

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C09K 11/06

H05B 33/20



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410081037.8

[43] 公开日 2005 年 5 月 18 日

[11] 公开号 CN 1616591A

[22] 申请日 2004.9.30

[21] 申请号 200410081037.8

[30] 优先权

[32] 2003.9.30 [33] JP [31] 2003-342603

[71] 申请人 三洋电机株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 浜田祐次

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司

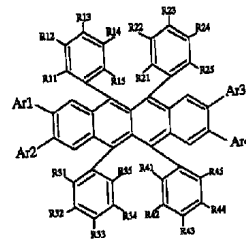
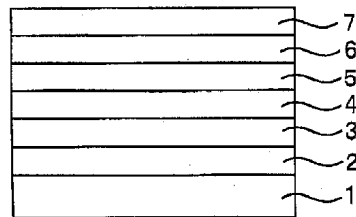
代理人 龙 淳 邸万杰

权利要求书 4 页 说明书 10 页 附图 1 页

[54] 发明名称 发光材料以及有机电致发光器件

[57] 摘要

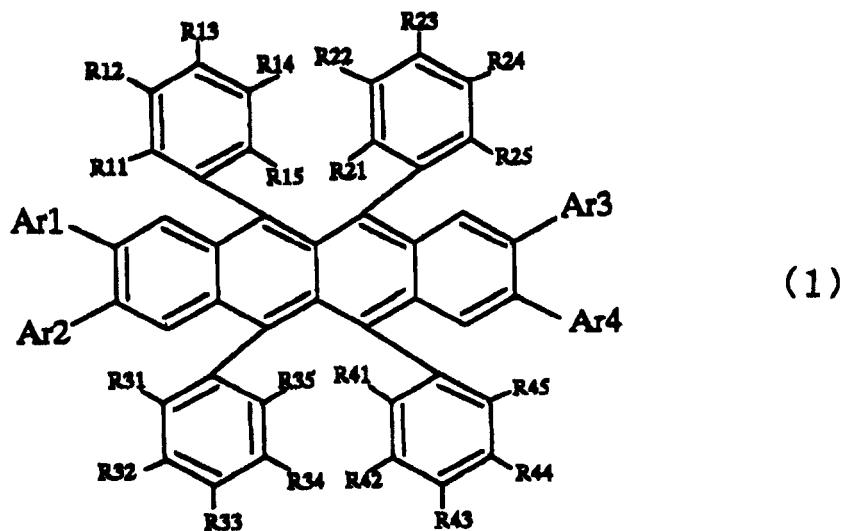
本发明涉及可发出红橙色光的寿命长的发光材料和使用该材料得到的有机电致发光器件。发光材料具有如下式(1)所示结构，化学结构式 1，式中，R11 ~ R15、R21 ~ R25、R31 ~ R35 和 R41 ~ R45 彼此相同或互不相同，表示氢，以 -C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> 表示的烷基，以 -OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> 表示的烷氧基，以 -N(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub> 表示的二烷基胺基、氟、氯、溴、碘、氰基，其中，n 为 1 ~ 10 的整数，或杂环基，Ar1 ~ Ar4 彼此相同或互不相同，表示芳香族取代基。



(1)

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 具有如下式 (1) 所示结构的发光材料,  
化学结构式 1



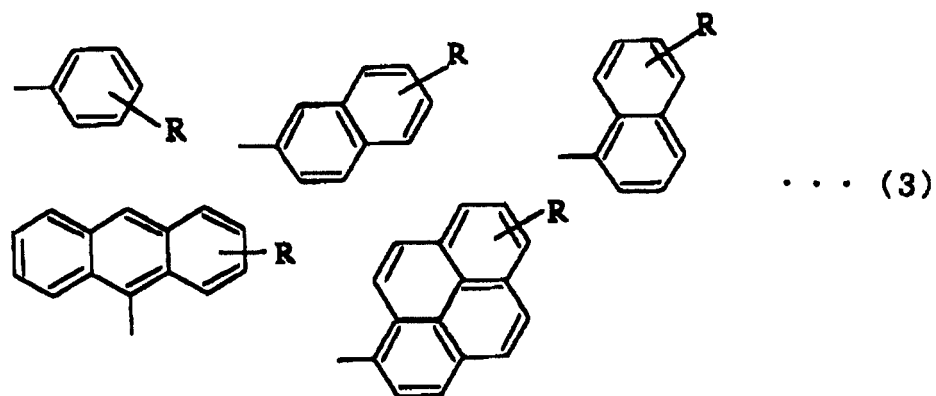
5 式中, R11~R15、R21~R25、R31~R35 和 R41~R45 彼此相同  
或互不相同, 表示氢, 以  $-C_nH_{2n+1}$  表示的烷基, 以  $-OC_nH_{2n+1}$  表示的  
烷氧基, 以  $-N(C_nH_{2n+1})_2$  表示的二烷基胺基、氟、氯、溴、碘、氰基,  
其中, n 为 1~10 的整数, 或以下述式 (2) 所示的杂环基, 其中至少  
10 有 1 个为该杂环基; Ar1~Ar4 彼此相同或互不相同, 表示以下式 (3)  
所示的芳香族取代基,

