

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510025993.9

[43] 公开日 2006 年 11 月 22 日

[11] 公开号 CN 1865393A

[22] 申请日 2005.5.19

[21] 申请号 200510025993.9

[71] 申请人 上海宏力半导体制造有限公司

地址 201203 上海市浦东新区张江高科技园区郭守敬路 818 号

[72] 发明人 徐湘伦

[74] 专利代理机构 上海光华专利事务所

代理人 余明伟

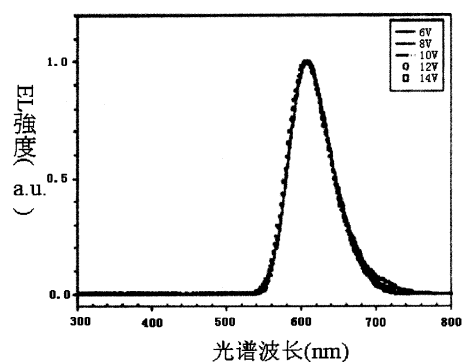
权利要求书 4 页 说明书 13 页 附图 2 页

## [54] 发明名称

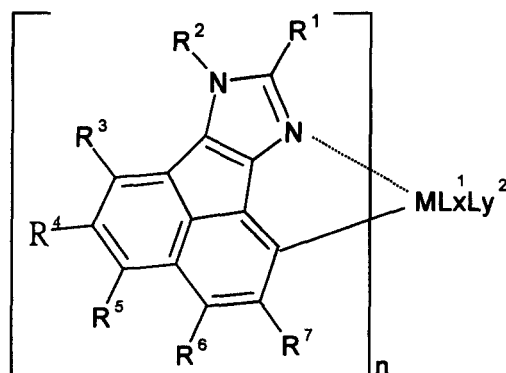
有机电激发光材料及电激发光组件

## [57] 摘要

本发明提供一种有机电激发光材料及电激发光组件,该有机电激发光材料具有高发光亮度、高发光效率、低驱动电压、高色彩纯度及高热稳定度特性,本发明主要以氢原子、卤素原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷氧基、胺基、芳香族烃基、芳香族复烷基、芳烷基等做为取代基团,不仅可以提高材料的玻璃转化温度,不易发生分子裂解的现象,而且使应用此有机电激发光材料所制得的电激发光组件具有高稳定性。



1、一种有机电激发光材料，其特征在于其结构为：



其中， $n$  为 1~3；

$R^1$  为个别独立的氢原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷氧基、胺基或其组合所组成的族群；

$R^2$  为个别独立的氢原子、卤素原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷氧基、胺基、芳香族烃基、芳香族复环基或其组合所组成的族群；以及

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  为各别独立的氢原子、卤素原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷氧基、胺基、芳香族烃基、芳香族复环基或芳烷基或其组合所组成的族群。

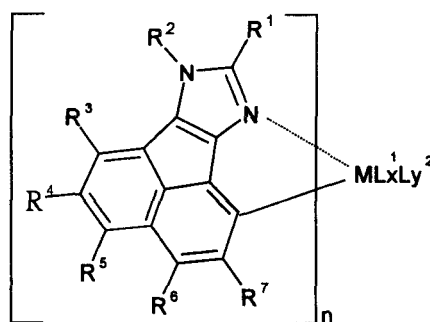
2、根据权利要求 1 所述的有机电激发光材料，其特征在于：所述  $R^1$  选自各别独立的氢原子、腈基、具有 1 至 10 个碳原子的取代或不取代的烷基、具有 1 至 10 个碳原子的取代或不取代的卤烷基、具有 1 至 10 个碳原子的取代或不取代的环烷基、具有 1 至 10 个碳原子的取代或不取代的烷氧基及具有 1 至 10 个碳原子的取代或不取代的胺基或其组合所组成的族群。

3、根据权利要求 1 所述的有机电激发光材料，其特征在于：所述  $R^2$  选自各别独立的氢原子、卤素原子、腈基、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卤烷基、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或其组合所组成的族群。

4、根据权利要求 1 所述的有机电激发光材料，其特征在于：所述  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  选自各别独立的氢原子、卤素原子、腈基、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卤烷基、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、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或其组合所组成的族群。

- 5、根据权利要求 1 所述的有机电激发光材料，其特征在于：所述卤烷基为多氟化碳基( $C_nF_{2n+1}$ )。
- 6、根据权利要求 1 所述的有机电激发光材料，其特征在于：所述烷氧基为多氟化碳烷氧基( $OC_nF_{2n+1}$ )。
- 7、根据权利要求 1 所述的有机电激发光材料，其特征在于：所述 M 为 Os、Ir、Pt、Ru、Rh、Pd。
- 8、根据权利要求 1 所述的有机电激发光材料，其特征在于：所述  $L^1$  和  $L^2$  为单芽基。
- 9、根据权利要求 1 所述的有机电激发光材料，其特征在于：所述  $L^1$  和  $L^2$  为双芽基。
- 10、根据权利要求 7、第 8 及第 9 所述的有机电激发光材料，其中，当 n 为 2， $x=y=1$  时， $L^1$  和  $L^2$  为单芽基，M 为 Os、Ir、Ru、Rh；当 n 为 2， $x=2$ ， $y=0$  时， $L^1$  为单芽基，M 为 Os、Ir、Ru、Rh；当 n 为 2， $x=1$ ， $y=0$  时， $L^1$  为双芽基，M 为 Os、Ir、Ru、Rh；当 n 为 2， $x=y=0$  时，M 为 Pt 和 Pd；当 n 为 3， $x=y=0$  时，M 为 Os、Ir、Ru、Rh；当 n 为 1， $x=y=1$  时， $L^1$  和  $L^2$  为单芽基，M 为 Pt 和 Pd；当 n 为 1， $x=2$ ， $y=0$  时， $L^1$  为单芽基，M 为 Pt 和 Pd；当 n 为 1， $x=1$ ， $y=0$  时， $L^1$  为双芽基，M 为 Pt 和 Pd。
- 11、一种电激发光组件，包含二电极及位于该电极间的一有机电激发光层，其特征在于：所述有机电激发光层包含具有下式结构的一有机电激发光材料：



其中，n 为 1~3；

$R^1$  为个别独立的氢原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷氧基、胺基或其组合所组成的族群；

$R^2$  为个别独立的氢原子、卤素原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷氧基、胺基、芳香族烃基、芳香族复环基或其组合所组成的族群；以及

$R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  为个别独立的氢原子、卤素原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷

氧基、胺基、芳香族烃基、芳香族复环基或芳烷基或其组合所组成的族群。

- 12、根据权利要求 11 所述的电激发光组件，其特征在于：所述 R<sup>1</sup> 为个别独立的氢原子、腈基、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卤烷基、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胺基或其组合所组成的族群。
- 13、根据权利要求 11 所述的电激发光组件，其特征在于：所述 R<sup>2</sup> 为各别独立的氢原子、卤素原子、腈基、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卤烷基、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或其组合所组成的族群。
- 14、根据权利要求 11 所述的电激发光组件，其特征在于：所述 R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup> 和 R<sup>7</sup> 为各别独立的氢原子、卤素原子、腈基、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卤烷基、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、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或其组合所组成的族群。
- 15、根据权利要求 11 所述的电激发光组件，其特征在于：所述卤烷基为多氟化碳基 (C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)。
- 16、根据权利要求 11 所述的电激发光组件，其特征在于：所述烷氧基为多氟化碳烷氧基 (OC<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)。
- 17、根据权利要求 11 所述的电激发光组件，其特征在于：所述 M 为 Os、Ir、Pt、Ru、Rh、Pd。
- 18、根据权利要求 11 所述的电激发光组件，其特征在于：所述 L<sup>1</sup> 和 L<sup>2</sup> 为单芽基。
- 19、根据权利要求 11 所述的电激发光组件，其特征在于：所述 L<sup>1</sup> 和 L<sup>2</sup> 为双芽基。
- 20、根据权利要求 17、第 18 及第 19 所述的电激发光组件，其特征在于：当 n 为 2，x=y=1 时，L<sup>1</sup> 和 L<sup>2</sup> 为单芽基，M 为 Os、Ir、Ru、Rh；当 n 为 2，x=2，y=0 时，L<sup>1</sup> 为单芽基，M 为 Os、Ir、Ru、Rh；当 n 为 2，x=1，y=0 时，L<sup>1</sup> 为双芽基，M 为 Os、Ir、Ru、Rh；当 n 为 2，x=y=0 时，M 为 Pt 和 Pd；当 n 为 3，x=y=0 时，M 为 Os、Ir、Ru、Rh；当 n 为 1，x=y=1 时，L<sup>1</sup> 和 L<sup>2</sup> 为单芽基，M 为 Pt 和 Pd；当 n 为 1，x=2，y=0 时，L<sup>1</sup> 为单芽基，M 为 Pt 和 Pd；当 n 为 1，x=1，y=0 时，L<sup>1</sup> 为双芽基，M 为 Pt 和 Pd。

