I594992

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I594992 B**

(45)公告日： 中華民國 106 (2017) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：102122769 (22)申請日： 中華民國 102 (2013) 年 06 月 26 日

(51)Int. Cl.： *C07D307/91 (2006.01)* *C07D405/12 (2006.01)*
C07D405/14 (2006.01) *C07D409/12 (2006.01)*
C07D409/14 (2006.01) *H01L51/50 (2006.01)*

(30)優先權：2012/06/29 日本 2012-147167

(71)申請人：出光興產股份有限公司 (日本) IDEMITSU KOSAN CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：加藤朋希 KATO, TOMOKI (JP) ；佐土貴康 SADO, TAKAYASU (JP) ；藤山高廣 FUJIYAMA, TAKAHIRO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

JP	2010-40829A	WO	2009/020095A1
WO	2009/145016A1	WO	2010/061824A1
WO	2011/021520A1	WO	2011/040607A1
WO	2011/059099A1		

審查人員：方冠岳

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 90 頁

(54)名稱

芳香族胺衍生物及有機電致發光元件

(57)摘要

本發明提供一種芳香族胺衍生物，其係經由對伸苯基鍵結有二苯并呋喃基或二苯并噻吩基，且經由間伸苯基鍵結有雜芳基的特定芳香族胺衍生物；以及一種有機電致發光元件及實現其之芳香族胺衍生物，該有機電致發光元件係於陰極與陽極之間夾持有至少含有發光層之包含一層或複數層之有機薄膜層者，並且藉由該有機薄膜層之至少 1 層單獨或者作為混合物之成分含有該芳香族胺衍生物的有機電致發光元件，而使壽命較長且發光效率更高。

指定代表圖：

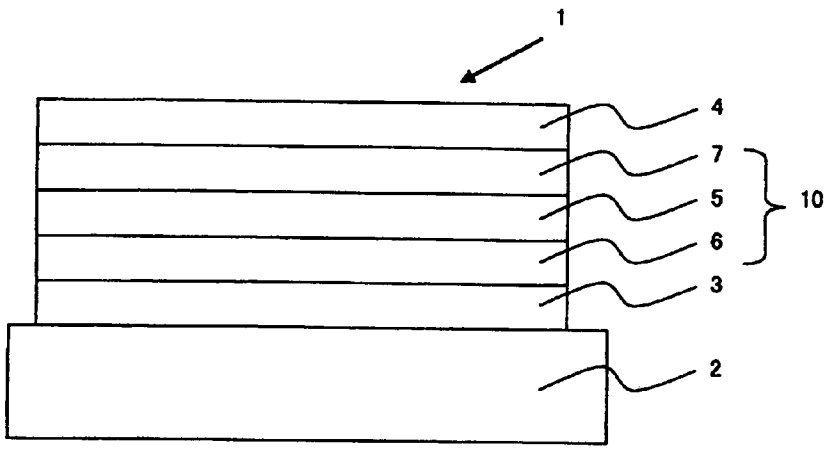


圖1

符號簡單說明：

1・・・有機電致發光元件

2・・・基板

3・・・陽極

4・・・陰極

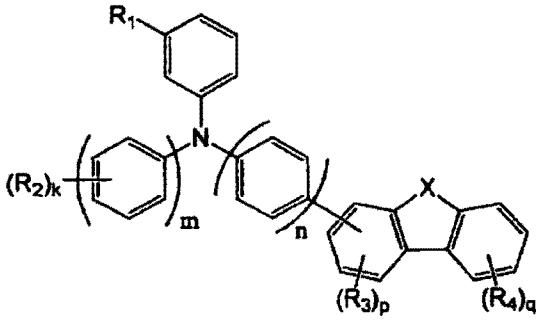
5・・・發光層

6・・・電洞傳輸層

7・・・電子傳輸層

10・・・發光單元

特徵化學式：



(1)

I594992

公告本

C07D307/91 (2006.01)
405/12 (2006.01)
405/14 (2006.01)
409/12 (2006.01)
409/14 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

發明摘要

※ 申請案號： 102122769

※ 申請日： 102. 6. 26

※IPC 分類：C07C; C09K; H01L

【發明名稱】

芳香族胺衍生物及有機電致發光元件

【中文】

本發明提供一種芳香族胺衍生物，其係經由對伸苯基鍵結有二苯并呋喃基或二苯并噻吩基，且經由間伸苯基鍵結有雜芳基的特定芳香族胺衍生物；以及一種有機電致發光元件及實現其之芳香族胺衍生物，該有機電致發光元件係於陰極與陽極之間夾持有至少含有發光層之包含一層或複數層之有機薄膜層者，並且藉由該有機薄膜層之至少1層單獨或者作爲混合物之成分含有該芳香族胺衍生物的有機電致發光元件，而使壽命較長且發光效率更高。

【英文】

無

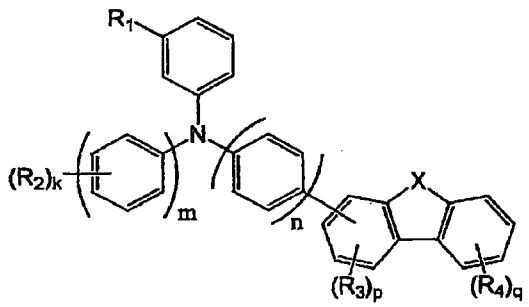
【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

1	有機電致發光元件
2	基板
3	陽極
4	陰極
5	發光層
6	電洞傳輸層
7	電子傳輸層
10	發光單元

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：



(1)

發明專利說明書

（本說明書格式、順序，請勿任意更動）

【發明名稱】

芳香族胺衍生物及有機電致發光元件

【技術領域】

本發明係關於一種芳香族胺衍生物及使用其之有機電致發光(有機EL)元件。

【先前技術】

有機EL元件係利用如下原理之自發光元件：藉由施加電場，利用自陽極注入之電洞與自陰極注入之電子之再結合能使螢光性物質發光。自Eastman Kodak公司之C.W. Tang等人發表利用積層型元件之低電壓驅動有機EL元件的報告(C.W. Tang, S. A. Vanslyke, Applied Physics Letters, Vol. 51, P. 913, 1987, etc.)以來，業界盛行關於以有機材料作爲構成材料之有機EL元件的研究。Tang等人將三(8-羥基喹啉)鋁用於發光層，且將三苯基二胺衍生物用於電洞傳輸層。作爲積層結構之優點，可列舉：提高對發光層之電洞注入效率，阻擋自陰極注入之電子而提高因再結合而生成之激子的生成效率，封閉發光層內所生成之激子等。如該例般，作爲有機EL元件之元件結構，已知有電洞傳輸(注入)層、電子傳輸發光層之2層型，或電洞傳輸(注入)層、發光層、電子傳輸(注入)層之3層型等。對於此種積層型結構元件，爲了提高所注入之電洞與電子之再結合效率，而於元件結構或形成方法方面研究辦法。

通常，若於高溫環境下驅動或保管有機EL元件，則會產生發光色之變化、發光效率之降低、驅動電壓之上升、發光壽命之短時間化等不良影響。爲了防止上述情況，必須提高電洞傳輸材料之玻璃轉移

溫度(Tg)。因此，電洞傳輸材料之分子內必須具有大量芳香族基(例如專利文獻1之芳香族二胺衍生物、專利文獻2之芳香族縮合環二胺衍生物)，通常較佳爲使用具有8～12個苯環之結構。

然而，關於分子內具有大量芳香族基之對稱性較高之化合物或平面性較高之化合物，使用該等電洞傳輸材料形成薄膜而製作有機EL元件時容易發生結晶化，而產生如下問題：阻塞蒸鍍所使用之坩鍋之出口，或發生由結晶化引起之薄膜缺陷，導致有機EL元件之良率降低等。又，分子內具有大量芳香族基之化合物通常玻璃轉移溫度(Tg)較高，但昇華溫度較高，認爲會發生蒸鍍時之分解或蒸鍍形成不均勻等現象，因此存在壽命較短之問題。

另一方面，作爲具有二苯并呋喃之胺化合物之報告，有專利文獻3～5，但該等係於二胺化合物之中心骨架上具有二苯并呋喃的結構。作爲單胺上經由芳基而具有二苯并呋喃之化合物的報告，有專利文獻6～10，但作爲有機EL元件之性能並不充分。

如上所述，雖然有高效率、長壽命之有機EL元件之報告，但元件性能不充分，業界強烈期待開發出具有更優異性能之有機EL元件。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]美國專利第4,720,432號說明書

[專利文獻2]美國專利第5,061,569號說明書

[專利文獻3]日本專利特開2005-112765號公報

[專利文獻4]日本專利特開平11-111460號公報

[專利文獻5]WO2006/122630號公報

[專利文獻6]WO2006/128800號公報

[專利文獻7]日本專利特開2006-151844號公報

[專利文獻8]日本專利特開2008-021687號公報

[專利文獻9]WO2007/125714號公報

[專利文獻10]WO2009/145016號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

本發明係爲了解決上述課題而完成者，其目的在於提供一種壽命較長且發光效率更高之有機電致發光元件及實現其之芳香族胺衍生物。

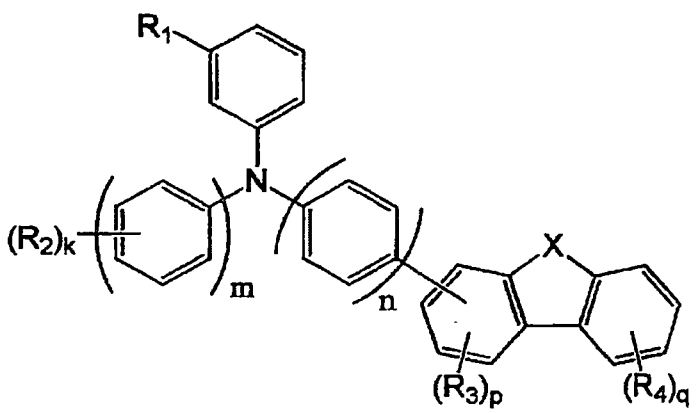
[解決問題之技術手段]

本發明者等人爲了達成上述目的而反覆努力研究，結果發現：藉由使用經由對伸苯基鍵結有二苯并呋喃基或二苯并噻吩基，且經由間伸苯基鍵結有雜芳基的特定芳香族胺衍生物，可解決上述課題，從而完成本發明。

即，本發明提供如下者：

1.一種芳香族胺衍生物，其係下述式(1)所表示者，

[化1]



(1)

[式中，R_1爲經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基，R_2分別獨立爲經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取

代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、經取代或未經取代之矽烷基、氰基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷氧基、經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳氧基、經取代或未經取代之碳數7～30之芳烷基、鹵素原子、或經取代之羰基，於k爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_2可相互鍵結而形成烴環，

R_3及R_4分別獨立爲經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、經取代或未經取代之矽烷基、氰基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷氧基、經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳氧基、經取代或未經取代之碳數7～30之芳烷基、鹵素原子、或經取代之羰基，於p爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_3可相互鍵結而形成烴環，於q爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_4可相互鍵結而形成烴環，

X爲氧原子或硫原子；

k爲0～5之整數；

m爲1～2之整數；

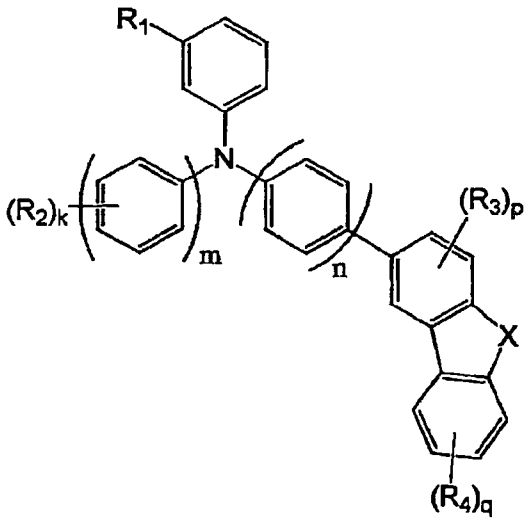
n爲1～2之整數；

p爲0～3之整數；

q爲0～4之整數]；

2.如上述1之芳香族胺衍生物，其係下述式(2)所表示者，

[化2]

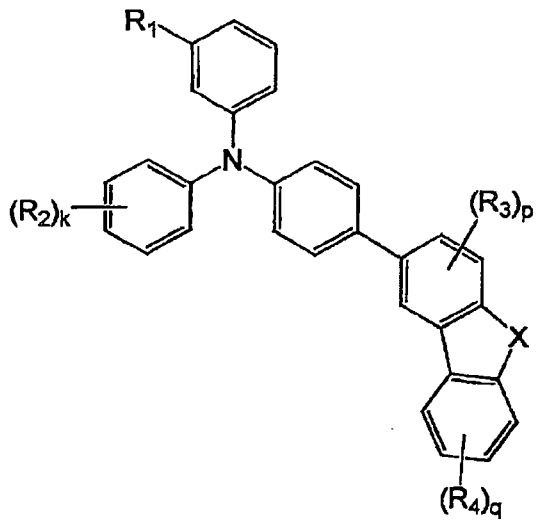


(2)

[式中，R_1、R_2、R_3、R_4、X、k、m、n、p及q與上述相同]；

3.如上述2之芳香族胺衍生物，其係下述式(3)所表示者，

[化3]

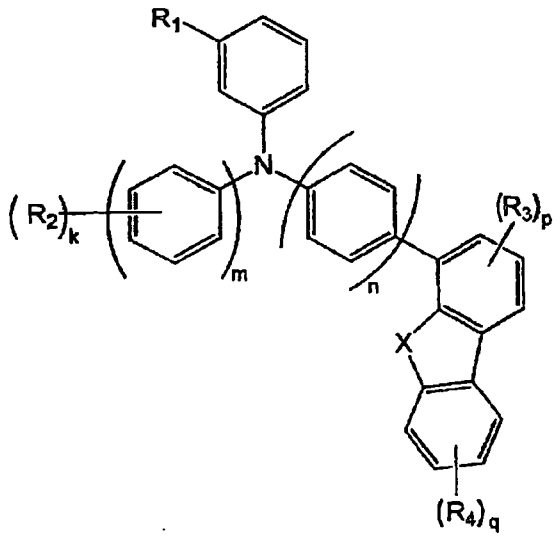


(3)

[式中，R_1、R_2、R_3、R_4、X、k、p及q與上述相同]；

4.如上述1之芳香族胺衍生物，其係下述式(4)所表示者，

[化4]

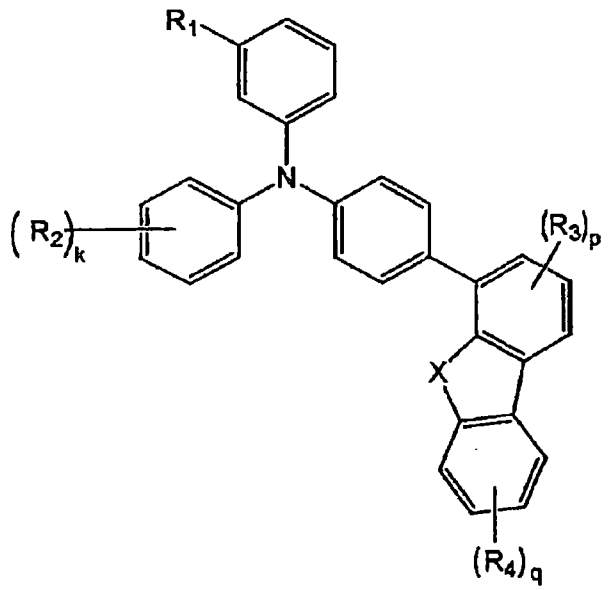


(4)

[式中，R_1、R_2、R_3、R_4、X、k、m、n、p及q與上述相同]；

5.如上述4之芳香族胺衍生物，其係下述式(5)所表示者，

[化5]

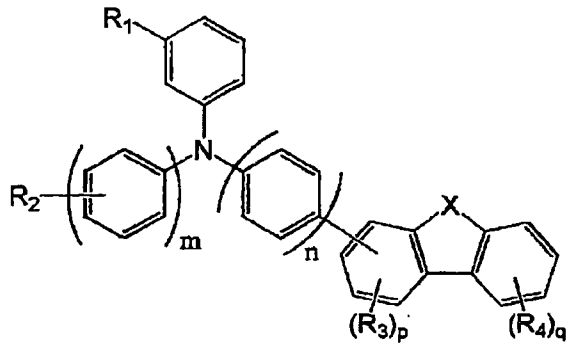


(5)

[式中，R_1、R_2、R_3、R_4、X、k、p及q與上述相同]；

6.如上述1之芳香族胺衍生物，其係下述式(6)所表示者，

[化6]

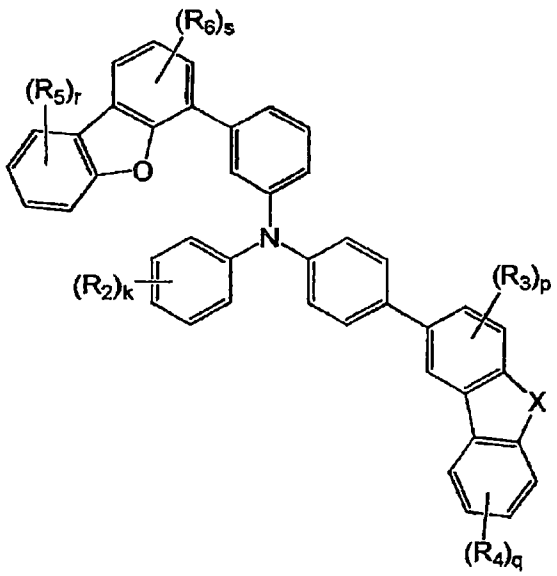


(6)

[式中，R_1、R_2、R_3、R_4、X、m、n、p及q與上述相同]；

7.如上述3記載之芳香族胺衍生物，其係下述式(7)所表示者，

[化7]



(7)

[式中，R_2、R_3、R_4、X、k、p及q與上述相同，

R_5及R_6分別獨立爲經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、經取代或未經取代之矽烷基、氰基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷氧基、經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳氧基、經取代或未經取代之碳數7～30之

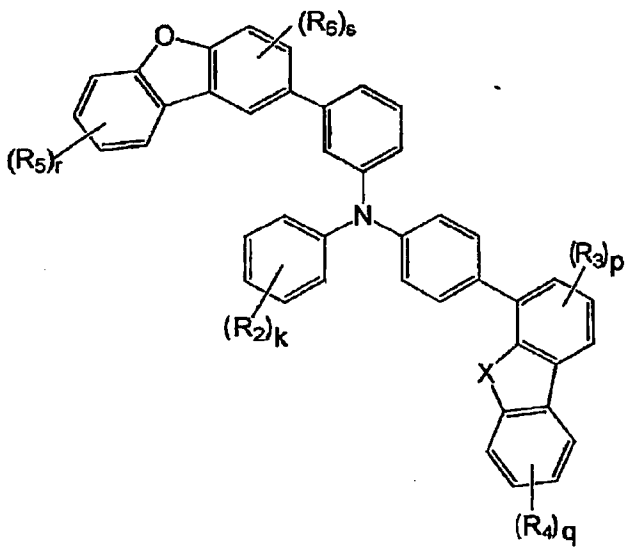
芳烷基、鹵素原子、或經取代之羰基，於r爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_5可相互鍵結而形成烴環，於s爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_6可相互鍵結而形成烴環；

r爲0～4之整數；

s爲0～3之整數]；

8.如上述5之芳香族胺衍生物，其係下述式(8)所表示者，

[化8]

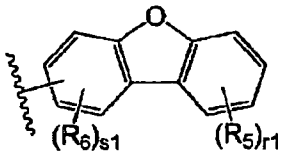


(8)

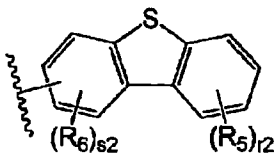
[式中，R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、X、k、p、q、r及s與上述相同]；

9.如上述1至6中任一項之芳香族胺衍生物，其中於上述式(1)～式(6)中，R_1係以下述式(11-1)～(11-4)中之任一者表示，

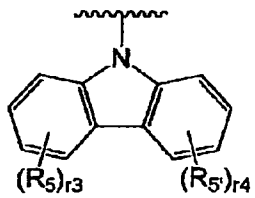
[化9]



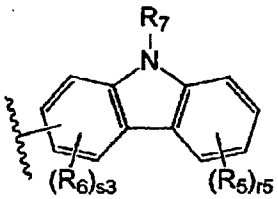
(11-1)



(11-2)



(11-3)



(11-4)

[式中，R_5、$R_{5'}$及R_6分別獨立爲經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、經取代或未經取代之矽烷基、氰基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷氧基、經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳氧基、經取代或未經取代之碳數7～30之芳烷基、鹵素原子、或經取代之羰基，於r1～r5爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_5或$R_{5'}$可相互鍵結而形成烴環，於s1～s3爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_6可相互鍵結而形成烴環；

R_7爲經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、或經取代或未經取代之碳數7～30之芳烷基；

r1～r5分別獨立爲0～4之整數；

s1～s3分別獨立爲0～3之整數]；

10.如上述1至9中任一項之芳香族胺衍生物，其係有機電致發光

元件用材料；

11.如上述1至9中任一項之芳香族胺衍生物，其係有機電致發光元件用電洞注入材料或電洞傳輸材料；

12.一種有機電致發光元件，其係於陰極與陽極之間夾持有至少含有發光層之包含一層或複數層之有機薄膜層者，並且該有機薄膜層之至少1層單獨或者作爲混合物之成分含有如上述1至9中任一項之芳香族胺衍生物；及

13.如上述12之有機電致發光元件，其中上述有機薄膜層具有電洞傳輸層，且該電洞傳輸層含有上述芳香族胺衍生物。

[發明之效果]

若將本發明之芳香族胺衍生物用作有機EL元件材料，則可獲得壽命較長且發光效率更高之有機電致發光元件。

【圖式簡單說明】

圖1係表示本發明之有機EL元件之一例的概略剖面圖。

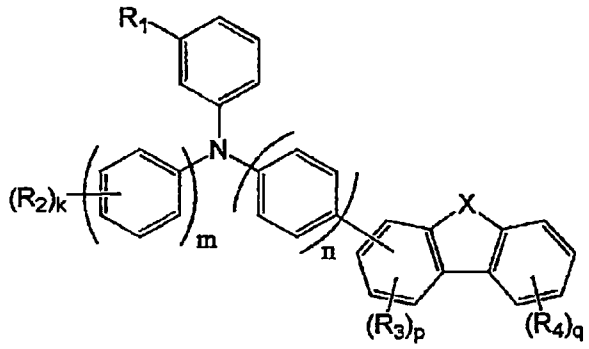
【實施方式】

於本說明書中，「經取代或未經取代之碳數a～b之X基」之表達中，「碳數a～b」表示X基未經取代之情形時之碳數，不包括X基經取代之情形時之取代基之碳數。

於本說明書中，所謂「氫原子」，包括中子數不同之同位素，即氕(protium)、氘(deuterium)及氚(tritium)。

本發明之芳香族胺衍生物係下述通式(1)所表示者。

[化10]



(1)

[式中，R_1爲經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基，

R_2分別獨立爲經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、經取代或未經取代之矽烷基、氰基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷氧基、經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳氧基、經取代或未經取代之碳數7～30之芳烷基、鹵素原子、或經取代之羰基，於k爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_2可相互鍵結而形成烴環，

R_3及R_4分別獨立爲經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、經取代或未經取代之矽烷基、氰基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷氧基、經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳氧基、經取代或未經取代之碳數7～30之芳烷基、鹵素原子、或經取代之羰基，於p爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_3可相互鍵結而形成烴環，於q爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_4可相互鍵結而形成烴環，

