



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201125952 A1

(43) 公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：099129912

(22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 03 日

(51) Int. Cl. : **C09K11/06 (2006.01)** **H01L51/54 (2006.01)**

(30) 優先權：2009/09/10 日本 2009-209529

(71) 申請人：東芝股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA (JP)
日本

(72) 發明人：小野富男 ONO, TOMIO (JP)；榎本信太郎 ENOMOTO, SHINTARO (JP)；高須勳
TAKASU, ISAO (JP)；水野幸民 MIZUNO, YUKITAMI (JP)；內古閑修一
UCHIKOGA, SHUICHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：3 共 21 頁

(54) 名稱

有機發光二極體

ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE

(57) 摘要

根據一具體實例，有機發光二極體包括彼此分開配置之陽極及陰極，配置於該陽極與陰極之間且含有聚乙炔基(2,7-二氟吡啶)主體材料、發藍光之磷光材料、及電子傳輸材料的發光層，以及在陽極側與該發光層相鄰配置的聚乙炔基吡啶之電洞傳輸層。

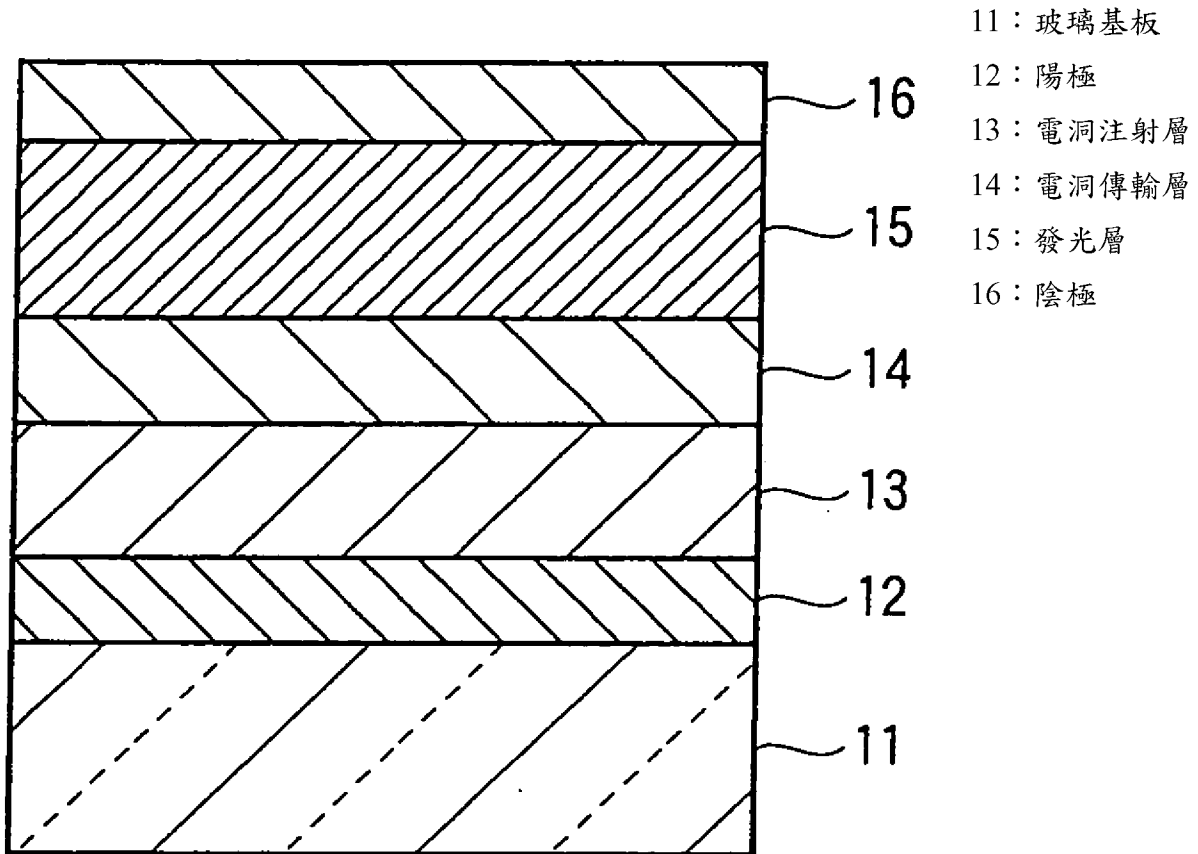


圖 1A

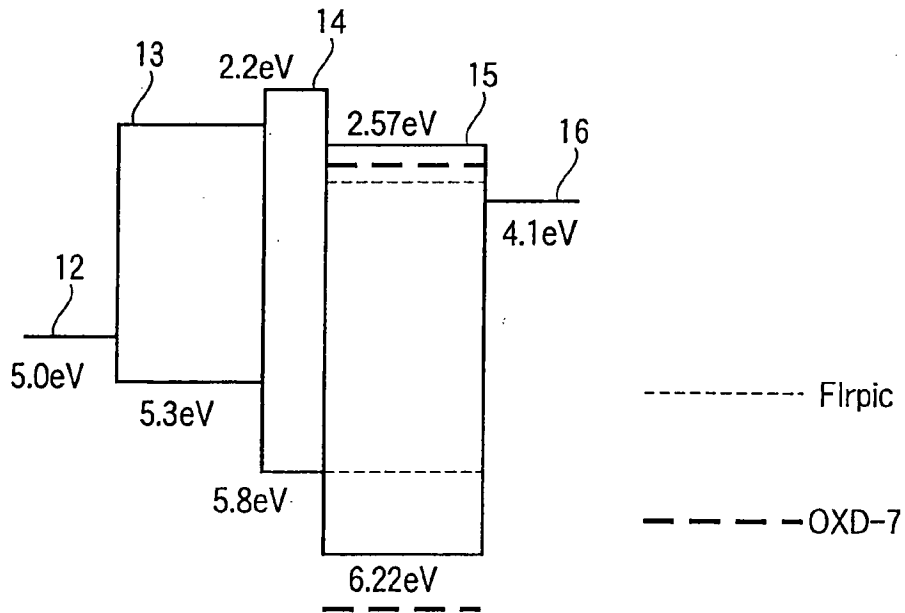


圖 1B



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201125952 A1

(43) 公開日：中華民國 100 (2011) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：099129912 (22) 申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 03 日
(51) Int. Cl. : C09K11/06 (2006.01) H01L51/54 (2006.01)
