

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510110114.2

[51] Int. Cl.

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/10 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

C07D 251/34 (2006.01)

[43] 公开日 2006年7月12日

[11] 公开号 CN 1802053A

[22] 申请日 2005.11.6

[21] 申请号 200510110114.2

[71] 申请人 冯煜

地址 215300 江苏省昆山市中茵广场 B 幢
606 室

[72] 发明人 冯煜

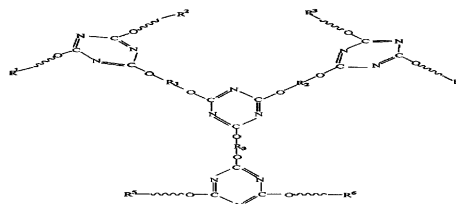
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

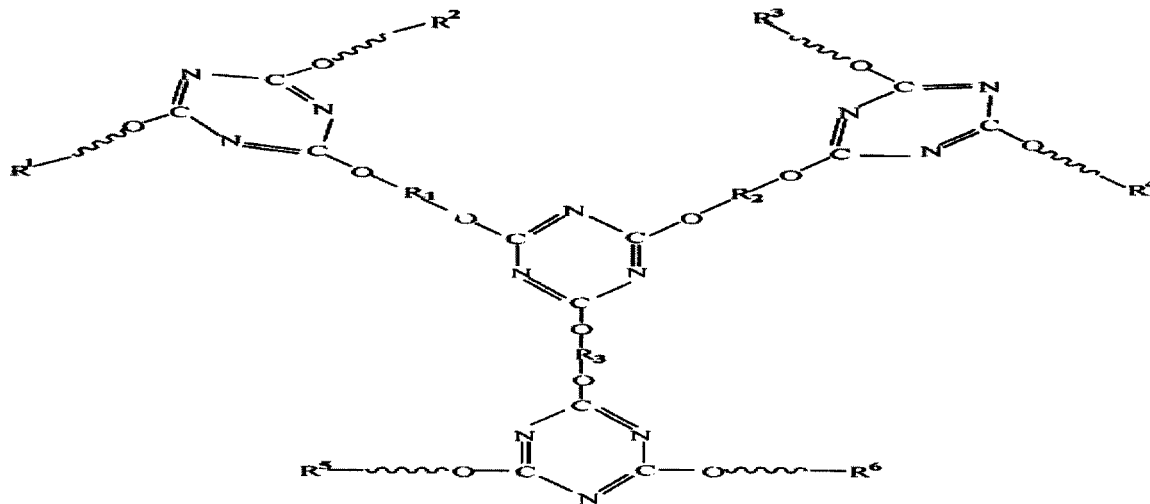
使用基于氰酸酯类化合物的有机发光器件

[57] 摘要

本发明提供一种有机发光(OLED)装置,主要目的是为解决发光材料的寿命问题。其主要技术特征在阳极和阴极间夹持着含有氰酸酯类化合物的功能层,其中氰酸酯类化合物的特征结构为上图,本发明还包括有机发光装置的制造方法。



1. 一种在阳极和阴极之间夹有功能层的有机发光装置，其中所述功能层含有氰酸酯类化合物。
2. 权利要求1的有机发光装置，其中氰酸酯类化合物具有以下结构：



其中, $R^1—R^6$, R_1 、 R_2 和 R_3 独立地表示为取代或未取代的烷基，可例举二氟甲基、异丙基等；为取代或未取代的烯基，共轭烯基或炔基，可例举乙烯基、异丙烯基、丁二烯基、辛四烯基等；为取代或未取代的氨基、硝基、氰基、烷氧基、硫醚基、硫、硅等；为取代或未取代的芳烷基，可例举苄基、苯乙基等；为取代或未取代的芳香基，可例举苯基、朕苯基、三联苯基等；为取代或未取代的杂环基(内含杂芳香基)，可例举吡咯基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、三联噻吩基、咪唑基、吡啶基、呋喃基、哌啶基、苯并噁唑基、噻吩基、三唑基与咪唑基等；为取代或未取代的稠合多环芳基，可例举茚基、萘基、荧蒹基、蒽基、菲基、芘基、并四苯基、并五苯基、苯并菲基、花基等；为取代或未取代的稠合多环杂环基，可例举吡啶基、菲咯啉基等。