X爲氧原子或硫原子；

k爲0～5之整數；

m爲1～2之整數；

n爲1～2之整數；

p爲0～3之整數；

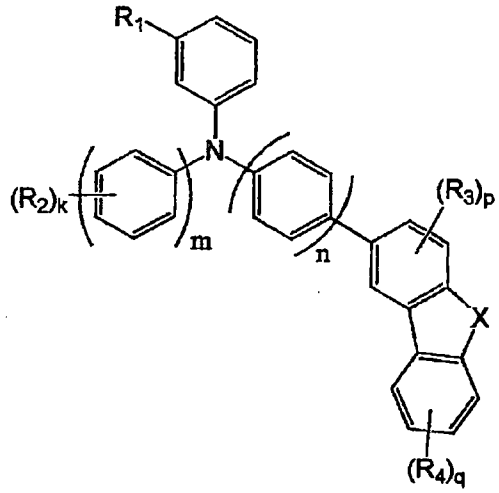
q爲0～4之整數。]

本發明之芳香族胺衍生物具有經由對伸苯基鍵結有二苯并呋喃基或二苯并噻吩基之結構，藉此使用其而獲得之有機EL元件壽命延長。於不具有上述結構之情形時，本發明獲得之長壽命化無法實現。

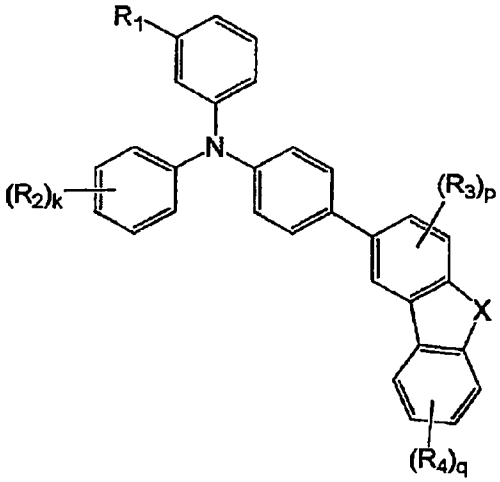
本發明之芳香族胺衍生物之分子量較佳爲300～2000，該分子量進而較佳爲400～1500，尤佳爲500～1200。若分子量爲300～2000，則可進行利用昇華之精製，其結果爲可進行化合物之高純度化，使用其而獲得之元件之性能提高。又，若分子量爲300～2000，則可利用蒸鍍法製成元件，因此較佳。

作爲上述式(1)所表示之本發明之芳香族胺衍生物，較佳爲下述式(2)～(10)中之任一者所表示者。

[化11]

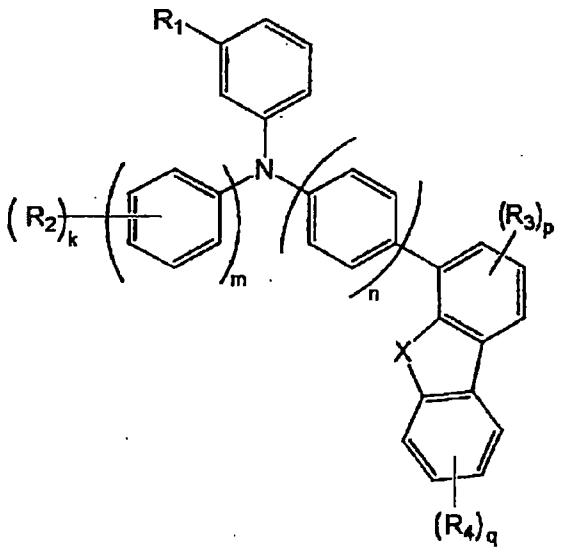


(2)

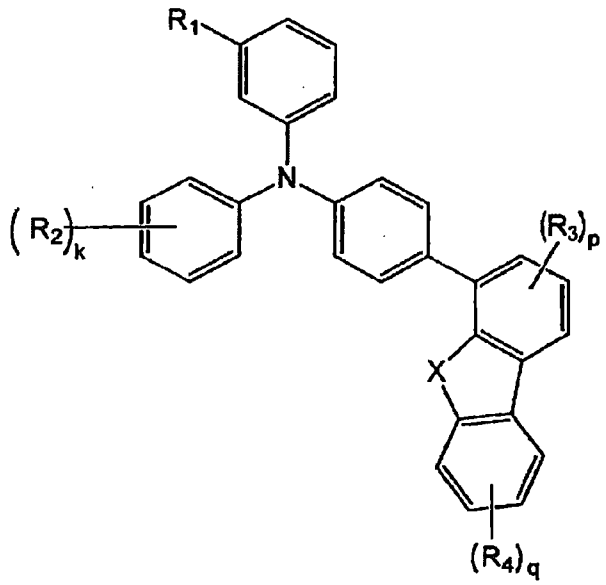


(3)

[化12]

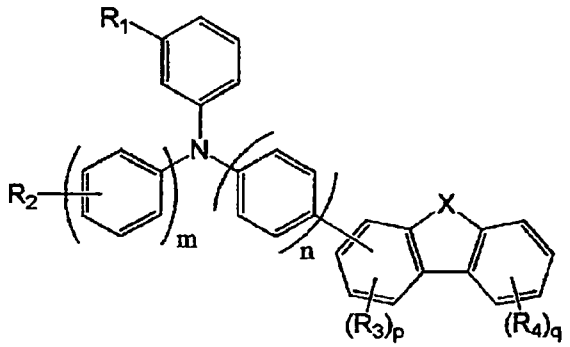


(4)

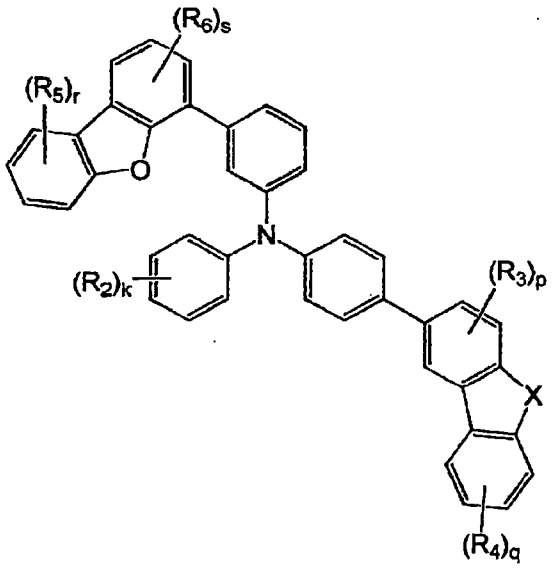


(5)

[化13]

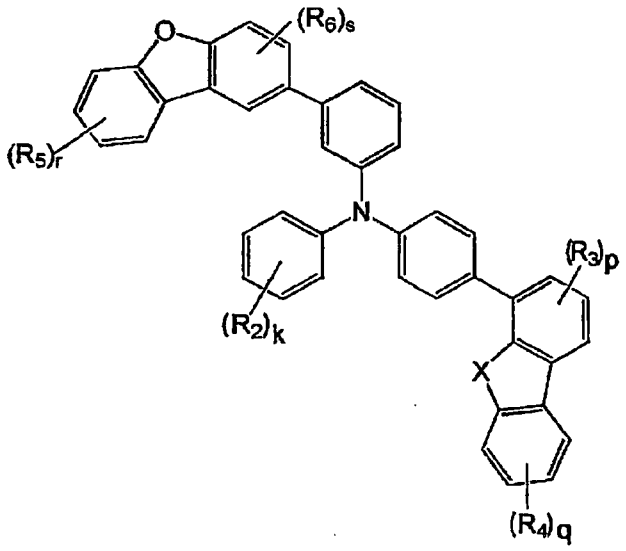


(6)

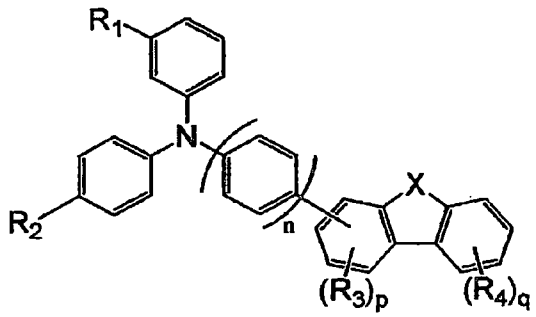


(7)

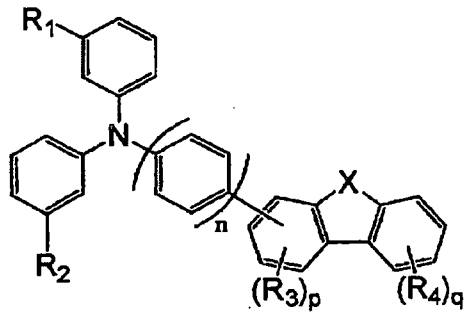
[化14]



(8)



(9)



(10)

[於式(2)～(10)中，R_1、R_2、R_3、R_4、X、k、m、n、p及q與式(1)中者相同；

又，式(7)中之R_5及R_6分別獨立爲經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、經取代或未經取代之矽烷基、氰基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷氧基、經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳氧基、經取代或未經取

代之碳數7～30之芳烷基、鹵素原子、或經取代之羰基，於r爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_5可相互鍵結而形成烴環，於s爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_6可相互鍵結而形成烴環；

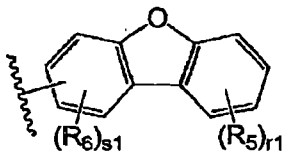
r爲0～4之整數，

s爲0～3之整數]

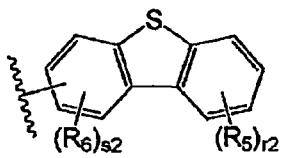
本發明之芳香族胺衍生物若爲上述式(9)所表示者，則可獲得長壽命之有機EL元件，因此較佳，另一方面，若爲上述式(10)所表示者，則就發光效率之觀點而言較佳。

上述式(1)～(4)中之R_1及R_2分別獨立地較佳爲下述式(11-1)～(11-4)中之任一者所表示者。

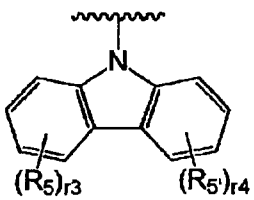
[化15]



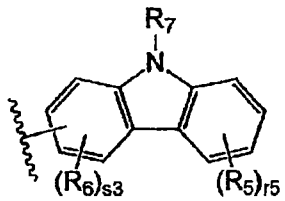
(11-1)



(11-2)



(11-3)



(11-4)

[式(11-1)～(11-4)中，R_5、$R_{5'}$及R_6分別獨立爲經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、經取代或未經取代之矽烷基、氰基、經取代或未經取代之碳數1

～30之烷氧基、經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳氧基、經取代或未經取代之碳數7～30之芳烷基、鹵素原子、或經取代之羰基，於r1～r5爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_5或$R_{5'}$可相互鍵結而形成烴環，於s1～s3爲2以上之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_6可相互鍵結而形成烴環；

R_7爲經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、或經取代或未經取代之碳數7～30之芳烷基；

r1～r5分別獨立爲0～4之整數；

s1～s3分別獨立爲0～3之整數。]

作爲本發明之芳香族胺衍生物，較佳爲上述式(9)或(10)所表示、且R_2爲上述式(11-1)～(11-4)中之任一者所表示者。

作爲上述芳基之具體例，例如可列舉：苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、聯苯基、4-甲基聯苯基、4-乙基聯苯基、4-環己基聯苯基、蒽基、稠四苯基、聯三苯基、三聯苯基、3,5-二氯苯基、萘基、5-甲基萘基、菲基、芴基、苯并菲基、聯三苯基、苯并蒽基、苯并芴基、稠五苯基、芘基、五苯基、苝基、芴基、茀基、茚基、苊基、芴基、苉基等，較佳爲苯基、聯苯基、萘基。

作爲上述雜芳基之具體例，可列舉：吡咯基、呋喃基、噻吩基、矽雜環戊二烯基、吡啶基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、咪唑基、嘧啶基、咔唑基、硒吩基、㗁二唑基、三唑基、吡咑基、嗒咑基、三咑基、喹㗁啉基、吖啶基、咪唑并[1,2-a]吡啶基、咪唑并[1,2-a]嘧啶基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基等。

作爲上述烷基之具體例，可列舉：甲基、乙基、丙基、異丙

基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、羥基甲基、1-羥基乙基、2-羥基乙基、2-羥基異丁基、1,2-二羥基乙基、1,3-二羥基異丙基、2,3-二羥基-第三丁基、1,2,3-三羥基丙基等，較佳爲甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基、第三丁基。

作爲上述環烷基之具體例，例如可列舉：環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環戊基甲基、環己基甲基、環己基乙基、4-氟環己基、1-金剛烷基、2-金剛烷基、1-降萡基、2-降萡基等，較佳爲環戊基、環己基。

作爲上述鹵化烷基，可列舉上述烷基之1個或2個以上之氫原子經選自氟、氯、碘及溴中之至少1種鹵素原子取代而獲得的基。

作爲上述芳烷基，可列舉具有上述烷基作爲烷基部位、且具有上述芳基作爲芳基部位的基。

鹵素原子之具體例爲氟、氯、溴。

作爲鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_1～R_6及$R_{5'}$相互鍵結而形成之烴環的具體例，可列舉上述作爲芳基或環烷基所記載之環。

上述通式(1)～(10)及(11-1)～(11-4)中之R_3～R_7及$R_{5'}$較佳爲分別獨立爲成環碳數6～16(更佳爲成環碳數6～10)之芳基、成環原子數5～16(更佳爲成環原子數5～10)之雜芳基、碳數1～10(更佳爲碳數1～6)之直鏈狀或支鏈狀之烷基、碳數1～10(更佳爲碳數1～6)之直鏈狀或支鏈狀之鹵化烷基、成環碳數3～10(更佳爲成環碳數5～7)之環烷基、碳數3～10(更佳爲碳數3～6)之三烷基矽烷基、成環碳數18～30(更佳爲成環碳數18～24)之三芳基矽烷基、碳數8～15(更佳爲碳數8～12)之烷基芳基矽烷基(芳基部分之成環碳數較佳爲6～14、更佳爲6～10)、或鹵素原子(更佳爲氟原子)。鄰接之成環碳上所鍵結之複數個R_3～R_6及$R_{5'}$亦可分別獨立地相互鍵結而形成烴環。

作爲上述三烷基矽烷基之具體例，例如可列舉：三甲基矽烷基、乙烯基二甲基矽烷基、三乙基矽烷基、三丙基矽烷基、丙基二甲基矽烷基、三丁基矽烷基、第三丁基二甲基矽烷基、三戊基矽烷基、三庚基矽烷基、三己基矽烷基等，較佳爲三甲基矽烷基、三乙基矽烷基。矽烷基上所取代之烷基可相同亦可不同。

作爲上述三芳基矽烷基之具體例，例如可列舉：三苯基矽烷基、三萘基矽烷基、三蒽基矽烷基等，較佳爲三苯基矽烷基。矽烷基上所取代之芳基可相同亦可不同。

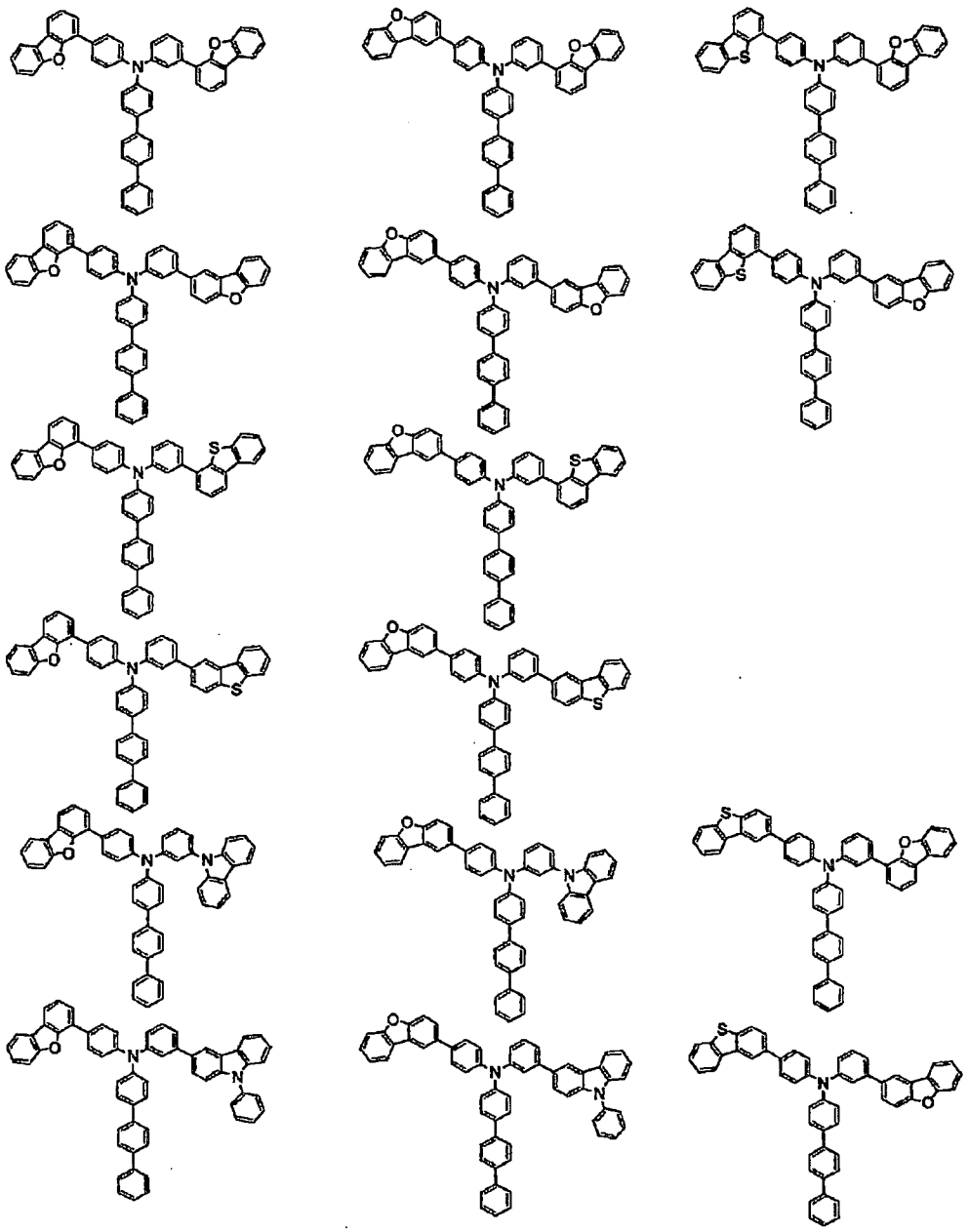
作爲上述烷基芳基矽烷基之具體例，例如可列舉：二甲基苯基矽烷基、二乙基苯基矽烷基、二丙基苯基矽烷基、二丁基苯基矽烷基、二戊基苯基矽烷基、二庚基苯基矽烷基、二己基苯基矽烷基、二甲基萘基矽烷基、二丙基萘基矽烷基、二丁基萘基矽烷基、二戊基萘基矽烷基、二庚基萘基矽烷基、二己基萘基矽烷基、二甲基蒽基矽烷基、二乙基蒽基矽烷基、二丙基蒽基矽烷基、二丁基蒽基矽烷基、二戊基蒽基矽烷基、二庚基蒽基矽烷基、二己基蒽基矽烷基、二苯基甲基等，較佳爲二甲基苯基矽烷基、二乙基苯基矽烷基、二苯基甲基。

作爲上述及後述之所謂「經取代或未經取代」之情形時的任意取代基，可列舉：鹵素原子、氰基、碳數1～20(較佳爲1～5)之烷基、碳數3～20(較佳爲5～12)之環烷基、碳數1～20(較佳爲1～5)之烷氧基、碳數1～20(較佳爲1～5)之鹵化烷基、碳數1～20(較佳爲1～5)之鹵烷氧基、碳數1～10(較佳爲1～5)之烷基矽烷基、成環碳數6～30(較佳爲6～18)之芳基、成環碳數6～30(較佳爲6～18)之芳氧基、碳數6～30(較佳爲6～18)之芳基矽烷基、碳數7～30(較佳爲7～20)之芳烷基、及成環原子數5～30之(較佳爲5～18)雜芳基。該等之具體例與上述者相同。

