



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101068041 B

(45) 授权公告日 2010.08.18

(21) 申请号 200710101150.1

C07C 13/72 (2006.01)

(22) 申请日 2003.07.03

C07C 15/38 (2006.01)

(30) 优先权数据

2002-211308 2002.07.19 JP

(62) 分案原申请数据

03817301.8 2003.07.03

(73) 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 松浦正英 舟桥正和 福冈贤一

细川地潮

(56) 对比文件

WO 02052904 A1, 2002.07.04, 说明书第4-17页, 22-23页, 28-30页, 34页, 实施例1-4, .

JP 特开 2000-344691 A, 2000.12.12, 全文.

JP 平 3-790 A, 全文.

US 5989737 A, 1999.11.23, 全文.

审查员 曹赞华

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

C07C 13/567 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 47 页

(54) 发明名称

有机电致发光装置和有机发光介质

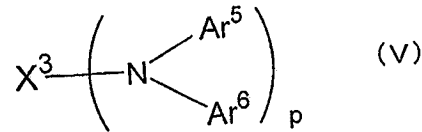
(57) 摘要

提供了具有有机发光介质层的有机电致发光装置, 所述有机发光介质层包括 (A) 特殊的芳基胺化合物和 (B) 至少一种选自特殊的蒽衍生物、螺芴衍生物、具有稠环的化合物和金属络合物的化合物, 并且该有机发光介质层位于一对电极之间。还提供了包括上述组分 (A) 和 (B) 的有机发光介质。该有机电致发光装置具有高的色纯度、优异的耐热性和长寿命, 并有效地发射蓝色至黄色光。该有机发光介质能够有利地用于有机电致发光装置中。

1. 电致发光装置,包括一对电极和置于电极之间的一层有机发光介质,其中有机发光介质层包括:

(A) 至少一种选自下列的化合物:

下面通式 (V) 所表示具有 10 至 100 个碳原子的芳基胺化合物:

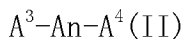


式中, X^3 表示取代或未取代的稠芳环基团,该稠芳环基团选自萘、菲、荧蒹、蒽、芘、蒹以及芴的残基,该稠芳环基团的取代基选自具有 1 至 6 个碳原子的烷基、具有 3 至 6 个碳原子的环烷基、以及具有 6 至 20 个碳原子的芳基;

Ar^5 以及 Ar^6 分别独立地表示取代或未取代的一价芳基,该芳基选自苯基、萘基、菲基、联苯基、三联苯基、以及芴基,该芳基的取代基选自具有 1 至 6 个碳原子的烷基、具有 3 至 6 个碳原子的环烷基、卤原子以及具有 5 至 20 个碳原子的芳基; p 为 1 至 4 的整数;和

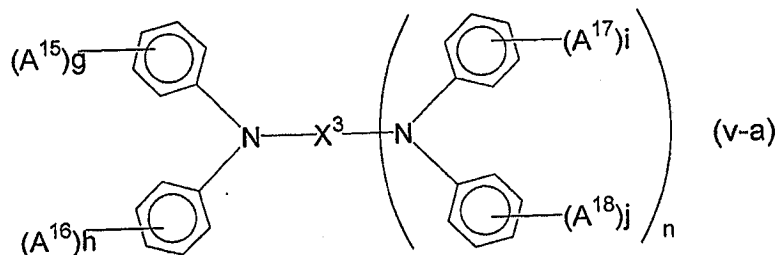
(B) 至少一种选自下列的化合物:

下面通式 (II) 表示的蒽衍生物:



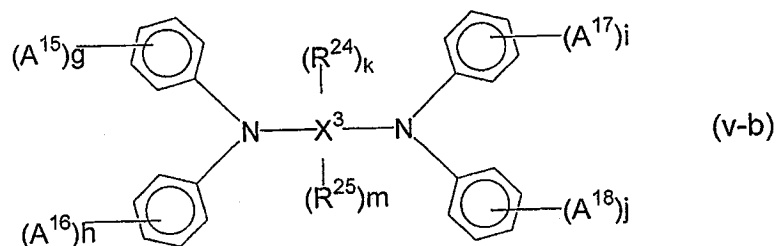
式中, An 表示取代或未取代的二价的蒽残基, A^3 及 A^4 分别独立地表示取代或未取代的芳基,该芳基选自苯基、联苯基、三联苯基、萘基、菲基、蒹、芴、芴、喹唑、以及苯并蒽的残基, A^3 和 A^4 中至少一个表示取代或未取代的单价稠芳环基,或者,表示取代或未取代的具有 10 个或更多碳原子的芳基,并且, A^3 和 A^4 表示相同或不同的基团。

2. 根据权利要求 1 的电致发光装置,其中,所述通式 (V) 用下述通式 (V-a) 表示:



式中, X^3 与上述相同, A^{15} 至 A^{18} 分别独立地表示氢原子、具有 1 至 6 个碳原子的烷基、具有 3 至 6 个碳原子的环烷基、或具有 5 至 20 个碳原子的芳基, g 、 h 、 i 和 j 分别表示 0 至 5 的整数, n 表示 0 至 3 的整数,当 g 、 h 、 i 和 j 表示 2 或更大的整数时,多个 A^{15} 至 A^{18} 彼此相同或不同,并且可选地相互键合形成饱和或不饱和的环,其中, A^{15} 至 A^{18} 中至少一个为具有 3 至 6 个碳原子的仲烷基或叔烷基。

3. 根据权利要求 1 的电致发光装置,其中,所述通式 (V) 用下述通式 (V-b) 表示:



其中, X^3 表示选自萘、菲、荧蒽、蒽、芘、**蒹**、以及芴的残基的稠芳环基, A^{15} 至 A^{18} 分别独立地表示氢原子、具有 1 至 6 个碳原子的烷基、具有 3 至 6 个碳原子的环烷基、具有 5 至 20 个碳原子的芳基, g 、 h 、 i 和 j 分别表示 0 至 5 的整数, 当 g 、 h 、 i 和 j 表示 2 或更大的整数时, 多个 A^{15} 至 A^{18} 彼此相同或不同, 并且任选地相互键合形成饱和或不饱和的环,

R^{24} 以及 R^{25} 分别独立地表示氢原子、具有 1 至 6 个碳原子的烷基、或具有 6 至 20 个碳原子的芳基, k 以及 m 分别表示 0 至 2 的整数, 其中, R^{24} 以及 R^{25} 中的至少一个为具有 3 至 6 个碳原子的仲烷基或叔烷基。

4. 根据权利要求 1 的电致发光装置, 其中所述有机发光介质层以重量比 1 : 99 ~ 20 : 80 的比例含有 (A) 成分和 (B) 成分。

5. 根据权利要求 1 的电致发光装置, 其中, 在电极对的至少一个电极的表面上沉积一层硫属化合物、一层金属卤化物或一层金属氧化物。

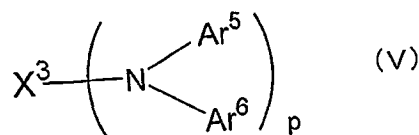
6. 根据权利要求 1 的电致发光装置, 其中, 在电极对的至少一个电极的表面上沉积包括还原掺杂物和有机物的混合区或者包括氧化掺杂物和有机物的混合区。

7. 根据权利要求 1 或 2 的电致发光装置, 其中, 所述有机发光介质层的厚度为 10 至 400nm。

8. 有机发光介质层, 其包括:

(A) 至少一种选自下列的化合物:

下面通式 (V) 所表示具有 10 至 100 个碳原子的芳基胺化合物:

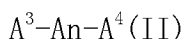


式中, X^3 表示取代或未取代的稠芳环基团, 该稠芳环基团选自萘、菲、荧蒽、蒽、芘、**蒹**以及芴的残基, 该稠芳环基团的取代基选自具有 1 至 6 个碳原子的烷基、具有 3 至 6 个碳原子的环烷基、以及具有 6 至 20 个碳原子的芳基;

Ar^5 以及 Ar^6 分别独立地表示取代或未取代的一价芳基, 该芳基选自苯基、萘基、菲基、联苯基、三联苯基、以及芴基, 该芳基的取代基选自具有 1 至 6 个碳原子的烷基、具有 3 至 6 个碳原子的环烷基、卤原子以及具有 5 至 20 个碳原子的芳基; p 为 1 至 4 的整数; 和

(B) 至少一种选自下列的化合物:

下面通式 (II) 表示的蒽衍生物:



式中, An 表示取代或未取代的二价的蒽残基, A^3 及 A^4 分别独立地表示取代或未取代的芳基, 该芳基选自苯基、联苯基、三联苯基、萘、菲、**蒹**、芴、芘、蒽、以及苯并蒽的残基, A^3 和 A^4 中至少一个表示取代或未取代的单价稠芳环基, 或者, 表示取代或未取代的具有 10 个或更多碳原子的芳基, 并且, A^3 和 A^4 可以表示相同或不同的基团。

有机电致发光装置和有机发光介质

[0001] 本申请是申请日为 2003 年 7 月 3 日, 申请号为 03817301.8, 发明名称为“有机电致发光装置和有机发光介质”的中国发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及有机电致发光(后文中,“电致发光”将称作“EL”)装置和有机发光介质,更准确地说,涉及有机 EL 装置和有利地用于该有机 EL 装置的有机发光介质,所述有机 EL 装置具有极高的光纯度,极好的耐热性和长寿命并能有效地发射蓝色至黄色光。

背景技术

[0003] 有机 EL 是自发的发光装置,它利用的原理在于,当施加电场时,发光物质通过阳极注入的空穴和阴极注入的电子的重组能量而发光。

[0004] 由于 Eastmen Kodak Company 的 C. W. Tang (C. W. Tang 和 S. A. Vanslyke, Applied Physics Letters, Volume 51, P913, 1987) 报导了低电压驱动的多层有机 EL 装置,因此很多人开始研究利用有机物作为组成材料的有机 EL 装置。

[0005] Tang 等的多层结构,利用三(8-羟基-喹啉酸)铝作为发光层,利用三联苯基二胺衍生物作为空穴转移层。多层结构的优点在于,空穴注入发光层的效率增加,形成激发颗粒的效率增加,并且发光层内形成的激发颗粒被包围,上述激发颗粒是通过阻断和重组阴极注入的电子形成的。作为有机 EL 装置的结构,众所周知的是具有空穴转移(注入)层和电子转移发光层的两层结构,以及具有空穴转移(注入)层、发光层和电子转移(注入)层的三层结构。为了增加多层装置中注入的空穴和电子的重组效率,研究了该装置的结构和该装置的制备方法。

[0006] 作为发光材料,已知的有螯合物如三(8-喹啉酸)铝、香豆素(coumarine)衍生物、四苯基-丁二烯衍生物、二苯乙烯基亚芳基衍生物和噁二唑衍生物。据报道,利用这些发光材料能够得到可见光区中蓝光到红光的光,并且人们期望开发具有彩色图像的装置(例如,日本专利申请公开号 JP8(1996)-239655, JP7(1995)-138561 和 JP3(1991)-200289)。

[0007] 美国专利 3008897 和日本专利申请公开 JP8(1996)-12600 公开了利用双蒽衍生物作为空穴转移材料或发光材料的装置。尽管双蒽衍生物可以用作发射蓝光的材料,但是其发光效率和寿命不足以实际应用。日本专利申请公开 2001-207167 公开了利用氨基蒽衍生物作为发射绿光材料的装置。然而,由于该材料的玻璃化转变温度低造成的装置耐热性差并且不能实现长寿命高效率地发光,因此利用该材料的有机 EL 装置不能实际应用。近年来报道了长寿命高性能的其它有机装置。然而,寿命和性能往往不足。因此,强烈希望开发具有更优异性能的有机 EL 装置。

[0008] 发明的描述

[0009] 在上述环境下,本发明的目的是提供有机 EL 装置和有利地用于该有机 EL 装置的有机发光介质,所述有机 EL 装置具有极高的色纯度、极好的耐热性和长寿命并有效地发射

蓝色至黄色光。

[0010] 本发明人深入研究的结果实现了上述目的,发现当有机发光介质包括特定的芳基胺化合物和至少一种选自特定的蒽衍生物、螺芴衍生物、具有稠环的化合物和金属络合物的化合物的组合,并且有机电致发光装置在一对电极之间有该介质层时,有机 EL 装置具有极高的色纯度、极好的耐热性和长寿命并有效地发射带蓝色至带黄色的光。本发明正是基于该知识完成的。

[0011] 本发明提供了电致发光装置,包括一对电极和置于电极对之间的一层有机发光介质,其中有机发光介质层包括:

[0012] (A) 至少一种选自具有 10 至 100 个碳原子的取代和未取代芳基胺的化合物,和

[0013] (B) 至少一种选自下列的化合物:

[0014] 下面通式 (I) 表示的蒽衍生物:

[0015] A^1-L-A^2 (I)

[0016] 其中, A^1 和 A^2 分别独立地表示取代或未取代的单苯基蒽基或者取代或未取代的二苯基蒽基,并且可以表示相同或不同的基团, L 表示单键或二价连接基团,

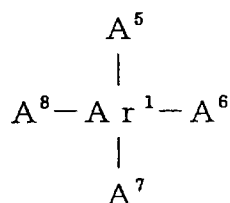
[0017] 下面通式 (II) 表示的蒽衍生物:

[0018] A^3-An-A^4 (II)

[0019] 其中, An 表示取代或未取代的二价蒽残基, A^3 和 A^4 分别独立地表示具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代芳基, A^3 和 A^4 中至少一个表示取代或未取代的单价稠芳环基团,或者具有 10 个或更多碳原子的取代或未取代芳基,并且 A^3 和 A^4 可以表示相同或不同的基团,

[0020] 下面通式 (III) 表示的螺芴衍生物:

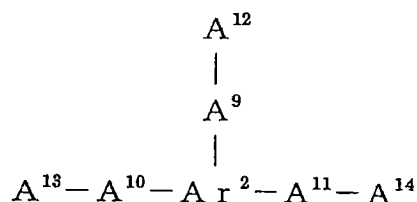
[0021]



[0022] 其中, Ar^1 表示取代或未取代的螺芴残基, A^5 至 A^8 分别独立地表示具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代芳基,

[0023] 下面通式 (IV) 表示的具有稠环的化合物:

[0024]



[0025] 其中, Ar^2 表示具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代芳环基团, A^9 至 A^{11} 分别独立地表示具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代亚芳基, A^{12} 至 A^{14} 分别独立地表示氢原子、具有 1 至 6 个碳原子的烷基、具有 3 至 6 个碳原子的环烷基、具有 1 至 6 个碳原子的烷氧基、具有 5 至 18 个碳原子的芳氧基、具有 7 至 18 个碳原子的芳烷氧基、具有 5 至 16 个碳原子的芳氨基、硝基、氰基、具有 1 至 6 个碳原子的酯基或卤原子,并且 A^9 至 A^{14} 中至少一个表示具有稠芳环的基团,和

[0026] 金属络合物。

[0027] 本发明还提供了上述电致发光装置,其中组分(B)是至少一种选自上述通式(I)和(II)表示的葱衍生物的化合物。

[0028] 本发明提供了有机发光介质,包括(A)至少一种选自具有10至100个碳原子的取代和未取代芳基胺的化合物,和(B)至少一种化合物,选自上述通式(I)表示的葱衍生物、上述通式(II)表示的葱衍生物、上述通式(III)表示的螺芬衍生物、上述通式(IV)表示的具有稠环的化合物和上述金属络合物。本发明还提供了上述有机发光介质,其中组分(B)是至少一种选自上述通式(I)和(II)表示的葱衍生物。

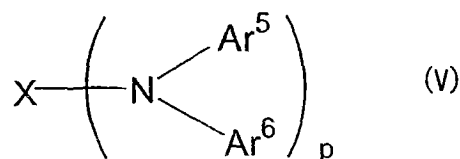
[0029] 实施发明的最优选实施方案

[0030] 本发明的有机EL装置为其结构包括一对电极和一层置于电极对之间的有机发光介质层的装置。

[0031] 本发明中,有机发光介质层中使用了下述有机发光介质,它包括(A)和(B)的组合,其中(A)是至少一种选自具有10至100个碳原子的取代和未取代芳基胺的化合物,(B)是至少一种化合物,选自上述通式(I)表示的葱衍生物、上述通式(II)表示的葱衍生物、上述通式(III)表示的螺芬衍生物、上述通式(IV)表示的具有稠环的化合物和上述金属络合物。

[0032] 组分(A)中芳基胺化合物的实例包括下面通式(V)表示的芳基胺化合物:

[0033]



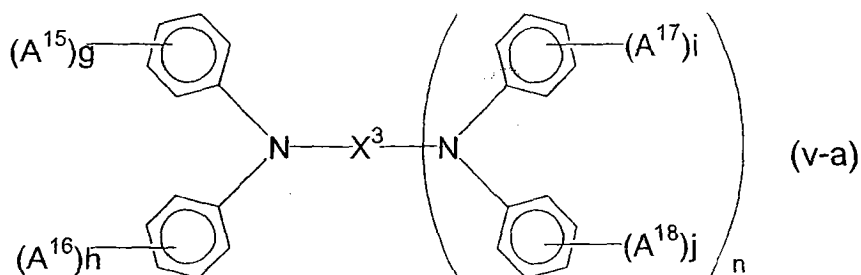
[0034] 其中, X^3 表示具有10至40个核碳原子的取代或未取代稠芳环基团, Ar^5 和 Ar^6 分别独立地表示具有6至40个碳原子的取代或未取代单价芳基, p 表示1至4的整数。

[0035] 通式(V)中, X^3 表示的基团的实例包括来源于下述化合物的残基:萘、菲、荧葱、葱、芘、茈、蒽、蒹、苝、二苯基葱、芬、苯并菲、玉红省、苯并葱、苯基葱、双葱、二葱基苯和二苯并葱。这些基团中,优选衍生自蒹、芘和葱的残基。

[0036] 由 Ar^5 和 Ar^6 表示的具有6至40个碳原子的一价芳基的实例包括苯基、萘基、葱基、菲基、芘基、蒽基、联苯基、三联苯基、芬基、呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、吡啶基和咪唑基。这些基团中,优选苯基、萘基、芘基和联苯基。

[0037] 作为通式(V)表示的芳基胺化合物,优选下面通式(V-a)表示的芳基胺化合物:

[0038]



