



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118434733 A

(43) 申请公布日 2024.08.02

(21) 申请号 202280066808.2

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
11256

(22) 申请日 2022.10.04

专利代理师 杨宏军 韩雪莲

(30) 优先权数据

2021-165894 2021.10.08 JP

(51) Int.Cl.

G07D 471/04 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

H10K 59/00 (2006.01)

2024.04.01

H05B 33/12 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

H10K 50/00 (2006.01)

PCT/JP2022/037096 2022.10.04

H10K 50/16 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/058644 JA 2023.04.13

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 德田贵士 长尾和真

权利要求书2页 说明书59页

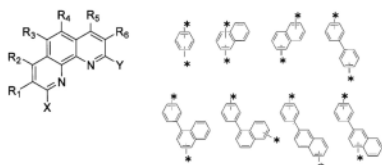
(54) 发明名称

化合物、有机EL元件、显示装置及照明装置

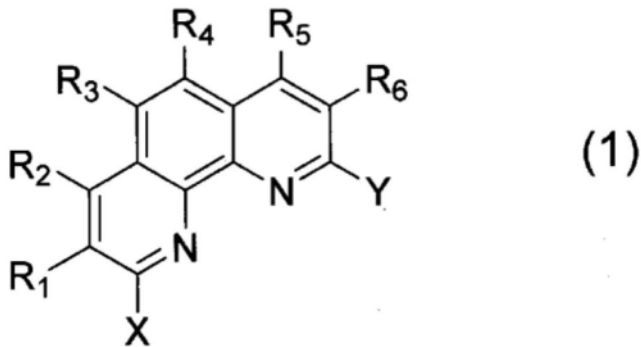
(57) 摘要

本发明的目的是提供能够得到耐热性优异并且发光效率及耐久寿命优异的有机EL元件的化合物。本发明为具有下述通式(1)表示的结构的化合物。通式(1)中, R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>各自独立地为氢原子或烷基。其中, R<sup>1</sup> ~ R<sup>6</sup>中的至少2个为烷基。X为氢原子、取代或未取代的芳基或杂芳基。其中, 这些基团被取代的情况下的取代基为烷基。Y为联苯基、三联苯基、四联苯基、或L-Z。其中, L为选自下述连接基团的2价连接基团, 在\*的位置进行键合。Z为取代或未取代的萘基、菲基、蒽基、荧蒽基、三亚苯基、二甲基苄基、二苯基苄基、螺二苄基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、联吡啶基、三联吡啶基、喹啉基、喹唑啉基、咔唑基、咔啉基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基或非咯啉基。

CN 118434733 A

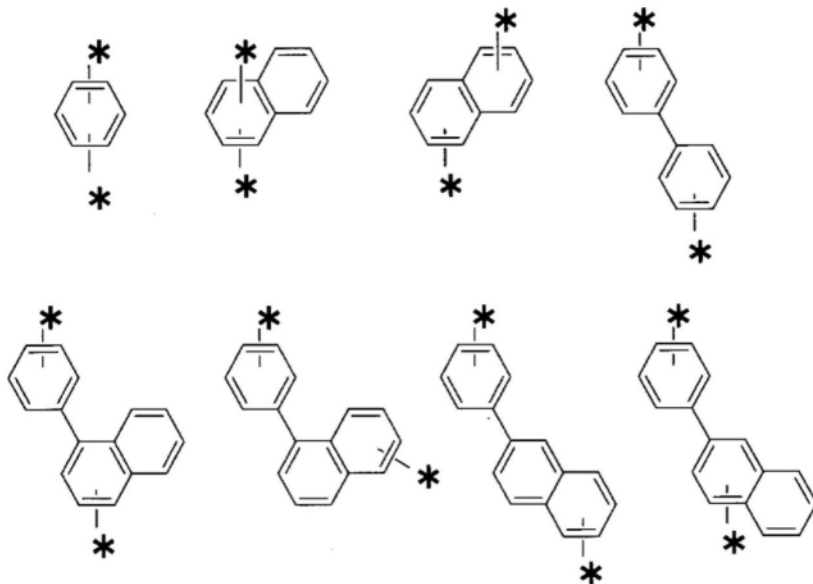


1. 具有下述通式(1)表示的结构的化合物,  
[化学式1]



通式(1)中, $R^1 \sim R^6$ 各自独立地为氢原子或烷基,其中, $R^1 \sim R^6$ 中的至少2个为烷基; $X$ 为氢原子、取代或未取代的芳基或杂芳基,其中,这些基团被取代的情况下的取代基为烷基; $Y$ 为联苯基、三联苯基、四联苯基、或L-Z,其中,L为选自下述连接基团的2价连接基团,在\*的位置进行键合; $Z$ 为取代或未取代的萘基、菲基、茈基、茈萘基、三亚苯基、二甲基茈基、二苯基茈基、螺二茈基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、联吡啶基、三联吡啶基、喹啉基、喹唑啉基、咪唑基、咪唑基、二苯并咪唑基、二苯并噻吩基或非咯啉基;

[化学式2]



2. 如权利要求1所述的化合物,其中,所述通式(1)中, $X$ 为取代或未取代的芳基或杂芳基。
3. 如权利要求1所述的化合物,其中,所述通式(1)中, $Y$ 为L-Z, $Z$ 为取代或未取代的吡啶基、嘧啶基、三嗪基、联吡啶基、三联吡啶基或非咯啉基。
4. 如权利要求1所述的化合物,其中,所述通式(1)中, $Y$ 为L-Z, $Z$ 为未取代的三联吡啶基。
5. 如权利要求1所述的化合物,其中,所述通式(1)中, $X$ 为取代或未取代的芳基或杂芳基, $Y$ 为L-Z, $Z$ 为取代或未取代的非咯啉基或三联吡啶基。
6. 如权利要求1所述的化合物,其中,所述通式(1)中, $Y$ 为L-Z,L为亚苯基。

7. 如权利要求1所述的化合物,其中,所述通式(1)中, $R^1 \sim R^6$ 中的至少4个为烷基。
8. 如权利要求1所述的化合物,其中,所述通式(1)中,X为苯基,Y为L-Z,Z为被苯基取代的菲咯啉基或未取代的三联吡啶基。
9. 有机EL元件,其是在阳极与阴极之间至少存在电子传输层和发光层、并利用电能来发光的发光元件,该电子传输层含有权利要求1所述的化合物。
10. 如权利要求9所述的有机EL元件,其中,所述电子传输层还含有碱金属配位化合物。
11. 有机EL元件,其是在阳极与阴极之间至少存在电荷产生层和发光层、并利用电能来发光的发光元件,该电荷产生层含有权利要求1所述的化合物。
12. 如权利要求11所述的有机EL元件,其中,所述电荷产生层还含有菲咯啉二聚物。
13. 如权利要求11所述的有机EL元件,其中,所述电荷产生层还含有碱金属及/或稀土金属。
14. 如权利要求13所述的有机EL元件,其中,所述碱金属为Li。
15. 如权利要求13所述的有机EL元件,其中,所述稀土金属为Yb。
16. 有机EL元件,其是在阳极与阴极之间至少存在电子注入层和发光层、并利用电能来发光的发光元件,该电子注入层含有权利要求1所述的化合物。
17. 显示装置,其包含权利要求9~16中任一项所述的有机EL元件。
18. 照明装置,其包含权利要求9~16中任一项所述的有机EL元件。

## 化合物、有机EL元件、显示装置及照明装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及具有特定结构的菲咯啉衍生物和使用其的有机EL元件、显示装置及照明装置。

### 背景技术

[0002] 近年来,有机EL元件正在稳步地进行用于电视机、智能手机的显示器等的实用化。但是,在现有的有机EL元件中,仍有许多技术性课题。其中,在得到高效率的发光、得到长寿命的发光元件、得到耐热性优异的元件的方面存在课题。

[0003] 作为解决这些课题的化合物,此前开发了被特定的氧化膦基取代的菲咯啉衍生物(例如,参见专利文献1)、具有氨基的菲咯啉衍生物(例如,参见专利文献2)、具有特定的芳基的菲咯啉衍生物(例如,参见专利文献3)、具有特定的亚芳基及杂芳基的菲咯啉衍生物(例如,参见专利文献4)、具有多个菲咯啉的化合物(例如,参见专利文献5)等。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:美国专利申请公开第2016/0005980号

[0007] 专利文献2:日本特开平7-82551号公报

[0008] 专利文献3:中国专利申请公开第105272979号

[0009] 专利文献4:中国专利申请公开第111187201号

[0010] 专利文献5:日本特开2004-281390号公报

### 发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 根据专利文献1~5,利用具有特定的芳基、杂芳基的菲咯啉衍生物,能够得到发光特性优异的有机EL元件。然而,近年来对有机EL元件要求的特性逐渐增高,需要改善发光效率、耐久寿命、材料的耐热性的技术。

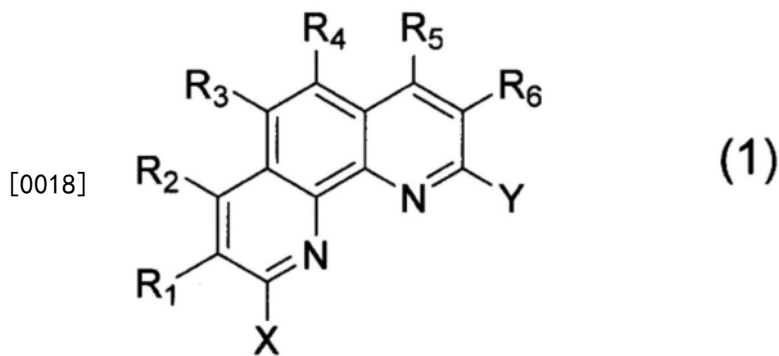
[0013] 本发明有鉴于这样的现有技术的课题,目的是提供能够得到耐热性优异并且发光效率及耐久寿命优异的有机EL元件的化合物。

[0014] 用于解决课题的手段

[0015] 本发明如下所述。

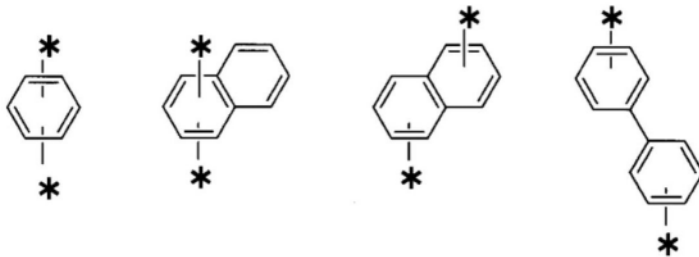
[0016] [1]具有下述通式(1)表示的结构的化合物。

[0017] [化学式1]

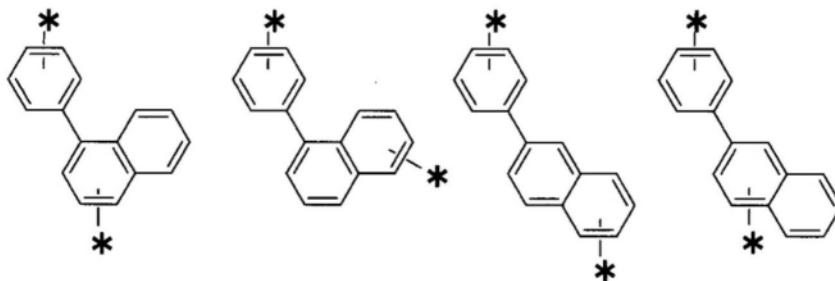


[0019] 通式(1)中,  $R^1 \sim R^6$ 各自独立地为氢原子或烷基。其中,  $R^1 \sim R^6$ 中的至少2个为烷基。  
X为氢原子、取代或未取代的芳基或杂芳基。其中, 这些基团被取代的情况下的取代基为烷基。  
Y为联苯基、三联苯基、四联苯基、或L-Z。其中, L为选自下述连接基团的2价连接基团, 在\*的位置进行键合。  
Z为取代或未取代的萘基、菲基、蒽基、荧蒽基、三亚苯基、二甲基苄基、二苯基苄基、螺二苄基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、联吡啶基、三联吡啶基、喹啉基、喹唑啉基、咪唑基、咪唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基或菲咯啉基。

[0020] [化学式2]



[0021]



[0022] [2]如[1]所述的化合物, 其中, 前述通式(1)中, X为取代或未取代的芳基或杂芳基。

[0023] [3]如[1]或[2]所述的化合物, 其中, 前述通式(1)中, Y为L-Z, Z为取代或未取代的吡啶基、嘧啶基、三嗪基、联吡啶基、三联吡啶基或菲咯啉基。

[0024] [4]如[1]~[3]中任一项所述的化合物, 其中, 前述通式(1)中, Y为L-Z, Z为未取代的三联吡啶基。

[0025] [5]如[1]~[3]中任一项所述的化合物, 其中, 前述通式(1)中, X为取代或未取代的芳基或杂芳基, Y为L-Z, Z为取代或未取代的菲咯啉基或三联吡啶基。

[0026] [6]如[1]~[5]中任一项所述的化合物, 其中, 前述通式(1)中, Y为L-Z, L为亚苯基。

[0027] [7]如[1]~[6]中任一项所述的化合物, 其中, 前述通式(1)中,  $R^1 \sim R^6$ 中的至少4个为烷基。

[0028] [8]如[1]~[7]中任一项所述的化合物,其中,前述通式(1)中,X为苯基,Y为L-Z,Z为被苯基取代的菲咯啉基或未取代的三联吡啶基。

[0029] [9]有机EL元件,其是在阳极与阴极之间至少存在电子传输层和发光层、并利用电能来发光的发光元件,该电子传输层含有[1]~[8]中任一项所述的化合物。

[0030] [10]如[9]所述的有机EL元件,其中,前述电子传输层还含有碱金属配位化合物。

[0031] [11]有机EL元件,其是在阳极与阴极之间至少存在电荷产生层和发光层、并利用电能来发光的发光元件,该电荷产生层含有[1]~[8]中任一项所述的化合物。

[0032] [12]如[11]所述的有机EL元件,其中,前述电荷产生层还含有菲咯啉二聚物。

[0033] [13]如[11]或[12]所述的有机EL元件,其中,前述电荷产生层还含有碱金属及/或稀土金属。

[0034] [14]如[13]所述的有机EL元件,其中,前述碱金属为Li。

[0035] [15]如[13]所述的有机EL元件,其中,前述稀土金属为Yb。

[0036] [16]有机EL元件,其是在阳极与阴极之间至少存在电子注入层和发光层、并利用电能来发光的发光元件,该电子注入层含有[1]~[8]中任一项所述的化合物。

[0037] [17]显示装置,其包含[9]~[16]中任一项所述的EL元件。

[0038] [18]照明装置,其包含[9]~[16]中任一项所述的EL元件。

[0039] 发明效果

[0040] 本发明的化合物的耐久性优异。利用本发明的化合物,可以提供发光效率及耐久寿命优异的有机EL元件。

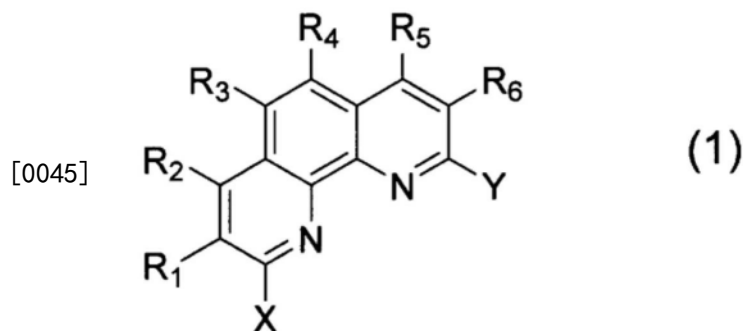
### 具体实施方式

[0041] 以下,对本发明涉及的化合物、有机EL元件、显示装置及照明装置的优选实施方式进行详细说明。但是,本发明并不限于以下的实施方式,可以根据目的、用途进行各种变更而实施。

[0042] (具有通式(1)表示的结构的化合物)

[0043] 作为本发明的一个实施方式的化合物具有通式(1)表示的结构。

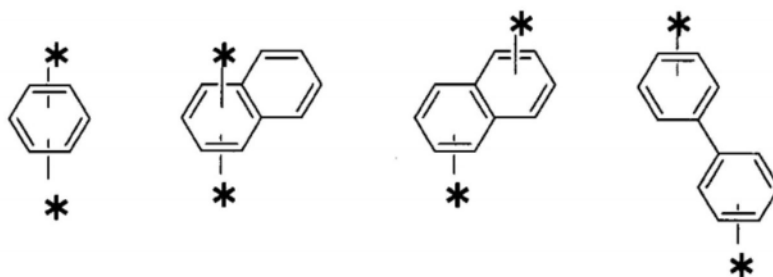
[0044] [化学式3]



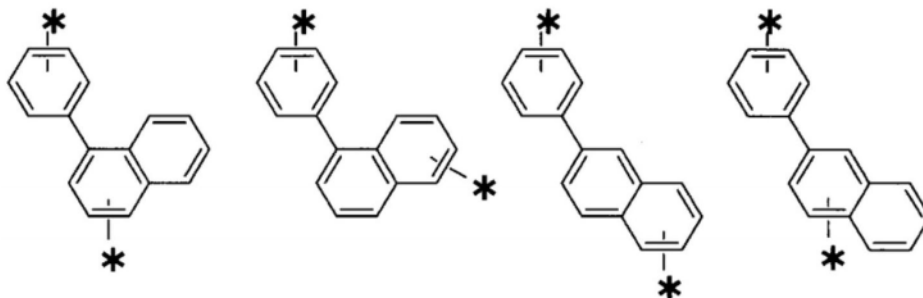
[0046] 通式(1)中, $R^1 \sim R^6$ 各自独立地为氢原子或烷基。其中, $R^1 \sim R^6$ 中的至少2个为烷基。X为氢原子、取代或未取代的芳基或杂芳基。其中,这些基团被取代的情况下的取代基为烷基。Y为联苯基、三联苯基、四联苯基、或L-Z。其中,L为选自下述连接基团的2价连接基团,在\*的位置进行键合。Z为取代或未取代的萘基、菲基、芘基、荧蒹基、三亚苯基、二甲基芴基、二苯基芴基、螺二芴基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、联吡啶基、三联吡啶基、喹啉基、喹啉

基、咪唑基、咪啉基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基或菲咯啉基。

[0047] [化学式4]



[0048]



[0049] 称为“取代或未取代的”时的“未取代”是指键合有氢原子，“取代”是指氢原子的至少一部分被取代。上述氢原子也可以为氘原子。在以下说明的化合物或其部分结构中，称为“取代或未取代的”时，也与上文同样。

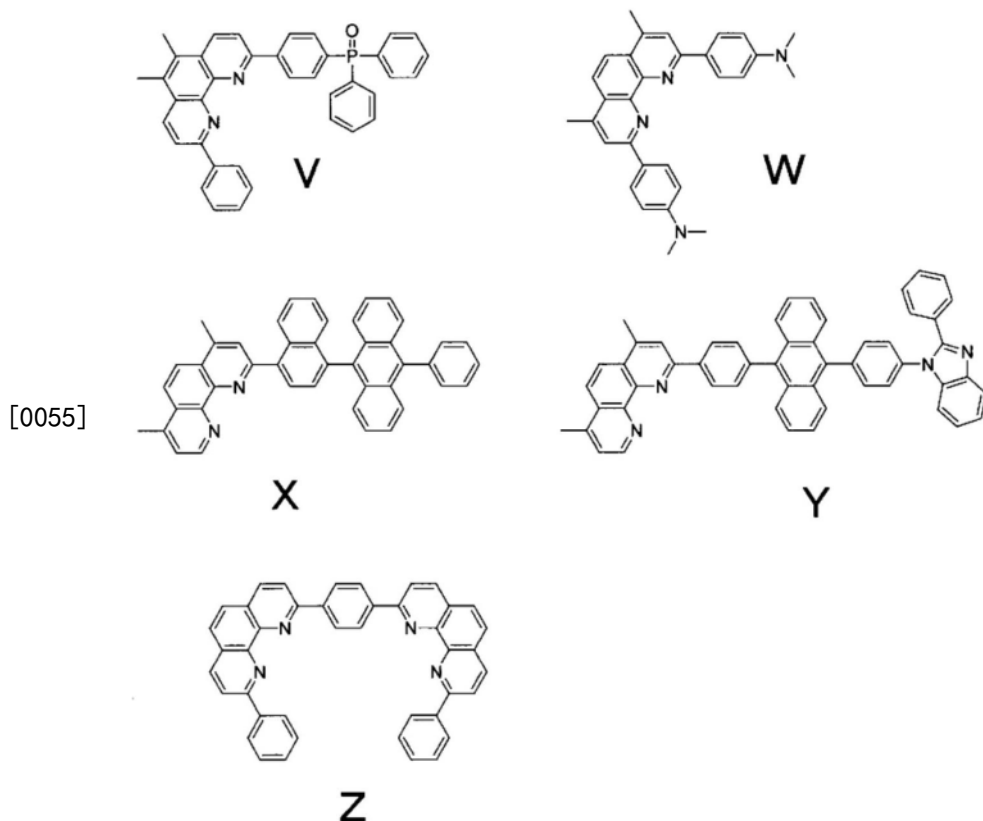
[0050] 所谓烷基，例如，表示甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基等饱和脂肪族烃基，其可以具有取代基，也可以不具有取代基。另外，烷基中的氢原子也可以为氘原子。烷基的碳原子数没有特别限定，从获得的容易性、成本的方面考虑，通常为1以上20以下的范围，更优选为1以上8以下的范围。

[0051] 所谓芳基，例如，表示苯基、联苯基、苈基、菲基、三亚苯基、三联苯基等芳香族烃基。芳基的碳原子数没有特别限定，通常为6以上40以下的范围。

[0052] 所谓杂芳基，例如，表示吡啶基、呋喃基、噻吩基、喹啉基、异喹啉基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、三嗪基、萘啶基、噌啉基、酞嗪基、喹喔啉基、喹唑啉基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、吲哚基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咪唑基、苯并咪唑基、咪啉基、吲哚并咪唑基、苯并呋喃并咪唑基、苯并噻吩并咪唑基、二氢茛并咪唑基、苯并喹啉基、吡啶基、二苯并吡啶基、苯并咪唑基、咪唑并吡啶基、苯并噁唑基、苯并噻唑基、菲咯啉基等在环内具有一个或多个除碳以外的原子的环状芳香族基团。杂芳基的碳原子数没有特别限定，优选为2以上40以下的范围，更优选为2以上30以下的范围。

[0053] 作为以往的非咯啉衍生物，例如，专利文献1~5中示出了下述式表示的化合物V、W、X、Y、Z。

[0054] [化学式5]



[0056] 然而,即使是将这些化合物作为有机EL元件用材料而用于电子注入层、电子传输层或电荷产生层中的元件,就近年来所要求的特性而言,也尚未获得充分的性能,需要创造出在发光效率、耐久寿命、材料的耐热性的方面能进一步提高性能的化合物。

[0057] 例如,化合物V这样的在菲咯啉基上取代有氧化磷基的化合物在蒸镀时容易产生杂质,要求耐热性的提高。另外,由于结晶性高,因此在元件中容易结晶化,在驱动电压和耐久寿命方面存在课题。化合物W这样的在菲咯啉基上取代有氨基的化合物在蒸镀时容易产生杂质,要求耐热性的提高。另外,由于具有氨基,因此作为电子电导能级(日文:電子電導準位)的LUMO能级变浅,电子传输能力降低,故而元件的驱动电压变高,在发光效率及耐久寿命方面存在课题。化合物X、Y这样的具有亚蒽基的化合物在蒸镀时容易产生杂质,要求耐热性的提高。另外,由于菲咯啉基和连接基团的平面性高,因此结晶性变得过高,故而元件的驱动电压变高,在发光效率及耐久寿命方面存在课题。化合物Z这样的菲咯啉基衍生物在高温下容易反应,要求耐热性的进一步提高。另外,要求元件的耐久寿命的进一步提高。

[0058] 本申请的发明人在其改良研究中着眼于菲咯啉基的取代基效果。通式(1)中, $R^1 \sim R^6$ 各自独立地为氢原子或烷基, $R^1 \sim R^6$ 中的至少2个为烷基。在 $R^1 \sim R^6$ 均为氢原子的情况下,若暴露于高温条件,则容易在 $R^1 \sim R^6$ 中的任一处产生反应,因此存在容易产生杂质的倾向。在 $R^1 \sim R^6$ 中的2个以上为烷基的情况下,对反应点加以保护,并且利用烷基的立体排斥来降低反应性,由此,能够抑制由热导致的杂质的生成,提高耐热性。通式(1)中,优选 $R^1 \sim R^6$ 中的至少4个为烷基。

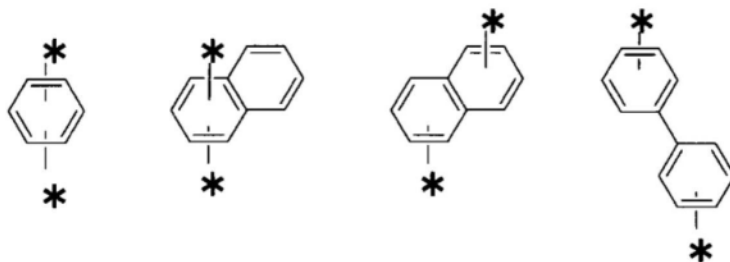
[0059] 通式(1)中,X为氢原子、取代或未取代的芳基或杂芳基。在X为取代或未取代的芳基或杂芳基的情况下,可以对作为菲咯啉的反应点之一的2位和9位进行取代,因此能够进一步提高有机EL元件的耐久寿命。尤其是在X为苯基的情况下,利用菲咯啉基上的氮原子的

高配位性,从而在用于金属掺杂层时,金属配位性更高,能够形成更稳定的层。因此,能够进一步降低驱动电压,并进一步提高耐久寿命。

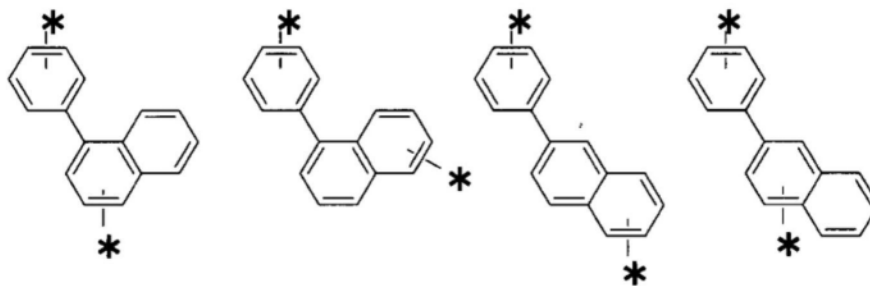
[0060] X的芳基或杂芳基被取代的情况下的取代基为烷基。这些取代基不会降低化合物的电荷传输性,能够进一步提高化合物的耐热性及有机EL元件的耐久寿命。

[0061] 通式(1)中,Y为联苯基、三联苯基、四联苯基或L-Z。其中,L为选自下述连接基团的2价连接基团,在\*的位置进行键合。在Y为这些取代基的情况下,具有通式(1)表示的结构的化合物具有高玻璃化转变温度,因此能够进一步提高有机EL元件的耐久寿命。