- 21、根据权利要求 11 所述的电激发光组件，其特征在于：所述有机电激发光层更包含芳香族胺化合物。
- 22、根据权利要求 19 所述的电激发光组件，其特征在于：所述芳香族胺化合物具有芳香族烷基类取代基。
- 23、根据权利要求 19 所述的电激发光组件，其特征在于：所述芳香族胺化合物具有芳香族复环基类取代基。
- 24、根据权利要求 19 所述的电激发光组件，其特征在于：所述有机电激发光层的玻璃转化温度大于 100℃。
- 25、根据权利要求 11 所述的电激发光组件，其特征在于：所述有机电激发光层更包含芳香族二胺化合物。
- 26、根据权利要求 25 所述的电激发光组件，其特征在于：所述芳香族二胺化合物具有芳香族烷基类取代基。
- 27、根据权利要求 25 所述的电激发光组件，其特征在于：所述芳香族二胺化合物具有芳香族复环基类取代基。
- 28、根据权利要求 25 所述的电激发光组件，其特征在于：所述有机电激发光层的玻璃转化温度大于 100℃。
- 29、根据权利要求 11 所述的电激发光组件，其特征在于：所述有机电激发光层更包含芳香族三胺化合物。
- 30、根据权利要求 29 所述的电激发光组件，其特征在于：所述芳香族三胺化合物具有芳香族烷基类取代基。
- 31、根据权利要求 29 所述的电激发光组件，其特征在于：所述芳香族三胺化合物具有芳香族复环基类取代基。
- 32、根据权利要求 29 所述的电激发光组件，其特征在于：所述有机电激发光层的玻璃转化温度大于 100℃。
- 33、根据权利要求 11 所述的电激发光组件，其特征在于：所述有机电激发光材料为该有机电激发光层的掺杂物质。
- 34、根据权利要求 33 所述的电激发光组件，其特征在于：所述有机电激发光材料的掺杂浓度为 0.1~50 重量百分比。

## 有机电激发光材料及电激发光组件

技术领域

本发明涉及一种发光材料及发光组件，特别涉及一种有机电激发光材料及其应用的电激发光组件。

背景技术

液晶显示器的使用愈来愈普及，但其仍存在着视角不够广、应答时间不够快无法使用在高速动画下、使用背光板因而增加耗电量及无法轻易制作大型面板等缺点，因此有机电激发光二极管(Organic Light-Emitting Diode, 简称 OLED)以其自发光、无视角、省电、制程容易、成本低、高应答速度、全彩化等优点，成为下一代平面显示器及平面光源照明的主角。

一般单层高分子发光二极管的的发光组件结构如图1所示，有机发光二极管10包括一透明基板12、一透明阳极14、一有机电激发光层16以及一阴极18。当施以一直流电压于有机发光二极管10时空穴由透明阳极14注入，同时电子由阴极18注入，此时，由于外加电场所造成的电位差，使得载流子在有机电激发光层16中移动、相遇而产生再结合，而由电子与空穴结合所产生的激子(exciton)能够激发有机电激发光层16中的发光分子，使激发态的发光分子以光的形式释放出能量，此发光分子包括小分子及高分子的有机电激发光材料。

关于有机电激发光层的有机材料研究已经发展相当长的时间，1987年，C.W. Tang与S. A. Vanslyke针对有机电激发光层发表包括一有机薄膜层及一含有空穴或是电子传输薄膜层的双层结构，让发光色度可依材料基态和激发态的间的能阶差而不同(Appl. Phys. Lett, Vol. 51:913, 1987)，此为荧光放光结构。另1998年Baldo等人将红色磷光染料PtOEP掺杂到基质Alq<sub>3</sub>中，发现Alq<sub>3</sub>到PtOEP的间的能量传递效率高达90%左右，使得基质Alq<sub>3</sub>到PtOEP的间的三重态能量传递得以通过Dexter能量传递过程实现，这对于制作高效率EL组件是相当重要的发现。1999年Forrest、Burrow、Thompson及Baldo等人更发表Ir(ppy)<sub>3</sub> fac-tris(2-phenylpyridine) iridium结构的金属螯合物设计的有机电激发光材料，可用于制造绿色发光组件(Appl. Phys. Lett 74:4, 1999)，并由于此发光结构为磷光放光，使得之后磷光放光效率大为提升。在过去数年中，Forrest等人提出许多Ir(ppy)<sub>3</sub>与PtOEP的相关衍生物并申请相关专利，如美国专利US 6573651、6303238、6579632...等，由于三苯基吡啶Ir(ppy)<sub>3</sub>本身稳定性比Alq<sub>3</sub>来的高，适于做为磷光列的有机发光二极管材料，且磷光放光机制属于三重态放光，不论发生率及发光效率的表现上均较荧光为佳，因此Ir(ppy)<sub>3</sub>的衍生物

愈来愈受到重视, 广泛的应用于有机电激发光材料与电激发光装置上, 但仍存在一些缺点, 如光衰减时间过长, 三重态间淬熄现象严重易导致组件寿命过短, 色彩纯度不高等问题。

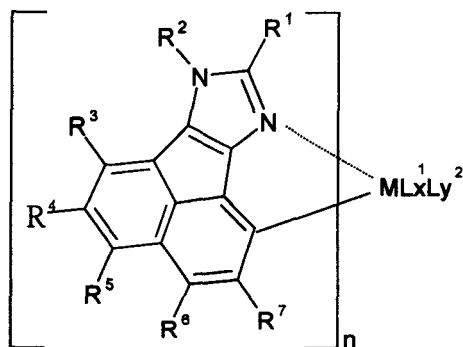
为有效解决上述  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  的缺点, 本发明提出一种有机电激发光材料以及电激发光组件, 以有效克服上述此等问题。

## 发明内容

本发明的主要目的在于提供一种有机电激发光材料, 它具有高发光亮度、高发光效率以及高热稳定度等特性。

本发明的另一目的在于提供一种有机电激发光组件, 它具有低驱动电压以及高色彩纯度等优点。

为达上述目的, 本发明提供一种有机电激发光材料, 其结构为:



其中,  $n$  为 1~3;  $R^1$  为个别独立的氢原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷氧基、胺基或其组合所组成的族群;  $R^2$  为个别独立的氢原子、卤素原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷氧基、胺基、芳香族烃基、芳香族复环基或其组合所组成的族群;  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  为各别独立的氢原子、卤素原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷氧基、胺基、芳香族烃基、芳香族复环基或芳烷基。而卤烷基为多氟化碳基 ( $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ ), 烷氧基是多氟化碳烷氧基 ( $\text{OC}_n\text{F}_{2n+1}$ )。M 为 Os、Ir、Ru、Rh、Pt、Pd, 且  $L^1$  和  $L^2$  为单芽或双芽基。当  $n$  为 2,  $x=y=1$  时,  $L^1$  和  $L^2$  为单芽基, M 为 Os、Ir、Ru、Rh; 当  $n$  为 2,  $x=2$ ,  $y=0$  时,  $L^1$  为单芽基, M 为 Os、Ir、Ru、Rh; 当  $n$  为 2,  $x=1$ ,  $y=0$  时,  $L^1$  为双芽基, M 为 Os、Ir、Ru、Rh; 当  $n$  为 2,  $x=y=0$  时, M 为 Pt 和 Pd; 当  $n$  为 3,  $x=y=0$  时, M 为 Os、Ir、Ru、Rh; 当  $n$  为 1,  $x=y=1$  时,  $L^1$  和  $L^2$  为单芽基, M 为 Pt 和 Pd; 当  $n$  为 1,  $x=2$ ,  $y=0$  时,  $L^1$  为单芽基, M 为 Pt 和 Pd; 当  $n$  为 1,  $x=1$ ,  $y=0$  时,  $L^1$  为双芽基, M 为 Pt 和 Pd。因此此有机电激发光材料在亮度、发光效率及热稳定性上均具有较佳的表现, 而应用此材料所完成的电激发光组件, 更可加强组件的发光强度、增加发光效率, 并

