

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07D403/08

C09K 11/06

H05B 33/20



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410095174.7

[43] 公开日 2005 年 6 月 15 日

[11] 公开号 CN 1626531A

[22] 申请日 2004. 10. 13

[21] 申请号 200410095174.7

[30] 优先权

[32] 2003. 10. 13 [33] KR [31] 70988/2003

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 李锡宗 金荣国 金喜妍 黄哲焕

梁承珏 都永洛 宋主翰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邹雪梅 王景朝

权利要求书 10 页 说明书 13 页 附图 5 页

[54] 发明名称 含咪唑环的化合物和有机电致发光显示器

[57] 摘要

本发明提供含咪唑环的化合物和使用该化合物的有机电致发光(EL)显示器。所述含咪唑环的化合物具有强的蓝色荧光和电洞传输特性,并可用作蓝色荧光材料以及诸如红、绿、蓝、白等各种颜色的磷光和荧光掺杂剂的主体。另外,使用含咪唑环的化合物制备的该有机 EL 显示器具有高的发光效率并消耗更少的能量。

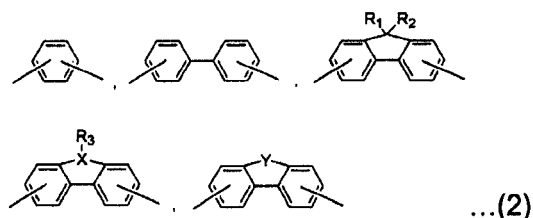
| |
|-----|
| 阴极 |
| EIL |
| ETL |
| HBL |
| EML |
| HTL |
| HIL |
| 阳极 |
| 基底 |

ISSN 1008-4274

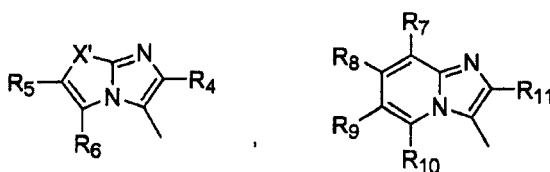
1. 一种下述通式 (1) 表示的含咪唑环的化合物:



5 其中 Ar_2 选自下述通式 (2) 的基团:



其中 X 为 N、B 或 P; Y 为 O、S 或 Se; R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立选自氢原子、取代或未取代的 C1—C30 烷基、取代或未取代的 C1—C30 烷氧基、取代或未取代的 C6—C30 芳基、取代或未取代的 C6—C30 芳氧基、取代或未取代的 C2—C30 杂芳基、取代或未取代的 C5—C30 稠合多环氧杂芳基、取代或未取代的 C6—C30 稠合多环; 并且 R_1 和 R_2 可以结合形成饱和或不饱和环; 和 Ar_1 和 Ar_3 各自独立选自下述式 (3) 的基团:



15

其中 X' 为 O、S 或 Se;

R_4 和 R_{11} 各自独立选自氢原子、卤原子、氰基、硝基、羟基、取代或未取代的 C1—C30 烷基、取代或未取代的 C1—C30 烷氧基、取代或未取代的 C6—C30 芳基、取代或未取代的 C6—C30 芳氧基、取代或未取代的 C5—C30 杂芳基以及取代或未取代的 C5—C30 稠合多环; 和

R_5 、 R_6 和 R_7 — R_{10} 各自独立选自氢原子、卤原子、取代或未取代的 C1—C30 烷基、取代或未取代的 C1—C30 烷氧基、取代或未取代的 C6—C30 芳基、取代或未取代的 C6—C30 芳氧基、取代或未取代的 C5—C30 杂芳基、取代或未

取代的 C5—C30 氧杂芳基、取代或未取代的 C5—C30 稠合多环、氨基、取代或未取代的 C1—C30 烷基氨基、取代或未取代的 C6—C30 芳基氨基、氰基、硝基、羟基、羧基、取代或未取代的 C1—C30 烷基羧基、取代或未取代的 C6—C30 芳基羧基、-SO₃H、取代或未取代 C1—C30 烷基磺酰基以及取代或未取代的 C6—C30 芳基磺酰基，其中 R₅、R₆ 和 R₇—R₁₀ 中相邻的基团可以结合形成饱和或不饱和环。

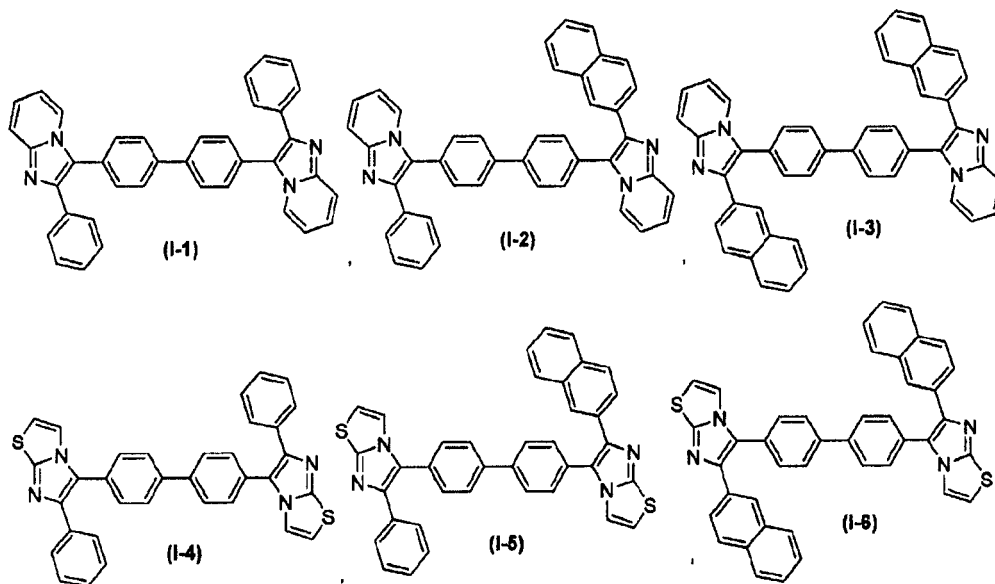
2. 权利要求 1 所述的含咪唑环的化合物，其中通式 (2) 中 R₁ 和 R₂ 各自独立为 C1—C12 烷基或 C6—C30 芳基。

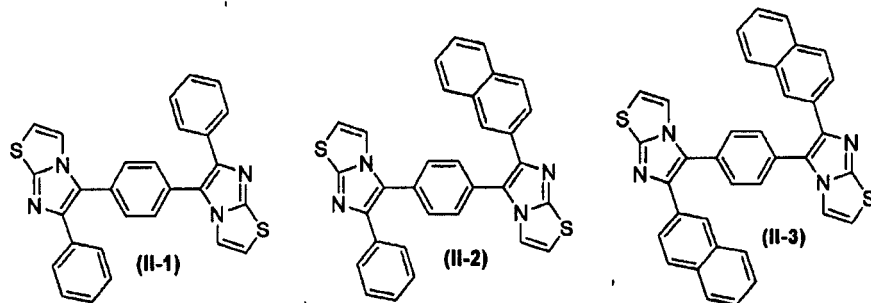
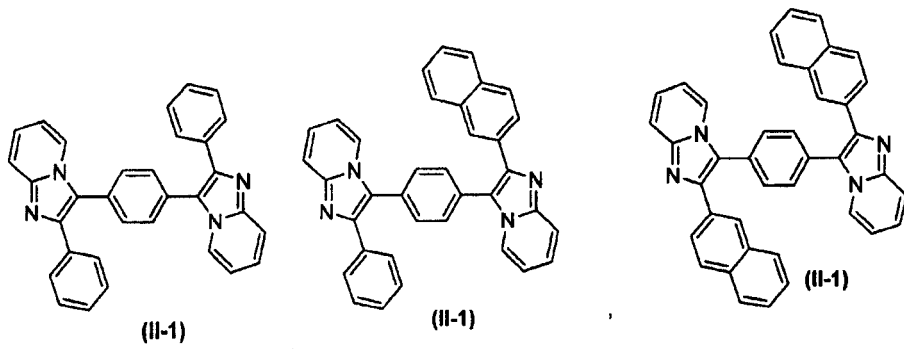
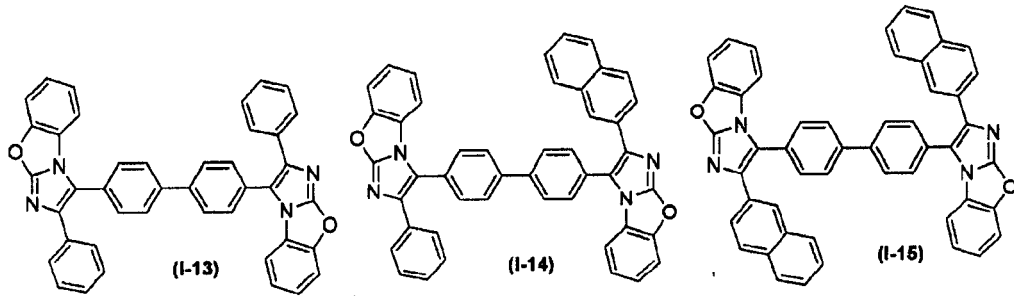
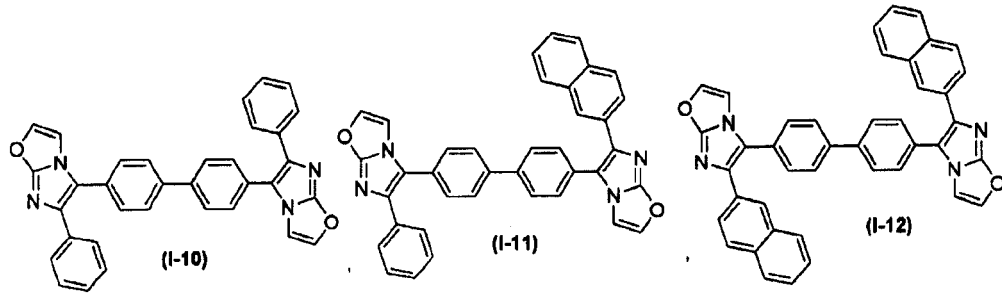
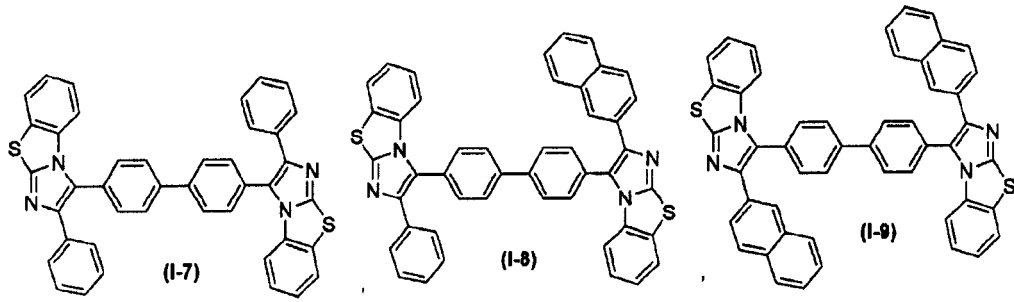
3. 权利要求 1 所述的含咪唑环的化合物，其中通式 (2) 中 X 是 N，R₃ 为 C6—C30 芳基。

