



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101341115 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 06

(21) 申请号 200680048107. 7

(22) 申请日 2006. 12. 15

(30) 优先权数据

366558/2005 2005. 12. 20 JP

166200/2006 2006. 06. 15 JP

315716/2006 2006. 11. 22 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 19

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/325668 2006. 12. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02007/072952 EN 2007. 06. 28

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 山田直树 根岸千花 冲中启二

中须三奈子

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

C07C 211/61 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1571763 A, 2005. 01. 26,

审查员 李满宇

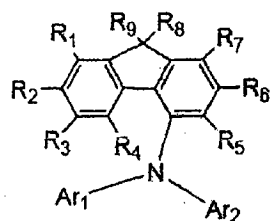
权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 1 页

(54) 发明名称

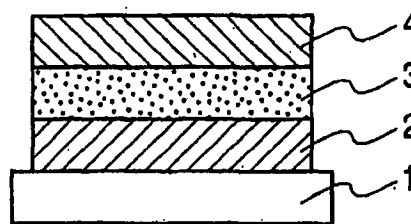
4-氨基茈化合物和有机发光器件

(57) 摘要

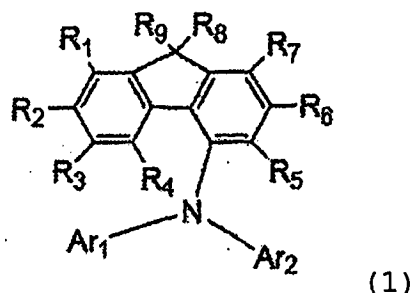
本发明提供发光性能优异的化合物和具有该化合物的有机发光器件。该化合物是由以下通式 (1) 表示的 4-氨基茈化合物：



(1)。



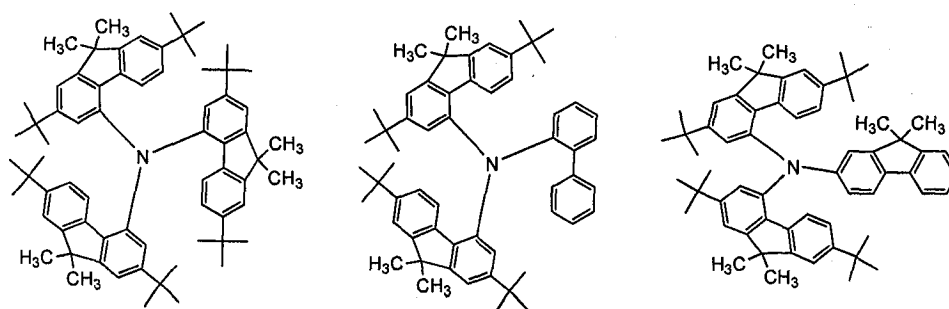
1. 由以下通式 (1) 表示的 4-氨基茚化合物：

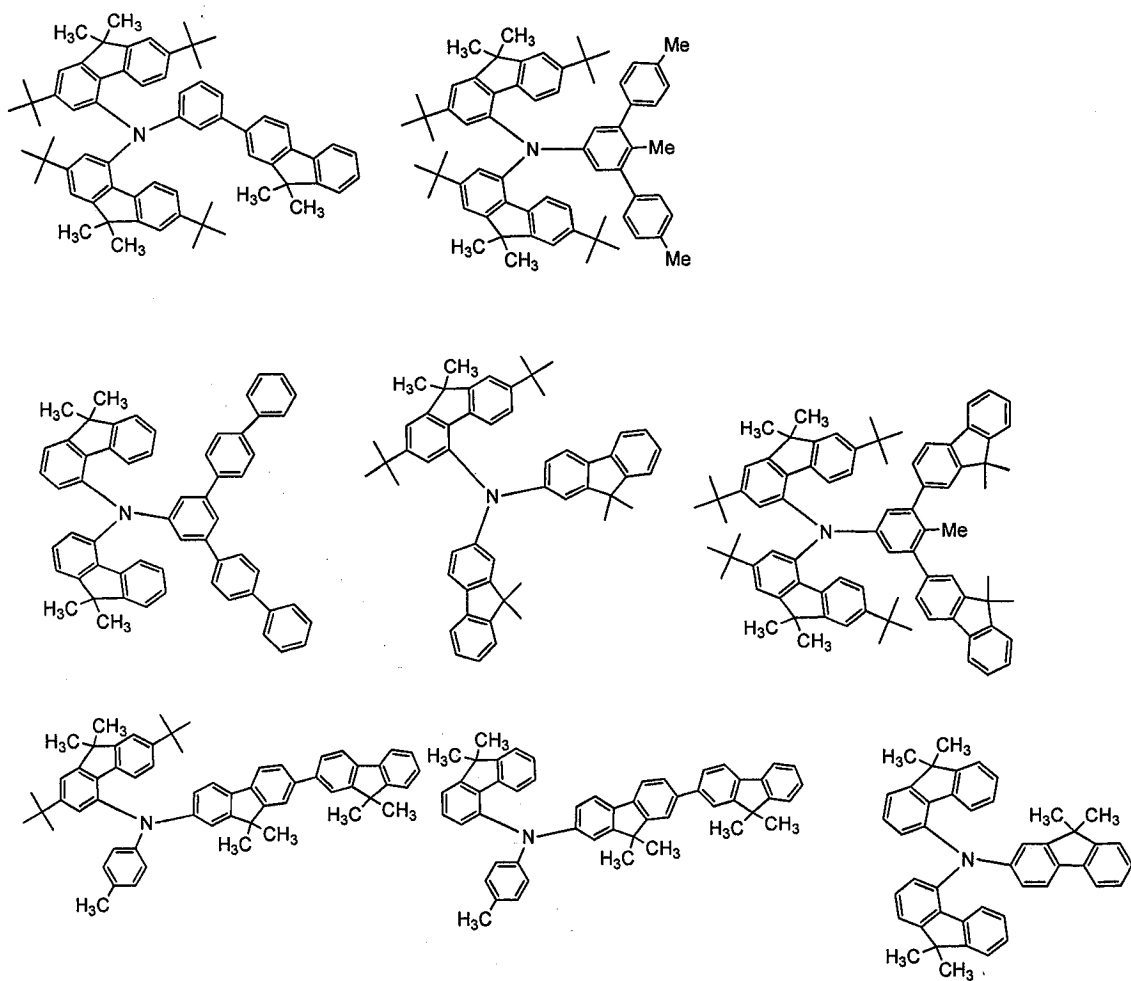


其中 Ar_1 表示与 2 或 4 位键接的取代或未取代的茚基, 该茚基可具有卤素原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、仲丁基、苯基、联苯基、萘基、三联苯基或茚基作为取代基; Ar_2 表示芳基、或杂环基, Ar_2 表示的芳基为苯基、萘基、三联苯基、茚基和茱基中的任一个, Ar_2 表示的芳基可具有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、仲丁基作为取代基, 该杂环基为吡啶基; R_1 至 R_9 各自表示氢原子、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、仲丁基、芳基、杂环基、氰基或卤素基团, 并且可以彼此相同或不同, R_1 至 R_9 表示的芳基为苯基、萘基、三联苯基、茚基和茱基中的任一个, R_1 至 R_9 表示的芳基可具有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、仲丁基作为取代基, 该杂环基为吡啶基。

2. 根据权利要求 1 的 4-氨基茚化合物, 其中在通式 (1) 中, Ar_1 表示与 4 位键接的取代或未取代的茚基。

3. 根据权利要求 1 的 4-氨基茚化合物, 其由以下结构式的任一个表示：





4. 有机发光器件,其包括:

由阳极和阴极组成的一对电极;和

含有有机化合物并且插在该一对电极之间的层,

其中该含有有机化合物的层含有至少一种根据权利要求1的化合物。

5. 有机发光器件,其包括:

由阳极和阴极组成的一对电极;和

含有有机化合物并且插在该一对电极之间的层,

其中该含有有机化合物的层是含有至少一种根据权利要求1的化合物的空穴传输区。

6. 有机发光器件,其包括:

由阳极和阴极组成的一对电极;和

各自含有有机化合物的多个层,该多个层插在该一对电极之间,其中:

