

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380103100.7

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/22 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100343359C

[22] 申请日 2003.10.20

[21] 申请号 200380103100.7

[30] 优先权

[32] 2002.11.12 [33] JP [31] 327956/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/013366 2003.10.20

[87] 国际公布 WO2004/044088 日 2004.5.27

[85] 进入国家阶段日期 2005.5.12

[73] 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 舟桥正和

[56] 参考文献

US5081569A 1992.1.14

JP6240245A 1994.8.30

US5219692A 1993.6.15

US5153072A 1992.10.6

CN1292022A 2001.4.18

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 11 页

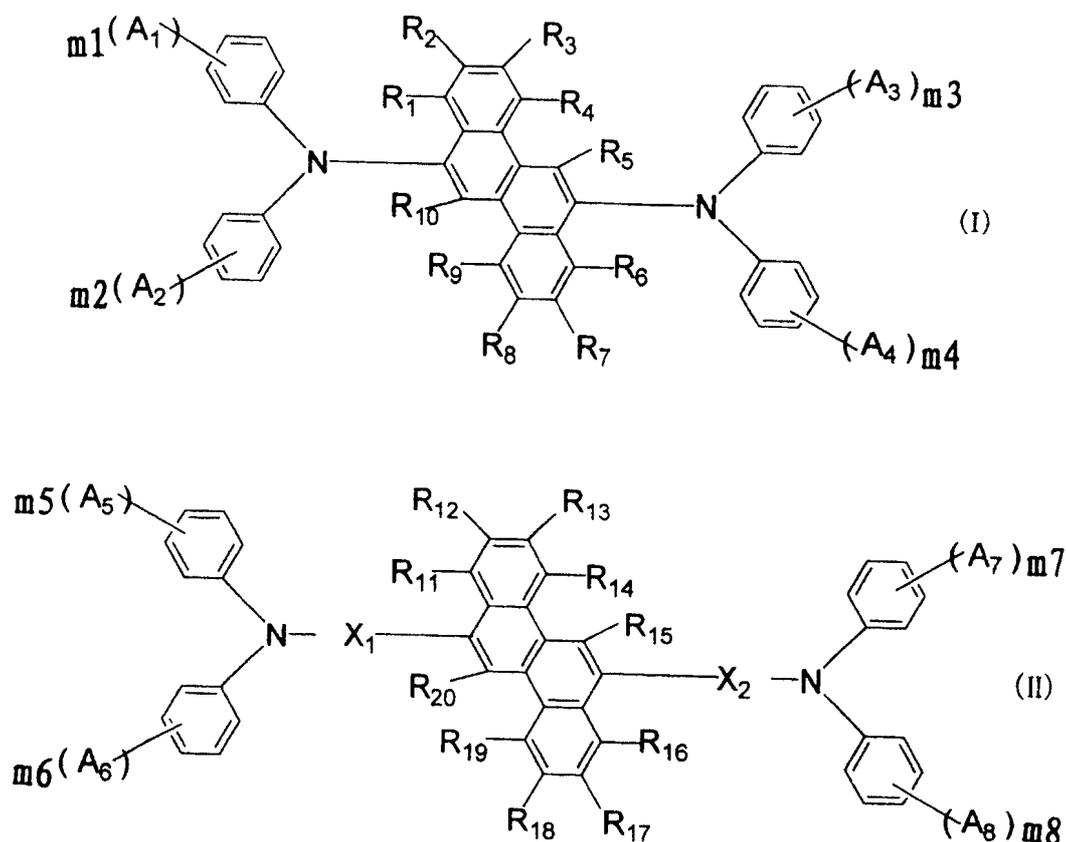
[54] 发明名称

用于有机电致发光器件的材料和使用该材料的
有机电致发光器件

[57] 摘要

本发明提供由具有特定结构的芳族胺衍生物组成的有机电致发光器件材料，在该特定结构中胺部分连接到蒽部分；含有阴极、阳极和一个或多个位于阴极和阳极之间的有机薄膜层的有机电致发光器件，有机薄膜层至少包括发光层，其中至少一个有机薄膜层包含形式为单一组分材料或多个组分混合物的有机电致发光器件材料。有机电致发光器件材料和包含该材料的有机电致发光器件达到长使用寿命和可以在高发射效率下发射高颜色纯度的蓝光。

1. 一种有机电致发光器件材料, 其包含由如下通式(I)和(II)中的任一个表示的芳族胺衍生物:



其中 A_1 - A_8 的每一个表示含有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷基、含有 5-50 个环碳原子的取代或未取代的芳基、含有 3-50 个环碳原子的取代或未取代的环烷基、含有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基、含有 5-50 个环碳原子的取代或未取代的芳氧基、含有 5-50 个环碳原子的取代或未取代的芳基氨基、含有 1-20 个碳原子的取代或未取代的烷基氨基或卤素原子; m_1 是 0-5 的整数, m_2 是 0-5 的整数,

m_3 是 0-5 的整数, m_4 是 0-5 的整数, m_5 是 0-5 的整数, m_6 是 0-5 的整数, m_7 是 0-5 的整数, m_8 是 0-5 的整数, m_1 、 m_2 、 m_3 和 m_4 的至少一个是 1 或更大的数, 和 m_5 、 m_6 、 m_7 和 m_8 的至少一个是 1 或更大的数, 和当 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 、 m_5 、 m_6 、 m_7 和 m_8 的任一个是 2 或更大时, 由 A_1 - A_8 中任一个表示的基团彼此相同或不同, 或者是能够连接在一起的以形成饱和或不饱和的环; A_1 和 A_2 、 A_3 和 A_4 、 A_5 和 A_6 以及 A_7 和 A_8 的每一对使得其成员是能够连接在一起的以形成饱和或不饱和的环;

R_1 - R_{20} 的每一个表示氢原子、含有 1-20 个碳原子的取代或未取代的烷基、含有 6-20 个环碳原子的取代或未取代的芳基或氰基; 和

X_1 和 X_2 的每一个表示含有 6-20 个环碳原子的取代或未取代的亚芳基。

2. 权利要求 1 的有机电致发光器件材料, 其是用于有机电致发光器件的发光材料。

3. 一种有机电致发光器件, 其包括阴极、阳极和一个或多个位于阴极和阳极之间的有机薄膜层, 有机薄膜层至少包括发光层, 其中至少一个有机薄膜层包含形式为单一组分材料或多个组分混合物的权利要求 1 的有机电致发光器件材料。

4. 一种有机电致发光器件, 其包括阴极、阳极和一个或多个位于阴极和阳极之间的有机薄膜层, 有机薄膜层至少包括发光层, 其中发光层包含数量为 0.1-20wt% 的权利要求 1 的有机电致发光器件材料。

5. 权利要求 3 的有机电致发光器件, 其进一步包含含有芳族叔胺衍生物和/或酞菁衍生物层, 在发光层和阳极之间提供该层。

6. 权利要求 4 的有机电致发光器件, 其进一步包含含有芳族叔胺衍生物和/或酞菁衍生物层, 在发光层和阳极之间提供该层。

7. 权利要求 3-6 中任一项的有机电致发光器件, 其发射蓝色光。

用于有机电致发光器件的材料 和使用该材料的有机电致发光器件

技术领域

本发明涉及用于有机电致发光器件的材料(以下可以称为“有机电致发光器件材料”),该器件用作在墙壁上安装的平板电视机中使用的平面发光器件或用作光源如显示器件的背侧光;该器件具有长使用寿命;和该器件可以在高发射效率下发射高颜色纯度的蓝色光。本发明也涉及包含该材料的有机电致发光器件。

背景技术

包含有机物质的电致发光(EL)器件已经成为基于固态发射的用于广泛领域、全色和便宜的显示设备的很有希望候选物,正在进行各种这样器件的开发。一般情况下,EL器件由一对电极和位于电极之间的发光层组成。光发射是通过如下机理而发生的现象。当在电极之间施加电场时,从阴极注入电子和从阳极注入空穴,两者都注入发光层。在发光层中,注入的电子与空穴复合,由此产生激发态。在从激发态到基态的跃迁期间,能量以光的形式释放。

与无机发光二极管相比,常规的有机EL器件在更高的工作电压下工作和显示更低的发射亮度和发射效率。此外,由于性能的相当大的劣化,在实践中实际上还不使用有机EL器件。近来,已经逐步改进有机EL器件。然而,需要发射效率和使用寿命的进一步改进。

一种公开的技术基于使用作为有机发光材料的单一的单蒽化合物(日本专利申请未决公开(kokai)No. 11-3782)。然而,由于在 $165\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下的亮度低至 $1,650\text{cd}/\text{m}^2$,和发射效率相当地低至 $1\text{cd}/\text{A}$,实际上不采用此技术。另一种公开的技术基于使用作为有机发光材料的单一的双蒽化合物(日本专利申请未决公开(kokai)No. 8-12600)。然而,由该技术达到的发射效率低至约 $1-3\text{cd}/\text{A}$,在将该技术投入实

用之前发射效率还需要改进。同时，提出了长寿命的有机 EL 器件 (W094/06157)。该 EL 器件包含与添加剂如苯乙烯胺结合的、用作有机发光材料的二苯乙烯基化合物。然而，提出的 EL 器件具有不足的半衰期，它需要进一步改进。

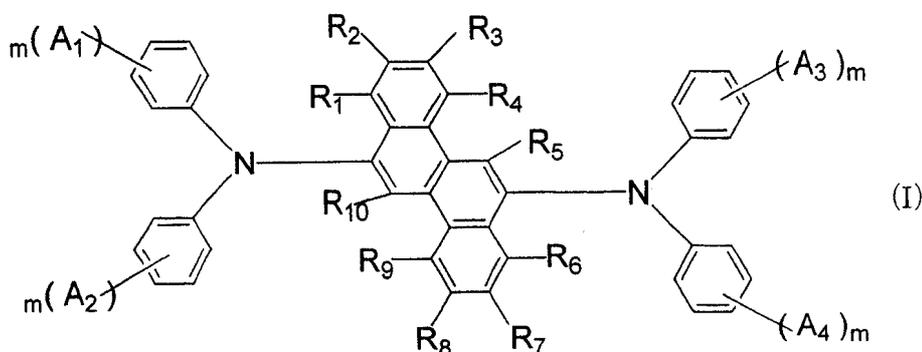
另外一种公开的技术基于使用这样的有机发光介质层，该介质层包含单或双蒽化合物和二苯乙烯基化合物 (日本专利申请未决公开 (kokai) No. 2001-284050)。根据此技术，发射光谱中的峰由于二苯乙烯基化合物的共轭结构而红移，因此损害了颜色纯度。

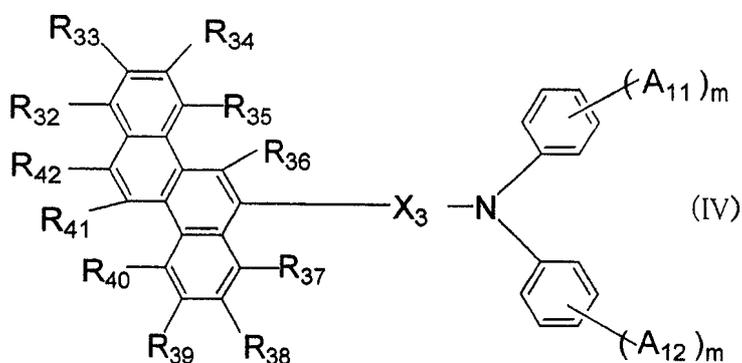
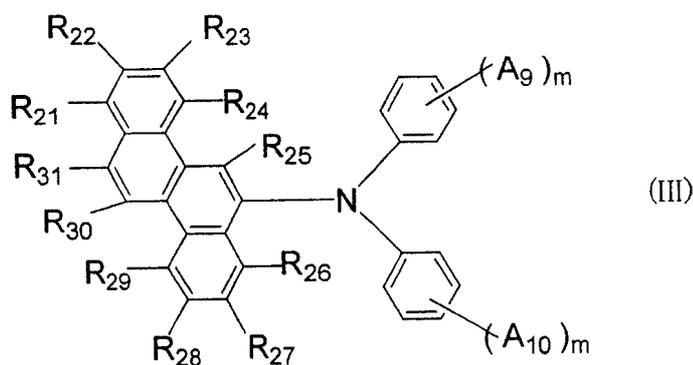
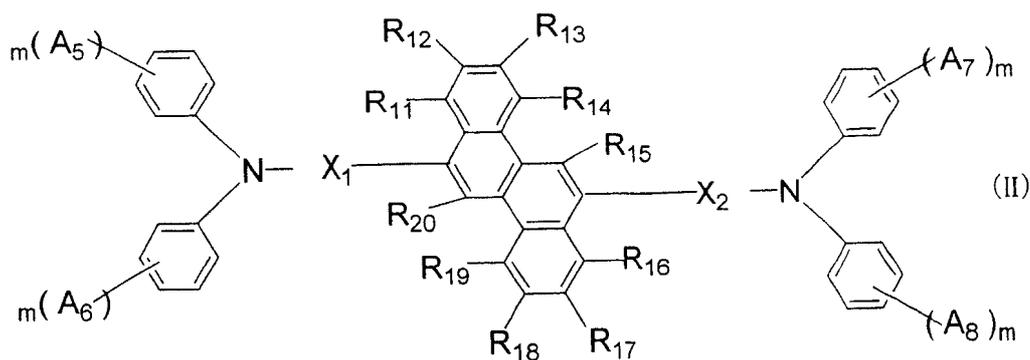
发明公开

