



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101063035 B

(45) 授权公告日 2011. 01. 26

(21) 申请号 200610079072. 5

(22) 申请日 2006. 04. 29

(73) 专利权人 长兴化学工业股份有限公司

地址 中国台湾

(72) 发明人 陈瑞堂

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限

责任公司 11287

代理人 王允方 刘国伟

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

审查员 狄延鑫

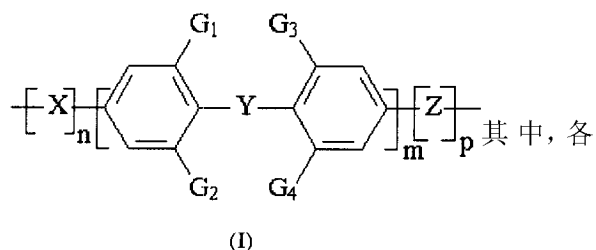
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 1 页

(54) 发明名称

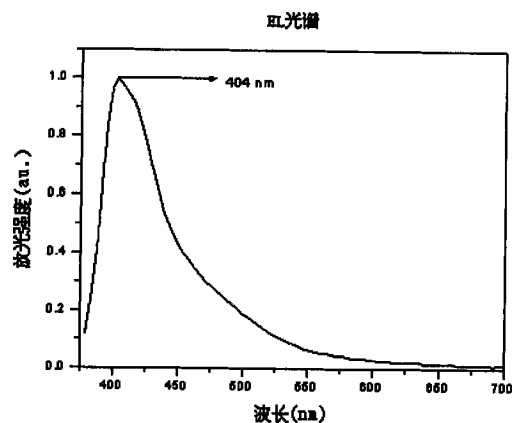
有机发光材料及其用途

(57) 摘要

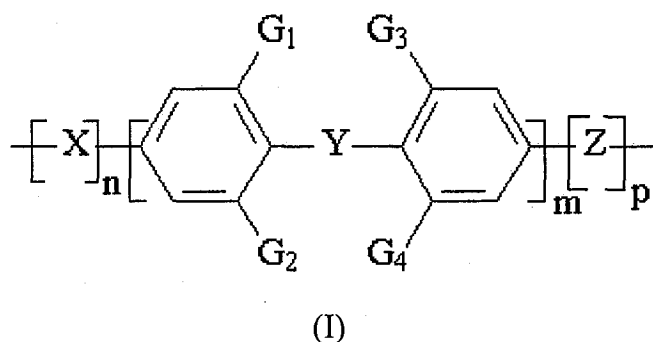
本发明提供一种具有如下化学式(I)的有机发光材料:



取代基的定义如说明书与权利要求书中所界定。
本发明的有机发光材料可应用于有机发光二极管元件的制造。



1. 一种具有下列化学式 (I) 的有机发光材料：

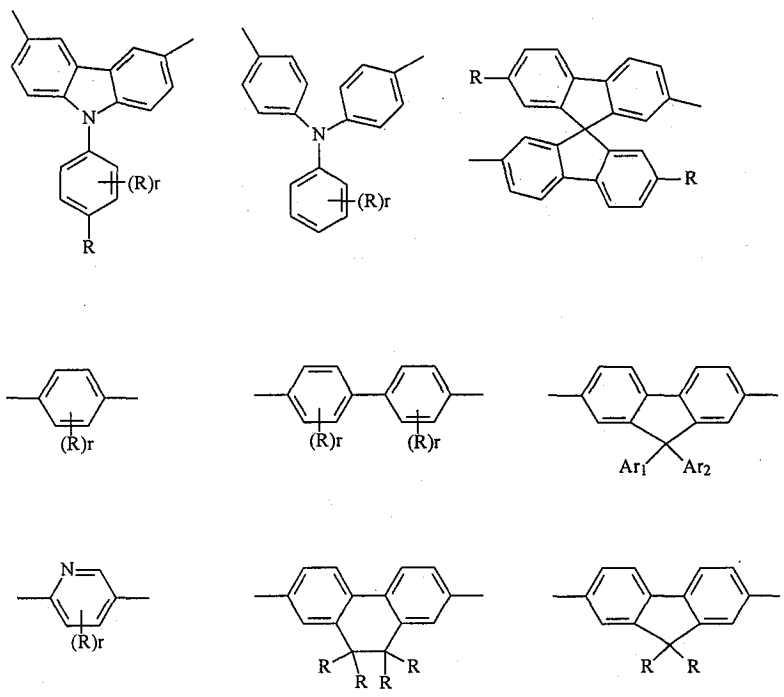


其中

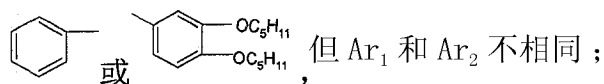
n 和 m 各为大于 1 的整数；

p 为 0 或大于 1 的整数；

X 和 Z 各为选自于由下列所构成的群组中的基团：



其中, 各个 R 分别代表 C_1-C_{16} -烷基或 C_1-C_{16} -烷氧基; r 为 0、1、2 或 3; 和 Ar_1 、 Ar_2 各为

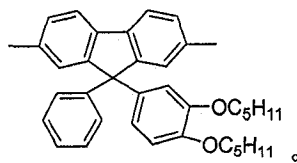
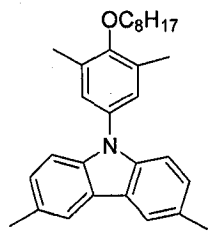


