

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01L 51/30

H01L 51/20 H05B 33/14



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310118744.5

[43] 公开日 2004 年 6 月 16 日

[11] 公开号 CN 1505179A

[22] 申请日 2003.12.2

[21] 申请号 200310118744.5

[30] 优先权

[32] 2002.12.3 [33] US [31] 10/308,099

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 李晓常

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

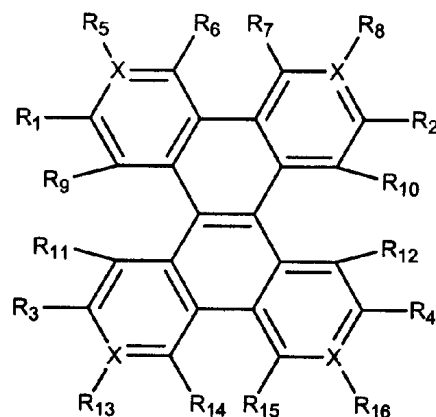
代理人 任宗华

权利要求书 7 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称 基于稠合共轭化合物的有机发光器件

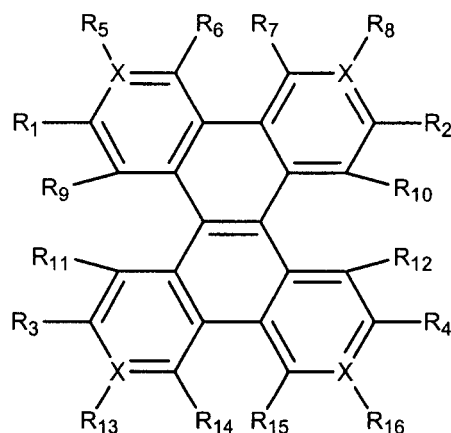
[57] 摘要

具有下式的稠合共轭聚合物，其可用于制造有机发光器件，其中， $X = C$ 或 N ； $R_1 - R_{16}$ 独立地选自 H 、 D 、烷基、烷氧基、甲硅烷基、芳环、稠合芳环、杂芳环、稠合杂芳环、二芳基氨基、卟啉，并且它们之中的至少一个是由乙烯基双键或叠氮基组成的可交联基团。

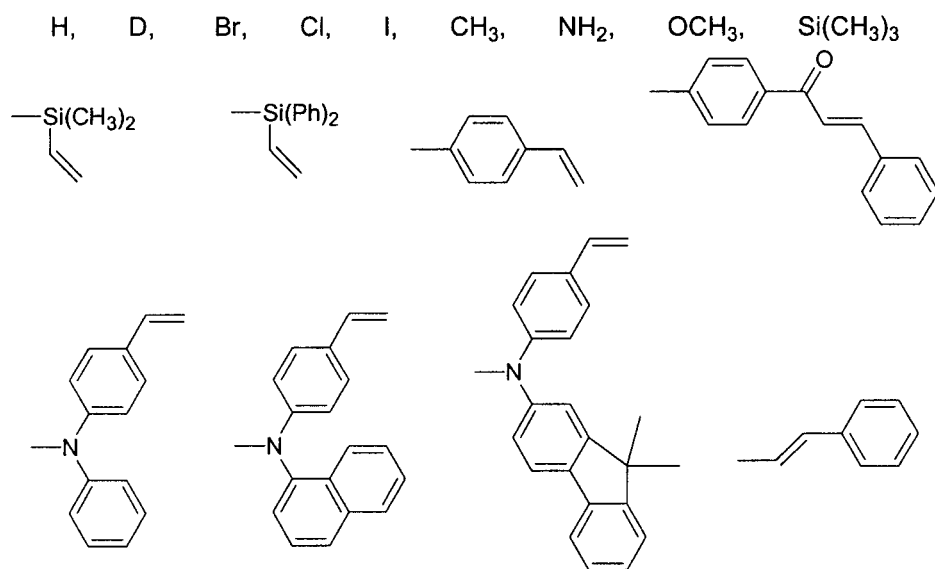


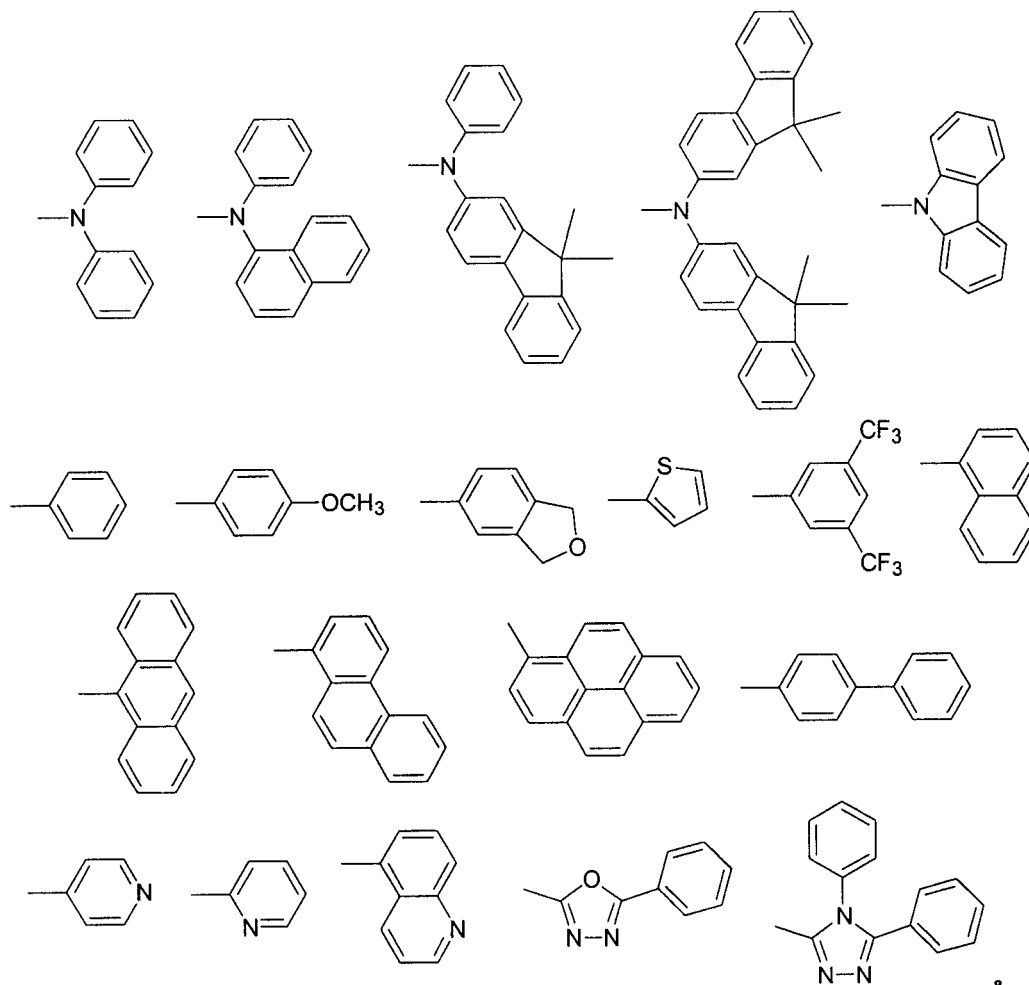
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种具有下式的稠合共轭化合物,



