

[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 200510055752.9

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/20 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年7月22日

[11] 授权公告号 CN 100517793C

[22] 申请日 2005.3.21

[21] 申请号 200510055752.9

[30] 优先权

[32] 2004.3.19 [33] KR [31] 10-2004-0018834

[73] 专利权人 乐金显示有限公司

地址 韩国首尔

[72] 发明人 李敬勋

[56] 参考文献

WO03105538A 2003.12.18

CN1361650A 2002.7.31

EP1317005A 2003.6.4

审查员 李莹

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

代理人 丁香兰

权利要求书 3 页 说明书 12 页

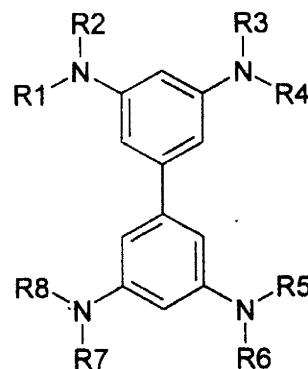
[54] 发明名称

有机电致发光器件

[57] 摘要

本发明提供一种有机电致发光器件，通过该有机电致发光器件以使用降低能量垒的材料形成空穴注入或传输层的方式提供高亮度。本发明包括：在阴极和阳极之间的有机发射层；和在阳极和有机发射层之间的空穴注入和/或传输层，其中至少空穴注入和传输层之一具有化学式 1 的结构，化学式 1 其中 R1 ~ R8 中的每一个选自独立地取代或未取代的芳基、杂环基、脂族基和氢。