化学结构式 2



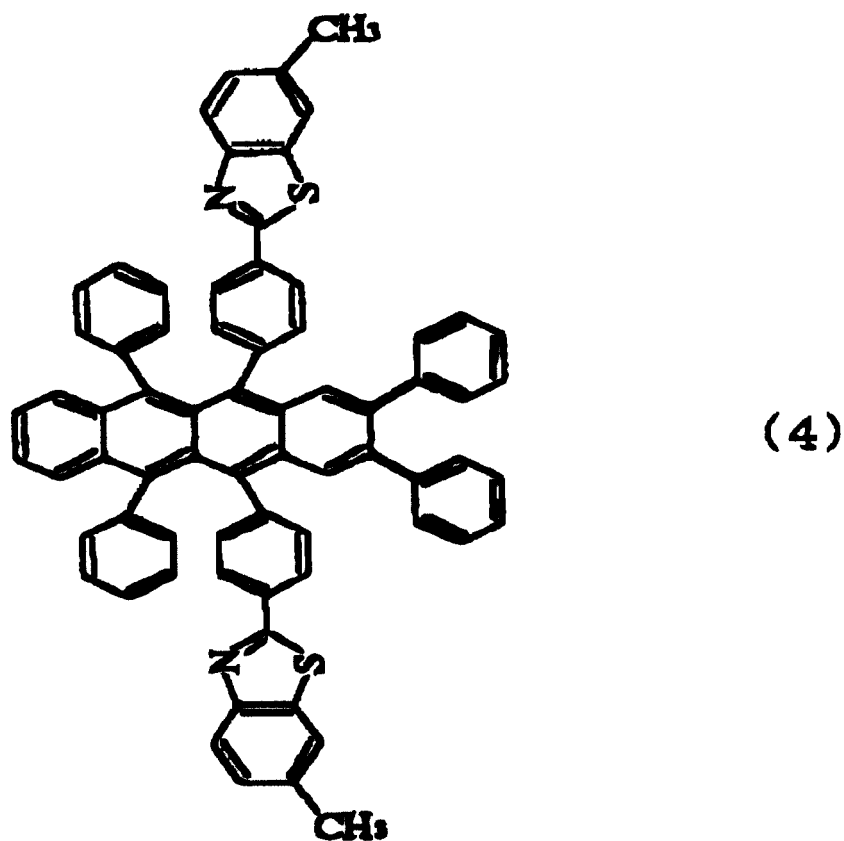
15 式中, Y 表示氧 (O) 或硫 (S), R' 表示氢, 以  $-C_nH_{2n+1}$  表示的烷  
基, 以  $-OC_nH_{2n+1}$  表示的烷氧基, 以  $-N(C_nH_{2n+1})_2$  表示的二烷基胺基,  
其中, n 为 1~10 的整数, 氟, 氯, 溴, 碘, 氰基或苯基,

化学结构式 3

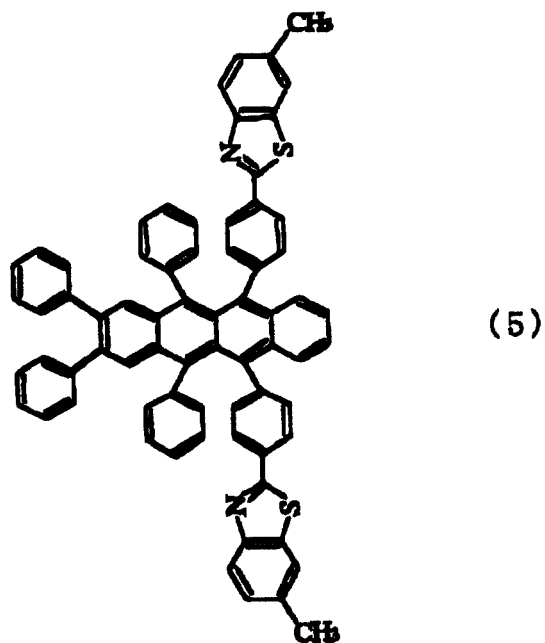


5 式中，R 表示氢，以 $-C_nH_{2n+1}$ 表示的烷基，以 $-OC_nH_{2n+1}$ 表示的烷氧基，以 $-N(C_nH_{2n+1})_2$ 表示的二烷基胺基，其中，n 为 1~10 的整数，氟，氯，溴，碘，氰基或苯基。