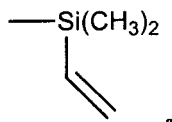
其中, $X = C$ 或 N ; R_1-R_{16} 独立地选自 H 、 D 、烷基、烷氧基、甲基硅烷基、芳环、稠合芳环、杂芳环、稠合杂芳环、二芳基氨基、咔唑, 并且它们之中的至少一个是由乙烯基双键或叠氮基组成的可交联基团。

2. 权利要求 1 的稠合共轭化合物, 其中 R_1-R_{16} 选自:

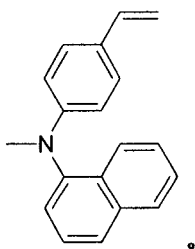


3. 权利要求 1 的稠合化合物，其中 $X = C$ 。

4. 权利要求 3 的稠合化合物，其中 R_2 和 R_3 是

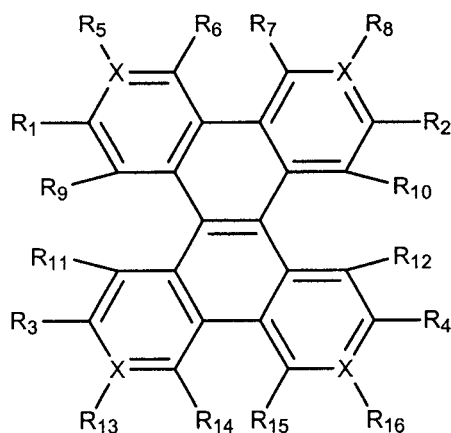


5. 权利要求 3 的稠合化合物，其中 R_2 和 R_3 是



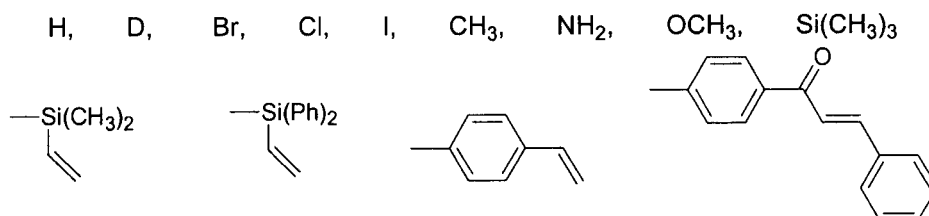
6. 一种有机发光器件，包括：

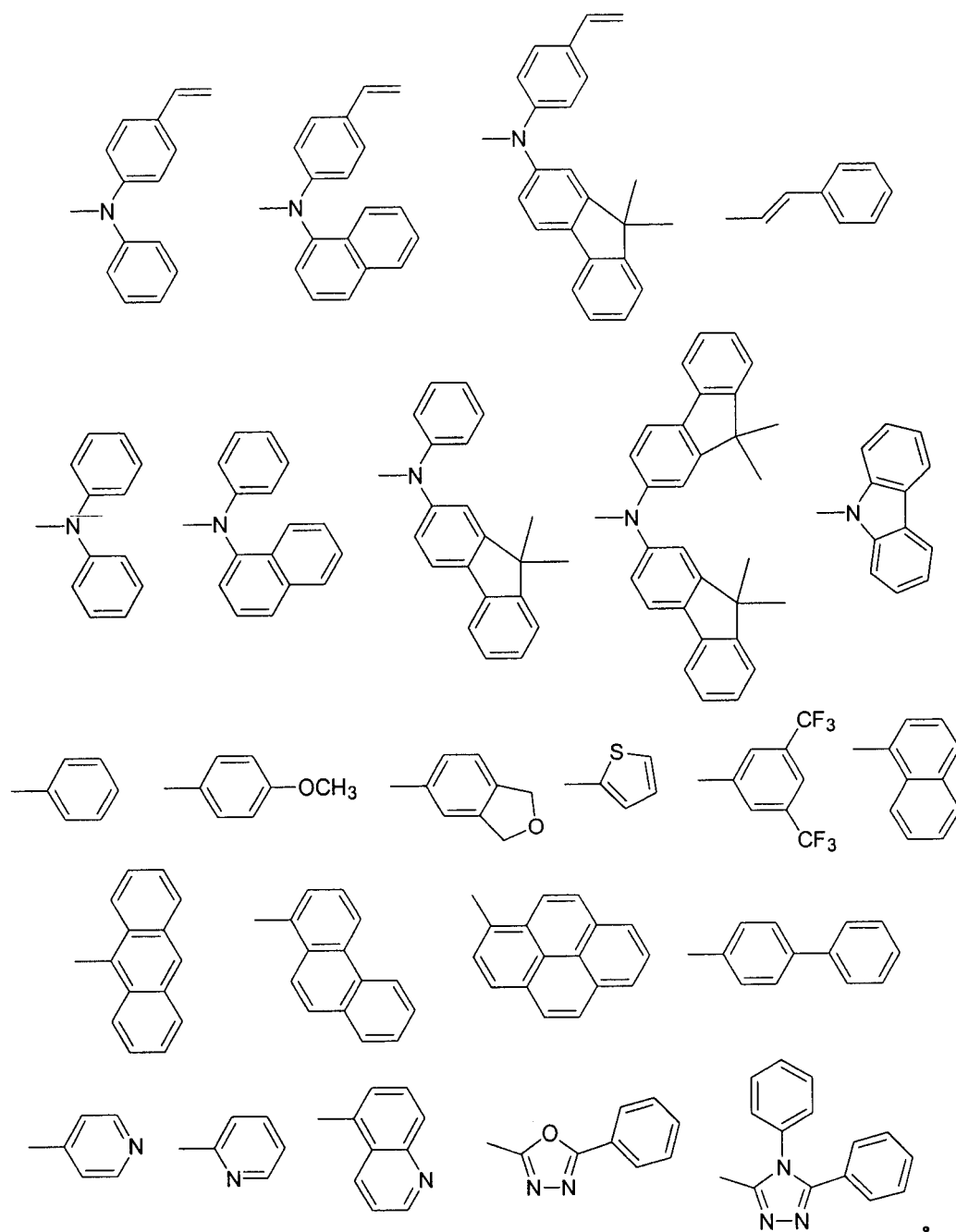
夹在至少阴极和阳极之间的发射层，其中发射层包括以下通式所示的稠合共轭化合物：



其中，X = C 或 N； R_1 - R_{16} 独立地选自 H、D、烷基、烷氧基、甲基硅烷基、芳环、稠合芳环、杂芳环、稠合杂芳环、二芳基氨基、卟啉，并且它们之中的至少一个是由乙烯基双键或叠氮基组成的可交联基团。

