

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680029850.8

[43] 公开日 2008 年 8 月 13 日

[11] 公开号 CN 101243157A

[22] 申请日 2006.8.14

[21] 申请号 200680029850.8

[30] 优先权

[32] 2005.8.16 [33] KR [31] 10-2005-0074983

[32] 2006.8.8 [33] KR [31] 10-2006-0074910

[86] 国际申请 PCT/KR2006/003188 2006.8.14

[87] 国际公布 WO2007/021117 英 2007.2.22

[85] 进入国家阶段日期 2008.2.15

[71] 申请人 葛来西雅帝史派有限公司

地址 韩国首尔

[72] 发明人 玄承学 李在成 柴商晚 韩根熙
权赫柱 赵英俊 尹胜洙 金奉玉
金圣珉 金修植 崔日圆

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司
代理人 丁香兰 庞东成

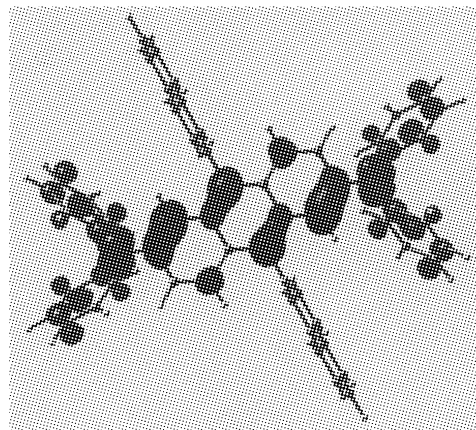
权利要求书 12 页 说明书 29 页 附图 6 页

[54] 发明名称

绿色电致发光化合物和使用该化合物的有机
电致发光器件

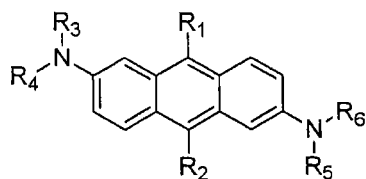
[57] 摘要

本发明涉及由化学式 1 或 2 表示的有机电致发光化合物、其制备方法和有机发光二极管 (OLED)，所述有机发光二极管包含选自由化学式 1 或 2 表示的化合物的至少一种化合物和选自蒽衍生物、苯并蒽衍生物和并四苯衍生物的至少一种化合物作为介入在阳极与阴极之间的发光区。本发明的电致发光化合物为具有最大化的电致发光效率和器件寿命的绿色电致发光化合物。

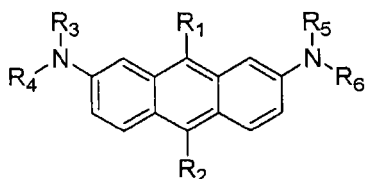


1. 一种由化学式 1 或 2 表示的有机电致发光化合物：

[化学式 1]



[化学式 2]



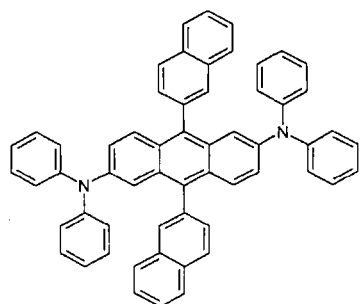
其中， R_1 和 R_2 独立地表示具有稠合在其中的两个以上芳环的稠合多环芳环， $R_3 \sim R_6$ 独立地表示芳环，且 $R_1 \sim R_6$ 的各芳环能够进一步被 C1～C20 烷基、C1～C20 烷氧基、卤原子或 C5～C7 环烷基取代。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物，其中，化学式 1 或 2 的各 R_1 和 R_2 独立地选自萘基、蒽基、荧蒽基、芘基、芴基、联苯基和花基； $R_3 \sim R_6$ 各自独立地选自苯基、萘基、蒽基、菲基、芴基、荧蒽基、芘基、花基、并四苯基和联苯基。

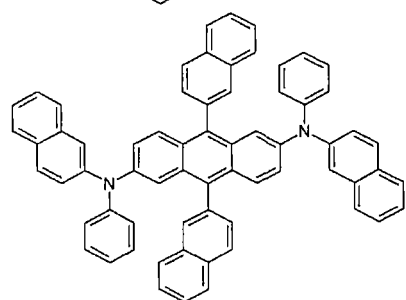
3. 如权利要求 2 所述的有机电致发光化合物，其中，化学式 1 或 2 的 R_1 和 R_2 各自独立地选自 2-萘基、2-蒽基、2-荧蒽基、1-芘基、2-芴基、4-联苯基和 3-花基。

4. 如权利要求 3 所述的有机电致发光化合物，其中， $R_1 \sim R_6$ 的各芳环具有为甲基、叔丁基或甲氧基的附加取代基。

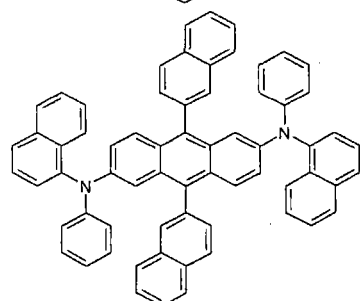
5. 如权利要求 4 所述的有机电致发光化合物，所述有机电致发光化合物由以下结构式之一表示：



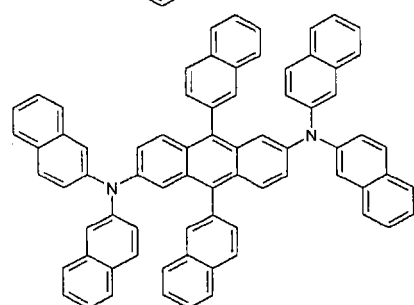
(1)



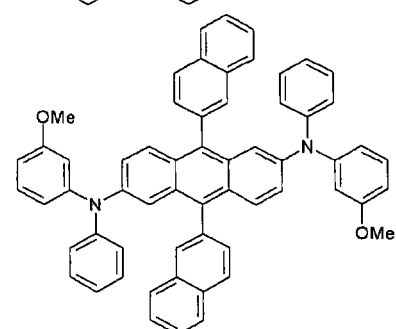
(2)



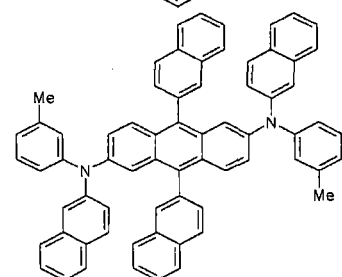
(3)



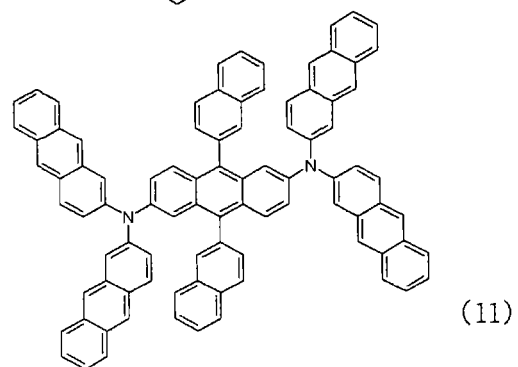
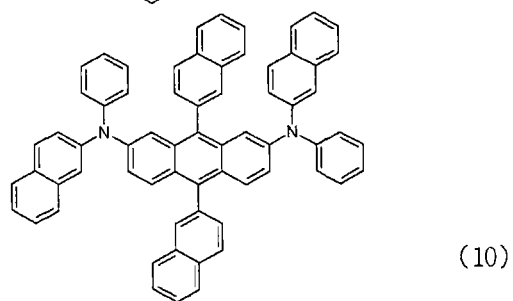
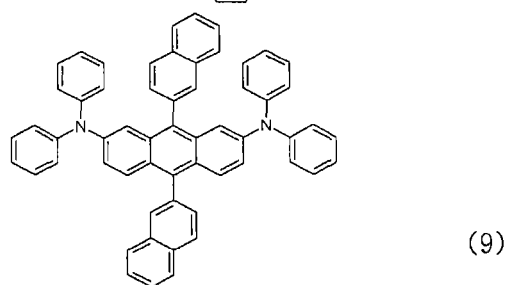
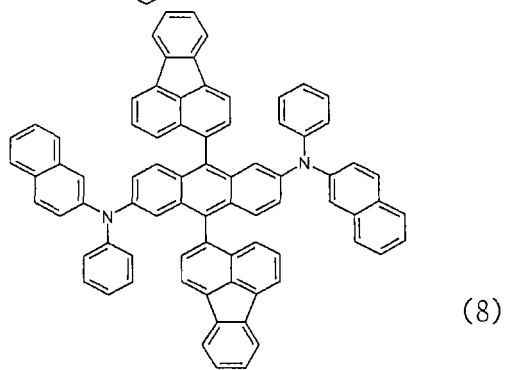
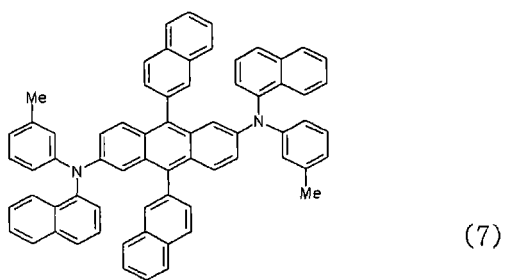
(4)

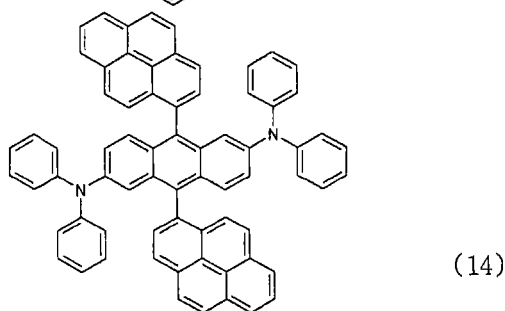
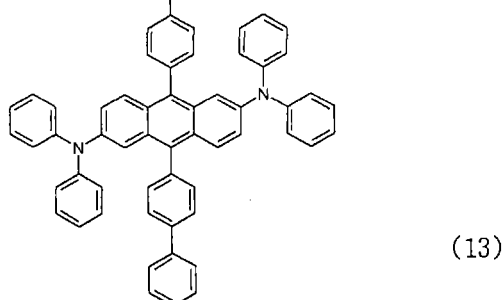
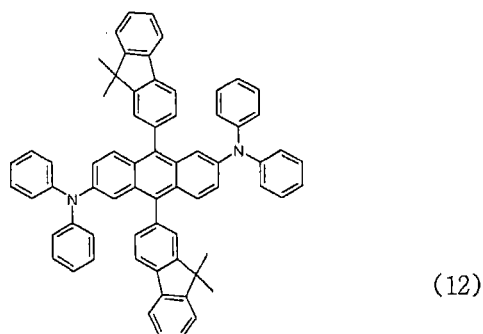


(5)



(6)



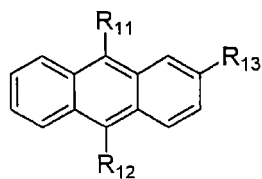


6. 一种有机发光二极管(OLED), 所述有机发光二极管包含依次层积形式的第一电极、至少一个有机层和第二电极, 其中所述有机层的至少一层包含权利要求 1~5 任一项所述的有机电致发光化合物。

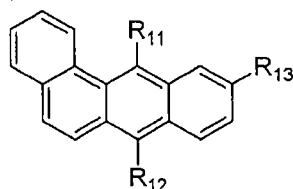
7. 一种有机发光二极管(OLED), 所述有机发光二极管包含: 阳极; 阴极; 和介入在所述阳极与所述阴极之间的发光区, 其中所述发光区包含: 至少一种权利要求 1~5 任一项所述的有机电致发光化合物; 和选自蒽衍生物、苯并蒽衍生物和并四苯衍生物的至少一种化合物。

8. 如权利要求 7 所述的有机发光二极管(OLED), 其中, 所述蒽衍生物或苯并蒽衍生物为由化学式 3 或 4 表示的化合物:

[化学式 3]



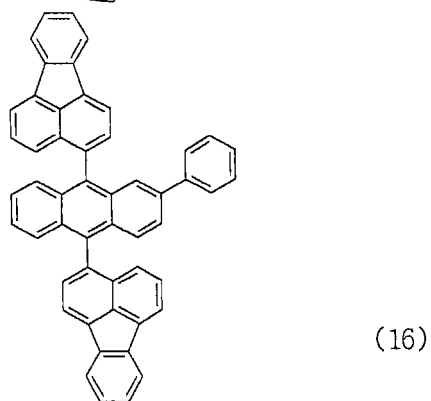
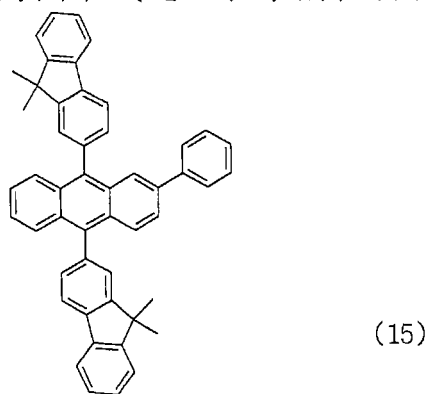
[化学式 4]

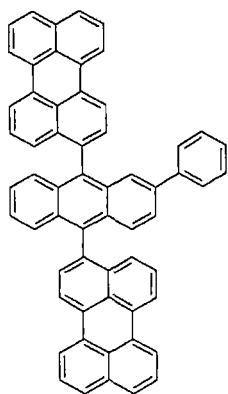


其中, R₁₁ 和 R₁₂ 各自独立地表示 C6~C20 芳环或稠合多环芳环, R₁₃ 表示氢、C1~C20 烷基、C1~C20 烷氧基、卤原子、C5~C7 环烷基或者 C6~C20 芳环或稠合多环芳环, R₁₁~R₁₃ 的各芳环还能够具有为 C1~C20 烷基、C1~C20 烷氧基、卤原子或者 C5~C7 环烷基的取代基。