该多个层包括

发光层,

在该发光层的阳极侧上与该发光层相邻的第二空穴传输层,和

在该第二空穴传输层的阳极侧上与该第二空穴传输层相邻的第一空穴传输层,该第一空穴传输层含有根据权利要求1的4-氨基苄化合物;和

该第二空穴传输层含有根据权利要求1的4-氨基苄化合物,其中该第一空穴传输层和该第二空穴传输层具有彼此不同的化合物。

4-氨基苄化合物和有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及新型 4-氨基苄化合物和有机发光器件。

背景技术

[0002] 有机发光器件是包括薄膜的器件,该薄膜含有荧光性有机化合物或磷光性有机化合物并且插在阳极和阴极之间。

[0003] 另外,从各个电极注入空穴和电子,由此产生荧光性化合物或磷光性化合物的激子。当该激子返回至其基态时发射光。

[0004] 有机发光器件的最近发展是显著的,并且由于下述原因该器件显示其用于广泛用途的潜能。该器件在低外加电压下显示高亮度。此外,该器件具有各种发光波长。另外,该器件可以是具有高速响应性的薄型轻质发光器件。

[0005] 然而,目前,需要具有更高亮度的光输出或者更高转换效率。此外,该有机发光器件在耐久性方面仍有许多问题。例如,该器件由于长期使用而随时间变化,并且由于含有氧、湿气等的大气气体而劣化。

[0006] 另外,在假定将该器件用于例如全色显示器的情形下,该器件必须发射各自具有良好色纯度的蓝光、绿光和红光。然而,关于蓝光、绿光和红光各自的色纯度的问题还没有得到充分的解决。

[0007] 此外,在日本专利申请公开 No. H11-144875、H11-224779、H11-288783 和 2001-39933 中公开了各自使用苄化合物的材料和有机发光器件的实例。然而,在那些文献中描述的每个器件都具有低外部量子效率和不足的耐久寿命。

[0008] 此外,在日本专利申请公开 No. H04-220995、2002-324678、H05-234681 和 H05-009471 中公开了各自使用芳族叔胺衍生物的材料和有机发光器件的实例。

发明内容

[0009] 本发明的目的是提供新型 4-氨基苄化合物。

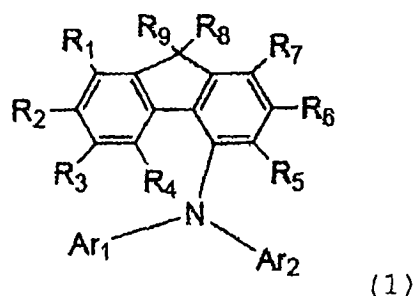
[0010] 本发明的另一个目的是提供使用 4-氨基苄化合物并且具有极高的效率和高亮度的光输出的有机发光器件。本发明的另一个目的是提供具有极高的耐久性的有机发光器件。

[0011] 本发明的另一个目的是提供能够用相对低的成本容易地进行生产的有机发光器件。

[0012] 即,本发明提供:

[0013] 1) 由以下通式 (1) 表示的 4-氨基苄化合物:

[0014]



[0015] 其中 Ar_1 表示与 2 或 4 位键接的取代或未取代的苄基, Ar_2 表示取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基, R_1 至 R_9 各自表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、氰基或卤素基团, 并且可以彼此相同或不同, 或者可以彼此键接而形成环;

[0016] 2) 根据段落 (1) 的 4-氨基苄化合物, 其中, 在通式 (1) 中, Ar^1 表示与 4 位键接的取代或未取代的苄基, 并且 Ar^2 表示取代或未取代的苄基;

[0017] 3) 根据段落 (1) 的 4-氨基苄化合物, 其中, 在通式 (1) 中, Ar_1 表示与 4 位键接的取代或未取代的苄基, 并且 Ar_2 表示取代或未取代的苄基;

[0018] 4) 有机发光器件, 包括:

[0019] 由阳极和阴极组成的一对电极; 和

[0020] 含有有机化合物并且插在该一对电极之间的层,

[0021] 其中该含有有机化合物的层含有至少一种根据段落 1) 的化合物;

[0022] 5) 有机发光器件, 包括:

[0023] 由阳极和阴极组成的一对电极; 和

[0024] 含有有机化合物并且插在该一对电极之间的层,

[0025] 其中该含有有机化合物的层是含有至少一种根据段落 1) 的化合物的空穴传输区;

[0026] 6) 有机发光器件, 包括:

[0027] 由阳极和阴极组成的一对电极; 和

[0028] 含有有机化合物并且插在该一对电极之间的层,

[0029] 其中该含有有机化合物的层是含有至少一种根据段落 1) 的化合物的发光层;

[0030] 7) 有机发光器件, 包括:

[0031] 由阳极和阴极组成的一对电极; 和

[0032] 各自含有有机化合物的多个层, 该多个层插在该一对电极之间, 其中:

[0033] 该多个层包括

[0034] 发光层,

[0035] 在该发光层的阳极侧上与该发光层相邻的第二空穴传输层, 和

[0036] 在该第二空穴传输层的阳极侧上与该第二空穴传输层相邻的第一空穴传输层, 该第一空穴传输层含有至少一种具有胺的化合物; 和

[0037] 该第二空穴传输层含有至少一种具有一个氮原子的叔胺化合物;

[0038] 8) 根据段落 7) 的有机发光器件, 其中该第一空穴传输层含有至少一种具有一个氮原子的叔胺化合物;

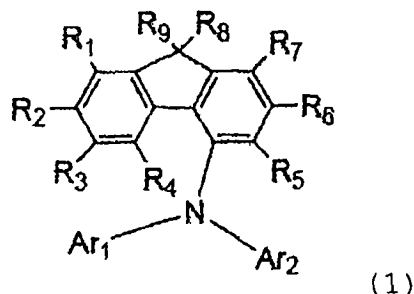
[0039] 9) 根据段落 7) 的有机发光器件, 其中该第一空穴传输层含有至少一种具有一个

氮原子的非环状叔胺化合物；

[0040] 10) 根据段落 (7) 的有机发光器件, 其中该第二空穴传输层含有至少一种具有一个氮原子的非环状叔胺化合物；

[0041] 11) 根据段落 7) 的有机发光器件, 其中该具有胺的化合物包含由以下通式 (1) 表示的 4-氨基苄化合物：

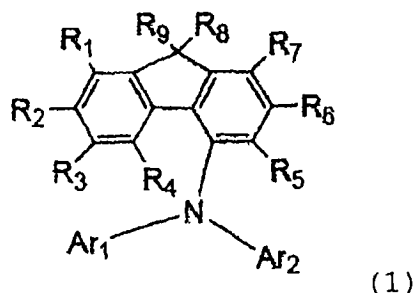
[0042]



[0043] 其中 Ar_1 表示与 2 或 4 位键接的取代或未取代的苄基, Ar_2 表示取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基, R_1 至 R_9 各自表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、氰基或卤素基团, 并且可以彼此相同或不同, 或者可以彼此键接而形成环；

[0044] 12) 根据段落 7) 的有机发光器件, 其中该第二空穴传输层含有至少一种由以下通式 (1) 表示的 4-氨基苄化合物：

[0045]



[0046] 其中 Ar_1 表示与 2 或 4 位键接的取代或未取代的苄基, Ar_2 表示取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基, R_1 至 R_9 各自表示氢原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、氰基或卤素基团, 并且可以彼此相同或不同, 或者可以彼此键接而形成环；

[0047] 13) 根据段落 7) 的有机发光器件, 其中具有一个氮原子并且存在于该第二空穴传输层中的叔胺化合物的带隙比该发光层中含量最高的化合物的带隙宽；和

[0048] 14) 根据段落 7) 的有机发光器件, 其中在该第一空穴传输层中含量最高的化合物的电离电位 Ip_1 、在该第二空穴传输层中含量最高的化合物的电离电位 Ip_2 和在该发光层中含量最高的化合物的电离电位 Ip_3 满足如下关系： $Ip_1 < Ip_2 < Ip_3$ 。

