

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 15/28

C09K 11/06 H05B 33/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410045241.4

[43] 公开日 2005年2月23日

[11] 公开号 CN 1583691A

[22] 申请日 2004.6.4

[21] 申请号 200410045241.4

[71] 申请人 友达光电股份有限公司

地址 台湾省新竹市

[72] 发明人 游振萍 柯崇文

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

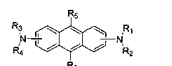
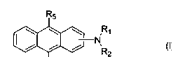
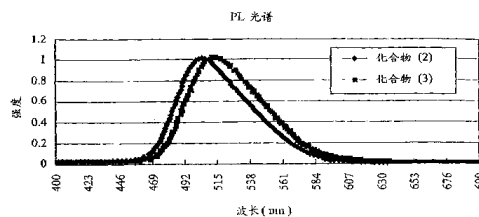
代理人 贾静环 宋 莉

权利要求书4页 说明书9页 附图1页

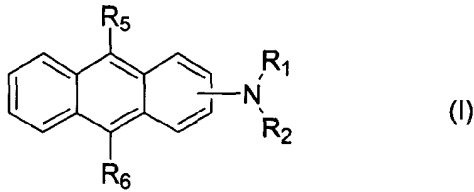
[54] 发明名称 蒽化合物以及包括此蒽化合物的有机电致发光装置

[57] 摘要

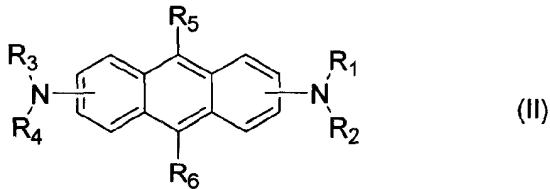
本发明提供一种蒽化合物，具有化学式(I)或(II)，其中每个 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 和 R₆ 独立地为碳数 6 至 20 的无取代或有取代的芳香基，碳数 2 至 20 的无取代或有取代的杂芳香基，或碳数 1 至 12 的无取代或有取代的烷基，其中取代基为 C₁₋₁₀ 烷基，C₁₋₁₀ 烷氧基，或卤素。



1. 一种蒽化合物，具有化学式(I)或(II)



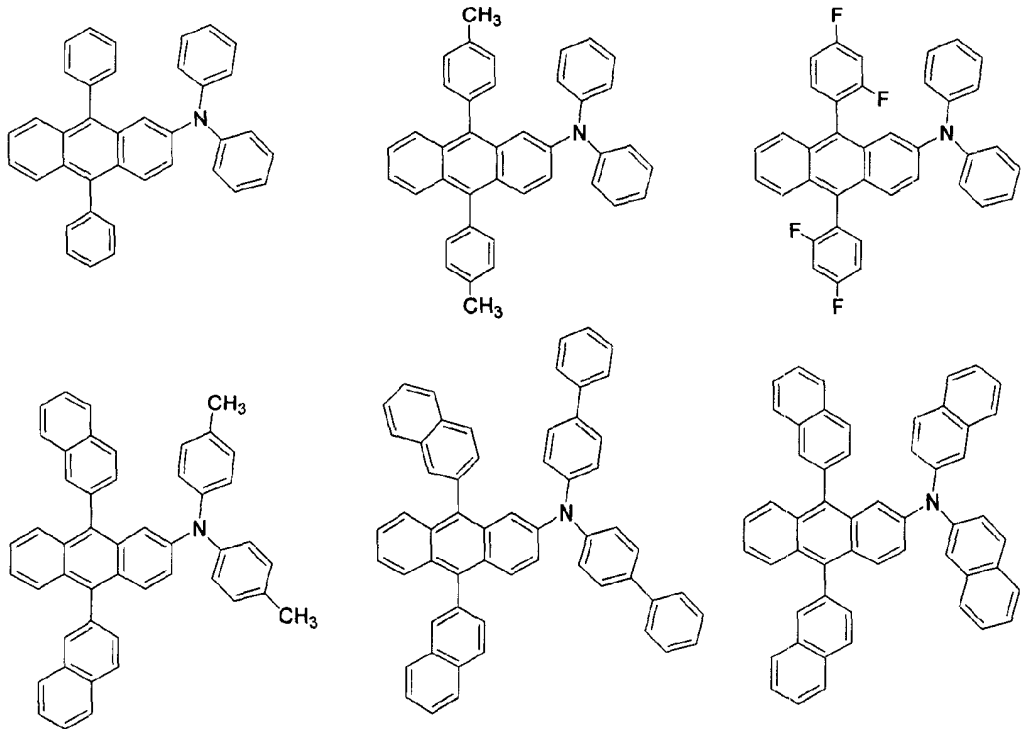
5



其中，每个 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 和 R_6 独立地为碳数 6 至 20 的无取代或有取代的芳香基，碳数 2 至 20 的无取代或有取代的杂芳香基，或碳数 1 至 12 的无取代或有取代的烷基，其中，该取代基为 C_{1-10} 烷基， C_{1-10} 烷氧基，或卤素。