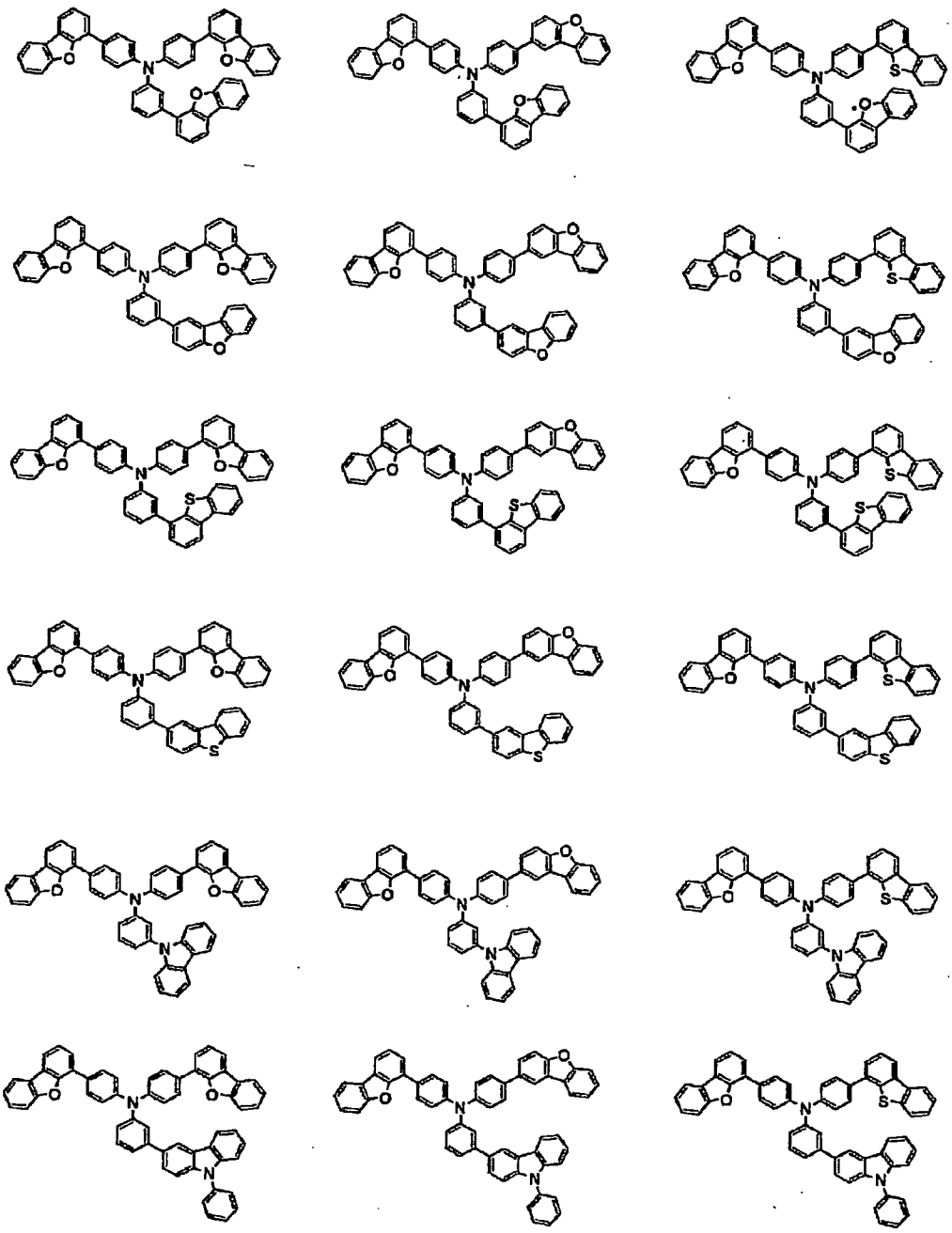
作爲上述式(1)～(10)中之任一者所表示之芳香族胺衍生物之具體

例，可列舉下述者。

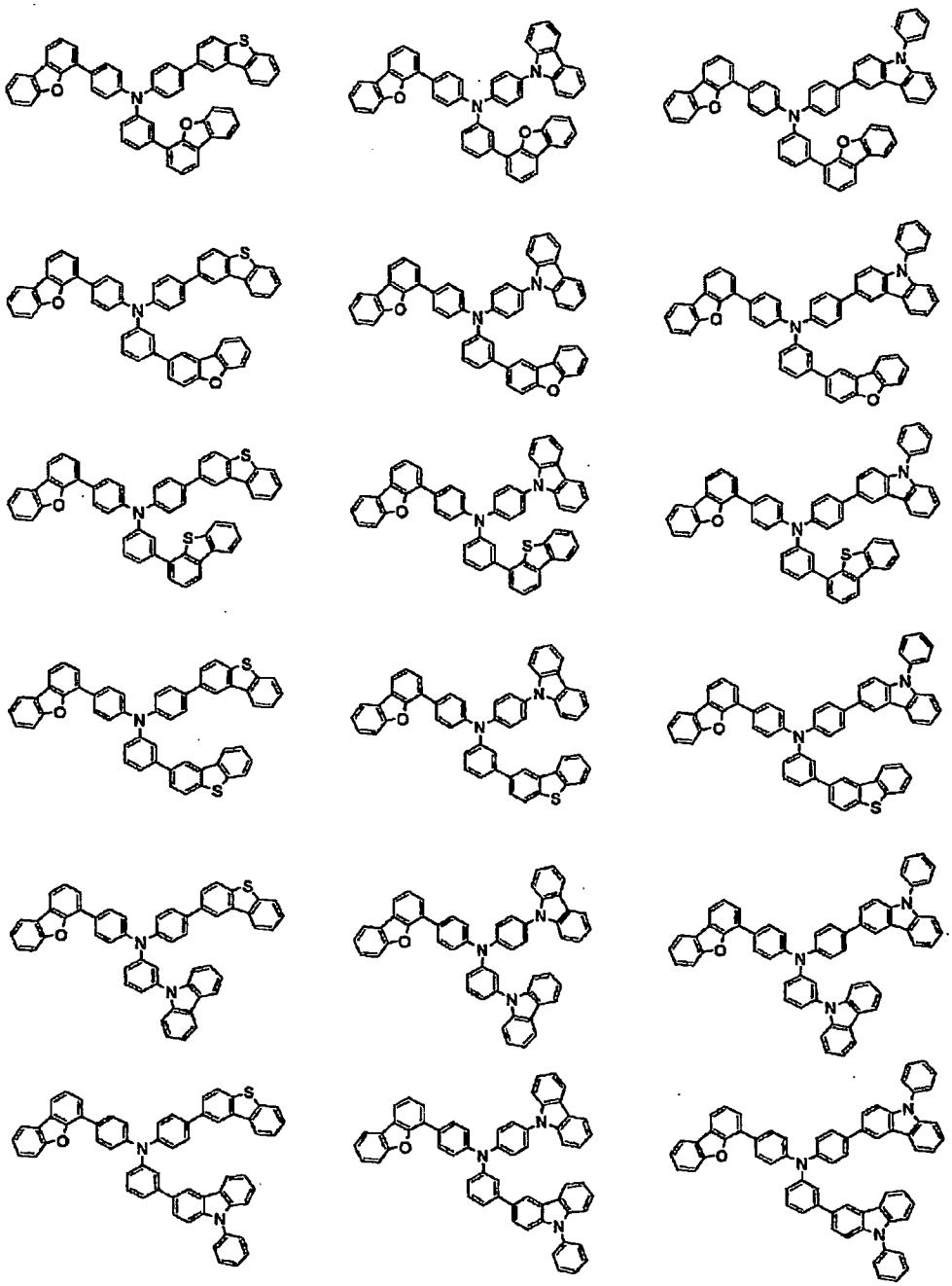
[化16]



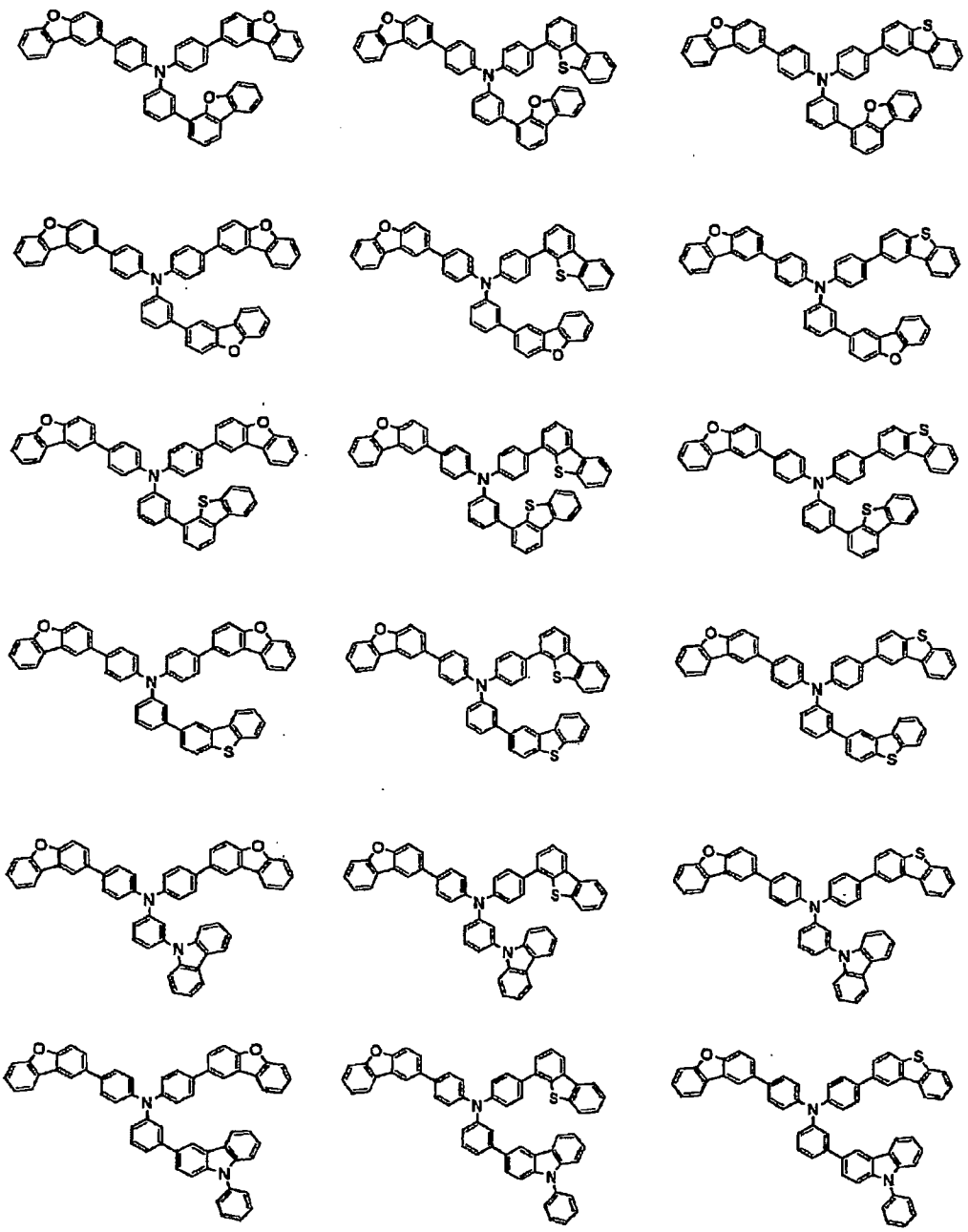
[化17]



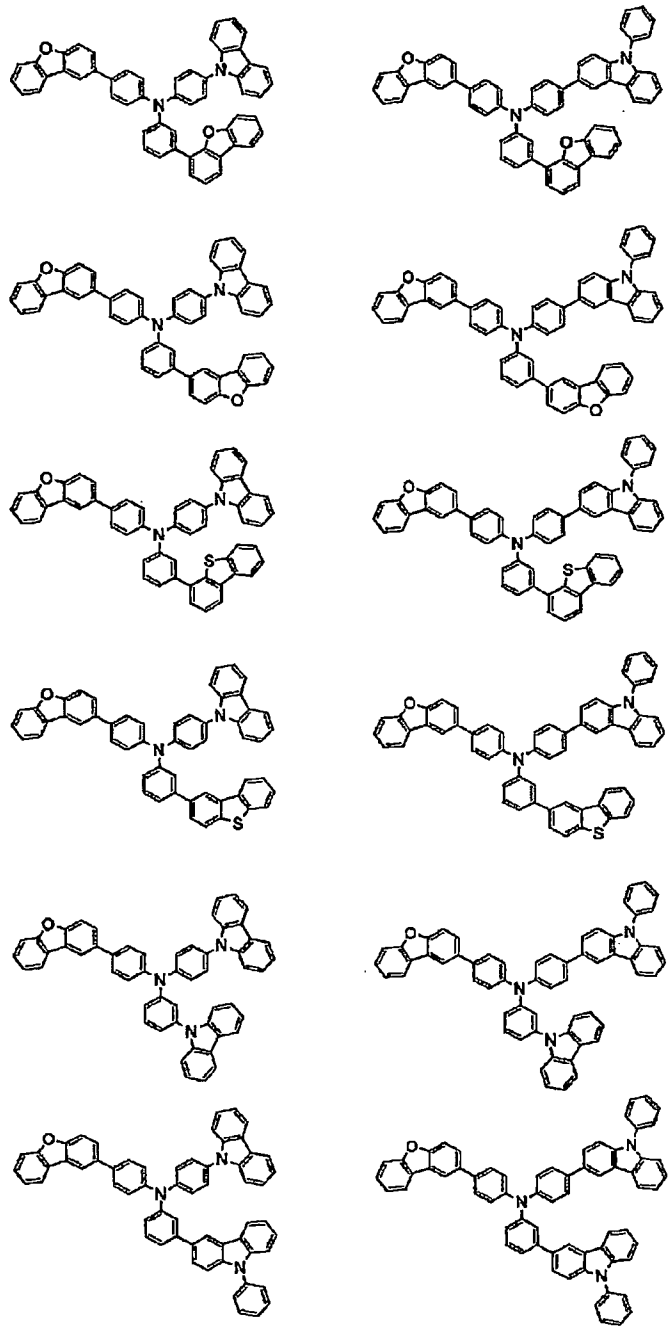
[化18]



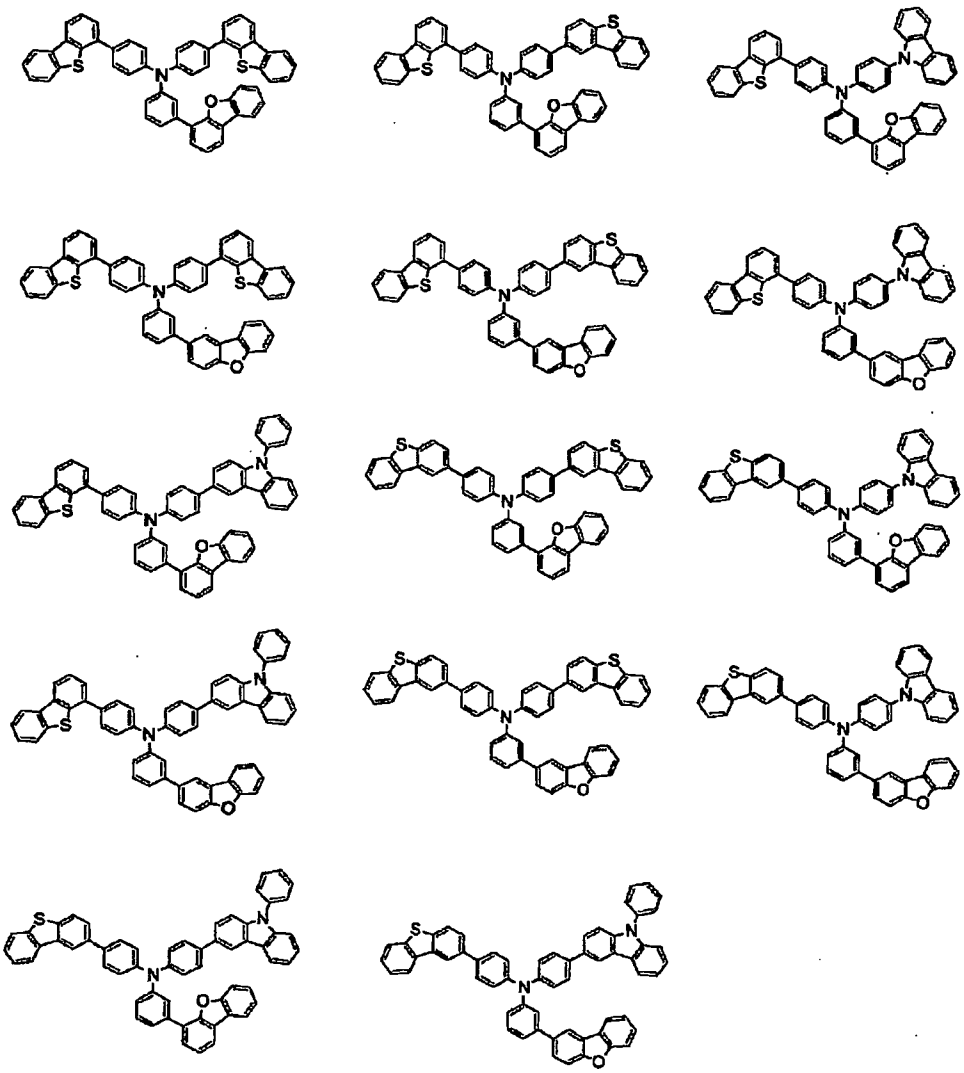
[化19]



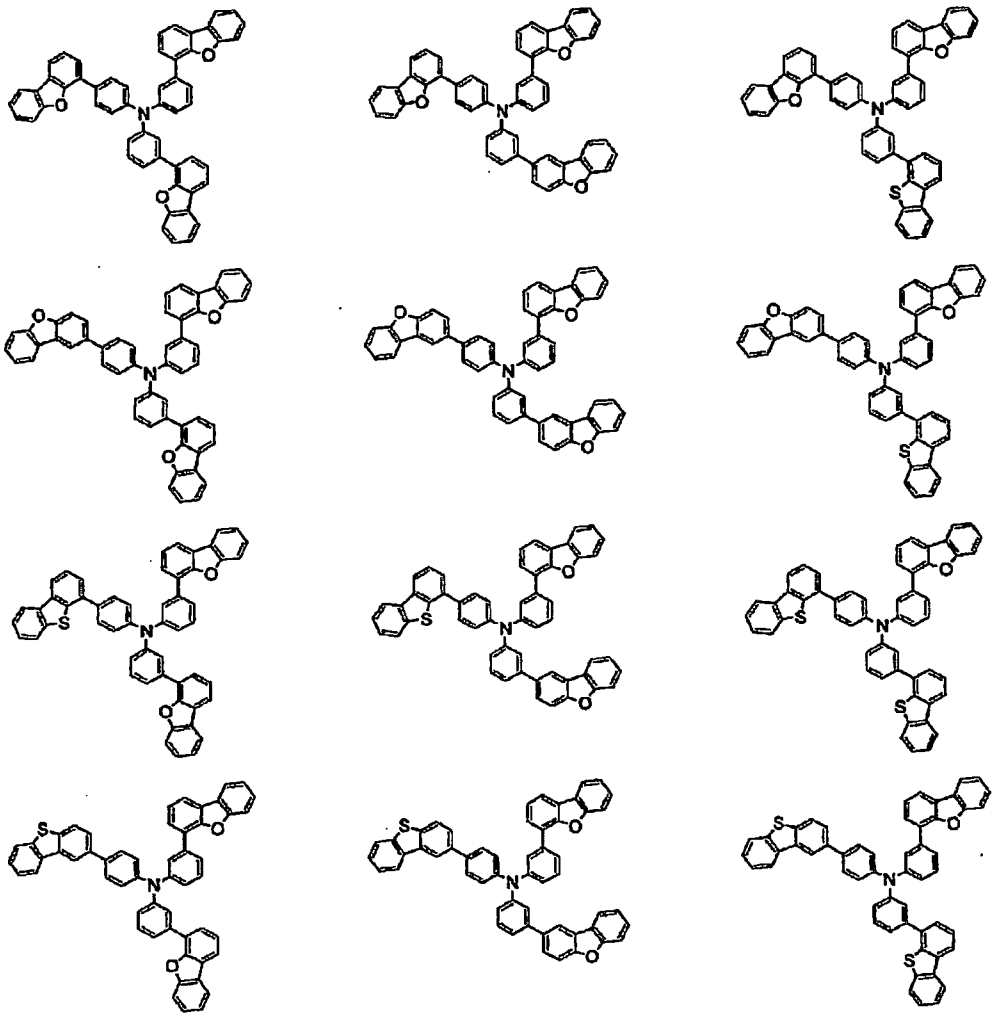
[化20]



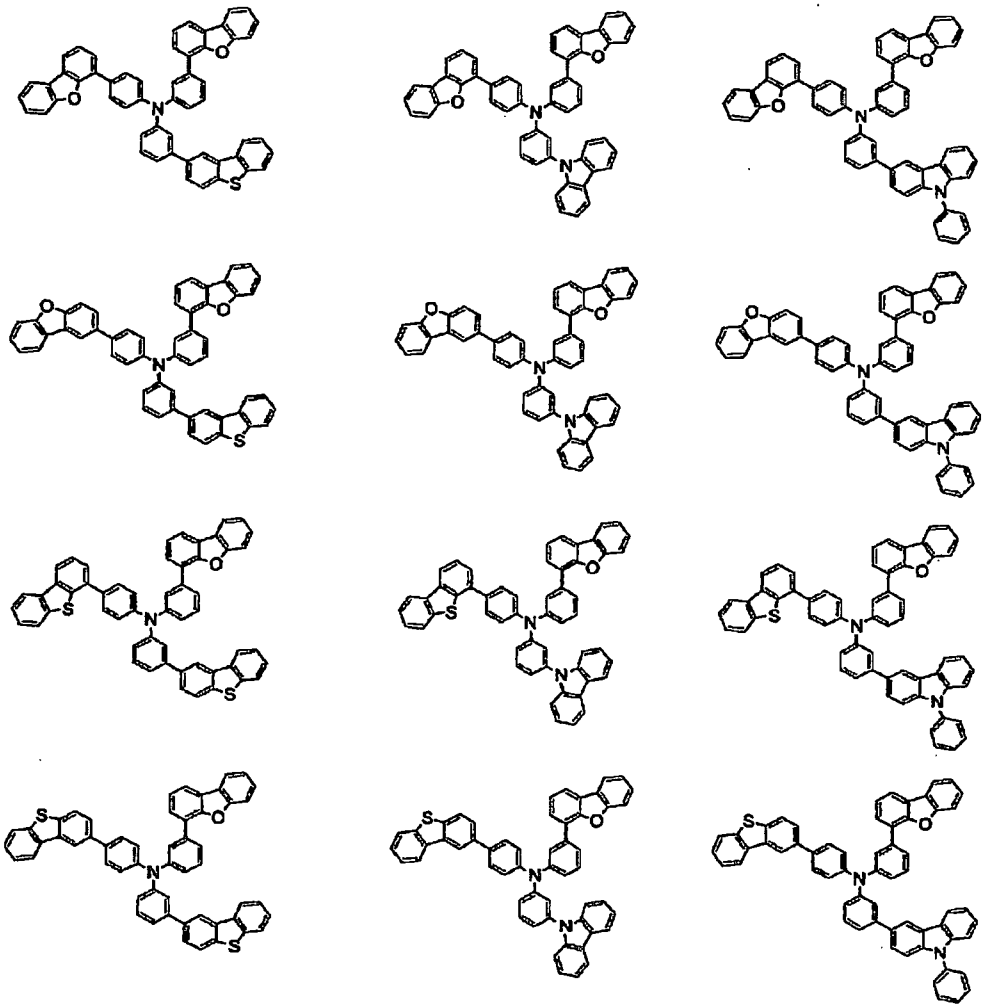
[化21]



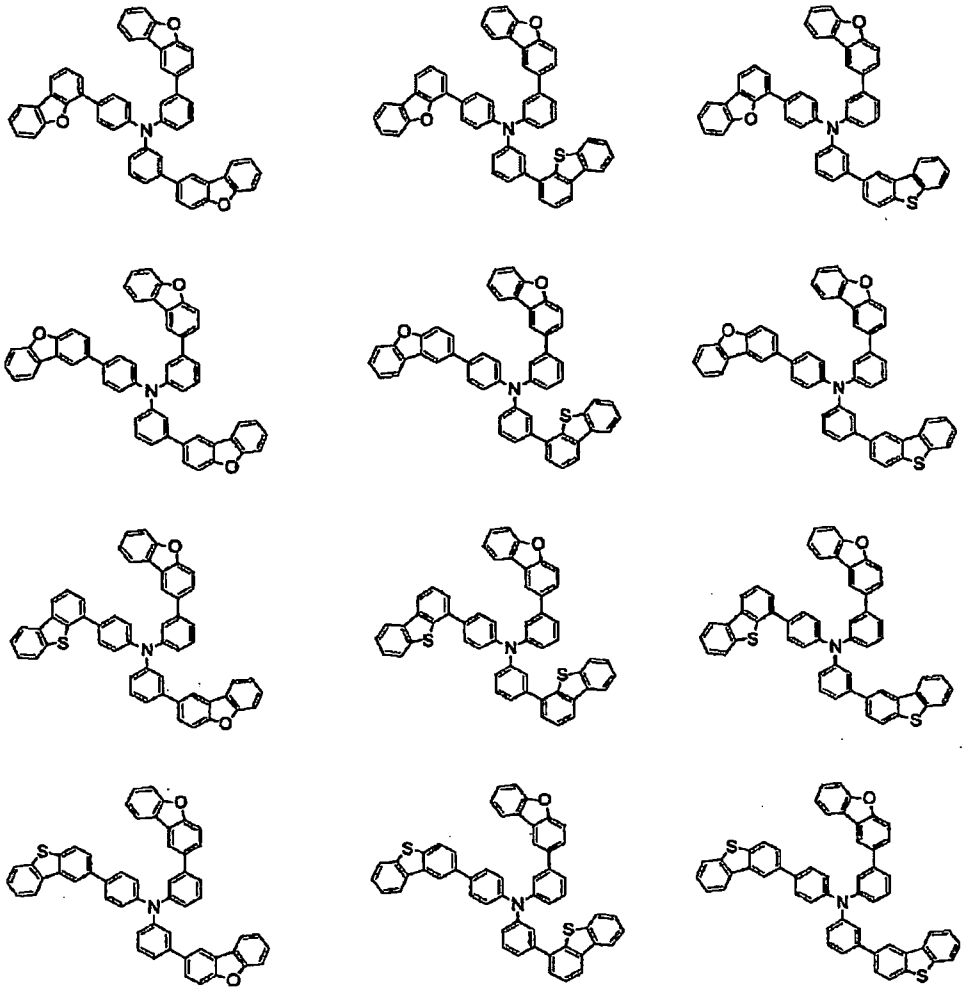
[化22]



