



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02155582.6

[43] 公开日 2004 年 6 月 23 日

[11] 公开号 CN 1507083A

[22] 申请日 2002.12.11 [21] 申请号 02155582.6

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

[71] 申请人 镰宝科技股份有限公司

代理人 王学强

地址 台湾省新竹县湖口乡新竹工业区光复北路 12 号

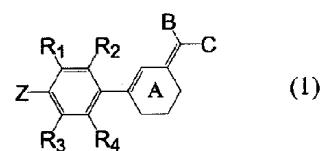
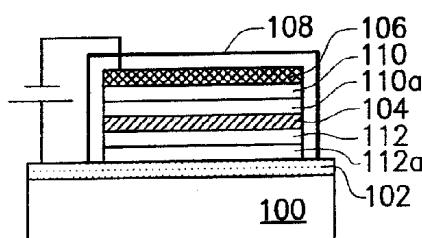
[72] 发明人 林宪章 龚智豪 白宗城 谢淑珠
唐子钦

权利要求书 4 页 说明书 36 页 附图 2 页

[54] 发明名称 有机发光二极管元件及其有机发光层材料

[57] 摘要

一种有机发光二极管元件，此元件是由配置在一透明基板上的一阳极、配置在阳极上的一有机发光层以及配置在有机发光层上的一阴极所构成。其中，有机发光层中所包含的发光材料，以式(1)为基本架构所开发出的化合物。



1.一种有机发光二极管元件，其特征是，该元件包括：

一透明基板；

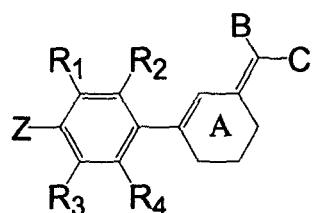
一阳极，配置在该透明基板上；

一有机发光层，配置在该阳极上；以及

一阴极，配置在该有机发光层上，

其中该有机发光层中含有一如式(1)所示的化合物，

式(1)



其中，R₁~R₄分别是独立的氢原子、取代或不取代的烷基、取代或不取代的环烷基、取代或不取代的烷氧基、取代或不取代的链烯基、取代或不取代的胺基、取代或不取代的芳香族羟基、取代或不取代的芳香族复环基、取代或不取代的芳烷基或者是取代或不取代的丙烯氧基；R₁~R₄也可以是上述任意两者所形成的环；Z所表示的是-NR₅R₆、-OR₇推电子基；A为取代或不取代的单环环己烯或是双环的萘；而B、C分别为拉电子基。

2.如权利要求1所述的有机发光二极管元件，其特征是，B、C

可以是相同或不同的取代基。

3.如权利要求 1 所述的有机发光二极管元件，其特征是，B、C 为氰基、二氢印二酮、苯咪唑、苯氧氮二烯五环或苯唑塞。

4.如权利要求 1 所述的有机发光二极管元件，其特征是，该有机发光层中除了含有该化合物式(1)之外，该有机发光层中更包括含有—芳香族羟类或芳香族复环类取代基的芳香族胺化合物、—芳香族二胺化合物或—芳香族三胺化合物。

5.如权利要求 1 所述的有机发光二极管元件，其特征是，该有机发光层中除了含有该化合物式(1)之外，该有机发光层中更包括含有一金属错合物。

6.如权利要求 5 所述的有机发光二极管元件，其特征是，该金属错合物金属包括 AlQ3。

7.如权利要求 1 所述的有机发光二极管元件，其特征是，该有机发光层的膜厚介于 1 纳米至 1 微米之间。

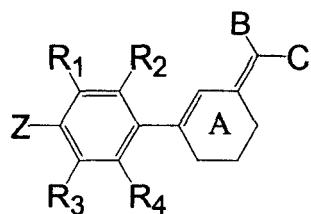
8.如权利要求 1 所述的有机发光二极管元件，其特征是，更包括一电子传输层，配置在该阴极与该有机发光层之间。

9.如权利要求 1 所述的有机发光二极管元件，其特征是，更包括一电子注入层，配置在该电子传输层与该有机发光层之间。

10.如权利要求 1 所述的有机发光二极管元件，其特征是，更包括一电洞传输层，配置在该阳极与该有机发光层之间。

11.如权利要求 1 所述的有机发光二极管元件，其特征是，更包括一电洞注入层，配置在该阳极与该电洞传输层之间。

12.一种有机发光材料，适用于一有机发光二极管中，其特征是，该有机发光材料中含有一如式(1)所示的化合物，



式(1)

其中，R₁~R₄分别是独立的氢原子、取代或不取代的烷基、取代或不取代的环烷基、取代或不取代的烷氧基、取代或不取代的链烯基、取代或不取代的胺基、取代或不取代的芳香族羟基、取代或不取代的芳香族复环基、取代或不取代的芳烷基或者是取代或不取代的丙烯氧基；R₁~R₄也可以是上述任意两者所形成的环；Z所表示的是-NR₅R₆、-OR₇推电子基；A为取代或不取代的单环环己烯或是双环的萘；而B、C分别为拉电子基。

13.如权利要求12所述的有机发光材料，其特征是，B、C可以是相同或不同的取代基。

14.如权利要求12所述的有机发光材料，其特征是，B、C为氰基、二氢印二酮、苯咪唑、苯氧氮二烯五环或苯唑塞。

15.如权利要求12所述的有机发光材料，其特征是，该有机发光层中除了含有该化合物式(1)之外，该有机发光层中更包括含有一芳香族羟类或芳香族复环类取代基的芳香族胺化合物、一芳香族二胺化合物或一芳香族三胺化合物。

16.如权利要求 12 所述的有机发光材料，其特征是，该有机发光层中除了含有该化合物式(1)之外，该有机发光层中更包括含有一金属错合物。

17.如权利要求 12 所述的有机发光材料，其特征是，该金属错合物金属包括 AlQ3。

有机发光二极管元件及其有机发光层材料

技术领域

本发明是有关于一种有机发光二极管元件(Organic Light Emitting Diode, OLED)，且特别是有关于一种红色有机发光二极管元件及其有机发光层材料。

背景技术

目前具有重量轻与高效率特性的显示器，例如液晶显示器，已被广泛的发展中。然而，液晶显示器仍然有许多的问题，例如视角不够广、应答时间不够快而使其无法使用在高速的动画中以及需要背光板以致更耗电等等。尤其是，液晶显示器还存在一问题，就是无法做到大型化面板。

而现今已有一种新的平面显示器技术可以解决上述的问题，此种新的平面显示器即近年来所发展的有机发光二极管显示器。

有机发光二极管是一种利用有机发光材料自发光的特性来达到显示效果的显示元件。其主要是由一对电极以及一有机发光层所构成。其中，此有机发光层中含有发光材料。当电流通过透明阳极及金属阴极间，以使电子和电洞在发光材料内结合而产生激子时，便可以使发光材料产生放光机制。

公知技术如 Applied Physics Letters, Vol. 51, No. 12, pp 913- 915 (1987), C. W. Tang and S.A.VanSlyke 文献报导, 所发表的是一种双层结构的有机发光二极管, 其除了具有一对电极结构之外, 还包括一有机发光层以及一电洞传输层或是一电子传输层。当电子与电洞由分别由二电极注入, 并经电子传输层或是电洞传输层之后, 便会在有机发光层内结合而产生放光。其中, 此有机发光层中的发光材料的特性, 是依照其材料的基态和激发态之间的能阶差而有发光色度不同的特性。

另外, 在 Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27, No. 2, pp L269 – L271(1988), Journal of Applie Physics, Vol65, No. 9, pp. 3610 – 3616 (1989)文献报导中, 所揭露的是一种具有三层结构的有机发光二极管元件, 其除了具有一对电极结构之外, 还包括一有机发光层、一电洞传输层以及一电子传输层。特别是, 在此文献报导中证明了元件往低驱动电压及高亮度的发展是可行的。

而对于全彩显示器而言, 颜色的色纯度是必须且非常重要的。利用有机材料用来作为发光材料就具有一特殊的优点, 即其发光颜色可以通过分子结构的设计改变来红色(R)、绿色(G)以及蓝色(B)三元色的发光波长。

然而有机发光二极管仍然存在一些问题, 特别是在高稳定性与高效率的红光材料的开发上。目前在有机发光二极管的红光材料上, 大致上是以 4-二氢亚甲基-6-(对-二甲基氨基苯乙烯基)-2-甲基-4H-砒喃 ((4-(dicyanomethylene-6-(p-dimethylaminostyryl)-2-methyl-4H-pyran),

DCM)，或是其衍生物掺杂(doped)在三(8-奎琳醇)铝(tris(8-quinolinol)aluminum, AlQ₃)中，以作为有机发光层。然而，这些材料仍然无法满足全彩有机发光二极管元件在亮度、色纯度方面的需求。

