



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02154813.7

[43] 公开日 2004 年 6 月 16 日

[11] 公开号 CN 1504531A

[22] 申请日 2002.11.28 [21] 申请号 02154813.7

[71] 申请人 锦宝科技股份有限公司

地址 台湾省新竹县湖口乡新竹工业区光复
北路 12 号[72] 发明人 刘瑞雄 徐湘伦 黄贺隆 谢梓麟
王申申[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

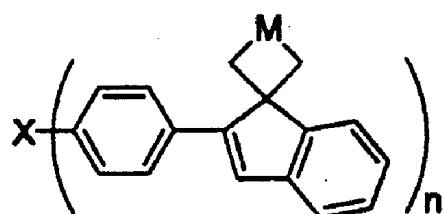
代理人 陈肖梅 文 琦

权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 1 页

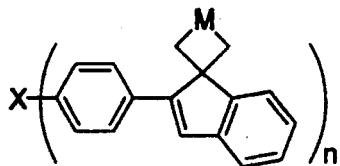
[54] 发明名称 有机电激发光材料及电激发光装置

[57] 摘要

本发明涉及一种有机电激发光材料，其具有右式的结构：其中，M 为 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 或是 $-\text{CH}_2\text{YCH}_2-$ ，X、Y 分别为氧原子、硫原子、氮原子、碳原子、烷基、硅原子、硅烷基、磷原子、芳香族烃基、或是芳香族复环基，而 n 依据 X 之自由基数量而定，另外，本发明亦提供一种具有上述有机电激发光材料的电激发光装置。



1. 一种有机电激发光材料，其具有下式(I)的结构：



5

式(I)

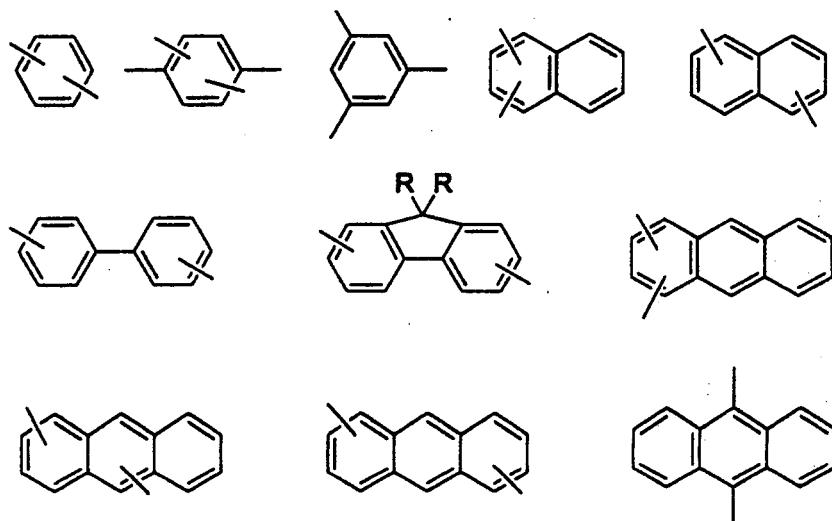
其中，M 为-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂C(CH₃)₂CH₂-、或是-CH₂YCH₂-，Y 为氧原子、硫原子、氮原子、碳原子、烷基、硅原子、硅烷基、磷原子、芳香族烃基、或是芳香族复环基，X 为氧原子、硫原子、氮原子、碳原子、烷基、硅原子、硅烷基、磷原子、芳香族烃基、或是芳香族复环基，n 依据 X 的自由基数量而定。

10

2. 如权利要求 1 所述的有机电激发光材料，其特征在于，Y 为具有 6 至 30 个碳原子之取代的芳香族烃基、具有 6 至 30 个碳原子之不取代的芳香族烃基、具有 6 至 30 个碳原子之取代的芳香族复环基、或是具有 6 至 30 个碳原子之不取代的芳香族复环基。

15

3. 如权利要求 2 所述的有机电激发光材料，其特征在于，Y 为



20

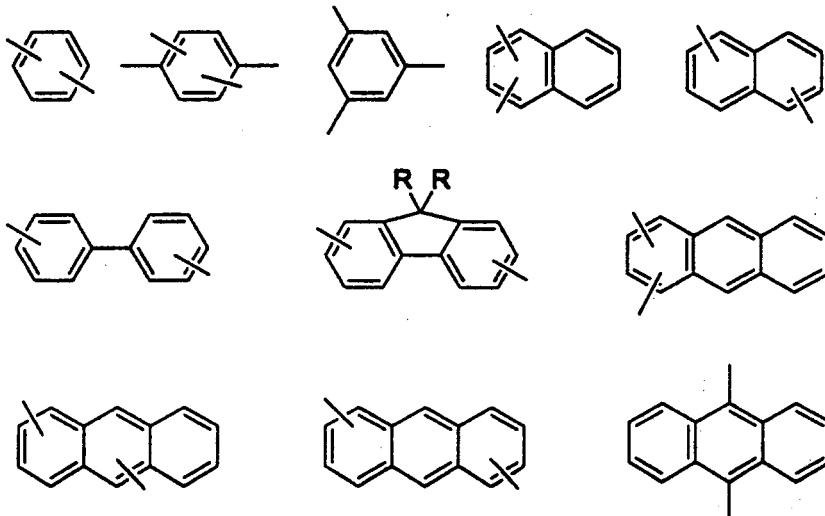
其中, R 为氢原子、卤素原子、腈基、烷基 (alkyl)、环烷基

(cycloalkyl)、烷氧基(alkyloxy)、链烯基(alkenyl)、氨基、芳香族烃基、芳香族复环基、芳烷基、或是丙烯氧基。

5 4. 如权利要求 3 所述的有机电激发光材料，其特征在于，R 为具有 1 至 10 个碳原子之取代的烷基、具有 1 至 10 个碳原子之不取代的烷基、具有 1 至 10 个碳原子之取代的环烷基、具有 1 至 10 个碳原子之不取代的环烷基、具有 1 至 10 个碳原子之取代的烷氧基、具有 1 至 10 个碳原子之不取代的烷氧基、具有 1 至 10 个碳原子之取代的链烯基、具有 1 至 10 个碳原子之不取代的链烯基、取代的胺基、不取代的胺基、具有 6 至 30 个碳原子之取代的芳香族烃基、具有 6 至 30 个碳原子之不取代的芳香族烃基、具有 6 至 30 个碳原子之取代的芳香族复环基、具有 6 至 30 个碳原子之不取代的芳香族复环基、具有 6 至 30 个碳原子之取代的芳烷基、具有 6 至 30 个碳原子之不取代的芳烷基、具有 1 至 10 个碳原子之取代的丙烯氧基、或是具有 1 至 10 个碳原子之不取代的丙烯氧基。