[0062] [化学式6]



[0063]



[0064] Z为取代或未取代的萘基、菲基、蒽基、荧蒽基、三亚苯基、二甲基芴基、二苯基芴基、螺二芴基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基、联吡啶基、三联吡啶基、喹啉基、喹唑啉基、咪唑基、咪唑基、二苯并咪唑基、二苯并噻吩基或菲咯啉基。在Z为吡啶基、嘧啶基、三嗪基、联吡啶基、三联吡啶基、喹啉基、喹唑啉基、咪唑基、咪唑基、二苯并咪唑基、二苯并噻吩基、菲咯啉基的情况下,用于金属掺杂层时,金属配位性更高,能够形成更稳定的层,因此是优选的,在Z为被苯基取代的菲咯啉基或三联吡啶基的情况下,该效果变得更高,因此是更优选的。在L为亚苯基的情况下,从提高金属配位性的观点考虑也是优选的。

[0065] 作为Z的取代基,例如,可举出烷基、芳基、杂芳基等。它们之中,优选甲基、苯基。

[0066] 通式(1)中,更优选Y为L-Z,Z为取代或未取代的吡啶基、嘧啶基、三嗪基、联吡啶基、三联吡啶基或菲咯啉基。

[0067] 通式(1)中,更优选Y为L-Z,Z为未取代的三联吡啶基。

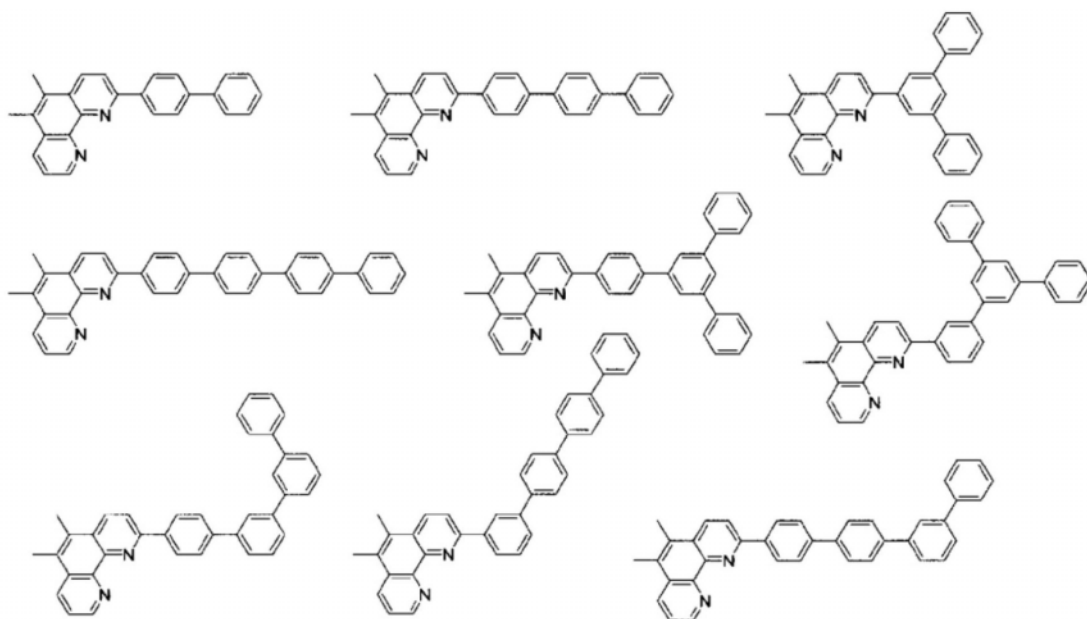
[0068] 通式(1)中,更优选X为取代或未取代的芳基或杂芳基,Y为L-Z,Z为取代或未取代的菲咯啉基或三联吡啶基。

[0069] 通式(1)中,更优选Y为L-Z,L为亚苯基。通式(1)中,更优选X为苯基,Y为L-Z,Z为被苯基取代的菲咯啉基或未取代的三联吡啶基。

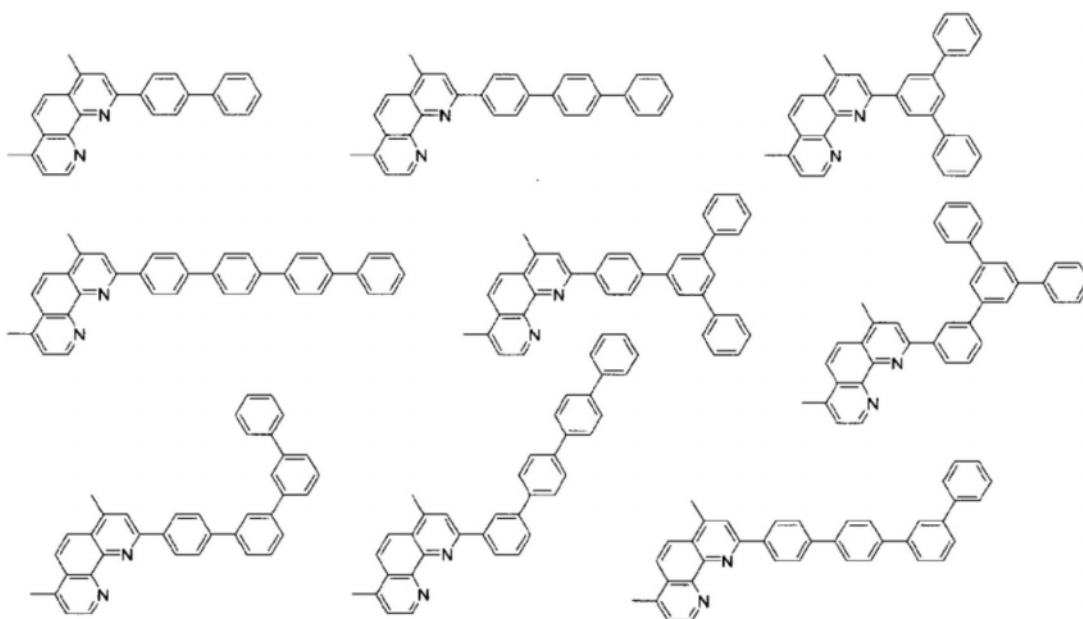
[0070] 从抑制结晶化、提高膜质的稳定性的观点考虑,具有通式(1)表示的结构的化合物的分子量优选为400以上。另一方面,从提高升华纯化、蒸镀时的加工性的观点考虑,具有通式(1)表示的结构的化合物的分子量优选为700以下。

[0071] 作为上述具有通式(1)表示的结构化合物,例如,可举出以下所示的化合物。需要说明的是,以下为示例,即使是在此明确记载的化合物以外的化合物,只要是具有通式(1)表示的结构化合物,则也可同样地优选使用。

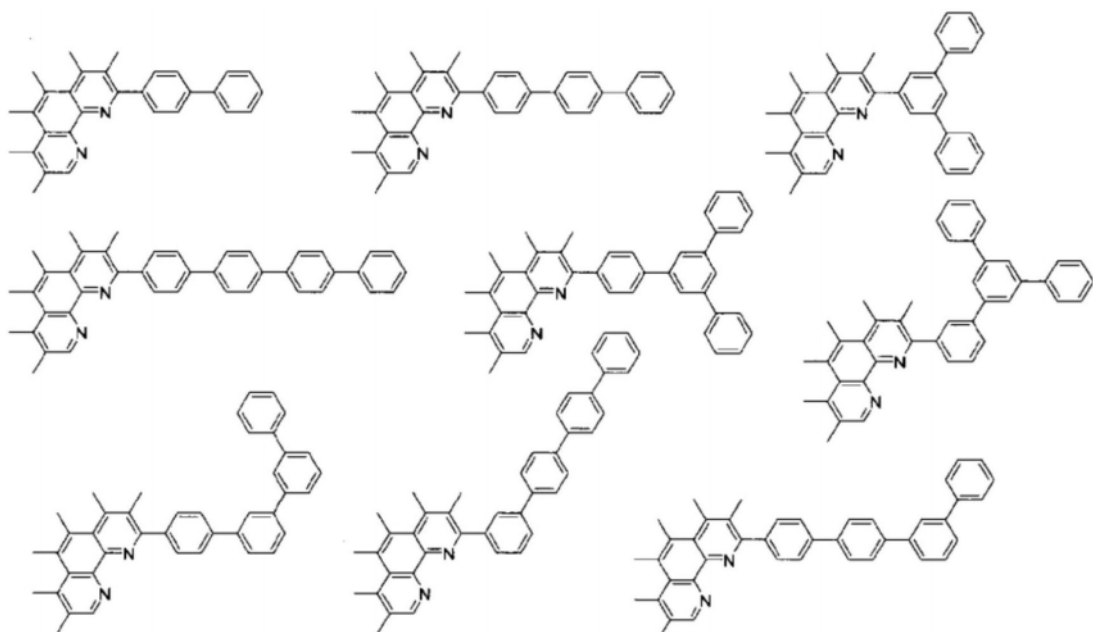
[0072] [化学式7]



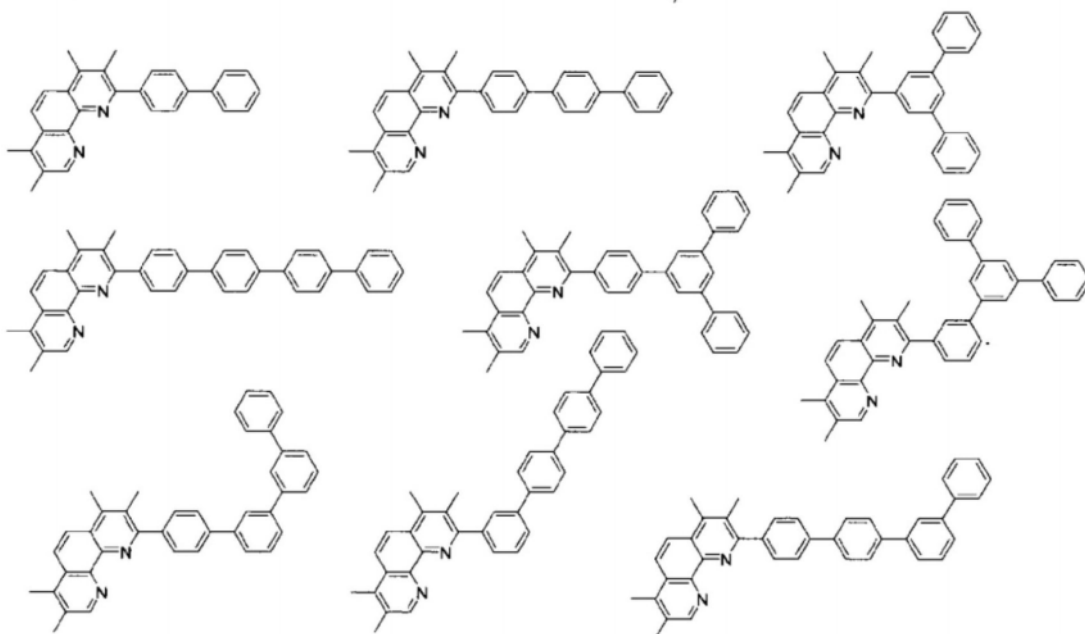
[0073]



[0074] [化学式8]

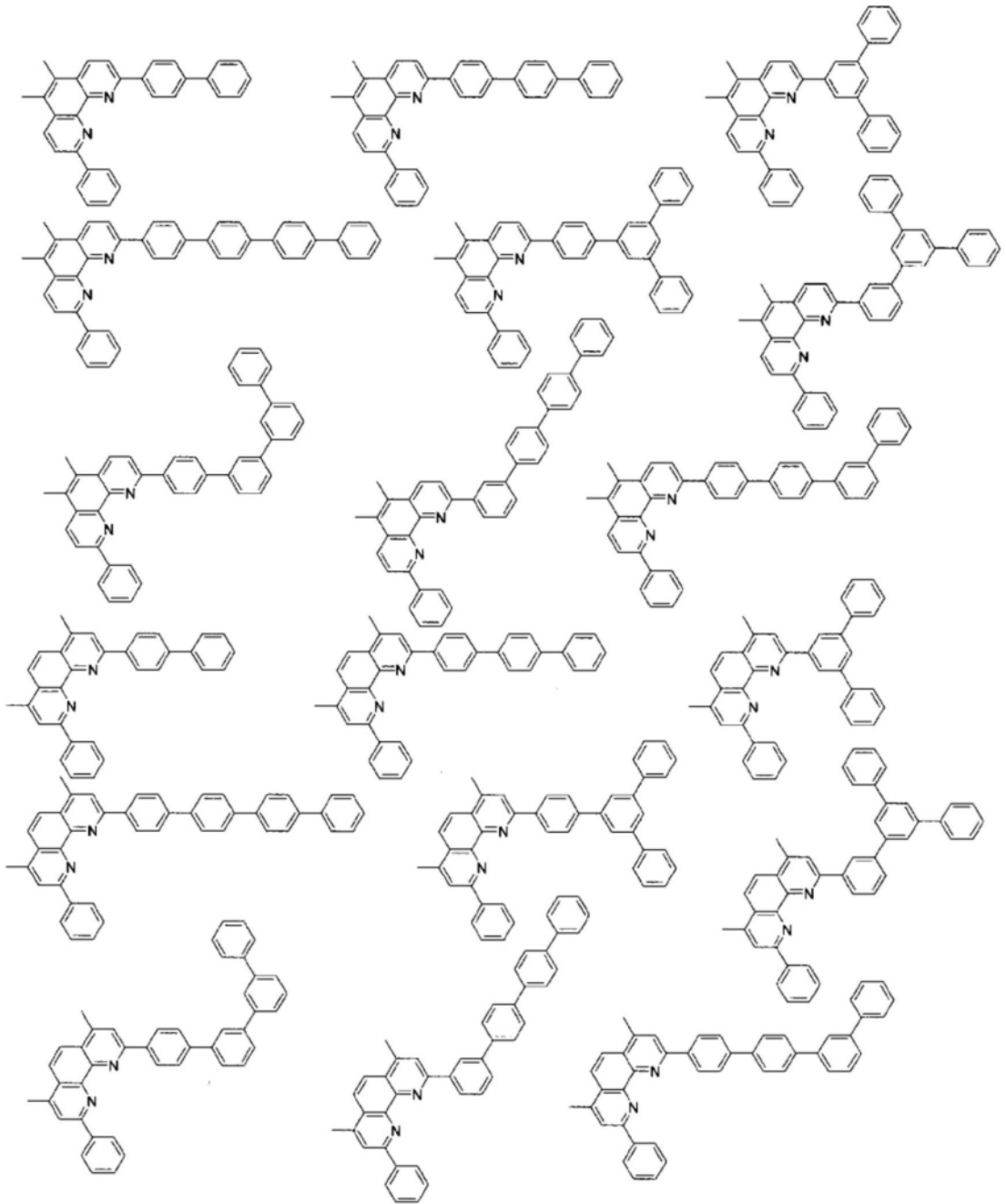


[0075]



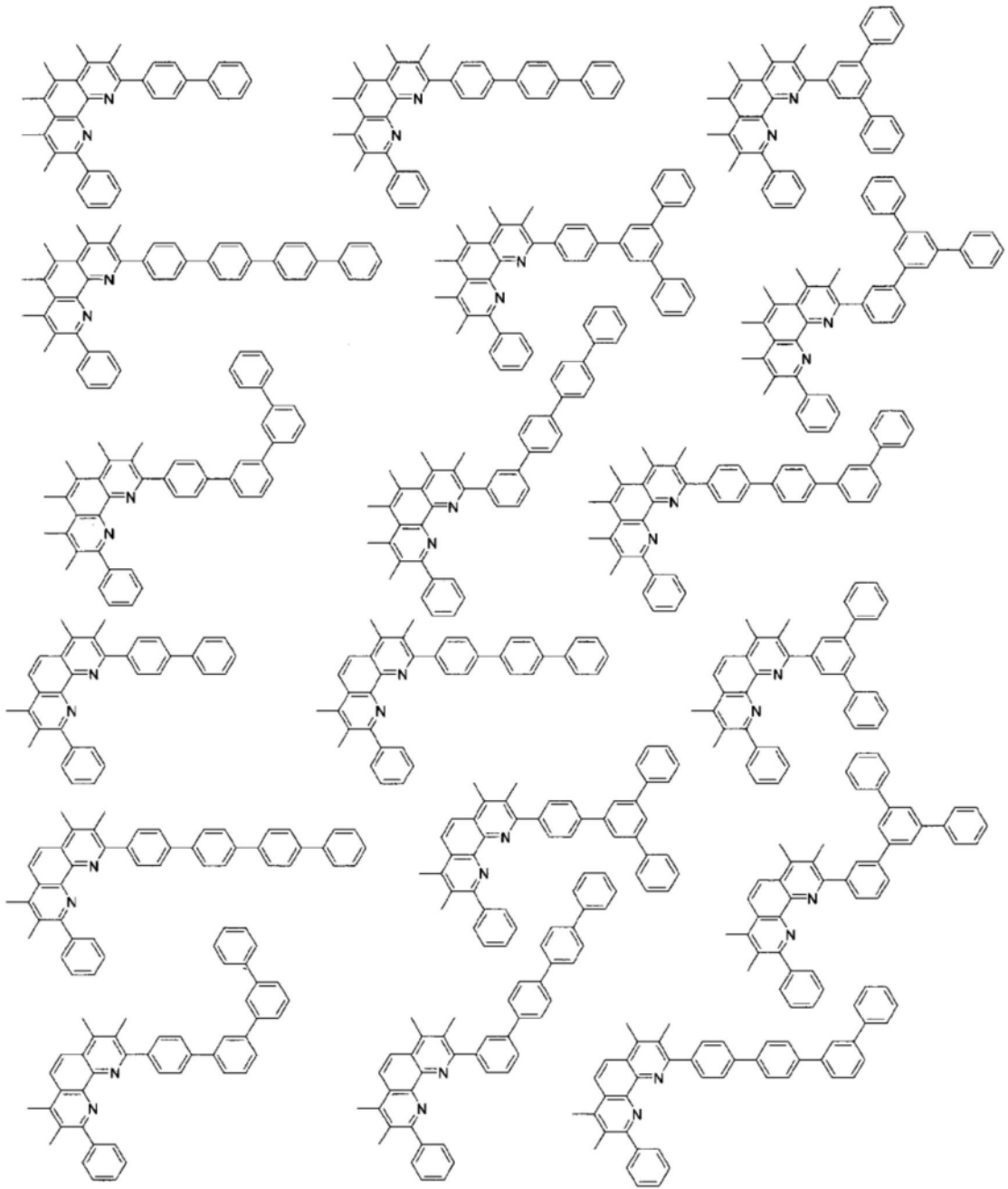
[0076] [化学式9]

[0077]



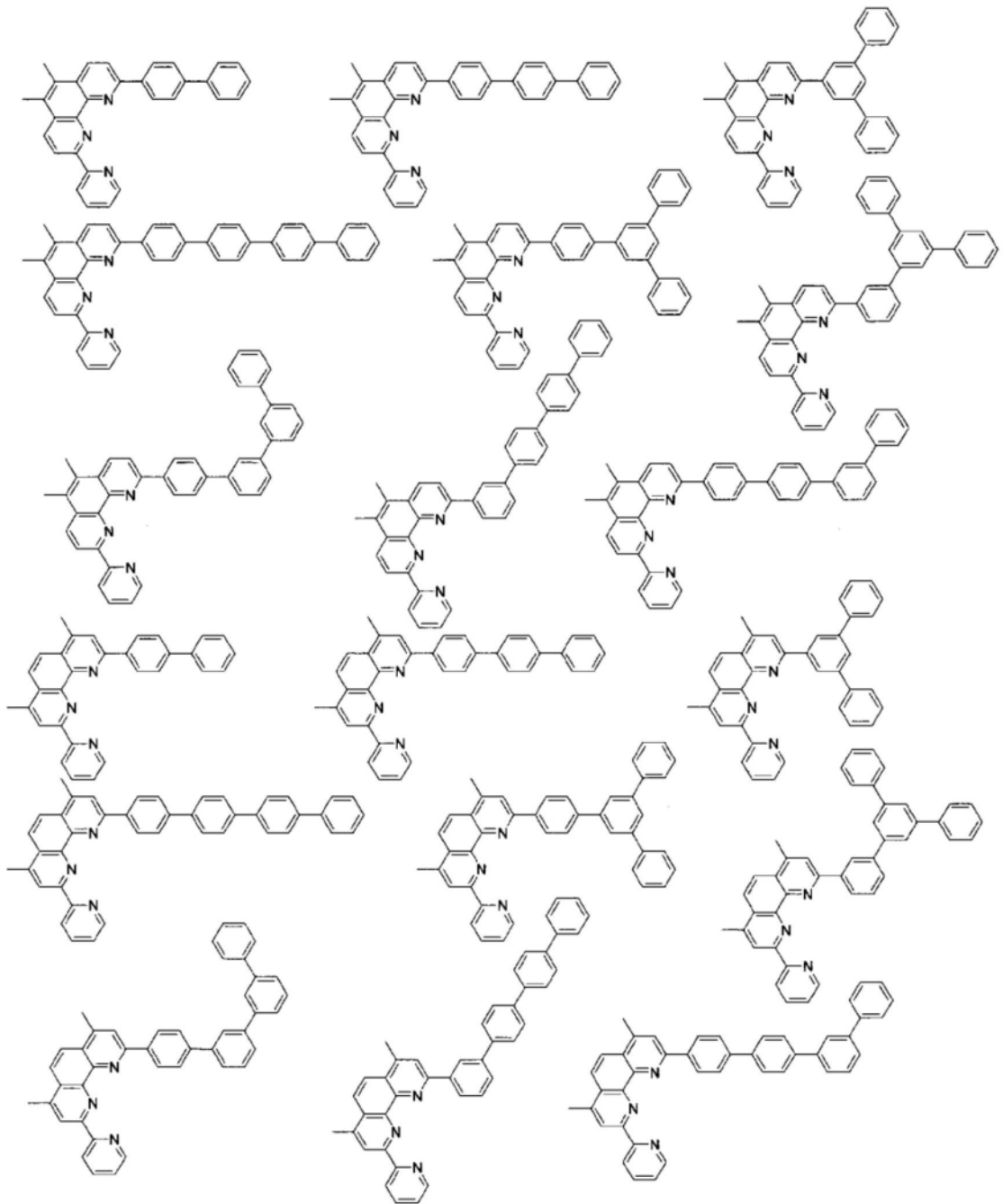
[0078] [化学式10]

[0079]



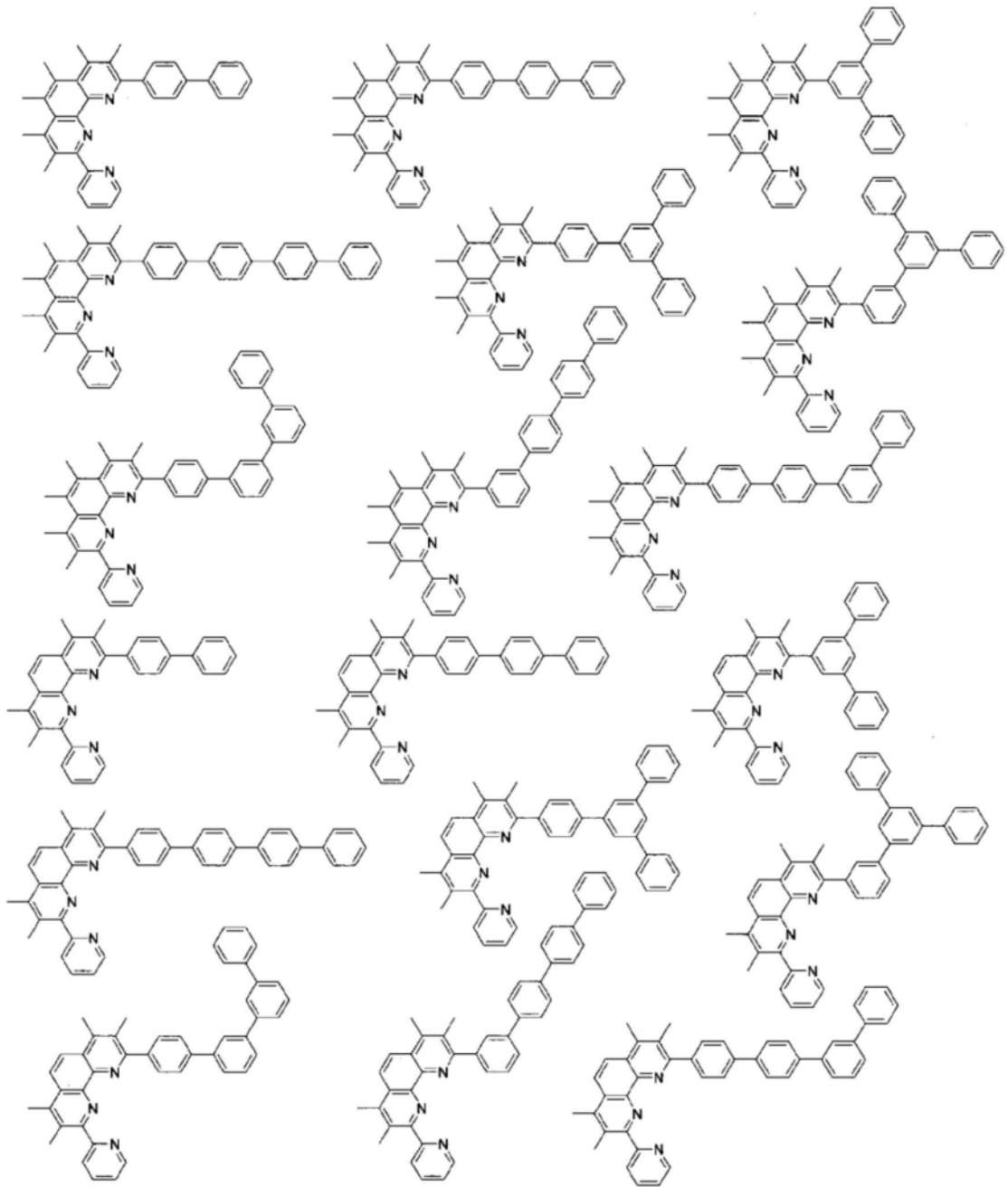
[0080] [化学式11]

[0081]