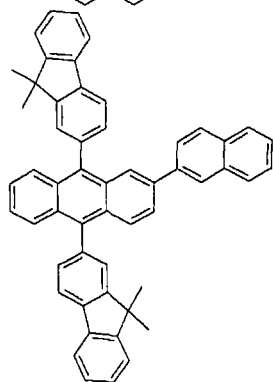
9. 如权利要求 8 所述的有机发光二极管(OLED), 其中, 化学式 3 或 4 的 R₁₁~R₁₃ 各自独立地选自苯基、2-萘基、2-蒎基、2-荧蒎基、1-芘基、2-芴基、4-联苯基和 3-芘基。

10. 如权利要求 9 所述的有机发光二极管(OLED), 其中, 所述蒎衍生物为由下式之一表示的化合物:

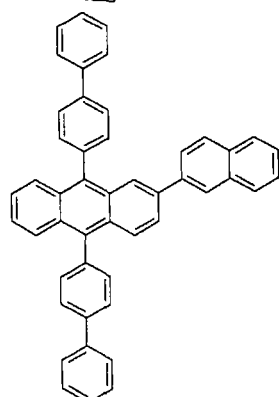




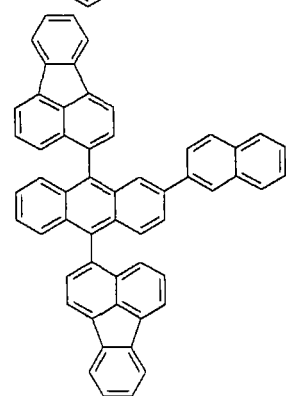
(17)



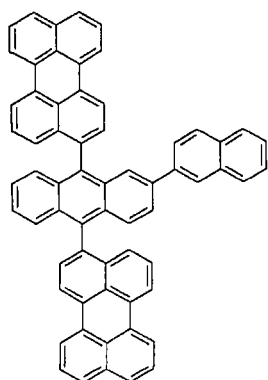
(18)



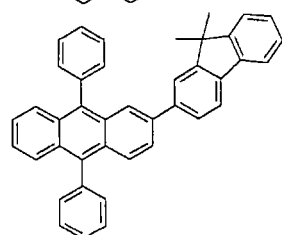
(19)



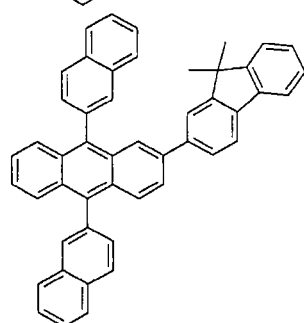
(20)



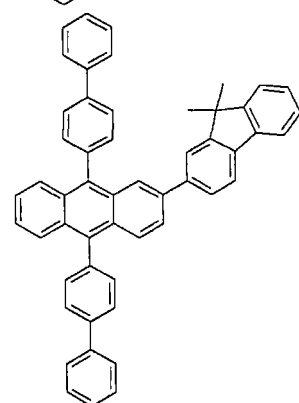
(21)



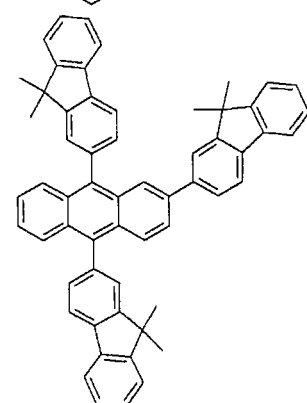
(22)



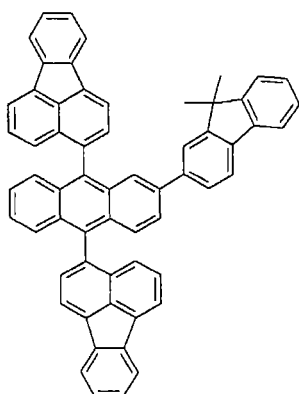
(23)



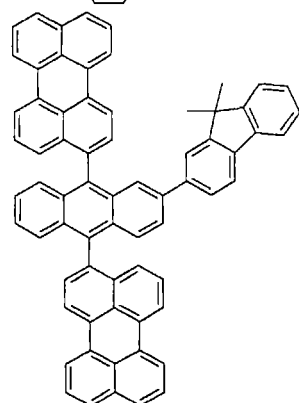
(24)



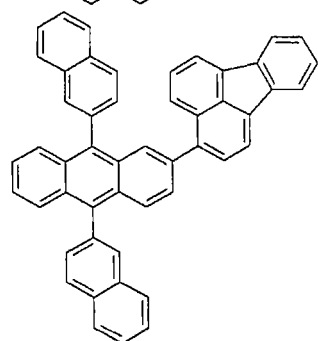
(25)



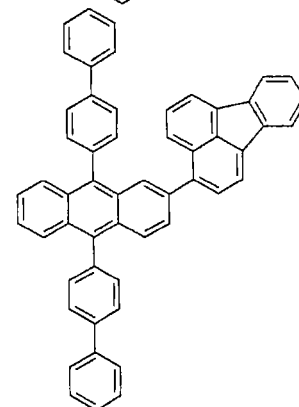
(26)



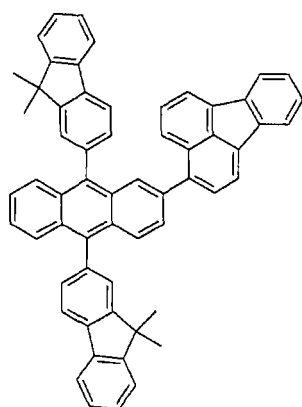
(27)



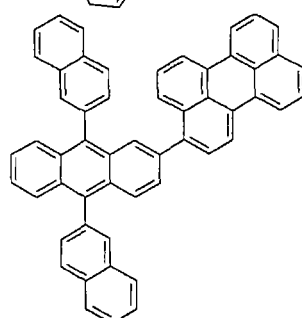
(28)



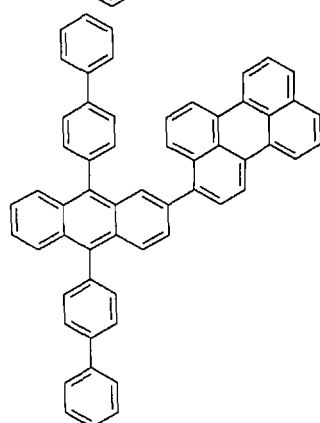
(29)



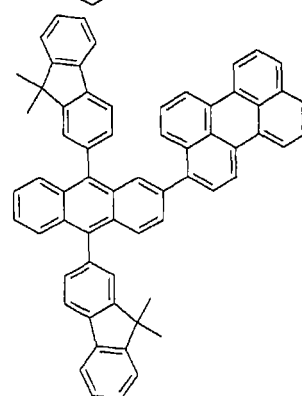
(30)



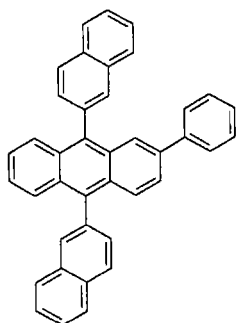
(31)



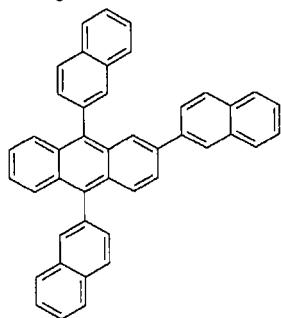
(32)



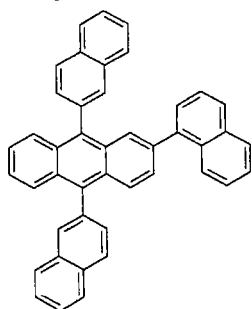
(33)



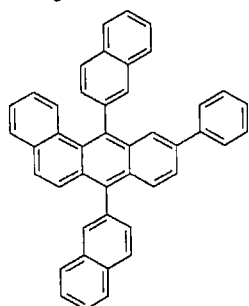
(34)



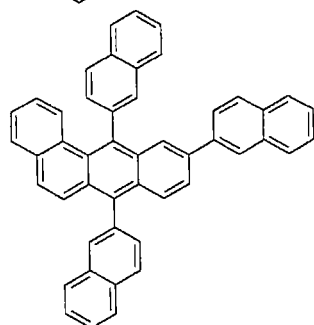
(35)



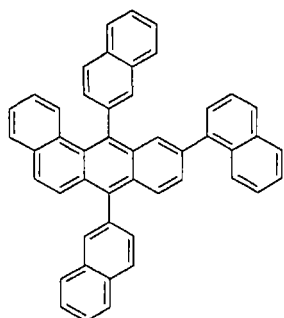
(36)



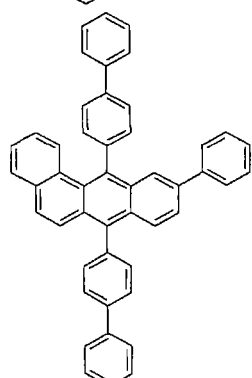
(37)



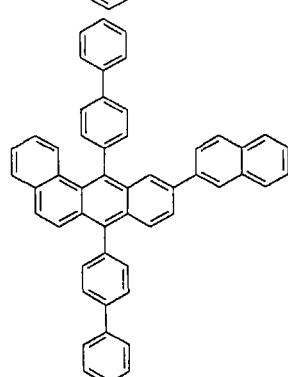
(38)



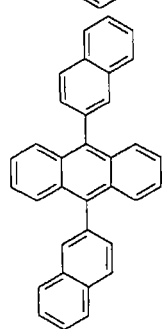
(39)



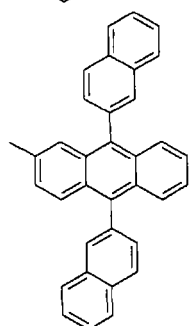
(40)



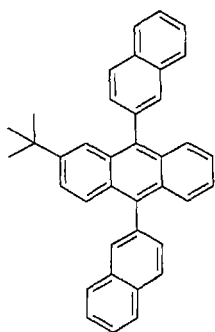
(41)



(42)



(43)



(44)

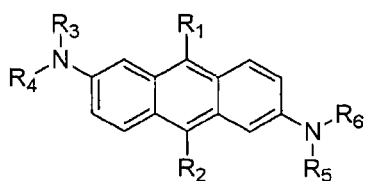
。

绿色电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件

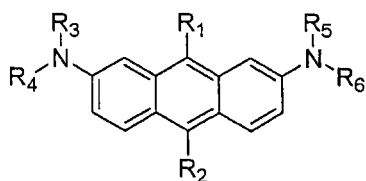
技术领域

本发明涉及由化学式 1 或 2 表示的有机电致发光化合物、其制备方法和有机发光二极管(OLED)，所述有机发光二极管包含选自由化学式 1 或 2 表示化合物的至少一种化合物和选自蒽衍生物、苯并蒽衍生物和并四苯衍生物的至少一种化合物作为介入在阳极与阴极之间的发光区。

[化学式 1]



[化学式 2]

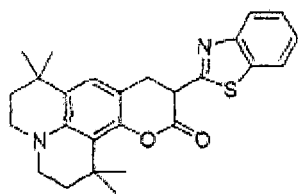


背景技术

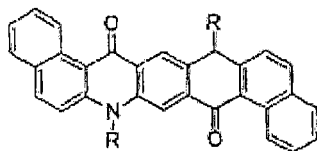
开发具有高效率 and 长寿命的 OLED 的最重要之事是开发高性能的电致发光材料。由电致发光材料的当前发展看来，绿色电致发光材料显示出优于红色或蓝色电致发光材料的电致发光特性。不过，常规的绿色电致发光材料仍然具有很多实现制造大尺度、低功耗的面板的问题。由实际效率和寿命看来，至今已报道有多种绿色用材料。尽管他们与红色或蓝色电致发光材料相比显示出 2~5 倍的电致发光特性，但随着红色或蓝色电致发光材料特性的改善，绿色电致发光材料的发展已成为一种负担。同时，绿色材料的寿命的提高仍然不足，从而非常需要具有长寿命的绿色电致发光材料。

作为绿色荧光材料，已知有香豆素衍生物(化合物 D)、喹吖啶酮衍生

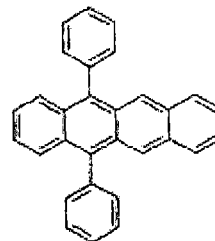
物(化合物 E)和 DPT(化合物 F)等。化合物 D 为至今最广泛使用的香豆素衍生物 C545T 的结构。一般来说,通过使用 Alq 作为主体将这些材料以百分之几至 20%以下的浓度掺杂,从而形成 EL(电致发光)二极管。



化合物 D

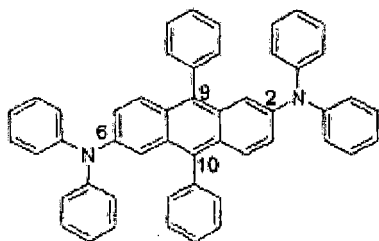


化合物 E

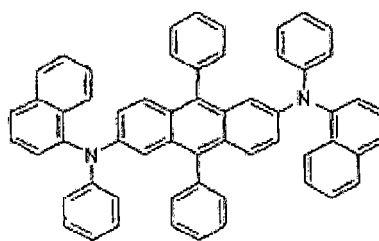


化合物 F

在日本特开 2001-131541 中,公开了由下述化学式 G 表示的二(2,6-二芳基氨基)-9,10-二苯基蒽衍生物,其中二芳基氨基分别在蒽的 2 和 6 位直接取代。

