



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96191527.7

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1152607C

[22] 申请日 1996. 1. 19 [21] 申请号 96191527.7
[30] 优先权
[32] 1995. 1. 19 [33] JP [31] 6254/1995
[32] 1995. 9. 29 [33] JP [31] 252979/1995
[86] 国际申请 PCT/JP1996/000082 1996. 1. 19
[87] 国际公布 WO1996/022273 日 1996. 7. 25
[85] 进入国家阶段日期 1997. 7. 18
[71] 专利权人 出光兴产株式会社
地址 日本东京
[72] 发明人 川村久幸 中村浩昭 细川地潮
审查员 赵博华

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 樊卫民

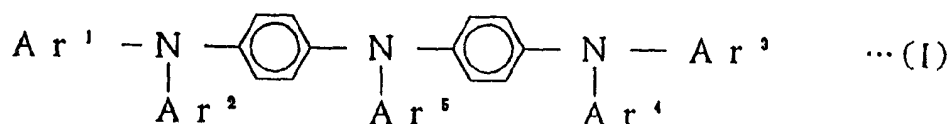
权利要求书 3 页 说明书 74 页 附图 2 页

[54] 发明名称 有机电致发光装置,有机薄膜和三胺
化合物

[57] 摘要

本发明提供由通式(I)表示的三胺化合物和一种包括有机层和一对放置在有机层的两侧的电极的有机电致发光装置,其中有机层至少含有一层发光区和一层空穴输送层,该空穴输送区的层包括一含有该三胺化合物的空穴注入层和一空穴输送层,和提供包括两层的有机薄膜,这两层是含有由通式(I)表示化合物并具有 $5\text{nm} - 5\mu\text{m}$ 的厚度的层和含有由通式(II)表示的化合物并具有 $5\text{nm} - 5\mu\text{m}$ 的厚度的层。根据本发明,能够提供:在长时间贮存后有很小的介电击穿可能性并显示出非常高的发光效率的有机电致发光装置,在长时间连续使用后仍显示出突出的发光稳定性并具有长的使用寿命的有机电致发光装置,以及显示出优异的空穴注入和输送性能的有机薄膜。

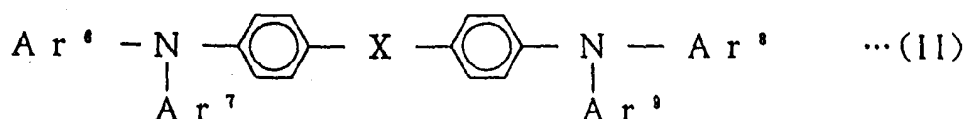
1、一种有机电致发光装置，它包括有机层，该有机层至少包括一层空穴输送区和一层发光区，和一对放置在有机层的两侧的电极，其中空穴输送区的层至少包括空穴注入层和空穴输送层，和空穴注入层含有以下通式(I)的表示的化合物：



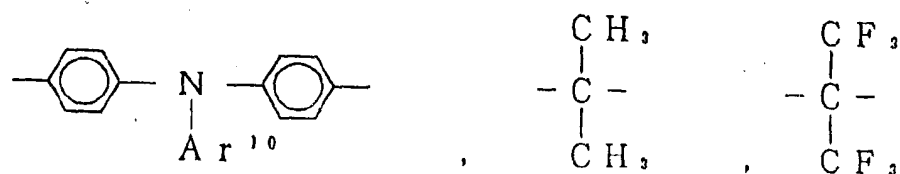
其中 $\text{Ar}^1 - \text{Ar}^5$ 各自表示具有 6-18 个核上碳原子的芳基，它们可以是未取代的或被烷基、烷氧基、乙烯基或苯乙烯基取代，并可以相同或不同；并与阳极接触。

2、根据权利要求 1 所要求的有机电致发光装置，其中通式(I)中 $\text{Ar}^1 - \text{Ar}^5$ 各自表示具有 6-18 个碳原子的芳基，它们可以是未取代的或被烷基、烷氧基、乙烯基或苯乙烯基取代。

3、根据权利要求 1 的有机电致发光装置，空穴输送层含有由通式(II)表示的化合物：



其中 X 表示单键，亚甲基，亚苯基，亚联苯基，-O-，-S-，或下式中任何一个表示基团：



和 $\text{Ar}^6 - \text{Ar}^{10}$ 各自表示具有 6-18 个核上碳原子的芳基, 它们可以是未取代的或被烷基、烷氧基、乙烯基或苯乙烯基取代, 并可以相同或不同。

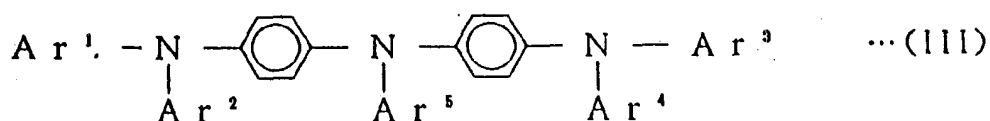
4、根据权利要求 3 的有机电致发光装置, 其中通式(II)中 $\text{Ar}^6 - \text{Ar}^{10}$ 各自表示具有 6-18 个碳原子的芳基, 它们可以是未取代的或被烷基、烷氧基、乙烯基或苯乙烯基取代。

5、根据权利要求 1 的有机电致发光装置, 其中空穴注入层和空穴输送层各自具有 5nm-5 μm 的厚度。

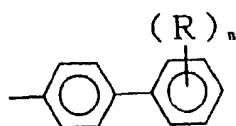
6、根据权利要求 3 的有机电致发光装置, 其中空穴注入层和空穴输送层各自具有 5nm-5 μm 的厚度。

7、包括两层的有机薄膜, 这两层是含有由通式(I)表示化合物并具有 5nm-5 μm 的厚度的层和含有由通式(II)表示的化合物并具有 5nm-5 μm 的厚度的层。

8、由以下通式(III)表示的三胺化合物:



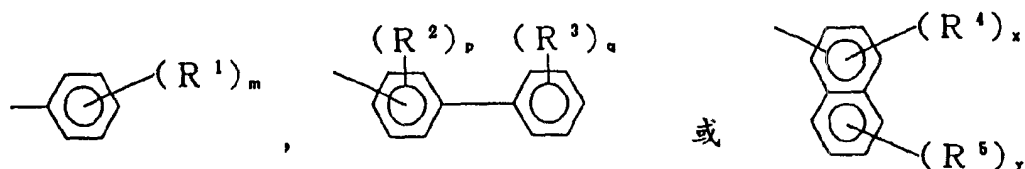
其中 $\text{Ar}^1 - \text{Ar}^4$ 各自表示具有 6-18 个核上碳原子的芳基, 它们可以是未取代的或被烷基、烷氧基、乙烯基或苯乙烯基取代, 并可以相同或不同, Ar^5 表示由下式表示的芳基:



其中 R 表示氢, 具有 1-6 个碳原子的烷基, 具有 1-6 个碳原子的烷氧基, 或苯基, n 表示 0-5 中的整数, 和当存在多个 R 时, 这些 R 可以相同或不同。

9、根据权利要求8的三胺化合物，其中在通式(III)中

$\text{Ar}^1 - \text{Ar}^4$ 各自表示由下式任何一个表示的芳基：



其中 $\text{R}^1 - \text{R}^5$ 各自表示氢，具有1 - 6个碳原子的烷基，具有1 - 6个碳原子的烷氧基，或苯基， m 表示0 - 5的整数， p 表示0 - 4的整数， q 表示0 - 5的整数， x 表示0 - 3的整数， y 表示0 - 4的整数，和当存在多个基团 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 或 R^5 时，这多个 R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 或 R^5 可以相同或不同。

有机电致发光装置，有机薄膜和三胺化合物

一、技术领域

本发明涉及有机电致发光装置，有机薄膜和三胺化合物。更具体地说，本发明涉及一种在长时间贮存之后有很少的介电击穿可能性并因为在空穴注入层使用了特定的三胺而显示出显著提高的发光效率的有机电致发光装置，一种显示出优异的空穴注入和输送性能并十分理想地用于电子照相技术中的有机电致发光装置和感光膜的有机薄膜，和一种三胺化合物，该化合物提供寿命长的有机电致发光装置并当三胺化合物用于该装置时该装置显示出优异的发光稳定性。

二、背景技术

利用电致发光原理的有机电致发光装置因自发射(光)性而显示出高的自辨别性并因为是完全固体装置而具有优异的抗冲击性。所以，人们感兴趣的是电致发光装置在各种类型的显示器中用作发光装置。

电致发光装置包括无机电致发光装置，其中无机化合物用作发光物质，和有机电致发光装置，其中有机化合物用作发光物质。人们对有机电致发光装置作为下一代的显示器的实际应用性进行了深入的研究，因为所使用的电压下降很多。

至于有机电致发光装置的结构，基本结构包括阳极/发光层/阴极。(本说明书声明阳极，发光层和阴极按照这一顺序层压。按照同一方式描述其它结构)。有空穴注入和输送层或电子注入和输送层合适地加到基本结构中的结构体是已知的。这一结构体的例子包括阳极/空穴注入和输送层/发光层/阴极的结构和阳极/空穴注入和输送层/发光层/电子注入和输送层/阴极的结构。空穴注入和输送层具有将从阳极注入的空穴输送至发光层的作用。电子注入和输送层具有将从阴极注入的电子输送至发光层的作用。已知的是，当空穴注入和输送层被插入发光层和阳极之间时，更多的空穴在低电场中被注入发光层中，和从阴极或电子注入和输送层注入发光层的电子将聚集在空穴注入和输送层和发光层之间的界面处，因为空穴注入和输送层不输送电子。结果，提高了发光效率。

有机电致发光装置的问题是，由于由有机化合物制成的超薄膜用于有机电致发光装置中，薄膜结晶引起该装置在长时间贮存之后发生介电击穿。

以前，在有机电致发光装置中，酞菁材料一般在与阳极的界面处用作空穴注入材料。酞菁材料是用于电致发光装置中的有机材料当中特别容易结晶的材料，因此需要开发能够替代酞菁材料并显示出高度的无定形性质的空穴注入材料。

为了解决上述问题，有人建议了使用树枝型（dendrimer）的胺作为空穴注入材料的技术，该技术抑制了装置中的介电击穿（日本专利申请公开 No. 平 4(1992) - 308688 的说明书）。但是，这一技术的问题是所获得的发光效率是低的。使用齐聚物型的有机半导体作为空穴注入材料的技术也已经公开（欧洲专利 No. 439627 的说明书）。但是，这一技术不适合于实际应用，因为所获得的发光效率是低的。

而且，以上有机电致发光装置所具有的问题是，在装置被连续驱动很长一段时间后发光亮度下降，和这—问题是这些装置的实际应用的另一主要障碍。

为了解决以上问题，已经公开了通过使用树枝型的胺防止泄漏电流的产生和发光能够稳定地保持长时间的技术（日本专利申请公开 No. 平 4(1992) - 308688 的说明书）。

但是，虽然这一技术能够有效地防止短路，对于实际应用来说发光稳定性仍然不够。

因此，本发明的目的是提供一种在长时间贮存之后有很少的介电击穿可能性并通过用不易结晶的材料作为空穴注入材料而显示出显著提高的发光效率的有机电致发光装置，和一种显示出优异的空穴注入和输送性能并十分理想地用于电子照相技术中的有机电致发光装置和感光膜的有机薄膜。

本发明的另一目的是提供一种新型的化合物，该化合物提供寿命长的有机电致发光装置并当该新型化合物用于该装置时该装置显示出优异的发光稳定性。

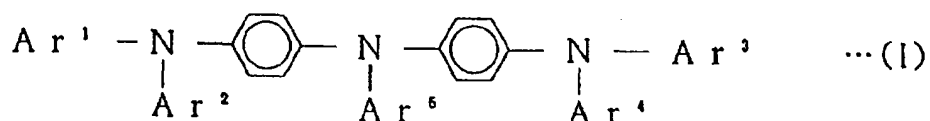
· 三、发明内容

为实现上述本发明的第一个目的进行了深入研究, 结果发现, 其中特定的三胺用作空穴注入材料的有机电致发光装置甚至在长时间贮存后仍然具有很小的介电击穿可能性并显示出显著高的发光效率。还发现, 包括两层(它们是一含有特定三胺化合物并具有特定厚度的层和一含有特定的化合物并具有特定厚度的层)的有机薄层显示出优异的空穴注入和输送性能。

本发明人还发现, 具有含芳基的特定结构的新型三胺可以理想地用来实现上述本发明的第二个目的。

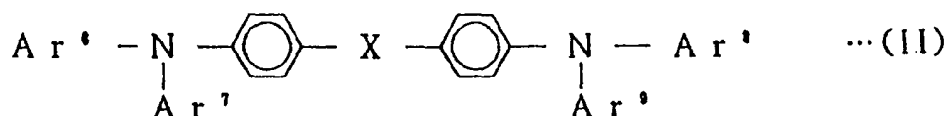
基于上述发现完成了本发明。

因此, 本发明提供了一种有机电致发光装置, 它包括有机层, 该有机层至少包括一层空穴输送区和一层发光区, 和一对放置在有机层的两侧的电极, 其中空穴输送区的层至少包括空穴注入层和空穴输送层, 和空穴注入层含有以下通式(I)的表示的化合物并与阳极接触:



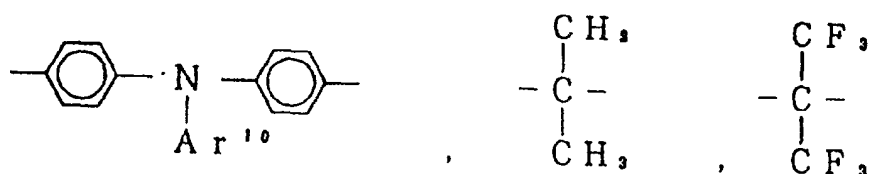
其中 $\text{Ar}^1 - \text{Ar}^5$ 各自表示具有 6 - 18 个核上碳原子的芳基, 它们可以是未取代的或被烷基、烷氧基、乙烯基或苯乙烯基取代, 并可以相同或不同(核上碳原子的数目是指芳基的碳原子当中构成芳香环的碳原子的数目)。在通式(I)中的 $\text{Ar}^1 - \text{Ar}^5$ 各自优选表示具有 6 - 18 个碳原子的芳基, 它们是未取代的或被烷基、烷氧基、乙烯基或苯乙烯基取代。

在本发明中, 优选的是在电致发光装置中的空穴输送层含有通式(II)表示的化合物:



其中 X 表示单键, 亚甲基, 亚苯基, 亚联苯基, -O-, -S-, 或下式中任何

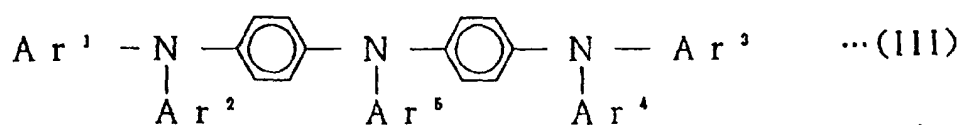
一个表示基团:



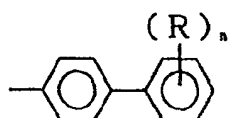
和 $\text{Ar}^6 - \text{Ar}^{10}$ 各自表示具有 6 - 18 个碳原子的芳基, 它们可以是未取代的或被烷基、烷氧基、乙烯基或苯乙烯基取代, 并可以相同或不同。

本发明还提供包括两层的有机薄膜。这两层是含有由通式(I)表示化合物并具有 $5\text{nm} - 5\mu\text{m}$ 的厚度的层和含有由通式(II)表示的化合物并具有 $5\text{nm} - 5\mu\text{m}$ 的厚度的层。

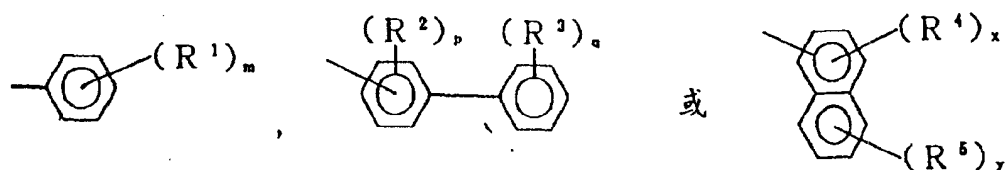
本发明进一步提供由通式(III)表示的三胺化合物:



其中 $\text{Ar}^1 - \text{Ar}^4$ 各自表示具有 6 - 18 个核上碳原子的芳基, 它们可以是未取代的或被烷基、烷氧基、乙烯基或苯乙烯基取代, 并可以相同或不同, Ar^5 表示未取代的或取代的联苯基。在该三胺化合物中, 优选是在通式(III)中的 Ar^5 表示由下式表示的芳基:



其中 R 表示氢, 具有 1 - 6 个碳原子的烷基, 具有 1 - 6 个碳原子的烷氧基, 或苯基, n 表示 0 - 5 中的整数, 和当存在多个 R 时, 这些 R 可以相同或不同; 以及 $\text{Ar}^1 - \text{Ar}^4$ 各自表示由下式任何一个表示的芳基:



其中 $R^1 - R^5$ 各自表示氢, 具有 1 - 6 个碳原子的烷基, 具有 1 - 6 个碳原子的烷氧基, 或苯基, m 表示 0 - 5 的整数, p 表示 0 - 4 的整数, q 表示 0 - 5 的整数, x 表示 0 - 3 的整数, y 表示 0 - 4 的整数, 和当存在多个基团 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 或 R^5 时, 这多个 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 或 R^5 可以相同或不同。

四、附图说明

图 1 表示在实施例 9 中获得的 4, 4'-双 [N, N-二-(3-甲苯基) 氨基]-4''-苯基-三苯基胺的 $^1\text{H-NMR}$ 谱的完整图。

图 2 表示在实施例 9 中获得的 4, 4'-双 [N, N-二-(3-甲苯基) 氨基]-4''-苯基-三苯基胺的 $^1\text{H-NMR}$ 谱的一部分的放大图。

五、具体实施方式

本发明的有机电致发光装置包括有机层, 该有机层至少包括一层空穴输送区和一层发光区, 和一对放置在有机层的两侧的电极, 即阳极和阴极。

在这一电致发光装置中的阳极是用来将空穴注入该装置中的电极。作为阳极, 由诸如金属、合金、导电化合物和这些化合物的混合物制造的并具有大的功函 (4eV 或更多) 的电极是优选使用的。阳极材料的特定实例包括, 金属如 Au, 和介电透明材料, 如 CuI, ITO, SnO_2 和 ZnO 。由诸如蒸汽淀积和喷镀的方法通过形成上述材料的薄膜能够制备阳极。当通过阳极获得光时, 优选的是阳极的透射率大于 10%。也优选的是作为阳极的片材的电阻是几百 $\Omega/\square$ 或更低。

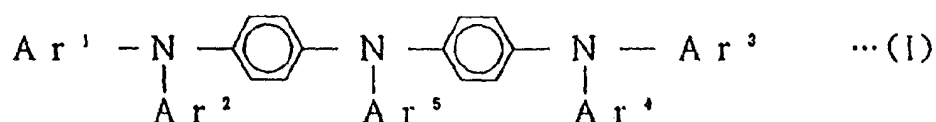
阳极的厚度一般选择在 500nm 或更低, 优选在 10 - 200nm 范围内, 虽然厚度取决于所选择的材料。