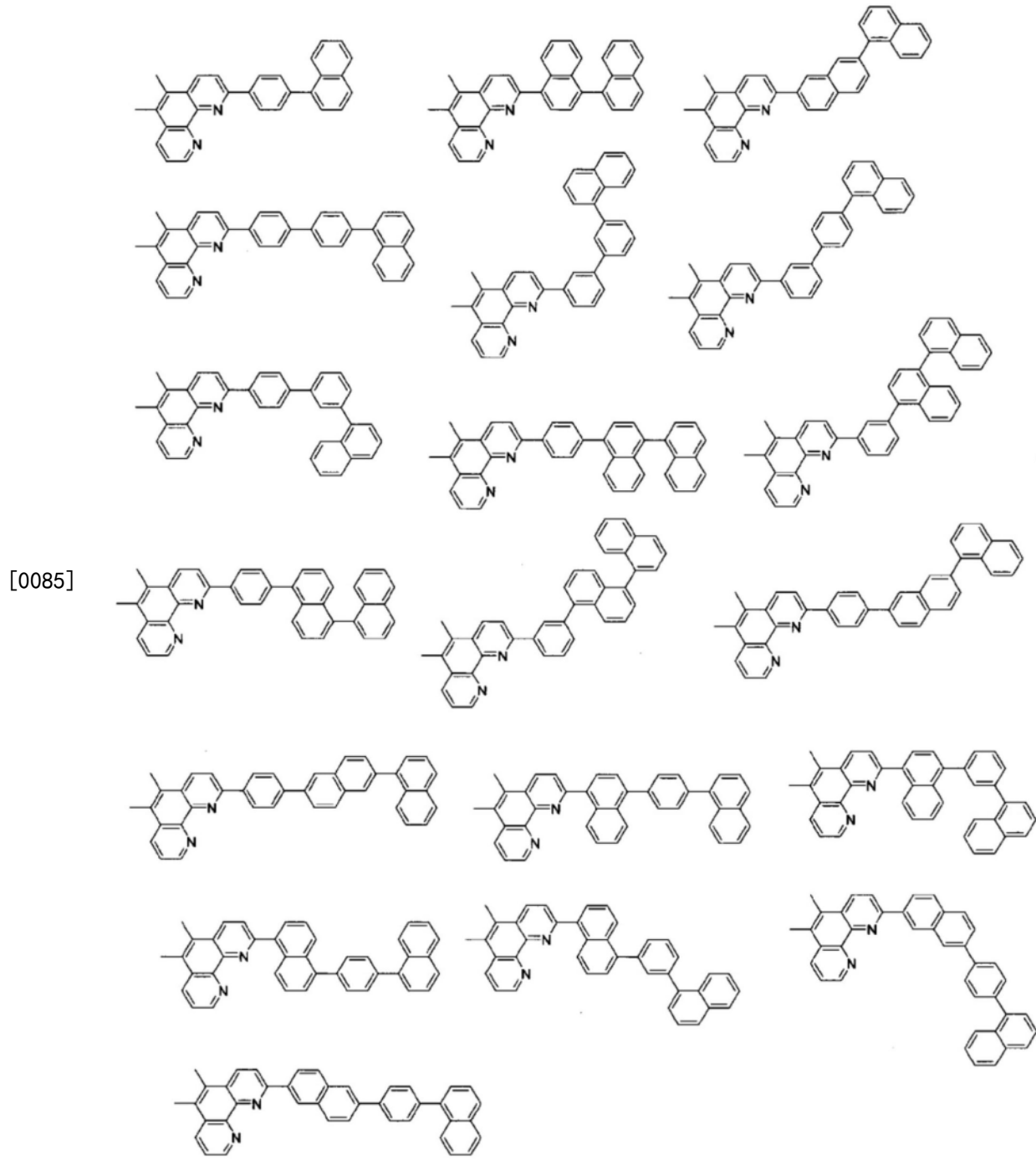


[0082] [化学式12]

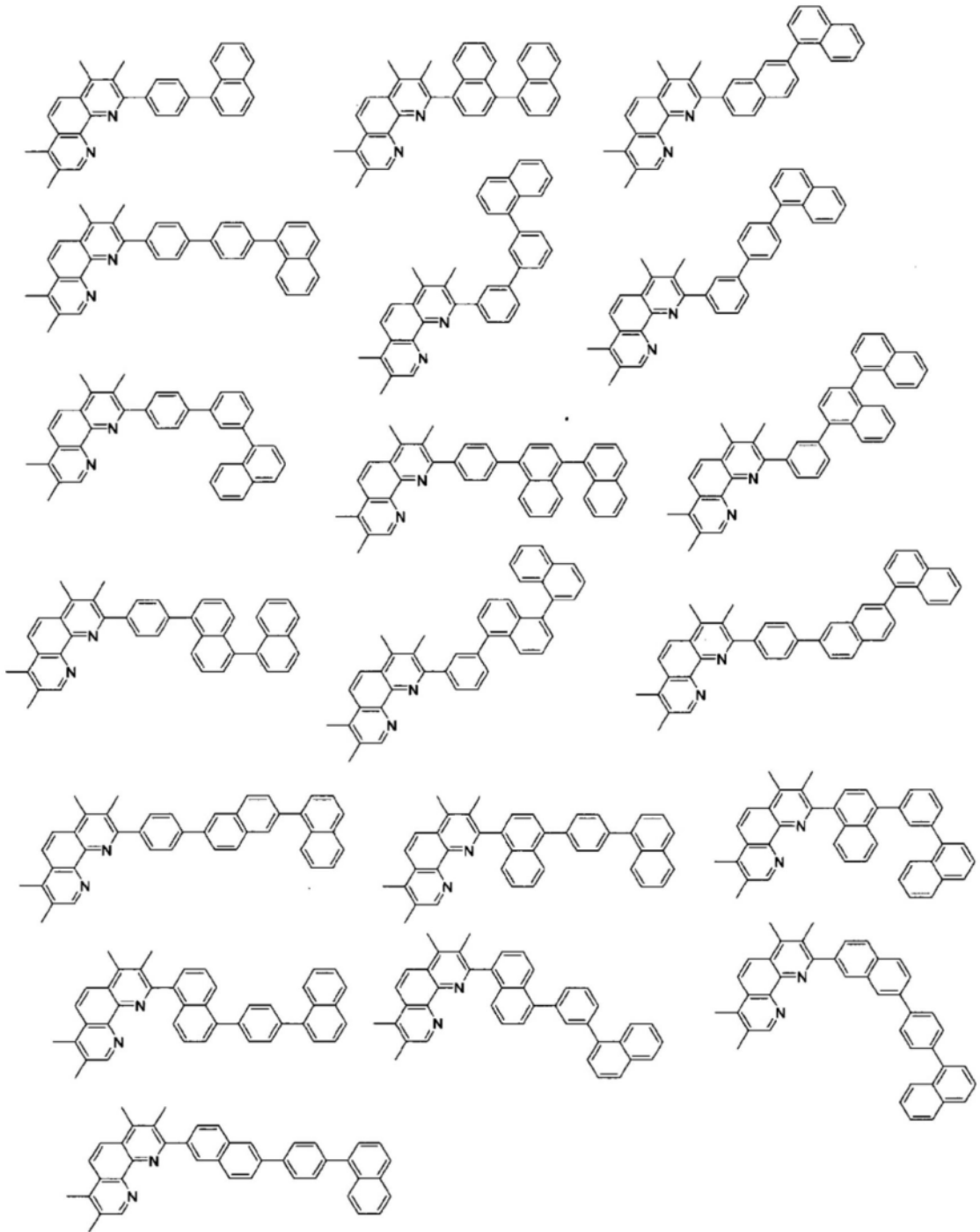
[0083]



[0084] [化学式13]

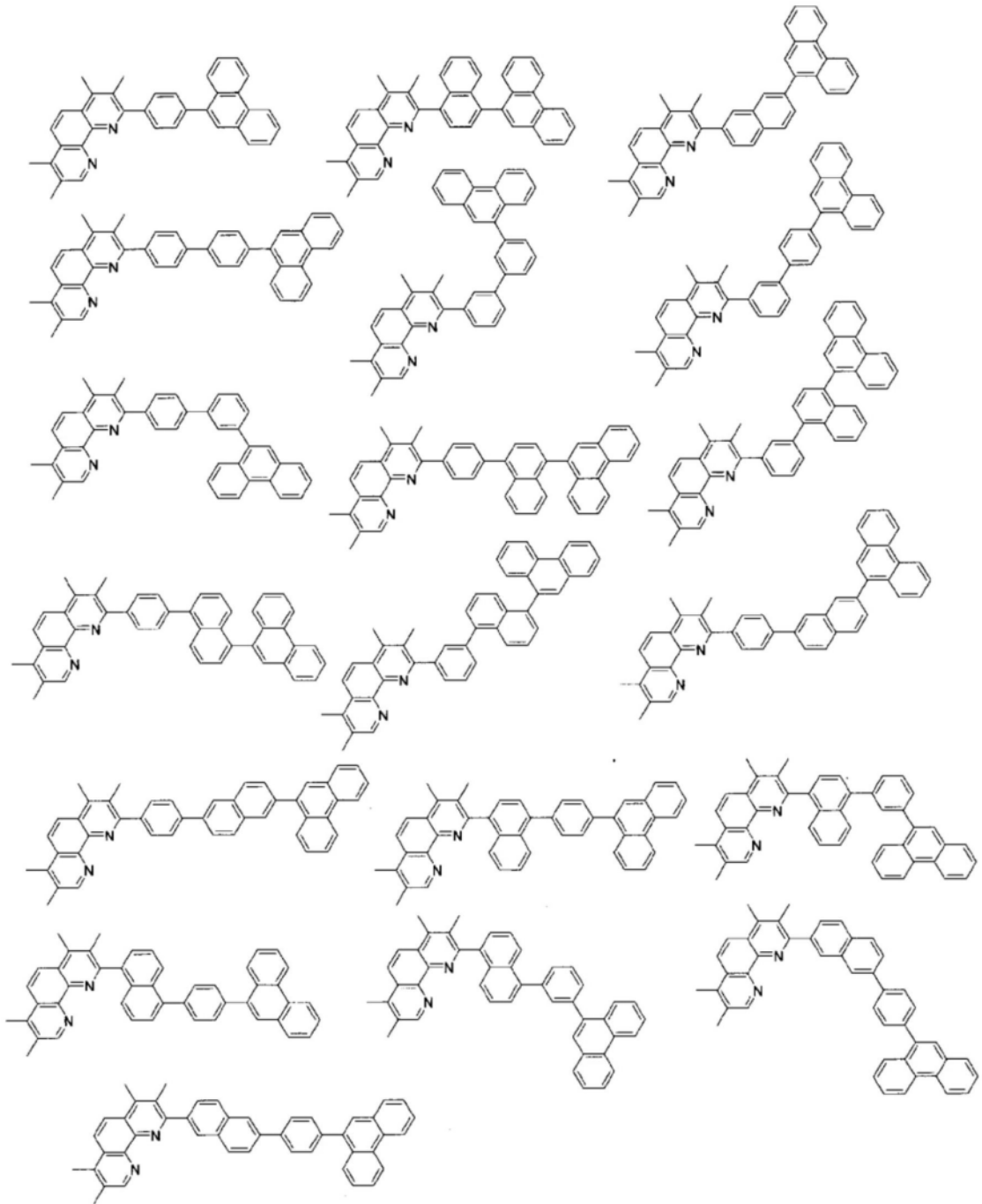


[0087]



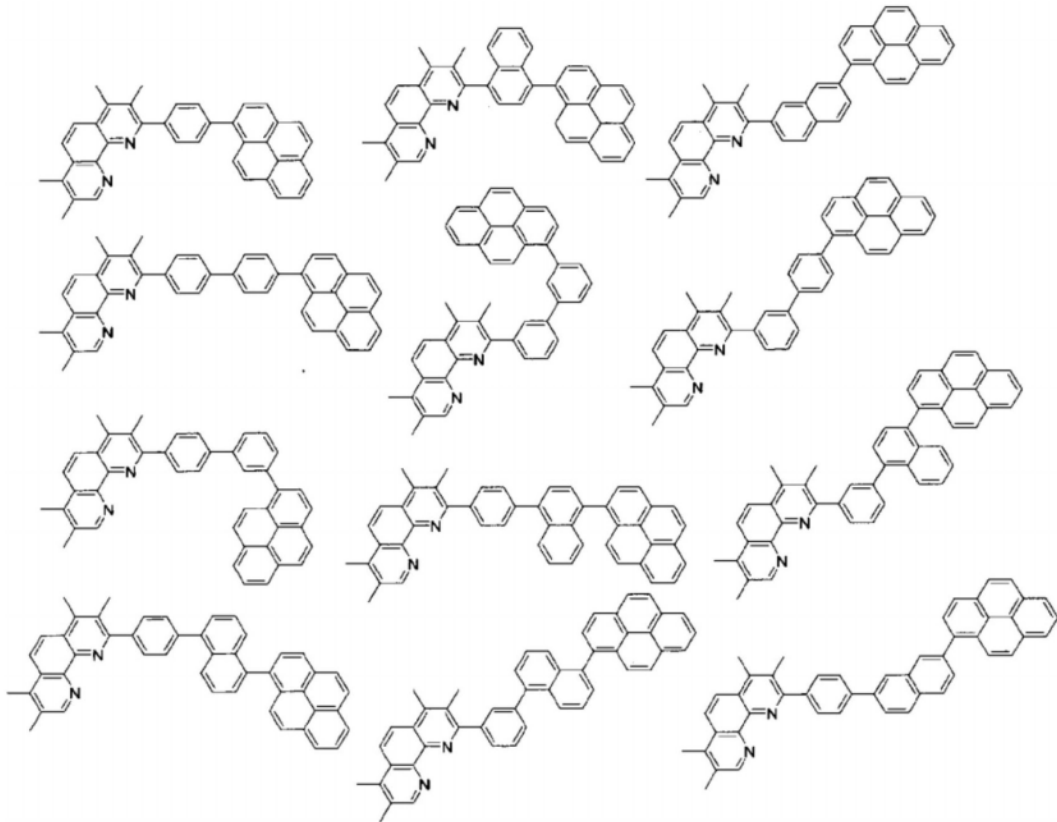
[0088] [化学式15]

[0089]

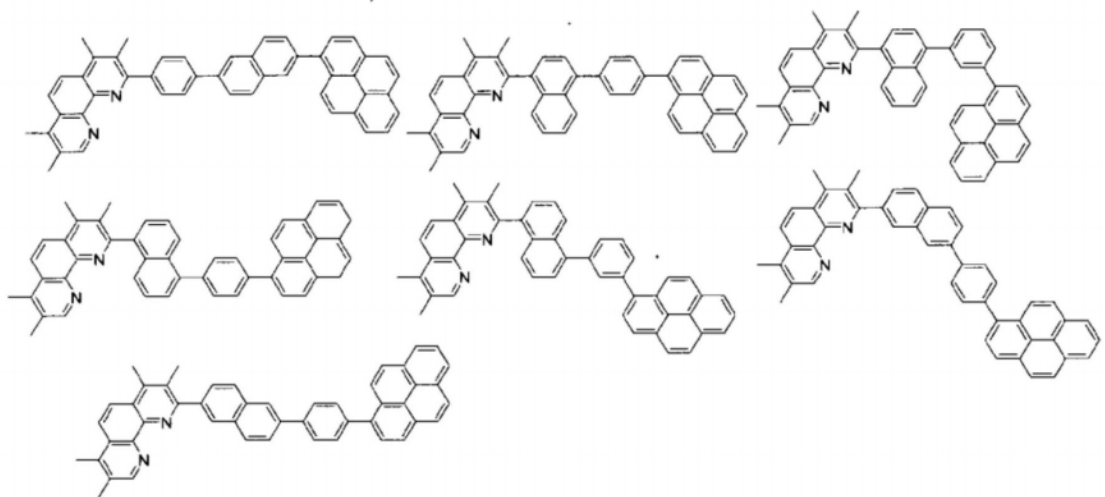


[0090] [化学式16]

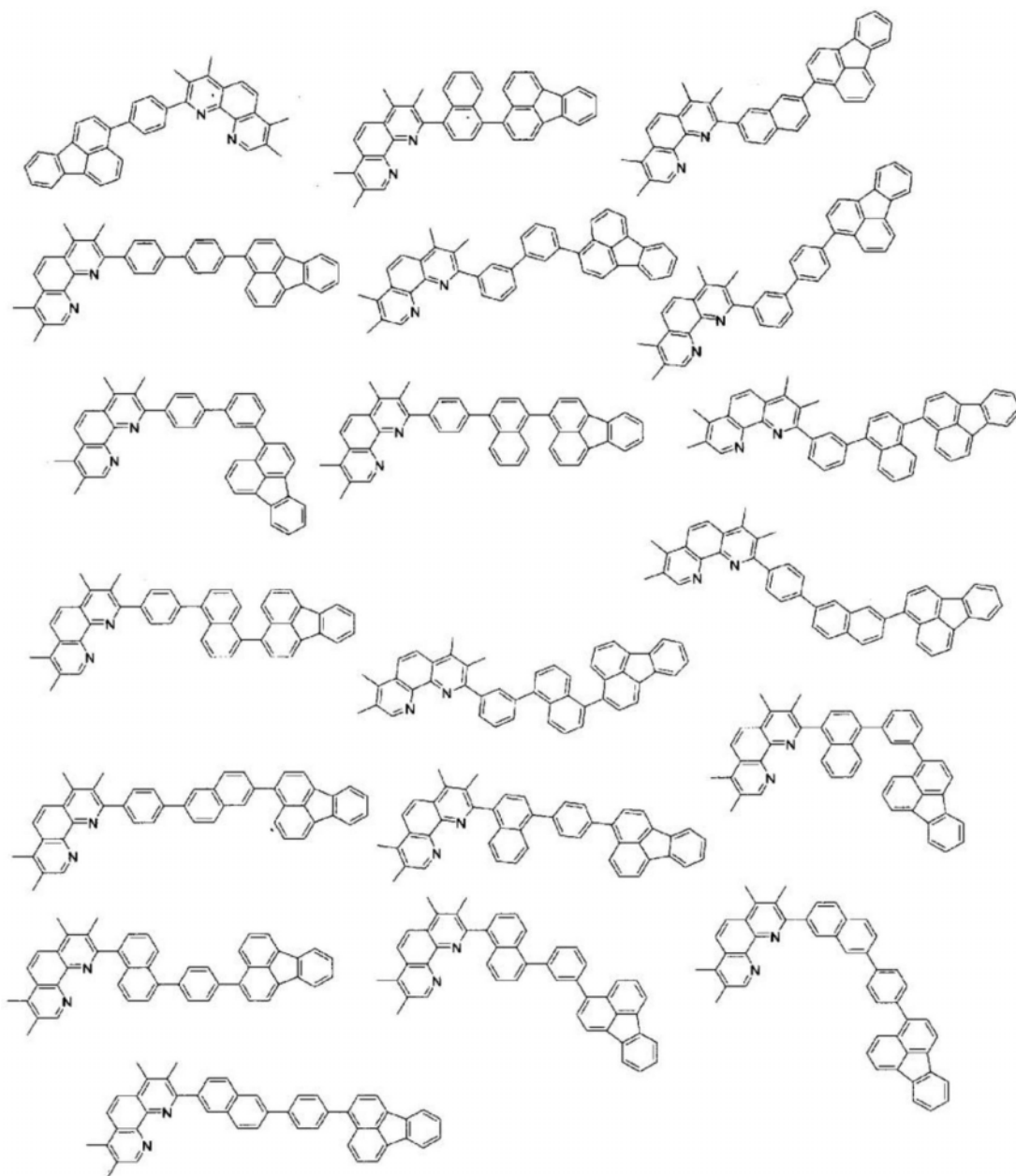
[0091]



[0092] [化学式17]

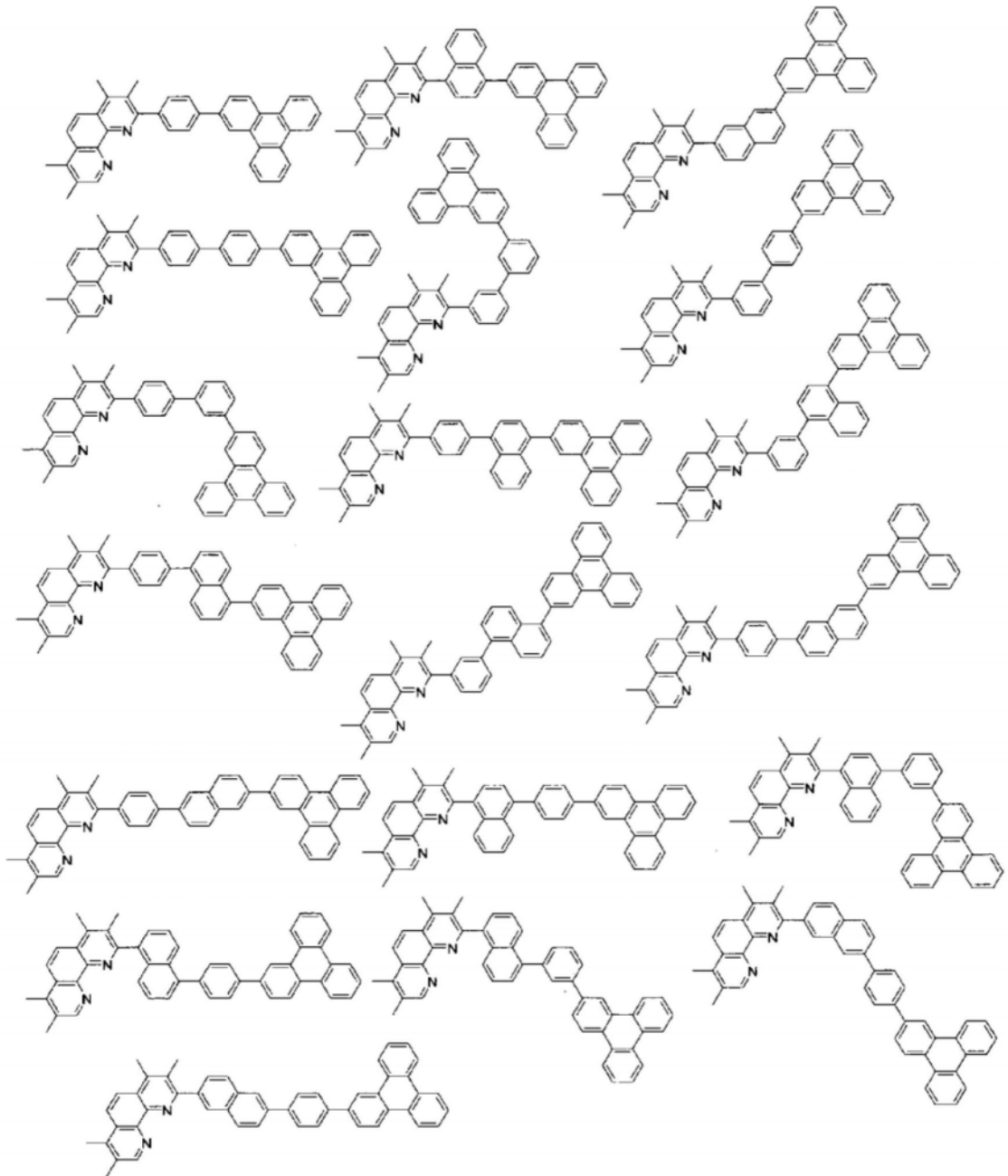


[0093]

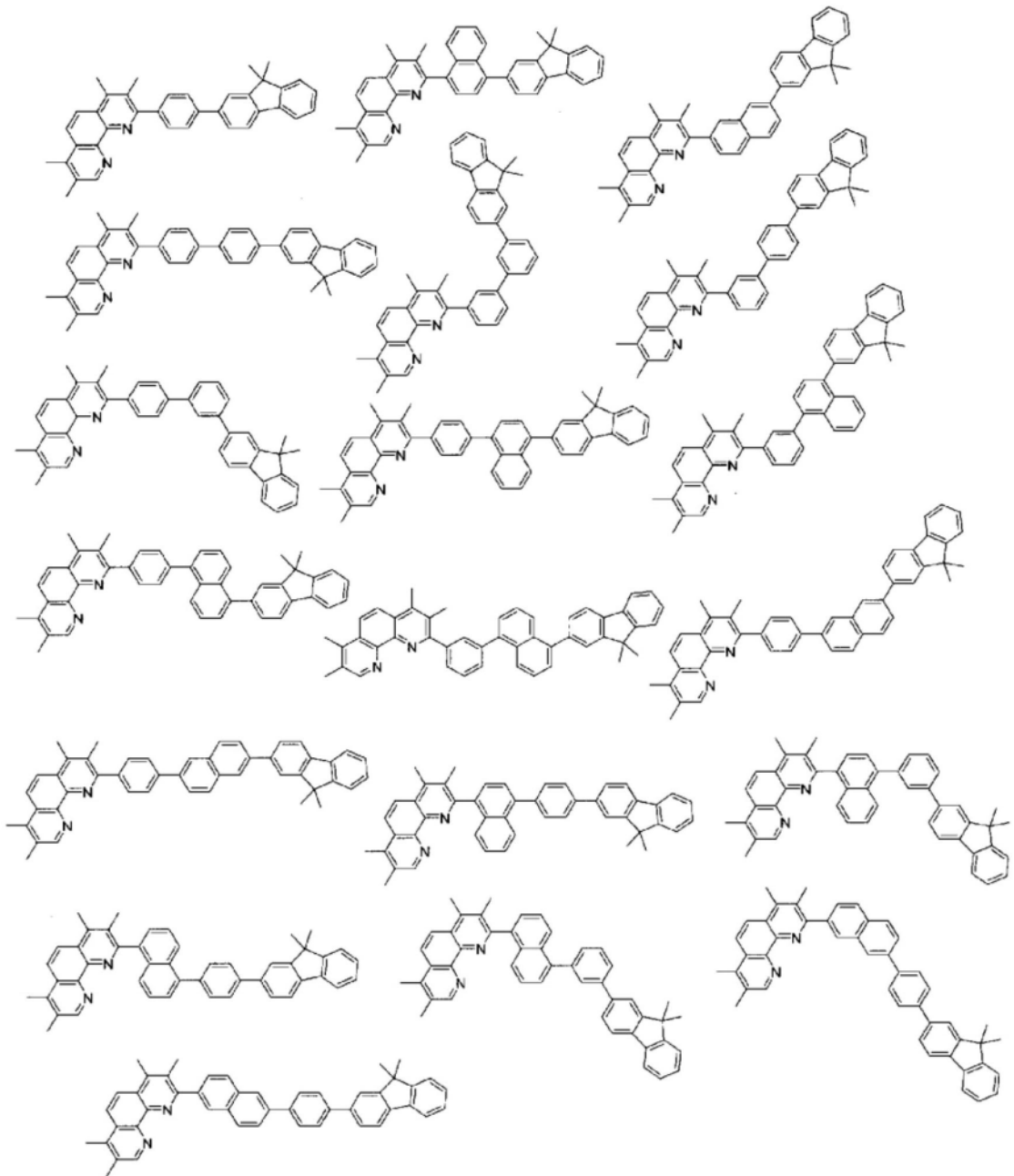


[0094] [化学式18]

[0095]

