

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07F 7/02

C09K 11/06

H05B 33/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410057867.7

[43] 公开日 2005 年 3 月 30 日

[11] 公开号 CN 1600787A

[22] 申请日 2004.8.20

[21] 申请号 200410057867.7

[30] 优先权

[32] 2003. 9.22 [33] KR [31] 65538/2003

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道水原市

[72] 发明人 李锡宗 金荣国 黄哲焕

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 赵苏林

权利要求书 18 页 说明书 22 页 附图 7 页

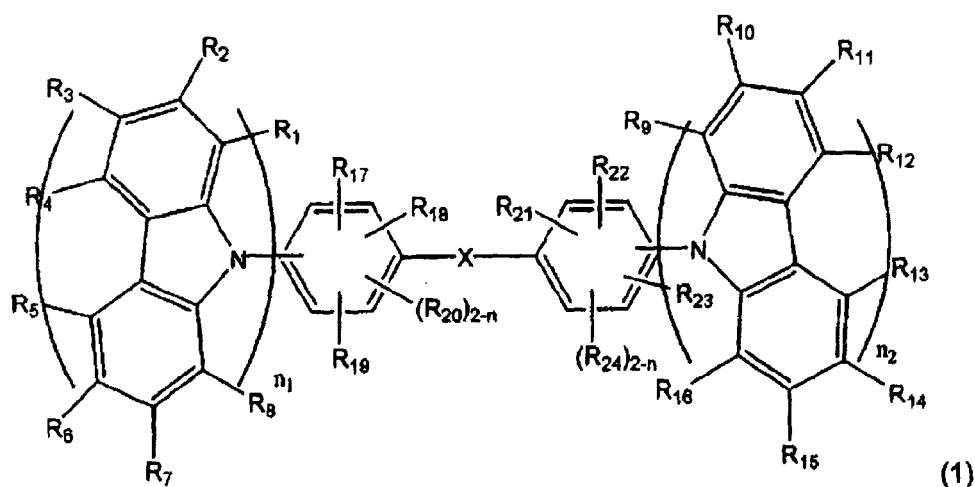
[54] 发明名称 4, 4'-双(咔唑-9-基)-联苯
基硅氧烷化合物和采用这种化合物的
有机场致发光器件

[57] 摘要

4, 4'-双(咔唑-9-基)-联苯(CBP)基硅氧烷化合物和采用 CBP 基硅化合物的有机场致发光器件, 具有优良的发射蓝光特性和空穴迁移能力。可以采用 CBP 基硅化合物作为发射蓝光的材料, 或作为发射红、绿、蓝、或白光的各种磷光体或荧光体掺杂剂的基质材料。因此, 使用 CBP 基硅化合物的有机场致发光器件, 具有高效率、高亮度、长寿命、和低能耗等优良特性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 化学式 1 表示的化合物:



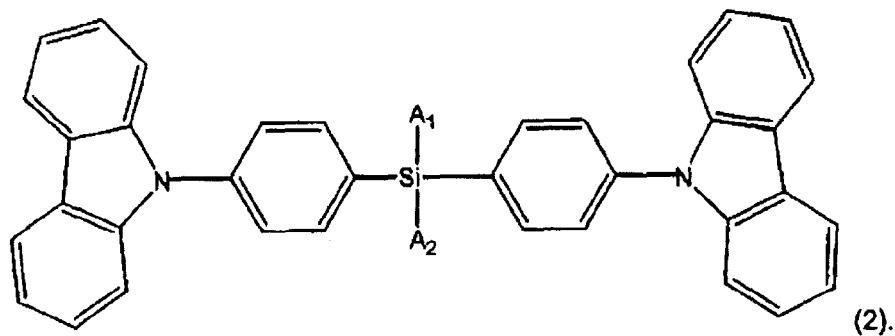
5 式中, n_1 和 n_2 分别是 1 或 2,

X 是 $-\text{Si}(A_1)(A_2)-$ 或 Se , 和

A_1 、 A_2 、 R_1 、和 R_{24} 分别是氢原子、 C_1-C_{30} 取代或未取代的烷基、 C_1-C_{30} 取代或未取代的酰基、 C_1-C_{30} 取代或未取代的烷氧羰基、 C_1-C_{30} 取代或未取代的烷氧基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的链烯基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的炔基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的烷基羰基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳烷基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳烷氧基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的杂芳基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的杂芳氧基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳氧基、 C_4-C_{30} 取代或未取代的环烷基、 $-\text{N}(R)(R')$ (条件是 R 和 R' 分别是氢、 C_1-C_{30} 烷基、 C_6-C_{30} 芳基、或 C_2-C_{30} 杂芳基)、氰基、羟基、或羧基, 和 R_1-R_{24} 中至少二个相邻基可以连接形成环。

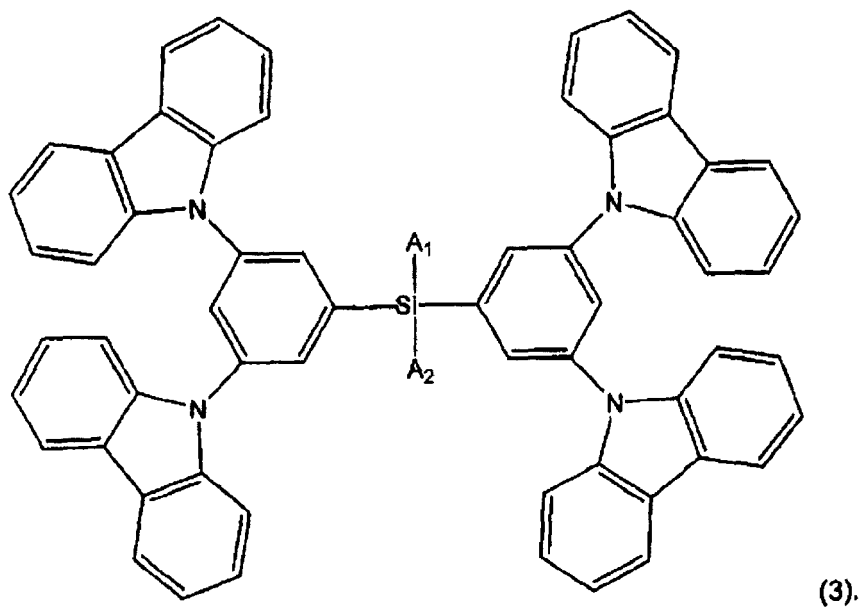
2. 权利要求 1 的化合物, 其中 n_1 和 n_2 是 1。

3. 权利要求 2 的化合物, 其中化合物还可以用化学式 2 表示:

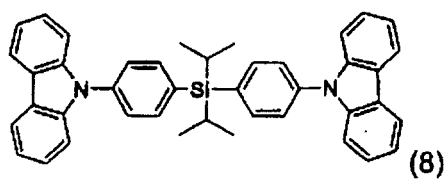
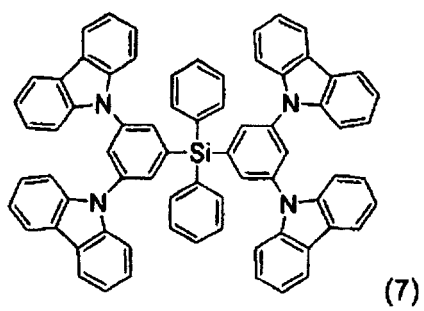
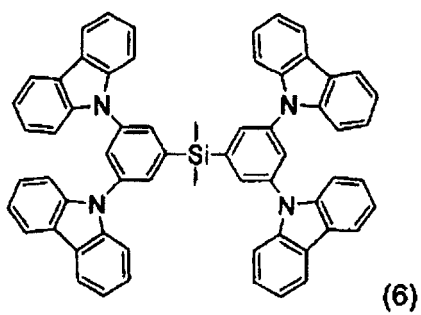
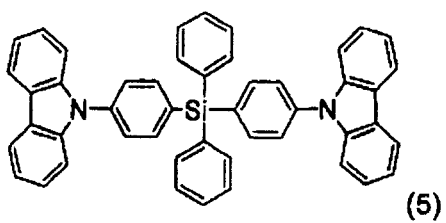
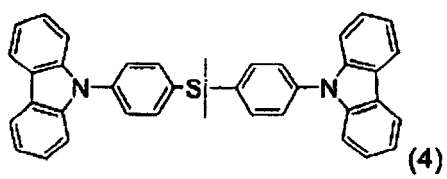


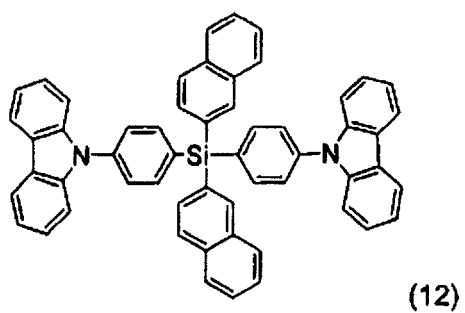
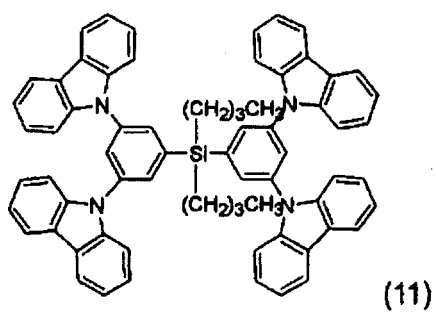
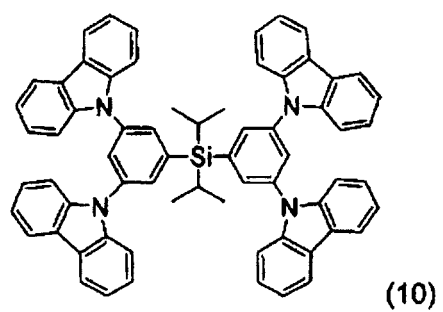
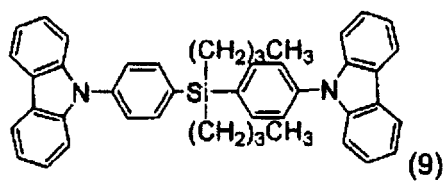
4. 权利要求 1 的化合物, 其中 n_1 和 n_2 是 2。

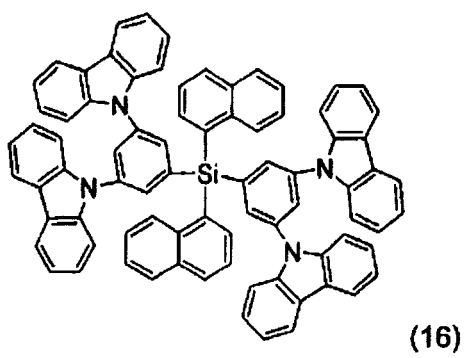
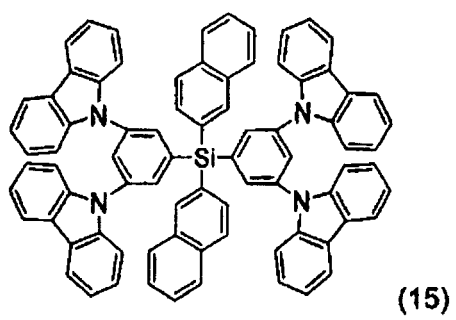
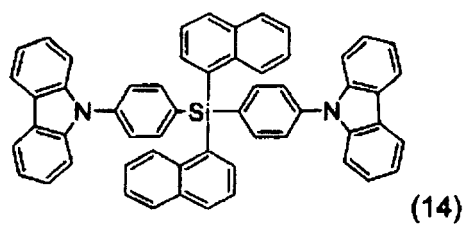
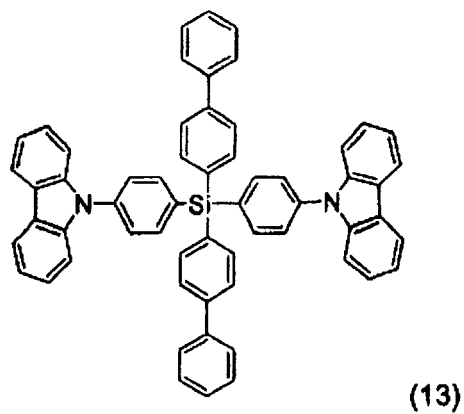
5. 权利要求 4 的化合物, 其中化合物还可以用化学式 3 表示:

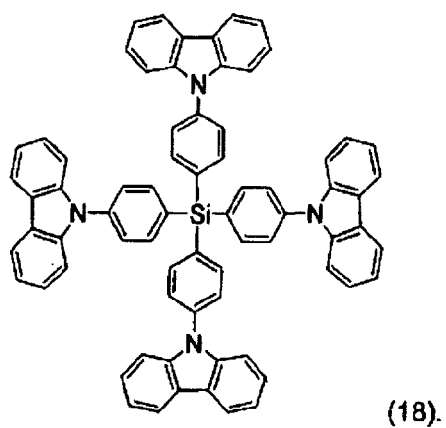
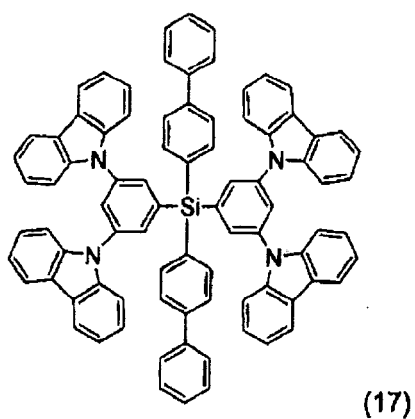


6. 权利要求 1 的化合物, 该化合物选自化学式 4—18 表示的化合物:)

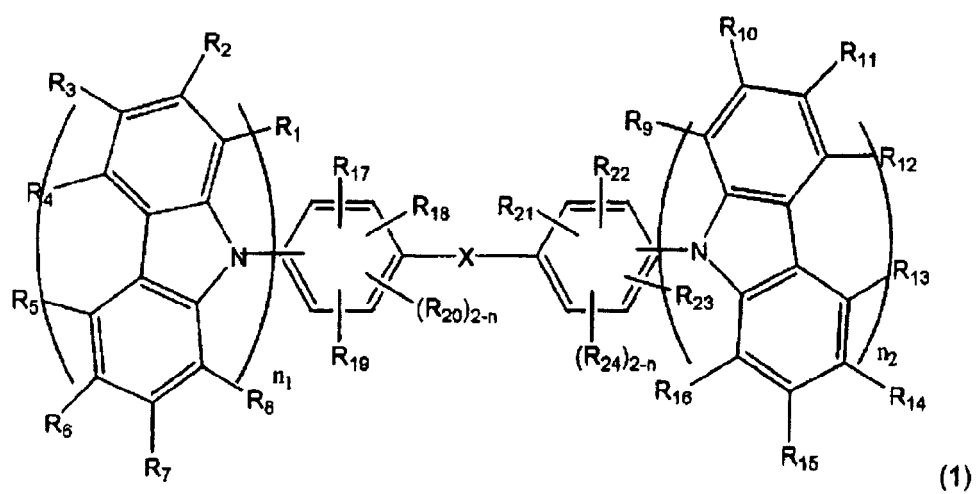








7. 有机场致发光器件, 其中包括在电极对之间的有机膜, 其中有机膜包括化学式 1 表示的化合物:



式中, n_1 和 n_2 分别是 1 或 2,

X 是 $-\text{Si}(\text{A}_1)(\text{A}_2)-$ 或 Se , 和

- A_1 、 A_2 、 R_1 、和 R_{24} 分别是氢原子、 C_1-C_{30} 取代或未取代的烷基、 C_1-C_{30} 取代或未取代的酰基、 C_1-C_{30} 取代或未取代的烷氧羰基、 C_1-C_{30} 取代或未取代的烷氧基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的链烯基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的炔基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的烷基羰基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳烷基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳烷氧基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的杂芳基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的杂芳氧基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳氧基、 C_4-C_{30} 取代或未取代的环烷基、 $-\text{N}(\text{R})(\text{R}')$ (条件是 R 和 R' 分别是氢、 C_1-C_{30} 烷基、 C_6-C_{30} 芳基、或 C_2-C_{30} 杂芳基)、氰基、羟基、或羧基, 和 R_1-R_{24} 中至少二个相邻基可以连接形成环。

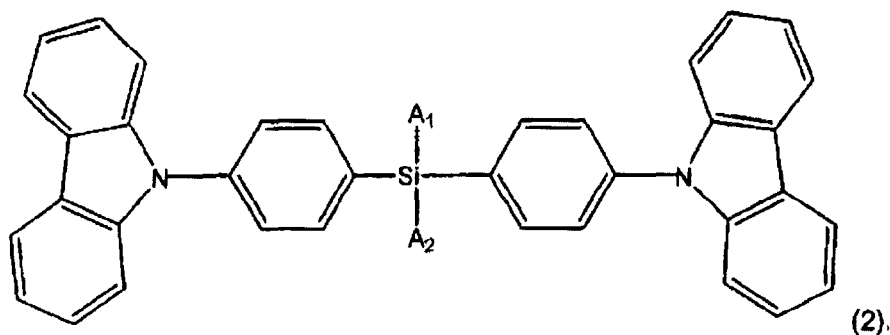
8. 权利要求 7 的有机场致发光器件, 其中有机膜是发光层。

9. 权利要求 8 的有机场致发光器件, 其中发光层包括可见光磷光体或荧光体掺杂剂。

10. 权利要求 7 的有机场致发光器件, 其中有机膜是空穴注入层或空穴迁移层。

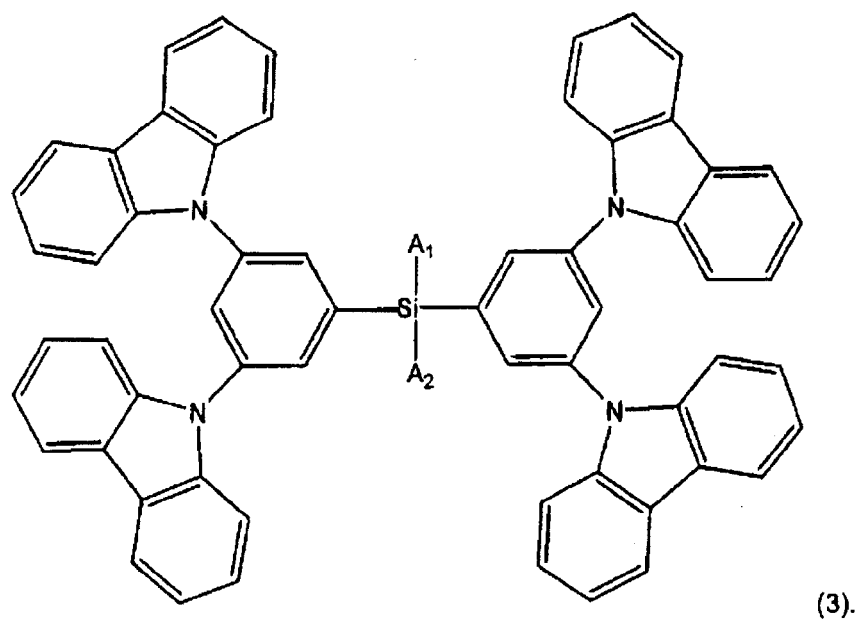
11. 权利要求 7 的有机场致发光器件, 其中化合物的 n_1 和 n_2 是 1。

12. 权利要求 11 的有机场致发光器件, 其中化合物还可以用化学式 2 表示:

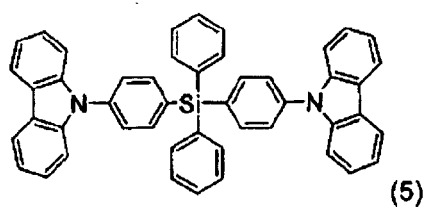
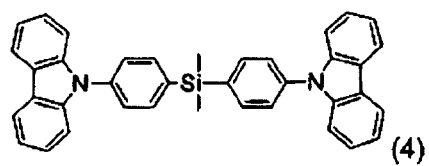


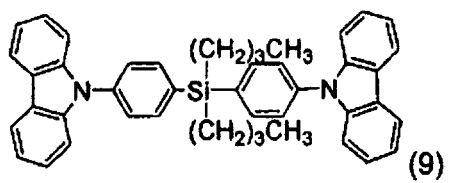
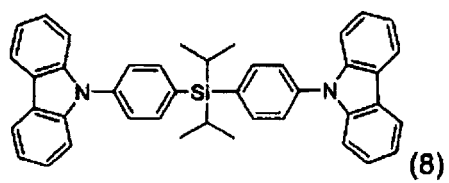
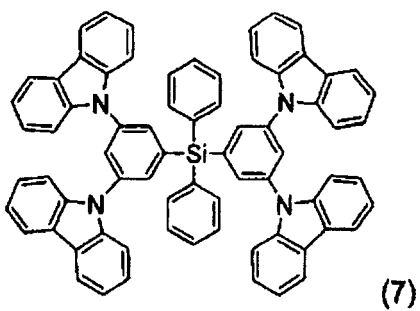
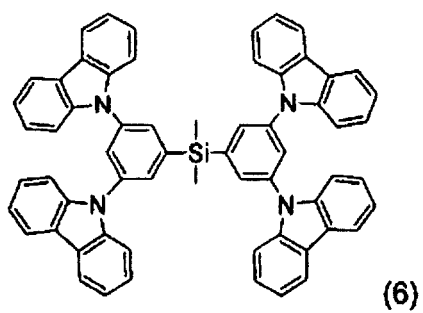
13. 权利要求 7 的有机场致发光器件, 其中化合物的 n_1 和 n_2 是 2。

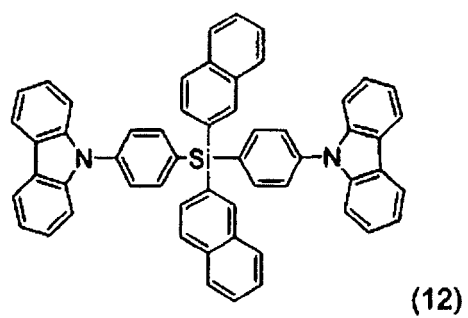
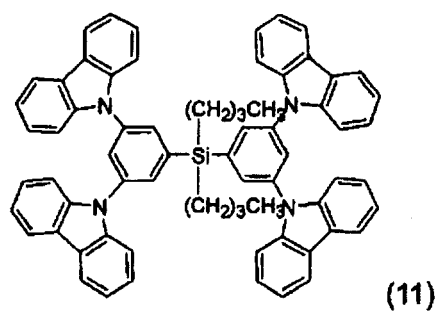
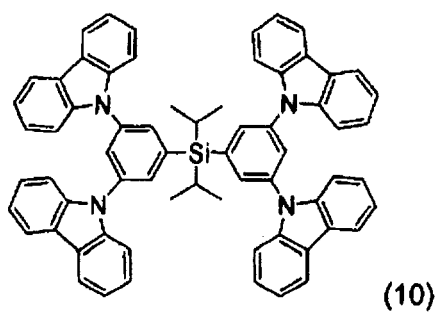
14. 权利要求 13 的有机场致发光器件, 其中化合物还可以用化学式 3 表示:

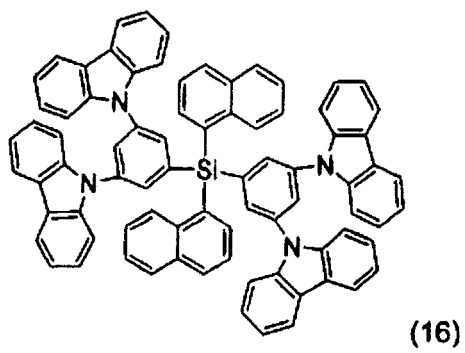
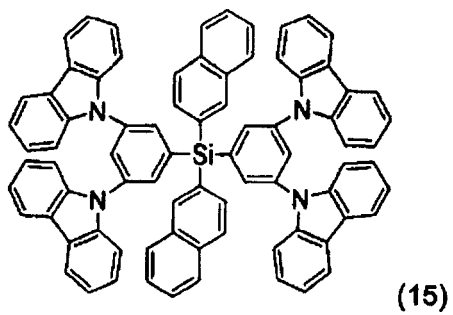
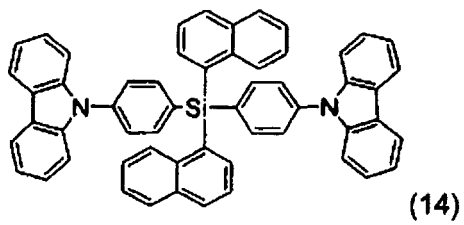
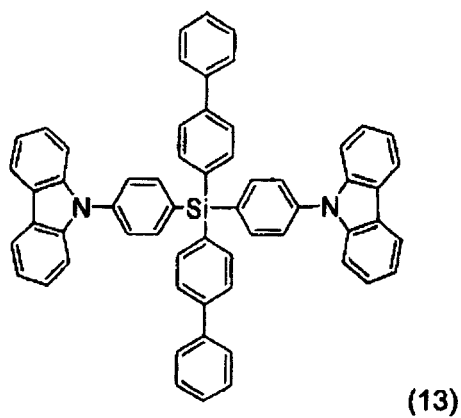


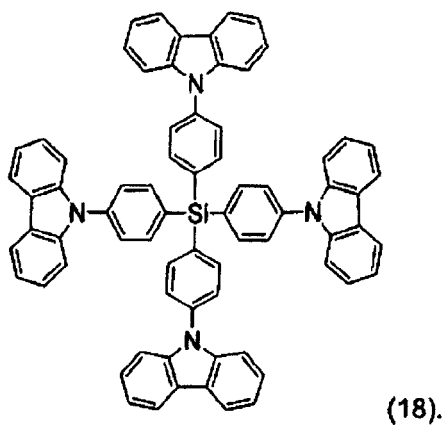
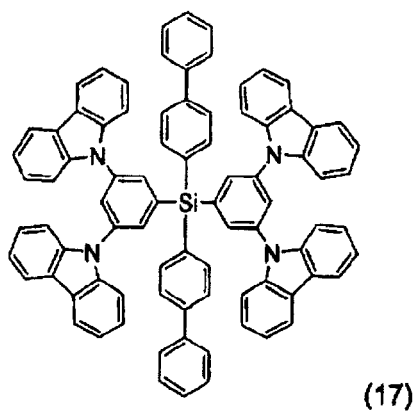
15. 权利要求 7 的有机场致发光器件, 其中化合物选自化学式 4—18 表示的化合物:



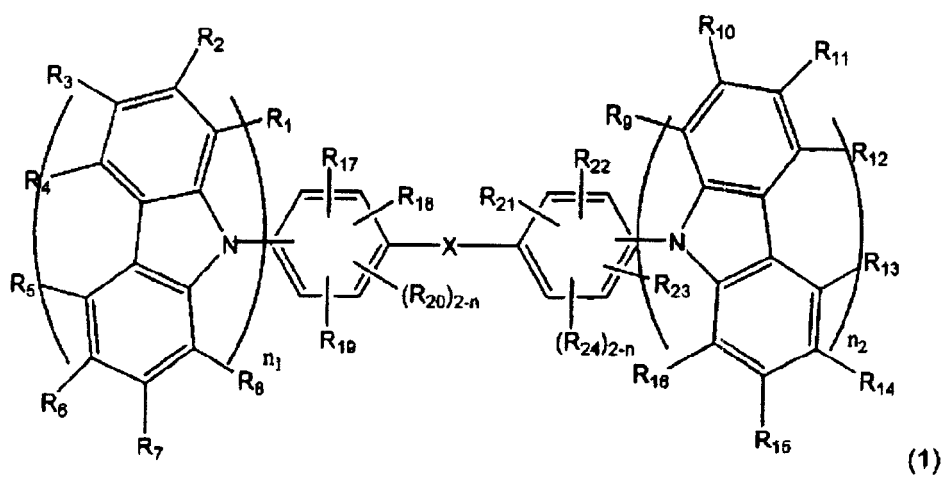








16. 有机场致发光器件, 其中包括在电极对之间的多个有利于发光的层, 其中多个层中的发光层包括化学式 1 表示的化合物:



式中, n_1 和 n_2 分别是 1 或 2,

X 是 $-\text{Si}(A_1)(A_2)-$ 或 Se , 和

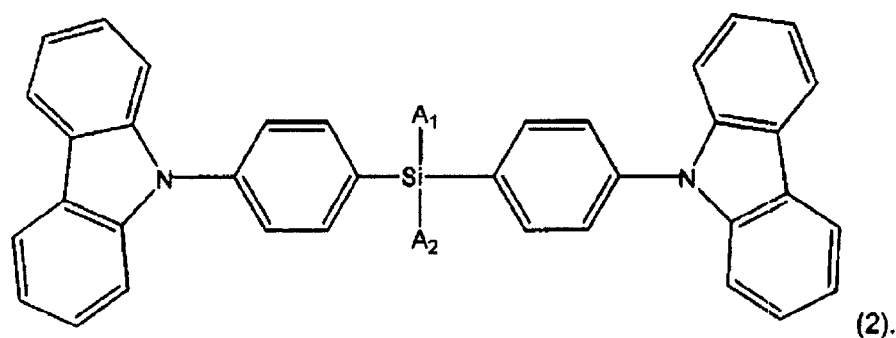
- 5 A_1 、 A_2 、 R_1 、和 R_{24} 分别是氢原子、 C_1-C_{30} 取代或未取代的烷基、 C_1-C_{30} 取代或未取代的酰基、 C_1-C_{30} 取代或未取代的烷氧羰基、 C_1-C_{30} 取代或未取代的烷氧基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的链烯基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的炔基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的烷基羰基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳烷基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳烷氧基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的杂芳基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的杂芳氧基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳氧基、 C_4-C_{30} 取代或未取代的环烷基、 $-\text{N}(R)(R')$ (条件是 R 和 R' 分别是氢、 C_1-C_{30} 烷基、 C_6-C_{30} 芳基、或 C_2-C_{30} 杂芳基)、氰基、羟基、或羧基, 和 R_1-R_{24} 中至少二个相邻基可以连接形成环。
- 10