[0049] 本发明的由通式 (1) 表示的 4-氨基苄化合物具有优异的发光性能。此外, 使用该 4-氨基苄化合物的有机发光器件在低外加电压下高效率地发光。此外, 该器件提供优异的耐久性。

附图说明

- [0050] 图 1 是表示本发明中有机发光器件的实例的截面图。
- [0051] 图 2 是表示本发明中有机发光器件的另一个实例的截面图。
- [0052] 图 3 是表示本发明中有机发光器件的另一个实例的截面图。
- [0053] 图 4 是表示本发明中有机发光器件的另一个实例的截面图。

具体实施方式

- [0054] 通式 (1) 中的化合物的取代基的具体实例将在以下示出。
- [0055] 作为烷基, 可以给出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、仲丁基、辛基、1- 金刚烷基、2- 金刚烷基等。
- [0056] 作为芳烷基, 可以给出苄基、苯乙基等。
- [0057] 芳基的实例包括苯基、萘基、并环戊二烯基、茚基、萹基、蒽基、蒽基、indacenyl、蒽基、菲基、phenalenyl、荧蒽基、acephenanthryl、醋蒽基、苯并 [9, 10] 菲基、蒽基、并四苯基、蒽基、并五苯基、联苯基、三联苯基和芴基。
- [0058] 作为杂环基, 可以给出噻吩基、吡咯基、吡啶基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、三联噻吩基、呋唑基、吡啶基、菲酚基等。
- [0059] 作为卤素原子, 可以给出氟、氯、溴、碘等。
- [0060] 上述取代基可以具有的取代基的实例包括: 烷基例如甲基、乙基和丙基; 芳烷基例如苄基和苯乙基; 芳基例如苯基和联苯基; 杂环基例如噻吩基、吡咯基和吡啶基; 氨基例如二甲基氨基、二乙基氨基、二苄基氨基、二苯基氨基、二 (甲苯基) 氨基和二苯甲醚基氨基; 烷氧基例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和苯氧基; 和卤素原子例如氰基、苄基、氯、溴和碘。
- [0061] 本发明的芴化合物可以通过使用 4- 氨基芴衍生物或 4- 溴芴衍生物作为原材料来合成。此外, 那些原材料中的每一种可以参照 Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 97-103 (1986) 进行合成。
- [0062] 通式 (1) 表示的 4- 氨基芴化合物可以用作有机发光器件的材料。
- [0063] 在该有机发光器件中, 由通式 (1) 表示的 4- 氨基芴化合物可用于空穴传输层和发光层中的每一个。因此, 可以获得具有高发光效率和长寿命的器件。
- [0064] 此外, 当将由通式 (1) 表示的芴化合物用于发光层时, 可以将该化合物单独用于该发光层, 并且可以用作掺杂剂 (客体) 材料、荧光性材料和磷光性材料中每一种的主体材料。因此, 可以获得具有高色纯度、高发光效率和长寿命的器件。
- [0065] 当由通式 (1) 表示的 4- 氨基芴化合物的芴基的 4 位被氨基取代时, 可以以非平面方式设计整个分子。因此, 如实施例 12 至 30 和比较例中所示, 与 2- 氨基芴化合物提供的分子相比, 该 4- 氨基芴化合物提供具有更高无定形性能分子, 因此热稳定性高, 并且可以获得具有长寿命的器件。此外, 取代该芴基的 4 位的氨基上的每个取代基 (通式 (1) 中的 Ar₁ 和 Ar₂) 是芴基的情形是更优选的, 因为热稳定性进一步提高。上述氨基上的取代基 Ar₁ 是芴基并且在该芴基的 4 位上与该氨基上的氮原子键接的情形是更加优选的, 因为整个分子的非平面性得到提高, 热稳定性进一步提高, 并且可以获得具有长寿命的器件。
- [0066] 此外, 非平面分子设计提供具有宽带隙的空穴传输材料, 因此电子从发光层到空穴传输层的注入可以得到抑制, 并且在该发光层中产生的激子的能量向该空穴传输层的转移可以得到抑制。因此, 可以获得具有高效率的器件。

[0067] 将取代基引入到苄基或氨基使得能够容易调整 HOMO/LUMO 能级。因此,可以容易地设计空穴传输材料的分子,同时考虑到空穴从阳极到发光层的注入和传输之间的平衡。另外,可以将发光材料的发光颜色转换为蓝色、绿色或任何具有较长波长的颜色。

[0068] 此外,包括:由阳极和阴极组成的一对电极;和含有有机化合物并且插在该一对电极之间的层的有机发光器件可以包括含有例如酞菁铜(CuPc)或氟化碳(CFx)的层,由该层可以预期从该阳极注入空穴的性能上的改进。

[0069] 已经基于上述论述通过分子设计实现了本发明。

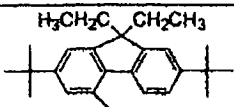
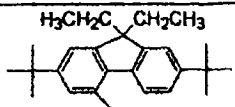
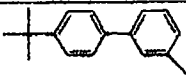
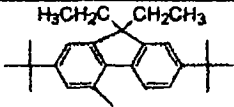
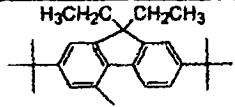
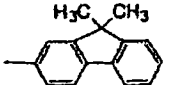
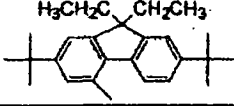
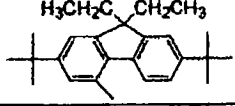
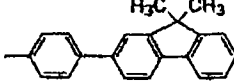
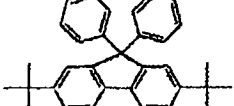
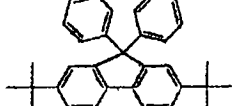
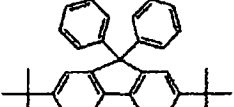
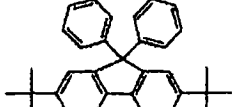
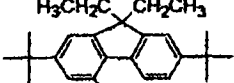
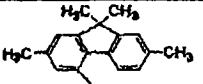
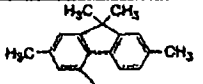
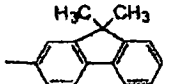
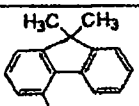
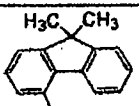
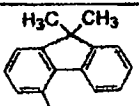
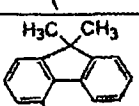
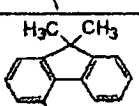
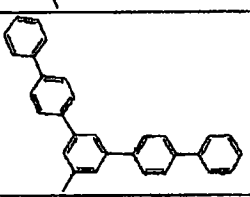
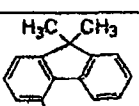
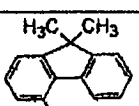
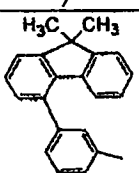
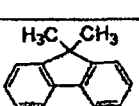
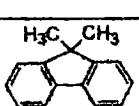
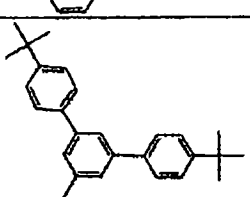
[0070] 在下文中,将详细地描述本发明。

[0071] 上述通式(1)中的化合物的具体实例在以下示出。然而,本发明不限于这些实例。此外,示例性化合物 1 到 69 的任一组合可以用作 Ar₁ 和 Ar₂ 的组合。

