

[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 33/14



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00802002.7

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1208422C

[22] 申请日 2000.9.20 [21] 申请号 00802002.7

[30] 优先权

[32] 1999.9.21 [33] JP [31] 267460/1999

[86] 国际申请 PCT/JP2000/006402 2000.9.20

[87] 国际公布 WO2001/021729 日 2001.3.29

[85] 进入国家阶段日期 2001.5.18

[71] 专利权人 出光兴产株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 细川地潮 东久洋 福冈贤一

池田秀嗣

审查员 罗 宁

[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

代理人 王 杰

权利要求书 5 页 说明书 32 页

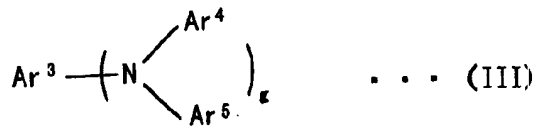
[54] 发明名称 有机电致发光装置和有机发光介质

[57] 摘要

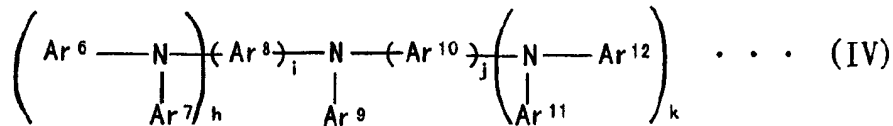
本发明公开了一种能够发射带蓝色光的具有优异耐热性、寿命长且高效的有机电致发光装置和有利地被用于所述有机电致发光装置的有机发光介质。有机电致发光装置包含设置在一对电极之间的一层有机发光介质，该发光介质包含(A)含胺的单、二、三或四苯乙烯基衍生物和(B)一种具有特定结构的葱衍生物。有机发光介质包含组分(A)和组分(B)。

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

1. 一种有机电致发光装置, 其中包含一对电极和设置在该对电极之间的一层有机发光介质, 该有机发光介质包含化合物 A 和化合物 B, A 是至少一种选自通式(III)表示的含胺的苯乙烯基衍生物和通式(IV)表示的含胺的苯乙烯基衍生物的化合物:

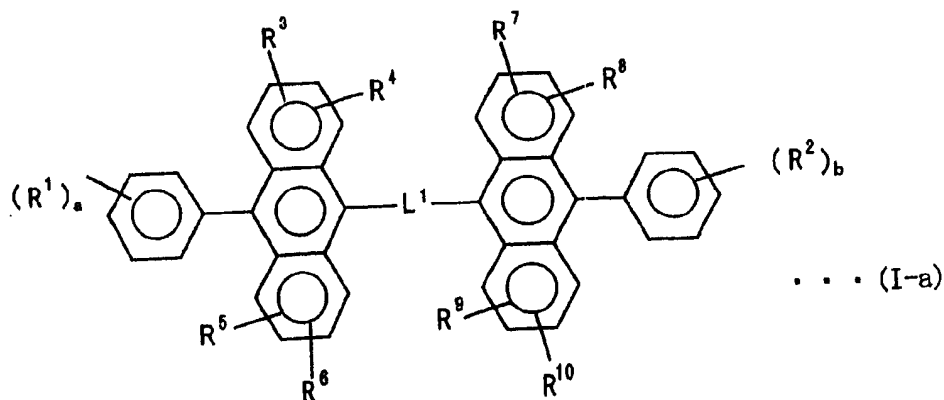


其中  $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  和  $\text{Ar}^5$  彼此独立地表示取代或未取代的具有 6-40 个碳原子的芳族基团, 至少一个由  $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  和  $\text{Ar}^5$  表示的基团包含苯乙烯基,  $g$  表示整数 1-4, 苯乙烯基的总数为 1-4;



其中  $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ 、 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{11}$  和  $\text{Ar}^{12}$  彼此独立地表示取代或未取代的具有 6-40 个碳原子的一价芳族基团,  $\text{Ar}^8$  和  $\text{Ar}^{10}$  彼此独立地表示取代或未取代的具有 6-40 个碳原子的二价芳族基团, 至少一个由  $\text{Ar}^6$ - $\text{Ar}^{12}$  表示的基团包含苯乙烯基或亚苯乙烯基,  $h$  和  $k$  分别表示整数 0-2,  $i$  和  $j$  分别表示整数 1 或 2, 苯乙烯基和亚苯乙烯基的总数为 1-4,

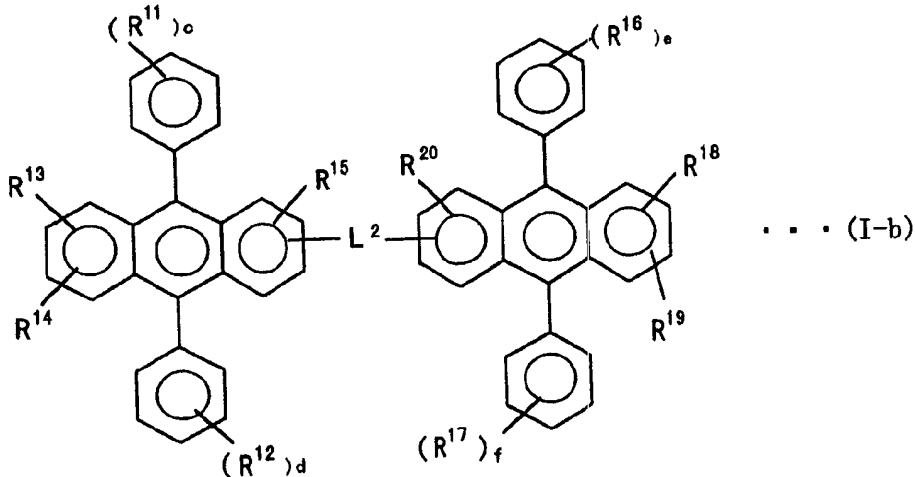
B 是至少一种选自通式(I-a)表示的蒹衍生物:



其中  $\text{R}^1$ - $\text{R}^{10}$  彼此独立地表示氢原子、烷基、环烷基、可被取代的芳基、烷氧基、芳氧基、烷氨基、芳氨基或可被取代的杂环基团;  $a$  和  $b$  分别表

示整数 1-5; 当 a 和 b 之一表示整数 2 或大于 2 时, 则  $R^1$  或  $R^2$  中的多个可彼此相同或不同, 并且多个  $R^1$  或  $R^2$  可相互结合形成环;  $R^3$  和  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  以及  $R^9$  和  $R^{10}$  可相互键合形成环;  $L^1$  表示单键、-O-、-S-、-N(R)-或亚芳基, R 表示烷基或可被取代的芳基;

和由通式(I-b)表示的蕙衍生物:



其中  $R^{11}$ - $R^{20}$  彼此独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氨基、芳氨基或可被取代的杂环基团; c、d、e 和 f 分别表示整数 1-5; 当 c、d、e 和 f 中任一个表示整数 2 或大于 2 时,  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{16}$  或  $R^{17}$  中的多个可彼此相同或不同, 并且多个  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{16}$  或  $R^{17}$  可相互结合形成环;  $R^{13}$  和  $R^{14}$  以及  $R^{18}$  和  $R^{19}$  可相互键合形成环;  $L^2$  表示单键、-O-、-S-、-N(R)-或亚芳基, R 表示烷基或可被取代的芳基;

和由通式(II)表示的蕙衍生物:



其中  $An$  表示取代或未取代的二价蕙残基,  $A^3$  和  $A^4$  分别表示取代或未取代的一价稠合芳环基团或取代或未取代的具有 12 或更多个碳原子的非稠合环芳基, 它们可彼此相同或不同; 当  $An$ 、 $A^3$  和  $A^4$  中的任一个具有取代基时, 该取代基包括具有 6-18 个碳原子的芳基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 3-6 个碳原子的环烷基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基、具有 5-18 个碳原子的芳氧基、具有 7-18 个碳原子的芳烷氧基、用有 5-16

个碳原子的芳基取代的氨基、硝基、氰基、具有 1-6 个碳原子的酯基和卤素原子，其中  $A^3$  和  $A^4$  分别连接在 9 位和 10 位上。

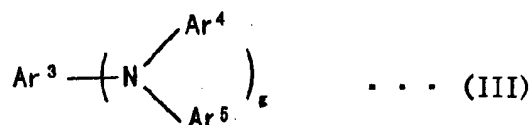
2. 根据权利要求 1 的有机电致发光装置，其中有机发光介质层包含其数量使得组分 A 和组分 B 的重量比为 2:98-9:91 的组分 A 和组分 B。

3. 根据权利要求 1 的有机电致发光装置，其中硫属元素化物、金属卤化物或金属氧化物层设置于一对电极的至少其中之一表面上。

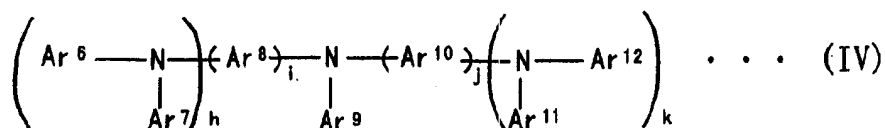
4. 根据权利要求 1 的有机电致发光装置，其中还原掺杂剂和有机化合物的混合区域或氧化掺杂剂和有机化合物的混合区域设置于一对电极的至少其中之一表面上。

5. 根据权利要求 1 的有机电致发光装置，其中有机发光介质层的厚度为 10-40nm。

6. 一种有机发光介质，其中包含化合物 A 和化合物 B，A 是至少一种选自通式(III)表示的含胺的苯乙烯基衍生物和通式(IV)表示的含胺的苯乙烯基衍生物的化合物：

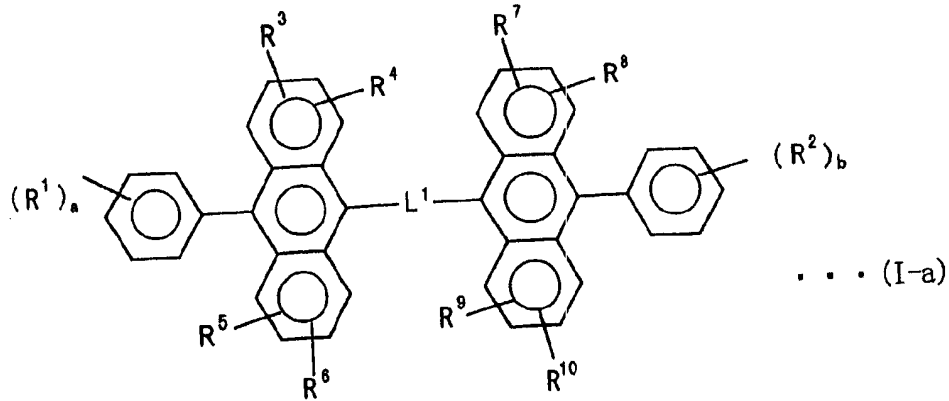


其中  $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  和  $\text{Ar}^5$  彼此独立地表示取代或未取代的具有 6-40 个碳原子的芳族基团，至少一个由  $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  和  $\text{Ar}^5$  表示的基团包含苯乙烯基， $g$  表示整数 1-4，苯乙烯基的总数为 1-4；