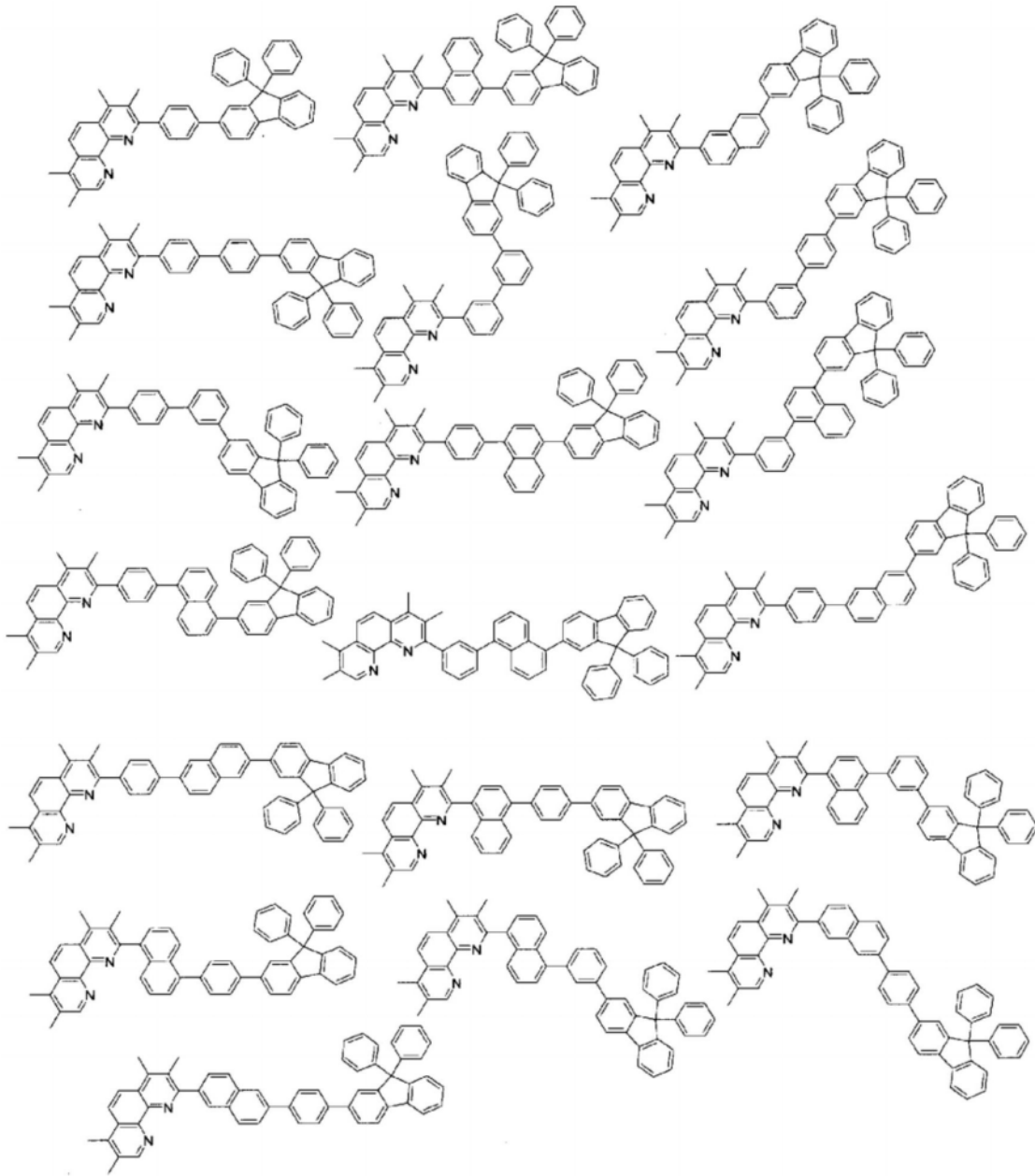


[0097]



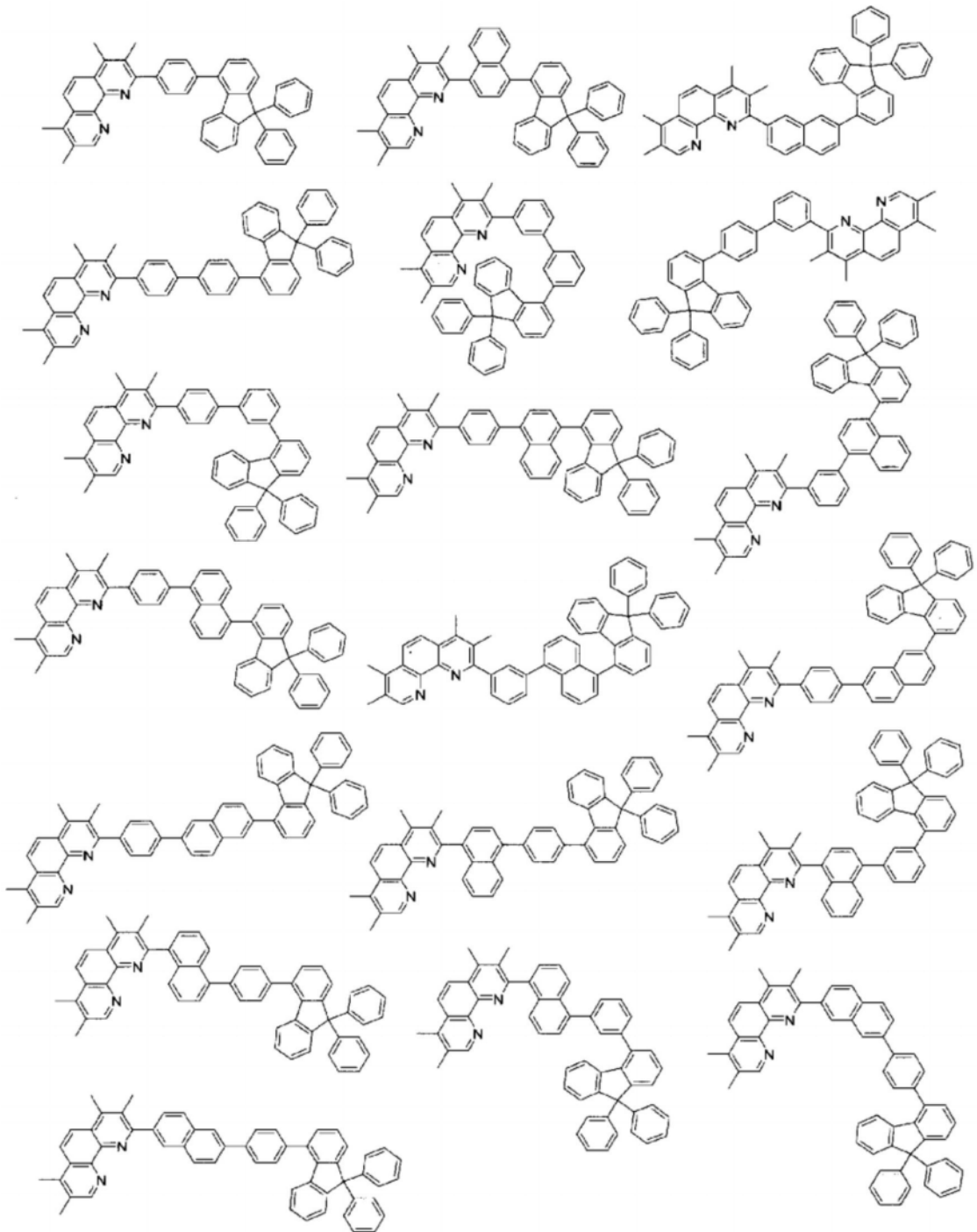
[0098] [化学式20]

[0099]



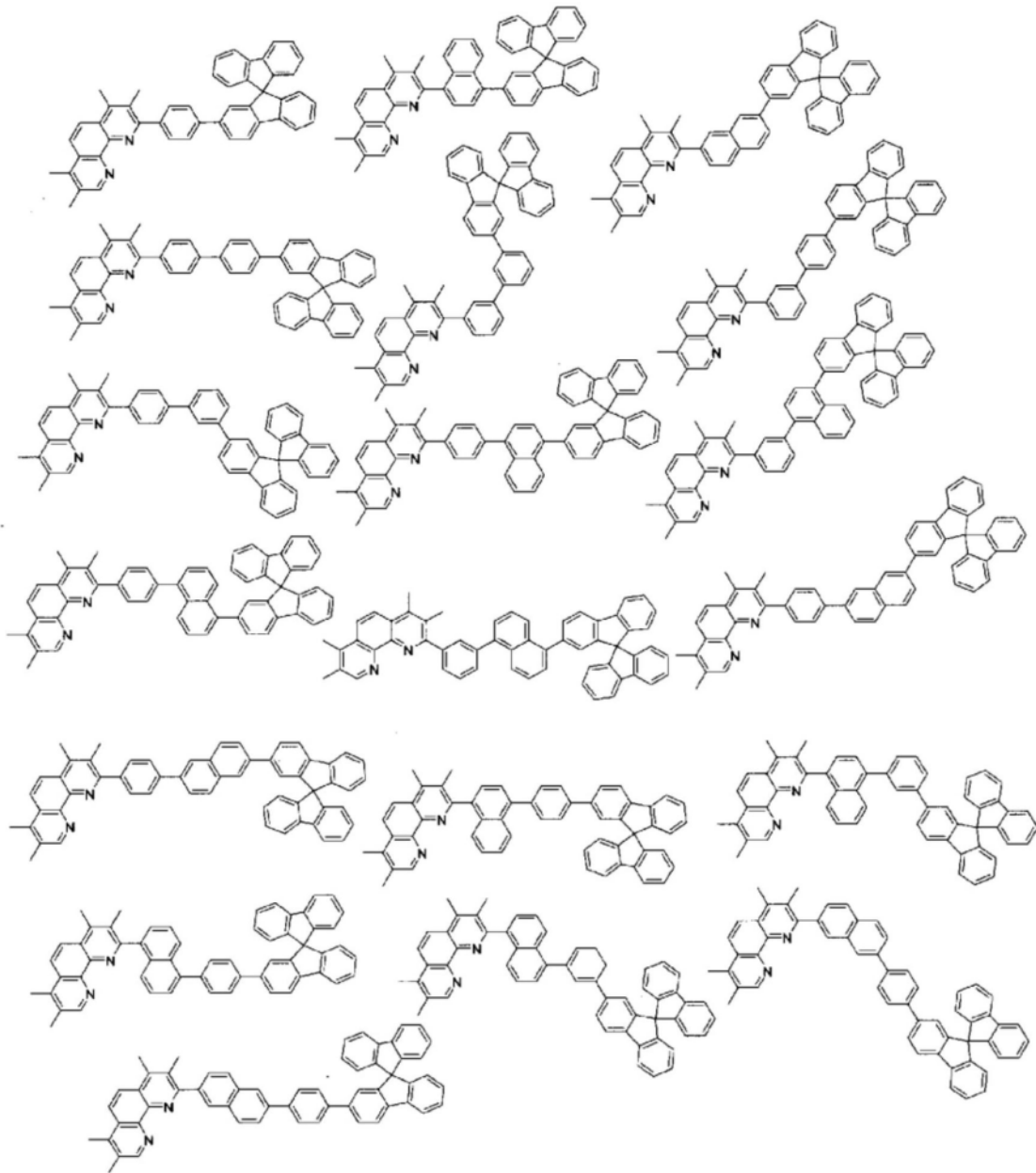
[0100] [化学式21]

[0101]



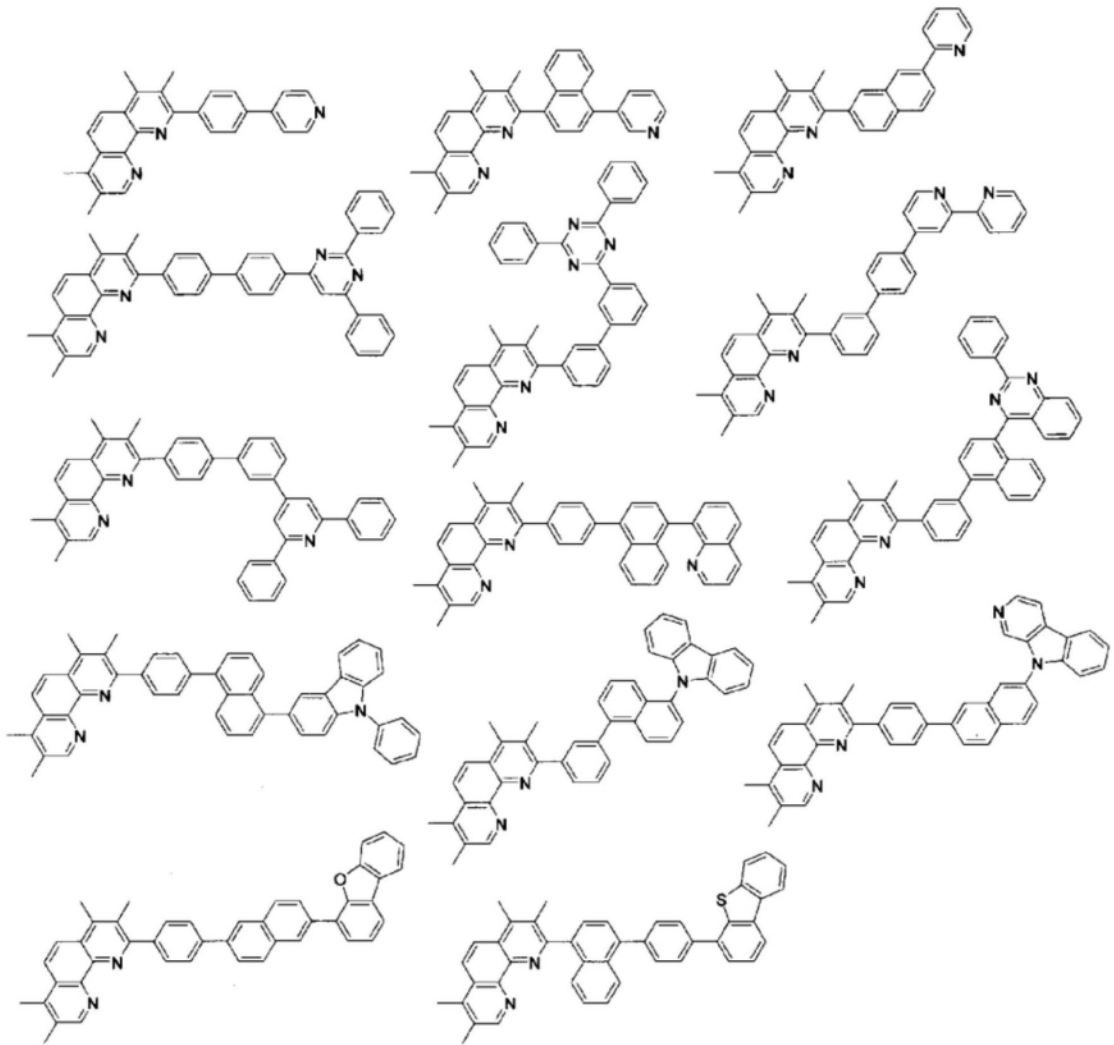
[0102] [化学式22]

[0103]



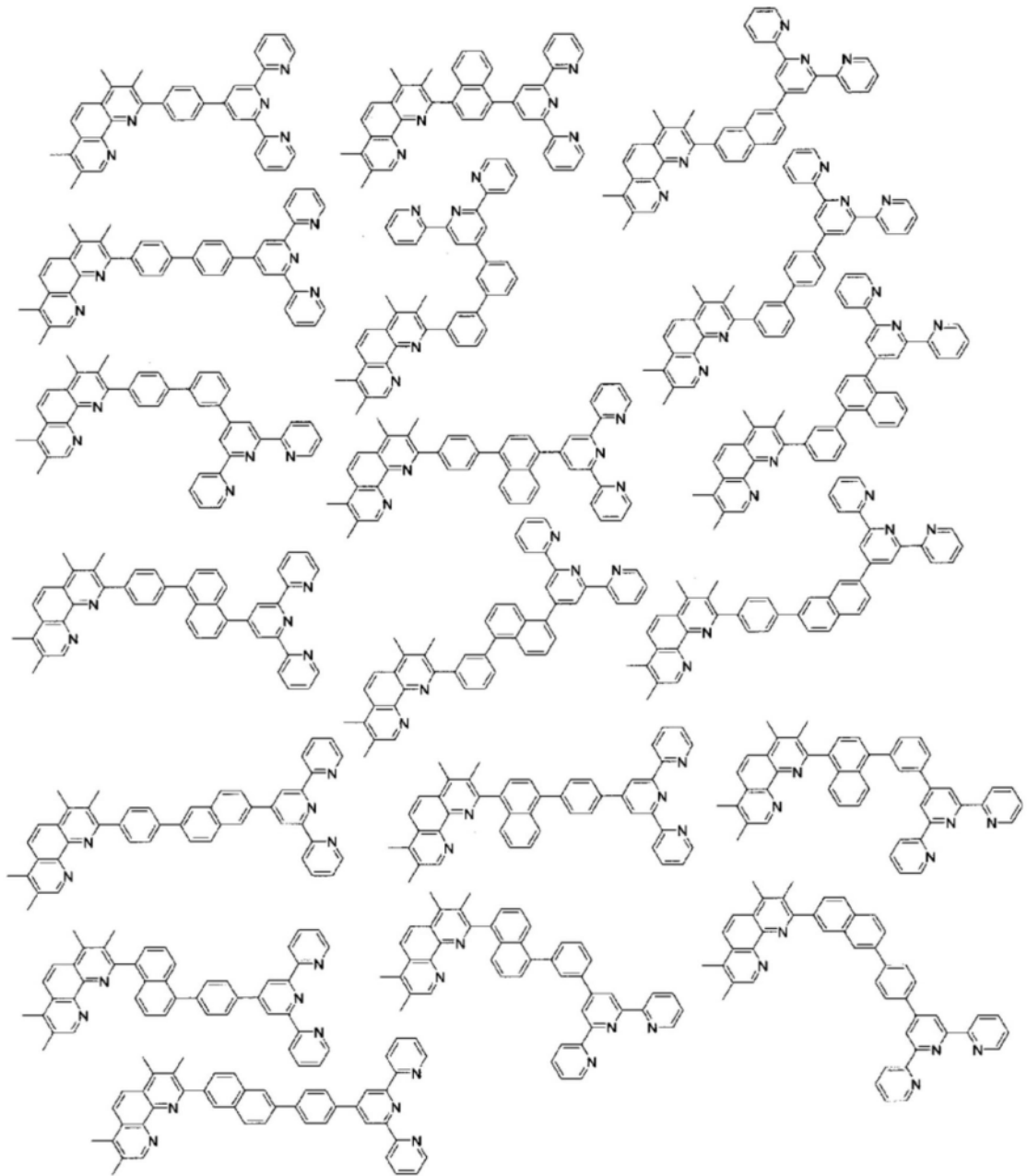
[0104] [化学式23]

[0105]



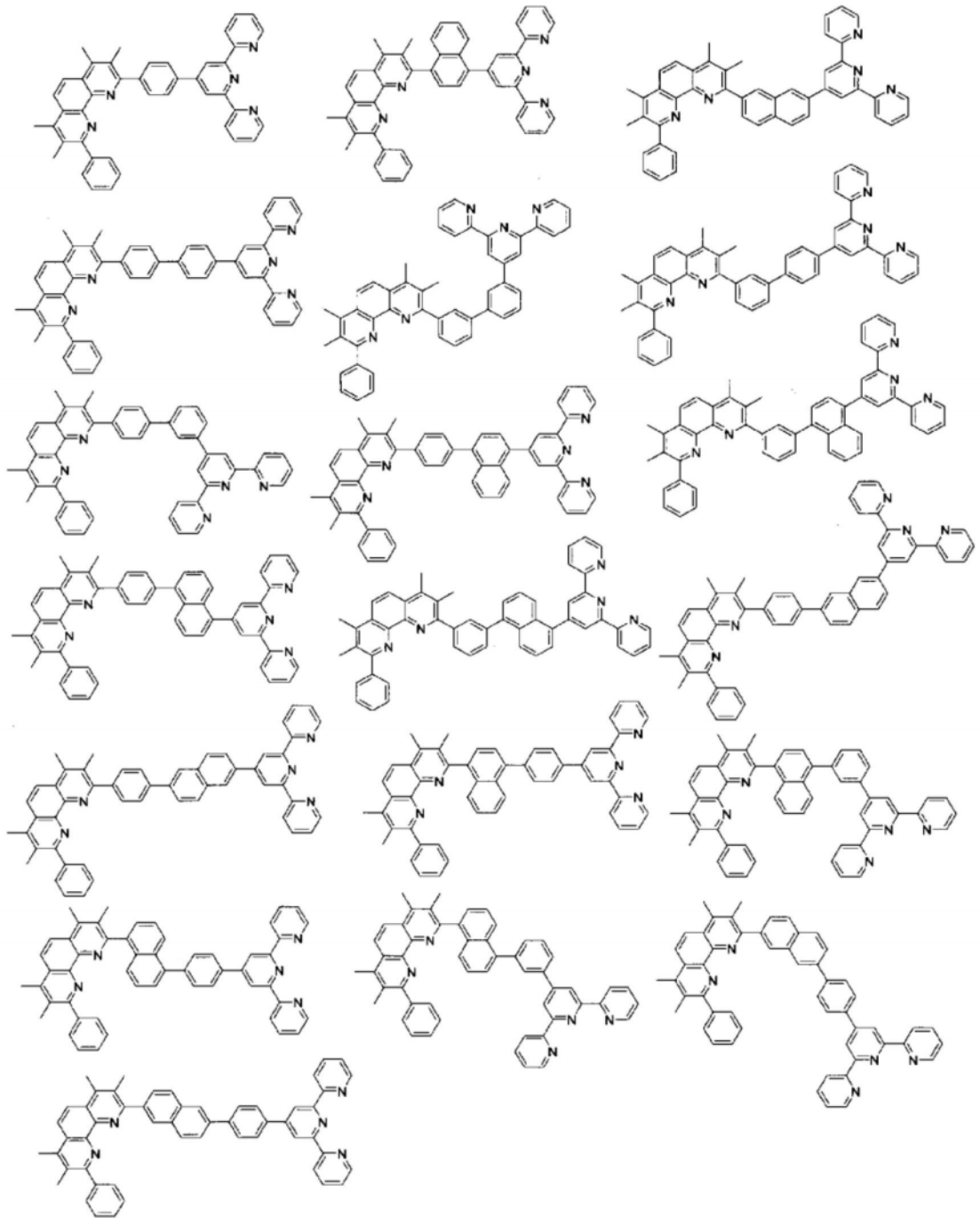
[0106] [化学式24]

[0107]



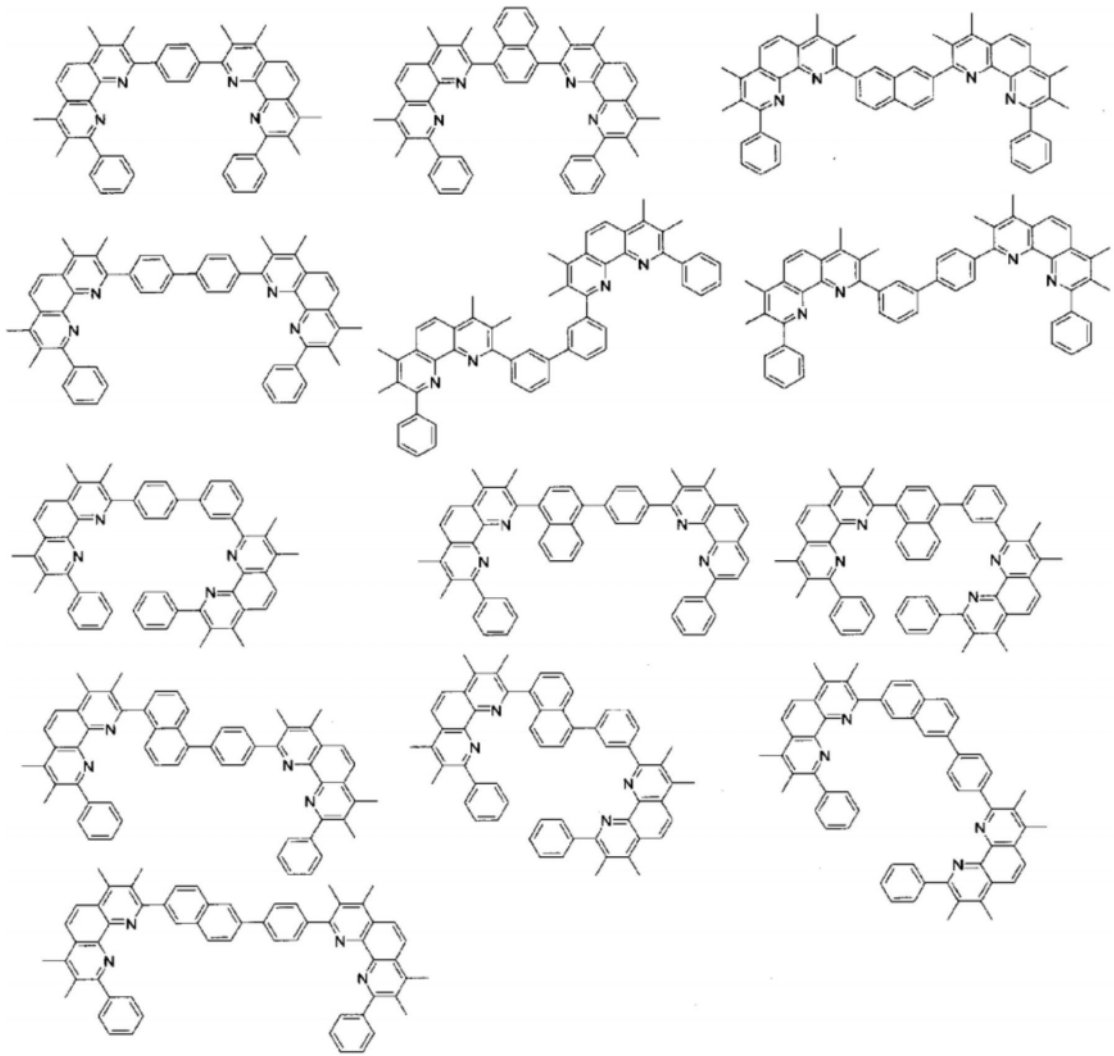
[0108] [化学式25]

[0109]



