

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92122023

※申請日期：92年08月11日

※IPC分類：H05B33/00

壹、發明名稱：

(中) 低聚伸芳基衍生物及利用其之有機電致發光元件

(外) オリゴアリーレン誘導體及びそれを利用した有機
エレクトロルミネッセンス素子

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 出光興産股份有限公司

(英) IDEMITSU KOSAN CO., LTD.

代表人：(中) 1. 富永一途

(英) 1. TOMINAGA, KAZUTO

地址：(中) 日本國東京都千代田區丸之内三丁目一番一號

(英) 1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 池田秀嗣

(英) IKEDA, HIDETSUGU

地址：(中) 日本國千葉縣袖浦市上泉一二八〇番地

(英) 1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba, Japan

2. 姓名：(中) 松浦正英

(英) MATSUURA, MASAHIDE

地址：(中) 日本國千葉縣袖浦市上泉一二八〇番地

(英) 1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba, Japan

3. 姓名：(中) 川村久幸

(英) KAWAMURA, HISAYUKI

地址：(中) 日本國千葉縣袖浦市上泉一二八〇番地

(英) 1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba, Japan

肆、聲明事項：

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92122023

※申請日期：92年08月11日

※IPC分類：H05B33/00

壹、發明名稱：

(中) 低聚伸芳基衍生物及利用其之有機電致發光元件

(外) オリゴアリーレン誘導體及びそれを利用した有機
エレクトロルミネッセンス素子

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 出光興産股份有限公司

(英) IDEMITSU KOSAN CO., LTD.

代表人：(中) 1. 富永一途

(英) 1. TOMINAGA, KAZUTO

地 址：(中) 日本國東京都千代田區丸之内三丁目一番一號

(英) 1-1, Marunouchi 3-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓名：(中) 池田秀嗣

(英) IKEDA, HIDETSUGU

地 址：(中) 日本國千葉縣袖浦市上泉一二八〇番地

(英) 1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba, Japan

2. 姓名：(中) 松浦正英

(英) MATSUURA, MASAHIDE

地 址：(中) 日本國千葉縣袖浦市上泉一二八〇番地

(英) 1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba, Japan

3. 姓名：(中) 川村久幸

(英) KAWAMURA, HISAYUKI

地 址：(中) 日本國千葉縣袖浦市上泉一二八〇番地

(英) 1280, Kamiizumi, Sodegaura-shi, Chiba, Japan

肆、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 _____ ; 2002/08/12 ; 2002-234833 有主張優先權 _____

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

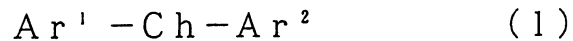
本發明為關於低聚伸芳基衍生物及利用其之有機電致發光元件，更詳言之，為關於發光效率高且可發出藍光的低聚伸芳基衍生物及利用其之有機電致發光元件。

【先前技術】

有機電致發光元件(以下將有機電致發光元件簡述為EL)為利用經由外加電場，並且藉由陽極所注入之空穴和陰極所注入之電子的再結合能量令螢光性物質發光原理的自發光元件。由Eastman Kodak公司之C.W.Tang等人之層合型元件的低電壓驅動有機EL元件的報告(C.W.Tang, S.A.Vanslyke, Applied Physics Letters, 51卷, 913頁, 1987年等)以來，乃盛行關於有機材料做為構成材料之有機EL元件的研究。Tang等人為於發光層使用三(8-羥基喹啉鋁)，於空穴輸送層使用三苯基二胺衍生物。層合構造之優點可列舉提高空穴對於發光層的注入效率，將陰極所注入之電子予以阻擋並且經由再結合提高所生成之激發子的生成效率，令發光層內生成的激發子封入等。此例之有機EL元件的元件構造已熟知有空穴輸送(注入)層，電子輸送發光層之二層型，或空穴輸送(注入)層，發光層，電子輸送(注入)層之三層型等。此類層合型構造元件為为了提高所注入之空穴與電子的再結合效率，乃對元件構造和形成方法下功夫。

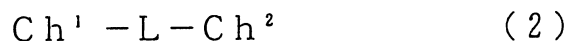
(3)

之低聚伸芳基衍生物。



(式中，Ch為具有至少一個經取代或未取代之核碳數14~20個的縮合芳香族環之基。

Ar¹及Ar²分別為經取代或未取代之核原子數5~30個之伸芳基，可為相同或相異。)



(式中，L為連結基。Ch¹及Ch²分別為具有至少一個經取代或未取代之核原子數14~20個的縮合芳香族環之基，可為相同或相異)



(3)

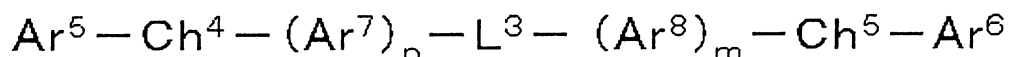
(式中，Ch³為經取代或未取代之核碳數14~20個的伸芳基)。

L¹及L²分別為連結基，可為相同或相異。a及b分別為0~1之整數。

Ar³及Ar⁴分別為經取代或未取代之核原子數5~30個的芳基，可為相同或相異。

(4)

但， Ch^3 為經取代或未取代之苊殘基時， Ar^3 和/或 Ar^4 為經取代或未取代之 β -萘基衍生物)



(4)

(式中， L^3 為連結基。 Ch^4 及 Ch^5 分別為經取代或未取代之核原子數14~20個的伸芳基，可為相同或相異。

Ar^5 及 Ar^6 分別為經取代或未取代之核原子數5~30個的伸芳基，可為相同或相異。

Ar^7 及 Ar^8 分別為經取代或未取代之核原子數5~30個的伸芳基，可為相同或相異。 n 及 m 分別為0~1之整數)。

又，本發明為提供於陰極和陽極間將至少一層或多層含有發光層所構成的有機薄膜層夾住之有機EL元件中，該有機薄膜層之至少一層為含有前述一般式(1)~(4)任一者所示之低聚伸芳基衍生物做為單獨或混合物成分之有機EL元件。

【實施方式】

用以實施發明之最佳形態

本發明之低聚伸芳基衍生物為下述一般式(1)或(2)所示者。



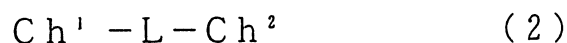
(5)

Ch 爲具有至少一個經取代或未取代之核碳數 14~20 個的縮合芳香族環之基。

Ch 所示之縮合芳香族環可列舉菲，芘，蒽，三鄰伸苯或茈等，且以芘或蒽爲佳。

Ar¹ 及 Ar² 分別爲經取代或未取代之核原子數 5~30 個的芳基，可爲相同或相異。

Ar¹ 及 Ar² 所示之經取代或未取代之核原子數 5~30 個的芳基例可列舉苯基，1-萘基，2-萘基，1-蔥基，2-蔥基，9-蔥基，1-菲基，2-菲基，3-菲基，4-菲基，9-菲基，1-萘並萘基，2-萘並萘基，9-萘並萘基，1-芘基，2-芘基，4-芘基，2-聯苯基，3-聯苯基，4-聯苯基，對-第三苯基-4-基，對-第三苯基-3-基，對-第三苯基-2-基，間-第三苯基-4-基，間-第三苯基-3-基，間-第三苯基-2-基，鄰-甲苯基，間-甲苯基，對-甲苯基，對-第三丁基苯基，對-(2-苯基丙基)苯基，3-甲基-2-萘基，4-甲基-1-萘基，4-甲基-1-蔥基，4'-甲基聯苯基，4"-第三丁基-對-第三苯基-4-基，芴基等。



L 爲連結基。此連結基可列舉例如單鍵，亞甲基，伸乙基，二甲基亞甲基，二苯基亞甲基，內酯環，胍基等

(6)