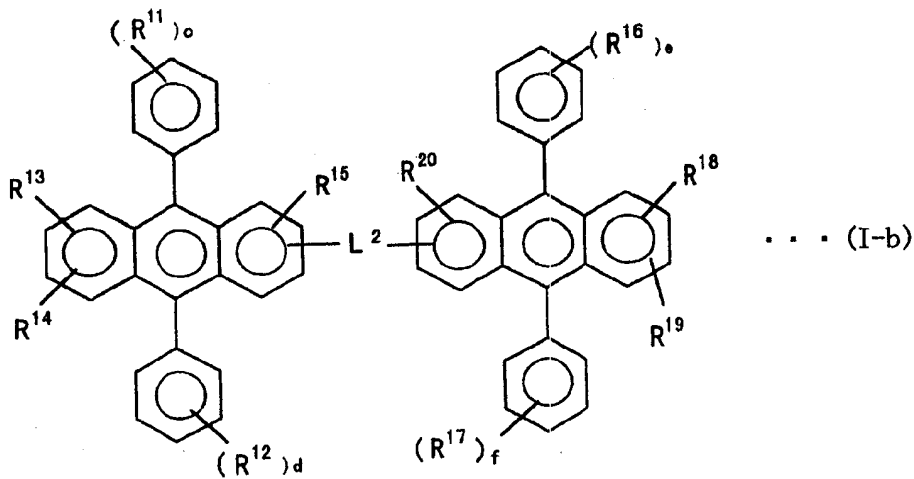
其中  $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ 、 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{11}$  和  $\text{Ar}^{12}$  彼此独立地表示取代或未取代的具有 6-40 个碳原子的一价芳族基团， $\text{Ar}^8$  和  $\text{Ar}^{10}$  彼此独立地表示取代或未取代的具有 6-40 个碳原子的二价芳族基团，至少一个由  $\text{Ar}^6$ - $\text{Ar}^{12}$  表示的基团包含苯乙烯基或亚苯乙烯基， $h$  和  $k$  分别表示整数 0-2， $i$  和  $j$  分别表示整数 1 或 2，苯乙烯基和亚苯乙烯基的总数为 1-4，

B 是至少一种选自通式(I-a)表示的蒽衍生物：



其中  $R^1$ - $R^{10}$  彼此独立地表示氢原子、烷基、环烷基、可被取代的芳基、烷氧基、芳氧基、烷氨基、芳氨基或可被取代的杂环基团； $a$  和  $b$  分别表示整数 1-5；当  $a$  和  $b$  之一表示整数 2 或大于 2 时，则  $R^1$  或  $R^2$  中的多个可彼此相同或不同，并且多个  $R^1$  或  $R^2$  可相互结合形成环； $R^3$  和  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  以及  $R^9$  和  $R^{10}$  可相互键合形成环； $L^1$  表示单键、-O-、-S-、-N(R)-或亚芳基， $R$  表示烷基或可被取代的芳基；

和由通式(I-b)表示的衍生物：



其中  $R^{11}$ - $R^{20}$  彼此独立地表示氢原子、烷基、环烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、烷氨基、芳氨基或可被取代的杂环基团； $c$ 、 $d$ 、 $e$  和  $f$  分别表示整数 1-5；当  $c$ 、 $d$ 、 $e$  和  $f$  中任一个表示整数 2 或大于 2 时， $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{16}$  或  $R^{17}$  中的多个可彼此相同或不同，并且多个  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{16}$  或  $R^{17}$

可相互结合形成环;  $R^{13}$  和  $R^{14}$  以及  $R^{18}$  和  $R^{19}$  可相互键合形成环;  $L^2$  表示单键、-O-、-S-、-N(R)-或亚芳基, R 表示烷基或可被取代的芳基;  
和由通式(II)表示的蒽衍生物:



其中 An 表示取代或未取代的二价蒽残基,  $A^3$  和  $A^4$  分别表示取代或未取代的一价稠合芳环基团或取代或未取代的具有 12 或更多个碳原子的非稠合环芳基, 它们可彼此相同或不同; 当 An,  $A^3$  和  $A^4$  中的任一个具有取代基时, 该取代基包括具有 6-18 个碳原子的芳基、具有 1-6 个碳原子的烷基、具有 3-6 个碳原子的环烷基、具有 1-6 个碳原子的烷氧基、具有 5-18 个碳原子的芳氧基、具有 7-18 个碳原子的芳烷氧基、用有 5-16 个碳原子的芳基取代的氨基、硝基、氰基、具有 1-6 个碳原子的酯基和卤素原子, 其中  $A^3$  和  $A^4$  分别连接在 9 位和 10 位上。

7. 根据权利要求 6 的有机发光介质, 其中  $A^3$  和  $A^4$  表示取代或未取代的一价残基, 所述一价残基衍生于萘、菲、蒽、芘、苝、蒹、蒎、二萘品苯、芴、三联苯、二苯基蒽、联苯、N-烷基吡啶、N-芳基吡啶、苯并[9, 10]菲、玉红省、苯并蒽或二苯并蒽。

## 有机电致发光装置和有机发光介质

本发明涉及一种有机电致发光装置(“电致发光”在本文中被称之为 EL)和有机发光介质,更具体地说,本发明涉及一种能够发射带蓝色光的具有优异耐热性、寿命长且高效的有机 EL 装置,本发明还涉及有利地被用于所述有机电致发光装置的有机发光介质。

利用电致发光的电致发光装置由于其自发射性显示出很高的自辨别能力并且由于其为完全固体装置而具有优异的耐冲击性。因此,电致发光装置在各种类型的显示设备中用作发光装置已引起广泛关注。

电致发光装置包括其中采用无机化合物作为发光材料的无机电致发光装置以及其中采用有机化合物作为发光材料的有机电致发光装置。人们已经对实际应用有机电致发光装置作为下一代显示装置进行了深入研究,这是因为其应用电压可大幅度地降低,并且该装置的尺寸也易于减小,电能消耗低,可发射平面光,易于发射三基色。

就有机电致发光装置的构造而言,其基本结构包括阳极/有机发光层/阴极。具有适宜地被添加于基本结构中的空穴注入和转移层或电子注入层的构造属于公知内容。这种构造的实例包括:阳极/空穴注入和转移层/有机发光层/阴极构造和阳极/空穴注入和转移层/有机发光层/电子注入层/阴极构造。

在有机 EL 装置的实际应用中,要求在诸如室外和汽车中的高温环境下具有驱动稳定性和贮藏稳定性。当 EL 装置在室外使用或用于汽车中的仪器中时,通常需要在 75℃ 的高温下具有贮藏稳定性。然而,当常规有机 EL 装置在大约 75℃ 的高温下贮藏时,会造成发射光颜色变化并且发光效率降低这类问题。这些问题不可避免地限制了有机 EL 装置的应用。

人们已进行了多种尝试以获得能够发射带蓝色光的具有优异耐热性、寿命长且高效的装置。但是,目前的实际情形是尚未获得具有令

人满意性能的装置。

例如，在日本专利申请未审查公开号平-11(1999)-3782 中公开了其中单一一种单蒽化合物用作有机发光材料的技术。但是，按照该技术，例如，在电流密度为  $165 \text{ mA/cm}^2$  下获得的亮度仅低至  $1650 \text{ cd/m}^2$ ，效率低至  $1 \text{ cd/A}$ 。因此，该技术不适于实际使用。日本专利申请未审查公开号平-8(1996)-12600 公开了另一种其中单一一种二蒽化合物用作有机发光材料的技术。但是，按照该技术，效率低至  $1-3 \text{ cd/A}$ ，从实际使用来说，希望进行进一步改进。国际专利申请公开号 94-6157 公开了一种寿命长的采用二苯乙烯基化合物作为有机发光材料并附加使用苯乙烯基胺的 EL 装置。然而，该装置的半寿期为约 1000 小时，仍需要进一步改进。

为此，本发明的目的是提供一种能够发射带蓝色光的具有优异耐热性、寿命长且高效的有机 EL 装置与有利地被用于有机 EL 装置的有机发光介质。

作为经过本申请的发明人为了实现上述目的而进行深入研究的结果，业已发现，当有机发光介质包括含有胺的单、二、三或四苯乙烯基衍生物与特定的蒽衍生物组合时，其中在一对电极间设置有包含这种发光介质的层的有机 EL 装置显示出优异耐热性、寿命长且高效并能发射带蓝色的光。本发明是在这一认知的基础上完成的。

本发明提供一种包含一对电极和一层有机发光介质的有机 EL 装置，其中该有机发光介质设置在电极对之间并且包含 (A) 至少一种选自含胺的单苯乙烯基衍生物、含胺的二苯乙烯基衍生物、含胺的三苯乙烯基衍生物和含胺的四苯乙烯基衍生物的化合物和 (B) 至少一种选自由通式 (I) 表示的蒽衍生物和通式 (II) 表示的蒽衍生物的化合物：



其中  $A^1$  和  $A^2$  分别表示取代或未取代的一苯基蒽基或取代或未取代的二苯基蒽基，它们可相同或不同，L 表示单键或二价连接基团；和



(II)

其中 An 表示取代或未取代的二价蒽残基,  $A^3$  和  $A^4$  分别表示取代或未取代的一价稠合芳环基团或取代或未取代的具有 12 或更多个碳原子的未稠合环芳基, 它们可彼此相同或不同。

本发明也提供一种有机发光介质, 其包含 (A) 至少一种选自含胺的单苯乙烯基衍生物、含胺的二苯乙烯基衍生物、含胺的三苯乙烯基衍生物和含胺的四苯乙烯基衍生物的化合物和 (B) 至少一种选自上面通式 (I) 表示的蒽衍生物和由上面通式 (II) 表示的蒽衍生物的化合物。

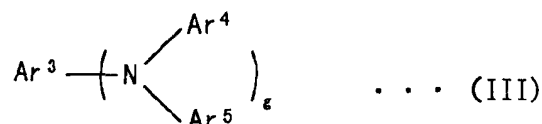
本发明的有机 EL 装置具有包括一对电极和设置在该对电极间的有机发光介质层的结构。

在本发明中, (A) 含胺的苯乙烯基衍生物与 (B) 具有特定结构的蒽衍生物的组合物被用作上述有机发光介质层。

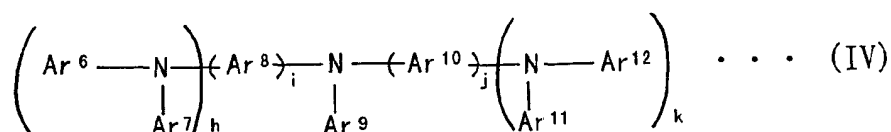
组分 (A) 的含胺的苯乙烯基衍生物为至少一种选自含胺的单苯乙烯基衍生物、含胺的二苯乙烯基衍生物、含胺的三苯乙烯基衍生物和含胺的四苯乙烯基衍生物的化合物。

在本发明中, 在分子中具有一个苯乙烯基或亚苯乙烯基的化合物被称之为单苯乙烯基衍生物, 在分子中具有二个苯乙烯基或亚苯乙烯基的化合物被称之为二苯乙烯基衍生物, 在分子中具有三个苯乙烯基或亚苯乙烯基的化合物被称之为三苯乙烯基衍生物, 在分子中具有四个苯乙烯基或亚苯乙烯基的化合物被称之为四苯乙烯基衍生物。这些化合物通常被称之为苯乙烯基衍生物。苯乙烯基和亚苯乙烯基分别是指一价基团和二价基团, 其中取代或未取代的乙烯基直接键合至芳环基团上。含胺的衍生物是指在分子中包含至少一个氨基的衍生物。

组分 (A) 的含胺的苯乙烯基衍生物的实例包括由通式 (III) 表示的含胺的苯乙烯基衍生物:



其中  $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  和  $\text{Ar}^5$  彼此独立地表示取代或未取代的具有 6-40 个碳原子的芳族基团，至少一个由  $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$  和  $\text{Ar}^5$  表示的基团包含苯乙烯基， $g$  表示整数 1-4，苯乙烯基的总数为 1-4；和由通式 (IV) 表示的含胺的苯乙烯基衍生物：



其中  $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ 、 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{11}$  和  $\text{Ar}^{12}$  彼此独立地表示取代或未取代的具有 6-40 个碳原子的一价芳族基团， $\text{Ar}^8$  和  $\text{Ar}^{10}$  彼此独立地表示取代或未取代的具有 6-40 个碳原子的二价芳族基团，至少一个由  $\text{Ar}^6$ - $\text{Ar}^{12}$  表示的基团包含苯乙烯基或亚苯乙烯基， $h$  和  $k$  分别表示整数 0-2， $i$  和  $j$  分别表示整数 1 或 2，苯乙烯基和亚苯乙烯基的总数为 1-4。

