

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01L 51/52 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410100351.6

[45] 授权公告日 2008年9月24日

[11] 授权公告号 CN 100421282C

[22] 申请日 2004.12.9

[21] 申请号 200410100351.6

[73] 专利权人 友达光电股份有限公司

地址 台湾省新竹市

[72] 发明人 洪敏玲 柯崇文 刘醅忻

[56] 参考文献

JP2002-100476A 2002.4.5

WO2004/045002A1 2004.5.27

CN1364847A 2002.8.21

CN1474826A 2004.2.11

US5391681A 1995.2.21

DIVALENTOSMIUMCOMPLEXES; SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, STRONGRED PHOSPHORESCENCE, ANDELECTROPHOSPHORESCENCE. BRENDEN CARLSON, GREGORY D. PHELAN, WERNERLANINSKY, LARRY DAITON, XUEZHONGJIANG, SEN LIU, AND ALEX K. Y. JEN. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Vol. 124 No. 47. 2002

审查员 蔚文晋

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

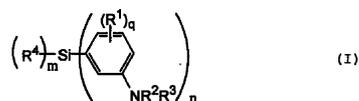
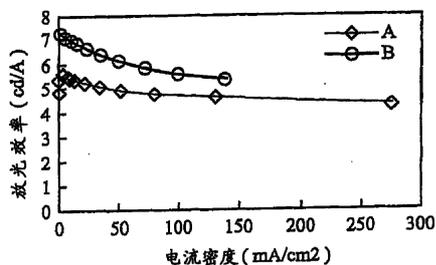
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

[54] 发明名称

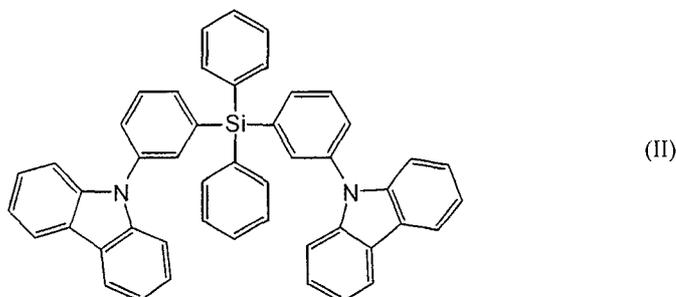
有机电致发光装置

[57] 摘要

本发明提供一种有机电致发光装置，其中有机发光层包括客发光体材料和磷光主发光体材料，而磷光主发光体材料具有化学式(I)的硅烷系统分子在化学式(I)中，R¹、R²和R³独立地为H或取代基，R⁴为有取代基或无取代基的烷基、烯基、杂芳香基、或芳香基，q为0至4的整数，m为1至3的整数，n为1至3的整数，且m+n=4。

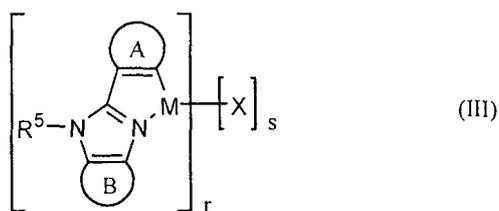


1. 一种有机电致发光装置，其包括一对阳极电极和阴极电极，以及在该对阳极电极和阴极电极之间的发光层，该发光层包括客发光体材料和主发光体材料，该主发光体材料为具有化学式(II)的硅烷系统分子，