化学式 1

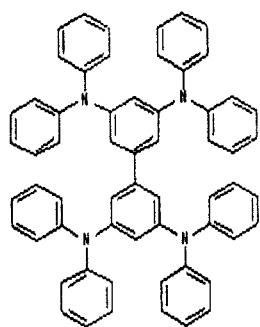


1、 一种有机电致发光器件，该有机电致发光器件包括：

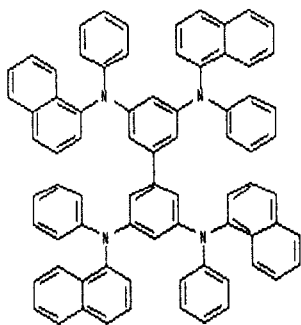
在阴极和阳极之间的有机发射层；和

在阳极和有机发射层之间的空穴注入层和/或空穴传输层，其中至少空穴注入层和空穴传输层之一具有化学式 2 的结构，

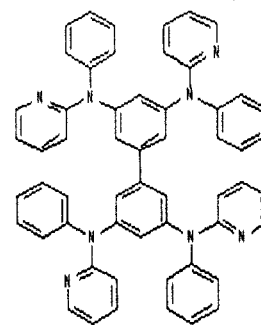
化学式 2



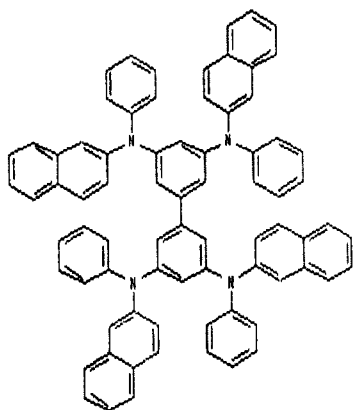
HM-01



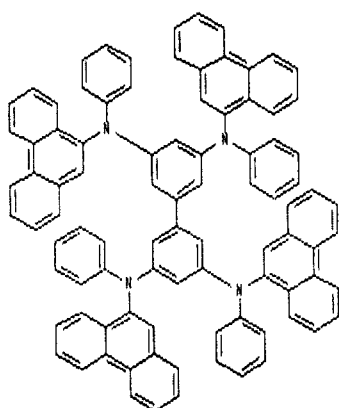
HM-02



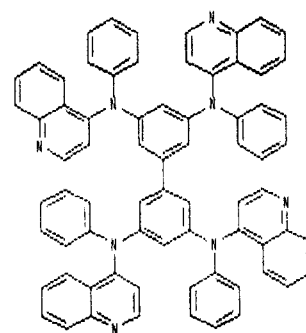
HM-03



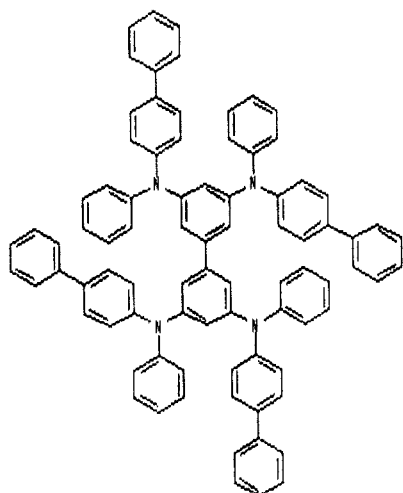
HM-04



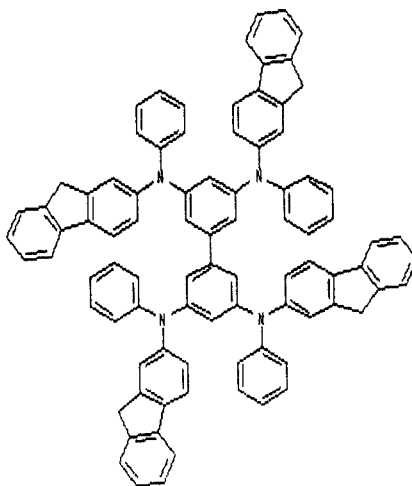
HM-05



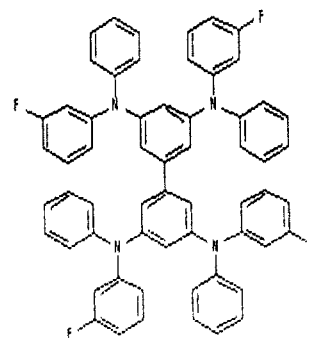
HM-06



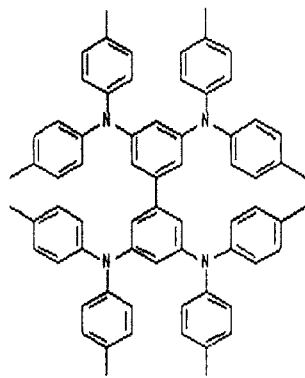
HM-07



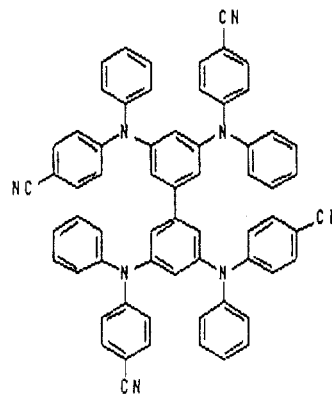
HM-08



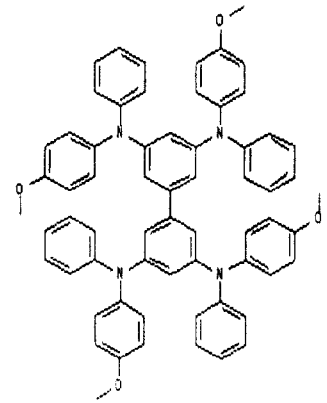
HM-09



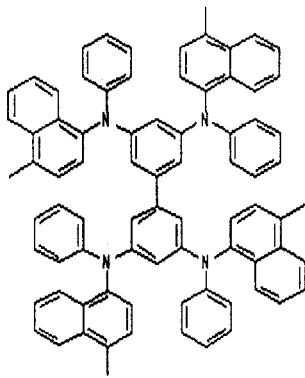
HM-10



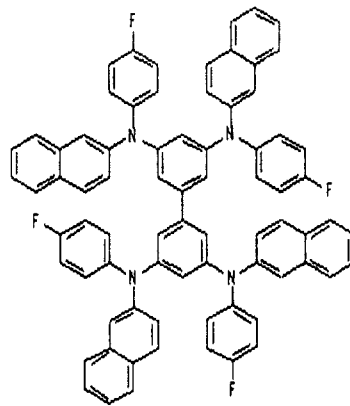
HM-11



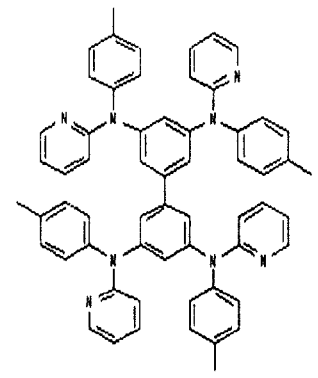
HM-12



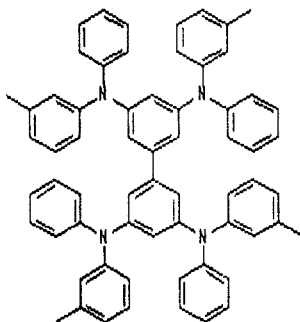
HM-13



HM-14



HM-15



HM-16

有机电致发光器件

本申请要求2004年3月19日提交的韩国申请No.10-2004-0018834的优先权，该申请被引入作为参考。

技术领域

本发明涉及一种有机电致发光器件，该有机电致发光器件包括在阴极和阳极之间的空穴注入或传输层。

背景技术

最近，根据制造宽屏显示设备的趋势，对占有较小空间的平板显示器的需求正在提高。

可被称为有机光发射二极管(OLED)的有机电致发光器件的技术，作为平板显示器的一种已被快速开发。而且，各种样机已被发布。

有机电致发光器件是一种以下面方式发射光的器件。首先，如果电荷注入到阴极和阳极之间的有机层，则形成电子和空穴对而消失。在消失的同时，电子/空穴对发射光。