当上面通式 (III) 中的  $\text{Ar}^3$  表示一价芳族基团时，在上述通式 (III) 和 (IV) 中由  $\text{Ar}^3$ 、 $\text{Ar}^4$ 、 $\text{Ar}^5$ 、 $\text{Ar}^6$ 、 $\text{Ar}^7$ 、 $\text{Ar}^9$ 、 $\text{Ar}^{11}$  或  $\text{Ar}^{12}$  表示的具有 6-40 个碳原子的一价芳族基团实例包括苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、蒹基 (coronyl)、联苯基、三联苯基、苄基、呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、吡啶基和吡嗪基。

当上面通式 (III) 中的  $\text{Ar}^3$  表示二价芳基时，二价芳基的实例包括：亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚菲基、亚芘基、亚蒹基、亚联苯基、亚三联苯基、亚呋喃基、亚噻吩基和亚苄基。当以上通式 (III) 中的  $\text{Ar}^3$  代表具有 3 或更大数值官能度的基团时，具有 3 或更大数值官能度的基团的实例包括由苯、萘、蒽、菲、芘、蒹、联苯、三联苯、呋喃、噻吩与苄衍生的具有 3 或更大数值官能度的残基。

在以上通式 (IV) 中，具有 6~40 个碳原子的被  $\text{Ar}^8$  或  $\text{Ar}^{10}$  代表的二价芳基的实例包括亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚菲基、亚芘基、亚蒹基、亚联苯基、亚三联苯基、亚呋喃基、亚噻吩基和亚苄基。

在以上的通式(III)和(IV)中,上述具有6-40个碳原子的一价或二价芳基的其它实例包括由1,2-二苯乙烯、二苯乙烯基亚芳基、三苯乙烯基亚芳基和四苯乙烯基亚芳基得到的一价和二价残基。

当上述芳基具有取代基时,取代基的实例包括具有1-6个碳原子的烷基、具有3-6个碳原子的环烷基、具有1-6个碳原子的烷氧基、具有5-18个碳原子的芳氧基、具有7-18个碳原子的芳烷氧基、被具有5-16个碳原子的芳基取代的氨基、硝基、氰基、具有1-6个碳原子的酯基和卤原子。

具有1-6个碳原子的烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、各类戊基和各类己基。具有1-6个碳原子的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、各类戊氧基和各类己氧基。具有3-6个碳原子的环烷基的实例包括环丙基、环丁基、环戊基和环己基。

具有5-18个碳原子的芳氧基的实例包括苯氧基、甲苯氧基和萘氧基。具有7-18个碳原子的芳烷氧基的实例包括苄氧基、苯乙氧基和萘甲氧基。被具有5-16个碳原子的芳基取代的氨基的实例包括联苯基氨基、二甲苯基氨基、二萘基氨基和萘基苯基氨基。具有1-6个碳原子的酯基的实例包括甲氧羰基、乙氧羰基、丙氧羰基和异丙氧羰基。卤原子的实例包括氟原子、氯原子和溴原子。本发明中的芳基包括链烯基芳基如苯乙烯基苯基、苯乙烯基联苯基和苯乙烯基萘基。

在本发明中,组分(A)的含胺的苯乙烯基衍生物可单独使用或以两种或多种组合使用。

在本发明中,用于有机发光介质层的组分(B)的蒽衍生物是至少一种选自由通式(I)表示的蒽衍生物:



其中  $A^1$  和  $A^2$  分别表示取代或未取代的一苯基蒽基或取代或未取代

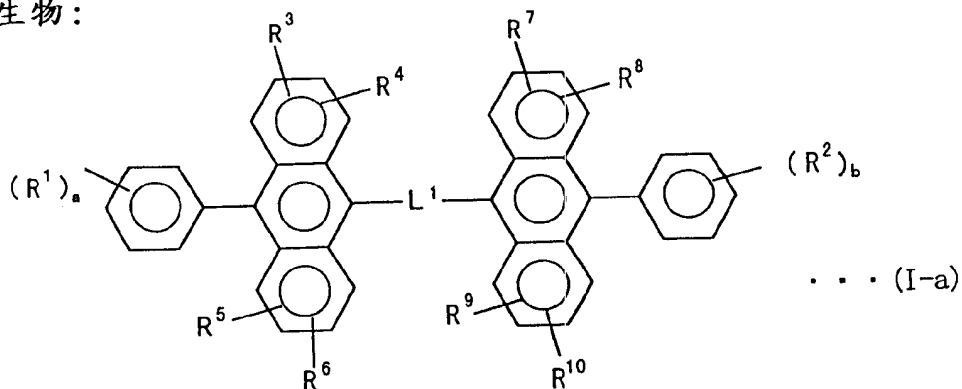
的二苯基蒽基，它们可彼此相同或不同，L表示单键或二价连接基团；和由通式(II)表示的蒽衍生物：



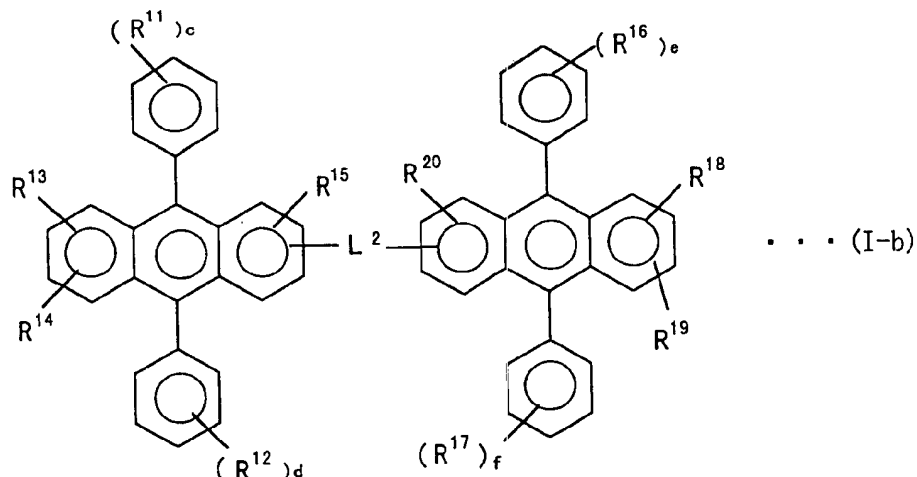
其中 An 表示取代或未取代的二价蒽残基， $A^3$  和  $A^4$  分别表示取代或未取代的一价稠合芳环基团或取代或未取代的具有 12 或更多个碳原子的未稠合环芳基，它们可彼此相同或不同。

当如上所示的通式(I)和(II)的任一种基团具有取代基时，其取代基的实例包括如上对通式(III)和(IV)中取代基的实例所述相同的基团和原子。

由通式(I)表示的蒽衍生物的优选实例包括由通式(I-a)表示的蒽衍生物：



其中  $R^1-R^{10}$  彼此独立地表示氢原子、烷基、环烷基、可被取代的芳基、烷氧基、芳氧基、烷氨基、芳氨基或可被取代的杂环基团；a 和 b 分别表示整数 1-5；当 a 和 b 之一表示整数 2 或更大值时，则  $R^1$  或  $R^2$  中的多个可彼此相同或不同，并且多个  $R^1$  或  $R^2$  可相互结合形成环； $R^3$  和  $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$ 、 $R^7$  和  $R^8$  以及  $R^9$  和  $R^{10}$  可相互键合形成环； $L^1$  表示单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$  或亚芳基，R 表示烷基或可被取代的芳基；和由通式(I-b)表示的蒽衍生物：



其中  $R^{11}$ - $R^{20}$  彼此独立地表示氢原子、烷基、环烷基、可被取代的芳基、烷氧基、芳氧基、烷氨基、芳氨基或可被取代的杂环基团； $c$ 、 $d$ 、 $e$  和  $f$  分别表示整数 1-5；当  $c$ 、 $d$ 、 $e$  和  $f$  中任一个表示整数 2 或大于 2 时， $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{16}$  或  $R^{17}$  中的多个可彼此相同或不同并且多个  $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{16}$  或  $R^{17}$  可相互结合形成环； $R^{13}$  和  $R^{14}$  以及  $R^{18}$  和  $R^{19}$  可相互键合形成环； $L^2$  表示单键、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R)-$  或亚芳基， $R$  表示烷基或可被取代的芳基。

以上，可被取代的基团是指被取代或未被取代的基团。

就在如上所示通式 (I-a) 和 (I-b) 中由  $R^1$ - $R^{20}$  表示的基团而言，烷基的优选实例包括具有 1-6 个碳原子的烷基，环烷基的优选实例包括具有 3-6 个碳原子的环烷基，芳基的优选实例包括具有 5-18 个碳原子的芳基，烷氧基的优选实例包括具有 1-6 个碳原子的烷氧基，芳氧基的优选实例包括具有 5-18 个碳原子的芳氧基，芳基氨基的优选实例包括用具有 5-16 个碳原子的芳基取代的氨基，杂环基团的优选实例包括三唑基、噁二唑基、喹啉基、咪唑基和噻吩基。

对于在由  $L^1$  或  $L^2$  表示的式  $-N(R)-$  中由  $R$  表示的基团，烷基的优选实例包括具有 1-6 个碳原子的烷基，芳基的优选实例包括具有 5-18 个碳原子的芳基。

由如上所示通式 (II) 表示的萘衍生物的优选实例包括由通式 (II-a) 表示的萘衍生物：



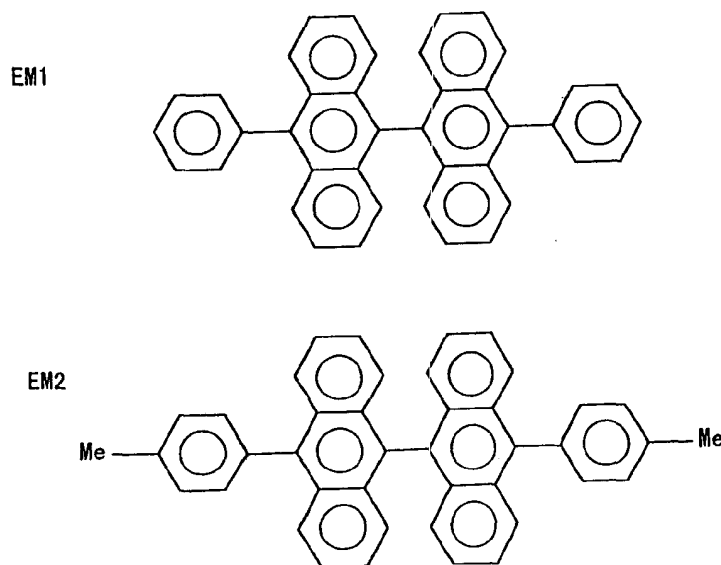
其中 An 表示取代或未取代的二价蒽残基,  $\text{Ar}^1$  和  $\text{Ar}^2$  彼此独立地表示由以下物质衍生的取代或未取代的一价残基: 萘、菲、蒽、芘、茈、蒹、薹、二萘品苯、芴、三联苯、二苯基蒽、联苯、N-烷基吡啶、N-芳基吡啶、苯并[9,10]菲、玉红省、苯并蒽或二苯并蒽。

