



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02801458.8

[43] 公开日 2003 年 12 月 17 日

[11] 公开号 CN 1462483A

[22] 申请日 2002.2.20 [21] 申请号 02801458.8

[30] 优先权

[32] 2001. 6. 25 [33] JP [31] 190766/2001

[86] 国际申请 PCT/JP02/01475 2002.2.20

[87] 国际公布 WO03/001615 英 2003.1.3

[85] 进入国家阶段日期 2002.12.30

[71] 申请人 昭和电工株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 白根浩朗 蒲池元昭 伊藤直子
小山珠美

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 刘金辉

权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 1 页

[54] 发明名称 发光材料和有机发光器件

[57] 摘要

本发明涉及一种用于有机发光器件的具有高发光效率、高亮度和耐久性的发光材料，并涉及一种使用该发光材料的有机电致发光器件。该发光材料含有一种受到二维或多维空间压缩和限制的发光物质，由此提供一种以源于激发三重态的磷光发光为基础的高效率有机发光器件。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1.一种发光材料，包含一种在分子水平上受到两维或多维空间压缩和限制的发光物质。

2.如权利要求1所述的发光材料，其中发光物质发出的光是源自激发三重态或穿过激发三重态发出的光。

3.如权利要求1或2所述的发光材料，其中发光材料具有由螺旋结构的核酸或其衍生物限定的用于压缩和限制其中发光物质的空间。

4.如权利要求1或2所述的发光材料，其中发光材料具有由能够与发光物质形成包合物的主体化合物限定的用于压缩和限制其中发光物质的空间。

5.如权利要求4所述的发光材料，其中主体化合物是环糊精或其衍生物。

6.一种有机发光器件，包括一个含有发光物质的发光层，其中发光物质在分子水平上受到两维或多维空间压缩和限制。

7.如权利要求6所述的有机发光器件，其中发光物质发出的光是源自激发三重态发出的光或穿过激发三重态发出的光。

8.如权利要求6或7所述的有机发光器件，其中发光材料具有由螺旋结构的核酸或其衍生物限定的用于压缩和限制其中发光物质的空间。

9.如权利要求6或7所述的有机发光器件，其中发光材料具有由能够与发光物质形成包合物的主体化合物限定的用于压缩和限制其中发光物质的空间。

10. 如权利要求9所述的有机发光器件，其中主体化合物是环糊精或其衍生物。

发光材料和有机发光器件

相关申请的交叉参考

本申请是基于 35 U.S.C.第 111 (a) 条的规定递交的, 依照 35U.S.C.第 119 (e) (1) 条享有美国临时申请 60/301,845 的申请日的权益, 该临时申请是根据 35U.S.C.第 111 (b) 条的规定于 2001 年 7 月 2 日递交的。

技术领域

本发明涉及一种用于平板显示器或平板显示器中的背光源的有机发光器件 (有机电致发光 (EL) 器件或有机发光二极管, OLED)。

技术背景

1987 年, Kodak 公司的 C.W.Tang 等人第一次报导了有机发光器件的高亮度发射 (参见 Appl. Phys. Lett., 51 卷, 第 913 页, 1987 年)。自此以后, 材料的开发和器件结构的改进取得了突飞猛进的发展, 而且近年来, 有机发光器件已确实在汽车音响显示器或者便携式电话显示器中得到应用。为了进一步扩大这种有机电致发光的应用范围, 目前在改善材料的发光效率或稳定性或开发全色显示器方面进行了积极的研究。特别是由于其应用范围已扩大到中等或大尺寸面板或照明, 因此必须通过提高发光效率来进一步增强其高亮度。然而, 目前已知的发光材料发出的光来源于受激发的单重态, 即荧光, 而据 Monthly Display 在 “Organic EL Display”, 特刊, 第 58 页 (1988 年 10 月) 报道, 受到电子激发后, 单重态与三重态的产生比率是 1:3。所以, 有机电致发光器件中荧光发光的内量子效率的上限为 25% 已得到公认。

另一方面, M.A.Baldo 等人报道通过使用一种可由受激发的三重态发射荧光的铱配合物, 就可以得到 7.5% 的外量子效率 (假设外耦合效率是 20%, 内量子效率是 37.5%), 这样就可以超过业界公认的 25% 的上限 (参

见, Appl. Phys. Lett., 75 卷, 第 4 页, 1999 年)。然而, 类似上述铈配合物这样能够在室温稳定地发射磷光的材料非常少, 因此材料选择的自由度就很窄, 而且在实际使用中, 这种材料又必须不利地被掺杂在特定的主体化合物中。结果, 在选择能够满足显示器特定需要的材料方面遇到很大的困难。

此外, M.A.Baldo 等人还报道了通过把铈配合物作为感光剂使用, 将该配合物激发三重态的能量传输给荧光染料的激发单重态, 最终由荧光染料的激发单重态发射荧光, 就可以获得较好的发光效率(参见, 自然(Nature), 403 卷, 第 750 页(2000))。这种方法的有利之处在于可以从大量的荧光染料中选择与目标非常匹配的发光材料。然而, 这种方法存在一个严重问题, 即涉及到从感光剂的激发三重态向荧光染料的激发单重态的能量转移, 这是一个自旋禁止的过程, 因此原则上发光效率是不高的。

因此, 用于有机发光器件的现有发光材料不可能成功地超过内量子效率 25% 这一公认的临界值, 也不适用于发出显示器必需的所有颜色的光。所以, 需要一个不同于过渡金属如铈的配合物的材料体系, 该体系在室温下发射磷光并具有选择发光颜色的自由度。从改善器件耐久性的立场考虑, 也需要具有高发光效率的材料, 因为这样的材料引起的能量损失小, 从而可以防止器件发热。本发明的目的就在于解决传统技术中存在的这些问题, 并提供一种具有耐久性、高亮度的有机发光器件和一种用于该器件的发光材料。

