



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02105366.9

[43] 公开日 2003 年 9 月 10 日

[11] 公开号 CN 1441028A

[22] 申请日 2002.2.27 [21] 申请号 02105366.9

[71] 申请人 财团法人工业技术研究院

地址 台湾省新竹县

[72] 发明人 陈良吉 翁文国 古俊能 吕伯彦

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

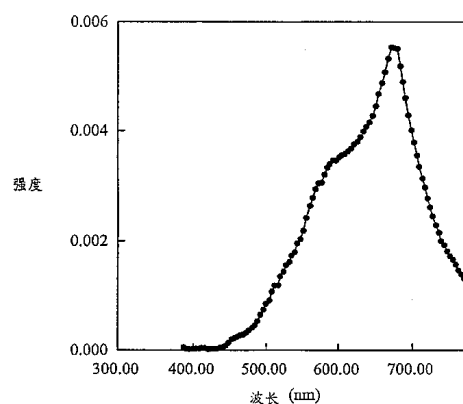
代理人 刘朝华

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称 红光有机电激发光化合物及用其制成的组件和装置

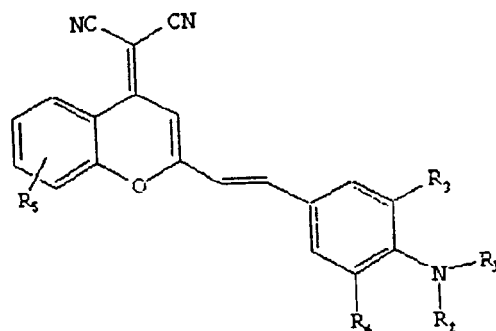
[57] 摘要

一种红光有机电激发光化合物及用其制成的组件和装置，该化合物是将拉电子基的发色团 [2, 6 - 二甲基 - 4 - (2, 2 - 二氰基乙烯基) 对苯萘酮] 的 5, 6 位置上接上相并的苯环，并在 5 位置上接上共轭推电子基，使放射波长落在红光区，得到红色纯度较优良的新颖红光化合物，该化合物具有容易合成及高红颜色纯度的优点；该化合物制成的发光组件是符合电视 NTSC 规格的有机电激发光组件。



- 1、一种红色有机电激发光化合物，其特征是：它是如下化学结构式的化合物：

5



其中， R_1 、 R_2 分别为 1-20 碳数的烷基、芳香基、环烷基或其它杂环基；

R_3 、 R_4 分别为氢、1-10 碳数的烷基、有侧链或无侧链的连接 R_1 、 R_2 的五、

10 六圆环及杂环基；

R_5 为氢、1-10 碳数的烷基或与苯环相接的 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、五、六环或杂环基。

2、根据权利要求 1 所述的化合物，其特征是：该 R_1 、 R_2 分别为甲基、乙基、丙基、正丁基、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$ 。

15 3、根据权利要求 1 所述的化合物，其特征是：该 R_3 、 R_4 分别为氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丙基、第二丁基或第三丁基。

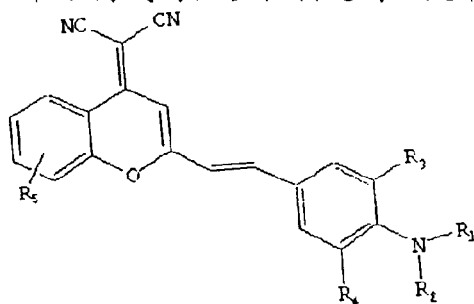
4、根据权利要求 1 所述的化合物，其特征是：该 R_1 、 $R_3 = R_2$ 、 $R_4 = -(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_2C(CH_3)_2-$ 。

5、根据权利要求 1 所述的化合物，其特征是：该 R_5 为氢、甲基、乙基、
20 丙基、正丁基、异丙基、第二丁基、第三丁基或与苯环相接的 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、五或六环及呋喃基、噻吩基、吡啶基或其它杂环基。

6、根据权利要求 1 所述的化合物，其特征是：该芳香基包括苯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基或其它杂环基。