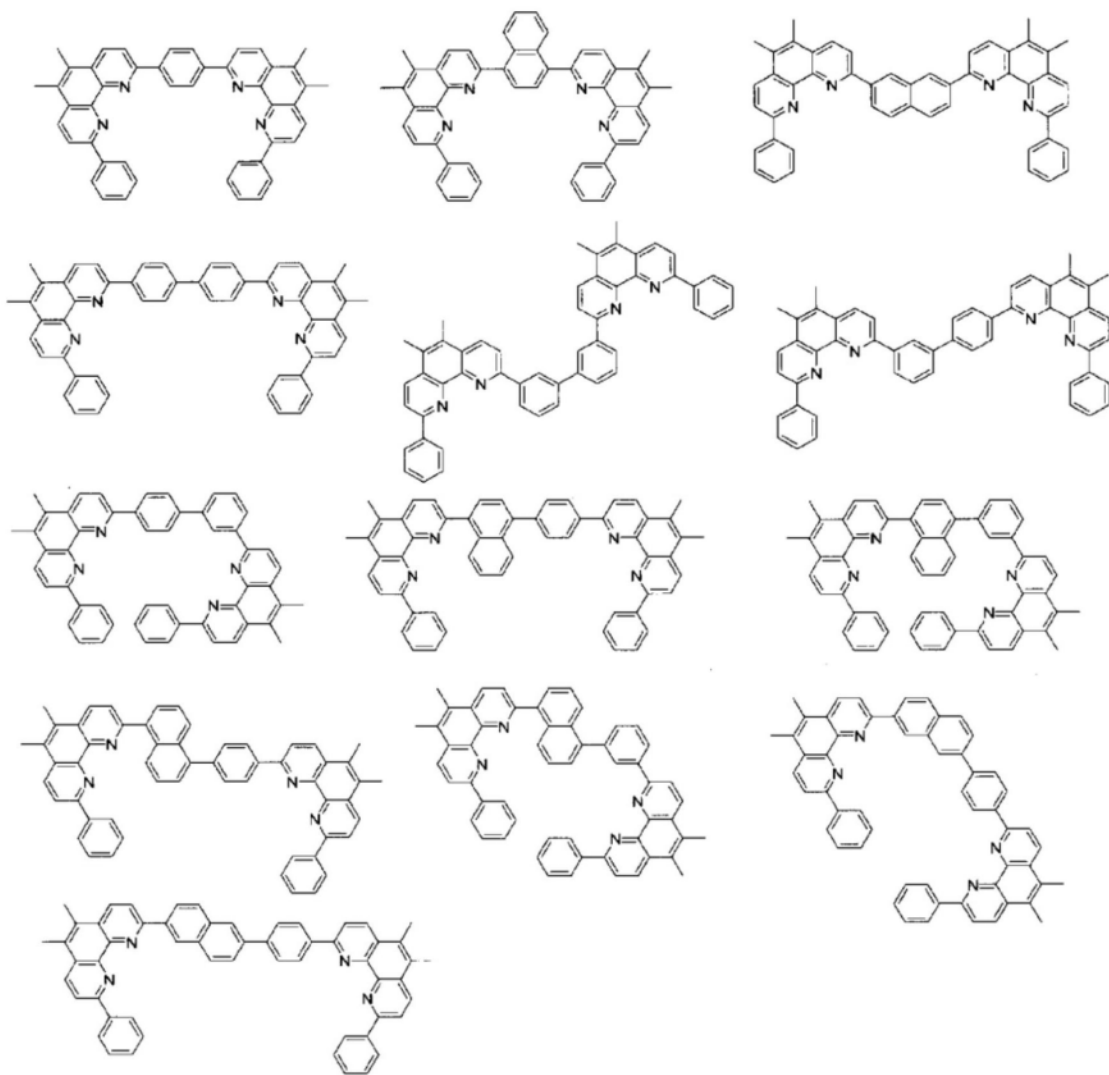
[0110] [化学式26]

[0111]



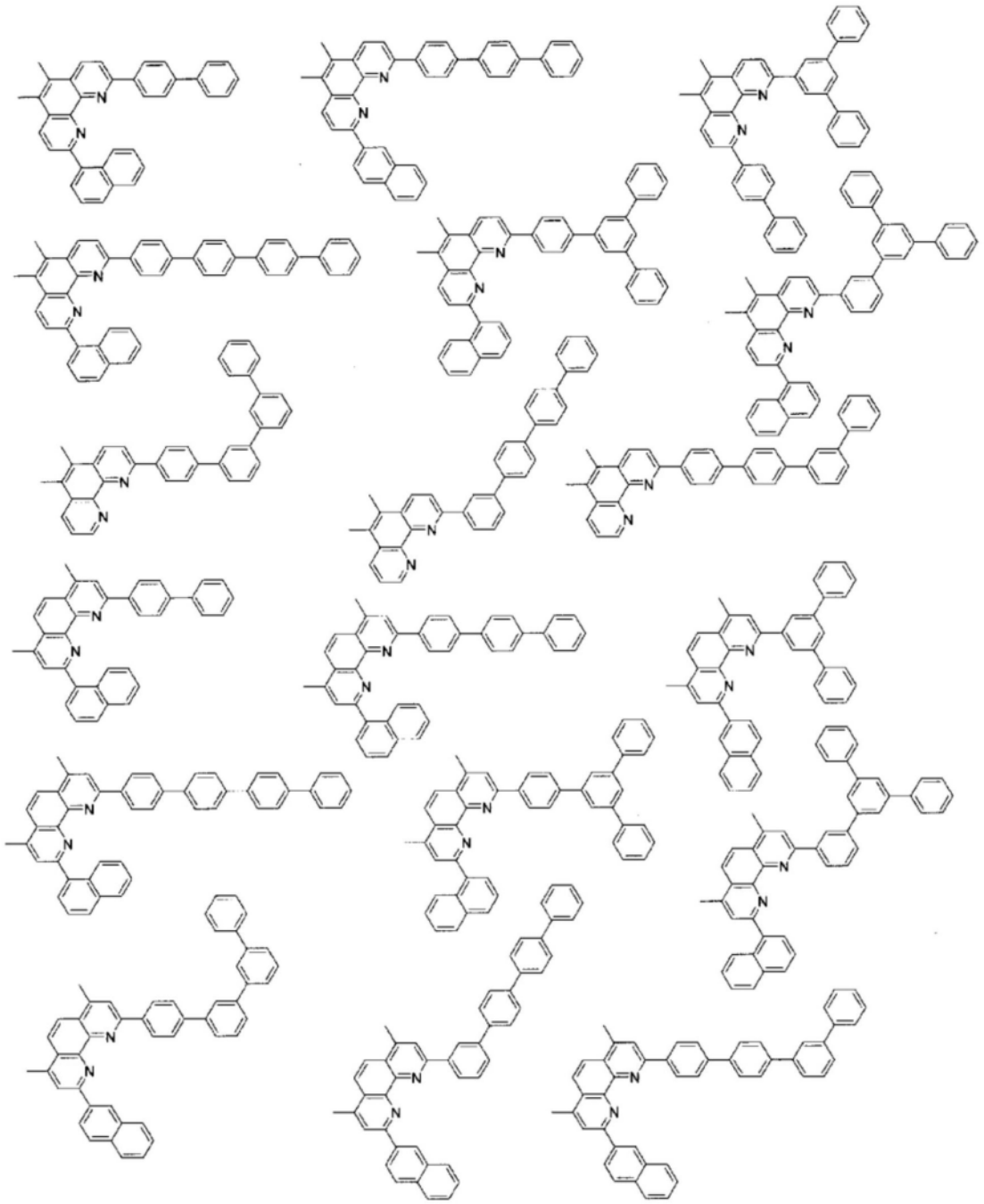
[0112] [化学式27]

[0113]



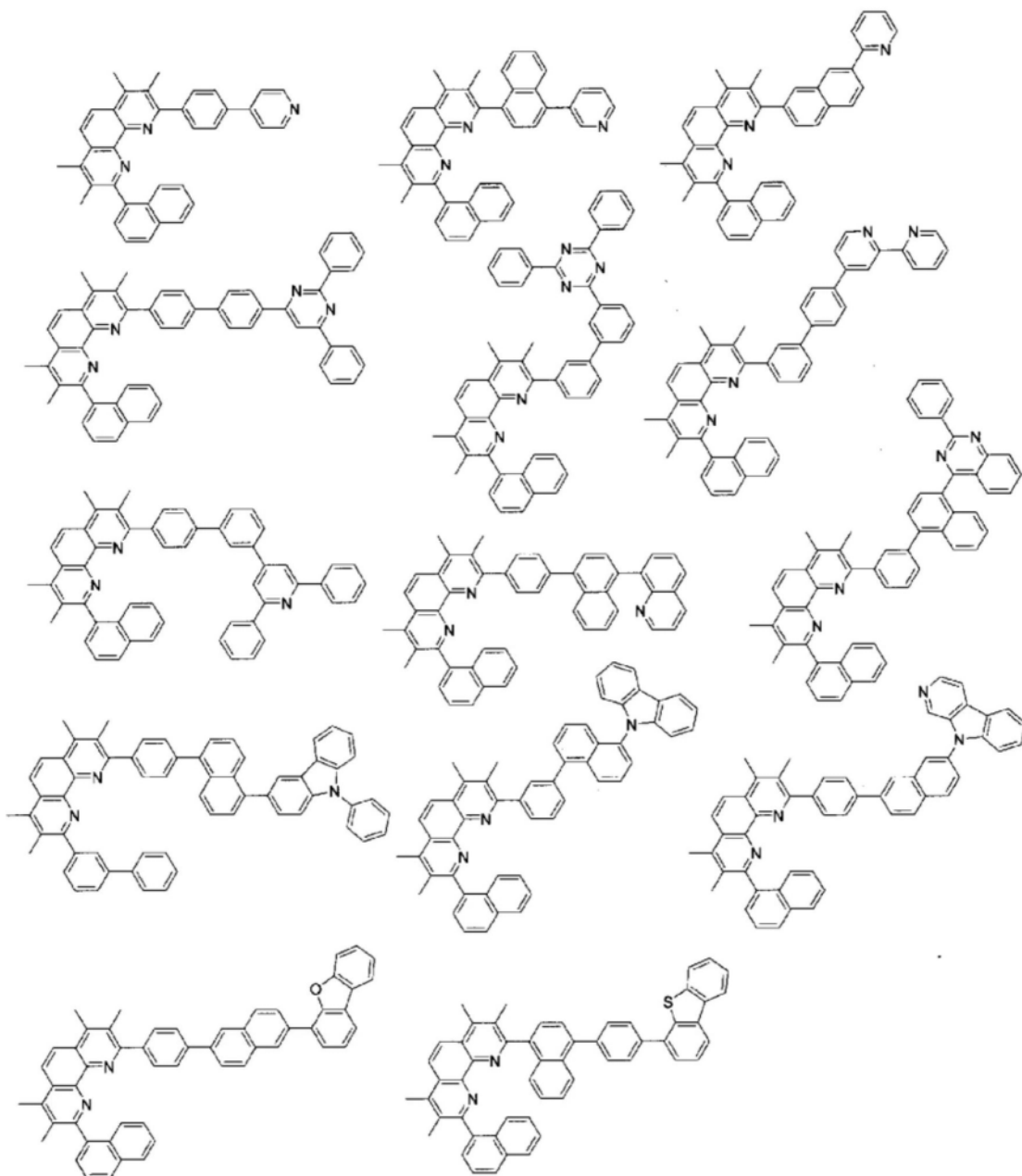
[0114] [化学式28]

[0115]



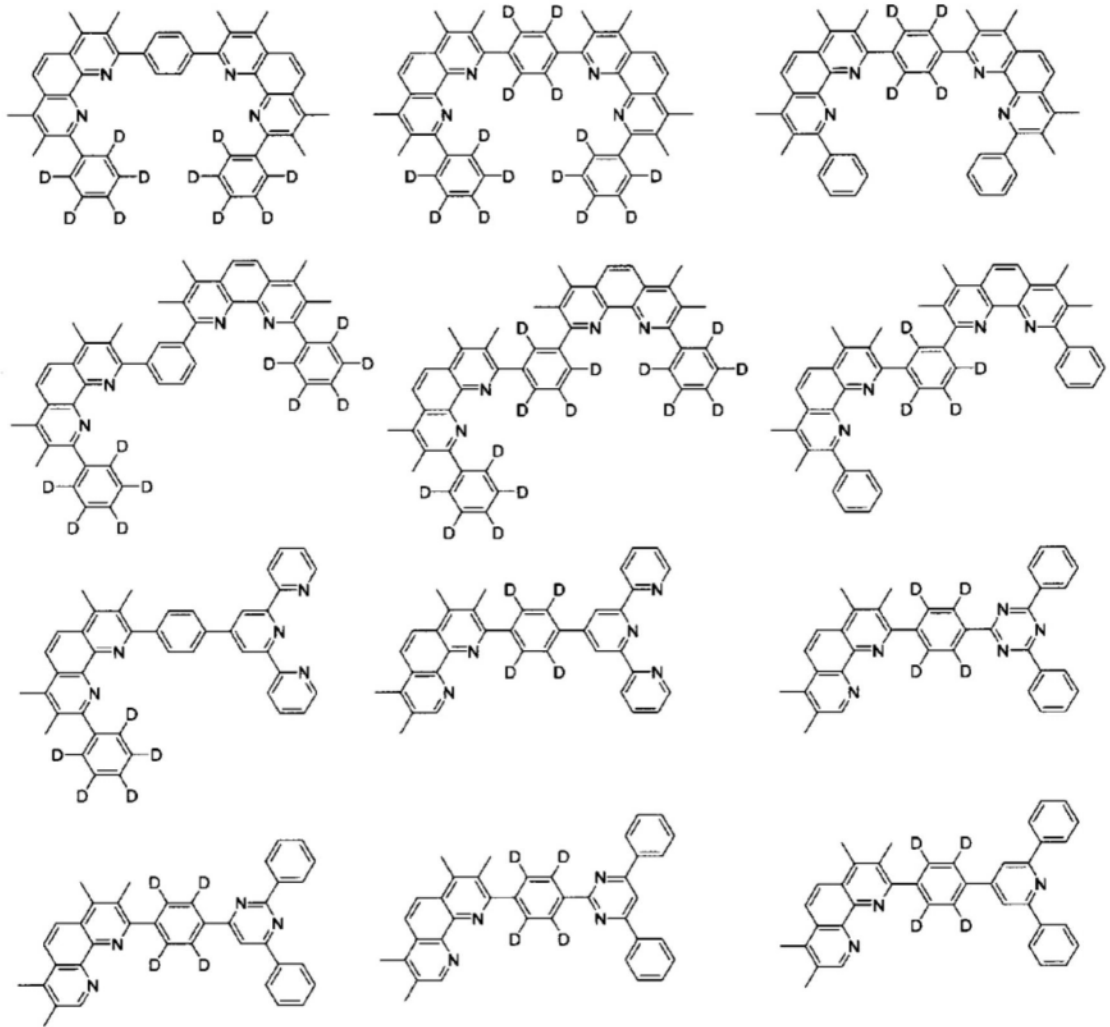
[0116] [化学式29]

[0117]

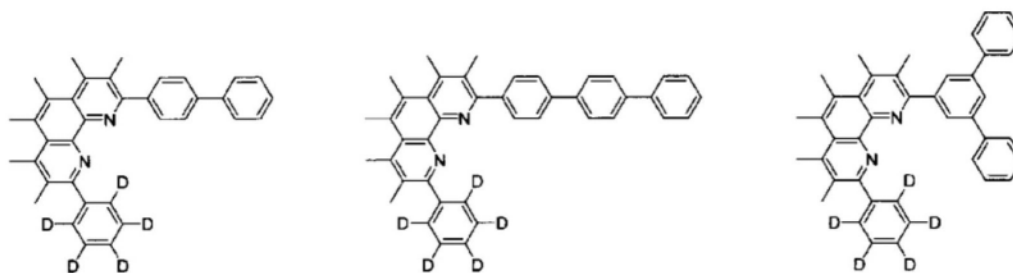


[0118] [化学式30]

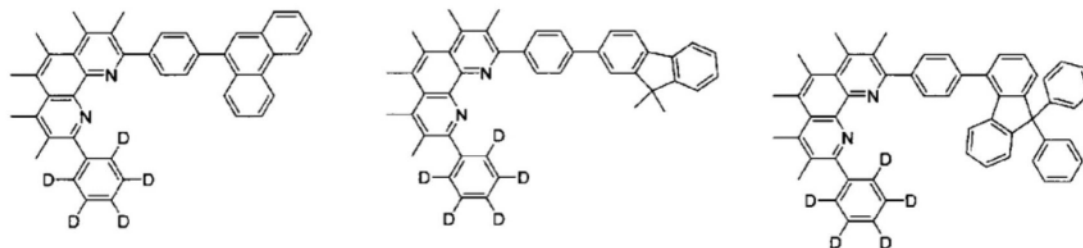
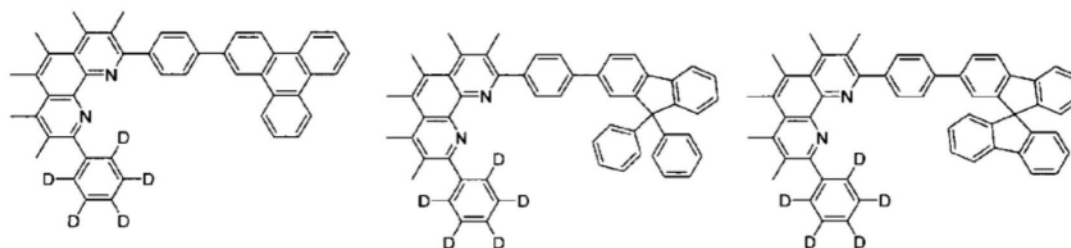
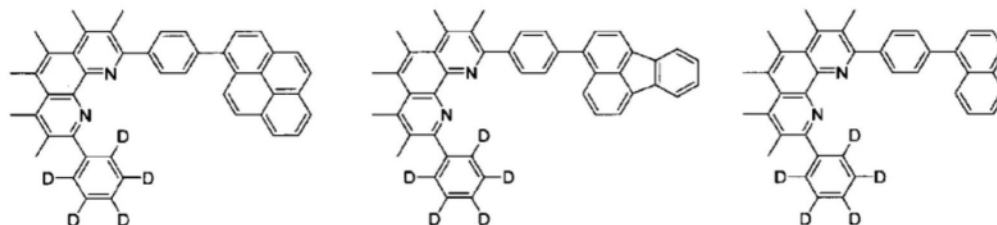
[0119]



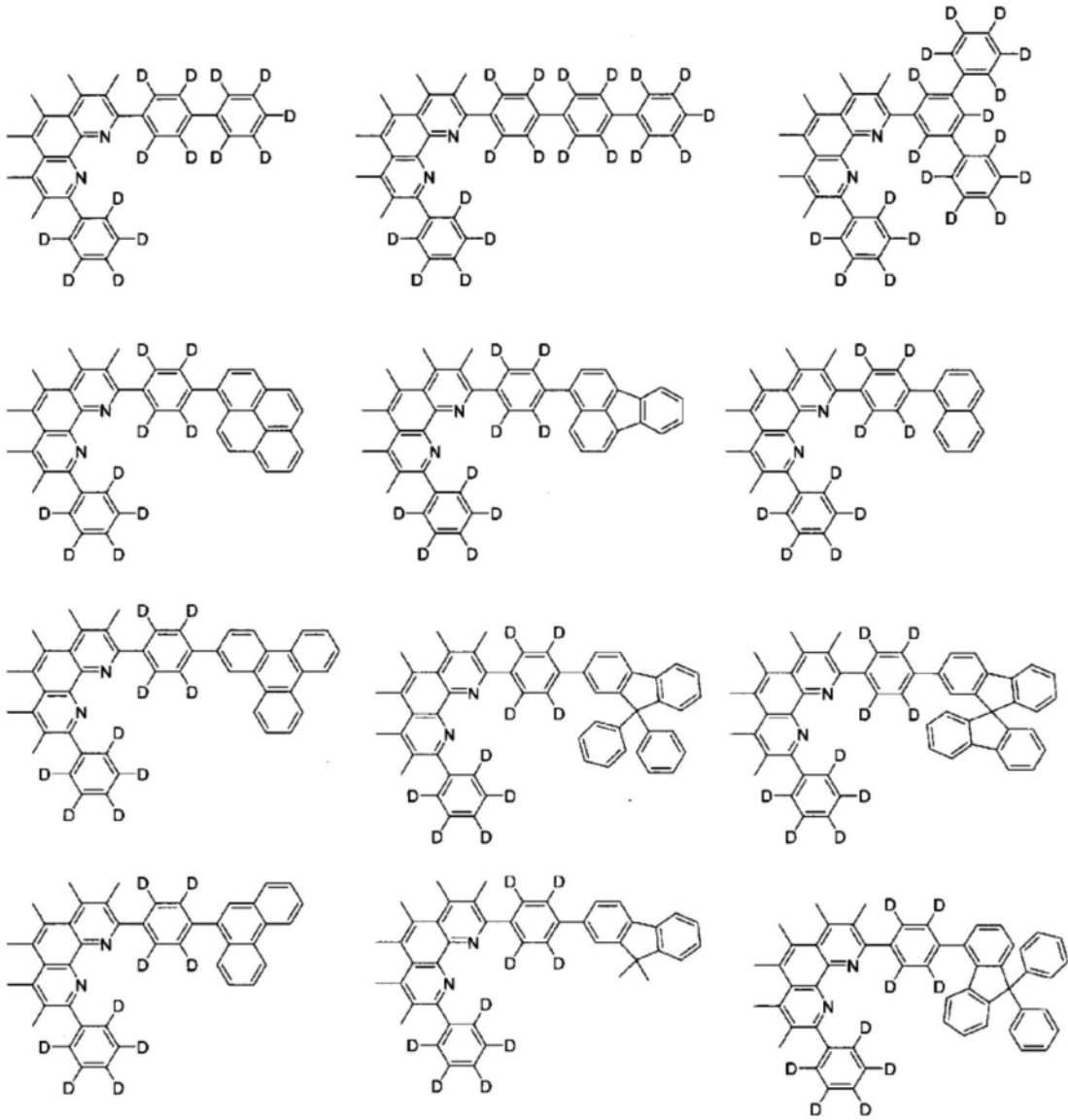
[0120] [化学式31]



[0121]



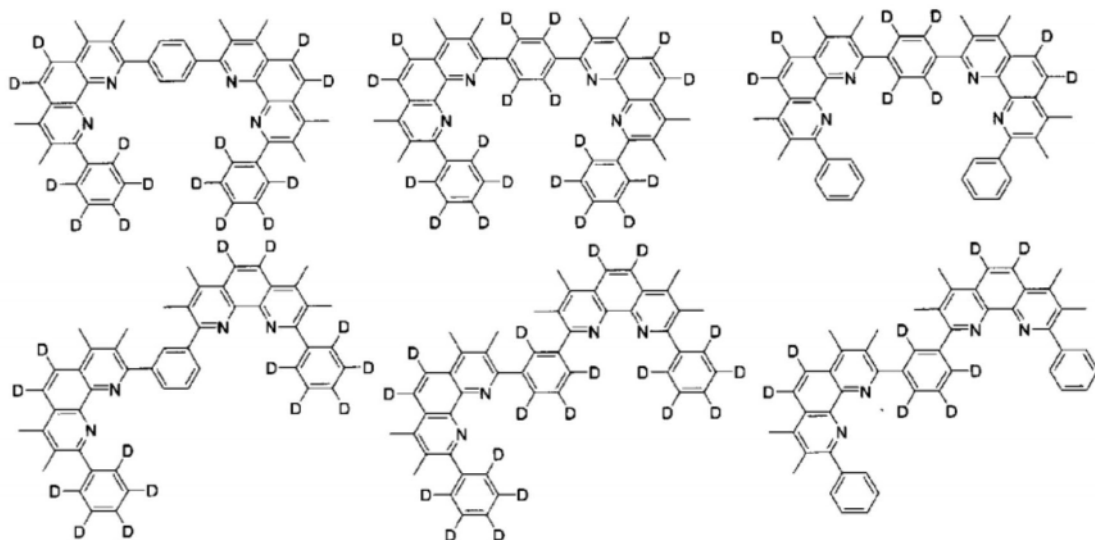
[0122] [化学式32]



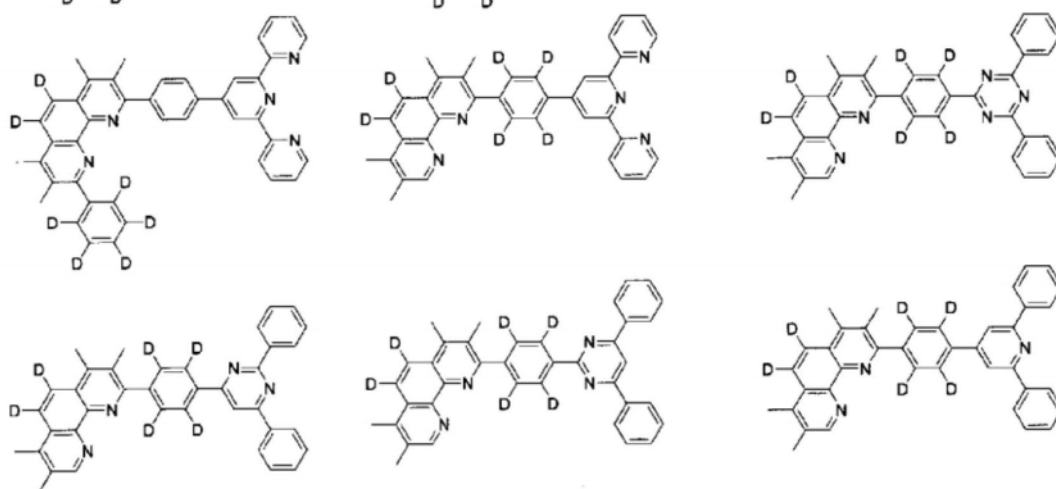
[0123]

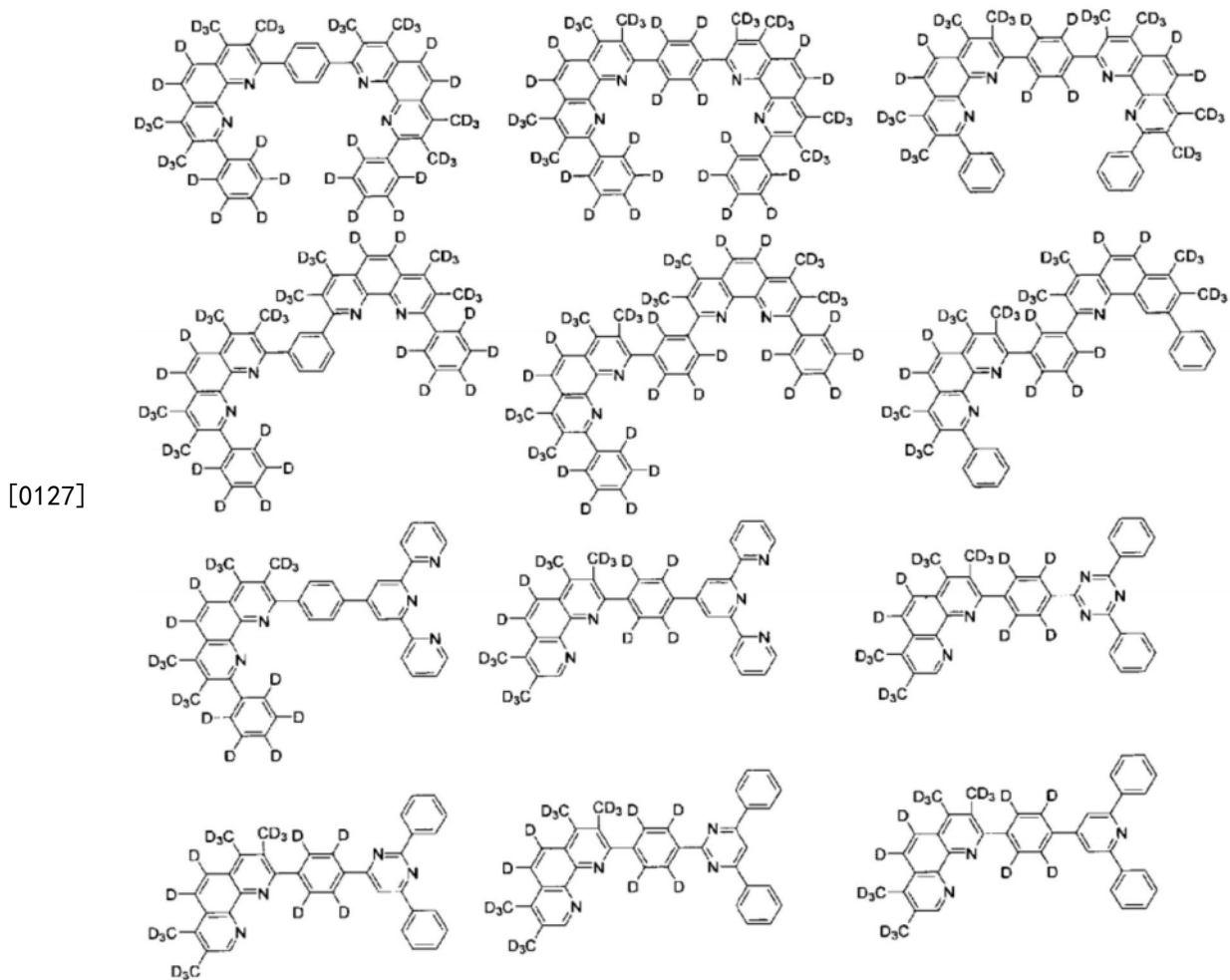
[0124] [化学式33]

