

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510113365.6

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008年1月2日

[11] 授权公告号 CN 100358971C

[22] 申请日 2005.10.11

[21] 申请号 200510113365.6

[73] 专利权人 友达光电股份有限公司

地址 台湾新竹市

[72] 发明人 杨淳惠

[56] 参考文献

US20030116788A1 2003.6.26

CN1454448A 2003.11.5

US2002/0182441A1 2002.12.5

US2003/0072964A1 2003.4.17

CN1531541A 2004.9.22

CN1449640A 2003.10.15

CN1624070A 2005.6.8

审查员 贺芳

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 封新琴 巫肖南

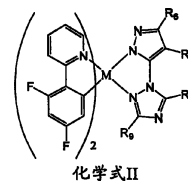
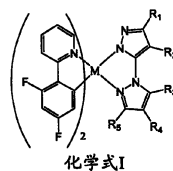
权利要求书3页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称

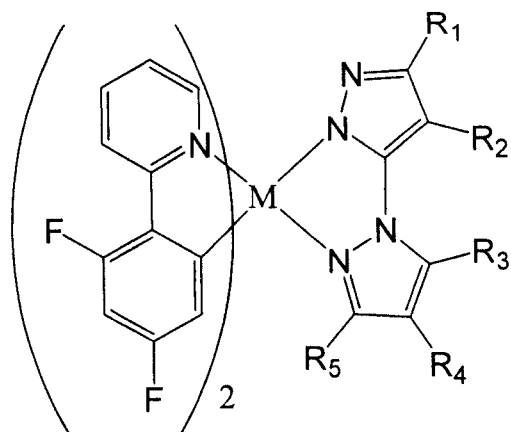
有机发光材料及有机发光器件

[57] 摘要

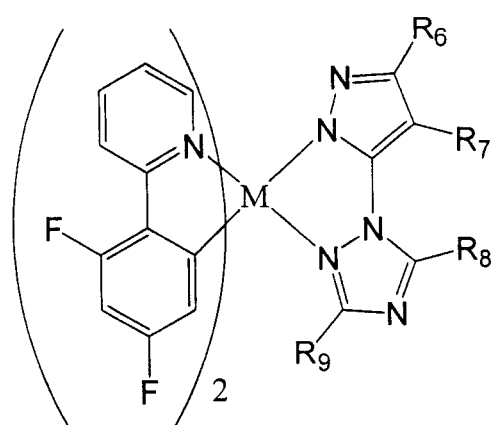
一种有机发光器件，该器件包含阳极、阴极以及位于阴极和阳极间的发光层，发光层掺杂一种有机发光材料，该有机发光材料具有化学式 I 或化学式 II 的结构：见右式，其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 选自氢原子、氟原子、三氟化碳基、二氧化氨基、碳数为 1 到 6 的烷基和芳基，M 为过渡金属原子。



1. 一种有机发光材料，该有机发光材料具有化学式I或化学式II的结构：



化学式I



化学式II

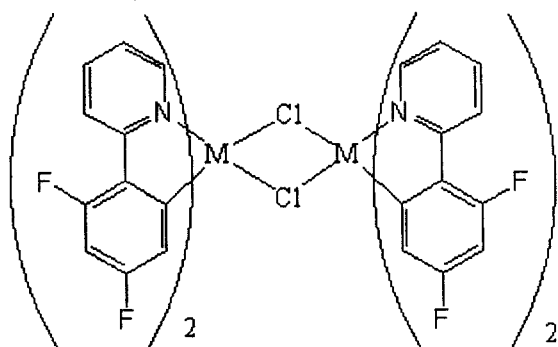
其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 选自氢原子、氟原子、三氟化碳基、二氧化氮基、碳数为1到6的烷基和芳基，M为过渡金属原子。

2. 如权利要求1所述的有机发光材料，其中所述过渡金属原子为铱、钕、铈、钇或铂。

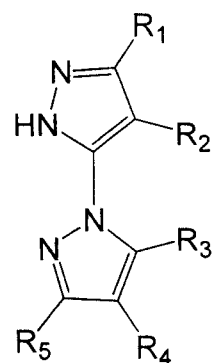
3. 如权利要求1所述的有机发光材料，其中所述过渡金属原子为铱。

4. 如权利要求1所述的有机发光材料，其中该有机发光材料所发射的磷光的波长范围为450纳米到550纳米。

5. 一种有机发光材料的制造方法，所述有机发光材料由化学式III的化合物、化学式IV的化合物与碱性化合物在溶剂中反应生成，



化学式III



化学式IV

其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 和 R_5 选自氢原子、氟原子、三氟化碳基、二氧化氮基、碳数为1到6的烷基和芳基，M为过渡金属原子。

