

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/06

H01L 33/00

H01L 51/30



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510073881.0

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1687302A

[22] 申请日 2005.5.26

[21] 申请号 200510073881.0

[71] 申请人 友达光电股份有限公司

地址 台湾省新竹市

[72] 发明人 游振萍 戴嘉良 张凡修

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

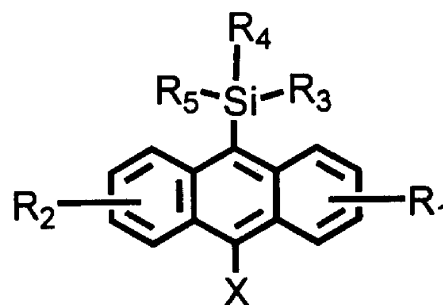
代理人 贾静环 宋 莉

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

[54] 发明名称 有机电致发光装置中含硅的蒽化合物

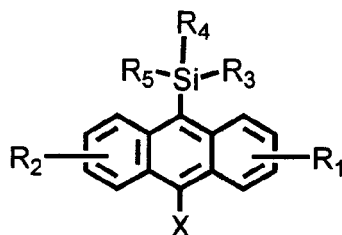
[57] 摘要

本发明主要技术内容是在蒽化合物环上的 9, 10 位置中至少一个位置具有含硅取代基, 可作为有机发光二极管材料, 同时应用在有机电致发光装置中。下式化合物, 其中 X 为含硅取代基、经取代或未经取代的具有 6 至 20 碳原子的芳香基、经取代或未经取代的具有 2 至 20 个碳原子的杂环芳香基或经取代或未经取代的 C₁₋₂₀ 的烷基; R₁ 及 R₂ 为氢、卤素或经取代或未经取代的 C₁₋₂₀ 的烷基, R₁ 及 R₂ 可以为相同或各不相同的取代基; R₃、R₄ 及 R₅ 分别为经取代或未经取代的具有 6 至 20 碳原子的芳香基或具有 1 至 12 碳原子的经取代或未经取代的烷基, 且 R₃、R₄ 及 R₅ 可以为相同或各不相同的取代基。



ISSN 1008-4274

1.一种蒽化合物,该蒽化合物环上的 9,10 位置中至少一个位置为硅取代基,其结构式如下:



5

其中 X 为含硅取代基、经取代或未经取代的具有 6 至 20 碳原子的芳香基、经取代或未经取代的具有 2 至 20 个碳原子的杂环芳香基或经取代或未经取代的 C₁₋₂₀ 的烷基;

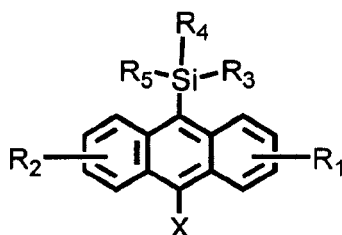
10 R₁ 及 R₂ 是被氢、卤素或经取代或未取代的 C₁₋₂₀ 的烷基, R₁ 及 R₂ 可以为相同或各不相同的取代基; 及

R₃、R₄、R₅ 分别为具有 6 至 20 碳原子的经取代或未经取代的芳香基或具有 1 至 12 碳原子的经取代或未经取代的烷基, 且 R₃、R₄、R₅ 可以为相同或各不相同的取代基。

- 2.如权利要求 1 的蒽化合物, 其中 X 为三芳香基硅。
- 15 3.如权利要求 2 的蒽化合物, 其中 X 为三苯基硅。
- 4.如权利要求 1 的蒽化合物, 其中 X 为三烷基硅。
- 5.如权利要求 4 的蒽化合物, 其中 X 为三甲基硅。
- 6.如权利要求 1 的蒽化合物, 其中 X 为苯及其衍生物或蒽及其衍生物。
- 7.如权利要求 1 的蒽化合物, 其中 X 为呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡喃
- 20 基、噻喃基、吡啶基、噻唑基、咪唑基、嘧啶基或三嗪基。
- 8.如权利要求 1 的蒽化合物, 其中该 R₁ 为氟、氯或溴。
- 9.如权利要求 1 的蒽化合物, 其中该 R₂ 为氟、氯或溴。
- 10.如权利要求 1 的蒽化合物, 其中该 R₃、R₄、R₅ 为苯基或甲基。
- 11.一种有机发光二极管材料, 其至少包括如权利要求 1 至 10 其中一项
- 25 中的蒽化合物。

12.一种有机电致发光装置, 至少包括:
基板;
第一电极层, 其配置于该基板上;