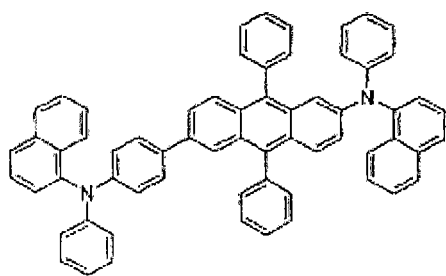


化合物 G



化合物 H

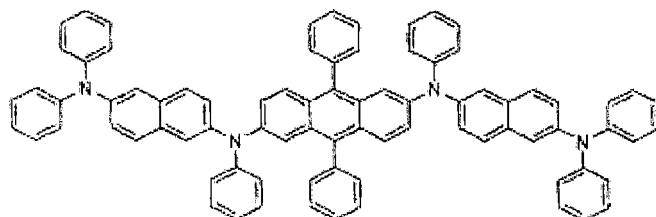
公开了空穴输送性化合物的日本特开 2003-146951 没有提及其中二芳基氨基在 2 和 6 位直接取代但是在蒽的 9 和 10 位具有苯基的那些化合物;而日本特开 2003-146951 确认了二芳基氨基在蒽环的 2 和 6 位直接取代的化合物 H 显示出不好的电致发光效率。由这些事实看来,日本特开 2003-146951 的发明没有认可在蒽的 9 和 10 位具有苯基取代基的那些化合物以外的化合物。为了克服上述问题,日本特开 2003-146951 在认可如果一个二芳基氨基在蒽的 2 位取代而芳基氨基苯基在 6 位取代则电致发光效率得以增强的基础上,提出了具有约 2 倍电致发光效率的由下述化学式 I 表示的电致发光化合物。



化合物 I

不过, 以上提出的化合物具有空穴输送性低且亮度不足的问题, 尽管电致发光效率已经得以提高。那些限定用作实用电致发光材料材料没有用作电致发光材料, 因为化合物 I 发射浅蓝色的光且电致发光效率较低。

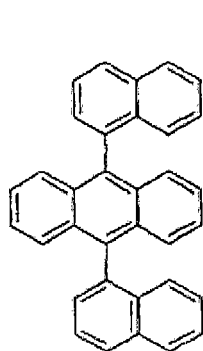
日本特开 2004-91334 通过用另一种二芳基氨基取代二芳基氨基的芳基, 尽管所述二芳基氨基已经直接取代到蒽上, 提出了在克服常规化合物的低电致发光效率的情况下具有较低的电离电位和优异的空穴输送性的由下述化学式 J 表示的有机电致发光化合物。



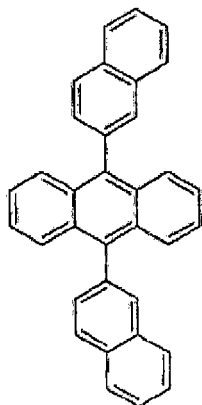
化合物 J

尽管用作空穴输送层的日本特开 2004-91334 提出的化合物因多个胺官能团而可以降低电离电位并增强空穴输送性, 但是它们因为多个胺官能团而具有用作空穴输送层的工作寿命短的问题。在日本特开 2004-91334 的发明的详细说明中, 公开了一些在蒽的 9 和 10 位具有 1-萘基和 9-菲基的化合物, 但是在蒽的 9 和 10 位具有 α 型多环的结构中存在蓝移现象从而导致电致发光效率下降, 并且发明人没有确认在稠合多环芳环在蒽的 9 和 10 位实际取代的情况下的电致发光效率, 这些事实反映出他们没有具体地实践那些化合物。

同时, 美国专利 6,465,115 公开了一种有机多层电致发光器件, 其特征在于在阳极与阴极之间空穴输送层包含下述有机化合物。



化合物 K



化合物 L

不过,美国专利 6,465,115 没有在发光区中使用化合物 K 和化合物 L, 并且没有确认那些材料在发光区中的性质。尤其是,他们没有认识到在 2 位具有本发明的取代基的衍生物可提供比简单地在蒽的 9 和 10 位具有芳香族取代基的衍生物好得多的电学特性。

本发明人现证实 9,10-二芳基蒽的 2 位具有取代基的衍生物不同寻常地增强了化学式 1 或 2 的化合物的电致发光特性, 并完成了本发明。

令人惊讶的是, 本发明人发现, 即使二芳基氨基在蒽环的 2 和 6 位直接取代, 将诸如蔡等多环芳环简单引入到蒽的 9 和 10 位也克服了常规空穴输送材料的问题, 包括电致发光效率的下降、器件工作寿命的缩短和电离电位的增大; 并且它们引入了将那些化合物用作电致发光材料的构造, 从而完成了本发明。这始终不能在任何在先发明(包括日本特开 2003-146951 和 2004-91334)中得到证实。另外, 本发明人发现, 当选自蒽衍生物、苯并蒽衍生物和并四苯衍生物的至少一种化合物与至少一种化学式 1 的化合物一起用作发光区中的发光主体时, 由于色纯度的改善而色再现性增强, 电致发光效率显著提高, 并且器件寿命增长。

发明内容

技术问题

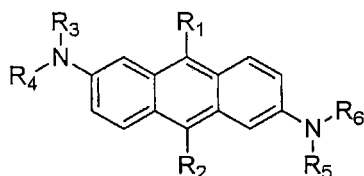
本发明的目的是提供一种新型有机电致发光化合物, 其中诸如蔡、蒽或荧蒽等稠合多环芳环在蒽的 9 和 10 位取代而二芳基氨基分别在蒽环的 2 和 6 位直接取代。本发明的另一目的是提供一种有机发光二极管,

其具有同时采用选自蒽衍生物、苯并蒽衍生物和并四苯衍生物的至少一种化合物与至少一种化学式 1 的化合物的发光区作为发光主体。本发明的又一目的是提供一种色纯度优异、电致发光效率良好且器件寿命长的有机电致发光化合物，并提供含有上述新型有机电致发光化合物的 OLED。

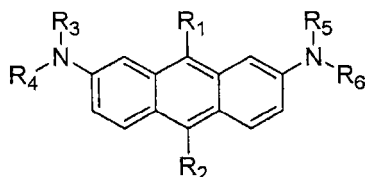
技术方案

本发明涉及由化学式 1 或 2 表示的有机电致发光化合物和其制备方法。

[化学式 1]



[化学式 2]



在化学式 1 和 2 中， R_1 和 R_2 独立地表示具有稠合在其中的两个以上芳环的稠合多环芳环， $R_3 \sim R_6$ 独立地表示芳环，且 $R_1 \sim R_6$ 的各芳环可以进一步被 C1~C20 烷基、C1~C20 烷氧基、卤原子或 C5~C7 环烷基取代。

另外，本发明涉及一种有机发光二极管(OLED)，所述有机发光二极管包含依次层积形式的第一电极、至少一个有机层和第二电极，其中所述有机层的至少一层包含化学式 1 或 2 的有机电致发光化合物。另外，本发明涉及一种 OLED，所述 OLED 包含：阳极；阴极；和介入在所述阳极与所述阴极之间的发光区，其中所述发光区包含：至少一种由化学式 1 或 2 表示的有机电致发光化合物；和选自蒽衍生物、苯并蒽衍生物和并四苯衍生物的至少一种化合物。

本发明的其他和进一步的目的、特征和优点将从以下说明中更充分地表现。

本发明的化学式 1 或 2 的化合物的特征在于新理念的结构, 具有最大化在绿色发光二极管中的电致发光效率和器件寿命, 这对于常规发明而言是不可预料的。

本发明的化学式 1 或 2 的化合物采用了一种结构, 该结构显示出主体与掺杂剂之间的有效的能量传递机制, 这能够在改善电子密度分布的基础上展现出具有可靠的高效率的电致发光特性。本发明的新型化合物的结构能够提供一种骨架, 此骨架不仅对于绿光而且还在从蓝到红的范围内能够以高效调节电子发光特性。本发明超越了使用诸如 Alq 等具有高电导率的主体材料的理念, 采用了具有合适的空穴电导率与电子电导率的平衡的主体, 由此克服了常规材料的问题(包括初始效率低和寿命短), 并且确保了对于每种颜色都具有高效和长寿命的高性能的电致发光性质。

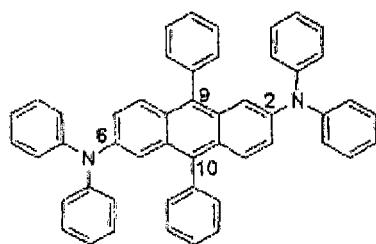
从分别显示本发明的化合物(其中将氨基引入到蒽的 2 和 6 位而作为稠合多环芳香族基团的 2-萘基在 9 和 10 位取代)的电子密度分布和其中将芳环引入到蒽的 2 和 6 位的化合物的电子密度分布的图 1 和图 2 可以看出, 当氨基在蒽的 β 位(2 和 6 或 7 位)取代时, 由于直至核心骨架侧链的均匀的电子分布而获得了高效率的电致发光特性; 而当芳环直接位于核心骨架上时, 侧链的电子密度显著下降。这说明, 氨基应直接引入到核心骨架, 以便获得高效率的电致发光特性。

这些结果显示, 现有技术的电致发光材料(其中仅为了调节发光波长而将芳环用作间隔基(spacer))不可避免地在改善电致发光效率方面具有局限性。

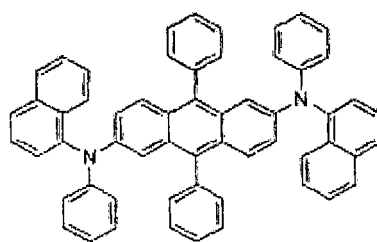
根据本发明, 为了克服上述问题, 通过使用在 β 位直接引入氨基的方法和在核心蒽的 9 和 10 位引入多环芳环的理念, 开发出了效率为常规材料的至少二倍的电致发光材料。

如前所述, 在具有与本发明的化学式 1 相类似的结构为例示于日本特开 2003-146951 中的化合物 G 和化合物 H 中, 其中二芳基氨基分别在 2 和 6 位直接取代而苯基在 9 和 10 位取代, 其问题为电致发光效率较低。根据本发明, 此问题是由对于与主体的能量传递不利的结构所导致的,

并且在先发明所提出的所述化合物不可避免地具有以下局限性：不管主体的性质有多好，它们根本不能改善掺杂剂的性质。



化合物 G



化合物 H

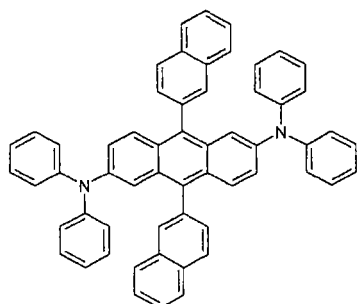
基于上述研究结果，本发明人发现，即使当二芳基氨基分别在蒽的 2 和 6 位直接取代而苯基在 9 和 10 位取代时由于分子的简单重叠所导致的较长的波长位移性质不能用尺寸和三维结构性质如苯基而得以克服，在本发明的化学式 1 或 2 的化合物中也可以通过在蒽的 9 和 10 位引入稠合多环芳环(至少是萘)而非常有效地实现 π 电子与其他分子的重叠，从而大大增强能量传递性质。本发明就建立在此发现的基础之上。

因此，本发明的由化学式 1 或 2 表示的化合物的特征在于，具有芳环的二芳基氨基在蒽的 β 位直接取代，而带有两个以上稠合的芳环的稠合多环芳环用于取代 9 和 10 位的 R_1 和 R_2 。优选地，所述稠合多环芳环独立地表示萘基、蒽基、荧蒽基、芘基、苝基、联苯基和花基(perilenyl)。用于取代在蒽的 β 位取代的胺的基团 $R_3 \sim R_6$ 独立地表示苯基、萘基、蒽基、菲基、苝基、荧蒽基、芘基、花基、并四苯基或联苯基。

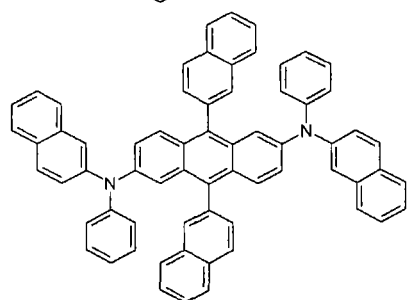
更优选的是，化学式 1 或 2 中的 R_1 和 R_2 的稠合多环芳环独立地选自 2-萘基、2-蒽基、2-荧蒽基、1-芘基、2-苝基、4-联苯基和 3-花基。由于所述稠合多环芳环在一定位置的取代，能够实现稠合多环芳环的 π 电子与其他分子的最优重叠，而对于稠合多环芳环化合物的位置的选择也是本发明的重要特征。

为了改善本发明的化合物的电致发光特性， $R_3 \sim R_6$ 的芳环可以独立地具有选自 $C1 \sim C20$ 烷基、 $C1 \sim C20$ 烷氧基、卤原子和 $C5 \sim C7$ 环烷基的取代基。优选地， $R_1 \sim R_6$ 的各芳环优选被甲基、叔丁基或甲氧基取代。

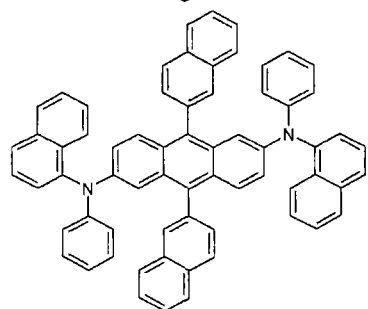
在本发明的由化学式 1 或 2 表示的化合物中，优选提及具有以下化学结构之一的化合物。



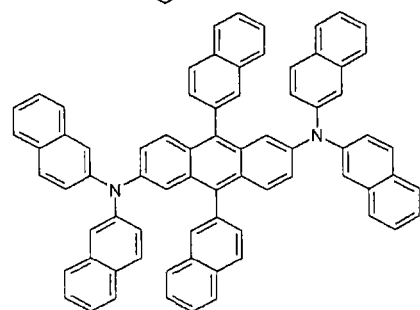
(1)



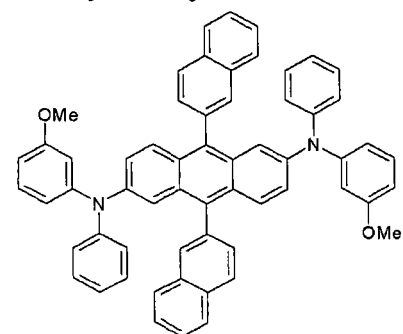
(2)



