

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580001513.3

[51] Int. Cl.

C07C 211/57 (2006.01)

C07C 211/61 (2006.01)

C07C 211/58 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

[43] 公开日 2007年1月31日

[11] 公开号 CN 1906152A

[22] 申请日 2005.7.7

[21] 申请号 200580001513.3

[30] 优先权

[32] 2004.7.14 [33] JP [31] 206969/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/012606 2005.7.7

[87] 国际公布 WO2006/006505 日 2006.1.19

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.30

[71] 申请人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 藪内伸浩 川村久幸 细川地潮

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 温宏艳 段晓玲

权利要求书 5 页 说明书 63 页

[54] 发明名称

芳族胺衍生物以及使用该芳族胺衍生物的有机场致发光装置

[57] 摘要

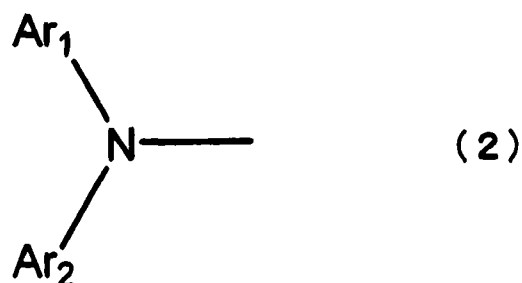
本发明提供一新颖的具有不对称结构的芳族胺衍生物,和一有机场致发光装置,其包含至少一个有机薄膜层,该有机薄膜层包括夹在由阳极和阴极构成的一对电极之间的发光层,所述有机薄膜层的至少一个包含单一的或混合物组分形式的上述芳族胺衍生物。由于所述胺衍生物难以结晶,所述有机场致发光装置具有改善的生产成功率并显示较长的寿命。还提供所述芳族胺衍生物用于实现所述有机场致发光装置。

1. 下列通式(1)所示的芳族胺衍生物:

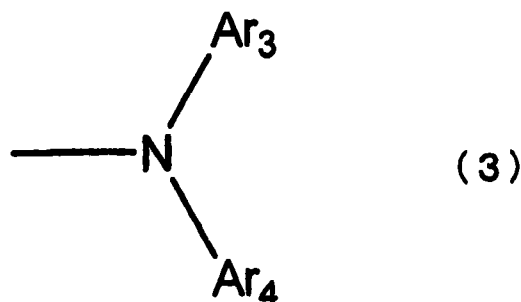


其中, L代表由取代或未取代的具有5至50个环原子的亚芳基构成的连接基团, 或者由多个取代或未取代的具有5至50个环原子的亚芳基与单键、氧原子、硫原子、氮原子或具有1至20个碳原子的饱和或不饱和二价脂族烃基团连接而获得的连接基团;

A代表下列通式(2)所示二芳基氨基:

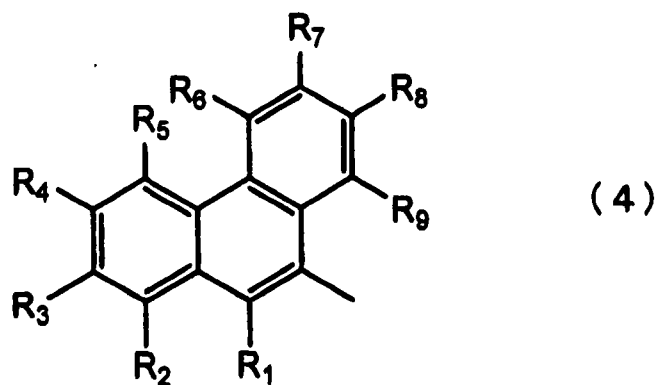


B代表下列通式(3)所示二芳基氨基: 但是, A不同于B;

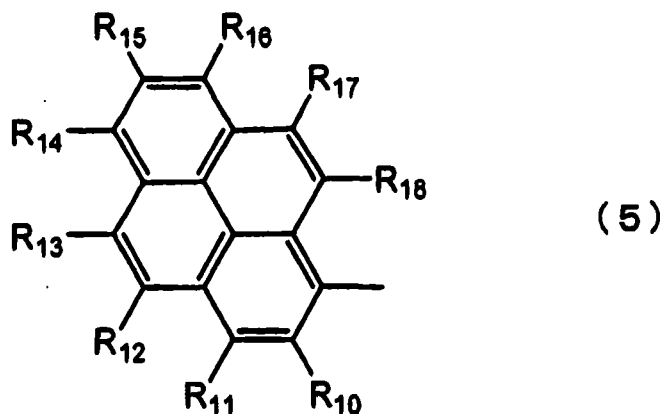


其中, 在通式(2)和(3)中, Ar₂至Ar₄各自独立地代表取代或未取代的具有5至50个环原子的芳基;

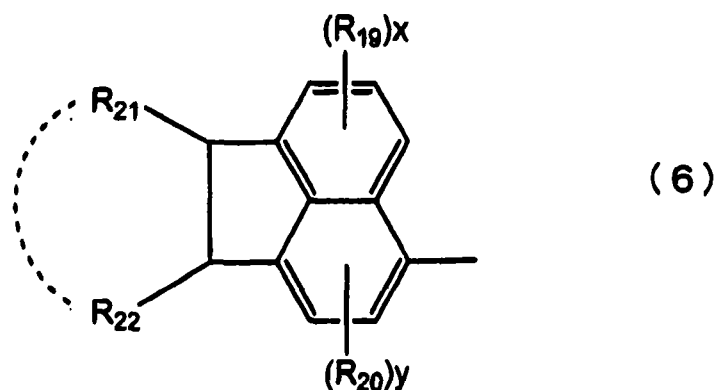
在通式(2)中, Ar₁代表下列通式(4)至(9)中任何一个:



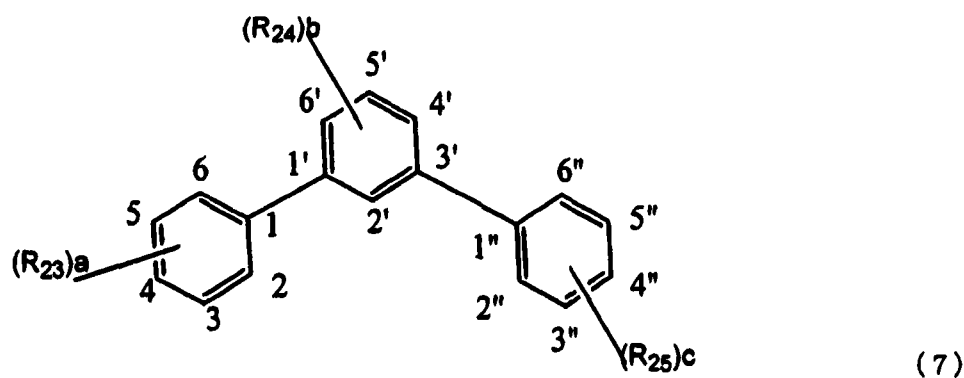
其中， R_1 至 R_9 各自独立地代表氢原子、具有5至50个环原子的芳基、取代或未取代的具有1至50个碳原子的烷基、取代或未取代的具有1至50个碳原子的烷氧基、取代或未取代的具有6至50个环原子的芳烷基、取代或未取代的具有5至50个环原子的芳氧基、取代或未取代的具有5至50个环原子的芳硫基、取代或未取代的具有1至50个碳原子的烷氧羰基、被取代或未取代的具有5至50个环原子的芳基取代的氨基、卤素原子、氰基、硝基、羟基或羧基；



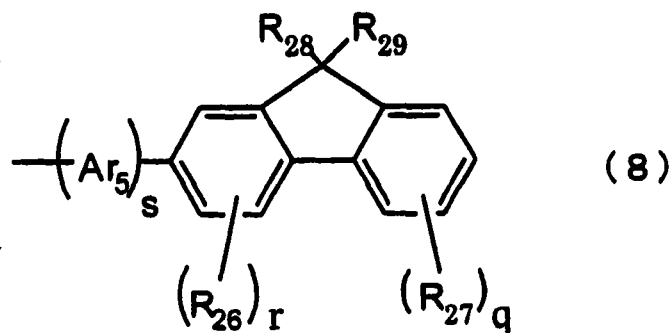
其中， R_{10} 至 R_{18} 各自独立地与通式(4)中的 R_1 至 R_9 中间每一个相同；



其中， R_{19} 至 R_{22} 各自独立地与通式(4)中的 R_1 至 R_9 中间每一个相同； x 代表0至3的整数，并且 y 代表0至2的整数； R_{21} 和 R_{22} 可彼此连接形成环状结构，



其符合具有通过在2至6、4'至6和2''至6''位任何一个除去氢原子获得的连接臂的间三联苯基团，并且 R_{23} 至 R_{25} 各自独立地与通式(4)中的 R_1 至 R_9 中间每一个相同； a 和 c 各自独立地代表0至5的整数，并且 b 代表0至4的整数；



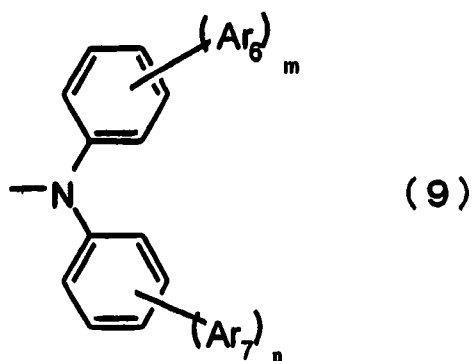
其中， Ar_5 代表取代或未取代的具有5至50个环原子的亚芳基或者具有5至50个环原子的亚多芳基、或者由取代或未取代的具有5至50个环原子的杂环基团或者取代或未取代的具有5至50个环原子的二芳基杂环基团构成的二价基团；

R_{26} 至 R_{29} 各自独立地与通式(4)中的 R_1 至 R_9 中间每一个相同，

s 、 q 和 r 各自独立地代表0至2的整数，并且

R_{28} 和 R_{29} 可彼此连接形成环状结构。

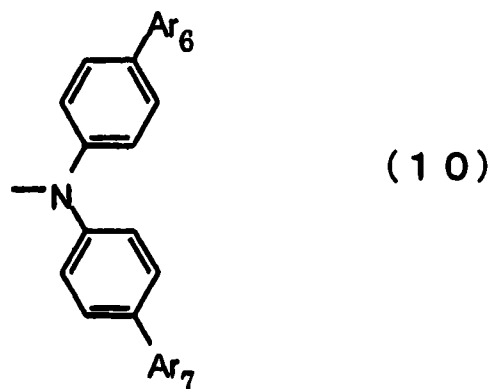
2. 权利要求1的芳族胺衍生物，其中上述通式(1)中B代表下列通式(9)所示二芳基氨基：



其中， Ar_6 和 Ar_7 各自独立地代表取代或未取代的具有5至50个环原子的芳基；

m 代表1至5的整数并且 n 代表0至5的整数。

3. 权利要求1的芳族胺衍生物，其中上述通式(1)中B代表下列通式(10)所示二芳基氨基：



其中，Ar₆和Ar₇各自独立地代表取代或未取代的具有5至50个环原子的芳基。

4. 权利要求1的芳族胺衍生物，其中在上述通式(1)中，Ar₁不同于Ar₂至Ar₄中任何一个。

5. 权利要求1的芳族胺衍生物，其中在上述通式(1)中，Ar₂至Ar₄中的至少一个代表取代或未取代的具有10至50个环原子的稠环。

6. 权利要求1-5的芳族胺衍生物，其中该衍生物是用于有机场致发光装置的材料。

7. 权利要求1-5的芳族胺衍生物，其中该衍生物是用于有机场致发光装置的空穴传输材料。

8. 有机场致发光装置，其包含至少一个有机薄膜层，该有机薄膜层包括夹在由阳极和阴极构成的一对电极之间的发光层，其中所述有机薄膜层中的至少一个包含单独的或作为其混合物组分的权利要求1芳族胺衍生物。

9. 权利要求8的有机场致发光装置，其中所述有机薄膜层包括空穴传输层，并且该空穴传输层包含单独的或作为其混合物组分的权利要求1芳族胺衍生物。

10. 权利要求8的有机场致发光装置，其中所述发光层包含至少一种芳基胺化合物或苯乙烯胺化合物。

11. 权利要求8-10的有机场致发光装置，其发带蓝色的光。

芳族胺衍生物以及使用该芳族胺衍生物的有机场致发光装置

技术领域

[0001]

本发明涉及芳族胺衍生物以及使用该芳族胺衍生物的有机场致发光（在下文，有时将“场致发光”称为“EL”）装置，特别涉及由于所述胺衍生物难结晶而具有改善的生产成功率并且呈现长寿命的有机EL装置，还涉及将该芳族胺衍生物用于实现该有机EL装置；成功率意指成功制造的装置的数量对制造装置的总数量之比。

背景技术

[0002]

有机场致发光装置是一种自发光装置，其原理是当施加电场时荧光物质因阳极注入空穴与阴极注入电子的重组产生能量而发光。自从低电压下驱动的层叠型有机EL装置由Eastman Kodak Company的C. W. Tang等人报导（C. W. Tang和S. A. Vanslyke, Applied Physics Letters, Volume 51, 913页, 1987），已经使用有机材料作为构成材料对有机EL装置进行了许多研究。Tang等人使用了一种层状结构，其中将三(8-羟基喹啉醇铝)用于发光层和三苯基二胺衍生物用于空穴传输层。所述层状结构的优点是可增加空穴注入发光层的效率、可增加通过闭塞和重组由阴极注入的电子形成的激发粒子的形成效率以及可封入在发光层间形成的激发粒子。作为有机EL装置结构，具有空穴传输（注入）层与电子传输和发光层的双层结构以及具有空穴传输（注入）层、发光层与电子传输（注入）层的三层结构为大家所熟知。已经对装置结构和装置形成方法进行了研究，以增加所述层叠型装置中注入空穴与电子的重组效率。

[0003]

通常，在高温环境下驱动或存储有机EL装置引起负效果如发光色移、电流效率降低、驱动电压增加、发光寿命短暂等等。为免除这些负效果，已经要求提高空穴传输材料的玻璃态转化温度（T_g）。因此，在空穴传输材料的分子中必须具有许多芳族基团（例如，专利文献1

中所述芳族稠环和专利文献 2 中所述芳族二胺衍生物), 已经优选使用一种具有八至十二个苯环的结构。

然而, 如果所述分子在其中具有许多芳族基团, 则在利用空穴传输材料通过形成薄膜生产有机 EL 装置的过程中会出现结晶。因为阻塞了将用于汽相淀积的熔锅出口以及产生因结晶引起的薄层缺陷, 存在生产成功率降低等等问题。此外, 尽管在分子中具有许多芳族基团的化合物通常具有高玻璃化温度, 但由于诸如在汽相淀积时所述化合物分解或者因其高升华温度而不均匀汽相淀积的现象, 存在寿命短暂的问题。

相比之下, 已知有文献公开不对称芳族胺衍生物。例如, 专利文献 3 记述了具有不对称结构的芳族胺衍生物, 但是不但未提供任何具体实施例而且未描述不对称化合物的特征。此外, 专利文献 4 记述了具有菲基团的不对称芳族胺衍生物, 但是按对称化合物同样的水平对待, 并且没有描述不对称化合物的特征。而且, 尽管要求特殊的合成法以制备不对称化合物, 但在这些专利文献中没有记述任何制备不对称化合物的方法。更进一步, 专利文献 5 记述了制备不对称化合物的合成方法, 但是没有关于不对称化合物特征的记载。专利文献 6 记述了具有高玻璃化温度和热稳定性的不对称化合物, 但是仅仅公开了具有卟啉基团的不对称化合物作为具体实施例。此外, 本发明人发现问题, 即利用所述化合物制造的有机 EL 装置具有短暂的寿命。

如上所述, 尽管已报导具有长寿命的有机 EL 装置, 但具有足够长寿命的有机 EL 装置尚未可得。因此, 强烈要求研制具有更杰出性能有机 EL 装置。

专利文献 1: U.S.P 4,720,432

专利文献 2: U.S.P 5,061,569

专利文献 3: 日本专利申请待审公开 Heisei 8 (1996) -48656

专利文献 4: 日本专利申请待审公开 Heisei 11 (1999) -135261

专利文献 5: 日本专利申请待审公开 2003-171366

专利文献 6: U.S.P 6,242,115

发明内容

[0004]

本发明已经克服以上问题，本发明的目的在于提供一种因其中分子难结晶而显示改善的生产成功率并且具有长寿命的有机EL装置，还提供用于实现所述有机EL装置的芳族胺衍生物。

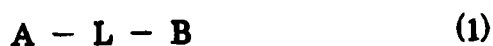
[0005]

本发明人为了实现以上目的进行了深入的探索和研究，结果发现，采用下列通式(1)至(3)任何一个所示的不对称衍生物作为有机EL装置构成材料、特别是作为空穴传输材料的新芳族衍生物能够克服以上问题。在这样的情况下，本发明基于上述发现和信思得以完成。

更进一步，已发现被芳基取代的氨基作为不对称胺单元适合于本发明的目的。已发现，因受控结晶，所述胺单元有助于改善有机EL装置的生产成功率，所述受控结晶是基于由位阻引起的分子间小的相互作用。此外，因为可以以低升华温度汽相淀积，已发现汽相淀积时的分解受到控制，使用所述化合物获得的有机EL装置具有寿命较长的优点。特别是，已发现在与发蓝光装置联合时实现非凡长寿命的优点。

[0006]

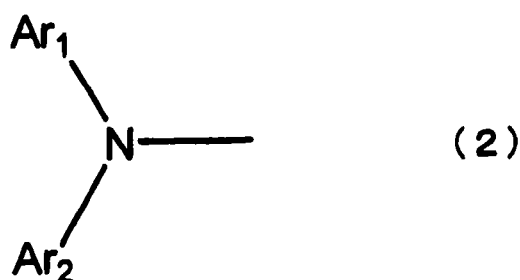
因此，本发明提供下列通式(1)所示的芳族胺衍生物：



其中L代表由取代或未取代的具有5至50个环原子的亚芳基构成的连接基团，或者由多个取代或未取代的具有5至50个环原子的亚芳基与单键、氧原子、硫原子、氮原子或具有1至20个碳原子的饱和或不饱和二价脂族烃基团连接而获得的连接基团。

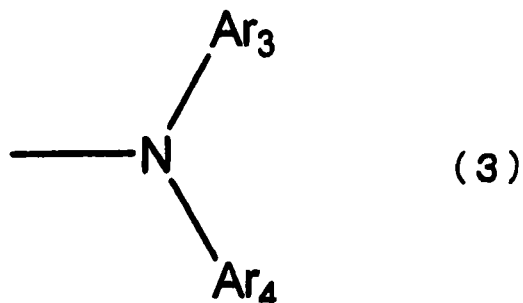
[0007]

A代表下列通式(2)所示二芳基氨基：



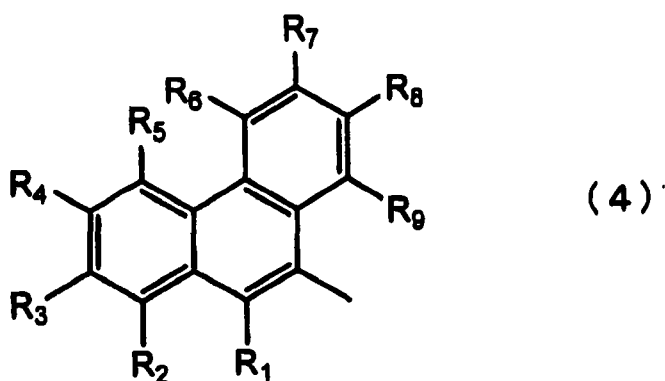
[0008]

B代表下列通式(3)所示二芳基氨基: 但是, **A**不同于**B**.

