

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/54 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410081027.4

[45] 授权公告日 2009年4月22日

[11] 授权公告号 CN 100481575C

[22] 申请日 2004.9.30
 [21] 申请号 200410081027.4
 [30] 优先权
 [32] 2003.9.30 [33] JP [31] 2003-342592
 [73] 专利权人 三洋电机株式会社
 地址 日本大阪府
 [72] 发明人 浜田祐次 齐藤伸郎 西村和树
 神野浩
 [56] 参考文献
 CN1362746A 2002.8.7
 US5281489A 1994.1.25
 审查员 陈 彬

[74] 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司
 代理人 龙 淳 邸万杰

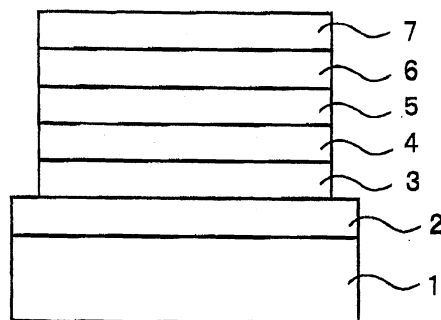
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

[54] 发明名称

有机电致发光器件以及有机电致发光器件用有机化合物

[57] 摘要

本发明涉及有机电致发光器件，它在空穴注入电极和电子注入电极之间设有发光层，该发光层为蓝色发光层，该蓝色发光层含有基质材料、发光性掺杂剂以及补充基质材料载流子迁移的辅助掺杂剂。当基质材料为电子传输性材料时，辅助掺杂剂具有绝对值小于基质材料的最高占有轨道(HOMO)能级，并具有高于基质材料的空穴迁移度。



1. 有机电致发光器件，它在空穴注入电极和电子注入电极之间设有发光层，其特征在于，

所述发光层为蓝色发光层，所述蓝色发光层含有基质材料、发光性掺杂剂、以及为补充所述基质材料载流子迁移的辅助掺杂剂，

所述基质材料为电子迁移性材料时，所述辅助掺杂剂使用空穴迁移性材料；所述基质材料为空穴迁移性材料时，所述辅助掺杂剂使用电子迁移性材料。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述辅助掺杂剂所用的空穴迁移性材料，具有绝对值小于所述基质材料的最高占有轨道（HOMO）能级，并具有高于所述基质材料的空穴迁移度。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述辅助掺杂剂所用的电子迁移性材料，具有绝对值大于所述基质材料的最低空轨道（HOMO）能级，并具有高于所述基质材料的电子迁移度。

4. 如权利要求 1~3 任一项所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述基质材料为葱衍生物。

5. 如权利要求 1~3 任一项所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述发光性掺杂剂为二萘嵌苯衍生物、噁二唑衍生物或葱衍生物。

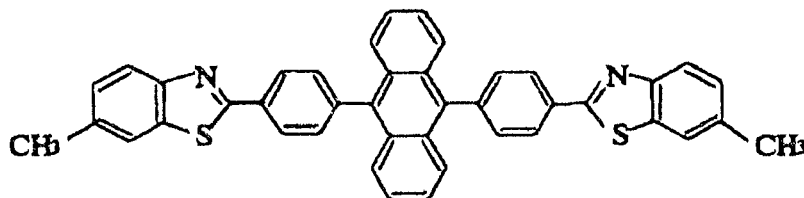
6. 如权利要求 1~3 任一项所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述辅助掺杂剂为苯胺衍生物。

7. 如权利要求 1~3 任一项所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述辅助掺杂剂为仅包含所述蓝色发光层厚度方向的部分区域。

8. 如权利要求 1~3 任一项所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述蓝色发光层的发光峰波长在 450nm~520nm 的范围内。

9. 有机电致发光器件用有机化合物，其特征在于，含有以下述结构式（1）表示的蒽衍生物

化学结构式 1



DBzA
(1)