另一方面, 阴极是用来将电子注入该装置中的电极。作为阴极, 可以使用由诸如金属、合金、导电化合物和这些化合物的混合物制造的并具有小的功函数 (4eV 或以下) 的电极。阴极材料的特定实例包括, 钠, 钠-钾合

金, 镁, 铝, 锂, 镁/铜混合物, 铝-锂合金, Al/Al₂O₃混合物, 铟, 和钇。由诸如蒸汽淀积和喷镀的方法通过形成上述材料的薄膜能够制备阴极。当通过阴极获得光时, 优选的是阴极的透射率大于10%。也优选的是作为阴极的片材的电阻是几百Ω/□或更低。阴极的厚度一般选择在500nm或更低, 优选在10 - 200nm范围内, 虽然厚度取决于所选择的材料。

在本发明的装置中, 优选的是阳极和阴极中至少一种是透明的或半透明的材料。通过使用这类材料能够使光高效率地透射和获得。

在本发明的有机电致发光装置中, 空穴输送区是指当使用10⁴ - 10⁶V/cm的电场时一般显示出10⁻⁶ cm²/V · s或更高的空穴迁移率的区域。在本发明中, 空穴输送区的层至少包括空穴注入层和空穴输送层。必要的是空穴注入层含有由通式(I)表示的化合物:



作为主要组分。

在以上通式(I)中, Ar¹ - Ar⁵各自表示具有6 - 18个核上碳原子的芳基, 优选具有6 - 18个碳原子的芳基, 它们可以是未取代的或被烷基、烷氧基、乙烯基或苯乙烯基取代, 并可以相同或不同。作为烷基和烷氧基, 各自具有1 - 6个碳原子的烷基和烷氧基是更优选的, 并可以使用线性、支化和环状基团中任何一种。这类烷基和烷氧基的例子包括甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 各种类型的戊基, 各种类型的己基, 环戊基, 环己基, 甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 异丁氧基, 仲丁氧基, 叔丁氧基, 各种类型的戊氧基, 各种类型的己氧基, 环戊氧基, 环己氧基。当具有6 - 18个核上碳原子的芳基被取代时, 可将单个或多个取代基引入芳族环上。该取代基也可以一起键接形成一个环。在芳族基团中的芳环的例子包括苯环, 萘环, 二氢萘环, 蒽环, 芴环, 菲环, 芘环, 和联苯环。Ar¹ - Ar⁵可以相同或不同。

由通式(I)表示的上述化合物的特定实例在表1中给出。

表 1-1A

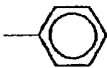
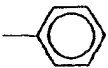
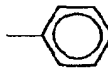
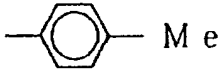
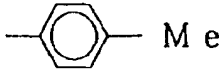
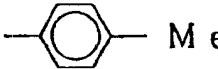
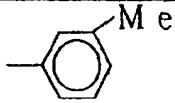
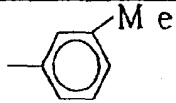
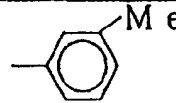
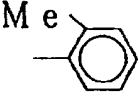
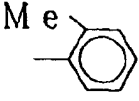
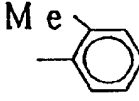
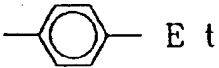
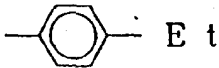
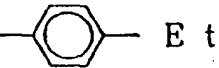
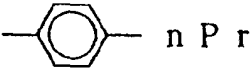
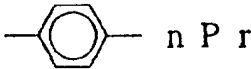
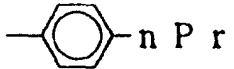
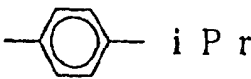
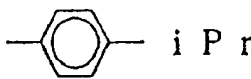
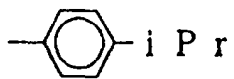
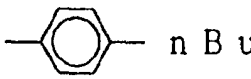
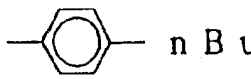
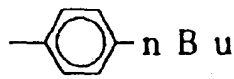
化合物	Ar^1	Ar^2	Ar^3
H I - 1			
H I - 2			
H I - 3			
H I - 4			
H I - 5			
H I - 6			
H I - 7			
H I - 8			

表 1-1B

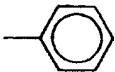
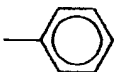
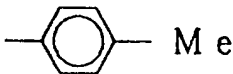
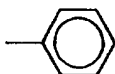
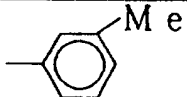
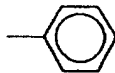
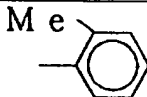
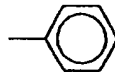
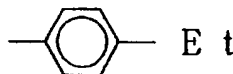
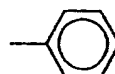
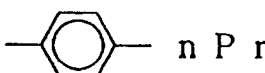
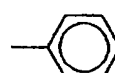
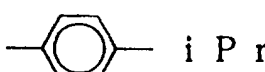
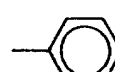
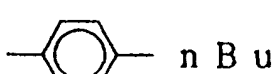
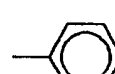
化合物	Ar ⁴	Ar ⁵
H I - 1		
H I - 2		
H I - 3		
H I - 4		
H I - 5		
H I - 6		
H I - 7		
H I - 8		

表 1-2A

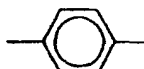
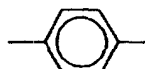
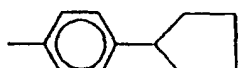
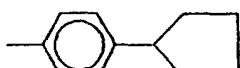
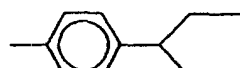
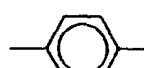
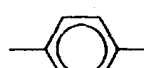
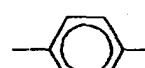
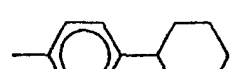
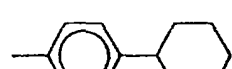
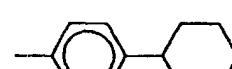
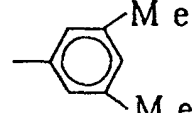
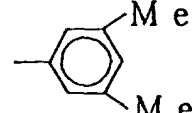
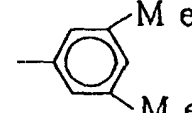
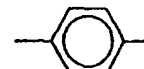
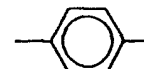
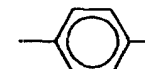
化合物	Ar ¹	Ar ²	Ar ³
H I - 9	 s B u	 s B u	 s B u
H I - 10	 t B u	 t B u	 t B u
H I - 11	 n P e	 n P e	 n P e
H I - 12			
H I - 13	 n H x	 n H x	 n H x
H I - 14			
H I - 15	 Me Me	 Me Me	 Me Me
H I - 16	 O M e	 O M e	 O M e

表 1-2B

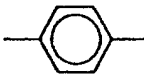
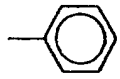
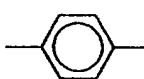
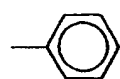
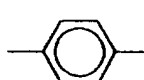
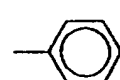
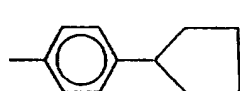
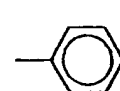
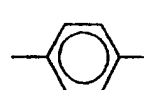
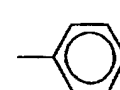
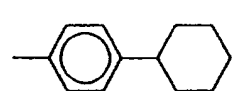
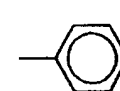
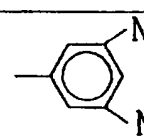
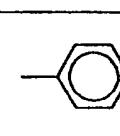
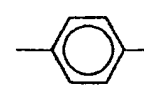
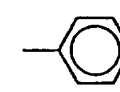
化合物	Ar ⁴	Ar ⁵
H I - 9	 s B u	
H I - 10	 t B u	
H I - 11	 n P e	
H I - 12		
H I - 13	 n H x	
H I - 14		
H I - 15	 Me Me	
H I - 16	 O M e	

表 1-3A

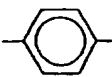
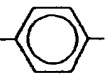
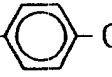
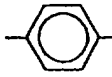
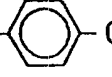
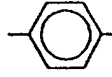
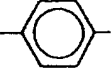
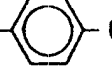
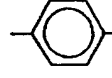
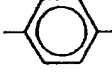
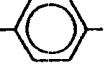
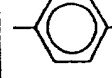
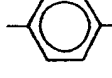
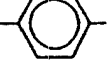
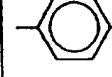
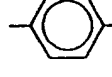
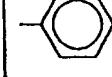
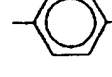
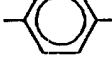
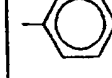
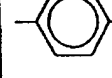
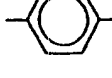
化合物	Ar^1	Ar^2	Ar^3
H I - 17			
H I - 18			
H I - 19			
H I - 20			
H I - 21			
H I - 22			
H I - 23			
H I - 24			

表 1-3B

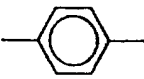
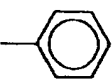
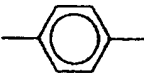
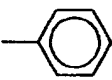
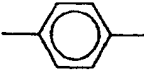
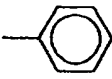
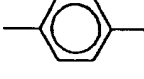
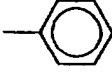
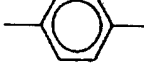
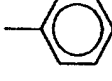
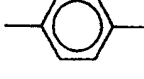
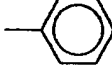
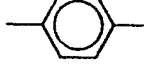
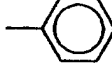
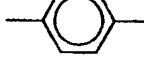
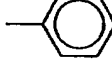
化合物	Ar ⁴	Ar ⁵
H I - 17	 O E t	
H I - 18	 O n P r	
H I - 19	 O i P r	
H I - 20	 O n B u	
H I - 21	 O s B u	
H I - 22	 O t B u	
H I - 23	 O n P e	
H I - 24	 O n H x	

表 1-4A

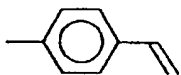
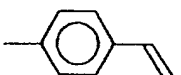
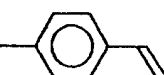
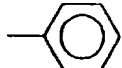
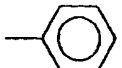
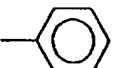
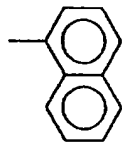
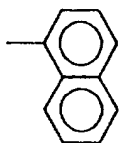
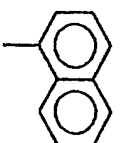
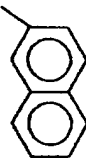
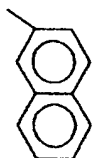
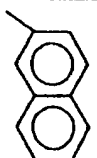
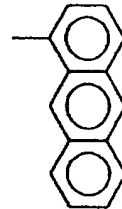
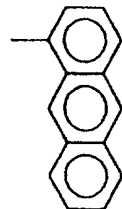
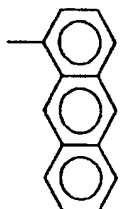
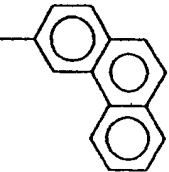
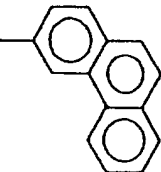
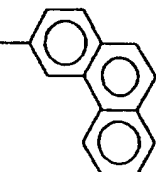
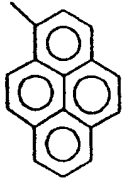
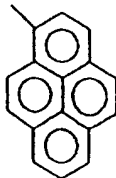
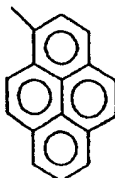
化合物	A r ¹	A r ²	A r ³
H I - 25			
H I - 26			
H I - 27			
H I - 28			
H I - 29			
H I - 30			
H I - 31			

表 1-4B

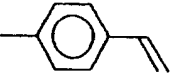
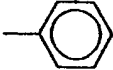
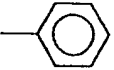
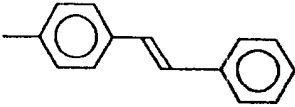
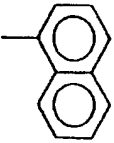
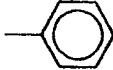
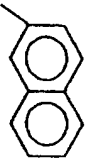
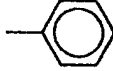
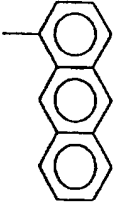
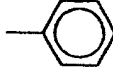
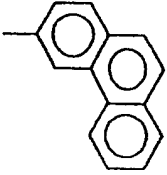
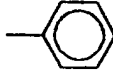
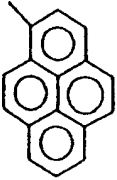
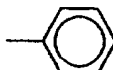
化合物	Ar ⁴	Ar ⁵
HI-25		
HI-26		
HI-27		
HI-28		
HI-29		
HI-30		
HI-31		

表 1-5A

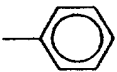
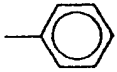
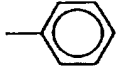
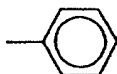
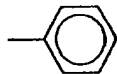
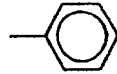
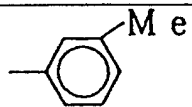
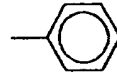
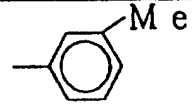
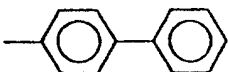
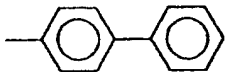
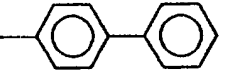
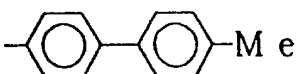
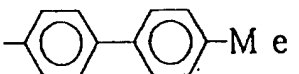
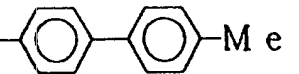
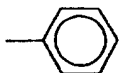
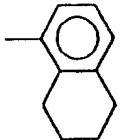
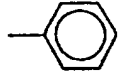
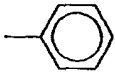
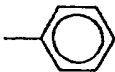
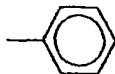
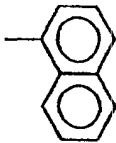
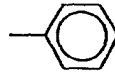
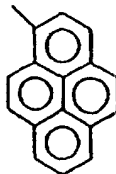
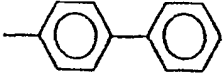
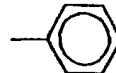
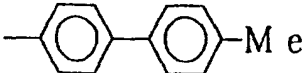
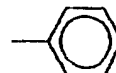
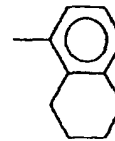
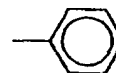
化合物	Ar ¹	Ar ²	Ar ³
H I - 32			
H I - 33			
H I - 34			
H I - 35			
H I - 36			
H I - 37			

表 1-5B

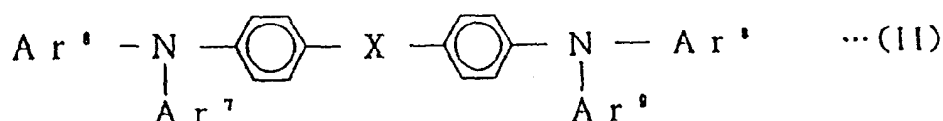
化合物	Ar ⁴	Ar ⁵
H I - 32		 t B u
H I - 33		
H I - 34		
H I - 35		
H I - 36	 M e	
H I - 37		

在本发明的电致发光装置中,空穴注入层可含有单种或多种由通式(I)表示的化合物。为获得空穴的高效注入所要求的是,空穴注入层含有由通式(I)表示的化合物,和也要求的是空穴注入层被设置与阳极接触。空穴注入层的厚度一般选择在5nm - 5 μ m的范围内。

另一方面,对用于本发明的电致发光装置中的空穴输送层中的材料没有特别的限制,并能够使用一般在电致发光装置中使用的空穴输送层的材料。空穴输送层的材料的例子包括三唑衍生物(如在US专利No. 3,112,197的说明书中描述的那些),恶二唑衍生物(如在US专利No. 3,189,447的说明书中描述的那些),咪唑衍生物,多芳基链烷衍生物,吡唑啉衍生物,吡唑啉酮衍生物,亚苯基二胺衍生物,芳基胺衍生物,氨基取代的查耳酮衍生物,恶唑衍生物,苯乙烯基萘衍生物,茚酮衍生物,脞衍生物,1,2-二苯基乙烯衍生物,硅氮烷衍生物,聚硅烷,苯胺共聚物,和导电聚合物(尤其噻吩齐聚物)。

芳族叔胺化合物和苯乙烯基胺化合物也能够用作空穴输送层的材料。这类化合物的代表性例子包括N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基苯基,N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基-苯基)-4,4'-二氨基联苯(TPDA),2,2-双(4-二-对甲苯基氨基苯基)丙烷,1,1-双(4-二-对甲苯基氨基苯基)环己烷,N,N,N',N'-四-对-甲苯基-4,4'-二氨基联苯,1,1-双(4-二-对-甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷,双(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)苯基甲烷,双(4-二-对-甲苯基氨基苯基)苯基甲烷,N,N'-二苯基-N,N'-二(4-甲氧基苯基)-4,4'-二氨基联苯,N,N,N',N'-四苯基-4,4'-二氨基二苯基醚,4,4'-双(二苯基氨基)三联苯,N,N,N-三(对-甲苯基)胺,4,4'-双[4-(二-对-甲苯基氨基)苈],4-N,N-二苯基氨基-(2,2-二苯基乙烯基)苯,3-甲氧基-4'-N,N-二苯基氨基苈,和N-苯基吡唑。

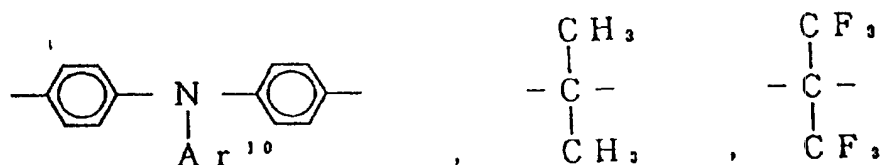
在本发明中,特别优选的是,含有由通式(II)表示的化合物:



作为主要组分的层用作空穴输送层。通过使用这一层能够获得具有较高发

光效率的有机电致发光装置。

在通式(II)中, X表示单键, 亚甲基, 亚苯基, 亚联苯基, -O-, -S-, 或由下式任何一个表示的基团:



对亚苯基或亚联苯基上那些使该亚苯基或亚联苯基键接于邻近芳族环的位置没有特别的限制。优选地是, 亚苯基和亚联苯基分别是 1,4-亚苯基和 4,4'-亚联苯基。Ar⁶ - Ar¹⁰各自表示具有 6 - 18 个核上碳原子的芳基, 优选具有 6 - 18 个碳原子的芳基, 它是未取代的或被烷基, 烷氧基, 乙烯基, 或苯乙烯基所取代, 即, 与 Ar¹ - Ar⁵表示的芳基相同。Ar⁶ - Ar¹⁰可以相同或不同。