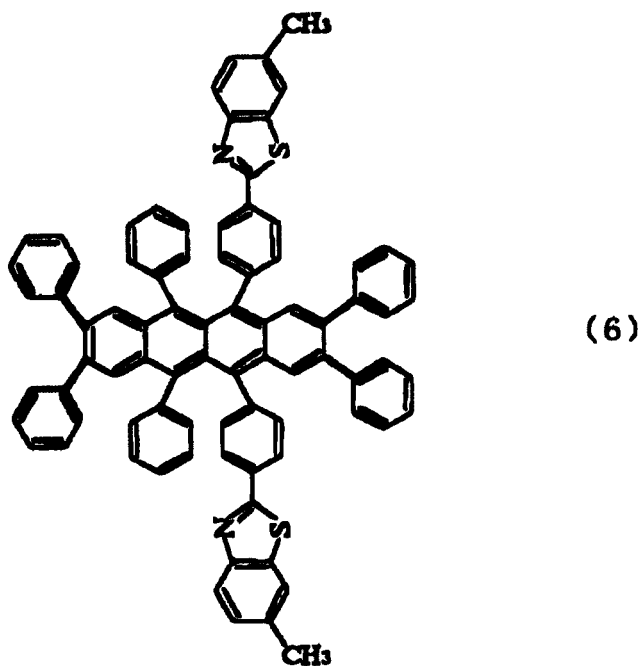
2. 以下式 (4) 表示的发光材料，  
化学结构式 4



3. 以下式 (5) 表示的发光材料,  
化学结构式 5



5 4. 以下式 (6) 表示的发光材料,  
化学结构式 6



5. 有机电致发光器件，它具有配置于一对电极之间的发光层，其特征在于，所述发光层为红橙色发光层，发光材料包括权利要求 1~4 任一项所述的发光材料。

- 5        6. 如权利要求 5 所述的有机电致发光器件，其特征在于，除所述红橙色发光层之外，还具有绿色发光层和蓝色发光层，能显示全彩色。

## 发光材料以及有机电致发光器件

### 技术领域

- 5 本发明涉及可用作有机电致发光器件（以下称为有机 EL 器件）用发光材料的发光材料以及使用该发光材料的有机 EL 器件。

### 背景技术

- 10 有机 EL 器件一般具有由空穴注入电极和电子注入电极之间的载流子传输层（电子传输层和 / 或空穴传输层）以及发光层形成的层积结构。

有机 EL 器件可通过选择构成发光层的有机材料而得到蓝色～红色的可见光。因此，通过使用发出光的三原色（RGB），即，红、绿、蓝的各单色光的有机 EL 器件，就能实现全彩色（full color）。

- 15 由有机 EL 器件所得的红、绿、蓝色光中，能稳定发光的是绿色和蓝色。反之，红色要想实现以高于现有技术的高亮度达到高发光效率的红光就很困难。

- 20 已知，红荧烯等并四苯衍生物可发出强荧光，能用作显示出高亮度的有机 EL 器件用发光材料（专利文献 1 等）。但红荧烯发出的光为黄色～橙色区域的光，而不是全彩色显示所必需的红橙色光。