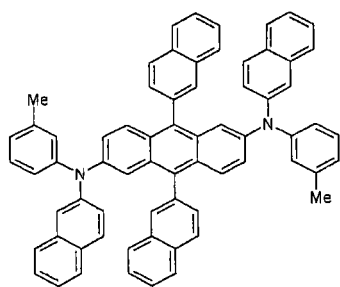
(3)



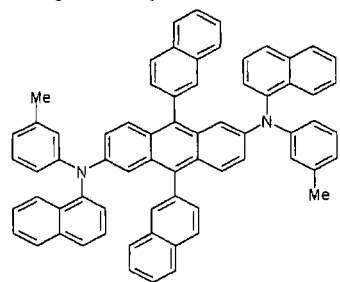
(4)



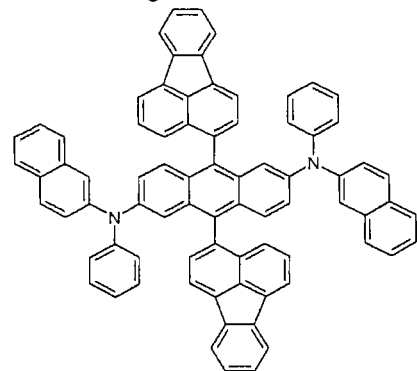
(5)



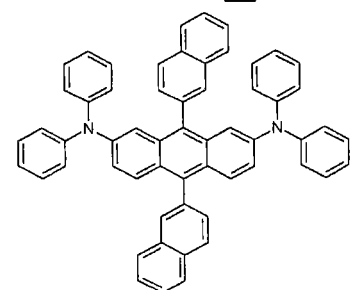
(6)



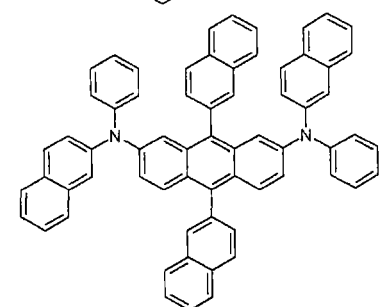
(7)



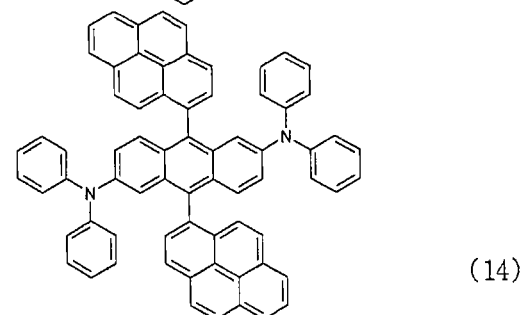
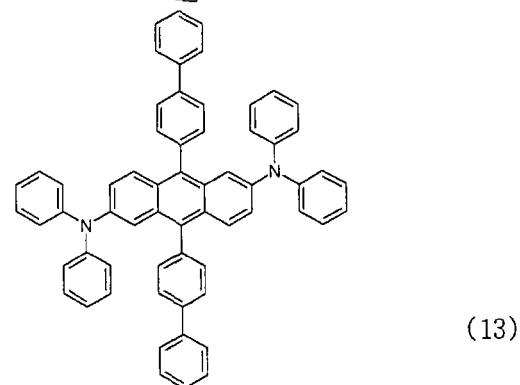
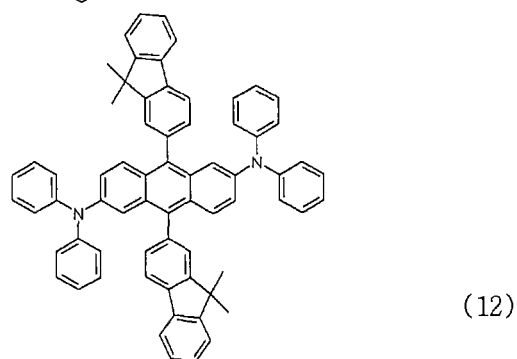
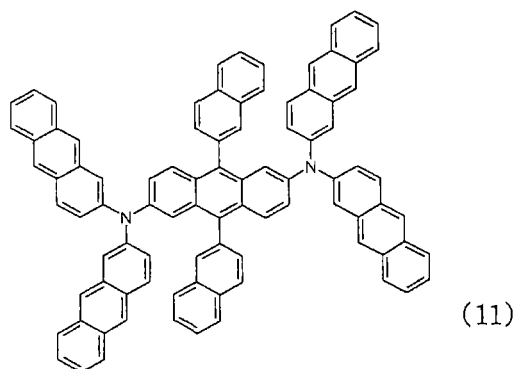
(8)



(9)

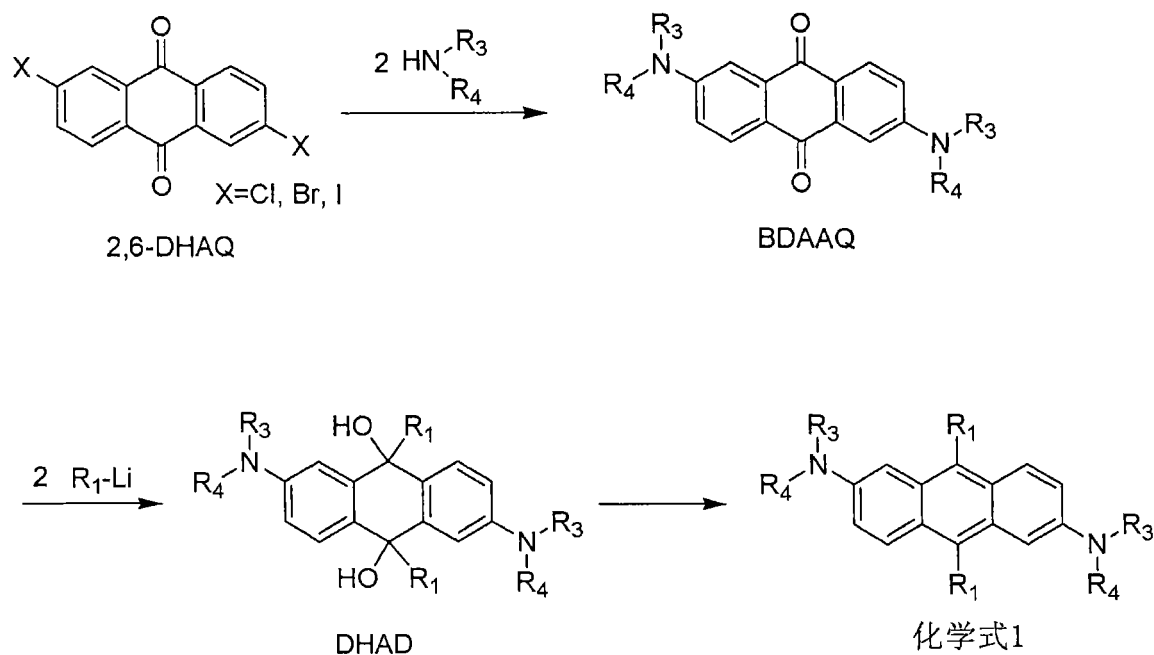


(10)



本发明的由化学式 1 或 2 表示的化合物可以如反应式 1 所示制得：
将 2,6-二卤代蒽醌(2,6-DHAQ)或 2,7-二卤代蒽醌与二芳基胺反应获得二(二芳基氨基)蒽醌(BDAAQ)；然后用稠合多环芳香族化合物的锂化合物处理 BDAAQ，从而产生二氢蒽二醇化合物(DHAD)；将 DHAD 脱水，从而完全形成蒽骨架。

[反应式 1]



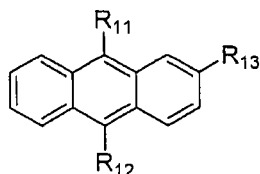
另外，本发明涉及一种有机发光二极管(OLED)，所述有机发光二极管包含依次层积形式的第一电极、至少一个有机层和第二电极，其中所述有机层的至少一层包含化学式 1 或 2 的有机电致发光化合物。另外，本发明涉及一种有机发光二极管，所述有机发光二极管包含：阳极；阴极；和介入在所述阳极与所述阴极之间的发光区，其中所述发光区包含：至少一种化学式 1 或 2 的有机电致发光化合物；和选自蒽衍生物、苯并蒽衍生物和并四苯衍生物的至少一种化合物。

发光区是指产生光发射的层。此层可以为单层或层积有两层以上的多层。根据本发明的构造，当与化学式 1 或 2 的化合物一起采用主体-掺杂剂时，与仅使用化学式 1 或 2 的化合物的情况相反，由于发光主体可以证实电致发光效率的显著改善。可以以 2%~5%的掺杂浓度构造的主体-掺杂剂与其他常规主体材料相比具有非常优异的对于空穴和电子的电导率以及非常优异的材料稳定性，从而改善了寿命以及电致发光效率。

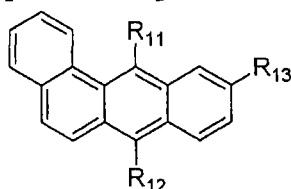
由此可知，如果将选自蒽衍生物、苯并蒽衍生物和并四苯衍生物的化合物用作发光主体，则可以显著地弥补本发明的化学式 1 或 2 的化合物的电学缺点。

与至少一种化学式 1 或 2 的有机电致发光化合物一起包含在所述发光区中的蒽衍生物或苯并蒽衍生物包括由化学式 3 或 4 表示的化合物：

[化学式 3]



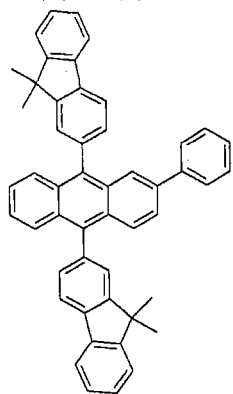
[化学式 4]



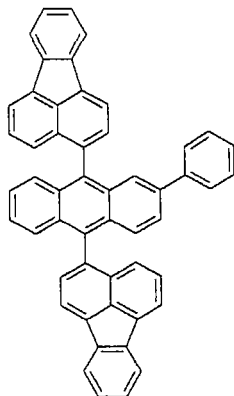
其中, R_{11} 和 R_{12} 各自独立地表示 C6~C20 芳环或稠合多环芳环, R_{13} 表示氢、C1~C20 烷基、C1~C20 烷氧基、卤原子、C5~C7 环烷基或者 C6~C20 芳环或稠合多环芳环, $R_{11} \sim R_{13}$ 的各芳环还可以具有为 C1~C20 烷基、C1~C20 烷氧基、卤原子或者 C5~C7 环烷基的取代基。

由化学式 3 或 4 表示的化合物可以由其中 $R_{11} \sim R_{13}$ 独立地表示苯基、2-萘基、2-蒎基、2-茱萸基、1-茚基、2-茚基、4-联苯基和 3-茚基的化合物所例示。

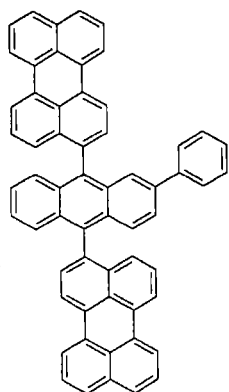
蒎衍生物包括下式的化合物:



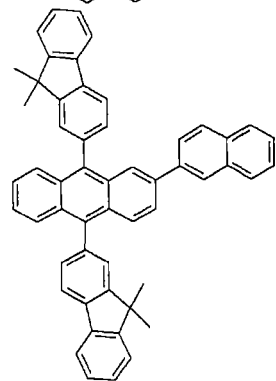
(15)



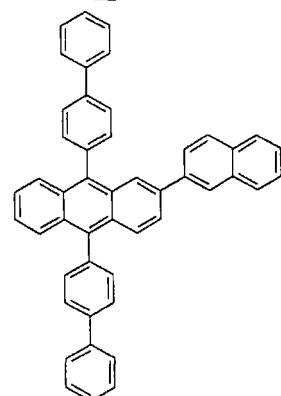
(16)



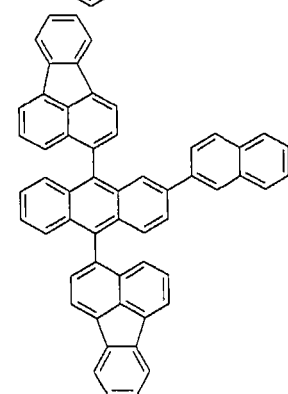
(17)



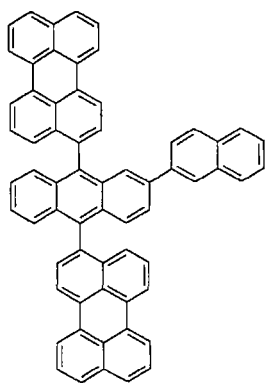
(18)



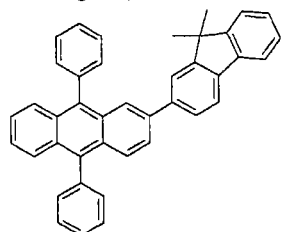
(19)



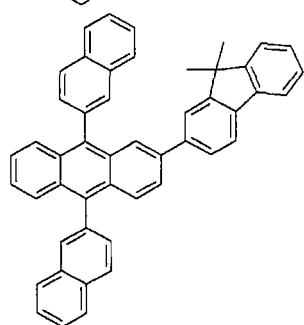
(20)



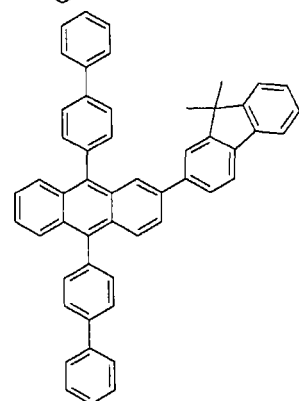
(21)



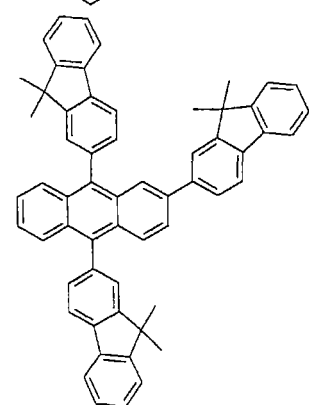
(22)