由通式(II)表示的化合物的特定实例示于表 2 中。

表 2-1A

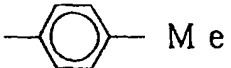
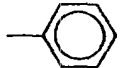
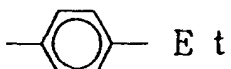
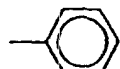
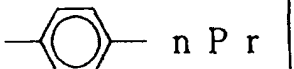
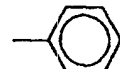
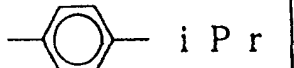
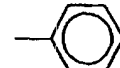
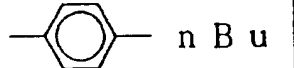
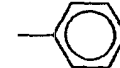
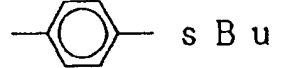
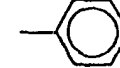
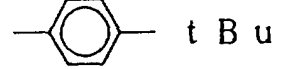
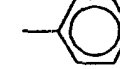
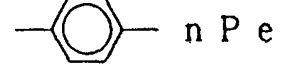
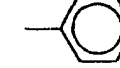
化合物	X	Ar ⁶	Ar ⁷
HT-1	—	 Me	
HT-2	—	 Et	
HT-3	—	 nPr	
HT-4	—	 iPr	
HT-5	—	 nBu	
HT-6	—	 sBu	
HT-7	—	 tBu	
HT-8	—	 nPe	

表 2-1B

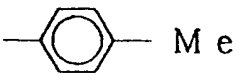
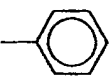
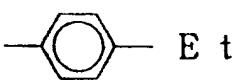
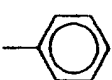
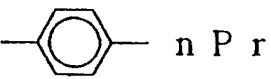
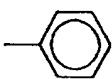
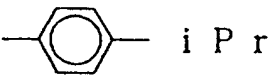
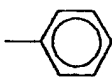
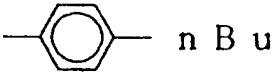
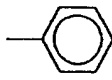
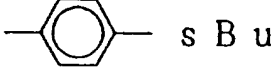
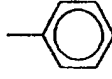
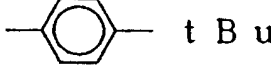
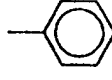
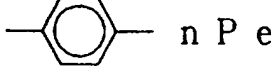
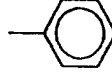
化合物	Ar ³	Ar ³
HT-1	 Me	
HT-2	 Et	
HT-3	 nPr	
HT-4	 iPr	
HT-5	 nBu	
HT-6	 sBu	
HT-7	 tBu	
HT-8	 nPe	

表 2-2A

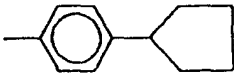
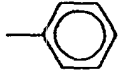
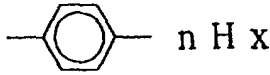
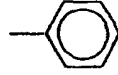
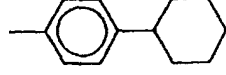
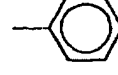
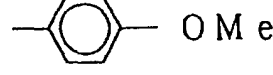
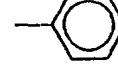
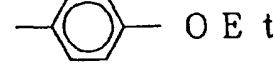
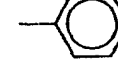
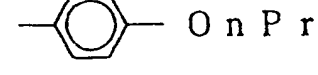
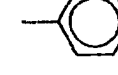
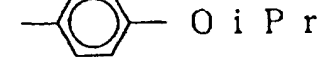
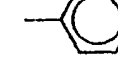
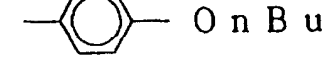
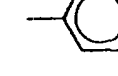
化合物	X	Ar ⁶	Ar ⁷
HT-9	-		
HT-10	-		
HT-11	-		
HT-12	-		
HT-13	-		
HT-14	-		
HT-15	-		
HT-16	-		

表 2-2B

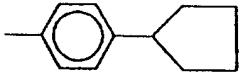
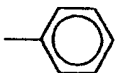
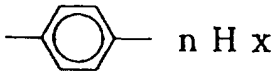
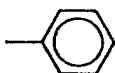
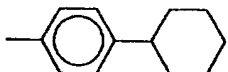
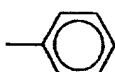
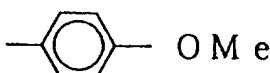
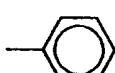
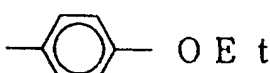
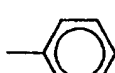
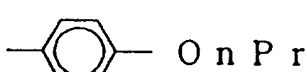
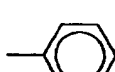
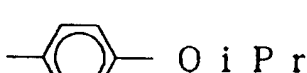
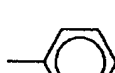
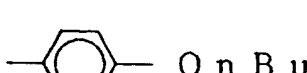
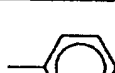
化合物	Ar ⁸	Ar ⁹
HT-9		
HT-10		
HT-11		
HT-12		
HT-13		
HT-14		
HT-15		
HT-16		

表 2-3A

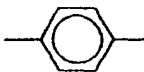
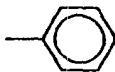
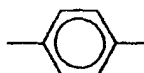
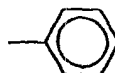
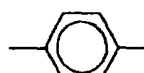
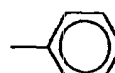
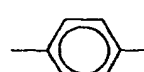
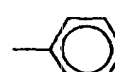
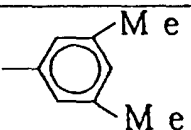
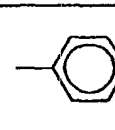
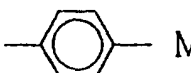
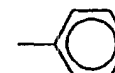
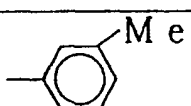
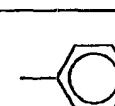
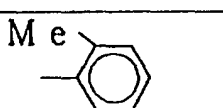
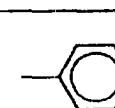
化合物	X	Ar ⁶	Ar ⁷
HT-17	-	 O s B u	
HT-18	-	 O t B u	
HT-19	-	 O n P e	
HT-20	-	 O n H x	
HT-21	-		
HT-22	-		
HT-23	-		
HT-24	-		

表 2-3B

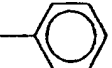
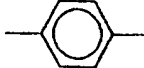
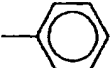
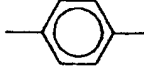
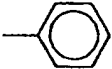
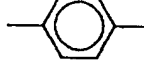
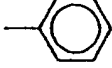
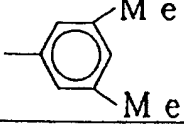
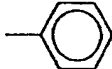
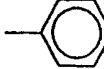
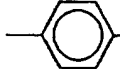
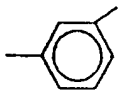
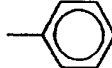
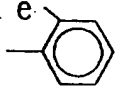
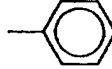
化合物	Ar ¹	Ar ²
HT-17	 O s B u	
HT-18	 O t B u	
HT-19	 O n P e	
HT-20	 O n H x	
HT-21		
HT-22	 M e	
HT-23		
HT-24		

表 2-4A

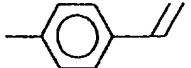
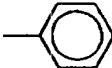
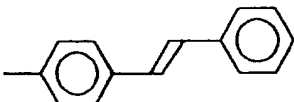
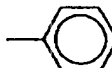
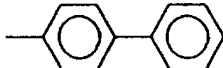
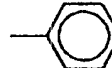
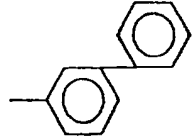
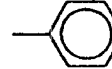
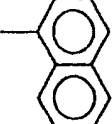
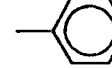
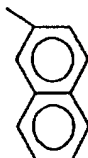
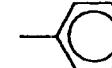
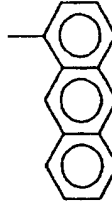
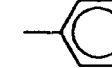
化合物	X	Ar ⁶	Ar ⁷
HT-25	—		
HT-26	—		
HT-27	—		
HT-28	—		
HT-29	—		
HT-30	—		
HT-31	—		

表 2-4B

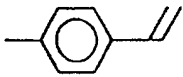
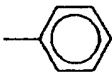
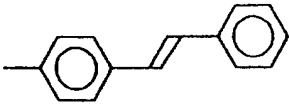
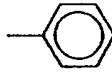
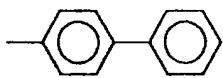
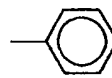
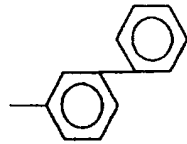
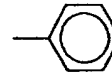
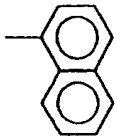
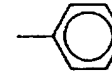
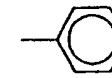
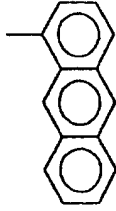
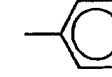
化合物	Ar ⁸	Ar ⁹
HT-25		
HT-26		
HT-27		
HT-28		
HT-29		
HT-30		
HT-31		

表 2-5A

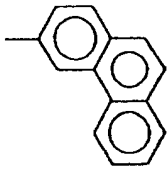
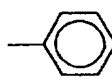
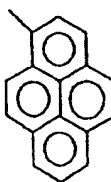
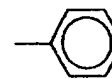
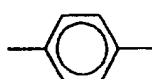
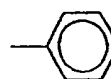
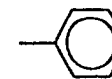
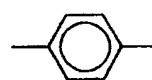
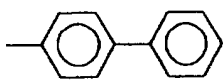
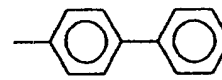
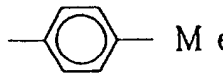
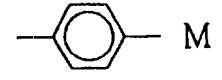
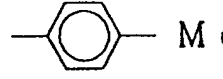
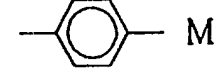
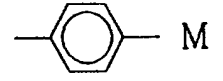
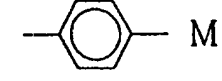
化合物	X	Ar ⁶	Ar ⁷
HT-32	—		
HT-33	—		
HT-34			
HT-35			
HT-36	—CH ₂ —		
HT-37	—O—		
HT-38	—S—		

表 2-5B

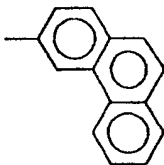
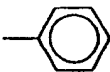
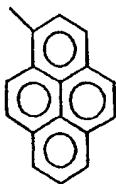
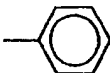
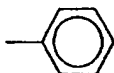
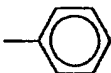
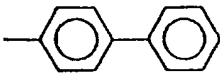
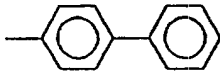
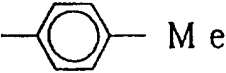
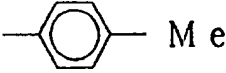
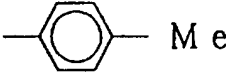
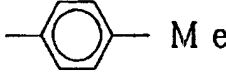
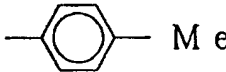
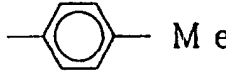
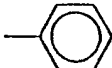
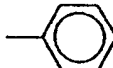
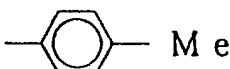
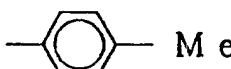
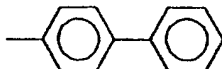
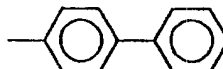
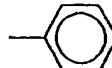
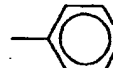
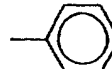
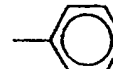
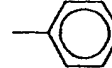
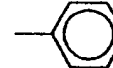
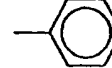
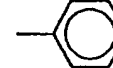
化合物	Ar ¹	Ar ²
HT-32		
HT-33		
HT-34		
HT-35		
HT-36		
HT-37		
HT-38		

表 2-6A

化合物	X	Ar ⁶	Ar ⁷
HT-39			
HT-40			
HT-41			
HT-42			
HT-43			
HT-44			
HT-45			

表 2-6B

化合物	Ar ¹	Ar ²
HT-39		
HT-40	 Me	 Me
HT-41		
HT-42		
HT-43		
HT-44		
HT-45		

在本发明的有机电致发光装置中，空穴输送层含有单种或多种上述化合物。空穴输送层的厚度一般选择在 5nm - 5 μ m 之间。

在本发明的有机电致发光装置中，发光区是指这样一种区域，在该区域中处于固态的发光性分子通过直接或非直接接收由空穴和电子的再结合产生的能量而变为激发态并发射光。

对处于固态的发光性分子没有特别的限制，并能够使用一般为有机电致发光装置所使用的发光材料。作为发光材料，能够使用具有优异的成膜特性的材料，例如，发光性增白剂，如缩合多环芳族化合物的发光性增白剂，苯并恶唑发光性增白剂，苯并噻唑发光性增白剂，和苯并咪唑发光性增白剂；金属-螯合的 oxanoid 化合物；或二苯乙烯基苯化合物。缩合多环芳族化合物的例子包括具有蒽、萘、菲、芘、蒎或茚的骨架的缩合环发光性物质。

作为以上发光性增白剂，如苯并恶唑发光性增白剂，苯并噻唑发光性增白剂，苯并咪唑发光性增白剂，能够使用由日本专利申请公开 昭和 59(1984 年)-194393 的说明书中描述的发光性增白剂。这类发光性增白剂的代表性例子包括苯并恶唑发光性增白剂，如 2,5-双(5,7-二-叔戊基-2-苯并恶唑基)-1,3,4-噻二唑，4,4'-双(5,7-叔戊基-2-苯并恶唑基)芪，4,4'-双(5,7-二-(2-甲基-2-丁基)-2-苯并恶唑基)芪，2,5-双(5,7-二-叔戊基-2-苯并恶唑基)噻吩，2,5-双(5-(α , α -二甲基苄基)-2-苯并恶唑基)噻吩，2,5-双(5,7-二-(2-甲基-2-丁基)-2-苯并恶唑基)-3,4-二苯基-噻吩，2,5-双(5-甲基-2-苯并恶唑基)噻吩，4,4'-双(2-苯并恶唑基)联苯，5-甲基-2-(2-(4-(5-甲基-2-苯并恶唑基)苯基)乙烯基)苯并恶唑，和 2-(2-(4-氯苯基)乙烯基)萘并(1,2-d)恶唑；苯并噻唑发光性增白剂，如 2,2'-(对-亚苯基二亚乙烯基)-双苯并噻唑；和苯并咪唑发光性增白剂，如 2-(2-(4-(2-苯并咪唑基)苯基)乙烯基)苯并咪唑和 2-(2-(4-羧基苯基)乙烯基)苯并咪唑。用作发光性材料的其它化合物的例子包括在“Chemistry of Synthetic Dyes”(1971 年)628 - 637 页和 640 页中描述的化合物。

作为以上金属-螯合的 oxanoid 化合物，能够使用例如在日本专利申请公开 昭和 63(1988)-295695 的说明书中描述的化合物。这类化合物的代表性例子包括 8-羟基喹啉的金属配合物，如三(8-羟基喹啉)铝，双(8-羟基喹

喹) 镁, 双(苯并(f)-8-羟基喹啉) 锌, 双(2-甲基-喹啉-8-氧基) 氧化铝, 三(8-羟基喹啉) 铟, 三(5-甲基-8-羟基喹啉) 铝, 8-羟基喹啉锂, 三(5-氯-8-羟基喹啉) 镓, 双(5-氯-8-羟基喹啉) 钙, 和聚(锌(II)-双(8-羟基-5-喹啉酮基) 甲烷); 和二锂 epindridione.

也能够使用在 US 专利 5,141,671 和 US 专利 5,150,006 的说明书中描述的由多环芳族化合物掺杂的金属-整合的 oxanoid 化合物. 这类化合物的特定例子包括 8-羟基喹啉的金属整合配合物, 如双(2-甲基-喹啉-8-氧基)(苯氧基) 铝(III), 双(2-甲基-喹啉-8-氧基)(甲苯氧基) 铝(III), 双(2-甲基-喹啉-8-氧基)(苯基苯氧基) 铝(III), 双(2-甲基-喹啉-8-氧基)(萘氧基) 铝(III), 和双(2-甲基-喹啉-8-氧基) 铝(III)- μ -氧代-双(2-甲基-喹啉-8-氧基) 铝(III), 用多环芳族化合物如菲和二苯并菲掺杂.

作为发光性化合物, 能够根据所希望发射的光的颜色和其它性能来选择和使用其它化合物, 例如, 欧洲专利 No. 0373582 的说明书中描述的二苯乙烯基苯衍生物, 欧洲专利 No. 0388768 的说明书中描述的二亚甲基衍生物, 日本专利申请公开 平 2(1990)-191694 的说明书中描述的香豆素衍生物, 日本专利申请公开 平 2(1990)-252793 的说明书中描述的二苯乙烯基吡嗪衍生物, 日本专利申请公开 平 2(1990)-196885 的说明书中描述的花衍生物, 日本专利申请公开 平 2(1990)-255789 的说明书中描述的萘衍生物, 日本专利申请公开 平 2(1990)-289676 和日本专利申请公开 平 2(1990)-88689 的说明书中描述的酞花酮(phthaloperone)衍生物, 日本专利申请公开 平 2(1990)-250292 的说明书中描述的苯乙烯基胺衍生物, 日本专利申请公开 平 2(1990)-289675 的说明书中描述的环境二烯衍生物, 和欧洲专利 No. 387715 的说明书中描述的多苯基化合物.

包括以上有机化合物的发光区的层具有两层或多层(视需要来定)的层状结构, 或可按照 US 专利 4,769,292 和 US 专利 5,141,671 的说明书中所述方法, 通过另外使用荧光物质或多环芳族化合物来制得. 在这种情况下, 以上有机化合物具有一层薄膜的形式并显示出注入的功能和一部分的发光功能(这些本是发光区的功能). 荧光物质在有机化合物的薄膜中以少量存在(几个百分摩尔或更少)并通过对电子和空穴的再结合响应发射光来显示出一部分的发光功能.

