



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101130553 B

(45) 授权公告日 2012.06.06

(21) 申请号 200710146818.4

审查员 张建英

(22) 申请日 2007.08.24

(30) 优先权数据

80720/06 2006.08.24 KR

(73) 专利权人 三星电子株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 柳利烈 梁贺晋 边煥勋 权五炫

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 吴培善

(51) Int. Cl.

C07F 7/18(2006.01)

C07F 7/08(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

权利要求书 4 页 说明书 26 页 附图 2 页

(54) 发明名称

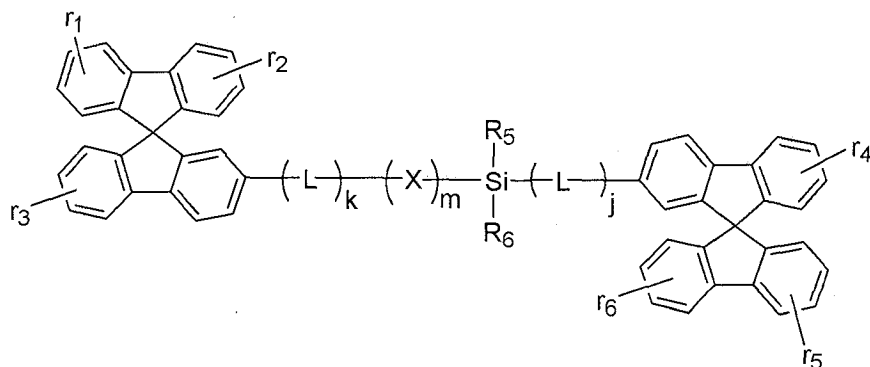
芴类化合物和使用该芴类化合物的有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明提供芴类化合物,所述芴类化合物包括位于两端的芴或螺芴结构以及位于所述两端之间的包含一个或多个原子的间隔基。本发明还提供具有有机层的有机电致发光器件,在所述有机层中引入了芴类化合物。可采用干法和湿法容易地加工所述芴类化合物,并且使用所述芴类化合物的有机电致发光器件具有优异的色纯度、内部效率和外部效率、热稳定性、光学稳定性以及电学稳定性。

1. 下述化学式 1 表示的茈类化合物：

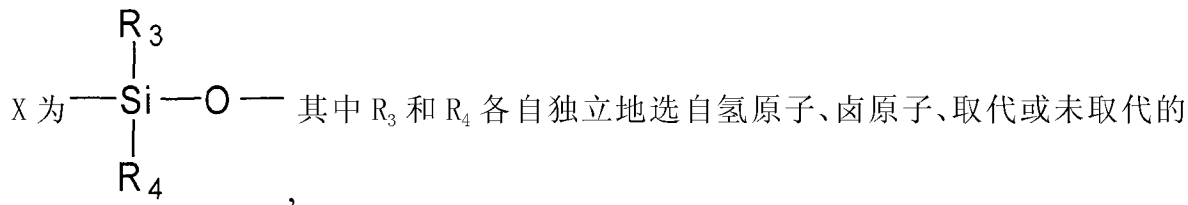
化学式 1



其中 L 选自取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 亚芳基；

k 为 0 ~ 2 的整数，

j 为 0 ~ 2 的整数，



$C_1 \sim C_{20}$ 烷基、和取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳基；

m 为 0 ~ 3 的整数，其中 m 不为 0，

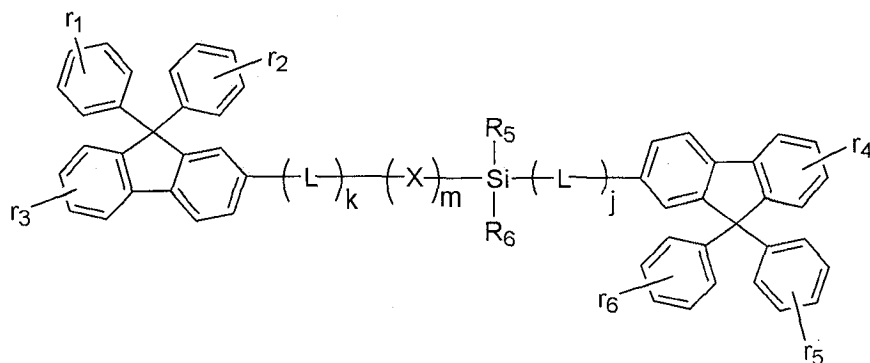
R_5 和 R_6 各自独立地选自氢原子、卤原子、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、和取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳基；

r_1 、 r_2 、 r_3 、 r_4 、 r_5 和 r_6 各自独立地选自氢原子、卤原子、氰基、羟基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基、取代或未取代的 $C_5 \sim C_{30}$ 杂环烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳烷基和取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 杂芳基，

其中化学式 1 中的烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、杂芳基、环烷基以及杂环烷基可被取代，并且取代基为选自下述基团中的至少一个，所述基团包括： $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 和 $-OH$ ；未取代或被 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 或 $-OH$ 取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基；未取代或被 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 或 $-OH$ 取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基；未取代或被 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 或 $-OH$ 取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳基；未取代或被 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 或 $-OH$ 取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 杂芳基、未取代或被 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 或 $-OH$ 取代的 $C_5 \sim C_{20}$ 环烷基和未取代或被 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 或 $-OH$ 取代的 $C_5 \sim C_{30}$ 杂环烷基。

2. 下述化学式 2 表示的茈类化合物：

化学式 2



其中 L 选自取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 亚芳基；

k 为 0 ~ 2 的整数，

j 为 0 ~ 2 的整数，

X 为 $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -Si-O- \\ | \\ R_4 \end{array}$ 其中 R_3 和 R_4 各自独立地选自氢原子、卤原子、取代或未取代的

$C_1 \sim C_{20}$ 烷基、和取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳基；

m 为 0 ~ 3 的整数，其中 m 不为 0，

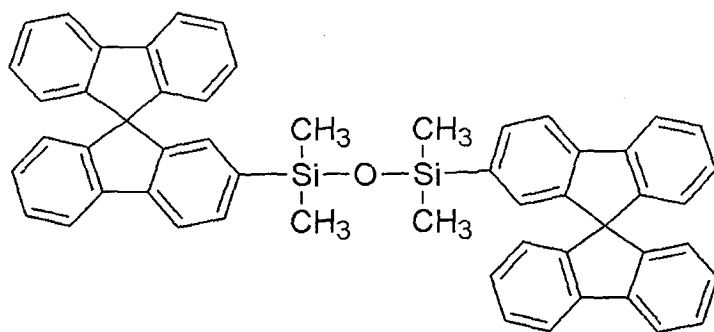
R_5 和 R_6 各自独立地选自氢原子、卤原子、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、和取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳基；

r_1, r_2, r_3, r_4, r_5 和 r_6 各自独立地选自氢原子、卤原子、氰基、羟基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基、取代或未取代的 $C_5 \sim C_{30}$ 杂环烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳烷基和取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 杂芳基，