構造者，特別，以單鍵為佳。此些基亦可被取代。

Ch^1 及 Ch^2 之縮合芳香族環之例可列舉同前述 Ch 所示之縮合芳香族環。

前述一般式(1)為以上述一般式(3)所示者為佳。

Ch^3 為經取代或未取代之核碳數14~20個的伸芳基。此伸芳基之例可列舉菲，芘，蒽，三鄰伸苯或茈等之二價殘基，且以芘或蒽之二價殘基為佳。

L^1 及 L^2 分別為連結基，可為相同或相異。此連結基之例可列舉同前述 L 所示之連結基。此些基亦可經取代。 a 及 b 分別為0~1之整數。

Ar^3 及 Ar^4 分別為經取代或未取代之核原子數5~30個的芳基，可為相同或相異。此芳基之例可列舉同前述 Ar^1 及 Ar^2 所示之芳基。

但， Ch^3 為經取代或未取代之芘殘基時， Ar^3 和 Ar^4 為經取代或未取代之 β -萘基衍生物。

前述一般式(2)為以上述一般式(4)所示者為佳。

L^3 為連結基。此連結基之例可列舉同前述 L 所示之連結基。此基亦可經取代。

Ch^4 及 Ch^5 分別為經取代或未取代之核原子數14~20個的伸芳基，可為相同或相異。此伸芳基之例可列舉伸菲基，伸芘基，伸蒽基，伸三鄰伸苯基或伸茈基等，且以伸芘基或伸蒽基為佳。

Ar^5 及 Ar^6 分別為經取代或未取代之核原子數5~30個的芳基，可為相同或相異。此芳基之例可列舉同前述 Ar^1 及

(7)

Ar^2 所示之芳基。

Ar^7 及 Ar^8 分別為經取代或未取代之核原子數5~30個的伸芳基，可為相同或相異。此伸芳基之例可列舉將前述 Ar^1 及 Ar^2 所示之芳基作成二價基者。 n 為 m 分別為0~1之整數。

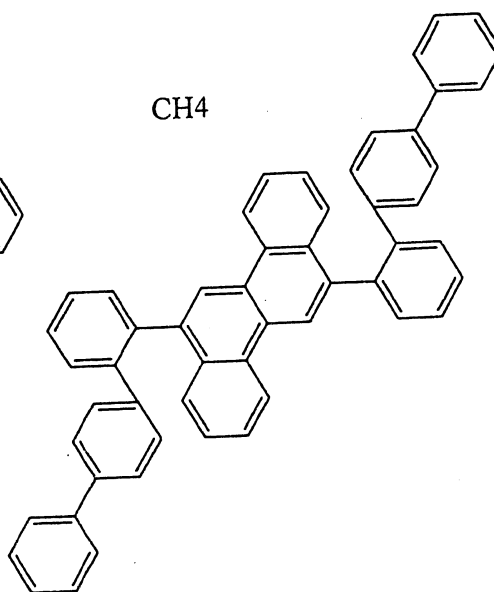
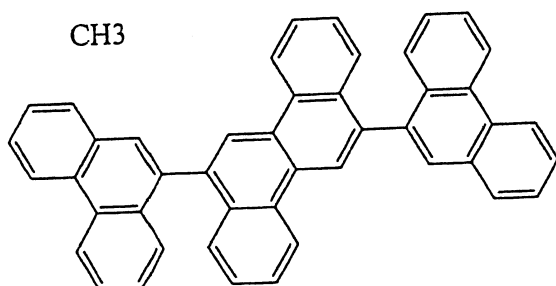
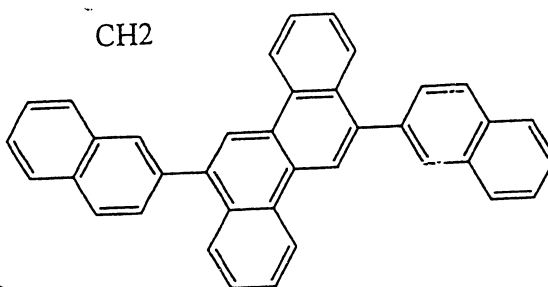
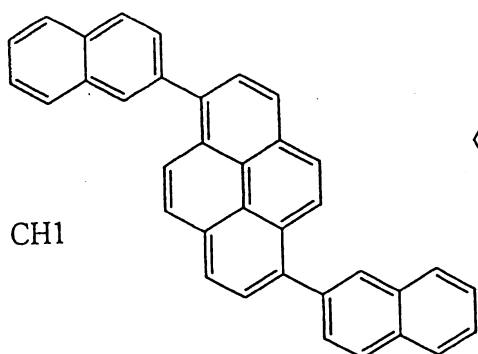
前述 Ch ， $Ch^1\sim Ch^5$ ， $Ar^1\sim Ar^8$ 所示基中之取代基可列舉鹵原子，羥基，硝基，氰基，烷基，芳基，環烷基，烷氧基，芳香族雜環基，芳烷基，芳氧基，芳硫基，烷氧羰基，或羧基等。

又，前述 L ， $L^1\sim L^3$ 所示之取代基亦可列舉此些基。

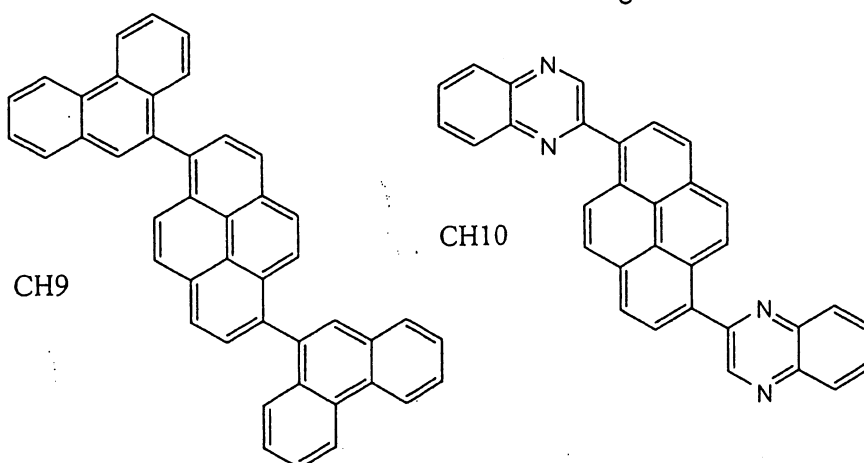
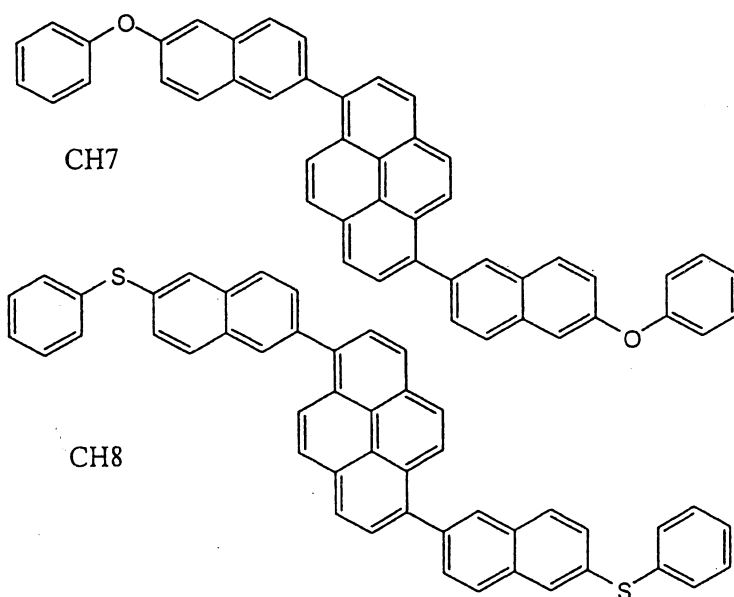
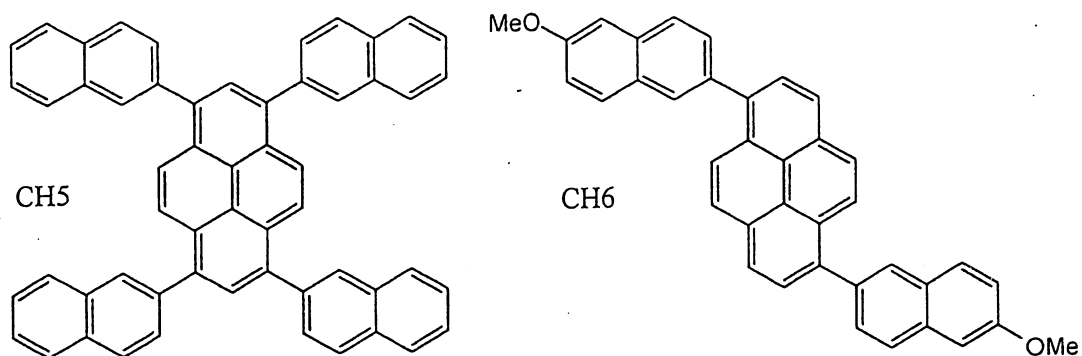
以下示出本發明一般式(1)~(4)所示之低聚伸芳基衍生物的具體例，但並非限定於此些例示化合物。