(30) 優先權：2009/09/10 日本 2009-209529
(71) 申請人：東芝股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA (JP)
日本
(72) 發明人：小野富男 ONO, TOMIO (JP)；榎本信太郎 ENOMOTO, SHINTARO (JP)；高須勳
TAKASU, ISAO (JP)；水野幸民 MIZUNO, YUKITAMI (JP)；內古閑修一
UCHIKOGA, SHUICHI (JP)
(74) 代理人：林志剛
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：2 項 圖式數：3 共 21 頁

(54) 名稱

有機發光二極體

ORGANIC LIGHT-EMITTING DIODE

(57) 摘要

根據一具體實例，有機發光二極體包括彼此分開配置之陽極及陰極，配置於該陽極與陰極之間且含有聚乙炔基(2,7-二氟吡啶)主體材料、發藍光之磷光材料、及電子傳輸材料的發光層，以及在陽極側與該發光層相鄰配置的聚乙炔基吡啶之電洞傳輸層。

六、發明說明：

相關申請案之相互參照

本申請案係以 2010 年 9 月 10 日申請之日本專利申請案第 2009-209529 號為基礎並主張其優先權，該案全文係以引用方式併入本文中。

【發明所屬之技術領域】

本文所述之具體實例大體關於有機發光二極體。

【先前技術】

近年來，有機發光二極體已因其在平面光源等方面之應用而引人注目。特別是，由於利用磷光之有機發光二極體展現出更高之發光效率，故已積極研究該等有機發光二極體。

製造此等有機發光二極體的方法有兩種：使用真空蒸發程序之方法及使用塗覆程序之方法。使用塗覆程序之方法使得能增加裝置面積且降低成本；但仍強烈期待改善其發光效率。

過去，例如 J. Appl. Phys., 102, 091101 (2007) 描述使用塗覆程序所製造之有機發光二極體的發光效率。例如，其揭示具有在玻璃基板上依序形成之 ITO 陽極，PEDOT:PSS 之電洞注射層，包含主體材料聚乙烯基吡啶 (PVK)、發藍光之磷光材料 Flpic 及電子傳輸材料 OXD-7 的發光層、及 CsF/Al 之陰極的結構之有機發光二

極體。該有機發光二極體致力於藉由在主體材料中使用具有較高三重態能量之 PVK 來獲得較高發光效率，為此可應用塗覆程序以侷限該發藍光之磷光材料 Flpic 的三重態受激態。然而，該有機發光二極體之效率仍未符合需求。