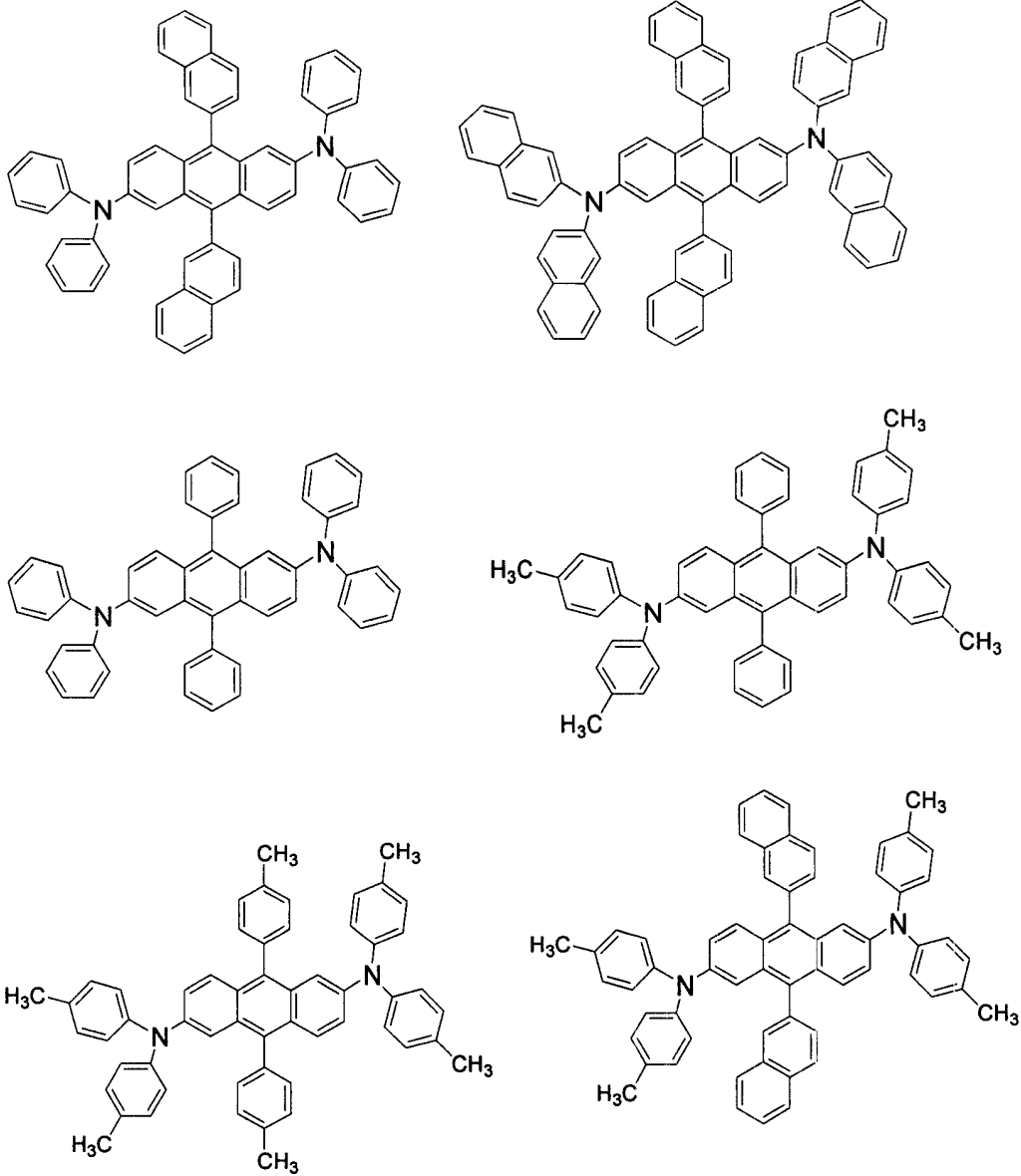
10

2. 如权利要求 1 所述的蒽化合物，其为择自以下化学式之一



3. 如权利要求 1 所述的蒽化合物，其为择自以下化学式之一

15



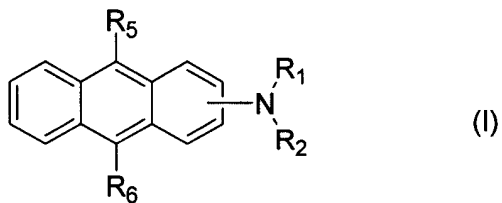
5

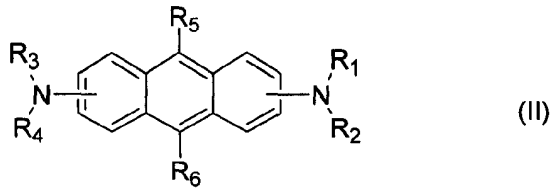
4. 如权利要求 1 所述的蒽化合物，其可发光。

5. 如权利要求 1 所述的蒽化合物，其具有空穴传输性质。

6. 一种有机电致发光装置，其包括对电极，以及在该对电极之间的有机发光介质层，

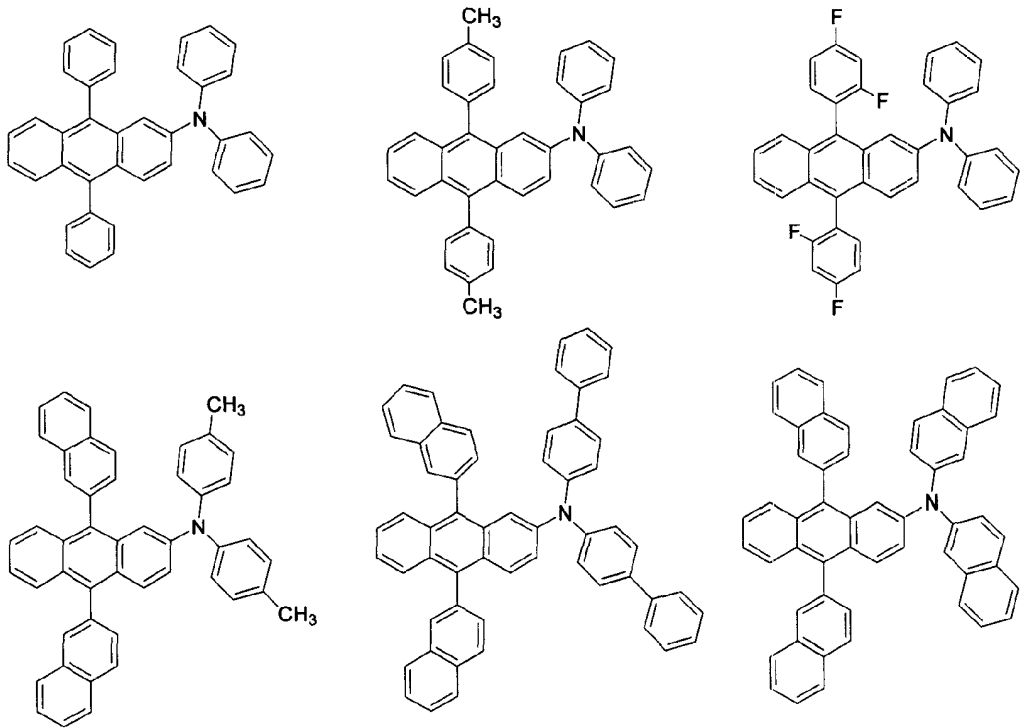
10 其中，该有机发光介质层包括蒽化合物，具有化学式(I)或(II)