5. 如权利要求 1 所述的有机电激发光材料，其特征在于，X 为具有 6 至 30 个碳原子之取代的芳香族烃基、具有 6 至 30 个碳原子之不取代的芳香族烃基、具有 6 至 30 个碳原子之取代的芳香族复环基、或是具有 6 至 30 个碳原子之不取代的芳香族复环基。

6. 如权利要求 5 所述的有机电激发光材料，其特征在于，X 为

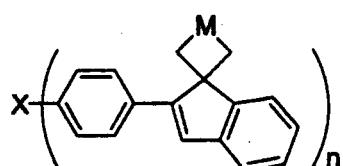


其中，R 为氢原子、卤素原子、腈基、烷基（alkyl）、环烷基（cycloalkyl）、烷氧基（alkyloxy）、链烯基（alkenyl）、胺基、芳香族烃基、芳香族复环基、芳烷基、或是丙烯氧基。

5 7. 如权利要求 6 所述的有机电激发光材料，其特征在于，R 为具有 1 至 10 个碳原子之取代的烷基、具有 1 至 10 个碳原子之不取代的烷基、具有 1 至 10 个碳原子之取代的环烷基、具有 1 至 10 个碳原子之不取代的环烷基、具有 1 至 10 个碳原子之取代的烷氧基、具有 1 至 10 个碳原子之不取代的烷氧基、具有 1 至 10 个碳原子之取代的链 10 烯基、具有 1 至 10 个碳原子之不取代的链烯基、取代的胺基、不取代的胺基、具有 6 至 30 个碳原子之取代的芳香族烃基、具有 6 至 30 个碳原子之不取代的芳香族烃基、具有 6 至 30 个碳原子之取代的芳香族复环基、具有 6 至 30 个碳原子之不取代的芳香族复环基、具有 6 15 至 30 个碳原子之取代的芳烷基、具有 6 至 30 个碳原子之不取代的芳烷基、具有 1 至 10 个碳原子之取代的丙烯氧基、或是具有 1 至 10 个碳原子之不取代的丙烯氧基。

8. 如权利要求 1 所述的有机电激发光材料，其特征在于，X 至少具有二个自由基，而 n 至少为二。

20 9. 一种电激发光装置，其包含二电极、及一位于该等电极之间的有机电激发光层，该有机电激发光层包含一有机电激发光材料，该有机电激发光材料具有下式(I)的结构：



25 式(I)

其中，M 为-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂C(CH₃)₂CH₂-、或是-CH₂YCH₂-，Y 为氧原子、硫原子、氮原子、碳原子、烷基、硅原子、硅烷基、磷原子、芳香族烃基、或是芳香族复环基，X 为氧原

子、硫原子、氮原子、碳原子、烷基、硅原子、硅烷基、磷原子、芳香族烃基、或是芳香族复环基，n 依据 X 的自由基数量而定。

5 10. 如权利要求 9 所述的电激发光装置，其特征在于，该有机电激发光层更包含芳香族胺化合物。

11. 如权利要求 10 所述的电激发光装置，其特征在于，芳香族胺化合物具有芳香族烃基类取代基。

10 12. 如权利要求 10 所述的电激发光装置，其特征在于，芳香族胺化合物具有芳香族复环基类取代基。

13. 如权利要求 10 所述的电激发光装置，其特征在于，该有机电激发光层的玻璃转化温度大于 100℃。

15 14. 如权利要求 9 所述的电激发光装置，其特征在于，该有机电激发光材料为该有机电激发光层的掺杂质。

20 15. 如权利要求 14 所述的电激发光装置，其特征在于，该有机电激发光材料的掺杂浓度高于 0.01 wt%。

16. 如权利要求 14 所述的电激发光装置，其特征在于，该有机电激发光材料的掺杂浓度低于 10 wt%。

25 17. 如权利要求 9 所述的电激发光装置，其特征在于，该有机电激发光材料为该有机电激发光层的电洞传输层的掺杂质。

有机电激发光材料及电激发光装置

5 技术领域

本发明涉及一种发光材料及发光装置，特别是一种有机电激发光材料及电激发光装置。

背景技术

10 随着电子技术进步，重量轻、效率高的显示器亦随着蓬勃地发展，例如液晶显示器（LCD），然而液晶显示器仍然存在着一些缺点，例如其视角不够广，应答时间不够快而无法使用在高速的动画下，而且其需要使用背光板因而增加了耗电量。另外，液晶显示器仍然无法轻易地制作出大型面板。

15 有鉴于此。有机发光二极管（Organic Light-Emitting Diode，OLED）以其自发光、无视角、省电、制程容易、成本低、高应答速度以及全彩化等优点，使有机发光二极管具有极大的应用潜力，可望成为下一代的平面显示器及平面光源照明，包括特殊光源及一般照明。

25 请参照图 1 所示，有机发光二极管 1 包括一透明基板 11、一透明阳极 12、一有机电激发光层 13 以及一阴极 14。当施以一直流电流于有机发光二极管 1 时电洞由透明阳极 12 注入，同时电子由阴极 14 注入，此时，由于外加电场所造成的电位差，使得载子在有机电激发光层 13 中移动、相遇而产生再结合，而由电子与电洞结合所产生的激子（exciton）能够激发有机电激发光层 13 中的发光分子，然后激发态的发光分子以光的形式释放出能量。

30 凡熟悉该项技术者都了解，有机发光二极管是一种利用有机官能

性材料(organic functional materials)的自发光的特性来达到显示效果的组件。

承上所述，关于有机电激发光层之有机发光材料的研究已经发展了相当长的时间，例如 W.Helfrish, Dresmer, Williams 等人成功的使 Anthrancene(蒽)晶体发出蓝色光(J.Chem.Phys.44,2902(1966))，另外 Vincett, Barlow 等人利用气相沉积法沉积多芳香环化合物以制得发光组件(Thin Solid Film 94,2902(1982))，然而其所制作的发光组件的发光强度不高且发光效率较低。于 1987 年，C. W. Tang 及 S. A. VanSlyke 针对有机电激发光层的设计发表一双层结构，其包括一有机薄膜层及一含有电洞或是电子传输特性的薄膜层；此有机电激发光层的特性依材料基态和激发态之间的能阶差而有发光色度不同的特性，其所发出的绿光最大亮度达到 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ ，而发光效率达到 $1\text{lm}/\text{W}$ (Appl. Phys.Lett, Vol. 51, 913(1987))；接着，如 Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 27, No. 2, pp L269 – L271(1988)及 Journal of Applied Physics, Vol65, No. 9, pp. 3610 – 3616 (1989)所示，科学家们发展出三层结构的有机电激发光层，以降低有机发光二极管的驱动电压及提高其亮度，此三层结构为有机发光层、电洞传输层及电子传输层。

