



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105586029 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201410579511. 3

(22) 申请日 2014. 10. 24

(71) 申请人 周卓辉

地址 中国台湾新竹市光复路二段 101 号材料科技馆 510 室

(72) 发明人 周卓辉 库马·苏迪

贾斯汀汤马斯·柯尔皮查拉贾潘迪安

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理有限公司 11006

代理人 王玉双 祁建国

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 209/86(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

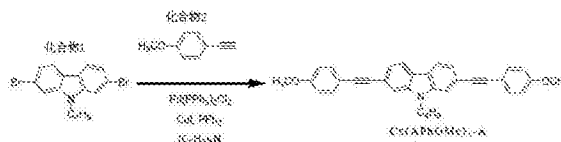
权利要求书2页 说明书8页 附图6页

(54) 发明名称

紫外光有机发光二极管的发光材料

(57) 摘要

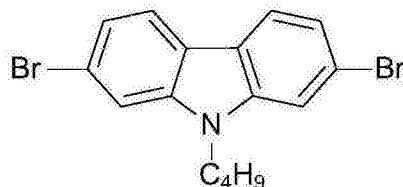
本发明是关于一种紫外光有机发光二极管的发光材料, 它是一紫外光荧光材料 (UV fluorescent material), 并具有相当高的内部量子效率 (~ 78%)。并且, 此紫外光荧光材料可被掺杂于一有机发光二极管的一主体发光层之中以作为一客体染料, 借以使得该有机发光二极管能够基于高外部量子效率的情况下发出紫外光; 更重要的是, 由实验结果证明, 此紫外光为具单一波长峰值的近紫外光 (near-UV), 因此可被应用于水处理、飞机裂缝检测、法医调查、卫生和消毒、食品工业、伪造检测等领域。



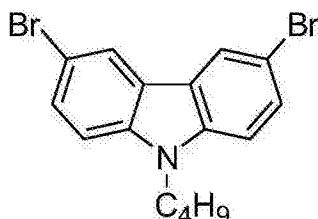
1. 一种紫外光有机发光二极管的发光材料,其特征在于,是由至少一多环芳香烃化合物与至少一苯环衍生物经一特定化学反应所制得的一紫外光荧光材料。

2. 根据权利要求 1 所述的紫外光有机发光二极管的发光材料,其特征在于,该多环芳香烃化合物的化学结构是由下列化学式 1 或化学式 2 所表示:

[化学式 1]

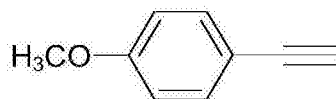


[化学式 2]



3. 根据权利要求 1 所述的紫外光有机发光二极管的发光材料,其特征在于,该苯环衍生物的化学结构是由下列化学式 3 所表示:

[化学式 3]

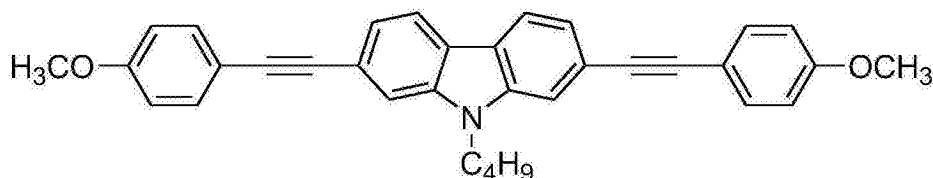


4. 根据权利要求 1 所述的紫外光有机发光二极管的发光材料,其特征在于,该紫外光荧光材料具有一最高占有分子轨道能级与一最低未占有分子轨道能级;并且,该最高占有分子轨道能级为 -5.53eV,且该最低未占有分子轨道能级为 -2.30eV。

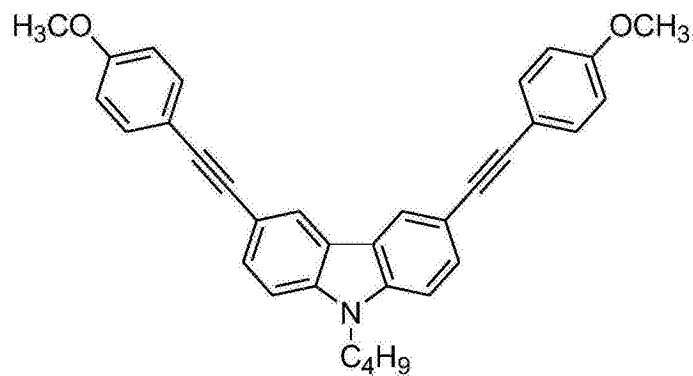
5. 根据权利要求 1 所述的紫外光有机发光二极管的发光材料,其特征在于,所述紫外光荧光材料可被掺杂于一有机发光二极管的一主体发光层之中,以作为一客体发光材料。

6. 根据权利要求 1 所述的紫外光有机发光二极管的发光材料,其特征在于,该紫外光荧光材料的化学结构是由下列化学式 4 或化学式 5 所表示:

[化学式 4]



[化学式 5]



7. 根据权利要求 1 所述的紫外光有机发光二极管的发光材料, 其特征在于, 所述的特定化学反应为一菌头耦合反应。

8. 根据权利要求 7 所述的紫外光有机发光二极管的发光材料, 其特征在于, 在该菌头耦合反应之中是以二氯双(三苯基膦)钯、三苯基膦、碘化亚铜、以及三乙胺作为催化剂。

紫外光有机发光二极管的发光材料

技术领域

[0001] 本发明是关于发光材料的相关领域,尤指一种紫外光有机发光二极管的发光材料。

背景技术

[0002] 紫外线 (Ultraviolet ray) 存在大自然之中,是一种肉眼所看不到的光线。如图 1 的自然光的光谱图 (the spectrum of light) 所示,波长范围介于 100nm 与 400nm 之间的光线被称为紫外光 (线)。进一步地,依据波长的长短紫外光又可被分成 VUV (真空紫外线, Vacuum UV)、UVC (远紫外线, far-UV)、UVB (中紫外线, mid-UV)、以及 UVA (近紫外线, near-UV)。