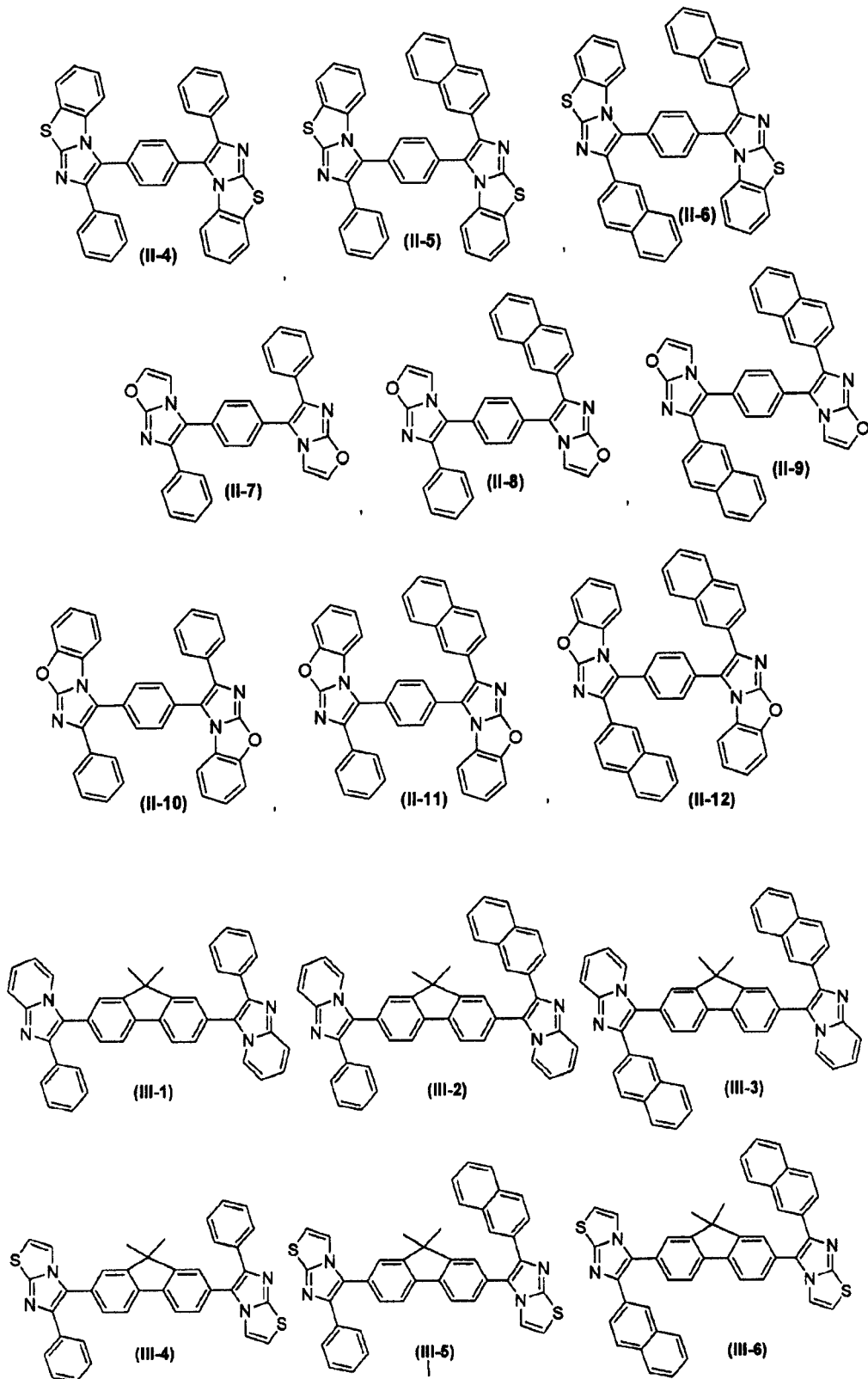
4. 权利要求 1 所述的含咪唑环的化合物，其中通式 (3) 中，R₁₁ 为 C6—C30 芳基，R₇—R₁₀ 都为氢。

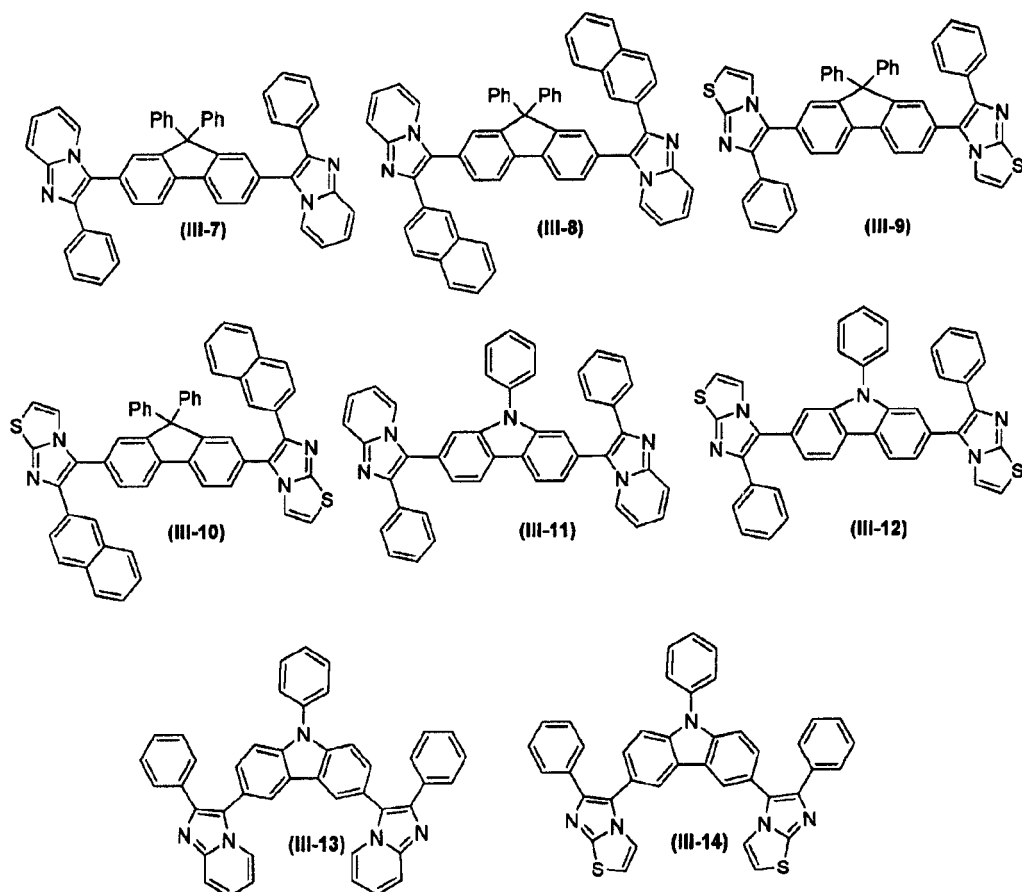
5. 权利要求 1 所述的含咪唑环的化合物，其中通式 (3) 中，X' 为 O 或 S，R₄ 为 C6—C30 芳基，且 R₅ 和 R₆ 结合形成 C6—C30 饱和或不饱和环。

6. 权利要求 1 所述的含咪唑环的化合物，其选自下述通式表示的化合物：





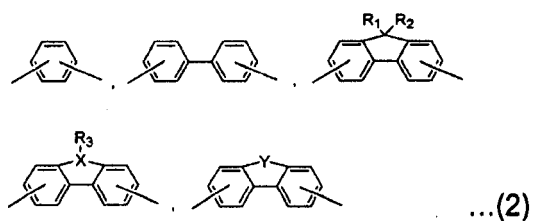




7. 一种有机电致发光显示器，其在一对电极间含有有机膜，所述有机膜含有下述通式（1）的含咪唑环的化合物：



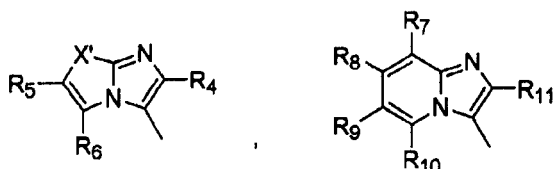
5 其中 Ar_2 选自下述通式（2）的基团：



10 其中 X 为 N、B 或 P；Y 为 O、S 或 Se； R_1 、 R_2 和 R_3 各自独立选自氢原子、取代或未取代的 C1—C30 烷基、取代或未取代的 C1—C30 烷氧基、取代或未取代的 C6—C30 芳基、取代或未取代

的 C2—C30 杂芳基、取代或未取代的 C5—C30 稠合多环氧杂芳基、取代或未取代的 C6—C30 稠合多环；R₁ 和 R₂ 可以结合形成饱和或不饱和环；和

Ar₁ 和 Ar₃ 各自独立选自下述式 (3) 的基团：



5

其中 X' 为 O、S 或 Se；

R₄ 和 R₁₁ 各自独立选自氢原子、卤原子、氰基、硝基、羟基、取代或未取代的 C1—C30 烷基、取代或未取代的 C1—C30 烷氧基、取代或未取代的 C6—C30 芳基、取代或未取代的 C6—C30 芳氧基、取代或未取代的 C5—C30 杂芳基以及取代或未取代的 C5—C30 稠合多环；和

R₅、R₆ 和 R₇—R₁₀ 各自独立选自氢原子、卤原子、取代或未取代的 C1—C30 烷基、取代或未取代的 C1—C30 烷氧基、取代或未取代的 C6—C30 芳基、取代或未取代的 C6—C30 芳氧基、取代或未取代的 C5—C30 杂芳基、取代或未取代的 C5—C30 氧杂芳基、取代或未取代的 C5—C30 稠合多环、氨基、取代或未取代的 C1—C30 烷基氨基、取代或未取代的 C6—C30 芳基氨基、氰基、硝基、羟基、羧基、取代或未取代的 C1—C30 烷基羧基、取代或未取代的 C6—C30 芳基羧基、-SO₃H、取代或未取代的 C1—C30 烷基磺酰基以及取代或未取代的 C6—C30 芳基磺酰基，其中 R₅、R₆ 和 R₇—R₁₀ 中相邻的基团可以结合形成饱和或不饱和环。

