

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C211/61

H01L 51/30



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03801298.7

[43] 公开日 2005年1月19日

[11] 公开号 CN 1568303A

[22] 申请日 2003.3.25 [21] 申请号 03801298.7

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 27 [33] JP [31] 088918/2002

[32] 2003. 1. 15 [33] JP [31] 006796/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/003615 2003.3.25

[87] 国际公布 WO2003/080559 英 2003.10.2

[85] 进入国家阶段日期 2004.4.14

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 齐藤章人 平冈美津穗 铃木幸一

妹尾章弘 田边浩 山田直树

根岸千花 冈岛麻纪

[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

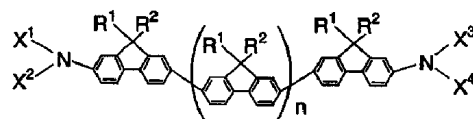
代理人 任宗华

权利要求书2页 说明书36页 附图2页

[54] 发明名称 低聚芴化合物

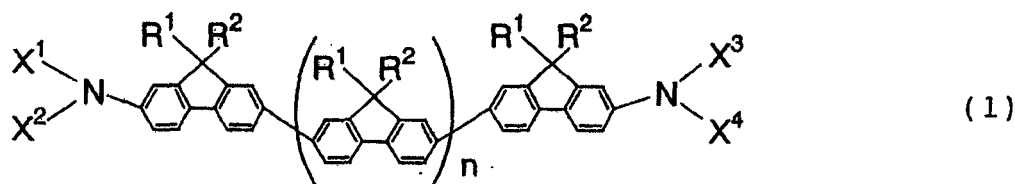
[57] 摘要

本发明提供一种下述通式所示的低聚芴化合物，其能够生产有机发光装置，所述装置表现出非常纯的发光色调，并具有高发光效率、高亮度和长寿命。



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

1. 下述通式(1)所示的一种低聚芴化合物:

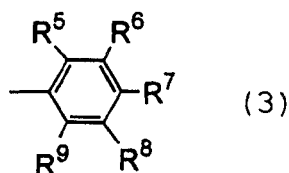


(其中 X^1 至 X^4 可以相同或不同, 分别选自下述的基团: 取代的或未取代的烷基、芳烷基、芳基和杂环基、取代的或未取代的烯基、炔基、氨基、烷氧基和硫醚基和取代的甲硅烷基和羰基, 所述的硫醚基具有一个连接基团, 该连接基团包括一个取代的或未取代的亚芳基或二价杂环基, 所述的羰基具有一个连接基团, 该连接基团包括一个取代的或未取代的亚芳基或二价杂环基, 并且 X^1 和 X^2 、 X^3 和 X^4 可以彼此连接形成环,

其中 R^1 和 R^2 分别选自氢和取代的或未取代的烷基、芳烷基和芳基, R^1 和 R^2 可以相同或不同, 并且在不同的芴环上的各个 R^1 和 R^2 可以相同或不同, 和
其中 n 是 1 至 20 的整数)。

2. 根据权利要求 1 的低聚芴化合物, 其中所述化合物是三、四、五或六芴化合物, 其中 n 是 1-4 的整数。

3. 根据权利要求 1 的低聚芴化合物, 其中在各个氮原子上的至少一个取代基是苯基, 所述苯基至少在对位或邻位有一个取代基, 其如以下通式(3)所示:



(其中在通式(3)中, R^5 至 R^9 可以相同或不同, 分别选自下述的基

团：氢原子、卤素原子、氰基、硝基、取代的或未取代的烷基、芳烷基、芳基、杂环基、烯基、炔基、氨基、烷氧基和硫醚基以及和取代的甲硅烷基和羰基)。

4. 根据权利要求 1 的低聚芴化合物，其中在每个氮原子上至少一个取代基是芳族多环稠合环基或杂环基。

5. 根据权利要求 1 的低聚芴化合物，其中各个氮原子的一个取代基是苯基，所述苯基至少在对位或邻位有一个取代基，其由通式(3)所示；所述氮原子上的另一个取代基是芳族多环稠合环基或杂环基。

6. 一种有机发光装置，包括一个阳极和一个阴极和一个或多个夹在所述电极对之间的有机化合物层，其中至少一个所述的有机化合物层含有至少一种根据权利要求 1 的低聚芴化合物。

7. 一种有机发光装置，包括一个阳极和一个阴极和一个或多个夹在所述电极对之间的有机化合物层，其中发光层含有至少一种根据权利要求 1 的低聚芴化合物。

低聚芴化合物

技术领域

本发明涉及一种低聚芴化合物。本发明还涉及一种含有该化合物的有机发光装置，更具体地说，是通过将电场施加到由有机化合物组成的薄膜上发光的装置。

背景技术

有机发光装置是应用当荧光有机化合物的电子空穴对回到基态时发射的光的装置，所述的电子空穴对通过在阳极和阴极之间设置的含有荧光化合物的薄膜和从各个电极注入的电子和空穴生成。

根据柯达公司(Eastman Kodak Company)在1987的研究(非专利参考文献1)已经报到了在约10 V的外加电压发约1000 cd/m²的光。在研究中，所述装置具有一个单独的功能型双层结构装置，使用ITO作为阳极、镁-银合金作为阴极、铝喹啉醇配合物作为电子传递材料和一种发光物质以及一种作为空穴传送材料的三苯基胺衍生物。相关的专利文件包括专利参考文献1至3。

另外，通过使用各种不同的荧光有机化合物可产生从紫外到红外的各种发光。最近，已经对各种化合物进行了积极的研究。例如在专利参考文献4至11中公开了这些研究。

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(非专利参考文献2)。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。与使用共轭聚合物的有机发光装置相关的专利文献包括专利参考文献12至16。

如上所述，有机发光装置领域中已经有了显著的发展。这种改进的特征在于能够生产发光装置，该装置即使在低外加电压下也能显示

出高亮度，有多种发射波长和快速响应，同时具有薄而轻的结构，这促成了所述装置可应用于宽范围。

但是，仍然存在许多问题，涉及因长期使用随时间变化的耐久性和由于水份和含氧大气气体引起的老化。此外，当考虑到在彩色显示器等应用时，亮度更高或转换效率更高的发光以及具有高色纯度的蓝色、绿色和红色发光是本领域目前所必须的。例如，专利参考文献 17 公开了二胺化合物作为高发射效率材料，但是尚未得到显示高色纯度(色度坐标: $(x, y) = (0.14-0.15, 0.09-0.12)$)的蓝色发光。

(专利参考文献 1)

美国专利 No.4,539,507

(专利参考文献 2)

美国专利 No.4,720,432

(专利参考文献 3)

美国专利 No.4,885,211

(专利参考文献 4)

美国专利 No.5,151,629

(专利参考文献 5)

美国专利 No.5,409,783

(专利参考文献 6)

美国专利 No.5,382,477

(专利参考文献 7)

日本专利申请延迟公开 No.2-247278

(专利参考文献 8)

日本专利申请延迟公开 No.3-255190

(专利参考文献 9)

日本专利申请延迟公开 No.5-202356

(专利参考文献 10)

日本专利申请延迟公开 No.9-202878

(专利参考文献 11)

日本专利申请延迟公开 No.9-227576

(专利参考文献 12)

美国专利 No.5,247,190

(专利参考文献 13)

美国专利 No.5,514,878

(专利参考文献 14)

美国专利 No.5,672,678

(专利参考文献 15)

日本专利申请延迟公开 No.4-145192

(专利参考文献 16)

日本专利申请延迟公开 No.5-247460

(专利参考文献 17)

日本专利申请延迟公开 No.2001-52868

(非专利参考文献 1)

Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)

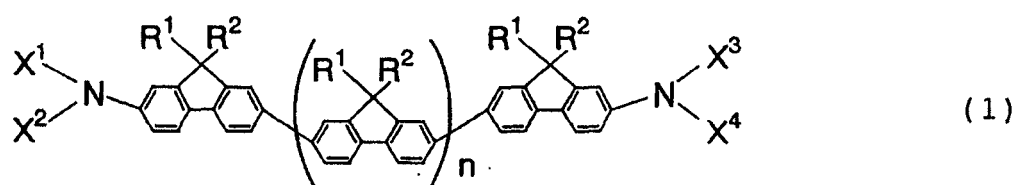
(非专利参考文献 2)

Nature, 347, 539 (1990)

本发明的公开

本发明已经解决了上述现有技术的问题。本发明的一个目的是提供一种能够生产有机发光装置的低聚芴化合物，所述装置显示出非常纯的发光色调并具有高发光效率、高亮度和长寿命。本发明的另一个目的是提供一种低聚芴化合物，由该化合物可制得一种有机发光装置，所述装置不但可以容易制造，而且可以较低的成本生产。

根据本发明，提供了一种下述通式(1)的低聚芴化合物



(其中 X^1 至 X^4 可以相同或不同，分别选自下述的基团：取代的或未

取代的烷基、芳烷基、芳基和杂环基、取代的或未取代的烯基、炔基、氨基、烷氧基和硫醚基和取代的甲硅烷基和羰基，所述的硫醚基具有一个连接基团，该连接基团包括一个取代的或未取代的亚芳基或二价杂环基，所述的羰基具有一个连接基团，该连接基团包括一个取代的或未取代的亚芳基或二价杂环基，并且 X^1 和 X^2 、 X^3 和 X^4 可以彼此连接形成环，

其中 R^1 和 R^2 分别选自氢和取代的或未取代的烷基、芳烷基和芳基， R^1 和 R^2 可以相同或不同，并且在不同的芳环上的各个 R^1 和 R^2 可以相同或不同，和其中 n 是 1 至 20 的整数)。

附图说明

图 1 是剖视图，表示本发明有机发光装置的一个实例。

图 2 是剖视图，表示本发明有机发光装置的另一个实例。

图 3 是剖视图，表示本发明有机发光装置的另一个实例。

图 4 是剖视图，表示本发明有机发光装置的另一实例。

图 5 是剖视图，表示本发明有机发光装置的另一个实例。

实施本发明的最佳方式

下面将更详细地说明本发明。

首先，将说明本发明的低聚芴化合物。

本发明的低聚芴化合物由上述通式(1)表示。

在本发明的低聚芴化合物中，上述通式(1)中的 n 优选是 1-4 的整数。即，所述化合物优选是三芴化合物、四芴化合物、五芴化合物和六芴化合物。

另外，在每个氮原子上的任何一个取代基优选是苯基，所述苯基至少在对位或邻位有取代基，其由下述通式(2)表示：



(R^5 至 R^9 可以相同或不同，分别选自下述的基团：氢原子、卤素原子、氰基、硝基、取代的或未取代的烷基、芳烷基、芳基、杂环基、

烯基、炔基、氨基、烷氧基和硫醚基以及和取代的甲硅烷基和羰基)。

另外，在各个氮原子上的任何一个取代基优选为芳族多环稠合环基或杂环基。

此外，优选在各个氮原子上的取代基之一是苯基，所述的苯基在对位或邻位至少有一个取代基且由上述通式(2)表示，且另一个取代基是芳族多环稠合环基或杂环基。

上述通式(1)和(2)中取代基的具体实例如下所述。

取代的或未取代的烷基可以是直链或环状的。其实例包括甲基、乙基、正丙基、正丁基、正己基、正癸基、异丙基、异丁基、叔丁基、叔辛基、三氟甲基、环己基、环己基甲基等，尽管它们当然并不局限于上述这些。

取代的或未取代的芳烷基的实例包括苄基、苯乙基等，尽管它们当然并不局限于上述这些。

取代的或未取代的芳基的实例包括苯基、4-甲基苯基、4-甲氧基苯基、4-乙基苯基、4-氟苯基、3,5-二甲基苯基、二甲苯基氨基苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、并四苯基、并五苯基、芴基、苯并[9.10]菲基、茚基等，尽管它们当然并不局限于上述这些。

取代的或未取代的杂环基的实例包括吡咯基、吡啶基、联吡啶基、甲基吡啶基、三联吡咯基、噻吩基、三联噻吩基、丙基噻吩基、 α,α' -联呋喃甲酰基(furilgroup)、喹啉基、咔唑基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基等，尽管它们当然并不局限于上述这些。

取代的或未取代的亚芳基的实例包括亚苯基、亚联苯基、2,3,5,6-四氟亚苯基、2,5-二甲基亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚菲基、亚并四苯基、亚并五苯基、亚茚基等，尽管它们当然并不局限于上述这些。

取代的或未取代的二价杂环基的实例包括亚呋喃基、亚吡咯基、亚吡啶基、亚三联吡啶基、亚噻吩基、亚三联噻吩基、亚噁唑基、亚噻唑基、亚咔唑基等，尽管它们当然并不局限于上述这些。

取代的或未取代的烯基的实例包括乙烯基、烯丙基(2-丙烯基)、1-丙烯基、异丙烯基、2-丁烯基等, 尽管它们当然并不局限于上述这些。

取代的或未取代的炔基的实例包括乙炔基、苯乙炔基、1-丙炔基等, 尽管它们当然并不局限于上述这些。

取代的或未取代的氨基的实例包括氨基、甲氨基、乙氨基、二甲氨基、二乙氨基、甲基乙基氨基、苄基氨基、甲基苄基氨基、二苄基氨基、苯氨基、二苯氨基、苯基甲苯基氨基、二甲苯基氨基、二苯氧甲基氨基(dianisolyaminogroup)等, 尽管它们当然并不局限于上述这些。

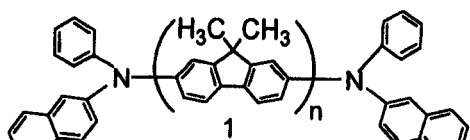
取代的或未取代的烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、2-乙基辛氧基、苯氧基、4-丁基苯氧基、苄氧基等, 尽管它们当然并不局限于上述这些。

