



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103329619 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 01

(21) 申请号 201280005151. 5

(22) 申请日 2012. 01. 10

(30) 优先权数据

2011-003081 2011. 01. 11 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 07. 11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/050288 2012. 01. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/096263 JA 2012. 07. 19

(73) 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 五郎丸英贵 冈本智美 清水渡

长山和弘 大谷敬史 石桥孝一

今田一郎

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

H01L 51/54(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

H05B 33/10(2006. 01)

C09K 11/06(2006. 01)

H01L 27/32(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2010183072 A, 2010. 08. 19, 全文.

JP 2010087488 A, 2010. 04. 15, 全文.

JP 2009141339 A, 2009. 06. 25, 全文.

JP 2010206191 A, 2010. 09. 16, 全文.

审查员 徐颖

权利要求书5页 说明书101页 附图1页

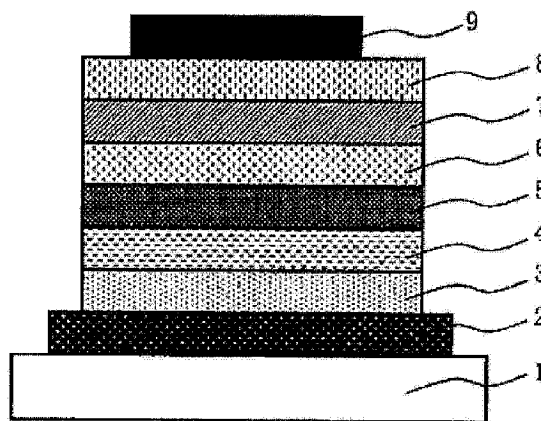
(54) 发明名称

有机电致发光器件用组合物、有机电致发光器件、显示装置及照明装置

(57) 摘要

本发明的目的在于提供能够抑制组合物中的溶质析出的、保存稳定性优异的有机电致发光器件用组合物。另外,本发明的目的在于,提供可以通过使用该组合物而形成均匀的层的、长寿命、驱动电压低、并且发光效率高的有机电致发光器件。本发明涉及有机电致发光器件用组合物及其用途,所述组合物包含由至少两种以上具有多个芳香环基连接而成的结构、且分子量为 3000 以下的化合物构成的化合物组 α 和溶剂,该化合物组 α 由芳香环基数最少的化合物 $\alpha 1$ 和满足特定条件的其他化合物 αn 组成,在以化合物 $\alpha 1$ 和化合物 αn 共同的局部结构中的芳香环基数最多的结构为基本骨架的情况下,化合物 $\alpha 1$ 的结构与基本骨架 60% 以上一致,并且构成化合物组 α 的各化合物混合有 1 重量% 以上。

CN 103329619 B



1. 一种有机电致发光器件用组合物,其包含有机电致发光器件用化合物组 α 和溶剂,所述化合物组 α 由至少两种以上具有多个芳香环基连接而成的结构的、分子量为 3000 以下的化合物构成,

所述化合物组 α 由芳香环基数最少的化合物 $\alpha 1$ 及其他化合物 αn 组成,其中, n 为 2 以上的任意整数,在以化合物 $\alpha 1$ 和化合物 αn 共同的局部结构中的芳香环基数最多的结构为基本骨架的情况下,

化合物 $\alpha 1$ 的结构与基本骨架 60% 以上一致,

并且构成化合物组 α 的各个化合物分别混合有 1 重量% 以上。

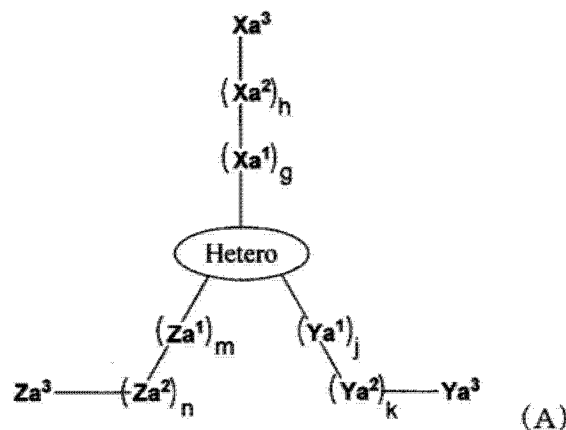
2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件用组合物,其中,所述化合物组 α 相对于所述组合物中的总固体成分的比率为 0.1 ~ 100 重量%。

3. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件用组合物,其中,所述组合物中的溶剂的比率为 10 重量% 以上。

4. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件用组合物,其中,所述化合物组 α 中所含的化合物均为电荷传输材料。

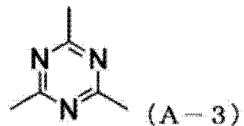
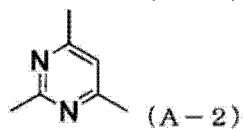
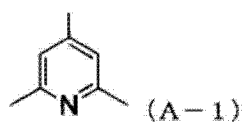
5. 根据权利要求 1 ~ 4 中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物,其中,所述化合物组 α 中所含的化合物均为下述通式 (A) 表示的化合物,

[化学式 1]



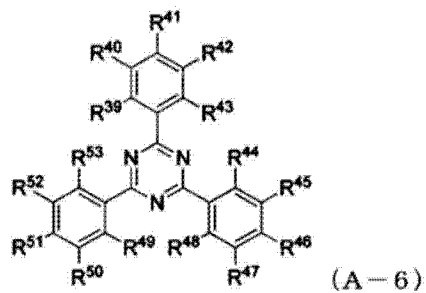
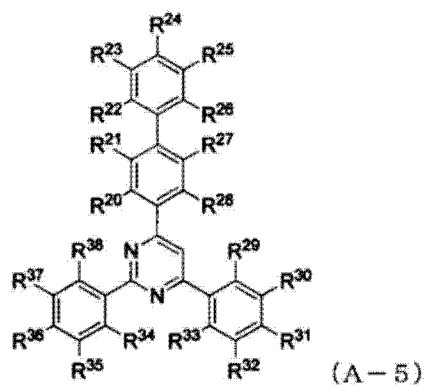
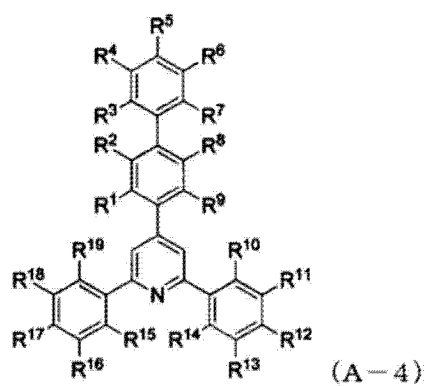
上述通式 (A) 中,Hetero 表示下述结构式 (A-1)、(A-2) 和 (A-3) 所示的 3 价取代基中的任一者, Xa^1 、 Xa^2 、 Ya^1 、 Ya^2 、 Za^1 和 Za^2 各自独立地表示可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, Xa^3 、 Ya^3 和 Za^3 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, g 、 h 、 j 、 k 、 m 和 n 表示 0 以上的整数

[化学式 2]



6. 根据权利要求5所述的有机电致发光器件用组合物,其中,所述通式(A)表示的化合物为下述通式(A-4)、(A-5)和(A-6)表示的化合物中的任意者,

[化学式3]



上述通式(A-4)、(A-5)、(A-6)中, $R^1 \sim R^{53}$ 各自独立地表示氢原子、氮原子、氧原子、硫原子、可以具有取代基的碳数6~30的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数3~30的

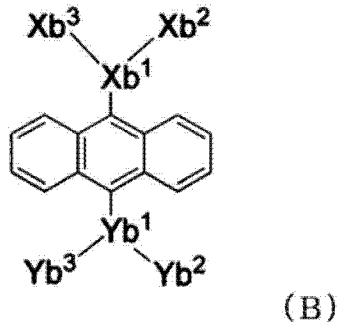
芳香族杂环基,其中, $R^1 \sim R^{53}$ 分别为氮原子、氧原子、硫原子时,与邻接的取代基的一部分形成键,从而形成环。

7. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件用组合物,其中,所述通式(A)表示的化合物仅由选自所述通式(A-4)、(A-5)和(A-6)组成的组中的任意两种化合物表示。

8. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件用组合物,其中,所述通式(A)表示的化合物仅由选自所述通式(A-4)、(A-5)和(A-6)组成的组中的任意一种化合物表示。

9. 根据权利要求1~4中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物,其中,所述化合物组 α 中所含的化合物均为下述通式(B)表示的化合物,

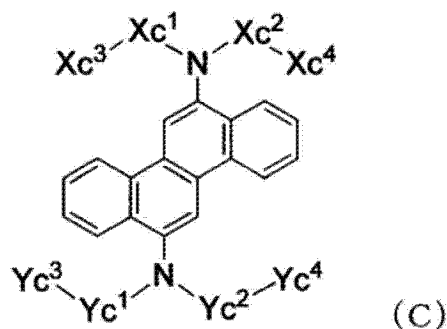
[化学式4]



上述通式(B)中, Xb^1 和 Yb^1 各自独立地表示可以具有取代基的碳数6~30的芳香族烃环基、或可以具有取代基的碳数3~30的芳香族杂环基, Xb^2 、 Xb^3 、 Yb^2 和 Yb^3 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数6~30的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数3~30的芳香族杂环基。

10. 根据权利要求1~4中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物,其中,所述化合物组 α 中所含的材料均为下述通式(C)表示的化合物,

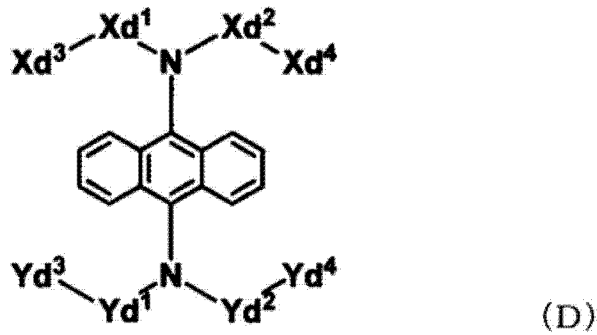
[化学式5]



上述通式(C)中, Xc^1 、 Xc^2 、 Yc^1 和 Yc^2 各自独立地表示可以具有取代基的碳数6~30的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数3~30的芳香族杂环基, Xc^3 、 Xc^4 、 Yc^3 和 Yc^4 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数6~30的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数3~30的芳香族杂环基。

11. 根据权利要求1~4中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物,其中,所述化合物组 α 中所含的化合物均为下述通式(D)表示的化合物,

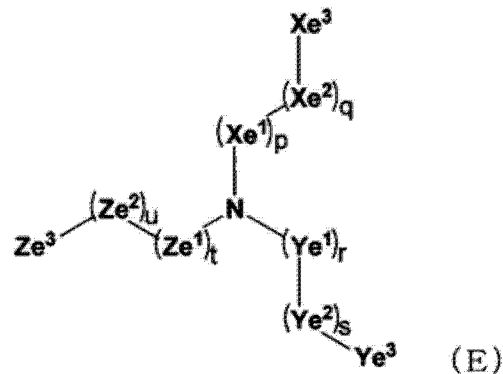
[化学式6]



上述通式 (D) 中, Xd^1 、 Xd^2 、 Yd^1 和 Yd^2 各自独立地表示可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, Xd^3 、 Xd^4 、 Yd^3 和 Yd^4 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基。

12. 根据权利要求 1 ~ 4 中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物, 其中, 所述化合物组 α 中所含的化合物均为下述通式 (E) 表示的化合物,

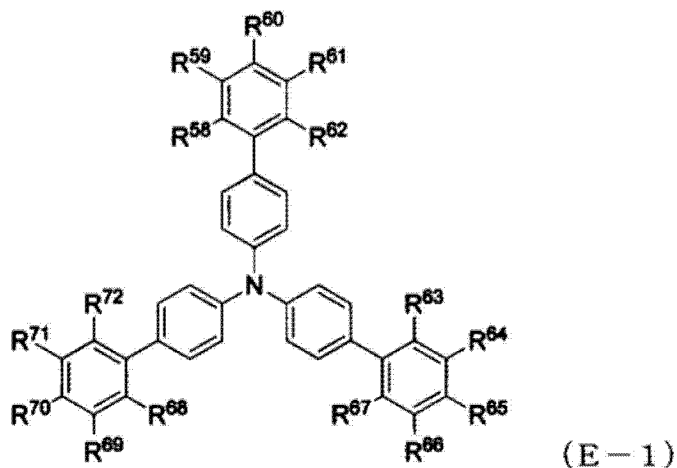
[化学式 7]



上述通式 (E) 中, Xe^1 、 Xe^2 、 Ye^1 、 Ye^2 、 Ze^1 和 Ze^2 各自独立地表示可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, Xe^3 、 Ye^3 和 Ze^3 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, p 、 q 、 r 、 s 、 t 和 u 表示 0 以上的整数。

13. 根据权利要求 12 所述的有机电致发光器件用组合物, 其中, 所述通式 (E) 表示的化合物为下述通式 (E-1) 表示的化合物,

[化学式 8]



上述通式 (E-1) 中, $R^{58} \sim R^{72}$ 各自独立地表示氢原子、氮原子、氧原子、硫原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, 其中, $R^{58} \sim R^{72}$ 分别为氮原子、氧原子、硫原子时, 与邻接的取代基的一部分具有键合, 从而形成环。

14. 一种有机电致发光器件, 其具有阳极、阴极和在这些电极之间的至少一层有机层, 该有机层中的至少一层是用权利要求 1 ~ 13 中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物形成的层。

15. 根据权利要求 14 所述的有机电致发光器件, 其中, 用权利要求 1 ~ 13 中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物形成的层为发光层。

16. 一种显示装置, 其具有权利要求 14 或 15 所述的有机电致发光器件。

17. 一种照明装置, 其具有权利要求 14 或 15 所述的有机电致发光器件。

有机电致发光器件用组合物、有机电致发光器件、显示装置 及照明装置

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光器件用组合物、有机电致发光器件、显示装置和照明装置。更详细而言,涉及含有至少两种以上骨架相似的低分子化合物作为固体成分的组合物、具有使用该组合物通过湿式成膜法形成的层的有机电致发光器件、使用该有机电致发光器件的显示装置和照明装置。

背景技术

[0002] 自Kodak公司发表使用了蒸镀法的层叠型的有机电致发光(electroluminescence;以下有时简称为“EL”)器件以来,积极进行了有机EL显示器的开发,目前正在不断地实用化。

[0003] 这种层叠型有机电致发光器件是在阳极和阴极之间层叠多个有机层(发光层、空穴注入层、空穴传输层、电子传输层等)而构成的。有机电致发光器件基于以下观点等而备受注目:由于有机电致发光器件是自发光,因此视角宽、可视性高,并且因其为薄膜型而节省空间。

[0004] 另外,有机电致发光器件与目前供于实用的发光二极管或冷阴极管不同为面发光,这也是其一大特征。作为充分利用该特征的用途,有照明设备、使用有彩色滤光片的全彩色显示装置中的背光等。

[0005] 在照明设备中使用有机电致发光器件时,通过使多种颜色的器件发光并混色,能够得到所期望的发光色。例如,在使用红色、绿色和蓝色的发光材料的情况下,能够实现白色的发光,在使用红色和绿色的发光材料的情况下,能够实现黄色的发光。

[0006] 作为使发光色混色的方法之一,有使同一发光层含有多种颜色的发光材料的方法。作为发光层的形成方法,可列举出真空蒸镀法和湿式成膜法。

[0007] 在真空蒸镀法的情况下,必须同时蒸镀至少红色、绿色、蓝色的发光材料和电荷传输材料共计四种化合物(例如,参照专利文献1)。

[0008] 另一方面,在湿式成膜法的情况下,将发光材料或电荷传输材料溶解于溶剂进行使用,但存在这些材料为低分子化合物的情况或使用高分子化合物作为电荷传输材料的情况(例如,参照专利文献2)。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:国际公开第2006/093007号

[0012] 专利文献2:国际公开第2006/008976号

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 然而,在真空蒸镀法中,控制三种以上的材料的蒸镀条件非常困难,因此,通过真

空蒸镀法制造这种发光层时,存在器件制造的重复再现性变差等问题。

[0015] 另一方面,在湿式成膜法的情况下,在发光材料、电荷传输材料为低分子化合物时,有时溶解性不充分,或发生凝聚反应,发生结晶析出、得到的膜白化、不均匀化之类的问题的情况居多。另外,在使用高分子化合物作为电荷传输材料时,由于高分子材料的分子量难以控制,与低分子化合物相比难以纯化,因此,例如在使用磷光发光性化合物作为发光材料时,存在发光效率下降之类的问题。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现,包含至少两种以上化学结构相似的低分子化合物的组合物的保存稳定性高,适合工业上使用,另外具有使用该组合物形成的发光层的有机电致发光器件的驱动电压低、发光效率高,从而完成了本发明。

[0018] 即,本发明的要点在于下述(1)~(17)。

[0019] (1)一种有机电致发光器件用组合物,其包含有机电致发光器件用化合物组 α 及溶剂,

[0020] 前述化合物组 α 由至少两种以上具有多个芳香环基连接而成的结构的、分子量为 3000 以下的化合物构成,

[0021] 前述化合物组 α 由芳香环基数最少的化合物 α_1 及其他化合物 α_n (n 为 2 以上的任意的整数)组成,在以化合物 α_1 和化合物 α_n 共同的局部结构中的芳香环基数最多的结构为基本骨架的情况下,

[0022] 化合物 α_1 的结构与基本骨架 60% 以上一致,

[0023] 并且构成化合物组 α 的各个化合物分别混合有 1 重量 % 以上。

[0024] (2)根据上述(1)所述的有机电致发光器件用组合物,其中,前述化合物组 α 相对于前述组合物中的总固体成分的比例为 0.1 ~ 100 重量 %。

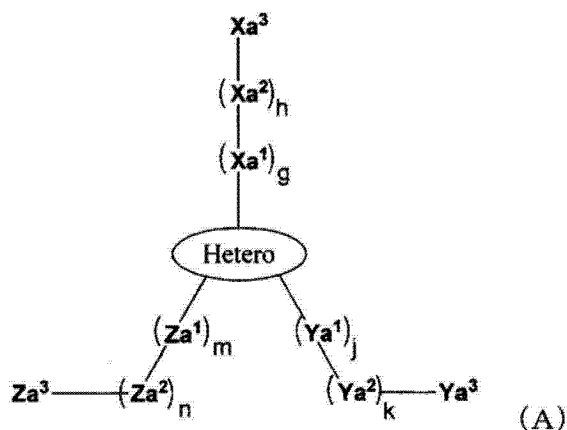
[0025] (3)根据上述(1)或(2)所述的有机电致发光器件用组合物,其中,前述组合物中的溶剂的比率为 10 重量 % 以上。

[0026] (4)根据上述(1)~(3)中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物,其中,前述化合物组 α 中所含的化合物均为电荷传输材料。

[0027] (5)根据上述(1)~(4)中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物,其中,前述化合物组 α 中所含的化合物均为下述通式(A)表示的化合物。

[0028] [化学式 1]

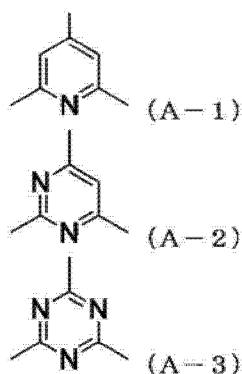
[0029]



[0030] (上述通式(A)中,Hetero表示下述结构式(A-1)、(A-2)和(A-3)表示的3价取代基中的任一种,Xa¹、Xa²、Ya¹、Ya²、Za¹和Za²各自独立地表示可以具有取代基的碳数6~30的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数3~30的芳香族杂环基,Xa³、Ya³和Za³各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数6~30的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数3~30的芳香族杂环基,g、h、j、k、m和n表示0以上的整数。)

[0031] [化学式 2]

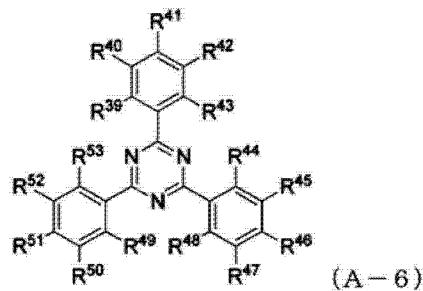
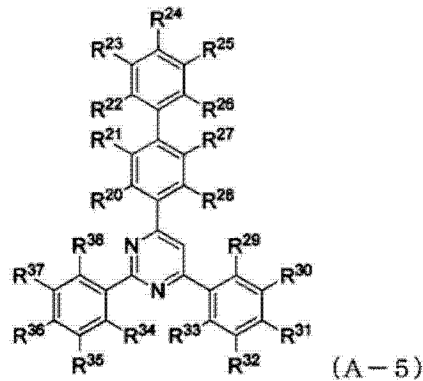
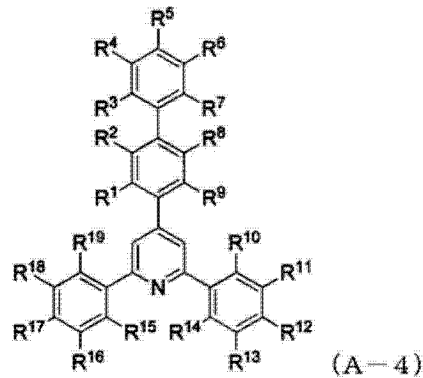
[0032]



[0033] (6) 根据上述(5)所述的有机电致发光器件用组合物,其中,前述通式(A)表示的化合物为下述通式(A-4)、(A-5)和(A-6)表示的化合物中的任意者。

[0034] [化学式 3]

[0035]



[0036] (上述通式(A-4)、(A-5)、(A-6)中, $R^1 \sim R^{53}$ 各自独立地表示氢原子、氮原子、氧原子、硫原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, 其中, $R^1 \sim R^{53}$ 分别为氮原子、氧原子、硫原子时, 与邻接的一部分取代基形成键, 从而形成环。)

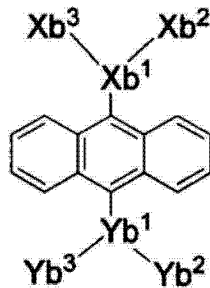
[0037] (7) 根据上述(5)所述的有机电致发光器件用组合物, 其中, 前述通式(A)表示的化合物仅由选自前述通式(A-4)、(A-5)和(A-6)组成的组中的任意两种表示。

[0038] (8) 根据上述(5)所述的有机电致发光器件用组合物, 其中, 前述通式(A)表示的化合物仅由选自前述通式(A-4)、(A-5)和(A-6)组成的组中的任意一种表示。

[0039] (9) 根据上述(1) ~ (4)中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物, 其中, 前述化合物组 α 中所含的化合物均为下述通式(B)表示的化合物。

[0040] [化学式 4]

[0041]



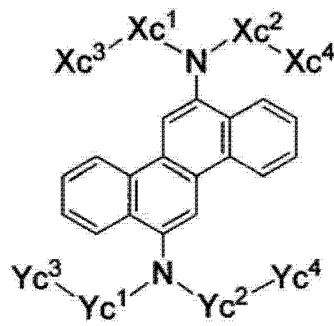
(B)

[0042] (上述通式(B)中, Xb^1 和 Yb^1 各自独立地表示可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, Xb^2 、 Xb^3 、 Yb^2 和 Yb^3 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基。)

[0043] (10)根据上述(1)~(4)中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物,其中,前述化合物组 α 中所含的材料均为下述通式(C)表示的化合物。

[0044] [化学式 5]

[0045]



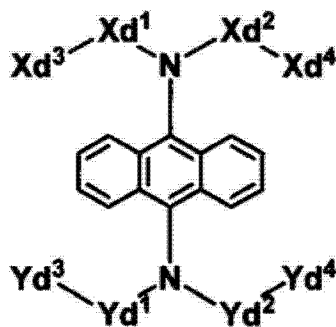
(C)

[0046] (上述通式(C)中, Xc^1 、 Xc^2 、 Yc^1 和 Yc^2 各自独立地表示可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, Xc^3 、 Xc^4 、 Yc^3 和 Yc^4 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基。)

[0047] (11)根据上述(1)~(4)中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物,其中,前述化合物组 α 中所含的化合物均为下述通式(D)表示的化合物。

[0048] [化学式 6]

[0049]



(D)

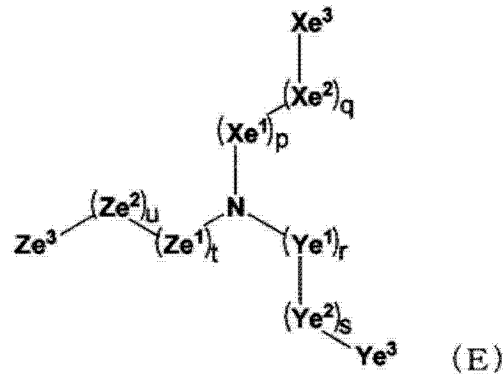
[0050] (上述通式(D)中, Xd^1 、 Xd^2 、 Yd^1 和 Yd^2 各自独立地表示可以具有取代基的碳数 6 ~

30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, Xd^3 、 Xd^4 、 Yd^3 和 Yd^4 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基。)

[0051] (12) 根据上述(1)~(4)中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物, 其中, 前述化合物组 α 中所含的化合物均为下述通式(E)表示的化合物。

[0052] [化学式 7]

[0053]

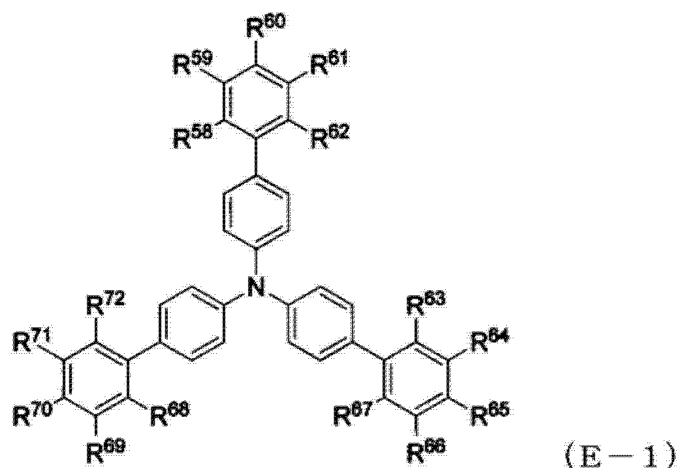


[0054] (上述通式(E)中, Xe^1 、 Xe^2 、 Ye^1 、 Ye^2 、 Ze^1 和 Ze^2 各自独立地表示可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, Xe^3 、 Ye^3 和 Ze^3 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, p 、 q 、 r 、 s 、 t 和 u 表示 0 以上的整数。)

[0055] (13) 根据上述(12)所述的有机电致发光器件用组合物, 其中, 前述通式(E)表示的化合物为下述通式(E-1)表示的化合物。

[0056] [化学式 8]

[0057]



[0058] (上述通式(E-1)中, $R^{58} \sim R^{72}$ 各自独立地表示氢原子、氮原子、氧原子、硫原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, 其中, $R^{58} \sim R^{72}$ 分别为氮原子、氧原子、硫原子时, 与邻接的取代基的一部分具有键合, 从而形成环。)

[0059] (14) 一种有机电致发光器件, 其具有阳极、阴极和在这些电极之间的至少一层有机层, 该有机层中的至少 1 层为用上述(1)~(13)中的任一项所述的有机电致发光器件用

组合物形成的层。

[0060] (15)根据上述(14)所述的有机电致发光器件,其中,用上述(1)~(13)中的任一项所述的有机电致发光器件用组合物形成的层为发光层。

[0061] (16)一种显示装置,其具有上述(14)或(15)所述的有机电致发光器件。

[0062] (17)一种照明装置,其具有上述(14)或(15)所述的有机电致发光器件。

[0063] 发明的效果

[0064] 根据本发明,可以得到能够抑制组合物中的溶质结晶析出、并且保存稳定性优异的组合物。

[0065] 另外,通过使用该组合物,可以形成均匀的层,可以提供长寿命、驱动电压低、并且发光效率高的有机电致发光器件。

[0066] 进而本发明的有机电致发光器件也可以考虑在发挥作为面发光体的特征的照明装置、白色光源(例如,复印机的光源、液晶显示器或计量仪器类的背光光源、彩色滤光片显示装置)、显示板和标志灯方面应用,其技术价值非常高。

附图说明

[0067] 图1是表示本发明的有机电致发光器件的结构的一例的剖面示意图。

具体实施方式

[0068] 下面,详细说明本发明的实施方式,但本发明并不限于下面的实施方式。

[0069] 需要说明的是,在本发明中,“芳香环基”是指芳香族烃环基和芳香族杂环基这两种基团。

[0070] 在本发明中,“(杂)芳基”包含所有芳香族烃环和芳香族杂环。在本发明中,“可以具有取代基”是指可以具有1个或两个以上取代基。

[0071] [1] 化合物组 α

[0072] 本发明的有机电致发光器件用组合物含有有机电致发光器件用化合物组 α 和溶剂。其特征在于,前述化合物组 α 由至少两种以上具有多个芳香环基连接而成的结构的、分子量为3000以下的化合物构成。将该化合物组 α 中的芳香环基数最少的化合物设定为 α_1 、将其他化合物设定为 α_n (n 为2以上的任意整数)。在以化合物 α_1 和化合物 α_n 共同的局部结构中的芳香环基数最多的结构为基本骨架的情况下,化合物 α_1 的结构与基本骨架60%以上一致。进而,构成化合物组 α 的各个化合物分别混合有1重量%以上。

[0073] 这里,对“在以化合物 α_1 和化合物 α_n 共同的局部结构中的芳香环基数最多的结构为基本骨架的情况下,化合物 α_1 的结构与基本骨架60%以上一致”进行说明。

[0074] “基本骨架”是化合物 α_1 和化合物 α_n 共同的局部结构中芳香环基数最多的结构。所谓共同的局部结构是指在对化合物 α_1 、化合物 α_n 各自的结构式进行比较时,环的骨架、与其他基团的键合顺序及键合位置均一致的部分,“基本骨架”是该共同的局部结构中芳香环基数最多的结构。这里,所谓环的骨架,在芳香环基为单环来源时是指环的员数,在芳香环基为稠合环来源时是指各个环的员数和稠合关系两者。因而,不管是芳香族烃环还是芳香族杂环,只要芳香环的环的员数、稠合关系相同,就认为是相同骨架。

[0075] 下面,列举例子具体进行说明。

键合顺序和键合位置均一致,基本骨架也与各个化合物相同。亦即,假设将化合物 5 设定为“化合物 $\alpha 1$ ”时,构成化合物 5 的 3 个芳香环基成为基本骨架,其与化合物 6 (化合物 $\alpha 2$) 及化合物 7 (化合物 $\alpha 3$) 的芳香环基均“一致”,化合物 5 (化合物 $\alpha 1$) 与化合物 6 及化合物 7 的基本骨架分别 100% “一致”。

[0085] (例 3)

[0086] [化学式 11]

[0087]

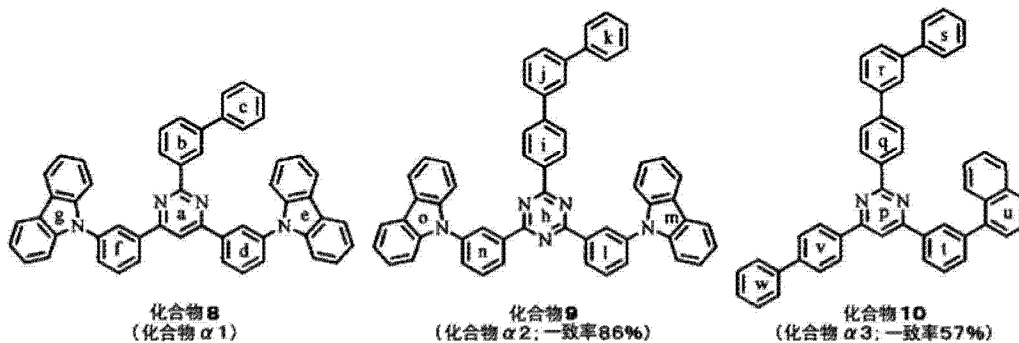


[0088] 同样地在下述(例 4)的情况下,构成化合物 8 ~ 10 的芳香环基数最少的是化合物 8,因此,化合物 8 为“化合物 $\alpha 1$ ”,将化合物 9 和 10 分别设定为“化合物 $\alpha 2$ ”和“化合物 $\alpha 3$ ”。首先,为了确定化合物 $\alpha 2$ 和化合物 $\alpha 1$ 的基本骨架而观察共同的局部结构时,可知为化合物 $\alpha 1$ 的环 a, b, d, e, f, g (化合物 $\alpha 2$ 的环 h, i, l, m, n, o)。(需要说明的是,如上所述,即使芳香族杂环基的种类不同,在环的员数、键合位置相同的情况下也会设定为一致。)该化合物 $\alpha 1$ 和化合物 $\alpha 2$ 的基本骨架与构成化合物 $\alpha 1$ 的 7 个芳香环基(环 a ~ g)中的 6 个一致,化合物 $\alpha 1$ 的结构 的 86% 与基本骨架一致。接着,为了确定化合物 $\alpha 3$ 和化合物 $\alpha 1$ 的基本骨架而观察共同的局部结构时,可知为化合物 $\alpha 1$ 的环 a, b, d, f (化合物 $\alpha 3$ 的环 p, q, t, v)。该化合物 $\alpha 1$ 与化合物 $\alpha 3$ 的基本骨架与构成化合物 $\alpha 1$ 的 7 个芳香环基(环 a ~ g)中的 4 个一致,化合物 $\alpha 1$ 的结构 的 57% 与基本骨架一致。在本发明中,构成化合物组 α 的化合物包括与基本骨架 60% 以上一致的化合物,因此,化合物 10 并不包含在化合物组 α 中,不符合化合物 $\alpha 3$ 。

[0089] (例 4)

[0090] [化学式 12]

[0091]



[0092] 本发明的有机电致发光器件用组合物含有有机电致发光器件用化合物组 α 和溶剂。在包含这种化合物组的有机电致发光器件用组合物的情况下,通过使该组中所含的多个化合物满足上述的关系,可得到组合物中的溶质结晶析出受到抑制、保存稳定性高的组合物。另外,由于使用有多种具有相似骨架的材料,因此电荷传输能力等材料特性几乎不变,因此,对于使用该组合物通过湿式成膜法制作的有机电致发光器件而言,不会对发光效

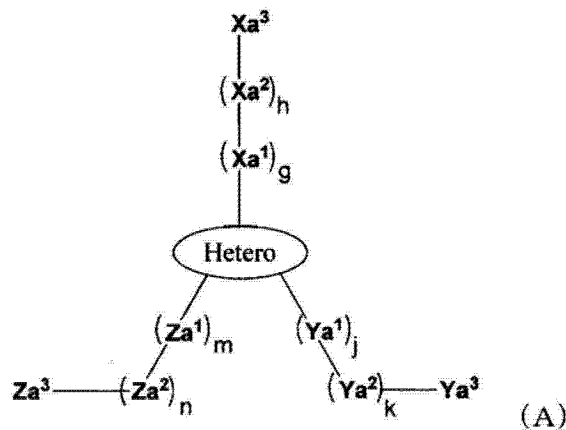
率、驱动电压、耐久性等特性带来不良影响。进而,通过材料的组合可阻碍膜中的结晶化,结果非晶性提高,故驱动电压下降。

[0093] 对于化合物组 α 中所含的化合物,满足上述条件即可,没有特别限制,优选为下述通式(A)~(E)中任意种表示的化合物。即,化合物组 α 由芳香环基数最少的化合物 $\alpha 1$ 和其他化合物 αn (n 为 2 以上的任意整数)组成,在以化合物 $\alpha 1$ 和化合物 αn 共同的局部结构中的芳香环基数最多的结构为基本骨架时,化合物 $\alpha 1$ 的结构与基本骨架 60% 以上一致。因而,化合物组 α 优选为由选自下述通式(A)~(E)中的一个通式表示的多个化合物组成的组。

[0094] <通式(A)>

[0095] [化学式 13]

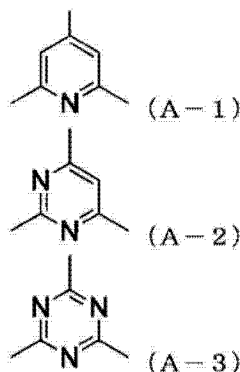
[0096]



[0097] (上述通式(A)中,Hetero 表示下述结构式(A-1)、(A-2)和(A-3)表示的 3 价取代基中的任一种, Xa^1 、 Xa^2 、 Ya^1 、 Ya^2 、 Za^1 和 Za^2 各自独立地表示可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, Xa^3 、 Ya^3 和 Za^3 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, g 、 h 、 j 、 k 、 m 和 n 表示 0 以上的整数。)

[0098] [化学式 14]

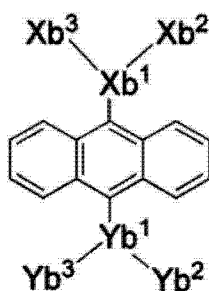
[0099]



[0100] <通式(B)>

[0101] [化学式 15]

[0102]



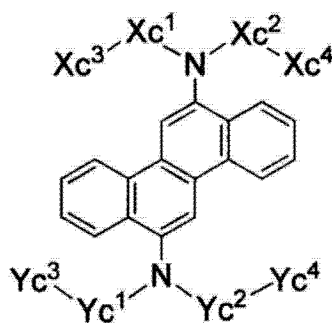
(B)

[0103] (上述通式(B)中, Xb^1 和 Yb^1 各自独立地表示可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, Xb^2 、 Xb^3 、 Yb^2 和 Yb^3 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基。)

[0104] <通式(C)>

[0105] [化学式 16]

[0106]



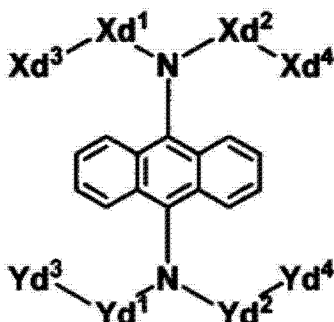
(C)

[0107] (上述通式(C)中, Xc^1 、 Xc^2 、 Yc^1 和 Yc^2 各自独立地表示可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, Xc^3 、 Xc^4 、 Yc^3 和 Yc^4 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基。)

[0108] <通式(D)>

[0109] [化学式 17]

[0110]



(D)

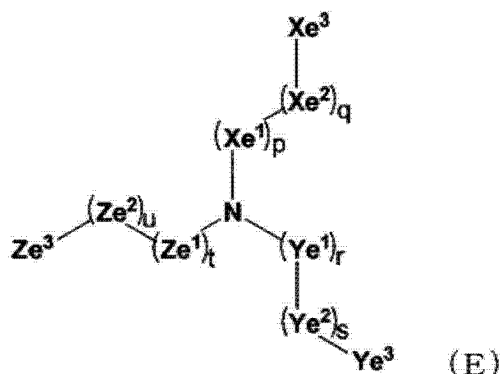
[0111] (上述通式(D)中, Xd^1 、 Xd^2 、 Yd^1 和 Yd^2 各自独立地表示可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基、或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, Xd^3 、 Xd^4 、 Yd^3 和 Yd^4 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基、或可以具有取代

基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基。)

[0112] <通式(E)>

[0113] [化学式 18]

[0114]



[0115] (上述通式(E)中, Xe^1 、 Xe^2 、 Ye^1 、 Ye^2 、 Ze^1 和 Ze^2 各自独立地表示可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基、或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, Xe^3 、 Ye^3 和 Ze^3 各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基、或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, p、q、r、s、t 和 u 表示 0 以上的整数。)

[0116] 上述通式(A)中的 Xa^1 、 Xa^2 、 Ya^1 、 Ya^2 、 Za^1 和 Za^2 、

[0117] 上述通式(B)中的 Xb^1 和 Yb^1 、

[0118] 上述通式(C)中的 Xc^1 、 Xc^2 、 Yc^1 和 Yc^2 、

[0119] 上述通式(D)中的 Xd^1 、 Xd^2 、 Yd^1 和 Yd^2 、以及

[0120] 上述通式(E)中的 Xe^1 、 Xe^2 、 Ye^1 、 Ye^2 、 Ze^1 和 Ze^2

[0121] 均各自独立地表示可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基。

[0122] 作为碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基, 优选具有两个自由价的、6 员环的单环或 2 ~ 5 个稠合环。具体而言, 可列举出具有两个自由价的苯环、萘环、蒽环、菲环、茚环、并四苯环、芘环、苯并芘环、蒹环、三亚苯环、荧蒽环等。其中优选具有两个自由价的苯环。

[0123] 这里, 在本发明中, 所谓自由价如有机化学·生物化学命名法(上)(修订第 2 版、南江堂、1992 年发行)所记载的那样是指可以与其他自由价形成键的基团。即, 例如, “具有 1 个自由价的苯环”是指苯基, “具有两个自由价的苯环”是指亚苯基。

[0124] 作为碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, 优选具有两个自由价的、5 员或 6 员环的单环或者 2 ~ 5 个这些单环的稠合环。具体而言, 可列举出具有两个自由价的、咪唑环、苯并咪唑环、二苯并咪唑环、噻吩环、苯并噻吩环、二苯并噻吩环、吡咯环、吡唑环、咪唑环、噁二唑环、吡啶环、咪唑并咪唑环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡唑环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、咪唑并吡咯环、咪唑并咪唑环、噻吩并咪唑环、苯并异噁唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、嘧啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉(cinnoline)环、喹喔啉环、呋啶环(perimidine)环、喹唑啉环、喹唑啉酮环等。其中优选具有两个自由价的、二苯并咪唑环、二苯并噻吩环、吡啶环。

[0125] 另外, 上述通式(A)中的 Xa^3 、 Ya^3 和 Za^3 、

[0126] 上述通式(B)中的 Xb^2 、 Xb^3 、 Yb^2 和 Yb^3 、

[0127] 上述通式(C)中的 Xc^3 、 Xc^4 、 Yc^3 和 Yc^4 、

[0128] 上述通式(D)中的 Xd^3 、 Xd^4 、 Yd^3 和 Yd^4 、以及

[0129] 上述通式(E)中的 Xe^3 、 Ye^3 和 Ze^3

[0130] 均各自独立地表示氢原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基。

[0131] 作为碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基,优选具有 1 个自由价的、6 员环的单环或 2 ~ 5 个稠合环。具体而言可列举出与作为通式(A)中的 Xa^1 等的例子的上述环同样的环的、具有 1 个自由价的环。其中优选具有 1 个自由价的、苯环、萘环或菲环。

[0132] 作为碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基,优选具有 1 个自由价的、5 员或 6 员环的单环或者 2 ~ 5 个这些单环的稠合环。具体而言,可列举出与作为通式(A)中的 Xa^1 等的例子的上述环同样的环的、具有 1 个自由价的环。其中优选具有 1 个自由价的、咪唑环、吡啶并咪唑环、二苯并呋喃环或二苯并噻吩环。

[0133] 作为上述碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基和碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基可以具有的取代基,只要不损害本发明的效果就没有特别限制,通常优选分子量 400 以下、尤其是 250 以下的取代基。作为取代基,可列举出碳数 1 ~ 20 的烷基、碳数 2 ~ 20 的烯基、碳数 6 ~ 25 的芳香族烃环基、碳数 3 ~ 20 的芳香族杂环基、碳数 12 ~ 60 的二芳基氨基、碳数 1 ~ 20 的烷氧基、碳数 3 ~ 20 的(杂)芳氧基、碳数 1 ~ 20 的烷硫基、碳数 3 ~ 20 的(杂)芳硫基、氰基等。在它们当中,从溶解性的观点考虑,优选碳数 1 ~ 20 的饱和烃基、碳数 2 ~ 20 的烯基、碳数 6 ~ 25 的芳香族烃环基、碳数 3 ~ 20 的芳香族杂环基和碳数 1 ~ 20 的烷氧基,进而从耐热性的观点考虑,进一步优选碳数 1 ~ 10 的饱和烃基、碳数 2 ~ 10 的烯基、碳数 6 ~ 25 的芳香族烃环基、碳数 3 ~ 20 的芳香族杂环基,从作为有机电致发光器件的电荷传输材料的耐久性的观点考虑,特别优选碳数 6 ~ 25 的芳香族烃环基或碳数 3 ~ 20 的芳香族杂环基。

