

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710040054.0

[51] Int. Cl.

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

H05B 33/12 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 10 月 29 日

[11] 公开号 CN 101295770A

[22] 申请日 2007.4.26

[21] 申请号 200710040054.0

[71] 申请人 上海吉鲁光电科技有限公司

地址 200433 上海市杨浦区国定路 335 号
8006 室

[72] 发明人 吕银祥 郭 鹏

[74] 专利代理机构 上海光华专利事务所
代理人 余明伟

权利要求书 3 页 说明书 6 页

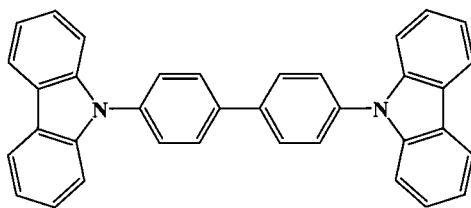
[54] 发明名称

一种有机电致发光器件的空穴注入材料、制备方法、其用途及一种有机电致发光器件

[57] 摘要

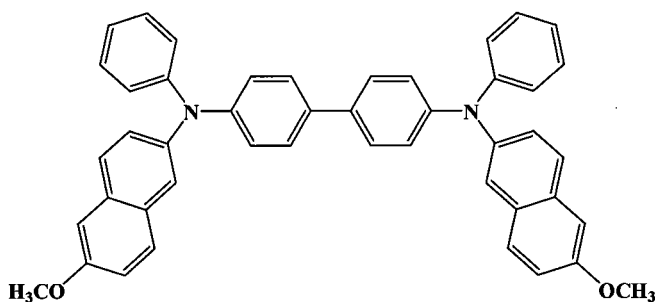
本发明公开了一种有机电致发光器件的空穴注入材料，其特征在于，由石墨和芳香叔胺按重量比 0.01 ~ 5 : 100 组成。 本发明还公开了有机电致发光器件的空穴注入材料的制备方法、用途，以及一种有机电致发光器件。 本发明中的有机电致发光器件的空穴注入材料可用于制造有机电致发光器件。

1. 一种有机电致发光器件的空穴注入材料，其特征在于，由石墨 和 芳香叔胺按重量比 0.01~5:100 组成。
2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件的空穴注入材料，其特征在于，石墨与芳香叔胺的重量比为 0.1~1:100。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件的空穴注入材料，其特征在于，所述的芳香叔胺选自分子式如下的化合物：



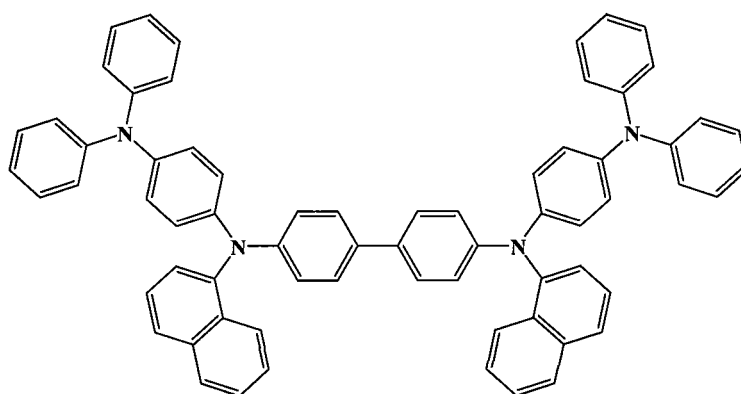
(A)

或



(B)

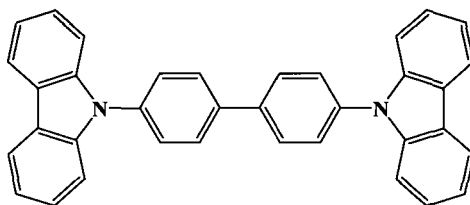
或



(C)。

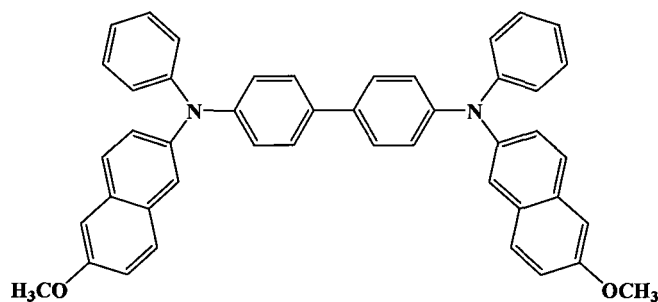
4. 制备有机电致发光器件的空穴注入材料的方法，其特征在于，将权利要求 1—2 任一权利要求所述的石墨和芳香叔胺混合均匀。
5. 根据权利要求 4 所述的制备有机电致发光器件的空穴注入材料的方法，其特征在于，所