具有降低驱动电压及提高热稳定性的目的。

以下通过具体实施例详细说明本发明的目的、技术内容、特点及其有益效果。

### 附图说明

图 1 为现有有机发光二极管的原理结构图。

图 2 为本发明实施例电激发光组件各种电压下的 EL 光谱曲线图。

图 3 为本发明实施例电激发光组件的电流-亮度-电压曲线图。

标号说明：

10 有机发光二极管

12 透明基板

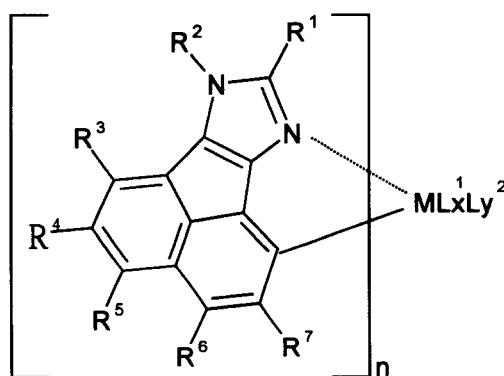
14 透明阳极

16 有机电激发光层

18 阴极

### 具体实施方式

本发明提供一种有机电激发光材料，并将此材料应用于电激发光组件的制作。化合物的整体结构如下所示：



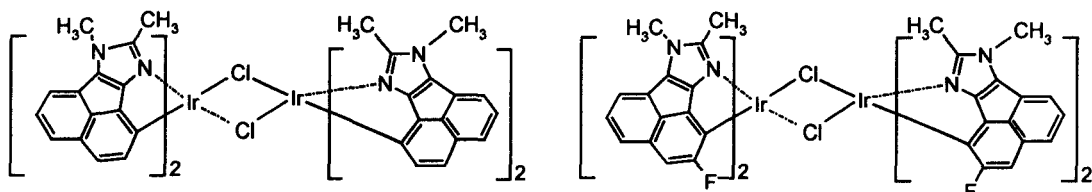
( I )

其中， $n$  为 1~3； $R^1$  为个别独立的氢原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷氧基、胺基或其组合所组成的族群； $R^2$  为个别独立的氢原子、卤素原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷氧基、胺基、芳香族烃基、芳香族复环基或其组合所组成的族群； $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  和  $R^7$  为各别独立的氢原子、卤素原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷氧基、胺基、芳香族烃基、芳香族复环基或芳烷基。而卤烷基为多氟化碳基 ( $C_nF_{2n+1}$ )，烷氧基是多氟化碳烷氧基 ( $OC_nF_{2n+1}$ )。



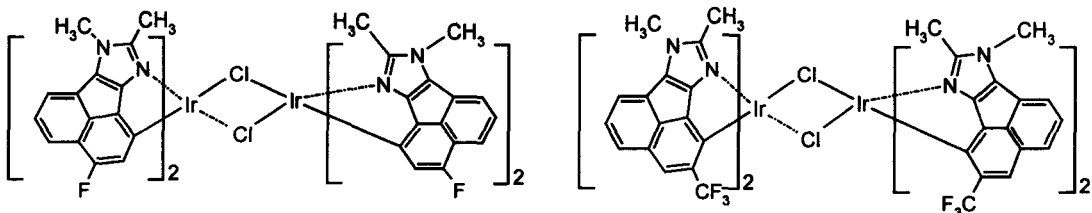
M为Os、Ir、Ru、Rh、Pt、Pd，且 $L^1$ 和 $L^2$ 为单芽或双芽基。当n为2， $x=y=1$ 时， $L^1$ 和 $L^2$ 为单芽基，M为Os、Ir、Ru、Rh；当n为2， $x=2$ ， $y=0$ 时， $L^1$ 为单芽基，M为Os、Ir、Ru、Rh；当n为2， $x=1$ ， $y=0$ 时， $L^1$ 为双芽基，M为Os、Ir、Ru、Rh；当n为2， $x=y=0$ 时，M为Pt和Pd；当n为3， $x=y=0$ 时，M为Os、Ir、Ru、Rh；当n为1， $x=y=1$ 时， $L^1$ 和 $L^2$ 为单芽基，M为Pt和Pd；当n为1， $x=2$ ， $y=0$ 时， $L^1$ 为单芽基，M为Pt和Pd；当n为1， $x=1$ ， $y=0$ 时， $L^1$ 为双芽基，M为Pt和Pd。

由上述可知，本发明的结构具有不同的实施例，以n为2， $x=y=1$ ， $L^1$ 和 $L^2$ 为单芽基的时候为例，本发明的有机电激发光材料可具有如下(1-a)~(1-j)所示的各种实施结构：



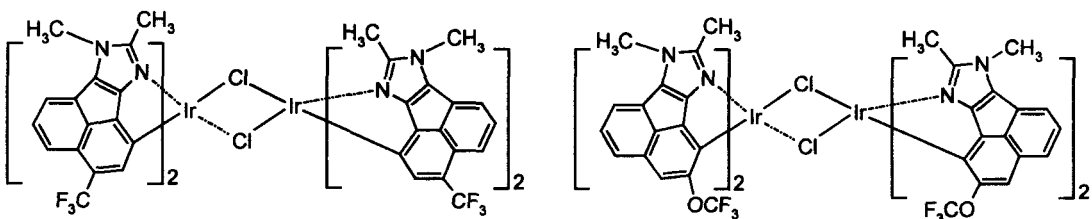
(1-a)

(1-b)



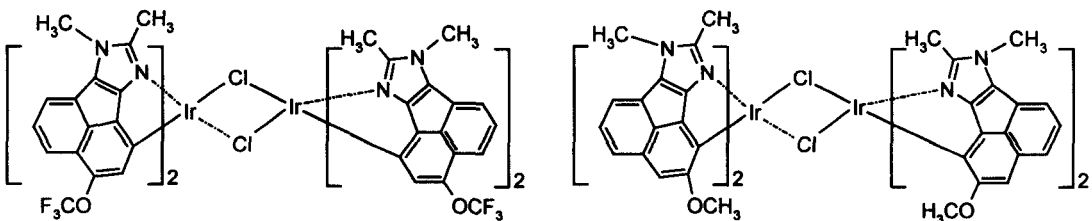
(1-c)

(1-d)



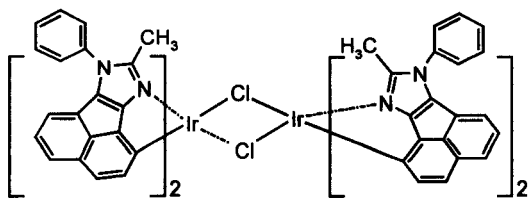
(1-e)

(1-f)

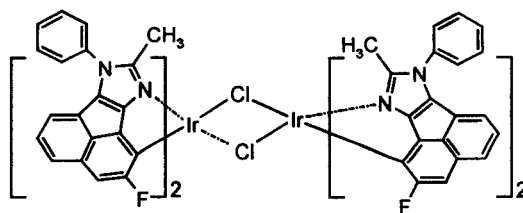


(1-g)

(1-h)