7、一种权利要求 1-6 其中之一所述的化合物制造的红光有机电激发光组

件，其特征是：它是由如下结构式的化合物制造的红光有机电激发光组件：



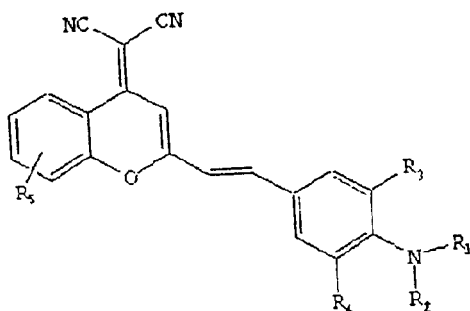
5

其中， R_1 、 R_2 分别为 1-20 碳数的烷基、芳香基、环烷基或其它杂环基；

R_3 、 R_4 分别为氢、1-10 碳数的烷基、有侧链或无侧链的连接 R_1 、 R_2 的五、六圆环及杂环基；

10 R_5 为氢、1-10 碳数的烷基或与苯环相接的 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、五或六环及杂环基。

8、根据权利要求 7 所述的发光组件组成的红光有机电激发光装置，其特征是：该红光有机电激发光装置包括一阳极、一阴极以及一夹于其间的红光有机电激发光组件，该红光有机电激发光组件是由如下结构式的化合物制造的：



15

其中， R_1 、 R_2 分别为 1-20 碳数的烷基、芳香基、环烷基或其它杂环基；

R_3 、 R_4 分别为氢、1-10 碳数的烷基、有侧链或无侧链的连接 R_1 、 R_2 的五、六圆环或杂环基；

20 R_5 为氢、1-10 碳数的烷基或与苯环相接的 $-(CH_2)_3-$ 、 $-(CH_2)_4-$ 、五或六环及杂环基。

红光有机电激发光化合物及用其制成的组件和装置

技术领域

本发明是有关于一种红光有机电激发光化合物及用其制成的组件和装置，特别是有关于一种发红光的有机电激发光组合物。

背景技术

自 1987 年起，柯达开发第一个高效率有机电激发光组件后，便引起业界的注意，由于有机电激发光组件具有高亮度、自发光、低驱动电压、无视角、制程简易的特性，因此能够应用在平面显示器上。

电激发光的原理为一有机半导体薄膜组件，在外加电场作用下，电子与电洞分别由阴极与阳极注入，并在此组件中进行传递，当电子电洞结合时，便发出光。

一般简单的两层组件结构为在阳极上蒸镀电洞传输层(holetransportlayer)，再于其上蒸镀发光层，该发光层具备传输电子及发光的能力，最后于电子传输层上蒸镀电极做为阴极。

也有一些多层结构组件，是将其它的有机材料蒸镀于电极与电洞传输材料或材料电子传输材料间，当作电洞注入层(holeInjectionlayer)或电子注入层(electronInjectionlayer)，通过提高载子注入效率，进而达到降低驱动电压及增加载子再结合机率。

红光发光材料通常是由混参(doping)方式制成组件，主发光体(host)通过能量转移方式，使红光材料发光。而一般的红光材料需要繁琐的有机合成步骤，存在产率较低，提高生产成本和色纯度不纯正的缺陷。

此外，以现有红光发光材料技术来说，例如美国专利 No.5935720

(ChemicalPhysicsLetter1998, 287, pp. 455-460; Macromol. symp. 1997, 125, pp. 49-58) 所揭露, 该等材料的放射波长以及 CIE 坐标与现有 NTSC 规格相差甚大, 因此并不适用于目前的 TV 设备中。

发明内容

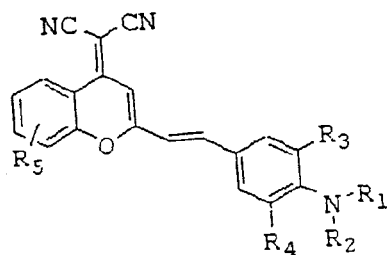
5 本发明的目的是提供一种红光有机电激发光化合物, 克服现有技术的弊端, 达到容易合成及高颜色纯度的目的

本发明的另一目的是提供一种红光有机电激发光化合物及用其制成的组件和装置, 将新颖红光有机电激发光化合物应用于红色有机电激发光组件中, 克服现有技术的弊端, 达到制成的发光组件符合电视 NTSC 规格

10 的有机电激发光组件的目的。

本发明的目的是这样实现的: 本发明的红色有机电激发光化合物是在拉电子基的发色团 [2, 6-二甲基-4-(2, 2-二氰基乙烯基) 对苯萘酮] 的 5, 6 位置上接上相并的苯环, 并在 5 位置上接上共轭推电子基, 使放射波长落在红光区, 得到色纯度较优良的新颖红光化合物。

15 本发明所提供的新颖化合物, 其化学结构式如下所示:



20 其中, R_1 、 R_2 分别为选自 1-20 碳数的烷基、芳香基、环烷基或其它杂环基中的至少一种;

R_3 、 R_4 分别为选自氢、1-10 碳数的烷基、有侧链或无侧链的连接 R_1 、 R_2 的五、六圆环及杂环中的至少一种。

上述的化合物, 其中 R_1 、 R_2 分别为选自甲基、乙基、丙基、正丁基、 $-(CH_2)_4-$ 、 $-(CH_2)_5-$; 芳香基, 例如苯基、呋喃基、噻吩基、吡啶基或其它杂环基基;

25

R_3 、 R_4 为分别选自氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丙基、第二丁基、第三丁基;

或者 R_1 、 $R_3 = R_2$ 、 $R_4 = -(\text{CH}_2)_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$;

R_5 为选自氢、甲基、乙基、丙基、正丁基、异丙基、第二丁基、第三丁基
5 以及与苯环相接的 $-(\text{CH}_2)_3-$ 、 $-(\text{CH}_2)_4-$ 、五或六环及呋喃基、噻吩基、吡啶基或其它杂环基。

上述化合物的合成方法如下:

将拉电子基的发色团 2-甲基-4-(2,2-二氰基甲基)苯并对苯萘酮(2-dimethyl-4-(2,2-dicyanomethylene)chromone)、甲苯(toluene)、醋酸、哌
10 啉(piperidine)以及做为共轭推电子基的化合物,进行加热回流反应 18-20 小时。待反应完成,将反应溶液冷却至室温,过滤,再以少量甲苯清洗之后,以升华方式纯化而得。

上述共轭推电子基例如选自 9-醛基-久洛尼定(9-formyl-julolidine)、9-醛基-1-(1,1,7,7-四甲基)久洛尼定(9-formyl-1-1,1,7,7-tetramethyl julolidine)、4-
15 (N,N-二甲基)苯氨基醛(4-(N,N-dimethyl)anilinealdehyde)等的化合物。

下面结合较佳实施例和附图进一步说明。

附图说明

图 1 是本发明的化合物 A 制成的有机电激发光组件的亮度/电压曲线图。

图 2 是本发明的化合物 A 制成的有机电激发光组件的强度/波长曲线图。

20 具体实施方式

合成实施例 1

本发明的有机电激发光化合物 A 的合成方法如下:

将 5 克的 2-甲基-4-(2,2-二氰基甲基)苯并对苯萘酮、20ml 的甲苯、1.5ml 的醋酸、1.5ml 的哌啉以及 6.5 克的 9-醛基-久洛尼定置于 150ml 反应

瓶中，加热回流反应 18 小时。使反应容易冷却至室温，过滤，再以少量甲苯清洗，得产率 68%。接着以升华方式纯化，制得化合物 A，化合物 A 的测试结果如下：

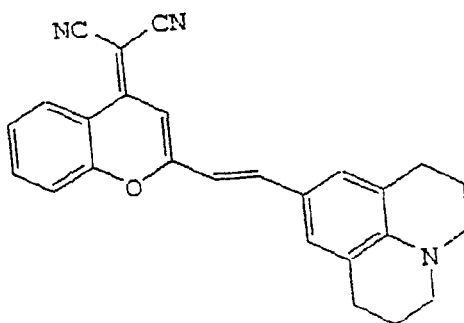
熔点为 236℃。

¹H-NMR: 8.88 (1H, d, J=8.2Hz), 7.73 (1H, t, J=8.6Hz), 7.43-7.40 (3H, m), 6.77 (2H, br), 3.26 (4H, t, J=5.8Hz), 2.75 (4H, t, J=4.6Hz), 1.96 (4H, t, J=5.4Hz) ppm。

Mass: 393 (M+2)。

IR: 2205, 1623, 1588, 1552, 1478, 1312, 1156, 769cm⁻¹。

该化合物 A 的化学式为：



合成实施例 2:

本发明的有机电激发光化合物 B 的合成方法如下：

将 5 克的 2-甲基-4-(2,2-二氰基甲基)苯并对苯萘酮、20ml 的甲苯、1.5ml 的醋酸、1.5ml 的哌啶以及 5 克的 4-(N,N-二甲基)苯氨基醛(4-(N,N-dimethyl)anilinealdehyde)置于 150ml 反应瓶中，加热回流反应 20 小时。使反应容易冷却至室温，过滤，再以少量甲苯清洗，得产率 78%。接着以升华方式纯化，制得化合物 B，化合物 B 的测试结果如下：