设想出本发明以解决上述问题。因此，本发明的目的是提供用于有机 EL 器件材料的材料，它具有长使用寿命和可以在高发射效率下发射高颜色纯度的蓝色光。本发明的另一个目的是提供包含该材料的有机 EL 器件。

本发明人进行了广泛的研究，目的在于开发出用于显示上述所需性能的有机 EL 器件的材料和包含该材料的有机 EL 器件，已经发现可以通过使用芳族胺衍生物来达到上述目的，该芳族胺衍生物中胺部分连接到蒽部分和其由如下通式 (I)-(IV) 中的任一个表示。根据此发现完成了本发明。

因此，本发明提供一种有机 EL 器件材料，该材料包含由如下通式 (I)-(IV) 中的任一个表示的芳族胺衍生物：





(其中 A_1 - A_{12} 的每一个表示氢原子、含有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷基、含有 5-50 个环碳原子的取代或未取代的芳基、含有 3-50 个环碳原子的取代或未取代的环烷基、含有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基、含有 5-50 个环碳原子的取代或未取代的芳氧基、含有 5-50 个环碳原子的取代或未取代的芳基氨基、含有 1-20 个碳原子的取代或未取代的烷基氨基或卤素原子; m 是 0-5 的整数, 和当 m 是 2

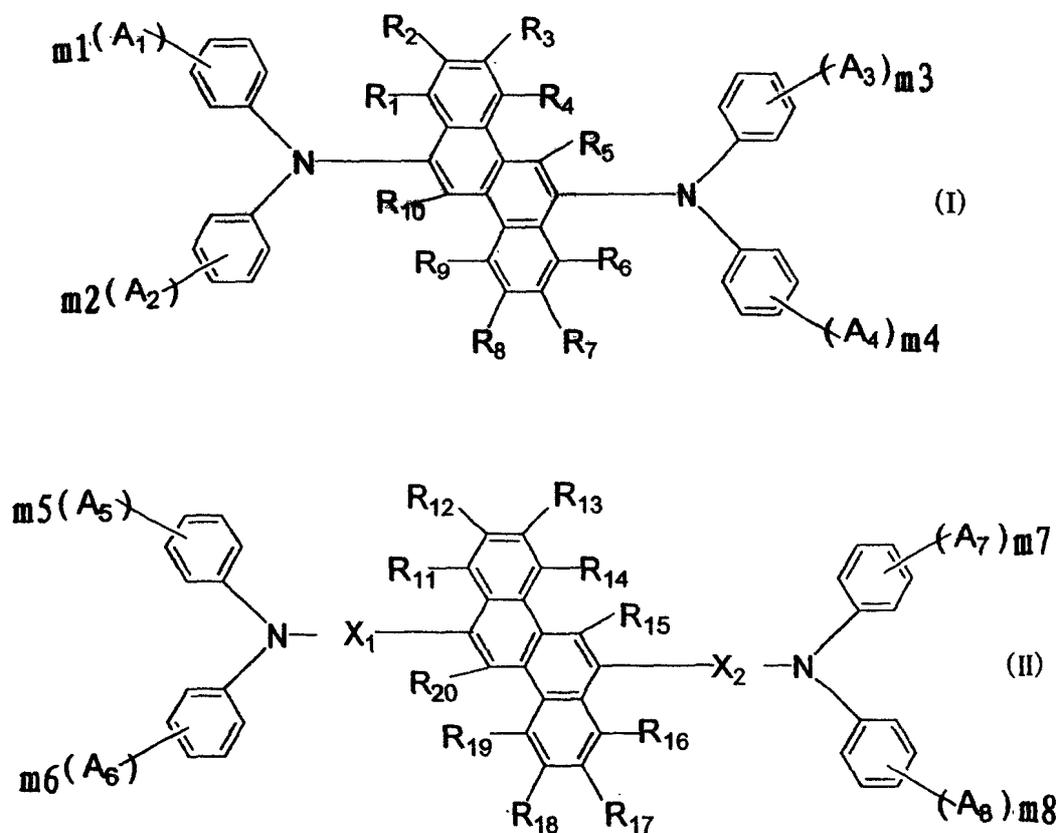
或更大时，由 A_1-A_{12} 中任一个表示的基团可以彼此相同或不同，或者可以连接在一起以形成饱和或不饱和的环； A_1 和 A_2 、 A_3 和 A_4 、 A_5 和 A_6 、 A_7 和 A_8 、 A_9 和 A_{10} 以及 A_{11} 和 A_{12} 的每一对使得其成员可以连接在一起以形成饱和或不饱和的环；

条件是在通式 (I) 中， A_1-A_4 的至少一个不表示氢原子，在通式 (II) 中， A_5-A_8 的至少一个不表示氢原子，在通式 (III) 中， A_9 和 A_{10} 的至少一个不表示氢原子，和在通式 (IV) 中， A_{11} 和 A_{12} 的至少一个不表示氢原子；

R_1-R_{42} 的每一个表示氢原子、含有 1-20 个碳原子的取代或未取代的烷基、含有 6-20 个环碳原子的取代或未取代的芳基或氨基；和

X_1-X_3 的每一个表示含有 6-20 个环碳原子的取代或未取代的亚芳基)。

在进一步的实施方案中，本发明提供一种有机电致发光器件材料，其包含由如下通式 (I) 和 (II) 中的任一个表示的芳族胺衍生物：



其中 A_1 - A_8 的每一个表示含有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷基、含有 5-50 个环碳原子的取代或未取代的芳基、含有 3-50 个环碳原子的取代或未取代的环烷基、含有 1-50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基、含有 5-50 个环碳原子的取代或未取代的芳氧基、含有 5-50 个环碳原子的取代或未取代的芳基氨基、含有 1-20 个碳原子的取代或未取代的烷基氨基或卤素原子； m_1 是 0-5 的整数， m_2 是 0-5 的整数， m_3 是 0-5 的整数， m_4 是 0-5 的整数， m_5 是 0-5 的整数， m_6 是 0-5 的整数， m_7 是 0-5 的整数， m_8 是 0-5 的整数， m_1 、 m_2 、 m_3 和 m_4 的至少一个是 1 或更大的数，和 m_5 、 m_6 、 m_7 和 m_8 的至少一个是 1 或更大的数，和当 m_1 、 m_2 、 m_3 、 m_4 、 m_5 、 m_6 、 m_7 和 m_8 的任一个是 2 或更大时，由 A_1 - A_8 中任一个表示的基团彼此相同或不同，或者是能够连接在一起的以形成饱和或不饱和的环； A_1 和 A_2 、 A_3 和 A_4 、 A_5 和 A_6 以及 A_7 和 A_8 的每一对使得其成员是能够连接在一起的以形成饱和或不饱和的环；

R_1 - R_{20} 的每一个表示氢原子、含有 1-20 个碳原子的取代或未取代的烷基、含有 6-20 个环碳原子的取代或未取代的芳基或氰基；和

X_1 和 X_2 的每一个表示含有 6-20 个环碳原子的取代或未取代的亚芳基。

本发明也提供一种有机 EL 器件，该器件包括阴极、阳极和一个或多个位于阴极和阳极之间的有机薄膜层，有机薄膜层至少包括发光层，其中至少一个有机薄膜层包含形式为单一组分材料或多个组分混合物的所述有机 EL 器件材料。本发明也提供这样的有机 EL 器件，其中发光层包含数量为 0.1-20wt% 的所述有机 EL 器件材料。

附图简述

图 1 是在合成实施例 1 中合成的并用作根据本发明的有机 EL 器件材料的化合物 (1) 的 NMR 谱。

图 2 是在合成实施例 2 中合成的并用作根据本发明的有机 EL 器件材料的化合物 (2) 的 NMR 谱。

图 3 是在合成实施例 3 中合成的并用作根据本发明的有机 EL 器件材料的化合物 (5) 的 NMR 谱。

图 4 是在合成实施例 4 中合成的并用作根据本发明的有机 EL 器件材料的化合物 (6) 的 NMR 谱。

图 5 是在合成实施例 5 中合成的并用作根据本发明的有机 EL 器件材料的化合物 (8) 的 NMR 谱。

图 6 是在合成实施例 6 中合成的并用作根据本发明的有机 EL 器件

材料的化合物(9)的 NMR 谱。

图 7 是在合成实施例 7 中合成的并用作根据本发明的有机 EL 器件材料的化合物(10)的 NMR 谱。

图 8 是在合成实施例 8 中合成的并用作根据本发明的有机 EL 器件材料的化合物(11)的 NMR 谱。

图 9 是在合成实施例 9 中合成的并用作根据本发明的有机 EL 器件材料的化合物(12)的 NMR 谱。

图 10 是在合成实施例 10 中合成的并用作根据本发明的有机 EL 器件材料的化合物(14)的 NMR 谱。

图 11 是在合成实施例 11 中合成的并用作根据本发明的有机 EL 器件材料的化合物(19)的 NMR 谱。

实施本发明的最好方式

本发明的有机 EL 器件材料包含由上述通式(I)-(IV)中的任一个表示的芳族胺衍生物。

在通式(I)-(IV)中, A_1-A_{12} 的每一个表示氢原子、含有 1-50(优选 1-20)个碳原子的取代或未取代的烷基、含有 5-50(优选 5-20)个环碳原子的取代或未取代的芳基、含有 3-50(优选 5-12)个环碳原子的取代或未取代的环烷基、含有 1-50(优选 1-6)个碳原子的取代或未取代的烷氧基、含有 5-50(优选 5-18)个环碳原子的取代或未取代的芳氧基、含有 5-50(优选 5-18)个环碳原子的取代或未取代的芳基氨基、含有 1-20(优选 1-6)个碳原子的取代或未取代的烷基氨基或卤素原子。

由 A_1-A_{12} 中任一个表示的取代或未取代的烷基的例子包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、硬脂基、2-苯基异丙基、三氟甲基、三氟甲基、苄基、 α -苄氧基苄基、 α, α -二甲基苄基、 α, α -甲基苯基苄基、 α, α -二(三氟甲基)苄基、三苯基甲基和 α -苄氧基苄基。

由 A_1-A_{12} 中任一个表示的取代或未取代的芳基的例子包括苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、联苯基、4-甲基联苯基、4-乙基联苯基、4-环己基联苯基、三联苯基、3,5-二氟苯基、萘基、5-甲基萘基、蒽基和芘基。

由 A_1-A_{12} 中任一个表示的取代或未取代的环烷基的例子包括环丙基、环丁基、环戊基和环己基。

由 A_1-A_{12} 中任一个表示的取代或未取代的烷氧基的例子包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基和己氧基。

由 A_1-A_{12} 中任一个表示的取代或未取代的芳氧基的例子包括苯氧基、甲苯氧基和萘氧基。

由 A_1-A_{12} 中任一个表示的取代或未取代的芳基氨基的例子包括二苯基氨基、二甲苯基氨基、二萘基氨基和萘基苯基氨基。

由 A_1-A_{12} 中任一个表示的取代或未取代的烷基氨基的例子包括二甲基氨基、二乙基氨基和二己基氨基。

由 A_1-A_{12} 中任一个表示的卤素原子的例子包括氟、氯和溴。

在通式(I)中, A_1-A_4 的至少一个不表示氢原子。在通式(II)中, A_5-A_8 的至少一个不表示氢原子。在通式(III)中, A_9 和 A_{10} 的至少一个不表示氢原子。在通式(IV)中, A_{11} 和 A_{12} 的至少一个不表示氢原子。

“m”是 0-5, 优选 0-2 的整数。当 m 是 2 或更大时, 由 A_1-A_{12} 中任一个表示的基团可以彼此相同或不同, 或者可以连接在一起以形成饱和或不饱和的环。 A_1 和 A_2 、 A_3 和 A_4 、 A_5 和 A_6 、 A_7 和 A_8 、 A_9 和 A_{10} 以及 A_{11} 和 A_{12} 的每一对使得其成员可以连接在一起以形成饱和或不饱和的环。

