

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/06

H05B 33/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510070216.6

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1687301A

[22] 申请日 2005.5.11

[21] 申请号 200510070216.6

[71] 申请人 友达光电股份有限公司

地址 台湾省新竹市

[72] 发明人 林政弘

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

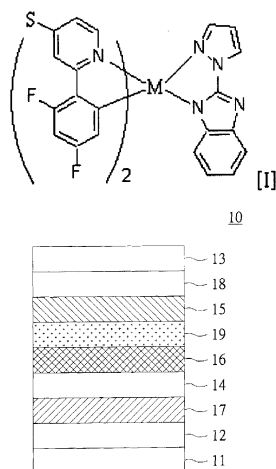
代理人 贾静环 宋 莉

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

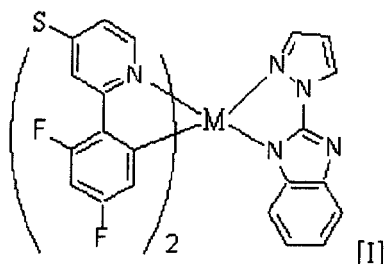
[54] 发明名称 发光材料及应用其的有机电激发光器件

[57] 摘要

一种有机电激发光器件，其包括基板、阳极、阴极、空穴传输层、电子传输层及发光层。阳极及阴极设置于基板上，空穴传输层设置于阳极及阴极之间，电子传输层设置于空穴传输层及阴极之间。发光层设置于空穴传输层及电子传输层之间，且发光层为由主发光体及客发光体所构成，客发光体以下述化学式 [I] 表示：其中，“M”为原子序数大于 40 的金属原子，“S”选自烷基、烷氧基、卤代烷基、卤素、氢或任何取代基。



