

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C07D209/82

C07D403/12

C09K 11/06



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510069765.1

[43] 公开日 2005 年 11 月 30 日

[11] 公开号 CN 1702065A

[22] 申请日 2005. 4. 1

[21] 申请号 200510069765.1

[30] 优先权

[32] 2004. 4. 2 [33] KR [31] 22877/04

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 黄哲焕 李锡宗 金荣国 梁承珏  
金喜妍

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
代理人 范 赤 王景朝

权利要求书 7 页 说明书 20 页 附图 3 页

[54] 发明名称 芴基化合物和使用该化合物的有机电致发光显示器件

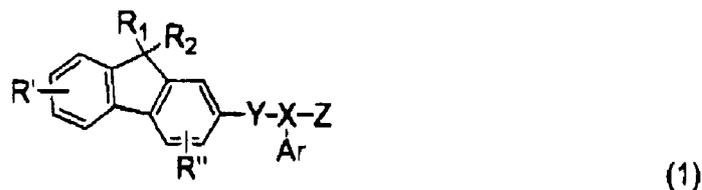
[57] 摘要

本发明提供一种具有至少一种芴结构和至少一种咔唑结构的有机电致发光化合物。所述化合物具有良好的电特性、光发射特性和电荷迁移能力，从而作为基质材料适用于所有颜色的荧光和磷光掺杂剂，包括红色、绿色、蓝色、白色等等，和作为电荷迁移材料。当使用包含该有机电致发光化合物的有机层时，能在更高电流密度的基础上制造出具有高效、低压、高发光度和长使用寿命的有机 EL 器件。

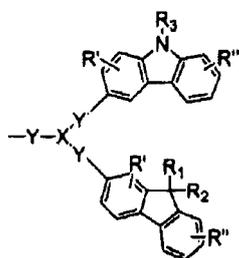
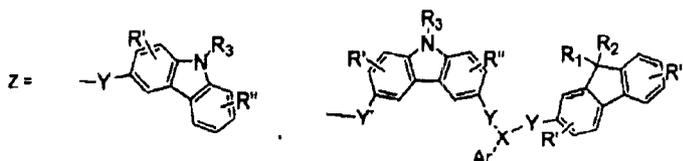
第一电极
电子注入层(EIL)
电子迁移层(ETL)
发射层(EML)
电洞迁移层(HTL)
电洞注入层(HIL)
第二电极
基底

ISSN 1008-4274

1. 下列化学式 (1) 所代表的茚基化合物:

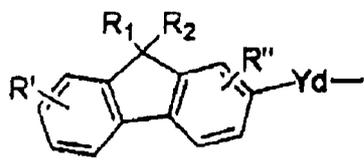


5 其中 z 为



或

Ar 各自独立地代表取代的或未被取代的芳基基团, 或由下式所表示的基团



10

X 是 N、B 或 P;

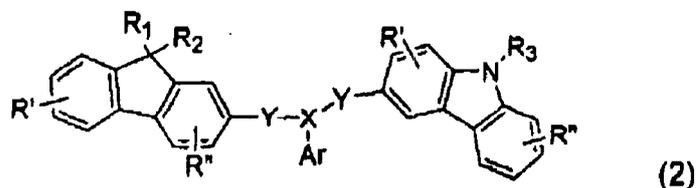
Y 各自独立地代表单键, 或取代的或未被取代的 C1-C30 亚烷基基团、取代的或未被取代的 C6-C30 亚芳基或取代的或未被取代的 C4-C30 杂环基;

15 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 各自独立地是氢, 取代的或未被取代的 C1-C30 烷基, 取代的或未被取代的 C6-C30 芳基, 取代的或未被取代的 C4-C30 杂环基团, 或取代的或未被取代的 C6-C30 的稠合多环基团, 以及 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 之间相邻的基团彼此相连形成一个饱和或不饱和的碳环; 和

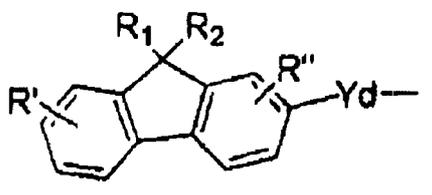
R'和 R''各自独立地是氢, 羟基, 取代的或未被取代的 C1-C30 烷基, 或取代的或未被取代的 C6-C30 芳基。

2. 权利要求 1 所述的茈萜化合物, 其中 Ar 是选自苯基、低级烷基苯基、低级烷氧基苯基、氰基苯基、苯氧基苯基、卤代苯基、萘基、低级烷基萘基、  
5 低级烷氧基萘基、氰基萘基、卤代萘基、茈萜基、咪唑基、低级烷基咪唑基、二苯基、低级烷基二苯基、低级烷氧基二苯基、苯硫基、菲基、吲哚基和吡啶基的芳基基团, 其中这些基团可以被一至三个低级烷基、低级烷氧基、氰基、苯氧基、苯基或卤原子取代。

3. 根据权利要求 1 所述的茈萜化合物, 其中该化合物是下面化学式 (2)  
10 的化合物:



其中 Ar 是各自独立地代表取代的或未被取代的芳基基团, 或由下式所表示的基团



- 15 X 是 N、B 或 P;

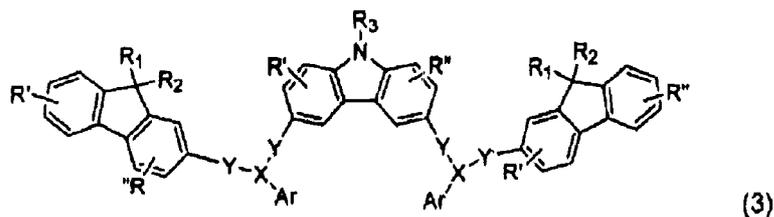
Y 和 Yd 各自独立地代表单键, 取代的或未被取代的 C1-C30 亚烷基基团, 取代的或未被取代的 C6-C30 亚芳基或取代的或未被取代的 C4-C30 杂环基;

- R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 各自独立地是氢, 取代的或未被取代的 C1-C30 烷基, 取代的或未被取代的 C6-C30 芳基, 取代的或未被取代的 C4-C30 杂环基团, 或取  
20 代的或未被取代的 C6-C30 的稠合多环基团, 以及 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 之间相邻的基团彼此相连形成一个饱和或不饱和的碳环; 和

R'和 R''各自独立地是氢, 羟基, 取代的或未被取代的 C1-C30 烷基, 或取代的或未被取代的 C6-C30 芳基。

4. 根据权利要求 1 所述的茈萜化合物, 其中该化合物是下面化学式 (3)

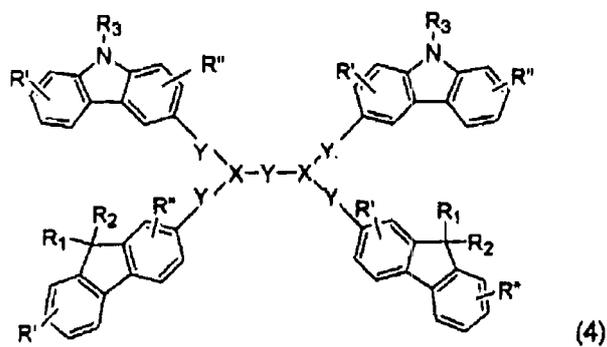
的化合物:



其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R'$ 、 $R''$ 、 $X$ 、 $Y$  和  $Ar$  如同在权利要求 1 中所定义。

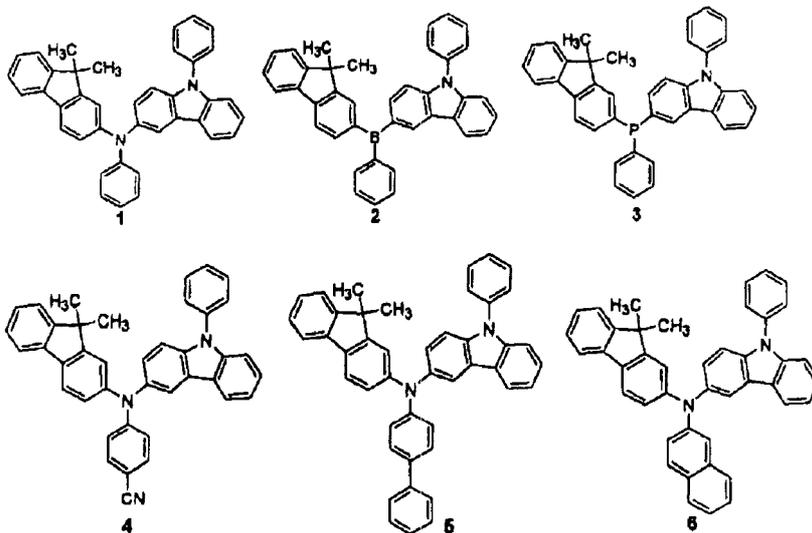
5. 根据权利要求 1 所述的茚基化合物, 其中该化合物是下面化学式 (4)

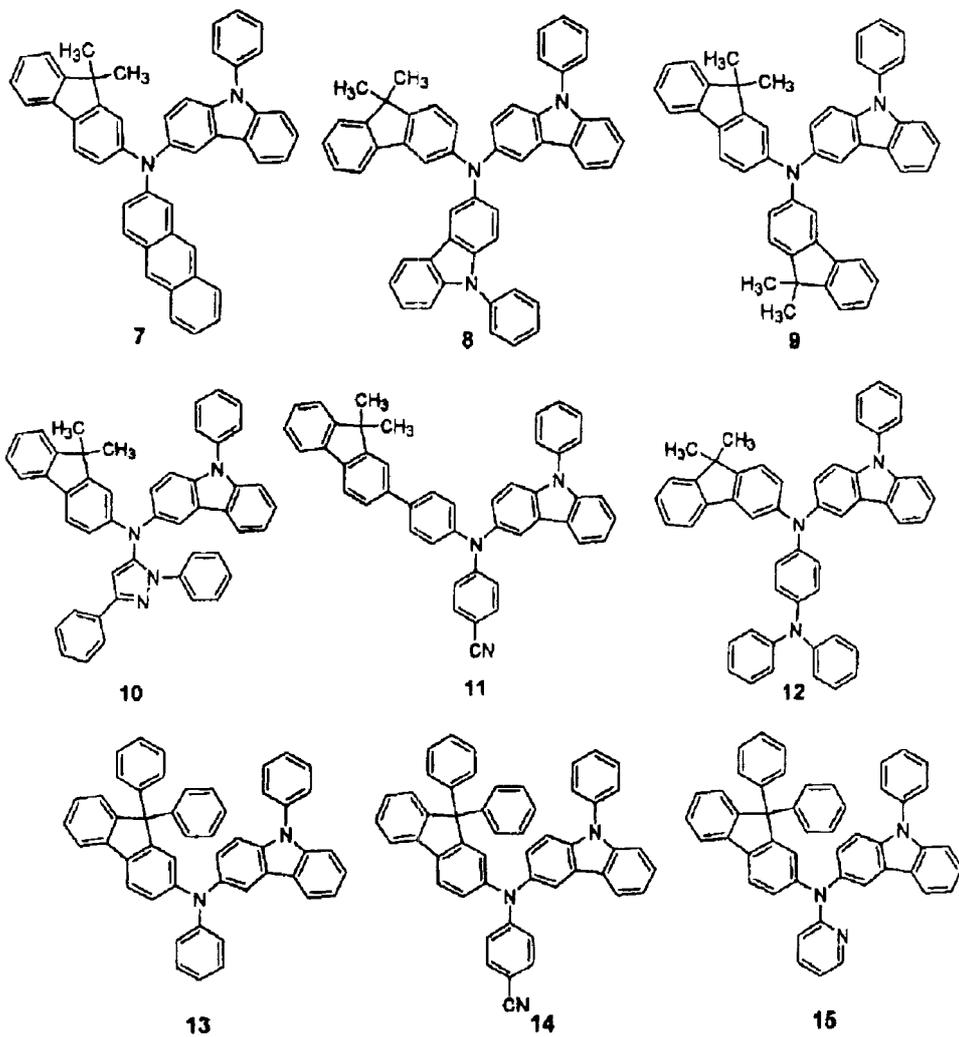
5 的化合物:

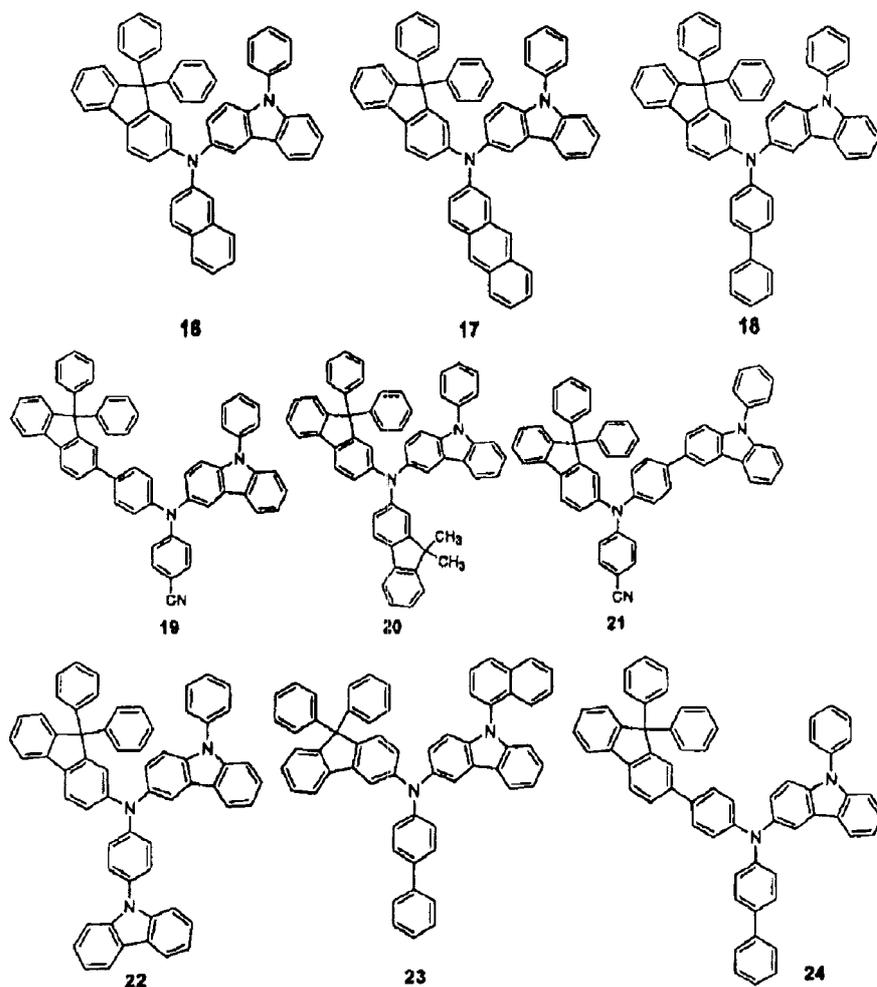


其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R'$ 、 $R''$ 、 $X$ 、 $Y$  和  $Ar$  如同在权利要求 1 中所定义。

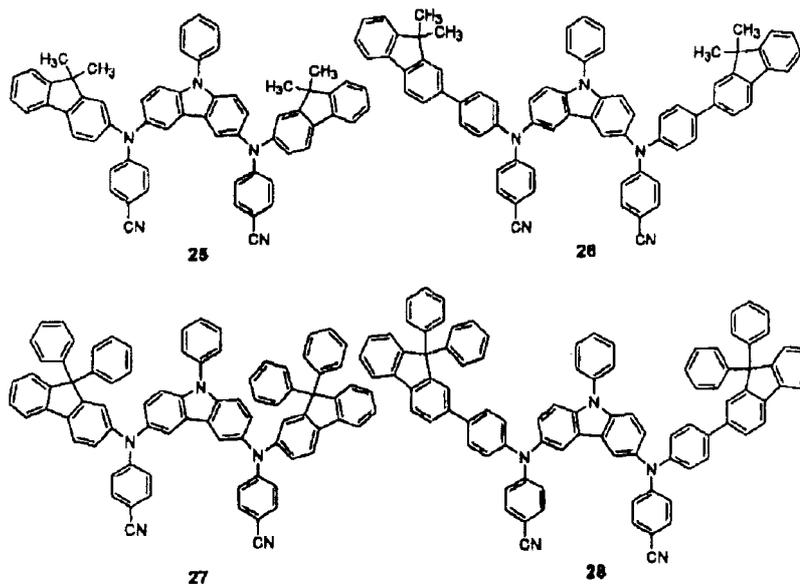
6. 根据权利要求 1 所述的茚基化合物, 其中该化合物选自下面化学式所代表的化合物:



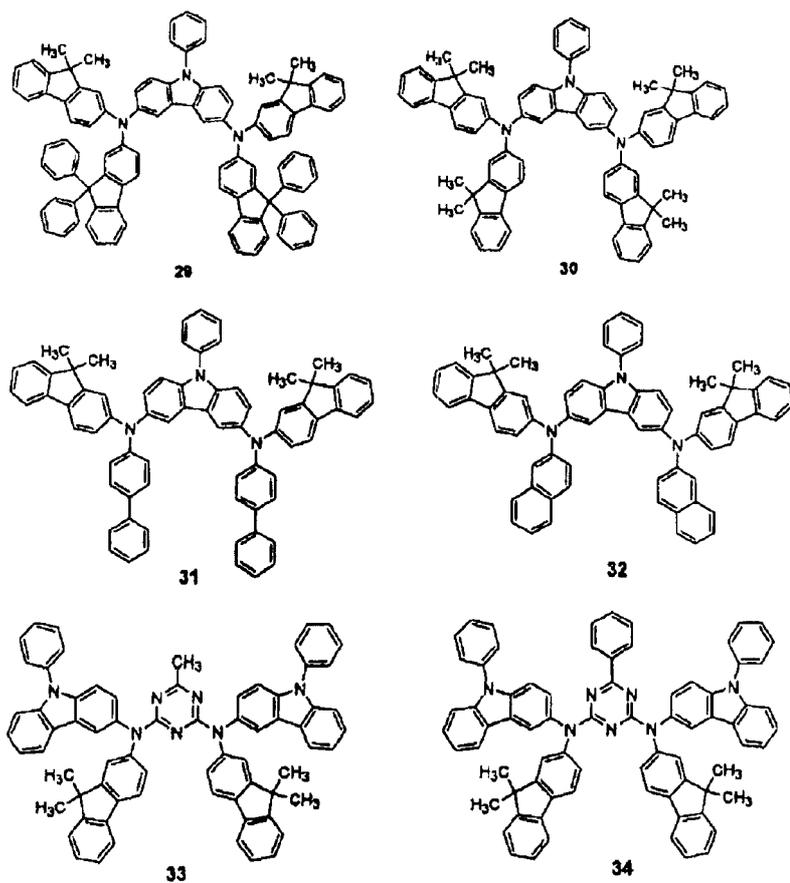


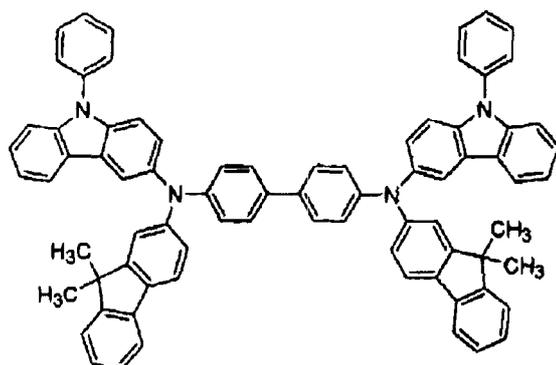


7. 权利要求 1 所述的茚基化合物，其中该化合物选自下面化学式所代表的化合物：

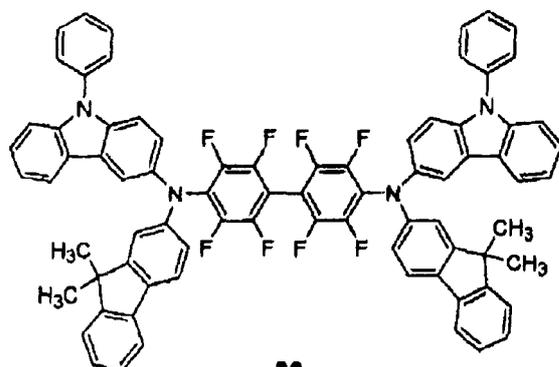


8. 权利要求 1 所述的茈基化合物，其中该化合物选自下面化学式所代表的化合物：

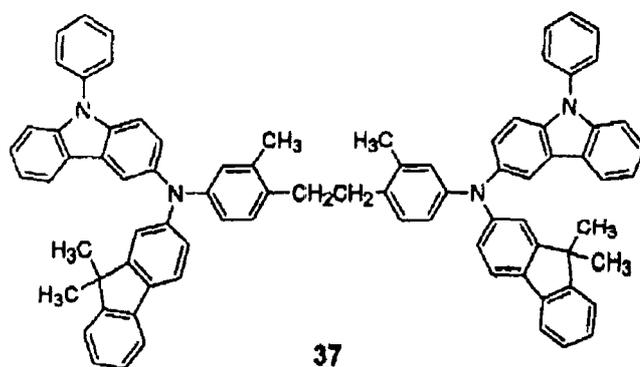




35



36



37

9. 一种有机电致发光显示器件，包括一对电极和介入电极之间的有机层，其中所述有机层包括权利要求1-8任一项的茈基化合物。

10. 权利要求9的有机电致发光显示器件，其中该有机层是选自发射层、电洞注入层和电洞迁移层中的至少一种。

11. 权利要求9所述的有机电致发光显示器件，其中该有机层是发射层。

12. 权利要求11所述的有机电致发光显示器件，其中所述茈基化合物作为荧光和磷光基质用于蓝色、绿色和红色荧光和磷光掺杂剂，或作为蓝色荧光掺杂剂。

## 芴基化合物和使用该化合物的有机电致发光显示器件

- 5       本申请要求 2004 年 4 月 2 日在韩国知识产权局申请的韩国专利申请 No.10-2004-0022877 的优先权，其内容在此全部引入作为参考。