[0003] 目前,紫外线 (光) 已被知晓具有以下的应用:生物和化学感测器 (Biological and chemical sensors)、汽车燃油漏点检测 (Leakage detection in automobiles)、高密度信息的储存装置 (High density information storage devices)、水处理 (Water treatment)、飞机裂缝检测 (Crack detection in aeroplanes)、法医调查 (Forensic investigations)、卫生和消毒 (Sanitation and sterilization)、实验室研究 (Laboratory researches)、食品工业 (Food industries)、伪造检测 (Fraud detection) 等。

[0004] 现有技术中紫外灯 (ultraviolet lamp) 可知是氙弧灯 (xenon arc lamp)、白炽灯 (incandescent lamp)、荧光灯 (fluorescent lamp)、汞蒸气灯 (mercury vapor lamp)、激光二极管 (laser diode)、发光二极管 (light emitting diode, LED) 等。请参阅图 2 与图 3,分别为激光二极管与发光二极管的发光光谱图 (emission spectrum)。如图 2 所示,激光二极管所发出的 UV 光明显包含了可见光成分 (visible radiation component);同样地,如图 3 所示,发光二极管所发出的 UV 光也包含了可见光成分。除了激光二极管与发光二极管以外,氙弧灯、白炽灯、荧光灯、与汞蒸气灯所发出的 UV 光同样也包含了可见光成分与 / 或红外光成分 (infrared radiation component)。

[0005] 由上述,我们可以得知现有技术的紫外光源所发出的紫外光皆非纯紫外光;可想而知,当这些紫外光源被应用在水处理、飞机裂缝检测、法医调查、卫生和消毒、食品工业、伪造检测等领域时,势必无法提供最佳、最有效的助益,更甚者可能造成反效果。

[0006] 另外,有机发光二极管 (Organic Light Emitting Device, OLED) 已经被知晓其具有自发光性、重量轻、厚度薄、低耗电、广视角、可挠性、平面发光等优点;然而,目前尚没有所谓的 UV 光 OLED 被提出。

发明内容

[0007] 本发明的主要目的在于提供一种紫外光有机发光二极管的发光材料,其为一紫外光荧光材料 (UV fluorescent material),其具有相当高的内部量子效率 ($\sim 78\%$)。

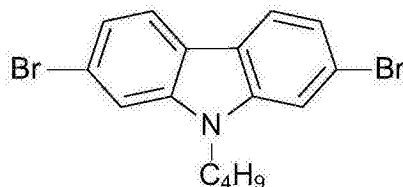
[0008] 因此,为了达成本发明的主要目的,本发明提出一种紫外光有机发光二极管的发

光材料,是由至少一多环芳香烃化合物 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 与至少一苯环衍生物 (benzene derivative) 经一藺头耦合反应 (Sonogashira coupling reaction) 所制得的一紫外光荧光材料。

[0009] 根据上述本发明的紫外光有机发光二极管的发光材料的一实施例,该多环芳香烃化合物的化学结构是由下列化学式 1 或化学式 2 所表示:

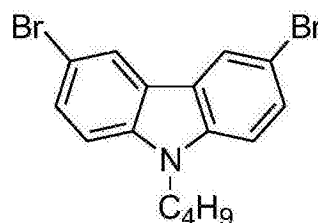
[0010] [化学式 1]

[0011]



[0012] [化学式 2]

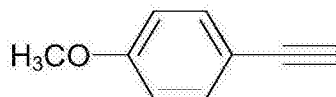
[0013]



[0014] 根据上述本发明的紫外光有机发光二极管的发光材料的一实施例,该苯环衍生物的化学结构是由下列化学式 3 所表示:

[0015] [化学式 3]

[0016]



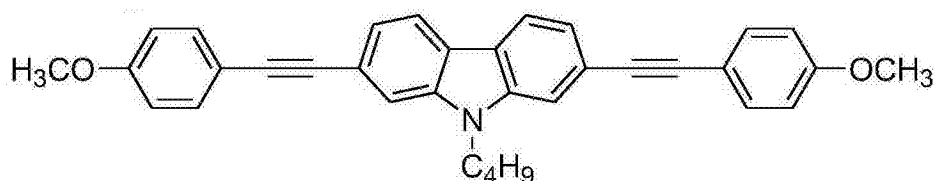
[0017] 其中,该紫外光荧光材料具有一最高占有分子轨道能级与一最低未占有分子轨道能级;并且,该最高占有分子轨道能级为 -5.53eV,且该最低未占有分子轨道能级为 -2.30eV。

[0018] 其中,所述紫外光荧光材料可被掺杂于一有机发光二极管的一主体发光层之中,以作为一客体发光材料。

[0019] 根据上述本发明的紫外光有机发光二极管的发光材料的一实施例,该紫外光荧光材料的化学结构是由下列化学式 4 或化学式 5 所表示:

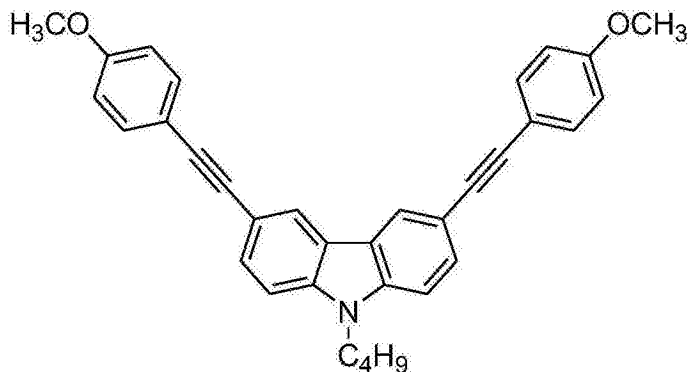
[0020] [化学式 4]

[0021]



[0022] [化学式 5]

[0023]



[0024] 其中,在该菌头耦合反应之中是以二氯双(三苯基膦)钼、三苯基膦、碘化亚铜、以及三乙胺作为催化剂。

[0025] 此紫外光荧光材料可被掺杂于一有机发光二极管的一主体发光层之中以作为一客体染料,借以使得该有机发光二极管能够基于高外部量子效率的情况下发出紫外光;更重要的是,由实验结果证明,此紫外光为具单一波长峰值的近紫外光(near-UV),因此可被应用于水处理、飞机裂缝检测、法医调查、卫生和消毒、食品工业、伪造检测等领域。