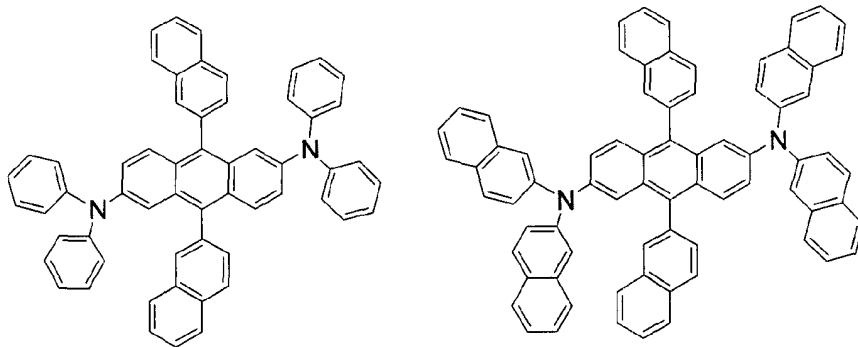


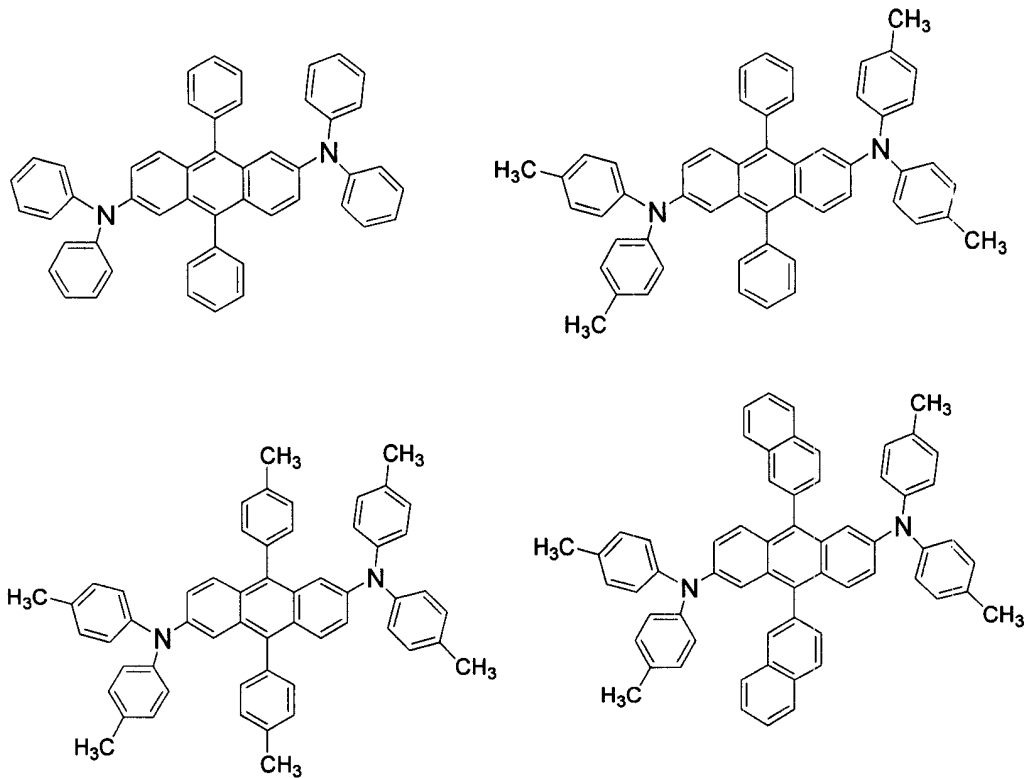
其中，每个 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 和 R_6 独立地为碳数 6 至 20 的无取代或有取代的芳香基，碳数 2 至 20 的无取代或有取代的杂芳香基，或碳数 1 至 12 的无取代或有取代的烷基，其中，该取代基为 C_{1-10} 烷基， C_{1-10} 烷氧基，或卤素。