**[0009]**

在以上通式(2)和(3)中, Ar_2 至 Ar_4 各自独立地代表取代或未取代的具有5至50个环原子的芳基。

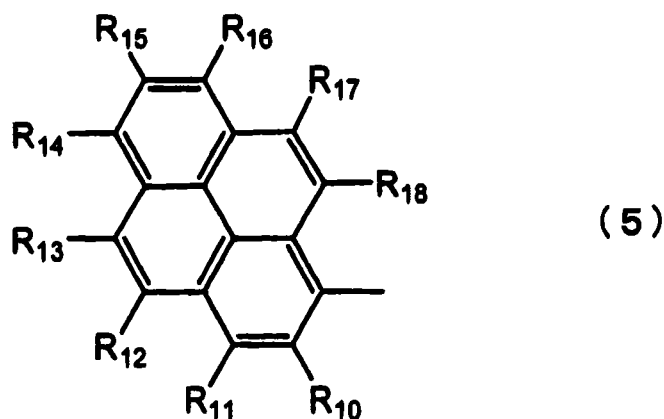
在通式(2)中, Ar_1 代表下列通式(4)至(9)任何一个所示的基团:

[0010]**[0011]**

在通式(4)中, R_1 至 R_9 各自独立地代表氢原子、具有5至50个环原子的芳基、取代或未取代的具有1至50个碳原子的烷基、取代或未取代的具有1至50个碳原子的烷氧基、取代或未取代的具有6至50个环原子的芳烷基、取代或未取代的具有5至50个环原子的芳氧基、取代或未取代的具有5至50个环原子的芳硫基、取代或未取代的具有1至50个碳原子的烷氧羰基、被取代或未取代的具有5至50个环原子

的芳基取代的氨基、卤素原子、氰基、硝基、羟基或羧基。

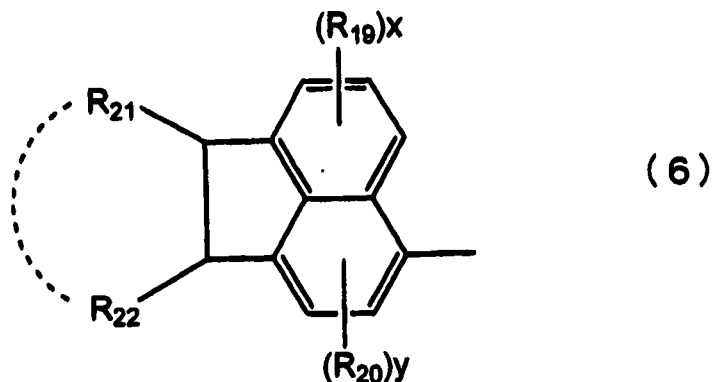
[0012]



[0013]

在通式(5)中, R_{10} 至 R_{18} 各自独立地与通式(4)中的 R_1 至 R_9 中间每一个相同。

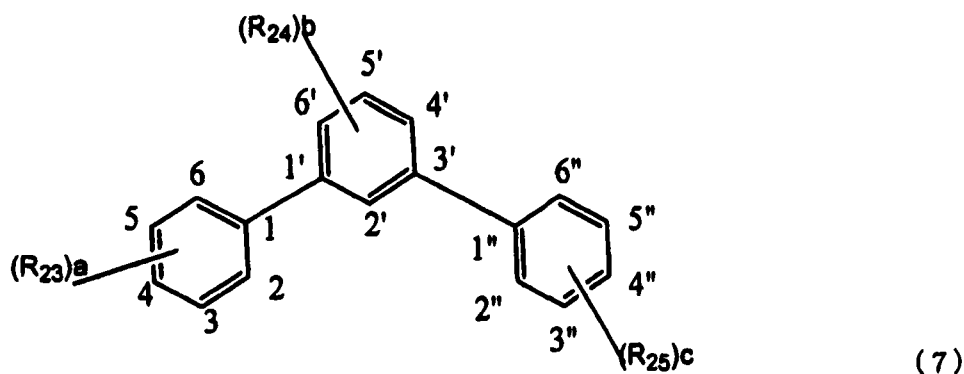
[0014]



[0015]

在通式(6)中, R_{19} 至 R_{22} 各自独立地与通式(4)中的 R_1 至 R_9 中间每一个相同;
 x 代表0至3的整数, 并且 y 代表0至2的整数; R_{21} 和 R_{22} 可彼此连接形成环状结构。

[0016]

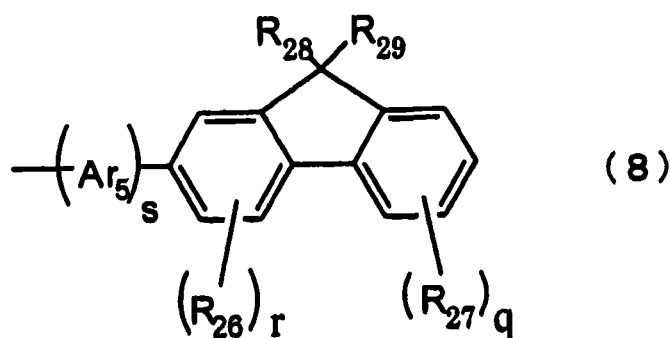


[0017]

通式(7)代表具有通过在2至6、4'至6和2''至6''位任何一个除去氢原子获得的连接臂的间三联苯基团(“连接臂”意指它与R₂₃至R₂₅任何一个连接并且含义与下文中相同),并且R₂₃至R₂₅各自独立地与通式(4)中的R₁至R₉中间每一个相同;

a和c各自独立地代表0至5的整数,并且b代表0至4的整数,

[0018]



[0019]

在通式(8)中, Ar₅代表取代或未取代的具有5至50个环原子的亚芳基或者具有5至50个环原子的亚多芳基(polyarylene)、或者由取代或未取代的具有5至50个环原子的杂环基团或者取代或未取代的具有5至50个环原子的二芳基杂环基团构成的二价基团;并且R₂₆至R₂₉各自独立地与通式(4)中的R₁至R₉中间每一个相同,

s、q和r各自独立地代表0至2的整数, R₂₈和R₂₉可彼此连接形成环状结构。

[0020]

此外，本发明提供一有机EL装置，其包含至少一个有机薄膜层，包括夹在由阳极和阴极构成的一对电极之间的发光层，其中所述有机薄膜层包含选自单独的或作为其混合物组分的上述芳族胺衍生物中至少一种。

[0021]

本发明芳族胺衍生物和所述用于有机EL装置的衍生物可以几乎不结晶，因此，可改善所述装置的生产成功率并且还可实现其长寿命。

本发明的优选实施方式**[0022]**

本发明芳族胺衍生物如通式(1)所示：



在通式(1)中，L代表由(I)取代或未取代的具有5至50个环原子的亚芳基构成的连接基团，或者(II)由多个取代或未取代的具有5至50个环原子的亚芳基与下列结构连接而获得的连接基团：

- (II-1) 单键、
- (II-2) 氧原子 (-O-)、
- (II-3) 硫原子 (-S-)、
- (II-4) 氮原子 (-NH-, -NR-、其中R意指取代基)、或
- (II-5) 具有1至20个碳原子的饱和或不饱和二价脂族烃基团。

[0023]

以上项目(I)和(II)中具有5至50个环原子的亚芳基包括，例如，1,4-亚苯基、1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚萘基、2,6-亚萘基、1,5-亚萘基、9,10-亚蒽基、9,10-亚菲基、3,6-亚菲基、1,6-亚芘基、2,7-亚芘基、6,12-亚蒾基、1,1'-亚联苯基、4,4'-亚联苯基、3,3'-亚联苯基、2,7-亚芴基、2,5-亚噻吩基、2,5-亚硅杂环戊二烯基、2,5-亚噁二唑基、亚三联苯基等等。当中，优选的包括1,4-亚苯基、1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚萘基、9,10-亚蒽基、6,12-亚蒾基、4,4'-亚联苯基、3,3'-亚联苯基、2,2-亚联苯基和2,7-亚芴基。

[0024]

以上 (II-5) 中取代或未取代的具有 1 至 20 个碳原子的二价脂族烃基团可是直线型、支链型或环型中任何一种, 并且包括, 例如, 亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、乙叉基、环己叉基、亚金刚烷基等等。

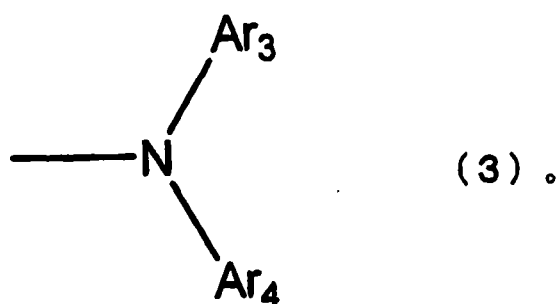
L 优选代表亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基、亚茛基, 更优选代表亚联苯基, 特别优选代表 1,1'-亚联苯基。

[0025]

在通式 (1) 中, A 代表下列通式 (2) 所示二芳基氨基:

**[0026]**

在通式 (1) 中, B 代表下列通式 (3) 所示二芳基氨基:

**[0027]**

但是, 在通式 (1) 中, A 和 B 彼此不同。

在通式 (2) 和 (3) 中, Ar_2 至 Ar_4 各自独立地代表取代或未取代的具有 5 至 50 个环原子的芳基。

[0028]

Ar₂至Ar₄所示芳基的例子包括苯基、1-萘基、2-萘基、1-蒽基、2-蒽基、9-蒽基、1-菲基、2-菲基、3-菲基、4-菲基、9-菲基、1-并四苯基、2-并四苯基、9-并四苯基、1-芘基、2-芘基、4-芘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、对三联苯-4-基、对三联苯-3-基、对三联苯-2-基、间三联苯-4-基、间三联苯-3-基、间三联苯-2-基、邻甲苯基、间甲苯基、对甲苯基、对叔丁基苯基、对(2-苯丙基)苯基、3-甲基-2-萘基、4-甲基-1-萘基、4-甲基-1-蒽基、4'-甲基联苯-基、4''-叔丁基-对三联苯-4-基、荧蒽基、芴基、1-吡咯基、2-吡咯基、3-吡咯基、吡嗪基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、5-吡啶基、6-吡啶基、7-吡啶基、1-异氮茛基、2-异氮茛基、3-异氮茛基、4-异氮茛基、5-异氮茛基、6-异氮茛基、7-异氮茛基、2-咪喃基、3-咪喃基、2-苯并咪喃基、3-苯并咪喃基、4-苯并咪喃基、5-苯并咪喃基、6-苯并咪喃基、7-苯并咪喃基、1-异苯并咪喃基、3-异苯并咪喃基、4-异苯并咪喃基、5-异苯并咪喃基、6-异苯并咪喃基、7-异苯并咪喃基、噻啉基、3-噻啉基、4-噻啉基、5-噻啉基、6-噻啉基、7-噻啉基、8-噻啉基、1-异噻啉基、3-异噻啉基、4-异噻啉基、5-异噻啉基、6-异噻啉基、7-异噻啉基、8-异噻啉基、2-噻啉基、5-噻啉基、6-噻啉基、1-咔唑基、2-咔唑基、3-咔唑基、4-咔唑基、9-咔唑基、1-菲啶基、2-菲啶基、3-菲啶基、4-菲啶基、6-菲啶基、7-菲啶基、8-菲啶基、9-菲啶基、10-菲啶基、1-吡啶基、2-吡啶基、3-吡啶基、4-吡啶基、9-吡啶基、1,7-菲咯啉-2-基、1,7-菲咯啉-3-基、1,7-菲咯啉-4-基、1,7-菲咯啉-5-基、1,7-菲咯啉-6-基、1,7-菲咯啉-8-基、1,7-菲咯啉-9-基、1,7-菲咯啉-10-基、1,8-菲咯啉-2-基、1,8-菲咯啉-3-基、1,8-菲咯啉-4-基、1,8-菲咯啉-5-基、1,8-菲咯啉-6-基、1,8-菲咯啉-7-基、1,8-菲咯啉-9-基、1,8-菲咯啉-10-基、1,9-菲咯啉-2-基、1,9-菲咯啉-3-基、1,9-菲咯啉-4-基、1,9-菲咯啉-5-基、1,9-菲咯啉-6-基、1,9-菲咯啉-7-基、1,9-菲咯啉-8-基、1,9-菲咯啉-10-基、1,10-菲咯啉-2-基、1,10-菲咯啉-3-基、1,10-菲咯啉-4-基、1,10-菲咯啉-5-基、2,9-菲咯啉-1-基、2,9-菲咯啉-3-基、2,9-菲咯啉-4-基、2,9-菲咯啉-5-基、2,9-菲咯啉-6-基、2,9-菲咯啉-7-基、2,9-菲咯啉-8-基、2,9-菲咯啉-10-基、2,8-菲咯啉-1-基、2,8-菲咯啉-3-基、2,8-菲咯啉-4-基、2,8-菲咯啉-5-基、2,8-菲咯啉-6-基、2,8-菲咯啉-7-基、2,8-菲咯啉-9-基、2,8-菲咯啉-10-基、2,7-菲咯啉-1-基、2,7-菲咯啉-3-基、2,7-菲咯啉-4-基、

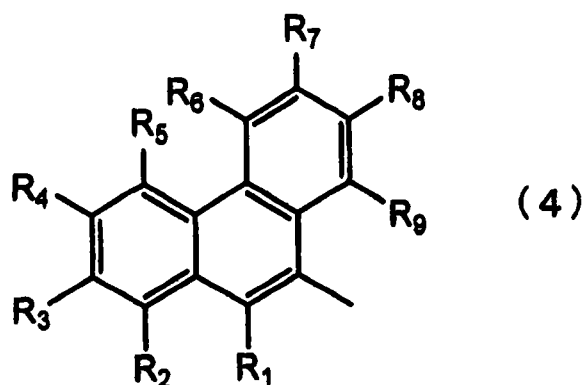
2,7-菲咯啉-5-基、2,7-菲咯啉-6-基、2,7-菲咯啉-8-基、2,7-菲咯啉-9-基、2,7-菲咯啉-10-基、1-吩嗪基、2-吩嗪基、1-吩噻嗪基、2-吩噻嗪基、3-吩噻嗪基、4-吩噻嗪基、10-吩噻嗪基、1-吩噁嗪基、2-吩噁嗪基、3-吩噁嗪基、4-吩噁嗪基、10-吩噁嗪基、2-噁唑基、4-噁唑基、5-噁唑基、2-噁二唑基、5-噁二唑基、3-咪唑基、2-噻吩基、3-噻吩基、2-甲基吡咯-1-基、2-甲基吡咯-3-基、2-甲基吡咯-4-基、2-甲基吡咯-5-基、3-甲基吡咯-1-基、3-甲基吡咯-2-基、3-甲基吡咯-4-基、3-甲基吡咯-5-基、2-叔丁基吡咯-4-基、3-(2-苯基丙基)吡咯-1-基、2-甲基-1-吡啶基、4-甲基-1-吡啶基、2-甲基-3-吡啶基、4-甲基-3-吡啶基、2-叔丁基-1-吡啶基、4-叔丁基-1-吡啶基、2-叔丁基-3-吡啶基、4-叔丁基-3-吡啶基等等。

其中，优选苯基、萘基、联苯基、蒽基、菲基、芘基、蒎基、荧蒽基和芴基。

[0029]

在通式(2)中的Ar₁代表下列通式(4)至(9)任何一个所示的基团：

[0030]

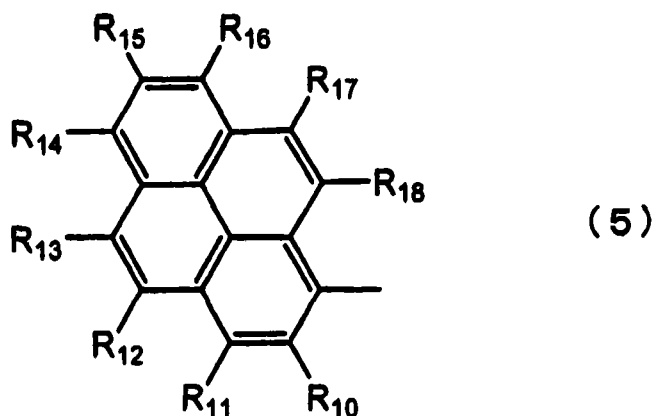


[0031]

在通式(4)中，R₁至R₉各自独立地代表氢原子、具有5至50个环原子的芳基、取代或未取代的具有1至50个碳原子的烷基、取代或未取代的具有1至50个碳原子的烷氧基、取代或未取代的具有6至50个环原子的芳烷基、取代或未取代的具有5至50个环原子的芳氧基、取代或未取代的具有5至50个环原子的芳硫基、被取代或未取代的具有5至50个

环原子的芳基取代的氨基、卤素原子、氰基、硝基、羟基或羧基。

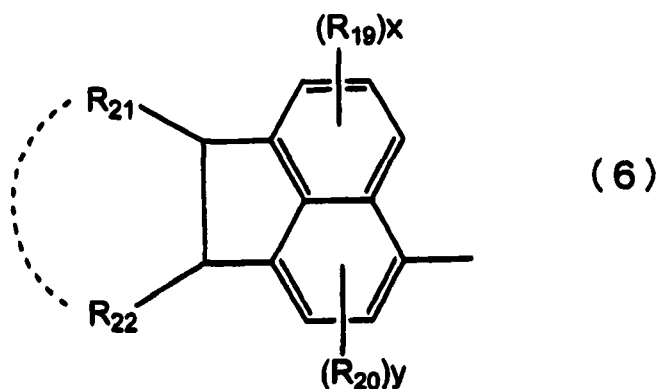
[0032]



[0033]

通式(5)中 R_{10} 至 R_{18} 各自独立地与通式(4)中 R_1 至 R_9 中间每一个相同。

[0034]



[0035]

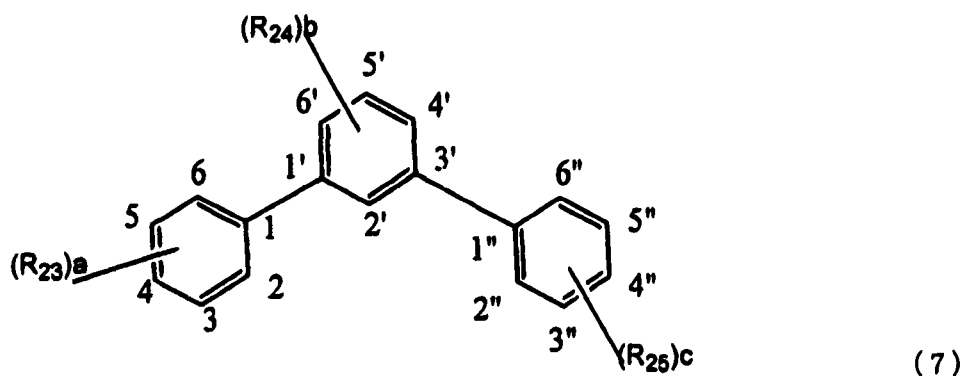
在通式(6)中, R_{19} 至 R_{22} 各自独立地与通式(4)中的 R_1 至 R_9 中间每一个相同;

x 代表0至3的整数并且 y 代表0至2的整数;此外, R_{21} 和 R_{22} 可彼此连接形成环状结构。

所述可通过使通式(6)中 R_{21} 与 R_{22} 彼此连接形成的环状结构包括,例如,具有4至12个碳原子的环烷烃如环丁烷、环戊烷、环己烷、

金刚烷和降莢烷，具有 4 至 12 个碳原子的环烯烃如环丁烯、环戊烯、环己烯、环庚烯和环辛烯，具有 6 至 12 个碳原子的环二烯如环己二烯、环庚二烯和环辛二烯，以及具有 6 至 50 个碳原子的芳环如苯、萘、菲、蒽、芘、蒎和芘。

[0036]

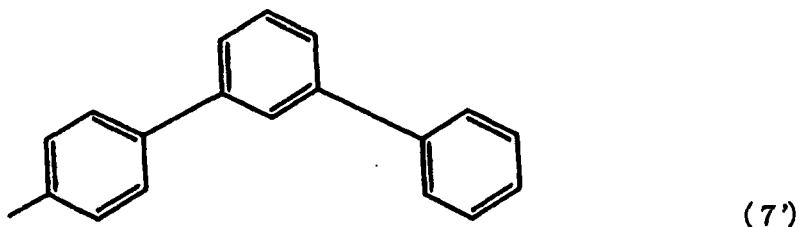


[0037]