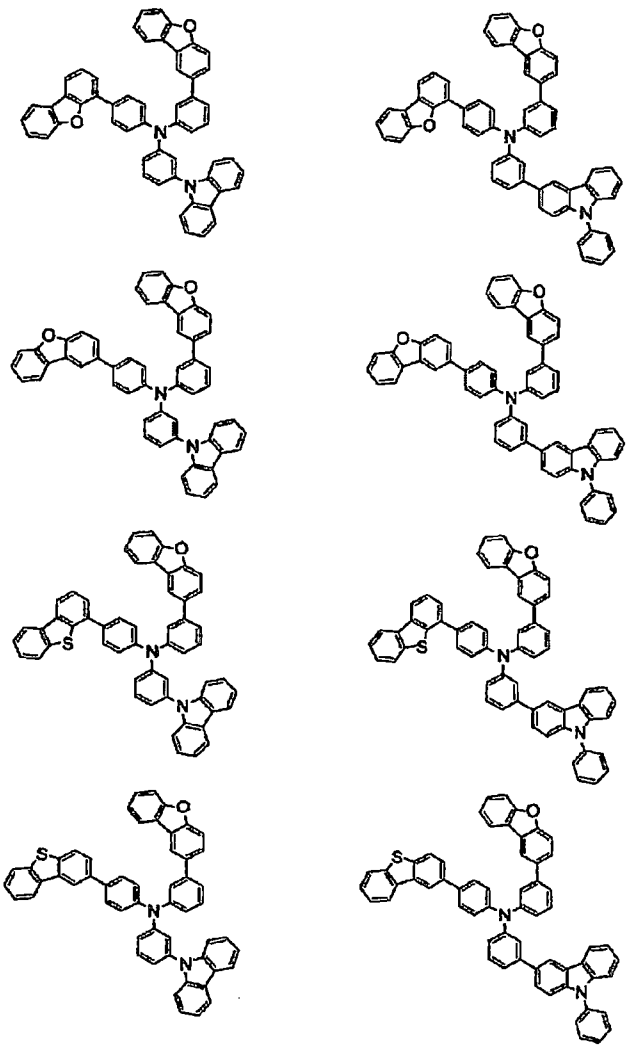
[化23]



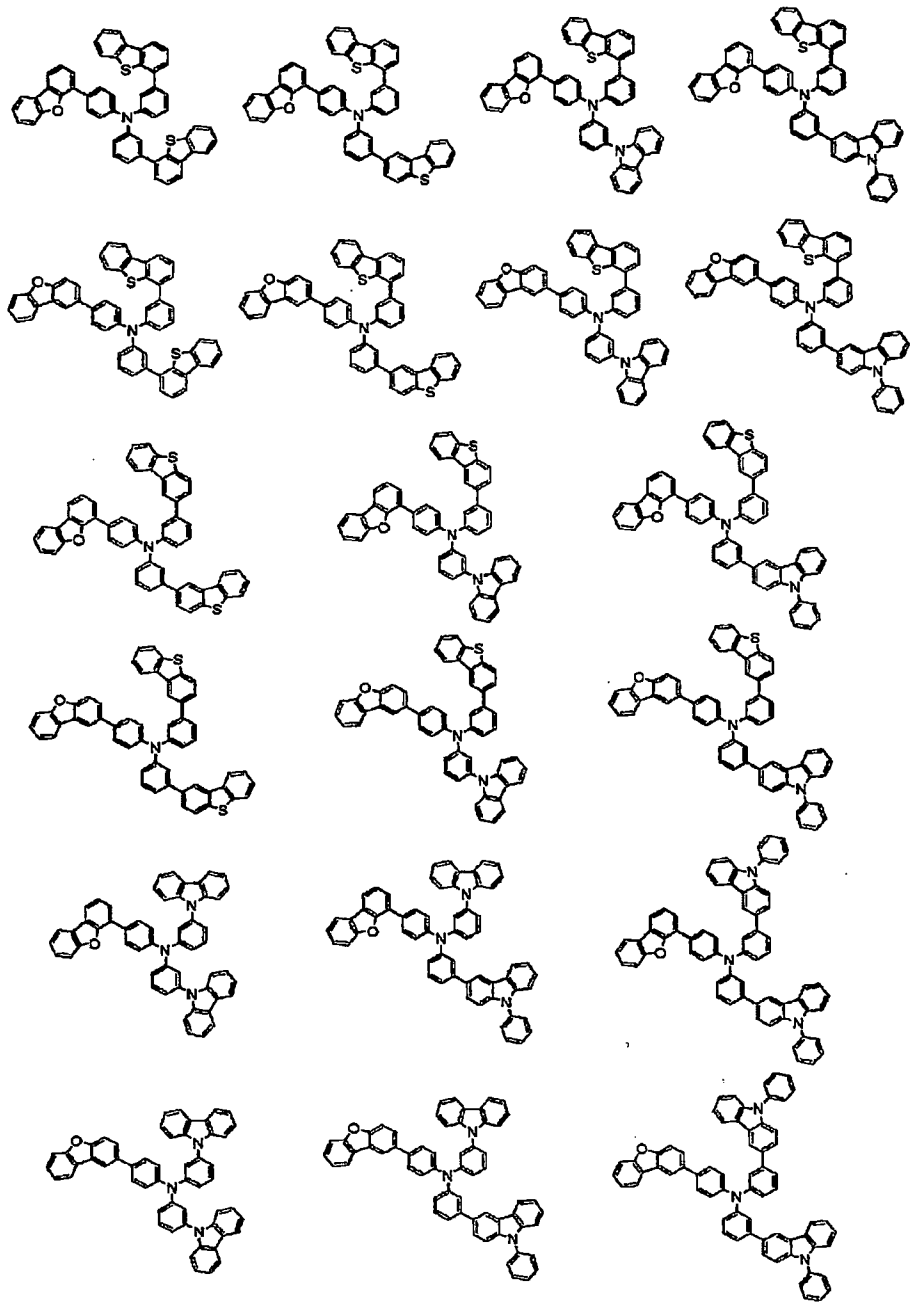
[化24]



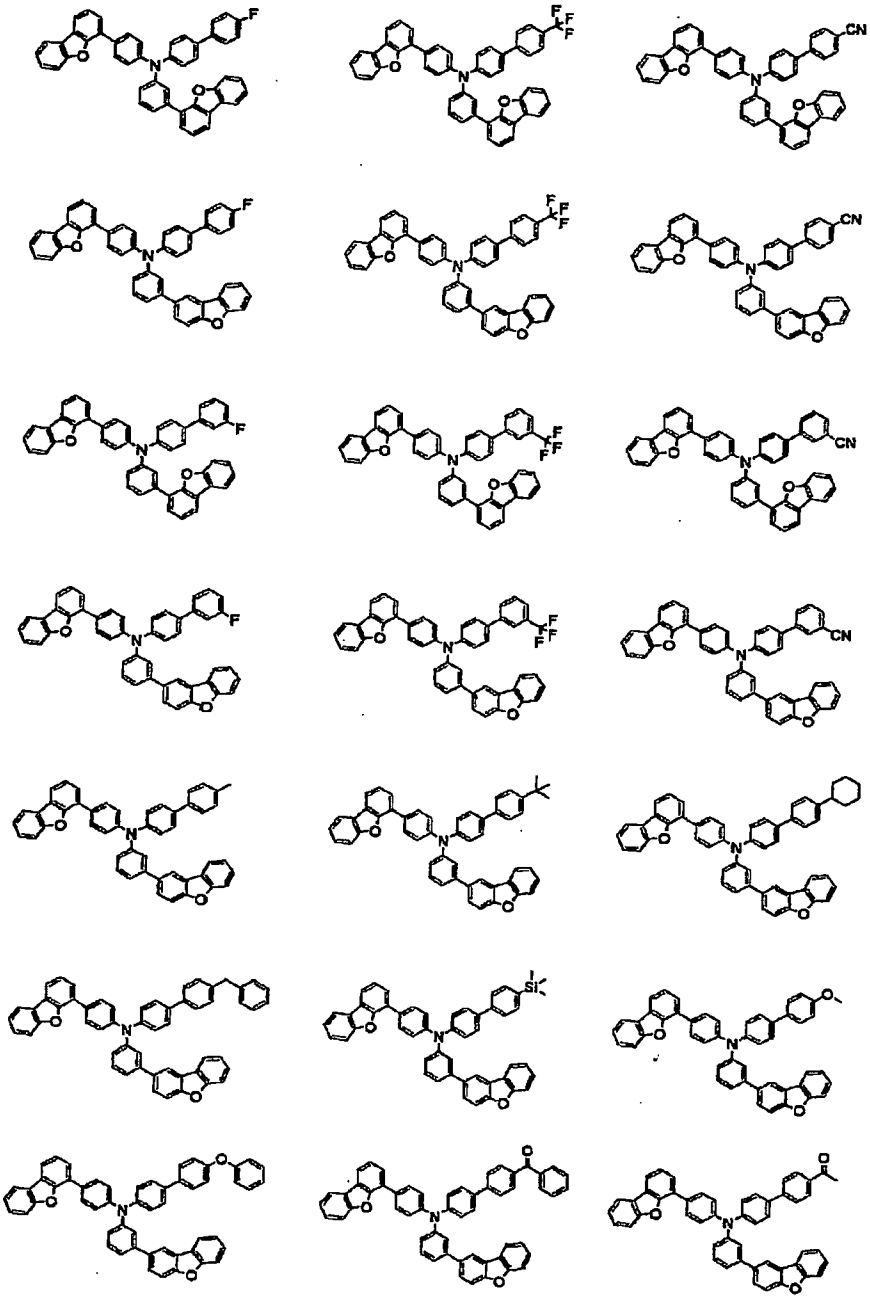
[化25]



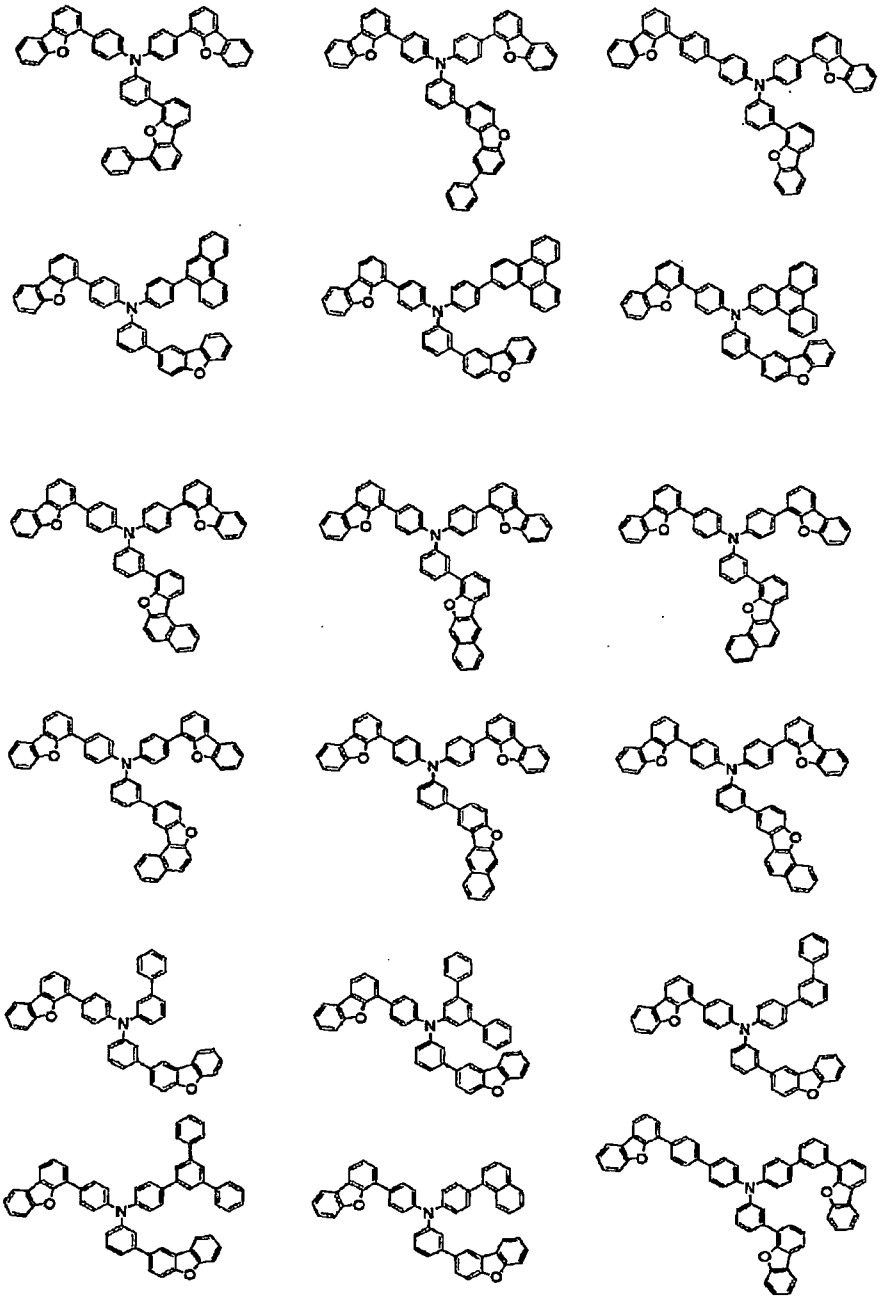
[化26]



[化27]



[化28]



(有機EL元件)

繼而，對本發明之有機EL元件進行說明。

本發明之有機EL元件之特徵在於：於陰極與陽極之間具有包含發光層之包含一層或複數層的有機薄膜層，且該有機薄膜層中之至少1層含有前述之本發明之芳香族胺衍生物。本發明之芳香族胺衍生物含有於本發明之有機EL元件之有機薄膜層中的至少一層中，藉此可期待有機EL元件之高發光效率化、長壽命化。

作爲含有本發明之芳香族胺衍生物之有機薄膜層之例，可列舉：電洞傳輸層、發光層、間隔層、及障壁層等，但並不限定於該等。本發明之芳香族胺衍生物尤佳爲含於電洞傳輸層中。又，發光層較佳爲含有螢光發光材料或磷光發光材料。

本發明之有機EL元件可爲螢光或磷光發光型之單色發光元件，亦可爲螢光/磷光混合型之白色發光元件，可爲具有單獨發光單元之簡易型，亦可爲具有複數個發光單元之串疊型。此處，所謂「發光單元」，係指：含有一層以上之有機層、其中之一層爲發光層、可藉由注入之電洞與電子再結合而發光的最小單元。

因此，作爲簡易型有機EL元件之代表性元件構成，可列舉以下之元件構成。

(1)陽極/發光單元/陰極

又，上述發光單元可爲具有複數層磷光發光層或螢光發光層之積層型，於該情形時，爲了防止磷光發光層中生成之激子擴散至螢光發光層中，各發光層之間可具有間隔層。將發光單元之代表性層構成示於以下。

(a)電洞傳輸層/發光層(/電子傳輸層)

(b)電洞傳輸層/第一磷光發光層/第二磷光發光層(/電子傳輸層)

(c)電洞傳輸層/磷光發光層/間隔層/螢光發光層(/電子傳輸層)

(d)電洞傳輸層/第一磷光發光層/第二磷光發光層/間隔層/螢光發光層(/電子傳輸層)

(e)電洞傳輸層/第一磷光發光層/間隔層/第二磷光發光層/間隔層/螢光發光層(/電子傳輸層)

(f)電洞傳輸層/磷光發光層/間隔層/第一螢光發光層/第二螢光發光層(/電子傳輸層)

上述各磷光或螢光發光層可設爲分別顯示互不相同之發光色

者。具體而言，於上述積層發光層(d)中，可列舉電洞傳輸層/第一磷光發光層(紅色發光)/第二磷光發光層(綠色發光)/間隔層/螢光發光層(藍色發光)/電子傳輸層等層構成。

再者，各發光層與電洞傳輸層或間隔層之間可適當設置電子障壁層。又，各發光層與電子傳輸層之間可適當設置電洞障壁層。藉由設置電子障壁層或電洞障壁層，可將電子或電洞封閉於發光層內，提高發光層中之電荷之再結合機率，而提高發光效率。

作爲串疊型有機EL元件之代表性元件構成，可列舉以下之元件構成。

(2)陽極/第一發光單元/中間層/第二發光單元/陰極

此處，作爲上述第一發光單元及第二發光單元，例如可分別獨立地選擇與上述之發光單元相同者。

上述中間層通常亦稱爲中間電極、中間導電層、電荷產生層、電子奪取層、連接層、中間絕緣層，可使用對第一發光單元供給電子、對第二發光單元供給電洞之公知之材料構成。

圖1中表示本發明之有機EL元件之一例的概略構成。有機EL元件1具有：基板2、陽極3、陰極4、及配置於該陽極3與陰極4之間之發光單元10。發光單元10具有發光層5，該發光層5包括含有磷光主體材料與磷光摻雜劑之至少1層磷光發光層。發光層5與陽極3之間可形成電洞傳輸層6等，發光層5與陰極4之間可形成電子傳輸層7等。又，於發光層5之陽極3側可設置電子障壁層，於發光層5之陰極4側可設置電洞障壁層。藉此，可將電子或電洞封閉於發光層5中而提高發光層5中之激子之生成機率。

再者，於本說明書中，將與螢光摻雜劑組合之主體稱作螢光主體，將與磷光摻雜劑組合之主體稱作磷光主體。螢光主體與磷光主體並非僅根據分子結構進行區分。即，所謂磷光主體，意指含有磷光摻

雜劑之構成磷光發光層之材料，並不意味著無法用作構成螢光發光層之材料。螢光主體亦相同。

(基板)

本發明之有機EL元件較佳爲於透光性基板上進行製作。透光性基板爲支撐有機EL元件之基板，較佳爲400 nm～700 nm之可見區域之光之透過率爲50%以上且平滑的基板。具體而言，可列舉：玻璃板、聚合物板等。作爲玻璃板，尤其可列舉使用鈉鈣玻璃、含鋇/鍶之玻璃、鉛玻璃、鋁矽酸玻璃、硼矽酸玻璃、鋇硼矽酸玻璃、石英等作爲原料而成者。又，作爲聚合物板，可列舉使用聚碳酸酯、丙烯酸系樹脂、聚對苯二甲酸乙二酯、聚醚硫醚、聚碸等作爲原料而成者。

(陽極)

有機EL元件之陽極爲承擔將電洞注入至電洞傳輸層或發光層中之作用者，使用具有4.5 eV以上之功函數者較爲有效。作爲陽極材料之具體例，可列舉：氧化銦錫合金(ITO)、氧化錫(NESA)、氧化銦鋅氧化物、金、銀、鉑、銅等。陽極可藉由以蒸鍍法或濺鍍法等方法使該等電極物質形成薄膜而製作。於自陽極擷取源自發光層之發光的情形時，較佳爲使陽極之可見區域之光之透過率大於10%。又，陽極之片電阻較佳爲數百Ω/□以下。陽極之膜厚亦取決於材料，通常於10 nm～1 μm、較佳爲10 nm～200 nm之範圍中選擇。

(陰極)

陰極爲承擔將電子注入至電子注入層、電子傳輸層或發光層中之作用者，較佳爲由功函數較小之材料形成者。陰極材料並無特別限定，具體而言，可使用銦、鋁、鎂、鎂-銦合金、鎂-鋁合金、鋁-鋰合金、鋁-鈧-鋰合金、鎂-銀合金等。陰極亦與陽極相同地，可藉由以蒸鍍法或濺鍍法等方法形成薄膜而製作。又，視需要亦可自陰極側擷取發光。

(發光層)

發光層爲具有發光功能之有機層，於採用摻雜系統之情形時，含有主體材料與摻雜劑材料。此時，主體材料主要具有促進電子與電洞之再結合、將激子封閉於發光層內之功能，摻雜劑材料具有使再結合所獲得之激子有效發光之功能。

於磷光元件之情形時，主體材料主要具有將摻雜劑所生成之激子封閉於發光層內之功能。

此處，上述發光層例如可採用將電子傳輸性之主體與電洞傳輸性之主體組合等而調整發光層內之載子平衡的雙主體(亦稱爲主體、輔主體)。

又，亦可採用藉由裝入兩種以上量子產率較高之摻雜劑材料而使各摻雜劑發光的雙摻雜劑。具體而言，可列舉如下態樣：藉由將主體、紅色摻雜劑及綠色摻雜劑進行共蒸鍍，而使發光層共通化而實現黃色發光。

上述發光層藉由製成複數層發光層積層而成之積層體，可使電子與電洞蓄積於發光層界面上，使再結合區域集中於發光層界面，而提高量子效率。

電洞對發光層之注入容易度與電子之注入容易度可不同，又，發光層中之電洞與電子之移動率所表示之電洞傳輸能與電子傳輸能亦可不同。

發光層可藉由例如蒸鍍法、旋轉塗佈法、LB(Langmuir-Blodgett，朗繆爾-布洛傑特)法等公知之方法而形成。又，藉由利用旋轉塗佈法等將溶劑中溶解有樹脂等黏合劑與材料化合物之溶液進行薄膜化，亦可形成發光層。

發光層較佳爲分子沈積膜。所謂分子沈積膜，爲自氣相狀態之材料化合物沈積而形成之薄膜，或自溶液狀態或液相狀態之材料化合

物固體化而形成之膜，通常該分子沈積膜與由LB法形成之薄膜(分子累積膜)可根據凝聚結構、高次結構之差異、或由此引起之功能上之差異而進行區分。

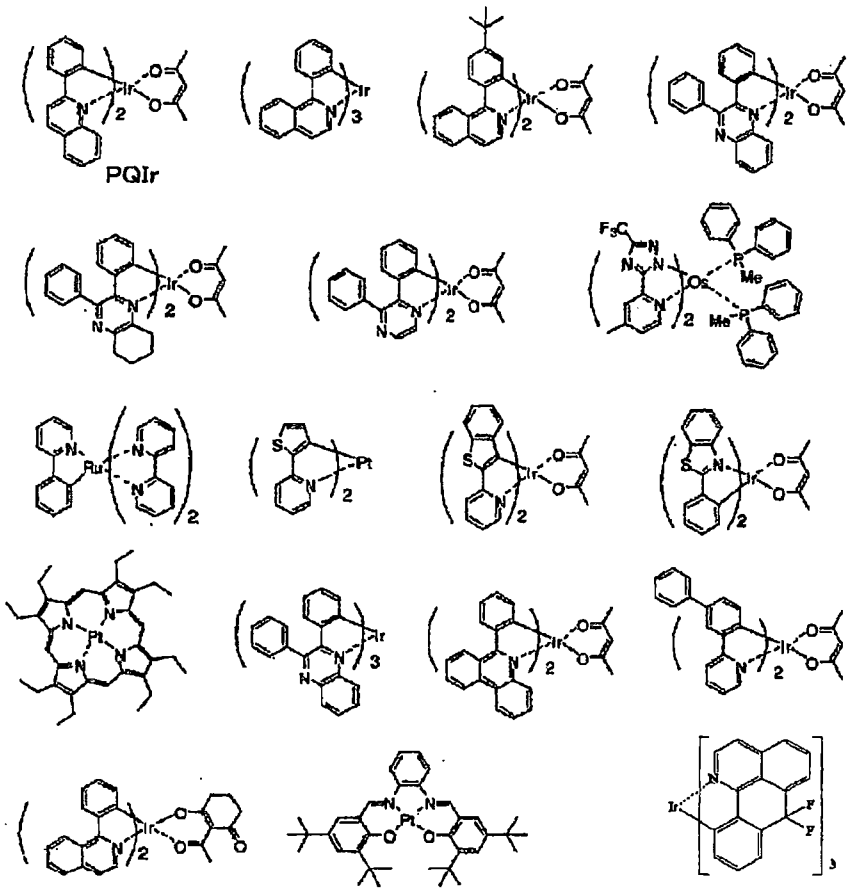
(磷光發光層)

形成發光層之磷光摻雜劑(磷光發光材料)爲可自三重激發態進行發光之化合物，只要自三重激發態進行發光則並無特別限定，較佳爲含有選自Ir、Pt、Os、Au、Cu、Re及Ru中之至少一種金屬與配位子的有機金屬錯合物。上述配位子較佳爲具有鄰位金屬鍵。就磷光量子產率較高、可進一步提高發光元件之外部量子效率方面而言，較佳爲含有選自Ir、Os及Pt中之金屬原子之金屬錯合物，更佳爲銥錯合物、鋨錯合物、鉑錯合物等金屬錯合物，進而較佳爲銥錯合物及鉑錯合物，尤佳爲鄰位金屬化銥錯合物。