附图说明

[0026] 图1是自然光的光谱;

[0027] 图2是激光二极管的发光光谱图;

[0028] 图3是发光二极管的发光光谱图;

[0029] 图4A与图4B是菌头耦合反应式的示意图;

[0030] 图5A是紫外光荧光材料Cz(APhOMe)₂-A的光致发光光谱图;

[0031] 图5B是紫外光荧光材料Cz(APhOMe)₂-B的光致发光光谱图;

[0032] 图6是实验用的有机发光二极管的第一结构图;

[0033] 图7是第一组实验有机发光二极管的能级图;

[0034] 图8是第二组实验有机发光二极管的能级图;

[0035] 图9是使用CBP作为主体发光层的有机发光二极管以及使用mCBP作为主体发光层的有机发光二极管的发光光谱图;以及

[0036] 图10是外部量子效率-电流密度的曲线图。

[0037] 符号说明:

[0038] 11 阳极

[0039] 12 空穴注入层

[0040] 14 主体发光层

[0041] 15 客体染料

[0042] 16 电子传输层

[0043] 17 电子注入层

[0044] 18 阴极

具体实施方式

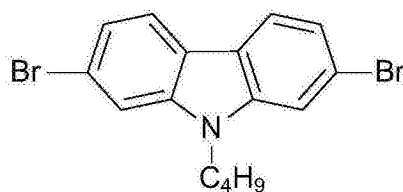
[0045] 为了能够更清楚地描述本发明所提出的一种紫外光有机发光二极管的发光材料, 以下将配合图式, 详尽说明本发明的较佳实施例。

[0046] 请参阅图 4A 与图 4B 所示的菌头耦合反应式的示意图, 本发明的紫外光有机发光二极管的发光材料, 是由至少一多环芳香烃化合物 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAHs) 与至少一苯环衍生物 (benzene derivative) 经一菌头耦合反应 (Sonogashira coupling reaction) 所制得的一紫外光荧光材料; 其中, 该多环芳香烃化合物即为图 4A 与图 4B 之中所标示的化合物 1 (化学式 1 所表示的化合物) 与化合物 3 (化学式 2 所表示的化合物), 且该苯环衍生物即为图 4A 与图 4B 之中所标示的化合物 2 (化学式 3 所表示的化合物)。此外, 该菌头耦合反应之中是以二氯双 (三苯基膦) 钯 (Palladium(II)bis(triphenylphosphine)dichloride, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)、三苯基膦 (Triphenylphosphine, PPh_3)、碘化亚铜 (cuprous iodide, CuI)、以及三乙胺 (triethylamine, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$) 作为催化剂。

[0047] 承上述的说明, 所述的多环芳香烃化合物特别是指咔唑衍生物 (carbazole derivative), 且该咔唑衍生物的化学结构是由下列化学式 1 或化学式 2 所表示:

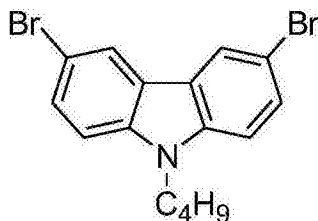
[0048] [化学式 1]

[0049]



[0050] [化学式 2]

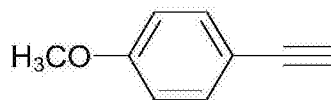
[0051]



[0052] 其中, 化学式 1 所表示的是 2,7-二溴-9-丁基-9H-咔唑 (2,7-dibromo-9-butyl-9H-carbazole) 的化学结构, 且化学式 2 所表示的是 3,6-二溴-9-丁基-9H-咔唑 (3,6-dibromo-9-butyl-9H-carbazole) 的化学结构。并且, 所述的苯环衍生物的化学结构是由下列化学式 3 所表示; 其中, 化学式 3 所表示的是 1-乙炔基-4-甲氧基-苯 (1-ethynyl-4-methoxy-benzene) 的化学结构。

[0053] [化学式 3]

[0054]

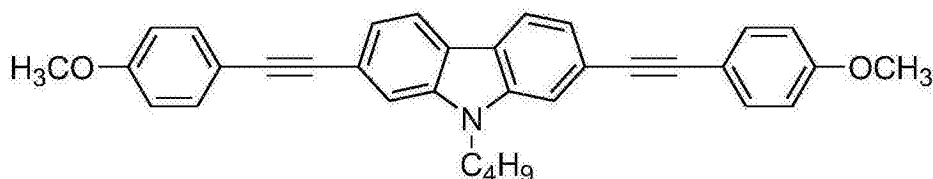


[0055] 完成该菌头耦合反应之后, 该多环芳香烃化合物与该苯环衍生物被合成为一紫外光荧光材料, 且该紫外光荧光材料是用以掺杂于一有机发光二极管的一主体发光层之中,

以作为一客体染料。在本发明中,所述紫外光荧光材料的化学结构是由下列化学式 4 或化学式 5 所表示:

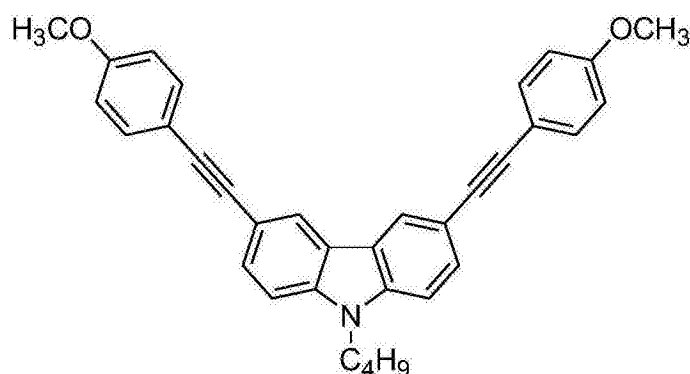
[0056] [化学式 4]

[0057]



[0058] [化学式 5]

[0059]