【發明內容】

大體而言，根據一具體實例，提出包括下列之有機發光二極體：彼此分開配置之陽極及陰極；配置於該陽極與陰極之間且含有聚乙烯基（2,7-二氟咔唑）主體材料、發藍光之磷光材料、及電子傳輸材料的發光層；以及在陽極側與該發光層相鄰配置的聚乙烯基咔唑之電洞傳輸層。

根據另一具體實例，提出包括下列之有機發光二極體：彼此分開配置之陽極及陰極；配置於該陽極與陰極之間且含有聚乙烯基（2,7-二氟咔唑）主體材料、發藍光之磷光材料、及電子傳輸材料的發光層；以及在陽極側與該發光層相鄰配置的除聚乙烯基（2,7-二氟咔唑）以外之經氟化聚乙烯基咔唑之電洞傳輸層。

在考量應用三重態能量高於 PVK 之主體材料以提高使用塗覆程序所製造之有機發光二極體的發光效率方面，本發明人發現以聚乙烯基（2,7-二氟咔唑）（下文縮寫為 F-PVK）作為此種主體材料。

另一方面，F-PVK 具有深 HOMO 能階，因此電洞難以注射。為了提高該發光效率，具有介於發光層與陽極（或電洞注射層）之間的 HOMO 能階的電洞傳輸層較佳係

在陽極側插入與該發光層相鄰。此種電洞傳輸層係由聚乙炔基吡啶（PVK）或除聚乙炔基（2,7-二氟吡啶）以外之經氟化聚乙炔基吡啶形成。

由於例如 PVK 之 HOMO 能階介於 PEDOT:PSS（其常用於使用塗覆程序所製造之有機發光二極體的電洞注射層）與 F-PVK 的 HOMO 能階之間，故電洞可從 PEDOT:PSS 之電洞注射層通過 PVK 之電洞傳輸層注射入該發光層的主體材料 F-PVK。此外，由於 PVK 之 LUMO 能階比 F-PVK 淺，使得能防止電子通過該發光層之主體材料（F-PVK）卻不發光。此外，由於 PVK 之較高三重態能量緣故，可防止激子從發光層朝陽極傳輸。

又，在使用除聚乙炔基（2,7-二氟吡啶）以外之經氟化聚乙炔基吡啶替代 PVK 作為電洞傳輸層之實例中，可提供類似效果。

因此，該等具體實例之有機發光二極體可藉由塗覆程序製造，且能改善發光效率。

【實施方式】

以下茲參考圖式說明具體實例。

（第一具體實例）

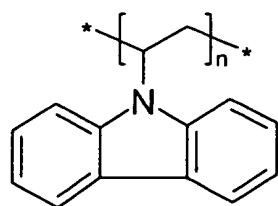
圖 1A 係根據第一具體實例之有機發光二極體的斷面圖，且圖 1B 係其能帶圖。

在玻璃基板 11 上形成 ITO 之陽極 12。將聚（伸乙基

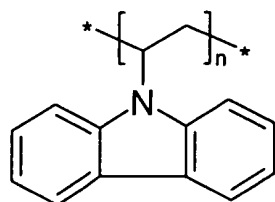
二氧噻吩)：聚(苯乙烯磺酸) [PEDOT:PSS] 之水溶液施加於陽極 12，且經乾燥以形成電洞注射層 13。將聚吡啶 [PVK] 於有機溶劑(諸如二甲苯)中之溶液施加於該電洞注射層 13，且經乾燥以形成電洞傳輸層 14。將藉由將 60 重量%作為主體材料之聚乙炔基(2,7-二氟吡啶) [F-PVK]、10 重量%作為發藍光之磷光材料之[銥(III)雙(4,6-二氟苯基)-吡啶-N,C2']吡啶甲酸鹽 [Flrpic]，其亦稱為客體材料或發光摻雜劑)、及 30 重量%作為電子傳輸材料之 1,3-雙[(4-第三丁苯基)-1,3,4-噁二唑伸苯基 [OXD-7] 溶解於諸如甲苯之有機溶劑所製備的溶液塗覆於電洞傳輸層 14 且經乾燥以形成發光層 15。在該發光層 15 上形成 CsF/Al 之陰極 16。

下列為形成電洞傳輸層 14 之電洞傳輸材料 PVK、及包含在發光層 15 中之主體材料 F-PVK、發藍光之磷光材料 Flrpic、及電子傳輸材料 OXD-7 的化學式。