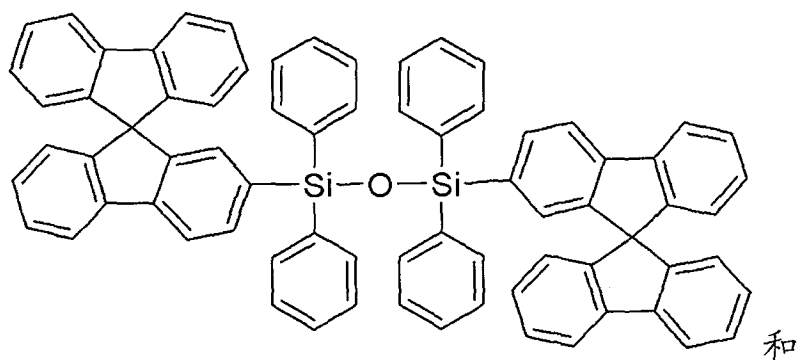
其中化学式 2 中的烷基、烷氧基、芳基、芳烷基、杂芳基、环烷基和杂环烷基可被取代，并且取代基为选自下述基团中的至少一个，所述基团包括： $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 和 $-OH$ ；未取代或被 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 或 $-OH$ 取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基；未取代或被 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 或 $-OH$ 取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基；未取代或被 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 或 $-OH$ 取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳基；未取代或被 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 或 $-OH$ 取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 杂芳基；未取代或被 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 或 $-OH$ 取代的 $C_5 \sim C_{20}$ 环烷基和未取代或被 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 或 $-OH$ 取代的 $C_5 \sim C_{30}$ 杂环烷基。

3. 权利要求 1 的茈类化合物，其中化学式 1 表示的化合物选自下述化学式表示的化合物：

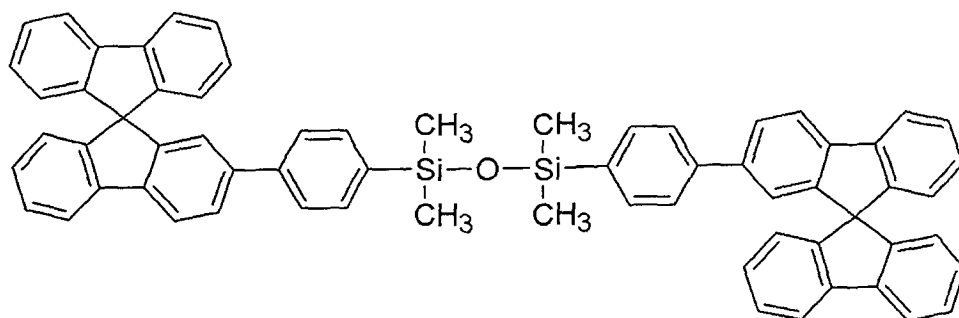
化学式 4



化学式 5

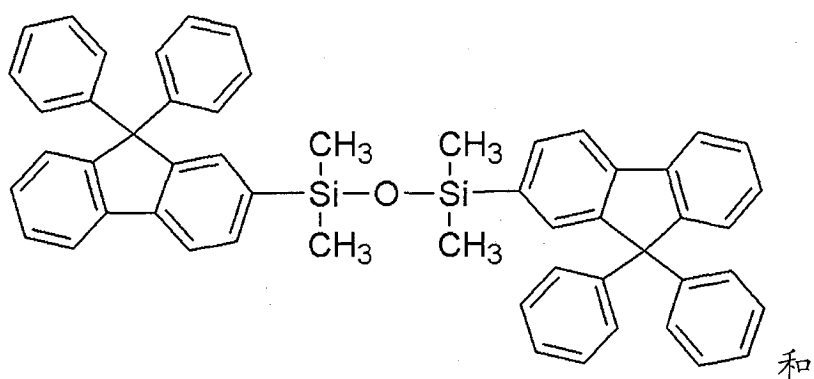


化学式 9

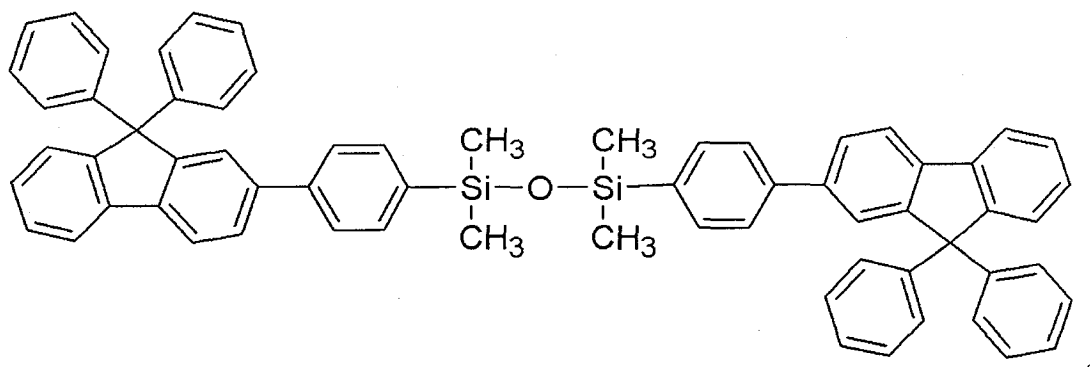


4. 权利要求 2 的茚类化合物, 其中化学式 2 表示的化合物选自下述化学式表示的化合物:

化学式 7



化学式 12



5. 一种有机电致发光器件,所述器件包括:

第一电极;

第二电极;和

介于所述第一电极和所述第二电极之间的至少一层有机层,

其中所述有机层包含权利要求1或2的茈类化合物。

6. 权利要求5的有机电致发光器件,其中所述有机层为发光层、空穴注入层或空穴传输层。

7. 权利要求5的有机电致发光器件,所述器件还包括选自空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子传输层和电子注入层中的至少一层。

8. 权利要求6的有机电致发光器件,所述器件还包括选自空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子传输层和电子注入层中的至少一层。

茈类化合物和使用该茈类化合物的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及茈类化合物和使用该茈类化合物的有机电致发光器件。具体地,本发明涉及茈类化合物,所述茈类化合物包括位于两端的茈或螺茈 (spirofluorene) 结构以及位于所述端部茈或螺茈结构之间的包含一个或多个原子的间隔基 (spacer)。本发明还涉及有机电致发光器件,所述有机电致发光器件通过使用所述茈类化合物经由干法和湿法形成高质量的有机层而具有提高的内、外部发光效率以及改善的色纯度。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件为有源发光显示器件,当电流通过由荧光或磷光化合物制成的薄层(有机层)时,电子和空穴在所述有机层中复合而发光。有机电致发光器件具有各种优点,例如质轻、具有简单的构成单元以及具有简单的制造方法,同时还提供了优异的图像品质和宽视角。此外,有机电致发光器件可产生具有高色纯度的近乎完美的动态图像。有机电致发光器件还具有使其适合用于便携式电子设备的电性能,例如低能耗和低驱动电压。

[0003] 有机电致发光器件在本领域是已知的。例如,Eastman Kodak Co. (美国专利 4,885,211) 开发了采用 8-羟基喹啉铝络合物层 (aluminum quinolinol complex layer) 和三苯胺衍生物层的多层有机电致发光器件。在另一个实例中,可使用低分子量有机电致发光材料发射从紫外光到红外光的宽范围光 (美国专利 5,151,629)。