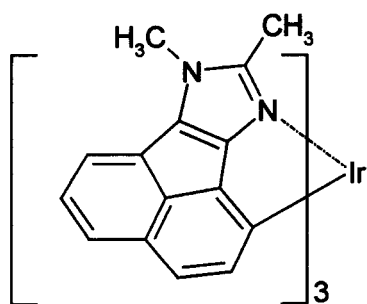


(1-i)

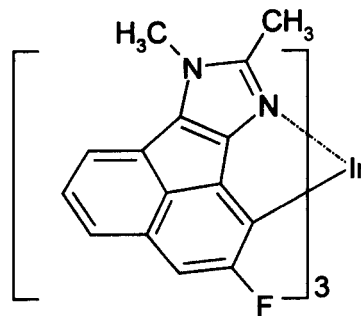


(1-j)

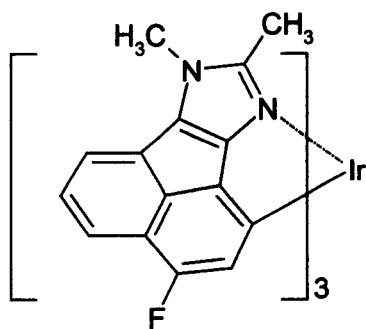
而以  $n$  为 3,  $x=0$ ,  $y=0$ ,  $L^1$  和  $L^2$  为单芽基为实施例, 本发明的发光材料是可具有如下 (2-a) ~ (2-j) 所示的各种实施结构:



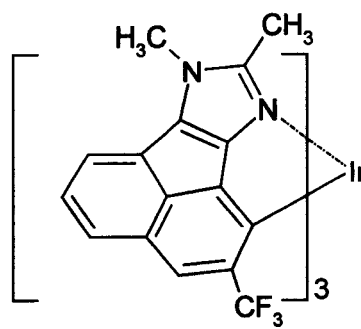
(2-a)



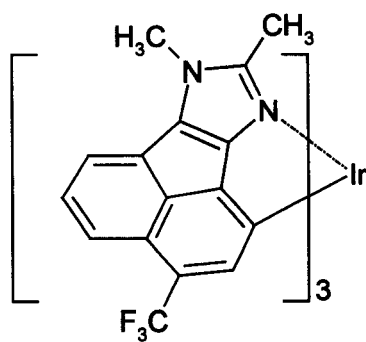
(2-b)



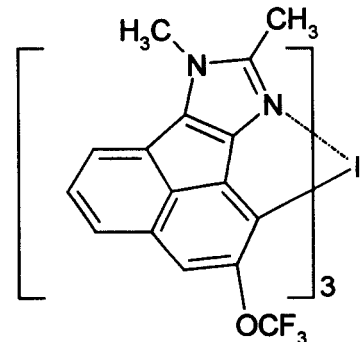
(2-c)



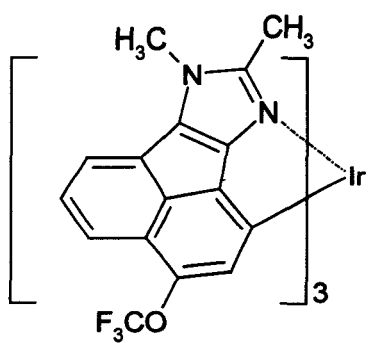
(2-d)



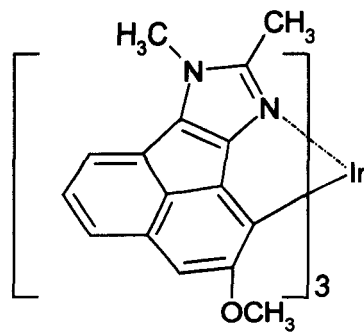
(2-e)



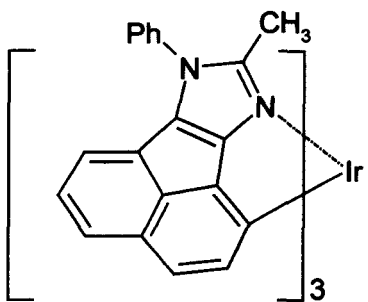
(2-f)



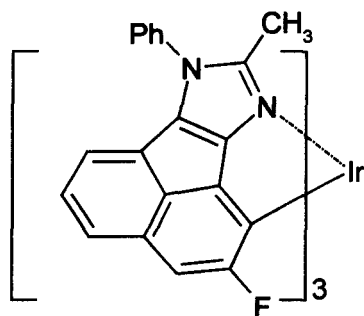
(2-g)



(2-h)

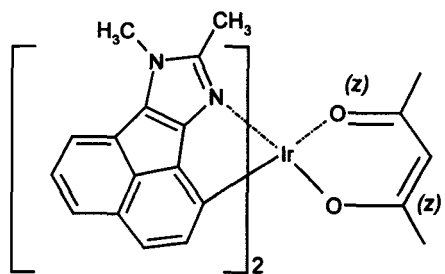


(2-i)

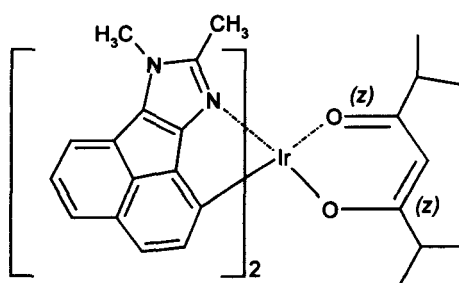


(2-j)

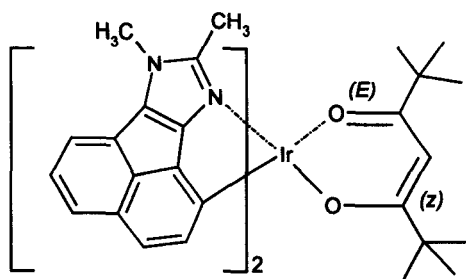
以  $n$  为 2,  $x=1$ ,  $y=0$ ,  $L^1$  为双芽基, 或  $n$  为 2,  $x=y=1$ ,  $L^1$  和  $L^2$  为单芽基为实施例, 本发明的发光材料可具有如下 (3-a)~(3-1) 所示的各种实施结构:



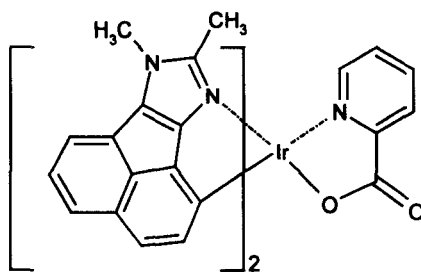
(3-a)



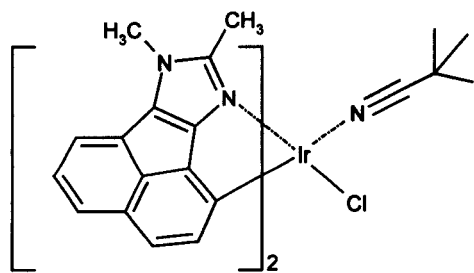
(3-b)



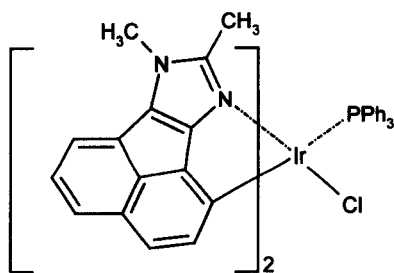
(3-c)



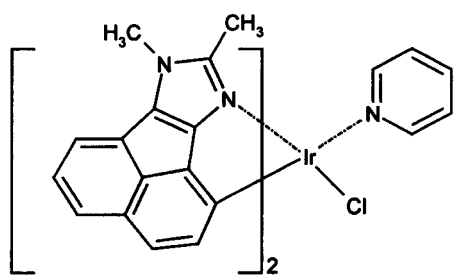
(3-d)



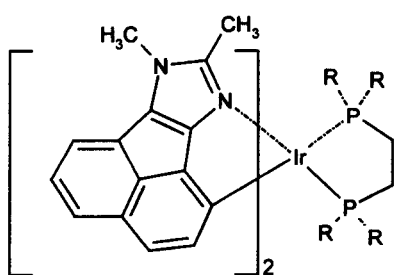
(3-e)