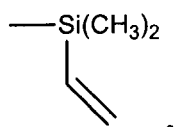
7. 权利要求 6 的有机发光器件，其中 R_1 - R_{16} 选自：





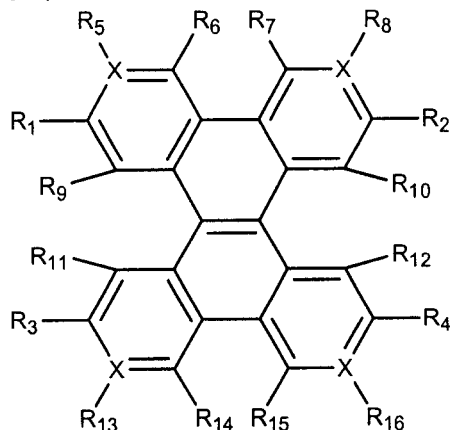
8. 权利要求 6 的有机发光器件，其中 $X = C$ 。

9. 权利要求 8 的有机发光器件，其中 R_2 和 R_3 是：



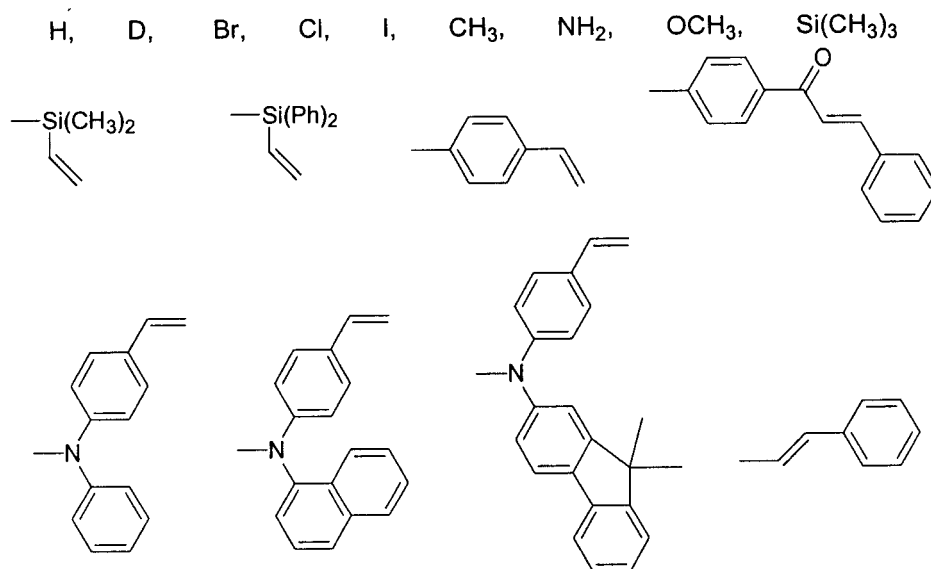
10. 一种有机发光器件，包括：

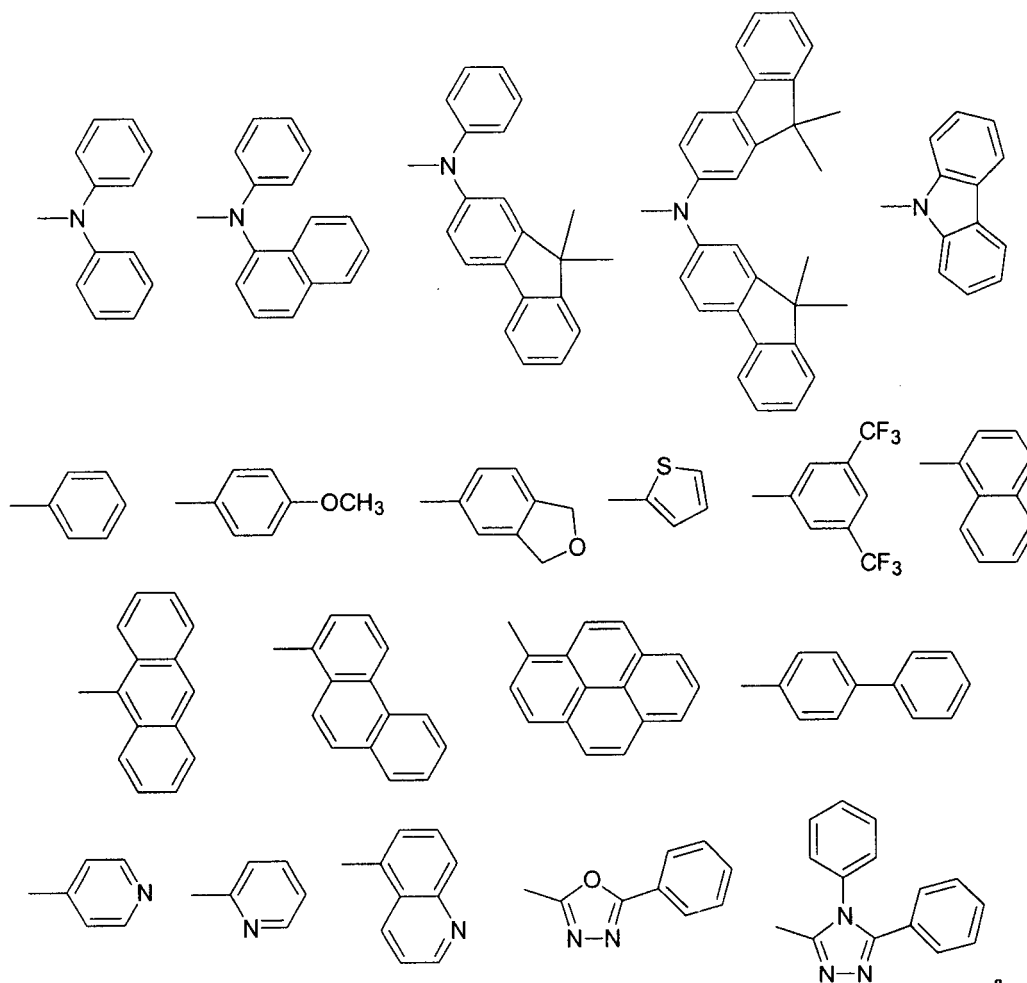
夹在至少一个电荷迁移层以及阳极和阴极之间的发射层，其中电荷迁移层包括以下通式所示的稠合共轭化合物：



其中， $X = C$ 或 N ； R_1 - R_{16} 独立地选自 H 、 D 、烷基、烷氧基、甲基硅烷基、芳环、稠合芳环、杂芳环、稠合杂芳环、二芳基氨基、卟啉，并且它们之中的至少一个是由乙烯基双键或叠氮基组成的可交联基团。

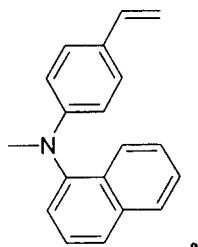
11. 权利要求 10 的有机发光器件，其中 R_1 - R_{16} 选自：





12. 权利要求 11 的有机发光器件，其中 $X = C$ 。

13. 权利要求 12 的有机发光器件，其中 R_2 和 R_3 是



14. 权利要求 6 的有机发光器件，其中耦合共轭化合物是交联的。

15. 权利要求 10 的有机发光器件，其中稠合共轭化合物是交联的。

16. 权利要求 1 的稠合共轭化合物，其中所述化合物是交联的。

基于稠合共轭化合物的有机发光器件

发明背景

发明领域

本发明涉及一种有机发光器件(OLED), 其中使用稠合化合物或其衍生物作为发射层和/或一个或多个电荷迁移层, 或者作为 OLED 中的主体材料。

现有技术描述