### 技术领域

- 10       本发明涉及一种芴基化合物 (fluorene-based compound) 和使用该化合物的有机电致发光显示器件，更具体地说，本发明涉及具有至少一种芴衍生物和至少一种咪唑衍生物的新结构的有机电致发光化合物和使用含有上述化合物的有机发射层和/或电洞迁移层的有机电致发光显示器件。

### 背景技术

- 15       通常，有机电致发光显示器件 (EL 器件) 具有在衬底上依次形成的阳极、电洞迁移层 (HTL)、发射层 (EML)、电子迁移层 (ETL) 和阴极。HTL、EML 和 ETL 是由有机化合物构成的有机薄膜。

- 20       将具有上述结构的有机 EL 器件进行如下操作。当在阳极和阴极处施加电压时，从阳极处注入的电洞通过 HTL 迁移到 EML。同时，阴极的电子通过 ETL 注入 EML。在 EML 中，携带的电子重新结合产生激子。这些激子从激发态转移到基态，从而 EML 荧光分子发光，形成了影像。当激子从单重激发态降到基态时所发射的光称为“荧光”，当激子从三重态降到基态时所发射的光称为“磷光”，含有 25%单重激发态概率 (三重激发态: 75%) 的荧光具有低的发光效率，而使用 25%的单重激发态以及 75%的三重激发态的磷光理论上能具  
25       有大约 100%的内部量子效率。

- 30       已经研究了一种使用 Ir(ppy)<sub>3</sub> 和 PtOEP 的绿色和红色的高效有机 EL 器件作为使用磷光的有机 EL 器件，Ir(ppy)<sub>3</sub> 和 PtOEP 是含有重元素 Ir 和 Pt 的磷光颜料，作为掺杂物在它们的中心位置具有高自旋-轨道耦合能量从而即使在三重态 (磷光) 也能有效发光。在这种情况下，使用 CBP (4,4'-N,N'-二咪唑联苯) 作为基质。

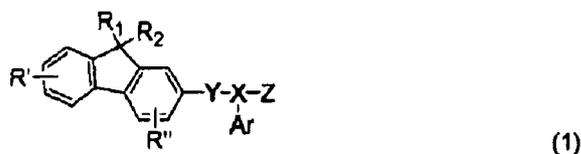
然而，因为上述有机 EL 器件具有 150 小时或更短的使用寿命，因此在商业应用方面不充分。这因为 CBP 具有 110°C 或更低的低玻璃态转化温度并且容易结晶。

### 5 发明内容

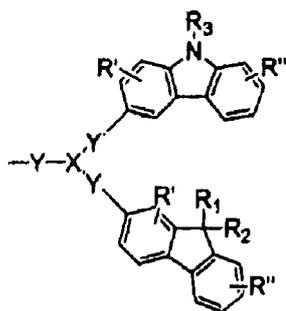
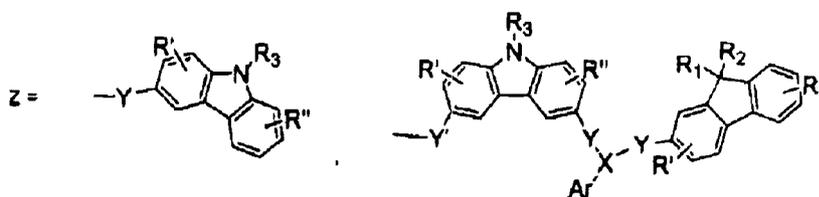
本发明提供一种具有电稳定性、良好的电荷迁移能力和高的玻璃态转化温度的基质材料，该材料能预防结晶并且适于作为所有颜色，包括红色、绿色、蓝色和白色的荧光掺杂剂和磷光掺杂剂。

10 本发明还提供一种有机 EL 器件，通过使用包括上面所描述的基质材料的有机层，该器件具有提高效率、电压、发光度和使用寿命的特点。

根据本发明的一个方面，本发明提供一种由下面式 (1) 表示的茚基化合物：



其中 z 代表

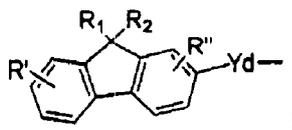


15

或

Ar 各自独立地代表取代的或未被取代的芳基基团或，由下式所表示的基

团



X 是 N、B 或 P;

Y 各自独立地代表单键，或取代的或未被取代的 C1-C30 亚烷基基团、取代的或未被取代的 C6-C30 亚芳基或取代的或未被取代的 C4-C30 杂环基；

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 各自独立地是氢，取代的或未被取代的 C1-C30 烷基，取代的或未被取代的 C6-C30 芳基，取代的或未被取代的 C4-C30 杂环基团，或取代的或未被取代的 C6-C30 的稠合多环基团，和 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 之间相邻的基团彼此相连形成一个饱和或不饱和的碳环；和

10 R' 和 R'' 各自独立地是氢、羟基、取代的或未被取代的 C1-C30 烷基，或取代的或未被取代的 C6-C30 芳基。

根据本发明的另一方面，本发明提供一种有机 EL 器件，其包括一对电极和一个介入电极之间的有机层，其中该有机层含有上面所描述的茚基化合物。

15 将茚基化合物作为荧光和磷光基质用于蓝色、绿色和红色的荧光掺杂剂和磷光掺杂剂或作为蓝荧光掺杂剂。

### 附图说明

通过参考附图对其示范性具体实施方案的详细描述，将使本发明的上述以及其它特征和优点变得更明显，其中：

20 图 1 是本发明的有机 EL 器件的图解剖视图。

图 2 阐述了根据本发明实施例 1 和对比例 1 制造的有机 EL 器件的电压和发光度之间的关系图。

图 3 阐述了根据本发明实施例 2 和对比例 2 制造的有机 EL 器件的电压和发光度之间的关系图；和

25 图 4 是根据本发明的有机 EL 化合物的光致发光 (PL) 谱。

### 具体实施方式

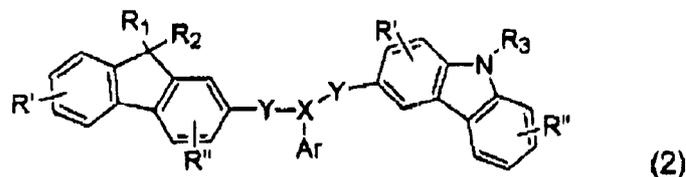
下面，详细描述本发明。

由式(1)表示的本发明茈基化合物由于其结构中的刚性咔唑基团而具有高玻璃态转化温度或熔点。这样,当所述化合物用作有机 EL 器件的电洞迁移层或发射材料时,或用作发射层的基质材料时,由于在电致发光中在有机层之间,和/或在有机层和金属电极之间,在有机层中产生的抗热性和抗高温环境性增加了,从而获得高的发光度,因而保持长时间发光也是可能的。特别是,具有至少两个刚性咔唑基团的茈基化合物可以进一步改善上述效果。另外,因为咔唑基团提高了从单重激发态到三重激发态的能量跃迁,当所述茈基化合物作为磷光基质用于绿色和红色磷光掺杂剂时,由于从基质到掺杂剂的顺利能量跃迁,因而能够获得高的发光度和有效的有机 EL 器件。

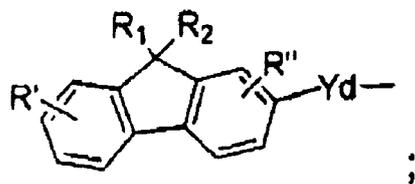
式(1)所代表的茈基化合物在其分子中含有茈衍生物结构,其促进了单重跃迁。这样,当所述茈基化合物用于发射层时,由于增加了荧光强度,因而获得了高的发光度。当所述茈基化合物作为基质用作荧光掺杂剂和磷光掺杂剂时,由于增加了到掺杂剂的能量跃迁,因而能够获得高的发光度。

由式(1)所表示的茈基化合物能用作发射材料、电洞迁移材料或电洞注入材料。

由式(1)表示的茈基化合物的例子包括由式(2)-(4)所表示的化合物。



其中 Ar 各自独立地代表取代的或未被取代的芳基基团或由下式所表示的基团



20

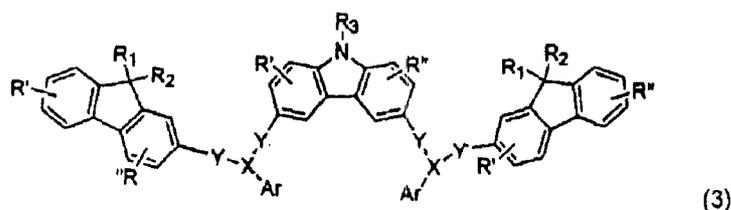
X 是 N、B 或 P;

Y 和 Yd 各自独立地代表单键、取代的或未被取代的 C1-C30 亚烷基基团、取代的或未被取代的 C6-C30 亚芳基或取代的或未被取代的 C4-C30 杂环基;

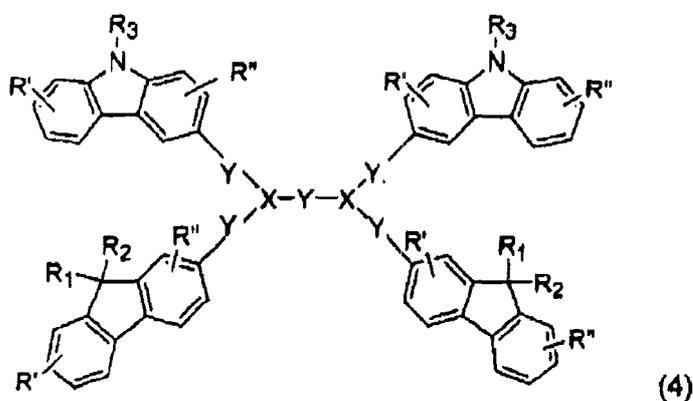
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 和 R<sub>3</sub> 各自独立地是氢、取代的或未被取代的 C1-C30 烷基、取代