另外，有文献报导中显示，科学家利用常见的激光染料 distyrylbenzene 化合物来作为有机发光材料，其最大亮度达到 $80\text{cd}/\text{m}^2$ (EP0319881)。例如，在过去十年中，日本出光兴产提出 distyrylbenzene 的衍生物并发表多篇相关化合物的专利，如 USP5121029、USP5126214、USP5130603、USP5516577、USP5536949、USP6093864 和 WO02/20459 等。此外，亦有文献报导以 styrylbenzene 化合物及其衍生物作为有机发光材料，如 Synthetic Metal 121(2001)1661 、 Synthetic Metal 121(2001)1665 、 Appl.Phys.Lett. 67(26)1995、Materials Science、以及 Engineering B85(2001)126 等文献。

近十年来，styrylbenzene 的衍生物受到广泛的研究以应用于有机

电激发光材料及其电激发光装置，但始终存在着一些缺点，例如亮度不足、发光效率不高、驱动电压过高、色彩纯度不高等问题。举例而言，如 USP5130603 所示，其利用 N,N'-diphenyl-N,N'-bis-(3-methylphenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine (TPD) 做为电洞传输层，并以 2,5-bis(2,2-di-p-tolyvinyl)xylene (DTVX) 做为有机发光层，结果于 5V 电压下，其发光亮度为 300 cd/m²，发光波长为 486nm，而在 7V 电压下，其发光亮度可达 1000 cd/m²。另外，在 USP5536949 中，其系利用 TPD 做为电洞传输层，4,4'-Bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl (DPVBi) 做为有机发光层，而且有机发光层中并掺杂有 4,4'-Bis[2-(4-(N,N-diphenylamino)phenyl)vinyl]biphenyl (DPAVBi)，然后以 8-hydroxyquinoline 做为电子传输层，结果于 8V 电压下，其发光亮度为 400 cd/m²，发光波长为 494nm。此外在 USP6093864 中所显示的结果皆与上述类似，且 distyrylbenzene 系列衍生物于利用真空蒸镀来形成于有机发光二极管中时，其分子的热稳定较差，因此于实际生产时所进行的测试中，甚至有分子裂解的情况发生。

除此之外，亦有科学家提出使用 tris-styrylbenzene 系列衍生物 (Synthetic Metal 121(2001)1661) 或 tetrakis- styrylbenzene 系列衍生物 (Synthetic Metal 121(2001)1665) 来作为有机发光材料，然而除了所制得的有机发光二极管的发光效益不佳外，当应用于实际量产时仍有实施上的困难性及复杂性。

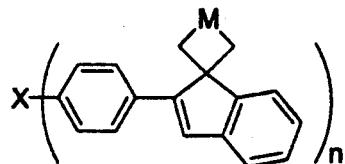
因此，提供一种有机电激发光材料及其电激发光装置，以期能够解决亮度不足、发光效率不高、驱动电压过高、色彩纯度不高等问题，另外，还能够提高分子于真空蒸镀时的热稳定性，而不会有裂解的情形，正是当前有机电激发光材料研究的重要课题之一。

发明内容

针对上述问题，本发明的目的为提供一种能够加强发光亮度、增加发光效率、降低驱动电压、提高色彩纯度及提高热稳定性的有机电

激发光材料及其电激发光装置。

为达上述目的，依本发明的有机电激发光材料，其具有下式(I)的结构：



5

式(I)

其中，M为-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂C(CH₃)₂CH₂-、或是-CH₂YCH₂-，X、Y分别为氧原子、硫原子、氮原子、碳原子、烷基、硅原子、硅烷基、磷原子、芳香族烃基、或是芳香族复环基，而n依据X的自由基数量而定。

10

另外，本发明亦提供一种电激发光装置，其包括二电极、及一有机电激发光层。在本发明中，有机电激发光层位于二电极之间，而且其包括有上述的有机电激发光材料。

15

附图说明

图1为一示意图，显示现有的有机发光二极管的示意图；

图2为一坐标图，显示本发明较佳实施例电激发光装置的EL光谱量测图。

20

图中符号说明

1 有机发光二极管

11 透明基板

12 透明阳极

25

13 有机电激发光层

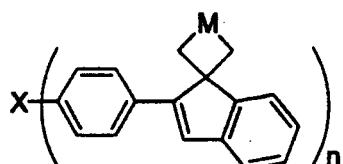
14 阴极

具体实施方式

以下将参照相关附图，说明依本发明较佳实施例的有机电激发光材料及电激发光装置，其中相同的组件将以相同的参照符号加以说明。

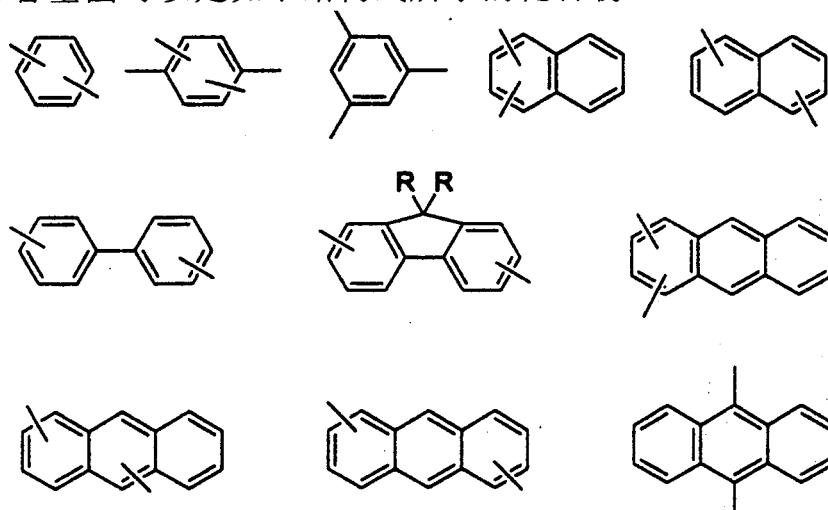
5

在本发明中，有机电激发光材料具有一般式(I)的结构：



一般式(I)