取代的或未取代的硫醚基的实例包括甲硫醚基、乙硫醚基、苯硫醚基、4-甲基苯基硫醚基等, 尽管它们当然并不局限于上述这些。

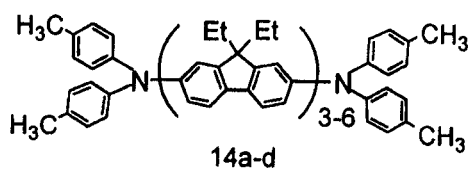
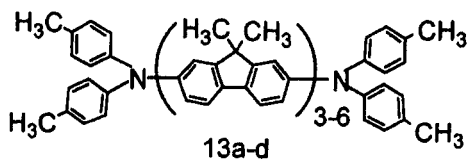
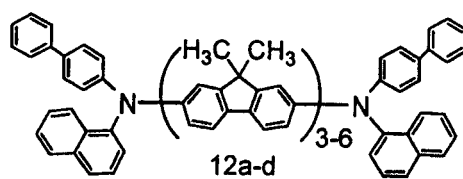
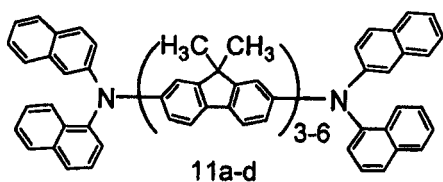
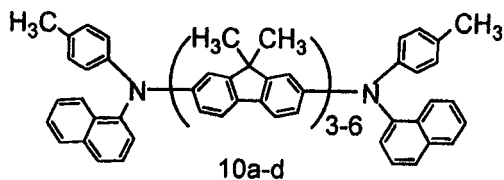
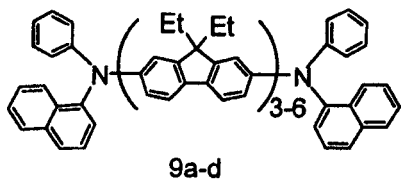
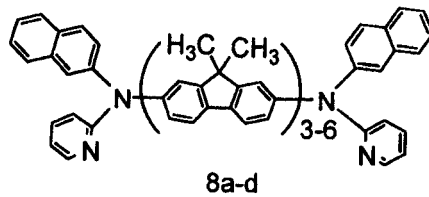
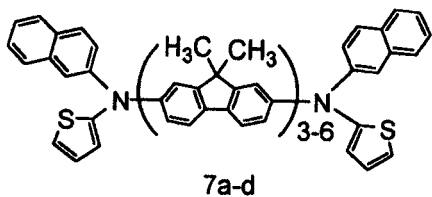
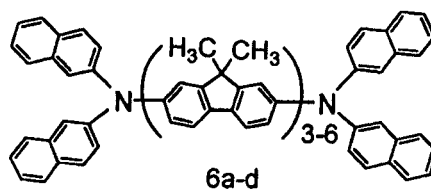
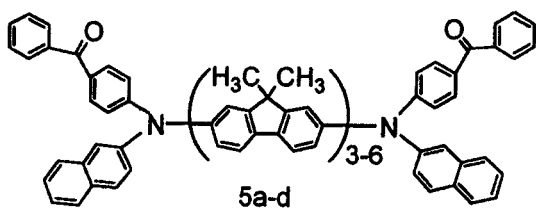
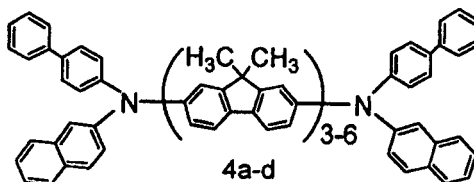
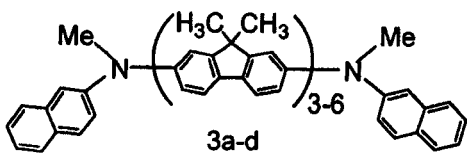
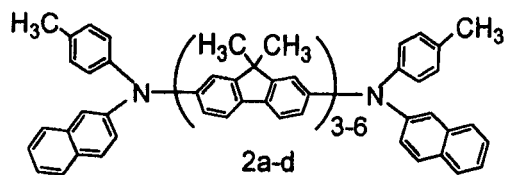
取代的羰基的实例包括乙酰基、丙酰基、异丁酰基、异丁烯酰基、苯甲酰基、萘酰基、葱酰基、甲苯酰基等, 尽管它们当然并不局限于上述这些。

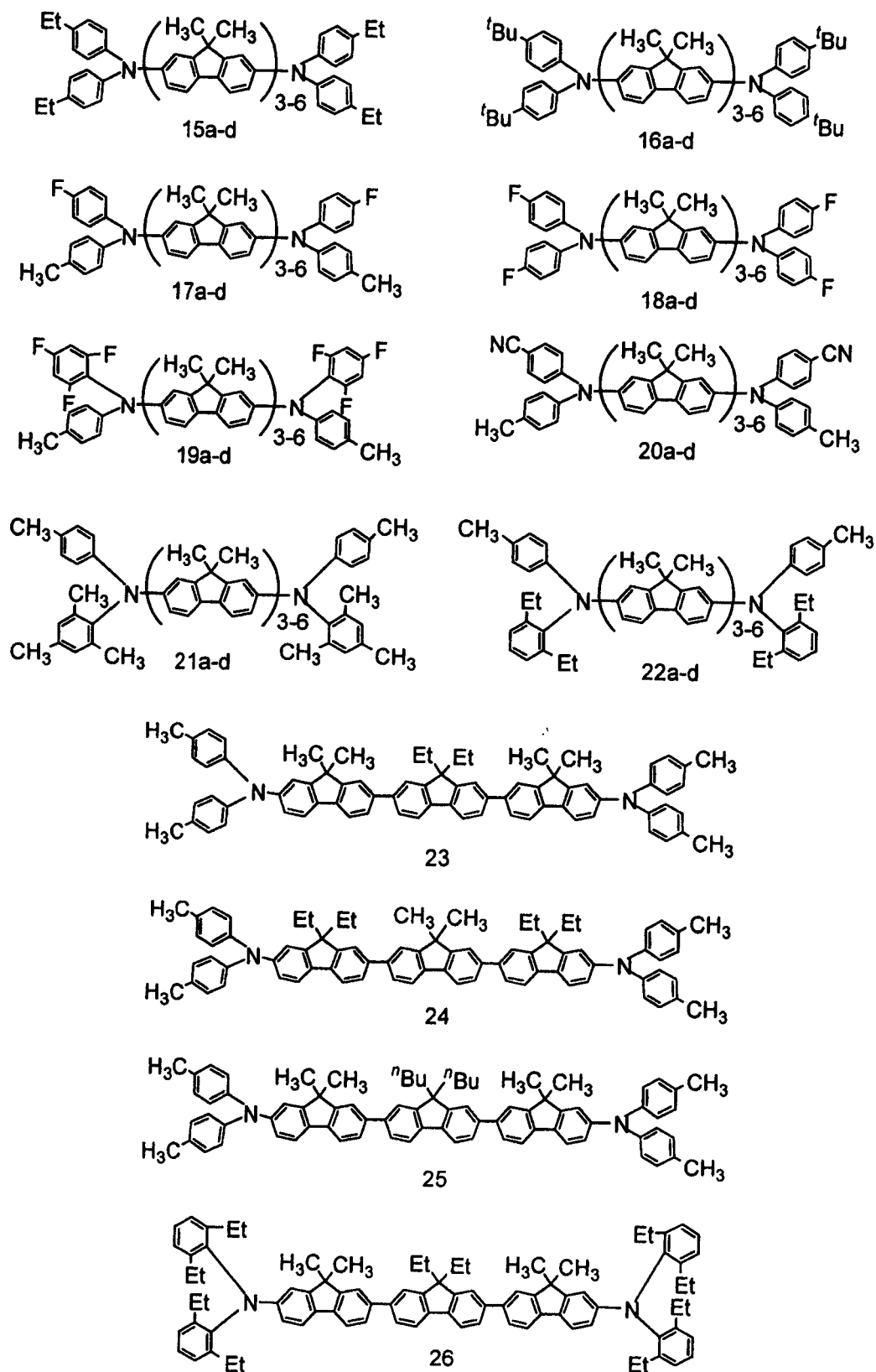
上述取代的基团可具有的取代基的实例可包括: 烷基和芳烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、叔丁基、辛基、苄基和苯乙基; 烷氧基, 如甲氧基、乙氧基、丙氧基、2-乙基辛氧基、苯氧基、4-丁基苯氧基和苄氧基; 芳基, 如苯基、4-甲基苯基、4-乙基苯基、3-氯苯基、3,5-二甲基苯基、三苯基氨基、联苯基、三联苯基、萘基、葱基、菲基和芘基; 杂环基, 如吡啶基、联吡啶基、甲基吡啶基、噻吩基、三联噻吩基、丙基噻吩基、 α,α' -联咪喃甲酰基、喹啉基、咪唑基和 N-乙基咪唑基; 卤素基团; 氰基; 和硝基, 尽管它们当然并不局限于上述这些。

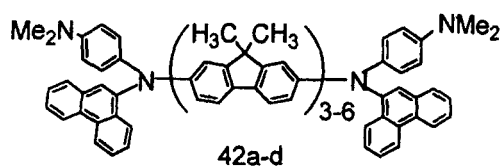
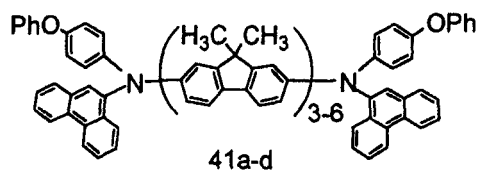
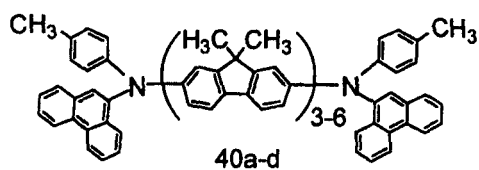
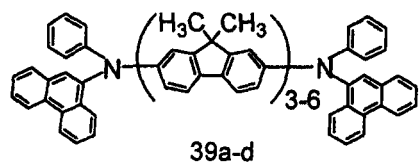
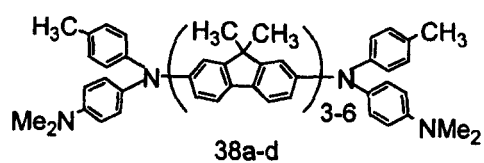
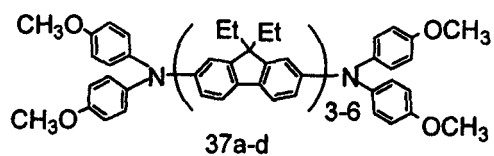
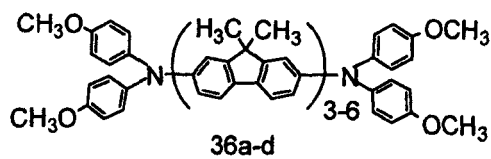
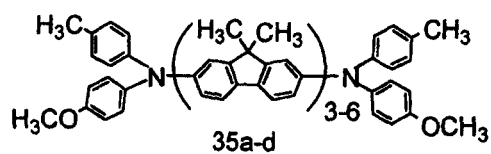
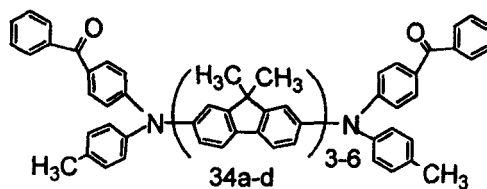
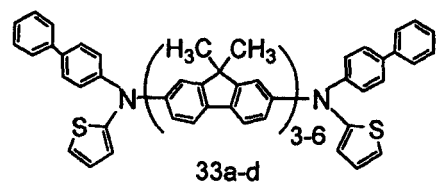
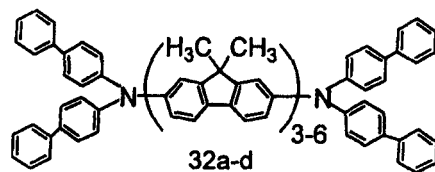
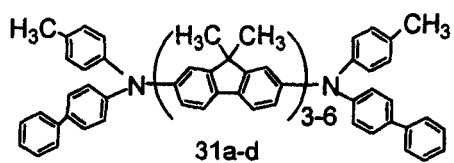
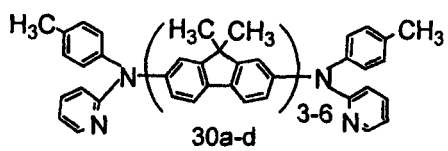
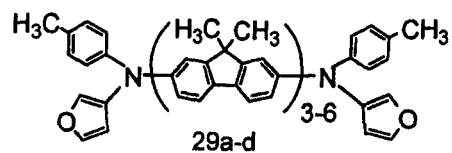
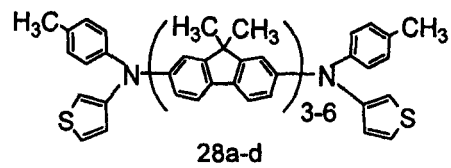
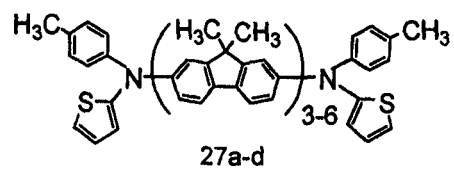
其次, 通式(1)所示的芴化合物的典型例子如下所示。但是, 本发明的化合物不局限于这些化合物。