3. 权利要求1的有机发光装置，包括至少一对电极(包括一个阳极和一个阴极)和一个或多个含有有机化合物的夹在所述电极对之间的层，其中至少一个含有有机化合物的层含有至少一种权利要求2所示的化合物。
4. 权利要求1的有机发光装置，其中氰酸酯类化合物一定的分子量、一定的厚度可根据不同的涂覆工艺通过适当的氰酸酯类单体溶液浓度、单体配比(单氰酸酯官能基与多氰酸酯官能基单体)、氰酸酯类单体熔体涂覆厚度、固化温度、固化剂等来实现。
5. 权利要求4的有机发光装置，其中涂覆工艺可采用真空蒸发法、熔体涂覆法、溶液涂覆法等。
6. 权利要求4的有机发光装置，其中氰酸酯类单体的固化剂选用金属离子化合物，如 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、镍(Ni)、钴(Co) 等金属离子化合物或含活泼氢的化合物，如水(HOH)、氢卤酸(HX)、醇(ROH)、氨(NH_3)、苯酚(ArOH)等。

使用基于氰酸酯类化合物的有机发光器件

技术领域

本发明涉及一类氰酸酯类化合物,更详细的涉及通过在含有该化合物的功能层上施加电场而发出光的装置。

背景技术

由于有机发光二极管(Organic light emitting diode; OLED)具备自发光、厚度薄、反应速度快、视角广、分辨率佳、高亮度等多项优点,被认为是未来可替代液晶显示器的新一代平面显示器技术。该有机发光装置是在阳极和阴极间夹持着包含荧光性有机化合物的薄膜,通过从各个电极注入电子或空穴,将电子与空穴在发光层上结合,产生的能量生成荧光性化合物分子的激发子,该激发子在返回到基底状态时发射光,有机发光装置就利用了该发射光。

通过改变荧光性有机化合物的种类,可发出从紫外到红外的光,因此,各种发光化合物的研究进行得比较活跃。各个国家的专利申请也层出不穷,如美国专利第 5151629 号说明书、美国专利第 5409783 号说明书、特开平 2-247278 号公报、特开平 3-255190 号公报等都有记载。

除了使用上述小分子材料的有机发光装置,剑桥大学(Cambridge university)的一个小组已经报道了使用共轭聚合物的有机发光装置(Nature,347, 539(1990))。该报道已经公开了用涂敷法形成聚亚苯基亚乙烯(PPV)膜并证实了所述的膜是单层发光膜。采用共轭型高分子的有机发光器件相关的专利,可举出美国专利第 5247190 号说明书、美国专利第 5514878 号说明书、特开平 4-145192 号公报、特开平 5-247460 号公报等。

目前,有机发光器件进步显著,由于较目前的显示技术具有高辉度、高速响应性、发光波长多样等特性,显示出极广的用途。但是,由于在长时间使用后易发生老化,热稳定性不佳,或由于包含氧气的气氛气体和湿气等原因而变劣等耐久性方面问题仍未得到解决。因此,如需大规模的应用有机发光元件显示技术,必须要解决发光材料的寿命问题。

发明内容

本发明的目的是提供一种有机发光材料稳定性好的有机电致发光器件,解决目前发光材料的寿命问题。

本发明的有机发光器件的功能层材料中含有氰酸酯类化合物。

通常意义上,氰酸酯单体被定义为含有两个或者两个以上氰酸酯官能团的化合物,我们这里将氰酸酯类单体定义为两类:单官能基氰酸酯类单体(化学式表示为:单官能基单体 $R-O-C\equiv N$)和多官能基氰酸酯类单体(其中包含双官能基单体 $N\equiv C-O-R-O-C\equiv N$ 以及含两个以上官能基的氰酸酯单体 $R-(O-C\equiv N)_n$ (n 是常数, $n\geq 3$)。对于多官能基氰酸酯类单体而言,两个以上的氰酸酯基可在同一碳原子上也可在多个碳原子上。这里,氰酸酯类化合物的定义是通过至少两种不同的分属上述两类的氰酸酯单体间的反应得到的化合物。

其中, R 独立地表示为取代或未取代的烷基,可例举二氟甲基、异丙基等;为取代或未取代的烯基,共轭烯基或炔基,可例举乙烯基、异丙烯基、丁二烯基、辛四烯基等;为取代或未取代的氨基、硝基、氰基、烷氧基、硫醚基、硫、硅等;为取代或未取代的芳烷基,可例举苄基、苯乙基等;为取代或未取代的

芳香基, 可例举苯基、朕苯基、三联苯基等; 为取代或未取代的杂环基(内含杂芳香基), 可例举吡咯基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、三联噻吩基、咪唑基、吡啶基、呋喃基、哌啶基、苯并噁唑基、噻吩基、三唑基与呋唑基等; 为取代或未取代的稠合多环芳基, 可例举茛基、萘基、荧蒽基、蒽基、菲基、芘基、并四苯基、并五苯基、苯并菲基、花基等; 为取代或未取代的稠合多环杂环基, 可例举吡啶基、菲咯啉基等。