[0039] 其中, X^3 与通式(V)中定义的相同。

[0040] 上述通式 (V-a) 中, Ar^{15} 至 Ar^{18} 分别独立地表示氢原子, 具有 1 至 50 个并且优选 1 至 20 个碳原子的取代或未取代烷基, 具有 5 至 50 个并且优选 5 至 20 个碳原子的取代或未取代芳基, 具有 7 至 50 个并且优选 7 至 40 个碳原子的取代或未取代芳烷基, 具有 3 至 50 个并且优选 5 至 12 个碳原子的取代或未取代环烷基, 具有 1 至 50 个并且优选 1 至 6 个碳原子的取代或未取代烷氧基, 具有 5 至 50 个并且优选 5 至 18 个碳原子的取代或未取代芳氧基, 具有 5 至 50 个并且优选 5 至 18 个碳原子的取代或未取代芳氨基, 或者具有 1 至 20 个并且优选 1 至 6 个碳原子的取代或未取代烷氨基。

[0041] Ar^{15} 至 Ar^{18} 表示的取代或未取代烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基、辛基、硬脂基、2-苯基异丙基、三氯甲基、三氟甲基、苄基、 α -苄氧基苄基、 α, α -二甲基苄基、 α, α -甲基苄基苄基、 α, α -二(三氟甲基)苄基、三苯基甲基和 α -苄氧基苄基。

[0042] Ar^{15} 至 Ar^{18} 表示的取代或未取代芳基的实例包括苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、联苯基、4-甲基联苯基、4-乙基联苯基、4-环己基联苯基、三联苯基、3,5-二氯苯基、萘基、5-甲基萘基、蒽基和芘基。

[0043] Ar^{15} 至 Ar^{18} 表示的取代或未取代芳烷基的实例包括苄基、1-苯基乙基、2-苯基乙基、1-苯基异丙基、2-苯基异丙基、苯基叔丁基、 α -萘基甲基、1- α -萘基乙基、2- α -萘基乙基、1- α -萘基异丙基、2- α -萘基异丙基、 β -萘基甲基、1- β -萘基乙基、2- β -萘基乙基、1- β -萘基异丙基、2- β -萘基异丙基、1-吡咯基甲基、2-(1-吡咯基)乙基、对甲基苄基、间甲基苄基、邻甲基苄基、对氯苄基、间氯苄基、邻氯苄基、对溴苄基、间溴苄基、邻溴苄基、对碘苄基、间碘苄基、邻碘苄基、对羟基苄基、间羟基苄基、邻羟基苄基、对氨基苄基、间氨基苄基、邻氨基苄基、对硝基苄基、间硝基苄基、邻硝基苄基、对氰基苄基、间氰基苄基、邻氰基苄基、1-羟基-2-苯基异丙基和 1-氯-2-苯基异丙基。

[0044] Ar^{15} 至 Ar^{18} 表示的取代或未取代环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基和环己基。

[0045] Ar^{15} 至 Ar^{18} 表示的取代或未取代烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、各种戊氧基和各种己氧基。

[0046] Ar^{15} 至 Ar^{18} 表示的取代或未取代芳氧基的实例包括苯氧基、甲苯氧基和萘氧基。

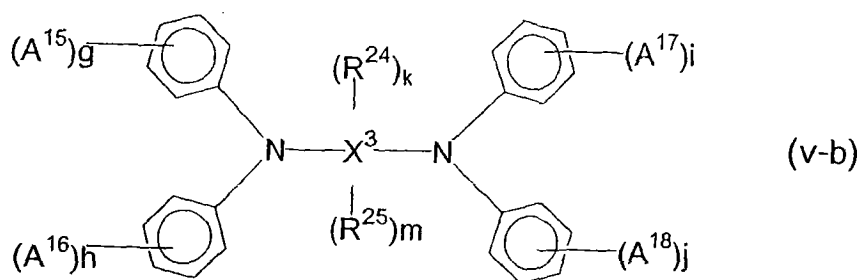
[0047] Ar^{15} 至 Ar^{18} 表示的取代或未取代芳氨基的实例包括二苯基氨基、二甲苯基氨基、二萘基氨基和萘基苯基氨基。

[0048] Ar^{15} 至 Ar^{18} 表示的取代或未取代的烷氨基的实例包括二甲基氨基、二乙基氨基和二己基氨基。

[0049] 通式 (V-a) 中, g, h, i 和 j 分别表示 0 至 5 的整数, 优选 0 至 2 的整数。当 g, h, i 和 j 分别表示 2 或更大的整数时, 多个 Ar^{15} 至 Ar^{18} 表示的原子和基团可以彼此相同或不同, 并且可以相互键合形成饱和或不饱和的环。 n 表示 0 至 3 的整数。 Ar^{15} 至 Ar^{18} 中至少一个表示具有 3 至 10 个碳原子的取代或未取代的仲或叔烷基。 仲或叔烷基的实例包括作为 Ar^{15} 至 Ar^{18} 代表的烷基实例描述的基团中的仲和叔烷基。

[0050] 作为通式 (V) 表示的芳基胺化合物, 还优选下面通式 (V-b) 表示的芳基胺化合物:

[0051]



[0052] 其中, X^3 、 Ar^{15} 至 Ar^{18} 、 g 、 h 、 i 和 j 与通式 (V-a) 中定义的相同, 并且当 g 、 h 、 i 和 j 分别表示 2 或更大的整数时, 多个 Ar^{15} 至 Ar^{18} 表示的原子和基团可以彼此相同或不同, 并且可以相互键合形成饱和或不饱和环。

[0053] 通式 (V-b) 中, R^{24} 和 R^{25} 分别独立地表示氢原子, 1 至 10 个碳原子并且优选 1 至 6 个碳原子的取代或未取代的烷基, 6 至 20 个碳原子并且优选 6 至 14 个碳原子的取代或未取代的芳基, 7 至 50 个碳原子并且优选 7 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳烷基, 1 至 50 个碳原子并且优选 1 至 6 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 或者 5 至 50 个碳原子并且优选 5 至 18 个碳原子的取代或未取代的芳氧基。

[0054] R^{24} 和 R^{25} 表示的基团的实例包括, 碳原子数在作为 Ar^{15} 至 Ar^{18} 代表的基团实例描述的基团中的上述范围内的基团。

[0055] R^{24} 和 R^{25} 中至少一个表示具有 3 至 10 个碳原子的取代或未取代的仲或叔烷基。仲或叔烷基的实例包括在作为 Ar^{15} 至 Ar^{18} 表示的烷基的实例描述的基团中的仲和叔烷基。

[0056] 通式 (V-b) 中, k 和 m 分别表示 0 至 2 的整数。

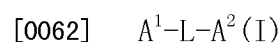
[0057] 本发明中, 组分 (A) 的芳基胺化合物可以单独使用或者两种或多种组合使用。

[0058] 通式 (V)、(V-a) 和 (V-b) 表示的化合物中, 取代基的实例包括具有 1 至 6 个碳原子的烷基, 具有 3 至 6 个碳原子的环烷基, 具有 1 至 6 个碳原子的烷氧基, 具有 5 至 18 个碳原子的芳氧基, 具有 7 至 18 个碳原子的芳烷基, 具有 5 至 16 个碳原子的芳氨基, 硝基, 氰基, 具有 1 至 6 个碳原子的酯基和卤原子。上述基团和原子的实例包括, 下面描述的通式 (IV) 中, 作为 A^{12} 至 A^{14} 表示的原子和基团的实例描述的原子和基团。

[0059] 本发明中, 组分 (B) 的化合物是至少一种化合物, 选自 [1] 下面通式 (I) 表示的蒽衍生物, [2] 下面通式 (II) 表示的蒽衍生物, [3] 下面通式 (III) 表示的螺蒽衍生物, [4] 下面通式 (IV) 表示的具有稠环的化合物, 和 [5] 下面所示的金属络合物。

[0060] 优选地是, 组分 (B) 的化合物是至少一种选自通式 (I) 和 (II) 表示的蒽衍生物的化合物。

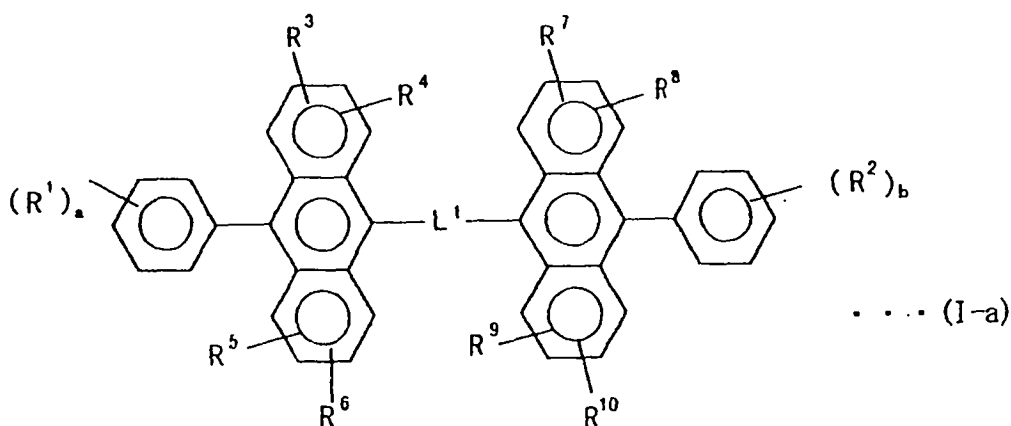
[0061] [1] 通式 (I) 表示的蒽衍生物:



[0063] 其中, A^1 和 A^2 分别独立地表示取代或未取代的单苯基蒽基或取代或未取代的二苯基蒽基, 并且可以表示相同或不同的基团, L 表示单键或二价连接基团。

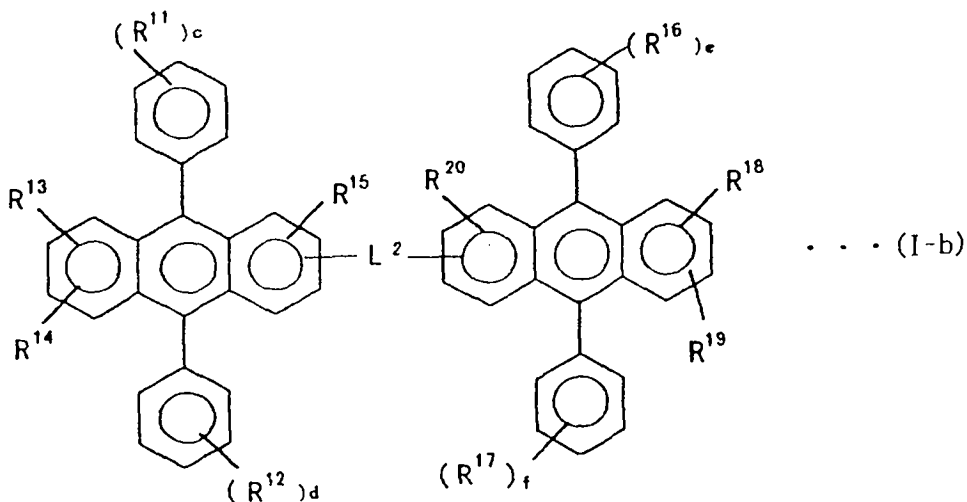
[0064] 作为通式 (I) 表示的蒽衍生物, 优选下面通式 (I-a) 表示的蒽衍生物和下面通式 (I-b) 表示的蒽衍生物。

[0065]



[0066] 上面通式 (I-a) 中, R^1 至 R^{10} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、可以被取代的芳基、烷氧基、芳氧基、烷氨基、烯基、芳氨基或可以被取代的杂环基团, a 和 b 分别表示 1 至 5 的整数, 当 a 和 b 分别表示 2 或更大的整数时, 多个 R^1 和 R^2 表示的原子或基团可以彼此相同或不同, 并且可以彼此键合形成环, R^3 和 R^4 、 R^5 和 R^6 、 R^7 和 R^8 、 R^9 和 R^{10} 的组合表示的基团可以彼此键合形成环, L^1 表示单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R 表示烷基或者可以被取代的芳基)、亚烷基或亚芳基。

[0067]



[0068] 上面通式 (I-b) 中, R^{11} 至 R^{20} 分别独立地表示氢原子、烷基、环烷基、可以被取代的芳基、烷氧基、芳氧基、烷氨基、芳氨基或可以被取代的杂环基团, c 、 d 、 e 和 f 分别表示 1 至 5 的整数, 当 c 、 d 、 e 和 f 分别表示 2 或更大的整数时, 多个 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{16} 和 R^{17} 表示的原子或基团可以彼此相同或不同, 并且可以彼此键合形成环, R^{13} 和 R^{14} 、 R^{18} 和 R^{19} 的组合表示的基团可以彼此键合形成环, L^2 表示单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$ (R 表示烷基或者可以被取代的芳基)、亚烷基或亚芳基。

[0069] 某个基团可以被取代表示该基团被取代或者未被取代。

[0070] 上述通式 (I-a) 和 (I-b) 中, R^1 至 R^{20} 表示的基团中, 优选具有 1 至 6 个碳原子的烷基, 具有 3 至 6 个碳原子的环烷基, 具有 5 至 18 个碳原子的芳基, 具有 1 至 6 个碳原子的烷氧基, 具有 5 至 18 个碳原子的芳氧基, 具有 1 至 6 个碳原子的烯基; 芳氨基优选为被具有 5 至 16 个碳原子的芳基取代的氨基; 杂环基团优选为三唑基、噁二唑基、喹啉基、咪唑基

和噻吩基。

[0071] 作为 L^1 和 L^2 表示的 $-N(R)-$ 中的 R 所表示的烷基, 优选具有 1 至 6 个碳原子的烷基, 具有 1 至 20 个碳原子的亚烷基和具有 5 至 18 个碳原子的芳基。

[0072] [2] 通式 (II) 表示的蒽衍生物:

[0073] A^3-An-A^4 (II)

[0074] 其中, An 表示取代或未取代的二价蒽残基, A^3 和 A^4 分别独立地表示具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代芳基, A^3 和 A^4 中至少一个表示取代或未取代的单价稠芳环, 或者具有 10 个或更多个碳原子的取代或未取代芳基, 并且 A^3 和 A^4 可以表示相同或不同的基团。

[0075] A^3 和 A^4 表示的芳基的实例包括苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、联苯基、4-甲基联苯基、4-乙基联苯基、4-环己基联苯基、三联苯基、3,5-二氯苯基和稠芳环基团, 其中稠芳环基团是衍生自下述化合物的残基: 萘、菲、荧蒽、蒽、芘、茈、蔻、**蒎**、蒎、芴、三联轴、二苯基蒎、联苯、咪唑、苯并菲、玉红省、苯并蒎、苯基蒎、双蒎、二蒎基苯和二苯并蒎, 并且上述稠芳环基团可以被取代或者未被取代。

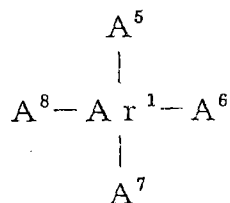
[0076] 作为上面通式 (II) 表示的蒽衍生物, 优选下面通式 (II-a) 表示的蒽衍生物:

[0077] X^1-An-X^2 (II-a)

[0078] 其中, An 表示取代或未取代的二价蒽残基, X^1 和 X^2 分别独立地表示衍生自下述化合物的一价残基: 萘、菲、荧蒽、蒽、芘、茈、蔻、**蒎**、蒎、二苯基蒎、咪唑、苯并菲、玉红省、苯并蒎、苯基蒎、双蒎、二蒎基苯或二苯并蒎, 其中上述残基可以被取代或者未被取代。

[0079] [3] 通式 (III) 表示的螺芴衍生物:

[0080]

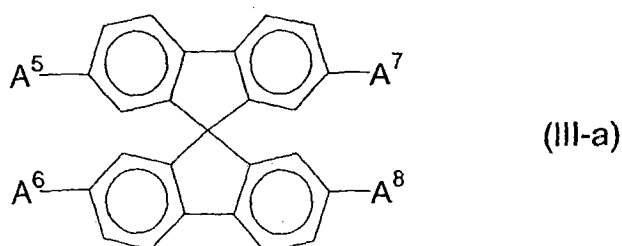


[0081] 其中, Ar^1 表示取代或未取代的螺芴残基, A^5 至 A^8 分别独立地表示 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基。

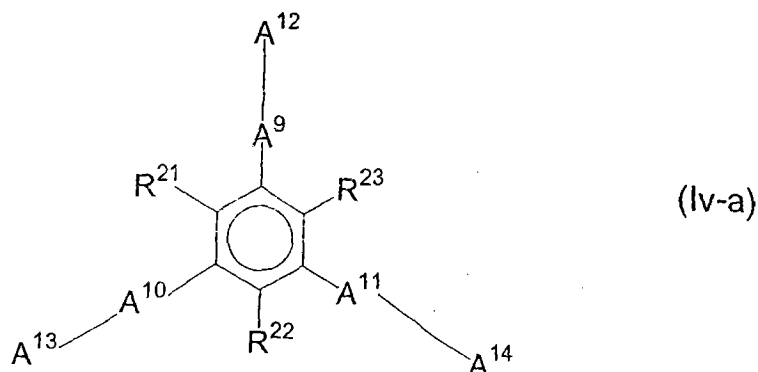
[0082] 上面通式 (III) 中, A^5 至 A^8 表示的取代或未取代芳基的实例包括苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、联苯基、4-甲基联苯基、4-乙基联苯基、4-环己基联苯基、三联苯基、3,5-二氯苯基、萘基、5-甲基萘基、蒎基和芘基。

[0083] 作为上面通式 (III) 表示的螺芴衍生物, 优选下面通式 (III-a) 表示的螺芴衍生物:

[0084]



[0085] 其中, A^5 至 A^8 分别独立地表示取代或未取代的联苯基, 或者取代或未取代的萘基。



[0101] 其中, A^9 至 A^{14} 定义同上, R^{21} 至 R^{23} 分别独立地表示氢原子、1 至 6 个碳原子的烷基、3 至 6 个碳原子的环烷基、1 至 6 个碳原子的烷氧基、5 至 18 个碳原子的芳氧基、7 至 18 个碳原子的芳烷氧基、5 至 16 个碳原子的芳氨基、硝基、氰基、1 至 6 个碳原子的酯基或卤原子, A^9 至 A^{14} 中至少一个表示具有含有至少 3 个环的稠芳环的基团。