6. 如权利要求5所述的有机发光材料的制造方法，其中所述过渡金属

原子为铟、钕、铈、钡、铕或铂。

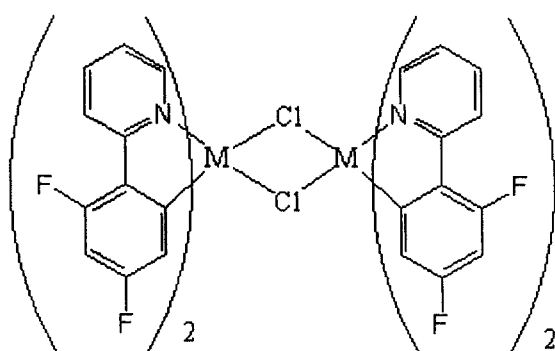
7.如权利要求5所述的有机发光材料的制备方法,其中所述过渡金属原子为铟。

8.如权利要求5所述的有机发光材料的制备方法,其中所述碱性化合物为乙醇钠、氢氧化钾或氢氧化钠。

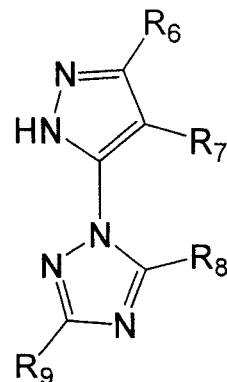
9.如权利要求5所述的有机发光材料的制备方法,其中所述溶剂为乙二醇乙醚。

10.如权利要求5所述的有机发光材料的制备方法,其中所述反应在加热回流下进行。

11.一种有机发光材料的制备方法,所述有机发光材料由化学式III的化合物、化学式V的化合物与碱性化合物在溶剂中反应生成,



化学式III



化学式V

其中, R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 选自氢原子、氟原子、三氟甲基、二氧化氮基、碳数为1到6的烷基和芳基, M 为过渡金属原子。

12.如权利要求11所述的有机发光材料的制备方法,其中所述过渡金属原子为铟、钕、铈、钡、铕或铂。

13.如权利要求11所述的有机发光材料的制备方法,其中所述过渡金属原子为铟。

14.如权利要求11所述的有机发光材料的制备方法,其中所述碱性化合物为乙醇钠、氢氧化钾或氢氧化钠。

15.如权利要求11所述的有机发光材料的制备方法,其中所述溶剂为乙二醇乙醚。

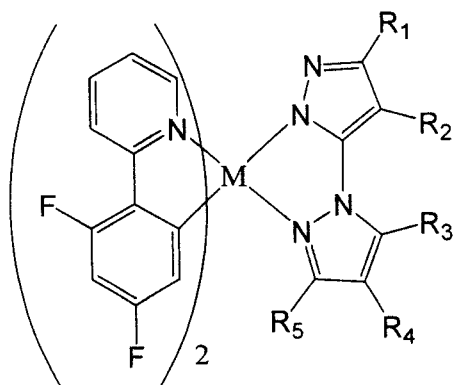
16.如权利要求11所述的有机发光材料的制备方法,其中所述反应在加热回流下进行。

17.一种有机发光器件,该器件包含:

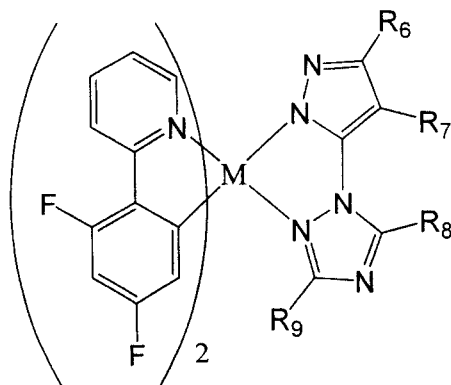
阳极；

阴极；以及

位于阴极和阳极之间的发光层，该发光层包含有机发光材料，所述有机发光材料具有化学式I或化学式II的结构：



化学式I



化学式II

其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 选自氢原子、氟原子、三氟甲基、二氧化氨基、碳数为1到6的烷基和芳基，M为过渡金属原子。

