

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H05B 33/22 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480034444.1

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100551189C

[22] 申请日 2004.11.17

[21] 申请号 200480034444.1

[30] 优先权

[32] 2003.11.21 [33] JP [31] 391882/2003

[32] 2003.12.3 [33] JP [31] 404721/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/017440 2004.11.17

[87] 国际公布 WO2005/051047 日 2005.6.2

[85] 进入国家阶段日期 2006.5.22

[73] 专利权人 坂东化学株式会社

地址 日本兵库县

[72] 发明人 赤司信隆 城田靖彦

[56] 参考文献

JP2003-229725A 2003.8.15

JP7-33717A 1995.2.3

EP0611148A1 1994.2.9

JP4-126790A 1992.4.27

WO03/080558A1 2003.10.2

US6447934B1 2002.9.10

CN1430598A 2003.7.16

审查员 刘 军

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孙秀武 邹雪梅

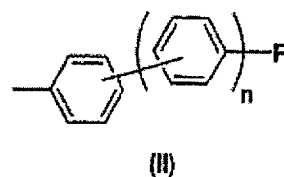
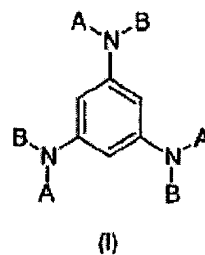
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 6 页

[54] 发明名称

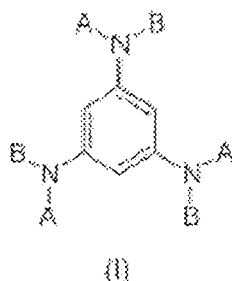
有机电子功能材料及其应用

[57] 摘要

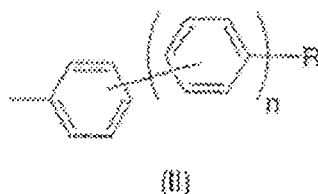
一种有机电子功能材料,其特征在于,含有通式(I)表示的三(芳氨基)苯类,在循环伏安图中,扫描速度 20mV/秒时的 50 次循环曲线的峰电流偏差在峰电流平均值的 $\pm 10\%$ 以内。该有机电子功能材料具有光电转换功能,氧化还原可逆,并且其本身可形成非晶形膜。而且,其不仅玻璃化转移温度高,而且即便在反复的氧化还原中,峰电流值的变化也小,可保证稳定性。因此,该有机电子功能材料可适用于例如包括有机电致发光元件的各种电子设备中的空穴传输材料。(见右下式)式中, A 和 B 为通式(II)所示的基团,可相同也可不同;(见右下式)式中, R 表示碳原子数 1~6 的烷基或碳原子数 5 或 6 的环烷基, n 为 0、1、2 或 3。



1. 有机电子功能材料，其特征在于，含有通式 (I) 表示的三（芳氨基）苯类，



式中，A 和 B 为通式 (II) 表示的基团，



式中，R 表示碳原子数 1~6 的烷基或碳原子数 5 或 6 的环烷基，n 为 0、1、2 或 3，其中在 A 和 B 的至少一方中，n 为 1、2 或 3，

在循环伏安图中，扫描速度 20mV/秒时的 50 次循环曲线的峰电流偏差在峰电流平均值的 $\pm 10\%$ 以内。

2. 权利要求 1 所述的有机电子功能材料，所述基团 A 为末端苯基上具有碳原子数 1~6 的烷基或碳原子数 5 或 6 的环烷基的联苯基或三联苯基，所述基团 B 为具有碳原子数 1~6 的烷基或碳原子数 5 或 6 的环烷基的苯基。

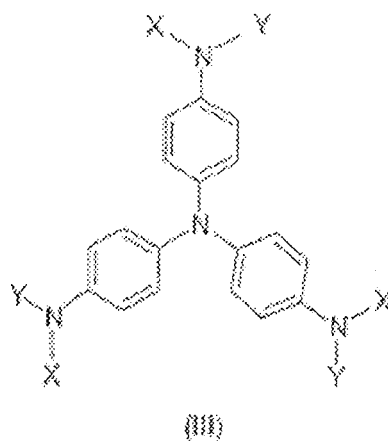
3. 权利要求 1 所述的有机电子功能材料，其中所述三（芳氨基）苯类为 1, 3, 5-三（N-（4'-甲基-4-联苯基）-N-（对甲苯基）氨基）苯。

4. 空穴传输剂，其含有权利要求 1~3 任一项所述的有机电子功能材料。

5. 有机电致发光元件，其具有含有权利要求 4 所述的空穴传输剂的空穴传输层。

6. 有机电致发光元件，其具备含有权利要求 4 所述空穴传输剂的

空穴传输层、和含有空穴注入剂的空穴注入层，所述空穴注入剂含有通式 (III) 表示的三 (4- (N, N-二芳氨基) 苯基) 胺类，



式中，X 和 Y 为芳基，相同或者不同。

有机电子功能材料及其应用

技术领域

本发明涉及有机电子功能材料及其应用，更详细地说，特别涉及含有三（芳氨基）苯类的、反复氧化还原的稳定性优异、因此可适用作例如空穴传输剂的有机电子功能材料及其应用，例如，具备含有这种有机电子功能材料的上述空穴传输剂和含有该空穴传输剂的空穴传输层的有机电致发光元件。

背景技术

近年来，将具有光电转换功能和可逆的氧化还原功能的、且其本身可形成非晶形膜的有机化合物作为电子功能材料，如作为空穴传输剂使用的发光元件和半导体等各种电子设备备受瞩目。为了得到由这种有机化合物构成的非晶形膜，已知例如下述方法：如日本特开平 11-174707 号公报记载的那样，将聚碳酸酯等粘合剂树脂和该有机化合物溶解于有机溶剂，涂布、干燥而形成非晶形膜的方法；或者如日本特开平 08-291115 号公报中记载的那样，当是在常温下本身可形成非晶形膜的被称作所谓“星爆形”分子的多核芳香族叔胺类的情况下，将其蒸镀在基板上，形成非晶形膜的方法等。

如果是用这些方法中使用粘合剂树脂的方法形成的非晶形膜，则由于该有机化合物在被粘合剂树脂稀释的同时受其影响，因此不能充分地发挥电子功能材料本来的功能。并且，即便借助于粘合剂树脂形成了常温下稳定的非晶形膜，该低分子量有机化合物本身的玻璃化转移温度低、耐热性差，在非晶形膜的稳定性或寿命上也有问题。

在这种情况下，如上所述，由于上述称为“星爆形”分子的多核芳香族叔胺类，在常温下其本身可形成非晶形膜，因此作为有机电子功能材料受到重视。该“星爆形”分子根据其分子结构大致分为 3 类，即三苯基胺骨架的分子（三苯胺类）、三氨基苯骨架的分子（三氨基苯类）和三苯基苯骨架的分子（三苯基苯类）。