[0060] 其中,化学式 4 是 9-butyl-2,7-(2-(4-methoxyphenyl)ethynyl)-9H-carbazole 的化学结构,在此缩写为 Cz(APhOMe)₂-A;并且,化学式 5 是 9-butyl-3,6-(2-(4-methoxyphenyl)ethynyl)-9H-carbazole 的化学结构,在此缩写为 Cz(APhOMe)₂-B。接着,请参阅下列表(一),Cz(APhOMe)₂-A 这支紫外光荧光材料的最高占有分子轨道能级 (high occupied molecular orbital energy level, EHOMO) 与最低未占有分子轨道能级 (lowest unoccupied molecular orbital energy level, ELUMO) 分别为 -5.53eV 与 -2.30eV。并且,这支荧光材料的吸收光谱 (absorption spectrum) 的峰值波长 λ_{abs} 分别为 352nm、292nm 与 267nm。另外,其发光光谱 (emission spectrum) 的峰值波长 λ_{emi} 分别为 413nm 与 388nm。另外,表(一)所载的 T_d指的是材料的热裂解温度 (decomposition temperature)。同样地,由表(一)可知 Cz(APhOMe)₂-B 这支紫外光荧光材料的最高占有分子轨道能阶 (EHOMO) 与最低未占有分子轨道能级 (ELUMO) 分别为 -5.41eV 与 -2.03eV。并且,这支荧光材料的吸收光谱的峰值波长 λ_{abs} 分别为 316nm、302nm 与 266nm。另外,其发光光谱的峰值波长 λ_{emi} 分别为 403nm 与 380nm。

[0061] 表(一)

[0062]

荧光材料	T _d (°C)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	E _g (eV)	E _{1/2} ^{ox} (V)	λ_{abs} (nm)	λ_{emi} (nm)
Cz(APhOMe) ₂ -A	411	-5.53	-2.3	3.23	0.73	353 292 267	431 388

[0063]

$\text{Cz}(\text{APhOMe})_2\text{-B}$	415	-5.41	-2.03	3.38	0.61	316 302 266	403 380
---------------------------------------	-----	-------	-------	------	------	-------------------	------------

[0064] 请参阅图 5A 与图 5B,是分别为紫外光荧光材料 $\text{Cz}(\text{APhOMe})_2\text{-A}$ 与 $\text{Cz}(\text{APhOMe})_2\text{-B}$ 的光致发光光谱图 (photoluminescence spectra),其中,图 5A 表示 UV-vis 的资料曲线指的是紫外-可见光吸收光谱 (ultraviolet-visible absorption spectra)。如图 5A 所示,紫外光荧光材料 $\text{Cz}(\text{APhOMe})_2\text{-A}$ 的波长峰值约为 390nm,可被归类为 UVA(近紫外线, near-UV)。并且,如图 5B 所示,紫外光荧光材料 $\text{Cz}(\text{APhOMe})_2\text{-B}$ 的波长峰值同样约为 390nm,也可被归类为 UVA(近紫外线, near-UV)。

[0065] 确认了所述紫外光荧光材料所发出的光确实为紫外光之后,接着将通过实验来验证这支紫外光荧光材料是否可作为有机荧光二极管的客体发光材料。如图 6 的实验用的有机发光二极管的结构图所示,实验用的有机发光二极管的基本结构是包括:一阳极 11、一空穴注入层 12、一主体发光层 14、一客体染料 15、一电子传输层 16、一电子注入层 17、以及一阴极 18。

[0066] 继续地参阅图 6,并请同时参阅图 7,是第一组实验有机发光二极管的能级图。如图 6 与图 7 所示,在第一组实验有机发光二极管之中,是以氧化铟锡 (Indium tin oxide, ITO) 基板作为该阳极 11,并以氟化锂 (LiF) 与铝 (Al) 分别作为该电子注入层 17 与该阴极 18。并且,第一组实验有机发光二极管是以 poly(3, 4-ethylenedioxythiophene (PEDOT) 作为该空穴注入层 12,且以 1, 3, 5-tris(N-phenylbenzimidazol-2-yl)benzene (TPBi) 作为该电子传输层 16。再者,主体发光层 14 为 4, 4'-Bis(9H-carbazol-9-yl)biphenyl (CBP)。如图 7 所示, CBP 主体发光材料的 ELUMO 与 EHOMO 为 (2. 9eV, 6. 0eV),且作为客体发光材料(客体染料)的 $\text{Cz}(\text{APhOMe})_2\text{-A}$ 的 ELUMO 与 EHOMO 为 (2. 30eV, 5. 53eV)。

[0067] 请再度参阅图 6,并请同时参阅图 8,是第二组实验有机发光二极管的能级图。如图 6 和图 8 所示,在第二组实验有机发光二极管之中,是以氧化铟锡 (Indium tin oxide, ITO) 基板作为阳极 11,以氟化锂 (LiF) 作为电子注入层 17,以铝 (Al) 作为阴极 18,以 PEDOT 作为空穴注入层 12,以 TPBi 作为电子传输层 16,以 m-CBP (3, 3'-bis(carbazol-9-yl)biphenyl) 作为主体发光层 14,以 $\text{Cz}(\text{APhOMe})_2\text{-A}$ 作为客体发光材料(客体染料)。

[0068] 第一组与第二组实验有机发光二极管的实验与量测资料,包括客体染料的掺杂浓度 (Doping concentration)、操作电压 (operating voltage, OV)、外部量子效率 (External Quantum Efficiency, EQE)、CIE 色度座标,以及发光光谱的峰值波长 (ELmax) 整理在下列表(二)之中。

[0069] 表(二)

[0070]

