



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107039592 B

(45)授权公告日 2019.05.10

(21)申请号 201611040774.2

(22)申请日 2010.08.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107039592 A

(43)申请公布日 2017.08.11

(30)优先权数据

2010-009611 2010.01.20 JP

2010-009610 2010.01.20 JP

(62)分案原申请数据

201010255806.7 2010.08.16

(73)专利权人 株式会社日立制作所

地址 日本东京

(72)发明人 佐久间广贵 荒谷介和 佐佐木洋

(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 李英

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

(56)对比文件

JP 特开平9-63770 A,1997.03.07,

US 2005/0046337 A1,2005.03.03,

CN 101043069 A,2007.09.26,

Wenfa Xie,etal.High-efficiency electrophosphorescent white organic light-emitting devices with a double-doped emissive layer.《Semiconductor Science and Technology》.2005,第20卷第326-329页.

审查员 丁瑞平

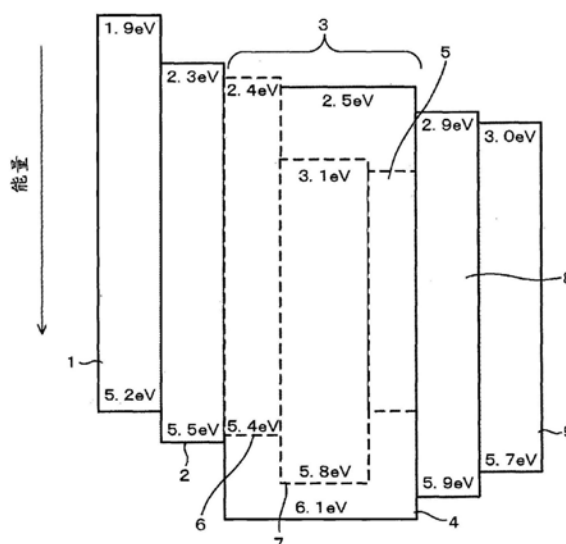
权利要求书1页 说明书17页 附图2页

(54)发明名称

有机发光层材料及其涂布液、有机发光元件以及光源装置

(57)摘要

本发明涉及有机发光层材料及其涂布液、有机发光元件以及光源装置。提供容易既能容易控制掺杂剂量又能获得白色发光的有机发光元件。该有机发光元件具有第一电极(12)、第二电极(11)、以及配置在第一电极和第二电极之间的发光层(3),上述发光层含有主体材料、红色掺杂剂和蓝色掺杂剂,上述红色掺杂剂在上述发光层内具有浓度梯度或者用于在上述第一电极附近局部存在的第一取代基。



1. 有机发光元件, 具有第一电极、第二电极、以及配置在上述第一电极和上述第二电极之间的发光层, 其特征在于,

上述发光层含有主体材料、红色掺杂剂和蓝色掺杂剂,

上述主体材料的激发能量比上述蓝色掺杂剂的激发能量大,

上述红色掺杂剂具有用于向上述第一电极侧移动的第一取代基。

2. 权利要求1所述的有机发光元件, 其中,

上述第一取代基为选自氟代烷基、全氟烷基、烷基、全氟聚醚基和甲硅烷氧基中的1个以上的取代基, 上述烷基中的C的个数为10个以上。

3. 权利要求1或2所述的有机发光元件, 其中,

上述红色掺杂剂为由下述 (化1) 表示的铱配合物:



式中, X1表示含有N的芳香族杂环; X2表示芳香族烃环或者芳香族杂环; Y1和Y2表示氟代烷基、全氟烷基、烷基、全氟聚醚基或者甲硅烷氧基, 上述烷基中的C的个数为10个以上。

4. 权利要求1或2所述的有机发光元件, 其中,

上述发光层含有绿色掺杂剂,

上述绿色掺杂剂具有用于向上述第二电极拉近的第二取代基。

5. 权利要求4所述的有机发光元件, 其中,

上述第二取代基为选自羟基(—OH)、巯基(—SH)、羧基(—COOH)、磺基(—SO₃H)、I、Br、Cl、F、SCN、CN、NH₂、NO₂和联吡啶基中的1个以上的取代基。

6. 权利要求4所述的有机发光元件, 其中,

在上述第二电极与上述发光层之间配置有空穴输送层,

上述第二取代基为选自苯基氨基、噁唑基、咪唑基和腈基中的1个以上的取代基。

7. 权利要求4所述的有机发光元件, 其中,

上述蓝色掺杂剂的最低空轨道能量的绝对值大于上述绿色掺杂剂的最低空轨道能量的绝对值。

8. 权利要求1或2所述的有机发光元件, 其中,

上述发光层是采用涂布法来形成的。

9. 发光层形成用涂液, 用于权利要求1~3中任一项所述的有机发光元件, 其中,

发光层形成用涂液含有溶剂、主体材料、红色掺杂剂和蓝色掺杂剂。

10. 发光层形成用涂液, 用于权利要求4~7中任一项所述的有机发光元件, 其中,

发光层形成用涂液含有溶剂、主体材料、红色掺杂剂、蓝色掺杂剂和绿色掺杂剂。

有机发光层材料及其涂布液、有机发光元件以及光源装置

[0001] 本申请为申请号为201010255806.7、申请日为2010年8月16日、申请名称为“有机发光层材料、使用有机发光层材料的有机发光层形成用涂布液、使用有机发光层形成用涂布液的有机发光元件以及使用有机发光元件的光源装置”的分案申请。

【技术领域】

[0002] 本发明涉及有机发光层材料、使用有机发光层材料的有机发光层形成用涂布液、使用有机发光层形成用涂布液的有机发光元件以及使用有机发光元件的光源装置。

【背景技术】

[0003] 有机LED的制造方法大体上分为真空蒸镀法和涂布法。其中，涂布法具有大面积成膜容易、材料的利用效率高等优点。为了采用涂布法，必须减少有机LED的层数，要求发光层成为单层。

[0004] 迄今为止，作为具有单层发光层的有机白色发光元件，专利文献1报导了一种单层型白色发光有机EL元件，它是一种在电极之间至少插入包含含有(a)聚合物和(b)发光中心形成化合物的组合物的单层发光层的有机EL元件，其特征在于，在上述组合中平衡良好地包含电子输送性的材料和空穴输送性的材料，上述聚合物本身的发光色呈现蓝色或者是波长比蓝色短的颜色，上述发光中心形成化合物的两种以上，以分子分散状态存在于上述聚合物中，各个发光中心形成化合物各自单独地发光，通过将上述两种以上发光中心形成化合物组合使用，可以使得，作为有机EL元件全体的发色光可见白色光。

[0005] 近年来，有机发光元件作为新一代平面型光源受到人们的重视。该有机发光元件具有自发光、广视角、高速应答特性、色调效果好等优良的特性。作为有机发光元件的一例，其构成是在玻璃基板上形成ITO等的透明电极、包含空穴输送层、发光层、电子输送层等的有机层、以及低功函数的反射电极。发出的光透过电极而从基板侧背面射出。

[0006] 作为有机发光元件的制造方法，可采用真空蒸镀法或喷墨法、印刷法等。真空蒸镀法中，是将有机材料在真空中加热蒸发，从而在基板上成膜。由于能够通过蒸镀速度来控制膜厚、浓度等并且能够容易形成叠层结构，因此可以简便地形成具有所需结构的有机发光元件。然而，材料的利用效率低和基板尺寸难以增大等，这些都是存在的课题。喷墨法和印刷法等湿式法在形成叠层结构时，由于必须控制下部材料的溶解性，因此，在叠层结构的形成方面具有难点，但是材料的利用效率高，也容易大面积化，因此可以期待作为低成本的制造方法。

[0007] 为了将有机发光元件用作光源，必须是白色发光。为了实现优良色调效果的白色发光，必须是按照红、蓝、绿3色发光的有机白色发光元件。

[0008] 作为采用湿式法制作有机白色发光元件的方法，公开了在发光层中混合进发出红、蓝、绿的发光掺杂剂的方法。例如，专利文献1公开的方法是，使用聚乙烯基吡唑作为发光层的主体材料，使红、蓝、绿的掺杂剂以低浓度(0.01~5摩尔%)分散于其中，由此实现白色发光。

[0009] 【先有技术文献】

[0010] 【专利文献】

[0011] 【专利文献1】特开平9—63770号公报

【发明内容】

[0012] 【发明所要解决的课题】

[0013] 以往的有机发光元件中,红色掺杂剂、绿色掺杂剂和蓝色掺杂剂 没有相分离,这样虽然容易控制掺杂剂量,但却难以获得白色发光,这是存在的问题。

[0014] 本发明的目的在于,提供容易控制掺杂剂量的有机发光层材料、使用有机发光层材料的有机发光层形成用涂布液、使用有机发光层形成用涂布液的有机发光元件以及使用有机发光元件的光源装置。

[0015] 另外,按照以往的涂布法制作的有机发光元件中,绿色掺杂剂浓度为0.02摩尔%,红色掺杂剂浓度为0.02摩尔%和0.015摩尔%,非常低,难以控制掺杂剂浓度,这是存在的问题。

[0016] 本发明的目的在于,提供能够简便地进行白色发光的有机发光层材料、使用有机发光层材料的有机发光层形成用涂布液、使用有机发光层形成用涂布液的有机发光元件以及使用有机发光元件的光源装置。

[0017] 【用于解决课题的手段】

[0018] 为了解决上述课题,本发明的有机发光元件具有第一电极、第二电极、以及配置在第一电极和第二电极之间的发光层,其特征在于,发光层含有主体材料、红色掺杂剂和蓝色掺杂剂,其中,红色掺杂剂具有用于向上述第一电极侧移动的第一取代基。

[0019] 另外,本发明是用于上述有机发光元件的发光层形成用涂液,其特征在于,发光层形成用涂液含有溶剂、主体材料、红色掺杂剂和蓝色掺杂剂。

[0020] 还有,本发明是用于上述有机发光元件的发光层形成用材料,其特征在于,发光层形成用材料含有主体材料、红色掺杂剂、蓝色掺杂剂和绿色掺杂剂。

[0021] 另外,为了解决上述课题,本发明是有机发光元件,具有第一电极、第二电极、以及配置在第一电极和第二电极之间的发光层,其特征在于,发光层含有主体材料、红色掺杂剂和绿色掺杂剂,其中,红色掺杂剂在上述发光层内具有浓度梯度。