1. 一种发光材料，以化学式[I]表示：



5 其中，“M”为原子序数大于 40 的金属原子，“S”选自烷基、烷氧基、卤代烷基、卤素、氢或任何取代基。

2. 权利要求 1 所述的发光材料，其中“M”选自钪、钇、铈、铉、铊、铋、铷或铯。

3. 权利要求 1 所述的发光材料，其中“S”为甲氧基。

10 4. 权利要求 1 所述的发光材料，其为蓝色发光材料。

5. 权利要求 4 所述的发光材料，其为蓝色磷光客发光体。

6. 权利要求 1 所述的发光材料，其为八面体结构。

7. 权利要求 1 所述的发光材料，其发光波长为 400~500 纳米。

8. 权利要求 7 所述的发光材料，其发光波长为 464 纳米。

15 9. 一种有机电激发光器件，包括：

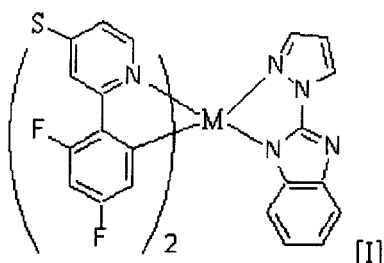
基板；

阳极及阴极，其设置于该基板上；

空穴传输层，其设置于该阳极及该阴极之间；

电子传输层，其设置于该空穴传输层及该阴极之间；以及

20 发光层，其设置于该空穴传输层及该电子传输层之间，且该发光层由主发光体及客发光体所构成，该客发光体以化学式[I]表示：



其中,“M”为原子序数大于40的金属原子,“S”选自烷基、烷氧基、卤代烷基、卤素、氢或任何取代基。

10. 权利要求9所述的有机电激发光器件,其中“M”选自钇、钆、铽、铈、镨、钕、钷或铈。

5 11. 权利要求9所述的有机电激发光器件,其中“S”为甲氧基。

12. 权利要求9所述的有机电激发光器件,其中该客发光体为八面体结构。

13. 权利要求9所述的有机电激发光器件,其中该客发光体的发光波长为400~500纳米。

10 14. 权利要求13所述的有机电激发光器件,其中该客发光体的发光波长为464纳米。

15. 权利要求9所述的有机电激发光器件,进一步包括:
空穴注入层,其设置于该空穴传输层及该阳极之间。

15 16. 权利要求9所述的有机电激发光器件,进一步包括:
电子注入层,其设置于该电子传输层及该阴极之间。

17. 权利要求9所述的有机电激发光器件,进一步包括:
空穴阻挡层,其设置于该电子传输层及该发光层之间。

18. 权利要求9所述的有机电激发光器件,其中该客发光体在该发光层中的浓度为1~20 wt%。

发光材料及应用其的有机电激发光器件

5 技术领域

本发明涉及一种发光材料及应用其的有机电激发光器件(organic electroluminescent device, OLED), 且特别涉及一种光色为纯蓝的发光材料及应用其的有机电激发光器件。

10 背景技术

传统的有机电激发光器件为多层堆栈结构, 并包括基板、阳极、阴极、空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层及发光层, 阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层及阴极依序由下而上地设置于基板上。其中, 发光层包括主客掺杂系统, 即在大量主发光体中掺杂少量客发光体。以下将说明至于如何界定此主客掺杂系统为荧光(fluorescence)主客掺杂系统或磷光(phosphorescence)主客掺杂系统:

当对阴极及阳极施加电压时, 电子将由阴极以通过电子注入层及电子传输层的方式注入发光层, 空穴将由阳极以通过空穴注入层及空穴传输层的方式注入发光层, 电子及空穴在发光层中结合后会致使主发光体由基态激发到激态。由于处于激态的主发光体不稳定, 故主发光体必会由激态返回到基态, 并将能量传递给客发光体。

当客发光体接收能量而由基态激发到激态时, 客发光体将产生单重态激子(singlet excitation)及三重态激子(triplet excitation)。不管是荧光客发光体或者是磷光客发光体, 由于电子自旋态的分布率, 都会造成三重态激子及单重态激子的形成机率约为 3:1。

单重态激子或三重态激子将以释放光子的形式返回稳定的基态, 使得有机电激发光器件产生电激发光的现象。在荧光主客掺杂系统中, 只有单重态激子返回基态时所发射出的光线为可见的荧光。相对地, 在磷光主客掺杂系统中, 除了三重态激子返回基态时所发射出的光线为可见的磷光, 单重态激子返回基态时所发射出的光线亦可透过系统内交换(internal system crossing, ISC)转换为磷光。

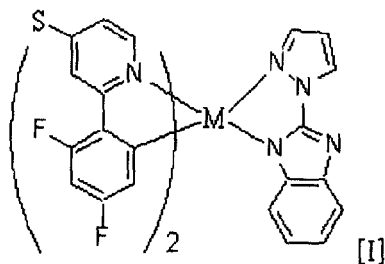
磷光材料目前在 OLED 上应用目前是以红色与绿色为主，且在器件特性与寿命上的表现已可达商业化的用途，而急需开发的蓝色磷光材料，目前在色纯度与寿命上均未达到如荧光般的水准。

目前传统的蓝色磷光材料 Firpic，其光色仍然不够蓝。至于其它传统的蓝色磷光材料，有些材料在溶液中较蓝，但在器件中光色会有较不蓝的现象发生。

发明内容

有鉴于此，本发明的目的就是在提供一种发光材料及应用其的有机电激发光器件。本发明的发光材料在结构上具有简易合成的特性，且其光色较为纯蓝。所以，本发明的发光材料比传统的蓝色磷光材料更为蓝，且应用本发明的发光材料的器件的发光效率上也可达 6 cd/A，甚至更高。