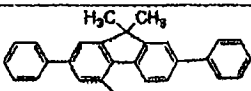
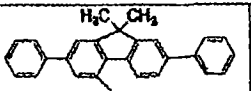
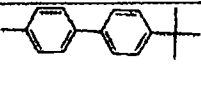
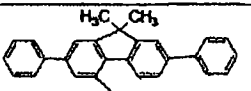
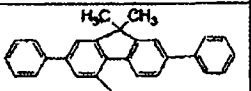
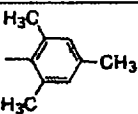
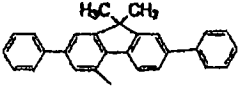
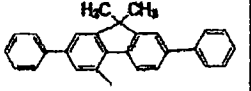
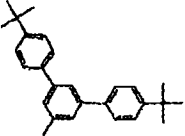
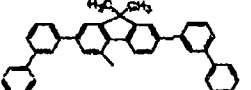
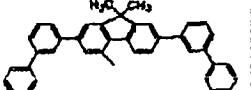
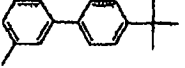
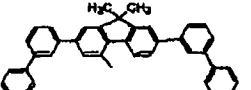
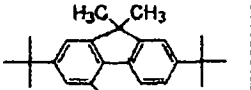
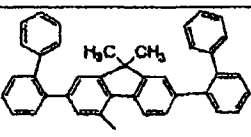
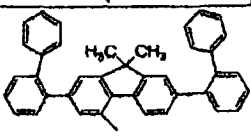
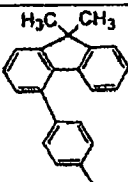
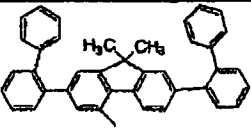
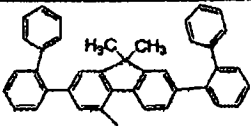
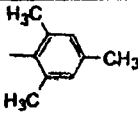
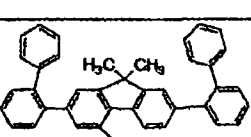
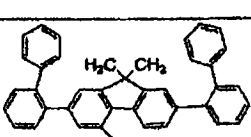
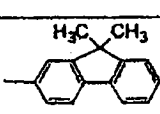
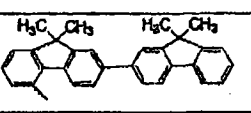
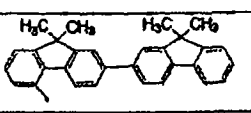
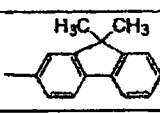
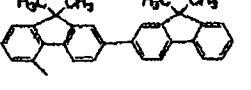
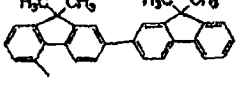
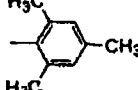
化合物 No.	苄基	A r 1	A r 2
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			
10			

[0072]

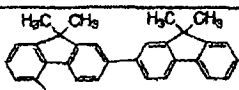
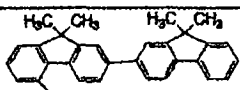
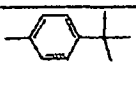
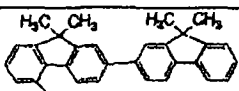
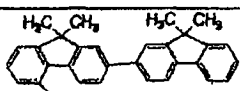
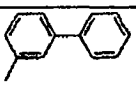
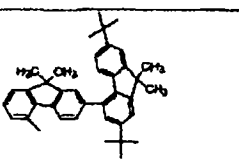
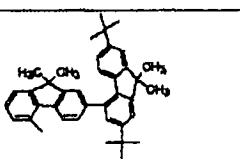
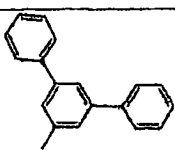
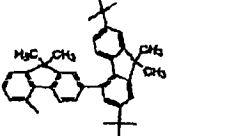
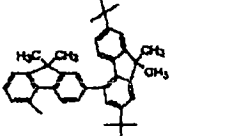
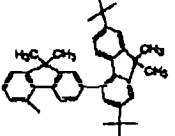
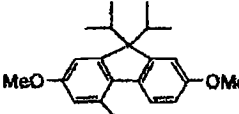
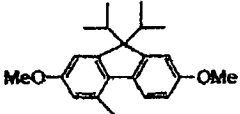
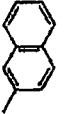
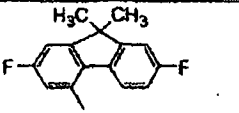
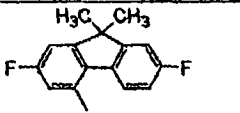
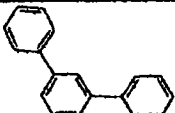
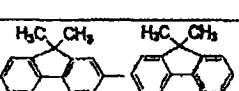
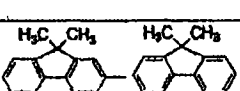
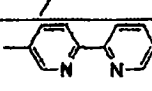
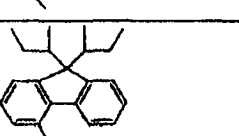
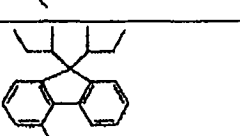
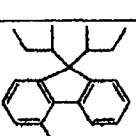
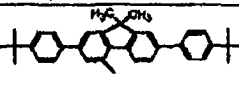
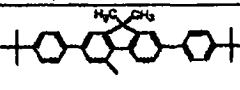
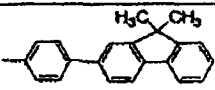
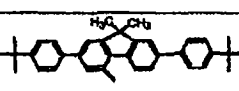
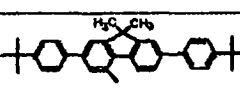
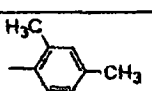
[0073]

1 1			
1 2			
1 3			
1 4			
1 5			
1 6			
1 7			
1 8			
1 9			
2 0			

[0074]

2 1			
2 2			
2 3			
2 4			
2 5			
2 6			
2 7			
2 8			
2 9			
3 0			

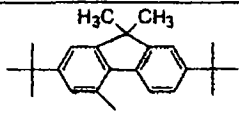
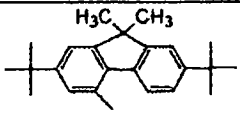
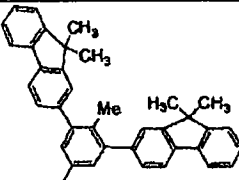
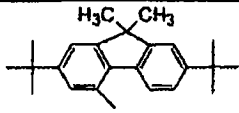
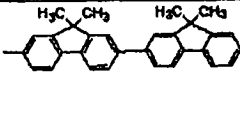
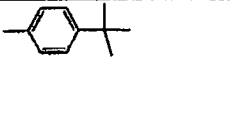
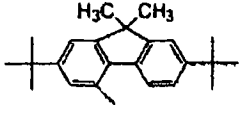
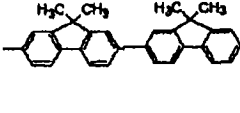
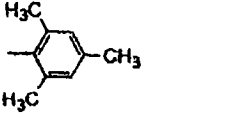
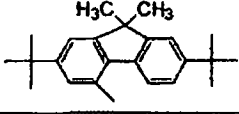
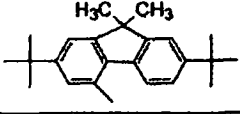
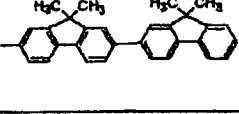
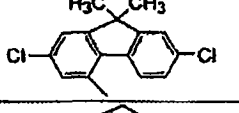
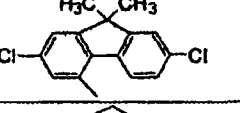
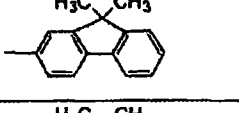
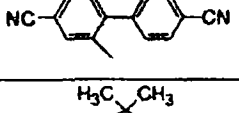
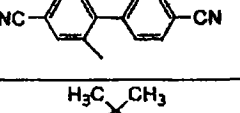
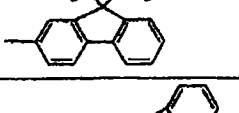
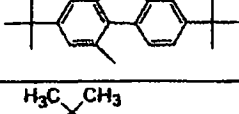
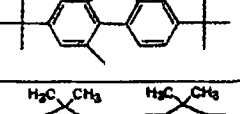
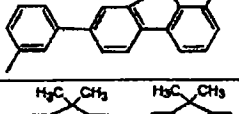
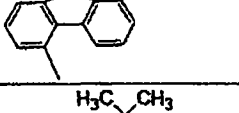
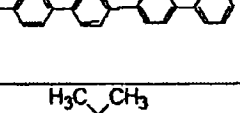
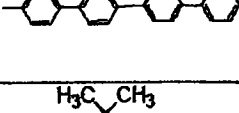
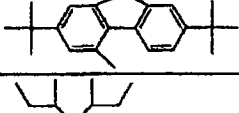
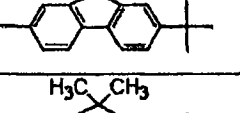
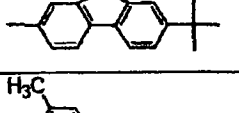
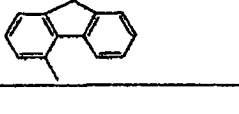
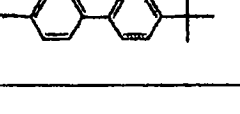
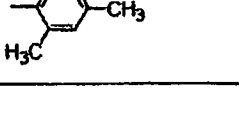
[0075]