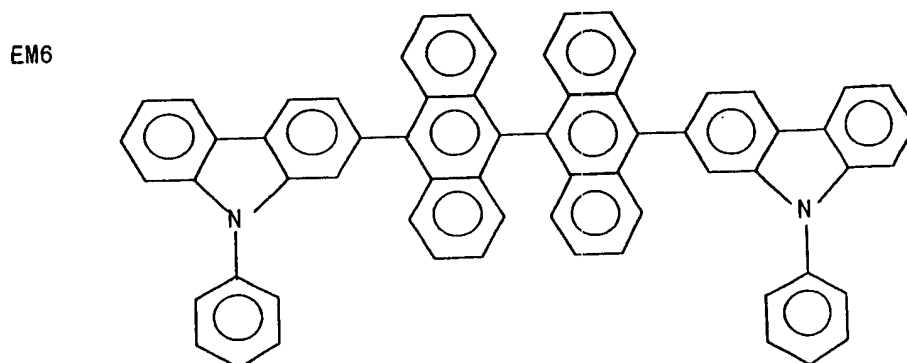
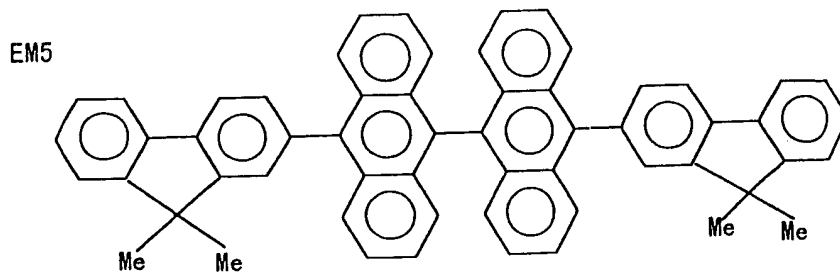
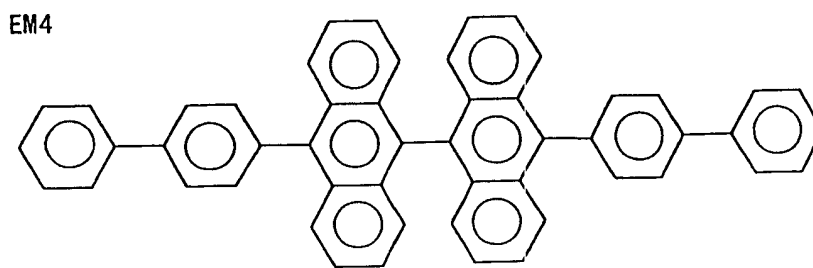
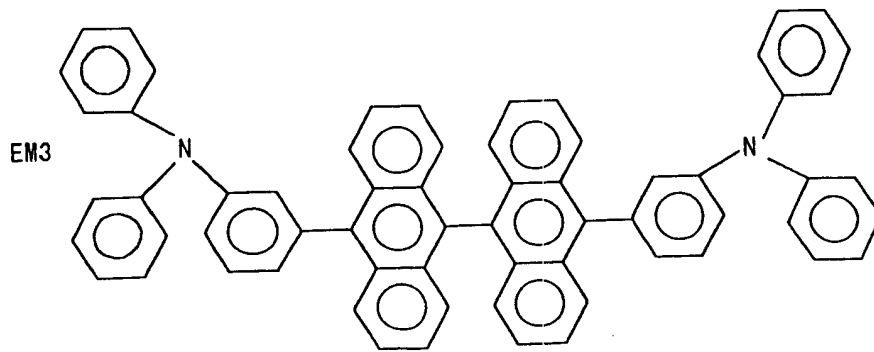
当在上面通式 (II-a) 中由 An、 $\text{Ar}^1$  和  $\text{Ar}^2$  表示的任一种基团具有取代基时, 取代基的实例包括如上对通式 (III) 和 (IV) 中取代基的实例所述相同的基团和原子。

在本发明中, 组分 (B) 的蒽衍生物可单独使用或以两种或多种组合使用。

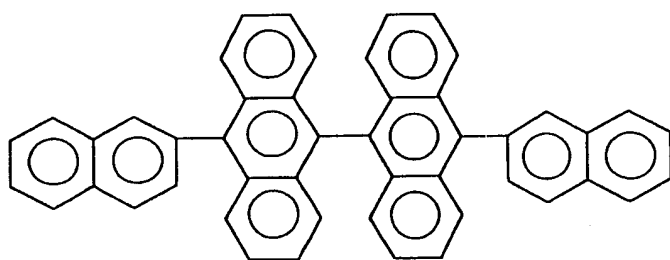
由通式 (I-a) 表示的蒽衍生物的具体实例如下所示。

其中 Me 指甲基。

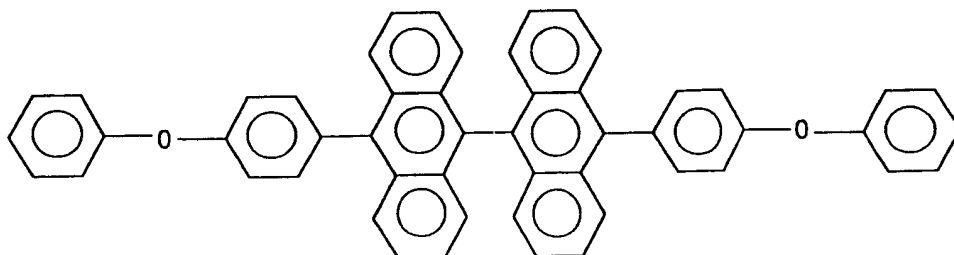




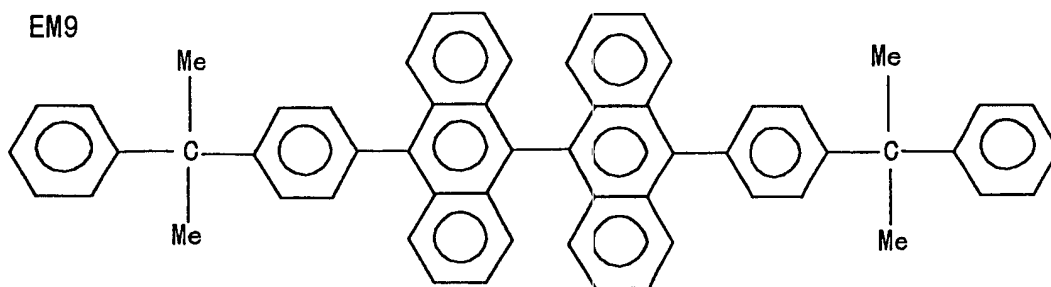
EM7



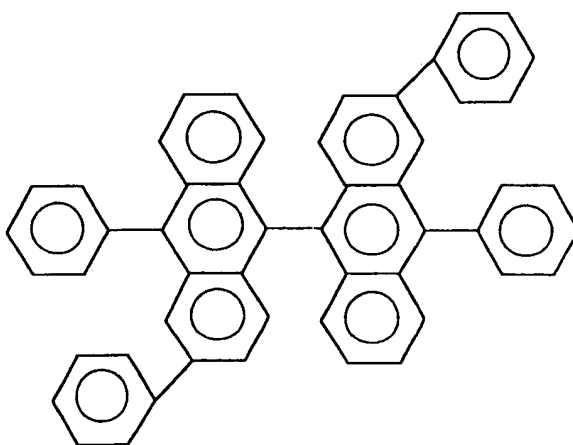
EM8



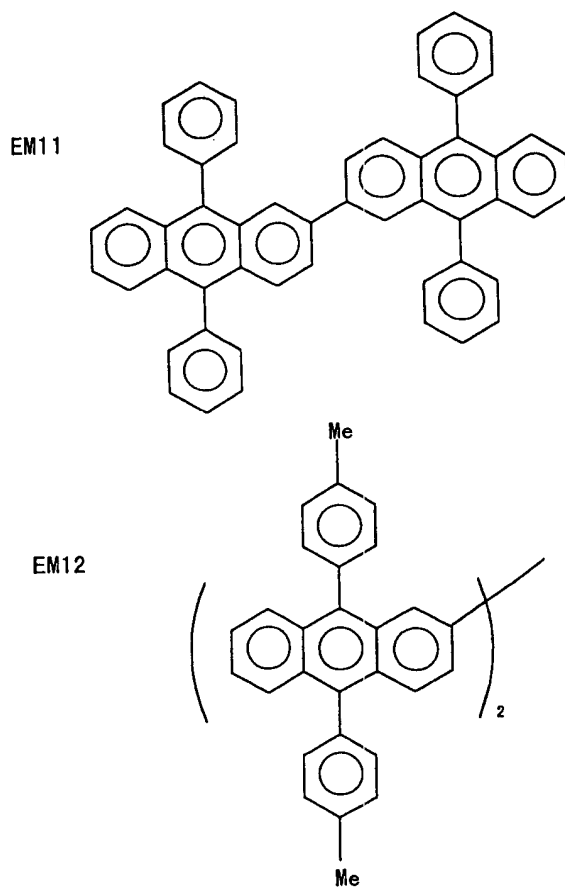
EM9

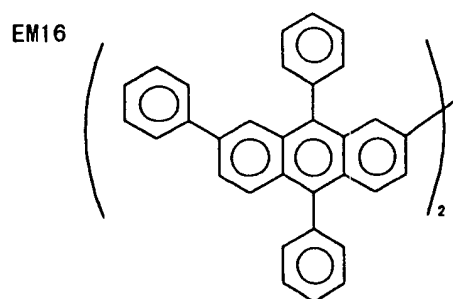
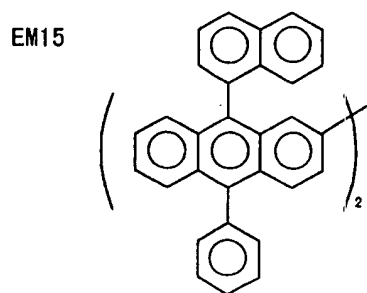
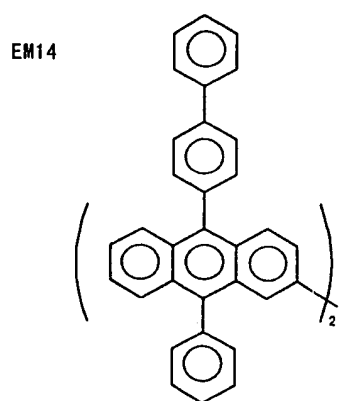
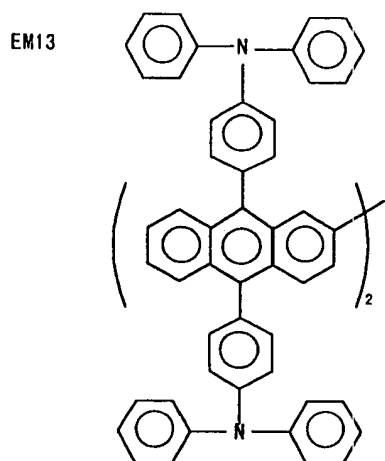