本发明的氰酸酯类单体可用公知的方法合成和得到, 例如用合成法:

1960年 Stroh 和 Gerber 用邻位取代酚得到了氰酸酯。同年 Martin 发现由 1,2,3,4-硫代三唑热解也可用来合成氰酸酯, 但成本太高。

大多数的烷基氰酸酯很快就会异构化成更稳定的异氰酸酯形式, 但羟基在桥头位置的二环醇和含电负性取代基(如卤素)的酸性醇的氰酸酯不会异构化。



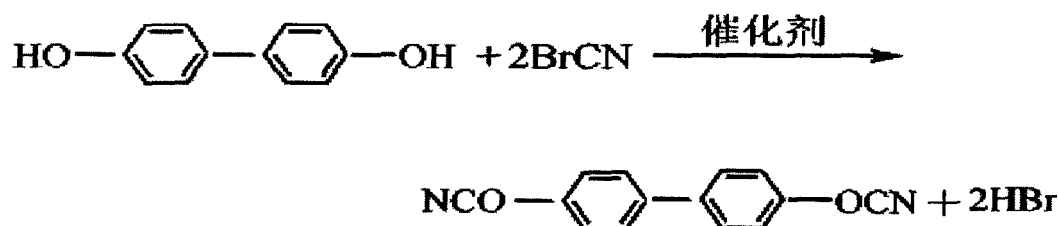
1963年 Grigat 和 Putter 利用上述反应制备了一系列芳香族氰酸酯树脂。此发明是商业化应用氰酸酯的基础。

1964年 Martin 及 Jensen 和 Holm 同时得到了一系列脂肪族及简单的芳香族氰酸酯。

1967年德国 Bayer 公司将氰酸酯商品化。

自八十年代以来, 新的氰酸酯树脂如氟取代、多官能团氰酸酯树脂被合成出来。

关于氰酸酯树脂单体的合成, 已有许多文献进行了深入探讨, 可通过多种途径进行实施。但是, 真正具有工业化前景并且能制备出耐高温热固性树脂的方法只有一种, 即在碱的存在下, 卤化氰与酚类化合物反应制备氰酸酯树脂单体。反应式如下, 以 Br 为例:



按合成工艺又可以分为一步法和二步法:

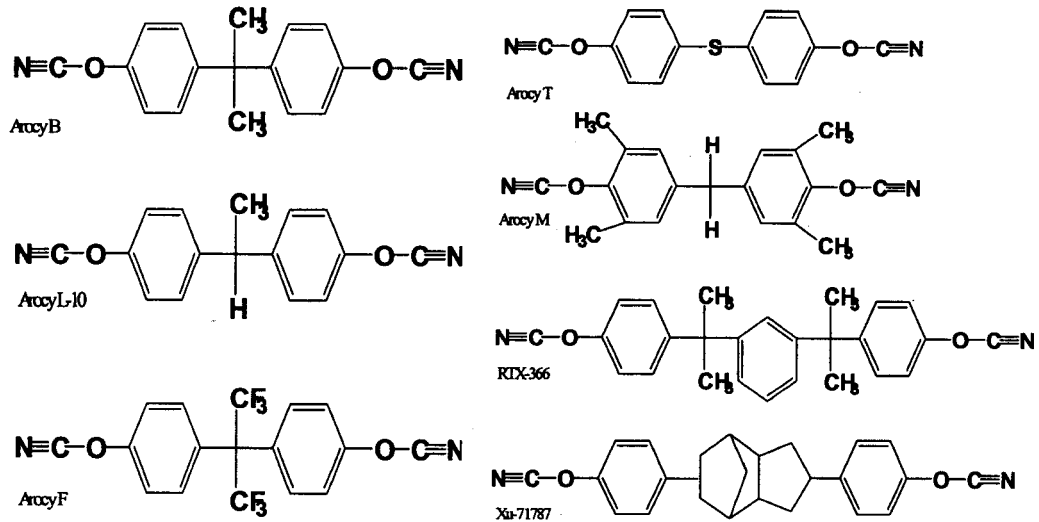
一步法: 是指直接利用氰化物(如氰化钾、氰化钠等)与酚类化合物反应制备氰酸酯的方法。其合成过程是: 先用固体酒精等制冷剂将溴或氯的水溶液冷却至低温, 然后在搅拌的同时缓慢加入氰化钾或氰化钠的水溶液, 随后加入酚溶液和碱液, 即得到含有氰酸酯的混合物。经过一系列复杂的分离、提纯过程后, 得到氰酸酯单体产品。此法成本较低, 但反应时间较长, 提纯工艺复杂, 产率及纯度低, 而且废液中有较多的氰化物难于处理, 因此目前已很少用此法来合成氰酸酯单体。