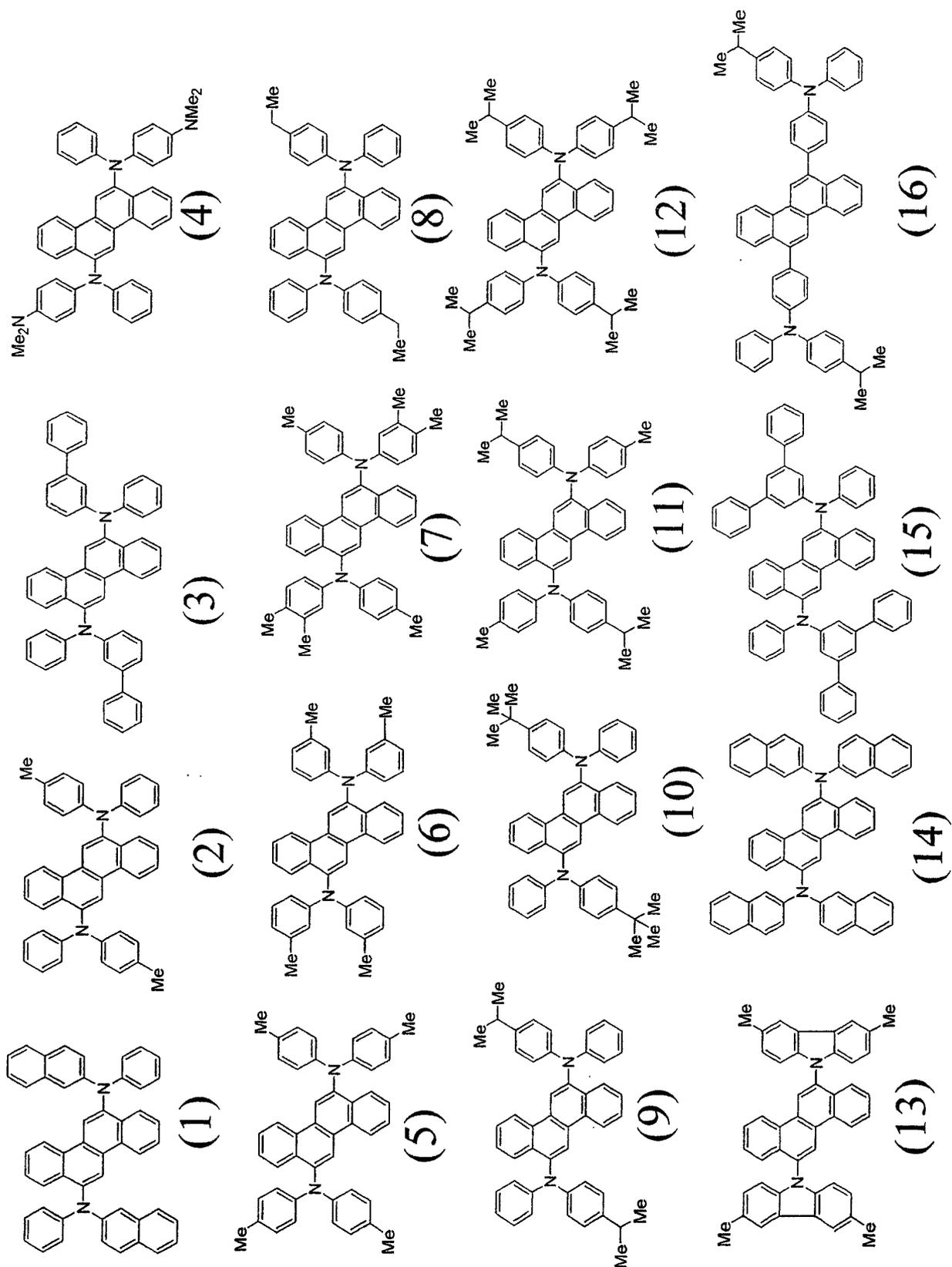
R_1-R_{42} 的每一个表示氢原子、含有 1-20 个环碳原子的取代或未取代的烷基、含有 6-20 个环碳原子的取代或未取代的芳基或氰基。

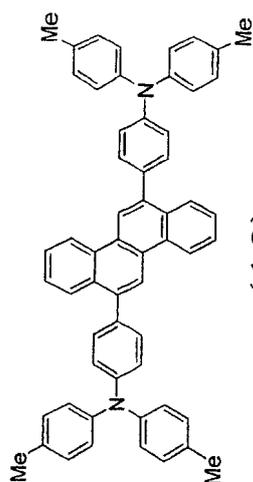
由 R_1-R_{42} 中任一个表示的取代或未取代的烷基和芳基的例子包括与关于 A_1-A_{12} 而提及的相同的基团。

X_1-X_3 的每一个表示含有 6-20 个环碳原子的取代或未取代的亚芳基。

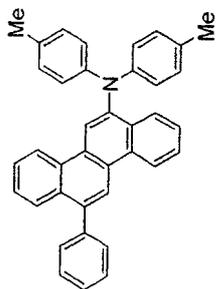
由 X_1-X_3 中任一个表示的取代或未取代的亚芳基的例子包括苯基, 联苯基, 三联苯基, 衍生自萘、蒽或相似化合物的二价基团, 和通过连接多个所述化合物形成的二价基团。

由通式(I)-(IV)中的任一个表示的芳族胺衍生物的具体例子包括但不限于如下物质。符号“Me”表示甲基。

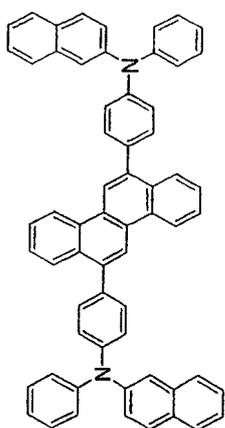




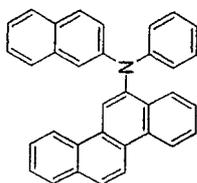
(19)



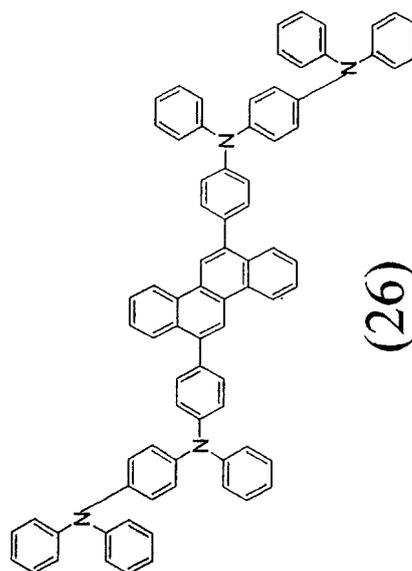
(24)



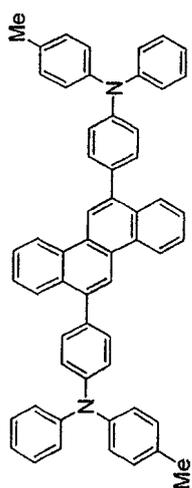
(18)



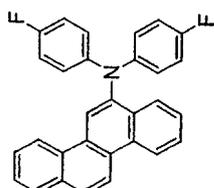
(23)



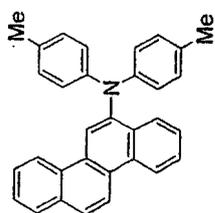
(26)



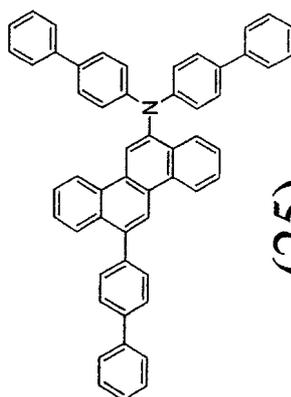
(17)



(21)



(20)



(25)

由通式(I)-(IV)中的任一个表示的本发明化合物有这样的结构,其中由含取代基的苯环取代的胺部分连接到蒞部分。因此,可防止化合物分子的缔合,由此延长了寿命。本发明的化合物高度显示出固态中的荧光性能和优异的电场感应性发射特性,和达到0.3或更大的荧光量子效率。此外,该化合物显示出优异的从金属电极或有机薄膜层的空穴注入能力和空穴输送能力,以及优异的从金属电极或有机薄膜层的电子注入能力和电子输送能力。因此,本发明的化合物有效地用作有机EL器件材料。该化合物可以与另一种空穴输送材料、另一种电子输送材料或掺杂材料结合使用。

本发明的有机EL器件由阴极、阳极和一个或多个位于阴极和阳极之间的有机薄膜组成。当使用单一的有机薄膜时,发光层位于阴极和阳极之间。发光层包含发光材料和可进一步包含用于将从阳极注入的空穴输送到发光材料的空穴注入材料,或者用于将从阴极注入的电子输送到发光材料的电子注入材料。依靠优异的发射特性、空穴注入能力、空穴输送能力、电子注入能力和电子输送能力,由通式(I)-(IV)中的任一个表示的化合物可以用作发光层中的发光材料。

在本发明的有机EL器件中,发光层优选包含数量为0.1-20wt%,更优选1-10wt%的有机EL器件材料。由于该有机EL器件材料显示显著高的荧光量子效率和高的空穴和电子输送能力和可以提供均匀的薄膜,因此可以仅由本发明的发光材料形成发光层。

有机EL器件的多层结构的例子包括(阳极/空穴注入层/发光层/阴极)、(阳极/发光层/电子注入层/阴极)和(阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极)。

除由通式(I)-(IV)中的任一个表示的化合物以外,发光层根据需要可进一步包含已知的发光材料、掺杂材料、空穴注入材料或电子注入材料。当有机EL器件具有多层结构时,可以防止由于猝灭而导致的亮度和寿命的降低。如果需要,发光材料可以与掺杂材料、空穴注入材料或电子注入材料结合使用。当使用掺杂材料时,可以提高发射亮度和发射效率,和可以获得红色光发射或蓝色光发射。空穴注入层、

发光层和电子注入层的每一个可以由两个或多个层组成。在空穴注入层的情况下，从电极向其注入空穴的层称为“空穴注入层”和从空穴注入层接收空穴并输送空穴到发光层的层称为“空穴输送层”。类似地，在电子注入层的情况下，从电极向其注入电子的层称为“电子注入层”和从电子注入层接收电子并输送电子到发光层的层称为“电子输送层”。可以根据材料的能级、耐热性、与有机层或金属电极的粘合性或其它因素来使用这些层。

不对可以与由通式(I)-(IV)中的任一个表示的化合物结合用于发光层的发光材料或掺杂材料施加特定的限制。例子包括蒽、萘、菲、芘、并四苯、晕苯、蒎、荧光素、茈、酞茈(phthaloperylene)、萘并茈(naphthaloperylene)、茈酮(peryone)、酞茈酮(phthaloperynone)、萘并茈酮(naphthaloperynone)、二苯基丁二烯、四苯基丁二烯、香豆素、噁二唑、醛连氮、双苯并噁唑啉、联苯乙烯(bisstyryl)、吡嗪、环戊二烯、喹啉金属配合物、氨基喹啉金属配合物、苯并喹啉金属配合物、亚胺、二苯基乙烯、乙烯基蒽、二氨基吡唑、吡喃、噻喃、聚甲炔、卟花青、咪唑螯合的oxinoid化合物、喹吡啉酮、红荧烯和荧光染料。

优选地，空穴注入材料是可以转移空穴的化合物，该化合物显示空穴注入效果(从阳极)和优异的到发光层或发光材料的空穴注入效果，防止发光层中产生的激子转移到电子注入层或电子注入材料中，和具有优异的薄膜形成能力。不对空穴注入材料施加特定的限制，和具体的例子包括酞菁衍生物、萘菁衍生物、卟啉衍生物、噁唑、噁二唑、三唑、咪唑、咪唑啉酮、咪唑硫酮、吡唑啉、吡唑啉酮、四氢咪唑、噁唑、噁二唑、脞、酰基脞、聚芳基烷烃、茈、丁二烯、联苯胺型三苯基胺、苯乙烯胺型三苯基胺、二胺型三苯基胺、其衍生物、聚合物材料如聚乙烯吡唑、聚硅烷和导电性聚合物。