在一般式(I)中，M为-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂C(CH₃)₂CH₂-、或是-CH₂YCH₂-。在本实施例中，Y可以是氧原子、硫原子、氮原子、碳原子、烷基、硅原子、硅烷基、磷原子、或是芳香族基团。更具体的举例，Y为二价氧原子、二价硫原子、三价氮原子、四价碳原子、烷基、四价硅原子、硅烷基、二价磷原子、具有6至30个碳原子之取代的芳香族烃基、具有6至30个碳原子之不取代的芳香族烃基、具有6至30个碳原子之取代的芳香族复环基、或是具有6至30个碳原子之不取代的芳香族复环基。在本实施例中，上述的芳香基团可以是如下结构式所示的化合物：

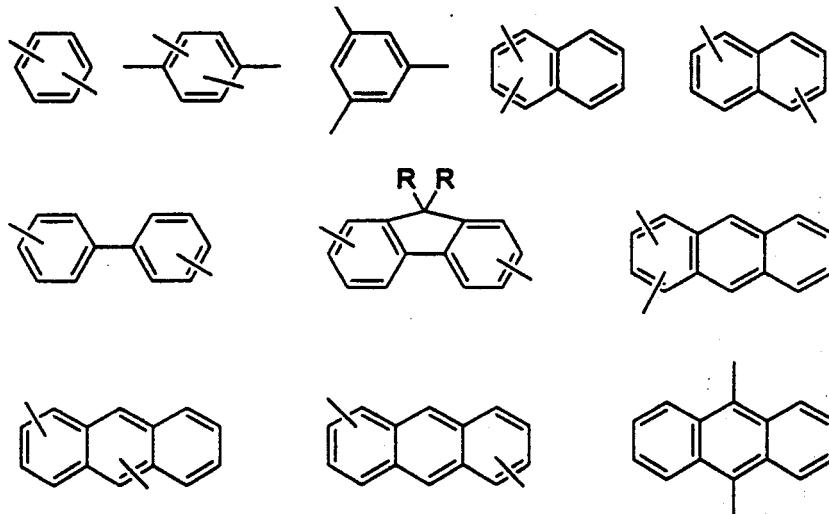


20

其中，R可以是氢原子、卤素原子、腈基、烷基(alkyl)、环烷基(cycloalkyl)、烷氧基(alkyloxy)、链烯基(alkenyl)、氨基、芳香族烃基、芳香族复环基、芳烷基、或是丙烯氧基。更详细地说，

5 R 可以是氢原子、卤素原子、腈基、具有 1 至 10 个碳原子之取代或不取代的烷基、具有 1 至 10 个碳原子之取代或不取代的环烷基、具有 1 至 10 个碳原子之取代或不取代的烷氧基、具有 1 至 10 个碳原子之取代或不取代的链烯基、取代或不取代的胺基、具有 6 至 30 个碳原子之取代或不取代的芳香族烃基、具有 6 至 30 个碳原子之取代或不取代的芳香族复环基、具有 6 至 30 个碳原子之取代或不取代的芳烷基、或是具有 1 至 10 个碳原子之取代或不取代的丙烯氧基。

10 15 X 为氧原子、硫原子、氮原子、碳原子、烷基、硅原子、硅烷基、磷原子、或是芳香族基团。更具体的举例，X 为二价氧原子、二价硫原子、三价氮原子、四价碳原子、烷基、四价硅原子、硅烷基、二价磷原子、具有 6 至 30 个碳原子之取代的芳香族烃基、具有 6 至 30 个碳原子之不取代的芳香族烃基、具有 6 至 30 个碳原子之取代的芳香族复环基、或是具有 6 至 30 个碳原子之不取代的芳香族复环基。在本实施例中，上述的芳香基团可以是如下结构式所示的化合物：



其中，R 可以是氢原子、卤素原子、腈基、烷基 (alkyl)、环烷基 (cycloalkyl)、烷氧基 (alkyloxy)、链烯基 (alkenyl)、胺基、芳香族烃基、芳香族复环基、芳烷基、或是丙烯氧基。更详细地说，20 R 可以是氢原子、卤素原子、腈基、具有 1 至 10 个碳原子之取代或不取代的烷基、具有 1 至 10 个碳原子之取代或不取代的环烷基、具有 1 至 10 个碳原子之取代或不取代的烷氧基、具有 1 至 10 个碳原子之取代或不取代的链烯基、取代或不取代的胺基、具有 6 至 30 个碳原子

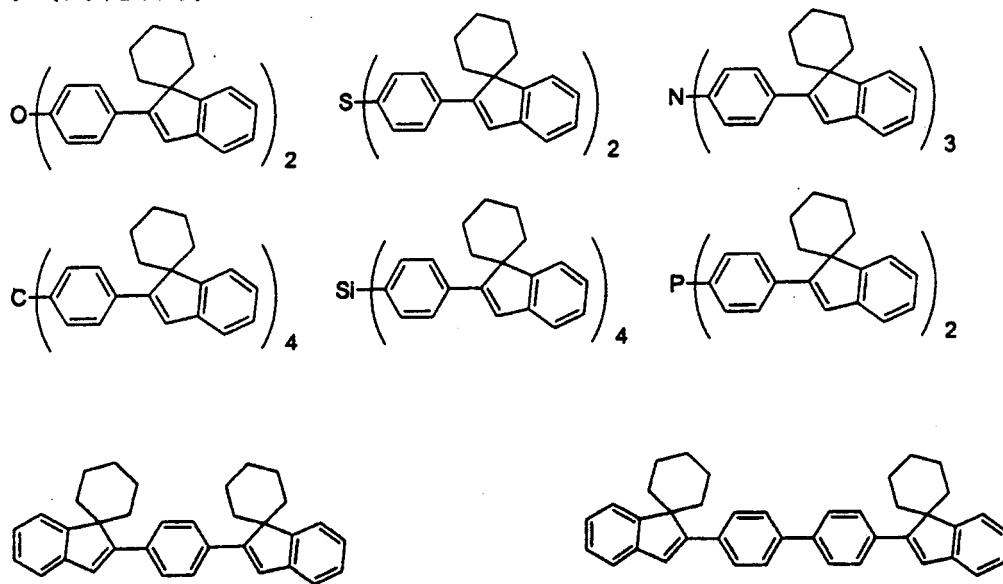
之取代或不取代的芳香族烃基、具有 6 至 30 个碳原子之取代或不取代的芳香族复环基、具有 6 至 30 个碳原子之取代或不取代的芳烷基、或是具有 1 至 10 个碳原子之取代或不取代的丙烯氧基。