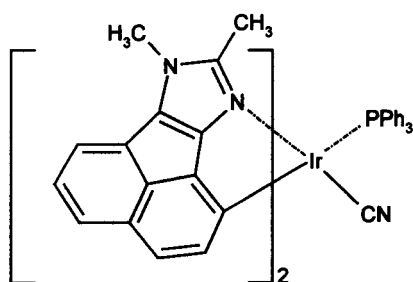
(3-f)



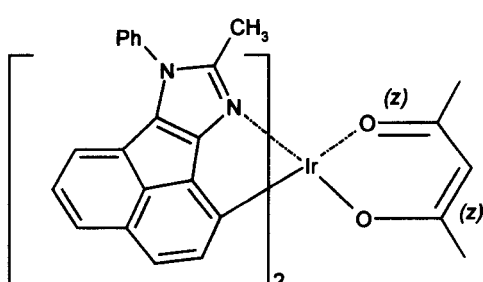
(3-g)



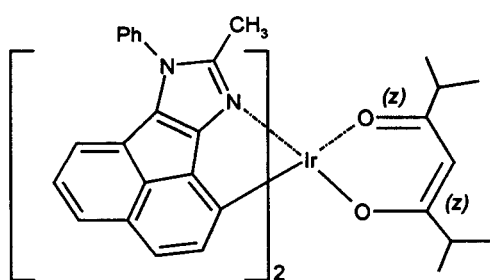
(3-h)



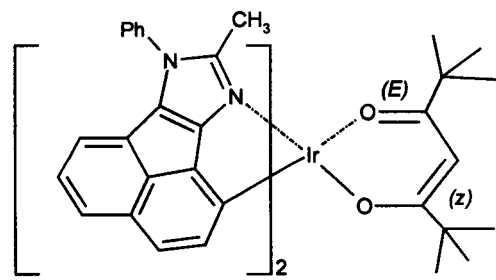
(3-i)



(3-j)

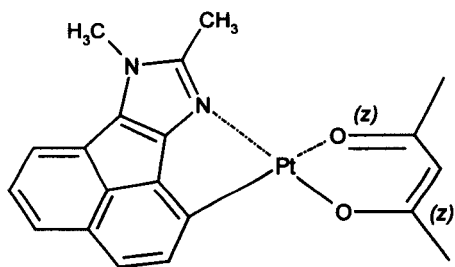


(3-k)

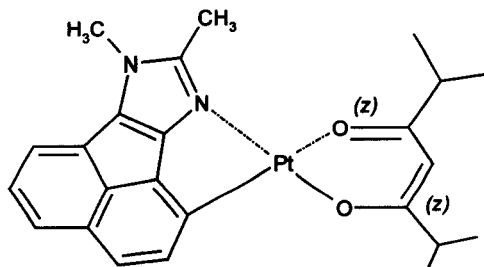


(3-l)

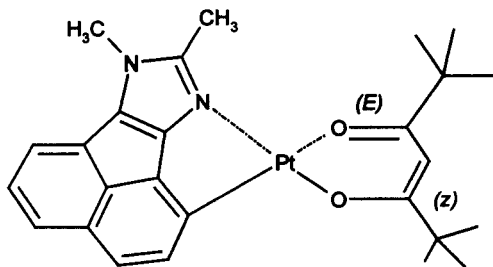
而以  $n$  为 1,  $x=y=1$ ,  $L^1$  和  $L^2$  为单芽基,  $M$  为 Pt, 或  $n$  为 1,  $x=2$ ,  $y=0$ ,  $L^1$  为单芽基,  $M$  为 Pt 和 Pd, 或  $n$  为 1,  $x=1$ ,  $y=0$ ,  $L^1$  为双芽基,  $M$  为 Pt 为实施例时, 本发明的有机电致发光材料可具有如下(4-a)~(4-f)所示的各种实施结构:



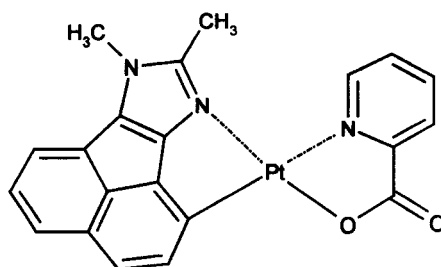
(4-a)



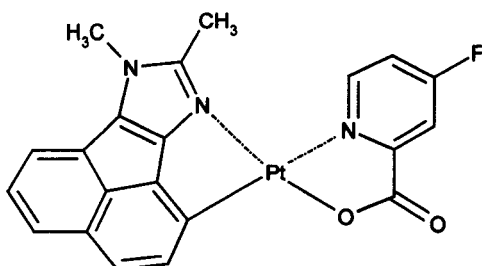
(4-b)



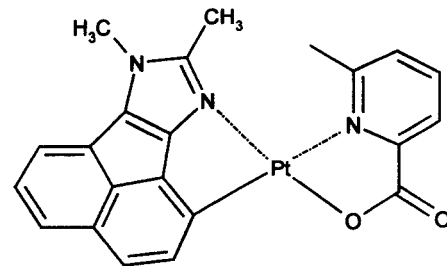
(4-c)



(4-d)



(4-e)

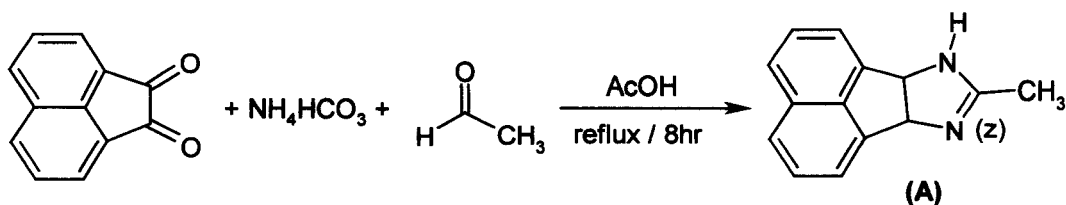


(4-f)

### 实施例一

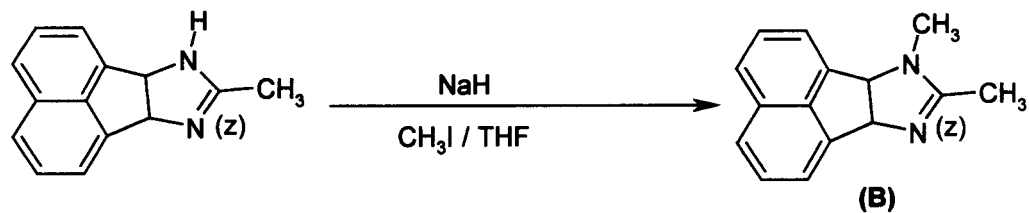
为能详细说明本发明的有机电激发光材料并了解其合成过程，以上述的化合物(1-a)、(2-a)与(3-a)为例说明本发明的合成方法。

首先，于 100 毫升两颈的圆底瓶中，在氮气下加入 1.82 克(0.01 莫耳)的 7,8-苯萘醌(acenaphthrenequinone)、2.37 克(0.03 莫耳)的碳酸氢铵(ammonium bicarbonate)、1.45 克(0.011 莫耳)的三聚乙醛(acetaldehyde)和 30 毫升醋酸，接着于 100℃下加热搅拌回流 12 小时，再静置冷却至室温，会有淡黄色固体析出，将反应液中的固体过滤出，再将该固体于真空下干燥后可得化合物(A) 1.96 克(9.5 毫莫耳)，收率 95%，其反应式如下式(II)所示。