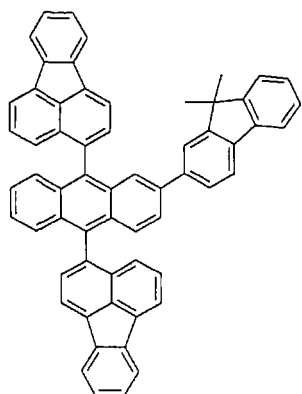
(23)



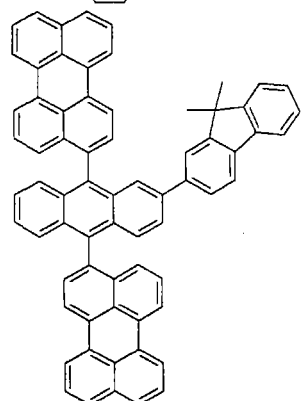
(24)



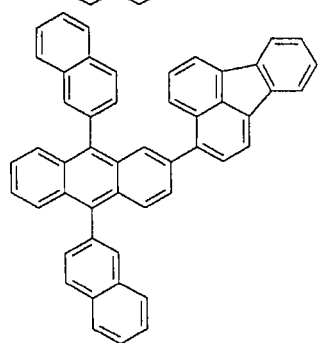
(25)



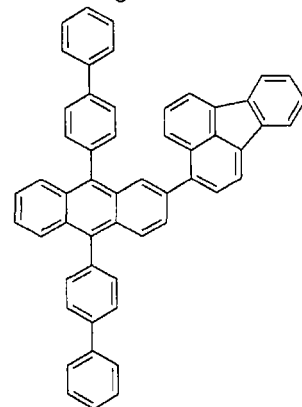
(26)



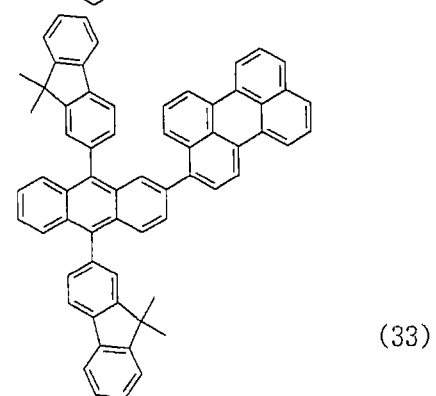
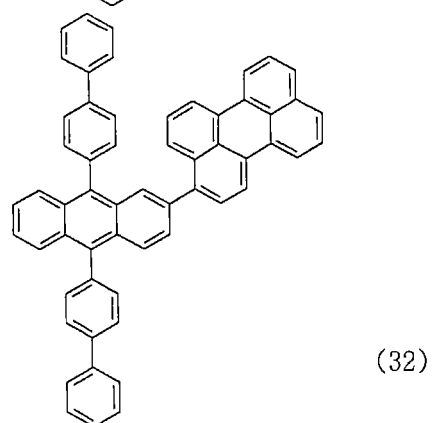
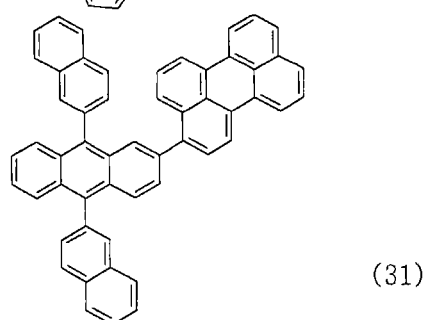
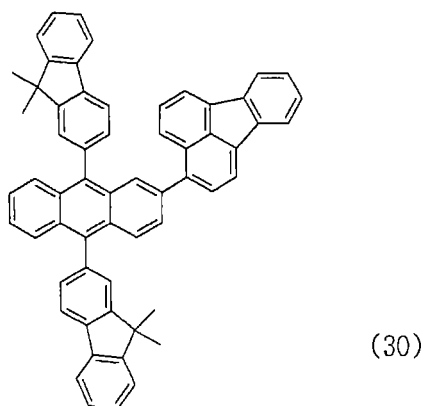
(27)

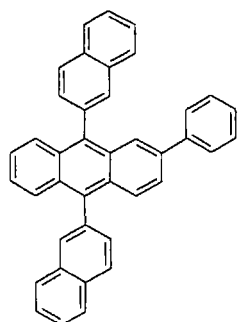


(28)

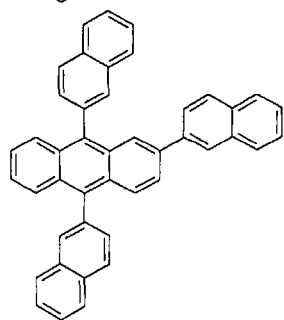


(29)

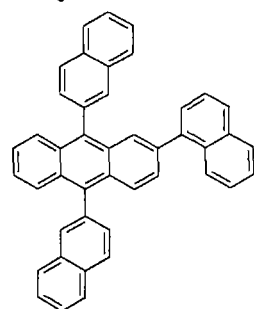




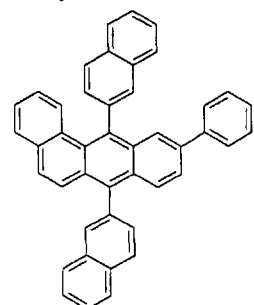
(34)



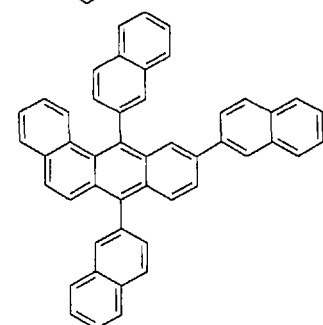
(35)



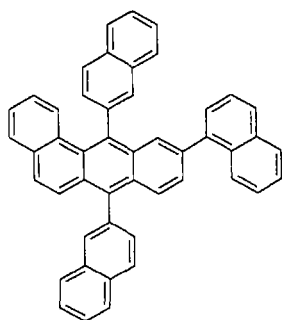
(36)



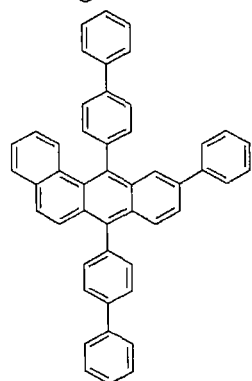
(37)



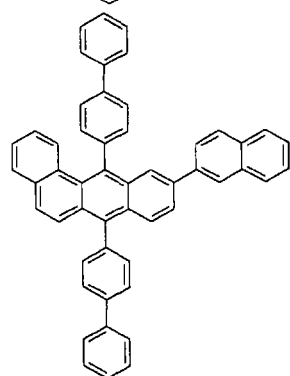
(38)



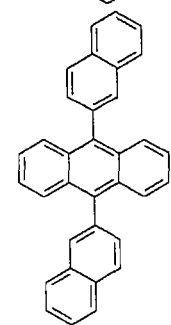
(39)



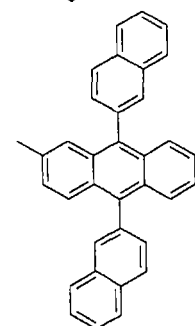
(40)



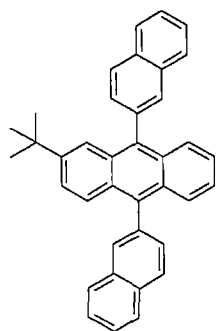
(41)



(42)



(43)



(44)

。

附图说明

图 1 说明了本发明的化合物的电子密度分布。

图 2 说明了其中在蒽的 2 和 6 位引入芳环的化合物的电子密度分布。

图 3 显示了采用 Alq 和 C545T 作为发光材料的 OLED 的电致发光效率对亮度的变化。

图 4 显示了来自对比例 2 的 OLED 的电致发光效率对亮度的变化。

图 5 显示了采用本发明的化合物 4 和 DNPBA 作为电致发光材料的 OLED 的亮度对工作电压的变化。

图 6 显示了采用本发明的化合物 4 和 DNPBA 作为电致发光材料的 OLED 的电致发光效率对亮度的变化。

图 7 为采用本发明的化合物 4 和 DNPBA 作为电致发光材料的 OLED 的 EL 光谱。

图 8 显示了采用本发明的化合物 4 和 DNPBA 作为电致发光材料的 OLED 与来自对比例 1 或 2 的 OLED 之间的 CIE 坐标对亮度的变化。

图 9 显示了来自本发明的实施例 1 的 OLED 与来自对比例 1 或 2 的 OLED 的寿命曲线。

图 10 显示了采用本发明的化合物 23 和化合物 1 的 OLED 的电致发光效率对亮度的变化。

图 11 显示了采用本发明的化合物 23 和化合物 1 作为电致发光材料的 OLED 的 CIE 坐标对亮度的变化。

具体实施方式

实施例

参照本发明的代表性化合物来针对本发明的化合物、其制备方法和采用所述化合物的器件的电致发光特性对本发明进行进一步说明，提供代表性化合物仅用于说明，并非意图以任何方式来进行限制。

[制备例 1]化合物(1)(化学式 1: $R_1 = R_2 = 2\text{-萘基}$, $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 = \text{苯基}$)的制备

将 2,6-二氯蒽醌(1.0 g, 3.6 mmol)和二苯基胺(1.3 g, 7.7 mmol)溶于无水甲苯中，并向其中添加乙酸钯($\text{Pd}(\text{OAc})_2$)(2.4 g, 24.4 mmol)、三叔丁基膦($\text{P}(\text{t-Bu})_3$)(0.2 mL, 1.9 mmol)和叔丁醇钠(t-BuONa)(0.93 g, 9.7 mmol)。在 110℃将所得混合物加热回流 3 天。当反应完成后，添加 10 mL 的蒸馏水，并将混合物搅拌 30 分钟。滤出所产生的固体，用溶剂例如丙酮和 THF 洗涤、干燥并由二氯甲烷重结晶，从而给出二(2,6-二苯基氨基)蒽醌(1.1 g, 2.0 mmol, 收率: 56%)。

将预先通过使用二苯基胺(0.74 g, 4.4 mmol)和正丁基锂(n-BuLi)(1.8 mL, 4.5 mmol, 2.5 M 的丙烷溶液)而制备的 2-萘基锂的乙醚溶液(5 mL)在 -78℃在氮气气氛下缓慢添加到如上所述获得的二(2,6-二苯基氨基)蒽醌(1.1 g, 2.0 mmol)在无水 THF(30 mL)中的溶液中。在同一温度将此反应混合物搅拌 2 小时，并在搅拌 12 小时之前升温至室温。向其中添加饱和氯化铵水溶液(30 mL)，将所得混合物搅拌 2 小时从而完成反应。将所得固体过滤、用丙酮洗涤并干燥，从而给出 2,6-二(二苯基氨基)-9,10-[二-(2-萘基)]-9,10-二氢-9,10-蒽二醇(1.3 g, 1.7 mmol, 收率: 85%)。

将如此获得的二醇化合物(1.3 g, 1.71 mmol)加入到 30 mL 丙酮中，并向其中添加碘化钾(1.6 g, 7.8 mmol)和一水合磷酸氢二钠(2.0 g, 14.5 mmol)。将所得混合物加热回流 12 小时。当反应完成后，向其中添加等体积的蒸馏水以形成沉淀，然后将其过滤、用水和丙酮洗涤，从而给出固体产物。用 THF 重结晶之后，获得了目标化合物(1)(0.68 g, 0.89 mmol, 收率: 52%)。

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 6.46(d, 8H), 6.65-6.75(m, 8H), 7.0(m, 8H), 7.3(m, 4H), 7.5-7.6(m, 4H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 764(测定值), 764.98(计算值)

[制备例 2]化合物(2)(化学式 1: $R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = 2\text{-萘基}$, $R_4 = R_6 =$

苯基)的制备

重复与制备例 1 中所述相同的过程,但是使用 N-苯基-2-萘基胺(1.7 g, 7.8 mmol),从而获得化合物(2)(0.53 g, 0.61 mmol, 总收率: 17%)。

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 6.45(d, 4H), 6.6(t, 2H), 6.75-6.8(m, 8H), 7.0-7.15(m, 6H), 7.2-7.3(m, 6H), 7.45-7.6(m, 10H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 864(测定值), 865.10(计算值)

[制备例 3]化合物(3)(化学式 1: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = 2\text{-萘基}$, $\text{R}_3 = \text{R}_5 = 1\text{-萘基}$, $\text{R}_4 = \text{R}_6 = \text{苯基}$)的制备

重复与制备例 1 中所述相同的过程,但是使用 N-苯基-1-萘基胺(1.7 g, 7.8 mmol),从而获得化合物(3)(0.41 g, 0.47 mmol, 总收率: 13%)。

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 6.45(d, 4H), 6.5(d, 2H), 6.6(t, 2H), 6.75-6.8(m, 4H), 7.0-7.05(m, 4H), 7.15-7.2(m, 4H), 7.3-7.35(m, 8H), 7.55-7.8(m, 14H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 864(测定值), 865.10(计算值)

[制备例 4]化合物(4)(化学式 1: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{R}_6 = 2\text{-萘基}$)的制备

重复与制备例 1 中所述相同的过程,但是使用二(2-萘基)胺(2.1 g, 7.8 mmol),从而获得化合物(4)(0.52 g, 0.54 mmol, 总收率: 15%)。

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 6.75-6.8(m, 12H), 7.0-7.1(m, 4H), 7.2-7.35(m, 8H), 7.45-7.6(m, 16H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 964(测定值), 965.22(计算值)

[制备例 5]化合物(5)(化学式 1: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = 2\text{-萘基}$, $\text{R}_3 = \text{R}_5 = \text{苯基}$, $\text{R}_4 = \text{R}_6 = 3\text{-甲氧基苯基}$)的制备