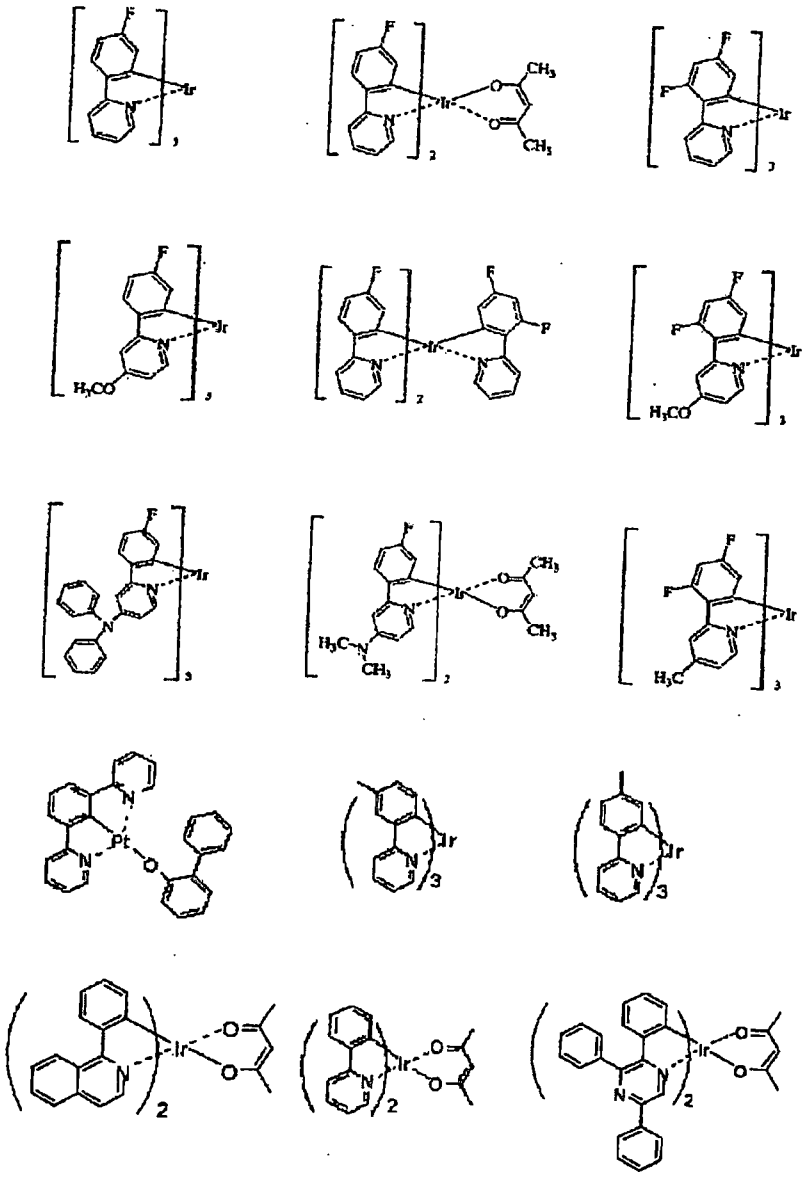
磷光摻雜劑於發光層中之含量並無特別限制，可根據目的而適當選擇，例如，較佳爲0.1～70質量%，更佳爲1～30質量%。若磷光摻雜劑之含量爲0.1質量%以上，則可獲得充分之發光，若爲70質量%以下，則可避免濃度淬滅。

將較佳之有機金屬錯合物之具體例示於以下。

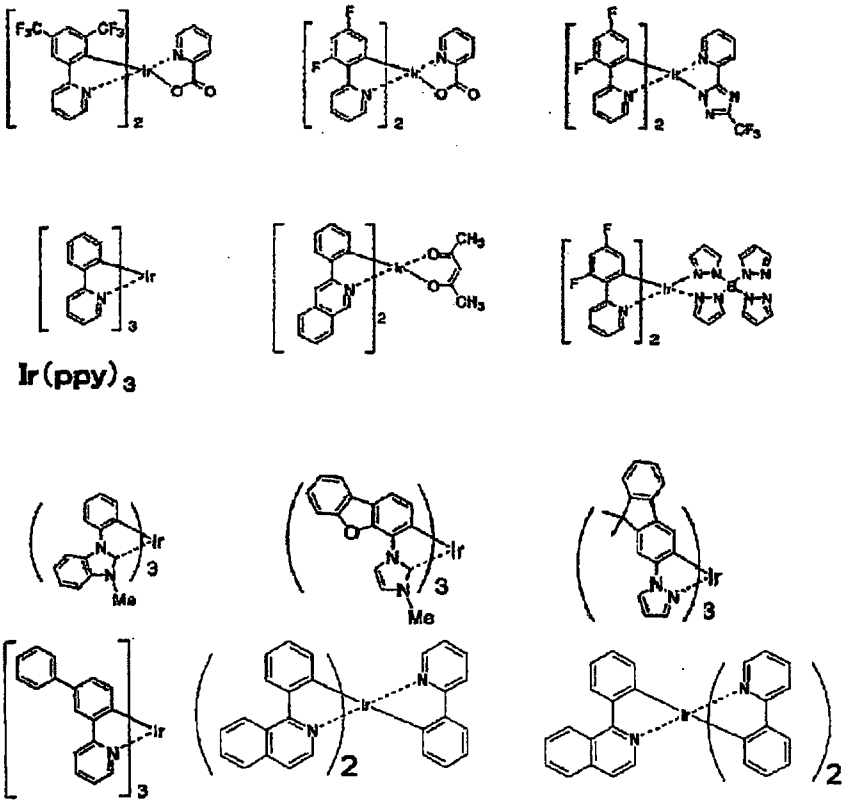
[化29]



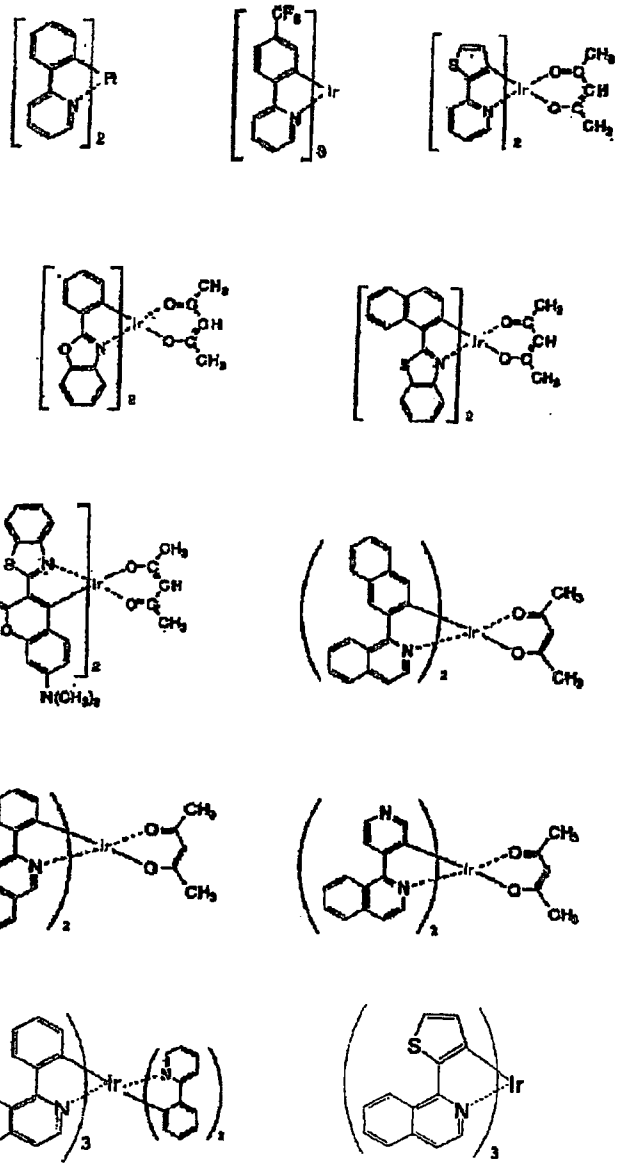
[化30]



[化31]



[化32]



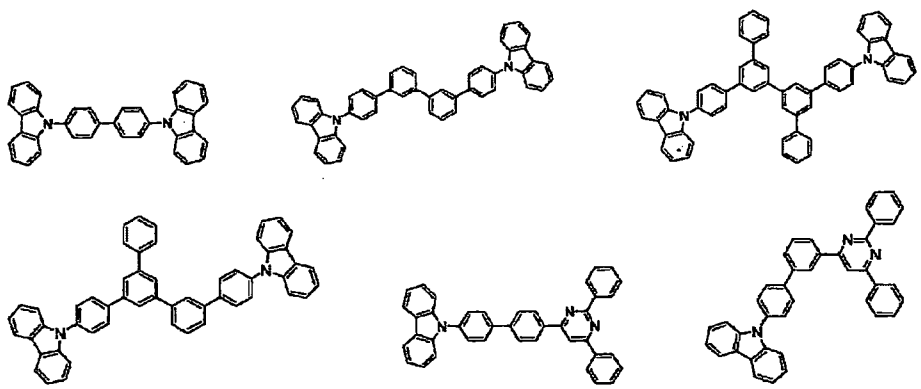
磷光主體係具有如下功能之化合物：藉由將磷光摻雜劑之三重態能量有效地封閉於發光層內而使磷光摻雜劑有效地發光。本發明之芳香族胺衍生物作爲磷光主體較爲有用，但根據上述目的亦可適當選擇本發明之芳香族胺衍生物以外之化合物作爲磷光主體。

可將本發明之芳香族胺衍生物與其以外之化合物併用作同一發光層內之磷光主體材料，於存在複數層發光層之情形時，可使用本發明之芳香族胺衍生物作爲其中一層發光層之磷光主體材料，並使用本發明之芳香族胺衍生物以外之化合物作爲另一層發光層之磷光主體材料。又，本發明之芳香族胺衍生物亦可用於發光層以外之有機層，於

該情形時，亦可使用本發明之芳香族胺衍生物以外之化合物作爲發光層之磷光主體。

本發明之芳香族胺衍生物以外之化合物中，關於作爲磷光主體而較佳之化合物的具體例，可列舉：咔唑衍生物、三唑衍生物、噁唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、聚芳基烷烴衍生物、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、經胺基取代之查爾酮衍生物、苯乙烯基蒽衍生物、茀酮衍生物、腙衍生物、芪衍生物、矽氮烷衍生物、芳香族三級胺化合物、苯乙烯基胺化合物、芳香族二亞甲基系化合物、卟啉系化合物、蒽醌二甲烷衍生物、蒽酮衍生物、聯苯醌衍生物、噻喃二氧化物衍生物、碳二醯亞胺衍生物、亞茀基甲烷衍生物、二苯乙烯基吡咔衍生物、萘、苝等之雜環四羧酸酐、酞菁衍生物、8-喹啉酚衍生物之金屬錯合物或金屬酞菁、以苯并噁唑或苯并噻唑作爲配位子之金屬錯合物所代表的各種金屬錯合物聚矽烷系化合物、聚(正乙烯基咔唑)衍生物、苯胺系共聚物、噻吩低聚物、聚噻吩等導電性高分子低聚物、聚噻吩衍生物、聚苯衍生物、聚苯乙炔衍生物、聚茀衍生物等高分子化合物等。磷光主體可單獨使用，亦可將2種以上併用。作爲具體例，可列舉如下之化合物。

[化33]



發光層之膜厚較佳爲5～50 nm，更佳爲7～50 nm，進而較佳爲

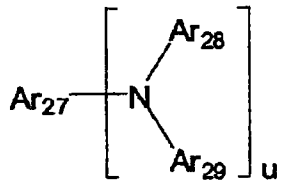
10～50 nm。若爲5 nm以上，則發光層之形成較爲容易，若爲50 nm以下，則可避免驅動電壓之上升。

(螢光發光層)

螢光性摻雜劑較佳爲結合所要求之發光色而自胺系化合物、芳香族化合物、三(8-羥基喹啉)鋁錯合物等螯合錯合物、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、聯苯乙烯(bis-styrylarylene)衍生物、噁二唑衍生物等中選擇的化合物。尤其是芳基胺化合物、芳基二胺化合物較佳，其中更佳爲苯乙烯基胺化合物、苯乙烯基二胺化合物、芳香族胺化合物、芳香族二胺化合物，進而較佳爲縮合多環胺衍生物。該等螢光性摻雜劑可單獨使用，又可將複數種螢光摻雜劑組合使用。

於本發明之有機EL元件中，較佳爲含有苯乙烯基胺及/或芳基胺作爲螢光性摻雜劑。苯乙烯基胺化合物及或芳基胺較佳爲下述通式(50)所表示者。

[化34]



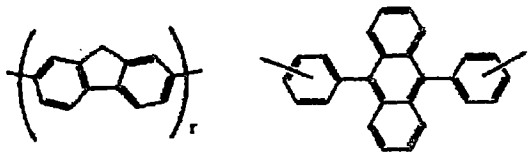
(50)

於通式(50)中，Ar_{27}～Ar_{29}爲經取代或未經取代之、成環碳數爲6～40之芳香族基。u爲1～4之整數，其中u較佳爲1～2之整數。Ar_{27}～Ar_{29}中之任一者可爲含有苯乙烯基之基。於Ar_{27}～Ar_{28}中之任一者具有苯乙烯基之情形時，Ar_{28}或Ar_{29}之至少一者較佳爲經苯乙烯基取代。

此處，成環碳數爲6～40之芳香族基之例中，含有苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、蔻基、聯苯基、聯三苯基、吡咯基、呋喃基、噻

吩基、苯并噻吩基、㗁二唑基、二苯基蒽基、吲哚基、咔唑基、吡啶基、苯并喹啉基、芴基、苊并芴基、芘基、苝基、䓛基、茚基、聯三伸苯基、茹基、苯并蒽基、苯基蒽基、雙蒽基或下述通式(C)及(D)所表示之伸芳基等。其中，較佳爲萘基、蒽基、䓛基、苝基或通式(D)所表示之伸芳基。

[化35]



(C)　　(D)

於通式(C)中，r爲1～3之整數。

再者，上述芳基及伸芳基中所取代之較佳取代基之例中，含有碳數1～6之烷基(乙基、甲基、異丙基、正丙基、第二丁基、第三丁基、戊基、己基、環戊基、環己基等)、碳數1～6之烷氧基(乙氧基、甲氧基、異丙氧基、正丙氧基、第二丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、己氧基、環戊氧基、環己氧基等)、碳數5～40之芳基、經碳數5～40之芳基取代之胺基、具有碳數5～40之芳基之酯基、具有碳數1～6之烷基之酯基、氰基、硝基、鹵素原子等。

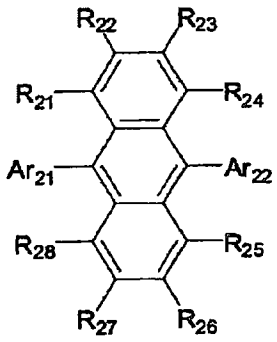
發光層中所含之發光材料並無特別限制，作爲主體材料，可列舉：蒽化合物、菲化合物、螢蒽化合物、稠四苯(tetracene)化合物、聯三伸苯化合物、䓛化合物、苝化合物、薁化合物、茚化合物、酞茚化合物、萘茚化合物、稠四苯(naphthacene)化合物、稠五苯化合物等多環芳香族化合物，㗁二唑、雙苯并㗁唑啉、聯苯乙烯、環戊二烯、喹啉金屬錯合物、三(8-羥基喹啉)鋁錯合物、三(4-甲基-8-喹啉)鋁錯合物、三(5-苯基-8-喹啉)鋁錯合物、胺基喹啉金屬錯合物、苯并喹啉

金屬錯合物、三-(對聯三苯-4-基)胺、1-芳基-2,5-二(2-噻吩基)吡咯衍生物、吡喃、喹吖酮、紅螢烯、二苯乙烯基苯衍生物、聯苯乙烯(distyrylarylene)衍生物、卟啉衍生物、芘衍生物、吡唑啉衍生物、香豆素系色素、吡喃系色素、酞菁系色素、萘菁系色素、克酮鎓系色素、角鯊烯鎓系色素、氧代苯并蒽系色素、螢光素系色素、玫瑰紅系色素、吡喃鎓系色素、芴系色素、芘系色素、聚噻吩系色素、或稀土錯合物系螢光體、稀土系磷光發光性錯合物(例如，Ir錯合物)及聚乙烯基咔唑、聚矽烷、聚伸乙基二氧噻吩(PEDOT)等導電性高分子等高分子材料等，該等可單獨使用，亦可製成2種以上之混合物而使用。

主體材料較佳爲下述式(51)～(57)所表示之化合物。

下述通式(51)所表示之蒽衍生物。

[化36]



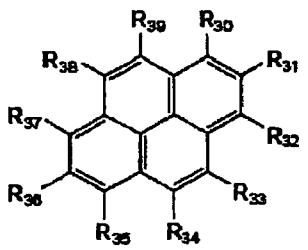
(51)

於通式(51)中，Ar_{21}及Ar_{22}分別獨立爲經取代或未經取代之碳數6～60之芳香族環基。R_{21}～R_{28}分別獨立爲氫原子、經取代或未經取代之碳數6～50之芳香族環基、經取代或未經取代之原子數5～50之芳香族雜環基、經取代或未經取代之碳數1～50之烷基、經取代或未經取代之環烷基、經取代或未經取代之碳數1～50之烷氧基、經取代或未經取代之碳數6～50之芳烷基、經取代或未經取代之原子數5～50之芳氧基、經取代或未經取代之原子數5～50之芳硫基、經取代或未經取

代之碳數1～50之烷氧羰基、經取代或未經取代之矽烷基、羧基、鹵素原子、氰基、硝基或羥基。

下述通式(52)所表示之芘衍生物。

[化37]

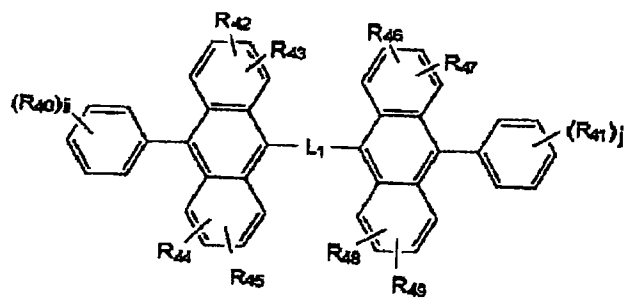


(52)

於通式(52)中，R_{30}～R_{39}分別獨立爲氫原子、經取代或未經取代之碳數6～50之芳香族環基、經取代或未經取代之原子數5～50之芳香族雜環基、經取代或未經取代之碳數1～50之烷基、經取代或未經取代之環烷基、經取代或未經取代之碳數1～50之烷氧基、經取代或未經取代之碳數6～50之芳烷基、經取代或未經取代之原子數5～50之芳氧基、經取代或未經取代之原子數5～50之芳硫基、經取代或未經取代之碳數1～50之烷氧羰基、經取代或未經取代之矽烷基、羧基、鹵素原子、氰基、硝基或羥基。

下述通式(53)所表示之蒽衍生物。

[化38]



(53)

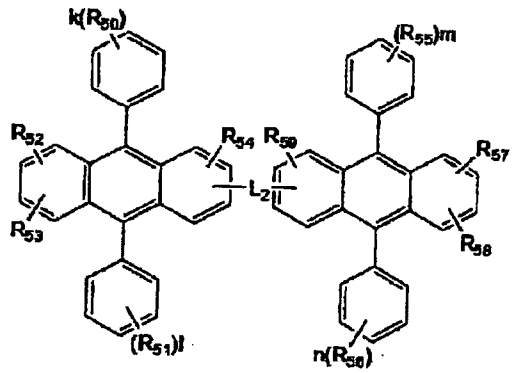
於通式(53)中，R_{40}～R_{49}分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、可經取代之芳基、烷氧基、芳氧基、烷基胺基、烯基、芳基胺基或可經取代之雜環式基。

i及j分別表示1～5之整數，於該等爲2以上之情形時，R_{40}彼此或R_{41}彼此分別可相同亦可不同。又，R_{40}彼此或R_{41}彼此可鍵結而形成環，或R_{42}與R_{43}、R_{44}與R_{45}、R_{46}與R_{47}、R_{48}與R_{49}可相互鍵結而形成環。

L_1表示單鍵、-O-、-S-、-N(R)-(R爲烷基或可經取代之芳基)、伸烷基或伸芳基。

下述通式(54)所表示之蒽衍生物。

[化39]



(54)

於通式(54)中，R_{50}～R_{59}分別獨立地表示氫原子、烷基、環烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷基胺基、芳基胺基或可經取代之複數環式基。

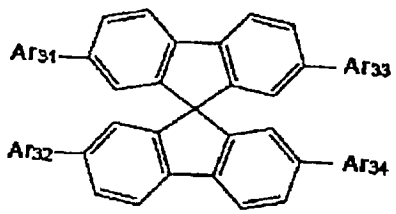
k、l、m及n分別表示1～5之整數，於該等爲2以上之情形時，R_{50}彼此、R_{51}彼此、R_{55}彼此或R_{56}彼此分別可相同亦可不同。又，R_{52}彼此、R_{53}彼此、R_{54}彼此或R_{55}彼此可鍵結而形成環，或R_{52}與R_{53}、R_{57}與

R_{58}可相互鍵結而形成環。

L_2表示單鍵、-O-、-S-、-N(R)-(R爲烷基或可經取代之芳基)、伸烷基或伸芳基。

下述通式(55)所表示之螺茀衍生物。

[化40]

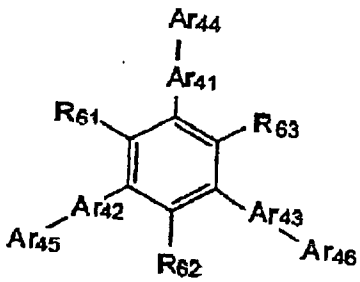


(55)

於通式(55)中，Ar_{31}～Ar_{34}分別獨立爲經取代或未經取代之聯苯基或經取代或未經取代之萘基。

下述通式(56)所表示之化合物。

[化41]



(56)

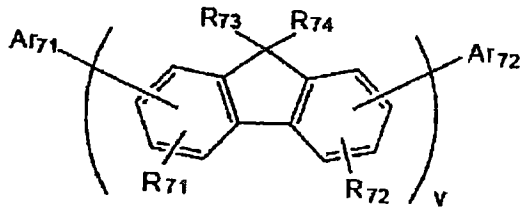
於通式(56)中，Ar_{41}～Ar_{43}分別獨立地表示經取代或未經取代之碳數6～60之伸芳基，Ar_{44}～Ar_{46}分別獨立地表示氫原子、經取代或未經取代之碳數6～60之芳基。

R_{61}～R_{63}分別獨立地表示氫原子、碳數1～6之烷基、碳數3～6之環烷基、碳數1～6之烷氧基、碳數5～18之芳氧基、碳數7～18之芳烷

氧基、碳數5～16之芳基胺基、硝基、氰基、碳數1～6之酯基或鹵素原子。

下述通式(57)所表示之茀化合物。

[化42]



(57)

於通式(57)中，R_{71}及R_{72}表示氫原子、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳烷基、經取代或未經取代之芳基、經取代或未經取代之雜環基、經取代之胺基、氰基或鹵素原子。鍵結於不同茀基之R_{71}彼此、R_{72}彼此可相同亦可不同，鍵結於同一茀基之R_{71}及R_{72}可相同亦可不同。

