

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480030888.8

[51] Int. Cl.  
C09K 11/06 (2006.01)  
H05B 33/20 (2006.01)  
H01L 51/54 (2006.01)

[43] 公开日 2006年11月29日

[11] 公开号 CN 1871323A

[22] 申请日 2004.10.19  
 [21] 申请号 200480030888.8  
 [30] 优先权  
     [32] 2003.10.24 [33] US [31] 10/693,121  
     [32] 2004. 9.27 [33] US [31] 10/950,614  
 [86] 国际申请 PCT/US2004/034323 2004.10.19  
 [87] 国际公布 WO2005/042668 英 2005.5.12  
 [85] 进入国家阶段日期 2006.4.20  
 [71] 申请人 伊斯曼柯达公司  
     地址 美国纽约州  
 [72] 发明人 L·科辛贝斯库 W·B·弗里兰德  
     S·R·康利 J·L·穆恩特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
 代理人 韦欣华 段晓玲

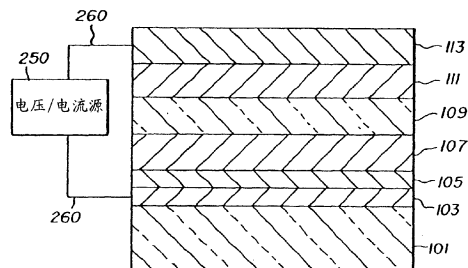
权利要求书 14 页 说明书 41 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

具有蒽衍生物主体材料的电致发光器件

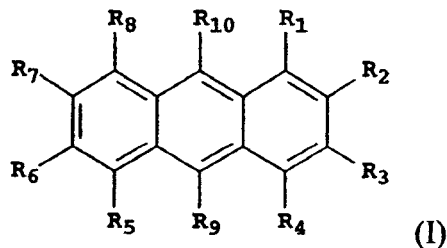
## [57] 摘要

一种 OLED 器件，其包括阳极和阴极，以及位于它们之间含有发光掺杂剂和主体材料的发光层，其中所述主体材料包含不对称取代的单蒽衍生物。



1. 一种 OLED 器件，其具有阳极和阴极以及位于它们之间的发光层，所述发光层包括：

a) 包括通式 (I) 的单萘衍生物的主体材料：



其中

$R_1$ - $R_8$  为 H；

$R_9$ - $R_{10}$  不相同；

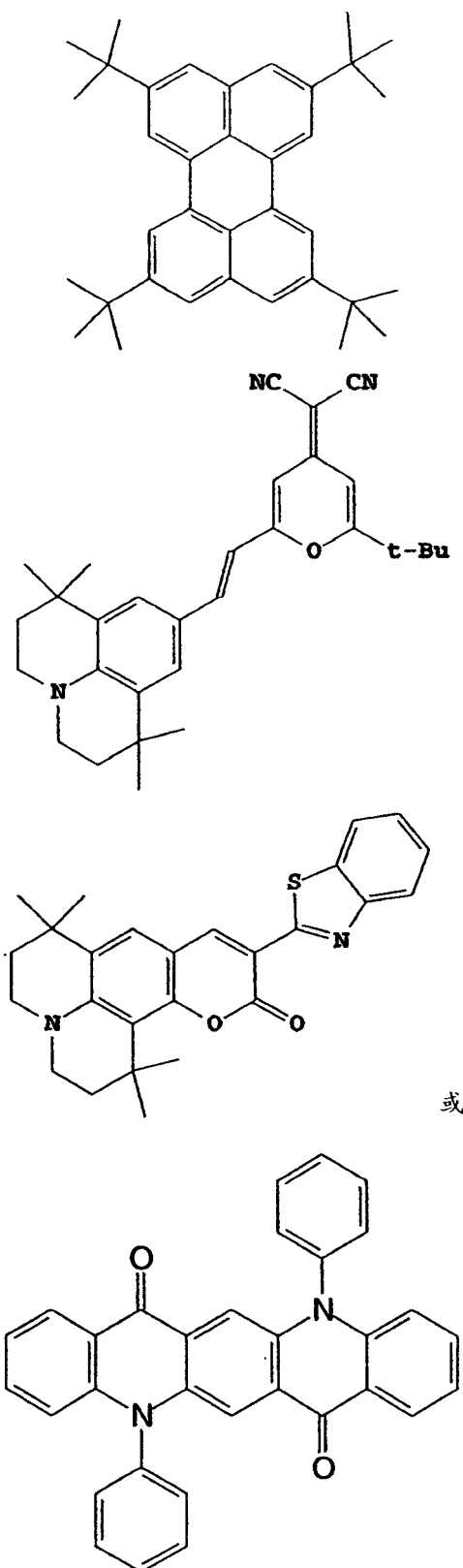
$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基；以及

$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基；

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化合物；以及

b) 客体发光材料，其包括一种选自以下物质的成份：并四苯、咕吨、菲、红荧烯、香豆素、若丹明、喹吖啶酮、二氰亚甲基吡喃化合物、噻喃化合物、聚甲炔化合物、吡喃鎓和噻喃鎓化合物、芴衍生物、二萘蒽嵌苯衍生物、茚并菲衍生物、二吡嗪基胺硼化合物、以及二吡嗪基甲烷硼。

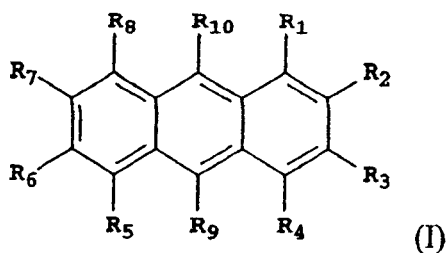
2. 权利要求 1 的 OLED 器件，其中所述客体发光材料包括：



3. 权利要求 2 的 OLED 器件，其中所述客体发光材料包括 N,N'-二苯基喹吡啉酮。

4. 一种 OLED 器件，其包括阳极和阴极以及位于它们之间的发光

层，所述发光层含有发光掺杂剂和包括通式 (I) 的单萘衍生物的主体材料：



其中

$R_1$ - $R_8$  为 H；

$R_9$  与  $R_{10}$  不相同；

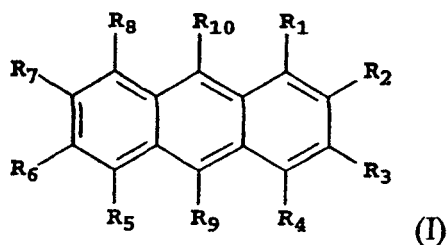
$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基；以及

$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基；

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化物；

并且其中所述 OLED 器件发绿光。

5. 一种 OLED 器件，其包括阳极和阴极以及位于它们之间的发光层，所述发光层含有发光掺杂剂和包括通式 (I) 的单萘衍生物的主体材料：



其中

$R_1$ - $R_8$  为 H；

$R_9$  与  $R_{10}$  不相同；

$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基；以及

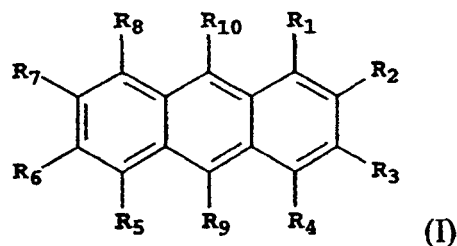
$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基；

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化物；

并且其中所述 OLED 器件发红光。

6. 一种 OLED 器件，其包括阳极和阴极以及位于它们之间的发光层，所述发光层含有发光掺杂剂和包括通式 (I) 的单萘衍生物的主体

材料:



其中

$R_1$ - $R_8$  为 H;

$R_9$  与  $R_{10}$  不相同;

$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基; 以及

$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基;

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化合物;

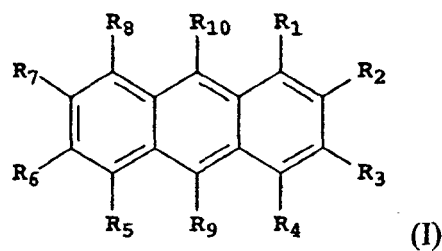
并且其中 OLED 器件包括一个或多个具有足以发出白光的化合物的发光层。

7. 权利要求 6 的 OLED 器件, 其中至少一个发光层包括氨基苯乙烯衍生物。

8. 权利要求 6 的 OLED 器件, 其进一步包括有色滤光片。

9. 一种 OLED 器件, 其具有阳极和阴极以及位于它们之间的发光层, 所述发光层包括:

a) 包括通式 (I) 的单蒽衍生物的主体材料:



其中

$R_1$ - $R_8$  为 H;

$R_9$  与  $R_{10}$  不相同;

$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基; 以及

$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基;

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化合物;

b) 共同主体材料; 以及

c) 发光掺杂剂。

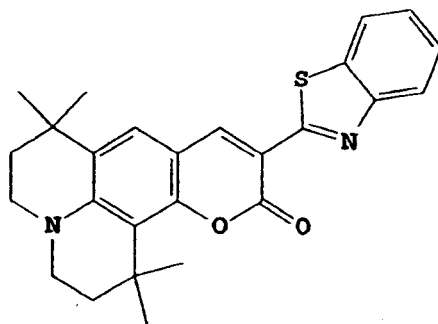
10. 权利要求 9 的 OLED 器件, 其中所述共同主体材料为聚合物。

11. 权利要求 9 的 OLED 器件, 其中所述共同主体材料为噻星化合物。

12. 权利要求 11 的 OLED 器件, 其中所述噻星为 Alq。

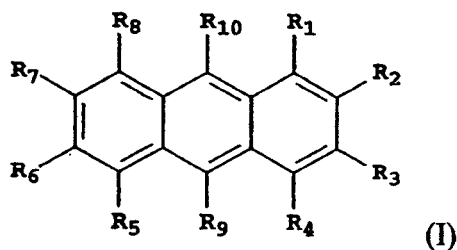
13. 权利要求 9 的 OLED 器件, 其中所述共同主体材料包括选自聚芴、聚乙烯基亚芳基、8-羟基喹啉金属配合物、吲哚衍生物、联苯乙烯亚芳基、和咔唑的成分。

14. 权利要求 9 的 OLED 器件, 其中所述发光掺杂剂为



或 N,N'-二苯基喹吡啉酮。

15. 一种 OLED 器件, 其包括阳极和阴极以及位于它们之间的发光层, 所述发光层含有发光掺杂剂和包括通式 (I) 的单萘衍生物的主体材料:



其中

R<sub>1</sub>-R<sub>8</sub> 为 H;

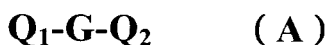
R<sub>9</sub> 与 R<sub>10</sub> 不相同;

R<sub>9</sub> 为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基; 以及

R<sub>10</sub> 为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基;

条件是 R<sub>9</sub> 和 R<sub>10</sub> 不含胺和硫化合物;

并且其中所述 OLED 器件包括空穴传输层，其含有通式 (A) 的叔胺盐化合物：

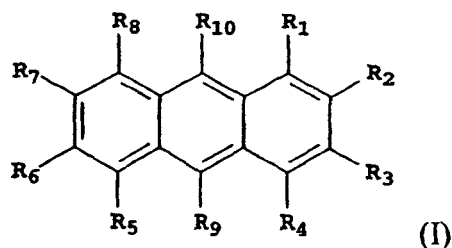


其中

$Q_1$  和  $Q_2$  分别独立地选自芳族叔胺部分， $G$  为芳基连接基团，并且  $Q_1$  和  $Q_2$  中的至少一个含有多环稠环结构。

16. 权利要求 15 所述的 OLED 器件，其中所述叔胺化合物为  
 $N,N,N',N'$ -四-1-萘基-4,4'-二氨基联苯，  
 $N,N,N',N'$ -四-2-萘基-4,4'-二氨基联苯，  
 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯，  
 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯，  
 4,4''-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对-三联苯，或  
 4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯。

17. 一种 OLED 器件，其包括阳极和阴极以及位于它们之间的发光层，所述发光层含有发光掺杂剂和包括通式 (I) 的单萘衍生物的主体材料：



其中

$R_1-R_8$  为 H；

$R_9$  与  $R_{10}$  不相同；

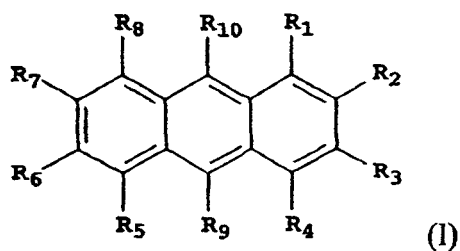
$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基；以及

$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基；

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化物；

并且其中所述 OLED 器件包括空穴阻断层。

18. 一种发光装置，其包括多个层叠的有机发光器件，其中至少一个发光层含有发光掺杂剂和包括通式 (I) 的单萘衍生物的主体材料：



其中

$R_1$ - $R_8$  为 H;

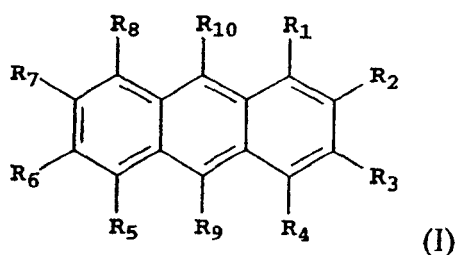
$R_9$  与  $R_{10}$  不相同;

$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基; 以及

$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基;

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化合物。

19. 一种 OLED 器件, 其包括阳极和阴极以及位于它们之间的发光层, 所述发光层含有发光掺杂剂和包括通式 (I) 的单萘衍生物的主体材料:



其中

$R_1$ - $R_8$  为 H;

$R_9$  与  $R_{10}$  不相同;

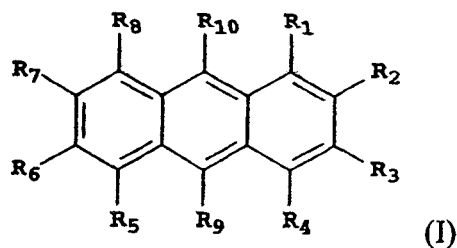
$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基; 以及

$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基;

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化合物;

并且其中所述 OLED 器件包括具有薄膜晶体管的有源矩阵基板。

20. 一种 OLED 器件, 其包括阳极和阴极以及位于它们之间的发光层, 所述发光层含有发光掺杂剂和包括通式 (I) 的单萘衍生物的主体材料:



其中

$R_1$ - $R_8$  为 H;

$R_9$  与  $R_{10}$  不相同;

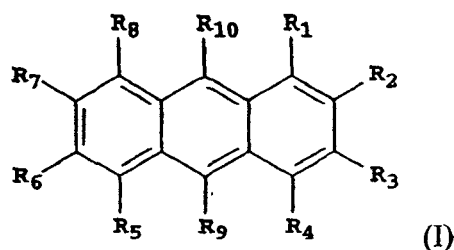
$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基; 以及

$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基;

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化合物;

并且其中所述 OLED 器件在存在干燥剂的情况下密封在惰性气氛中。

21. 一种 OLED 器件, 其包括阳极和阴极以及位于它们之间的发光层, 所述发光层含有发光掺杂剂和包括通式 (I) 的单萘衍生物的主体材料:



其中

$R_1$ - $R_8$  为 H;

$R_9$  与  $R_{10}$  不相同;

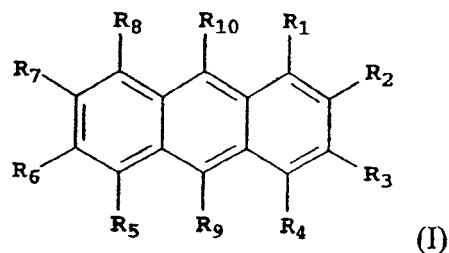
$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基; 以及

$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基;

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化合物;

并且其中所述 OLED 器件采用阻挡层来包封。

22. 一种 OLED 器件, 其包括阳极和阴极以及位于它们之间的发光层, 所述发光层含有发光掺杂剂和包括通式 (I) 的单萘衍生物的主体材料:



其中

$R_1$ - $R_8$  为 H;

$R_9$  与  $R_{10}$  不相同;

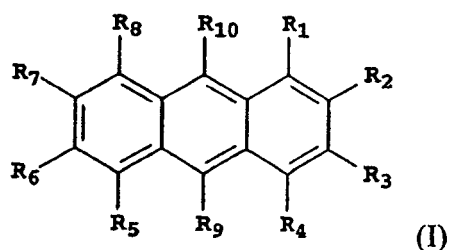
$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基; 以及

$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基;

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化合物;

并且其中所述 OLED 器件包括介电镜结构、光吸收电极、减反射涂层、偏振介质、有色滤光片、中性密度滤光片、或者反色滤光片。

23. 一种 OLED 器件, 其包括阳极和阴极以及位于它们之间的发光层, 所述发光层含有发光掺杂剂和包括通式 (I) 的单萘衍生物的主体材料:



其中

$R_1$ - $R_8$  为 H;

$R_9$  与  $R_{10}$  不相同;

$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基; 以及

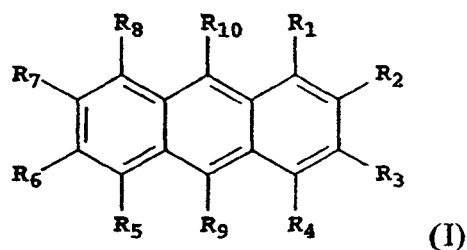
$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基;

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化合物;

并且其中所述发光层利用从供体薄片传递的立构热染料来进行图案化淀积。

24. 一种 OLED 器件, 其包括阳极和阴极以及位于它们之间的发光层, 所述发光层含有发光掺杂剂和包括通式 (I) 的单萘衍生物的主

体材料:



其中

$R_1$ - $R_8$  为 H;

$R_9$  与  $R_{10}$  不相同;