Dopant	Host	Doping Conc. (wt%)	OV (V)	EQE (%)	CIE Coordinates @ max./ 10 mA/cm ²	EL _{max} (nm)
Cz(APhOMe) ₂	CBP	0.5	4.6/-	2.7/-	(0.161, 0.032)/-	396
		0.7	4.4/4.7	3.5/3.4	(0.161, 0.032)/(0.161, 0.034)	396
		1	4.2/4.6	4.2/3.9	(0.160, 0.032)/(0.160, 0.033)	396
		3	4.3/4.8	3.8/3.4	(0.160, 0.038)/(0.161, 0.039)	396
		5	4.3/4.7	3.1/2.9	(0.159, 0.039)/(0.160, 0.040)	396
		7	4.4/4.8	2.3/2.2	(0.159, 0.045)/(0.160, 0.048)	396
	m-CBP	0.5	4.3/4.7	2.0/2.0	(0.161, 0.032)/(0.161, 0.034)	392
		0.7	4.4/4.9	2.7/2.7	(0.160, 0.034)/(0.161, 0.040)	392
		1	4.4/5.2	3.0/2.7	(0.160, 0.057)/(0.162, 0.058)	392
		3	5.0/5.1	3.2/3.0	(0.160, 0.053)/(0.161, 0.054)	396
		5	4.3/4.7	3.1/2.8	(0.160, 0.037)/(0.160, 0.039)	396
		7	4.5/4.6	2.4/2.3	(0.158, 0.044)/(0.159, 0.046)	396

[0071] 由表(二),可以发现不论是以 CBP 或 m-CBP 作为主体发光材料,有机发光二极管所发出的紫外光的波长峰值都在 396nm 附近;也就是说,当选择以 Cz(APhOMe)₂-A 作为客体发光材料(客体染料)之时,理论上都是可以使用 CBP 或 m-CBP 作为对应的主体发光材料。继续地参阅表(二),并请同时参阅图 9 和图 10;其中图 10 为外部量子效率-电流密度的曲线图,且图 9 为使用 CBP 作为主体发光层的有机发光二极管以及使用 mCBP 作为主体发光层的有机发光二极管的发光光谱图。我们可以发现的是,相较于以 m-CBP 作为主体发光材料并以 Cz(APhOMe)₂-A 作为客体发光材料的有机发光二极管,以 CBP 作为主体发光材料并以 Cz(APhOMe)₂-A 作为客体发光材料的有机发光二极管展现出明显较佳的外部量子效率(External Quantum Efficiency, EQE),亦即,以 CBP 作为主体发光材料并以 Cz(APhOMe)₂-A 作为客体发光材料的有机发光二极管具有较佳的发光效率。

[0072] 如此上述说明已经借由多组有机发光二极管的元件架构及其相关实验,验证了本发明的紫外光有机发光二极管的发光材料的确可应用为发光二极管的客体染料(或称客体发光材料);并且,经由上述可以得知本发明的紫外光有机发光二极管的发光材料具有以下优点:

[0073] (1) 本发明的紫外光有机发光二极管的发光材料为一紫外光荧光材料(UVfluorescent material),其具有相当高的内部量子效率(~78%)。并且,此紫外光荧光材料可被掺杂于一有机发光二极管的一主体发光层之中以作为一客体染料,借以使得该有机发光二极管能够基于高外部量子效率的情况下发出紫外光;更重要的是,由实验结果证明,此紫外光为具单一波长峰值的近紫外光(near-UV)。

[0074] (2) 并且,由上述说明更能得知,以 CBP 作为主体发光材料并以 Cz(APhOMe)₂-A 作为客体发光材料的有机发光二极管,其能够被应用于水处理、飞机裂缝检测、法医调查、卫生和消毒、食品工业、伪造检测等领域。