10. 将如权利要求 9 所述的有机化合物用作发光材料的有机电致发光器件。

11. 如权利要求 1~3 任一项所述的有机电致发光器件，其特征在于，将如权利要求 9 所述的有机化合物用作发光性掺杂剂。

有机电致发光器件以及有机电致发光器件用有机化合物

技术领域

本发明涉及有机电致发光器件以及有机电致发光器件用有机化合物，特别涉及具有蓝色发光层的有机电致发光器和可用作蓝色发光材料的有机电致发光器件用有机化合物。

背景技术

有机电致发光器件为从空穴注入电极注入的空穴和从电子注入电极注入的电子在发光层和载流子传输层的界面以及发光层内重新结合而发光的器件，由于它与无机电致发光器件相比，可用低电压驱动，故而近年作为平面显示装置非常引人注目。

在有机电致发光器件中，可通过选择发光材料制成发出适当色光的发光器件，因此可望用于多色和全色显示装置。

有机电致发光器件要求高亮度、高发光效率和高可靠性。在专利文献1（日本特开2000-164362号公报）中，揭示了具有红色发光层或绿色发光层的有机电致发光器件通过在载流子传输层和/或发光层掺杂用于传输载流子或激发能的掺杂剂，改善发光特性和延长使用寿命。

发明内容

然而，上述现有技术未对具有蓝色发光层的有机电致发光器件进行详细研究，因此，人们对具有能提高发光效率和可靠性的蓝色发光层的有机电致发光器件。

本发明的目的在于：提供具有发光效率高、可靠性好的蓝色发光层的有机电致发光器件，以及可用作蓝色发光材料的有机电致发光器件用有机化合物。

本发明为在空穴注入电极和电子注入电极之间设有发光层的有机电致发光器件。其特征为：发光层是蓝色发光层，该蓝色发光层含有基质材料、发光性掺杂剂以及补充基质材料载流子迁移的辅助掺杂剂。

根据本发明，蓝色发光层包括基质材料、发光性掺杂剂和辅助掺杂剂。辅助掺杂剂用于补充基质材料载流子迁移。由于含有辅助掺杂剂，可促进发光层中的载流子迁移，提高载流子重新结合的概率，提高发光效率，增强可靠性。

基质材料是指构成发光层的各种材料中通常占有比率最高的物质，易于使发光层成膜，具有支持发光层膜的作用。因此要求基质材料成膜后是不易结晶、不易产生化学变化的稳定的化合物。并且，在电极间通电时，一般在基质分子内会发生载流子的重新结合，具有使其激发能传输至发光性掺杂剂、使发光性掺杂剂发光的作用。

发光性掺杂剂为具有荧光或者磷光的化合物，接受源自基质分子的激发能，受激失去活性而发光。

辅助掺杂剂具有补充基质材料所具有的载流子传输性，促进向发光层内注入和传输载流子的作用。

当基质材料为电子迁移性材料时，即电子迁移和空穴迁移中优先产生电子迁移的材料时，辅助掺杂剂使用空穴迁移性材料。空穴迁移性材料为电子迁移和空穴迁移中优先产生空穴迁移的材料。反之，当基质材料为空穴迁移性材料时，辅助掺杂剂则使用电子迁移性材料。由于发光层上混合存在着空穴迁移性材料、电子传输性材料这两种具有相反性质的材料，所以使发光层本身呈双极性，即能传输两种载流子。因此增大了发光层内重新结合的概率，提高了发光效率。

用作辅助掺杂剂的空穴迁移性材料优选为具有绝对值小于基质材料的最高占有轨道（HOMO）能级，并具有高于基质材料的空穴迁移度。而用作辅助掺杂剂的电子迁移性材料优选具有绝对值大于基质材料的最低空轨道（LUMO）能级，并具有高于基质材料的电子迁移度。

电子迁移性基质材料可以举出蒽衍生物。此时，如上所述，辅助掺杂剂使用空穴迁移性材料。空穴迁移性辅助掺杂剂可举出苯胺衍生物。且这种情况下可用作发光性掺杂剂可以举出二萘嵌苯衍生物、噻二唑衍生物或者蒽衍生物等。