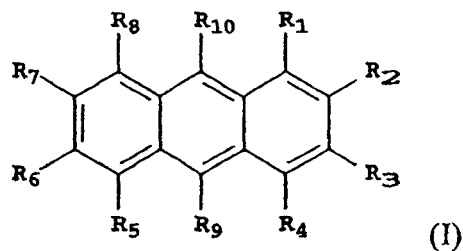
$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基; 以及

$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基;

条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化合物;

并且其中所述萘基由至少一种选自氟、羟基、氰基、烷氧基、芳氧基、羧基、三甲代甲硅烷基和杂环氧基的取代基所取代。

25. 一种 OLED 器件, 其包括阳极和阴极以及位于它们之间的发光层, 所述发光层含有发光掺杂剂和包括通式 (I) 的单萘衍生物的主体材料:



其中

$R_1$ - $R_8$  为 H;

$R_9$  与  $R_{10}$  不相同;

$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基; 以及

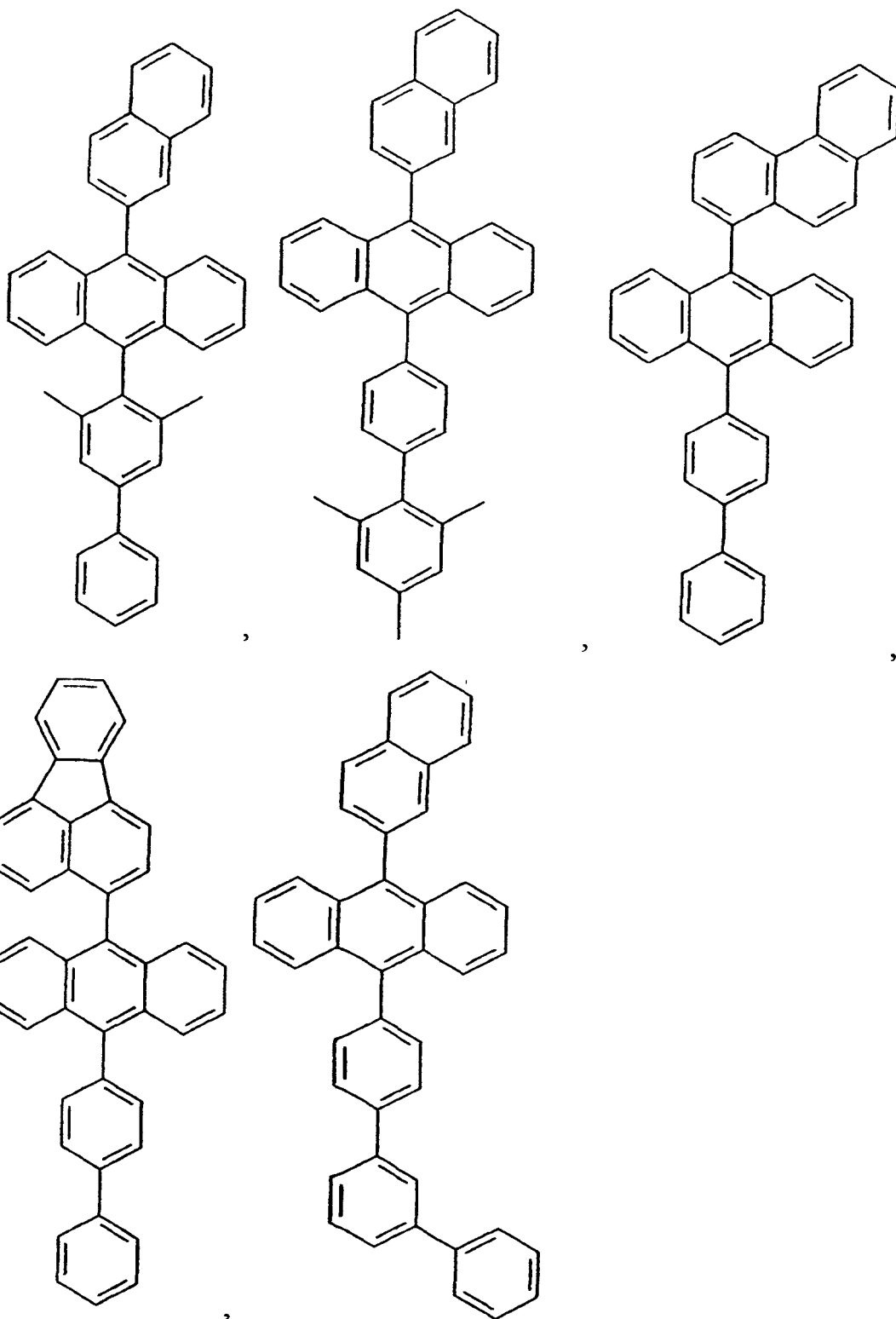
$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基;

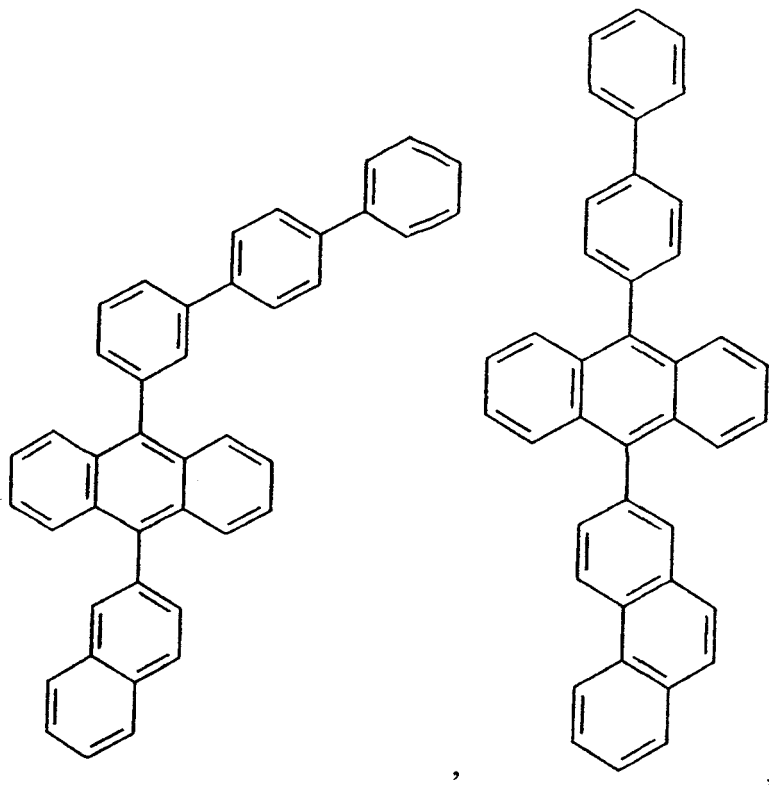
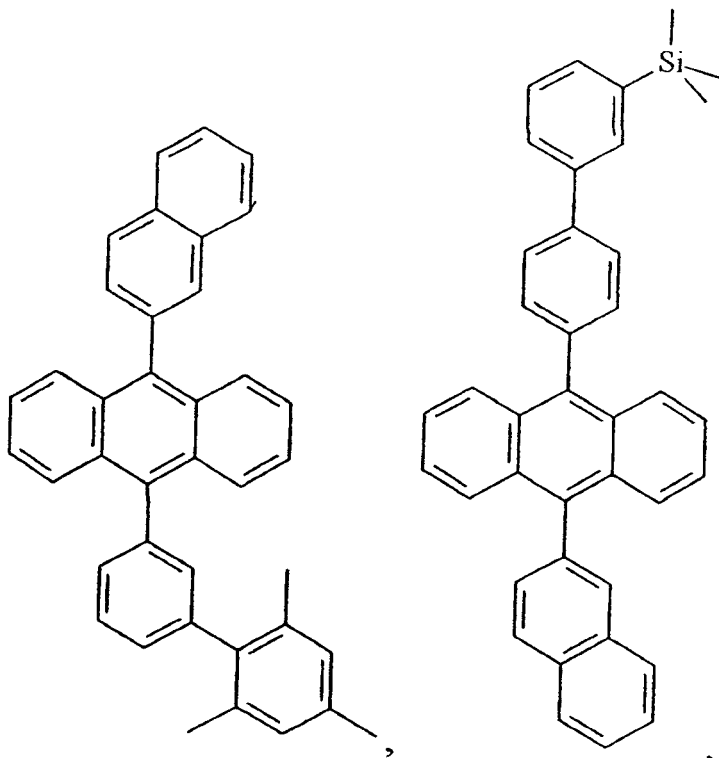
条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不含胺和硫化合物;

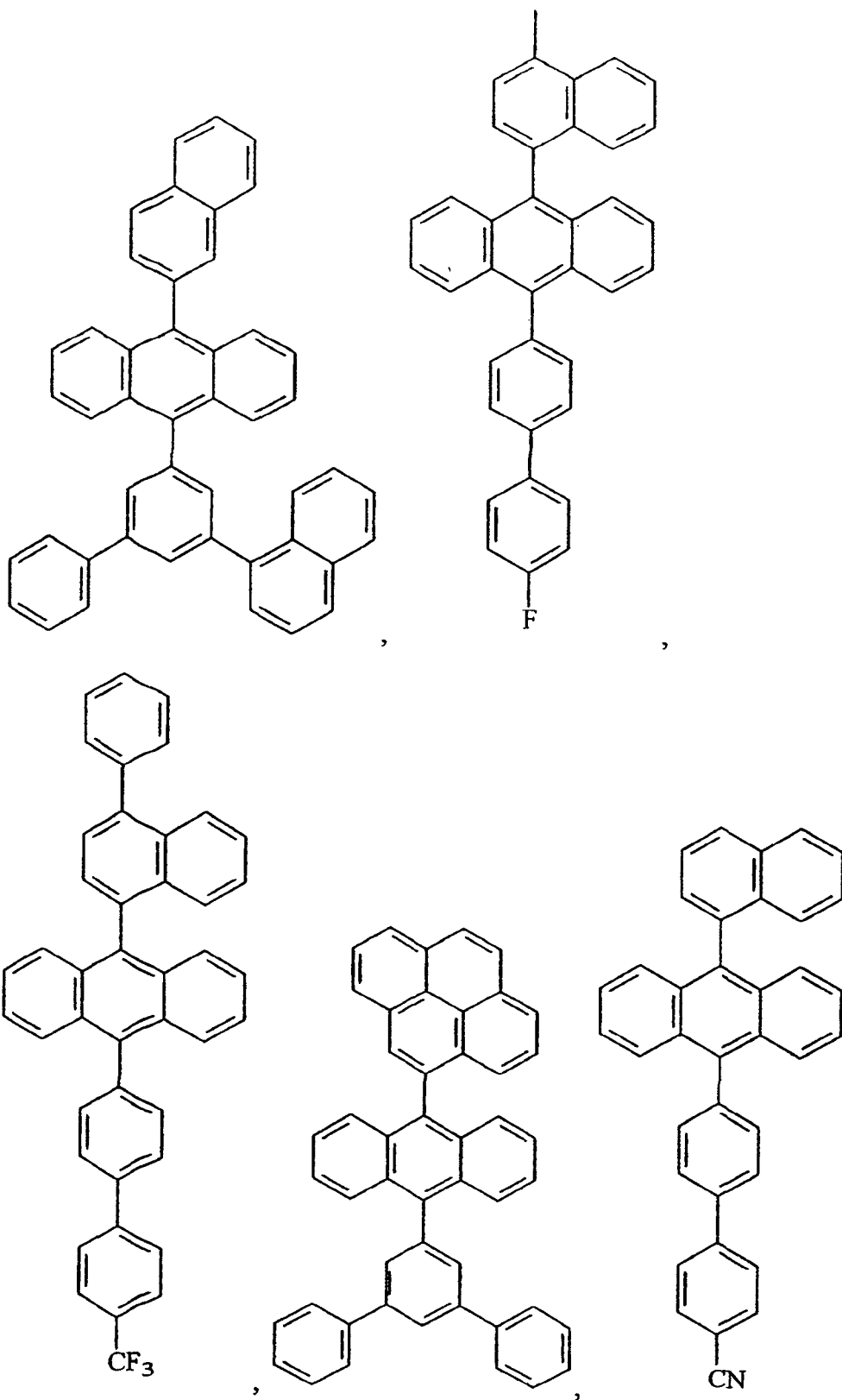
并且其中所述联苯基由至少一种选自氟、羟基、氰基、烷基、烷氧基、芳氧基、羧基、三甲代甲硅烷基和杂环氧基的取代基所取代。

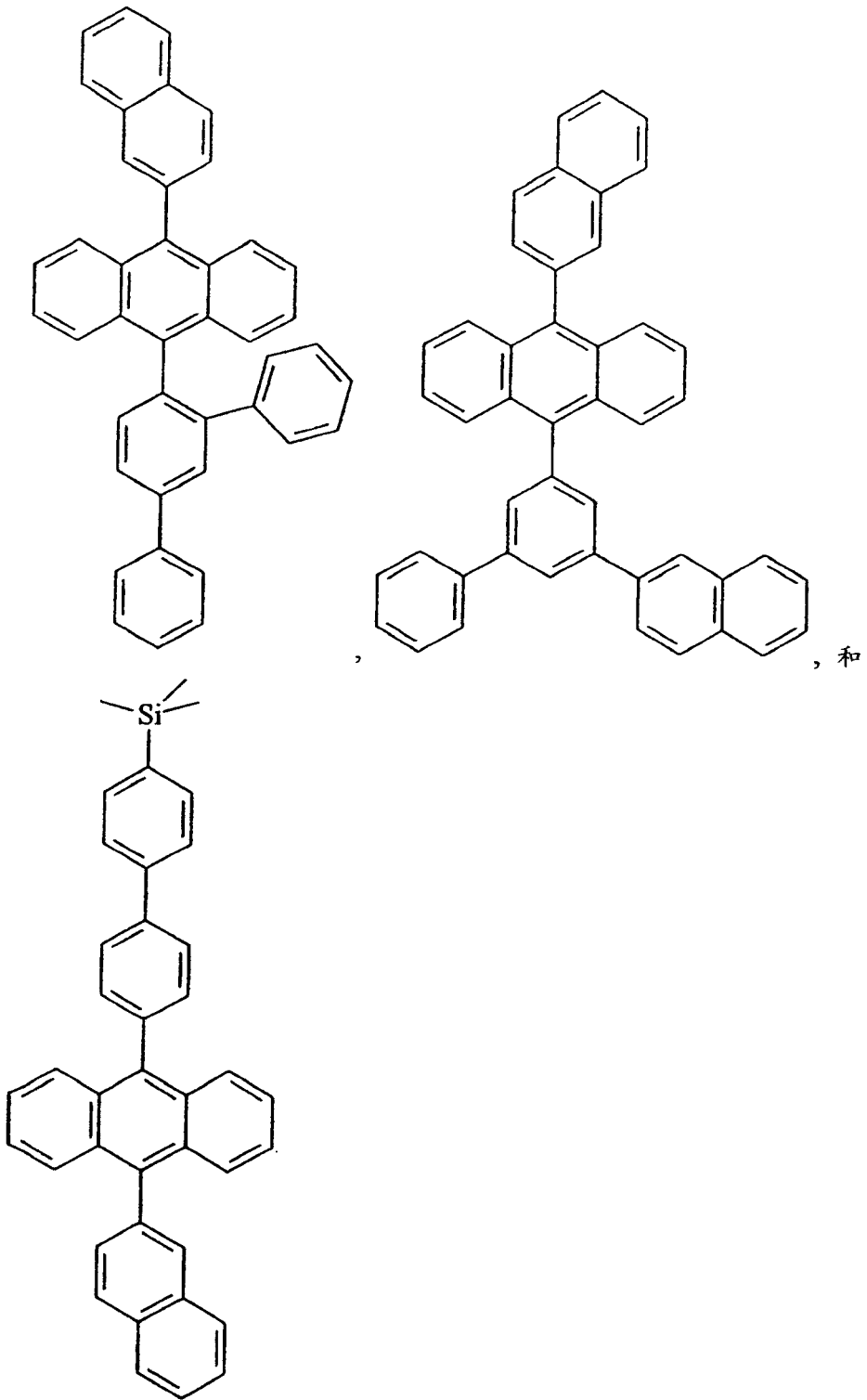
26. 一种 OLED 器件, 其包括阳极和阴极以及位于它们之间的发

光层，所述发光层含有发光掺杂剂和选自以下物质的主体材料：









## 具有蒽衍生物主体材料的电致发光器件

### 发明领域

本发明涉及有机电致发光(EL)器件,其包括含有主体材料和掺杂剂的发光层,其中主体材料包括在室温和70℃下具有很高工作稳定性的单蒽化合物。

### 背景技术

尽管有机电致发光(EL)器件为人所知已经二十多年了,但是它们的性能局限性已经成为许多预期用途的障碍。在最简单的形式中,有机EL器件包括用于空穴注入的阳极、用于电子注入的阴极和夹在这些电极之间用以支持形成光发射的电荷重组的有机介质。这些器件通常也称为有机发光二极管,或OLED。较早的有机EL器件的代表有1965年3月9日颁布的Gurnee等人的美国专利3172862;1965年3月9日颁布的Gurnee的美国专利3173050;Dresner的“Double Injection Electroluminescence in Anthracene”,RCA Review, Vol. 30, 第322-334页,1969;和1973年1月9日颁布的Dresner的美国专利3710167。这些器件中通常由多环芳烃组成的有机层非常厚(远大于1 $\mu\text{m}$ )。因此工作电压很高,通常大于100V。

更为新近的有机EL器件包括在阳极和阴极之间由极薄的层(例如<1.0 $\mu\text{m}$ )构成的有机EL元件。这里,术语“有机EL元件”包含所述在阳极和阴极之间的层。厚度的减少降低了该有机层的电阻,并使器件能够在低得多的电压下运行。在首先在US 4356429中记载的一种基本两层式EL器件结构中,阳极附近的一个EL元件有机层被特别地选定来传输空穴,因而其被称为空穴传输层,而另一个有机层被特别地选定来传输电子,被称为电子传输层。在该有机EL元件内注入的空穴和电子的重新组合导致了有效的电致发光。