在可以用于本发明的有机EL器件的空穴注入材料中，芳族叔胺衍生物和酞菁衍生物用作更有效的空穴注入材料。

不对芳族叔胺衍生物的类型施加特定的限制，和例子包括三苯基

胺、三甲苯基胺、甲苯基二苯基胺、N,N'-二苯基-N,N'-(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N,N',N'-(4-甲基苯基)-1,1'-苯基-4,4'-二胺、N,N,N',N'-(4-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-二苯基-N,N'-二萘基-1,1'-联苯-4,4'-二胺、N,N'-(甲基苯基)-N,N'-(4-正丁基苯基)-菲-9,10-二胺、N,N-双(4-二-4-甲基氨基苯基)-4-苯基环己烷和含有这些芳族叔胺骨架结构中任一种的低聚物和聚合物。

不对酞菁(Pc)衍生物的类型施加特定的限制,和例子包括酞菁衍生物如H₂Pc、CuPc、CoPc、NiPc、ZnPc、PdPc、FePc、MnPc、ClAlPc、ClGaPc、ClInPc、ClSnPc、Cl₂SiPc、(HO)AlPc、(HO)GaPc、VOPc、TiOPc、MoOPc、GaPc-0-GaPc和萘菁衍生物。

本发明的有机EL器件优选在发光层和阳极之间包含这样的层,即该层含有这些芳族叔胺衍生物和/或酞菁衍生物中的任何一种,例如上述空穴输送层或空穴注入层。

优选地,电子注入材料是可以转移电子的化合物,该化合物显示电子注入效果(从阴极)和优异的到发光层或发光材料的电子注入效果,防止发光层中产生的激子转移到空穴注入层中,和具有优异的薄膜形成能力。不对电子注入材料施加特定的限制,和具体的例子包括蒽酮、蒽醌并二甲烷(anthraquinodimethane)、联苯酚并醌(diphenoquinone)、二氧化噻喃、噻唑、噻二唑、三唑、咪唑、茚四羧酸、亚茚基甲烷、蒽醌并二甲烷、蒽酮及其衍生物。空穴注入材料可以通过向其中加入电子受体而敏化,和电子注入材料可以通过向其中加入电子供体而敏化。

在可以用于本发明有机EL器件的电子注入材料中,金属配合化合物和含氮的五元环衍生物用作更有效的电子注入材料。

不对金属配合化合物的类型施加特定的限制,和例子包括8-羟基喹啉根合锂、双(8-羟基喹啉根)合锌、双(8-羟基喹啉根)合铜、双(8-羟基喹啉根)合锰、三(8-羟基喹啉根)合铝、三(2-甲基-8-羟基喹啉根)合铝、三(8-羟基喹啉根)合镓、双(10-羟基苯并[h]喹啉根)合铍、双

(10-羟基苯并[h]喹啉根)合锌、氯·双(2-甲基-8-羟基喹啉根)合镓、双(2-甲基-8-羟基喹啉根)(邻甲酚根)合镓、双(2-甲基-8-羟基喹啉根)(1-萘酚根)合铝和双(2-甲基-8-羟基喹啉根)(2-萘酚根)合镓。

含氮的五元环衍生物优选是噁唑衍生物、噻唑衍生物、噁二唑衍生物、噻二唑衍生物和三唑衍生物。衍生物的具体例子包括2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噁唑、二甲基-POPPOP、2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噻唑、2,5-双(1-苯基)-1,3,4-噁二唑、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4''-联苯基)-1,3,4-噁二唑、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噁二唑、1,4-双[2-(5-苯基噁二唑基)]苯、1,4-双[2-(5-苯基噻二唑基)-4-叔丁基苯]、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4''-联苯基)-1,3,4-噻二唑、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-噻二唑、1,4-双[2-(5-苯基噻二唑基)]苯、2-(4'-叔丁基苯基)-5-(4''-联苯基)-1,3,4-三唑、2,5-双(1-萘基)-1,3,4-三唑和1,4-双[2-(5-苯基三唑基)]苯。

在本发明的有机EL器件中,除由通式(I)-(IV)中的任一个表示的化合物以外,发光层可包含至少一种选自发光材料、掺杂材料、空穴注入材料和电子注入材料的物质。为了提高根据本发明制造的有机EL器件对于温度、湿度、气氛和其它条件的稳定性,可以用保护层涂敷器件的表面。或者,可以用硅油、树脂或相似材料保护整个器件。

包括在本发明有机EL器件中的阳极优选由功函高于4eV的导电材料形成。导电材料的例子包括碳、铝、钒、铁、钴、镍、钨、银、金、铂、钇、其合金、金属氧化物如用于ITO基材或NESA基材的氧化锡和氧化铟以及有机导电树脂如聚噻吩和聚吡咯。包括在本发明有机EL器件中的阴极优选由功函小于4eV的导电材料形成。不对导电材料施加特定的限制,和例子包括镁、钙、锡、铅、钛、钇、锂、钕、锰、铝、氟化锂及其合金。不对合金的类型施加特定的限制,和合金的典型例子包括镁/银、镁/铟和锂/铝。根据气相淀积源的温度、气氛、真空度或其它因素适当地调节合金组成。根据需要,阳极和阴极中的每一个可以由两个或多个层组成。

为了从有机EL器件有效地发射光,器件的至少一个表面优选地在

发射光的波长区域内是足够透明的。优选地，基材也是透明的。通过气相淀积、溅射或类似方法从上述导电材料生产这样的透明电极，从而使得能够保证预定的透明度。电极的发光表面的透光度优选为 10% 或更大。不对基材的材料施加特定的限制，只要基材具有合适的机械和热强度以及透明度。基材材料的例子包括玻璃基材和透明树脂膜。透明树脂膜的具体例子包括聚乙烯、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、乙烯-乙醇共聚物、聚丙烯、聚苯乙烯、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(氯乙烯)、聚(乙醇)、聚(乙醇缩丁醛)、尼龙、聚醚-醚酮、聚砜、聚醚砜、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、聚(氯乙烯)、四氟乙烯-乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚(氯三氟乙烯)、聚(偏 1,1-二氟乙烯)、聚酯、聚碳酸酯、聚氨酯、聚酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺和聚丙烯。

可以通过任何干成膜方法如真空气相淀积、溅射和等离子体离子镀敷以及湿成膜方法如旋涂、浸涂和流动涂敷来形成本发明的有机 EL 器件的每个组成层。尽管不对膜厚度施加特定的限制，但是必需适当地控制膜厚度。当厚度过大时，必须施加大的电压以得到预定的光输出，由此降低了效率，而当厚度太小时，会产生针孔和其它缺陷。在此情况下，即使施加电场也不能达到足够的发射亮度。一般情况下，厚度优选为 5nm-10 μ m，更优选 10nm-0.2 μ m。

在采用湿成膜方法的情况下，将用于形成每个层的材料溶于或分散于适当的溶剂如乙醇、氯仿、四氢呋喃或二噁烷中，并从溶液或分散体形成薄膜。可以使用任何合适的溶剂。为了提高成膜能力和防止膜中的针孔产生，可以将合适的树脂或添加剂引入任何有机薄膜层中。可采用的树脂的例子包括绝缘树脂如聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚芳基化合物、聚酯、聚酰胺、聚氨酯、聚砜、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(丙烯酸甲酯)和纤维素；其共聚物；光导树脂如聚-N-乙烯基吡啶和聚硅烷；和导电树脂如聚噻吩和聚吡咯。添加剂的例子包括抗氧化剂、UV 吸收剂和增塑剂。

如上所述，通过从本发明的有机 EL 器件材料生产有机 EL 器件中

的有机薄膜层,生产出的 EL 器件显示长的使用寿命和可以在高发射效率下发射高颜色纯度的蓝色光。

本发明的有机 EL 器件可以用作在墙壁上安装的平板电视机的平板显示器中使用的平面发光器件;用于复印机、打印机、液晶显示器的背侧光、指示器等的光源;显示屏;信号灯等,除有机 EL 器件以外,本发明的材料也可用于电子照相敏化剂、光电转化器件、太阳能电池、图像传感器等。

以下通过实施例更详细描述本发明,该实施例不应当解释为将本发明限制于这些实施例。

合成实施例 1(化合物(1)的合成)

在氩气流下,将 6,12-二溴蒽(3.8g,10mmol)、N-苯基-2-萘基胺(5.4g,25mmol)、乙酸钨(0.03g,1.5mol%)、三叔丁基膦(0.06g,3mol%)、叔丁氧基钠(2.4g,25mmol)和无水甲苯(100mL)加入到装配有冷凝器的 300mL 三颈烧瓶中,并将混合物在 100℃下搅拌加热过夜。在反应完成之后,通过过滤收集沉淀的晶体,随后用甲苯(50mL)和甲醇(100mL)洗涤,以由此得到 6.4g 淡黄色粉末。粉末通过 NMR 谱(参见图 1)和 FD-MS(场解吸质谱)而鉴定为化合物(1)(收率:98%)。

通过傅里叶变换 NMR 光谱仪(R-1900(90MHz),Hitachi,Ltd.的产品)获得 NMR 谱(溶剂:CDCl₃)。

合成实施例 2(化合物(2)的合成)

在氩气流下,将 6,12-二溴蒽(3.8g,10mmol)、4-甲基二苯基胺(4.5g,25mmol)、乙酸钨(0.03g,1.5mol%)、三叔丁基膦(0.06g,3mol%)、叔丁氧基钠(2.4g,25mmol)和无水甲苯(100mL)加入到装配有冷凝器的 300mL 三颈烧瓶中,并将混合物在 100℃下搅拌加热过夜。在反应完成之后,通过过滤收集沉淀的晶体,随后用甲苯(50mL)和甲醇(100mL)洗涤,以由此得到 5.4g 淡黄色粉末。粉末通过 NMR 谱(参见图 2)和 FD-MS 而鉴定为化合物(2)(收率:92%)。在与用于合成实施例 1 相同的条件下获得 NMR 谱。

合成实施例 3(化合物(5)的合成)

在氩气流下, 将 6,12-二溴蒽 (3.8g, 10mmol)、p,p'-二甲苯基胺 (4.9g, 25mmol)、乙酸钇 (0.03g, 1.5mol%)、三叔丁基膦 (0.06g, 3mol%)、叔丁氧基钠 (2.4g, 25mmol) 和无水甲苯 (100mL) 加入到装配有冷凝器的 300mL 三颈烧瓶中和将混合物在 100℃ 下搅拌加热过夜。在反应完成之后, 通过过滤收集沉淀的晶体, 随后用甲苯 (50mL) 和甲醇 (100mL) 洗涤, 以由此得到 5.7g 淡黄色粉末。粉末通过 NMR 谱 (参见图 3) 和 FD-MS 而鉴定为化合物 (5) (收率: 93%)。在与用于合成实施例 1 相同的条件下获得 NMR 谱。

合成实施例 4 (化合物 (6) 的合成)

在氩气流下, 将 6,12-二溴蒽 (3.8g, 10mmol)、m,m'-二甲苯基胺 (4.9g, 25mmol)、乙酸钇 (0.03g, 1.5mol%)、三叔丁基膦 (0.06g, 3mol%)、叔丁氧基钠 (2.4g, 25mmol) 和无水甲苯 (100mL) 加入到装配有冷凝器的 300mL 三颈烧瓶中, 和将混合物在 100℃ 下搅拌加热过夜。在反应完成之后, 通过过滤收集沉淀的晶体, 随后用甲苯 (50mL) 和甲醇 (100mL) 洗涤, 以由此得到 5.5g 淡黄色粉末。粉末通过 NMR 谱 (参见图 4) 和 FD-MS 而鉴定为化合物 (6) (收率: 89%)。在与用于合成实施例 1 相同的条件下获得 NMR 谱。

合成实施例 5 (化合物 (8) 的合成)

在氩气流下, 将 6,12-二溴蒽 (3.8g, 10mmol)、4-乙基二苯基胺 (4.9g, 25mmol)、乙酸钇 (0.03g, 1.5mol%)、三叔丁基膦 (0.06g, 3mol%)、叔丁氧基钠 (2.4g, 25mmol) 和无水甲苯 (100mL) 加入到装配有冷凝器的 300mL 三颈烧瓶中, 和将混合物在 100℃ 下搅拌加热过夜。在反应完成之后, 通过过滤收集沉淀的晶体, 随后用甲苯 (50mL) 和甲醇 (100mL) 洗涤, 以由此得到 5.7g 淡黄色粉末。粉末通过 NMR 谱 (参见图 5) 和 FD-MS 而鉴定为化合物 (8) (收率: 92%)。在与用于合成实施例 1 相同的条件下获得 NMR 谱。

合成实施例 6 (化合物 (9) 的合成)

在氩气流下, 将 6,12-二溴蒽 (3.8g, 10mmol)、4-异丙基二苯基胺 (5.2g, 25mmol)、乙酸钇 (0.03g, 1.5mol%)、三叔丁基膦