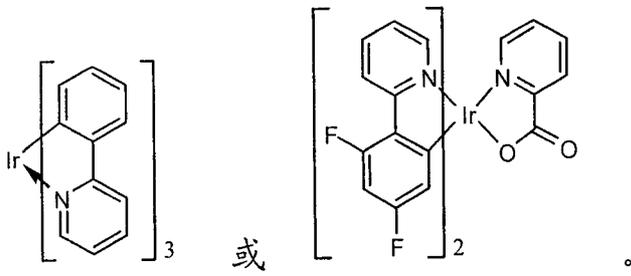
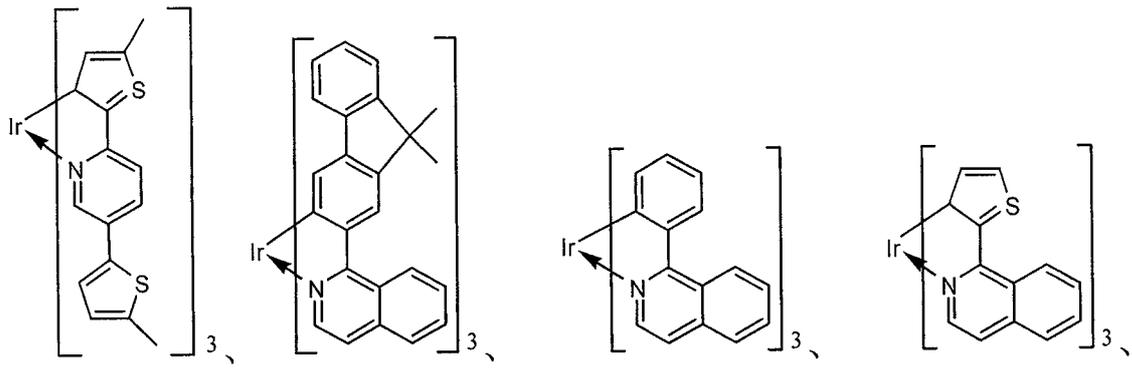
2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光装置，进一步包括：
空穴注入层，位于该发光层和该阳极电极之间；
空穴传输层，位于该空穴注入层和该发光层之间；
空穴阻隔层，位于该发光层和该阴极电极之间；以及
电子传输层，位于该空穴阻隔层和该阴极电极之间。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光装置，其中客发光体材料具有化学式(III)



其中 M 为原子量大于 40 的金属；r 为正整数；s 为 0 或正整数；R⁵ 为 H 或取代基；X 为辅助配体；A 为芳香环或杂芳香环；B 为芳香环。

4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光装置，其中上述客发光体材料具有的化学式



有机电致发光装置

技术领域

本发明涉及一种有机电致发光装置(organic electroluminescent device), 特别涉及一种主客型有机电致发光装置。

背景技术

有机电致发光装置亦称作有机发光二极管(organic light-emitting diode; OLED), 是以有机层作为主动层的一种发光二极管。由于有机电致发光装置具有低电压操作、高亮度、重量轻、广视角、以及高对比值等优点, 近年来已渐渐使用于平面面板显示器(flat panel display)上。

图 1 表示传统 OLED 结构, 其中基板 8 为电性绝缘且透明的玻璃或塑料材质, 阳极 6 是位于基板 8 上, 且与阴极 2 之间夹置有机发光层 4。阳极 6 和阴极 2 是连接至外部电源 5。在操作时, 当阳极 6 的偏压大于阴极 2 时, 此二极管是处于顺向偏压, 因此空穴和电子会分别自阳极 6 和阴极 2 注入至有机发光层 4 中, 并导致空穴-电子再结合, 并释放光能量。

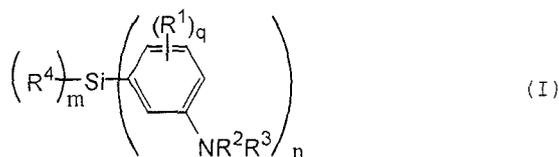
依据空穴和电子的自旋态(spin state), 由空穴和电子的再结合而产生的激子可具有三重态(triplet)或单重态(singlet)的自旋态。由单重态激子(singlet exciton)所产生的发光为荧光(fluorescence), 而由三重态激子(triplet exciton)所产生的发光为磷光(phosphorescence)。磷光的发光效率是荧光的三倍。因此, 发展高效率的磷光材料以增进 OLED 的发光效率是非常重要的。