电致发光材料是能够在电场的作用下发光的材料。用于描述该作用的物理模型是基于电子和电子间隙(空穴)的辐射重组。在发光二极管中, 电荷载体经阴极或阳极注入电致发光材料。电致发光器件含有发光材料作为发光层。

人们已经努力进行有效的尝试, 以发展适用于有机发光器件(OLED)的电致发光材料。所述器件是具有市场吸引力的, 因为它们为具有长寿命和宽色彩范围, 为显示明亮的电致发光的高密度像素显示器提供了低廉的制造成本。

一个简单的 OLED 是通过将发射层夹在阳极和阴极之间而制成的。当施加偏流通过电极时, 空穴和电子分别由阳极和阴极注入发射层, 通常被临近各电极的空穴迁移和电子迁移层推动。空穴和电子在发射层辐射重组并发光。如果提供阻断层以阻断空穴或电子由相邻层注入及其随后从器件中逃逸, 那么就能够使性能得以改善。可以将这些层中的一些合并起来。另外例如, 由合并的空穴注入和迁移层, 以及合并的电子迁移和发光层制成一个双层结构。类似地, 空穴注入和迁移层、发光层和电子注入和迁移层组成了一个三层结构。

此外, 可以在主体材料中掺杂能够实现所需层效果的另一种材料(例如, 为了实现空穴迁移效果、电子迁移效果或发光效果), 以形成

这些层。

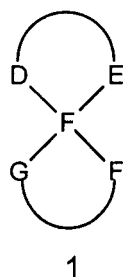
可以将这些层中的一些合并，注入通过用荧光染料物质掺杂电子迁移层而获得电致发光的器件。

因为消费者期望 OLED 具有良好效率、长使用寿命和纯的色度，因此存在发展适用于各种层的材料的需要。用于 OLED 的所需材料应当理想地结合以下特性：1)适当的共轭，以满足最佳电荷注入的带隙要求和色彩要求；2)易操作性，用于形成具有良好形态的薄膜；3)热稳定性高；4)在器件的操作和储存期间的长期稳定性。

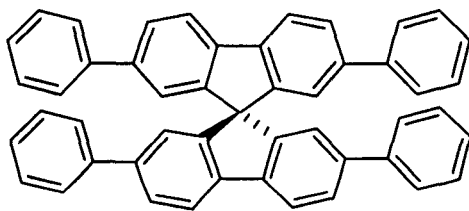
对于光电应用而言，共轭聚合物半导体已经引起了人们的关注，而所述光电应用传统上是属于无机半导体范畴的。共轭聚合物的结构灵活性、非常低的生产成本以及弹性薄膜特征使得有机半导体聚合物与无机半导体出现了竞争。大多数共轭聚合物是高度发光的，并且它们在发光器件应用中已经引起极大的关注。