为此也曾有人对增加红荧烯等并四苯衍生物的波长作过研究，例如，改变并四苯衍生物的取代基，或使基本骨架由并四苯转为并五苯等（专利文献 2）。

- 25 但即使这些方法能达到增加波长得到红橙色的目的，却未在提高器件发光寿命方面取得进展。

专利文献 1：日本特开 2003-55652 号公报

专利文献 2：国际公开第 99-57221 号单行本

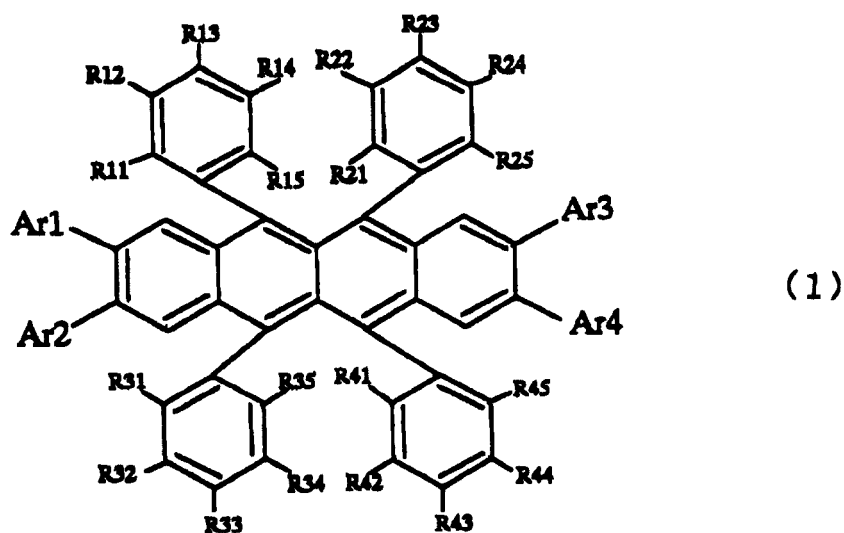
### 发明内容

- 30 本发明的目的是提供可发出红橙色光的寿命长的发光材料，以及

使用该发光材料构成的有机 EL 器件。

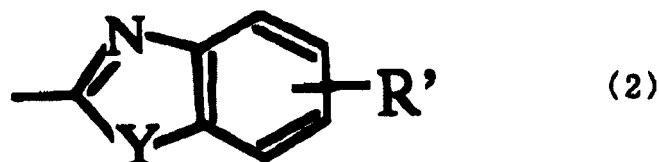
本发明的发光材料的特征在于，具有如下式 (1) 所示结构：

化学结构式 1



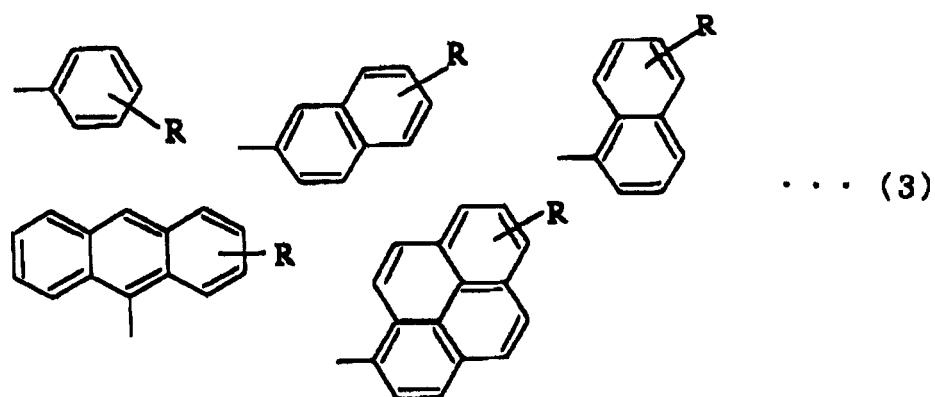
- 5 式中，R11~R15、R21~R25、R31~R35 和 R41~R45 彼此相同或互不相同，表示氢、以  $-C_nH_{2n+1}$  (n 为 1~10 的整数) 表示的烷基、以  $-OC_nH_{2n+1}$  (n 为 1~10 的整数) 表示的烷氧基、以  $-N(C_nH_{2n+1})_2$  (n 为 1~10 的整数) 表示的二烷基胺基、氟、氯、溴、碘、氰基、或以下述式 (2) 所示的杂环基，其中至少有 1 个为该杂环基；Ar1~Ar4
- 10 彼此相同或互不相同，表示以下式 (3) 所示的芳香族取代基。

化学结构式 2



- 式中，Y 表示氧 (O) 或硫 (S)，R' 表示氢、以  $-C_nH_{2n+1}$  (n 为 1~10 的整数) 表示的烷基、以  $-OC_nH_{2n+1}$  (n 为 1~10 的整数) 表示的烷氧基、以  $-N(C_nH_{2n+1})_2$  (n 为 1~10 的整数) 表示的二烷基胺基、氟、氯、溴、碘、氰基或苯基。
- 15