EM10

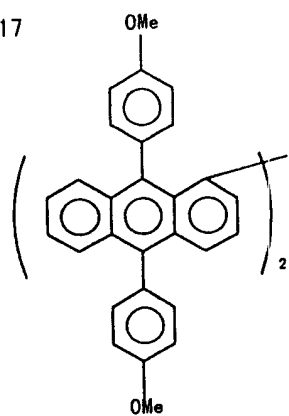


由通式(I-b)表示的萹衍生物的具体实例如下所示。

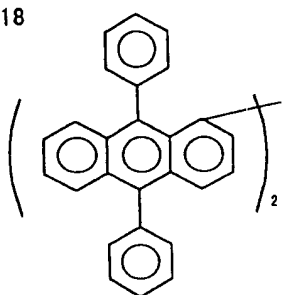




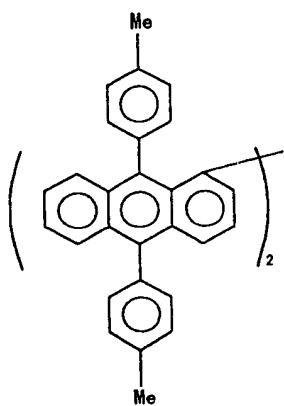
EM17



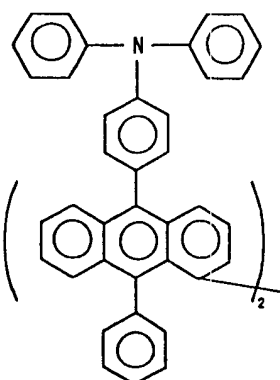
EM18



EM19

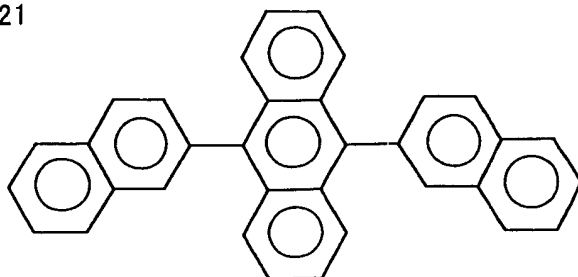


EM20

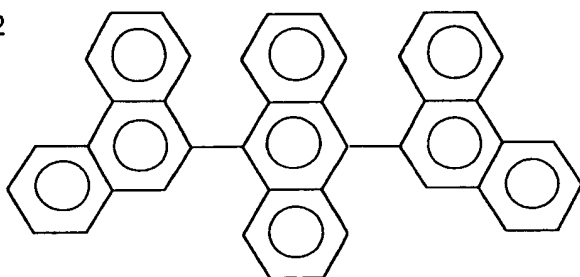


由通式(II-a)表示的蒽衍生物的具体实例如下所示。

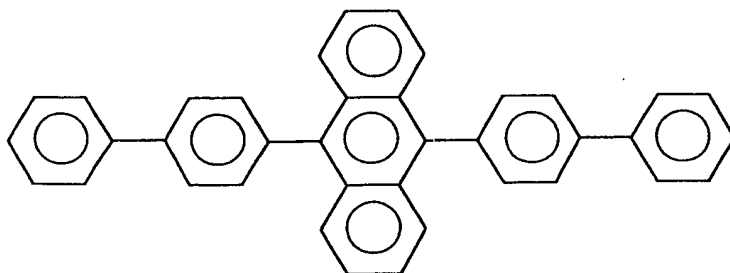
EM21



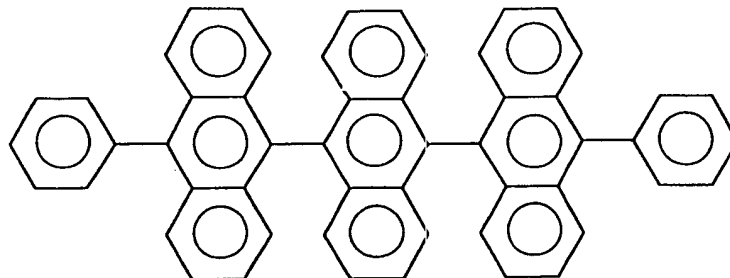
EM22



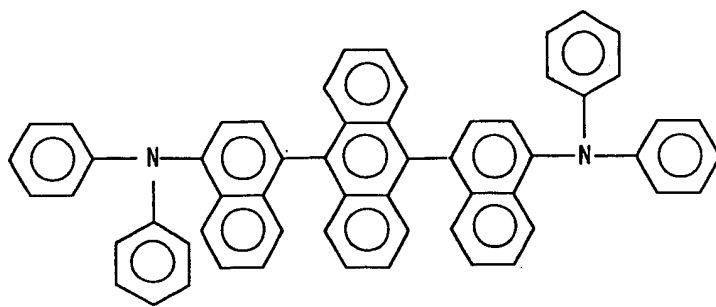
EM23



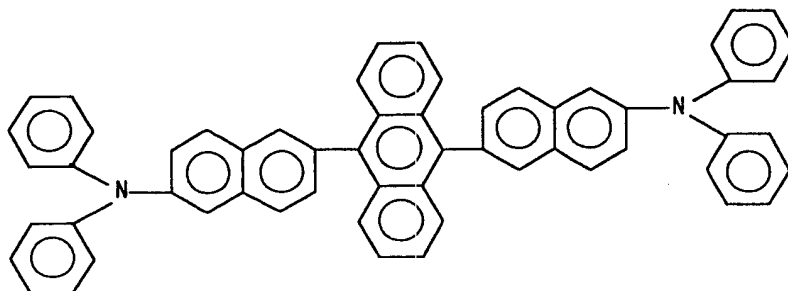
EM24



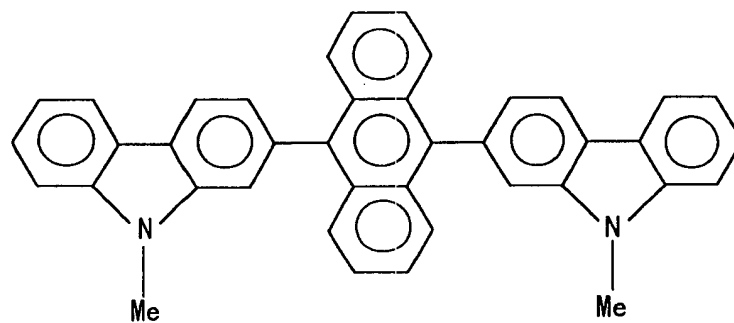
EM25



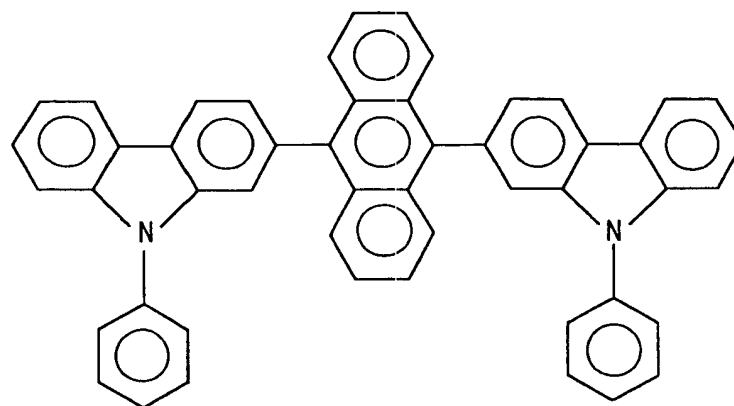
EM26



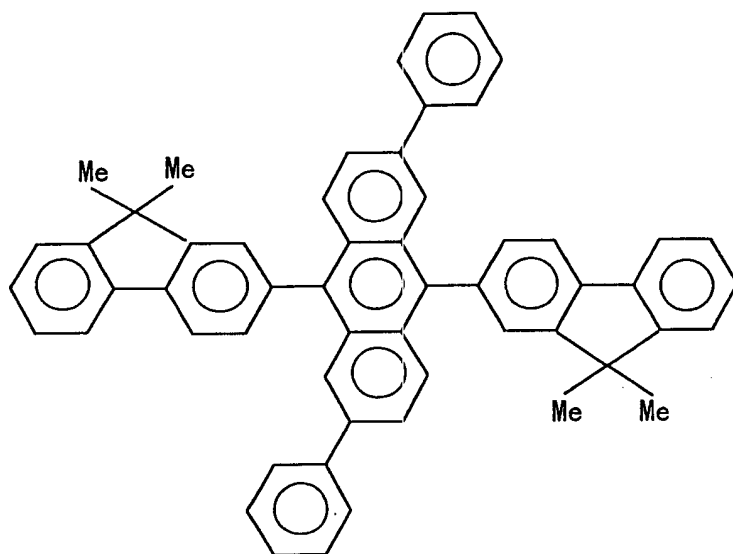
EM27



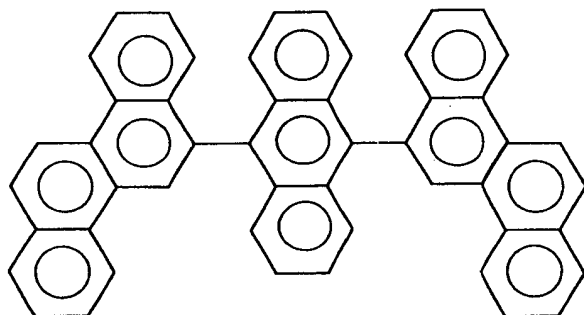
EM28



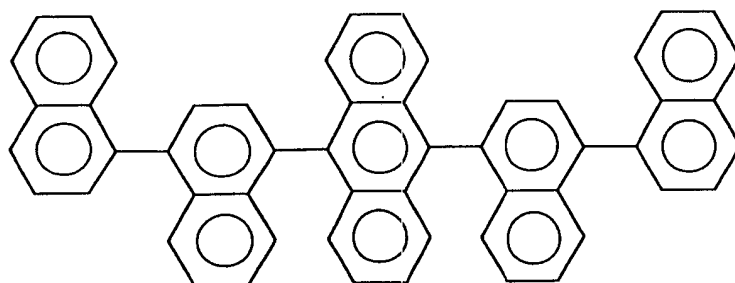
EM29



EM30

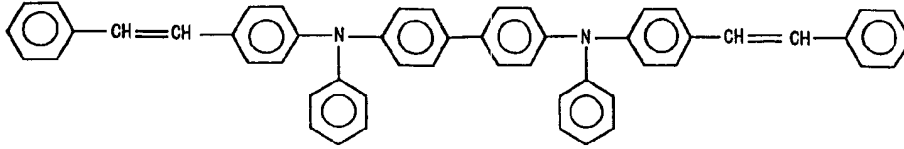


EM31

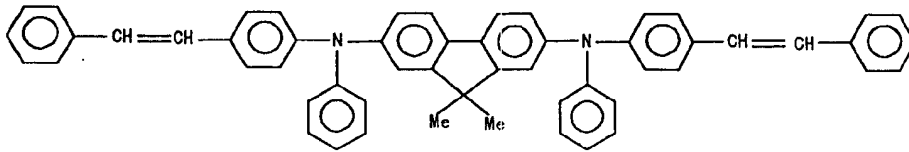


由通式(III)表示的含胺的苯乙烯基衍生物的具体实例如下所示。

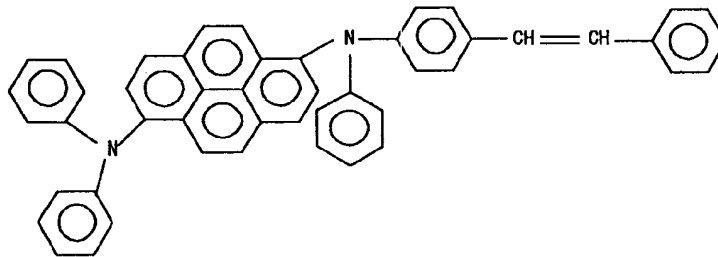
EM32



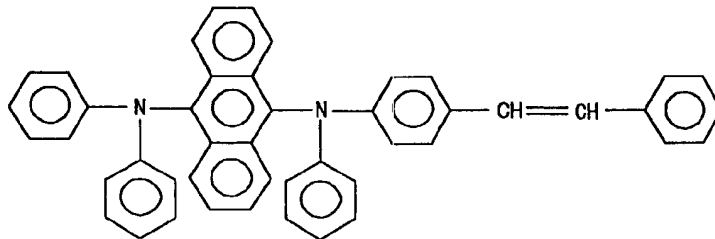
EM33



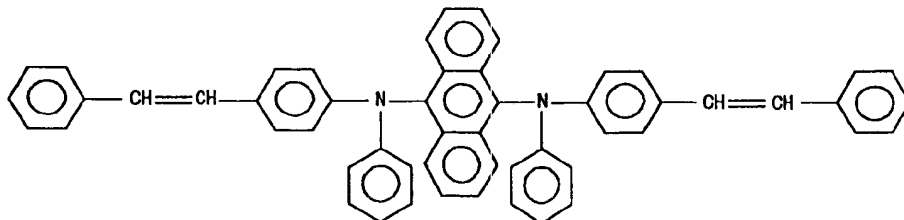
EM34

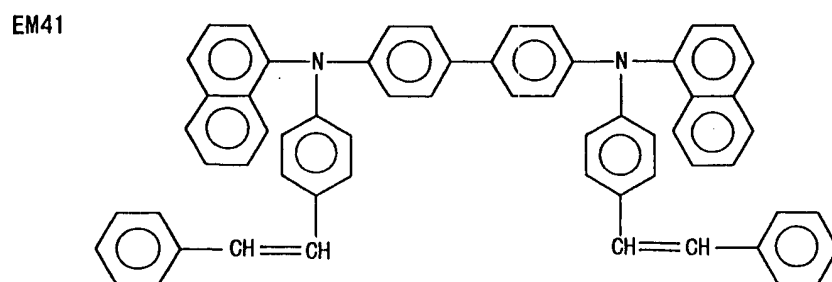
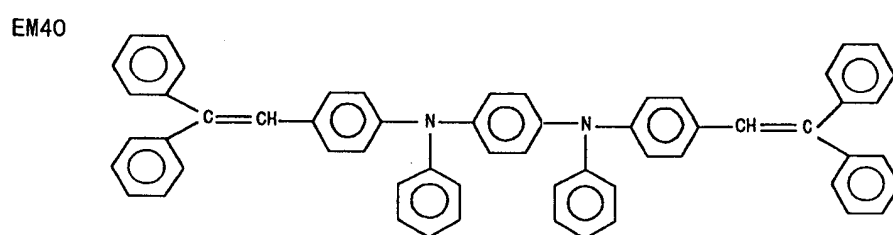
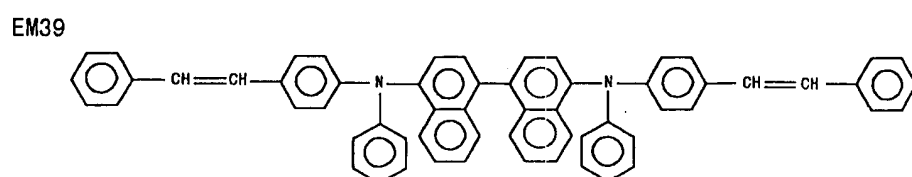
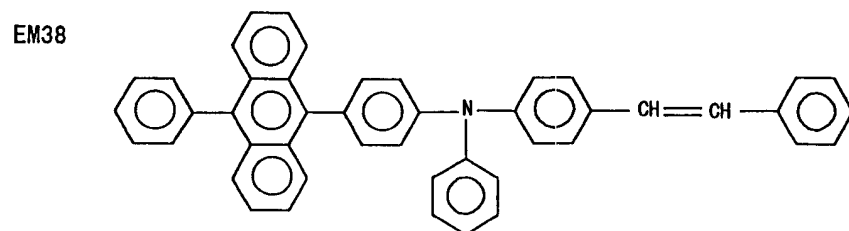
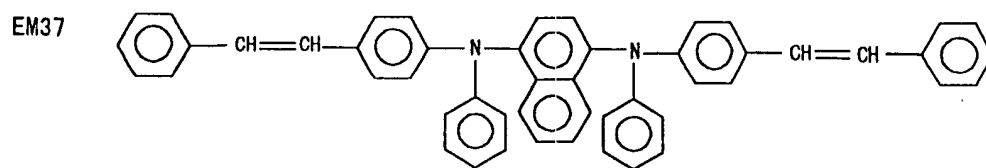