许多稠合的芳族化合物基本能够满足上述要求。但它们溶解度低，并且难以制备和纯化。解决溶解度问题的一个方法是使用稠合共轭。

稠合化合物是其中两个环系通过单个四价原子连接的化合物。四价原子称为稠合原子。Handbook of Chemistry and Physics, 第 62 版 (1981-2), CRC Press, C23-C25 页。稠合原子化合物的基本结构通常如下式 1 所示。



稠合化合物的典型例子是以下的化合物 2。



2

大多数稠合化合物甚至在具有长共轭芳环体系的情况下也是非常易溶的。

已知稠合化合物是发光的，并且其在发光器件中的应用也已有教导。

例如，US 专利 No.5621131 教导了具有稠合结构的单体的聚合物作为电致发光材料。

US 专利 No.5026894 涉及一种具有明确物理结构的稠合化合物用于形成具有垂直排布的芯的半导体聚合物。具有垂直排布的芯的化合物随后被用于记忆、逻辑和放大计算体系中。

US 专利 No.5763636 公开了具有大量稠合原子的特定共轭聚合物特别适合作为电致发光材料。这些聚合物是非常复杂，具有许多可能的取代基。

据称，含有至少一个基于杂稠合骨架的单元的共轭聚合物具有良好的特性，包括良好的电致发光、光致发光和高色纯度。US 专利 No.5859211；No.6329082。

取代和未取代 9,9'-稠合双芴的聚合物被推荐用于显示器应用中的发光二极管或电极。所述化合物据称是蓝色荧光聚合物，其溶于许多溶剂并因此易于通过常规的涂覆方法施用。US 专利 No.6132641。在 US 专利 No.5840217 中也描述了类似的高分子化合物。

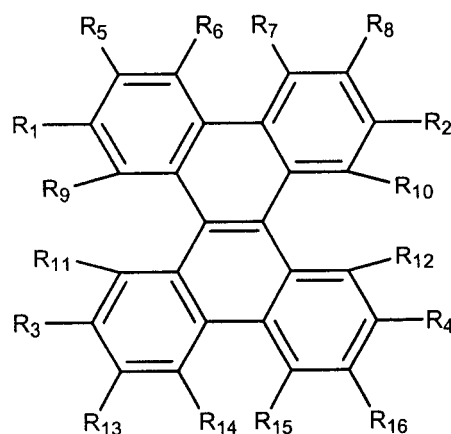
因此，稠合化合物已被建议用于上述电子显示器。这些现有技术已知的化合物由于防止了分子内的聚集作用而具有高度发光、溶解度好和色纯度优异的特征。这样的化合物实际上被视为两个生色团互交叉在一起的结合物。但是，非共轭稠合原子也可以打断长共轭并导致较差的电荷注入特性。此外，良好的溶解度能够导致随时间而变质，这是由于在常规操作条件下或在升温条件下形态上的改变。

本发明涉及适用于发光器件和平板显示器的电致发光材料，以及使用所述材料的方法。本发明尤其致力于改善稠合原子连接的发光材料的电荷注入特性。

发明概述

本发明涉及适用于发光器件和平板显示器的电致发光材料，以及使用所述材料的方法。本发明尤其致力于改善稠合原子连接的发光材料的电荷注入特性。

为了增强电荷注入能力，同时保持稠合化合物的非平面共轭，现已发现一个优异的方法是使用共轭双键结合两个环系，以形成下式 3 所示的稠合芳族化合物：



3

上述化合物 3 不具有如上定义的稠合原子，而是具有非平面几何结构的乙烯基连接的两个环系。此类化合物是稠合化合物，并被称为半稠合化合物。其具有优异的空穴迁移特性和良好的发射特征。但是，其良好的溶解度在以下情况下是个缺点：如果将其用于空穴迁移层，然后使用溶液薄膜沉积法，诸如喷墨印刷和旋涂技术，那么这些随后的溶液操作将损害空穴迁移层。但是，通过在将稠合化合物施于底物之前或之后将其交联，能够克服上述缺点。

另一方面，本发明涉及一种有机发光器件、一种有机固态激光器，以及用于制备所述器件的方法，所述器件包括透明电极、阴极以

及含有本发明发光聚合物的活性层。

再一方面，本发明涉及一种光电池，以及一种生产所述光电池方法，该光电池包括含有本发明的发光聚合物的活性层。

另一方面，本发明涉及一种电致变色显示器，以及生产所述显示器的方法，该显示器包括含有本发明的发光聚合物的活性层。

提供该概述是为了更快地理解本发明的特征。结合附图，参照以下优选实施方案的详细描述，可以更充分地理解本发明。

附图简要说明

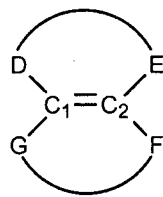
图 1 是本发明的稠合共轭化合物的三维构型。

图 2 是本发明化合物的电致发光图谱和光致发光图谱。

发明详述

本发明的一个目的是提供一种 OLED，其中使用稠合共轭化合物作为发射层和/或一个或多个电荷迁移层，或者作为用于一个或多个所述层的主体材料。

本发明涉及电致发光器件，其中的一个层是由下式 4 所示的稠合化合物组成。该器件具有电荷迁移好和效率高，以及寿命长的优点。



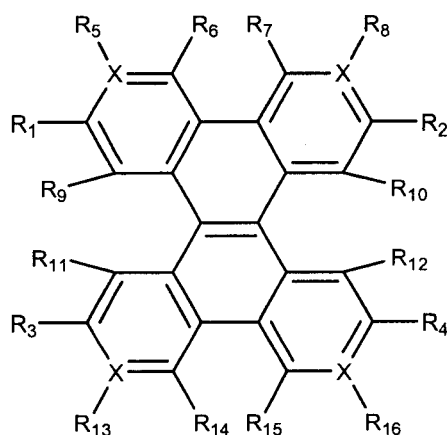
4

在上式 4 中，C1-C2-E-D 或 C1-C2-G-F 是含有 C、O、S、N、P、Se 的 5-8 元环系，并且是可交联的官能团。因为键扭转特性，两环体系是非平面的。图 1 显示了化合物 4 的几何构型。因此，乙烯基双键可以将两个环系生色团结合为稠合型的构型，由此形成非平面两环体系，增强了化合物的溶解度(有利于制备和纯化，以及溶液操作)，以及通过交联带有共轭双键的两个共轭环系，从电学上增强了电荷迁移能力。