重复与制备例 1 中所述相同的过程,但是使用 3-甲氧基苯基胺(1.53 g, 7.7 mmol),从而获得化合物(5)(1.0 g, 1.21 mmol, 总收率: 34%)。

^1H NMR(200MHz, CDCl_3): δ 3.75(s, 6H), 5.95-6.05(m, 4H), 6.15(d, 2H), 6.45(d, 4H), 6.6(t, 2H), 6.75-7.05(m, 10H), 7.3(m, 4H), 7.5-7.55(m, 4H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 824(测定值), 825.03(计算值)

[制备例 6]化合物(6)(化学式 1: $R_1 = R_2 = R_3 = R_5 = 2$ -萘基、苯基, $R_4 = R_6 = 3$ -甲基苯基)的制备

重复与制备例 1 中所述相同的过程, 但是使用 N-间甲苯基-2-萘基胺 (1.8 g, 7.7 mmol), 从而获得化合物(6)(0.61 g, 0.68 mmol, 总收率: 19%)。

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 2.3(s, 6H), 6.25-6.30(t, 4H), 6.4(d, 2H), 6.75-6.9(m, 10H), 7.1(m, 2H), 7.2-7.3(m, 6H), 7.4-7.55(m, 10H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 892(测定值), 893.15(计算值)

[制备例 7]化合物(7)(化学式 1: $R_1 = R_2 = 2$ -萘基, $R_3 = R_5 = 1$ -萘基、苯基, $R_4 = R_6 = 3$ -甲基苯基)的制备

重复与制备例 1 中所述相同的过程, 但是使用 N-间甲苯基-1-萘基胺 (1.8 g, 7.7 mmol), 从而获得化合物(7)(0.38 g, 0.43 mmol, 总收率: 12%)。

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 2.3(s, 6H), 6.25-6.3(t, 4H), 6.4-6.5(m, 4H), 6.75-6.9(m, 6H), 7.15(t, 4H), 7.3(m, 8H), 7.5-7.8(m, 14H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 892(测定值), 893.15(计算值)

[制备例 8]化合物(8)(化学式 1: $R_1 = R_2 = 1$ -荧蒽基, $R_3 = R_5 =$ 苯基, $R_4 = R_6 = 2$ -萘基)的制备

重复与制备例 1 中所述相同的过程, 但是使用由制备例 2 制得的二(2,6-二苯基氨基)蒽醌(1.16 g, 1.8 mmol)与 1-溴荧蒽(1.1 g, 3.9 mmol), 从而获得化合物(8)(0.77 g, 0.76 mmol, 总收率: 21%)。

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 6.4(d, 4H), 6.6(t, 2H), 6.75-6.8(m, 8H), 7.0-7.1(m, 6H), 7.2-7.3(m, 10H), 7.45-7.6(m, 10H), 7.7-7.8(m, 4H), 7.9-7.95(m, 4H)

MS: 1012(测定值), 1013.27(计算值)

[制备例 9]化合物(9)(化学式 2: $R_1 = R_2 = 2$ -萘基, $R_3 = R_4 = R_5 = R_6 =$ 苯基)的制备

重复与制备例 1 中所述相同的过程, 但是使用 2,7-二氯蒽醌(0.5 g,

1.8 mmol)和二苯基胺(0.65 g, 3.9 mmol), 从而获得二(2,7-二苯基)蒽醌(0.60 g, 1.1 mmol, 收率: 61%)。重复与制备例 1 中所述相同的过程, 但是使用如此制得的二(2,7-二苯基)蒽醌(0.6 g, 1.1 mmol), 从而获得化合物(9)(0.40 g, 0.52 mmol, 总收率: 29%)。

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 6.4(d, 8H), 6.6(t, 4H), 6.75-6.8(m, 4H), 7.0(m, 8H), 7.3(m, 4H), 7.5-7.55(m, 4H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS: 764(测定值), 764.98(计算值)

[制备例 10]化合物(10)(化学式 2: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{R}_5 = 2\text{-萘基}$, $\text{R}_4 = \text{R}_6 = \text{苯基}$)的制备

重复与制备例 9 中所述相同的过程, 但是使用 N-苯基-2-萘基胺(0.85 g, 3.9 mmol), 从而获得化合物(10) (0.29 g, 0.34 mmol, 总收率: 19%)。

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 6.4(d, 4H), 6.6(t, 2H), 6.75-6.8(m, 8H), 7.0-7.1(m, 6H), 7.2-7.3(m, 6H), 7.45-7.6(m, 10H), 7.65-7.8(m, 6H), 7.9(s, 2H)

MS: 864(测定值), 865.10(计算值)。

[制备例 11]化合物(11)(化学式 1: $\text{R}_1 = \text{R}_2 = 2\text{-萘基}$, $\text{R}_3 = \text{R}_4 = \text{R}_5 = \text{R}_6 = 2\text{-蒽基}$)的制备

重复与制备例 1 中所述相同的过程, 但是使用二(2-蒽基)胺(2.8 g, 7.6 mmol), 从而获得化合物(11) (0.29 g, 0.25 mmol, 总收率: 7%)。

$^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ 6.75-6.8(m, 12H), 7.25-7.3(m, 12H), 7.45-7.6(m, 16H), 7.65-7.8(m, 14H), 7.9(s, 2H)

MS/FAB: 1164(测定值), 1165.46(计算值)

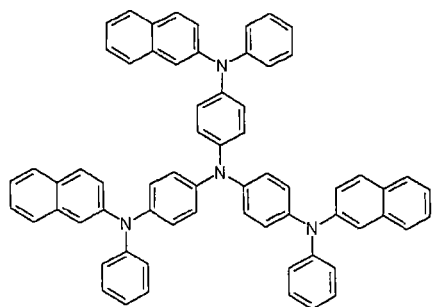
[实施例 1]使用本发明的化合物制造 OLED

具有采用所述电致发光材料的结构的 OLED

首先, 将由 OLED 用玻璃获得的透明电极 ITO 薄膜(15 $\Omega/\square$) (Samsung-Corning 制造) 依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水进行超声洗涤并在使用前储存于异丙醇中。

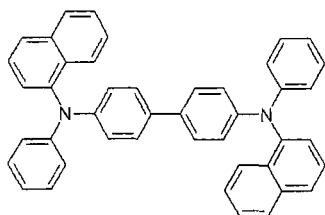
然后, 将 ITO 基片装在真空气相沉积装置的基片架(substrate folder)

上, 并将由以下结构式表示的 4,4',4''-三(N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯基胺(2-TNATA)放入真空气相沉积装置的槽内, 然后通风以使室内的真空度达到 10^{-6} torr (托)。对该槽施加电流以蒸发 2-TNATA, 从而在 ITO 基片上气相沉积厚度为 60 nm 的空穴注入层。



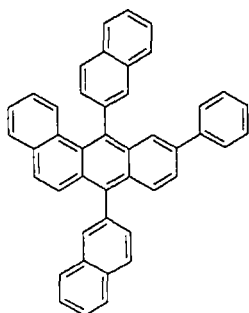
2-TNATA

然后, 向真空气相沉积装置的另一个槽内装入 N,N'-二(α -萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺(NPB), 对该槽施加电流以蒸发 NPB, 从而在空穴注入层上气相沉积厚度为 20 nm 的空穴输送层。

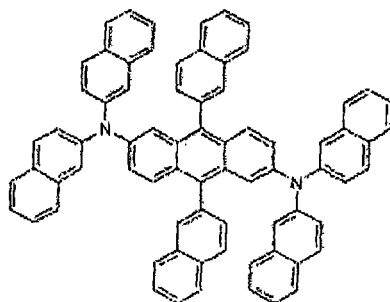


NPB

在形成空穴注入层和空穴输送层之后, 如下所述在其上气相沉积电致发光层。在真空气相沉积装置的一个槽内装入由以下结构式表示的 7,12-二(2-萘基)-10-苯基-苯并蒽(DNPBA, 化合物 34), 并在另一个槽内装入本发明的化合物(例如化合物 4)作为掺杂剂, 以不同的速率蒸发这两种物质以便以 2 mol%~5 mol%掺杂, 从而在所述空穴输送层上气相沉积厚度为 30 nm 的电致发光层(4)。

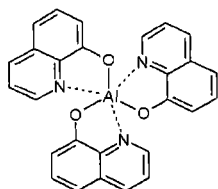


DNPBA

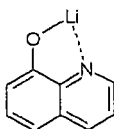


化合物4

然后, 将由以下结构式表示的 Alq 气相沉积为厚度为 20 nm 的电子输送层, 并将由以下结构式表示的 8-羟基喹啉锂(Liq)气相沉积为厚度为 1 nm~2 nm 的电子注入层。之后, 使用另一个气相沉积装置气相沉积厚度为 150nm 的 Al 阴极, 从而制得 OLED。



Alq

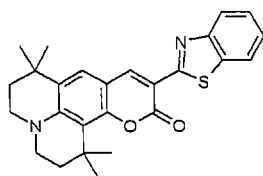


Liq

通过在 10^{-6} torr 下的真空升华, 将用于个体材料的各化合物纯化, 并用作 OLED 用电致发光材料。

[对比例 1]采用常规电致发光材料的 OLED 的制备

根据与实施例 1 中所述相同的过程, 制造空穴注入层和空穴输送层, 并将三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq)作为电致发光主体材料装入所述真空气相沉积装置的另一个槽内。将由以下结构式表示的香豆素 545T(C545T)装入又一个槽内。通过以不同速率蒸发来掺杂这两种物质, 从而在所述空穴输送层上气相沉积厚度为 30 nm 的电致发光层。基于 Alq 的量, 此时的掺杂浓度优选为 2~5 mol%。

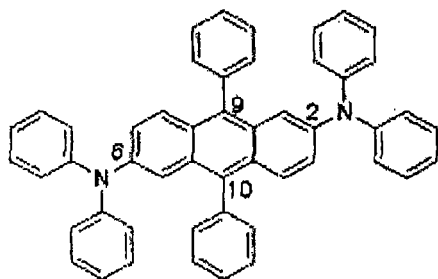


C545T

然后, 根据与实施例 1 中所述相同的过程, 气相沉积电子输送层和电子注入层, 并使用另一个真空气相沉积装置来气相沉积厚度为 150 nm 的 Al 阴极, 从而制得 OLED。

[对比例 2]使用常规电致发光材料制造 OLED

根据与实施例 1 中所述相同的过程, 制造空穴注入层和空穴输送层, 并将 DNPBA 作为电致发光主体材料装入所述真空气相沉积装置的另一个槽内, 而将化合物 G 装入又一个槽内。基于 DNPBA 通过以不同速率蒸发来以 2 mol%~5 mol%浓度掺杂这两种物质, 从而在所述空穴输送层上气相沉积厚度为 30 nm 的电致发光层。



化合物G

然后, 根据与实施例 1 中所述相同的过程, 气相沉积电子输送层和电子注入层, 并使用另一个真空气相沉积装置来气相沉积厚度为 150 nm 的 Al 阴极, 从而制得 OLED。

[实施例 2]所制得的 OLED 的电致发光特性

分别在 5,000 cd/m² 和 20,000 cd/m² 测定包含由本发明的实施例 1 和对比例 1 制得的有机电致发光化合物和常规电致发光化合物的 OLED 的电致发光效率, 其结果示于表 1 中。由于高亮度范围内的发光特性在绿色电致发光材料中非常重要, 所以还特别附上亮度高至约 20,000 cd/m² 时的数据, 以便反映这些特性。

[表 1]

编号	主体	掺杂剂	掺杂浓度 (mol%)	效率(cd/A)		CIE 坐标
				@5,000 cd/m ²	@20,000 cd/m ²	
1	34	1	3.0	18.3	15.5	(0.30, 0.64)
2	34	2	3.0	17.7	15.6	(0.29, 0.64)
3	34	3	3.0	17.5	14.9	(0.30, 0.64)
4	34	4	3.0	19.6	18.1	(0.29, 0.64)
5	34	5	3.0	19.1	16.5	(0.29, 0.65)
6	34	6	3.0	16.5	14.1	(0.29, 0.65)
7	34	7	3.0	16.1	13.9	(0.29, 0.65)
8	34	8	3.0	19.8	17.2	(0.31, 0.64)
9	34	9	3.0	17.1	14.4	(0.29, 0.65)
10	34	10	3.0	17.4	14.5	(0.29, 0.65)
11	34	11	5.0	14.2	12.1	(0.28, 0.66)
12	34	12	5.0	13.0	11.1	(0.28, 0.66)
13	34	13	3.0	16.6	13.6	(0.29, 0.65)
对比例 1	Alq	C545T	2.0	10.3	9.1	(0.29, 0.65)
对比例 2	34	化合物 G	3.0	11.0	8.4	(0.26, 0.62)

从表 1 可以看出, 掺杂浓度为 3.0% 的化合物 34(DNPBA) 显示了最高的电致发光效率。尤其是, 化合物 4、5 和 8 与常规 Alq:C545T(对比例 1) 或化合物 G(对比例 2) 相比显示出约为 2 倍的效率。

图 3 为 Alq:C545T 作为常规电致发光材料的电致发光效率曲线, 而图 4 为化合物 G 用作电致发光材料的电致发光效率曲线。图 5 和图 6 分别显示了亮度-电压和电致发光效率-亮度曲线。尤其是, 即使在亮度高至约 20,000 cd/m² 时, 本发明的高性能电致发光材料也具有不超过 3 cd/A 的效率下降, 该事实表明本发明的电致发光材料即使维持在高亮度时也具有优异的材料特性。

表 1 的结果表明, C545T 也显示出良好的发光颜色特性, 而化合物 G 显示具有短波长位移的发光颜色, 这意味着与本发明的材料相比发光颜色特性稍次。图 6 为本发明的电致发光材料的 EL 光谱, 而图 7 比较了本发明的化合物 4 与对比例 1 的发光颜色。它们显示出良好的发光颜色特性, 没有显示出与常规纯绿色电致发光材料的显著差异。它们显示了位于 520 nm 处的典型的绿色电致发光峰, 而本发明的材料在电致发光效率增加的同时没有显示出色纯度性质的实质上的劣化。