熔点为 270℃。

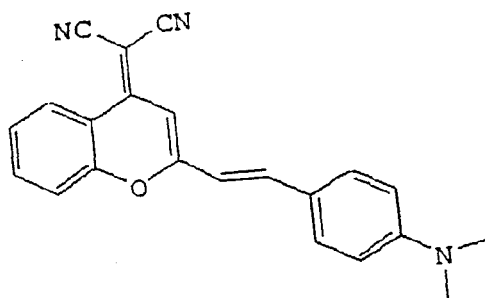
¹H-NMR: 8.89 (1H, d, J=4.8Hz), 7.72 (1H, t, J=7.6Hz), 7.68-7.39 (6H, m), 7.03 (1H, br), 6.67 (1H, s), 6.62 (1H, d, J=15.6Hz), 3.08 (6H, s) ppm。

Mass: 393 (M₊)。

IR: 2199, 1627, 1591, 1552, 1166, 979, 811 cm^{-1} 。

该化合物 B 化学式为:

5



合成实施例 3:

本发明的有机电激发光化合物 C 的合成方法如下:

10 将 5 克的 2-甲基-4-(2,2-二氰基甲基)苯并呋喃、20ml 的甲苯、1.5ml 的醋酸、1.5ml 的哌啶以及 7.8 克 9-醛基-1-(1,1,7,7-四甲基)久洛尼定 (9-formyl-1-(1,1,7,7-tetramethyl)julolidine) 的置于 150ml 反应瓶中, 加热回流反应 20 小时。使反应容易冷却至室温, 过滤, 再以少量甲苯清洗, 得产率 68%。接着以升华方式纯化, 制得化合物 C, 化合物 C 的测试结果如下:

15 熔点为 252 $^{\circ}\text{C}$ 。

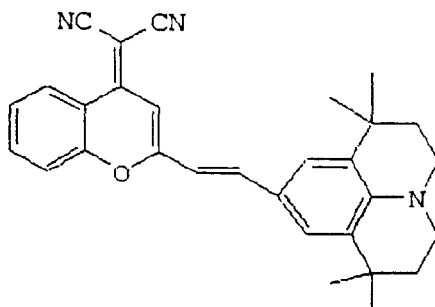
$^1\text{H-NMR}$: 8.88 (1H, d, $J=8.2\text{Hz}$), 7.73 (1H, t, $J=8.6\text{Hz}$), 7.43-7.40 (3H, m), 6.77 (2H, br), 3.26 (4H, t, $J=5.8\text{Hz}$), 1.76-1.61 (4H, s), 1.25 (12H, s) ppm。

Mass: 449 (M_{+2})。

20 IR 2203, 1624, 1585, 1550, 1476, 13120, 1153, 769 cm^{-1} 。

该化合物 C 化学式为:

25

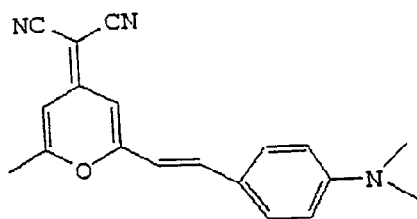


比较合成实施例 1

制造 DCM-1 [4-(2,2-二氰基甲基)-2-甲基-6-(对-二甲基铵乙烯苯基)-4H-对苯萘酮]

将 224 毫克的 2,5-二甲基-4-(2,2-二氰基甲基)-4H-对苯萘酮、15ml 的甲苯、0.2ml 的醋酸、0.2ml 的吡啶以及 236 毫克 4-(N,N-二甲基)苯胺置于 50ml 反应瓶中，加热回流反应 20 小时。使反应容易冷却至室温，过滤，再以少量甲苯清洗，得产率 74%。接着以升华方式纯化。制得化合物 DCM-1，DCM-1 的结构式如下：

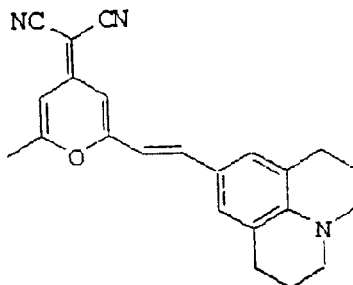
10

比较合成实施例 2

15 制造 DCM-2 [4-(2,2-二氰基甲基)-2-甲基-6-(久洛尼定基苯乙烯基)-4H-对苯萘酮]