3 1			
3 2			
3 3			
3 4			
3 5			
3 6			
3 7			
3 8			
3 9			
4 0			

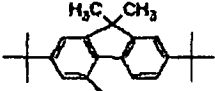
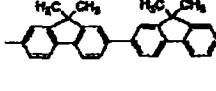
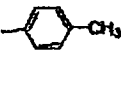
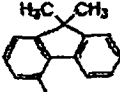
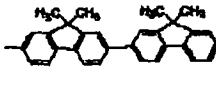
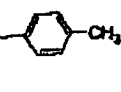
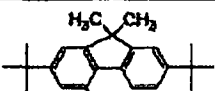
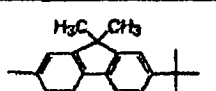
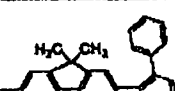
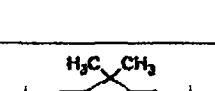
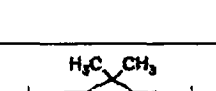
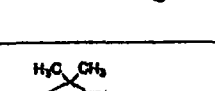
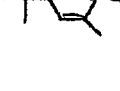
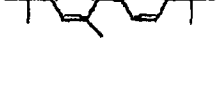
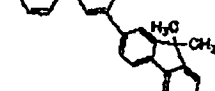
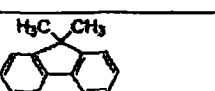
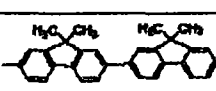
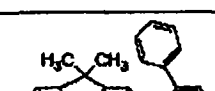
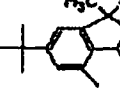
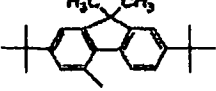
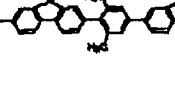
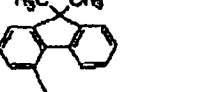
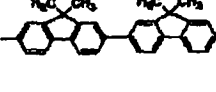
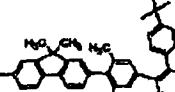
4 1			
4 2			
4 3			
4 4			
4 5			
4 6			
4 7			
4 8			
4 9			
5 0			

[0076]

[0077]

5 1			
5 2			
5 3			
5 4			
5 5			
5 6			
5 7			
5 8			
5 9			
6 0			

[0078]

6 1			
6 2			
6 3			
6 4			
6 5			
6 6			
6 7			
6 8			
6 9			

[0079] 接下来,将详细地描述本发明的有机发光器件。

[0080] 本发明的有机发光器件包括:由阳极和阴极组成的一对电极;和含有有机化合物并且插在该一对电极之间的层,其中该含有有机化合物的层含有至少一种由通式(1)表示的化合物。

[0081] 此外,在本发明中,在包括:由阳极和阴极组成的一对电极;和各自含有有机化合物的多个层(该多个层插在该一对电极之间)的有机发光器件中,层合第二空穴传输层以使其在有机发光层的阳极侧与该有机发光层相邻,另外,作为另一层层合第一空穴传输层以与该第二空穴传输层相邻。在此,第一和第二空穴传输层中的每一个都是具有优异的将空穴从该阳极传输到该发光层的能力的层。

[0082] 一般而言,层合两个空穴传输层,在与 i 阳极界面相邻的第一空穴传输层中使用具有与阳极的电离电位接近的电离电位的材料,在与 ii 发光层相邻的第二空穴传输层中使用具有宽带隙的材料。上述层 i 和 ii 分别对下列项 i' 和 ii' 产生效果,并且可以分别

推导出下列器件特性 i'' 并且 ii'' 。

[0083] i' : 将空穴从阳极注入有机层的性能的改进

[0084] ii' : 载流子和激子在该发光层中的截留

[0085] i'' : 驱动器件的电压的降低

[0086] ii'' : 外部量子效率的提高

[0087] 在本发明中, 该第二空穴传输层含有至少一种含一个叔胺骨架的化合物。首先, 叔胺骨架的存在可以提高空穴迁移率。另外, 将叔胺骨架的数目设定为 1 缩短共轭长度。这种缩短可用于在分子设计中扩宽带隙。在此, 本发明的由上述通式 (1) 表示的 4-氨基苄化合物构成非平面分子形状, 因此可以容易地获得具有更宽带隙的材料。因此, 可以在该发光层中有效地截留该发光层的载流子和激子。该截留对于该有机发光器件的外部量子效率的提高和对于驱动该器件的电压的降低是有效的。在此, 该第二空穴传输层可以仅由含一个胺骨架的化合物构成, 或可以含有任何其它的化合物。

[0088] 此外, 该第一空穴传输层含有至少一种含一个叔胺骨架的化合物。与具有 2 个或更多个叔胺骨架的化合物相比, 将叔胺骨架的数目设定为 1 有助于设计具有低分子量的分子。这种帮助在提供具有良好的沉积性能的材料或具有宽带隙的材料方面是有用的。具有宽带隙的化合物的应用不会抑制 (再吸收) 甚至是存在于该发光层并且发出具有短波长的光的掺杂剂 (客体) 的发光, 也不会导致该掺杂剂发光的效率的降低。此外, 该第一空穴传输层可以仅由含有一个非环状叔胺骨架的化合物构成, 或可以含有任何其它的化合物。

[0089] 此外, 该第一空穴传输层和该第二空穴传输层中的每一个优选含有至少一个非环状叔胺骨架的化合物。本文所使用的术语 "非环状叔胺" 是指其取代基不彼此键接并且不形成环的叔胺。该叔胺的取代基不彼此键接, 因此分子结构的旋转的自由度增加。这种增加在具有短共轭长度的分子的设计中是有用的。该第一空穴传输层的带隙的扩宽可以防止如上述情形下的再吸收。此外, 该第二空穴传输层的带隙的扩宽使得载流子和激子能够有效地在该发光层中被截留。

[0090] 此外, 本发明的由上述通式 (1) 表示的 4-氨基苄化合物优选作为形成该第一空穴传输层和该第二空穴传输层中的每一个的化合物引入。由于叔胺的 4 位被苄基取代, 该 4-氨基苄化合物具有比任何其它化合物更高的空间位阻和更短的共轭长度。因此, 可以获得具有更宽带隙和高的玻璃化转变温度的空穴传输材料。另外, 将具有高玻璃化转变温度的材料应用于该第一空穴传输层和该第二空穴传输层中的每一个可以提高器件的耐久性。此外, 具有一个氮原子并且存在于该第二空穴传输层中的叔胺化合物的带隙优选比该发光层中含量最高的化合物的带隙宽。在此, 含量最高的化合物的含量用 wt% 表示。具体地说, 当该发光层含有主体和客体时, 含量最高的化合物通常用作该主体。满足带隙的顺序可以提高将空穴注入到该发光层的性能, 并且可以有效地减少电子泄漏到该第二空穴传输层。可以由紫外-可见光吸收光谱测量带隙。在本发明中, 通过使用由 Hitachi, Ltd. 制造的分光光度计 U-3010 作为测量装置从在玻璃基材上形成的薄膜的吸收端测定带隙。

[0091] 此外, 优选的器件构造使得在该第一空穴传输层中含量最高的化合物的电离电位 I_{p1} 、在该第二空穴传输层中含量最高的化合物的电离电位 I_{p2} 和在该发光层中含量最高的化合物的电离电位 I_{p3} 满足关系 $I_{p1} < I_{p2} < I_{p3}$ 。

[0092] 当 I_{p2} 位于 I_{p1} 和 I_{p3} 之间时, 将空穴从该阳极注入该发光层的性能可以得到改

进,而不会在一些界面处出现极其大量的注入障壁。鉴于上文所述,通过形成其中电离电位满足上述关系的器件构造可以有效地降低驱动该器件的电压。在此,通过在空气使用光电子光谱学法(测量仪器名称:由 RIKENKIKI CO., LTD 制造的 AC-1)测量电离电位。