I287408

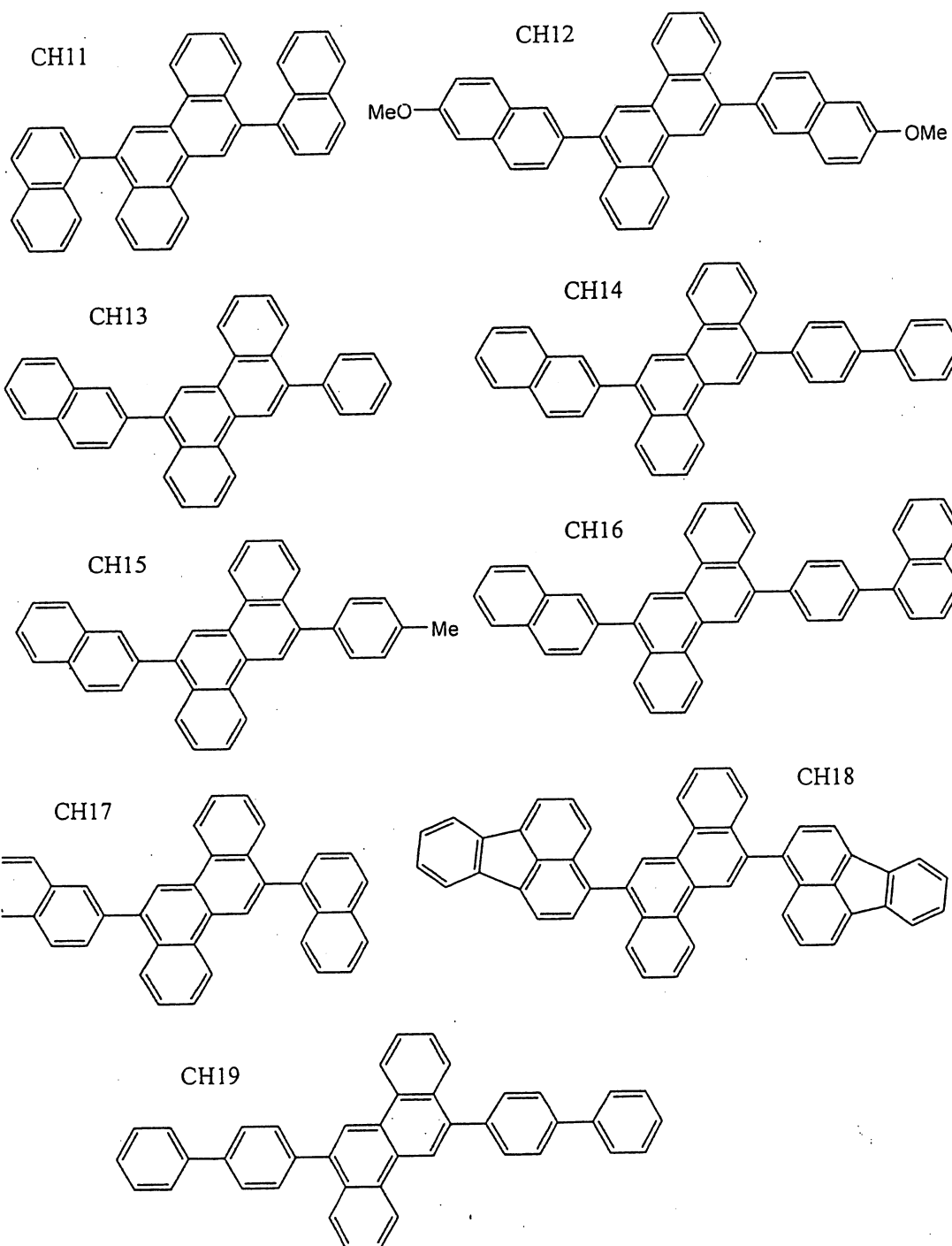
(8)



(9)

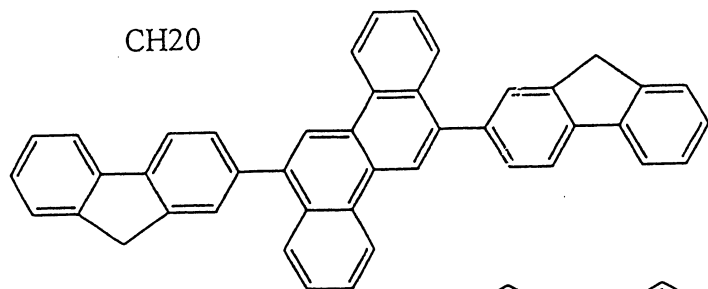


(10)

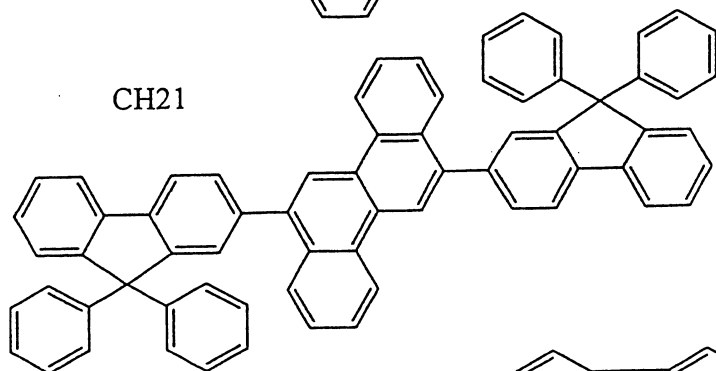


(11)