18. 如权利要求17所述的有机发光器件，其中所述过渡金属原子为铱、钕、铈、钡、钕或铂。

19. 如权利要求17所述的有机发光器件，其中所述过渡金属原子为铱。

20. 如权利要求17所述的有机发光器件，其中所述有机发光材料在所述发光层中的掺杂浓度为5%到20%。

21. 如权利要求17所述的有机发光器件，该有机发光器件的发光波长范围为450纳米到550纳米。

22. 如权利要求17所述的有机发光器件，其中该有机发光器件还包含空穴注入层、空穴传输层、电子传输层，以阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极的顺序排列。

23. 如权利要求22所述的有机发光器件，其中该有机发光器件的发光效率为4 cd/A到10 cd/A。

有机发光材料及有机发光器件

技术领域

本发明涉及一种发光材料及发光器件，特别是一种新的有机发光材料及有机发光器件。

背景技术

在1996年，日本Pioneer第一款 256×64 像素绿光显示器为全球首度将有机发光二极管(Organic Light Emitting Diode, OLED)应用于平面显示器上，自此以后，有机发光显示器的商品化开始呈现跨跃式的进展。因为有机发光显示器具有轻薄、高亮度、省电、视角宽广、自发光、反应时间快、制程简单及成本低这些优点，使得有机发光显示器在应用上有极大的潜力，故可望继液晶显示器后，成为新一代平面显示器及照明光源。

目前，有机发光显示器的发展，主要是朝向全彩化的平面显示器迈进。虽然，目前全彩化显示器所需的红、蓝、绿三原色有机发光材料皆已成功地开发出来了，但是其品质和效能却尚未达到令人满意的地步。在市场上，仍需要品质更好及效能更佳的有机发光材料，特别是有关于蓝光及红光的有机发光材料。另外，在照明光源常用的白光有机发光二极管上，也急需性能更优异的红、蓝、绿三原色有机发光材料。

现有有机发光二极管的发光层所掺杂的过渡金属络合物的配位基多为六六环、六五环或其它数目更大的共轭环。因为配位基的共轭环较大，所以其发光波长较长且可调变的发光区域有限，其发光区域主要为红光。

发明内容

因此本发明的目的之一就是提供一种有机发光材料，该有机发光材料是以五五杂环作为过渡金属的配位基，因为其共轭环较现有有机发光材料的共轭环小，故其发光波长较短。另外，该有机发光材料的可调变的发光区域广，可通过改变五五杂环上的配位基调变其发光的颜色。