[0004] 与具有独立光源的背光 (backlit) 显示器件相比,自照明 (self-illuminated) 发光显示器件具有宽视角、优异的对比度和快速的响应。这种发光器件可分为使用无机化合物形成发光层的无机发光器件和使用有机化合物形成发光层的有机发光器件 (“OLED”)。与无机发光器件相比,有机发光器件较亮、具有较低的驱动电压和较快的响应。此外,有机发光器件可实现多色。出于这些原因,对有机发光器件正在进行积极地研究。

[0005] 通常,OLED 具有层状或层压结构。例如,典型的 OLED 具有阳极 / 有机发光层 / 阴极多层结构。OLED 还可具有各种其它结构,例如阳极 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极多层结构或阳极 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 发光层 / 空穴阻挡层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极多层结构。

[0006] 根据有机层的制备方法,可将用于有机发光器件的材料分为真空沉积材料和溶液涂敷材料。真空沉积材料于 500℃ 或以下可具有大于或等于约 10^{-6} 托的蒸气压,并且是分子量为 1,200g/mol 或以下的低分子量材料。在溶液相中制备的溶液涂敷材料在溶剂中可以是高度可溶的。溶液涂敷材料可包含芳族或杂环基团。

[0007] 当采用真空沉积制备有机电致发光器件时,制造成本随着真空系统的使用成本而增加。此外,当采用荫罩 (shadow mask) 制造像素以显示自然色时,不易制得具有高分辨率的像素。

[0008] 另一方面,可通过旋涂或印刷 (例如通过喷墨印刷和丝网印刷) 容易地形成溶液涂层。因而,能够以简化的方式和较低的成本利用溶液涂层 (solution coatings) 制造有机电致发光器件。与使用荫罩相比,使用溶液涂层可获得质量相对较高的分辨率。

[0009] 然而,与通过真空沉积法沉积的材料相比,用于溶液涂层的材料可能具有较低的热稳定性(可造成例如较低的色纯度)和其它受到危害的性质。此外,用于溶液涂层的材料会结晶而使所得粒子大小具有可见光波长的大小。这样,即使所述材料具有优异的热稳定性和色纯度,但由于可见光的散射或涂层中针孔的形成,而可能出现白色残像(white residue image),从而降低有机发光器件的性能。

[0010] 日本专利公开 1999-003782 披露了可用作发光层或空穴注入层的被两个萘基取代的蒽。然而,取代蒽不能充分溶于溶剂,并且使用所述取代蒽的 OLED 的性质并不令人满意。

[0011] 因而常规 OLED 器件依旧存在些许问题,所述问题包括:高驱动电压、低色纯度和低发光效率。因而,存在下述需要:使用具有优异的热稳定性并能够利用溶液涂敷法形成优异的有机层的发光化合物,开发出具有例如低驱动电压,优异的亮度、发光效率和色纯度等性质的 OLED。

发明内容

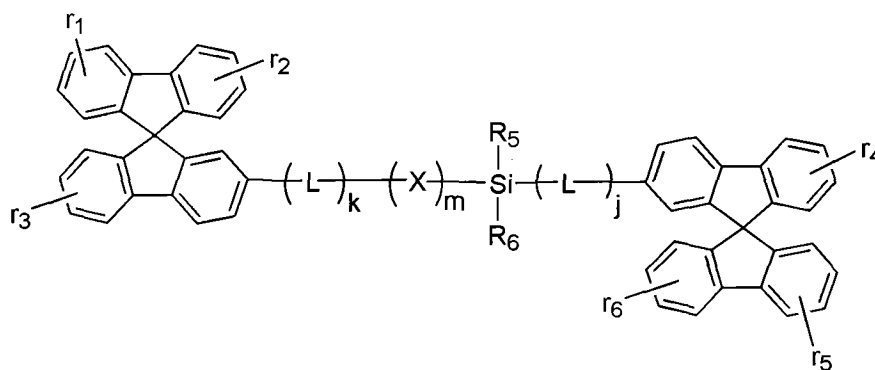
[0012] 在一实施方案中,本发明提供具有优异的热稳定性和发光能力的茈类化合物,在所述茈类化合物中电荷易于传输并且所述茈类化合物可由干法或湿法加工。

[0013] 在另一实施方案中,本发明提供有机电致发光器件,相对于不包括具有茈类化合物的有机层的有机电致发光器件,所述本发明的有机电致发光器件通过采用具有茈类化合物的有机层而具有改善的效率、驱动电压和色纯度。

[0014] 根据一实施方案,提供下述化学式 1 或 2 表示的茈类化合物:

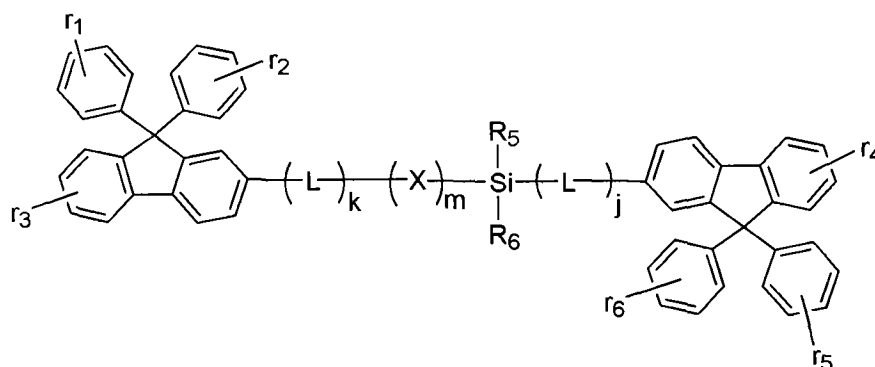
[0015] 化学式 1

[0016]



[0017] 化学式 2

[0018]



[0019] 此处, L 为取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 环亚烷基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 亚芳基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 杂亚芳基或者取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 亚链烯基;

[0020] k 为 0 ~ 2 的整数,

[0021] j 为 0 ~ 2 的整数,

[0022] X 为 $\begin{array}{c} R_3 \\ | \\ -Si- \\ | \\ R_4 \end{array} O -$ 其中 R_3 和 R_4 各自独立地为氢原子、卤原子、氰基、羟基、取代

或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基、取代或未取代的 $C_5 \sim C_{30}$ 杂环烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳烷基或者取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 杂芳基;

[0023] m 为 0 ~ 3 的整数,

[0024] R_5 和 R_6 各自独立地为氢原子、卤原子、氰基、羟基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基、取代或未取代的 $C_5 \sim C_{30}$ 杂环烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳烷基或者取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 杂芳基;

[0025] r_1 、 r_2 、 r_3 、 r_4 、 r_5 和 r_6 各自独立地为氢原子、卤原子、氰基、羟基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{20}$ 环烷基、取代或未取代的 $C_5 \sim C_{30}$ 杂环烷基、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 芳烷基或者取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 杂芳基。

[0026] 根据另一实施方案, 本发明提供有机电致发光器件, 所述有机电致发光器件包括第一电极; 第二电极; 以及至少一层有机层, 所述有机层设置在所述第一电极和所述第二电极之间并与所述第一电极和所述第二电极至少局部接触, 其中所述有机层包括化学式 1 或 2 表示的茈类化合物。