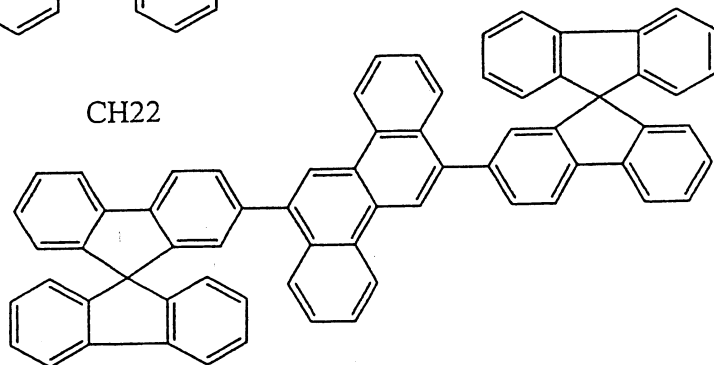
CH20



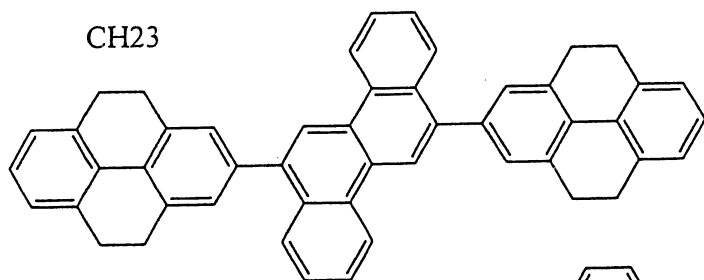
CH21



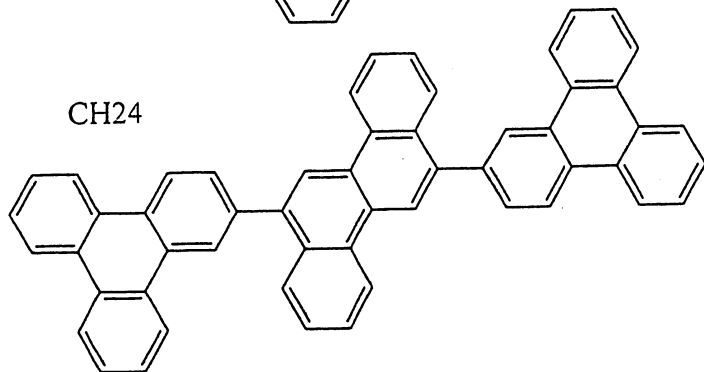
CH22



CH23

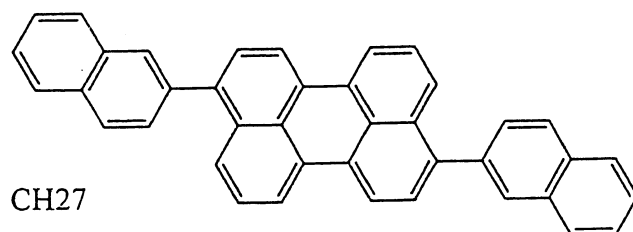
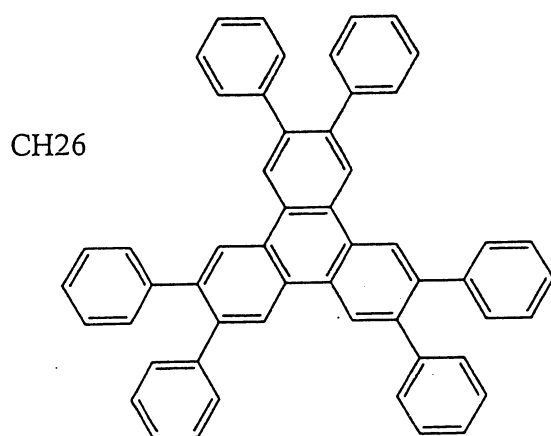
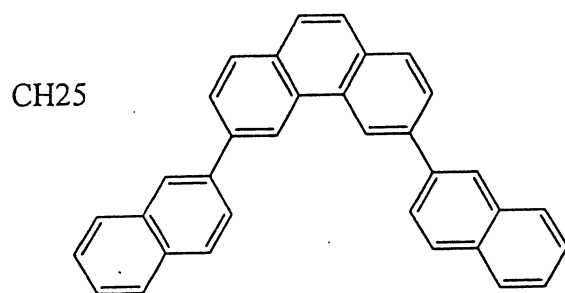


CH24



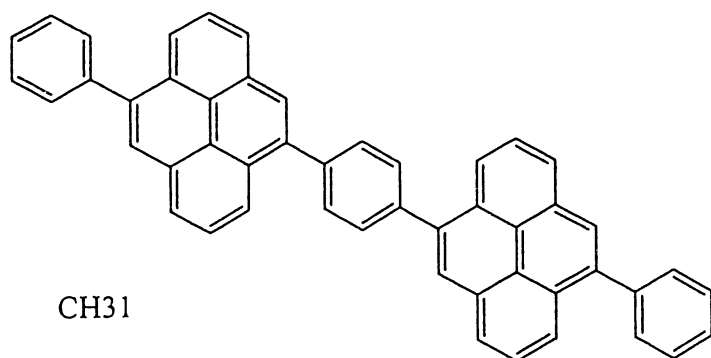
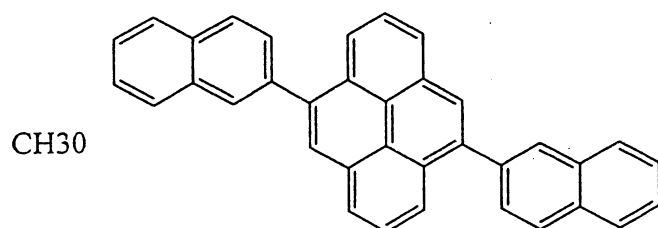
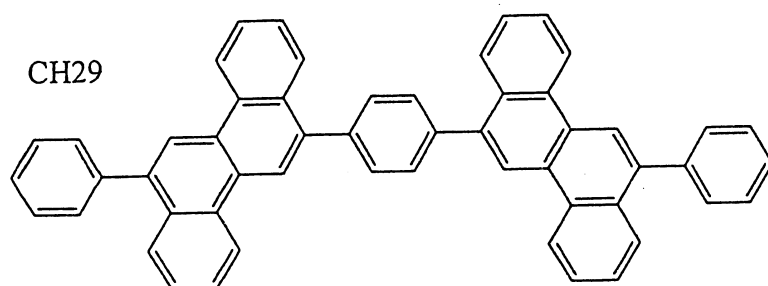
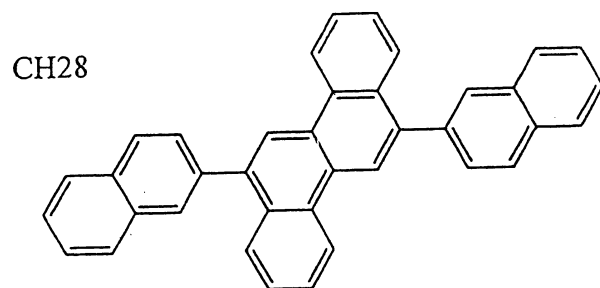
I287408

(12)

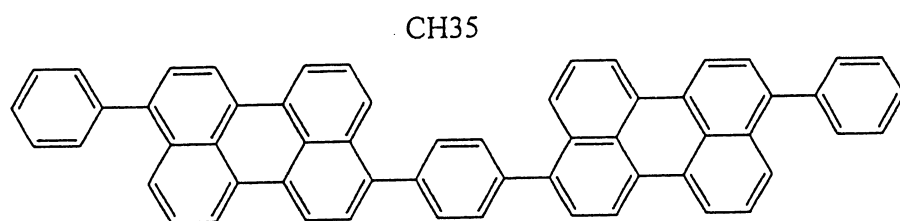
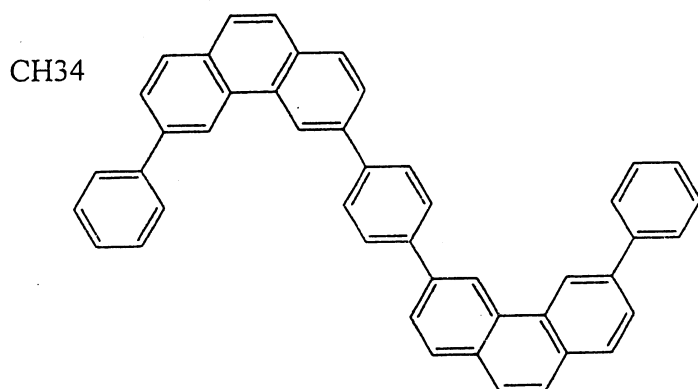
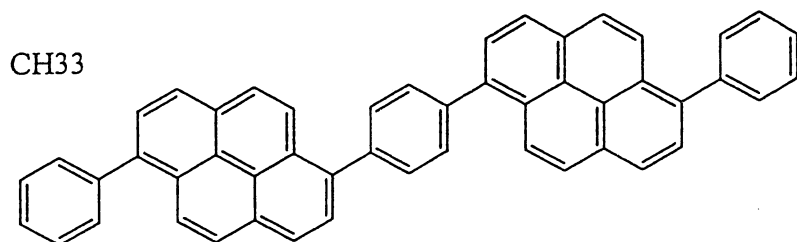
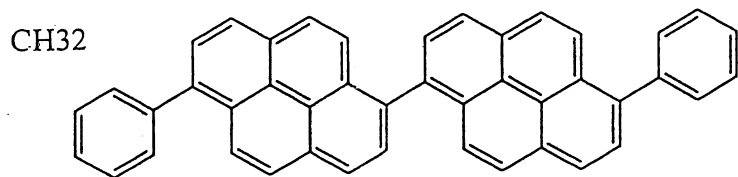