作为三苯基胺类，如日本特开平 01-224353 号公报中记载的那

样, 已知 4, 4', 4''-三(N, N-二苯基氨基)三苯基胺(TDATA)、4, 4', 4''-三(N-苯基-N-间甲苯基氨基)三苯基胺(间-MTDATA); 进一步, 如日本特开平 08-291115 号公报中记载的那样, 还已知 4, 4', 4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基氨基)三苯基胺(2-TNATA)等(参照专利文献 2)。这些三苯基胺类的氧化还原是可逆的, 可通过蒸镀法形成非晶形膜, 但 TDATA、间-MTDATA 不易具有耐热性, 而 TNATA 由于具有 110℃左右的玻璃化转移温度, 虽然耐热性优异, 但容易结晶, 因此在非晶形膜的稳定性上有问题。

作为三苯基苯类, 如《バンドー・テクニカル・レポート》、第 2 号、第 9~18 页(1998 年)所记载的那样, 已知 1, 3, 5-三(4-N, N-二苯基氨基苯基)苯(TDAPB)、1, 3, 5-三(4-(N-甲基苯基-N-苯基氨基苯基)苯(MTDAPB))(参照非专利文献 1)。这些三苯基苯类形成非晶形膜、具有 0.6~0.7V 的氧化电位, 但由于氧化还原为不可逆的, 因此缺乏作为空穴传输剂那样的电子功能材料的实用性。另一方面, 作为三氨基苯类已知有 1, 3, 5-三(N-甲基苯基-N-苯基氨基)苯(MTDAB)。它们的氧化电位为 0.6~0.7V, 但由于氧化还原为不可逆的, 因此, 同样缺乏作为有机电子功能材料的实用性。

另外, 作为氧化还原可逆的、氧化电位在 0.5~0.7V 的范围、耐热性优异、利用蒸镀可形成非晶形膜的有机化合物, 本发明人提出了 1, 3, 5-三(N-(对-甲基苯基)-N-(1-萘基)氨基)苯(对-MTPNAB)、1, 3, 5-三(N-(对-甲基苯基)-N-(4-联苯基)氨基)苯(对-MTPBAB)(日本特愿 2003-079441)。

这些对-MTPNAB 或对-MTPBAB 虽然氧化还原是可逆的, 氧化电位也高, 玻璃化转移温度分别高达 87℃和 98℃, 但反复进行氧化还原时, 氧化曲线的峰电流有降低的倾向, 因此有作为有机电子功能材料的性能稳定性和持久性不充分的可能性。

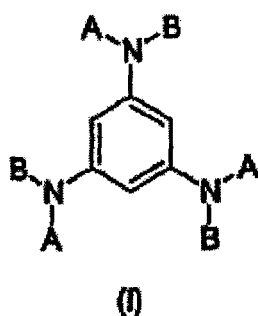
另外, 以往也已知含有具有联苯骨架的多核芳香族叔胺的空穴传输剂。作为这种多核芳香族叔胺类, 如日本特开平 10-090256 号公报中记载的那样, 已知 4, 4'-双(N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基)联苯(TPD); 如日本特开平 05-234681 号公报中所记载的那样, 已知 4, 4'-双(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)联苯(α -NPD)等。但是, 为了使采用它们作为空穴传输剂而成的有机电致发光元件发挥作用,

需要高的驱动电压。

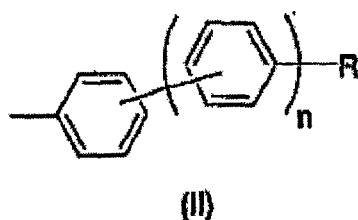
本发明是为了解决有机电子功能材料的上述问题而完成的,其目的在于提供具有光电转换功能、氧化还原为可逆的、其本身可形成非晶形膜、玻璃化转移温度高,而且即便在反复的氧化还原中,峰电流值的变化也小,因此稳定性优异的有机电子功能材料。

发明内容

根据本发明,提供有机电子功能材料,其特征在于,含有通式



(式中, A 和 B 为通式 (II) 所示的基团, 可相同也可不同。



(式中, R 表示碳原子数 1~6 的烷基或者碳原子数 5 或 6 的环烷基, n 为 0、1、2 或 3。)) 表示的三(芳氨基)苯类, 在循环伏安图中, 扫描速度 20mV/秒时的 50 次循环曲线的峰电流偏差在峰电流平均值 $\pm 10\%$ 以内。

进一步, 根据本发明, 提供一种有机电致发光元件, 其具有含有上述有机电子功能材料的空穴传输剂、和含有这种空穴传输剂的空穴传输层。

附图说明

图 1 为显示有机电致发光元件的一例的截面图。

图 2 为本发明有机电子功能材料 1, 3, 5-三 (N- (4'-甲基-4-联苯基) -N- (对甲苯基) 氨基) 苯 (对-MBTAB) 的示差扫描热量测定 (DSC) 曲线。

图 3 为本发明有机电子功能材料 1, 3, 5-三 (N- (4'-甲基-4-联苯基) -N- (对甲苯基) 氨基) 苯 (对-MBTAB) 的循环伏安图。

图 4 为比较例的有机电子功能材料 1, 3, 5-三 (N- (4-联苯基) -N- (1-萘基) 氨基) 苯 (TBNAB) 的示差扫描热量测定 (DSC) 曲线。

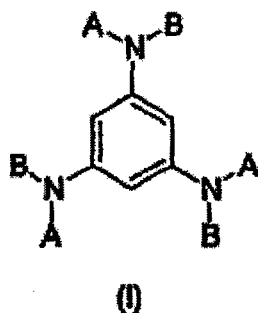
图 5 为比较例的有机电子功能材料 1, 3, 5-三 (N- (4-联苯基) -N- (1-萘基) 氨基) 苯 (TBNAB) 的循环伏安图。

图 6 为显示具有空穴传输层的有机电致发光元件的时间-亮度特性 (实施例 2), 所述空穴传输层以含有 1, 3, 5-三 (N- (4'-甲基-4-联苯基) -N- (对甲苯基) 氨基) 苯 (对-MBTAB) 的有机电子功能材料作为空穴传输剂; 以及作为比较例的、具有以 1, 3, 5-三 (对-N-苯基-N-间甲苯基) -苯基) 苯 (间-MTDAPB) 作为空穴传输剂的空穴传输层的有机电致发光元件的时间-亮度特性 (比较例 2) 的图。

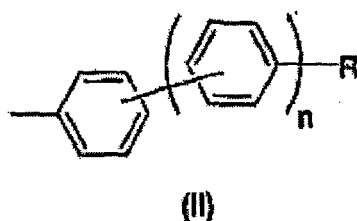
图 7 为显示具备含有铜酞菁的空穴注入层和含有本发明有机电子功能材料的空穴传输层的有机电致发光元件 (实施例 2)、具备含有 2-TNATA 的空穴注入层和含有本发明对-MBTAB 的空穴传输层的有机电致发光元件 (实施 3)、具备含有 2-TNATA 的空穴注入层和含有 4, 4'-双[N- (1-萘基) -N-苯基氨基]联苯 (α -NPD) 的空穴传输层的有机电致发光元件 (比较例 3) 以及具备含有铜酞菁的空穴注入层和含有 α -NPD 的空穴传输层的有机电致发光元件 (比较例 4) 的各自电压-亮度特性的图。