[0022] 再有,本发明是用于上述有机发光元件的发光层形成用涂液,其特征在于,发光层形成用涂液含有溶剂、主体材料、红色掺杂剂和绿色掺杂剂。

[0023] 另外,本发明是用于上述有机发光元件的发光层形成用材料,其特征在于,发光层形成用材料含有主体材料、红色掺杂剂、蓝色掺杂剂和绿色掺杂剂。

[0024] 另外,本发明是光源装置,其特征在于具备上述有机发光元件。

[0025] 【发明的效果】

[0026] 根据本发明,可以提供既容易控制掺杂剂量又能获得白色发光的有机发光层材料、使用有机发光层材料的有机发光层形成用涂布液、使用有机发光层形成用涂布液的有机发光元件以及使用有机发光元件的光源装置。上述以外的课题、构成和效果可通过以下的实施方案的说明来了解。

[0027] 根据本发明,可以提供能够简便地获得白色发光的有机发光层材料、使用有机发

光层材料的有机发光层形成用涂布液、使用有机发光层形成用涂布液的有机发光元件以及使用有机发光元件的光源装置。

【附图说明】

[0028] 图1为白色发光元件中的各材料的能量图。

[0029] 图2为本发明中有机发光元件的一个实施方案中的截面图。

[0030] 图3为本发明的白色发光元件的一个实施方案的截面图。

[0031] 图4为实施例1的白色发光元件的能量图。

[0032] 【符号说明】

[0033] 1 空穴注入层

[0034] 2 空穴输送层

[0035] 3 发光层

[0036] 4 主体材料

[0037] 5 红色掺杂剂材料

[0038] 6 绿色掺杂剂材料

[0039] 7 蓝色掺杂剂材料

[0040] 8 电子输送层

[0041] 9 电子注入层

[0042] 10 基板

[0043] 11 下部电极

[0044] 12 上部电极

[0045] 13 有机层

【具体实施方式】

[0046] 以下利用附图等详细地说明本发明。

[0047] 按照以往的涂布法制作的有机发光元件中,绿色掺杂剂浓度为 0.02摩尔%,红色掺杂剂浓度为0.02摩尔%和0.015摩尔%,非常低,掺杂剂浓度变得难以控制。另外,由于各掺杂剂间的能量移动、发光区域中的载体(キャリア)封入不充分等原因,得不到充分的发光效率。

[0048] 另外,以往的方法中,具有发光效率低、掺杂剂量难以控制等课题。其原因是掺杂剂之间的能量移动。发光掺杂剂的激发能量按照蓝色掺杂剂、绿色掺杂剂、红色掺杂剂的顺序变小。因此,容易沿着从蓝色掺杂剂向绿色掺杂剂、从绿色掺杂剂向红色掺杂剂引起能量移动。如果形成在一个发光层中具有3色发光掺杂剂的结构,则3色的发光掺杂剂相互靠近地存在。因此,变得容易引起能量移动。在引起能量移动的状态下,容易向激发能量最小的红色掺杂剂移动,因此,蓝色发光变弱,得不到高效率的白色发光。因此,为了充分地引起蓝色发光,必须显著减少绿色掺杂剂的量和红色掺杂剂的量。

[0049] 因此,在本发明的一个实施例中所述的发光层,包括主体材料和在制膜时局部存在的具有取代基的掺杂剂。掺杂剂在制膜时局部存在于发光层表面或与下部层的界面附近。此处,局部存在于电极附近是指在该层中的浓度在固定的电极附近增高。因此,采用湿

式法形成的发光层实际上与3层叠层而成的发光层具有同等的功能。通过形成这种结构,可以使得在界面附近以外的区域中,不同发光色的发光掺杂剂相互间的距离变宽。即,难以引起掺杂剂之间的能量移动。因此,掺杂剂量的控制变得容易。因此,可以容易地形成白色发光元件。

[0050] 图2为本发明的一个实施方案中所述的有机白色发光元件的截面图。该有机白色发光元件具有作为第一电极的上部电极12、作为第二电极的下部电极11以及有机层13。从图2的下侧按照基板10、下部电极11、有机层13、上部电极12的顺序配置,图2的有机白色发光元件为从下部电极11侧取出发光层3发出的光的底部发射型。此处,下部电极11为作为阳极的透明电极,上部电极12为作为阴极的反射电极。有机层13可以是只含发光层3的单层结构,或者也可以是包含电子注入层9、电子输送层8、空穴输送层2和空穴注入层1中任何一层以上的多层结构。通过具备图1中用于有机发光元件中的驱动回路、箱体等,从而形成光源装置。

[0051] 发光层3含有主体成分和掺杂成分。掺杂成分包括红色掺杂剂、绿色掺杂剂和蓝色掺杂剂。发光层3的形成用材料包括主体成分、红色掺杂剂、绿色掺杂剂和蓝色掺杂剂。但是,如果要形成白色光,作为发光层3的形成用材料,即使只含有主体成分、红色掺杂剂和蓝色掺杂剂也是可以的。在发光层3内,各掺杂剂材料不均匀地存在于各区域,从而形成疑似的叠层结构。首先说明发光层的构成。

[0052] <相分离>

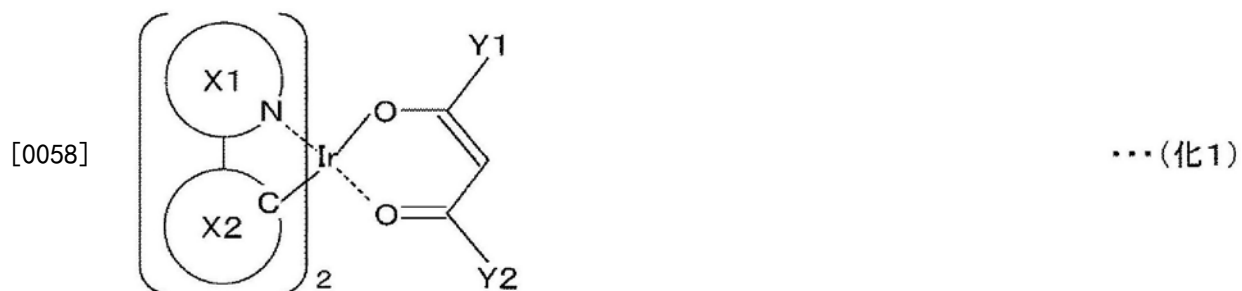
[0053] 为了在单层发光层中发出白色的光而将红色掺杂剂、绿色掺杂剂和蓝色掺杂剂混合的情况下,在周围存在不同颜色的掺杂剂。激发能量以某种概率向相邻的分子移动。例如,当绿色掺杂剂或者红色掺杂剂与蓝色掺杂剂相邻地存在时,激发能量就会从蓝色掺杂剂向绿色掺杂剂或者红色掺杂剂的低能量侧移动,从而难以发出白色的光。因此,通过在发光层内使各掺杂剂自发地发生相分离,从而使其不与低能量的掺杂剂相邻,这样,即使在涂布型白色发光元件中也可以高效率地发出白色的光。该情况下,即使掺杂剂浓度高也可以发出白色的光。本发明中,作为使其自发地相分离的方法,通过将适当的取代基加成到各发光掺杂剂中来实现。