发明内容

为了解决上述问题, 本发明人进行了广泛的研究, 结果发现通过在分子水平上对发光物质进行两维或多维空间压缩和限制, 就可以在激发三重态发出磷光的基础上达到高效发光。本发明正是基于该发现完成的。

确切地说, 本发明涉及下列发光材料和有机发光器件。

1. 一种发光材料, 包含一种在分子水平上受到两维或多维空间压缩和限制的发光物质。

2.如上述 1 所述的发光材料,其中发光物质发出的光是源自激发三重态发出的光或穿过激发三重态发出的光。

3.如上述 1 或 2 所述的发光材料,其中发光材料具有由螺旋结构的核酸或其衍生物限定的用于压缩和限制其中发光物质的空间。

4.如上述 1 或 2 所述的发光材料,其中发光材料具有由能够与发光物质形成包合物的主体化合物限定的用于压缩和限制其中发光物质的空间。

5.如上述 4 所述的发光材料,其中主体化合物是环糊精或其衍生物。

6.一种有机发光器件,包括一个含有发光物质的发光层,该发光物质在分子水平上受到两维或多维空间压缩和限制。

7.如上述 6 所述的有机发光器件,其中发光物质发出的光是源自激发三重态发出的光或穿过激发三重态发出的光。

8.如上述 6 或 7 所述的有机发光器件,其中发光材料具有由螺旋结构的核酸或其衍生物限定的用于压缩和限制其中发光物质的空间。

9.如上述 6 或 7 所述的有机发光器件,其中发光材料具有由能够与发光物质形成包合物的主体化合物限定的用于压缩和限制其中发光物质的空间。

10. 如上述 9 所述的有机发光器件,其中主体化合物是环糊精或其衍生物。

附图简要说明

图 1 是一个本发明有机发光器件实例的横断面图。

实施本发明的方式

本发明的实施方式将参照附图在下文中作具体说明。

图 1 是显示本发明有机发光器件结构的一个实例的横断面图,其中在附着在透明基体(1)上的阳极(2)和阴极(6)之间,具有按照如下顺序排列的空穴传输层(3)、含有本发明发光材料的发光层(4)和电子传输层(5)。有机发光器件的结构并不局限于图 1 所示的例子,除此之外,可以具有按照 1)空穴传输层/发光层和 2)发光层/电子传输层中任一种顺序

排列的结构，或者仅具有 3) 包含空穴传输材料、发光材料和电子传输材料的一层结构、4) 包含空穴传输材料和发光材料的一层结构、5) 包含发光材料和电子传输材料的一层结构以及 6) 仅包含发光材料的一层结构中的任一种结构。图 1 所示的发光层只包含一层，但也可以包含两层或更多层的叠层。

在本发明有机发光器件中，使用了一种发光物质在分子水平上受到二维或多维空间压缩和限制的发光材料。

下面将解释用于限制本发明的发光材料的维数次序。

三维压缩或限制指的是在其中不允许发光分子在 X、Y 和 Z 所有方向自由运动的空间限制。例如，这样一个发光物质在其中受到限制的空间，其在 X、Y 和 Z 方向的尺寸与发光分子在 X、Y 和 Z 方向的尺寸处于相同水平。其次，二维压缩或限制指的是不允许发光分子在 X、Y 和 Z 中任意两个方向自由运动的空间限制。例如，在一个管状空穴内进行限制的情况，其限制发光物质的空间在 X 和 Y 方向的尺寸与发光分子在 X 和 Y 方向的尺寸水平相同，而在 Z 方向可以自由运动。虽然一维限制不是本发明的目的，但是下面将对一维限制加以说明。一维限制指的是仅仅不允许发光分子在 X、Y 和 Z 中任意一个方向自由运动的空间限制。例如，在一个层状空间内进行限制的情况，该空间在一个方向与发光分子的尺寸具有相同的间隔水平。

为发光分子提供限制空间的化合物包括具有螺旋结构的核酸或其衍生物、可以与发光化合物（客体化合物）形成包合物的主体化合物等等。但是，本发明决不局限于此。

以下将对具有螺旋结构的核酸或其衍生物，即本发明有机发光器件中使用的用于压缩和限制发光分子的化合物的第一实例进行说明。

具有螺旋结构的核酸是由二个或更多链聚合物构成的扭转结构，其中每个链聚合物包含由糖、磷酸和碱基构成的核苷酸单元。这里使用的糖是脱氧核糖或核糖，所使用的碱是以下五种物质中的两种或四种，即腺嘌呤、胸腺嘧啶、鸟嘌呤、胞嘧啶和尿嘧啶（或他们的衍生物）。当糖是脱氧核糖而碱是腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶和胸腺嘧啶时，核酸就是 DNA（脱