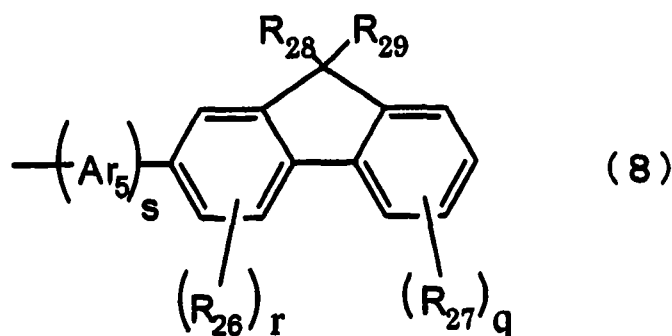
通式 (7) 代表具有连接臂的间三联苯基团，所述连接臂通过从 2 至 6、4' 至 6' 以及 2'' 至 6'' 位中的任何一个除去氢原子得到，并且 R_{23} 至 R_{25} 各自独立地与通式 (4) 中的 R_1 至 R_9 中间每一个相同；

通式 (7) 中的 a 和 c 各自代表 0 至 5 的整数，并且 b 代表 0 至 4 的整数。

在间三联苯基团上与 N 原子连接的连接臂的环位置不受限制，但是，在 3、4、5、2' 或 5' 环位置上具有连接臂的间三联苯基团容易获得。此外，通式 (7) 所示在 4 环位置上具有连接臂的间三联苯基团特别适于生成本发明的胺化合物。另外，间三联苯基团可具有前述取代基。



[0038]



[0039]

在通式(8)中, Ar₅代表取代或未取代的具有5至50个环原子的亚芳基或具有5至50个环原子的亚多芳基, 或者由取代或未取代的具有5至50个环原子的杂环基团或者取代或未取代的具有5至50个环原子的二芳基杂环基团构成的二价基团; 并且R₂₆至R₂₉各自独立地与通式(4)中的R₁至R₉中间每一个相同;

s、q和r各自独立地代表0至2的整数, R₂₈和R₂₉可彼此连接形成环状结构。

[0040]

通式(8)中的亚芳基和亚多芳基包括, 例如, 1,4-亚苯基、1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚萘基、2,6-亚萘基、1,5-亚萘基、9,10-亚蒎基、9,10-亚菲基、3,6-亚菲基、1,6-亚芘基、2,7-亚芘基、6,12-亚蒾基、4,4'-亚联苯基、3,3'-亚联苯基、2,2-亚联苯基、2,7-亚芴基、2,5-亚噻吩基、2,5-亚硅杂环戊二烯基、2,5-亚噁二唑基等等。其中, 优选包括1,4-亚苯基、1,2-亚苯基、1,3-亚苯基、1,4-亚萘基、9,10-亚蒎基、6,12-亚蒾基、4,4'-亚联苯基、3,3'-亚联苯基、2,2-亚联苯基、2,7-亚芴基等等。

[0041]

作为通式(8)中Ar₅的杂环基团和二芳基杂环基团包括吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、三嗪基、二氢吡啶基、噻啉基、吡啶基、吡咯烷基、二噁烷基、哌啶基、吗啉基(morpholidinyl)、哌嗪基、triathinyl、卞唑基、咪唑基、噻吩基、噁唑基、噁二唑基、苯并噁唑基、噻唑基、噻二唑基、苯并噻唑基、三唑基、咪唑基、吡喃基(pranyl)等等。

可由通式(8)中R₂₈和R₂₉形成的环状结构的例子包括通式(6)中所解释的类似结构。

[0042]

代表通式(4)中 R_1 至 R_{29} 的取代或未取代的具有 5 至 50 个环原子的芳基的例子包括关于前述 Ar_2 至 Ar_4 所解释的类似基团。

R_1 至 R_{29} 所示取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷基的例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、羟甲基、1-羟基乙基、2-羟基乙基、2-羟基异丁基、1,2-二羟基乙基、1,3-二羟基异丙基、2,3-二羟基叔丁基、1,2,3-三羟基丙基、氟代甲基、1-氟代乙基、2-氟代乙基、2-氟代异丁基、1,2-二氟代乙基、1,3-二氟异丙基、2,3-二氟叔丁基、1,2,3-三氟代丙基、溴代甲基、1-溴代乙基、2-溴代乙基、2-溴代异丁基、1,2-二溴代乙基、1,3-二溴代异丙基、2,3-二溴代叔丁基、1,2,3-三溴代丙基、碘代甲基、1-碘代乙基、2-碘代乙基、2-碘代异丁基、1,2-二碘代乙基、1,3-二碘代异丙基、2,3-二碘代叔丁基、1,2,3-三碘代丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1,2-二氨基乙基、1,3-二氨基异丙基、2,3-二氨基叔丁基、1,2,3-三氨基丙基、氰基甲基、1-氰基乙基、2-氰基乙基、2-氰基异丁基、1,2-二氰基乙基、1,3-二氰基异丙基、2,3-二氰基叔丁基、1,2,3-三氰基丙基、硝基甲基、1-硝基乙基、2-硝基乙基、2-硝基异丁基、1,2-二硝基乙基、1,3-二硝基异丙基、2,3-二硝基叔丁基、1,2,3-三硝基丙基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、4-甲基环己基、1-金刚烷基、2-金刚烷基、1-降莰烷基、2-降莰烷基等等。

[0043]

R_1 至 R_{29} 所示取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷氧基意指-OY 所示基团，Y 的例子包括上述烷基中所解释的类似结构。

R_1 至 R_{29} 所示取代或未取代的具有 6 至 50 个环原子的芳烷基的例子包括苄基、1-苄基乙基、2-苄基乙基、1-苄基-异丙基、2-苄基异丙基、苄基-叔丁基、 α -萘基甲基、1- α -萘基乙基、2- α -萘基乙基、1- α -萘基异丙基、2- α -萘基异丙基、 β -萘基甲基、1- β -萘基乙基、2- β -萘基乙基、1- β -萘基异丙基、2- β -萘基异丙基、1-吡咯基甲基、2-(1-吡咯基)乙基、对甲基苄基、间甲基苄基、邻甲基苄基、对氟代苄基、间氟代苄基、邻氟代苄基、对溴代苄基、间溴代苄基、邻溴代苄基、对碘代苄基、间碘代苄基、邻碘代苄基、对羟基苄基、间羟基苄基、邻羟基苄基、对氨基苄基、间氨基苄基、邻氨基苄基、对硝基苄基、间硝基苄基、邻硝基苄基

基、对氰基苄基、间氰基苄基、邻氰基苄基、1-羟基-2-苯基异丙基、1-氯代-2-苯基异丙基等等。

[0044]

R_1 至 R_{29} 所示取代或未取代的具有5至50个环原子的芳氧基意指-OY'所示基团，Y'的例子包括 Ar_2 至 Ar_4 中所解释的类似芳基。

R_1 至 R_{29} 所示取代或未取代的具有5至50个环原子的芳硫基意指-SY所示基团，Y的例子包括 Ar_2 至 Ar_4 中所解释的类似芳基。

R_1 至 R_{29} 所示取代或未取代的具有1至50个碳原子的烷氧羰基意指-COOY所示基团，Y的例子包括前述烷基中所解释的类似结构。

在被取代或未取代的具有5至50个环原子的芳基取代的氨基中，芳基的例子包括 Ar_2 至 Ar_4 中解释的类似芳基。

R_1 至 R_{29} 所示卤素原子的例子包括氟原子、氯原子、溴原子等等。

[0045]

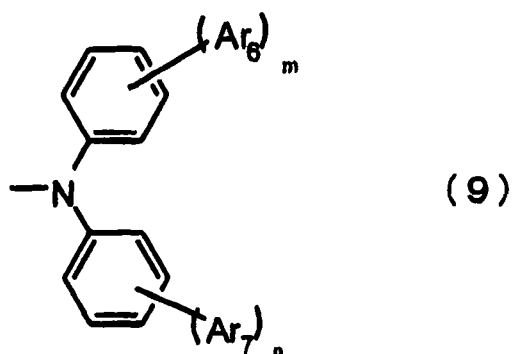
本发明胺衍生物的 Ar_1 优选不同于通式(1)中的 Ar_2 至 Ar_4 中任何一个。

此外，在通式(1)中，优选 Ar_2 至 Ar_4 中的至少一个为取代或未取代的具有10至50个环原子的稠环。

取代或未取代的具有10至50个环原子的稠环的例子包括上述 Ar_2 至 Ar_4 中所解释的芳基。

作为本发明芳族胺衍生物，优选通式(1)中B符合下列通式(9)所示二芳基氨基，更优选B符合下列通式(10)所示二芳基氨基。

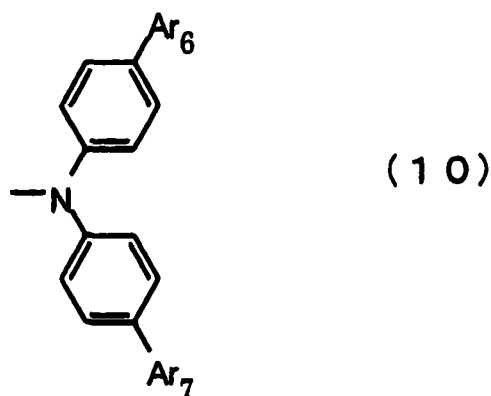
[0046]



在通式(9)中， Ar_6 和 Ar_7 各自独立地代表取代或未取代的具有5

至50个环原子的芳基，所述芳基的例子包括上述Ar₂至Ar₄中所解释的类似芳基；m代表1至5的整数并且n代表0至5的整数。

[0047]



在通式(10)中，Ar₆和Ar₇各自与前述相同。

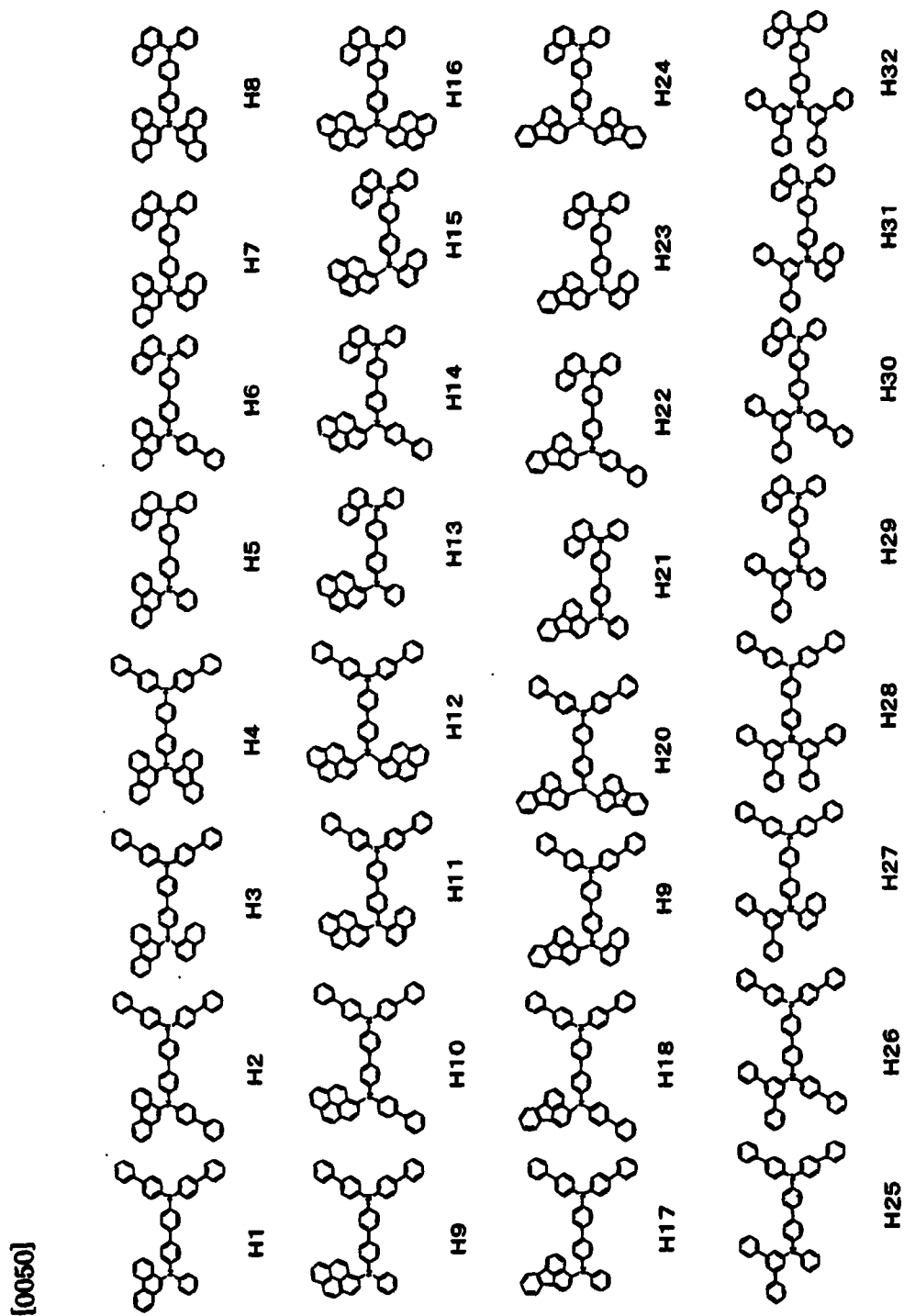
[0048]

前述Ar₁至Ar₇、R₁至R₂₉和L的取代基包括取代或未取代的具有5至50个环原子的芳基、取代或未取代的具有1至50个碳原子的烷基、取代或未取代的具有1至50个碳原子的烷氧基、取代或未取代的具有1至50个碳原子的芳烷基、取代或未取代的具有5至50个环原子的芳氧基、取代或未取代的具有5至50个环原子的芳硫基、取代或未取代的具有1至50个碳原子的烷氧羰基、被取代或未取代的具有5至50个环原子的芳基取代的氨基、卤素原子、氰基、硝基、羟基、羧基等等。

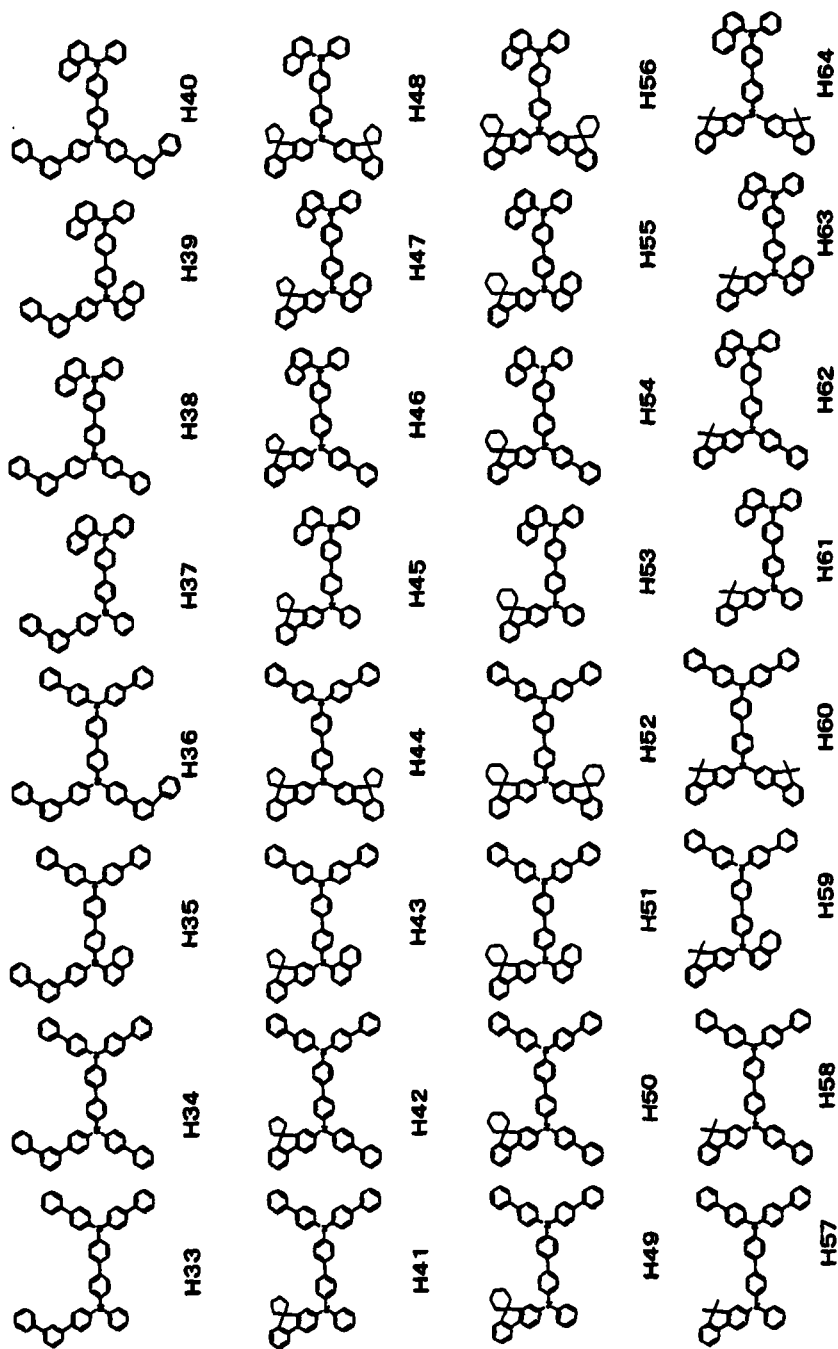
[0049]