[0134] 具体而言,作为碳数 1 ~ 20 的烷基,可列举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、己基、辛基、环己基、癸基和十八烷基等。其中,从原料的入手容易性、廉价性等观点考虑,优选甲基、乙基和异丙基,进一步优选甲基和乙基。

[0135] 作为碳数 6 ~ 25 的 1 价芳香族烃环基,可列举出:苯基、1-萘基、2-萘基等萘基;9-菲基、3-菲基等菲基;1-蒎基、2-蒎基、9-蒎基等蒎基;1-并四苯基、2-并四苯基等并四苯基;1-蒎基、2-蒎基、3-蒎基、4-蒎基、5-蒎基、6-蒎基等蒎基;1-芘基等芘基;1-三亚苯基等三亚苯基;1-晕苯基等晕苯基;4-联苯基、3-联苯基等联苯基;具有荧蒎环的基团;具有芴环的基团;具有茚环的基团和具有苯并茚环等的取代基等。在它们当中,从作为有机电致发光器件的电荷传输材料的耐久性的观点考虑,优选苯基、2-萘基和 3-联苯基,从纯化的容易性考虑,特别优选苯基。

[0136] 作为碳数 3 ~ 20 的芳香族杂环基,可列举出:2-噻吩基等噻吩基;2-呋喃基等呋喃基;2-咪唑基等咪唑基;9-咪唑基等咪唑基;2-吡啶基等吡啶基和 1,3,5-三嗪-2-基等三嗪基等。在它们当中,从作为有机电致发光器件的电荷传输材料的耐久性的观点考虑,优选咪唑基。

[0137] 作为碳数 12 ~ 60 的二芳基氨基,可列举出二苯基氨基、N-1-萘基-N-苯基氨基、N-2-萘基-N-苯基氨基、N-9-菲基-N-苯基氨基、N-(联苯基-4-基)-N-苯基氨基、双(联

苯基-4-基)氨基等。其中优选二苯基氨基、N-1-萘基-N-苯基氨基、N-2-萘基-N-苯基氨基,在稳定性方面特别优选二苯基氨基。其中,在通式(B)中,从耐久性的观点考虑,优选二芳基氨基没有取代基。

[0138] 作为碳数 1 ~ 20 的烷基氧基,可列举出甲氧基、乙氧基、异丙氧基、环己氧基和十八烷氧基等。

[0139] 作为碳数 3 ~ 20 的(杂)芳氧基,可列举出苯氧基、1-萘氧基、9-蒎氧基等芳氧基和 2-噻吩氧基等杂芳氧基。

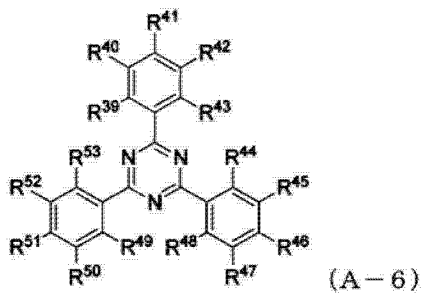
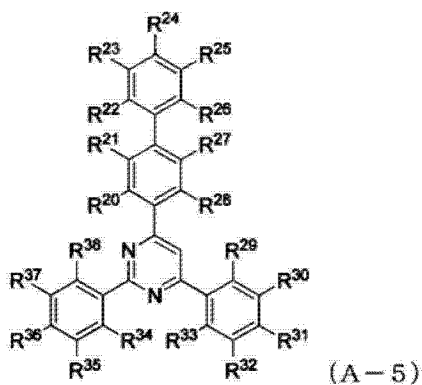
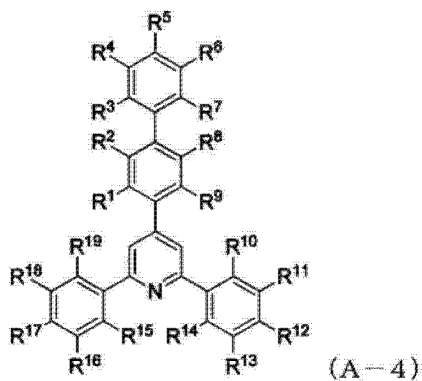
[0140] 作为碳数 1 ~ 20 的烷硫基,可列举出甲硫基、乙硫基、异丙硫基和环己硫基等。

[0141] 作为碳数 3 ~ 20 的(杂)芳硫基,可列举出苯硫基、1-萘硫基、9-蒎硫基等芳硫基和 2-噻吩硫基等杂芳硫基等。

[0142] 在化合物组 α 由上述通式(A)表示的多个化合物组成的情况下,更优选为下述通式(A-4) ~ (A-6)表示的化合物。

[0143] [化学式 19]

[0144]



[0145] (上述通式(A-4)、(A-5)、(A-6)中, $R^1 \sim R^{53}$ 各自独立地表示氢原子、氮原子、氧原子、硫原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, 其中, $R^1 \sim R^{53}$ 分别为氮原子、氧原子、硫原子时, 与邻接的一部分取代基形成键, 从而形成环。)

[0146] 作为碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基, 优选具有 1 个自由价的、5 员或 6 员环的单环或 2 ~ 5 个稠合环。具体而言可列举出与作为通式(A)中的 Xa^3 等的例子的上述环同样的具有 1 个自由价的环。其中优选具有 1 个自由价的、苯环、萘环或菲环。

[0147] 作为碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, 优选具有 1 个自由价的、5 员或 6 员环的单环或者 2 ~ 5 个这些单环的稠合环。具体而言, 可列举出与作为通式(A)中的 Xa^1 等的例子的上述环同样的具有 1 个自由价的环。其中优选为具有 1 个自由价的、咪唑环、吡啶并咪唑环、二苯并呋喃环或二苯并噻吩环。

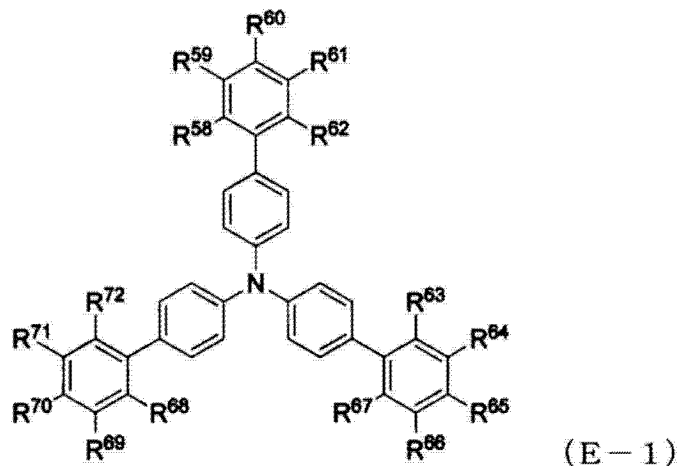
[0148] 作为上述的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基和碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基可以具有的取代基, 可列举出与上述的取代基同样的取代基。

[0149] $R^1 \sim R^{53}$ 分别为氮原子、氧原子、硫原子时, 与邻接的取代基的一部分形成键, 从而形成环。具体而言, 可列举出咪唑环、吡啶并咪唑环、咪唑环、苯并咪唑环、二苯并呋喃环、二苯并噻吩环等。其中优选咪唑环、二苯并呋喃环、二苯并噻吩环。形成的环可以进一步具有取代基, 可列举出与上述的取代基同样的取代基。

[0150] 在化合物组 α 由上述通式(E)表示的多个化合物组成的情况下, 更优选为下述通式(E-1)表示的化合物。

[0151] [化学式 20]

[0152]



[0153] (上述通式(E-1)中, $R^{58} \sim R^{72}$ 各自独立地表示氢原子、氮原子、氧原子、硫原子、可以具有取代基的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基或可以具有取代基的碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, 其中, $R^{58} \sim R^{72}$ 分别为氮原子、氧原子、硫原子时, 与邻接的取代基的一部分具有键合, 从而形成环。)

[0154] 作为碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基, 优选具有 1 个自由价的、6 员环的单环或 2 ~ 5 个稠合环。具体而言可列举出与作为通式(A)中的 Xa^1 等的例子的上述环同样的环。其中优选具有 1 个自由价的、苯环、萘环或菲环。

[0155] 作为碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基, 优选具有 1 个自由价的、5 员或 6 员环的单环或

者 2 ~ 5 个这些单环的稠合环。具体而言,可列举出与作为通式(A)中的 Xa^3 等的例子的上述环同样的环。其中优选具有 1 个自由价的、咪唑环、吡啶并咪唑环、二苯并咪唑环或二苯并噻吩环来源的基团。

[0156] 作为上述的碳数 6 ~ 30 的芳香族烃环基和碳数 3 ~ 30 的芳香族杂环基可以具有的取代基,可列举出与上述取代基同样的取代基。

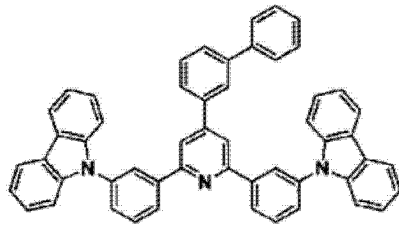
[0157] $R^{58} \sim R^{72}$ 分别为氮原子、氧原子、硫原子时,与邻接的取代基的一部分形成键,从而形成环。具体而言,可列举出咪唑环、吡啶并咪唑环、咪唑环、苯并咪唑环、二苯并咪唑环、二苯并噻吩环等。其中优选咪唑环、二苯并咪唑环、二苯并噻吩环。形成的环可以进一步具有取代基,可列举出与上述取代基同样的取代基。

[0158] 对于本发明中的化合物组 α 中包含的化合物,下面列举具体例,但并不限于这些化合物。

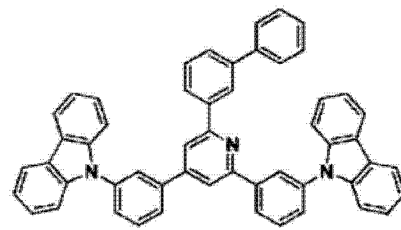
[0159] [通式(A)表示的化合物的具体例]

[0160] [化学式 21]

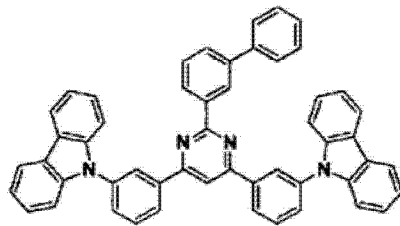
[0161]



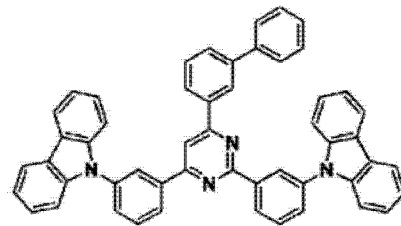
(H-A-1)



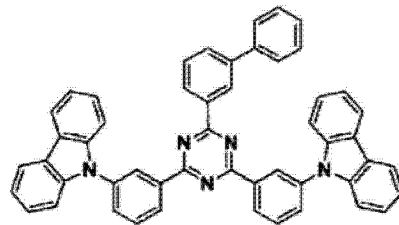
(H-A-2)



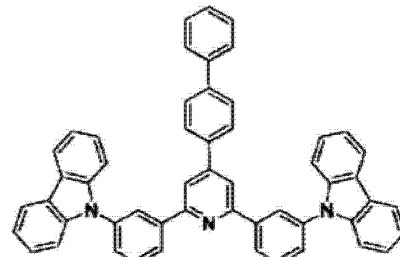
(H-A-3)



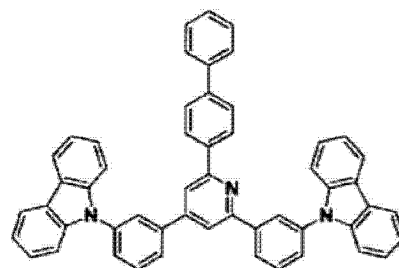
(H-A-4)



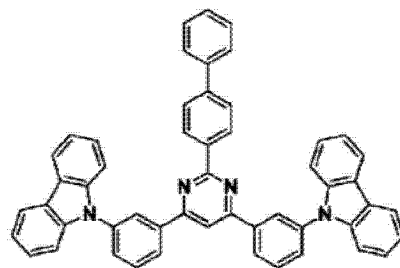
(H-A-5)



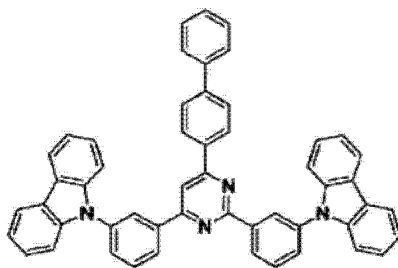
(H-A-6)



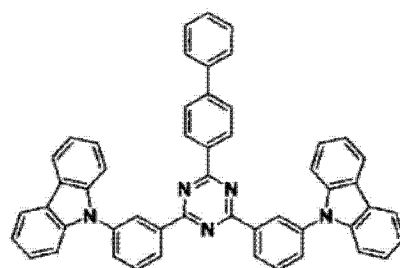
(H-A-7)



(H-A-8)



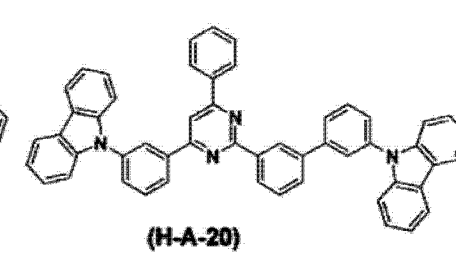
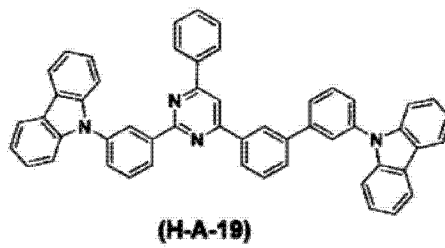
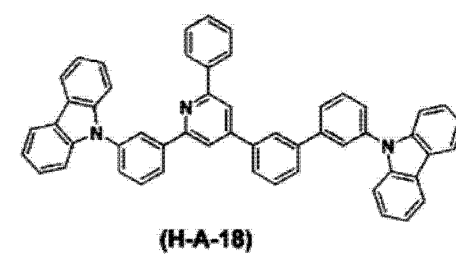
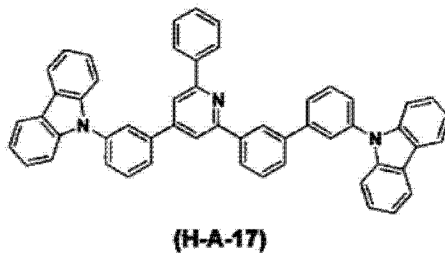
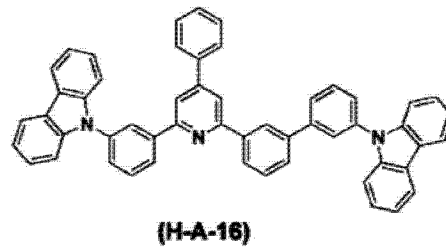
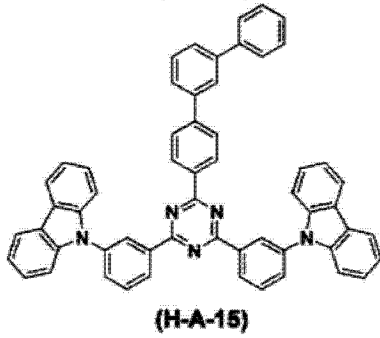
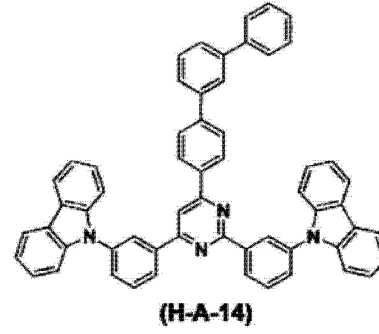
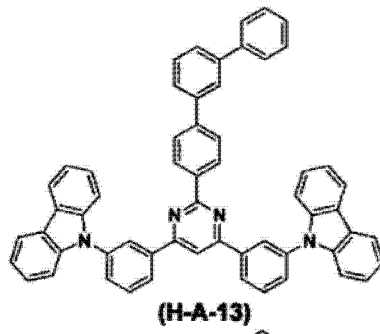
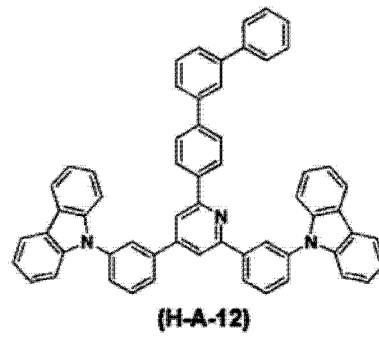
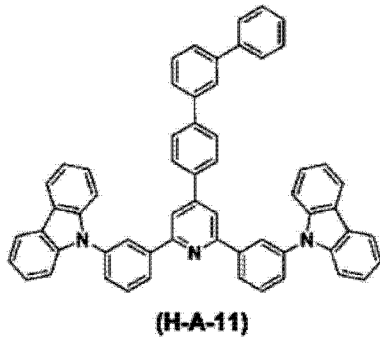
(H-A-9)



(H-A-10)

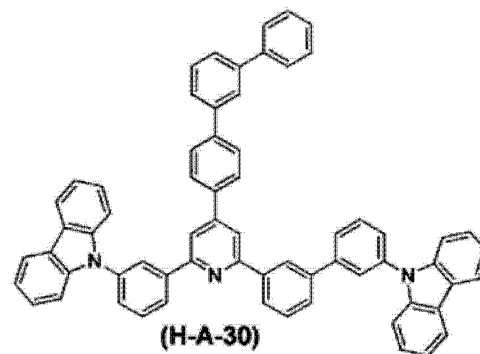
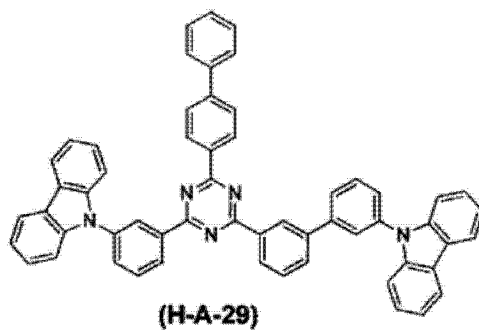
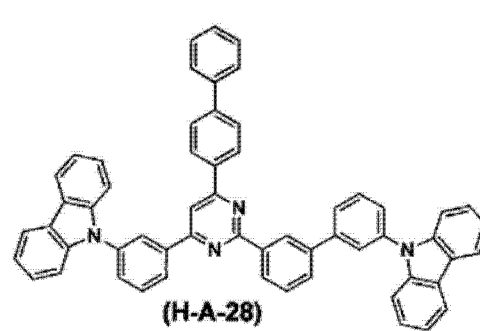
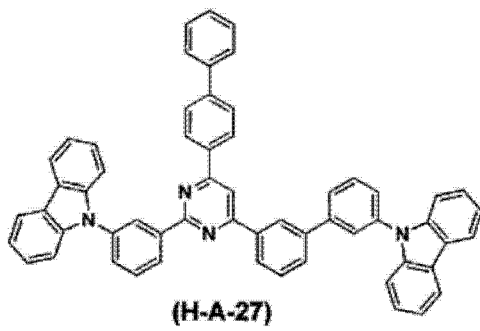
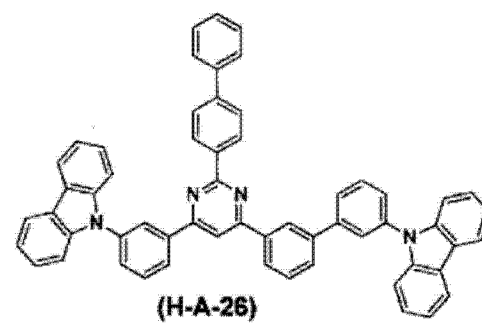
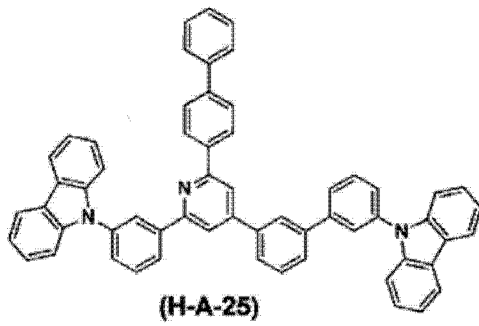
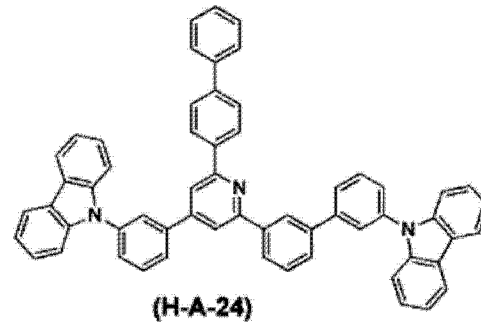
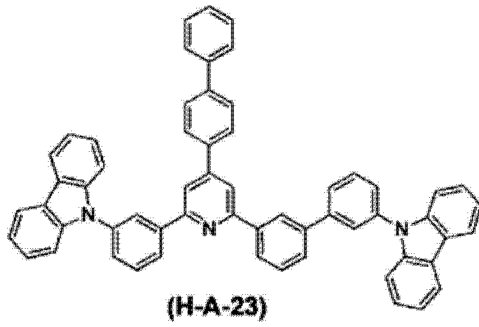
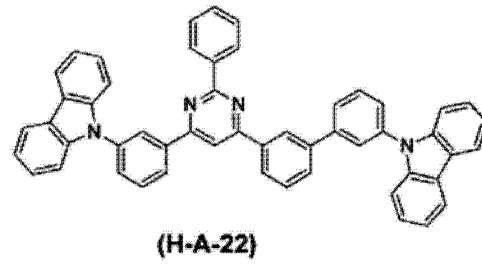
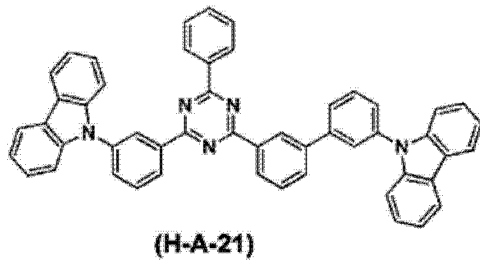
[0162] [化学式 22]

[0163]



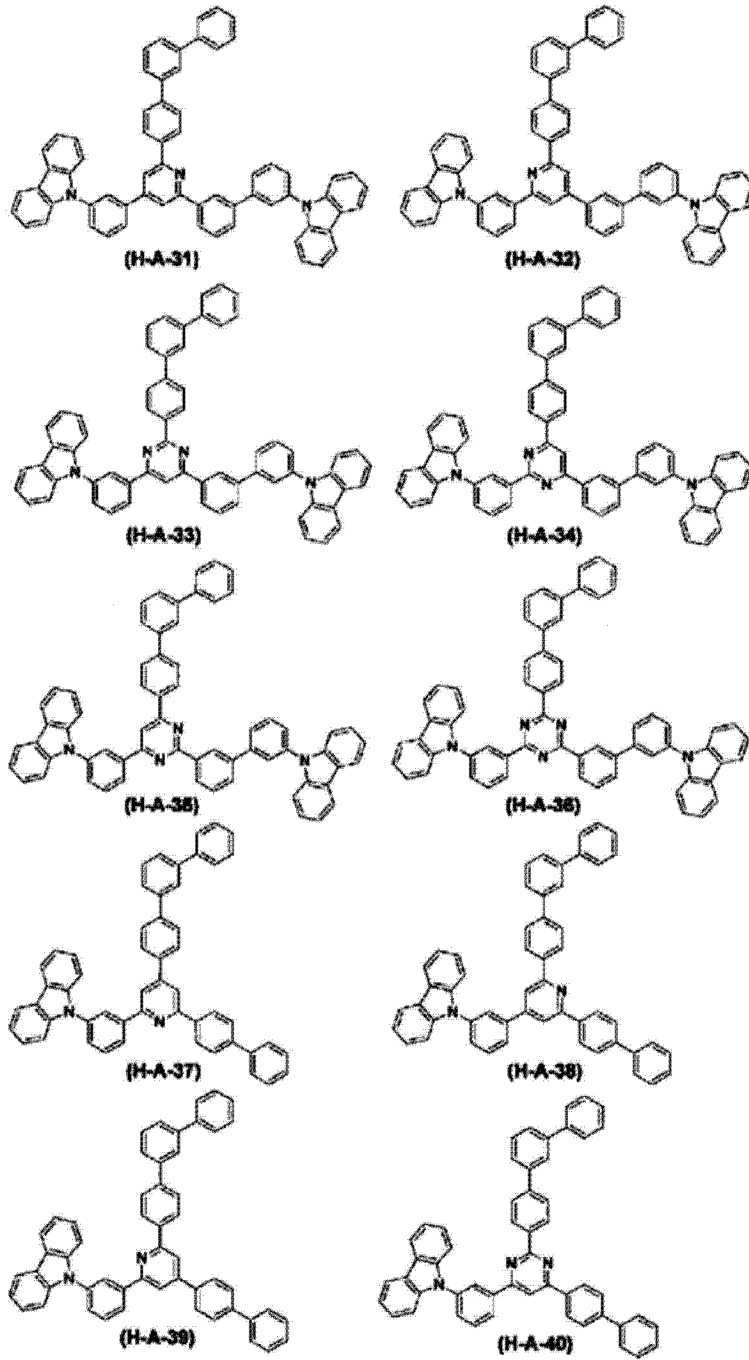
[0164] [化学式 23]

[0165]



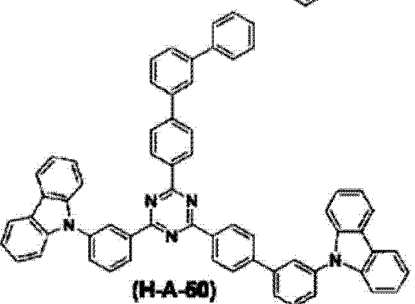
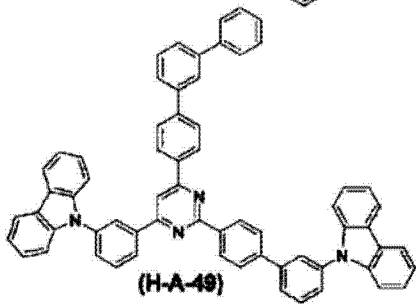
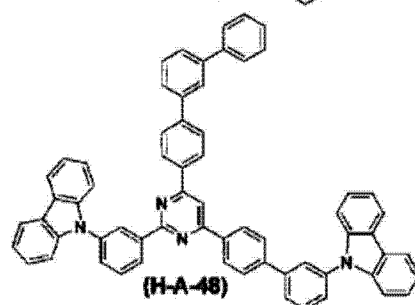
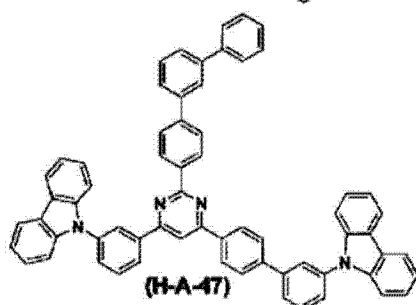
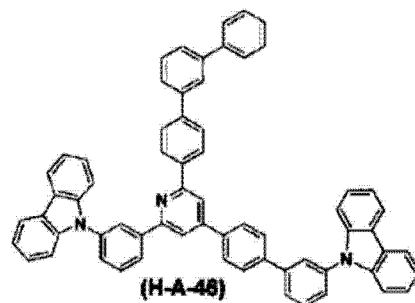
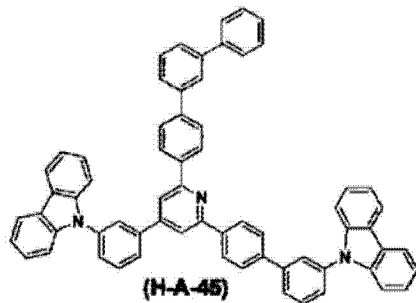
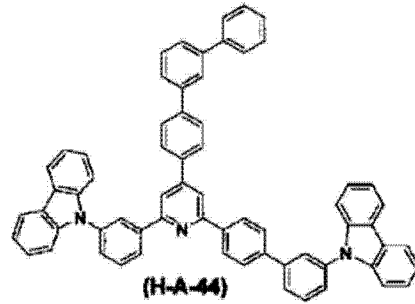
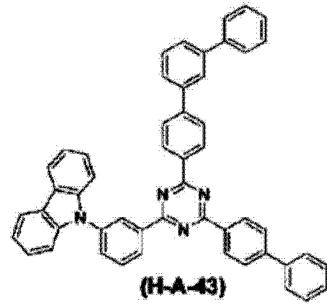
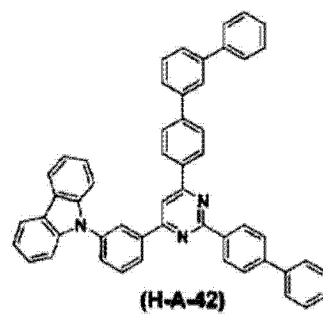
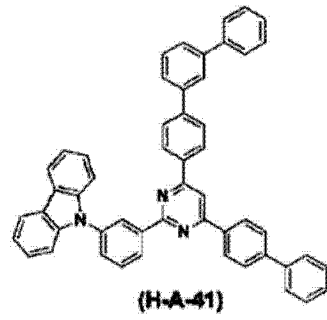
[0166] [化学式 24]

[0167]



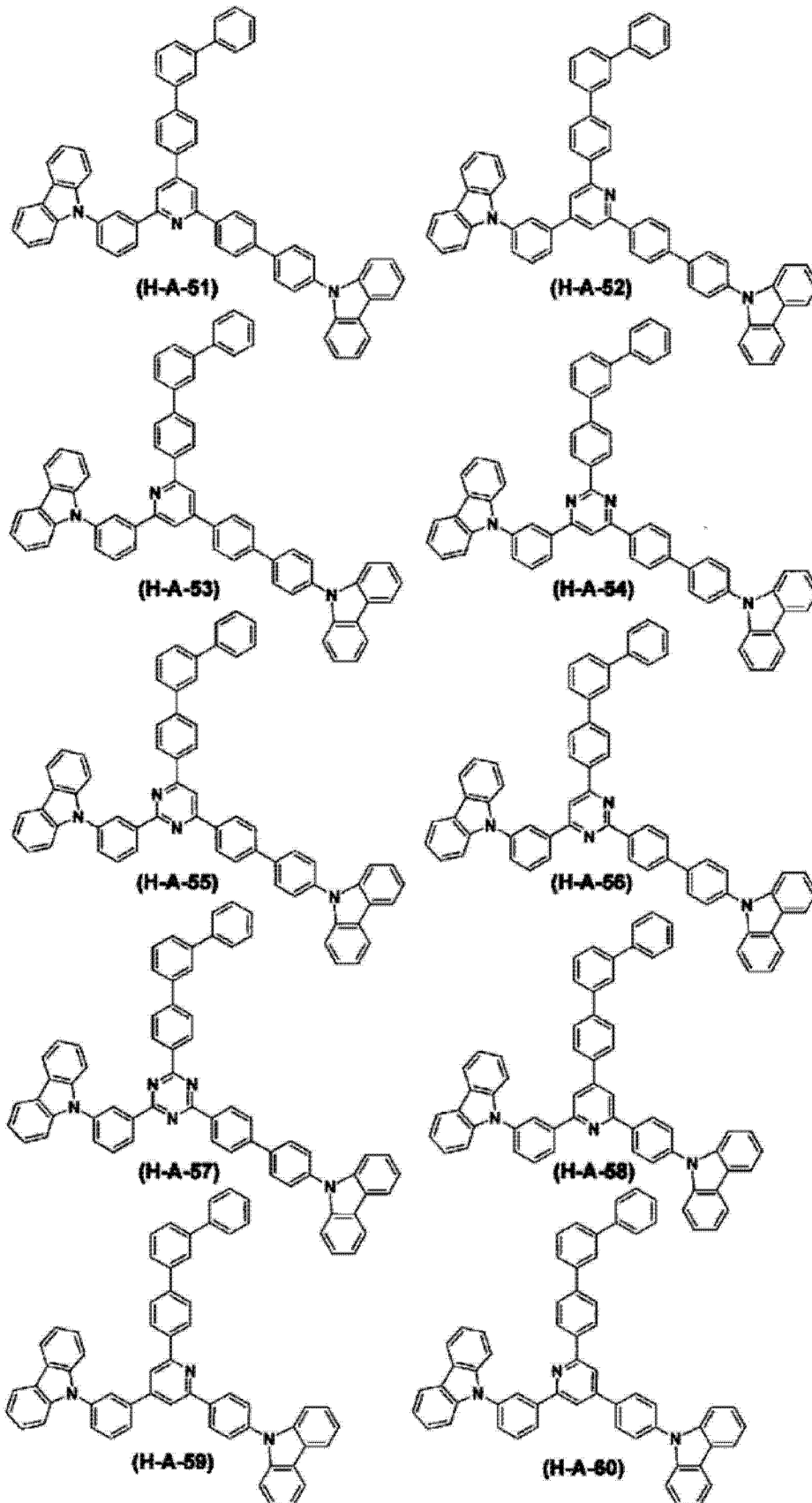
[0168] [化学式 25]

[0169]



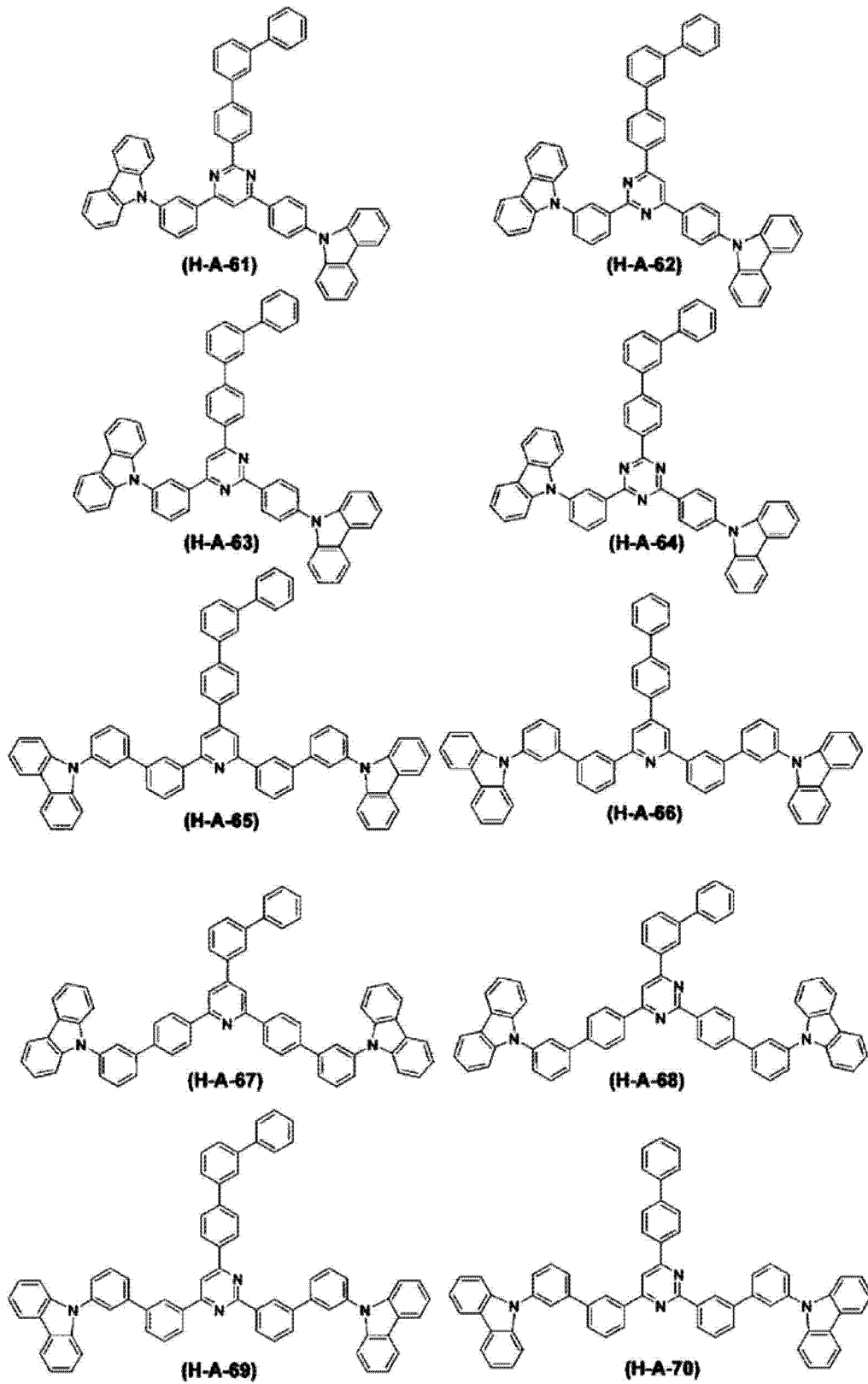
[0170] [化学式 26]

[0171]



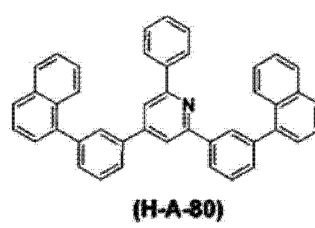
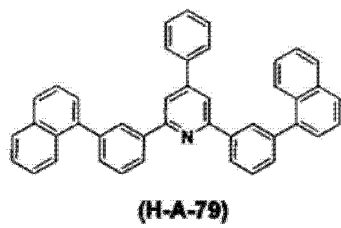
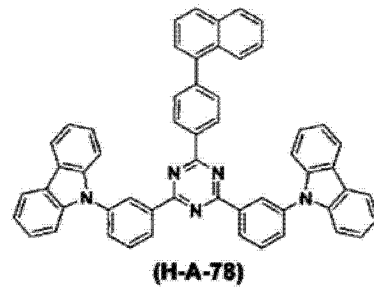
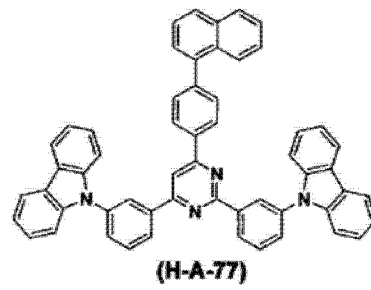
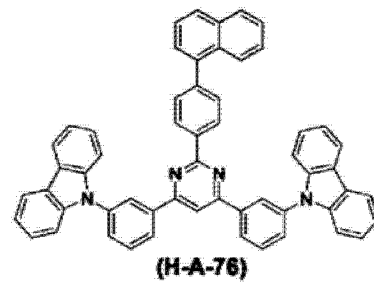
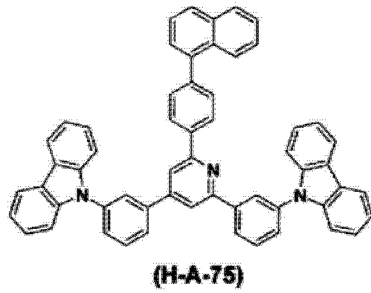
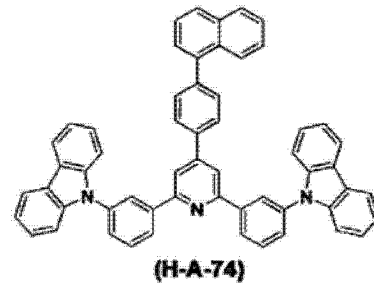
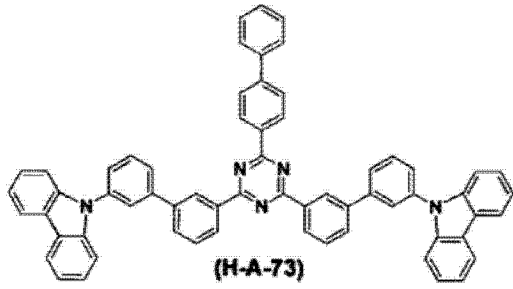
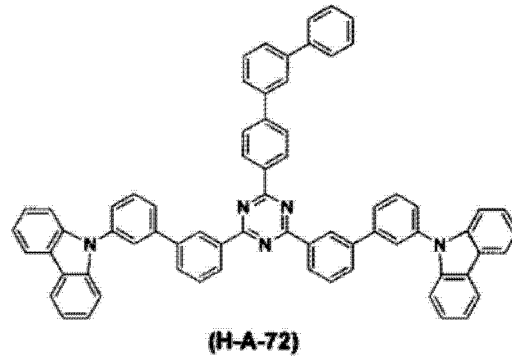
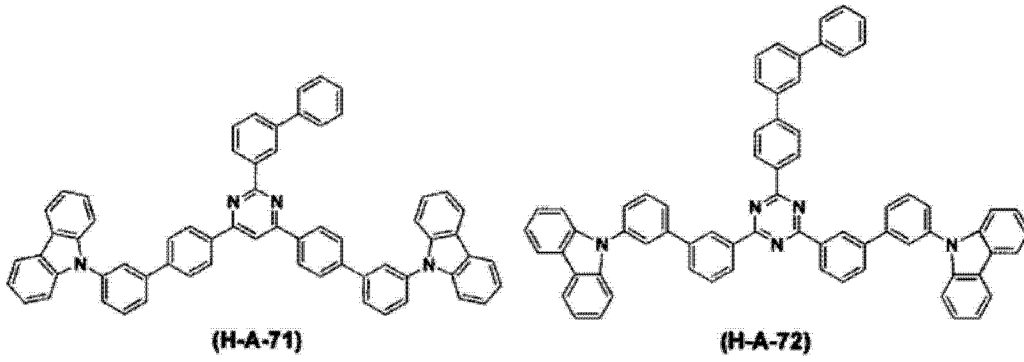
[0172] [化学式 27]

[0173]



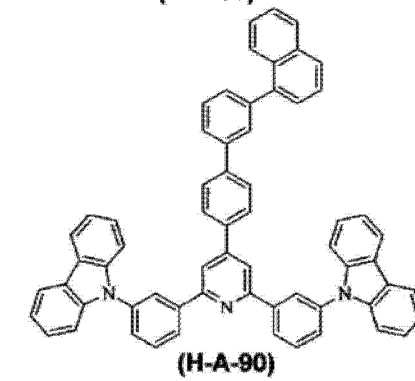
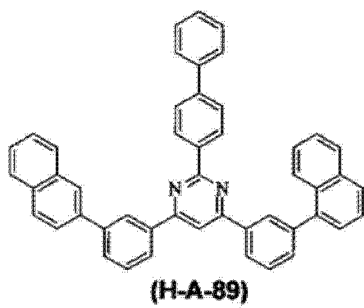
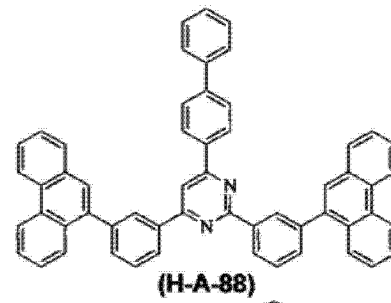
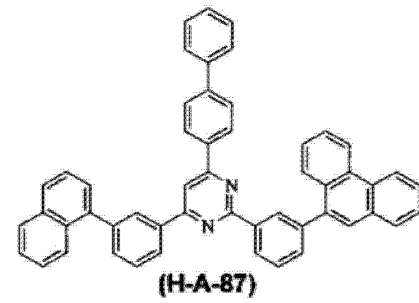
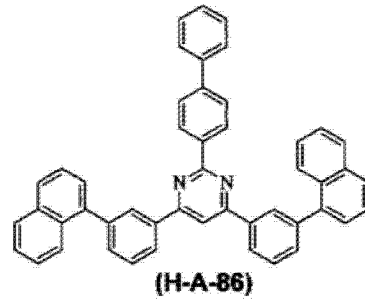
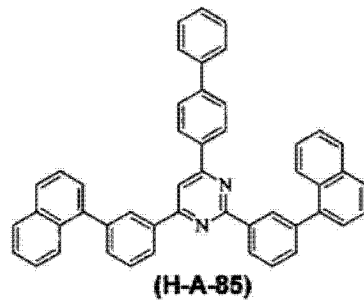
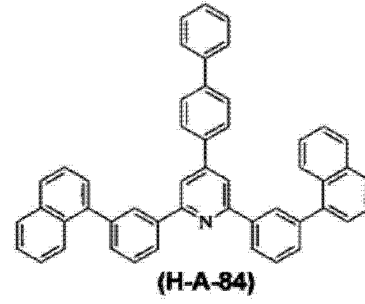
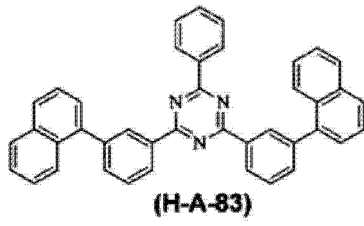
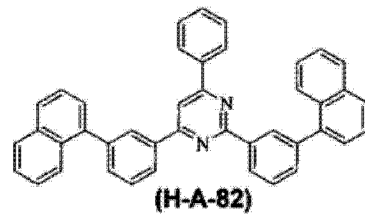
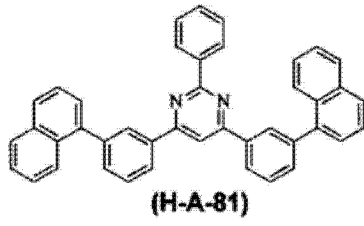
[0174] [化学式 28]