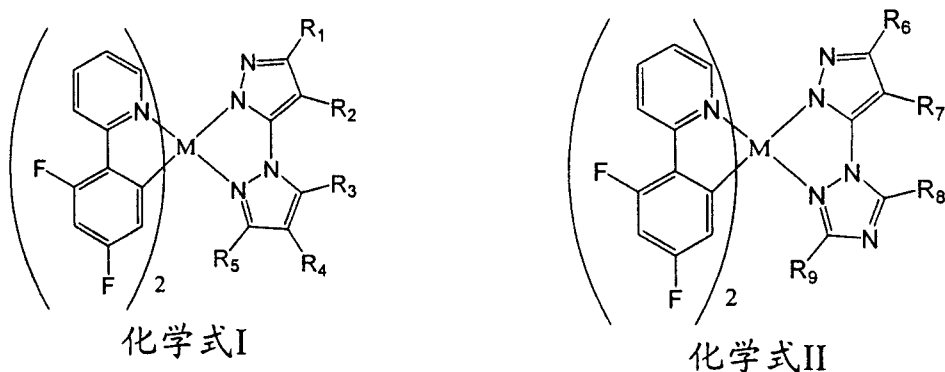
因此本发明的另一目的是提供一种有机发光材料，该有机发光材料可

提供全彩化显示器或白光有机发光二极管所需的红、蓝、绿三原色，并且其发光品质佳且效率高。

本发明的另一目的是提供一种有机发光材料的制造方法，应用该方法合成具五五杂环配位基的过渡金属络合物，具有相当高的产率。

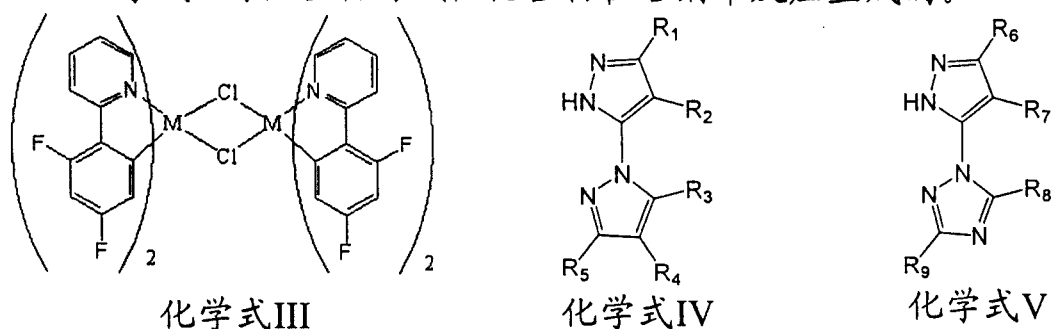
本发明的另一目的是提供一种有机发光器件，该有机发光器件发光效率高，约为 4 cd/A 到 10 cd/A。

根据本发明的上述目的，提出一种有机发光材料，该有机发光材料具有化学式I或化学式II的结构：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 选自氢原子、氟原子、三氟化碳基、二氧化氮基、碳数为 1 到 6 的烷基和芳基。M 为过渡金属原子。该过渡金属原子为铟、钪、铈、钇、铪或铂。

根据本发明的上述目的，提出一种有机发光材料的制造方法，其中化学式I的有机发光材料是由化学式III的化合物、化学式IV的化合物与碱性化合物在溶剂中反应生成的。化学式II的有机发光材料是由化学式III的化合物、化学式V的化合物与碱性化合物在溶剂中反应生成的。



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 选自氢原子、氟原子、三氟化碳基、二氧化氮基、碳数为 1 到 6 的烷基和芳基，M 为过渡金属原子。该过渡金属原子为铟、钪、铈、钇、铪或铂。

根据本发明的上述目的，提出一种有机发光器件，该有机发光器件主

要包含阳极、阴极以及位于阳极和阴极之间的发光层。在所述有机发光器件的发光层中掺杂有化学式I或化学式II的有机发光材料。化学式I或化学式II的有机发光材料在发光层中的掺杂浓度约为5%到20%。

综上所述，本发明提供一种方法合成具五五杂环配位基的过渡金属络合物，以此过渡金属络合物作为掺杂在有机发光器件发光层中的有机发光材料，其发光波长可调变的区域广且发光效率高。

附图说明

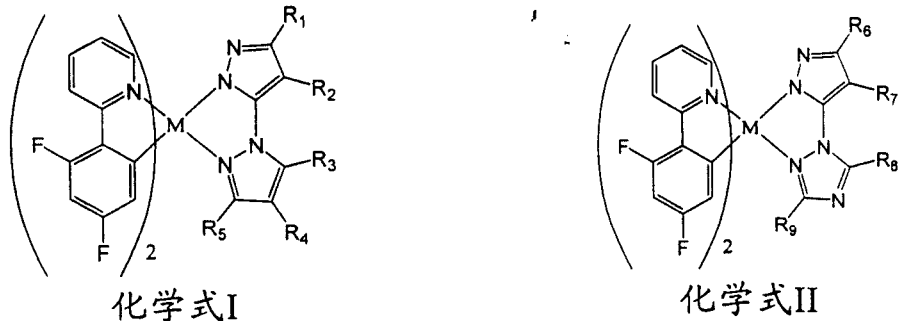
为了使本发明的上述和其它目的、特征、优点和实施例能更加明显易懂，详细说明附图如下：