目前在 OLED 的磷光组件制作上, 常用的是以磷光客发光体搭配主发光体材料 4,4'-N,N'-二咔唑基联苯(4,4'-N,N'-dicarbazole-biphenyl; CBP)。CBP 具有传递空穴能力以及宽广的能阶差值等特性, 而在磷光组件内部由于载子传递速率不同, 造成载子结合不完全, 而形成电荷累积情形, 造成磷光组件稳定性衰败, 因此需要其它的磷光材料来改善磷光组件的稳定性。

发明内容

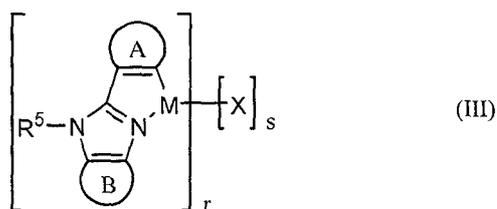
有鉴于此, 本发明的目的即为提供一种主客型有机电致发光装置, 其

中磷光主发光体为具有化学式(I)的硅烷系统分子



在化学式(I)中, R^1 、 R^2 和 R^3 为相同或不同, 且为H或取代基, R^4 为有取代基或无取代基的烷基、烯基、杂芳香基、或芳香基, q 为0至4的整数, m 为1至3的整数, n 为1至3的整数, 且 $m+n=4$ 。

上述的硅烷系统分子可与客发光体搭配而发红光、绿光或蓝光, 可搭配的客发光体例如具有化学式(III)



其中M为原子量大于40的金属; r 为至少为1的整数; s 为至少为0的整数; R^5 为H或任何取代基; X为辅助配体; A为芳香环或杂芳香环; B为芳香环。

附图说明

图1表示传统OLED结构。

图2表示本发明的实施例的磷光组件剖面图。

图3表示本发明的实施例和比较例的磷光组件的放光效率图。

图4表示本发明的实施例和比较例的磷光组件的半生期图。

主要组件符号说明

2~阴极;

4~有机发光层;

5~外部电源;

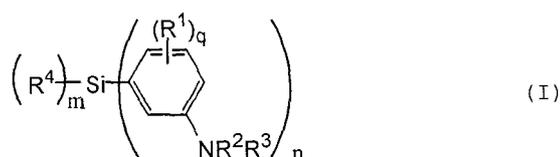
6~阳极;

8~基板;

20~ITO 玻璃;
 22~空穴注入层;
 24~空穴传输层;
 26~发光层;
 28~空穴阻隔层;
 30~电子传输层;
 32~阴极。

具体实施方式

本发明提供一种可与客发光体搭配做为磷光主发光体的硅烷系统分子，其具有化学式(I)