[0054] <主体材料>

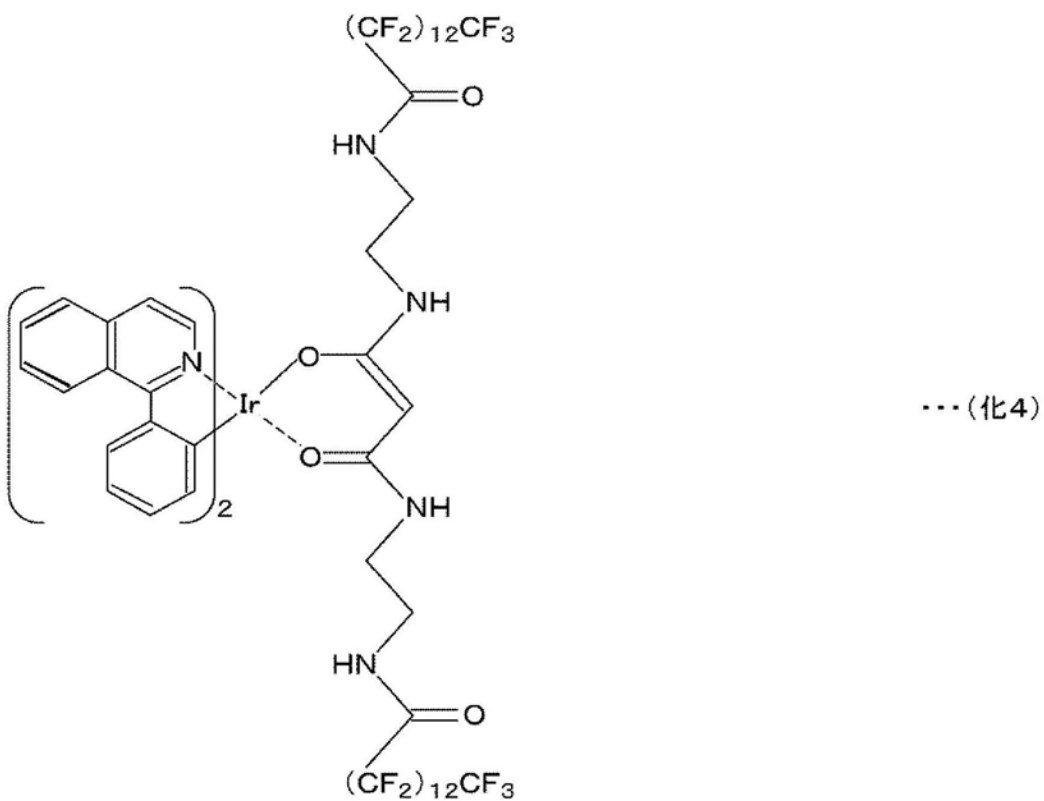
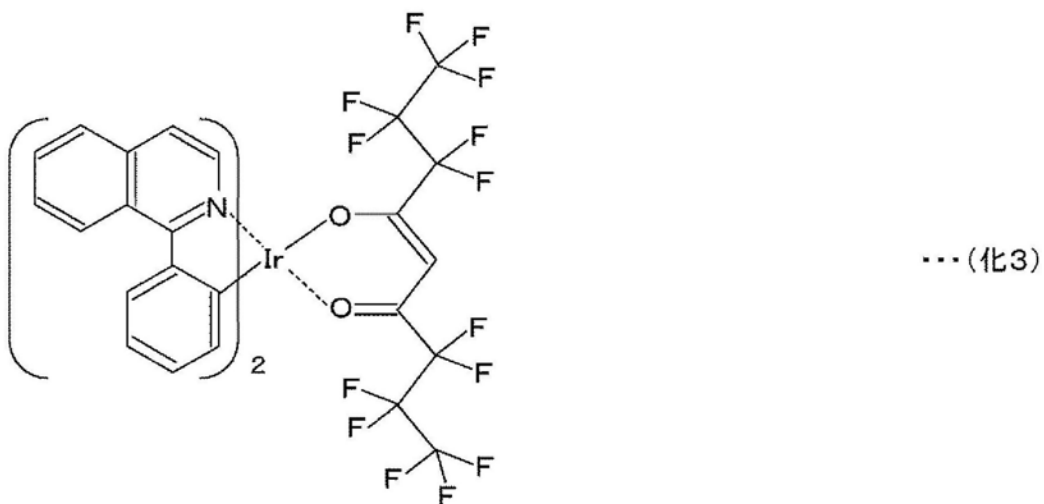
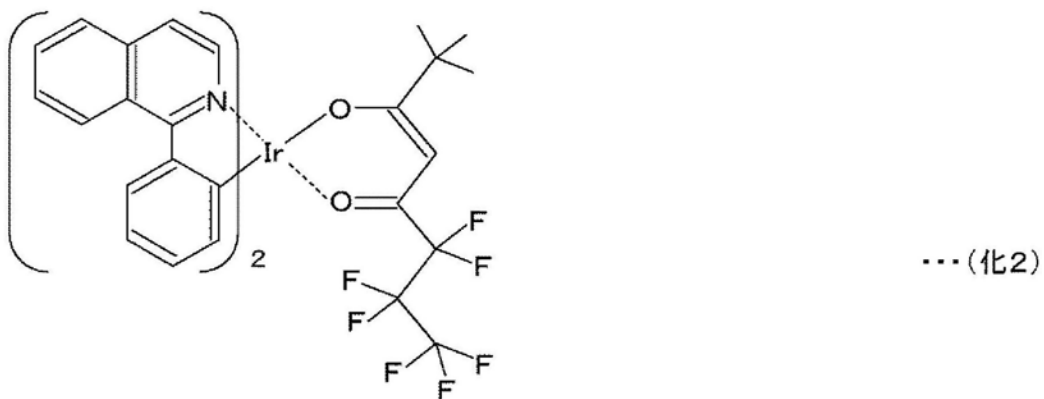
[0055] 作为主体材料104,优选使用咪唑衍生物、茚衍生物或者芳基硅烷衍生物等。为了获得高效率地发光,优选主体材料的激发能量比蓝色掺杂剂的激发能量充分大。予以说明,激发能量使用发光光谱来测定。

[0056] <红色掺杂剂>

[0057] 作为红色掺杂剂材料105的主骨架,可举出例如红荧烯、(E)-2-(2-(4-(二甲氨基)苯乙烯基)-6-甲基-4H-吡喃-4-亚基)丙二腈(DCM)及其衍生物、铱配合物(双(1-苯基异喹啉)(乙酰丙酮)铱(III)等)、钕配合物、铈配合物。其中,从发光特性方面考虑,更优选由(化1)表示的铱配合物,进一步优选具有乙酰丙酮部位的配合物。式中X1表示含有N的芳香族杂环,X2表示芳香族烃环或者芳香族杂环。



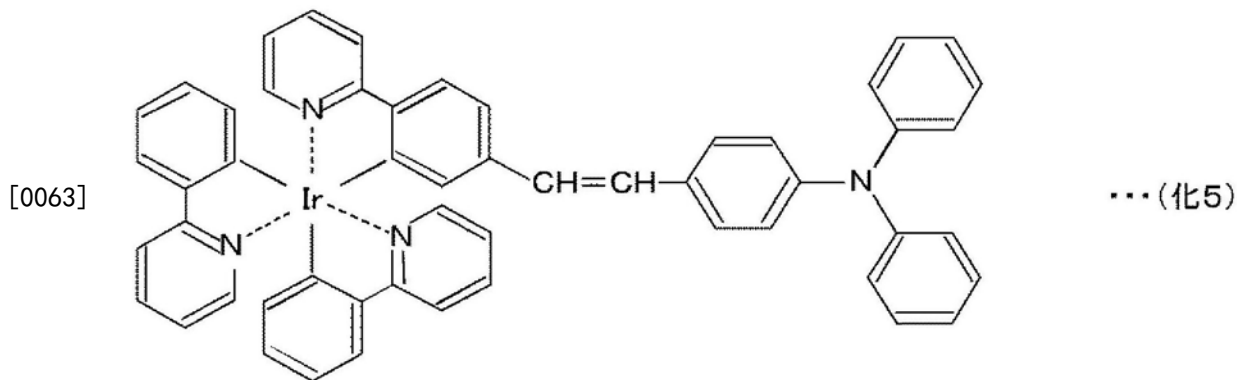
[0059] 作为由X1表示的芳香族杂环,可举出喹啉环、异喹啉环、吡啶环、喹喔啉环、噻唑环、嘧啶环、苯并噻唑环、噁唑环、苯并噁唑环、吲哚环、异吲哚环等。作为由X2表示的芳香族烃环或者芳香族杂环,可举出苯环、萘环、蒽环、噻吩环、苯并噻吩环、呋喃环、苯并呋喃环、茚环等。当上部电极为阴极、下部电极为阳极时,优选红色掺杂剂位于发光层上部(表面侧)。此处,红色掺杂剂具有用于向上部电极侧移动的第一取代基。由此,可以使红色掺杂剂不均匀地、局部存在于发光层3中的上部电极侧。作为在成膜时用于使其向膜表面移动的加成到乙酰丙酮部位上的第一取代基Y1或者Y2,可举出例如氟代烷基、全氟烷基、烷基(其中,C的个数为10以上)、全氟聚醚基、甲硅烷氧基(—Si—O—Si—)。红色掺杂剂材料5可以具有这些取代基中的一种,也可以具有多个种类。这些基团可以象(化2)和(化3)那样直接引入主骨架,也可以象(化4)那样借助酰胺键或酯键等引入。



[0061] <绿色掺杂剂>

[0062] 作为绿色掺杂剂材料106的主骨架,可举出例如香豆素及其衍生物、铈配合物(三

(2-苯基吡啶)铱(III):以下记做Ir(ppy)₃,等)。当上部电极为阴极、下部电极为阳极时,优选绿色掺杂剂处于发光层下部。此处,绿色掺杂剂具有用于向下部电极或者空穴输送层拉近的第二取代基。在成膜时用于向底层拉近的第二取代基根据底层的种类而不同。当底层为空穴输送层时,可举出引入与空穴输送层相同结构的、例如苯基氨基、噁唑基、咪唑基、脒基。绿色掺杂剂材料6可以具有这些取代基中的一种,也可以具有多个种类。另外,当底层为由ITO或金属构成的电极时,可举出例如羟基(—OH)、巯基(—SH)、羧基(—COOH)、磺基(—SO₃H)、I、Br、Cl、F、SCN、CN、NH₂、NO₂、联吡啶基。绿色掺杂剂材料6可以具有这些取代基中的一种,也可以具有多个种类。这些基团可以象(化5)那样直接引入到主骨架中,也可以根据分子的大小借助烷基链等来引入。



[0064] <蓝色掺杂剂>

[0065] 作为蓝色掺杂剂材料7的主骨架,可举出例如茈、铱配合物(双(3,5-二氟-2-(2-吡啶基)苯基)-(2-羧基吡啶基)铱(III)):FIrpic等)。对于蓝色掺杂剂,不必特意地加成取代基,但为了更积极地进行相分离,也可以引入与底层的亲合性差的结构。

[0066] <载体的封入>

[0067] 现在考虑红色掺杂剂材料5、绿色掺杂剂材料6和蓝色掺杂剂材料7自发地发生相分离,形成图1所示的疑似的叠层结构的情况。根据各掺杂剂的最高被占轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)能量来考虑载体传导,从阳极侧开始,使各掺杂剂的配置为绿/蓝/红。HOMO能量采用光电子分光法来测定。另外,LUMO能量可根据吸收光谱求出HOMO-LUMO的能量差来计算的方法或是采用逆光电子分光法直接测定的方法来测定。当主体材料的HOMO与LUMO的能量差大、并且各掺杂剂的HOMO和LUMO在它们之间的位置为适当的掺杂剂浓度时,载体传导通过在各掺杂剂的能级之间的跃迁来进行。当蓝色掺杂剂材料7的LUMO能量的绝对值足够大于绿色掺杂剂材料6的LUMO能量的绝对值时,能够在蓝色掺杂剂材料7的LUMO上搬运的电子,向绿色掺杂剂材料6的LUMO跃迁的概率降低,因此被封入到蓝色掺杂剂中。另外,当蓝色掺杂剂材料7与绿色掺杂剂材料6的HOMO能量差比较小时,能够在绿色掺杂剂材料6的HOMO上搬运的空穴,可以通过向蓝色掺杂剂材料7的HOMO跃迁来搬运。其结果,能够搬运的载体(电子·空穴)在蓝色掺杂剂材料7上再结合,要么直接发出蓝色的光,或是由于激发能量向绿色掺杂剂材料6移动而发出绿色的光。另一方面,在红色掺杂剂材料5与电子注入层9之间,空穴可能被封入,电子被注入,通过再结合,获得红色的发光。另外,即使在来自蓝色掺杂剂材料7或者绿色掺杂剂材料6的激发能量发生移动的情况下,也可以获得红色的发光。