将 224 毫克的 2,5-二甲基-4-(2,2-二氰基甲基)-4H-对苯萘酮、15ml 的甲苯、0.2ml 的醋酸、0.2ml 的吡啶以及 315 毫克 9-醛基-久洛尼定 (9-formyl-julolidine) 置于 50ml 反应瓶中，加热回流反应 20 小时。使反应容易冷却至室温，过滤，再以少量甲苯清洗，得产率 58%。接着以升华方式纯化，制得化合物 DCM-2。DCM-2 的结构式如下：

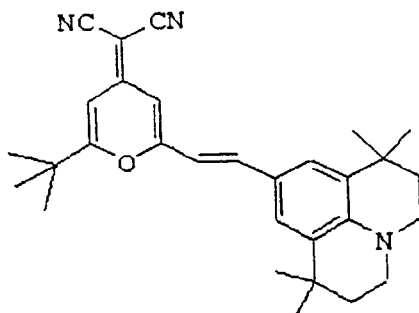
25



比较合成实施例 3

制造 DCJTB[4-(2,2-二氰基甲基)-2-第四丁基-6-(对-(1,1,7,7-四甲基)久洛尼定基苯乙烯基)-4H-对苯萘酮]

将 224 毫克的 2-甲基-5-第三丁基-4-(2,2-二氰基甲基)-4H-对苯萘酮、
 15ml 的甲苯、0.2ml 的醋酸、0.2ml 的吡啶以及 348 毫克 9-醛基-1-(1,1,7,7-
 四甲基)久洛尼定 [9-formyl-1-(1,1,7,7-tetramethyl)-julolidine] 置于
 150ml 反应瓶中,加热回流反应 18 小时。使反应容易冷却至室温,过滤,再
 以少量甲苯清洗,得产率 79%。接着以升华方式纯化,制得化合物 DCJTB。DCJTB
 的结构式如下:



以下将本发明所合成的化合物应用于制备有机激发光装置的操作实施
 例,以下所举的有机激发光装置均包含有:电洞注入层(hole-
 Injectionlayer)、电洞传递层(hole-transportlayer)、发光层
 (lightemittinglayer)以及电子传递层(electron-transportlayer)等多层结
 构的有机电激发光组件(EElement)。

制备实施例 1:

以氧化铟锡(Indium-tin-oxide)玻璃为阳极基板,先以市售玻璃清洗剂
 清洗,再用去离子水清洗,烘干。选用 copperphthalocyanine 做为电洞注入
 层材料(150Å),蒸镀在ITO玻璃上。在电洞注入层上蒸镀电洞传递层材料氮,
 氮-二-(1-?基)-氮,氮二联苯(600Å)。在电洞传递层上以共蒸镀方式镀上
 主发光体(host)三-8-氢氧基喹啉铝错合物(alumium-tris-8-
 hydroxyquinoline)及客发光体(guest)本发明所合成的化合物 B 2%

(v/v) (150Å) 当作发光层(lightemittinglayer)。

于发光层上蒸镀电子传递层, 三-8-氢氧基喹啉铝络合物(aluminium-tris-8-hydroxyquinoline) (350Å)。在电子传递层上蒸镀镁银合金做为阴极。在充满氮气的干燥手套箱中封装组件。

5 同样, 选用本发明所合成的化合物 A, 并依上述步骤制备成有机电激发光装置, 经测定其 EL 光谱的波长 $\lambda_{\max}$ =670nm, CIE 坐标 (coordinate) $x=0.66, y=0.33$ (EL, B-V), 可知其波长、CIE 坐标与红光波长 650nm 及 NTSC CIE 坐标 $x=0.67, y=0.33$ 极为接近, 而此 EL 组件的亮度/电压曲线图如图 1 所示, 强度/波长如图 2 所示。

10 制备实施例 2:

以氧化铟锡玻璃为阳极基板, 先以市售玻璃清洗剂清洗, 在用去离子水清洗, 烘干。选用 copperphthalocyanine 做为电洞注入层材料 (150Å), 蒸镀在 ITO 玻璃上。在电洞注入层上蒸镀电洞传递层材料氮, 氮-二-(1-萘基)-氮, 氮二联苯 (600Å)。在电洞传递层上以共蒸镀方式镀上主发光体(host) 三-
15 8-氢氧基喹啉铝络合物(aluminium-tris-8-hydroxyquinoline) 及客发光体(guest) 本发明所合成的化合物 A 2%(v/v) (150Å) 当作发光层(lightemittinglayer)。