[0125]



[0126] [化学式34]





[0128] 具有通式(1)表示的结构的化合物可以利用已知的合成方法来合成。作为合成方法,例如,可举出使用了钯的卤代芳基衍生物与芳基硼酸衍生物的偶联反应,但不限于此。

[0129] 具有通式(1)表示的结构的化合物表示有机EL元件的任意层中使用的材料,可举出如后述那样空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电极的保护膜(盖帽层)中使用的材料等。本发明中的具有通式(1)表示的结构的化合物的耐热性优异,通过将这样的化合物用于有机EL元件的任意层,能够提供发光效率及耐久寿命优异的有机EL元件。

[0130] (有机EL元件)

[0131] 接下来,对有机EL元件的实施方式进行详细说明。有机EL元件具有阳极和阴极、及介在于上述阳极与阴极之间的有机层,该有机层利用电能来发光。

[0132] 就这样的有机EL元件中的阳极与阴极之间的层构成而言,除了仅由发光层形成的构成以外,还可举出1)发光层/电子传输层、2)空穴传输层/发光层、3)空穴传输层/发光层/电子传输层、4)空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层、5)空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层、6)空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层、7)空穴注入层/空穴传输层/发光层/空穴阻挡层/电子传输层/电子注入层这样的层叠构成。

[0133] 此外,也可以为将多个上述层叠构成介由中间层进行层叠而成的串联(tandem)型。中间层通常被称为中间电极、中间导电层、电荷产生层、电子吸出层、连接层、中间绝缘层,可以采用已知的材料构成。串联型的具体例可举出例如8)空穴传输层/发光层/电子传输层/电荷产生层/空穴传输层/发光层/电子传输层、9)空穴注入层/空穴传输层/发光层/

电子传输层/电子注入层/电荷产生层/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层这样的在阳极与阴极之间包含电荷产生层作为中间层的层叠构成。

[0134] 另外,上述各层各自可以为单一层、多层中的任一种,也可以进行掺杂。尤其是,上述电子注入层及电荷产生层优选为掺杂有金属的金属掺杂层,能够提高电子传输能力、向相邻的其他层中的电子注入能力。另外,除了上述各层之外,还可以具有保护层(盖帽层),能够利用光学干涉效果而进一步提高发光效率。

[0135] 具有通式(1)表示的结构的化合物可以在有机EL元件中用于上述的任意层,但特别优选用于电子传输层、电荷产生层或电子注入层。本发明的有机EL元件优选为在阳极与阴极之间至少具有电子传输层和发光层、并且在电子传输层中含有具有通式(1)表示的结构的化合物的构成。另外,本发明的有机EL元件优选为在阳极与阴极之间至少具有电荷产生层和发光层、并且在电荷产生层中含有具有通式(1)表示的结构的化合物的构成。另外,本发明的有机EL元件优选为在阳极与阴极之间至少具有电子注入层和发光层、并且在电子注入层中含有具有通式(1)表示的结构的化合物的构成。也可以在它们之中的2层以上中含有具有通式(1)表示的结构的化合物。

[0136] 本发明的有机EL元件中,阳极和阴极具有用于供给足以使元件发光的电流的作用,为了将光取出,优选至少一者为透明或半透明。通常,使在基板上形成的阳极为透明电极。

[0137] (基板)

[0138] 为了确保有机EL元件的机械强度,优选将有机EL元件形成于基板上。作为基板,可举出钠钙玻璃、无碱玻璃等玻璃基板、塑料基板等。玻璃基板的厚度为足以确保机械强度的厚度即可,为0.5mm以上即足矣。关于玻璃的材质,优选从玻璃溶出的离子少,优选为无碱玻璃。另外,施以SiO<sub>2</sub>等阻隔涂层的钠钙玻璃也已在市场上销售,也可以对其进行使用。

[0139] (阳极)

[0140] 用于阳极的材料优选能够效率良好地将空穴注入至有机层。另外,为了将光取出,优选为透明或半透明。作为用于阳极的材料,例如,可举出氧化锌、氧化锡、氧化铟、氧化锡铟(ITO)、氧化锌铟(IZO)等导电性金属氧化物、金、银、铬等金属、碘化铜、硫化铜等无机导电性物质、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺等导电性聚合物等。它们之中,优选ITO玻璃、奈塞玻璃。这些电极材料可以单独使用,也可以将多种材料层叠或混合而使用。就透明电极的电阻而言,只要能够供给足以使元件发光的电流即可,但从元件的电耗的观点考虑,优选为低电阻。例如,若为300Ω/□以下的ITO基板,则作为元件电极来发挥功能,但目前也能够供给10Ω/□左右的基板,因此,优选使用20Ω/□以下的低电阻的基板。ITO的厚度可以根据电阻值而任意地选择,通常在45~300nm之间使用的情况较多。

[0141] (阴极)

[0142] 用于阴极的材料只要是能够效率良好地将电子注入至发光层的物质即可,没有特别限定。作为用于阴极的材料,例如,可举出铂、金、银、铜、铁、锡、铝、铟等金属或者这些金属与锂、钠、钾、钙、镁等低功函数金属的合金、多层层叠等。其中,从电阻值、制膜容易性、膜的稳定性、发光效率等方面考虑,作为主成分,优选为铝、银、镁,从向电子传输层及电子注入层中的电子注入容易的方面考虑,更优选由镁和银构成。

[0143] (保护层)

[0144] 为了保护阴极,优选在阴极上层叠保护层(盖帽层)。作为构成保护层材料(包覆(capping)材料),没有特别限定,例如,可举出铂、金、银、铜、铁、锡、铝及铟等金属、使用了这些金属的合金、二氧化硅、二氧化钛及氮化硅等无机物、聚乙烯醇、聚氯乙烯、烃系高分子化合物等有机高分子化合物等。另外,通式(1)表示的有机EL元件用材料也可以用作包覆材料。但是,在有机EL元件为从阴极侧取出光的元件结构(顶部发光结构)的情况下,包覆材料优选在可见光区域内具有透光性。

[0145] (空穴注入层)

[0146] 空穴注入层是插入至阳极与空穴传输层之间的层。空穴注入层为1层或者将多个层层叠均可。若在空穴传输层与阳极之间存在空穴注入层,则进一步实现低电压驱动,耐久寿命也提高,不仅如此,元件的载流子平衡也进一步提升,发光效率也提高,因此是优选的。

[0147] 用于空穴注入层的材料没有特别限定,例如,可举出4,4'-双(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)联苯(TPD)、4,4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯(NPD)、4,4'-双(N,N-双(4-联苯基)氨基)联苯(TBDB)、双(N,N'-二苯基-4-氨基苯基)-N,N'-二苯基-4,4'-二氨基-1,1'-联苯(TPD232)等联苯胺衍生物、4,4',4''-三(3-甲基苯基(苯基)氨基)三苯基胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(1-萘基(苯基)氨基)三苯基胺(1-TNATA)等被称为星爆状芳基胺的材料组、三芳基胺衍生物、双(N-芳基咪唑)、双(N-烷基咪唑)等双咪唑衍生物、吡啶啉衍生物、茈系化合物、脲系化合物、苯并咪唑衍生物、噻吩衍生物、噁二唑衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物等杂环化合物、在侧链上具有前述单体的聚碳酸酯、苯乙烯衍生物、聚噻吩、聚苯胺、聚茈、聚乙烯基咪唑、聚硅烷等聚合物系材料等。从自阳极向空穴传输层顺利地注入传输空穴的观点考虑,更优选使用联苯胺衍生物、星爆状芳基胺系材料组。

[0148] 这些材料可以单独使用,也可以将2种以上的材料混合而使用。另外,也可以将多种材料层叠而作为空穴注入层。此外,若该空穴注入层由受体性化合物单独构成、或者在如上所述的空穴注入材料中掺杂受体性化合物而使用,则可更显著地获得上述的效果,因此是更优选的。所谓受体性化合物,是与构成在用作单层膜时相接的空穴传输层、和掺杂使用时的空穴注入层的材料形成电荷转移络合物的材料。若使用这样的材料,则空穴注入层的导电性提高,更有助于降低元件的驱动电压,能够进一步提高发光效率、耐久寿命。

[0149] 作为受体性化合物,例如,可举出氯化铁(III)、氯化铝、氯化镓、氯化铟、氯化铋等金属氯化物、氧化钼、氧化钒、氧化钨、氧化钨等金属氧化物、三(4-溴苯基)六氯铋酸铵(TBPAH)等电荷转移络合物、在分子内具有硝基、氰基、卤素或三氟甲基的有机化合物、醌系化合物、酸酐系化合物、富勒烯等。它们之中,金属氧化物、含氰基的化合物容易操作,也容易进行蒸镀,因此容易获得上述的效果,故而优选。在空穴注入层由受体性化合物单独构成的情况、或在空穴注入层中掺杂有受体性化合物的情况中的任意情况下,空穴注入层可以为1层,也可以将多个层层叠而构成。

[0150] (空穴传输层)

[0151] 空穴传输层是将从阳极注入的空穴传输至发光层的层。空穴传输层为单层或者将多个层层叠而构成均可。

[0152] 作为用于空穴传输层的材料,可举出作为用于空穴注入层的材料而例示的材料。从顺利地向发光层中注入传输空穴的观点考虑,更优选三芳基胺衍生物、联苯胺衍生物。

[0153] (发光层)

[0154] 发光层可以为单一层、多层中的任一种,各自由发光材料(主体材料、掺杂剂材料)形成,其可以为主体材料与掺杂剂材料的混合物,也可以为主体材料单独,也可以为2种主体材料与1种掺杂剂材料的混合物,可为其中的任意情况。即,就本发明的有机EL元件而言,在各发光层中,可以仅主体材料或掺杂剂材料发光,也可以主体材料和掺杂剂材料均发光。从效率良好地利用电能、获得高色纯度的发光这样的观点考虑,发光层优选包含主体材料与掺杂剂材料的混合。另外,主体材料和掺杂剂材料各自为一种或者为多种的组合均可。掺杂剂材料包含于主体材料整体中或者包含于局部均可。掺杂剂材料进行层叠或者分散均可。掺杂剂材料能够进行发光颜色的控制。从抑制浓度淬灭现象的观点考虑,相对于主体材料而言,掺杂剂材料的量优选为30重量%以下,进一步优选为20重量%以下。关于掺杂方法,可以利用与主体材料的共蒸镀法来形成,也可以预先与主体材料混合后同时蒸镀。

[0155] 作为发光材料,可举出作为发光体而已知的蒽、芘等稠合环衍生物、三(8-羟基喹啉)铝等金属螯合化类𬬟辛(metal chelated ox inoid)化合物、双苯乙烯基蒽衍生物、二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茛衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、噁二唑衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、二苯并呋喃衍生物、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、聚苯撑乙烯衍生物、聚对苯撑衍生物、聚噻吩衍生物等聚合物等。

[0156] 发光材料中含有的主体材料不需要仅限于一种化合物,也可以将多种化合物混合而使用。另外,也可以层叠而使用。作为主体材料,没有特别限定,可举出萘、蒽、菲、芘、蒎、并四苯、三邻亚苯、芘、荧蒽、茛、茛等具有稠合芳基环的化合物或其衍生物、N,N'-二萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳香族胺衍生物、三(8-喹啉)铝(III)等金属螯合化类𬬟辛化合物、二苯乙烯基苯衍生物等双苯乙烯基衍生物、四苯基丁二烯衍生物、茛衍生物、香豆素衍生物、噁二唑衍生物、吡咯并吡啶衍生物、紫环酮衍生物、环戊二烯衍生物、吡咯并吡咯衍生物、噻二唑并吡啶衍生物、二苯并呋喃衍生物、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、三嗪衍生物、聚苯撑乙烯衍生物、聚对苯撑衍生物、聚茛衍生物、聚乙烯基咪唑衍生物、聚噻吩衍生物等聚合物等。其中,作为在发光层进行三线态发光(磷光发光)时使用的主体,优选使用金属螯合化类𬬟辛化合物、二苯并呋喃衍生物、二苯并噻吩衍生物、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、三嗪衍生物、三邻亚苯衍生物等。

[0157] 作为发光材料中含有的掺杂剂材料,例如,可举出萘、蒽、菲、芘、荧蒽、三邻亚苯、芘、茛、茛等具有芳基环的化合物或其衍生物(例如2-(苯并噻唑-2-基)-9,10-二苯基蒽、5,6,11,12-四苯基并四苯等)、呋喃、吡咯、噻吩、噻咯、9-硅杂茛、9,9'-螺二硅杂茛、苯并噻吩、苯并呋喃、吡啶、二苯并噻吩、二苯并呋喃、咪唑并吡啶、菲咯啉、吡嗪、萘啶、喹啉、吡咯并吡啶、噻吨等具有杂芳基环的化合物或其衍生物、二苯乙烯基苯衍生物、4,4'-双(2-(4-二苯基氨基苯基)乙烯基)联苯、4,4'-双(N-(芘-4-基)-N-苯基氨基)芘等氨基苯乙烯衍生物、芳香族乙炔衍生物、四苯基丁二烯衍生物、芘衍生物、醛连氮衍生物、吡咯亚甲基衍生物、二酮吡咯并[3,4-c]吡咯衍生物、2,3,5,6-1H,4H-四氢-9-(2'-苯并噻唑基)喹啉并[9,9a,1-g]香豆素等香豆素衍生物、咪唑、噻唑、噻二唑、咪唑、噁唑、噁二唑、三唑等唑衍生物、其金属络合物、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-4,4'-二苯基-1,1'-二胺等芳香族胺衍生物等。它们之中,包含二胺骨架的掺杂剂、包含荧蒽骨架的掺杂剂能够进一步提高发光效率,能够进一步提高发光效率、耐久寿命。

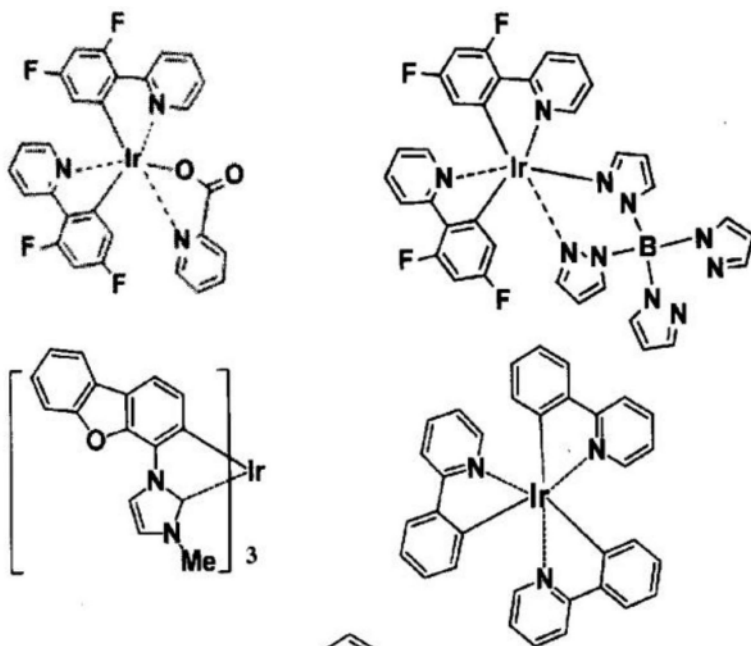
[0158] 对于本发明的有机EL元件而言,也优选发光层含有三线态发光材料。

[0159] 作为在发光层进行三线态发光(磷光发光)时使用的掺杂剂,优选为包含选自由铱(Ir)、钌(Ru)、钯(Pd)、铂(Pt)、锇(Os)及铼(Re)组成的组中的至少一种金属的金属配位化合物。配位体优选具有苯基吡啶骨架、苯基喹啉骨架或卡宾骨架等含氮芳香族杂环。然而,并不限于此,可根据所要求的发光颜色、元件性能、与主体化合物的关系而选择适当的络合物。具体而言,可举出三(2-苯基吡啶基)铱络合物、三{2-(2-噻吩基)吡啶基}铱络合物、三{2-(2-苯并噻吩基)吡啶基}铱络合物、三(2-苯基苯并噻唑)铱络合物、三(2-苯基苯并噻唑)铱络合物、三苯并喹啉铱络合物、双(2-苯基吡啶基)(乙酰丙酮)铱络合物、双{2-(2-噻吩基)吡啶基}铱络合物、双{2-(2-苯并噻吩基)吡啶基}(乙酰丙酮)铱络合物、双(2-苯基苯并噻唑)(乙酰丙酮)铱络合物、双(2-苯基苯并噻唑)(乙酰丙酮)铱络合物、二苯并喹啉(乙酰丙酮)铱络合物、双{2-(2,4-二氟苯基)吡啶基}(乙酰丙酮)铱络合物、四乙基卟啉铂络合物、{三(噻吩甲酰三氟丙酮)单(1,10-菲咯啉)}铱络合物、{三(噻吩甲酰三氟丙酮)单(4,7-二苯基-1,10-菲咯啉)}铱络合物、{三(1,3-二苯基-1,3-丙二酮)单(1,10-菲咯啉)}铱络合物、三乙酰丙酮铱络合物等。另外,还优选使用日本特开2009-130141号中记载的磷光掺杂剂。铱络合物或铂络合物是优选的,能够进一步提高发光效率。

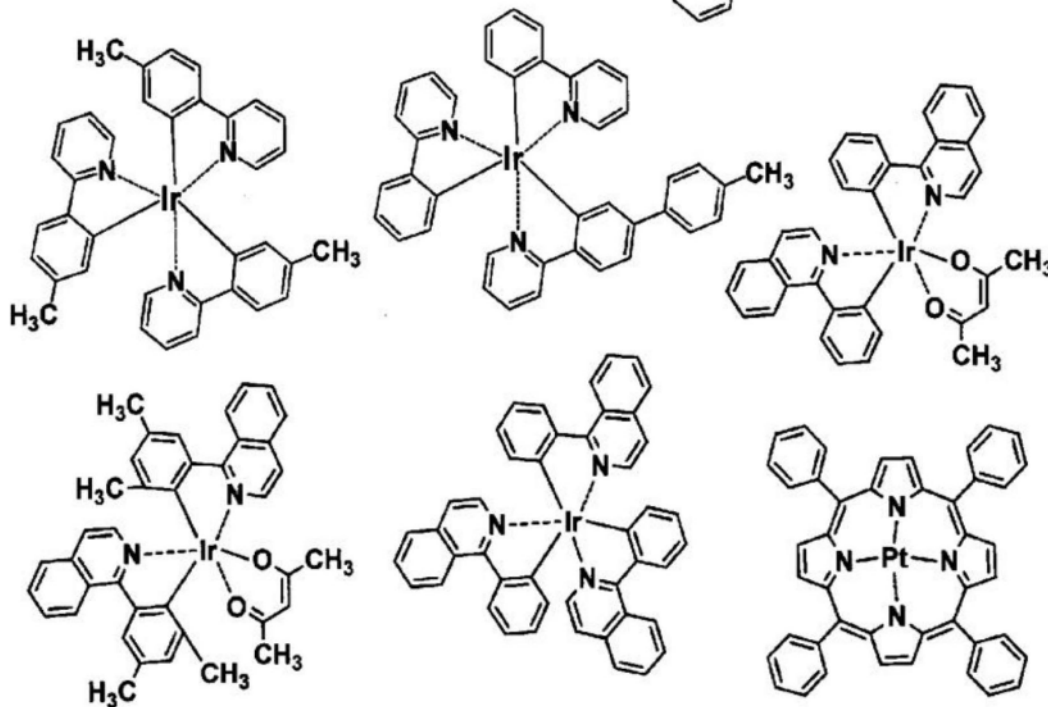
[0160] 用作掺杂剂材料的上述三线态发光材料可以在发光层中分别仅包含一种,也可以将两种以上混合而使用。在使用两种以上的三线态发光材料时,相对于主体材料而言,掺杂剂材料的总重量优选为30重量%以下,进一步优选为20重量%以下。

[0161] 作为三线态发光体系中的优选的主体及掺杂剂,没有特别限定,具体而言,可举出以下这样的例子。

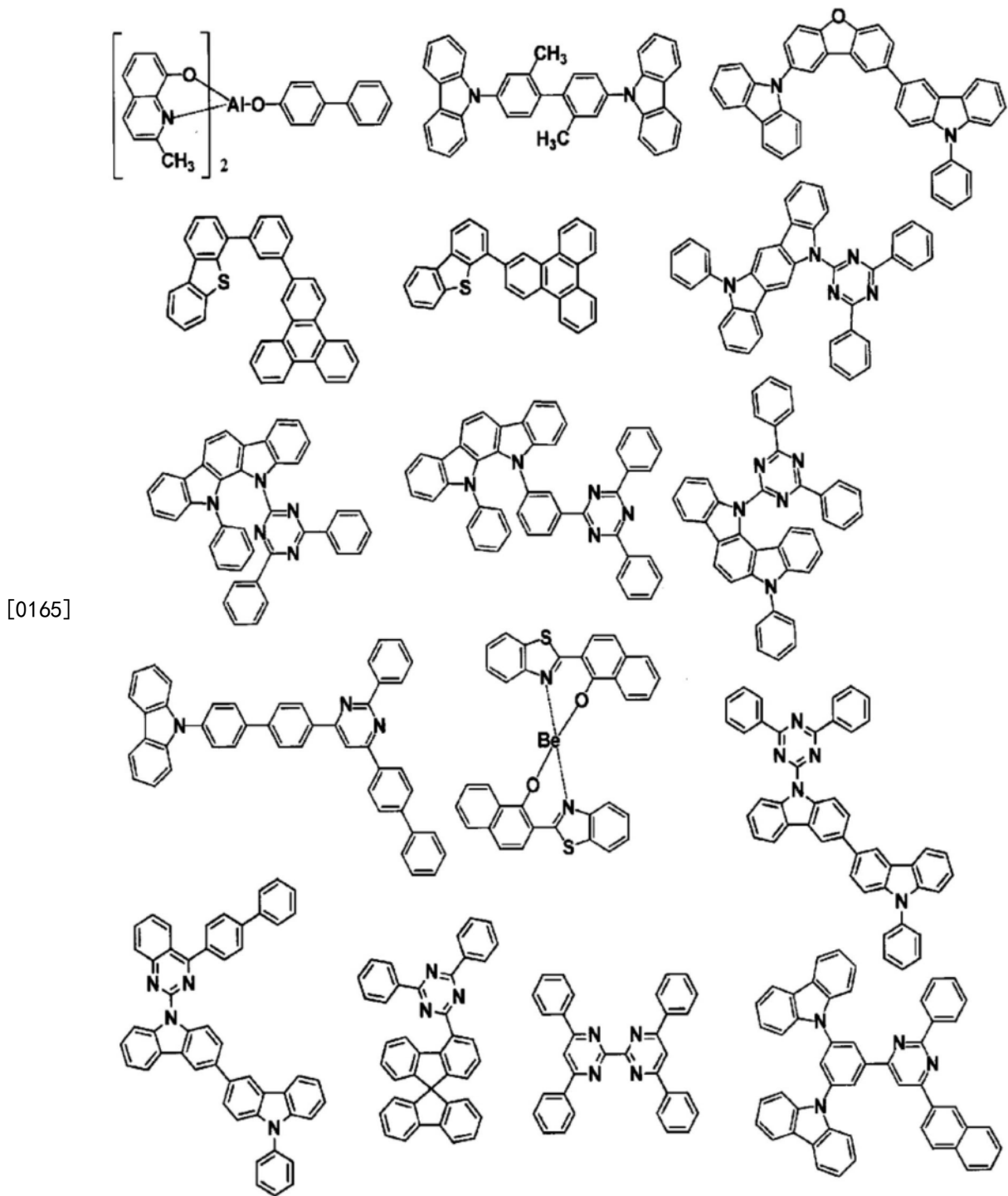
[0162] [化学式35]



[0163]



[0164] [化学式36]



[0166] 另外,也优选发光层含有热活化延迟荧光材料。关于热活化延迟荧光,在“最尖端的有机EL(最先端の有機EL)”(安达千波矢、藤本弘编,CMC出版发行)的87~103页进行了解说。在该文献中,作了如下说明:通过使荧光发光材料的激发单重态与激发三重态的能级接近,从而以高效率产生从通常跃迁概率低的激发三重态向激发单重态的反向能量传递,呈现热活化延迟荧光(Thermally Activated delayed Fluorescence, TADF)。此外,在该文献中的图5中,说明了延迟荧光的产生机理。延迟荧光的发光可以利用过渡PL(Photo Luminescence)测定来确认。

[0167] 热活化延迟荧光材料通常也被称为TADF材料。热活化延迟荧光材料可以为以单一

的材料显示出热活化延迟荧光的材料,也可以为以多种材料显示出热活化延迟荧光的材料。在材料由多种组成的情况下,可以作为混合物来使用,也可以将包含各材料的层层叠而使用。作为热活化延迟荧光材料,可以使用已知的材料。例如,可举出苯甲腈衍生物、三嗪衍生物、二亚砷衍生物、咪唑衍生物、吡啶并咪唑衍生物、二氢吩嗪衍生物、噻唑衍生物、噁二唑衍生物等,但不限于此。

[0168] 在发光层中包含TADF材料的元件中,优选进一步在发光层中包含荧光掺杂剂。这是因为,利用TADF材料而使三重态激子转化为单重态激子,荧光掺杂剂接收该单重态激子,由此能够达成更高的发光效率、更长的耐久寿命。

[0169] (电子传输层)

[0170] 本发明中,所谓电子传输层,是从阴极注入电子后进一步传输电子的层。对于电子传输层而言,期望电子注入效率高,效率良好地对所注入的电子进行传输。因此,构成电子传输层的材料优选为电子亲和力大、电子迁移率大、稳定性优异并且在制造时及使用时不易产生成为陷阱的杂质的物质。尤其是在使膜厚较厚地层叠的情况下,低分子量的化合物会发生结晶化等,膜质容易劣化,因此,为了确保稳定的膜质,优选分子量为400以上的化合物。然而,考虑到空穴与电子的传输平衡时,只要电子传输层主要发挥能够效率良好地阻止来自阳极的空穴不进行再结合而流向阴极侧的作用,则即使由电子传输能力并不那么高的材料构成,提高发光效率的效果也与由电子传输能力高的材料构成的情况等同。因此,在本发明中的电子传输层中,能够效率良好地阻止空穴移动的空穴阻挡层也作为同义的层而被包含在内,空穴阻挡层及电子传输层可以由单独的材料构成,也可以将多种材料层叠而构成。