17. 权利要求 16 的有机场致发光器件, 其中发光层包括可见光磷光体或荧光体掺杂剂。

- 15 18. 权利要求 16 的有机场致发光器件, 其中多个层包括: 空穴注入层、空穴迁移层、发光层、空穴阻断层、电子迁移层、和电子注入层。

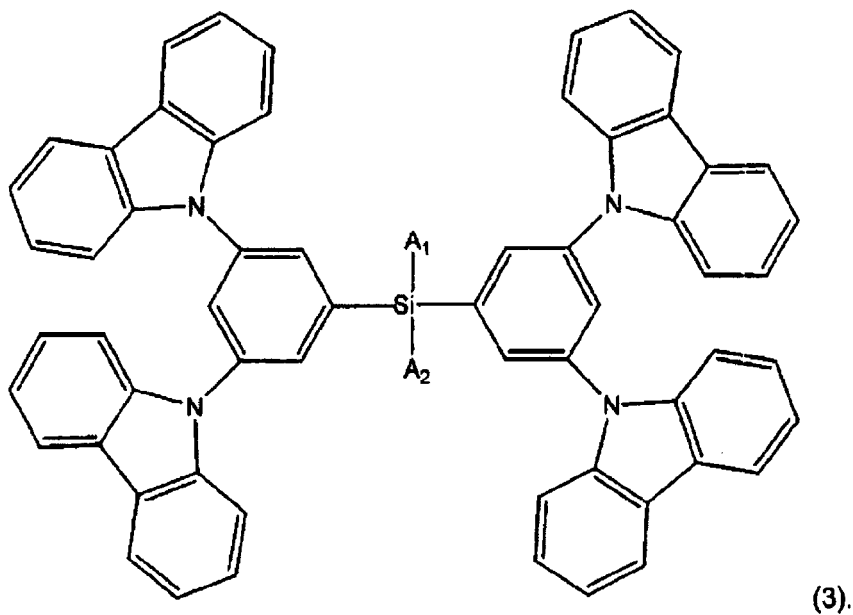
19. 权利要求 16 的有机场致发光器件, 其中 n_1 和 n_2 是 1。

- 20 20. 权利要求 16 的有机场致发光器件, 其中化合物还可以用化学式 2 表示:



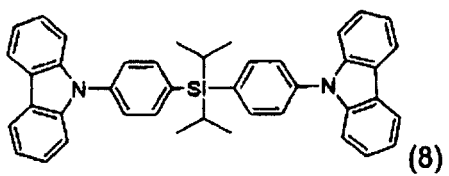
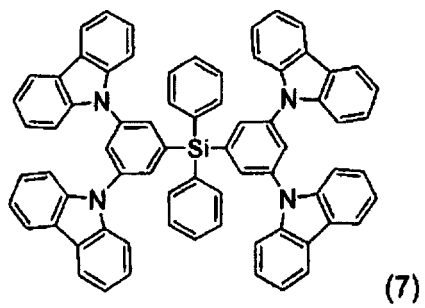
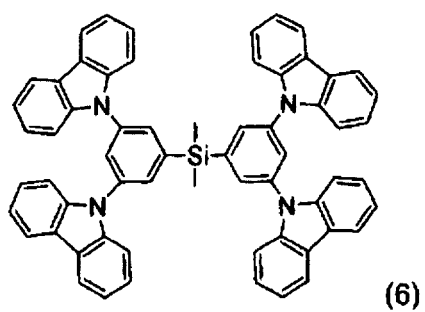
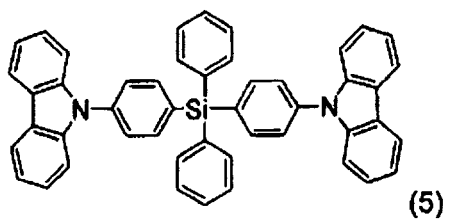
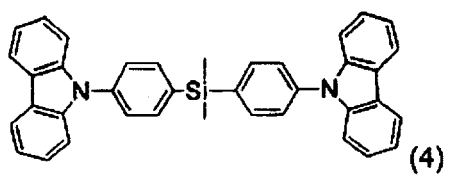
21. 权利要求 16 的有机场致发光器件, 其中 n_1 和 n_2 是 2。

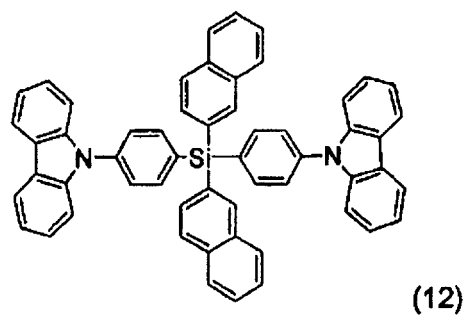
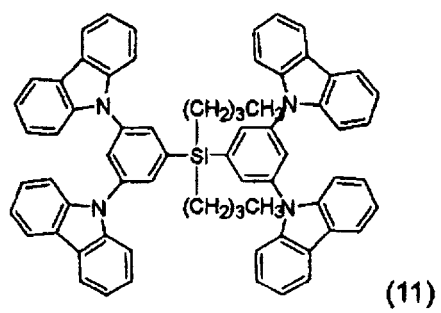
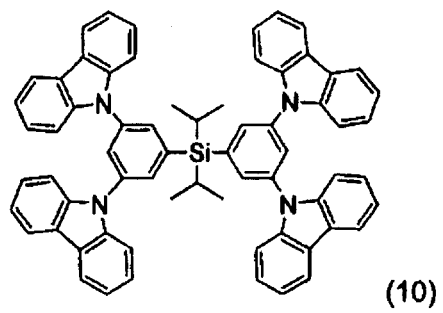
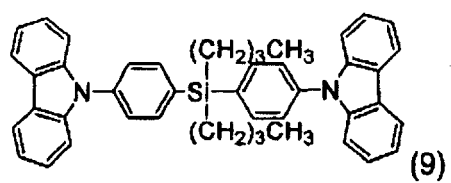
22. 权利要求 16 的有机场致发光器件, 其中化合物还可以用化学式 3 表示:

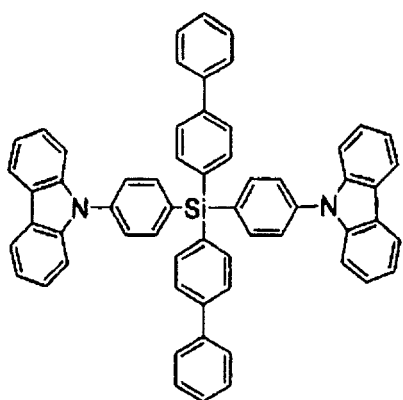


5

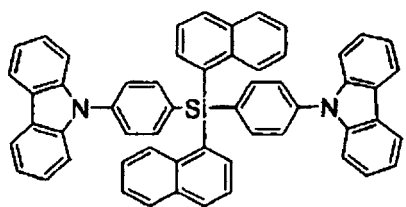
23. 权利要求 16 的有机场致发光器件, 该器件选自化学式 4—18 表示的化合物:



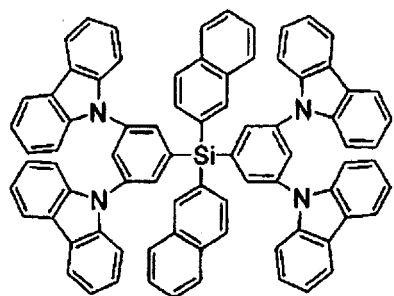




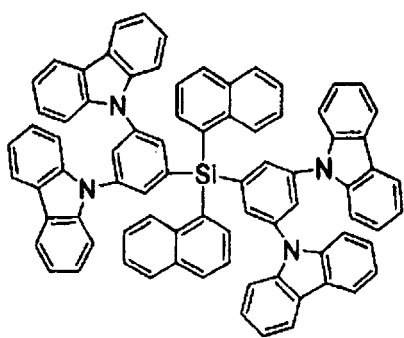
(13)



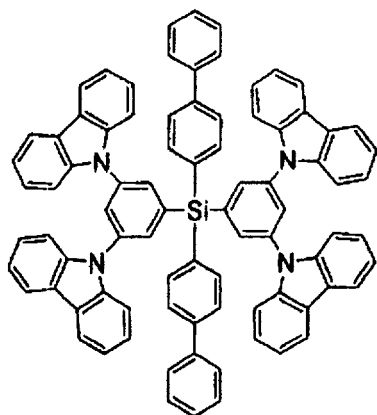
(14)



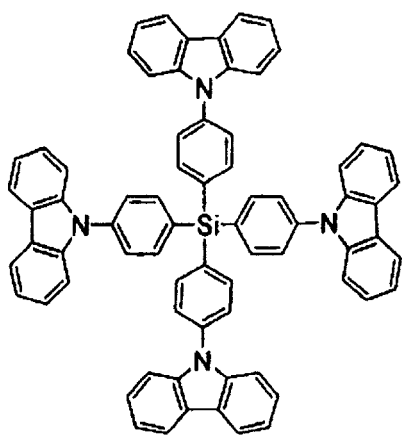
(15)



(16)



(17)



(18).

4, 4'-双(咔唑-9-基)-联苯基硅氧烷化合物和 采用这种化合物的有机场致发光器件

5 相关的申请

本申请要求专利保护 2003 年 9 月 22 日在韩国知识产权局提交的韩国专利申请 No. 2003-65538 的优先权。

发明背景

1. 发明领域

10 本发明涉及 4, 4'-双(咔唑-9-基)-联苯(CBP)基硅氧烷化合物和采用这种化合物的有机场致发光器件。更具体而言, 本发明涉及可以用作发射红、绿、蓝、或白光的各种磷光体或荧光体掺杂剂基质材料的 CBP 基化合物, 和使用 CBP 基化合物的有机场致发光器件, CBP 基化合物具有增强的性能, 例如高效率、高亮度、长寿命、和低能耗等。

2. 对相关技术的说明

场致发光器件(EL 器件)本身是发射型显示器件, 它具有视角宽、对比度好、响应速度快等优点。

20 根据在发光层中使用的材料, EL 器件可以分为无机 EL 器件和有机 EL 器件。有机 EL 器件比无机 EL 器件具有亮度高、驱动电压低、响应速度快、和多颜色等优点。

有机 EL 器件一般依次具有叠栅式结构的阳极、空穴迁移层、发光层、电子迁移层、和在基片上的阴极。空穴迁移层、发光层、和电子迁移层是包括有机化合物的有机膜。

25 具有上述结构的有机 EL 器件是按照下面的原理驱动的。

当给阳极和阴极施加电压时, 空穴通过空穴迁移层从阳极向阴极迁移。在另一方面, 阴极的电子则通过电子迁移层注入发光层。然后电子和空穴在发光层互相重新结合, 生成激发性电子-空穴对。当激发性电子-空穴对从激发态转变成基态时, 发光层的荧光分子就发光, 显示出图像。这里将从单一激发态转变到基态发射的光称作“荧光”, 30 将从三重激发态转变到基态发射的光称作“磷光”。对于荧光, 单一激发态的比例为 25% (三重激发态的比例为 75%), 因此, 对光的发射

效率有限制。在另一方面，对于磷光，却可以采用三重激发态和单一激发态。因此，理论固有量子效率可以达到 100%。

作为采用磷光的有机场致发光器件的实例，高效率的发射绿和红光的有机场致发光器件可以采用 CBP 基的基质，并可以采用磷光体掺杂剂，例如 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (ppy 是苯基吡啶) 和 PtOEP (八乙基卟啉铂(II))，在它们的中心具有采用明显的自旋轨道耦合的 Ir 和 Pt 等重元素。然而，有机场致发光器件的寿命短， ≤ 150 h，因为 CBP 的玻璃转化温度低， $< 110^\circ\text{C}$ ，容易发生结晶，使其很难提供商业上适宜的产品。

作为采用磷光的有机场致发光器件的另一个实例，有机场致发光器件采用蓝色磷光体掺杂剂 $(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Irpic}$ ，其中具有氟化 ppy 配位体结构。CBP 三重态和基态之间的能带间隔很大，足以提供绿色和红色磷光体掺杂剂的能量转变，但比蓝色磷光体掺杂剂的能带间隔小。因此，据报道，甚至当使用在 475 nm 和 495 nm 具有磷光体 (PL) 峰值的 $(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Irpic}$ 等材料时，也出现效率非常低的吸热能量转变，而不是放热能量转变。由于这个原因，CBP 基的基质不能提供足够蓝色磷光体掺杂剂的能量转变，因此，能造成发射蓝光效率低和寿命短等问题。

此外，美国专利申请公开公报 No. 2002/0125818 A1，公开了使用 CBP 基化合物的有机场致发光器件。

最近，已经使用三重能带间隔比 CBP 高的 mCP (1,3-双(咔唑-9-基)-苯) 化合物。然而，mCP 化合物具有分子量太小和稳定性低等问题。在这方面，要获得高效率长寿命的发射蓝光的特性，开发三重能带间隔比 CBP 三重能带间隔大的足够发射蓝光的掺杂剂进行能量转变的基质材料是非常有利的，它的玻璃转化温度 (T_g) 高。

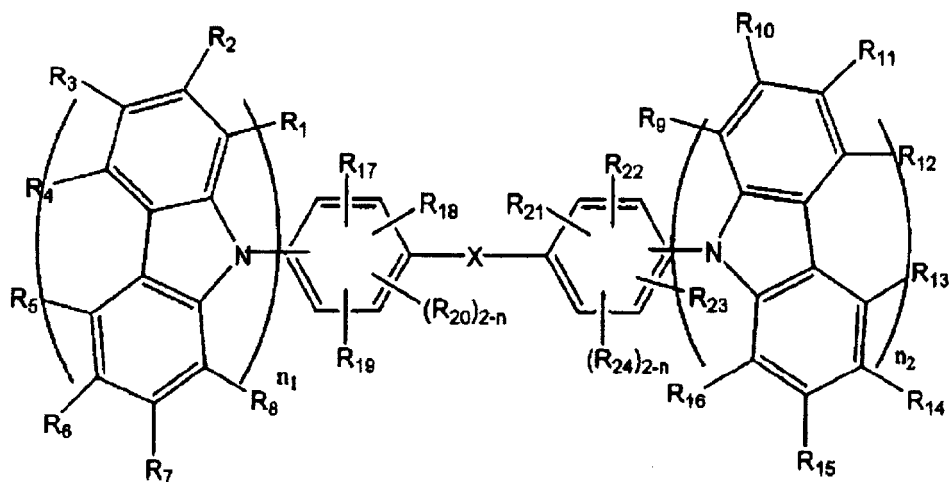
发明概述

本发明提供适合发射全色——其中包括红、绿、蓝、和白色在内——的荧光体和磷光体掺杂剂的基质材料，该基质材料电稳定性好、电荷迁移能力强、玻璃转化温度高，并能防止结晶。