的或未被取代的 C6-C30 芳基、取代的或未被取代的 C4-C30 杂环基团、或取代的或未被取代的 C6-C30 的稠合多环基团, 和  $R_1$ 、 $R_2$  和  $R_3$  中相邻的基团彼此相连形成一个饱和或不饱和的碳环; 和

- $R'$  和  $R''$  各自独立地是氢、羟基、取代的或未被取代的 C1-C30 烷基或取代的或未被取代的 C6-C30 芳基。



其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R'$ 、 $R''$ 、 $X$ 、 $Y$  和  $Ar$  的定义同上。



- 10 其中  $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R'$ 、 $R''$ 、 $X$ 、 $Y$  和  $Ar$  的定义同上。

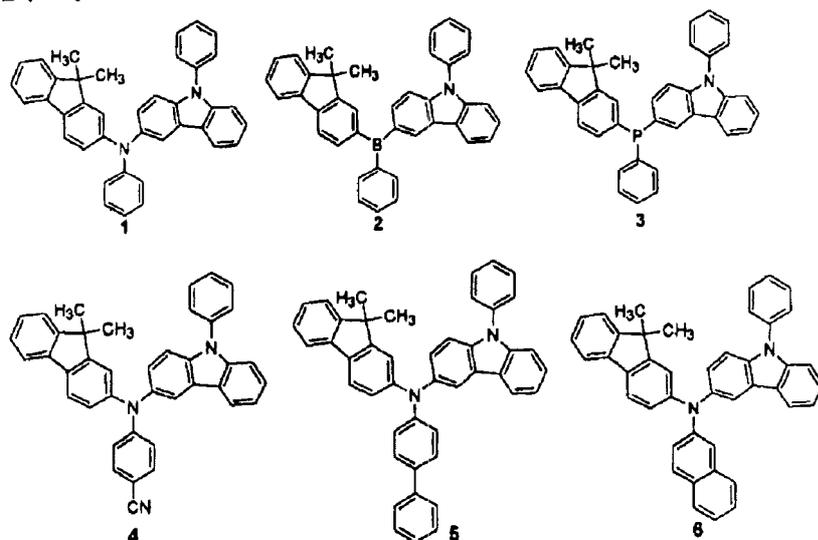
在上述化学式中,  $Ar$  是取代的或未被取代的芳基, 其例子包括苯基、乙基苯基、乙基二苯基、邻-、间-和对-氟苯基、二氯苯基、二氰基苯基、三氟甲氧基苯基、邻-、间-和对-甲苯基、邻-、间-和对-异丙苯基、2,4,6-三甲苯基、苯氧基苯基、( $\alpha, \alpha$ -二甲苯)苯基、( $N,N$ -二甲基)氨基苯基、( $N,N$ -二苯基)氨基苯基、并环戊二烯基、茛基、萘基、甲基萘基、蒽基、azrenyl、heptarenyl、茈基、phenarenyl、芴基、蒽啉基、甲基蒽基、菲基、苯并[9,10]菲基、芘基、crycenyl、ethyl-crycenyl、picenyl、花基、氯花基、五苯基、pentacenyl、四亚苯基、六苯基、hexacenyl、rubicenyl、coroneryl、三萘基、七苯基、heptacenyl、皮蒽基、ovarenyl、咪唑基等等。优选的是,  $Ar$  是苯基、低级烷基苯基、低级烷氧基苯基、氰基苯基、苯氧基苯基、卤代苯基、萘基、低级烷基萘基、低级

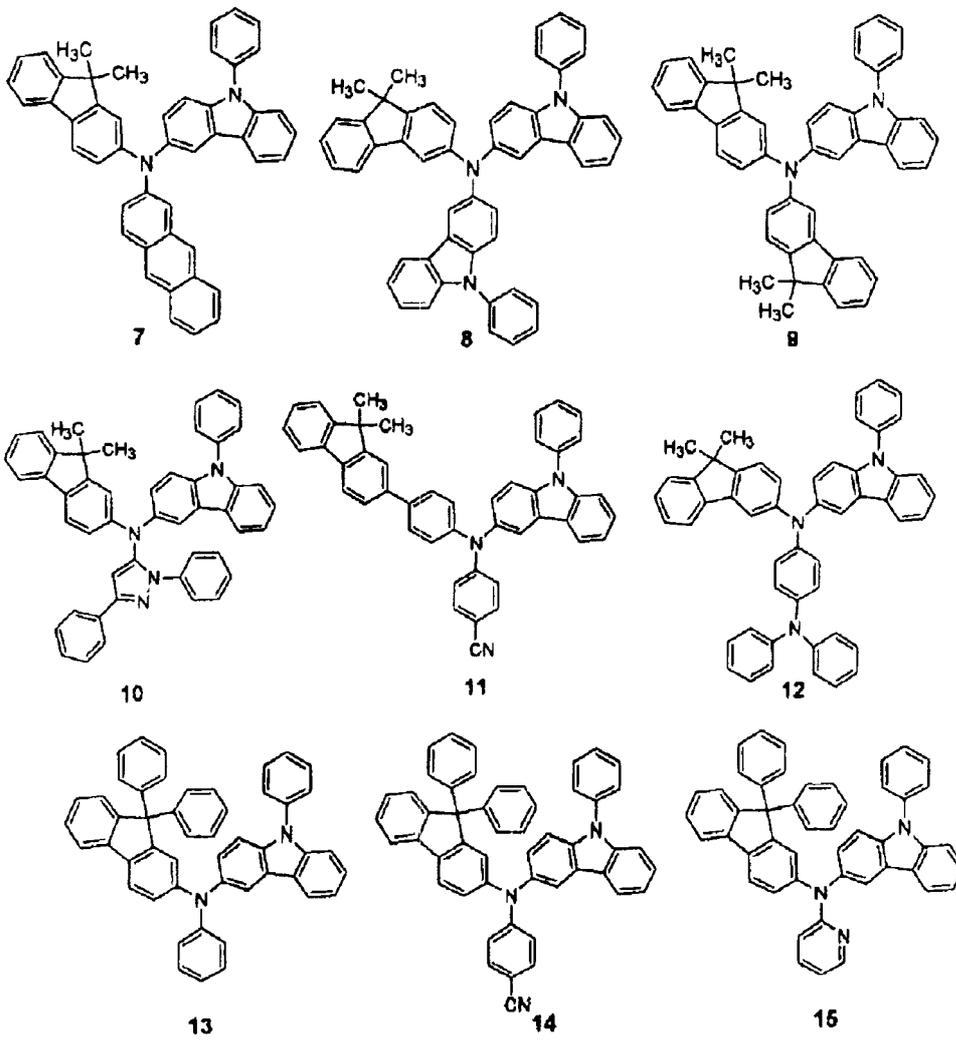
15

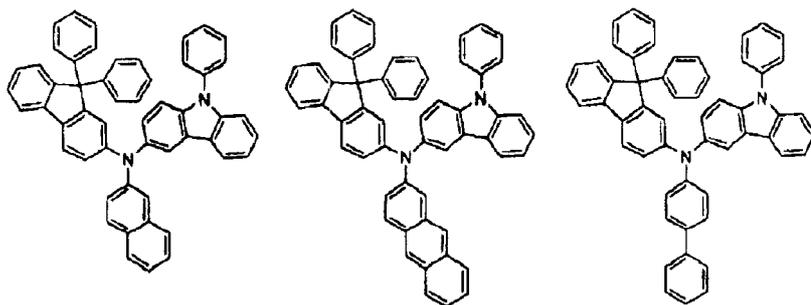
20

- 烷氧基萘基、氰基萘基、卤代萘基、苄基、咪唑基、低级烷基咪唑基、二苯基、低级烷基二苯基、低级烷氧基二苯基、苯硫基、吲哚基或吡啶基，其中低级烷基和低级烷氧基优选具有 1-5 个碳原子。更优选的是，Ar 可以是选自苄基、咪唑基、苯基、萘基和菲基的芳基，其中芳环可被一至三个 C1-C3 低级烷基、C1-C3 低级烷氧基、氰基、苯氧基、苯基或卤原子取代，优选被其中的一个取代。