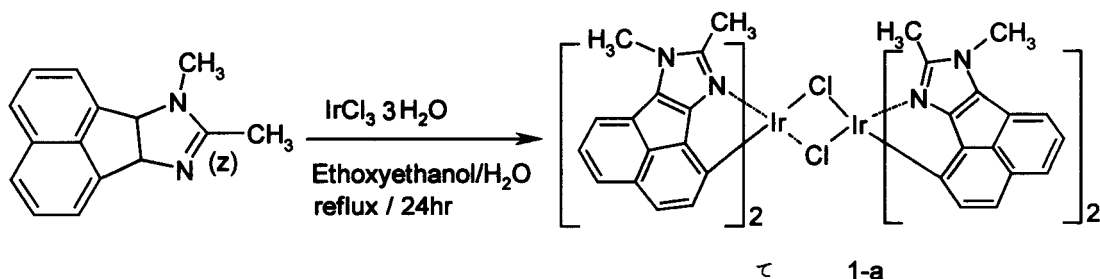
## (II)

接着, 再在氮气下将化合物(A) 1.50 克(7.3 毫莫耳)于 30 毫升的无水四氢呋喃(tetrahydrofuran)下加入 0.21 克(8.8 毫莫耳)的氢化钠(sodium hydride)在室温下搅拌 2 小时后, 加入 1.25 克(8.8 毫莫耳)的甲基碘(methyl iodide), 然后加热回流 6 小时, 静置冷却至室温, 会有固体析出, 过滤干燥后即可得化合物(B) 1.52 克(6.9 毫莫耳), 收率 95%, 其反应式如下式(III)所示:



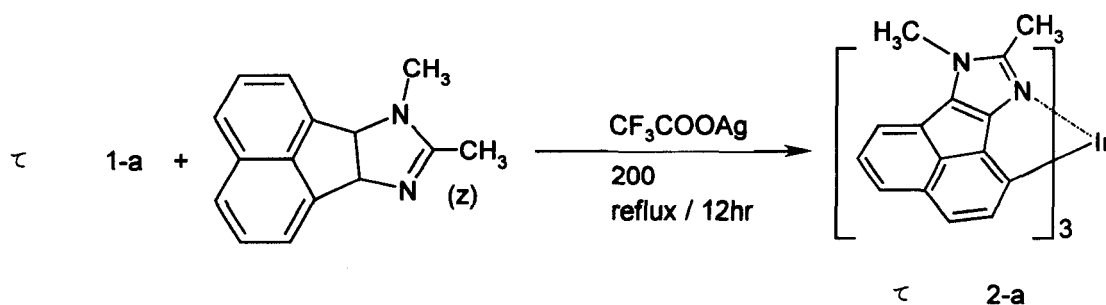
## (III)

在合成化物(B)后, 可依下列叙述合成前述的化合物(1-a)、(2-a)、(3-a)。首先, 于 100 毫升两颈的圆底瓶中, 在氮气下取 1.52 克(6.9 毫莫耳)的化合物(B)和含结晶水的三氯化铱( $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 0.81 克(2.3 毫莫耳)加入配比为 3:1 的 2-乙氧基乙醇(2-ethoxyethanol)和水当溶剂, 加热搅拌回流 24 小时后, 静置冷却至室温, 会有固体析出, 用真空泵将溶剂抽离即得固体 0.83 克(0.8 毫莫耳), 收率 70%, 此产物为前述的化合物(1-a), 反应式如下式(IV)所示:



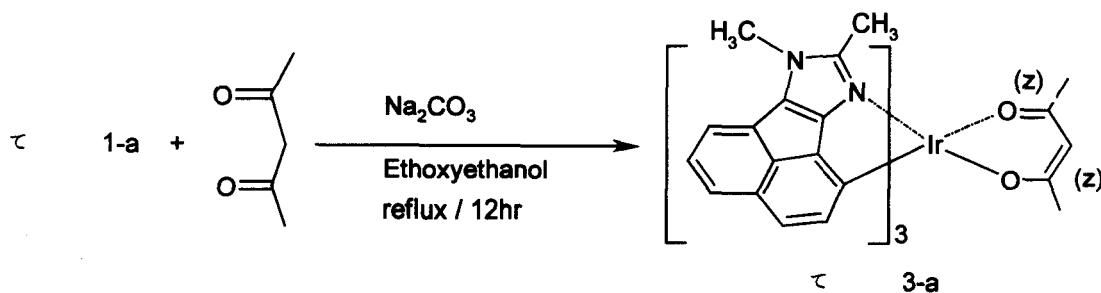
## (IV)

取 1.11 克(0.8 毫莫耳)的化合物(1-a)在氮气下置于 100 毫升两颈的圆底瓶中, 然后加入 10 当量的化合物(B)和 4 当量的三氟醋酸盐错化物( $\text{CF}_3\text{COOAg}$ ), 在  $200^\circ\text{C}$  下加热回流反应 12~15 小时后, 冷却至室温, 用硅胶管柱纯化粗产物, 得固体 0.24 克(0.28 毫莫耳), 收率 70%, 此产物为化合物(2-a), 反应式如下式(V)所示:



此化合物(2-a)的升华纯化分析结果如下:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta = 7.90(\text{d}, 3\text{H})$ ;  $7.80(\text{d}, 6\text{H})$ ;  $7.60(\text{m}, 6\text{H})$ ;  $3.63(\text{s}, 9\text{H})$ ;  $2.42(\text{s}, 9\text{H})$ 。DSC 测试得其熔点为  $315^\circ\text{C}$ , 而其玻璃转化温度为  $125^\circ\text{C}$ 。元素分析(理论值)  $\text{C}\%=65.13\%(65.59\%)$ ;  $\text{H}\%=3.87\%(3.91\%)$ ;  $\text{N}\%=9.77\%(9.89\%)$ 。质量分析(理论值)  $\text{M}=850.48(850.24)$ 。

在氮气下另取 1.11 克(0.8 毫莫耳)的化合物(1-a), 将其置于 100 毫升两颈的圆底瓶中, 然后加入 1.5 当量的乙酰丙酮(acetyl acetone)和 7 当量的三氟醋酸盐错化物( $\text{CF}_3\text{COOAg}$ ), 在  $200^\circ\text{C}$  下加热回流反应 12~15 小时后, 冷却至室温, 将反应液中固体过滤, 将固体用水和正己烷清洗二次可得粗产物, 再用硅胶管柱纯化粗产物, 得固体 0.20 克(0.28 毫莫耳), 收率 70%, 此产物为前述的化合物(3-a), 反应式如下式(VI)所示:

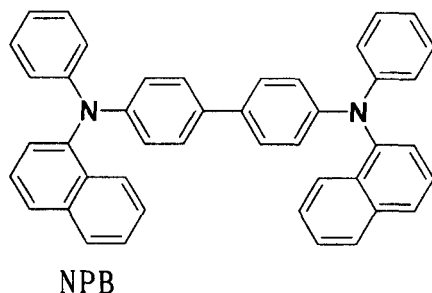


化合物(3-a)升华纯化分析结果如下:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta = 7.96(\text{d}, 2\text{H})$ ;  $7.65(\text{d}, 4\text{H})$ ;  $3.63(\text{s}, 6\text{H})$ ;  $6.1(\text{m}, 1\text{H})$ ;  $3.63(\text{s}, 6\text{H})$ ;  $2.42(\text{s}, 6\text{H})$ ;  $2.30(\text{s}, 3\text{H})$ ;  $1.65(\text{s}, 3\text{H})$ 。DSC 测试得其熔点为  $302^\circ\text{C}$ , 而其玻璃转化温度为  $131^\circ\text{C}$ 。元素分析(理论值)  $\text{C}\%=57.89\%(57.60\%)$ ;  $\text{H}\%=4.06\%(4.0\%)$ ;  $\text{N}\%=7.56\%(7.68\%)$ 。质量分析(理论值)  $\text{M}=829.78(730.19)$ 。