因此，可在如塑料的柔性透明衬底上形成的有机电致发光器件在低于等离子显示板(PDP)或无机电子发光(EL)显示器的电压(低于10V)下驱动。

有机电致发光器件需要相对低的功率消耗，并提供良好的色彩感觉。

为了在低电压下驱动有机电致发光器件，维持非常薄和均匀厚度(100~200nm)的有机层和该器件的稳定是很重要的。

为了给有机电致发光器件提供高效率，维持空穴和电子之间的密度平衡是很重要的。

例如，如果电子传输层(ETL)位于发射层(EML)和阴极之间，从阴极注入到发射层的大部分电子移动到阳极以与空穴重新结合。

然而，如果空穴传输层(HTL)插入到阳极和发射层之间，注入到发射层的电子被空穴传输层的界面阻挡。如果这样的话，电子不能更进一步地前进到阳极，而仅是停留在发射层。因此，提高了重新结合的效率。

同时，空穴注入层(HIL)另外地插入到阳极和空穴传输层之间。

如果通过考虑到阳极的功函数(4.7~5.0eV)和空穴传输层的电离电位(IP)而选择具有5.0~5.2eV功函数的有机物质，从阳极到空穴传输层的空穴注入的能量垒被降低以实现有效的空穴注入。

制造有机EL器件的方法说明如下。

(1) 首先，阳极材料涂覆在透明衬底上。ITO(铟锡氧化物)通常被用作阳极材料。

(2) 空穴注入层(HIL)涂覆在阳极材料上。铜酞菁(CuPC)作为空穴注入层在其上大致涂覆10nm~30nm的厚度。

(3) 空穴传输层(HTL)被引入。4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯氨基]-联二苯(4,4'-bis[N-(1-naphyl)-N-phenylamino]-biphenyl)(NPB)作为空穴传输层被沉积 30nm~60nm 的厚度。

(4) 有机发射层在其上形成。这样做时, 如果必要的话, 向其中加入掺杂剂。在发绿光的情况下, Alq_3 (三(8-羟基-喹啉铝)(tris(8-hydroxy-quinolatealuminum)))作为有机发射层被沉积 30nm~60nm 的厚度。而且, MQD(N-甲基喹吡啶酮)主要用作掺杂剂。

(5) 电子传输层(ETL)和电子注入层(EIL)顺序地涂覆在其上或形成电子注入传输层。在发绿光的情况下, 由于在(4)中的 Alq_3 具有足够的电子传输能力, 电子注入/传输层通常不被使用。

(6) 阴极涂覆在其上。然后, 在其上最后形成保护层。

但是, 现有技术的器件需要能降低空穴注入能量垒的材料以高效地注入空穴。

发明内容

因此, 本发明涉及一种有机电致发光器件, 该有机电致发光器件实质上消除了由于现有技术的限制和缺点而引起的一种或多种问题。

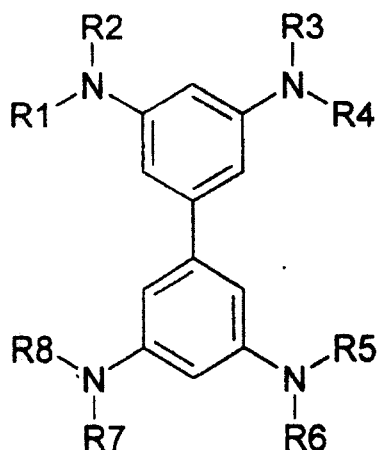
本发明的目的是提供一种有机电致发光器件, 通过该有机电致发光器件以使用降低能量垒的材料形成空穴注入或传输层的方式提供高亮度。