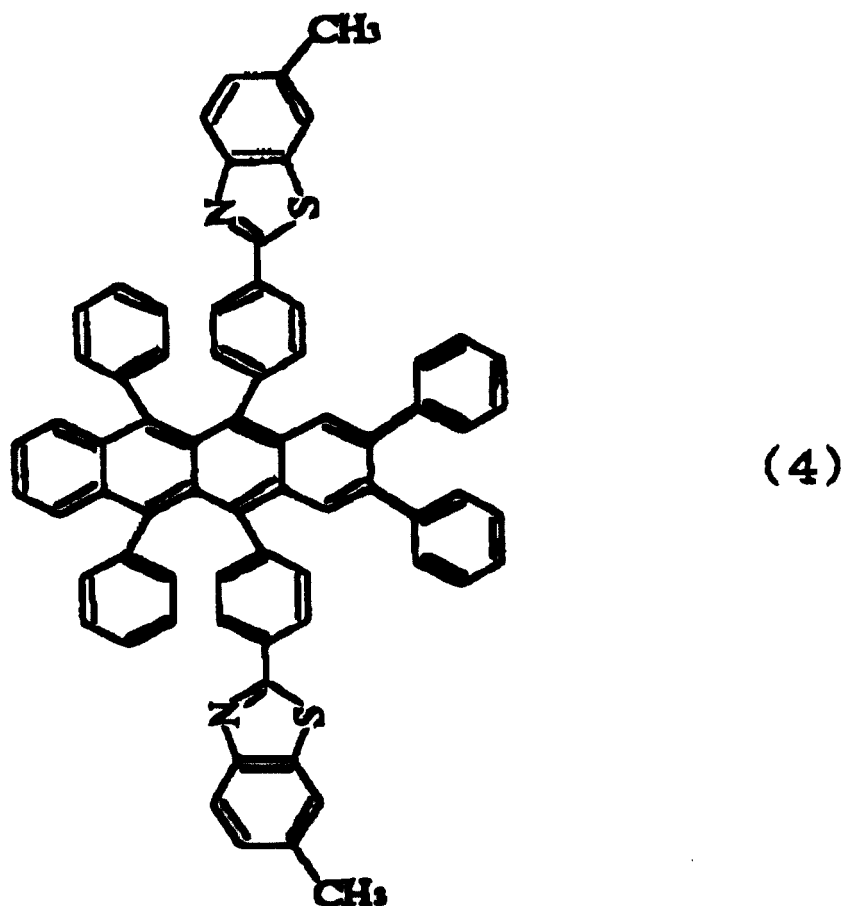
化学结构式 3



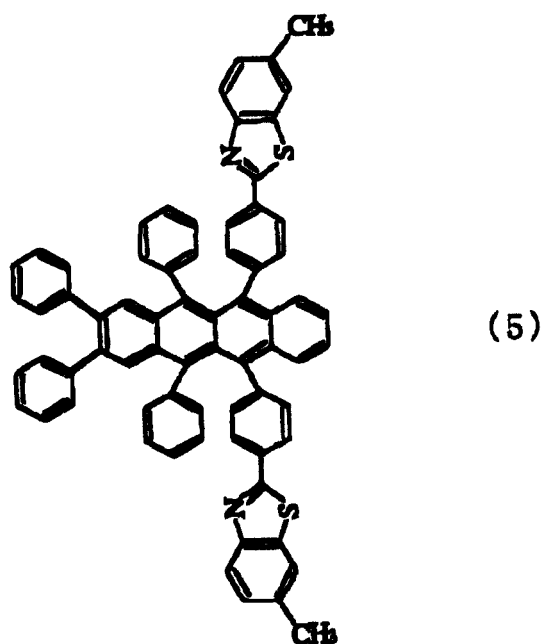
式中，R 表示氢、以  $-C_nH_{2n+1}$  (n 为 1~10 的整数) 表示的烷基、以  $-OC_nH_{2n+1}$  (n 为 1~10 的整数) 表示的烷氧基、以  $-N(C_nH_{2n+1})_2$  (n 为 1~10 的整数) 表示的二烷基胺基、氟、氯、溴、碘、氰基或苯基。

- 5 本发明的发光材料能发出红橙色光 (波长 590~600nm)，且寿命长，该发光材料具体可以举出以下式 (4) ~ (6) 所示的发光材料。

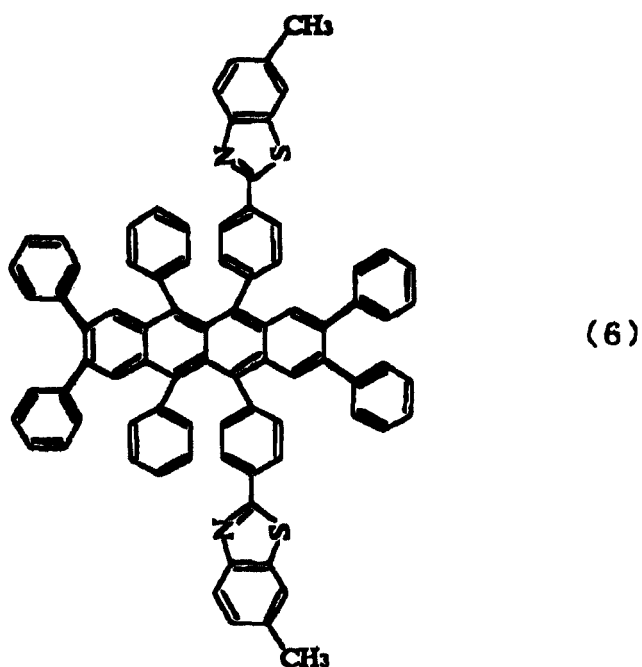
化学结构式 4



化学结构式 5



化学结构式 6



- 5 本发明的有机 EL 器件的特征在于, 具有包括上述本发明的发光材料的发光层。即, 是具有配置于一对电极之间的发光层的有机 EL 器件, 发光层为红橙色发光层, 发光材料包括上述本发明的发光材料。