氧核糖核酸)。另一方面,当糖是核糖而碱是腺嘌呤、鸟嘌呤、胞嘧啶和尿嘧啶时,核酸就是RNA(核糖核酸)。本发明有机发光器件中使用的具有螺旋结构的核酸是典型的由两个螺旋扭转的多核苷酸链构成的双链结构的DNA。在此情况下,构成双链结构的双链决不局限于DNA。即,双链均可以是RNA,或者一个链是DNA而另一个是RNA。此外,构成双链结构的每个多核苷酸链并不总是DNA或RNA;如上所述,糖可以是脱氧核糖或核糖而碱可以是腺嘌呤、胸腺嘧啶、鸟嘌呤、胞嘧啶和尿嘧啶(或他们的衍生物)五种物质中的任意两种或四种。然而,两个多核苷酸链是通过各链碱之间的氢键相互连接,而结合的碱组合局限于腺嘌呤和胸腺嘧啶(或尿嘧啶)的组合及鸟嘌呤和胞嘧啶的组合。DNA包括腺嘌呤和胸腺嘧啶及鸟嘌呤和胞嘧啶的碱组合,而RNA包括腺嘌呤和尿嘧啶及鸟嘌呤和胞嘧啶的碱组合。除了来自于天然生物有机体的核酸,也可以使用人工合成的核酸。此时,碱必须从上述组合单元中选择。所以,具有双链结构的组合实例包括多脱氧腺苷酸均聚物链和多脱氧胸苷酸均聚物链的组合、由脱氧腺苷酸单元与脱氧胸苷酸单元组成的共聚物链组合和由其中碱与前述共聚物链中的碱配对的相同单元组成的共聚物链的组合等等。然而,本发明决不局限于此。

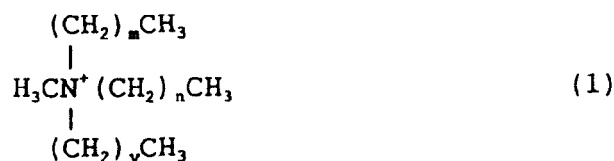
DNA是一种含有两个形成了双链结构的多核苷酸链的聚合物,通常以钠盐的形式存在,因此是水溶性的。双链结构的内部呈现层状结构,其中,碱中的芳杂环化合物平行堆积。层间可以插入(嵌入)各种化合物。已知可以作为发光分子嵌入的有溴乙非啶、9-氨基香豆素、吡啶橙、二氨基吡啶、erybutidine、3、5、6、8-四甲基-N-甲基菲咯啉鎓和2-羟甲基硫羧酸-2,2',2''-三联吡啶铂(II),以及激光染料如香豆素和香豆素的衍生物、荧光素和荧光素的衍生物、若丹明和若丹明的衍生物、高氯酸嗉酯及其衍生物、3、3'-二乙基硫代二羧菁碘化物和3、3'-二乙基硫代三羧菁高氯酸盐,过渡金属配合物如三(菲咯啉)钌(II)配合物等等。然而,本发明决不局限于此。

当发光分子嵌入如上所述DNA中时,发光分子是嵌入在由碱堆积形成的层之间的。此时,发光分子在垂直于碱层平面的方向受到压缩,同时

碱层两个自由方向之一也受到压缩，结果就产生了二维压缩。即，仅在嵌入方向存在一维自由度。在具有大量平面配体的非平面结构发光分子情况下，如三（菲咯啉）钌（II）配合物，根据 J.Am.Chem.Soc., 106 卷，第 2172 页（1984）的观点，认为在碱层之间仅嵌入了一个配体，而另外两个配体置于双螺旋的槽中。此时，发光分子的自由度如下所述。即，受压缩的一侧也在嵌入方向，因此压缩的次序是二维或更多维，自由度是一维或更少。

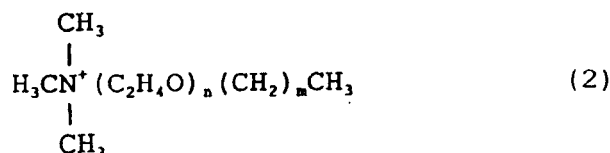
此外，只要保持螺旋结构，核酸衍生物就可以用于本发明有机发光器件中。以下将描述一个核酸衍生物的例子。但是，本发明决不局限于此。通过利用 DNA 荷负电的磷基部分与荷正电的季铵迅速形成盐的特性（J.Am.Chem.Soc., 118 卷，第 10679 页，1996），可以得到一个核酸衍生物的实例。

对于 DNA 的分子量没有特别限制。但是，优选 6,000 到 20,000,000，更优选 10,000 到 100,000。季铵优选为以通式（1）表示的表面活性剂，



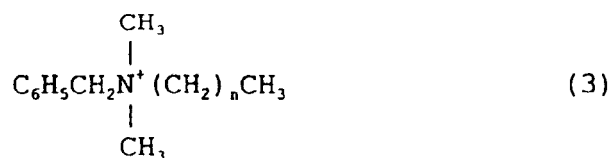
其中 m, n 和 y 独立地是 0 或 1 到 20 的整数。虽然上面例举了（1），但是基本上任何具有疏水官能团的季铵盐，都可以用来制备用于本发明有机发光器件的 DNA 衍生物。

而且，如下面通式（2）表示的含有聚乙二醇的表面活性剂也可以用作季铵。这种物质适宜于赋予 DNA 衍生物薄膜以弹性，并另外增加很好地抵抗伴随器件弯曲产生裂纹的性能。



其中 n 和 m 独立地是 0 或 1 到 20 的整数。

进一步说，如下面通式（3）表示的具有芳基的表面活性剂也可以用作季铵。这种物质适宜于赋予 DNA 衍生物薄膜以刚性，并且也赋予其一种防止由于受压或压缩而产生裂纹的能力。



其中 n 是 0 或 1 到 30 的整数。

在上述含有芳环的结构式中，不对芳环的种类进行探究，而且也可以使用如通式 (4) 表示的吡啶衍生物。



其中， n 是 0 或 1 到 20 的整数。

另外，用于衍生 DNA 的含有疏水基团的季铵可以是具有发光作用的功能分子。除了上面的例子，用来与磷酸基部分形成离子键的官能团并不局限于季铵，而且也不做特别限制，只要其对于磷酸盐基团的负电荷具有足够强的正电吸引力就可以。