電洞傳輸材料：聚乙炔基吡啶 [PVK]

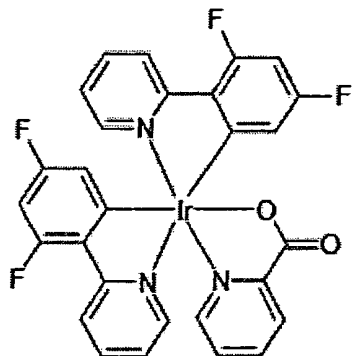


主體材料：聚乙炔基(2,7-二氟吡啶) [F-PVK]

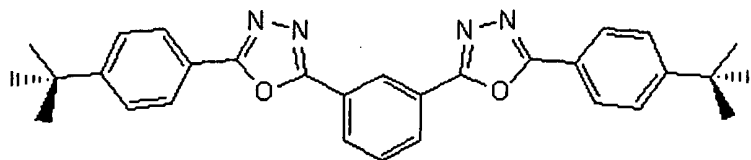


發藍光之磷光材料：[銥(III)雙(4,6-二氟苯基)-

吡啶-N,C2']吡啶甲酸鹽 [Flrpic]



電子傳輸材料：1,3-雙[(4-第三丁苯基)-1,3,4-噁二唑伸苯基] [OXD-7]



當施加電壓時，電洞從陽極 12 通過電洞注射層 13 及電洞傳輸層 14 注射入發光層 15 的主體材料 F-PVK，且電子從陰極 16 注射入發光層 15 之主體材料 F-PVK，電洞與電子於發光層 15 重組而形成激子。然後該等激子能量轉移至客體材料 Flrpic，因而發出藍光。或者，電洞與電子在客體材料 Flrpic 上直接重組形成激子，因而發出藍光。

如圖 1B 所示，發光層 15 之主體材料 [F-PVK] 的能帶隙比電洞傳輸層 14 [PVK] 之能帶隙寬。已確認 F-PVK 之三重態能量高於 PVK 之三重態能量。因此，使用 F-PVK 作為發光層 15 之主體材料能有效侷限客體材料 Flrpic 之三重態受激態，此有利於提供更高發光效率。

此外，電洞傳輸層 14 之 PVK 的 HOMO 能階 (5.8 eV) 介於常用於使用塗覆程序所製造之有機發光二極體的電

洞注射層之 PEDOT : PSS 的 HOMO 能階 (5.3 eV) 與發光層 15 之主體材料 F-PVK 的 HOMO 能階 (6.22 eV) 之間，因此電洞可有效率地從電洞注射層 13 [PEDOT : PSS] 通過電洞傳輸層 14 [PVK] 注射入發光層 15 之主體材料 [F-PVK] 。

此外，由於電洞傳輸層 14 [PVK] 之 LUMO 能階 (2.2 eV) 比發光層之主體材料 [F-PVK] 之 LUMO 能階 (2.57 eV) 淺，故可防止電子通過發光層 15 之主體材料 [F-PVK] 卻不發光。此外，由於電洞傳輸層 14 之 PVK 具有較高三重態能階，亦可避免該等激子從發光層 15 朝陰極 12 傳輸。特別是，本發明人已確認，當在發光層 15 中混合 Flrpic 與 OXD-7 時，電子與電洞之重組主要發生在發光層 15 的陰極側。因此，該具體實例之電洞傳輸層 14 使得能阻斷在發光層 15 陰極側上形成的激子傳輸之結構有利於提供較高發光效率。

如上述，第一具體實例之有機發光二極體可藉由使用塗覆程序製造，且能改善發光效率。

(第二具體實例)

圖 2 係根據第二具體實例之有機發光二極體的斷面圖。該具體實例中對應於第一具體實例之有機發光二極體構件係以相同參考數字表示，且省略其解釋。

在第二具體實例之有機發光二極體中，使用除 F-PVK 以外之經氟化聚乙烯基咪唑的電洞傳輸層 14' 代替第一具

體實例中之 PVK 電洞傳輸層 14。

參考圖 3，低分子量經氟化咪唑之性質如下述。應注意藉由聚合具有圖 3 所表示之經氟化咪唑所製備的經氟化聚乙烯基咪唑亦展現出該低分子量經氟化咪唑的相似傾向。該圖之水平軸 ΔHOMO (eV) 表示該經氟化咪唑相對於未經取代咪唑之 HOMO 能階深度。該圖之垂直軸 Δ (HOMO-LUMO) 表示經氟化咪唑與未經取代咪唑相較之能帶隙 (HOMO-LUMO)。