[0175]



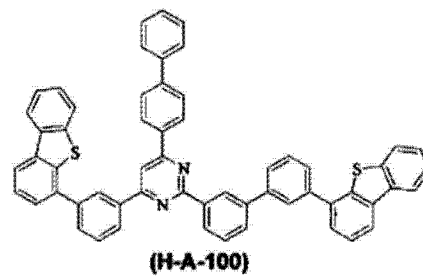
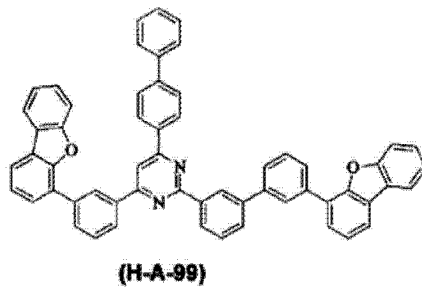
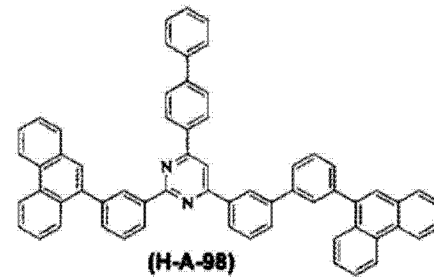
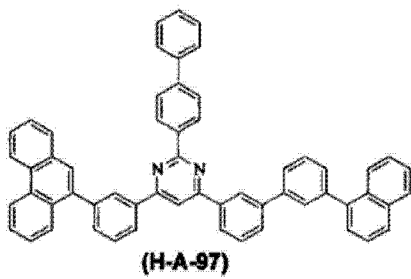
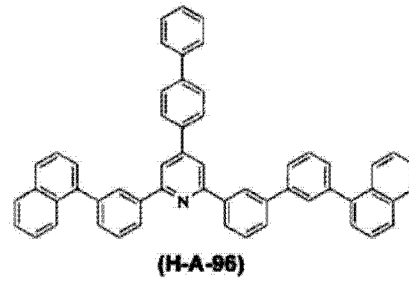
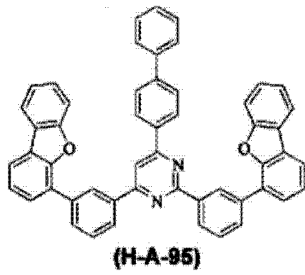
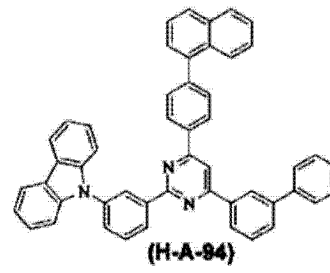
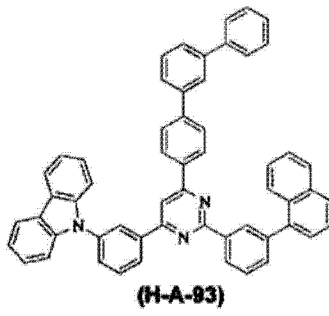
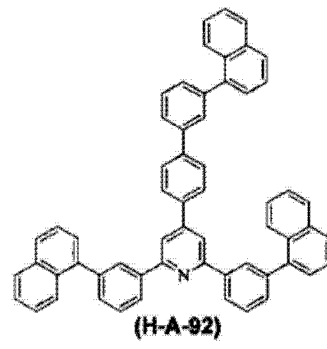
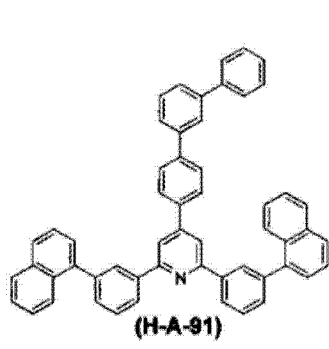
[0176] [化学式 29]

[0177]



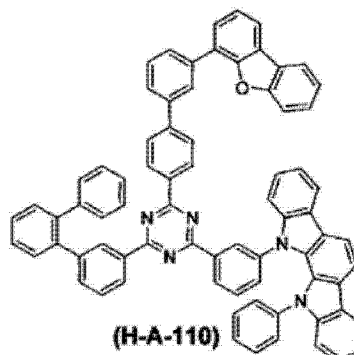
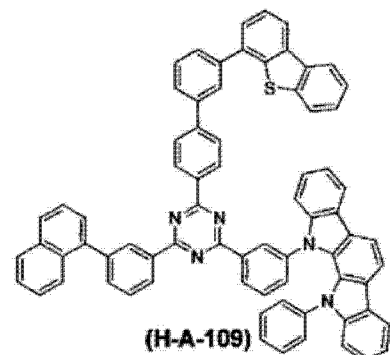
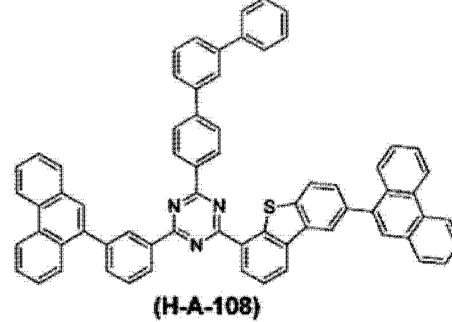
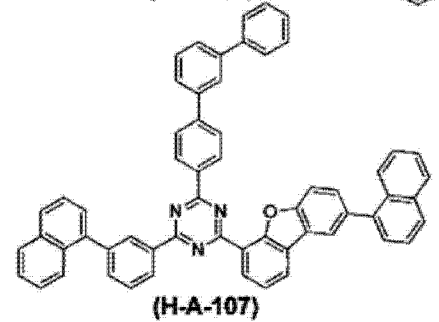
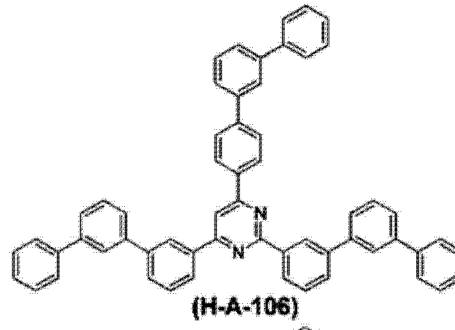
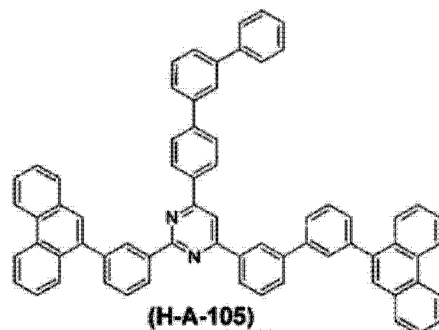
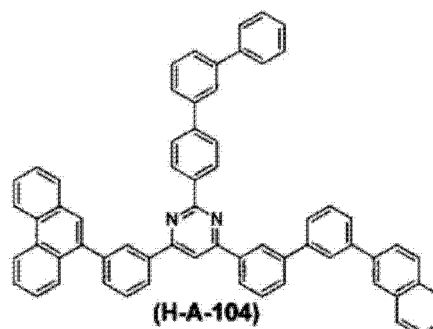
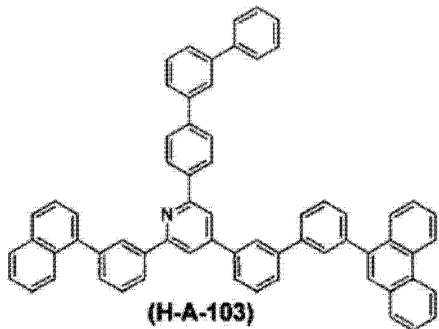
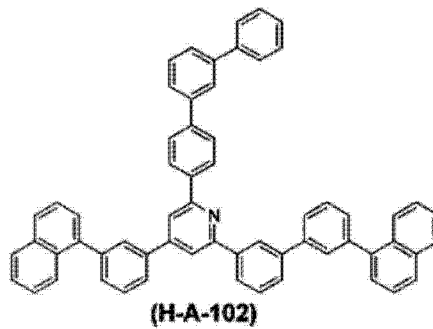
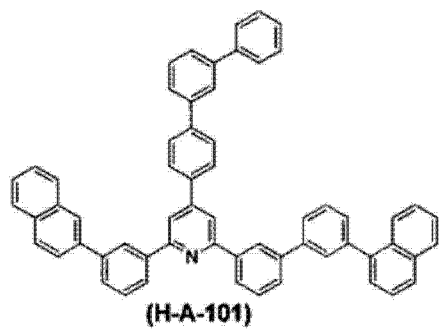
[0178] [化学式 30]

[0179]



[0180] [化学式 31]

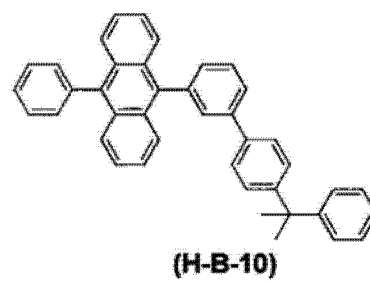
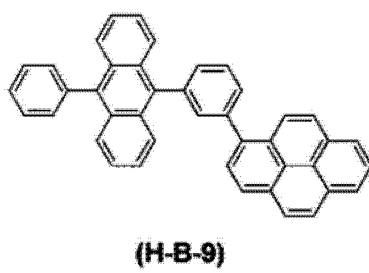
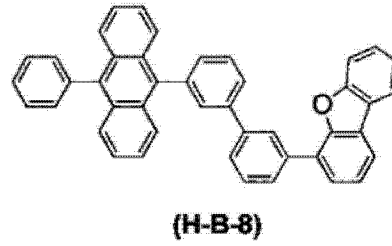
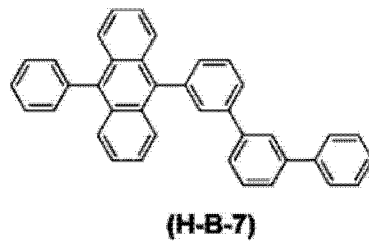
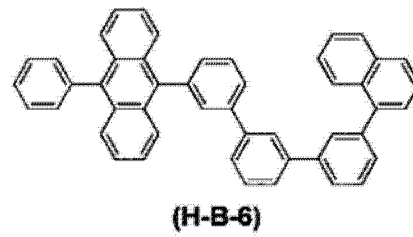
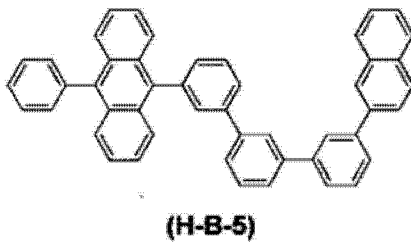
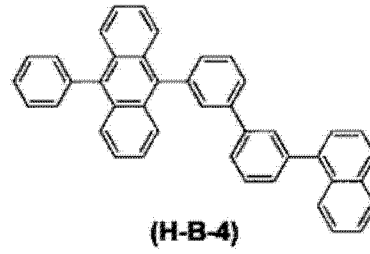
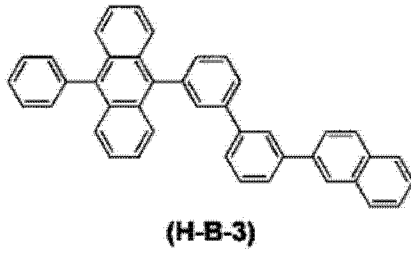
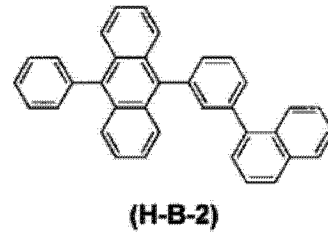
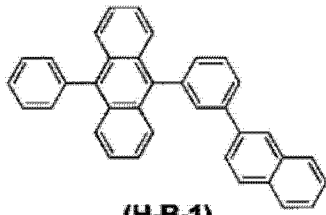
[0181]



[0182] [通式(B)表示の化合物的具体例]

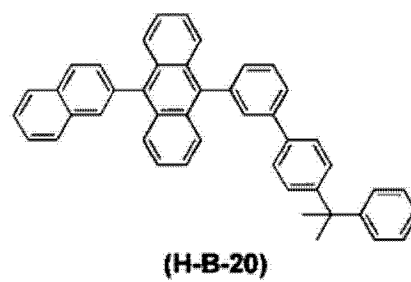
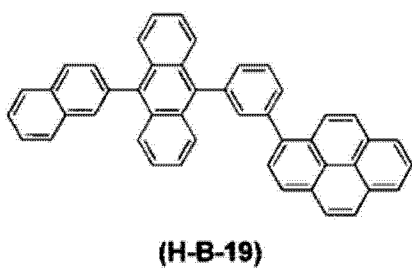
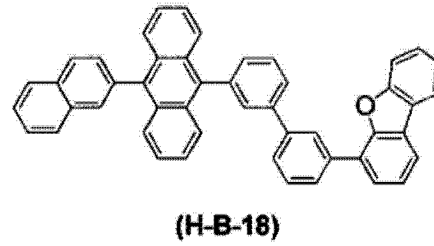
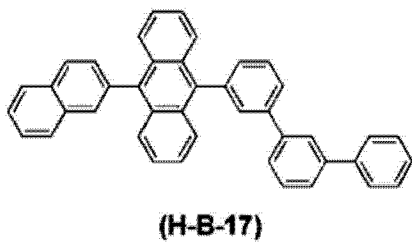
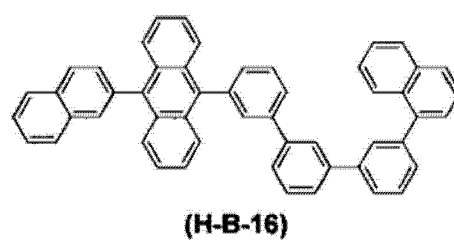
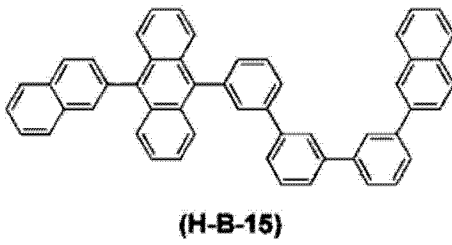
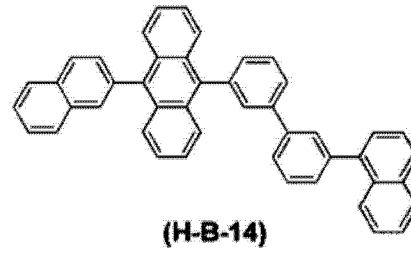
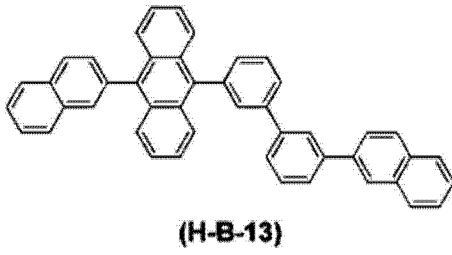
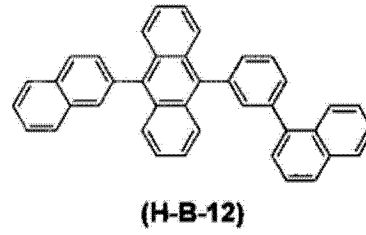
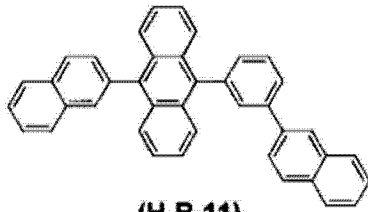
[0183] [化学式 32]

[0184]



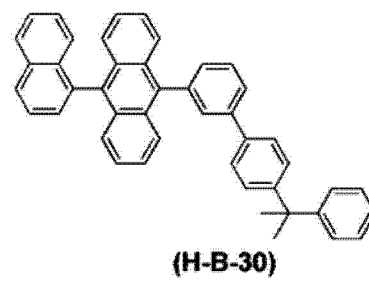
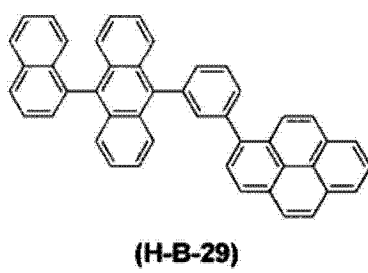
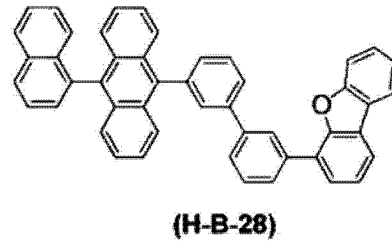
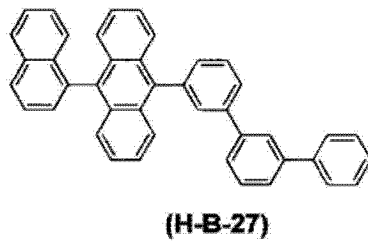
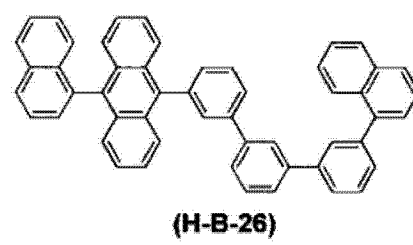
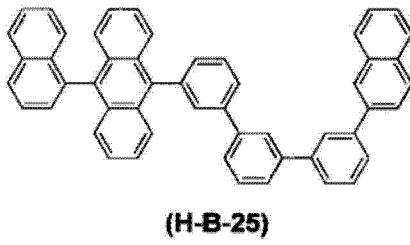
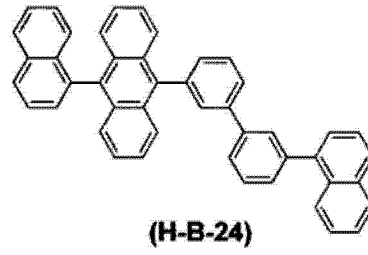
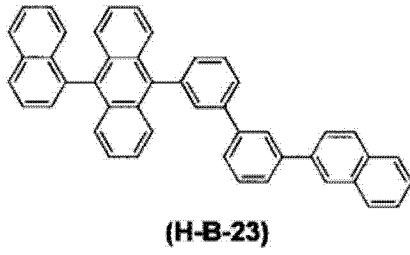
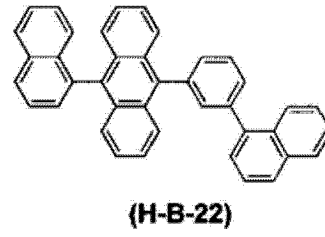
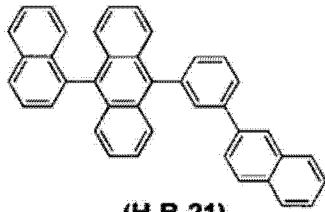
[0185] [化学式 33]

[0186]



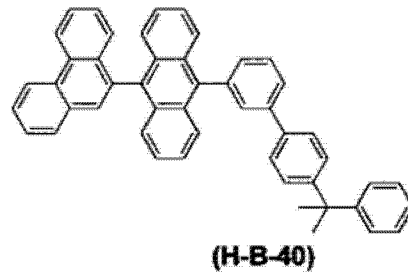
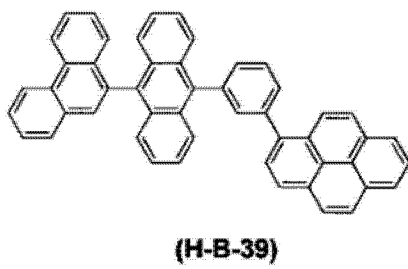
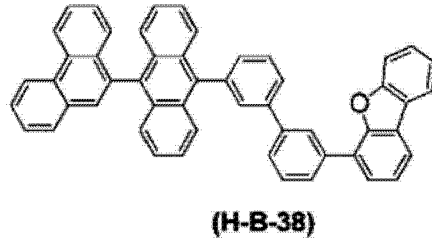
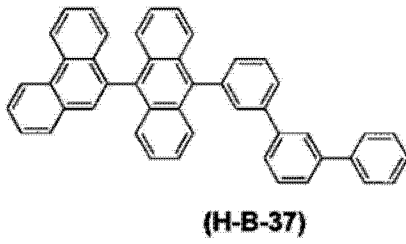
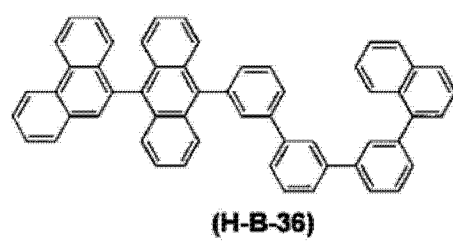
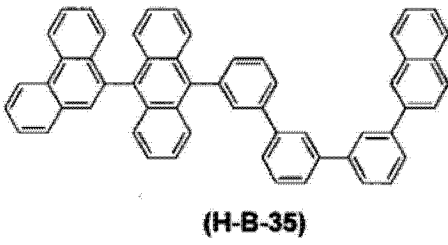
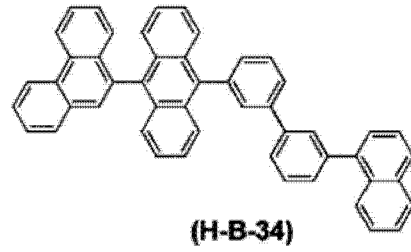
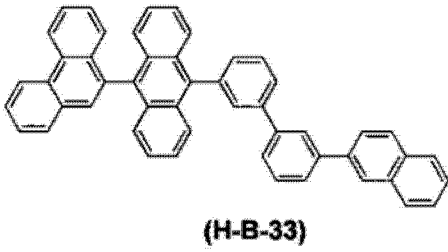
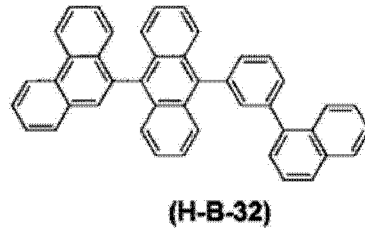
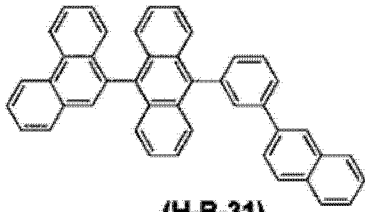
[0187] [化学式 34]

[0188]



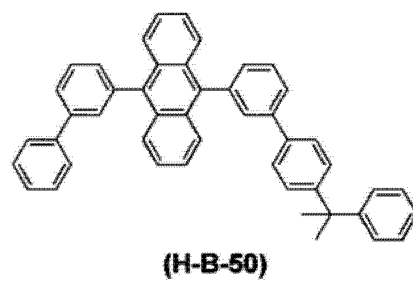
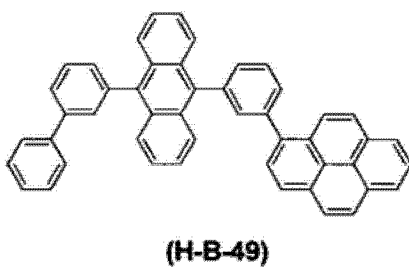
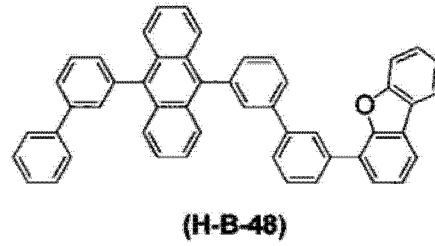
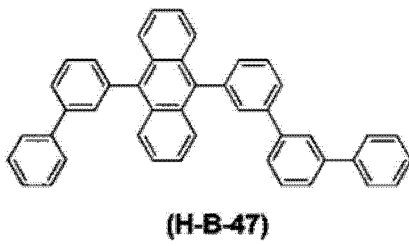
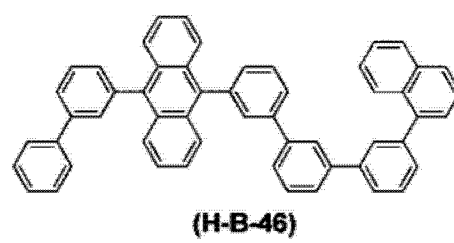
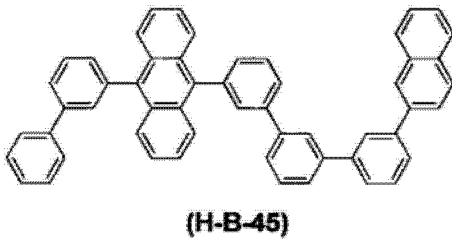
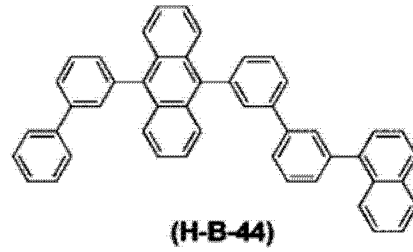
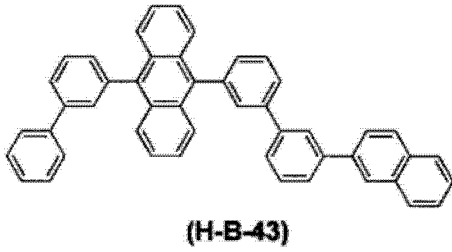
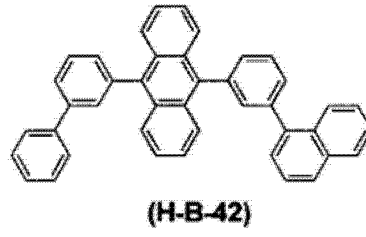
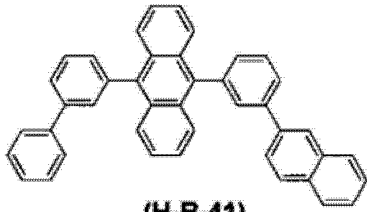
[0189] [化学式 35]

[0190]



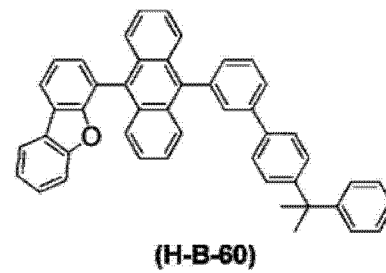
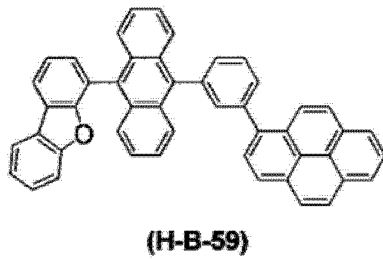
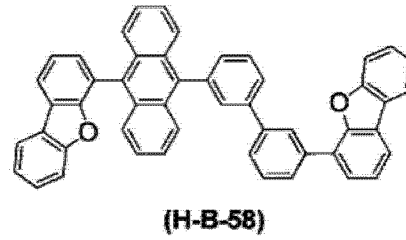
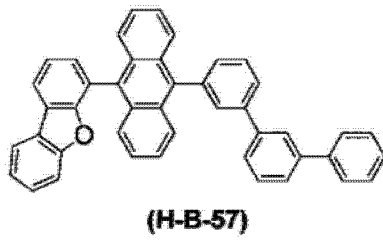
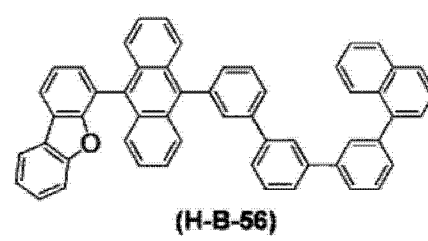
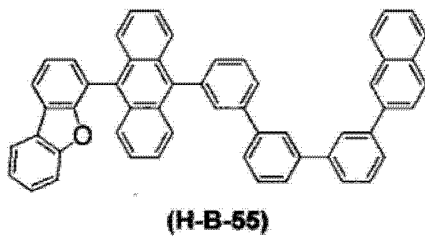
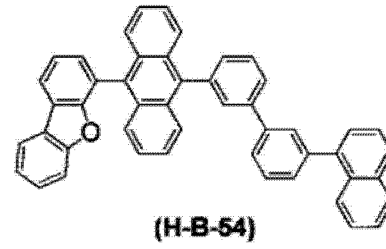
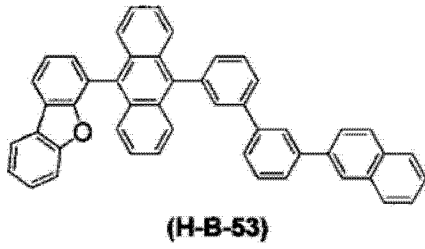
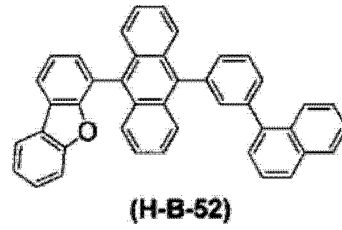
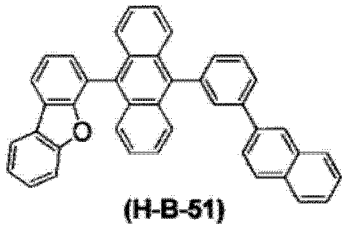
[0191] [化学式 36]

[0192]



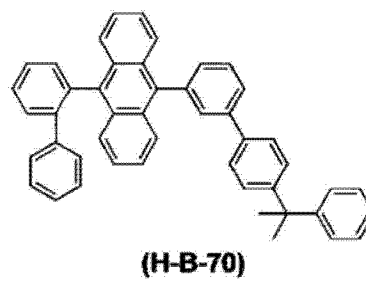
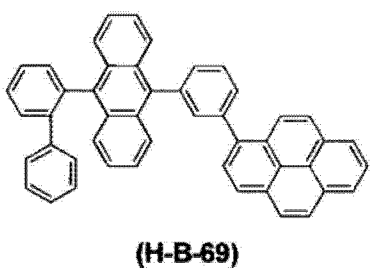
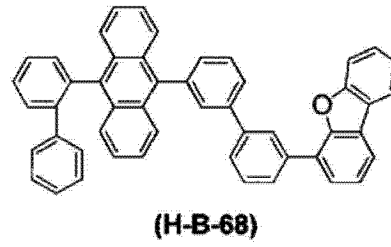
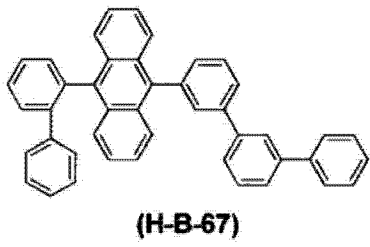
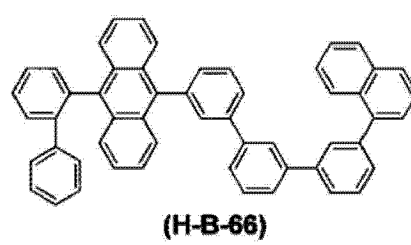
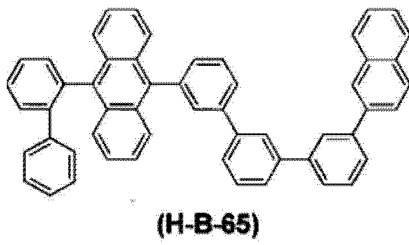
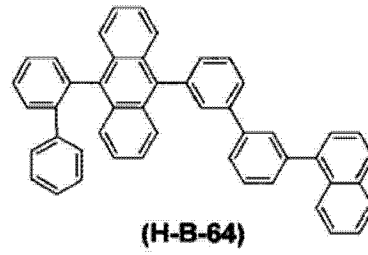
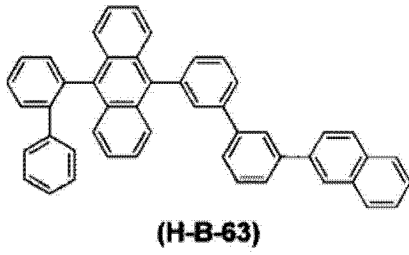
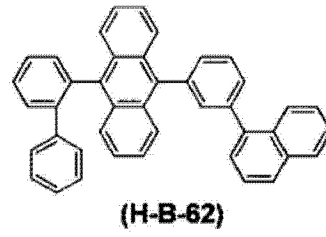
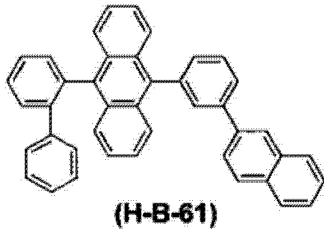
[0193] [化学式 37]

[0194]



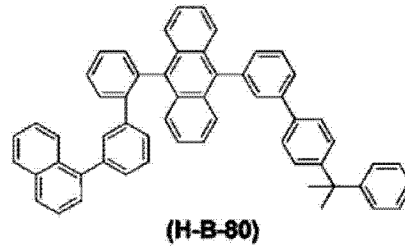
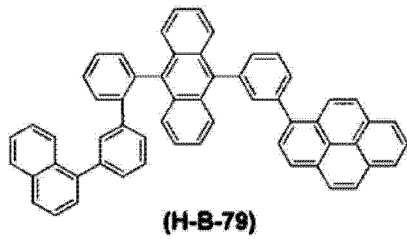
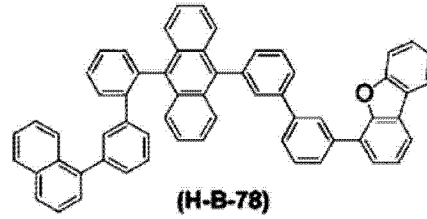
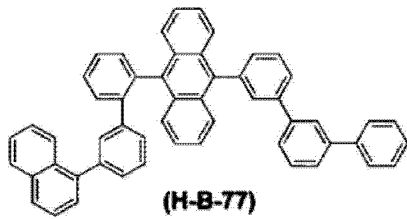
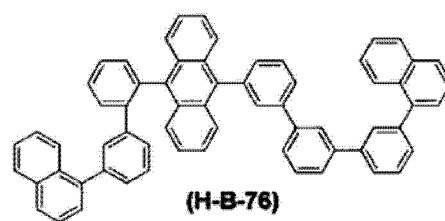
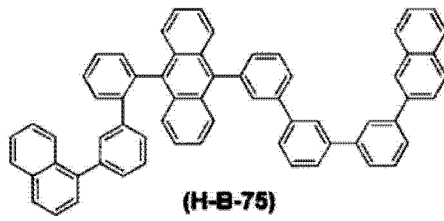
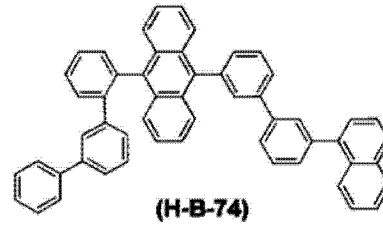
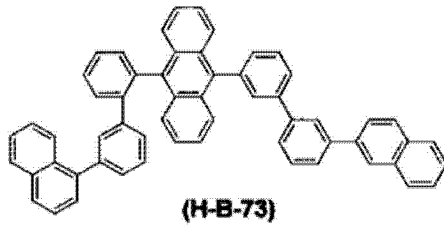
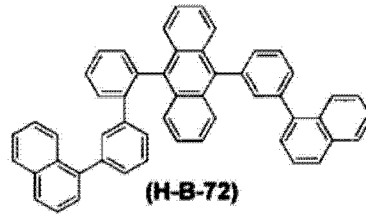
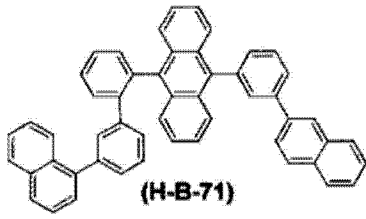
[0195] [化学式 38]

[0196]



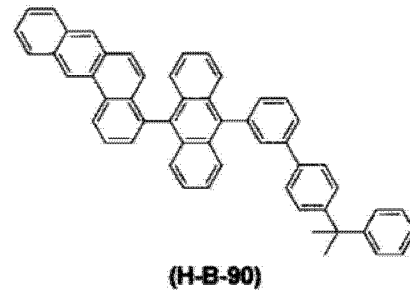
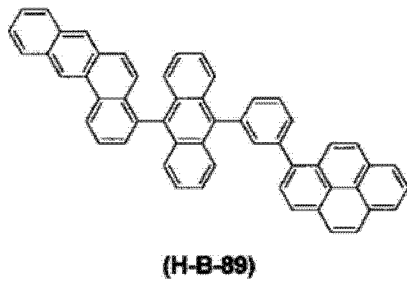
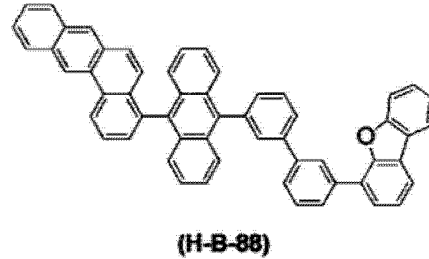
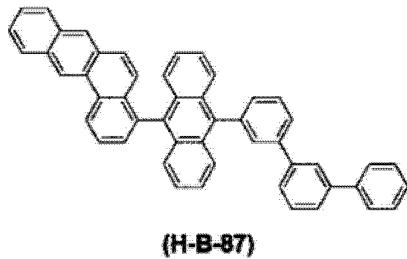
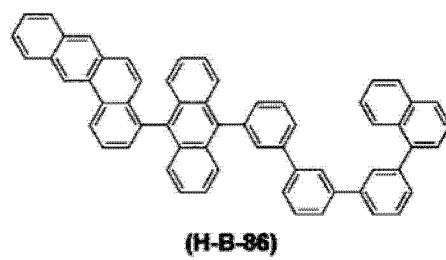
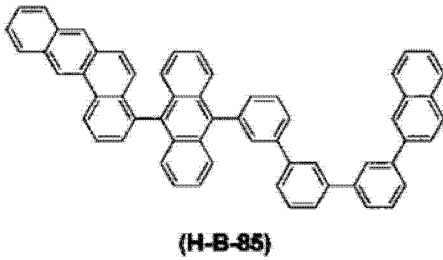
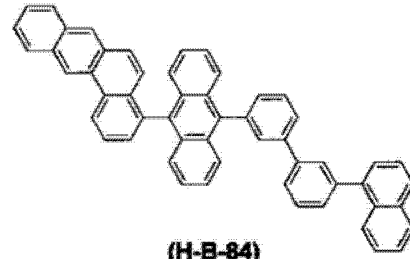
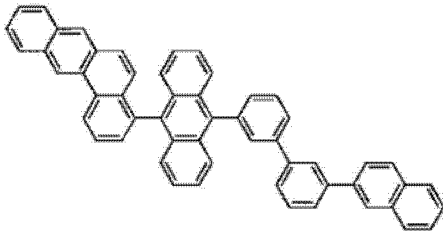
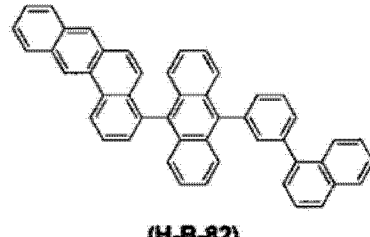
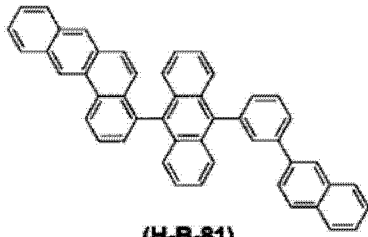
[0197] [化学式 39]

[0198]



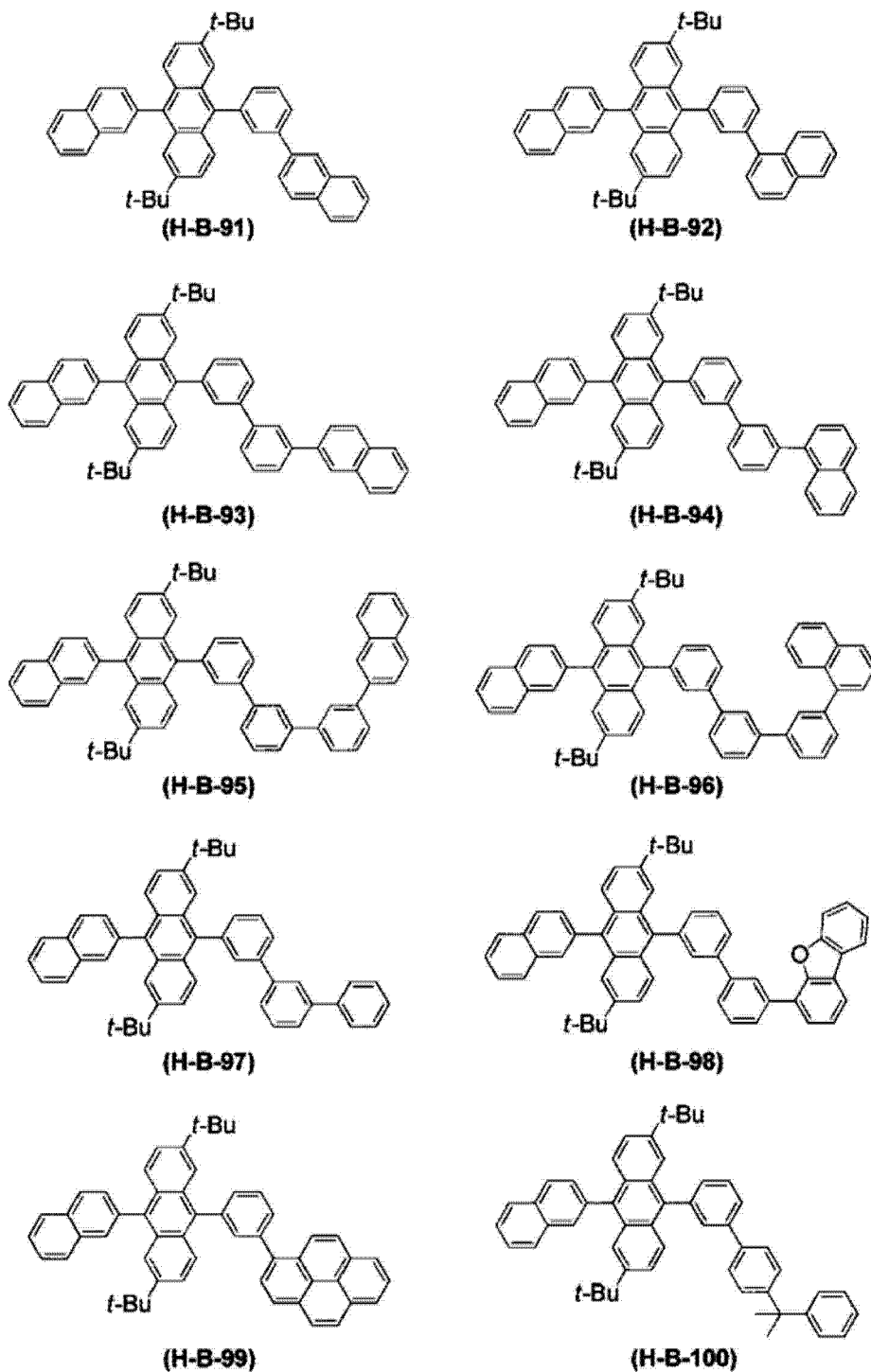
[0199] [化学式 40]