有机层，配置于该第一电极层上，其至少包括一种蒽化合物，该蒽化合物结构式如下：



其中 X 为含硅取代基、经取代或未经取代的具有 6 至 20 碳原子的芳香基、经取代或未经取代的具有 2 至 20 个碳原子的杂环芳香基或经取代或未经取代的 C₁₋₂₀ 的烷基，R₁ 及 R₂ 是被氢、卤素或经取代或未取代的 C₁₋₂₀ 的烷基，R₁ 及 R₂ 可以为相同或各不相同的取代基，R₃、R₄、R₅ 分别为具有 6 至 20 碳原子的芳香基或具有 1 至 12 碳原子的烷基，且 R₃、R₄、R₅ 可以为相同或各不相同的取代基；以及

10 第二电极层，配置于该有机层上。

13. 如权利要求 12 的有机电致发光装置，其中该蒽化合物中，X 为三苯基硅。

14. 如权利要求 12 的有机电致发光装置，其中该蒽化合物中，X 为苯及其衍生物或蒽及其衍生物。

15 15. 如权利要求 12 的有机电致发光装置，其中该蒽化合物中，X 为呋喃基、噻吩基、吡咯基、吡喃基、噻喃基、吡啶基、噻唑基、咪唑基、嘧啶基或三嗪基。

16. 如权利要求 12 的有机电致发光装置，其中该蒽化合物中，R₁ 为氟、氯或溴。

20 17. 如权利要求 12 的有机电致发光装置，其中该蒽化合物中，R₂ 为氟、氯或溴。

18. 如权利要求 12 的有机电致发光装置，其中该蒽化合物中，R₃、R₄、R₅ 为苯基或甲基。

有机电致发光装置中含硅的蒽化合物

5 技术领域

本发明涉及一种蒽(anthracene)化合物,特别是有关于在 9,10 的位置中至少一个位置具有含硅取代基,该化合物可做为有机发光二极管材料,同时可应用于有机电致发光装置中。

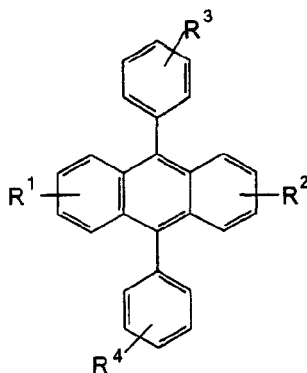
10 背景技术

有机电致发光装置(organic electroluminescent device)在近年来已发展至具有高效率及宽广范围的色彩的地步,可广泛的被应用在各个领域,例如平面显示器。虽然起步较液晶显示装置晚,但却以具备自发光、视广角、响应速度快、亮度高、对比强、厚度薄、低电压操作及操作环境温度范围大等优点,故已逐渐在中小尺寸携带式显示器领域中受到瞩目。

有机电致发光装置主要由一层发光层夹杂在金属阴极和透明阳极之间所构成,而透明的阳极主要是由导体 ITO(掺杂锡)之氧化铟所构成,当施加一直流(DC)电压于两电极时,电子会从金属阴极经电子传输层射出电子至发光层中,而空穴则会由透明阳极经空穴传输层到发光层中,此时,由于外加电场所造成的电位差(potential difference),将使得电子与空穴在发光层中移动,经再结合成为激态子(excitation),当激态子通过释放能量回到基态时,其中发光量子效率便会以光子的型态放出,并透过透明阳极向下发光,此即为有机电致发光的原理。

在发光层的材料中,最常为研究的对象为蒽化合物,例如:美国专利公告第 6465115 号案中,揭露一种作为空穴传输层上的蒽有机物质,其为在蒽化合物 9,10 的位置上具有芳香环的结构,其结构如下:

5

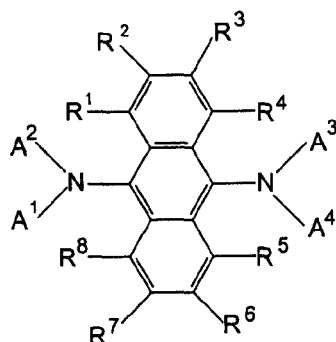


其中 R^1 至 R^4 各自独立地为氢、具有 1 至 24 的碳原子的烷基、具有 5 至 20 个碳原子的未经取代或经取代的芳香基、具有 5 至 24 个碳的未经取代或经取代的杂环芳香基、氟、氯、溴或氰基。