EM35

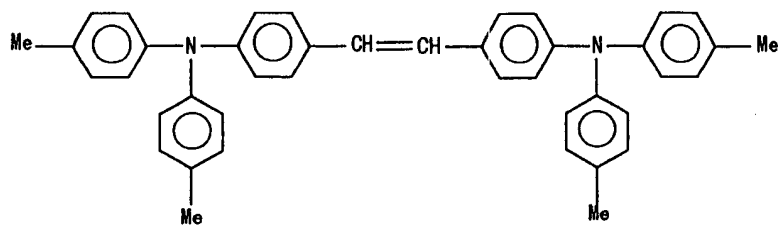


EM36

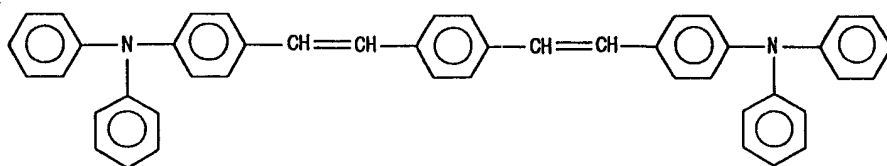




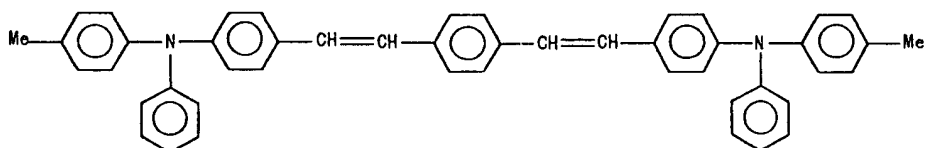
EM42



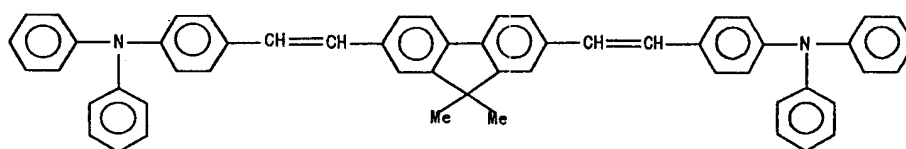
EM43



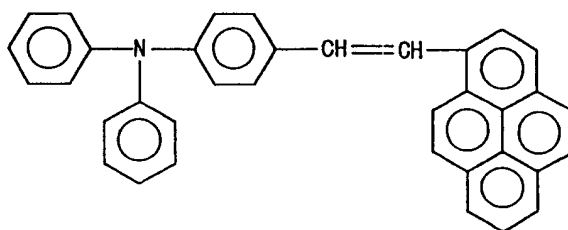
EM44



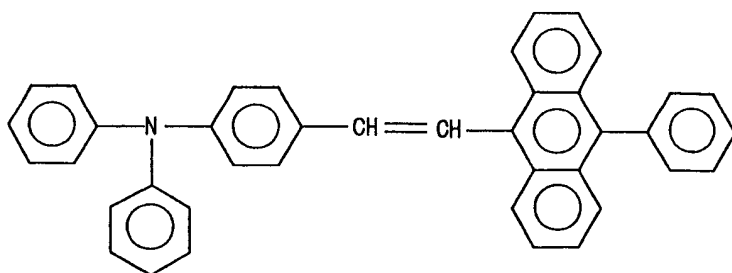
EM45



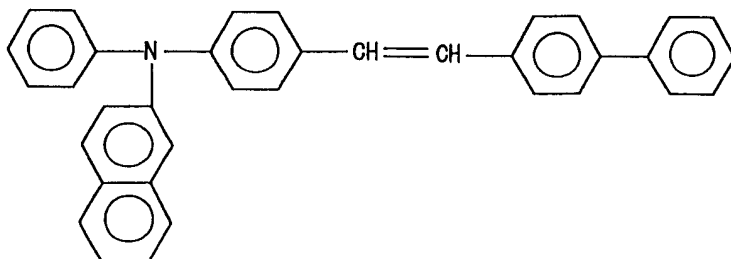
EM46



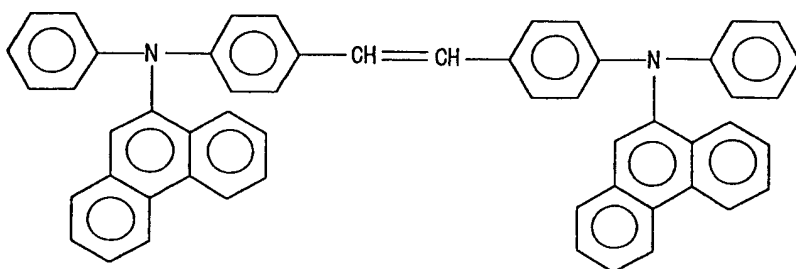
EM47



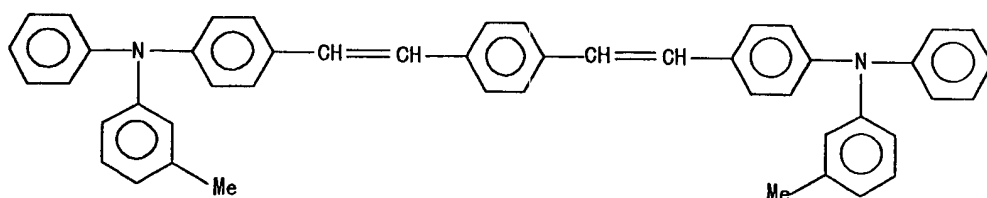
EM48



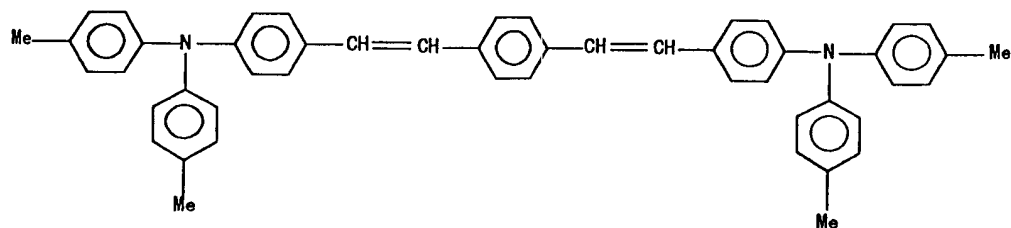
EM49



EM50

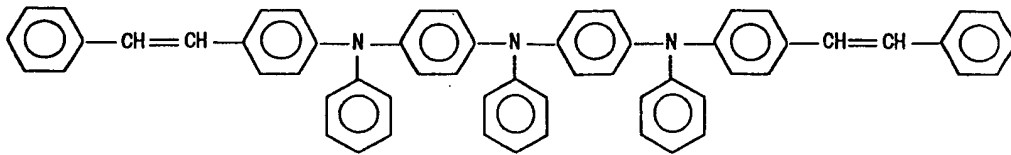


EM51

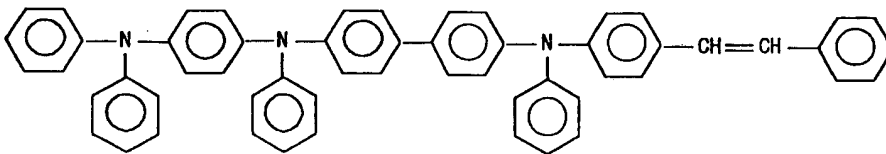


由通式(IV)表示的含胺的苯乙烯基衍生物的具体实例如下所示。

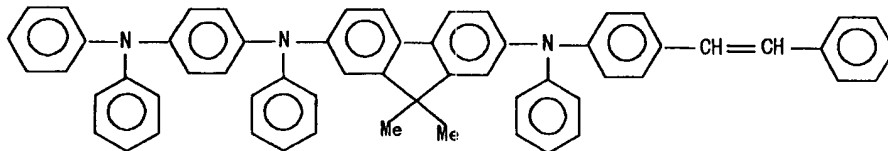
EM52



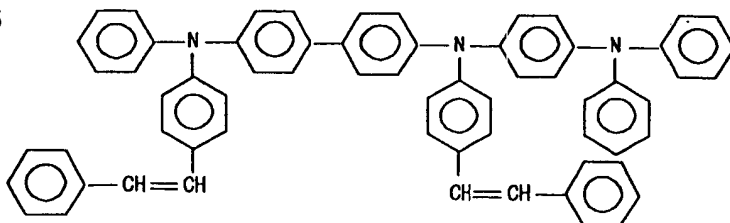
EM53



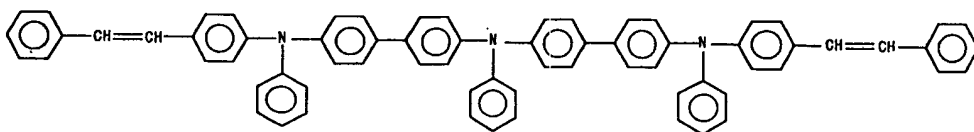
EM54



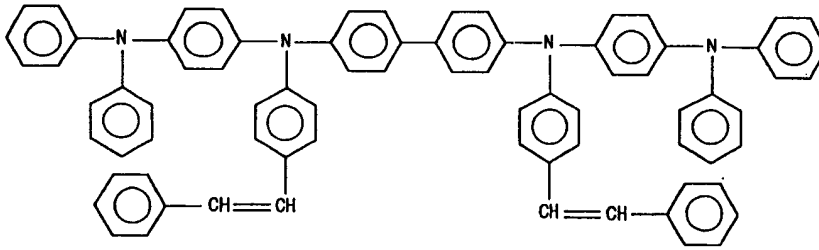
EM55



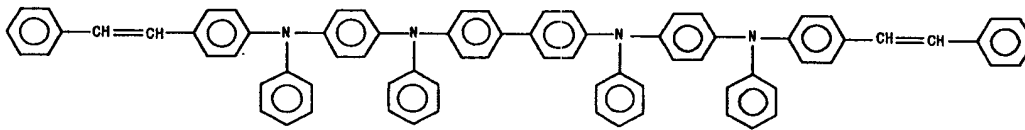
EM56



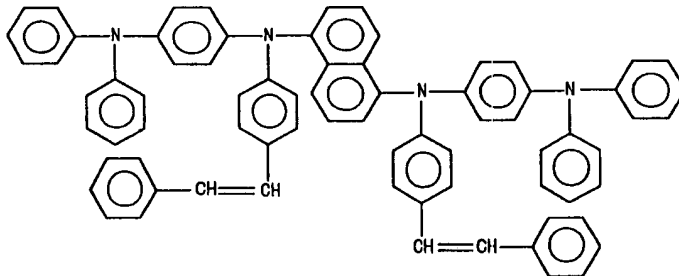
EM57



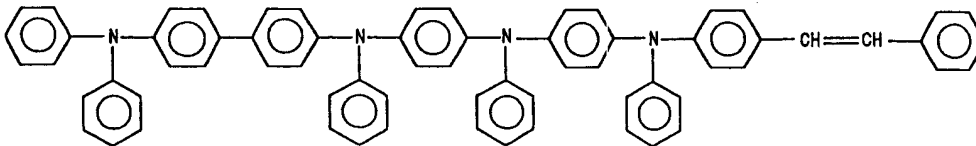
EM58



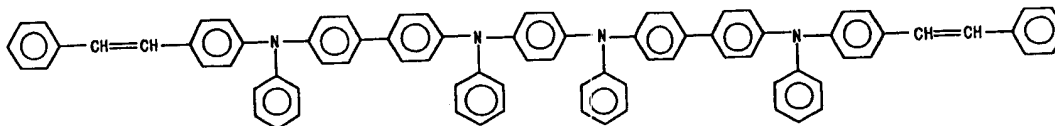
EM59



EM60



EM61



在本发明中,有利地,组分(A)的含胺的苯乙烯基衍生物与组分(B)的蒽衍生物的相对数量可根据所采用的化合物的类型进行适当选择,从而使组分(A)与组分(B)的重量比为1:99-99:1。特别优选地,考虑到组分(A)的化合物具有空穴转移性质与组分(B)的化合物具有电子转移性质这一事实,选择其相对数量使得所获得的装置的使用寿命和效率最大。也可通过适当地选择组分(A)与组分(B)的相对数量而降低向装置上施加的电压。

通常,组分(A)与组分(B)的重量比范围优选为2:98-9:91,更优选3:97-5:95。在上述范围内可获得特别高的效率。当希望降低向装置施加的电压时,组分(A)与组分(B)的重量比范围优选为10:90-80:20。

有机发光介质层的厚度范围优选为5-200nm,由于向装置施加的电压可显著降低,所以更优选为10-40nm。

由于对有机发光介质层组合使用组分(A)和组分(B),所以与仅使用组分(B)获得的效率相比,效率可增加至3-5倍,寿命可至少延长至3倍,当最优化时,是仅使用组分(B)时寿命的10倍或更多。

进而,由于组合使用组分(A)和组分(B),有机发光介质层变得更无定形,稳定性得到改善。因此,显示出更优异的耐热性。作为组分(B)的化合物,优选玻璃化温度为110℃或更高的化合物。作为组分(A)的化合物,优选玻璃化温度为70℃或更高的化合物。通过使用具有上述玻璃化温度的化合物的混合物,有机发光介质层的玻璃化温度可保持在90℃或更高,可使85℃下的贮藏持续时间为500小时或更长。

有机EL装置包含一对电极和一层包含如上所述组分(A)与组分(B)的组合形式并且设置在该对电极之间的有机发光介质(以下称之为发光介质层)。优选地,各中间层设置在电极与发光介质层之间。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。可用于这些层的各种有机和无机化合物是公知的。

有机EL装置的结构典型实例包括:

(1) 阳极/发光介质层/阴极;

- (2) 阳极/空穴注入层/发光介质层/阴极；
- (3) 阳极/发光介质层/电子注入层/阴极；
- (4) 阳极/空穴注入层/发光介质层/电子注入层/阴极；
- (5) 阳极/有机半导体层/发光介质层/阴极；
- (6) 阳极/有机半导体层/电子势垒层/发光介质层/阴极；
- (7) 阳极/有机半导体层/发光介质层/粘合改进层/阴极；和
- (8) 阳极/空穴注入层/空穴转移层/发光介质层/电子注入层/阴极。

但是，有机 EL 装置的结构并不限于以上实例。

通常，有机 EL 装置是在一种可传输光的基底上制备的。传输光的基底是一种负载有机 EL 装置的基底。传输光的基底在 400-700nm 可见光范围内的透光率优选为 50%或更大。同样优选使用平面和光滑基底。

作为传输光的基底，优选使用玻璃板和合成树脂板。玻璃板的具体实例包括由钠玻璃、含钡和锶的玻璃、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由聚碳酸酯树脂、丙烯酸树脂、聚对苯二酸乙二醇酯树脂、聚醚硫化物树脂和聚砜树脂制成的板。