具体实施方式

本发明的有机电子功能材料, 含有通式 (I)



(式中, A 和 B 为通式 (II))



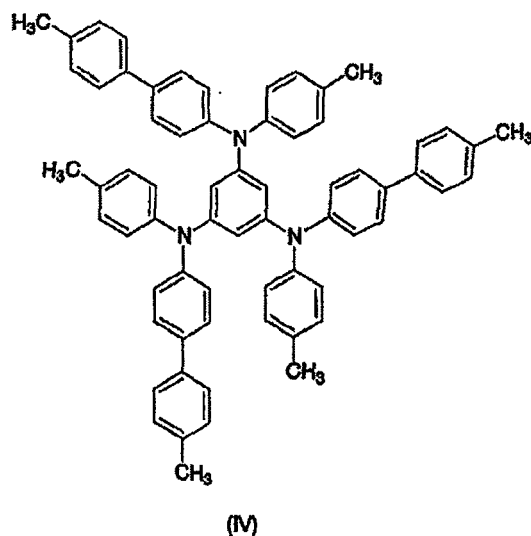
(式中, R 表示碳原子数 1~6 的烷基或者碳原子数 5 或 6 的环烷基, n 为 0、1、2 或 3) 表示的基团, 可相同也可不同。) 表示的三(芳氨基)苯类。

因此, 在上述通式 (I) 表示的三(芳氨基)苯类中, 基团 A 和 B 为具有上述烷基或环烷基的苯基、末端苯基上具有上述烷基或环烷基的联苯基、末端苯基上具有上述烷基或环烷基的三(ter)联苯基或末端苯基上具有上述烷基或环烷基的四(quater)联苯基, 基团 A 和 B 可相互相同也可互不相同。

特别是, 根据本发明, 上述通式 (I) 表示的三(芳氨基)苯类优选基团 A 为末端苯基的对位上具有上述烷基或环烷基的联苯基、基团 B 为对位上具有上述烷基或环烷基的苯基, 含有这种三(芳氨基)苯类的有机电子功能材料在氧化还原的可逆性、氧化电位和耐热性方面的平衡优异。

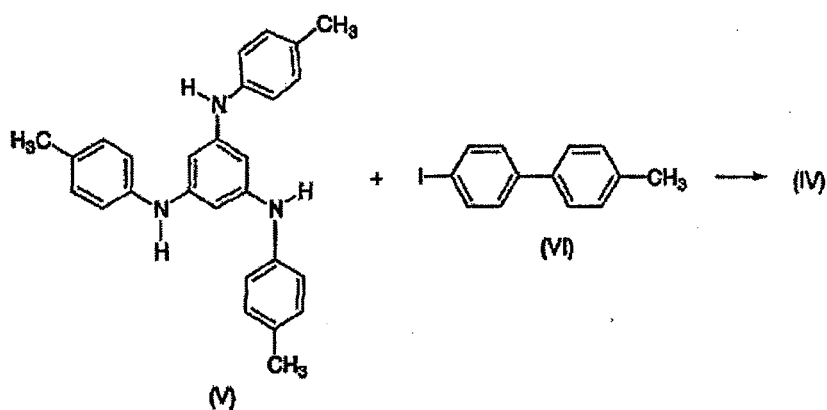
本发明中, 上述烷基例如为甲基、丙基、丁基、戊基或己基, 可为直链状也可为支链状。另外, 环烷基为环戊基或环己基。

在这种三(芳氨基)苯类之中, 根据本发明, 含有下式 (IV)



表示的 1, 3, 5-三 (N- (4'-甲基-4-联苯基) -N- (对甲苯基) 氨基) 苯的有机电子功能材料对反复氧化还原稳定性优异, 因此可在各种电子设备中适用作空穴传输剂。

这种 1, 3, 5-三 (N- (4'-甲基-4-联苯基) -N- (对甲苯基) 氨基) 苯, 如下图所示, 可通过使 1, 3, 5-三 (对甲苯基) 氨基苯 (V) 与 4-碘-4'-甲基联苯 (VI) 反应制得。



本发明的有机电子功能材料, 在三 (芳氨基) 苯类中, 将每个芳氨基的每个芳基末端的化学活性位点、优选苯基对位的碳原子用上述烷基或环烷基等稳定的取代基取代, 也就是说, 通过罩住 (cap), 可在确保作为“星爆形”分子之一的三 (芳氨基) 苯类的氧化还原性、高氧化电位、高玻璃化转移温度的基础上, 赋予反复氧化还原的持久性, 这样在反复氧化还原中成功地减小了峰电流的变化, 在各种

电子设备中可适用作稳定、具有持久性的有机电子功能材料。

由于有机电致发光元件具有低电压直流驱动、高效率、高亮度，并且可薄型化，因此，除了作为背光或照明装置之外，作为显示器装置的实用化在近年来也有所发展。

该有机电致发光元件的一例如图1所示，在由玻璃构成的透明基板1上密合并层压、支撑由ITO膜（氧化铟-氧化锡膜）这样的透明电极构成的阳极2，在该透明电极上将空穴注入层3a、空穴传输层3、发光层4和含有金属或其化合物的阴极5按这一顺序层压形成。上述阳极和阴极与外部电源6连接。根据情况，也可以省略空穴注入层3a，另外，也可在发光层和阴极之间层压电子传输层，而且，也可在阳极和空穴传输层之间层压导电性高分子层（缓冲层）。除此之外，还已知其他各种构成的有机电致发光元件。

本发明的有机电致发光元件的特征在于，具有以上述通式(I)表示的三（芳氨基）苯类作为空穴传输剂的空穴传输层，此层压结构没有特别的限定。空穴传输层的膜厚通常为10~200nm左右。

在具有上述层压结构的有机电致发光元件中，上述空穴传输层密合于阳极，从该阳极将空穴传输至发光层，同时阻挡电子，另一方面，电子传输层密合于阴极，从该阴极将电子传输至发光层，于是，在发光层上，当从阴极注入的电子与从阳极注入至发光层的空穴再结合时，则发光，其通过透明电极（阳极）和透明基板被放射到外部。

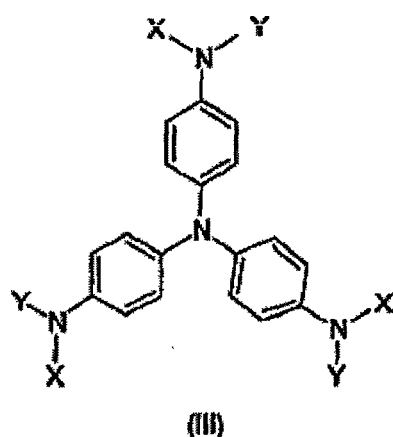
在本发明的有机电致发光元件中，上述空穴传输层以外的层，即透明基板、阳极、发光层、电子传输层和阴极可适当使用以往已知的。因此，使用例如含有氧化铟-氧化锡（ITO）或氧化锡-氧化铟等的透明电极作为阳极；阴极使用含有铝、镁、铟、银等单体金属或它们的合金，例如Al-Mg合金、Ag-Mg合金等、或金属化合物的电极；通常使用玻璃基板作为透明基板。