(0.06g, 3mol%)、叔丁氧基钠(2.4g, 25mmol)和无水甲苯(100mL)加入到装配有冷凝器的 300mL 三颈烧瓶中, 并将混合物在 100℃下搅拌加热过夜。在反应完成之后, 通过过滤收集沉淀的晶体, 随后用甲苯(50mL)和甲醇(100mL)洗涤, 以由此得到 6.3g 淡黄色粉末。粉末通过 NMR 谱(参见图 6)和 FD-MS 而鉴定为化合物(9)(收率: 98%)。在与用于合成实施例 1 相同的条件下获得 NMR 谱。

合成实施例 7(化合物(10)的合成)

在氩气流下, 将 6,12-二溴蒽(3.8g, 10mmol)、4-叔丁基二苯基胺(5.6g, 25mmol)、乙酸钡(0.03g, 1.5mol%)、三叔丁基膦(0.06g, 3mol%)、叔丁氧基钠(2.4g, 25mmol)和无水甲苯(100mL)加入到装配有冷凝器的 300mL 三颈烧瓶中, 并将混合物在 100℃下搅拌加热过夜。在反应完成之后, 通过过滤收集沉淀的晶体, 随后用甲苯(50mL)和甲醇(100mL)洗涤, 以由此得到 5.3g 淡黄色粉末。粉末通过 NMR 谱(参见图 7)和 FD-MS 而鉴定为化合物(10)(收率: 79%)。在与用于合成实施例 1 相同的条件下获得 NMR 谱。

合成实施例 8(化合物(11)的合成)

在氩气流下, 将 6,12-二溴蒽(3.8g, 10mmol)、4-异丙基苯基对甲苯基胺(5.6g, 25mmol)、乙酸钡(0.03g, 1.5mol%)、三叔丁基膦(0.06g, 3mol%)、叔丁氧基钠(2.4g, 25mmol)和无水甲苯(100mL)加入到装配有冷凝器的 300mL 三颈烧瓶中, 并将混合物在 100℃下搅拌加热过夜。在反应完成之后, 通过过滤收集沉淀的晶体, 随后用甲苯(50mL)和甲醇(100mL)洗涤, 以由此得到 6.0g 淡黄色粉末。粉末通过 NMR 谱(参见图 8)和 FD-MS 而鉴定为化合物(11)(收率: 89%)。在与用于合成实施例 1 相同的条件下获得 NMR 谱。

合成实施例 9(化合物(12)的合成)

在氩气流下, 将 6,12-二溴蒽(3.8g, 10mmol)、4-二异丙基苯基胺(6.3g, 25mmol)、乙酸钡(0.03g, 1.5mol%)、三叔丁基膦(0.06g, 3mol%)、叔丁氧基钠(2.4g, 25mmol)和无水甲苯(100mL)加入到装配有冷凝器的 300mL 三颈烧瓶中, 并将混合物在 100℃下搅拌加

热过夜。在反应完成之后,通过过滤收集沉淀的晶体,随后用甲苯(50mL)和甲醇(100mL)洗涤,以因此得到6.9g淡黄色粉末。粉末通过NMR谱(参见图9)和FD-MS而鉴定为化合物(12)(收率:95%)。在与用于合成实施例1相同的条件下获得NMR谱。

合成实施例10(化合物(14)的合成)

在氩气流下,将6,12-二溴蒽(3.8g,10mmol)、二-2-萘基胺(6.7g,25mmol)、乙酸钨(0.03g,1.5mol%)、三叔丁基膦(0.06g,3mol%)、叔丁氧基钠(2.4g,25mmol)和无水甲苯(100mL)加入到装配有冷凝器的300mL三颈烧瓶中,并将混合物在100℃下搅拌加热过夜。在反应完成之后,通过过滤收集沉淀的晶体,随后用甲苯(50mL)和甲醇(100mL)洗涤,以由此得到7.2g淡黄色粉末。粉末通过NMR谱(参见图10)和FD-MS而鉴定为化合物(14)(收率:94%)。在与用于合成实施例1相同的条件下获得NMR谱。

合成实施例11(化合物(19)的合成)

在氩气流下,将6,12-二溴蒽(3.8g,10mmol)、4-(二对甲苯基氨基)苯基硼酸(7.9g,25mmol)、四(三苯基膦)合钨(0.17g,1.5mol%)、碳酸钠水溶液(30mL,60mmol,2M)和甲苯(60mL)加入到装配有冷凝器的300mL三颈烧瓶中,并将混合物在100℃下搅拌加热过夜。在反应完成之后,通过过滤收集沉淀的晶体,随后用甲苯(50mL)和甲醇(100mL)洗涤,以由此得到7.3g淡黄色粉末。粉末通过NMR谱(参见图11)和FD-MS而鉴定为化合物(19)(收率:95%)。在与用于合成实施例1相同的条件下获得NMR谱。

实施例1

在玻璃基材(25×75×1.1mm)上形成氧化铟锡透明电极(厚度:120nm)。将玻璃基材通过UV射线辐射而在臭氧气氛中清洁,并放入真空淀积设备中。

在透明电极上,按顺序气相淀积用作空穴注入层(厚度:60nm)的N',N''-双[4-(二苯基氨基)苯基]-N',N''-二苯基乙烯基-4,4'-二胺、用作空穴输送层(厚度:20nm)的N,N,N',N''-四(4-联苯基)-4,4'-联苯胺,随

后在其上同时气相淀积 10,10'-双[1,1',4',1'']三联苯-2-基-9,9'-联萸和上述化合物(2) (按重量 40:2), 以由此形成发光层(厚度:40nm)。

随后, 淀积用作电子注入层(厚度:10nm)的三(8-羟基喹啉根)合铝, 随后按顺序气相淀积氟化锂(厚度:1nm)和铝(厚度:150nm)。氟化锂/铝膜用作阴极。因此, 制造出有机 EL 器件。

当在施加电压下测试这样制造的有机 EL 器件时, 在 6V 的电压和 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下观察到发射亮度为 $410\text{cd}/\text{m}^2$ (最大峰值发射波长:457nm) 的蓝色光发射。当在电压施加(DC)下, 于 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 的初始亮度下连续测试 EL 器件时, 发现半衰期时间为 2160 小时。

实施例 2

重复实施例 1 的程序, 区别在于使用化合物(5)代替化合物(2), 以由此制造出有机 EL 器件。

当在施加电压下测试这样制造的有机 EL 器件时, 在 6.5V 的电压和 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下观察到发射亮度为 $596\text{cd}/\text{m}^2$ (最大峰值发射波长:463nm) 的蓝色光发射。当在电压施加下采用与实施例 1 相似的方式连续测试 EL 器件时, 发现半衰期时间为 3880 小时。

实施例 3

重复实施例 1 的程序, 区别在于使用化合物(11)代替化合物(2), 以由此制造出有机 EL 器件。

当在施加电压下测试这样制造的有机 EL 器件时, 在 6.3V 的电压和 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下观察到发射亮度为 $594\text{cd}/\text{m}^2$ (最大峰值发射波长:462nm) 的蓝色光发射。当在电压施加下采用与实施例 1 相似的方式连续测试 EL 器件时, 发现半衰期时间为 4590 小时。

对比例 1

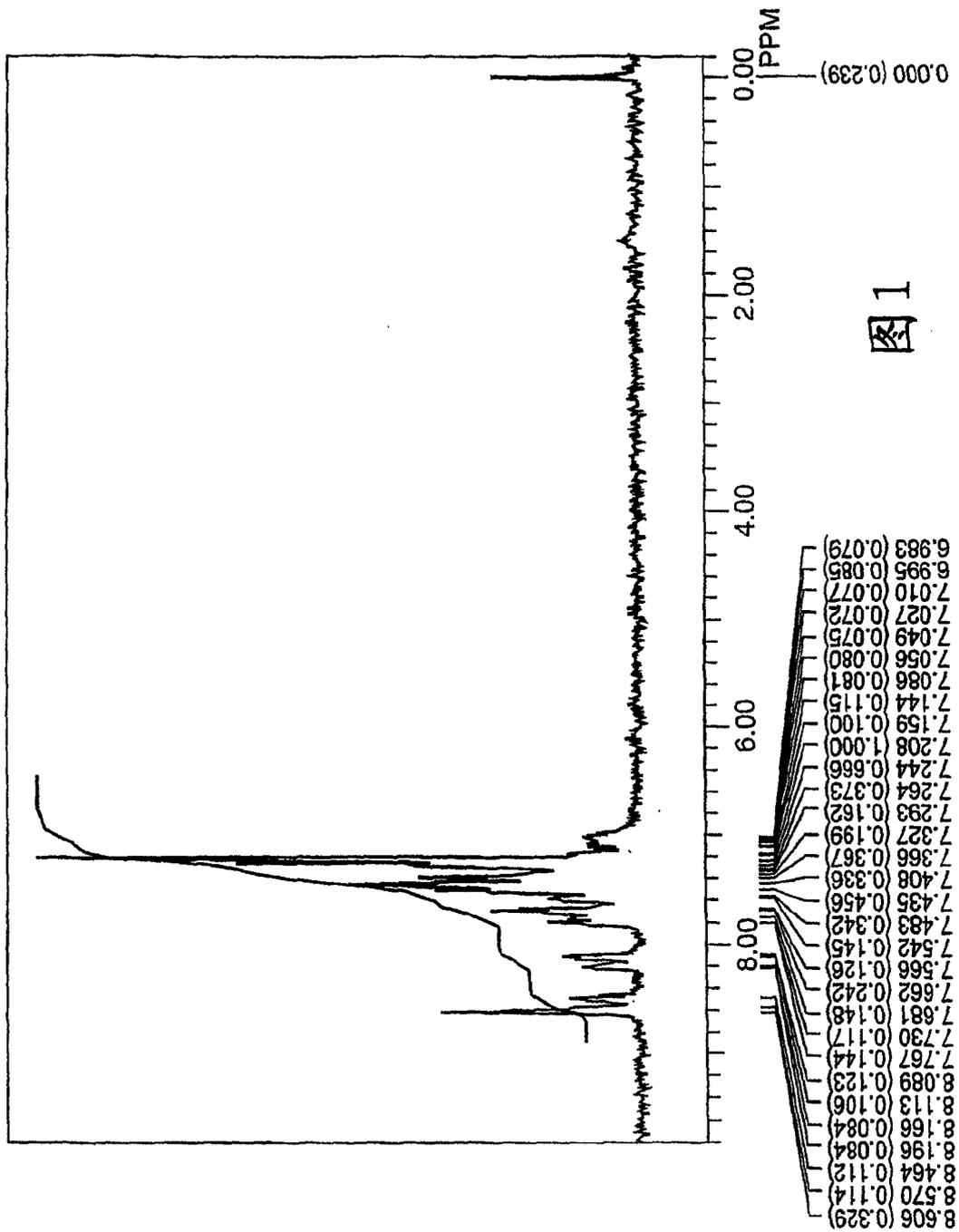
重复实施例 1 的程序, 区别在于使用 6,12-双(二苯基氨基)蒽代替化合物(2), 以由此制造出有机 EL 器件。

当在施加电压下测试这样制造的有机 EL 器件时, 在 6.2V 的电压和 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下观察到发射亮度为 $311\text{cd}/\text{m}^2$ (最大峰值发射波长:451nm) 的蓝色光发射。当在电压施加下采用与实施例 1 相似的方式

式连续测试 EL 器件时，发现半衰期时间为 1000 小时。

工业实用性

包含用作发光材料的本发明有机 EL 器件材料的有机 EL 器件通过施加低电压而达到足够实际使用的发射亮度。器件也达到高发射效率和具有长使用寿命，即在长时间使用期间内不会严重地劣化。