R_{73}及R_{74}表示氫原子、經取代或未經取代之烷基、經取代或未經取代之芳烷基、經取代或未經取代之芳基或經取代或未經取代之雜環基。鍵結於不同茀基之R_{73}彼此、R_{74}彼此可相同亦可不同，鍵結於同一茀基之R_{73}及R_{74}可相同亦可不同。

Ar_{71}及Ar_{72}表示苯環之合計爲3個以上之經取代或未經取代之縮合多環芳香族基、或苯環與雜環之合計爲3個以上之經取代或未經取代之以碳鍵結於茀基的縮合多環雜環基。Ar_{71}及Ar_{72}可相同亦可不同。v表示1～10之整數。

以上之主體材料之中，較佳爲蒽衍生物，進而較佳爲單蒽衍生物，尤佳爲非對稱蒽。

(電子供應性摻雜劑)

本發明之有機EL元件亦較佳爲於陰極與發光單元之界面區域具有電子供應性摻雜劑。根據此種構成，可謀求有機EL元件中之發光亮度之提高或長壽命化。此處，所謂電子供應性摻雜劑，係指含有功函數3.8 eV以下之金屬者，作爲其具體例，可列舉選自鹼金屬、鹼金屬錯合物、鹼金屬化合物、鹼土金屬、鹼土金屬錯合物、鹼土金屬化合物、稀土金屬、稀土金屬錯合物、及稀土金屬化合物等中之至少一種。

作爲鹼金屬，可列舉：Na(功函數：2.36 eV)、K(功函數：2.28 eV)、Rb(功函數：2.16 eV)、Cs(功函數：1.95 eV)等，尤佳爲功函數爲2.9 eV以下者。該等之中，較佳爲K、Rb、Cs，進而較佳爲Rb或Cs，最佳爲Cs。作爲鹼土金屬，可列舉：Ca(功函數：2.9 eV)、Sr(功函數：2.0 eV～2.5 eV)、Ba(功函數：2.52 eV)等，尤佳爲功函數爲2.9 eV以下者。作爲稀土金屬，可列舉：Sc、Y、Ce、Tb、Yb等，尤佳爲功函數爲2.9 eV以下者。

作爲鹼金屬化合物，可列舉：Li_2O、Cs_2O、K_2O等鹼金屬氧化物，LiF、NaF、CsF、KF等鹼金屬鹵化物等，較佳爲LiF、Li_2O、NaF。作爲鹼土金屬化合物，可列舉：BaO、SrO、CaO及該等混合而成之$Ba_xSr_{1-x}O(0<x<1)$、$Ba_xCa_{1-x}O(0<x<1)$等，較佳爲BaO、SrO、CaO。作爲稀土金屬化合物，可列舉：YbF_3、ScF_3、ScO_3、Y_2O_3、Ce_2O_3、GdF_3、TbF_3等，較佳爲YbF_3、ScF_3、TbF_3。

作爲鹼金屬錯合物、鹼土金屬錯合物、稀土金屬錯合物，若分別含有鹼金屬離子、鹼土金屬離子、稀土金屬離子中之至少一者作爲金屬離子，則並無特別限定。又，配位子方面較佳爲：喹啉酚、苯并喹啉酚、吖啶醇、菲啶酮、羥基苯基噁唑、羥基苯基噻唑、羥基二芳基噁二唑、羥基二芳基噻二唑、羥基苯基吡啶、羥基苯基苯并咪唑、羥基苯并三唑、羥基氟硼烷、聯吡啶、啡啉、酞菁、卟啉、環戊二

烯、β-二酮類、次甲基偶氮類、及該等之衍生物等，但並不限定於該等。

作爲電子供應性摻雜劑之添加形態，較佳爲於界面區域形成層狀或島狀。作爲形成方法，較佳爲如下者：一面利用電阻加熱蒸鍍法蒸鍍電子供應性摻雜劑，一面同時蒸鍍形成界面區域之有機化合物(發光材料或電子注入材料)，使電子供應性摻雜劑分散於有機化合物中。分散濃度以莫耳比計爲有機化合物：電子供應性摻雜劑＝100：1～1：100，較佳爲5：1～1：5。

於將電子供應性摻雜劑形成層狀之情形時，形成界面之有機層即將發光材料或電子注入材料形成層狀後，將還原摻雜劑單獨利用電阻加熱蒸鍍法進行蒸鍍，較佳爲以層之厚度0.1 nm～15 nm形成。於將電子供應性摻雜劑形成島狀之情形時，形成界面之有機層即將發光材料或電子注入材料形成島狀後，將電子供應性摻雜劑單獨利用電阻加熱蒸鍍法進行蒸鍍，較佳爲以島之厚度0.05 nm～1 nm形成。

本發明之有機EL元件中，主成分與電子供應性摻雜劑之比例以莫耳比計，較佳爲主成分：電子供應性摻雜劑＝5：1～1：5，進而較佳爲2：1～1：2。

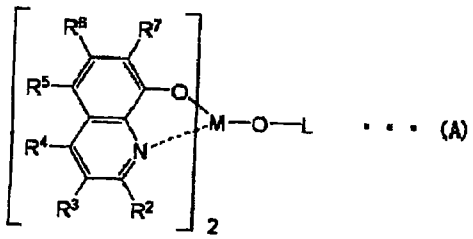
(電子傳輸層)

電子傳輸層爲形成於發光層與陰極之間之有機層，具有將電子自陰極傳輸至發光層之功能。於電子傳輸層由複數層構成之情形時，存在將靠近陰極之有機層定義爲電子注入層之情況。電子注入層具有將電子自陰極有效地注入至有機層單元中的功能。

作爲電子傳輸層中使用之電子傳輸性材料，較佳爲使用分子內含有1個以上雜原子之芳香族雜環化合物，尤佳爲含氮環衍生物。又，作爲含氮環衍生物，較佳爲具有含氮6員環或5員環骨架之芳香族環、或具有含氮6員環或5員環骨架之縮合芳香族環化合物。

作爲該含氮環衍生物，例如較佳爲下述式(A)所表示之含氮環金屬螯合錯合物。

[化43]



式(A)中之R^2～R^7分別獨立爲氫原子、鹵素原子、羥基、胺基、碳數1～40之烴基、碳數1～40之烷氧基、碳數6～50之芳氧基、烷氧羰基、或成環碳數5～50之芳香族雜環基，該等亦可經取代。

作爲鹵素原子，例如可列舉：氟、氯、溴、碘等。

作爲可經取代之胺基之例，可列舉：烷基胺基、芳基胺基、芳烷基胺基。

烷基胺基及芳烷基胺基表示爲$-NQ^1Q^2$。Q^1及Q^2分別獨立地表示碳數1～20之烷基或碳數1～20之芳烷基。Q^1及Q^2之一者亦可爲氫原子。

芳基胺基表示爲$-NAr^1Ar^2$，Ar^1及Ar^2分別獨立地表示碳數6～50之非縮合芳香族烴基及縮合芳香族烴基。Ar^1及Ar^2之一者亦可爲氫原子。

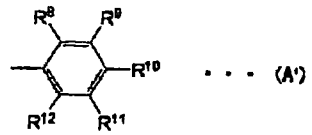
碳數1～40之烴基包括烷基、烯基、環烷基、芳基、及芳烷基。

烷氧羰基表示爲-COOY'，Y'表示碳數1～20之烷基。

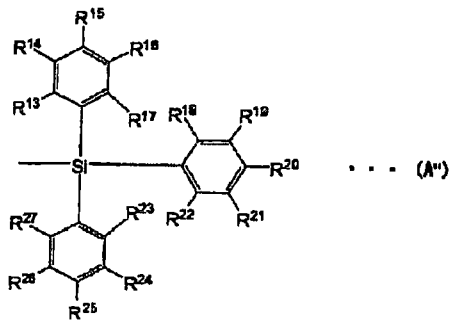
M爲鋁(Al)、鎵(Ga)或銦(In)，較佳爲In。

L爲下述式(A')或(A'')所表示之基。

[化44]



・・・(A')



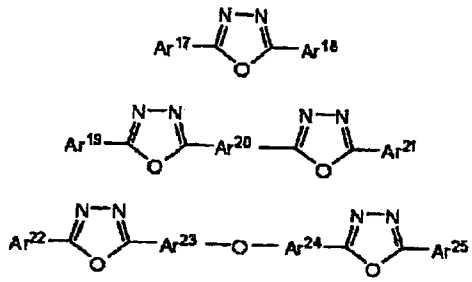
・・・(A'')

式(A')中，R^8～R^{12}分別獨立爲氫原子或經取代或未經取代之碳數1～40之烴基，相互鄰接之基亦可形成環狀結構。又，上述式(A'')中，R^{13}～R^{27}分別獨立爲氫原子或經取代或未經取代之碳數1～40之烴基，相互鄰接之基亦可形成環狀結構。

式(A')及式(A'')之R^8～R^{12}及R^{13}～R^{27}所表示之碳數1～40之烴基與上述式(A)中之R^2～R^7所表示之烴基相同。又，於R^8～R^{12}及R^{13}～R^{27}之相互鄰接之基形成環狀結構之情形時，作爲此時之2價基，可列舉：四亞甲基、五亞甲基、六亞甲基、二苯基甲烷-2,2'-二基、二苯基乙烷-3,3'-二基、二苯基丙烷-4,4'-二基等。

作爲電子傳輸層中使用之電子傳遞性化合物，較佳爲8-羥基喹啉或其衍生物之金屬錯合物、噁二唑衍生物、含氮雜環衍生物。作爲上述8-羥基喹啉或其衍生物之金屬錯合物之具體例，可使用含有奧辛(通常爲8-喹啉酚或8-羥基喹啉)之螯合物之金屬螯合類噁辛化合物，例如可使用三(8-喹啉酚)鋁。並且，作爲噁二唑衍生物，可列舉下述者。

[化45]

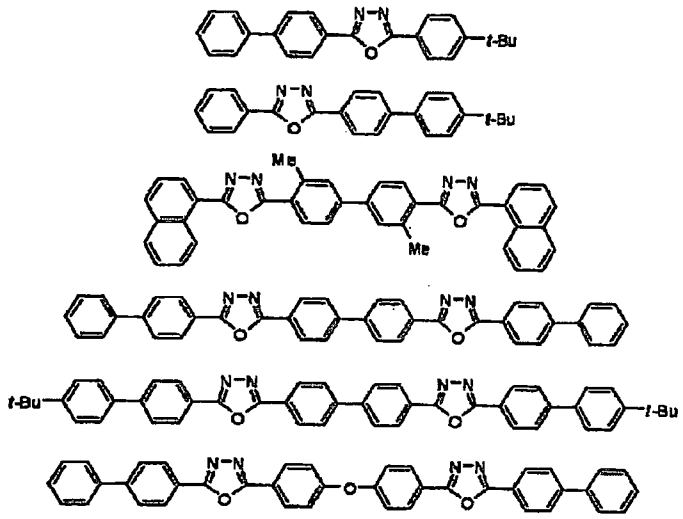


上述式中，Ar^{17}、Ar^{18}、Ar^{19}、Ar^{21}、Ar^{22}及Ar^{25}分別表示經取代或未經取代之碳數6～50之芳香族烴基或縮合芳香族烴基，Ar^{17}與Ar^{18}、Ar^{19}與Ar^{21}、Ar^{22}與Ar^{25}相互可相同亦可不同。作爲芳香族烴基或縮合芳香族烴基，可列舉：苯基、萘基、聯苯基、蒽基、茀基、芘基等。作爲該等之取代基，可列舉：碳數1～10之烷基、碳數1～10之烷氧基或氰基等。

Ar^{20}、Ar^{23}及Ar^{24}分別表示經取代或未經取代之碳數6～50之2價芳香族烴基或縮合芳香族烴基，Ar^{23}與Ar^{24}相互可相同亦可不同。作爲2價芳香族烴基或縮合芳香族烴基，可列舉：伸苯基、伸萘基、聯苯基、伸蒽基、伸茀基、伸芘基等。作爲該等之取代基，可列舉：碳數1～10之烷基、碳數1～10之烷氧基或氰基等。

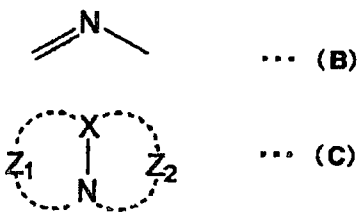
該等電子傳遞性化合物較佳爲使用薄膜形成性良好者。並且，作爲該等電子傳遞性化合物之具體例，可列舉下述者。

[化46]



作爲電子傳遞性化合物之含氮雜環衍生物係可列舉如下含氮化合物，其爲包含具有以下通式之有機化合物之含氮雜環衍生物，且並非金屬錯合物。例如，可列舉：含有下述式(B)所示之骨架之5員環或6員環，或下述式(C)所示之結構者。

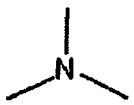
[化47]



上述式(C)中，X表示碳原子或氮原子。Z_1以及Z_2分別獨立地表示可形成含氮雜環之原子群。

含氮雜環衍生物進而較佳爲具有包含5員環或6員環之含氮芳香多環族之有機化合物。進而，於此種具有複數氮原子之含氮芳香多環族之情形時，較佳爲具有上述式(B)與(C)或上述式(B)與下述式(D)組合而成之骨架的含氮芳香多環有機化合物。

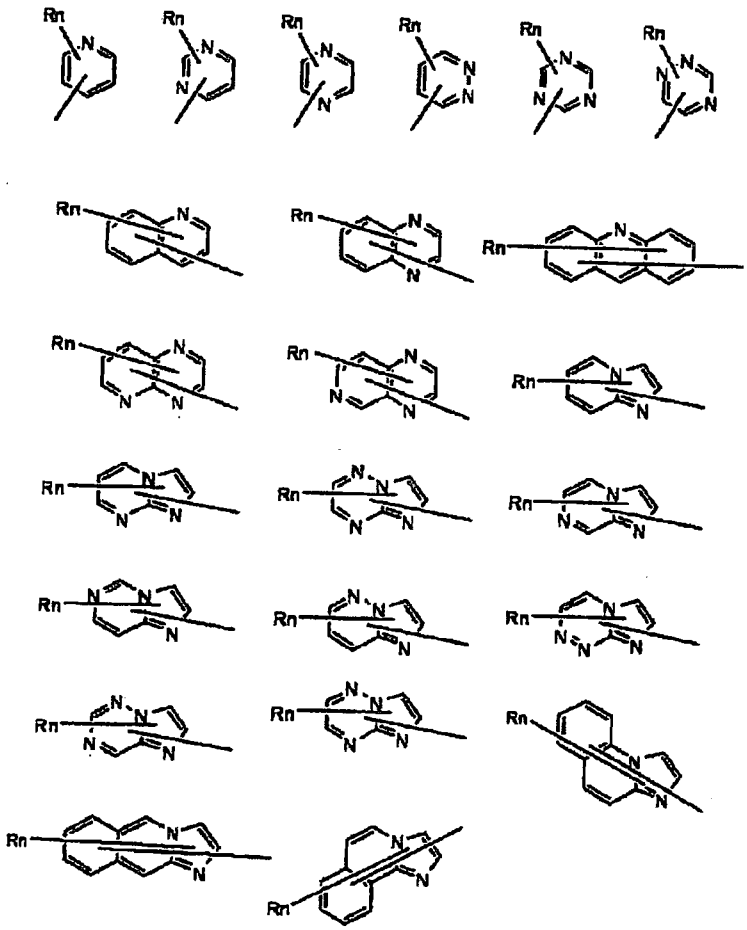
[化48]



··· (D)

上述之含氮芳香多環有機化合物之含氮基係例如選自以下通式所表示之含氮雜環基。

[化49]



上述各式中，R爲碳數6～40之芳香族烴基或縮合芳香族烴基、碳數3～40之芳香族雜環基或縮合芳香族雜環基、碳數1～20之烷基、或碳數1～20之烷氧基，n爲0～5之整數，於n爲2以上之整數時，複數個R相互可相同亦可不同。

進而，作爲較佳之具體化合物，可列舉下述式所表示之含氮雜

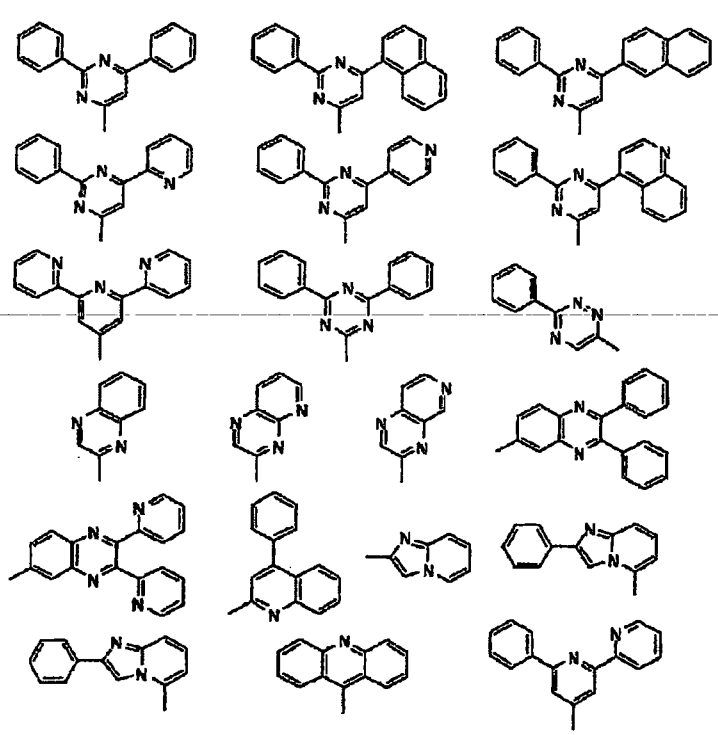
環衍生物。

$HAr\text{-}L^1\text{-}Ar^1\text{-}Ar^2$

上述式中，HAr爲經取代或未經取代之碳數3～40之含氮雜環基，L^1爲單鍵、經取代或未經取代之碳數6～40之芳香族烴基或縮合芳香族烴基、或經取代或未經取代之碳數3～40之芳香族雜環基或縮合芳香族雜環基，Ar^1爲經取代或未經取代之碳數6～40之2價芳香族烴基，Ar^2爲經取代或未經取代之碳數6～40之芳香族烴基或縮合芳香族烴基、或經取代或未經取代之碳數3～40之芳香族雜環基或縮合芳香族雜環基。

HAr係例如選自下述之群。

[化50]



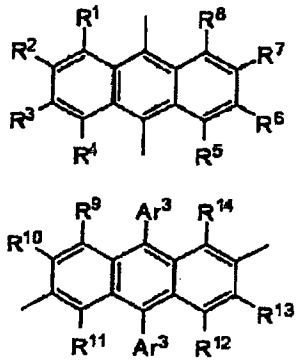
L^1係例如選自下述之群。

[化51]



Ar^1係例如選自下述之芳基蒽基。

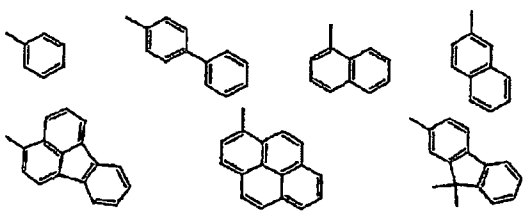
[化52]



上述式中，R^1～R^{14}分別獨立，爲氫原子、鹵素原子、碳數1～20之烷基、碳數1～20之烷氧基、碳數6～40之芳氧基、經取代或未經取代之碳數6～40之芳香族烴基或縮合芳香族烴基、或經取代或未經取代之碳數3～40之芳香族雜環基或縮合芳香族雜環基，Ar^3爲經取代或未經取代之碳數6～40之芳香族烴基或縮合芳香族烴基、或經取代或未經取代之碳數3～40之芳香族雜環基或縮合芳香族雜環基。又，亦可爲R^1～R^8均爲氫原子之含氮雜環衍生物。

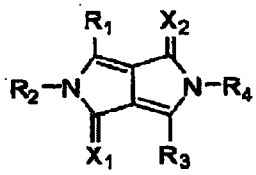
Ar^2係例如選自下述之群。

[化53]



作爲電子傳遞性化合物之含氮芳香多環有機化合物方面，除上述之外，亦較佳地使用下述之化合物。

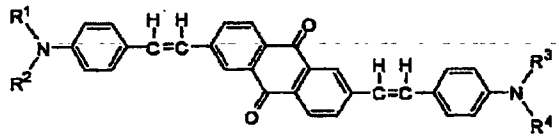
[化54]



上述式中，R_1～R_4分別獨立地表示氫原子、經取代或未經取代之碳數1～20之脂肪族基、經取代或未經取代之碳數3～20之脂肪族式環基、經取代或未經取代之碳數6～50之芳香族環基、經取代或未經取代之碳數3～50之雜環基，X_1、X_2分別獨立地表示氧原子、硫原子、或二氰基亞甲基。

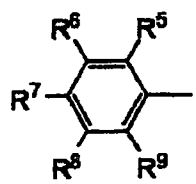
又，作爲電子傳遞性化合物，亦較佳地使用下述之化合物。

[化55]



上述式中，R^1、R^2、R^3及R^4爲相互相同或不同之基，爲下述式所表示之芳香族烴基或縮合芳香族烴基。

[化56]

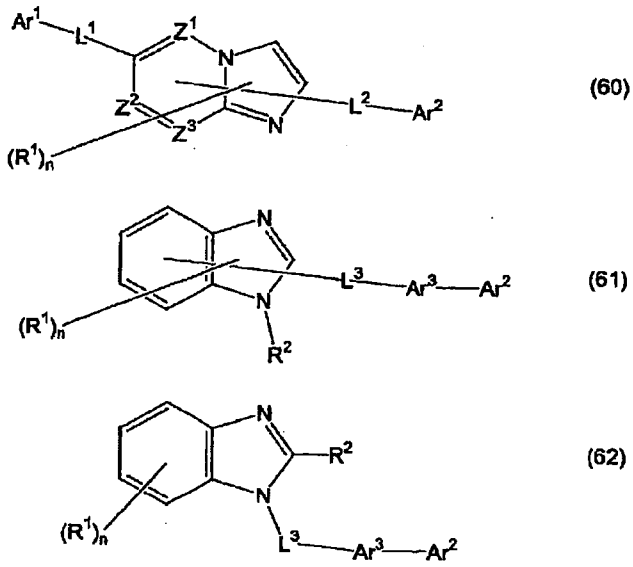


上述式中，R^5、R^6、R^7、R^8及R^9爲相互相同或不同之基，爲氫原子、飽和或不飽和之碳數1～20之烷氧基、飽和或不飽和之碳數1～20之烷基、胺基、或碳數1～20之烷基胺基。R^5、R^6、R^7、R^8及R^9之至少1者爲氫原子以外之基。

進而，電子傳遞性化合物亦可爲含有該含氮雜環基或含氮雜環衍生物之高分子化合物。

本發明之有機EL元件之電子傳輸層尤佳爲含有至少1種下述式(60)～(62)所表示之含氮雜環衍生物。

[化57]



(60)

(61)

(62)

(式中，Z^1、Z^2及Z^3分別獨立爲氮原子或碳原子；

R^1及R^2分別獨立爲經取代或未經取代之成環碳數6～50之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～50之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～20之烷基、經取代或未經取代之碳數1～20之鹵化烷基、或經取代或未經取代之碳數1～20之烷氧基；

n爲0～5之整數，於n爲2以上之整數時，複數個R^1相互可相同亦可不同。又，鄰接之2個R^1彼此亦可相互鍵結而形成經取代或未經取

代之烴環；

Ar^1爲經取代或未經取代之成環碳數6～50之芳基、或經取代或未經取代之成環原子數5～50之雜芳基；

Ar^2爲氫原子、經取代或未經取代之碳數1～20之烷基、經取代或未經取代之碳數1～20之鹵化烷基、經取代或未經取代之碳數1～20之烷氧基、經取代或未經取代之成環碳數6～50之芳基、或經取代或未經取代之成環原子數5～50之雜芳基；