化学式 (2) - (4) 所表示的化合物的例子包括以下化合物。



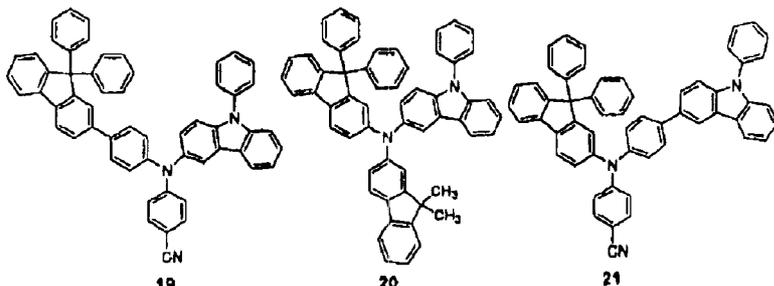




16

17

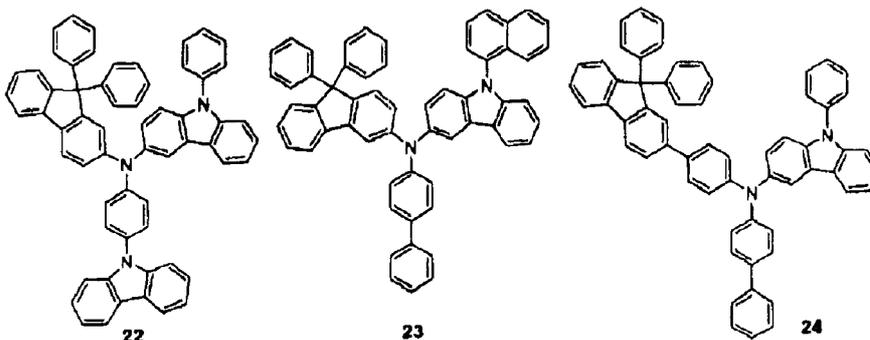
18



19

20

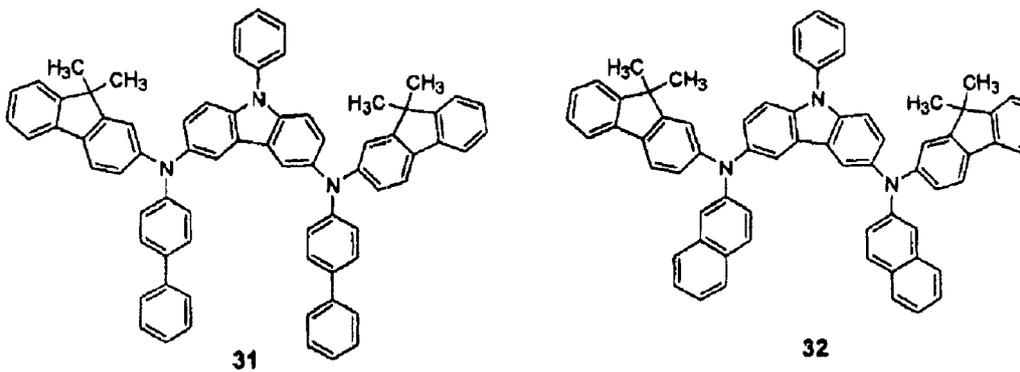
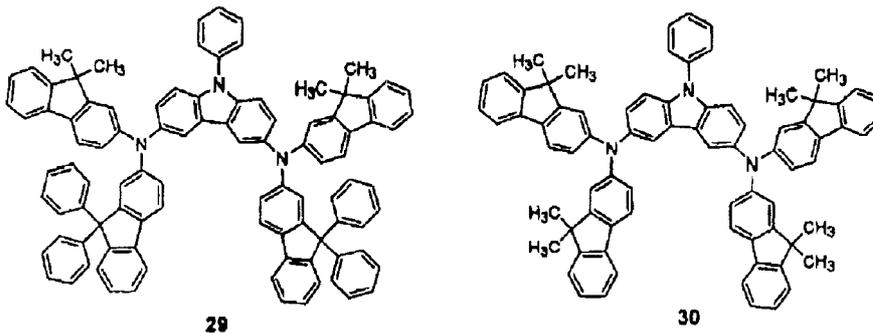
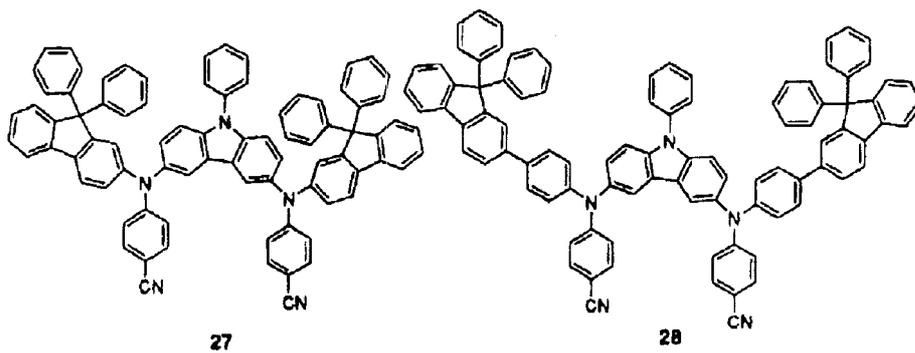
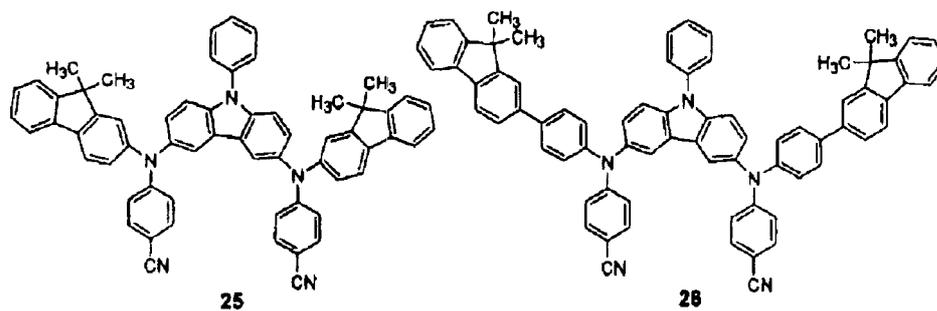
21

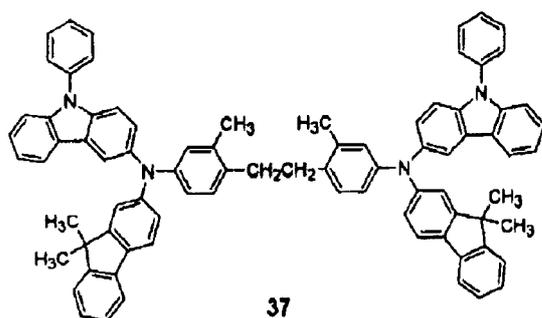
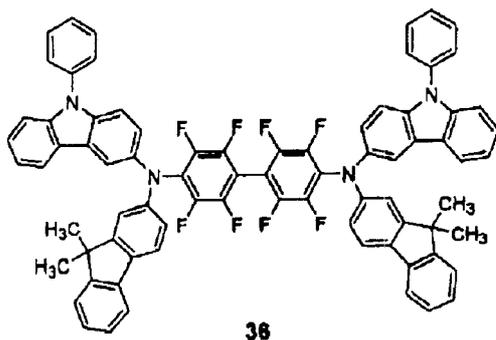
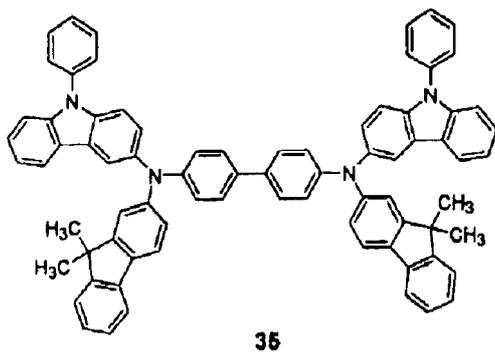
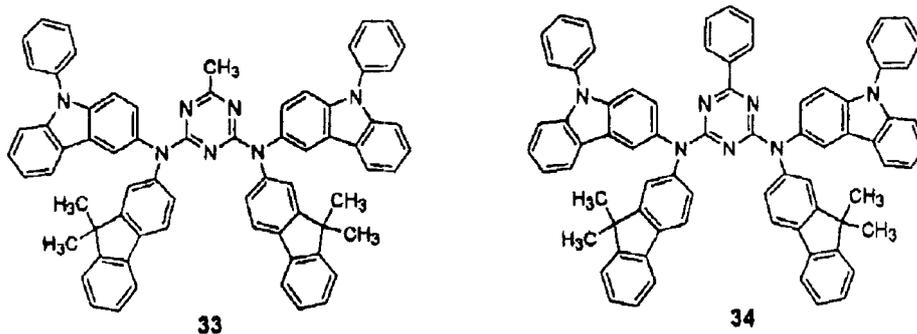


22

23

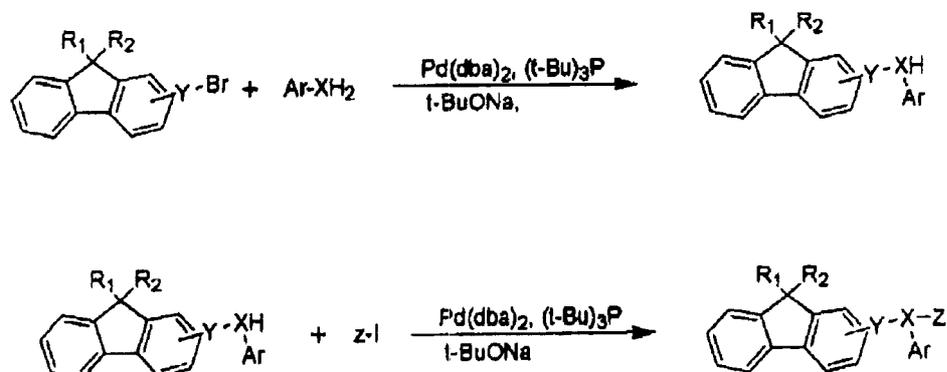
24





- 5 由化学式 (1) 表示的茚基化合物以下面的方法来制备。其中制备化学式 (1) 中 X 为 N 的化合物的方法将作为实施例来描述。

## 反应路线 1



- 根据反应路线 1，将溴化的芴和  $Ar-XH_2$  反应，然后与含碘的 Z 进行反应，  
 5 例如 Z-I，以获得由化学式 (1) 所表示的化合物。在该反应中，Z-I 可以用 Z-Br、Z-Cl 等来替换，溴化的芴可用其它的卤化芴如氯化芴来替换。

现在描述制备根据本发明的有机 EL 器件的方法。

图 1 是普通有机 EL 器件的剖视图。

- 首先，通过沉积法或喷射法在基质上涂敷具有高功函数 (high work  
 10 function) 的第一电极材料以形成第一电极。可使用用于常规有机 EL 器件的任何基质，优选的基质是防水的并具有良好的机械强度、热稳定性、透明度和表面柔软性以及易于操作的玻璃基质或透明塑料基质。第一电极材料是透明的并具有良好的电导率，例如可以是铟锡氧化物 (ITO)、铟锌氧化物 (IZO)、氧化锡 ( $SnO_2$ ) 或氧化锌 (ZnO)。

- 15 可通过真空蒸发、旋涂、浇铸、Langmuir-Blodgett (LB) 等方法在第一电极上形成电洞注入层 (HIL)，优选的是能提供均匀层质量和几乎不产生针孔的真空蒸发法。当通过真空蒸发形成 HIL 时，其蒸发条件根据用作 HIL 材料的化合物、HIL 所需的结构和热学性质而改变，但蒸发温度一般在  $50-500^\circ C$ ，真空度在  $10^{-8}-10^{-3}$  托，蒸发速率在  $0.01-100 \text{ \AA}/\text{sec}$ ，层的厚度适于在  $10 \text{ \AA}-5 \mu m$  的  
 20 范围选择。

HIL 材料不特别限制，可以是酞菁化合物，如在美国专利 No. 4,356,429 中所公开的铜酞菁，其内容在此全部引入作为参考，或可以是星爆炸型的胺衍生物，如 TCTA、m-MTDATA 或 m-MTDAPB [Advanced Material, 6, p677 (1994)]。

通过真空蒸发、旋涂、浇铸、LB 等方法可在 HIL 上形成电洞迁移层 (HTL)。优选的是能提供均匀层质量和几乎不产生针孔的真空蒸发法。当通过真空蒸发形成 HTL 时, 所述蒸发条件根据所用的化合物而改变, 但类似于 HIL 的蒸发条件。HTL 材料不特别限制, 可以根据本发明的化学式 (1) 表示的茈萘化