本发明使用这种基质材料，还能提供高效率、低电压、高亮度、和长寿命的有机场致发光器件。

根据本发明的一个方面，化合物由下面的化学式 1 表示：

化学式 1



式中：

n_1 和 n_2 分别是 1 或 2，

5 X 是 $-\text{Si}(A_1)(A_2)-$ 或 Se ，和

A_1 、 A_2 、 R_1 和 R_{24} 分别是氢原子、 C_1-C_{30} 取代或未取代的烷基、 C_1-C_{30} 取代或未取代的酰基、 C_1-C_{30} 取代或未取代的烷氧羰基、 C_1-C_{30} 取代或未取代的烷氧基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的链烯基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的炔基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的烷基羧基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳烷基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳烷氧基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的杂芳基、 C_2-C_{30} 取代或未取代的杂芳氧基、 C_6-C_{30} 取代或未取代的芳氧基、 C_4-C_{30} 取代或未取代的环烷基、 $-\text{N}(\text{R})(\text{R}')$ （条件是 R 和 R' 分别是氢、 C_1-C_{30} 烷基、 C_6-C_{30} 芳基、或 C_2-C_{30} 杂芳基）、氰基、羟基、或羧基，和 R_1-R_{24} 中至少二个相邻基可以连接形成环。

根据本发明的另一个方面，有机场致发光器件包括电极对之间的有机膜，其中有机膜包括上述的化合物。

在下面的说明书中将部分地叙述本发明的其它方面和/或优点，有一部分在说明书中是显而易见的，也可以通过本发明的实践了解它们。

附图简述

在下面结合附图对实施方案的说明中，本发明的这些和/或其它方

面和优点是显而易见的，并且更容易理解，在附图中：

图 1 是按照本发明的实施方案常规有机场致发光器件的截面图；

图 2 是包含化学式 4 的化合物的溶液的磷光体 (PL) 光谱；

图 3 是包括化学式 4 的化合物的膜的 PL 光谱；

5 图 4 是说明化学式 4 的化合物热解重量分析 (TAG) 结果的曲线；

图 5 是说明化学式 4 的化合物示差扫描量热法 (DSC) 分析结果的曲线；

图 6 是包含化学式 5 的化合物的溶液的 PL 光谱；

图 7 是包括化学式 5 的化合物的膜的 PL 光谱；

10 图 8 是包含化学式 6 的化合物的溶液的 PL 光谱；

图 9 是包括化学式 6 的化合物的膜的 PL 光谱；和

图 10 是包括化学式 4 的化合物和 TEB002 (COVION 公司生产) 的混合物、化学式 5 的化合物和 TEB002 (COVION 公司生产) 的混合物、和化学式 6 的化合物和 TEB002 (COVION 公司生产) 的混合物的膜的 PL 光谱。

15 优选实施方案的详细描述

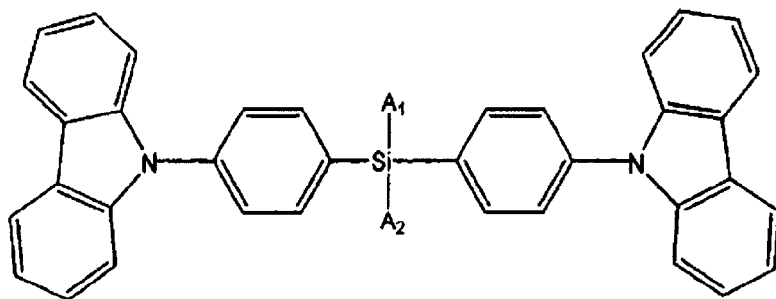
现在详细地介绍本发明的实施方案，并用附图说明这些实施方案的实施例，其中相同的参考数字全部系指相同的部件。为了说明本发明，下面参照附图叙述这些实施方案。

20 根据本发明的实施方案，化学式 1 表示的化合物是发射蓝光的材料，它具有比常规分子发射较深蓝光的特性。因此可以使用化学式 1 表示的化合物作为全色有机场致发光器件的蓝色基质材料。该化合物特别适合作为具有三重能带间隔的蓝色磷光体基质，并具有适合包含 Ir、Pt、Os、和/或 Re 等金属的蓝色磷光体掺杂剂的热稳定性。此外，
25 可以使用该化合物作为发射红、绿、蓝、或白光的各种磷光体或荧光体掺杂剂的基质材料。因此，可以获得高效率、高亮度、长寿命、和低能耗的有机场致发光器件。

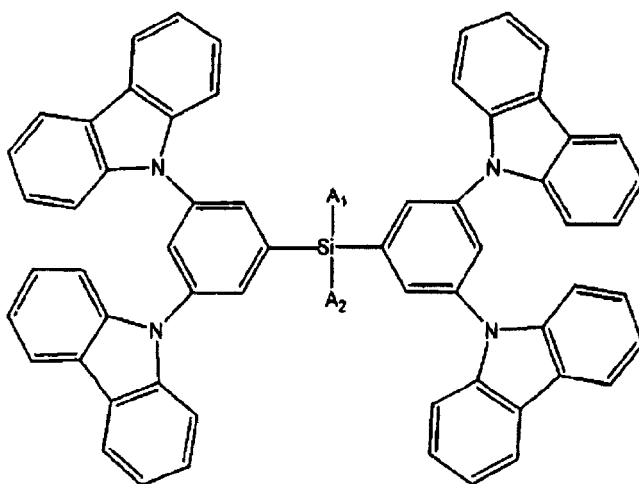
在上述的化学式 1 中，至少 R_1 — R_{24} 中相邻的二个可以互相连接形成环。例如， R_1 和 R_2 、 R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_5 和 R_6 、 R_6 和 R_7 、 R_7 和 R_8 等
30 任何一对相邻的取代基都可以分别形成苯环或环己烷环。

化学式 1 典型的化合物，可以是下面化学式 2 或 3 的化合物：

化学式 2



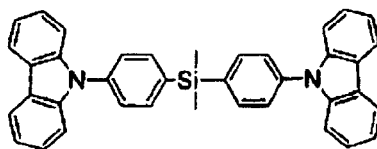
化学式 3



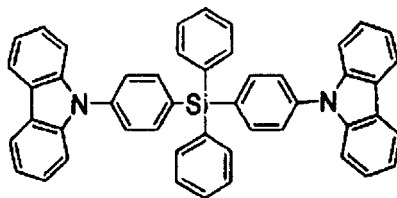
5 式中, A₁和 A₂与上面规定的相同

化学式 2 或 3 的化合物的实例, 包括下面化学式 4—18 表示的化合物:

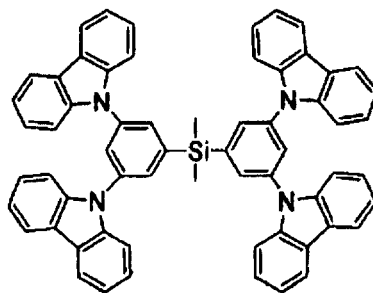
化学式 4



化学式 5

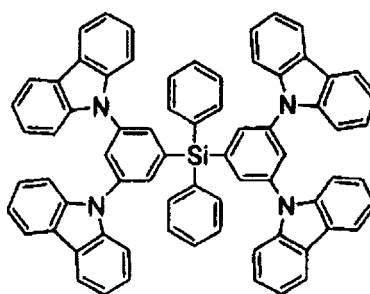


化学式 6

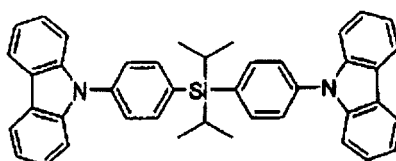


5

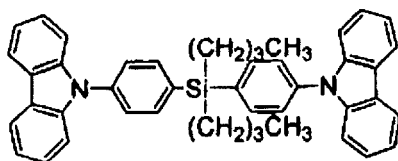
化学式 7



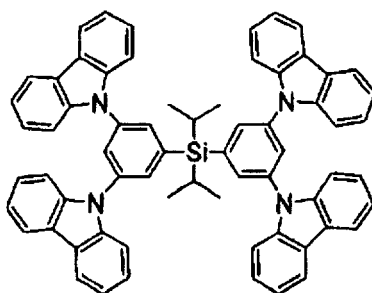
化学式 8



化学式 9

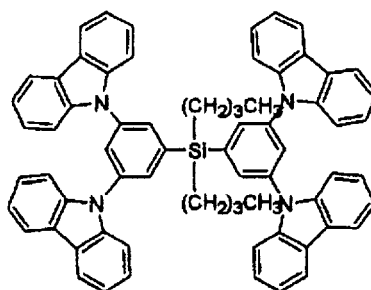


化学式 10

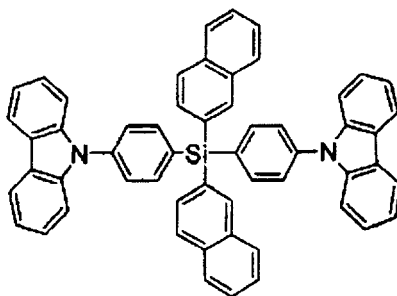


5

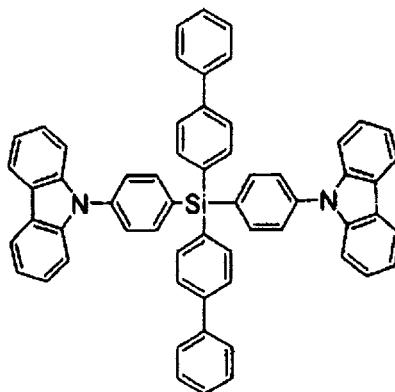
化学式 11



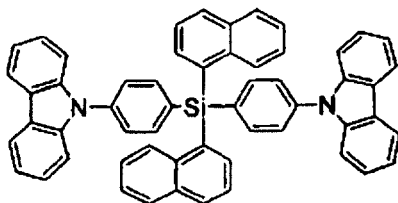
化学式 12



化学式 13

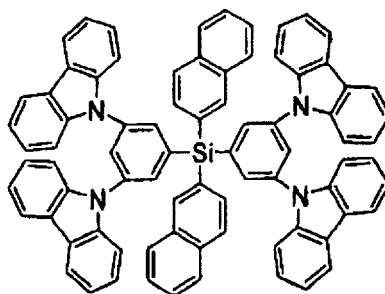


化学式 14

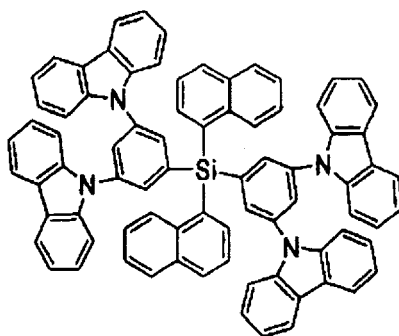


5

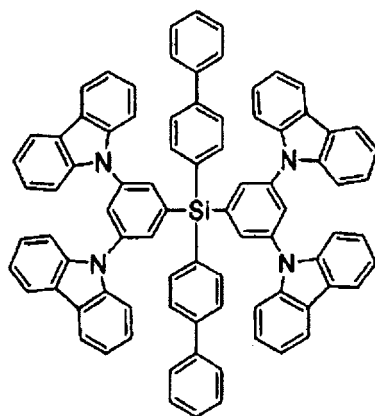
化学式 15



化学式 16

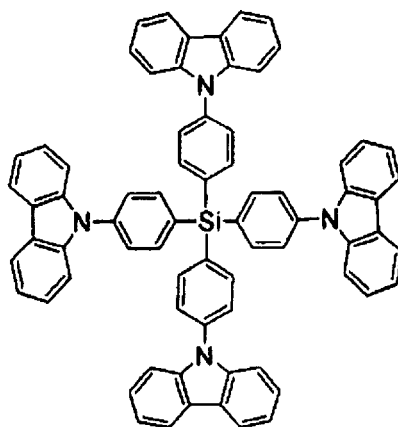


化学式 17



5

化学式 18



在化学式 1—3 中可以使用的 C_1-C_{30} 未取代的烷基的实例, 包括甲基、乙基、丙基、异丁基、仲丁基、戊基、异戊基、和己基。可以用卤素原子、羟基、硝基、氰基、氨基、胂基、胍基、腈基、羧基或其盐、磺酰基或其盐、磷酸基或其盐、 C_1-C_{30} 烷基、 C_1-C_{30} 链烯基、 C_1-C_{30} 炔基、 C_6-C_{30} 芳基、 C_7-C_{20} 芳烷基、 C_2-C_{20} 杂芳基、或 C_3-C_{30} 杂芳烷基, 取代烷基的一个或多个氢原子。

在化学式 1—3 中使用的 C_1-C_{30} 未取代的酰基的实例, 包括乙酰基、乙基羰基、异丙基羰基、苯基羰基、萘基羰基、二苯基羰基、和环己基羰基。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代酰基的一个或多个氢原子。

在化学式 1—3 中使用的 C_2-C_{30} 未取代的烷氧羰基的实例, 包括甲氧羰基、乙氧羰基、苯氧羰基、环己氧羰基、萘氧羰基、和异丙氧羰基。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代烷氧羰基的一个或多个氢原子。

在化学式 1—3 中使用的 C_1-C_{30} 未取代的烷氧基的实例, 包括甲氧基、乙氧基、苯氧基、环己氧基、萘氧基、异丙氧基、和二苯氧基。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代烷氧基的一个或多个氢原子。

在化学式 1—3 中使用的术语“ C_2-C_{30} 未取代的链烯基”, 系指在上面定义的烷基的中央或端上包含一个或多个碳-碳双键的基团。 C_2-C_{30} 未取代的链烯基的实例, 包括乙烯、丙烯、丁烯、和己烯。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代链烯基的一个或多个氢原子。

在化学式 1—3 中使用的术语“ C_2-C_{30} 未取代的炔基”, 系指在上面定义的烷基的中央或端上包含一个或多个碳-碳三键的基团。 C_2-C_{30} 未取代的炔基的实例, 包括乙炔、丙炔、苯基乙炔、萘基乙炔、异丙基乙炔、叔丁基乙炔、和二苯基乙炔。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代炔基的一个或多个氢原子。

在化学式 1—3 中使用的 C_2-C_{30} 未取代的烷基羧基的实例, 包括甲基羧基、乙基羧基、苯基羧基、环己基羧基、萘基羧基、和异丙基羧基。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代烷基羧基的一个或多个氢原子。

在化学式 1—3 中使用的术语“未取代的芳基”, 系指包含一个或

多个环的 C_6-C_{30} 碳环芳香族体系，其中所述的环可以以不定方式 (pendant manner) 连接或稠合在一起。术语“芳基”包括苯基、萘基、和四氢萘基等芳香基团。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代芳基的一个或多个氢原子。