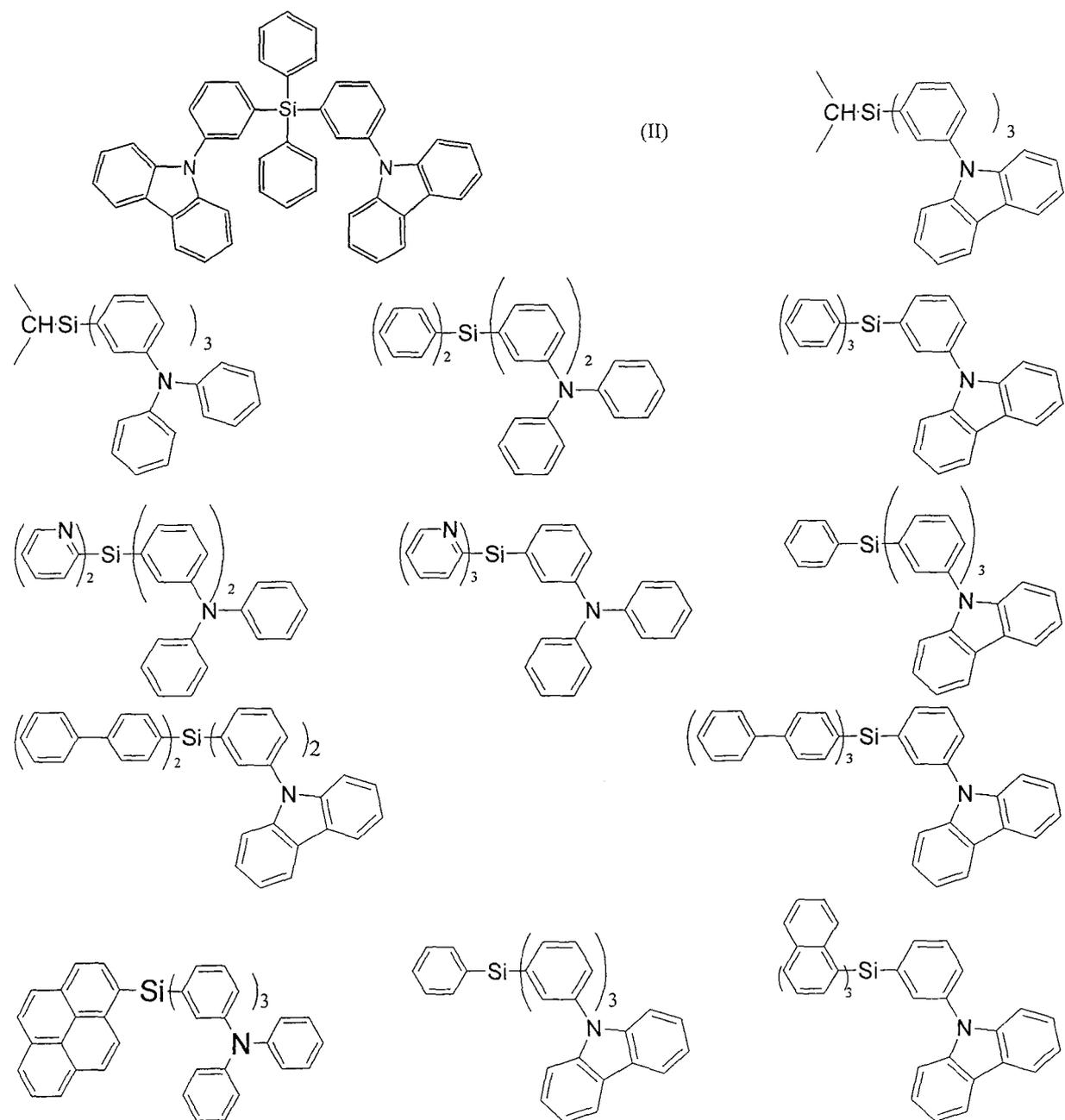
在化学式(I)中， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地为H或取代基 C_1 - C_{20} 烷基(如包括甲基、乙基、异丙基、叔丁基、正辛基、正癸基、正己基、环丙基、环戊基与环己基等官能基)、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 炔基(如包括丙炔与3-戊炔等官能基)、 C_1 - C_{20} 杂烷基、 C_3 - C_{40} 芳香基(如包括酚、o-甲基苯、炔等官能基)、 C_3 - C_{40} 杂芳香基(于碳原子上增加氧、硫与氮等原子，如包括咪唑基(imidazolyl)、吡啶基(pyridyl)、呋喃基(furyl)、哌啶基(piperidyl)、苯并咪唑基(benzoxazolyl)、噻吩基(thienyl)、三唑基(triazolyl)与咔唑基(carbazolyl)等官能基)， R^4 为有取代基或无取代基的烷基、烯基、杂芳香基、或芳香基， q 为0至4的整数， m 为1至3的整数， n 为1至3的整数，且 $m+n=4$ 。