5

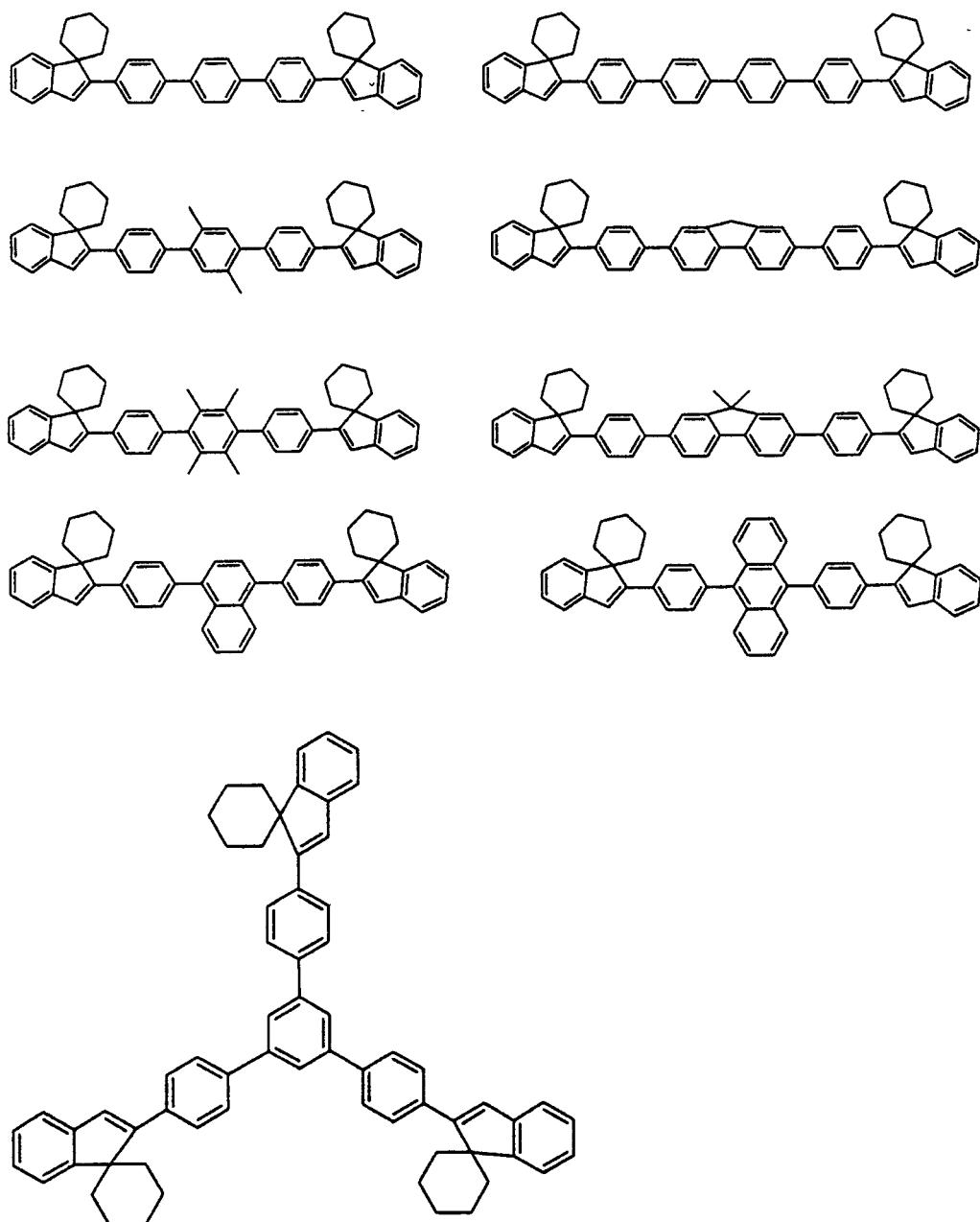
请再参考上述一般式(I)所示，n 依据 X 的自由基数量而定，举例而言，若 X 为二价氧原子则 n 为 2，若 X 为三价氮原子则 n 为 3，若 X 为四价碳原子则 n 为 4，另外，若 X 为具有三个自由基的芳香族烃基则 n 为 3。

10

因此，依本发明较佳实施例的有机电激发光材料可以是具有下列结构式的化合物：



15



5

如上所示，在本实施例中， X 至少具有二个自由基，而 n 至少为二；一般而言， X 具有二~四个自由基，相对地 n 为二~四。

10

另外，在本发明另一较佳实施例中，上述的有机电激发光材料被应用于一电激发光装置，其包括一透明基板、一透明阳极、一有机电激发光层以及一阴极。

在本实施例中，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。

5 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。其中，塑料基板与柔性基板可为一聚碳酸酯 (polycarbonate, PC) 基板或是一聚酯 (polyester, PET) 基板。

10 透明阳极可以是利用溅镀 (sputtering) 方式或是离子电镀 (ion plating) 方式形成于透明基板上，此透明阳极的材质可以为一可导电的金属氧化物，例如是氧化铟锡 (ITO) 或是氧化铝锌 (AZO) 。

15 有机电激发光层包括有上述的有机电激发光材料（如一般式(I)所示）。一般而言，有机电激发光层通常为一层以上的沉积构造，以下列举数种位于透明阳极与阴极之间的有机电激发光层的沉积构造：

- (1) 阳极/发光层/阴极
- (2) 阳极/发光层/电子传输层/阴极
- (3) 阳极/电洞传输层/发光层/阴极
- (4) 阳极/电洞传输层/发光层/电子传输层/阴极
- (5) 阳极/电洞注入层/电洞传输层/发光层/阴极
- (6) 阳极/电洞注入层/电洞传输层/发光层/电子传输层/阴极
- 20 (7) 阳极/电洞注入层/电洞传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极

25 在本实施例中，发光层由上述的有机电激发光材料（如一般式(I)所示）所构成；此外，有机电激发光材料可以为发光层的掺杂质，其掺杂浓度约为高于 0.01 wt% 或低于 10 wt%，而发光层中可以更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是芳香族三胺化合物。而由于依本发明较佳实施例的有机电激发光材料具有对称的分子结构，所以其玻璃转化温度可以有效地提高。因此上述的发光层的玻璃转化温度亦会提高，其 30 约大于 100℃。