其中，Ar^1、Ar^2中之任一者爲經取代或未經取代之成環碳數10～50之縮合芳香族烴環基、或經取代或未經取代之成環原子數9～50之縮合芳香族雜環基；

Ar^3爲經取代或未經取代之成環碳數6～50之伸芳基、或經取代或未經取代之成環原子數5～50之雜伸芳基；

L^1、L^2及L^3分別獨立爲單鍵、經取代或未經取代之成環碳數6～50之伸芳基、或經取代或未經取代之成環原子數9～50之2價縮合芳香族雜環基。)

作爲成環碳數6～50之芳基，可列舉：苯基、萘基、蒽基、菲基、稠四苯基、芴基、苊基、聯苯基、聯三苯基、甲苯基、茚基、苐基等。

作爲成環原子數5～50之雜芳基，可列舉：吡咯基、呋喃基、噻吩基、矽雜環戊二烯基、吡啶基、喹啉基、異喹啉基、苯并呋喃基、咪唑基、嘧啶基、吡唑基、硒吩基、㗁二唑基、三唑基、吡𠯿基、嗒𠯿基、三𠯿基、喹㗁啉基、吖啶基、咪唑并[1,2-a]吡啶基、咪唑并[1,2-a]嘧啶基等。

作爲碳數1～20之烷基，可列舉：甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。

作爲碳數1～20之鹵化烷基，可列舉以選自氟、氯、碘及溴中之

至少1種鹵素原子取代上述烷基之1個或2個以上之氫原子而獲得的基。

作爲碳數1～20之烷氧基，可列舉具有上述烷基作爲烷基部位的基。

作爲成環碳數6～50之伸芳基，可列舉自上述芳基去除1個氫原子而獲得的基。

作爲成環原子數9～50之2價縮合芳香族雜環基，可列舉自記載爲上述雜芳基之縮合芳香族雜環基中去除1個氫原子而獲得的基。

電子傳輸層之膜厚並無特別限定，較佳爲1 nm～100 nm。

又，作爲可鄰接電子傳輸層而設置之電子注入層之構成成分，除含氮環衍生物之外，作爲無機化合物，較佳爲使用絕緣體或半導體。若電子注入層由絕緣體或半導體構成，則可有效地防止電流之洩漏而提高電子注入性。

作爲此種絕緣體，較佳爲使用選自由鹼金屬硫屬化物、鹼土金屬硫屬化物、鹼金屬之鹵化物及鹼土金屬之鹵化物所組成之群中之至少一種金屬化合物。若電子注入層由該等鹼金屬硫屬化物等構成，則於可進一步提高電子注入性方面較佳。具體而言，作爲較佳之鹼金屬硫屬化物，例如可列舉：Li_2O、K_2O、Na_2S、Na_2Se及Na_2O，作爲較佳之鹼土金屬硫屬化物，例如可列舉：CaO、BaO、SrO、BeO、BaS及CaSe。又，作爲較佳之鹼金屬之鹵化物，例如可列舉：LiF、NaF、KF、LiCl、KCl及NaCl等。又，作爲較佳之鹼土金屬之鹵化物，例如可列舉：CaF_2、BaF_2、SrF_2、MgF_2及BeF_2等氟化物、或氟化物以外之鹵化物。

又，作爲半導體，可列舉：含有Ba、Ca、Sr、Yb、Al、Ga、In、Li、Na、Cd、Mg、Si、Ta、Sb及Zn中之至少一種元素之氧化物、氮化物或氮氧化物等之單獨一種或二種以上之組合。又，構成電

子注入層之無機化合物較佳爲微結晶或非晶質之絕緣性薄膜。若電子注入層由該等絕緣性薄膜構成，則形成更均質之薄膜，因此可減少暗點等像素缺陷。再者，作爲此種無機化合物，可列舉：鹼金屬硫屬化物、鹼土金屬硫屬化物、鹼金屬之鹵化物及鹼土金屬之鹵化物等。

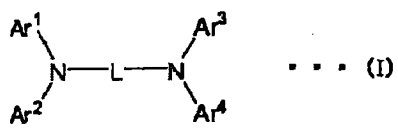
於使用此種絕緣體或半導體之情形時，該層之較佳厚度爲0.1 nm～15 nm左右。又，本發明中之電子注入層含有前述之電子供應性摻雜劑亦較佳。

(電洞傳輸層)

電洞傳輸層爲形成於發光層與陽極之間之有機層，具有將電洞自陽極傳輸至發光層之功能。於電洞傳輸層由複數層構成之情形時，存在將靠近陽極之有機層定義爲電洞注入層之情況。電洞注入層具有將電洞自陽極有效地注入至有機層單元中的功能。

作爲形成電洞傳輸層之其他材料，較佳地使用芳香族胺化合物，例如下述通式(I)所表示之芳香族胺衍生物。

[化58]



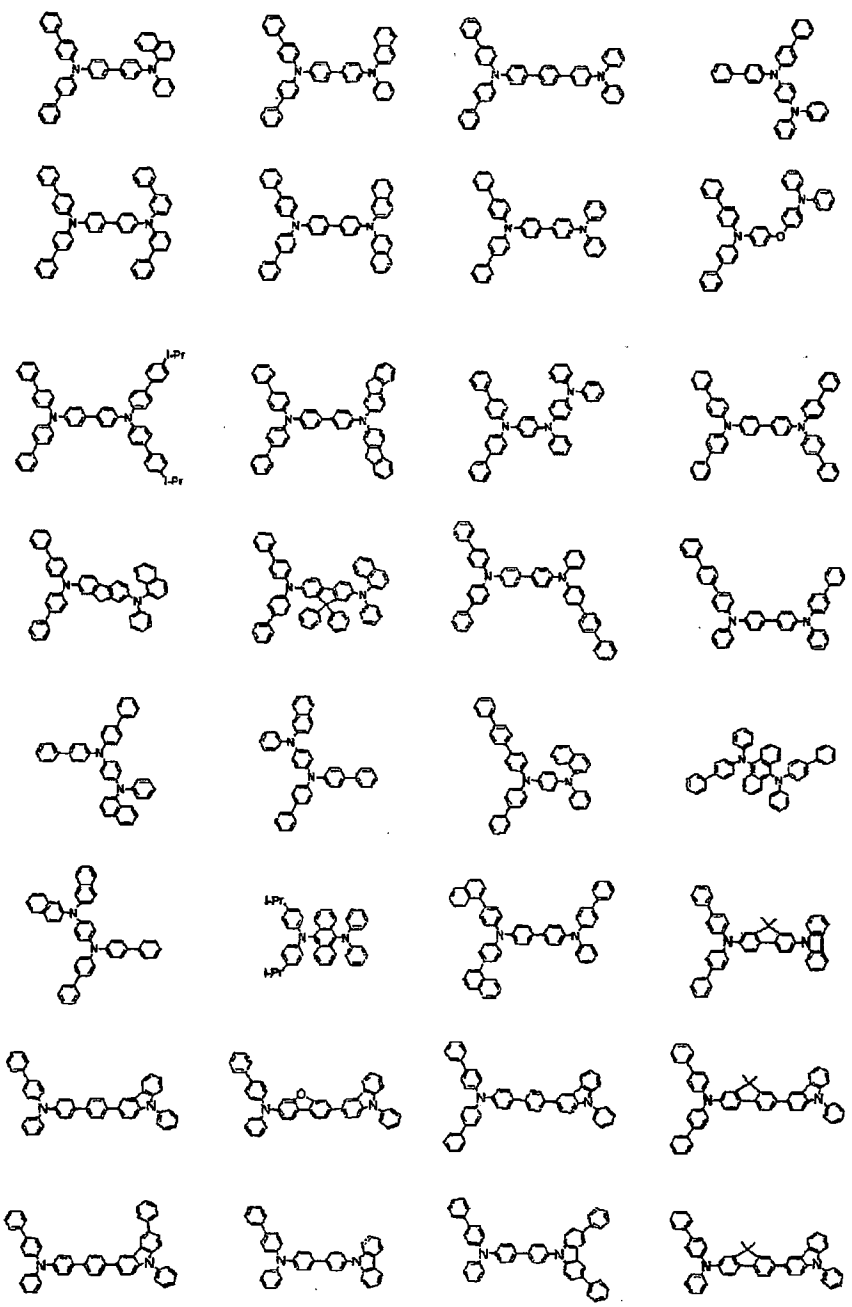
・・・(I)

於上述通式(I)中，Ar^1～Ar^4表示經取代或未經取代之成環碳數6～50之芳香族烴基或縮合芳香族烴基、經取代或未經取代之成環原子數5～50之芳香族雜環基或縮合芳香族雜環基、或該等芳香族烴基或縮合芳香族烴基與芳香族雜環基或縮合芳香族雜環基鍵結而成的基。

又，於上述通式(I)中，L表示經取代或未經取代之成環碳數6～50之芳香族烴基或縮合芳香族烴基、或經取代或未經取代之成環原子數5～50之芳香族雜環基或縮合芳香族雜環基。

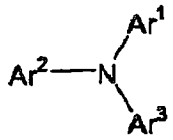
將通式(I)之化合物之具體例記載於下文。

[化59]



又，下述式(II)之芳香族胺亦可較佳地用於電洞傳輸層之形成。

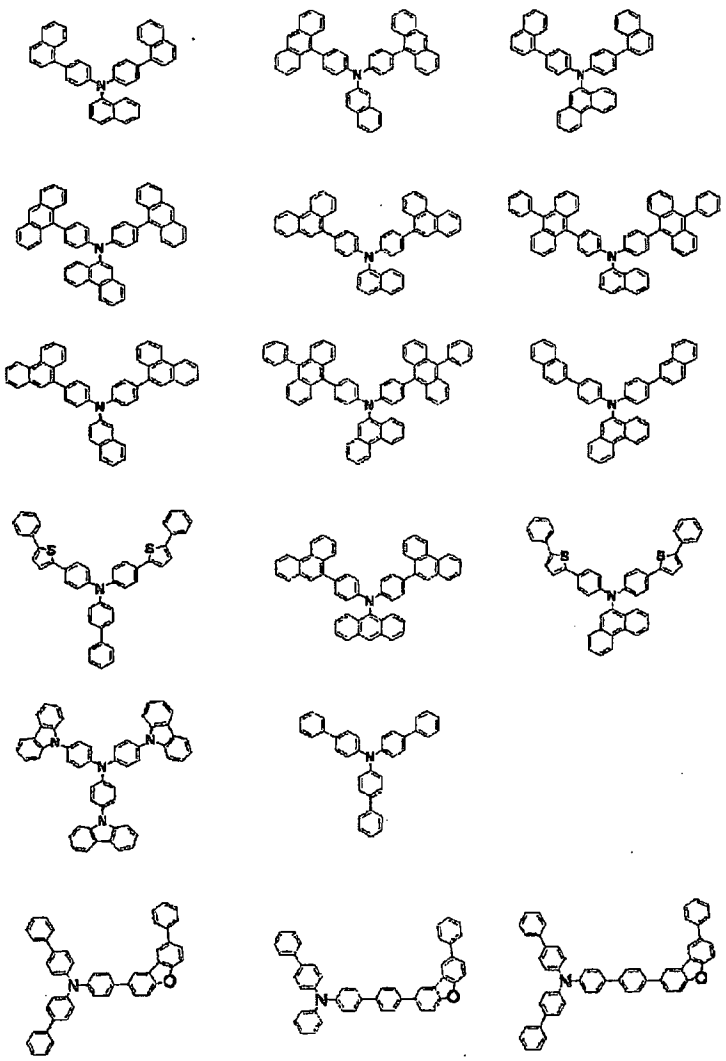
[化60]



・・・ (II)

於上述式(II)中，Ar^1～Ar^3之定義與上述通式(I)之Ar^1～Ar^4之定義相同。以下記載通式(II)之化合物之具體例，但並不限定於該等。

[化61]



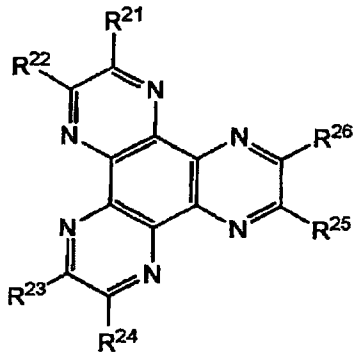
本發明之有機EL元件之電洞傳輸層可設爲第1電洞傳輸層(陽極側)與第2電洞傳輸層(陰極側)之2層結構。

電洞傳輸層之膜厚並無特別限定，較佳爲10～200 nm。

本發明之有機EL元件中，可於電洞傳輸層或第1電洞傳輸層之陽極側接合含有電子接受性化合物的層。藉此，可期待驅動電壓之降低及製造成本之減少。

作爲上述電子接受性化合物，較佳爲下述式(A)所表示之化合物。

[化62]



(A)

(上述式(A)中，R^{21}～R^{26}相互可相同亦可不同，分別獨立地表示氰基、$-CONH_2$、羧基、或$-COOR^{27}$(R^{27}爲碳數1～20之烷基或碳數3～20之環烷基)。其中，R^{21}及R^{22}、R^{23}及R^{24}、以及R^{25}及R^{26}之1對或2對以上亦可一起表示-CO-O-CO-所表示之基。)

作爲R^{27}，可列舉：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第三丁基、環戊基、環已基等。

含有電子接受性化合物之層的膜厚並無特別限定，較佳爲5～20 nm。

(n/p摻雜)

於上述電洞傳輸層或電子傳輸層中，如日本專利第3695714號說明書中所記載般，可利用施體性材料之摻雜(n)或受體性材料之摻雜(p)而調整載子注入能。

作爲n摻雜之代表例，可列舉於電子傳輸材料中摻雜Li或Cs等金

屬的方法，作爲p摻雜之代表例，可列舉於電洞傳輸材料中摻雜F_4TCNQ等受體材料的方法。

(間隔層)

上述所謂間隔層，例如爲如下之層：於將螢光發光層與磷光發光層積層之情形時，爲了使磷光發光層中生成之激子不擴散至螢光發光層中、或調整載子平衡，而設置於螢光發光層與磷光發光層之間。又，間隔層亦可設置於複數層磷光發光層之間。

間隔層設置於發光層間，因此較佳爲兼具電子傳輸性與電洞傳輸性之材料。又，爲了防止鄰接之磷光發光層內之三重態能量的擴散，較佳爲三重態能量爲2.6 eV以上。作爲間隔層中使用之材料，可列舉與上述電洞傳輸層中使用者相同者。

(障壁層)

本發明之有機EL元件較佳爲於鄰接於發光層之部分具有電子障壁層、電洞障壁層、三重態障壁層等障壁層。此處，所謂電子障壁層，爲防止電子自發光層向電洞傳輸層洩漏的層，所謂電洞障壁層，爲防止電洞自發光層向電子傳輸層洩漏的層。

三重態障壁層係如後所述，具有如下功能：防止發光層中生成之三重態激子向周邊之層擴散，而將三重態激子封閉於發光層內，藉此抑制三重態激子之發光摻雜劑以外之電子傳輸層於分子層面之能量失活。

於設置三重態障壁層之情形時，推測：若將發光層中之磷光發光性摻雜劑之三重態能量記作E^T_d、並將用作三重態障壁層之化合物之三重態能量記作E^T_{TB}，且爲$E^T_d < E^T_{TB}$之能量大小關係，則能量關係上來說，磷光發光性摻雜劑之三重態激子被封閉(無法向其他分子移動)，該摻雜劑方面發光以外之能量失活路徑被阻斷，而可高效率地進行發光。但，即便$E^T_d < E^T_{TB}$之關係成立但該能量差$\Delta E^T = E^T_{TB} - E^T_d$

較小之情形時，可認爲，於實際之元件驅動環境即室溫左右之環境下，利用周邊之熱能量以吸熱方式超越該能量差ΔE^T而三重態激子可向其他分子移動。尤其於磷光發光之情形時，與螢光發光相比激子壽命較長，因此相對容易表現出吸熱性激子移動過程的影響。相對於室溫之熱能量，該能量差ΔE^T越大越佳，進而較佳爲0.1 eV以上，尤佳爲0.2 eV以上。

本發明中之三重態能量係以如下方式進行測定。

首先，以10 μmol/L將試樣溶解於EPA(Electron Pair Acceptor，電子對受體)溶劑(二乙基醚：異戊烷：乙醇＝5：5：2(體積比))中，而製作磷光測定用試樣。將該磷光測定用試樣放入至石英槽中，於溫度77 K下照射激發光，測定所放射之磷光之磷光光譜。將三重態能量定義爲以此爲基礎利用換算式$E^T(eV) = 1239.85/\lambda_{edge}$而求得的值。所謂「$\lambda_{edge}$」，係指以磷光強度爲縱軸、以波長爲橫軸而表示磷光光譜時，對磷光光譜之短波長側之上升引切線，該切線與橫軸之交點之波長值(單元：nm)。

作爲發光層之主體材料，較佳爲$A_b - A_h \leq 0.1$ eV者。此處，A_b表示障壁層材料之親和性，A_h表示發光層主體材料之親和性。

本發明中所謂之親和性Af(電子親和力)，係指對材料之分子給予1個電子時釋出或吸收之能量，於釋出之情形時定義爲正，於吸收之情形時定義爲負。親和性Af係利用離子化電位Ip與光學能隙Eg(S)以如下方式進行規定。

$Af = Ip - Eg(S)$

此處，離子化電位Ip係指爲自各材料之化合物除去電子而進行離子化所需要的能量，本發明中爲以大氣中光電子分光裝置(AC-3、理研計器股份有限公司製造)測定之具有正號的值。光學能隙Eg(S)係指傳導位準與價電子位準之差，本發明中爲將各材料之二氯甲烷稀薄溶

液之紫外/可見光吸收光譜之長波長側切線與基線(吸收零點)之交點之波長值換算成能量而求得之具有正號的值。

又，構成三重態障壁層之材料之電子移動率於電場強度0.04～0.5 MV/cm之範圍內，較理想爲10^{-6} cm^2/Vs以上。作爲有機材料之電子移動率之測定方法，已知有時飛法(Time of Flight法)等若干方法，但此處係指以阻抗分光法決定之電子移動率。

電子注入層於電場強度0.04～0.5 MV/cm之範圍內，較理想爲10^{-6} cm^2/Vs以上。其原因在於：藉此，促進電子自陰極向電子傳輸層之注入，進而亦促進電子向鄰接之障壁層、發光層之注入，而可於更低電壓下進行驅動。

本發明之有機EL元件可用於掛壁電視之平板顯示器等平面發光體、影印機、印表機、液晶顯示器之背光裝置或儀器類等之光源、顯示板、標識燈等。又，本發明之材料不僅可用於有機EL元件，亦可用於電子照相感光體、光電轉換元件、太陽電池、影像感測器等領域中。

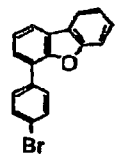
[實施例]

中間物合成例1(中間物1之合成)

於氬氣氛圍下，對4-碘溴苯28.3 g(100.0 mmol)、二苯并呋喃-4-硼酸22.3 g(105.0 mmol)、$Pd[PPh_3]_4$ 2.31 g(2.00 mmol)添加甲苯150 ml、二甲氧基乙烷150 ml、2 M之Na_2CO_3水溶液150 ml(300.0 mmol)，並加熱回流攪拌10小時。

反應結束後，將試樣轉移至分液漏斗中並利用二氯甲烷進行萃取。以$MgSO_4$使有機層乾燥後，進行過濾、濃縮。利用矽膠管柱層析法精製濃縮殘渣，獲得26.2 g白色固體。利用FD-MS(Field Desorption-Mass Spectrometry，場脫附質譜法)之分析而鑑定爲下述中間物1。(產率81%)

[化63]



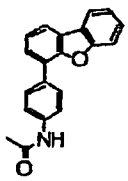
中間物1

中間物合成例2(中間物2之合成)

於氬氣氛圍下，對1-乙醯胺18.5 g(313.0 mmol)、中間物1 32.3 g(100.0 mmol)、碳酸鉀54.4 g(394.0 mmol)、銅粉1.25 g(20.0 mmol)添加十氫萘200 ml，以190℃加熱回流攪拌4天。

反應結束後進行冷卻，添加甲苯200 ml並濾取不溶成分。將濾渣以氯仿500 ml進行稀釋並除去不溶成分後，進行活性碳處理而濃縮。利用丙酮使濃縮殘渣再結晶，而獲得18.1 g白色固體。利用FD-MS之分析而鑑定爲下述中間物2。(產率60%)

[化64]



中間物2

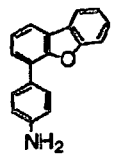
中間物合成例3(中間物3之合成)

對中間物2 18.0 g(60.0 mmol)添加水21.6 ml(1.2 mol)、乙醇60 ml、二甲苯120 ml並進行攪拌。進而添加氫氧化鉀20.0 g(360.0 mmol)，以120℃加熱回流攪拌8小時。

反應結束後，將試樣轉移至分液漏斗中，添加飽和食鹽水100

ml，並利用甲苯進行萃取。以$MgSO_4$使有機層乾燥後進行過濾、濃縮。利用二甲苯使濃縮殘渣再結晶，而獲得14.1 g白色固體。利用FD-MS之分析而鑑定爲下述中間物3。(產率90%)

[化65]

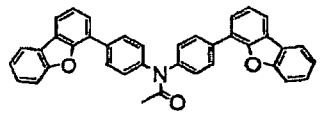


中間物3

中間物合成例4(中間物4之合成)

於中間物合成例2中，使用中間物1 67.8 g(209.8 mmol)，除此以外，同樣地進行反應，結果獲得33.0 g白色結晶。利用FD-MS之分析而鑑定爲下述中間物4。(產率61%)

[化66]

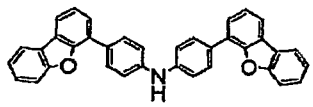


中間物4

中間物合成例5(中間物5之合成)

於中間物合成例3中，使用中間物4 33.0 g(60.7 mmol)代替中間物2，除此以外，同樣地進行反應，結果獲得19.8 g白色結晶。利用FD-MS之分析而鑑定爲下述中間物5。(產率65%)

[化67]

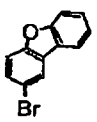


中間物5

中間物合成例6(中間物6之合成)

於氮氣氛圍下，對二苯并呋喃150 g(0.89 mol)添加乙酸1000 ml並加熱使之溶解。進而，滴加溴188 g(1.18 mol)後，於室溫下攪拌20小時。濾取所析出之結晶，依次以乙酸、水進行清洗。利用甲醇使粗產物反覆再結晶數次，而獲得66.8 g白色結晶。利用FD-MS之分析而鑑定爲下述中間物6。(產率30%)

[化68]

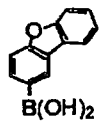


中間物6

中間物合成例7(中間物7之合成)

於氬氣氛圍下，對中間物6 24.7 g(100.0 mmol)添加脫水THF(tetrahydrofuran，四氫呋喃)400 ml，冷卻至-40℃。進而緩慢添加1.6 M濃度之正丁基鋰-己烷溶液63 ml(100.0 mmol)。將反應溶液一面加溫至0℃一面攪拌1小時後，將反應溶液再次冷卻至-78℃，滴加硼酸三甲酯26.0 g(250.0 mmol)之脫水THF之50 ml溶液。滴加後，將反應溶液於室溫下攪拌5小時。添加1 N鹽酸200 ml並攪拌1小時後，除去水層。以$MgSO_4$使有機層乾燥，並減壓蒸餾去除溶劑。以甲苯進行清洗所獲得之固體，獲得15.2 g白色結晶。(產率72%)

[化69]



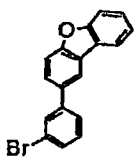
中間物7

中間物合成例8(中間物8之合成)