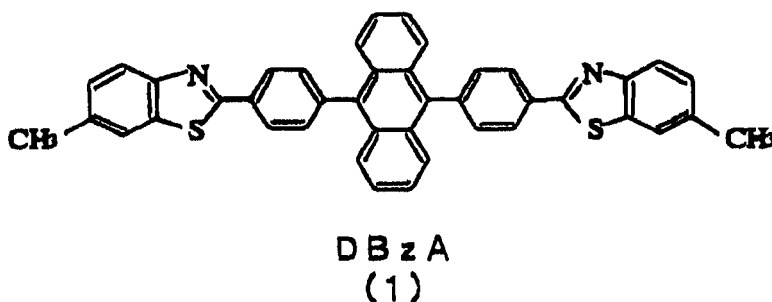
本发明中，辅助掺杂剂可仅包含蓝色发光层厚度方向的部分区域。即，蓝色发光层中含基质材料、发光性掺杂剂和辅助掺杂剂的区域可仅为蓝色发光层厚度方向的部分区域。这时，其它区域中仅含基质材

料和发光性掺杂剂。由于这样限定了含辅助掺杂剂的区域，可使载流子在发光区域高效迁移，提高重新结合的概率，增强发光效果。

本发明中的蓝色发光层的发光峰波长优选在 450nm~520nm 的范围内，发光色优选为蓝色~蓝绿色。

本发明的有机电致发光器件用有机化合物的特征在于，含有以下述结构式 (1) 表示的葱衍生物 (以下有时也称 DBzA)。

化学结构式 1



上述有机化合物可用作有机电致发光器件的发光材料，例如可用上述本发明的发光性掺杂剂。

上述有机化合物可用作蓝色发光材料。

根据本发明，可制成具有良好发光效率和可靠性的蓝色发光层的有机电致发光器件。

附图说明

图 1 为由本发明实施例制成的有机电致发光器件的剖面示意图。

符号说明：

- 1 基板；2 空穴注入电极（阳极）；3 空穴注入层；4 空穴传输层；
5 蓝色发光层；6 电子传输层；7 电子注入电极（阴极）

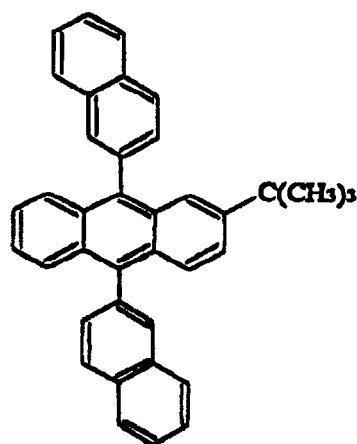
具体实施方式

下面用实施例进一步详细说明本发明，但本发明并不受限于下述实施例，可在不改变其主旨的范围内，适当改变进行实施。

基质材料

在实施例和比较例中，基质材料采用了以下述结构式 (2) 表示的葱衍生物 (以下称 DNA)。

化学结构式 2

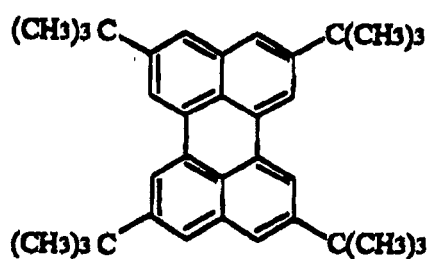
DNA
(2)

基质材料所用的其它蒽衍生物可为用其它取代基替换上述结构式(2)中的 $C(CH_3)_3$ 取代基的物质, 并且也可为改变上述取代基和上述其它取代基的取代位置而得的物质。