二步法: 是指首先制备卤化氰, 然后在另一反应体系内合成氰酸酯的方法。其工艺过程是, 先将酚溶液冷却至低温, 再向反应体系中缓慢加入预先制备好的溴化氰或氯化氰溶液, 剧烈搅拌, 加入碱液, 注意严格控制碱液的滴加速度, 保持其用量总是相对少于卤化氰, 反应温度应在 $-30-0^{\circ}\text{C}$ 的范围内。反应完毕后, 将产物进行分离、提纯, 其产率为 70-80%。此法反应速度较快, 产物易于分离提纯, 制得氰酸酯的纯度高, 但成本较高, 反应中易产生剧毒的氢氰酸, 操作危险性较大, 需要采取周密的防护措施。

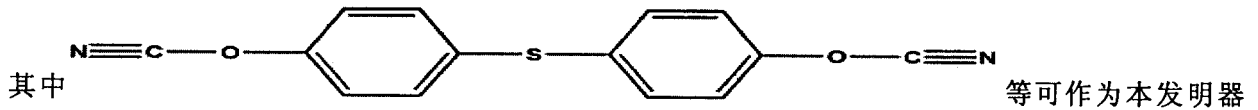
目前已实现工业化生产的一些氰酸酯单体:

国产方面: 双酚 A 型氰酸酯树脂(熔点 79°C , 分子量 278, 纯度 $\leq 70\%$);

国外方面: 常见的七种牌号的氰酸酯商品, 其相应的分子结构见下图:



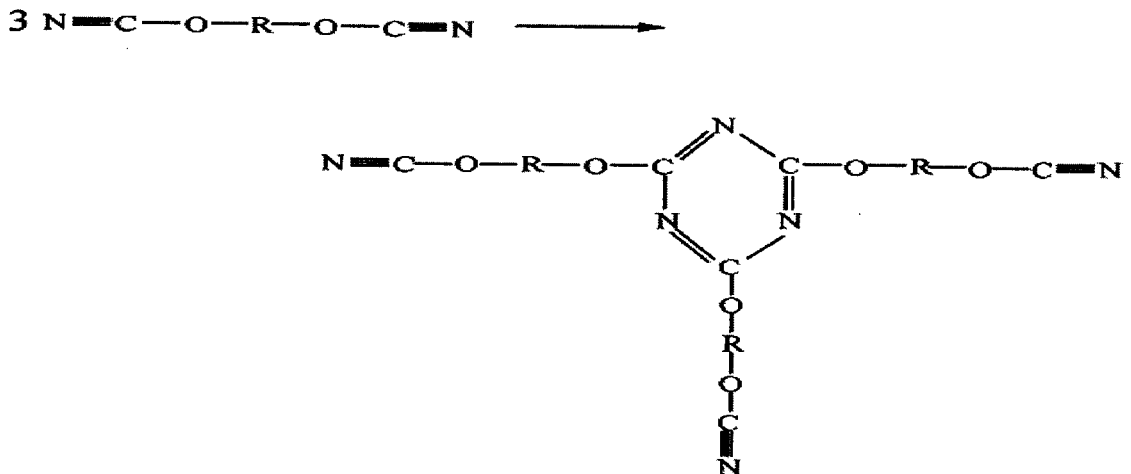
The Structure of Cyanate Ester Resins



件中有有机材料的单体使用。

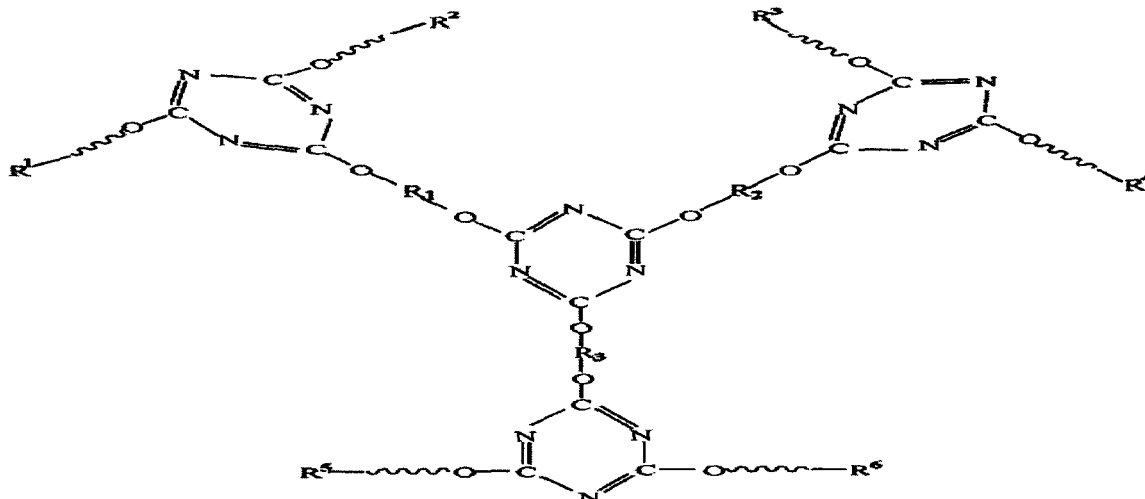
氰酸酯类单体在常温下多为固态或半固态物质，可溶于常用的溶剂如丙酮、丁酮、氯仿、四氢呋喃、二氯甲烷等。氰酸酯类单体受热熔融后，其粘度只有 0.15-0.5Pa·s，具有良好的浸润性和粘附性，便于在实际应用中根据实际需要选择适宜的成型工艺和设备。

氰酸酯类单体的固化行为较为简单(这里的固化可认为是一种化学反应，这种反应包括有单官能基单体间的反应以及单官能基单体和多官能基单体间的反应，也包括多官能基单体间的聚合反应)，在活泼氢(如水(HOH)、氢卤酸(HX)、醇(ROH)、氨(NH₃)、苯酚(ArOH)等)或金属离子(如 Zn²⁺、Al³⁺、镍(Ni)、钴(Co)的离子化合物等，其中包含过渡金属离子化合物)的存在下或高温环境下，易发生环化三聚反应(cyclotrimerization)而形成含有三嗪环的高交联度网络结构大分子，固化反应温度范围为：-20°C~300°C。其反应式如下：



由于氰酸酯树脂的官能团结构为-O-C≡N，在三键中有一个σ键和两个π键，而原子核对π电子的束缚力较小，导致π电子活动性大，容易断裂，因此易发生上述反应。

其中单官能基氰酸酯类单体和多官能基氰酸酯类单体固化反应后得到的氰酸酯类化合物具有以下结构：



其中, R^1 — R^6 , R_1 、 R_2 和 R_3 独立地表示为取代或未取代的烷基, 可例举二氟甲基、异丙基等; 为取代或未取代的烯基, 共轭烯基或炔基, 可例举乙烯基、异丙烯基、丁二烯基、辛四烯基等; 为取代或未取代的氨基、硝基、氰基、烷氧基、硫醚基、硫、硅等; 为取代或未取代的芳烷基, 可例举苄基、苯乙基等; 为取代或未取代的芳香基, 可例举苯基、朕苯基、三联苯基等; 为取代或未取代的杂环基(内含杂芳香基), 可例举吡咯基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、三联噻吩基、咪唑基、吡啶基、呋喃基、哌啶基、苯并噁唑基、噻吩基、三唑基与咪唑基等; 为取代或未取代的稠合多环芳基, 可例举茚基、萘基、荧蒽基、蒽基、菲基、芘基、并四苯基、并五苯基、苯并菲基、茈基等; 为取代或未取代的稠合多环杂环基, 可例举吲啶基、菲咯啉基等。其中单官能基类单体可作为多官能基氰酸酯类单体反应的封端基。

当然, 功能层中的氰酸酯类化合物可以在发光装置的生产过程中通过氰酸酯类单体的固化反应直接生成, 也可以是同样结构的化合物(可通过也可不通过单体的固化反应得到)在适当的条件下(熔体、溶液等)直接由化合物(不经过单体)形成功能层, 当然前提条件是得到的化合物必须具有合适的熔点、溶解度等来进行加工。