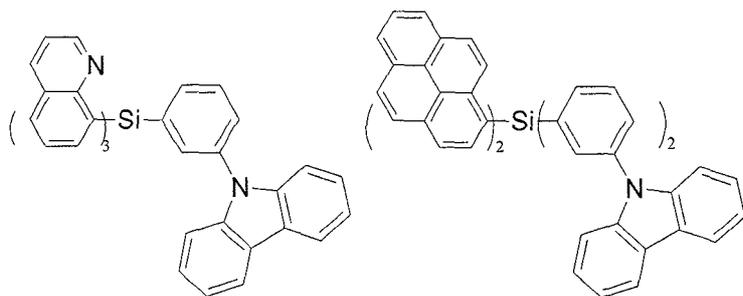
R^4 可为 C_{1-20} 烷基，其具体的例子为甲基、乙基、异丙基、丁基、正辛基、正癸基、正十六烷基、环丙烷基、环戊基、环己基等。亦可为 C_{2-20} 烯基，其具体的例子为有取代基或无取代基的乙烯基、丙烯基、2-丁烯基或3-戊烯基。亦可为 C_{1-50} 杂芳香基，可为含氧、硫和氮的杂芳香基，其具体的例子为咪唑基(imidazolyl)、吡啶基(pyridyl)、呋喃基(furyl)、哌啶基(piperidyl)、苯并咪唑基(benzoxazolyl)、噻吩基(thienyl)、三唑基(triazolyl)等

官能基。亦可为 C₆₋₃₀ 芳香基，其具体的例子为苯基(phenyl)、对甲基苯基(p-methylphenyl)、萘基(naphthyl)等官能基。

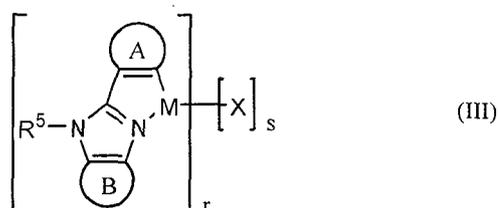
R² 和 R³ 可独立地为且为 H 或取代基。或者，连接在一起而与其所连接的碳原子共同形成杂芳香环。