发光层使用例如三（8-羟基喹啉）铝（Alq₃），其膜厚通常在10~200nm的范围。另外，电子传输层的膜厚通常也在10~200nm的范围，含有导电性高分子层时，其膜厚通常也在10~200nm的范围。

将本发明的有机电子功能材料作为空穴传输剂使用时，减小了阳极和空穴传输层之间的能隙，使空穴从阳极向空穴传输层的传输变

得容易，因此也可以把以往已知的用铜酞菁（CuPC）作为空穴注入剂而成的空穴注入层设在阳极和空穴传输层之间。

在使用本发明的有机电子功能材料作为空穴传输剂使用的时候，通过并用通式（III）



（式中，X和Y为芳基，可相同也可不同）

表示的三（4-（N，N-二芳氨基）苯基）胺类，能够得到通过更低驱动电压显示高亮度的有机电致发光元件。即，根据本发明，通过在有机电致发光元件中，层压以通式（III）表示的三（4-（N，N-二芳氨基）苯基）胺类作为空穴注入剂的空穴注入层和以本发明的有机电子功能材料作为空穴传输剂的空穴传输层，能够进一步改善所得有机电致发光元件的电压-亮度特性。

另外，根据需要，也可在本发明的有机电致发光元件上形成以上述通式（III）表示的三（4-（N，N-二芳氨基）苯基）胺类和本发明的有机电子功能材料的均匀混合物作为空穴传输剂的空穴传输层。

在上述通式（III）表示的三（4-（N，N-二芳氨基）苯基）胺类中，X和Y为芳基，可相同也可不同，作为这种芳基的具体例子，可举出例如苯基，邻、间或对甲苯基，1-或2-萘基，4-对联苯基，4-对三联苯基等。

因此，作为上述三（4-（N，N-二芳氨基）苯基）胺类的具体例子，可举出例如4，4'，4''-三（N，N-二苯基氨基）三苯基胺（TDATA）、4，4'，4''-三（N-苯基-N-间甲苯基氨基）三苯基胺（间-MTDATA）、4，4'，4''-三（N-（2-萘基）-N-苯基氨基）三苯基胺（2-TNATA）

等,但并不限于这些。

实施例

以下举出实施例说明本发明,但本发明不受这些实施例的任何限定。

实施例 1

(1, 3, 5-三(对甲苯基)氨基苯的制备)

将 11.8g 间苯三酚、50g 对甲苯胺和 0.5g 碘放入 300mL 容量的三颈烧瓶中,在氮气气氛中 150℃下加热搅拌使其反应。反应结束后,以甲醇、己烷、甲醇的顺序洗涤所得反应混合物,并干燥,得到略带红色的固体的目标 1, 3, 5-三(对甲苯基)氨基苯 31.9g。收率为 86.5%。

(1, 3, 5-三(N-(4'-甲基-4-联苯基)-N-(对甲苯基)氨基)苯(对-MBTAB)的制备)

将 2.0g 1, 3, 5-三(对甲苯基)氨基苯、7.0g 4-碘-4'-甲基联苯、6.9g 碳酸钾、1g 铜粉和 0.7g 18-冠-6(1, 4, 7, 10, 13, 16-六氧杂环十八烷)与 15mL 反应溶剂 1, 3, 5-三甲基苯一起装入 100mL 容量的玻璃烧瓶中,在氮气气氛中 170℃下反应 15 小时。反应结束后,用甲苯萃取所得反应混合物,将该甲苯溶液加样在硅胶色谱上,分离反应产物。通过重结晶纯化反应产物,然后进行升华纯化,得到目标 1, 3, 5-三(N-(4'-甲基-4-联苯基)-N-(对甲苯基)氨基)苯(对-MBTAB)。收率为 15.6%。

元素分析值(%):

	C	H	N
计算值	88.89	6.40	4.71
测定值	88.69	6.55	4.76

质量分析: 892 (M^+)

示差扫描热量测定(DSC)

称量约 5mg 对-MBTAB 作为试样,在示差扫描热量测定装置中使其一次性溶解后,以 50℃/分的速度冷却至室温,试样没有结晶,而成为非晶形的玻璃状。接着,以铝板为对照,以升温速度 5℃/分测定热特性。DSC 曲线如图 2 所示,玻璃化转移温度(T_g)为 103.4℃、结晶温度(T_c)为 138.7℃和 180.1℃,熔点为 277.9℃。

循环伏安测定法 (CV) :

将对-MBTAB 溶解在二氯甲烷中, 调整浓度至 10^{-3}M 。使用 $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ (0.1M) 作为支持电解质, 使用 Ag/Ag^+ 作为参比电极, 以扫描速度 $20\text{mV}/\text{秒}$ 测定氧化还原特性。如图 3 所示, 作为氧化曲线峰电位和还原曲线峰电位的平均值而定义的氧化电位为 0.49V (vs Ag/Ag^+)。在 50 次的反复测定中, 氧化还原具有可逆性, 而且, 氧化曲线峰电流的平均值为 $2.565 \times 10^{-6}\text{A}$ 、最大值为 $2.596 \times 10^{-6}\text{A}$ 、最小值为 $2.533 \times 10^{-6}\text{A}$, 偏差仅为 $\pm 1.21\%$, 稳定, 反复氧化还原导致的性能降低极小。

比较例 1

(1, 3, 5-三(1-萘基)氨基苯的制备)

将 4.4g 间苯三酚、25g 1-萘基胺和 0.5g 碘装入 100mL 容量的三颈烧瓶中, 在氮气气氛中 140°C 下加热搅拌 4 小时, 使其反应。反应终止后, 以甲醇、己烷、甲醇的顺序洗涤所得反应混合物, 并干燥, 得到略带红色的固体的目标 1, 3, 5-三(1-萘基)氨基苯 4.4g。收率为 25%。

(1, 3, 5-三(N-(4'-联苯基)-N-(1-萘基)氨基)苯(TBNAB)的制备)

将 2.0g 1, 3, 5-三(1-萘基)氨基苯、5.0g 4-碘联苯、3.7g 碳酸钾、2g 铜粉和 0.3g 18-冠-6 (1, 4, 7, 10, 13, 16-六氧杂环十八烷) 与 10mL 反应溶剂 1, 3, 5-三甲基苯一起装入 100mL 容量的玻璃烧瓶中, 在氮气气氛中 170°C 下反应 17 小时。反应终止后, 用甲苯萃取所得反应混合物, 将该甲苯溶液加样在硅胶色谱上, 分离反应产物。从甲苯/己烷混合溶剂中将该反应产物重结晶、干燥, 进一步进行升华纯化, 得到 1.2g 目标 1, 3, 5-三(N-(4'-联苯基)-N-(1-萘基)氨基)苯(TBNAB)。收率为 32%。

元素分析值 (%) :

	C	H	N
计算值	90.25	5.36	4.39
测定值	89.96	5.44	4.32

质量分析: $957 (\text{M}^+)$

示差扫描热量测定 (DSC)