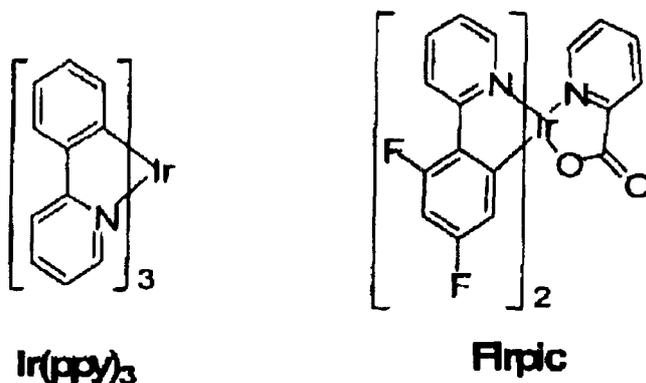
5 合物或任何用于 HTL 的已知材料。例如, 咪唑衍生物, 如 N-苯基咪唑和聚乙烯咪唑, 或普通的具有芳香稠环的胺类衍生物, 如使用 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-二苯基]-4,4'-二胺 (TPD) 和 N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺 ( $\alpha$ -NPD) 作为 HTL 材料。

通过真空蒸发、旋涂、浇铸、LB 等方法可在 HIL 上形成一发射层 (EML)。

10 优选的是能提供均匀层质量和几乎不产生针孔的真空蒸发法。当通过真空蒸发形成 EML 时, 所述蒸发条件根据所用的化合物而改变, 但类似于 HIL 的蒸发条件。EML 材料不特别限制, 可单独使用本发明化学式 (1) 表示的化合物或将其作为基质使用。

当化学式 (1) 表示的化合物用作光发射基质时, 可同时使用磷光或荧光

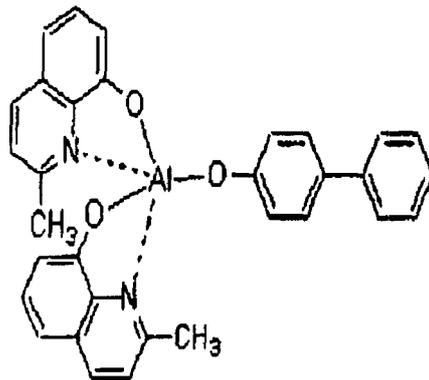
15 掺杂剂形成 EML。可使用由 Idemitsu 公司获得的 IDE102 或 IDE105 作为荧光掺杂剂以及使用 Ir(ppy)<sub>3</sub> (fac 三(2-苯基吡啶)铱) (绿色) 或 F2Irpic (铱 (III) 二[4,6-二-(氟苯基)-pyridinato-N, C2']皮考林酸盐) (蓝色) 作为磷光掺杂剂。



可将 UDC 公司获得的红色磷光掺杂剂 RD61 等进行真空共沉积(掺杂)。

20 不特别限制掺杂剂的浓度, 基于 100 重量份基质, 所述掺杂剂的浓度可以是 0.01-15 重量份。当掺杂剂的浓度小于 0.01 重量份时, 其不足以给予 EML 颜色。当掺杂剂的浓度大于 15 重量份时, 会发生不希望的浓缩猝灭, 而这会急剧地降低效率。此外, 当磷光掺杂剂用于 EML 时, 通过真空蒸发或旋涂将电洞阻

挡材料在 EML 上沉积形成电洞阻挡层 (HBL), 用以防止三重态的激子或电洞扩散进入电子迁移层。不特别限制电洞阻挡材料, 可以使用任何已知材料作为电洞阻挡材料。例如, 可使用噁二唑衍生物、三唑衍生物、菲咯啉衍生物或在公开的日本专利特开平 11-329734A1 中所描述的电洞阻挡材料, 其内容在此全部引入作为参考。典型地是, 使用以下化学式表示的 Balq、菲咯啉类 (如从 UDC 公司获得的 BCP) 等等。



可使用真空蒸发、旋涂或浇铸的方法在 EML 上形成电子迁移层 (ETL), 优选的是使用真空蒸发的方法。只要 ETL 材料能稳定地迁移从阴极注入的电子, ETL 材料可以不特别地受限制。可使用喹啉衍生物, 特别是三(8-喹啉醇 (quinolinolate)) 化铝 (Alq<sub>3</sub>) 作为 ETL 材料。可在 ETL 上沉积有利于从阴极注入电子的电子注入层 (EIL)。不特别限制 EIL 材料, 但可以是 LiF、NaCl、CsF、Li<sub>2</sub>O、BaO 等等。HBL、ETL、EIL 的沉积条件根据所用的化合物而变化, 但类似于 HIL 的条件。

最后, 使用真空蒸发或喷射的方法在 EIL 上沉积金属以形成第二电极。用于形成第二电极的金属可以是金属、合金、导电的化合物和其中具有低功函数的混合物, 例如 Li、Mg、Al、Al-Li、Ca、Mg-In、Mg-Ag, 等等。此外, 为获得顶部发射设备 (top emission device), 可使用由 ITO 或 IZO 构成的透明阴极。

根据本发明所述的有机 EL 器件可包括除图 1 所示的阳极、HIL、HTL、EML、ETL、EIL 和阴极之外的一或二个中间层。虽然 HIL、EIL 和 HBL 不是必需的, 但它们能提高发光效率。

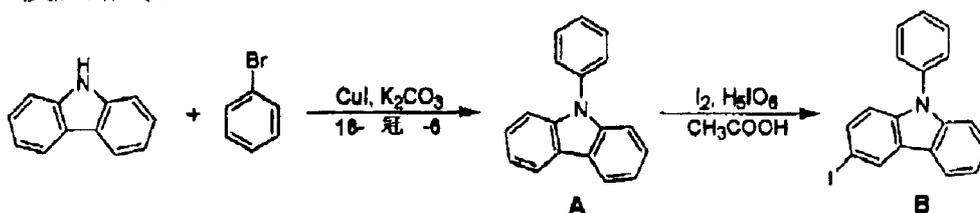
将参照具有至少一个苄基衍生物和至少一个咪唑基衍生物作为侧链的化合

物 14 的优选合成实施例和实施例更详细地描述本发明。以说明的目的而不是限制本发明范围的目的给出下面的实施例。以化学式 1, 2 和 3 表示的化合物是具有良好的光发射特性和电洞传输特性的发射材料, 可作为蓝光放射性材料、作为绿色和红色磷光和荧光基质材料, 以及作为电洞迁移材料。

5

### 实施例 1

#### 反应路线 2



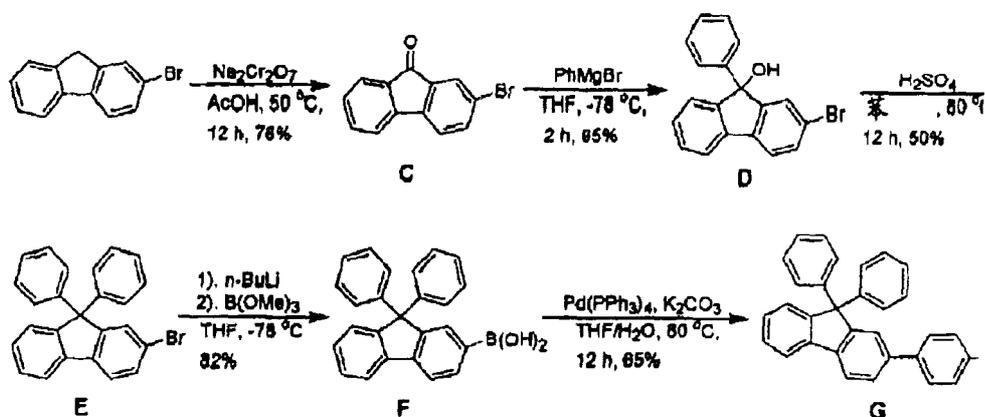
#### 中间体 A 的合成

10 将 3.344g (20mmol) 吡唑加入到 40ml DMPU (1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2(1H)-嘧啶酮) 中, 然后又往其中加入 0.761g (4mmol) CuI、11.057g (80mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 0.1g (4 mmol) 18-冠-6。紧接着, 将混合物在 170°C 下搅拌 20 小时, 冷却至室温, 减压蒸馏除去溶剂。将生成物溶于 100 毫升二氯甲烷中并用水洗涤若干次。将洗涤过的二氯甲烷层用 MgSO<sub>4</sub> 干燥并减压蒸干以获得粗品。将  
15 粗品分离并用硅胶柱色谱纯化, 用己烷重结晶获得 3.28g 的中间体 A 固体 (产率 67%)。

#### 中间体 B 的合成

20 将 2.433g(10 mmol) 中间体 A 加入到 100ml 80% 的乙酸中, 然后又将 1.357g (5.35 mmol) I<sub>2</sub> 和 0.333g (1.46 mmol) H<sub>5</sub>IO<sub>6</sub> 在固体状态加入。紧接着, 将混合物在 N<sub>2</sub> 气下在 80°C 搅拌 2 小时。反应完成后, 将生成物用乙醚 (50 mL) 萃取三次, 收集有机层。将收集的有机层用 MgSO<sub>4</sub> 干燥, 并蒸发溶剂获得残余物。分离残留物, 用硅胶柱色谱纯化, 获得 3.23g 的中间体 B (产率 87%)。

## 反应路线3



## 中间体 C 的合成

- 5 将 13g (53 mmol) 2-溴萘溶于 60ml 的乙酸中，再将 60g (200 mmol) 重铬酸钠慢慢地在 0°C 加入其中。12 小时后，将 200mL 蒸馏水加入到混合物中并充分地搅拌。将所产生的黄色固体过滤并干燥，获得 10g 中间体 C (产率 78%)。

## 中间体 D 的合成

- 10 将 8g (31.6 mmol) 的中间体 C 溶于 60ml THF 中，再将 38ml 1M 的溴化苯基镁 (38 mmol) 在 -78°C 下慢慢地加入其中。2 小时之后，将混合物加热到室温并在相同温度下搅拌 5 小时。将所得生成物用 50ml 氯化铵水溶液稀释，用乙酸乙酯 (40 mL) 萃取三次，收集有机层。将收集的有机层用 MgSO<sub>4</sub> 干燥，并蒸发溶剂获得残余物。分离残余物，用硅胶柱色谱纯化，获得 10g 中间体 D
- 15 (产率 95%)。中间体 D 的结构通过 <sup>1</sup>H-NMR 进行了验证。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) δ (ppm) 7.64 (d, 1H), 7.54-7.47 (m, 2H), 7.44 (d, 1H), 7.39-7.33 (m, 3H), 7.30-7.23 (m, 5H), 2.46 (s, 1H)

## 中间体 E 的合成

- 20 将 10g (30 mmol) 中间体 D 溶于 60ml 苯中，再加入 2.4ml 用少量苯稀释的浓硫酸 (45 mmol)。在 80°C 下将所述化合物搅拌 5 小时，蒸发苯以获得残余物。将所得残余物用 1N 氢氧化钠水溶液调节至 PH 为 7，然后用乙酸乙酯 (40 mL) 萃取三次。将收集的有机层用 MgSO<sub>4</sub> 干燥，并蒸发溶剂获得残余物。分离残余物，用硅胶柱色谱纯化，获得 6g 中间体 E (产率 50%)。