[0068] 这样,本发明中,由于可以将载体封入在各掺杂剂的附近,因此,可以提高各色的发光效率,其结果,可以实现高效率的白色发光元件。

[0069] 以下对其他重要要素进行说明。其中,至于上述那样的空穴注入层1、空穴输送层2、电子输送层8、电子注入层9,即便是没有的结构,也没有关系。

[0070] 作为空穴注入层1,优选PEDOT(聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)): PSS(聚苯乙烯磺酸酯)等导电性高分子。此外,也可以使用聚吡咯系或三苯胺系的聚合物材料。另外,也可以使用那些通常与低分子材料组合使用的、酞菁类化合物或星形(starburst)胺系化合物。

[0071] 作为空穴输送层2,可以使用星形胺系化合物或茈萜生物、腈衍生物、噻吩衍生物等。另外,不限制于这些材料,也可以将这些材料2种以上合并使用。

[0072] 电子输送层8为向发光层3供给电子的层。作为该电子输送层8的材料,可以使用例如,双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(苯基苯酚)铝(以下简称为BA1q)、三(8-羟基喹啉)铝(以下简称为Alq3)、噻二唑衍生物、三唑衍生物、富勒烯衍生物、菲咯啉衍生物、喹啉衍生物等。

[0073] 另外,电子注入层9用于提高阴极向电子输送层的电子注入效率。具体地说,优选氟化锂、氟化镁、氟化钙、氟化锶、氟化钡、氧化镁、氧化铝。另外,当然,不限于这些材料,而且,也可以将这些材料2种以上合并使用。

[0074] 作为用于下部电极11的阳极材料,只要是具有透明性和高的功函数的材料就可以使用,可以使用ITO、IZO等导电性氧化物、或薄的Ag等功函数大的金属。电极图案的形成,一般来说可以在玻璃等基板上使用光刻法等来进行。

[0075] 上部电极12中使用的阴极材料是用于将发光层3发出的光反射的反射电极,具体地说,优选使用LiF与Al的叠层体或Mg:Ag合金等。另外,不限于这些材料,也可以使用例如Cs化合物、Ba化合物、Ca化合物等来代替LiF。

[0076] 涂液是通过将主体材料、红色掺杂剂、绿色掺杂剂和蓝色掺杂剂溶解于适当的溶剂中而形成的溶液。当不存在绿色掺杂剂时,涂液含有溶剂、主体材料、红色掺杂剂和蓝色掺杂剂。此处所用的溶剂,只要是例如甲苯等芳香族烃系溶剂、四氢呋喃等醚系溶剂、醇类、氟系溶剂等能够溶解各材料的溶剂即可。另外,也可以是由用于调整各材料的溶解度和干燥速度的上述多种溶剂混合而成的混合溶剂。例如,准备沸点不同的溶剂2种(第一溶剂和第二溶剂),使其中高沸点的第二溶剂对于红色掺杂剂为贫溶剂,这样就能促进红色掺杂剂向膜表面的移动。溶剂的溶解度采用液相色谱法来测定。

[0077] 作为用于使发光层成膜的涂布法,可举出旋转涂布法、流延法、浸涂法、喷涂法、丝网印刷法、喷墨印刷法等。采用这些方法中的一种方法,形成发光层。

[0078] 虽然以上举例说明了底部发射型的元件的结构,但如果上部电极为阴极、下部电极为阳极,则也可以是上部电极为透明电极的顶部发射型的元件结构。

[0079] 以下示出具体的实施例,更详细地说明本发明的内容。以下的实施例示出本发明内容的具体例,但本发明不限于这些实施例,在本说明书中公开的技术构思的范围内,本领域技术人员可以进行各种变更和修正。

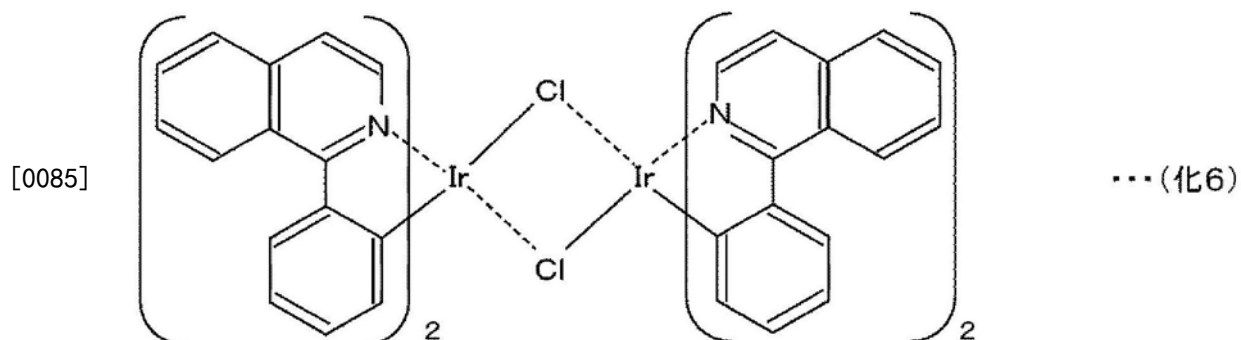
[0080] (实施例1)

[0081] <例示化合物1的合成>

[0082] 为了制作本发明中所述的属于第一实施例的白色发光元件,首先 合成作为本发明的主要构成部分的结构式(1)所示的红色掺杂剂材料。

[0083] ((化6)的合成)

[0084] 作为(化2)和(化3)的合成中必要的中间体的(化6)按照下述顺序来合成。



[0086] 向200ml的3口烧瓶中加入苯基异喹啉0.718g的乙氧基乙醇30ml 溶液和氯化铱0.418g的水10ml溶液,混合。然后在氮气氛中、在120℃ 回流10小时,然后冷却至室温。将溶液蒸发干固,将得到的固体成分 用醇洗涤,获得(化6)。

[0087] ((化2)的合成)

[0088] (化2)按照以下的顺序来合成。

[0089] 向200ml的3口烧瓶中加入中间体A 0.959g、2,2-二甲基- 6,6,7,7,8,8,8-七氟-3,5-辛二酮0.512g、碳酸钠0.25g、乙氧基 乙醇30ml,在氮气氛中、在115℃回流10h,然后冷却至室温。将溶液蒸发干固,将得到的固体成分用水和己烷洗涤。将乙酸乙酯/己烷混合溶剂作为流动相,用硅胶柱色谱精制,获得(化2)。用质谱分析 装置测定(化2)的分子量为897。

[0090] 将(化2)溶解于二氯甲烷中,用荧光光谱进行评价,显示出峰 波长为617nm的红色发光。

[0091] 使用(化2)和作为主体成分的mCP,采用旋转涂布法在石英基板上形成混合膜。使用THF作为溶剂,使固体成分的浓度为1wt.%,使 例示化合物1相对于mCP为10wt.%.测定得到的涂布膜对水的接触 角为92.1°。接触角测定采用 $\theta/2$ 法、接线法或者曲线拟合法来进行。作为参照试样而同时制作的、mCP和(化2)的单独膜的接触角分别为 80.6°、96.7°。根据接触角相对于混合比的变化量大,因此可以认为,(化2)不是均匀分散在mCP中,而是更多地分布在表面。

[0092] ((化3)的合成)

[0093] (化3)按照以下的顺序来合成。

[0094] 向200ml的3口烧瓶中加入(化6)0.959g、1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,9,9,9-十四氟-4,6-壬二酮0.706g、碳酸 钠0.25g、丁氧基乙醇30ml,在氮气氛中、在150℃回流20小时,然后冷却至室温。将溶液蒸发干固,将得到的固体成分溶解于二氯甲烷 中,过滤后,将滤液用二氯甲烷/水进行分液,洗涤,取出二氯甲烷溶液,使其蒸发干固。将得到的固体成分用己烷洗涤,然后将二氯甲烷 作为流动相,用氧化铝柱色谱精制,获得(化3)。

[0095] <有机发光元件的制作>

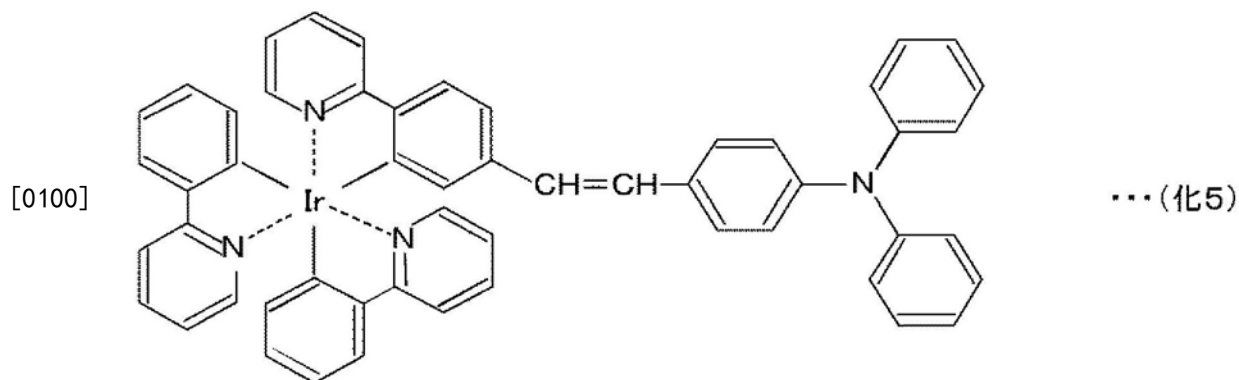
[0096] 作为本发明的第一实施例,制作图2所示结构的白色发光元件。采用旋转涂布法形成ITO电极作为下部电极并形成PEDOT作为空穴注入层。作为空穴输送层,使用聚合物类