- 5 在化学式 1—3 中使用的未取代的芳氧基的实例，包括苯氧基、萘氧基、和二苯氧基。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代芳氧基的一个或多个氢原子。

10 在化学式 1—3 中使用的术语“未取代的芳烷基”，系指上面定义的芳基具有对某些氢原子的低级烷基取代基，未取代的芳烷基的实例，包括苄基和苯乙基。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代芳烷基的一个或多个氢原子。

本申请使用的术语“未取代的杂芳基”，系指包含一、二、或三个选自 N、O、P、和 S 的杂原子的 5—30 个原子的芳香环体系。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代杂芳基的一个或多个氢原子。

- 15 本申请使用的术语“未取代的杂芳氧基”，系指上面定义的杂芳基包含氧。未取代的杂芳氧基的实例，包括苄氧基和苯基乙氧基。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代杂芳氧基的一个或多个氢原子。

20 本申请使用的未取代的芳烷氧基的实例是苄氧基。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代芳烷氧基的一个或多个氢原子。

本申请使用的术语“未取代的杂芳烷基”，系指具有烷基取代基的杂芳基。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代杂芳烷基的一个或多个氢原子。

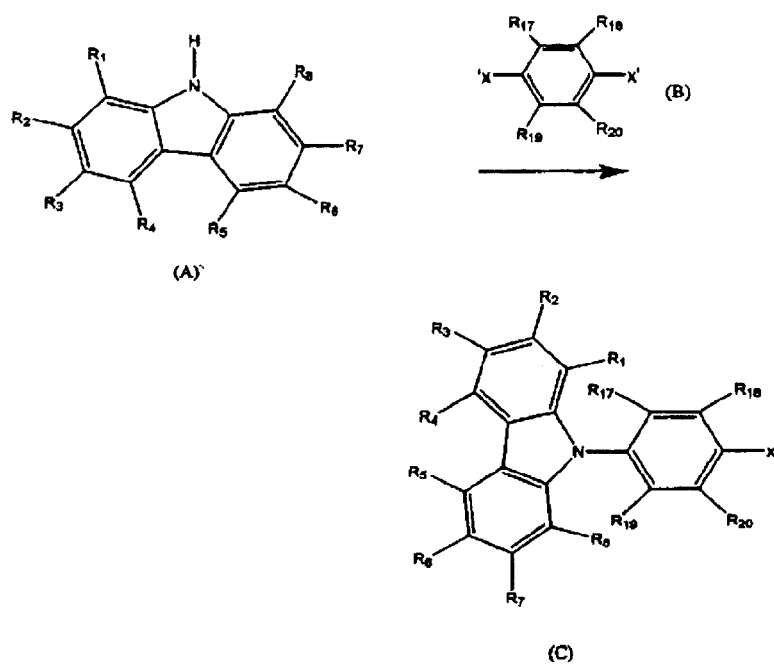
25 本申请使用的未取代的环烷基的实例，包括环己基和环戊基。可以用与在上述烷基中相同的取代基取代环烷基的一个或多个氢原子。

本申请使用的 $-N(R)(R')$ 的实例，包括氨基和二甲氨基。

可以采用在相应技术中已知的各种反应路线合成化学式 1 表示的化合物。所述反应路线的实例如下。

30 首先使吡啶 (A) 与苯基卤 (B) 反应，生成化合物 (C)，如下面的流程 1 所示。

流程 1



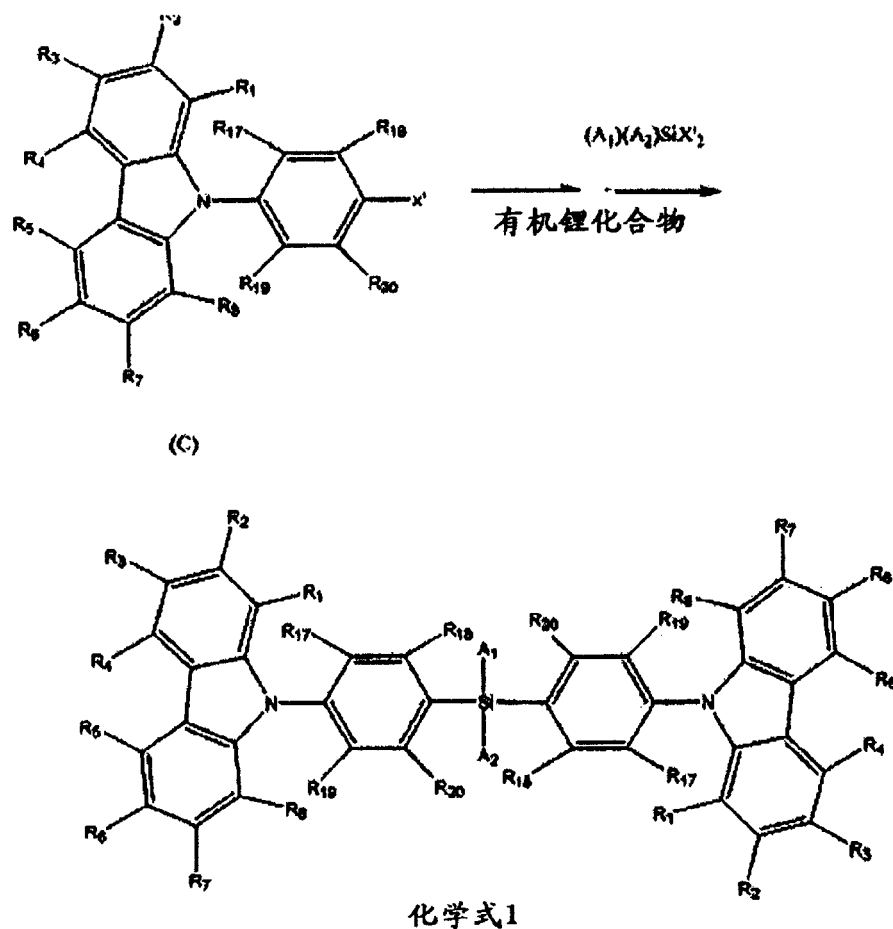
其中, X' 是 $-Cl$ 、 $-Br$ 、或 $-I$, R_1 — R_8 、和 R_{17} — R_{20} 与上面规定的相同。

其次, 使化合物 (C) 与正丁基锂等有机锂化合物反应, 然后与 (A₁)
 5 (A₂) SiX'_2 等有机硅卤化物 (silicone halogenide) 反应, 生成化
 学式 1 表示的化合物, 如下面的流程 2 所示。

10

15

流程 2



其中，X'是-Cl、-Br、或-I，A₁和A₂、R₁—R₈、和R₁₇—R₂₀与上面规定的相同。

5 下面将详细叙述采用化学式 1 表示的化合物作为有机膜材料的有机场致发光器件和制备这种器件的方法。

图 1 是按照本发明实施方案的有机场致发光 (EL) 器件 100 的截面图。首先将阳极材料涂覆在基片 102 的上表面上，形成阳极 104。这里的基片 102 可以是在常规有机 EL 器件中使用的基片。优选使用具有
10 优良的透明度、表面光滑度、有利于控制的性质、和防水性质的玻璃基片或透明的塑料基片。阳极材料可以是铟锡氧化物 (ITO)、铟锌氧化物 (IZO)、锡氧化物 (SnO₂)、或锌氧化物 (ZnO)，它们全都是透明的和导电的。

采用真空热沉积或旋涂方法，将空穴注入材料施加到阳极的上表

面上,形成空穴注入层(HIL)106。虽然对空穴注入材料没有具体的限制,但优选使用铜酞菁(CuPc)或TCTA、m-MTDATA、和m-MTDAPB等Starburst胺类。这里的TCTA、m-MTDATA、和m-MTDAPB具有在J. Chem. Inf. Comput. Sci., 2003, vol.43, pp.970—977中所示的化学式。

其次,采用真空热沉积或旋涂方法,将空穴迁移材料施加到空穴注入层的上表面上,形成空穴迁移层(HTL)108。虽然对空穴迁移材料没有具体的限制,但优选使用N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-4,4'-肼(TPD),或N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺。

在如此形成的空穴迁移层108的上表面上形成发光层(EML)110。对发光层110的材料没有具体的限制。可以单独使用,也可以与可见光的磷光体或荧光体掺杂剂一起使用化学式1的化合物作为基质材料。

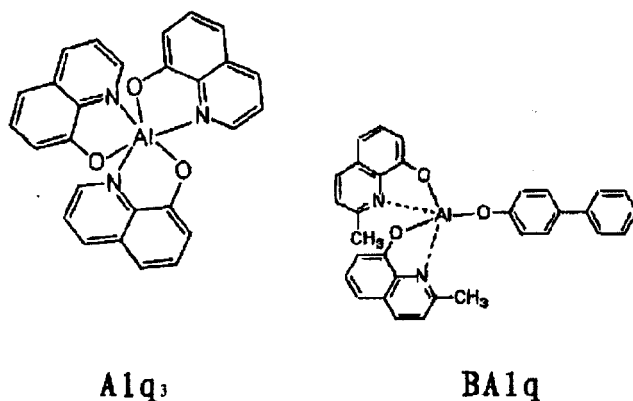
荧光体掺杂剂可以是IDE 102或IDE 105,它们在市场上可以从IDEMITSU公司(IDEMITSU CO.)购买,磷光体掺杂剂可以是Ir(ppy)₃(ppy是苯基吡啶)(绿光)、(4,6-F₂ppy)₂Iripic等(Chihaya Adachi etc., Appl. Phys. Lett., 79, 2082—2084, 2001)、TEB002(COVION公司生产)、或PtOEP(八乙基卟啉铂(II))。

形成发光层的方法可以根据发光材料而改变。例如可以采用真空热沉积方法。

以发光材料的重量,即以化学式1的基质化合物和掺杂剂的总重量为100份计算,掺杂剂的用量为0.1—20份重量,优选0.5—12份重量。如果掺杂剂的含量<0.1份重量,则杂质的作用不够。在另一方面,如果掺杂剂的含量超过20份重量,由于浓度的抑制作用,磷光和荧光就太弱。

采用真空沉积或旋涂方法,将电子迁移材料施加到发光层上,形成电子迁移层(ETL)114。虽然对电子迁移材料没有具体的限制,但优选使用采用下列化学式表示的Alq₃(三(8-喹啉基(quinolinolato))-铝):BCP(2,9-二甲基-4,7-二苯基菲咯啉)、TAZ(3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑)、或OXD7(1,3-双(N,N-叔丁基-苯基)-1,3,4-噁二唑)。当在形成发光层时使用磷光体掺杂剂防止三重激发性电子-空穴对或空穴扩散到电子迁移层中时,还可以采用真空热沉积

方法将空穴阻断 (hole blocking) 材料施加到发光层上, 形成图 1 所示的空穴阻断层 (HBL) 112。虽然对空穴阻断材料没有具体的限制, 但优选使用电子迁移能力和电离势比发光材料高的空穴阻断材料。典型的空穴阻断材料是由下列化学式表示的 Ba1q 或菲咯啉 (例如: BCP, UDC 公司 (UDC Co.) 生产)。



然后, 可以将电子注入层 (EIL) 116 沉积在图 1 所示的电子迁移层上。电子注入材料的实例包括 LiF、NaCl、CsF、Li₂O、和 BaO。

最后, 采用真空热沉积方法, 在电子注入层上形成形成阴极的金属, 形成阴极 118。因而制成有机 EL 器件。金属可以是锂 (Li)、镁 (Mg)、铝 (Al)、铝-锂 (Al-Li)、钙 (Ca)、镁-铟 (Mg-In)、或镁-银 (Mg-Ag)。前沿发射型 (front emission type) 有机场致发光器件的阴极, 可以是例如由 ITO 和 IZO 等透明材料制造的可透光的阴极。

由于具有优良的空穴迁移能力, 化学式 1 的 CBP 基硅化合物除了用作上述发光层 110 的材料以外, 还可以用作空穴迁移层 108 或空穴注入层 106 的材料。

当需要时, 本发明的有机 EL 器件可以在阳极 104、空穴注入层 106、空穴迁移层 108、发光层 110、空穴阻断层 112、电子迁移层 114、电子注入层 116、和阴极 118 之间包括一个或多个中间层。

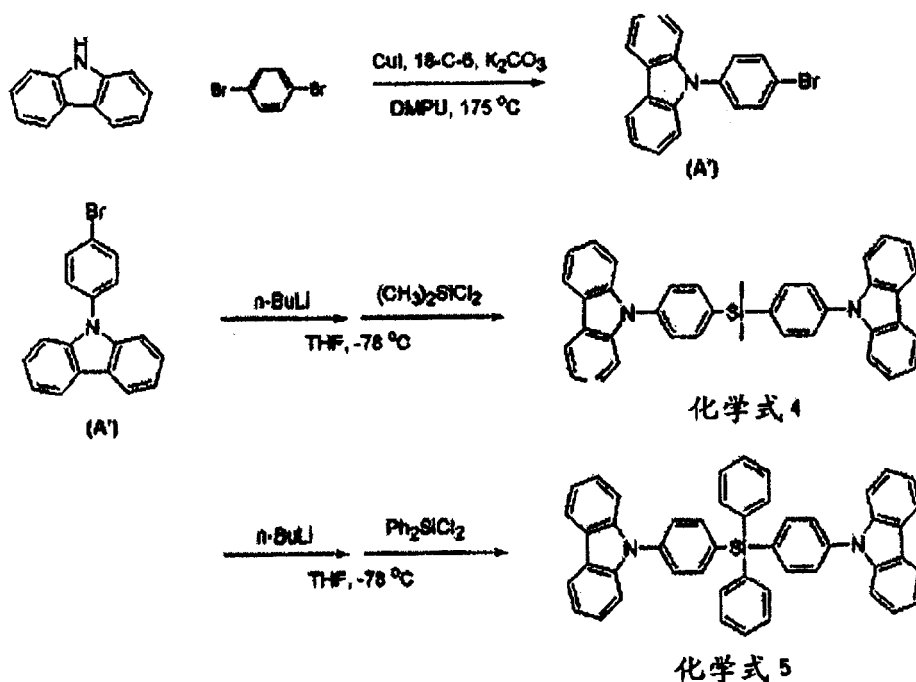
以下采用下面的合成方法和实施例更详细地说明本发明。然而, 提供下列的合成方法和实施例只是为了说明本发明, 因此本发明不限于这些合成方法和实施例, 也不受它们的限制。

合成 1. 制备化学式 4 和 5 的化合物

根据下面流程 3 所示的反应路线, 合成化学式 4 和化学式 5 的化合物。

5

流程 3



合成中间体 (A')