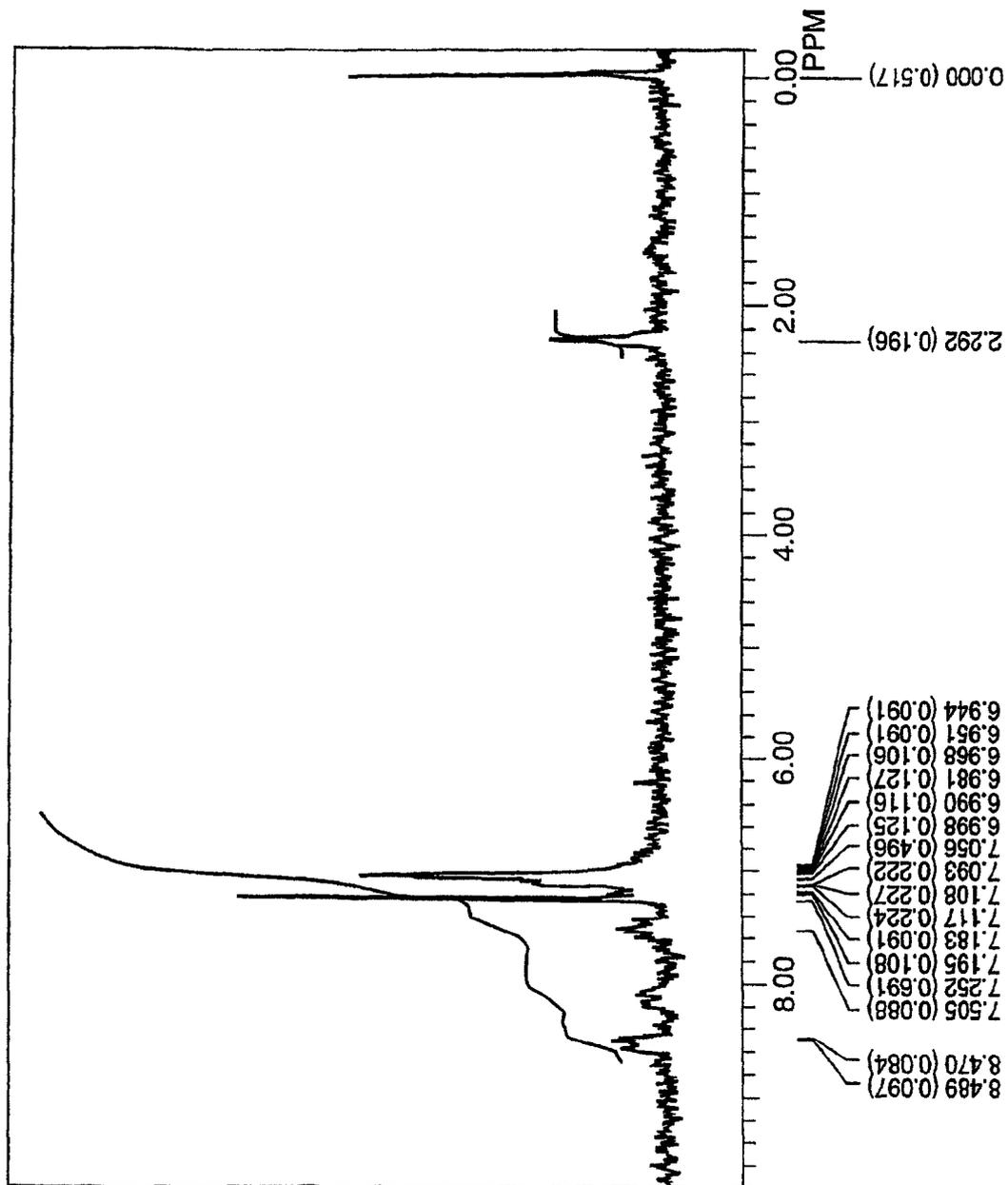


图 2

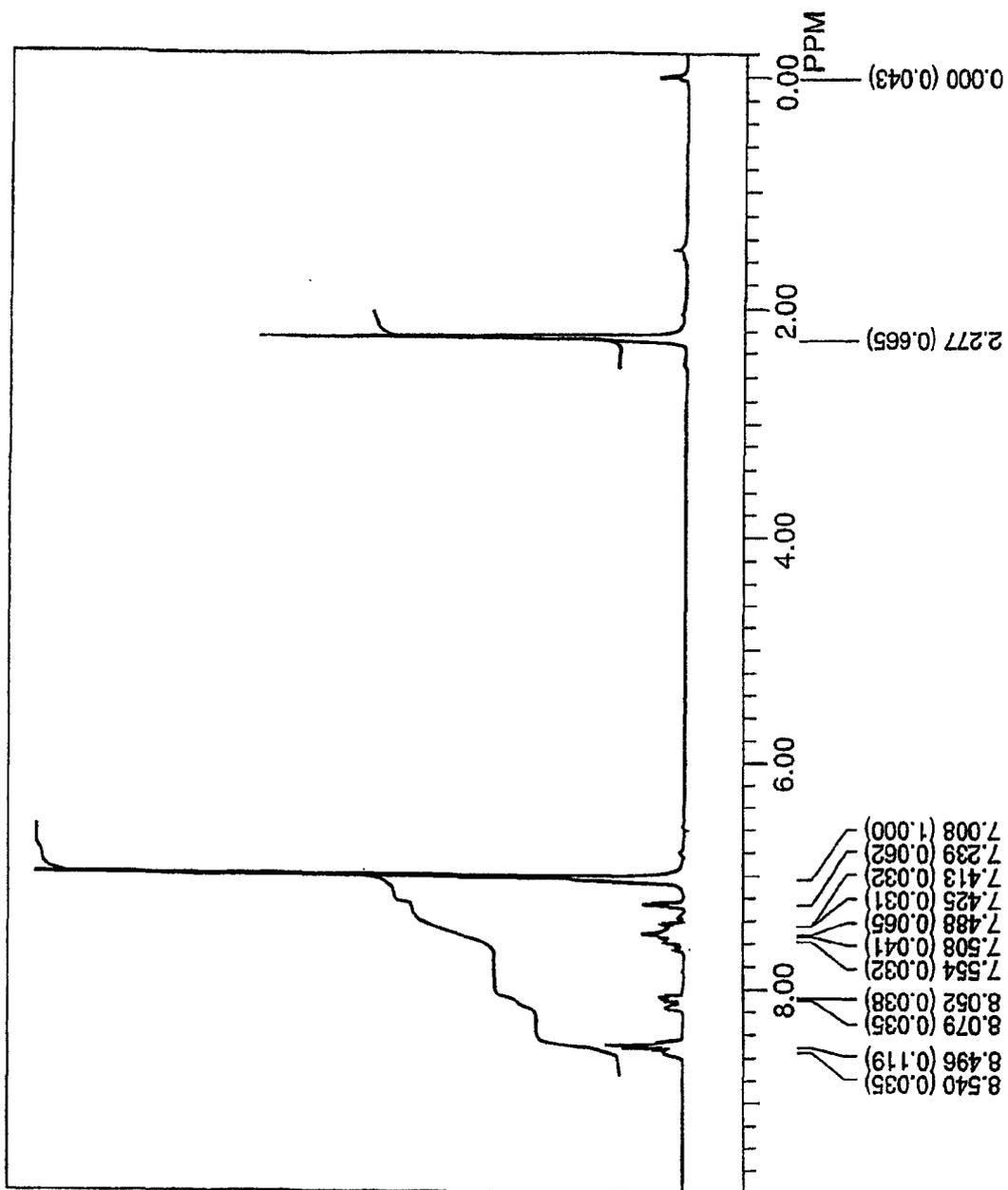


图 3

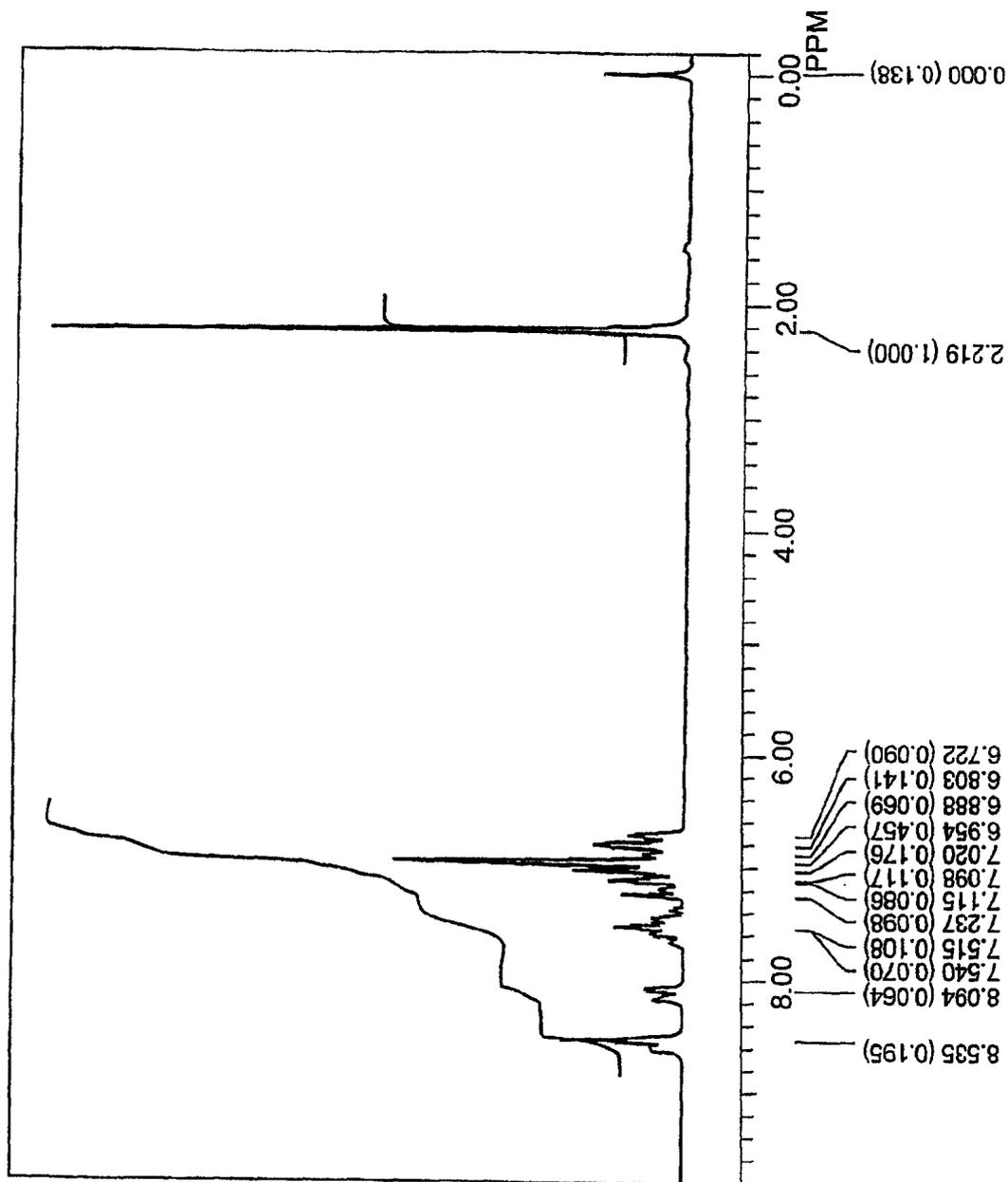


图 4