称量约 5mg 的 TBNAB 作为试样, 在示差扫描热量测定装置中使其一次性熔解, 之后以 50℃/分的速度冷却至室温, 试样没有结晶, 而成为非晶形的玻璃状。接着, 以铝板为对照, 以升温速度 5℃/分测定热特性。DSC 曲线如图 4 所示, 玻璃化转移温度 (T_g) 为 130℃、结晶化温度 (T_c) 为 204℃, 熔点 (T_m) 为 271℃。

循环伏安测定法 (CV):

将 TBNAB 溶解在二氯甲烷中, 与实施例 1 同样操作, 测定氧化还原特性。如图 5 所示, 氧化电位为 0.6 V (vs Ag/Ag⁺), 在 50 次的反复测定中, 氧化还原具有可逆性, 但氧化曲线峰电流的平均值为 4.257×10^{-4} A, 最大值为 4.687×10^{-4} A, 最小值为 3.816×10^{-4} A, 偏差大, 为 $\pm 10.1\%$ 。

实施例 2

对单面涂布有 ITO 的平板玻璃 (山容真空 (株) 生产) 进行使用丙酮的超声波洗涤和使用甲醇的蒸汽洗涤后, 用低压水银灯照射 10 分钟紫外线。然后立即在上述 ITO 涂层上分别使用真空蒸镀装置, 蒸镀铜酞菁 (CuPC), 形成厚度 20nm 的空穴注入层, 然后在其上蒸镀对-MBTAB, 形成厚度 40nm 的空穴传输层。接着, 在该空穴传输层上形成含有三 (8-羟基喹啉) 铝 (Alq₃) 的厚度为 75nm 的发光层, 进一步在其上依次蒸镀、层压厚度为 0.5nm 的氟化锂层和厚度为 100nm 的铝层, 形成阴极, 由此得到有机电致发光元件。

将在此有机电致发光元件的电极间外加电压时的初期亮度 1000cd/m² 作为 100%, 研究其后亮度随时间的变化。结果示于图 6。另外, 在该有机电致发光元件的电极间外加电压, 研究电压-亮度特性。结果示于图 7。

比较例 2

在实施例 2 中, 除了使用 1, 3, 5-三 (对-N-苯基-N-间甲苯基) 氨基苯基) 苯 (间-MTDAPB) 代替对-MBTAB 以外, 进行同样操作, 得到有机电致发光元件。将在该有机电致发光元件的电极间外加电压时的初期亮度 1000cd/m² 作为 100%, 研究其后亮度随时间的变化。结果示于图 6。

结果如图 6 所示, 本发明的具备以对-MBTAB 作为空穴传输剂的空穴传输层的有机电致发光元件与用于比较的具备以间-

MTDAPB 作为空穴传输剂的空穴传输层的有机电致发光元件相比，寿命特性优异。

实施例 3

对单面涂布有 ITO 的平板玻璃（山容真空（株）生产）进行使用丙酮的超声波洗涤和使用甲醇的蒸汽洗涤后，使用低压水银灯，照射 10 分钟紫外线。然后立即在上述 ITO 涂层上分别使用真空蒸镀装置，蒸镀 4, 4', 4''-三（N-（2-萘基）-N-苯基氨基）三苯胺（2-TNATA），形成厚度 50nm 的空穴注入层，然后在其上蒸镀对-MBTAB，形成厚度 10nm 的空穴传输层。接着，在该空穴传输层上形成含有三（8-羟基喹啉）铝（Alq₃）的厚度 75nm 的发光层，接着在其上依次蒸镀、层压厚度为 0.5nm 的氟化锂层和厚度为 100nm 的 Al 层，形成阴极，由此得到有机电致发光元件。

在该有机电致发光元件的电极间外加电压，研究电压-亮度特性。结果示于图 7。

比较例 3

在实施例 3 中，除了使用 4, 4'-双[N-（1-萘基）-N-苯基氨基]联苯（ α -NPD）代替对-MBTAB 以外，进行同样操作，得到有机电致发光元件。在该有机电致发光元件的电极间外加电压，研究电压-亮度特性。结果示于图 7。

比较例 4

在实施例 3 中，除了代替 2-TNATA 形成含有铜酞菁（CuPC）的厚度为 20nm 的空穴注入层，在其上代替对-MBTAB 形成含有 α -NPD 的厚度为 40nm 的空穴传输层以外，进行同样操作，得到有机电致发光元件。在该有机电致发光元件的电极间外加电压，研究该有机电致发光元件的电压-亮度特性。结果示于图 7。

由图 7 的结果可知，本发明的具备以对-MBTAB 作为空穴传输剂的空穴传输层和含有以往已知的空穴注入剂的空穴注入层的有机电致发光元件（实施例 2 和 3），与具备含有以往已知的空穴传输剂的空穴传输层和含有以往已知的空穴注入剂的空穴注入层的有机电致发光元件（比较例 3 和 4）相比，当外加电压相同时，具有更高的亮度。

产业实用性

本发明的有机电子功能材料具有可逆的氧化还原性，氧化电位高，玻璃化转移温度高，而且通过蒸镀等其本身在常温下可形成稳定的非晶形膜，并且特别是在显示氧化还原可逆性的循环伏安图中，扫描速度 20mV/秒时的 50 次循环曲线的峰电流偏差在峰电流平均值 $\pm 10\%$ 以内，优选方式在 $\pm 5\%$ 以内，由于氧化还原的可逆性优异，因此即便在反复的氧化还原中，峰电流的变化也小、能够长久维持初期性能，由此在各种电子设备、例如有机电致发光元件中，可适用作空穴传输剂等有机电子功能材料。