I287408

(13)



(14)



本發明之低聚伸芳基衍生物使用做為有機EL元件用發光材料及空穴輸送材料為佳。

本發明之有機EL元件為於陰極和陽極間將至少含有一層或多層發光層所構成之有機薄膜層夾住的有機EL元

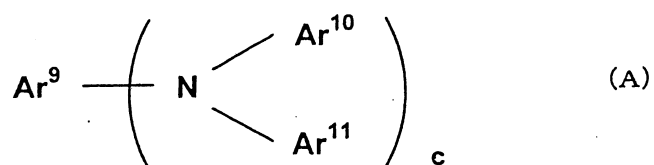
(15)

件中，該有機薄膜層之至少一層為含有前述一般式(1)~(4)任一者所示之低聚伸芳基衍生物做為單獨或混合物的成分。

該發光層為含有一般式(1)~(4)任一者所示之低聚伸芳基衍生物為佳，且特別以發光層為含有主成分為佳。

又，本發明之有機EL元件為以該發光層為再含有芳基胺化合物和/或苯乙烯基胺化合物為佳。

苯乙烯基胺化合物以下述一般式(A)所示者為佳。

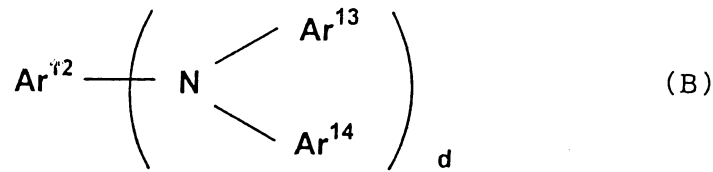


(式中， Ar^9 為由苯基，聯苯基，聯三苯基，苝基，二苯乙烯基芳基中選出之基， Ar^{10} 及 Ar^{11} 分別為氫原子或碳數為6~20個的芳香族基， Ar^9 ， Ar^{10} 及 Ar^{11} 亦可經取代。 c 為1~4之整數。更佳為 Ar^6 或 Ar^7 之至少一者為經苯乙烯基所取代。)

此處，碳數為6~20個的芳香族基可列舉苯基，萘基，蒽基，菲基，聯三苯基等。

芳基胺化合物以下述一般式(B)所示者為佳。

(16)



(式中， $\text{Ar}^{12} \sim \text{Ar}^{14}$ 為經取代或未取代之核碳數 5~40 個的芳基。d 為 1~4 之整數)。

此處，核碳數為 5~40 個之芳基可列舉例如苯基，萘基，蔥基，菲基，芘基，暈苯基，聯苯基，聯三苯基，吡咯基，呋喃基，噻吩基，苯並噻吩基，喹二啉基，二苯基蔥，吲哚基，呋啉基，吡啶基，苯並喹啉基，螢蔥基，芴並螢蔥基，芘基等。還有，此芳基之較佳的取代基可列舉碳數 1~6 個之烷基(乙基，甲基，異丙基，正丙基，第二丁基，第三丁基，戊基，己基，環戊基，環己基等)，碳數 1~6 個之烷氧基(乙氧基，甲氧基，異丙氧基，正丙氧基，第二丁氧基，第三丁氧基，戊氧基，己氧基，環戊氧基，環己氧基等)，核原子數 5~40 個之芳基，經核原子數 5~40 個之芳基所取代的胺基，具有核原子數 5~40 個芳基的酯基，具有碳數 1~6 個烷基的酯基，氰基，硝基，鹵原子等。

前述有機薄膜層為具有空穴輸送層，且該空穴輸送層為含有一般式(1)~(4)任一者所示之低聚伸烷基衍生物做為單獨或混合物成分亦可，且特別含有做為主成分為佳。

以下，說明本發明之有機 EL 元件的元件構成。

本發明之有機 EL 元件之代表性元件構造可列舉

(17)

- (1) 陽極 / 發光層 / 陰極
 - (2) 陽極 / 空穴注入層 / 發光層 / 陰極
 - (3) 陽極 / 發光層 / 電子注入層 / 陰極
 - (4) 陽極 / 空穴注入層 / 發光層 / 電子注入層 / 陰極
 - (5) 陽極 / 有機半導體層 / 發光層 / 陰極
 - (6) 陽極 / 有機半導體層 / 電子障壁層 / 發光層 / 陰極
 - (7) 陽極 / 有機半導體層 / 發光層 / 改善附著層 / 陰極
 - (8) 陽極 / 空穴注入層 / 空穴輸送層 / 發光層 / 電子注入層 / 陰極
 - (9) 陽極 / 絕緣層 / 發光層 / 絕緣層 / 陰極
 - (10) 陽極 / 無機半導體層 / 絕緣層 / 發光層 / 絕緣層 / 陰極
 - (11) 陽極 / 有機半導體層 / 絕緣層 / 發光層 / 絕緣層 / 陰極
 - (12) 陽極 / 絕緣層 / 空穴注入層 / 空穴輸送層 / 發光層 / 絕緣層 / 陰極
 - (13) 陽極 / 絕緣層 / 空穴注入層 / 空穴輸送層 / 發光層 / 電子注入層 / 陰極
- 等之構造。

其中通常以(8)之構造為較佳使用，但當然並非被限定於此。

此有機EL元件通常為於透光性之基板上製作。此透光性基板為支撐有機EL元件的基板，其透光性期望於400~700nm之可見光區域之光穿透率為50%以上，更且使用平滑的基板為佳。

此類透光性基板例如以玻璃板，合成樹脂板為適於使

(19)

數百 Ω/\square 以下為佳，更且，膜厚通常為 $10\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ ，較佳為 $50\sim 200\text{nm}$ 。

於本發明之有機 EL 元件中，於如此處理所製作之一對電極的至少一個表面，配置硫屬化合物層，鹵化金屬層或金屬氧化物層（以下，將其稱為表面層）為佳。具體而言，於發光層側之陽極表面配置矽和鋁等金屬之硫屬化合物（包含氧化物）層，又，於發光層側之陰極表面配置鹵化金屬層或金屬氧化物層為佳。藉此，可令驅動安定化。

上述之硫屬化合物較佳可列舉例如 $\text{SiO}_x (1\leq X\leq 2)$ ， $\text{AlO}_x (1\leq X\leq 1.5)$ ， SiON ， SiAlON 等，鹵化金屬較佳可列舉例如 LiF ， MgF_2 ， CaF_2 ，氟化稀土金屬等，金屬氧化物較佳可列舉例如 Cs_2O ， Li_2O ， MgO ， SrO ， BaO ， CaO 等。

更且，本發明之有機 EL 元件為於如此處理所製作之一對電極的至少一者表面，配置電子傳遞化合物和還原性摻混劑的混合區域或空穴傳遞化合物和氧化性摻混劑的混合區域亦佳。若如此處理，則電子傳遞化合物為被還原，且做為陰離子之混合區域為更易將電子注入，傳遞至發光層。又，空穴傳遞化合物為被氧化，且做為陽離子之混合區域為更易將空穴注入，傳遞至發光層。較佳的氧化性摻混劑為各種路易士酸和受體化合物。較佳的還原性摻混劑為鹼金屬，鹼金屬化合物，鹼土金屬，稀土金屬及其化合物。

本發明之有機 EL 元件中，發光層為具有

① 注入機能；外加電場時可由陽極或空穴注入層注入

(24)

實施例 1 (2, 6-雙(2-萘基)苊(CH1)的合成)

Ar環境氣體下，將 2, 6-二溴基苊 3 克，2-萘硼酸 3.6 克(東京化成公司製)及四(三苯膦)鈀(O) 0.36 克(廣島和光公司製)溶解於甲苯 100 毫升中，並於其中加入碳酸鈉 5 克於 24 毫升水中溶解的溶液，且迴流 10 小時後，放置一晚。

將反應混合物過濾，並以水，甲醇，丙酮洗淨取得 2.9 克的淡黃色固體。

測定此化合物之 FD-MS(場解吸質量分析)時，對於 $C_{36}H_{22}=454$ ，取得 $m/z=454$ ，故鑑定此化合物為 2, 6-雙(2-萘基)苊(CH1)(產率 77%)。