本发明胺衍生物优选用于有机EL装置材料，更优选用于有机EL装置的空穴传输材料。

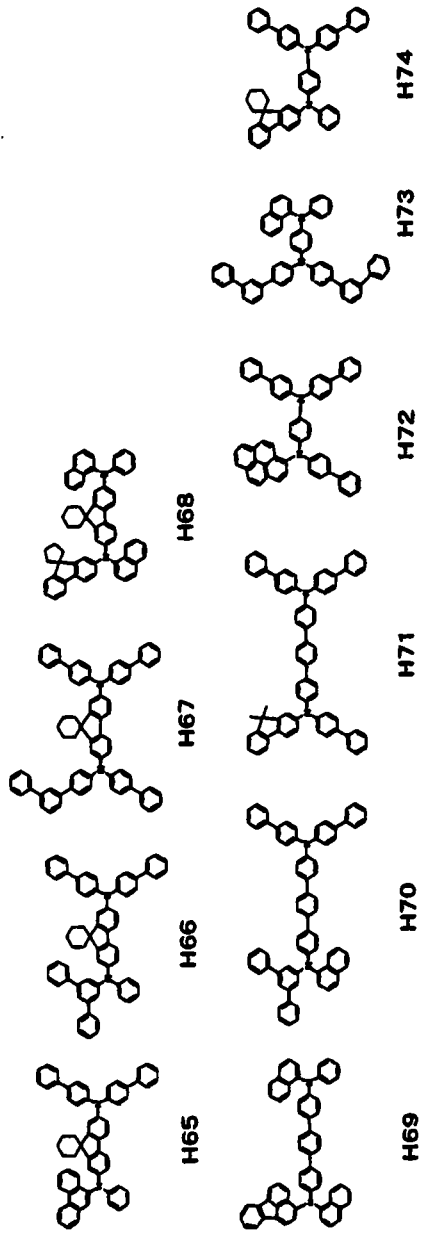
本发明芳族胺衍生物的具体例子如下所示，但不限于此。



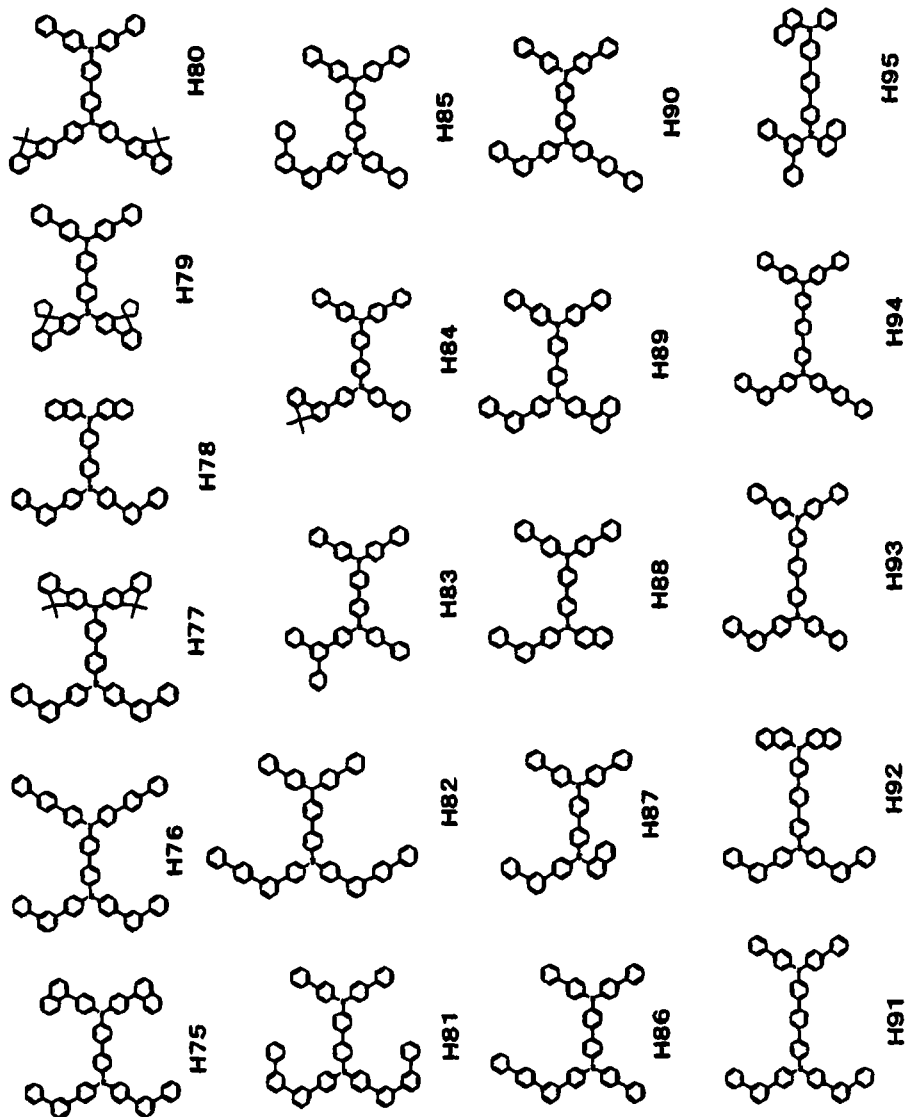
[0051]



[0052]



[0053]



[0054]

下面是对本发明有机EL装置的装置结构的描述。

本发明提供一有机EL装置，其包含至少一个有机薄膜层，该有机薄膜层夹在由阳极和阴极构成的一对电极之间，其中所述有机薄膜层包含单一的或组合形式的上述芳族胺衍生物。

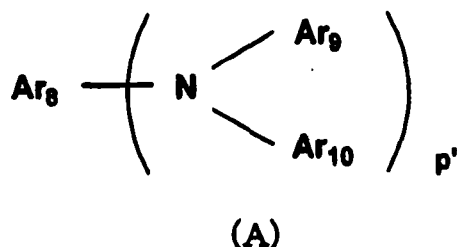
优选本发明有机EL装置包括上述有机薄膜层构成的空穴传输层，并且空穴传输层包含单一或作为混合物组分的芳族胺衍生物。此外，优选所述空穴传输层包含所述芳族胺衍生物作为主要组分。

特别优选所述芳族胺衍生物用于发带蓝色的光 (bluish light) 的有机EL装置。

[0055]

此外，优选所述有机EL装置包含发光层，该发光层含芳基胺化合物和/或苯乙烯基胺化合物。

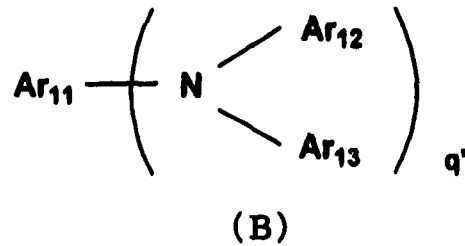
所述芳基胺化合物包括下列通式 (A) 所示化合物，并且所述苯乙烯基胺化合物包括下列通式 (B) 所示化合物。

**[0056]**

在通式 (A) 中， Ar_8 代表选自苯基、联苯基、三联苯基、苊基和二苊 (distilbene) 基的基团。 Ar_9 和 Ar_{10} 各自代表氢原子或具有 6 至 20 个碳原子的芳基，并且 Ar_9 和 Ar_{10} 可被取代。 p' 代表 1 至 4 的整数。此外， Ar_9 和/或 Ar_{10} 中的苯乙烯基是被取代的。

这里，所述具有 6 至 20 个碳原子的芳基优选包括苯基、萘基、蒽基、菲基、三联苯基等等。

[0057]



[0058]

在通式(B)中, Ar₁₁至Ar₁₃代表具有5至40个环原子的芳基, 其可被取代; q'代表1至4的整数。

这里, 优选的具有5至40个环原子的芳基包括苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、蒽基、联苯基、三联苯基、吡咯基、咪唑基、噻吩基、苯并噻吩基、噁二唑基、二苯基蒽基、吲哚基、吡啶基、苯并噻啉基、茈萸基、acenaphthofluoranthenyl、茈萸基等等。另外, 具有5至40个环原子的芳基可进一步地被取代基取代。优选的取代基包括具有1至6个碳原子的烷基如乙基、甲基、异丙基、正丙基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、环戊基、环己基等等等等, 具有1至6个碳原子的烷氧基如乙氧基、甲氧基、异丙氧基、正丙氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、己氧基、环戊氧基、环己氧基等等, 具有5至40个环原子的芳基, 被具有5至40个环原子的芳基取代的氨基、带有具有5至40个环原子的芳基的酯基、带有具有1至6个碳原子的烷基的酯基, 氰基, 硝基, 和卤素原子如氟、溴、碘等。

[0059]

本发明有机EL装置的构造解释如下:

(1) 有机EL装置的构造

本发明有机EL装置的构造的典型例子包括:

- (1) 阳极/发光层/阴极;
- (2) 阳极/空穴注入层/发光层/阴极;
- (3) 阳极/空穴注入层/电子注入层/阴极;
- (4) 阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极;
- (5) 阳极/有机半导体层/发光层/阴极;
- (6) 阳极/有机半导体层/电子阻挡层/发光层/阴极;
- (7) 阳极/有机半导体层/发光层/粘附改善层/阴极;

- (8) 阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子注入层/阴极;
- (9) 阳极/绝缘层/发光层/绝缘层/阴极;
- (10) 阳极/无机半导体层/绝缘层/发光层/绝缘层/阴极;
- (11) 阳极/有机半导体层/绝缘层/发光层/绝缘层/阴极;
- (12) 阳极/绝缘层/空穴注入层/空穴传输层/发光层/绝缘层/阴极;
- (13) 阳极/绝缘层/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子注入层/阴极。

其中,尤其普遍地采用构造(8);但是,所述有机EL装置构造不局限于上面显示作为例子的那些。

尽管本发明芳族胺衍生物可用于任何上述有机层,但在那些构造元件中,优选将本发明芳族胺衍生物容纳于发光区或空穴传输区。当本发明芳族胺衍生物优选用于发光区或空穴传输区、更优选用于空穴传输区、特别优选用于空穴传输层时,前述成功率得以改善。

上述的有机层所含胺衍生物的量优选在30至100 mole%范围内。

[0060]

(2) 透光基片

有机EL装置在透光基片上制造。所述透光基片具有支撑有机EL装置的作用。优选地,透光基片在400至700纳米的可见区具有50%或更大的透光度,而且是平坦并平滑的。

例如玻璃片和合成树脂片被有利地用作透光基片。玻璃片的具体例子包括钠玻璃、包含钡和铈的玻璃、铅玻璃、铝硅酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、硼硅酸钡玻璃和石英。所述合成树脂片的具体例子包括由聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚醚硫化物树脂和聚砜树脂制成的片。

[0061]

(3) 阳极

本发明有机EL装置中阳极具有将空穴注入空穴传输层或注入发光层的作用,并且功函数为4.5 eV或更大的阳极是有效的。阳极用材料的具体例子包括铟锡氧化物(ITO)合金、锡氧化物(NESA)、金、银、铂、铜等等。

可通过根据汽相沉积过程或溅射法等方法形成如上所述电极材料薄膜,制备阳极。

当观察发光层经由阳极所发出的光时,所述阳极优选具有大于10

%的发射光透光度。还优选阳极的片电阻率是数百欧姆/□或更小。阳极厚度通常选择为10 nm至1 μm，优选10至200 nm。

[0062]

(4) 发光层

在本发明有机EL装置中，发光层具有以下功能：

(1) 注入功能：当施加电场时由阳极或空穴注入层注入空穴以及由阴极或电子注入层注入电子的功能；

(2) 传输功能：靠电场的力量传输注入电荷（电子以及空穴）的功能；以及

(3) 发光功能：提供用于电子和空穴重组的场以及引导重组至光线发射的功能。

尽管注入空穴的能力和注入电子的能力间可能存在差异，并且尽管关于由空穴和电子移动性所示的传输功能可能存在等级，但优选移动两者之中任一的电荷。

作为形成发光层的方法，可采用众所周知的方法如汽相沉积法、旋涂法和LB法。特别优选发光层是分子沉积薄膜。这里，分子沉积薄膜定义为由气相材料化合物沉积形成的薄膜，或由液相材料化合物凝结形成的薄膜。基于附聚结构和高级结构间差异以及由其官能度引起的差异，分子沉积薄膜可区别于由LB法形成的（分子累积膜）薄膜。

另外，如日本专利待审公开Showa57(1982)-51781所示，为了形成发光层，可根据旋涂法等形成薄膜，所述方法采用通过将粘合剂如树脂和材料化合物溶解于溶剂制备的溶液。

在本发明中，除由本发明不对称茈萘衍生物构成的发光材料以外任何众所周知的发光材料可任选地容纳在发光层中；或者含其他众所周知发光层材料的发光层可与含本发明发光材料的发光层层叠，每一个分别在不妨碍实现本发明目的的范围中。

[0063]

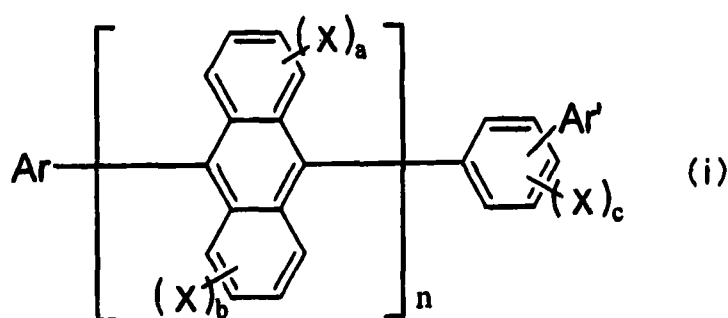
与所述芳族胺衍生物一起使用的发光材料或者掺杂剂包括，例如，葱、萘、菲、茈、并四苯、蒽、蒎、荧光素、茈、phthaloperylene、萘并茈、perinone、phthaloperinone、naphthaperinone、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、香豆素、噁二唑、醛连氮、双苯并噁唑啉、联苯乙烯基、吡嗪、环戊二烯、噻啉金属络合物、氨基噻啉金属络合物、苯并噻啉

金属络合物、亚胺、二苯基乙烯、乙烯基蒽、二胺吡唑、吡喃、噻喃、polymethyne、卟花青、咪唑螯合物噻星类化合物、喹吡啶酮、红荧烯和荧光染料，但不限于此。

[0064]

与本发明芳族胺衍生物一起使用的优选主体材料包括通式 (i) 至 (ix) 所示化合物。

下列通式 (i) 所示不对称蒽：



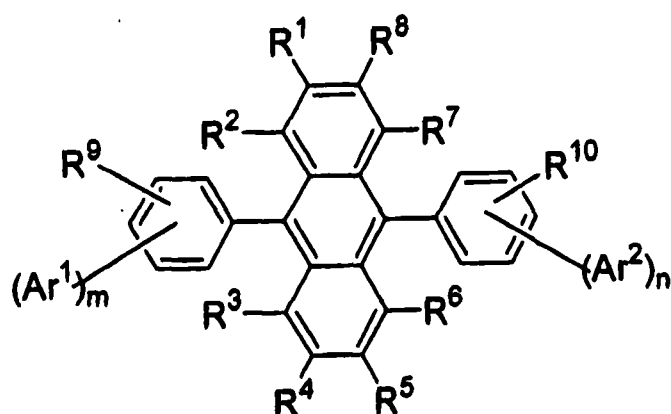
上述通式 (i) 中，Ar 代表取代或未取代的具有 10 至 50 个环碳原子的稠合芳基；Ar' 代表取代或未取代的具有 6 至 50 个环碳原子的芳基；X 代表取代或未取代的具有 6 至 50 个环碳原子的芳基、取代或未取代的具有 5 至 50 个环原子的芳族杂环基、取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷基、取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷氧基、取代或未取代的具有 6 至 50 个碳原子的芳烷基、取代或未取代的具有 6 至 60 个环原子的芳氧基、取代或未取代的具有 5 至 50 个环原子的芳硫基、取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷氧羰基、羧基、卤素原子、氰基、硝基和羟基；

a、b 和 c 各自独立地代表 0 至 4 的整数；

n 代表 1 至 3 的整数，进一步地，当 n 代表 2 或更大时，"[]" 内的多个基团可彼此相同或不同。

[0065]

下列通式 (ii) 所示不对称单蒹衍生物：



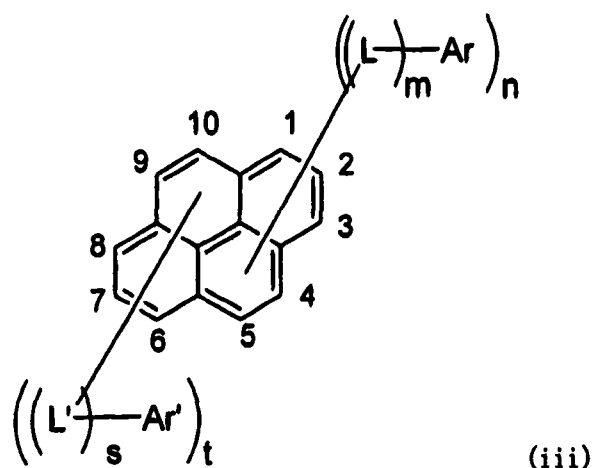
(ii)

在通式 (ii) 中, Ar^1 和 Ar^2 各自独立地代表取代或未取代的具有 6 至 50 个环碳原子的芳环基; m 和 n 各自代表 1 至 4 的整数; 但是, 当 $m=n=1$ 且同时 Ar^1 和 Ar^2 与苯环的各自连接位置彼此单轴对称时, Ar^1 不同于 Ar^2 , 并且当 m 或 n 代表 2 至 4 的整数时, m 不同于 n ;

R^1 至 R^{10} 各自独立地代表氢原子、取代或未取代的具有 6 至 50 个环碳原子的芳基; 取代或未取代的具有 5 至 50 个环原子的芳族杂环基、取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷基、取代或未取代的环烷基, 取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷氧基、取代或未取代的具有 6 至 50 个碳原子的芳烷基、取代或未取代的具有 5 至 50 个环原子的芳氧基、取代或未取代的具有 5 至 50 个环原子的芳硫基、取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷氧羰基、取代或未取代的甲硅烷基、羧基、卤素原子、氰基、硝基和羟基。

[0066]

下列通式 (iii) 所示不对称茚衍生物:



在通式 (iii) 中, Ar和Ar'各自独立地代表取代或未取代的具有6至50个环碳原子的芳基;

L和L'各自独立地代表取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的亚萘基、取代或未取代的亚蒽基或者取代或未取代的亚二苯并硅杂环戊二烯基;

m代表0至2的整数, n代表1至4的整数, s代表0至2的整数, 并且t代表0至4的整数;

此外, L或者Ar与芴的1至5位中任何一个连接, 并且L'或Ar'与其6至10位中任何一个连接; 但是, 当n+t是偶数时, Ar、Ar'、L和L'满足下列要求(1)或者要求(2):

(1) Ar≠Ar'和/或L≠L' (其中≠意指各基团具有不同的结构)

(2) 当Ar=Ar'和L=L'

(2-1) m≠s和/或n≠t, 或者

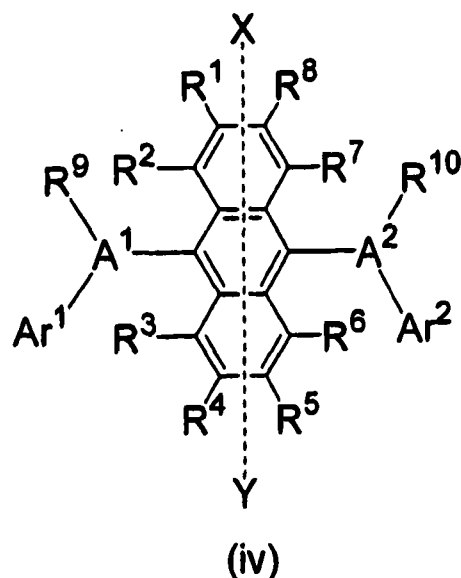
(2-2) 当m=s和n=t,

(2-2-1) L和L'两者或芴分别与Ar和Ar'的不同位置连接, 或者

(2-2-2) L和L'两者或芴分别与Ar和Ar'的相同位置连接, 但排除L和L'两者或Ar和Ar'两者分别连接于其1和6、或2和7位的情况。

[0067]

下列通式 (iv) 所示不对称蒽衍生物:



在通式 (iv) 中, A^1 和 A^2 各自独立地代表取代或未取代的具有 10 至 20 个环碳原子的稠合芳基;

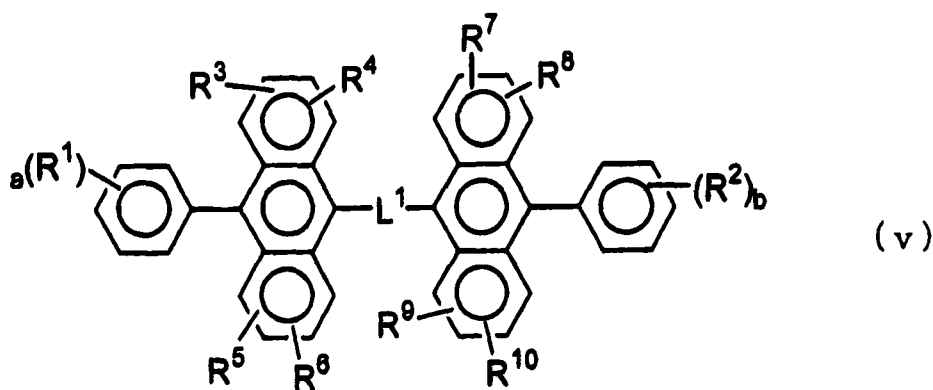
Ar^1 和 Ar^2 各自独立地代表氢原子、取代或未取代的具有 6 至 50 个环碳原子的芳基,

R^1 至 R^{10} 各自独立地代表氢原子、取代或未取代的具有 6 至 50 个环碳原子的芳基; 取代或未取代的具有 5 至 50 个环原子的芳族杂环基、取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷氧基、取代或未取代的具有 6 至 50 个碳原子的芳烷基、取代或未取代的具有 5 至 50 个环原子的芳氧基、取代或未取代的具有 5 至 50 个环原子的芳硫基、取代或未取代的具有 1 至 50 个碳原子的烷氧羰基、取代或未取代的甲硅烷基、羧基、卤素原子、氰基、硝基或羟基。