述的芳香叔胺选自分子式如下的化合物:



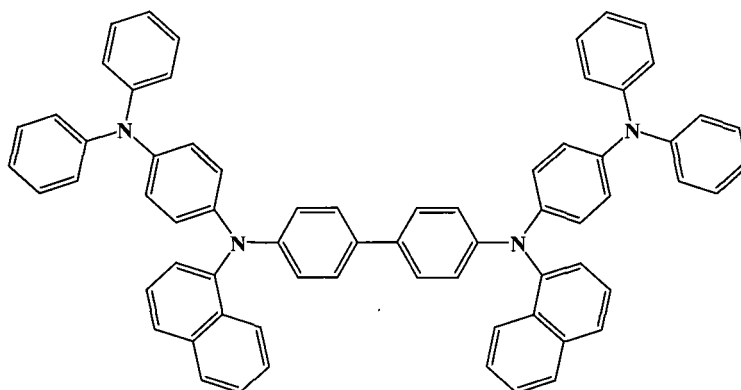
(A)

或



(B)

或



(C)。

6. 权利要求 1—3 所述的有机电致发光器件的空穴注入材料在制造有机电致发光器件中的应用。
7. 一种有机电致发光器件, 其特征在于, 其结构依次由阳电极、空穴注入材料层、空穴传输材料层、发光层、电子传输层、负电极组成, 所述的空穴注入材料层为权利要求 1—3 任一权利要求所述的有机电致发光器件的空穴注入材料制成, 所述的负电极为 LiF/ Al 双电极。
8. 根据权利要求 7 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述的空穴注入材料层厚度为 1~5nm。

-
9. 根据权利要求 8 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述的空穴传输材料层厚度为 70~100nm, 电子传输和发光层厚度均为 70~100nm, LiF 电极的厚度为 0.4~1.5nm, Al 电极的厚度为 100~160nm。

一种有机电致发光器件的空穴注入材料、制备方法、其用途及一种有机电致发光器件

技术领域

本发明涉及一种有机电致发光器件的复合型空穴注入材料、其制备方法及其应用，以及一种有机电致发光器件。

背景技术

目前的有机电致发光器件一般是多层的复合结构，包括透明的铟—锡—氧化物(ITO)阳极、空穴传导层、发光层、电子传导层和不透明的金属阴极(Al、Mg: Ag合金或Al: Li合金)。空穴传导层具有将阳极注入的空穴输送至发光层的作用，电子传导层具有将阴极注入的电子输送至发光层的作用。当空穴传导层被插入发光层和阳极之间时，更多的空穴在低电场中被注入发光层中，其与从电子传导层注入发光层的电子在发光层相遇并形成激子，并最终导致发光。但目前的有机电致发光器件大多是在正常的发光亮度下驱动电压为10V。

有机薄膜电致发光器件因其低压驱动、主动发光、响应快速和色彩丰富等优点，成为极具前景的平板显示器件。自从C. W. Tang 和S. A. VanSlyke [Tang C W, Van Slyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987, **51** (12): 913-915.]采用高效率的双层结构的器件以来，在有机材料和器件结构方面经过多年的研究，有机电致发光器件在亮度、效率和寿命等方面取得了显著进展，并有部分产品开始投入市场。进一步改善亮度和效率，仍是提高有机电致发光器件性能的重要课题。

要获得高的发光效率,必须增加载流子注入,提高载流子平衡程度,以及激子形成和复合的几率。在阳极ITO 和空穴传输层之间插入薄的空穴注入缓冲层进行界面修饰,在原有的发光材料和器件结构的基础上,可以获得比原有器件更高的发光效率。报道的缓冲层材料有CuPc [Van Slyke S A, Chen C H, Tang C W. Appl. Phys. Lett., 1997, **69** (15): 2160-2162.]、m-MTDATA [Shirota Y, Kuwabara Y, Inada H, et al. Appl. Phys. Lett., 1994, **65** (7): 807-809.]、Al₂O₃ [Kurosaka Y, Tada N, Ohmori Y, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 1998, **37** (7B): L872-L875.]、SiO₂ [Deng Z B, Ding X M, Lee S T, et al. Appl. Phys. Lett., 1999, **74** (15): 2227-2229.]、Si₃N₄ [Jiang H, Zhou Y, Ooi B S, et al. Thin Solid Films, 2000, **363** (122): 25-28.]和其他金属氧化物 [Tokito S, Noda K, Taga Y. J. Phys. D: Appl. Phys., 1996, **29**: 2750-2753.]等,其中无机物成膜方法较为复杂,膜厚不易精确控制。