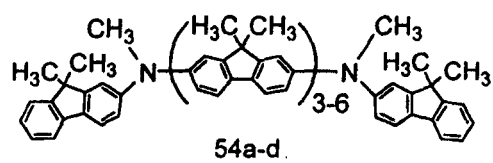
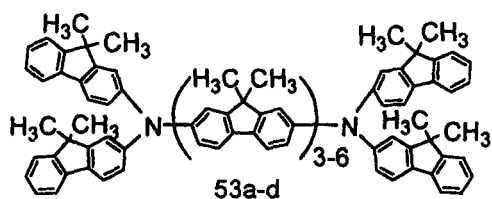
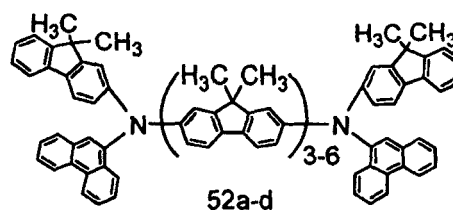
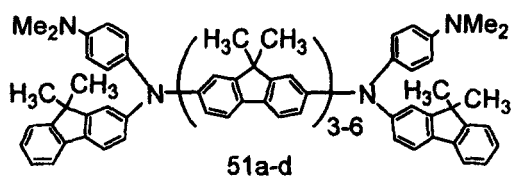
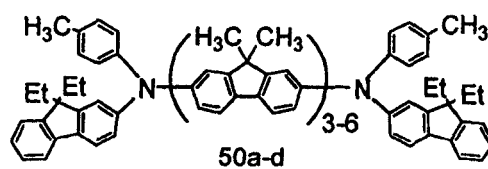
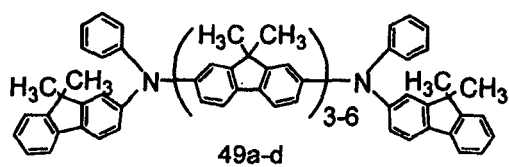
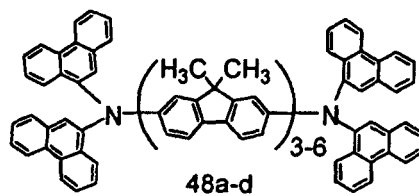
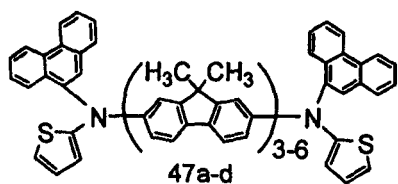
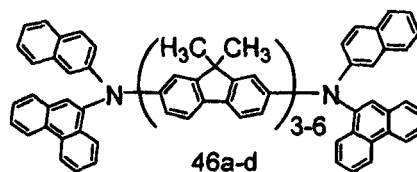
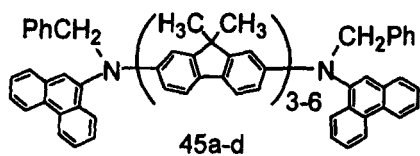
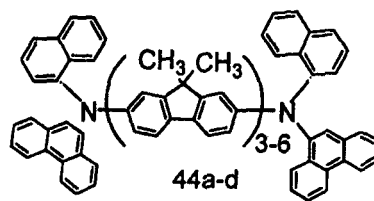
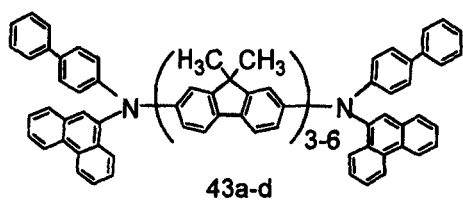


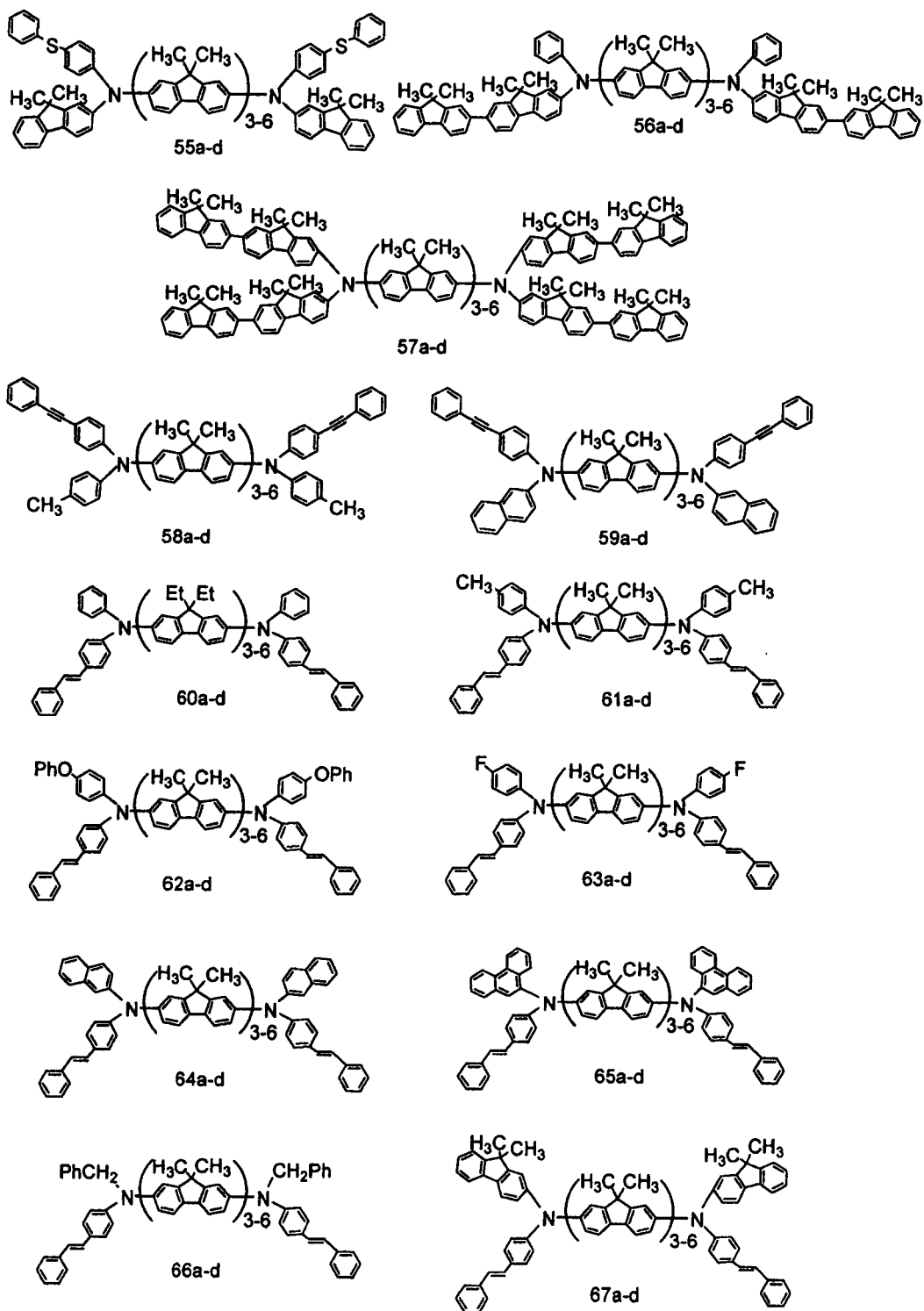
a: n=3, b: n=4, c: n=5, d: n=6

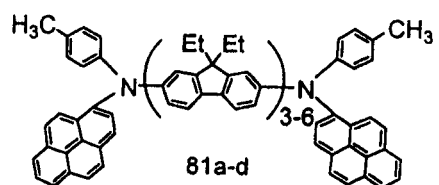
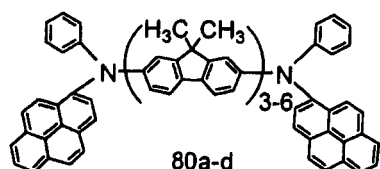
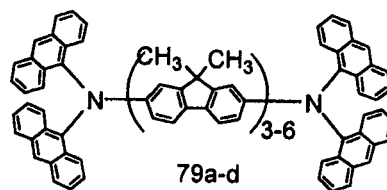
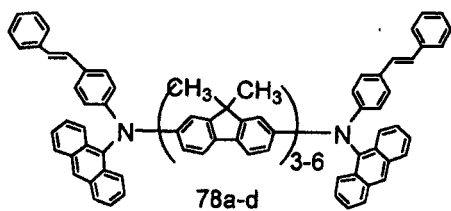
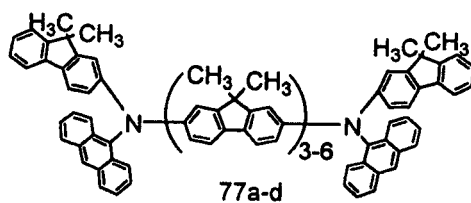
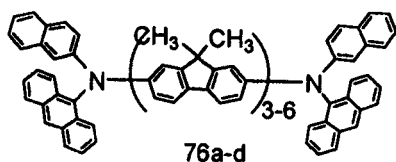
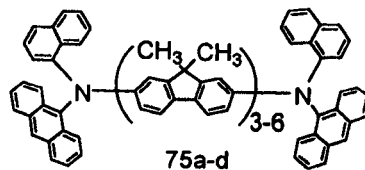
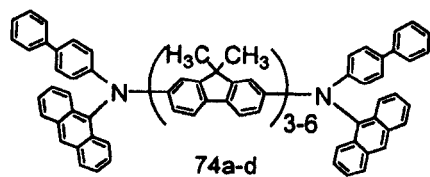
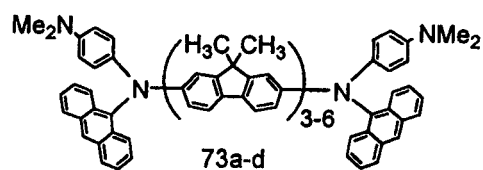
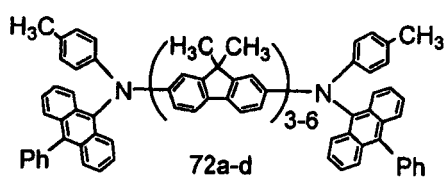
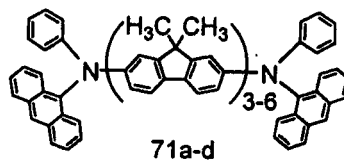
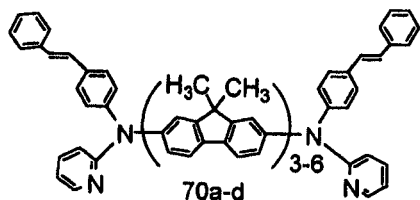
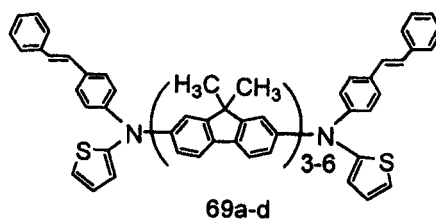
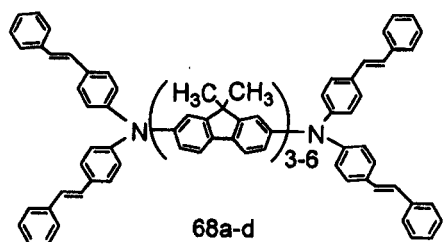


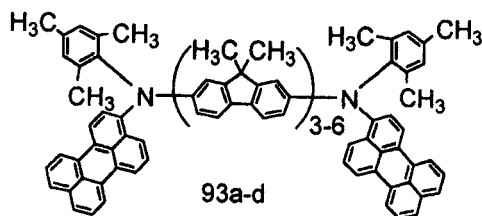
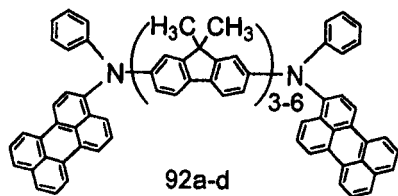
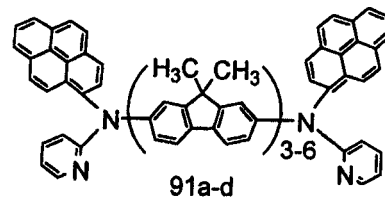
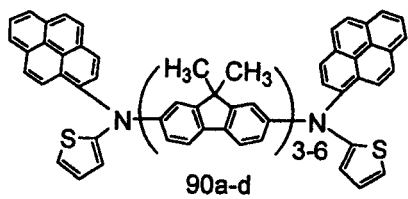
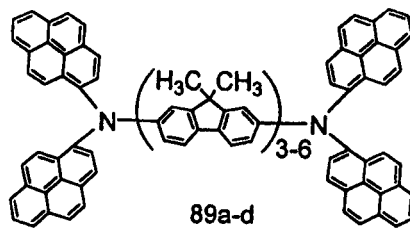
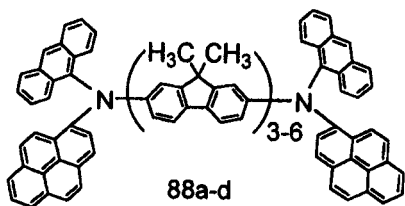
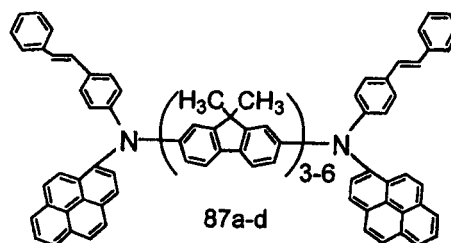
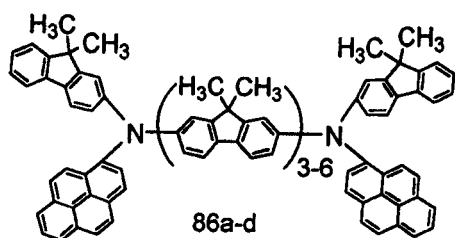
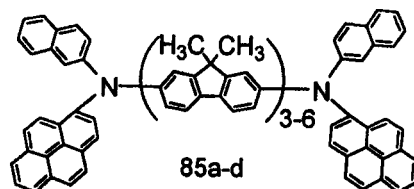
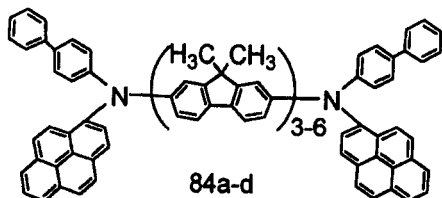
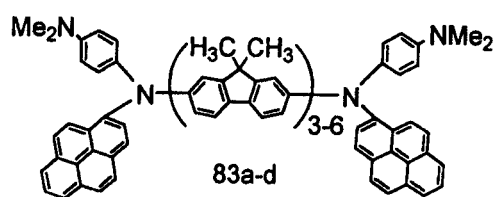
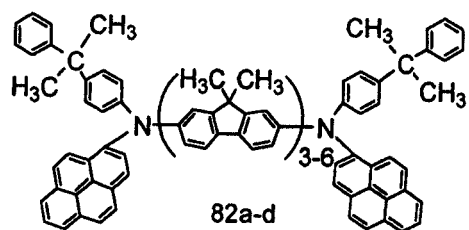