将发光分子嵌入如上所述的核酸衍生物中可以通过将核酸或核酸衍生物浸泡在含有发光分子的溶液中进行。而且，在核酸衍生物中嵌入发光分子也可以通过在非衍生的核酸中嵌入发光分子，然后衍生得到的嵌入物。此外，用于衍生核酸的含有疏水基团的季铵盐本身也可以是发光分子。

上述的核酸衍生物可通过溶液涂覆或熔融的方法形成薄膜。即，使用半导体工业光刻胶处理常用的旋涂或浇铸方法，使溶于适当溶剂如乙醇、三氯甲烷或甲基乙基酮中的核酸衍生物溶液铺展在基体上形成薄膜。对于这一步骤所用的溶剂不做特别限制，只要能够获得适当的核酸衍生物溶液。而且，通过对基体上形成的核酸衍生物薄膜进一步施加热、磁场、电场或类似的方式来控制核酸衍生物的取向，就可以控制薄膜的特性。此外，可以将预先浇铸在基体上的核酸衍生物薄膜剥离，并通过加热使其与另一个基体结合，或者将此核酸衍生物薄膜拔出并与另一个基体结合。

以下，将对与发光分子一起形成包合物的主体化合物进行解释，该化合物是为本发明有机发光器件中的发光化合物提供压缩和限制空间的第二实例。

与作为客体化合物的发光分子成对形成包合物的主体化合物，包括各种能够依据限制客体化合物的空间形状进行分类的化合物：1) 管状或环状

化合物、2) 笼形化合物等等。然而，本发明决不局限于此。

为其中客体化合物提供管状或环状限制空间的主体化合物，对于可用单分子在其中嵌入分子的单分子体系包括，例如环糊精、环状环芳、杯芳烃、杯状间苯二酚低聚物 (calixresorcarene) 和冠醚；对于为了嵌入客体化合物聚集了大量分子的多分子体系，可以例举例如尿素、硫脲等等；在聚合物体系中，纤维素、直链淀粉等等均可以作为例子。然而，本发明决不局限于此。这些仅仅在空穴开放的方向具有一维自由度的主体化合物对客体化合物进行两维限制。

对于单分子体系，为其中客体化合物提供了笼形限制空间的主体化合物包括，例如笼形环芳、穴状配体等等。对于多分子体系，这样的主体化合物包括，例如，二氟氨镍和取代的水杨酸三交酯 (tri-o-thymotide, TOT)。也可以使用如沸石和多孔玻璃之类的无机物质。然而，本发明决不局限于此。这些主体化合物在两维和三维之间压缩和限制客体化合物。这种情况下，被限制物的自由度在 0 维和 1 维之间。在上述单分子体系中，两个或更多个主体化合物可以嵌入一个客体分子。此时，两个或更多主体化合物之间可以相互化学键合。

在本发明中，环糊精或环糊精衍生物一般可以用作形成包合物的主体化合物。这种化合物的具体例子包括未改性的环糊精如 α -环糊精、 β -环糊精和 γ -环糊精，它们的亲水性衍生物如甲基化 β -环糊精、羟基化 β -环糊精和葡萄糖基 β -环糊精，及其疏水性衍生物如烷基化 β -环糊精和酰化 β -环糊精等等。主体化合物可以由多个相互化学键合的此类环糊精构成。

在本发明有机发光器件中，压缩和限制发光分子的空间优选疏水性的。DNA 双螺旋的内部为碱基芳环堆积的结构，因此是疏水性的。包合物如环糊精、环芳、杯芳烃等等提供了内部为疏水性的空腔。虽然，上述例举了为限制发光分子提供疏水性空间的主体化合物，但是本发明决不局限于此。

而且，在本发明有机电致发光器件中，可以将任意一种低分子化合物、高分子化合物或低聚物用作为发光分子提供压缩和限制空间的化合物。高分子化合物包括，例如，在主链及其侧链上有环糊精的化合物等，以及如上例举的核酸和核酸衍生物。但是，本发明决不局限于此。

对于在本发明有机发光器件发光层中使用的发光物质（发光分子），可以使用发出荧光的物质或发出磷光的物质。更优选由激发三重态发出磷光的物质或穿过激发三重态发出磷光的物质。这些发光物质的量子效率优选 0.1 或更大，更优选 0.3 或更大，更进一步优选 0.5 或更大。具有如此高量子效率的化合物的具体例子可以，例如通过查阅“光化学手册”第二版（Steven L. Murov 等，Marcel Dekker Inc., 1993）进行选择。

由激发三重态发出磷光的物质的具体例子包括过渡金属配合物，苯酮、4-甲基苯甲酸、硫茛、1-溴萘等等。但是，本发明决不局限于此。

在过渡金属配合物中使用的过渡金属包括：元素周期表中，第一过渡元素系列从原子序数为 21 的 Sc 到原子序数为 30 的 Zn，第二过渡元素系列从原子序数为 39 的 Y 到原子序数为 48 的 Cd，第三过渡元素系列从原子序数为 72 的 Hf 到原子序数为 80 的 Hg 的所有元素。

穿过激发三重态发出磷光的物质的具体例子包括稀土金属配合物。但是，本发明决不局限于此。稀土金属配合物中使用的稀土金属包括原子序数为 57 的 La 到原子序数为 71 的 Lu 的所有元素。

在过渡金属配合物或稀土金属配合物中使用的配体的例子包括乙酰丙酮化物、2,2'-联吡啶、4,4'-二甲基-2,2'-联吡啶、1,10-菲咯啉、2-苯基吡啶、卟啉和酞菁。然而，本发明决不局限于此。对于一种配合物，这些配体的一种或多种是同等的。上述配合化合物也可以是多核配合物或一个或多个配合物的复合配合物。