Y 为 C_4-C_{12} 烃链或 C_4-C_{12} 双氧烷基；和

G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 各为 C_1-C_{12} 脂肪族基。

2. 根据权利要求 1 所述的有机发光材料, 其中, n 和 m 各为 5 到 600 的整数, 而 p 为 0 或 1 到 300 的整数。

3. 根据权利要求 1 所述的有机发光材料, 其中, X 和 Z 各为选自于由下列所构成的群组中的基团：



4. 根据权利要求1所述的有机发光材料,其中,Y为双氧丁基。
5. 根据权利要求1所述的有机发光材料,其中, G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 各为 C_1 - C_6 脂肪族基。
6. 根据权利要求5所述的有机发光材料,其中, G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 各为甲基、乙基、丙基、丁基、甲氧基、乙氧基或丙氧基。
7. 根据权利要求1所述的有机发光材料,其平均分子量介于20,000到2,000,000之间。
8. 根据权利要求7所述的有机发光材料,其平均分子量介于50,000到1,200,000之间。
9. 一种用于有机发光元件中的发光层,其包含如权利要求1所述的有机发光材料。

有机发光材料和其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机发光材料,尤其涉及一种可用于有机发光元件中的有机发光材料。

背景技术

[0002] 发光二极管目前在我们生活中已有许多应用,如路口红绿灯、大型显示屏,但是这些大部分都是无机发光二极管,有机材料为主的发光二极管是施加电流在可发光物质上以达到发光效果,并可进一步地扩充以制成显示器。由于具备自发光、高应答速度、省电、无视角限制、重量轻、厚度薄、高亮度、可全色化和可显示动画图像等优点,符合各种可携性通信产品轻薄短小的需求,日本三菱总合研究所预测,未来有机发光二极管将成为下一代中小型显示器的主流。

[0003] 有机发光二极管 (Organic Light Emitting Diode, OLED) 最早在 1987 年由柯达公司发表,是一种利用有机发光材料自身发光的特性以达到显示效果的显示元件。其主要是由一对电极和一有机发光层所构成,其中,此有机发光层中含有发光材料。当将一外加偏压施加于所述显示元件时,电子和电洞分别会经过所述发光材料中的电子与电洞传输层后,进入所述有机发光材料,并在其内结合,产生激子 (exciton),继而将能量释出回到基态 (ground state),便可使发光材料产生放光效果。由于所选择的发光材料的不同,能量会以不同颜色的光被释放出来。

[0004] 而有机发光二极管显示器的色彩分为单色、多色和全色,多色是由数个单色的显示区域组成,每一区域仍是单色;全色是由红、绿、蓝三色光的重复像素组成,像素尺寸越精细,分辨率越高。在显示器的应用上,全色是市场成功必要条件。在全色有机发光元件中所使用的发光材料中,根据放光能量的高低分别需要蓝光材料、绿光材料和红光材料。而有机发光元件可通过在发光层中掺杂一不等浓度的掺杂物 (dopant),使得主发光体 (host) 的能量得以转移到掺杂物上,而改变原主发光体的光色和发光效率,以此能量转移的方式,可将主发光体的高能量放光转移成低能量的光色;同时,当主发光体放光的能量越大,就越容易将能量转移到掺杂物上,而更容易得到红、蓝、绿三色。

[0005] 例如在美国化学年会期刊 (J. AM. CHEM. SOC), 2003 年第 636 页到 637 页中揭示,利用键结方式将低能量的红色发光结构连结于高能量的蓝色发光结构,使以所述高分子所制作的发光二极管元件的放光光色由蓝光改变成红光;2004 年第 7718 页到 7727 页中揭示,利用掺混的方式,将红色发光结构的小分子与蓝光高分子以不同比例混合后,使以所述高分子与小分子混和物所制作的发光二极管元件的放光光色由蓝光改变成红光。

[0006] 然而,上述已发表的有机发光材料所发出的光色仅在蓝光范围,通过蓝光能量来转移到掺杂物上以获得的全色有机发光元件的色彩显示,其质量已经不符合现今业界与未来市场趋势的要求,为了获得更高质量的全色有机发光元件,所需要的是一可以释出比蓝色光更高能量的光线(例如紫光或紫外光)的有机发光材料,以使得当以所述有机发光材料作为主发光体时,可更容易地让能量转移到掺杂物上,并获得更好的全色效果。

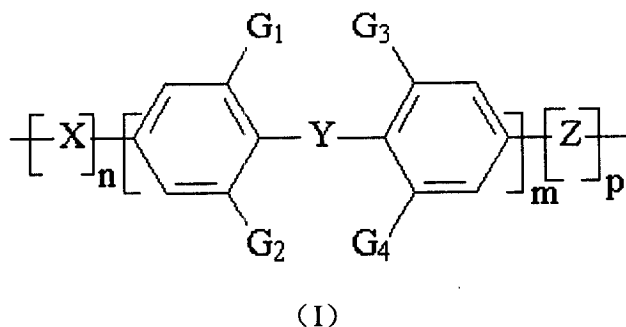
发明内容

[0007] 一般而言,要改变高分子的发光波长,最根本的方法是改变材料本身的谱带间隙,而高分子的谱带间隙则取决于它的有效共轭长度,共轭长度越长,谱带间隙越小,发光波长往长波长位移,反之,如果使共轭长度变短,则发光波长将往短波长位移。