图1示出了依照本发明优选实施例的有机发光器件的发光效率图。

具体实施方式

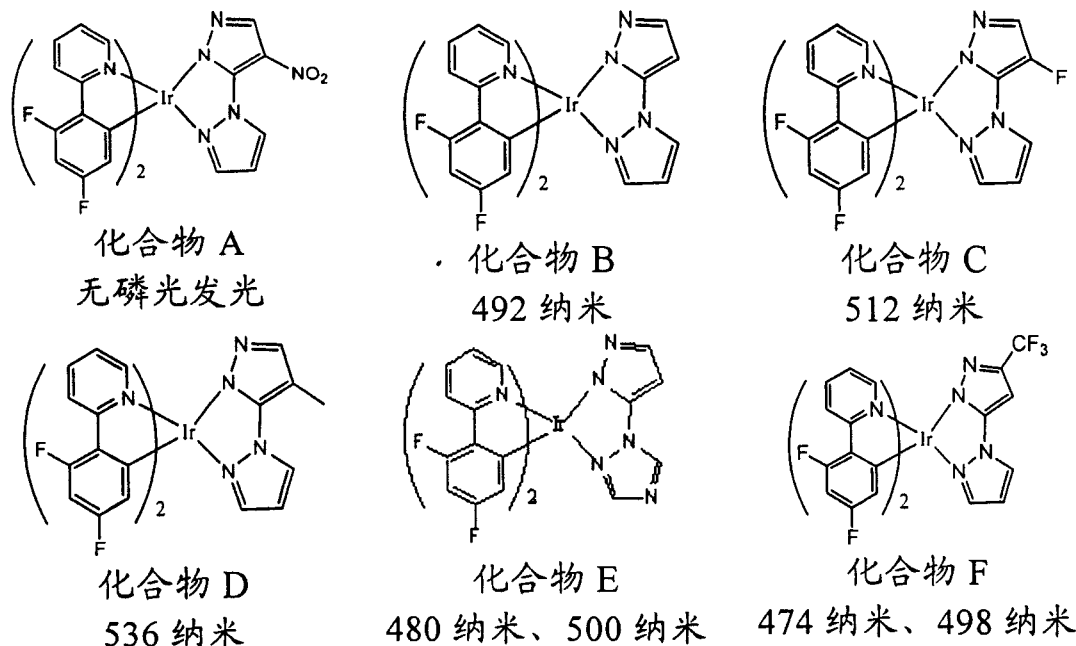
有机发光材料

有机发光材料具有化学式I或化学式II的结构：



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 选自氢原子、氟原子、三氟化碳基、二氧化氮基、碳数为1到6的烷基和芳基，M为过渡金属原子。在优选的实施例中，过渡金属原子为铈、钕、铈、钇、铕或钆。在更优选的实施例中，过渡金属原子为铈。

以下将列举化合物A、化合物B、化合物C、化合物D、化合物E和化合物F，作为本发明优选实施例中的有机发光材料，说明本发明的想法和概念。化合物A、化合物B、化合物C、化合物D、化合物E和化合物F的结构如下：



在上述化合物中，化合物 A、化合物 B、化合物 C、化合物 D 和化合物 F 具有化学式I的结构，化合物 E 具有化学式II的结构。这些化合物中，除了化合物 A 无磷光之外，其它化合物的磷光发光范围约为 450 纳米到 550 纳米。

发光波长由短波长到长波长依序为化合物 F、化合物 E、化合物 B、化合物 C 和化合物 D。在这些化合物中，化合物 F 和化合物 E 皆有两个主要发光波长，故其所涵盖的发光波长范围较宽。化合物 B 的发光波长为 492 纳米，可作为蓝色发光层材料。化合物 C 的发光波长为 512 纳米，可作为绿色发光层材料。化合物 D 的发光波长为 536 纳米，可作为黄色发光材料，并且其波峰的半高宽甚宽，非常适合作为白光有机发光器件的基本色调。

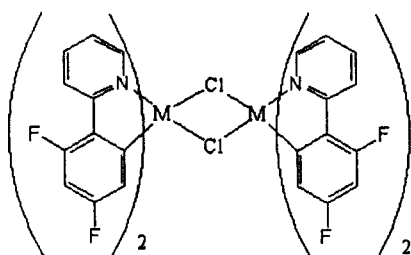
有机发光材料的制造方法

化学式I的有机发光材料是由化学式III的化合物、化学式IV的化合物与碱性化合物在溶剂中反应生成的。

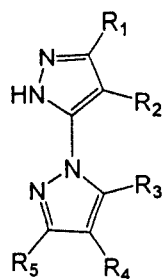
化学式II的有机发光材料是由化学式III的化合物、化学式V的化合物与碱性化合物在溶剂中反应生成。