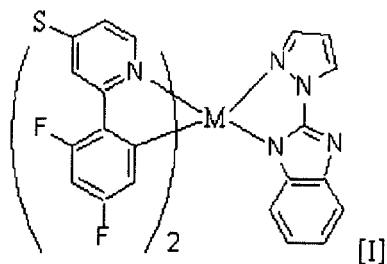
根据本发明的目的，提出一种发光材料，以化学式[I]表示：



其中，“M”为原子序数大于 40 的金属原子，“S”选自烷基、烷氧基、卤代烷基、卤素、氢或任何取代基。

此外，“M”选自钇、钕、铈、钐、铕、钆或铽，“S”可以为甲氧基。另外，上述发光材料为蓝色发光材料，如蓝色磷光客发光体，且上述发光材料更为八面体结构。再者，上述发光材料发光波长为 400~500 纳米，如 464 纳米。

根据本发明的另一目的，提出一种有机电激发光器件，包括基板、阳极、阴极、空穴传输层、电子传输层及发光层。阳极及阴极设置于基板上，空穴传输层设置于阳极及阴极之间，电子传输层设置于空穴传输层及阴极之间。发光层设置于空穴传输层及电子传输层之间，且发光层由主发光体及客发光体所构成，客发光体以化学式[I]表示：



其中，“M”为原子序数大于40的金属原子，“S”选自烷基、烷氧基、卤代烷基、卤素、氢或任何取代基。

此外，“M”选自钇、钕、铈、钐、铕、钆、铽、镱或镱，“S”可以为甲氧基。

- 5 另外，上述客发光体为蓝色客发光体，且上述客发光体更为八面体结构。再者，上述客发光体的发光波长为400~500纳米，如464纳米，上述客发光体在发光层中的浓度为1~20 wt%。

- 10 上述有机电激发光器件进一步包括空穴注入层，此空穴注入层设置于空穴传输层及阳极之间。此外，上述有机电激发光器件进一步包括电子注入层，此电子注入层设置于电子传输层及阴极之间。另外，上述有机电激发光器件进一步包括空穴阻挡层，此空穴阻挡层设置于电子传输层及发光层之间。

为了让本发明的上述目的、特征、和优点能更明显易懂，下文将具体说明优选实施例，并配合所附图式，作详细说明如下：

15

附图说明

第1图绘示依照本发明的实施例2的有机电激发光器件的结构示意图。

第2图绘示依照本发明的实施例3的有机电激发光器件的制造方法的流程图。

20

主要器件符号说明

- 10: 有机电激发光器件
11: 基板
12: 阳极
13: 阴极
14: 空穴传输层
15: 电子传输层
- 25

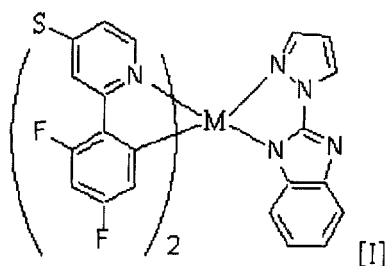
- 16: 发光层
 17: 空穴注入层
 18: 电子注入层
 19: 空穴阻挡层

5

具体实施方式

实施例 1

本发明特别提出一种发光材料，以化学式[I]表示：

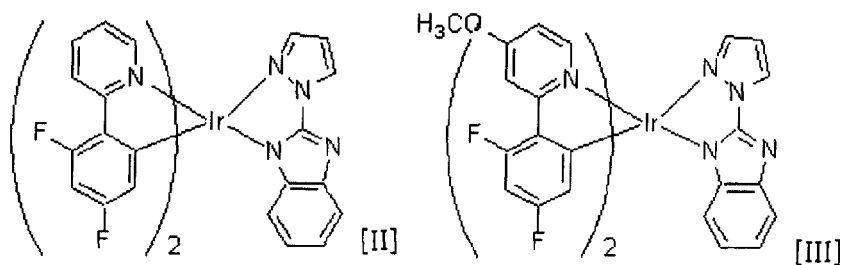


10 其中，“M”为原子序数大于 40 的金属原子，“S”选自烷基、烷氧基、卤代烷基、卤素、氢或任何取代基。

此外，“M”选自钇、钆、铈、铉、铊、铋、铷或铯，“S”可以为甲氧基。

另外，上述发光材料为八面体结构，且上述发光材料的发光波长为 400~500 纳米，如 464 纳米。再者，上述发光材料可以为蓝色发光材料，如蓝色磷光客发光体。当然，本实施例的发光材料亦可制作成其它颜色的磷光材料或荧光材料。