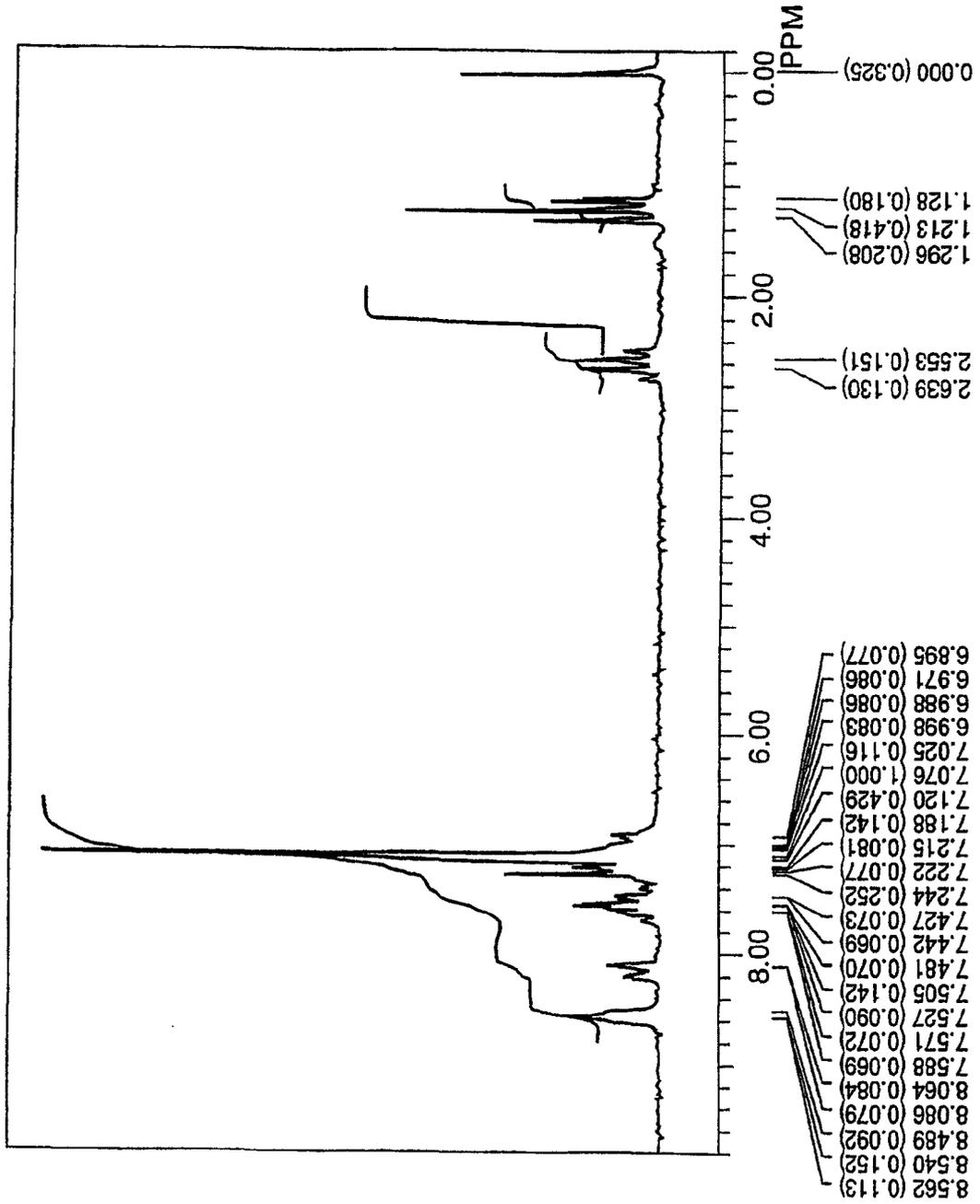


图 5

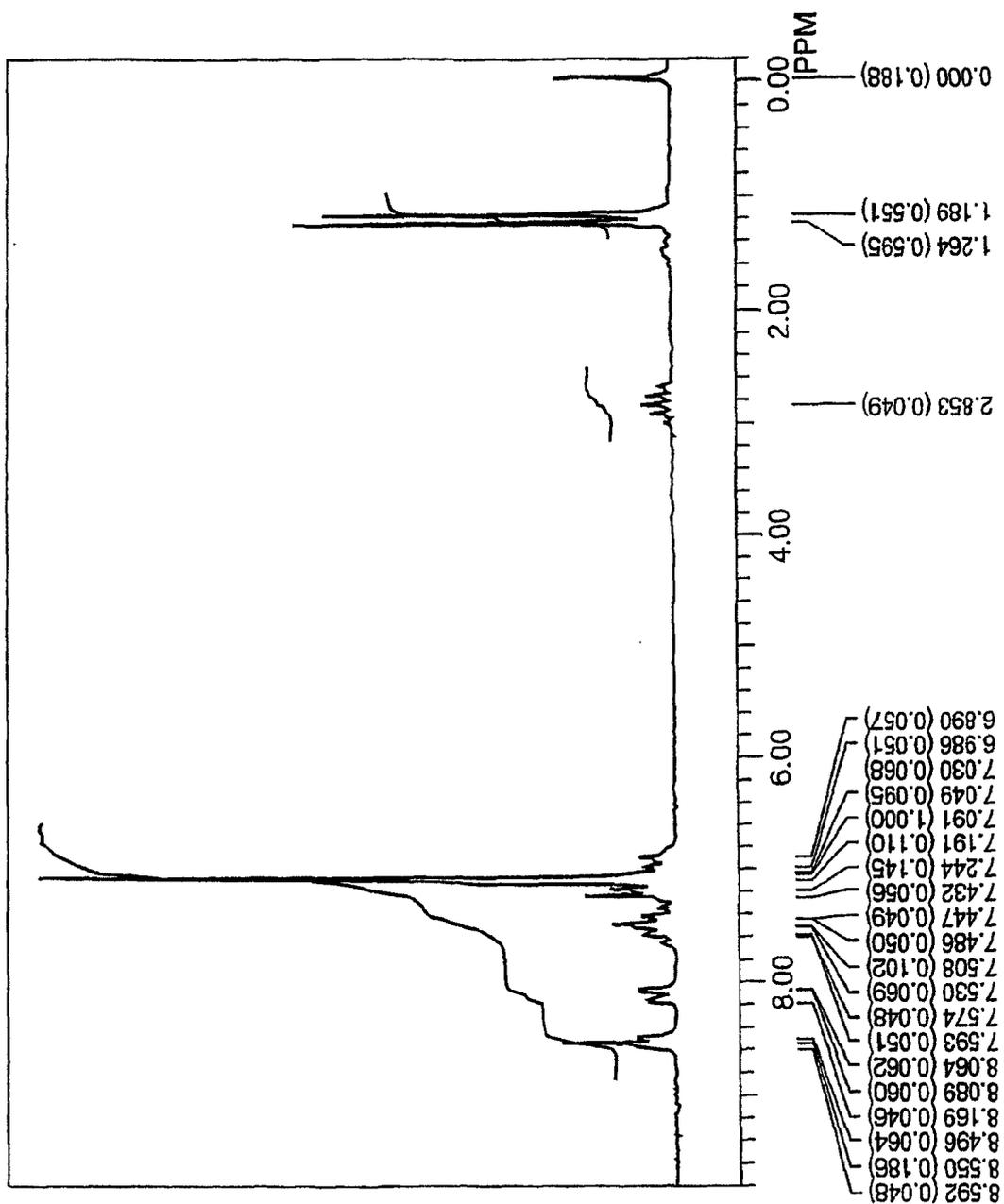


图 6

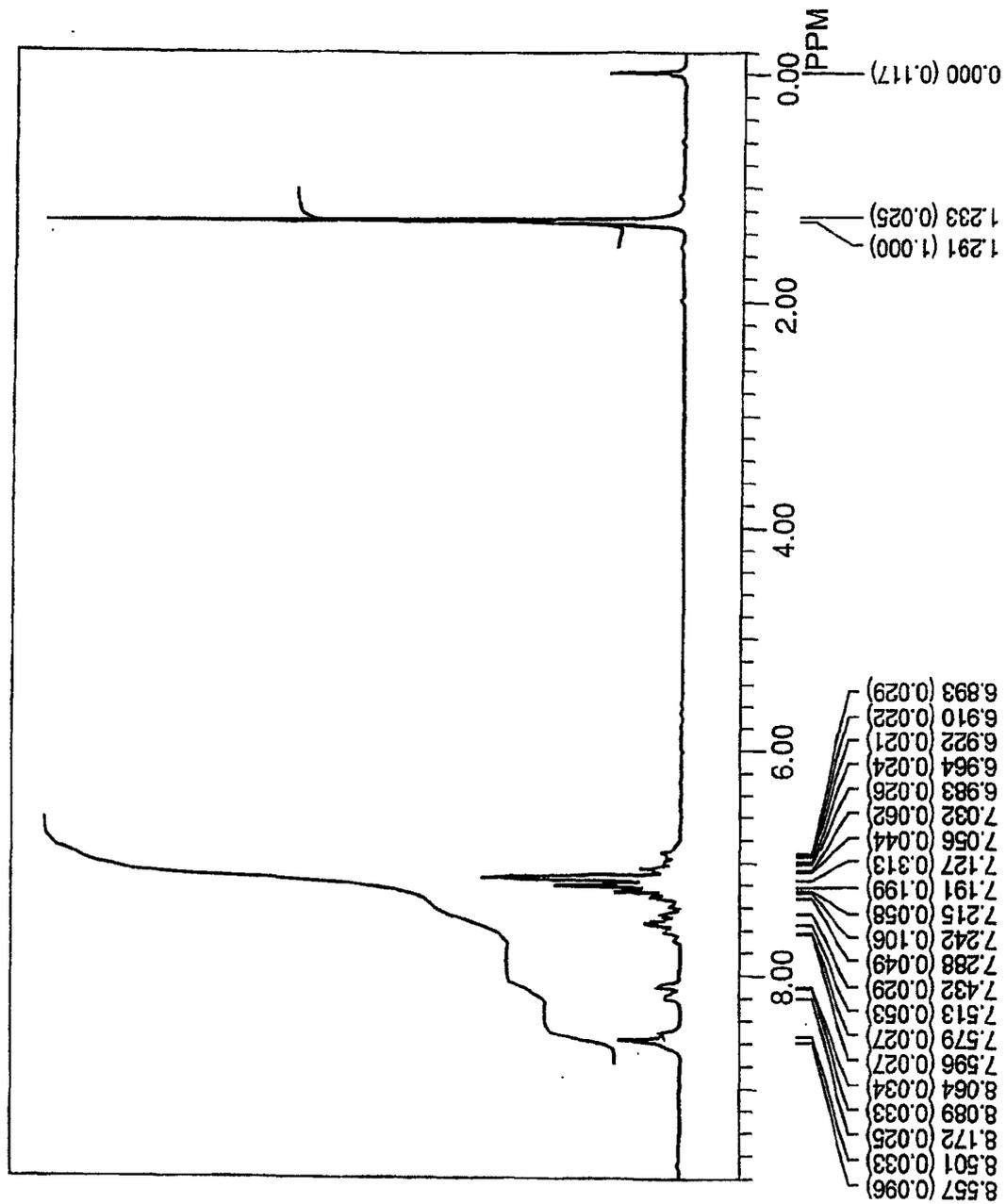
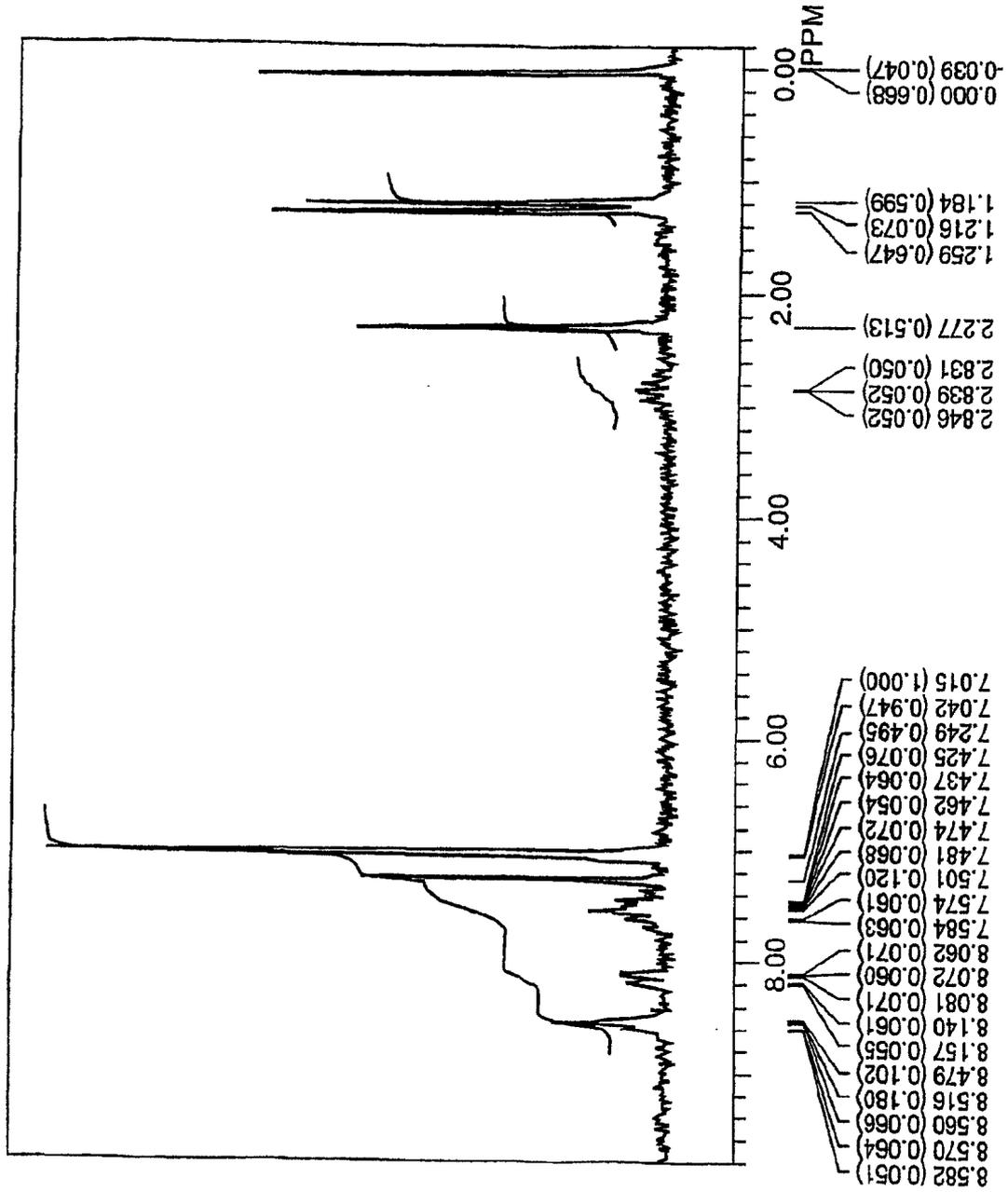