上述硅烷系统分子的磷光主发光体的具体例子如下。



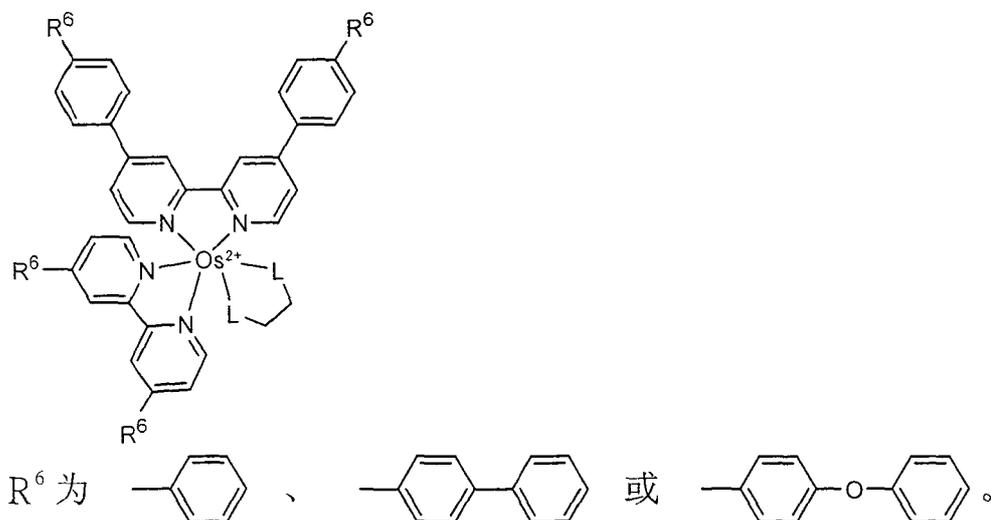


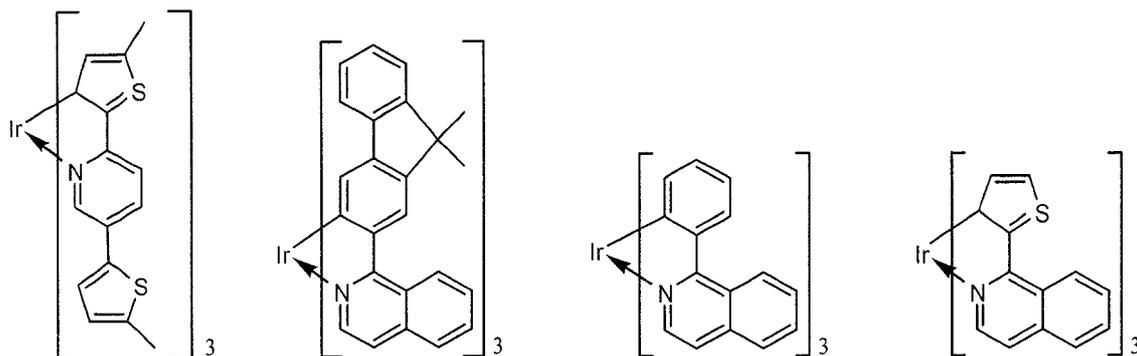
本发明的硅烷系统分子可与客发光体搭配而发红光、绿光或蓝光，可搭配的客发光体例如具有化学式(III)



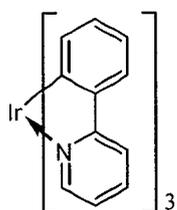
其中 M 为原子量大于 40 的金属；r 为至少为 1 的整数；s 为至少为 0 的整数；R⁵ 为 H 或任何取代基如 C₁-C₂₀ 烷基、C₂-C₂₀ 烯基(alkenyl)、C₂-C₂₀ 炔基(alkynyl)、C₁-C₂₀ 杂烷基、C₃-C₄₀ 芳香基、C₃-C₄₀ 杂芳香基 X 为辅助配体；A 为芳香环或杂芳香环；B 为芳香环。

可用与本发明的硅烷系统分子搭配而发红光的客发光体的具体例子如下。

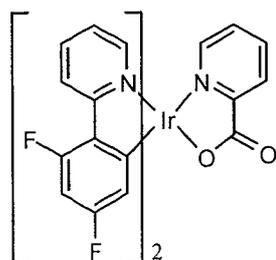




可用与本发明的硅烷系统分子搭配而发绿光的客发光体的具体例子如下。



可用与本发明的硅烷系统分子搭配而发红光的客发光体的具体例子如下。

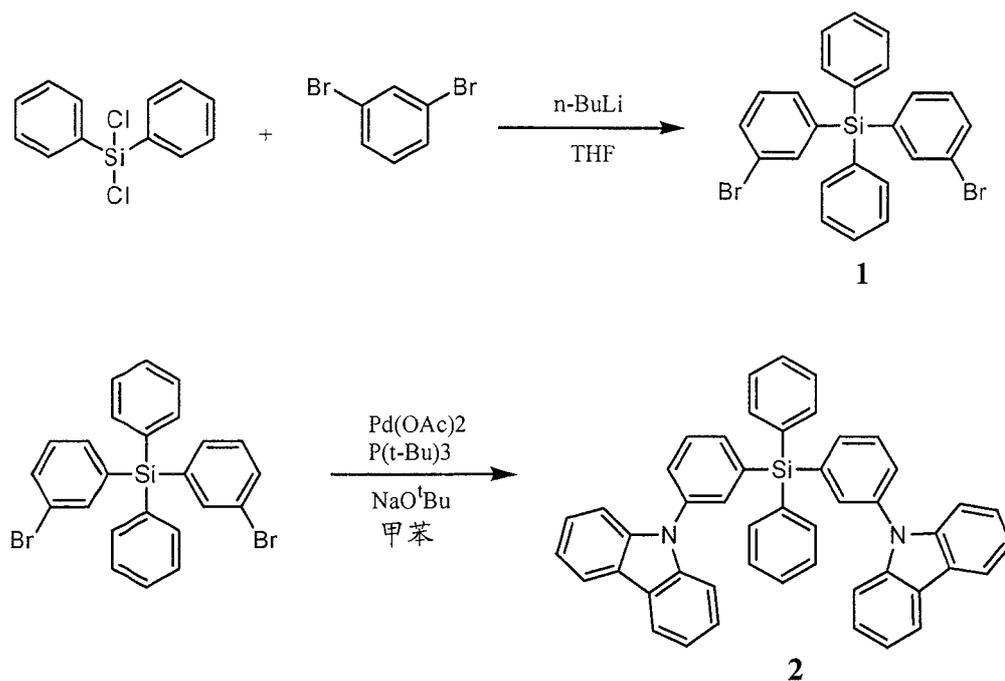


以下藉由实施例以更进一步说明本发明的方法、特征及优点，但并非用来限制本发明的范围，本发明的范围应以所附的权利要求为准。

实施例

合成化合物(II)