除此之外，上述的有机电激发光材料（如一般式(I)所示）亦可以作为有机电激发光层的电洞传输层的掺杂物质。

5 承前所述，电洞注入层的主要材料为 copper phthalocyanine (CuPc)；电洞传输层的材料主要为 4,4'-bis[N-(1-naphthyl)-N-phenylamino]biphenyl (NPB)；电子注入层的材料主要为氟化锂 (LiF)；电子传输层的材料主要为 tris(8-quinolino-N1,08)-aluminum (Alq)。而且，有机电激发光层的各层构造可以是以蒸镀 (evaporation)、旋 10 转涂布 (spin coating)、喷墨印刷 (ink jet printing) 或是印刷 (printing) 方式形成于透明阳极之上。在本实施例中，上述的有机电激发光材料 (如一般式(I)所示) 可依照以下现有的成膜法来形成，如真空蒸镀法、分子束蒸着法(MBE)、沉浸法、旋转涂布法、铸造法(casting)、条形码 15 法(bar code)、滚筒涂布法(roll coating)等。须注意的是，在形成有机电激发光层的各层构造时，各膜层构造的厚度不可过薄，以避免针孔 (pin hole) 等缺陷的形成，而且各膜层构造的厚度亦不可太厚，以避免需要过高的驱动电压而降低效率；一般而言，有机电激发光层的各层构造的厚度约为 1nm 至 1 μ m 之间较佳。

20 阴极可以是利用蒸镀法、电子束镀膜法(E-gun)或是溅镀法 (sputtering) 所形成，其材质可为铝、铝/锂、钙、镁银合金或是银等导电性材料。

25 为使本发明之内容更容易理解，以下将举数个实验例，以说明依本发明较佳实施例的有机电激发光材料的合成方法、及电激发光装置的制造流程。

实验例 1

有机电激发光材料（如一般式(I)所示）的合成方法

30 首先在 250 毫升双颈瓶中先称量 16.40 克(0.41mol, 2.38eq.)的氢

5 氧化钠 (NaOH) , 并注入干燥过的正己烷, 搅拌十分钟后静置, 然后抽出大部分的正己烷, 再利用真空泵将溶剂抽掉, 接下来加入干燥过的 1,2-二甲氧基乙机醚 (ethylene glycol dimethyl ether) 150 毫升, 然后在冰浴下慢慢加入 20.00 克(0.17mol)的 1-H-indene, 加完之后移开冰浴, 将反应瓶放在油浴锅中加热, 并维持在 70℃ 共 3 小时, 然后慢慢加入 39.65 克(0.17mol)的 1,5-二溴基戊烷 (1,5-dibromopentane) , 加完后继续反应 12 小时。之后, 将油浴锅移开, 然后在冰浴下加入饱和的氯化铵水溶液, 然后再用正己烷萃取多次, 萃取液用无水硫酸镁干燥, 再抽出大部分的正己烷, 得到粗产物, 将产物用减压浓缩分 10 馏机做蒸馏, 得到无色油状的化合物 1 共 11.1g(60.34mmol, 产率 35%)。

15 其次, 在一锥形瓶中加入 60 毫升的蒸馏水, 然后加入溴化钾 10.0 克溴化钾 (KBr) , 使之溶解于蒸馏水中, 最后加入溴 (Br₂) 6.00g 克, 经过充分搅拌后得到溴水 (bromine water) 。然后在冰浴下将溴水直接滴入化合物 1 (5.00 克, 27.17mmol) 中, 然后充分的搅拌, 溴水一直滴入直到反应的混合物的颜色维持红色, 最后用二氯甲烷萃取, 萃取液用无水硫酸镁干燥, 再浓缩溶剂, 得到黄色透明油状的化合物 2。

20 接着, 在 100 毫升双颈瓶中, 加入化合物 2, 装置好”Deank-Stark” 蒸馏管和热回流装置, 然后注入 80 毫升甲苯, 加入 0.70 克(4.08mmol) 对甲苯磺酸, 然后做热回流 12 小时。12 小时后, 加入饱和的氯化铵水溶液, 然后用乙醚萃取多次, 萃取液用无水硫酸镁干燥, 再浓缩溶剂得到粗产物, 将产物用减压浓缩分馏机做蒸馏, 得到黄色透明油状 25 的化合物 3 共 5.22 克(19.84mmol, 产率 73%)。

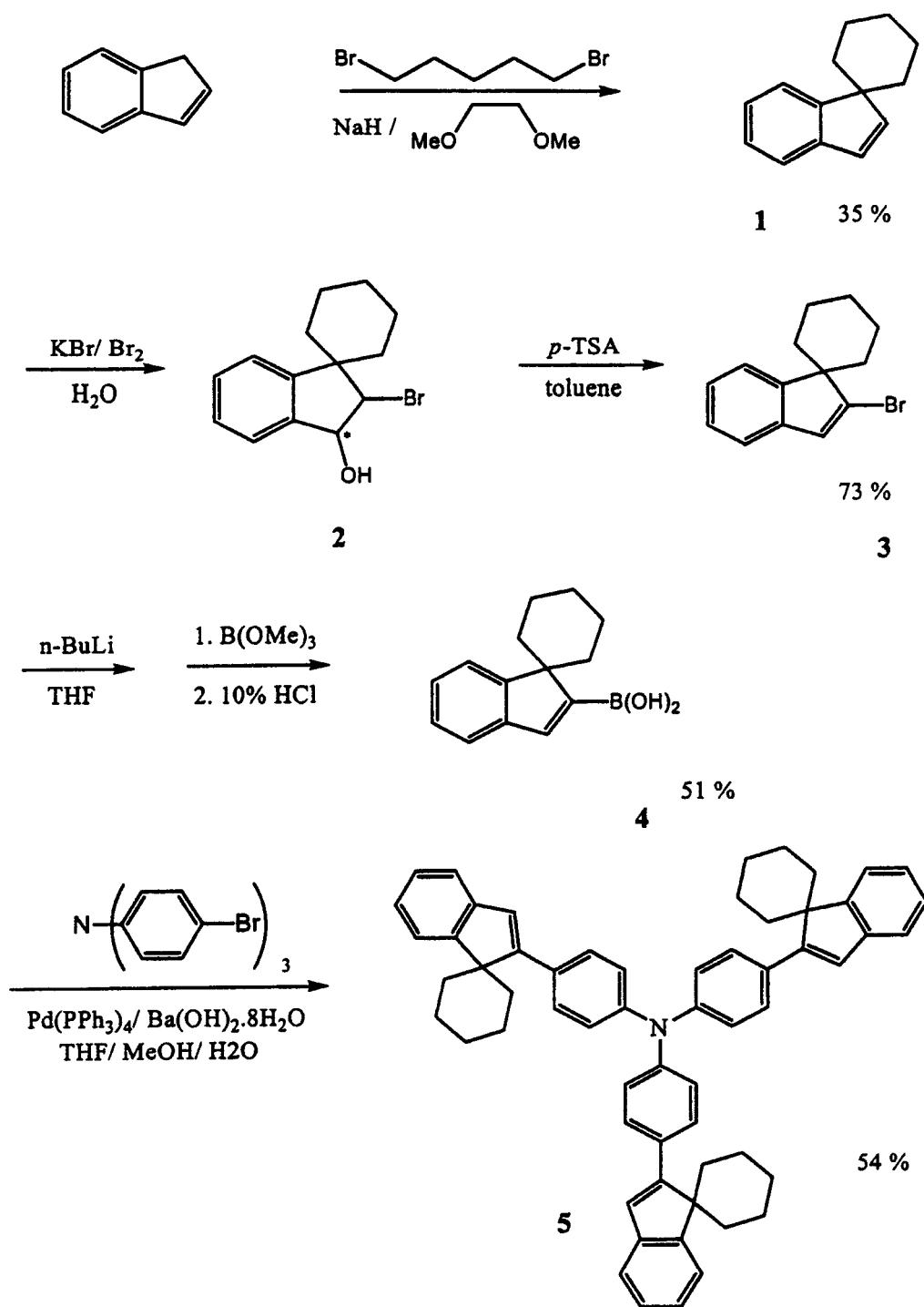
30 然后, 在 100 毫升双颈瓶中, 加入 4.00 克(15.21mmol)化合物 3 和 50 毫升无水四氢呋喃溶剂, 将反应的温度降到-100℃, 然后慢慢加入 2.5M 正丁基锂 (n-BuLi) 7.42 毫升(18.56mmol), 维持反应温度在-80℃ 以下, 反应 1 小时, 接下来慢慢加入干燥过的三乙基硼酸酯