[0102] R^{21} 至 R^{23} 表示的基团的实例包括作为通式 (IV) 中 A^{12} 至 A^{14} 表示的基团实例描述的基团。

[0103] 上面通式 (I) 至 (IV)、(I-a)、(I-b)、(II-a)、(III-a) 和 (IV-a) 表示的化合物中, 取代基的实例包括 1 至 6 个碳原子的烷基, 3 至 6 个碳原子的环烷基, 1 至 6 个碳原子的烷氧基, 5 至 18 个碳原子的芳氧基, 7 至 18 个碳原子的芳烷氧基, 5 至 16 个碳原子的芳氨基, 硝基, 氰基, 1 至 6 个碳原子的酯基, 和卤原子。上述取代基的具体

[0104] 实例包括上面通式 (IV) 中, 作为 A^{12} 至 A^{14} 所示基团的取代基的实例描述的取代基。

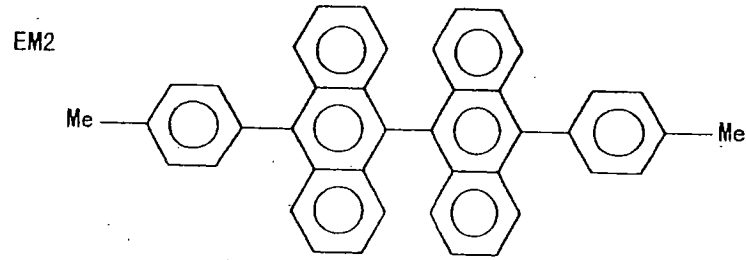
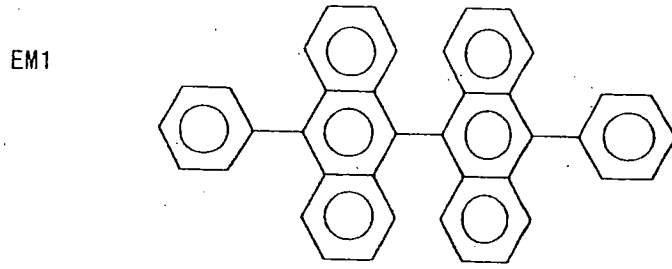
[0105] [5] 金属络合物

[0106] 上述金属络合物的实例包括 8-羟基喹啉根合锂、二(8-羟基喹啉根)合锌、二(8-羟基喹啉根)合铜、二(8-羟基喹啉根)合锰、三(8-羟基喹啉根)合铝、三(2-甲基-8-羟基喹啉根)合铝、三(8-羟基喹啉根)合镓、二(10-羟基苯并[h]喹啉根)合铍、二(10-羟基苯并[h]喹啉根)合锌、二(2-甲基-8-羟基喹啉根)合镓、二(2-甲基-8-羟基喹啉根)(邻甲酚根)合镓、二(2-甲基-8-羟基喹啉根)-(1-萘酚根)合铝和二(2-甲基-8-羟基喹啉根)-(2-萘酚根)合镓。这些化合物中, 优选铝螯合物如三(8-羟基喹啉根)合铝、三(2-甲基-8-羟基喹啉根)合铝和二(2-甲基-8-羟基喹啉根)(1-萘酚根)合铝。

[0107] 本发明中, 组分 (B) 的萘衍生物可以单独使用或者两种或多种组合使用。

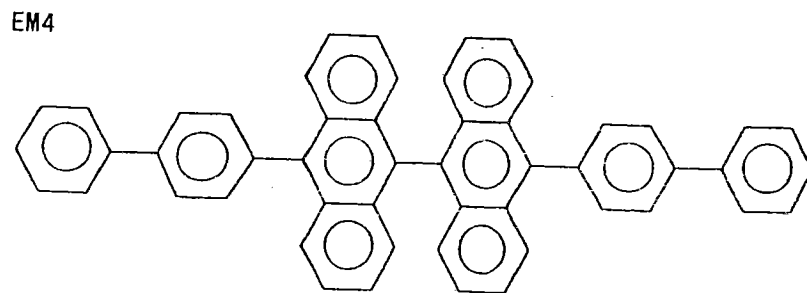
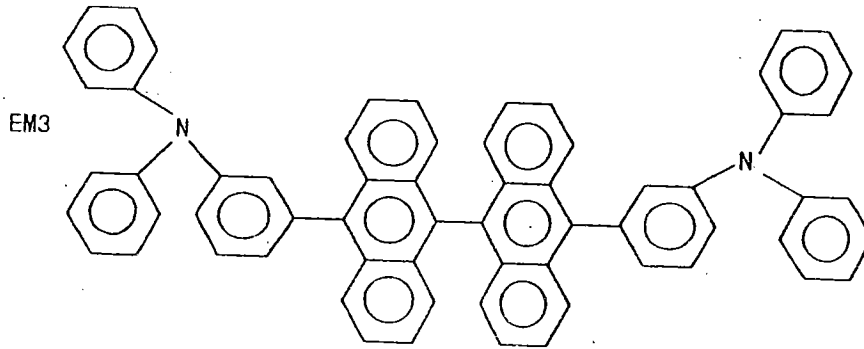
[0108] 下面显示上面通式 (I-a) 表示的萘衍生物的具体实例。

[0109]



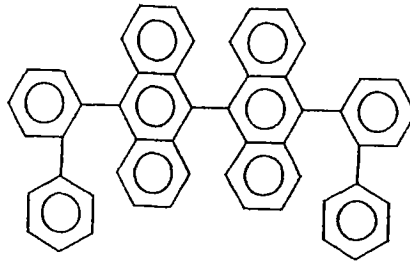
[0110] (Me : 甲基 ; 下面式中类似)

[0111]

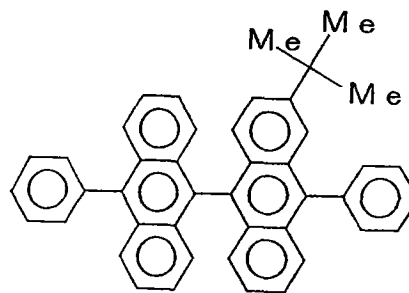


[0112]

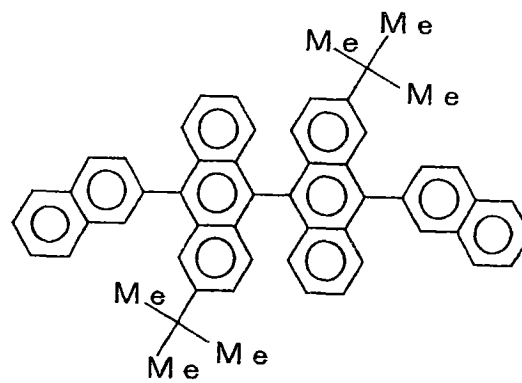
EM5



EM6

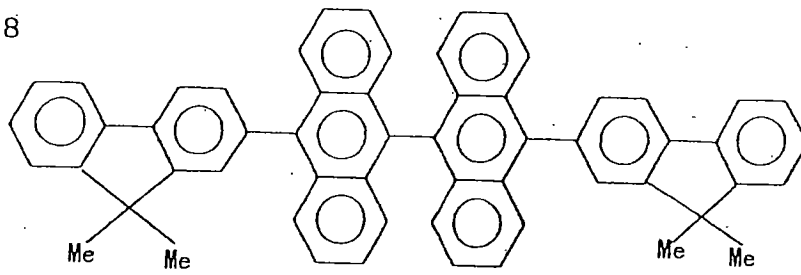


EM7

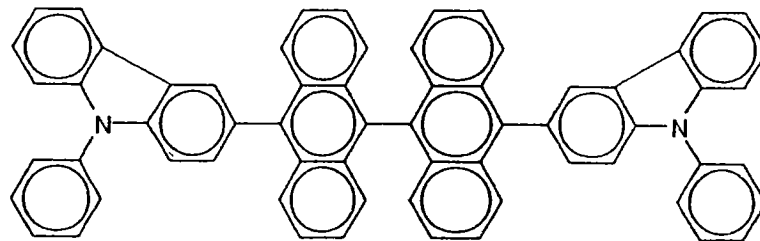


[0113]

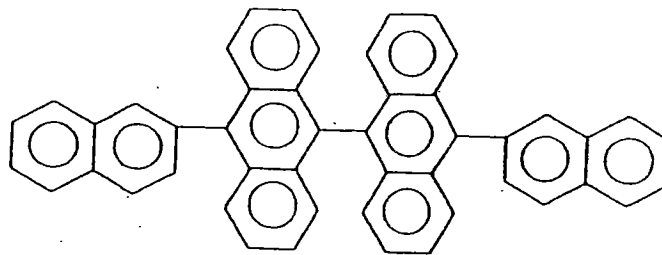
EM8



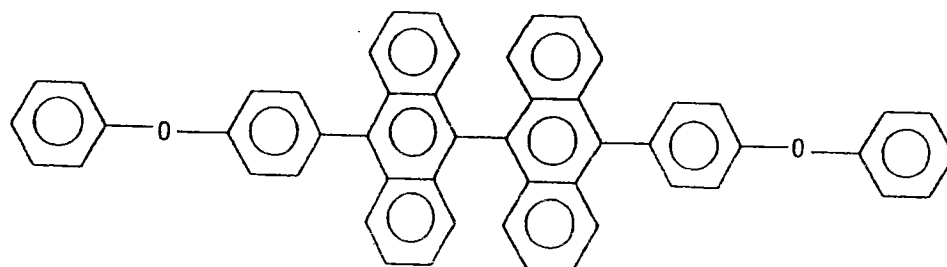
EM9



EM10

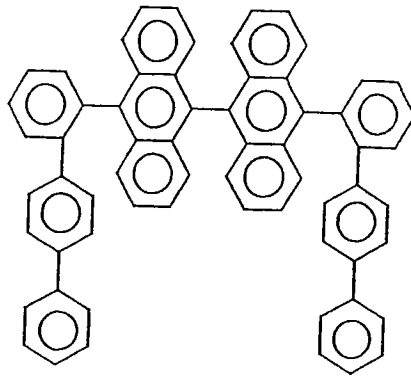


EM11

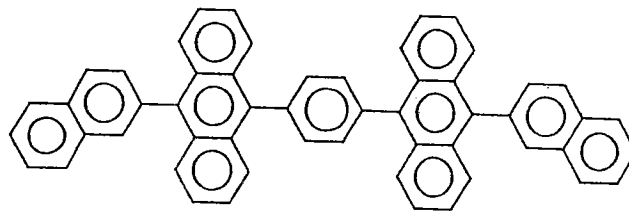


[0114]

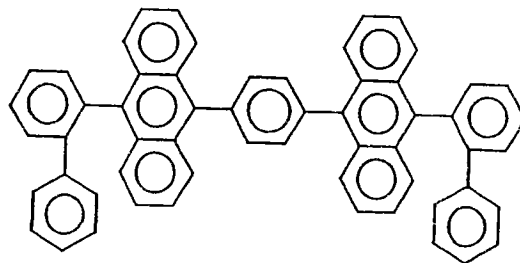
EM12



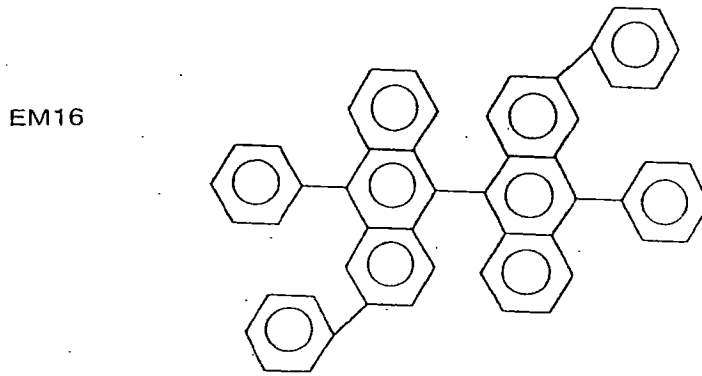
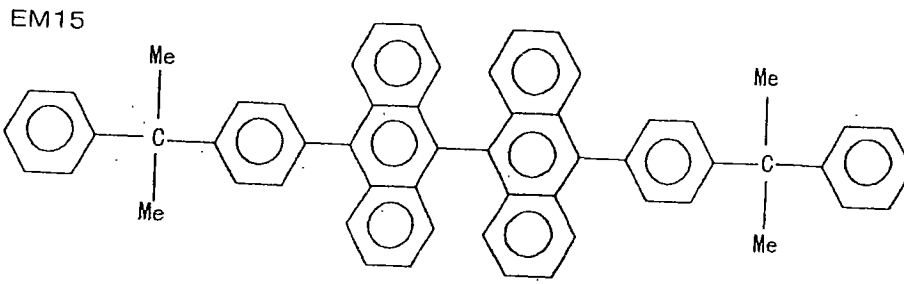
EM13



EM14

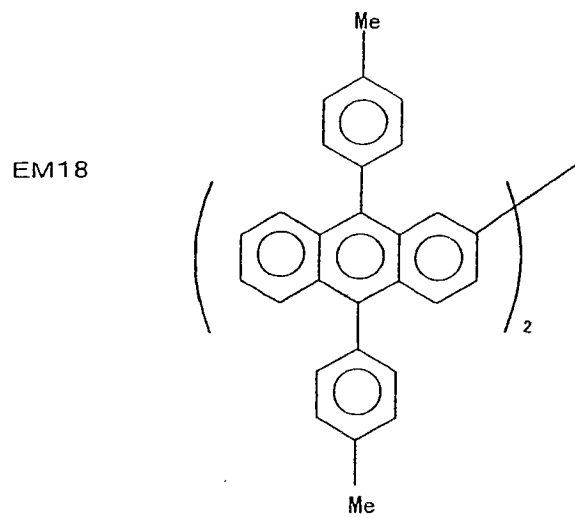
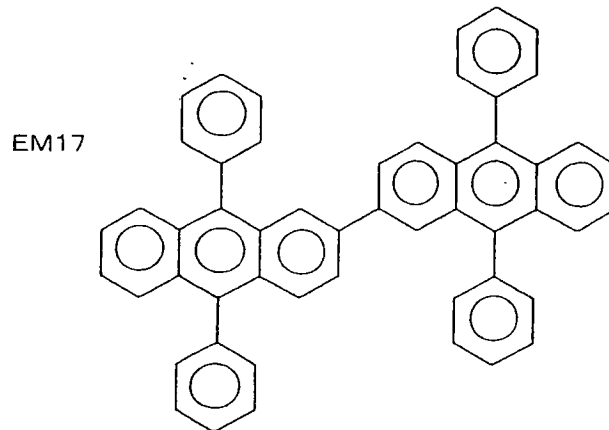


[0115]

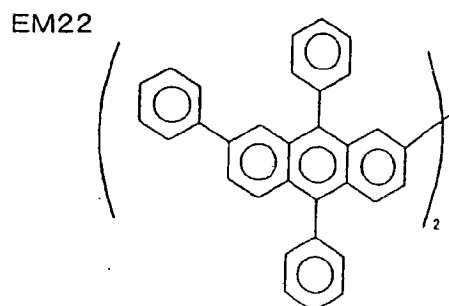
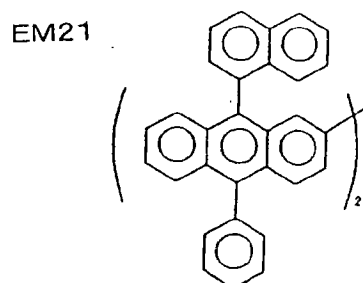
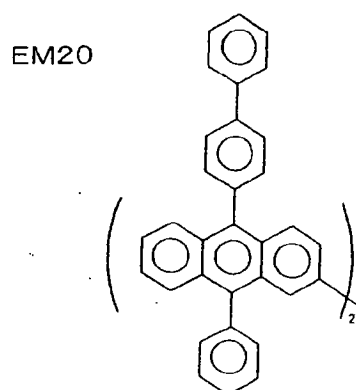
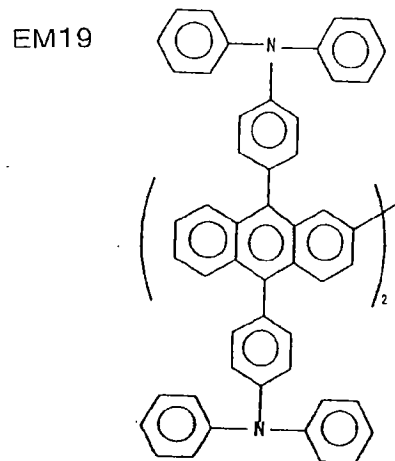


[0116] 下面表示上述通式 (I-b) 表示的蒽衍生物的具体实例。

[0117]

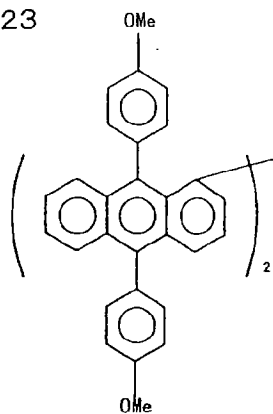


[0118]

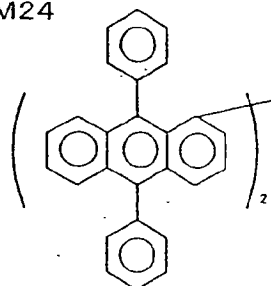


[0119]

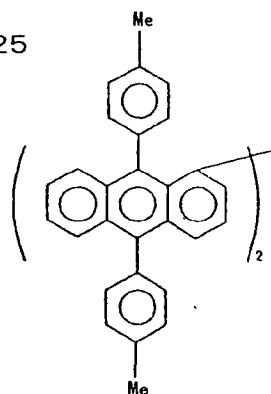
EM23



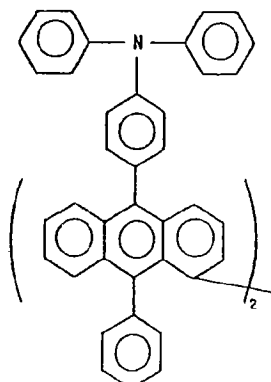
EM24



EM25



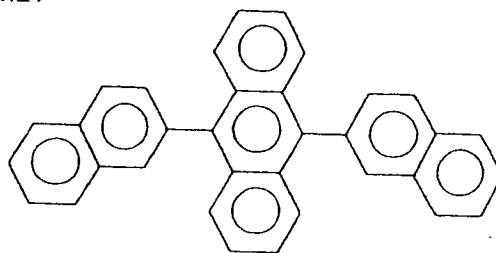
EM26



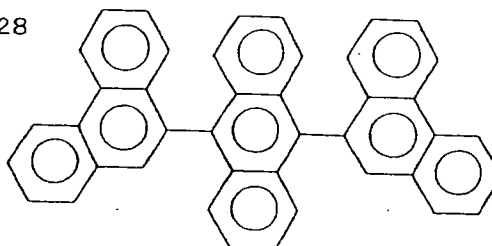
[0120] 下面表示上述通式 (II-a) 表示的蒽衍生物的具体实例。

[0121]