合成途径如下。



化合物 1 的制备方法：

将 4.65g(19.7 mmole)的 1,3-二溴苯(Dibromobenzene)、150 ml 的四氢呋喃(tetrahydrofuran)与 8 ml 的 n-丁基锂(n-Butyllithium)在 -78°C 下置入 250 ml 的圆底瓶中，接下来在氮气下加入 2g(7.9mmole)的二氯二苯基硅烷(dichlorodiphenylsilane)且搅拌的，待反应完成，再加入 200 ml 的二氯甲烷(dichloromethane)与 200 ml 的水，使有机层分离且藉由浓缩方式取出，再藉由硅胶(冲提液：乙酸乙酯与正己烷溶剂)管柱层析法(column chromatography)得到双(3-溴苯基)-二苯基硅烷[Bis(3-bromo-phenyl)-diphenyl silane](化合物 1)。

化合物 2 的制备方法：

将 0.94g(5.6mmole)的咔唑(carbazole)、0.59g(6.1mmole)的 t-丁醇钠(Sodium t-butoxide)、0.12g(0.6mmole)的三-t-丁基磷(Tri-t-butylphosphine)、0.034g(0.15mmole)的乙酸钯(Palladium acetate)与 100 ml 的甲苯，置入 250 ml 的圆底瓶中，接下来在氮气下加入 1.26g(2.5mmole)的化合物 1 且搅拌的，在溶剂回流的反应温度下待反应完成，再加入 200 ml 的二氯甲烷(dichloromethane)与 200 ml 的水，使有机层分离且藉由浓缩方式取出，再藉由硅胶(冲提液：乙酸乙酯与正己烷溶剂)管柱层析法(column chromatography)得到化合物 2。

以化合物(II)为磷光主发光体制备 OLED 组件

请参见图 2, 将 ITO 玻璃(20)经过前处理, 在经过前处理的 ITO 玻璃(20)上蒸镀厚度为 60~80nm 的空穴注入层(22), 再于空穴注入层(22)上蒸镀一层厚度为 20~40nm 的空穴传输层(24)。接着, 蒸镀一层厚度为 20~40nm 的化合物(II)发光层(26), 并同时掺杂磷光客发光体。继续在发光层(26)上蒸镀一层厚度为 10~25nm 的空穴阻隔层(28), 再于空穴阻隔层(28)上蒸镀一层厚度为 30~50nm 的电子传输层(30), 最后在电子传输层(30)上蒸镀阴极(32)。结果如图 3 曲线 B 所示, 在组件放光效率方面可达 7.3 cd/A, 在半衰期方面, 如图 4 曲线 B 所示, 起始亮度为 1000 nits(每平方公尺的烛光), 其衰退 20% 约为 166 小时。

比较例

组件制备程序和材质大致如实施例, 不同处在于磷光主发光体的材质为 CBP。详细的制备方法如下所述。将 ITO 玻璃经过前处理, 在经过前处理的 ITO 玻璃(20)上蒸镀厚度为 60~80nm 的空穴注入层(22), 再于空穴注入层(22)上蒸镀一层厚度为 20~40nm 的空穴传输层(24)。接着, 蒸镀一层厚度为 20~40nm 的 CBP 发光层, 并同时蒸镀掺杂的磷光客发光体。继续在 CBP 发光层上蒸镀一层厚度为 10~25nm 的空穴阻隔层, 再于空穴阻隔层上蒸镀一层厚度为 30~50nm 的电子传输层, 最后在电子传输层上蒸镀阴极。结果如图 3 曲线 A 所示, 在组件放光效率方面可达 5.5 cd/A, 在半衰期方面, 如图 4 曲线 A 所示, 起始亮度为 1000 nits(每平方公尺的烛光), 其衰退 30% 约为 162 小时。