[0008] 本专利提供一种新颖的有机发光材料,除其自身可得到高能量的紫外光光色外,还可通过发光体掺合方式得到各种光色,即,改换所使用的发光掺杂物,而不需改变传导载子的主体,即可让主发光体的能量得以转移到掺杂物上而改变原本主发光体的光色,因而更容易得到红、蓝、绿三色。

[0009] 本发明的有机发光材料,具有下列化学式 (I) 的结构:

[0010]



[0011] 其中

[0012] n 和 m 各为大于 1 的整数;

[0013] p 为 0 或大于 1 的整数;

[0014] X 和 Z 各为经取代或未经取代的 C_4-C_{60} 芳香族单元或脂肪族单元;

[0015] Y 为经取代或未经取代的 C_2-C_{40} 脂肪族单元;和

[0016] G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 各为经取代或未经取代的 C_1-C_{12} 脂肪族基。

[0017] 本发明可用于有机发光二极管元件中,作为发光层,含本发明的发光层,具有发射紫光或紫外光的性质,还可通过发光体掺合方式得到各种光色,所以具有良好的发光效率。

附图说明

[0018] 图 1 是一仪器测试图,说明本发明有机发光元件的实施例的电致发光性质。

具体实施方式

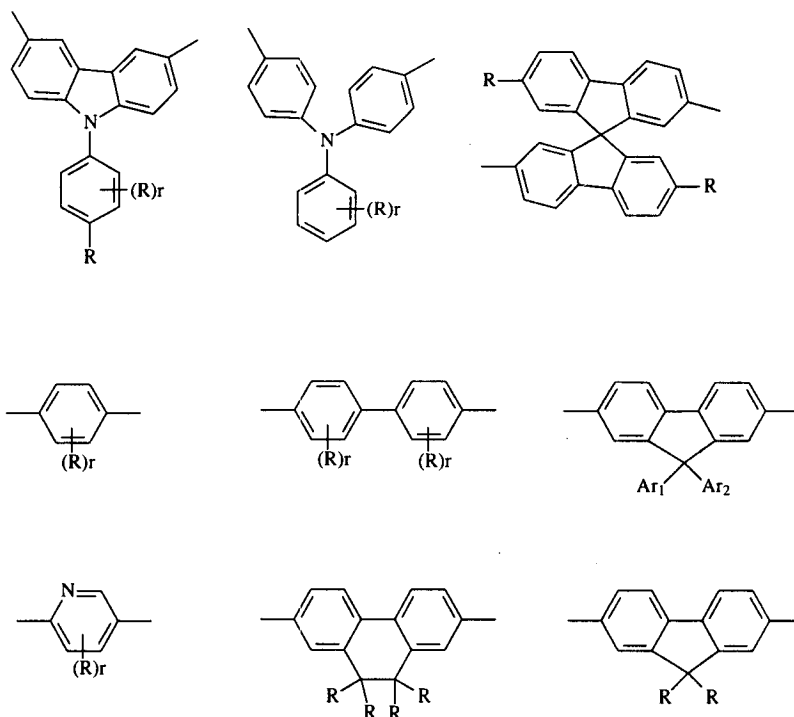
[0019] 本发明有机发光材料的主要特征在于主链含有共轭高分子,将发光单位导入部分共轭高分子中,因为发光单位被非共轭区段分隔开来,所以可以缩短发光单位的共轭长度,而使发光波长往短波长位移到紫外光区。

[0020] 本发明式 (I) 的有机发光材料优选的结构, n 和 m 各为 5 到 600 的整数; p 为 0 或 1 到 300 的整数; X 和 Z 各为经取代或未经取代的 C_6-C_{40} 芳香族单元或脂肪族单元; Y 为经取代或未经取代的 C_3-C_{20} 脂肪族单元; G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 各为经取代或未经取代的 C_1-C_6 脂肪族基。

[0021] 根据本发明的一优选具体实施例,上述式 (I) 中, X 和 Z 各为经取代或未经取代的

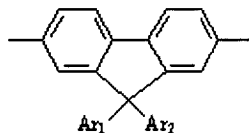
C₆-C₄₀ 芳香族单元, 并无特殊限制, 其例如但不限于下列芳香族单元:

[0022]



[0023] 在上面所列的芳香族单元中, 各个 R 分别代表 C₁-C₁₆ 烷基或 C₁-C₁₆ 烷氧基; r 为 0、1、2 或 3; 和 Ar₁、Ar₂ 各为经取代或未经取代的 C₆-C₁₀ 芳香族基团, 优选为经取代或未经取代的苯基。X 优选为

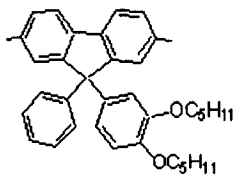
[0024]