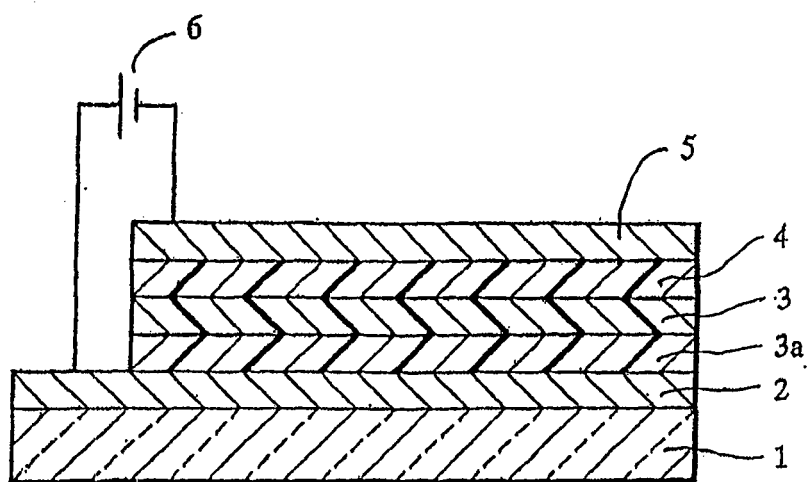


图 1

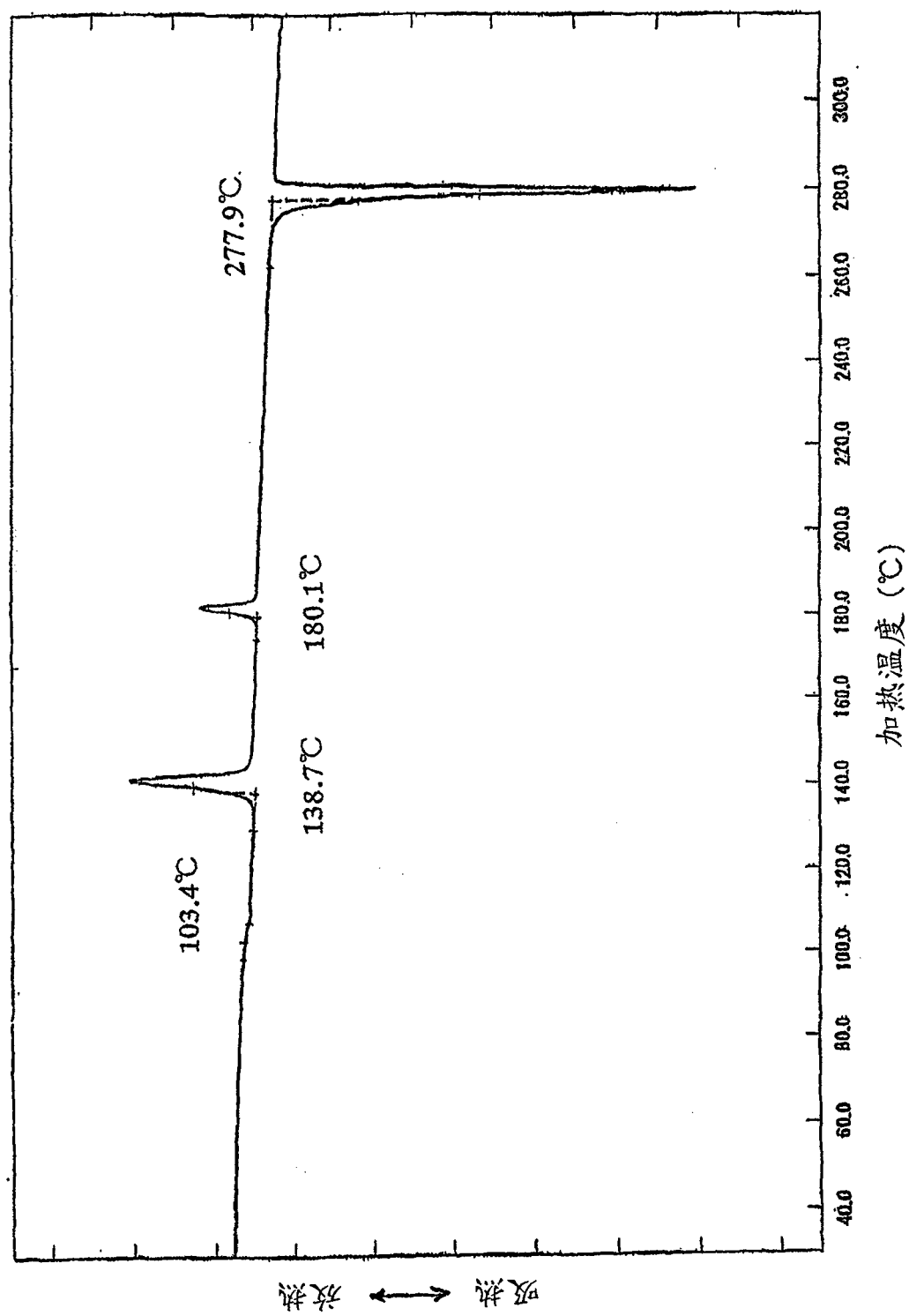


图 2

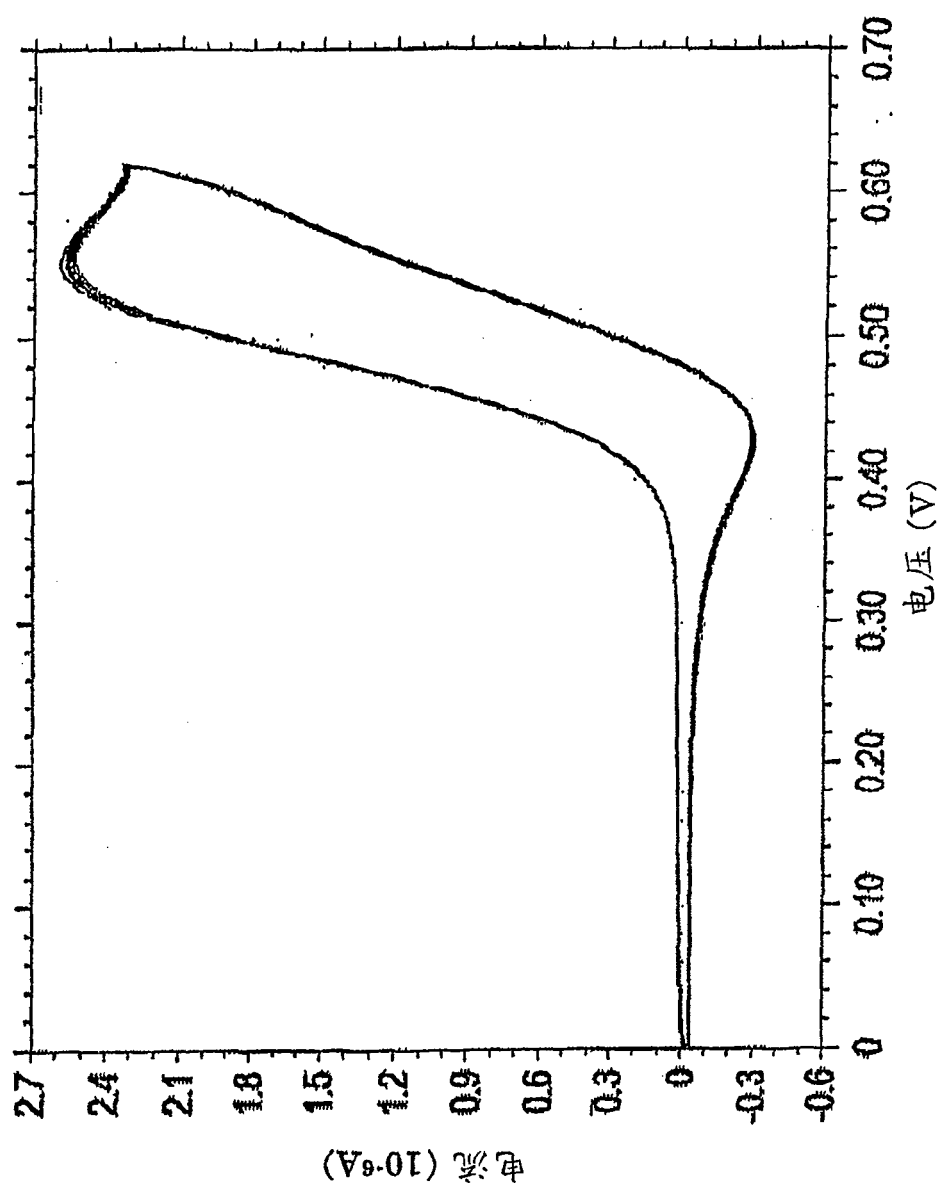


图 3

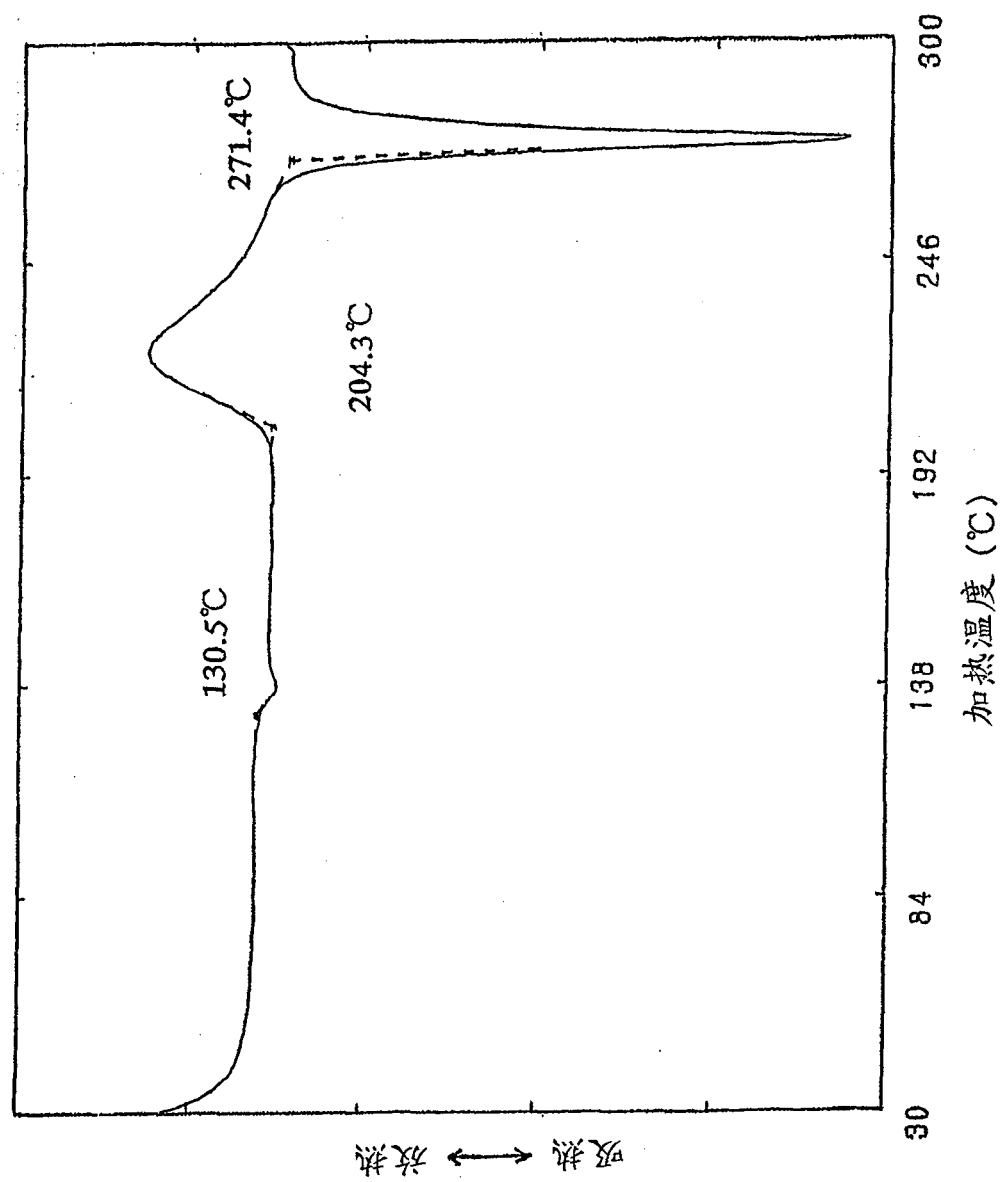


图 4

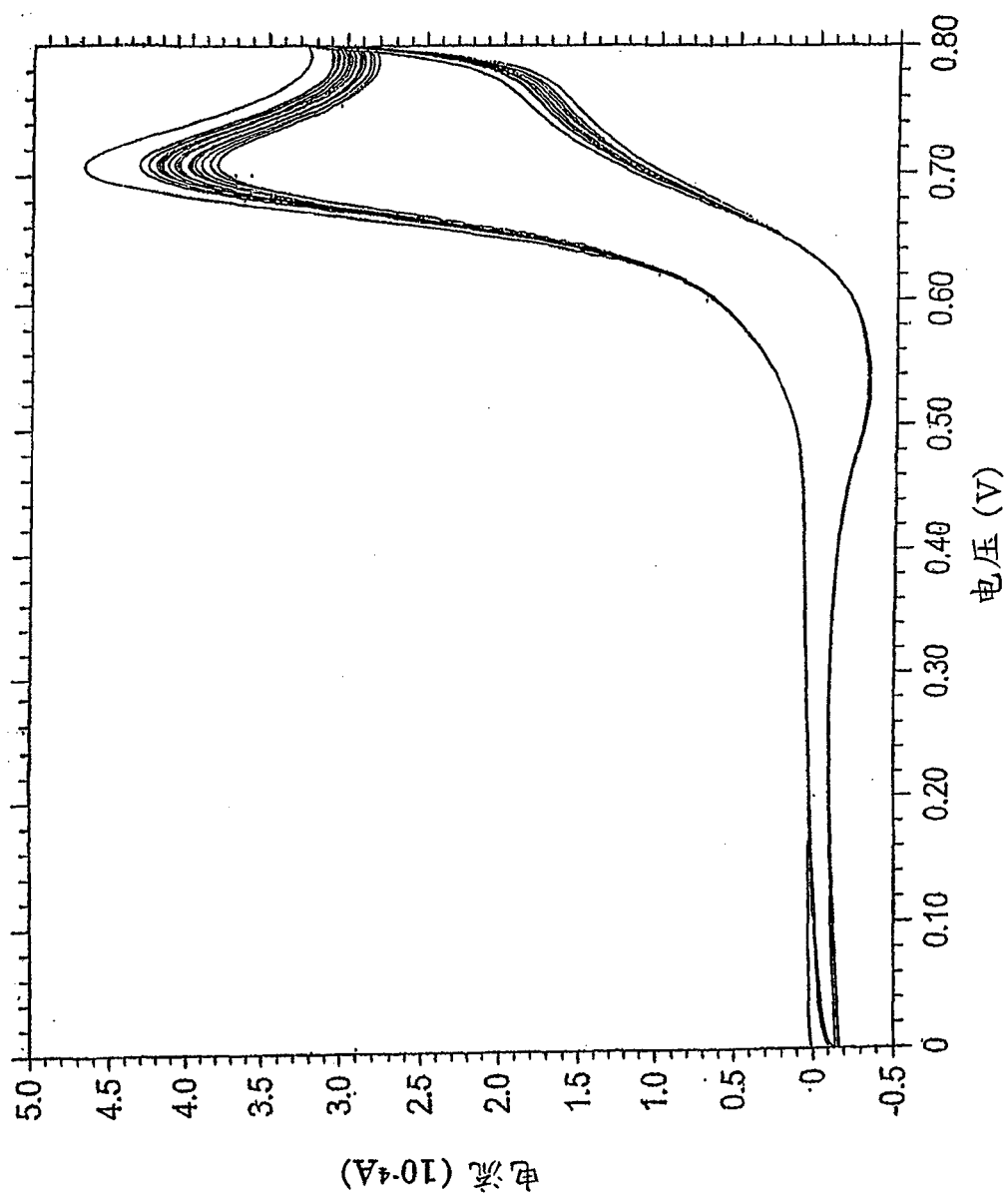


图 5

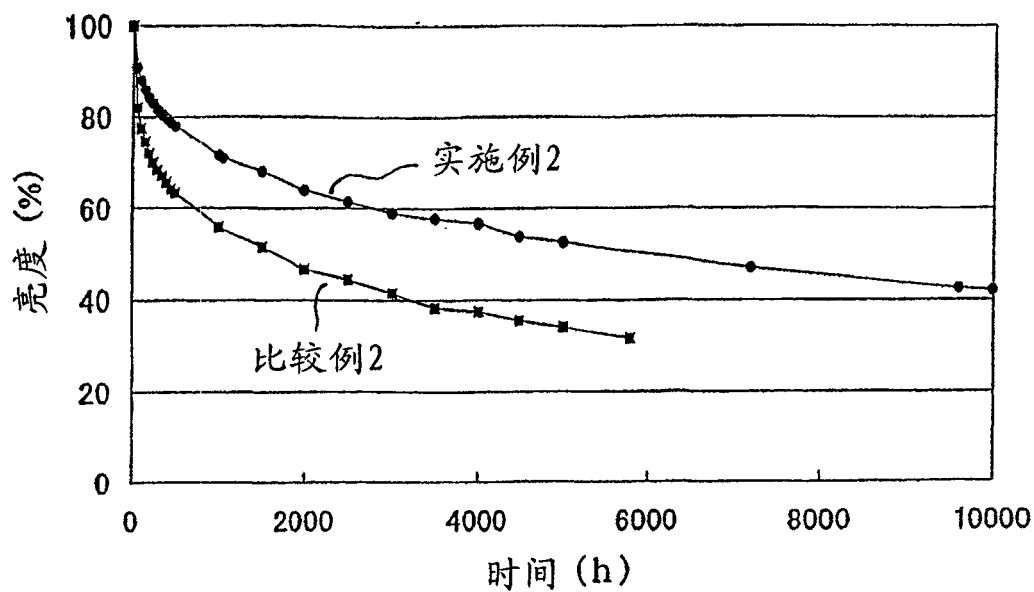


图 6

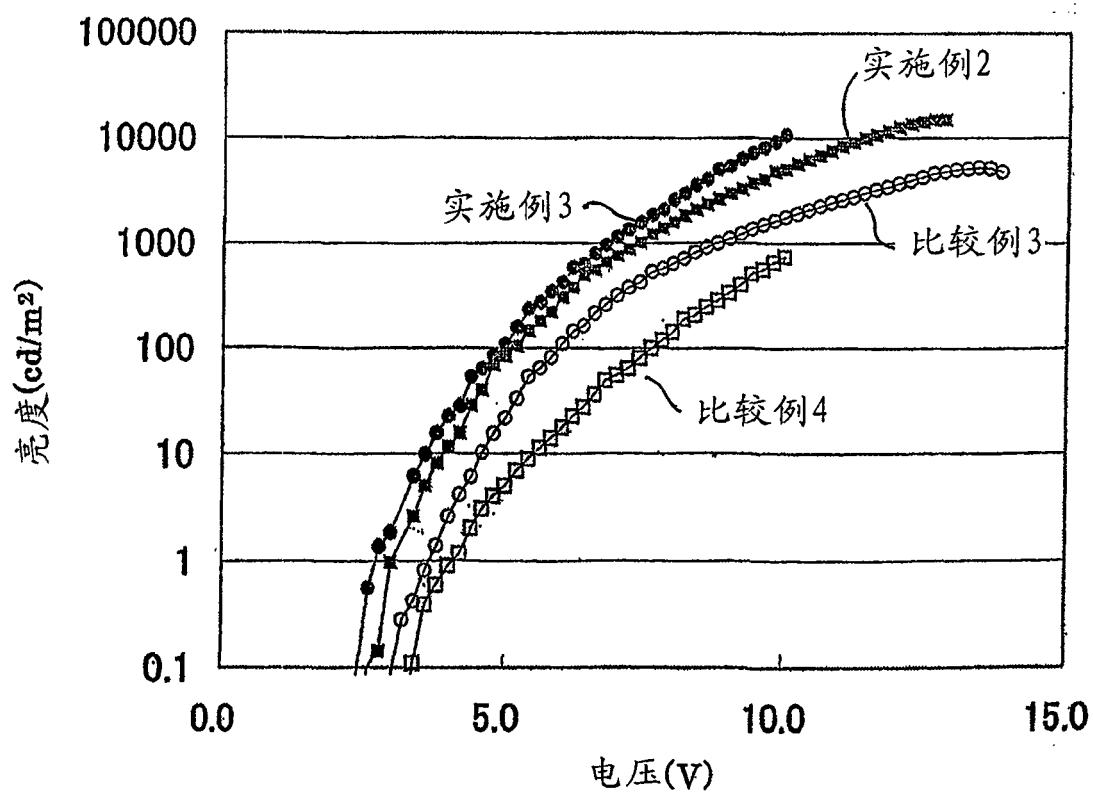


图 7