发光区的层可以由包括一种或多种发光材料的单层或各不同发光材料层的层压材料组成。

在本发明的有机发光装置中，除了如上所述空穴输送区的层和发光区的层以外，必要时，可在阳极和阴极之间形成其它的层，例如提高电子从阴极注入的效率或改进层与阳极的粘附力。

下面描述了制备本发明的有机电致发光装置的优选实施例。首先，通过诸如蒸汽淀积和喷镀的方法在合适的基底上形成厚度为 500nm 或更低、优选在 10 - 20nm 范围内的包括所需电极材料(如阳极的材料)的薄膜，制得阳极。在所制备的阳极上，形成了包括构成该装置的材料薄膜，即包括空穴注入层、空穴输送层和发光区的层所使用的材料的薄膜。

作为形成这类薄膜的方法，能够使用旋转涂敷，浇铸，或蒸汽淀积。真空蒸汽淀积是优选的，因为容易获得均匀的膜，并能更加容易地防止针孔的形成。真空蒸汽淀积的条件将因所使用化合物的类型以及晶体结构和相关结构(它们是希望在分子的淀积膜中形成的)的变化而不同。一般，优选的是，这些条件在以下范围内选择：加热舟的温度为 50 - 400 °C，真空度为 10^{-6} - 10^{-3} Pa，蒸汽淀积速率为 0.01-50nm/sec，基底的温度为 -50 - 300 °C，和膜厚为 5nm - 5 μ m。

在形成这些层之后，由诸如蒸汽淀积或喷镀的方法在所形成的层上形成厚度为 500nm 或更低、优选在 10 - 200nm 范围内的包括阴极材料的薄膜，制得阴极。由此，能够制造所需要的电致发光装置。为了制造电致发光装置，可按照相反的顺序进行制造过程。

通过在阳极连接于正极(+)和阴极连接于负极(-)的条件下施加 3 - 40V 的直流电压，按上述方法制得的本发明的电致发光装置将发射光。当连接相反时，没有观察到电流和根本不发光。当对电致发光装置施加交流电压时，仅仅在阳极的极性为正性和阴极的极性为负性的条件下观察到发光。当对有机 EL 装置施加交流电压时，能够使用任何类型的波形。

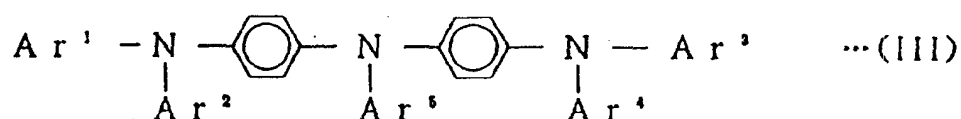
优选的是，本发明的装置承载在载体上。对载体没有特别的限制，能够使用通常在有机电致发光装置中使用的载体，如玻璃，透明塑料和石英。

本发明还提供包括两层的有机薄膜，这两层是含有通式(I)表示的化合物并具有 5nm - 5 μ m 厚度的层和含有通式(II)表示的化合物并具有 5nm -

5 μ m厚度的层。这一有机薄膜具有优异的空穴注入和输送性能并理想地用于有机电致发光装置。这一有机薄膜也能够广泛地用于电子照相技术中的其它有机装置和感光膜。

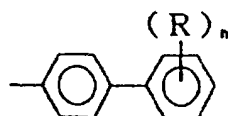
能够按照与在以上有机电致发光装置的制造中用来制造空穴注入层和空穴输送层的同样方法来制造这一有机薄膜。

下面描述作为本发明的另一个目的的新型三胺化合物。本发明的三胺化合物是具有通式(III)表示的结构化合物:

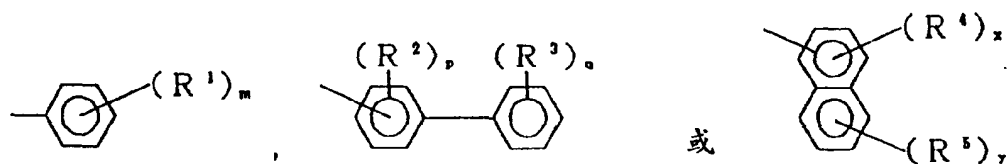


其中 $\text{Ar}^1 - \text{Ar}^4$ 各自表示具有6-18个核上碳原子的芳基,它们可以是未取代的或被烷基、烷氧基、乙烯基或苯乙烯基取代,并可以相同或不同, Ar^5 表示未取代的或取代的联苯基。

在通式(III)中, Ar^5 优选表示由下式表示的芳基:



其中R表示氢,具有1-6个碳原子的烷基,具有1-6个碳原子的烷氧基,或苯基,n表示0-5中的整数,和当存在多个R时,这些R可以相同或不同;以及 $\text{Ar}^1 - \text{Ar}^4$ 各自表示由下式任何一个表示的芳基:



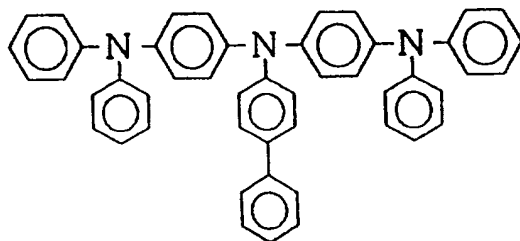
其中 $R^1 - R^5$ 各自表示氢,具有1-6个碳原子的烷基,具有1-6个碳原子的烷氧基,或苯基,m表示0-5的整数,p表示0-4的整数,q表示

0 - 5 的整数, x 表示 0 - 3 的整数, y 表示 0 - 4 的整数, 和当存在多个基团 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 或 R^5 时, 这多个 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 或 R^5 可以相同或不同。 $Ar^1 - Ar^4$ 可以相同或不同。 R 表示氢, 具有 1 - 6 个碳原子的烷基, 具有 1 - 6 个碳原子的烷氧基, 或苯基; n 表示 0 - 5 中的整数; 和当存在多个 R 时, 这些 R 可以相同或不同;

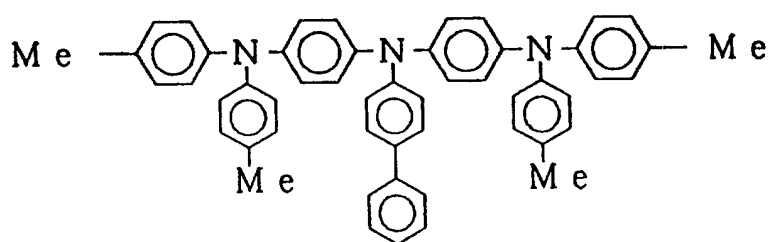
由 $R^1 - R^5$ 中任何一个表示的具有 1 - 6 个碳原子的烷基可以是线性的, 支化的或环状的。具有 1 - 6 个碳原子的烷基的具体例子包括甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 异丁基, 仲丁基, 叔丁基, 正戊基, 异戊基, 正己基, 异己基, 环丙基, 环丁基, 环戊基, 和环己基。由 $R^1 - R^5$ 中任何一个表示的具有 1 - 6 个碳原子的烷氧基可以是线性的, 支化的或环状的。具有 1 - 6 个碳原子的烷氧基的具体例子包括甲氧基, 乙氧基, 正丙氧基, 异丙氧基, 正丁氧基, 异丁氧基, 仲丁氧基, 叔丁氧基, 正戊氧基, 异戊氧基, 正己氧基, 异己氧基, 环丙氧基, 环丁氧基, 环戊氧基, 和环己氧基。

由通式(III)表示的以上三胺化合物的例子包括下面的化合物:

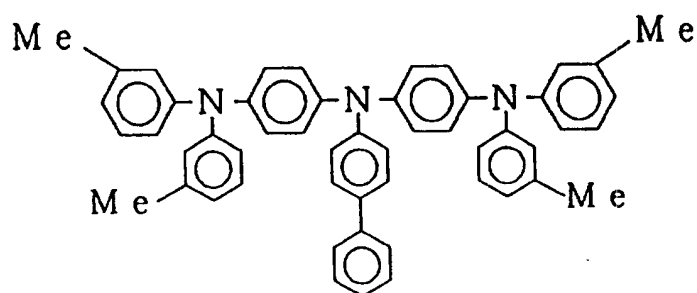
(1)

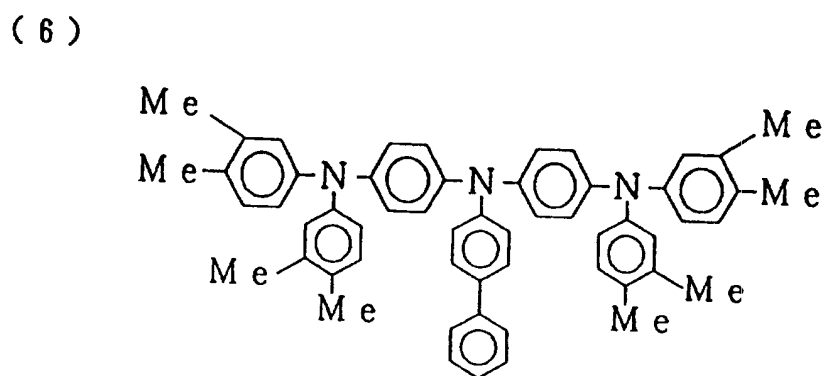
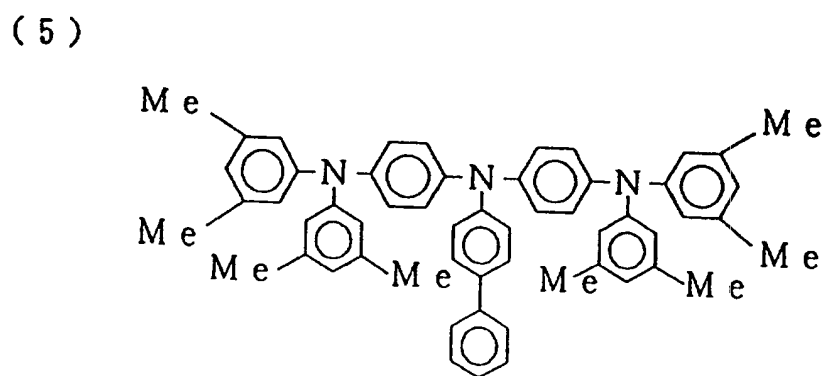
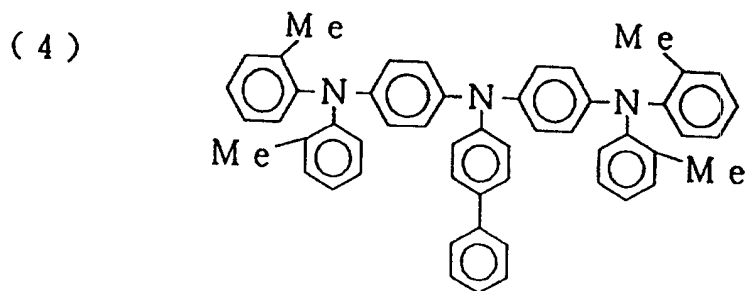


(2)

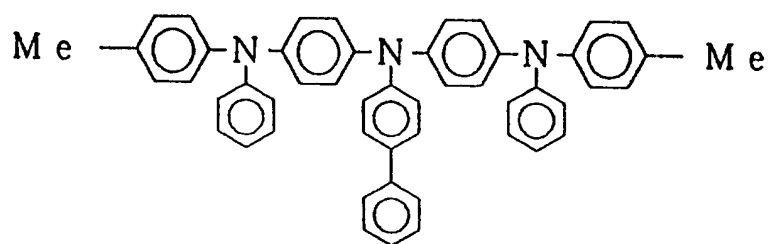


(3)

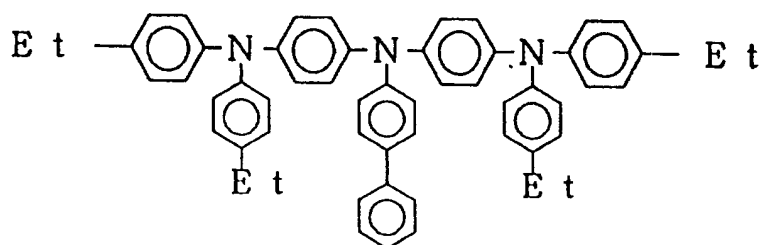




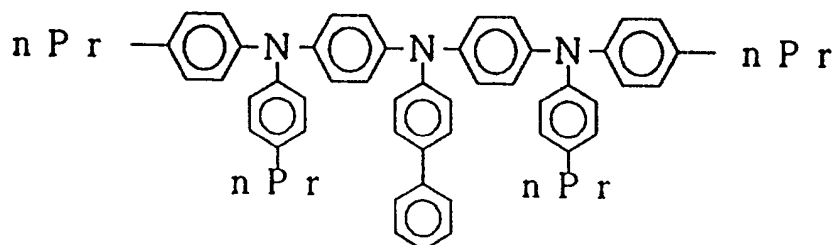
(7)



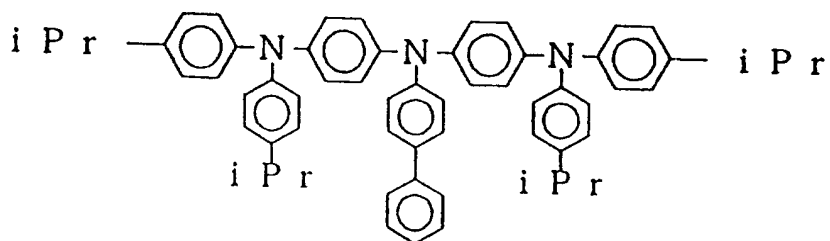
(8)



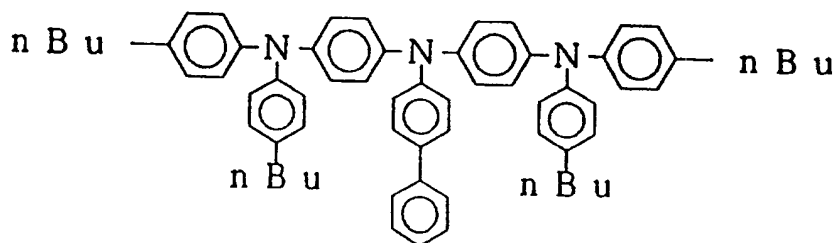
(9)



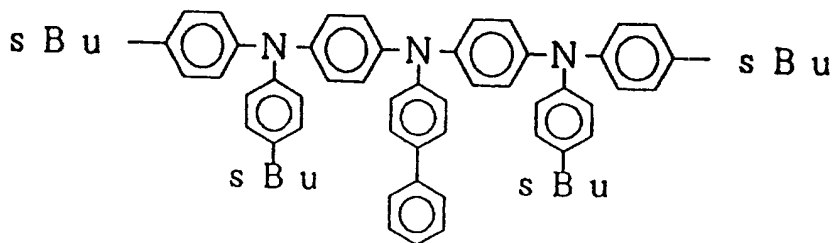
(1 0)



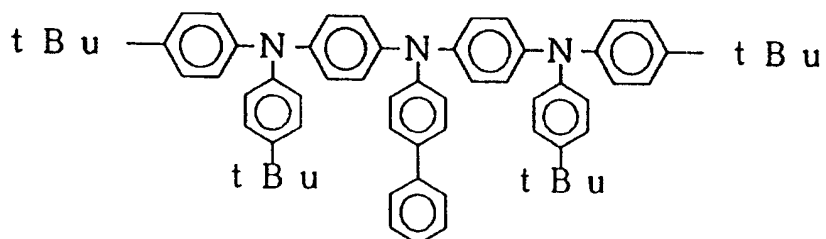
(1 1)



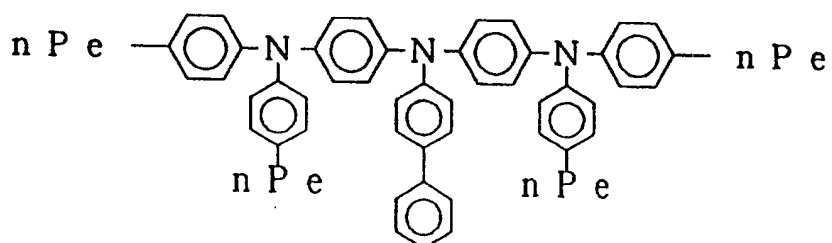
(1 2)



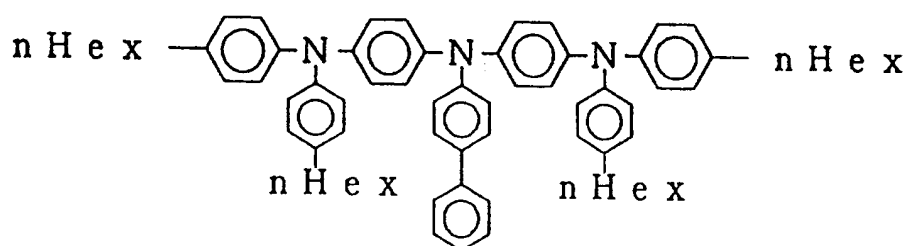
(1 3)



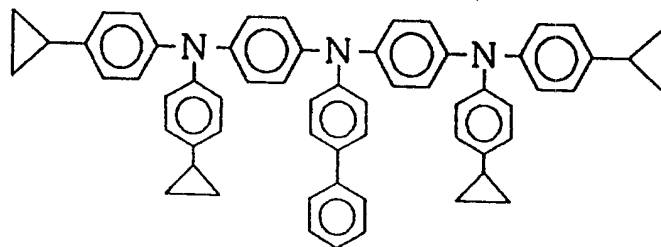
(1 4)



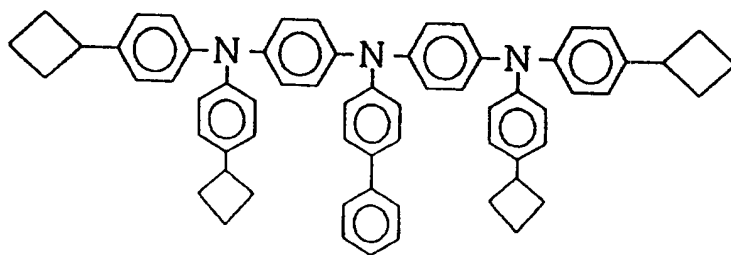
(1 5)



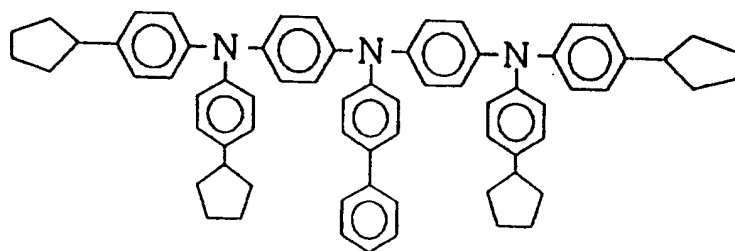
(1 6)



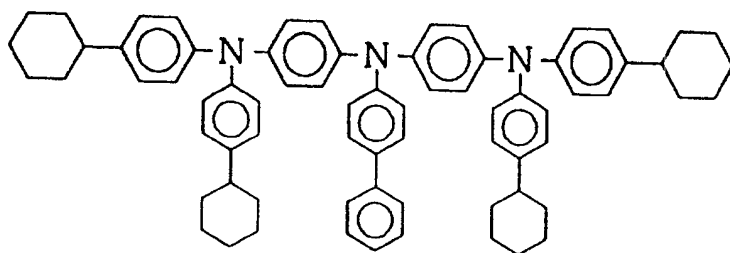
(1 7)



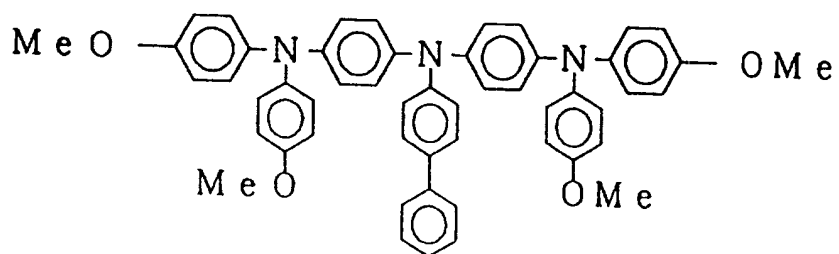
(1 8)



