

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99805584.0

[51] Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/22 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1298061C

[22] 申请日 1999.12.22 [21] 申请号 99805584.0

[30] 优先权

[32] 1998.12.28 [33] JP [31] 373029/98

[86] 国际申请 PCT/JP1999/007201 1999.12.22

[87] 国际公布 WO2000/041443 日 2000.7.13

[85] 进入国家阶段日期 2000.10.27

[73] 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 东久洋 酒井俊男 细川地潮

[56] 参考文献

JP7-282977A 1995.10.27 H05B33/14

审查员 郭永菊

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 46 页

[54] 发明名称

有机场致发光装置和选择该装置用有机材料的方法

[57] 摘要

一种有机场致发光装置，其具有包括夹在一对电极间的有机发光层和至少其中一层是由杂质含量低于 1000ppm 有机化合物材料制成的有机化合物层或多层。该装置是重量轻和扁平的，适用于低电压传动型显示器，即使在长时间传动后其发光度也不减弱，并且具有优良的持久性。

1. 一种有机场致发光装置，其含有一层或多层包括夹在一对电极之间的至少一个有机发射层的有机化合物层，其中至少一个化合物层由杂质浓度低于 1000ppm 的有机化合物材料形成，其中所述杂质是含卤素化合物。

2. 权利要求 1 所要求的有机场致发光装置，其中所述有机化合物材料的杂质浓度低于 500ppm。

3. 权利要求 2 所要求的有机场致发光装置，其中含卤素化合物是卤化物。

4. 权利要求 1~3 任一项所要求的有机场致发光装置，其中有机化合物层是空穴注射层，有机发射层和电子注射层。

5. 权利要求 1~3 任一项所要求的有机场致发光装置，其中形成一层或多层有机化合物层的至少一种有机化合物材料是通过升华纯化的。

6. 权利要求 1~3 任一项所要求的有机场致发光装置，其中形成一层或多层有机化合物层的至少一种有机化合物材料是通过重结晶或再沉淀，或通过重结晶与再沉淀结合的方法来纯化的。

7. 一种选择有机场致发光装置用有机化合物材料的方法，包括通过高效液相色谱测定形成装置的有机化合物层的至少一种有机化合物材料的含卤素化合物组成的杂质含量，从所分析的材料中选择出含卤素化合物组成的杂质含量小于 1000ppm 的那些，和用这样选出的材料形成有机化合物层。

8. 权利要求 7 所要求的方法，其中所述至少一种有机化合物材料是每种有机化合物材料。

有机场致发光装置和选择该装置用有机材料的方法

技术领域

本发明涉及一种有机场致发光装置（此后将其称为有机 EL 装置）。更明确地说，本发明所涉及的有机 EL 装置具有如下优点：适用于重量轻、薄和低电压传动显示器，即使在长时间传动操作时也具有很少衰减的良好发光能力，优良的耐久性。

背景技术

由于自身发光，有机场致发光 EL 装置具有高可见性。此外，由于其完全是固体装置，所以具有高的耐冲击性。因此，它们在薄膜显示装置、逆光液晶显示装置、平调光源等领域有着广泛的应用。

现在实际应用的是分布式场致发光装置。由于它们需要至少数十伏和 10 kHz 或更高的交变电压，它们的传动电路是复杂的。

目前，在这些情况下，对能够在降低 10 伏左右电压下驱动并能发射高发光度光的有机 EL 装置已进行了许多研究。例如在 Appl. Phys. Lett., Vol. 51, pp. 913-915 (1987) (C.W. Tang and S.A. Van Slyke), 和 Japanese Patent Laid-Open No. 264629/1988 中提出的薄膜有机 EL 装置，其具有透明电极/空穴注射层/发射层/背面电极的多层结构。它们是这样设计的：其中的空穴注射层可以有效地把空穴注入到其中的发射层。在这类有机 EL 装置中，发射层可以具有单层结构，不过，它们可能没有完好的电子迁移和空穴迁移。为解决这一问题，将发射层改为具有性能改进了的多层结构。

然而，形成多层发射层是复杂的，并要花费很多时间。与其同时存在的另一个问题是多层结构与目前本技术的发展趋势相抵触，目前的趋势是减低构成有机 EL 装置的层厚度。另一方面，下面上胶的 (down-sized)、紧密的和轻便的信息装置在目前是很令人满意的，而且它们需要在低电压下传动。既然如此，则尝试将各种轻型发射材料和空穴迁移材料用于这种重量轻、低电压传动装置。

再者，在有机 EL 装置的实际研究中，最重要的课题是建立防止该装置在长时间传动时发射光的衰减的技术，并提供适用的有机 EL 装置。在这一方面，据说用于制作有机 EL 装置的组分材料的有机化合物的纯

度对于所制装置的发光效率和发光度的衰减有很大影响，例如在“Monthly Display, September, P.15, 1995”，和“Applied Physics, Vol.66, No.2, pp.114-115, 1997”中所述。然而，用于制作有机 EL 装置的有机化合物的结构和性质对于所制装置性质的影响尚未被阐明，而且没有建立能够定量测定讨论中的这些影响的方法。

在这种情况下，本发明的对象就是提供一种有机 EL 装置，其具有适用于重量轻、薄和低电压传动显示器，良好的，即使在长时间传动操作中也基本不衰减的良好发光能力，和良好的持久性诸优点。

本发明的公开

为了达到上述目标，我们，本发明者进行了刻苦研究，而作为结果，我们发现，用一种有机 EL 装置，其中至少一个有机化合物层含有有机化合物材料的杂质浓度小于 1000ppm，包括 0ppm，可以达到上述目标。基于这一发现，我们完成了本发明。

具体地说，本发明可归纳如下：

(1) 一种有机场致发光装置，其含有包括至少一个夹在一对电极之间的有机发射层的有机化合物层（或几层），其中至少一个有机化合物层是由杂质浓度低于 1000ppm 的有机化合物材料构成的。

(2) 一种有机场致发光装置，其含有包括至少一个夹在一对电极之间的有机发射层的有机化合物层（或多层），其中至少一种有机化合物层是由杂质浓度低于 500ppm 和其中杂质是含卤素化合物的有机化合物构成。

(3) 上述(2)的有机场致发光装置，其中含卤化合物是卤素化合物。

(4) 上述(1)~(3)的任一有机场致发光装置，其中各有机化合物层是一个空穴注射层，一个有机发射层和一个电子注射层。

(5) 上述(1)~(4)的任一有机场致发光装置，其中至少一种形成有机化合物层（或多层）的有机化合物材料是通过升华纯化的。

(6) 上述(1)~(4)的任一有机场致发光装置，其中至少一种形成有机化合物层（或多层）的有机化合物材料是通过重结晶或再沉淀，或通过重结晶与再沉淀联合纯化的。

(7) 选择用于有机电子发光装置的有机化合物材料的方法，其包括用高效液相色谱法测定形成装置的有机化合物层的每种有机化合物材

料的杂质含量，从所分析的材料中选出杂质含量小于 1000ppm 的那些，和用这些选出的材料来构成有机化合物层。

(8) 一种选择用于有机电子发光装置的有机化合物材料的方法，其包括测定形成装置的有机化合物层的至少一种有机化合物材料的杂质含量，自所分析的材料中选出那些杂质含量小于 1000ppm 者，和用这些选出的材料构成有机化合物层。

(9) 上述(7)或(8)的选择用于有机场致发光装置的有机化合物材料的方法，其中有机化合物中的杂质是含卤素化合物。

实现本发明的最佳方法

下文描述进行本发明的诸方法。

本发明是一种有机 EL 装置，其含有包括至少一个夹在一对电极之间的有机发射层的有机化合物层，其中至少一个有机化合物层是由杂质浓度低于 1000ppm (按重量，但情况允许时，按体积) 的有机化合物材料构成的。

本发明的有机 EL 装置含有包括至少一个夹在一对电极之间的有机发射层的有机化合物层。其典型结构有如下述，但并非限制性的。

- 〈1〉 阳极/发射层/阳极
- 〈2〉 阳极/空穴注射层/发射层/阴极
- 〈3〉 阳极/发射层/电子注射层/阴极
- 〈4〉 阳极/空穴注射层/发射层/电子注射层/阴极
- 〈5〉 阳极/有机半导体层/发射层/阴极
- 〈6〉 阳极/有机半导体层/电子隔离层/发射层/阴极
- 〈7〉 阴极/有机半导体层/发射层/胶粘改进层/阳极
- 〈8〉 阴极/空穴注射层/空穴迁移层/发射层/电子注射层/阳极

本发明的有机 EL 装置可以具有任意这些层结构，但优选具有层结构〈8〉。在上述结构中涉及的有机化合物层包括发射层和其它夹在上述层结构中阴极和阳极之间的层。在本发明的有机 EL 装置中，这些有机化合物层的至少任一层由具有杂质浓度低于 1000ppm 的一种有机化合物构成。

有机 EL 装置在透明基底上构成。该透明基底支撑有机 EL 装置，而且其透明度在 400~700 nm 的可见光线范围内优选至少 50%。还优选，基底是平的，和具有光滑的表面。

这类透明基底的优选实例是玻璃板，合成树脂板等。玻璃板可以由，例如钠钙玻璃，钡锶玻璃，铅玻璃，硅铝酸盐玻璃，硼硅酸盐玻璃，硼硅酸钡玻璃，石英等制成。合成树脂板可以由，例如聚碳酸酯树脂，丙烯酸类树脂，聚对苯二甲酸乙酯树脂，聚硫醚树脂，聚砜树脂等制成。

对于用作阳极的电极材料，优选是金属、合金、导电材料和它们的具有大的功函（至少 4eV）的混合物。这类电极材料的具体实例是金属如金等；而导电材料如 CuI, ITO, SnO_2 , ZnO 等。为了制作阳极，将电极材料通过蒸汽沉积、喷镀等形成薄膜。就基性质而言，希望阳极（通过阳极来自发射层的光被去掉）具有大于 10% 的透射光。也优选阳极的片电阻至多为数百 $\Omega/\text{平方}$ 。尽管取决于其材料，但阳极的厚度一般在 10nm ~ 1 μm ，但优选 10nm ~ 200nm。

合适的是本发明的有机 EL 装置中发射层具有如下功能。

〈1〉 空穴和电子接收功能：在电场中这是自阳极和空穴注射层接收空穴和自阴极和电子注射层接收电子。

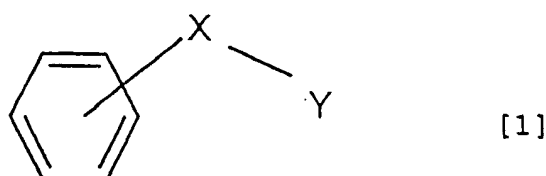
〈2〉 空穴和电子迁移功能：这是用电场力移动注射电荷（电子和空穴）。

〈3〉 光发射功能：这是提供一个使电子 = 空穴重新结合以发射光的部位。

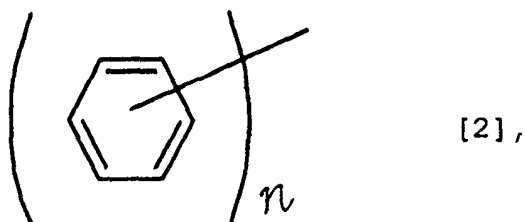
在阳极中，空穴注射程度可以与电子注射程度不同，而空穴迁移度和电子迁移度是用空穴和电子迁移率表示，它们互相间也可以不同。优选其中任一类电荷在阳极中移动。