的材料。有机发光层中,使用 mCP (1,3-双(咔唑-9-基)苯)作为主体材料,使用铱配合物(双(3,5-二氟-2-(2-吡啶基)苯基)-(2-羧基吡啶基)铱(III))作为蓝色掺杂剂,使用上述合成的(化2)作为红色掺杂剂。使各材料的重量比成为100:5:1。将这些主体材料、蓝色掺杂剂材料和红色掺杂剂材料溶解于THF中,形成涂液。涂液的固体成分浓度设定为1wt. %。涂液中红色掺杂剂相对于固体成分的浓度为0.46摩尔%。红色掺杂剂的浓度用液相色谱测定。使用该涂液,采用旋转涂布法形成有机发光层。接着,采用真空蒸镀法形成BA1q和Alq3的层作为电子输送层。其次,形成LiF与Al的叠层体作为上部电极,从而形成目标的有机发光元件。

[0097] 对形成的有机发光元件施加电压,并用EL光谱来确认红色掺杂剂和蓝色掺杂剂双方发出的光,可以确认是白光。另一方面,当使用不含氟代烷基的材料作为红色掺杂剂,在相同条件下制作有机发光元件时,确认蓝色发光的强度降低,红色发光的强度增加。

[0098] (实施例2)

[0099] 以下描述第2实施例。作为用于形成发光层的涂液,以mCP作为主体材料,以双(3,5-二氟-2-(2-吡啶基)苯基)-(2-羧基吡啶基)铱(III)作为蓝色掺杂剂,以(化2)作为红色掺杂剂,以(化5)或者Ir(ppy)₃作为绿色掺杂剂,使用将它们溶解于THF中而形成的溶液。除此之外,其余与实施例1相同。



[0101] 对使用(化5)作为绿色掺杂剂而形成的有机白色发光元件施加电压时,可以确认红色掺杂剂、绿色掺杂剂和蓝色掺杂剂发出的光。另一方面,当使用Ir(ppy)₃作为绿色掺杂剂时,蓝色掺杂剂和绿色掺杂剂相对于红色掺杂剂的发光强度降低。

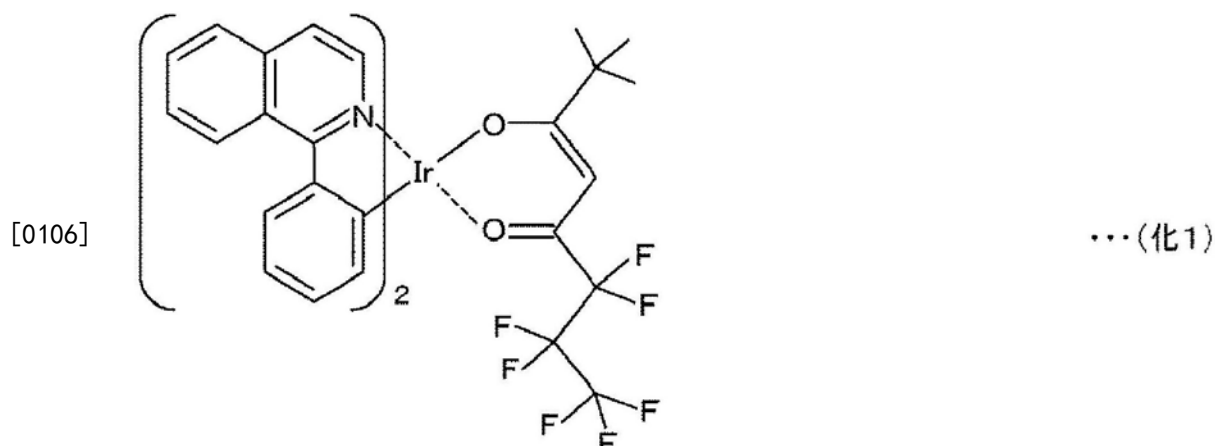
[0102] 【实施例3】

[0103] 图3为本实施例的白色发光元件的截面图。该有机白色发光元件具有作为第一电极的上部电极12、作为第二电极的下部电极11和有机层13。作为第一电极,也可以是下部电极11,作为第二电极也可以是上部电极12。图1的有机白色发光元件按照基板10、下部电极11、有机层13、上部电极12的顺序配置,是一种从下部电极11侧将发光层3发出的光取出的底部发射型。此处,下部电极11为作为阳极的透明电极,上部电极12为作为阴极的反射电极。有机层13具有空穴注入层1、空穴输送层2、发光层3、电子输送层8和电子注入层9。有机层13的叠层结构不一定要象上述那样,也可以是只有发光层3的单层结构。另外,有机层13也可以是没有空穴输送层2的叠层结构,而电子输送层8也可以是电子输送层与阻挡层的叠层结构等。图1中的有机发光元件通过具备电源、箱体等,形成了光源装置。

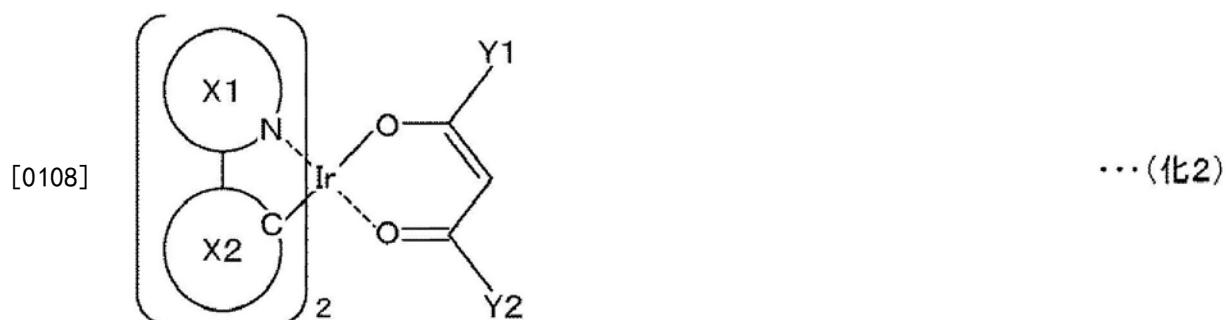
[0104] 发光层3具有主体成分和掺杂成分。掺杂成分具有红色掺杂剂205、绿色掺杂剂206和蓝色掺杂剂207。发光层3的形成用材料包括主体成分、红色掺杂剂5、绿色掺杂剂6和

蓝色掺杂剂7。但是,如果要形成白色光,作为发光层3的形成用材料,即便只含有主体成分、红色掺杂剂5和蓝色掺杂剂7也没有关系。在发光层3内,红色掺杂剂5和蓝色掺杂剂7不均匀地存在于各区域,形成疑似的叠层结构。首先,说明发光层3的构成。

[0105] 作为红色掺杂剂5,使用由下式表示的铱化合物。



[0107] 此外,除了上述的铱化合物以外,优选由下述通式表示的铱配合物。



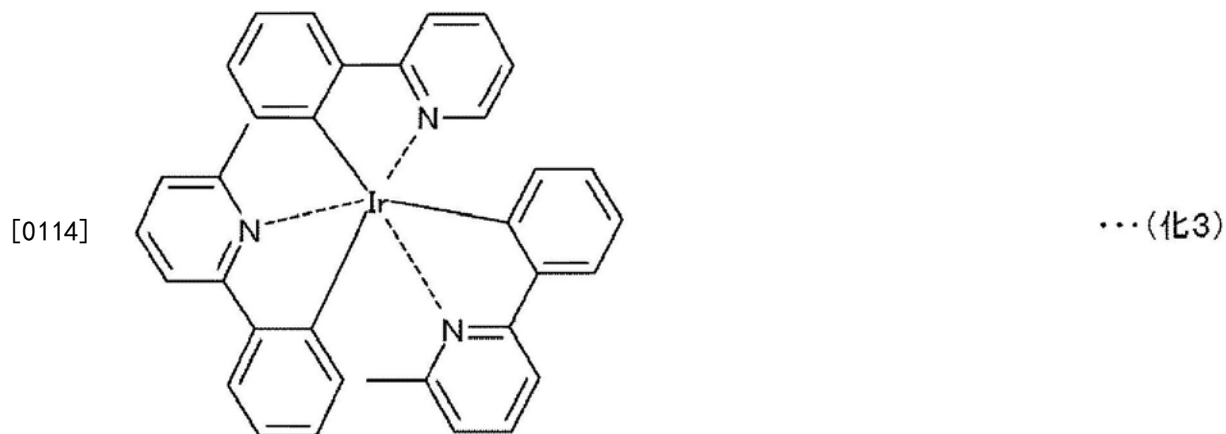
[0109] 式中,X1表示含N的芳香族杂环;X2表示芳香族烃环或者芳香族杂环。作为由X1表示的芳香族杂环,可举出喹啉环、异喹啉环、吡啶环、喹喔啉环、噻唑环、嘧啶环、苯并噻唑环、噁唑环、苯并噁唑环、吡嗪环、异吡嗪环等。作为由X2表示的芳香族烃环或者芳香族杂环,可举出苯环、萘环、蒽环、噻吩环、苯并噻吩环、呋喃环、苯并呋喃环、茚环等。作为Y1和Y2,可举出例如氟代烷基、全氟烷基、烷基(C的个数为10以上)、全氟聚醚基、甲硅烷氧基(—Si—O—Si—)。红色掺杂剂5的材料只要具有这些取代基中的一种即可,也可以具有多个种类。由于Y1和Y2的官能团具有减小表面能的作用,因此,通过使用该掺杂剂,可使红色掺杂剂5局部存在于发光层中具有上部电极的那一侧表面上。另外,这些官能团可以象(化2)那样直接引入到主骨架中,也可以借助酰胺键或酯键等来引入。采用以上方法,可使红色掺杂剂5在发光层3内具有浓度梯度。

[0110] 此外,也可以是具有同样官能团的铱配合物、钕配合物、铂配合物等的所谓磷光发光掺杂剂或(E)—2—(2—(4—(二甲氨基)苯乙炔基)—6—甲基—4H—吡喃—4—亚基)丙二腈(DCM)等化合物的衍生物。