8. 权利要求 7 的有机电致发光显示器，其中所述有机膜为电致发光层。

9. 权利要求 7 的有机电致发光显示器，其中所述有机电致发光层还含有发射可见光范围的光的磷光或荧光掺杂剂。

10. 权利要求 7 的有机电致发光显示器，其中所述有机膜为电洞注入层或电洞传输层。

11. 权利要求 7 的有机电致发光显示器，其中所述通式 (2) 中 R₁ 和 R₂ 各自独立为 C1—C12 烷基或 C6—C30 芳基。

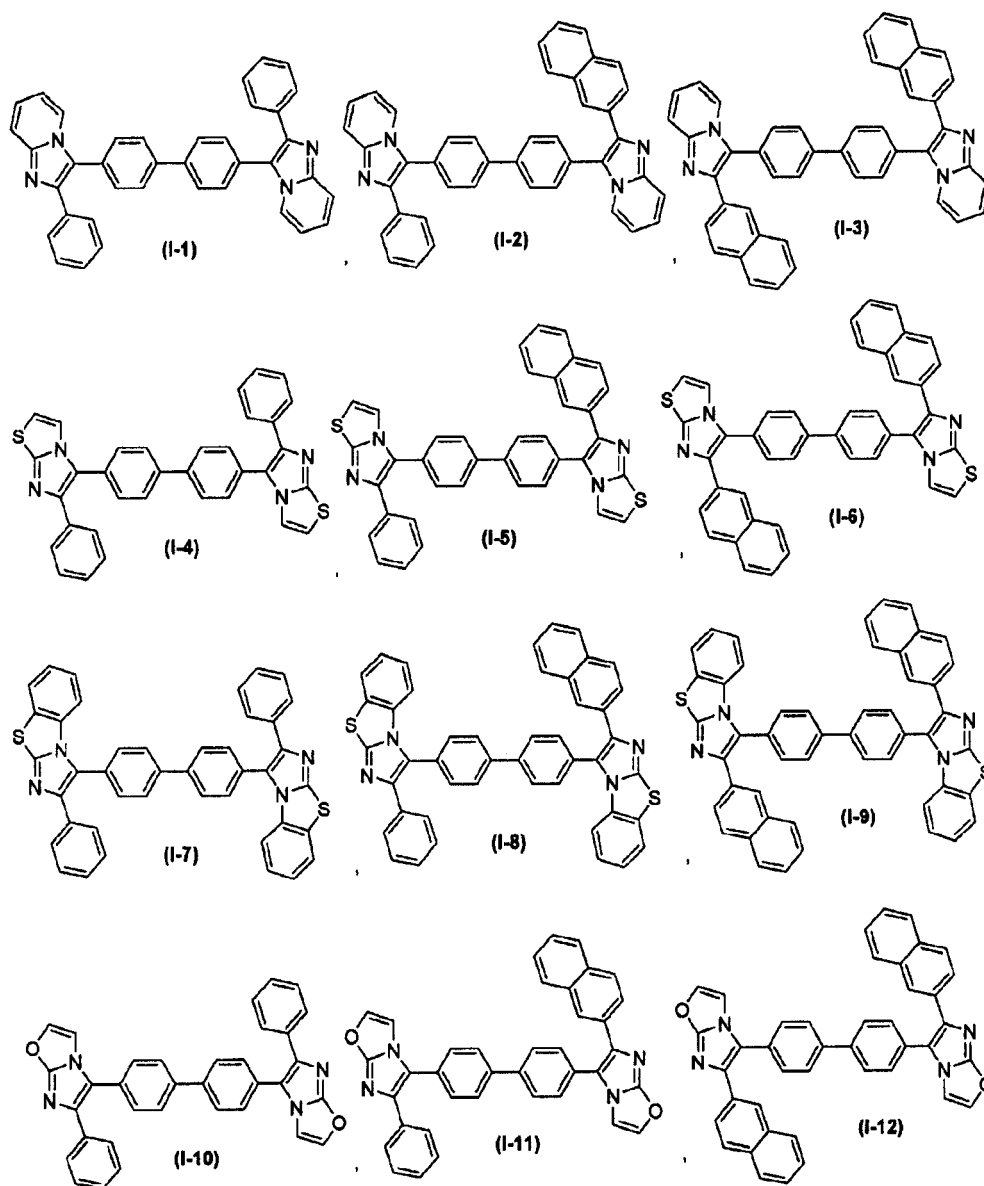
12. 权利要求 7 的有机电致发光显示器，其中所述通式 (2) 中，X 为 N，

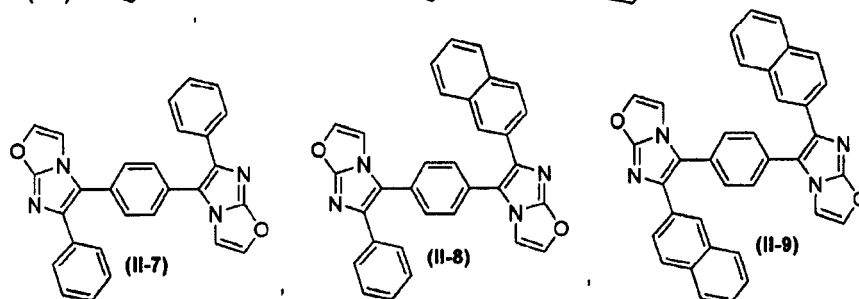
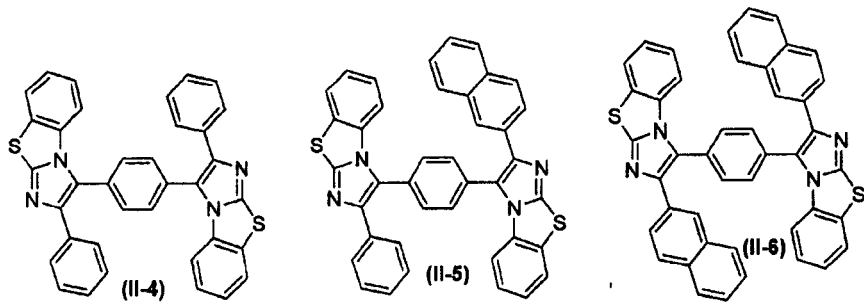
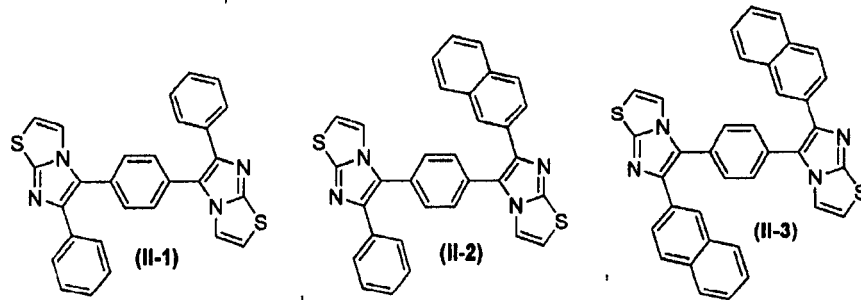
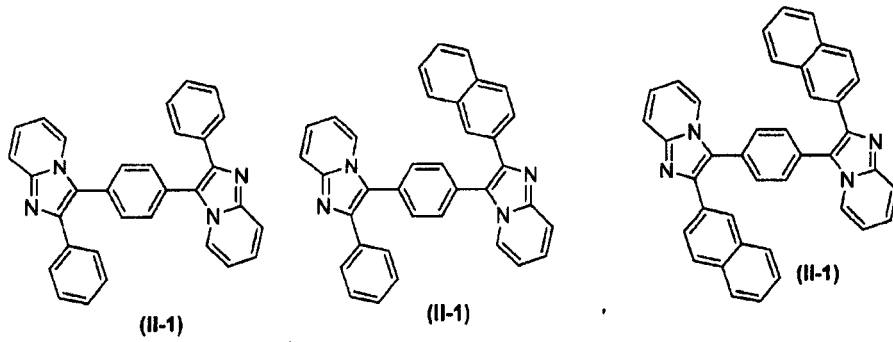
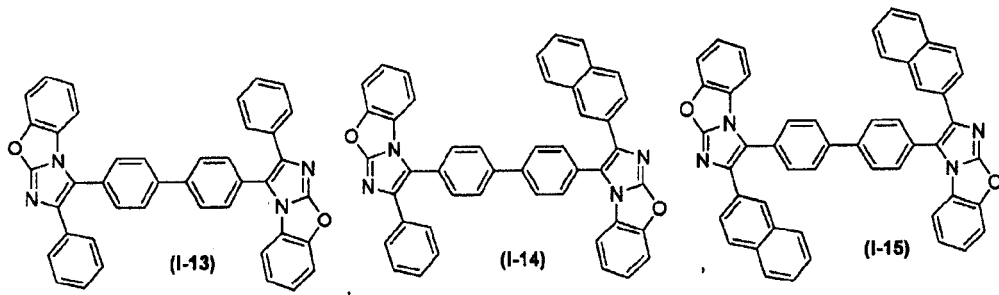
且R₃为C6—C30芳基。

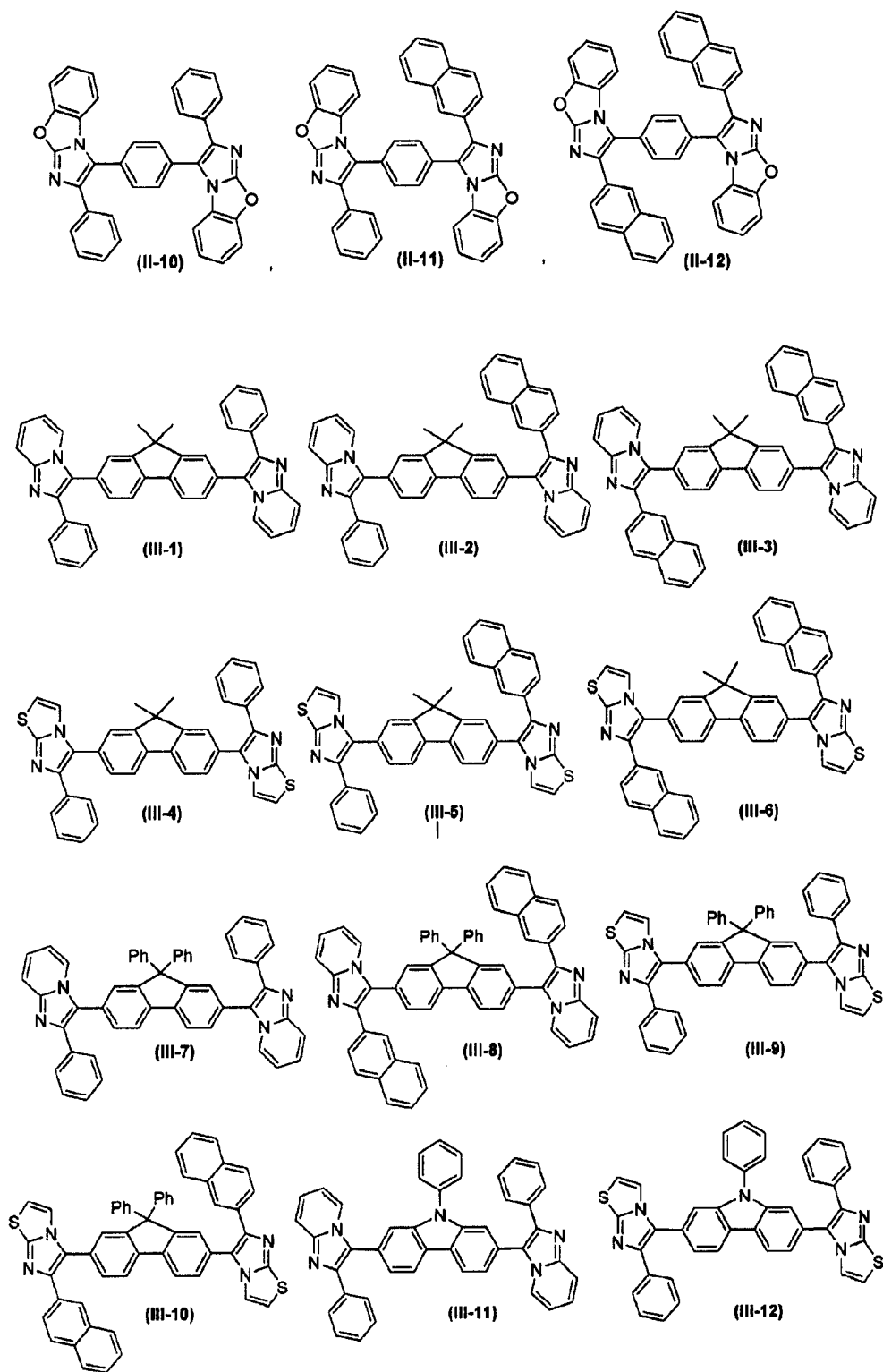
13. 权利要求7的有机电致发光显示器，其中所述通式(3)中，R₁₁为C6—C30芳基，R₇—R₁₀都为氢。