[0200]



[0201] [化学式 41]

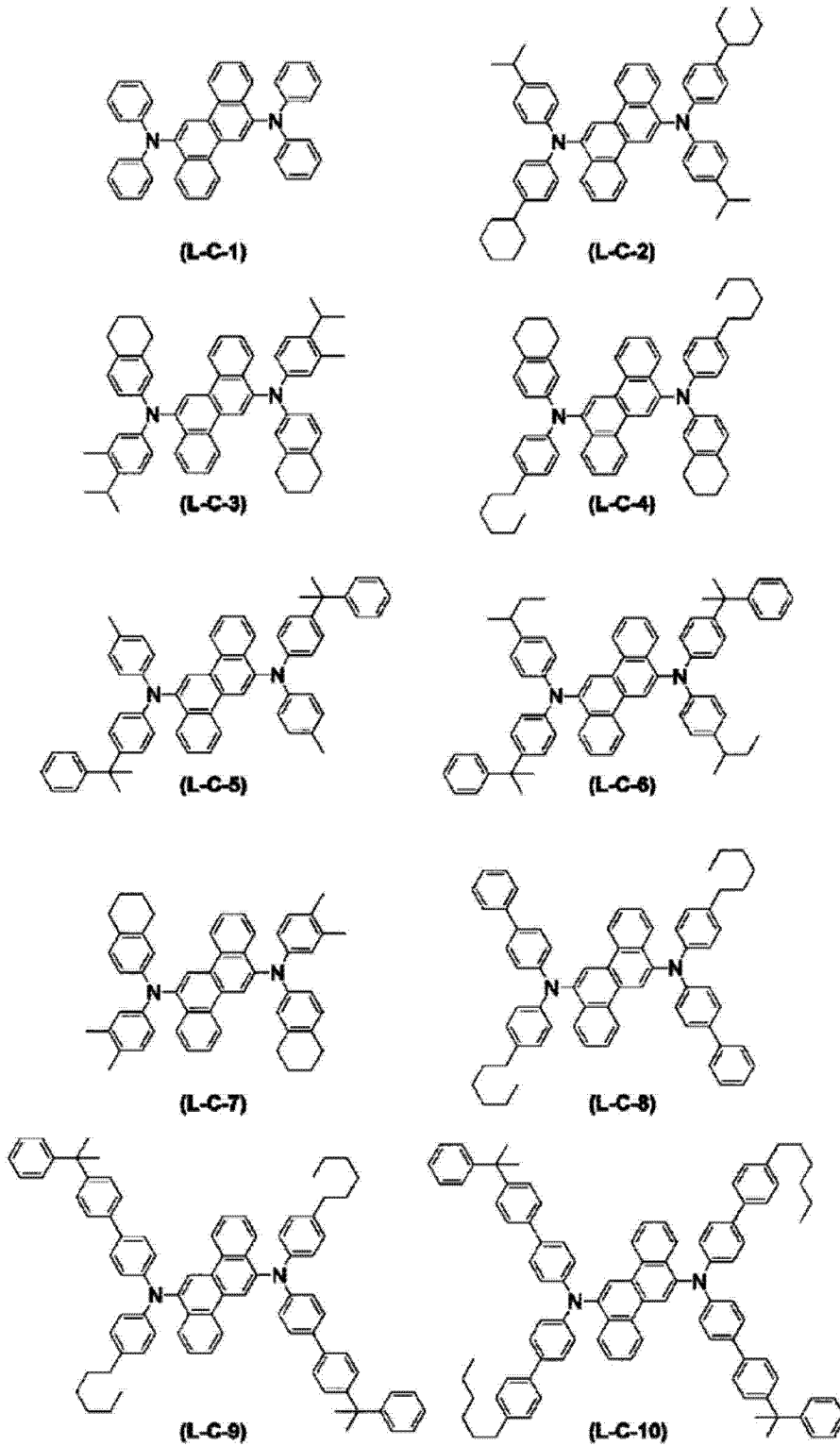
[0202]



[0203] [通式 (C) 表示的化合物的具体例]

[0204] [化学式 42]

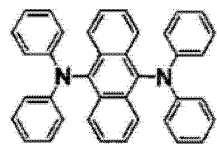
[0205]



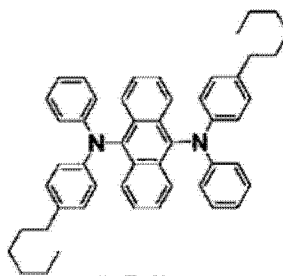
[0206] [通式(D)表示的化合物的具体例]

[0207] [化学式 43]

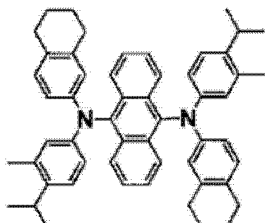
[0208]



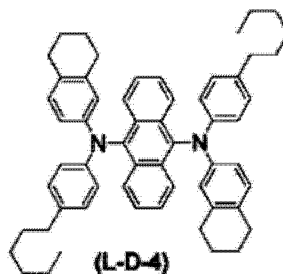
(L-D-1)



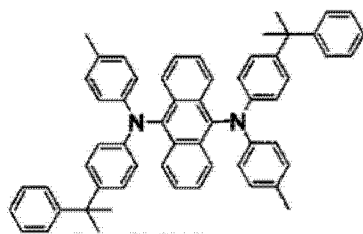
(L-D-2)



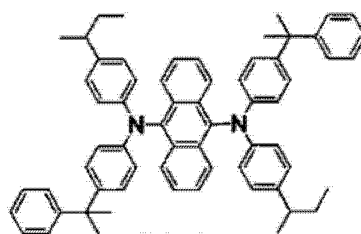
(L-D-3)



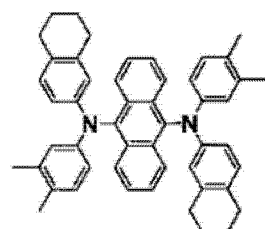
(L-D-4)



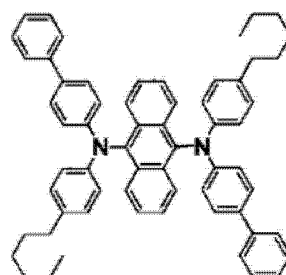
(L-D-5)



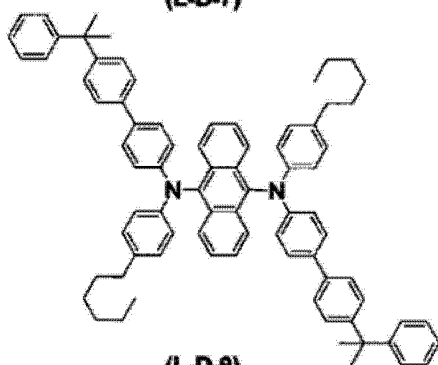
(L-D-6)



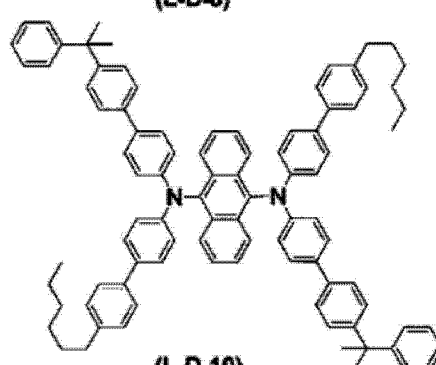
(L-D-7)



(L-D-8)



(L-D-9)

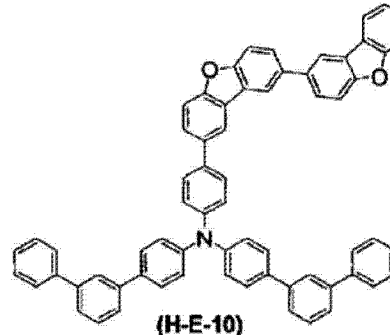
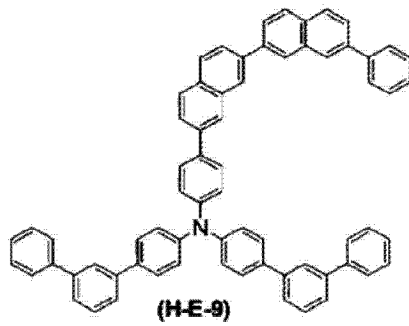
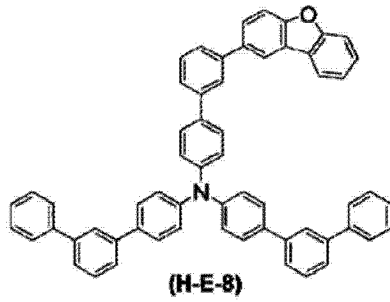
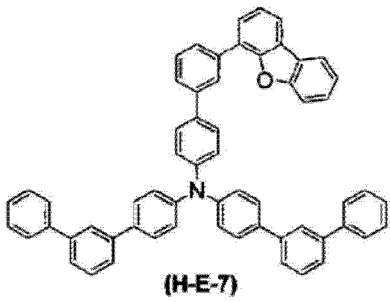
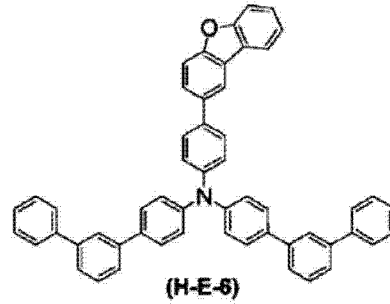
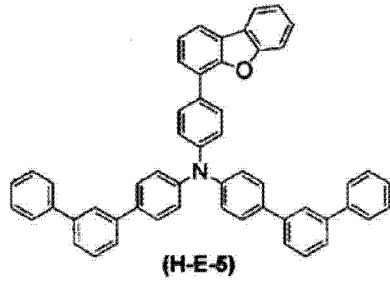
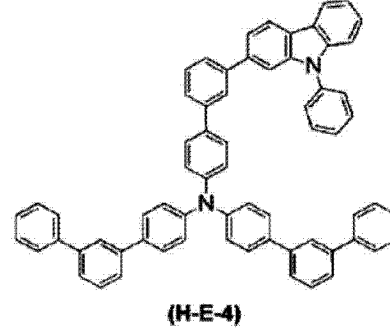
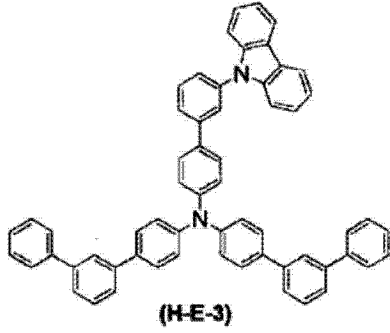
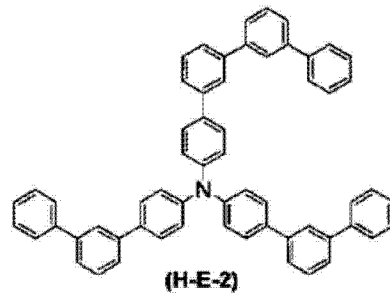
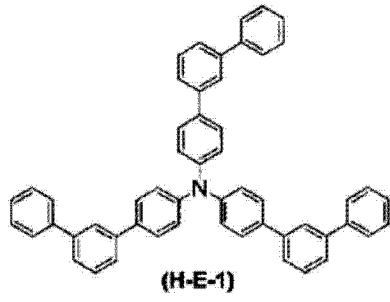


(L-D-10)

[0209] [通式 (E) 表示的化合物的具体例]

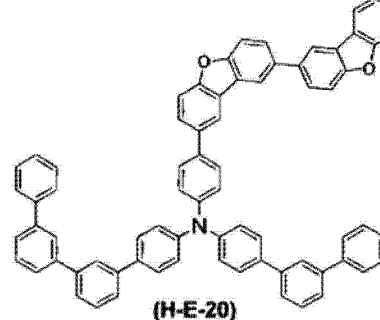
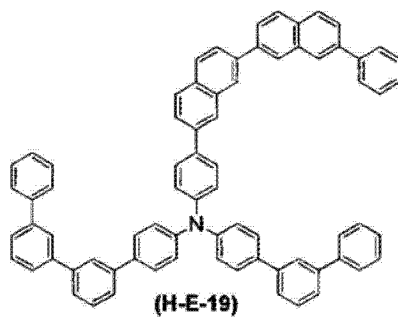
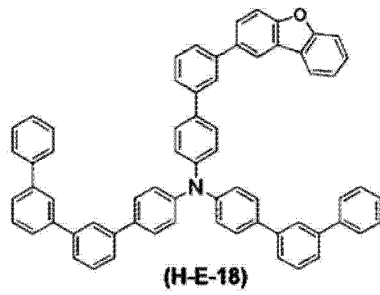
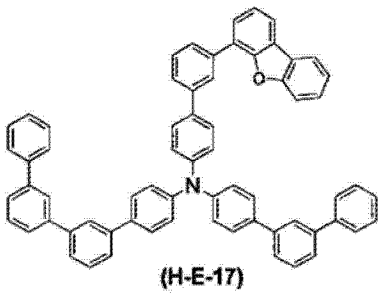
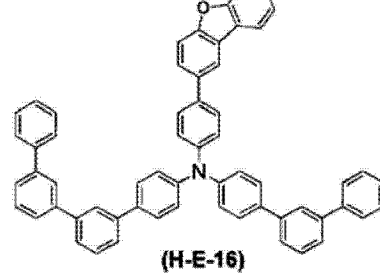
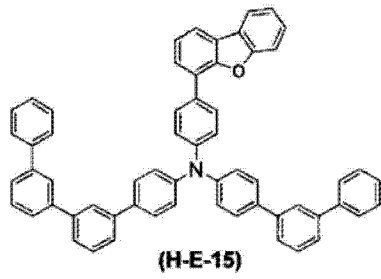
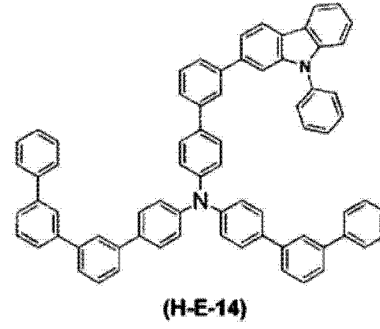
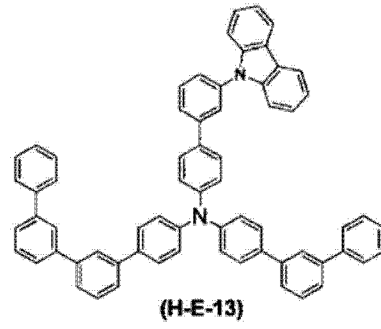
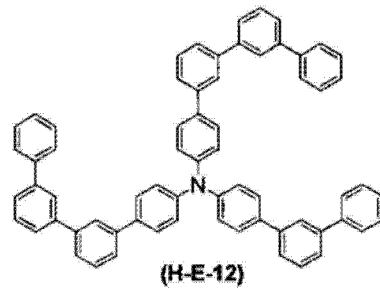
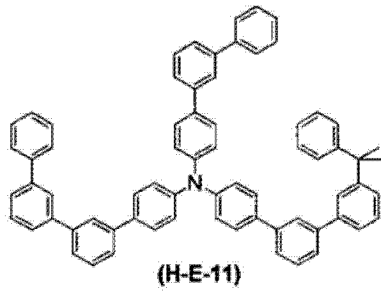
[0210] [化学式 44]

[0211]



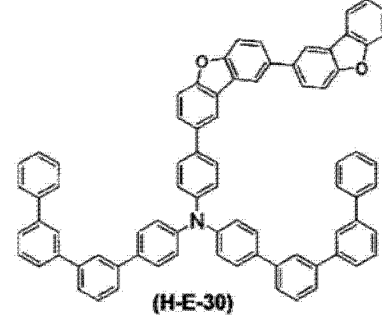
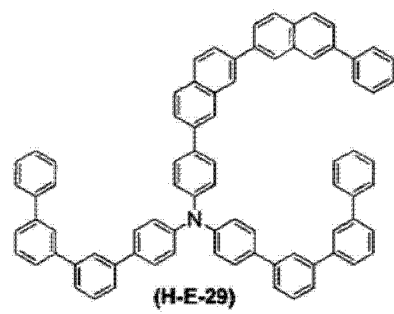
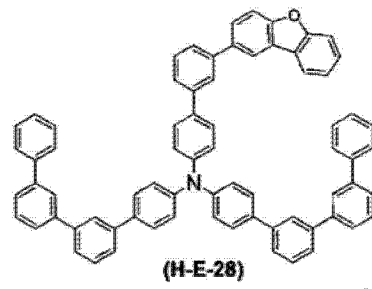
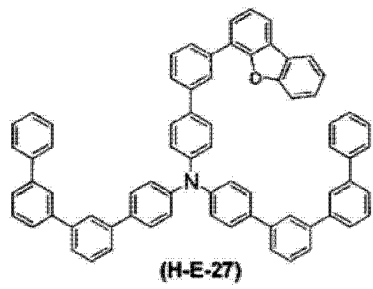
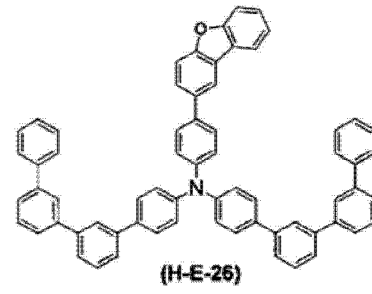
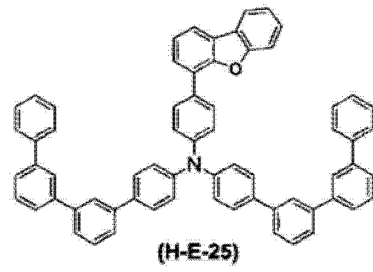
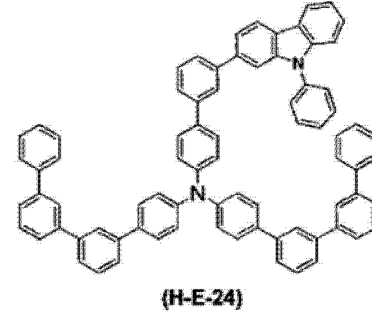
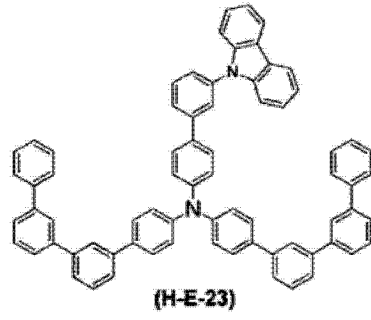
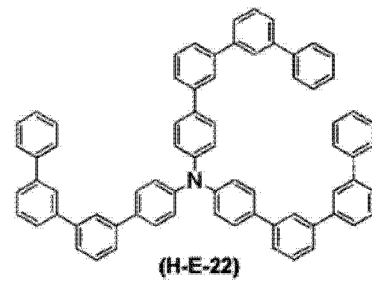
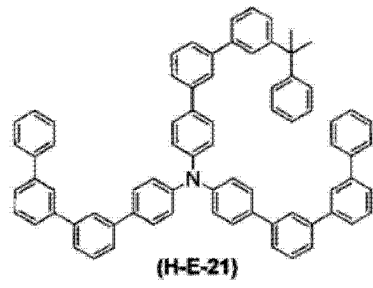
[0212] [化学式 45]

[0213]



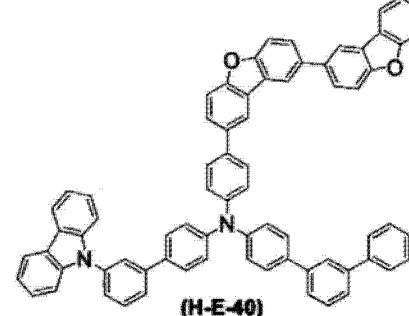
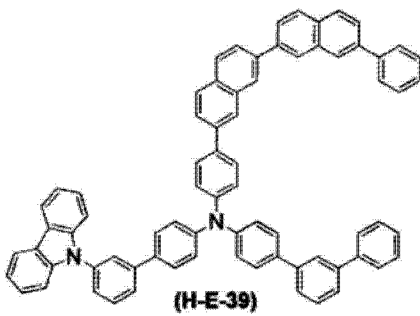
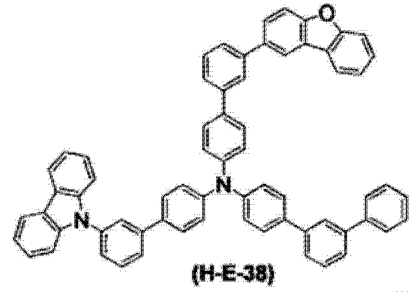
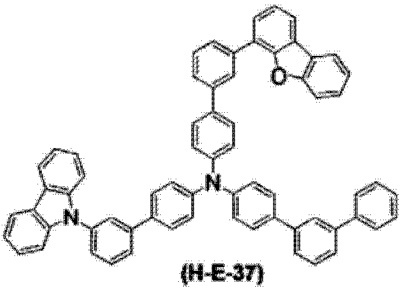
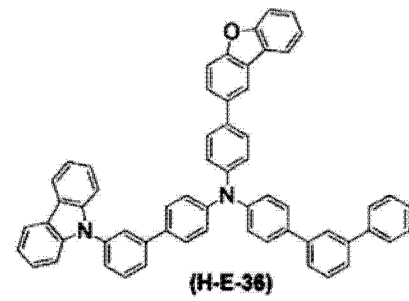
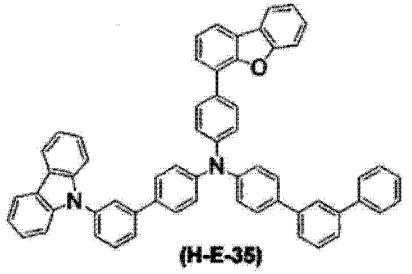
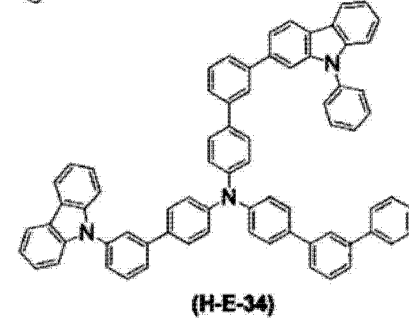
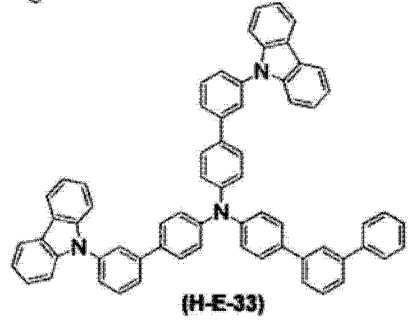
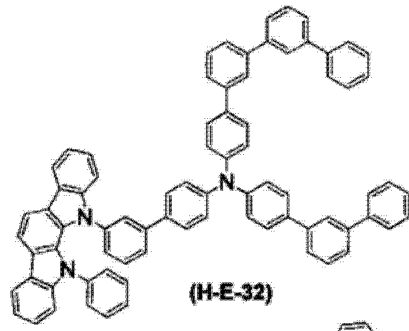
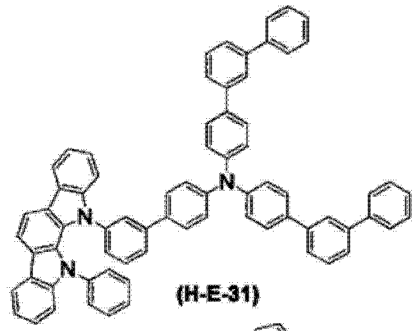
[0214] [化学式 46]

[0215]



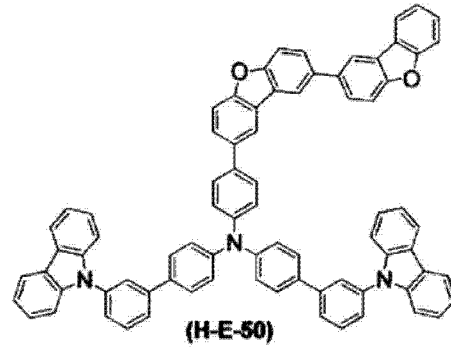
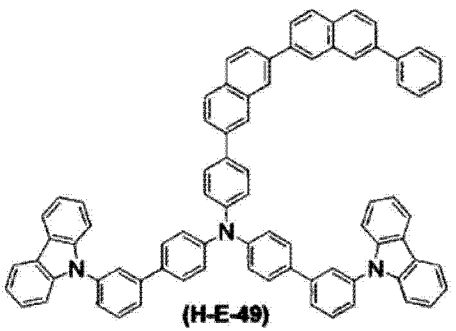
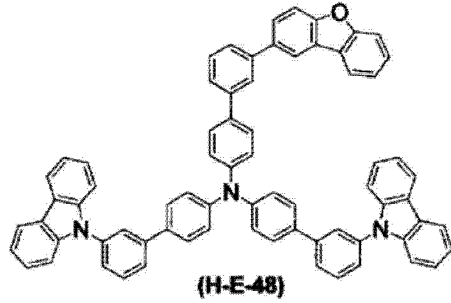
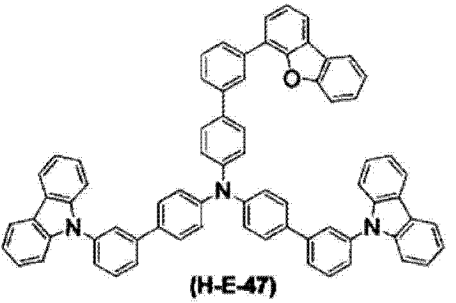
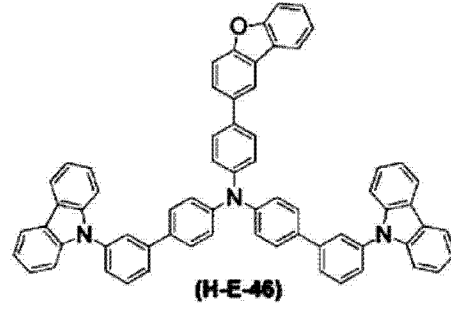
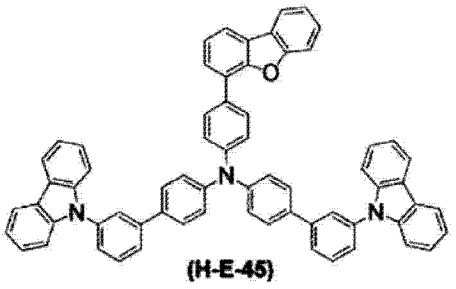
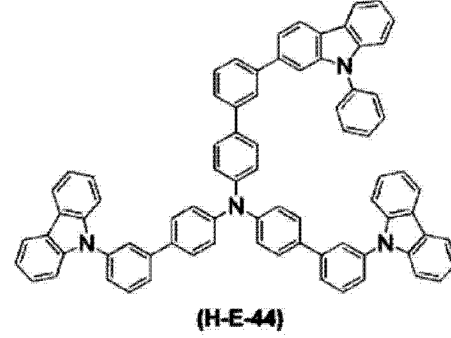
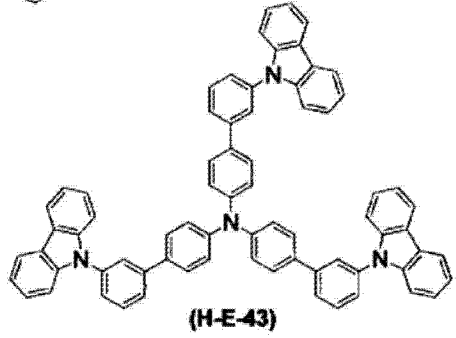
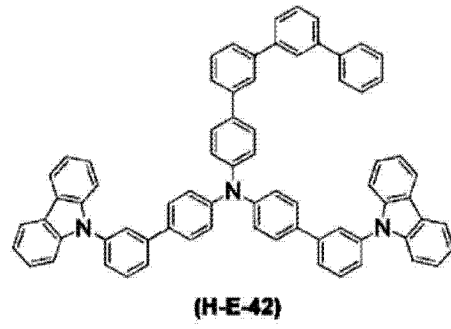
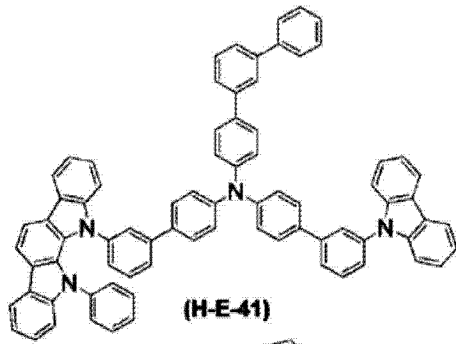
[0216] [化学式 47]

[0217]



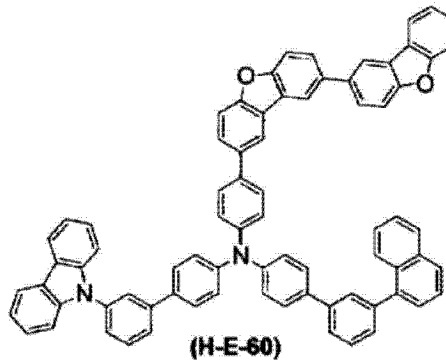
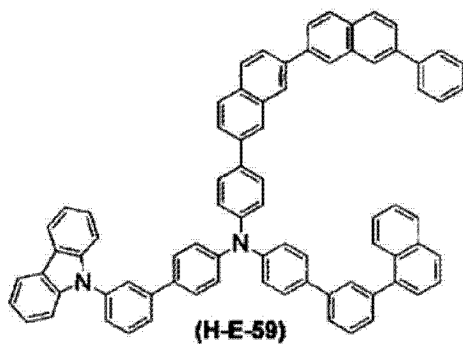
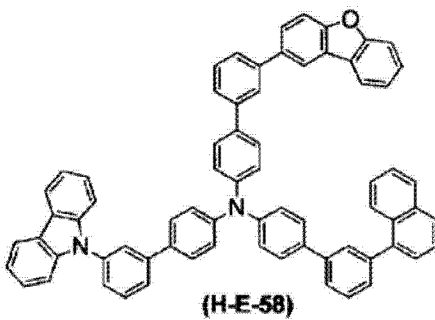
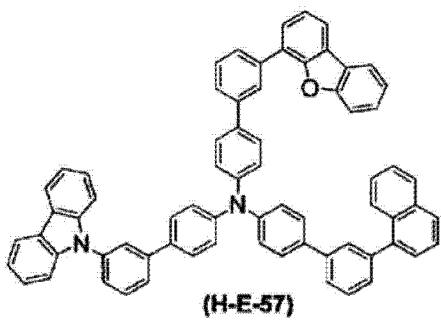
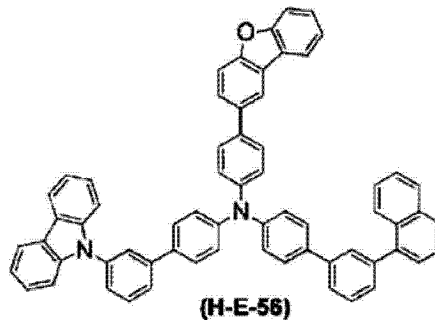
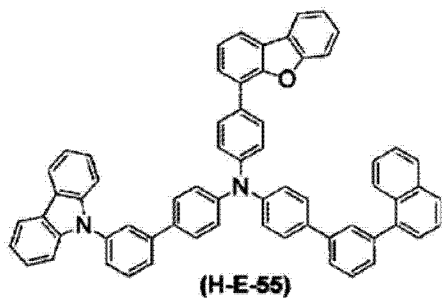
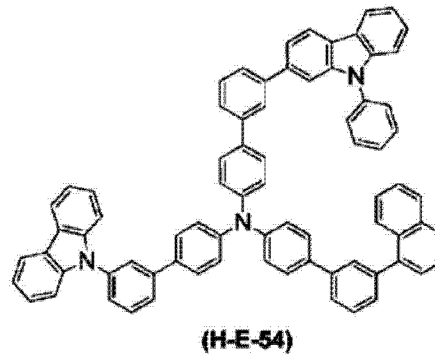
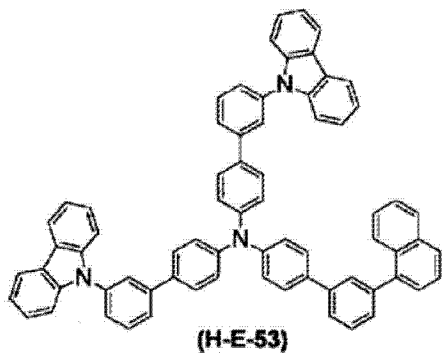
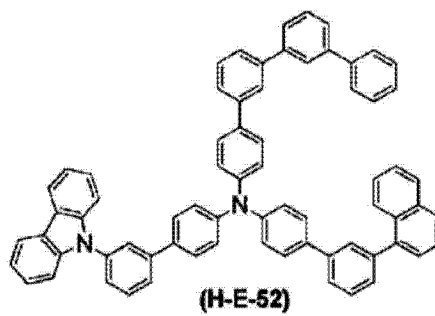
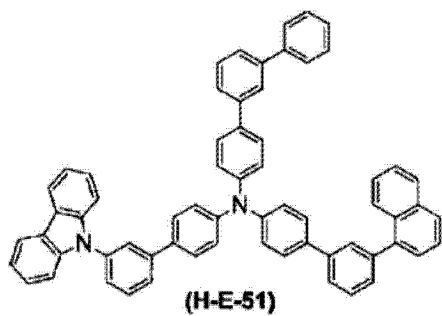
[0218] [化学式 48]

[0219]



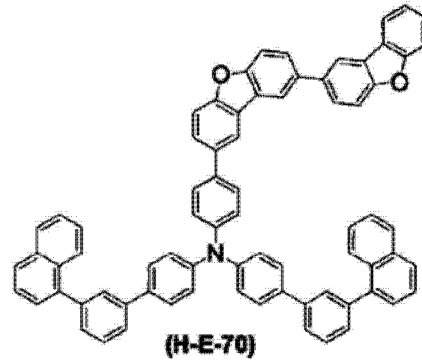
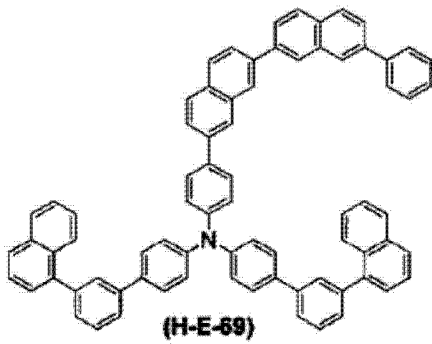
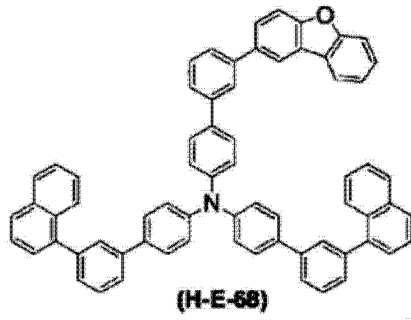
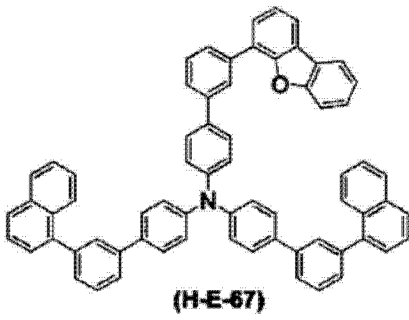
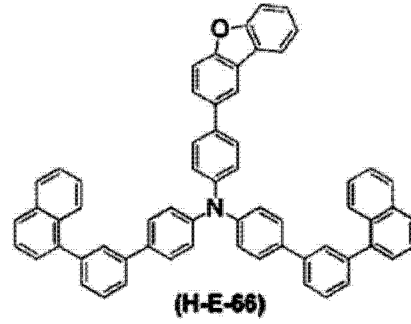
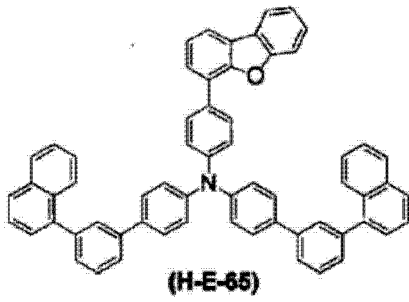
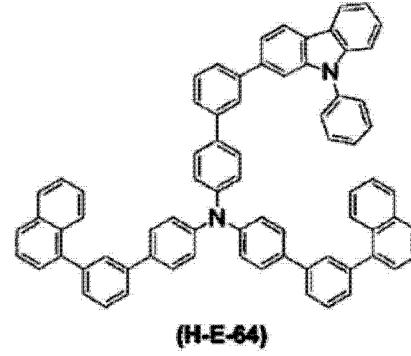
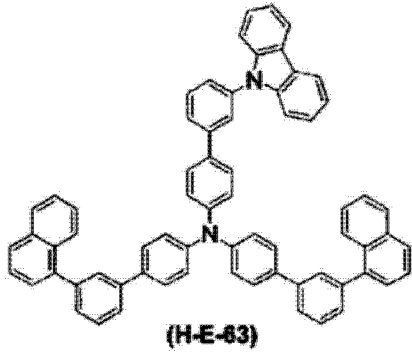
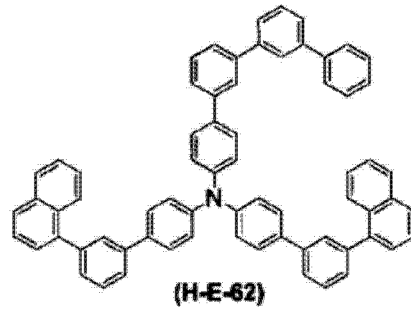
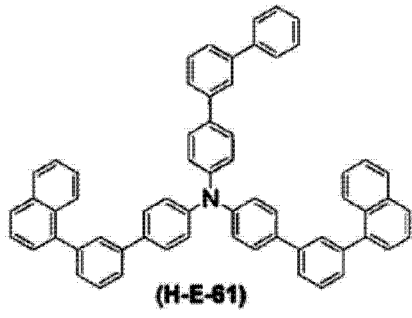
[0220] [化学式 49]

[0221]



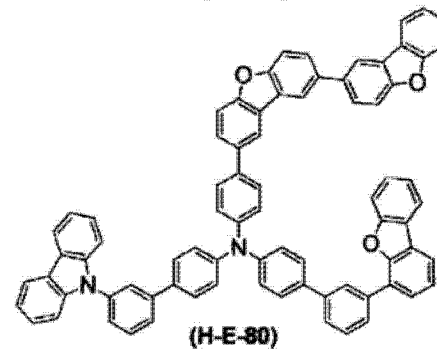
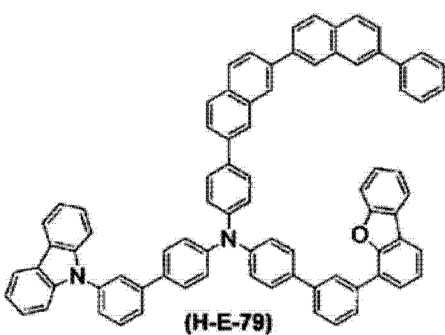
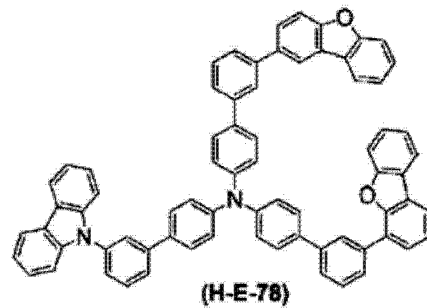
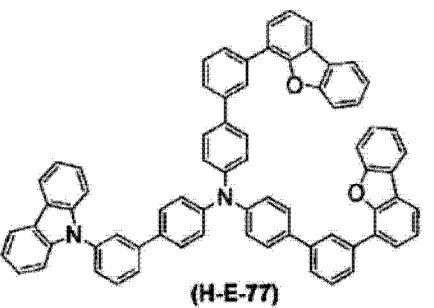
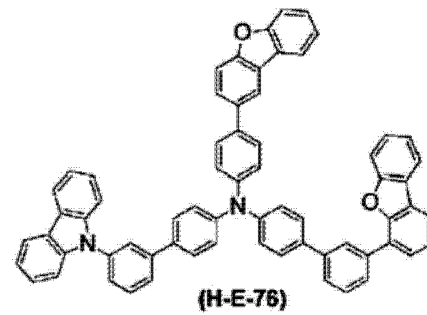
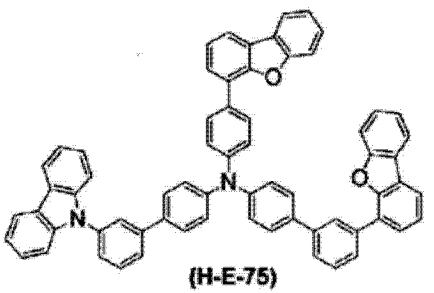
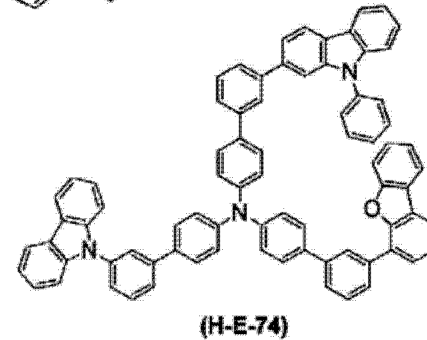
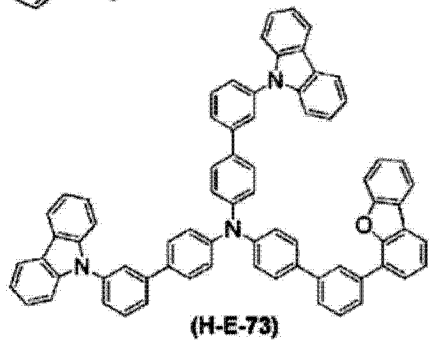
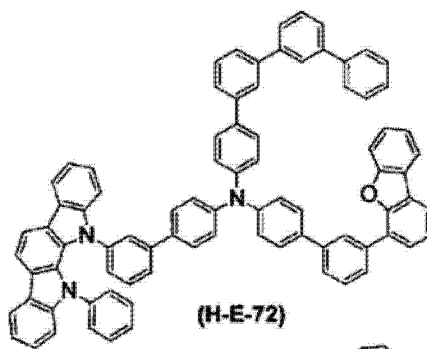
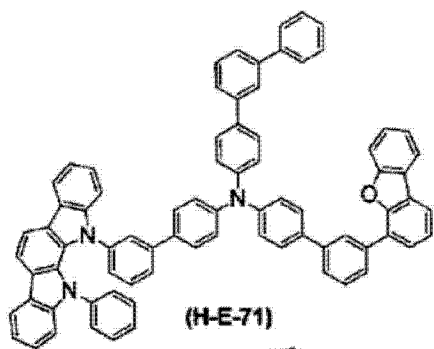
[0222] [化学式 50]

[0223]