Ar^1 、 Ar^2 、 R^9 和 R^{10} 可各自多于一个, 并且其两个相邻基团可形成饱和或不饱和环状结构, 但排除在轴上的 9 和 10 位基团关于 X-Y 对称轴对称并且彼此连接的情况。

[0068]

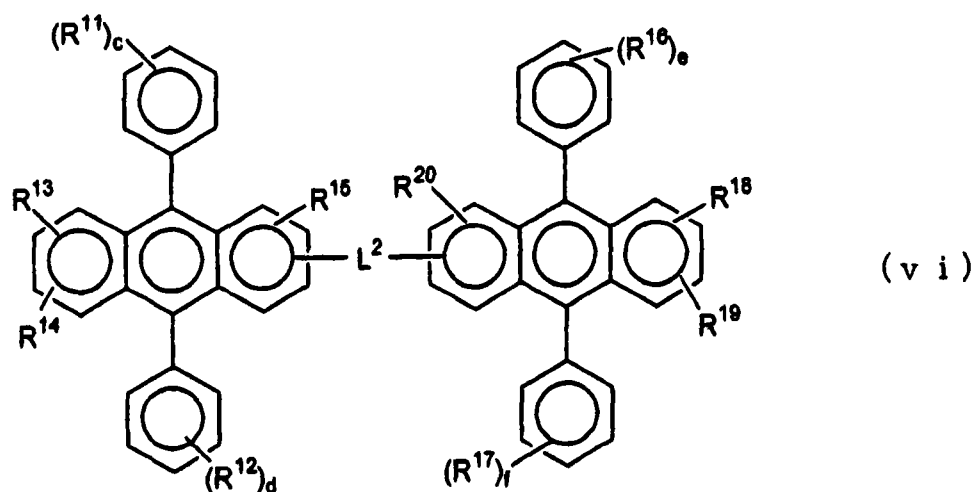
下列通式 (v) 所示萘衍生物:



在通式 (v) 中, R^1 至 R^{10} 各自独立地代表氢原子、烷基、环烷基、可被取代的芳基、烷氧基、芳氧基、烷基氨基、烯基、芳基氨基或可被取代的杂环基; a 和 b 各自代表 1 至 5 的整数, 并且当 a 和 b 两者均为 2 或更大时, 两个 R^1 或两个 R^2 可彼此相同或不同, 另外两个 R^1 或两个 R^2 可彼此连接形成环; R^3 和 R^4 两者、 R^5 和 R^6 两者、 R^7 和 R^8 两者、和/或 R^9 和 R^{10} 两者可彼此连接形成环, L^1 代表单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N-(R)-$ 、亚烷基或亚芳基; 其中 R 代表烷基或可被取代的芳基。

[0069]

下列通式 (vi) 所示蕙衍生物:

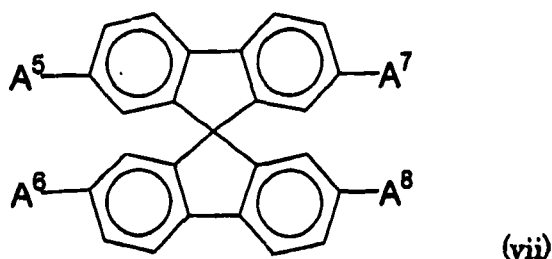


在通式 (vi) 中, R^1 至 R^{20} 各自独立地代表氢原子、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷基氨基、芳基氨基或可被取代的杂环基; c 、 d 、 e 和 f 各自独立地代表 1 至 5 的整数, 并且当 c 、 d 、 e 和/或 f 为 2 或更大时, 多个 R^{11} 、多个 R^{12} 、多个 R^{16} 或多个 R^{17} 可彼此相同或不同, 另外多个 R^{11} 、

多个 R^{12} 、多个 R^{16} 或多个 R^{17} 可彼此连接形成环； R^{13} 和 R^{14} 两者、和/或 R^{18} 和 R^{19} 两者可彼此连接形成环； L^2 代表单键、-O-、-S-、-N-(R)-、亚烷基或亚芳基；其中R代表烷基或可被取代的芳基。

[0070]

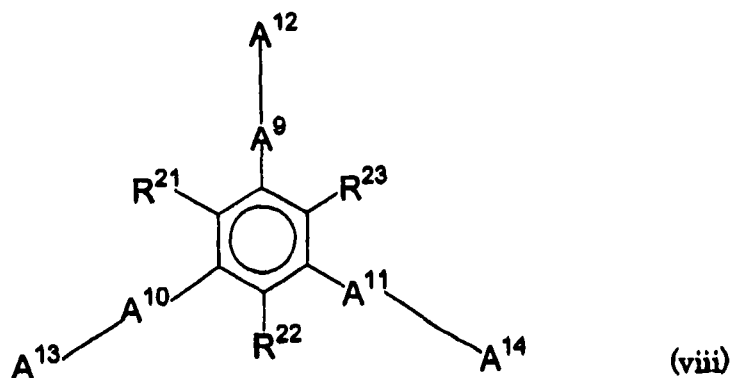
下列通式 (vii) 所示螺茛衍生物：



在通式 (vii) 中， A^5 至 A^8 各自独立地代表取代或未取代的联苯基或取代或未取代的萘基。

[0071]

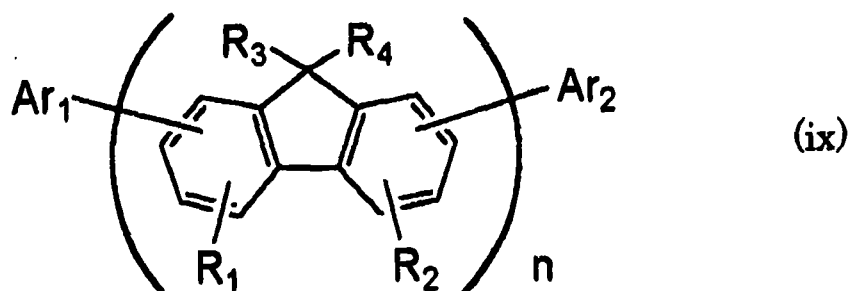
下列通式 (viii) 所示的含稠环化合物：



在通式 (viii) 中， A^9 至 A^{14} 各自独立地代表与前述相同的定义，并且 R^{21} 至 R^{23} 各自独立地代表氢原子、具有1至6个碳原子的烷基、具有3至6个碳原子的环烷基、具有1至6个碳原子的烷氧基、具有5至18个碳原子的芳氧基、具有7至18个碳原子的芳烷氧基、具有5至16个碳原子的芳基氨基、硝基、氰基、具有1至6个碳原子的酯基或卤素原子，并且 A^9 至 A^{14} 中的至少一个代表含3或更多个环的稠合芳环。

[0072]

下列通式 (ix) 所示茈化合物:



在通式 (ix) 中, R_1 和 R_2 各自独立地代表氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代的氨基、氰基或卤素原子; 与不同茈基连接的两个 R_1 和两个 R_2 可彼此相同或不同, 并且与相同茈基连接的两个 R_1 和 R_2 两者可彼此相同或不同; R_3 和 R_4 各自独立地代表氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基, 并且与不同茈基连接的两个 R_3 和两个 R_4 可彼此相同或不同, 以及与相同茈基连接的两个 R_3 和 R_4 两者可彼此相同或不同, Ar_1 和 Ar_2 各自独立地代表取代或未取代的由 3 或更多个苯环组成的稠合多环芳基、或者取代或未取代的总计包含 3 或更多个苯环和杂环的稠合多环杂环基。 Ar_1 和 Ar_2 可彼此相同或不同, n 代表 1 至 10 的整数。

[0073]

在上述主体材料之中, 萘衍生物为优选的, 单萘衍生物为更优选的, 此外, 不对称萘为特别优选的。

另外, 发磷光化合物可作为发光材料用于掺杂剂。用于主体材料的含咔唑环化合物作为发磷光化合物是优选的。尽管掺杂剂是能由三重激子发光的化合物并且只要由三重激子发光就没有限制, 但优选金属络合物至少包含选自 Ir、Ru、Pd、Pt、Os 和 Re 的金属。优选卟啉金属络合物或正金属化 (orthometallized) 金属络合物。

适宜用于磷光的包括含咔唑环化合物的主体是具有以下功能的化合物: 由于自激发态传递能量至发磷光化合物, 该化合物能使所述发磷光化合物发光。就所述主体化合物而言, 可视情况选择任何能传递激子能量至所述发磷光化合物的化合物, 而没有特别限制。任何除咔

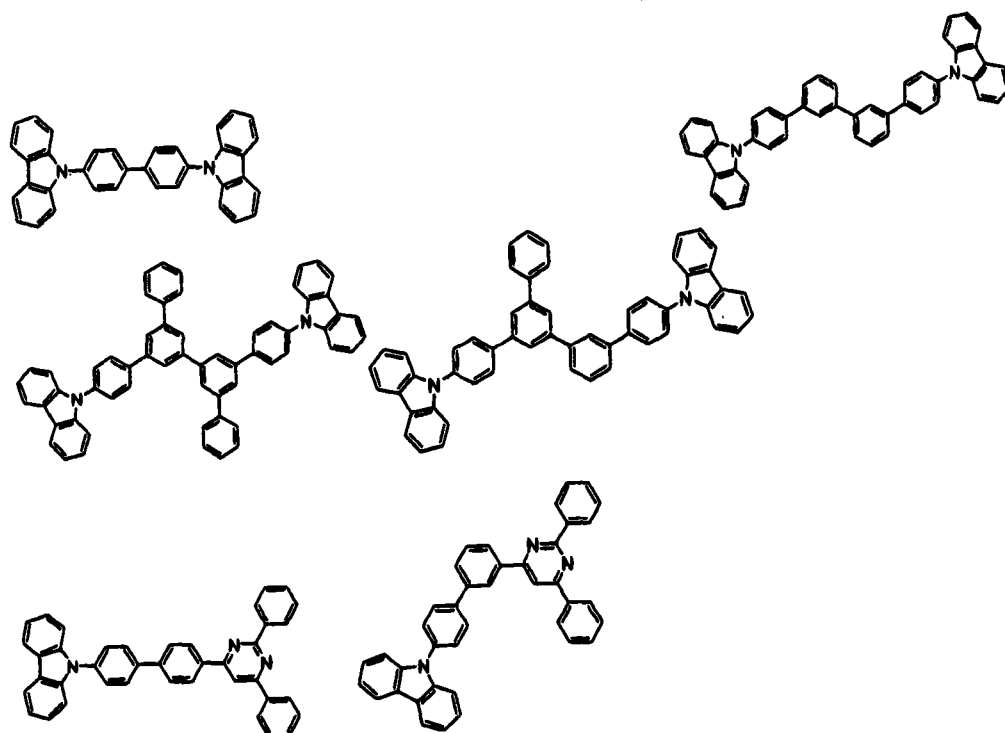
唑环外的杂环可包含在内。

[0074]

主体化合物的具体例子包括卟啉衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、多芳基烷烃衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、苯二胺衍生物、芳基胺衍生物、被胺取代的查耳酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茛衍生物、脲衍生物、芪衍生物、硅氮烷衍生物、芳族叔胺化合物、苯乙烯胺化合物、芳族二次甲基(dimethylidene)型化合物、卟啉型化合物、蒽醌二甲烷衍生物、二苯基醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二亚胺衍生物、茛叉基甲烷衍生物、二苯乙烯基吡嗪衍生物、杂环四羧酸酐如萘菲衍生物、酞菁衍生物、金属络合物或者8-羟基卟啉衍生物的金属酞菁、以具有苯并噁唑或苯并噻唑配位体的金属络合物为代表的各种金属络合物、聚硅烷衍生物、导电低聚物如聚(N-乙烯基卟啉)衍生物、苯胺基共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩衍生物、聚亚苯基衍生物、聚亚苯基亚乙烯基衍生物、聚茛衍生物等等。主体化合物可单独地使用或以两个或更多个组合的方式使用。

更具体例子包括：

[0075]



[0076]

发磷光掺杂剂是能自三重激子发光的化合物。尽管只要其自三重激子发光就没有限制，但优选金属络合物至少包括选自Ir、Ru、Pd、Pt、Os和Re的金属。卟啉金属络合物或正金属化金属络合物是特别优选的。作为卟啉金属络合物，优选卟啉铂络合物。发磷光化合物可单独地采用或以两个或更多个组合的方式采用。

尽管存在多种配位体以形成正金属化金属络合物，但优选包括2-苯基吡啶衍生物、7,8-苯并喹啉衍生物、2-(2-噻吩基)吡啶衍生物、2-(1-萘基)吡啶衍生物、2-苯基喹啉衍生物等等。所述衍生物可视情况具有取代基。具有氟化物或三氟甲基的衍生物特别优选用于蓝色掺杂剂。另外，可包含除上述配位体以外的配位体如乙酰丙酮化物和苦味酸作为辅助配位体。

发光层中发磷光掺杂剂的量可按照所述目的视情况选择，而没有特别限制，例如可选择为0.1至70质量%，优选1至30质量%。当所述量小于0.1质量%时，微弱发光并且优点没有得到证明。当数量大于70质量%时，浓缩猝灭变得显著，以致装置性能劣化。

此外，发光层可包含空穴传输材料、电子传输材料或（视情况而定）聚合物粘合剂。

而且，发光层厚度通常在5至50 nm范围内选择，优选在7至50 nm范围内选择，更优选在10至50 nm范围内选择。当厚度小于5 nm时，难以形成发光层以及控制其色度，而当厚度大于50 nm时，可能产生驱动电压升高的危险。

[0077]**(5) 空穴注入/传输层（空穴传输区）**

在本发明中，空穴注入/空穴传输层是帮助空穴注入发光层并且使空穴传输至发光区的层。这层显现高的空穴流动性，通常具有低至5.5 eV或更小的电离能。对空穴注入/空穴传输层，优选在低电场强度下使空穴传输至发光层的材料。优选在施加 10^4 至 10^6 V/cm时显现例如至少 10^{-4} cm²/V.sec的空穴流动性的材料。

当芳族胺衍生物用于空穴传输区时，它们可单独地使用或与其他材料结合使用以形成空穴注入/传输层。

关于可与芳族胺衍生物结合用于形成空穴注入/传输层的材料，任

何具有上述优选性质的材料均可使用而没有特别限制。可采用任何选自通常作为电荷传输材料用于光电导材料中空穴的常规材料以及众所周知EL装置中空穴注入/传输层用材料材料。

[0078]

进一步的例子包括三唑衍生物(参见美国专利 3,112,197 等等)、噁二唑衍生物(参见美国专利 3,189,447 等等)、咪唑衍生物(参见日本审定专利 KOKOKU Shou 37-16096 等等)、聚芳烷烃衍生物(参见美国专利 3,615,402, 3,820,989 和 3,542,544, 日本审定专利 KOKOKU Shou 45-555 和 Shou 51-10983, 日本未审专利申请公开 Shou 51-93224, Shou 55-17105, Shou 56-4148, Shou 55-108667, Shou 55-156953, Shou 56-36656 等等)、吡唑啉衍生物和吡唑啉酮衍生物(参见美国专利 3,180,729 和 4,278,746, 日本未审专利申请公开 Shou 55-88064, Shou 55-88065, Shou 49-105537, Shou 55-51086, Shou 56-80051, Shou 56-88141, Shou 57-45545, Shou 54-112637, Shou 55-74546 等等)、苯二胺衍生物(参见美国专利 3,615,404, 日本审定专利 KOKOKU Shou 51-10105, Shou 46-3712 和 Shou 47-25336, 日本未审专利申请公开 Shou 54-53435, Shou 54-110536, Shou 54-119925 等等)、芳基胺衍生物(参见美国专利 3,567,450, 3,180,703, 3,240,597, 3,658,520, 4,232,103, 4,175,961 和 4,012,376, 日本审定专利 KOKOKU Shou 49-35702 和 Shou 39-27577, 日本未审专利申请公开 Shou 55-144250, Shou 56-119132 和 Shou 56-22437, 西德专利 1,110,518 等等)、被氨基取代的查耳酮衍生物(参见美国专利 3,526,501 等等)、噁唑衍生物(参见美国专利 3,257,203 等等)、苯乙烯基蒽衍生物(参见日本未审专利申请公开 Shou 56-46234 等等)、茚酮衍生物(参见日本未审专利申请公开 Shou 54-110837 等等)、腺衍生物(参见美国专利 3,717,462, 日本未审专利申请公开 Shou 54-59143, Shou 55-52063, Shou 55-52064, Shou 55-46760, Shou 55-85495, Shou 57-11350, Shou 57-148749, Hei 2-311591 等等)、茈衍生物(参见日本未审专利申请公开 Shou 61-210363, Shou 61-228451, Shou 61-14642, Shou 61-72255, Shou 62-47646, Shou 62-36674, Shou 62-10652, Shou 62-30255, Shou 60-93455, Shou 60-94462, Shou 60-174749, Shou 60-175052 等等)、硅氮烷衍生物(美国专利 4,950,950)、聚硅烷基共聚物(日本未审专利申请公开 Hei 2-204996)、苯胺基共聚物(日本未

审专利申请公开 Hei 2-282263)、公开于日本未审专利申请公开 Hei 1-211399 的导电性高分子低聚物(特别是噻吩低聚物)等等。

[0079]

关于空穴注入/传输层的材料,上述材料也是可使用的,然而,吡啶化合物(公开于日本未审专利申请公开 Shou 63-2956965等)、芳族叔胺化合物和苯乙烯基胺化合物(见美国专利4,127,412,日本未审专利申请公开 Shou 53-27033, Shou 54-58445, Shou 54-149634, Shou 54-64299, Shou 55-79450, Shou 55-144250, Shou 56-119132, Shou 61-295558, Shou 61-98353, Shou 63-295695等)是优选的,芳族叔胺化合物是特别优选的。

进一步的例子包括,例如,在美国专利5,061,569中描述的、在其分子中具有两个稠合芳环的4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯(下文缩写为NPD),通过连接三个三苯基胺单位以形成星爆型而制备的4,4',4''-三(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)三苯基胺(在下文缩写为MTDATA)等等。

此外,除描述为发光层材料的上述不对称茈萘衍生物之外,无机化合物如p-型硅、p-型硅碳化物等等可使用作为空穴注入层材料。

[0080]

为了形成空穴注入/空穴传输层,可依照众所周知的方法如真空汽相淀积法、旋涂法、浇铸方法和LB方法,分别由空穴注入层材料或空穴传输层材料形成薄膜。虽然空穴注入/空穴传输层的厚度没有特别限制,但是厚度通常是5 nm至5 μm 。空穴注入/传输层可通过一包括至少一种上述材料的层构造而成,或通过层压除上述空穴注入/传输层以外的一包括不同化合物的空穴注入/传输层构造而成。

在本发明的有机EL装置中,有机半导体层协助将空穴注入或将电子注入发光层,有机半导体层优选具有 10^{-10} S/cm或更大的电导率。关于有机半导体层材料,可使用导电性低聚物如具有噻吩的低聚物,具有芳基胺的低聚物(公开于日本未审专利申请公开8-193191等等),导电性树枝状高分子如一具有芳基胺树枝状高分子的树枝状高分子。

[0081]

(6) 电子注入/传输层

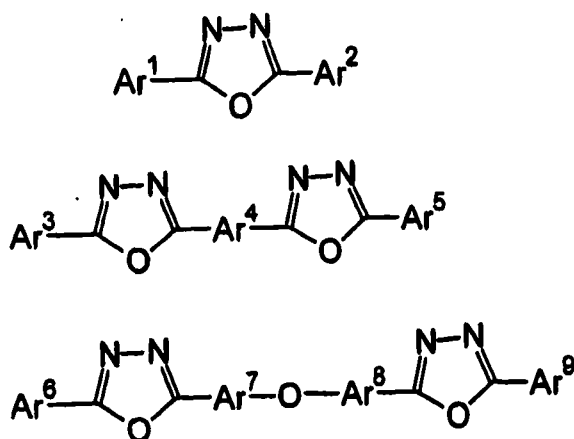
其次,在本发明的有机EL装置中的电子注入/传输层是一协助使电子注入发光层和电子传输至发光区并且显示大的电子流动性的层。在电子注入层之间,粘附改善层是一由显示与阴极优异粘附力的材料制成的层。