[0093] 图 1、2、3 和 4 各自示出了本发明的有机发光器件的优选实例。

[0094] 图 1 是表示本发明的有机发光器件的实例的截面图。图 1 示出了其中将阳极 2、发光层 3 和阴极 4 顺序地提供到基材 1 上的构造。在此使用的发光器件可用于其中该器件本身单独具有例如空穴传输能力、电子传输能力和发光性能这样的性能的情形或其中将具有各个性能的化合物作为混合物使用的情形。

[0095] 图 2 是表示本发明的有机发光器件的另一个实例的截面图。图 2 示出了其中将阳极 2、空穴传输层 5、电子传输层 6 和阴极 4 顺序地提供到基材 1 上的构造。在这种情况下,将具有空穴传输性能和电子传输性能中之一或两者的材料用作每个层中的发光物质。当该器件与不具有发光性能的纯粹的空穴传输物质或电子传输物质组合使用时,这种情况是有用的。此外,在这种情况下,发光层 3 由空穴传输层 5 和电子传输层 6 中的一个组成。

[0096] 图 3 是表示本发明的有机发光器件的另一个实例的截面图。图 3 示出了其中将阳极 2、空穴传输层 5、发光层 3、电子传输层 6 和阴极 4 顺序地提供到基材 1 上的构造。这种构造将载流子传输功能和发光功能分离。此外,该器件可以适时地与具有各个性能例如空穴传输性能、电子传输性能和发光性能的化合物组合使用,因此材料选择的自由度极度增加。此外,可以使用各种发光波长彼此不同的化合物。结果,发光颜色的范围可以扩大。另外,可以通过有效地在中心发光层 3 中截留每个载流子或激子来提高发光效率。

[0097] 图 4 是表示本发明的有机发光器件的另一个实例的截面图。图 4 示出了与图 3 中示出的不同的结构,不同在于层合两个层,即该第一空穴传输层 5-1 和该第二空穴传输层 5-2,而不是单个空穴传输层。该结构在空穴注入性能和将空穴传输到该发光层的性能方面是优异的,并且可以有效地截留载流子和激子的泄漏,从而可以实现发光效率的提高和驱动该器件的电压的降低。

[0098] 本文中所使用的术语“含有由通式(1)表示的化合物的空穴传输区”是指用于主要注入/传输空穴的区域例如上述空穴传输层 5。

[0099] 应该指出的是,图 1、2、3 和 4 中示出的器件构造仅是非常基本的构造,并且使用本发明的化合物的有机发光器件的构造并不限于这些构造。该器件可以采用各种层构造中的任一种。例如,可以将绝缘层提供到电极和有机层之间的界面上。或者,可以提供粘合层或干涉层。

[0100] 用于本发明的由通式(1)表示的化合物可以以图 1、2、3 和 4 中示出的任一种形式使用。

[0101] 具体来说,使用本发明的化合物的有机层可用作发光层或空穴注入/传输层。此外,通过例如真空沉积法或溶液涂覆法形成的层几乎不经历例如结晶,并且在经时稳定性方面优异。

[0102] 在本发明中,由通式(1)表示的化合物尤其用作发光层的组分;通常已知的、低分子量类或聚合物类空穴传输化合物、发光化合物、电子传输化合物或类似物可以根据需要与该化合物一起使用。

[0103] 用于本发明的基材不受特别限制;条件是使用不透明基材例如金属基材或陶瓷基

材,或透明基材例如玻璃、石英或塑性片材。

[0104] 此外,可以通过使用滤色膜、荧光彩色转换滤光膜、介电体反射膜等作为基材来控制发光颜色。或者,可以通过在基材上制备薄膜晶体管(TFT)并且将该TFT与该基材连接来制造器件。

[0105] 此外,对于从该器件中取出光的方向,底部发光构造(从基材侧取出光的构造)和顶部发光构造(从与基材相对的一侧取出光的构造)均是可使用的。

[0106] 在下文中,将通过实施例更具体地描述本发明。然而,本发明不限于这些实施例。

[0107] (实施例1)

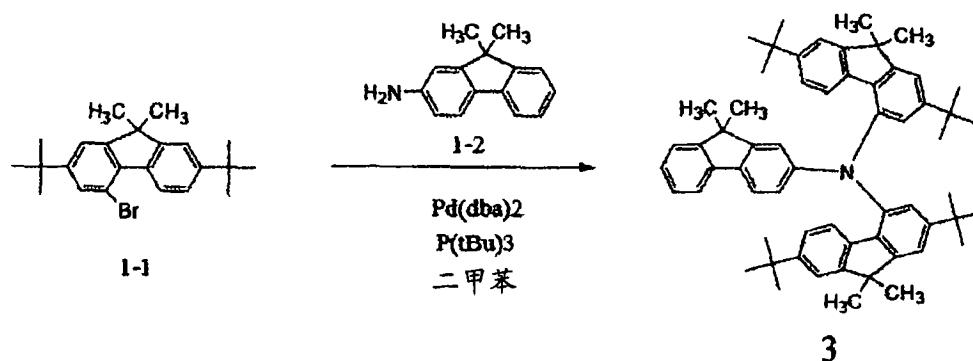
[0108] (示例性化合物3的合成)

[0109] a) 中间化合物1-1的合成

[0110] 通过使用2,7-二叔丁基芴(SIGMA-ALDRICH)作为原材料来制备中间体(Bull. Chem. Soc. Jpn., 59, 97-103(1986))。然后,使该中间体经历二甲基化以制备中间体1-1。

[0111] b) 示例性化合物3的合成

[0112]



[0113] 准备200ml的三颈烧瓶。将4.56g(12.0mmol)的化合物1-1装入该烧瓶。此外,将0.828g(4.00mmol)的化合物1-2和0.96g(10.0mmol)的叔丁醇钠装入该烧瓶。此外,将100ml二甲苯装入该烧瓶,然后添加34.4mg(0.17mmol)的三叔丁基膦,同时在室温下在氮气气氛中搅拌该混合物。接下来,添加48.9mg(0.085mmol)的二亚苄基丙酮钯。将生成物的温度增至125℃,然后搅拌该生成物3小时。反应后,用甲苯萃取有机层,用无水硫酸钠干燥,并用硅胶柱(庚烷和甲苯的混合展开溶剂)纯化,从而获得2.53g示例性化合物3(白色晶体)(78.0%收率)。

[0114] 质谱法证实了该化合物的M⁺为817.5。此外,差示扫描量热法(DSC)证实了该化合物具有267℃的熔点和143℃的玻璃化转变温度。

[0115] (实施例2-11)

[0116] (示例性化合物1、2、4、8、16、17、18、27、29和46的合成)

[0117] 该化合物的每一种用与实施例1中相同的方式来合成,不同在于使用以下表1中示出的溴体和氨基体以代替化合物1-1和1-2。

[0118] 表1

[0119]

实施例	示例性化合物	溴体	氨基体
2	1		
3	2		
4	4		
5	8		
6	16		
7	17		
8	18		
9	27		
10	29		
11	46		

[0120] (实施例 12-15)

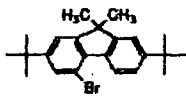
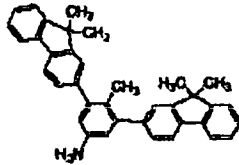
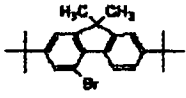
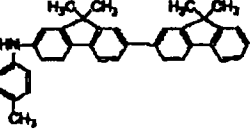
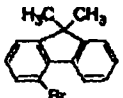
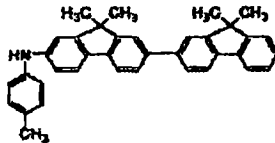
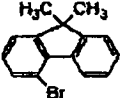
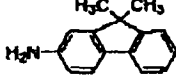
[0121] (示例性化合物 51、61、62 和 68 的合成)