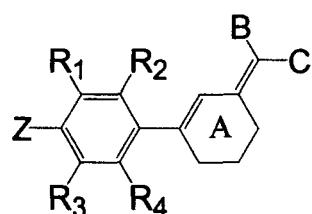
发明内容

因此本发明的目的就是在提供一种有机发光二极管元件及其有机发光层材料，以满足全彩有机发光二极管的需求。

本发明的另一目的就是提供一种有机发光二极管元件及其有机发光层的材料，以提供具有高稳定性与高效率的有机发光二极管元件，以及具有高色彩纯度的红光材料。

本发明提出一种有机发光二极管元件及其有机发光层材料，此有机发光二极管元件包括配置在一透明基板上的一阳极、配置在阳极上的一有机发光层以及配置在有机发光层上的一阴极。其中本发明的有机发光层中所包含的发光材料，是以一般式(1)为基本架构所开发出的化合物。

式(1):



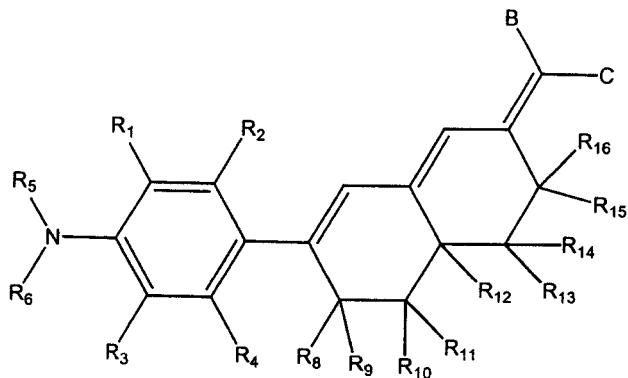
其中，R₁~R₄分别是独立的氢原子、取代或不取代的烷基(alkyl)、

取代或不取代的环烷基(cycloalkyl)、取代或不取代的烷氧基(alkyloxy)、取代或不取代的链烯基(alkenyl)、取代或不取代的胺基、取代或不取代的芳香族羟基、取代或不取代的芳香族复环基、取代或不取代的芳烷基或者是取代或不取代的丙烯氨基。另外，R₁~R₄也是上述任意两者所形成的环。而Z所表示的是-NR₅R₆、-OR₇推电子基。此外，A为取代或不取代的单环环己烯或是双环的萘(naphthalene)，如式(2)所示。B、C分别为拉电子基，可以是相同或不相同的取代基、例如氰基、二氢印二酮(indandione)、苯咪唑(benzimidazole)、苯氧氮二烯五环(benzooxazole)或苯唑塞(benzothiazole)。

更具体的说，R₁~R₄可以是各别独立的氢原子、具有1至10个碳原子的取代或不取代的烷基、具有1至10个碳原子的取代或不取代的环烷基、具有1至10个碳原子的取代或不取代的烷氧基、具有1至10个碳原子的取代或不取代的链烯基、取代或不取代的胺基、具有6至30个碳原子的取代或不取代的芳香族烃基、具有6至30个碳原子的取代或不取代的芳香族复环基、具有6至30个碳原子的取代或不取代的芳烷基、具有1至10个碳原子的取代或不取代的丙烯氨基。R₅、R₆及R₇可以是各别独立的氢原子、具有1至10个碳原子的取代或不取代的烷基、具有1至10个碳原子的取代或不取代的环烷基、具有1至10个碳原子的取代或不取代的链烯基、具有6至30个碳原子的取代或不取代的芳香基、具有6至30个碳原子的取代或不取代的芳香族复环基、具有6至30个碳原子的取代或不取代的芳

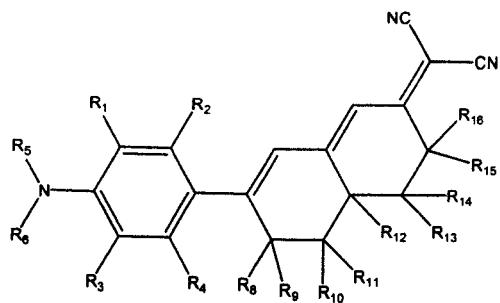
烷基。

式(2)

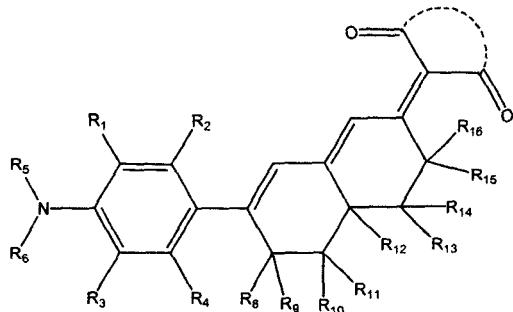


在上述式(2)中，R₈~R₁₆为各别独立的氢原子、取代或不取代的烷基(alkyl)、取代或不取代的环烷基(cycloalkyl)、取代或不取代的烷氧基(alkyloxy)、取代或不取代的链烯基(alkenyl)、取代或不取代的胺基、取代或不取代的芳香族羟基、取代或不取代的芳香族复环基、取代或不取代的芳烷基、取代或不取代的丙烯氧基，上述任意两者所形成的环。B、C为相同或是不相同的拉电子基团，其中B、C例如为氰基(cyano)、二氢印二酮(indandione)、苯咪唑(benzimidazole)、苯氧氮二烯五环(benzooxazole)或苯唑塞(benzothiazole)，如式(3)、式(4)与式(5)所示。

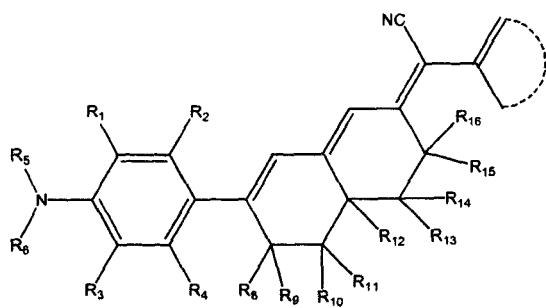
式(3)



式(4)



式(5)



本发明之有机发光二极管元件中的有机发光层所使用的材料，是通过萘(naphthalene)的刚性结构，以提升元件工艺的热稳定性，进而提供一高稳定性与高效率的红色有机发光二极管，并使其具有高亮度与高色纯度的特性。同时，本发明的红色发光材料更是有利于应用在全彩有机发光二极管显示器中。

附图说明

图 1 为依照本发明一实施例的有机发光二极管元件的剖面示意图；

图 2 为依照本发明另一实施例的有机发光二极管元件的剖面示意图；

图 3 为依照本发明另一实施例的有机发光二极管元件的剖面示意图；

图 4 为依照本发明另一实施例的有机发光二极管元件的剖面示意图；以及

图 5 为依照本发明另一实施例的有机发光二极管元件的剖面示意图。

100: 透明基板

102: 阳极

104: 有机发光层

106: 阴极

108: 保护层

110: 电子传输层

110a: 电子注入层

112: 电洞传输层

112a: 电洞注入层

具体实施方式

图 1 所示，其为依照本发明一实施例的有机发光二极管元件的剖面示意图。

请参照图 1，图 1 中的有机发光二极管为一单层结构的有机发光

二极管，其包括一透明基板 100、一阳极 102、一有机发光层 104、一阴极 106 以及一保护层 108。

其中，透明基板 100 例如是玻璃基板、塑料基板或可绕式基板。

阳极 102 配置在透明基板 100 上。而阳极 102 是用来将电洞有效率的注入有机发光层 104 中，因此阳极 102 较佳的是具有 4.5eV 以上的工作函数。阳极 102 的材质可以是铟锡氧化物(ITO)、氧化锡、金、银、白金或铜等。

有机发光层 104 配置在阳极 102 上。其中，有机发光层 104 除了具有发光特性之外，还具有电洞传输与电子传输的特性。在本发明中，此有机发光层 104 的材料为本发明的特征，其详细的化学结构与制备方法描述将于后续说明之。

阴极 106 配置在有机发光层 104 上，其目的是用来将电子有效率的注入有机发光层 104 中。因此阴极 106 较佳的是具有较小的工作函数。阴极 106 的材质例如是铟、铝、镁铟合金、镁铝合金、铝锂合金或镁银合金。

保护层 108 将有机发光二极管元件完全的覆盖住，用以充当密封膜，以确保其气密性。

而施加于有机发光二极管元件的电流通常为直流电，亦可以是脉冲电流或是交流电。另外，有机发光二极管元件的冷光发光的方式，可以是穿透式由阳极 102 放光，或是反射式由阴极 106 放光。