[0025] 其中 Ar₁ 和 Ar₂ 如前所述的定义;

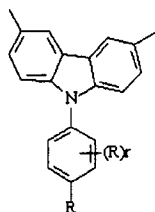
[0026] X 更优选为:

[0027]



[0028] Z 优选为:

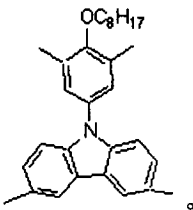
[0029]



[0030] 其中 R 和 r 如前所述的定义;

[0031] Z 更优选为:

[0032]



[0033] 根据本发明的一优选具体实施例,上述式(I)中Y为经取代或未经取代的 C_3 - C_{20} 脂肪族单元;优选地,Y为经取代或未经取代的 C_4 - C_{12} 烃链(hydrocarbon chain)或 C_4 - C_{12} 双氧烷基(alkanediyl bisoxy),更优选地,Y为双氧丁基(butanediyl bisoxy)。

[0034] 根据本发明的一优选具体实施例,上述式(I)中 G_1 、 G_2 、 G_3 和 G_4 各为经取代或未经取代的 C_1 - C_6 脂肪族基,优选为经取代或未经取代的甲基、乙基、丙基、丁基、甲氧基、乙氧基或丙氧基,更优选为甲基。

[0035] 根据本发明的一优选具体实施例,上述式(I)中n和m各为5到600的整数;p为0或1到300的整数,优选为n和m各为10到300的整数;p为5到150的整数。本发明式(I)的有机发光材料的平均分子量,是介于20,000到2,000,000之间;更优选地,介于50,000到1,200,000之间。

[0036] 本发明式(I)的有机发光材料,可用于有机发光二极管元件中,作为发光层材料,同时能展现良好的发光效率,并可通过任何此技术中众所周知的方法,并入有机发光二极管元件中作为发光层材料或发光层部分材料。即,本发明的有机发光材料可与其它材料以不同的比例掺混后,再涂布于元件上,一起作为有机发光元件的发光层材料。当对发光层做发光掺杂,比如配合掺杂(Doping)技术,而以本发明具有所述化学式(I)的有机发光材料扮演能量施体(Host)角色;或以具有所述化学式(I)的有机发光材料为客体发光掺杂物,扮演能量受体(Guest)角色,更可提升有机发光二极管元件的发光效率和调整发光光色。

[0037] 以下将以实施例进一步说明本发明,但所述实施例仅用于示范说明,而非用以限制本发明。

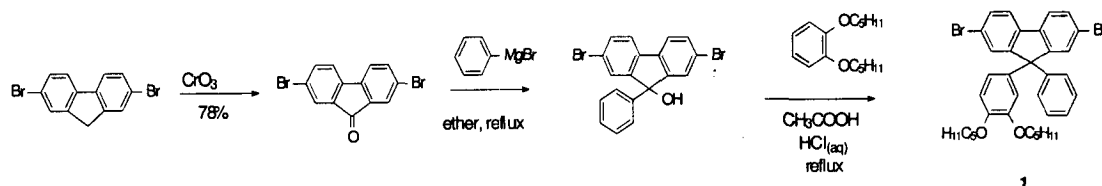
[0038] < 实施例 >

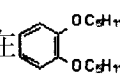
[0039] [有机发光材料的制备]

[0040] 单体的制备

[0041] 流程 I :

[0042]



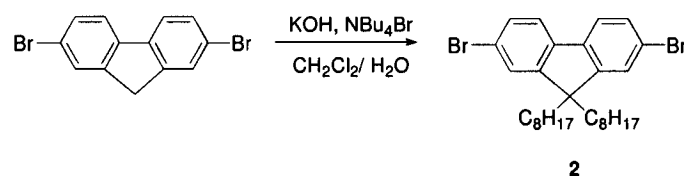
[0043] 如上列流程 I,使 2,7-二溴芴在醋酸下,以三氧化二铬(chromium oxide)为氧化剂,进行氧化反应,以使芴的 9 号位置氧化成酮基,并使 9 号位置上的碳带部分正电荷,接下来将其溶于乙醚,并加入芳香基格林钠试剂(aryl Grignard reagent)且施以回流,使得在 9 号位置接上芳香基;继而将其置于醋酸中并施以回流,在  的存在下,进行 Friedel-Crafts 反应,使得在所述 9 号位置接上第二个芳香基,而可获得流程 I 中所示的产

物 1 (即 9,9-二芳香基取代的芴中间体)。

[0044] 在流程二中,将 2,7-二溴芴溶于二氯甲烷下,再加入四丁基铵盐类与 2M 的氢氧化钾水溶液,加热反应后可获得流程 II 中所示的产物 2。

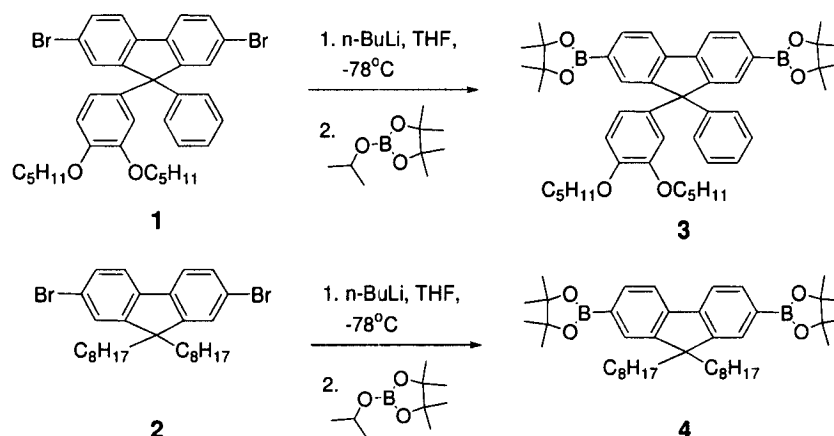
[0045] 流程 II :