實施例 2 (6, 12-雙(1-萘基)-甘油(CH2)之合成)

Ar環境氣體下，將 6, 12-二溴基甘油 3 克，1-萘硼酸 4 克(東京化成公司製)及四(三苯膦)鈀(O) 0.36 克(廣島和光公司製)溶解於甲苯 100 毫升中，並於其中加入碳酸鈉 5 克於 24 毫升水中溶解的溶液，且迴流 10 小時後，放置一晚。

將反應混合物過濾，並以水，甲醇，丙酮洗淨取得 3.2 克的淡黃色固體。

測定此化合物之 FD-MS時，對於 $C_{38}H_{24}=480$ ，取得 $m/z=480$ ，故鑑定此化合物為 6, 12-雙(1-萘基)-甘油(CH2)(產率 85%)。

(25)

實施例 3 (6, 12-雙(9-菲基)-甘油(CH3)之合成)

Ar環境氣體下，將6, 12-二溴基甘油3克，9-菲硼酸5克(東京化成公司製)及四(三苯膦)鈀(O) 0.36克(廣島和光公司製)溶於甲苯100毫升中，並於其中加入碳酸鈉5克於24毫升水中溶解的溶液，且迴流10小時後，放置一晚。

將反應混合物過濾，並以水，甲醇，丙酮洗淨取得4.2克的淡黃色固體。

測定此化合物之FD-MS時，對於 $C_{46}H_{28}=580$ ，取得 $m/z=580$ ，故鑑定此化合物為6, 12-雙(9-菲基)-甘油(CH3)(產率93%)。

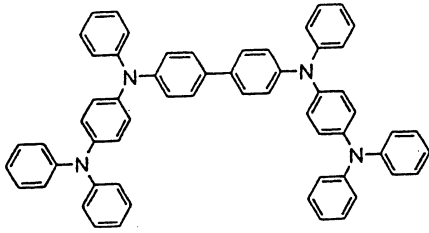
實施例 4 (6, 12-雙(2-聯三苯基)-甘油(CH4)之合成)

Ar環境氣體下，將6, 12-二溴基甘油3克，2-聯三苯基硼酸5克及四(三苯膦)鈀(O) 0.36克(廣島和光公司製)溶於甲苯100毫升中，並於其中加入碳酸鈉5克於24毫升水中溶解的溶液，且迴流10小時後，放置一晚。

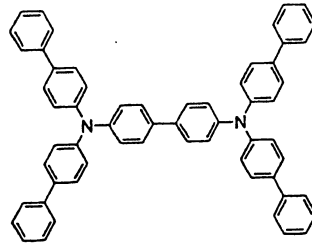
將反應混合物過濾，並以水，甲醇，丙酮洗淨取得4.2克的淡黃色固體。

測定此化合物之FD-MS時，對於 $C_{54}H_{36}=684$ ，取得 $m/z=684$ ，故鑑定此化合物為6, 12-雙(2-聯三苯基)甘油(CH4)(產率79%)。

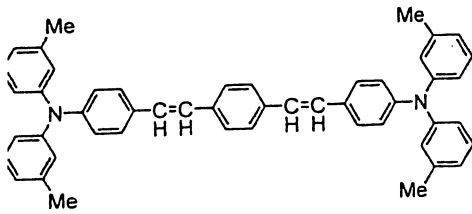
(27)



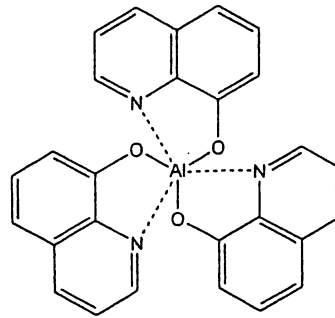
TPD232



TBDB



D 1



Alq

實施例 6(有機 EL 元件的製造)

於實施例 5 中，除了使用下述芳香族胺 D2 代替具有苯乙炔基之胺化合物 D1 做爲摻混劑以外，同樣處理製造有機 EL 元件，且同樣測定發光效率。其結果示於表 1。

表 1

	發光層		發光效率 (cd/A)	發光色
	宿主材料	摻混劑		
實施例 5	CH1	D1	11.1	藍
實施例 6	CH1	D2	11.5	藍
實施例 7	CH2	D1	10.5	藍
實施例 8	CH2	D2	10.7	藍
實施例 9	CH3	D1	10.2	藍
實施例 10	CH3	D2	10.4	藍
實施例 11	CH4	D1	10.3	藍
實施例 12	CH4	D2	10.6	藍
比較例 1	an1	D1	9.0	藍
比較例 2	an1	D2	9.3	藍

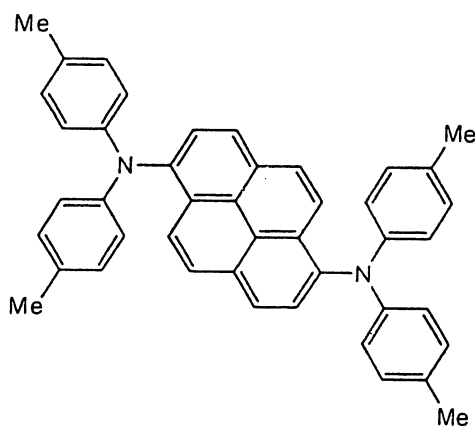
實施例 7~12 (有機 EL 元件的製造)

於實施例 5 中，除了使用表 1 所示者做為宿主材料及摻混劑以外，同樣處理，製造有機 EL 元件，且測定發光效率。其結果示於表 1。

比較例 1 (有機 EL 元件的製造)

於實施例 5 中，除了使用下述化合物 an1 代替 CH1 做為宿主材料以外，同樣處理，製造有機 EL 元件，且同樣測定發光效率。其結果示於表 1。

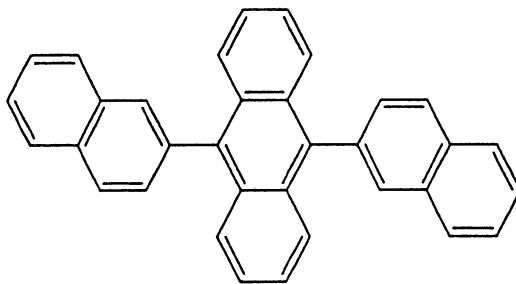
(29)



D2

比較例 2(有機 EL 元件的製造)

於比較例 1 中，除了使用芳香族胺 D2 代替具有苯乙烯基之胺化合物 D1 做為摻混劑以外，同樣處理，製造有機 EL 元件，且同樣測定發光效率。其結果示於表 1。



an1

如表 1 所示般，實施例 5~12 之有機 EL 元件為相對於比較例 1 及 2，取得發光效率高的藍色發光。

產業上之可利用性

(30)

以上，如詳細說明般，利用本發明之低聚伸芳基衍生物的有機EL元件，取得高發光效率的藍色發光。因此可用於做為全色彩用之有機EL元件。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：低聚伸芳基衍生物及利用其之有機電致發光元件

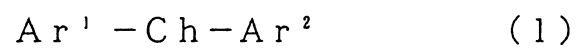
提供將具有特定構造之低聚芳基衍生物，及於陰極和陽極間將至少含有一層或多層發光層所構成之有機薄膜層夾住的有機電致發光元件中，該有機薄膜層之至少一層為含有該低聚伸芳基衍生物做為單獨或混合物成分之有機電致發光元件，可以高發光效率發出藍光之低聚伸芳基衍生物及利用其之有機電致發光元件。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

- 柒、(一)、本案指定代表圖為：無
(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(2)

又，發光材料已知有三(8-羥基喹啉)鋁錯合物等之嵌合錯合物，香豆素衍生物，四苯基丁二烯衍生物，雙苯乙烯基伸芳基衍生物，噁二唑衍生物等之發光材料，報導由此即可取得由藍色至紅色為止之可見區域的發光，期待實現彩色顯示元件(例如，特開平 8-239655 號公報，特開平 7-138561 號公報，特開平 3-200289 號公報等)。