上述反应在加热回流下进行。反应中所使用的碱性化合物为乙醇钠、氢氧化钾或氢氧化钠。溶剂为乙二醇乙醚(ethoxyethanol)。

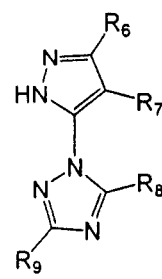
化学式III、化学式IV、化学式V的结构如下所示：



化学式III



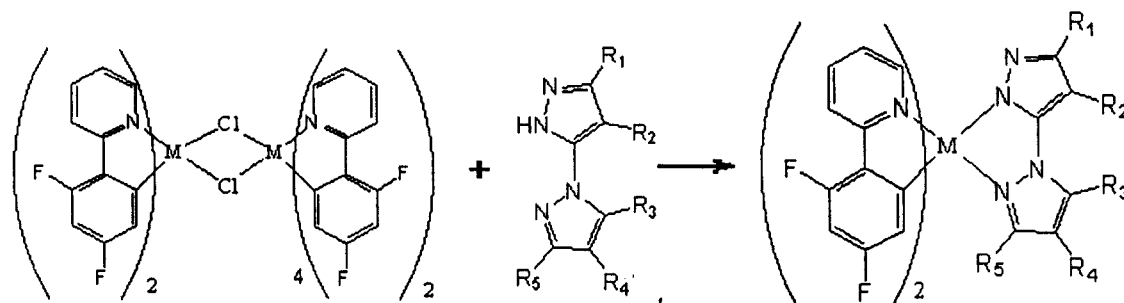
化学式IV



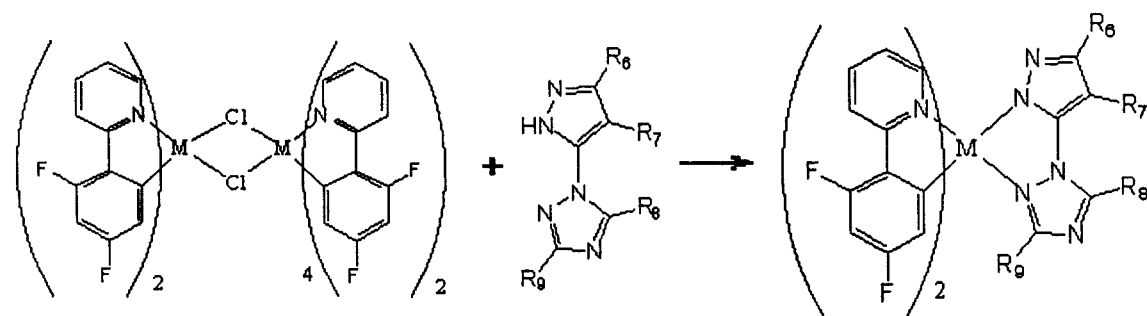
化学式V

在化学式IV和V中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 选自氢原子、氟原子、三氟化碳基、二氧化氮基、碳数为1到6的烷基和芳基，M为过渡金属原子。在优选的实施例中，过渡金属原子为铈、钕、铈、钇、钪或钼。在更优选的实施例中，过渡金属原子为铈。

化学式I的有机发光材料的合成反应方程式为：

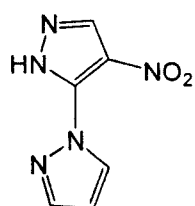


化学式II的有机发光材料的合成反应方程式为：

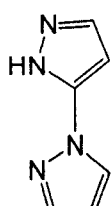


以下将列举化合物A'、化合物B'、化合物C'、化合物D'和化合物F'作为本发明优选实施例中的化学式IV的化合物，化合物E'作为本发明优选实施例中的化学式V的化合物。

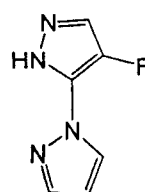
化合物A'、化合物B'、化合物C'、化合物D'、化合物E'和化合物F'的结构如下：



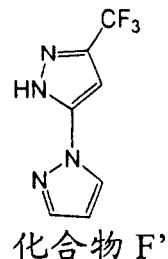
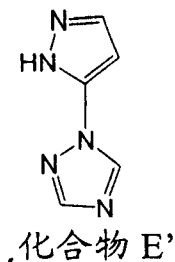
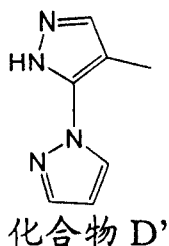
化合物A'



化合物B'