发光性掺杂剂

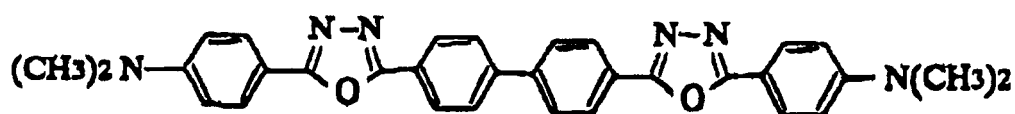
在实施例和比较例中, 发光性掺杂剂采用了上述 DBzA 和下述结构式(3)所示的二萘嵌苯衍生物、以及下述结构式(4)所示的噁二唑衍生物。

化学结构式 3



(3)

化学结构式 4



(4)

发光性掺杂剂所用葱衍生物可为如上所述的 DBzA 中将取代基 CH_3 替换为其它取代基的物质,以及改变上述取代基和上述其它取代基的取代位置而得的物质。

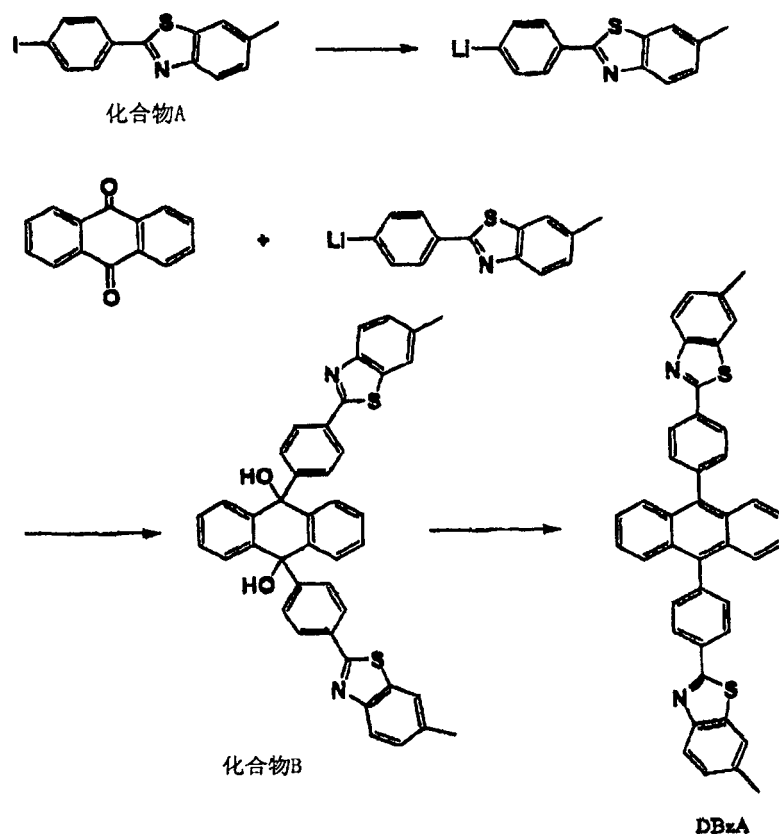
发光性掺杂剂所用二萘嵌苯衍生物可为如上所述的结构式 (3) 所示的二萘嵌苯衍生物中将上述取代基 $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 替换为其它取代基的物质,以及改变上述取代基和其它取代基的取代位置而得的物质。

发光性掺杂剂所用的噁二唑衍生物可为如上所述结构式 (4) 所示的噁二唑衍生物中将取代基 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 替换为其它取代基的物质,以及改变上述取代基和其它取代基的取代位置而得的物质。

DBzA 的合成

DBzA (9,10-二(4-(6-甲基苯并噁唑-2-基)苯基)葱)可根据下式所示反应合成。即,将化合物 A (1-碘-(4-(6-甲基苯并噁唑-2-基)苯基)用作起始原料,用锂取代该化合物 A 的碘,使葱醌与该锂取代物反应生成化合物 B,由该化合物 B 的脱水反应合成为 DBzA。