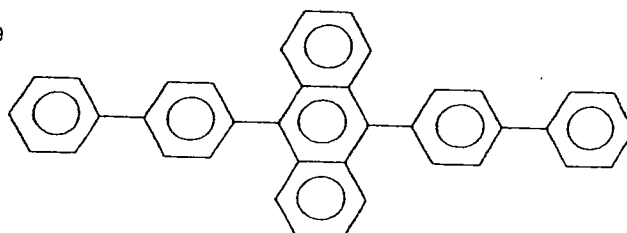
EM27



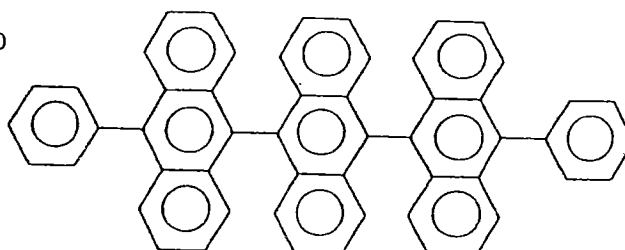
EM28



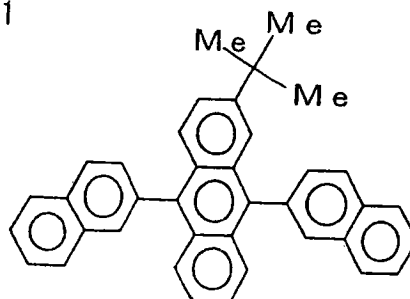
EM29



EM30

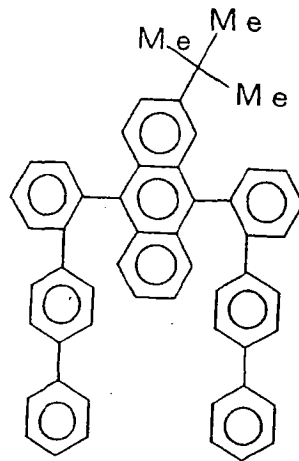


EM31

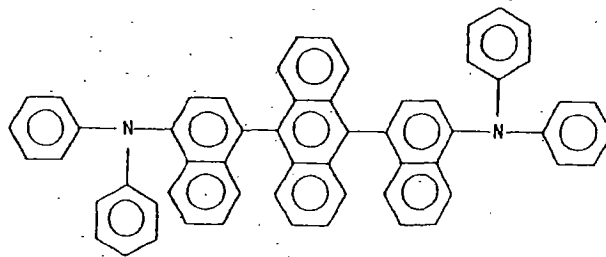


[0122]

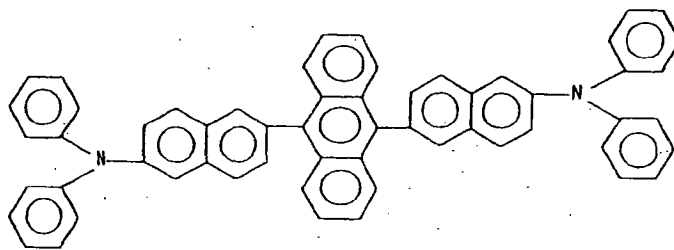
EM32



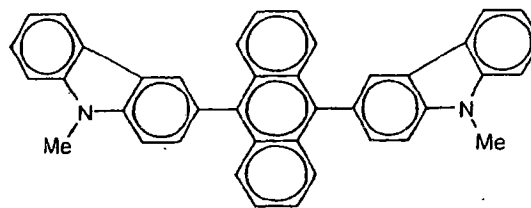
EM33



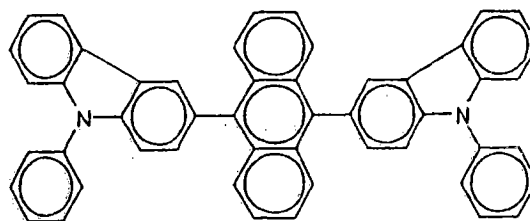
EM34



EM35

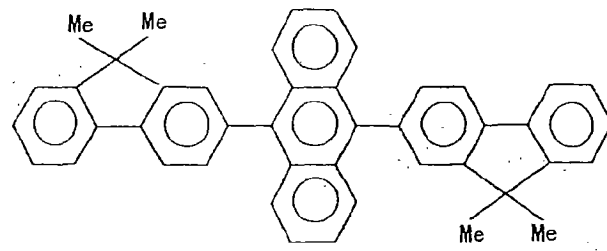


EM36

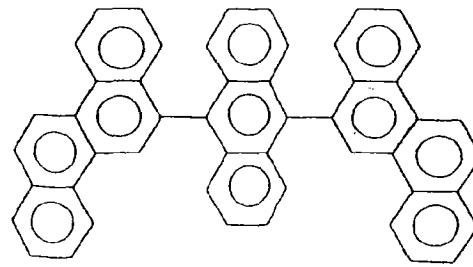


[0123]

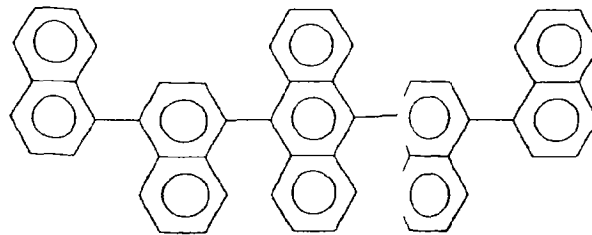
EM37



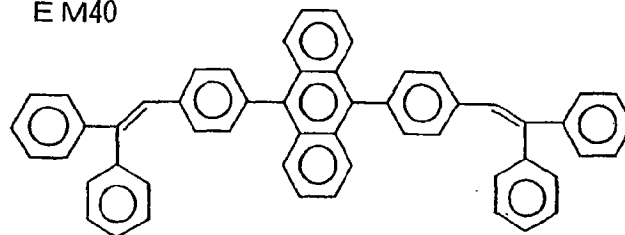
EM38



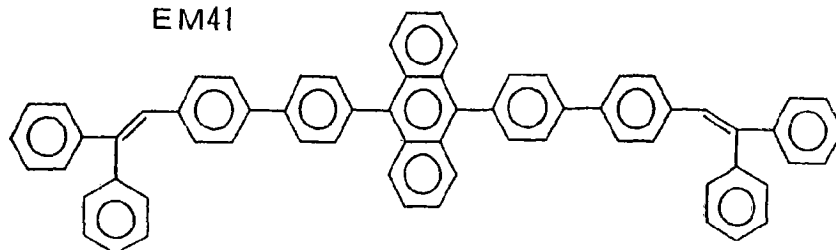
EM39



EM40

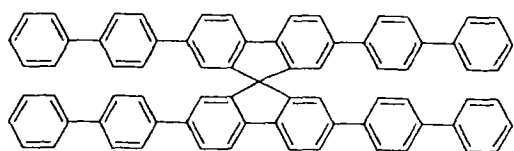


EM41

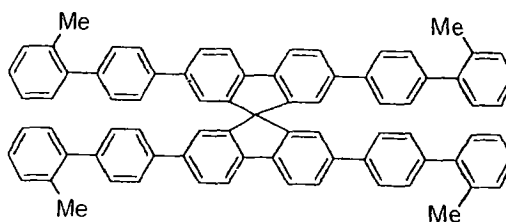


[0124] 下面表示上述通式 (III-a) 表示的螺芬衍生物的具体实例。

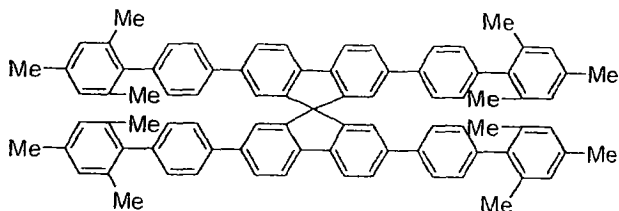
[0125]



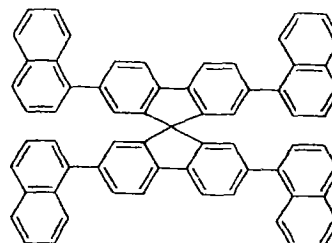
EM42



EM43



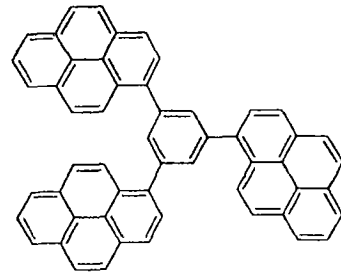
EM44



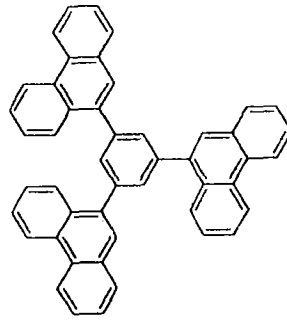
EM45

[0126] 下面表示上述通式 (IV-a) 表示的具有稠环的化合物的具体实例。

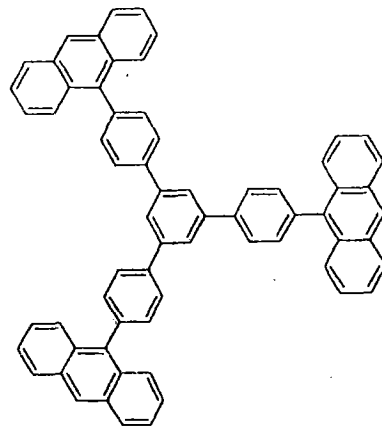
[0127]



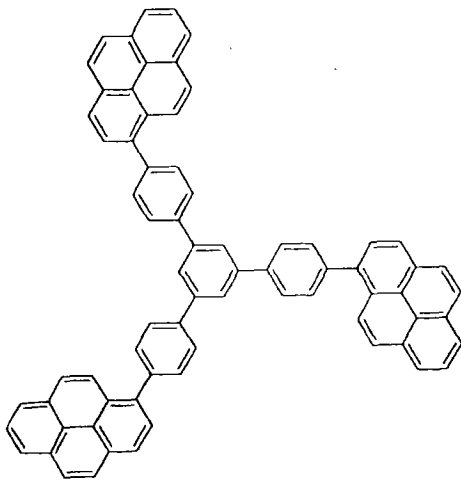
EM46



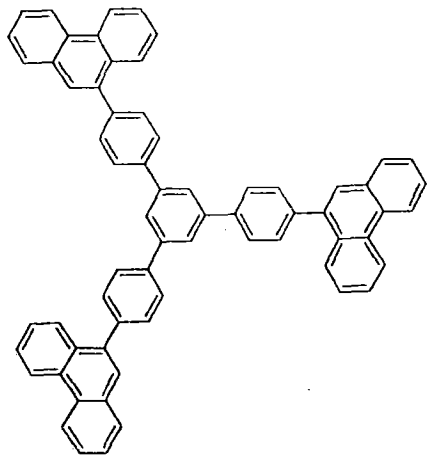
EM47



EM48



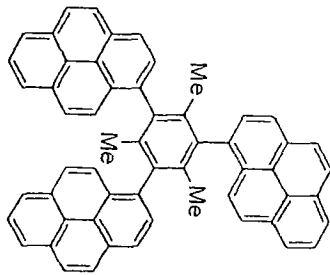
EM49



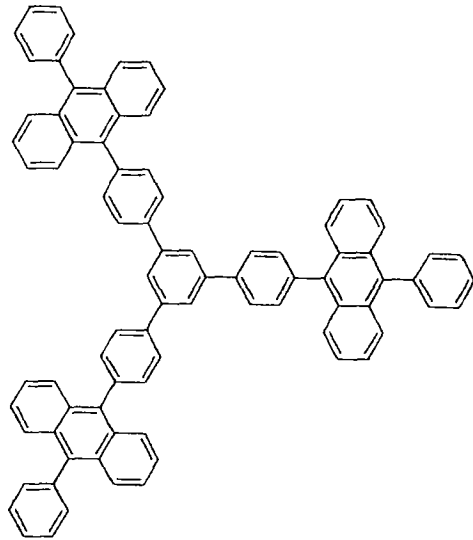
EM50

[0128]