[0171] 作为用于电子传输层的电子传输材料,例如,可举出萘、蒽等稠合多环芳香族衍生物、4,4'-双(二苯基乙烯基)联苯等苯乙烯基系芳香环衍生物、蒽醌、二苯醌等醌衍生物、氧化磷衍生物、三(8-羟基喹啉)铝(III)等羟基喹啉络合物、苯并羟基喹啉络合物、羟基唑络合物、甲亚胺络合物、环庚三烯酚酮金属络合物及黄酮醇金属络合物等各种金属络合物。从进一步降低驱动电压、获得更高效率的发光的方面考虑,优选使用由选自碳、氢、氮、氧、硅、磷中的元素构成、具有包含电子接受性氮的杂芳基环结构的化合物。

[0172] 此处所谓电子接受性氮,表示与相邻原子之间形成了多重键的氮原子。由于氮原子具有高电负性,因此该多重键具有电子接受性的性质。因此,包含电子接受性氮的芳香族杂环具有高电子亲和性。具有电子接受性氮的电子传输材料容易接收来自具有高电子亲和力的阴极的电子,能进行更低电压下的驱动。另外,向发光层的电子供给变多,再结合概率变高,因此发光效率进一步提高。

[0173] 作为包含电子接受性氮的杂芳基环,例如,可举出三嗪环、吡啶环、吡嗪环、嘧啶环、喹啉环、喹喔啉环、喹唑啉环、萘啶环、嘧啶并嘧啶环、苯并喹啉环、菲咯啉环、咪唑环、噁唑环、噁二唑环、三唑环、噻唑环、噻二唑环、苯并噁唑环、苯并噻唑环、苯并咪唑环、菲并咪唑环等。

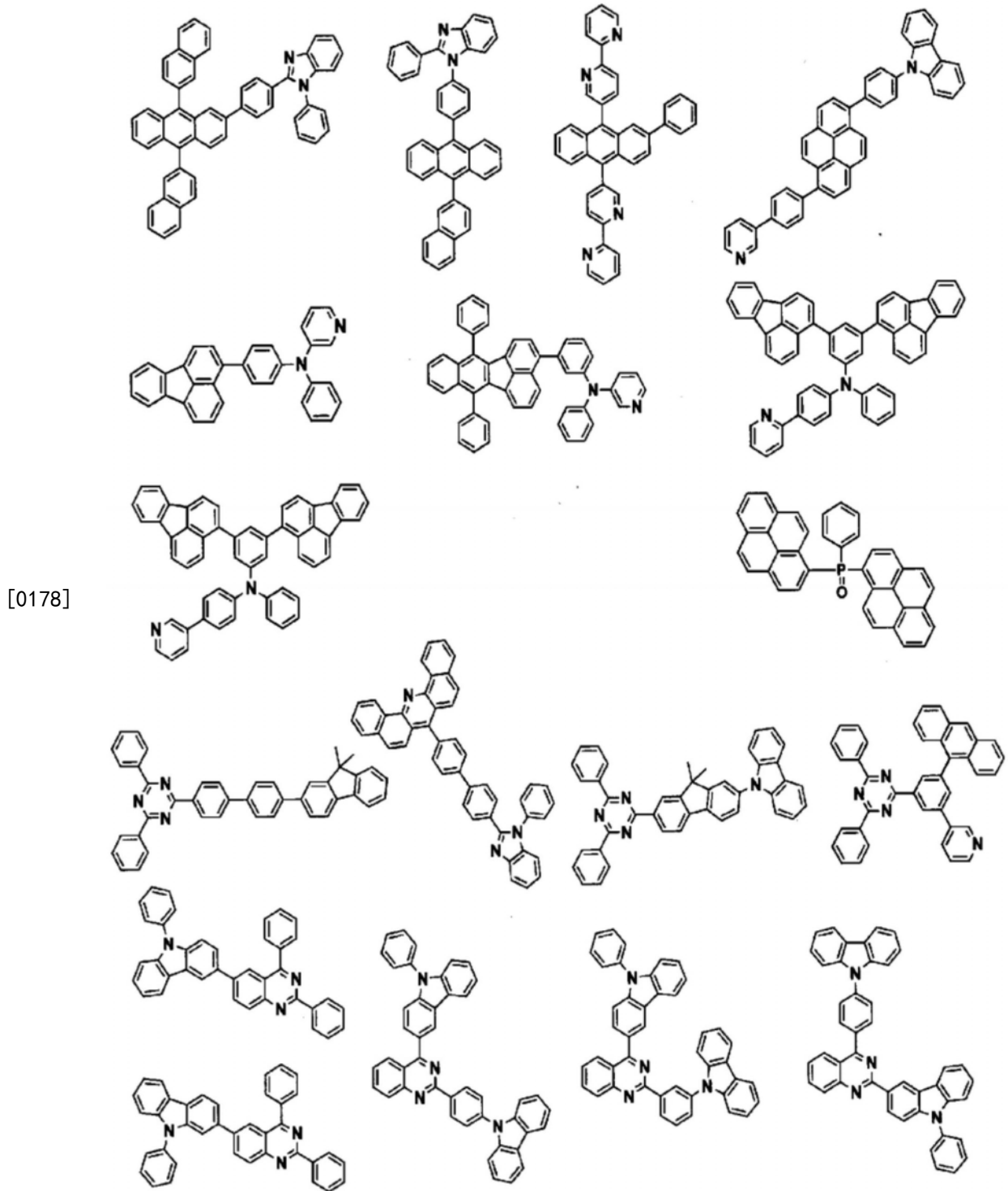
[0174] 作为具有这些杂芳基环结构的化合物,例如,可举出吡啶衍生物、三嗪衍生物、喹唑啉衍生物、嘧啶衍生物、苯并咪唑衍生物、苯并噁唑衍生物、苯并噻唑衍生物、噁二唑衍生物、噻二唑衍生物、三唑衍生物、吡嗪衍生物、菲咯啉衍生物、喹喔啉衍生物、喹啉衍生物、苯并喹啉衍生物、联吡啶、三联吡啶等寡聚吡啶衍生物、喹喔啉衍生物及萘啶衍生物等。其中,

从电子传输能力的观点考虑,优选使用三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯等咪唑衍生物、1,3-双[(4-叔丁基苯基)1,3,4-噁二唑基]苯撑(日文:1,3-ビス[(4-tert-ブチルフェニル)1,3,4-オキサジアゾリル]フェニレン)等噁二唑衍生物、N-萘基-2,5-二苯基-1,3,4-三唑等三唑衍生物、浴铜灵、1,3-双(1,10-菲咯啉-9-基)苯等菲咯啉衍生物、2,2'-双(苯并[h]喹啉-2-基)-9,9'-螺二苈等苯并喹啉衍生物、2,5-双(6'-(2',2''-联吡啶基))-1,1-二甲基-3,4-二苯基噻咯等联吡啶衍生物、1,3-双(4'-(2,2':6'2''-三联吡啶基))苯等三联吡啶衍生物、双(1-萘基)-4-(1,8-萘啶-2-基)苯基氧化膦等萘啶衍生物。

[0175] 另外,若这些衍生物具有稠合多环芳香族骨架,则玻璃化转变温度提高,并且电子迁移率也变大,能够进一步降低有机EL元件的驱动电压,因此是优选的。此外,考虑到元件的耐久寿命进一步提高、合成的容易性、容易获得原料时,稠合多环芳香族骨架更优选为荧蒽骨架、蒽骨架、芘骨架或菲咯啉骨架。

[0176] 作为优选的电子传输材料,没有特别限定,具体而言,可举出以下这样的例子。

[0177] [化学式37]



[0179] 另外,具有通式(1)表示的结构化合物也具有高电子传输性,显示出作为电子传输层而言优异的性质,因此是优选的。

[0180] 上述电子传输材料可以单独使用,也可以将上述电子传输材料中的2种以上混合而使用,或者将一种以上的其他电子传输材料混合在上述的电子传输材料中而使用。另外,也可以含有供体性化合物。此处,所谓供体性化合物,是通过改善电子注入障碍而使从阴极或电子注入层向电子传输层中的电子注入变得容易、进一步提高电子传输层的导电性的化合物。

[0181] 作为供体性化合物的优选例,可举出碱金属、含有碱金属的无机盐、碱金属与有机物的络合物、碱土金属、含有碱土金属的无机盐或碱土金属与有机物的络合物、稀土金属等。作为碱金属、碱土金属、稀土金属的优选例,可举出功函数低且提高电子传输能力的效果大的锂、钠、钾、铷、铯等碱金属、镁、钙、钪、钇等碱土金属、钇、铈、镧等稀土金属。另外,可以使用这些金属中的多种,也可以使用包含这些金属的合金。

[0182] 另外,从真空中的蒸镀容易且操作性优异的方面考虑,相较于金属单质而言,无机盐或者与有机物的络合物的状态是优选的。此外,从使大气中的操作变得容易、能够容易地调整添加浓度的方面考虑,更优选处于与有机物的络合物的状态。作为无机盐的例子,可举出 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等氧化物、氮化物、 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 等氟化物、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 等碳酸盐等。另外,作为碱金属或碱土金属的优选例,从能够进一步降低驱动电压这样的观点考虑,可举出锂、铯。另外,作为与有机物的络合物中的有机物的优选例,可举出羟基喹啉、苯并羟基喹啉、吡啶基苯酚、黄酮醇、羟基咪唑并吡啶、羟基苯并唑、羟基三唑等。其中,从能够进一步降低有机EL元件的驱动电压的观点考虑,优选为碱金属与有机物的络合物。即,优选电子传输层还含有碱金属配位化合物。此外,作为碱金属配位化合物,从合成的容易性、热稳定性这样的观点考虑,更优选为锂与有机物的络合物,特别优选为能够比较廉价地获得的羟基喹啉锂(Liq)。

[0183] 电子传输层的电离电势没有特别限定,优选为5.6eV以上8.0eV以下,更优选为5.6eV以上7.0eV以下。

[0184] 构成有机EL元件的上述各层的形成方法并不特别限定于电阻加热蒸镀、电子束蒸镀、溅射、分子层叠法、涂覆法等,通常,从元件特性的方面考虑,优选电阻加热蒸镀或电子束蒸镀。

[0185] (电子注入层)

[0186] 本发明中,可以在阴极与电子传输层之间设置电子注入层。通常,电子注入层是出于帮助电子从阴极注入电子传输层中的目的而插入的,在插入的情况下,可以使用具有包含电子接受性氮的杂芳基环结构的化合物,也可以使用含有上述的供体性材料的层。

[0187] 另外,在电子注入层中,还可以使用绝缘体、半导体的无机物。通过使用这些材料,能够抑制有机EL元件的短路,并且提高电子注入性。

[0188] 作为这样的绝缘体,优选为选自由碱金属硫属化物、碱土金属硫属化物、碱金属的卤化物及碱土金属的卤化物组成的组中的至少一种金属化合物。

[0189] 具体而言,作为优选的碱金属硫属化物,例如,可举出 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$ 及 $\text{Na}_2\text{Se}$ 。另外,作为优选的碱土金属硫属化物,例如,可举出 $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{BaS}$ 及 $\text{CaSe}$ 。另外,作为优选的碱金属的卤化物,例如,可举出 $\text{LiF}$ 、 $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{KCl}$ 及 $\text{NaCl}$ 等。另外,作为优选的碱土金属的卤化物,例如,可举出 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{Sr F}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 及 $\text{BeF}_2$ 等氟化物、除氟化物以外的卤化物。

[0190] 此外,还优选使用有机物与金属的络合物。在电子注入层中使用有机物与金属的络合物的情况下,能够容易地调整膜厚。作为有机金属络合物中的有机物的优选例,可举出羟基喹啉、苯并羟基喹啉、吡啶基苯酚、黄酮醇、羟基咪唑并吡啶、羟基苯并唑、羟基三唑等。

[0191] 另外,包含具有通式(1)表示的结构的化合物的层也具有高电子注入性,显示出作为电子注入层而言优异的性质,因此是优选的。此外,通式(1)表示的化合物优选掺杂有上述碱金属或稀土金属,能够进一步降低驱动电压,进一步提高耐久寿命。

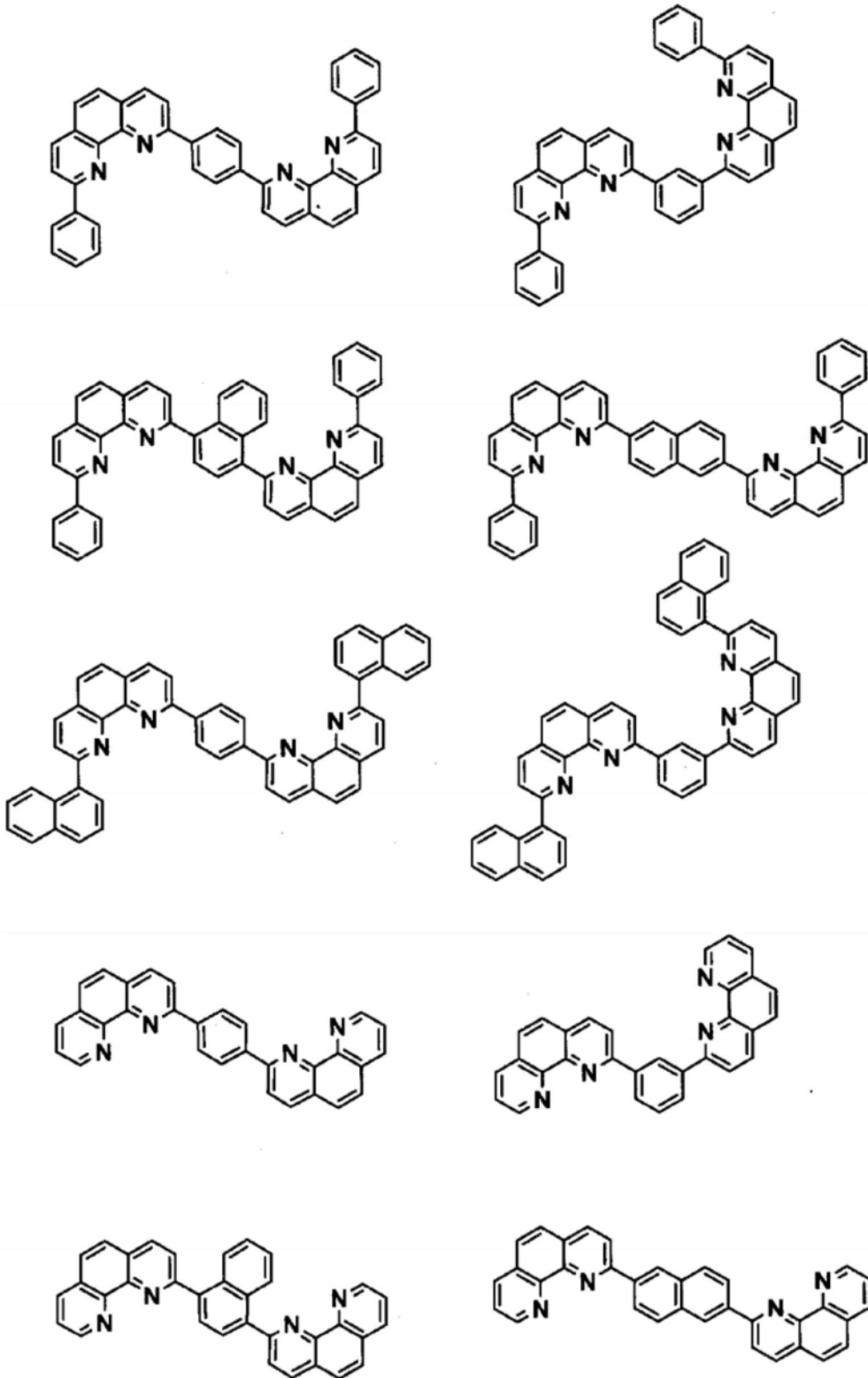
[0192] (电荷产生层)

[0193] 本发明中的电荷产生层通常包含双层,具体而言,可以以包含n型电荷产生层及p型电荷产生层的pn结合型电荷产生层的形式使用。就上述pn结合型电荷产生层而言,通过在有机EL元件中施加电压,从而产生电荷,或者将电荷分离成空穴及电子,将这些空穴及电子经由空穴传输层及电子传输层而注入发光层中。具体而言,在层叠有发光层的有机EL元件中作为中间层的电荷产生层来发挥功能。n型电荷产生层向存在于阳极侧的第一发光层供给电子,p型电荷产生层向存在于阴极侧的第二发光层供给空穴。因此,能够进一步提高将多个发光层层叠而成的有机EL元件中的发光效率从而降低驱动电压,还能够进一步提高元件的耐久寿命。

[0194] 上述n型电荷产生层包含n型掺杂剂及主体,它们可以使用以往的材料。例如,作为n型掺杂剂,可以使用碱金属、碱土金属或稀土金属。其中,优选电荷产生层还含有碱金属及/或稀土金属。碱金属优选为Li。稀土金属优选为Yb。另外,作为主体,可以使用菲咯啉衍生物及寡聚吡啶衍生物等具有含氮芳香族杂环的化合物。尤其是,前述具有通式(1)表示的结构的化合物、菲咯啉二聚物作为上述n型电荷产生层的主体而显示出优异的性质,因此是优选的,可以将它们组合使用。其中,优选电荷产生层还含有菲咯啉二聚物。作为优选的菲咯啉二聚物,没有特别限定,可举出以下这样的具体例。

[0195] [化学式38]

[0196]



[0197] 上述p型电荷产生层包含p型掺杂剂及主体,它们可以使用以往的材料。例如,作为p型掺杂剂,可以使用四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(F4-TCNQ)、四氰基醌二甲烷衍生物、轴烯衍生物、碘、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{FeF}_3$ 、 $\text{SbCl}_5$ 等。作为p型掺杂剂,优选为轴烯衍生物。作为主体,优选为芳基胺衍生物。

[0198] 有机层的厚度也取决于发光物质的电阻值,因此无法限定,但优选为1~1000nm。发光层、电子传输层、空穴传输层的膜厚各自优选为1nm以上200nm以下,进一步优选为5nm

以上100nm以下。

[0199] 本发明的有机EL元件具有能够将电能转换为光的功能。此处,作为电能,主要使用直流电流,但也可以使用脉冲电流、交流电流。电流值及电压值没有特别限制,考虑到元件的电耗、寿命时,应该以能利用尽量低的能量获得最大的亮度的方式选择。

[0200] 本发明的有机EL元件优选以例如以矩阵及/或片段方式进行显示的显示器等显示装置的形式使用。即,本发明的显示装置包含本发明的有机EL元件。

[0201] 本发明的有机EL元件还优选以各种设备等的背光源的形式使用。背光源主要为了提高不会自发光的显示器等显示装置的视觉辨认性而使用,其用于液晶显示器、钟表、音响装置、汽车面板、显示板及标识等。尤其是,本发明的有机EL元件优选用于液晶显示器、尤其是正在研究薄型化的个人计算机用途的背光源,能够提供相较于以往的背光源而言为薄型且轻量的背光源。

[0202] 本发明的有机EL元件还优选以各种照明装置的形式使用。本发明的有机EL元件能同时实现高发光效率和高色纯度,还能实现薄型化、轻量化,因此,能够实现兼具低电耗和鲜明的发光颜色、高设计性的照明装置。即,本发明的照明装置包含本发明的有机EL元件。

[0203] 实施例

[0204] 以下,举出实施例来说明本发明,但本发明不受这些实施例的限定。

[0205] 首先,对各实施例中的评价方法进行说明。

[0206] (耐热性)

[0207] 对于在各实施例及比较例中使用的化合物,测定HPLC纯度(测定波长254nm处的面积%)后,密封于已置换成真空的安瓿中,在385℃的烘箱中保持150小时。然后恢复至室温,同样地对样品的HPLC纯度进行分析。耐热试验前后的纯度变化越小,则可以评价为耐热性越优异,耐热性越高,则材料的利用效率越高,能够抑制由杂质导致的元件特性的降低。

[0208] (驱动电压)

[0209] 使实施例17~32及比较例6~10中所得到的有机EL元件分别以1000cd/m<sup>2</sup>的亮度点亮,对初始驱动电压进行测定。

[0210] 另外,分别以10mA/cm<sup>2</sup>的电流密度驱动实施例33~64及比较例11~20中所得到的有机EL元件,对初始驱动电压进行测定。

[0211] 初始驱动电压越小,则能够以越低的电压进行驱动,因此,可以评价为发光效率(亮度/电力)优异。

[0212] (外量子效率)

[0213] 分别以10mA/cm<sup>2</sup>的电流密度使实施例17~32及比较例6~10中所得到的有机EL元件点亮,对外量子效率进行测定,评价了发光效率。外量子效率越高,则可以评价为发光效率越优异。

[0214] (亮度)

[0215] 以10mA/cm<sup>2</sup>使实施例33~64及比较例11~20中所得到的有机EL元件点亮,对亮度进行测定,评价了发光效率。亮度越高,则可以评价为发光效率越优异。

[0216] (耐久寿命)

[0217] 在室温下以10mA/cm<sup>2</sup>的电流密度对实施例17~32及比较例6~10中所得到的有机EL元件进行100小时恒电流驱动,对此时的电压进行测定,算出相对于先前测定的初始驱动

电压而言的电压上升量。电压上升量越小,则可以评价为耐久寿命越优异。

[0218] 以10mA/cm<sup>2</sup>的恒电流使实施例17~64及比较例6~20中所得到的有机EL元件持续驱动,对亮度自初始亮度降低20%的时间进行测定。降低的时间越长,则可以评价为耐久寿命越优异。

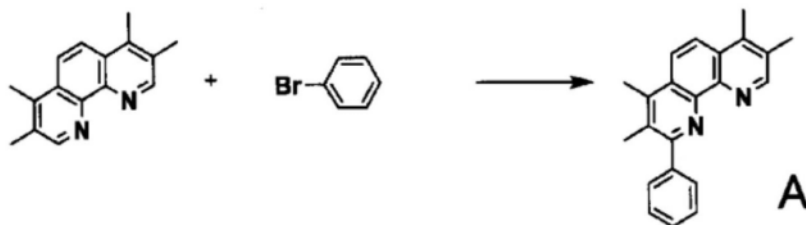
[0219] 实施例1

[0220] 在氮气流下,于0℃向溴苯4.0g及四氢呋喃26ml的混合溶液中滴加正丁基锂(1.6M己烷溶液)17.4ml。于0℃搅拌1小时后,于0℃滴加至3,4,7,8-四甲基-1,10-菲咯啉5.0g及四氢呋喃40ml的混合液中。冷却至室温后,利用二氯甲烷对反应溶液进行萃取,留下100ml溶剂,进行蒸发。向所得到的溶液中加入二氧化锰10.0g,于室温搅拌4小时后,加入硫酸镁并进行滤取,通过蒸发而将溶剂除去。利用硅胶柱色谱法对所得到的固体进行纯化,通过蒸发而将溶剂除去,对所得到的固体进行真空干燥,得到6.4g的中间体A。

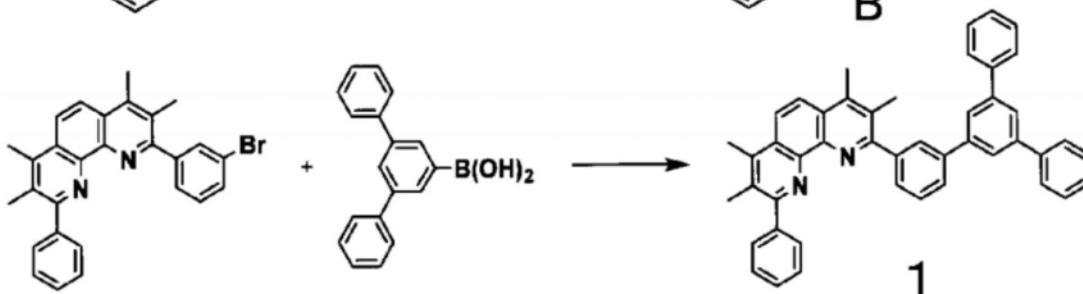
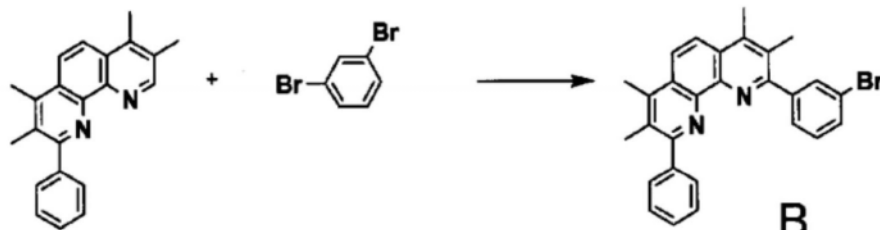
[0221] 接着,在氮气流下,于0℃向1,3-二溴苯3.4g及四氢呋喃30ml的混合溶液中滴加正丁基锂(1.6M己烷溶液)8.4ml。于0℃搅拌1小时后,于0℃滴加至中间体A 3.8g及四氢呋喃30ml的混合液中。冷却至室温后,利用二氯甲烷对反应溶液进行萃取,留下100ml溶剂,进行蒸发。向所得到的溶液中加入二氧化锰8.0g,于室温搅拌4小时后,加入硫酸镁并进行滤取,通过蒸发而将溶剂除去。利用硅胶柱色谱法对所得到的固体进行纯化,通过蒸发而将溶剂除去,对所得到的固体进行真空干燥,得到2.9g的中间体B。

[0222] 接下来,在氮气流下,在回流下对中间体B1.0g、3,5-二苯基苯硼酸0.62g、二氯双(三苯基膦)钯二氯化物50mg、1.5M磷酸三钾水溶液5ml、及二甲氧基乙烷20ml的混合溶液进行7小时加热搅拌。冷却至室温后,加入水并进行过滤,利用甲醇进行洗涤,进行真空干燥。对于所得到的固体,使用活性炭进行催化剂的去除,通过蒸发而将溶剂除去,利用甲苯、甲醇对所得到的固体进行洗涤后,进行真空干燥,得到0.6g的化合物1。

[0223] [化学式39]



[0224]



[0225] 对于所得到的化合物1,使用油扩散泵,在 $1 \times 10^{-3}$ Pa的压力下,于约320℃进行升华纯化。升华纯化前后的化合物1的HPLC纯度(测定波长254nm处的面积%)均为99.9%。

[0226] 升华纯化后,通过质谱(MS)分析及 $^1\text{H-NMR}$ 分析而鉴定了化合物1的结构。以下示出其分析结果。

[0227] MS(m/z): 617 [M+H]<sup>+</sup>

[0228]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7.95-8.11 (m, 3H), 7.55-7.88 (m, 12H), 7.27-7.48 (m, 9H), 2.77 (s, 6H), 2.53 (s, 6H)。

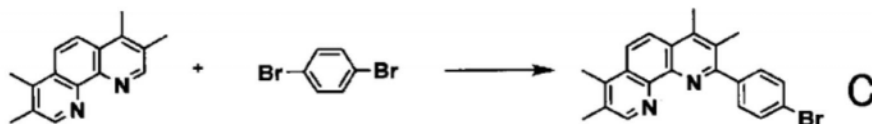
[0229] 通过前述的方法对耐热性进行了评价,结果,HPLC纯度在耐热试验前后均为99%。