7. 如权利要求 6 所述的有机电致发光装置，其中，该蒽化合物为择自以下化学式之一



10 8. 如权利要求 6 所述的有机电致发光装置，其中，该蒽化合物为择自以下化学式之一





9. 如权利要求 6 所述的有机电致发光装置，其中，该有机发光介质层包括发光层，且该发光层包括蒽化合物，其具有化学式(I)或(II)。

10. 如权利要求 6 所述的有机电致发光装置，其中，该有机发光介质层包括发光层和空穴传输层，该空穴传输层包括蒽化合物，其具有化学式(I)或(II)。

蒽化合物以及包括此蒽化合物
的有机电致发光装置

5

技术领域

本发明涉及一种用于有机电致发光装置的蒽(anthracene)化合物,特别有关于一种蒽化合物,其可作为有机电致发光装置的发光层或空穴传输层。

10

背景技术

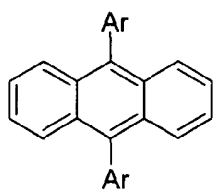
有机电致发光装置(organic electroluminescent device),亦称作有机发光二极管(organic light-emitting diode; OLED),是以有机层作为主动层的一种发光二极管(LED)。由于有机电致发光装置具有低电压操作、高亮度、重量轻、广视角、以及高对比值等优点,近年来已渐渐使用于平面面板显示器(flat panel display)上。

15

一般而言, OLED 包括对电极,以及在电极之间的发光层。发光是由于以下的现象,当电场施加于两电极时,阴极射出电子到发光层,阳极射出空穴到发光层。当电子与空穴在发光层中结合时,能阶转移到价键能带(valence bond band),使它们释发出能量,而发出荧光(fluorescent light)。

20

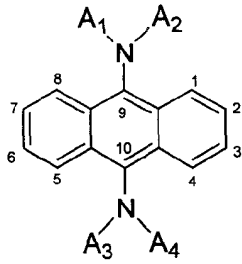
蒽化合物(anthracene)已被用作空穴传输层和发光层的材料。例如,美国专利第 6,465,115 号中揭露一种作为空穴传输层的有机蒽物质,具有以下化学式:



25

其中 Ar 独立地为碳数 5 至 20 的有取代或无取代的芳香基。

在美国专利第 5,759,444 中揭露一种发光的蒽化合物,具有以下化学式:



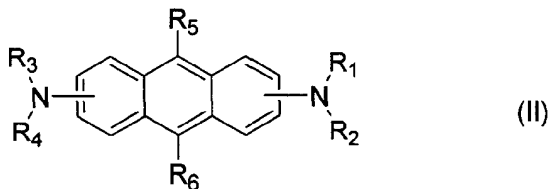
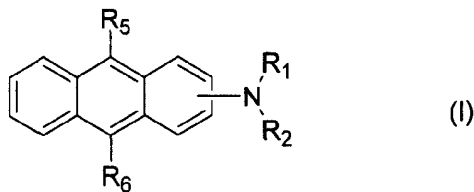
其中 A_1 至 A_4 为碳数 6 至 16 的有取代或无取代的芳香基。在此蒽化合物中，在蒽环上的 9 和 10 位置上引进了双芳香氨基(diarylamino group)。可发现到双芳香氨基的加入，可以使此蒽发光材料具有空穴传输的特性。而且，加入双芳香氨基的取代基，一般认为可增加发光层与空穴传输层接口的稳定性，可以增加组件寿命。

发明内容

有鉴于此，本发明的目的即为提供一种新颖的蒽化合物(anthracene)，其含有双芳香氨基(diarylamino group)，双杂芳香氨基(diheteroarylamino group)，或双烷氨基(dialkylamino group)。

本发明的另一目的为提供一种有机电致发光装置，其包括本发明的蒽化合物。本发明的蒽化合物可作为有机电致发光装置中的发光层或空穴传输层。

为达成本发明的目的，本发明的蒽化合物具有化学式(I)或(II)



其中每个 R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 和 R_6 独立地为碳数 6 至 20 的无取代或有取代的芳香基，碳数 2 至 20 的无取代或有取代的杂芳香基，或碳数 1 至 12 的无取代或有取代的烷基，其中取代基为 C_{1-10} 烷基， C_{1-10} 烷氧基，或卤素。

本发明的有机电致发光装置包括一对电极，以及在此对电极之间的有

机发光介质层。此有机发光介质层包括上述具有化学式(I)或(II)的蒽化合物。

图式的简单说明

图 1 显示化合物(2)和(3)在不同波长下的光致发光(PL)强度的图形。

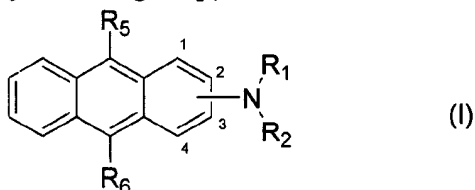
5

具体实施方式

本发明的特征为，在本发明的蒽化合物中，在蒽环的 1 至 4 位置中的一个位置上，或者 5 至 8 位置中的一个位置上引进至少一个双芳香氨基(diarylamino group)，双杂芳香氨基(diheteroarylamino group)，或双烷氨基(dialkylamino group)作为取代基。

10

详而言之，在蒽环的 1 至 4 位置中的一个位置上引进一个双芳香氨基(diarylamino group)，双杂芳香氨基(diheteroarylamino group)，或双烷氨基(dialkylamino group)作为取代基。于是，本发明的蒽化合物具有化学式(I)

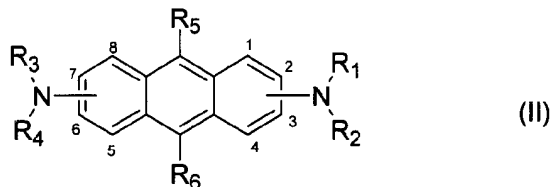


15

其中每个 R_1 , R_2 , R_5 和 R_6 独立地为碳数 6 至 20 的无取代或有取代的芳香基，碳数 2 至 20 的无取代或有取代的杂芳香基，或碳数 1 至 12 的无取代或有取代的烷基，其中取代基为 C_{1-10} 烷基， C_{1-10} 烷氧基，或卤素。