本发明的有机发光二极管元件亦可以是具有双层结构的有机发光二极管(如图 2 与图 3 所示)。请参照图 2，此双层结构的有机发光

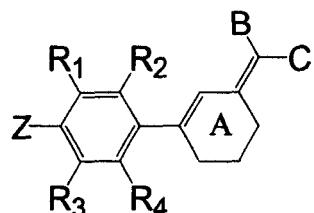
二极管，其在有机发光层 104 与阴极 106 之间更包括配置有一电子传输层 110。而在图 3 的双层结构的有机发光二极管，其在有机发光层 104 与阳极 102 之间更包括配置有一电洞传输层 112。

另外，本发明的有机发光二极管亦可以是具有三层结构的有机发光二极管(如图 4 所示)。请参照图 4，此三层结构的有机发光二极管，其除了在有机发光层 104 与阴极 106 之间配置有一电子传输层 110 之外，在有机发光层 104 与阳极 102 之间更配置有一电洞传输层 112。

此外，本发明的有机发光二极管还可以是具有五层结构的有机发光二极管(如图 5 所示)。请参照图 5，此五层结构的有机发光二极管，其除了在有机发光层 104 与阴极 106 之间配置有一电子传输层 110 之外，在有机发光层 104 与电子传输层 110 之间更配置有一电子注入层 110a。而且，此五层结构的有机发光二极管除了在有机发光层 104 与阳极 102 之间配置有一电洞传输层 112 之外，在阳极 102 与电洞传输层 112 之间更包括配置有一电洞注入层 112a。

在上述数种有机发光二极管元件中，其有机发光层 104 的材料为本发明的特征。且本发明所揭露的有机发光层 104 为一种应用于红色有机发光二极管的发光材料，其详细的说明如下。

本发明的有机发光层 104 中所包含的发光材料，是以式(1)为基本架构所开发出的化合物。式(1):

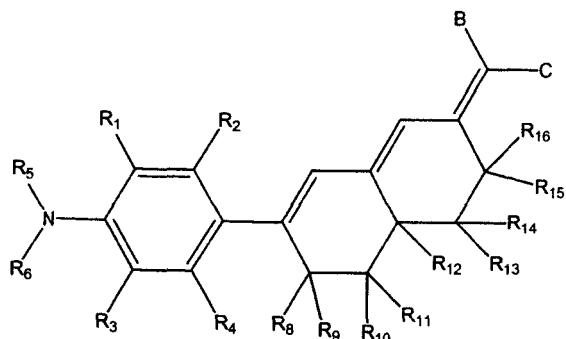


其中， $R_1 \sim R_4$ 分别是独立的氢原子、取代或不取代的烷基(alkyl)、取代或不取代的环烷基(cycloalkyl)、取代或不取代的烷氧基(alkyloxy)、取代或不取代的链烯基(alkenyl)、取代或不取代的胺基、取代或不取代的芳香族羟基、取代或不取代的芳香族复环基、取代或不取代的芳烷基或者是取代或不取代的丙烯氧基。另外， $R_1 \sim R_4$ 也是上述任意两者所形成之环。而 Z 所表示的是 $-NR_5R_6$ 、 $-OR_7$ 推电子基。此外， A 为取代或不取代的单环环己烯或是双环的萘(naphthalene)，如式(2)所示。 B 、 C 分别为拉电子基，可以是相同或不相同的取代基、例如氰基、二氢印二酮(indandione)、苯咪唑(benzoimidazole)、苯 氧 氮 二 烯 五 环 (benzooxazole) 或 苯 哒 塞 (benzothiazole)。

更具体的说， $R_1 \sim R_4$ 可以是各别独立的氢原子、具有 1 至 10 个碳原子的取代或不取代的烷基、具有 1 至 10 个碳原子的取代或不取代的环烷基、具有 1 至 10 个碳原子的取代或不取代的烷氧基、具有 1 至 10 个碳原子的取代或不取代的链烯基、取代或不取代的胺基、具有 6 至 30 个碳原子的取代或不取代的芳香族烃基、具有 6 至 30 个碳原子的取代或不取代的芳香族复环基、具有 6 至 30 个碳原子的取代或不取代的芳烷基、具有 1 至 10 个碳原子的取代或不取代的丙烯氧基。 R_5 、 R_6 及 R_7 可以是各别独立的氢原子、具有 1 至 10 个碳原子的取代或不取代的烷基、具有 1 至 10 个碳原子的取代或不取代的环烷基、具有 1 至 10 个碳原子的取代或不取代的链烯基、具有 6 至 30

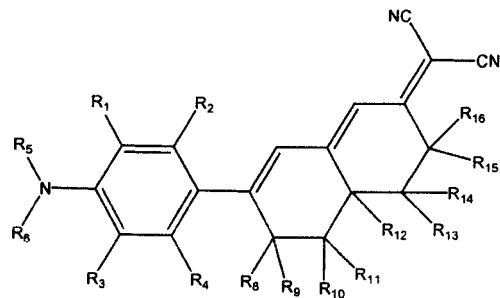
个碳原子的取代或不取代的芳香基、具有 6 至 30 个碳原子的取代或不取代的芳香族复环基、具有 6 至 30 个碳原子的取代或不取代的芳烷基。

式(2)

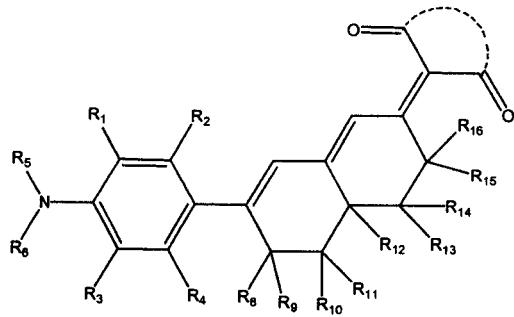


在上述式(2)中， $R_8 \sim R_{16}$ 为各别独立的氢原子、取代或不取代的烷基(alkyl)、取代或不取代的环烷基(cycloalkyl)、取代或不取代的烷氧基(alkyloxy)、取代或不取代的链烯基(alkenyl)、取代或不取代的胺基、取代或不取代的芳香族羟基、取代或不取代的芳香族复环基、取代或不取代的芳烷基、取代或不取代的丙烯氧基，上述任意两者所形成的环。B、C 为相同或是不相同的拉电子基团，其中 B、C 例如为氰基(cyano)、二氢印二酮(indandione)、苯咪唑(benzimidazole)、苯氧氮二烯五环(benzooxazole)或苯唑塞(benzothiazole)，如式(3)至式(5)所示。

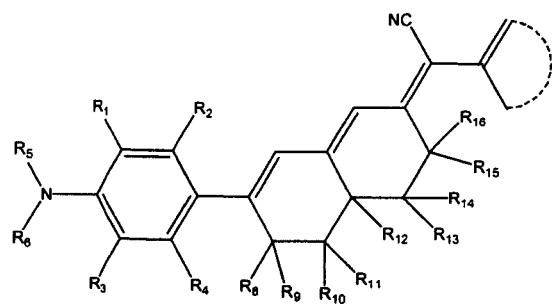
式(3)



式(4)

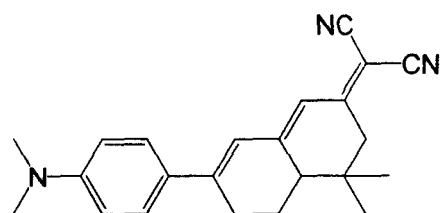


式(5)

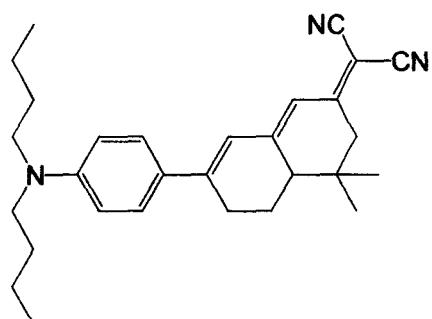


以下，举出数种可应用于本发明的有机发光二极管元件的有机发光层材料中的化合物实例，其为使用式(1)所示的部分化合物。但是，式(1)的化合物并不限定在以下所举的化合物实例。

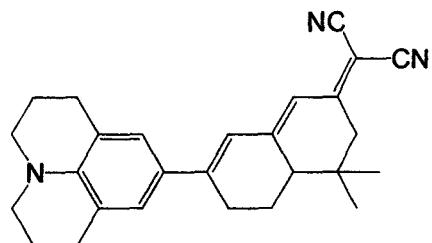
式(3-1)



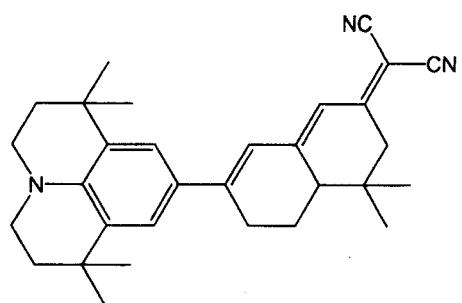
式(3-2)