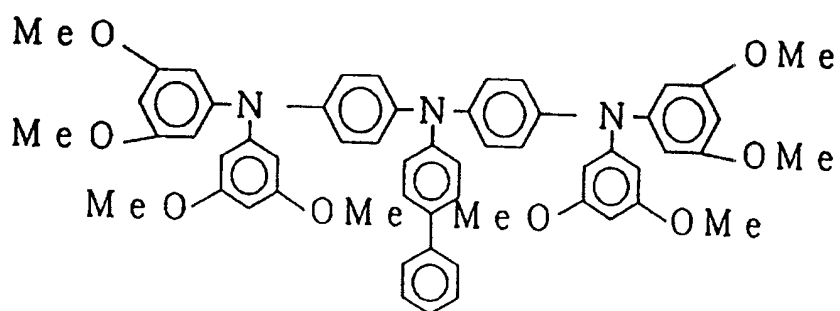
(1 9)



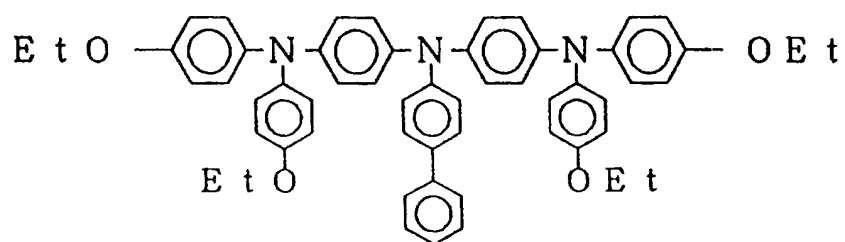
(2 0)



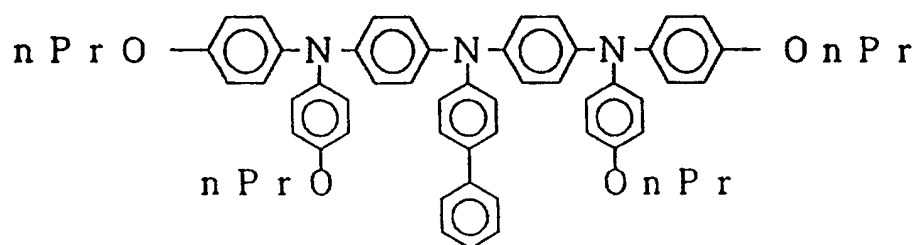
(2 1)



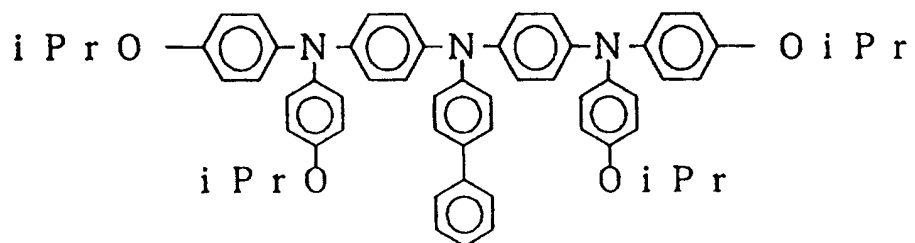
(2 2)



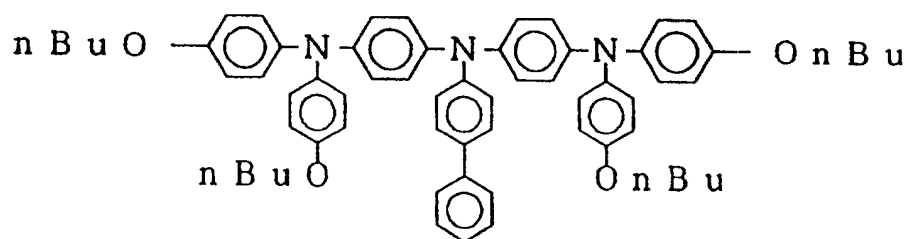
(2 3)



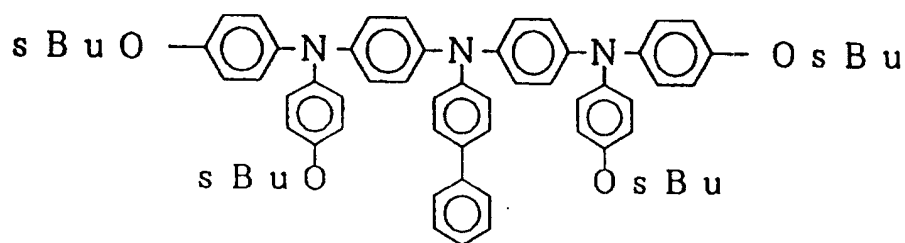
(2 4)



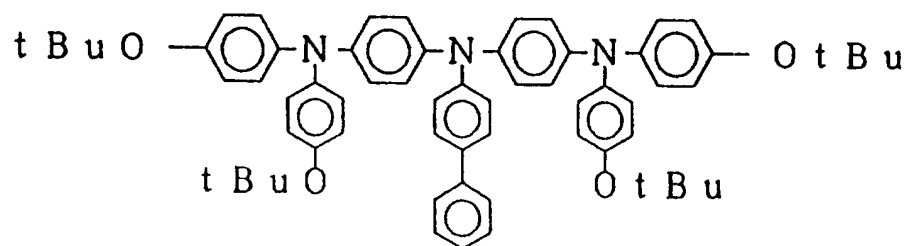
(2 5)



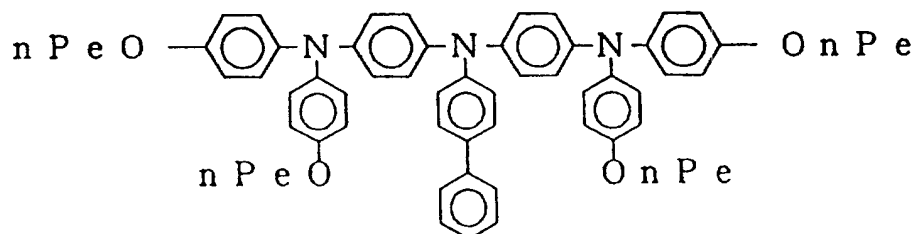
(2 6)



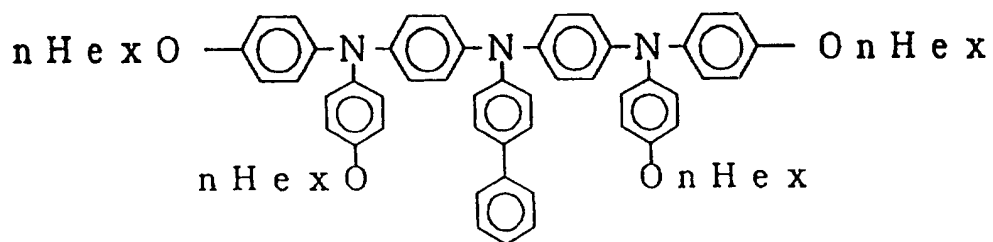
(2 7)



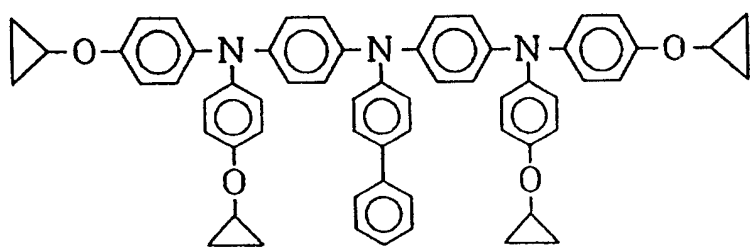
(2 8)



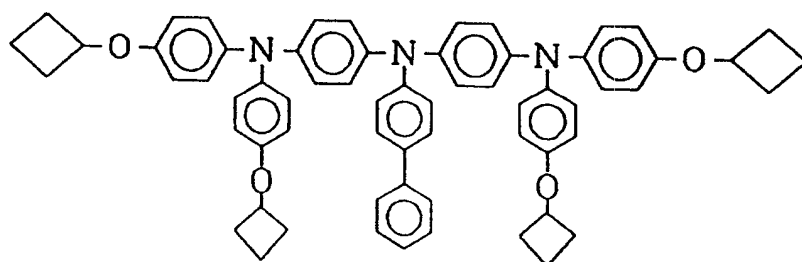
(2 9)



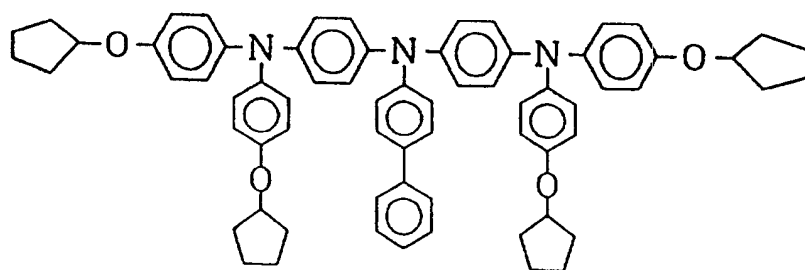
(3 0)



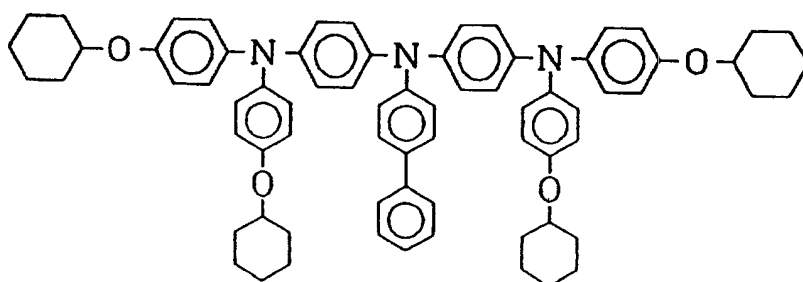
(3 1)



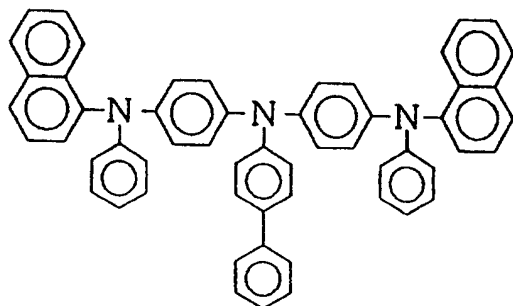
(3 2)



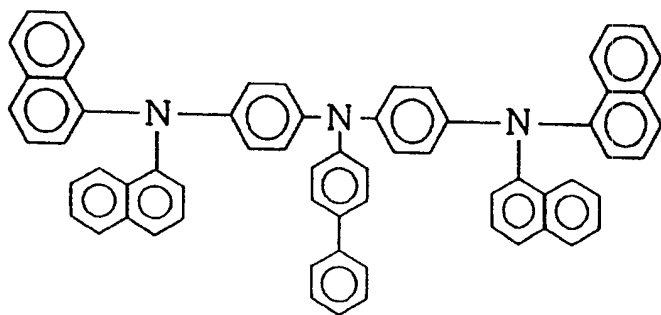
(3 3)



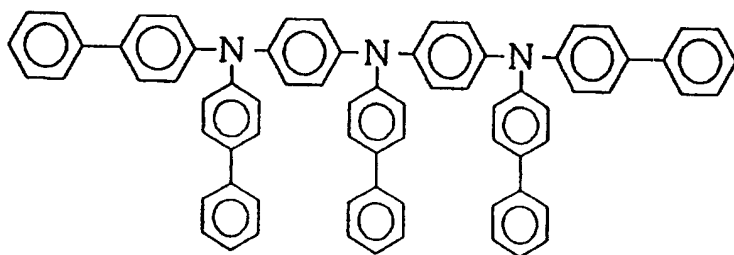
(3 4)



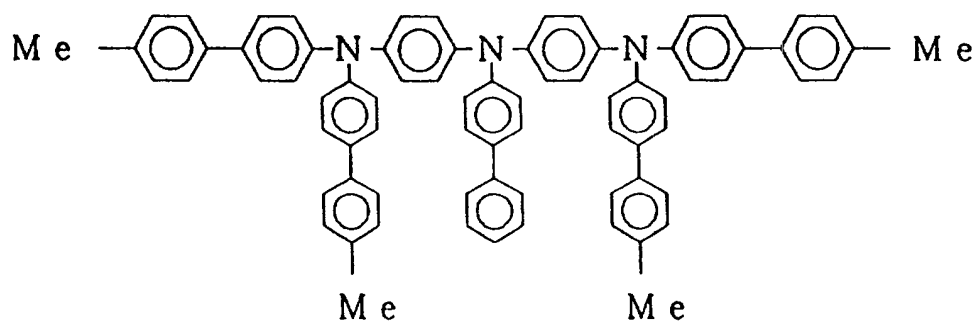
(3 5)



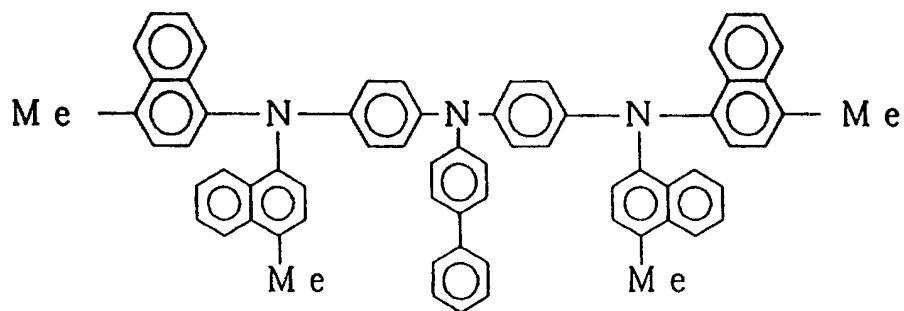
(3 6)



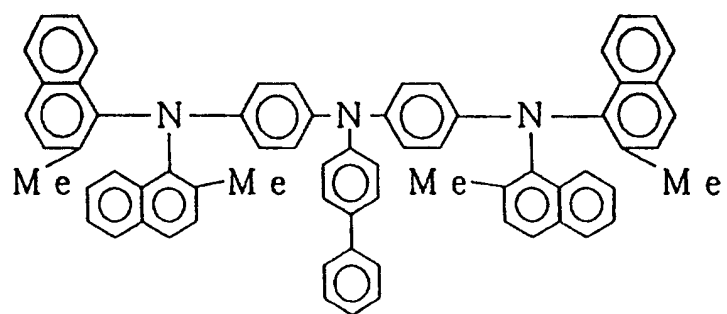
(3 7)



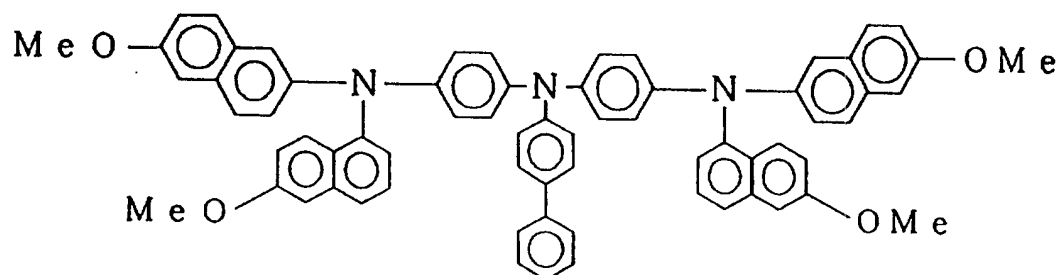
(3 8)



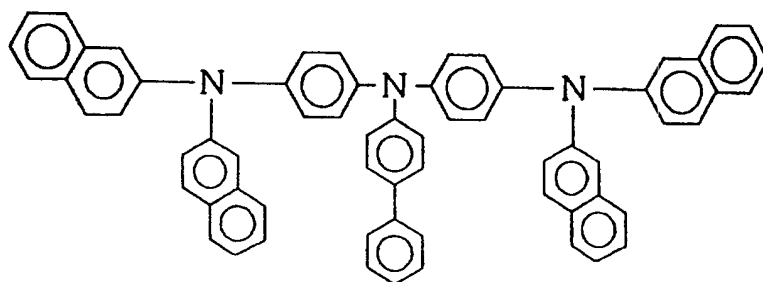
(3 9)



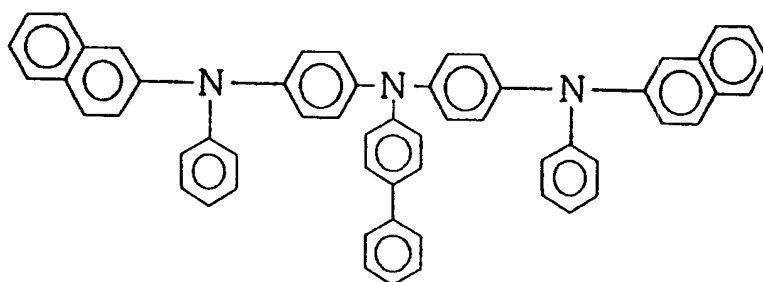
(4 0)



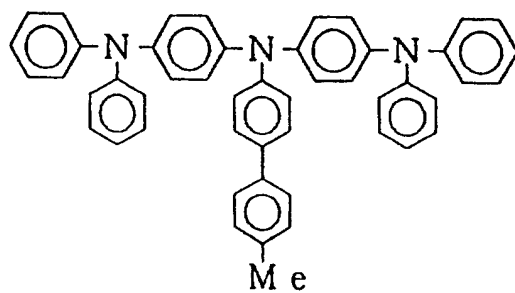
(4 1)



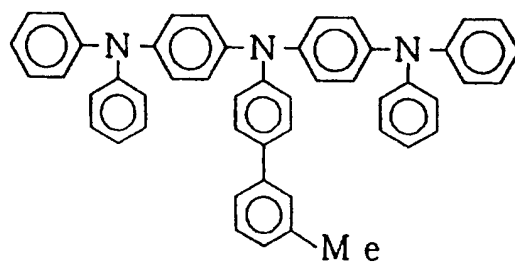
(4 2)



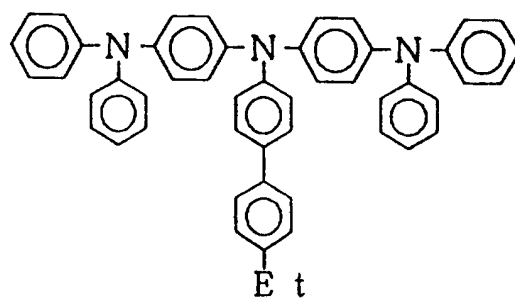
(4 3)



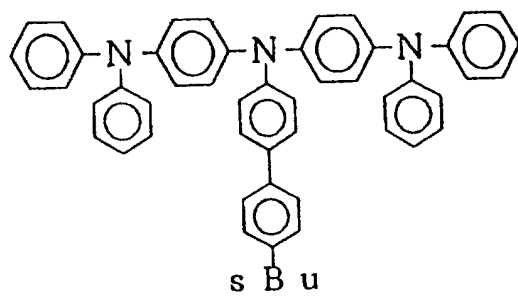
(4 4)



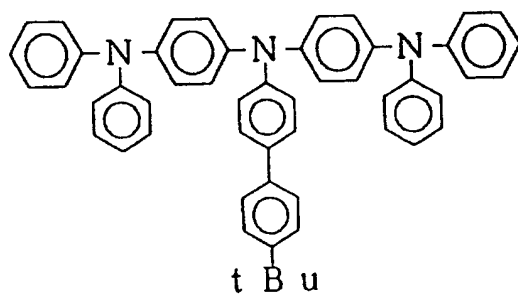
(4 5)