10

美国专利公告第 5759444 号案亦揭露一种接上含氮的芳香环的蒽化合物，其结构式如下：

15

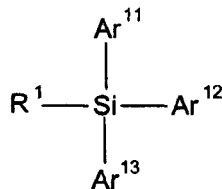


其中 A^1 至 A^4 含有 6 至 16 个碳原子的经取代或未经取代的芳香基， R^1 至 R^8 各自独立地是氢原子、卤素、经取代或未经取代的烷基、经取代或未经取代的烷氧基、经取代或未经取代的芳香基或经取代或未经取代的胺基。

20

美国专利 6310231，则揭露应用在电致发光装置中的含硅化合物的有机发光二极管材料，其结构式如下：

25



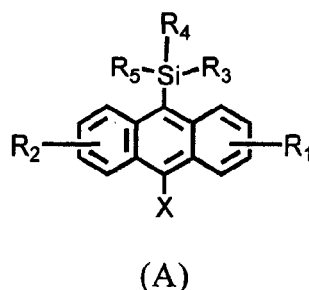
其中 R^1 是烷基、芳香基、杂环基或炔基； Ar^{11} 、 Ar^{12} 及 A^{13} 为杂环基。

虽然,已有前案针对有机发光二极管材料研究,但各种材料中其发光效率等等,对改进有机电致发光装置更优选发光、广视角、响应速度、亮度、对比、厚度,低电压操作及操作环境温度范围仍然有相当研究的空间。

5 发明内容

本发明主要提供一种有机发光二极管材料,其是在蒽化合物环上的 9,10 位置中至少一个位置具有含硅取代基,其结构式如下:

10



15 其中 X 为含硅取代基、经取代或未经取代的具有 6 至 20 碳原子的芳香基、经取代或未经取代的具有 2 至 20 个碳原子的杂环芳香基或经取代或未经取代的 C₁₋₂₀ 的烷基;

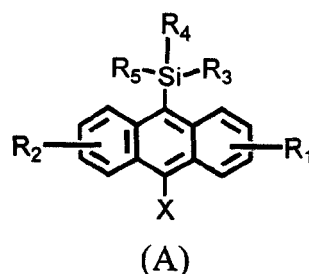
R₁ 及 R₂ 为氢、卤素或经取代或未取代的 C₁₋₂₀ 的烷基, R₁ 及 R₂ 可以为相同或各不相同的取代基;

20 R₃、R₄ 及 R₅ 分别为经取代或未经取代的具有 6 至 20 碳原子的芳香基或具有 1 至 12 碳原子的经取代或未经取代的烷基,且 R₃、R₄ 及 R₅ 可以为相同或各不相同的取代基。

发明详细说明

25 本发明主要提供一种应用于有机发光二极管的发光层材料,其是在蒽化合物环上的 9,10 位置中至少一个位置具有含硅取代基,其结构式如下:

30

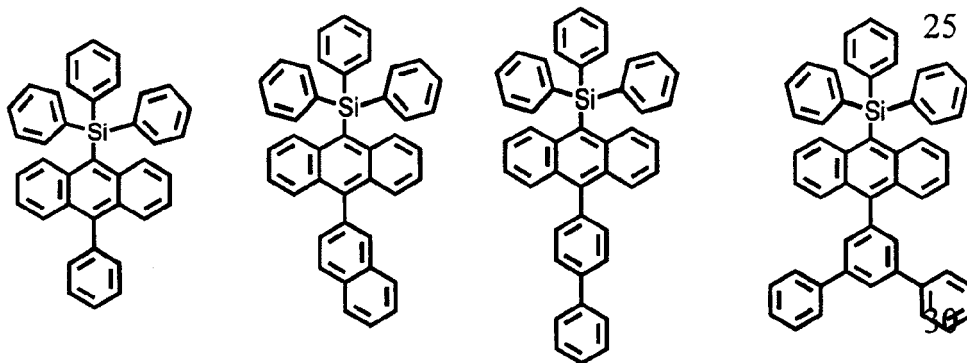


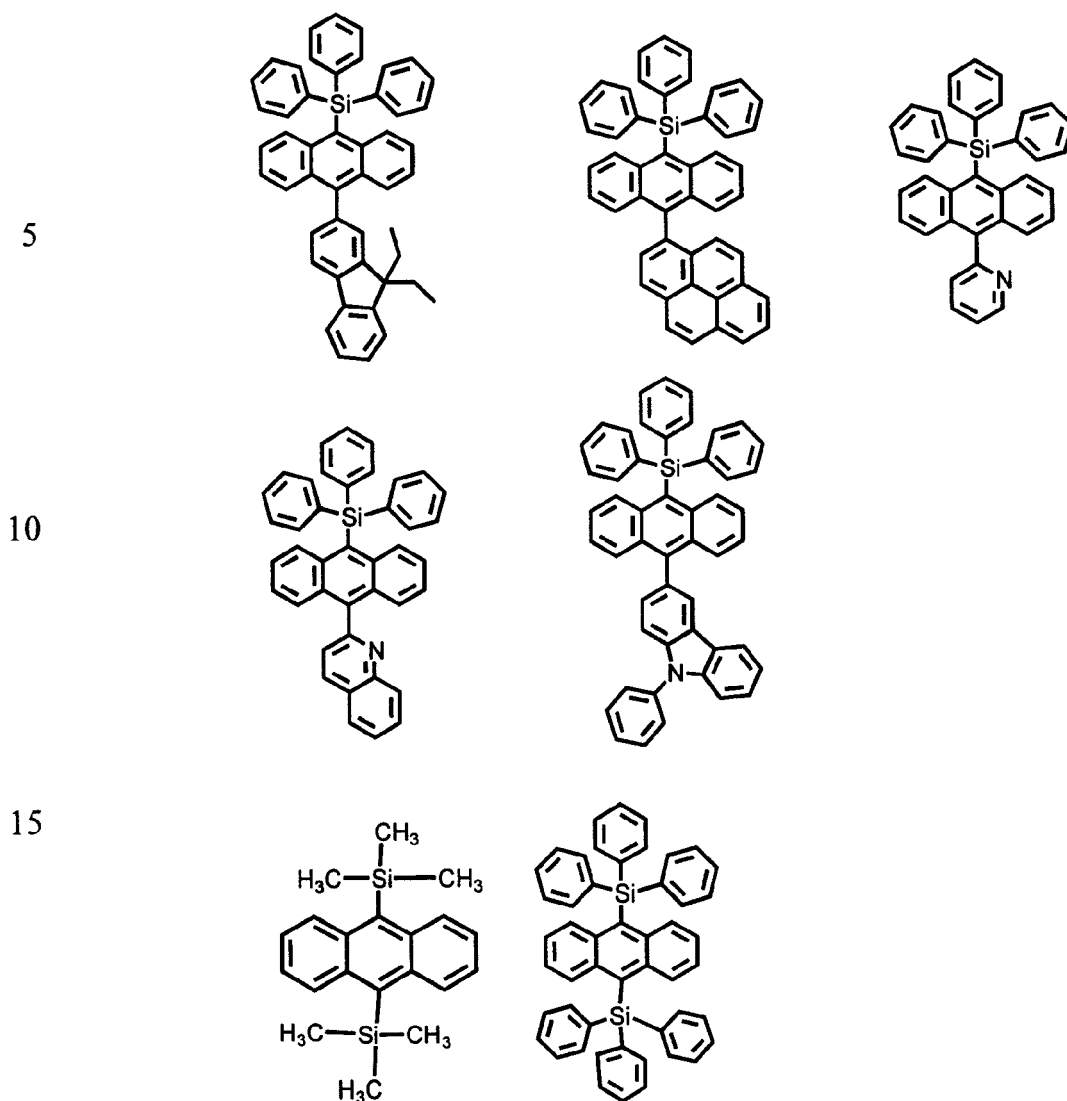
对于化合物(A)中, X为含硅取代基, 优选为三苯基硅; 具有1至12个碳原子的三烷基硅, 优选为三甲基硅、三乙基硅、三丙基硅, 更优选为三甲基硅; 经取代或未经取代的具有6至20碳原子的芳香基, 其优选为苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、联苯基、4-甲基联苯基、4-乙基联苯基、4-环己基联苯基、联三苯基、萘基、5-甲基萘基、蒽基或蒽基(pyrenyl), 更优选为苯基、萘基、联苯基、联三苯基或蒽基等; 经取代或未经取代的具有2至20个碳原子的杂环芳香基, 优选为呋喃基(furanyl)、吡咯基(pyrrolyl)、吡啶基(pyridinyl)、嘧啶基(pyrimidinyl)、吡喃基(pyranyl)、噻吩基(thiophenyl)、噻喃基(thiopyranyl)、噻唑基(thiazolyl)、咪唑基(imidazolyl)、咔唑基(carbazole)、三嗪基(triazinyl)或喹啉基(quinoline), 更优选为吡啶基、咔唑基及喹啉基; 或经取代或未经取代的C₁₋₁₂的烷基, 优选为甲基、乙基、丙基或丁基。

对于化合物(A)中, R₁及R₂为氢、卤素或经取代或未取代的C₁₋₂₀的烷基, 其中R₁及R₂为相同或各不相同的取代基, 其中, 较佳为氢、经取代或未经取代的C₁₋₄的烷基、氟、氯或溴, 更优选为氢、甲基、乙基、丙基、丁基、氟、氯或溴。