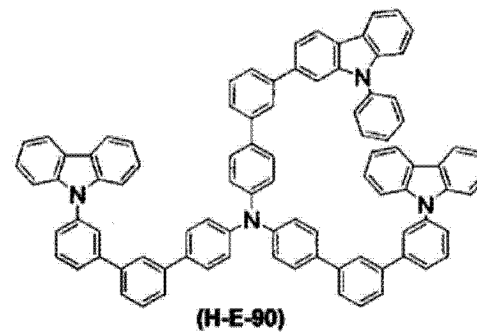
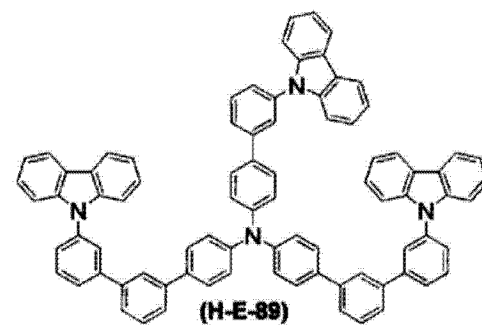
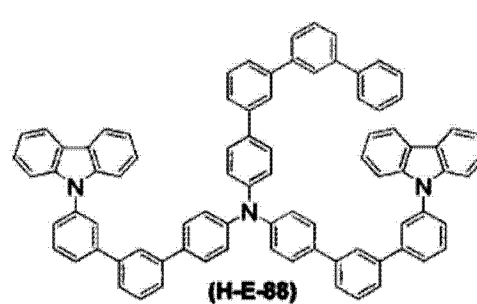
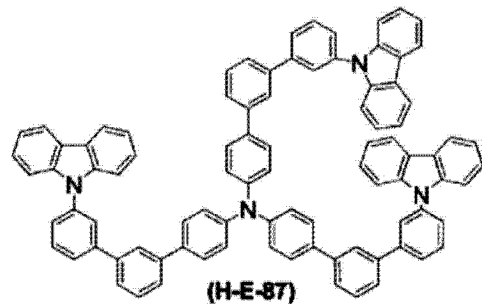
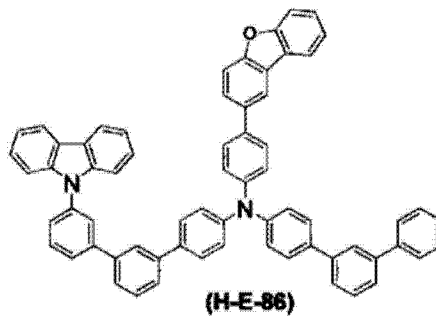
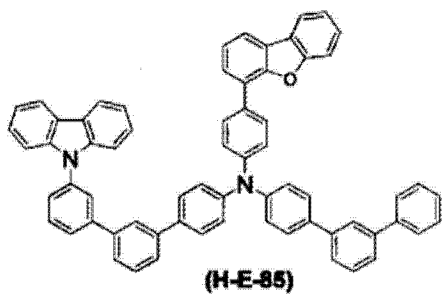
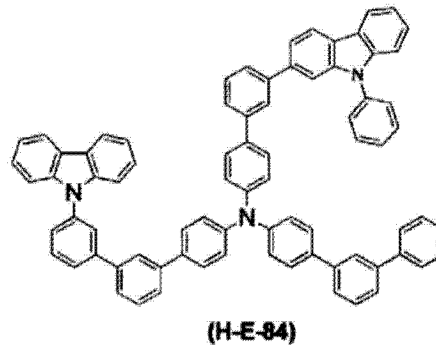
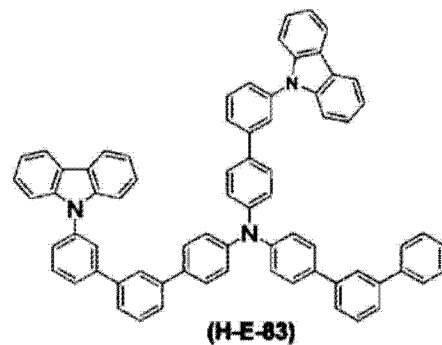
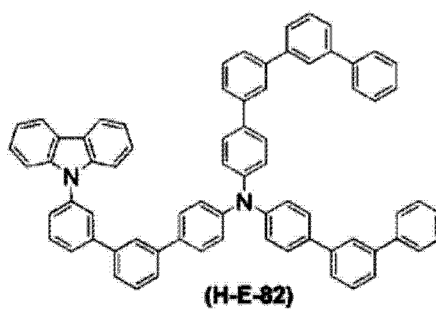
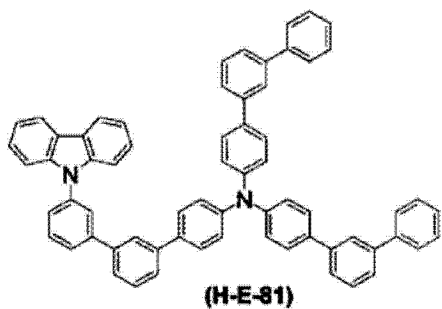
[0224] [化学式 51]

[0225]



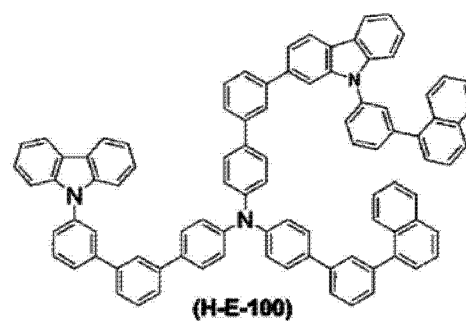
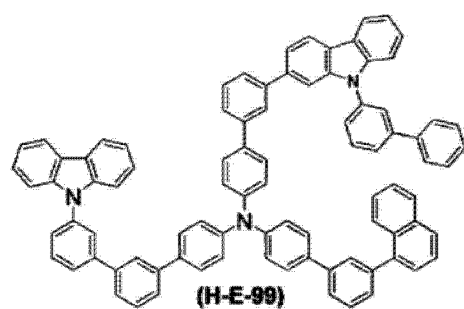
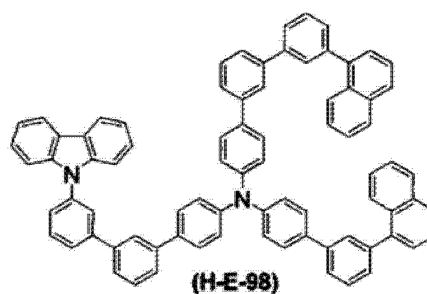
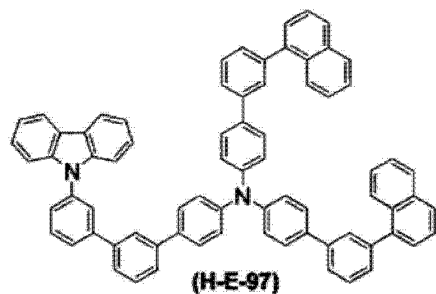
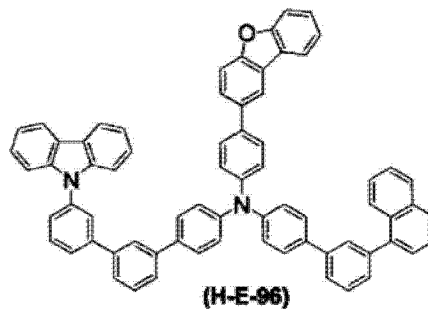
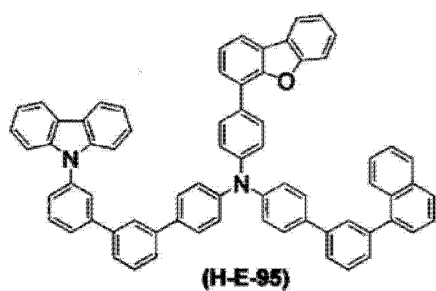
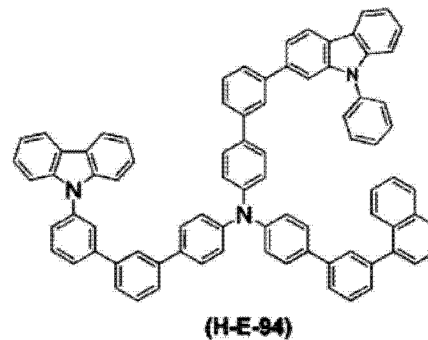
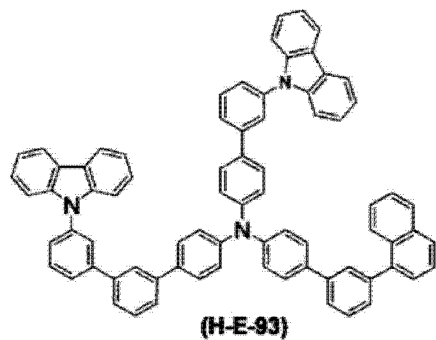
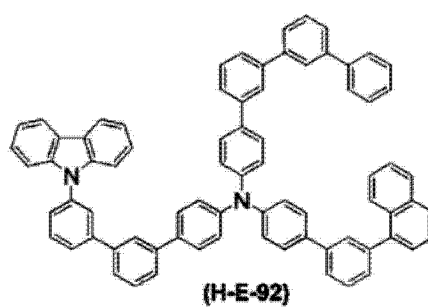
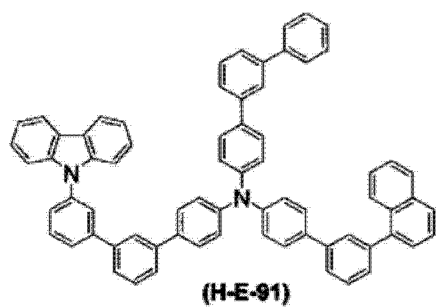
[0226] [化学式 52]

[0227]



[0228] [化学式 53]

[0229]



[0230] 化合物组 α 优选由从例如上述化合物中选择的两种以上化合物组成。在以下表-1中,对化合物组 α 中包含的化合物的每个组合示出具体例,但本发明并不限于这些。

[0231] [表 1]

[0232] 表-1

序号	化合物 α 1	化合物 α 2 (一致率)	化合物 α 3 (一致率)
Mix-01	H-A-1	H-A-2 (100%)	
Mix-02	H-A-1	H-A-3 (100%)	
Mix-03	H-A-1	H-A-4 (100%)	
Mix-04	H-A-1	H-A-5 (100%)	
Mix-05	H-A-1	H-A-6 (86%)	
Mix-06	H-A-6	H-A-7 (100%)	
Mix-07	H-A-6	H-A-8 (100%)	
Mix-08	H-A-6	H-A-9 (100%)	H-A-10 (100%)
Mix-09	H-A-1	H-A-11 (86%)	
Mix-10	H-A-8	H-A-11 (100%)	
Mix-11	H-A-9	H-A-11 (100%)	
Mix-12	H-A-11	H-A-12 (100%)	
Mix-13	H-A-11	H-A-13 (100%)	
Mix-14	H-A-9	H-A-14 (100%)	
Mix-15	H-A-11	H-A-14 (100%)	
Mix-16	H-A-8	H-A-15 (100%)	
Mix-17	H-A-9	H-A-10 (100%)	H-A-15 (100%)
Mix-18	H-A-11	H-A-15 (100%)	
Mix-19	H-A-1	H-A-16 (71%)	
Mix-20	H-A-6	H-A-16 (71%)	
Mix-21	H-A-18	H-A-11 (71%)	
Mix-22	H-A-16	H-A-17 (100%)	
Mix-23	H-A-18	H-A-18 (100%)	
Mix-24	H-A-18	H-A-19 (100%)	
Mix-25	H-A-18	H-A-20 (100%)	
Mix-26	H-A-18	H-A-21 (100%)	
Mix-27	H-A-18	H-A-22 (100%)	
Mix-28	H-A-6	H-A-23 (86%)	
Mix-29	H-A-23	H-A-11 (75%)	
Mix-30	H-A-23	H-A-24 (100%)	
Mix-31	H-A-23	H-A-25 (100%)	
Mix-32	H-A-19	H-A-26 (100%)	
Mix-33	H-A-23	H-A-26 (100%)	
Mix-34	H-A-19	H-A-27 (100%)	
Mix-35	H-A-23	H-A-27 (100%)	

[0233]

[0234] [表 2]

[0235] 表-1(续)

序号	化合物 α 1	化合物 α 2 (一致率)	化合物 α 3 (一致率)
Mix-36	H-A-23	H-A-28 (100%)	
Mix-37	H-A-23	H-A-29 (100%)	
Mix-38	H-A-6	H-A-30 (88%)	
Mix-39	H-A-11	H-A-30 (88%)	
Mix-40	H-A-15	H-A-30 (88%)	
Mix-41	H-A-30	H-A-31 (100%)	
Mix-42	H-A-30	H-A-32 (100%)	
Mix-43	H-A-30	H-A-33 (100%)	
Mix-44	H-A-30	H-A-34 (100%)	
Mix-45	H-A-30	H-A-35 (100%)	
Mix-46	H-A-30	H-A-36 (100%)	
Mix-47	H-A-10	H-A-15 (100%)	H-A-38 (88%)
Mix-48	H-A-37	H-A-38 (100%)	
Mix-49	H-A-37	H-A-39 (100%)	
Mix-50	H-A-37	H-A-40 (100%)	
Mix-51	H-A-37	H-A-41 (100%)	
Mix-52	H-A-37	H-A-42 (100%)	
Mix-53	H-A-3	H-A-41 (71%)	
Mix-54	H-A-11	H-A-41 (88%)	
Mix-55	H-A-27	H-A-41 (75%)	
Mix-56	H-A-15	H-A-43 (88%)	
Mix-57	H-A-15	H-A-38 (88%)	H-A-43 (88%)
Mix-58	H-A-44	H-A-45 (100%)	
Mix-59	H-A-44	H-A-46 (100%)	
Mix-60	H-A-44	H-A-47 (100%)	
Mix-61	H-A-44	H-A-48 (100%)	
Mix-62	H-A-44	H-A-49 (100%)	
Mix-63	H-A-15	H-A-48 (88%)	
Mix-64	H-A-41	H-A-48 (100%)	
Mix-65	H-A-44	H-A-50 (100%)	
Mix-66	H-A-51	H-A-52 (100%)	
Mix-67	H-A-51	H-A-53 (100%)	
Mix-68	H-A-51	H-A-54 (100%)	
Mix-69	H-A-51	H-A-55 (100%)	
Mix-70	H-A-51	H-A-56 (100%)	
Mix-71	H-A-51	H-A-57 (100%)	
Mix-72	H-A-58	H-A-59 (100%)	

[0236]

[0237] [表 3]

[0238] 表-1(续)

序号	化合物 α 1	化合物 α 2 (一致率)	化合物 α 3 (一致率)
Mix-73	H-A-58	H-A-80 (100%)	
Mix-74	H-A-58	H-A-81 (100%)	
Mix-75	H-A-58	H-A-82 (100%)	
Mix-76	H-A-58	H-A-83 (100%)	
Mix-77	H-A-58	H-A-84 (100%)	
Mix-78	H-A-86	H-A-85 (100%)	
Mix-79	H-A-86	H-A-70 (100%)	
Mix-80	H-A-87	H-A-88 (100%)	
Mix-81	H-A-85	H-A-89 (100%)	
Mix-82	H-A-70	H-A-89 (100%)	
Mix-83	H-A-87	H-A-71 (100%)	
Mix-84	H-A-41	H-A-71 (75%)	H-A-27 (75%)
Mix-85	H-A-71	H-A-48 (78%)	
Mix-86	H-A-73	H-A-72 (100%)	
Mix-87	H-A-74	H-A-75 (100%)	
Mix-88	H-A-74	H-A-76 (100%)	
Mix-89	H-A-74	H-A-77 (100%)	
Mix-90	H-A-74	H-A-78 (100%)	
Mix-91	H-A-79	H-A-80 (100%)	
Mix-92	H-A-79	H-A-81 (100%)	
Mix-93	H-A-79	H-A-82 (100%)	
Mix-94	H-A-79	H-A-83 (100%)	
Mix-95	H-A-84	H-A-85 (100%)	
Mix-96	H-A-84	H-A-86 (100%)	
Mix-97	H-A-84	H-A-87 (86%)	
Mix-98	H-A-84	H-A-88 (71%)	
Mix-99	H-A-84	H-A-89 (86%)	
Mix-100	H-A-85	H-A-15 (71%)	
Mix-101	H-A-85	H-A-41 (71%)	
Mix-102	H-A-90	H-A-91 (83%)	
Mix-103	H-A-90	H-A-92 (75%)	
Mix-104	H-A-90	H-A-93 (75%)	
Mix-105	H-A-92	H-A-93 (75%)	
Mix-106	H-A-95	H-A-93 (71%)	
Mix-107	H-A-96	H-A-97 (88%)	
Mix-108	H-A-96	H-A-98 (75%)	
Mix-109	H-A-96	H-A-99 (75%)	

[0239]

[0240] [表 4]

[0241] 表-1(续)

序号	化合物 α 1	化合物 α 2 (一致率)	化合物 α 3 (一致率)
Mix-110	H-A-98	H-A-100 (75%)	
Mix-111	H-A-98	H-A-101 (88%)	
Mix-112	H-A-99	H-A-100 (75%)	
Mix-113	H-A-99	H-A-108 (75%)	
Mix-114	H-A-100	H-A-105 (75%)	
Mix-115	H-A-102	H-A-103 (89%)	
Mix-116	H-A-102	H-A-104 (78%)	
Mix-117	H-A-102	H-A-105 (78%)	
Mix-118	H-A-102	H-A-106 (78%)	
Mix-119	H-A-107	H-A-102 (75%)	
Mix-120	H-A-108	H-A-102 (83%)	
Mix-121	H-B-5	H-B-6 (83%)	
Mix-122	H-B-14	H-B-8 (80%)	
Mix-123	H-B-49	H-B-8 (80%)	
Mix-124	H-B-11	H-B-14 (75%)	
Mix-125	H-B-11	H-B-13 (75%)	H-B-14 (75%)
Mix-126	H-B-12	H-B-14 (75%)	
Mix-127	H-B-14	H-B-18 (80%)	H-B-60 (80%)
Mix-128	H-B-19	H-B-14 (75%)	
Mix-129	H-B-14	H-B-44 (80%)	
Mix-130	H-B-14	H-B-54 (80%)	
Mix-131	H-B-14	H-B-24 (80%)	
Mix-132	H-B-14	H-B-84 (80%)	
Mix-133	H-B-14	H-B-84 (100%)	
Mix-134	H-B-19	H-B-49 (75%)	
Mix-135	H-B-19	H-B-69 (75%)	
Mix-136	H-B-19	H-B-89 (75%)	
Mix-137	H-B-89	H-B-49 (75%)	
Mix-138	H-B-84	H-B-44 (80%)	H-B-86 (80%)
Mix-139	H-B-59	H-B-89 (75%)	
Mix-140	H-B-84	H-B-86 (80%)	H-B-88 (80%)
Mix-141	L-C-1	L-C-2 (80%)	
Mix-142	L-C-3	L-C-4 (80%)	
Mix-143	L-C-3	L-C-7 (100%)	
Mix-144	L-C-5	L-C-8 (100%)	
Mix-145	L-C-8	L-C-9 (71%)	

[0242]

[0243] [表 5]

[0244] 表-1(续)

序号	化合物 α 1	化合物 α 2 (一致率)	化合物 α 3 (一致率)
Mix-146	L-D-1	L-D-2 (80%)	
Mix-147	L-D-3	L-D-4 (80%)	
Mix-148	L-D-3	L-D-7 (100%)	
Mix-149	L-D-5	L-D-8 (100%)	
Mix-150	L-D-8	L-D-9 (71%)	
Mix-151	H-E-1	H-E-3 (88%)	
Mix-152	H-E-3	H-E-2 (88%)	
Mix-153	H-E-3	H-E-4 (88%)	
Mix-154	H-E-3	H-E-13 (100%)	
Mix-155	H-E-3	H-E-23 (100%)	H-E-77 (78%)
Mix-156	H-E-3	H-E-33 (89%)	
Mix-157	H-E-3	H-E-43 (78%)	
Mix-158	H-E-3	H-E-63 (78%)	
Mix-159	H-E-3	H-E-77 (78%)	
Mix-160	H-E-3	H-E-83 (100%)	
Mix-161	H-E-4	H-E-13 (80%)	
Mix-162	H-E-4	H-E-23 (80%)	
Mix-163	H-E-4	H-E-63 (80%)	
Mix-164	H-E-4	H-E-77 (80%)	
Mix-165	H-E-4	H-E-83 (80%)	
Mix-166	H-E-1	H-E-22 (100%)	
Mix-167	H-E-17	H-E-22 (90%)	
Mix-168	H-E-23	H-E-22 (91%)	
Mix-169	H-E-63	H-E-23 (78%)	
Mix-170	H-E-77	H-E-23 (78%)	
Mix-180	H-E-83	H-E-23 (90%)	
Mix-181	H-E-32	H-E-22 (82%)	
Mix-182	H-E-33	H-E-37 (89%)	
Mix-183	H-E-33	H-E-42 (100%)	
Mix-184	H-E-33	H-E-43 (89%)	
Mix-185	H-E-45	H-E-33 (88%)	
Mix-186	H-E-33	H-E-22 (78%)	H-E-77 (78%)
Mix-187	H-E-37	H-E-34 (89%)	
Mix-188	H-E-42	H-E-34 (80%)	
Mix-189	H-E-45	H-E-34 (75%)	
Mix-190	H-E-43	H-E-63 (78%)	

[0245]

[0246] [表6]

[0247] 表-1(续)

[0248]

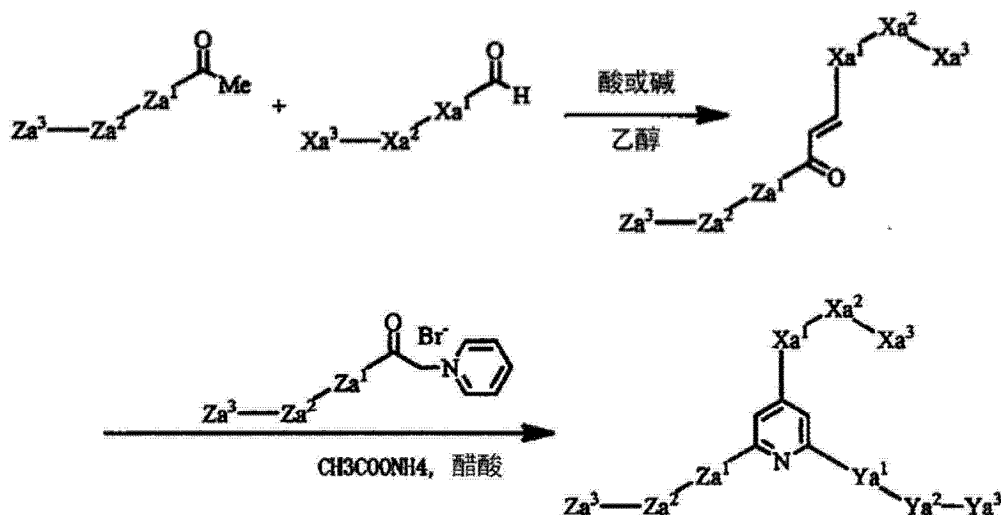
序号	化合物 α 1	化合物 α 2 (一致率)	化合物 α 3 (一致率)
Mix-191	H-E-43	H-E-77 (78%)	
Mix-192	H-E-43	H-E-87 (67%)	
Mix-193	H-E-51	H-E-22 (78%)	
Mix-194	H-E-51	H-E-77 (78%)	H-E-83 (80%)
Mix-195	H-E-51	H-E-98 (89%)	H-E-100 (89%)
Mix-198	H-E-63	H-E-97 (78%)	
Mix-197	H-E-63	H-E-100 (78%)	
Mix-198	H-E-77	H-E-84 (67%)	
Mix-199	H-E-92	H-E-94 (82%)	
Mix-200	H-E-99	H-E-100 (92%)	

[0249] 本发明的化合物组 α 中包含的化合物可以通过公知的方法合成。例如前述通式 (A) 表示的化合物可以通过下述方法 (A-1) ~ (A-3) 合成。

[0250] (方法 A-1)

[0251] [化学式 54]

[0252]

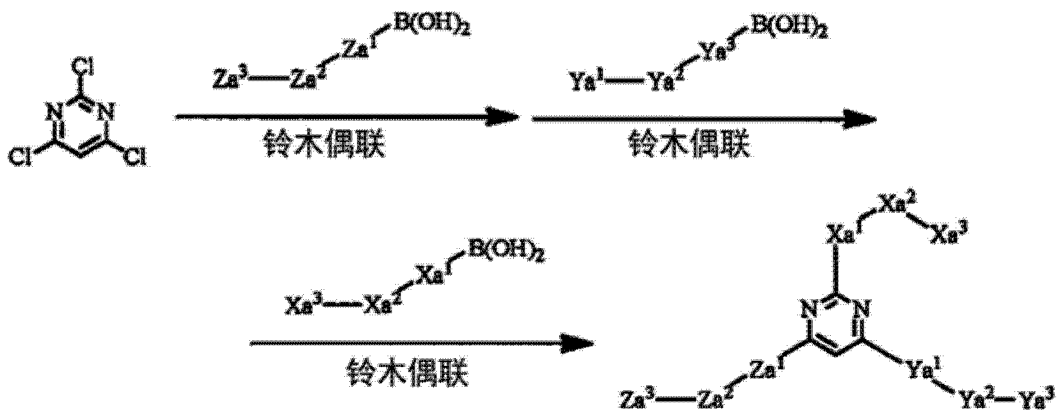


[0253] 即,可使用参考文献:Bioorganic and Medicinal Chemistry, 2010年18卷9号 3066-3077 页记载的方法,通过进行阶段性反应来合成。

[0254] (方法 A-2)

[0255] [化学式 55]

[0256]

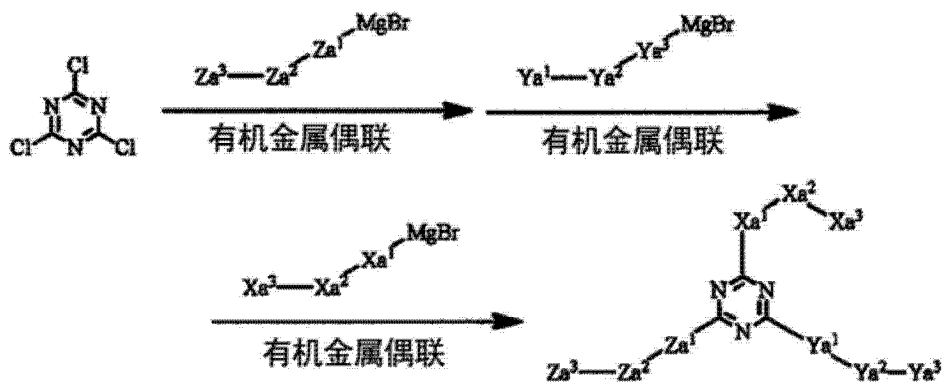


[0257] 即,可使用参考文献:J. Org. Chem. 2001 年 66 卷 7125-7128 页记载的方法,通过进行阶段性反应来合成。

[0258] (方法 A-3)

[0259] [化学式 56]

[0260]



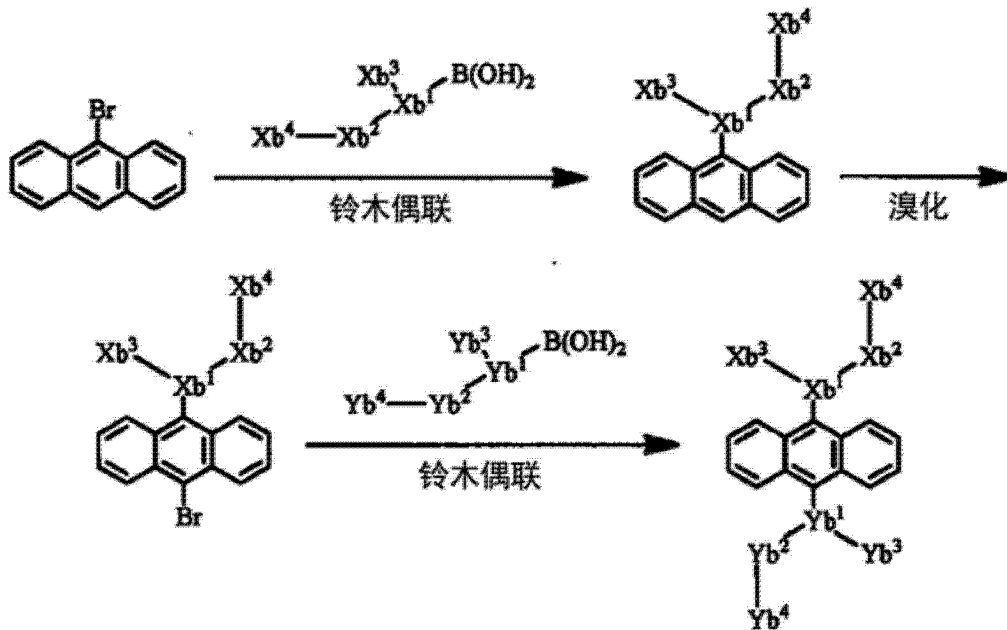
[0261] 即,可使用参考文献:Organic Letters, 2008 年 10 卷 5 号 709-712 页记载的方法,通过进行阶段性反应来合成。

[0262] 前述通式(B)表示的化合物可以通过下述方法(B-1)合成。

[0263] (方法 B-1)

[0264] [化学式 57]

[0265]



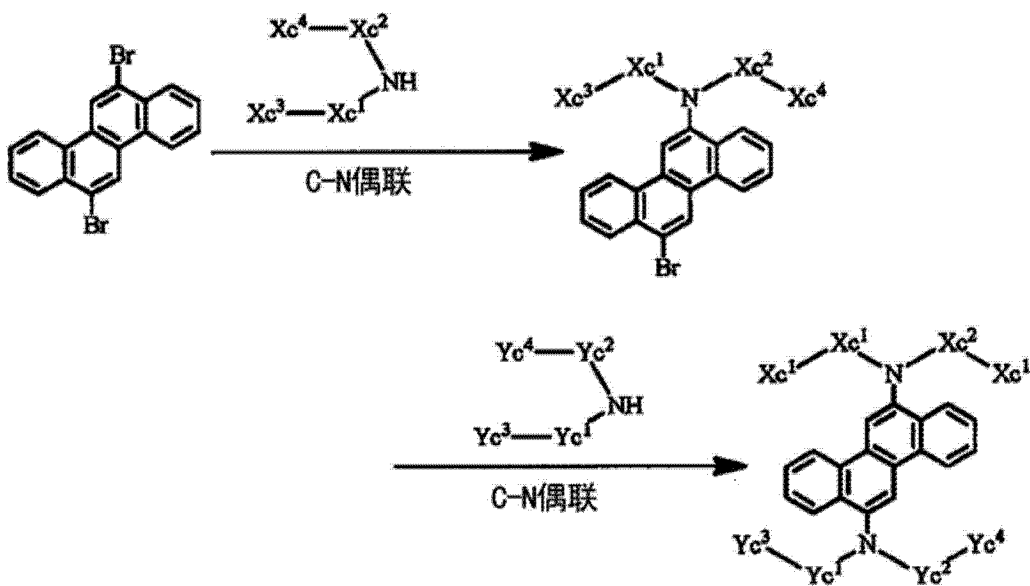
[0266] 即,可使用参考文献:Chemistry-A European Journal,2006年12卷8号2329-2336页记载的方法,通过进行阶段性反应来合成。

[0267] 前述通式(C)表示的化合物可以通过下述方法(C-1)合成。

[0268] (方法C-1)

[0269] [化学式58]

[0270]



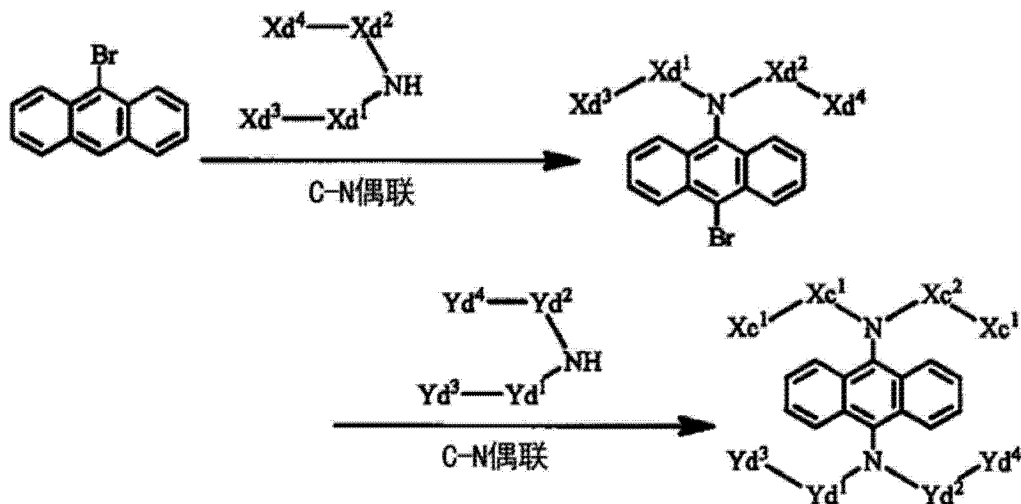
[0271] 即,可使用国际公开第2006/082705号记载的方法,通过进行阶段性反应来合成。

[0272] 前述通式(D)表示的化合物可以通过下述方法(D-1)合成。

[0273] (方法D-1)

[0274] [化学式59]

[0275]



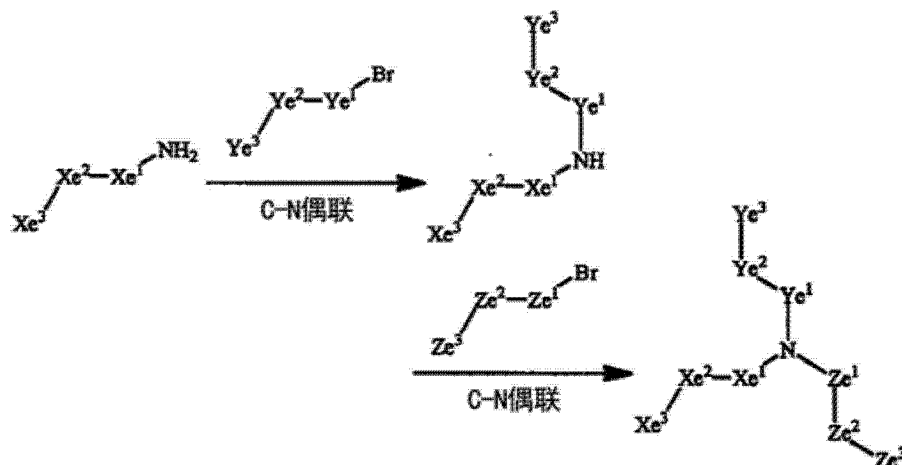
[0276] 即,可使用参考文献:J. Am. Chem. Soc., 2005 年 127 卷 23 号 8508-8516 页记载的方法,通过进行阶段性反应来合成。

[0277] 前述通式(E)表示的化合物可以通过下述方法(E-1)合成。

[0278] (方法 E-1)

[0279] [化学式 60]

[0280]



[0281] 即,可使用参考文献:Chemische Berichte, 1924 年 57 卷 1434 页记载的方法,通过进行阶段性反应来合成。

[0282] 化合物组 α 中所含的化合物为两种以上,只要满足上述的条件就对其数量(化合物的种类)没有特别限制,例如在制作具有使用本发明的组合物形成的层的有机电致发光器件的情况下,为了将驱动电压保持在较低水平,通常为 8 种以下、优选为 4 种以下。

[0283] 对于化合物组 α 中所含的各化合物的含量,下限通常为 1 重量%以上、优选为 5 重量%以上、进一步优选为 10 重量%以上,上限为 99% 以下、优选为 95% 以下、进一步优选为 90% 以下。低于下限值时,不能充分发挥各个化合物具有的电荷传输性等特性,超过上限值时,包含化合物组 α 和溶剂的有机电致发光器件用组合物的保存稳定性下降。

[0284] 对于化合物组 α 在固体成分中的含量,下限通常为 0.1 重量%以上、优选为 1 重量%以上、进一步优选为 5 重量%以上,上限为 100 重量%。

[0285] 在使用化合物组 α 作为电荷传输材料的情况下,该化合物组 α 在固体成分中的

含量的下限通常为 5 重量 % 以上、优选为 10 重量 % 以上、进一步优选为 20 重量 % 以上,上限通常为 100 重量 % 以下。通过设定为下限值以上,可以将器件的驱动电压控制在较低水平。

[0286] 在使用化合物组 α 作为有机电致发光器件的发光层中的主体材料的情况下,该化合物组 α 在固体成分中的含量的下限通常为 5 重量 % 以上、优选为 10 重量 % 以上、进一步优选为 20 重量 % 以上,上限因含有掺杂材料而通常为 99.9 重量 % 以下。通过设定为上限值以下可得到高亮度,通过设定为下限值以上可以将器件的驱动电压控制在较低水平。

[0287] 另一方面,在使用化合物组 α 作为发光层中的掺杂材料的情况下,该化合物组 α 在固体成分中的含量通常为 0.1 重量 % 以上、优选为 1 重量 % 以上,通常为 50 重量 % 以下、优选为 30 重量 % 以下、进一步优选为 20 重量 % 以下。通过设定为上限值以下可以抑制浓度猝灭而维持高亮度,通过设定为下限值以上可以维持高发光效率。

[0288] 另外,本发明的有机电致发光器件用组合物可以包含两种以上化合物组 α 。例如,在将由通式(A)表示的多个化合物组成的化合物组 α 设定为“化合物组 αA ”、将由通式(E)表示的多个化合物组成的化合物组 α 设定为“化合物组 αE ”时,本发明的有机电致发光器件用组合物可以包含“化合物组 αA ”和“化合物组 αE ”两者。对于该组合物中包含的化合物组 α 的数量,只要不损害本发明的效果即是任意的,但上限通常为 5 以下、优选为 4 以下、进一步优选为 3 以下。化合物组 α 的数量超过上限时,有不能充分发挥各个化合物具有的电荷传输性等特性之虞。对于该组合物中包含的多个化合物组 α 的配合比率,只要不损害本发明的效果即可任意设定。

[0289] [2] 溶剂

[0290] 本发明的有机电致发光器件用组合物含有溶剂。

[0291] 作为溶剂,只要是溶解上述的化合物组 α 、其他组合物中所含的各成分的溶剂即可,没有特别限制,可列举出以下溶剂作为优选的溶剂。

[0292] 例如,可列举出:正癸烷、环己烷、乙基环己烷、十氢化萘、双环己烷等烷烃类;甲苯、二甲苯、均三甲苯、环己基苯、四氢化萘等芳香族烃类;氯苯、二氯苯、三氯苯等卤化芳香族烃类;1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、茴香醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基茴香醚、2,4-二甲基茴香醚、二苯醚等芳香族醚类;乙酸苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等芳香族酯类、环己酮、环辛酮、葑酮(fenchone)等脂环族酮类;环己醇、环辛醇等脂环族醇类;甲基乙基酮、二丁基酮等脂肪族酮类;丁醇、己醇等脂肪族醇类;乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇-1-单甲醚乙酸酯(PGMEA)等脂肪族醚类等。其中优选烷烃类、芳香族烃类。

[0293] 溶剂的沸点通常为 80°C 以上、优选为 100°C 以上、更优选为 110°C 以上。通过设定为下限值以上,不会在湿式成膜时产生来自组合物的过量的溶剂蒸发,可以确保高的成膜稳定性。

[0294] 另外,为了得到更均匀的膜,优选以适当的速度从刚成膜的液膜中蒸发溶剂。因此,溶剂的沸点通常 300°C 以下、优选为 270°C 以下、更优选为沸点 250°C 以下。

[0295] 这些溶剂可以单独使用一种,另外也可以按任意的组合和比率使用两种以上。

[0296] 在本发明的有机电致发光器件用组合物中,相对于组合物 100 重量 %,溶剂的含量优选为 10 重量 % 以上、更优选为 50 重量 % 以上、特别优选为 70 重量 % 以上,另外,优选为

99.99 重量 % 以下、更优选为 99.8 重量 % 以下、特别优选为 99.5 重量 % 以下。通过将溶剂的含量设定为下限值以上,可以使组合物形成适当的粘性,成膜操作性变得良好。另一方面,通过设定为上限值以下,在成膜后、除去溶剂后可得到厚度充分的膜,另外成膜性变得良好,故优选。

[0297] [3] 其他成分

[0298] 在本发明的有机电致发光器件用组合物中,根据需要,除了上述化合物组 α 和溶剂以外,还可以含有其他成分。例如,为了提高成膜性,还可以含有流平剂、消泡剂等各种添加剂。另外,也可以包含化合物组 α 所含的化合物以外的电荷传输材料,在使用本发明的组合物形成有机电致发光器件的发光层的情况下,也可以含有产生荧光发光或磷光发光的发光材料。尤其在本发明的有机电致发光器件用组合物为发光层形成用组合物、且化合物组 α 由通式(A)表示的多个化合物组成时或者化合物组 α 由通式(E)表示的多个化合物组成时,优选包含产生磷光发光的发光材料。作为产生磷光发光的材料,可列举出日本特开 2011-256129 号公报中公开的过渡金属络合物。

[0299] [有机电致发光器件]

[0300] 本发明的有机电致发光器件是基板上至少具有阳极、阴极和设置在这些电极的两极之间的发光层的器件,其特征在于,具有使用本发明的组合物通过湿式成膜法形成的层。优选该通过湿式成膜法形成的层为该发光层。

[0301] 图 1 是表示本发明的有机电致发光器件的适宜结构例的剖面示意图,图 1 中,符号 1 表示基板,符号 2 表示阳极,符号 3 表示空穴注入层,符号 4 表示空穴传输层,符号 5 表示发光层、符号 6 表示空穴阻挡层,符号 7 表示电子传输层,符号 8 表示电子注入层,符号 9 表示阴极。

[0302] [1] 基板

[0303] 基板 1 构成了有机电致发光器件的支撑体,可以使用石英板、玻璃板、金属板、金属箔、塑料膜、塑料片等。特别优选玻璃板、聚酯、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚砜等透明的合成树脂的板。使用合成树脂基板时需要注意阻气性。基板的阻气性过小时,有时通过基板的外部气体会导致有机电致发光器件劣化,故不优选。因此,在合成树脂基板的至少一面设置致密的硅氧化膜等来确保阻气性的方法也是优选的方法之一。

[0304] [2] 阳极

[0305] 在基板 1 上设有阳极 2。阳极 2 起到向发光层侧的层(空穴注入层 3、空穴传输层 4 或发光层 5 等)注入空穴的作用。

[0306] 该阳极 2 通常由铝、金、银、镍、钨、铂等金属、铟和 / 或锡的氧化物等金属氧化物、碘化铜等卤化金属、炭黑或聚(3-甲基噻吩)、聚吡咯、聚苯胺等导电性高分子等构成。

[0307] 阳极 2 的形成通常多通过溅射法、真空蒸镀法等进行。另外,在使用银等金属微粒、碘化铜等微粒、炭黑、导电性的金属氧化物微粒、导电性高分子微粉等形成阳极时,还可以通过使它们分散在适当的粘结剂树脂溶液中并涂布于基板 1 上来形成阳极 2。进而,在导电性高分子的情况下,还可以通过电解聚合直接在基板 1 上形成薄膜,或者在基板 1 上涂布导电性高分子而形成阳极 2 (Appl. Phys. Lett., 60 卷, 2711 页, 1992 年)。

[0308] 阳极 2 通常为单层结构,但根据需要也可以是由多种材料形成的层叠结构。

[0309] 阳极 2 的厚度会根据所需的透明性而不同。在需要透明性的情况下,理想的是,将

可见光的透过率设定为通常 60% 以上、优选 80% 以上。在该情况下,阳极的厚度通常为 5nm 以上、优选为 10nm 以上,而且通常为 1000nm 以下、优选为约 500nm 以下。在可以不透明的情况下,阳极 2 的厚度是任意的,阳极 2 可以与基板 1 相同。另外,在上述阳极 2 上还可以进一步层叠不同的导电材料。

[0310] 为了除去附着在阳极上的杂质、调节电离电位以提高空穴注入性,优选对阳极表面进行紫外线(UV)/臭氧处理、或者氧等离子体处理、氩等离子体处理。

[0311] [3] 空穴注入层

[0312] 空穴注入层 3 是从阳极 2 向发光层 5 传输空穴的层,通常在阳极 2 上形成。本发明的空穴注入层 3 的形成方法可以是真空蒸镀法,也可以是湿式成膜法,对此没有特别限制,从减少暗斑的观点考虑,优选通过湿式成膜法形成。空穴注入层 3 的膜厚通常为 5nm 以上、优选为 10nm 以上,而且通常为 1000nm 以下、优选为 500nm 以下的范围。

[0313] <基于湿式成膜法的空穴注入层的形成>

[0314] 在通过湿式成膜形成空穴注入层 3 时,通常将构成空穴注入层 3 的材料与合适的溶剂(空穴注入层用溶剂)混合来制备成膜用的组合物(空穴注入层形成用组合物),通过用适当的方法在相当于空穴注入层 3 的下层的层(通常为阳极)上涂布该空穴注入层形成用组合物而进行成膜、干燥来形成空穴注入层 3。