在本实施例中，发光材料的中心金属为以铱(Ir)为主，并加入 Fppy 配位基与具有含 N 原子杂环为次配位基，形成八面体结构的发光材料，如化学式[II]及[III]所示：

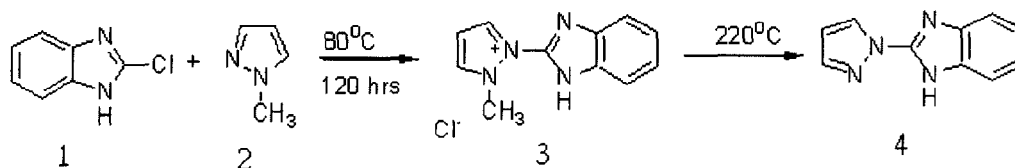


20

至于本实施例所揭露的发光材料的制备，在此先以化学式[II]所示的的发光材料的制备步骤为例做说明。

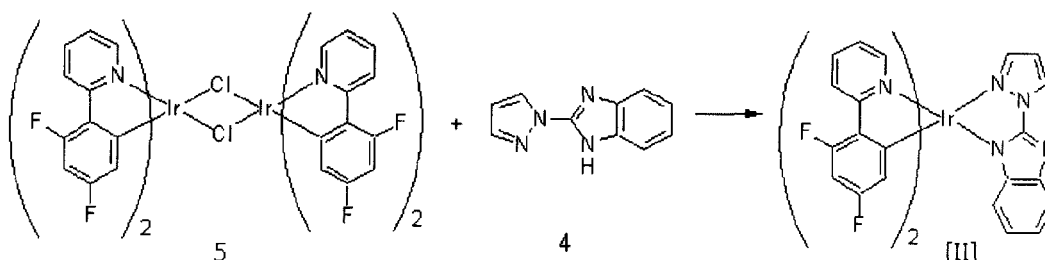
在制备化学式[II]所示的发光材料的过程中，首先，在步骤(a)中，合成

吡唑-苯并咪唑(pyrazol-benzimidazole), 在此以化合物 4 表示。至于化合物 4 的合成反应式将如下所示:



在步骤(a)中, 将 1 当量的 2-氯苯并咪唑(2-chlorobenzimidazole)(化合物 1)与 3 当量 N-甲基吡唑(N-methylpyrazole)(化合物 2)在高压封管内加热至 80°C, 并反应 120 小时, 以合成产物 3。接着, 以二氯甲烷(CH_2Cl_2)将产物 3 溶解并过滤之。然后, 将所获得的滤液浓缩抽干后, 再以减压加热的方式将产物 3 加热至 220°C, 即可得到吡唑-苯并咪唑(化合物 4), 其产率约 50%。

接着, 在步骤(b)中, 合成化学式[II]所示的发光材料, 至于化学式[II]所示的的发光材料的合成反应式将如下所示:

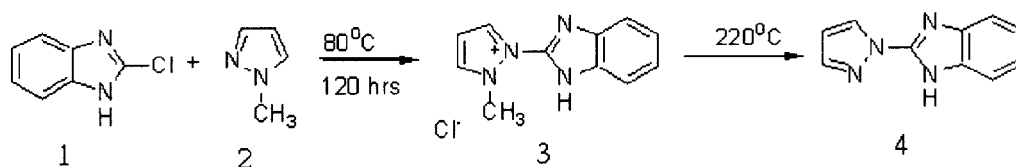


在步骤(b)中, 将 1 当量的吡唑-苯并咪唑(化合物 4)、0.5 当量的 $\text{Ir}[(\text{FPPy})_2\text{Cl}]_2$ (化合物 5)及 2 当量的 NaOEt 在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 加热回流 16 小时。在加热回流 16 小时之后, 以去离子水(deionized water, DIW)与 CH_2Cl_2 萃取数次后抽干, 再以 CH_2Cl_2 /正己烷(Hexane)再结晶后可得黄色固体, 即化学式[II]所示的发光材料。