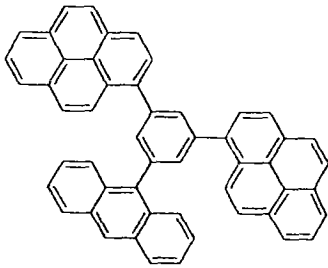
EM54



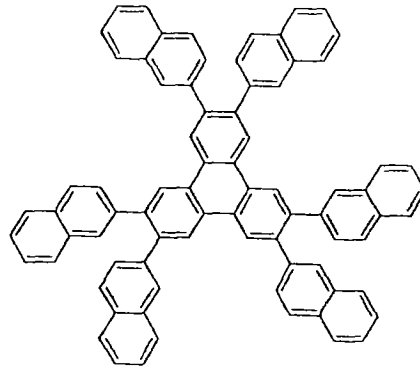
EM51



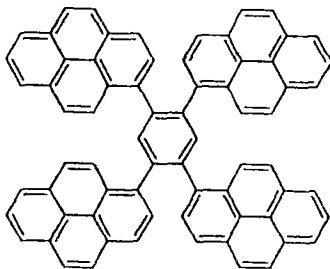
EM55



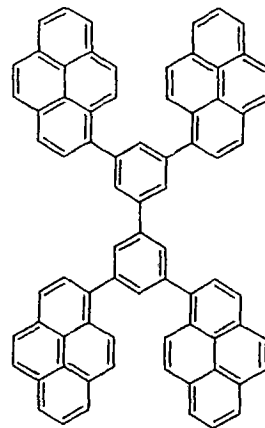
EM52



EM56

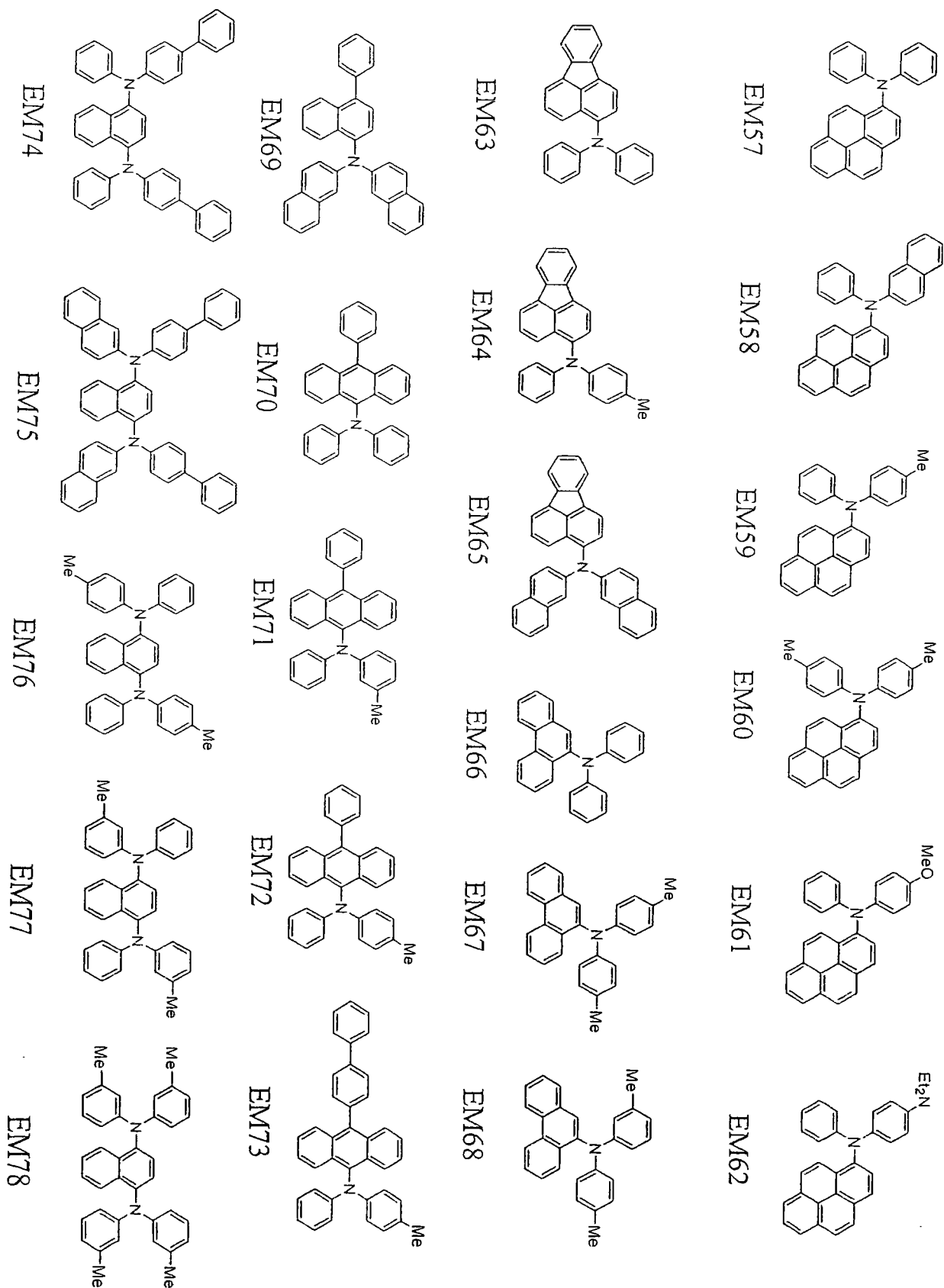


EM53

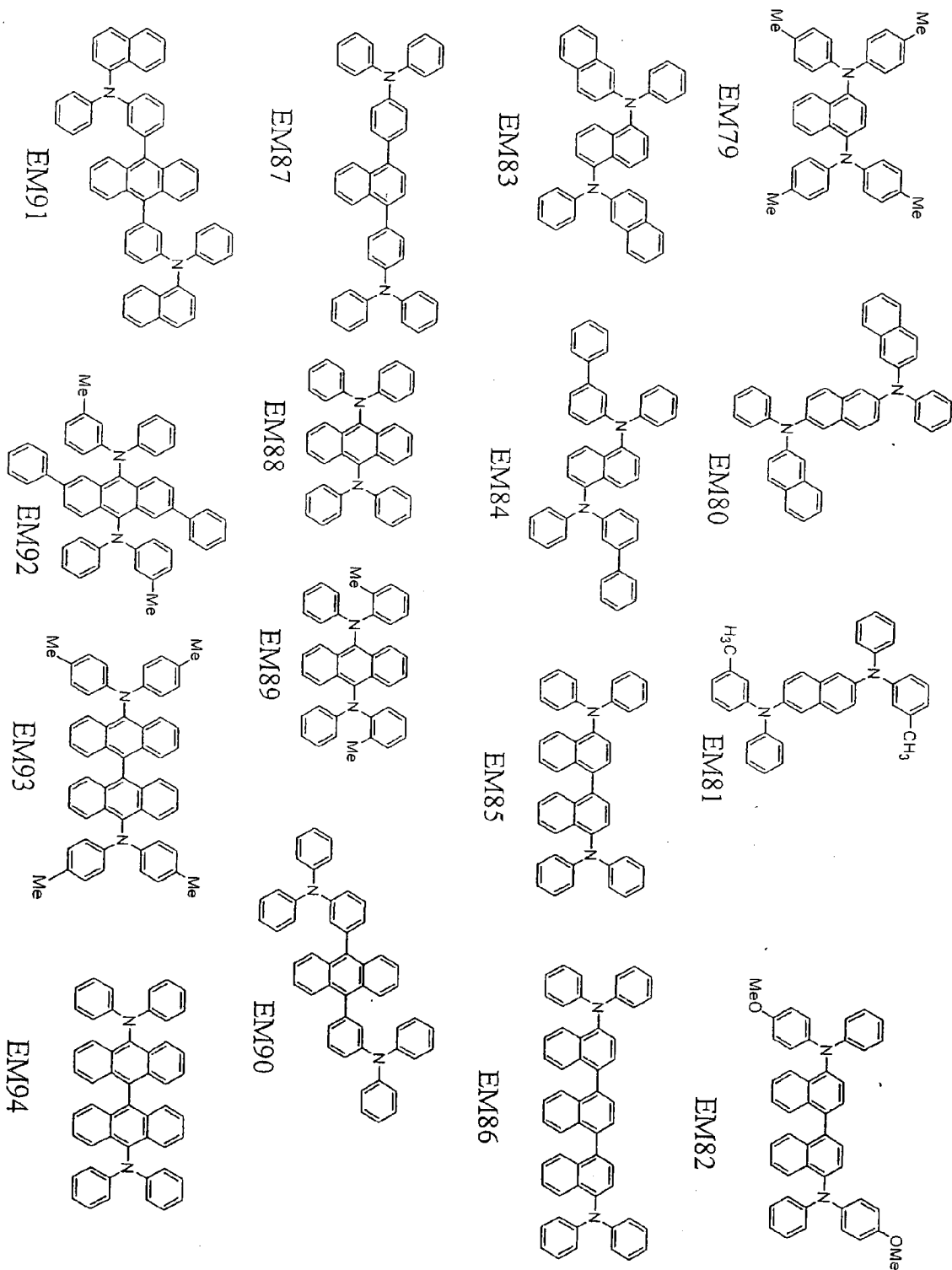


[0129] 下面表示上述通式 (V)、(V-a) 和 (V-b) 表示的芳基胺化合物的具体实例。

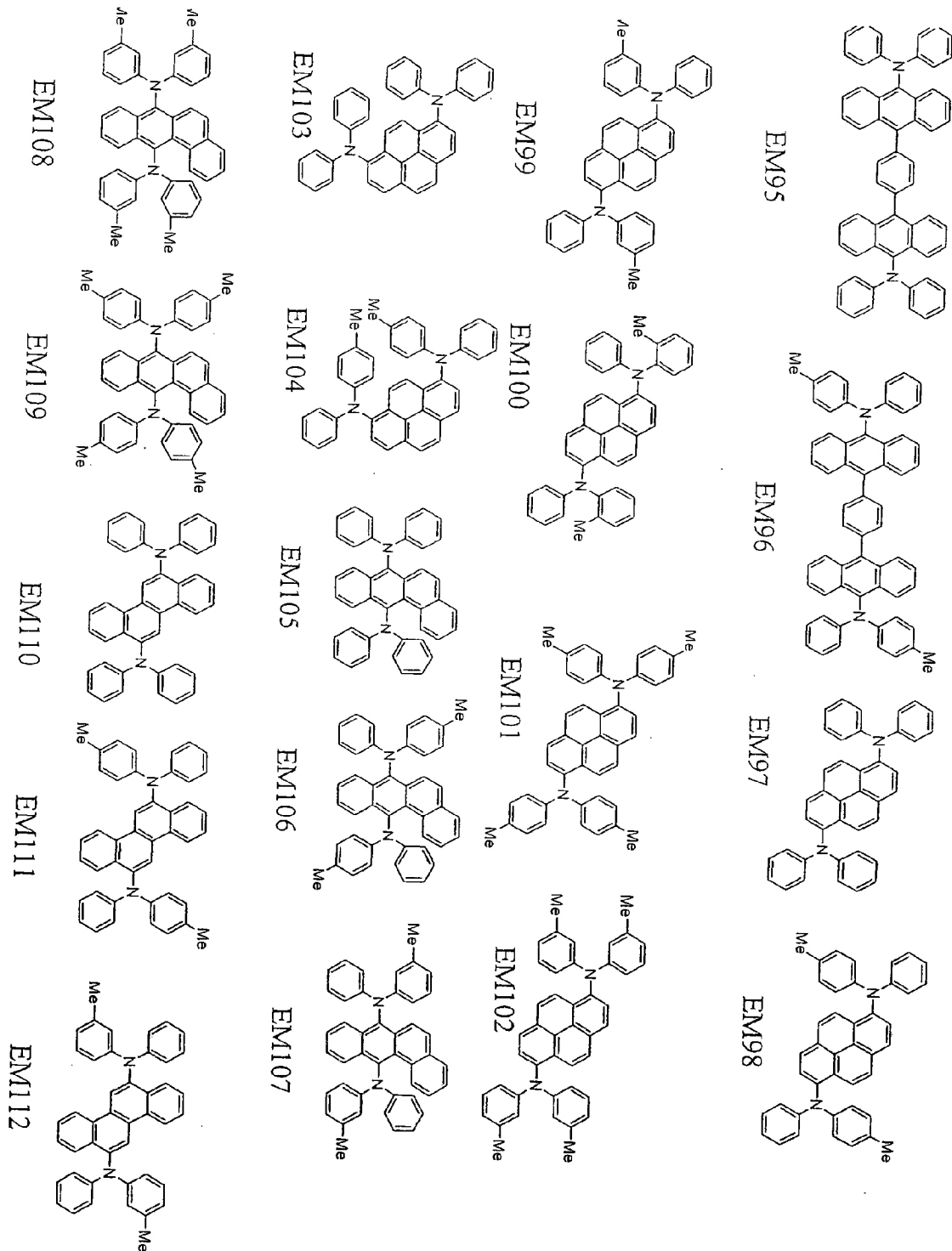
[0130]



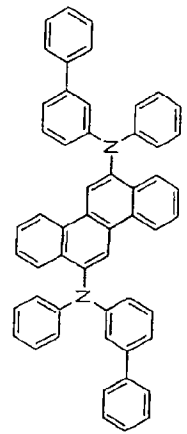
[0131]



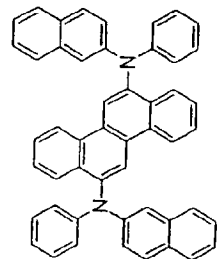
[0132]



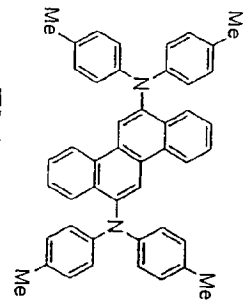
[0133]



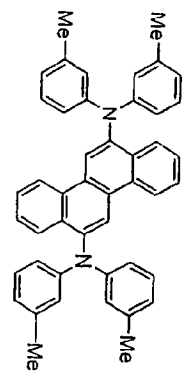
EM113



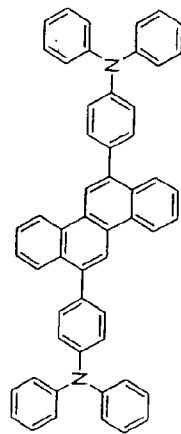
EM114



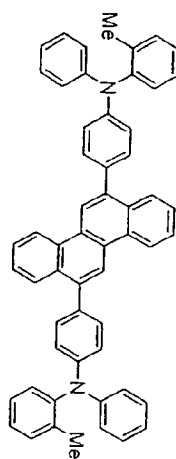
EM115



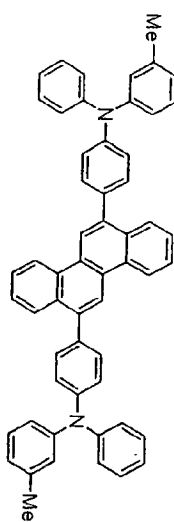
EM116



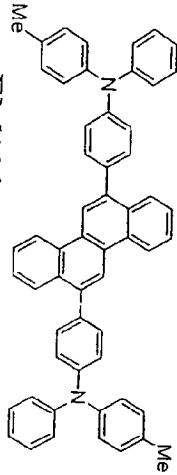
EM117



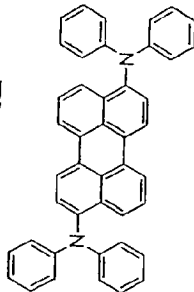
EM118



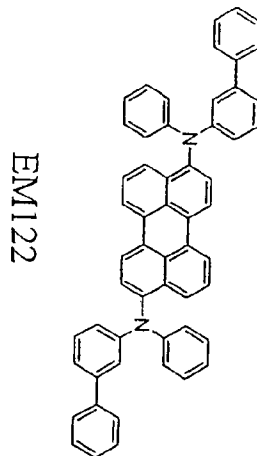
EM119



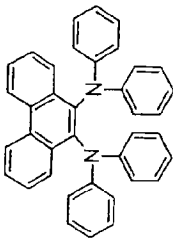
EM120



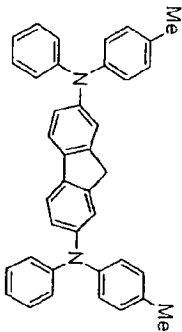
EM121



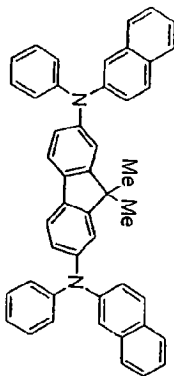
EM122



EM123

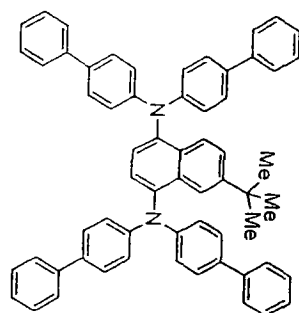


EM124

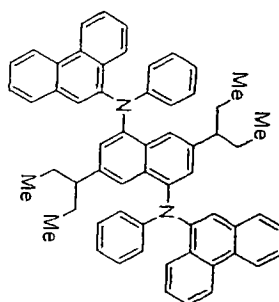


EM125

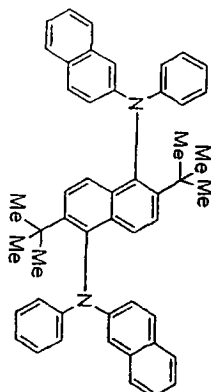
[0134]



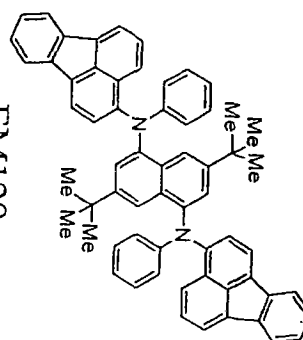
EM126



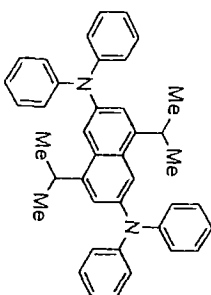
EM127



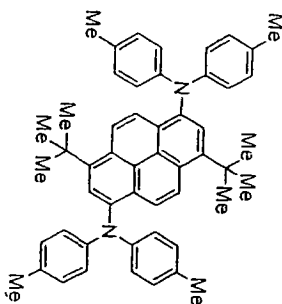
EM128



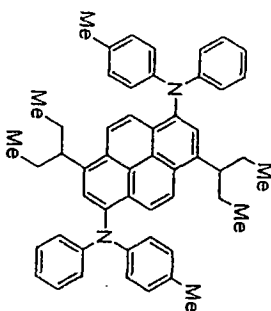
EM129



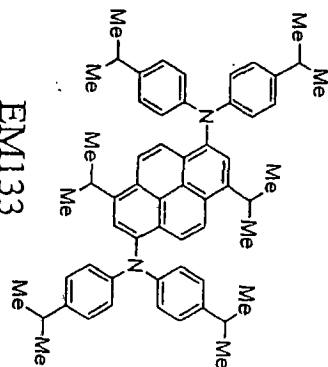
EM130



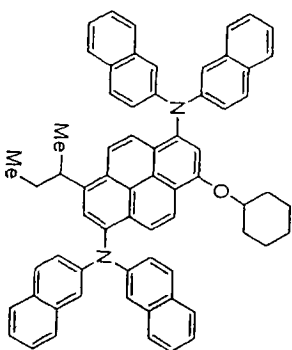
EM131



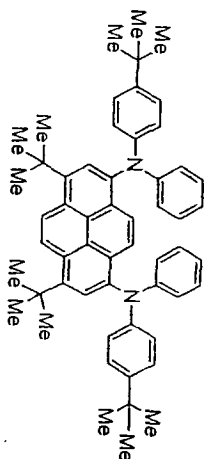
EM132



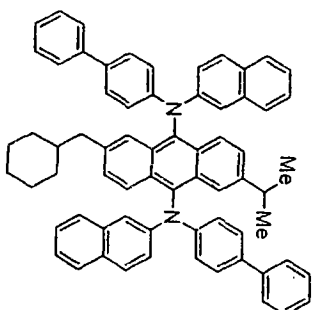
EM133



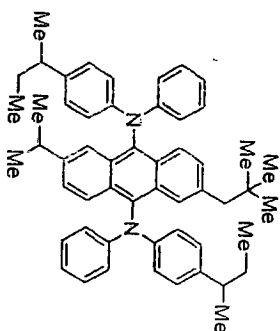
EM134



EM135

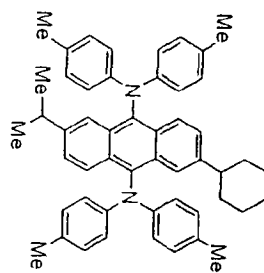


EM136

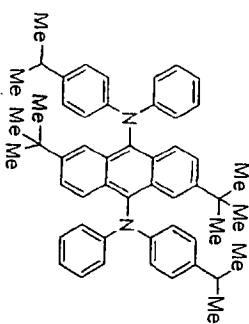


EM137

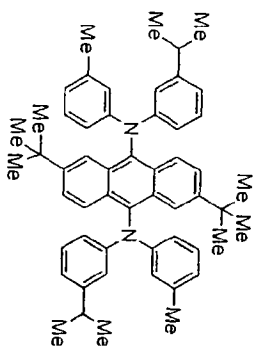
[0135]



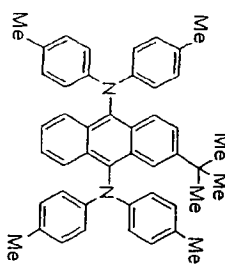
EM138



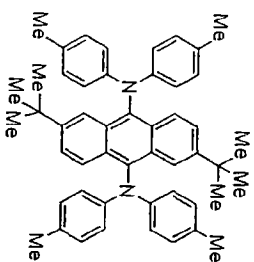
EM142



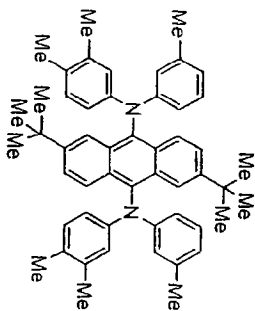
EM146



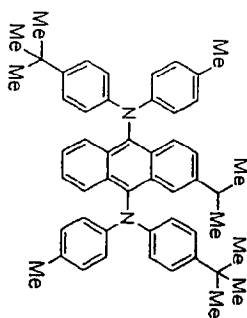
EM139



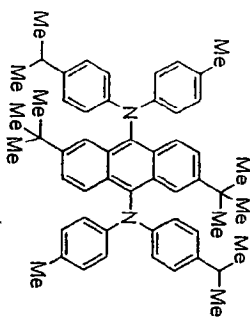
EM143



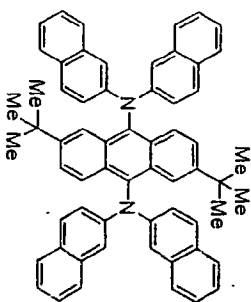
EM147



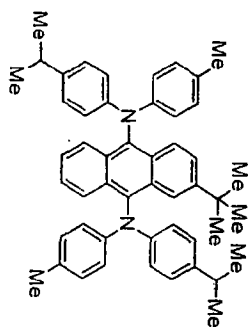
EM140



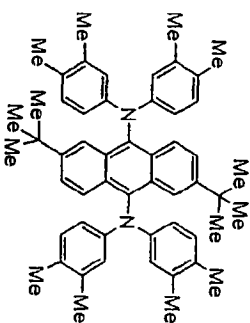
EM144



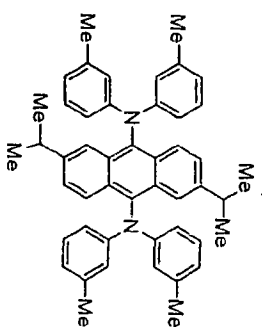
EM148



EM141

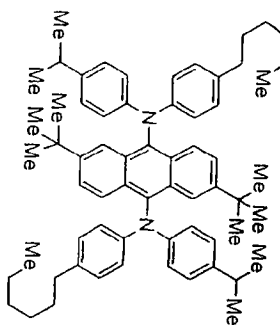


EM145

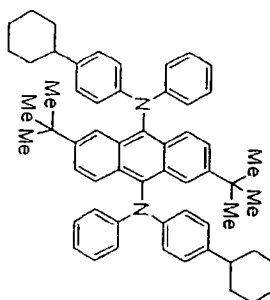


EM149

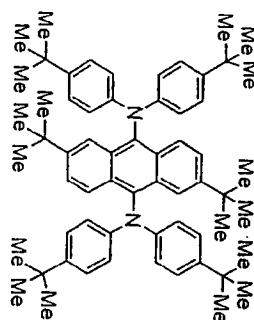
[0136]