有机 EL 装置中的光发射材料主要是有机化合物。具体地说，其包括下述的化合物，其中任何一种都可用于该装置，取决于所需色调。

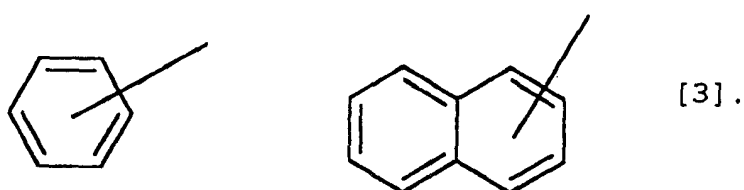
例如，对于紫外至紫色发射，下列通式〔1〕的化合物是优选的。



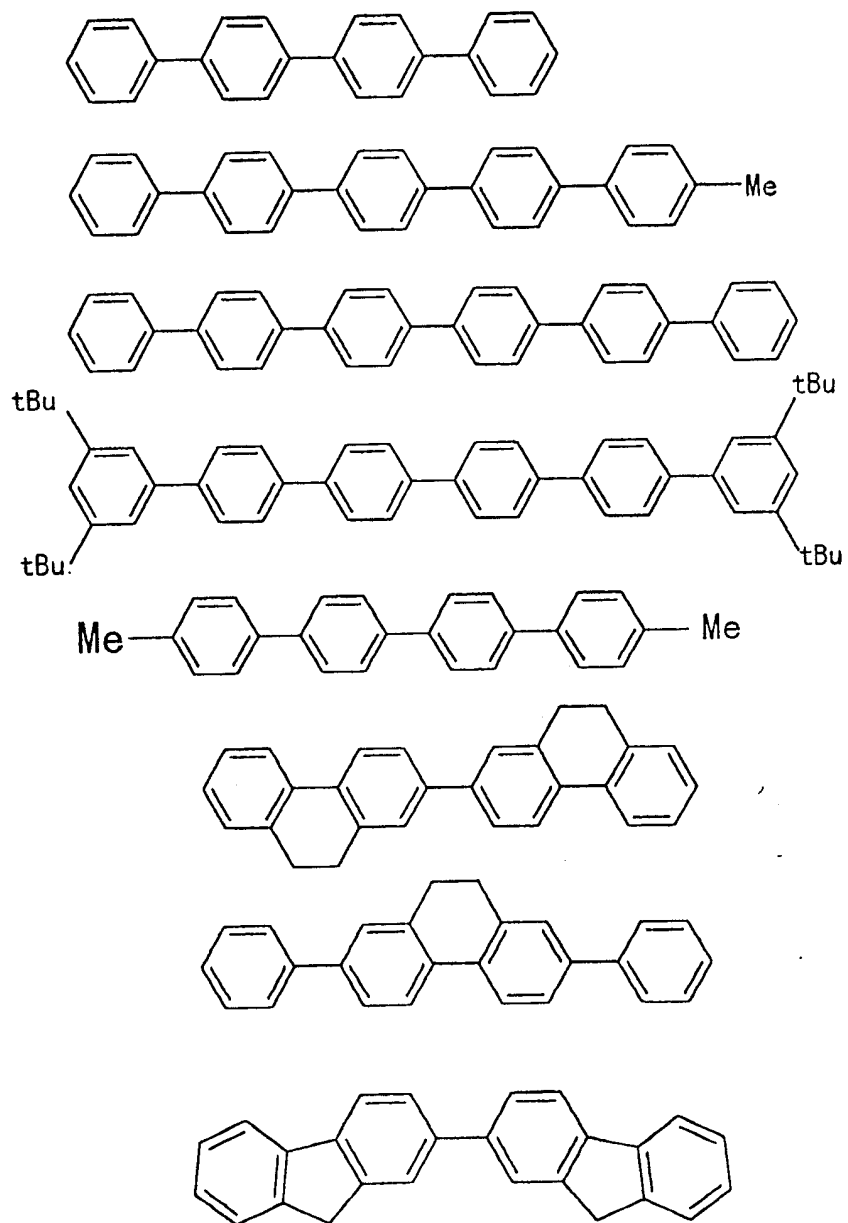
其中 X 代表下列通式（2）的基团

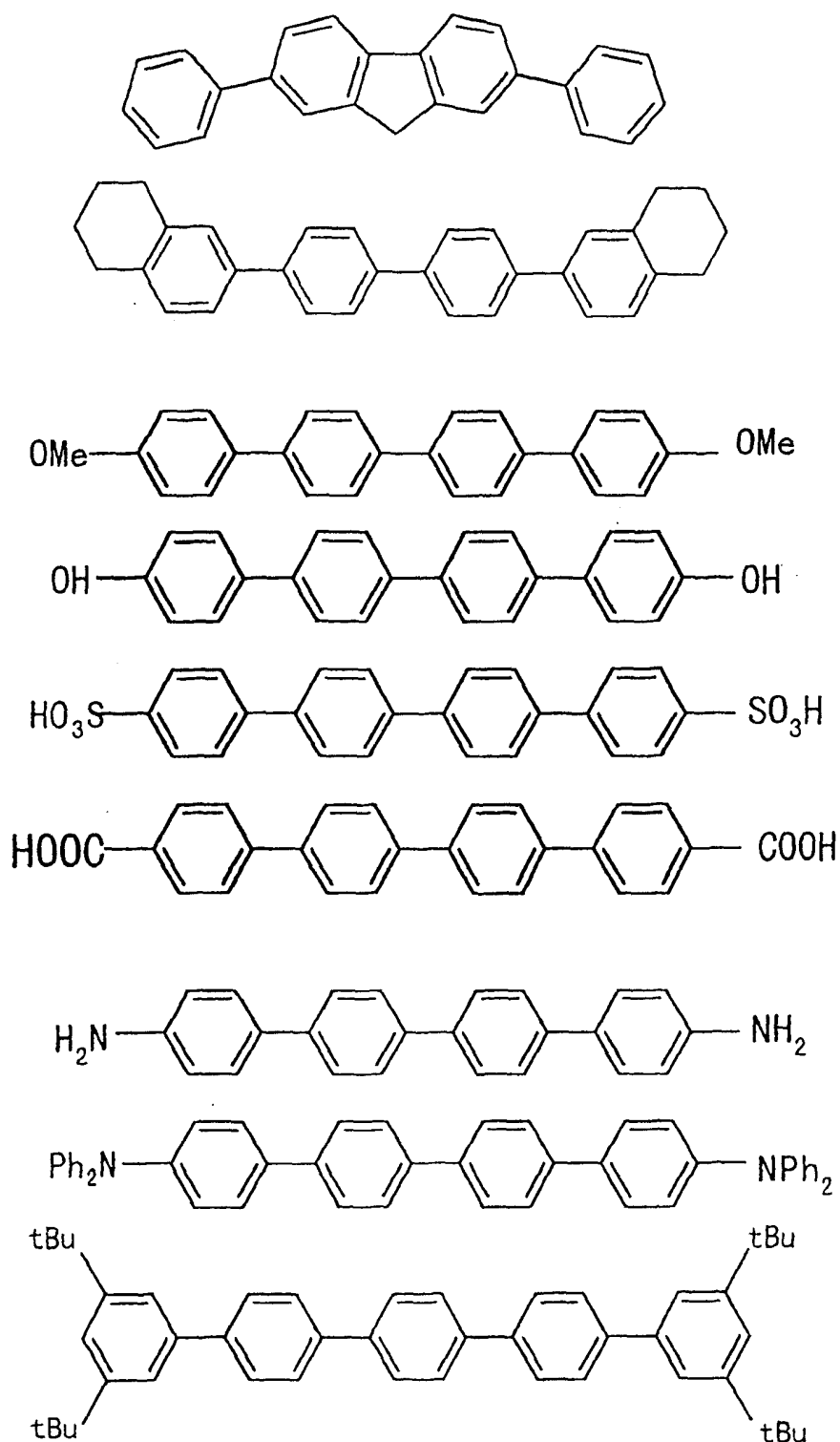


和 Y 代表下列通式 (3) 的基团:



对于式〔1〕化合物中的苯基、亚苯基和萘基而言, 具有一个或多个取代基的化合物是适用的, 取代基是如 1~4 个碳原子的烷基, 1~4 个碳原子的烷氧基, 羟基, 磺酰基, 羧基, 氨基, 二甲基氨基, 二苯基氨基等。众多的这些取代基, 如果有的话, 可以互相结合, 形成饱和的 5 元或 6 元环。关于它们的构型, 该化合物中的苯基、亚苯基和亚萘基优选对位, 因为键合的稳定性好, 也因为这些化合物经蒸汽沉积容易形成平坦的和光滑的薄膜。式〔1〕化合物的具体实例如下所指出的。





这些化合物中，特别优选的是对四联苯衍生物和对五联苯衍生物。

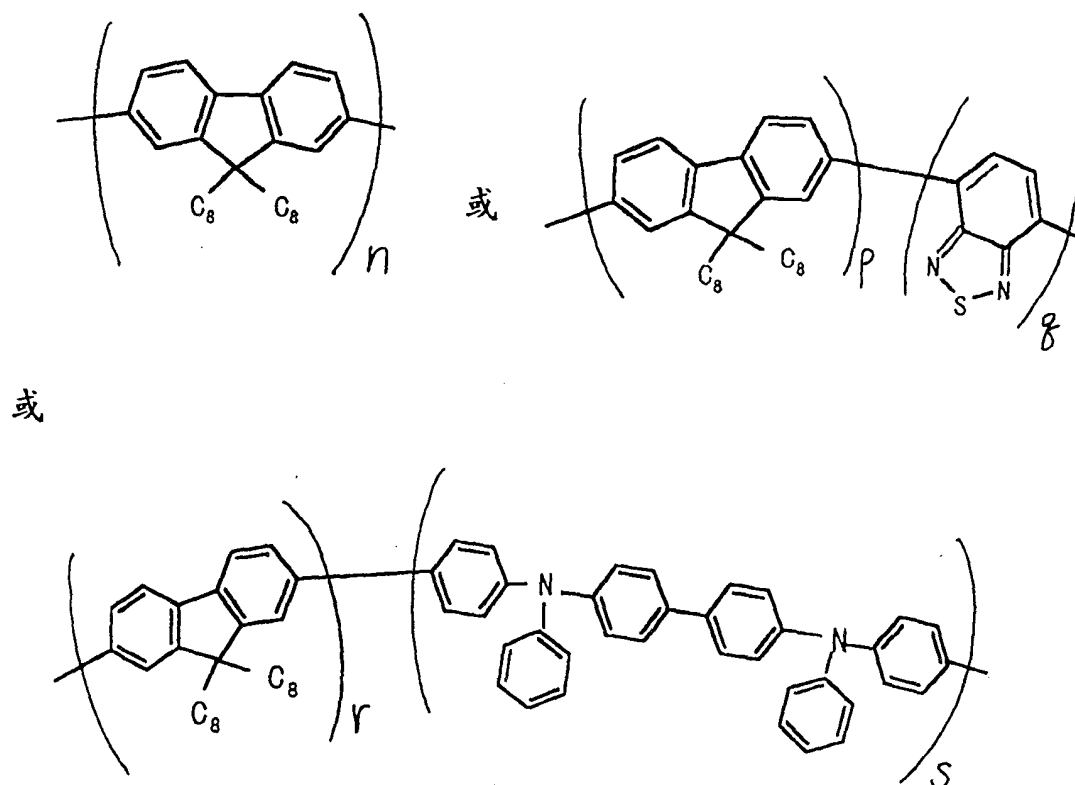
对于蓝至绿色发射，例如适用的是苯并噻唑类、苯并咪唑类、苯并噁唑类和其它荧光增白化合物，金属螯合 8-羟基喹啉酰胺 (oxinoide)

化合物和苯乙烯基苯化合物。对于这些化合物，例如参见 Japanese Patent Laid-Open No. 194393/1984 中所描述的化合物。还有其他适用于此的化合物列在 Chemistry of Synthetic Dyes, 1971, pp. 628 ~ 637, and 640 中。

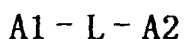
对于螯合 8-羟基喹啉酰胺化合物，例如在 Japanese Patent Laid-Open No. 295695/1988 中描述的化合物是适用的。一般地，优选的是 8-羟基喹啉金属络合物，如三(8-羟基喹啉)合铝等，还有二锂菁三甲苯噁唑烷二酮(dilithiumepinetridione)等。

对于苯乙烯基苯化合物，例如在 European Patents 0319881 和 0373582 中所述化合物是适用的。对于发射层材料，联苯乙烯吡嗪衍生物也是适用的，如在 Japanese Patent Laid-Open No. 252793/1990 中所述的那些。除了这些之外，对于发射层材料来说，聚苯化合物也是适用的，如在 European Patent 0387715 中所述的那些。

除了荧光增白剂，金属螯合 8-羟基喹啉酰胺，苯乙烯基苯化合物和其它上而指出的化合物外，作为发射层材料也是适用的有，例如 12-酞吡啶酮(J. Appl. Phys., Vol. 27, L713 1988 中)，1, 4-二苯基丁二烯，1, 1, 4, 4-四苯基-1, 3-丁二烯(二者均在 Appl. Phys. Lett., Vol. 56, L 799, 1990 中)，萘亚甲基二酰亚胺衍生物(在 Japanese Patent Laid-Open No. 305886/1990 中)，茈萸衍生物(在 Japanese Patent Laid-Open No. 189890/1990 中)，噁二唑衍生物(在 Japanese Patent Laid-Open No. 216791/1990 中)，或由 Hamada et al 在 the 38th Applied Physics-related Joint Lecture Meeting 公开的噁二唑衍生物，醛连氮衍生物(Japanese Patent Laid-Open No. 220393/1990)，吡唑啉衍生物(在 Japanese Patent Laid-Open No. 220394/1990 中)，环戊二烯衍生物(在 Japanese Patent Laid-Open No. 289675/1990 中)，吡咯并吡咯衍生物(在 Japanese Patent Laid-Open No. 296891/1990 中)，苯乙烯基胺衍生物(Appl. Phys. Lett., Vol. 56, L799, 1990)，香豆素化合物(在 Japanese Patent Laid-Open No. 191694/1990 中)，聚合物，如在 International Patent Publication WO 90/13148 and Appl. Phys. Lett., Vol. 58, 18, P 1982, 1991 中所述，以及 9, 9', 10, 10'-四苯基-2, 2'-二蒽，PPV(聚对亚苯基亚乙烯基)衍生物，聚芴衍生物和其聚合物及其它，例如具有如下结构的那些化合物：



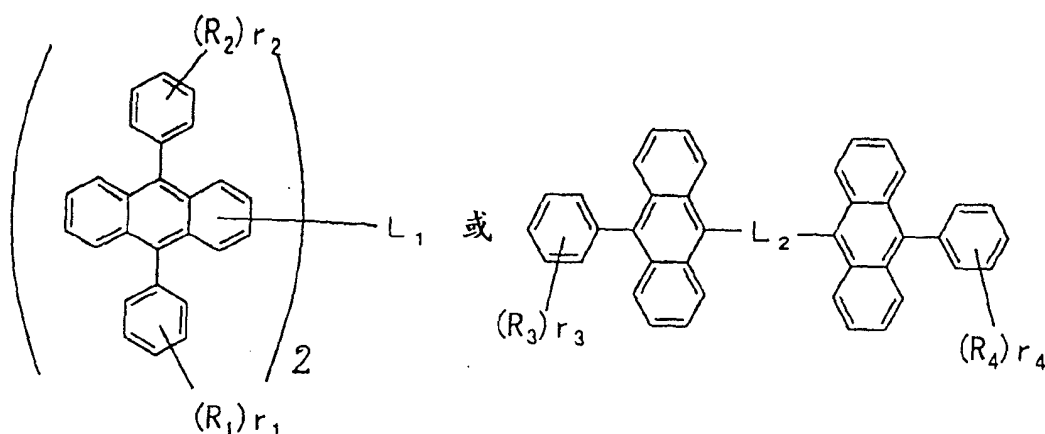
还有 9, 10-二(N-(4-(2-苯基乙烯-1-基)苯基-N-苯基氨基)苄基)蒽等。此外, 具有正式的苯基蒽衍生物, 如在 Japanese Patent Laid-Open No. 12600/1996 中所述的那些也适用于光发射材料。



其中 A1 和 A2 各代表一苯基蒽基或二苯基蒽基, 以及它们可以相同或不同; 而 L 代表一个单键或双键键合的基团。

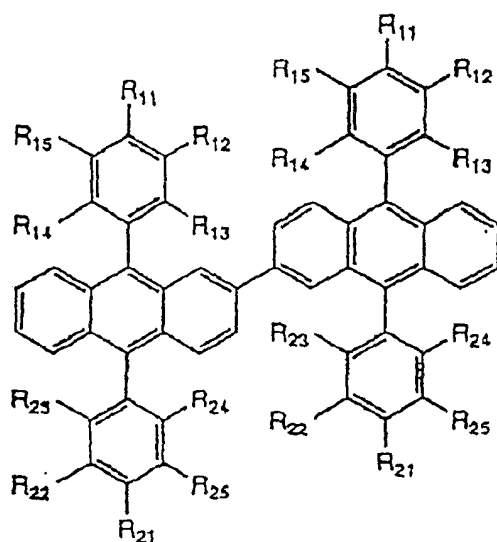
特别优选

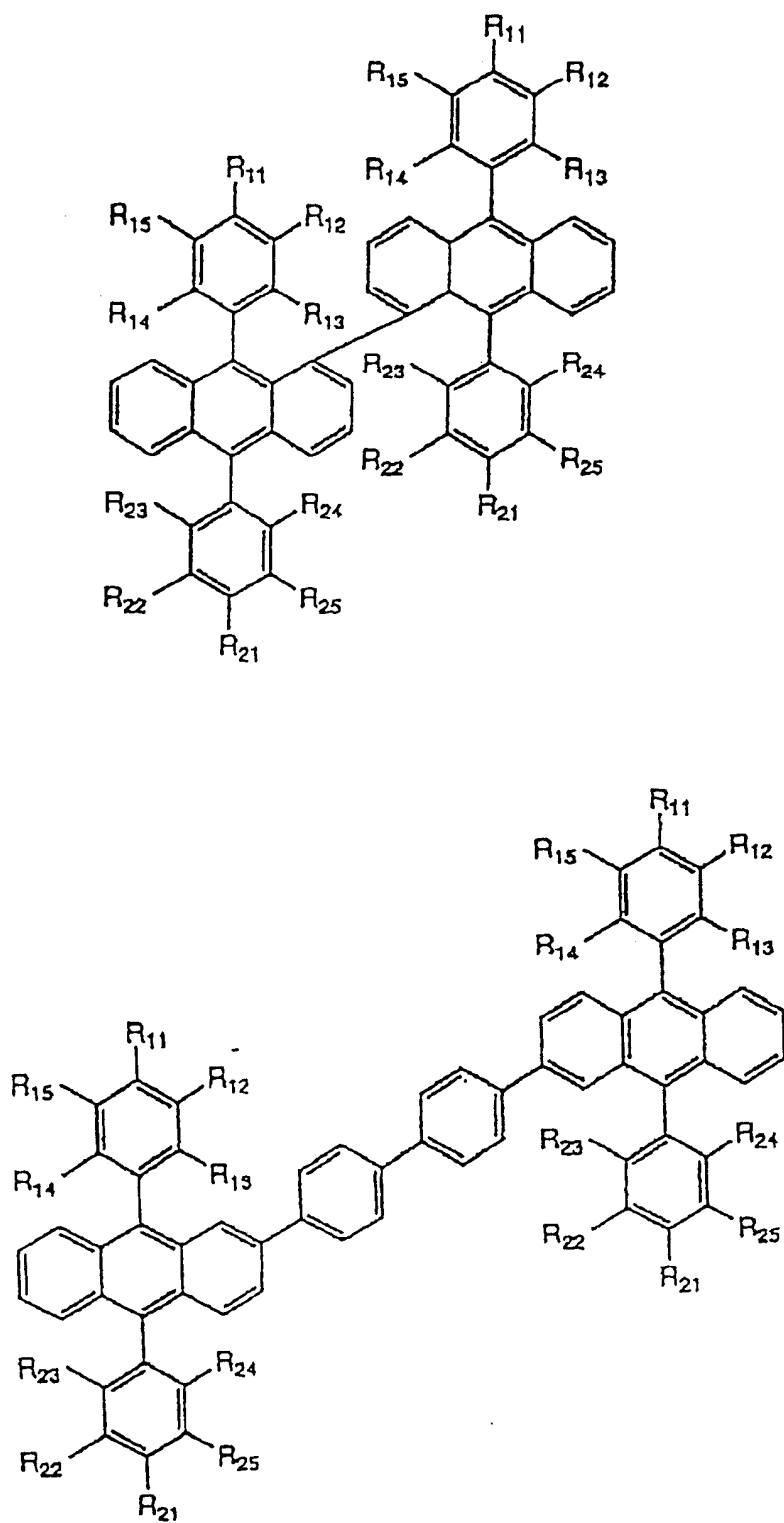
的是具有下列通式的苯基蒽衍生物:

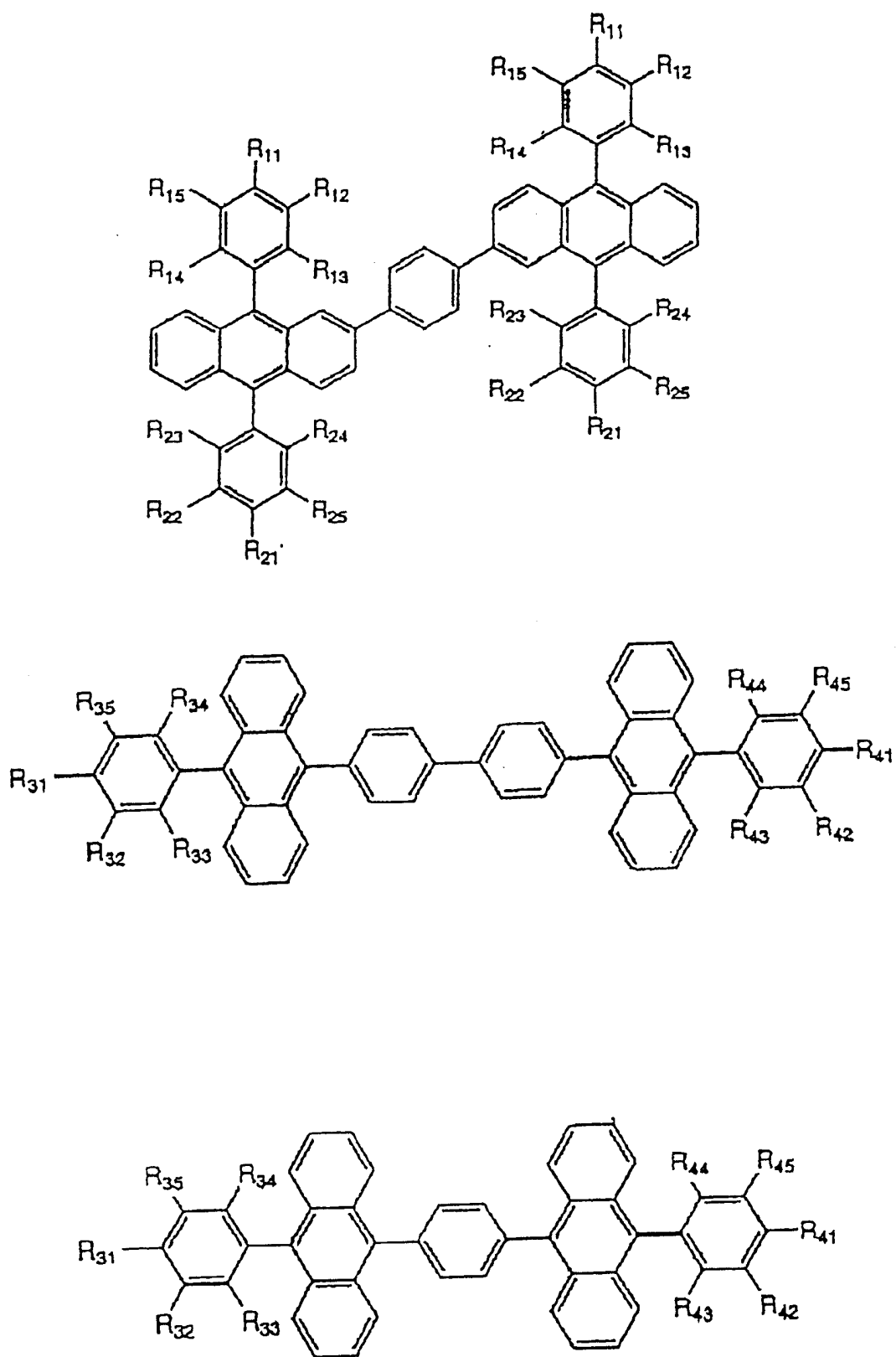


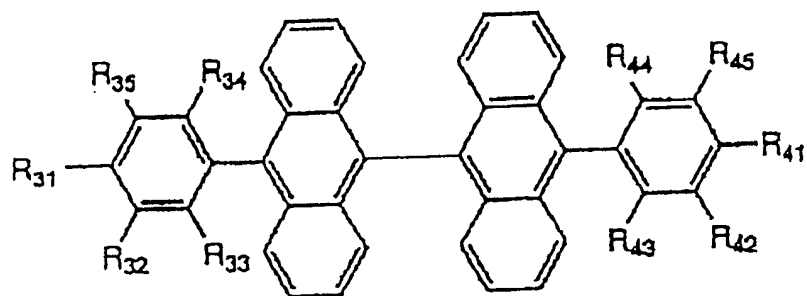
其中 R_1 和 R_2 各代表烷基, 环烷基, 芳基, 链烯基, 烷氧基, 芳氧基, 氨基, 或杂环基, 以及它们可以相同或不同; r_1 和 r_2 表示 0 或 1~5 的整数, 当 r_1 和 r_2 各为整数 2 或大于 2 时, 基团 R_1 's 和 R_2 's 可各自相同或不同, 并且 R_1 's 和 R_2 's 可以互相结合以形成环; L_1 代表单键或亚芳基, 而该亚芳基可以被其中存在的亚烷基 -O-, -S- 或 -NR- (这里 R 代表烷基或芳基) 隔断; R_3 和 R_4 各代表烷基, 环烷基, 芳基, 链烯基, 烷氧基, 芳氧基, 氨基, 或杂环基, 它们可以相同或不同; r_3 和 r_4 各代表 0 或 1~5 的整数; 当 r_3 和 r_4 各代表 2 或大于 2 的整数时, 基团 R_3 's 和 R_4 's 可以相同或不同, 并且 R_3 's 和 R_4 's 可以相互结合成环; L_2 代表一个单键或亚芳基, 以及亚芳基可被在这里存在的亚烷基, -O-, -S-, -NR- (这里 R 代表烷基或芳基) 隔断。

这类蒽或苯基蒽的具体实例描述如下。



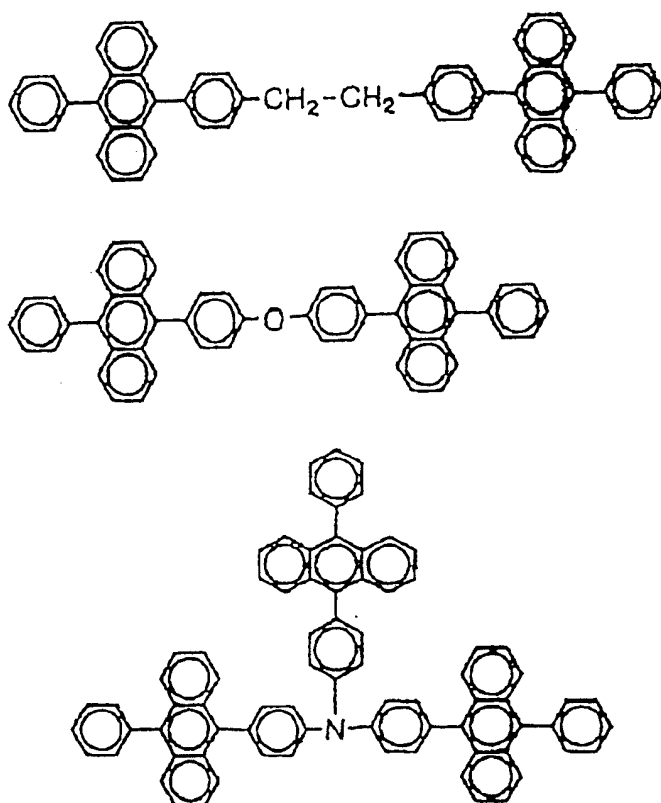


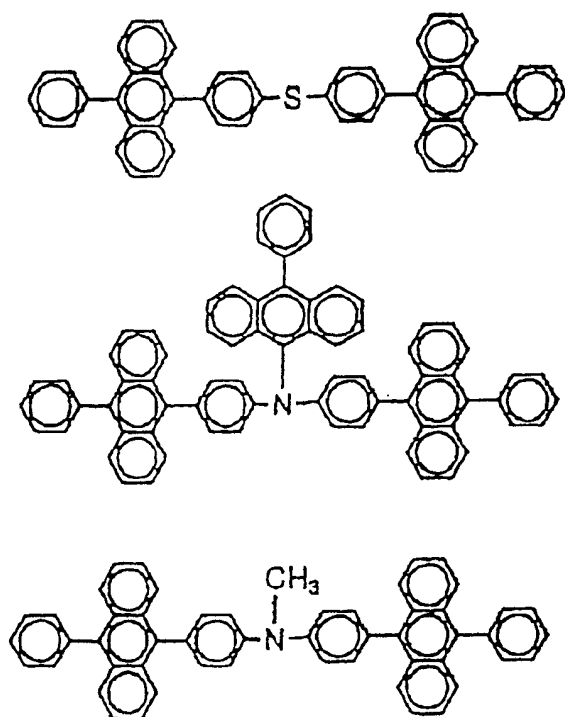




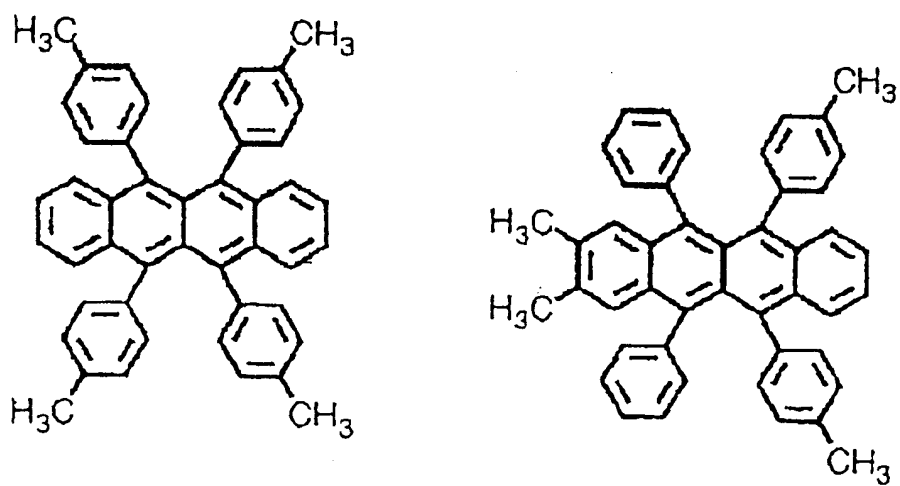
在这些式中, $R_{11} \sim R_{45}$ 各代表烷基, 环烷基, 芳基, 链烯基, 烷氧基, 芳氧基, 氨基, 或杂环基; 它们可以相同或不同。

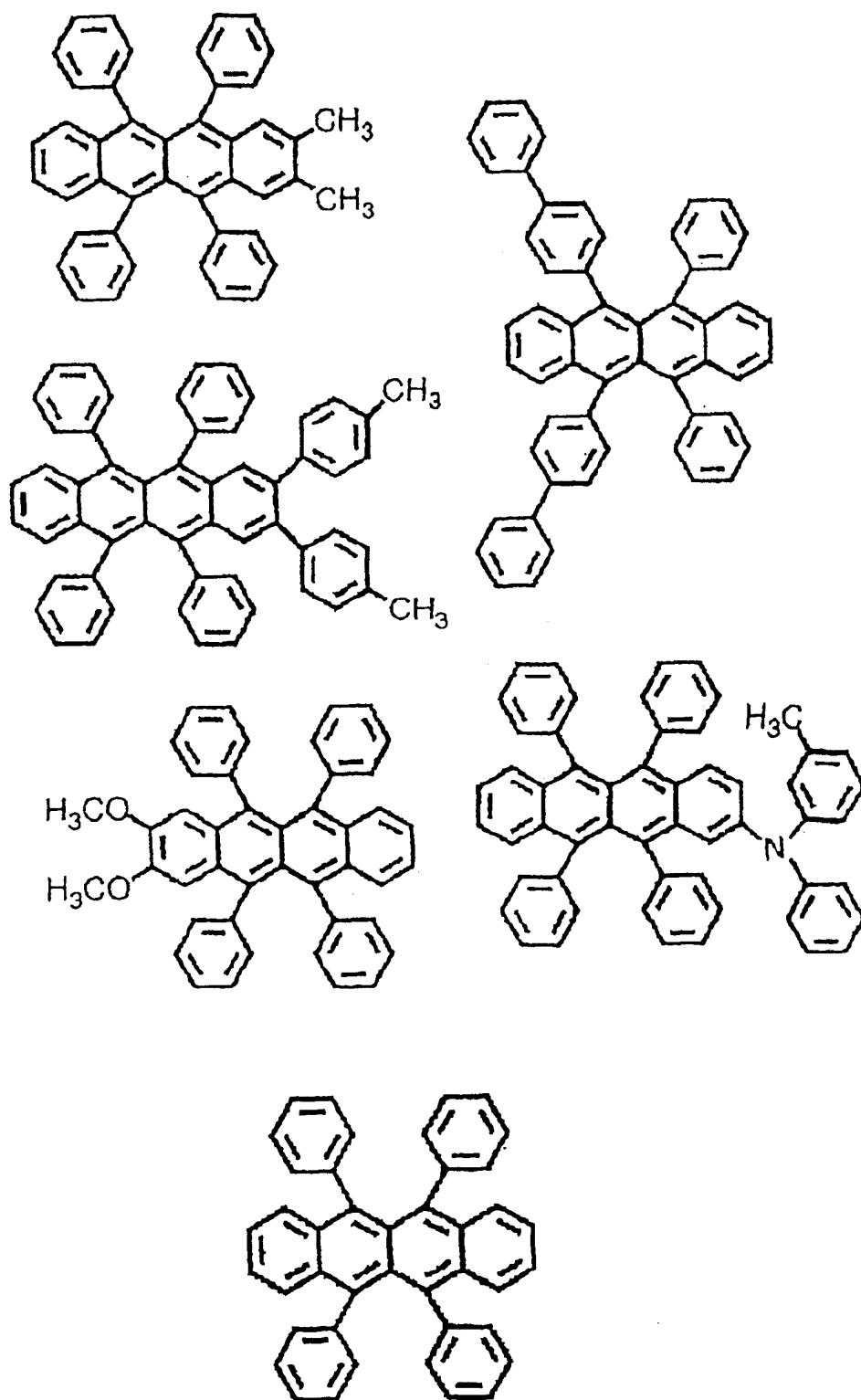
还可指出下列化合物:

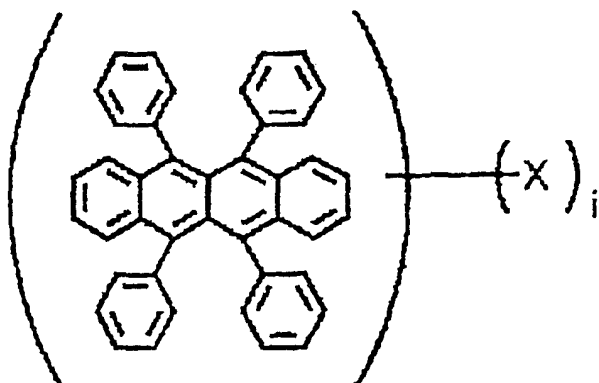




如下面指出的那些并四苯衍生物也适合于用作发光材料。

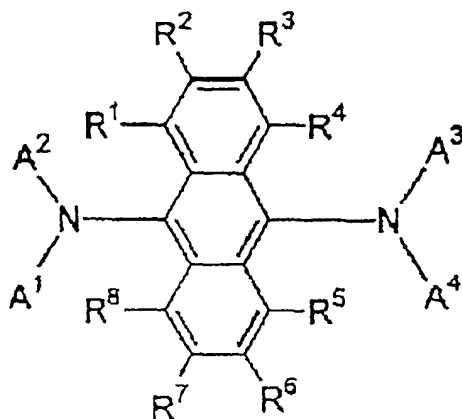




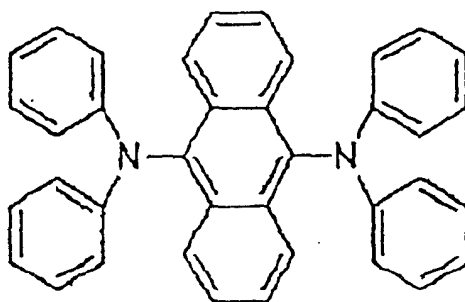


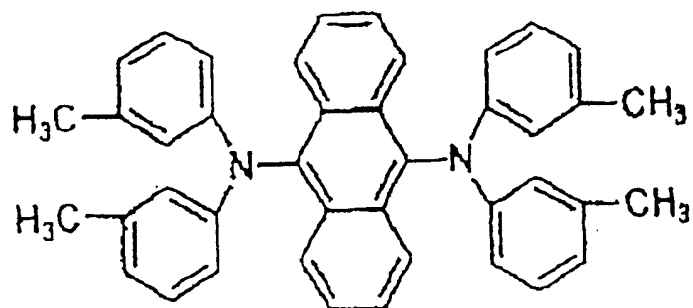
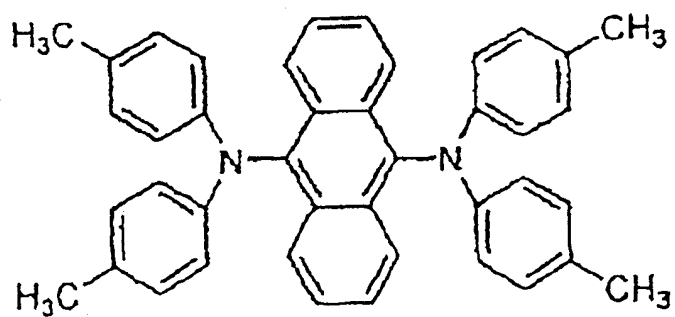
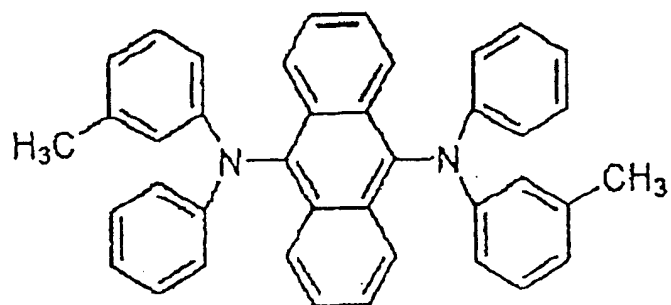
其中 X 代表氟基, 取代或未取代的烷基, 取代或未取代的芳基, 取代或未取代的烷氧基, 取代或未取代的芳氧基, 取代或未取代的硫代烷基, 取代或未取代的芳硫基, 取代或未取代的环烷基, 取代或未取代的杂环基, 取代或未取代的氨基, 或适合于红荧烯衍生物的取代基; i 表示 1~28 的一个整数; 和诸 X' 可以相同或不同。

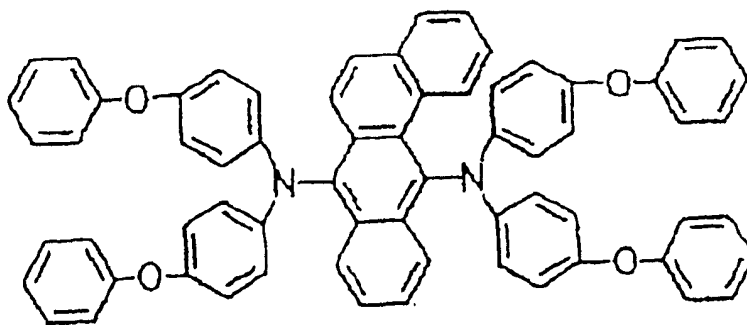
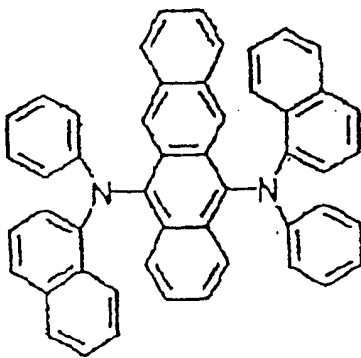
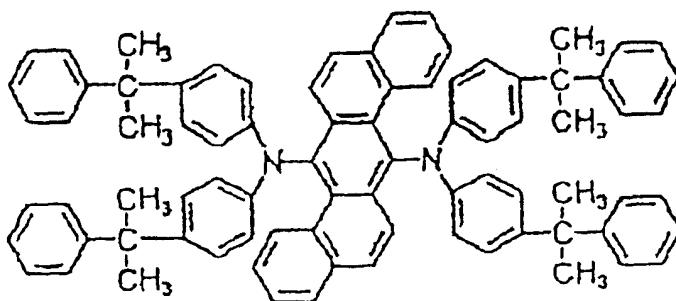
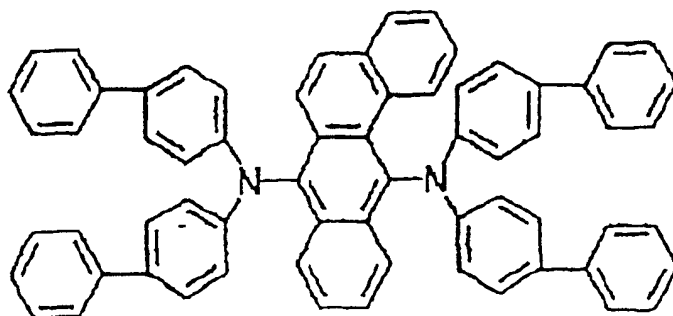
胺类化合物, 如在下面所指出的, 也适用于光发射材料。

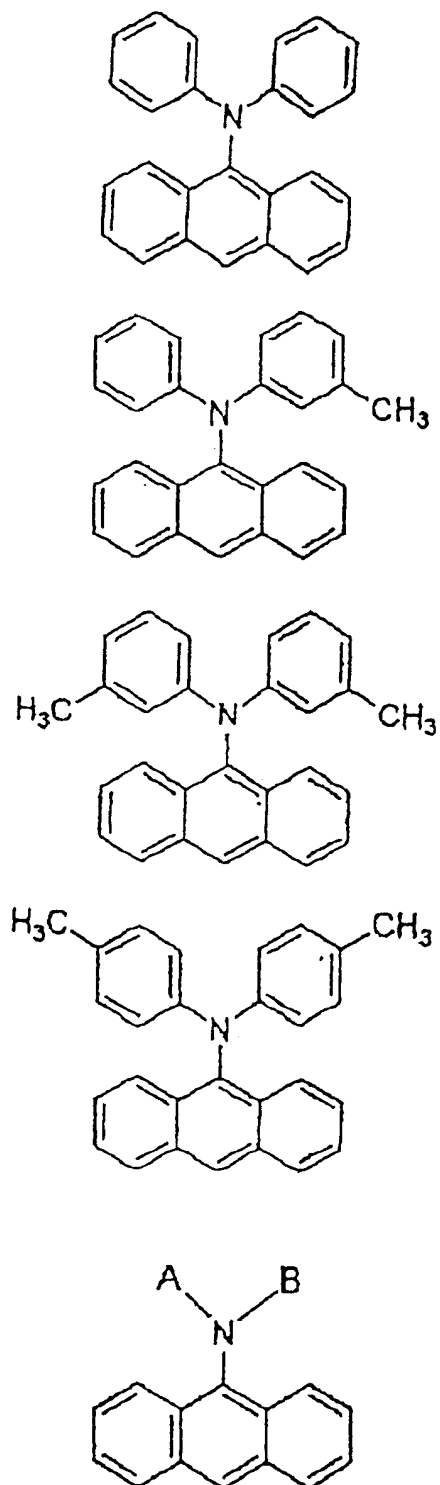


其中 $A^1 \sim A^4$ 各独自代表具有 6~16 个碳原子的芳基; $R^1 \sim R^8$ 各独自代表氢原子, 烷基, 烷氧基, 芳基或氨基。

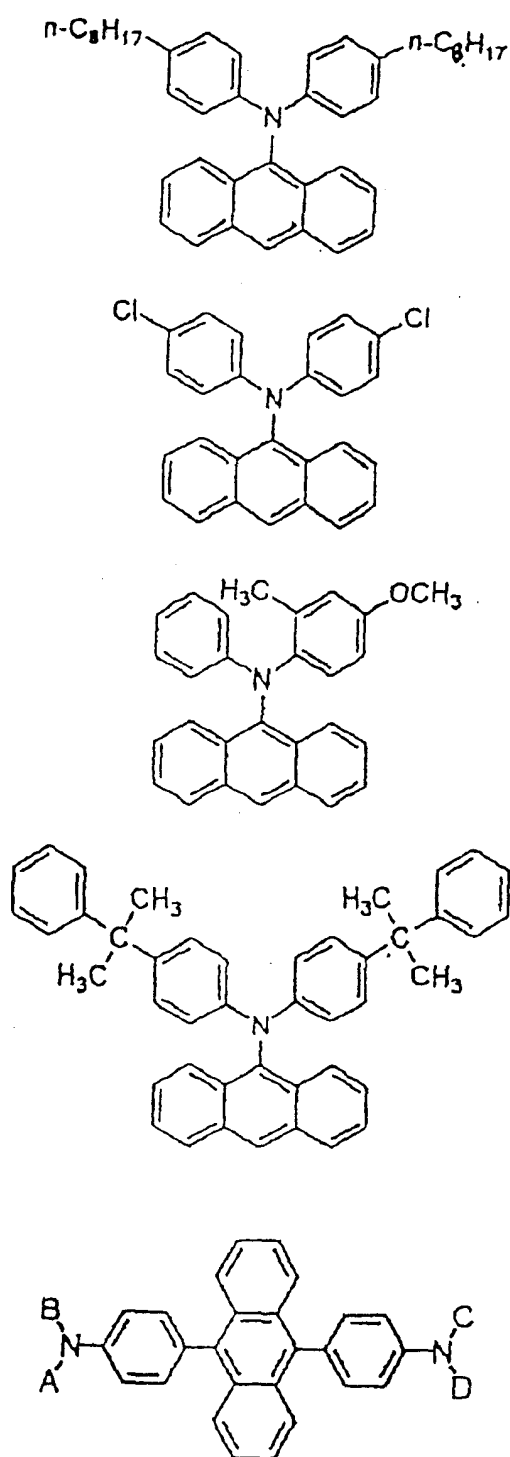




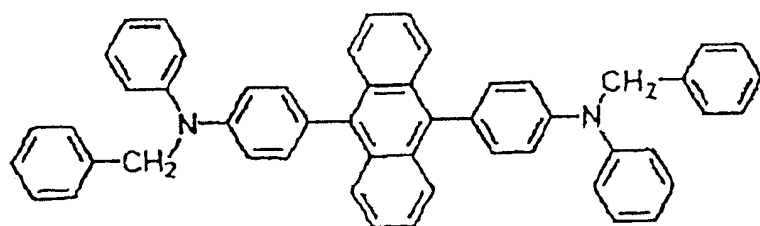
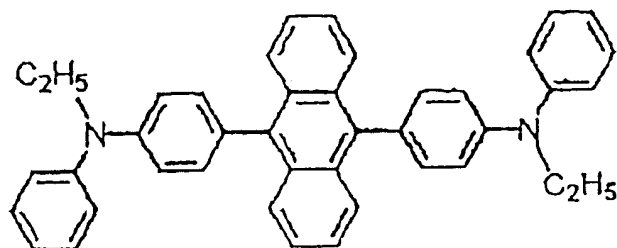
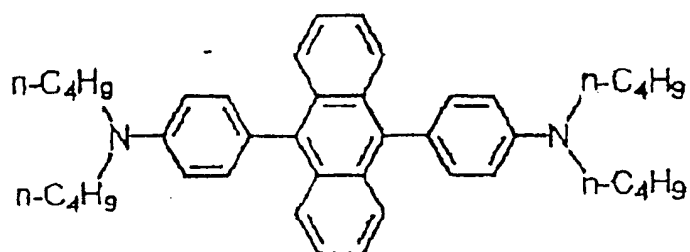


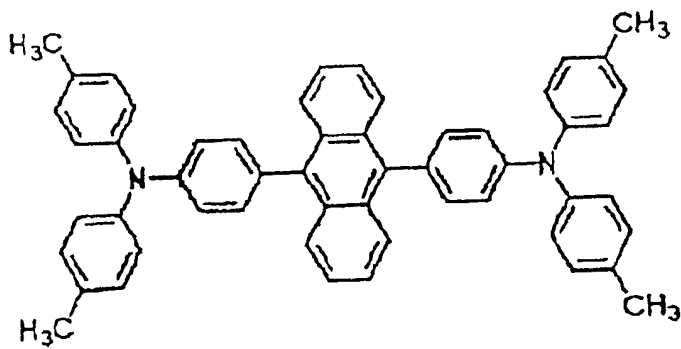
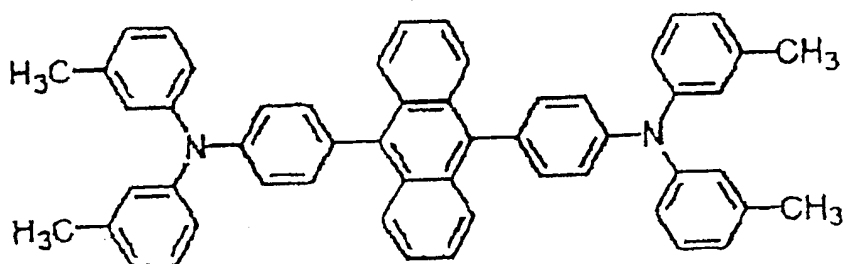
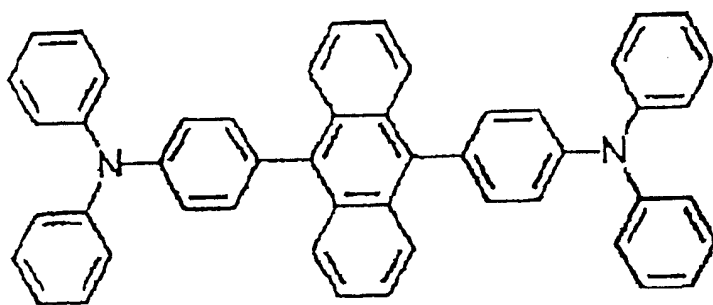
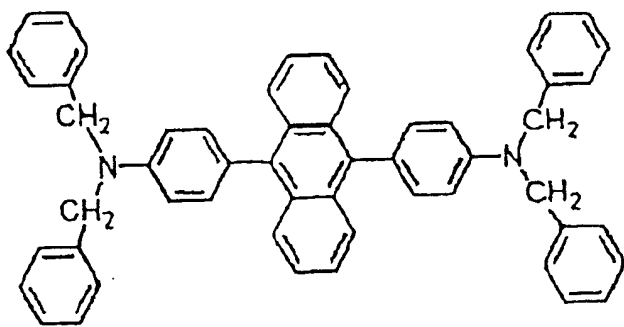


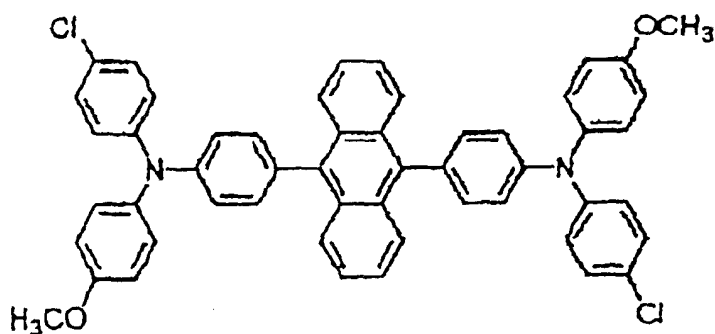
其中 A 和 B 各代表任意取代的芳环。



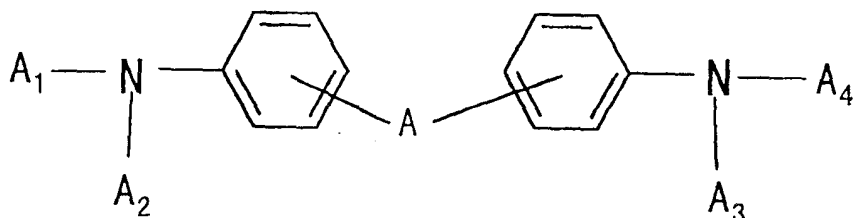
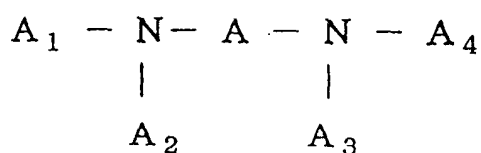
其中 A, B, C 和 D 各代表取代的或未取代的烷基, 取代或未取代的单环基, 或取代或未取代的缩合多环基; 和 A 和 B, 或 C 和 D 可以与键合到骨架上的氮原子一起形成杂环基。