(B(OMe)₃) 2.37 克(22.81mmol)，反应 2 小时后，用 3N 盐酸水溶液 (HCl_(aq.)) 来终止反应，之后再利用二氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸镁干燥，再浓缩溶剂，得到粗产物，接下来用 silica gel 做管柱层析纯化得到白色固体的化合物 4 共 1.78 克(7.76mmol，产率 51%)。

5

最后，在 100 毫升双颈瓶中，加入化合物 4(2.00 克，8.73mmol)、三(4-溴苯基)胺 (tris-(4-bromo-phenyl)-amine) (1.28 克，2.65mmol) 和 30 毫升的无水四氢呋喃溶剂；然后在真空下做除氧步骤，其用液态氮冷凝此 100ml 双颈瓶，然后回温打开真空阀抽真空，此步骤重复三次；
10 接下来再加入 0.31 克(0.27mmol)四(三苯基磷)钯 (Pd(PPh₃)₄)、4.84 克(15.35mmol)氢氧化钡结晶水 (Ba(OH)₂·8H₂O)、及甲醇和水(9:1, 20 毫升)，然后重复之前除氧步骤三次，最后在常温下反应三天。三天后加入 10 毫升的 3N 盐酸水溶液来终止反应，再用二氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸镁干燥，再浓缩溶剂得到粗产物，接下来用 silica gel 做管柱层析纯化得到黄色固体的化合物 5 共 1.13 克(1.43mmol，产率 54%)。
15

合成化合物 1、化合物 2、化合物 3、化合物 4 及化合物 5 的方程式如下所示：



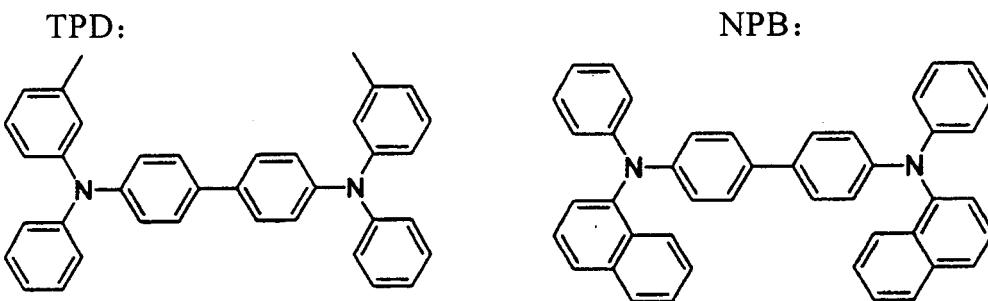
承上所述，将化合物 5 升华纯化分析结果如下： ^1H NMR(CDCl_3 , 400 MHz): $\delta = 7.83$ (d, $J=8.0$ Hz, 3H), 7.44 (d, $J=8.8$ Hz, 6H), 7.35 (d, $J=7.6$ Hz, 3H), 7.27 (d, $J=7.2$ Hz, 3H), 7.17 (d, $J=8.8$ Hz, 6H), 7.13 (d, $J=7.6$ Hz, 3H), 6.83 (s, 3H), 2.19-1.91 (m, 9H), 1.79 (m, 6H), 1.39 (m, 9H), 0.89 (m, 6H); ^{13}C NMR(CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 156.5, 153.4, 146.3, 142.5,$

129.2, 129.1, 126.8, 126.7, 126.5, 124.5, 124.0, 123.6, 123.5, 121.1, 54.8, 31.6, 31.6, 25.2, 22.4, 22.4。HRMS (70eV) calcd for C₆₀H₅₇N: 791.4553, found: 791.4559, Anal. Calcd. for C₆₀H₅₇N: C: 90.98; H: 7.25; N: 1.77。DSC 测试得其玻璃转化温度为 115°C。根据以上结果可以判定化合物 5 的结构。

实验例 2

依本发明较佳实施例的电激发光装置的制造流程

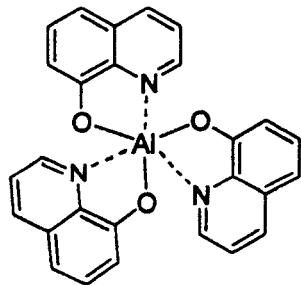
首先, 提供一个 100mm x 100mm 的玻璃基板, 然后于此玻璃基板上镀上 150nm 厚度的氧化铟锡, 并经由黄光蚀刻形成 10mm x 10mm 发光区域的图样后, 在真空中 10⁻⁵ Pa 下进行真空蒸镀, 第一层先镀上 35nm 厚的电洞传输材料, 此电洞传输材料可以为 TPD 或是 NPB(N,N'-diphenyl-N,N'-bis-(1-naphthalenyl)-[1,1'-biphenyl]-4,4'-diamine), 其结构如下所示, 电洞传输材料的蒸镀速率维持在 0.2 nm/sec。



接着, 第二层再镀上有机电激发光材料 (如上述化合物 5) 以作为一发光层, 其厚度约为 45nm, 蒸镀速率维持在 0.2 nm/sec。

然后, 第三层镀上 AlQ3(tris(8-quinolino)aluminum) 以作为电子传输层, 其结构如下所示, 其厚度约为 20nm, 蒸镀速率是 0.2 nm/sec。

AlQ3:



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，依本发明较佳实施例的电激发光装置便制作完成。

5

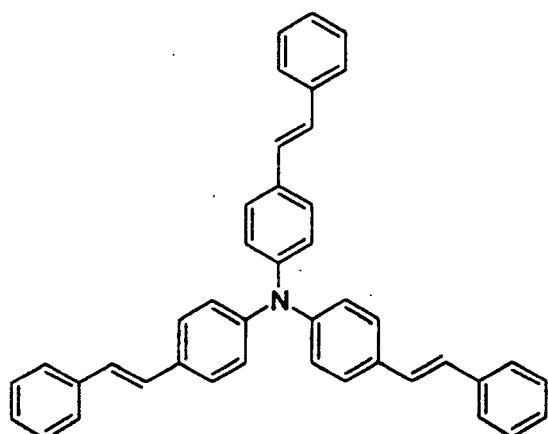
而针对所制得的电激发光装置的发光特性量测是利用直流 (DC) 电压来驱动电激发光装置，并利用 Keithly 2000 量测，结果显示发光颜色为蓝色。此外，电激发光装置的 EL 光谱量测利用 Otsuka Electronic Co.的光谱仪，并使用 photodiode array 当作为侦测器，所测得的光谱图形如图 2 所示，其显示发光波长在 455nm。观察所制得的电激发光装置的电流-亮度值(I-B)及电流-电压值(I-V)可以得知，当施加 6V 的电压给所制得的电激发光装置时，可以得到亮度 2800 cd/m²、电流密度 244 mA/cm²、发光效率 0.45 lm/W 和 1.15 cd/A，C.I.E.=(0.16, 0.11)。

10

15 实验例 3

与现有的有机电激发光材料的特性作比较

一种现有的有机电激发光材料，其结构如下式(II)所示：



式(II)

若电激发光装置利用如式(II)所示的化合物作为发光层的材料，则当施加 6V 的电压给所制得的电激发光装置时，可以得到亮度 2500 cd/m²、电流密度 244 mA/cm²、发光效率 0.23 lm/W 和 0.58 cd/A，
5 C.I.E.=(0.17, 0.13)。

比较上述的结果可以清楚了解，利用本发明较佳实施例的有机电激发光材料（如式(I)所示）所制得的电激发光装置的发光效率及发光亮度皆优于利用现有的有机电激发光材料（如式(II)或式(III)所示）所制得的电激发光装置的发光效率及发光亮度。
10

须注意的是，由于依本发明的有机电激发光材料如上述一般式(I)中所示的一对称的化合物，因而使得其具有较高的玻璃转化温度，所以当本发明的有机电激发光材料于低压高温下升华时，不易发生分子裂解的情形，亦即是依本发明的有机电激发光材料具有较高的热稳定性。
15

综上所述，依本发明的有机电激发光材料及其电激发光装置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
20 及提高热稳定性的。

以上所述仅为举例性，而非为限制性。任何未脱离本发明的精神与范畴，而对其进行的等效修改或变更，均应包含于权利要求书的范围中。

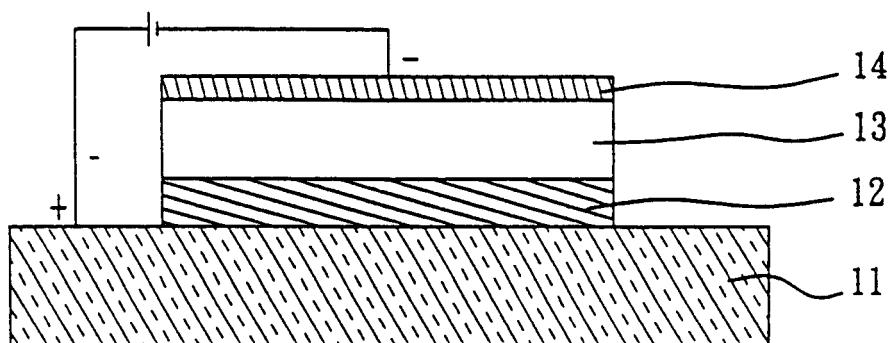
1

图 1

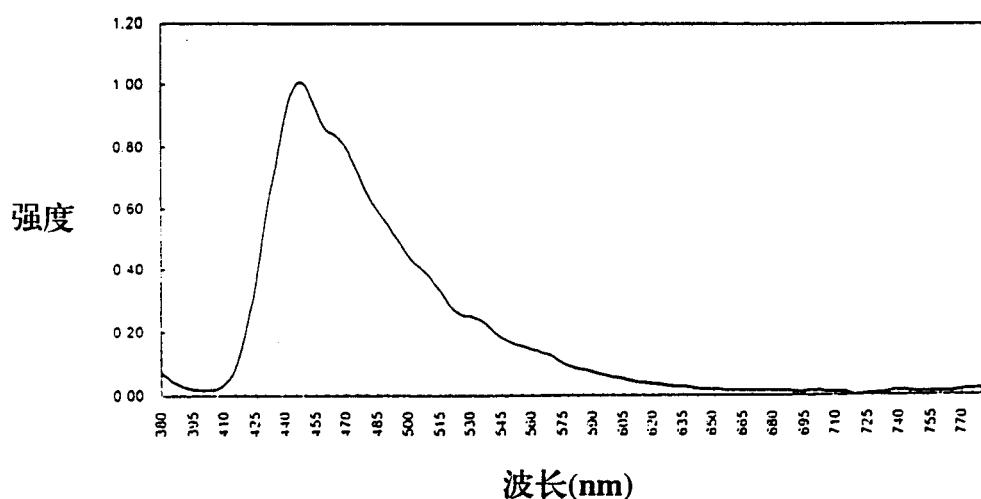


图 2

专利名称(译)	有机电激发光材料及电激发光装置		
公开(公告)号	CN1504531A	公开(公告)日	2004-06-16
申请号	CN02154813.7	申请日	2002-11-28
[标]申请(专利权)人(译)	铼宝科技股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	铼宝科技股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	铼宝科技股份有限公司		
[标]发明人	刘瑞雄 徐湘伦 黄贺隆 谢梓麟 王申申		
发明人	刘瑞雄 徐湘伦 黄贺隆 谢梓麟 王申申		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	文琦		
其他公开文献	CN1254459C		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电激发光材料，其具有右式的结构：其中，M为-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂C(CH₃)₂CH₂-、或是-CH₂YCH₂-，X、Y分别为氧原子、硫原子、氮原子、碳原子、烷基、硅原子、硅烷基、磷原子、芳香族烃基、或是芳香族复环基，而n依据X之自由基数量而定，另外，本发明亦提供一种具有上述有机电激发光材料的电激发光装置。