[0230] 实施例2

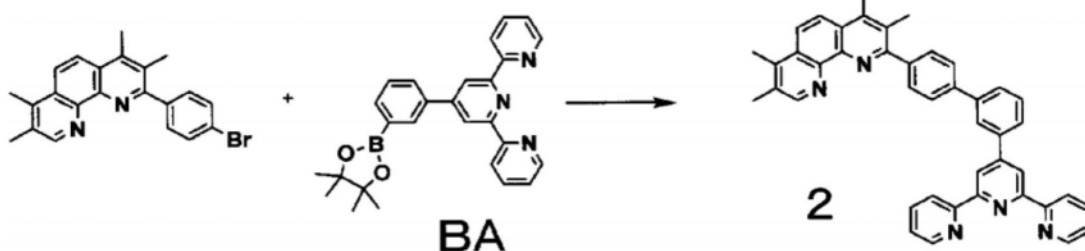
[0231] 在氮气流下,于0℃向1,4-二溴苯3.2g及四氢呋喃20ml的混合溶液中滴加正丁基锂(1.6M己烷溶液)7.8ml。于0℃搅拌1小时后,于0℃滴加至3,4,7,8-四甲基-1,10-菲咯啉2.6g及四氢呋喃20ml的混合液中。冷却至室温后,利用二氯甲烷对反应溶液进行萃取,留下100ml溶剂,进行蒸发。向所得到的溶液中加入二氧化锰5.0g,于室温搅拌4小时后,加入硫酸镁并进行滤取,通过蒸发而将溶剂除去。利用硅胶柱色谱法对所得到的固体进行纯化,通过蒸发而将溶剂除去,对所得到的固体进行真空干燥,得到3.5g的中间体C。

[0232] 接下来,在氮气流下,在回流下对中间体C1.6g、硼酸酯BA 1.8g、二氯双(三苯基膦)二氯化物80mg、1.5M磷酸三钾水溶液7ml、及1,4-二噁烷40ml的混合溶液进行3小时加热搅拌。冷却至室温后,加入水并进行过滤,利用甲醇进行洗涤,进行真空干燥。对于所得到的固体,使用活性炭进行催化剂的去除,通过蒸发而将溶剂除去,利用甲苯、甲醇对所得到的固体进行洗涤后,进行真空干燥,得到1.1g的化合物2。

[0233] [化学式40]



[0234]



[0235] 对于所得到的化合物2,使用油扩散泵,在 $1 \times 10^{-3}$ Pa的压力下,于约360℃进行升华纯化。升华纯化前后的化合物2的HPLC纯度(测定波长254nm处的面积%)均为99.9%。

[0236] 升华纯化后,通过质谱(MS)分析及 $^1\text{H-NMR}$ 分析而鉴定了化合物2的结构。以下示出其分析结果。

[0237] MS(m/z): 620 [M+H]<sup>+</sup>

[0238]  $^1\text{H-NMR}$  (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 8.93 (s, 1H), 8.82 (s, 2H), 8.72-8.76 (m, 2H), 8.69 (d, 2H, J=7.6Hz), 8.64 (s, 1H, J=2.0Hz), 8.66 (d, 2H, J=5.6Hz), 7.85-7.92 (m, 3H), 7.74-7.83 (m, 5H), 7.62 (t, 1H, J=8.0Hz), 7.34-7.37 (m, 2H), 2.78 (s, 3H), 2.69 (s, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.52

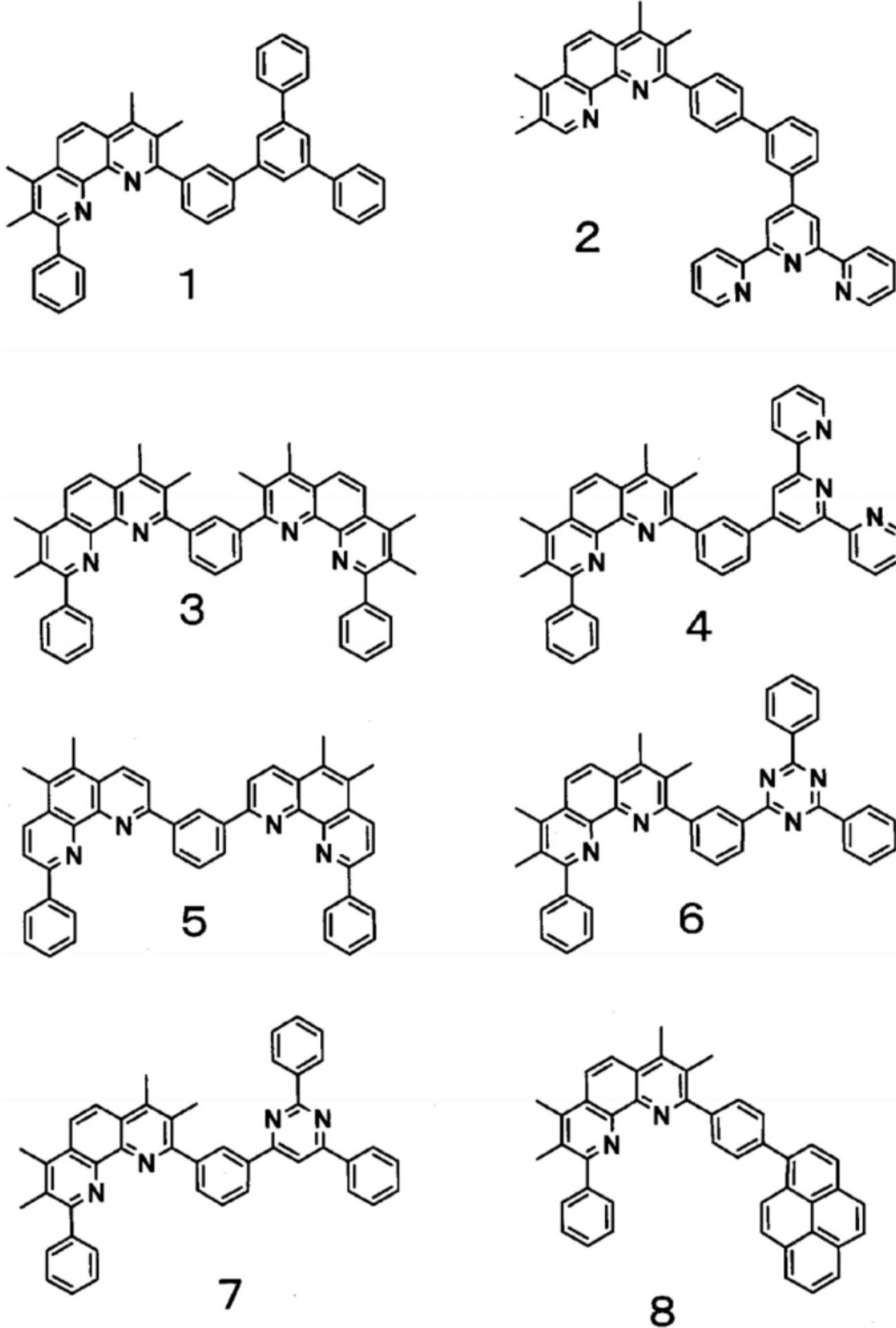
(s, 3H)。

[0239] 通过前述的方法对耐热性进行了评价,结果,HPLC纯度在耐热试验前后均为99%。

[0240] 实施例3~19、比较例1~5

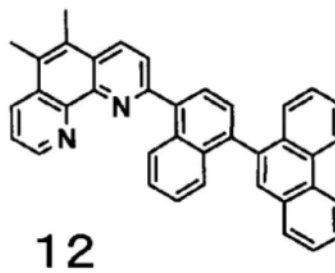
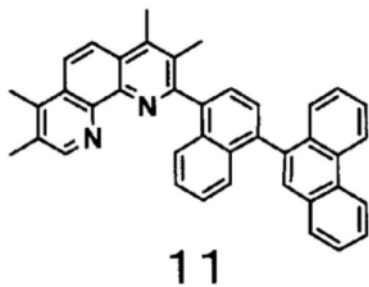
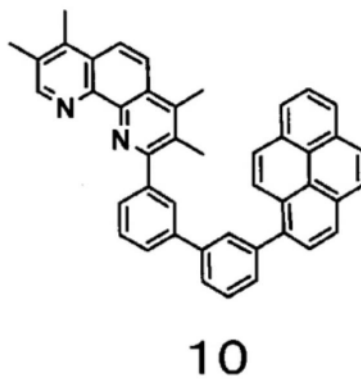
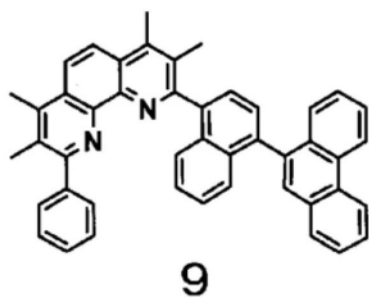
[0241] 使用表1中记载的化合物,除此以外,与实施例1同样地操作,对耐热性进行了评价。将各实施例及比较例的结果示于表1。需要说明的是,化合物1~24为以下所示的化合物。

[0242] [化学式41]

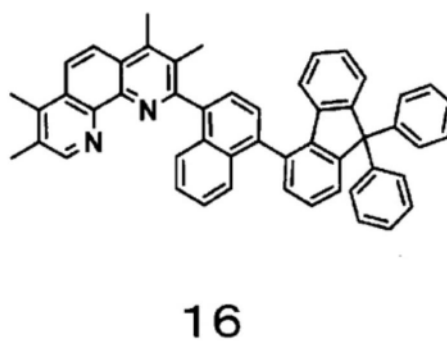
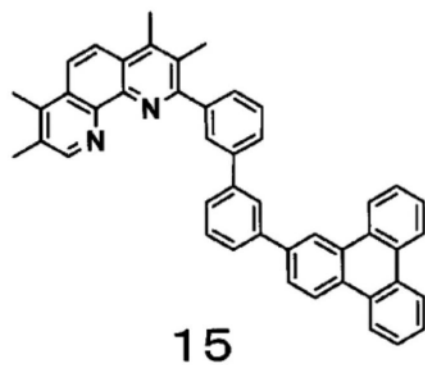
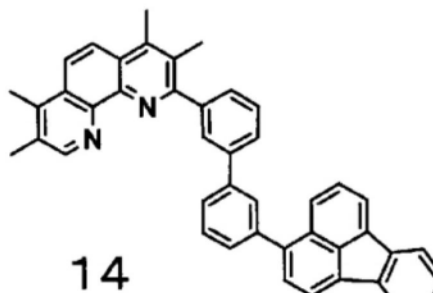
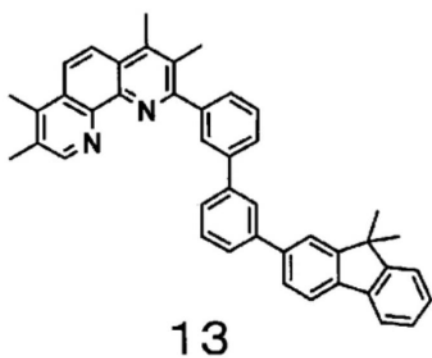


[0243]

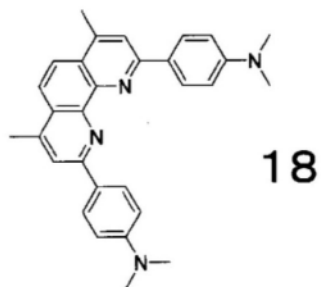
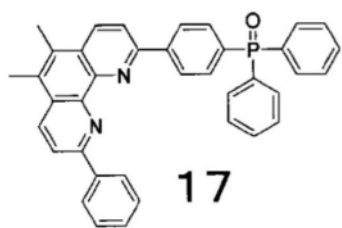
[0244] [化学式42]



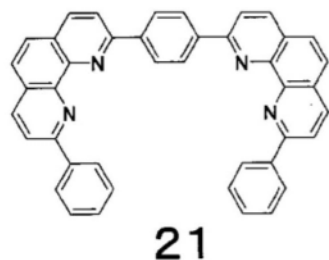
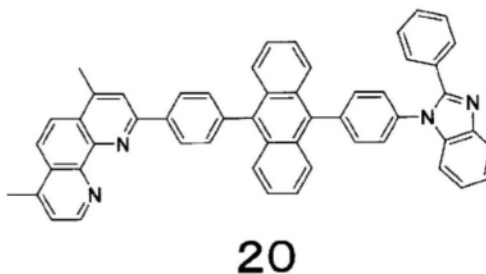
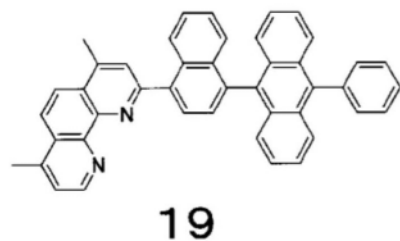
[0245]



[0246] [化学式43]

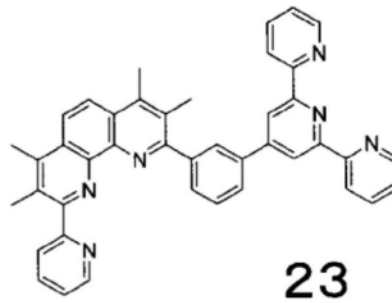
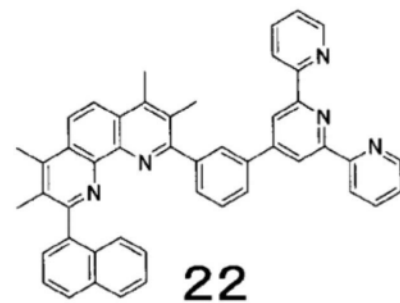


[0247]

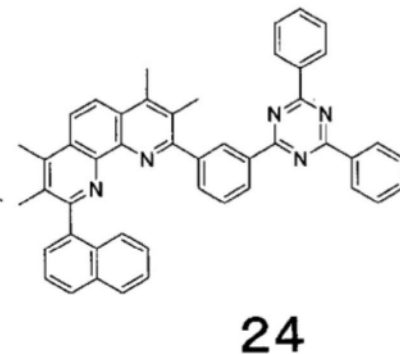


[0248]

[化学式44]



[0249]



[0250]

[表1]

[0251]

[表1]

[0252]

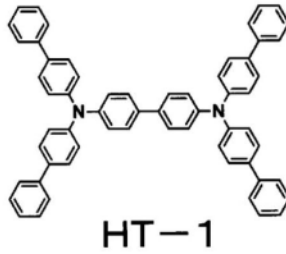
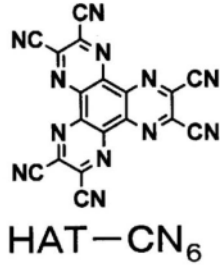
	化合物	耐热试验前纯度 (%)	耐热试验后纯度 (%)
实施例1	化合物1	99	99
实施例2	化合物2	99	99
实施例3	化合物3	99	99
实施例4	化合物4	99	99
实施例5	化合物5	99	99
实施例6	化合物6	99	99
实施例7	化合物7	99	99
实施例8	化合物8	99	99
实施例9	化合物9	99	99
实施例10	化合物10	99	99
实施例11	化合物11	99	99
实施例12	化合物12	99	99
实施例13	化合物13	99	99
实施例14	化合物14	99	99
实施例15	化合物15	99	99
实施例16	化合物16	99	99
实施例17	化合物22	99	99
实施例18	化合物23	99	99
实施例19	化合物24	99	99
比较例1	化合物17	99	98
比较例2	化合物18	99	97
比较例3	化合物19	99	97
比较例4	化合物20	99	97
比较例5	化合物21	99	96

[0253] 实施例20

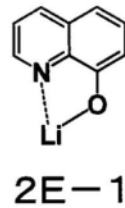
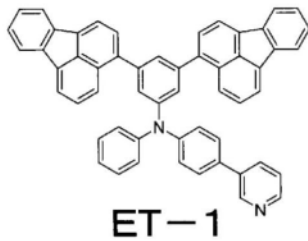
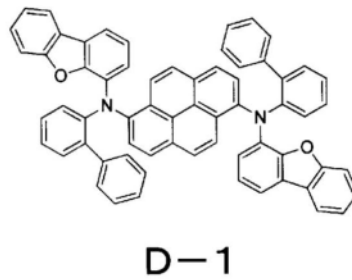
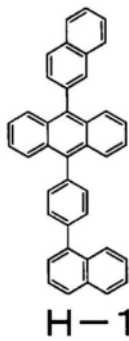
[0254] 将作为阳极的沉积有165nm的ITO透明导电膜的玻璃基板 (Ge omatec (株) 制, 11  $\Omega/\square$ , 溅射品) 切割成38mm $\times$ 46mm, 进行蚀刻。使用“Semico Clean”56 (商品名, Furuuchi Chemical (株) 制) 对所得到的基板进行15分钟超声波洗涤后, 利用超纯水进行洗涤。针对该基板, 在即将制作元件之前进行1小时UV-臭氧处理, 设置于真空蒸镀装置内, 进行排气直至装置内的真空度成为 $5 \times 10^{-4}$ Pa以下。利用电阻加热法, 首先蒸镀5nm的HAT-CN<sub>6</sub>作为空穴注入层, 接着蒸镀50nm的HT-1作为空穴传输层。接下来, 作为发光层, 将主体材料H-1、掺杂剂材料D-1的混合层以掺杂浓度成为5重量%的方式蒸镀成20nm的厚度。接下来, 作为电子传输层, 将ET-1和2E-1以蒸镀速度比为ET-1:2E-1=1:1的方式蒸镀成35nm的厚度。接下来, 作为电子注入层, 将化合物1和作为掺杂剂的金属元素Li以蒸镀速度比为化合物1:Li=99:1的方式蒸镀10nm。然后, 蒸镀60nm的铝从而制成阴极, 制作5mm $\times$ 5mm见方的有机EL元件。

[0255] 对于该有机EL元件,通过前述的方法进行了评价,结果,初始驱动电压为4.35V,外量子效率(发光效率)为5.55%,耐久寿命为980小时,在室温下进行了100小时驱动时的电压上升量为0.014V。需要说明的是,HAT-CN<sub>6</sub>、HT-1、H-1、D-1、ET-1及2E-1为以下所示的化合物。

[0256] [化学式45]



[0257]



[0258] 实施例21~38、比较例6~10

[0259] 如表2中记载的那样变更所使用的化合物,除此以外,与实施例20同样地操作,制作有机EL元件。将各实施例及比较例的结果示于表2。

[0260] [表2]

[0261] [表2]

[0262]

	化合物	发光效率		耐久寿命	
		初始驱动电压 (V)	外量子效率 (%)	亮度自初始亮度降低20%的时间 (h)	100小时驱动后的电压上升量 (V)
实施例20	化合物1	4.35	5.55	980	0.014
实施例21	化合物2	4.13	5.68	960	0.006
实施例22	化合物3	4.03	5.80	1020	0.001
实施例23	化合物4	4.03	5.70	1070	0.001
实施例24	化合物5	4.05	5.70	1050	0.002
实施例25	化合物6	4.20	5.65	1020	0.008
实施例26	化合物7	4.22	5.60	1000	0.008
实施例27	化合物8	4.34	5.53	970	0.010
实施例28	化合物9	4.40	5.48	980	0.012
实施例29	化合物10	4.41	5.31	940	0.015
实施例30	化合物11	4.43	5.30	930	0.013
实施例31	化合物12	4.51	5.21	960	0.015
实施例32	化合物13	4.47	5.28	960	0.014
实施例33	化合物14	4.41	5.31	980	0.014
实施例34	化合物15	4.62	5.27	970	0.017
实施例35	化合物16	4.53	5.25	950	0.015
实施例36	化合物22	4.09	5.71	1050	0.001
实施例37	化合物23	4.08	5.70	1030	0.002
实施例38	化合物24	4.25	5.63	1020	0.009
比较例6	化合物17	4.20	4.41	700	0.100
比较例7	化合物18	4.20	4.00	500	0.185
比较例8	化合物19	4.20	4.31	650	0.110
比较例9	化合物20	4.20	4.62	670	0.121
比较例10	化合物21	4.20	5.50	880	0.040

[0263] 实施例39

[0264] 将作为阳极的沉积有165nm的ITO透明导电膜的玻璃基板 (Ge omatec (株) 制, 11  $\Omega/\square$ , 溅射品) 切割成38mm $\times$ 46mm, 进行蚀刻。使用“Semico Clean”56 (商品名, Furuuchi Chemical (株) 制) 对所得到的基板进行15分钟超声波洗涤后, 利用超纯水进行洗涤。针对该基板, 在即将制作元件之前进行1小时UV-臭氧处理, 设置于真空蒸镀装置内, 进行排气直至装置内的真空度成为 $5 \times 10^{-4}$ Pa以下。利用电阻加热法, 首先蒸镀5nm的HAT-CN<sub>6</sub>作为空穴注入层。接着, 在空穴注入层上形成包含空穴传输层、发光层及电子传输层的发光单元 (第一发光单元)。

[0265] 具体而言, 蒸镀50nm的HT-1作为空穴传输层, 接下来, 作为发光层, 将主体材料H-1、掺杂剂材料D-1的混合层以掺杂浓度成为5重量%的方式蒸镀成20nm的厚度, 接下来, 作为电子传输层, 将ET-1和2E-1以蒸镀速度比为ET-1:2E-1=1:1的方式蒸镀成35nm的厚度。

[0266] 在第一发光单元上,作为N型电荷产生层,将化合物1和作为掺杂剂的金属元素Li以蒸镀速度比为化合物1:Li=99:1的方式蒸镀10nm,接下来,蒸镀10nm的HAT-CN<sub>6</sub>作为P型电荷产生层。

[0267] 紧接着电荷产生层,与第一发光单元同样地形成第二发光单元。然后,作为电子注入层,将化合物1和作为掺杂剂的金属元素Li以蒸镀速度比为化合物1:Li=99:1的条件蒸镀10nm,接着,蒸镀60nm的铝从而制成阴极,制作5mm×5mm见方的有机EL元件。

[0268] 对于该有机EL元件,通过前述的方法进行了评价,结果,初始驱动电压为8.81V,亮度为1610cd/m<sup>2</sup>,耐久寿命为2400小时。

[0269] 实施例40~60、比较例11~15

[0270] 如表3中记载的那样变更所使用的化合物及金属元素,除此以外,与实施例39同样地操作,制作有机EL元件。将各实施例及比较例的结果示于表3。

[0271] [表3]

[0272] [表3]

	N型电荷产生层化合物	N型电荷产生层掺杂剂	发光效率		耐久寿命
			初始驱动电压 (V)	亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	亮度自初始亮度降低20%的时间 (h)
实施例39	化合物1	Li	8.81	1610	2400
实施例40	化合物2	Li	8.31	1650	2350
实施例41	化合物3	Li	8.19	1700	2500
实施例42	化合物4	Li	8.51	1680	2440
实施例43	化合物5	Li	8.30	1710	2450
实施例44	化合物6	Li	8.51	1680	2440
实施例45	化合物7	Li	8.54	1670	2430
实施例46	化合物8	Li	8.80	1600	2360
实施例47	化合物9	Li	8.93	1570	2380
实施例48	化合物10	Li	8.90	1580	2320
实施例49	化合物11	Li	8.92	1550	2300
实施例50	化合物12	Li	9.05	1570	2340
实施例51	化合物13	Li	8.94	1570	2350
实施例52	化合物14	Li	8.88	1580	2360
实施例53	化合物15	Li	9.10	1560	2330
实施例54	化合物16	Li	9.15	1550	2300
实施例55	化合物22	Li	8.32	1700	2450
实施例56	化合物23	Li	8.28	1720	2500
实施例57	化合物24	Li	8.55	1700	2400
实施例58	化合物1	Yb	8.65	1610	2340
实施例59	化合物2	Yb	8.21	1640	2410
实施例60	化合物3	Yb	8.09	1680	2400
比较例11	化合物17	Li	11.05	1120	1520
比较例12	化合物18	Li	11.51	1000	1030
比较例13	化合物19	Li	10.73	1050	1430
比较例14	化合物20	Li	10.85	1200	1370
比较例15	化合物21	Li	8.63	1650	1870

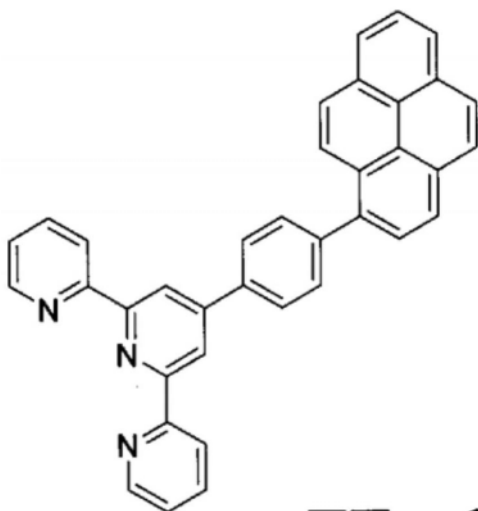
[0273]

[0274] 实施例61

[0275] 在电子传输层的形成中,使用化合物1来代替ET-1,以及,在N型电荷产生层的形成中,使用ET-2来代替化合物1,除此以外,与实施例33同样地操作,制作有机EL元件。需要说明的是,ET-2为以下所示的化合物。

[0276] [化学式46]

[0277]



## ET-2

[0278] 对于该有机EL元件,通过前述的方法进行了评价,结果,初始驱动电压为8.83V,亮度为1600cd/m<sup>2</sup>,耐久寿命为2410小时。

[0279] 实施例62~79、比较例16~20

[0280] 如表4中记载的那样变更所使用的化合物,除此以外,与实施例61同样地操作,制作有机EL元件。将各实施例及比较例的结果示于表4。

[0281] [表4][表4]

[0282]

	电子传输层 化合物	发光效率		耐久寿命
		初始 驱动电压 (V)	亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	亮度自初始 亮度降低 20%的时间 (h)
实施例61	化合物1	8.83	1600	2410
实施例62	化合物2	8.30	1630	2330
实施例63	化合物3	8.25	1740	2500
实施例64	化合物4	8.23	1720	2490
实施例65	化合物5	8.34	1700	2430
实施例66	化合物6	8.50	1640	2420
实施例67	化合物7	8.57	1680	2400
实施例68	化合物8	8.82	1580	2380
实施例69	化合物9	8.90	1550	2370
实施例70	化合物10	8.88	1570	2300
实施例71	化合物11	8.90	1530	2300
实施例72	化合物12	9.02	1580	2330
实施例73	化合物13	8.93	1600	2340
实施例74	化合物14	8.88	1590	2370
实施例75	化合物15	9.08	1580	2320
实施例76	化合物16	9.13	1540	2310
实施例77	化合物22	8.30	1740	2450
实施例78	化合物23	8.25	1700	2420
实施例79	化合物24	8.60	1650	2400
比较例16	化合物17	11.10	1200	1600
比较例17	化合物18	11.78	1110	1150
比较例18	化合物19	10.66	1080	1380
比较例19	化合物20	10.90	1190	1400
比较例20	化合物21	8.65	1640	1900