将上述化学式[II]所示的发光材料经由硅胶管柱分离纯化后, 再使用升华纯化, 量测此化合物在溶液下的发光光谱。可以发现, 化学式[II]所示的发光材料的发光波长为 400~500 纳米。

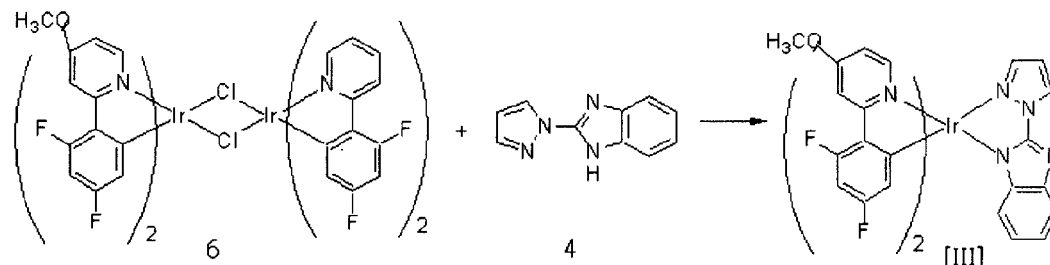
至于化学式[II]所示的发光材料的制备步骤在此做个简单说明。

在制备化学式[III]所示的发光材料的过程中, 首先, 在步骤(a)中, 合成吡唑-苯并咪唑, 在此以化合物 4 表示。至于化合物 4 的合成反应式将如下所示:



在步骤(a)中, 将 1 当量的 2-氯苯并咪唑(化合物 1)与 3 当量 N-甲基吡唑(化合物 2)在高压封管内加热至 80°C , 并反应 120 小时, 以合成产物 3。接着, 以二氯甲烷(CH_2Cl_2)将产物 3 溶解并过滤之。然后, 将所获得的滤液 5 浓缩抽干后, 再以减压加热的方式将产物 3 加热至 220°C , 即可得到吡唑-苯并咪唑(化合物 4), 其产率约 50%。

接着, 在步骤(c)中, 合成化学式[III]所示的发光材料, 至于化学式[III]所示的发光材料的合成反应式将如下所示:



10 在步骤(b)中, 将 1 当量的吡唑-苯并咪唑(化合物 4)、0.5 当量的化合物 6 及 2 当量的 NaOEt 在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ 加热回流 16 小时。在加热回流 16 小时之后, 以去离子水与 CH_2Cl_2 萃取数次后抽干, 再以 CH_2Cl_2 /正己烷再结晶后可得黄色固体, 即化学式[III]所示的发光材料。

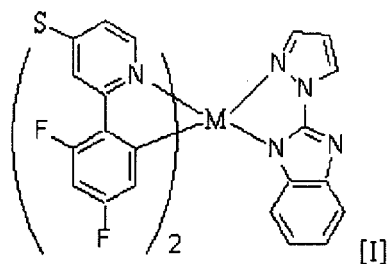
15 将上述化学式[III]所示的发光材料经由硅胶管柱分离纯化后, 再使用升华纯化, 量测此化合物在溶液下的发光光谱。可以发现, 化学式[III]所示的发光材料的发光波长为 400~500 纳米。

实施例 2

20 请参照第 1 图, 其绘示依照本发明的实施例 2 的有机电激发光器件的结构示意图。在本实施例中, 有机电激发光器件包含小分子有机发光二极管(organic light emitting diode, OLED)及高分子发光二极管(polymer light emitting diode, PLED), 在此以 OLED 为例作说明, 但本实施例所揭露的技术亦可应用在 PLED 上。