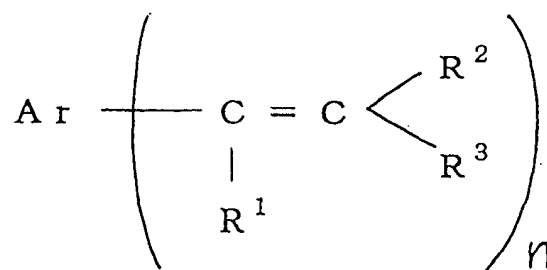


下面指出的其它胺类化合物也适用于光发散材料。



其中 $A^1 \sim A^4$ 各独立代表 6~16 个碳原子的芳基, 和该芳基可以被氢原子, 烷基, 烷氧基, 芳基或氨基取代; 而 A 代表单键, 或一个任意取代的亚芳基或多亚芳基。

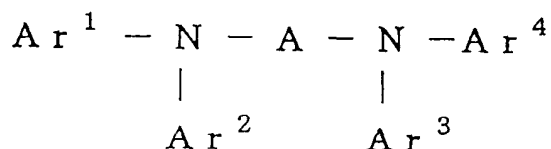
芳香二甲亚基化合物 (如在 European Patent 0388768 和 Japanese Patent Laid-Open No. 231970/1991 中所述的那些) 也适用作发射层材料。通常它们用下式表示:



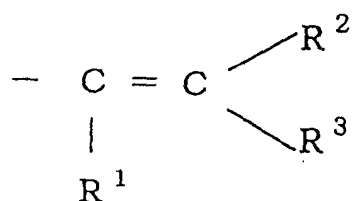
其中 Ar 代表亚芳基或多亚芳基； $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 各代表氢原子，烷基或芳基；和 n 表示 1~6 的整数。

该芳基包括苯基，联苯基，三苯基，萘基，蒽基，菲基，芘基，蒾基，茚基等。亚芳基包括亚苯基，联亚苯基，三亚苯基，亚萘基，亚蒽基，亚菲基，亚芘基，亚蒾基，亚茚基等。优选的是，亚芳基含有一个蒽骨架，包括例如亚蒽基，二苯基亚蒽基，联亚蒽基等。 R^1 优选是氢原子。该化合物的具体实例是 4, 4'-双(2, 2'-二叔丁基苯基乙烯基)联苯基，4, 4'-双(2, 2'-二苯基乙烯基)联苯基，4, 4''-双(2, 2'-二苯基乙烯基)对三苯基，9, 10-双(4'-(2, 2'-二苯基乙烯基)联苯基)蒽，9, 10-(4-(2, 2'-二苯基乙烯基)苯基)蒽，9, 9'-(4(2, 2'-二苯基乙烯基)苯基)-10, 10'-联蒽，和它们的衍生物。

除上述以外，在这里也适用的是具有苯乙烯基的光发射材料。对它们而言，优选的是具有下式的苯乙烯胺化合物：

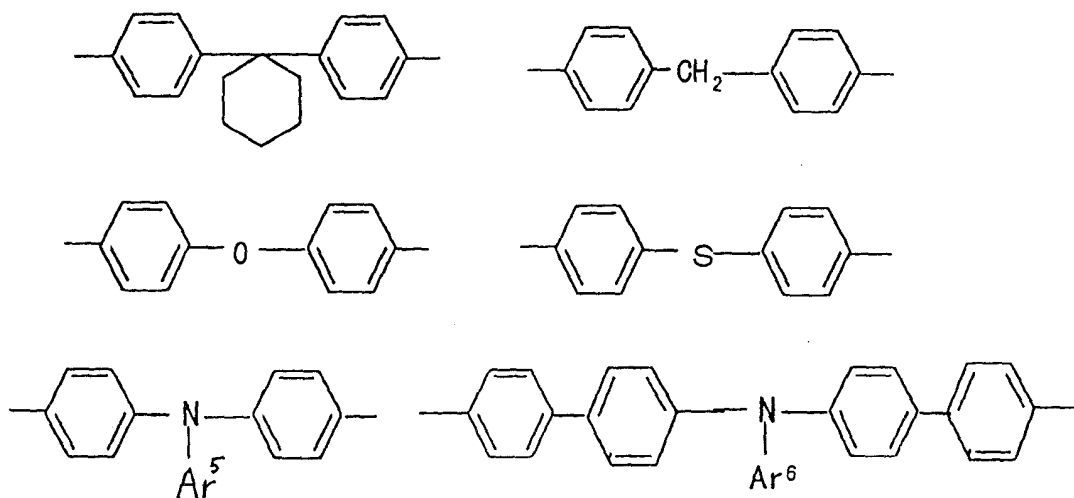


其中 $\text{Ar}^1 \sim \text{Ar}^4$ 各代表一个芳基，至少它们当中的一个是被下面的苯乙烯基取代的：



其中 $R^1 \sim R^3$ 各代表氢原子, 烷基, 或芳基。

对于 $Ar^1 \sim Ar^4$ 和 $R^1 \sim R^3$ 的芳基而言, 包括苯基, 联苯基, 三苯基, 萘基, 蒽基, 菲基, 苊基, 蒾基, 芴基等。 R^1 优选是氢原子。 A 代表一个连接基团, 代表单键, 亚芳基或多亚芳基。 它包括亚苯基, 联亚苯基, 亚蒽基, 亚菲基, 亚苊基, 亚蒾基, 二苯基亚蒽基, 以及具下列结构式中的任一基团:



其中 Ar^5 和 Ar^6 各代表芳基, 像 $Ar^1 \sim Ar^4$ 那样。

还适于在这里用作发光材料的是通式为 $(Rs-Q)_2 - Al - O - L$ 的化合物, 其中 L 代表含有苯基骨架和有 6~24 个碳原子的烃基; O-L 代表酚盐配体 (Phenolato Ligand); Q 代表取代的 8-羟基喹啉醇化物配体 (8-quinolinolato ligand); Rs 代表 8-羟基喹啉醇化物环上特别选择的取代基, 而它决定该化合物的立体结构, 以致不会有两个以上的取代的 8-羟基喹啉醇化物配体连接到铝原子上。该化合物在 Japanese Patent Laid-Open No. 258862/1993 中描述。具体地说, 它们包括双

(2-甲基-8-羟基喹啉醇化物)(对苯基酚盐)合铝(III); 双(2-甲基-8-羟基喹啉醇化物)(1-萘盐)合铝(III)等。

除上述外,也可在此适用的是一种有效混合蓝和绿色发射的掺杂法,如在 Japanese Patent Laid-Open No. 9953/1994 等中所述。在此方法中,主体是上面提及的任何一种光发射材料,而掺杂剂是深蓝至绿色发射的荧光染料。例如,掺杂剂是香豆素染料或任何可以选自作为主体的荧光染料的其它荧光染料。具体地说,主体是具有二苯乙烯基亚芳基骨架的光发射材料,优选 4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)联苯,而掺杂剂是二苯基氨基乙烯基亚芳基,优选是 N,N-二苯基氨基乙烯基苯。

用于白色发射的发射层没有具体规定,可以是下述任何一种:

〈1〉 规定构成多层有机 EL 结构的诸层的能级的一层,和其通过隧道注射在那里发射光(European Patent 0390551);

〈2〉 通过隧道注射在那里发射光的层,类似〈1〉(Japanese Patent Laid-Open No. 230584/1991,其实例说明发射白光装置);

〈3〉 一个两层发射层(Japanese Patent Laid-Open No. 220390/1990 和 216790/1990);

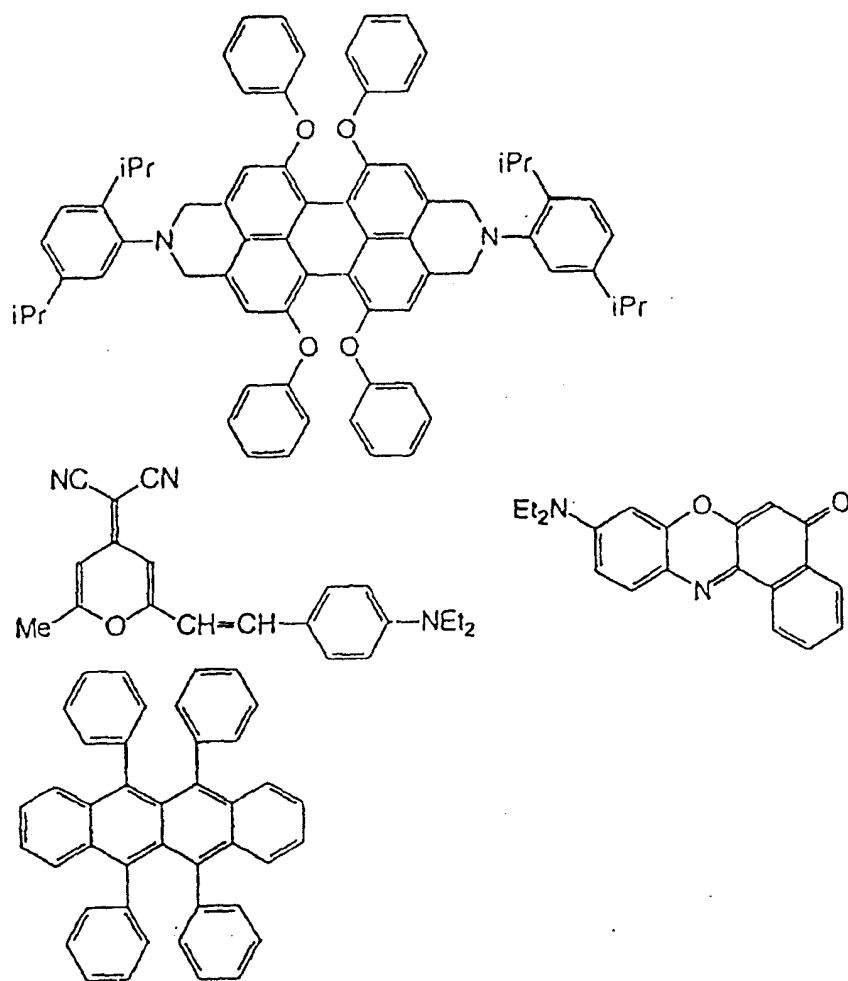
〈4〉 分成许多部分的一层,其中各部分光发射材料所发射的光的波长范围不同(Japanese Patent Laid-Open No. 51491/1992);

〈5〉 一个堆积层,其由蓝光发射层(具有 380~480nm 间的荧光峰)和绿光发射层(具有 480~580nm 之间的荧光峰)组成,而且还含有一种发射红光的荧光材料(Japanese Patent Laid-Open No. 207170/1994);

〈6〉 含发射蓝光的荧光染料的蓝光发射层和含发射红光的绿光发射层的结合,它还含有绿光发射荧光材料(Japanese Patent Laid-Open No. 142169/1995)。

这些当中,特别优选的是结构(5)。

对于红光发射荧光材料,优选是下列化合物:



下面描述由上述任何材料构成发射层的方法。任何已知的适用于构成发射层的方法都适用，包括例如蒸汽沉积，旋转涂布，LB 薄膜形成等。对于发射层而言，优选的是分子沉积薄膜。所谓分子沉积薄膜，在这里是指通过处于蒸汽相条件下的材料化合物的蒸汽沉积而生成的薄膜，或通过处于溶液或液相条件下的材料化合物固化而形成的薄膜。一般地，这类分子沉积薄膜可以与用 LB 薄膜形成法生成的薄膜（分子累积膜）区分开，因为它们之间在聚集结构和高序结构方面有差别，也因为由它们产生的功能差别。

另一种可用的形成发射层的方法是将材料化合物与粘合剂，如树脂或类似物溶于溶剂以制备溶液，随后将所得溶液通过旋转涂布或类似方法将所得溶液涂膜于薄膜上，如在 Japanese Patent Laid-Open No. 51781/1982 中所述。

用上面指出的方法所形成的发射层的厚度没有具体规定。按照条件, 该层的厚度可以适当变化, 但优选在 5nm ~ 5 μ m。发射层可以有单层结构, 其含有上面指出的一种或多种材料, 或可以具有多层结构, 具有附加的不同化合物的发射层(一层或数层)。

下面叙述本发明有机 EL 装置中的空穴注射迁移层。该层帮助空穴注入发射层, 迁移空穴至发射层的发射部位。其空穴迁移率很高, 但其电离能很小, 一般至多 5.5 eV。对于空穴注射/迁移层来说, 优选能够在较低场强下将空穴迁移至发射层的材料。更优选层中的空穴迁移率至少 10^{-6} cm²/V.sec, 例如在 $10^4 \sim 10^6$ V/cm 的电场中。与芳烃类化合物混合用于这里形成空穴注射/迁移层的材料没有具体规定, 就该形成层而言, 可具有上述优选的性质。用于该层的材料可选自通常用于空穴迁移材料的常规光导材料, 也可选自通常用于有机 EL 装置中的空穴注射层的任何已知材料。

具体地说, 用于形成空穴注射/迁移层的材料包括, 例如三唑衍生物(参见 U.S. Patent 3,112,197 等), 噁二唑衍生物(参见 U.S. Patent 3,189,447 等), 咪唑衍生物(参见 Japanese Patent Laid-Open No. 16096/1962 等), 聚芳烷衍生物(参见 U.S. Patent 3,615,402, 3,820,989, 3,542,544, Japanese Patent Publication Nos. 555/1970, 10983/1976, Japanese Patent Laid-Open Nos. 93224/1976, 17105/1980, 4148/1981, 108677/1980, 156953/1980, 36656/1981 等), 吡唑啉衍生物和吡唑啉酮衍生物(参见 U.S. Patents 3,180,729, 4,278,746, Japanese Patent Laid-Open Nos. 88064/1980, 88065/1980, 105537/1974, 51086/1980, 80051/1981, 88141/1981, 45545/1982, 112637/1979, 74546/1980 等), 亚苯基二胺衍生物(参见 U.S. Patent 3,615,404, Japanese Patent Publication Nos. 10105/1976, 3712/1971, 25336/1972, Japanese Patent Laid-Open Nos. 53435/1979, 110536/1979, 119925/1979 等), 芳基胺衍生物(参见 U.S. Patents 3,567,450, 3,180,703, 3,240,597, 3,685,520, 4,232,103, 4,175,961, 4,012,376, Japanese Patent Publication Nos. 35702/1974, 27577/1964, Japanese Patent Laid-Open Nos. 144250/1980, 119132/1981, 22437/1981, German Patent 1,110,518 等), 氨基取代的查耳酮衍生物(参见 U.S. Patent 3,526,501 等), 噁唑衍生物(如

U. S. Patent 3, 257, 203 等中所述者), 苯乙烯蒾衍生物 (参见 Japanese Patent Laid-Open No. 46234/1981 等), 茚酮衍生物 (参见 Japanese Patent Laid-Open No. 110837/1979 等), 脞衍生物 (参见 U. S. Patent 3, 717, 462, Japanese Patent Laid-Open No. 59143/1979, 52063/1980, 52064/1980, 46760/1980, 85495/1980, 11350/1982, 148749/1982, 311591/1990 等), 芪衍生物 (参见 Japanese Patent Laid-Open Nos. 210363/1986, 228451/1986, 14642/1986, 72255/1986, 47646/1987, 36674/1987, 10652/1987, 30255/1987, 93455/1985, 94462/1985, 174749/1985, 175052/1985 等), 硅氮烷衍生物 (参见 U. S. Patent 4, 950950), 聚硅烷衍生物 (参见 Japanese Patent Laid-Open No. 204996/1990), 苯胺基共聚物 (参见 Japanese Patent Laid-Open No. 282263/1990), 导电高分子量低聚物 (特别是噻吩低聚物), 它们在 Japanese Patent Laid-Open No. 211399/1989 等中叙述。

就空穴注射/迁移材料来说, 上述材料是可用的。另外, 也适用的是卟啉化合物 (如 Japanese Patent Laid-Open No. 295695/1988 等中所述者), 芳香族叔胺化合物和苯乙烯胺化合物 (参见 U. S. Patent 4, 127, 412, Japanese Patent Laid-Open No. 27033/1978, 58445/1979, 149634/1979, 64299/1979, 79450/1980, 144250/1980, 119132/1981, 295558/1986, 98353/1986, 295695/1988 等), 和其他芳香族叔胺化合物。