还曾经提出过在空穴传输层和电子传输层之间含有有机发光层(LEL)的三层式有机EL器件,例如Tang等人在[J. Applied Physics, Vol. 65, 3610-3616页,1989]中所公开。该发光层通常由掺杂有客体材料的主体材料构成。更进一步,在US 4769292中曾提出过一种四层式

EL 元件，其包括空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光层(LEL)和电子传输/注入层(ETL)。这些结构已使得器件的效率得以提高。

蒽基的主体材料是常用的。US 5935721 中曾公开了一类实用的9,10-二(2-萘基)蒽主体材料。US 6534199 和 US 2002/136922 中曾公开了发光层中使用的二蒽化合物，其具有较高的装置半衰期。US 6582837 中公开了利用了蒽化合物并具有较高发光性的电致发光器件。蒽类还被用于 HTL 中，如 US 6465115 中所公开。此外，还有在 OLED 器件中采用蒽类材料的其它公开文献，如 US 5972247，JP 2001-097897，JP 2000-273056，US 2002/0048687，WO 03/060956，WO 02/088274，EP 0429821，WO 03/007658，JP 2000-053677，和 JP 2001-335516。

尽管有这些优点，但仍然需要具有更高工作稳定性并便于制造的主体材料。OLED 器件的改进的工作稳定性将使它们能够用在更多的产品中。

### 发明概述

本发明提供了一种具有特定特征的 OLED 器件，包括阳极和阴极以及位于它们之间的发光层，所述发光层包括发光掺杂剂或客体材料以及含有公式 (I) 的单蒽衍生物的主体材料，在下文中将对其作更为全面的说明。

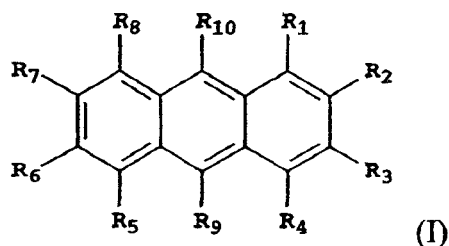
本发明提供了具有改进的工作稳定性和其它优点的 OLED 器件，如下文中所述。还提供了利用这种 OLED 器件的显示器和区域照明装置。

### 附图说明

图 1 表示了一种典型的 OLED 器件的横截面图，本发明可应用于其中。

### 发明详述

本发明大致地概述如上。主体材料的具体实例如通式 (I) 中所示：



$R_1$ - $R_8$  为 H。

$R_9$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的萘基；条件是  $R_9$  和  $R_{10}$  不相同，并且没有氨基和硫化物。适当的是， $R_9$  为取代的萘基，这样其形成了一个稠合芳环体系，例如菲基、芘基、荧蒽、苊，或者被一个或多个取代基所取代，取代基例如氟、氰基、羟基、烷基、烷氧基、芳氧基、芳基、杂三环（heterotercyclic）氧基、羧基、三甲代甲硅烷基，或者为未被取代的萘基。适宜的是， $R_9$  是 2-萘基（Inv-1、Inv-3），1-萘基、在对位处取代或未被取代（Inv-18、Inv-19）。

$R_{10}$  为不含具有脂肪族碳环成分的稠环的联苯基。适合的  $R_{10}$  为取代的联苯，这样其形成了稠合的芳环体系，包括但不限于菲基、苊，或者被一个或多个取代基所取代，例如氟、氰基、羟基、烷基、烷氧基、芳氧基、芳基、杂三环氧基、羧基、三甲代甲硅烷基。适宜的是， $R_{10}$  是 4-联苯（Inv-1）、3-联苯、未取代（Inv-9）或被另一个苯环所取代而形成三联苯的环体系（Inv-5）、2-联苯（Inv-3）。

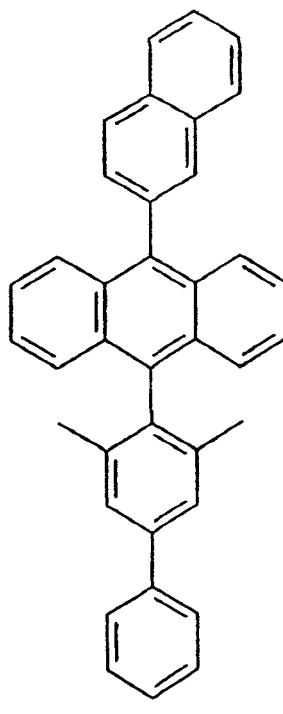
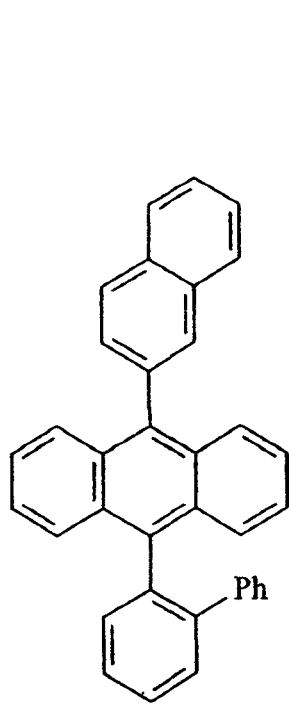
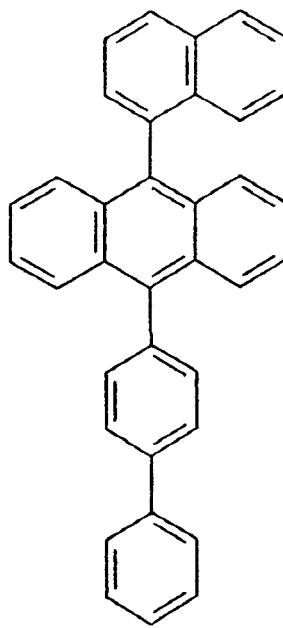
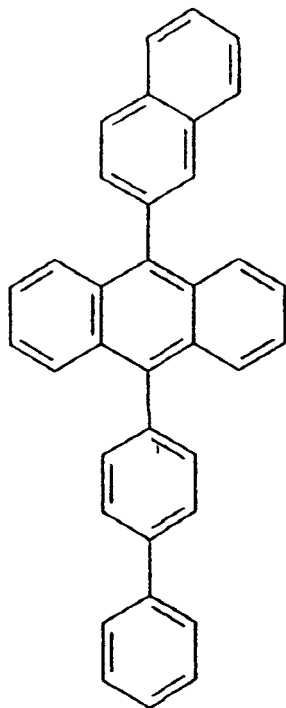
除非另有特别说明，使用的术语“取代”或“取代基”指除了氢以外的任何基团或原子。除非另有特别说明，使用的术语“芳环体系”指一个或稠合在一起的一个以上的环体系，其中整个环体系为芳环。除非另有特别说明，使用的术语“取代的苯环”指已被取代或可以被取代形成一个或一个以上取代或未取代的稠合芳环体系的苯环。除非另有假设，当涉及含有可取代氢的基团（包括化合物或配合物）时，也意味着不仅包括未取代的形式，而且包括用本文所提及的任何取代基或基团所进一步取代的形式，包括稠环，只要该取代基不破坏所需的实用性质即可。适当的是，取代基可以为卤素，或者通过碳、硅、氧或磷原子连结到所述分子的其余部分上。

如果需要，这些取代基本身可以进一步用所述取代基取代一次或多次。本领域的技术人员可以选择具体使用的取代基以获得所需要的合适于具体应用的性质，包括例如，拉电子基团、给电子基团、和位

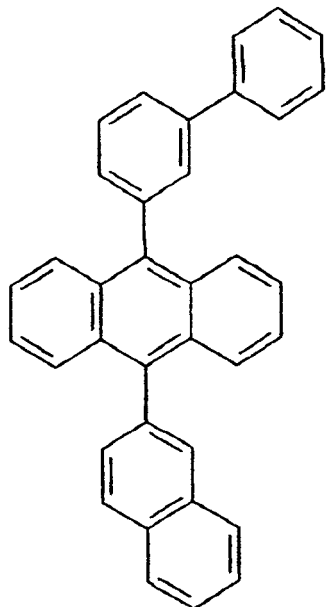
阻基团。

已发现一些非对称蒽类极其适用于表现出高效率的 OLED 器件中。这些化合物适用于产生白光的 OLED 器件中，以及全彩 OLED 器件和运动成像装置中。

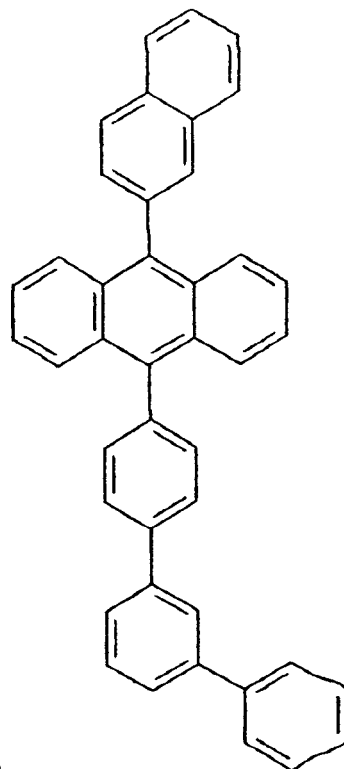
本发明实用的化合物包括：



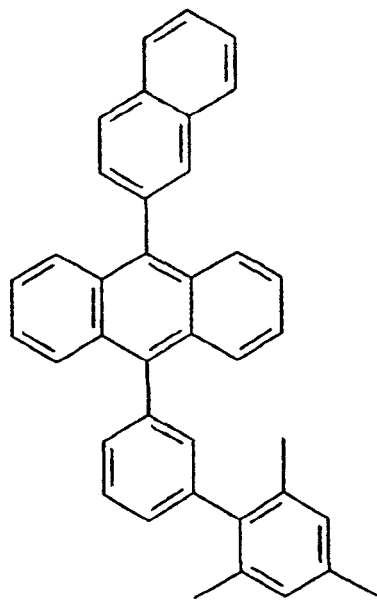




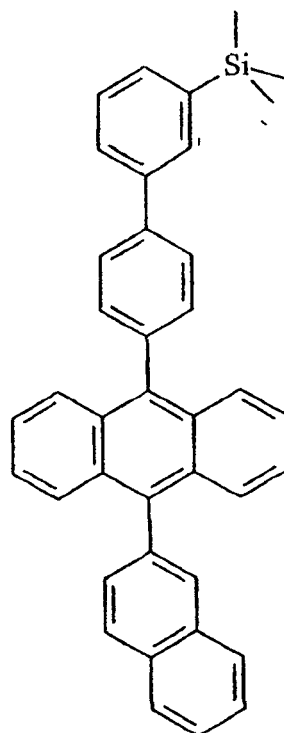
Inv-9



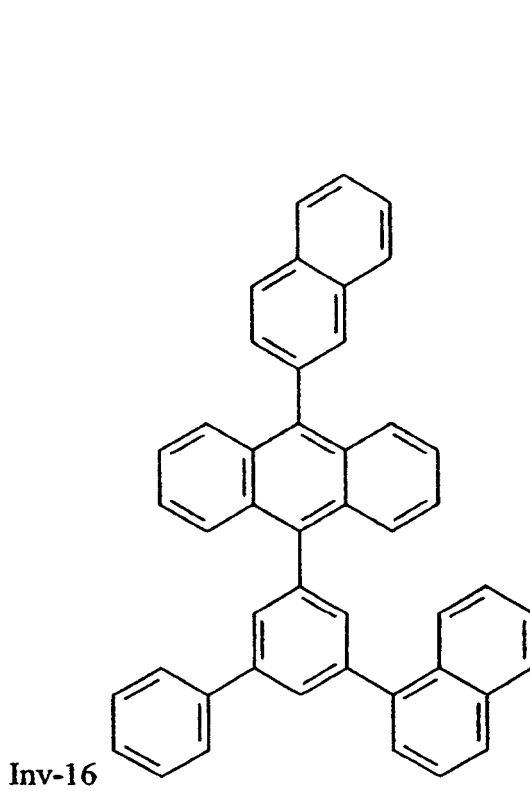
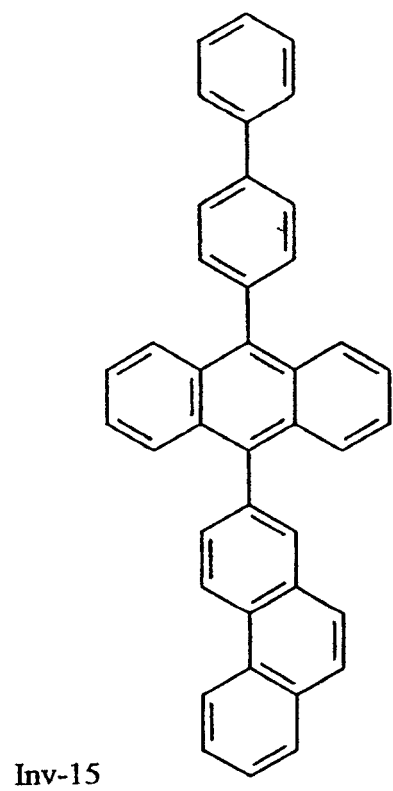
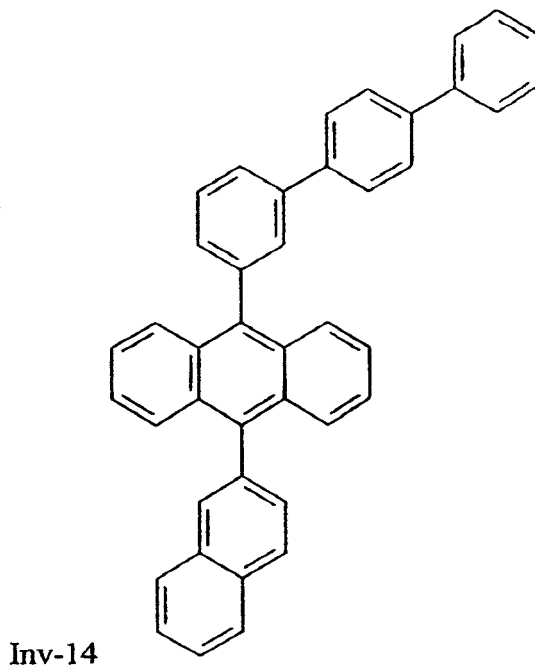
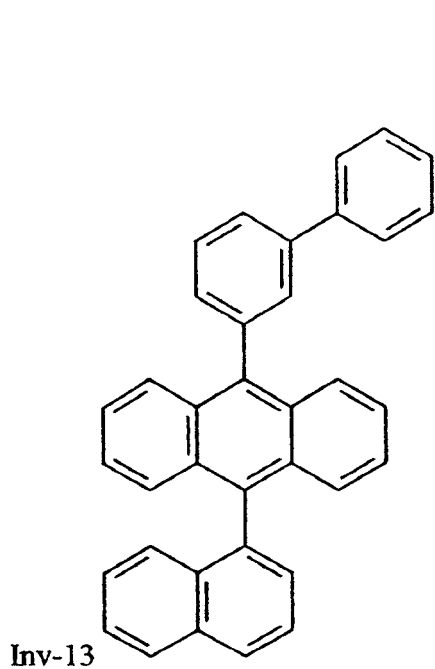
Inv-10

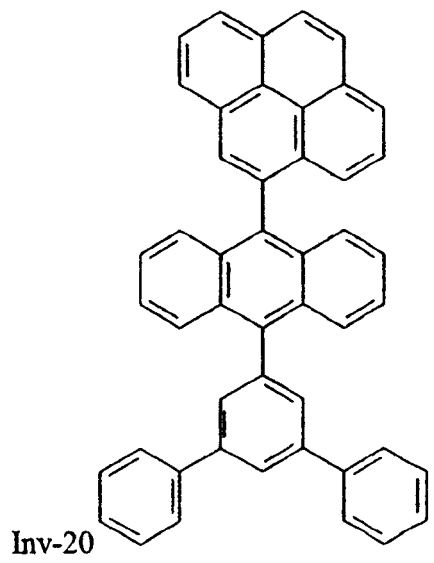
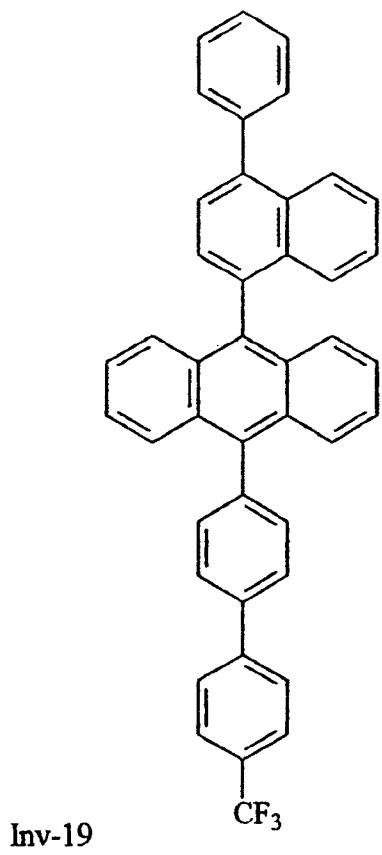
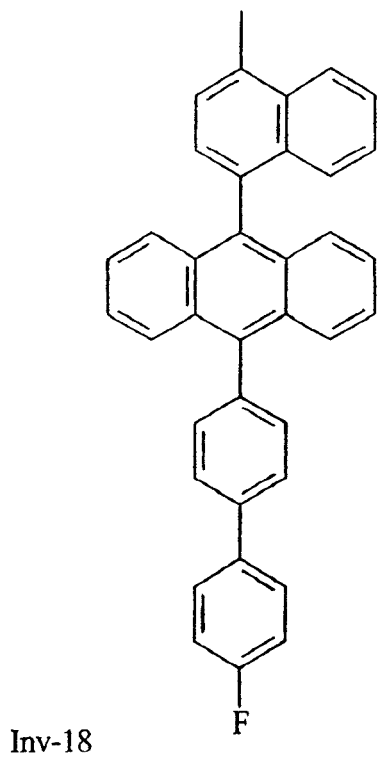
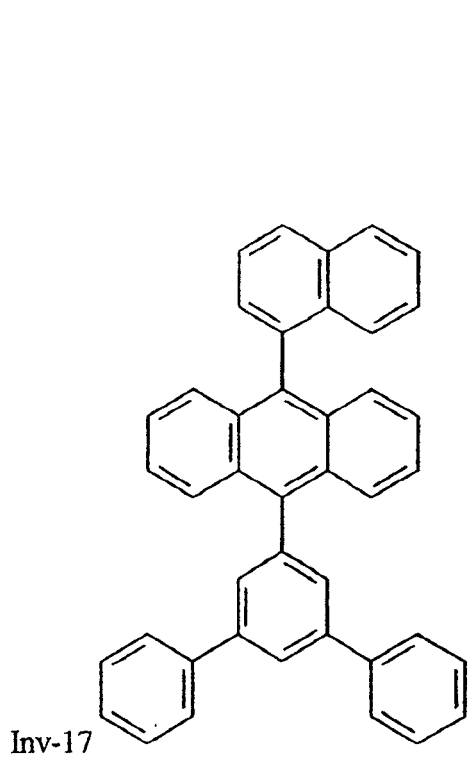