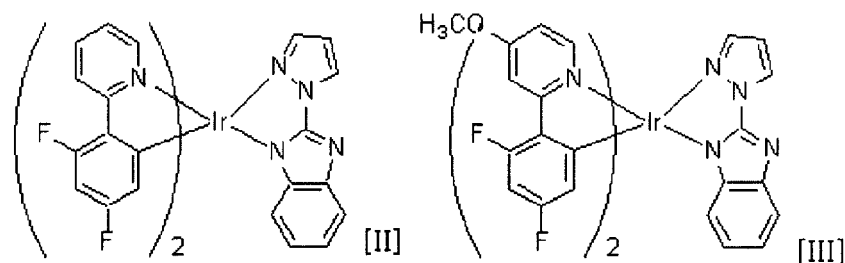
在第 1 图中, 有机电激发光器件 10 包括基板 11、阳极 12、阴极 13、

空穴传输层 14、电子传输层 15 及发光层 16。阳极 12 及阴极 13 设置于基板 11 上，空穴传输层 14 设置于阳极 12 及阴极 13 之间，电子传输层 15 设置于空穴传输层 14 及阴极 13 之间。发光层 16 设置于空穴传输层 14 及电子传输层 15 之间，且发光层 16 由主发光体及客发光体所构成，客发光体以化学式[I]表示：



其中，“M”为原子序数大于 40 的金属原子，“S”选自烷基、烷氧基、卤代烷基、卤素、氢或任何取代基。此外，“M”选自钇、钆、铈、铉、铊、铋、铷、铯、钫或镭，“S”可以为甲氧基。

10 在本实施例中，客发光体的中心金属为以铱(Ir)为主，并加入 Fppy 配位基与具有含 N 原子杂环为次配位基，形成八面体结构的发光材料，如化学式[II]及[III]所示：



15 另外，上述客发光体为蓝色客发光体，且上述客发光体更为八面体结构。再者，上述客发光体的发光波长为 400~500 纳米，如 464 纳米，上述客发光体在发光层中的浓度为 1~20 wt%。

20 在本实施例中，有机电激发光器件 10 进一步包括空穴注入层 17，此空穴注入层 17 设置于空穴传输层 14 及阳极 12 之间。此外，有机电激发光器件 10 进一步包括电子注入层 18，此电子注入层 18 设置于电子传输层 15 及阴极 13 之间。另外，有机电激发光器件 10 进一步包括空穴阻挡层 19，此空穴阻挡层 19 设置于电子传输层 15 及发光层 16 之间。

然而，本实施方案所属技术领域中的普通技术人员可以明了本实施方案的技术并不局限于此，例如，阳极 12 及阴极 13 包含金属、金属合金或

透明导电材料,且阳极12及阴极13的中至少一电极为透明或半透明电极。上述透明导电材料包含铟锡氧化物(indium tin oxide, ITO)、铟锌氧化物(indium zinc oxide, IZO)、镉锡氧化物(cadmium tin oxide, CTO)、氧化锡(stannum dioxide, SnO_2)及氧化锌(zinc oxide, ZnO)等透明金属氧化物,上述

5 金属及金属合金包含金(aurum, Au)、铝(aluminum, Al)、铟(indium, In)、镁(magnesium, Mg)及钙(calcium, Ca)等。

当只有阳极12为透明或半透明时,阴极13可以为反射性金属,则有机电激发光器件10为底部发光器件(bottom emission device),且基板11必须为透明或半透明基板。当只有阴极13为透明或半透明时,阳极12可以

10 为反射性金属,则有机电激发光器件10为顶部发光器件(top emission device),且基板11可为透明、半透明或非透明基板。当阳极12及阴极13为透明或半透明时,有机电激发光器件10为双面发光器件(dual emission device),且基板11必须为透明或半透明基板。