还可应用的是在分子中具有两个缩合芳香族环的化合物, 如在 U. S. Patent 5, 061, 569 中所述者, 例如 4, 4' 双 (N- (1-萘基) -N-苯基氨基) 联苯; 4, 4', 4''-三 (N- (3-甲基苯基) -N-苯基氨基) 三苯基胺, 且三个三苯基胺单元是像星体闪光样式键合到中心氮原子上, 如在 Japanese Patent Laid-Open No. 308688/1992 等中所述者。另外, 芳族二甲亚基化合物 (上面已提及) 用作发射层材料, 和无机化合物和 P-型 Si, P-型 Sic 和其他等用作空穴注射/迁移层也是可以的。

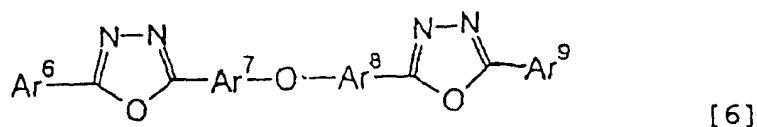
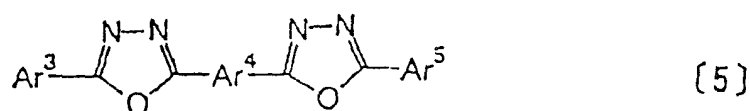
为了形成空穴注射/迁移层, 将上面指出的任何化合物, 用任何已知的方法, 例如真空蒸发, 旋转涂布, 浇铸, LB 薄膜形成等涂膜到薄膜上。空穴注射/迁移层的厚度没有具体规定, 一般在 5nm~5 μ m。如果这里在其空穴迁移带中应用含芳烃化合物, 则空穴注射/迁移层可具有单

层结构, 其含有一种或多种上面提及的材料, 或可以是具有由不同化合物组成的附加空穴注射/迁移层的多层结构。

下面叙述有机半导体层, 该层帮助空穴注射和电子注射到放射层中, 并且优选具有电导率为至少 10^{-10} S/cm。用于有机半导体层的材料实例是导电的低聚物, 如含噻吩的低聚物, 含芳基胺的化合物已在 Japanese Patent Laid-Open No. 193191/1996 等中叙述; 导电的二亚乙基三胺二聚体, 如含芳基胺和二亚乙基三胺二聚体等。

下面描述的是电子注射层。它有助于电子注射入发射层, 并且具有高的电子迁移率。当由一种对阴极良好粘合的材料形成时, 电子注射层电可作为粘合改善层。就该电子注射层的材料而言, 优选的是 8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物。作为用于此处的电子注射材料的 8-羟基喹啉或其衍生物的金属络合物的具体实例是金属螯合的 8-羟基喹啉酰胺化合物, 其具有 8-羟基喹啉螯合物, (通常为 8-羟基喹啉) 如三(8-羟基喹啉)合铝。

作为电子发射化合物的噁二唑衍生物也适合用于此处。一般地, 它们由下列通式〔4〕~〔6〕的任何一个来代表:

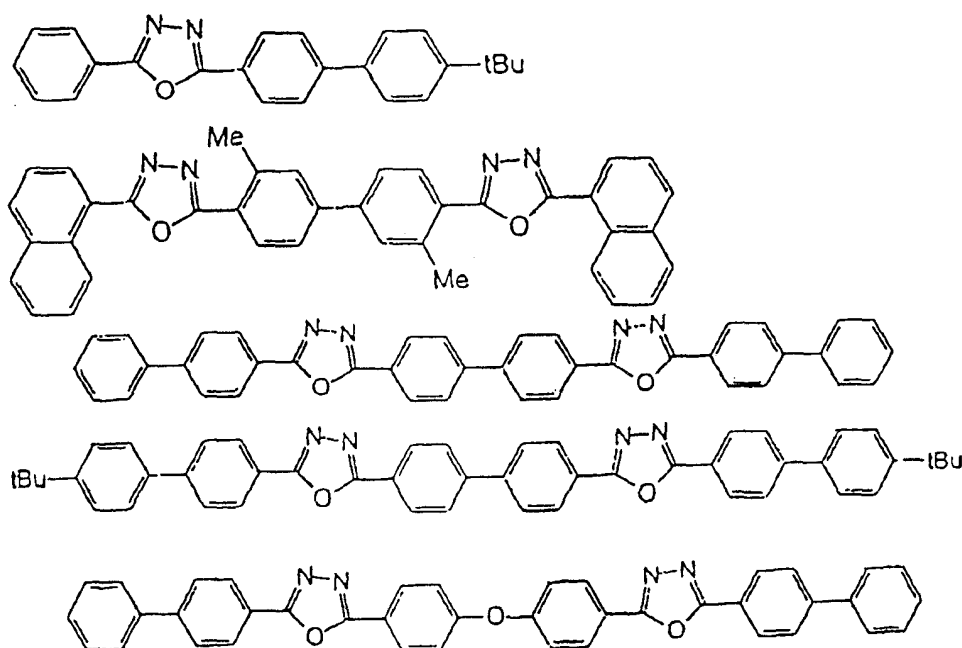


其中 Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^5 , Ar^6 和 Ar^9 各独自代表一个取代或未取代的芳基, 它们可以相同或不同; Ar^4 , Ar^7 和 Ar^8 各独立代表取代或未取代的亚芳基, 它们可以相同或不同。

在式〔4〕~〔6〕中的芳基包括苯基, 联苯基, 萘基, 茚基, 茚基。其中的亚芳基包括亚苯基, 亚萘基, 亚联苯基, 亚萘基, 亚茚基, 亚茚基。

基等。这些基团上的取代基包括具有 1~10 个碳原子的烷基，具有 1~10 个碳原子的烷氧基，氟基等。电子发射化合物中，优选那些能够容易在薄膜上涂膜者。

电子发射化合物的具体实例如下面所指出的。



下面叙述阴极。就阴极的电极材料来说，适用的是金属，合金，导电的化合物和其具有小功函的混合物（至多 4 eV）。这类电极材料的具体实例是钠，钠-钾合金，镁，锂，镁-银合金，铝/氧化铝，铝-锂合金，铟，稀土金属等。为了形成阴极，电极材料是通过蒸汽沉积，喷镀等方法形成薄膜。

当来自发射层的光通过阴极排除时，理想的是阴极具有的光透射比大于 10%。还优选阴极的片电阻至多数百 Ω /平方。阴极的厚度一般在 10nm~1 μ m，但优选 50nm~200nm。

下面说明本发明的有机 EL 装置的制作方法。应用上面指出的材料和按照上面已指出的制作方法，阳极，发射层，及任选孔注射层，和进而任选电子注射层是按上述的顺序形成，最后形成阴极。与此顺序相反，阴极首先形成，和最后阳极形成，以完成本发明的有机 EL 装置。

下面说明制作本发明的有机 EL 装置的一个具体实施例，其结构为：阳极/空穴注射层/发射层/电子注射层/阴极，其在透明基底上按此顺序

形成。

具有至多 $1\mu\text{m}$ ，优选 $10\sim 200\text{nm}$ 厚度的阳极材料的薄膜首先在合适的透明基底上通过蒸汽沉积或喷镀法形成。其作为阳极。接着，在阳极上形成空穴注射层。为了形成该层，适合应用的方法可以是如上面提及的真空蒸发、旋转涂布、铸造、LB 薄膜形成等方法的任一种，但优选真空蒸发，以保证针孔很少的均一薄膜。在空穴注射层是通过真空蒸发形成时，蒸汽沉积的条件是变化的，取决于所用化合物（用作空穴注射层材料），和取决于欲形成的空穴注射层的晶体结构和复合结构。一般地，理想的是蒸汽源的温度在 $50\sim 450^\circ\text{C}$ ，真空度在 $10^{-7}\sim 10^{-3}$ 托，沉积速率在 $0.01\sim 50\text{ nm/sec}$ ；基底温度在 $-50\sim 300^\circ\text{C}$ ，形成膜的厚度在 $5\text{nm}\sim 5\mu\text{m}$ 。

接着，一个发射层在空穴注射层上形成。为形成此层，将合意的有机光发射材料通过真空蒸发、喷镀、旋转涂布、铸造等形成薄膜。优选真空蒸发法，以保证很少有针孔的均一薄膜。在发射层是通过真空蒸发形成时，蒸汽沉积的条件是不同的，取决于所用的化合物。一般，上面指出的空穴注射层形成的条件也适用于发射层的形成。

接着，在发射层上形成电子注射层。像空穴注射层和发射层一样，电子注射层也必须由均一的薄膜制成，据此，因而优选是真空蒸发。为形成电子注射层，蒸汽沉积的条件也可类似于形成空穴注射层和发射层的条件。

最后，在电子注射层上形成阴极，以完成的有机 EL 装置。阴极是由金属形成的，为此可应用蒸汽沉积或喷镀。然而，为了不损坏下层的有机层，优选是真空蒸发。

上面提及的制作有机 EL 装置的方法优选在同一个真空室来完成，在真空室中，真空度在形成所有层，从阳极到阴极的过程中不变化。

当直流电压施加于以如上方法制得的有机 EL 装置时，可以向其施加 $5\sim 40\text{V}$ 的电压，同时其阳极带正电和其阴极带负电，从而装置发射光。即使同样的电压若以相对于电极的极性相反的方式施加于装置，则装置不发光。另一方面，在交流电施加于装置时，装置仅在其阳极带正电和阴极带负电时才发射光。施加于装置的交流电波方式可以是任何所愿的一种。

在本发明中，至少一种，但优选至少两种用于形成具有上述结构的

有机 EL 装置的有机化合物层的有机化合物，其杂质浓度低于 1000ppm。在这样的条件下，形成装置的有机化合物层。更优选，所有本装置的有机化合物层的杂质浓度都低于 1000ppm。

制备这样的高纯度有机化合物的纯化方法并没有具体的规定，并且可以通过升华、重结晶，再沉淀，区域融化，柱纯化，吸附等进行。如果愿意，这些纯化方法可以以任意希望的方式结合应用。在这些方法中，优选重结晶，以得到所要的高纯度有机化合物。为了纯化可升华的化合物，优选升华法。为了用升华法纯化可升华的化合物，合意的是先将升华舟保持在低于欲纯化的化合物的升华点温度下，以在该化合物升华之前预先从化合物中除去可升华的杂质。还优选，在其中收集升华化合物的区域被设计成具有一个温度梯度过程，以便升华的混合物可以被分成产物和杂质。上面指出的升华纯化方式是通过除去其中杂质而纯化化合物，并适用于本发明。

也优选，其中氧和氮原子直接或间接连接到 π -共轭碳-碳主链上的有机化合物（称为螯合络合物）通过升华法纯化。对于升华纯化而言，搅拌法和摇动法是已知的。搅拌法包括（A）一种机械搅拌法，在其中聚集的有机化合物块用人工或机器动力的搅拌叶片（装在真空密封的搅拌器的顶部）直接破碎和碾磨，并连续对体系进行搅拌，以致使碾磨力防止重新集结成块；（B）电磁搅拌法，其中用电磁棒，碾磨欲通过升华法纯化的有机化合物，其方式是，电磁棒使用一个外旋转机以合意的转速旋转，从而直接破碎和碾磨有机化合物块，和连续搅拌该体系，以防止碾磨的粉末再聚集成块；和（C）降落金属球法如铁球等，到有机化合物块上，从而直接破碎和碾磨有机物块。这些方法的任何一种都适宜在这里应用。

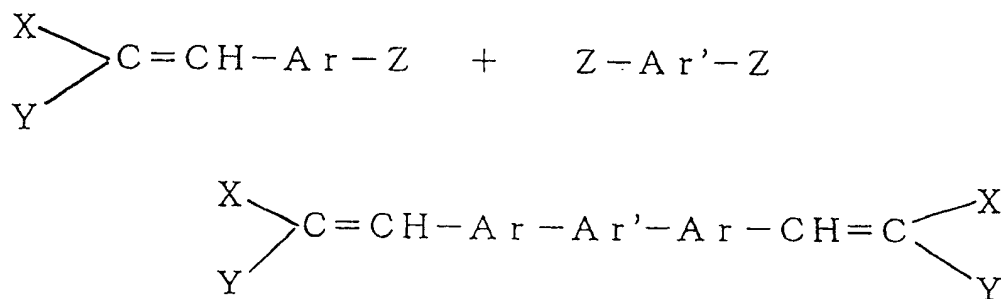
摇动法包括（a）超声摇动法，其中将欲通过升华纯化的有机化合物放到容器中和暴露于来自外超声波发生器的超声波，从而破碎和碾磨有机化合物块；和（b）直接摇动法，其中将欲用升华法纯化的有机化合物放进容器，用装在容器上的外摇动机直接摇动容器或用人力施加于容器摇动，从而破碎和碾磨有机化合物块。这些方法的任何一种在这里都适用。

用上面指出的方法杂质含量已减至小于 1000ppm 的有机化合物用于形成本发明的有机 EL 装置的至少一个有机化合物层。

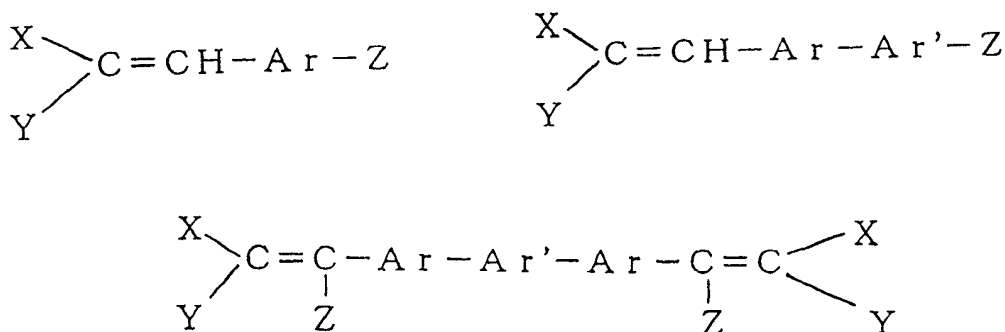
在欲形成本发明装置的有机化合物层的有机化合物材料中可能存在的杂质来自用于制备有机化合物材料的起始物，还包括在制备有机化合物过程中产生的中间体和前体（在过程中产生的某些中间体和前体常常具有反应性官能团）。此外，在制备有机化合物的过程中，当使用卤素化合物时，未反应的中间体会留在反应体系中，没有完全反应的起始卤素化合物也会留在反应体系中。这些未反应的中间体和卤素化合物将是制备的有机化合物中的杂质。加之，在制备有机化合物的过程中，在使用卤代溶剂时，制得的有机化合物常常会被加入的卤（如氯）代链烯烃所沾污，或取决于反应条件，被氧化的有机化合物沾污。

相应地，用化学合成方法制备的有机化合物材料一经制得，常常被各种化合物的杂质沾污。我们，本发明的研究人员发现，在这些杂质当中，卤素化合物是最严重的，因为其明显减弱光的发射和缩短发射寿命。许多上面指出的杂质含有作为反应性官能团的卤原子，它们阻碍空穴和电子从电极向有机化合物层的运动。相应地，可能在有机化合物中的含卤素杂质的可接受的最高上限是 500ppm。我们发现，有机 EL 装置中的有机化合物层，其由具有卤素化合物含量高于上述最高限的材料形成时，常常会严重地面对发射光减弱和发射寿命缩短的问题。