作为阳极，优选采用由诸如金属、合金、导电化合物之类材料和这些材料的具有大功函数(4eV 或更大)的混合物制成的电极。用于阳极的材料的具体实例包括金属如 Au 和导电材料如 CuI、ITO(铟锡氧化物)、SnO<sub>2</sub>、ZnO 和 In-Zn-O。阳极可根据诸如气相沉积法和溅射法之类方法形成上述电极材料的薄膜来制成。当由发光介质层发出的光通过阳极获得时，优选阳极的发射光透光率大于 10%。同样优选阳极的片电阻率为几百Ω/□或更小。通常，阳极的厚度选自 10nm-1μm，优选 10-200nm，当然，优选范围可根据所采用的材料有所变化。

作为阴极，优选采用由诸如金属、合金、导电化合物之类材料和这些材料的具有小功函数(4eV 或更小)的混合物制成的电极。用于阴极的材料的具体实例包括钠、钠-钾合金、镁、锂、镁-银混合物、铝/

铝氧化物、Al/Li<sub>2</sub>O、Al/LiO<sub>2</sub>、Al/LiF、铝-锂合金、钢和稀土金属。

阴极可根据诸如气相沉积法和溅射法形成上述材料的薄膜来制成。

当由发光介质层发出的光通过阴极获得时，优选阴极的发射光透光率大于 10%。同样优选阴极的片电阻率为几百Ω/□或更小。通常，阴极的厚度选自 10nm-1μm，优选 50-200nm 范围。

在本发明的有机 EL 装置中，优选在上述制备的电极对的至少一个表面上设置一层硫属元素化物、金属卤化物或金属氧化物(该层可有时被称之为表面层)。具体而言，优选在发光介质层一侧的阳极的表面上设置金属如硅和铝的硫属元素化物(包括氧化物在内)层，在发光介质层一侧的阴极表面上设置金属卤化物或金属氧化物层。由于这些层的存在，驱动中的稳定性得到改善。

硫属元素化物的优选实例包括 SiO<sub>x</sub> (1≤x≤2)、AlO<sub>x</sub> (1≤x≤1.5)、SiON 和 SiAlON。金属卤化物的优选实例包括 LiF、MgF<sub>2</sub>、CaF<sub>2</sub> 和稀土金属的氟化物。金属氧化物的优选实例包括 Cs<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>O、MgO、SrO、BaO 和 CaO。

在本发明的有机 EL 装置中，通过适当地调节上述组分(A)与组分(B)的相对数量，可同时改善发光介质层的电子转移性质和空穴转移性质，可以省去上述中间层如空穴注入层、空穴转移层和电子注入层。在此情形下，可设置表面层。优选设置表面层。

在本发明的有机 EL 装置中，优选在如上所述制备的电极对的至少一个电极表面上设置电子转移化合物和还原性掺杂剂的混合区或空穴转移化合物和氧化性掺杂剂的混合区。由于设置于电极对表面上的混合区，可将电子转移化合物还原形成一种阴离子，可有助于来自混合区的电子注入并转移进入发光介质。空穴转移化合物被氧化形成一种阳离子，可有助于来自混合区的空穴注入并转移进入发光介质。氧化性掺杂剂的优选实例包括各种类型的路易斯酸和受体化合物。还原性掺杂剂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。

在本发明的有机 EL 装置中，发光介质层具有下述功能：

(1) 注入功能：当施以电场时，注入来自阳极或空穴注入层的空穴的功能和注入来自阴极或电子注入层的电子的功能。

(2) 转移功能：通过电场力将注入的电荷（电子和空穴）转移的功能；和

(3) 发光功能：提供重组电子和空穴的场并使重组而发光的功能。

作为形成发光介质层的方法，可采用常规方法如气相沉积法、旋涂法和 LB 法。特别优选地，发光介质层为分子沉积膜。分子沉积膜是一种通过在气相中沉积原料化合物而形成的薄膜或者通过在溶液中或在液相中固化原料化合物形成的薄膜。通常，可基于聚集结构与更高级结构中的差异和由这些结构差异引起的功能差异区分按照 LB 法形成的薄膜（分子积聚膜）与分子沉积膜。

如日本专利申请未审公开昭 57(1982)-51781 所述，发光介质层也可通过溶解粘合剂如树脂和原料化合物进入溶剂中以制备溶液、随后由所制备的溶液按照旋涂法等形成薄膜来制备。

在本发明中，需要时，在发光介质层中可包含除上述组分(A)和组分(B)之外的常规发光介质，或者，包含其它常规发光介质的发光介质层可被层压至包含本发明所述化合物的发光介质层上，只要其对本发明的目的无不利影响。

空穴注入和转移层为有助于空穴注入发光介质层中并转移空穴至发光区域中的层。该层显示出高空穴迁移率并且通常具有低至 5.5 eV 或更小的电离能。对于空穴注入和转移层来说，优选在较小的电场强度下转移空穴至发光介质层中的材料。更优选在施加电场为  $10^4$ - $10^6$  V/cm 条件下呈现例如空穴的迁移率至少为  $10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V sec 的材料。该材料可选自在光导材料中常规用作空穴的电荷转移材料的那些和在有机 EL 装置中用于空穴注射层以及用作空穴注入和转移材料的常用材料。

为形成空穴注入和转移层，可按照公知的方法如真空气相沉积

法、旋涂法、浇铸法和 LB 法由空穴注入和转移材料形成薄膜。对空穴注入和转移层的厚度并无特别限制。通常，该厚度为 5nm-5 $\mu$ m。

电子注入层为有助于电子注入发光介质层并显示出高电子迁移率的层。粘性改善层是一层由显示出对阴极优异粘合性的材料制成的电子注入层。作为用于电子注入层的材料，优选使用 8-羟基喹啉和其衍生物的金属配合物。8-羟基喹啉和其衍生物的金属配合物的具体实例包括 oxinoid 化合物的金属螯合物，其中包括 8-羟基喹啉的螯合物在内。例如，可采用三(8-羟基喹啉)铝作为电子注入材料。