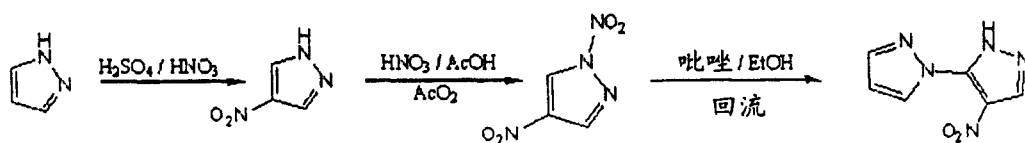
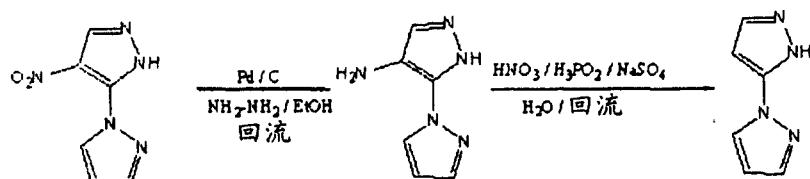
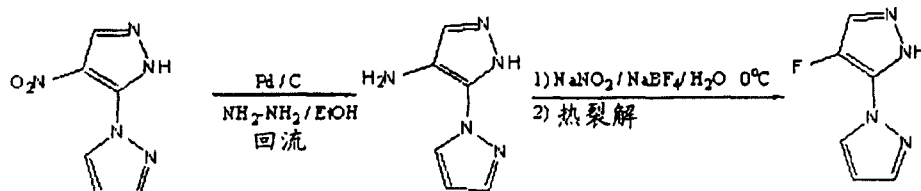
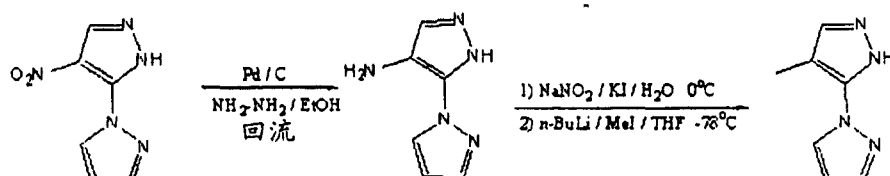
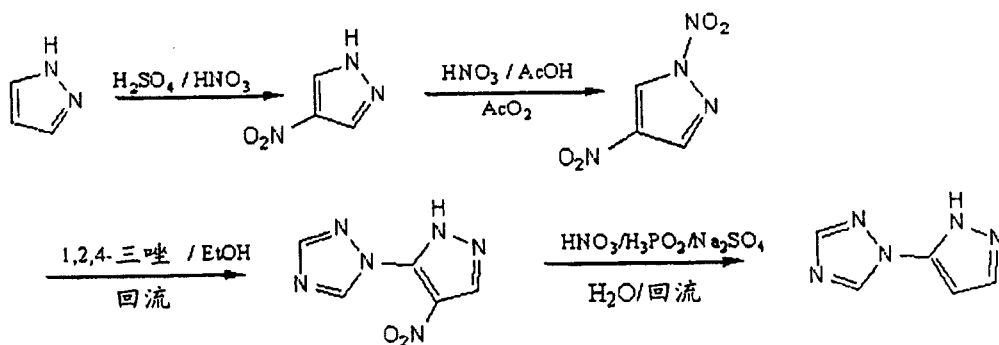
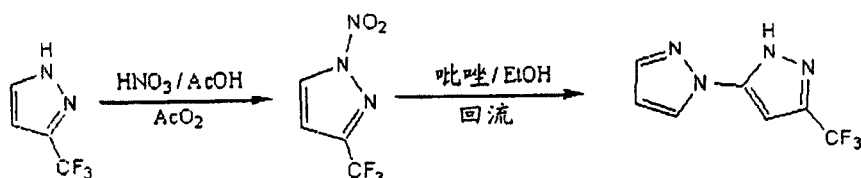
化合物C'



在实施例中，化学式I的有机发光材料是由1当量化学式IV的化合物(化合物A'、化合物B'、化合物C'、化合物D'和化合物F')与0.5当量化学式III的化合物及2当量乙醇钠，在乙二醇乙醚中加热回流16小时后，以去离子水与二氯甲烷萃取数次后抽干，再用二氯甲烷/己烷重结晶后，可得化学式I的有机发光材料(化合物A、化合物B、化合物C、化合物D和化合物F)，得到的产率约为50%。

在实施例中，化学式II的有机发光材料是由1当量化学式V的化合物E'与0.5当量化学式III的化合物及2当量乙醇钠，在乙二醇乙醚中加热回流16小时后，以去离子水与二氯甲烷萃取数次后抽干，再以二氯甲烷/己烷再结晶后，可得化学式I的有机发光材料化合物E，得到的产率约50%。