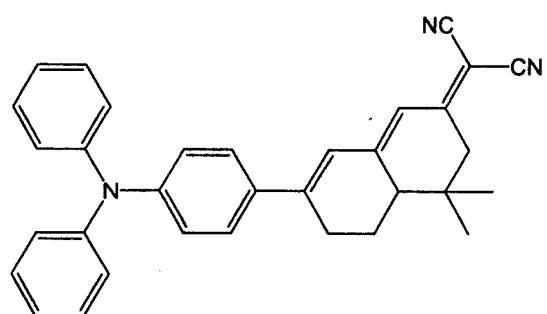
式(3-3)



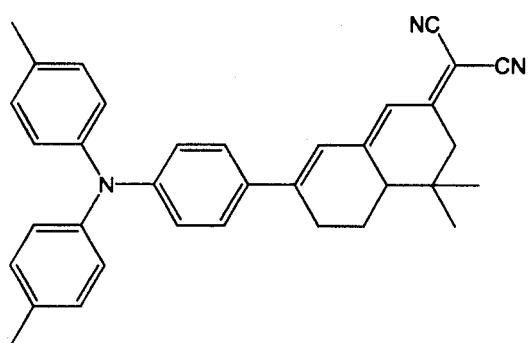
式(3-4)



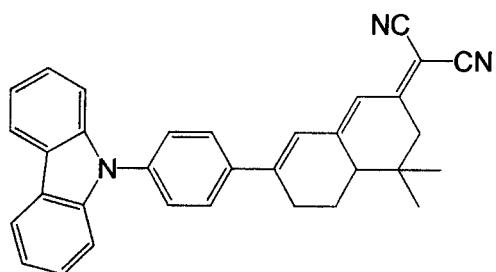
式(3-5)



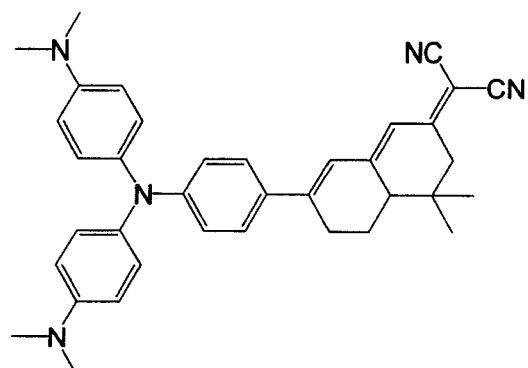
式(3-6)



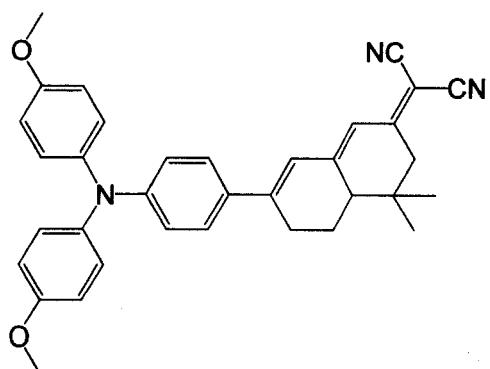
式(3-7)



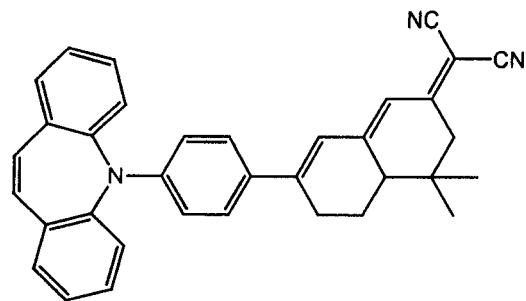
式(3-8)



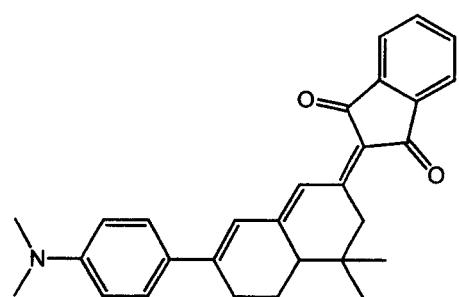
式(3-9)



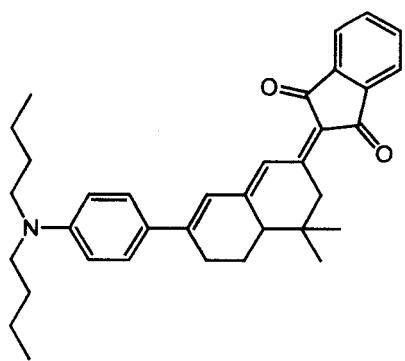
式(3-10)



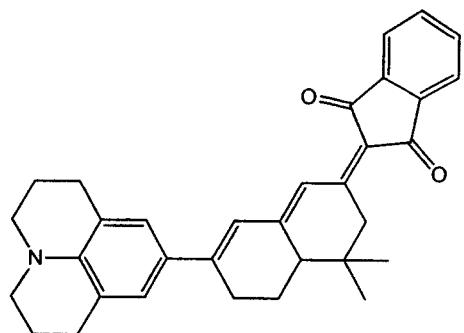
式(4-1)



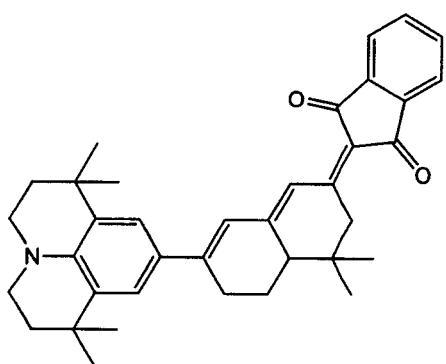
式(4-2)



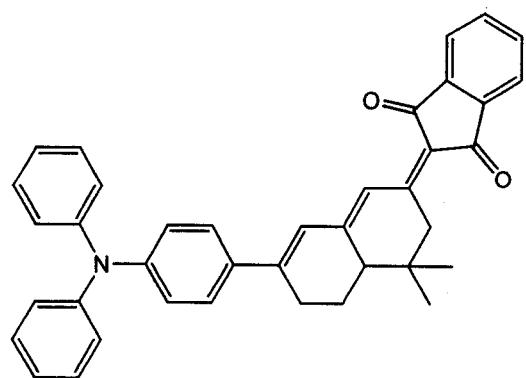
式(4-3)



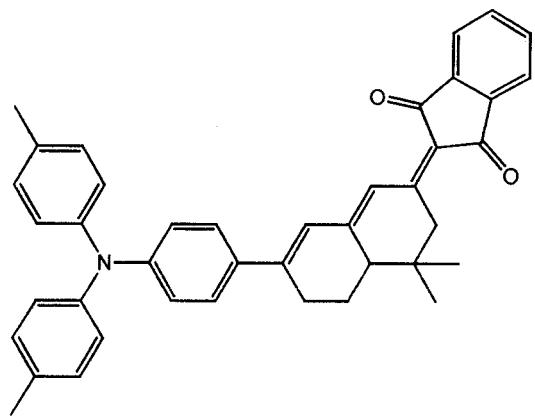
式(4-4)



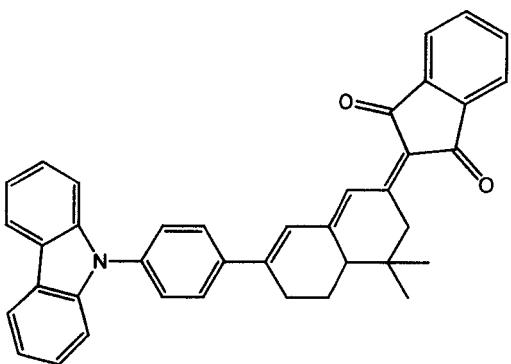
式(4-5)



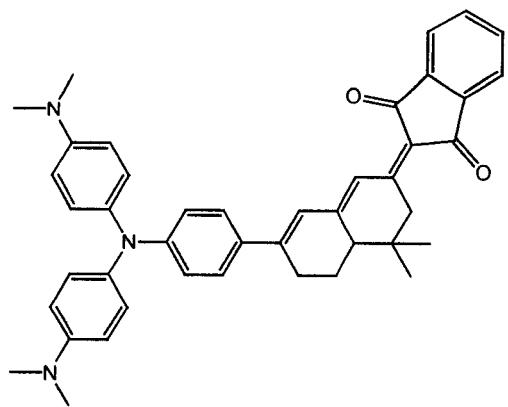
式(4-6)