化学式 5 : DBzA 合成方法的一例



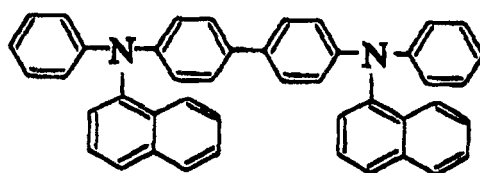
将化合物 A(10g、0.0284mol)放入充氩的玻璃容器内，加入干燥后的甲苯 100ml 搅拌。将溶于己烷的 n-BuLi 以相对于化合物 A 为 1.1 当量的比例加入搅拌。将蒽醌 (2.9g, 0.0139mol) 放入充氩的玻璃容器内，加入干燥后的甲苯 100ml 搅拌。将碘原子被锂取代的化合物 A 缓慢滴入该蒽醌溶液。滴加完毕后，在室温条件下搅拌 24 小时。将反应溶液移至分液漏斗，用稀盐酸和水洗净。将硫酸镁加入有机层进行干燥。分离干燥剂后，减压除去溶剂。用硅胶柱对所得化合物 B 进行精制。将精制后的化合物 B 溶于 300ml 的 THF，然后加入溶于盐酸的氯化锡溶液，在室温下搅拌 12 小时。将反应溶液移至分液漏斗，加入甲苯，然后用稀盐酸和水洗净，再加入硫酸镁进行干燥。分离干燥剂，减压除去溶剂后，将所得 DBzA 用硅胶柱精制。

用质谱 (MALDI-TOFMS) 测定的所得 DBzA 的分子量为 624.214。元素分析结果为 C: 80.8 重量%，H: 4.99 重量%，N: 5.03 重量%，而计算值为 C: 80.74 重量%、H: 4.52 重量%、N: 4.48 重量%。

辅助掺杂剂

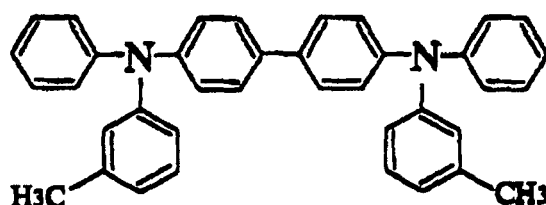
实施例中采用了以下述结构式表示的苯胺衍生物 (NPB, mTPD 及 pTPD)。

化学结构式 6



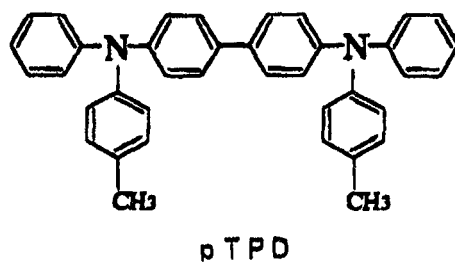
NPB

化学结构式 7



mTPD

化学结构式 8

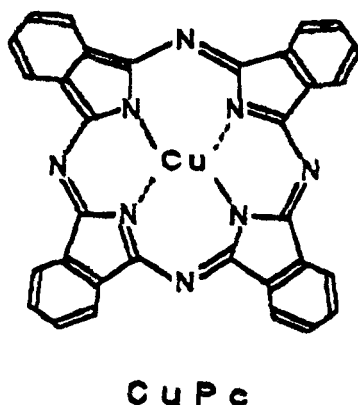


用作辅助掺杂剂的其它苯胺衍生物可采用，例如，以 NPB 结构式为骨架的衍生物。

空穴注入层

在实施例和比较例中，采用了以下述结构式表示的铜酞菁（下称为 CuPc）。

化学结构式 9



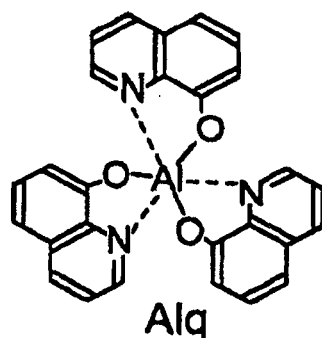
空穴传输层

在实施例和比较例中，使用 NPB 形成空穴传输层。

电子传输层

在实施例和比较例中，采用以下述结构式表示的三(8-羟基喹啉)铝（下称为 Alq）形成电子输送层。

化学结构式 10



上述基质材料和辅助掺杂剂的最高占有轨道（HOMO）能级和空穴迁移度示于表 1 中。

表 1

		HOMO 能级 (ev)	空穴迁移度 (cm ² / Vs)
基质材料	DNA	5.6	10 ⁻⁷
	NPB	5.4	10 ⁻⁴
辅助掺杂剂	mTPD	5.3	10 ⁻³
	pTPD	5.25	10 ⁻³