此外,已知因为在有机EL装置中发射光在电极上(在上述情形中,在阴极上)反射,所以直接经由阳极发出的光和自电极(阴极)经反射发出的光彼此干涉。为了有效地利用干涉效应,电子传输层适当地选择为厚几个纳米至几个微米。然而,当膜厚度厚时,为了回避驱动电压的升高,优选在 10^4 至 10^6 V/cm电场施加下显示例如至少 10^{-5} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ 空穴流动性的材料。

作为电子注入层材料,优选8-羟基喹啉、其衍生物的金属络合物和噁二唑衍生物。8-羟基喹啉和其衍生物的金属络合物的例子包括噁星类(oxinoid)化合物的金属螯合物,包括噁星(一般,8-羟基喹啉)的螯合物。例如,三(8-羟基喹啉)铝(Alq)可以被采用作为电子注入材料。

[0082]

另一方面,噁二唑衍生物的例子包括下列通式显示的电子转移化合物:



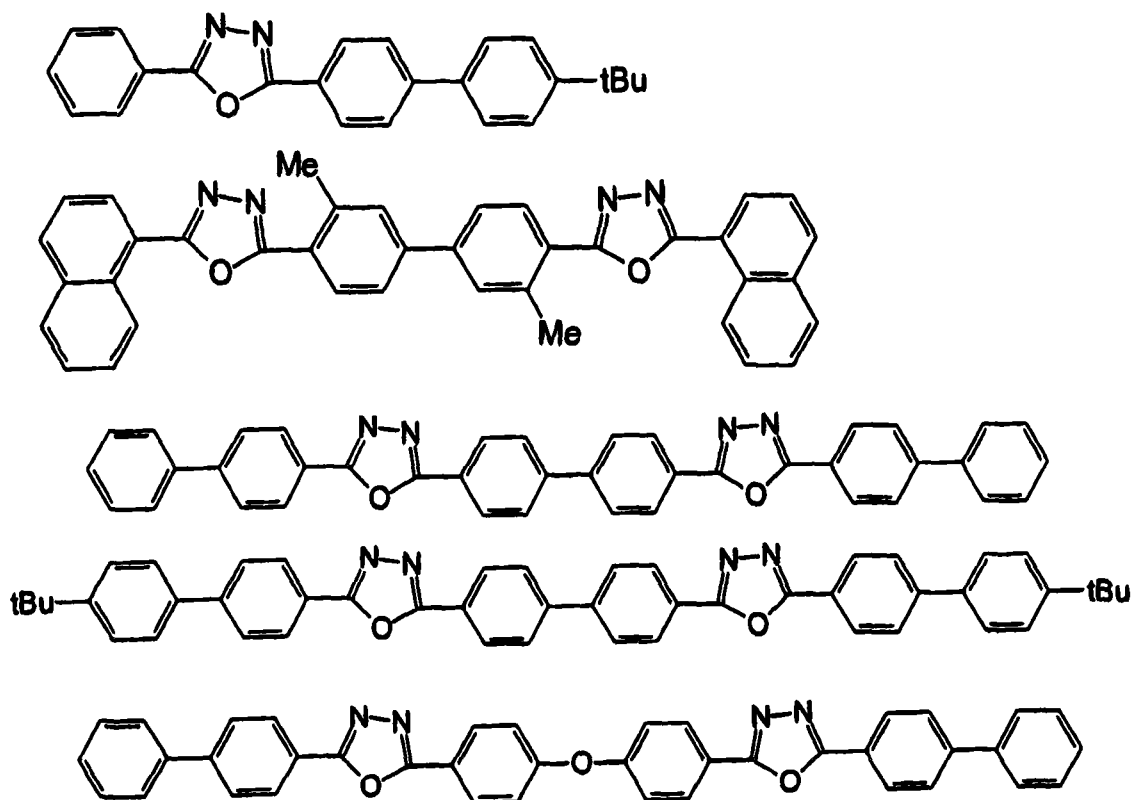
在以上通式中, Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 Ar^5 、 Ar^6 和 Ar^9 分别各自独立地代表取代或未取代的芳基,其可彼此相同或不同; Ar^4 、 Ar^7 和 Ar^8 各自独立地代表取代或未取代的亚芳基,其可彼此相同或不同。

芳基的例子包括苯基、联苯基团、苯邻甲内酰胺基团、萘基和茚基。此外,亚芳基的例子包括亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚蒎基、亚茚基

基、亚苈基等等。此外，取代基的例子包括具有1至10个碳原子的烷基、具有1至10个碳原子的烷氧基或氟基等等。关于电子转移化合物，优选具有薄膜形成能力的化合物。

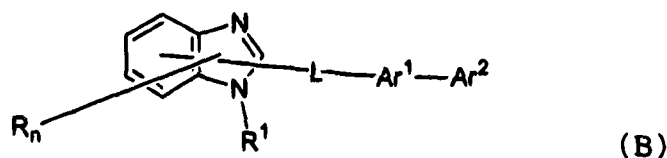
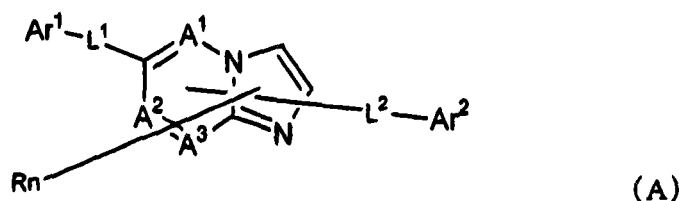
[0083]

电子转移化合物的具体例子显示如下：



此外，下列通式 (A) 至 (F) 所示的材料可用于电子注入层和电子传输层。

以下通式 (A) 或以下通式 (B) 所示具有氮原子的杂环衍生物：



[0084]

在通式 (A) 和 (B) 中, A^1 至 A^3 各自独立地代表氮原子或碳原子;

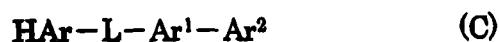
Ar^1 代表取代或未取代的具有 6 至 60 个环碳原子的芳基或取代或未取代的具有 3 至 60 个环碳原子的杂芳基; Ar^2 代表氢原子、取代或未取代的具有 6 至 60 个环碳原子的芳基、取代或未取代的具有 3 至 60 个环碳原子的杂芳基、取代或未取代的具有 1 至 20 个碳原子的烷基、取代或未取代的具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基或其二价基团。然而, Ar^1 或 Ar^2 中的至少一个代表取代或未取代的具有 10 至 50 个环碳原子的稠环基团或取代或未取代的具有 3 至 60 个环碳原子的单杂稠环基团;

L^1 、 L^2 和 L 各自独立地代表单键、取代或未取代的具有 6 至 60 个环碳原子的亚芳基、取代或未取代的具有 3 至 60 个环碳原子的亚杂芳基或者取代或未取代的亚芳基;

R 代表氢原子、取代或未取代的具有 6 至 60 个环碳原子的芳基、取代或未取代的具有 3 至 60 个环碳原子的杂芳基、取代或未取代的具有 1 至 20 个碳原子的烷基、或者取代或未取代的具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基; n 代表 0 至 5 的整数; 当 n 是 2 或更大时, 多个 R 可彼此相同或不同; 并且多个 R 中相邻一对可连接形成碳环脂环或碳环芳环。

[0085]

下列通式 (C) 所示具有氮原子的杂环衍生物:

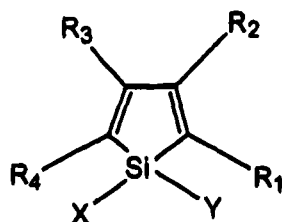


其中 HAr 表示具有 3 至 40 个碳原子的具有氮原子的杂环基并且可进一步

具有取代基；L表示单键，取代或未取代的具有6至60个碳原子的亚芳基并且可进一步具有取代基，取代或未取代的具有3至60个碳原子的亚杂芳基并且可进一步具有取代基，或者取代或未取代的亚芳基并且可进一步具有取代基；Ar¹表示具有6至60个碳原子的二价芳烃基团并且可进一步具有取代基；和Ar²表示取代或未取代的具有6至60个碳原子的芳基、取代或未取代的具有3至60个碳原子的杂芳基并且可进一步具有取代基。

[0086]

下列通式(D)所示硅杂环戊二烯衍生物:



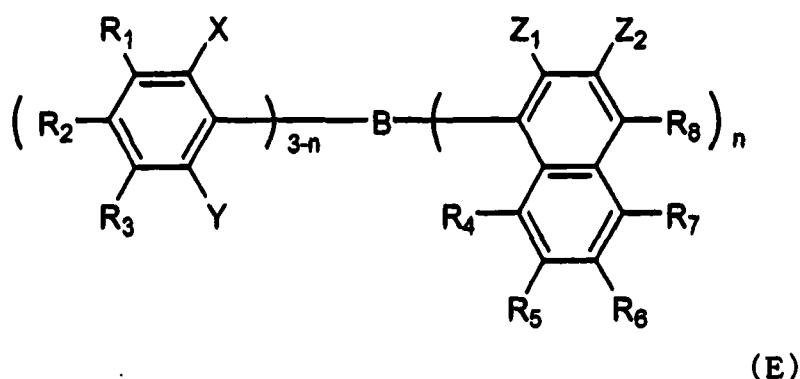
(D)

[0087]

其中X和Y各自独立地代表具有1至6个碳原子的饱和或不饱和烃基团、烷氧基、链烯氧基、炔基氧基、羟基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环、或通过结合X和Y形成饱和或不饱和环的结构；R₁至R₄各自独立地代表氢原子、卤素原子；取代或未取代的具有1至6个碳原子的烷基、烷氧基、芳氧基、全氟代烷基、全氟代烷氧基、氨基、烷基羰基、芳基羰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、偶氮基、烷基羰基氧基、芳氧基羰基、烷氧基羰基氧基、芳氧基羰基氧基、亚磺酰基、磺酰基、对氨基苯磺酰基(sulfanilic)、甲硅烷基、氨基甲酰基、芳基、杂环基、烯基、炔基、硝基、甲酰基、亚硝基、甲酰氧基、异氰基、氰酸酯基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基或氰基；或者在邻接情况中，通过缩合取代或未取代的环产生的结构。

[0088]

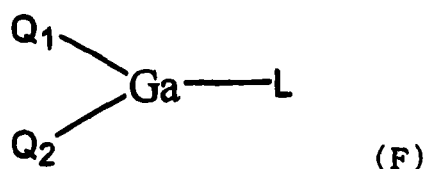
下列通式(E)所示硼烷衍生物:



[0089]

其中 R_1 至 R_8 和 Z_2 各自独立地代表氢原子、卤素原子、饱和或者不饱和烃基团、芳基、杂环基团、取代的氨基、取代的硼烷基、烷氧基或者芳氧基； X 、 Y 和 Z_1 各自独立地代表饱和或者不饱和烃基团、芳基、杂环基团、取代的氨基、烷氧基或者芳氧基； Z_1 和 Z_2 的取代基可彼此连接形成稠环； n 代表1至3的整数，并且当 n 是2或更大时，多个 Z_1 可彼此不同。然而，排除其中 n 是1、其中 X 、 Y 和 R_2 是甲基、和其中 R_8 是氢原子或取代的硼烷基的情况，以及其中 n 是3和其中 Z_1 是甲基的情况。

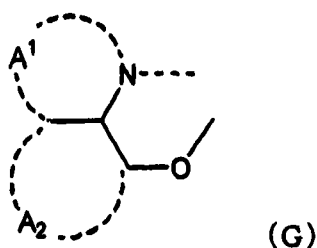
[0090]



[0091]

在通式(F)中， Q_1 和 Q_2 各自独立地代表下列通式(G)所示配位体， L 表示卤素原子、饱和或不饱和的烷基、饱和或不饱和的环烷基、饱和或不饱和的芳基、饱和或不饱和的杂环基、和 $-OR^1$ (R^1 表示氢原子、饱和或不饱和的烷基、饱和或不饱和的环烷基、饱和或不饱和的芳基、饱和或不饱和的杂环基)或者 $-O-Ga-Q^3$ (Q^4)所示配位体；其中 Q^3 和 Q^4 与 Q_1 和 Q_2 相同。

[0092]



其中 A^1 和 A^2 各自表示可被取代的稠合的6元芳基环结构。

[0093]

所述金属络合物有力地特性在于n型半导体，并且其电子注入能力是令人兴奋的。另外，因为在络合物形成中生成能量小，在形成的金属络合体中的金属与配位体之间连接性变强，因而作为发光材料的荧光量子效率也变大。

各自形成通式(G)配位体的环 A^1 和 A^2 的取代基的具体例子包括卤素原子诸如氟原子、溴原子、碘原子和氯原子；取代或未取代的烷基诸如甲基、乙基、丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、硬脂基、三氟甲基等等；取代或未取代的芳基诸如苯基、萘基、3-甲基苯基、3-甲氧基苯基、3-氟代苯基、3-三氟甲基苯基、3-三氟甲基苯基、3-硝基苯基等等；取代或未取代的烷氧基诸如甲氧基、正丁氧基、叔丁氧基、三氟甲氧基、三氟乙氧基、五氟丙氧基、2,2,3,3-四氟丙氧基、1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙氧基、6-(全氟乙基)己氧基等等；取代或未取代的芳氧基诸如苯氧基、对硝基苯氧基、对叔丁基苯氧基、3-氟苯氧基、五氟苯基、3-三氟甲基苯氧基等等；取代或未取代的烷硫基诸如甲硫基、乙硫基、叔丁硫基、己硫基、辛硫基、三氟甲基硫基等等；取代或未取代的芳硫基诸如苯硫基、对硝基苯硫基、对叔丁基苯硫基、3-氟苯硫基、五氟苯硫基、3-三氟甲基苯硫基等等；单或二取代的氨基诸如氨基、硝基、氨基、甲基氨基、二乙基氨基、乙基氨基、二乙基氨基、二丙基氨基、二丁基氨基、二苯基氨基等等；酰基氨基诸如双(乙酰氧基甲基)氨基、双(乙酰氧基乙基)氨基、双(乙酰氧基丙基)氨基、双(乙酰氧基丁基)氨基等等；氨基甲酰基诸如羧基、甲硅烷氧基、酰基、甲基氨基甲酰基、二甲基氨基甲酰基、乙基氨基甲酰基、二乙基氨基甲酰基、丙基氨基甲酰基、丁基氨基甲酰基、苯基氨基甲酰基等等；环烷基诸如羧基、磺酸基、亚氨基、环戊基、

环己基等等；芳基诸如苯基、萘基、联苯基、苯邻甲内酰胺基团、菲基、茚基、茈基等等；杂环基诸如吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、三嗪基、二氢吡嗪基、噻啉基、吡啶基、吡咯烷基、二噁烷基团、哌啶基、吗啉基(morpholidinyl)、哌嗪基、三嗪基、卞唑基、咪唑基、噻吩基、噁唑基、噁二唑基、苯并噁唑基、噻唑基、噻二唑基、苯并噻唑基、三唑基、咪唑基、苯并咪唑基、吡喃基(pranyl)等等。进一步，上述取代基可彼此连接形成进一步的6元芳基环或者杂环。

[0094]

作为本发明的有机EL装置，优选在电子传输区或者阴极和有机层间界面区中加入还原性掺杂剂。用于本发明的还原性掺杂剂定义为还原电子传输化合物的物质。因此，可采用各种化合物，如果它们具有某一程度的还原能力。优选的还原性掺杂剂的例子包括至少一种选自下组的化合物：碱金属，碱土金属，稀土金属，碱金属氧化物，碱金属卤化物，碱土金属氧化物，碱土金属卤化物，稀土金属氧化物，稀土金属卤化物，碱金属的有机络合物，碱土金属的有机络合物和稀土金属的有机络合物。

更优选的还原性掺杂剂的例子包括至少一种选自下组的碱金属：Na(功函数: 2.36 eV)，K(功函数: 2.28 eV)，Rb(功函数: 2.16 eV)和Cs(功函数: 1.95 eV)，或者至少一种选自下组的碱土金属：Ca(功函数: 2.9 eV)，Sr(功函数: 2.0至2.5 eV)和Ba(功函数: 2.52 eV)；特别优选功函数为2.9 eV或更小的那些。其中，更优选的还原性掺杂剂包括至少一种或更多种选自K、Rb和Cs的碱金属，Rb或Cs更加优选，Cs是最优选的。那些碱金属具有特别高的还原能力，只加入较少量进电子注入区就能够实现发光度的改善和有机EL装置寿命的延长。此外，关于功函数为2.9 eV或更小的还原性掺杂剂，两种或更多种碱金属的组合也是优选的，特别优选包含Cs的组合，例如Cs和Na的组合，Cs和K的组合，Cs和Rb的组合，或Cs和Na和K的组合。在组合中包含Cs能够有效地展现还原能力，所述组合加入电子注入区预期能够实现发光度的改善和有机EL装置寿命的延长。

[0095]

在本发明的有机EL装置中，用绝缘材料或半导体形成的电子注入层可进一步夹在阴极和有机薄膜层之间。电子注入层有效地预防电流

泄漏和改善电子注入能力。优选将至少一种选自碱金属硫属化物、碱土金属硫属化物、碱金属卤化物和碱土金属卤化物的金属化合物用作绝缘材料。由于可以改善电子注入能力，优选电子注入层用上述碱金属硫属化物组成。优选的碱金属硫属化物的例子包括 Li_2O 、 LiO 、 Na_2S 、 Na_2Se 和 NaO 。优选的碱土金属硫属化物的例子包括 CaO 、 BaO 、 SrO 、 BeO 、 BaS 和 CaSe 。优选的碱金属卤化物的例子包括 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 KCl 和 NaCl 。优选的碱土金属卤化物的例子包括氟化物如 CaF_2 、 BaF_2 、 SrF_2 、 MgF_2 和 BeF_2 以及除所述氟化物以外的卤化物。

组成电子传输层的半导体的例子包括包含至少一种选自Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb和Zn的元素的氧化物、氮化物和氧化氮化物（oxide nitrides），其可各别地使用或以两或更多种的组合方式使用。优选地，组成电子传输层的无机化合物是细晶或非晶绝缘薄膜的形式。当电子传输层用上述绝缘薄膜组成时，可以形成更均匀的薄膜并且可以减少缺陷像素如暗斑。无机化合物的例子包括上面描述的碱金属硫属化物、碱土金属硫属化物、碱金属卤化物和碱土金属卤化物。

[0096]

(7) 阴极

作为用于本发明的有机EL装置的阴极，采用电极物质如金属、合金、导电性化合物和具有小的功函数（4 eV或更小）的那些混合物。电极物质的例子包括钾，钠-钾合金，镁，锂，镁-银合金，铝/氧化铝，铝-锂合金，铟，稀土金属等等。可通过根据汽相沉积过程和溅射法等方法形成如上所述电极材料薄膜，制备阴极。

当观察发光层经由阴极所发出的光时，所述阴极优选具有大于10%的发射光透光度。还优选阴极的片电阻率是数百 Ω/\square 或更小。阴极厚度通常选择为10 nm至1 μm ，优选50至200 nm。

[0097]

(8) 绝缘层

由于电场施加于超薄薄膜，有机EL装置趋向形成由泄漏和短路而致的像素缺陷。为了防止缺陷的形成，可在电极对之间插入绝缘薄膜层。

用于所述绝缘层的材料的例子包括氧化铝，氟化锂，氧化锂，氟

化铯, 氧化铯, 氧化镁, 氟化镁, 氧化钙, 氟化钙, 氮化铝, 氧化钛, 氧化硅, 氧化锗, 氮化硅, 氮化硼, 氧化钼, 氧化钨和氧化钒。还可采用上述化合物的混合物和叠片。

[0098]

(9) 制造有机EL装置的方法

为了制造本发明的有机EL装置, 可依照上述方法使用上述材料形成例如阳极, 发光层和(在必要时)空穴注入/传输层, 和(在必要时)电子注入/传输层, 并且在最后阶段形成阴极。有机EL装置可通过与上面描述相反的顺序形成上述各层来制造, 那就是说, 在第一个阶段形成阴极和在最后阶段形成阳极。