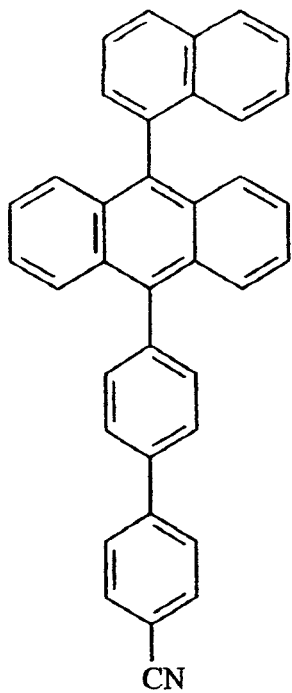
Inv-11



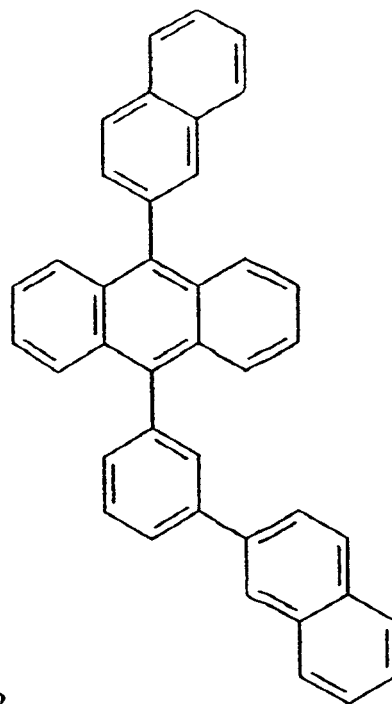
Inv-12



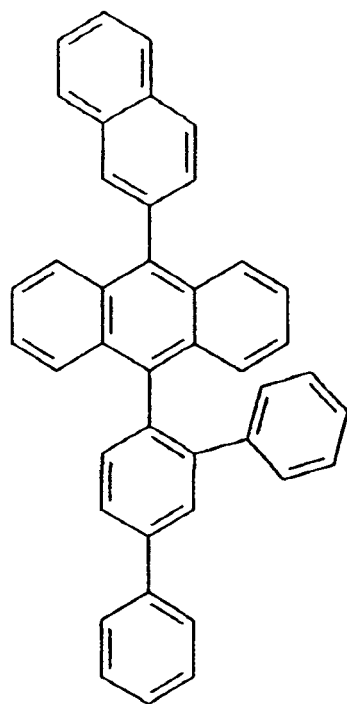




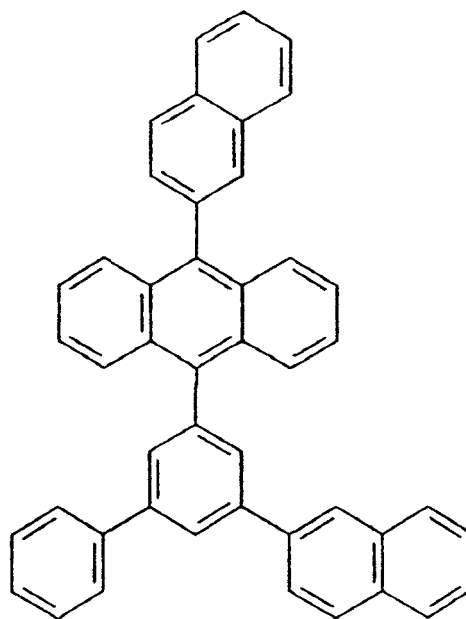
Inv-21



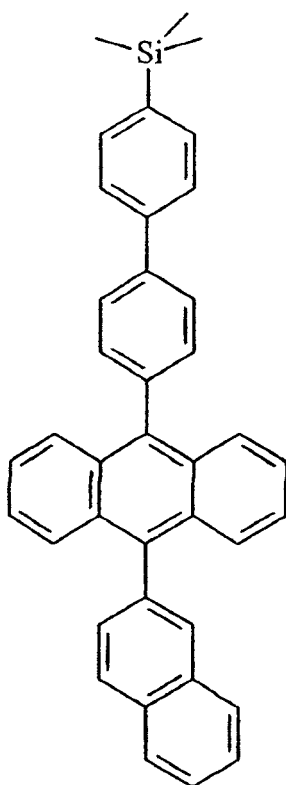
Inv-22



Inv-23



Inv-24



Inv-25

本发明的化合物典型地用在与以下所述的掺杂剂一起具有一定厚度的发光层中。使用的发光材料的实例包括蒽衍生物、芴、periflanthene、茛并茛、二吡嗪基胺硼化合物。适当的是，掺杂剂包括喹吡啶酮如 L7，或者茛如 L2，香豆素如 L30，二吡嗪基甲烷或胺硼配合物如 L50、L51 和 L52，氨基苯乙烯衍生物如 L47。适宜的是，掺杂剂包括蓝色或蓝绿色的掺杂剂，例如 L2 和 L50、以及 L47，或者绿色掺杂剂，如喹吡啶酮 L7。

本发明的主体材料适用于白色器件构造中，其与蓝绿色掺杂剂相结合。

本发明的主体材料可以与其它蓝色或绿色的共同主体材料相结合使用以提高某些应用的稳定性。辅助主体材料可以为小分子或聚合物材料。实用的共同主体材料包括但不限于聚芴、聚乙烯基亚芳基 (polyvinylarylene)、8-羟基喹啉金属配合物、吡啶衍生物、联苯乙烯亚芳基 (distyrylarylene)、咔唑。适当的是，共同主体材料为三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq)。

本发明的主体材料的一个优点是不含硫和胺类。制备该材料的过程以及其纯化过程简单有效并且对环境友好，因此可以方便地制造出

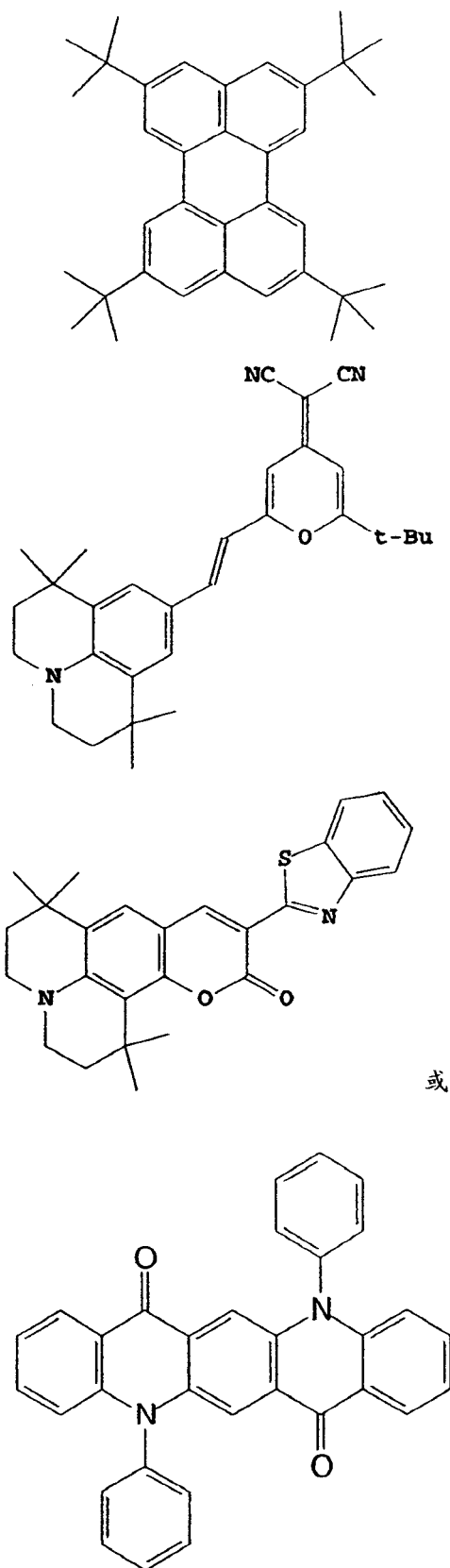
这些化合物。

### 本发明的实施方案

本发明的实施方案包括：

- 被至少一个选自氟、羟基、氰基、烷氧基、芳氧基、羧基、三甲代甲硅烷基和杂环氧基的取代基所取代的萘基；或者被至少一个选自氟、羟基、氰基、烷基、烷氧基、芳氧基、羧基、三甲代甲硅烷基和杂环氧基的取代基所取代的联苯。

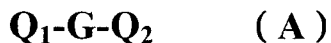
- 客体发光材料包括一种选自以下物质的成份：并四苯、咕吨、茈、红荧烯、香豆素、若丹明、喹吖啶酮、二氰亚甲基吡喃化合物、噻喃化合物、聚甲炔化合物、吡喃鎓(pyrilium)和噻喃鎓(thiapyrilium)化合物，芴衍生物、二荧蒹嵌苯(periflanthene)衍生物、茚并茈衍生物、二吡嗪基胺硼化合物、以及二吡嗪基甲烷硼，包括：



并且其中通过使用一种或多种发光剂，所述 OLED 器件可发出绿光、红光或白光。

- 器件可包括氨基苯乙烯 (aminostyrl) 衍生物, 有色滤光器, 共同主体材料, 例如聚合物材料或螯合喔星(oxinoid)化合物如 Alq。共同主体材料可包括, 例如, 选自聚芴、聚乙烯基亚芳基、8-羟基喹啉金属配合物、吡啶衍生物、联苯乙烯亚芳基、咔唑的成分。

- 器件可包括空穴传输层, 其含有通式 (A) 的叔胺化合物:



其中

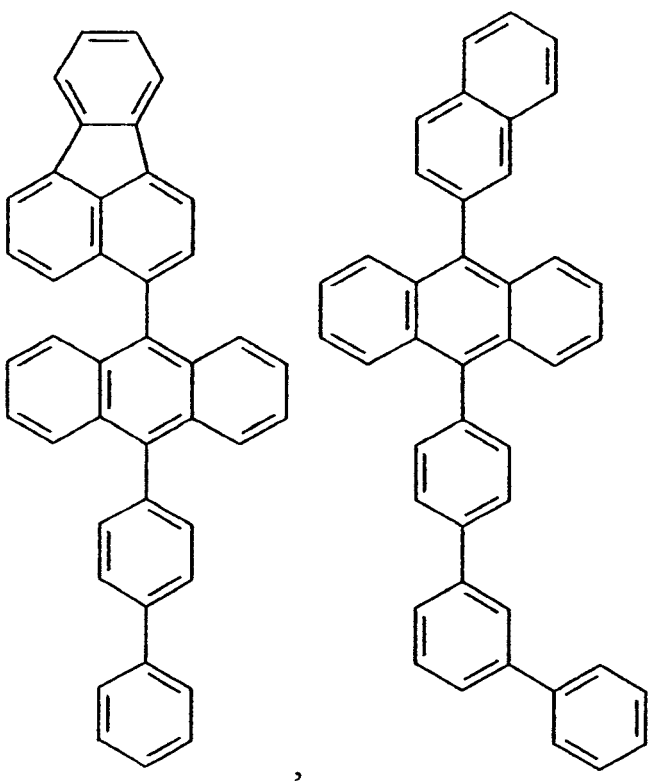
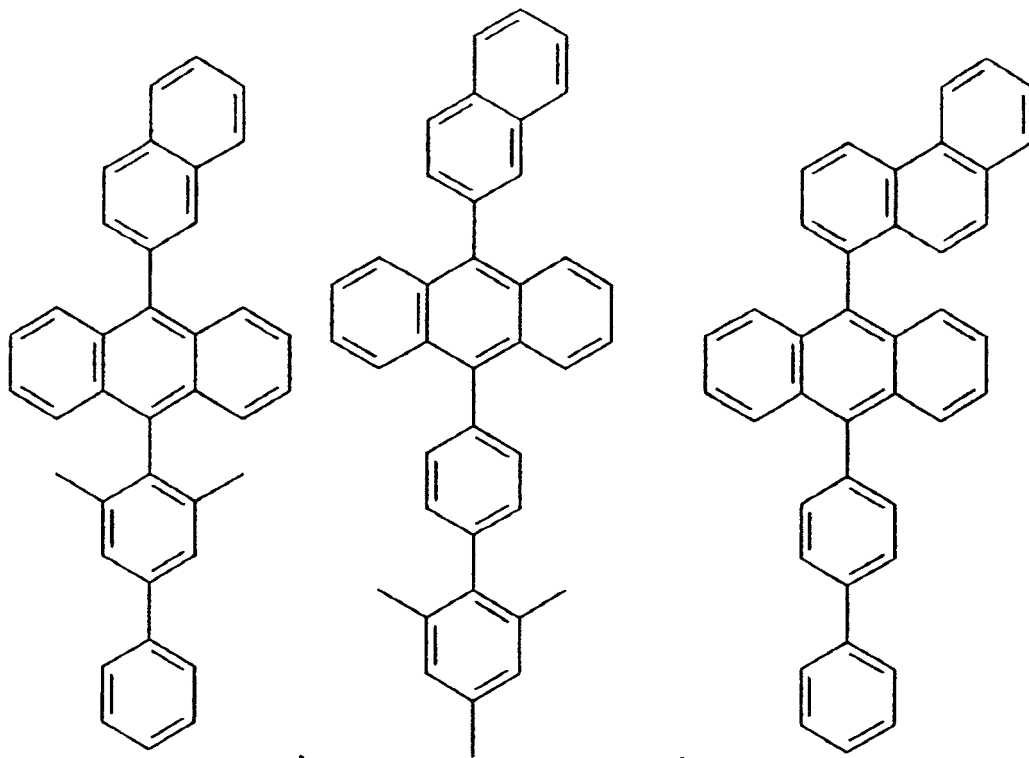
$Q_1$  和  $Q_2$  分别独立地选自芳族叔胺部分,  $G$  为芳基连接基团, 并且  $Q_1$  和  $Q_2$  中至少一个含有多环稠环结构, 例如  $N,N,N',N'$ -四-1-萘基-4,4'-二氨基联苯,  $N,N,N',N'$ -四-2-萘基-4,4'-二氨基联苯, 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯, 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯, 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对-三联苯, 或 4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯。

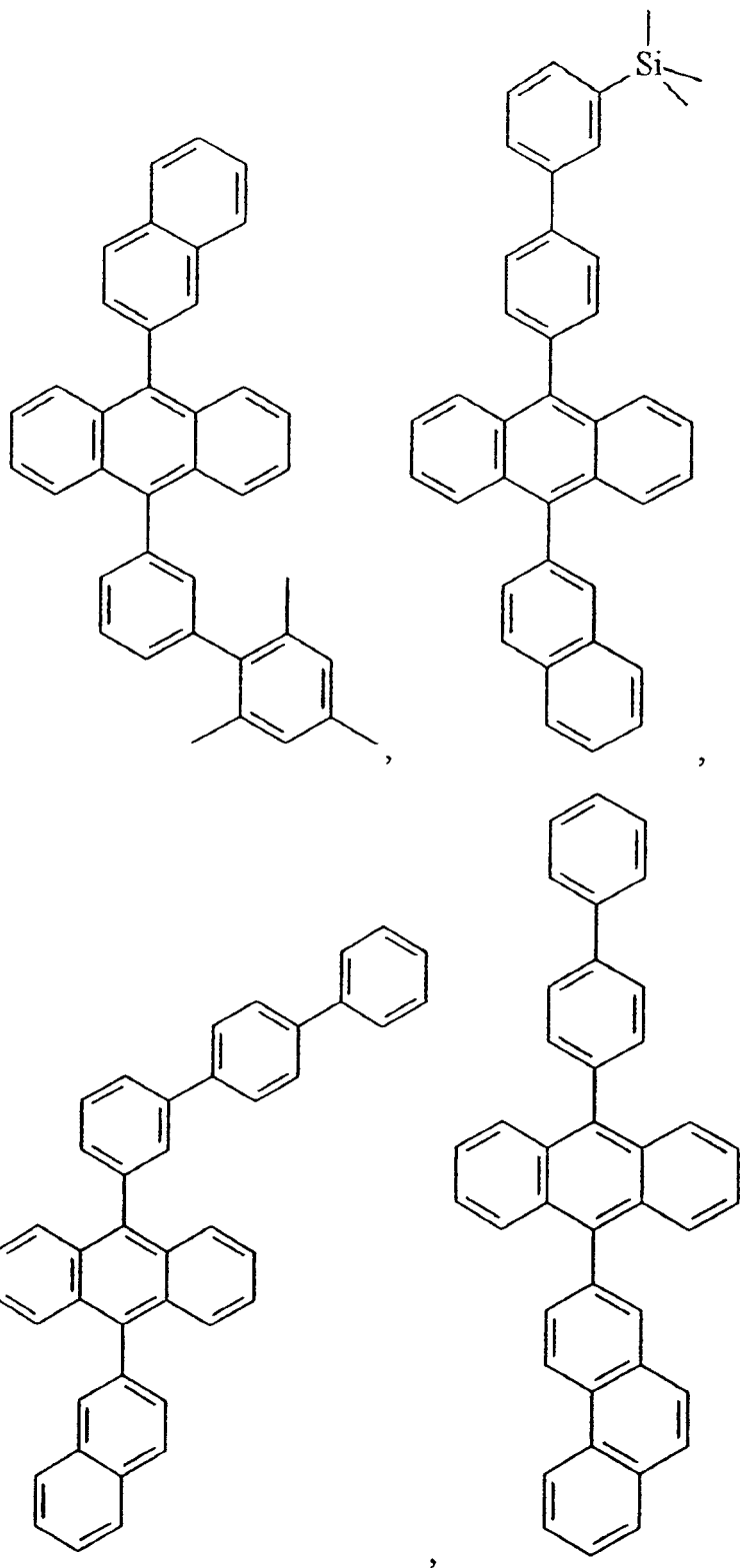
- OLED 器件可包括空穴阻断层, 可以是采用了多个发光层的叠层 OLED, 并且可以包括具有薄膜晶体管的有源矩阵基板。