可将双芳香氨基，双杂芳香氨基，和双烷氨基的任意两者，引进于蒽环上。例如，1 至 4 位置中的一个位置上引进一个上述氨基，5 至 8 位置中的一个位置上引进一个上述氨基。于是，本发明的蒽环具有化学式(II)

20



其中每个 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 和 R_6 独立地为碳数 6 至 20 的无取代或有取代的芳香基，碳数 2 至 20 的无取代或有取代的杂芳香基，或碳数 1 至 12 的无取代或有取代的烷基，其中取代基为 C_{1-10} 烷基， C_{1-10} 烷氧基，或卤素。

25

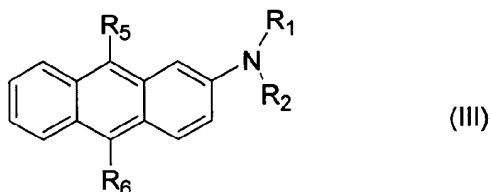
对于化学式(I)和(II)化合物中的每个 R_1 至 R_6 ，无取代或有取代的芳香基的具体例子包括苯基，2-甲基苯基，3-甲基苯基，4-甲基苯基，4-乙基苯

基, 联苯基(biphenyl), 4-甲基联苯基, 4-乙基联苯基, 4-环己基联苯基, 联三苯基(terphenyl), 3,5-二氯苯基, 萘基(naphthyl), 5-甲基萘基, 蒽基(anthryl), 和蒞基(pyrenyl)。

5 无取代或有取代的杂芳香基的具体例子包括呋喃基(furanyl), 噻吩基(thiophenyl), 吡咯基(pyrrolyl), 吡喃基(pyranyl), 噻喃基(thiopyranyl), 吡啶基(pyridinyl), 噻唑基(thiazolyl), 咪唑基(imidazolyl), 嘧啶基(pyrimidinyl), 三嗪基(triazinyl), 吲哚基(indolyl), 喹啉基(quinolyl), 嘌呤基(purinyl), 和咔唑基(carbazolyl)。

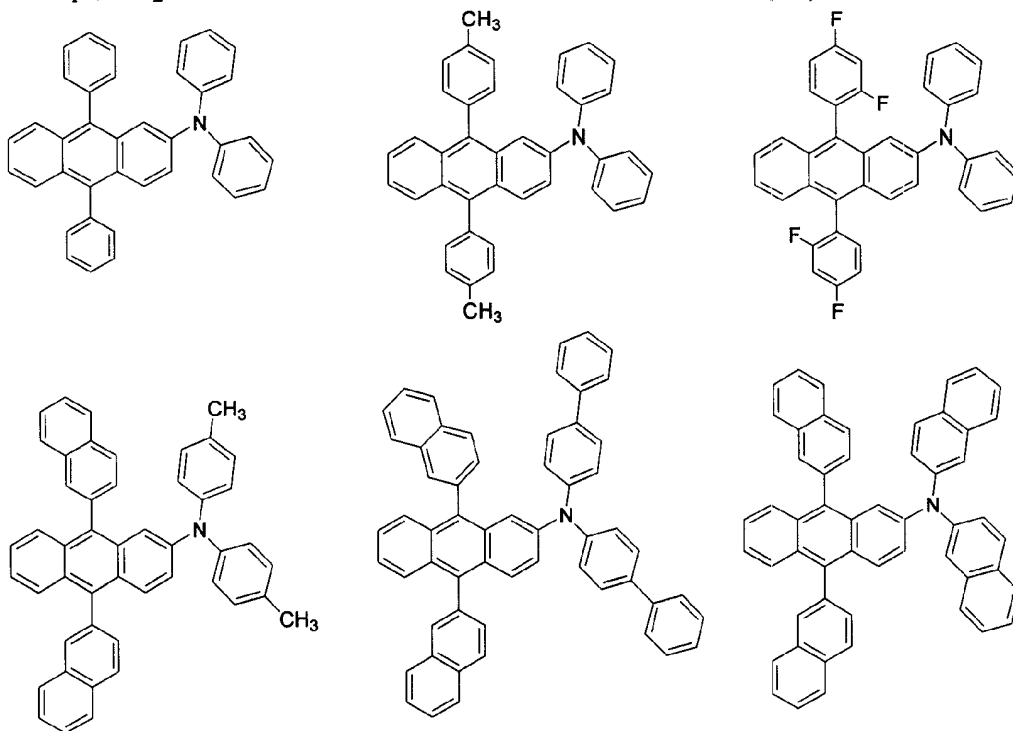
10 无取代或有取代的烷基的具体例子包括甲基, 乙基, 丙基, 丁基, sec-丁基, tert-丁基, 戊基, 己基, 庚基, 辛基, 硬脂酰(stearyl), 2-苯基异丙基(2-phenylisopropyl), 三氯甲基, 和三氟甲基。

当只有一个双芳香氨基(或双杂芳香氨基或双烷氨基)引进于蒽环的 2 位置上时, 本发明的蒽化合物具有化学式(III)