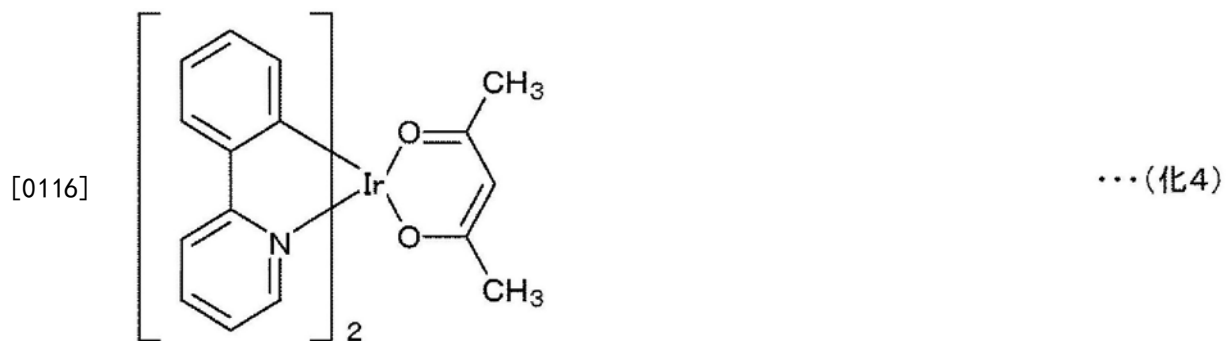
[0111] 发光层3的主体材料204为例如,mCP(1,3—双(咔唑—9—基)苯)。作为主体材料,也可以使用其他的咔唑衍生物、茚衍生物、芳基硅烷衍生物等。为了获得高效率的发光,优选主体材料4的激发能量比蓝色掺杂剂的激发能量充分大。予以说明,激发能量使用发光光谱来测定。

[0112] 另外,主体材料4也可以是数种主体材料的混合物。主体材料4的一部分也可以被氟代烷基、全氟烷基、烷基(C数为10以上)、全氟聚醚基、甲硅烷氧基($-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$)取代。通过将这类主体材料混合,可使主体材料4的一部分变得容易局部存在于发光层3的表面上,从而与红色掺杂剂5共存于发光表面上。由此,不易引起红色掺杂剂5在表面上凝聚,从而能够更高效地发光。

[0113] 作为绿色掺杂剂6的材料,使用由下式表示的铱配合物。

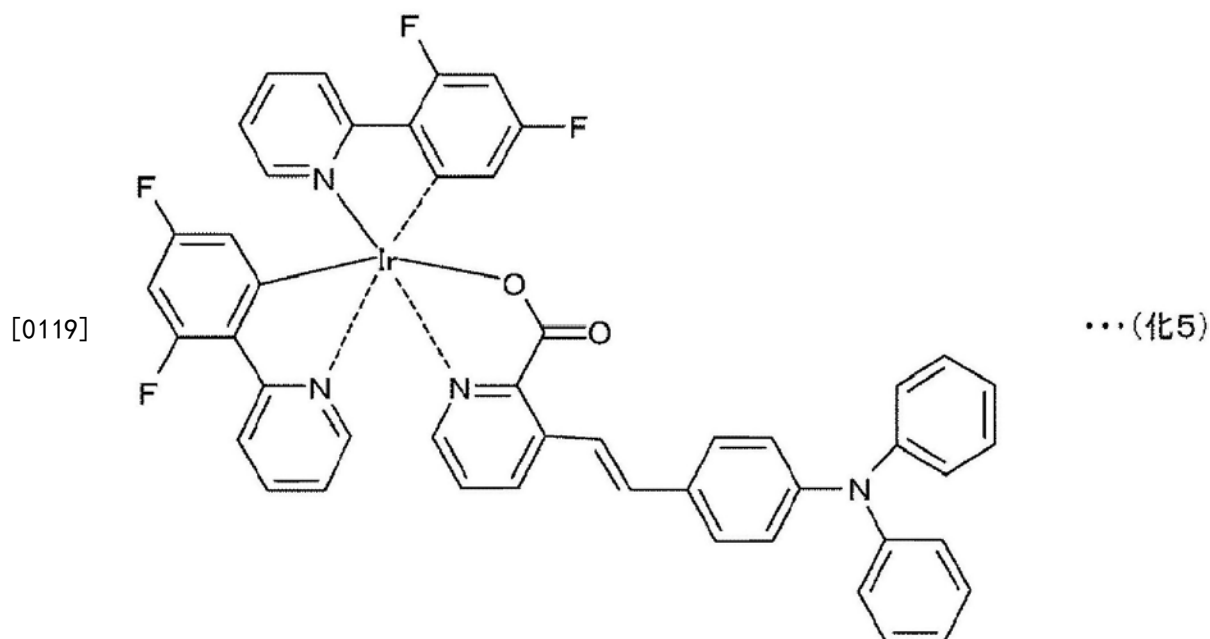


[0115] 此外,不仅可以是含有香豆素化合物或者与上述大致相同种类的配体的铱配合物,也可以是由下式表示的具有2种不同配体的铱配合物。



[0117] 作为绿色掺杂剂6,不一定要使用特别的官能团,但从赋予溶解性的观点考虑,优选对象性低的掺杂剂材料。而且,也可以具有与作为底层的空穴输送层、空穴注入层或者下部电极的相溶性差的取代基。

[0118] 作为蓝色掺杂剂7的材料,使用由下式表示的、具有用于拉近底层的取代基的铱配合物。



[0120] 成膜时用于拉近底层的官能团,根据底层的种类而不同。当底层 为空穴输送层时,可以引入与空穴输送层相同的结构,例如可举出: 芳基氨基、咪唑基、腈部位。另外,当底层为称为ITO或金属的电极 时,可以引入例如羟基(—OH)、巯基(—SH)、羧基(—COOH)、磺基(—SO₃H)、I、Br、Cl、F、SCN、CN、NH₂、NO₂、联吡啶基。蓝色掺杂剂7可以具有这些取代基中的一种,也可以具有多个种类。另外,当发光层中混合有比重高的氧化物时,可举出羟基。另外,当底层具有长链烷基时,优选具有长链烷基。这些基团可以象(化5)那样直接引入到主骨架中,也可以考虑分子的大小,借助烷基链等来引入。另外,作为蓝色掺杂剂7,也可以使用茈萸生物等。

[0121] 以下说明其他的重要要素。其中,作为构成有机层13的层,至于 上述的空穴注入层1、空穴输送层2、电子输送层8、电子注入层9,即便是没有的结构,也没有关系。

[0122] 作为空穴注入层1,使用PEDOT(聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)): PSS(聚苯乙烯磺酸酯)。此外,也可以使用聚苯胺系、聚吡咯系或三 苯胺系的聚合物材料、含有金属微粒的材料。另外,适宜与低分子材料系组合使用的酞菁类化合物也可使用。

[0123] 作为空穴输送层2,使用芳基胺系聚合物。此外也可以使用聚茈萸系、聚对亚苯基系、聚亚芳基系、聚咪唑系等各种聚合物。另外,也可以使用星形胺系化合物或茈萸生物、腈生物、噻吩生物等。另外,也可以使用含有上述材料的聚合物。另外,不限于这些材料,也可以将这些材料2种以上合并使用。

[0124] 电子输送层8是向发光层3供给电子的层。在本实施例中,作为 电子输送层8,使用双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(苯基苯酚) 铝(以下简称为BA1q)与三(8-羟基喹啉)铝(以下简称为Alq3) 的叠层结构。另外,作为该电子输送层8的材料,可以使用例如,BA1q、Alq3、噻二唑生物、三唑生物、富勒烯生物、菲咯啉生物、喹啉生物、三芳基硼烷生物等的单独膜。另外,电子输送层8也可以是空穴和激发状态的具有阻挡功能的阻挡材料与电子输送材料的 叠层结构。作为阻挡材料,可以使用BA1q、菲咯啉生物、三唑生物、三芳基硼烷生物等。作为电子输送材料,可以使用Alq3、噻二 唑生物、富勒烯生物、喹啉生物、PyPySPyPy生物等。

[0125] 电子注入层9用于提高从阴极向电子输送层8注入电子的效率。在本实施例中,使用氟化锂。此外也可以使用氟化镁、氟化钙、氟化 锶、氟化钡、氧化镁、氧化钙。另外,也可以使用电子输送材料与碱 金属或者碱金属氧化物等的混合物。另外,也可以使用电子输送材料 与电子供给性材料的混合物。当然,不限于这些材料,另外,也可以 将这些材料2种以上合并使用。

[0126] 作为下部电极11,使用ITO。作为适用于下部电极11的阳极材料, 只要是具有透明性和高功函数的材料就可以使用,可以使用ITO、IZO 等导电性氧化物、薄的Ag等的功函数大的金属。关于电极的图案形成, 一般来说,可以采用光刻法等玻璃等基板上进行。

[0127] 作为上部电极12,使用Al。适用于该上部电极12的阴极材料, 是能够向发光层3中注入电子、并能将从发光层3发出的光反射的反 射电极,具体地讲,优选使用Al或Mg:Ag合金、Ag等。

[0128] 发光层涂液是通过将主体材料4、红色掺杂剂5、绿色掺杂剂6 和蓝色掺杂剂7溶解于适当的溶剂中而成的溶液。当不存在蓝色掺杂 剂时,发光层涂液具有溶剂、主体材料、红色掺杂剂和绿色掺杂剂。在本实施例中,使主体材料4、红色掺杂剂5、绿色掺杂剂6和蓝色 掺杂剂7的重量比分别为100:1:5:1。如果以固体成分中的摩尔浓度 来表示,则红色掺杂剂为0.46%,绿色掺杂剂为2.9%,蓝色掺杂剂 为0.5%。作为溶剂,使用四氢呋喃(THF)。此处所用的溶剂,只要 是例如甲苯等芳香族烃系溶剂、四氢呋喃等醚系溶剂、醇类、氟系溶 剂等能够将各种材料溶解的溶剂即可。另外,为了调节各材料的溶解 度和干燥速度,也可以使用上述多种溶剂混合而成的混合溶剂。例如, 准备沸点不同的2种溶剂(第一溶剂和第二溶剂),其中,通过使属 于高沸点的第二溶剂成为对红色掺杂剂5的贫溶剂,就可以促进 红色 掺杂剂5向膜表面移动。溶剂的溶解度采用液相色谱法来测定。