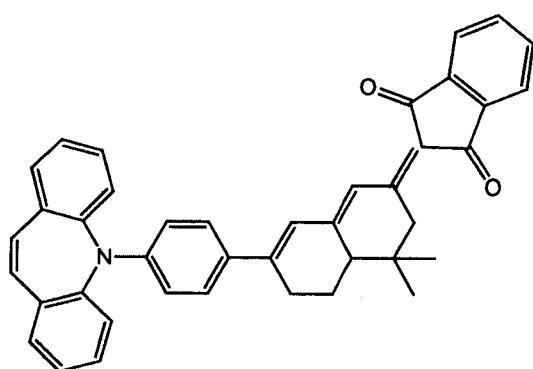
式(4-7)



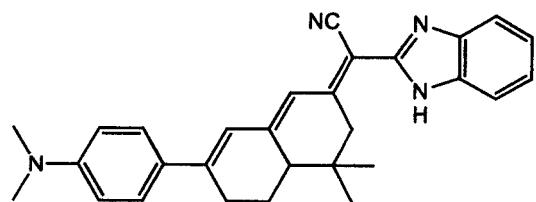
式(4-8)



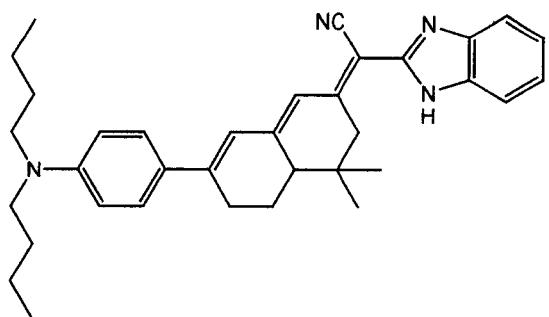
式(4-9)



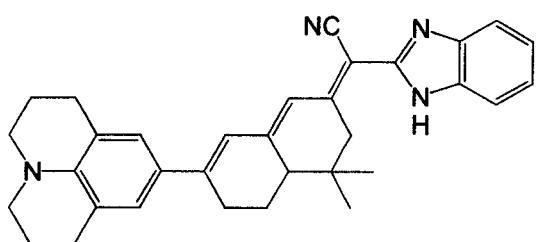
式(5-1)



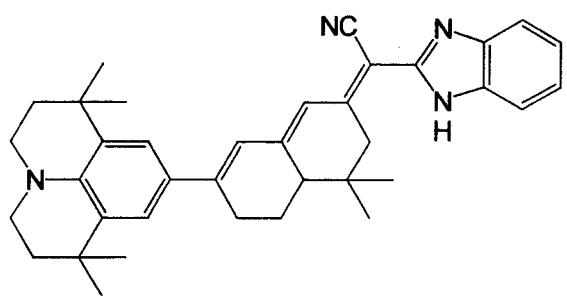
式(5-2)



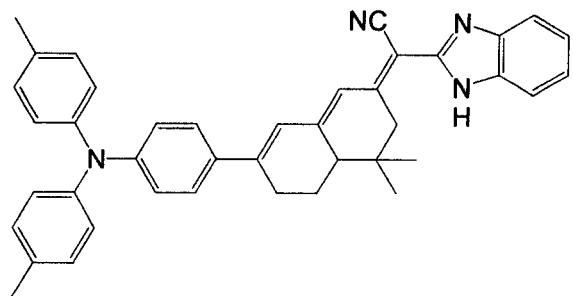
式(5-3)



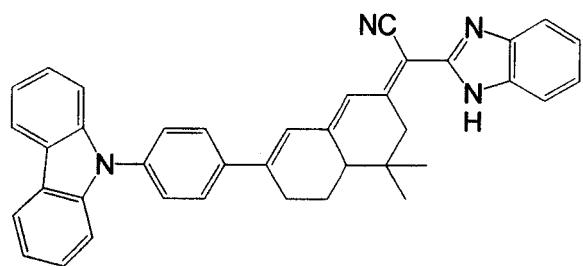
式(5-4)



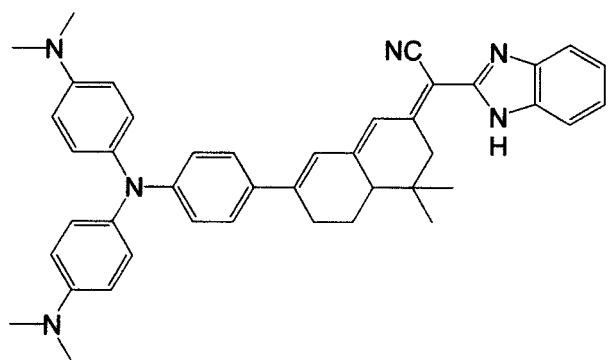
式(5-5)



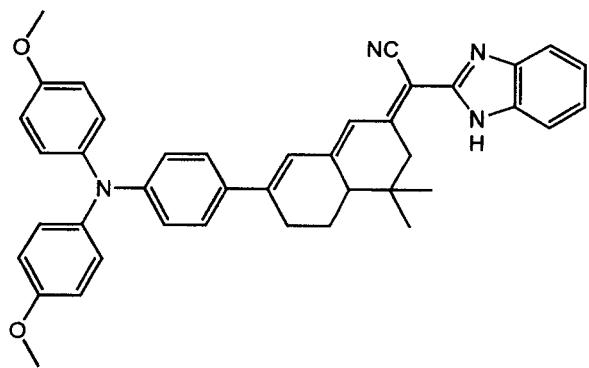
式(5-6)



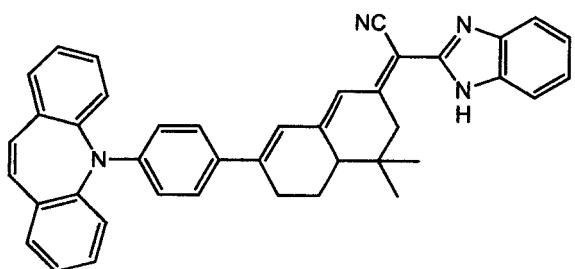
式(5-7)



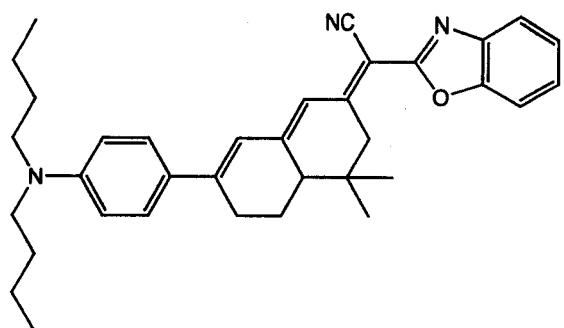
式(5-8)



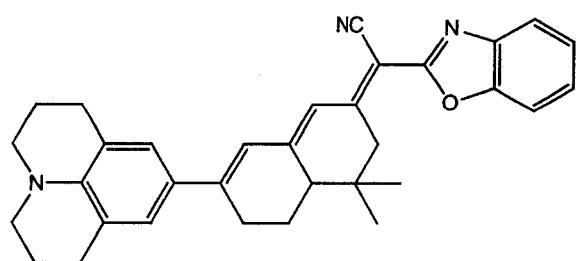
式(5-9)



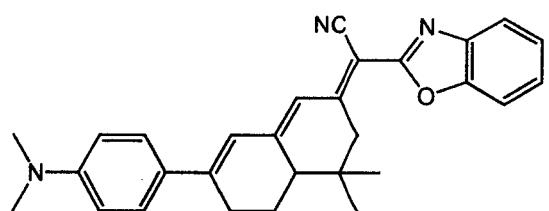
式(5-10)



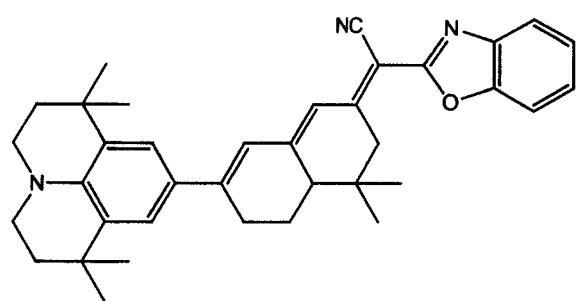
式(5-11)



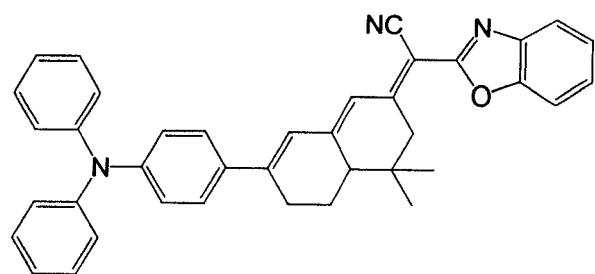
式(5-12)