对于化合物(A)中, R₃、R₄及R₅为经取代或未经取代的具有6至20碳原子的芳香基, 其中优选为苯基、2-甲基苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、联苯基、4-甲基联苯基、4-乙基联苯基、4-环己基联苯基、联三苯基、萘基、5-甲基萘基、蒽基或蒽基, 更优选为苯基、萘基、联苯基、联三苯基或蒽基等; 或经取代或未经取代的C₁₋₁₂的烷基, 优选为经取代或未经取代的C₁₋₄的烷基、更优选为甲基、乙基、丙基或丁基; 其中R₃、R₄及R₅可以为相同或各不相同的取代基。

根据上述的蒽化合物(A), 可有下列几个但不限于此的具体实例:





同时本发明提供一种有机电致发光装置,该有机电致发光装置包含有基板;

第一电极层,其配置于该基板上;

有机层,配置于该第一电极层上,其中该有机层中包含有上述的蒽化合物(A);

第二电极层,其配置于该有机层上。

其中该有机电致发光装置中,基板优选可使用玻璃基板;第一电极层优选可使用可透光的导电材料,更优选为铟锡氧化膜(ITO膜);有机层优选包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层以及电子注入层,同时在发光层中使用蒽化合物(A);第二电极优选为使用金属层,更优选为使用铝金属。

另,早期在有机发光二极管材料中,主要是由共轭有机主材料(conjugated organic host material)以及具有缩合环苯的共轭有机活性剂所构成,随着不断的研究开发,现今则在发光层中的主要成分(host)中参杂少量的高效率发光掺杂剂(emissive dopant),可提升效率,也就是说在主要成分中掺杂各种红、绿、蓝光有机电致发光材料,在本发明的发光层中亦有添加掺杂剂,例如: BDM 等等,以达到致光特性。

附图说明

图 1.显示化合物(1)和化合物(2)在不同波长下的光致发光(PL)强度的图形。

图 2.比较本案实施例 5 与已知的有机发光二极管材料的效率图。

图 3(a)及图 3(b).比较本案实施例 5 与已知的有机发光二极管材料在 CIE 色度坐标图的不同,横轴皆为电压,图 3(a)的纵轴为 CIE_x,图 3(b)的纵轴为 CIE_y。

具体实施方式

蒽化合物的合成

实施例 1

9-溴-10-三苯硅基蒽(9-bromo-10-triphenylsilyl anthracene)的合成

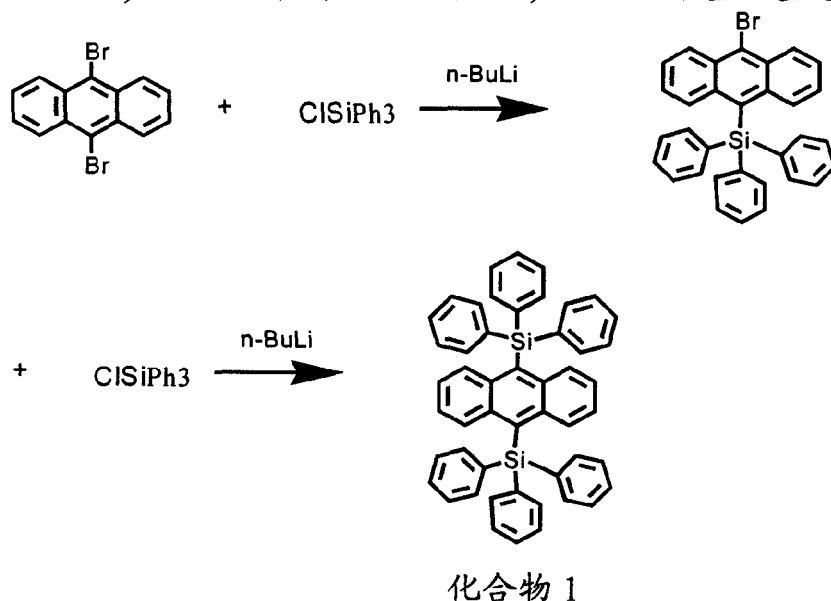
在氮气下,将 12 克(35.7mmol)的 9,10-二溴蒽(9,10-dibromoanthracene)和 300 毫升四氢呋喃(Tetrahydrofuran; THF)加入至圆底瓶中。接着,在-78℃下,将 14.4 毫升(35.7mmol,2.5M)的正丁基锂(n-butyl lithium)逐滴加入至圆底瓶中。在混合和反应 30 分钟后,于-78℃下,将 12 克(40.7mmol)的三苯基硅基氯(triphenylsilyl chloride)和 50 毫升的 THF 逐滴加入至圆底瓶中。在室温下反应 24 小时后,将混合物从混合的溶剂中萃取出来(乙酸乙酯:水),接着用 MgSO₄ 干燥、过滤以及减压浓缩,然后粗产物以管柱层析法纯化(正己烷/乙酸乙酯=15/1),则可收集到 9.0 克的纯 9-溴-10-三苯基硅基蒽。