附图说明

[0027] 参考附图详细地描述本发明示范性实施方案, 本发明的上述和其它特征和优势将变得更加明显。

[0028] 图 1A ~ 1C 为本发明实施方案的有机电致发光器件的层状结构示意图。

具体实施方式

[0029] 此后, 现将参考示意本发明示范性实施方案的附图对本发明进行更充分地描述。然而, 本发明可以多种不同的形式具体化, 不应认为受限于本申请阐述的实施方案。而是提供这些实施方案使该公开详尽并且完全, 并将本发明的概念充分地传达给本领域技术人员。

[0030] 应当理解的是, 当称单元在另一单元“上”时, 该单元可直接在所述另一单元上, 或者两者之间可存在中间单元。相反, 除非另外规定, 当称单元“设置在另一单元上”或者“形成在另一单元上”时, 理解为该单元与所述另一单元至少局部相互接触。

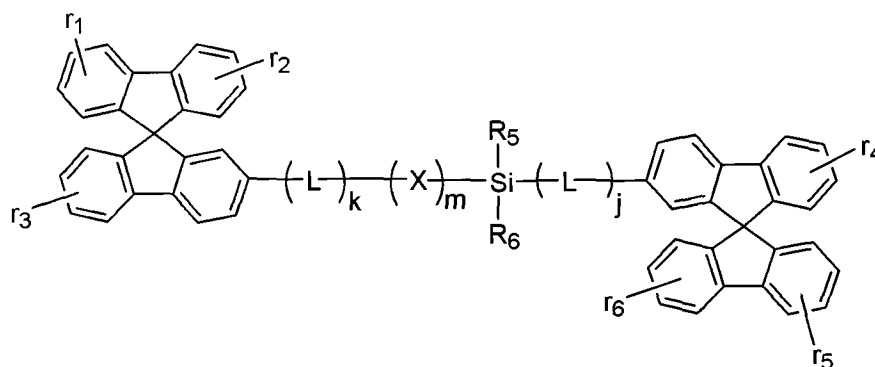
[0031] 本申请所用的术语是仅出于说明具体实施方案的目的而不意图限制本发明。如本申请所用,除非文中明显地另作说明,单数形式的“一个”和“所述”也意图包括复数形式。还应理解的是,术语“包含”和/或“包括”当用于本文时,表示存在所述特征、区域、整体(integer)、步骤、操作、单元和/或组分,但不排除存在或添加一种或多种其它特征、区域、整体、步骤、操作、单元、组分和/或它们的集合。

[0032] 除非另外定义,本申请所用的所有术语(包括技术术语和科学术语)的含义与本发明所属领域的普通技术人员所一般理解的含义相同。还应理解的是,所述术语,例如常用字典中定义的那些,应被理解为其含义与它们在相关领域和本公开背景中的含义一致,并且除非本申请特别定义,否则将不对所述术语进行理想化或过于正式的解释。

[0033] 在一实施方案中,本发明提供化学式 1 或 2 表示的茈类化合物。化学式 1 或 2 表示的茈类化合物包括位于两端的茈或螺茈结构;以及位于所述两端之间的包含硅原子的间隔基,所述间隔基的存在使得能够湿法涂敷茈类化合物并提供热稳定性。

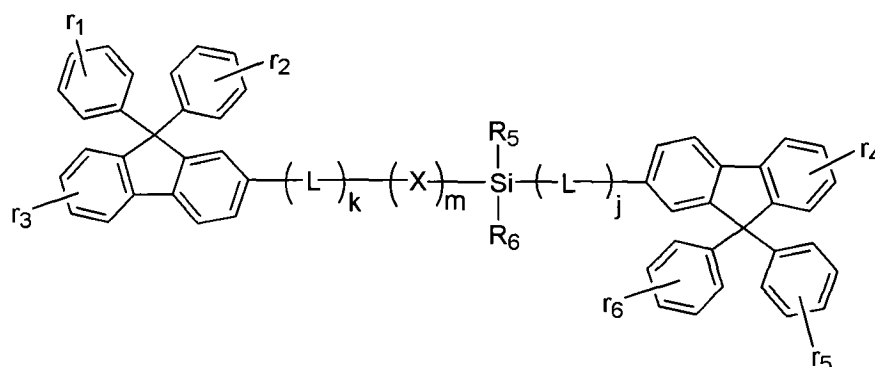
[0034] 化学式 1

[0035]



[0036] 化学式 2

[0037]



[0038] 对于化学式 1 或 2 表示的两种结构, L 为取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 环亚烷基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 亚芳基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 杂亚芳基或者取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 亚链烯基;

[0039] k 为 0 ~ 2 的整数,

[0040] j 为 0 ~ 2 的整数,

[0041] X 为 $\begin{array}{c} \text{R}_3 \\ | \\ \text{—Si—O—} \\ | \\ \text{R}_4 \end{array}$ 其中 R_3 和 R_4 各自独立地为氢原子、卤原子、氰基、羟基、取代

或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基、取代或未取代的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 环烷基、取代或未取代 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{30}$ 杂环烷基、取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 芳基、取代或未取代的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 芳烷基或者取代或未取代的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ 杂芳基；

[0042] m 为 0 ~ 3 的整数，

[0043] R_5 和 R_6 各自独立地为氢原子、卤原子、氰基、羟基、取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基、取代或未取代的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 环烷基、取代或未取代 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{30}$ 杂环烷基、取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 芳基、取代或未取代的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 芳烷基或者取代或未取代的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ 杂芳基；

[0044] r_1 、 r_2 、 r_3 、 r_4 、 r_5 和 r_6 各自独立地为氢原子、卤原子、氰基、羟基、取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基、取代或未取代的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 环烷基、取代或未取代的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{30}$ 杂环烷基、取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷氧基、取代或未取代的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 芳基、取代或未取代的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 芳烷基或者取代或未取代的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ 杂芳基。

[0045] 当 R_5 、 R_6 和 r_{1-6} 代表芳基时，“芳基”指具有芳族环体系的单价烃基。芳基可具有能够相互连接或稠合在一起的两个或多个环体系。类似地，当杂芳基表示为 R_5 、 R_6 和 r_{1-6} 时，“杂芳基”指其中至少一个碳原子被选自 N、O、S 和 P 中的原子取代的芳基。

[0046] 同样地，当 R_5 、 R_6 和 r_{1-6} 代表环烷基时，所述环烷基为具有环体系的烷基，类似地，杂环烷基指其中至少一个碳原子被选自 N、O、S 和 P 中的原子取代的环烷基。