由 C、O、S、N、P、Se 选择环的取代原子可以调节电子亲合势，以平衡材料的电荷注入和迁移能力。例如，电负性按照 $CR < N < NR^+ < O^+$ 的顺序增加。因此，喹啉具有的电子亲合势优于萘。

可交联基团与本发明的稠合化合物的连接提供了后处理，使得薄膜不溶解。这有利于化学固定所形成薄膜的形态，有助于薄膜的一层接一层的连续溶液操作，将一层覆盖在在先的层上，以及增加器件的热稳定性。

式 5 是优选的通式结构：

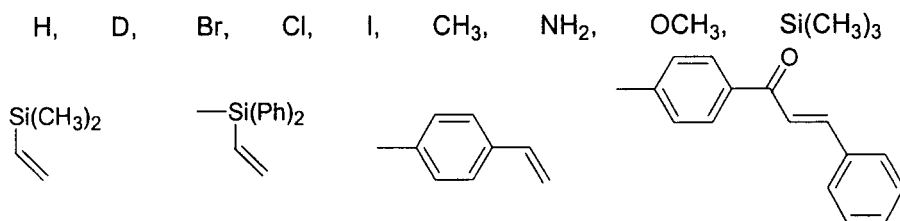


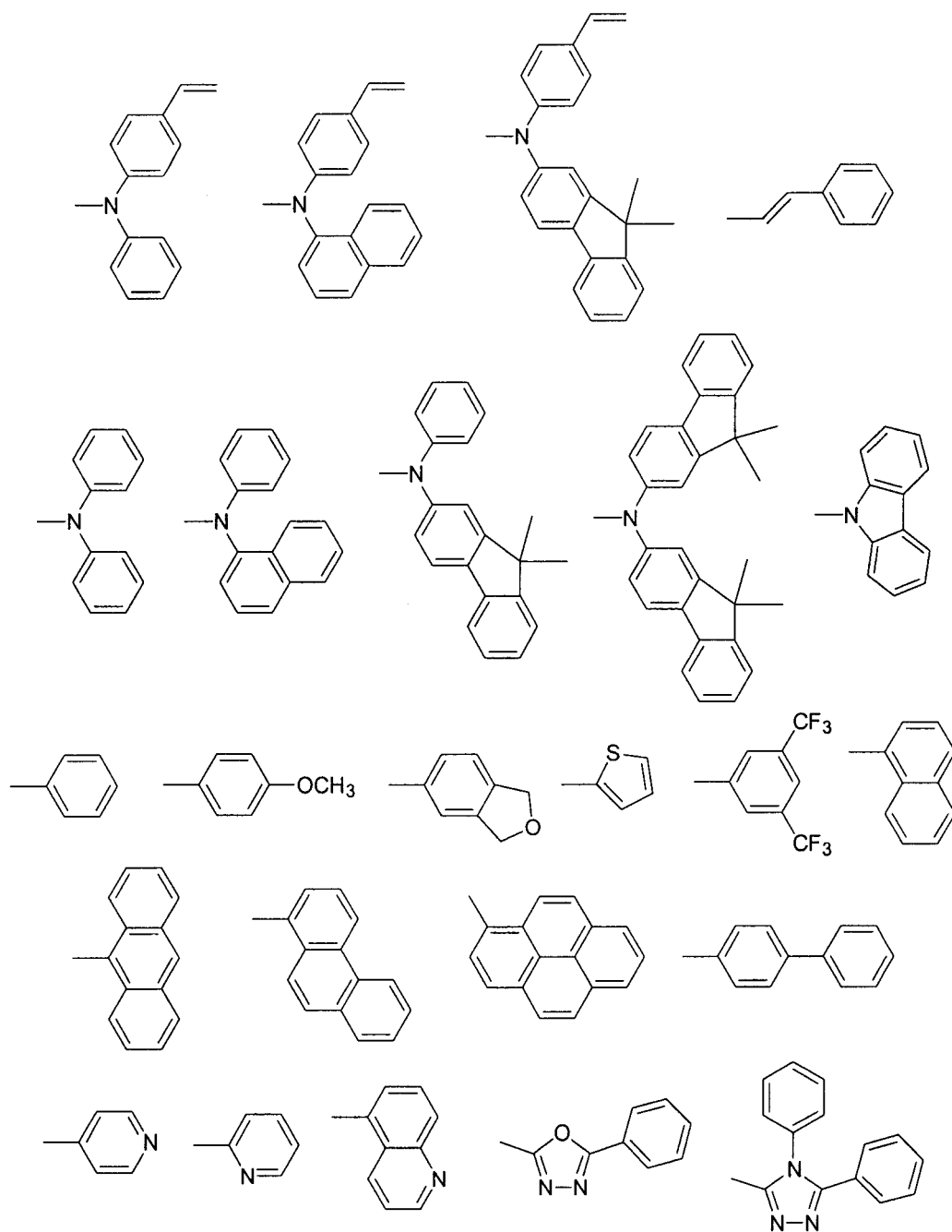
5

其中， $X = C$ 或 N ； R_1-R_{16} 独立地选自 H、D、烷基、烷氧基、甲基硅烷基、芳环、稠合芳环、杂芳环、稠合杂芳环、二芳基氨基、吡啶，并且它们之中的至少一个是由乙烯基双键或叠氮基组成的可交联基团。

R_1-R_{16} 的例子见示意图 1 所示：

示意图 1



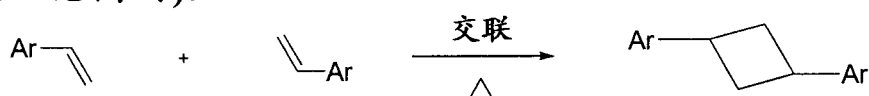


本发明的化合物具有共轭的稠合型键，将两个生色团连接在一起，并且稠合型键使得两个生色团或两个聚合物互相交叉，有效地防止了分子内 π 共轭体系形成聚集体。共轭的稠合体系也使得两个交叉体系之间的电子相互作用。