[0046]



[0047] 流程 III :

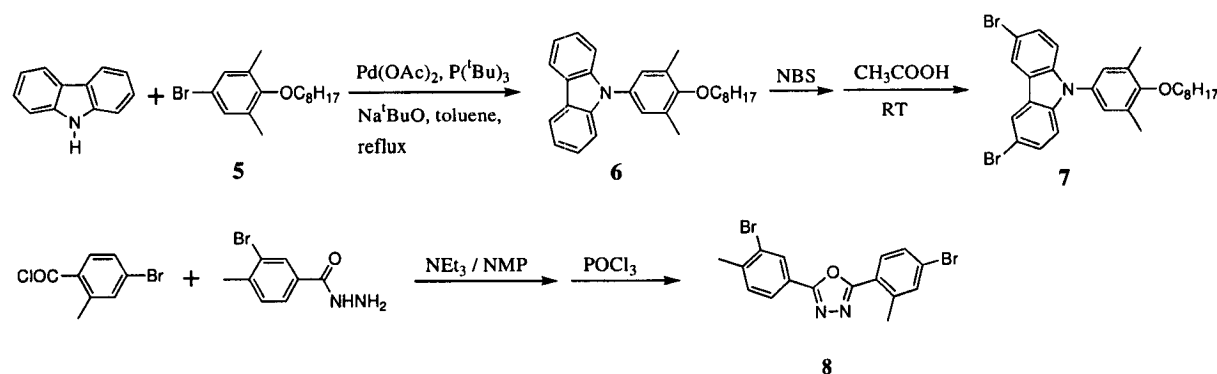
[0048]



[0049] 如上列流程 III,将产物 1 (或产物 2) 溶于 THF,并在 -78°C 的环境下与正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$) 和硼酯进行反应,即先使正丁基锂与产物 1 的溴置换,再接上硼酯,即可分别获得流程 III 所示的产物 3 与产物 4。

[0050] 流程 IV :

[0051]