但是，關於藍色發光元件，可提供信賴性高且安定之元件的藍色發光材料少。一般，藍色發光材料為結晶性高。例如，二苯基蒽儘管具有高的螢光量子產率，但仍為結晶性高，即使將此化合物使用於發光材料並且製作元件，亦無法提供高發光效率且信賴性高的元件[C.Adachi，等人，Appli.Phys.Lett,56,799(1990)]。

【發明內容】

發明之揭示

本發明為解決前述課題而完成的，以提供發光效率高且可發出藍色之低聚伸芳基衍生物及利用其之有機 EL 元件為其目的。

本發明者等人為了達成前述目的，重覆致力研究，結果發現經由使用具有下述一般式(1)~(4)任一者所示特定構造之低聚伸芳基衍生物，做為有機 EL 元件之發光材料和空穴輸送材料，則可令發光效率高且發出藍光，並且達到完成本發明。

即，本發明為提供下述一般式(1)~(4)任一者所示

(18)

用。玻璃板特別可列舉蘇打石灰玻璃，含銀－鋇之玻璃，鉛玻璃，鋁矽酸玻璃，硼矽酸玻璃，硼矽酸鋇玻璃，石英等所成形之板。又，合成樹脂板可列舉聚碳酸酯樹脂，丙烯酸樹脂，聚對酞酸乙二酯樹脂，聚硫醚樹脂，聚砜樹脂等之板。

其次，上述之陽極較佳使用功函數大(4eV以上)之金屬，合金，導電性化合物或其混合物做為電極物質。此類電極物質之具體例可列舉Au等之金屬，CuI，ITO(氧化銦錫)，SnO₂，ZnO，In-Zn-O等之導電性材料。形成此陽極上，將此些電極物質，以沉積法和濺鍍法等之方法則可形成薄膜。由陽極射出來自上述發光層之發光時，期望此陽極具有對於發光之穿透率為大於10%的特性。又，陽極的片電阻以數百Ω/□以下者為佳。更且，陽極之膜厚雖亦根據材料而異，但通常於10nm/1μm，較佳為10~200nm之範圍中選擇。

其次，陰極為使用功函數小(4eV以下)之金屬，合金，導電性化合物及其混合物做為電極物質。此類電極物質之具體例可列舉鈉，鈉鉀合金，鎂，鋰，鎂銀合金，鋁/氧化鋁，Al/Li₂O，Al/LiO₂，Al/LiF，鋁鋰合金，銦，稀土類金屬等。

此陰極可經由將此些電極物質以沉積和濺鍍等方法形成薄膜，予以製作。

此處，由陰極射出來自發光層之發光時，較佳令陰極對於發光之穿透率為大於10%。又，做為陰極之片電阻為

(20)

空穴，

② 輸送機能；將注入的電荷（電子和空穴）以電場之力量令其移動之機能

③ 發光機能；提供電子和空穴再結合的場所，並將其連繫至發光的機能。

形成此發光層之方法可應用例如沉積法，旋塗法，LB法等公知方法。發光層特別以分子堆積膜為佳。此處所謂之分子堆積膜為指由氣相狀態之材料化合物所沉積形成的薄膜，和由溶液狀態或液相狀態之材料化合物所固體化形成的薄膜，通常此分子堆積膜為與LB法所形成之薄膜（分子累積膜）可根據凝集構造，高次構造之不同，和起因於彼等之機能性的不同予以區分。

又，如特開昭57-51781號公報所揭示般，將樹脂等之黏著劑與材料化合物於溶劑中溶解作成溶液後，將其以旋塗法等予以薄膜化，則亦可形成發光層。

於本發明中，在不損害本發明目的之範圍下，視需要，亦可令發光層中，含有本發明之低聚伸芳基衍生物所構成之發光材料以外之其他公知的發光材料，又，對含有本發明之低聚伸芳基衍生物所構成之發光材料的發光層，以含有其他公知發光材料之發光層予以疊層亦可。

其次，空穴注入輸送層為幫助空穴注入發光層，並且輸送至發光區域為止之層，空穴移動度為大，且離子化能量通常為小至5.5eV以下。此類空穴注入輸送層以較低之電場強度將空穴輸送至發光層的材料為佳，且空穴之移動

(21)

度例如於外加 $10^4 \sim 10^6 \text{ V/cm}$ 之電場時，至少為 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V-}$ 秒為佳。此類空穴輸送材料可利用本發明之低聚伸芳基衍生物，此外，可選擇使用先前光傳遞材料中所慣用做為空穴之電荷輸送材料之物質，和於有機EL元件之空穴注入層所使用之公知物質中的任意物質。

形成此空穴注入輸送層上，若將空穴注入輸送材料，例如以真空沉積法，旋塗法，澆鑄法，LB法等之公知方法予以薄膜化即可。此時，空穴注入輸送層的膜厚並無特別限制，通常為 $5 \text{ nm} \sim 5 \mu\text{m}$ 。

其次，電子注入輸送層為幫助電子注入發光層，並且輸送至發光區域為止之層，電子移動度為大，改善附著層為由此電子注入層中特別與陰極之附著良好之材料所構成的層。電子注入層所用之材料以8-羥基喹啉或其衍生物之金屬錯合物為適當。上述8-羥基喹啉或其衍生物之金屬錯合物的具體例為將含有8-羥基喹啉（一般為8-quinolinol或8-hydroxy quinoline）之嵌合物的金屬嵌合物8-羥基喹啉化合物，例如將三(8-羥基喹啉)鋁做為電子注入材料。

又，一般的有機EL元件因為對超薄膜外加電場，故易因漏電和短路而發生像素缺陷。為了防止此情況，亦可於一對電極間插入絕緣性的薄膜層。

絕緣層所用之材料可列舉例如氧化鋁，氟化鋰，氧化鋰，氟化銫，氧化銫，氧化鎂，氟化鎂，氧化鈣，氟化鈣，氮化鋁，氧化鈦，氧化矽，氧化鋅，氮化矽，氮化硼，

(22)

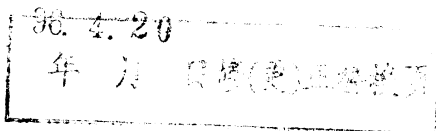
氧化鋁，氧化鈣，氧化鈇等。亦可使用彼等的混合物和層合物。

其次，關於製作本發明之有機EL元件的方法例如以上述材料及方法形成陽極，發光層，視需要之空穴注入層，及視需要之電子注入層，且最後形成陰極即可。又，由陰極至陽極，以前述相反之順序製作有機EL元件亦可。

以下，說明關於在透光性基板上，依序設置陽極/空穴注入層/發光層/電子注入層/陰極構造之有機EL元件的製作例。

首先，於適當的透光性基板上，以沉積法或濺鍍法將陽極材料所構成之薄膜以 $1\mu\text{m}$ 以下，較佳為 $10\sim 200\text{nm}$ 範圍之膜厚形成，做為陽極。其次，於此陽極上設置空穴注入層。空穴注入層之形成可如前述般以真空沉積法，旋塗法，澆鑄法，LB法等之方法即可進行，但由可輕易取得均質膜，且難發生針孔等觀點而言，以真空沉積法予以形成為佳。以真空沉積法形成空穴注入層時，其沉積條件為根據使用之化合物(空穴注入層之材料)，目的之空穴注入層的結晶構造和再結合構造等而異，但一般為於沉積源溫度 $50\sim 450^\circ\text{C}$ ，真空度 $10^{-7}\sim 10^{-3}\text{torr}$ ，沉積速度 $0.01\sim 50\text{nm/秒鐘}$ ，基板溫度 $-50\sim 300^\circ\text{C}$ ，膜厚 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 之範圍中適當選擇為佳。

其次，於此空穴注入層上設置發光層。此發光層之形成亦為使用本發明之發光材料並且以真空沉積法，濺鍍法，旋塗法，澆鑄法等方法，將發光材料予以薄膜化則可形



(23)