基质材料 DNA 为电子迁移性材料，辅助掺杂剂 NPB、mTPD 和 pTPD 均为空穴传输性材料。由表 1 可知：上述辅助掺杂剂材料均具有绝对值小于基质材料 DNA 的 HOMO 能级和高于 DNA 的空穴迁移度

实施例 1

如图 1 所示，在玻璃基板 1 上形成由铟锡化合物（下称为 ITO）形成的透明空穴注入电极（阳极）2，在该空穴注入电极 2 上形成由 CuPc 形成的空穴注入层 3（膜厚 10nm）。在该空穴注入层 3 上形成由 NPB 形成的空穴传输层 4（膜厚 75nm）。

在空穴传输层 4 上，形成了在由 DNA 形成的基质材料中含 2.5 重量%的发光性掺杂剂 DBzA，7 重量%的辅助掺杂剂 NPB 的蓝色发光层 5。

在蓝色发光层 5 上，形成了由 Alq 形成的电子传输层 6（膜厚 10nm）。在电子传输层 6 上，形成了由 LiF（膜厚 1nm）和 Al（膜厚 200nm）形成的电子注入电极（阴极）7。

上述各层是在 5×10^{-5} Pa 的真空下用电阻加热的真空蒸镀法形成。

对如上所述制成的有机电致发光器件的发光特性进行了评价。测定了发光亮度为 $500\text{cd}/\text{m}^2$ 时的发光效率、电压和色度。测定结果如表 2 所示。

并测定了恒电流连续发光时的初始辉度半衰期（初始辉度 $500\text{cd}/\text{m}^2$ ），寿命测定结果如表 2 所示。

表 2

	阳极	空穴注入层 (膜厚:nm)	空穴传输层 (膜厚:nm)	蓝色发光层				电子传输层 (膜厚:nm)	阴极 (膜厚:nm)
				膜厚 (nm)	基质材料	发光性 掺杂剂	辅助 掺杂剂		
实施例 1	ITO	CuPc(10)	NPB(75)	10	DNA	式 (1) DBzA (2.5 重量%)	NPB (7 重量%)	Alq(10)	LiF(1)/ Al(200)
比较例 1	ITO	CuPc(10)	NPB(75)	30	DNA	式 (1) DBzA (2.5 重量%)	无	Alq(10)	LiF(1)/ Al(200)

比较例 1

除不含实施例 1 中的蓝色发光层的用作辅助掺杂剂的 NPB 之外，其它与实施例 1 一样，制成有机电致发光器件，与实施例 1 一样进行了评价。评价结果如表 3 所示。

表 3

	发光效率 (cd/A)	电压 (V)	色度		寿命 (小时)
			x	y	
实施例 1	3.5	7.9	0.150	0.135	750
比较例 1	2.6	8.3	0.151	0.134	400

由表 3 所示结果可知：根据本发明，蓝色发光层含辅助掺杂剂的实施例 1 所制有机电致发光器件表现出良好的发光特性，且寿命长，所以获得了良好的可靠性，

如表 4 所示，本实施例的蓝色发光层由第 1 蓝色发光层和第 2 蓝色发光层构成，仅第 1 蓝色发光层含辅助掺杂剂。第 1 发光层含有 7 重量%的 NPB 和 2.5 重量%的 DBzA，其膜厚为 10nm。第 2 蓝色发光层含 2.5 重量%的 DBzA，其膜厚为 30nm。