图 7



8

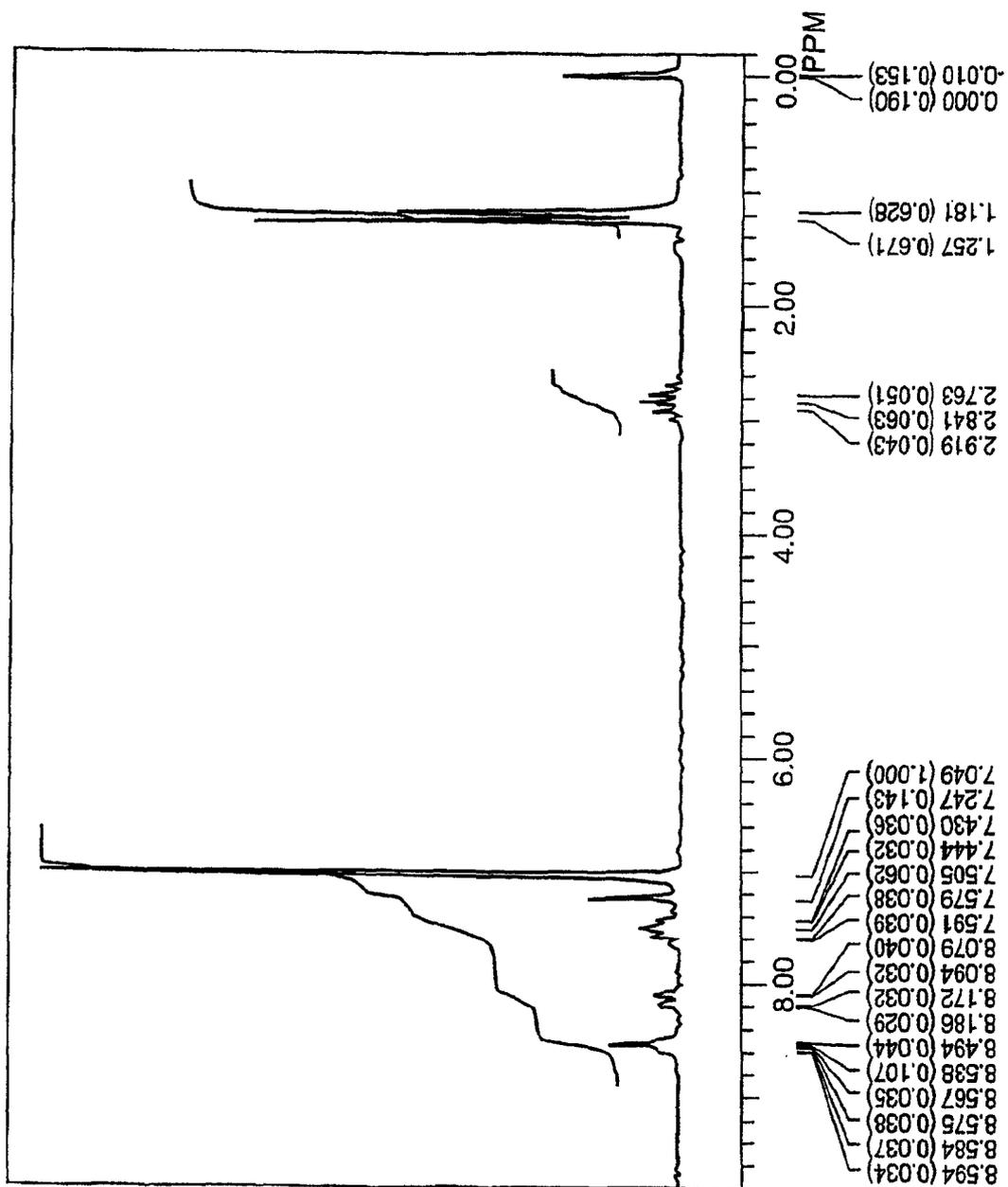


图 9

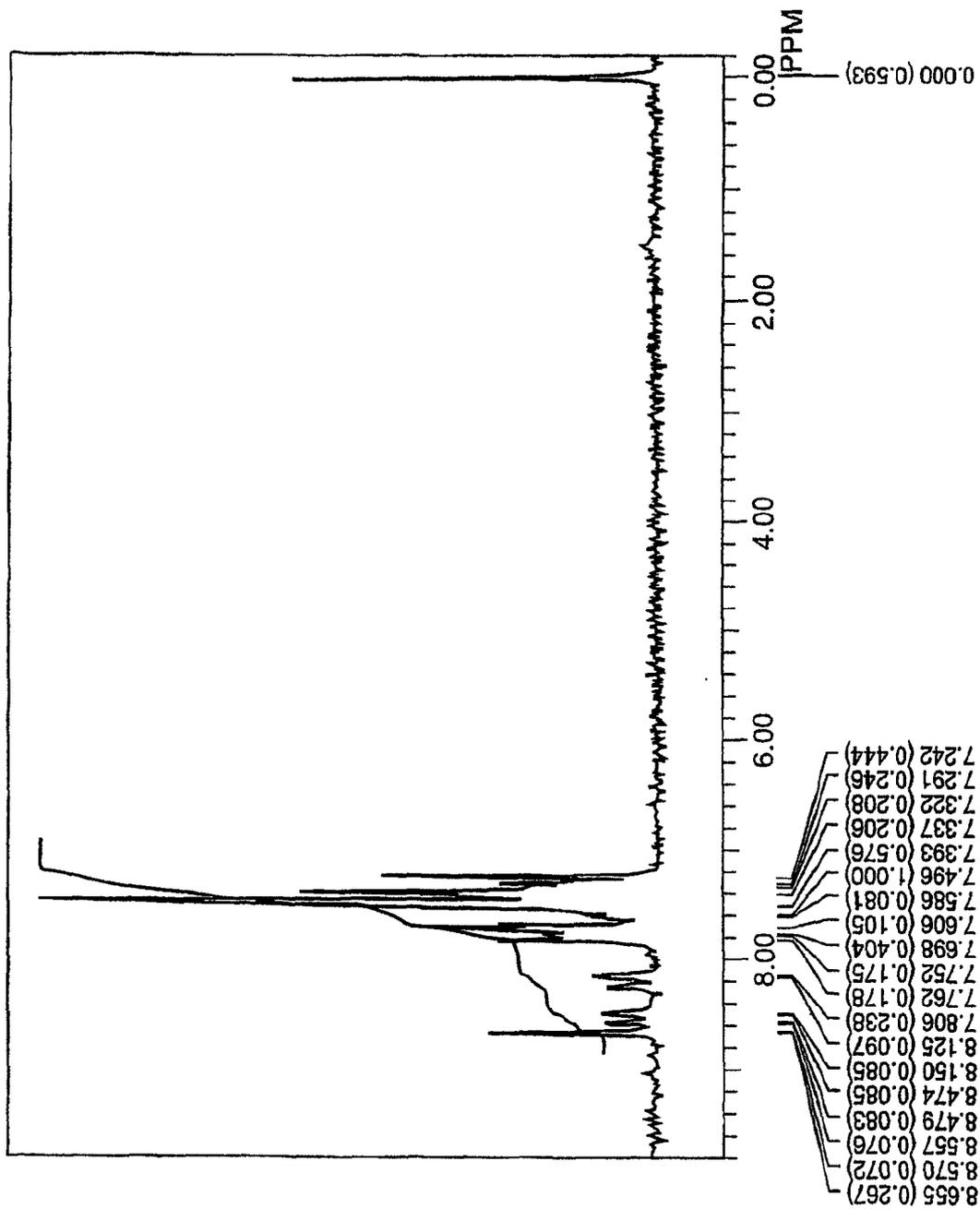


图 10

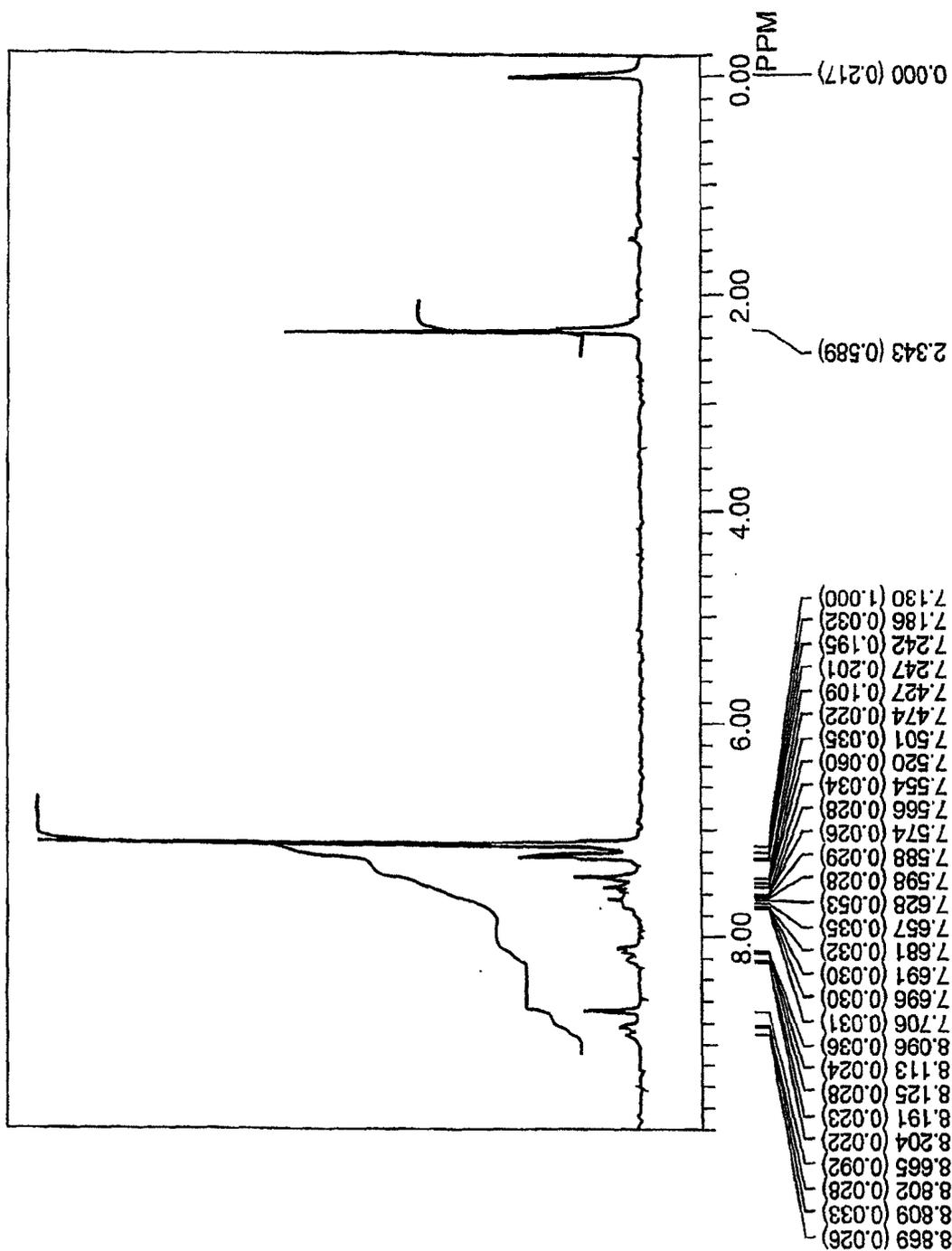


图 11

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的材料和使用该材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN100343359C	公开(公告)日	2007-10-17
申请号	CN200380103100.7	申请日	2003-10-20
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	舟桥正和		
发明人	舟桥正和		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0058 H05B33/14 C09K2211/1014 H01L51/0071 H01L51/006 H01L51/5012 C09K11/06 H01L51/0054 C09K2211/1011 Y10S428/917		
优先权	2002327956 2002-11-12 JP		
其他公开文献	CN1711334A		
外部链接	Espacenet	SIPO	

摘要(译)

本发明提供由具有特定结构的芳族胺衍生物组成的有机电致发光器件材料，在该特定结构中胺部分连接到部分；含有阴极、阳极和一个或多个位于阴极和阳极之间的有机薄膜层的有机电致发光器件，有机薄膜层至少包括发光层，其中至少一个有机薄膜层包含形式为单一组分材料或多个组分混合物的有机电致发光器件材料。有机电致发光器件材料和包含该材料的有机电致发光器件达到长使用寿命和可以在高发射效率下发射高颜色纯度的蓝色光。