在本发明的材料的特性之中, 作为亮度为 10,000 cd/m² 时的寿命曲线

的图 9 显示出本发明的材料的寿命特性与常规电致发光材料相比很优异。尤其是，本发明的材料没有发现在常规材料中发现的初始亮度的快速降低性质。工作 800 小时后的 C545T、化合物 G 和实施例 1 的相对亮度分别为 63%、73%和 88%，这表明以亮度半衰期计寿命实际上改善了 2~5 倍。这是与具有优异的电子电导率的常规电致发光材料的理念相反的本发明的材料的最有价值的优点。

[实施例 3]采用本发明的化合物和化学式 3 的化合物制造 OLED

根据与实施例 1 中所述相同的过程，制造空穴注入层和空穴输送层，并将化合物(18)(或化合物(19)，或化合物(23)，或化合物(24)，或化合物(25))作为电致发光主体材料装入所述真空气相沉积装置的另一个槽内。将化合物(1)(或化合物(5)，或化合物(13))装入又一个槽内。通过以不同速率蒸发来掺杂这两种物质，从而在所述空穴输送层上气相沉积厚度为 30 nm 的电致发光层。基于电致发光主体材料的量，此时的掺杂浓度优选为 2 mol%~5 mol%。

[表 2]

编号	主体	掺杂剂	掺杂浓度 (mol%)	效率(cd/A)		CIE 坐标
				@5,000 cd/m ²	@20,000 cd/m ²	
14	18	1	3.0	25.1	20.1	(0.27, 0.63)
15	19	1	3.0	24.5	19.7	(0.29, 0.65)
16	23	1	3.0	24.7	19.9	(0.28, 0.64)
17	24	1	3.0	22.8	17.3	(0.29, 0.65)
18	18	5	3.0	24.3	19.5	(0.29, 0.64)
19	19	5	3.0	22.1	17.1	(0.27, 0.63)
20	23	5	3.0	23.9	18.8	(0.29, 0.64)
21	25	5	3.0	27.0	21.5	(0.29, 0.64)
22	18	13	3.0	25.4	20.2	(0.28, 0.64)
23	19	13	3.0	24.3	18.7	(0.27, 0.63)
24	23	13	3.0	26.3	20.5	(0.28, 0.65)
25	25	13	3.0	22.5	17.7	(0.27, 0.63)

从表 2 可以证实本发明的各种电致发光主体材料的改善的特性。

尤其是，当采用如本发明所提出的在 2 位具有芳环取代基的 9,10-二芳基蒽衍生物时，可证实在电致发光效率方面有较大的增强，而在 CIE 坐标方面未产生与常规主体材料的显著差异。因此，本发明的材料显示了低亮度以及高亮度时的改善，从而其可以在被动型和主动型有机发光