本发明的其它的优点、目的和特性在下面的说明中被部分地阐明, 并且通过本领域普通技术人员对下面的说明的考查部分地将变得很清楚或者可以从本发明的实施中理解。本发明的目的和其它优点可通过

所撰写的说明书和权利要求书以及附图中特别指出的结构而实现和达到。

根据本发明的目的, 为了实现这些目的和其它优点, 正如在本文中具体地和广泛地描述, 根据本发明的有机电致发光器件包括在阴极和阳极之间的有机发射层; 和在阳极和有机发射层之间的空穴注入和/或传输层, 其中至少空穴注入和传输层之一具有化学式 1 的结构,

化学式 1



其中 R1~R8 中的每一个选自独立地取代或未取代的芳基、杂环基、脂族基和氢。

应当理解, 本发明前面一般性描述和下面详细描述是例证和说明, 并试图对所要求保护的发明提供更进一步的说明。

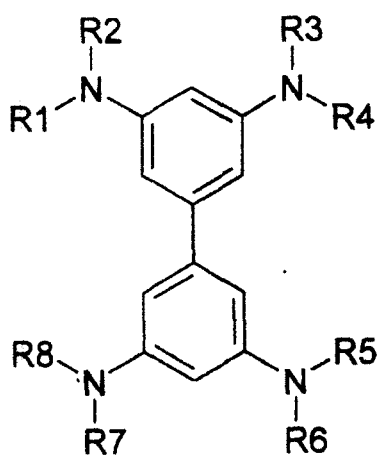
具体实施方式

将对本发明的优选实施方式进行详细描述。

根据本发明的有机电致发光器件可通过顺序叠加阳极、空穴注入层、空穴传输层、有机发射层、电子传输层、电子注入层和阴极而形成。

在该情况下，空穴注入和传输层的至少一层可由具有化学式 1 结构的材料形成。

[化学式 1]



在化学式 1 中，R1~R8 中的每一个可选自独立地取代或未取代的芳基、杂环基、脂族基和氢。

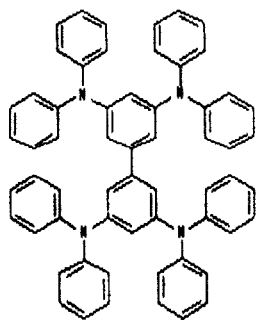
具体地，R1~R8 中的每一个可选自取代或未取代的苯基、联苯基、吡啶基、萘基、喹啉基、异喹啉基、芴基、三联苯基、蒽基、菲基、甲基、乙基、丙基、i-丙基、t-丁基和氢。

R1~R8 中的各个取代官能团可选自烷基、芳基、烷氧基、卤素、氰基等组成的组。

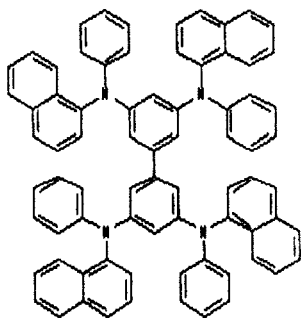
例如，R1~R8 中的各个取代官能团可选自由甲基、乙基、丙基、i-丙基、t-丁基、环己基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、苯氧基、甲苯氧基、氟、氯和氰基组成的组。

另外，空穴注入或传输层可具有下面化学式 2 所示的结构。

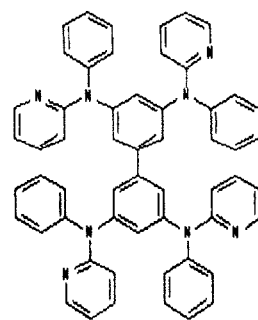
[化学式 2]