将吡啶 (335 mg, 2 mmol)、1,4 二溴代苯 (1.2 g, 5 mmol)、 CuI (76 mg, 0.4 mmol)、 K_2CO_3 (1.1 g, 8 mmol)、和 18-冠醚 (Crown)
 10 -6 (10 mg, 0.04 mmol) 溶解在 DMPU (1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-(1H)-嘧啶酮 (pyrimidinone)) (5 ml) 中, 然后在 170°C 加热 8 h。得到的混合物冷却到室温, 过滤固体。在过滤后, 将少量的氨水加到滤液中, 滤液用二乙基醚 (10 ml) 萃取三次, 将如此获得的二乙基醚层合并。合并的二乙基醚层在 MgSO_4 上干燥, 然后在减压下干燥, 获得粗产物。粗产物采用硅胶柱色谱法纯化, 获得白色固态的中间体 (A')
 15 (480 mg, 产率 75%), 其光谱如下: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.12 (d, 2H)、7.70 (d, 2H), 7.43—7.34 (m, 6H), 7.30—7.26 (m, 2H)。

合成化学式 4 的化合物

将中间体 (A') (2 g, 6.29 mmol) 溶解在 THF (20 ml) 中, 然后在 -78°C 下将正丁基锂 (n-buthyllithium) (2.75 ml, 7.2 mmol, 2.5 当量) 的正己烷溶液滴加到其中, 接着搅拌 1 h。将二氯甲基硅烷 (0.365 ml, 3.0 mmol) 加到获得的混合物中, 获得的混合物在室温下搅拌 5 h。

在反应完全后, 将氢氧化铵溶液 (1 ml) 加到反应混合物中, 搅拌 1 h, 用乙酸乙酯 (20 ml) 萃取三次。合并的乙酸乙酯层在 MgSO_4 上干燥, 除去溶剂。将获得的残余物溶解在乙酸乙酯和正己烷的混合溶剂 (体积比 1:4) 中, 过滤, 获得化学式 4 白色固态的化合物 (1.2 g, 产率 74%), 其光谱如下: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) 8.14 (d, 4H)、7.83 (d, 4H)、7.62 (d, 4H)、7.49 (d, 4H)、7.41 (dt, 4H)、7.29 (dt, 4H)、0.773 (s, 6H), 和 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) 140.7、138.7、137.1、135.7、126.3、125.9、123.5、120.3、120.0、109.9、-2.2。

采用 CHCl_3 将化学式 4 的化合物稀释到 0.2 mM, 测定 UV 光谱。被稀释溶液的 UV 光谱表明, 最大吸收在 293 nm。还用 CHCl_3 将化学式 4 的化合物稀释到 10 mM, 在 293 nm 测定磷光体 (PL) 的光谱。被稀释溶液的 PL 光谱表明, 最大光强度在 364 nm (图 2)。色纯度相当于 CIE 在 NTSC (国家电视系统委员会) 色度图中的坐标 $x=0.2534$, $y=0.3029$ 。

将化学式 4 的化合物和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 按 1:15 (重量/重量) 的比例混合, 并溶解在氯仿中。将获得的混合物旋涂在玻璃基片 (厚度: 1.0 mm, 50 mm \times 50 mm) 上, 形成薄膜, 评价 PL 的特性。结果, 观测到最大光强度在 365 nm (图 3)。色纯度相当于 CIE 在 NTSC 色度图中的坐标 $x=0.1523$, $y=0.1235$ 。

对化学式 4 的化合物进行热解重量分析 (TGA) 和差示扫描量热法 (DSC) 分析。TGA 在 N_2 气氛中从室温进行到 600°C , 以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温。DSC 分析在 N_2 气氛中从室温进行到 400°C 。

结果, 化学式 4 的化合物 T_d 为 379°C , T_g 为 89°C , T_m 为 271°C (图 4 和 5)。

采用光电子分光计 (photoelectron spectrometer) (Riken Keiki

AC-2) 测定 UV 吸收光谱和电离势。结果, 化学式 4 的化合物的 HOMO (占据的最高分子轨道) 能级和 LUMO (占据的最低分子轨道) 能级分别为 5.92 和 2.43 eV, E_g 是 3.49 eV。

将中间体 (A') (710 mg, 2.2 mmol) 溶解在 THF (10 ml) 中, 在 -78℃ 将正丁基锂 (0.92 ml, 2.3 mmol, 2.5 equiv) 的正己烷溶液滴加到其中, 然后搅拌 1 h。将二氯二苯基硅烷 (0.205 ml, 1.0 mmol) 加到获得的混合物中, 在 -78℃ 下搅拌 1 h, 然后在室温下搅拌 5 h。

在反应完全后, 将氢氧化铵溶液 (1 ml) 加到反应混合物中, 搅拌 1 h, 用乙酸乙酯 (10 ml) 萃取三次。合并的有机层在 $MgSO_4$ 上干燥, 除去溶剂。获得的残余物采用硅胶柱色谱法纯化, 获得化学式 5 白色固态的化合物 (335 mg, 产率 50%), 其光谱如下: 1H -NMR ($CDCl_3$, 300MHz) δ (ppm) 8.13 (d, 4H)、7.88 (d, 4H)、7.72 (dd, 4H)、7.65 (d, 4H)、7.53—7.46 (m, 10H)、7.40 (t, 4H)、7.28 (t, 4H), 和 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100MHz) δ (ppm) 140.5、139.2、137.9、136.4、133.6、133.1、130.0、128.2、126.3、125.9、123.5、120.3、120.1、109.9。

用 $CHCl_3$ 将化学式 5 的化合物稀释到 0.2 mM, 测定 UV 光谱。被稀释溶液的 UV 光谱表明, 最大吸收在 293 nm。还用 $CHCl_3$ 将化学式 5 的化合物稀释到 10 mM, 在 293 nm 测定 PL 光谱。被稀释溶液的 PL 光谱表明, 最大光强度在 365 nm (图 6)。色纯度相当于 CIE 在 NTSC 色度图中的坐标 $x=0.2166$, $y=0.1401$ 。

将化学式 5 的化合物和 PMMA 按 1:15 (重量/重量) 的比例混合, 并溶解在氯仿中。将获得的混合物旋涂在玻璃基片 (厚度: 1.0 mm, 50 mm×50 mm) 上, 形成薄膜, 测定 PL 光谱。结果, 观测到最大光强度在 364 nm (图 7)。色纯度相当于 CIE 在 NTSC 色度图中的坐标 $x=0.1921$, $y=0.2018$ 。

采用 AC-2 测定 UV 吸收光谱和电离势。结果, 化学式 5 的化合物的 HOMO 能级和 LUMO 能级分别为 6.09 和 2.61 eV, E_g 是 3.49 eV。

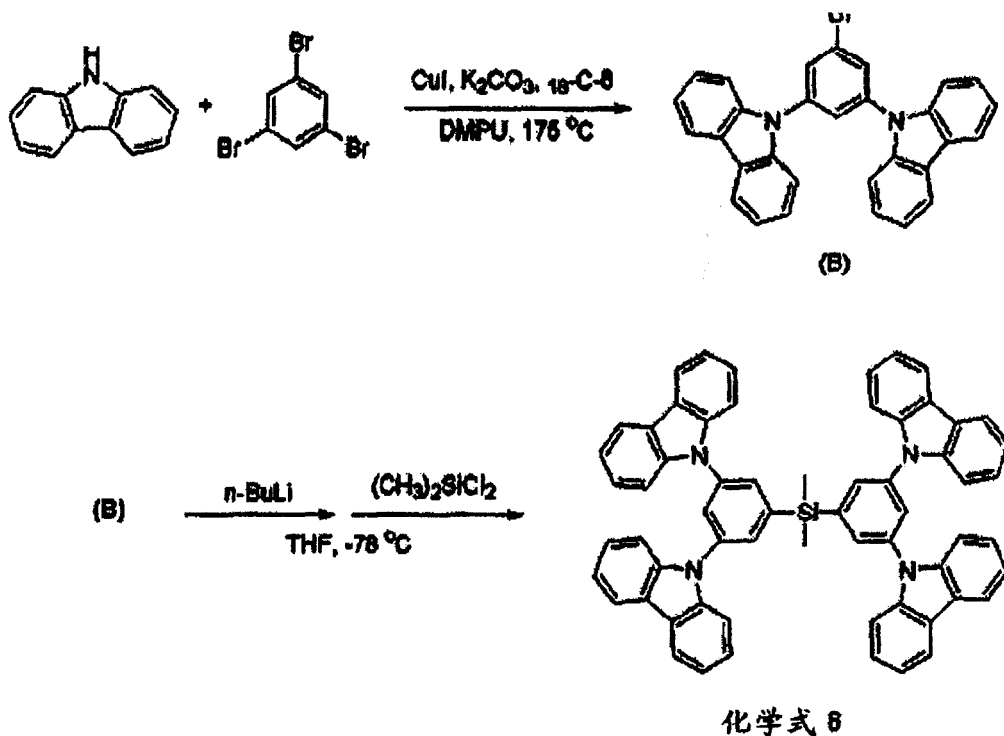
对化学式 5 的化合物进行 TGA 和 DSC 分析。TGA 在 N_2 气氛中从室温进行到 600℃, 以 10℃/min 的速率升温。DSC 分析在 N_2 气氛中从室温进行到 400℃。

结果, 化学式 5 的化合物 T_d 为 393℃, T_g 为 109℃。

合成 2. 制备化学式 6 的化合物

根据下面的流程 4 合成化学式 6 的化合物。

流程 4



5

合成中间体 (B)

将咔唑 (1 g, 6 mmol)、1,3,5-三溴代苯 (944 mg, 6 mmol)、CuI (50 mg, 0.6 mmol)、K₂CO₃ (3 g, 48 mmol)、和 18-冠醚-6 (30 mg, 0.24 mmol) 溶解在 DMPU (15 ml) 中, 在 175 °C 加热 8 h。

得到的混合物冷却到室温, 过滤固体。然后将少量的氨水加到滤液中, 滤液用二乙基醚 (20 ml) 洗涤三次。洗涤后的二乙基醚层在 MgSO₄ 上干燥, 然后在减压下干燥, 获得粗产物。粗产物采用硅胶柱色谱法纯化, 获得白色固态的中间体 (B) (560 mg, 产率 20%), 其光谱如下: ¹H-NMR (CDCl₃, 400MHz) δ (ppm) 8.12 (d, 4H)、7.84 (d, 2H)、7.77 (t, 1H)、7.53 (d, 4H)、7.45 (dt, 4H)、7.31 (dt, 4H), 和 ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 140.4、140.2、134.4、128.6、126.3、123.9、123.8、120.7、120.5、109.5。

合成化学式 6 的化合物

将中间体 (B) (200 mg, 0.41 mmol) 溶解在 THF (3 ml) 中, 在 -78℃ 将正丁基锂 (0.2 ml, 0.49 mmol, 2.5 equiv) 的正己烷溶液滴加到其中, 然后搅拌 1 h. 将二氯甲基硅烷 (0.02 ml, 0.16 mmol) 5 加到获得的混合物中, 在 -78℃ 下搅拌 1 h, 然后在室温下搅拌 5 h.

在反应完全后, 将氢氧化铵溶液 (1 ml) 加到反应混合物中, 搅拌 1 h, 用乙酸乙酯萃取三次 (每次 5 ml). 合并的乙酸乙酯层在 MgSO_4 上干燥, 除去溶剂. 获得的残余物采用硅胶柱色谱法纯化, 获得化学式 6 白色固态的化合物 (70 mg, 产率 49%), 其光谱如下: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 10 300MHz) δ (ppm) 8.16—8.11 (m, 8H)、7.91 (d, 4H)、7.84 (t, 2H)、7.44 (d, 8H)、7.32—7.24 (m, 16H)、0.78 (s, 6H), 和 $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) 141.7、140.5、139.3、131.0、126.4、126.2、123.6、120.5、120.4、109.5、-2.5.

用 CHCl_3 将化学式 6 的化合物稀释到 0.2 mM, 测定 UV 光谱. 被稀 15 释溶液的 UV 光谱表明, 最大吸收在 292.5 nm. 还用 CHCl_3 将化学式 6 的化合物稀释到 10 mM, 在 292.5 nm 测定 PL 光谱. 被稀释溶液的 PL 光谱表明, 最大光强度在 364 nm (图 8). 色纯度相当于 CIE 在 NTSC 色度图中的坐标 $x=0.2241$, $y=0.1926$.

将化学式 6 的化合物和 PMMA 按 1:15 (重量/重量) 的比例混合, 20 并溶解在氯仿中. 将获得的混合物旋涂在玻璃基片 (厚度: 1.0 mm, 50 mm×50 mm) 上, 形成薄膜, 测定 PL 光谱. 结果, 观测到最大光强度在 373 nm (图 9). 色纯度相当于 CIE 在 NTSC 色度图中的坐标 $x=0.1878$, $y=0.2088$, E_g 是 3.51 eV.

对化学式 6 的化合物进行 TGA 和 DSC 分析. TGA 在 N_2 气氛中从室 25 温进行到 600℃, 以 10℃/min 的速率升温. DSC 在 N_2 气氛中从室温进行到 400℃.

结果, 化学式 6 的化合物 T_d 为 409℃, T_g 为 130℃.