本发明有机发光器件的发光机理如下。即，通过电子激发，按照 25%:75%的比例产生最低激发单重态和最低激发三重态。在使用过渡金属配合物或稀土金属配合物的情况下，由于重原子效应，趋向于产生从最低激发单重态到最低激发三重态的系间穿越，因此最低三重态的比例提高到 75%或更高。在使用由最低激发三重态发射磷光的过渡金属配合物和苯酮的情况下，存在无辐射跃迁以及发射磷光的辐射跃迁。而且，在使用稀土金属配合物的情况下，配体最低激发三重态的激发能转移给中心金属离子并从中心金属离子的激发能级发光。此时，也存在无辐射跃迁以及发光的辐射跃迁。除非温度非常低，否则不能阻止无辐射跃迁，而通常情况下，

上述化合物在室温发出的光是极微弱的。

然而，在本发明有机发光器件中，为阻止发光分子在激发三重态时结构发生改变，使发光物质在分子水平上受到空间压缩和限制。所以，在基态和激发态的振动能级之间的 Franck-Condon 系数减小，从而使由于弛豫到振动能级而产生的无辐射瞬态更加难以形成。而且，激发三重态与氧不反应。然而，由于发光分子受到限制，本发明有机发光器件较少受到氧消光的影响。此外，通过使限制发光分子的空间变为疏水性，发光分子难以接近溶解于水中的氧，因此就不会发生激发三重态的失活。通过这些作用，就可以阻止无辐射跃迁，而且就可以有效地从激发三重态发出磷光或穿过激发三重态发光。

对于形成本发明有机发光器件中的空穴传输层的空穴传输材料，可以使用三苯胺衍生物，例如 TPD (N,N' -二苯基-N,N' - (3-甲基苯基) -1,1' -联苯-4,4' -二胺)、 α -NPD (N,N' -二苯基-N,N' - (1-萘基) -1,1' -联苯-4,4' -二胺) 或 m-MTDATA (4,4' ,4'' -三-[N- (3-甲基苯基) -N-苯基氨基] 三苯胺)、或已知的空穴传输材料如聚乙烯吡唑和聚(亚乙基二氧化噻吩)。然而，本发明决不局限于此。这些空穴传输材料可以单独使用，也可以与不同的空穴传输材料混合或夹层后使用。空穴传输层的厚度随其电导率的不同而不同，而且不能无差别地进行规定，但是优选 10nm 到 10 μ m，更优选 10 nm 到 1 μ m。

对于形成本发明有机发光器件中的电子传输层的电子传输材料，可以使用羟基喹啉衍生物金属配合物，例如 Alq₃ (三 (8-羟基喹啉) 铝)，或已知的电子传输材料如噻二唑衍生物和三唑衍生物。然而，本发明决不局限于此。这些电子传输材料可以单独使用，也可以与不同的电子传输材料混合或夹层后使用。电子传输层的厚度随其电导率的不同而不同，而且不能无差别地进行规定，但是优选 10nm 到 10 μ m，更优选 10 nm 到 1 μ m。

每种用于发光层、空穴传输材料和电子传输材料的有机化合物可以靠自身或通过使用聚合物材料作为结合剂而分别成层。可用于此目的的聚合物的例子包括聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、聚酯、聚砒和聚苯醚。然而，本发明决不局限于此。

每种用于发光层、空穴传输材料和电子传输材料的有机化合物可以通过电阻加热真空蒸发法、电子束真空蒸发法、溅射法或涂布法形成薄膜。然而，本发明决不局限于这些方法。在使用低分子化合物的情况下，主要使用电阻加热真空蒸发法或电子束真空蒸发法；而在使用高分子材料的情况下，主要使用涂布法。

对于本发明有机发光器件中的阳极材料，可以使用已知的透明导电材料，例如ITO（氧化铟锡）、氧化锡、氧化锌和导电聚合物如聚噻吩、聚吡咯和聚苯胺。然而，本发明决不局限于此。由这些透明导电材料形成的电极优选具有每平方1-50欧姆的表面电阻。阳极材料可以通过电子束真空蒸发法、溅射法、化学反应法或涂布法形成薄膜。然而，本发明决不局限于这些方法。阳极厚度优选为50-300nm。

为了松弛抵抗空穴注入的注入势垒，可以在阳极和空穴传输层或毗邻阳极的有机夹层之间嵌入缓冲层。为此目的，可以使用如铜酞菁之类的已知材料。然而，本发明决不局限于此。

对于本发明的有机发光器件中的阴极材料，可以使用已知的阴极材料，其实例包括Al、MgAg合金、碱土金属如Ca、和Al-碱土金属合金如AlCa。然而，本发明决不局限于此。阴极材料可以通过电阻加热真空蒸发法、电子束真空蒸发法、溅射法或离子电镀法形成薄膜。然而，本发明决不局限于这些方法。阴极厚度优选为10nm-1 μ m，更优选50-500nm。

可以在阴极和电子传输层或毗邻阴极的有机夹层之间嵌入厚度0.1-10nm的绝缘层，以提高电子注入效率。绝缘层可以使用如氟化锂、氟化镁、氧化镁和氧化铝之类的已知材料。然而，本发明决不局限于此。

在发光层与阴极毗邻的一侧可以嵌入空穴阻挡层，以阻挡空穴穿过发光层，从而在发光层中使空穴与电子重新结合。为此，可以使用如三唑衍生物、噁二唑衍生物和菲咯啉衍生物之类的已知材料。然而，本发明决不局限于此。