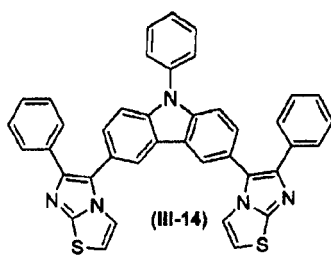
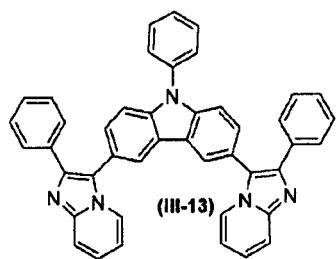
14. 权利要求7的有机电致发光显示器，其中所述通式(3)中，X'为O或S，R₄为C6—C30芳基，R₅和R₆结合形成C6—C30饱和或不饱和环。

15. 权利要求7的有机电致发光显示器，其中所述含咪唑环的化合物选自下述通式表示的化合物：









含咪唑环的化合物和有机电致发光显示器

5 本发明要求 2003 年 10 月 13 日在韩国知识产权局申请的韩国专利申请 2003-70988 的优先权，在此该申请全文引入作为参考。

技术领域

本发明涉及含咪唑环的化合物和使用该化合物的有机电致发光 (EL) 显示器，更具体地说，涉及蓝色荧光主体化合物和使用该化合物的有机 EL 显示器。

10 背景技术

典型的有机 EL 显示器在基底的上表面含有阳极。电洞传输层、电致发光层、电子传输层以及阴极依次形成在阳极上。所述的电洞传输层、电致发光层和电子传输层为有机化合物制得的薄膜。

具有上述结构的有机 EL 显示器按照下述原理运行。当电压施加在阳极和
15 阴极间时，从阳极注入的电洞通过电洞传输层迁移进入电致发光层。从阴极注入的电子通过电子传输层迁移进入电致发光层并与其间的电洞结合产生激子 (exciton)。当激子从激发态跃迁到基态时，电致发光层的荧光分子发光形成可见图像。当激子从单态 (S1) 跃迁到基态 (S0) 时发出的光称为“荧光”，当激子从三重态 (T1) 跃迁到基态时发出的光称为“磷光”。荧光中仅仅使用 25
20 % 的单态激子 (75% 的三重态激子)，因而限制了发光效率。同时，磷光中使用 75% 的三重态激子和 25% 的单态激子，因而理论上可以得到 100% 的内部量子效率。

已经研制出使用 Ir(ppy)₃ 绿光和红光的高效有机 EL 设备，Ir(ppy)₃ 为含有
25 诸如 Ir 或 Pt 等带有自旋轨道的重原子和 PtOEP 作为掺杂剂从而使得在三重(磷光)态有效发光的磷光着色剂。在该有机 EL 设备中 CBP (4,4'-N,N'-二咔唑-联苯) 作为主体。

但是，该有机 EL 设备只有 150 小时的短暂使用寿命，因为 CBP 具有 110°C 的低玻璃化转变温度并易于结晶，所以不适合商用。

发明内容

30 本发明提供适用于诸如红、绿、蓝和白等任何颜色的荧光和磷光掺杂剂的

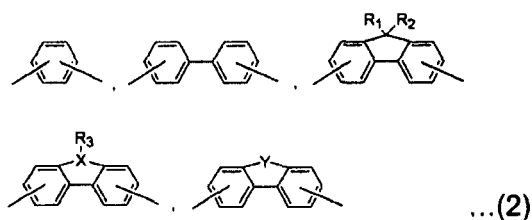
主体材料，其具有改进的电稳定性、更好的电荷传输能力、高的玻璃化转变温度并且不结晶。

本发明还提供使用该主体材料的高效、低压、高发光度、长使用寿命的有机电致发光 (EL) 设备。

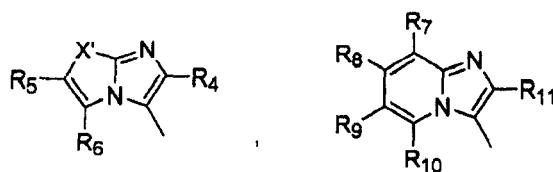
- 5 按照本发明的一个方面，提供下述通式 (1) 的含有咪唑环的化合物：



其中 Ar_2 选自下述通式 (2) 的基团：



- 10 其中 X 为 N、B 或 P；Y 为 O、S 或 Se；每一个 R_1 、 R_2 和 R_3 独立选自氢原子、取代或未取代的 C1—C30 的烷基、取代或未取代的 C1—C30 烷氧基、取代或未取代的 C6—C30 芳基、取代或未取代的 C6—C30 芳氧基、取代或未取代的 C2—C30 的杂芳基、取代或未取代的 C5—C30 稠合多环杂芳基、取代或未取代的 C6—C30 稠合多环； R_1 和 R_2 可以结合形成饱和或不饱和环；且
- 15 每一个 Ar_1 和 Ar_3 独立选自下述式 (3) 的基团：



其中 X' 为 O、S 或 Se；

- 20 每一个 R_4 和 R_{11} 独立选自氢原子、卤原子、氰基、硝基、羟基、取代或未取代的 C1—C30 烷基、取代或未取代的 C1—C30 烷氧基、取代或未取代的 C6—C30 芳基、取代或未取代的 C6—C30 芳氧基、取代或未取代的 C5—C30 杂芳基以及取代或未取代的 C5—C30 稠合多环；且

每一个 R_5 、 R_6 和 $\text{R}_7\text{—R}_{10}$ 独立选自氢原子、卤原子、取代或未取代的 C1

—C30 烷基、取代或未取代的 C1—C30 烷氧基、取代或未取代的 C6—C30 芳基、取代或未取代的 C6—C30 芳氧基、取代或未取代的 C5—C30 杂芳基、取代或未取代的 C5—C30 氧杂芳基、取代或未取代的 C5—C30 稠合多环、氨基、取代或未取代的 C1—C30 烷基氨基、取代或未取代的 C6—C30 芳基氨基、氰基、硝基、羟基、羧基、取代或未取代的 C1—C30 烷基羧基、取代或未取代的 C6—C30 芳基羧基、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、取代或未取代 C1—C30 烷基磺酰基以及取代或未取代的 C6—C30 芳基磺酰基，其中 R_5 、 R_6 和 R_7 — R_{10} 中相邻的基团可以结合形成饱和或不饱和环。

按照本发明的另一个方面，提供有机 EL 显示器，其在—对电极之间包括含有上述含咪唑环的化合物的有机膜。

附图说明

本发明的上述特征和其它的特征通过具体的实施方式，参考下述附图，变得更清楚。所述附图：

- 图 1 为普通有机电致发光 (EL) 显示器的剖视图；
图 2 为本发明化合物 (I-1) 的 UV-Vis 光谱和光致发光 (PL) 光谱；
图 3 为使用本发明化合物 (I-1) 形成的薄膜的 PL 光谱；
图 4 为本发明化合物 (I-4) 的 UV-Vis 光谱和光致发光 (PL) 光谱；
图 5 为使用本发明化合物 (I-4) 形成的薄膜的 PL 光谱；
图 6 为使用本发明化合物 (I-1) 和 (I-4) 形成的薄膜的 PL 光谱；
图 7 为本发明实施例 1 制备的有机 EL 显示器的电流密度—电压的曲线图；
图 8 为本发明实施例 1 制备的有机 EL 显示器的发光度—电压的曲线图；
图 9 为本发明实施例 1 制备的有机 EL 显示器的效率—发光度的曲线图；

且

图 10 为本发明实施例 1 制备的有机 EL 显示器的功率效率—发光度的曲线图。

具体实施方式

将对本发明的具体实施方式进行了描述。

按照本发明通式 (1) 的含咪唑环化合物具有强蓝色荧光和电洞传输特性，并能用作蓝色荧光材料和磷光及荧光的主体材料。

在上述通式 (1) 中， R_1 和 R_2 、 R_5 和 R_6 或 R_7 — R_{10} 中相邻的基团可以结合

形成饱和或不饱和的环。所述饱和或不饱和的环可以是 C6—C50 碳环或杂环。

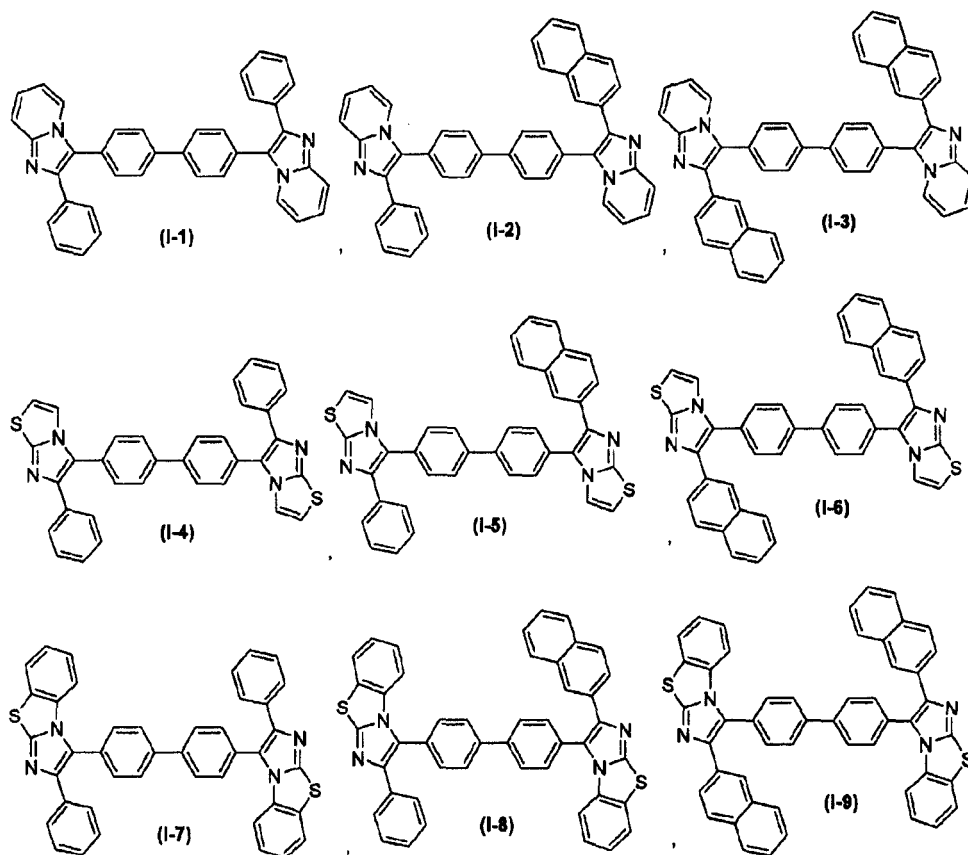
按照本发明的一个实施方案，上述通式 (2) 中，每一个 R_1 和 R_2 可以独立是 C1—C12 烷基或 C6—C30 芳基。