图 3 和图 4 的结果显示, 将磷光主发光材料层改为本发明硅烷系统分子的化合物(II), 本发明的实施例的磷光组件的放光效率和半生期均较比较实施例(传统的发光材料)为佳。

虽然本发明已以较佳实施例揭露如上, 然其并非用以限制本发明, 任何熟习此技术者, 在不脱离本发明的精神和范围内, 当可做更动与润饰, 因此本发明的保护范围当以所附的权利要求所界定者为准。

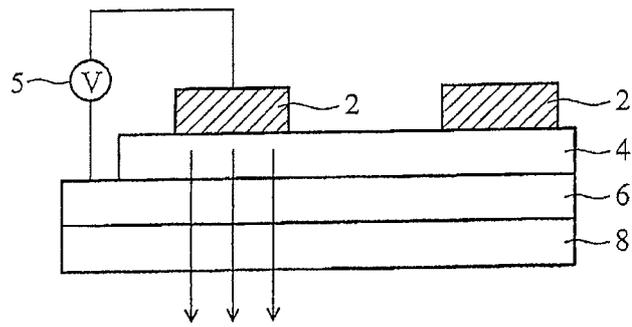


图 1

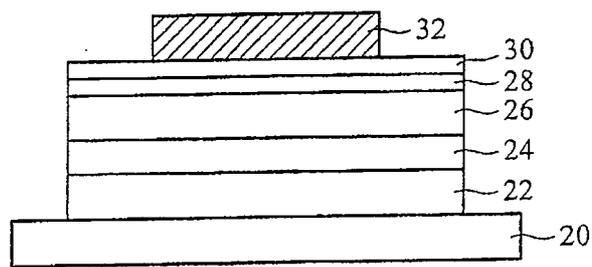


图 2

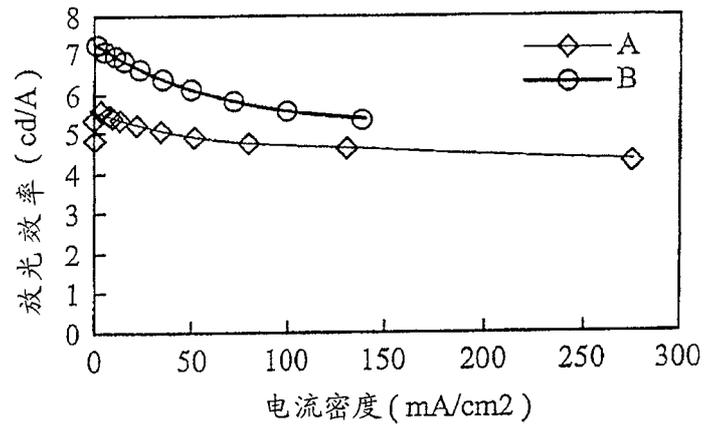


图 3

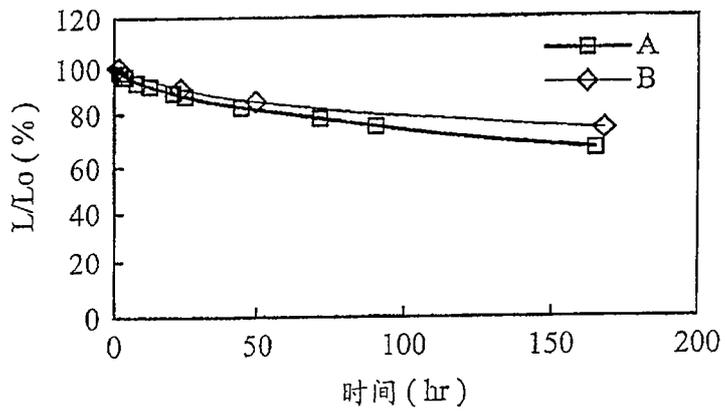


图 4