於氬氣氛圍下，對3-碘溴苯28.3 g(100.0 mmol)、中間物7 22.3 g(105.0 mmol)、$Pd[PPh_3]_4$ 2.31 g(2.00 mmol)添加甲苯150 ml、二甲氧基乙烷150 ml、2 M之Na_2CO_3水溶液150 ml(300.0 mmol)，加熱回流攪拌10小時。

反應結束後，將試樣轉移至分液漏斗中並利用二氯甲烷進行萃取。以$MgSO_4$使有機層乾燥後進行過濾、濃縮。利用矽膠管柱層析法精製濃縮殘渣，獲得24.2 g白色固體。利用FD-MS之分析而鑑定爲下述中間物8。(產率75%)

[化70]



中間物8

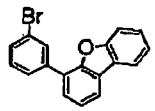
中間物合成例9(中間物9之合成)

於氬氣氛圍下，對3-碘溴苯28.3 g(100.0 mmol)、二苯并呋喃-4-硼酸22.3 g(105.0 mmol)、$Pd[PPh_3]_4$ 2.31 g(2.00 mmol)添加甲苯150 ml、二甲氧基乙烷150 ml、2 M之Na_2CO_3水溶液150 ml(300.0 mmol)，加熱回流攪拌10小時。

反應結束後，將試樣轉移至分液漏斗中並利用二氯甲烷進行萃取。以$MgSO_4$使有機層乾燥後進行過濾、濃縮。利用矽膠管柱層析法

精製濃縮殘渣，獲得22.0 g白色固體。利用FD-MS之分析而鑑定爲下述中間物9。(產率68%)

[化71]



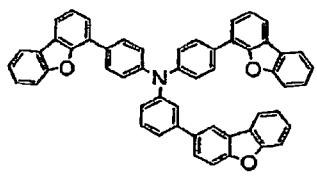
中間物9

合成實施例1(芳香族胺衍生物(H1)之製造)

於氬氣氛圍下，對中間物5 10.0 g(20.0 mmol)、中間物8 6.5 g(20.0 mmol)、第三丁醇鈉3.8 g(40.0 mmol)添加無水甲苯80 ml並攪拌。進而，添加$Pd(OAc)_2$ 0.23 g(1.0 mmol)、$P(tBu)_3$ 0.40 g(2.0 mmol)，以80℃加熱回流4小時。

反應結束後，將反應液冷卻至50℃，使之通過矽藻土及矽膠進行過濾，並濃縮濾液。利用矽膠管柱層析法精製所獲得之濃縮殘渣，獲得白色固體。利用甲苯使粗產物再結晶，而獲得9.9 g白色結晶。利用FD-MS之分析而鑑定爲下述芳香族胺衍生物(H1)。(產率67%)

[化72]



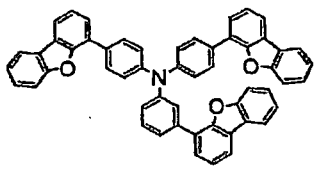
H1

合成實施例2(芳香族胺衍生物(H2)之製造)

於合成實施例1中，使用中間物9 6.5 g代替中間物8，除此以外，同樣地進行反應，結果獲得8.9 g白色結晶。利用FD-MS之分析而鑑定

爲下述芳香族胺衍生物(H2)。(產率60%)

[化73]

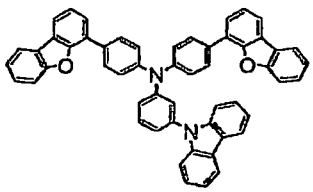


H 2

合成實施例3(芳香族胺衍生物(H3)之製造)

於合成實施例1中，使用9-(3-溴苯基)-9H-咔唑6.4 g代替中間物8，除此以外，同樣地進行反應，結果獲得9.5 g白色結晶。利用FD-MS之分析而鑑定爲下述芳香族胺衍生物(H3)。(產率64%)

[化74]



H 3

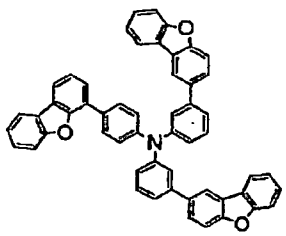
合成實施例4(芳香族胺衍生物(H4)之製造)

於氬氣氛圍下，對中間物3 5.2 g(20.0 mmol)、中間物8 12.9 g(40.0 mmol)、第三丁醇鈉3.8 g(40.0 mmol)添加無水甲苯80 ml並攪拌。進而添加$Pd(OAc)_2$ 0.23 g(1.0 mmol)、$P(tBu)_3$ 0.40 g(2.0 mmol)，以80℃加熱回流4小時。

反應結束後，將反應液冷卻至50℃，使之通過矽藻土及矽膠而進行過濾，並濃縮濾液。利用矽膠管柱層析法精製所獲得之濃縮殘渣，獲得白色固體。利用甲苯使粗產物再結晶，而獲得7.9 g白色結

晶。利用FD-MS之分析而鑑定爲下述芳香族胺衍生物(H4)。(產率53%)

[化75]

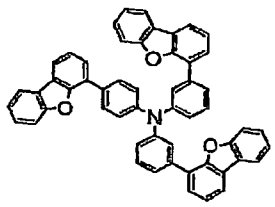


H4

合成實施例5(芳香族胺衍生物(H5)之製造)

於合成實施例4中，使用中間物9 12.9 g代替中間物8，除此以外，同樣地進行反應，結果獲得8.1 g白色結晶。利用FD-MS之分析而鑑定爲下述芳香族胺衍生物(H5)。(產率54%)

[化76]



H5

實施例1(有機EL元件之製作)

將25 mm×75 mm×1.1 mm之附有ITO透明電極線之玻璃基板(Geomatec公司製造)於異丙醇中進行5分鐘超音波清洗，進而進行30分鐘UV(Ultraviolet)臭氧清洗。ITO透明電極之膜厚設爲130 nm。

將清洗後之附有透明電極線之玻璃基板安裝於真空蒸鍍裝置之基板固持器上，首先於形成有透明電極線之面上以覆蓋上述透明電極

之方式蒸鍍下述電子接受性化合物(A)，形成膜厚5 nm之A膜。於該A膜上，蒸鍍下述芳香族胺衍生物(X1)作爲第1電洞傳輸材料，形成膜厚80 nm之第1電洞傳輸層。

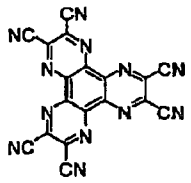
繼第1電洞傳輸層之成膜後，蒸鍍上述合成實施例1中獲得之芳香族胺衍生物(H1)作爲第2電洞傳輸材料，形成膜厚15 nm之第2電洞傳輸層。

其次，於該第2電洞傳輸層上共蒸鍍作爲主體材料之下述化合物(BH)、及作爲發光摻雜劑材料之下述化合物(BD)，形成膜厚25 nm之發光層。發光層內之化合物(BD)之濃度爲5.0質量%。該共蒸鍍膜作爲發光層而發揮功能。

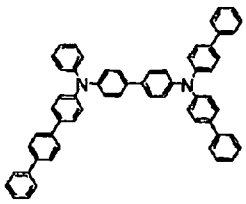
繼而，繼該發光層成膜後，以膜厚20 nm使下述化合物(ET1)成膜。進而以膜厚5 nm使下述化合物(ET2)成膜。該等係作爲電子傳輸層而發揮功能。

進而，將LiF以成膜速度1埃/分鐘形成1 nm膜厚作爲電子注入性電極(陰極)。於該LiF膜上蒸鍍金屬Al，以膜厚80 nm形成金屬陰極。

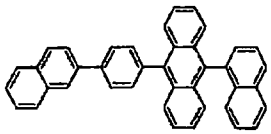
[化77]



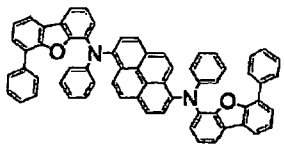
(A)



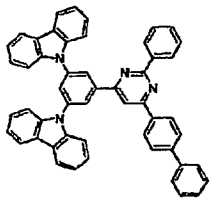
(X1)



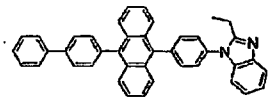
(BH)



(BD)



(ET1)



(ET2)

(有機EL元件之發光性能評價)

利用直流電流驅動使以上述方式製作之有機EL元件發光，測定亮度(L)、電流密度，求出電流密度10 mA/cm^{2}時之電流效率(L/J)、驅動電壓(V)。進而求出電流密度50 mA/cm^{2}時之元件壽命。將結果示於表1。

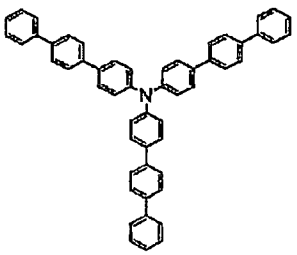
實施例2～5

於實施例1中，使用表1中記載之芳香族胺衍生物代替芳香族胺衍生物(H1)作爲第2電洞傳輸材料，除此以外，以與實施例1相同之方式製作有機EL元件。利用直流電流驅動使所獲得之有機EL元件發光，測定亮度(L)、電流密度，並求出電流密度10 mA/cm^{2}時之電流效率(L/J)、驅動電壓(V)。進而求出電流密度50 mA/cm^{2}時之元件壽命。將結果示於表1。

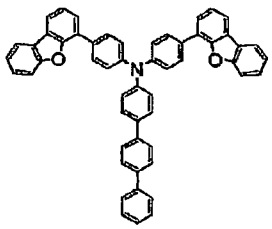
比較例1～4

於實施例1中，使用下述比較化合物1～4代替芳香族胺衍生物(H1)作爲第2電洞傳輸材料，除此以外，以與實施例1相同之方式製作有機EL元件。利用直流電流驅動使所獲得之有機EL元件發光，測定亮度(L)、電流密度，並求出電流密度10 mA/cm^{2}時之電流效率(L/J)、驅動電壓(V)。進而求出電流密度50 mA/cm^{2}時之元件壽命。將結果示於表1。

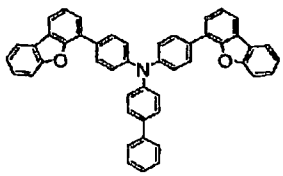
[化78]



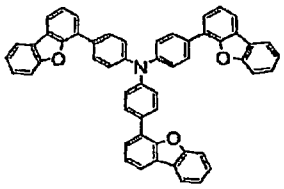
(比較化合物1)



(比較化合物2)



(比較化合物3)



(比較化合物4)

[表1]

表1

		第2電洞傳輸材料	測定結果		
			發光效率(cd/A) @10 mA/cm^2	驅動電壓(V) @10 mA/cm^2	80%壽命 (小時)
實施例	1	H1	9.2	4.1	600
	2	H2	9.1	4.1	500
	3	H3	9.2	4.2	550
	4	H4	9.5	4.3	480
	5	H5	9.4	4.3	450
比較例	1	比較化合物1	7.4	4.2	320
	2	比較化合物2	7.7	4.1	600
	3	比較化合物3	7.6	4.2	500
	4	比較化合物4	7.5	4.1	600

根據實施例1～5與比較例1之比較，具有二苯并呋喃基之本發明之芳香族胺衍生物的元件壽命較長。進而，相對於使用取代基僅經由對伸苯基而鍵結之比較化合物1的比較例1，取代基經由間伸苯基而鍵結之本發明之芳香族胺衍生物之效率較高。

進而，於實施例1～5與比較例2～4之比較中，亦得知具有經由間伸苯基而鍵結之取代基的本發明之芳香族胺衍生物之效率較高。

根據以上可確認，藉由使用本發明之芳香族胺衍生物，可使有機EL元件長壽命化、以及高效率化，本發明之芳香族胺衍生物之特徵在於：其係(i)二苯并呋喃基、(ii)經由間伸苯基而鍵結之取代基之兩者存在於同一分子中之分子結構。

再者，根據實施例1～3與實施例4～5之對比可確認，於使用上述式(9)所表示之芳香族胺衍生物之情形時，有機EL元件之壽命延長，另一方面，於使用上述式(10)所表示者之情形時，發光效率改善。

[產業上之可利用性]

如以上詳細進行說明般，藉由使有機薄膜層中含有本發明之芳香族胺衍生物，可實現效率較高、壽命較長之有機EL元件。因此，作爲實用性較高之有機EL元件極有用。

【符號說明】

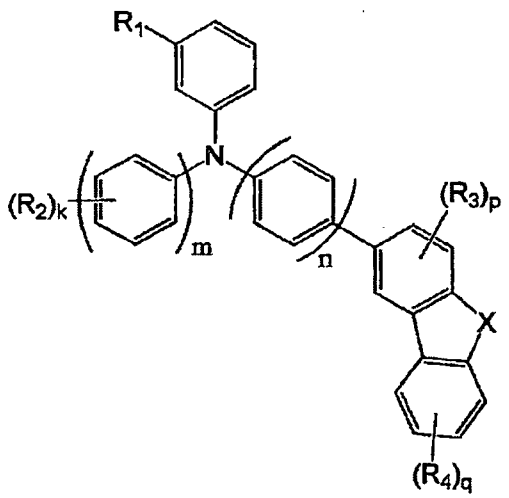
1	有機電致發光元件
2	基板
3	陽極
4	陰極
5	發光層
6	電洞傳輸層
7	電子傳輸層
10	發光單元

106年 03月 14日 修正替換頁

申請專利範圍

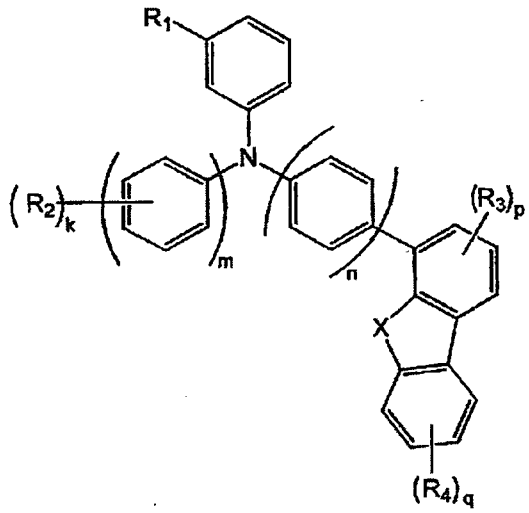
1. 一種芳香族胺衍生物，其係下述式(2)或(4)所表示者，

[化2]



(2)

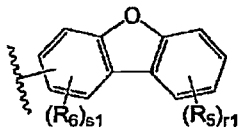
[化4]



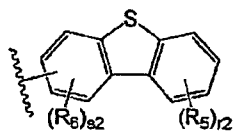
(4)

[式中，R_1以下述式(11-1)～(11-4)中之任一者表示；

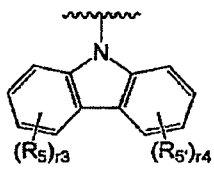
[化9]



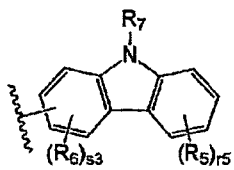
(11-1)



(11-2)



(11-3)



(11-4)

其中，作為R^1，係為上述式(11-1)之二苯并呋喃環之2-位或4-位、上述式(11-2)之二苯并噻吩環之2-位或4-位、及上述式(11-4)之咔唑環之3-位，與上述式(2)或(4)之苯基結合；

R_5、$R_{5'}$及R_6分別獨立為經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、經取代或未經取代之矽烷基、氰基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷氧基、經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳氧基、經取代或未經取代之碳數7～30之芳烷基、鹵素原子、或經取代之羰基，於r1～r5為2之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之2個R_5或$R_{5'}$可相互鍵結而形成烴環，於s1～s3為2之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之2個R_6可相互鍵結而形成烴環；

R_7為經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、或經取代或未經取

代之碳數7～30之芳烷基；

r1～r5分別獨立為0～2之整數；

s1～s3分別獨立為0～2之整數，

R_2分別獨立為上述式(11-1)～(11-4)所示之基，經取代或未經取代之苯基、經取代或未經取代之聯苯基、經取代或未經取代之萘基、經取代或未經取代之聯三苯基、經取代或未經取代之聯三伸苯基、或經取代或未經取代之菲基，於k為2之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之2個R_2可相互鍵結而形成烴環；

其中，作為R^2，係為上述式(11-1)之二苯并呋喃環之2-位或4-位、上述式(11-2)之二苯并噻吩環之2-位或4-位、上述式(11-4)之咔唑環之3-位，與上述式(2)或(4)之苯基（m=1之情形）或聯苯基（m=2之情形）結合；

R_3及R_4分別獨立為經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、經取代或未經取代之矽烷基、氰基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷氧基、經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳氧基、經取代或未經取代之碳數7～30之芳烷基、鹵素原子、或經取代之羰基，

R_4具有置換基時該置換基為鹵素原子、氰基、碳數1～20之烷基、碳數3～20之環烷基、碳數1～20之烷氧基、碳數1～20之鹵化烷基、碳數1～20之鹵烷氧基、碳數1～10之烷基矽烷基、成環碳數6～30之芳基、成環碳數6～30之芳氧基、碳數6～30之芳基矽烷基、碳數7～30之芳烷基、及成環原子數5～30之雜芳基；

X為氧原子或硫原子；

k為0～2之整數；

m為1～2之整數；

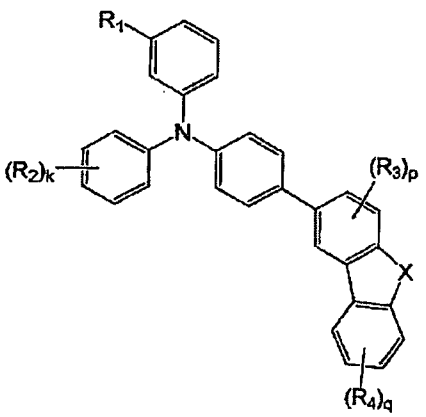
n為1～2之整數；

p為0～1之整數；

q為0～1之整數]。

2. 如請求項1之芳香族胺衍生物，其係下述式(3)所表示者，

[化3]

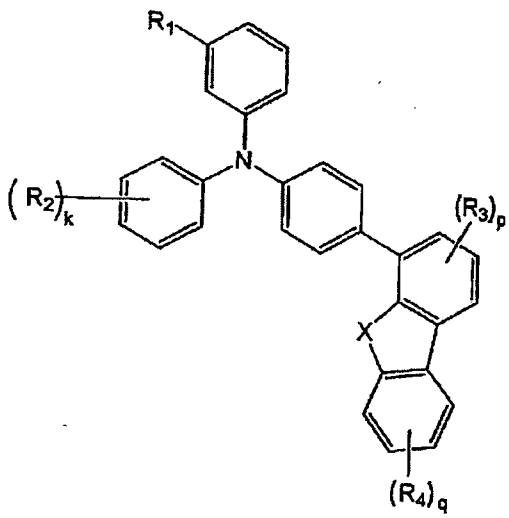


(3)

[式中，R_1、R_2、R_3、R_4、X、k、p及q與上述相同]。

3. 如請求項1之芳香族胺衍生物，其係下述式(5)所表示者，

[化5]

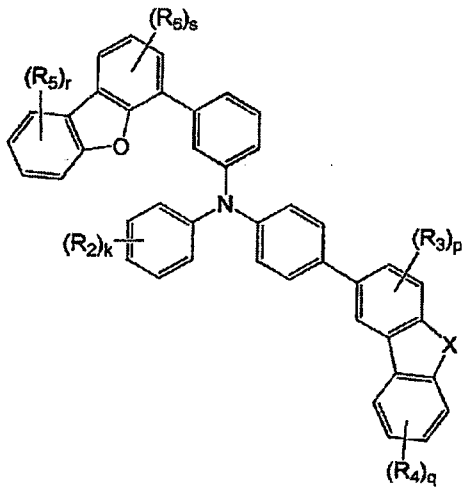


(5)

[式中，R_1、R_2、R_3、R_4、X、k、p及q與上述相同]。

4. 如請求項1之芳香族胺衍生物，其係下述式(7)所表示者，

[化7]



(7)

[式中，R_2、R_3、R_4、X、k、p及q與上述相同，

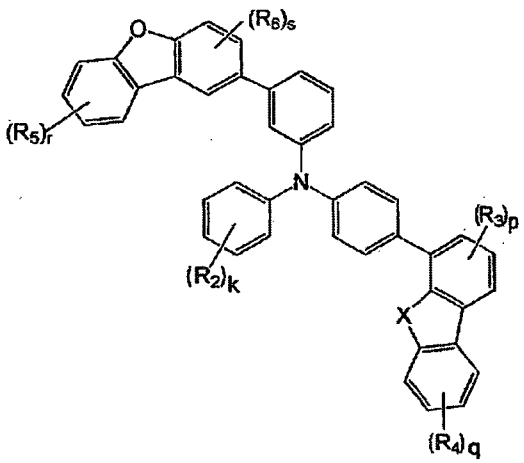
R_5及R_6分別獨立為經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳基、經取代或未經取代之成環原子數5～30之雜芳基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷基、經取代或未經取代之碳數1～30之鹵化烷基、經取代或未經取代之成環碳數3～30之環烷基、經取代或未經取代之矽烷基、氰基、經取代或未經取代之碳數1～30之烷氧基、經取代或未經取代之成環碳數6～30之芳氧基、經取代或未經取代之碳數7～30之芳烷基、鹵素原子、或經取代之羰基，於r為2之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之2個R_5可相互鍵結而形成烴環，於s為2之情形時，鄰接之成環碳上所鍵結之2個R_6可相互鍵結而形成烴環；

r為0～2之整數；

s為0～2之整數]。

5. 如請求項3之芳香族胺衍生物，其係下述式(8)所表示者，

[化8]



(8)

[式中，R_2、R_3、R_4、R_5、R_6、X、k、p、q、r及s與上述相同]。

6. 如請求項1至5中任一項之芳香族胺衍生物，其係有機電致發光元件用材料。

7. 如請求項1至5中任一項之芳香族胺衍生物，其係有機電致發光元件用電洞注入材料或電洞傳輸材料。

8. 一種有機電致發光元件，其係於陰極與陽極之間夾持有至少含有發光層之包含一層或複數層之有機薄膜層者，並且該有機薄膜層之至少1層作為單獨或者混合物之成分含有如請求項1至5中任一項之芳香族胺衍生物。

9. 如請求項8之有機電致發光元件，其中上述有機薄膜層具有電洞傳輸層，且該電洞傳輸層含有上述芳香族胺衍生物。

圖式

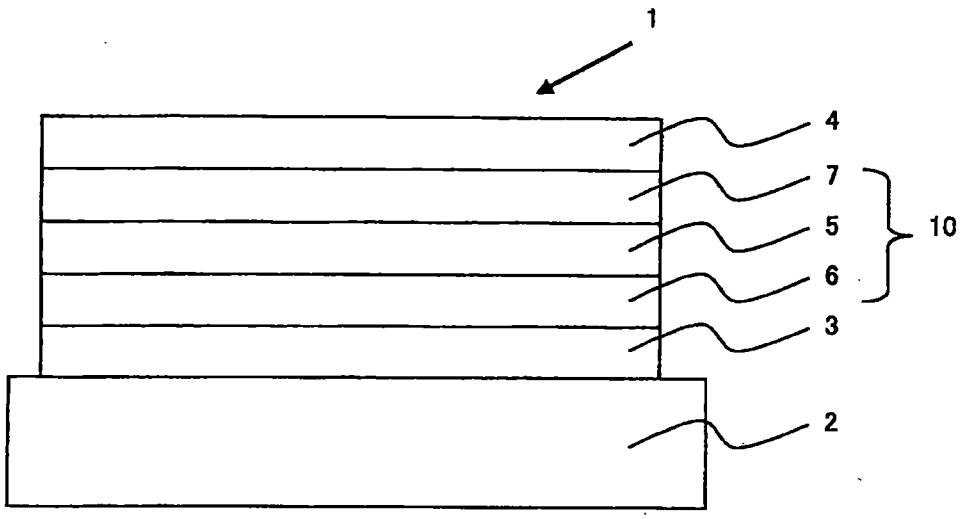


圖1