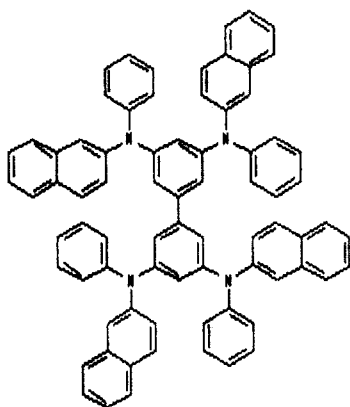
HM-01



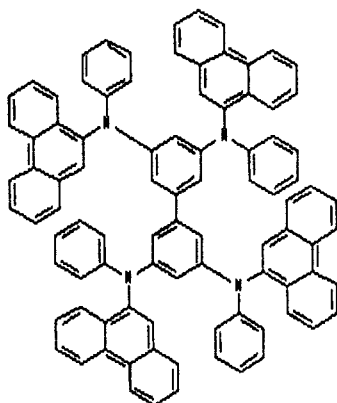
HM-02



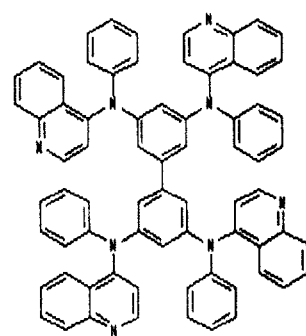
HM-03



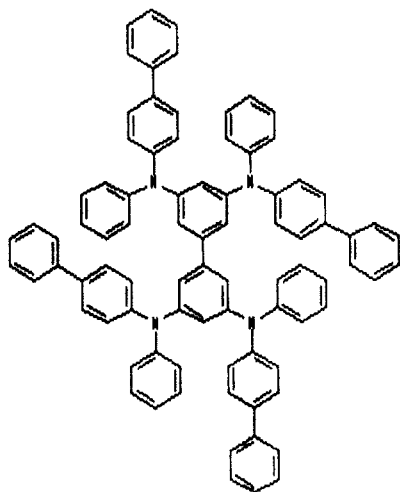
HM-04



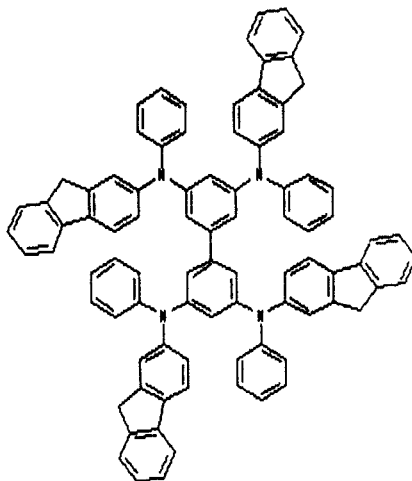
HM-05



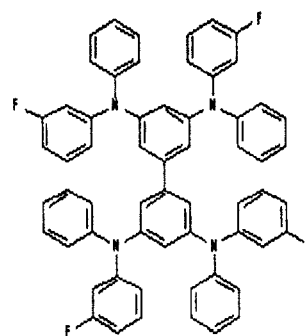
HM-06



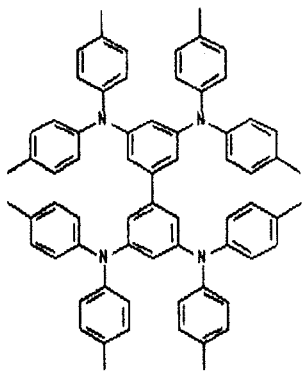
HM-07



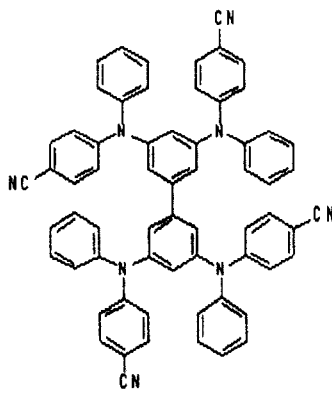
HM-08



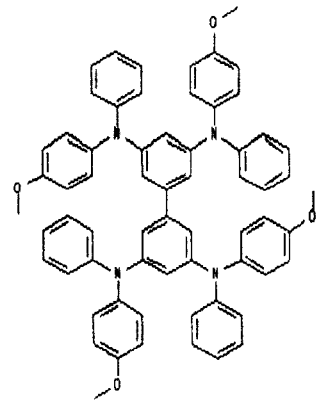
HM-09



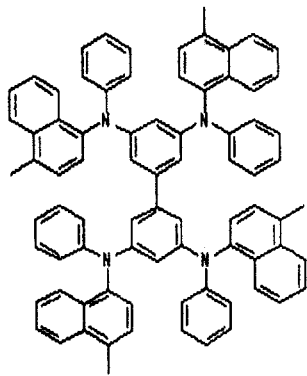
HM-10



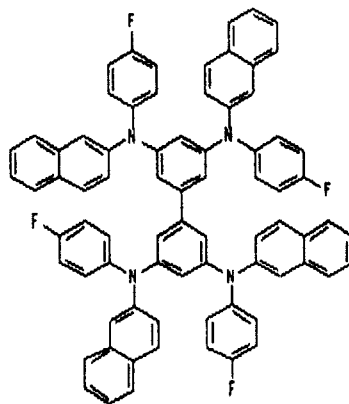
HM-11



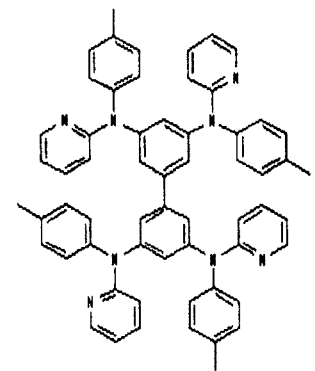