实施例 2

9,10-二-三苯基硅基蒽(9,10-di-triphenylsilyl anthracene)的合成(化合物 1)

在氮气下, 将 9 克(17.5mmol)的 9-溴-10-三苯基硅基蒽(9-bromo-10-triphenylsilyl anthracene)和 200 毫升的四氢呋喃(THF)加至圆底瓶中。接着, 于-78℃下, 将 7.7 毫升(19.3mmol, 2.5M)的正丁基锂逐滴慢慢加入圆底瓶中。在混合和反应 30 分钟后, 在-78℃下, 将 6.2 克(21.2mmol)三苯基硅基氯

5 (triphenylsilyl chloride)和 50 毫升的 THF 逐滴慢慢加入圆底瓶。在室温下反应 24 小时后将混合物从混合的溶剂中萃取出来(乙酸乙酯: 水), 接着用 MgSO_4 干燥、过滤以及减压浓缩, 然后粗产物以管柱层析法纯化(正己烷/乙酸乙酯=15/1), 则可收集到 4.2 克的纯 9,10-二-三苯基硅基蒽, 其反应式如下:



10

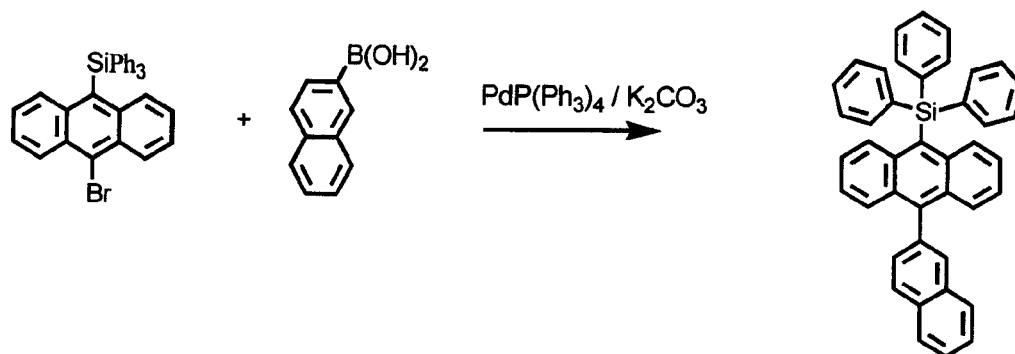
实施例 3

9-(2-萘基)-10-三苯基硅基蒽(9-(2-naphthyl)-10-triphenylsilyl anthracene)的合成(化合物 2)

15 将 9-溴-10-三苯基硅基蒽(9-bromo-10-triphenylsilyl anthracene) (4 克, 7.8mmol)、2-萘基硼酸(2-naphthylboronic acid) (1.6 克, 9.4mmol)和碳酸钾(K_2CO_3) (1.5 克, 15.6mmol)溶解于乙二醇二甲基醚(ethylene glycol dimethyl ether)和 75 毫升水的混合溶剂中。将四(三苯基膦)钯(tetrakis(triphenylphosphine) palladium(0))加入且在 N_2 -下混合回流 16 小时。待此反应

20 混合物冷却, 并且以乙酸乙酯(ethyl acetate)萃取三次。萃取出的有机相则以食盐水洗, 再以硫酸镁(MgSO_4)干燥、过滤以及减压浓缩。粗产物以管柱层析法纯化(正己烷/乙酸乙酯=10/1)而得到 9-(2-萘基)-10-三苯基硅基蒽的合成

(化合物 2)，其反应式如下：



化合物 2

5

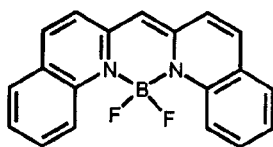
表一

实施例组件特性							
实施例	发光层材料		操作电压 (V)	亮度 (cd/m ²)	CIE 色度坐 标(X axis)	CIE 色度坐 标(Y axis)	效率 (cd/A)
	主体材料	掺杂剂					
实施例 4 ^{*1}	蒽化合物(1)	BDM ^{*2}	8.5	1000	0.15	0.13	2.1
实施例 5 ^{*1}	ADN ^{*3}	蒽化合物(1)	7.0	1000	0.20	0.23	1.7
实施例 6 ^{*1}	蒽化合物(2)	BDM ^{*2}	8.5	1000	0.14	0.13	2.4
比较例 1 ^{*1}	ADN ^{*3}	BDM ^{*2}	7.1	1000	0.15	0.14	2.6