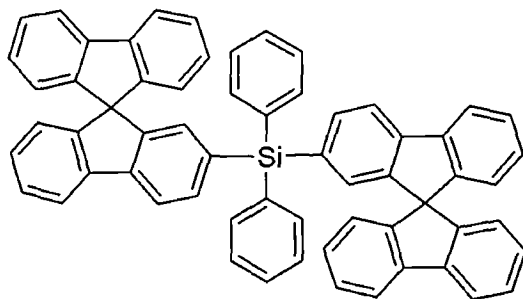
[0047] 在化学式 1 和 2 中，烷基、烷氧基、芳基、杂芳基、环烷基和杂环烷基可被取代。取代基可包括选自下述基团中的至少一个，所述基团包括： $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 和 $-\text{OH}$ ；未取代或被 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{OH}$ 取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷基，未取代或被 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{OH}$ 取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 烷氧基，未取代或被 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{OH}$ 取代的 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{30}$ 芳基，未取代或被 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{OH}$ 取代的 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{30}$ 杂芳基，未取代或被 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{OH}$ 取代的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{20}$ 环烷基以及未取代或被 $-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 或 $-\text{OH}$ 取代的 $\text{C}_5 \sim \text{C}_{30}$ 杂环烷基。

[0048] 根据本发明的实施方案，化学式 1 或 2 表示的茆类化合物包括位于端部茆或螺茆结构之间的包含硅原子的间隔基，所述间隔基提供提高的溶解性和无定形性质，从而改进了成膜能力。

[0049] 化学式 1 或 2 表示的茆类化合物可为选自化学式 3 ~ 13 表示的化合物中的一种化合物。

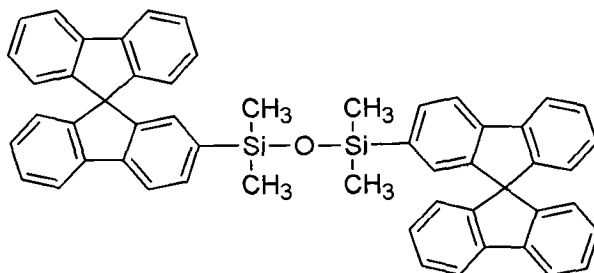
[0050] 化学式 3

[0051]



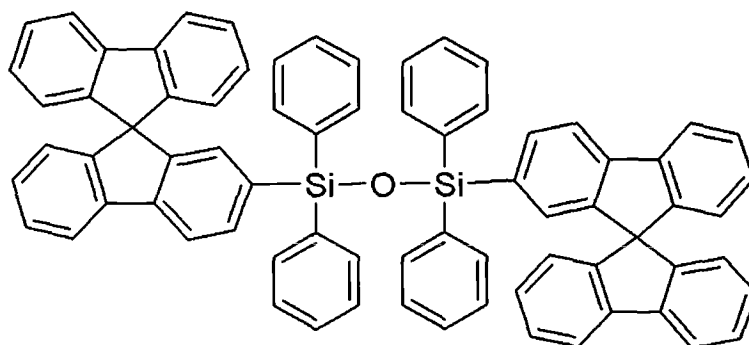
[0052] 化学式 4

[0053]



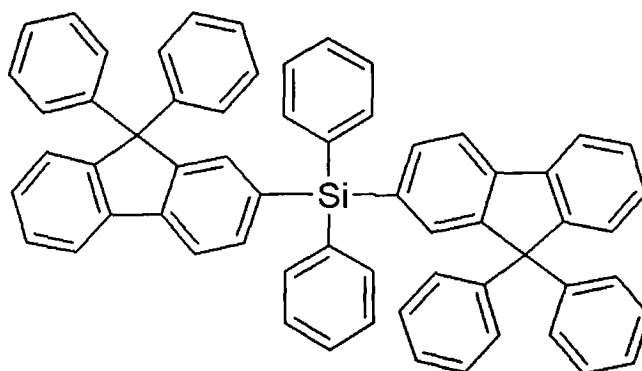
[0054] 化学式 5

[0055]



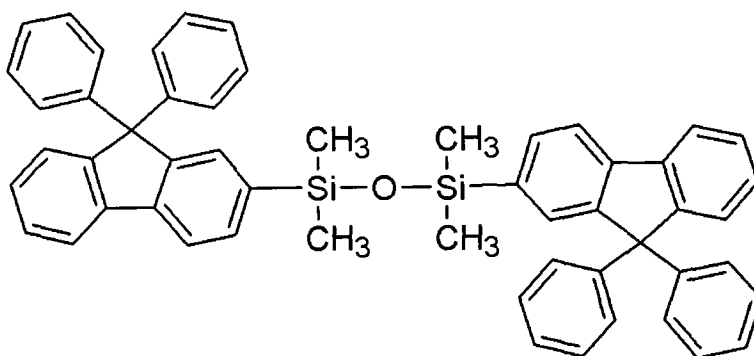
[0056] 化学式 6

[0057]



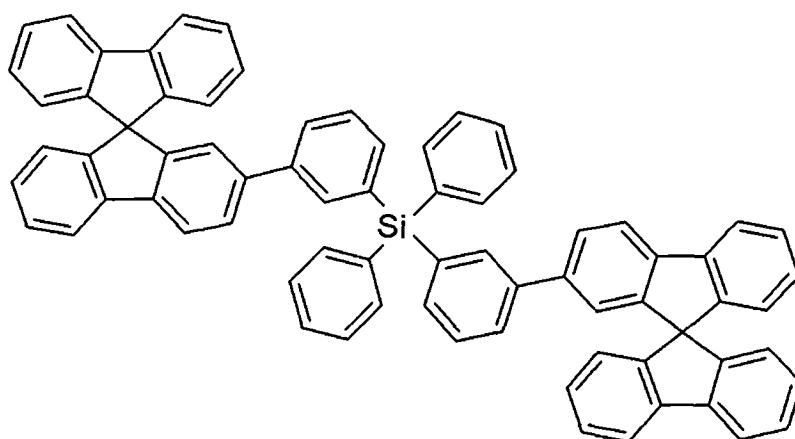
[0058] 化学式 7

[0059]



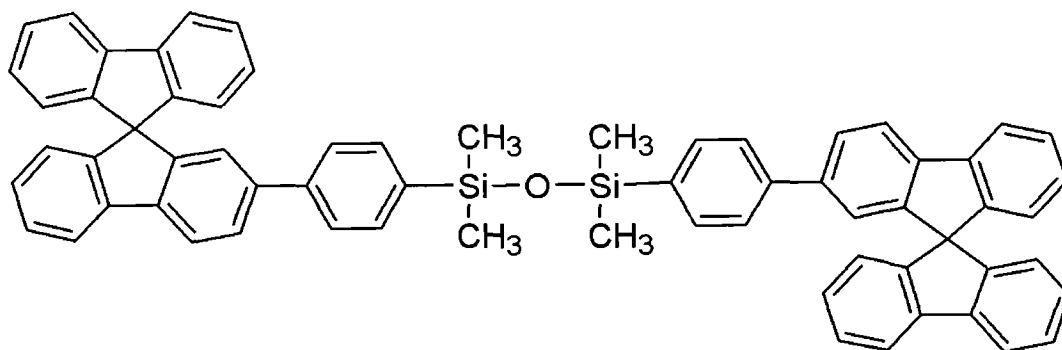
[0060] 化学式 8

[0061]