### 中间体 F 的合成

将 460mg 中间体 E (1.16 mmol) 溶于 5ml THF 中, 再在 -78°C 下滴加入 0.61ml 2.5 M 正丁基锂在正己烷中的溶液 (1.5 mmol)。然后, 将混合物搅拌 2 小时。将 0.33mL 硼酸三甲酯 (2.9 mmol) 加入到反应中并在相同的温度下搅拌 3 小时, 然后在室温下搅拌 12 小时。将所得混合物用 12M 的 HCl 水溶液调节至 pH 值为 1 并在室温下搅拌 2 小时。然后, 将混合物用 4M 的 NaOH 水溶液调节至 pH 值为 14 并用二乙基醚 (10 mL) 萃取三次, 收集有机层。将收集的有机层用 MgSO<sub>4</sub> 干燥, 并蒸发溶剂获得残余物。分离残留物, 用硅胶柱色谱纯化, 获得 345mg 白色固体中间体 F (产率 82%)。

### 10 中间体 G 的合成

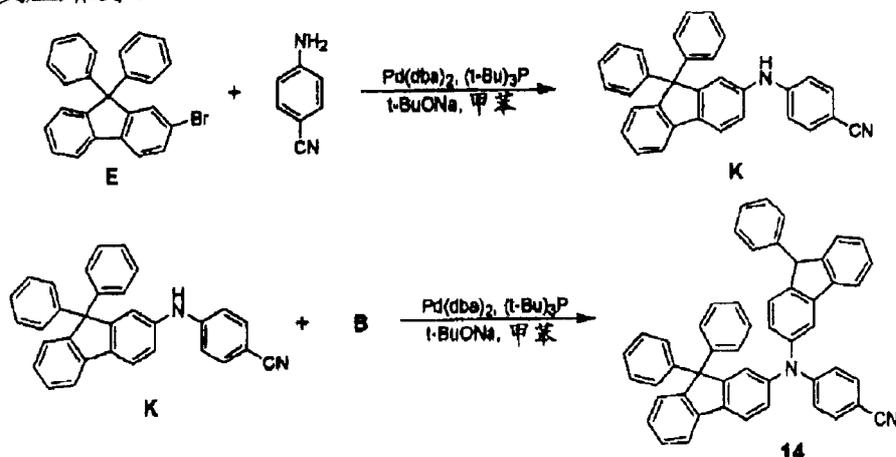
将 344mg 中间体 F (0.95mmol) 和 560mg 1,4-二溴苯 (2.37mmol) 溶于 10 mL 四氢呋喃中, 再加入 22 mg 四(三苯基膦)合钯 (0.02 mmol)。然后, 将 660 毫克 (4.8 mmol) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶于 8 mL 蒸馏水的溶液加入到混合物中并在 75°C 下搅拌 12 小时。

15 将反应混合物用 15 mL 乙酸乙酯萃取三次并收集有机层。将收集的有机层用 MgSO<sub>4</sub> 干燥, 并蒸发溶剂获得残余物。分离残留物, 用硅胶柱色谱纯化, 获得 2.90 毫克中间体 G (产率 65%)。中间体 G 的结构通过 <sup>1</sup>H-NMR 进行了验证。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) δ (ppm) 7.79 (dd, 1H), 7.77 (dd, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.54 (dd, 1H), 7.49 (dd, 2H), 7.42-7.37 (m, 3H), 7.35 (dd, 1H), 7.27 (dt, 1H), 7.25-7.19 (m, 10H);

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100MHz) δ (ppm) 152.0, 151.8, 145.8, 140.2, 139.8, 139.6, 139.5, 131.8, 128.7, 128.3, 128.1, 127.9, 127.6, 126.7, 126.5, 126.3, 124.7, 120.5, 120.3, 65.6

## 反应路线 4



## 中间体 K 的合成

- 5 将 340 mg (0.856 mmol) 中间体 E 和 142mg (1.2 mmol) 4-氨基苄腈溶于 5mL 甲苯中, 再往其中加入 0.144g (1.5 mmol) 叔丁氧基钠 (t-BuONa)、0.018 g (0.02 mmol) Pd (dba) 2 和 0.004-0.006g (0.02-0.03mmol) (t-Bu) 3P, 然后在 80°C 下搅拌 5 小时。将反应物用 20mL 乙醚萃取三次并收集有机层。将收集的有机层用 MgSO<sub>4</sub> 干燥, 并蒸发溶剂获得残余物。分离残余物, 用硅胶柱色
- 10 谱纯化, 获得 0.27g 中间体 K (产率 73%)。

## 化合物 14 的合成

- 将 267mg (0.614mmol) 中间体 K 和 0.332g (0.9mmol) 中间体 B 溶于 10mL 甲苯中, 再往其中加入 0.144g (1.10 mmol) 叔丁氧基钠、0.018 g (0.02 mmol)
- 15 Pd (dba) 2 和 0.004-0.006g (0.02-0.03mmol) (t-Bu) 3P, 然后在 90°C 下搅拌 6 小时。

将反应混合物用 30mL 乙醚萃取三次并收集有机层。将收集的有机层用 MgSO<sub>4</sub> 干燥, 并蒸发溶剂获得残余物。分离残余物, 用硅胶柱色谱纯化, 获得 0.236g 化合物 14 (产率 57%)。化合物 14 的结构通过 <sup>1</sup>H-NMR 进行了验证。

- 20 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400MHz) δ (ppm) 7.97 (d, 1H), 7.90 (d, 1 H), 7.69 (d, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.60 (d, 2H), 7.56 (dd, 2H), 7.48 (m, 1H), 7.40 (d, 2H), 7.35 (m, 6H), 7.24 (m, 3H), 7.16 (m, 10H), 7.11 (dd,

1H), 6.93 (d, 2H)。

### 实施例 1

将作为阳极的 ITO 玻璃衬底 (coming Co, 表面电阻:  $15\ \Omega/\text{cm}^2$ , 厚度: 5 1200Å) 切成尺寸为  $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 0.7\text{mm}$  的大小, 然后分别在异丙醇和纯水中用超声波各清洗 5min, 再用 UV 照射 30min, 然后暴露于臭氧下并洗涤。然后, 将玻璃衬底置于真空蒸发器上。

在玻璃衬底上将 IDE406 (从 Idemitsu 公司获得) 进行真空蒸发, 形成厚度为 600Å 的 HIL。然后, 在 HIL 上将 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯 10 (下面称为"NPB") 真空蒸发到 300Å 的厚度以形成 HTL。

接着, 将作为磷光基质的化合物 14 和作为绿色磷光掺杂剂的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 以重量比为 93:7 的混合物在 HTL 上沉积以形成厚度为 300Å 的 EML。将 Alq<sub>3</sub> 沉积在 EML 上形成厚度为 300Å 的 ETL。在 ETL 上沉积 LiF 以形成厚度为 10Å 的 EIL, 并在 EIL 上沉积铝以形成厚度为 3000Å 的阴极, 从而完成了有机 EL 15 器件的制造。

对本发明的有机 EL 器件的色座标、发光度、发光效率等等进行了研究。结果发现, 在 6V 直流电压下, 有机 EL 器件具有  $31.46\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度、 $2,000\text{cd}/\text{m}^2$  的发光度、色品座标 (0.30, 0.60) 和  $6.5\text{cd}/\text{A}$  的发光效率。

### 20 对比实施例 1

以在实施例 1 中同样的方法制备有机 EL 器件, 不同之处在于将作为磷光基质的 CBP 和作为绿色磷光掺杂剂的 Ir(ppy)<sub>3</sub> 以重量比为 93:7 的混合物在 HTL 上沉淀以形成 EML。

对有机 EL 器件的色座标、发光度、发光效率等等进行了研究。结果发现, 25 在 6V 直流电压下, 有机 EL 器件具有  $5.17\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度、 $1,168\text{cd}/\text{m}^2$  的发光度、色品座标 (0.30, 0.60) 和  $22.4\text{cd}/\text{A}$  的发光效率。

从上面的结果可以看出, 当本发明的化合物 14 用作绿色磷光基质时, 由于电荷迁移能力的显著改善和相同开启电压下发光度的明显增加, 因此开启电压可以低至 1V。图 2 说明了在相同开启电压下的发光度比较结果, 使用化合物 30 14 的实施例 1 比对比实施例 1 具有更低的开启电压, 并且在相同的开启电

压下显示出更高的发光度。

### 实施例 2

将作为阳极的 ITO 玻璃衬底 (coming Co, 表面电阻:  $15\ \Omega/\text{cm}^2$ , 厚度: 5 1200Å) 切成尺寸为  $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 0.7\text{mm}$  的大小, 然后分别在异丙醇和纯水中用超声波各清洗 5min, 再用 UV 照射 30min, 然后暴露于臭氧下并洗涤。然后, 将玻璃衬底置于真空蒸发器上。在玻璃衬底上将 IDE406 真空蒸发形成具有厚度为 600Å 的 HIL 层。然后, 在 HIL 层上将 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基胺基]联苯 (下面称为"NPB") 真空蒸发到 300Å 的厚度形成 HTL。接着, 将作为磷光基质的化合物 14 和作为红色的磷光掺杂剂的 RD61 (从 UDC 公司获得) 10 以重量比 90:10 的混合的混合物在 HTL 上沉积以形成厚度为 300Å 的 EML。

然后将 Alq3 在 EML 上沉积形成厚度为 300Å 的 ETL。在 ETL 上沉积 LiF 以形成厚度为 10Å 的 EIL, 并在 EIL 上沉积铝以形成厚度为 3000Å 的阴极, 从而完成了有机 EL 器件的制造。对有机 EL 器件的色座标、发光度、发光效率等等进行了研究。结果发现在 5V 直流电压下有机 EL 器件具有  $23.44\text{mA}/\text{cm}^2$  15 的电流密度、 $1,979\text{cd}/\text{m}^2$  的发光度、色品座标 (0.62, 0.38) 和  $8.44\text{cd}/\text{A}$  的发光效率。

### 对比实施例 2

20 以在实施例 1 中同样的方法制备有机 EL 器件, 不同之处在于将作为磷光基质的 CBP 和作为红色的磷光掺杂剂的 RD61 以重量比 90:10 混合的混合物在 HTL 上沉积以形成厚度为 300Å 的 EML。

对有机 EL 器件的色座标、发光度、发光效率等等进行了研究。结果发现在 5V 直流电压下有机 EL 器件具有  $4.27\text{mA}/\text{cm}^2$  的电流密度、 $423.3\text{cd}/\text{m}^2$  的发光度、色品座标 (0.62, 0.38) 和  $9.92\text{cd}/\text{A}$  的发光效率。 25