对于本发明有机发光器件中的基体，可以使用能够透过发光材料所发出的光的绝缘基体，其例子包括玻璃和公知的透明塑料，包括PET（聚对苯二甲酸乙二酯）和聚碳酸酯。然而，本发明决不局限于此。

在本发明的有机发光器件中，可以使用已知的方法来制造矩阵类或链结类像素，或者可以将发光器件用作无须形成像素的背光源。

实施本发明的最佳方式

以下通过实施例和对比例来详细说明本发明。然而，本发明决不局限于此。

实施例和对比例中的测试项目和测试方法如下。

<厚度>

使用 SLOAN 制造的 DEKTAK 3030（一种触针型断面测绘器）测量有机层的厚度。

<发光亮度>

使用 Advantest Co., Ltd.制造的可编程直流电压/电流电源为实施例和对比例获得的有机发光器件提供电压。使用 Topcon Co., Ltd.制造的 BM-8 亮度计测量发光亮度。

<发光寿命>

用脉冲激光束照射实施例获得的每个有机发光器件的玻璃基体侧（ITO 电极侧），并使用下面的仪器测量发光亮度的衰减，然后评估发光寿命。

激发激光；YAG 激光（sure-lite II）（Continuum E. O. Inc.制造），
波长：355nm

CCD 探测器：ICCD-MAX512T（Roper Scientific, Inc.制造）

分光计：ARC306 型（Roper Scientific, Inc.制造）

用于时间解析测量的调节器：四道数字延迟/脉冲发生器（由 Stanford Research Systems, Inc.制造）

实施例 1

使用其中嵌入了钕配合物的脂化 DNA 作为发光层，按如下所述制造有机电致发光器件，并评估其发光性能。

（1）脂化 DNA 的合成

将 0.5g 的 DNA-Na (Yuki Gosei Yakuhin 有限公司制造) 溶于 200ml 净化水中制得一种溶液 (溶液 A)。并将 0.8g 溴化二月桂基二甲基铵溶于 100ml 净化水中制得一种溶液 (溶液 B)。然后用时 15 分钟将溶液 A 滴入溶液 B, 同时搅拌。静置形成的沉淀物, 并轻轻倒出上部清液。然后, 重复水洗并倾析。分离固体组分后, 在 40°C 下真空干燥一天, 获得脂化 DNA (DNA-2C₁₂) 粉末。

(2) 三 (1, 10-菲咯啉) 钌盐的合成

按照已知的方法 (见 C-T. Lin 等, 美国化学协会杂志, 91 卷, 21 期, 第 6536 页, 1976) 合成二氯化三 (1, 10-菲咯啉) 钌 (II)。

(3) 在 DNA 衍生物中嵌入染料

将 127.9mg 上述 (1) 获得的 DNA-2C₁₂ 溶于 20ml 乙醇中, 并在 25°C 搅拌该溶液 1 小时。再在该溶液中, 加入 3.56mg 二氯化三 (1, 10-菲咯啉) 钌 (II) 溶于 1ml 乙醇的溶液, 并加入 10ml 乙醇, 然后在 25°C 搅拌溶液 1 小时。反应完成后, 通过使用旋转真空蒸发器蒸馏除去溶剂, 并通过在 25°C 真空干燥 3 小时进一步除去溶剂。将获得的粉末溶于 10ml 氯仿, 然后将该溶液倾入 200ml 的 (正) 乙烷中进行重结晶。通过过滤回收固体组分后, 用 (正) 乙烷清洗该固体, 然后在 40°C 真空下干燥 12 小时, 以获得其中嵌入了二氯化三 (1, 10-菲咯啉) 钌 (II) 的目标产物黄色粉末状的 DNA-2C₁₂ (DNA-2C₁₂-Ru)。

(4) 有机电致发光器件的制造

使用预涂 ITO 的基体制造有机电致发光器件, 在该 25mm 见方的玻璃基体的一侧, 有两条宽度为 4mm 的 ITO 电极。

首先, 制备一种用于形成包含空穴传输材料、发光材料和电子传输材料的薄层的涂层溶液。将空穴传输材料、发光材料、电子传输材料和溶剂按照表 1 所示的混合比混合, 然后用孔径为 0.5μm 的过滤器过滤混合后获得的溶液, 从而制得涂层溶液。上述每种材料, 无论是发明人合成的还是购买的, 在使用时均无需提纯。

发光材料:

DNA-2C₁₂-Ru (上述 (3) 的合成产物)

空穴传输材料:

聚(N-乙烯咔唑) (Tokyo Kasei 公司生产)

电子传输材料:

2-(4-联二苯)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)
(Tokyo Kasei 公司生产)

溶剂: 氯仿 (Wako Pure Chemical Industry Co., 生产, 特级)

表 1

		混合量 (mg)
发光材料	DNA-2C ₁₂ -Ru	18
空穴传输材料	聚(N-乙烯咔唑)	24
电子传输材料	PBD	18
溶剂	氯仿	5,940

然后, 使用旋涂法, 在 3,000 转/分钟和涂布时间为 30 秒的条件下, 将制备的涂层溶液涂布在预涂 ITO 的玻璃基体上, 并于室温 25°C 下干燥 30 分钟, 以形成包含空穴传输材料、发光材料和电子传输材料在内的薄层。所获得的包含空穴传输材料、发光材料和电子传输材料的薄层厚度为约 800nm。

然后, 将其上形成了包括空穴传输材料、发光材料和电子传输材料的薄层的基体置于真空蒸发器中, 将银和镁按照 1:10 的重量比共沉积, 以在垂直于两个条状阳极 (ITO) 延展的方向, 形成两个宽度为 3mm 的条状阴极。所获得的阴极厚度为约 50nm。