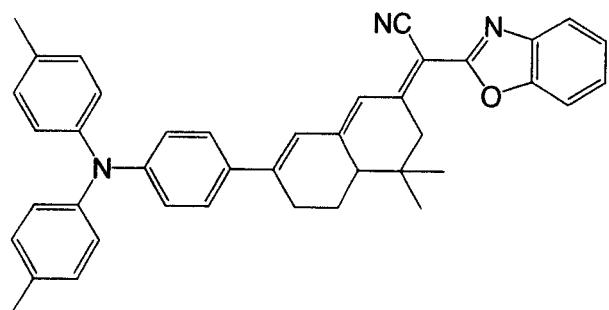
式(5-13)



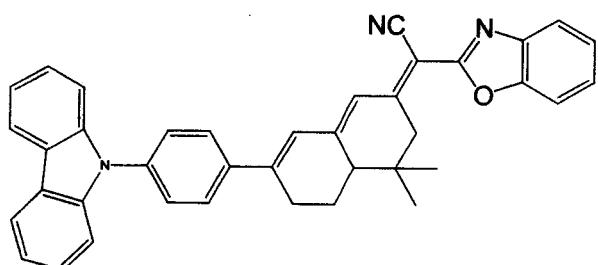
式(5-14)



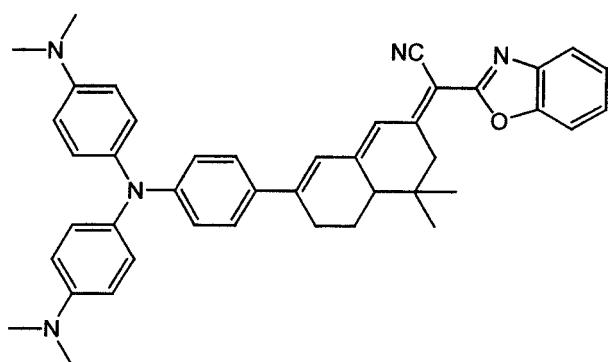
式(5-15)



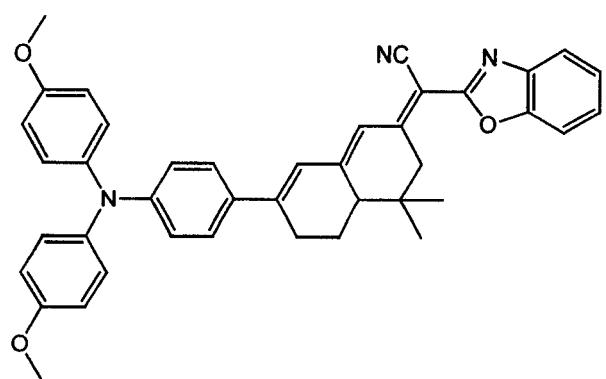
式(5-16)



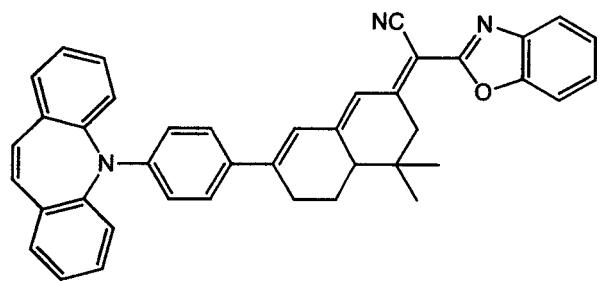
式(5-17)



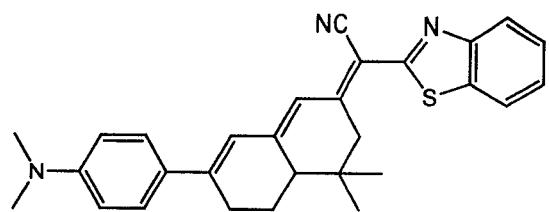
式(5-18)



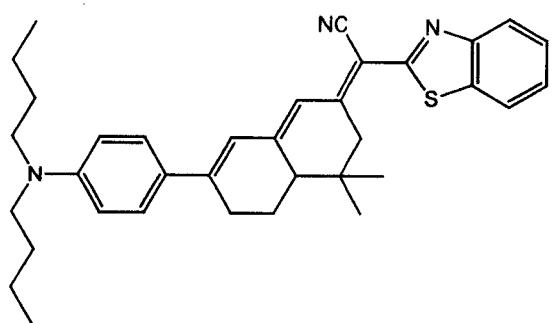
式(5-19)



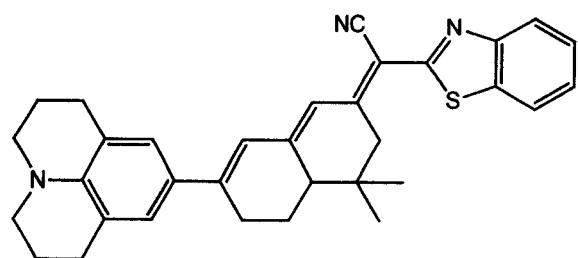
式(5-20)



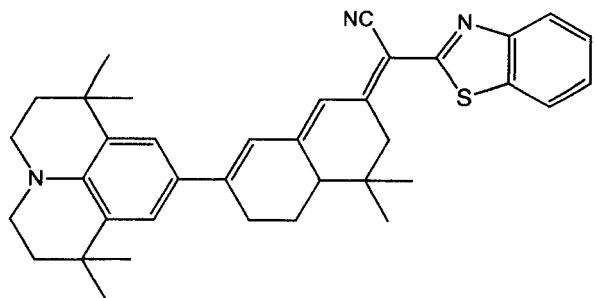
式(5-21)



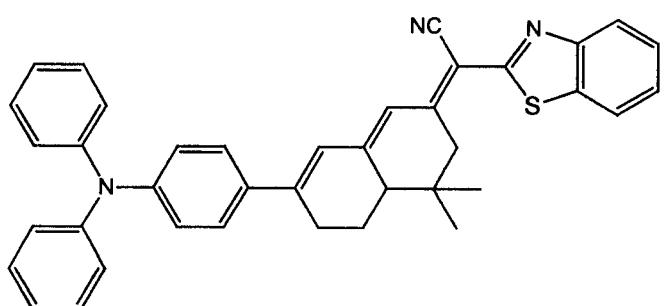
式(5-22)



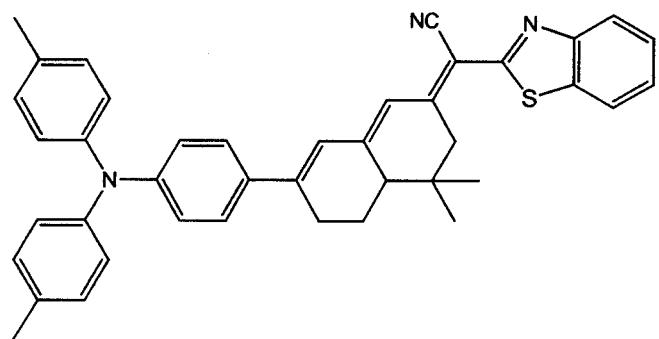
式(5-23)



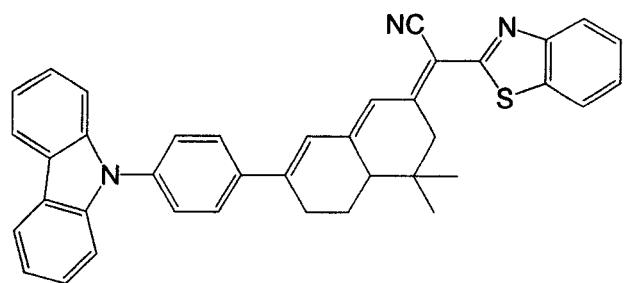
式(5-24)



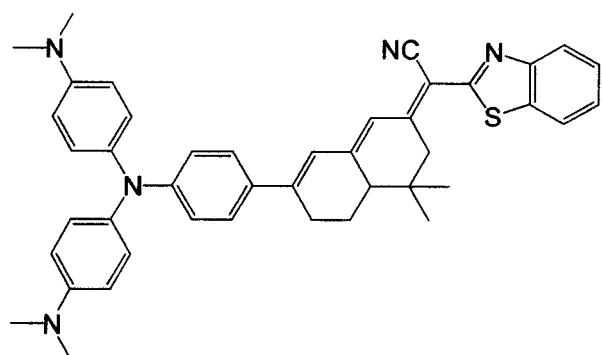
式(5-25)



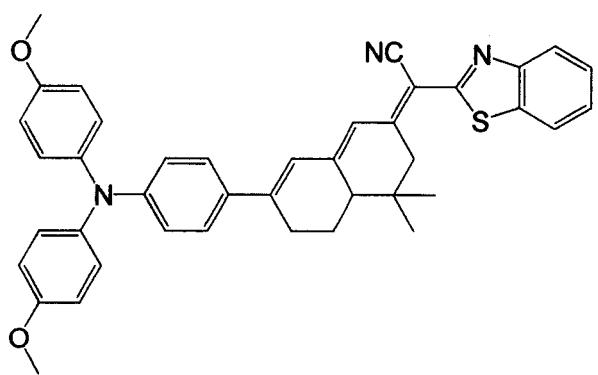
式(5-26)