如上述，用於電洞傳輸層之電洞傳輸材料需要具備以下三種性質。

(1) 爲了促進電子注射，該電洞傳輸材料之 HOMO 能階較佳係介於注射層 13 [PEDOT:PSS] 的 HOMO 能階與發光層 15 之主體材料 [F-PVK] 的 HOMO 能階之間。

(2) 爲了防止電子通過發光層 15 之主體材料 [F-PVK]，該電洞傳輸材料的 LUMO 能階較佳係比主體材料 [F-PVK] 之 LUMO 能階淺。

(3) 爲了防止激子從發光層 15 朝陽極 12 傳輸，該電洞傳輸材料較佳係具有較高三重態能量。通常，該較高三重態能量相應於較寬能帶隙。

由於圖 3 中所示之 Δ (HOMO-LUMO) 小於 0 的經氟化咪唑對於上述需求 (3) 不利，故其並不適宜。反之，圖 3 中 Δ (HOMO-LUMO) 大於 0 之經氟化咪唑 E1-E3 (不包括 2,7-二氟咪唑) 符合上述需求 (1) 至 (3)，故爲適用者。該等經氟化咪唑爲 [E1]4,5-二氟咪唑，[E2]1-氟

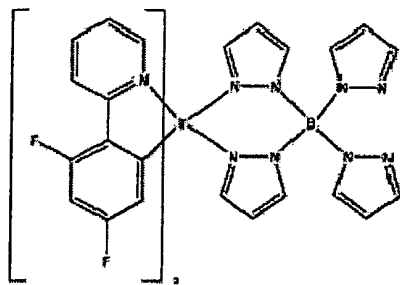
咪唑及[E3]4-氟咪唑。

如上述，相應之經氟化聚乙烯基咪唑亦表示如圖 3 所示之相似傾向。因此，用作電洞傳輸材料的較佳經氟化聚乙烯基咪唑包括聚乙烯基（4,5-二氟咪唑）、聚乙烯基（1-氟咪唑）、及聚乙烯基（4-氟咪唑）。使用此種符合上述需求（1）至（3）之經氟化聚乙烯基咪唑的有機發光二極體可藉由使用塗覆程序製造，且能改善發光效率。

（其他具體實例）

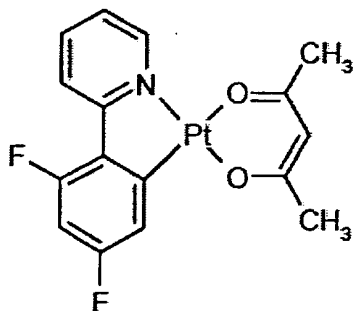
在上述具體實例中，已描述使用 Flrpic 作為發藍光之磷光材料之實例，但本發明不侷限於此。亦可使用下列化學式所表示者作為該發藍光之磷光材料。

雙（2,4-二氟苯基吡啶並）四（1-吡唑基）硼酸銦 III

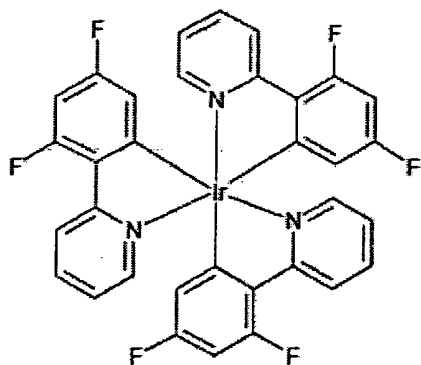


[2（4,6-二氟苯基）吡啶-N,C2]-（乙醯丙酮）鉑（III

）

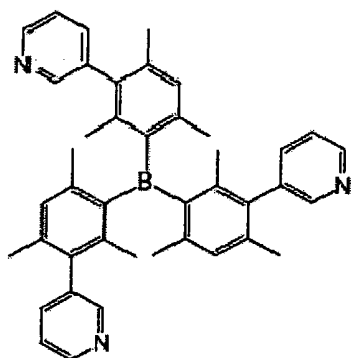


三 (2- (2,4-二氟苯基) 吡啶) 銻 (III)