[0075] 必须加以强调的是,上述的详细说明是针对本发明可行实施例的具体说明,惟该

实施例并非用以限制本发明的专利范围,凡未脱离本发明技术精神所为的等效实施或变更,均应包含于本案的专利范围中。

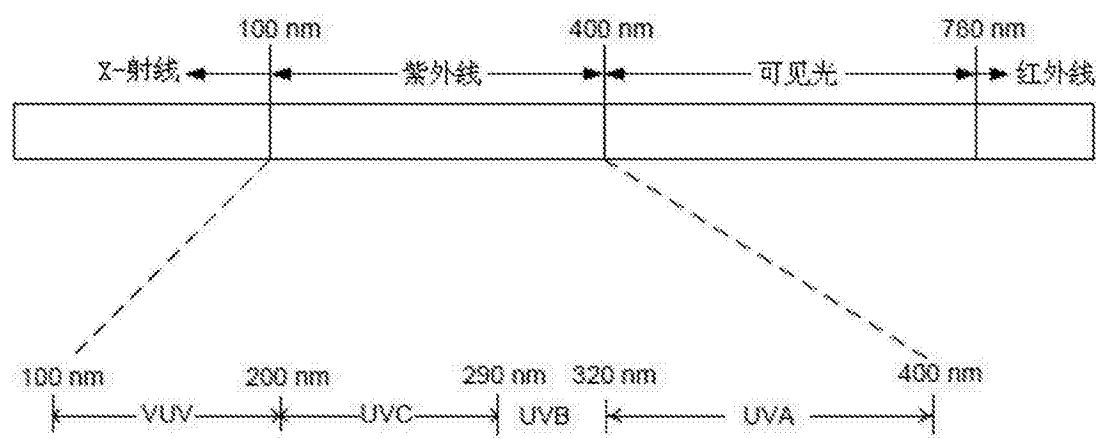


图 1

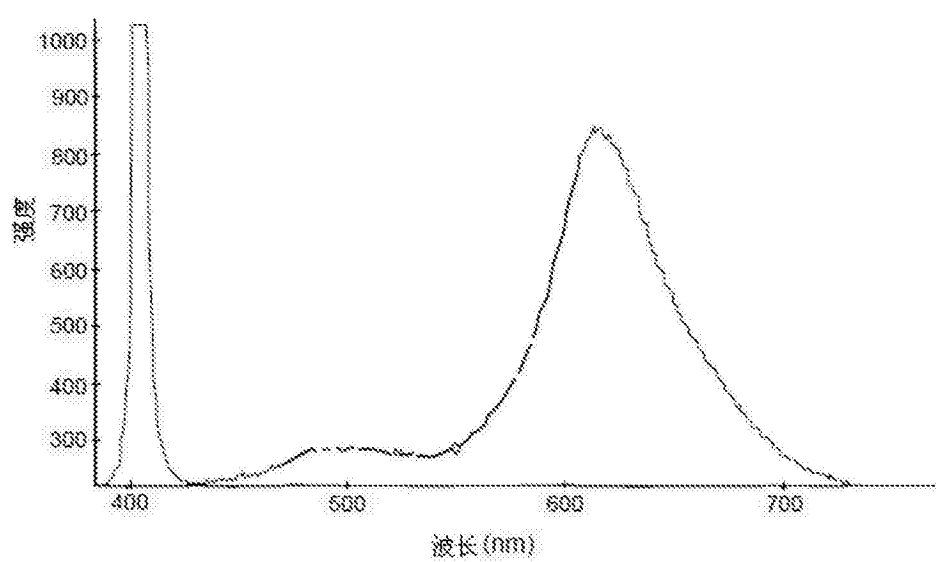


图 2

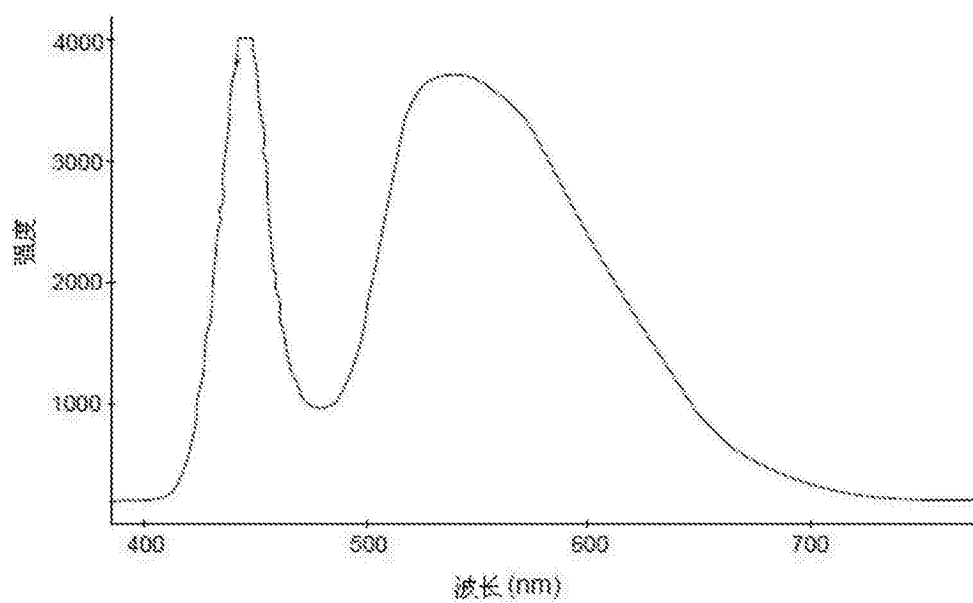


图 3

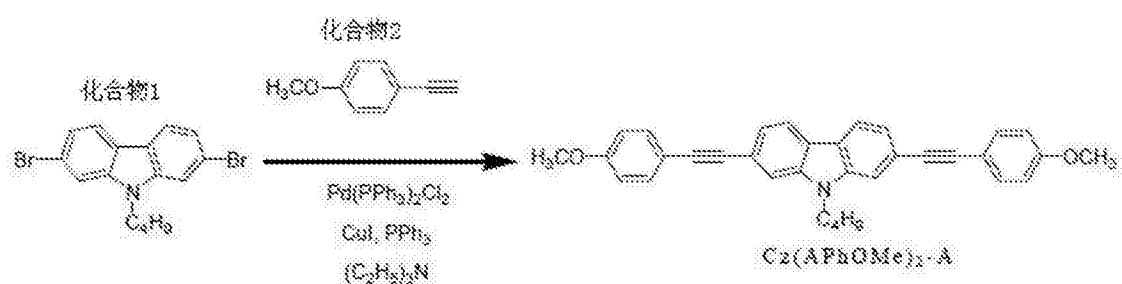


图 4A

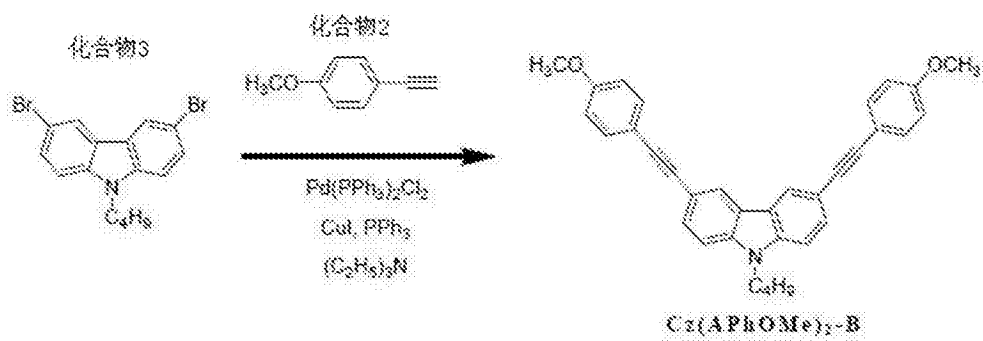


图 4B

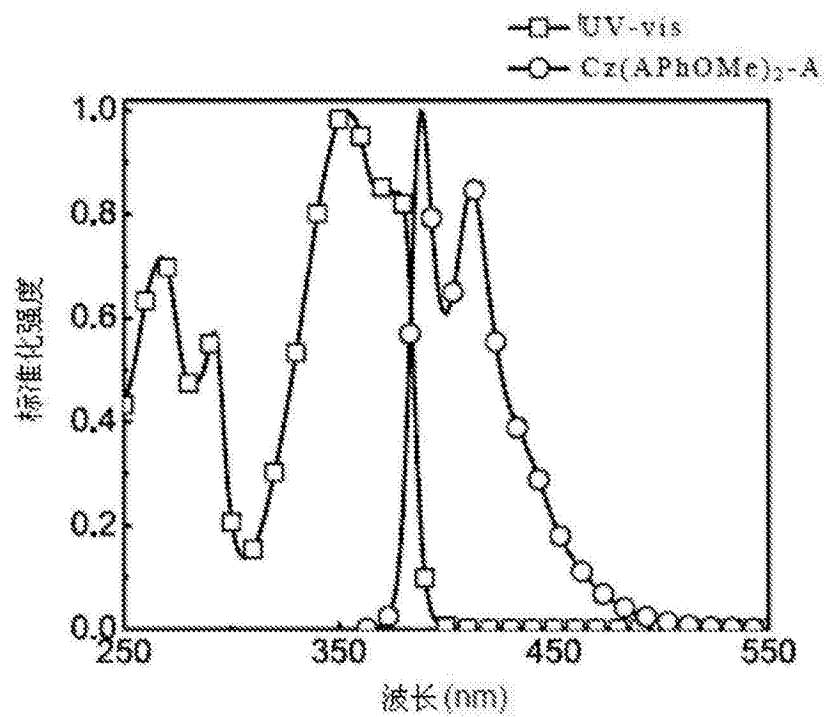


图 5A

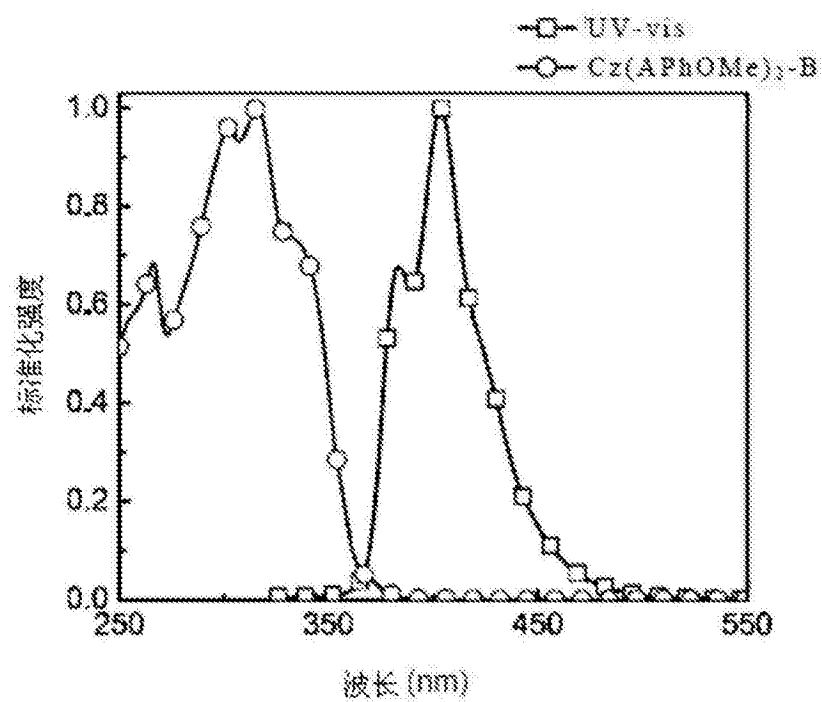