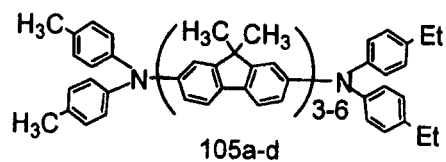
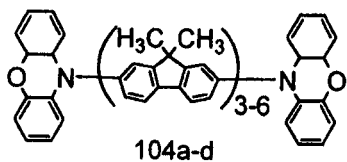
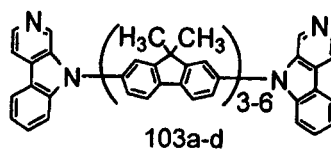
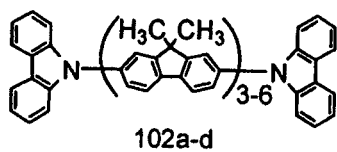
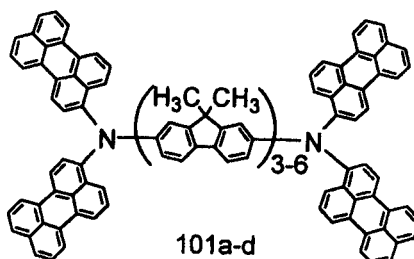
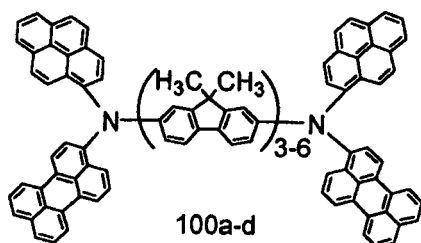
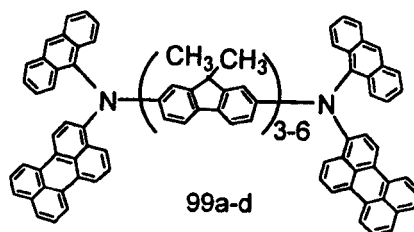
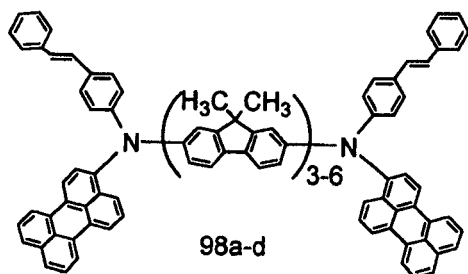
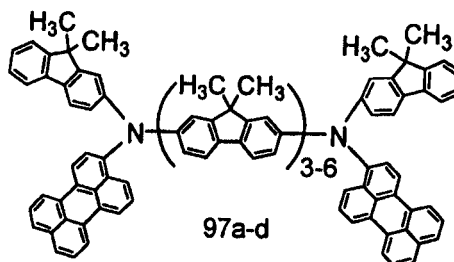
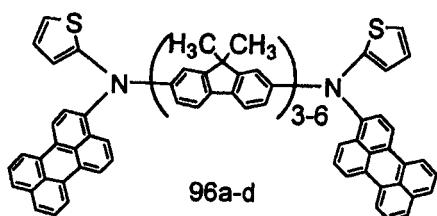
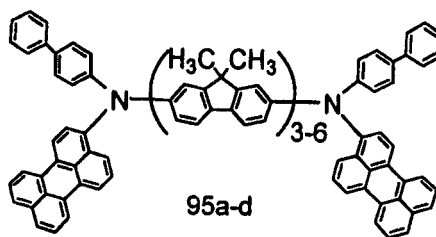
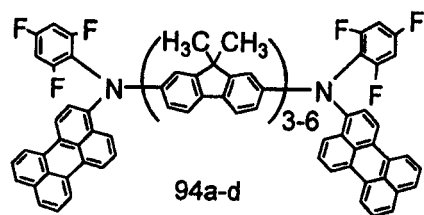


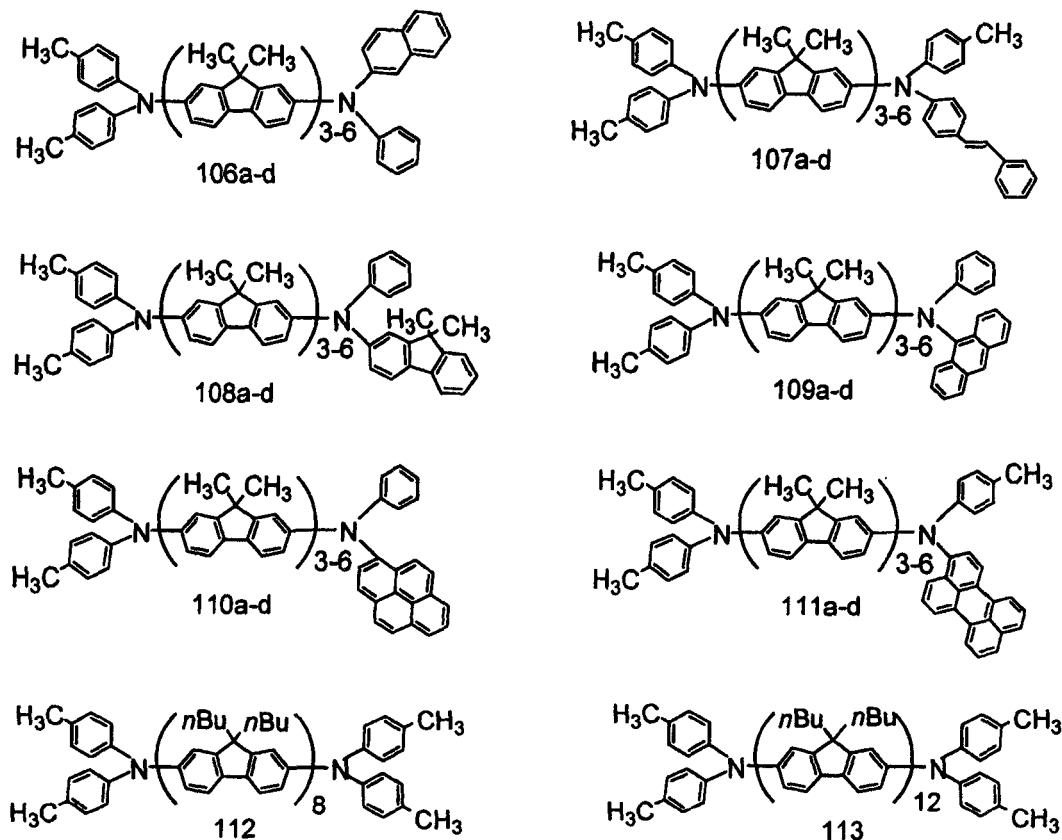












通式(1)所示的本发明化合物适合在有机发光装置中含有机化合物的层中使用，特别是在作为发光层、电子传导层和空穴传导层中。另外，由真空蒸发法、溶液涂渍法等形成的层很少受到结晶的困扰并且具有杰出的随时间的稳定性。

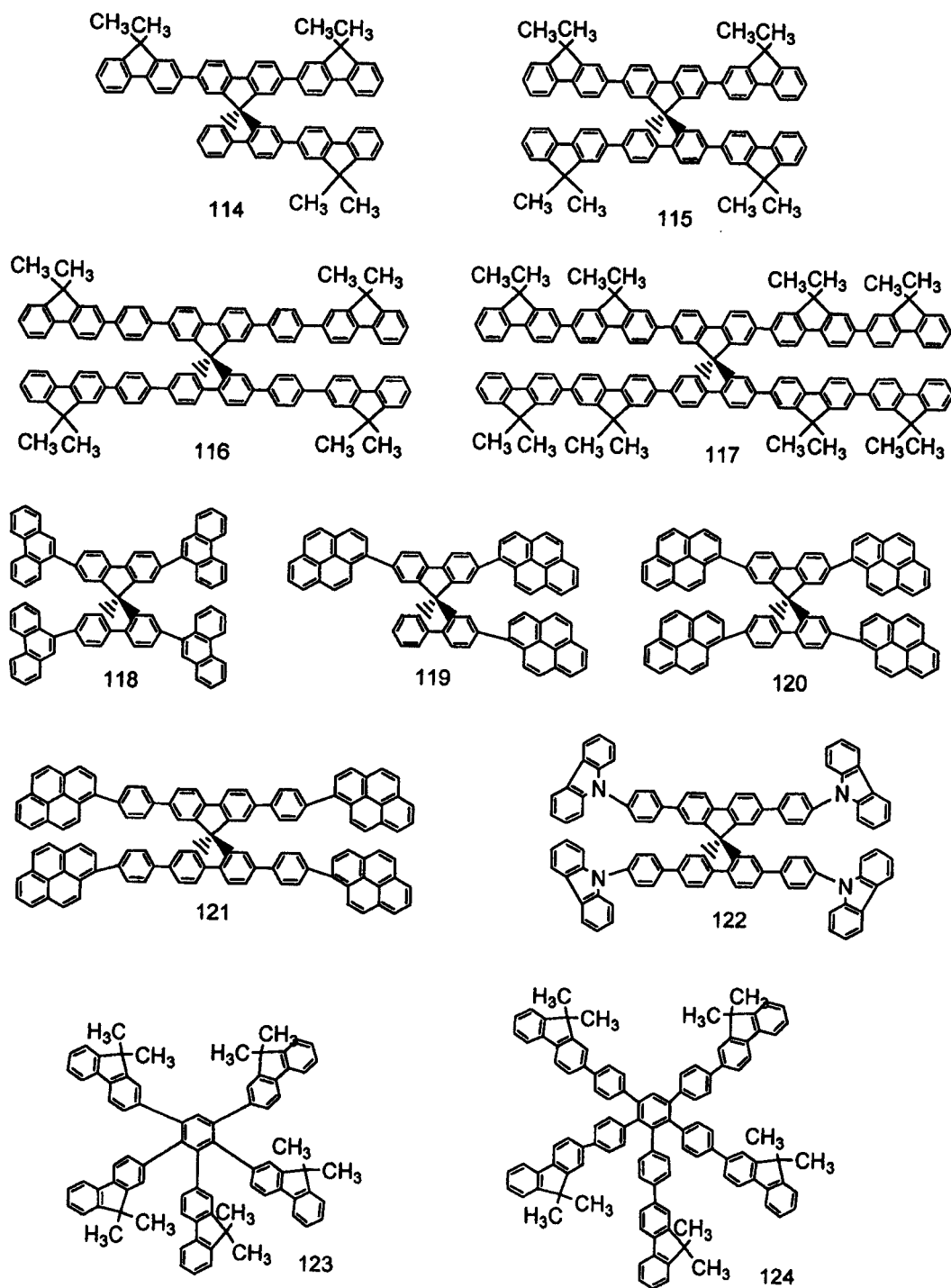
通过在所述分子的主链引入具有刚性的骨架结构的芴分子，通式(1)所示的化合物能够发射光，其显示出的发射光谱具有较窄的半峰宽度，即，更为优良的色纯度。另外，所述结构的引入抑制了斯托克斯(Stokes)频移，因此吸收波长可移到较长的波长，同时通过调节芴链的长度抑制了发射波长的迁移。因此，当所述化合物用作掺杂材料时，能够使用发光波谱在相对长波长侧的基质材料。此外，发射颜色可通过调节在氮原子上的取代基， X^1 至 X^4 ，加以调节。