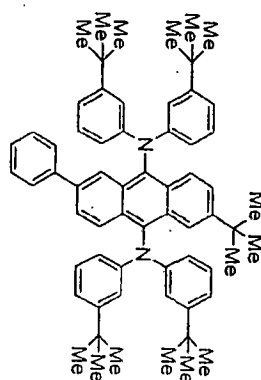
EM150



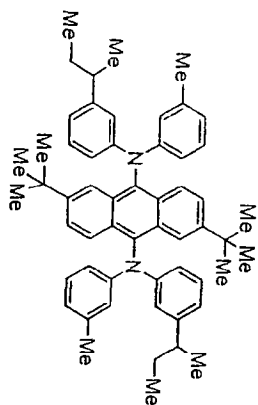
EM151



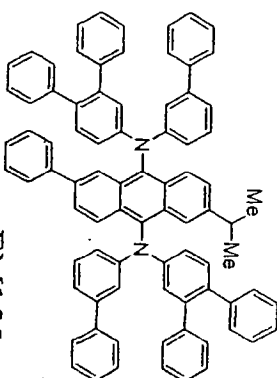
EM152



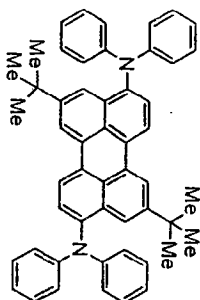
EM153



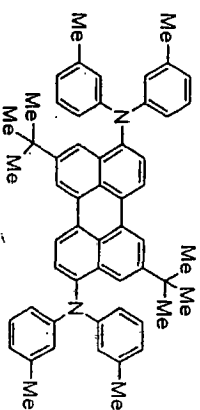
EM154



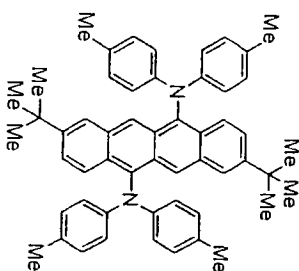
EM155



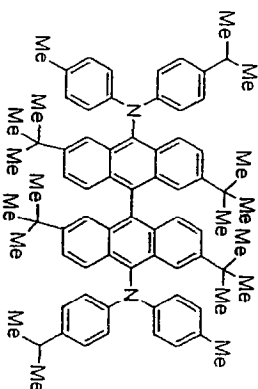
EM156



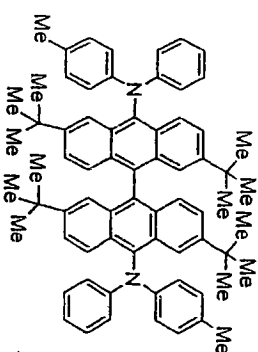
EM157



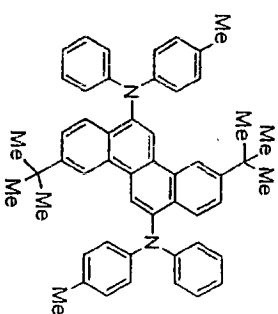
EM158



EM159

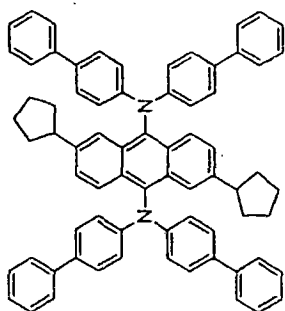
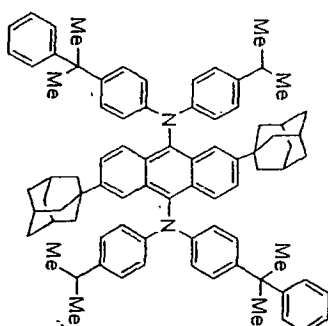
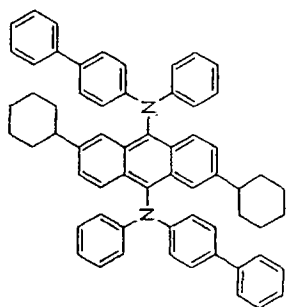
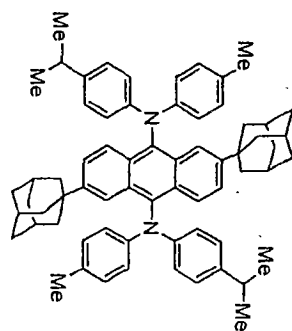
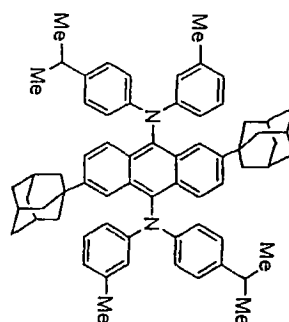
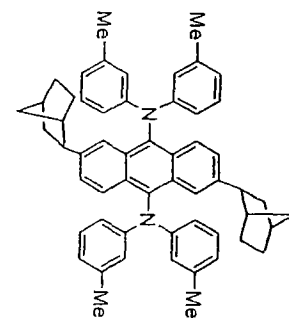
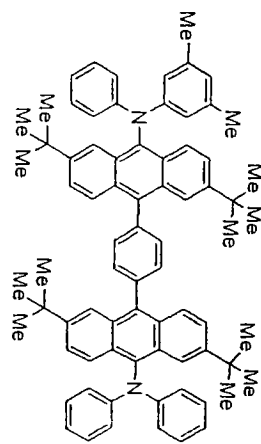


EM160



EM161

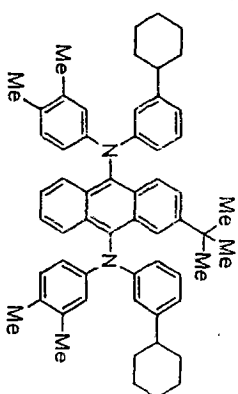
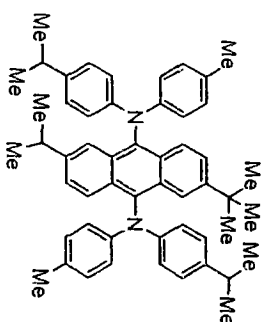
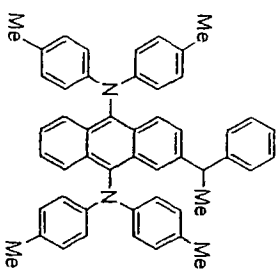
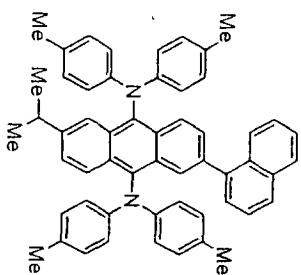
[0137]



EM166

EM167

EM168



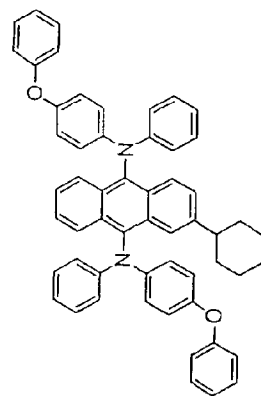
EM169

EM170

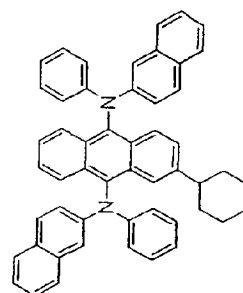
EM171

EM172

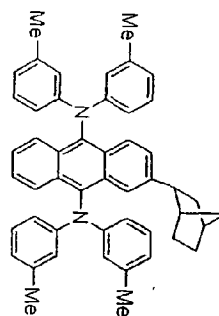
[0138]



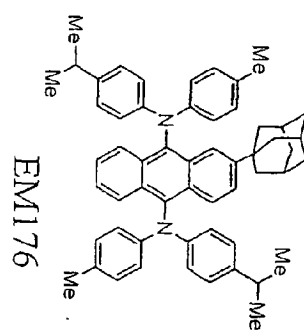
EM173



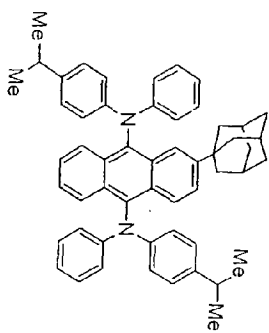
EM174



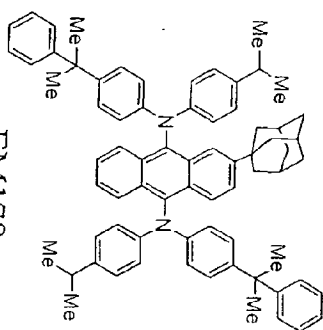
EM175



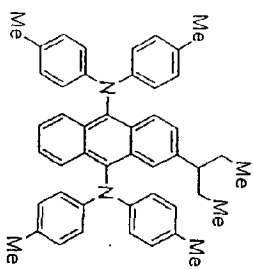
EM176



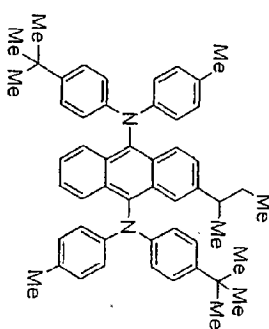
EM177



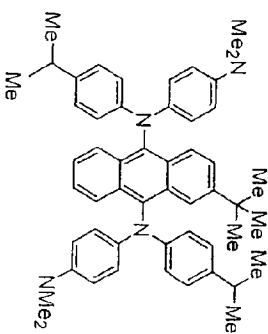
EM178



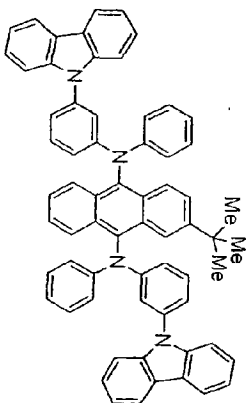
EM179



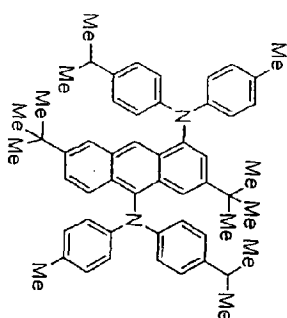
EM180



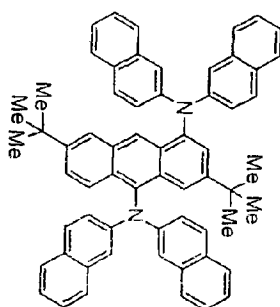
EM181



EM182

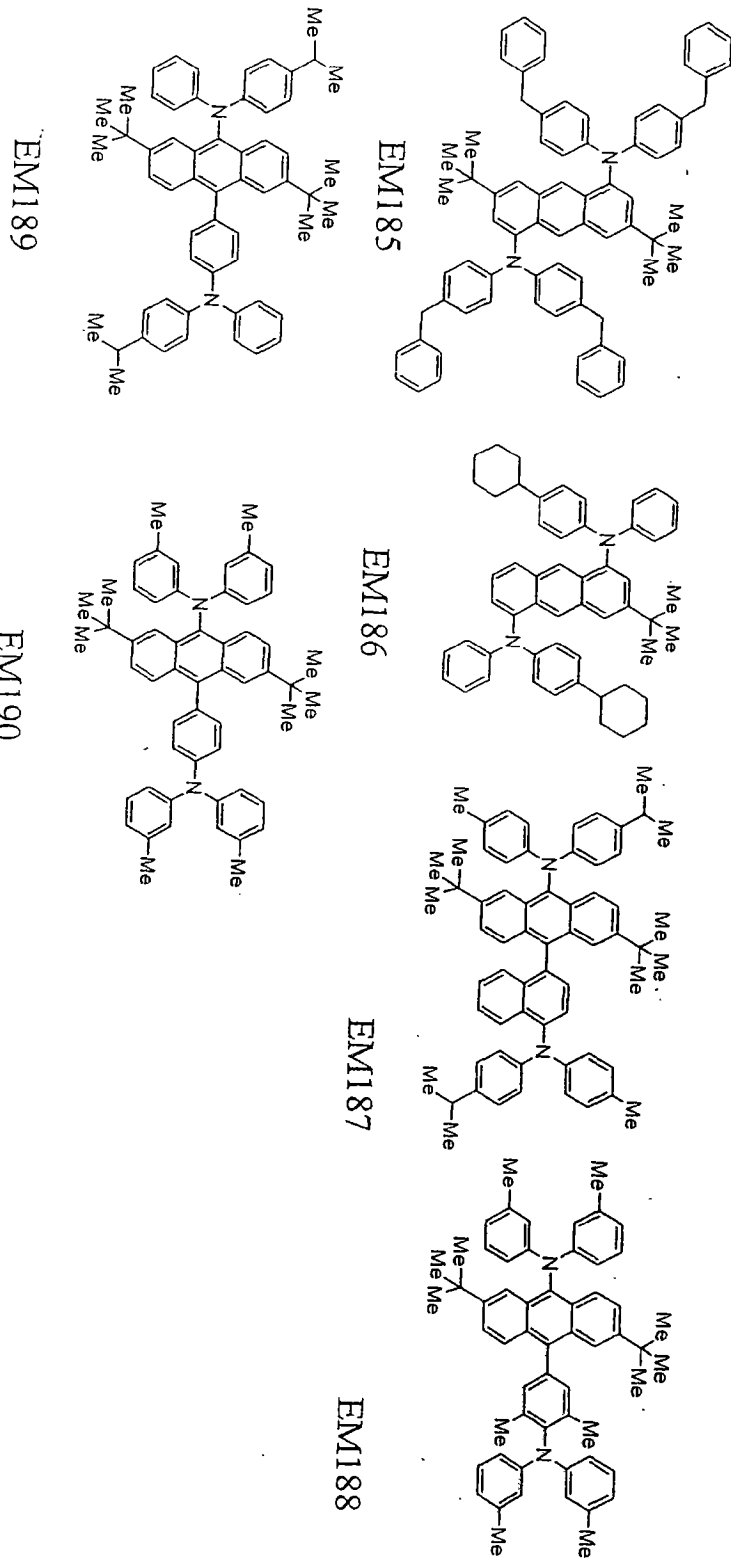


EM183

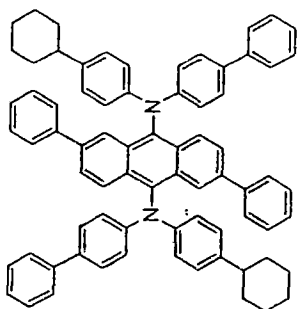
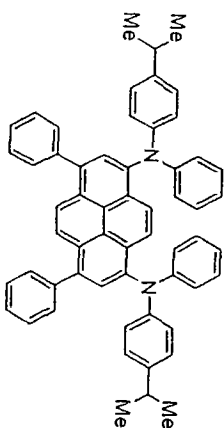
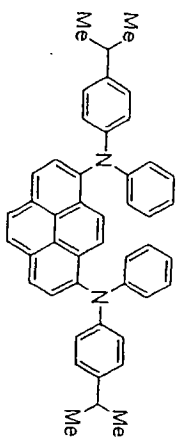
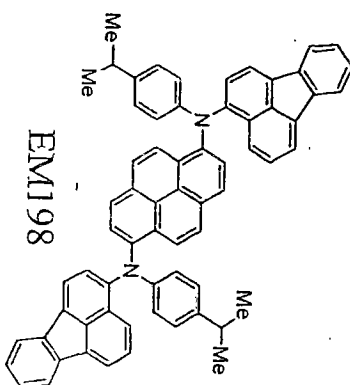
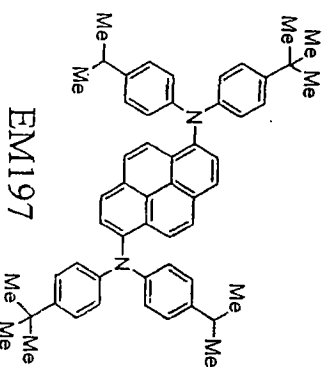
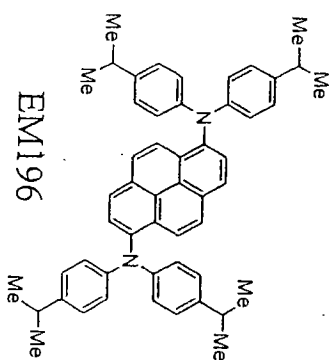
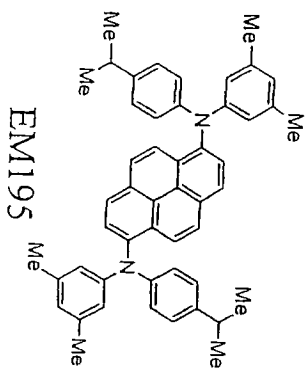
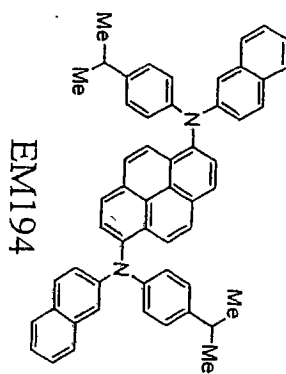
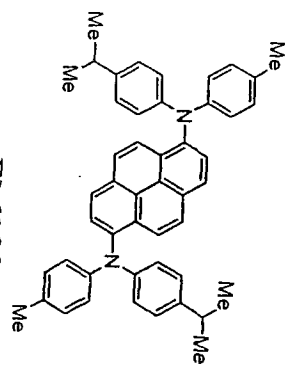
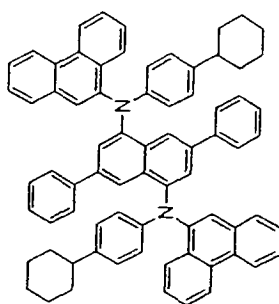
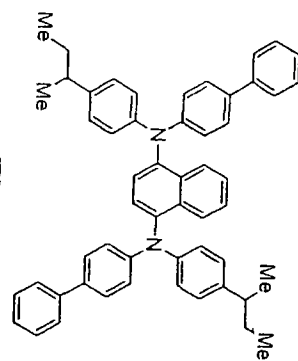


EM184

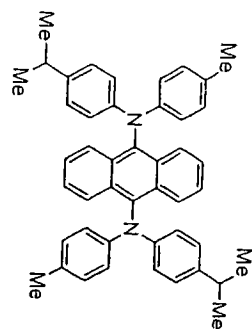
[0139]