由氰酸酯类单体环化三聚形成由三嗪环组成的网状结构, 因而整个大分子是一个共振体系, 具有一些优异的机械及热性能。如: 在电磁场作用下, 表现出极低的介质损耗因子, 而当频率发生变化时, 对极化松弛等都不敏感, 所以氰酸酯类化合物具有宽频带的介电特性。氰酸酯类化合物的介电常数在 2.6—3.2 之间。用双环戊二烯等间隔基(spacer)增加双酚主链的长度还可以进一步降低氰酸酯类化合物的介电常数。氰酸酯类化合物的介质损耗因子在 0.002—0.008 之间。而且, 氰酸酯类化合物比其他热固性树脂在高温、潮湿条件下和更广的频率范围内更能保持较低的介电常数和介质损耗因子。优异的介电性能使氰酸酯树脂在设计电路和微波传送领域有很大的优势。热性能: 双酚 A 型氰酸酯类化合物的玻璃化转变温度在 250°C 和 290°C 之间。增加双酚主链的长度虽然可以降低氰酸酯树脂的介电常数, 但也会使 T_g 下降。氰酸酯类化合物的起始失重温度在 385—431°C 范围内, 氰酸酯类化合物在 162—180°C 温度中的使用寿命为 25,000h。耐湿性和化学稳定性: 聚合物的耐湿性取决于其化学结构, 氰酸酯类化合物中不含有易水解的基团如酯基、酰胺基等, 因而其耐湿性较好。121°C 的高压蒸汽测试表明, 双酚前体(precursor)的邻位甲基化将使完全转化的氰酸酯类化合物的起始水解时间从 200h 提高到 >600h, 这可能是由于空间位阻使水分子不能进攻三嗪核。氰酸酯类化合物的耐化学性良好。对苯、二甲基甲酰胺、甲醛、燃料油、石油、浓醋酸、三氯醋酸、磷酸钠浓溶液和 30% H_2SO_4 稳定。但易被 25% 氨水、4% NaOH 水溶液、50% 硝酸和浓硫酸侵蚀, 水解伴随着表面钝化和腐蚀。

另外, 由于氰酸酯类化合物含有大量的氮原子, 而氮原子由于其自身的结构因素可与金属通过电子与空穴间相互作用连接在一起, 因此, 氰酸酯类化合物可与带有金属及金属氧化物的阴、阳极结合得较为紧密, 使得电子和空穴的传输更为方便, 迅捷。

并且, 氰酸酯类单体反应后得到的氰酸酯类化合物的分子量、膜厚度可根据不同的涂覆工艺中通过调节氰酸酯类单体溶液浓度、氰酸酯类单体熔体涂覆厚度、固化温度、固化剂等来调控; 其中单氰酸酯官能基类单体可以作为多官能基单体的封端基, 随着单氰酸酯官能基类单体数量的增多, 减少了多官能基氰酸酯类单体自身之间或相互之间的反应, 使得反应趋于终止, 从而导致固化后的化合物分子量降低, 因此控

制单官能基类单体与多官能基氰酸酯类单体间的配比可以得到一个适当的分子量的化合物；同时，采用不同结构的氰酸酯类单体的混合物，可达到设计最终产物化学结构的目的。可以说，采用不同结构的氰酸酯类单体的一定配比的混合物，可以达成最终产物分子量可变、化学结构可设计的要求。而与工艺相关的则是熔体涂覆厚度、固化温度、固化剂等；这里的涂覆工艺指的是包括真空蒸发法、溶液涂覆法(包括印刷)、熔体涂覆法(包括印刷)等在内的工艺方法，即形成功能层的方法。

本发明的化合物在耐久性方面优于常规化合物，其用于有机发光装置的含有机化合物的层，尤其是电子传递层、空穴传递层和发光层，以及用真空蒸发法、溶液涂覆法、熔体涂覆法等形成的层，不结晶，具有极好的随时间的稳定性。

下面，详细描述本发明的有机发光装置。

本发明的有机发光装置包括至少一对电极(包括一个阳极和一个阴极)和一个或多个含有有机化合物的夹在所述电极对之间的层，其中至少一个含有有机化合物的层含有至少一种上述本发明所示的化合物。

在本发明的有机发光装置中，优选在所述含有机化合物的层中，至少一个电子、空穴传递层或一个发光层含有至少一种所述的化合物。也即是说，本发明所述的氰酸酯类单体或化合物可与其它功能材料或金属离子化合物掺杂使用。

在本发明的有机发光装置中，上述所示的氰酸酯类单体通过真空蒸发法、印刷法或溶液、熔体涂覆法在阳极和阴极之间形成，后经固化生成化合物。此化合物有机层优选形成厚度小于 $10\mu\text{m}$ 、更优选 $0.5\mu\text{m}$ 或更小、特别优选 $0.01\text{-}0.5\mu\text{m}$ 的薄膜。其中化合物的分子量、膜厚度可通过调节氰酸酯类单体溶液浓度、氰酸酯类单体的配比、氰酸酯类单体熔体涂覆厚度、固化温度、固化剂等来调控。