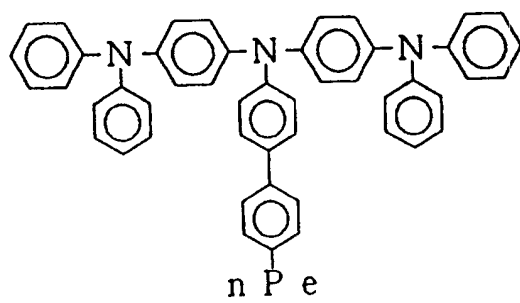
(4 9)



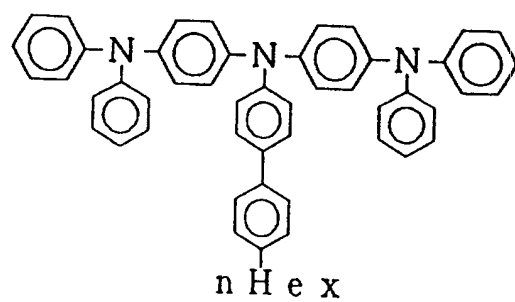
(5 0)



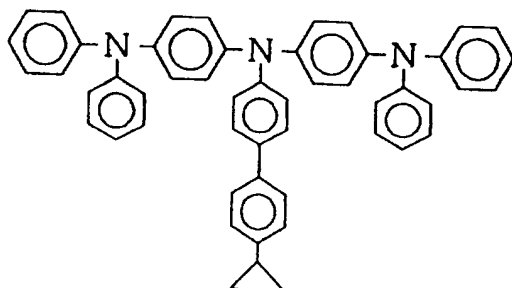
(5 1)



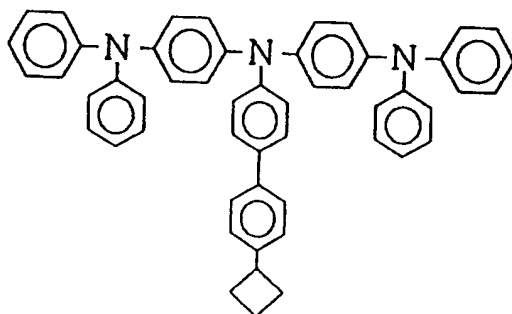
(5 2)



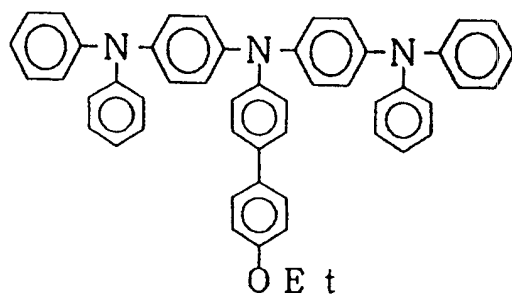
(5 3)



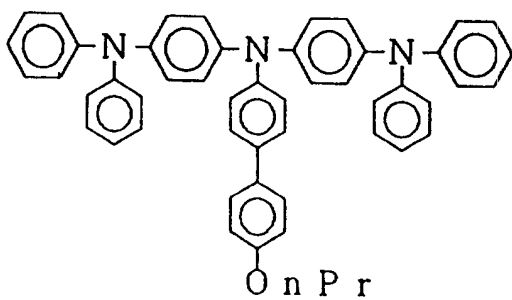
(5 4)



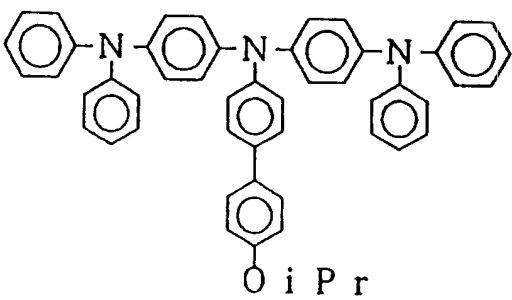
(5 8)



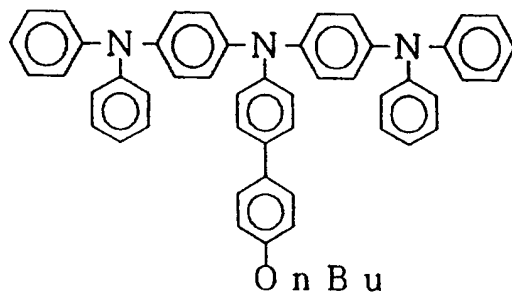
(5 9)



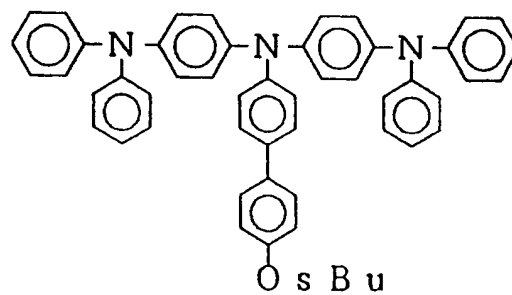
(6 0)



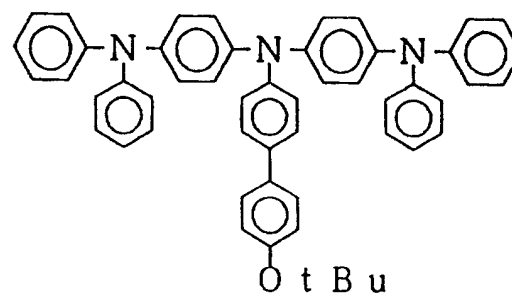
(6 1)



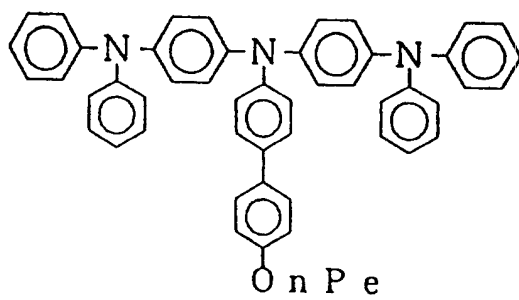
(6 2)



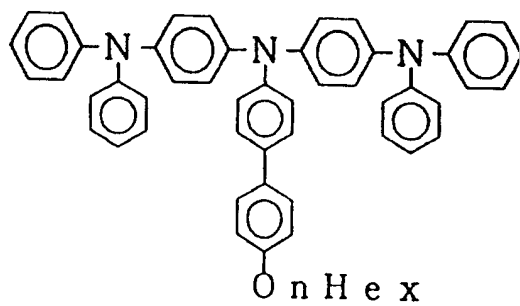
(6 3)



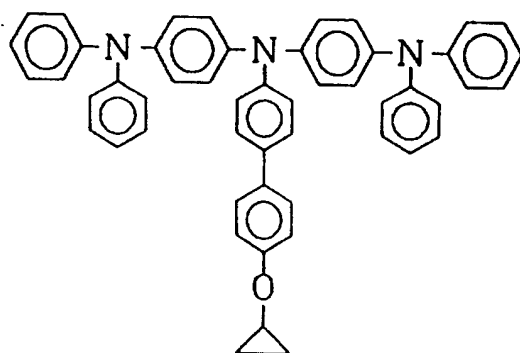
(6 4)



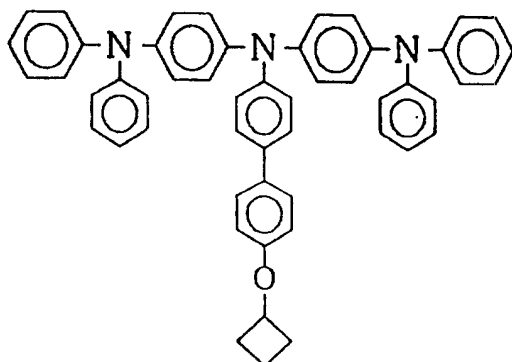
(6 5)



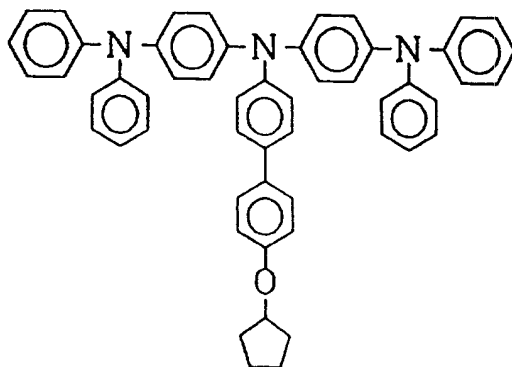
(6 6)



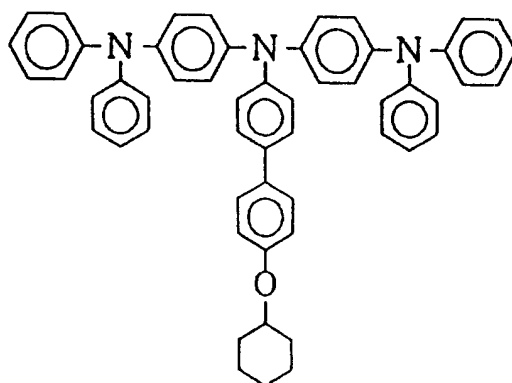
(6 7)



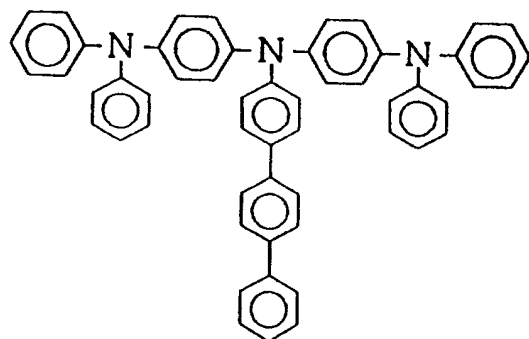
(6 8)



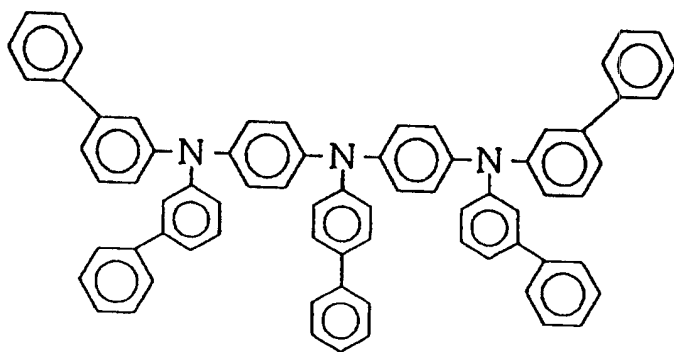
(6 9)



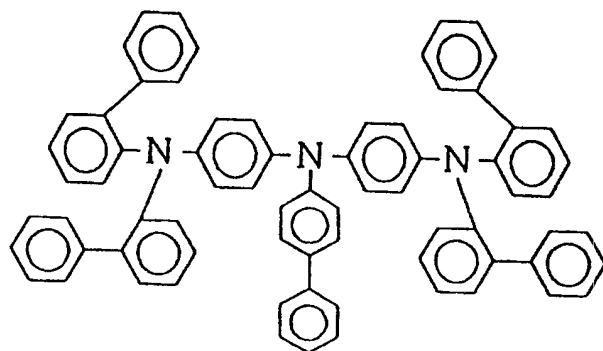
(7 0)



(7 1)



(7 2)



在以上结构式中, 简写表示如下基团: Me, 甲基; Et, 乙基, nPr, 正丙基; iPr, 异丙基; nBu, 正丁基; sBu, 仲丁基; tBu, 叔丁基; nPe, 正戊基, 和 nHex, 正己基。

下面参考实施例更加详细地描述本发明。但是, 本发明并不限于这些实施例。

实施例1 HI - 3 的制备

(1) 在 500ml 三颈烧瓶中加入 16.5g 苯胺(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品), 50g 的对-氯硝基苯(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品), 1g 的铜粉, 48.9g 的无水碳酸钾, 和 330ml 的 DMF(二甲基甲酰胺), 在所得到的混合物中于 150 °C 让反应进行 8 小时。

在反应结束后, 冷却反应混合物, 通过过滤从反应混合物中除去盐类。将所得到的滤液倾入 3 升水中, 通过过滤分离出 40g 所形成的晶体。将分离出来的晶体溶于 600ml 的 DMF 中。向所得到的溶液中加入 8g 的 5% Pd-C, 通过将氢气鼓泡通过反应混合物在大气压下进行氢化 4 小时。

在反应结束后, 通过过滤从反应混合物中除去催化剂 Pd-C。将所获得的滤液倾入 4 升水中, 通过过滤分离出沉淀的晶体, 获得 28g 的 4,4'-二氨基-三苯基胺。

(2) 向 300ml 三颈烧瓶中加入 1.0g 的在(1)中获得的 4,4'-二氨基-三苯基胺, 4.0g 的 3-碘代甲苯(TOKYO KASEI Co., Ltd. 的产品), 3g 的无水碳酸钾, 和 1g 的铜粉(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品), 然后溶于 200ml 二甲亚砜(DMSO)中。在搅拌混合物的同时, 在 200 °C 下在所获得的反应混合物中进行反应 8 小时。

在反应结束后, 过滤反应混合物, 所获得的滤液用二氯甲烷萃取。通过使用旋转蒸发器从所获得的萃取液中除去溶剂, 残留的产物通过用甲苯作为展开剂由填充了硅胶(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品)的色谱柱来提纯, 获得 0.78g 的亮黄色粉末。

由 NMR 和 FD - MS(场扩散质谱)的测量, 确认这一产物为 4,4'-双[N,N-二(3-甲苯基)氨基]-三苯基胺(HI - 3)。

实施例2 HI - 16 的制备

按照与实施例 1 中相同的操作程序进行反应和提纯, 只是 4.0g 的 4-

碘代茴香醚(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品)代替实施例 1(2)中所使用的 3-碘代甲苯, 获得 0.66g 的亮黄色粉末。

由 NMR 和 FD - MS(场扩散质谱)的测量, 确认这一产物为 4, 4' -双[N, N-二(4-甲氧基苯基)氨基]-三苯基胺(HI - 16)。

实施例 3 HI - 35 的制备

(1) 在 500ml 三颈烧瓶中加入 75g 联苯(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品), 19.2g 的原高碘酸(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品), 64.3g 的碘, 230ml 的乙酸, 和 7.6ml 的浓硫酸, 在所得到的混合物中于 70 °C 让反应进行 2 小时。

在反应结束后, 冷却反应混合物, 然后, 在搅拌甲醇的同时倾入到 1 升甲醇中。由过滤分离出沉淀的晶体, 然后通过使用 2 升的乙腈进行重结晶获得 7.2g 的 4-碘代联苯。

(2) 然后, 按照与实施例 1 中相同的操作程序进行反应和提纯, 只是 5.0g 在上面(1)获得的 4-碘代联苯代替实施例 1(2)中所使用的 3-碘代甲苯, 获得 0.34g 的亮黄色粉末。

由 NMR 和 FD - MS(场扩散质谱)的测量, 确认这一产物为 4, 4' -双[N, N-二(联苯-4-基)氨基]-三苯基胺(HI - 35)。

制备实施例 1 HT - 23 的制备

按照与实施例 1 中相同的操作程序进行反应和提纯, 只是 2.0g 的 N, N'-二苯基-4, 4'-联苯胺代替实施例 1(2)中所使用的 4, 4'-二氨基-三苯基胺, 获得 1.6g 的白色粉末。

由 NMR 和 FD - MS 的测量, 确认这一产物为 N, N' -双(3-甲苯基)-N, N' -二苯基 - 4, 4' -联苯胺(HT - 23)。

制备实施例 2 HT - 39 的制备

(1) 将 20g 在以上实施例 3(1)中获得的 4-碘代联苯和 150ml 的乙酸的混合物加热至 80 °C, 然后, 在 2 小时的时间将 40ml 的发烟硝酸滴加到在 75 - 90 °C 下加热的混合物中。在所得到的混合物在这一温度下搅拌 1 小时后, 将混合物冷却至 50 °C, 和将 200ml 的甲醇加入到冷却的混合物中, 在过滤后获得 11g 的亮黄色晶体。

所获得的产物与 1.6g 的苯胺(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品),

100ml 的硝基苯, 1g 的铜粉, 和 10g 的无水碳酸钾的混合物一起在 200 °C 下加热, 让反应进行 48 小时。然后通过过滤从反应产物中除去不溶性部分。在通过真空蒸馏从滤液中除去溶剂后, 通过使用 200ml 乙醇将残留的产物重结晶, 获得 8g 的晶体。

将所获得的晶体溶于 200ml 的 DMF。向所得到的溶液中加入 2g 的 5% Pd-C, 通过将氢气鼓泡通过反应混合物在大气压下进行氢化反应达 4 小时。

通过过滤从反应产物中除去不溶性部分, 将所获得的滤液倾入到已用氯化钠饱和的 1 升水中。过滤分离出沉淀的晶体, 并使用 500ml 的甲苯进行重新沉淀获得 5g 的 4, 4'-双(4-氨基苯基)三苯基胺。

(2) 按照与实施例 1(2) 中相同的操作程序进行反应和提纯, 只是 1.0g 在上面(1)中的 4, 4'-双(4-氨基苯基)三苯基胺代替在实施例 1(2)所使用的 4, 4'-二氨基-三苯基胺使用, 和 3.0g 的碘代苯(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品)代替在实施例 1(2)中所使用的 3-碘代甲苯使用, 获得 0.31g 的白色粉末。

由 NMR 和 FD - MS 的测量, 确认这一产物为 4, 4'-双[4-(N, N-二苯基氨基)苯基]三苯基胺(HT - 39)。

制备实施例 3 DPVBi 的制备

(1) 向 150ml 的四氯化碳中, 加入 10g 的 4, 4'-二甲基联苯(ALDRICH Co. 的产品), 20g 的 N-溴代琥珀酰亚胺(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品), 和 0.9g 的过氧化苯甲酰(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品), 在搅拌的同时在 90 °C 下在所得到的反应混合物中进行反应 2 小时。

在冷却反应产物后, 用 100ml 甲醇洗涤沉淀的晶体, 获得 13.2g 的 4, 4'-二溴甲基-联苯。

(2) 向 300ml 的三颈烧瓶中, 加入 1.0g 的在上面(1)获得的 4, 4'-二溴甲基-联苯, 3.0g 的二苯甲酮(TOKYO KASEI Co., Ltd. 的产品), 和 0.50g 叔丁醇钾(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品), 然后溶于 150ml DMSO 中。在室温下在所得到的溶液进行反应 2 小时, 同时搅拌溶液。

在反应结束后, 反应溶液用甲苯萃取, 然后通过使用旋转蒸发器由蒸馏从萃取液中除去溶剂。残留的产物通过用甲苯作为展开剂由填充了硅胶(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品)的色谱柱来提纯, 获得 1.1g 的白色粉