最后, 在氩气氛中, 将铅丝结在阳极和阴极上, 制备四个尺寸为长 4mm×宽 3mm 的有机电致发光器件。

(5) 发光性能评估

对上述的有机电致发光器件施加电压, 结果观察到橙红色的光, 这种光公认是由三(1,10-菲咯啉)钌(II)的配合物发出的磷光(C-T. Lin 等, J. Am. Chem. Soc., 98 卷, 21 期, 第 6536 页 (1976))。当施加 15V 的

电压时,测得发光亮度为 1.2cd/m^2 。当发光亮度衰减到 $1/e$ 时,以时间计的发光寿命是 5 微秒。这表明由这种有机发光器件发出的光是磷光。

对比例 1

使用未嵌入 DNA 中,而是按照下述方式直接加入到发光层中的二氯化三(1,10-菲咯啉)钌(II)制造有机电致发光器件,并对其发光性能进行评估。这里所使用的钌配合物盐在离子能够迁移的情况下是电化学发光的,但是这里,为了在与实施例 1 相同的电流注入型有机电致发光下进行比较,该器件的构造中设置了阻挡插在发光层和电子传输层之间离子(相应于聚(N-乙烯咔唑)层)迁移的阻挡层。

(1) 有机电致发光器件的制造

使用与实施例 1 相同的预涂 ITO 的玻璃基体制造有机电致发光器件,并在基体上形成空穴传输层。具体是,将 10mg 聚(N-乙烯咔唑)(Tokyo Kasei 公司生产)溶于 1,990mg 氯仿(Wako Pure Chemical Industry Co., 生产,特级)所得溶液用孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的过滤器过滤,以获得涂层溶液。使用旋涂法,在 3,000 转/分钟和涂布时间为 30 秒的条件下,将制备的涂层溶液涂布在预涂 ITO 的玻璃基体上,并于室温(25°C)下干燥 30 分钟,以形成空穴传输层。空穴传输层的厚度为约 50nm。

接着,制备一种用来形成包含发光材料和电子传输材料的薄层的涂层溶液。将发光材料、电子传输材料和溶剂按照表 2 所示的混合比混合,然后用孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的过滤器过滤混合后获得的溶液,从而制得涂层溶液。上述每种材料,无论是发明人合成的还是购买的,在使用时均无需提纯。

发光材料:

二氯化三(1,10-菲咯啉)钌(II)(上述合成产品)

电子传输材料:

2-(4-联苯)-5-(4-对叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)(Tokyo Kasei 公司生产)

溶剂: 丙酮(Wako Pure Chemical Industry Co., 生产, 特级)

表 2

		混合量 (mg)
发光材料	二氯化三(1, 10-菲咯啉)钌(II)	40
电子传输材料	PBD	40
溶剂	丙酮	4,920

然后, 使用旋涂法, 在 3,000 转/分钟和涂布时间为 30 秒的条件下, 将制备的涂层溶液涂布在空穴传输层上, 并于室温 40°C 下真空干燥 1 小时, 以形成包含发光材料和电子传输材料的薄层。所获得包含发光材料和电子传输材料薄层的厚度为约 50nm。

最后, 将其上形成了包括发光材料和电子传输材料的薄层的基体置于真空蒸发器中, 使用与实施 1 相同的方式, 形成阴极并结上铅丝, 制得有机电致发光器件。

(2) 发光性能评估

对上述的有机电致发光器件施加电压, 并测量电流密度和发光亮度。结果用肉眼观察到极其微弱的红色发光, 而且当施加 15V 的电压时, 测得发光亮度小于 0.1cd/m²。

实施例 2

使用其中嵌入了萘衍生物的环糊精作为发光层, 按如下所述制造有机电致发光器件, 并评估其发光性能。

(1) 环糊精嵌入复合物溶液的制备

将 195mg 葡糖基 β -环糊精 (Tokyo Kasei 公司生产) 溶于 5ml 净化水中。并在其中加入 6 μ l 1-溴萘 (Tokyo Kasei 公司生产) 和 450 μ l 叔丁醇 (Tokyo Kasei 公司生产), 随后使用超声波混合 30 分钟, 以获得透明溶液 (溶液 C)。

(2) 有机电致发光器件的制造

使用与实施例 1 相同的预涂 ITO 的玻璃基体, 并在基体上形成空穴传

输层。具体是,将 10mg 聚(N-乙烯吡唑)(Tokyo Kasei 公司生产)溶于 1, 990mg 氯仿(Wako Pure Chemical Industry Co.,生产,特级)所得溶液用孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的过滤器过滤,以获得涂层溶液。使用旋涂法,在 3,000 转/分钟和涂布时间为 30 秒的条件下,将制备的涂层溶液涂布在预涂 ITO 的玻璃基体上,并于室温(25°C)下干燥 30 分钟,以形成空穴传输层。空穴传输层的厚度为约 50nm。

然后,按照如下所述形成含有发光材料和粘结剂聚合物的薄层。即,将 10mg 依照 JP-A-10-140059(这里,术语“JP-A”指未审查的日本专利申请公开(Kokai))公开的方法合成的聚(N,N-二甲基氨基丙基丙烯酰胺)(PDMA PAA)溶于 2g 溶液 C 中,并将溶液通过孔径为 $0.2\mu\text{m}$ 的过滤器过滤,以获得溶液 D。

然后,使用旋涂法,在 3,000 转/分钟和涂布时间为 30 秒的条件下,将溶液 D 涂布在空穴传输层上,并在 60°C 下真空干燥 3 小时,以形成含有发光材料的薄层。所得含有发光材料的薄层厚度为约 50nm。