^{*1}所使用的空穴输入层为 2T-NATA(即为 4,4',4''-参(N-(2-萘基)-N-苯胺)-三苯基胺(4,4',4''-tri (N-(2-naphthyl)-N-aniline)-triphenyl amine)); 空穴传输层为 NPB (即 N,N'-二-1-萘基-N,N'-二苯基-1,1'-联苯-1,1'-联苯-4,4'-二胺(N,N'-di-1-naphthyl-N,N'-diphenyl-1,1'-biphenyl-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine));

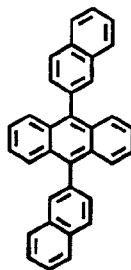
10 电子传输层为 Alq₃(三(8-羟喹)铝盐)(Alq₃(tris(8-hydroxyquinoline)aluminum))

^{*2} BDM:



^{*3}

ADN:



由表一可知,利用本发明的蒽化合物作为发光层的主体材料(如实施例 4 及 6 所示),可将原来的 CIE 色度坐标(Y-轴)由 0.14 降为 0.13,如此,所制备的有机电致发光组件便可更接近所需的蓝光要求。再者,本发明的蒽化合物除了作为发光层的主体材料的外,也可作为掺杂剂使用,如表 1 实施例 5 所示。

比较实施例 5 及比较例 1 可以从图 2 的效率图以及图 3(a)及图 3(b)的色度坐标图得知本案化合物发光效率较已知的色饱和度更佳。

虽然本发明如上公开了以上述几个较佳实施例,然并非用以限定本发明,任何熟悉此技艺者,在不脱离本发明的精神和范围内,当可作各种的更动与润饰,因此本发明的保护范围应当以权利要求所界定的范围为准。