发明内容

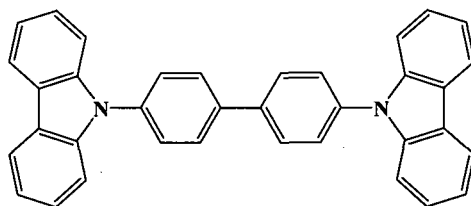
本发明的目的是为了解决现有技术中的缺点，提供一种新型的有机电致发光器件的空穴注入材料、其用途及一种有机电致发光器件。

为实现上述目的，本发明通过以下技术方案实现：

一种有机电致发光器件的空穴注入材料，其特征在于，由石墨 和芳香叔胺按重量比 0.01~5:100 组成。

优选地是，石墨与芳香叔胺的重量比为 0.1~1:100。

其中，所述的芳香叔胺选自分子式如下的化合物：

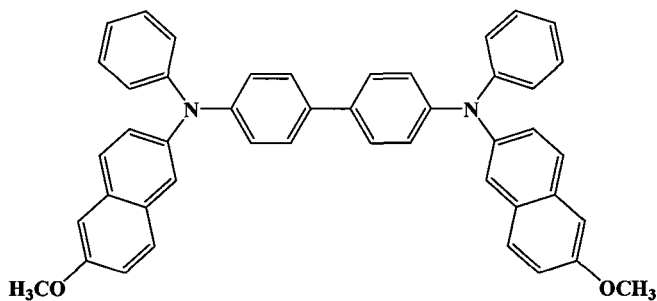


(A)

中文名称为：4,4'-N,N'-二咔唑基联苯

英文名称为：4,4'-N,N'-dicarbazolebiphenyl，即 CBP；

或

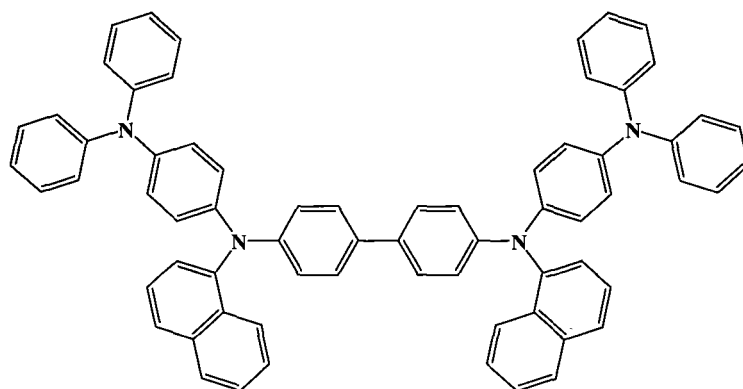


(B)

中文名称为：N,N'-二苯基-N,N'-双(6-甲氧基-(2-萘基))对二氨基联苯

英文名称为：N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(6-methoxy-(2-naphtyl))benzidine，即MNPB；

或



(C)

中文名称为：N,N'-二(1-萘基)-N,N'-双(4-三苯胺基)对二氨基联苯

英文名称为：N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-bis(4-triphenylamine)benzidine，即 PANB。

将前述选定的石墨和芳香叔胺按选定的重量比混合均匀，即可制得本发明中的有机电致发光器件的空穴注入材料。

所述的有机电致发光器件的空穴注入材料可用于制造有机电致发光器件。

一种有机电致发光器件，其结构依次由阳电极、空穴注入材料层、空穴传输材料层、发光层、电子传输层、负电极组成，所述的空穴注入材料层为权利要求1—3任一权利要求所述的有机电致发光器件的空穴注入材料制成，所述的阴电极为 LiF/ Al 双电极。

优选地是，所述的空穴注入材料层厚度为 1~5nm，空穴传输材料层厚度为 70~100nm，电子传输和发光层厚度均为 70~100nm，LiF 电极的厚度为 0.4~1.5nm，Al 电极的厚度为 100~160nm。