于发光层上蒸镀电子传递层, 三-8-氢氧基喹啉铝络合物(aluminium-tris-8-hydroxyquinoline) (350Å)。在电子传递层上蒸镀镁银合金做为阴极。
20 在充满氮气的干燥手套箱中封装组件。

制备实施例 3:

以氧化铟锡玻璃为阳极基板, 先以市售玻璃清洗剂清洗, 再用去离子水清洗, 烘干。选用 copperphthalocyanine 做为电洞注入层材料 (150Å), 蒸镀在 ITO 玻璃上。在电洞注入层上蒸镀电洞传递层材料氮, 氮-二-(1-萘基)-
25 氮, 氮二联苯 (600Å)。在电洞传递层上以共蒸镀方式镀上主发光体(host) 三-8-氢氧基喹啉铝络合物(aluminium-tris-8-hydroxyquinoline) 及客发光体

(guest) 本发明所合成的化合物 C 2% (v/v) (150Å) 当作发光层。

于发光层上蒸镀电子传递层, 三-8-氢氧基喹啉铝络合物 (350Å)。在电子传递层上蒸镀镁银合金做为阴极。在充满氮气的干燥手套箱中封装组件。

制备比较实施例 1:

5 以氧化铟锡 (Indium-tin-oxide) 玻璃为阳极基板, 先以市售玻璃清洗剂清洗, 再用去离子水清洗, 烘干。选用 copperphthalocyanine 做为电洞注入层材料 (150Å), 蒸镀在 ITO 玻璃上。在电洞注入层上蒸镀电洞传递层材料氮, 氮-二- (1-?基) -氮, 氮二联苯 (600Å)。在电洞传递层上以共蒸镀方式镀上主发光体 (host) 三-8-氢氧基喹啉铝络合物 (aluminium-tris-8-
10 hydroxyquinoline) 及客发光体 (guest) 比较化合物 DCM-1 1% (v/v) (150Å) 当作发光层 (lightemittinglayer)。

于发光层上蒸镀电子传递层, 三-8-氢氧基喹啉铝络合物 (350Å)。在电子传递层上蒸镀镁银合金做为阴极。在充满氮气的干燥手套箱中封装组件。

制备比较实施例 2:

15 以氧化铟锡 (Indium-tin-oxide) 玻璃为阳极基板, 先以市售玻璃清洗剂清洗, 再用去离子水清洗, 烘干。选用 copperphthalocyanine 做为电洞注入层材料 (150Å), 蒸镀在 ITO 玻璃上。在电洞注入层上蒸镀电洞传递层材料氮, 氮-二- (1-?基) -氮, 氮二联苯 (600Å)。在电洞传递层上以共蒸镀方式镀上主发光体 (host) 三-8-氢氧基喹啉铝络合物及客发光体 (guest) 比较化合物
20 DCM-2 1% (v/v) (150Å) 当作发光层 (lightemittinglayer)。

于发光层上蒸镀电子传递层, 三-8-氢氧基喹啉铝络合物 (350Å)。在电子传递层上蒸镀镁银合金做为阴极。在充满氮气的干燥手套箱中封装组件。

制备比较实施例 3:

以氧化铟锡玻璃为阳极基板, 先以市售玻璃清洗剂清洗, 再用去离子水
25 清洗, 烘干。选用花青铜 (copperphthalocyanine) 做为电洞注入层材料 (150Å), 蒸镀在 ITO 玻璃上。在电洞注入层上蒸镀电洞传递层材料氮, 氮-二-

(1-萘基)-氮,氮二联苯 (600Å)。在电洞传递层上以共蒸镀方式镀上主发光体(host)三-8-氢氧基喹啉铝错合物及客发光体(guest)比较化合物 DCJTB 0.5 % (v/v) (150Å) 当作发光层。

于发光层上蒸镀电子传递层, 三-8-氢氧基喹啉铝错合物 (350Å)。在电子传递层上蒸镀镁银合金做为阴极。在充满氮气的干燥手套箱中封装组件。

最后依据上述各制备例的结果, 计算出选用本发明合成的红色有机电激发光化合物所制成的有机电激发光装置, 与采用传统红色荧光化合物 (DCM-1、DCM-2、DCJTB) 制成的有机电激发光装置, 其发光效率、波长以及 CIE 坐标的数据如表 1 所示。

10 表 1

化合物类	化合物名	发光最大波长(nm)	CIE (x, y)
本发明	化合物 A	670	0.66, 0.33
	化合物 B	630	0.66, 0.36
	化合物 C	660	0.66, 0.34
传统	DCM-1	610	0.62, 0.36
	DCM-2	640	0.64, 0.36
	DCJTB	620	0.62, 0.37