专利名称(译)	有机电子功能材料及其应用		
公开(公告)号	CN100551189C	公开(公告)日	2009-10-14
申请号	CN200480034444.1	申请日	2004-11-17
[标]申请(专利权)人(译)	邦多化学株式会社		
申请(专利权)人(译)	坂东化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	坂东化学株式会社		
[标]发明人	赤司信隆 城田靖彦		
发明人	赤司信隆 城田靖彦		
IPC分类号	H05B33/22		
代理人(译)	孙秀武		
审查员(译)	刘军		
优先权	2003404721 2003-12-03 JP 2003391882 2003-11-21 JP		
其他公开文献	CN1883233A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机电子功能材料，其特征在于，含有通式(I)表示的三(芳氨基)苯类，在循环伏安图中，扫描速度20mV/秒时的50次循环曲线的峰电流偏差在峰电流平均值的±10%以内。该有机电子功能材料具有光电转换功能，氧化还原可逆，并且其本身可形成非晶形膜。而且，其不仅玻璃化转移温度高，而且即便在反复的氧化还原中，峰电流值的变化也小，可保证稳定性。因此，该有机电子功能材料可适用于例如包括有机电致发光元件的各种电子设备中的空穴传输材料。式中，A和B为通式(II)所示的基团，可相同也可不同；式中，R表示碳原子数1~6的烷基或碳原子数5或6的环烷基，n为0、1、2或3。