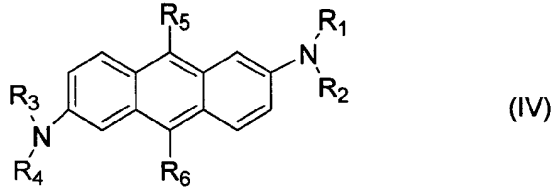


15 其中 R_1, R_2, R_5, R_6 的定义同上。

当 R_1 和 R_2 为无取代或有取代的芳香基时, 化学式(III)的具体例子包括

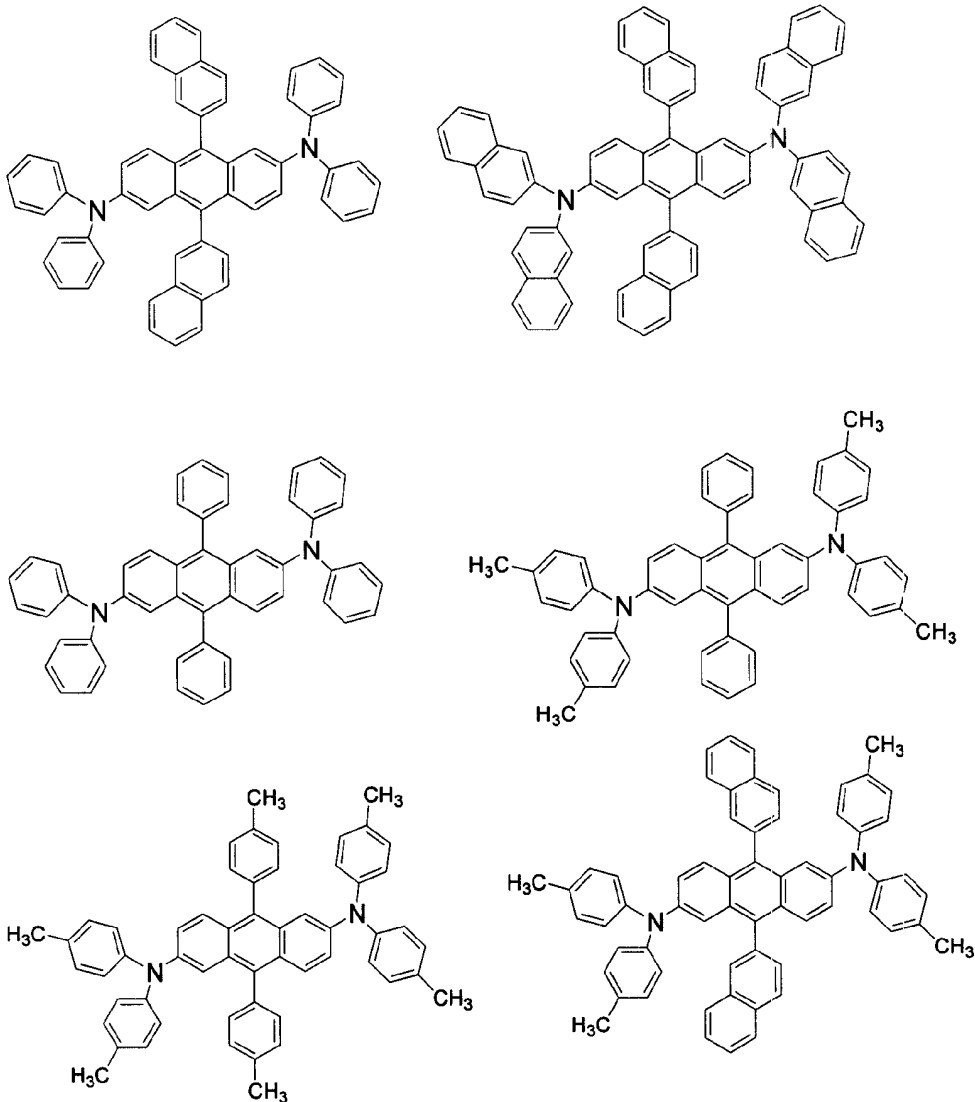


当一个双芳香氨基(或双杂芳香氨基或双烷氨基)引进于蒽环的 2 位置上,而另一个双芳香氨基(或双杂芳香氨基或双烷氨基)引进于蒽环的 6 位置上,则本发明的蒽化合物具有化学式(IV)



5 其中 $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6$ 的定义同上。

当 R_1 至 R_4 为无取代或有取代的芳香基时,化学式(IV)的具体例子包括

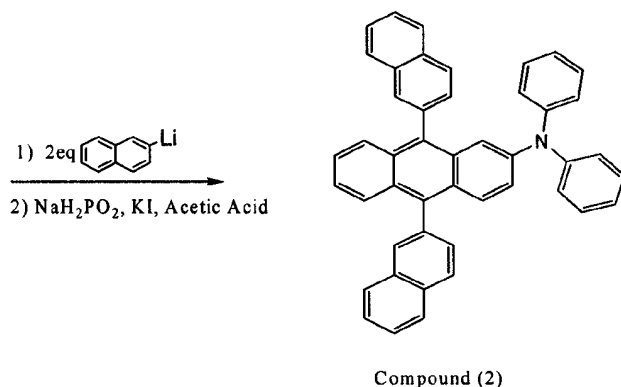
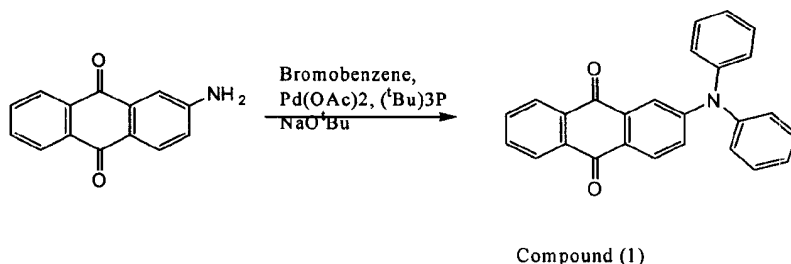


10

以下通过数个实施例以更进一步说明本发明的方法、特征及优点,但并非用来限制本发明的范围,本发明的范围应以所附的权利要求为准。

【实施例 1】:

合成途径如下:

合成化合物(1)的方法

- 5 将蒽醌(anthraquinone)(1 g, 4.8 mmol), 溴苯(bromobenzene)(1.66 g, 10.6 mmol), NaOtBu (1.1 g, 11.52 mmol)和 Pd(OAc)₂ (71 mg, 0.32 mmol)的悬浮液, 溶于 50 mL 的无水甲苯中, 经由注射器加入三-tert-丁基膦 (tri-tert-butylphosphine) (257 mg, 1.28 mmol)。加热反应混合物, 回流(reflux)36 小时。冷却后, 加入 50mL 水, 然后以乙酸乙酯萃取。以 MgSO₄干燥后,
- 10 以管柱层析法(column chromatography)纯化, 得到化合物(1) (1.04 g)。

合成化合物(2)的方法

- 将 2-溴萘(2-bromonaphthalene) (2.3 g, 11 mmol)溶于 100 mL THF 中, 将 4.8 mL 的 n-BuLi (11 mmol, 2.5 M)于 -78℃ 下慢慢加入溶液中。30 分钟后,
- 15 将溶于 30 mL THF 内的化合物(1) (1.7 g, 4.7 mmol) 逐滴加入上述混合物中。使混合物回到室温。加入冷水(100 mL), 分离有机相。将水相以乙酸乙酯萃取。有机相以 MgSO₄干燥, 然后以旋转式汽化器(rotary evaporator)除去溶剂。将 KI (2.8 g, 17 mmol), 次磷酸钠单水合物(sodium hypophosphite monohydrate) (3.8 g, 32 mmol), 和 30 mL 乙酸加入粗产物中。加热混合物以

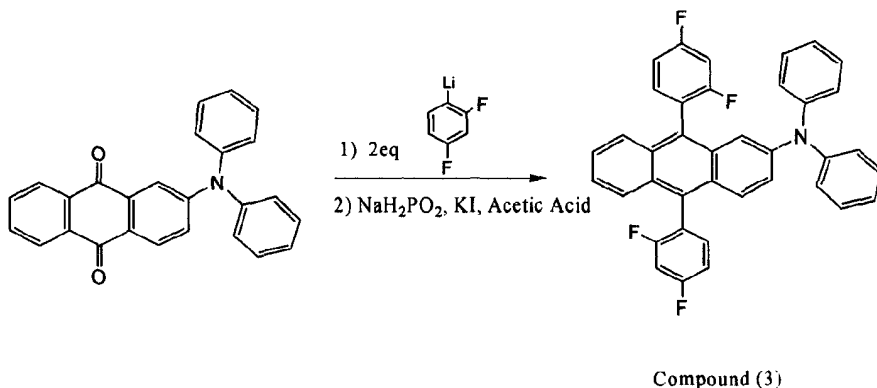
回流 2 小时。冷却后，收集白色沉淀，然后以管柱层析法纯化，得到化合物(2) (2.5 g)。

图 1 显示在不同波长下，化合物(2)和(3)的光致发光(photoluminescent) (PL)强度的图形。其显示化合物(2)的最大强度的波长为 504 nm，表示化合物(2)发绿光。

此外，测得化合物(2)的 HOMO 能阶为 5.40 eV，与 NPB (一种作为空穴传输层的常用材料)的 HOMO 能阶(5.5 eV)非常接近。因此，本发明的化合物(2)适合于作为空穴传输层。

10 【实施例 2】: 合成化合物(3)的方法

合成途径如下:



将 2,4-二氟溴苯(2.5 g, 13 mmol)溶于 100 mL 的 THF 中，然后将 5.2 mL 的 nBuLi (13 mmol, 2.5 M)于-78℃下慢慢加入混合物中。30 分钟后，将上述混合物于-78℃下逐滴加入溶于 30 mL THF 内的化合物(1) (2.1 g, 5.8 mmol) 中。使混合物达到室温。加入冷水(100 mL)，分离有机相。将水相以乙酸乙酯萃取。有机相以 MgSO₄ 干燥，然后以旋转式汽化器除去溶剂。将 KI (3.4g, 20.5 mmol)，次磷酸钠单水合物(4.9 g, 41.2 mmol)，和 30 mL 乙酸加入粗产物中。加热混合物以回流 2 小时。冷却后，收集白色沉淀，然后以管柱层析法纯化，得到化合物(3) (1.6 g)。

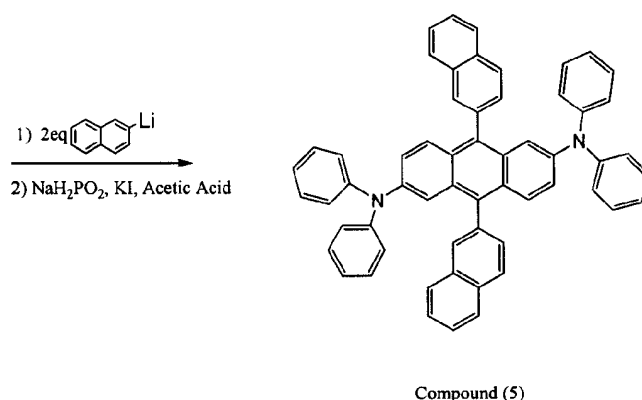
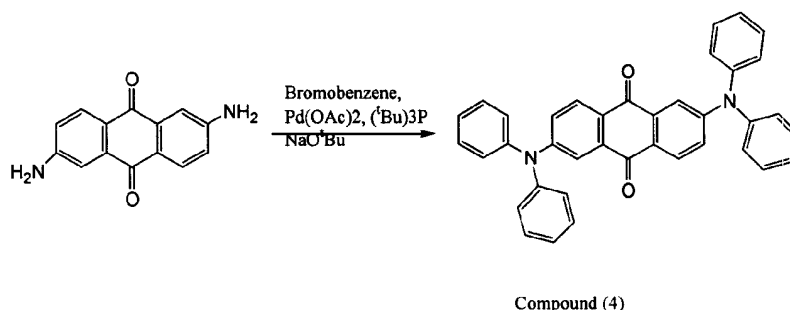
图 1 显示在不同波长下，化合物(2)和(3)的光致发光(photoluminescent) (PL)强度的图形。其显示化合物(3)的最大强度的波长为 513 nm，表示化合物(3)发绿光。