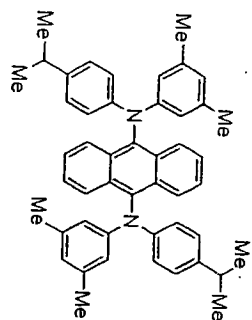
[0140]



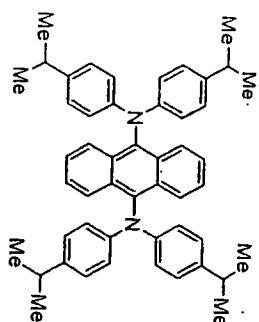
[0141]



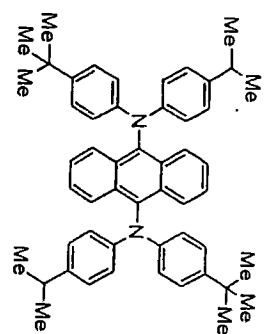
EM202



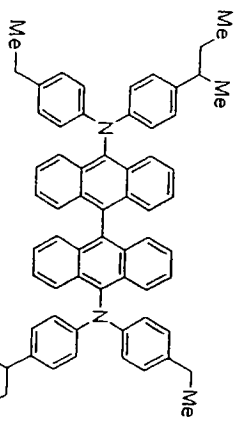
EM203



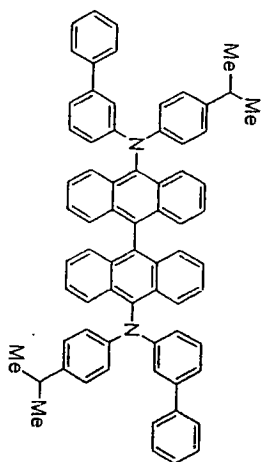
EM204



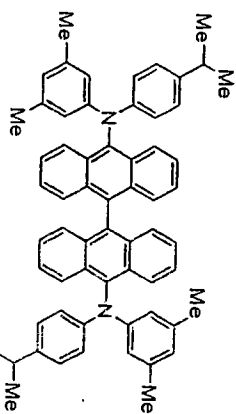
EM205



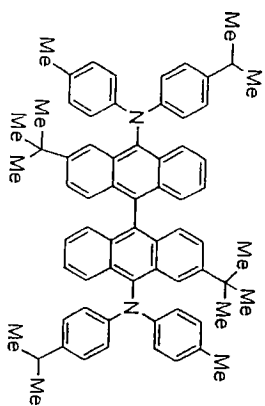
EM206



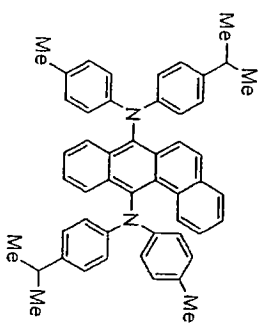
EM207



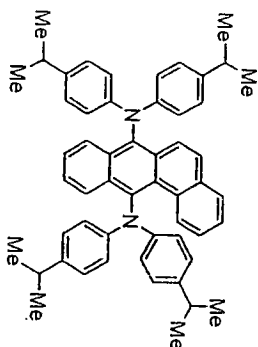
EM208



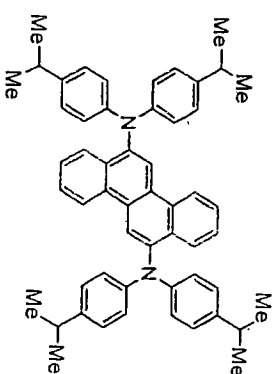
EM209



EM210

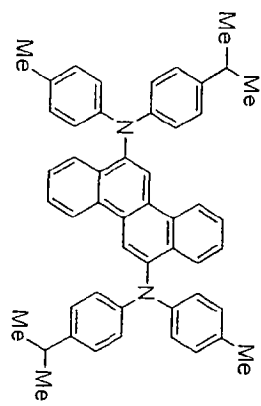


EM211

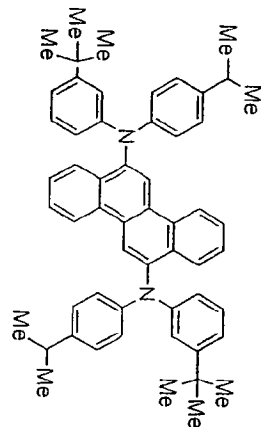


EM212

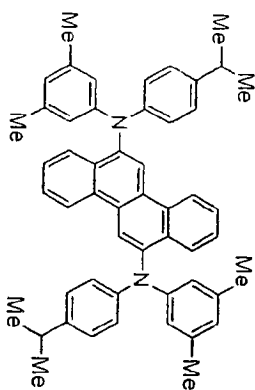
[0142]



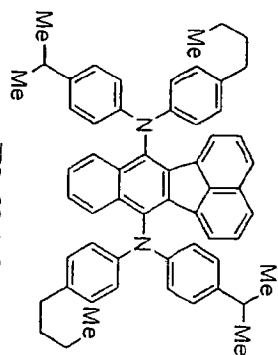
EM213



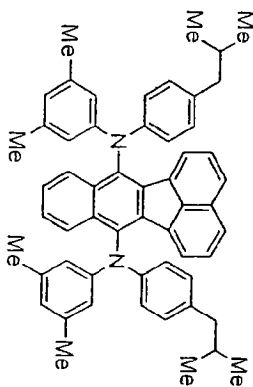
EM214



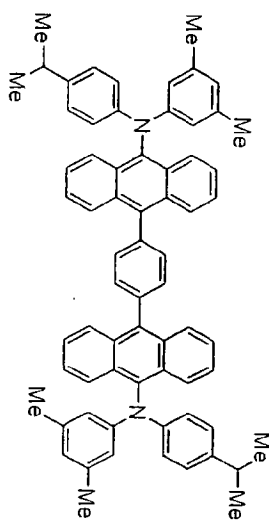
EM215



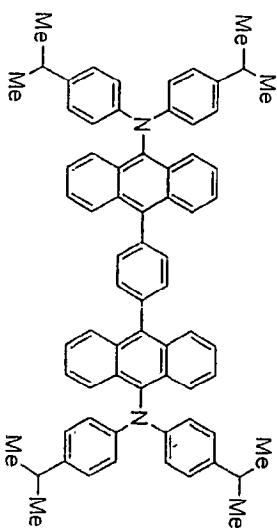
EM216



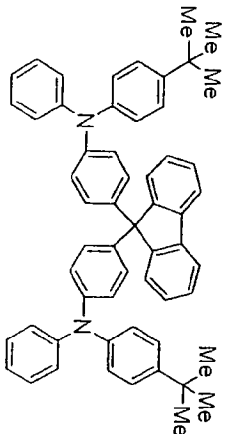
EM217



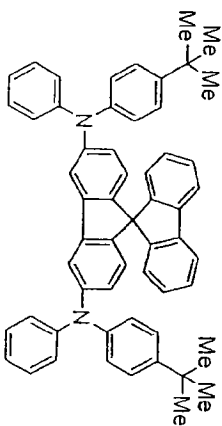
EM218



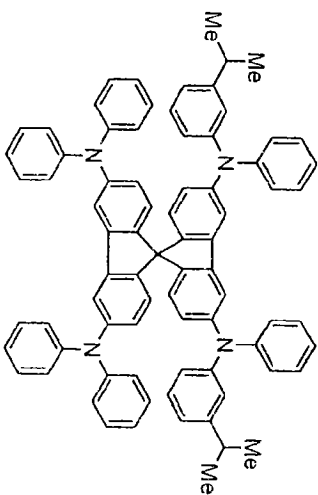
EM219



EM220



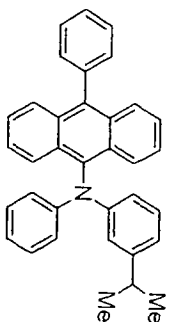
EM221



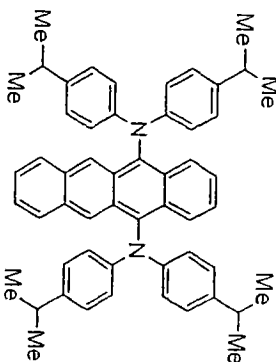
EM222

[0143]

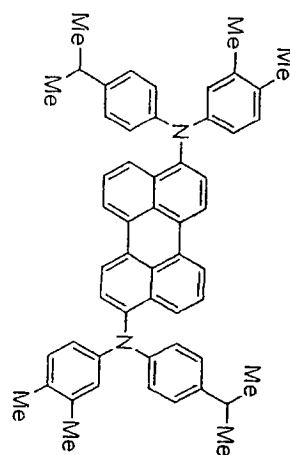
EM230



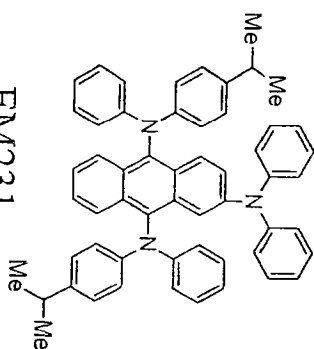
EM226



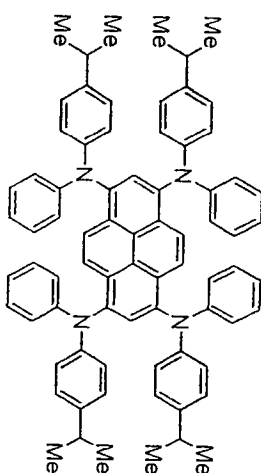
EM223



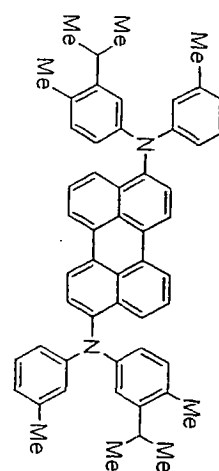
EM231



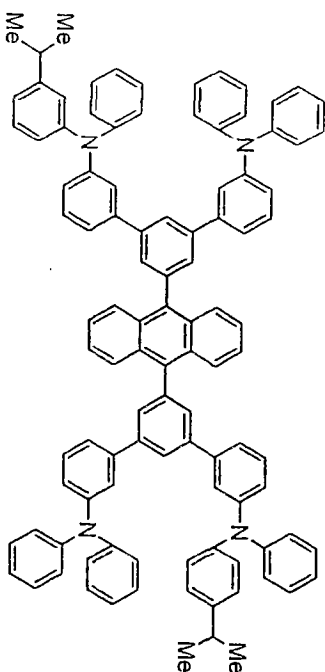
EM227



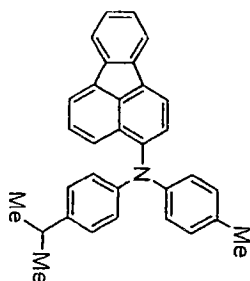
EM224



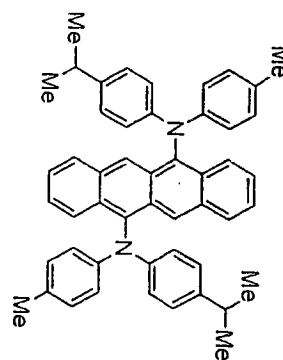
EM232



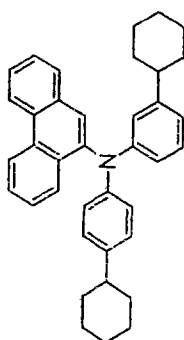
EM228



EM225



EM229



[0144] 本发明中,有机发光介质层中,组分(A)的芳基胺与组分(B)的葱衍生物的重量比在1:99至99:1的范围内。优选地,该重量比是根据所用化合物的类型而适当选择的。更优选地是,考虑到组分(A)的化合物具有空穴转移性能而组分(B)的化合物具有电

子转移性能,该重量比是按照使所得装置的寿命和效率最大化的方式选择的。

[0145] 优选地是,组分(A)与组分(B)的重量比在1:99至20:80的范围内。该范围能够实现特别高的效率。

[0146] 优选地是,由于可以在很大程度上降低施加至该装置的电压,有机发光介质层的厚度在5至200nm的范围内,更优选在10至40nm的范围内。

[0147] 由于组分(A)与组分(B)组合用作有机发光介质层,效率比单独使用组分(B)所达到的效率提高了3至5倍,而寿命比单独使用组分(B)所达到的寿命提高了至少3倍,当经优化时提高了至少10倍。

[0148] 由于采用通式(V)表示的芳基胺作为组分(A),由于位阻增加,能够防止由于分子缔合增加而造成的浓度骤减(quenching),并且能够进一步提高寿命。当支链烷基被引入氨基的取代基或稠芳环时,由于稠芳环和氨基取代基之间的空间排斥增加并且发光谱图变尖,因此可以用作色纯度指标的发光谱图的半宽度减小。因此,所获得的装置适合于纯色显示。

[0149] 由于组分(A)和组分(B)的组合使用,因此由于有机发光层变得更加无定形,而提高了稳定性和耐热性。优选地是,组分(B)的化合物的玻璃化转变温度为110°C或更高。还优选地是,组分(A)的化合物的玻璃化转变温度为70°C或更高。通过混合具有上述玻璃化转变温度的化合物,有机发光介质层的玻璃化转变温度可以达到90°C或更高,并且可以实现85°C下储存寿命为500小时或更高。

[0150] 本发明的有机EL装置包括有机发光介质层(后文中称作发光介质层),该介质层包括组分(A)和组分(B)的组合并且置于一对电极之间。在本发明的有机EL装置中,优选地是,各种中间层置于电极和发光介质层之间。中间层的实例包括空穴注入层、空穴转移层、电子注入层和电子转移层。已知,这些层可以使用各种有机和无机化合物。

[0151] 有机EL装置的结构典型实例包括:

[0152] (1) 阳极/发光层/阴极;

[0153] (2) 阳极/空穴注入层/发光层/阴极;

[0154] (3) 阳极/发光层/电子注入层/阴极;

[0155] (4) 阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极;

[0156] (5) 阳极/有机半导体层/发光层/阴极;

[0157] (6) 阳极/有机半导体层/电子阻隔层/发光层/阴极;

[0158] (7) 阳极/有机半导体层/发光层/粘合提高层/阴极;

[0159] (8) 阳极/空穴注入层/空穴转移层/发光层/电子注入层/阴极;

[0160] (9) 阳极/绝缘层/发光层/绝缘层/阴极;

[0161] (10) 阳极/无机半导体层/绝缘层/发光层/绝缘层/阴极;

[0162] (11) 阳极/有机半导体层/绝缘层/发光层/绝缘层/阴极;

[0163] (12) 阳极/绝缘层/空穴注入层/空穴转移层/发光层/绝缘层/阴极;和

[0164] (13) 阳极/绝缘层/空穴注入层/空穴转移层/发光层/电子注入层/阴极。

[0165] 上述结构中,优选结构(8)。然而,有机EL装置的结构并不限于上述实例。

[0166] 通常,有机EL装置是在透光基质上制备的。透光基质是承载有机EL装置的基质。优选地是,在400至700nm的可见光区域内,透光基质的透光率为50%或更高。还优选地

是,使用平坦光滑的基质。

[0167] 举例说明,有利地使用玻璃板和合成树脂板作为透光基质。玻璃板的具体实例包括钠玻璃、含有钡和锶的玻璃、铅玻璃、硅铝酸盐玻璃、硼硅酸盐玻璃、硼硅酸钡玻璃和石英制成的板。合成树脂板的具体实例包括聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂、聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂、聚醚硫化物树脂和聚砜树脂制成的板。

[0168] 作为阳极,优选使用如金属、合金、导电化合物的材料和这些材料的混合物制成的电极,所述材料具有大的功函(4eV或更大)。阳极材料的具体实例包括金属如Au和导体如CuI、ITO(铟锡氧化物)、 SnO_2 、ZnO和In-Zn-O。阳极可以这样制备:根据如气相沉积法和溅射法的方法形成上述电极材料的薄膜。当从发光层发射的光是通过阳极得到的时,阳极优选地对发射的光线的透光率大于10%。还优选,阳极的薄膜电阻率为几百 Ω/\square 或更小。通常,阳极的厚度在10nm至1 μm 范围内,优选10至200nm范围内,尽管该优选的范围根据所用的材料可能不同。

[0169] 作为阴极,使用如金属、合金、导电化合物的材料和这些材料的混合物制成的电极,所述材料具有小的功函(4eV或更小)。阴极材料的具体实例包括钠、钠-钾合金、镁、锂、镁-银合金、铝/氧化铝、Al/Li₂O、Al/LiO₂、Al/LiF、铝-锂合金、铟和稀土金属。

[0170] 阴极可以这样制备:根据如气相沉积法和溅射法的方法形成上述电极材料的薄膜。

[0171] 当从发光介质层发射的光是通过阴极得到的时,阴极优选地对发射的光线的透光率大于10%。还优选,阴极的薄膜电阻率为几百 Ω/\square 或更小。通常,阴极的厚度在10nm至1 μm 范围内,优选50至200nm范围内,尽管该优选的范围根据所用的材料可能不同。

[0172] 在本发明的有机EL装置中,优选地是,在如上述方法制备的电极对的至少一个电极的表面上,沉积一层硫属化物、金属卤化物或金属氧化物(该层有时被称作表面层)。具体地说,优选地是,在发光介质层一侧的阳极表面上沉积一层金属如硅和铝的硫属化物(包括氧化物),在发光介质层一侧的阴极表面上沉积一层金属卤化物或金属氧化物。由于上述层,能够提高操作时的稳定性。

[0173] 硫属化物的优选实例包括 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$), AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$), SiON 和 SiAlON 。金属卤化物的优选实例包括LiF、 MgF_2 、 CaF_2 和稀土金属氟化物。金属氧化物的优选实例包括 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 和 CaO 。

[0174] 在本发明的有机EL装置中,通过适当调整上述组分(A)和组分(B)的相对数量,可以同时提高发光介质层的电子转移性能和空穴转移性能,并且能够省略上述中间层如空穴注入层、空穴转移层和电子注入层。在这种情况下,优选的是,沉积上述表面层。

[0175] 在本发明的有机EL装置中,优选地是,在如上制备的电极对的至少一个电极的表面上,沉积电子转移化合物和还原掺杂物的混合区,或者空穴转移化合物和氧化掺杂物的混合区。由于如上描述沉积的混合区,电子转移化合物被还原形成阴离子,并且能够促进电子从混合区注入和转移至发光介质。空穴转移化合物被氧化形成阳离子,并促进了空穴从混合区注入并转移到发光介质中。氧化掺杂物的优选实例包括各种类型的路易斯酸和受体化合物。还原掺杂物的优选实例包括碱金属、碱金属化合物、碱土金属、稀土金属和这些金属的化合物。