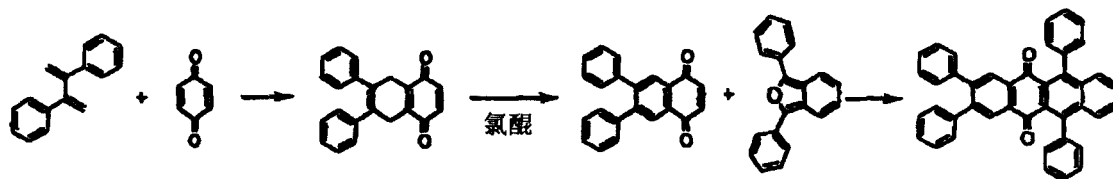
因发光层中含本发明的发光材料, 所以能得到发出红橙色光的寿

命长的有机 EL 器件。

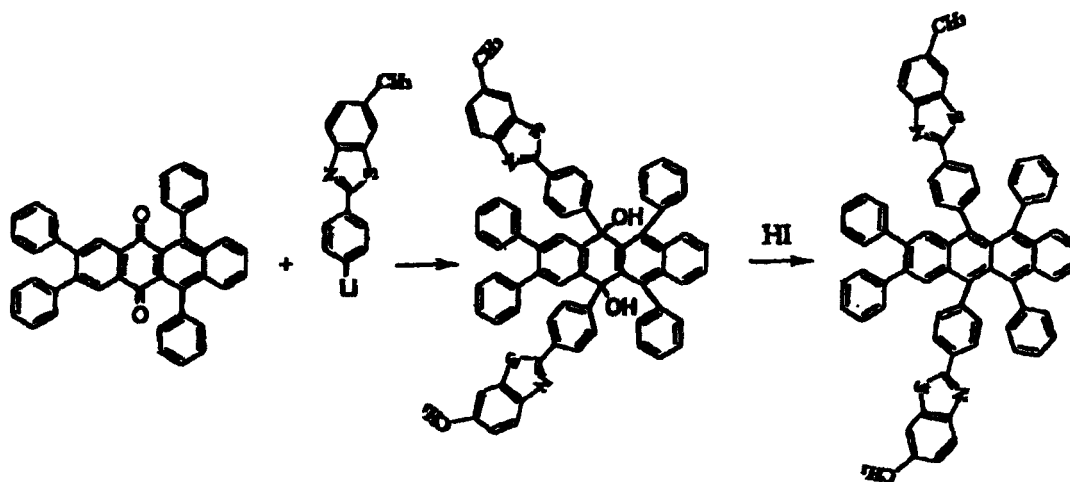
而另一方面，本发明的有机 EL 器件是除上述红橙色发光层之外，还具有绿色发光层和蓝色发光层的能显示全彩色的有机 EL 器件。

上述式 (4) 所示发光材料，可由下述化学式 7 和化学式 8 的反应式合成制得。

化学式 7

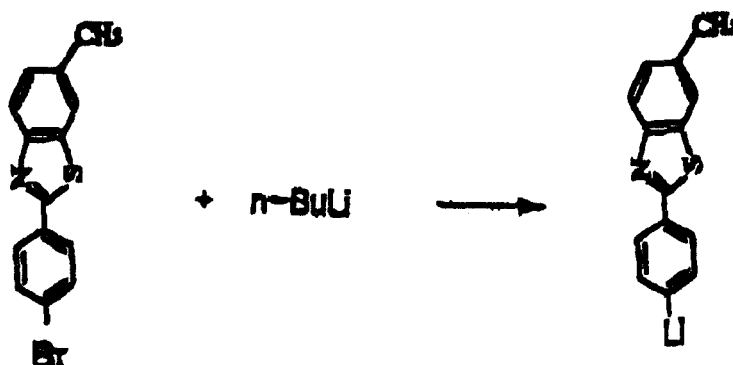


化学式 8



10 且上述化学式 8 所用锂化合物是由化学式 9 所述方法合成的。

化学式 9



由本发明制得的其它发光材料也可由与上述合成方法同样的方法制得。

### 发明效果

根据本发明，可得到发出红橙色光、且寿命长的发光材料。

- 5 通过本发明所得有机 EL 器件，能形成发出红橙色光、且寿命长的发光层。

### 附图说明

图 1 根据本发明的有机 EL 器件的一例的示意图

- 10 1 基板；2 空穴注入电极；3 空穴注入层；4 空穴传输层；5 发光层；6 电子传输层；7 电子注入电极。

### 具体实施方式

- 15 图 1 为根据本发明的有机 EL 器件的一例的示意图。如图 1 所示，基板 1 上形成有空穴注入电极 2。基板 1 可使用玻璃基板等透明基板，空穴注入电极 2 可使用氧化铟锡（ITO）等导电性氧化物薄膜。

空穴注入电极 2 上形成有空穴注入层 3 和空穴传输层 4。空穴传输层 4 上形成有发光层 5，发光层 5 通常含有基质材料和发光性掺杂剂。

- 20 发光层 5 上形成有电子传输层 6，电子传输层 6 上形成有电子注入电极 7。

由于发光层 5 中将本发明的发光材料用作发光材料，因此能形成本发明的有机 EL 器件，由于本发明的发光材料能发出红橙色光，因此能形成发出红橙色光的有机 EL 器件。

- 25 将作为发光层 5 的使用本发明发光材料的红橙色发光层、蓝色发光层和绿色发光层分别设在基板上，就能形成显示 RGB 等 3 色的全彩色显示的有机 EL 器件。

### 实施例

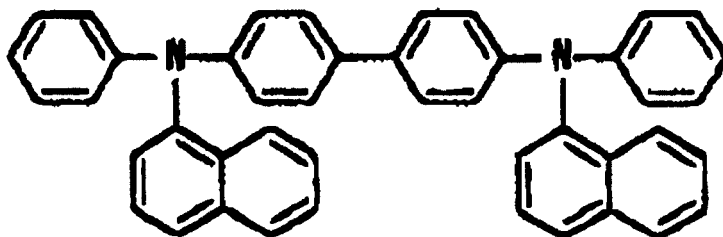
#### 实施例 1~9

- 30 使用表 1 所示材料形成空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极（电子注入电极）。表中括号内的数值为各层厚度（nm）。发光层所用化合物 1 为如上述式（4）所示本发明的发光材料，化