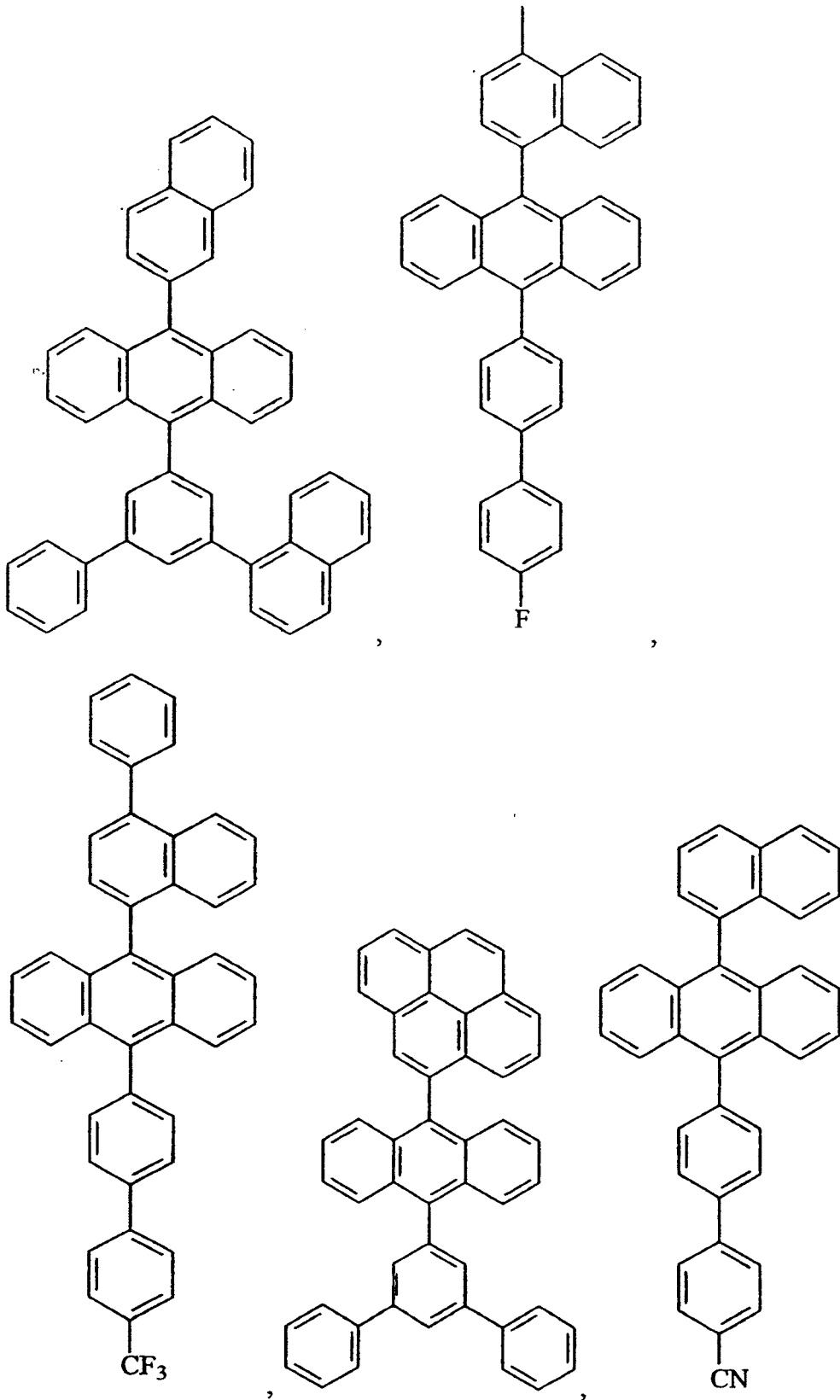
- OLED 器件优选在有干燥剂的情况下在惰性气氛中密封, 或者采用阻挡层密封。其可以包括介电镜结构、光吸收电极、减反射涂层、偏振介质、有色滤光片、中性密度滤光片、或者反色滤光片。

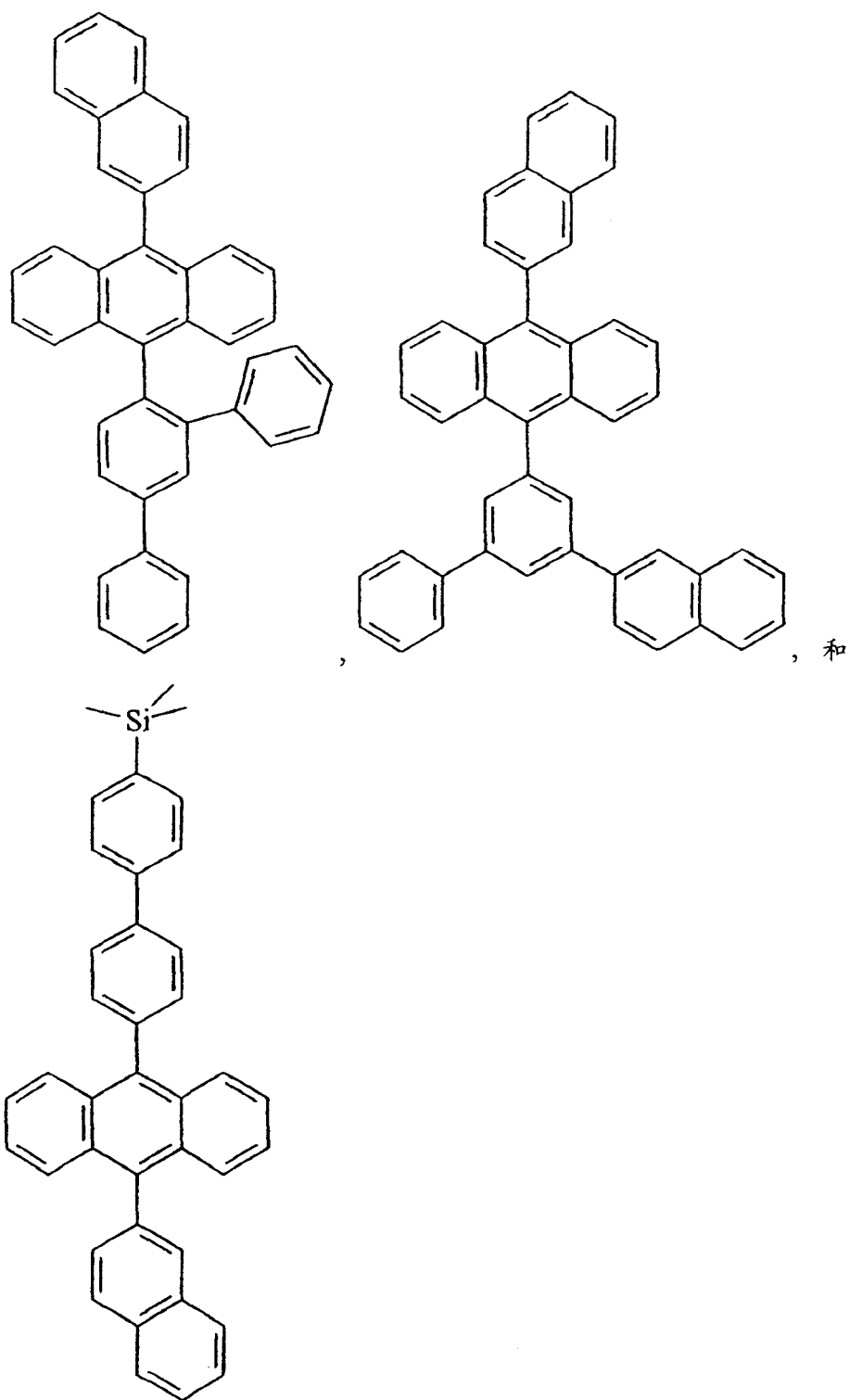
- 其可以这样制造: 利用从供体薄片传递的立构热染料来图案化沉积发光层。

- 尤其优选的化合物包括以下物质:









### 通常的器件结构

本发明能够用于大部分的 OLED 器件结构。这包括，从含有单个阳极和阴极的非常简单的结构到较复杂的器件，例如由阳极和阴极的正交阵列组成以形成像素的无源矩阵显示器，和其中每个像素各自独

立地例如用薄膜晶体管(TFT)来控制的有源矩阵显示器。

能够成功实施本发明的有机层有很多结构。OLED 中的必要组成部分是阳极、阴极、以及位于阳极和阴极之间有机发光层。还可以采用其它的层，下文中将更为详细地进行描述。

### 阳极

当通过阳极观测预期的电致发光形成的光发射(EL)时，阳极应当对目的光发射为透明或基本透明的。本发明中使用的常见透明阳极材料有氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)和氧化锡，不过其它的金属氧化物也能够工作，包括但不限于掺铝或铟的氧化锌，氧化镁铟，以及氧化镍钨。除了这些氧化物之外，金属氮化物如氮化镓、金属硒化物如硒化锌，以及金属硫化物如硫化锌也可用作阳极。在仅通过阴极观测 EL 发光的应用中，阳极的透光性则不再重要，可使用任何导电性材料，如透明、不透明或者反射材料。可用于该应用的导体实例包括但不限于，金、银、钼、钨和铂。透光或不透光的典型阳极材料的逸出功为 4.1 eV 或更大。预期的阳极材料通常可通过任何适当的方式来积淀，例如蒸镀、溅射、化学汽相淀积、或者电化学手段。利用公知的光刻方法可使阳极图案化。可选择地，可在其它层施加之前对阳极进行抛光以降低表面粗糙度从而减少缺点或提高反射率。

### 阴极

当只通过阳极观测发射光时，在本发明中使用的阴极几乎可以由任何导电材料组成。所希望的材料具有良好的成膜性能以确保与下面的有机层有良好的接触，促进在低压下的电子注入并具有好的稳定性。实用的阴极材料通常含有低逸出功金属( $< 4.0\text{eV}$ )或金属合金。一种实用的阴极材料由 Mg:Ag 合金构成，其中银的百分比为 1-20%，见 US 4,885,221 中所述。另一类合适的阴极材料包括含有阴极和与有机层(例如，电子传输层(ETL))相接触的薄电子注入层(EIL)的双层材料，其中所述有机层被导电金属的厚层所覆盖。这里，EIL 优选包括低逸出功的金属或金属盐，如果这样的话，所述较厚的覆盖层就不需要具有低逸出功。这样一种阴极由厚的铝层覆盖 LiF 薄层组成，见美国专利 No. 5677572 中所述。其它实用的阴极材料包括但不限于，在

美国专利 No. 5059861、5059862 和 6140763 中公开的那些材料。

当通过阴极观测发射光时，阴极必须是透光的或几乎透光的。对于这种应用来说，金属必须很薄或者必须使用透光的导电氧化物，或这些材料的组合。在 US 4885211、US5247190、JP3234963、US5703436、US5608287、US5837391、US5677572、US5776622、US5776623、US5714838、US5969474、US5739545、US5981306、US6137233、US6140763、US6172459、EP1076368、US6278236 以及 US62843936 中已经比较详细地描述了透光的阴极。典型地，可以通过任何适当的方法，例如蒸镀、溅射或化学蒸汽淀积来淀积阴极材料。当需要时，可以通过许多公知的方法进行图案化，这包括但不限于，通透掩模淀积，US 5276380 和 EP 0732868 中所记载的整体屏蔽掩模，激光烧蚀和选择性的化学蒸汽淀积。

### 发光层(LEL)

本发明主要致力于发光层(LEL)。如在美国专利 No. 4769292 和 5935721 中更为充分描述的那样，有机 EL 元件的发光层(LEL)包含荧光或磷光的材料，其中作为电子-空穴对在该区域内重新组合的结果而产生了电致发光。发光层可以由单一的材料构成，但是更常见是由掺入了客体发光材料的主体材料构成，其中光发射主要来自所述发光材料并可以具有任何色彩。在发光层中的主体材料可以是如以下定义电子传输材料，如上定义的空穴传输材料，或者支持空穴-电子重组的其它材料或材料组合。所述发光材料通常选自高荧光染料，以及磷光性化合物，例如在 WO 98/55561，WO 00/18851，WO 00/57676 和 WO 00/70655 中所记载的过渡金属配合物。发光材料通常以 0.01-10 重量%加入主体材料。

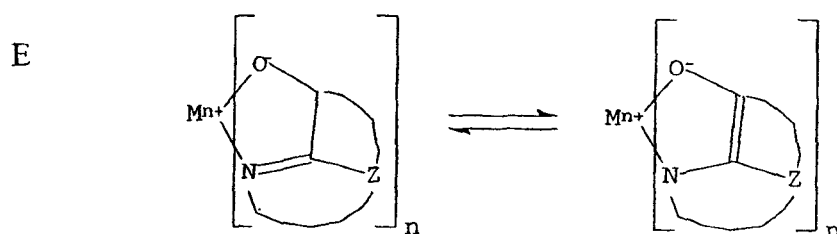
主体材料和发光材料可以是小型非聚合物分子或者是聚合物材料，例如聚芴类和聚乙烯基亚芳基（例如聚(对亚苯基亚乙烯基)PPV）。在聚合物的情况下，小分子发光材料可以通过分子扩散到聚合物主体材料中，或者可以通过将微小成分共聚到主体聚合物中而加入发光材料。

选择发光材料的重要相关条件是比较带隙势能，其定义为分子中最高占据分子轨道和最低空分子轨道之间的能量差。对于从主体至发

光材料的有效能量传递来说，一个必需的条件是掺杂剂的能带隙小于主体材料的能带隙。对于磷光发光体来说，主体的三重态能级足够高以使得能量能够从主体材料传递到发光材料这一点也很重要。

已知的有用主体和发光材料包括，但不限于，在 US 4768292、US 5141671、US 5150006、US 5151629、US 5405709、US 5484922、US 5593788、US 5645948、US 5683823、US 5755999、US 5928802、US 5935720、US 5935721 和 US 6020078 中公开的那些。

8-羟基喹啉的金属配合物以及类似的衍生物(通式 E)组成了一类能够支持电致发光的实用主体化合物，并且其特别适用于发射波长大于 500nm 的光，如绿光、黄光、橙色光和红光。



其中

M 代表金属；

n 是 1-4 的整数；以及

Z 在各个具体场合分别独立地代表组成具有至少两个稠合芳环的核的原子。

由上所述，显然该金属可以是单价的，二价的，三价的或四价的金属。该金属可以为，例如碱金属，如锂、钠或钾；碱土金属，如镁或钙；土金属，如铝或镓；或过渡金属如锌或镉。一般来说，可以采用任何公知作为实用螯合金属的单价、二价、三价或四价金属。

Z 构成了含有至少两个稠合芳环的杂环核，其中至少一个是吡咯环或吲哚环。其它的环，包括脂环和芳环，如果需要的话，都可以与上述两个必需的环稠合。为避免加入的分子体积太大而不能改进功能，环原子的数目通常保持在 18 或以下。

实用的螯合喹星化合物如下：

CO-1: 三喹星铝[别名，三(8-喹啉醇)铝(III)]

CO-2: 双喹星镁[别名，双(8-喹啉醇)镁(II)]

CO-3: 双[苯并{f}-8-喹啉醇]锌(II)

CO-4: 双(2-甲基-8-喹啉醇)铝(III)- $\mu$ -氧代-双(2-甲基-8-喹啉醇)铝(III)

CO-5: 三喔星铟[别名, 三(8-喹啉醇)铟]