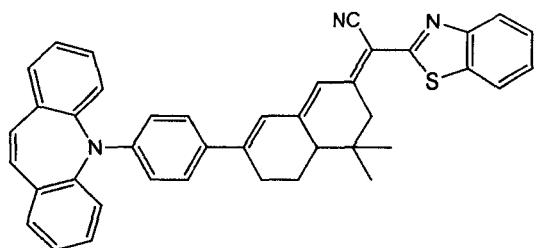
式(5-27)



式(5-28)



式(5-29)



值得一提的是，将上述式(1)的化合物与特定的具有芳香族羟类或芳香族复环类取代基的芳香族胺化合物、芳香族二胺化合物或芳香族三胺化合物混合使用时，可以得到具特别优异性能的有机发光二极管元件。

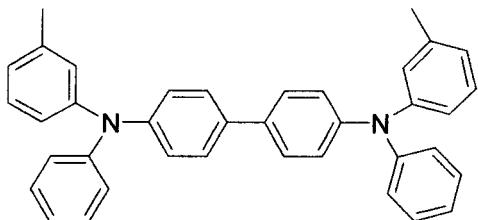
另外，将上述式(1)的化合物与特定的金属错合物(例如 AlQ₃)混合使用时，也可以得到具特别优异性能的红色有机发光二极管元件。

关于本发明的有机发光二极管元件中，于阳极表面上形成式(1)的有机发光层的方法，以公开的成膜技术来形成。这些公开的成膜技术例如为真空蒸镀法、分子线蒸着法(MBE)、溶于溶剂的溶液的沉积法、旋转涂布法、铸造法(casting)、条形码法(bar code)或滚筒涂布法(roll coating)等等。本发明的有机发光二极管元件的有机发光层的膜厚不特别加以限定，一般而言，膜厚过薄容易生成针孔(pin hole)等缺陷；反之，膜厚过厚则必须施以较高电压而降低效率。因此，本发明的有机发光层的膜厚以1纳米至1微米的范围较佳。

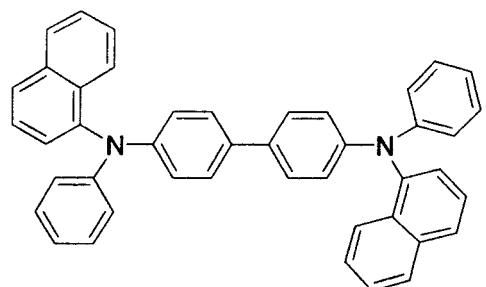
此外，本发明中的有机发光二极管元件中所使用的电洞传输层的材料不特别加以限定，通常可用作电洞传输层的材料的化合物皆可使用。其中常用的电洞传输层的材料例如TPD或

NPB(α -naphylhenyldiamine) (结构式如下所示)。

TPD

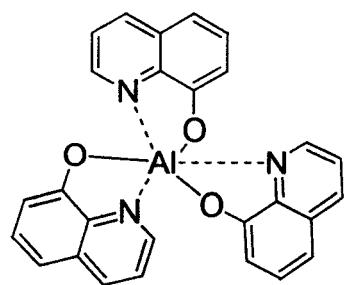


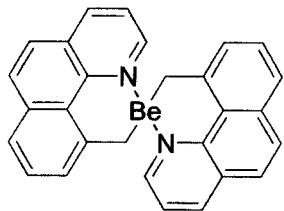
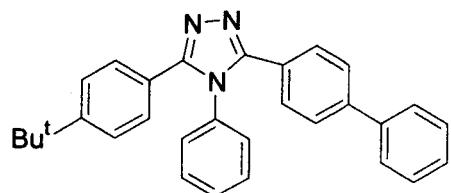
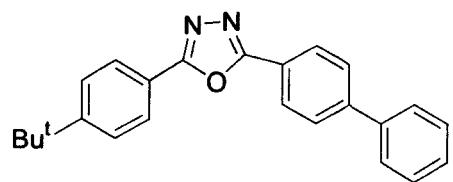
NPB



而在本发明的有机发光二极管元件中所使用的电子传输层的材料亦不特别加以限定，通常可用作电子传输层的材料的化合物皆可使用。其中常用的电子传输层的材料例如是 AlQ₃、Bebq2、TAZ 或 PBD(结构式如下所示)。

AlQ₃



Bebq2**TAZ****PBD**

而本发明的有机发光二极管元件中的电子传输层、电洞传输层、电子注入层以及电洞注入层的形成方式并不特别加以限定。可举例的公知技术例如真空蒸镀、旋转涂布法等形成方法。此外，本发明的有机发光二极管元件中的电子传输层、电洞传输层、电子注入层以及电

洞注入层的膜厚并不特别加以限定。一般而言，膜厚过薄容易生成针孔等缺陷；反之，膜厚过厚则必须施以较高电压而降低效率。因此，本发明的电子传输层、电洞传输层、电子注入层以及电洞注入层的膜厚以 1 纳米至 1 微米的范围较佳。

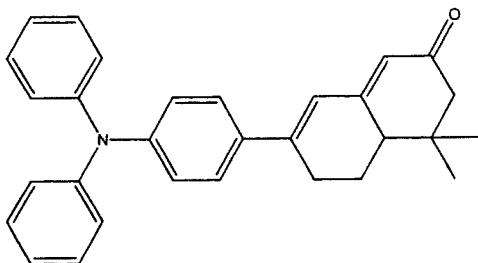
以下系举二个有机发光层材料的合成实例，以及二个有机发光二极管元件的实例以详细说明之，但以下的实例并非限制本发明的范围。

合成实例一

本发明的合成实例一例举本发明其中一化合物，即于实施例中所述的化合物式(3-5)的合成方法以详细说明之。

首先，在氮气下，取 1.5 克 (4.6mmole) 的 (4-bromo-phenyl)-diphenyl-amine，并将其溶于 20 ml 无水的 THF 溶剂中。接着，在摄氏-78 度下，加入 3.2 ml 的 1.6 M n-BuLi (4.6mmole × 1.1)，并使此反应液反应 3 小时。之后，将 0.94 克(4.6mmole)的 7-methoxy-5,5-dimethyl-2,3,4,4a,5,6-hexahydro-naphthalenone 溶于 10ml 的无水 THF 溶剂中。并且在摄氏-78 度的温度下，将其加入上述的反应液中。接着，使反应温度自然回升至室温，而反应至隔天。之后，于反应液中加入水以终止反应。并且加入 30ml 的乙酸乙酯及醋酸以进行中和反应。之后，利用 30ml 的乙酸乙酯萃取最终的反应液三次。再以层析分离法纯化，而得到 0.63 克的化合物式(3-5-a)，其产率为 33%。

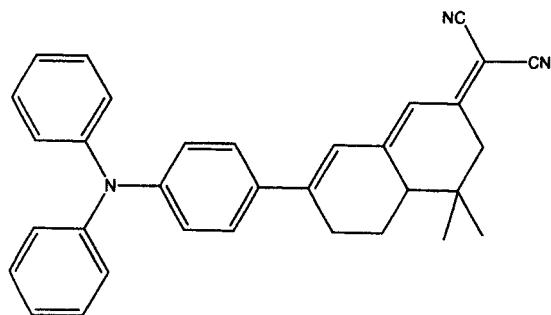
式(3-5-a)



7-(4-Diphenylamino-phenyl)-4,4-dimethyl-4a,5,6-tetrahydro-3H-naphthalen-2-one

之后，取 0.5 克(1.2mmole)的化合物式(3-5-a)以及 0.23 克(1.2mmole×3)的 malononitrile，并且加入 20ml 的 acetronitrile 及 0.1ml 的 piperidine，而将此反应液加热回流 24 小时。之后，于反应液中加水以终止反应，再用 30ml 的二氯甲烷作萃取三次。接着，以无水硫酸镁干燥，再进行过滤与浓缩。之后，以层析分离纯化，即可得到 0.196 克的化合物式(3-5)，其产率为 35%。

式(3-5)