表 4

	阳极	空穴注入层 (膜厚:nm)	空穴传输层 (膜厚:nm)	第1蓝色发光层				电子传输层 (膜厚:nm)	阴极 (膜厚:nm)
				膜厚 (nm)	基质材料	发光性 掺杂剂	辅助 掺杂剂		
实施例4	ITO	CuPc(10)	NPB(75)	40	DNA	式(1) DBzA (2.5重量%)	NPB (7重量%)	Alq(10)	LiF(1)/ Al(200)
				第2蓝色发光层					
				膜厚 (nm)	基质材料	发光性 掺杂剂	辅助 掺杂剂		
				40	DNA	式(1) DBzA (2.5重量%)	无		

与实施例 1 一样, 对本实施例的蓝色有机电致发光器件的发光特性进行了评价。评价结果如表 5 所示。

表 5

	发光效率 (cd / A)	电压 (V)	色度		寿命 (小时)
			x	y	
实施例 2	5.1	7.1	0.150	0.136	1100

与表 3 所示实施例 1 的结果进行比较可知: 通过如本实施例一样地仅在蓝色发光层厚度方向的部分区域含辅助掺杂剂, 就可提高发光特性和可靠性。发明人认为, 这是由于辅助掺杂剂被限定在发光层中的特定区域, 所以能使载流子在发光区域有效迁移。可提高重新结合的概率。

实施例 3~6 和比较例 2~3

如表 6 所示, 除发光层基质材料采用 DNA, 发光性掺杂剂和辅助掺杂剂按表 6 所示比例含表 6 所示化合物形成各发光层之外, 其它与实施例 1 一样, 制成蓝色发光有机电致发光器件。

实施例 3 中, 蓝色发光层含 2 重量%的结构式为 (3) 的发光性掺杂剂二萘嵌苯衍生物, 含 7 重量%的辅助掺杂剂 NPB。实施例 4 中, 蓝色发光层含 2 重量%的结构式为 (4) 的发光性掺杂剂噁二唑衍生物, 含 7%重量的辅助掺杂剂 NPB。实施例 5 中, 蓝色发光层含 2 重量%的发光性掺杂剂 DBzA, 含 7 重量%的辅助掺杂剂 mTPD。实施例 6 中, 蓝色发光层含 2 重量%的发光性掺杂剂 DBzA, 含 7 重量%的辅助掺杂剂 pTPD。

比较例 2 中, 蓝色发光层含 2 重量%的结构式为 (3) 的发光性掺

杂剂二萘嵌苯衍生物，不含辅助掺杂剂。比较例3中，蓝色发光层含2重量%的结构式为(4)的发光性掺杂剂噁二唑衍生物，不含辅助掺杂剂。

表6

	阳极	空穴注入层 (膜厚:nm)	空穴传输层 (膜厚:nm)	蓝色发光层				电子传输层 (膜厚:nm)	阴极 (膜厚:nm)
				膜厚 (nm)	基质材料	发光性掺杂剂	辅助掺杂剂		
实施例3	ITO	CuPc(10)	NPB(75)	40	DNA	式(3) (2重量%)	NPB (7重量%)	Alq(10)	LiF(1)/ Al(200)
实施例4	ITO	CuPc(10)	NPB(75)	40	DNA	式(4) (2重量%)	NPB (7重量%)	Alq(10)	LiF(1)/ Al(200)
实施例5	ITO	CuPc(10)	NPB(75)	40	DNA	式(1) DBzA (2重量%)	mTPO (7重量%)	Alq(10)	LiF(1)/ Al(200)
实施例6	ITO	CuPc(10)	NPB(75)	40	DNA	式(1) DBzA (2重量%)	pTPO (7重量%)	Alq(10)	LiF(1)/ Al(200)
比较例2	ITO	CuPc(10)	NPB(75)	40	DNA	式(3) (2重量%)	无	Alq(10)	LiF(1)/ Al(200)
比较例3	ITO	CuPc(10)	NPB(75)	40	DNA	式(4) (2重量%)	无	Alq(10)	LiF(1)/ Al(200)