此外，测得化合物(3)的 HOMO 能阶为 5.85 eV，与 NPB (一种作为空穴传输层的常用材料)的 HOMO 能阶(5.5 eV)非常接近。因此，本发明的化合物

物(3)适合于作为空穴传输层。

【实施例 3】

合成途径如下：



5

合成化合物(4)的方法

将 2,6-二氨基蒽醌(2,6-diaminoanthraquinone) (1.2 g, 5 mmol), 溴苯 (bromobenzene)(3.5 g, 22 mmol), NaOtBu (1.2 g, 12 mmol)和 Pd(OAc)₂ (149 mg, 0.66 mmol)的悬浮液,溶于 50 mL 的无水甲苯中,经由注射器加入三-tert-丁基膦(533 mg, 2.64 mmol)。加热反应混合物,回流 36 小时。冷却后,加入 10 50mL 水,然后以乙酸乙酯萃取。以 MgSO₄干燥后,以管柱层析法纯化,得到化合物(4) (1.1 g)。

合成化合物(5)的方法

15 将 2-溴萘(2-bromonaphthalene) (2.3 g, 11 mmol)溶于 100 mL 的 THF 中,然后将 4.8 mL 的 nBuLi (11 mmol, 2.5 M)于 -78℃ 下慢慢加入混合物中。30 分钟后,将溶于 30 mL THF 内的化合物(4) (2.7 g, 5 mmol) 逐滴加入上述混合物中。使混合物回到室温。加入冷水(100 mL),分离有机相。将水相以乙

酸乙酯萃取。有机相以 MgSO_4 干燥，然后以旋转式汽化器除去溶剂。将 KI (3.0 g, 18 mmol)，次磷酸钠单水合物(4.1 g, 34 mmol)，和 30 mL 乙酸加入粗产物中。加热混合物以回流 2 小时。冷却后，收集白色沉淀，然后以管柱层析法纯化，得到化合物(5) (3.1 g)。

- 5 虽然本发明已以优选实施例揭露如上，然其并非用以限制本发明，对于本领域普通技术人员来说，在不脱离本发明的构思和范围内，当可做更动与润饰，因此本发明的保护范围当以所附的权利要求书所界定者为准。

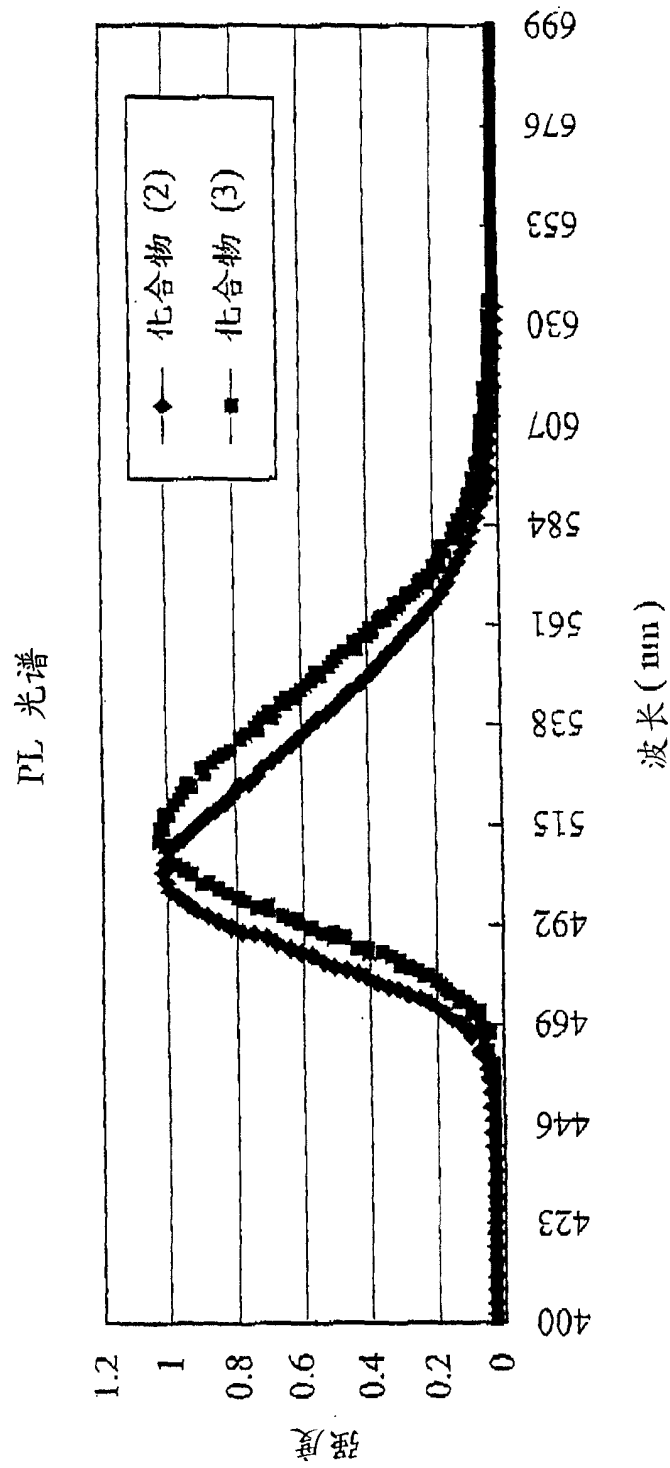


图 1