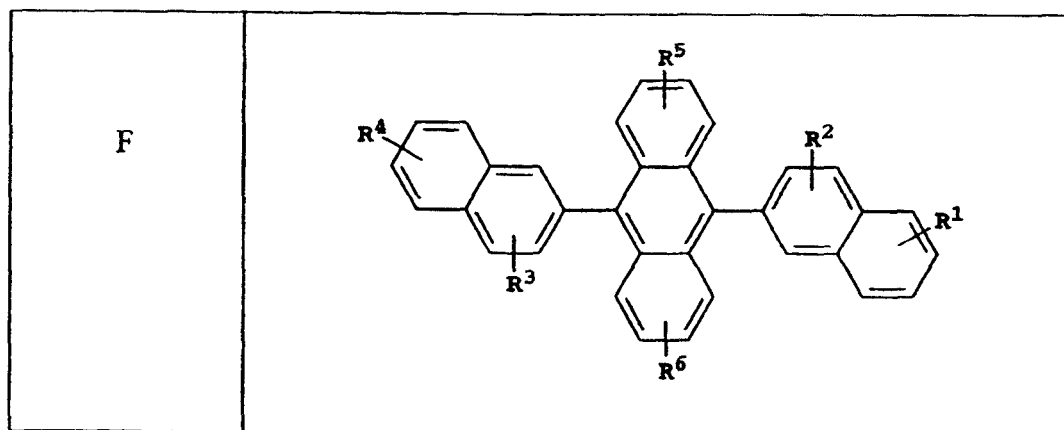
CO-6: 三(5-甲基喔星) 铝[别名, 三(5-甲基-8-喹啉醇)铝(III)]

CO-7: 喔星锂[别名, (8-喹啉醇)锂(I)]

CO-8: 喔星镓[别名, 三(8-喹啉醇)镓(III)]

CO-9: 喔星锆[别名, 四(8-喹啉醇)锆(IV)]

9, 10-二-(2-萘基)蒽的衍生物(结构式 F)构成了一类能够支持电致发光的实用主体化合物, 并且其特别适用于发射波长大于 400 nm 的光, 例如蓝光、绿光、黄光、橙色光或红光。



其中:  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  代表在每个环上的一个或多个取代基, 其中每个取代基分别选自如下的基团:

基团 1: 氢, 或具有 1 到 24 个碳原子的烷基;

基团 2: 具有 5-20 个碳原子的芳基或取代芳基;

基团 3: 形成蒽基、芘基和菲基的稠合芳环所需的 4-24 个碳原子;

基团 4: 形成咪喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基或其它杂环体系的稠合杂环芳环所必需的、具有 5-24 个碳原子的杂环芳基或取代的杂环芳基;

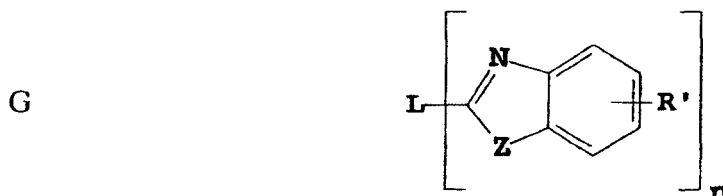
基团 5: 具有 1-24 个碳原子的烷氧基氨基、烷基氨基、或芳基氨基; 以及

基团 6: 氟、氯、溴和氰基。

说明性实例包括 9, 10-二-(2-萘基)蒽和 2-叔丁基-9, 10-二-(2-萘基)蒽。其它蒽衍生物可用作 LEL 中的主体材料, 包括 9, 10-双[4-(2, 2-

二苯基乙烯基)苯基]葱的衍生物。

吲哚衍生物(结构式 G)构成了另一类能够支持电致发光的实用主体材料, 并且其特别适用于发射波长大于 400 nm 的光, 例如蓝光、绿光、黄光、橙色光或红光。



其中:

$n$  是 3-8 的整数;

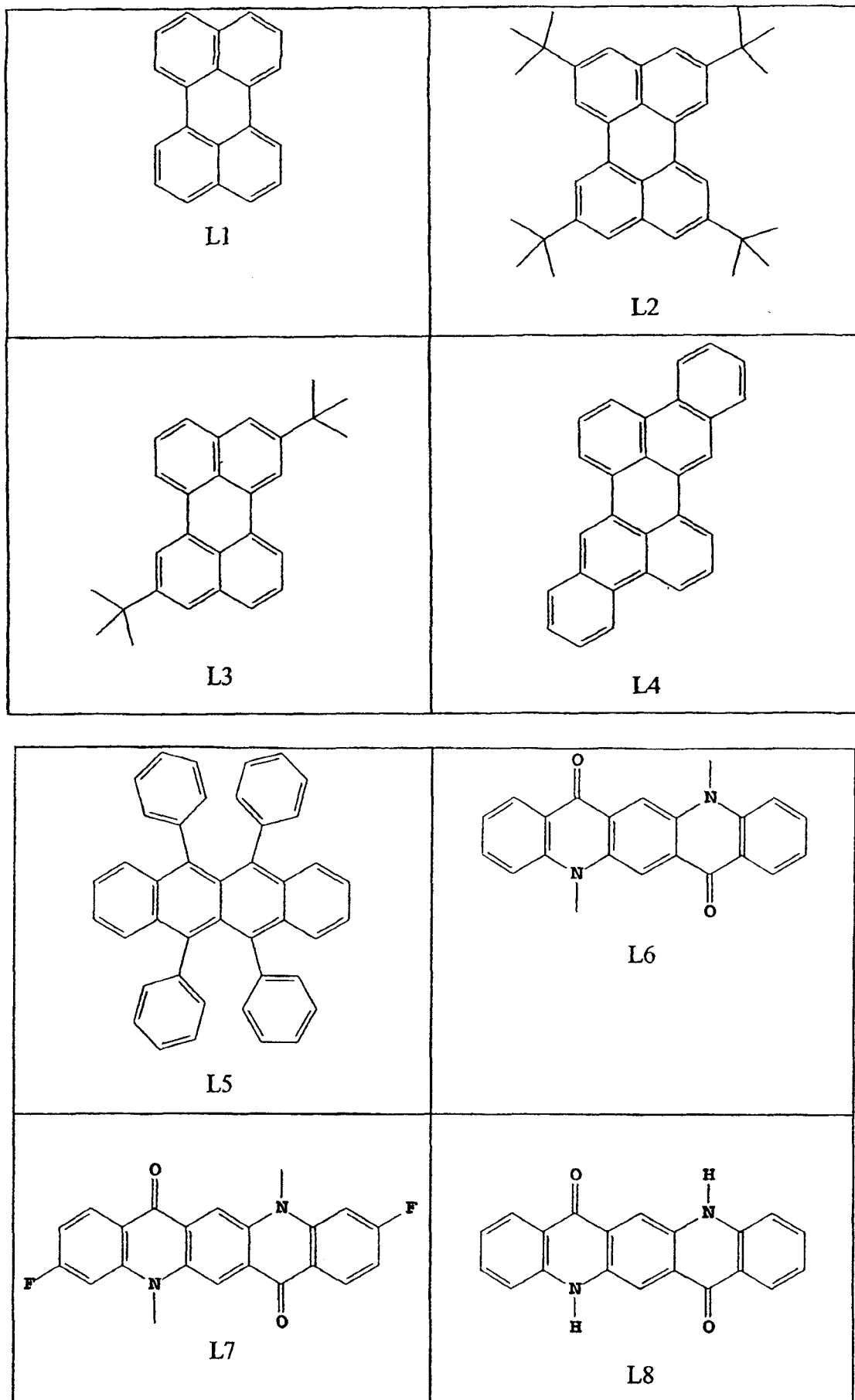
$Z$  是 O、NR 或 S; 以及

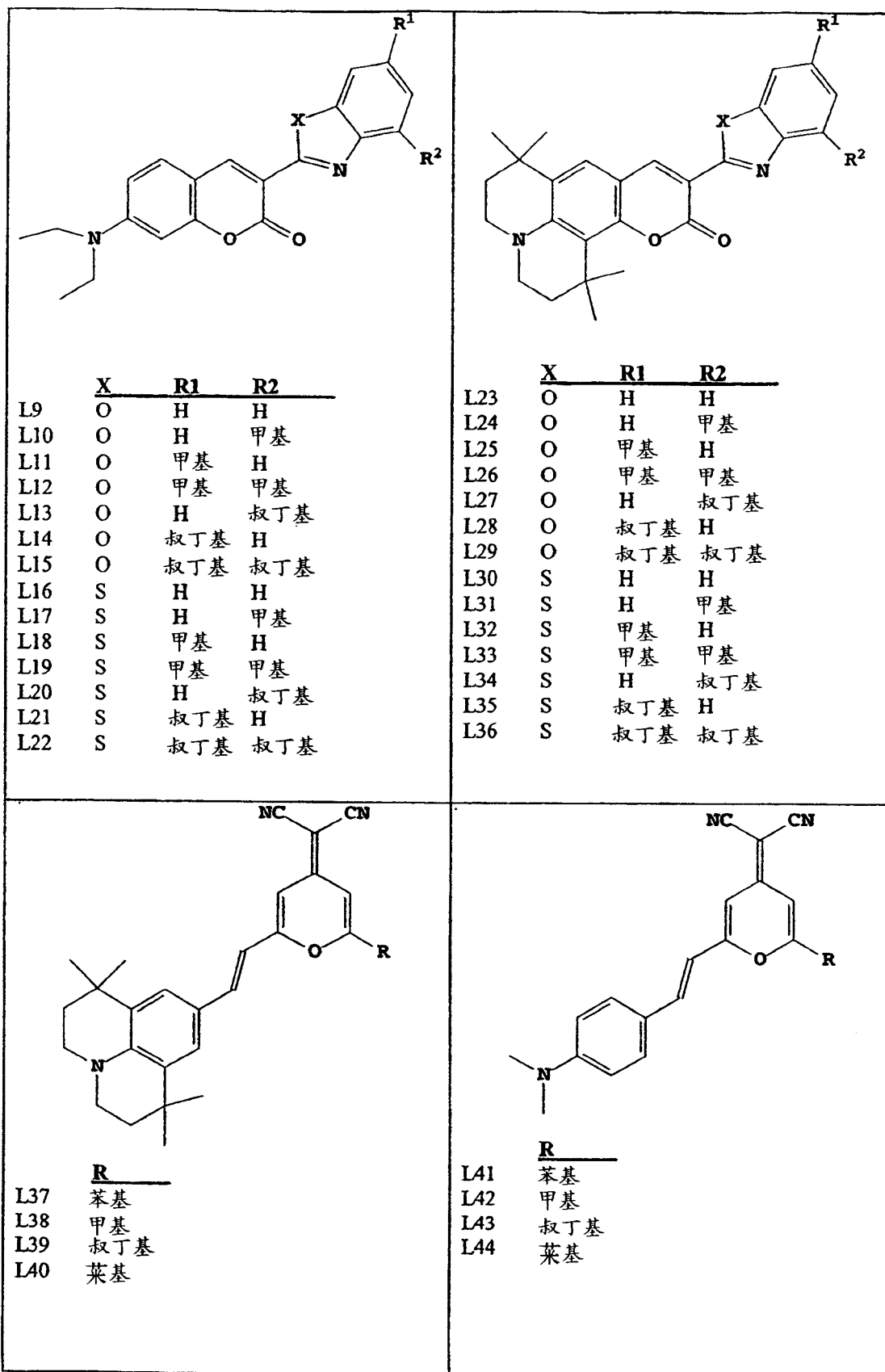
$R$  和  $R'$  分别独立地为氢; 1-24 个碳原子的烷基, 例如丙基、叔丁基、庚基等等; 具有 5 到 20 个碳原子的芳基或杂原子取代的芳基, 例如苯基和萘基、咪唑基、噻吩基、吡啶基、喹啉基以及其它的杂环体系; 或者卤素如氯代、氟代; 或者形成稠合芳环所需的原子;

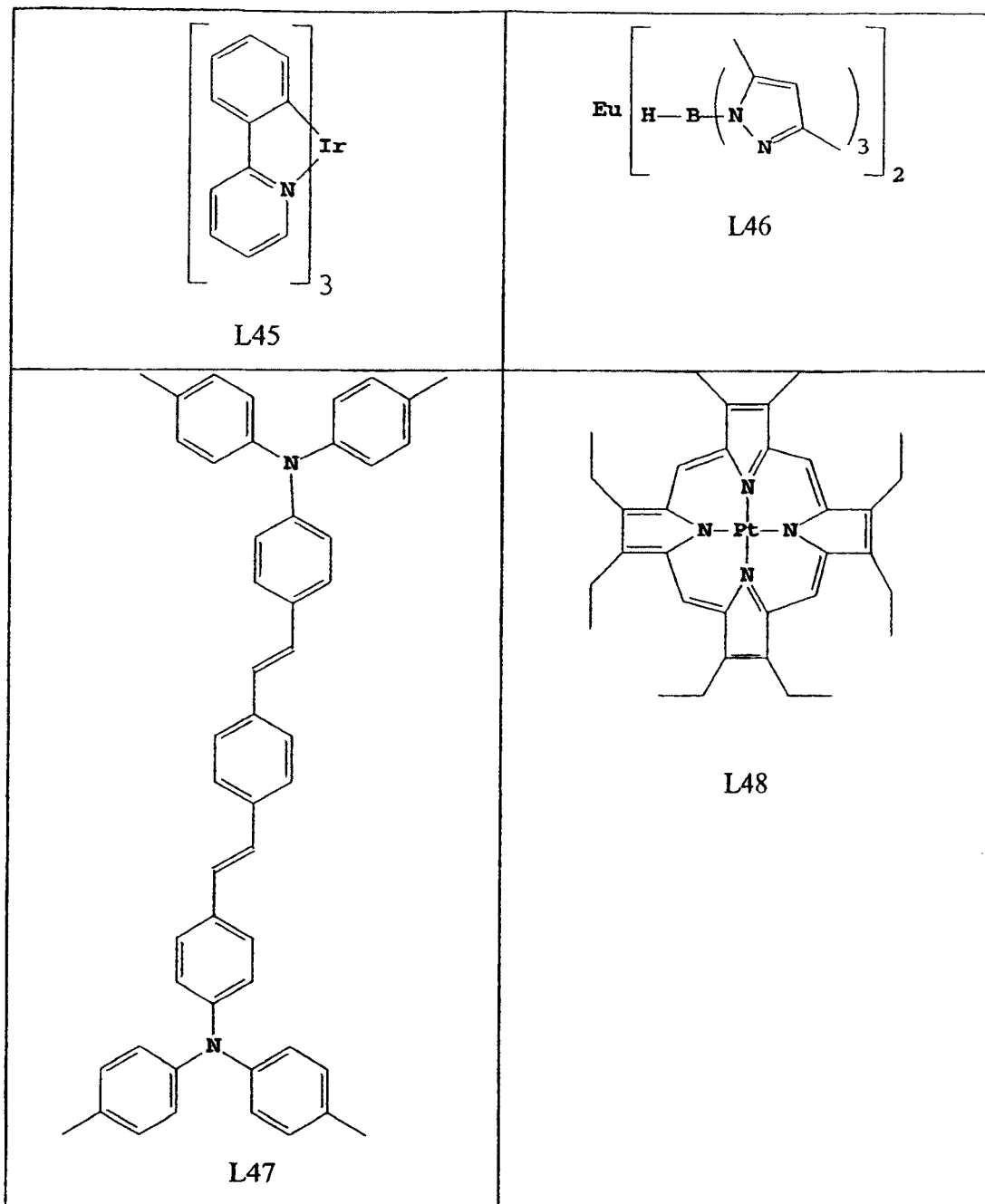
$L$  是由烷基、芳基、取代的烷基或取代的芳基所构成的连接单元, 其共轭或非共轭地将多个吲哚连接在一起。实用吲哚实例有 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]。

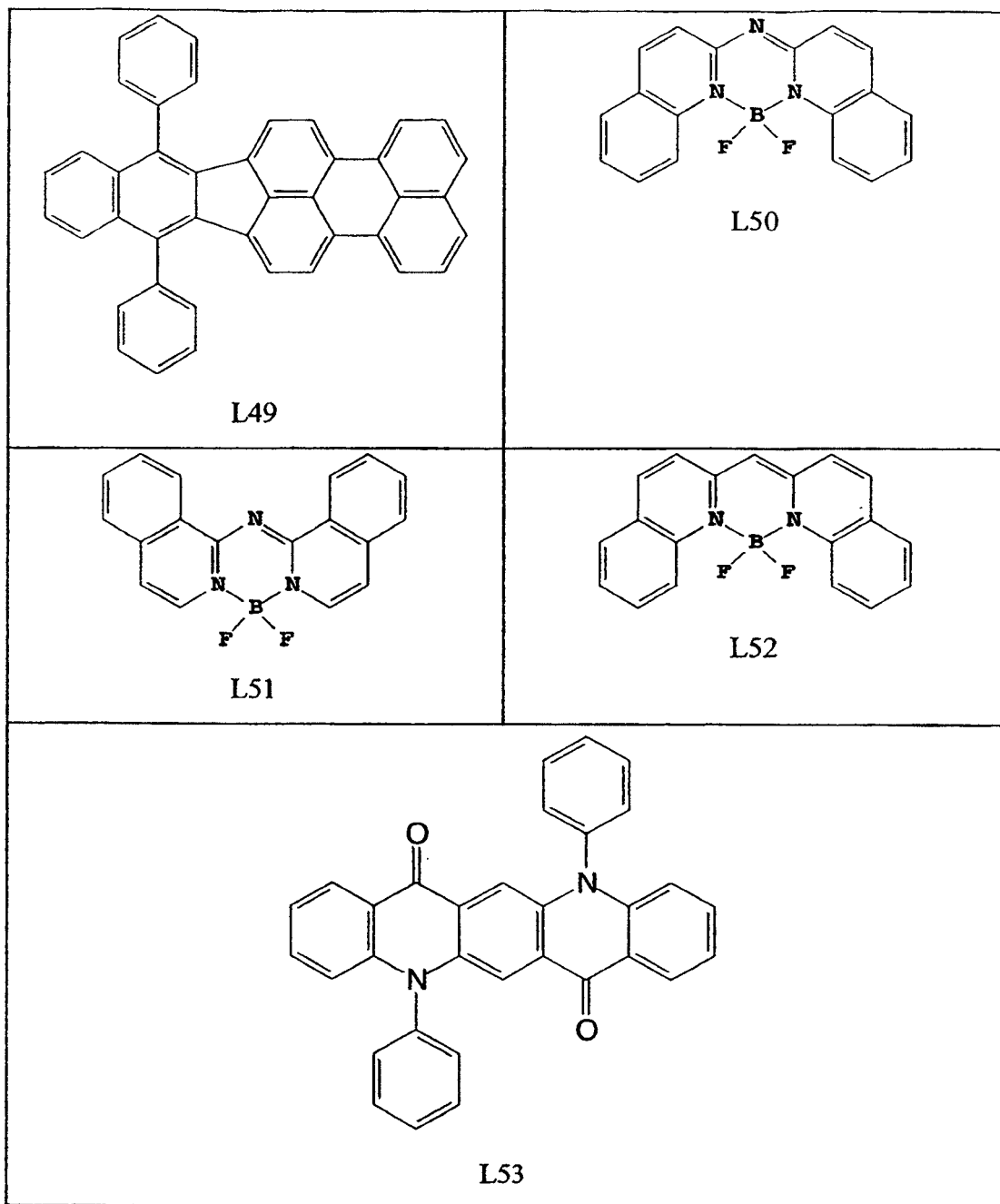
联苯乙烯衍生物也是实用的主体材料, 如 US 5121029 中所述。对于磷光发光体来说吡啶衍生物是尤其实用的主体材料。