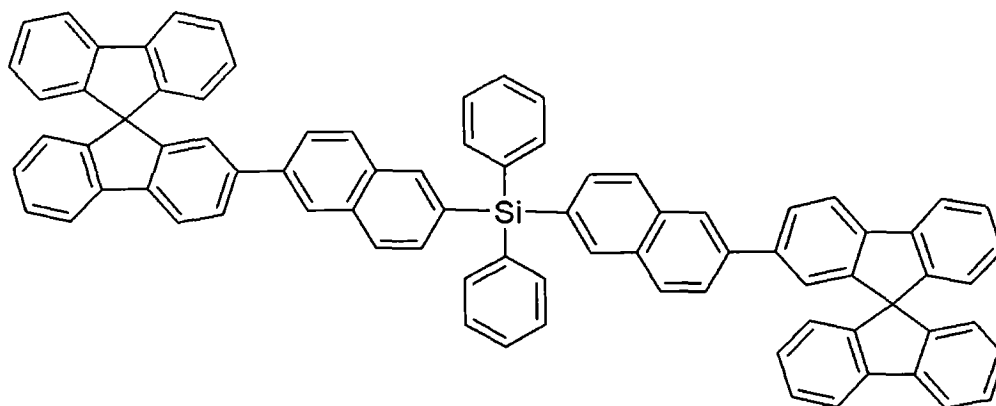
[0062] 化学式 9

[0063]



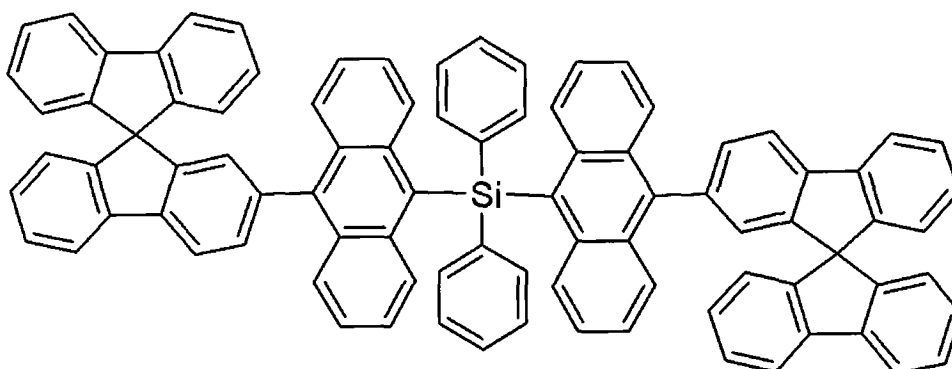
[0064] 化学式 10

[0065]



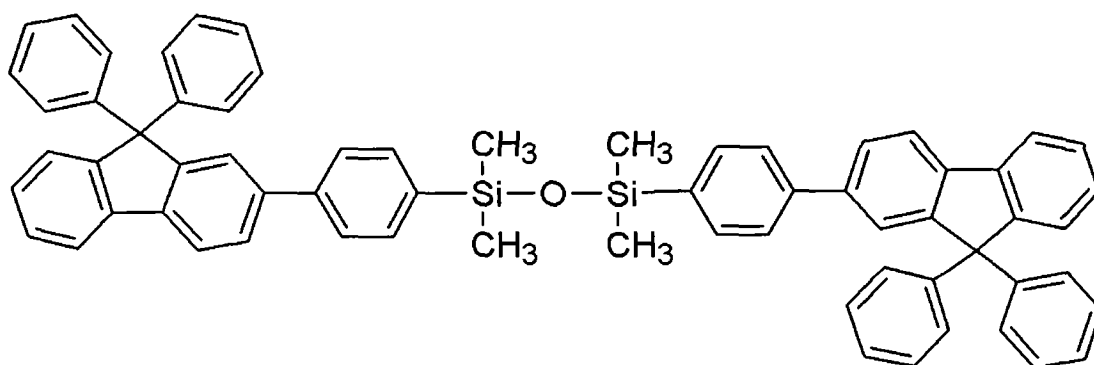
[0066] 化学式 11

[0067]



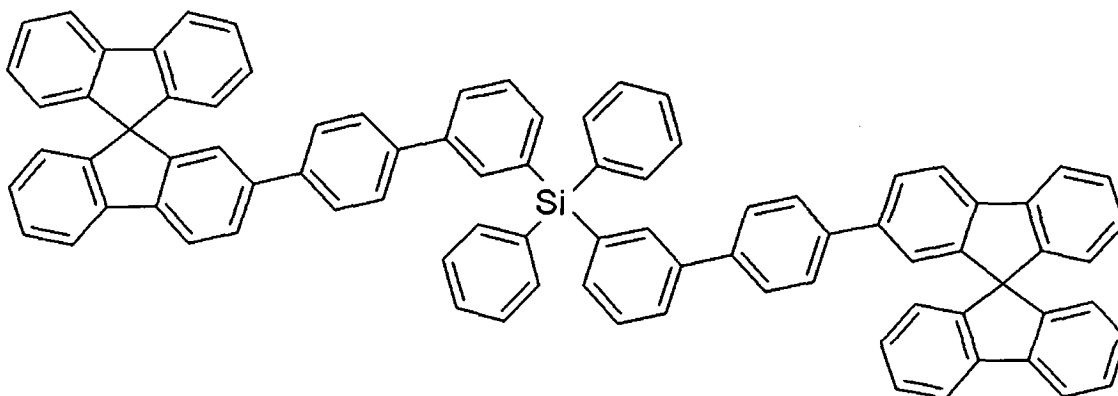
[0068] 化学式 12

[0069]



[0070] 化学式 13

[0071]



[0072] 可使用本领域常用的任何方法合成化学式 1 和 2 表示的化合物。在合成实施例的反应图解中,详细描述了合成化学式 1 和 2 表示的化合物的实例。

[0073] 在一实施方案中,本发明涉及有机电致发光器件。所述有机电致发光器件包括:第一电极;第二电极;以及介于所述第一电极和所述第二电极之间的有机层,其中所述有机层包括化学式 1 和 2 表示的化合物中的至少一种。

[0074] 在一实施方案中,化学式 1 或 2 表示的化合物适用于有机电致发光器件的有机层,更具体地适用于发光层、空穴注入层或空穴传输层。

[0075] 如上所述,化学式 1 或 2 表示的化合物具有优异的溶解性、热稳定性和使用溶液涂敷法形成稳定有机层的能力。与常规有机电致发光器件相比,本发明实施方案的有机电致

发光器件将具有改善的驱动电压、色纯度等发光性能,在所述常规有机电致发光器件中,当使用溶液涂敷制备有机层时,所述有机层的稳定性下降,本发明实施方案的有机电致发光器件包括的有机层包含化学式 1 和 2 表示的化合物中的至少一种。

[0076] 本发明实施方案的有机电致发光器件的结构能够改变。例如,可预想所述有机电致发光器件可在所述第一电极和所述第二电极之间包括选自空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子阻挡层、电子传输层和电子注入层中的至少一层。