[0122] 该化合物的每一种用与实施例 1 中相同的方式来合成,不同在于使用以下表 2 中示出的溴体和氨基体以代替化合物 1-1 和 1-2。

[0123] 质谱法鉴定了每一化合物的结构。此外,表 2 示出了通过差示扫描量热法 (DSC) 测量的每一种化合物的玻璃化转变温度。

[0124] 表 2

[0125]

实施例	示例性化合物	溴体	氨基体	玻璃化转变温度 (°C)
1 2	5 1			1 6 3
1 3	6 1			1 4 8
1 4	6 2			1 3 6
1 5	6 8			1 3 2

[0126] (实施例 16)

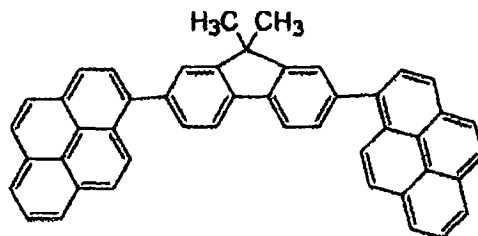
[0127] 通过以下方法制备具有图 3 中示出的结构的有机发光器件。

[0128] 通过溅射法将氧化铟锡 (ITO) 形成厚度为 120nm 的膜以用作作为基材 1 的玻璃基材上的阳极 2, 并将所得物用作透明的导电性支持基材。依次用丙酮和异丙醇 (IPA) 对该基材进行超声清洗。然后, 用 IPA 对该基材进行煮沸清洗, 接着干燥。另外, 对该基材进行 UV/ 臭氧清洗。将所得物用作透明的导电性支持基材。

[0129] 通过真空沉积法将示例性化合物 3 形成厚度为 20nm 的膜以用作空穴传输层 5。形成该膜的条件包括: 沉积时 1.0×10^{-4} Pa 的真空度; 和 0.1nm/ 秒的成膜速率。

[0130] 接下来, 将以下示出的用作发光层的化合物 2-1 气相沉积到该空穴传输层 5 上以提供厚度为 20nm 的发光层 3。形成该层的条件包括: 沉积时 1.0×10^{-4} Pa 的真空度; 和 0.1nm/ 秒的成膜速率。

[0131]



2-1

[0132] 另外, 通过真空沉积法将 4,7-二苯基-1,10-菲绕啉 (红菲绕啉, BPhen) 形成厚度为 40nm 的膜以用作电子传输层 6。形成该膜的条件包括: 沉积时 1.0×10^{-4} Pa 的真空度; 和 0.2-0.3nm/ 秒的成膜速率。

[0133] 接下来, 通过使用由铝-锂合金 (锂浓度: 1 原子%) 组成的沉积材料, 通过真空

沉积法在上述有机层上形成厚度为 0.5nm 的金属层膜。另外,通过真空沉积法提供厚度为 150nm 的铝膜。从而制造了使用该铝-锂合金膜作为电子注入电极(阴极 4)的有机发光器件。形成各膜的条件包括:沉积时 1.0×10^{-4} Pa 的真空度;和 1.0-1.2nm/秒的成膜速率。

[0134] 在干燥空气气氛中用保护性玻璃板覆盖所得有机 EL 器件并用丙烯酸系树脂基粘合剂密封以便可以防止该器件由于吸附水分而劣化。

[0135] 通过将该 ITO 电极(阳极 2)用作正极和该铝电极(阴极 4)用作负极而向这样获得的器件施加 4.0V 的电压。结果,观察到该器件发出具有 $3,045\text{cd/m}^2$ 的发光亮度和 462nm 的中心波长的蓝光。

[0136] 此外,在氮气气氛下施加电压,同时保持电流密度为 30mA/cm^2 。结果,与初始亮度相比,在外加电压 100 小时后亮度的劣化小。

[0137] (实施例 17-26)

[0138] 各自用与实施例 16 中相同的方式制造器件,不同在于使用表 1 或表 2 中示出的化合物而不是用作实施例 16 的空穴传输层 3 的示例性化合物 3,并且各自用与实施例 16 中相同的方式进行评价。结果,观察到各个器件发光。

[0139] 表 3

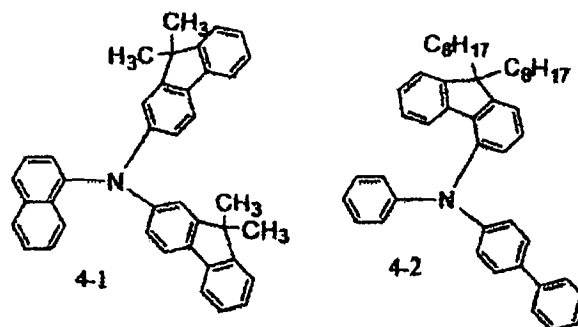
[0140]

实施例	示例性化合物 No.
17	1
18	2
19	4
20	8
21	18
22	46
23	51
24	61
25	62
26	68

[0141] (比较例 1 和 2)

[0142] 各自用与实施例 16 中相同的方式制造器件,不同在于使用以下示出的对比化合物 4-1 或 4-2 而不是示例性化合物 3,并且各自用与实施例 16 中相同的方式进行评价。结果,均没有观察到器件发光。

[0143]



[0144] (实施例 27)

[0145] 通过以下方法制造具有图 4 中示出的结构的有机发光器件。

[0146] 通过溅射法将氧化铟锡 (ITO) 形成厚度为 120nm 的膜以用作作为基材 1 的玻璃基材上的阳极 2, 并将所得物用作透明的导电性支持基材。依次用丙酮和异丙醇 (IPA) 对该基材进行超声清洗。然后, 用 IPA 对该基材进行煮沸清洗, 接着干燥。此外, 对该基材进行 UV/ 臭氧清洗。将所得物用作透明的导电性支持基材。

[0147] 在该第一空穴传输层 5-1 中使用示例性化合物 1, 制备氯仿溶液以使该化合物的浓度为 0.1wt%。

[0148] 将该溶液滴到上述 ITO 电极上, 并且起初在 500RPM 的转数下对整体进行旋涂 10 秒钟, 然后在 1,000RPM 的转数下旋涂 1 分钟, 从而形成了膜。然后, 在 80℃ 的真空烘箱中将所得物干燥 10 分钟, 从而将薄膜中的溶剂完全除去。这样形成的第一空穴传输层 5-1 具有 11nm 的厚度。

[0149] 接下来, 将示例性化合物 3 气相沉积到该第一空穴传输层 5-1 上以提供厚度为 20nm 的电子空穴传输层 5-2。形成该层的条件包括: 沉积时 1.0×10^{-4} Pa 的真空度; 和 0.1nm/ 秒的成膜速率。

[0150] 此外, 发光层、电子传输层和 A1 电极各自用与实施例 16 中相同的方式来制备。

[0151] 通过将该 ITO 电极 (阳极 2) 用作正极和该铝电极 (阴极 4) 用作负极向这样获得的器件施加 4.0V 的电压。结果, 观察到该器件发出具有 2,908cd/m² 的发光亮度和 464nm 的中心波长的蓝光。

[0152] 此外, 在氮气气氛下施加电压, 同时保持电流密度为 30mA/cm²。结果, 与初始亮度相比, 在外加电压 100 小时后亮度的劣化小。

[0153] (实施例 28)

[0154] 通过以下方法制备具有图 3 中示出的结构的有机发光器件。

[0155] 通过溅射法将氧化铟锡 (ITO) 形成厚度为 120nm 的膜以用作作为基材 1 的玻璃基材上的阳极 2, 并将所得物用作透明的导电性支持基材。依次用丙酮和异丙醇 (IPA) 对该基材进行超声清洗。然后, 用 IPA 对该基材进行煮沸清洗, 接着干燥。此外, 对该基材进行 UV/ 臭氧清洗。将所得物用作透明的导电性支持基材。

[0156] 在该空穴传输层 5 中使用示例性化合物 8, 制备氯仿溶液以使该化合物的浓度为 0.1wt%。

[0157] 将该溶液滴到上述 ITO 电极上, 并且起初在 500RPM 的转数下对整体进行旋涂 10 秒钟, 然后在 1,000RPM 的转数下旋涂 1 分钟, 从而形成了膜。然后, 在 80℃ 的真空烘箱中将