实用的荧光发光材料包括但不限于, 葱、并四苯、咕吨、茈、红荧烯、香豆素、若丹明、喹吖啶酮、二氟亚甲基吡喃化合物、噻喃化合物、聚甲炔化合物、吡喃鎓和噻喃鎓化合物、芴衍生物、二荧葱嵌苯衍生物、茚并茈衍生物、二吡嗪基胺硼化合物、二吡嗪基甲烷化合物、以及喹诺酮(carbostyryl)化合物。实用材料的说明性实例包括但不限于以下结构式:









### 装置

图 1 表示了一种典型的结构，尤其适用于小分子装置，其由基板 101、阳极 103、空穴注入层 105、空穴传输层 107、发光层 109、电子传输层 111 和阴极 113 构成。这些层将在下面详细说明。注意基板也可以位于阴极附近，或者基板可以实际上构成阳极或阴极。阳极和阴极之间的有机层可简称为有机 EL 元件。同样，有机层的总组合厚度优选小于 500 nm。

OLED 的阳极和阴极通过电导线 260 与电压/电流源 250 相连。可

通过在阳极和阴极之间施加电势，使得阳极比阴极的电势要高来操作 OLED。空穴从阳极注入有机 EL 元件中，而电子在阴极处注入有机 EL 元件。当 OLED 以 AC 模式操作时，有时可获得提高的器件稳定性，在所述 AC 模式下，在周期内一段时间电势偏压反向并且没有电流流过。US 5552678 中记载了 AC 的驱动 OLED 的一个例子。

### 基板

本发明的 OLED 器件典型地设在支撑基板 101 上，其中阴极或者阳极可以与该基板相接触。与该基板相接触的电极简称为底电极。适宜的是，底电极为阳极，但本发明并不仅限于这样的构造。基板可以是透光或不透光的，根据预期的发光方向而定。需要具有透光性以便透过该基板观测 EL 发光。这种情况下通常采用透明玻璃或塑料。基板可以是包括多层材料的复合结构。这对于有源矩阵基板来说来说是典型的结构，其中 TFT 设在 OLED 层下方。基板还必须，至少在发光像素化区域，由大型透明材料如玻璃或聚合物构成。对于 EL 发光通过顶电极观测的应用来说，底部支撑体的透光性不再重要，因而可以是透光、吸光或反光性的。用于这种情况的基板包括但不限于玻璃、塑料、半导体材料、硅、陶瓷、以及电路板材料。此外，基板可以是包括多层材料的复合结构，例如存在于有源矩阵 TFT 设计中的结构。当然在这些装置构造中需要具有透光性的顶电极。

### 空穴注入层(HIL)

尽管不一定总是必需的，但通常使用的是在阳极 103 和空穴传输层 107 之间提供空穴注入层 105。空穴注入材料可用于提高后来生成的有机层的成膜性质并有助于空穴注入到空穴传输层中。在空穴注入层中使用的合适材料包括但不限于，卟啉化合物，如 US 4720432 中所述，等离子淀积的氟碳聚合物，如 US 6208075 中所述，以及一些芳胺类，例如 m-MTDATA(4,4',4''-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯胺)。据报道可用于有机 EL 器件中的可供选择的空穴注入材料记载于 EP 0891121 A1 和 EP 1029909 A1 中。

### 空穴传输层(HTL)

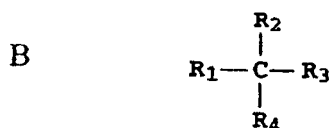
有机 EL 器件的空穴传输层 107 含有至少一种空穴传输化合物, 如芳族叔胺, 其中后者应理解成是含有至少一个仅与碳原子(至少一个所述碳原子是芳环的成分)键合的三价氮原子的化合物。芳族叔胺的一种形式可以是芳基胺, 例如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或聚合芳胺。单体三芳基胺的实例在 Klupfel 等人的 US 3180730 中有所说明。由一个或多个乙烯基基团取代的和/或包含至少一个含活性氢基团的其它合适的三芳基胺公开在 Brantley 等人的 US 3567450 和 US 3658520 中。

一类更优选的芳族叔胺是包括至少两个芳族叔胺部分的那些, 如 US 4720432 和 US 5061569 所述。这些化合物包括结构式(A)表示的那些。



其中,  $\text{Q}_1$  和  $\text{Q}_2$  是分别独立选择的芳族叔胺部分,  $\text{G}$  是连接基团, 如碳-碳键的亚芳基、环亚烷基或亚烷基。在一个实施方案中,  $\text{Q}_1$  或  $\text{Q}_2$  中的至少一个含有多环的稠环结构, 例如萘。当  $\text{G}$  是芳基时, 优选亚苯基、亚联苯基或萘基部分。

满足结构式(A)并含有两个三芳胺基部分的一类实用的三芳胺基表示为结构式(B):



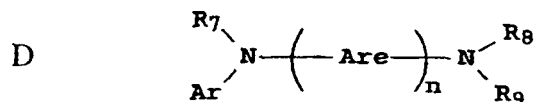
其中,  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  分别独立地代表氢原子、芳基或烷基, 或者  $\text{R}_1$  和  $\text{R}_2$  一起表示构成环烷基的原子; 以及

$\text{R}_3$  和  $\text{R}_4$  分别独立地代表芳基, 其进而被二芳基取代的氨基所取代, 如结构式(C)所示:



其中,  $\text{R}_5$  和  $\text{R}_6$  是分别独立选择的芳基。在一个实施方案中,  $\text{R}_5$  或  $\text{R}_6$  中的至少一个含有多环的稠环结构, 例如萘。

另一类芳族叔胺是四芳基二胺。合乎需要的四芳基二胺包括两个如结构式(C)所示的二芳基氨基基团，其通过亚芳基连接。实用的四芳基二胺包括结构式(D)表示的那些化合物。



其中，

每个 Are 是分别独立选择的亚芳基，例如亚苯基或蒽基部分，  
n 是 1-4 的整数，以及

Ar、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 是分别独立选择的芳基。

在一个典型的实施方案中，Ar、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub> 和 R<sub>9</sub> 中的至少一个是多环的稠环结构，例如萘。

上述结构式(A)、(B)、(C)、(D)中的各种烷基、亚烷基、芳基和亚芳基部分各自可以进一步被取代。典型的取代基包括烷基、烷氧基、芳基、芳氧基，和卤素，如氟、氯和溴。各种烷基和亚烷基部分通常含有大约 1-6 个碳原子。环烷基部分可以含有大约 3-10 个碳原子，但是通常含有五个、六个或七个环碳原子，例如是环戊基、环己基和环庚基的环状结构。芳基和亚芳基部分通常是苯基和亚苯基部分。

空穴传输层可以由单个或混合的芳族叔胺化合物构成。具体来说，可以将三芳基胺（例如满足结构式(B)的三芳基胺），与四芳基二胺（例如结构式(D)所示的四芳基二胺）相结合使用。当三芳基胺与四芳基二胺结合使用时，后者设置成三芳基胺与电子注入和传输层之间的插入层。实用的芳族叔胺的说明性例子如下：

1,1-双(4-二-对-甲苯基氨基苯基)环己烷

1,1-双(4-二-对-甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷

4,4'-双(二苯基氨基)四联苯

双-(4-二甲氨基-2-甲基苯基)-苯基甲烷

N,N,N-三(对-甲苯基)胺

4-(二-对-甲苯基氨基)-4'-[4(二-对-甲苯基氨基)-苯乙烯基]蒽

N,N,N',N'-四-对-甲苯基-4,4'-二氨基联苯

N,N,N',N'四苯基-4,4'-二氨基联苯

N,N,N',N'-四-1-萘基-4,4'-二氨基联苯

N,N,N',N'-四-2-萘基-4,4'-二氨基联苯  
 N-萘基吡啶  
 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-萘基氨基]联苯  
 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯  
 4,4''-双[N-(1-萘基)-N-萘基氨基]对-三联苯  
 4,4'-双[N-(2-萘基)-N-萘基氨基]联苯  
 4,4'-双[N-(3-萘基)-N-萘基氨基]联苯  
 1,5-双[N-(1-萘基)-N-萘基氨基]萘  
 4,4'-双[N-(9-蒽基)-N-萘基氨基]联苯  
 4,4''-双[N-(1-蒽基)-N-萘基氨基]对-三联苯  
 4,4'-双[N-(2-菲基)-N-萘基氨基]联苯  
 4,4'-双[N-(8-荧蒽基)-N-萘基氨基]联苯  
 4,4'-双[N-(2-芘基)-N-萘基氨基]联苯  
 4,4'-双[N-(2-并四苯基)-N-萘基氨基]联苯  
 4,4'-双[N-(2-苊基)-N-萘基氨基]联苯  
 4,4'-双[N-(1-薹基)-N-萘基氨基]联苯  
 2,6-双(二-对-甲苯基氨基)萘  
 2,6-双[二-(1-萘基)氨基]萘  
 2,6-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘  
 N,N,N',N'-四(2-萘基)-4,4''-二氨基-对-三联苯  
 4,4'-双{N-萘基-N-[4-(1-萘基)苯基]氨基}联苯  
 4,4'-双[N-萘基-N-(2-芘基)氨基]联苯  
 2,6-双[N, N-二(2-萘基)胺]芴  
 1,5-双[N-(1-萘基)-N-萘基氨基]萘  
 4,4',4''-三[(3-甲基苯基)萘基氨基]三苯胺

另一类有用的空穴传输材料包括多环芳烃化合物，如 EP 1009041 中所述。可以使用具有两个以上胺基的叔芳胺，包括低聚物材料。另外，可以使用聚合的空穴传输材料，例如聚-(N-乙烯基吡啶)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺，以及共聚物，如聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐)，也称为 PEDOT/PSS。

### 电子传输层(ETL)

用于形成本发明有机EL器件的电子传输层111的优选薄膜形式材料是金属螯合的喹星化合物,包括喹星螯合物本身(通常也称为8-喹啉醇或8-羟基喹啉)。这些化合物有助于注入和传输电子,并且既表现出高的性能水平,又能容易地制成薄膜形式。所希望的喹星化合物实例是那些能满足前述结构式(E)的化合物。

其它的电子传输材料包括各种丁二烯衍生物,如US 4356429中公开,以及各种杂环荧光增白剂,如US 4539507中所述。满足结构式(G)的吲哚也是实用的电子传输材料。三嗪类也已知可用作电子传输材料。

### 其它有用的有机层和装置构造

在一些情况下,层109和111可选择性地压缩成起着同时支持光发射和电子传输作用的单层。本领域中还公知发光材料可以包含在用作主体的空穴传输层中。可以将多种材料加入一层或多层中以形成发白光的OLED,例如,结合发蓝和黄光的材料,发青色和红光材料,或发红、绿和蓝光材料。发白光的器件在例如EP 1187235、US 20020025419、EP 1182244、US 5683823、US 5503910、US 5405709和US 5283182中有所记载,并且可以装有适当的滤光装置以便生成彩色的光发射。

本领域已知的其它层,如电子或空穴阻断层也可以用于本发明的装置中。空穴阻断层通常用于提高磷光发光体器件的效率,例如US 20020015859中所述。

本发明可用在所谓的叠层装置结构中,例如US 5703436和US 6337492中所述。

### 有机层的淀积

有机材料通过升华可方便地淀积,但也可以通过其它方式,例如与任选的粘合剂从溶剂中淀积出来以改进成膜。如果材料是聚合物,通常优选溶剂淀积。待通过升华淀积的材料可以从升华“舟”中蒸发出来,这种“舟”通常由钽材料构成,例如在US 6237529中所述,或者可以首先涂覆在供体薄片上,然后在接近基片处升华。带有混合材

料的层可以采用分别的升华舟，或可以将材料预先混合，然后通过单个舟或供体薄片进行涂敷。采用屏蔽掩模、整体屏蔽掩模(US 5294870)，从供体薄片上传递立构热染料 (US 5688551、US 5851709 和 US 6066357)和喷墨方法(US 6066357)可获得图案化的淀积。

### 密封

大多数的 OLED 器件对湿气或氧气、或二者都敏感，因此它们通常与干燥剂例如氧化铝、铁铝氧石、硫酸钙、粘土、硅胶、沸石、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、硫酸盐或金属卤化物和高氯酸盐一起密封于惰性气氛中，例如氮或氩气中。密封和干燥的方法包括，但不限于在 US 6226890 中描述的那些方法。此外，阻挡层，如 SiO<sub>x</sub>、Teflon 和交替的无机/聚合物层对于密封领域来说是公知的。

### 光学优化

本发明的 OLED 装置可利用各种公知的光学效果以便提高其性能，如果需要的话。这包括优化层厚度以达到最大的透光性，提供介电镜结构，用吸光电极代替反射电极，在显示器上提供防炫光或减反射涂层，在显示器上提供偏振介质，或者在显示器上提供有色、中密度、或反色滤光片。滤光片、偏振片、和防炫光或减反射涂层可以专门提供在盖上或者作为盖的一部分。

本说明书中所涉及的专利和其它公开文献的全文在此引入作为参考。

### 实施例

以下将进一步说明本发明及其优点。本发明的实施例还可以表现出热稳定性。

#### 实施例 1-制备 Inv-1

a) 制备 9-(2-萘基)蒽。将 9-溴蒽 (12g, 46mmol, 1eq) 和 2-萘硼酸 (8.0g, 46mmol, 1eq) 混合到 100ml 的甲苯中，将得到的混合物通过超声波处理大约 15min 来脱气。加入双(三苯基膦) 氯化钯 (0.110g, 0.095mmol, 0.2%)，将得到的混合物在氮气下充分搅拌，同时加入 100ml 2M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，将混合物通过加热罩加热回流。使反应

回流过夜。冷却反应到室温，此时固体开始沉淀。通过过滤而分离有机物固体，用水洗涤，然后风干得到 11.4g (80%)。用二氯甲烷额外萃取有机层，然后在  $\text{MgSO}_4$  上干燥并浓缩，得到另外 2g 产物，总产量为 94%。

b) 制备 9-溴, 10-(2-萘基)蒽。将 9-(2-萘基)蒽 (14g, 48mmol, 1eq) 和 N-溴代丁二酰亚胺 (8.9g, 50mmol, 1.05eq) 与 140ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  混合于 500ml 的圆底烧瓶中。室温下将混合物在有 100W 灯光的条件下在氮气中搅拌，该混合物很快变均匀。3h 后反应完成，如 TLC (P950:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /9: 1) 所指示。将大约一半体积的溶剂汽提掉直到固体开始沉淀。然后，加入足够的乙腈并加热以溶解固体。然后汽提掉其它的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  直到固体再次开始沉淀时。冷却溶液，使其重结晶。通过过滤分离所得到的固体，用少量的乙腈洗涤，干燥得到 17g (92%)。

c) 制备 9-联苯基, 10-(2-萘基)蒽。在 500mL 的圆底烧瓶中将 9-溴, 10-(2-萘基)蒽 (8.9g, 23mmol, 1eq)、4-联苯硼酸 (4.8g, 24mmol, 1.05eq) 与  $(\text{PPh}_3)_2\text{PdCl}_2$  (0.16g, 0.7eq%) 一起混合在 200mL 的甲苯中，将得到的悬液用超声波处理 30min。然后将混合物迅速引入回流过程，回流 15min 之后溶液变得均匀。2h 后，固体开始沉淀出来，而剩余的混合物仍为淡黄色 (表明催化剂有活性)。使混合物回流过夜。将混合物进行热滤，通过玻璃纤维滤纸来去除沉淀的固体。将固体重新溶解于大约 1L 的热甲苯中并通过玻璃滤纸过滤以去除钯杂质。浓缩滤液得到 9.2g 灰白色固体。从含有水层的原始滤液中分离甲苯层，用  $\text{H}_2\text{O}$  洗涤，用饱和盐水干燥，在  $\text{MgSO}_4$  上干燥，浓缩并重结晶得到 1.3g 固体。混合两个固体部分得到 10.4g 洁净产物 (98%)。将该物质在 260  $^\circ\text{C}$  下升华以得到一份非常纯净的馏分 (8.26g, 99.8% 分析纯) 以及一份纯净的馏分 (1.45g, 99.3% 分析纯)