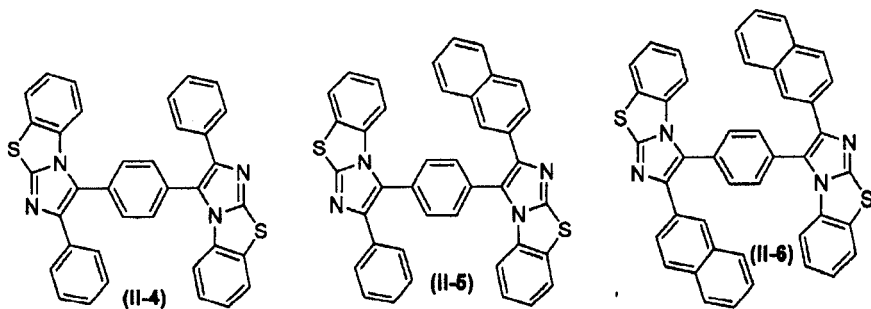
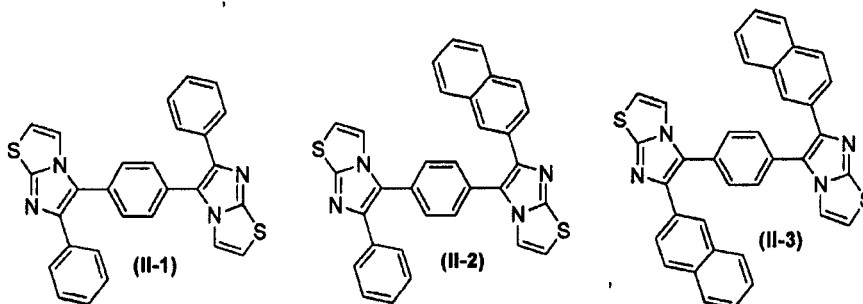
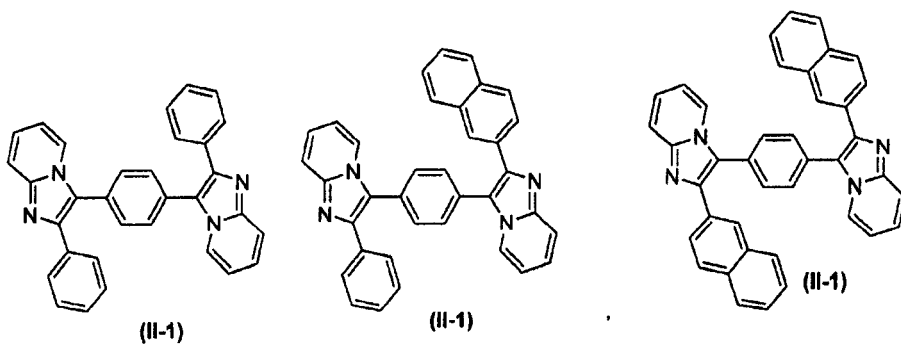
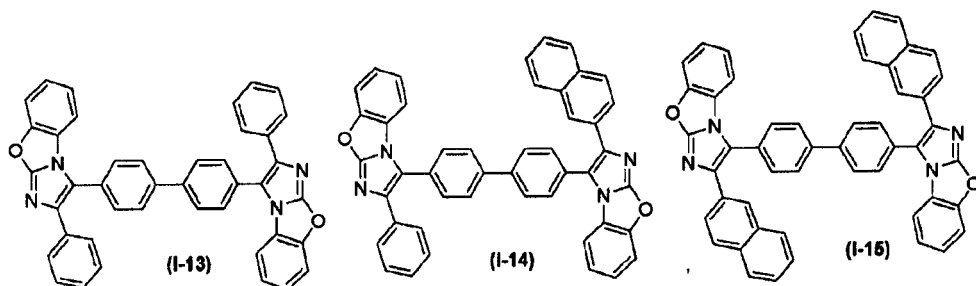
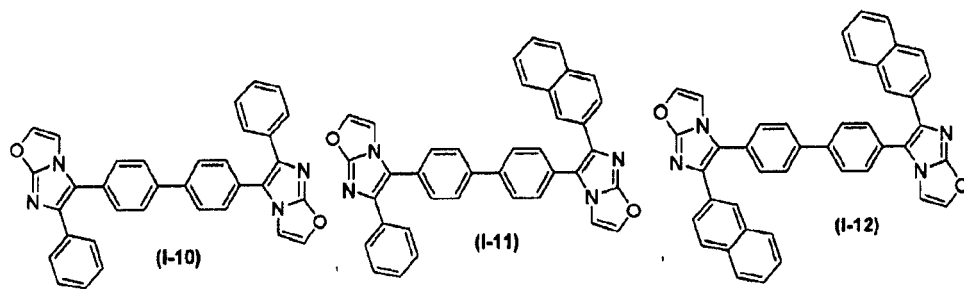
按照本发明的一个实施方案，上述通式 (2) 中，X 可以是 N， R_3 可以是 C2—C30 芳基。

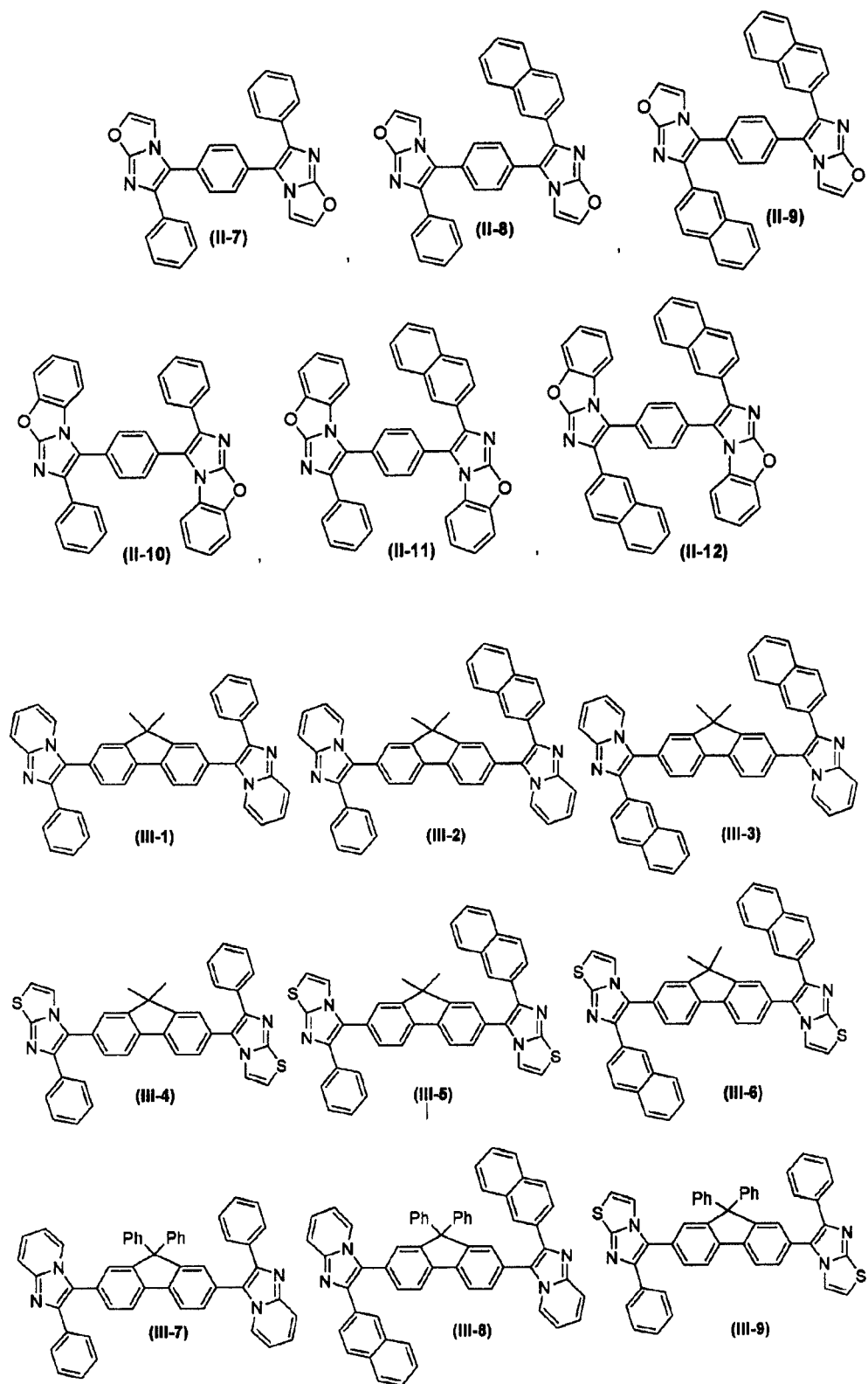
按照本发明的一个实施方案，上述通式 (3) 中， R_{11} 可以是 C6—C30 芳基，且 R_7 — R_{10} 都可以为氢原子。