在下文中将描述一有机EL装置制造方法的实施方式, 其中在透光基片上顺序地配置阳极、空穴注入层、发光层、电子注入层和阴极。

在适宜的透光基片上, 依照汽相沉积过程或溅射法形成由阳极材料制成的薄膜, 以便形成薄膜的厚度是1 μm 或更小, 优选是10至200 nm。形成的薄膜用作阳极。然后, 在阳极上形成空穴注入层。如上所述, 空穴注入层可以依照真空汽相沉积法、旋涂法、浇铸方法或LB方法形成。真空汽相沉积法是优选的, 因为均匀的薄膜可容易地获得并且形成针孔的可能性小。当依照真空汽相沉积法形成空穴注入层时, 一般, 优选在下面范围适当地选择一般条件: 沉积源温度: 50至450 $^{\circ}\text{C}$; 真空度: 10^{-7} 至 10^{-3} torr; 沉积速率: 0.01至50 nm/秒; 基片温度: -50至300 $^{\circ}\text{C}$; 和膜厚度: 5 nm至5 μm ; 尽管真空汽相沉积条件依所用化合物(空穴注入层材料)以及待形成的空穴注入层的晶体结构和重组结构而有所不同。

[0099]

随后, 空穴注入层上发光层的形成可以通过依照真空汽相沉积法、溅射法、旋涂法或浇铸方法使所希望发光材料形成薄膜来进行。真空汽相沉积法是优选的, 因为均匀的薄膜可容易地获得并且形成针孔的可能性小。当依照真空汽相沉积法形成发光层时, 一般, 真空汽相沉积法的条件可选择为与描述用于空穴注入层真空汽相沉积的那些一样的范围, 尽管条件依所用化合物而有所不同。

然后, 在上述形成的发光层上形成电子注入层。类似于空穴注入层和发光层, 电子注入层优选地依照真空汽相沉积法形成, 因为应获

得均匀的薄膜。真空汽相淀积的条件可以选择为与用于空穴注入层和发光层的那些一样的范围。

尽管芳族胺衍生物有赖它是含在发光层或空穴传输层中，但它可与其他材料一起汽相淀积。另外，当采用旋涂法时，它可通过与其他材料掺混包含其中。

通过最后阶段层叠阴极，制得有机EL装置。阴极用金属制成，可以依照真空汽相淀积法或溅射法形成。优选采用真空汽相淀积法，以免在薄膜形成期间下部的有机层受损。

在上述有机EL装置生产中，优选地，上述从阳极到阴极的各层依次形成，同时生产系统在排空之后保持在真空中。

[0100]

用于形成本发明的有机EL装置中各层的方法没有特别限制。可以使用常规方法如真空汽相淀积法和旋涂法。被用于本发明有机EL装置的包括上述通式(1)所示化合物的有机薄膜层可以依照真空汽相淀积法、分子束外延法(MBE方法)形成，或依照常规涂布法如浸渍法、旋涂法、浇铸方法、棒涂法和辊涂法，使用通过溶解化合物到溶剂中而制取的溶液形成。

本发明的有机EL装置中有机薄膜层中各层的厚度没有特别限制。一般，过薄层易于具有缺陷诸如针孔，而过厚层要求高的外加电压，导致效力降低。因此，优选厚度在几纳米至1微米范围内。

当以所述阳极连接到正极(+)和所述阴极连接到负极(-)的条件施加5至40V直流电压时，可以如上所述制得的有机EL装置发光。当相反连接时，没有观察到电流并且完全没有发光。当交流电压施加于有机EL装置时，只在所述阳极的极性是正并且所述阴极的极性是负的情形中观察到均匀发光。当交流电压施加于有机EL装置时，可以采用任何类型的波形。

实施例

[0101]

将参考实施例更详细描述本发明，而实施例并不限制本发明的范围。

合成例1 (中间体1的合成)

向200 ml三颈烧瓶中,加入20 g 4-溴代联苯(由Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.制造)、8.64 g叔丁醇钠(由Wako Pure Chemical Industries Ltd.制造)和84 mg醋酸钨(由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造),接着在其中安置搅拌器。随后,在烧瓶两侧的两个颈用橡胶帽盖上,然后在那剩余颈中安置一回流蛇形管。将三通旋塞插入管顶端,在旋塞一个方向安装充氢气气球,接着使用真空泵对烧瓶内部进行三次氢气置换。

然后,120 ml脱水甲苯(由Hiroshima-Wako Co., Ltd.制造)、4.08 ml苄胺(由Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.制造)、338 μ l三叔丁基膦(由Aldrich Corporation制造;2.22 mol/l甲苯溶液)使用注射器经橡胶垫片加入烧瓶中,接着在室温下搅拌5分钟。

随后,烧瓶放入油浴并且在搅拌下逐渐加热直至120 $^{\circ}$ C。7小时之后,从油浴中取出烧瓶以便终止反应,并且放置12小时。

反应溶液投入分液漏斗,通过加入600 ml二氯甲烷溶解沉淀。用120 ml饱和盐水洗涤,有机层用无水碳酸钾干燥。过滤碳酸钾获得的有机层溶剂经蒸馏除去。然后向残余物中加入400 ml甲苯和80 ml乙醇,安装干燥管,接着加热直至80 $^{\circ}$ C以便使残余物完全溶解。然后,放置12小时,逐渐冷却至室温使其重结晶。

经过滤分离沉淀结晶并且在真空、60 $^{\circ}$ C干燥,获得13.5 g N,N-二(4-联苯基)-苄胺。

向300 ml带颈烧瓶中,加入1.35 g N,N-二(4-联苯基)-苄胺、135 g钨-活性炭(由Hiroshima-Wako Co., Ltd.制造;包含10重量%钨),然后加入100 ml氯仿和20 ml乙醇溶解。

随后,在其中安置搅拌器之后,给烧瓶安装三通旋塞,该三通旋塞一个方向安装有充2 l氢气的气球,接着使用真空泵对烧瓶内部进行10次氢气置换。气球再用氢气充填至2 l,接着在室温下剧烈搅拌溶液。搅拌30小时之后,加入100 ml二氯甲烷,过滤分离催化剂。

随后,获得的溶液放入分液漏斗,接着用50 ml饱和碳酸钠水溶液洗涤。然后分离有机层并用无水碳酸钾干燥。过滤碳酸钾获得的溶剂经蒸馏除去。然后,向残余物中加入50 ml甲苯使其重结晶。经过滤分离沉淀结晶并且在50 $^{\circ}$ C真空干燥,获得0.99 g二-4-联苯基胺(中间体1,

将稍后说明)。

[0102]

合成例2 (中间体2的合成)

在氩气流下, 加入10 g二-4-联苯基胺 (由Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.制造)、9.7 g 4,4'-二溴代联苯 (由Tokyo Kasei Co.,Ltd.制造)、3 g叔丁醇钠 (由Hiroshima-Wako Co., Ltd.制造)、0.5 g双(三苯基膦)钯(II)氯化物 (由Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.制造)和500 ml二甲苯, 然后在130℃反应24小时。

冷却之后, 加入1000 ml水, 接着混合物使用硅藻土过滤。然后, 过滤获得的溶液用甲苯萃取, 接着用无水碳酸钾干燥。减压浓缩之后, 粗品用柱纯化法纯化, 获得的产品用甲苯重结晶。过滤分离并且干燥, 然后获得4.6 g 4'-溴代-N,N-二联苯-4-氨基-1,1'-联苯 (中间体2, 将稍后说明)。

[0103]

合成例3 (中间体3的合成)

在氩气流下, 加入6.8 g N-苯基-1-萘胺 (由Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.制造)、9.7 g 4,4'-二溴代联苯 (由Tokyo Kasei Co.,Ltd.制造)、3 g叔丁醇钠 (由Hiroshima-Wako Co., Ltd.制造)、0.5 g双(三苯基膦)钯(II)氯化物 (由Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.制造)和500 ml二甲苯, 然后在130℃反应24小时。

冷却之后, 加入1000 ml水, 接着混合物使用硅藻土过滤。然后, 过滤获得的溶液用甲苯萃取, 接着用无水硫酸镁干燥。减压浓缩之后, 粗品用柱纯化法纯化, 获得的产品用甲苯重结晶。过滤分离并且干燥, 然后获得4.1 g 4'-溴代-N-苯基-N-1-萘基-4-氨基-1,1'-联苯 (中间体3, 将稍后说明)。

[0104]

合成例4 (中间体4和中间体5的合成)

向三颈烧瓶中, 加入250 g间三联苯 (由Aldrich Corporation制造)、50 g氢碘酸二水合物、75 g碘、750 ml醋酸和25ml浓硫酸, 然后在70℃反应3小时。反应之后, 倾入5l甲醇, 接着搅拌一小时。过滤分离之后, 结晶用柱色谱法纯化, 获得的产品用乙腈重结晶, 然后获得64 g如下3'-苯基-4-溴代联苯 (中间体4, 将稍后说明)和17 g如下3-苯基-5-溴代联

苯（中间体5，将稍后说明）。

[0105]

合成例5（中间体6的合成）

在氩气氛下，向1000 ml三颈烧瓶中，加入50 g 2-溴代苄（由Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.制造）、100 ml二甲基亚砷（DMSO）、0.95 g氯化苄基三乙基铵（由Hiroshima-Wako Co., Ltd.制造）和65 g氢氧化钠水溶液（50重量%）。

烧瓶放入水浴，在搅拌下加入44 g 1,5-二溴代戊烷。反应5小时之后，加入1000 ml水，用500 ml甲苯萃取。有机层用硫酸镁干燥，接着蒸馏除去溶剂，获得56 g中间体6（将稍后说明），为油状物。

合成例6（中间体7的合成）

按合成例5类似方式进行，除了使用47 g 1,6-二溴代己烷（由Hiroshima-Wako Co., Ltd.制造）代替1,5-二溴代戊烷，结果获得49 g中间体7（将稍后说明），为油状物。

[0106]

合成例7（中间体8的合成）

在氩气流下，加入8 g 9-溴代菲（由Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.制造）、6.0 g叔丁醇钠（Hiroshima-Wako Co., Ltd.）、1 g双（三苯基膦）钨（II）氯化物（由Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.制造）和900 ml二甲苯，然后在130℃反应24小时。

冷却之后，加入1500 ml水，接着混合物使用硅藻土过滤。然后，过滤获得的溶液用甲苯萃取，接着用无水硫酸镁干燥。减压浓缩之后，粗品用柱纯化法纯化，获得的产品用甲苯重结晶。过滤分离并且干燥，然后获得6.2 g如下中间体8（将稍后说明），为浅黄色粉末。

[0107]

合成例8（中间体9的合成）

按合成例7类似方式进行，除了使用9.6 g中间体4代替8 g 9-二溴代菲，结果获得7.4 g中间体9（将稍后说明），为浅黄色粉末。

合成例9（中间体10的合成）

按合成例7类似方式进行，除了使用9.6 g中间体5代替8 g 9-二溴代菲，结果获得6.6 g中间体10（将稍后说明），为浅黄色粉末。

合成例10（中间体11的合成）

按合成例7类似方式进行，除了使用9.6 g中间体6代替8 g 9-二溴代菲，结果获得6.4 g中间体11（将稍后说明），为浅黄色粉末。

合成例11（中间体12的合成）

按合成例7类似方式进行，除了使用中间体7代替8 g 9-二溴代菲，结果获得8.2 g中间体12（将稍后说明），为浅黄色粉末。

[0108]

合成例12（中间体13的合成）

在氩气流下，向200 ml三颈烧瓶中，加入5.7 g苯甲酰胺（由Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.制造）、10 g 4-溴代联苯（由Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.制造）、0.82 g铜(I)碘化物（由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造）、0.76 g N,N'-二甲基二胺（由Aldrich Corporation制造）、11.8 g碳酸钾（由Wako Pure Chemical Industries制造）和60 ml二甲苯，然后在130℃反应36小时。

冷却之后，过滤并用甲苯洗涤。进一步用水和甲醇洗涤，干燥，然后获得10.5 g如下中间体13（将稍后说明），为浅黄色粉末。

[0109]

合成例13（中间体14的合成）

在氩气流下，向300 ml三颈烧瓶中，加入16.4 g中间体13、25.6 g中间体4、1.14 g铜(I)碘化物（由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造）、1.06 g N,N'-二甲基二胺（由Aldrich Corporation制造）、20.0g碳酸钾（由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造）和100 ml二甲苯，然后在130℃反应36小时。冷却之后，过滤并用甲苯洗涤。进一步用水和甲醇洗涤，干燥，然后获得14.0 g浅黄色粉末。

向300 ml三颈烧瓶中，加入14.0 g上述粉末、15.1 g氢氧化钾（由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造）、13 ml离子交换水、17ml二甲苯（由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造）和9 ml乙醇（由Wako Pure chemical Industries, Ltd.制造），回流36小时。反应完成之后，用甲苯萃取，接着用硫酸镁干燥。减压浓缩，获得的粗品用柱纯化法纯化。用甲苯重结晶，过滤分离结晶并干燥，然后获得9.3 g中间体14（将稍后说明），为白色粉末。

[0110]

合成例14（中间体15的合成）

在氩气流下，向300 ml三颈烧瓶中，加入11.1 g 1-乙酰胺基萘（由Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.制造）、25.6 g中间体4、1.14 g铜（I）碘化物（由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造）、1.06 g N,N'-二甲基二胺（由Aldrich Corporation制造）、20.0 g碳酸钾（由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造）和100 ml二甲苯，然后在130℃反应36小时。冷却之后，过滤并用甲苯洗涤。进一步用水和甲醇洗涤，干燥，然后获得15 g浅黄色粉末。

向300 ml三颈烧瓶中，加入15.0g上述粉末、17.6 g氢氧化钾（由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造）、15 ml离子交换水、20 ml二甲苯（由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造）和10 ml乙醇（由Wako Pure chemical Industries, Ltd.制造），回流36小时。反应完成之后，用甲苯萃取，接着用硫酸镁干燥。减压浓缩，获得的粗品用柱纯化法纯化。用甲苯重结晶，过滤分离结晶并干燥，然后获得11.2 g如下中间体15（将稍后说明），为白色粉末。

[0111]

合成例15（中间体16的合成）

按合成例13类似方式进行，除了使用25.6 g中间体5代替25.6 g中间体4，结果获得10.3 g中间体16（将稍后说明），为白色粉末。

合成例16（中间体17的合成）

按合成例14类似方式进行，除了使用25.6 g中间体5代替25.6 g中间体4，结果获得12.1 g中间体17（将稍后说明），为白色粉末。

[0112]

合成例17（中间体18的合成）

在氩气流下，向200ml三颈烧瓶中，加入7.2 g 苯甲酰胺（由Tokyo Kasei Kogyo Co.,Ltd.制造）、40.8 g中间体5、2.3 g铜（I）碘化物（由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造）、2.1 g N,N'-二甲基二胺（由Aldrich Corporation制造）、33.1 g碳酸钾（由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造）和100 ml二甲苯，然后在130℃反应36小时。冷却之后，用甲苯洗涤。进一步用水和甲醇洗涤，干燥，然后获得27.0 g浅黄色粉末。

向300 ml三颈烧瓶中，加入27.0g上述粉末、19.0 g氢氧化钾（由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造）、17 ml离子交换水、25 ml

二甲苯（由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造）和12 ml乙醇（由Wako Pure chemical Industries, Ltd.制造），回流36小时。反应完成之后，用甲苯萃取，然后用硫酸镁干燥。减压浓缩，获得的粗品用柱纯化法纯化。用甲苯重结晶，过滤分离结晶并干燥，然后获得18.1 g中间体18（将稍后说明），为白色粉末。

[0113]

合成例18（中间体19的合成）

按合成例13类似方式进行，除了使用19.7 g中间体6代替25.6 g中间体4，结果获得10.5 g中间体19（将稍后说明），为白色粉末。

合成例19（中间体20的合成）

按合成例13类似方式进行，除了使用20.6 g中间体7代替25.6 g中间体4，结果获得11.5 g如下中间体20（将稍后说明），为白色粉末。

[0114]

合成例20（中间体21的合成）

在氩气流下，向500 ml三颈烧瓶中，加入31 g中间体4、80 ml脱水甲苯和80 ml脱水乙醚，冷却至-30℃。加入76 ml正丁基锂（n-BuLi，1.6M己烷溶液），反应1小时。冷却至-70℃之后，加入70 ml硼酸三异丙基酯（由Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.制造），然后逐渐加热，接着在室温下搅拌1小时。之后加入80 ml 10%盐酸溶液并搅拌。用乙酸乙酯萃取，有机层用水洗涤。

用无水硫酸钠干燥，接着蒸馏除去溶剂，残余物用己烷洗涤，获得白色粉末。

在氩气流下，向500 ml三颈烧瓶中，加入20 g上述白色粉末、18.6 g 4-碘代溴代联苯、0.8 g四（三苯基膦）钯（Pd（PPh₃）₄）、20.9 g碳酸钠、160 ml 1,2-二甲氧基乙烷和100 ml H₂O，回流8小时。用甲苯萃取，获得的有机层用水洗涤。有机层用无水硫酸钠干燥，蒸馏除去溶剂。用甲苯/己烷重结晶，然后获得15 g如下中间体21（将稍后说明），为白色粉末。

合成例21（中间体22的合成）

按合成例13类似方式进行，除了使用27.5 g中间体21代替25.6 g中间体4，结果获得13 g中间体21（将稍后说明），为白色粉末。

[0115]

合成例22 (中间体23的合成)

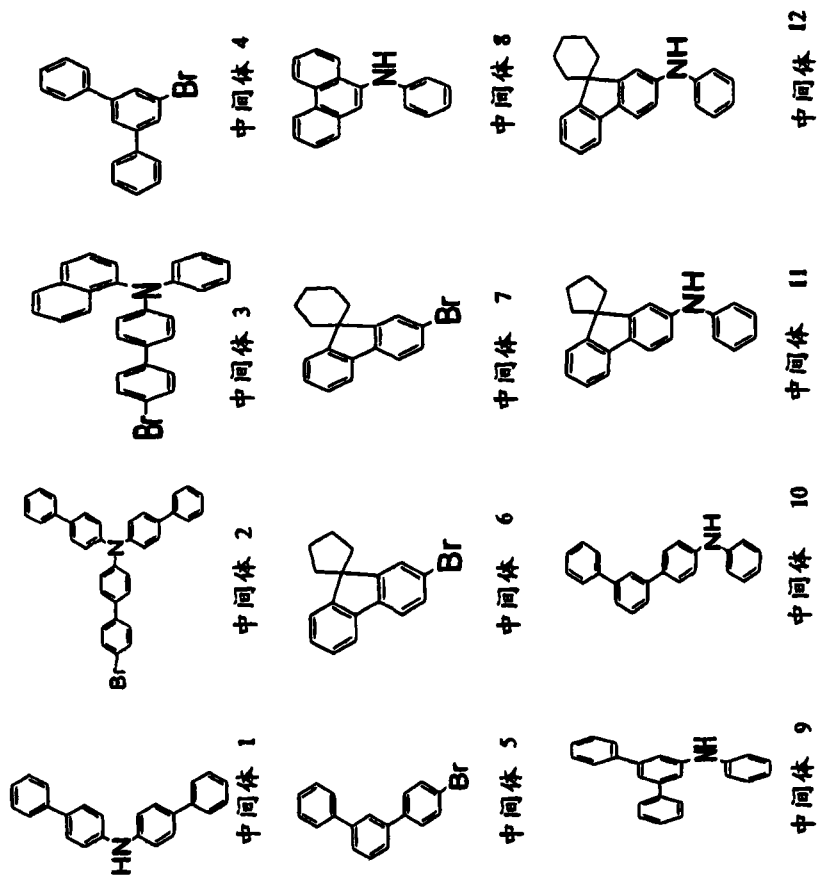
在氩气流下, 向300 ml三颈烧瓶中, 加入20 g中间体16、15.6 g 4-碘代溴代联苯 (由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)、1.9 g 铜(I)碘化物(由Wako Pure Chemical Industries, Ltd.制造)、2.0 g N,N'-二甲基二胺 (由Aldrich Corporation制造)、8.6 g叔丁醇钠 (由Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.制造) 和100 ml脱水甲苯, 然后在110℃反应8小时。反应完成之后, 用甲苯萃取, 然后萃取液用硫酸镁干燥。减压浓缩, 获得的粗品用柱纯化法纯化。用甲苯重结晶, 过滤分离结晶并干燥, 然后获得22.1 g白色粉末。