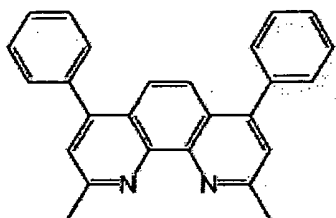


在上述具體實例中，已描述使用 OXD-7 作為電子傳輸材料之實例，但本發明不侷限於此。亦可使用下列化學式所表示者作為該電子傳輸材料。

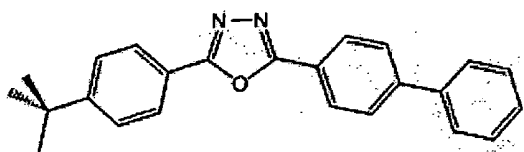
三 (2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基) 硼烷



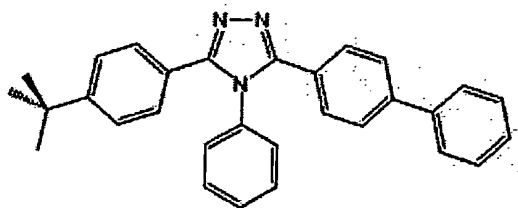
2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-啡啉



2- (4-聯苯基) -5- (4-第三丁苯基) -1,3,4-噁二唑

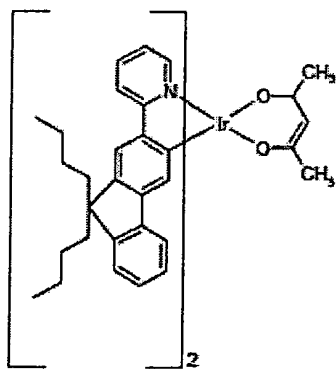


3- (4-聯苯基) -4-苯基-5-第三丁苯基-1,2,4-三唑



在上述具體實例中，已描述發光層僅含 Flrpic 作為客體材料且發藍光之實例，但本發明不侷限於此。例如，可形成發白光之發光層，其包含 60 重量%之 F-PVK 作為主體材料，30 重量%之 OXD-7 作為電子傳輸材料、10 重量%之 Flrpic 作為發藍光之磷光材料，及 0.2 重量%具有以下化學式之雙(2-(9,9-二己基芴基)-1-吡啶)(乙醯丙酮)銱(III)作為發黃光之磷光材料。

發黃光之磷光材料：雙(2-(9,9-二己基芴基)-1-吡啶)(乙醯丙酮)銱(III)



雖然已描述特定具體實例，但該等具體實例僅以實例方式呈現，並非用以限制本發明範圍。實際上，本文所描述之新穎方法與系統可以各種其他形式具體化；此外，在不違背本發明精神的情況下，可對本文所述之方法及系統進行各種省略、替換及改變。附錄之申請專利範圍及其等效物係用以涵蓋此等在本發明範圍內的修改形式。

【圖式簡單說明】

圖 1A 係根據第一具體實例之有機發光二極體的斷面圖，且圖 1B 係其能帶圖；

圖 2 係根據第二具體實例之有機發光二極體的斷面圖；及

圖 3 係顯示低分子量經氟化吡啶之性質的圖。

【主要元件符號說明】

11：玻璃基板

12：陽極

13：電洞注射層

14/14'：電洞傳輸層

15：發光層

16：陰極

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：099129912

※申請日：099年09月03日

※IPC分類：C09K 11/06

一、發明名稱：(中文/英文)

H01L 51/54

有機發光二極體

Organic light-emitting diode

二、中文發明摘要：

根據一具體實例，有機發光二極體包括彼此分開配置之陽極及陰極，配置於該陽極與陰極之間且含有聚乙烯基(2,7-二氟咔唑)主體材料、發藍光之磷光材料、及電子傳輸材料的發光層，以及在陽極側與該發光層相鄰配置的聚乙烯基咔唑之電洞傳輸層。

三、英文發明摘要：

According to one embodiment, an organic light-emitting diode includes an anode and a cathode arranged apart from each other, an emission layer, arranged between the anode and cathode, containing a host material of polyvinyl(2,7-difluorocarbazole), a blue-emitting phosphorescent material, and an electron transport material, and a hole transport layer of polyvinylcarbazole arranged adjacent to the emission layer on an anode side.