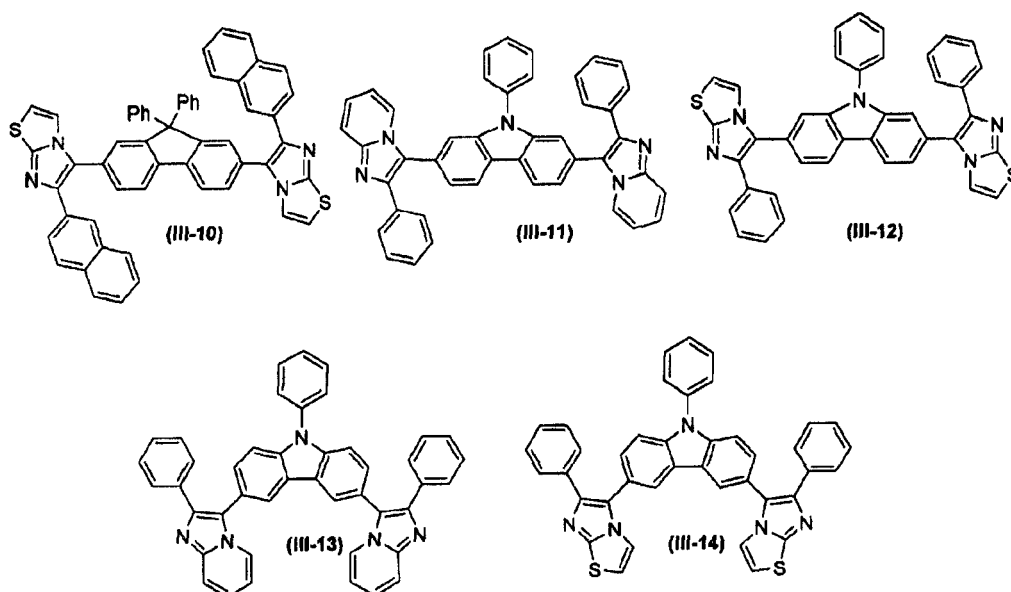
按照本发明的一个实施方案，上述通式 (3) 中，X' 可以是 O 或 S， R_4 可以是 C6—C30 芳基，且 R_5 和 R_6 可以结合形成 C6—C30 饱和或不饱和环。

上述通式 (1) 含咪唑环的化合物的实例包括下述化合物。





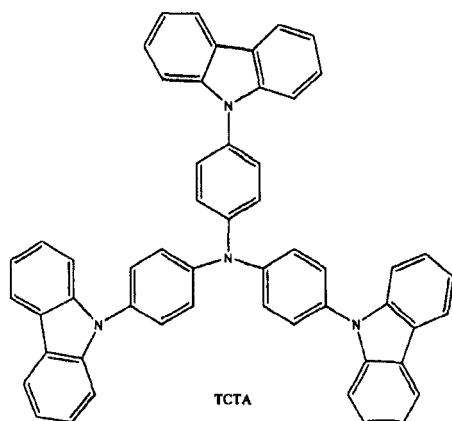


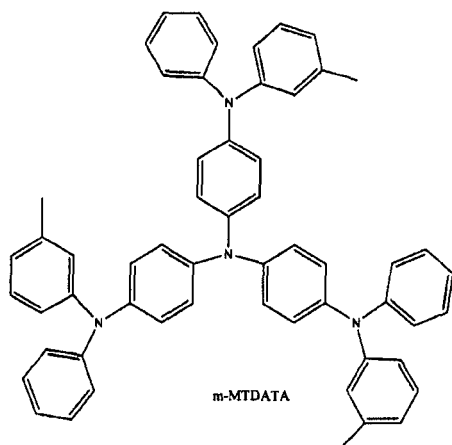


使用由含咪唑环化合物制备的有机膜制造有机 EL 显示器的方法将在下文
中描述。

图 1 为典型有机 EL 显示器结构的剖视图。在图 1 中，通过在基底表面上
5 涂布阳极材料形成阳极。可以使用在有机 EL 器件中常用的任何基底。基底的
优选实例包括玻璃基底和透明的塑料基底，因为它们易于处理、防水且具有平
坦的表面。阳极材料的实例包括铟锡氧化物 (ITO)、铟锌氧化物 (IZO)、
二氧化锡 (SnO_2)、氧化锌 (ZnO) 等，它们是透明的且具有强电导率。

通过使用热真空沉积法或旋转涂布法在阳极上涂布 HIL 材料形成电洞注入
10 层 (HIL)。HIL 材料的实例可以是，但是不限于 CuPc、TCTA、m-MTDATA、
m-MTDAPB 等，它们是星状爆炸(Starburst)型胺。





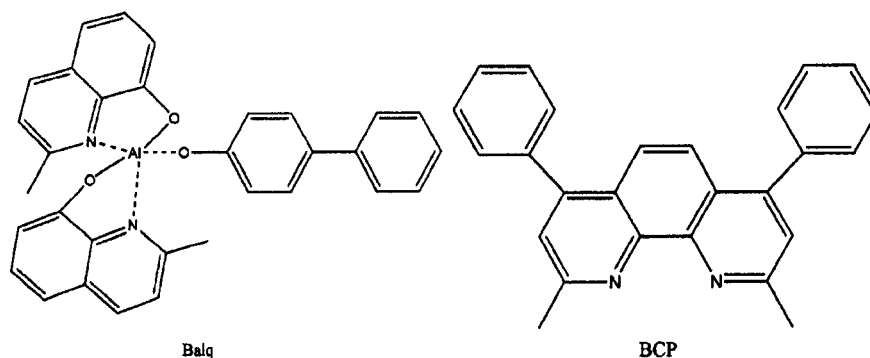
电洞传输层(HTL)通过使用热真空沉积法或旋转涂布法在HIL上涂布HTL材料形成。HIL材料的实例包括,但是不限于N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1-联苯]-4,4'-二胺(TPD), N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺{N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺(α -NPB)}等。

在HTL上形成电致发光层(EML)。该EML可以由任何材料制成,例如,上述通式(1)的化合物单独使用或与掺杂剂结合使用。在后者中,通式(1)的化合物作为发射主体,可以一起使用的荧光掺杂剂的实例包括IDE102和IDE105(可以从Idemitsu Co.商购得到),可以一起使用的磷光掺杂剂的实例包括Ir(ppy)₃(绿色),在此“ppy”为苯基吡啶的缩写,(4,6-F2ppy)₂Irpic(参见:Chihaya Adachi等,Appl. Phys. Lett., 79, 2082-2084, 2001), PtOEP(铂(II)八乙基卟啉)等。

根据使用的材料,EML可以由各种方法制得,例如,热真空共沉积法。

基于100重量份EML材料(用作主体的通式(1)的化合物的量加上掺杂剂的量),掺杂剂可以在0.1—20重量份之间,优选地,在0.5—12重量份之间。如果掺杂剂的用量低于0.1重量份,加入掺杂剂的作用不明显。如果掺杂剂的量大于20重量份,在磷光和荧光中出现不希望的浓度猝灭。

通过真空沉积或旋转涂布在EML上形成电子传输层(ETL)。适用的ETL材料包括,但是不限于Alq₃。当EML含有磷光掺杂剂,在EML上通过热真空沉积法形成电洞阻隔层(HBL)来阻止三重激子或电洞迁移至ETL中。可以传输电子并且比发射化合物具有更高电离电位的任何材料都可以用作HBL。HBL材料代表性的例子包括Balq、BCP等。



电子注入层 (EIL) 可以任选地在 ETL 上形成。EIL 材料的实例包括, 但是不限于 LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaO 等。接着, 通过热真空沉积法在 EIL
5 上涂布金属形成阴极, 从而完成了有机 EL 设备的制备。阴极适用的材料包括 Li、Mg、Al、Al-Li、Ca、Mg-In、Mg-Ag 等等。传输型阴极可以使用 ITO、IZO 等形成, 从而制得前发射设备 (front-emission device)。按照本发明的含有阳极、HIL、HTL、EML、HBL、ETL、EIL 以及阴极的有机 EL 显示器, 如果需要, 可以有另外的单或双中间层。

10 参照下述实施例将对本发明进行更具体的描述。下述实施例用于对本发明举例说明, 而不用来限定本发明的范围。

合成实施例 1: 合成化合物 (VIII-2)

1) 中间体 (A) 的合成

1.99g (10mmol) 溴苯乙酮溶解于 50mL 二甲氧基乙烷 (DME) 中, 1g
15 (10mmol) 2-氨基吡啶固体加入溶液中, 在室温下搅拌 5 小时, 回流 12 小时。反应产物在减压下蒸馏去除溶剂, 将 60mL 二氯甲烷加入以溶解剩余的产物。用 10% 的碳酸钠溶液将溶液的 pH 值调整到 10。从溶液中分离二氯甲烷相, 剩余的水相使用 50mL 的二氯甲烷萃取两次。使用硫酸镁干燥收集到的有机相, 将溶剂从干燥的产物中蒸发, 得到的产物通过硅胶柱色谱法提纯得到 1.26g 中
20 间体 (A), 产率为 65%。

¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) 8.1 (d, 1H), 8.03-7.90 (m, 2H), 7.80 (d, 1H), 7.60 (dd, 1H), 7.51-7.40 (m, 2H), 7.39-7.27 (m, 1H), 7.21-7.08 (m, 1H), 1.43 (dd, 1H); ¹³C NMR (CDCl₃, 100MHz) δ (ppm) 145.7, 145.7, 133.7, 128.7, 128.6, 127.9, 126.0, 124.5, 117.4, 112.3, 108.1

2) 中间体 (B) 的合成

将 400mg(2mmol)的中间体 A 溶解于 10mL 的吡啶中,加入 760mg(3mmol)的碘,在 50℃搅拌 5 小时。加入饱和草酸溶液以中止反应,用 10mL 二氯甲烷萃取三次。得到的有机相使用硫酸镁干燥,溶剂从干燥的产物中蒸发,得到的
5 产物通过硅胶柱色谱法提纯,得到 462mg 的中间体 (B),产率为 72%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 300\text{MHz}) \delta$ (ppm) 8.2(d, 1H), 8.12-8.02(m, 2H), 7.60(d, 1H), 7.54-7.44(m, 2H), 7.43-7.34(m, 1H), 7.28-7.19(m, 1H), 6.91(d, 1H)

3) 中间体 (C) 的合成

6g (50mmol) 的溴苯乙酮溶解于 250mL 的 DME 中, 10g (50mmol) 的 2-
10 氨基噻唑固体加入至溶液中,在室温下搅拌 5 小时,然后回流 12 小时。将反应产物在减压下蒸馏以去除溶剂,加入 250mL 二氯甲烷来溶解剩余产物。使用 10%的碳酸钠溶液将溶液的 pH 值调节至 10。从溶液中分离二氯甲烷相,剩余的水相用 200mL 的二氯甲烷萃取两次。得到的有机相使用硫酸镁干燥,溶剂从干燥产物中蒸发,所得产物通过硅胶柱色谱法提纯得到 8.4g 中间体 (C),
15 产率为 84%。

4) 中间体 (D) 的合成

将 1g (5mmol) 的中间体 (C) 溶于 15mL 吡啶中,加入 1.9g (7.5mmol) 的碘,在 50℃搅拌 5 小时。加入饱和草酸溶液以中止反应,使用 20mL 二氯甲烷萃取三次。收集的有机相使用硫酸镁干燥,将溶剂从干燥的产物中蒸发,得
20 到的产物通过硅胶柱色谱法提纯,得到 1.1g 的中间体 (D),产率为 73%。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 400\text{MHz}) \delta$ (ppm) 8.00(d, 2H), 7.47-7.42(m, 7H), 7.37-7.32(m, 1H), 6.90(s, 1H)