[0129] 作为用于使发光层成膜的涂布法,在本实施例中,采用旋转涂布 法。此外,还可以采用流延法、浸涂法、喷涂法、丝网印刷法、喷墨 印刷法等。

[0130] 以上举例说明了底部发射型的元件结构,如果上部电极为阴极、下部电极为阳极,则也可以是以上部电极作为透明电极的顶部发射型 的元件结构。

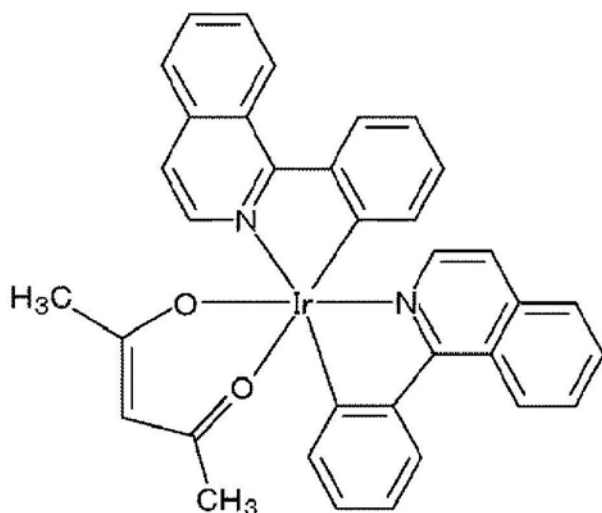
[0131] 当向本实施例发光元件的下部电极侧施加+电位、向上部电极施 加-电位时,可以获得由蓝色、绿色和红色3色构成的白色发光。本 实施例的元件结构的能量图示于图2。

[0132] 当红色掺杂剂5和蓝色掺杂剂7自发地发生相分离时,就成为图 2所示的能带图。图2中,蓝色掺杂剂7的最低空轨道(LUMO)的能 量处于发光层3与下部电极11之间,比与发光层3相邻的层的最低空 轨道的能量低。最低空轨道的能量采用根据吸收光谱求出的HOMO (最 高被占轨道)-LUMO的能量差来计算的方法、或者采用逆光电子分光 法直接测定的方法来测定。该情况下,电子从电子输送层8注入到发 光层3中,被蓝色掺杂剂7捕获。另一方面,空穴从空穴输送层2注 入到蓝色掺杂剂7中,二者发生再结合而发光。一部分的空穴移动 到 绿色掺杂剂6、红色掺杂剂5中,分别与由电子输送层8注入的电子 发生再结合而发光。这样,由于在空穴输送层2与蓝色掺杂剂7之间 存在电子能障,因此,能有效地引起蓝色的发光。

[0133] (比较例1)

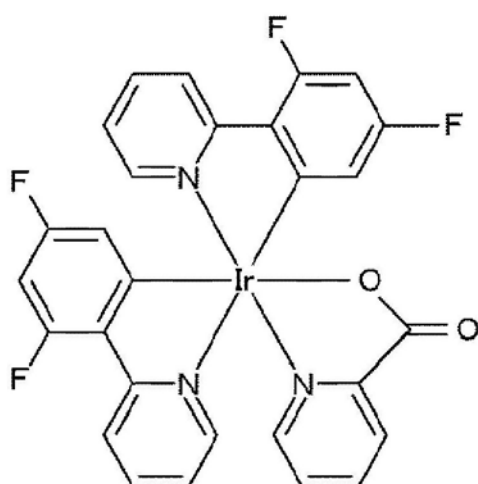
[0134] 作为红色掺杂剂5,使用下述的(化6),作为蓝色掺杂剂7,使 用下述的(化7),除此之外,与实施例1同样地制作发光元件时, 只能得到蓝色和绿色的发光弱、红色的发光强的

光。可以认为,这是由于绿色掺杂剂6和红色掺杂剂5接近蓝色掺杂剂7,因此引起能量从蓝色掺杂剂7和绿色掺杂剂6向红色掺杂剂5移动的缘故。



…(化6)

[0135]



…(化7)

[0136] 【实施例4】

[0137] 关于构成发光层的材料,蓝色掺杂剂7为(化7),而且,使主体材料4、红色掺杂剂5、绿色掺杂剂6和蓝色掺杂剂7的重量比分别为100:1:0.5:10,除此之外,与实施例1同样地制作发光元件。如果以固体成分中的摩尔浓度来表示,则红色掺杂剂5为0.45%,绿色掺杂剂6为0.28%,蓝色掺杂剂7为5.5%。其结果,获得由红色、绿色和蓝色的三色发光构成的白色发光。

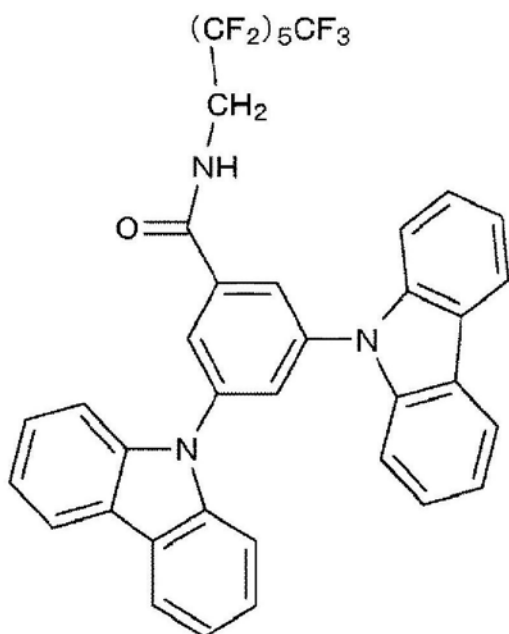
[0138] (比较例2)

[0139] 除了红色掺杂剂5使用(化6)以外,其余与实施例2同样地制作发光元件,这样只能获得蓝色和绿色的发光弱、红色的发光强的光。

[0140] 【实施例5】

[0141] 关于构成发光层的材料,使用除了mCP以外还含有由下式(化8)表示的材料作为主体材料4,除此之外,与实施例1同样地制作发光元件。

[0142]



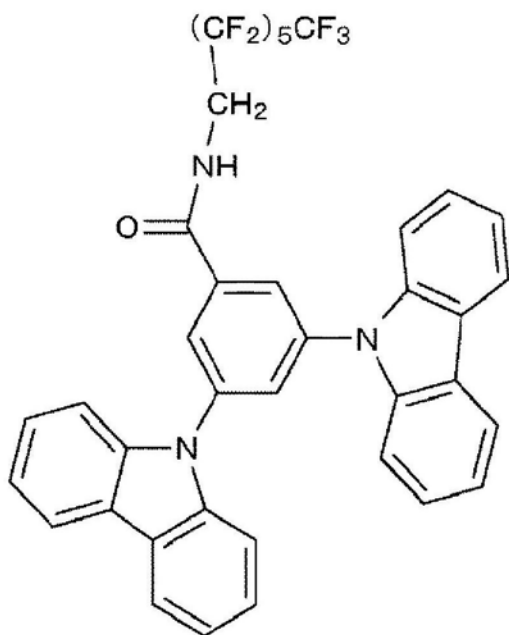
…(化8)

[0143] 其结果,与实施例1相比,获得高效率的发光。

[0144] 【实施例6】

[0145] 关于构成发光层的材料,使用除了mCP以外还含有由下式(化8)表示的材料作为主体材料4,除此之外,与实施例2同样地制作发光元件。

[0146]



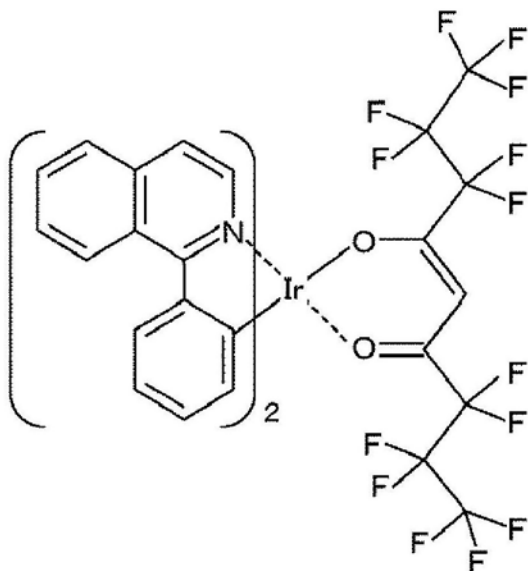
…(化8)

[0147] 其结果,与实施例2相比,获得高效率的发光。

[0148] 【实施例7】

[0149] 关于构成发光层的材料,使用下述的材料(化9)作为红色掺杂剂5,除此之外,与实施例1同样地制作发光元件。获得由该发光元件发出的、由蓝色、绿色和红色3色构成的白色发光。

[0150]

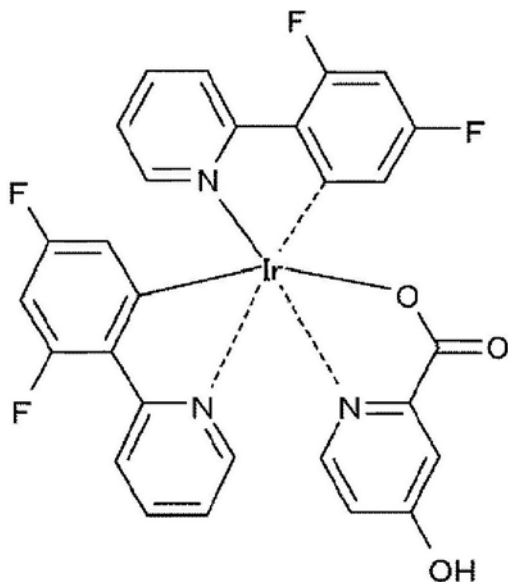


... (化9)

[0151] 【实施例8】

[0152] 关于构成发光层的材料,使用由下式(化10)表示的材料作为蓝色掺杂剂7,并且发光层中含有直径约2nm的二氧化钛微粒,除此之外,与实施例1同样地制作发光元件。

[0153]



... (化10)