由表 1 的数据, 可明显看出与传统技术相比, 本发明的红色有机电激发光化合物在效率上具有显著的进步, 此外, 波长以及 CIE 坐标皆充分符合红光波长 650nm 及 NTSCCIE 坐标 $x=0.67, y=0.33$ 的标准。此外, 本发明的合成步骤简单, 因此在产率及生产成本上皆符合经济效益。

15 虽然本发明已以较佳实施例揭露如上, 然其并非用以限定本发明, 任何熟习此技艺者, 在不脱离本发明的精神和范围内, 所作些许的更动与润饰, 都属于本发明的保护范围之内。

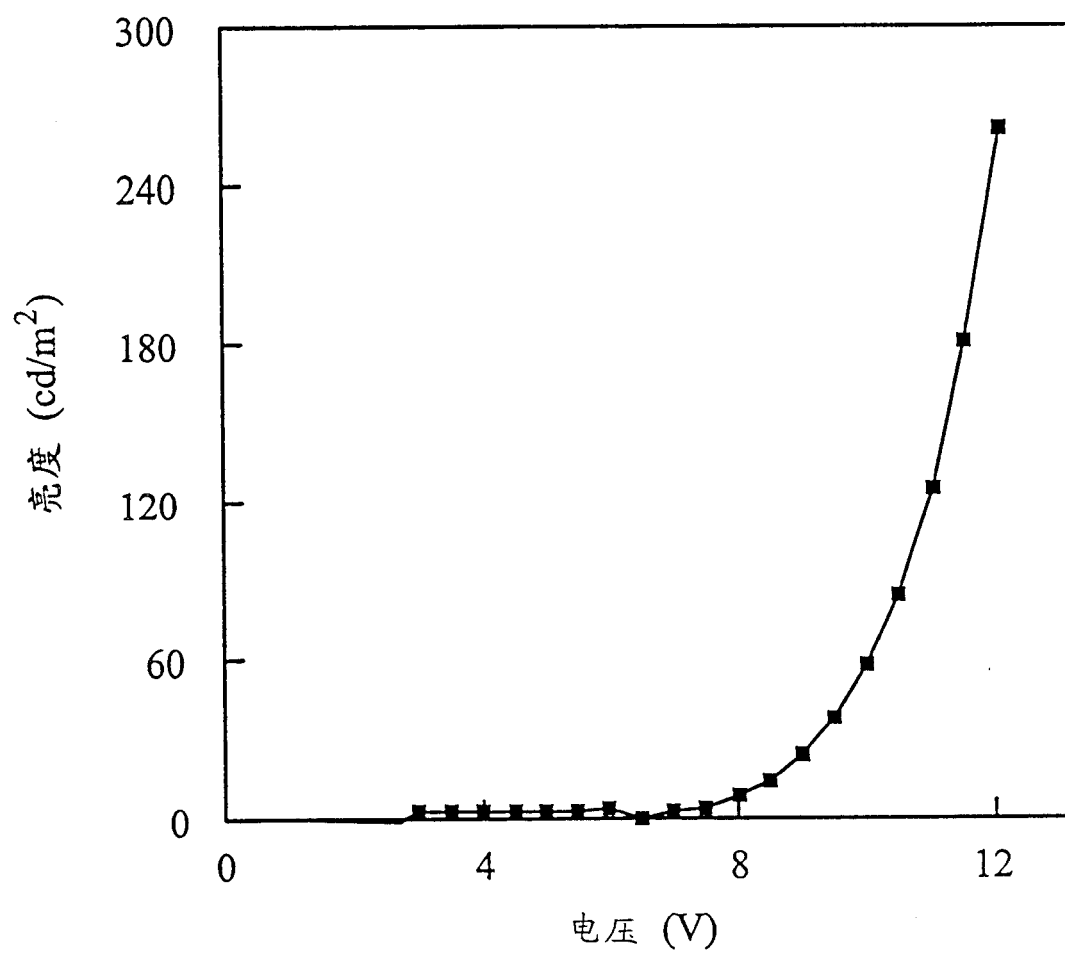


图 1

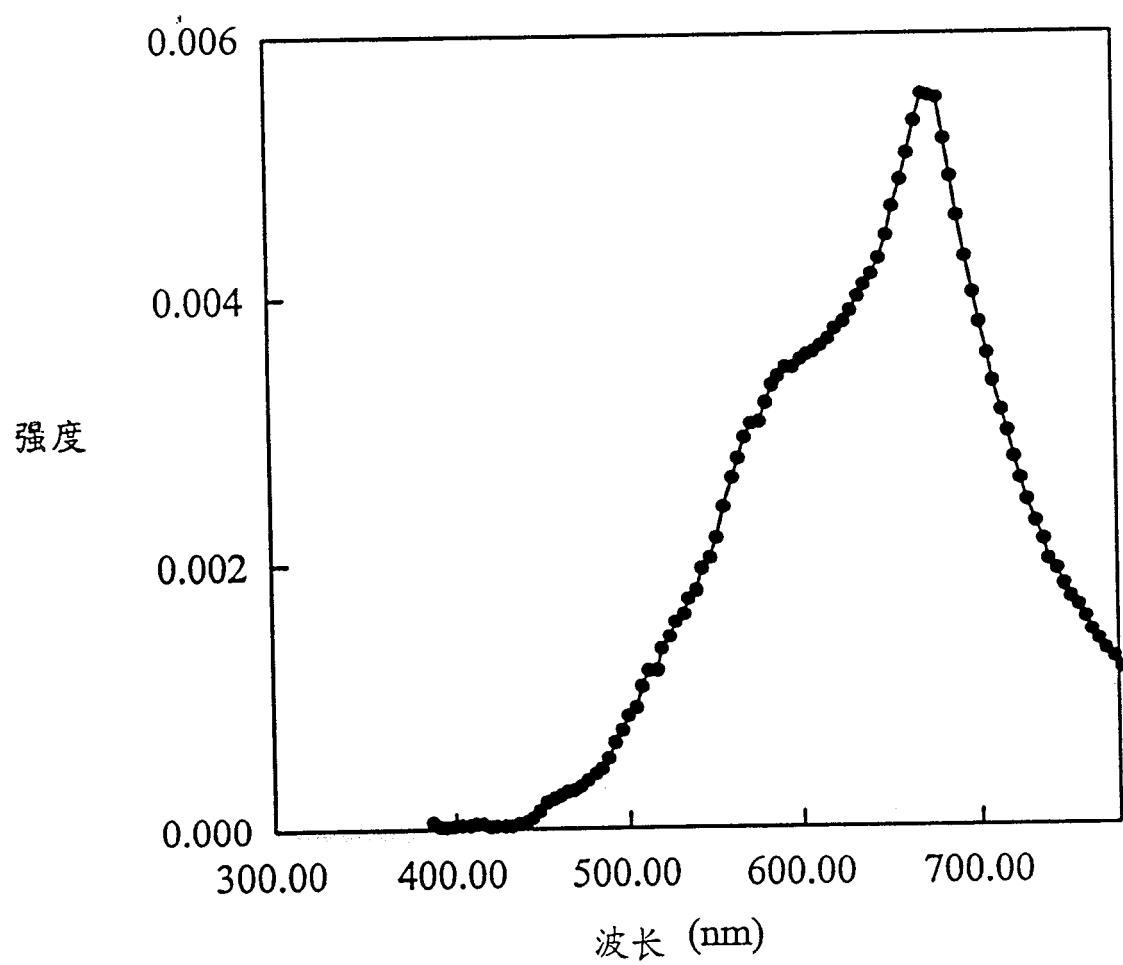


图 2

专利名称(译)	红光有机电激发光化合物及用其制成的组件和装置		
公开(公告)号	CN1441028A	公开(公告)日	2003-09-10
申请号	CN02105366.9	申请日	2002-02-27
[标]申请(专利权)人(译)	财团法人工业技术研究院		
申请(专利权)人(译)	财团法人工业技术研究院		
当前申请(专利权)人(译)	财团法人工业技术研究院		
[标]发明人	陈良吉 翁文国 古俊能 吕伯彦		
发明人	陈良吉 翁文国 古俊能 吕伯彦		
IPC分类号	C09K11/06		
代理人(译)	刘朝华		
其他公开文献	CN1202204C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种红光有机电激发光化合物及用其制成的组件和装置，该化合物是将拉电子基的发色团[2，6 - 二甲基 - 4 - (2，2 - 二氰基乙烯基)对苯苯酮]的5，6位置上接上相并的苯环，并在5位置上接上共轭推电子基，使放射波长落在红光区，得到红色纯度较优良的新颖红光化合物，该化合物具有容易合成及高红颜色纯度的优点；该化合物制成的发光组件是符合电视NTSC规格的有机电激发光组件。