5) 中间体 (E) 的合成

将 4.5g (14.4mmol) 的 4,4'-二溴联苯溶于 40mL 的 THF 中,在-78℃下逐
25 滴加入溶于正己烷的 15mL (36mmol) 2.5M 的正丁基锂,搅拌 2 小时。将 8.1mL (72mmol) 的硼酸三甲酯加至反应溶液中,在同样的温度下搅拌 3 小时,然后在室温搅拌 12 小时。用 12M 的盐酸水溶液将 pH 值调节至 1 后,在室温下搅拌 2 小时。使用 4M 的 NaOH 水溶液将 pH 值调节至 14 后,每次用 50mL 的二乙醚将溶液萃取三次。得到的有机相使用硫酸镁干燥,溶剂从干燥产物中蒸
30 发,用硅胶柱色谱法提纯得到的产物,得到 1.7g 白色固体中间体 (E),产率

为 49%。

6) 化合物 (I-1) 的合成

2.4g (7.5mmol) 的中间体 (B) 和 605mg (2.5mmol) 的中间体 (E) 溶于 20mL 的 THF 中, 依次加入 115mg (0.1mmol) 的四-三苯基膦钯 (tetrakis-
5 triphenylphosphinepalladium) 和 15mL 蒸馏水中 3.5mg (25mmol) 的 K_2CO_3 溶液, 在 75°C 下搅拌 12 小时。反应完成后, 每次使用 30mL 乙酸乙酯将反应溶液萃取三次。得到的有机相使用硫酸镁干燥, 溶剂从干燥产物中蒸发, 用硅胶柱色谱法提纯得到的产物, 得到 1g 化合物 (I-1), 产率为 72%。使用升华器和净化器在 1 托氮气气氛中 320°C 下对该化合物进行升华和提纯, 得到白色
10 固体化合物。该化合物的结构通过 1H NMR 来确定。

1H NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm) 8.07 (d, 2H), 7.86 (d, 4H), 7.72 (dd, 6H), 7.59 (d, 4H), 7.34-7.21 (m, 8H), 6.79 (dd, 2H); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100MHz) δ (ppm) 144.8, 142.3, 140.4, 133.6, 131.1, 128.8, 128.2, 128.1, 127.9, 127.6, 125.3, 123.2, 120.6, 117.0, 112.6

用 $CHCl_3$ 将合成实施例 1 得到的化合物 (I-1) 稀释至 0.2mM 来进行紫外光谱测定。结果, 化合物 (I-1) 的最大吸收峰在 333nm 处。用 $CHCl_3$ 稀释化合物 (I-1) 至 10mM 来进行 PL 特性测定。结果, 最大发射峰出现在 425nm
15 处 (见图 2)。在该波长下, 化合物在 NTSC 色度坐标系统中的色纯度为 $CIE(x,y):0.1606, 0.0581$ 。

通过将化合物 (I-1) 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 以重量比 15:1 溶解得到的溶液在玻璃基底 (1.0T, 50mm \times 50mm) 上旋转涂布形成薄膜。测定薄膜的 PL 特性。结果, 最大的发射峰出现在 442nm 处 (见附图 3)。在该波长
20 下, 薄膜在 NTSC 色度坐标系统中的色纯度为 $CIE(x,y):0.1633, 0.1598$ 。

用作为 UV 吸收光谱和电离电位测定系统的 AC-2 测定的结果, HOMO (最高占据分子轨道) 能级为 5.81eV, 且 LUMO (最低占据分子轨道) 能级为 2.65eV。

合成实施例 2: 化合物 (I-4) 的合成

2.45g (7.5mmol) 的中间体 (D) 和 605mg (2.5mmol) 的中间体 (E) 溶于 20mL 的 THF 中, 依次加入 115mg (0.1mmol) 的四-三苯基膦钯 (tetrakis-
25 triphenylphosphinepalladium) 和 15mL 蒸馏水中 3.5mg (25mmol) 的 K_2CO_3 溶

液, 在 75°C 下搅拌 12 小时。反应完成后, 每次使用 30mL 乙酸乙酯将反应溶液萃取三次。得到的有机相使用硫酸镁干燥, 溶剂从干燥产物中蒸发, 用硅胶柱色谱法提纯得到的产物, 得到 1g 化合物 (I-4), 产率为 77%。该化合物的结构通过 $^1\text{H NMR}$ 来确定。

- 5 $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 400\text{MHz}) \delta$ (ppm) 7.75(d, 4H), 7.66(dd, 6H), 7.55(d, 4H), 7.45(d, 2H), 7.33-7.24(m, 6H), 6.85 (d, 2H)

用 CHCl_3 稀释合成实施例 (2) 得到的化合物 (I-4) 至 0.2mM 来进行紫外光谱测定。结果, 化合物 (I-4) 的最大吸收峰在 336nm 处。用 CHCl_3 稀释化合物 (I-4) 至 10mM 来测试其在 336nm 处的 PL 特性。结果, 最大发射峰
10 出现在 430nm 处 (见附图 4)。在该波长下, 化合物在 NTSC 色度坐标系统中的色纯度为 $\text{CIE}(x,y):0.1645, 0.0671$ 。

通过将化合物 (I-4) 和 PMMA 以重量比 15:1 溶解得到的溶液在玻璃基底 (1.0T, 50mm×50mm) 上旋转涂布形成薄膜。测定薄膜的 PL 特性。结果, 最大的发射峰出现在 443nm 处 (见附图 5)。在该波长下, 薄膜在 NTSC 色度
15 坐标系统中的色纯度为 $\text{CIE}(x,y):0.1794, 0.1828$ 。

用作为荧光主体的 95 重量份的化合物 (I-1) 和作为蓝色荧光掺杂剂的 5 重量份的 IDE 105 (可从 Idemitsu Co. 得到) 的混合物涂布成薄膜。用作为荧光主体的 95 重量份的化合物 (I-4) 和作为蓝色荧光掺杂剂的 5 重量份的 IDE 105 (可从 Idemitsu Co. 得到) 的混合物涂布成薄膜。对每种薄膜的 PL 特性进行测
20 定并且与蓝色荧光主体 IDE 140 (可从 Idemitsu Co. 得到) 进行比较 (见图 6)。化合物 (I-1) 和 (I-3) 在 444nm 处的最大吸收峰都比 IDE140 大得多。

用作为 UV 吸收光谱和电离电位测定系统的 AC-2 测定的结果, 含有化合物 (I-4) 的薄膜的 HOMO (最高占据分子轨道) 能级为 5.76eV, 且 LUMO (最低占据分子轨道) 能级为 2.66eV。

25 实施例 1: 有机 EL 显示器的制备

将电阻为 $15\Omega/\text{cm}^2$ (1200Å) 的铟锡氧化物 (ITO) 玻璃基底 (由 Corning Co. 得到) 切割成 50mm×50mm×0.7mm 的尺寸, 在异丙醇中用超声波清洗, 然后在纯水中清洗, 每次时间为 5 分钟, 用 UV 臭氧再清洗 30 分钟, 用作阳极。

通过真空沉积法在阳极上形成厚度为 600 Å 的 IDE 406 (从 Idemitsu Co. 得
30 到) 的电洞注入层。接着, 通过真空沉积法在电洞注入层上形成厚度为 300 Å

的由4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)形成的电洞传输层。

通过真空沉积法在电洞传输层上形成厚度为 200 Å 的由化合物(I-1)形成的电致发光层。接着,通过真空沉积法在电致发光层上形成厚度为 250 Å 的 Alq3 的电子传输层。LiF 和 Al 依次分别以 10 Å 和 3000 Å 的厚度通过真空沉积法沉积在电子传输层上以形成电子注入层和阴极,从而得到完整的有机 EL 显示器。

对由实施例 1 制备的该有机 EL 显示器的发光度、发光效率和色度坐标特性进行测定。

结果,如图 7-10 所示,该有机 EL 显示器的发光度为 501cd/m²,在 DV 电压为 5.5V 下的发光效率为 1.49cd/A 且色度坐标为 CIE (x,y):(0.168, 0.178),这表明该设备可以发射高纯度、强的蓝光。

如上所述,按照本发明通式(1)的含咪唑环的化合物具有强的蓝荧光和电洞传输特性,可以用作蓝色发光材料和诸如红、绿、蓝、白等不同颜色的磷光和荧光的主体。另外,使用含咪唑环化合物制备的有机 EL 显示器具有高的发光效率且消耗更少的能量。