末。

由 NMR 和 FD - MS 的测量, 确认这一产物为 4, 4' - 双(2, 2-二苯基-1-乙烯基)-1, 1'-联苯(DPVBi)。

制备实施例 4 MTDATA

按照与实施例 1(2) 中相同的操作程序进行反应和提纯, 只是 1.0g 的 4, 4', 4'' - 三碘三苯基胺代替在实施例 1(2) 中使用的 3-碘代甲苯使用, 和 1.0g 的 N-(3-甲苯基)-N-苯基胺(ALDRICH Co. 的产品)代替在实施例 1(2) 中使用的 4, 4' - 二氨基-三苯基胺使用, 获得 0.30g 的亮黄色粉末。

由 NMR 和 FD - MS 的测量, 确认这一产物为 4, 4', 4'' - 三[N-(3-甲苯基)-N-苯基氨基]三苯基胺(MTDATA)。

制备实施例 5 TA - 1 的制备

向 300ml 三颈烧瓶中加入 2.0g 的 N, N' - 二苯基-1, 4-亚苯基二胺(KANTO KAGAKU Co. Ltd. 的产品), 50ml 的 4-氟硝基苯(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品), 5g 的无水碳酸钾, 和 1g 铜粉, 在 200 °C 下进行反应 8 小时, 同时搅拌混合物。

在反应结束后, 过滤反应混合物。所获得的滤液用二氯甲烷萃取, 通过蒸馏从所获得的萃取液中除去溶剂。残留的产物通过用甲苯作为展开剂由填充了硅胶(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品)的色谱柱来提纯。

将所获得的产物溶于 100ml 的二甲基甲酰胺(DMF)中。向该溶液中加入 10g 的 5wt% Pd-C, 在氢气流下进行反应 8 小时。过滤反应混合物, 从滤液除去溶剂。将残留的产物溶于 100ml 碘代苯(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品)中。向所获得的溶液中加入 10g 的无水碳酸钾和 1g 铜粉, 在 200 °C 下在所得到的反应混合物中进行反应 8 小时。

在反应结束后, 过滤反应混合物。所获得的滤液用二氯甲烷萃取, 通过使用旋转蒸发器从萃取液中除去溶剂。残留的产物通过用甲苯作为展开剂由填充了硅胶的色谱柱来提纯, 获得 0.24g 的黄色粉末。

由 NMR 和 FD - MS 的测量, 确认这一产物为 N, N' - 双[4-(N, N-二苯基氨基)-苯基]-N, N' - 二苯基-1, 4-亚苯基二胺(TA - 1)。

实施例 4

在尺寸为 25mm × 75mm × 1.1mm 的玻璃基底上形成厚度为 100nm 的 ITO

电极, 所获得的产品用作透明基底。所制得的透明基底借助于超声波用异丙基醇洗涤 5 分钟, 用纯水洗涤 5 分钟, 和最终借助于超声波用异丙基醇洗涤 5 分钟。

将清洗过的透明基底固定在真空蒸汽淀积所使用的商用装置 (NIPPON SHINKU GIJUTU Co., Ltd. 的产品) 的基底夹持器中。将在实施例 1 中获得的 HI - 3 装入由钼制造的电加热舟中, 将制备实施例 1 中获得的 HT - 23 装入另一个由钼制造的电加热舟中。将在制备实施例 3 中获得的 DPVBi 装入再一只由钼制造的电加热舟中。然后将真空室中的压力降低至 1×10^{-3} Pa。通过连续加热各舟, HI - 3、HT - 23 和 DPVBi 通过淀积分别在基底上层叠 60nm, 23nm 和 40nm 的厚度。

然后将装置的压力调节至常压, 将三(8-羟基喹啉)铝 (Alq, DOJIN KAGAKU KENKYUSHO Co., Ltd. 的产品) 装入又一只由钼制造的电加热舟中, 镁条装入另一只由钼制造的电加热舟中, 将银装入由钨制造的篮中。在装置中的压力降至 2×10^{-4} Pa 后, 含有 Alq 的舟首先被电加热使 Alq 在 DPVBi 上沉积 20nm 的厚度。然后, 镁和银各自以一种使镁和银的重量比为 10:1 的量蒸发, 形成了由镁和银的合金组成并具有 200nm 厚度的阴极。因此, 制得有机电致发光装置。

通过将装置的 ITO 电极连接于正极(+)和由镁-银合金制造的阴极连接于负极(-), 对所制造的装置施加一定电压, 该装置会发射光。通过施加 8V 电压获得下面的结果: 电流密度: $1.6\text{mA}/\text{cm}^2$, 发光度: $30\text{cd}/\text{m}^2$, 和发光效率: 0.74 流明/瓦(lumen/W)。

所制造的装置显示出高的发光效率。

实施例 5

按照与实施例 4 中相同的操作程序制造有机电致发光装置, 只是在实施例 2 中获得的 HI - 16 代替在实施例 4 中所使用的 HI - 3 使用。

通过将装置的 ITO 电极连接于正极(+)和由镁-银合金制造的阴极连接于负极(-), 对所制造的装置施加一定电压, 该装置会发射光。通过施加 8V 电压获得下面的结果: 电流密度: $2.0\text{mA}/\text{cm}^2$, 发光度: $55\text{cd}/\text{m}^2$, 和发光效率: 1.1 流明/瓦。所制造的装置显示出高的效率。

实施例 6

按照与实施例 4 中相同的操作程序制造有机电致发光装置,只是在实施例 3 中获得的 HI - 35 代替在实施例 4 中所使用的 HI - 3 使用。

通过将装置的 ITO 电极连接于正极(+)和由镁-银合金制造的阴极连接于负极(-),对所制造的装置施加一定电压,该装置会发射光。通过施加 8V 电压获得下面的结果: 电流密度: $1.8\text{mA}/\text{cm}^2$, 发光度: $40\text{cd}/\text{m}^2$, 和发光效率: 0.87 流明/瓦。所制造的装置显示出高的效率。

实施例 7

按照与实施例 4 中相同的操作程序制造有机电致发光装置,只是在制备实施例 2 中获得的 HT - 39 代替在实施例 4 中所使用的 HT - 23 使用。

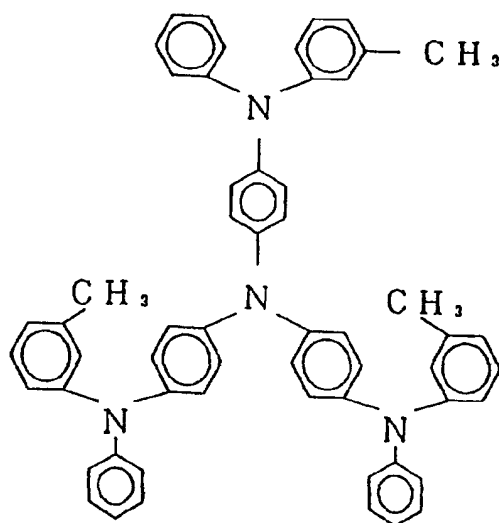
通过将装置的 ITO 电极连接于正极(+)和由镁-银合金制造的阴极连接于负极(-),对所制造的装置施加一定电压,该装置会发射光。通过施加 8V 电压获得下面的结果: 电流密度: $2.1\text{mA}/\text{cm}^2$, 发光度: $38\text{cd}/\text{m}^2$, 和发光效率: 0.71 流明/瓦。所制造的装置显示出高的发光效率。

对比实施例 1

按照与实施例 4 中相同的操作程序制造有机电致发光装置,只是在制备实施例 4 中获得的 MTDATA 代替在实施例 4 中所使用的 HI - 3 使用。

通过将装置的 ITO 电极连接于正极(+)和由镁-银合金制造的阴极连接于负极(-),对所制造的装置施加一定电压,该装置会发射光。通过施加 8V 电压获得下面的结果: 电流密度: $2.1\text{mA}/\text{cm}^2$, 发光度: $20\text{cd}/\text{m}^2$, 和发光效率: 0.37 流明/瓦。所制造的装置显示出低的发光效率。

MTDATA



对比实施例 2

按照与实施例 4 中相同的操作程序制造有机电致发光装置, 只是 HT - 23 没有层叠。

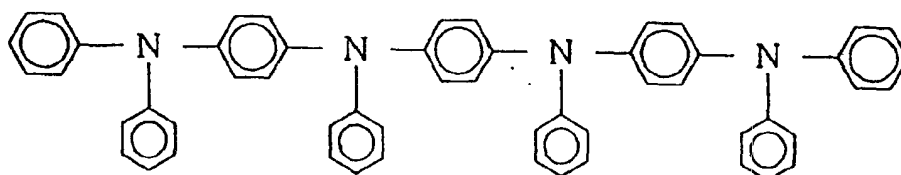
通过将装置的 ITO 电极连接于正极(+)和由镁-银合金制造的阴极连接于负极(-), 对所制造的装置施加一定电压, 该装置会发射光。通过施加 8V 电压获得下面的结果: 电流密度: $7.0\text{mA}/\text{cm}^2$, 发光度: $6.0\text{cd}/\text{m}^2$, 和发光效率: 0.03 流明/瓦。所制造的装置显示出低的效率。

对比实施例 3

按照与实施例 4 中相同的操作程序制造有机电致发光装置, 只是在制备实施例 5 中获得的 TA - 1 代替在实施例 4 中所使用的 HI - 3 使用。

通过将装置的 ITO 电极连接于正极(+)和由镁-银合金制造的阴极连接于负极(-), 对所制造的装置施加一定电压, 该装置会发射光。通过施加 8V 电压获得下面的结果: 电流密度: $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$, 发光度: $7.0\text{cd}/\text{m}^2$, 和发光效率: 0.18 流明/瓦。所制造的装置显示出低的效率。

TA-1:



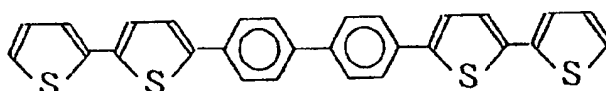
对比实施例 4

按照与实施例 4 中相同的操作程序制造有机电致发光装置, 只是用 BTBIBT 代替在实施例 4 中所使用的 HI - 3 和 DMOVCH 代替在实施例 4 中所

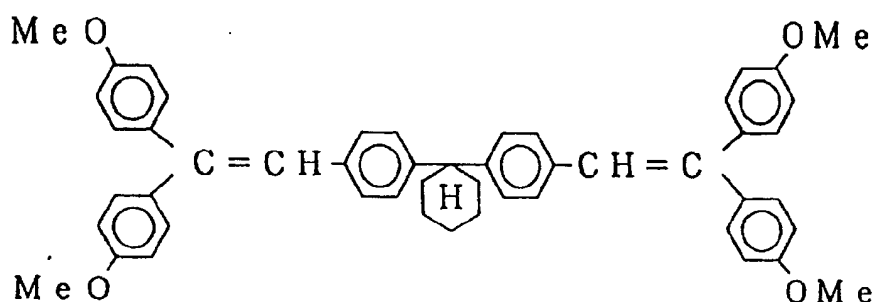
使用的 HT - 23 使用。

通过将装置的 ITO 电极连接于正极(+)和由镁-银合金制造的阴极连接于负极(-), 对所制造的装置施加一定电压, 该装置会发射光。通过施加 8V 电压获得下面的结果: 电流密度: $1.9\text{mA}/\text{cm}^2$, 发光度: $17\text{cd}/\text{m}^2$, 和发光效率: 0.35 流明/瓦。所制造的装置显示出低的效率。

BTBIBT:



DMOVCH:



实施例 8

在铝基底上形成 $0.1\mu\text{m}$ 厚的包括甲氧基甲基化尼龙 (UNITIKA Co., Ltd. 的产品, 商品名 T - 8) 的底涂层。在所形成的底涂层上形成 $0.1\mu\text{m}$ 厚的包括 A-型钛氧基酞菁和聚乙烯醇缩丁醛 (SEKISUI KAGAKU Co., Ltd.; 商品名, BX-1) 的电荷产生层。根据与实施例 4 中相同的操作程序, 通过真空蒸汽沉积方法在如此形成的电荷产生层上分别将在实施例 1 中所获得的 HI - 3 和在制备实施例 1 中所获得的 HT - 23 沉积至 60nm 和 20nm 的厚度以形成空穴注入薄膜。

按照以下方式, 通过使用由 KAWAGUCHI DENKI Co., Ltd. 制造的供静电记录用的测试装置, 评价这一膜的电子照相的性能。该膜由 -6kV 的电晕放电进行充电, 然后电荷在黑暗中衰减 3 秒。该膜然后暴露于 6 勒克司 (lux)

的白光达 5 秒, 获得了在膜的表面电势达到初始值的 $1/2$ 之前经过的时间(秒)。结果, 半衰期曝光量被测得是 0.4 勒克司·秒。

如以上所述, 本发明的有机薄膜具有为电子照相所需要的非常优异的性能。

正如以上结果所表明的, 在对比实施例 1 - 4 中的有机电致发光装置(具有以普通技术为基础的构造)显示出低至 0.03 - 0.37 流明/瓦的发光效率。相反, 如实施例 4 - 7 中所表明的, 具有本发明的构造的有机电致发光装置显示出显著提高的发光效率, 它高达 0.71 - 1.1 流明/瓦。从实施例 8 中清楚地看出, 本发明的有机薄膜显示出优异的空穴注入和输送性能。

实施例 9 化合物(3)的制备

(1) 4, 4' -二氨基-4''-苯基-三苯基胺(化合物 A)的合成

向 500ml 茄子形烧瓶中加入 25g 的 4-氨基联苯(ALDRICH Co. 的产品), 62.6g 的 4-氯硝基苯(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品), 0.94g 铜粉, 40.8g 的无水碳酸钾, 和 280ml 的二甲基甲酰胺(DMF, HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品)。在氢气流下在油浴中将所得到的混合物加热至 160 °C, 在这一温度下让反应进行 72 小时。在反应结束后, 通过过滤从反应产物中除去不溶性部分, 通过蒸馏从滤液中除去 DMF。向残留的产物中加入 1.5 升甲醇, 所得到的混合物在 60 °C 下加热搅拌。由过滤分离出所形成的晶体。在重复这一操作 4 次后, 获得 33.8g 的 4, 4' -二硝基-4''-苯基-三苯基胺。

向 1 升茄子形烧瓶中加入以上获得的 4, 4' -二硝基-4''-苯基-三苯基胺, 500ml 的 DMF, 和 6.8g 的 5wt% 的 Pd-C(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品)。然后, 在常压下将氢气吹入所获得的混合物中, 在室温下进行氢化反应。在反应结束后, 通过过滤从反应产物中除去催化剂。将所得到的反应溶液倾入 1.5 升水中, 由过滤分离出沉淀的晶体。所获得的晶体用 1 升乙酸乙酯萃取。所获得的萃取液用水洗涤并用无水硫酸镁(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品)脱水, 从脱水的萃取液中除去溶剂, 获得 25g 的目标化合物: 4, 4' -二氨基-4''-苯基-三苯基胺(化合物 A)。

(2) 化合物(3)的合成

向 500ml 的茄子形烧瓶中加入 5.01g 的在上面(1)中获得的 4, 4' -二氨基-4''-苯基-三苯基胺(化合物 A), 25ml 的 3-碘代甲苯(HIROSHIMA WAKO

Co., Ltd. 的产品), 16g 的无水碳酸钾, 6g 铜粉和 200ml 的二甲亚砜 (DMSO, HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品), 所得到的反应混合物在氩气流下于 180 °C 进行反应 6 小时。在反应结束后, 由过滤从反应产物中除去不溶性部分, 所获得的滤液用 1 升二氯甲烷萃取。萃取液用水洗涤并用无水硫酸镁脱水, 从脱水的萃取液中除去溶剂。所获得的产物通过使用由活性氧化铝填充的色谱柱 (HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品) 进行提纯, 获得 6.5g 的亮黄色粉末。

由场扩散质谱 (FD - MS) 和质子核磁共振谱 ($^1\text{H-NMR}$) 的测量, 确认这一产物为 4, 4'-双 [N, N-二-(3-甲苯基) 氨基]-4''-苯基-三苯基胺。收率是 63% (以化合物 A 为基础计算), 熔点是 180 - 181 °C。

$^1\text{H-NMR}$ 的整个曲线谱示于图 1 中, $^1\text{H-NMR}$ 的放大细节示于图 2 中。

在这一化合物的 FD - MS 测量中, 在 $m/z = 711$ 处观察到主峰, 和这对应于 $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3 = 711$ 。

实施例 10 化合物 (20) 的制备

进行与实施例 9 中相同的操作程序, 只是 25ml 的 4-碘代茴香醚 (HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品) 代替在实施例 9 (2) 中使用的 3-碘代甲苯, 获得 5.75g 的 4, 4'-双 [N, N-二(4-茴香基) 氨基]-4''-苯基-三苯基胺。收率是 52% (以化合物 A 为基础计算), 熔点是 201 °C。

这化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 测量结果在下面给出:

DMSO- d_6 : δ 7.63~7.55 (dd, 4H); 7.44~7.40 (t, 2H), 7.32~7.28 (t, 1H); 7.09~7.06 (d, 2H); 7.04~6.94 (dd, 8H); 6.81~6.40 (dd, 16H); 3.72 (s, 12H) ppm.

实施例 11 化合物 (36) 的制备

进行与实施例 9 中相同的操作程序, 只是 35g 在实施例 3 (1) 中获得的 4-碘代联苯代替在实施例 9 (2) 中使用的 3-碘代甲苯, 获得 4.65g 的 4, 4'-双 [N, N-二-(联苯基) 氨基]-4''-苯基-三苯基胺。收率是 34% (以化合物 A 为基础计算), 和熔点是 277 °C。

这化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 测量结果在下面给出:

DMSO- d_6 : δ 7.63~7.55 (dd, 20H); 7.45~7.39 (t, 10H), 7.32~7.27 (t, 5H); 7.09~7.06 (d, 10H); 7.04~6.94 (dd, 8H) ppm.

实施例 12 化合物(43)的制备

(1) 4,4'-二氨基-4''-(4-甲苯基)-三苯基胺(化合物 B)

将 100g 的苯基甲苯(ALDRICH Co. 的产品)和 1 升乙酸的混合物加热至 80 °C, 在 75 - 90 °C 下在 2 小时内向加热的混合物中滴加 200ml 发烟硝酸。在该混合物在这一温度下一直搅拌 1 小时后, 将混合器冷却至 50 °C, 向已冷却的混合物加入 1 升甲醇获得 47g 的晶体。将所获得的晶体溶于 1 升 DMF 中。向所得到的溶液中加入 10g 的 5% Pd-C, 通过将氢气鼓泡通过反应混合物在常压下进行氢化反应 6 小时。

由过滤除去反应混合物中的不溶性部分, 将所获得的滤液倾入已用氯化钠饱和的 3 升水中。由过滤分离出沉淀的晶体并通过使用 500ml 的甲苯进行重结晶获得 37g 的 4'-甲基-4-氨基联苯。

然后, 进行与实施例 9(1)中相同的操作程序, 只是在上面获得的 25g 的 4'-甲基-4-氨基联苯代替在实施例 9(1)中使用的 4-氨基联苯, 获得 22g 的 4,4'-二氨基-4''-(4-甲苯基)-三苯基胺(化合物 B)。

(2) 化合物(43)的合成

进行与实施例 9(2)相同的操作程序, 只是 5.00g 的化合物 B 代替在实施例 9(2)中使用的化合物 A 使用, 和 25ml 的碘代苯(HIROSHIMA WAKO Co., Ltd. 的产品)代替在实施例 9(2)中使用的 3-碘代甲苯, 获得 6.24g 的 4,4'-双(N,N-二苯基氨基)-4''-(4-甲苯基)三苯基胺。收率是 68%(以化合物 B 为基础计算), 和熔点是 171 °C。

这化合物的 ¹H-NMR 测量结果在下面给出:

DMSO-d₆: δ 7.63~7.55 (dd, 4H); 7.53~6.81 (m, 20H),
7.11~7.03 (dd, 4H); 7.04~6.94 (dd, 8H); 2.28 (s, 3H) ppm.