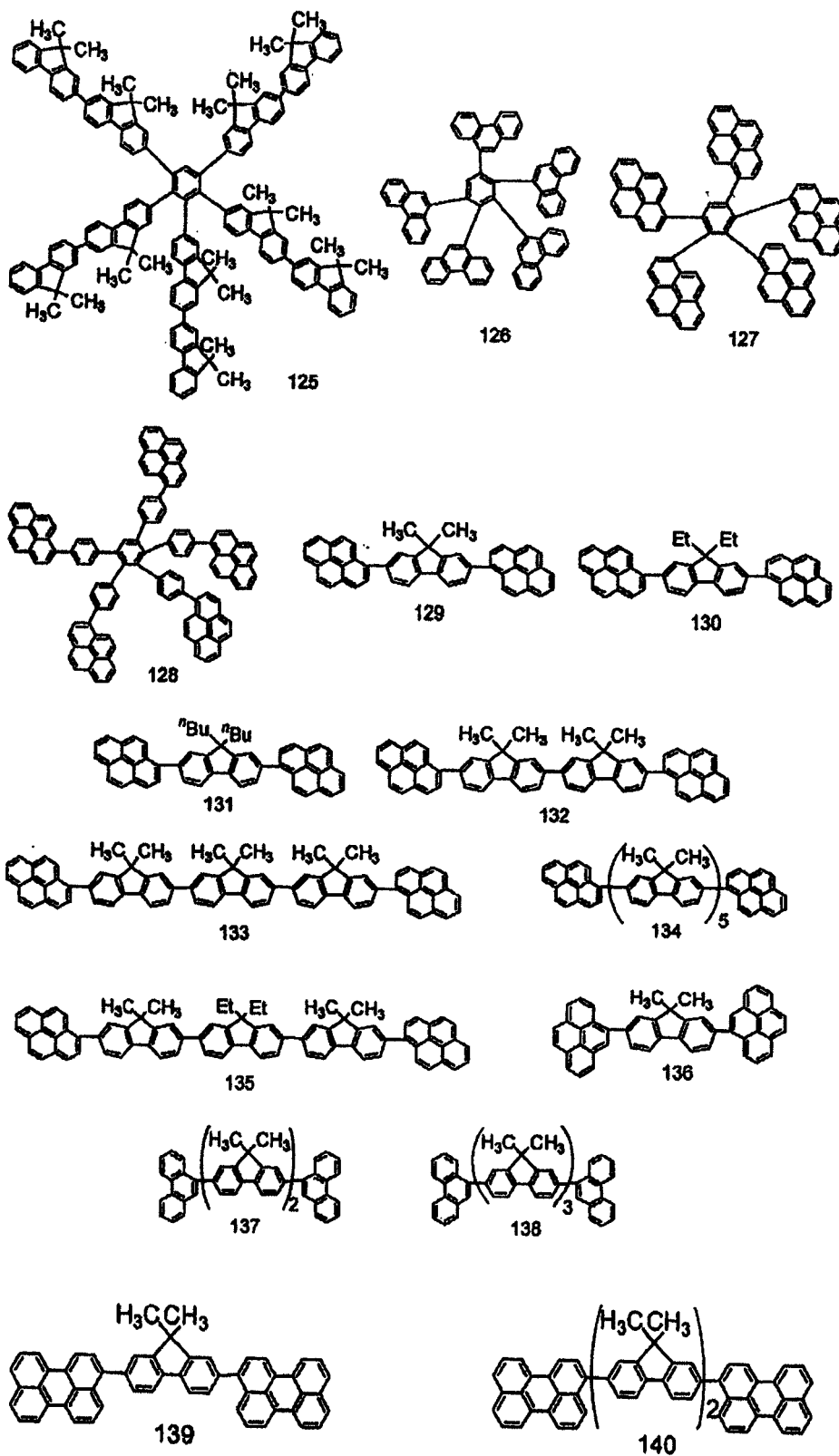
通过 AN1/CNDOS 算法估算的振子强度指出，通过如本发明所述，将芴链从 2 增加到 3 或更大的长度，可增加振子强度(计算由-N(Tol)₂基团和 9,9'-二甲基芴链组成的芴化合物：对于 $n=2$ ，振子强度 2.126527；对于 $n=3$ ，振子强度 2.974588；对于 $n=5$ ，振子强度

4.118244)。计算通过 Gaussian 98 软件进行。分子的基态用半经验 AM1 方法确定，激发态能级通过使用 CNDO 法计算组态相互作用计算同时保持分子结构。因为振子强度的增加导致吸收强度(Abs)增加，在化合物和发射光谱在较长波长的基质材料之间发生平稳的能量转移。

通式(1)所示的化合物可在发光层用作掺杂材料和基质材料，因此可提供一种装置，其显示出高色纯度、高发射效率并且寿命长。尤其，当所述化合物用作掺杂材料并与合适的基质材料结合，所述的基质材料容易导致在基质材料和掺杂剂化合物之间发生能量转移，也可得到一种装置，其具有高色纯度和更高的发射效率。

当通式(1)所示的化合物作为在发光层的中掺杂材料时，掺杂材料对基质材料的浓度比优选 0.01%至 50%，更优选 1%至 10%。另外，优选基质材料的实例包括以下化合物，尽管它们当然并不局限于上述这些。





接下来，详细说明本发明的有机发光装置。

本发明的有机发光装置包括一对电极，包括一个阳极和一个阴极，以及一个或多个夹在电极对之间且含有有机化合物的层，其中至少一个含有有机化合物的层，优选发光层，含有至少一种通式(1)所示的茈化合物。

本发明的有机发光装置的优选实例如附图 1-5 所示。

图 1 是剖面图，表示本发明有机发光装置的一个实例。图 1 显示了一种结构，包括一个基底 1，在其上依次提供了一个阳极 2、一个发光层 3 和一个阴极 4。这类发光装置适用的情况是，分别具有这些特征的所述发光装置混合在一起应用。

图 2 是剖视图，表示本发明有机发光装置的另一个实例。图 2 显示一种结构，包括一个基底 1，在其上依次提供了一个阳极 2、一个空穴传导层 5，一个电子传导层 6 和一个阴极 4。这类发光装置当具有空穴-传导能力或电子传导能力或这两种能力的材料用于各层时有用，发光材料与没有发光特性的空穴传导材料或电子传导材料结合。在这种情况下，一个发光层 3 由所述空穴传导层 5 或所述电子传导层 6 形成。

图 3 是剖视图，表示本发明有机发光装置的另一个实例。图 3 显示一种结构，包括一个基底 1，在其上依次提供了一个阳极 2、一个空穴传导层 5、一个发光层 3、一个电子传导层 6 和一个阴极 4。在这种情况下，载流子传递功能和发光功能分离。这类发光装置适当地与分别具有空穴传导能力、电子传导能力和发光能力的化合物结合。因此，除了大大提高了材料选择的自由性以外，还可实现发光色调的多样性，因为可使用具有不同发射波长的各种化合物。另外，可以改进发射效率，因为各个载流子或电子空穴对被有效地包封在置于所述结构中心的发光层 3 中。

图 4 是剖视图，表示本发明有机发光装置的另一个实例。和图 3 形成对比，图 4 显示一种结构，其中一个空穴注入层 7 插在阳极 2 和空穴传导层 5 之间。该结构有效地改进了在阳极 2 和空穴传导层 5 之

间的粘附性或空穴注入特性，因此有效减少了需要的电压。

图5是剖视图，表示本发明有机发光装置的另一个实例。和图3形成对比，图5显示一种结构，包括阻止空穴或电子空穴对向阴极4移动的一个层(空穴阻挡层8)，该层插在发光层3和电子传导层6之间。该结构通过使用具有非常高的电离电位的化合物作为空穴阻挡层8，有效地提高了发射效率。

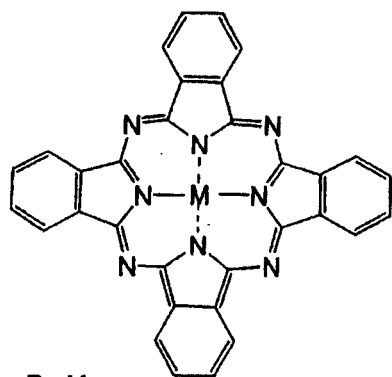
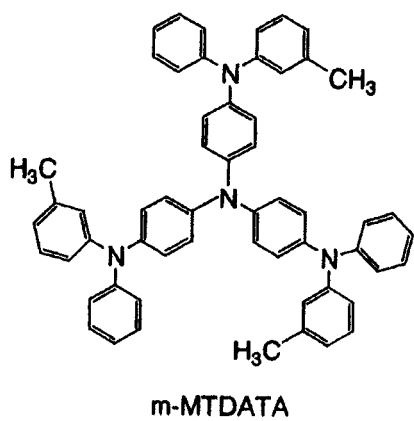
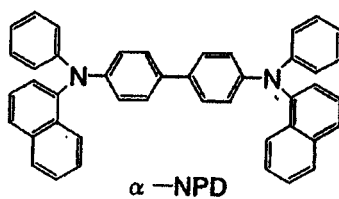
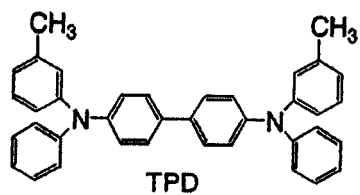
但是，附图1-5仅显示了非常基本的装置结构，使用本发明化合物的有机发光装置的结构不限于此。例如，可制备各种层结构，诸如在电极和有机层之间的分界面中提供一个绝缘层；提供一个粘附层或一个干扰层；制备由具有不同电离电位的两个层构成的空穴传导层；等等。

通式(1)所示的化合物可用于任何附图1-5所述的形式。

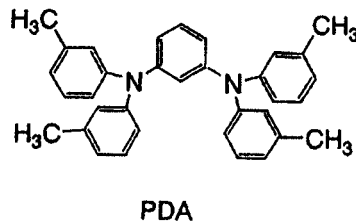
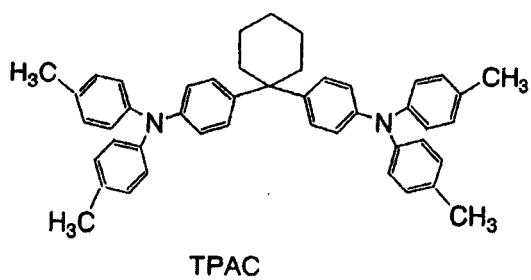
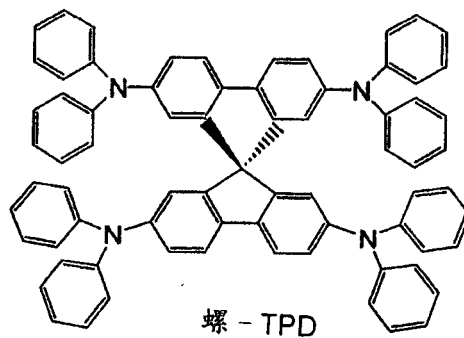
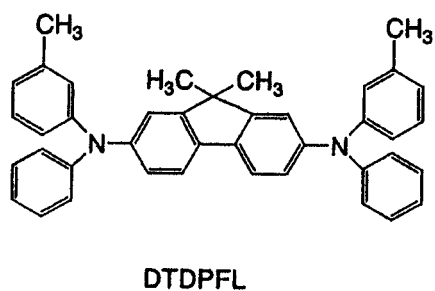
本发明特别涉及一种情况，其中通式(1)所示的化合物用作发光层的一个成分，此外，如果需要，使用诸如上述举例说明的化合物114-140的基质材料。但是，如果需要，可一起使用那些已知的空穴传导化合物、发光化合物或电子传导化合物。

这些化合物的实例如下所述。

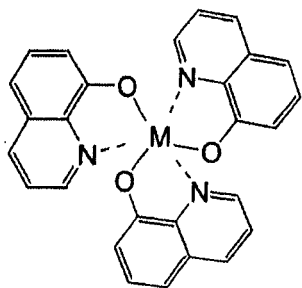
空穴传导化合物



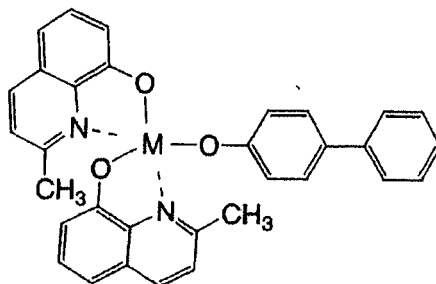
M : Cu, Mg, AlCl, TiO, SiCl₂, Zn, Sn, MnCl, GaCl, 等



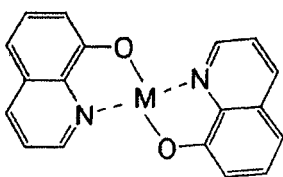
电子传导化合物



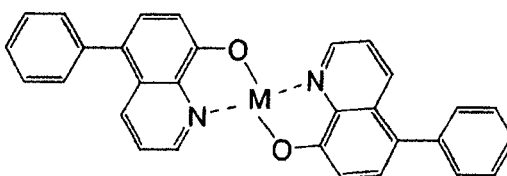
M : Al , Ga



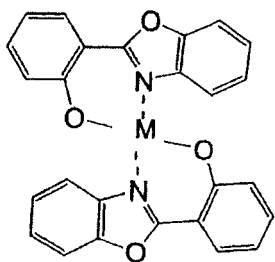
M : Al , Ga



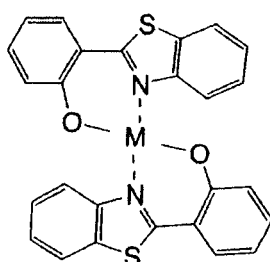
M : Zn , Mg , Be



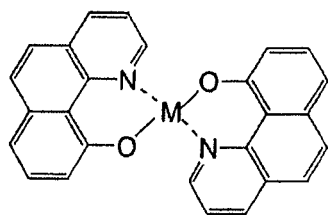
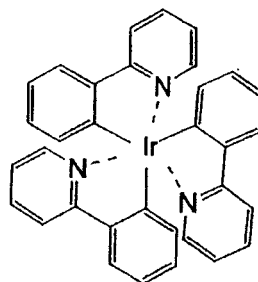
M : Zn , Mg , Be