HM-12



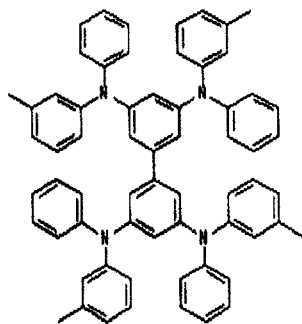
HM-13



HM-14



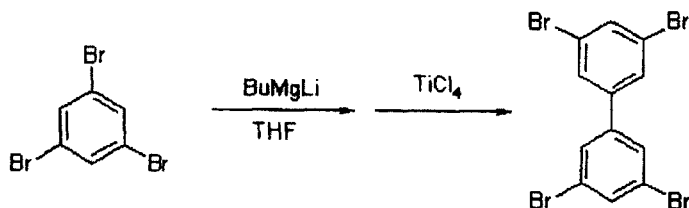
HM-15



HM-16

在根据本发明的有机电致发光器件中，用作空穴注入或传输层的 $N^3, N^3, N^5, N^5, N^3', N^3', N^5', N^5'$ -八苯基-联苯基-3,5,3',5'-四胺(HM-01)以下面的方式合成。

1、3,5,3',5'-四溴-联苯的合成



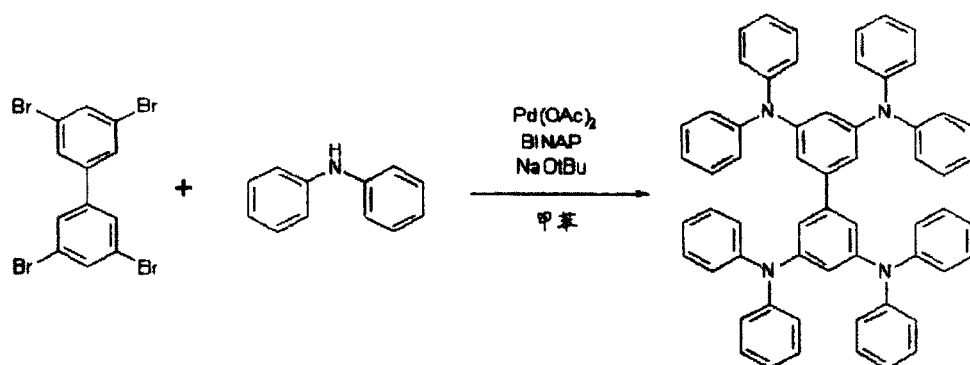
首先，8.73ml 0.017mol 的三丁基氯化镁与 50ml THF 在两颈圆底烧瓶中混合。然后，2.5M 的 $n-BuLi$ (14.0 ml, 0.035mol)在 $0^\circ C$ 下缓慢滴入该烧瓶中。然后，振摇该烧瓶 10 分钟以形成三丁基镁锂。

10g 0.031mol 的 1,3,5-三溴苯溶解在 50ml THF 中，所制备的三丁基镁锂在 $-40^\circ C$ 下缓慢滴入，然后对其振摇 50 分钟。随后，3.4g 0.021mol 的氯化钛在 $0^\circ C$ 下滴入其中以搅拌 2 小时。