本实施例的有机电激发光器件10可以应用在计算机屏幕、平面电视、

15 监控屏幕、车用型电视、行动电话、掌上型游戏装置、数字相机(digital camera, DC)、数字摄录像机(digital video, DV)、数字播放装置、个人数字助理(personal digital assistant, PDA)、联网机(webpad)、笔记型计算机(notebook)、掌上型计算机、膝上型计算机及平板式计算机(Table PC)等电子产品上。

20 在器件制作上,在ITO上分别镀上406:F4(1500 Å,2%)/NPB(200 Å)/mCP:Ir(300 Å,10%)/BALq(400 Å)/LiF(10 Å)/Al,以形成有机电激发光器件。其中,ITO为阳极,406:F4为空穴注入层,NPB为空穴传输层。此外,mCP:Ir为发光层,mCP为主发光体,Ir在此简单表示为本实施例的客发光体,如化学式[II]或[III]。另外,BALq为空穴阻挡层或电子传输层,LiF/Al为复合

25 阴极。将本实施例的发光材料掺杂在主发光体mCP中,其浓度控制在10 wt %。至于器件效率的表现方面,在低亮度时,器件的发光效率可达6.2 cd/A。而随着亮度的增加,器件的发光效率也维持在5 cd/A以上,甚至更高。

另一方面器件EL光谱也显示此磷光器件发光的主要发光波长为464

30 nm,而原本在溶液中另一较长波长的波峰为490 nm,则在器件的光色表现上被减弱。这样一来可使本实施例的器件的光色更蓝,CIE可达(0.15,0.24)。

实施例3

参照第2图，其绘示依照本发明的实施例3的有机电激发光器件的制造方法的流程图。请同时参考第1图，首先，于步骤21中，提供基板11。

- 5 接着，进入步骤22中，于基板11上形成阳极12。然后，进入步骤23中，于阳极12上形成空穴注入层17。接着，进入步骤24中，于空穴注入层17上形成空穴传输层14。然后，进入步骤25中，于空穴传输层14上形成发光层16，发光层16由主发光体及客发光体所构成，客发光体以上述化学式[I]表示。接着，进入步骤26中，于发光层16上形成空穴阻挡层19。然后，
10 进入步骤27中，于空穴阻挡层19上形成电子传输层15。接着，进入步骤28中，于电子传输层15上形成电子注入层18。然后，进入步骤29中，于电子注入层18上形成阴极13，因此，完成有机电激发光器件10。

- 虽然本实施例的发光材料以客发光体为例作说明，但本实施例的技术并不局限在此。例如，本实施例的发光材料可当作一个主发光体，而与其它客发光体构成发光层。
15

本发明上述实施例所揭露的发光材料及应用其的有机电激发光器件，其发光材料在结构上具有简易合成的特性，且CIE为(0.15,0.24)，表示其光色较为纯蓝。所以，本实施例的发光材料比传统的蓝色磷光材料更为蓝，且应用本实施例的发光材料的器件的发光效率上也可达6 cd/A，甚至更高。

- 20 综上所述，虽然本发明已以优选的实施方案揭露如上，然其并非用以限定本发明，本领域任何普通技术人员，在不脱离本发明的精神和范围内，当可作各种更动与润饰，因此本发明的保护范围当视所附的权利要求书所界定的为准。