本发明提出的材料作为有机电致发光器件的空穴注入材料，显示出良好的空穴注入特性和成膜特性。由于芳香叔胺 A、B 及 C 是对称性分子，成膜性较差；石墨与芳香叔胺混合后，空穴注入层的无定形稳定性更好，即成膜性更好，器件更稳定，寿命更长，同时也能提高空穴注入的效率；当空穴注入材料层的厚度为 3.3nm 时，器件的最大电流效率在 6V 时到达 5.8 cd/A，是没有石墨-芳香叔胺复合材料作为缓冲层的 3 倍。器件最大发光亮度达 $2.6 \times 10^5 \text{cd/m}^2$ ，器件的寿命可达数千小时。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明做进一步说明：

本发明中所使用的 4,4'-N,N'-二吡啶基联苯、N,N'-二苯基-N,N'-双(6-甲氧基-(2-萘基))对二氨基联苯、N,N'-二(1-萘基)-N,N'-双(4-三苯胺基)对二氨基联苯可以通过市场购得，也可以采用

以下方法制备。

4,4'-N,N'-二咪唑基联苯的制备:

氮气气氛下, 将0.1mol的二碘联苯, 0.25mol咪唑, 0.001mol 1,10-菲啰啉, 0.25mol氢氧化钾, 0.2mol氯化亚铜以及100ml二甲苯混合, 加热至125℃反应3小时, 冷却, 过滤, 加入200ml水, 过滤, 固体用二甲苯洗涤5次, 每次100ml, 合并有机层, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压蒸除溶剂, 固体用甲苯重结晶, 活性炭脱色, 得4,4'-N,N'-二咪唑基联苯, 熔点: 280-281℃, 产率: 81%, 其它数据与文献 (Low, Paul J. Journal of Materials Chemistry (2005), 15(23), 2304) 一致。

N,N'-二苯基-N,N'-双(6-甲氧基-(2-萘基))对二氨基联苯的制备:

氮气气氛下, 将0.1mol的二碘联苯, 0.25mol 6-甲氧基-N-苯基-2-萘胺, 0.001mol 1,10-菲啰啉, 0.25mol氢氧化钾, 0.2mol氯化亚铜以及100ml二甲苯混合, 加热至125℃反应3小时, 冷却, 过滤, 加入200ml水, 过滤, 固体用二甲苯洗涤5次, 每次100ml, 合并有机层, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压蒸除溶剂, 固体用甲苯重结晶, 活性炭脱色, 得N,N'-二苯基-N,N'-双(6-甲氧基-(2-萘基))对二氨基联苯, 熔点: >300℃, 产率: 88%, 其它数据与文献 (Lu, Jianping. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry (2000), 38(15), 2740.) 一致。

N,N'-二(1-萘基)-N,N'-双(4-三苯胺基)对二氨基联苯的制备:

氮气气氛下, 将0.1mol的二碘联苯, 0.25mol N'-1-萘基-N,N'-二苯基-1,4-苯二胺, 0.001mol 1,10-菲啰啉, 0.25mol氢氧化钾, 0.2mol氯化亚铜以及100ml二甲苯混合, 加热至125℃反应3小时, 冷却, 过滤, 加入200ml水, 过滤, 固体用二甲苯洗涤5次, 每次100ml, 合并有机层, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 减压蒸除溶剂, 固体用甲苯重结晶, 活性炭脱色, 得N,N'-二(1-萘基)-N,N'-双(4-三苯胺基)对二氨基联苯, 熔点: >300℃, 产率: 78%。

本发明中对比实施例及实施例中的阳极材料为铟一锡一氧化物ITO, 空穴传输层材料为NPB, 电子传输层和发光层使用的材料为8-羟基喹啉铝, 即Alq3; 阴极为双电极分别采用LiF和Al, 有机电致发光器件空穴注入材料层用HIM表示。

对比实施例

未使用本发明中的空穴注入材料层的有机电致发光器件, 即结构为: ITO/ NPB/ Alq3/ LiF/ Al

ITO 玻璃经过有机溶剂和去离子水超声清洗并烘干, 在 1×10^{-3} Pa真空下连续蒸发NPB层、Alq3层和LiF 层, NPB层、Alq3层的蒸发速率为0.2nm/s~0.4nm/s, LiF的蒸发速率0.5nm/min。然后在 2×10^{-3} Pa真空下蒸发Al电极制得有机电致发光器件。NPB层和Alq3层的厚度均为70nm,