与实施例1一样，对上述各种有机电致发光器件的发光特性及其寿命进行了评价。评价结果如表7所示。

表7

	发光效率 (cd/A)	电压 (V)	色度		寿命 (小时)
			x	y	
实施例3	2.4	8.5	0.151	0.161	300
实施例4	2.1	8.8	0.151	0.18	240
实施例5	4.2	7.6	0.15	0.135	900
实施例6	4.4	7.5	0.15	0.135	980
比较例2	1.8	8.9	0.151	0.16	150
比较例3	1.6	9.3	0.15	0.181	100

根据表7所示结果可知：根据本发明，蓝色发光层含辅助掺杂剂的实施例3~6与比较例2~3相比，显示出良好的发光特性和可靠性。

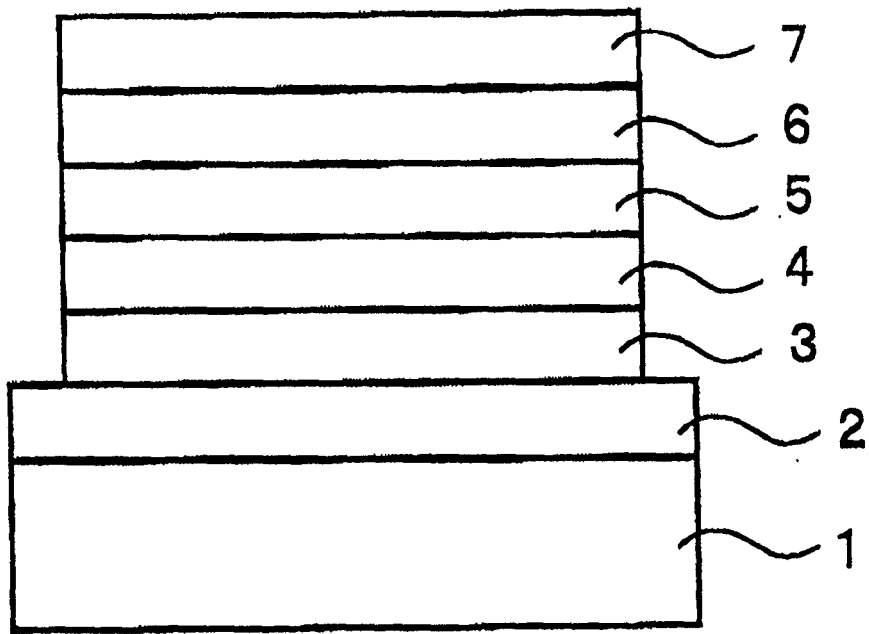


图1

专利名称(译)	有机电致发光器件以及有机电致发光器件用有机化合物		
公开(公告)号	CN100481575C	公开(公告)日	2009-04-22
申请号	CN200410081027.4	申请日	2004-09-30
[标]申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
[标]发明人	滨田祐次 齐藤伸郎 西村和树 神野浩		
发明人	滨田祐次 齐藤伸郎 西村和树 神野浩		
IPC分类号	H01L51/54 C09K11/06 H01L51/50 B32B9/00 H01L51/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	H01L51/002 H01L51/0078 H01L51/0059 H01L51/0052 H01L51/0071 Y10S428/917 H01L51/007 H01L2251/308 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/0058		
审查员(译)	陈彬		
优先权	2003342592 2003-09-30 JP		
其他公开文献	CN1607878A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光器件，它在空穴注入电极和电子注入电极之间设有发光层，该发光层为蓝色发光层，该蓝色发光层含有基质材料、发光性掺杂剂以及补充基质材料载流子迁移的辅助掺杂剂。当基质材料为电子传输性材料时，辅助掺杂剂具有绝对值小于基质材料的最高占有轨道(HOMO)能级，并具有高于基质材料的空穴迁移度。