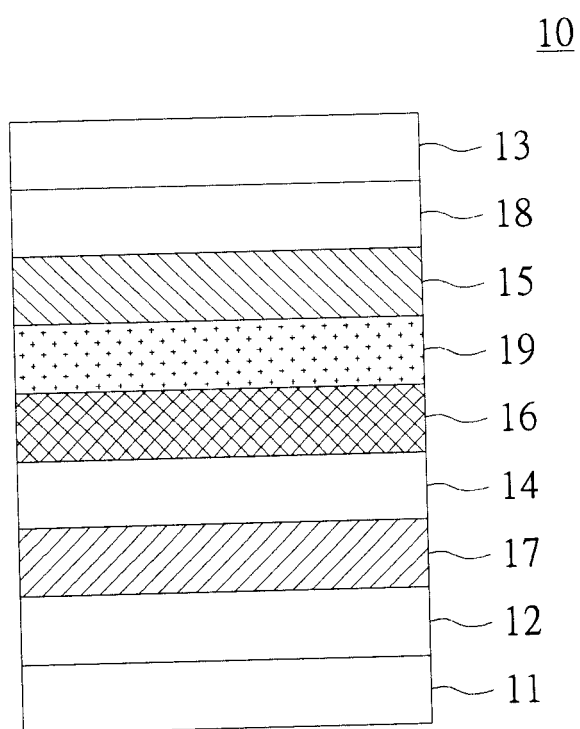


图 1

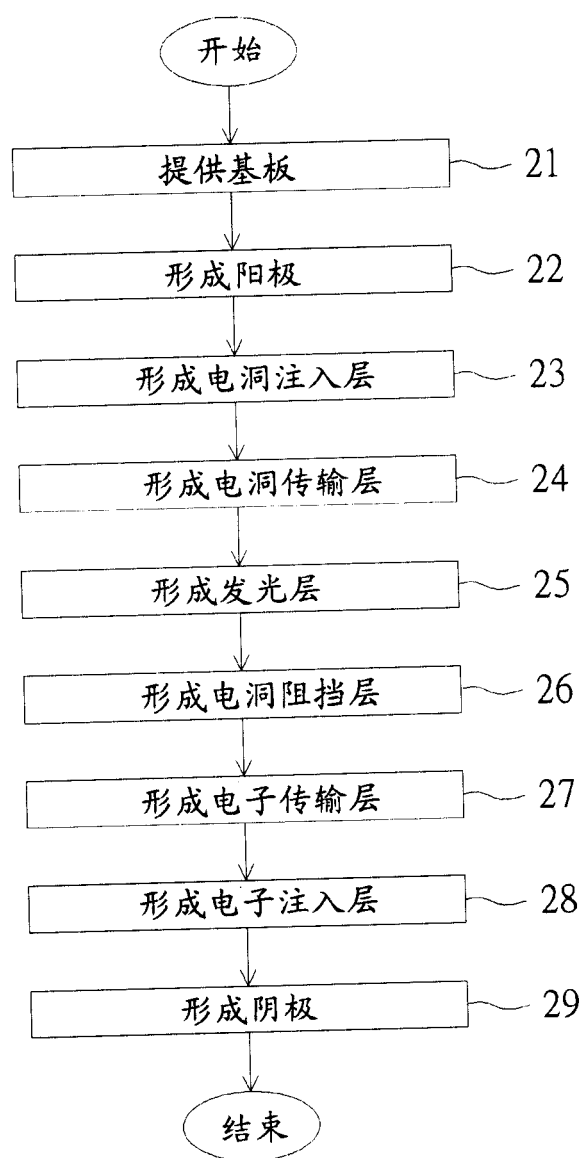


图 2

专利名称(译)	发光材料及应用其的有机电激发光器件		
公开(公告)号	CN1687301A	公开(公告)日	2005-10-26
申请号	CN200510070216.6	申请日	2005-05-11
[标]申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
[标]发明人	林政弘		
发明人	林政弘		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	宋莉		
其他公开文献	CN100390185C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机电激发光器件，其包括基板、阳极、阴极、空穴传输层、电子传输层及发光层。阳极及阴极设置于基板上，空穴传输层设置于阳极及阴极之间，电子传输层设置于空穴传输层及阴极之间。发光层设置于空穴传输层及电子传输层之间，且发光层为由主发光体及客发光体所构成，客发光体以下述化学式[I]表示：其中，“M”为原子序数大于40的金属原子，“S”选自烷基、烷氧基、卤代烷基、卤素、氢或任何取代基。