在完成该反应之后，产物滴入到 100 ml NH_4Cl 溶液中以振摇 30 分钟。然后，用乙酸乙酯进行萃取。

在乙醇中对萃取的溶液进行重结晶，然后对其进行过滤，以得到 4.0g 50% 的白色固体产物 3,5,3',5'-四溴-联苯。

2、 $N^3, N^3, N^5, N^5, N^3', N^3', N^5', N^5'$ -八苯基-联苯基-3,5,3',5'-四胺(HM-01)的合成



在两颈圆底烧瓶中，2g 0.0043mol 的 3,5,3',5'-四溴-联苯、5.8g 0.034mol 的二苯基胺、0.53g 0.85mmol 的 BINAP(2,2'-二(联苯基磷基)-1,1'-二萘)、0.1g 0.44mmol 的 Pd(OAc)₂(醋酸钯)和 4.1g 0.043mol 的 NaO^tBu(叔丁醇钠)溶解在 100ml 甲苯中，然后在 100℃下对其进行振摇 24 小时。

一旦反应终止，进行真空蒸馏以除去甲苯。然后，使用甲苯和甲醇进行重结晶。然后，进行过滤以得到 2.35g 67% 的白色固体产物 HM-01。

对根据本发明优选实施方式的有机电致发光器件说明如下。

实施例

ITO(铟锡氧化物)衬底(玻璃)上形成图案以具有 3mm x 3mm 的发射尺寸。而且，对形成图案的衬底进行清洁处理。

随后，衬底装载在真空室内之后，维持基本压力为 1×10^{-6} 托。然后，有机物质层按照空穴注入层(600 Å)、空穴传输层(400 Å)、发射层(200 Å)、Alq₃(400 Å)、LiF(5 Å)和 Al(1000 Å)的顺序形成在 ITO 衬底上。

实施例 1

HM-01 和 NPB 分别用作空穴注入和传输层。如果施加 1mA 的电流，驱动电压为 10.3V，亮度为 2330cd/m²。在这种情况下，CIE(Commision Internationale de L'Eclairage)具有 $x=0.335$ 和 $y=0.622$ 。

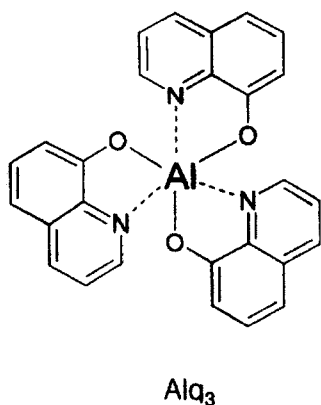
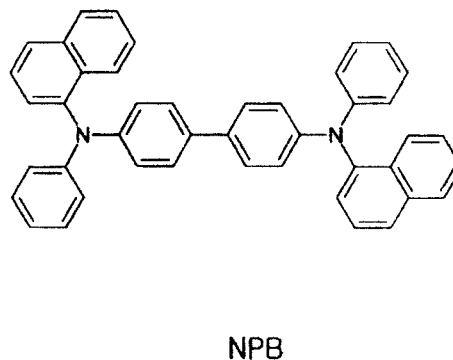
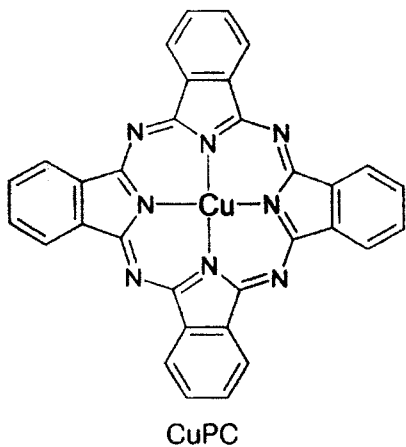
实施例 2

CuPc 和 HM-01 分别用作空穴注入和传输层。如果施加 1mA 的电流，驱动电压为 9.4V，亮度为 2305cd/m²。在这种情况下，CIE 具有 $x=0.356$ 和 $y=0.613$ 。

对比实施例

CuPc 和 NPB 分别用作空穴注入和传输层。如果施加 1mA 的电流，驱动电压为 8.5V，亮度为 1541cd/m²。在这种情况下，CIE 具有 $x=0.351$ 和 $y=0.612$ 。CuPc、NPB 和 Alq₃ 的化学式表示在化学式 3 中。

[化学式 3]



因此，根据本发明的有机电致发光器件包括在阳极和阴极之间至少空穴注入和传输层之一。而且，空穴注入或传输层由具有化学式 1 所示结构的物质形成。因此，高亮度的有机电致发光器件可通过本发明被制造。

可对本发明作出各种修改和变化，这对本领域技术人员是显而易见的。因此，本发明包括了落在附属权利要求和其等效范围内的本发明的修改和变化。