## 实施例二

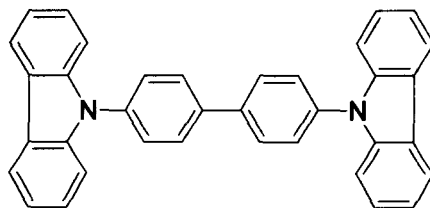
本发明所提出如前述的有机电激发光材料更可应用于制作电激发光组件，本发明的电激发光组件包含一透明基板、一透明阳极、一有机电激发光层以及一阴极，其中，透明阳极形成于透明基板之上；有机电激发光层形成于透明阳极之上；阴极形成于有机电激发光层之上。其中，透明基板可为一玻璃基板、一塑料(plastic)基板或是一柔性(flexible)基板，而塑料基板与柔性基板更可为一聚碳酸酯(polycarbonate, PC)基板或是一聚酯(polyester, PET)基板。透明阳极可以是利用喷镀(sputtering)方式或是离子电镀(ion plating)方式形成于透明基板上，而透明阳极的材质可以为一种导电的金属氧化物，例如氧化铟锡(ITO)、氧化铝锌(AZO)或氧化铟锌(IZO)。发光层由前述如式(I)所示的有机电激发光材料所构成，其中，有机电激发光材料更可为发光层的掺杂物质，其掺杂浓度约为 0.01 wt% ~ 50 wt%，而发光层基质中还可包括具有芳香族烃基类取代基或芳香族复环基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，且发光层的玻璃转化温度大于 100℃。有机电激发光层的各层构造可以是以蒸镀(evaporation)、旋转涂布(spin coating)、喷墨(ink jet printing)或印刷(printing)方式形成于透明阳极的上。本发明如式(I)所示的有机电激发光材料可依照以下的成膜法来形成，如真空蒸镀法、分子线蒸着法(MBE)、沉浸法、旋转涂布法、铸造法(casting)、条形码法(bar code)、滚筒涂布法(roll coating)等。阴极可以是利用蒸镀法、电子束镀膜法(E-beam)或是溅镀法(sputtering)所形成，其材质可为铝、钙、铝锂合金、镁银合金或是银等导电性材料。

以下以一实施例说明本发明的电激发光组件制造过程。首先，利用一个 100mm x 100mm 的玻璃基板，然后于此玻璃基板上镀上 150nm 厚度的氧化铟锡，并经由黄光蚀刻形成 10mm x 10mm 发光区域的图样后，在真空度  $10^{-5}$  Pa 下进行真空蒸镀，第一层先镀上 50nm 厚的空穴传输材料，此空穴传输材料可以为 NPB(N, N'-diphenyl-N, N'-bis-(1-naphthalenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine)，其结构如下所示，空穴传输材料的蒸镀速率维持在 0.2 nm/sec。



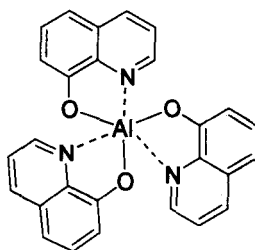
接着，第二层再镀上有机电激发光基质材料 CBP(4,4'-氮,氮'-二唑基二苯, 4,4'-N, N'-dicarbazole-biphenyl)，其厚度约为 30nm，蒸镀速率维持在 0.2 nm/sec。





CBP

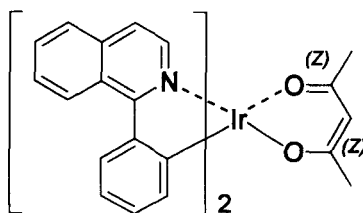
接着，于第三层再镀上一空穴阻挡层材料 BCP(2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline)，并以上述化合物(3-a)作为一发光层的杂质，其厚度约为 10nm，蒸镀速率维持在 0.2 nm/sec。然后，第四层镀上  $\text{Alq}_3$ (三烷基铝 tris(8-quinolino)aluminum)，其结构如下所示，其作为电子传输层，其厚度约为 40nm，蒸镀速率是 0.2 nm/sec。

 $\text{Alq}_3$ 

最后，以 LiF(1.2nm) 及 Al(150nm) 为材料镀于上述的电子传输层上，以作为阴极。如此，本发明的一电激发光组件便制作完成。

利用直流(DC)电压来测量所制得的电激发光组件的发光特性，并利用 Keithly 2000 量测，结果显示发光颜色为红色。此外，电激发光装置的 EL 光谱量测利用 Otsuka Electronic Co. 的光谱仪，并使用 photodiode array 当作为侦测器，所测得的光谱图形请参考图 2，其显示发光波长在 610nm，而电激发光装置的电流-亮度-电压值(I-B-V)如图 3 所示，当施加 9V 的电压给所制得的电激发光组件时，可得到亮度 18360  $\text{cd/m}^2$ 、电流密度 100 $\text{mA/cm}^2$ 、发光效率 8.7  $\text{lm/W}$  和 22 $\text{cd/A}$ ，C. I. E. =(0.61, 0.36)。

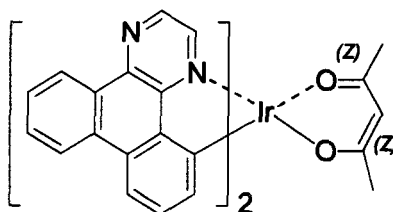
以下将本发明所提出的有机电激发光材料与现有技术相比较，现有有机电激发光材料，其结构如下式(VII)所示：



## (VII)

当电激发光组件利用如式(VII)所示的化合物作为发光层的材料,如图3所示,施加9V的电压时可得到亮度  $16660 \text{ cd/m}^2$ 、电流密度  $170 \text{ mA/cm}^2$ 、发光效率  $6.3 \text{ lm/W}$  和  $18.5 \text{ cd/A}$ , C. I. E. = (0.63, 0.39)。

另一现有有机电激发光材料,其结构如下式(VIII)所示:



## (VIII)

当电激发光组件利用如式(VIII)所示的化合物作为发光层的材料,见图3,当施加9V的电压时,可得亮度为  $12550 \text{ cd/m}^2$ 、电流密度  $125 \text{ mA/cm}^2$ 、发光效率  $5.3 \text{ lm/W}$  和  $15.4 \text{ cd/A}$ , C. I. E. = (0.62, 0.36)。

而当电激发光组件利用本发明所提出的化合物(2-a)作为发光层的材料,施加9V的电压可得到亮度为  $1550 \text{ cd/m}^2$ 、电流密度  $15 \text{ mA/cm}^2$ 、发光效率  $1.3 \text{ lm/W}$  和  $3.8 \text{ cd/A}$ , C. I. E. = (0.60, 0.39)。

比较上述结果可清楚了解,不论是以最大亮度或是发光效率而言,利用本发明的有机电激发光材料所制得的电激发光组件皆明显优于利用现有有机电激发光材料所制得的电激发光组件。此外,本发明的有机电激发光材料因具有较高的玻璃转化温度,因此当本发明的有机电激发光材料在低压高温下升华时,不易发生分子裂解的情形,因此本发明的有机电激发光材料具有较高的热稳定性。

综上所述,本发明的有机电激发光材料及其电激发光组件能够有效地加强发光亮度、增加发光效率、降低驱动电压、提高色彩纯度以及提高热稳定性。

以上所述的实施例仅为了说明本发明的技术思想及特点,其目的在使本领域的普通技术人员能够了解本发明的内容并据以实施,本专利的范围并不仅局限于上述具体实施例,即凡依本发明所揭示的精神所作的同等变化或修饰,仍涵盖在本发明的保护范围内。