[0077] 本发明可替换实施方案的有机电致发光器件的实例如图 1A、1B 和 1C 所示。图 1A ~ 1C 为本发明实施方案的有机电致发光器件的层状结构示意图。参考图 1A,示范性有机电致发光器件具有层状结构,所述层状结构包括第一电极 110/ 空穴注入层 120/ 空穴传输层 130/ 发光层 140/ 电子传输层 150/ 电子注入层 160/ 第二电极 170 的结构。参考图 1B,示范性有机电致发光器件具有层状结构,所述层状结构包括第一电极 110/ 空穴注入层 120/ 发光层 140/ 电子传输层 150/ 电子注入层 160/ 第二电极 170 的结构。参考图 1C,示范性有机电致发光器件具有层状结构,所述层状结构包括第一电极 110/ 空穴注入层 120/ 空穴传输层 130/ 发光层 140/ 空穴阻挡层 180/ 电子传输层 150/ 电子注入层 160/ 第二电极 170 的结构。此处,发光层 140、空穴注入层 120 和空穴传输层 130 中的至少一个可包含化学式 1 或 2 表示的化合物。

[0078] 在一实施方案中,所述有机电致发光器件的发光层 140 可包括红色、绿色、蓝色或白色磷光或者荧光掺杂剂。磷光掺杂剂可为包括 Ir、Pt、Os、Ti、Zr、Hf、Eu、Tb 或 Tm 至少之一的有机金属化合物。

[0079] 根据一实施方案,可通过但不限于通过常规方法制造所述有机电致发光器件。此后,将参考图 1C 所示的有机电致发光器件,对本发明实施方案的有机电致发光器件的制造方法进行描述。

[0080] 首先,通过在基底(基底未示出)表面上沉积或溅射用于形成第一电极的高功函材料形成第一电极 110。所述第一电极 110 可为阳极。

[0081] 基底可为用于常规有机电致发光器件的任何基底,所述基底可为具有优异的机械强度、热稳定性、透明度、表面光洁度、易于处理并且防水的玻璃基底或透明塑料基底。

[0082] 在一实施方案中,用于形成第一电极 110 的材料可为氧化铟锡(“ITO”)、氧化铟锌(“IZO”)、二氧化锡(SnO_2)、氧化锌(ZnO)或任何具有高电导率的透明材料。

[0083] 然后,可通过真空沉积、旋涂、流延,通过兰格缪尔-布罗杰(LB)膜等在与基底相对的第一电极 110 表面上形成空穴注入层(“HIL”)120。不受限于理论,可认为所述空穴注入层 120 增大了所述第一电极 110 和所述发光层 140 之间的接触阻抗,并且相对于所述发光层 140 改善了所述第一电极 110 的空穴传输能力。

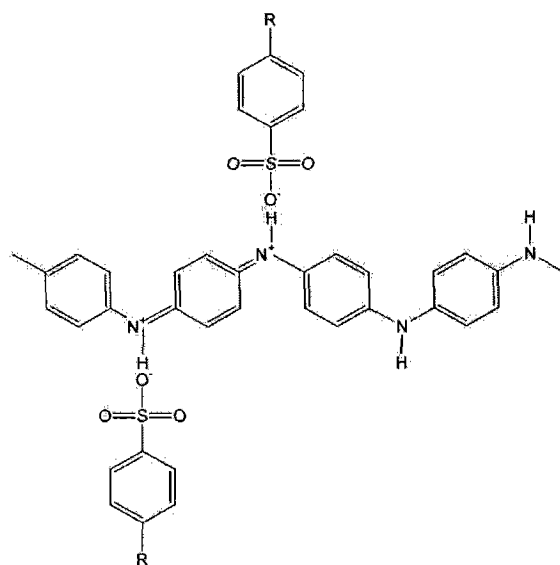
[0084] 当通过真空沉积形成 HIL 120 时,可根据用于形成 HIL 120 的化合物以及将要形成的 HIL 120 的结构和热性质来改变真空沉积条件。然而,通常真空沉积条件可包括 $100 \sim 500^\circ\text{C}$ 的沉积温度、 $10^{-8} \sim 10^{-3}$ 托的压力、 $0.01 \sim 100 \text{ \AA} / \text{秒}$ 的沉积速率和约 $10 \text{ \AA} \sim$ 约 $5 \mu\text{m}$ 的层厚。

[0085] 当通过旋涂形成 HIL 120 时,可根据用于形成 HIL 120 的化合物以及将要形成的 HIL 120 的结构和热性质来改变涂敷条件。然而,通常旋涂速度可为约 $2000 \sim$ 约 5000 rpm , 以及热处理温度可为约 $80 \sim 200^\circ\text{C}$, 所述热处理在旋涂之后进行,以除去涂敷之后残留的

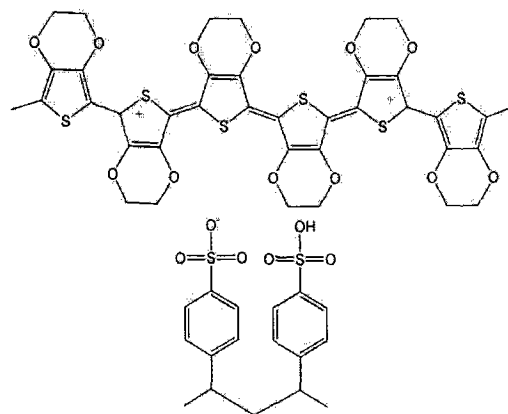
流延溶剂。

[0086] 在一实施方案中,用于形成 HIL 120 的材料可为上述化学式 1 或 2 表示的化合物。在另一实施方案中,也可使用有利于形成 HIL 120 的任何材料。例如,用于形成 HIL 120 的材料可为酞菁化合物,例如美国专利 4,356,429 中公开的铜酞菁;星爆式 (star-burst) 胺衍生物;例如 Advanced Material 1994, vol.6, p.677 中公开的 4,4',4"-三 (N-吡唑基)-三苯胺 ("TCTA")、4,4',4"-三 (3-甲基苯基苯氨基) 三苯胺 ("m-MTDATA") 和 1,3,4-三 {4-[甲基苯基 (苯基) 氨基] 苯基} 苯 ("m-MTDAPB");聚苯胺/十二烷基苯磺酸 (Pani/DBSA);聚 (3,4-亚乙烷基二氧噻吩)/聚 (4-苯乙烯磺酸酯) (PEDOT/PSS);聚苯胺/樟脑磺酸 (Pani/CSA);(聚苯胺)/聚 (4-苯乙烯磺酸酯) (PANI/PSS);等等,并且所述材料是可溶的并且为导电聚合物。

[0087]



Pani/DBSA



PEDOT/PSS

[0088] HIL 120 的厚度可为约 100 ~ 约10000 Å,并优选为约 100 ~ 约1000 Å。当 HIL 120 的厚度小于约100 Å时,该层的空穴注入能力可能下降。另一方面,当 HIL 的厚度大于约10000 Å时,该器件的驱动电压可升高。

[0089] 然后,可采用真空沉积法、旋涂法、流延法、LB 等,在与所述第一电极 110 相对的 HIL 120 的表面上,形成空穴传输层 ("HTL") 130。当采用真空沉积和旋涂形成 HTL130 时,尽管可根据用于形成 HTL 130 的材料来改变沉积和涂敷条件,但所述条件与形成 HIL 120 所采用的条件相似。