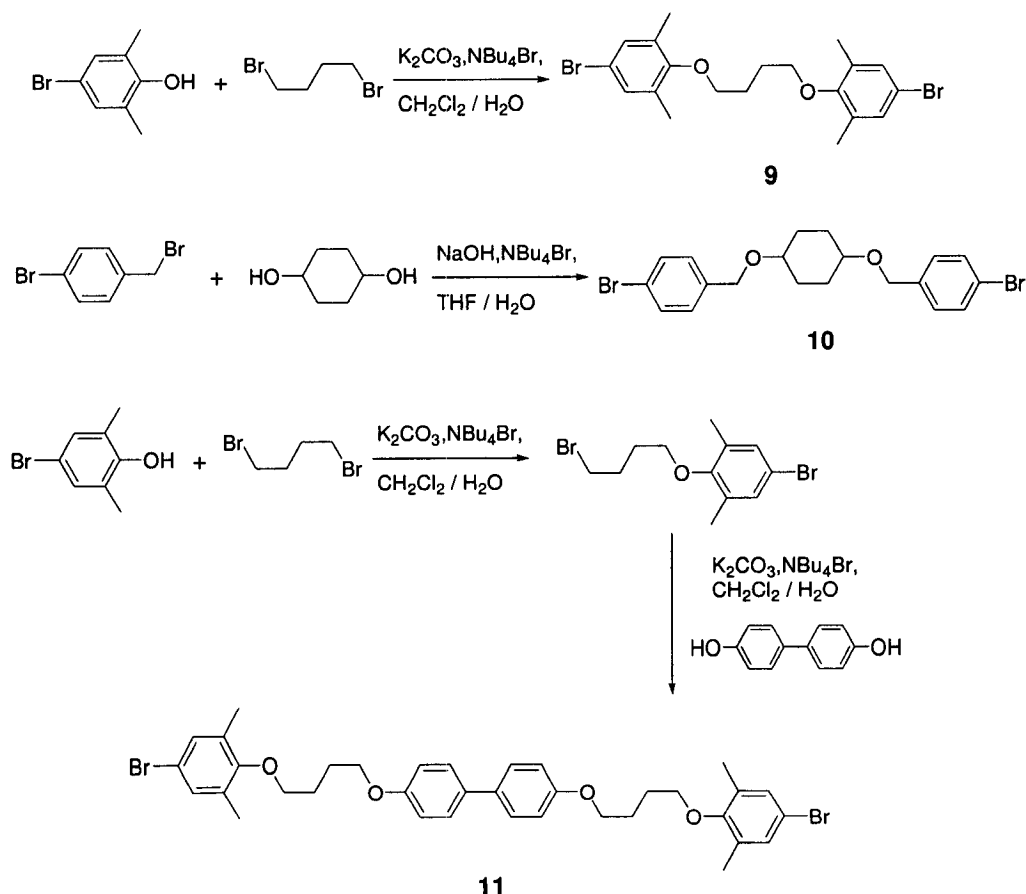


[0052] 如上列反应流程 IV,使咔唑 (Carbazole) 与化合物 5 溶于甲苯中,并于 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{P}(\text{tBu})_3$ 与 NaOtBu 的存在下,施予回流以进行反应,于是在钯金属离子的催化下,可得产物 6,继而以 N-溴代丁二酰亚胺 (N-Bromosuccinimide, NBS) 进行溴化,即可得如上面流程 IV 所示的产物 7。

[0053] 将 2-甲基-4-溴苯酰氯与 3-溴-4-甲基苯酰肼在碱性条件下反应,再以 POCl_3 脱水环化可得高分子聚合单体 8。

[0054] 流程 V :

[0055]

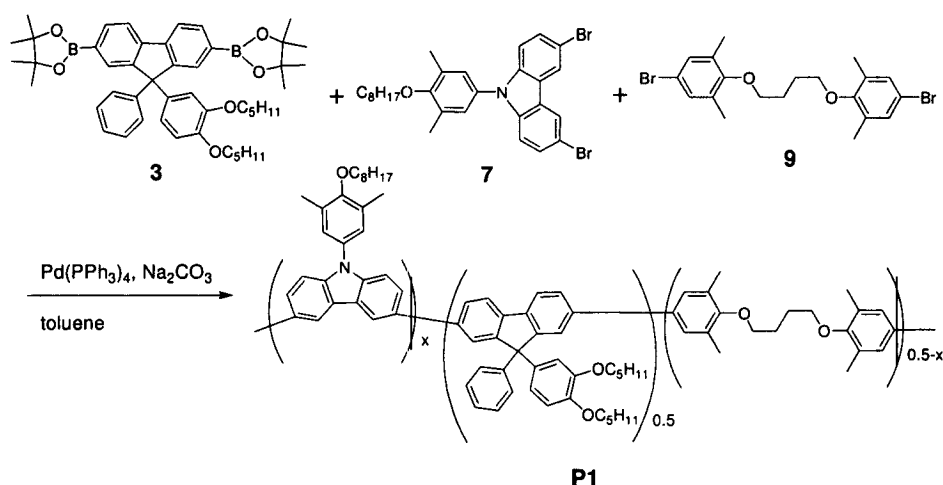


[0056] 如上列反应流程V,使4-溴-2,6-双甲基酚在四丁基铵盐类的存在下,先通过碳酸钾以去掉质子后,继而与1,4-二溴丁烷反应,而可获得如以上流程V中所示的产物9。类似的反应条件可获得产物10与产物11。

[0057] 有机发光材料的合成

[0058] 流程VI:

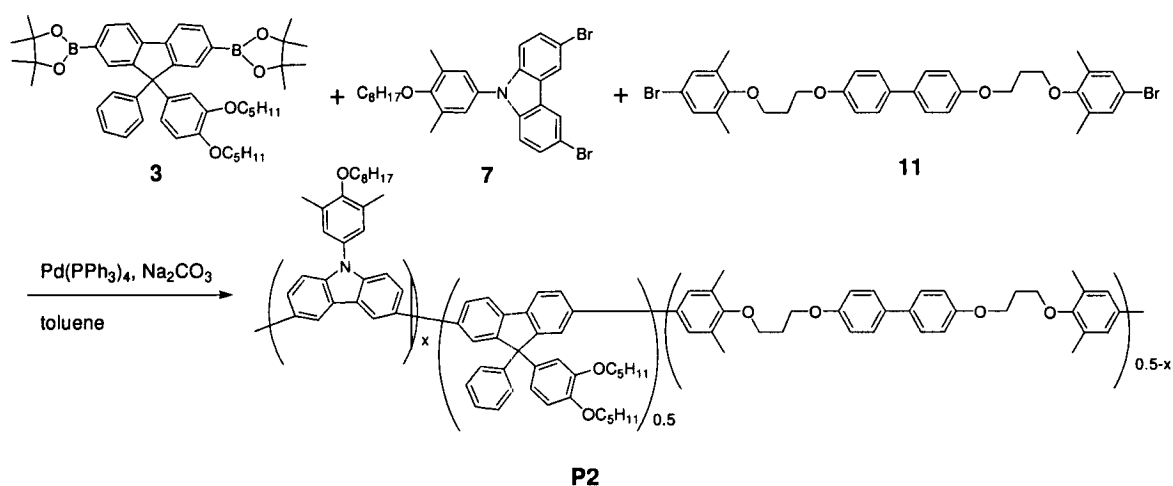
[0059]



[0060] 如上列流程VI,将前述流程I~V制得的三种单体,混合溶于甲苯后形成一反应液,继而在 $Pd(PPh_3)_4$ 与 Na_2CO_3 的存在下,进行Suzuki偶合反应,即可得有机发光材料P1。