[0315] (空穴传输性化合物)

[0316] 空穴注入层形成用组合物通常含有空穴传输性化合物和溶剂作为空穴注入层的构成材料。空穴传输性化合物只要是通常用于有机电致发光器件的空穴注入层的、具有空穴传输性的化合物即可,可以是聚合物等高分子化合物,也可以是单体等低分子化合物,但优选为高分子化合物。

[0317] 作为空穴传输性化合物,从自阳极 2 向空穴注入层 3 的电荷注入势垒(charge injection barrier)的观点考虑,优选为具有 4.5eV ~ 6.0eV 的电离电位的化合物。作为空穴传输性化合物的例子,可列举出芳香族胺衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物、低聚噻吩衍生物、聚噻吩衍生物、苄基苯基衍生物、用苄基连接叔胺而成的化合物、腈衍生物、硅氮烷衍生物、硅胺烷(silanamine)衍生物、膦胺(phosphamine)衍生物、喹吡啶酮衍生物、聚苯胺衍生物、聚吡咯衍生物、聚苯乙烯撑(polyphenylenevinylene)衍生物、聚噻吩乙烯撑(polythienylenevinylene)衍生物、聚噻啉衍生物、聚噻啉衍生物、碳等。

[0318] 需要说明的是,在本发明中,关于所谓衍生物,例如,如果以芳香族胺衍生物为例,则包括芳香族胺本身和以芳香族胺为主骨架的化合物,可以是聚合物,也可以是单体。

[0319] 作为空穴注入层 3 的材料使用的空穴传输性化合物可以单独含有这种化合物中的任何一种,也可以含有两种以上。在含有两种以上的空穴传输性化合物的情况下,其组合是任意的,但优选将一种或两种以上的芳香族叔胺高分子化合物与一种或两种以上的其它空穴传输性化合物组合使用。

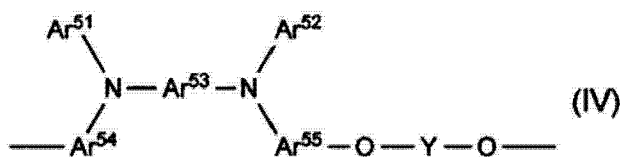
[0320] 在上述例示的化合物中,从非晶性、可见光的透过率的观点考虑,优选芳香族胺化合物,特别优选芳香族叔胺化合物。这里,芳香族叔胺化合物是指具有芳香族叔胺结构的化合物,还包括具有芳香族叔胺来源的基团的化合物。

[0321] 对芳香族叔胺化合物的种类没有特别限制,从表面平滑化效果带来的均匀发光的观点考虑,进一步优选重均分子量为 1000 以上且 1000000 以下的高分子化合物(重复单元

连接而成的聚合型化合物)。作为芳香族叔胺高分子化合物的优选例,可列举出具有下述式(IV)表示的重复单元的高分子化合物。

[0322] [化学式 61]

[0323]

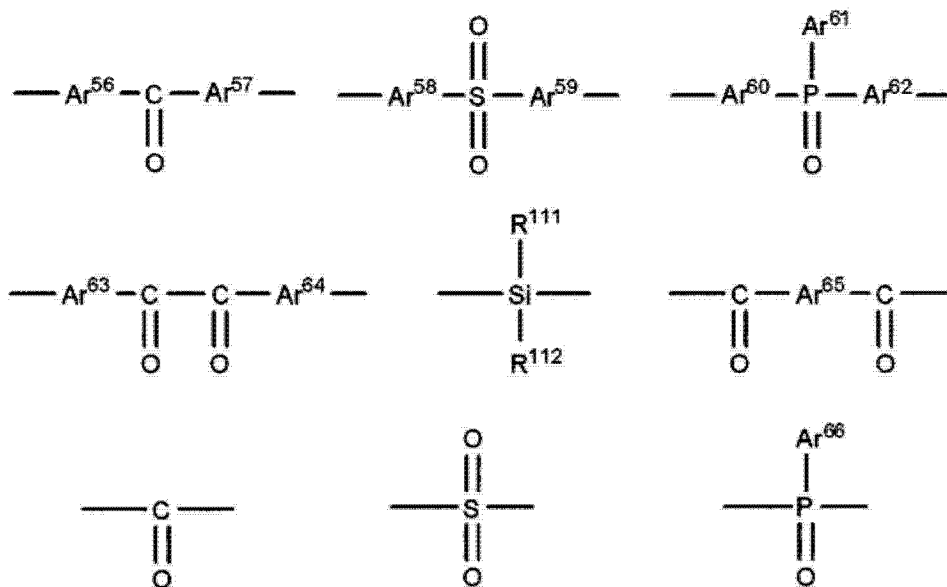


[0324] (式(IV)中,Ar⁵¹和Ar⁵²各自独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基或可以具有取代基的芳香族杂环基。Ar⁵³~Ar⁵⁵各自独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基或可以具有取代基的芳香族杂环基。Y表示选自下述连接基组中的连接基。另外,Ar⁵¹~Ar⁵⁵中键合于同一N原子的两个基团可以相互键合而形成环。)

[0325] (连接基组)

[0326] [化学式 62]

[0327]



[0328] (上述各式中,Ar⁵⁶~Ar⁶⁶各自独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基或可以具有取代基的芳香族杂环基。R¹¹¹和R¹¹²各自独立地表示氢原子或任意的取代基。)

[0329] 作为Ar⁵¹~Ar⁶⁶的芳香族烃基和芳香族杂环基,从高分子化合物的溶解性、耐热性、空穴注入·传输性的观点考虑,优选具有两个自由价的、苯环、萘环、菲环、噻吩环、吡啶环,进一步优选具有两个自由价的、苯环、萘环。

[0330] Ar⁵¹~Ar⁶⁶的芳香族烃基和芳香族杂环基可以进一步具有取代基。作为取代基的分子量,通常为400以下,尤其优选为约250以下。作为取代基,优选烷基、烯基、烷氧基、芳香族烃基、芳香族杂环基等。

[0331] R¹¹¹和R¹¹²是任意的取代基的情况下,作为该取代基,可列举出烷基、烯基、烷氧基、甲硅烷基、硅氧烷基、芳香族烃基、芳香族杂环基等。

[0332] 另外,作为空穴传输性化合物,还优选在分子量聚苯乙烯磺酸中将作为聚噻吩衍生物的3,4-亚乙基二氧噻吩(3,4-ethylenedioxythiophene)聚合而成的导电性聚合物

(PEDOT/PSS)。另外,也可以是用甲基丙烯酸酯等对该聚合物的末端进行封端的化合物。

[0333] 进而,作为空穴传输性化合物,也可以使用在后述的“空穴传输层”项处记载的具有不溶解基团的化合物。在使用具有不溶解基团的化合物的情况下,成膜方法等也相同。

[0334] 关于空穴注入层形成用组合中的空穴传输性化合物的浓度,只要不显著损害本发明的效果即是任意的,但从膜厚的均匀性的观点考虑,通常为 0.01 重量%以上、优选为 0.1 重量%以上、进一步优选为 0.5 重量%以上,另外,通常为 70 重量%以下、优选为 60 重量%以下、进一步优选为 50 重量%以下。该浓度过大时,有可能产生膜厚不均匀,另外,过小时,成膜的空穴注入层中有可能产生缺陷。

[0335] (受电子性化合物)

[0336] 空穴注入层形成用组合优选含有受电子性化合物作为空穴注入层的构成材料。

[0337] 受电子性化合物优选具有氧化能力、具有接受来自上述空穴传输性化合物的单电子的能力的化合物,具体而言,优选电子亲和能为 4eV 以上的化合物、进一步优选电子亲和能为 5eV 以上的化合物。

[0338] 作为这种受电子性化合物,例如,可列举出选自由三芳基硼化合物、卤化金属、路易斯酸、有机酸、镧盐、芳胺与卤化金属的盐、芳胺与路易斯酸的盐组成的组中的一种或两种以上的化合物等。更具体而言,可列举出氯化铁(III)(日本特开平 11-251067 号公报)、过二硫酸铵等高原子价的无机化合物;四氰基乙烯等氰化合物、三(五氟苯基)硼烷(日本特开 2003-31365 号公报)等芳香族硼化合物;有机基取代的镧盐(国际公开第 2005/089024 号);富勒烯衍生物;碘;聚苯乙烯磺酸离子、烷基苯磺酸离子、樟脑磺酸离子等磺酸离子等。

[0339] 这些受电子性化合物可以通过氧化空穴传输性化合物来提高空穴传输层的导电率。

[0340] 空穴注入层或空穴注入层形成用组合中的受电子性化合物相对于空穴传输性化合物的含量通常为 0.1 摩尔%以上、优选为 1 摩尔%以上。但通常为 100 摩尔%以下、优选为 40 摩尔%以下。

[0341] (溶剂)

[0342] 湿式成膜法中使用的空穴注入层形成用组合物的溶剂中的至少一种优选为能溶解上述空穴注入层的构成材料的化合物。另外,该溶剂的沸点通常为 110°C 以上、优选为 140°C 以上、特别优选为 200°C 以上,且通常为 400°C 以下、特别优选为 300°C 以下。溶剂的沸点过低时,有可能干燥速度过快、膜质恶化。另外,溶剂的沸点过高时,需要提高干燥工序的温度,有可能对其他层、基板产生不良影响。

[0343] 作为溶剂,例如,可列举出醚系溶剂、酯系溶剂、芳香族烃系溶剂、酰胺系溶剂等。

[0344] 作为醚系溶剂,例如,可列举出乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、丙二醇-1-单甲醚乙酸酯(PGMEA)等脂肪族醚;1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、茴香醚、苯乙醚、2-甲氧基甲苯、3-甲氧基甲苯、4-甲氧基甲苯、2,3-二甲基茴香醚、2,4-二甲基茴香醚等芳香族醚等。

[0345] 作为酯系溶剂,例如,可列举出乙酸苯酯、丙酸苯酯、苯甲酸甲酯、苯甲酸乙酯、苯甲酸丙酯、苯甲酸正丁酯等芳香族酯等。

[0346] 作为芳香族烃系溶剂,例如,可列举出甲苯、二甲苯、环己基苯、3-异丙基联苯、1,2,3,4-四甲基苯、1,4-二异丙基苯、环己基苯、甲基萘等。作为酰胺系溶剂,例如,可列举

出 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等。

[0347] 此外,还可以使用二甲亚砜等。这些溶剂可以使用仅仅一种,也可以按任意的组合和比率使用两种以上。

[0348] (成膜方法)

[0349] 在制备空穴注入层形成用组合物之后,通过湿式成膜在相当于空穴注入层 3 的下层的层(通常为阳极 2)上将该组合物涂布成膜、干燥,从而形成空穴注入层 3。

[0350] 为了防止因组合物中产生晶体而导致的膜的缺损,涂布工序中的温度优选为 10℃ 以上、且优选为 50℃ 以下。

[0351] 关于涂布工序中的相对湿度,只要不显著损害本发明的效果就没有特别限制,通常为 0.01ppm 以上且通常为 80% 以下。

[0352] 涂布之后,通常通过加热等而使空穴注入层形成用组合物的膜干燥。若列举加热工序中使用的加热手段的例子,则可列举出洁净烘箱、电热板等。

[0353] 关于加热工序中的加热温度,只要不显著损害本发明的效果,优选在空穴注入层形成用组合物中使用的溶剂的沸点以上的温度下加热。另外,空穴注入层中使用的溶剂为包含两种以上的混合溶剂时,优选在至少一种溶剂的沸点以上的温度下加热。考虑到溶剂的沸点上升,在加热工序中,优选在 120℃ 以上、且优选在 410℃ 以下进行加热。

[0354] 在加热工序中,只要加热温度为空穴注入层形成用组合物的溶剂的沸点以上且不发生涂布膜的充分不溶解,就对加热时间没有限制,优选为 10 秒以上,通常为 180 分钟以下。加热时间过长时,存在其它层的成分扩散的倾向,过短时,存在空穴注入层有变得不均质的倾向。也可以分两次进行加热。

[0355] <基于真空蒸镀法的空穴注入层的形成>

[0356] 在通过真空蒸镀形成空穴注入层 3 时,将一种或两种以上的空穴注入层 3 的构成材料(前述的空穴传输性化合物、电子接受性化合物等)投入到设置在真空容器内的坩埚中(在使用两种以上的材料时,投入到各自的坩埚中),用适当的真空泵将真空容器内排气至 10^{-4} Pa 左右,然后,加热坩埚(使用两种以上的材料时,加热各个坩埚),控制蒸发量,使之蒸发(使用两种以上的材料时,各自独立地控制蒸发量,使之蒸发),在与坩埚面对放置的基板的阳极 2 上形成空穴注入层 3。需要说明的是,使用两种以上的材料时,还可以将它们的混合物投入到坩埚中,加热、使之蒸发,从而形成空穴注入层 3。

[0357] 对于蒸镀时的真空度,只要不显著损害本发明的效果就没有限制,通常为 0.1×10^{-6} Torr (0.13×10^{-4} Pa) 以上且通常为 9.0×10^{-6} Torr (12.0×10^{-4} Pa) 以下。蒸镀速度只要不显著损害本发明的效果就没有限制,通常为 $0.1 \text{Å}/\text{秒}$ 以上且通常为 $5.0 \text{Å}/\text{秒}$ 以下。

[0358] [4] 空穴传输层

[0359] 在有空穴注入层的情况下,空穴传输层 4 可以在空穴注入层 3 上形成,在无空穴注入层 3 的情况下,空穴传输层 4 可以在阳极 2 上形成。另外,本发明的有机电致发光器件可以为省略空穴传输层的构成。

[0360] 空穴传输层 4 的形成方法可以是真空蒸镀法,也可以是湿式成膜法,对此没有特别限制,从减少暗斑的观点考虑,优选通过湿式成膜法形成空穴传输层 4。

[0361] 作为形成空穴传输层 4 的材料,优选空穴传输性高且可以高效传输所注入的空穴的材料。因此,优选电离电位小、对可见光的透明性高、空穴迁移率大、稳定性优异、在制造

时或使用时不容易产生形成陷阱(trap)的杂质的材料。另外,在大多数情况下,为了与发光层 5 接触,优选不发生下述情况:将来自发光层 5 的发光消光,或者在与发光层 5 之间形成激基复合物(exciplex)而使效率降低。

[0362] 作为这种空穴传输层 4 的材料,为以往作为空穴传输层的构成材料使用的材料即可,例如,可列举出作为前述空穴注入层 3 中使用的空穴传输性化合物例示的化合物。另外,可列举出芳胺衍生物、茛衍生物、螺环衍生物、咪唑衍生物、吡啶衍生物、吡嗪衍生物、噻啶衍生物、三嗪衍生物、喹啉衍生物、菲绕啉衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物、噻咯衍生物、低聚噻吩衍生物、稠合多环芳香族衍生物、金属络合物等。

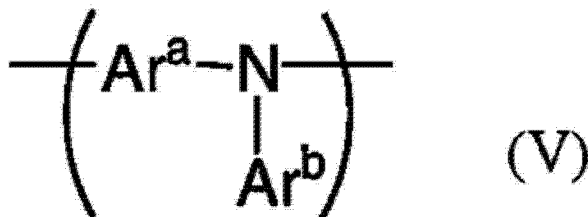
[0363] 另外,例如,可列举出聚乙烯基咪唑衍生物、聚芳胺衍生物、聚乙烯基三苯胺衍生物、聚茛衍生物、聚亚芳基衍生物、含有四苯基联苯胺的聚芳醚砜衍生物、聚亚芳基乙烯撑衍生物、聚硅氧烷衍生物、聚噻吩衍生物、聚(对苯乙烯撑)衍生物等。它们为交替共聚物、无规聚合物、嵌段聚合物或接枝共聚物均可。另外,也可以是主链上具有分支、具有 3 个以上末端部的高分子、所谓的树枝状化合物(dendrimer)。

[0364] 其中,优选聚芳胺衍生物、聚亚芳基衍生物。

[0365] 作为聚芳胺衍生物,优选为包含下述式(V)表示的重复单元的聚合物。特别优选为由下述式(V)表示的重复单元形成的聚合物,在该情况下,在各个重复单元中,Ar^a或Ar^b可以是不同的。

[0366] [化学式 63]

[0367]



[0368] (式(V)中,Ar^a和Ar^b各自独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基或芳香族杂环基。)

[0369] 作为可以具有取代基的芳香族烃基,例如,可列举出具有 1 个或两个自由价的苯环、萘环、蒽环、菲环、茈环、并四苯环、芘环、苯并芘环、蒹环、三亚苯环、茈环、荧蒽环、茛环等具有 1 个或两个自由价的 6 员环的单环或 2 ~ 5 个稠合环和两个以上的这些环通过直接键合连接而成的基团。

[0370] 作为可以具有取代基的芳香族杂环基,例如,可列举出具有 1 个或两个自由价的咪唑环、苯并咪唑环、噻吩环、苯并噻吩环、吡咯环、吡啶环、咪唑环、噁二唑环、吡啶环、咪唑环、吡咯并咪唑环、吡咯并吡啶环、吡咯并吡咯环、噻吩并吡咯环、噻吩并噻吩环、咪唑并吡咯环、咪唑并咪唑环、噻吩并咪唑环、苯并异噻唑环、苯并异噻唑环、苯并咪唑环、吡啶环、吡嗪环、哒嗪环、噻啶环、三嗪环、喹啉环、异喹啉环、噌啉(cinnoline)环、喹啉环、菲啶环、苯并咪唑环、呋啶环(perimidine)环、喹啉环、喹啉酮环、甘菊环等具有 1 个或两个自由价的 5 员环或 6 员环的单环或 2 ~ 4 个稠合环和两个以上的这些环通过直接键合连接而成的基团。

[0371] 从对有机溶剂的溶解性、耐热性的观点考虑,Ar^a和Ar^b优选各自独立地选自自由具

有一个或两个自由价的苯环、萘环、蒽环、菲环、三亚苯环、茈环、噻吩环、吡啶环、茱环组成的组中的环、两个以上苯环连接而成的基团(例如, 联苯基(亚联苯基)、三联苯基(亚三联苯基))。

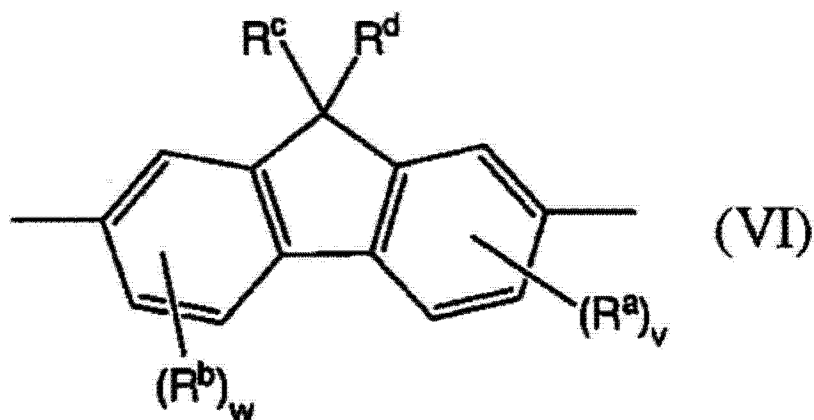
[0372] 其中, 优选具有一个或两个自由价的苯、联苯和茱。

[0373] 作为 Ar^a 和 Ar^b 中的芳香族烃基和芳香族杂环基可以具有的取代基, 可列举出烷基、烯基、炔基、烷氧基、芳氧基、烷氧基羰基、二烷基氨基、二芳基氨基、酰基、卤素原子、卤代烷基、烷硫基、芳硫基、甲硅烷基、硅氧烷基、氰基、芳香族烃环基、芳香族杂环基等。

[0374] 作为聚亚芳基衍生物, 可列举出其重复单元中具有可以具有前述式(V)中作为 Ar^a 、 Ar^b 例示的取代基的、芳香族烃基或芳香族杂环基等亚芳基的聚合物。作为聚亚芳基衍生物, 优选具有由下述式(VI)和/或下述式(VII)形成的重复单元的聚合物。

[0375] [化学式 64]

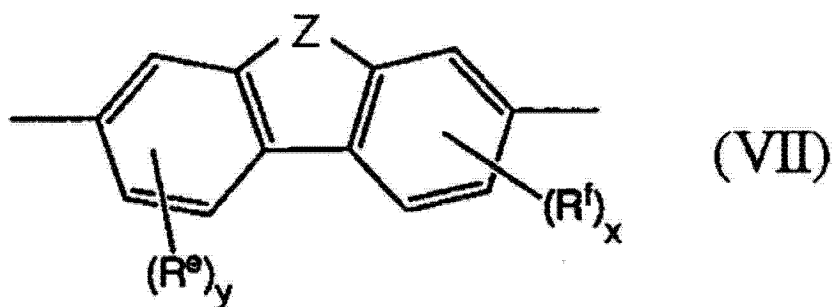
[0376]



[0377] (式(VI)中, R^a 、 R^b 、 R^c 和 R^d 各自独立地表示烷基、烷氧基、苯基烷基、苯基烷氧基、苯基、苯氧基、烷基苯基、烷氧基苯基、烷基羰基、烷氧基羰基或羧基。 v 和 w 各自独立地表示 0 ~ 3 的整数。 v 或 w 为 2 以上时, 一分子中所包含的多个 R^a 或 R^b 可以相同, 也可以不同, 邻接的 R^a 或 R^b 相互间可以形成环。)

[0378] [化学式 65]

[0379]



[0380] (式(VII)中, R^e 和 R^f 各自独立地与上述式(VI)中的 R^a 、 R^b 、 R^c 或 R^d 同义。 x 和 y 各自独立地表示 0 ~ 3 的整数。 x 或 y 为 2 以上时, 一分子中所包含的多个 R^e 和 R^f 可以相同, 也可以不同, 邻接的 R^e 或 R^f 相互间可以形成环。 Z 表示构成 5 员环或 6 员环的原子或原子组。)

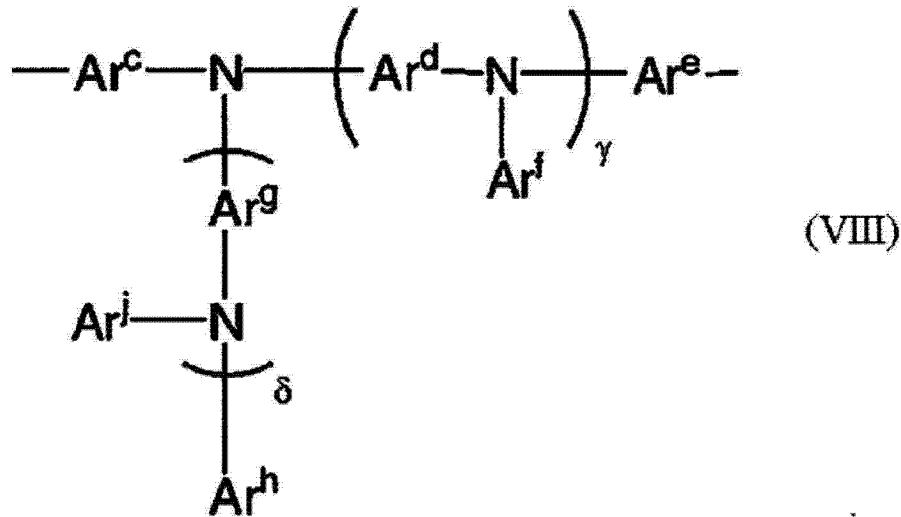
[0381] 作为 Z 的具体例, 可列举出 $-O-$ 、 $-BR-$ 、 $-NR-$ 、 $-SiR_2-$ 、 $-PR-$ 、 $-SR-$ 、 $-CR_2-$ 或它们键

合而成的基团等。需要说明的是，R 表示氢原子或任意的有机基团。本发明中的有机基团是指包含至少一个碳原子的基团。

[0382] 另外，作为聚亚芳基衍生物，优选在由前述式(VI)和 / 或前述式(VII)形成的重复单元的基础上还具有下述式(VIII)表示的重复单元。

[0383] [化学式 66]

[0384]



[0385] (式(VIII)中，Ar^c ~ Ar^j各自独立地表示可以具有取代基的芳香族烃基或芳香族杂环基。y 和 δ 各自独立地表示 0 或 1。)

[0386] 作为 Ar^c ~ Ar^j的具体例，与前述式(V)中的 Ar^a 及 Ar^b 相同。

[0387] 上述式(VI) ~ (VIII)的具体例和聚亚芳基衍生物的具体例等可列举出日本特开 2008-98619 号公报记载的化合物等。

[0388] 在用湿式成膜法形成空穴传输层 4 的情况下，与上述空穴注入层 3 的形成同样，制备空穴传输层形成用组合物后，湿式成膜，然后使之加热干燥。

[0389] 在空穴传输层形成用组合物中，除了上述空穴传输性化合物以外，还含有溶剂。所使用的溶剂与上述空穴注入层形成用组合物中使用的溶剂相同。另外，成膜条件、加热干燥条件等也与形成空穴注入层 3 的情况相同。在通过真空蒸镀法来形成空穴传输层的情况下，其成膜条件等也与上述形成空穴注入层 3 的情况相同。空穴传输层 4 除了上述空穴传输性化合物以外还可以含有各种发光材料、电子传输性化合物、粘结剂树脂、涂布性改良剂等。

[0390] 从耐热性或成膜性的观点考虑，空穴传输层 4 还优选是将具有不溶解基团的化合物(以下称为“不溶解性化合物”)不溶解而形成的层。不溶解性化合物是具有不溶解基团的化合物，通过不溶解来形成不溶解聚合物。

[0391] 所谓不溶解基团是指通过热和 / 或照射活性能量线进行反应的基团，是具有反应后比反应前在有机溶剂、水中的溶解性降低的效果的基团。在本发明中，不溶解基团优选为离去基团或交联性基团。

[0392] 所谓离去基团是指在 70°C 以上从键合的芳香族烃环中离解、进而对溶剂示出可溶性的基团。这里，所谓对溶剂示出可溶性是指化合物在通过热和 / 或照射活性能量线而发生反应前的状态下常温下在甲苯中溶解 0.1 重量 % 以上，化合物在甲苯中的溶解性优选为

0.5 重量 % 以上、更优选为 1 重量 % 以上。

[0393] 作为该离去基团,优选为在没有在芳香族烃环侧形成极性基团的情况下热离解的基团,更优选为通过逆狄尔斯-阿尔德反应热离解的基团。再者,优选为在 100℃ 以上热离解的基团,优选为在 300℃ 以下热离解的基团。

[0394] 另外,若列举交联性基团的例子,可列举出氧杂环丁烷、环氧等环状醚来源的基团;乙烯基、三氟乙烯基、苯乙烯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、肉桂酰基等不饱和双键来源的基团;苯并环丁烷来源的基团等。

[0395] 不溶解性化合物为单体、低聚物、聚合物均可。不溶解性化合物可以具有仅仅一种,也可以按任意的组合和比率具有两种以上。

[0396] 作为不溶解性化合物,优选使用具有交联性基团的空穴传输性化合物。若列举空穴传输性化合物的例子,可列举出吡啶衍生物、吡嗪衍生物、嘧啶衍生物、三嗪衍生物、喹啉衍生物、菲绕啉衍生物、咪唑衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物等含氮芳香族化合物衍生物;三苯胺衍生物;噻咯衍生物;低聚噻吩衍生物、稠合多环芳香族衍生物、金属络合物等。其中,优选吡啶衍生物、吡嗪衍生物、嘧啶衍生物、三嗪衍生物、喹啉衍生物、菲绕啉衍生物、咪唑衍生物等含氮芳香族衍生物;三苯胺衍生物、噻咯衍生物、稠合多环芳香族衍生物、金属络合物等,尤其更优选三苯胺衍生物。

[0397] 为了使不溶解性化合物不溶解而形成空穴传输层 4,通常,制备在溶剂中溶解或分散有不溶解性化合物的空穴传输层形成用组合物,通过湿式成膜进行成膜,使其不溶解。

[0398] 在空穴传输层形成用组合物中,还可以进一步含有流平剂、消泡剂等涂布性改良剂;受电子性化合物;粘结剂树脂等。

[0399] 空穴传输层形成用组合物含有通常为 0.01 重量 % 以上、优选为 0.05 重量 % 以上、进一步优选为 0.1 重量 % 以上,且通常为 50 重量 % 以下、优选为 20 重量 % 以下、进一步优选为 10 重量 % 以下的不溶解性化合物。

[0400] 以这种浓度将包含不溶解性化合物的空穴传输层形成用组合物在下层(通常为空穴注入层 3)上成膜后,通过加热和/或光等活性能量照射,使不溶解性化合物不溶解。

[0401] 成膜时的温度、湿度等条件与前述空穴注入层 3 的湿式成膜时相同。对成膜后的加热方法没有特别的限制。作为加热温度条件,通常为 120℃ 以上,优选为 400℃ 以下。作为加热时间,通常为 1 分钟以上,优选为 24 小时以下。作为加热手段没有特别限制,可以使用将具有成膜后的层的层叠体放置在电热板上、或者在烘箱内加热等手段。例如,可以在电热板上使用在 120℃ 以上加热 1 分钟以上等条件。

[0402] 在利用光等电磁能量照射的情况下,可列举出使用超高压汞灯、高压汞灯等照射的方法、或者使用内置前述光源的掩模对准器(mask aligner)、输送带型光照射装置照射的方法等。

[0403] 由此形成的空穴传输层 4 的膜厚通常为 5nm 以上、优选为 10nm 以上,且通常为 300nm 以下、优选为 100nm 以下。

[0404] [5] 发光层

[0405] 在空穴传输层 4 上通常可设置发光层 5。发光层 5 是在施加电场的电极之间利用从阳极 2 通过空穴注入层 3 注入的空穴和从阴极 9 通过电子传输层 7 注入的电子的再结合而被激发的、形成主要发光源的层。优选发光层 5 包含发光材料(掺杂剂)和一种或两种以

上的主体材料,进一步优选发光层 5 包含本发明的化合物组 α 。发光层 5 可以通过真空蒸镀法来形成,特别优选使用本发明的有机电致发光器件用组合物通过湿式成膜法制作的层。

[0406] 这里,所谓湿式成膜法是指如上所述将包含溶剂的组合物通过旋转涂布法、浸涂法、模具涂布法、棒涂法、刮刀涂布法、辊涂法、喷涂法、毛细管涂布法(CapillaryCoating)、喷墨法、丝网印刷法、凹版印刷法、柔版印刷法等湿式成膜的方法。

[0407] 需要说明的是,在不损害本发明的性能的范围,发光层 5 也可以包含其他的材料、成分。一般在有机电致发光器件中,在使用相同材料的情况下,电极间的膜厚薄的实效电场变大,故注入的电流增多,因此驱动电压降低。因此,电极间的总膜厚薄的有机电致发光器件的驱动电压降低,但过薄时会因起因于 ITO 等的电极的凸起而发生短路,因此需要一定程度的膜厚。

[0408] 在本发明中,在除了发光层 5 以外还具有空穴注入层 3 和后述的电子传输层 7 等有机层的情况下,将发光层 5 与空穴注入层 3、电子传输层 7 等其他有机层加在一起的总膜厚通常为 30nm 以上、优选为 50nm 以上、进一步优选为 100nm 以上,且通常为 1000nm 以下、优选为 500nm 以下、进一步优选为 300nm 以下。另外,在发光层 5 以外的空穴注入层 3、后述的电子注入层 8 的导电性高的情况下,由于注入发光层 5 的电荷量增加,因此,例如也可以使空穴注入层 3 的膜厚变厚并使发光层 5 的膜厚变薄,在将总膜厚维持在一定程度的膜厚的情况下降低驱动电压。

[0409] 因而,发光层 5 的膜厚通常为 10nm 以上、优选为 20nm 以上,且通常为 300nm 以下、优选为 200nm 以下。需要说明的是,在本发明的器件在阳极和阴极的两极之间仅具有发光层 5 的情况下,发光层 5 的膜厚通常为 30nm 以上、优选为 50nm 以上,且通常为 500nm 以下、优选为 300nm 以下。

[0410] [6] 空穴阻挡层

[0411] 空穴阻挡层 6 是在发光层 5 上以与发光层 5 的阴极侧的界面接触的方式层叠形成的。尤其在使用磷光材料作为发光物质的情况下,或者在使用蓝色发光材料作为发光物质的情况下,设置空穴阻挡层 6 是有效的。空穴阻挡层 6 具有将空穴和电子关在发光层 5 内以提高发光效率的功能。即,空穴阻挡层 6 通过阻止从发光层 5 迁移来的空穴到达电子传输层 7 而增加了在发光层 5 内与电子的再结合概率,具有将生成的激子关在发光层 5 内的作用和将从电子传输层 7 注入的电子高效地向发光层 5 的方向传输的作用。

[0412] 作为构成空穴阻挡层 6 的材料所要求的物性,可列举出电子迁移率高且空穴迁移率低、能隙(HOMO、LUMO 之差)大、激发三重态能级(T1)高。

[0413] 作为满足这种条件的空穴阻挡层材料,可列举出双(2-甲基-8-羟基喹啉)(苯酚)铝、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(三苯基硅烷醇)铝等混合配体络合物、双(2-甲基-8-羟基喹啉)铝- μ -氧-双-(2-甲基-8-羟基喹啉)铝双核金属络合物等金属络合物、二苯乙烯基联苯衍生物等苯乙烯化合物(日本特开平 11-242996 号公报)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑等三唑衍生物(日本特开平 7-41759 号公报)、浴铜灵等菲绕啉衍生物(日本特开平 10-79297 号公报)。

[0414] 进而,国际公开第 2005/022962 号中记载的具有至少 1 个 2,4,6 位被取代的吡啶环的化合物也优选作为空穴阻挡材料。空穴阻挡层 6 的膜厚通常为 0.3nm 以上、优选为 0.5nm 以上,且通常为 100nm 以下、优选为 50nm 以下。空穴阻挡层 6 也可以用与空穴注入层

3 同样的方法来形成,通常可使用真空蒸镀法。

[0415] [7] 电子传输层

[0416] 电子传输层 7 是为了进一步提高器件的发光效率而在空穴注入层 6 和电子注入层 8 之间设置的。电子传输层 7 由能够在施加电场的电极之间将由阴极 9 注入的电子高效地向发光层 5 的方向传输的化合物形成。作为用于电子传输层 7 的电子传输性化合物,必须是来自阴极 9 或电子注入层 8 的电子注入效率高、且具有高电子迁移率、能将注入的电子高效地传输的化合物。

[0417] 作为满足这种条件的材料,可列举出 8-羟基喹啉的铝络合物等金属络合物(日本特开昭 59-194393 号公报)、10-羟基苯并[h]喹啉的金属络合物、噁二唑衍生物、二苯乙烯基联苯衍生物、噻咯衍生物、3-或 5-羟基黄酮金属络合物、苯并噁唑金属络合物、苯并噻唑金属络合物、三苯并咪唑基苯(美国专利第 5,645,948 号说明书)、喹喔啉化合物(日本特开平 6-207169 号公报)、菲绕啉衍生物(日本特开平 5-331459 号公报)、2-叔丁基-9,10-N,N'-二氰基蒽醌二亚胺、n 型氢化无定形碳化硅、n 型硫化锌、n 型硒化锌等。

[0418] 关于电子传输层 7 的膜厚,通常下限为 1nm、优选为 5nm 左右,且上限通常为 300nm、优选为 100nm 左右。

[0419] 电子传输层 7 可与空穴注入层 3 同样操作通过湿式成膜法、或者真空蒸镀法来形成,通常使用真空蒸镀法。

[0420] [8] 电子注入层

[0421] 电子注入层 8 起着将由阴极 9 注入的电子高效地向发光层 5 注入的作用。为了高效地进行电子注入,形成电子注入层 8 的材料优选功函数低的金属。可使用钠、铯等碱金属,钡、钙等碱土金属等。电子注入层 8 的膜厚优选为 0.1 ~ 5nm。

[0422] 另外,在阴极 9 和电子传输层 7 的界面插入 LiF、MgF₂、Li₂O、Cs₂CO₃ 等的极薄绝缘膜(0.1 ~ 5nm)也是提高器件效率的有效方法(Appl. Phys. Lett., 70 卷, 152 页, 1997 年; 日本特开平 10-74586 号公报; IEEE Trans. Electron. Devices, 44 卷, 1245 页, 1997 年; SID04Digest, 154 页)。

[0423] 进而,通过在以红菲绕啉等含氮杂环化合物、8-羟基喹啉的铝络合物等金属络合物为代表的有机电子传输材料中掺杂钠、钾、铯、锂、铷等碱金属(记载于日本特开平 10-270171 号公报、日本特开 2002-100478 号公报、日本特开 2002-100482 号公报等中),能够提高电子注入·传输性且兼顾优异的膜质,故优选。该情况下的膜厚通常为 5nm 以上、优选为 10nm 以上,且通常为 200nm 以下、优选为 100nm 以下。

[0424] 电子注入层 8 可与发光层 5 同样操作通过湿式成膜法、或者真空蒸镀法来形成。在真空蒸镀法的情况下,在设置于真空容器内的坩埚或金属舟中放入蒸镀源,用适宜的真空泵将真空容器内排气至 10⁻⁴Pa 左右,然后,加热坩埚或金属舟而使蒸镀源蒸发,从而在与坩埚或金属舟对置的基板上形成电子注入层。

[0425] 使用将铬酸碱金属和还原剂填充在镍铬合金中的碱金属分配器来进行碱金属的蒸镀。通过在真空容器内加热该分配器,铬酸碱金属被还原,碱金属被蒸发。在将有机电子传输材料和碱金属共蒸镀的情况下,将有机电子传输材料投入到设置在真空容器内的坩埚中,用适当的真空泵将真空容器内排气至 10⁻⁴Pa 左右,然后,同时加热各个坩埚及分配器而使之蒸发,从而在与坩埚和分配器对置的基板上形成电子注入层。

[0426] 此时,电子注入层 8 的膜厚方向被均匀地共蒸镀,但膜厚方向也可以存在浓度分布。

[0427] [9] 阴极

[0428] 阴极 9 起到在发光层侧的层(电子注入层 8 或发光层 5 等)注入电子的作用。可用作阴极 9 的材料可以使用前述阳极 2 中使用的材料,为了高效地进行电子注入,优选功函数低的金属,可使用锡、镁、铟、钙、铝、银等适当的金属或它们的合金。作为具体例,可列举出镁-银合金、镁-铟合金、铝-锂合金等低功函数合金电极。

[0429] 阴极 9 的膜厚通常与阳极 2 相同。为了保护由低功函数金属形成的阴极,在其上进一步层叠功函数高且相对于大气稳定的金属层会增加器件的稳定性。为了实现该目的,使用铝、银、铜、镍、铬、金、铂等金属。

[0430] [10] 其他构成层

[0431] 以上以图 1 所示的层构成的器件为中心进行了说明,但在本发明的有机电致发光器件中的阳极 2 及阴极 9 和发光层 5 之间,只要不损害其性能,除了上述说明中有的层以外,可以具有任意的层,另外,也可以省略发光层 5 以外的任意的层。

[0432] 基于与空穴阻挡层 8 同样的目的,在空穴传输层 4 和发光层 5 之间设置电子阻挡层也是有效的。电子阻挡层通过阻止从发光层 5 迁移来的电子到达空穴传输层 4 而增加了在发光层 5 内与空穴的再结合概率,具有将生成的激子关在发光层 5 内的作用和将由空穴传输层 4 注入的空穴高效地向发光层 5 的方向传输的作用。

[0433] 作为电子阻挡层所需的特性,可列举出空穴传输性高、能隙(HOMO、LUMO 之差)大、激发三重态能级(T1)高。另外,在用湿式成膜法形成发光层 5 的情况下,电子阻挡层也用湿式成膜法来形成会使器件制造变得容易,故优选。

[0434] 因此,优选电子阻挡层还具有湿式成膜适合性,作为这种电子阻挡层中使用的材料,可列举出以 F8-TFB 为代表的二辛基芴与三苯胺的共聚物(国际公开第 2004/084260 号)等。

[0435] 需要说明的是,也可以形成与图 1 相反的结构,即,在基板 1 上按阴极 9、电子注入层 8、电子传输层 7、空穴阻挡层 6、发光层 5、空穴传输层 4、空穴注入层 3、阳极 2 的顺序进行层叠,也可以在至少一方的透明性高的 2 枚基板之间设置本发明的有机电致发光器件。

[0436] 进而,还可以形成将图 1 所示的层构成多段重叠的结构(多个发光单元层叠的结构)。此时代替各段之间(发光单元之间)的界面层(阳极为 IT0、阴极为 A1 的情况下为这两层),使用例如 V_2O_5 等作为电荷发生层,从减少段之间的势垒(barrier)、发光效率·驱动电压的观点考虑是更优选的。

[0437] 本发明的有机电致发光器件在单一的器件、配置成阵列状的结构形成的器件、阳极和阴极配置成 X-Y 矩阵状的结构中均可适用。

[0438] <显示装置和照明装置>

[0439] 本发明的显示装置和照明装置使用有如上所述的本发明的有机电致发光器件。对本发明的显示装置和照明装置的类型、结构没有特别限制,可以使用本发明的有机电致发光器件按照常法进行组装。

[0440] 例如,可以通过“有机 EL 显示器”(Ohmsha, Ltd.、2004 年 8 月 20 日发行,时任静士、安达千波矢、村田英幸著)中记载的方法来形成本发明的显示装置和照明装置。

[0441] 实施例

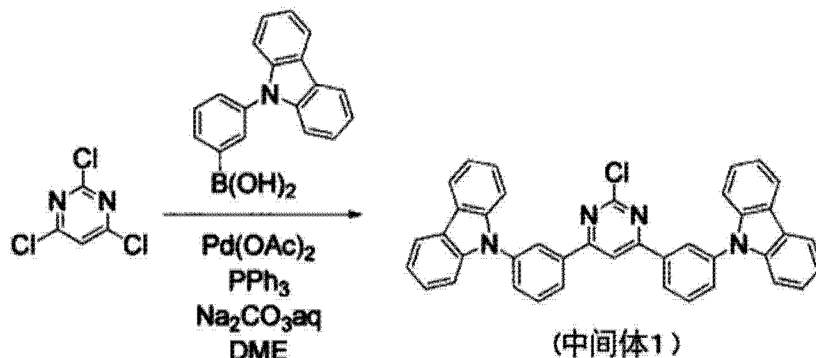
[0442] 下面,示出实施例更具体地说明本发明。但本发明并不限于以下的实施例,本发明只要不超出其要点,就可以任意地进行变更来实施。

[0443] <化合物(H-A-3)的合成例>

[0444] (中间体 1 的合成)

[0445] [化学式 67]

[0446]

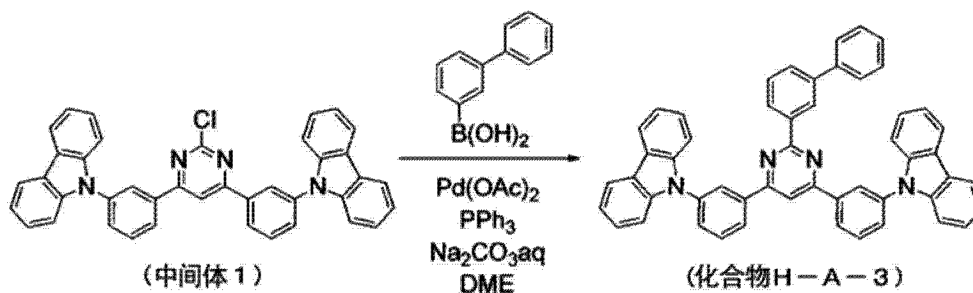


[0447] 按顺序加入三氯喹啉(9.34g, 51.2mmol)、咪唑基苯基硼酸(14.7g, 51.2mmol)、DME(256mL)、碳酸钠水溶液(2.0M、100mL),然后进行 15 分钟氮气鼓泡。在其中按顺序加入 Pd(OAc)₂(575mg, 2.56mmol)、PPh₃(1.34g, 5.12mmol),将油浴的温度慢慢加热至 100℃,对反应溶液进行 1 小时加热回流。恢复至室温后,加入蒸馏水,用乙酸乙酯进行萃取。将有机层用饱和氯化钠水溶液进行清洗、用硫酸镁干燥后,在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理,得到中间体 1(4.40g、14%)。