### 实施例 2, 3, 5, 6, 8, 9, 10-本发明的 EL 器件

按照以下的方法构建满足本发明要求的 EL 器件:

将涂敷有 42nm 的氧化铟锡(ITO)层作为阳极的玻璃基板顺序地在商用清洗剂中进行超声波处理，在去离子水中冲洗，在甲苯蒸气中脱脂并暴露于氧等离子体中约 1 分钟。

a) 通过  $\text{CHF}_3$  的等离子体辅助淀积，在 ITO 上面淀积 1 nm 的碳

氟化合物空穴注入层(CFx)。

b) 然后从钽舟中蒸发出厚度为 75 nm 的 N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-4,4'-二氨基联苯(NPB)空穴传输层。

c) 然后, 将掺杂有根据所使用的掺杂剂而定的不同量掺杂剂的 20-40 nm Inv1 发光层淀积在所述空穴传输层上。将这些材料从钽舟中共同蒸发。这里, 报道的掺杂百分数根据体积/体积比而定。具体的掺杂剂、百分比和主体材料的厚度如表 1 和 2 中所表示。

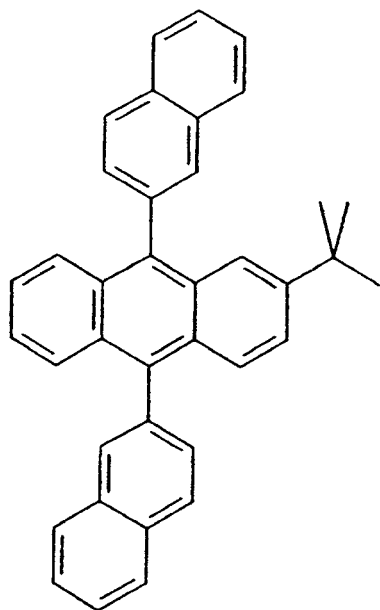
d) 然后, 将 30 nm 的三(8-喹啉醇)铝(III)(Alq)电子传输层淀积在发光层上。这种材料也是从钽舟上蒸发的。

e) 在 Alq 层上淀积出 220nm 由镁和银以 10:1 的体积比形成的阴极。

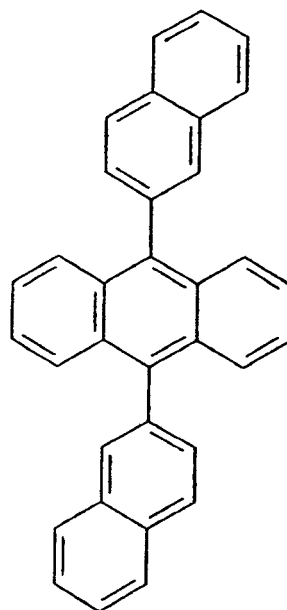
上述步骤完成了 EL 器件的淀积。然后在干燥的手套箱中密封包装该器件以避免周围环境的污染。

#### 实施例 4, 7, 11, 12, 13, 14, 15-对照性 EL 器件

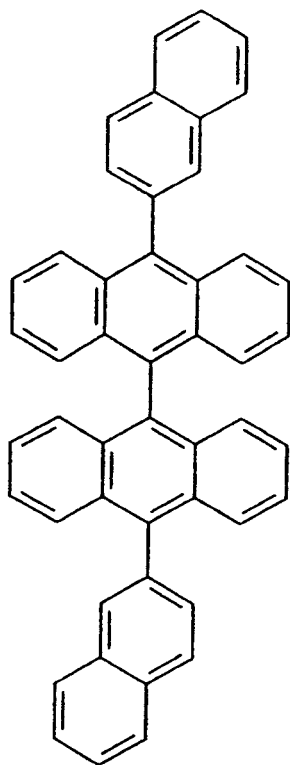
对照性实施例的 EL 器件按照与实施例 2 相同的方式制造, 只不过使用非本发明内容的其它蒽衍生物来代替 Inv1 作为主体材料。



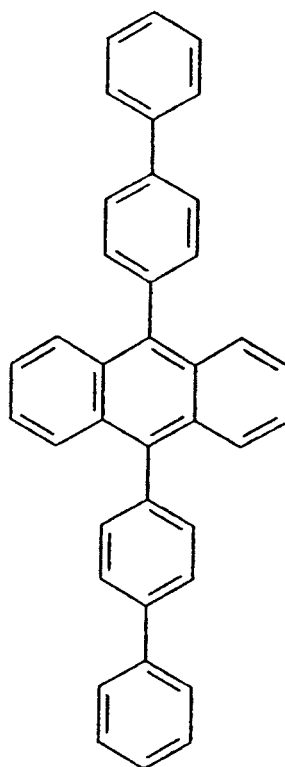
Comp-1



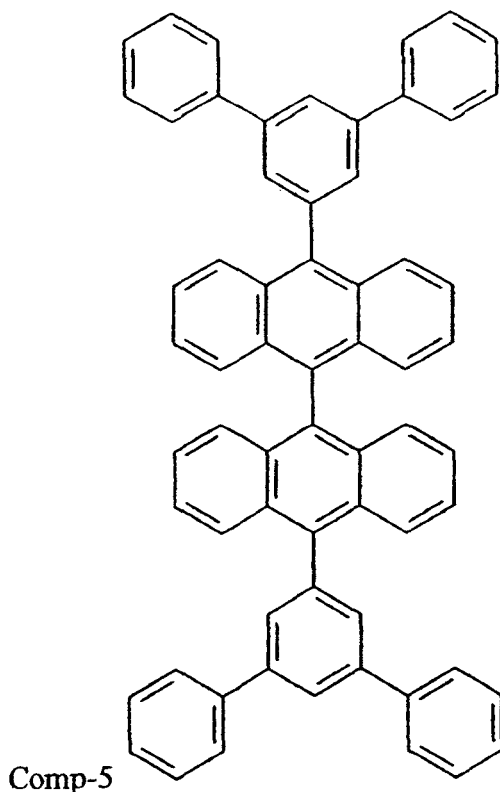
Comp-2



Comp-3



Comp-4



通过在  $20 \text{ mA/cm}^2$  下测定的亮度产生量 ( $\text{cd/A}$ ) 的形式来测试由此在实施例 2-15 中制备的单元 (cell) 的效率。确定 CIE 色彩的 x 和 y 坐标轴。对于蓝光器件来说。预期的是亮度产生量至少为大约  $2.2 \text{ cd/A}$ ，优选大于大约  $3 \text{ cd/A}$ 。通过在  $70^\circ\text{C}$  下向单元施加密度为  $20 \text{ mA/cm}^2$  的恒定电流，或者在 RT (室温下) 下施加  $40 \text{ mA/cm}^2$  的恒定电流不同的时间量 (对于各单个单元/实施例来说这是特定的)，从而可测定亮度损耗。根据  $20 \text{ mA/cm}^2$  和  $70^\circ\text{C}$  下，或者  $40 \text{ mA/cm}^2$  和 RT 下的实际数据估算外推值。用在显示器件中的实用稳定性预期为在这些加速老化的条件下 300 小时后损耗少于大约 40%。全部这些测试数据如表 1b 所示。

表 1a: 实施例 2-7 的器件结构

类型	掺杂剂%	层厚度
实施例2, Inv-1	L2/1%	200A
实施例3, Inv-1	L2/2%	200A
实施例4, 对照-1	L2/1%	200A
实施例5, Inv-1	L47/2.5%	200A
实施例6, Inv-1	L47/4%	200A
实施例7, 对照-1	L47/2.5%	200A

表 1b: Inv-1 在稳定性方面的显著优点 (实施例 2-7)

类型	效率 (W/A)	产量 (cd/A)	CIE <sub>x</sub> ,	CIE <sub>y</sub>	亮度损耗% (h)	T50 外推值
实施例2, Inv-1	0.054	3.22	0.147	0.206	20 (1000h)	2400h
实施例3, Inv-1	0.048	3.02	0.150	0.226	18 (1000h)	2600h
实施例4, 对照-1	0.048	2.61	0.143	0.187	39 (1000h)	1270h
实施例5, Inv-1	0.099	8.93	0.168	0.376	15 (400h)	1830h
实施例6, Inv-1	0.096	8.86	0.172	0.391	15 (400h)	2270h
实施例7, 对照-1	0.095	7.78	0.159	0.325	22 (400h)	945h

表 1b 中的数据表明, 当使用 Inv-1 作为主体材料时, 稳定性显著提高, 同时效率仍保持较高, 至少与对照品 (Comp-1) 相同。实施例 2 和 3 以及实施例 5 和 6 表明, 相对于对照品在稳定性方面有 2-2.5 倍的显著提高。Comp-1 一直用作每个器件装置的参照, 以便更好地进行比较; 用于 Comp-1 的配方 (主体材料厚度以及掺杂剂水平) 为最优值以便获得良好稳定性和高效能的最佳组合。将表 1b 的器件在 RT, 40mA/cm<sup>2</sup> 下进行衰减处理。

表 2a: 实施例 8-11 的器件结构

类型	掺杂剂%	层厚度
实施例8, Inv-3	L2, 1%	200A
实施例9, Inv-3	L2, 1%	200A
实施例10, Inv-3	L2, 2%	200A
实施例11, 对照-1	L2, 1%	200A

表 2b: Inv-3 和 Inv-4 相对于参照 Comp-1 的提高了稳定性 ( 实施例 8-11 )

类型	效率 (W/A)	产量 (cd/A)	CIE <sub>x</sub>	CIE <sub>y</sub>	亮度损耗% (h)	T50 外推值
实施例8, Inv-3	0.048	2.81	0.149	0.201	23 (380h)	1032h
实施例9, Inv-3	0.041	2.55	0.153	0.221	22 (380h)	930h
实施例10, Inv-3	0.040	2.79	0.152	0.253	22 (380h)	1040h
实施例11, 对照-1	0.046	2.42	0.143	0.175	32 (380h)	670h

化合物 Inv-3 相对于对照品 Comp-1 在稳定性方面也有优势。将表 2b 中的器件在 70℃, 40mA/cm<sup>2</sup> 下进行衰减处理, 这是一种更加加速化的测试方法。在 Inv-3 的情况下, 70℃ 下稳定性的提高并不显著, 其范围仅在 40-60%, 然而主体材料的效率保持很高。

表 3a: 实施例 15-18 的器件结构

类型	掺杂剂%	层厚度
实施例12, 对照-2	L2/ 1%	200A
实施例13, 对照-3	L2/ 2%	200A
实施例14, 对照-4	L2/ 1%	200A
实施例15, 对照-5	L2/ 2%	200A

表 3b: 对称性类似物的比较实施例 ( 实施例 12-15 )

类型	效率 (W/A)	产量 (cd/A)	CIE <sub>x</sub>	CIE <sub>y</sub>	亮度损耗% (h)	T50 外推值
实施例12, 对照-2	0.050	3.02	0.152	0.210	23 (500h)	1600h
实施例13, 对照-3	0.037	2.80	0.191	0.270	60 (220h)	80h (实测数据)
实施例14, 对照-4	0.005	0.63	0.281	0.461	*	
实施例15, 对照-5	0.043	2.76	0.163	0.224	35 (310h)	670h

\* 实施例 14 表明 Comp-4 在一个装置中失效。不能测量其工作稳

定性，因为该装置在 9V 的电池下一分钟内就发生了降解。将该材料进行汽相淀积并两次制作出装置都得到同样的结果。据说是因为该固体在松散状态的高结晶度赋予了装置中极低的玻璃形成趋势。装置的外表非常多粒的事实可以支持同样的假设。Comp-2 同样对称并具有高度的结晶趋势；尽管其看上去性能与其叔丁基类似物 Comp-1（参见实施例 12 与实施例 4）一样或者更好，但通常采用 Comp-1 的装置会由于结晶而失效。

来自实施例 2-15 的数据表明，具有两种不同蓝色掺杂剂 L2 和 L47 的不对称单蒽类在稳定性上具有显著的提高。比较表 1b 和表 3b 中的数据，结构特征（对称/不对称）与装置性能之间有明显的相关性。例如，最佳性能物质 Inv-1（实施例 2）是 Comp-2 和 Comp-4（实施例 12 和 14）之间的杂合体，而其性能优于这两者中的任何一个。

#### 实施例 16-对照性 EL 器件

实施例 16 按照与实施例 2 相同的方式制造，除了 c) 部分以外。将 37nm 的 Alq 发光层用绿色掺杂剂掺杂。将这些材料从钽舟中共同蒸发出来。这里，报道的掺杂百分数根据体积/体积比而定。具体的掺杂剂、百分比和主体材料的厚度如表 4 中所表示。

#### 实施例 17-21-本发明的 EL 器件

实施例 17-21 按照与实施例 16 相同的方式制造，只不过将 Alq 与本发明的主体材料，以不同的量一起共同蒸发出来（两种主体材料和掺杂剂的总厚度为 37.5nm）。具体的掺杂剂、百分比和主体材料的厚度如表 4 中所表示。

表 4: 当使用本发明的共同主体材料时, 绿色掺杂剂 L53 在稳定性方面的显著优势 (实施例 16-21)

类型	Alq 中的 Inv %	L53 %	效率 (W/A)	产量 (cd/A)	CIE <sub>x</sub>	CIE <sub>y</sub>	亮度损耗% (h)	T50 计算值 (h)
实施例16 对照	0	0.6	0.055	9.38	0.304	0.653	24 (340h)	978h
实施例17 本发明	20	0.6	0.051	8.67	0.297	0.653	19 (340h)	2681h
实施例18 本发明	40	0.6	0.059	10.0	0.293	0.654	18 (340h)	7103h
实施例19 本发明	60	0.6	0.052	8.66	0.290	0.650	16 (340h)	2811h
实施例20 本发明	80	0.6	0.042	6.77	0.288	0.641	16 (340h)	3387h
实施例21 本发明	100	0.6	0.039	5.96	0.271	0.610	17 (340h)	3082h

表 4 的数据表明, 当本发明的共同主体材料与 Alq 结合使用时, L53 的稳定性显著提高。将 Inv-1 加入 Alq 作为共同主体材料的优点在实施例 18-20 中, Inv-1 浓度在 40-80% 之间时尤其明显, 其中可看到比对照品 (实施例 16) 提高了至少 3 倍。

通过特别参考本发明的某些优选实施方案, 已经对本发明进行了详细的说明, 但是应该明白的是, 在本发明的实质和范围之内也可以作出变化和修改。

---

## 部件表

- 101 基板
- 103 阳极
- 105 空穴注入层 (HIL)
- 107 空穴传输层 (HTL)
- 109 发光层 (LEL)
- 111 电子传输层 (ETL)
- 113 阴极
- 250 电流/电压源
- 260 电导线

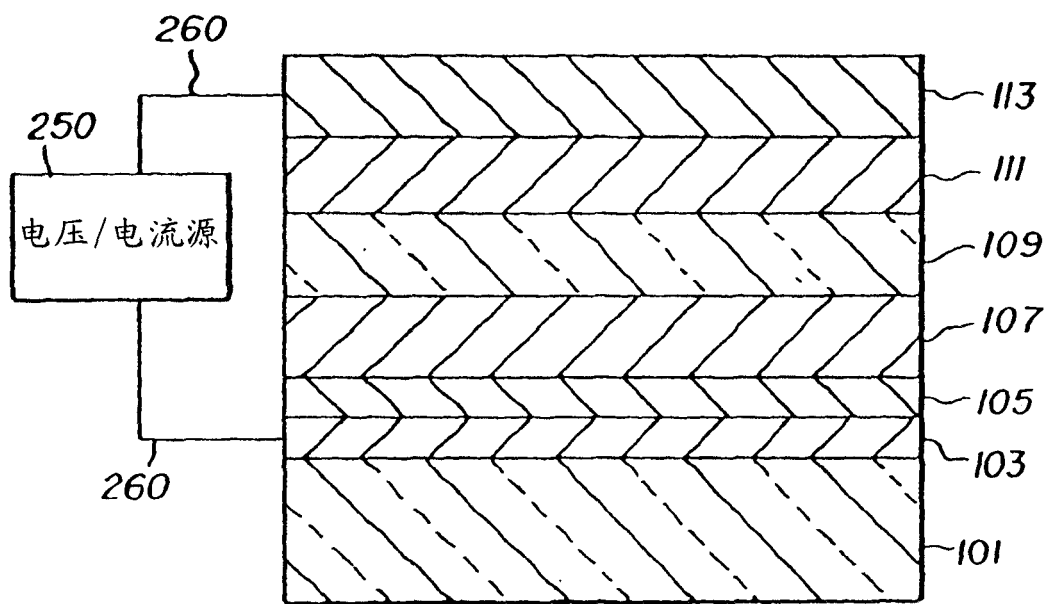


图 1

专利名称(译)	具有蕈衍生物主体材料的电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN1871323A</a>	公开(公告)日	2006-11-29
申请号	CN200480030888.8	申请日	2004-10-19
[标]申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
当前申请(专利权)人(译)	伊斯曼柯达公司		
[标]发明人	L科辛贝斯库 WB弗里兰德 SR康利 JL穆恩特		
发明人	L·科辛贝斯库 W·B·弗里兰德 S·R·康利 J·L·穆恩特		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/20 H01L51/54 H01L51/00 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5036 H01L51/5012 C09K2211/1029 H01L51/0054 H01L51/5048 C09K2211/1037 H01L51/0053 C09K11/06 H01L51/0052 H01L51/0071 C09K2211/1088 H05B33/14 H01L2251/308 H01L51/0081 H01L51/0058 Y10S428/917		
代理人(译)	段晓玲		
优先权	10/693121 2003-10-24 US 10/950614 2004-09-27 US		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

一种OLED器件，其包括阳极和阴极，以及位于它们之间含有发光掺杂剂和主体材料的发光层，其中所述主体材料包含不对称取代的单蕈衍生物。