所得物干燥 10 分钟,从而将薄膜中的溶剂完全除去。这样形成的空穴传输层 5 具有 12nm 的厚度。

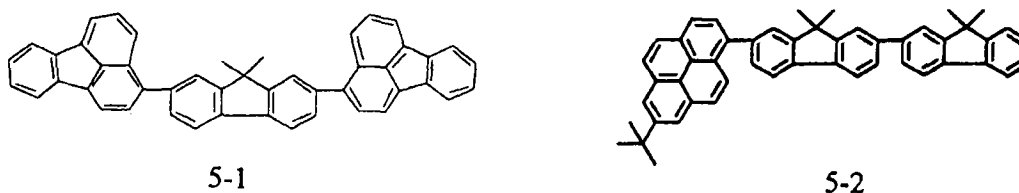
[0158] 接下来,以化合物 5-1 :化合物 5-2 为 5wt% 的比例将化合物 5-1 和化合物 5-2 共沉积,从而提供厚度为 25nm 的发光层 4。

[0159] 此外,各自用与实施例 16 中相同的方式制备电子传输层和 A1 电极。

[0160] 通过将该 ITO 电极 (阳极 2) 用作正极和该 A1 电极 (阴极 4) 用作负极从而以 $3.9\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度向这样获得的器件施加 4.0V 的电压。结果,观察到该器件发出具有 $408\text{cd}/\text{m}^2$ 的发光亮度的蓝光。

[0161] 此外,在氮气气氛下施加电压,同时保持电流密度为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 。结果,与初始亮度相比,在外加电压 100 小时后亮度的劣化小。

[0162]



[0163] (实施例 29)

[0164] 通过以下方法制备具有图 3 中示出的结构的有机发光器件。

[0165] 通过溅射法将氧化铟锡 (ITO) 形成厚度为 120nm 的膜以用作作为基材 1 的玻璃基材上的阳极 2,并将所得物用作透明的导电性支持基材。依次用丙酮和异丙醇 (IPA) 对该基材进行超声清洗。然后,用 IPA 对该基材进行煮沸清洗,接着干燥。此外,对该基材进行 UV/ 臭氧清洗。将所得物用作透明的导电性支持基材。

[0166] 在该空穴传输层 5 中使用示例性化合物 3,制备氯仿溶液以使该化合物的浓度为 0.1wt%。

[0167] 将该溶液滴到上述 ITO 电极上,并且起初在 500RPM 的转数下对整体进行旋涂 10 秒钟,然后在 1,000RPM 的转数下旋涂 1 分钟,从而形成了膜。然后,在 80°C 的真空烘箱中将所得物干燥 10 分钟,从而将薄膜中的溶剂完全除去。这样形成的空穴传输层 5 具有 11nm 的厚度。

[0168] 接下来,以化合物 5-1 :化合物 5-2 为 5wt% 的比例将化合物 5-1 和化合物 5-2 共沉积,从而提供厚度为 25nm 的发光层 4。

[0169] 此外,各自用与实施例 16 中相同的方式制备电子传输层和 A1 电极。

[0170] 通过将该 ITO 电极 (阳极 2) 用作正极和该 A1 电极 (阴极 4) 用作负极从而以 $3.6\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度向这样获得的器件施加 4.0V 的电压。结果,观察到该器件发出具有 $425\text{cd}/\text{m}^2$ 的发光亮度的蓝光。

[0171] 此外,在氮气气氛下施加电压,同时保持电流密度为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 。结果,与初始亮度相比,在外加电压 100 小时后亮度的劣化小。

[0172] (实施例 30)

[0173] 通过以下方法制造具有图 4 中示出的结构的有机发光器件。

[0174] 通过溅射法将氧化铟锡 (ITO) 形成厚度为 120nm 的膜以用作作为基材 1 的玻璃基材上的阳极 2,并将所得物用作透明的导电性支持基材。依次用丙酮和异丙醇 (IPA) 对该

基材进行超声清洗。然后,用 IPA 对该基材进行煮沸清洗,接着干燥。此外,对该基材进行 UV/ 臭氧清洗。将所得物用作透明的导电性支持基材。

[0175] 在该第一空穴传输层 5-1 中使用示例性化合物 3,制备氯仿溶液以使该化合物的浓度为 0.1wt%。

[0176] 将该溶液滴到上述 ITO 电极上,并且起初在 500RPM 的转数下对整体进行旋涂 10 秒钟,然后在 1,000RPM 的转数下旋涂 1 分钟,从而形成了膜。然后,在 80℃ 的真空烘箱中将所得物干燥 10 分钟,从而将薄膜中的溶剂完全除去。这样形成的第一空穴传输层 5-1 具有 12nm 的厚度。

[0177] 接下来,将示例性化合物 8 气相沉积到该第一空穴传输层 5-1 上以提供厚度为 20nm 的第二空穴传输层 5-2。形成该层的条件包括:沉积时 1.0×10^{-4} Pa 的真空度;和 0.1nm/ 秒的成膜速率。

[0178] 接下来,以化合物 5-1 :化合物 5-2 为 5wt% 的比例将化合物 5-1 和化合物 5-2 共沉积,从而提供厚度为 25nm 的发光层 4。

[0179] 此外,各自用与实施例 16 中相同的方式制备电子传输层和 A1 电极。

[0180] 通过将该 ITO 电极(阳极 2)用作正极和该 A1 电极(阴极 4)用作负极从而以 $4.3\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度向这样获得的器件施加 4.0V 的电压。结果,观察到该器件发出具有 $523\text{cd}/\text{m}^2$ 的发光亮度的蓝光。在此,化合物 8 的带隙大于化合物 5-2 的带隙。此外,示例性化合物 3 的电离电位低于示例性化合物 8 的电离电位,并且示例性化合物 8 的电离电位低于示例性化合物 5-2 的电离电位。

[0181] 此外,在氮气气氛下施加电压,同时保持电流密度为 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 。结果,与初始亮度相比,在外加电压 100 小时后亮度的劣化小。

[0182] 本申请要求 2005 年 12 月 20 日提交的日本专利申请 No. 2005-366558、2006 年 6 月 15 日提交的 2006-166200 和 2006 年 11 月 22 日提交的 2006-315716 的优先权,它们由此整体通过参考而引入本文。

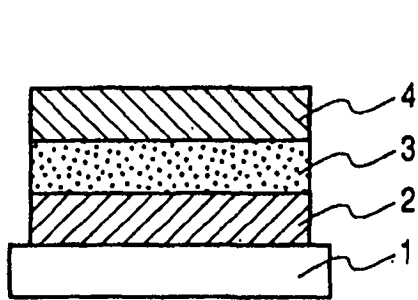


图 1

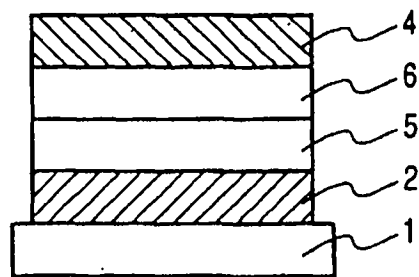


图 2

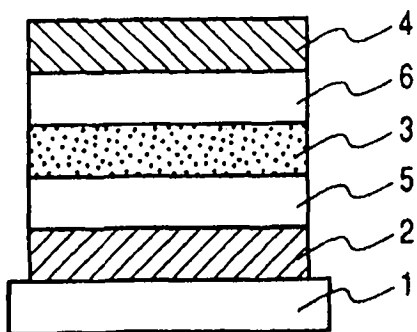


图 3

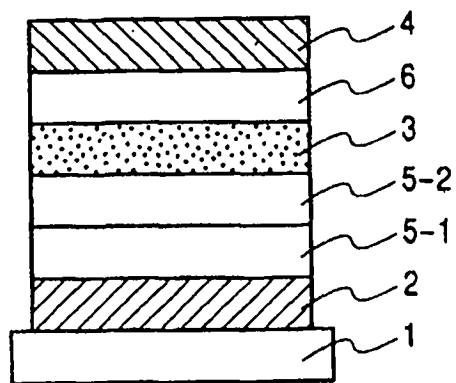


图 4