[0061] 流程VII:

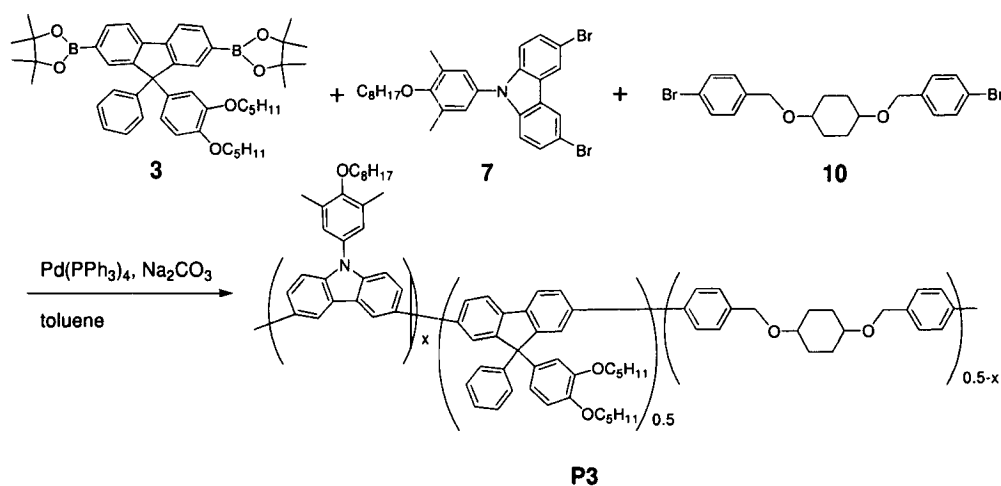
[0062]



[0063] 如上列流程 VII, 将前述流程 I ~ V 制得的三种单体, 混合溶于甲苯后形成一反应液, 继而在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 与 Na_2CO_3 的存在下, 进行 Suzuki 偶合反应, 即可得有机发光材料 P2。

[0064] 流程 IIX:

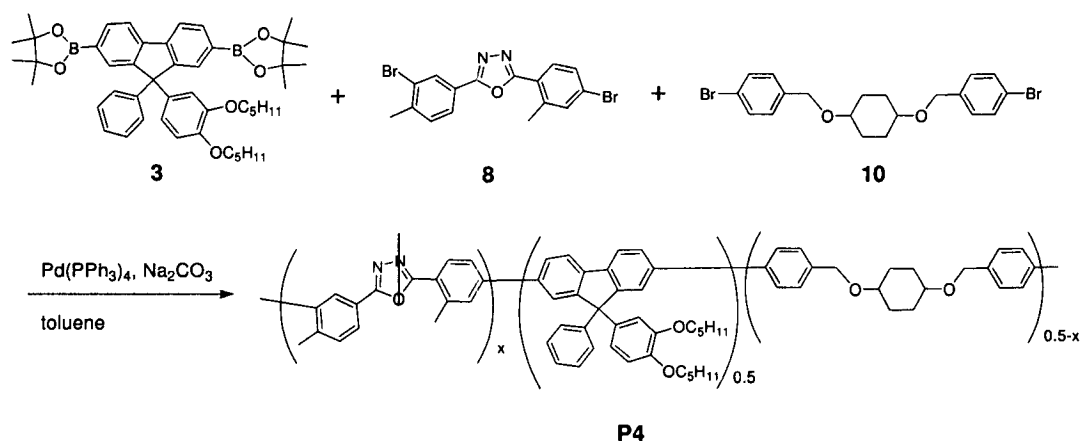
[0065]



[0066] 如上列流程 IIX, 将前述流程 I ~ V 制得的三种单体, 混合溶于甲苯后形成一反应液, 继而在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 与 Na_2CO_3 的存在下, 进行 Suzuki 偶合反应, 即可得有机发光材料 P3。

[0067] 流程 IX:

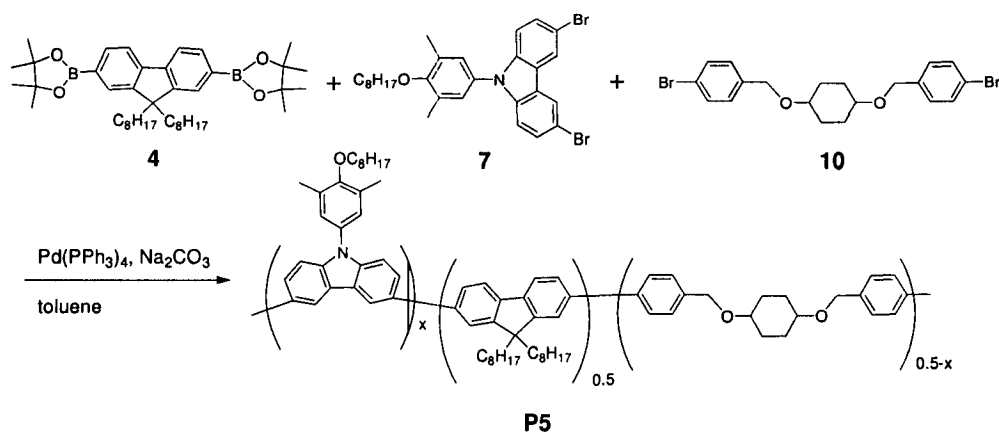
[0068]