七、申請專利範圍：

1. 一種有機發光二極體，其包含：

陽極及陰極，其係彼此分開配置；

發光層，其配置在該陽極與陰極之間，含有聚乙烯基（2,7-二氟咔唑）主體材料、發藍光之磷光材料、及電子傳輸材料；以及

聚乙烯基咔唑之電洞傳輸層，其係配置在陽極側與該發光層相鄰。

2. 一種有機發光二極體，其包含：

陽極及陰極，其係彼此分開配置；

發光層，其配置在該陽極與陰極之間，含有聚乙烯基（2,7-二氟咔唑）主體材料、發藍光之磷光材料、及電子傳輸材料；以及

除了聚乙烯基（2,7-二氟咔唑）以外之經氟化聚乙烯基咔唑的電洞傳輸層，其係配置在陽極側與該發光層相鄰。

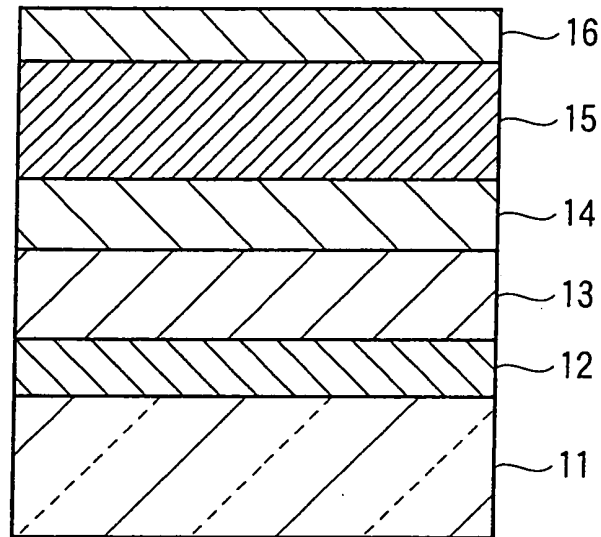