成，但由可輕易取得均質膜，且難發生針孔等觀點而言，以真空沉積法予以形成為佳。以真空沉積法形成發光層時，其沉積條件為根據使用之化合物而異，但一般為與形成空穴注入層之同樣條件範圍中選擇。膜厚以10~40nm之範圍為佳。

其次，於此發光層上設置電子注入層。此情況亦與空穴注入層，發光層同樣，因為必須取得均質膜故以真空沉積法予以形成為佳。沉積條件可由空穴注入層，發光層同樣之條件範圍中選取。

最後將陰極疊層則可取得有機EL元件。陰極為由金屬所構成，故可使用沉積法，濺鍍法。但是，為了保護基底層之有機物層免受製膜時之損傷，其係以真空沉積法形成為佳。

以上有機EL元件的製作為以一次抽真空，連貫由陽極製作至陰極為止為佳。

對此有機EL元件外加直流電壓時，令陽極為+，陰極為-的極性，且若外加3~40V的電壓，則可觀測到發光。又，以相反的極性外加電壓則不會流過電流，且完全不會發光。更且，於外加交流電壓時，僅於陽極為+，陰極為-之極性時觀察到均勻的發光。此時，外加交流的波形可為任意的。

其次，根據實施例更加詳細說明本發明，但本發明並非被此些例所限定。

(26)

實施例 5 (有機 EL 元件的製造)

將 25mm × 75mm × 1.1mm 厚之附有 ITO 透明電極的玻璃基板 (Diomatic 公司製) 於異丙醇中進行超音波洗淨 5 分鐘後, 進行 UV 臭氧洗淨 30 分鐘。將洗淨後之附有透明電極線的玻璃基板裝配至真空沉積裝置的基板支架, 首先於形成透明電極線之側面上, 成膜出覆蓋前述透明電極之膜厚 60nm 之下述 N, N'-雙(N, N'-二苯基-4-胺苯基)-N, N-二苯基-4, 4'-二胺基-1, 1'-聯苯膜(以下, 稱為 TPD232 膜)。此 TPD232 膜為做為空穴注入層的機能。接著, 於此 TPD 232 膜上, 成膜出膜厚 20nm 之下述 N, N, N', N-四(4-聯苯基)二胺基伸聯苯膜(以下, 稱為 TBDB 膜)。此膜為做為空穴輸送層的機能。更且, 於此 TBDB 膜上, 將發光材料(宿主材料)沉積成膜為膜厚 40nm 的 CH1。同時將做為發光材料(摻混劑)之下述具有苯乙烯基的胺化合物 D1, 相對於 CH1, 以重量比 CH1: D1=40: 2 予以沉積。此膜為做為發光層的機能。於此膜上成膜出膜厚 10nm 的 Alq 膜。其做為電子注入層的機能。其後, 將還原性摻混劑之 Li(Li 源: Siesgatter 公司製) 和 Alq 予以二元沉積, 形成做為電子注入層(陰極)的 Alq: Li 膜(膜厚 10nm)。於此 Alq: Li 膜上令金屬 Al 沉積形成金屬陰極, 則可形成有機 EL 元件。

對於所得之有機 EL 元件, 測定發光亮度 100nit 附近的發光效率, 其結果示於表 1。

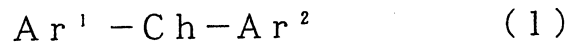
拾、申請專利範圍

第 92122023 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

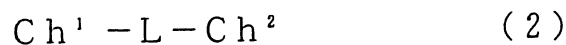
民國 96 年 4 月 20 日修正

1. 一種如下述一般式 (1) 或 (2) 所示之低聚伸芳基衍生物，



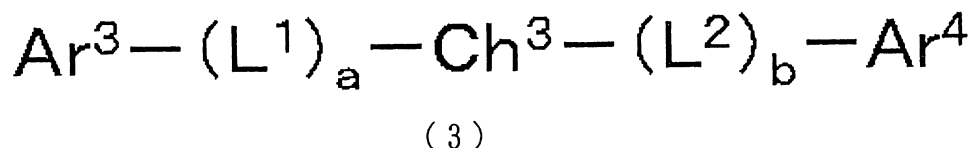
(式中，Ch 為具有至少一個經取代或未取代之核碳數 14~20 個的縮合芳香族環之基，

Ar¹ 及 Ar² 分別為經取代或未取代之核原子數 5~30 個的芳基，可為相同或相異)



(式中，L 為連結基，Ch¹ 及 Ch² 分別具有至少一個經取代或未取代之核碳數 14~20 個的縮合芳香族環之基，可為相同或相異)。

2. 一種如下述一般式 (3) 或 (4) 所示之低聚伸芳基衍生物，

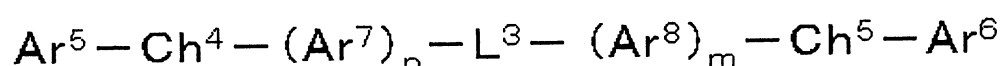


(式中， Ch^3 為經取代或未取代之核碳數14~20個的伸芳基

，
 L^1 及 L^2 分別為連結基，可為相同或相異， a 及 b 分別為0~1之整數，

Ar^3 及 Ar^4 分別為經取代或未取代之核原子數5~30個的芳基，可為相同或相異，

但， Ch^3 為經取代或未取代之芘殘基時， Ar^3 或/或 Ar^4 為經取代或未取代之p-萘基衍生物)



(4)

(式中， L^3 為連結基。 Ch^4 及 Ch^5 分別為經取代或未取代之核原子數14~20個的伸芳基，可為相同或相異，

Ar^5 及 Ar^6 分別為經取代或未取代之核原子數5~30個的芳基，可為相同或相異，

Ar^7 及 Ar^8 分別為經取代或未取代之核原子數5~30個的伸芳基，可為相同或相異。 n 及 m 分別為0~1之整數)。

3. 如申請專利範圍第1項之低聚伸芳基衍生物，其中一般式(1)及(2)中，各個縮合芳香族環為由菲，芘，蒽，三鄰伸苯，芘中選出。

4. 如申請專利範圍第2項之低聚伸芳基衍生物，其中一般式(3)中之 Ch^3 的伸芳基為由菲，芘，蒽，三鄰伸苯及芘

中選出的二價殘基，一般式(4)中之 Ch^4 及 Ch^5 的伸芳基為分別由伸菲基，伸芘基，伸蒽基，伸三鄰伸苯基及伸芘基中選出之基。

5. 如申請專利範圍第1~4項中任一項之低聚伸芳基衍生物，其中該低聚伸芳基衍生物為有機電致發光元件用發光材料。

6. 如申請專利範圍第1~4項中任一項之低聚伸芳基衍生物，其中該低聚伸芳基衍生物為有機電致發光元件用空穴輸送材料。

7. 一種有機電致發光元件，其特徵為於陰極與陽極間將至少含有一層或多層發光層所構成之有機薄膜層夾住的有機電致發光元件中，該有機薄膜層之至少一層為含有如申請專利範圍第1~4項中任一項之低聚伸芳基衍生物做為單獨或混合物的成分。

8. 如申請專利範圍第7項之有機電致發光元件，其中該發光層為含有如申請專利範圍第1~4項中任一項之低聚伸芳基衍生物。

9. 如申請專利範圍第7項之有機電致發光元件，其中該發光層為含有如申請專利範圍第1~4項中任一項之低聚伸芳基衍生物做為主成分。

10. 如申請專利範圍第7項之有機電致發光元件，其中該發光層為再含有芳基胺化合物。

11. 如申請專利範圍第7項之有機電致發光元件，其中該發光層為再含有苯乙烯基胺化合物。

12. 如申請專利範圍第7項之有機電致發光元件，其中該有機薄膜層為具有空穴輸送層，且該空穴輸送層為含有如申請專利範圍第1~4項中任一項之低聚伸芳基衍生物做為單獨或混合物的成分。

13. 如申請專利範圍第12項之有機電致發光元件，其中該空穴輸送層為含有如申請專利範圍第1~4項中任一項之低聚伸芳基衍生物做為主成分。

14. 如申請專利範圍第7項之有機電致發光元件，其中該發光元件為發出藍光。