（通过化学合成法）刚被制得的有机化合物材料常常被杂质沾污，这要更具体地描述。例如，用如下反应式表示用化学合成法制造苯乙烯基化合物时：

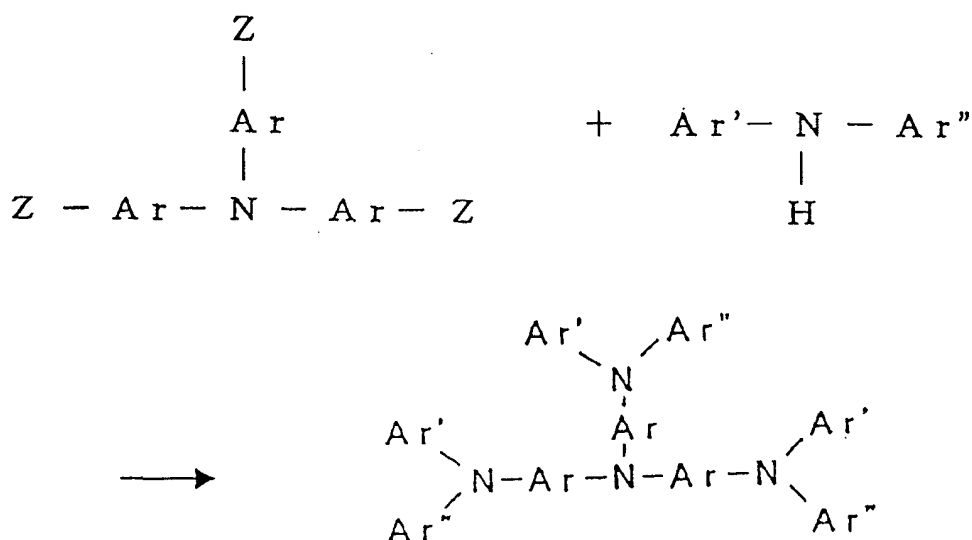


其中 Ar, Ar', X 和 Y 各代表芳基；而 Z 代表卤原子，正式的卤素化合物：

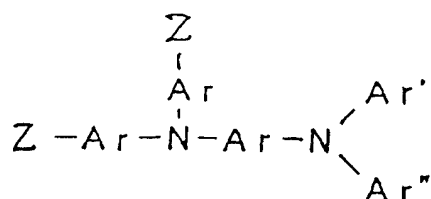


其中 Ar, Ar', X 和 Y 各代表芳基; 而 Z 代表卤原子, 作为杂质存在于反应体系中。因此, 通过上述反应制备的含苯乙烯基化合物的有机化合物材料被这些卤素化合物的杂质沾污。

在用化学合成法制造胺类化合物时, 用下列反应式表示:



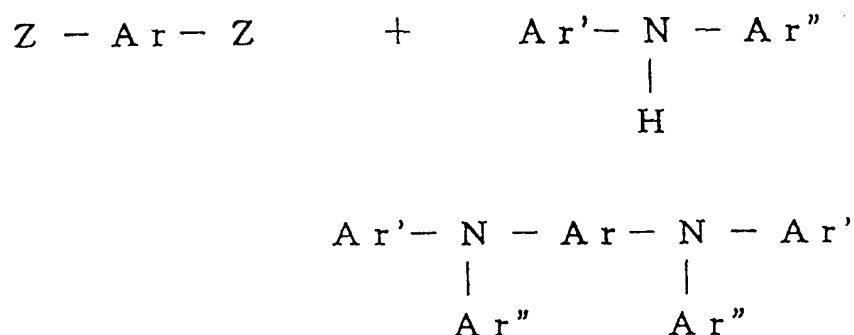
其中 Ar, Ar' 和 Ar'' 各代表芳基; 而 Z 代表卤原子, 下式的卤素化合物:



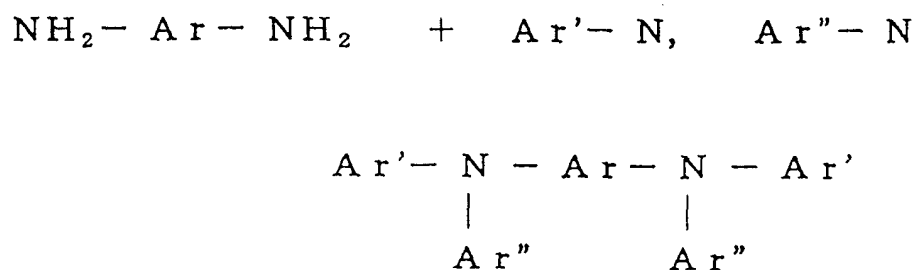
其中 Ar, Ar' 和 Ar'' 各代表芳基; 和 Z 代表卤原子,
和还有氧化胺作为杂质存在于反应体系中。

因此, 通过上述反应制备的由胺类化合物组成的有机化合物材料被这些
卤素化合物和氧化胺杂质沾污。这些是化学合成过程中中间体和前体的
实例。

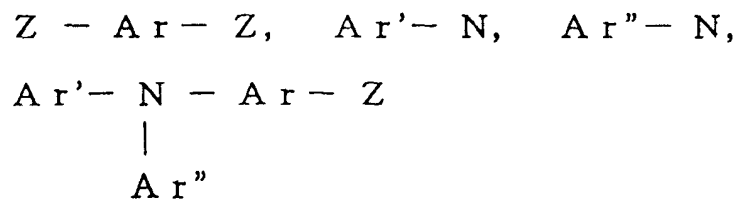
胺类化合物可通过下述反应制备, 它也产生某些下面指出的杂质。



或

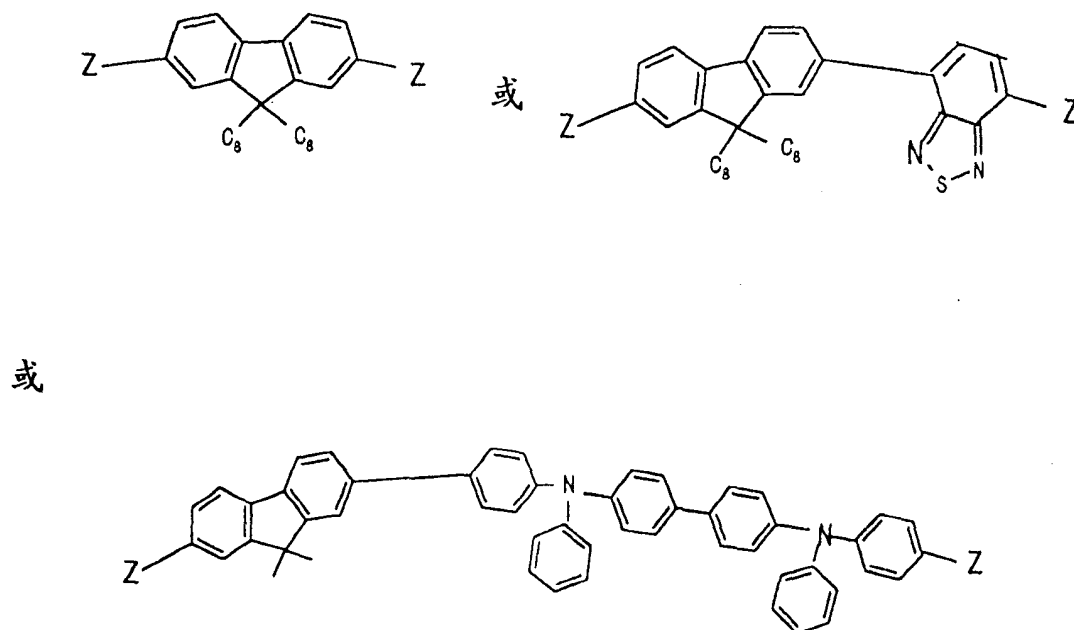


在这些过程中, 生成的产物会被下列杂质, 中间体或前体沾污。



其中 Ar, Ar' 和 Ar'' 各代表芳基; 和 Z 代表卤原子。

聚芳酮化合物会受下列杂质沾污:



其中 Z 代表卤素原子。

在用其它化学反应过程制造用于这里的各种有机化合物时，制得的有机化合物应当控制其杂质含量小于 1000ppm，包括 0ppm。有机化合物的杂质可来自所用的起始物质，或可能是给出有机化合物的化学反应过程中形成的中间体或前体，或可能是具有反应性官能团（包括，例如卤素，氨基，羟基和羧基等）的那些中间体或前体。在如上指出的那些纯化方法中，纯化的有机化合物材料，其中杂质含量的各种定量测定方法是已知的。在本发明中，纯化的有机化合物材料通过高效液相色谱法进行分析，以测定其中杂质含量，其中杂质含量低于上述预定值的有机化合物材料选用作形成本发明有机 EL 装置的有机化合物层。为选择这里所用的有机化合物材料，高效液相色谱法优于任何其它方法。这是因为适于本发明的有机化合物材料，采用高效液相色谱法要比任何其他方法选择得更迅速和更准确。

在高效液相色谱法中，流动相在高压泵的动力下在柱子中流动（压强：350~500 kg/cm²）。因此，在该方法中分离时间是短的，和能够迅速定量。该方法所用填料全由 5~10μm 的小粒径多孔颗粒组合，和具有很大的表面积，因而具有良好的分离能力。色谱柱可与高灵敏检测器连接，这样可以进行准确的分析。此外，由于通过色谱柱的流速可以从头至尾

保持恒定，所以高效液相色谱法保证了良好的再现性。高液相色谱法的填料和分离方式的一些典型实例示于表 1。

表 1

分离方式	分离参数	典型的填料
分配色谱	溶解度	化学键合硅胶，聚合物凝胶，碳，化学键合多孔玻璃
吸附色谱	吸附性	硅胶，氧化铝，多孔玻璃，碳
离子交换色谱	离子交换能力	可离子交换的聚苯乙烯凝胶，可离子交换的化学键合硅胶，可离子交换的亲水聚合物凝胶
分级色谱	分子尺寸	聚苯乙烯凝胶，亲水聚合物凝胶，化学键合硅胶
亲合色谱	生化亲合力	配位体键合亲水聚合物，配位体键合硅胶

在高效液相色谱法中，根据固定相和流动相，分离方式不同，可以是任意想用的一种。

对于这里要用的形成本发明的有机 EL 装置的有机化合物层的有机化合物材料中的杂质的定量来说，优选反相色谱，因为它的分离效率高。反相色谱是一种分配色谱，其中所用的填料是 ODS（十八烷键合的二氧化硅），它是一种化学键合的硅胶。这样的 ODS 填料是用于高效液相色谱的典型填料，它适用于宽广范围的各种化合物。用于反相色谱的溶剂可以是极性溶剂，包括甲醇、乙腈和其它等，或可以是水和这样的极性溶剂的混合溶剂。特别优选的是乙腈。

任何检测器都适用于高效液相色谱，包括例如紫外液体吸气计（UV），差示析光计（RI）等。优选紫外液体吸气计（UV），因为其中检测数据的基线稳定，并且数据不受室温和流速的影响，从而保证了高灵敏度检测。

因此，用于这里的高效液相色谱法的填料、溶剂和检测器的最佳组合如下。填料是 ODS；溶剂是针对反相色谱的乙腈；和检测器是紫外液体吸气计（UV）。

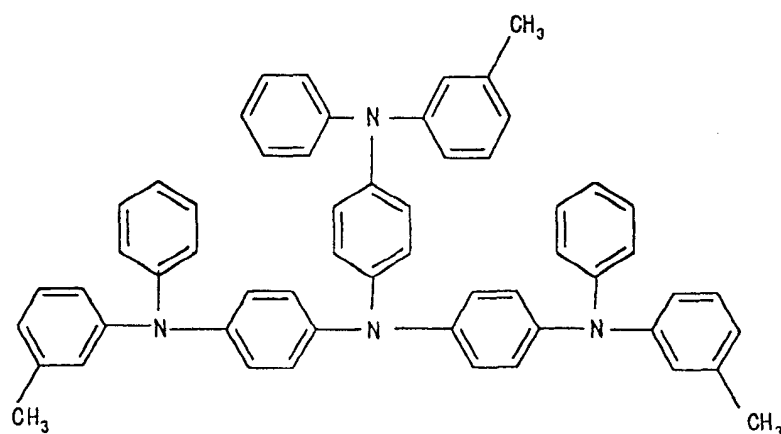
在用于形成本发明的有机 EL 装置层的有机化合物材料能溶于溶剂乙腈时，采用高效液相色谱法分析该材料用乙腈作为溶剂不会出现问题。但是，在该材料难溶于溶剂乙腈时，它们必须进行如下处理：将欲

分析的材料先溶于可溶解它的溶剂，然后，为使其再沉淀，将不良溶剂，例如甲醇或甲醇和水的混合溶剂加到所得溶液中。接着，将不溶的固体过滤除去，和用蒸发器将溶剂完全蒸发出去。向其中加入乙腈以制备材料在乙腈中的样品溶液。在该方法中，难溶于乙腈的有机化合物材料可与乙腈一起用高效液相色谱法分析。

下面，参考下列实例更详细地描述本发明。

〔制作实例 1〕(空穴注射材料的制备)

4, 4', 4''-三-[N-(M-甲苯基)-N-苯基氨基]三苯胺(下文称 MTDATA)具有下式，它按下面指出的方法制备，作为空穴注射材料。



1.0g 4, 4', 4''-三碘三苯胺, 1.0g N-(3-甲苯基)-N-苯胺(得自 Aldrich), 3 g 无水碳酸钾和 1.0 g 铜粉放入 300ml 三颈烧瓶中, 向其中加入 200ml 二甲基亚砜以溶解它们。在 200℃, 在搅拌下使它们反应 8 小时。反应后, 过滤反应混合物, 母滤液用二氯甲烷萃取。接着, 用旋转蒸发器蒸除溶剂。残渣用柱色谱法处理, 为此, 柱用硅胶填充, 展开剂是甲苯。得到 0.3 g 浅黄色粉末。下文称其为不纯 MTDATA。

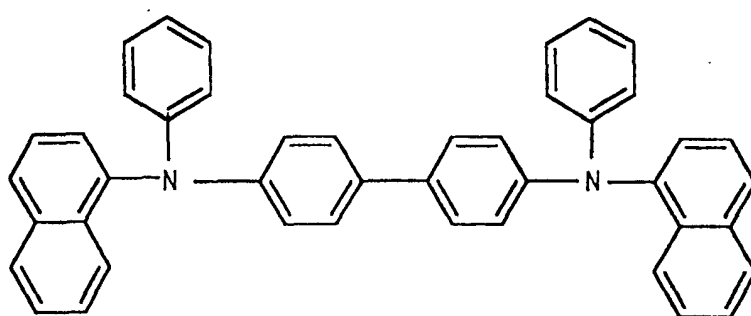
不纯 MTDATA 用高效液相色谱法分析。检出的杂质是 N-(3-甲苯基)-N-苯胺, 含卤素的杂质如三碘三苯胺衍生物, 二碘三苯胺衍生物, 一碘三苯胺衍生物, 和氧化胺。这些杂质的量是 1000 ~ 10000ppm。

接着, 将不纯 MTDATA 用升华法纯化, 以从其中除去杂质。舟温为 390

℃, 真空度为 10^{-6} 托。结果, 得到 0.24 g 浅黄色粉末。后文中称其为升华的 MTDATA。升华的 MTDATA 经高效液相色谱法分析, 证实上述杂质的量均低于 1000ppm。

〔制作实例 2〕(空穴迁移材料的制备)

具有正式的 N, N' - 二(萘-1-基) - N, N' - 二苯基-4, 4' - 联苯胺(下文称其为 NPD) 按如下方法制备。它是作为空穴迁移材料。



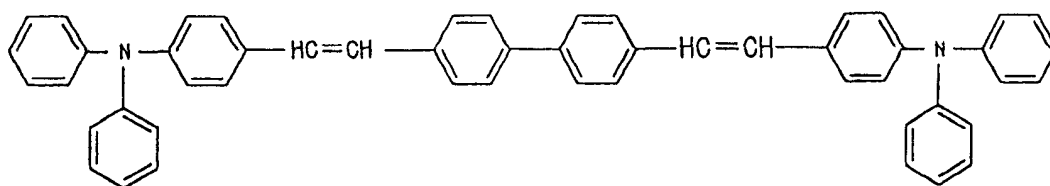
2.0g 1-碘萘(得自 Takyo Chemical), 1.0g N, N' - 二苯基联苯胺(得自 Aldrich), 3g 无水碳酸钾和 1.0g 铜粉放入 300ml 三颈烧瓶中, 向其中加入 200ml 二甲基亚砜以溶解它们。在 200℃, 在搅拌下反应 8 小时。反应后, 过滤反应混合物, 母滤液用二氯甲烷萃取。接着, 用旋转蒸发器蒸除溶剂。残渣经柱色谱法处理, 为此, 柱用硅胶充填和展开剂是甲苯。得到 0.37g 浅黄色粉末。后文中称其为不纯 NPD。

不纯 NPD 通过高效液相色谱进行分析。检出的杂质是含卤素的未反应化合物, 1-碘萘和也有 N-(萘-1-基) - N, N' - 二苯基-4, 4' - 联苯胺和氧化胺。这些杂质的量在 1000 ~ 10000ppm。