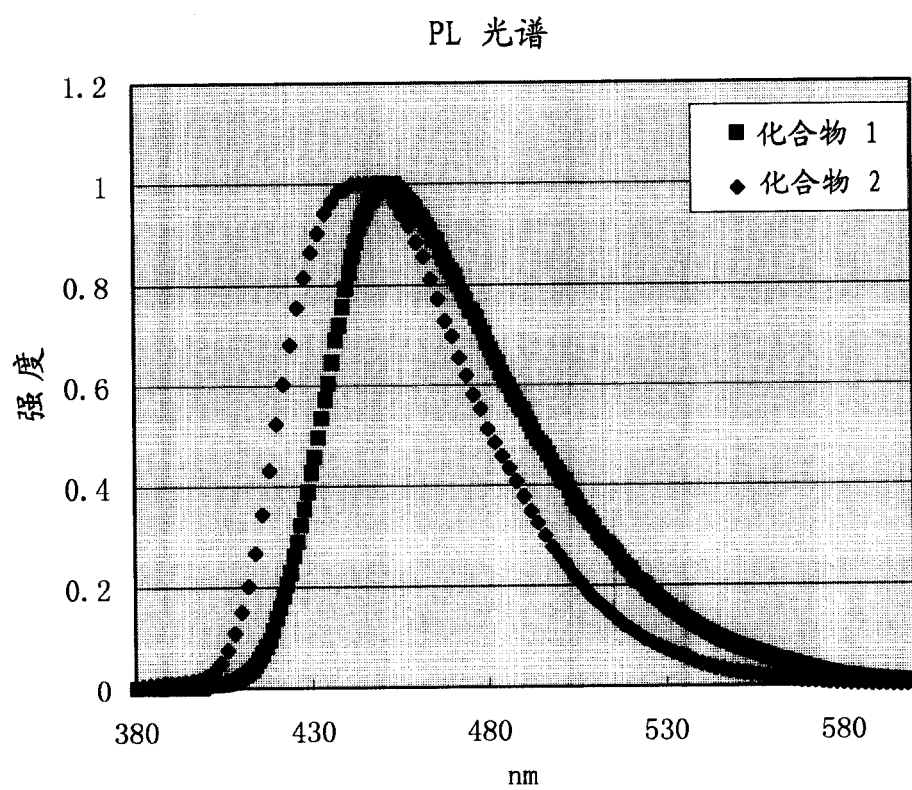


图 1

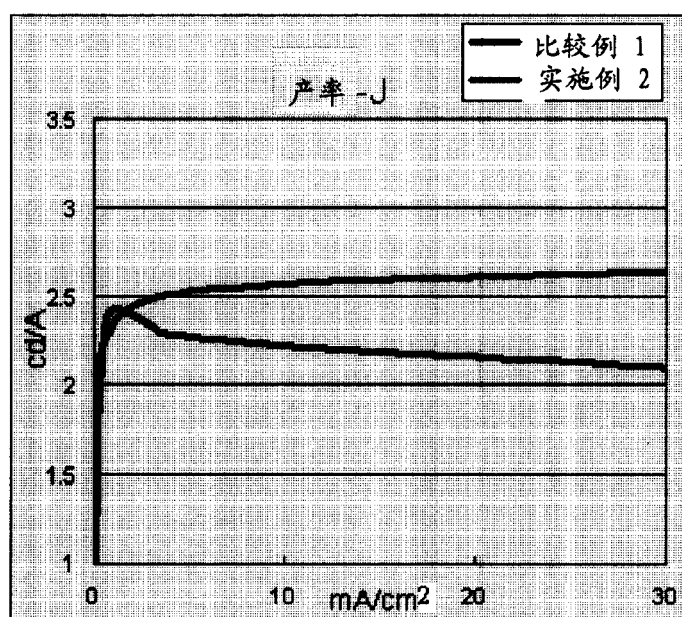


图 2

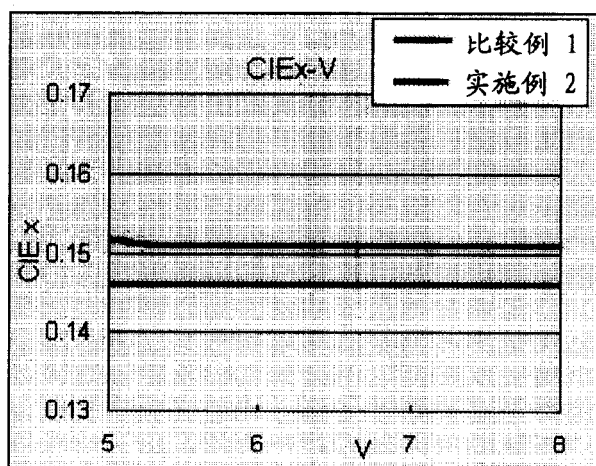


图 3 (a)

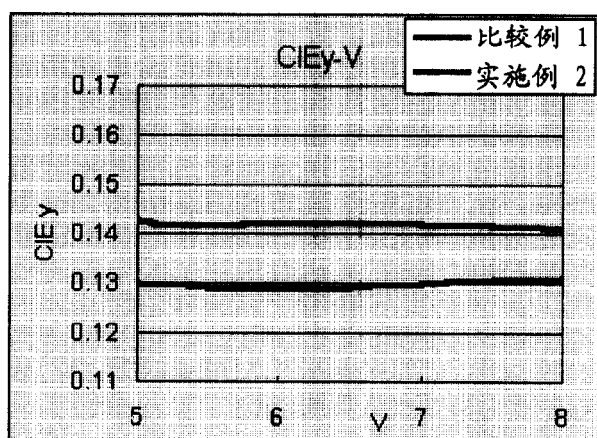


图 3 (b)

专利名称(译)	有机电致发光装置中含硅的蒽化合物		
公开(公告)号	CN1687302A	公开(公告)日	2005-10-26
申请号	CN200510073881.0	申请日	2005-05-26
[标]申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	友达光电股份有限公司		
[标]发明人	游振萍 戴嘉良 张凡修		
发明人	游振萍 戴嘉良 张凡修		
IPC分类号	C09K11/06 H01L33/00 H01L51/30		
代理人(译)	宋莉		
其他公开文献	CN1687302B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明主要技术内容是在蒽化合物环上的9, 10位置中至少一个位置具有含硅取代基, 可作为有机发光二极管材料, 同时应用在有机电致发光装置中。下式化合物, 其中X为含硅取代基、经取代或未经取代的具有6至20碳原子的芳香基、经取代或未经取代的具有2至20个碳原子的杂环芳香基或经取代或未经取代的C1 - 20的烷基; R1及R2为氢、卤素或经取代或未经取代的C1 - 20的烷基, R1及R2可以为相同或各不相同的取代基; R3、R4及R5分别为经取代或未经取代的具有6至20碳原子的芳香基或具有1至12碳原子的经取代或未经取代的烷基, 且R3、R4及R5可以为相同或各不相同的取代基。