以下所列为之前所述的化合物A'、化合物B'、化合物C'、化合物D'、化合物E'和化合物F'的合成反应方程式。关于更详细的合成方法可参见C. L. Habraken, *J. Org. Chem.*, 38, 10, 1973, 1777 或 J. W. A. M. Janssen, and C. L. Habraken, *J. Org. Chem.*, 36, 21, 1971, 3081。

化合物 A'化合物 B'化合物 C'化合物 D'化合物 E'化合物 F'

有机发光器件

有机发光器件主要包含阳极、阴极以及位于阳极和阴极之间的发光层。此外，有机发光器件还可包含空穴注入层、空穴传输层、电子传输层。器件的内部结构按照阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极的顺序依序排列。在有机发光器件的发光层中掺杂有化学式I或化学式II的有机发光材料。化学式I或化学式II的有机发光材料的掺杂浓度约为5%到20%。有机发光器件的发光波长与之前所述的有机发光材料的磷光发光波长接近。此有机发光器件的发光波长范围约为450纳米到550纳米，发光效率约为4 cd/A到10 cd/A。

在优选实施例中，有机发光器件的内部结构按照阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极的顺序依序排列。上述阳极为氧化铟锡(indium tin oxide, ITO)，阴极为铝。此外，在有机发光器件的发光层中掺杂有化合物B的有机发光材料。测试不同掺杂浓度对器件发光特性的影响。图1为测试所得的结果。

在图1中，当化合物B在发光层中的掺杂浓度为12%时，发光效率最佳，发光效率为8 cd/A。过高或过低的掺杂浓度皆不利于器件的发光效率。另外，器件的发光波长会随着掺杂浓度的高低改变，因而影响最终人眼所见的色光颜色。掺杂浓度对CIE色度坐标的影响范围约为(0.16, 0.34)~(0.32, 0.51)。

由上述本发明优选实施例可知，应用本发明具有下列优点。

(1) 本发明的有机发光材料是以五五杂环作为过渡金属的配位基，因为其共轭环较现有有机发光材料的共轭环小，故其发光波长较短。

(2) 本发明的有机发光材料的可调变的发光区域广，可通过改变五五杂环上的配位基调变其发光的颜色。

(3) 本发明的有机发光材料可提供全彩化显示器或白光有机发光二极管所需的红、蓝、绿三原色，并且其发光品质佳且效率高。

(4) 应用本发明的有机发光材料所制作的有机发光器件，其发光效率高，发光效率约为4 cd/A到10 cd/A。

虽然本发明已以优选实施例披露如上，然其并非用以限定本发明，任何本领域的技术人员，在不脱离本发明的精神和范围内，应当可作各种更动与润饰，因此本发明的保护范围应以所附权利要求书所限定的为准。

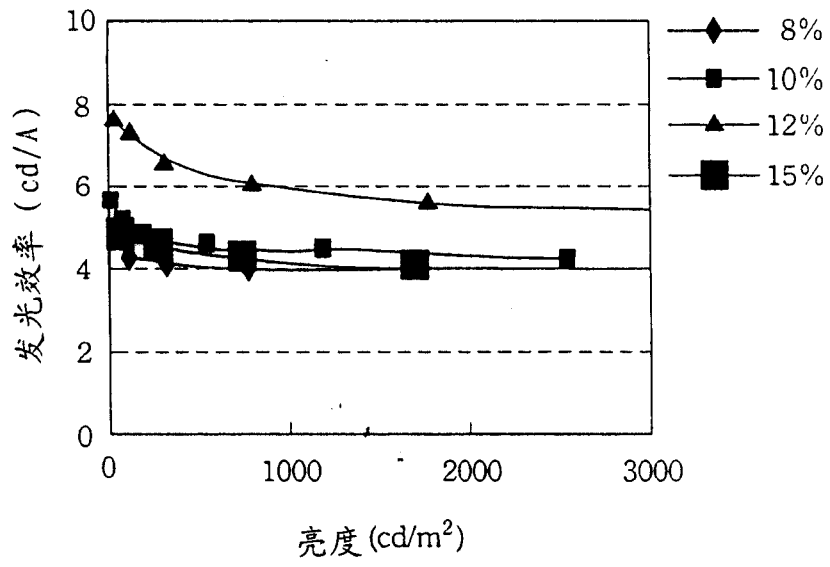


图 1