接着, 不纯 NPD 经升华纯化, 从中除去杂质。升温 320℃, 真空度为 10^{-6} 托。结果得到 0.31g 浅黄色粉末。后文中称其为升华的 NPD。升华的 NPD 经高效液相色谱分析, 证实上述杂质量均小于 1000ppm。

〔制作实例 3〕(掺杂剂的制备)

具有下式的 4, 4' - 双[2-{4-N, N'-二苯基氨基}苯基]乙烯基联苯(后文中称其为 DPAVB) 按下面指出的方法制备。这是作为掺杂剂。



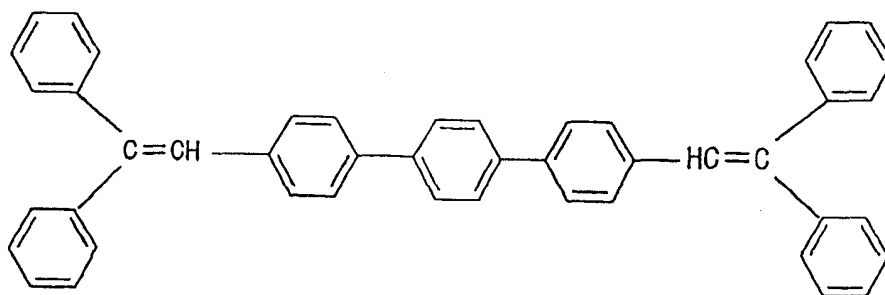
1.9g 膦酸联苯酯和 3.0g N, N-二苯基-4-氨基苯甲醛放入 200ml 三颈烧瓶中, 向其中加入 50ml 二甲基亚砷使它们溶解。接着, 于室温, 在氩气氛中用电磁搅拌棒搅拌它们。一点一点地加入 1.0g 粉末状叔丁氧钾 (得自 Kanto Chemical)。反应混合物立即变成红黑色, 然后褪色产生先是绿黄色和然后赭色的沉淀。反应混合物在室温下再搅拌 3 小时。将它们在室温下存留过夜, 然后逐渐加入 50ml 80% 重量的甲醇水溶液。然后, 将形成的黄色沉淀过滤出来, 用水洗。重复洗几次。得到重 2.8g 的黄色粉末。

如此得到的黄色粉末用硅胶柱色谱纯化, 为此, 展开剂是甲苯, 然后自甲苯中重结晶。重复重结晶数次。得到黄色粉末, 重 1.6g。

如此得到的产物用高效液相色谱法分析。检出的杂质是 4-(N, N-二苯基)-4'-(对甲苯基)芪和氧化胺, 但它们全都小于 1000ppm。

〔制作实例 4〕(光发射材料的制备)

4, 4''-双(2, 2-二苯基乙烯基)-对三联苯(下文中称其为 DPVTP)具有下式, 按下面指出的方法制备它。这是作为光发射材料。



200g 二苯基溴代甲烷和 146g 亚磷酸三乙酯加热至 120~130℃ 搅拌 8 小时。反应后, 冷却体系, 用 500ml 正己烷萃取。蒸发出溶剂, 得到

284g 黄色液体。接着，将所得 284g 磷酸酯和 182g 对溴代苯甲醛溶解在 1L 二甲基亚砜中。将 113g 叔丁氧钾分成数份，立即在室温下加到该溶液中，接着，在室温下搅拌 8 小时，将反应混合物注入 3.5L 水中，然后用 1L 氯仿萃取三次。进一步将其通过硅胶柱色谱纯化，得到 206g（收率：62%）白色粉末。将 20g 该溴化物溶于 50ml 无水甲氢呋喃（得自 Wako Pure Chemicals）中，于 50~60℃ 将所得溶液滴加到含 1.2g 镁的 65ml 甲氢呋喃中。加入后，将反应混合物回流 1 小时。这样制得一种格利雅试剂。

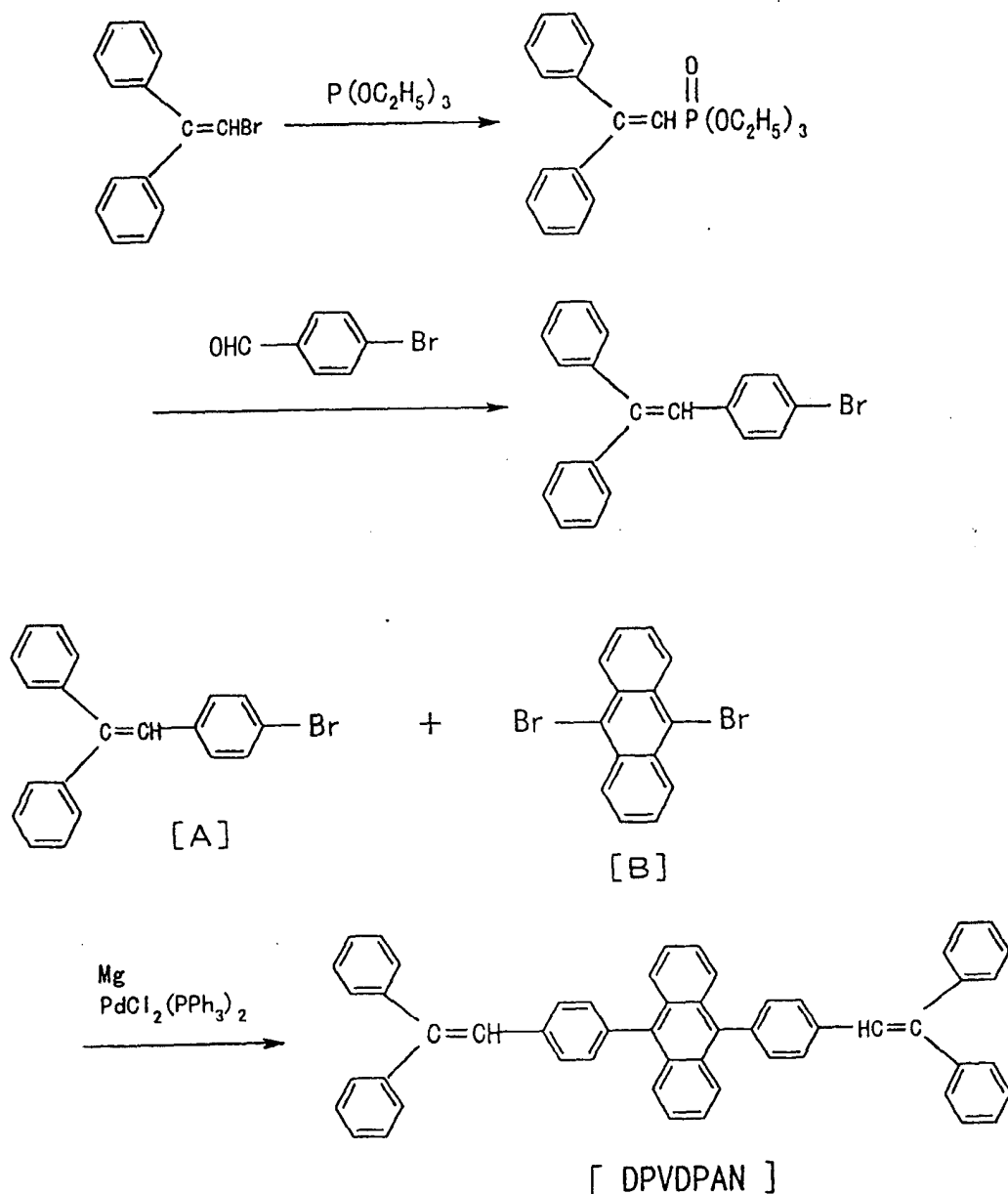
接着，将 4.0g 1, 4-二溴代苯，0.6g 双三苯膦钯，1.8ml 氢化的二异丁基铝氢化物，如 200ml 甲氢呋喃放入 300ml 三颈烧瓶中。在氩气氛中于 50~60℃ 保持该混合物，将预先制得的格利雅试剂在 30 分钟时间内滴加进去。加完后，搅拌反应混合物 8 小时。接着，放冷，然后倒入 3N 盐酸水溶液中。这样形成的沉淀用水洗涤，干燥，用硅胶柱色谱纯化，为此，展开剂是二氯甲烷。于是得到白色粉末，重 3.0g。下文中称其为不纯 DPVTP。

不纯 DPVTP 通过高效液相色谱进行分析。检出的杂质是来自起始物的含卤素杂质，如二苯基乙烯基溴苯，和已经反应一半的含卤素杂质（中间体），如二苯基乙烯基对溴联苯。这些杂质的量在 1000~10000ppm。

接着，不纯 DPVTP 通过升华纯化，以从中除去杂质。升温 330℃，和真空度为 10^{-6} 托。结果得到 2.0g 浅黄乳色粉末。下文中称其为升华的 DPVTP。升华的 DPVTP 通过高效液相色谱分析，证实上述杂质的量均小于 1000ppm。

〔制作实例 5〕（光发射材料的制备）

9, 10-双（4-（2, 2-二苯基乙烯基）苯基）蒽（下文中称其为 DPVDPAN）按如下反应图示制备。其作为光发射材料。



200g (0.8 mol) 二苯基溴甲烷和 146g (1 mol) 亚磷酸三乙酯在加热至 120~130℃ 下搅拌 8 小时。反应后, 冷却和用 500ml 正己烷萃取。蒸除溶剂, 得到 284g 黄色液体。接着, 将 284g 所得磷酸酯和 182g (0.9 mol) 对溴代苯甲醛溶于 1L 二甲基亚砜。将 113g 叔丁氧钾分成数份, 立即在室温下加到该溶液中。接着, 在室温下搅拌 8 小时, 将反应混合物注入 3.5L 水, 然后用 1L 氯仿萃取三次。进一步通过硅胶柱色谱纯化, 得到 206g (收率: 62%) 白色粉末。

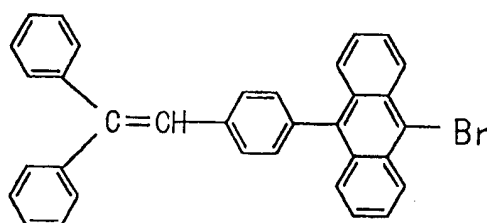
接着, 将 1/5 的 149.7g (446.39 mmol × 3.0 eq) 化合物 [A] 在 1000ml

四氢呋喃中的溶液首先加到 16.3g (669.58 mmol, $\times 4.5$ eq) 镁在 500 ml 四氢呋喃的分散体中, 在氩气流气氛下, 加热到 50~60℃。然后, 将剩余的溶液在 1 小时的时间内加入其中。加入后, 令其在 60~65℃ 反应 5 小时 (<1>)。

除了反应 <1> 之外, 4.2g (5.95 mmol, $\times 0.04$ eq) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 加到 50.5g (148.80 mmol) 9, 10-二溴蒽 [B] 在 1000ml 甲氢呋喃的溶液中, 在氩气流气氛下进行, 然后将 14.9ml (14.88 mmol, $\times 0.1$ eq) 异丁基铝氢化物 (在甲苯中, 1.0 mol/L) 加入其中。接着, 令其在 50~55℃ 反应 4 小时, 将反应混合物 <1> 在 20 分钟内滴加到其中。加入后, 在 65℃ 反应 18 小时 (<2>)。

在大约 60℃, 在减压下过滤反应混合物, 用 500 ml 甲氢呋喃和然后再次用 100 ml 丙酮依次洗涤。然后将过滤出的晶体溶在 14000 ml 二甲基亚砜中 (在加热下), 在其中重结晶。于是得到黄乳色晶体。重 71.0g, 收率为 68.7%。

不纯 DPVDPAN 用高效液相色谱进行分析。检出的杂质是含卤素的中间体, 如化合物 [A] 和反应一半的下式化合物:



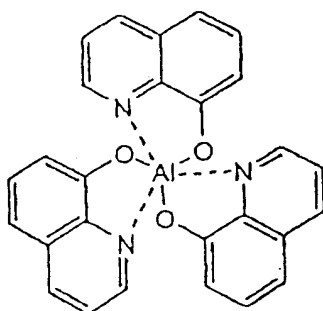
这些杂质的量在 10000~20000ppm。

接着, 不纯的 DPVDPAN 通过升华纯化, 以除去其中杂质。升温 380℃, 和真空度为 10^{-6} 托。结果, 得到浅乳黄色粉末。后文中称其为升华的 DPVDPAN。升华的 DPVDPAN 经高效液相色谱分析, 证实上面指出的杂质的量均小于 500 ppm。

[实例 1]

在尺寸为 25 mm $\times$ 75 mm $\times$ 1.1 mm 的玻璃片上形成厚度为 100 nm 的 ITO (铟-锡氧化物) 薄膜电极, 以制备透明基底。用异丙醇通过超声法洗涤基底 5 分钟, 然后用水洗 5 分钟, 和最后再用异丙醇超声法洗涤

5 分钟。接着，将如此洗涤过的透明基底固定在真空蒸发装置中的基底座上（用 Nippon 真空技术）。这种蒸发沉积装置装备有许多独立的耐热钼舟，蒸发的有机化合物放入其中。精确地说，将 200mg 升华 MTPATA 作为空穴注射材料，200 mg 升华 NPD 作为空穴迁移材料；200 mg 升华的 DPVTP 作为光发射材料；200 mg DPAVB_i 作为掺杂剂；和 200 mg 下列的三（8-羟基喹啉）（下文中称其为 ALQ）作为电子迁移材料分别放入那些舟中。



接着，装置进行真空室脱气，至真空度为 1×10^{-6} 托，和放入 MTDATA 的舟被电加热至 360°C ，这样舟中的化合物蒸发并以 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ 的沉积速率沉积到透明基底上，以形成厚度为 60 nm 的 MTDATA 空穴注射层。

接着，将装有 NPD 的舟电加热至 260°C ，这样舟中化合物蒸发并以 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ 的沉积速率在 MTDATA 空穴注射层上沉积，以在其上形成厚度为 20nm 的 NPD 空穴迁移层。

接着，将盛有 DPVTP 的舟和盛有 DPAB_i 的舟同时电加热，以形成厚度为 40nm 的 DPVTP 和 DPAVB_i 的混合发射层，其中 DPVTP 和 DPAVB_i 之比为 40/1 重量。

接着，将如此的多层基底拿到真空室外，然后装上一个不锈钢罩，然后再固定在基底座上。接着，一种形成阴极的，具有锂含量 5% 原子的铝-锂合金蒸发材料被蒸发和以 $0.5 \sim 1.0 \text{ nm/s}$ 的沉积速率沉积在基底上，以在其上形成厚度为 150nm 的阴极薄膜。在沉积期间，室中真空度为 1×10^{-6} 托。

如此制成的有机 EL 装置，用施加于装置的 ITO 阳极和 Al-Li 合金阴极之间的 6V 电流进行光发射试验，于是装置发射均匀的蓝光。如此

得到装置在 6V 时的最初数据如下：电流密度是 1.2 mA/cm^2 ，发光度是 100 cd/m^2 ，发射效率是 4.21 流明/W。最初发光度是 100 cd/m^2 时，装置是在氦气氛中以恒定的电流驱动。在该状况下，装置的半衰期（在此期间内其发光度降至 50 cd/m^2 ）是 5000 小时。

有机 EL 装置的构造和半衰期在表 2 中给出。

〔实例 2~7〕

部分不同的有机 EL 装置的制作和评估如同实例 1 的方式，然而为此按上面指出的制作实例制备的有机化合物按照如表 2 进行组合。

这些有机 EL 装置的构造和半衰期在表 2 中给出。

表 2

实例	空穴注射材料	空穴迁移材料 (NPD)	掺杂剂 (DPAVBi)	光发射材料 (DPVTP)	电子迁移材料 (ALQ)	最初发光度为 100 cd/m^2 时的半衰期 (小时)
1	升华的	升华的	纯的	升华的	纯的	7000
2	升华的	升华的	纯的	不纯的	纯的	5000
3	升华的	不纯的	纯的	升华的	纯的	6000
4	不纯的	升华的	纯的	升华的	纯的	4000
5	不纯的	不纯的	纯的	升华的	纯的	3500
6	不纯的	升华的	纯的	不纯的	纯的	3500
7	升华的	不纯的	纯的	不纯的	纯的	3000

工业实用性

本发明的有机 EL 装置的优点是适用于重量轻，薄和低电压传动显示器，具有即使在长时间传动操作时也很少减弱的优良发光能力，和良好的持久性。