[0069] 如上列流程 IX, 将前述流程 I ~ V 制得的三种单体, 混合溶于甲苯后形成一反应液, 继而在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 与 Na_2CO_3 的存在下, 进行 Suzuki 偶合反应, 即可得有机发光材料 P4。

[0070] 流程 X:

[0071]



[0072] 如上列流程 IIX, 将前述流程 I ~ V 制得的三种单体, 混合溶于甲苯后形成一反应液, 继而在 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 与 Na_2CO_3 的存在下, 进行 Suzuki 偶合反应, 即可得有机发光材料 P5。

[0073] 有机发光材料的物性

[0074] 针对上述所制得的有机发光材料 P1 进行物性测试, 结果如下表所列:

[0075]

	Mw	Mn	Mw/Mn	最大吸收波长 (nm)	最大放射波长 (nm)
P1	71217	36720	1.939	328	395
P2	43953	23164	1.90	338	396
P3	30992	17800	1.74	334	398
P4	25590	14285	1.79	335	398
P5	24089	13665	1.76	332	394

[0076] [有机发光元件]

[0077] 有机发光元件的制备

[0078] 将有机发光材料 P1 溶解于甲苯中, 浓度在 1% 到 3% 之间, 以 500rpm 到 3000rpm 作旋转涂布, 将有机发光材料涂布在氧化铟锡 (ITO) 玻璃表面, 形成的薄膜于真空烘箱中加热 100°C , 30 分钟, 并在 $5.0 \times 10^{-6}\text{torr}$ 的压力下, 将此薄膜镀上铝电极, 即制得一有机发光元件。

[0079] 有机发光元件的发光性质

[0080] 对上述制得的有机发光元件施以 3 伏到 20 伏的电压, 以进行驱动, 以柯达的 PR650 光度计进行电致发光光谱 (Electroluminescent spectrum) 测量, 所测得的 EL 光谱如图 1 所示。由图 1 可知, 由本发明有机发光材料所形成的薄膜, 其所具有最大发光强度的放射波长也在 404nm, 已达到紫外光范围, 因此证明本发明有机发光材料的主链结构所具有的部分共轭区段, 确实发挥了降低发光波长的效果。

[0081] 但以上所述内容, 仅为本发明的优选实施例而已, 不能以此限定本发明实施的范围, 即凡是根据本发明权利要求书和发明说明内容所作的简单的等效变化与修改, 均属本发明专利涵盖的范围内。

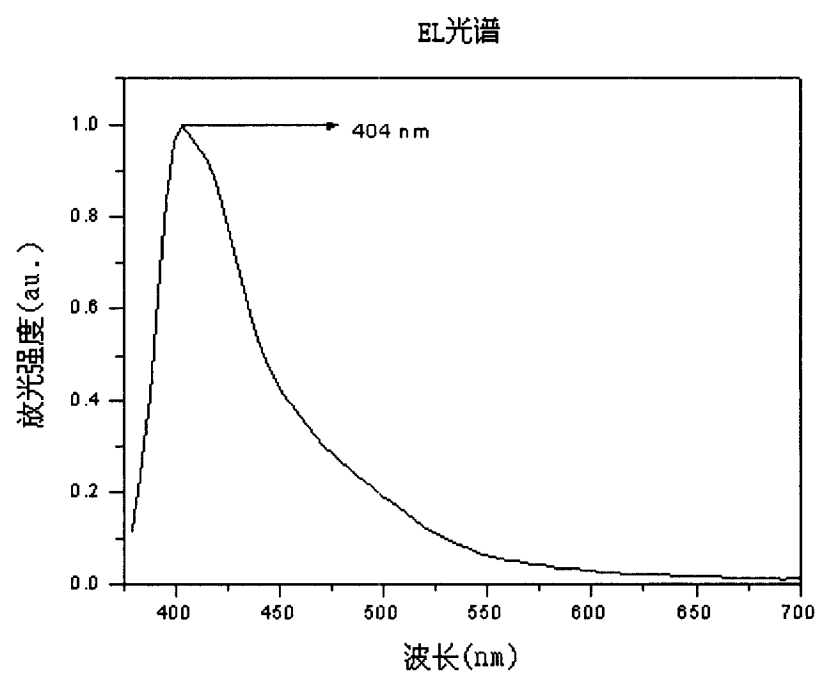


图 1

专利名称(译)	有机发光材料和其用途		
公开(公告)号	CN101063035B	公开(公告)日	2011-01-26
申请号	CN200610079072.5	申请日	2006-04-29
[标]申请(专利权)人(译)	长兴化学工业股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	长兴化学工业股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	长兴化学工业股份有限公司		
[标]发明人	陈瑞堂		
发明人	陈瑞堂		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
代理人(译)	刘国伟		
其他公开文献	CN101063035A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种具有如下化学式(I)的有机发光材料：其中，各取代基的定义如说明书与权利要求书中所界定。本发明的有机发光材料可应用于有机发光二极管元件的制造。