为制备本发明的有机 EL 装置，例如，阳极、发光介质层和必要时的空穴注入层和电子注入层按照上述方法采用上述材料形成，最后一步形成阴极。可通过按照与上述相反的次序，即在第一步中形成阴极以及在最后一步中形成阳极形成上述各层制备该有机 EL 装置。

以下描述用于制备具有下述结构的有机 EL 装置的方法的一个实施方案，所述装置中，在传播光的基底上依次设置阳极、空穴注入层、发光介质层、电子注入层和阴极。

在一种传播光的适宜的基底上，按照气相沉积法或溅射法形成用于阳极的物质制成的薄膜，使形成的薄膜厚度为 1 $\mu$ m 或更低，优选在 10-200nm 的范围。将形成的薄膜用作阳极。然后，在阳极上形成空穴注入层。空穴注入层可按照如上所述的真空气相沉积法、旋涂法、浇铸法或 LB 法形成。由于易于获得均匀的膜并可使形成针孔的可能性小，所以优选采用真空气相沉积法。当按照气相沉积法形成空穴注入层时，通常，优选适宜地将条件选择在下述范围：沉积源温度：50-450 $^{\circ}$ C；真空： $10^{-7}$ - $10^{-3}$  托；沉积速度：0.01-50 nm/秒；基底温度：-50 至 300 $^{\circ}$ C 和膜厚度：5 nm-5 $\mu$ m；当然真空气相沉积的条件可根据所采用的化合物(用于空穴注入层的材料)和结晶结构和有待形成的空穴注入层的重组结构有所不同。

然后，在上面形成的空穴注入层上形成发光介质层。采用本发明所述的发光介质，按照真空气相沉积法、溅射法、旋涂法或浇铸法可形成有机发光介质的薄膜，所形成的薄膜用作发光介质层。优选采用

真空气相沉积法，因为易于获得均匀的膜并且形成针孔的可能性小。当按照真空气相沉积法形成发光介质层时，通常，真空气相沉积法的条件可选择在与空穴注入层进行真空气相沉积法所述相同的范围，当然，这些条件可根据所采用的化合物进行改变。优选厚度为 10-40nm。

在如上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，由于必须获得均匀的膜，所以优选电子注入层按照真空气相沉积法形成。真空气相沉积法的条件可选择在与空穴注入层和发光介质层的真空气相沉积法所述相同的范围。

在最后一步，在上述层上形成阴极，从而获得有机 EL 装置。阴极由金属制成，并可按照真空气相沉积法或溅射法形成。优选采用真空气相沉积法以防止在成膜期间对下面的有机层形成损伤。

在上述有机 EL 装置的制备过程中，优选由阳极至阴极的上述各层依次形成，期间，在抽空后，制备系统保持真空。

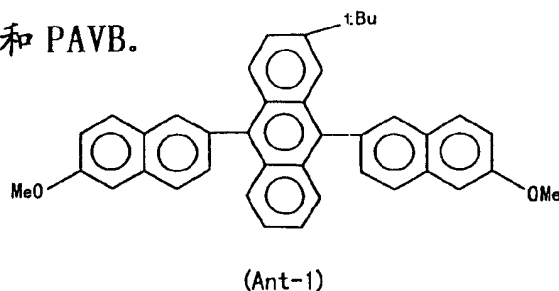
可按上述制备的电致发光装置在施以直流电压 3-40V 时发射光，其中，阳极与正极(+)相连，而阴极与负极(-)相连。当反向连接时，不会观察到电流，也根本不会发光。当在电致发光装置上施加交流电压时，仅在阳极极性为正和阴极极性为负下才能观察到发光。当在有机 EL 装置上施加交流电压时，可采用任何类型的波形。

本发明也提供了包含上述组分(A)和组分(B)的有机发光介质。有机发光介质可有利地用于显示出高耐热性、寿命长且高效以及发带蓝色光的有机 EL 装置。

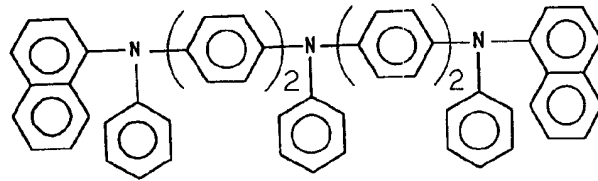
以下，参考实施例，将更详细地描述本发明。但本发明并非局限于这些实施例。

#### 实施例 1

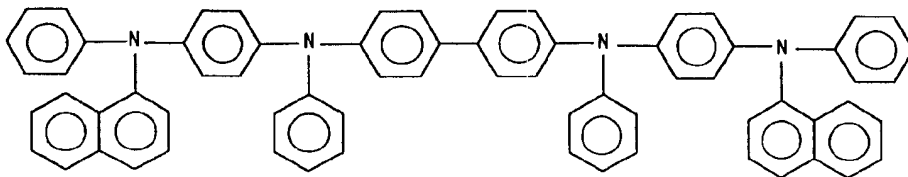
按照文献中所述的公知方法，合成并纯化下述化合物：Ant-1、TPD78、TPD107 和 PAVB。



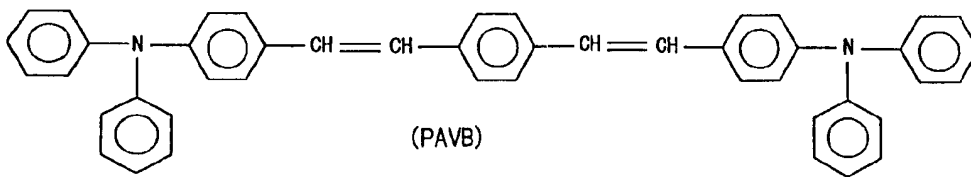
(t-Bu: 叔丁基)



(TPD 78)



(TPD 107)



(PAVB)

在尺寸为  $25 \times 75 \times 1.1\text{mm}$  的玻璃板上，形成由铟锡氧化物制成的厚度为  $120\text{nm}$  的透明电极。在将玻璃基底用紫外光照射后，与臭氧接触，洗涤，将玻璃基底放置在真空汽相沉积装置中。

第一步，汽相沉积 TPD107，从而形成厚度为  $60\text{nm}$  的一层，再汽相沉积 TPD78，从而使得在 TPD107 层上形成厚度为  $20\text{nm}$  的一层。然后，在所形成的层上同时汽相沉积 Ant-1 和 PAVB，沉积量使 Ant-1 和 PAVB 的重量比为  $40:3$ ，形成厚度为  $30\text{nm}$  的发光介质层。

汽相沉积 Alq (一种 8-羟基喹啉的铝配合物)，从而在形成的发光介质层上形成厚度为  $20\text{nm}$  的一层。TPD107、TPD78、Ant-1/PAVB 和 Alq 层分别为空穴注入层、空穴转移层、发光介质层和电子注入层。

然后，汽相沉积 LiF，从而在上述层上形成厚度为  $0.3\text{nm}$  的一层，汽相沉积铝，在 LiF 层上形成厚度为  $100\text{nm}$  的一层。LiF 层和 Al 用作

阴极。如上所述制备有机 EL 装置。

使装置通过电流进行实验。在 5V 的电压和  $1.05\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下得到  $110\text{ cd}/\text{m}^2$  的蓝光发射值。效率为  $10.4\text{ cd}/\text{A}$ 。

以电流密度为  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  连续通过直流电对装置进行实验，发现其半寿命期为 1100 小时。

#### 实施例 2-16

按照与实施例 1 所述相同的过程制备有机 EL 装置，只是由在表 1 所示数量的组分(A)的化合物和组分(B)的化合物形成发光介质层。

获得的有机 EL 装置的性质如表 1 所示。

表 1-1

	有机发光介质层			电压 (V)	电流密度 ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ )
	组分(A)	组分(B)	(A):(B) (重量比)		
实施例 2	EM43	EM22	3:40	6	4.25
实施例 3	EM44	EM22	3:30	6	3.79
实施例 4	EM50	EM25	6:30	6	6.25
实施例 5	EM51	EM28	8:40	6	7.02
实施例 6	EM43	EM2	2:40	6	3.80
实施例 7	EM44	EM4	3:20	6	4.90
实施例 8	EM50	EM7	4:30	6	5.20
实施例 9	EM51	EM9	2:98	6	7.20
实施例 10	EM32	EM27	3:40	6	6.20
实施例 11	EM36	EM27	3:30	6	7.50
实施例 12	EM39	EM27	6:30	6	6.50
实施例 13	EM39	EM7	8:40	6	7.48
实施例 14	EM44	EM7	2:40	6	4.92
实施例 15	EM52	EM7	2:98	6	5.64
实施例 16	EM53	EM7	2:40	6	3.82

表 1-2

	亮度 (cd/m <sup>2</sup> )	效率 (cd/A)	在 10 mA/cm <sup>2</sup> 恒定电 流下驱动的半寿命期 (小时)
实施例 2	410	9.6	1350
实施例 3	390	10.2	1400
实施例 4	550	8.8	850
实施例 5	620	8.8	1100
实施例 6	430	11.3	2100
实施例 7	510	10.4	2400
实施例 8	490	9.4	1800
实施例 9	650	9.0	1300
实施例 10	480	7.7	1100
实施例 11	650	8.7	920
实施例 12	600	9.2	870
实施例 13	810	10.8	2200
实施例 14	650	13.2	2100
实施例 15	600	10.6	1900
实施例 16	430	11.3	1400

### 实施例 17

按照与实施例 1 所述相同的过程制备装置, 只是采用由其数量使得重量比为 3:30 的 EM43 和 EM2 组成的混合层作为发光介质层而 Alq:Cs 层和 Al 层用作阴极代替 LiF 层和 Al 层. Alq:Cs 层为作为电子输送化合物的 Alq 与作为还原掺杂剂的 Cs 金属以其用量应使 Alq 与 Cs 的摩尔比为 1:1 形成的混合物层. 在 4.5V 的电压和 1.03mA/cm<sup>2</sup> 的电流密度下得到 120 cd/m<sup>2</sup> 的蓝光发射值. 光发射可在低应用电压下实现. 效率为 11.7 cd/A. 在 10 mA/cm<sup>2</sup> 恒定电流下驱动的半寿命期为 2200 小时.

### 实施例 18

按照与实施例 1 所述相同的过程制备有机 EL 装置, 只是分别采用其数量使得重量比为 2:3 的 EM37 和 EM21 作为发光介质层的组分 (A) 和组分 (B)。在 5V 的电压下获得的电流密度为  $3.25\text{mA}/\text{cm}^2$ , 蓝光发射效率为  $4.9\text{ cd}/\text{A}$ 。装置在  $10\text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下通过连续通入直流电进行实验, 发现其半寿命期长达 3200 小时。通过增加组分 (A) 的用量可进一步降低所施加的电压。

### 对比实施例 1

按照与实施例 1 所述相同的过程制备有机 EL 装置, 只是作为含胺的苯乙烯基衍生物的 PAVB 不同时进行真空汽相沉积。

对制备的装置的性质进行评价。在电压 5V 下通过电流  $0.8\text{ mA}/\text{cm}^2$ , 但亮度低至  $22\text{ cd}/\text{m}^2$ 。效率为  $2.75\text{ cd}/\text{A}$ 。因此, 在实施例 1 中获得的效率为在对比实施例 1 中获得的效率的 3.8 倍。装置在  $10\text{ mA}/\text{cm}^2$  的电流密度下通过连续通入直流电进行实验, 发现其半寿命期短至 200 小时。

### 工业实用性

按照本发明, 提供了一种能够发射蓝色光并且具有优异耐热性、寿命长且高效的有机 EL 装置。

有机 EL 装置可有利地用作各种显示设备中的发光装置。