接着,将其上形成了含有发光材料的薄层的基体置于真空蒸发器中,并以 0.1nm/sec 的速率在其上蒸镀 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1, 2, 4-三唑(TAZ, 由 Dojin 化学实验室生产)直至约 50nm。

最后,使用与实施例 1 相同的方式,形成阴极并结上铅丝,制得有机电致发光器件。

(3) 发光性能评估

对上述有机电致发光器件施加电压,并测量电流密度和发光亮度。结果观察到蓝绿色的光,这种光公认是由 1-溴萘发出的磷光(G. N. Lewis 和 M. Kasha: 美国化学协会杂志, 66 卷, 第 2100 页(1944))。当施加 15V 的电压时,测得发光亮度是 2.7cd/m^2 。当发光亮度衰减到 $1/e$ 时,以时间计的发光寿命是 4 毫秒。这表明由这种有机发光器件获得的光是磷光。

对比例 2

使用未嵌入葡萄糖基 β -环糊精中,而是按照下述方式直接加入到发光层中的 1-溴萘制造有机电致发光器件,并评估其发光性能。

(1) 有机电致发光器件的制造

使用相同的预涂 ITO 的玻璃基体制造有机电致发光器件, 并与实施例 2 一样在基体上形成空穴传输层。接着, 制备一种用于形成含有发光材料的薄层的涂层溶液。具体是, 将表 3 所示的发光材料、粘结剂聚合物和溶剂按照表 3 所示的混合比混合, 并将所得溶液通过孔径为 $0.5\mu\text{m}$ 的过滤器过滤, 以获得涂层溶液。上述每种材料, 无论是发明人合成的还是购买的, 在使用时均无需提纯。

发光材料:

1-溴萘 (由 Tokyo Kasei 公司生产)

粘结剂聚合物:

聚(N, N-二甲基氨基丙基丙烯酸酰胺) (PDMAA, 上述合成产物)

溶剂: 甲醇 (由 Wako Pure Chemical Industry Co., 生产, 特级)

表 3

		混合量 (mg)
发光材料	1-溴萘	1
粘结剂聚合物	聚(N,N-二甲基氨基丙基丙烯酸酰胺)	100
溶剂	甲醇	9,900

然后, 使用旋涂法, 在 3,000 转/分钟和涂布时间为 30 秒的条件下, 将制备的涂层溶液涂布在空穴传输层上, 并在 25°C 下真空干燥 30 分钟, 以形成包含发光材料和粘结剂聚合物在内的薄层。所得含有发光材料的薄层厚度为约 500nm。

接着, 使用与实施例 2 相同的方法, 形成 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1, 2, 4-三唑 (TAZ, 由 Dojin 化学实验室生产) 层, 进一步使用与实施例 2 相同的方式形成阴极并结上铅丝, 以制得有机电致发光器件。

(2) 发光性能评估

对上述有机电致发光器件施加电压, 并测量电流密度和发光亮度。结

果用肉眼观察不到任何发光现象。

由上述实施例 2 和对比例 2，揭示在环糊精中嵌入 1-溴萘可以导致在室温下发出磷光。

工业适用性

使用本发明的发光材料，可以有效地把激发三重态的能量转化为发光，并能够提供具有耐久性的高亮度有机发光器件。

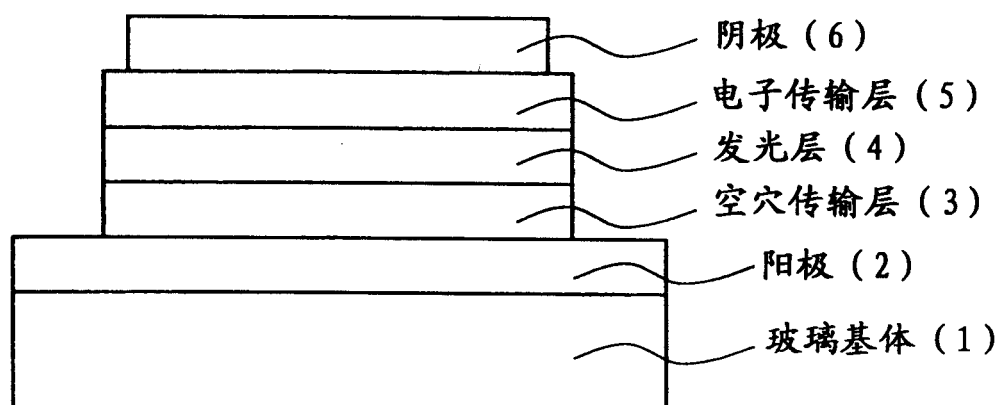


图 1

专利名称(译)	发光材料和有机发光器件		
公开(公告)号	CN1462483A	公开(公告)日	2003-12-17
申请号	CN02801458.8	申请日	2002-02-20
[标]申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	昭和电工株式会社		
[标]发明人	白根浩朗 蒲池元昭 伊藤直子 小山珠美		
发明人	白根浩朗 蒲池元昭 伊藤直子 小山珠美		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H01L51/50		
CPC分类号	B82Y10/00 H01L51/0086 H01L51/007 H01L51/0093 H01L51/5016 H01L51/0042		
代理人(译)	段承恩 刘金辉		
优先权	2001190766 2001-06-25 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种用于有机发光器件的具有高发光效率、高亮度和耐久性的发光材料，并涉及一种使用该发光材料的有机电致发光器件。该发光材料含有一种受到两维或多维空间压缩和限制的发光物质，由此提供一种以源于激发三重态的磷光发光为基础的高效率有机发光器件。