[0448] (化合物 H-A-3 的合成)

[0449] [化学式 68]

[0450]



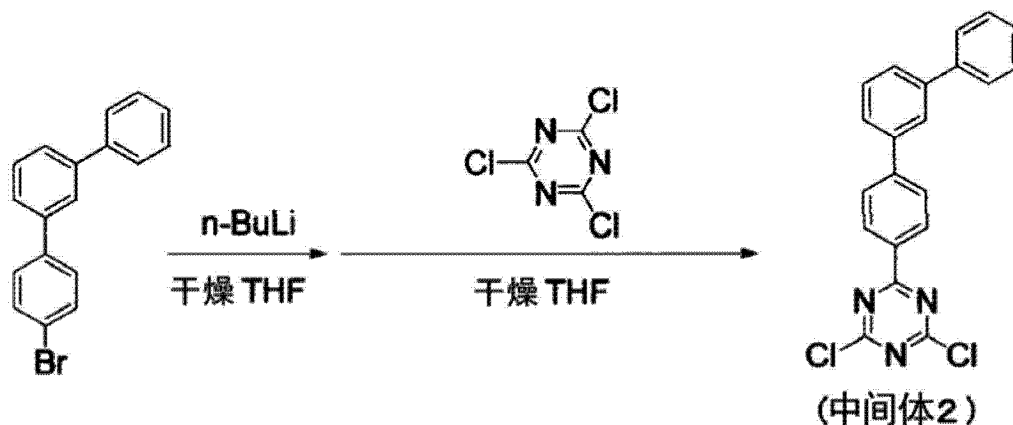
[0451] 按顺序加入中间体 1(3.00g, 5.02mmol)、联苯基硼酸(1.20g, 6.03mmol)、DME(50mL)、碳酸钠水溶液(2.0M、10mL),然后进行 15 分钟氮气鼓泡。在其中按顺序加入 Pd(OAc)₂(56mg, 0.25mmol)、PPh₃(132mg, 0.50mmol),对反应溶液进行 3 小时加热回流。恢复至室温后,加入蒸馏水,用二氯甲烷进行萃取。用饱和氯化钠水溶液对有机层进行清洗、用硫酸镁干燥后,在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理,得到化合物 H-A-3(4.20g、79%)。

[0452] <化合物(H-A-15)的合成例>

[0453] (中间体 2 的合成)

[0454] [化学式 69]

[0455]

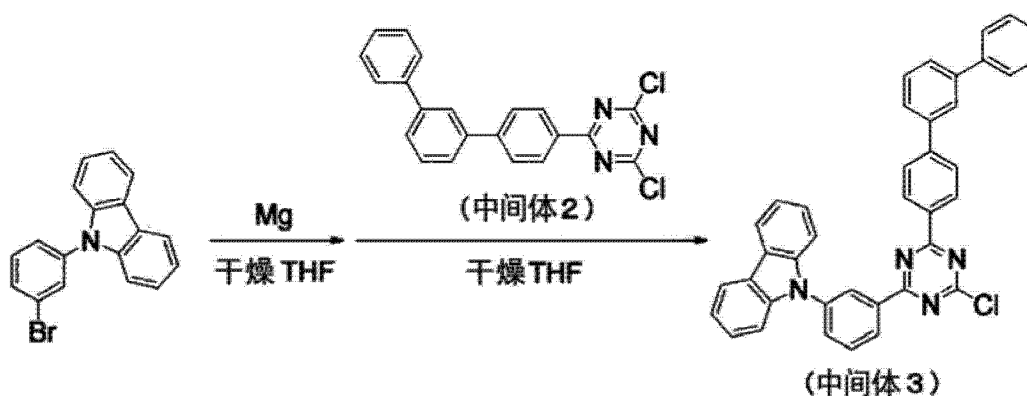


[0456] 将溴化三联苯(21.0g, 67.9mmol)的干燥 THF (210mL) 溶液冷却至 -78°C 后, 滴加正丁基锂的己烷溶液(1.6M, 42mL), 搅拌 1 小时得到锂试剂。在氰尿酸氯(25.0g, 136mmol)的干燥 THF (250mL) 溶液中, 滴加先前制备的锂试剂, 搅拌 3 小时。将反应溶液置于冰水(300mL)中, 利用 1N 盐酸使 $\text{pH} < 4$, 用二氯甲烷(100mL) 萃取 2 次。用饱和氯化钠水溶液(100mL) 清洗 2 次有机层、用硫酸镁干燥后, 在减压下馏去溶剂。用己烷 / 二氯甲烷 = 3/1 的展开剂对残渣进行硅胶柱层析处理, 得到中间体 2 (12.5g, 49%)。

[0457] (中间体 3 的合成)

[0458] [化学式 70]

[0459]

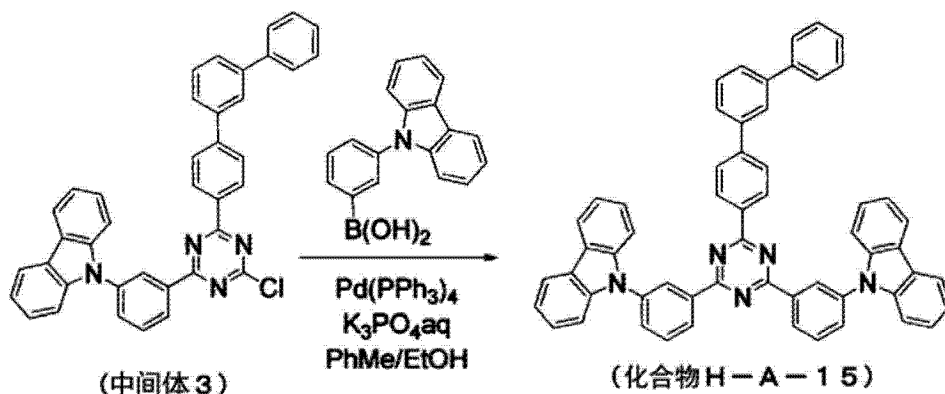


[0460] 在 Mg 片上滴加溴苯基咪唑(21.0g, 65.2mmol)的干燥 THF (45mL) 溶液以使其缓慢地回流, 在 60°C 下搅拌 1 小时得到格氏试剂。在中间体 2 (11.9g, 32.0mmol)的干燥 THF (120mL) 溶液中, 滴加先前制备的格氏试剂, 在 45°C 下搅拌 6 小时。将反应溶液置于冰水(200mL)中, 用二氯甲烷(400mL)进行萃取。用饱和氯化钠水溶液(100mL)清洗 2 次有机层、用硫酸镁干燥后, 在减压下馏去溶剂。用己烷 / 二氯甲烷 = 2/1 的展开剂对残渣进行硅胶柱层析处理, 得到中间体 3 (13.4g, 73%)。

[0461] (化合物 H-A-15 的合成)

[0462] [化学式 71]

[0463]

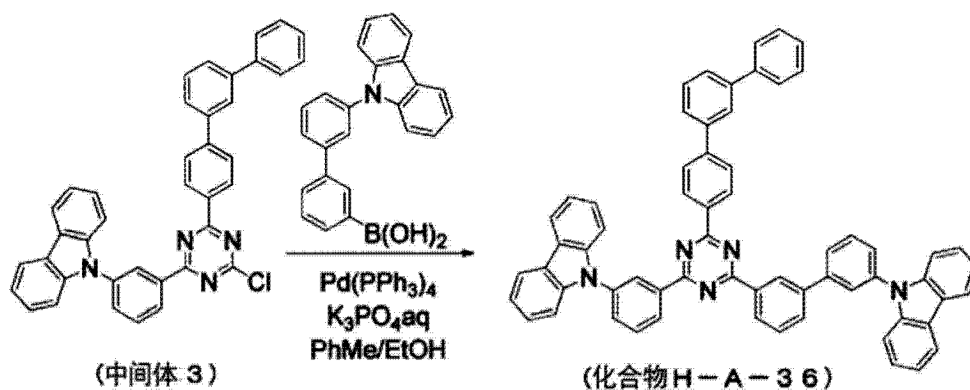


[0464] 在中间体 3 (21.5g, 36.7mmol) 和 4-苯基苯基硼酸(11.4g, 44.0mmol) 中加入进行了氮气鼓泡的甲苯 / 乙醇混合溶液(2:1、297mL), 进而按顺序加入 Pd (PPh₃)₄ (1.00g, 0.865mmol)、进行了氮气鼓泡的磷酸三钾水溶液(2.0M、50mL), 然后, 一边使其加热回流一边进行 6 小时搅拌。恢复至室温后, 进行抽滤, 将滤取物溶解于二氯甲烷中, 再次进行抽滤。将滤液在减压下馏去溶剂, 用己烷 / 二氯甲烷 = 1/1 ~ 1:2 的展开剂对残渣进行硅胶柱层析处理, 得到化合物 H-A-15 (18.6g、71%)。

[0465] <化合物(H-A-36)的合成例>

[0466] [化学式 72]

[0467]

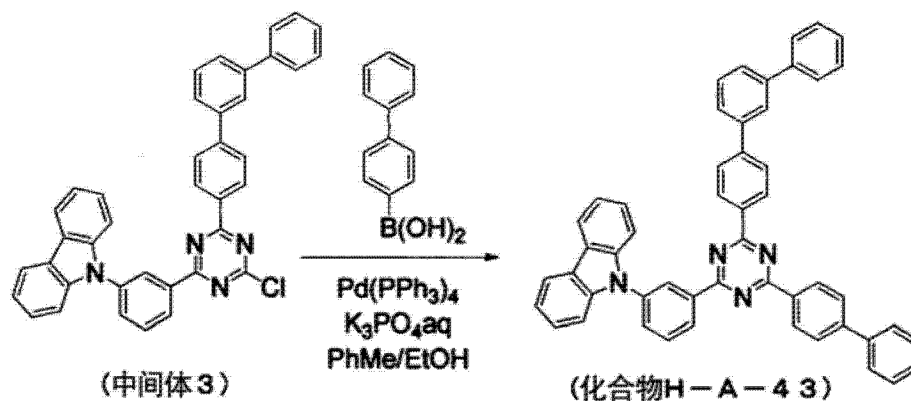


[0468] 在中间体 3 (3.00g, 5.13mmol) 和 4-(4-苯基苯基)苯基硼酸(2.24g, 6.16mmol) 中加入进行了氮气鼓泡的甲苯 / 乙醇混合溶液(2:1、38.4mL), 进而按顺序加入 Pd (PPh₃)₄ (0.17g, 0.15mmol)、进行了氮气鼓泡的磷酸三钾水溶液(2.0M、6.4mL), 然后, 一边使其加热回流一边进行 3 小时搅拌。恢复至室温后, 进行抽滤, 将滤取物溶解于二氯甲烷中, 再次进行抽滤。将滤液在减压下馏去溶剂, 对残渣进行硅胶柱层析处理, 得到化合物 H-A-36 (2.41g、54%)。

[0469] <化合物(H-A-43)的合成例>

[0470] [化学式 73]

[0471]



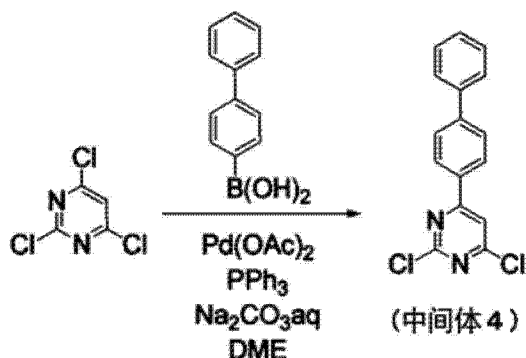
[0472] 在中间体3 (5.40g, 9.23mmol) 和联苯基硼酸(1.9g, 9.59mmol) 中, 加入甲苯/乙醇混合溶液(2:1, 72mL), 进行氮气鼓泡 30 分钟。进而按顺序加入 Pd(PPh₃)₄ (0.28g, 0.27mmol)、进行了氮气鼓泡的磷酸三钾水溶液(2.0M、20mL), 然后, 一边使其加热回流一边进行 4 小时搅拌。恢复至室温后, 进行抽滤, 将滤取物溶解于二氯甲烷中, 再次进行抽滤。将滤液在减压下馏去溶剂, 对残渣进行硅胶柱层析处理, 得到化合物H-A-43(1.8g、32%)。

[0473] <化合物(H-A-27)的合成例>

[0474] (中间体4的合成)

[0475] [化学式 74]

[0476]

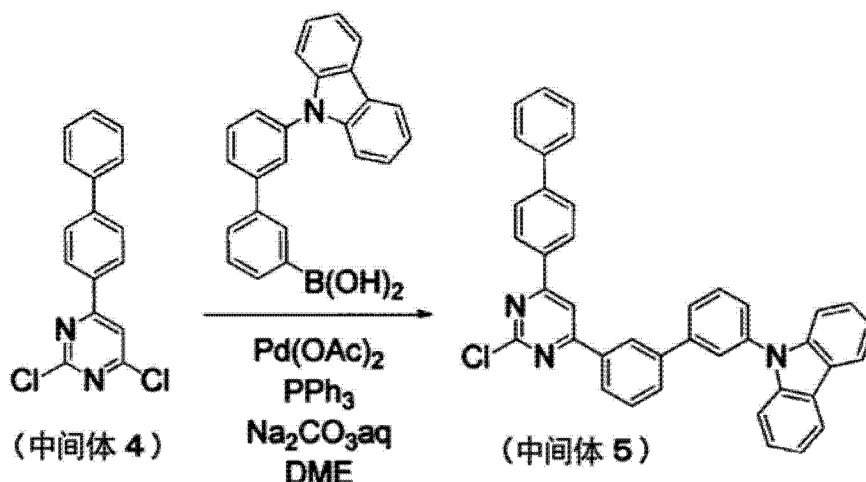


[0477] 按顺序加入三氯嘧啶(8.00g, 43.6mmol)、联苯基硼酸(4.32g, 21.8mmol)、DME (109mL)、碳酸钠水溶液(2.0M、32mL)后, 进行氮气鼓泡 20 分钟。在其中按顺序加入 Pd(OAc)₂ (245mg, 1.09mmol)、PPh₃ (0.57g, 2.18mmol), 进行 3.5 小时加热回流。恢复至室温后, 加入蒸馏水, 用二氯甲烷进行萃取。用饱和氯化钠水溶液清洗有机层、用硫酸镁干燥后, 在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理, 得到中间体4 (4.8g、37%)。

[0478] (中间体5的合成)

[0479] [化学式 75]

[0480]

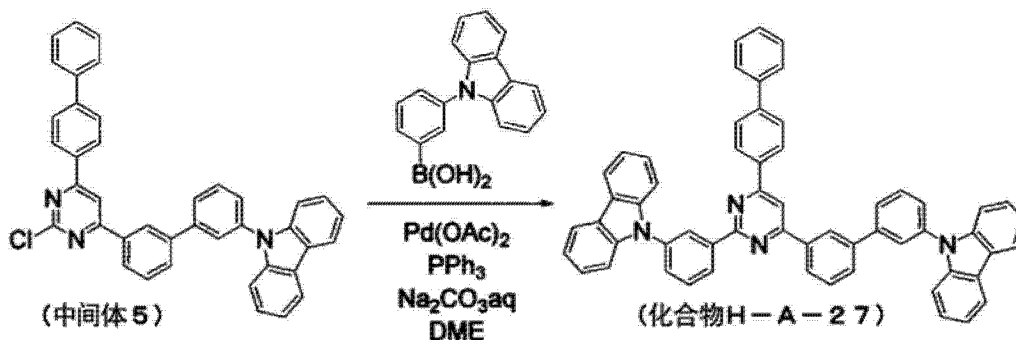


[0481] 按顺序加入中间体 4 (3.18g, 10.6mmol)、芳基硼酸(3.20g, 8.81mmol)、DME (44mL)、碳酸钠水溶液(2.0M、13mL)后,进行氮气鼓泡 25 分钟。在其中按顺序加入 Pd(OAc)₂ (99mg, 0.44mmol)、PPh₃ (0.23g, 0.88mmol),进行 5 小时加热回流。恢复至室温后,加入蒸馏水,用二氯甲烷进行萃取。用饱和氯化钠水溶液清洗有机层、用硫酸镁干燥后,在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理,得到中间体 5 (3.06g、59%)。

[0482] (化合物 H-A-27 的合成)

[0483] [化学式 76]

[0484]



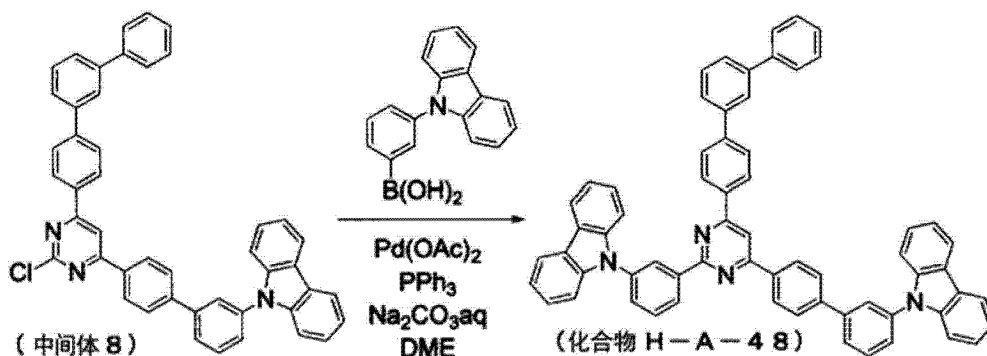
[0485] 按顺序加入中间体 5 (3.06g, 5.23mmol)、咪唑基苯基硼酸(2.98g, 10.4mmol)、DME (43mL)、碳酸钠水溶液(2.0M、13mL)后,进行氮气鼓泡 30 分钟。在其中按顺序加入 Pd(OAc)₂ (97mg, 0.43mmol)、PPh₃ (0.23g, 0.87mmol),进行 2.5 小时加热回流。恢复至室温后,加入蒸馏水,用二氯甲烷进行萃取。用饱和氯化钠水溶液清洗有机层、用硫酸镁干燥后,在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理,得到化合物 H-A-27 (3.7g、90%)。

[0486] <化合物(H-A-41)的合成例>

[0487] (中间体 6 的合成)

[0488] [化学式 77]

[0489]



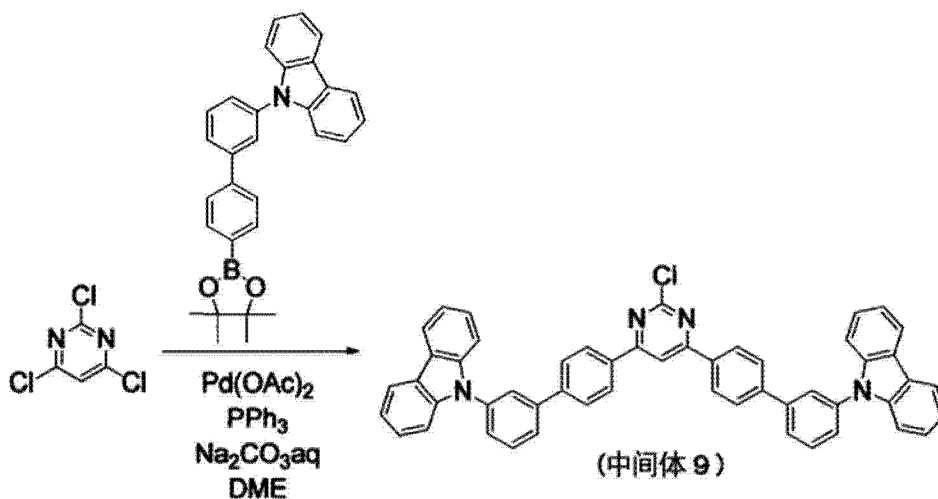
[0507] 按顺序加入中间 8 (3.00g, 4.54mmol)、咪唑基苯基硼酸(1.56g, 5.94mmol)、DME (22mL)、碳酸钠水溶液(2.0M, 11mL)后,进行氮气鼓泡 15 分钟。在其中按顺序加入 Pd(OAc)_2 (180mg, 0.80mmol)、 PPh_3 (630mg, 2.4mmol),进行 3 小时加热回流。恢复至室温后,加入 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (50mg),进一步加热回流 2 小时。恢复至室温后,加入蒸馏水,用二氯甲烷进行萃取。用饱和氯化钠水溶液清洗有机层、用硫酸镁干燥后,在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理,得到化合物 H-A-48 (2.63g, 67%)。

[0508] <化合物(H-A-71)的合成例>

[0509] (中间 9 的合成)

[0510] [化学式 82]

[0511]



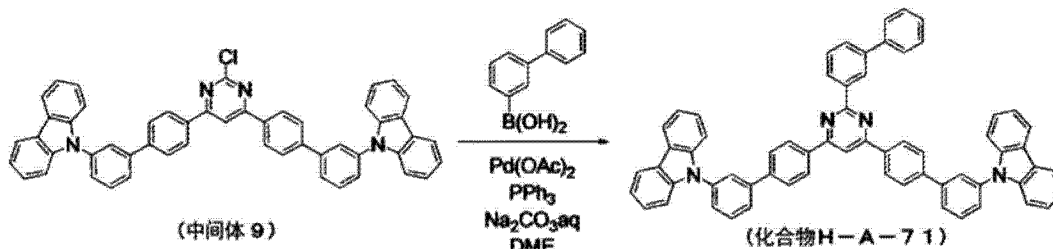
[0512] 按顺序加入三氯嘧啶(4.58g, 25.0mmol)、芳基硼酸频哪醇酯酯体(17.8g, 40.0mmol)、DME (125mL)、碳酸钠水溶液(2.0M, 70mL)后,进行氮气鼓泡 15 分钟。在其中按顺序加入 Pd(OAc)_2 (56mg, 0.25mmol)、 PPh_3 (196mg, 0.75mmol),进行 1 小时 15 分钟加热回流。添加 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (50mg),使其进一步反应 1 小时 20 分钟后,追加芳基硼酸频哪醇酯酯体(4.0g),进一步进行 2 小时加热回流。恢复至室温后,进行抽滤,滤取沉淀物,对残渣进行硅胶柱层析处理,得到无色固体 7.3g。用 NMR 进行确认,结果为仅一个(咪唑基苯基)苯基发生了反应的化合物(收率 63%)。为了得到中间 9,进一步实施了以下操作。按顺序加入该固体(3.5g, 9.27mmol)、芳基硼酸频哪醇酯酯体(3.70g, 10.2mmol)、DME (45mL)、碳酸钠水溶液(2.0M, 20mL)后,在 50°C 下进行氮气鼓泡 10 分钟。在其中按顺序加入 Pd(OAc)_2 (62mg, 0.28mmol)、 PPh_3 (146mg, 0.56mmol),进行 1.5 小时加热回流。追加芳

基硼酸频哪醇酯酯体(1.80g),进一步进行1.5小时加热回流,然后,进一步追加芳基硼酸频哪醇酯酯体(0.40g),进一步进行30分钟加热回流。恢复至室温后,进行抽滤,滤取沉淀物,得到中间体9的粗纯化物(9.33g)。

[0513] (化合物H-A-71的合成)

[0514] [化学式83]

[0515]



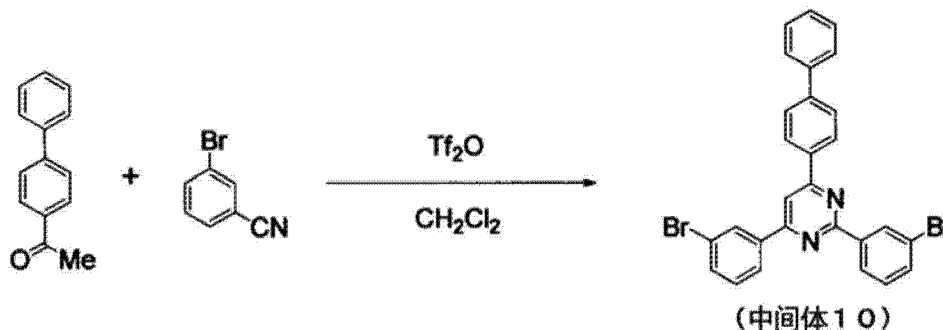
[0516] 按顺序加入中间体9(3.00g, 4.03mmol)、联苯基硼酸(0.96g, 4.84mmol)、THF(40mL)、碳酸钠水溶液(2.0M、20mL)后,进行氮气鼓泡15分钟。在其中按顺序加入Pd(OAc)₂(45mg, 0.20mmol)、PPh₃(105mg, 0.4mmol),进行加热回流3小时。恢复至室温后,加入蒸馏水,用二氯甲烷进行萃取。用饱和氯化钠水溶液清洗有机层、用硫酸镁干燥后,在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理,得到化合物H-A-71(2.90g、83%)。

[0517] <化合物H-A-85的合成>

[0518] (中间体10的合成)

[0519] [化学式84]

[0520]

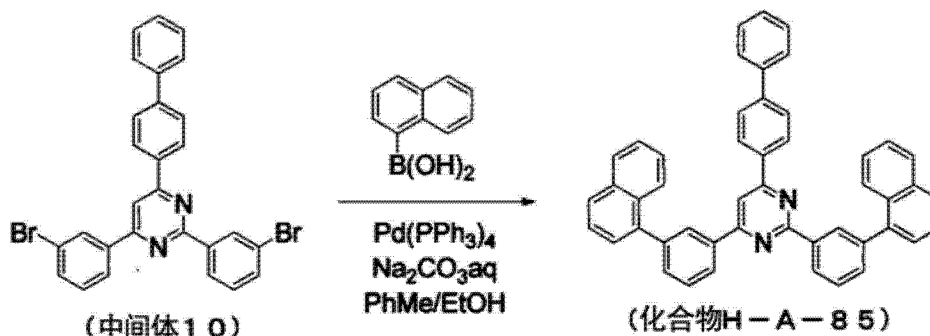


[0521] 将4-苯基苯乙酮(3.89g, 19.8mmol)、3-溴苯甲腈(7.58g, 41.6mmol)、三氟甲烷磺酸酐(3.9mL)的二氯甲烷(30mL)溶液搅拌3小时。在反应溶液中加入碳酸氢钠水溶液进行中和后,用二氯甲烷进行萃取。用饱和氯化钠水溶液清洗有机层、用硫酸镁干燥后,在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理,得到中间体10(3.4g、31%)。

[0522] (化合物H-A-85的合成)

[0523] [化学式85]

[0524]



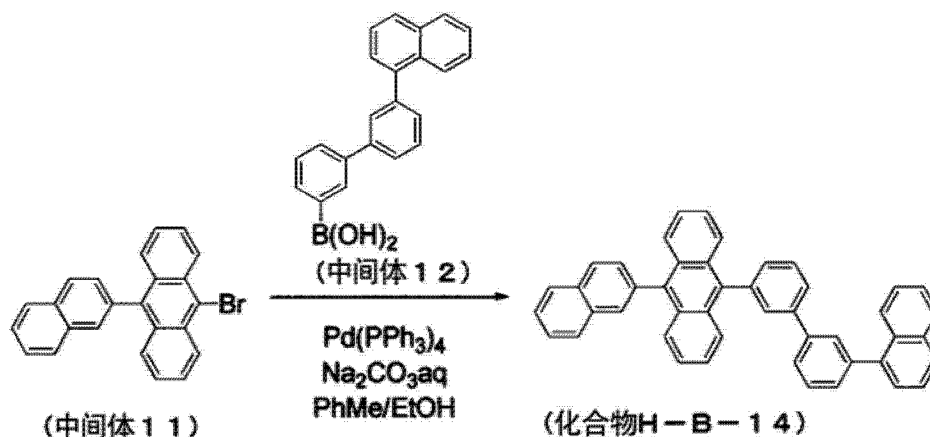
[0525] 在中间体 10 (2.8g, 5.16mmol) 和 α -萘基硼酸(2.04g, 11.9mmol) 中, 加入甲苯 / 乙醇混合溶液(2:1, 78mL), 进行氮气鼓泡 30 分钟。进一步按顺序加入 Pd (PPh₃)₄ (0.30g, 0.26mmol)、进行了氮气鼓泡的碳酸钠水溶液(2.0M, 13mL), 然后, 一边使其加热回流一边进行 6 小时搅拌。恢复至室温后, 加入蒸馏水, 用二氯甲烷进行萃取。用饱和氯化钠水溶液清洗有机层、用硫酸镁干燥后, 在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理, 得到化合物 H-A-85 (1.14g, 35%)。

[0526] <化合物 H-B-14 的合成例>

[0527] (化合物 H-B-14 的合成)

[0528] [化学式 86]

[0529]



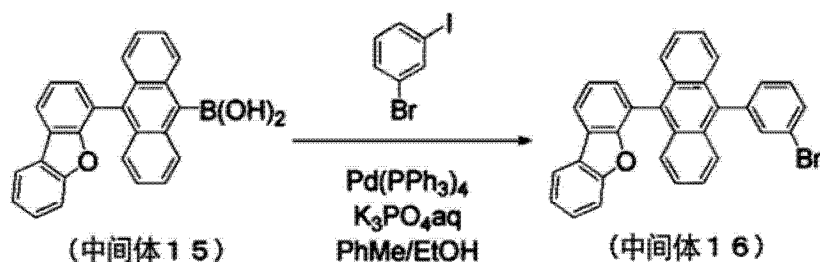
[0530] 在中间体 11 (3.00g, 7.83mmol) 和中间体 12 (3.00g, 9.39mmol) 中, 按顺序加入甲苯 / 乙醇混合溶液(2:1, 150mL)、碳酸钠水溶液(2.0M, 40mL) 后, 在 65°C 下进行氮气鼓泡 60 分钟。进一步加入 Pd (PPh₃)₄ (0.45g, 0.39mmol), 一边使其加热回流一边进行 5 小时搅拌。添加中间体 12 (0.76g), 进一步进行 3.5 小时加热回流。恢复至室温后, 用甲苯进行萃取, 对有机相进行水洗、用无水硫酸镁干燥后, 在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理, 得到化合物 H-B-14 (2.4g, 53%)。需要说明的是, 中间体 11 以及 12 是分别依照 Chem. Commun. 2008 年、2143-2145 页、日本特开 2011-100942 号公报中公开的方法合成的。

[0531] <化合物 H-B-18 的合成例>

[0532] (中间体 14 的合成)

[0533] [化学式 87]

[0534]

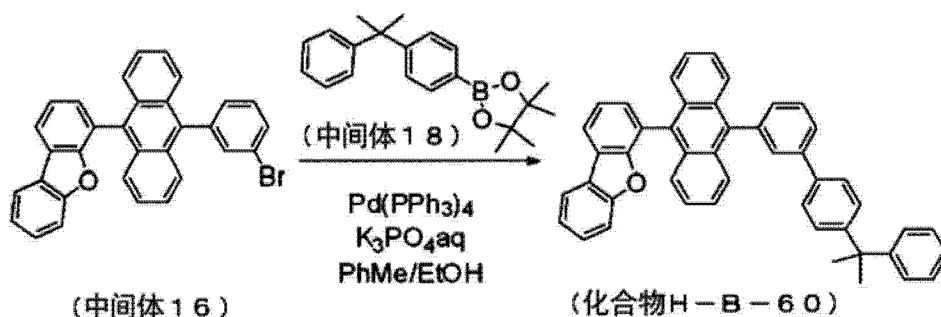


[0544] 在中间体 15 (6.06g, 15.6mmol) 和间溴碘苯(4.32g, 15.3mmol) 中, 加入甲苯 / 乙醇混合溶液(3:1、40mL), 进行氮气鼓泡 30 分钟。进一步按顺序加入 Pd (PPh₃)₄ (903mg, 0.78mmol)、进行了氮气鼓泡的磷酸三钾水溶液(2.0M、20mL), 然后, 一边使其加热回流一边进行 6 小时搅拌。恢复至室温后, 用二氯甲烷进行萃取, 将有机相用 MgSO₄ 干燥, 在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理, 得到中间体 16 (4.70g、62%)。需要说明的是, 中间体 15 是依照日本特开 2011-100942 号公报中公开的方法合成的。

[0545] (化合物 H-B-60 的合成例)

[0546] [化学式 90]

[0547]



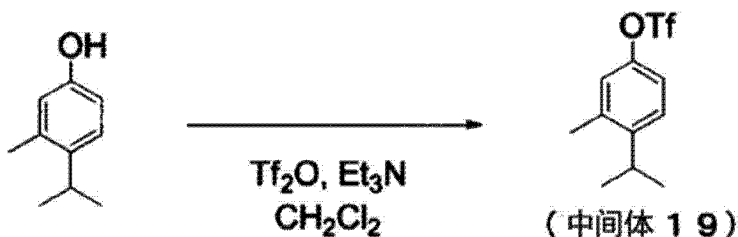
[0548] 在中间体 16 (4.49g, 8.99mmol) 和中间体 18 (3.69g, 11.5mmol) 中, 加入甲苯 / 乙醇混合溶液(3:1、40mL), 进行氮气鼓泡 30 分钟。在其中按顺序加入 Pd (PPh₃)₄ (550mg, 0.48mmol)、进行了氮气鼓泡的磷酸三钾水溶液(2.0M、11mL), 然后, 一边使其加热回流一边进行 3 小时搅拌。恢复至室温后, 用二氯甲烷进行萃取, 将有机相用 MgSO₄ 干燥, 在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理, 得到化合物 H-B-60 (3.77g、68%)。需要说明的是, 中间体 18 是依照日本特开 2011-195462 号公报中公开的方法合成的。

[0549] <化合物 L-C-3 的合成例>

[0550] (中间体 19 的合成)

[0551] [化学式 91]

[0552]



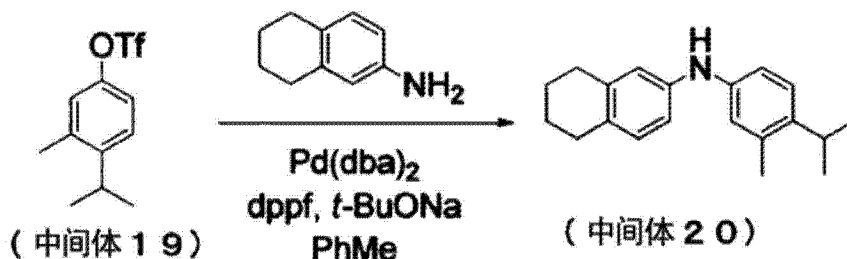
[0553] 在 4- 异丙基 -3- 甲基苯酚 (15.0g, 100mmol) 和三乙基胺 (15.2g, 150mmol) 的二氯甲烷 (250mL) 溶液中, 用 30 分钟滴加三氟甲烷磺酸酐 (42.3g, 150mmol) 的二氯甲烷 (50mL)

溶液,并在该状态下搅拌 1 小时。在反应溶液中慢慢地加入水后,分离出有机相。有机相进一步进行 2 次水洗、用食盐水清洗后,用无水硫酸钠干燥,在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理,得到中间体 19 (26.6g、94%)。

[0554] (中间体 20 的合成)

[0555] [化学式 92]

[0556]

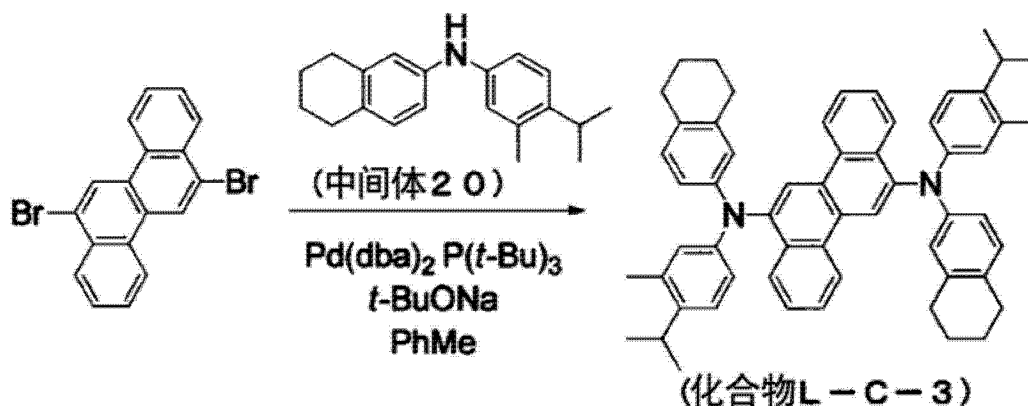


[0557] 在氮气气氛下,在 Pd (dba)₂ (1.05g, 1.82mmol)、1,1'-双(二苯基膦)二茂铁 (2.02g, 3.65mmol) 和 t-BuONa (5.26g, 54.7mmol) 中加入甲苯(20mL),加入溶解于甲苯(20ml)中的中间体 19 (10.3g, 36.5mmol) 和 5,6,7,8-四氢-2-萘胺(8.06g, 54.7mmol),加热至 85℃,进行 4.5 小时搅拌。恢复至室温后,对析出的固体进行抽滤,对该固体进行硅胶柱层析处理,得到中间体 20 (6.1g、60%)。

[0558] (化合物 L-C-3 的合成)

[0559] [化学式 93]

[0560]



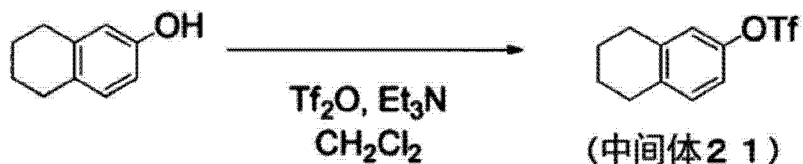
[0561] 在氮气气氛下,在二溴蒽(3.20g, 8.29mmol)、中间体 20 (5.09g, 18.2mmol)、t-BuONa (5.25g, 54.68mmol) 中加入甲苯(40mL),在其它容器中,在氮气气氛下取 Pd (dba)₂·CHCl₃ (258mg, 0.25mmol) 的甲苯(10mL) 溶液,加入三叔丁基膦(0.30g、1.49mmol),加热至 50℃,并在该状态下搅拌 40 分钟。将该溶液加入先前制备的甲苯溶液中,一边使其加热回流一边进行 2 小时搅拌。恢复至室温后,用二氯甲烷进行萃取,用饱和食盐水清洗有机相、用无水硫酸镁进行干燥,在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理,得到化合物 L-C-3 (0.46g、7%)。

[0562] <化合物 L-C-7 的合成例>

[0563] (中间体 21 的合成)

[0564] [化学式 94]

[0565]

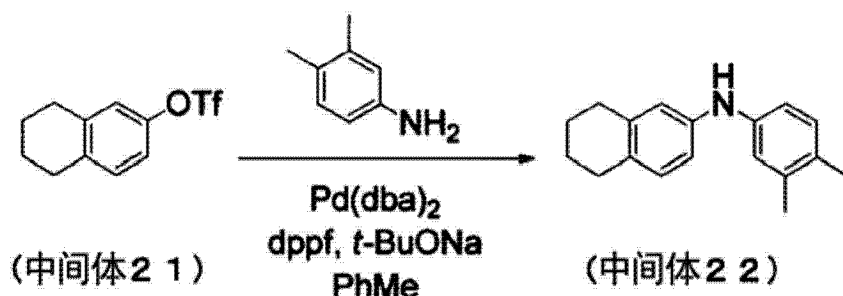


[0566] 在 5,6,7,8-四氢-2-萘酚(25g, 169mmol)和三乙基胺(25.6g, 253mmol)的二氯甲烷(500mL)溶液中,用 2.5 小时滴加三氟甲烷磺酸酐(71.4g, 253mmol)的二氯甲烷(10mL)溶液,并在该状态下搅拌 4 小时。在反应溶液中慢慢地加入水后,分离出有机相。有机相进一步进行 2 次水洗,用无水硫酸钠进行干燥,在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理,得到中间体 21 (45.8g, 97%)。

[0567] (中间体 22 的合成)

[0568] [化学式 95]

[0569]

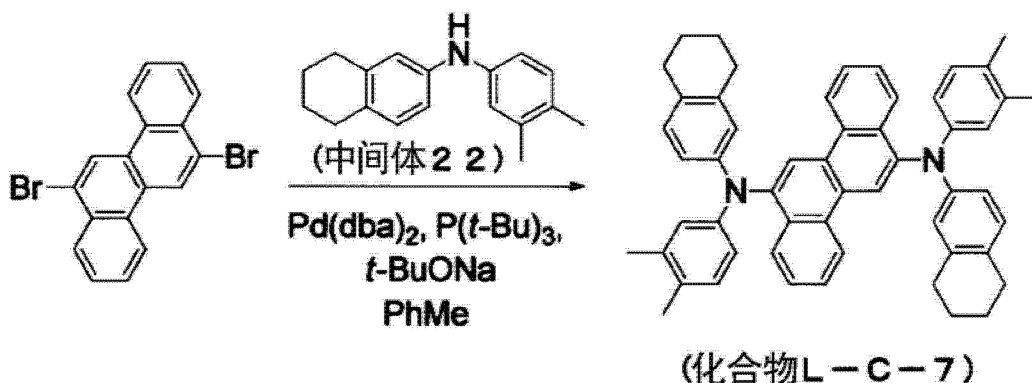


[0570] 在中间体 21 (15.0g, 53.5mmol)、3,4-二甲基苯胺(9.73g, 80.3mmol)、*t*-BuONa (7.72g, 80.3mmol) 中加入甲苯(75mL),进行 3 次氮气置换。在其中加入 $\text{Pd}(\text{dba})_2\text{CHCl}_3$ (2.45g, 2.68mmol)、*dppf* (2.97g, 5.35mmol),一边使其平稳地加热回流一边进行 3 小时搅拌。恢复至室温后,进行硅藻土过滤,将滤液在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理,得到中间体 22 (10.9g, 81%)。

[0571] (化合物 L-C-7 的合成)

[0572] [化学式 96]

[0573]



[0574] 在二溴蒽(8.79g, 22.8mmol)、中间体 22 (10.9g, 43.4mmol)、*t*-BuONa (12.5g, 130mmol) 中加入甲苯(450mL),进行 3 次氮气置换。在其它容器中,取 $\text{Pd}(\text{dba})_2\text{CHCl}_3$ (449mg, 0.43mmol) 的甲苯(10mL)溶液,进行 3 次氮气置换,然后加入三叔丁基膦

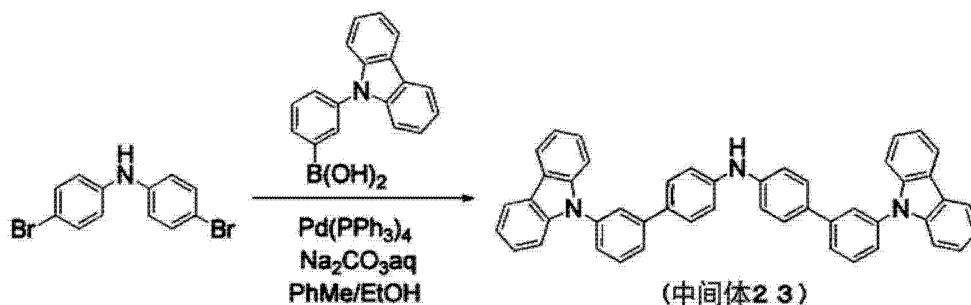
(702mg、3.47mmol), 加热至 60℃, 并在该状态下搅拌 30 分钟。将该溶液加入先前制备的甲苯溶液中, 一边使其加热回流一边进行 3 小时搅拌。恢复至室温后, 进行硅藻土过滤, 将滤液在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理, 得到化合物 L-C-7 (7.17g、43%)。

[0575] <化合物 H-E-33、H-E-42 的合成例>

[0576] (中间体 23 的合成)

[0577] [化学式 97]

[0578]