[0176] 在本发明的有机EL装置中,发光介质层具有下述功能:

[0177] (1) 注入功能 :当施加电场时,注入来自阳极或空穴注入层的空穴并注入来自阴极或电子注入层的电子的功能。

[0178] (2) 转移功能 :通过电场力转移注入的电荷(电子和空穴)的功能;和

[0179] (3) 发光功能 :提供复合电子和空穴的场所并引导复合发射光线的功能。

[0180] 作为形成发光介质层的方法,可以使用常规方法如气相沉积法、旋涂法和 Langmuir-Blodgett 法(LB法)。特别优选,有机发光介质层是分子沉积膜。分子沉积膜是沉积气相中的材料化合物形成的薄膜,或者将溶液或液相中的材料化合物凝固形成的薄膜。通常,根据聚积结构和更高级结构的不同和由这些结构差异引起的功能差异,能够将分子沉积膜与根据 LB 法(分子累积膜)形成的薄膜区别开来。

[0181] 如日本专利申请公开 JP57(1982)-51781 所述,发光介质层还可以这样制备:将粘合剂如树脂和材料化合物溶解在溶剂中制备溶液,接着根据旋涂法或类似方法用制备的溶液制成薄膜。

[0182] 本发明中,如果需要,发光介质层可以包括除了上述组分(A)和组分(B)之外的常规有机发光介质,或者包括本发明所述化合物的发光介质层可以与包括其它常规有机发光介质的发光介质层层合,只要不负面影响本发明的目的。

[0183] 空穴注入层和空穴转移层是帮助空穴注入发光介质层和转移空穴到发光区的层。该层具有大的空穴迁移率,并且通常,具有小至 5.5eV 或更小的电离能。对于空穴注入层和空穴转移层来说,优选在小的电场强度下将空穴转移至发光介质层的材料。例如,更优选,在施加 10^4 至 10^6 V/cm 的电场下,空穴迁移率至少 10^{-6} cm²/V.sec 的材料。该材料可以选自通常在光电导材料中用作空穴的电荷转移材料的材料,和在有机 EL 装置中用作空穴注入层的常规材料。

[0184] 为了形成空穴注入层或空穴转移层,可以根据常规方法如真空气相沉积法、旋涂法、浇铸法和 LB 法,分别由用于空穴注入层或空穴转移层的材料形成薄膜。对空穴注入层和空穴转移层的厚度没有特殊限制。通常,该厚度为 5nm 至 5 μ m。

[0185] 电子注入层是帮助电子注入发光介质层并具有大的电子迁移率的层。粘合提高层是由在电子注入层之中与阴极具有优异的粘结力的材料制成的层。作为电子注入层的材料,优选使用 8-羟基喹啉和其衍生物的金属络合物。8-羟基喹啉和其衍生物的金属络合物的具体实例包括类 8-羟基喹啉化合物的金属螯合物,包括 8-羟基喹啉(通常,8-羟基喹啉)的螯合物。例如,可以使用三(8-羟基喹啉)铝作为电子注入材料。

[0186] 由于电场被施加给超薄膜,因此本发明的有机 EL 装置由于漏电和短路易于在像素上形成缺陷。为了防止产生缺陷,可以在电极对之间插入绝缘薄膜。

[0187] 用作绝缘层的材料的实例包括氧化铝、氟化锂、氧化锂、氟化铯、氧化铯、氧化镁、氟化镁、氧化钙、氟化钙、氮化铝、氧化钛、氧化硅、氧化锗、氮化硅、氮化硼、氧化钼、氧化钨和氧化钽。还可以使用上述化合物的混合物和叠层。

[0188] 为了制备本发明的有机 EL 装置,例如,根据上述方法利用上述材料形成阳极、发光介质层和视需要的空穴注入层和电子注入层,并在最后一步形成阴极。有机 EL 装置可以这样制备:以与上述相反的顺序形成上述层,即第一步形成阴极并在最后一步形成阳极。

[0189] 下面将描述制备有机 EL 装置的方法的一个实施方案,其中该装置具有这样的结构:阳极、空穴注入层、发光介质层、电子注入层和阴极顺序地沉积在透光基质上。

[0190] 在合适的透光介质上,根据气相沉积法或溅射法形成由阳极材料组成的薄膜,以使所形成的薄膜的厚度为 $1\mu\text{m}$ 或更小,优选 10 至 200nm 范围内。所形成的薄膜用作阳极。然后,在阳极上形成空穴注入层。空穴注入层可以根据上述真空气相沉积法、旋涂法、浇铸法或 LB 法形成。由于真空气相沉积法容易得到均匀膜并且形成针孔的可能性小,因此是优选的。通常,当空穴注入法是根据真空气相沉积法形成的时,优选在下述范围内适当选择条件:沉积源温度:50 至 450°C ;真空度: 10^{-7} 至 10^{-3} 托;沉积速率:0.01 至 50nm/sec;基质温度:-50 至 300°C ;膜厚度:5nm 至 $5\mu\text{m}$;尽管真空气相沉积法的条件根据所用的化合物(空穴注入层的材料)及所要形成的空穴注入层的晶体结构和复合结构的不同而不同。

[0191] 然后,在上述制备的空穴注入层上形成发光介质层。利用本发明所述的有机发光介质,可以根据真空气相沉积法、溅射法、旋涂法或浇铸法形成有机发光介质的薄膜,并将形成的薄膜用作发光介质层。真空气相沉积法由于易于得到均匀膜并且形成针孔的可能性小,因此是优选的。当发光介质层是根据真空气相沉积法形成的时,通常可以在与用于真空气相沉积空穴注入层相同的范围内选择该真空气相沉积法的条件,尽管该条件根据所用的化合物而不同。优选地是,厚度在 10 至 40nm 范围内。

[0192] 在上面形成的发光介质层上形成电子注入层。与空穴注入层和发光介质层类似,由于必须形成均匀膜,因此优选用真空气相沉积法形成电子注入层。该真空气相沉积法的条件可以在与用于真空气相沉积空穴注入层和发光介质层相同的范围内选择。

[0193] 最后一步,在上面形成的电子注入层上形成阴极,这样就制成了有机 EL 装置。阴极由金属制成,可以用真空气相沉积法或溅射法形成。为了避免制备膜过程中破坏下面的有机层,优选用真空气相沉积法。

[0194] 在上述有机 EL 装置的制备方法中,上述从阳极至阴极的各层优选地是连续形成,而制备体系在抽真空后保持在真空状态下。

[0195] 当在将阳极连接到正电极(+)和将阴极连接到负电极(-)的条件下,施加 3 至 40V 直流电压时,上面制备的有机 EL 装置就发出光。当连接反了时,没有观察到电流,并且根本就不发光。当对有机 EL 装置施加交流电压时,仅仅在阳极的极性为正和阴极的极性为负的条件下才看到发光。当对有机 EL 装置施加交流电压时,可以采用任何波形。

[0196] 本发明还提供了包括上述组分(A)和组分(B)的有机发光介质。该有机发光介质有利地用于具有极优异的耐热性和长寿命并有效地发射带蓝色至带黄色光的有机电致发光装置。

[0197] 本发明将参考下面的实施例进行更具体地描述。然而,本发明并不限于实施例。

[0198] 实施例 1

[0199] 在 $25\times 75\times 1.1\text{mm}$ 的玻璃板上,形成铟锡氧化物制成的透明电极,其厚度为 120nm。将玻璃基质通过用紫外光照射并暴露于臭氧中而进行清洁后,将该玻璃基质放入真空气相沉积装置中。

[0200] 将 N, N' - 二 [4-(二苯基氨基)苯基]-N, N' - 二苯基联苯基-4,4' - 二胺气相沉积,以形成厚度为 60nm 的空穴注入层后,在所形成的空穴注入层上气相沉积 N, N, N', N' - 四(4-联苯基)-4,4' - 联苯胺,以形成厚度为 20nm 的空穴转移层。然后,将上面示出的化合物(EM4)作为组分(B)和上面示出的化合物(EM83)作为组分(A),按照组分(B)与组分(A)的重量比为 40 : 3 的量同时气相沉积,以形成厚度为 40nm 的发光层。

[0201] 在形成的发光层上,气相沉积三(8-羟基喹啉根)合铝(Alq)以形成厚度为20nm的电子注入层。气相沉积氟化锂(LiF)以形成厚度为0.3nm的层,然后气相沉积铝(Al)以形成厚度为150nm的层。所形成的LiF/Al膜作为阴极。按照上述方法就制备了有机EL装置。

[0202] 通电流来测试所制备的有机EL装置。在电压为6.5V和电流密度为10mA/cm²下,得到了亮度为205cd/m²的纯蓝色发光(半宽度为42nm)。在初始亮度为500cd/m²下连续通直流电测试该装置,发现半衰期为900小时。

[0203] 实施例2至19

[0204] 除了采用表1所示的化合物作为组分(B)和组分(A)之外,按照与实施例1相同的方法制备有机EL装置。在电流密度为10mA/cm²下通电流测试所得装置的结果显示在表1中。在表1所示初始亮度下连续通直流电测试该装置,所得半衰期也表示在表1中。

[0205] 对比实施例1

[0206] 除了单独使用化合物(EM4)代替实施例1所用的化合物(EM4)和化合物(EM83)的组合,形成厚度为40nm的发光层之外,按照与实施例1相同的方法制备有机EL装置。在电流密度为10mA/cm²下通电流测试所得装置的结果显示在表1中。在初始亮度为500cd/m²下连续通直流电测试该装置,发现半衰期短至90小时。

[0207] 对比实施例2

[0208] 除了用4,4'-二(二苯基氨基)芪(H2)代替实施例1所用的化合物(EM83)之外,根据与实施例1相同的方法制备有机EL装置。在电流密度为10mA/cm²下通电流测试所得装置的结果显示在表1中。在初始亮度为500cd/m²下连续通直流电测试该装置,发现半衰期短至300小时。

[0209] 对比实施例3

[0210] 除了用2,5,8,11-四叔丁基芪(H3)代替实施例1所用的化合物(EM83)之外,根据与实施例1相同的方法制备有机EL装置。在电流密度为10mA/cm²下通电流测试所得装置的结果显示在表1中。在初始亮度为1,000cd/m²下连续通直流电测试该装置,发现半衰期短至200小时。

[0211] 对比实施例4

[0212] 除了用N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-二苯基苯(H4)代替实施例1所用的化合物(EM83)之外,根据与实施例1相同的方法制备有机EL装置。在电流密度为10mA/cm²下通电流测试所得装置的结果显示在表1中。在初始亮度为500cd/m²下连续通直流电测试该装置,发现半衰期短至200小时。

[0213] 对比实施例5

[0214] 除了用1,3-二-[2-{4-N,N'-(二苯基氨基)苯基}乙烯基]苯(H5)代替实施例11所用的化合物(EM98)之外,根据与实施例11相同的方法制备有机EL装置。在电流密度为10mA/cm²下通电流测试所得装置的结果显示在表1中。在初始亮度为1,000cd/m²下连续通直流电测试该装置,发现半衰期短至750小时。

[0215] 实施例20

[0216] 除了将表2所示的化合物用作组分(B)和组分(A)并且将Alq:Cs/Al用作阴极之外,按照与实施例1相同的方法制备有机EL装置。Alq:Cs/Al是以1:1的相对摩尔

含量含有 Alq 和 Cs(铯)金属作为电子转移化合物的混合层。在电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下通电流测试所得装置的结果显示在表 2 中。在表 2 所示的初始亮度下连续通直流电测试该装置,所得半衰期也显示在表 2 中。

[0217] 实施例 21 和 22

[0218] 除了用表 2 所示化合物作为组分 (B) 和组分 (A) 之外,按照与实施例 20 相同的方法制备有机 EL 装置。在电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下通电流测试所得装置的结果显示在表 2 中。在表 2 所示的初始亮度下连续通直流电测试该装置,所得半衰期也显示在表 2 中。

[0219] 表 1-1

[0220]

	发光层的组分		电压 (V)	发光亮度 (cd/m ²)	发光效率 (cd/A)
	组分 (B)	组分 (A)			
实施例 1	EM4	EM83	6.5	205	2.05
实施例 2	EM4	EM110	6.3	310	3.10
实施例 3	EM5	EM111	6.0	325	3.25
实施例 4	EM5	EM77	6.8	195	1.95
实施例 5	EM5	EM117	6.0	295	2.95
实施例 6	EM27	EM110	6.5	190	1.90
实施例 7	EM37	EM111	6.0	180	1.80
实施例 8	EM43	EM110	6.2	165	1.65
实施例 9	EM49	EM111	6.3	170	1.70
实施例 10	EM4	EM60	6.0	350	3.50
实施例 11	EM4	EM98	6.0	730	7.30
实施例 12	EM5	EM60	6.0	345	3.45
实施例 13	EM5	EM98	6.0	815	8.15
实施例 14	EM5	EM97	6.5	5	5.50
实施例 15	EM27	EM98	6.0	355	3.55
实施例 16	EM42	EM97	6.5	395	3.95
实施例 17	EM46	EM98	6.0	500	5.00
实施例 18	EM4	EM89	7.0	1050	10.50
实施例 19	EM4	EM94	7.5	950	9.50
对比实施例 1	EM4		6.3	90	0.90
对比实施例 2	EM4	H2	6.8	105	1.05
对比实施例 3	EM4	H3	6.5	200	2.00
对比实施例 4	EM4	H4	7.0	96	0.96
对比实施例 5	EM4	H5	6.8	510	5.10

[0221] 表 1-2

	发光颜色	半宽度 (nm)	半衰期 (小时)	初始亮度 (cd/m ²)
	纯蓝色	42	900	500
	纯蓝色	43	2900	500
	纯蓝色	45	3050	500
	纯蓝色	42	680	500
	纯蓝色	44	1000	500
	纯蓝色	44	1150	500
	纯蓝色	45	1200	500
	纯蓝色	43	950	500
	纯蓝色	45	1100	500
	蓝色	40	800	1000
	蓝色	50	3100	1000
	蓝色	41	700	1000
	蓝色	49	3200	1000
[0222]	蓝色	48	2950	1000
	蓝色	49	1500	1000
	蓝色	49	900	1000
	蓝色	50	1000	1000
	绿色	68	1050	3000
	绿色	65	750	3000
	纯蓝色	45	90	500
	纯蓝色	58	300	500
	绿色	69	200	1000
	纯蓝色	46	100	500
	蓝色	62	500	1000

[0223] 表 2-1

	发光层的组分		电压 (V)	发光亮度 (cd/m ²)	发光效率 (cd/A)
	组分 (B)	组分 (A)			
实施例 20	EM32	EM111	5.0	290	2.90
实施例 21	EM4	EM128	6.5	260	2.60
实施例 22	EM5	EM128	6.0	250	2.50
实施例 23	EM42	EM128	6.5	155	1.55
实施例 24	EM5	EM131	6.7	964	9.64
实施例 25	EM5	EM133	6.5	1015	10.15
实施例 26	EM43	EM139	7.0	950	9.50
实施例 27	EM5	EM139	6.5	2040	20.40
实施例 28	EM42	EM144	6.5	1050	10.50
[0224] 实施例 29	EM5	EM144	6.4	2100	21.00
实施例 30	EM32	EM144	6.0	1555	15.60
实施例 31	EM32	EM160	6.5	1430	14.30
实施例 32	EM32	EM189	6.0	980	9.80
实施例 33	Alq	EM139	7.0	1420	14.20
实施例 34	EM4	EM215	6.5	340	3.40
实施例 35	EM5	EM215	6.5	355	3.55
实施例 36	EM42	EM215	6.7	185	1.85
实施例 37	EM4	EM195	6.0	1050	10.50
实施例 38	EM4	EM197	6.4	1030	10.30
实施例 39	EM5	EM202	6.5	1870	18.70
实施例 40	EM5	EM204	6.5	1850	18.50
实施例 41	EM5	EM208	6.9	1350	13.50

[0225] 表 2-2

[0226]

	发光颜色	半宽度 (nm)	半衰期 (小时)	初始亮度 (cd/cm ²)
实施例 20	纯蓝色	44	1300	500
实施例 21	纯蓝色	43	2100	500
实施例 22	纯蓝色	43	2350	500
实施例 23	纯蓝色	44	1000	500
实施例 24	蓝色	49	4000	1000
实施例 25	蓝色	50	4100	1000
实施例 26	绿色	68	900	3000
实施例 27	绿色	67	4500	3000
实施例 28	绿色	67	1100	3000
实施例 29	绿色	68	4750	3000
实施例 30	绿色	68	1050	3000
实施例 31	绿色	64	1800	3000
实施例 32	绿色	65	950	3000
实施例 33	绿色	69	1500	3000
实施例 34	纯蓝色	44	3500	500
实施例 35	纯蓝色	44	3950	500
实施例 36	纯蓝色	43	970	500
实施例 37	蓝色	50	4050	1000
实施例 38	蓝色	49	3950	1000
实施例 39	绿色	68	2100	3000
实施例 40	绿色	68	1950	3000
实施例 41	绿色	65	1500	3000

[0227] 如表 1 和表 2 所示,在实施例 1 至 41 所示的发射绿光、蓝光和纯蓝光的装置中实现了优异的效率和极高的寿命,这一点是难以达到的。之所以得到了上述结果,是因为由于与对比实施例中装置相比半宽度降低,因此能够发出更高色纯度的光线。

[0228] 尤其是,包括发射绿光的二氨基蒽衍生物、发射蓝光的二氨基芘衍生物和发射纯蓝光的二氨基蒹衍生物作为组分 A 的装置,与对比实施例中任意装置相比,具有更优异的发光效率和寿命。

[0229] 由于蒽衍生物用作组分 (B) 和二氨基蒽衍生物、二氨基芘衍生物或二氨基蒹衍生物用作组分 (A),因此由发射绿光、蓝光和纯蓝光的装置实现了最优异的发光效率和寿命。

[0230] 工业实用性

[0231] 根据本发明,能够提供有机 EL 装置和能够有利地用于该有机电致发光装置的有机发光介质,所述有机 EL 装置具有优异的色纯度、优异的耐热性和长寿命,并有效地发射带蓝色至带黄色的光。

[0232] 该有机 EL 装置能够有利地用作各种显示装置的发光装置,并且特别适用于纯色显示装置。