实施例 13 化合物(57)的制备

(1) 4,4'-二氨基-4''-(4-茴香基)-三苯基胺(化合物 C)

将 100g 的 4-苯基茴香醚(ALDRICH Co. 的产品)和 1 升乙酸的混合物加热至 80 °C, 在 75 - 90 °C 下在 2 小时内向加热的混合物中滴加 200ml 发烟硝酸。在该混合物在这一温度下一直搅拌 1 小时后, 将混合物冷却至 50

℃, 向已冷却的混合物加入 1 升甲醇获得 51g 的晶体。

将所获得的晶体溶于 1 升 DMF 中。向所得到的溶液中加入 10g 的 5% Pd-C, 通过将氢气鼓泡通过反应混合物在常压下进行氢化反应 6 小时。

由过滤除去反应混合物中的不溶性部分, 将所获得的滤液倾入已用氯化钠饱和的 3 升水中。由过滤分离出沉淀的晶体并通过使用 500ml 的甲苯进行重结晶获得 41g 的 4'-甲氧基-4-氨基联苯。

然后, 进行与实施例 9(1) 中相同的操作程序, 只是在上面获得的 25g 的 4'-甲氧基-4-氨基联苯代替在实施例 9(1) 中使用的 4-氨基联苯使用, 获得 23g 的 4, 4'-二氨基-4''-(4-茴香基)-三苯基胺(化合物 C)。

(2) 化合物(57)的合成

进行与实施例 9(2) 相同的操作程序, 只是 5.00g 的化合物 C 代替在实施例 9(2) 中使用的化合物 A 使用, 和 25ml 的碘代苯代替在实施例 9(2) 中使用的 3-碘代甲苯, 获得 5.58g 的 4, 4'-双(N, N-二苯基氨基)-4''-(4-茴香基)三苯基胺。收率是 62%(以化合物 C 为基础计算), 和熔点是 177℃。

这化合物的 ¹H-NMR 测量结果在下面给出:

DMSO-d₆: δ 7.62~7.55 (dd, 4H); 7.53~6.80 (m, 20H),
7.12~7.02 (dd, 4H); 7.03~6.94 (dd, 8H); 3.70 (s, 3H) ppm.

实施例 14 化合物(70)的制备

(1) 4, 4'-二氨基-4''-联苯基-三苯基胺(化合物 D)

进行与实施例 9(1) 中相同的操作程序, 只是 25g 的 4-氨基三联苯 (TOKYO KASEI Co., Ltd. 的产品) 代替在实施例 9(1) 中所使用的 4-氨基联苯使用, 获得 14g 的 4, 4'-二氨基-4''-联苯基-三苯基胺(化合物 D)。

(2) 化合物(70)的制备

进行与实施例 9(2) 相同的操作程序, 只是 5.00g 的化合物 D 代替在实施例 9(2) 中使用的化合物 A 使用, 和 25ml 的碘代苯代替在实施例 9(2) 中使用的 3-碘代甲苯, 获得 3.21g 的 4, 4'-双(N, N-二苯基氨基)-4''-联苯基-三苯基胺。收率是 38%(以化合物 D 为基础计算), 和熔点是 178℃。

这化合物的 ¹H-NMR 测量结果在下面给出:

DMSO- d_6 : δ 7.62~7.55 (dd, 4H); 7.52~6.81 (m, 20H),
7.42~7.38 (t, 2H); 7.31~7.27 (t, 1H); 7.08~7.00 (dd, 4H); 7.09~7.06 (dd, 4H);
7.04~6.94 (dd, 8H) ppm.

实施例 15 通过使用化合物 (3) 制备有机电致发光装置

在尺寸为 25mm × 75mm × 1.1mm 的玻璃基底上形成厚度为 100nm 的 ITO (氧化铟锡) 电极, 所获得的产品用作透明基底。所制得的透明基底借助于超声波用异丙醇洗涤 5 分钟, 用纯水洗涤 5 分钟, 和最终借助于超声波用异丙醇洗涤 5 分钟。

将清洗过的透明基底固定在真空蒸汽淀积所使用的商用装置 (NIPPON SHINKU GIJUTU Co., Ltd. 的产品) 的基底夹持器中。向五只由钼制造的电加热舟中分别加入以下化合物: 500mg 的化合物 (3), 200mg 的 N, N' -二苯基-N, N' -双 (3-甲基苯基) -[1, 1' -联苯基] -4, 4' -二胺 (TPD), 200mg 4, 4' -双 (2, 2 -二苯基乙烯基) 联苯 (DPVBi), 200mg 的 4, 4' -双 [2- {4- (N, N-二苯基氨基) 苯基} 乙烯基] 联苯 (DPAVBi) 和 100mg 的三 (8-羟基喹啉) 铝 (Alq)。

在装置中的压力降至 2×10^{-4} Pa, 含有化合物 (3) 的舟被加热使化合物 (3) 沉积在基底上, 形成厚度为 60nm 的空穴注入层。然后, 将含有 TPD 的舟加热使 TPD 蒸发, 形成厚度为 40nm 的空穴输送层。作为下一步骤, 含有 DPVBi 和 DPAVBi 的两舟同时被加热使 DPVBi 和 DPAVBi 蒸发, 由蒸汽淀积在空穴输送层上而获得 40nm 厚的混合的发光层 [两混合的组分比例是: DPVBi : DPAVBi = 40:1 (重量比)]。在最后一步中, 将含有 Alq 的舟加热使 Alq 沉积在发光层上, 形成了厚度为 20nm 的电子注入层。

然后, 将以上获得的产品从真空室中取出, 将由不锈钢制造的掩模放置在以上电子注入层上。将结合的产品再次固定在基底夹持器上。在由钨制造的篮中放置 0.5g 的银导线, 将 1g 的镁带放入另一只由钨制造的舟中。然后将真空室中的压力降至 1×10^{-4} Pa, 镁和银分别以 1.8nm/sec 和 0.1nm/sec 的蒸汽淀积速度同时淀积, 制得镁和银的混合电极。

通过将所制得装置的 ITO 电极连接于正极 (+) 和由镁-银合金制造的阴极连接于负极 (-), 对所制造的装置施加 8V 电压, 测试光的发射, 获得均匀的蓝色光。通过施加 8V 电压获得下面的初始性能: 电流密度:

3.9mA/cm², 发光度: 170cd/m², 和发光效率: 1.71 流明/瓦。当初始发光度被调节至 100cd/m² 时, 该装置在干燥的氮气下在恒定的电流下被连续驱动, 半衰期(在发光度达到初始值的一半之前的时间)被测得是 1500 小时。

对比实施例 5

根据与实施例 15 中相同的操作程序制造有机电致发光装置, 只是 4, 4', 4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺(MTDATA, 在日本专利申请公开 No. 平 4(1992)-308688 的说明书中描述的化合物)代替在实施例 15 中所使用的化合物(3)用于空穴注入层。

根据与实施例 15 中所使用的相同方法施加 8V 电压, 测试光的发射, 获得均匀的蓝色光。通过施加 8V 电压获得下面的初始性能: 电流密度: 4.0mA/cm², 发光度: 140cd/m², 和发光效率: 1.37 流明/瓦。当初始发光度被调节至 100cd/m² 时, 该装置在干燥的氮气下在恒定的电流下被连续驱动, 半衰期被测得是 800 小时。这一装置的寿命明显不如在实施例 15 中制造的装置。

实施例 16

根据与实施例 15 中所进行的同样操作程序制造有机电致发光装置, 只是化合物(20)代替在实施例 15 中所使用的化合物(3)使用。

根据与实施例 15 中所使用的相同方法进行发光性的测试, 通过施加 8V 的电压获得下面的初始性能: 电流密度: 4.2mA/cm², 发光度: 172cd/m², 和发光效率: 1.61 流明/瓦。当初始发光度被调节至 100cd/m² 时, 该装置在干燥的氮气下在恒定的电流下被连续驱动, 半衰期被测得是 1300 小时。

实施例 17

根据与实施例 15 中所进行的同样操作程序制造有机电致发光装置, 只是化合物(36)代替在实施例 15 中所使用的化合物(3)使用。

根据与实施例 15 中所使用的相同方法进行发光性的测试, 通过施加 8V 的电压获得下面的初始性能: 电流密度: 4.0mA/cm², 发光度: 168cd/m², 和发光效率: 1.65 流明/瓦。当初始发光度被调节至 100cd/m² 时, 该装置在干燥的氮气下在恒定的电流下被连续驱动, 半衰期被测得是 1400 小时。

实施例 18

根据与实施例 15 中所进行的同样操作程序制造有机电致发光装置, 只

是化合物(43)代替在实施例 15 中所使用的化合物(3)使用。

根据与实施例 15 中所使用的相同方法进行发光性的测试, 通过施加 8V 的电压获得下面的初始性能: 电流密度: $4.0\text{mA}/\text{cm}^2$, 发光度: $170\text{cd}/\text{m}^2$, 和发光效率: 1.71 流明/瓦。当初始发光度被调节至 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 时, 该装置在干燥的氮气下在恒定的电流下被连续驱动, 半衰期被测得是 1500 小时。

实施例 19

根据与实施例 15 中所进行的同样操作程序制造有机电致发光装置, 只是化合物(57)代替在实施例 15 中所使用的化合物(3)使用。

根据与实施例 15 中所使用的相同方法进行发光性的测试, 通过施加 8V 的电压获得下面的初始性能: 电流密度: $4.1\text{mA}/\text{cm}^2$, 发光度: $167\text{cd}/\text{m}^2$, 和发光效率: 1.60 流明/瓦。当初始发光度被调节至 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 时, 该装置在干燥的氮气下在恒定的电流下被连续驱动, 半衰期被测得是 1400 小时。

实施例 20

根据与实施例 15 中所进行的同样操作程序制造有机电致发光装置, 只是化合物(70)代替在实施例 15 中所使用的化合物(3)使用。

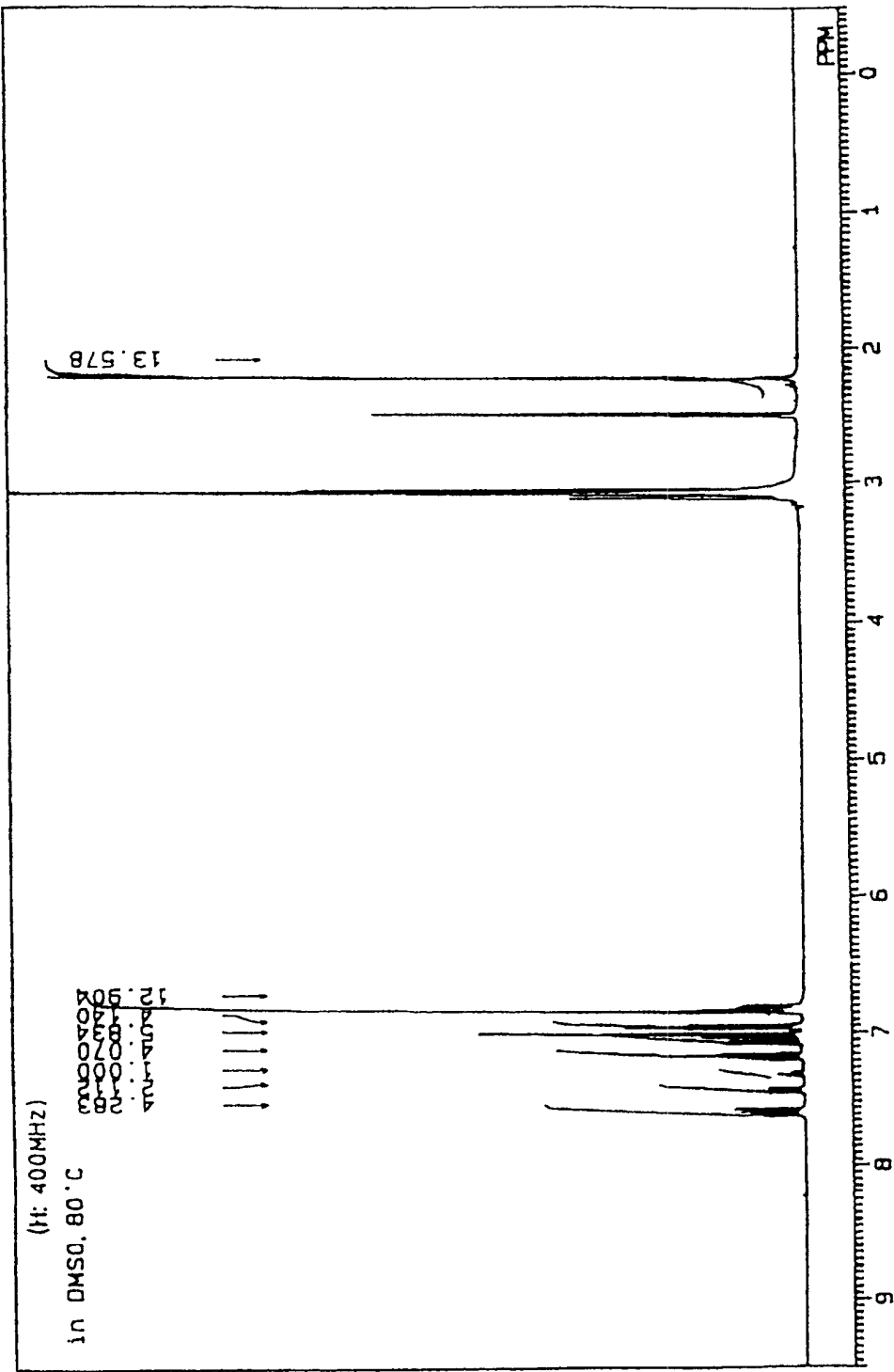
根据与实施例 15 中所使用的相同方法进行发光性的测试, 通过施加 8V 的电压获得下面的初始性能: 电流密度: $3.9\text{mA}/\text{cm}^2$, 发光度: $157\text{cd}/\text{m}^2$, 和发光效率: 1.58 流明/瓦。当初始发光度被调节至 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 时, 该装置在干燥的氮气下在恒定的电流下被连续驱动, 半衰期被测得是 1300 小时。

工业应用性

如以上所述, 本发明的有机电致发光装置在长时间贮存后具有很小的介电击穿可能性, 显示出很高的发光效率, 并十分理想地用于各种显示器的发光装置。

本发明的薄膜显示出非常优异的空穴注入和输送性能, 并十分理想地用于有机电致发光装置以及在电子照相技术中的其它有机装置和感光膜中。本发明的三胺化合物是新型的化合物, 并能够提供具有长的寿命和优异的发光稳定性的一种有机电致发光装置, 当该化合物用于有机电致发光装置时。

图 1



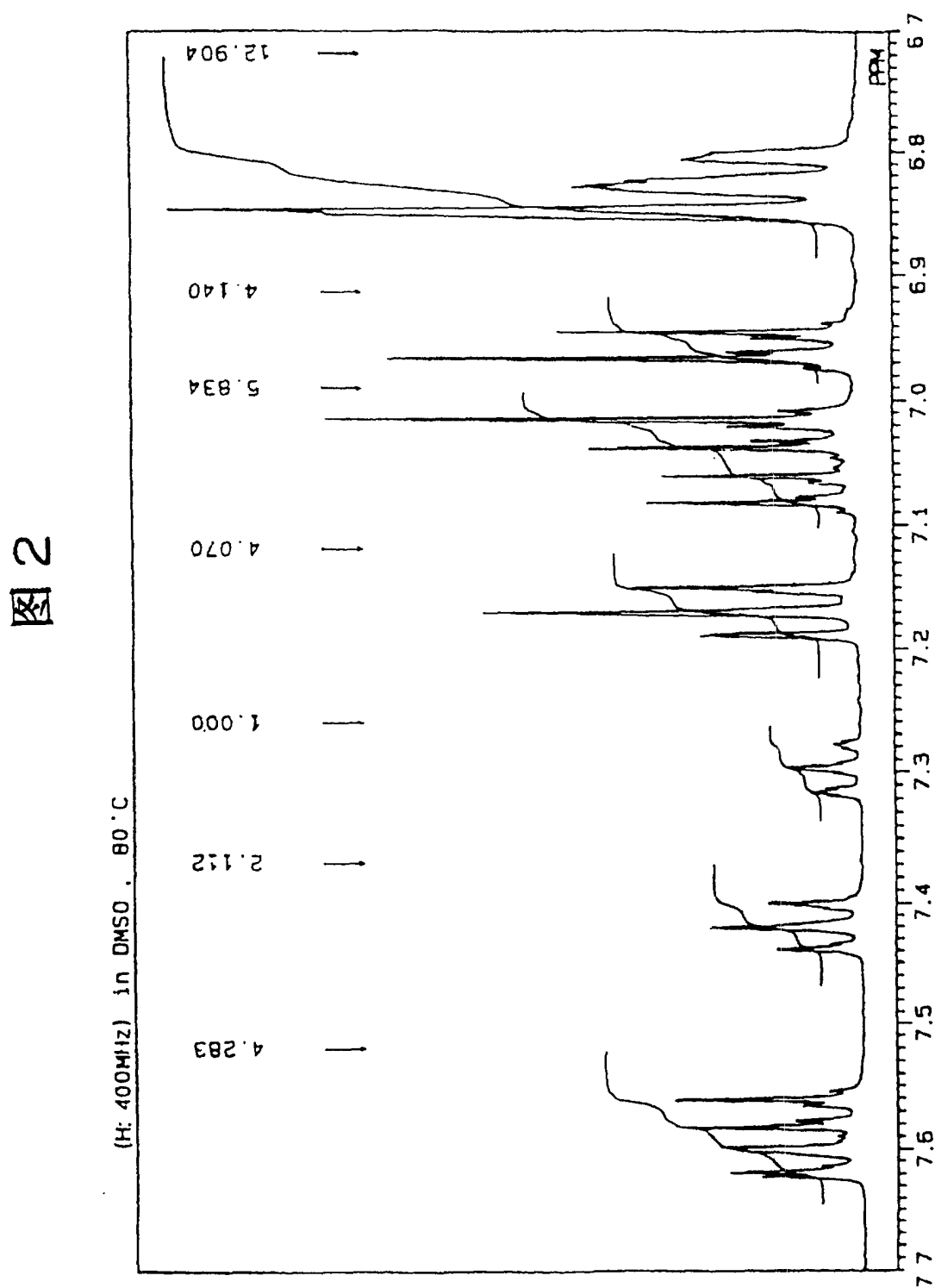


图 2