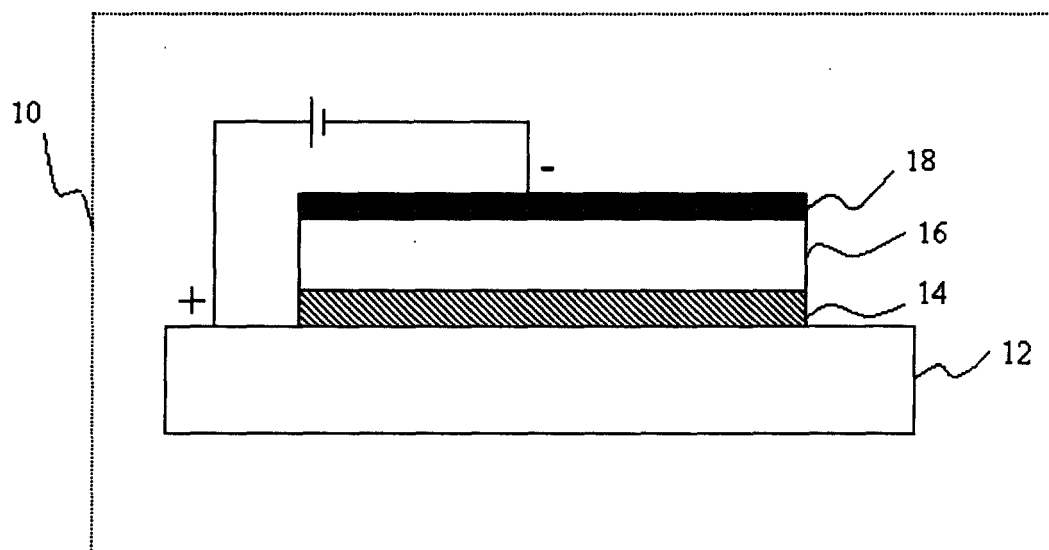


图 1

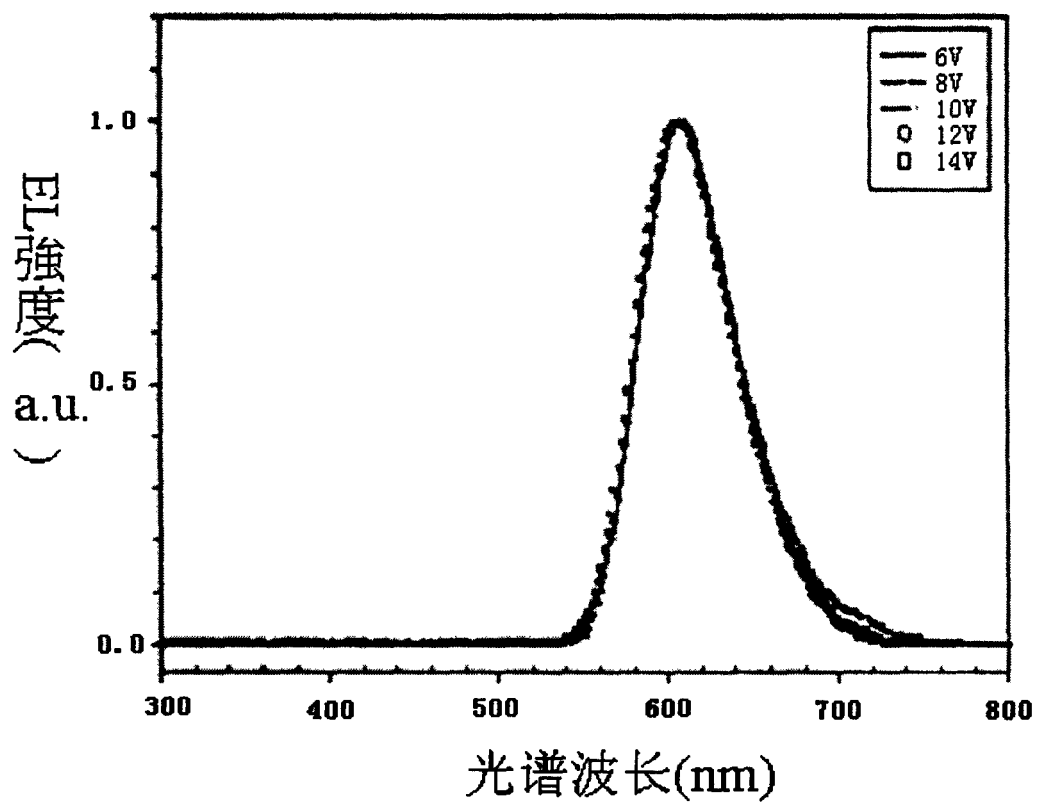


图 2

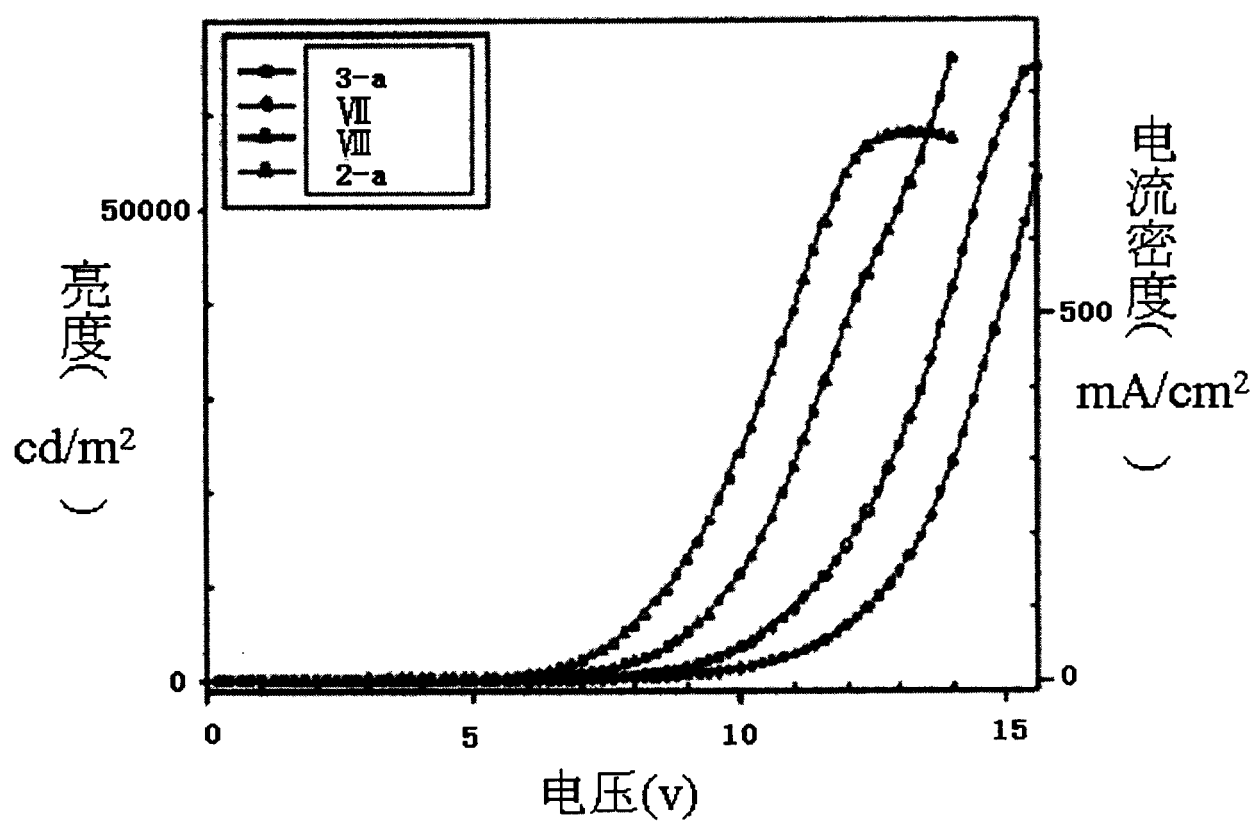


图 3

专利名称(译)	有机电激发光材料及电激发光组件		
公开(公告)号	<a href="#">CN1865393A</a>	公开(公告)日	2006-11-22
申请号	CN200510025993.9	申请日	2005-05-19
[标]申请(专利权)人(译)	上海华虹宏力半导体制造有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海宏力半导体制造有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海宏力半导体制造有限公司		
[标]发明人	徐湘伦		
发明人	徐湘伦		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	余明伟		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供一种有机电激发光材料及电激发光组件，该有机电激发光材料具有高发光亮度、高发光效率、低驱动电压、高色彩纯度及高热稳定度特性，本发明主要以氢原子、卤素原子、腈基、烷基、卤烷基、环烷基、烷氧基、胺基、芳香族烃基、芳香族复烷基、芳烷基等做为取代基团，不仅可提高材料的玻璃转化温度，不易发生分子裂解的现象，而且使应用此有机电激发光材料所制得的电激发光组件具有高稳定性。