LiF电极的厚度为1.5nm, Al电极的厚度为160nm。有机电致发光器件的发光面积为 $5\times 5\text{mm}^2$ 。用吸湿剂和玻璃罩密封器件。测得有机电致发光器件的最大电流效率在6V时到达1.8 cd/A, 最大发光亮度达 $1\times 10^4\text{cd/m}^2$ 。

实施例1

石墨与CBP的重量比为0.1: 100, 混合均匀, 制得有机电致发光器件空穴注入材料, 有机电致发光器件结构为ITO/ HIM/ NPB/ Alq3/ LiF/ Al。

ITO 玻璃经过有机溶剂和去离子水超声清洗并烘干, 在 $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 真空下连续蒸发HIM层、NPB层、Alq3层和LiF 层, NPB层、Alq3层的蒸发速率为 $0.2\text{nm/s}\sim 0.4\text{nm/s}$, HIM层和LiF的蒸发速率 0.5nm/min 。然后在 $2\times 10^{-3}\text{Pa}$ 真空下蒸发Al电极制得有机电致发光器件。HIM层的厚度为3.3nm。NPB和Alq3的厚度均为70nm, LiF的厚度为1.5nm, Al电极的厚度为160nm。有机电致发光器件的发光面积为 $5\times 5\text{mm}^2$ 。用吸湿剂和玻璃罩密封器件。测得有机电致发光器件的最大电流效率在6V时到达4.1 cd/A, 最大发光亮度达 $4.3\times 10^4\text{cd/m}^2$ 。

实施例2

使用与实施例1相同的方法制备有机电致发光器件, 所不同的是石墨与CBP的重量比为1: 100。测得有机电致发光器件的最大电流效率在6V时到达3.1 cd/A, 最大发光亮度达 $4.2\times 10^4\text{cd/m}^2$ 。

实施例3

使用与实施例1相同的方法制备有机电致发光器件, 所不同的是石墨与MNPB的重量比为1: 100。测得有机电致发光器件的最大电流效率在6V时到达5.1 cd/A, 最大发光亮度达 $8.1\times 10^4\text{cd/m}^2$ 。

实施例4

使用与实施例1相同的方法制备有机电致发光器件, 所不同的是石墨与PANB的重量比为1: 100。测得有机电致发光器件的最大电流效率在6V时到达5.8 cd/A, 最大发光亮度达 $2.6\times 10^5\text{cd/m}^2$ 。

实施例5

使用与实施例1相同的方法制备有机电致发光器件, 所不同的是石墨与CBP的重量比为2: 100。

实施例6

使用与实施例1相同的方法制备有机电致发光器件, 所不同的是石墨与CBP的重量比为3: 100。

实施例 7

使用与实施例 1 相同的方法制备有机电致发光器件，所不同的是石墨与 MNPB 的重量比为 4: 100。

实施例 8

使用与实施例 1 相同的方法制备有机电致发光器件，所不同的是石墨与 MNPB 的重量比为 5: 100。

实施例 9

使用与实施例 1 相同的方法制备有机电致发光器件，所不同的是石墨与 PANB 的重量比为 0.05: 100。

实施例 10

使用与实施例 1 相同的方法制备有机电致发光器件，所不同的是石墨与 PANB 的重量比为 3: 100。

实施例 11

使用与实施例 1 相同的方法制备有机电致发光器件，所不同的是石墨与 PANB 的重量比为 4.5: 100。

实施例 12

使用与实施例 1 相同的方法制备有机电致发光器件，所不同的是石墨与 PANB 的重量比为 1.5: 100。

上述实施例仅用于对本发明进行说明，并不构成对权利要求范围的限制，本领域技术人员可以想到的其他替代手段，均在本发明权利要求范围内。

专利名称(译)	一种有机电致发光器件的空穴注入材料、制备方法、其用途及一种有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN101295770A	公开(公告)日	2008-10-29
申请号	CN200710040054.0	申请日	2007-04-26
[标]发明人	吕银祥 郭鹏		
发明人	吕银祥 郭鹏		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50 H01L51/00 H05B33/12 C09K11/06		
代理人(译)	余明伟		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种有机电致发光器件的空穴注入材料，其特征在于，由石墨和芳香叔胺按重量比0.01~5:100组成。本发明还公开了有机电致发光器件的空穴注入材料的制备方法、用途，以及一种有机电致发光器件。本发明中的有机电致发光器件的空穴注入材料可用于制造有机电致发光器件。