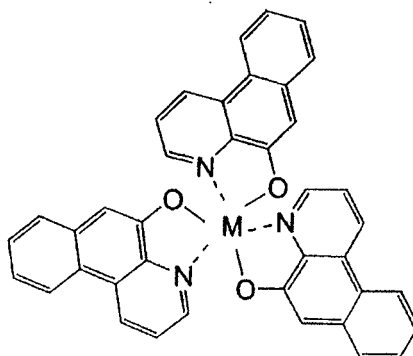
M : Zn , Mg , Be



M : Zn , Mg , Be

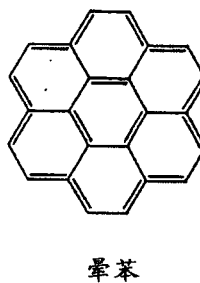
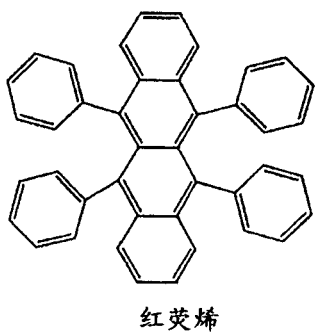
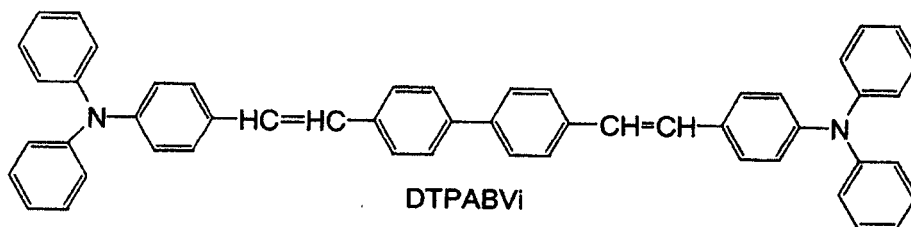
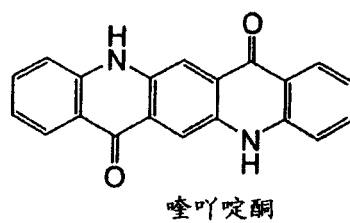
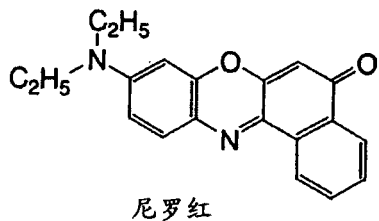
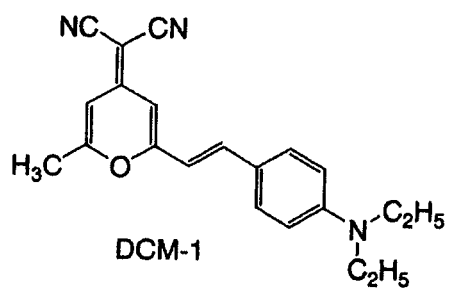
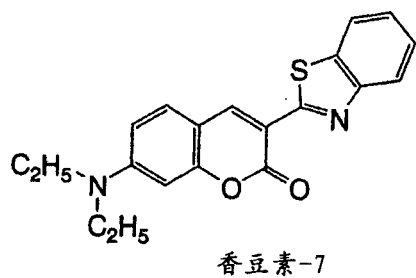


M : Zn , Mg , Be

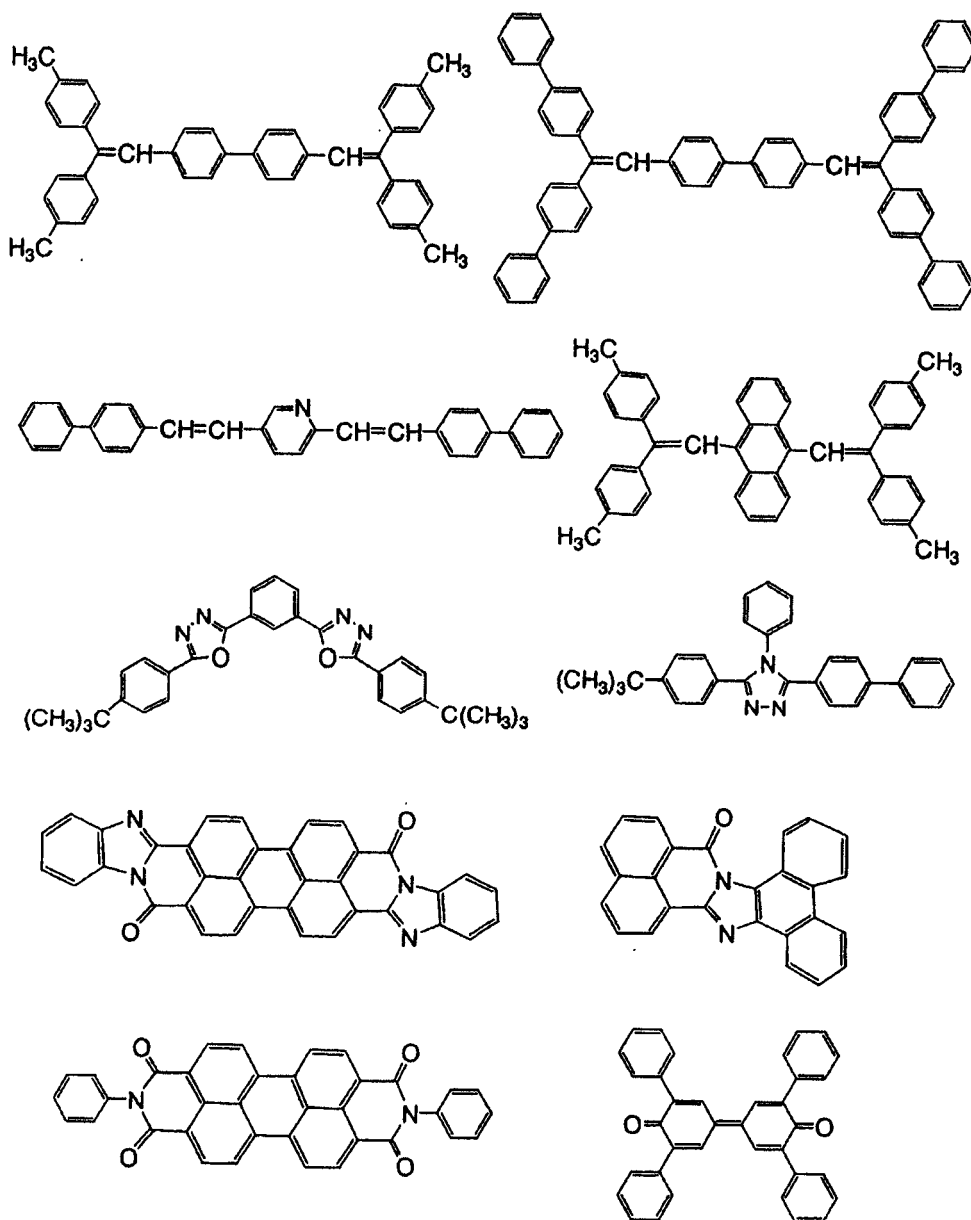


M : Al , Ga

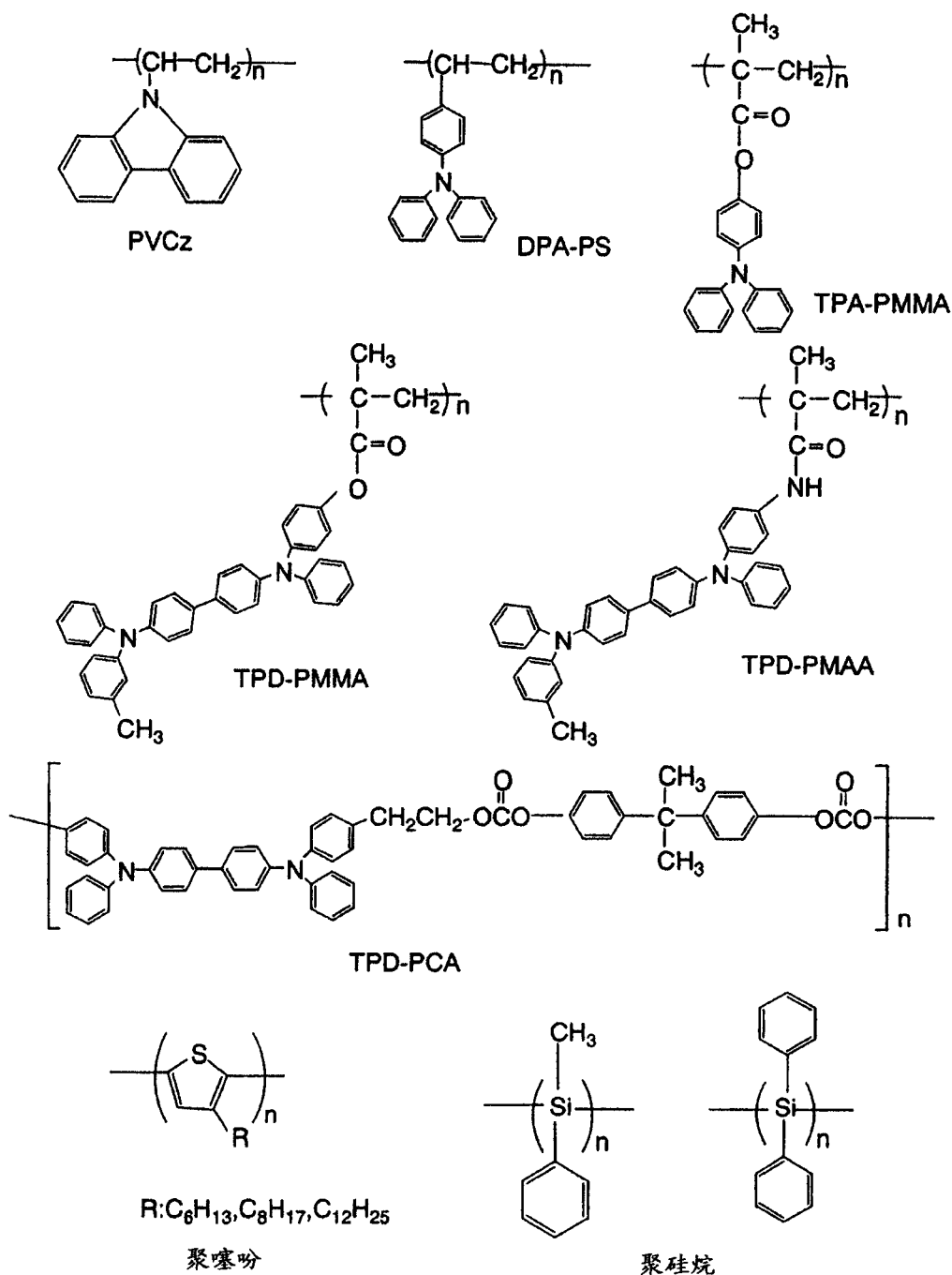
发光材料



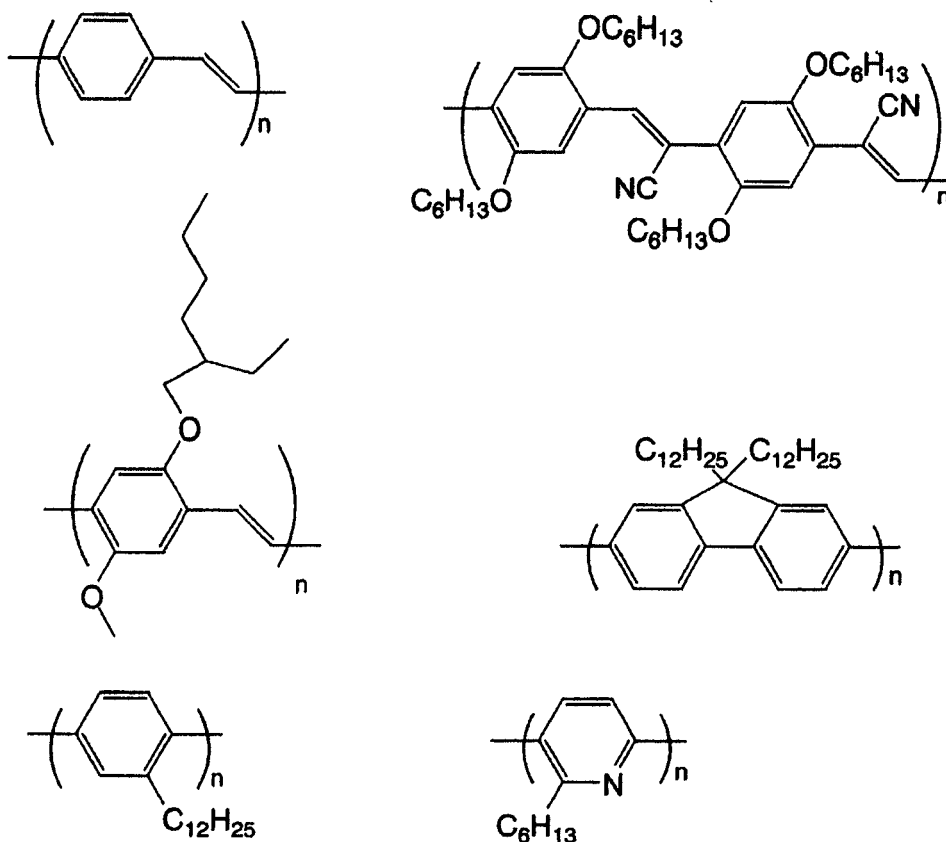
发光层基质材料和电子传导材料



空穴传导聚合材料



发光聚合材料和电荷传导聚合材料



在本发明的有机发光装置中，含有通式(1)所示化合物的层和含有另一种有机化合物的层可形成一个薄膜，这通常可以通过真空蒸发法形成，或在所述化合物溶解在适合的溶剂中后用涂敷法形成。尤其当通过涂敷法形成膜时，化合物可与合适的粘结树脂结合形成膜。