式(5)所示的化合物可以直接作为电荷迁移层、作为发射层使用，或者用作 OLED 中的主体材料。这样的 OLED 的装配是本领域技术人员熟知的。

制备化合物(5)的适合的空穴迁移层可以通过使用真空热沉积, 或通过溶液薄膜沉积技术, 诸如溶液旋涂或喷墨印刷而完成。因此, 将涂覆了空穴迁移层的 ITO 玻璃底物加热至 80-240℃之间的一个适合的温度, 以引发交联反应。化合物 5 中的双键与另一个化合物 5 分子中的另一个双键相遇, 经过 2+2 成环, 形成不会被损害或被进一步的操作改变的不溶性网络结构。

生色团的交联反应是在加热条件下进行的(温度在 150-350℃, 优选 180-250℃范围内)。

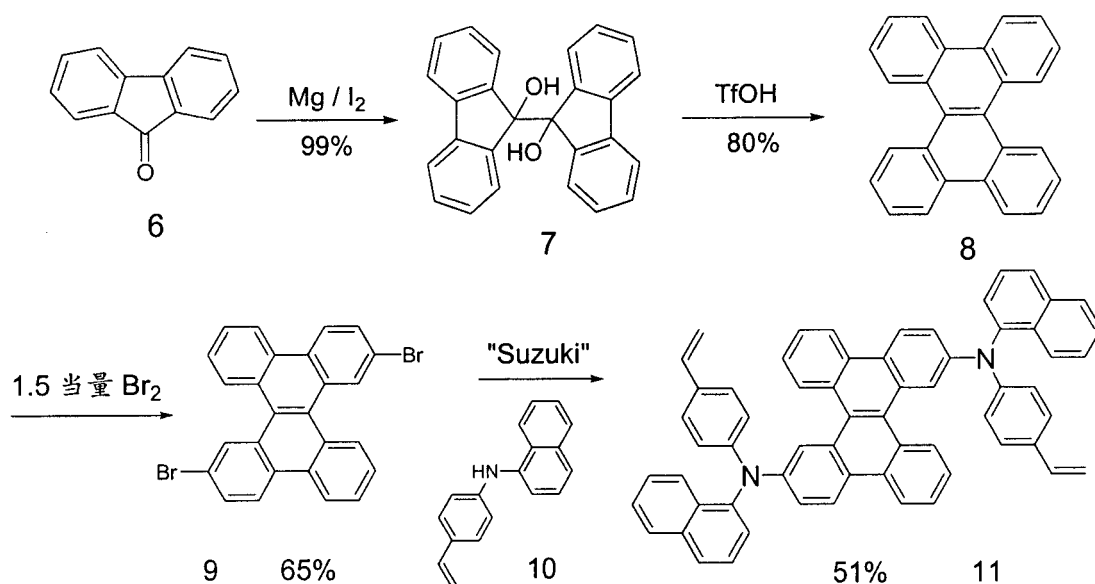


本发明的稠合共轭化合物可以按照以下实施例合成:

实施例 1: 制备可交联的空穴迁移化合物 11

根据以下示意图 2 合成化合物 11。

示意图 2



在 500ml 两颈烧瓶中加入碘化镁(17.0g, 61.1mmol)和镁屑(4.0g, 160.5mmol)。将体系脱气并充满氩气。在氩气下, 用注射器向烧瓶中加入无水苯(150ml)和乙醚(50ml)。随后在室温下逐次加入芴酮(18.0g, 100mmol)。搅拌悬浮液 10 小时, 并加入水(20ml)以终止反

应。用热乙醇(15ml)煮制粗固体，以除去少量酮。从氯仿/己烷中重结晶粗产物，得到白色粉末产物 7(11.8g, 66%)。由 FT-IR 和 GC/MS 验证产物。

在温和加热下，将醇 7(8.629g, 47.36mmol)溶于无水苯(170ml)。在将体系冷却至室温后，加入三氟甲磺酸(28ml)。将红色溶液搅拌过夜(16 小时)，并随后倾入水中，得到白色沉淀。从乙醚/己烷中重结晶粗产物，得到白色粉末 8(4.5g, 59%)。由 FT-IR 和 GC/MS 验证产物。Tm = 201℃。

将化合物 8(2.098g, 6.388mmol)溶于二氯甲烷(25ml)，并向溶液中加入碘催化剂(16.2mg, 0.0638mmol)。于 0℃下，在 30 分钟内向溶液中加入溴(2.09g, 13.09mmol)。将混合物搅拌 18 小时，向混合物中加入氢氧化钾(10ml, 20%溶液)以终止反应。将混合物倾入甲醇(300ml)，得到白色沉淀。过滤固体，用水(2 × 80ml)，甲醇(2 × 30ml)洗涤并真空干燥。GC/MS 证明是产物 9(2.733g, 88%收率)。

在 50ml 两颈烧瓶中加入化合物 9(0.300g, 0.617mmol)、三(二亚苺基丙酮)二钯[Pd₂(dba)₃](8.47mg, 0.00926mmol)和双(二苺基膦)二茂铁(DPPF)(7.7mg, 0.01388mmol)。将体系脱气并充满氦气。加入无水甲苯(10ml)以溶解固体。在搅拌 10 分钟后，加入叔丁醇钠(77.1mg, 0.802mmol)，随后加入苺-1-基(4-乙烯基苺基)胺 10(0.333g, 1.357mmol)。将混合物加热至 90℃并搅拌 24 小时。将混合物倾入甲醇(80ml)，得到黄白色沉淀。使用己烷和己烷/二氯甲烷(5:1,v/v)，通过硅快速柱层析纯化化合物。得到亮黄色粉末状终产物 11(0.26g, 收率 51%)。热分析显示其 Tm>280℃。

将化合物 11(15mg)溶于氯仿(0.8ml)，并将溶液旋涂于玻璃底物上，形成 30nm 的薄膜。在真空下将玻璃底物加热至 180℃4 小时，以交联 11。在冷却至室温后，交联的 11 不再溶于氯仿和甲苯。