二极管中都给出有益性质。实际上，上述性质与采用常规 9,10-二芳基蒽作为电致发光主体材料的情况相比在电能消耗方面很有益，从而给予本发明很多实施机会。

工业实用性

本发明的有机电致发光化合物具有良好的电致发光效率和优异的寿命特性，由此提供了具有非常长的工作寿命的 OLED。

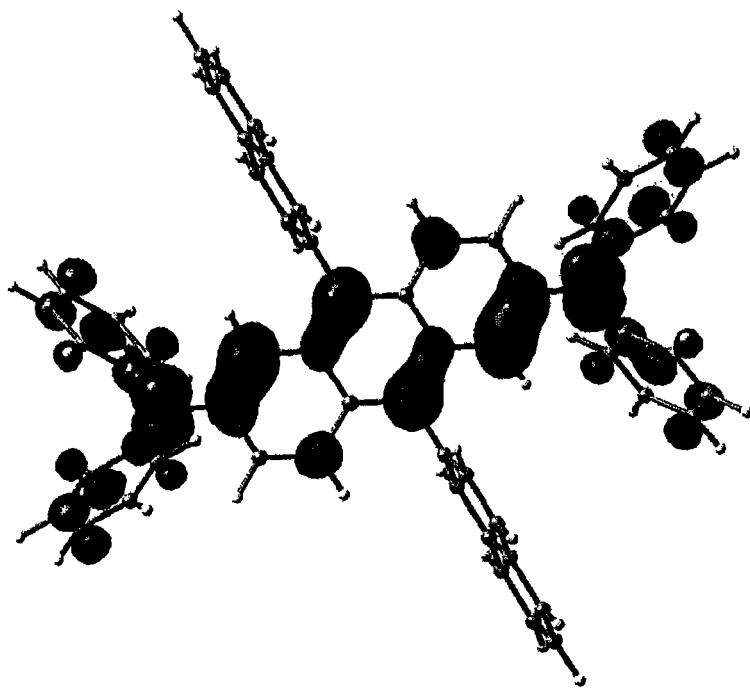


图 1

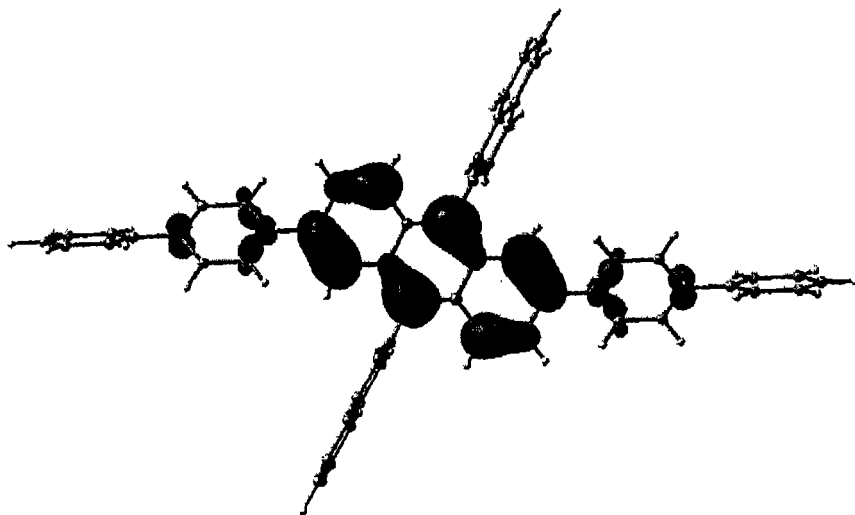


图 2

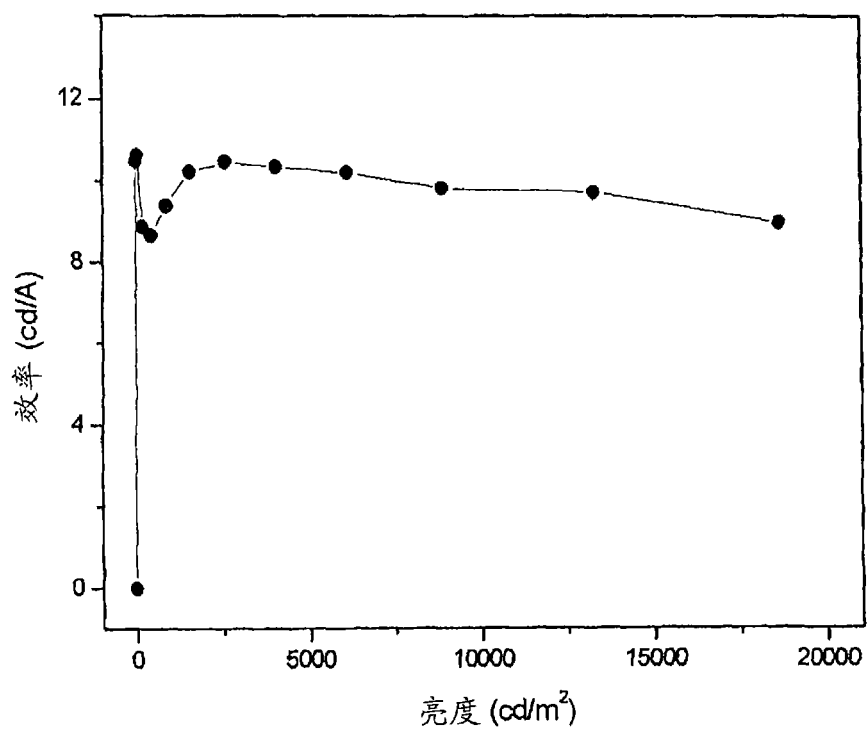


图 3

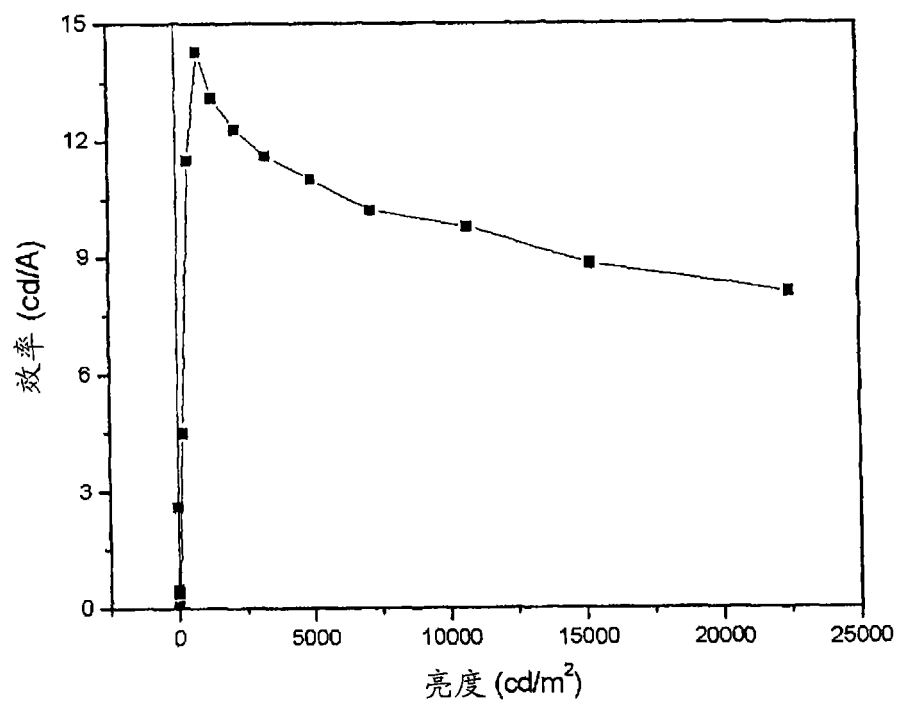


图 4

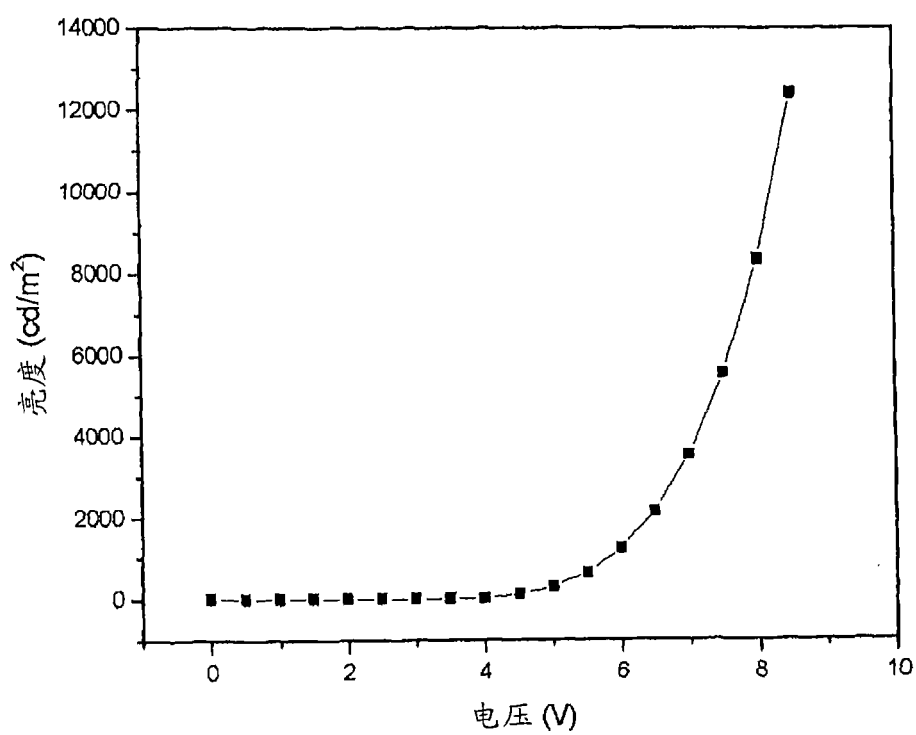


图 5

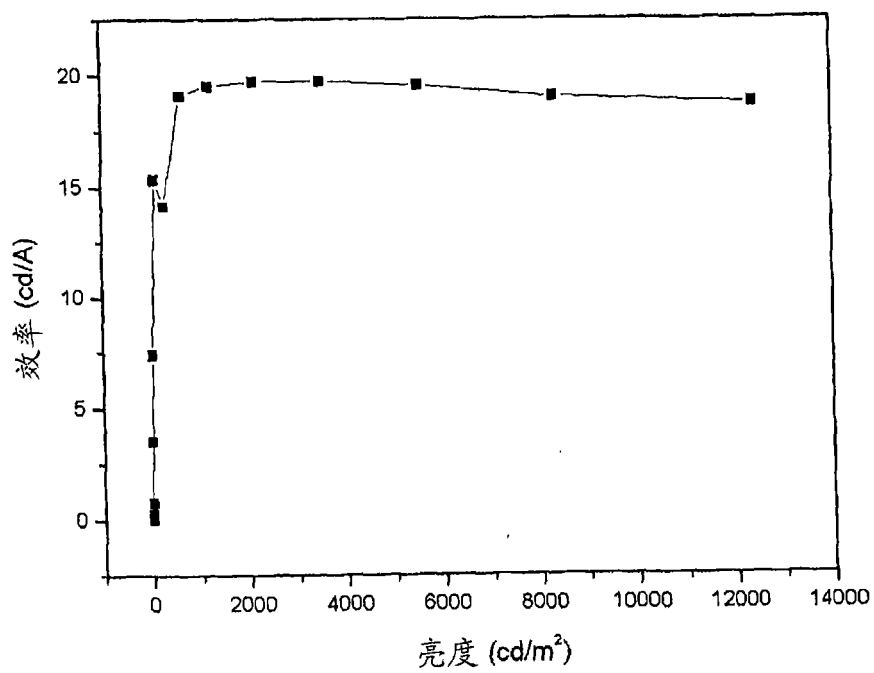


图 6

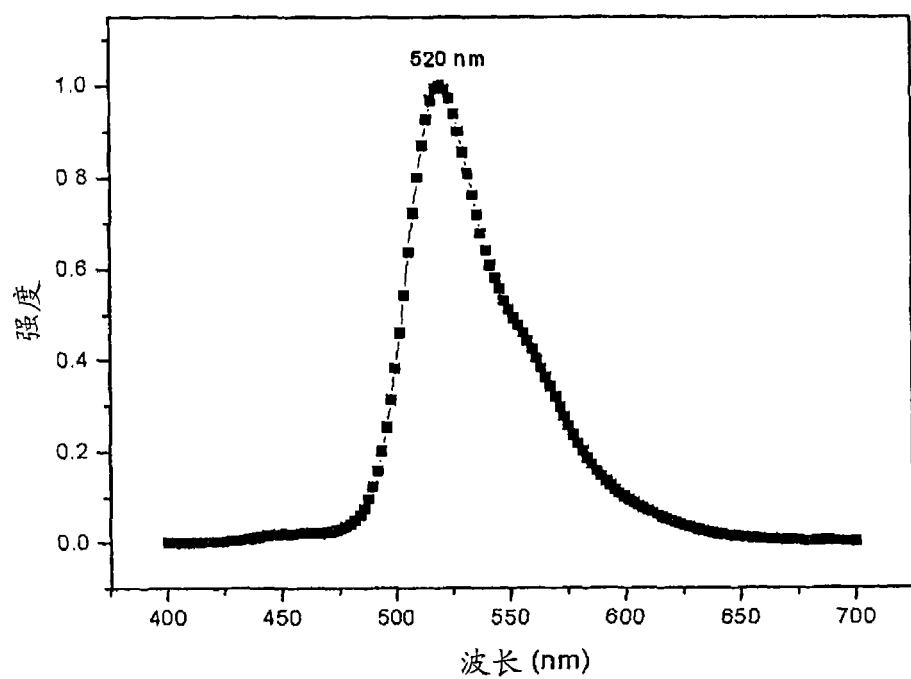


图 7

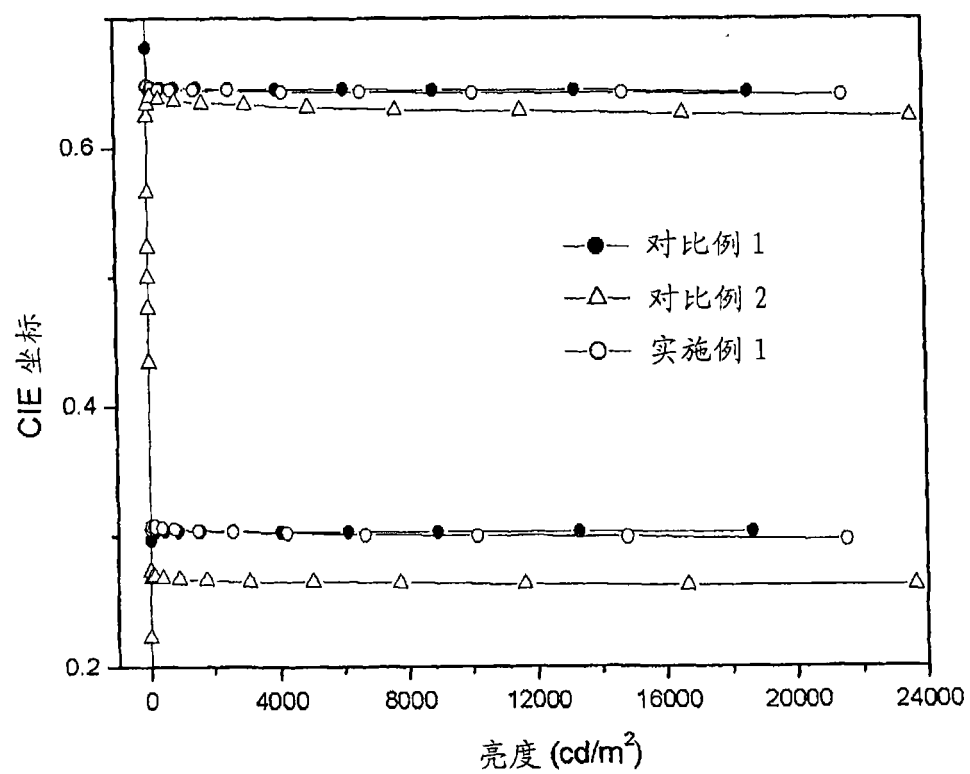


图 8

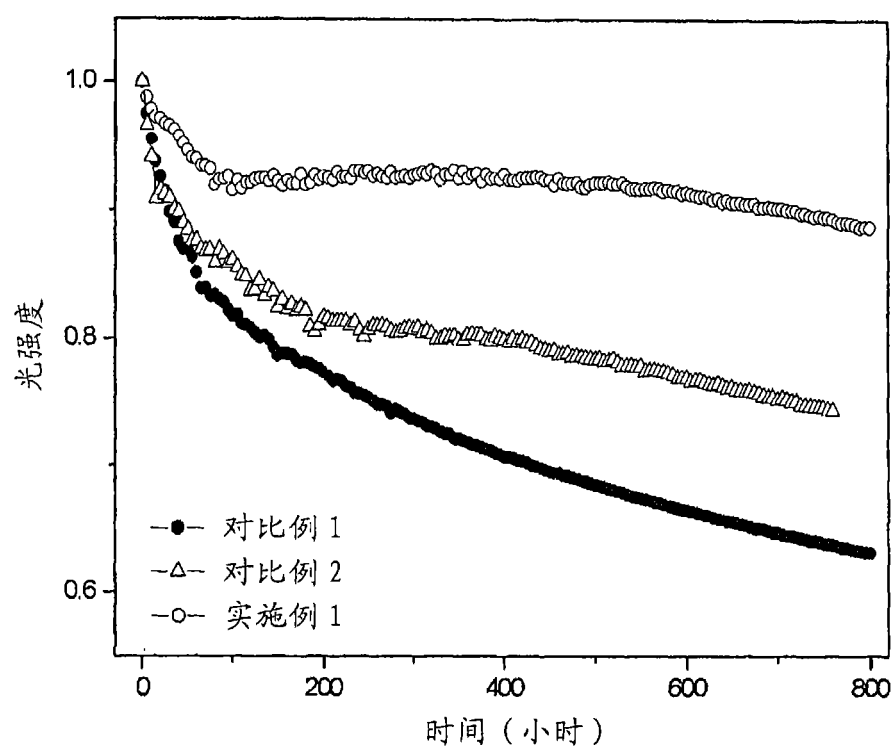


图 9

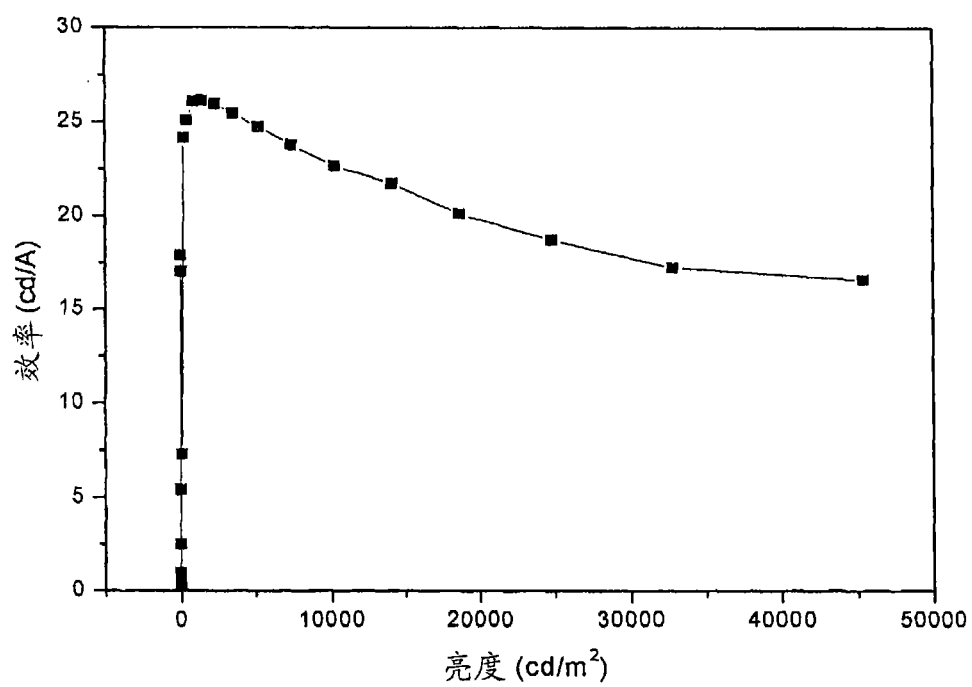


图 10

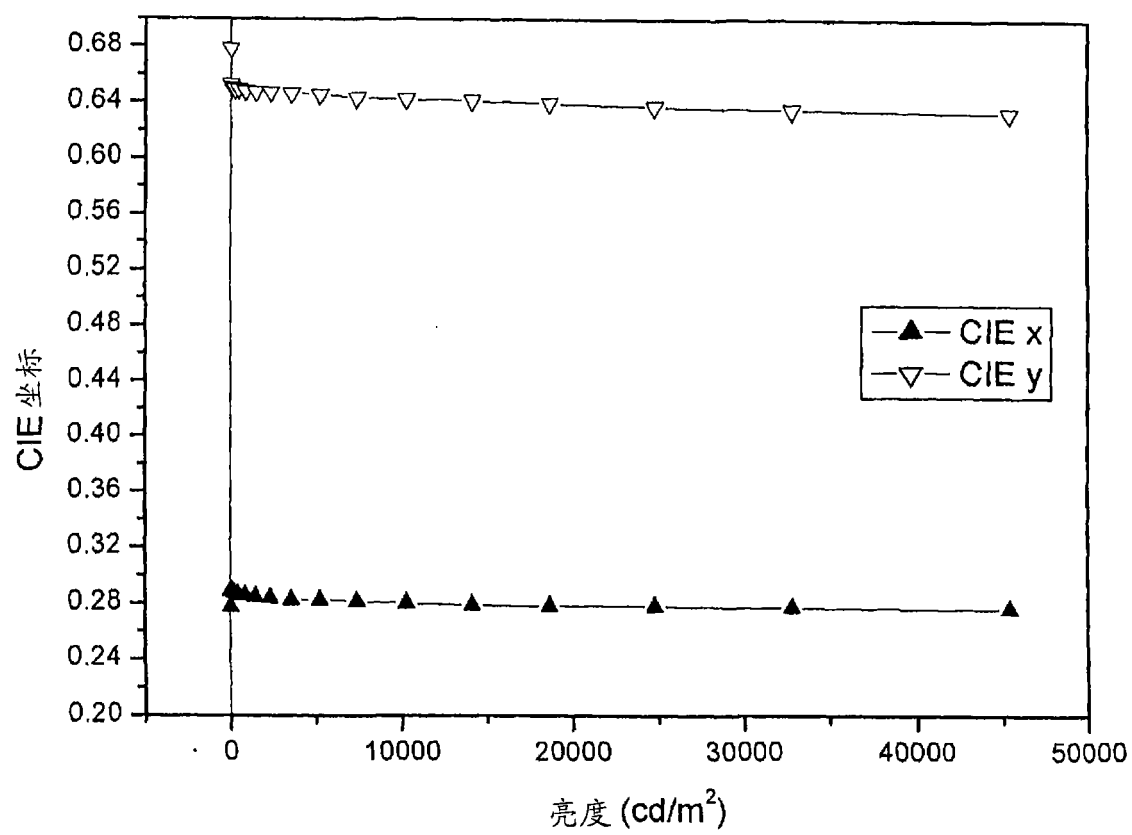


图 11

专利名称(译)	绿色电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN101243157A	公开(公告)日	2008-08-13
申请号	CN200680029850.8	申请日	2006-08-14
申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
[标]发明人	玄承学 李在成 柴商晚 韩根熙 权赫柱 赵英俊 尹胜洙 金奉玉 金圣珉 金侈植 崔日圆		
发明人	玄承学 李在成 柴商晚 韩根熙 权赫柱 赵英俊 尹胜洙 金奉玉 金圣珉 金侈植 崔日圆		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09B1/32 C09K2211/1011 H01L51/5012 C07C2103/50 C09B57/008 H01L51/006 C09B3/02 C07C217/92 H01L51/0052 C07C2103/24 C07C2103/40 C07C211/61 C09K2211/1007 C09K11/06 C09B1/00 C09B3/14 C09B57/001 H05B33/14 C09K2211/1014 H01L51/0081 C07C2103/18 C07C2603/18 C07C2603/24 C07C2603/40 C07C2603/50		
优先权	1020050074983 2005-08-16 KR 1020060074910 2006-08-08 KR		
其他公开文献	CN101243157B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及由化学式1或2表示的有机电致发光化合物、其制备方法和有机发光二极管(OLED)，所述有机发光二极管包含选自由化学式1或2表示的化合物的至少一种化合物和选自蒽衍生物、苯并蒽衍生物和并四苯衍生物的至少一种化合物作为介入在阳极与阴极之间的发光区。本发明的电致发光化合物为具有最大化的电致发光效率和器件寿命的绿色电致发光化合物。