上述粘结树脂可选自多种粘结树脂，如聚乙烯吡啶树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚芳酯树脂、聚苯乙烯树脂、丙烯酸树脂、甲基丙烯酸树脂、丁缩醛树脂、聚(聚乙烯醇缩醛)树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、酚醛树脂、环氧树脂、有机硅树脂、聚砜树脂、尿素树脂等，虽然它们不局限于上述。另外，这些树脂可单独使用，或一或多种树脂可彼此混合作为共聚物使用。

阳极材料优选选自具有最大功函可能性的材料。例如，可使用金属单质，诸如金、铂、镍、钨、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。此外，还可使用导电聚合物，诸如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩和聚苯硫。

这些电极材料可以单独使用或彼此结合使用。

另一方面，阴极材料优选选自具有小功函的材料。例如，可使用金属单质，如锂、钠、钾、铯、钙、镁、铝、铟、银、铅、锡和铬或这些金属的合金。还可使用金属氧化物，如铟-锡氧化物(ITO)。另外，阴极可以是单层或多层结构。

用于本发明的基底没有特别限制。例如，使用不透明基底，如金属基底和陶瓷基底；或透明的基底，如玻璃纤维、石英和塑料薄膜。另外，通过将滤色片、荧光色变换滤波片、绝缘体反射片等用于所述基底可控制发射光。

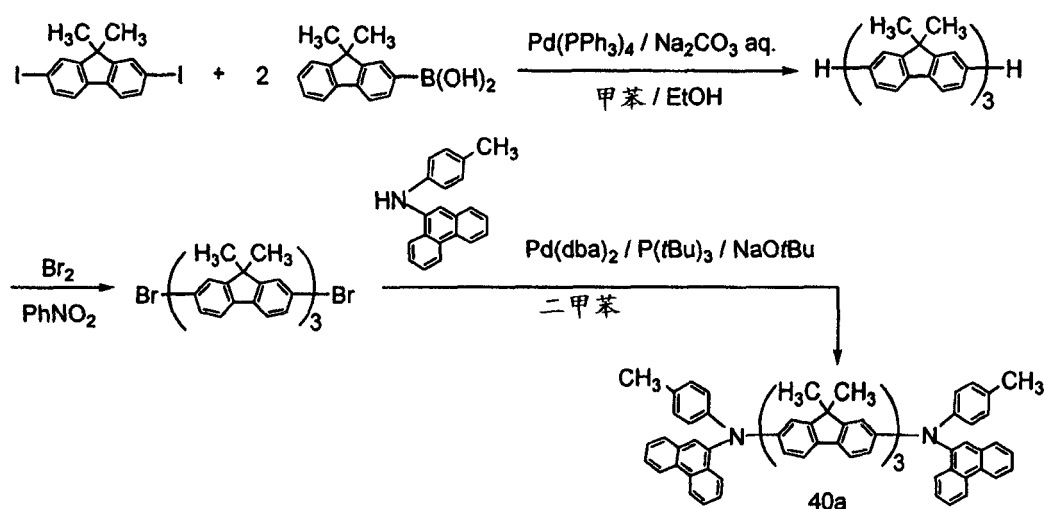
此外，在制备的装置中可提供一个防护层或一个密封层用以防止所述装置与氧气或水分接触。在防护层中使用的材料的实例包括：无机材料片，如石英薄膜、金属氧化物和金属氮化物；聚合物膜，如氟树脂、聚(对二甲苯)、聚乙烯、硅氧烷树脂和聚苯乙烯树脂；和其它的光固化树脂，等。此外，可用合适的密封树脂包裹所制备的装置，通过用玻璃、不透光薄膜、金属等覆盖所述装置。

实施例

本发明应参考下述实施例具体说明，但本发明不限于这些实施例。

(实施例 1)

(用于制备化合物实例 No.40a 的方法)



在氮气流下，将 5g (11.2 毫摩尔)的 2,7-二碘-9,9-二甲基芴、9g

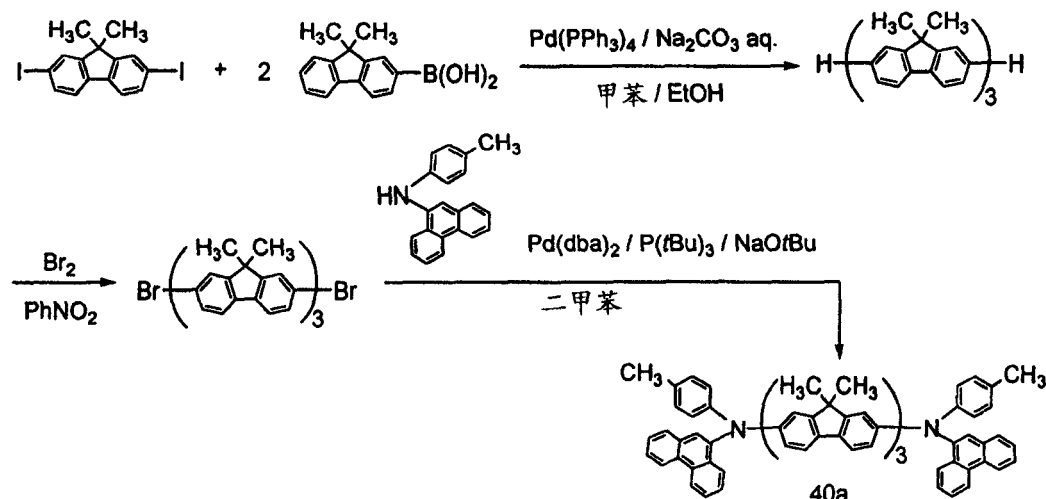
(24.7 毫摩尔)的 9,9-二甲基芴-2-硼酸溶于 200ml 脱气甲苯和 100ml 乙醇的混合溶剂中并进行搅拌。向该溶液中滴加 245ml 碳酸钠水溶液, 该水溶液通过在 250ml 水中溶解 51g 无水碳酸钠制备。搅拌 30 分钟之后, 加入 1.42g (1.23 毫摩尔)的四(三苯基磷)钯。然后在加热到 80°C 的油浴上将混合物加热并搅拌约 3 小时。将反应溶液冷却到室温后, 向其中加入 100ml 水和 100ml 乙酸乙酯, 然后分离水相和有机相。然后用甲苯和乙酸乙酯萃取水相。将萃取液加入到之前得到的有机相中, 用硫酸钠干燥。蒸馏除去溶剂后, 用硅胶柱色谱提纯残留物(甲苯:己烷 = 1:2), 从而得到 4.9g 的三(9,9-二甲基芴)。

在氮气气氛下, 将 4.5g (7.79 毫摩尔)的三(9,9-二甲基芴)加热并溶于 150ml 的硝基苯。然后, 用油浴加热到 60°C, 缓慢向其中滴加 2.5g (15.6 毫摩尔)溴, 进一步搅拌约 2 小时。反应溶液用冰浴冷却, 然后搅拌片刻, 冷却到室温, 过滤沉淀。沉淀用甲苯重结晶, 过滤并干燥后, 得到 3.4g 三(9,9-二甲基芴)的二溴化物。

在氮气气氛下, 将 156mg (0.272 毫摩尔)钯二(苯亚甲基丙酮)和 330mg (1.63 毫摩尔)的三叔丁基膦溶于 20ml 的二甲苯, 并在室温搅拌 15 分钟。用油浴加热到 50°C, 向该溶液中滴加溶解在 50ml 二甲苯中的 1g (1.36 毫摩尔)三(9,9-二甲基芴)二溴化物并搅拌 30 分钟。然后, 将 1.15g (4.08 毫摩尔)的 N-(4-甲基苯基)-N-(9-菲基)胺溶于 20ml 的二甲苯, 然后滴加到所述溶液中。随后, 将 588mg (6.12 毫摩尔)叔丁醇钠加入其中。然后, 在加热到 130°C 的油浴上将混合物加热并搅拌约 5 小时。将反应溶液冷却到室温后, 加入 50ml 水, 之后分离水相和有机相。然后用甲苯和乙酸乙酯萃取水相。将萃取液加入到之前得到的有机相中, 用硫酸镁干燥。在蒸馏除去溶剂后, 用硅胶柱色谱提纯残留物(甲苯:己烷 = 1:2), 从而得到 1.2g 化合物实例 No.40a。

(实施例 2)

(用于制备化合物实例 No.71b 的方法)



在氮气气流下，将 5g (7.84 毫摩尔)的二(2-碘-9,9-二甲基芴)、6.26g (17.2 毫摩尔)的 9,9-二甲基芴-2-硼酸溶于 200ml 脱气甲苯和 100ml 乙醇的混合溶剂并搅拌。向该溶液滴加 170ml 的碳酸钠水溶液，其通过将 36g 无水碳酸钠溶于 180ml 水制备。将其搅拌 30 分钟后，加入 994mg (0.86 毫摩尔)的四(三苯基膦)钯。然后在加热到 80°C 的油浴上将混合物加热并搅拌约 3 小时。将反应溶液冷却到室温后，向其中加入 100ml 水和 100ml 乙酸乙酯，然后分离水相和有机相。然后用甲苯和乙酸乙酯萃取水相。将萃取液加入到之前得到的有机相中并用硫酸钠干燥。蒸馏除去溶剂后，用硅胶柱色谱提纯残留物(甲苯:己烷 = 1:2)，从而得到 3.92g 的四(9,9-二甲基芴)。

在氮气气氛下，将 3g (3.90 毫摩尔)的四(9,9-二甲基芴)加热并溶于 150ml 的硝基苯。然后，用油浴加热到 60°C ，缓慢向其中滴加 1.4g (7.80 毫摩尔)溴，进一步搅拌约 2 小时。反应溶液用冰浴冷却，然后搅拌片刻，过滤沉淀。沉淀用二甲苯重结晶，过滤并干燥后，得到 2g 的四(9,9-二甲基芴)二溴化物。

在氮气气氛下，将 124mg (0.216 毫摩尔)钯二(苯亚甲基丙酮)和 130mg (0.648 毫摩尔)的三叔丁基膦溶于 20ml 的二甲苯，并在室温搅拌 15 分钟。用油浴加热到 50°C ，向该溶液中滴加溶解在 50ml 二甲苯中的 1g (1.08 毫摩尔)四(9,9-二甲基芴)二溴化物并搅拌 30 分钟。然后，将 694mg (2.59 毫摩尔)的 $\text{N}-(1\text{-萘基})\text{-N}-(\text{苯基})\text{胺}$ 溶于 20ml 的二甲苯并滴加到所述溶液。随后加入 374mg (3.89 毫摩尔)的叔丁醇钠。

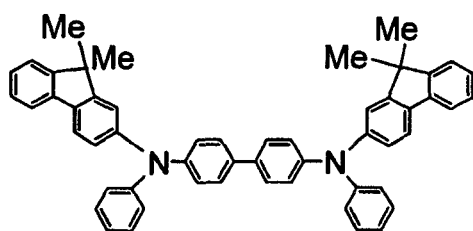
然后，在加热到 130°C 的油浴上将混合物加热并搅拌约 7 小时。将反应溶液冷却到室温后，加入 50ml 水，之后分离水相和有机相。然后用甲苯和乙酸乙酯萃取水相。将萃取液加入到之前得到的有机相中，用硫酸镁干燥。在蒸馏除去溶剂后，用硅胶柱色谱提纯残留物(甲苯:己烷 = 1:2)，从而得到 900mg 化合物实例 No.71b。

(实施例 3)

用下述方法制备具有附图 3 所示结构的有机发光装置。

使用一种透明导电的承载基底，其通过在作为基底 1 的玻璃基底上形成铟-锡氧化物膜(ITO)作为阳极 2 制成，用喷镀方法制备的铟-锡氧化物膜的厚度是 120 纳米。用丙酮和异丙醇(IPA)依次超声洗涤该基底。在用 IPA 沸腾清洗之后，干燥所述基底。所述基底进一步用 UV/臭氧洗涤，然后用作透明导电的承载基底。

用下述结构式所示的化合物作为空穴传导材料，制备浓度 0.5 wt% 的氯仿溶液。



将该溶液滴加到上述阳极 2 上，进行旋涂形成薄膜，首先旋转保持在 500rpm 10 秒钟，然后旋转保持在 1000rpm 1 分钟。在形成薄膜后，在 80°C 的真空炉中将膜干燥 10 分钟，从而完全除去在薄膜中的溶剂。如此形成的空穴传导层的厚度是 50 纳米。

然后，将上述化合物实例 No.2a 作为发光层 3 沉积在空穴传导层 5 上，从而提供厚度为 20 纳米的发光层 3。汽相沉积的真空度是 1.0×10^{-4} Pa，形成薄膜的速度是 0.2-0.3 纳米/秒。

此外，用真空蒸汽沉积法形成铝喹啉醇(Alq3)膜作为电子传导层 6，其厚度是 40 纳米。汽相沉积的真空度是 1.0×10^{-4} Pa，形成薄膜的速度是 0.2-0.3 纳米/秒。