合物 2 为如上述式 (5) 所示本发明的发光材料, 化合物 3 为如上述式 (6) 所示本发明的发光材料。

空穴传输层和发光层所用 NPB 为 N,N'-二(并四苯-1-基)-N,N'-二苯联苯胺, 为具有下述结构的化合物。

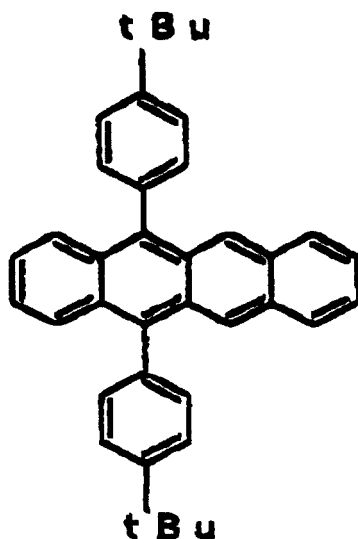
5 化学结构式 10



**NPB**

发光层所用的 tBuDPN 为 5,12-二(4-叔丁基苯基)并四苯, 为具有下述结构的化合物。

化学结构式 11

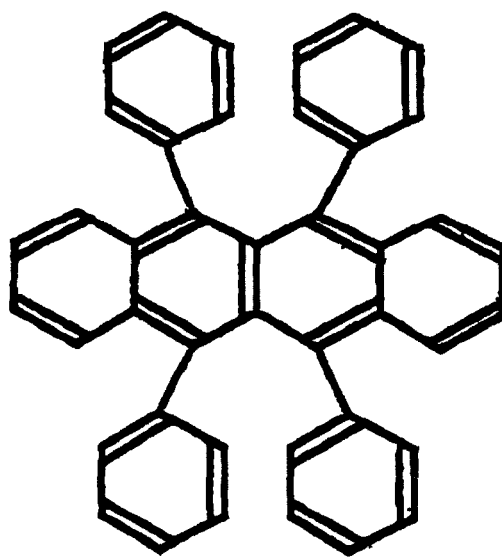


**tBuDPN**

10

而发光层所用红荧烯为具有下述结构的化合物。

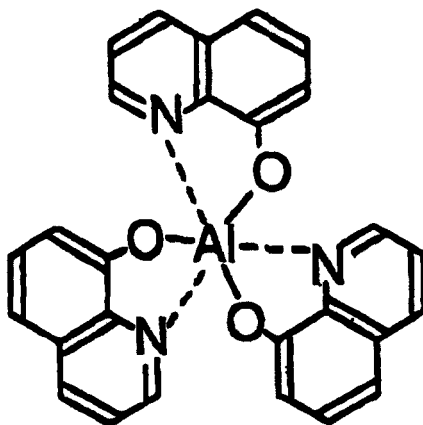
化学结构式 12



红荧烯

电子传输层所用 Alq 为三(8-羟基喹啉)铝，是具有下述结构的化合物。

5 化学结构式 13



Alq

阴极（电子注入电极）由 LiF 和 Al 层积形成。

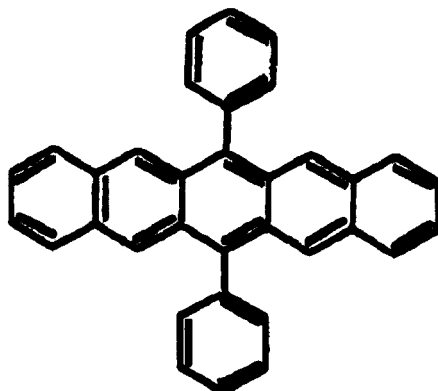
发光层以 NPB 为基质材料，而以化合物 1~3 为发光性掺杂剂。而 tBuDPN 和红荧烯用作辅助掺杂剂。发光层中的“%”指“重量%”。

10 在表 1 所示实施例 1~9 中，各层由真空蒸镀法形成。

如表 2 所示, 在比较例 1 中, 发光性掺杂剂使用二苯基并五苯, 在比较例 2 中, 将化合物 4 用作发光性添加剂, tBuDPN 用作辅助掺杂剂。

二苯基并五苯具有下述结构式

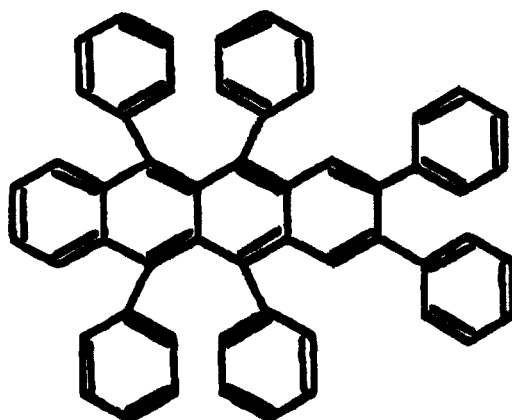
5 化学结构式 14



二苯基并五苯

化合物 4 具有下述结构式

化学结构式 15



化合物4

10 发光特性评价

对表 1 和表 2 所示实施例 1~9 和比较例 1~2 的有机 EL 器件进行了发光特性的评价, 评价结果如表 1 和表 2 所示。寿命以从  $1500\text{cd/m}^2$  变为  $750\text{cd/m}^2$  的半衰期表示。