在本发明的有机发光装置中，阳极材料可具有尽可能大的功涵。例如，可使用一种单一金属材料，诸如金、铂、镍、钯、钴、硒和钒或它们的合金；金属氧化物，诸如氧化锡、氧化锌、铟-锡氧化物(ITO)和铟-锌氧化物。另外，还可使用导电聚合物，如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩或聚(亚苯基硫醚)。这些电极材料的任一种可单独使用，或多种电极材料联合使用。

另一方面，优选阴极材料具有小的功涵。例如，可使用单一金属材料，如锂、钠、钾、铯、钙、镁、铝、铟、银、铅、锡和铬，或使用多种物质的合金。还可使用金属氧化物，诸如铟锡氧化物(ITO)。另外，阴极可以是单层结构或多层结构。

附图说明

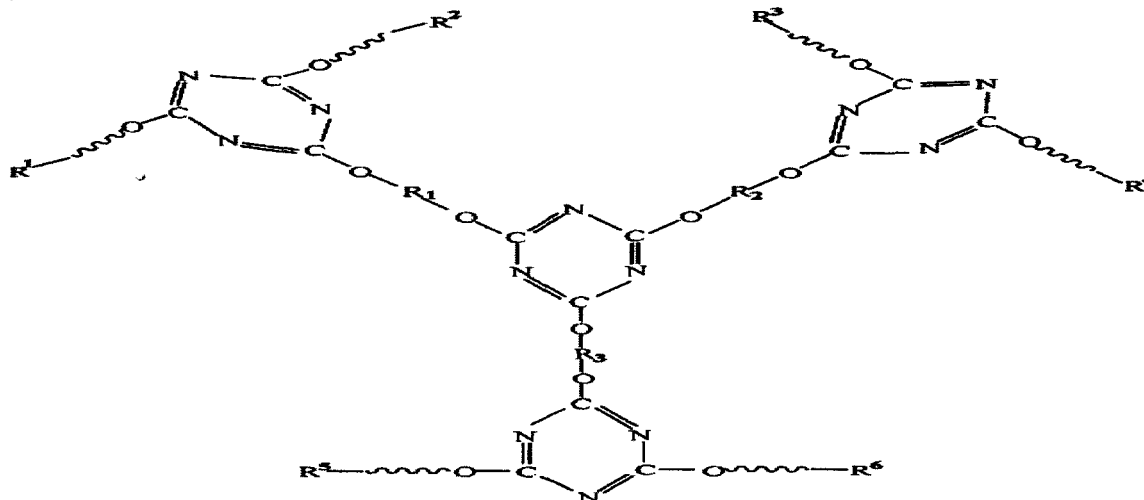
通过参照附图对本发明的示例性实施例进行详细说明，将使本发明的更完整评价及其附加的优点容易明白而且变得更好理解。附图是根据本发明一个实施例的有机电致发光显示器的剖面图；在图案中，所述装置由阳极 2、有机功能层 3 和阴极 4 组成，它们在基板 1 上依次形成，最上面覆盖着基板 5。

具体实施例

附图中，显示了本发明有机发光装置的优选实施例。如附图所示，阳极 2 的材料可具有尽可能大的功涵。例如，可使用一种单一金属材料，诸如金、铂、镍、钯、钴、硒和钒或它们的合金；金属氧化物，诸如氧化锡、氧化锌、铟-锡氧化物(ITO)和铟-锌氧化物。这些电极材料的任一种可单独使用，或多种电极材料联合使用。优选阴极 4 的材料具有小的功涵。例如，可使用单一金属材料，如锂、钠、钾、铯、钙、镁、铝、铟、银、铅、锡和铬，或使用多种物质的合金。还可使用金属氧化物，诸如铟锡氧化物(ITO)。另外，阴极 4 可以是单层结构或多层结构。其中，有机官能层 3 包括基于氰酸酯类化合物：可用丙酮等溶剂配制一定配比的氰酸酯类单体溶液，将溶液涂覆在阳极表面；也可通过加热氰酸酯类单体至熔融温度，通过熔体涂覆在阳极表面，如双酚 A 型氰酸酯树脂(熔点 79°C ，粘度 $0.29\text{Pa}\cdot\text{s}$)；在活泼氢(如水(HOH)、氢卤酸(HX)、醇(ROH)、氨(NH_3)、苯酚(ArOH)等)或金属离子(如 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、镍(Ni)、钴(Co)的离子化合物等，其中包含

过渡金属离子化合物)的存在下(在活泼氢或金属离子的存在下, 氰酸酯类单体固化温度范围为: $-20^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$)或高温环境下($>250^{\circ}\text{C}$), 进行固化反应:

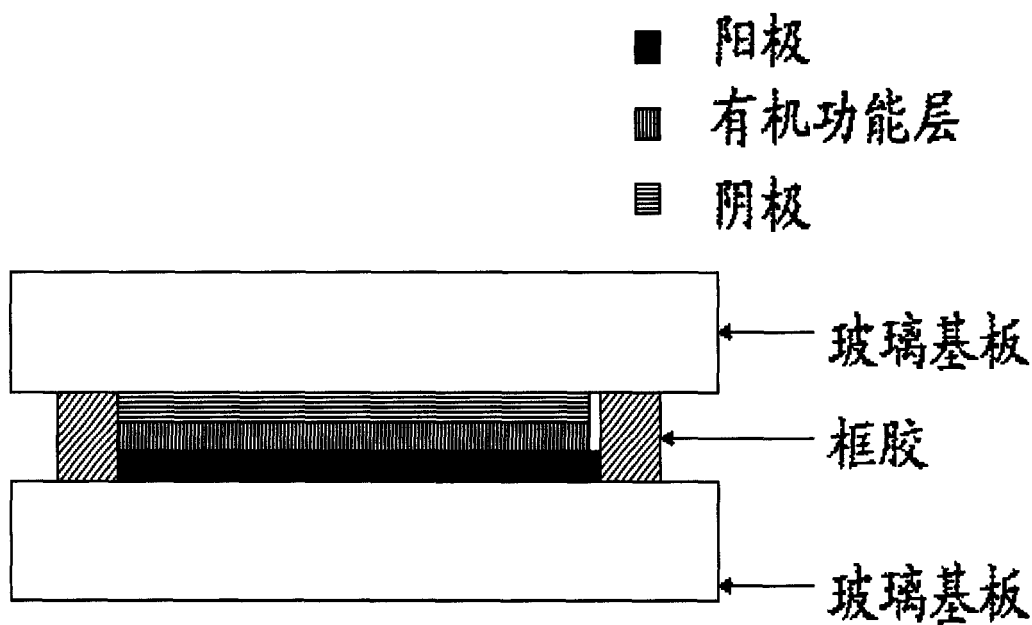
其中单官能基氰酸酯类单体和多官能基氰酸酯类单体固化后的化合物具有以下结构:



其中, R^1-R^6 , R_1 , R_2 和 R_3 独立地表示为取代或未取代的烷基, 可例举二氟甲基、异丙基等; 为取代或未取代的烯基, 共轭烯基或炔基, 可例举乙烯基、异丙烯基、丁二烯基、辛四烯基等; 为取代或未取代的氨基、硝基、氰基、烷氧基、硫醚基、硫、硅等; 为取代或未取代的芳烷基, 可例举苄基、苯乙基等; 为取代或未取代的芳香基, 可例举苯基、朕苯基、三联苯基等; 为取代或未取代的杂环基(内含杂芳香基), 可例举吡咯基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、三联噻吩基、咪唑基、吡啶基、呋喃基、哌啶基、苯并噁唑基、噻吩基、三唑基与咪唑基等; 为取代或未取代的稠合多环芳基, 可例举茚基、萘基、荧蒽基、蒽基、菲基、芘基、并四苯基、并五苯基、苯并菲基、花基等; 为取代或未取代的稠合多环杂环基, 可例举吲哚基、菲咯啉基等。

当然, 本发明可以用不同形式来具体化, 而不应当理解为局限于在此例举的实施例。更合理的是, 提供这些实施例以使本公开透彻、完整, 并且向本领域技术人员全面地传递本发明地范围。附图中, 为了清晰的目的夸大了层和区域的厚度。

上述实施例仅用于阐述, 而不应当认为是对发明的限制, 本发明的范围是由权利要求定义的, 并认为其包含的各种变型和改进对于本领域技术人员是显而易见的。



专利名称(译)	使用基于氰酸酯类化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	CN1802053A	公开(公告)日	2006-07-12
申请号	CN200510110114.2	申请日	2005-11-06
[标]申请(专利权)人(译)	冯煜		
申请(专利权)人(译)	冯煜		
当前申请(专利权)人(译)	冯煜		
[标]发明人	冯煜		
发明人	冯煜		
IPC分类号	H05B33/14 H05B33/10 C09K11/06 C07D251/34		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机发光(OLED)装置，主要目的是为解决发光材料的寿命问题。其主要技术特征在阳极和阴极间夹持着含有氰酸酯类化合物的功能层，其中氰酸酯类化合物的特征结构为上图，本发明还包括有机发光装置的制造方法。