实施例 1

采用 ITO 基片 ($10 \Omega/\text{cm}^2$) (CORNING 公司 (CORNING CO.) 生 30 产) 作为阳极. 将 IDE406 (IDEMITSU 公司 (IDEMITSU CO.) 生产) 真空沉积在基片上, 形成空穴注入层, 厚度 600 Å. 然后将 IDE320 (IDEMITSU 公司生产) 真空沉积在空穴注入层上, 厚度 300 Å, 形成

空穴迁移层。将化学式 4 的化合物和 TEB002 (COVION 公司生产) 的混合物 (90:10, 重量/重量) 真空沉积在空穴迁移层上, 形成发光层, 厚度 300 Å。

- 然后, 将 BaIq 真空沉积在发光层上, 形成空穴阻断层, 厚度 50 Å。
 5 然后将 Alq₃ 真空沉积在空穴阻断层上, 形成电子迁移层, 厚度 200 Å。
 然后在电子迁移层上分别真空沉积厚度 10 Å 和 3,000 Å 的 LiF 和 Al, 形成阴极。于是制成有机场致发光器件。

实施例 2

- 采用和实施例 1 相同的方法制备有机场致发光器件, 所不同的是
 10 在形成发光层时, 使用化学式 4 的化合物和 TEB002 (COVION 公司生产) 的混合物 (80:20, 重量/重量) 代替化学式 4 的化合物和 TEB002 (COVION 公司生产) 的混合物 (90:10, 重量/重量)。

实施例 3

- 采用和实施例 1 相同的方法制备有机场致发光器件, 所不同的是
 15 在形成发光层时, 使用化学式 5 的化合物和 TEB002 (COVION 公司生产) 的混合物 (90:10, 重量/重量) 代替化学式 4 的化合物和 TEB002 (COVION 公司生产) 的混合物 (90:10, 重量/重量)。

实施例 4

- 采用和实施例 1 相同的方法制备有机场致发光器件, 所不同的是
 20 在形成发光层时, 使用化学式 6 的化合物和 TEB002 (COVION 公司生产) 的混合物 (90:10, 重量/重量) 代替化学式 4 的化合物和 TEB002 (COVION 公司生产) 的混合物 (90:10, 重量/重量)。

测定实施例 1—2 的有机场致发光器件的驱动电压、电流密度、亮度、电流效率、功率系数、和色坐标特性。

25

表 1

部分	电压	电流密度	亮度	电流效率	功率系数	色坐标
实施例 1	6.5	2.4	100	4.25	2.05	(0.14, 0.19)
实施例 2	6.7	5.5	100	1.7	0.80	(0.15, 0.20)

正如从表 1 所看到的, 实施例 1 和 2 的有机场致发光器件, 具有优良的电压、电流密度、亮度、电流效率、功率系数、和色坐标特性。

将实施例 1, 3, 和 4 的每一种发光层混合物与 PMMA 按 1:15 (重量/重量) 的比例混合, 然后溶解在氯仿中。旋涂获得的混合物, 形成薄膜, 评价 PL 的特性。这些结果在下面的表 2 和图 10 中给出。

表 2

部分	发光层组合物	PL	色坐标 (x, y)
实施例 1	化学式 4 的化合物和 TEB002 的混合物 (90:10, 重量/重量)	443	(0.1397, 0.2063)
实施例 3	化学式 5 的化合物和 TEB002 的混合物 (90:10, 重量/重量)	446	(0.1402, 0.1928)
实施例 4	化学式 6 的化合物和 TEB002 的混合物 (90:10, 重量/重量)	444	(0.1416, 0.1915)

正如从表 2 所看到的, 化学式 4 的化合物能有效地与蓝色磷光体掺杂剂 TEB002 进行能量转变。

本发明的 CBP 基硅化合物具有优良的发射蓝光的特性和空穴迁移能力。可以使用 CBP 基硅化合物作为发射蓝光的材料, 或作为发射红、绿、蓝、或白光的各种磷光体或荧光体掺杂剂的基质材料。因此, 使用 CBP 基硅化合物的有机场致发光器件具有高效率、高亮度、长寿命、和低能耗等优良特性。

虽然已经给出和说明了本发明的几个实施方案, 但本领域的技术人员应当理解, 在不违背本发明的原理和内容的前提下, 在这些实施方案中可以进行一些变动, 在权利要求或它们的等价物中规定了这些变动的范围。