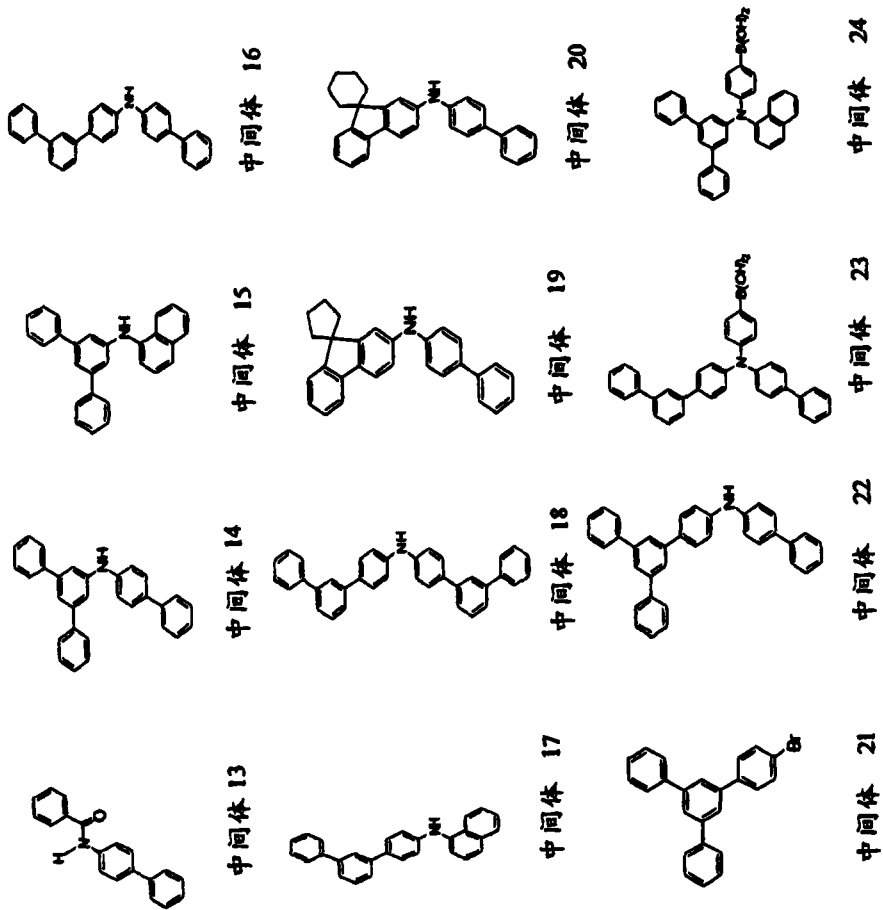
在氩气流下, 向300 ml三颈烧瓶中, 加入22.1 g上述粉末和100 ml脱水二甲苯, 冷却至-30℃。加入30 ml正丁基锂 (n-BuLi, 1.6M己烷溶液), 反应1小时。冷却至-70℃之后, 加入70 ml硼酸三异丙基酯 (由Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.制造), 然后逐渐加热, 接着在室温下搅拌1小时。之后加入32 ml 10%盐酸溶液并搅拌。用乙酸乙酯萃取, 有机层用水洗涤。用无水硫酸钠干燥, 接着蒸馏除去溶剂, 残余物用己烷洗涤, 获得12.5 g中间体23 (将稍后说明), 为白色粉末。

合成例23 (中间体24的合成)

按合成例22类似方式进行, 除了使用18.6 g中间体15代替20 g中间体16, 结果获得10.6 g中间体24 (将稍后说明), 为白色粉末。

[0116]





[0117]**合成实施例1** (化合物H1的合成)

在氩气流下,加入3.2 g中间体8、5.5 g中间体2、2 g叔丁醇钠(由Hiroshima Wako Co., Ltd.制造)、0.33 g双(三苯基膦)钯(II)氯化物(由Tokyo Kasei Kogyo Co., Ltd.制造)和300 ml二甲苯,然后在130 ℃反应24小时。

冷却之后,500 ml水洗涤,接着混合物使用硅藻土过滤。然后,过滤获得的溶液用甲苯萃取,接着用无水碳酸钾干燥。减压浓缩之后,粗品用柱纯化法纯化,获得的产品用甲苯重结晶。过滤分离并干燥,然后获得3.7 g浅黄色粉末。通过场解吸质谱法(FD-MS)分析,在 $C_{56}H_{40}N_2 = 741$ 情况下获得 $m/z = 741$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H1。

[0118]**合成实施例2** (化合物H5的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用4.5 g中间体3代替5.5 g中间体2,结果获得3.9 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{48}H_{34}N_2 = 639$ 情况下识别了 $m/z = 639$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H5。

合成实施例3 (化合物H25的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体9代替3.2 g中间体8,结果获得4.1 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{60}H_{44}N_2 = 793$ 情况下识别了 $m/z = 793$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H25。

合成实施例4 (化合物H29的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体9代替3.2 g中间体8并且使用4.5 g中间体3代替5.5 g中间体2,结果获得3.9 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{52}H_{38}N_2 = 691$ 情况下识别了 $m/z = 691$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H29。

[0119]**合成实施例5** (化合物H33的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体10代替3.2 g中间体8,结果获得3.6 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{60}H_{44}N_2 = 793$ 情况下识别了 $m/z = 793$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H33。

合成实施例6 (化合物H41的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.7 g中间体11代替3.2 g中间体8,结果获得5.1 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{59}H_{46}N_2 = 783$ 情况下识别了 $m/z = 783$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H41。

合成实施例7 (化合物H49的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体12代替3.2 g中间体8,结果获得4.8 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{60}H_{48}N_2 = 797$ 情况下识别了 $m/z = 797$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H49。

[0120]

合成实施例8 (化合物H26的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用4.0 g中间体14代替3.2 g中间体8,结果获得5.2 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{66}H_{48}N_2 = 868$ 情况下识别了 $m/z = 868$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H26。

合成实施例9 (化合物H27的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.7 g中间体15代替3.2 g中间体8,结果获得5.3 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{64}H_{46}N_2 = 842$ 情况下识别了 $m/z = 842$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H27。

合成实施例10 (化合物H30的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体14代替3.2 g中间体8并且使用4.5 g中间体3代替5.5 g中间体2,结果获得4.8 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{56}H_{42}N_2 = 766$ 情况下识别了 $m/z = 766$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H30。

[0121]

合成实施例11 (化合物H31的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体15代替3.2 g中间体8并且使用4.5 g中间体3代替5.5 g中间体2,结果获得4.1 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{56}H_{40}N_2 = 740$ 情况下识别了 $m/z = 740$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H31。

合成实施例12 (化合物H34的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体16代替3.2 g中间体8,结果获得5.6 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{66}H_{48}N_2 = 868$ 情况下识别了 $m/z = 868$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H34。

合成实施例13 (化合物H35的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体17代替3.2 g中间体8,结果获得5.7 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{64}H_{46}N_2 = 842$ 情况下识别了 $m/z = 842$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H35。

[0122]

合成实施例14 (化合物H36的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体18代替3.2 g中间体8,结果获得5.3 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{72}H_{52}N_2 = 944$ 情况下识别了 $m/z = 944$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H36。

合成实施例15 (化合物H42的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体19代替3.2 g中间体8,结果获得5.1 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{64}H_{46}N_2 = 858$ 情况下识别了 $m/z = 858$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H42。

合成实施例16 (化合物H46的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体19代替3.2 g中间体8并且使用4.5 g中间体3代替5.5 g中间体2,结果获得4.2 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{57}H_{44}N_2 = 756$ 情况下识别了 $m/z = 756$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H46。

[0123]

合成实施例17 (化合物H50的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体20代替3.2 g中间体8,结果获得5.9 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{66}H_{52}N_2 = 872$ 情况下识别了 $m/z = 872$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H50。

合成实施例18 (化合物H54的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体20代替3.2 g中间体8并且使用4.5 g中间体3代替5.5 g中间体2,结果获得4.4 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{58}H_{46}N_2 = 770$ 情况下识别了 $m/z = 770$ 的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H54。

合成实施例19 (化合物H83的合成)

按合成实施例1类似方式进行,除了使用3.9 g中间体21代替3.2 g中间体8,结果获得4.9 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在 $C_{72}H_{52}N_2 = 944$ 情况下识别了 $m/z = 944$ 的主峰,因此证实产品是上述化合物H83。

[0124]

合成实施例20 (化合物H93的合成)

在氩气流下,向300 ml三颈烧瓶中,加入5.2 g中间体23、5.5 g中间体2、0.26 g Pd(PPh₃)₄、3.18 g碳酸钠、50 ml 1,2-二甲氧基乙烷和30 ml H₂O,回流8小时。

用甲苯萃取,获得的有机层用水洗涤。有机层用无水硫酸钠干燥,蒸馏除去溶剂。用甲苯/己烷重结晶,然后获得6.2 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在C₇₂H₅₂N₂ = 944情况下识别了m/z = 944的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H93。

合成实施例21 (化合物H95的合成)

按合成实施例20类似方式进行,除了使用4.9 g中间体24代替5.2 g中间体23并且使用4.5 g中间体3代替5.5 g中间体2,结果获得5.6 g浅黄色粉末。通过FD-MS分析,在C₆₂H₄₄N₂ = 816情况下识别了m/z = 816的主峰,因此鉴别产品是上述化合物H95。

[0125]

实施例1 (有机EL装置的制造)

具有ITO透明电极的25 mm×75 mm×1.1 mm厚玻璃基片(由GEOMATEC Company制造)通过在异丙醇中施加超声波5分钟、然后通过暴露于臭氧30分钟进行清洁。

将已经清洁的具有透明电极线路的玻璃基片附于真空汽相淀积仪的基片座上。在清洁基片具有透明电极一侧的表面上,形成60 nm厚的如下化合物H232,以便形成的薄膜覆盖透明电极。形成的H232薄膜作为空穴注入层。依次,在H232薄膜上形成一膜厚度为20 nm的上述化合物H1薄膜。该形成的薄膜作为空穴传输层。更进一步,淀积如下化合物EM1,由此形成一40 nm厚的薄膜。同时,具有苯乙烯基作为发光分子的如下胺化合物D1以EM1: D1重量比= 40: 2淀积。该形成的薄膜作为发光层。

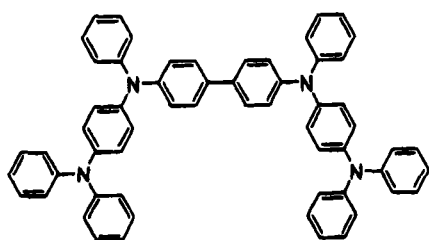
在上述形成的薄膜上,形成一10 nm厚的Alq薄膜。该形成的薄膜作为电子注入层。其后,作为还原性掺杂剂的Li(锂源:由SAES GETTERS Company制造)和Alq进行二元汽相淀积,形成Alq:Li薄膜(膜厚度:10 nm)作为电子注入层(或阴极)。在Alq:Li薄膜上,淀积金属铝以形成金属阴极,制造出有机EL装置。

测量有机EL装置制造过程中空穴传输材料汽相淀积温度的结果、

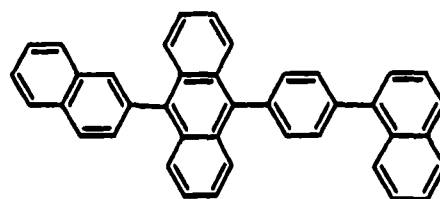
观测淀积后汽相淀积板的出现的结果、和玻璃态转变温度 (T_g) 示于表1。此外,对制造的有机EL装置测量电流效率并观察发出的颜色。使用MINOLTA制造CS1000测量发光度,然后算出在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流效率。测量在2000 nit初始发光度、室温和通过施加恒定直流驱动情况下的发射半减寿命的结果示于表1。

另外, T_g 是使用DSC "Pyris1" (PerkinElmer, Inc.) 在如下条件下在第二次加热时数字数据: (i) 试样以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从 30°C 加热到最高温度, (ii) 在最高温度保持3分钟, (iii) 以 $200^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从最高温度冷却到 -50°C , (iv) 在 -50°C 保持10分钟, 和 (v) 以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 从 -50°C 加热到最高温度; 最高温度是由 T_g -DTA测量获得的熔点加上约 30°C , 当分解温度接近熔点时, 对它进行适当地调节。

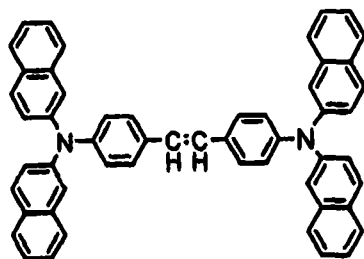
[0126]



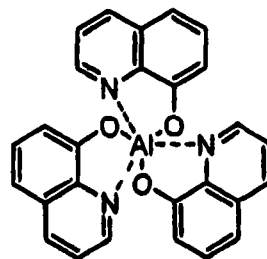
H 2 3 2



EM 1



D 1



A 1 q

[0127]

实施例2至21 (有机EL装置的制造)

类似于实施例1制造有机EL装置,除了使用表1中所述化合物代替

化合物H1作为空穴传输材料。

测量有机EL装置制造过程中空穴传输材料汽相淀积温度的结果、观测淀积后汽相淀积板的出现的结果、和玻璃态转变温度(Tg)示于表1。更进一步,对制造的有机EL装置测量电流效率并观察发出的颜色,测量在2000 nit初始发光度、室温和通过施加恒定直流驱动情况下的发光半减寿命的结果也示于表1。

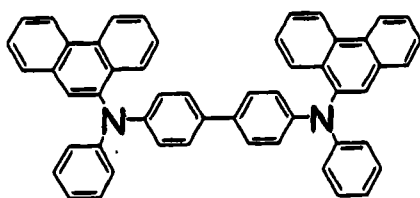
[0128]

对比实施例1至4

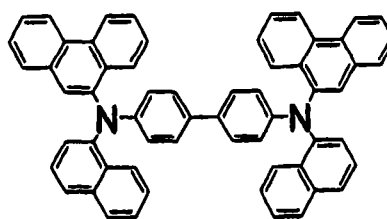
类似于实施例1制造有机EL装置,除了使用对比化合物1(对比实施例1)、对比化合物2(对比实施例2)、对比化合物3(对比实施例3)和对比化合物4(对比实施例4)代替化合物H1作为空穴传输材料。

测量有机EL装置制造过程中空穴传输材料汽相淀积温度的结果、观测淀积后汽相淀积板的出现的结果、和玻璃态转变温度(Tg)示于表1。

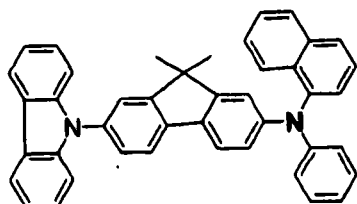
更进一步,对制造的有机EL装置测量电流效率并观察发出的颜色,测量在2000 nit初始发光度、室温和通过施加恒定直流驱动情况下的发光半减寿命的结果也示于表1。



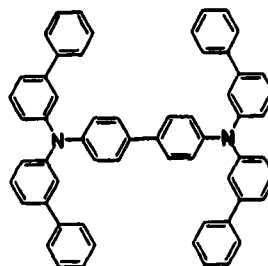
对比化合物 1



对比化合物 2



对比化合物 3



对比化合物 4

[0129]

	空穴传输材料	电流效率 (cd/A)	发光颜色	半减寿命 (小时)	汽相淀积 Temp. (°C)	T _g (°C)	淀积板
Ex. 1	H1	6.0	蓝色	2700	350	138	无变化
Ex. 2	H5	6.2	蓝色	2200	330	124	无变化
Ex. 3	H25	7.0	蓝色	2900	360	128	无变化
Ex. 4	H29	6.4	蓝色	2400	330	114	无变化
Ex. 5	H33	6.3	蓝色	3100	350	125	无变化
Ex. 6	H41	6.3	蓝色	2600	340	128	无变化
Ex. 7	H49	6.6	蓝色	2700	350	134	无变化
Ex. 8	H26	7.2	蓝色	2,300	380	142	无变化
Ex. 9	H27	7.1	蓝色	2,400	370	144	无变化
Ex. 10	H30	7.2	蓝色	2,200	350	126	无变化
Ex. 11	H31	7.3	蓝色	2,400	340	128	无变化
Ex. 12	H34	6.8	蓝色	3,400	380	128	无变化
Ex. 13	H35	6.6	蓝色	3,200	370	127	无变化
Ex. 14	H36	6.8	蓝色	3,400	390	123	无变化
Ex. 15	H42	6.9	蓝色	2,100	380	145	无变化
Ex. 16	H46	6.2	蓝色	2,300	350	127	无变化
Ex. 17	H50	6.7	蓝色	2,000	380	146	无变化
Ex. 18	H54	6.0	蓝色	2,300	360	129	无变化
Ex. 19	H83	7.1	蓝色	2,800	390	152	无变化
Ex. 20	H93	6.1	蓝色	2,500	390	138	无变化
Ex. 21	H95	6.3	蓝色	2,300	380	137	无变化
Co. Ex.1	Co. Comp. 1	5.6	蓝色	1600	400	146	改变
Co. Ex.2	Co. Comp. 2	5.2	蓝色	1200	420	165	改变
Co. Ex.3	Co. Comp. 3	6.6	蓝色	900	280	109	无变化
Co. Ex.4	Co. Comp. 4	5.5	蓝色	1300	380	95.8	无变化

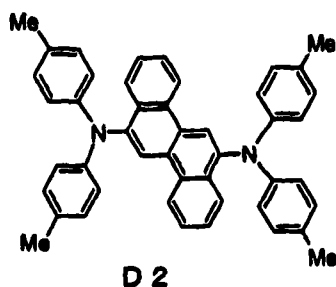
在表1中, "Ex."、"Co."、"Comp."和"Temp."分别是"实施例"、"对比"、"化合物"和"温度"的缩写。此外, "无变化"和"改变"依次各自分别意指"在残余物中无颜色变化"和"残余物中存在颜色变化"。

[0130]

实施例22 (有机EL装置的制造)

类似于实施例1制造有机EL装置,除了使用如下芳基胺化合物D2代替具有苯乙烯基的胺化合物D1。Me表示甲基。

对制造的有机EL装置测量的电流效率是5.2 cd/A,发出的颜色是蓝色。此外,在2000 nit初始发光度、室温和通过施加恒定直流驱动的情况下的发射半减寿命是2800小时。



[0131]

对比实施例5

类似于实施例22制造有机EL装置,除了使用上述对比化合物1代替化合物H1作为空穴传输材料。

对制造的有机EL装置测量的电流效率是4.8 cd/A,发出的颜色是蓝色。此外,在2000 nit初始发光度、室温和通过施加恒定直流驱动的情况下的发射半减寿命是1500小时。

[0132]

如上述结果所示,当本发明芳族胺衍生物用于有机EL装置的空穴传输材料时,有可能可以与已知材料相同程度的电流效率发光,它们还具有不对称结构以致它们可以以低升华温度淀积。因此,其在汽相淀积时的分解得到控制,并且很少产生不均匀的淀积。因此,所述芳族胺衍生物在更长期地维持有机EL装置的使用寿命方面明显有效。

工业实用性

[0133]

如上详细说明,因为本发明的芳族胺衍生物具有位阻,以致分子间相互作用小,其结晶得到控制,并且有机EL装置生产的成功率得以

改善。此外，因为它可以以低升华温度汽相淀积以致汽相淀积时分子的分解受到控制，所以使用所述化合物获得的有机EL装置具有寿命较长的优点。