表 1

实施例	空穴注入层	空穴传输层	发光层	电子传输层	阴极		效率	电压	发光颜色	寿命 (半衰期)
							lm/A	V		1000cd/m <sup>2</sup>
1	CFx	NPB(150)	NPB+3%化合物1(30)	Alq(30)	LiF(1)	Al(250)	4.1cd/A	7.0V	红橙色	1500hr
2	CFx	NPB(150)	NPB+3%化合物2(30)	Alq(30)	LiF(1)	Al(250)	4.3cd/A	7.3V	红橙色	1600hr
3	CFx	NPB(150)	NPB+3%化合物3(30)	Alq(30)	LiF(1)	Al(250)	3.8cd/A	7.4V	红橙色	1400hr
4	CFx	NPB(150)	NPB+3%化合物1 +20%1,6nPPV(30)	Alq(30)	LiF(1)	Al(250)	5.8cd/A	6.8V	红橙色	1800hr
5	CFx	NPB(150)	NPB+3%化合物2 +20%1,6nPPV(30)	Alq(30)	LiF(1)	Al(250)	5.7cd/A	6.7V	红橙色	1900hr
6	CFx	NPB(150)	NPB+3%化合物3 +20%1,6nPPV(30)	Alq(30)	LiF(1)	Al(250)	4.6cd/A	6.8V	红橙色	1700hr
7	CFx	NPB(150)	NPB+3%化合物1 +30%1,6nPPV(30)	Alq(30)	LiF(1)	Al(250)	6.3cd/A	6.5V	红橙色	2100hr
8	CFx	NPB(150)	NPB+3%化合物2 +30%1,6nPPV(30)	Alq(30)	LiF(1)	Al(250)	6.4cd/A	6.5V	红橙色	2250hr
9	CFx	NPB(150)	NPB+3%化合物3 +30%1,6nPPV(30)	Alq(30)	LiF(1)	Al(250)	5.0cd/A	6.6V	红橙色	1900hr

表 2

比较例	空穴注入层	空穴传输层	发光层	电子传输层	阴极		效率	电压	发光颜色	寿命 (半衰期)
							lm/A	V		1000cd/m <sup>2</sup>
1	CFx	NPB(150)	NPB+2%二苯基并五苯(30)	Alq(30)	LiF(1)	Al(250)	0.9cd/A	8.0V	红橙色	550hr
2	CFx	NPB(150)	NPB+3%化合物4 +20%1,6nPPV(30)	Alq(30)	LiF(1)	Al(250)	3.6cd/A	7.5V	红橙色	1000hr

5 由表 1 所示结果可知，使用根据本发明的发光材料的发光层能发出红橙色光。且将表 1 和表 2 比较后可知，通过使用根据本发明的发光材料，能得到发光效率高、且寿命长的有机 EL 器件。

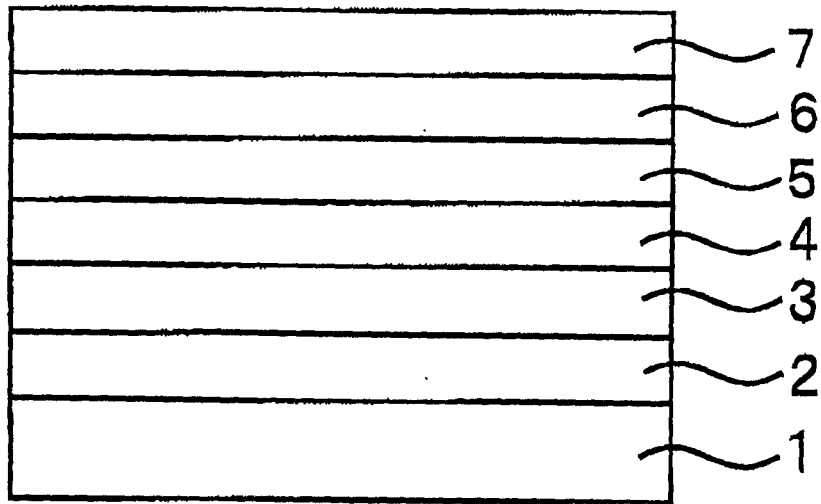


图 1

专利名称(译)	发光材料以及有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN1616591A</a>	公开(公告)日	2005-05-18
申请号	CN200410081037.8	申请日	2004-09-30
[标]申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三洋电机株式会社		
[标]发明人	浜田祐次		
发明人	浜田祐次		
IPC分类号	H01L51/50 C07D277/66 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/14 H05B33/20		
CPC分类号	C09K11/06 C07D277/66 C09K2211/1011 H01L51/0054 H01L51/0059 H01L51/0069 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/5036 H05B33/14		
优先权	2003342603 2003-09-30 JP		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及可发出红橙色光的寿命长的发光材料和使用该材料得到的有机电致发光器件。发光材料具有如下式(1)所示结构，化学结构式1，式中，R11~R15、R21~R25、R31~R35和R41~R45彼此相同或互不相同，表示氢，以 - C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>表示的烷基，以 - OC<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>表示的烷氧基，以 - N(C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>)<sub>2</sub>表示的二烷基胺基、氟、氯、溴、碘、氰基，其中，n为1~10的整数，或杂环基，Ar1~Ar4彼此相同或互不相同，表示芳香族取代基。