[0154] 获得由该元件发出的、由红色、绿色和蓝色的3色构成的白色发光。

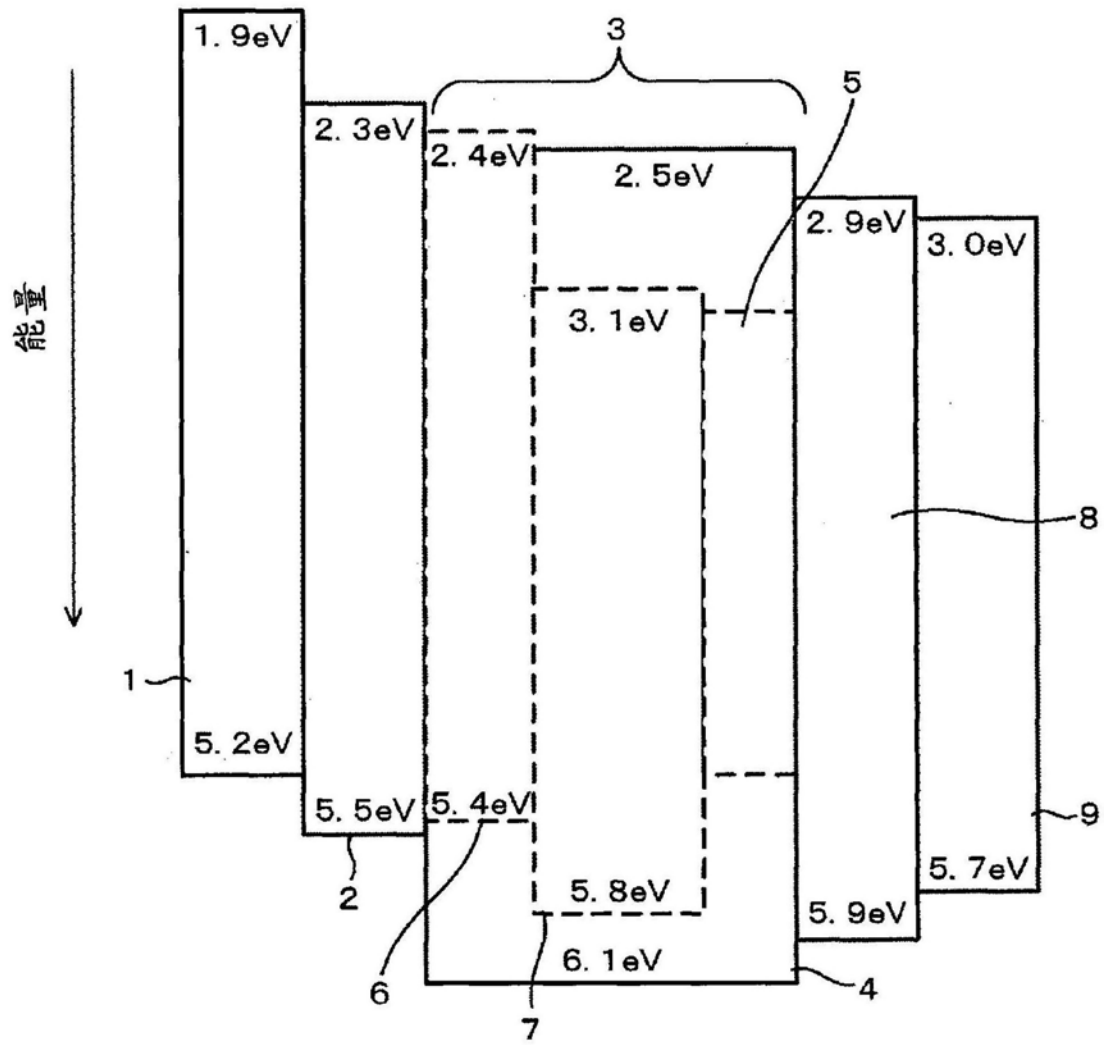


图1

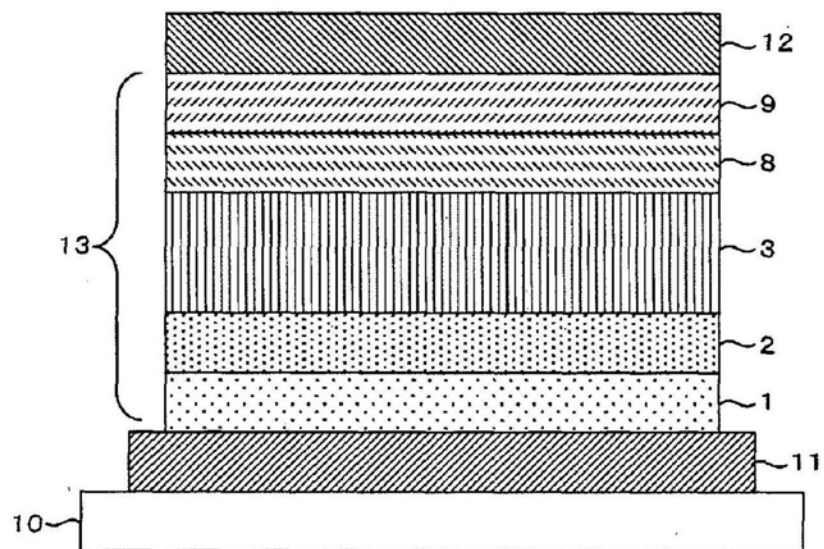


图2

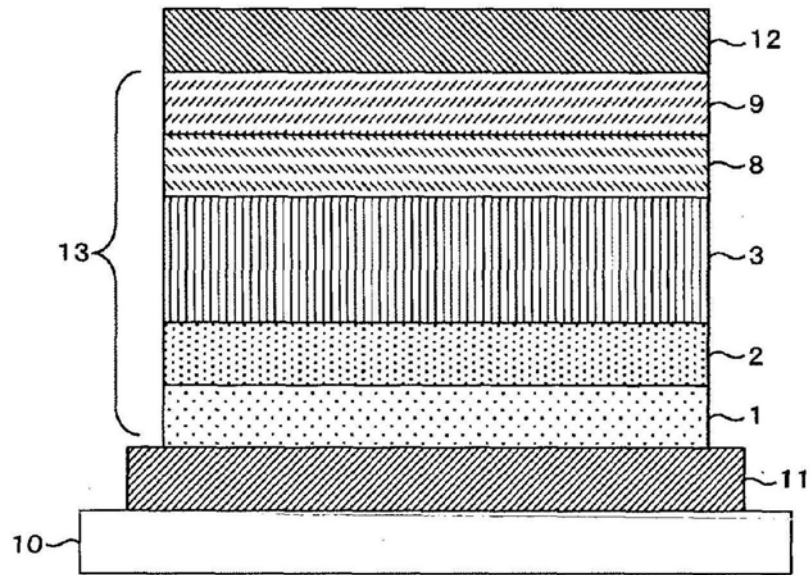


图3

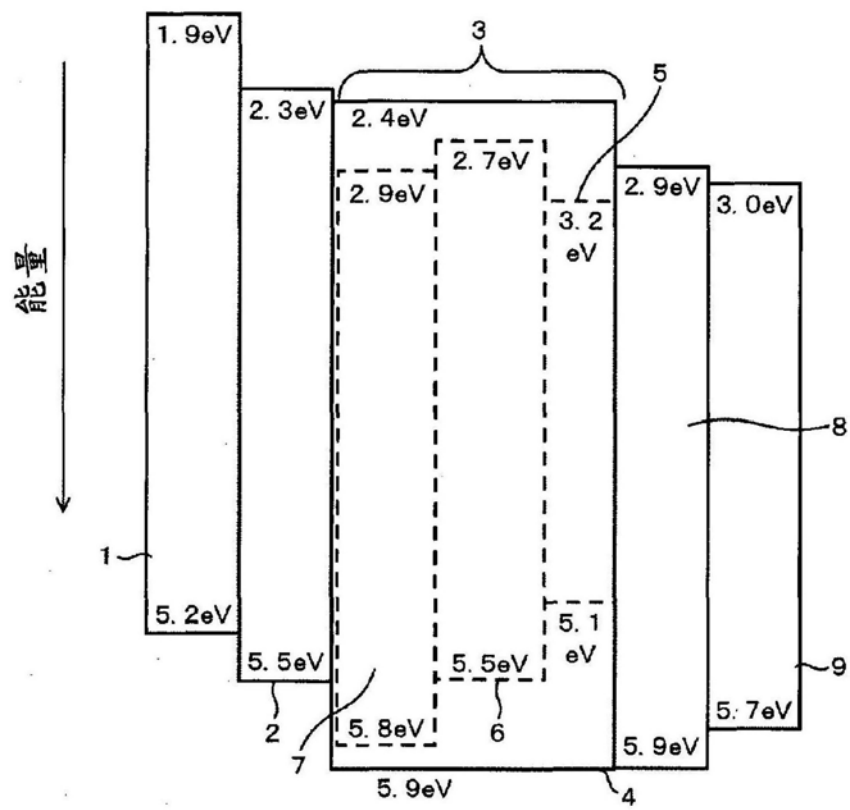


图4

专利名称(译)	有机发光层材料及其涂布液、有机发光元件以及光源装置		
公开(公告)号	CN107039592B	公开(公告)日	2019-05-10
申请号	CN201611040774.2	申请日	2010-08-16
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社日立制作所		
申请(专利权)人(译)	株式会社日立制作所		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社日立制作所		
[标]发明人	佐久间 广贵 荒谷 介和 佐佐木 洋		
发明人	佐久间 广贵 荒谷 介和 佐佐木 洋		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/5024 H01L51/5028 H01L51/5036 H05B33/14 Y02B20/181 H01L51/0002 H01L51/56		
代理人(译)	李英		
审查员(译)	丁瑞平		
优先权	2010009611 2010-01-20 JP 2010009610 2010-01-20 JP		
其他公开文献	CN107039592A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机发光层材料及其涂布液、有机发光元件以及光源装置。提供容易既能容易控制掺杂剂量又能获得白色发光的有机发光元件。该有机发光元件具有第一电极(12)、第二电极(11)、以及配置在第一电极和第二电极之间的发光层(3)，上述发光层含有主体材料、红色掺杂剂和蓝色掺杂剂，上述红色掺杂剂在上述发光层内具有浓度梯度或者用于在上述第一电极附近局部存在的第一取代基。