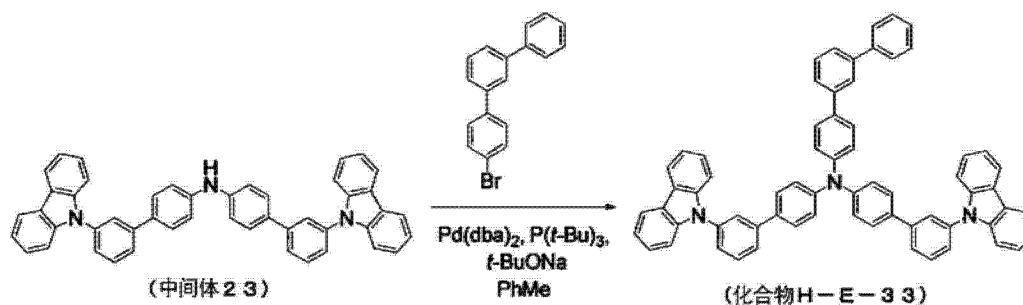


[0579] 在双(4-溴苯基)胺(25.0g, 75.5mmol)和咪唑基苯基硼酸(46.1g, 161mmol)中加入甲苯/乙醇混合溶液(2:1、300mL)、碳酸钠水溶液(2.0M、100mL), 在 60℃ 下进行氮气鼓泡 15 分钟。在其中加入 Pd(PPh₃)₄(880mg, 0.77mmol), 然后, 一边使其加热回流一边进行 3.5 小时搅拌。恢复至室温后, 加入咪唑基苯基硼酸(5.0g)、Pd(PPh₃)₄(440mg, 0.38mmol), 进一步进行加热回流 6 小时。恢复至室温后, 用甲苯进行萃取, 用饱和食盐水清洗有机相、用无水硫酸镁进行干燥, 在减压下馏去溶剂。加入粗纯化物(41.5g)、咪唑基苯基硼酸(1.0g)、甲苯/乙醇混合溶液(2:1、300mL)、碳酸钠水溶液(2.0M、100mL), 在 60℃ 下进行氮气鼓泡 15 分钟。在其中加入 Pd(PPh₃)₄(880mg, 0.77mmol), 然后, 一边使其加热回流一边进行 2 小时搅拌。恢复至室温后, 用甲苯进行萃取, 用饱和食盐水清洗有机相、用无水硫酸镁进行干燥, 在减压下馏去溶剂。对残渣进行再沉淀(THF/甲醇), 得到中间体 23 (37.6g、76%)。

[0580] (化合物 H-E-33 的合成)

[0581] [化学式 98]

[0582]



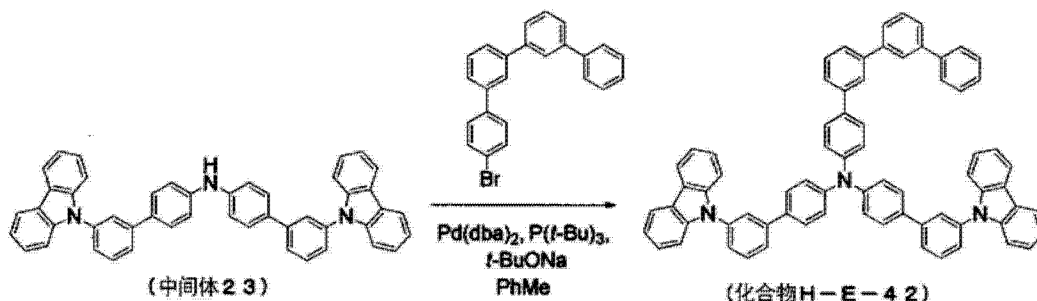
[0583] 在中间体 23 (18.5g, 28.4mmol)、溴化三联苯(9.21g, 29.8mmol)、t-BuONa (17.9g, 187mmol) 中加入甲苯(170mL), 进行氮气鼓泡 20 分钟。在其它容器中, 取 Pd(dba)₂CHCl₃ (780mg, 0.85mmol) 的甲苯(50mL) 溶液, 进行氮气鼓泡 10 分钟后, 加入三叔丁基膦(1.0g、5.1mmol), 一边进行氮气鼓泡一边加热至 50℃, 并在该状态下搅拌 40 分钟。将该溶液加入先前制备的甲苯溶液中, 一边使其加热回流一边进行 3 小时搅拌。恢复至室温后, 用二氯甲烷进行萃取, 用饱和食盐水清洗有机相、用无水硫酸镁进行干燥, 在减压下馏去溶

剂。在残渣中加入甲醇,对析出的固体进行抽滤、干燥,由此得到化合物 H-E-33 (18.1g、73%)。

[0584] (化合物 H-E-42 的合成)

[0585] [化学式 99]

[0586]



[0587] 在中间体 23 (2.0g, 3.07mmol)、溴化四联苯(1.25g, 3.22mmol)、t-BuONa (0.84g, 8.70mmol)中加入甲苯(30mL),进行氮气鼓泡 20 分钟。在其它容器中,取 Pd (dba)₂CHCl₃ (16mg, 0.015mmol) 的甲苯(4mL) 溶液,进行氮气鼓泡 10 分钟后,加入三叔丁基膦 (24mg、0.12mmol),一边进行氮气鼓泡一边加热至 50℃,并在该状态下搅拌 10 分钟。将该溶液加入先前制备的甲苯溶液中,一边使其加热回流一边进行搅拌 2 小时。恢复至室温后,用甲苯进行萃取,用饱和食盐水清洗有机相、用无水硫酸镁进行干燥,在减压下馏去溶剂。对残渣进行硅胶柱层析处理,得到化合物 H-E-42 (1.79g、61%)。

[0588] <组合物的保存稳定性试验>

[0589] 对于前述例示的化合物中包含的以下材料,通过下述所示的方法溶解于有机溶剂中,制备组合物。

[0590] (实施例 1)

[0591] 在褐色样品瓶中,量取 2.5mg 化合物(H-A-3)、2.5mg 化合物(H-A-41),加入环己基苯成为 415mg 后,用电热板加热至 120℃,使化合物(H-A-3)和化合物(H-A-41)完全溶解,制备含有化合物(H-A-3)和化合物(H-A-41)的 1:1 混合物(化合物组 α)的组合物(固体成分浓度:1.2 重量%)。此时,芳香环基数少的化合物(H-A-3)相当于化合物 α 1。制备的组合物放置于室温约 15 ~ 20℃的暗处,测定直至固体析出的时间。用 10 倍的放大镜目测来确认固体,将其结果汇总于表 2。

[0592] (实施例 2 ~ 13 及比较例 1 ~ 7)

[0593] 将实施例 1 中的化合物(H-A-3)和化合物(H-A-41)调换成表 2 所示的化合物及组成,除此以外,以与实施例 1 同样的固体成分浓度制备组合物,测定直至固体析出的时间。用 10 倍的放大镜目测来确认固体,将结果汇总于表 2。需要说明的是,H-A-6 以及 H-A-11 是参考日本特开 2006-188493 号公报中公开的方法而得到的。

[0594] [表 7]

[0595] 表 2

[0596]

	化合物 α 1	化合物 α 2 (一致率)	化合物 α 3 (一致率)	组成比	直至固体成分析出的天数
实施例 1	H-A-3	H-A-41 (71%)		1:1	> 60天
实施例 2	H-A-11	H-A-41 (88%)		1:3	18天
实施例 3	H-A-27	H-A-41 (75%)		1:1	> 60天
实施例 4	H-A-41	H-A-48 (100%)		4:1	17天
实施例 5	H-A-27	H-A-41 (75%)	H-A-71 (75%)	1:2:1	32天
实施例 6	H-A-85	H-A-41 (71%)		1:4	5天
实施例 7	H-A-48	H-A-71 (78%)		1:1	9天
实施例 8	H-A-8	H-A-11 (100%)		1:4	> 60天
实施例 9	H-A-11	H-A-15 (100%)		2:1	18天
实施例 10	H-A-15	H-A-43 (88%)		1:1	32天
实施例 11	H-A-15	H-A-48 (88%)		1:1	> 60天
实施例 12	H-A-85	H-A-15 (71%)		1:1	56天
实施例 13	H-A-15	H-A-38 (88%)	H-A-43 (88%)	1:1:1	> 60天
比较例 1	H-A-41				2天
比较例 2	H-A-27				3天
比较例 3	H-A-48				5天
比较例 4	H-A-71				有残留固体成分
比较例 5	H-A-8				1天
比较例 6	H-A-15				1天
比较例 7	H-A-43				1天

[0597] (实施例 14)

[0598] 在褐色样品瓶中,制备含有化合物组 α (化合物(H-A-3)和化合物(H-A-41)的1:1混合物)、化合物(H-E-23)、下述化合物(L-1)的组合物。该组合物在有机电致发光器件中可以用作绿色发光层用涂布液。使用将该组合物保存了一周后的组合物制作有机电致发光器件。需要说明的是, H-E-23、L-1 是分别用日本特开 2010-206191 号公报、日本特开 2010-202644 号公报中公开的方法制备的。

[0599] <组合物的制备条件>

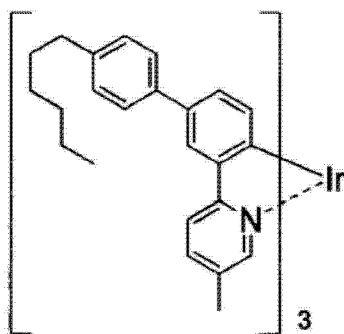
[0600]

溶剂	环己基苯	
固体成分浓度	化合物组 α	1.2重量%
	H-E-23	3.6重量%
	L-1	0.48重量%

[0601]

[0602] [化学式 100]

[0603]



(L-1)

[0604] 有机电致发光器件用以下所示的方法来制作。

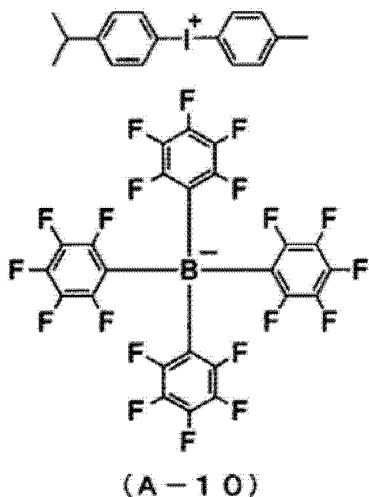
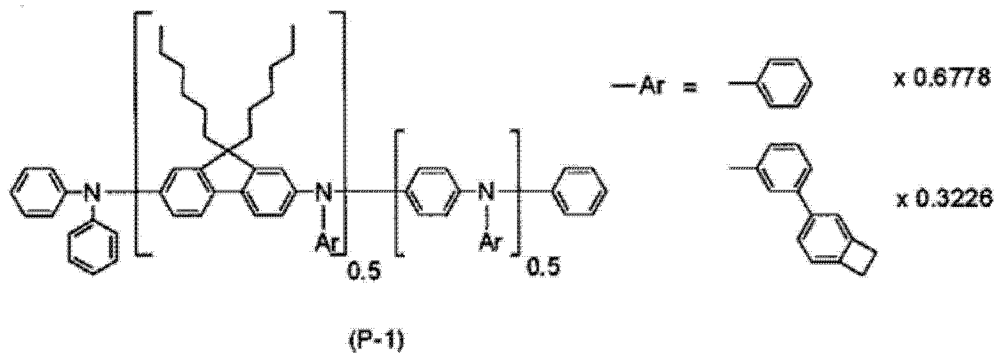
[0605] <有机电致发光器件的制作>

[0606] 使用通常的光刻技术和盐酸蚀刻法,将在玻璃基板上 1 上以 70nm 的厚度沉积铟·锡氧化物(ITO)透明导电膜而获得的制品(GEOMATECCo.,Ltd. 制造、溅射成膜制品)图案化成 2mm 宽的条纹状,从而形成阳极 2。以利用表面活性剂水溶液的超声波洗涤、利用超纯水的水洗、利用超纯水的超声波洗涤、利用超纯水的水洗的顺序对形成了图案的 ITO 基板进行洗涤,然后用压缩空气使其干燥,最后进行紫外线臭氧洗涤。该 ITO 起着透明电极 2 的作用。

[0607] 接着,制备含有下述结构式(P-1)所示的芳胺聚合物、结构式(A-10)所示的 4-异丙基-4'-甲基二苯基碘鎓四(五氟苯基)硼酸酯和苯甲酸乙酯的空穴注入层形成用涂布液。在下述条件下通过旋转涂布在阳极上将该涂布液成膜,得到膜厚 40nm 的空穴注入层 3。

[0608] [化学式 101]

[0609]



[0610] <空穴注入层形成用涂布液>

[0611] 溶剂 苯甲酸乙酯

[0612] 涂布液浓度 P-1 2.5 重量%

[0613] A-10 0.5 重量%

[0614] <空穴注入层 3 的成膜条件>

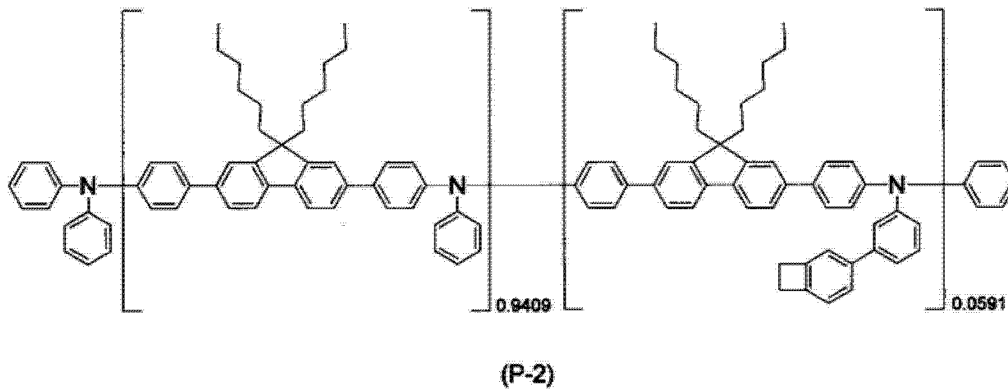
[0615] 旋转涂布气氛 大气中

[0616] 加热条件 大气中 230℃ 1 小时

[0617] 接着,制备含有具有下述所示的结构化合物(P-2)的空穴传输层形成用涂布液,在下述条件下通过旋转涂布进行成膜,通过加热使其聚合,由此形成膜厚 10nm 的空穴传输层 4。

[0618] [化学式 102]

[0619]



[0620] <空穴传输层形成用涂布液>

[0621] 溶剂 环己基苯

[0622] 涂布液浓度 1.0 重量 %

[0623] <成膜条件>

[0624] 旋转涂布气氛 氮气气氛下

[0625] 加热条件 230℃、1 小时(氮气气氛下)

[0626] 接着,使用通过上述方法制备并保存了 1 周的发光层用涂布液,在下述条件下通过旋转涂布进行成膜、加热,由此形成膜厚 50nm 的发光层 5。

[0627] <发光层 5 的成膜条件>

[0628] 旋转涂布气氛 氮气气氛下

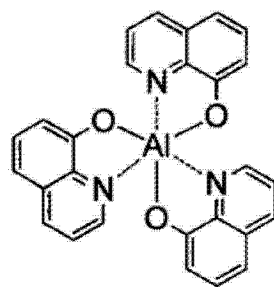
[0629] 加热条件 120℃、20 分钟、氮气气氛下

[0630] 这里,将成膜至发光层的基板转移到真空蒸镀装置内,排气至装置内的真空度达到 2.0×10^{-4} Pa 以下后,用真空蒸镀法将蒸镀速度控制在 $0.8 \sim 1.2 \text{ \AA}/\text{秒}$ 的范围内,使化合物 (H-A-6) 层叠在发光层之上,得到膜厚 10nm 的空穴阻挡层 6。

[0631] 接下来,用真空蒸镀法将蒸镀速度控制在 $0.8 \sim 1.2 \text{ \AA}/\text{秒}$ 的范围内,使具有下述所示的结构有机化合物 (Alq₃) 层叠在空穴阻挡层 6 上,形成膜厚 20nm 的电子传输层 7。

[0632] [化学式 103]

[0633]



(Alq₃)

[0634] 这里,将蒸镀至电子传输层 7 的器件暂时取出,设置在其它蒸镀装置中,以与阳极 2 的 ITO 条纹正交的方式,使作为阴极蒸镀用的掩模的 2mm 宽的条纹状荫罩与器件密合,排气至装置内的真空度达到 2.3×10^{-4} Pa 以下。

[0635] 作为电子注入层 8,首先,使用钼舟,以 $0.1 \text{ \AA}/\text{秒}$ 的蒸镀速度、0.5nm 的膜厚在电子

传输层 7 上进行氟化锂 (LiF) 的成膜。蒸镀时的真空度为 2.6×10^{-4} Pa。接着, 同样地, 通过钼舟加热作为阴极 9 的铝, 将蒸镀速度控制在 $1.0 \sim 4.9 \text{ \AA}/\text{秒}$ 的范围内, 形成膜厚 80nm 的铝层。蒸镀时的真空度为 2.6×10^{-4} Pa。以上两层在蒸镀时的基板温度保持为室温。

[0636] 接下来, 为了防止器件在保管中因大气中的水分等而劣化, 用以下记载的方法进行封装处理。

[0637] 在氮气手套箱中, 在 $23\text{mm} \times 23\text{mm}$ 尺寸的玻璃板的外周部涂布宽度约 1mm 的光固化性树脂 30Y-437 (Three Bond Co., Ltd. 制造), 在中央部设置水分收集片 (DYNIC CORPORATION 制造)。在其上以蒸镀面与干燥剂片对置的方式粘贴完成阴极形成的基板。然后, 仅仅对涂布有光固化性树脂的区域照射紫外光, 使树脂固化。

[0638] 如以上所述操作, 可获得具有 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 尺寸的发光面积部分的有机电致发光器件。该器件通过施加电压而呈绿色发光, 显示出如表 3 所示的特性。

[0639] (实施例 15、16)

[0640] 在实施例 14 中, 将构成化合物组 α 的化合物 (H-A-3) 和化合物 (H-A-41) 调换成表 3 所示的化合物、组成, 除此以外, 与实施例 14 同样地制备组合物, 一周后, 用该组合物制作有机电致发光器件。该器件通过施加电压而呈绿色发光, 显示出表 3 所示的特性。

[0641] (比较例 8)

[0642] 在实施例 14 中, 将化合物组 α 调换成化合物 (H-A-41), 除此以外, 与实施例 14 同样地制备组合物, 在制液的当天用该组合物制作有机电致发光器件。该器件通过施加电压而呈绿色发光, 显示出表 3 所示的特性。

[0643] [表 8]

[0644] 表 3

	化合物 α 1	化合物 α 2 (一致率)	组成比	制作器件时使用的组合物	功率效率 ($1\text{m}/\text{W}@10\text{m}/\text{cm}^2$; 以 比较例 8 为 100 时的值)
[0645] 实施例 14	H-A-3	H-A-41 (71%)	1:1	保存一周	100
实施例 15	H-A-11	H-A-41 (88%)	1:3	保存一周	105
实施例 16	H-A-27	H-A-41 (75%)	1:1	保存一周	105
比较例 8	H-A-41			当天制液	100

[0646] (实施例 17)

[0647] 在褐色样品瓶中, 制备含有化合物组 α (化合物 (H-A-15)、化合物 (H-A-48) 的 1:1 混合物)、化合物 (H-E-63) 和下述化合物 (L-2) 的组合物。该组合物在有机电致发光器件中可以用作红色发光层用涂布液。使用将该组合物保存了一周的组合物, 用实施例 14 所示的方法制作有机电致发光器件。该器件通过施加电压而呈红色发光, 显示出表 4 所示的特性。需要说明的是, H-E-63 是使用日本特开 2011-026237 号公报中公开的方法制备的, L-2 是使用以下方法制备的。

[0648] <组合物的制备条件>

[0649]

溶剂

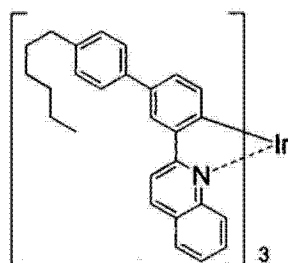
环己基苯

[0650]

固体成分浓度	化合物组α	1.2重量%
	H-E-63	3.6重量%
	L-2	0.48重量%

[0651] [化学式 104]

[0652]



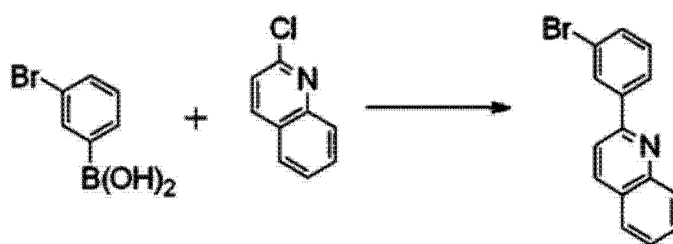
(L-2)

[0653] <化合物 L-2 的合成>

[0654] (中间体 25 的合成)

[0655] [化学式 105]

[0656]



(中间体 25)

[0657] 在 3-溴苯基硼酸(25.0g、124mmol)、1-氯喹啉(20.3g、124mmol)、甲苯(250mL)的混合物中加入碳酸钠(43.5g、411mmol),一边进行搅拌一边进行氮气鼓泡 30 分钟。在其中加入 Pd(PPh₃)₄(4.31g、3.73mmol),在 130℃下搅拌 3.5 小时。用 TLC 确认原料消失后,用甲苯进行 2 次萃取,用饱和食盐水清洗有机层,在减压下进行浓缩。对残渣进行硅胶柱层析处理,得到中间体 25(28.4g、收率 80%)。

[0658] (中间体 26 的合成)

[0659] [化学式 106]

[0660]



(中间体 26)

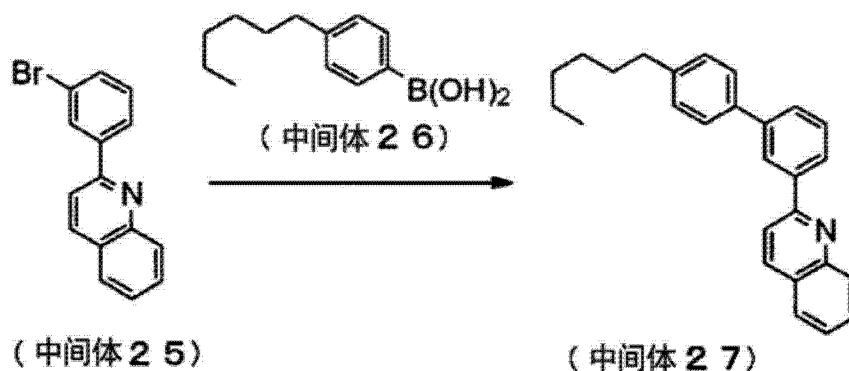
[0661] 在氮气气流下,在 4-溴己基苯(50.0g、207mmol)的干燥 THF(300mL)溶液中,在 -75℃下滴加正丁基锂的正己烷溶液(1.67M、131mL、218mmol)并进行搅拌。2 小时后,滴加三甲氧基硼烷(64.6g、622mmol),进一步进行 2 小时搅拌。其后,滴加 1N 的稀盐酸(300mL),进行 30 分钟搅拌。用乙酸乙酯进行萃取,用饱和食盐水清洗有机层、用硫酸钠干

燥后,在减压下进行浓缩,以无色固体的形式得到中间体 26 (42.5g、收率 99%)。

[0662] (中间体 27 的合成)

[0663] [化学式 107]

[0664]

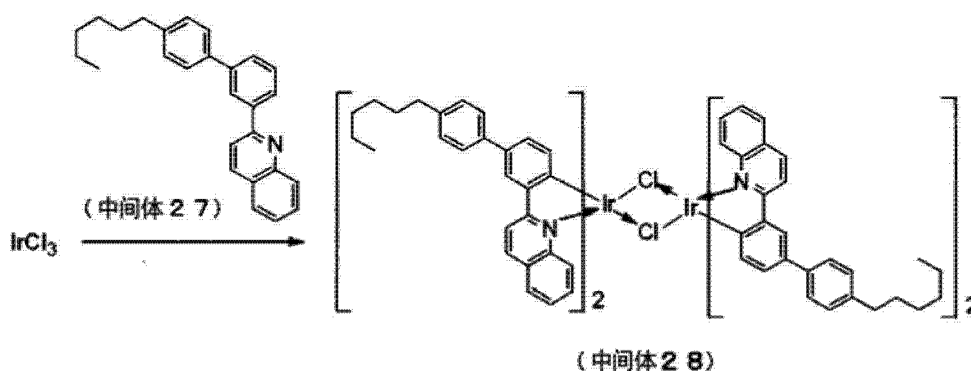


[0665] 在氮气气流下,在中间体 25 (13.5g、47.5mmol)、中间体 26 (10.8g、52.8mmol) 的甲苯 / 乙醇混合溶液(2:1、360mL)中,加入水(120mL)、磷酸三钾(33.5g、158mmol),一边进行搅拌一边进行氮气鼓泡 30 分钟。在其中加入 Pd (PPh₃)₄ (2.5g、2.18mmol),在 130℃ 下进行 3.5 小时搅拌。用 TLC 确认原料消失后,用甲苯进行萃取 2 次,用饱和食盐水清洗 1 次有机层,进行减压浓缩。用硅胶柱层析进行纯化,得到中间体 27 (17.2g、收率 98%)。

[0666] (中间体 28 的合成)

[0667] [化学式 108]

[0668]

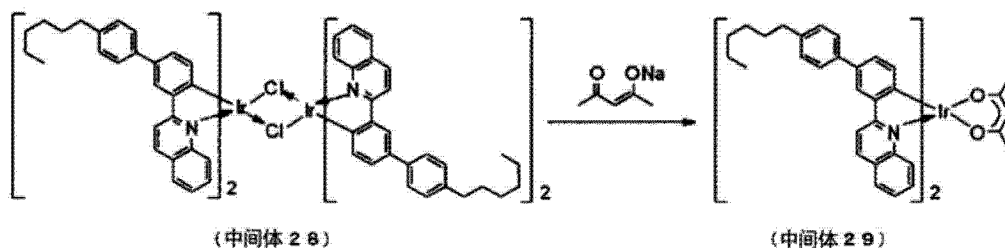


[0669] 在氮气气流下,在中间体 27 (13.5g、36.9mmol)、IrCl₃ · n 水合物(6.85g、18.5mmol)中,加入 2-乙氧基乙醇(200mL)、水(66mL),在 135℃ 下进行 10 小时搅拌。其后,用二氯甲烷进行萃取,用饱和食盐水清洗有机层、用硫酸钠干燥后,进行减压浓缩,以红色固体的形式得到中间体 28 (11.9g、收率 66%)。

[0670] (中间体 29 的合成)

[0671] [化学式 109]

[0672]

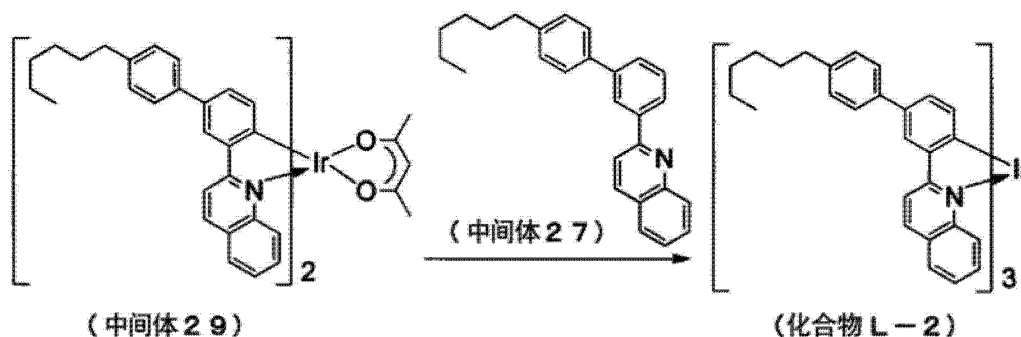


[0673] 在氮气气流下,按顺序加入中间体 28 (11.9g、6.22mmol)、乙酰丙酮钠(3.80g、31.0mmol)、2-乙氧基乙醇(100mL),在 135℃下进行 9 小时搅拌。其后,用二氯甲烷进行萃取,用饱和食盐水清洗有机层、用硫酸钠干燥后,进行减压浓缩。将残渣溶解于二氯甲烷中,用碱性硅胶柱层析进行处理,以红色固体的形式得到中间体 29 (7.75g、收率 61%)。

[0674] (化合物 L-2 的合成)

[0675] [化学式 110]

[0676]



[0677] 在氮气气流下,在中间体 29 (7.00g、3.56mmol)、中间体 27 (13.6g、37.2mmol) 中加入甘油(230mL),在 190℃下进行 17 小时搅拌。其后,用二氯甲烷进行萃取,用饱和食盐水清洗有机层、用硫酸钠干燥后,进行减压浓缩。使残渣溶解于二氯甲烷中,进行碱性硅胶柱层析两次。使残渣溶解于甲苯中,用甲醇进行悬浮清洗,通过抽滤滤取沉淀物。以红色固体的形式得到化合物 L-2 (2.93g、收率 69%)。

[0678] (实施例 18)

[0679] 在实施例 17 中,将构成化合物组 α 的化合物(H-A-15)和化合物(H-A-48)调换成表 4 所示的化合物、组成,除此以外,与实施例 17 同样地制备组合物,一周后,用该组合物制作有机电致发光器件。该器件通过施加电压而呈红色发光,显示出如表 4 所示的特性。

[0680] (比较例 9)

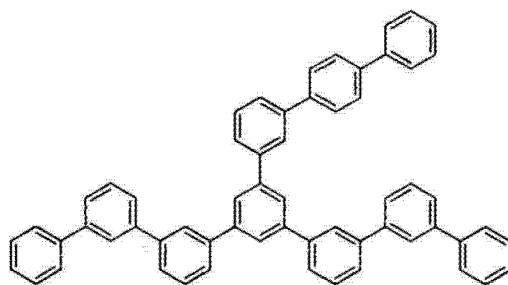
[0681] 在实施例 17 中,将化合物组 α 调换成化合物(H-A-15),除此以外,与实施例 17 同样地制备组合物,在制液的当天用该组合物制作有机电致发光器件。该器件通过施加电压而呈红色发光,显示出如表 4 所示的特性。

[0682] (比较例 10)

[0683] 在实施例 17 中,使化合物组 α 为化合物(H-A-15)和下述化合物(H-1)的 1:1 混合物,除此以外,与实施例 17 同样地制备组合物,一周后,用该组合物制作有机电致发光器件。该器件通过施加电压而呈红色发光,显示出如表 4 所示的特性。

[0684] [化学式 111]

[0685]



(H-1)

[0686] [表 9]

[0687] 表 4

[0688]

	化合物 α 1	化合物 α 2 (一致率)	化合物 α 3 (一致率)	组成比	制作器件时 使用的组合物	功率效率 (1m/W&10m/cm ² ; 以比较例 9 为 100 时的值)
实施例 17	H-A-15	H-A-48 (78%)		1:1	保存一周	100
实施例 18	H-A-15	H-A-38 (88%)	H-A-43 (88%)	1:1:1	保存一周	100
比较例 9	H-A-15				当天制液	100
比较例 10	H-A-15	H-1		1:1	保存一周	70

[0689] 由表 2、3、4 可清楚地得知,利用本发明制备的组合物通过抑制结晶析出而使保存稳定性提高,而且,即使在保存一周后制作有机电致发光器件的情况下,与用当天制液的组合物制作的有机电致发光器件相比,功率效率也没有发生大的变化。

[0690] (实施例 19)

[0691] 在褐色样品瓶中量取 10.0mg 化合物(H-B-14)、20.0mg 化合物(H-B-54),加入二乙基苯成为 860mg 后,用电热板加热至 120℃,使化合物(H-B-14)和化合物(H-B-54)完全溶解,制备含有化合物(H-B-14)和化合物(H-B-54)的 1:2 混合物(化合物组 α)的组合物(固体成分浓度 :3.5 重量%)。此时,由于两者的芳香环基数相同,因此这里将化合物(H-B-14)设定为化合物 α 1。制备的组合物放置于室温约 15 ~ 20℃的暗处,测定直至固体析出的时间。用 10 倍的放大镜目测来确认固体,将其结果汇总于表 5。

[0692] (实施例 20 ~ 22 及比较例 11 ~ 12)

[0693] 将实施例 19 中的化合物(H-B-14)和化合物(H-B-54)调换成表 5 所示的化合物、组成、溶剂,除此以外,与实施例 19 同样地制备组合物,测定直至固体析出的时间。用 10 倍的放大镜目测来确认固体,将结果汇总于表 5。

[0694] [表 10]

[0695] 表 5

[0696]

	化合物 α 1	化合物 α 2 (一致率)	材料 α 3 (一致率)	组成比	溶剂	直至析出的天数
实施例 19	H-B-14	H-B-54 (80%)	/	1:2	二乙基苯	>60天
实施例 20	H-B-14	H-B-18 (80%)	H-B-60 (60%)	2:2:1	二乙基苯	7天
比较例 11	H-B-14	/	/	/	二乙基苯	1天
实施例 21	H-B-14	H-B-54 (80%)	/	1:2	十氢化萘	>60天
实施例 22	H-B-14	H-B-18 (80%)	H-B-60 (60%)	2:2:1	十氢化萘	7天
比较例 12	H-B-14	/	/	/	十氢化萘	1天

[0697] (实施例 23)

[0698] 在褐色样品瓶中,制备含有化合物组 α (化合物(H-B-14)、化合物(H-B-54)的 1:2 混合物) 和化合物(L-C-2) 的组合物。该组合物在有机电致发光器件中可以用作蓝色发光层用涂布液。使用将该组合物保存了一周的组合物,用实施例 14 所示的方法制作有机电致发光器件。此时的发光层 5 的膜厚为 45nm。该器件通过施加电压而呈蓝色发光,显示出表 6 所示的特性。需要说明的是,L-C-2 是使用国际公开第 2006/082705 号中公开的方法制备的。

[0699] <组合物的制备条件>

[0700] 溶剂 环己基苯

[0701] 固体成分浓度 化合物组 α 3.5 重量 %

[0702] L-C-2 0.35 重量 %

[0703] (比较例 13)

[0704] 在实施例 23 中,将化合物组 α 调换成化合物(H-B-14),除此以外,与实施例 23 同样地制备组合物,在制液的当天用该组合物与实施例 23 同样地制作有机电致发光器件。该器件通过施加电压而呈蓝色发光,显示出表 6 所示的特性。

[0705] [表 11]

[0706] 表 6

[0707]

	化合物 α 1	化合物 α 2 (一致率)	组成比	制作器件时使用的组合物	功率效率 (1m/W@10m/cm ² ; 以比较例 13 为 100 时的值)
实施例 23	H-B-14	H-B-54 (80%)	1:2	保存一周	107
比较例 13	H-B-14	/	/	当天制液	100

[0708] 由表 5、6 可以清楚地得知,利用本发明制备的组合物通过抑制结晶析出而使保存稳定性提高,而且,即使在保存一周后制作有机电致发光器件的情况下,与用当天制液的组合物制作的有机电致发光器件相比,功率效率也没有发生大的变化。

[0709] (实施例 24)

[0710] 在褐色样品瓶中,量取 1.5mg 化合物(L-C-3)、1.5mg 化合物(L-C-7),加入环己基苯成为 860mg 后,用电热板加热至 120℃,使化合物(L-C-3)和化合物(L-C-7)完全溶解,制备含有化合物(L-C-3)和化合物(L-C-7)的 1:1 混合物(化合物组 α)的组合物(固体成分浓度:0.35 重量%)。此时,由于两者的芳香环基数相同,因此这里将化合物(L-C-3)设定为化合物 α1。制备的组合物放置于室温约 15~20℃的暗处,测定直至固体析出的时间。用 10 倍的放大镜目测来确认固体,将其结果汇总于表 7。

[0711] (比较例 14)

[0712] 在实施例 24 中,将化合物组 α 调换成化合物(L-C-3),除此以外,与实施例 24 同样地制备组合物,测定直至固体析出的时间。用 10 倍的放大镜目测来确认固体,将结果汇总于表 7。

[0713] [表 12]

[0714] 表 7

	材料 α 1	材料 α 2 (一致率)	材料 α 3 (一致率)	组成比	直至析出的天数
[0715] 实施例 24	L-C-3	L-C-7 (100%)		1:1	10天
比较例 14	L-C-3				4天

[0716] (实施例 25)

[0717] 在褐色样品瓶中,制备含有化合物组 α (化合物(L-C-3)、化合物(L-C-7)的 1:1 混合物)和化合物(H-B-52)的组合物。该组合物在有机电致发光器件中可以用作蓝色发光层用涂布液。使用将该组合物保存了一周的组合物,用实施例 23 所示的方法制作有机电致发光器件。该器件通过施加电压而呈蓝色发光,显示出如表 8 所示的特性。需要说明的是,H-B-52 是使用日本特开 2011-100942 号公报中公开的方法制备的。

[0718] <组合物的制备条件>

[0719] 溶剂 环己基苯

[0720] 固体成分浓度 化合物组 α 0.35 重量%

[0721] H-B-52 3.5 重量%

[0722] (比较例 15)

[0723] 在实施例 25 中,将化合物组 α 调换成化合物(L-C-3)和(L-C-10),除此以外,与实施例 25 同样地制备组合物,保存一周后,用该组合物与实施例 25 同样地制作有机电致发光器件。该器件通过施加电压而呈蓝色发光,显示出如表 8 所示的特性。

[0724] [表 13]

[0725] 表 8

[0726]

	化合物 α 1	材料 α 2 (一致率)	组成比	制作器件时使用的 组合物	功率效率 (1m/W@10m/cm ² ; 以比较例 15 为 100 时的值)
实施例 25	L-C-3	L-C-7 (100%)	1:1	保存一周	121
比较例 15	L-C-3	L-C-10 (20%)	1:1	保存一周	100

[0727] 由表 7、8 可以清楚地得知,利用本发明制备的组合物通过抑制结晶析出而使保存稳定性提高,而且,利用了本发明的材料的有机电致发光器件的功率效率提高。

[0728] (实施例 26)

[0729] 在褐色样品瓶中,量取 15.0mg 化合物(H-E-33)、15.0mg 化合物(H-E-42),加入环己基苯成为 625mg 后,用电热板加热至 120℃,使化合物(H-E-33)和化合物(H-E-42)完全溶解,制备含有化合物(H-E-33)和化合物(H-E-42)的 1:1 混合物(化合物组 α)的组合物(固体成分浓度:4.8 重量%)。此时,由于化合物(H-E-33)的芳香环基数少,因此化合物(H-E-33)成为化合物 α 1。制备的组合物放置于室温约 15 ~ 20℃的暗处,测定直至固体析出的时间。用 10 倍的放大镜目测来确认固体,将其结果汇总于表 9。

[0730] (实施例 27 ~ 33、比较例 16 ~ 19)

[0731] 在实施例 26 中,将化合物组 α 调换成表 9 所示的化合物和组成,除此以外,与实施例 26 同样地制备组合物,测定直至固体析出的时间。用 10 倍的放大镜目测来确认固体,将结果汇总于表 9。需要说明的是,该表所载的化合物用以下任一个文献中公开的方法来制备。日本特开 2006-352088 号公报,日本特开 2007-110093 号公报,日本特开 2010-206191 号公报,日本特开 2011-51936 号公报,日本特开 2011-26237 号公报

[0732] [表 14]

[0733] 表 9

	化合物 α 1	化合物 α 2 (一致率)	化合物 α 3 (一致率)	组成比	直至析出的天数
实施例 26	H-E-33	H-E-42 (89%)		1:1	32天
实施例 27	H-E-45	H-E-33 (88%)		1:2	10天
实施例 28	H-E-33	H-E-83 (89%)		1:2	>60天
实施例 29	H-E-33	H-E-22 (76%)	H-E-77 (78%)	1:1:2	17天
实施例 30	H-E-33	H-E-43 (89%)		4:1	43天
[0734] 实施例 31	H-E-43	H-E-63 (78%)		1:1	>60天
实施例 32	H-E-43	H-E-77 (78%)		1:1	>60天
实施例 33	H-E-43	H-E-87 (87%)		1:1	32天
比较例 16	H-E-33				1天
比较例 17	H-E-43				1天
比较例 18	H-E-87				17天
比较例 19	H-E-22				有残留固体成分

[0735] (实施例 34)

[0736] 在褐色样品瓶中,制备含有化合物组 α (化合物(H-E-33)、化合物(H-E-22)、化合物(H-E-77)的 1:1:2 混合物)、化合物(H-E-23)和化合物(L-1)的组合物。该组合物在有机电致发光器件中可以用作绿色发光层用涂布液。使用将该组合物保存了一周的组合物,用实施例 14 所示的方法制作有机电致发光器件。该器件通过施加电压而呈绿色发光,显示出表 10 所示的特性。

[0737] <组合物的制备条件>

[0738]

溶剂	环己基苯	
固体成分浓度	化合物组 α	3.6重量%
	H-A-11	1.2重量%
	L-1	0.48重量%

[0739] (实施例 35)

[0740] 在实施例 34 中,将化合物组 α 调换成化合物(H-E-43)和化合物(H-E-77)的 1:1 混合物,除此以外,与实施例 34 同样地制备组合物,一周后,用该组合物制作有机电致发光器件。该器件通过施加电压而呈绿色发光,显示出表 10 所示的特性。

[0741] (比较例 20、21)

[0742] 在实施例 34 中,将化合物组 α 调换成表 10 所示的化合物,除此以外,与实施例 34 同样地制备组合物,在制液的当天用该组合物制作有机电致发光器件。该器件通过施加电压而呈绿色发光,显示出表 10 所示的特性。

[0743] [表 15]

[0744] 表 10

	化合物 α 1	化合物 α 2 (一致率)	化合物 α 3 (一致率)	组成比	制作器件时使用的组合物	功率效率 (1m/W@10m/cm ² ; 以比较例 20 为 100 时的值)
[0745] 实施例 34	H-E-33	H-E-22 (78%)	H-E-77 (78%)	1:1:2	保存一周	100
实施例 35	H-E-43	H-E-77 (78%)		1:1	保存一周	100
比较例 20	H-E-33				当天制液	100
比较例 21	H-E-43				当天制液	90

[0746] 由表 9、10 可清楚地得知,利用本发明制备的组合物通过抑制结晶析出而使保存稳定性提高,而且,即使在保存一周后制作有机电致发光器件的情况下,与用当天制液的组合物制作的有机电致发光器件相比,功率效率也没有发生大的变化。

[0747] 详细并参照特定的实施方式对本发明进行了说明,但本领域技术人员应当清楚,可以不出本发明要点和范围地进行各种变更、修正。本申请基于 2011 年 1 月 11 日申请的日本专利申请(日本特愿 2011-003081),其内容作为参照并入到此处。

[0748] 附图标记说明

[0749] 1 基板

[0750] 2 阳极

[0751] 3 空穴注入层

[0752] 4 空穴传输层

[0753] 5 发光层

[0754] 6 空穴阻挡层

[0755] 7 电子传输层

[0756] 8 电子注入层

[0757] 9 阴极

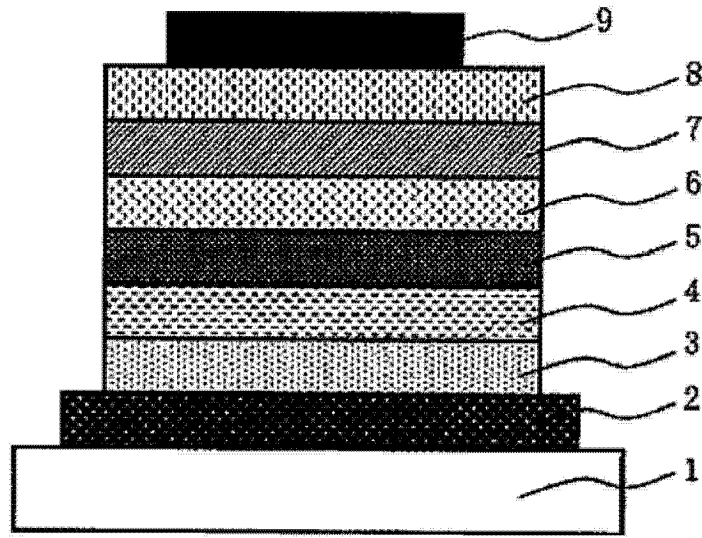


图 1