圖 1A

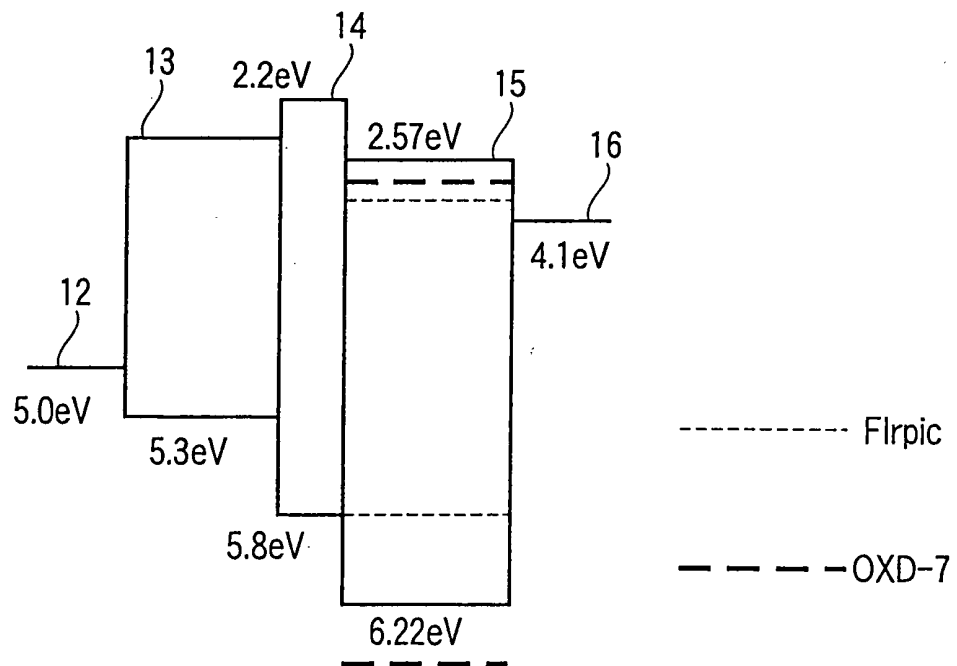


圖 1B

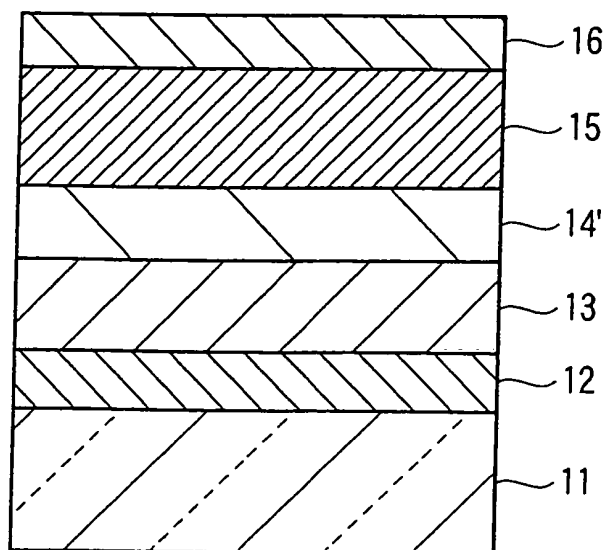


圖2

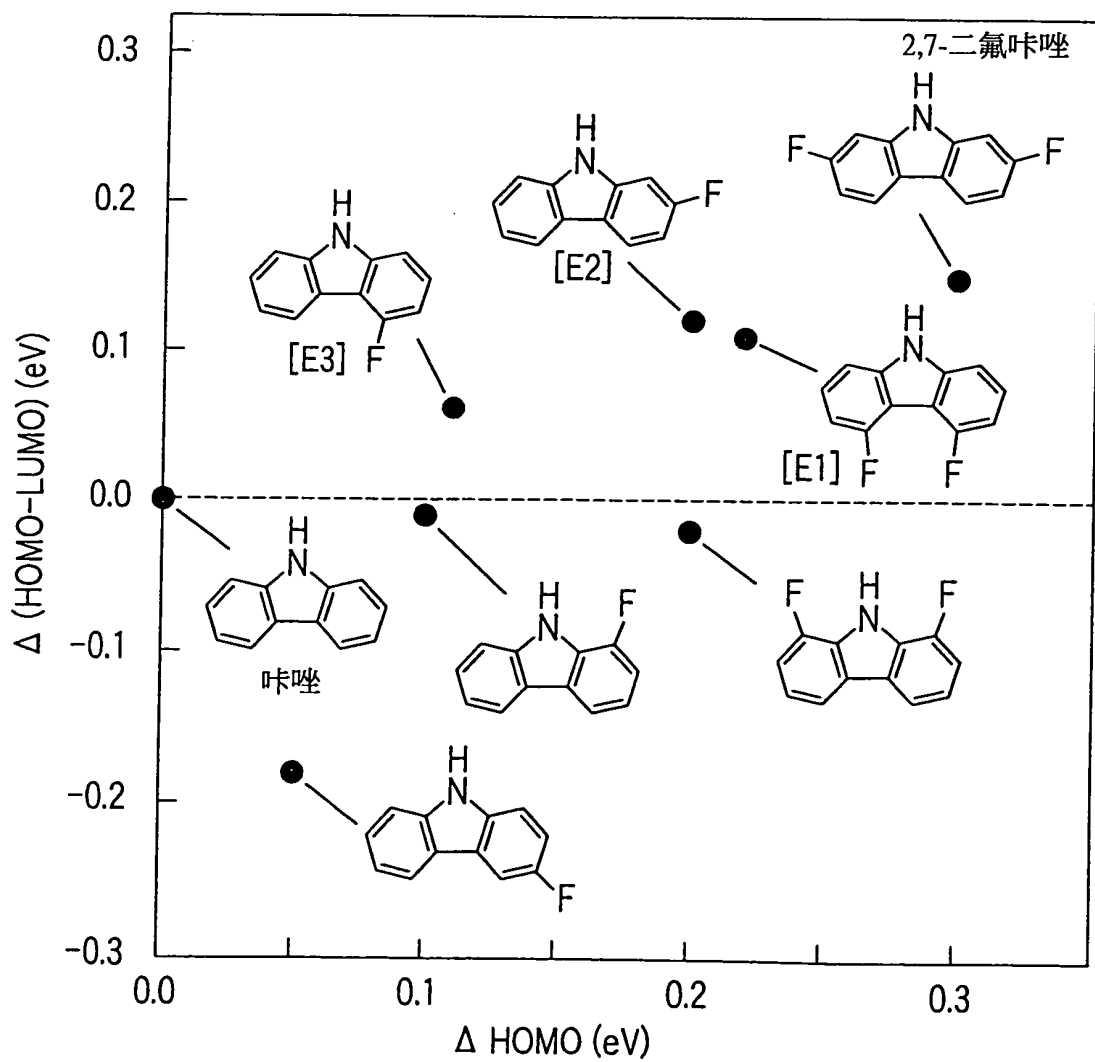


圖3

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

11：玻璃基板

12：陽極

13：電洞注射層

14：電洞傳輸層

15：發光層

16：陰極

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無