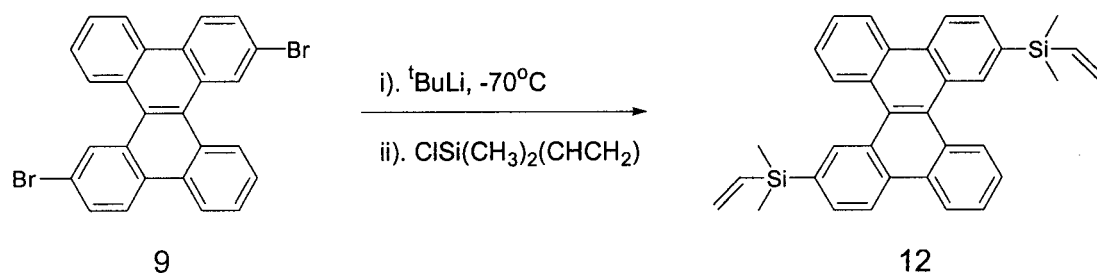
实施例 2：制备可交联的发射化合物

将化合物 9(0.606g, 1.357mmol)溶于无水四氢呋喃(10ml)并脱

气。在冷却至 -70°C 后(干冰+丙酮作为冷浴),加入 $t\text{BuLi}$ (在庚烷中的1.7M, 溶液3.19ml, 5.43mmol)。在 -70°C 搅拌红色溶液1.5小时,加入二甲基乙烯基硅烷氯化物(0.327g, 2.714mmol)。搅拌混合物并温热至室温。在室温下搅拌14小时后,将其倾入水中(300ml)。通过标准硅快速柱层析纯化产物12,得到黄色粉末(收率60%)。通过FT-IR和GC/MS表征化合物。

将化合物12(15mg)溶于氯仿(0.8ml),并将溶液旋涂于玻璃底物上,形成30nm的薄膜。在真空下将玻璃底物加热至 180°C 4小时,以交联12。

示意图3: 发射化合物12的制备



实施例3: OLED器件

将空穴迁移材料11(8mg)溶于氯仿(1ml),并通过 $0.5\mu\text{m}$ 的Teflon膜过滤器过滤。溶液旋涂于干净的氧化铟锡玻璃底物(ITO玻璃)上,形成10nm厚的薄膜。在真空下将涂覆后的ITO玻璃加热至 180°C 4小时。将发射化合物12(于0.8ml氯仿中,15mg)旋涂于交联的11上,以形成30nm厚的化合物12的薄膜。随后将涂覆后的ITO底物置于真空沉积钟罩中,以沉积阴极金属层,所述阴极金属层是LiF(0.8nm)然后是铝(150nm)。器件在 180°C 下进一步加热处理2小时并用环氧树脂包封。当在 2.8V (105cd/m^2)的电压下向该器件施加前向偏压时,该器件显示出蓝光电致发光。图2是化合物12的电致发光图谱(EL)和光致发光图谱(PL)。

可以预计,上述OLED的溶液操作可以通过喷墨印刷、冲压、筛网印刷等进行。

图1

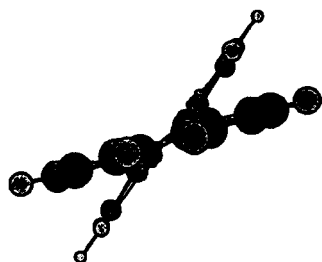
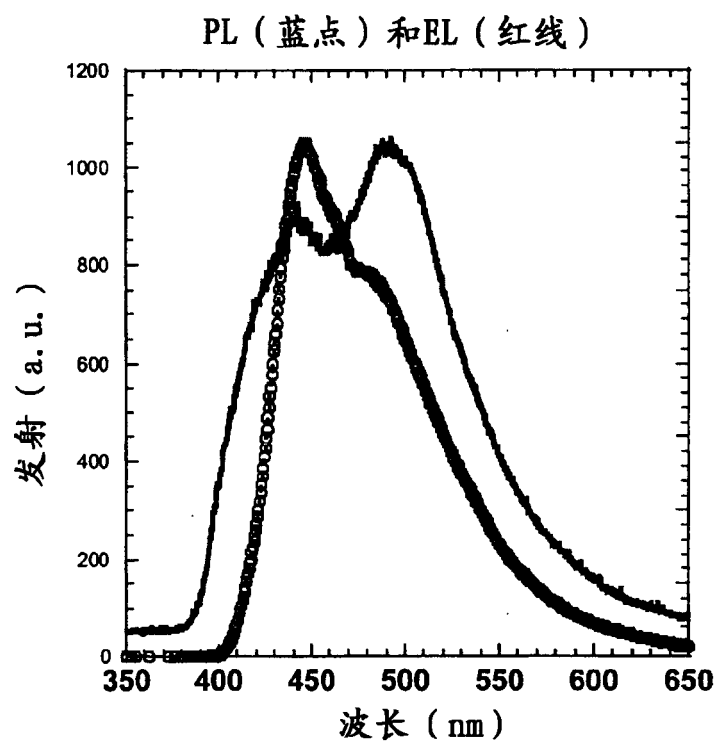


图2



专利名称(译)	基于稠合共轭化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	CN1505179A	公开(公告)日	2004-06-16
申请号	CN200310118744.5	申请日	2003-12-02
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
[标]发明人	李晓常		
发明人	李晓常		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/61 C07F7/08 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30 H05B33/14 H01L51/20		
CPC分类号	C09K2211/1011 C07C2103/54 H01L51/5012 C07C211/61 C09K11/06 H01L51/006 C09K2211/1003 Y10S428/917 H01L51/5048 H01L51/004 H05B33/14 C07F7/0809 C09K2211/1014 H01L51/0094 H01L51/0056 C07C2603/54 C07F7/0805		
代理人(译)	任宗华		
优先权	10/308099 2002-12-03 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

具有下式的稠合共轭聚合物，其可用于制造有机发光器件，其中，X=C或N；R₁ - R₁₆独立地选自H、D、烷基、烷氧基、甲硅烷基、芳环、稠合芳环、杂芳环、稠合杂芳环、二芳基氨基、卟啉，并且它们之中的至少一个是由乙烯基双键或叠氮基组成的可交联基团。