图 5B

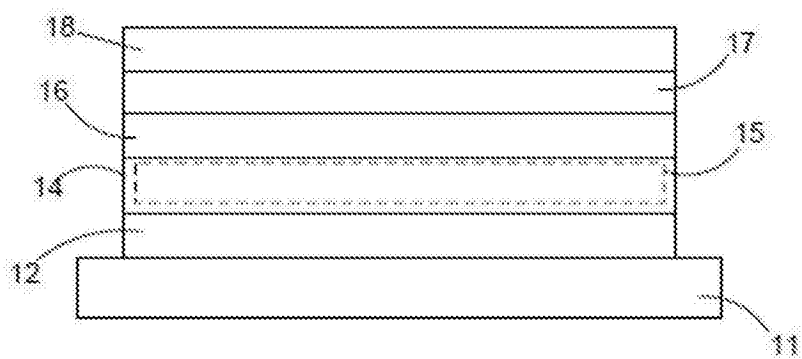


图 6

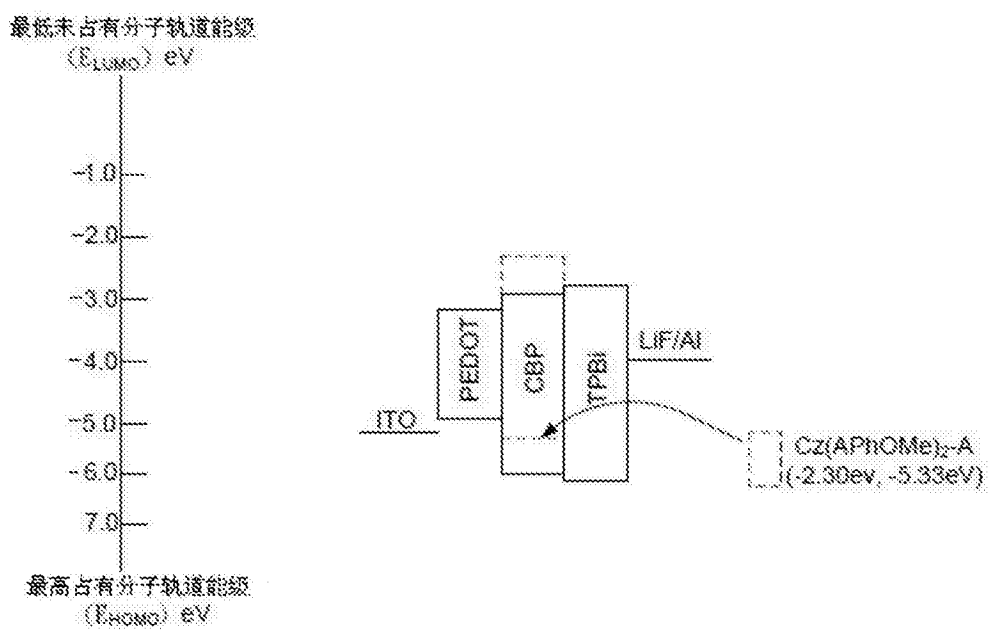


图 7

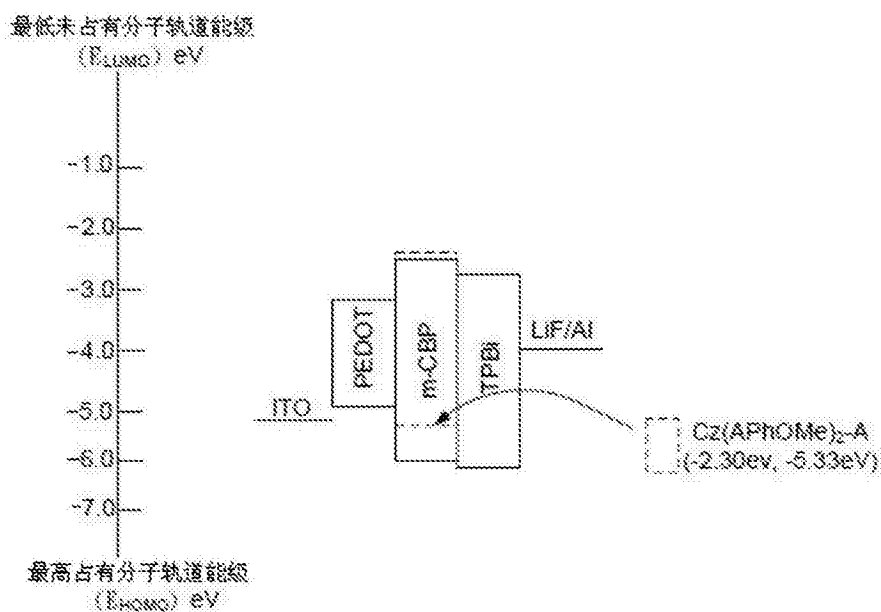


图 8

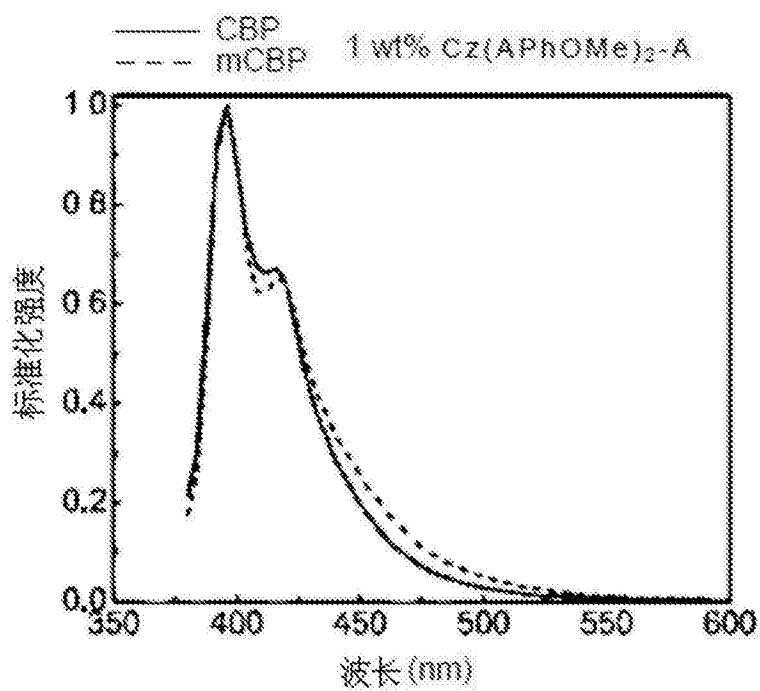


图 9

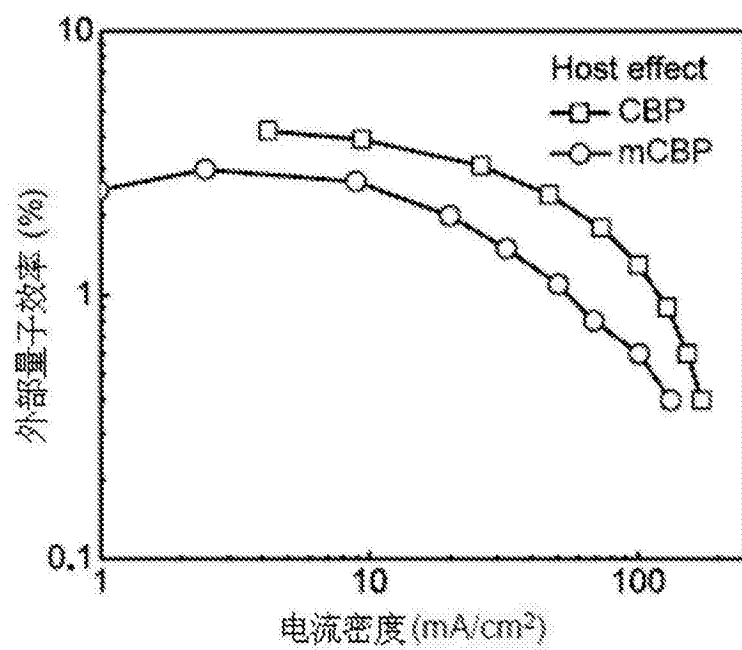


图 10

专利名称(译)	紫外光有机发光二极管的发光材料		
公开(公告)号	CN105586029A	公开(公告)日	2016-05-18
申请号	CN201410579511.3	申请日	2014-10-24
[标]申请(专利权)人(译)	周卓辉		
申请(专利权)人(译)	周卓辉		
当前申请(专利权)人(译)	周卓辉		
[标]发明人	周卓辉 库马苏迪 贾斯汀汤马斯柯尔皮查拉贾潘迪安		
发明人	周卓辉 库马·苏迪 贾斯汀汤马斯·柯尔皮查拉贾潘迪安		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 H01L51/54		
代理人(译)	王玉双		
其他公开文献	CN105586029B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明是关于一种紫外光有机发光二极管的发光材料，它是一种紫外光荧光材料(UV fluorescent material)，并具有相当高的内部量子效率(~78%)。并且，此紫外光荧光材料可被掺杂于一有机发光二极管的一主体发光层之中以作为一客体染料，借以使得该有机发光二极管能够基于高外部量子效率的情况下发出紫外光；更重要的是，由实验结果证明，此紫外光为具单一波长峰值的近紫外光(near-UV)，因此可被应用于水处理、飞机裂缝检测、法医调查、卫生和消毒、食品工业、伪造检测等领域。