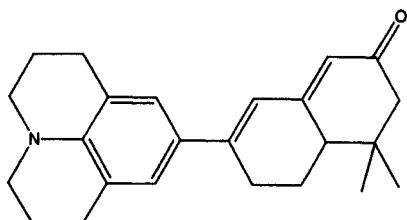


合成实例二

本发明的合成实例二例举本发明其中一化合物，即于实施例中所述的化合物式(3-3)的合成方法以详细说明之。

首先，在氮气下，取 2 克 (8mmole) 的 9-bromo-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij] quinoline，并将其溶于 20 ml 的无水 THF 溶剂中。接着，在摄氏-78 度的温度下，加入 35.5 ml (8mmole × 1.1) 的 1.6 M n-BuLi，并使此反应液反应 3 小时。之后，将 1.64 克 (8mmole) 的 7-methoxy-5,5-dimethyl-2,3,4,4a,5,6-hexahydro-naphthalenone 溶于 10ml 的无水 THF 溶剂中，并且在摄氏-78 度的温度下加入至上述的反应液中。接着，使反应温度自然回升至室温，而反应至隔天。接着，于反应液中加入水以终止反应。并且加入 30ml 的乙酸乙酯及醋酸以进行中和反应。之后，以 30ml 的乙酸乙酯萃取三次。并利用层析分离纯化，而得到 1.1 克的化合物式(3-3-a)，其产率为 40%。

式(3-3-a)

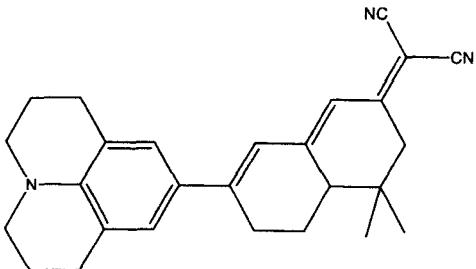


4,4-Dimethyl-7-(2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]quinolin-9-yl)-4,4a,5,6-tetrahydro-3H-naphthalen-2-one

之后，取 0.5 克 (1.44mmole) 的化合物式(3-3-a)以及 0.28 克 (1.44mmole × 3) 的 malononitrile，并加入 20ml 的 acetonitrile 及 0.1ml 的 piperidine，而将此反应液加热回流 24 小时。接着，于反应液中加水以终止反应，并用 30ml 的二氯甲烷作萃取三次。之后以无水硫酸镁干燥，并且进行过滤与浓缩。接着，以层析分离纯化，而得到

0.21 克的化合物式(3-3)，其产率为 37%。

式(3-3)



实施例

实施例所揭露的是一种具有三层结构的有机发光二极管元件的制造方法。请参照图 4，首先提供一 100mm x 100mm 的玻璃基板 100。之后在此玻璃基板 100 上镀上一层厚度为 150nm 的铟锡氧化物层。接着，通过微影与蚀刻工艺，以使铟锡氧化物层形成数个 10mm x 10mm 的发光区域图样，其作为一阳极 102。然后，在真空度为 10^{-5} Pa 中进行一真空蒸镀步骤，而于阳极 102 表面上镀上一层 70nm 厚的电洞传输层 112。其中电洞传输层 112 的材料为 NPB，且其蒸镀速率维持在 0.2 nm/sec。

接着，将式(1)的材料与 AlQ3 分别放置在两不同的蒸发皿上，并分别以 0.2 nm/sec 与 0.004 nm/sec 的蒸镀速率，同时蒸镀至电洞传输层上，以形成一有机发光层 104。其中，此有机发光层 104 的厚度为 20nm。

之后，在有机发光层 104 上镀上一层 AlQ3，以作为一电子传输层 110。其中，此电子传输层 110 之厚度为 25nm，且其蒸镀速率维持在 0.2 nm/sec。

最后，在电子传输层 110 上镀上一层氟化锂 LiF(厚度为 1.2nm) 及铝(厚度为 150nm)，以作为一阴极 106。如此即完成有机发光二极管元件之制作。

而本实例之有机发光二极管元件的发光特性的量测方法，是利用一直流电压以驱动元件，并利用 Keithly 2000 量测仪器进行量测。量测结果显示，实施例的元件的发光颜色是红色，CIE 坐标(0.58, 0.36)，起始电压 3V，最大亮度为 $1915\text{cd}/\text{m}^2$ 。

比较例

依照实施例所相同的制造方法，将式(1)的材料，以下列化合物取代，形成一有机发光层。完成有机发光二极管元件的制作。

本比较例的量测结果显示，元件的发光颜色是红色，CIE 坐标(0.59, 0.31)，起始电压 3.5V，最大亮度为 $1128\text{cd}/\text{m}^2$ 。

本发明之有机发光二极管元件中的有机发光层所使用的材料，是通过萘(naphthalene)的刚性结构，以提升元件工艺的热稳定性，进而提供一高稳定性与高效率的红色有机发光二极管，并使其具有高亮度与高色纯度的特性。同时，本发明的红色发光材料更是有利于应用在全彩有机发光二极管显示器中。

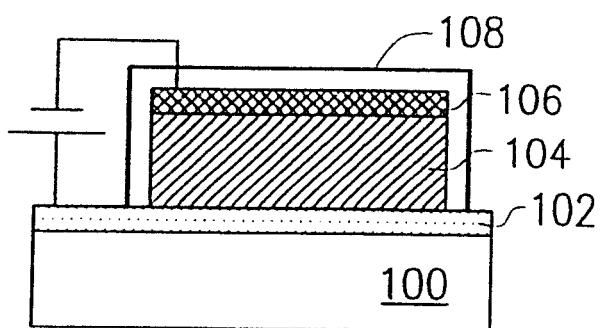


图 1

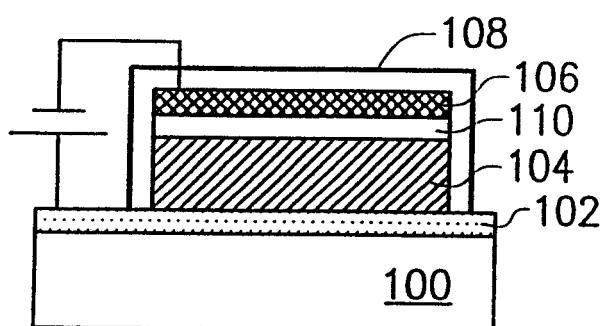


图 2

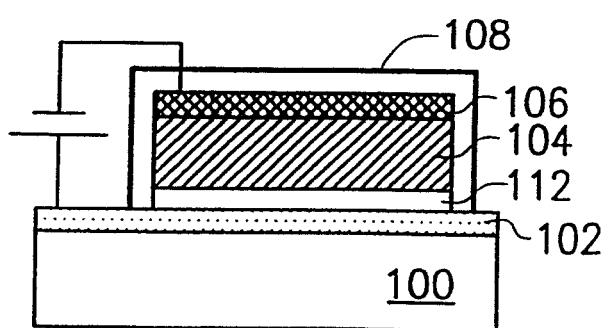


图 3

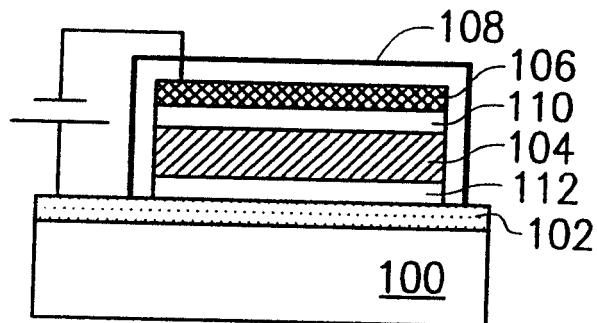


图 4

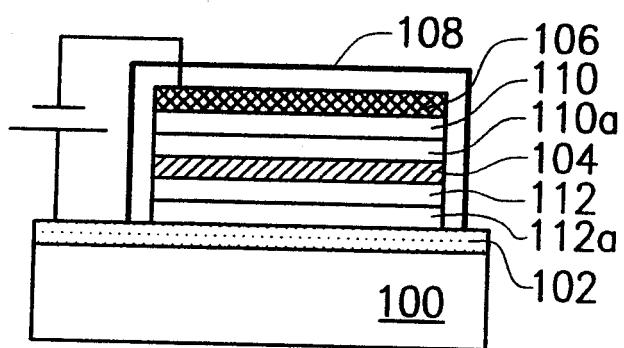


图 5

专利名称(译)	有机发光二极管元件及其有机发光层材料		
公开(公告)号	CN1507083A	公开(公告)日	2004-06-23
申请号	CN02155582.6	申请日	2002-12-11
[标]申请(专利权)人(译)	铼宝科技股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	铼宝科技股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	铼宝科技股份有限公司		
[标]发明人	林宪章 龚智豪 白宗城 谢淑珠 唐子钦		
发明人	林宪章 龚智豪 白宗城 谢淑珠 唐子钦		
IPC分类号	C09K11/06 H01L33/00 H05B33/00 H01L51/20		
代理人(译)	王学强		
其他公开文献	CN1280924C		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

一种有机发光二极管元件，此元件是由配置在一透明基板上的一阳极、配置在阳极上的一有机发光层以及配置在有机发光层上的一阴极所构成。其中，有机发光层中所包含的发光材料，以式(1)为基本架构所开发出的化合物。