从上面的结果可以看出, 当本发明的化合物 14 用作红色磷光基质时, 由于电荷迁移能力的显著改善和在相同开启电压下发光度的明显增加, 开启电压低至差不多为 0.5V。与当化合物 14 用作绿色磷光基质时不同, 其发光效率没有严重减少, 这样就能获得相对较好的结果。图 3 说明了在相同开启电压下, 30 发光度的对比结果, 使用化合物 14 的实施例 2 比对比实施例 2 具有更低的开

启电压，并且在相同的开启电压下显示出更高的发光度。

同时，将化合物 14 和聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的重量比为 15: 1 的混合物溶于氯仿中，并在玻璃衬底 (50mm×50mm×1.0mm) 上旋涂以形成薄膜。测量薄膜的 PL 谱。结果，在 456nm 显示了最高的 PL 峰。

- 5 将重量比为 15:1 的化合物 14 和 PMMA 的混合物溶于氯仿，再往其中加入红色磷光掺杂剂  $\text{Ir(ppy)}_3$ 。然后将所得溶液在玻璃衬底 (50mm×50mm×1.0mm) 上旋涂形成薄膜。测量薄膜的 PL 谱。能从 PL 谱看出在薄膜状态容易发生能量跃迁。

- 可以按类似方式将 5 重量份的磷光掺杂剂 RD61 溶于化合物 14 的 PMMA  
10 聚合物溶液中，并在玻璃衬底上旋涂产生薄膜。测量薄膜的 PL 谱。从 PL 谱能看出在薄膜状态容易发成能量跃迁。在图 4 中说明了这些结果。

- 如上所述，根据本发明化学式 (1) 代表的化合物是一种有机光发射化合物，其中该化合物具有至少一种苄衍生物和至少一种唑啉衍生物作为侧链。所述化合物具有良好的电特性、光发射特性和电荷迁移能力，从而可作为基质材  
15 料适用于所有颜色的荧光和磷光掺杂剂，包括红色、绿色、蓝色、白色等等，还可作为蓝色荧光掺杂材料和作为电荷迁移材料。相对于使用普通材料，当用包含本发明化合物的有机层时，能在更高电流密度的基础上制造出具有高效、低压、高发光度和长使用寿命的有机 EL 器件。

- 虽然通过参考其示范性实施例已经详细地说明了本发明，但是本领域普通  
20 技术人员应当明白，在不脱离权利要求所限定的本发明的精神和范围下，可以在形式上和细节上进行各种变化。

第一电极
电子注入层 (EIL)
电子迁移层 (ETL)
发射层 (EML)
电洞迁移层 (HTL)
电洞注入层 (HIL)
第二电极
基底

图 1

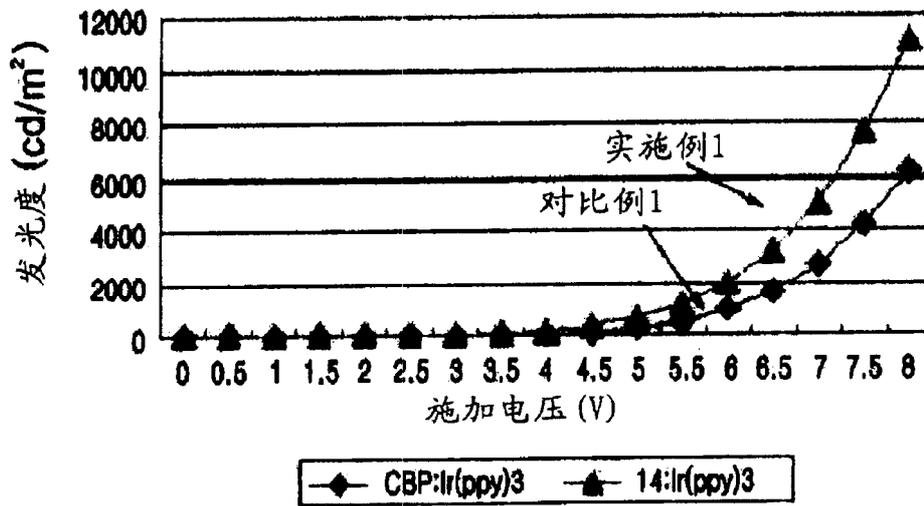


图 2

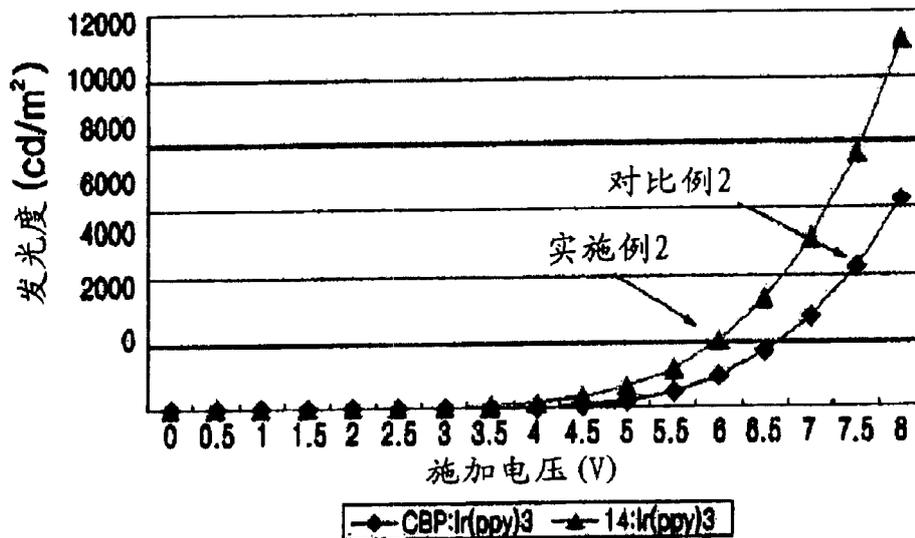


图 3

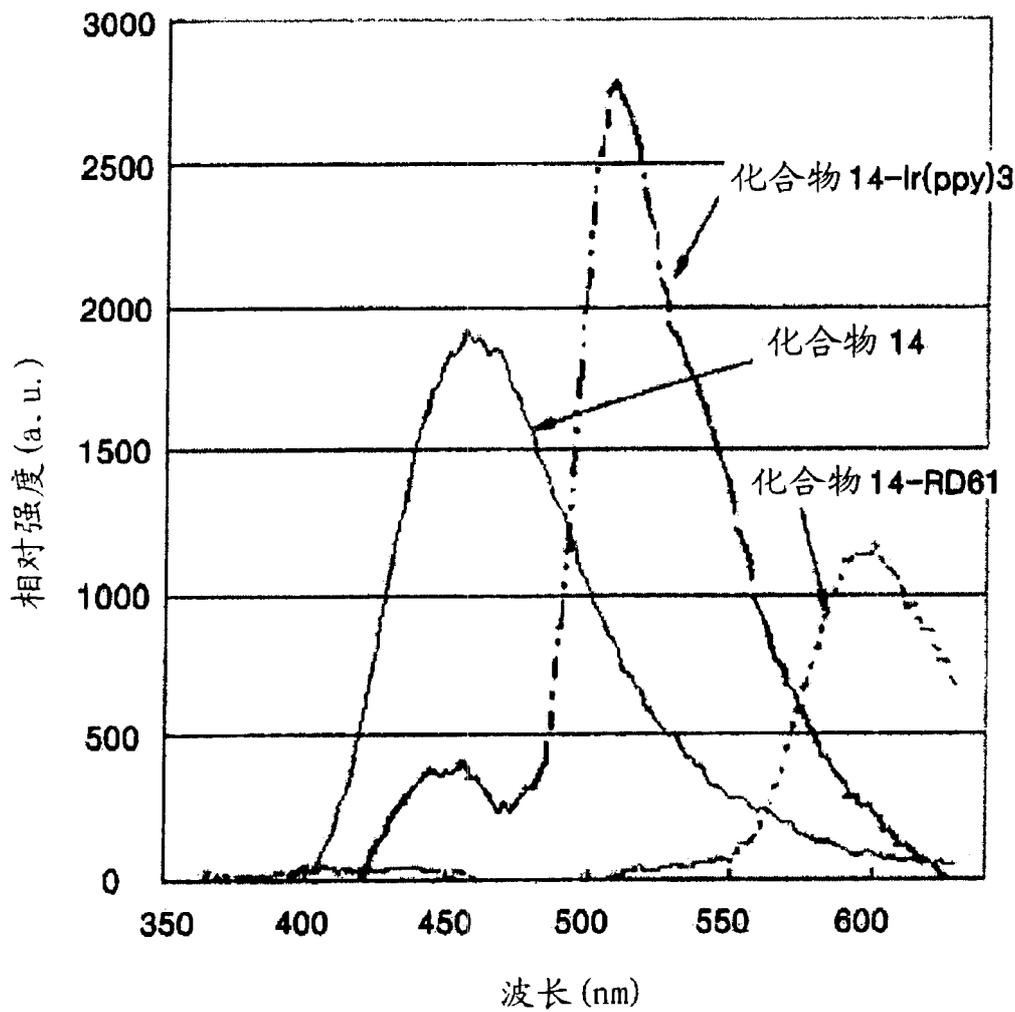


图 4

专利名称(译)	苋基化合物和使用该化合物的有机电致发光显示器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN1702065A</a>	公开(公告)日	2005-11-30
申请号	CN200510069765.1	申请日	2005-04-01
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
[标]发明人	黄哲焕 李锡宗 金荣国 梁承珏 金喜妍		
发明人	黄哲焕 李锡宗 金荣国 梁承珏 金喜妍		
IPC分类号	H01L51/50 C07D209/82 C07D209/86 C07D209/88 C07D401/12 C07D403/12 C07D403/14 C07F5/02 C07F9/02 C07F9/572 C09K11/06 H01L51/00 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C09K11/06 C07D209/88 C07D401/12 C07D403/12 C07D403/14 C07F5/027 C07F9/5728 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L51/5048 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	王景朝		
优先权	1020040022877 2004-04-02 KR		
其他公开文献	CN1702065B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供一种具有至少一种苋结构和至少一种咪唑结构的有机电致发光化合物。所述化合物具有良好的电特性、光发射特性和电荷迁移能力，从而作为基质材料适用于所有颜色的荧光和磷光掺杂剂，包括红色、绿色、蓝色、白色等等，和作为电荷迁移材料。当使用包含该有机电致发光化合物的有机层时，能在更高电流密度的基础上制造出具有高效、低压、高发光度和长使用寿命的有机EL器件。