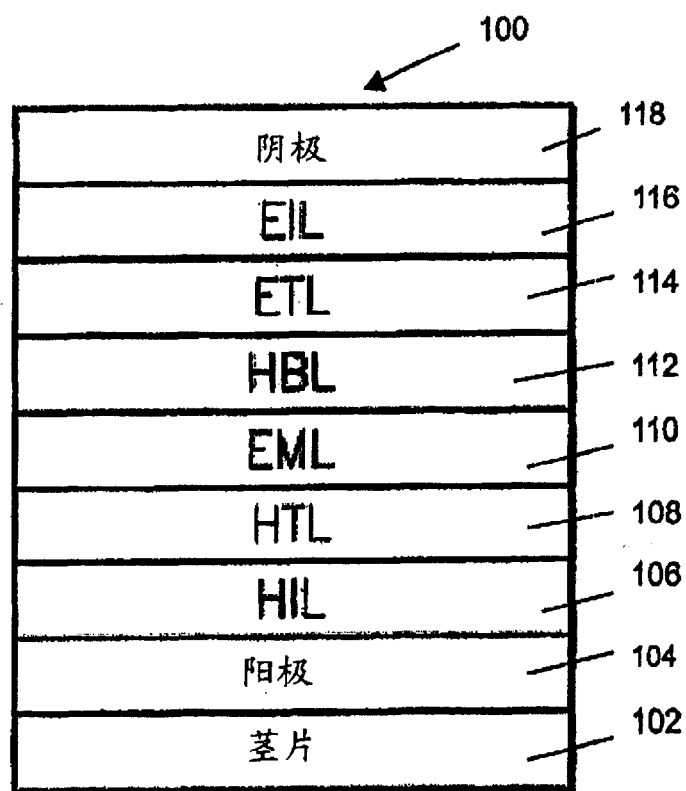


图 1

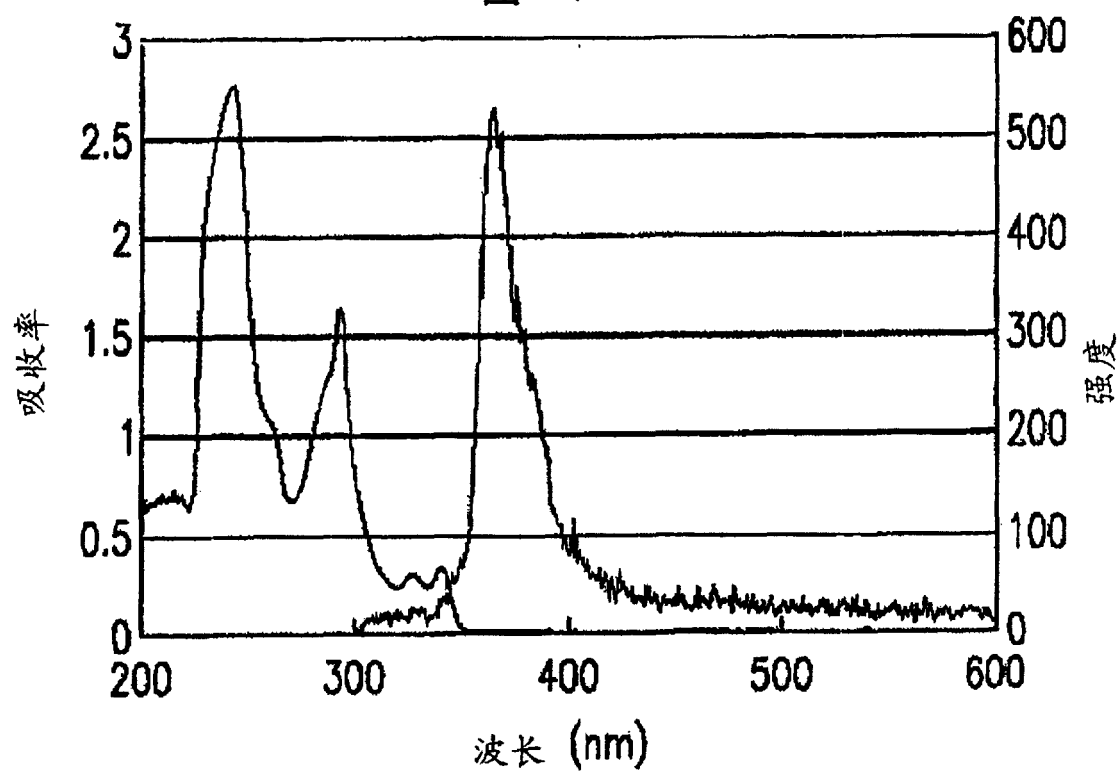


图 2

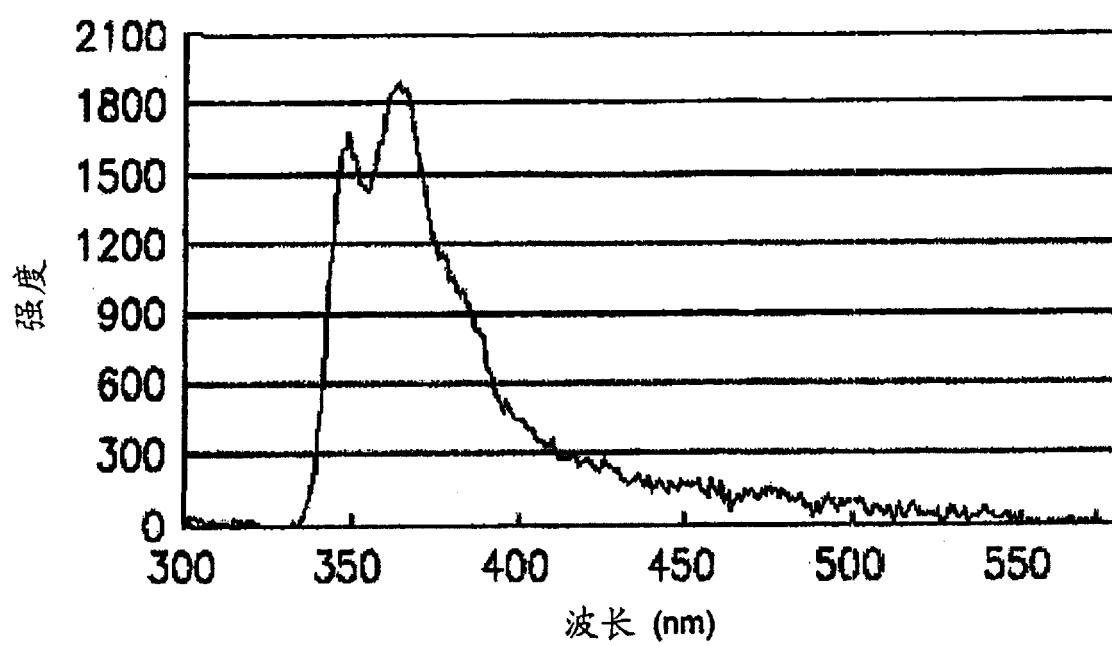


图 3

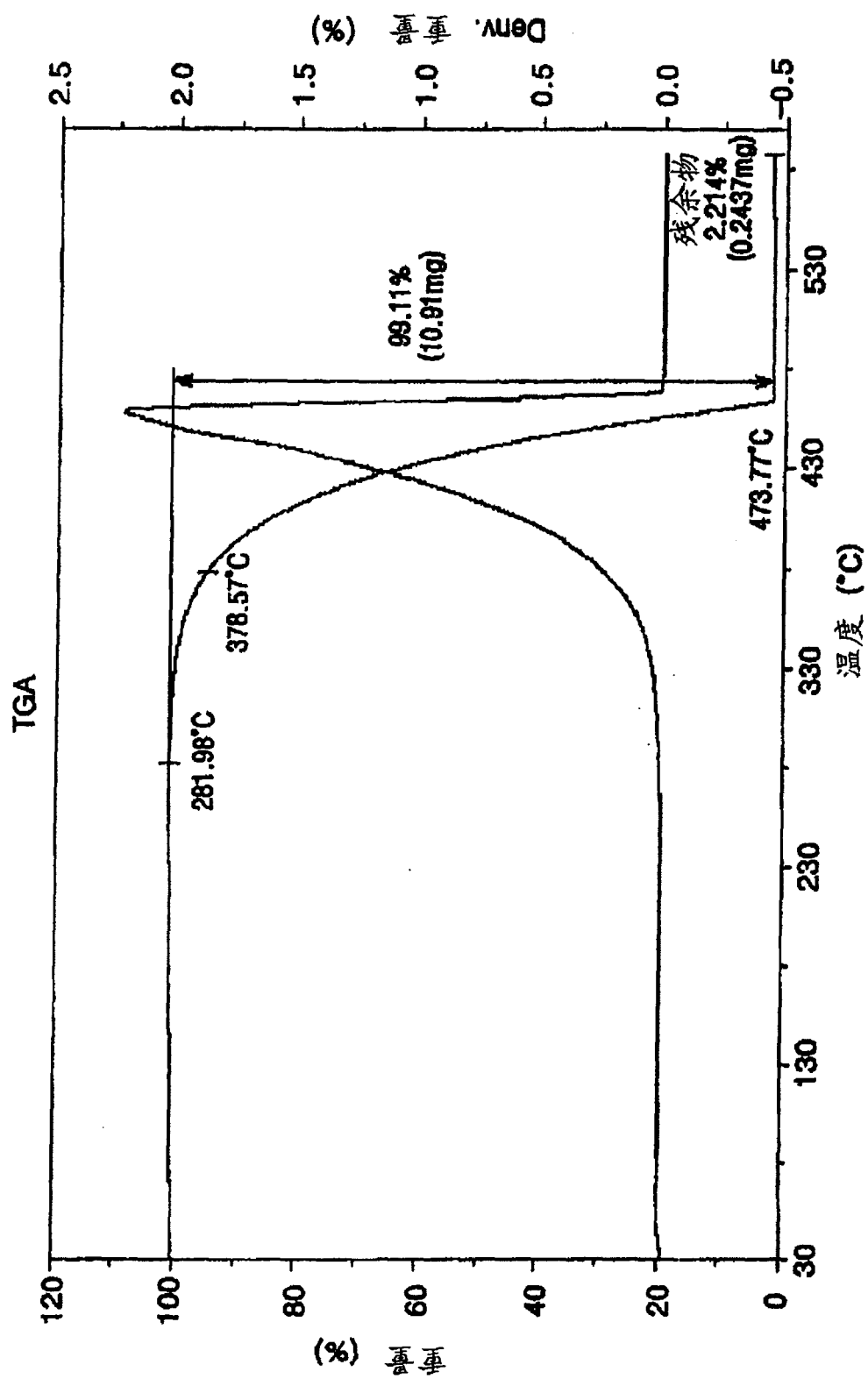


图 4

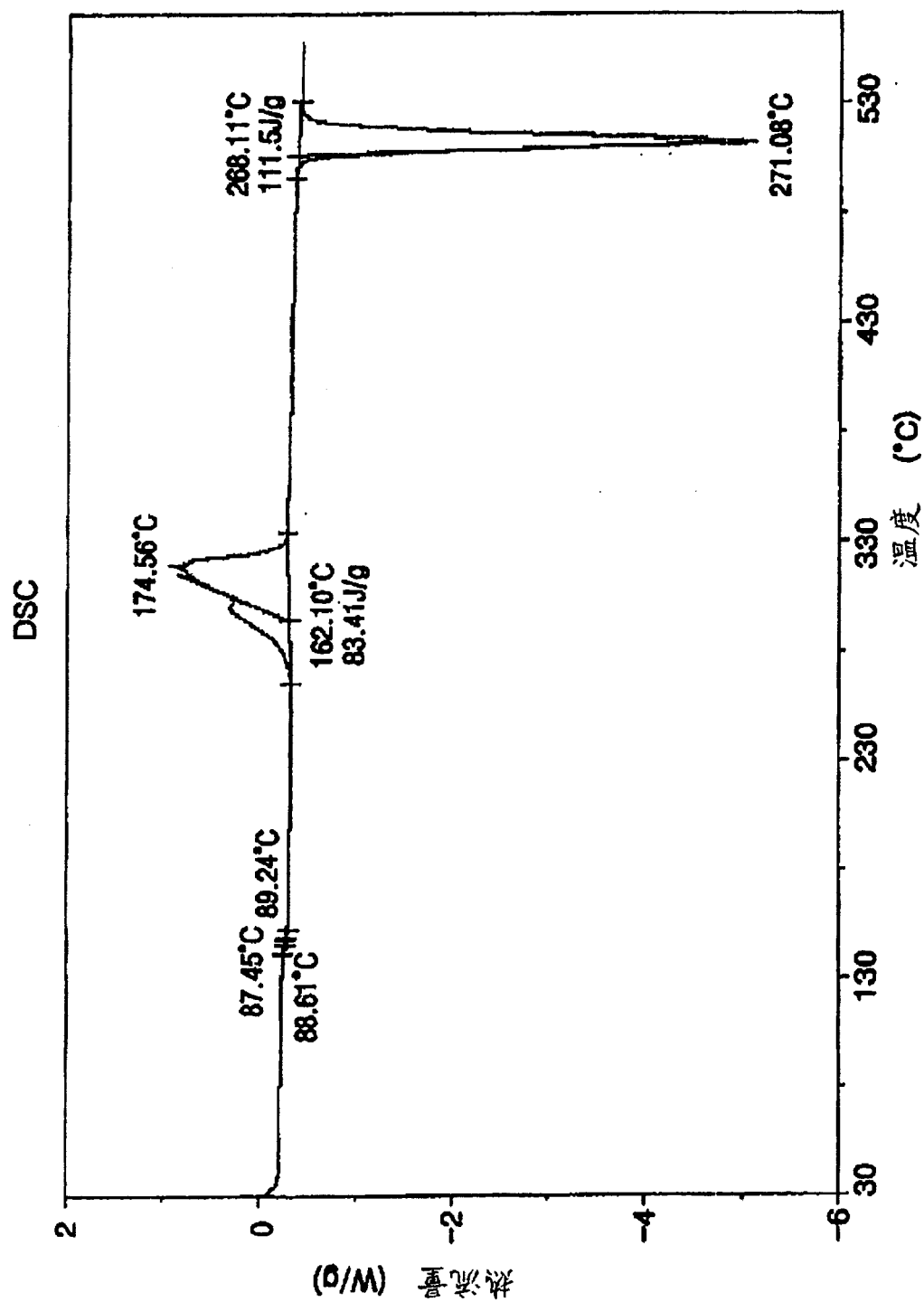


图 5

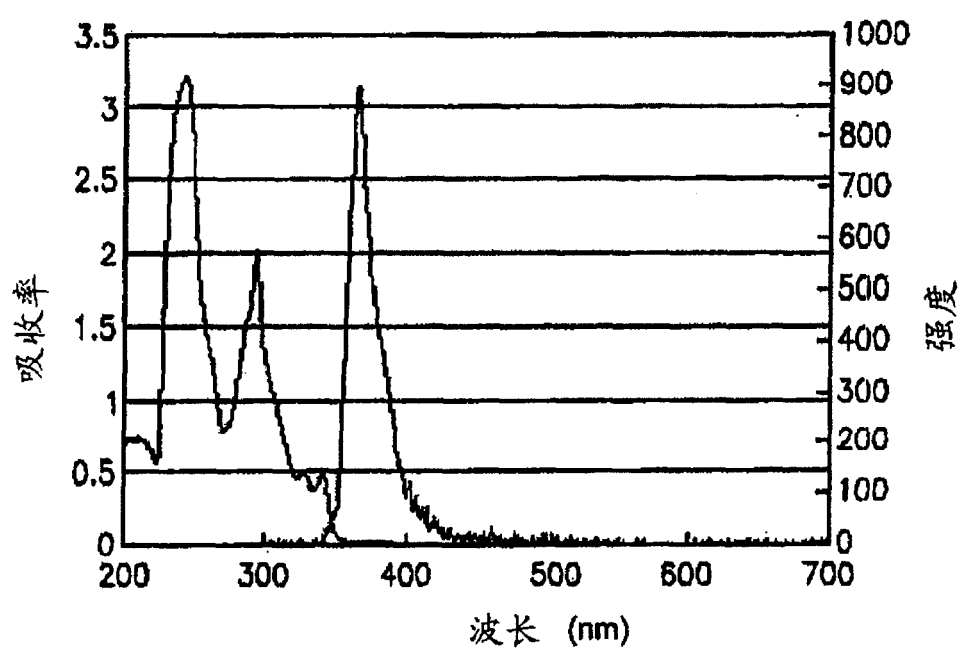


图 6

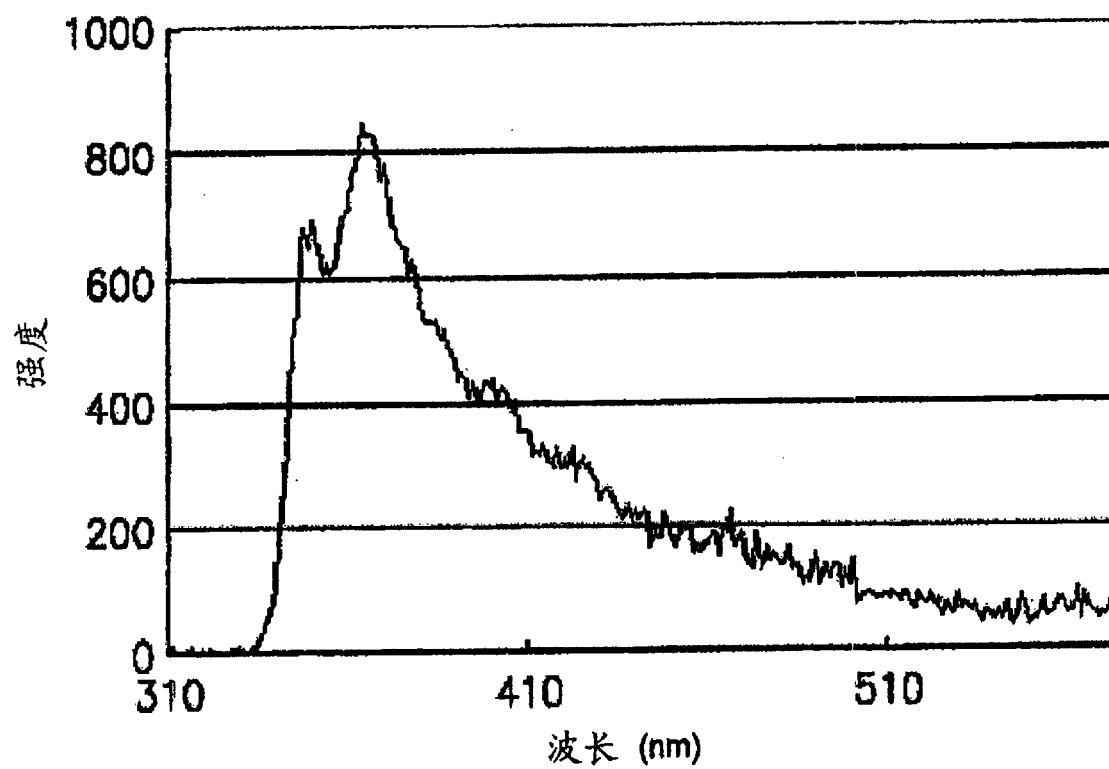


图 7

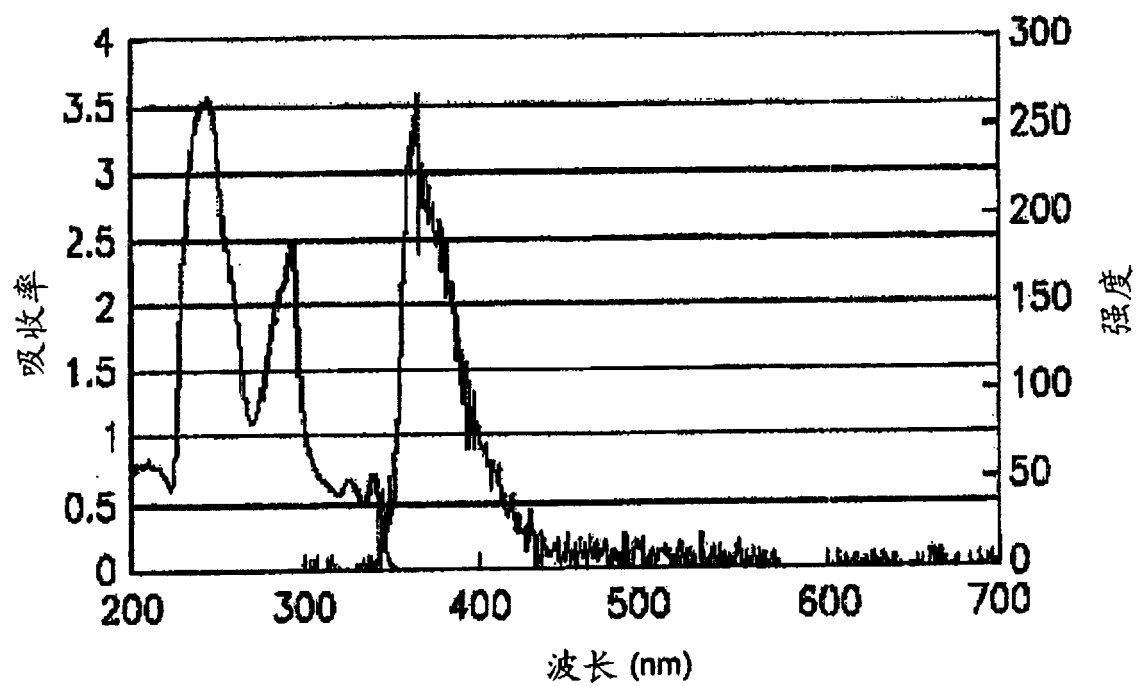


图 8

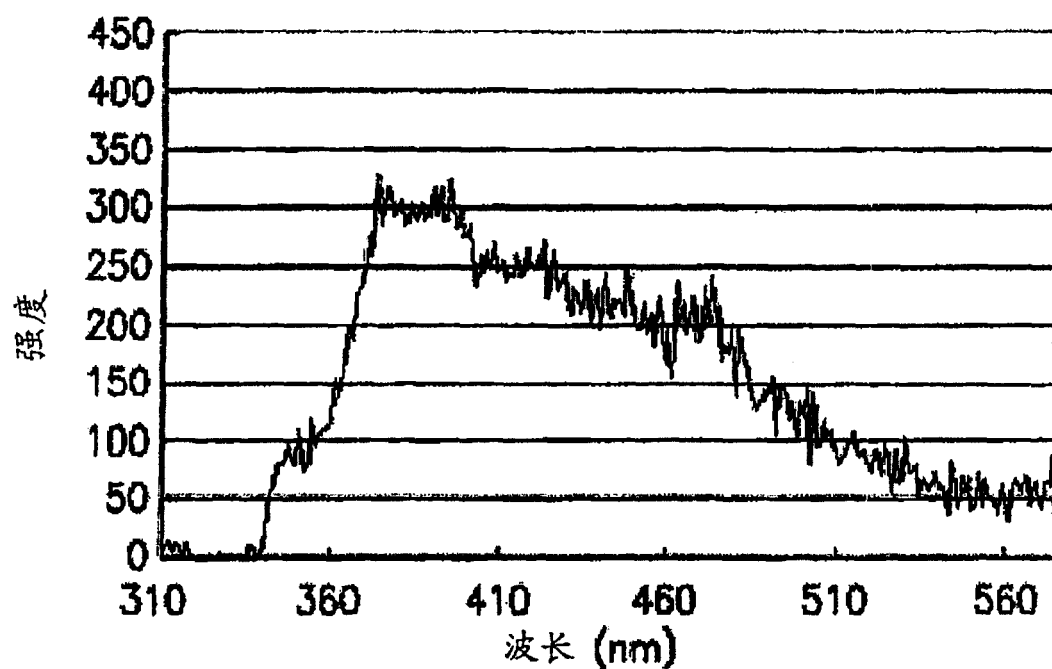


图 9

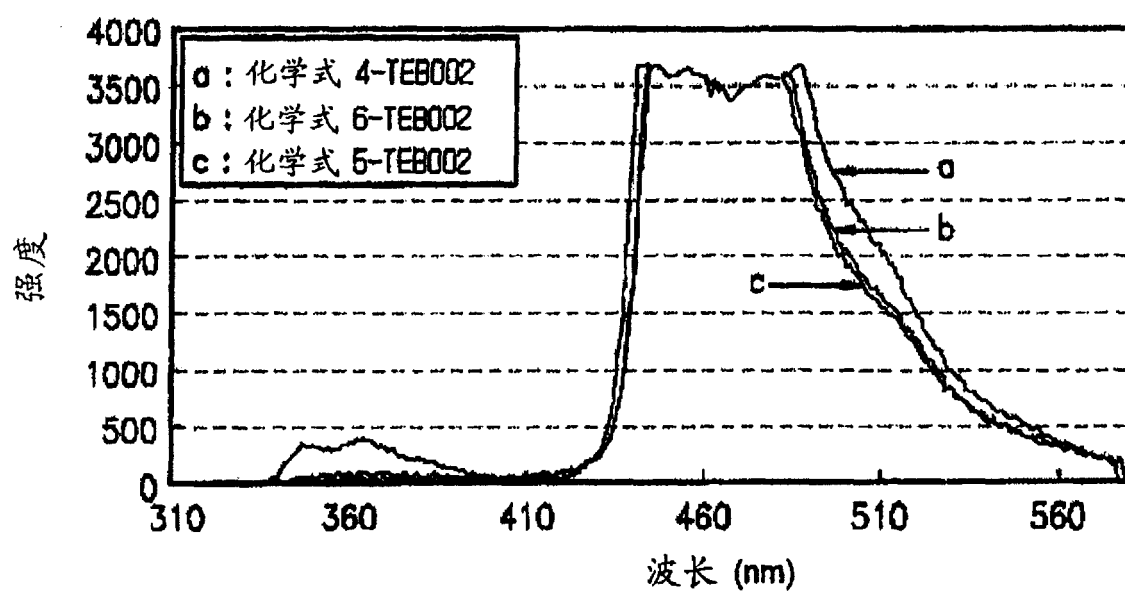


图 10

专利名称(译)	4, 4' - 双 (咔唑 - 9 - 基) - 联苯基硅氧烷化合物和采用这种化合物的有机场致发光器件		
公开(公告)号	CN1600787A	公开(公告)日	2005-03-30
申请号	CN200410057867.7	申请日	2004-08-20
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
[标]发明人	李锡宗 金荣国 黄哲焕		
发明人	李锡宗 金荣国 黄哲焕		
IPC分类号	H01L51/50 C07D209/86 C07F7/08 C07F7/10 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/14 C07F7/02 H05B33/00		
CPC分类号	H01L51/5012 C07F7/0812 C09K2211/1029 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0071 H01L51/0094 Y02B20/181 H01L51/0081 H01L51/5016 Y10S428/917		
代理人(译)	卢新华		
优先权	1020030065538 2003-09-22 KR		
其他公开文献	CN100577668C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

4, 4' - 双(咔唑 - 9 - 基) - 联苯(CBP)基硅氧烷化合物和采用CBP基硅化合物的有机场致发光器件, 具有优良的发射蓝光特性和空穴迁移能力。可以采用CBP基硅化合物作为发射蓝光的材料, 或作为发射红、绿、蓝、或白光的各种磷光体或荧光体掺杂剂的基质材料。因此, 使用CBP基硅化合物的有机场致发光器件, 具有高效率、高亮度、长寿命、和低能耗等优良特性。