虽然本发明在参照具体实施方式下进行了具体的说明,但是本领域普通技术人员可以在不超出下述权利要求定义的范围和本发明的宗旨的情况下,作出各种形式和细节的变动。

| |
|-----|
| 阴极 |
| EIL |
| ETL |
| HL |
| EML |
| HTL |
| HIL |
| 阳极 |
| 基底 |

图 1

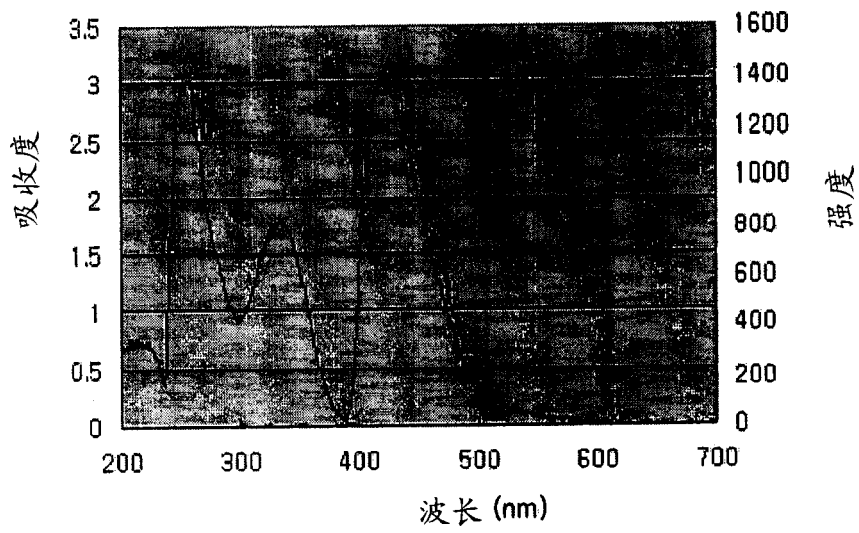


图 2

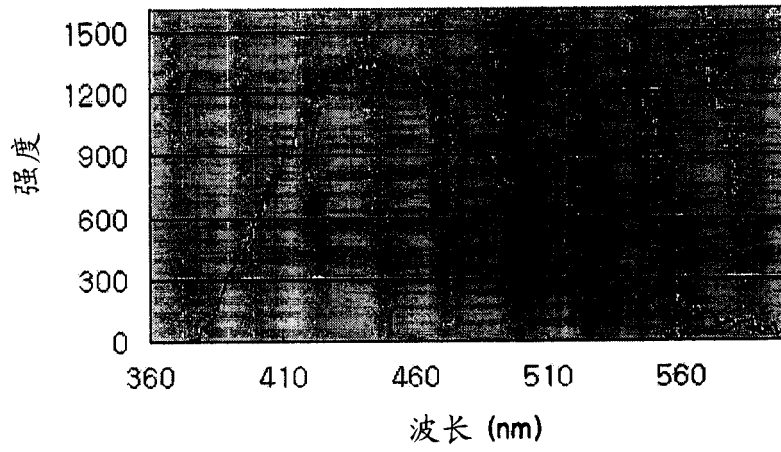


图 3

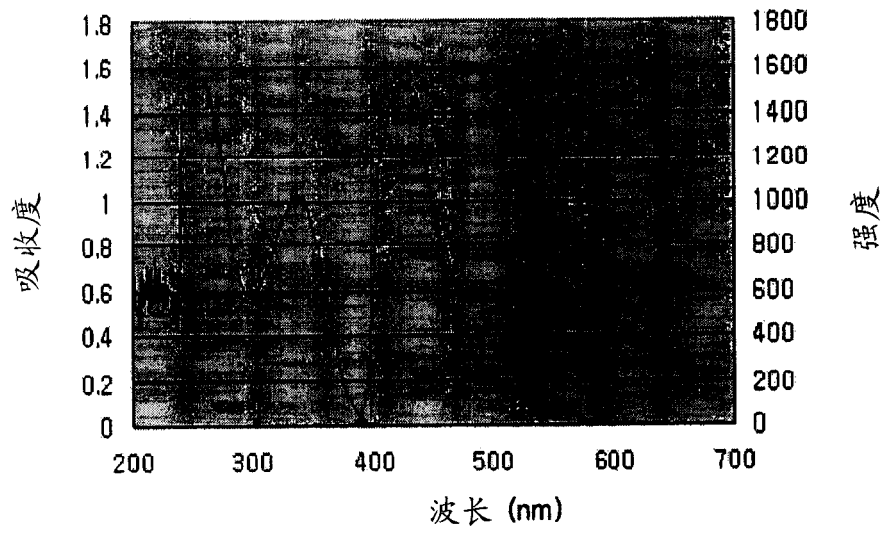


图 4

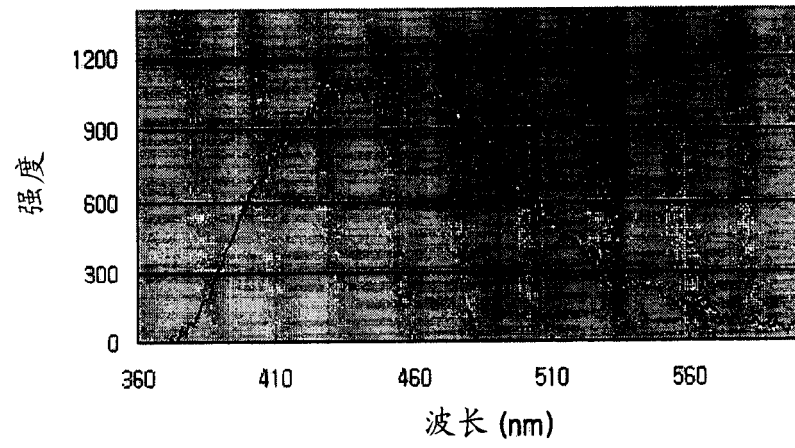


图 5

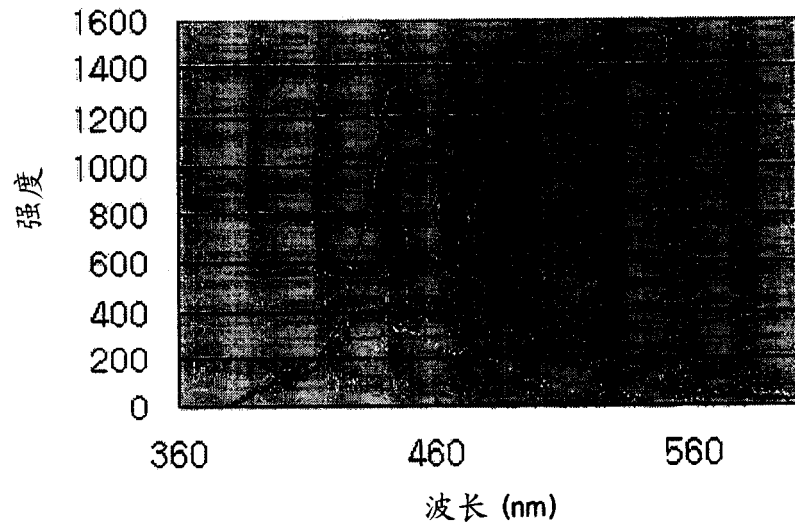


图 6

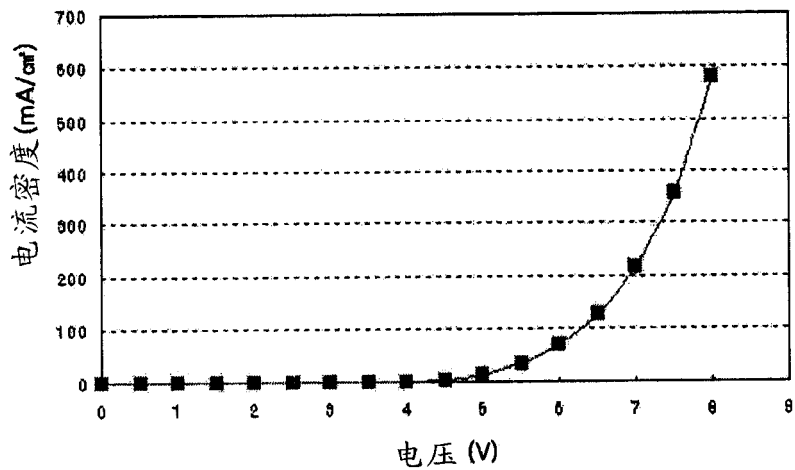


图 7

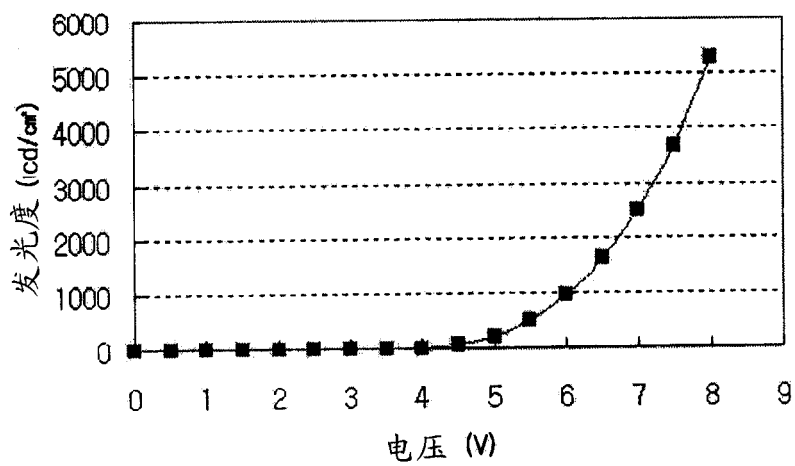


图 8

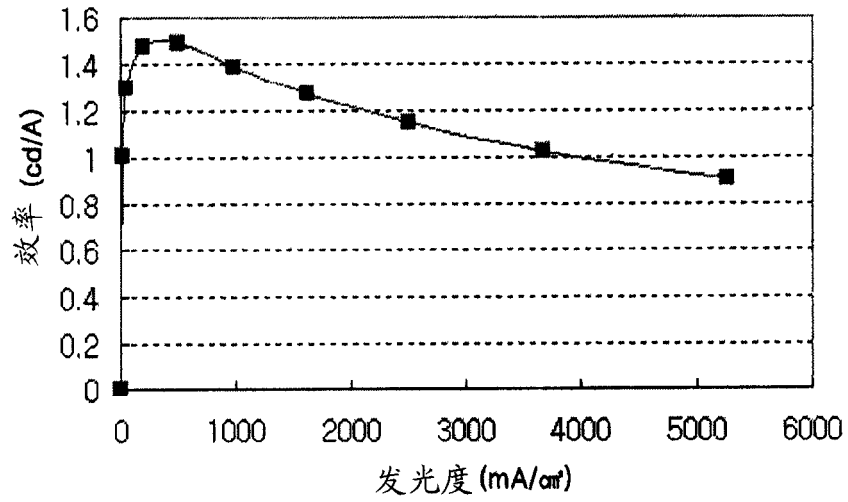


图 9

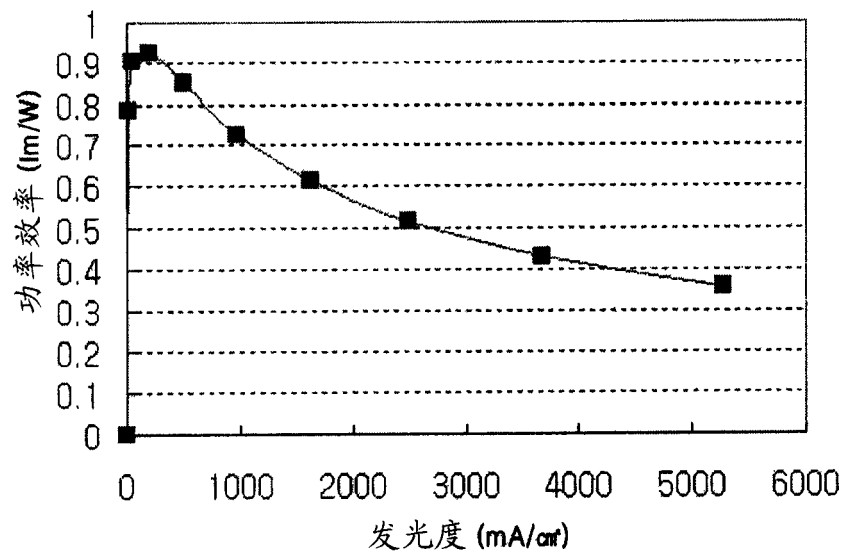


图 10

| | | | |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译) | 含咪唑环的化合物和有机电致发光显示器 | | |
| 公开(公告)号 | CN1626531A | 公开(公告)日 | 2005-06-15 |
| 申请号 | CN200410095174.7 | 申请日 | 2004-10-13 |
| [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 金喜妍 黄哲焕 梁承珏 都永洛 宋主翰 | | |
| 发明人 | 李锡宗 金荣国 金喜妍 黄哲焕 梁承珏 都永洛 宋主翰 | | |
| IPC分类号 | H01L51/50 C07D471/04 C07D513/04 C07D519/00 C09K11/06 H05B33/14 C07D403/08 H05B33/20 | | |
| CPC分类号 | C07D519/00 C09K11/06 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/104 C09K2211/1044 H05B33/14 | | |
| 代理人(译) | 王景朝 | | |
| 优先权 | 1020030070988 2003-10-13 KR | | |
| 其他公开文献 | CN100441578C | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |

摘要(译)

本发明提供含咪唑环的化合物和使用该化合物的有机电致发光(EL)显示器。所述含咪唑环的化合物具有强的蓝色荧光和电洞传输特性，并可用作蓝色荧光材料以及诸如红、绿、蓝、白等各种颜色的磷光和荧光掺杂剂的主体。另外，使用含咪唑环的化合物制备的该有机EL显示器具有高的发光效率并消耗更少的能量。