接下来，用包括铝-锂合金(锂浓度是 1 原子%)的沉积材料，通过

真空蒸汽沉积法在上述有机层上形成厚度 10 纳米的金属膜层。随后, 进一步通过真空蒸汽沉积法形成厚度是 150 纳米的铝膜。这样, 制备了具有铝-锂合金膜作为电子注入电极(阴极 4)的有机发光装置。汽相沉积的真空度是 1.0×10^{-4} Pa, 形成膜的速度是 1.0-1.2 纳米/秒。

这样制备的有机场致发光器件在干燥的空气气氛中用防护玻璃覆盖, 然后用丙烯酸树脂粘合剂密封, 从而其不会由于吸附潮气而损坏。

用 ITO 电极(阳极 2)作为正极和 Al-Li 电极(阴极 4)作为负极, 将 6 伏电压施加到这样制备的装置上, 从而观察到发射的光具有 1600 cd/m^2 的发射亮度, 9100 cd/m^2 的最高亮度, 1.25 lm/W 的发射效率。(实施例 4-9)

以类似于实施例 3 的方法制备和检查装置, 除了用表 1 所示的化合物代替化合物实例 No.2a 之外。结果如表 1 所示。

表 1

实施例	化合物实例 编号	施加电压 (V)	亮度 (cd/m^2)	最大亮度 (cd/m^2)	效率 (lm/W)
4	13c	6	1830	10500	1.35
5	40a	6	1640	9870	1.28
6	50a	6	1960	11200	1.40
7	71b	5	1260	13150	1.46
8	80a	5	1430	14250	1.49
9	108a	6	2090	11310	1.41

(实施例 10)

用下述方法制备具有附图 3 所示结构的有机发光装置。

用类似于实施例 3 的方法在透明导电的承载基底上形成空穴传导层 5。

随后, 将上述化合物实例 No.6b 沉积在空穴传导层 5 上作为发光

层，从而提供了厚度 20 纳米的发光层 3。汽相沉积的真空度是 1.0×10^{-4} Pa，形成薄膜的速度是 0.2-0.3 纳米/秒。

此外，用真空气相沉积法形成厚度 40 纳米的红菲咯啉(Bphen)膜作为电子传导层 6。汽相沉积的真空度是 1.0×10^{-4} Pa，形成薄膜的速度是 0.2-0.3 纳米/秒。

接下来，用类似于实施例 1 方法形成阴极 4 后，密封所述装置。

用 ITO 电极(阳极 2)作为正极和 Al-Li 电极(阴极 4)作为负极，将 6 伏电压施加到这样制备的装置上，从而观察到发射的光具有 2250 cd/m^2 的发射亮度，11750 cd/m^2 的最高亮度，1.39 lm/W 的发射效率。

(实施例 11-14)

以类似于实施例 10 的方法制备和检查装置，除了用表 2 所示的化合物代替化合物实例 No.6b 之外。结果如表 2 所示。

表 2

实施例	化合物实例 编号	施加电压 (V)	亮度 (cd/m^2)	最大亮度 (cd/m^2)	效率 (lm/W)
11	23	6	2140	11230	1.38
12	47a	6	1970	10140	1.30
13	61a	6	2230	12500	1.43
14	74a	5	2180	14200	1.58

(实施例 15)

用类似于实施例 3 的方法制备装置，除了用上述化合物实例 No.23 和上述化合物实例 No.120(4:100 重量比)共沉积得到厚度 20 纳米的发光层作为发光层 3 之外。

用 ITO 电极 2 作为正极和 Al-Li 电极 4 作为负极，将 4 伏电压施加到这样制备的装置上，从而观察到发射的光具有 1100 cd/m^2 的发射亮度，27700 cd/m^2 的最高亮度，2.25 lm/W 的发射效率。

(实施例 16-18)

以类似于实施例 15 的方法制备和检查装置，除了用表 3 所示的化合物代替化合物实例 No.23 之外。结果如表 3 所示。

表 3

实施例	化合物实例 编号	施加电压 (V)	亮度 (cd/m ²)	最大亮度 (cd/m ²)	效率 (lm/W)
16	40a	4	1240	27200	2.36
17	71b	4	2150	30300	3.20
18	92a	4	2670	32400	3.45

(实施例 19-21)

以类似于实施例 15 的方法制备和检查装置，除了用表 4 所示的化合物代替化合物实例 No.120 之外。结果如表 4 所示。

表 4

实施例	化合物实例 编号	施加电压 (V)	亮度 (cd/m ²)	最大亮度 (cd/m ²)	效率 (lm/W)
19	129	4	3720	34300	3.65
20	130	4	3800	33100	3.62
21	132	4	3350	31600	3.24

(实施例 22)

用类似于实施例 10 的方法制备装置，除了用上述化合物实例 No.23 和上述化合物实例 No.120(4:100 重量比)共沉积得到厚度 20nm 的发光层作为发光层 3 之外。

用 ITO 电极 2 作为正极和 Al-Li 电极 4 作为负极，将 4 伏电压施加到这样制备的装置上，从而观察到发射的光具有 1890 cd/m² 的发射亮度，29200 cd/m² 的最高亮度，2.501 lm/W 的发射效率。

(实施例 23-25)

以类似于实施例 15 的方法制备和检查装置，除了用表 5 所示的化合物代替化合物实例 No.23 之外。结果如表 5 所示。

表 5

实施例	化合物实例 编号	施加电压 (V)	亮度 (cd/m ²)	最大亮度 (cd/m ²)	效率 (lm/W)
23	43a	4	1950	28900	2.66
24	49a	4	2350	34200	3.53
25	61a	4	3100	32300	3.45

(实施例 26-23)

以类似于实施例 15 的方法制备和检查装置，除了用表 6 所示的化合物代替化合物实例 No.120 之外。结果如表 6 所示。

表 6

实施例	化合物实例 编号	施加电压 (V)	亮度 (cd/m ²)	最大亮度 (cd/m ²)	效率 (lm/W)
26	129	3	500	38300	5.64
27	130	3	530	39100	5.68
28	132	3	470	34700	4.20

(实施例 29)

在氮气气氛下，将电压施加到实施例 26 所制备的装置上 100 小时，电流密度保持在 7.0 mA/cm²。结果，最初的亮度为 400 cd/m²，100 小时后为 380 cd/m²，因此亮度的衰减很小。

(实施例 30-34)

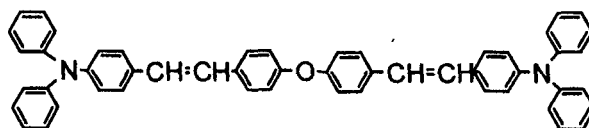
用 MCPD-7000 观察实施例 4、5、11、19 和 22 所制备装置的发射光谱，测量 CIE 色度坐标。结果如表 7 所示。

表 7

实施例	装置实施例	色度坐标
30	4	0.15, 0.13
31	5	0.15, 0.12
32	11	0.15, 0.12
33	19	0.15, 0.11
34	22	0.15, 0.11

(对比实施例 1)

以类似于实施例 10 的方法制备装置，除了在发光层 3 中使用下述对比化合物。



用 ITO 电极 2 作为正极和 Al-Li 电极 4 作为负极，将 6 伏电压施加到这样制备的装置上，从而观察到发射的光具有 940 cd/m² 的发射亮度，5050 cd/m² 的最高亮度，0.63 lm/W 的发射效率。

另外，用 MCPD-7000 观察该装置的发射光谱并测定 CIE 色度坐标。结果是 (x, y) = (0.16, 0.29)。

(对比实施例 2)

用类似于实施例 10 的方法制备装置，除了用上述对比化合物和上述化合物实例 No.129(4:100 重量比)共沉积得到厚度 20 纳米的发光层作为发光层 3 之外。

用 ITO 电极 2 作为正极和 Al-Li 电极 4 作为负极，将 6 伏电压施加到这样制备的装置上，从而观察到发射的光具有 1060 cd/m² 的发射亮度，9270 cd/m² 的最高亮度，0.82 lm/W 的发射效率。

另外，用 MCPD-7000 观察该装置的发射光谱，测量 CIE 色度坐标。结果是 (x, y) = (0.16, 0.27)。

工业实用性

如上所述，使用通式(1)所示化合物的有机发光装置显示出了非常纯的发光色调，并具有效率高、亮度高和寿命长的发光特点。尤其，含有通式(1)所示化合物的有机物层作为发光层是卓越的。

另外，装置可用真空汽相沉积法、铸模方法等制备。因此，可以较低的成本制备大面积的装置。

图1

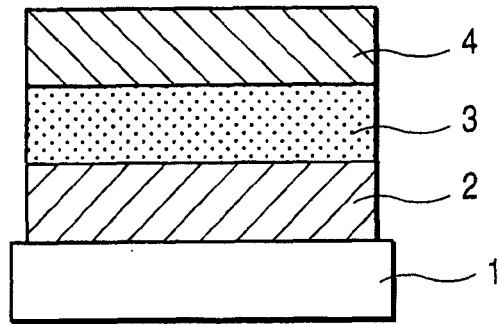


图2

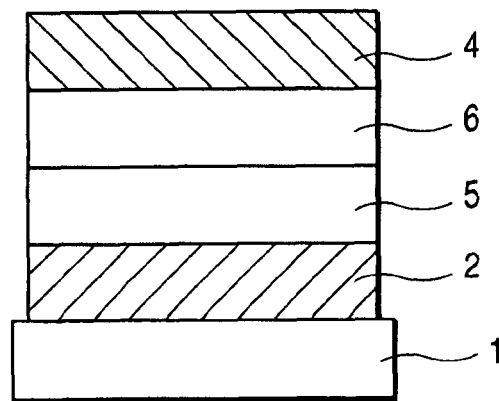


图3

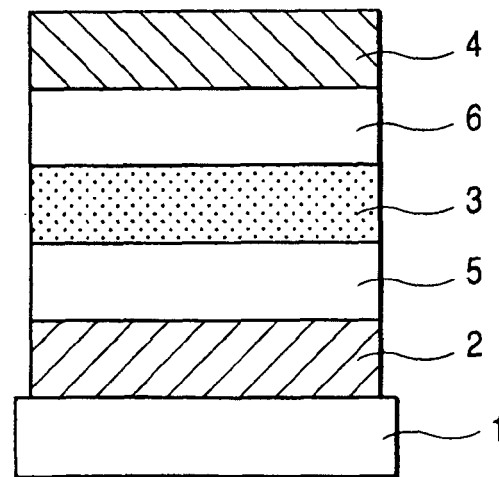


图4

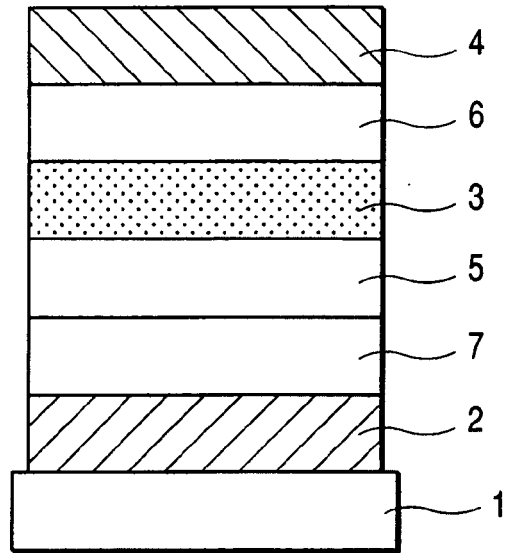
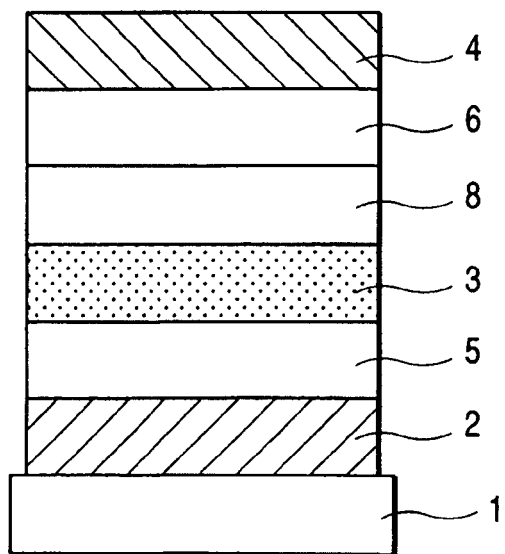


图5



专利名称(译)	低聚茆化合物		
公开(公告)号	CN1568303A	公开(公告)日	2005-01-19
申请号	CN03801298.7	申请日	2003-03-25
[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	齐藤章人 平冈美津穗 铃木幸一 妹尾章弘 田边浩 山田直树 根岸千花 冈岛麻纪		
发明人	齐藤章人 平冈美津穗 铃木幸一 妹尾章弘 田边浩 山田直树 根岸千花 冈岛麻纪		
IPC分类号	H01L51/50 C07C211/61 C07D213/74 C07D307/66 C07D333/36 C09K11/06 H01L51/00 H01L51/30		
CPC分类号	H01L51/0078 C07C2103/26 H01L51/50 C07D213/74 H01L51/006 Y10S428/917 C07D333/36 H01L51/0085 H01L51/007 H01L51/0077 H01L51/0035 H01L51/0053 C07C2103/24 C07C211/61 H01L51/005 H01L51/0038 H01L51/0039 H01L51/0062 C07D307/66 H01L51/0081 C07C2103/18 H01L51/0058 C07C2603/18 C07C2603/24 C07C2603/26		
代理人(译)	任宗华		
优先权	2003006796 2003-01-15 JP 2002088918 2002-03-27 JP		
其他公开文献	CN1291969C		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种下述通式所示的低聚茆化合物，其能够生产有机发光装置，所述装置表现出非常纯的发光色调，并具有高发光效率、高亮度和长寿命。