[0090] 在一实施方案中,用于形成 HTL 130 的材料可为上述化学式 1 表示的化合物。在可替换实施方案中,常规用于形成 HTL 130 的任何材料可用于形成 HTL 130。例如,用于形成 HTL 130 的材料可为吡唑衍生物,例如 N-苯基吡唑和苯乙基吡唑;具有芳族缩环的胺衍生物,例如 N, N' -二 (3-甲基苯基)-N, N' -二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4' -二胺 ("TPD") 和 N, N' -二 (萘-1-基)-N, N' -二苯基联苯胺 ("α-NPD");等等。

[0091] HTL 130 的厚度可为约 50 ~ 约1000 Å,并优选为约 100 ~ 约600 Å。当 HTL 130 的厚度小于约50 Å时,空穴传输能力可能下降。另一方面,当 HTL130 的厚度大于约1000 Å时,该器件的驱动电压可升高。

[0092] 然后,可通过真空沉积、旋涂、流延、LB 等,在 HTL 130 的表面上形成发光层 (“EML”) 140。当通过真空沉积或旋涂形成 EML 时,尽管可根据用于形成 EML 的材料改变沉积和涂敷条件,但所述条件与形成 HIL 120 所采用的条件相似。在一实施方案中,可使用化学式 1 或 2 表示的化合物作为主体 (host) 材料形成 EML140。

[0093] 在另一实施方案中,用于形成 EML 140 的主体材料可为与合适的荧光主体材料或掺杂剂混合的化学式 1 或 2 表示的化合物。因而,化学式 1 或 2 表示的化合物可用作唯一的磷光主体,或者化学式 1 或 2 表示的化合物可与例如 4,4'-N,N'-咔唑-联苯 (“CBP”)、聚(N-乙烯基咔唑) (“PVK”) 等其它荧光主体材料一起使用。

[0094] 在另一实施方案中,可通过混合 EML 140 主体材料与掺杂剂而形成 EML 140。示范性磷光掺杂剂材料包括,例如,红色磷光掺杂剂,例如从 UDC Co. 购得的八乙基卟吩铂 (“PtOEP”)、RD61;绿色磷光掺杂剂,例如 Ir(PPy)₃ (其中 PPy 为 2-苯基吡啶);蓝色磷光掺杂剂,例如二[4,6-二-氟苯基]-吡啶酸-N, C^{2'}] 甲基吡啶铱 (III) (iridium(III) bis[4,6-di-fluorophenyl)-pyridinato-N, C^{2'}]picolinate) (本申请称作 “F₂Irpic” 和 “FIrpic”);等等。

[0095] 用于 EML 140 的掺杂剂的量根据用于形成 EML 140 的主体材料而改变。当采用化学式 1 或 2 表示的化合物作为掺杂剂时,对所述掺杂剂的浓度没有限制,但通常基于 100 重量份主体为 0.01 ~ 15 重量份。当采用化学式 1 或 2 表示的化合物作为唯一的主体时,对所述掺杂剂的浓度没有限制,但通常基于 100 重量份主体为约 0.01 ~ 约 15 重量份。当不是采用化学式 1 或 2 表示的化合物作为唯一的主体时,所述主体的浓度基于 100 重量份全部主体为约 30 ~ 约 99 重量份。

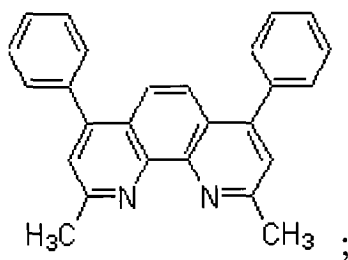
[0096] EML 140 的厚度可为约 100 ~ 约 1000 Å,并优选为约 200 ~ 约 600 Å。当 EML 的厚度小于约 100 Å 时,发光能力可能下降。另一方面,当 EML 140 的厚度大于约 1000 Å 时,所述器件的驱动电压可升高。

[0097] 接下来,可采用真空沉积法、旋涂法、流延法、LB 等,在 EML 140 的表面上形成空穴阻挡层 (“HBL”)。所述空穴阻挡层用于防止发光层 140 材料中形成的三线态激子的扩散迁移至电子传输层 150,或者当使用磷光掺杂剂形成 EML 140 时防止空穴迁移到电子传输层 150 中。当通过真空沉积或旋涂形成 HBL 180 时,尽管可根据用于形成 HBL 180 的材料改变沉积和涂敷条件,但所述条件与形成 HIL120 所用的条件相似。

[0098] 在一实施方案中,适合用于形成 HBL 180 的材料包括,例如,咪唑衍生物、噁二唑衍生物、三唑衍生物、菲咯啉衍生物 (例如 2,9-二甲基-4,7-二苯基菲咯啉、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (“BCP”))、铝络合物 (aluminum complex) (例如二(2-甲基-8-羟基喹啉)-双酚铝 (bis(2-methyl-8-quinolinolato)-aluminum biphenolate) (“BA1q”) 等,如下述有机化合物所示:

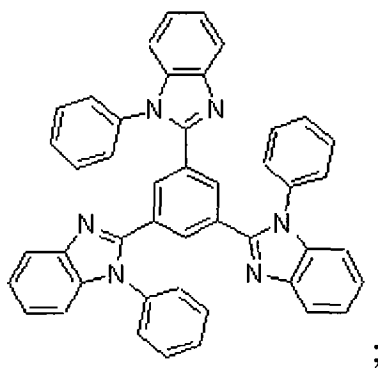
[0099] 二甲基二苯基菲咯啉

[0100]



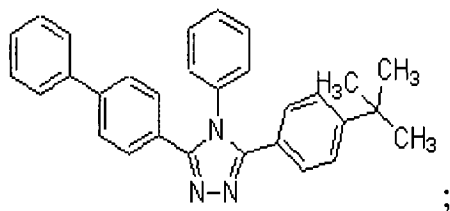
[0101] 咪唑类化合物

[0102]



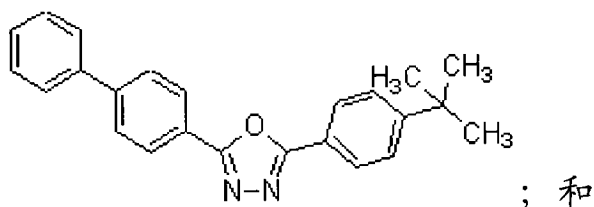
[0103] 包括三唑的有机化合物

[0104]

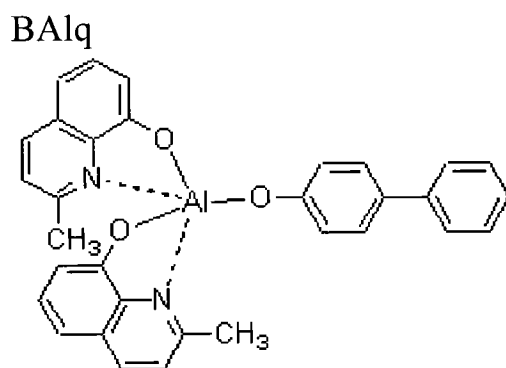


[0105] 包括噁二唑的有机化合物

[0106]



[0107]



[0108] HBL 180 的厚度可为约 50 ~ 约1000 Å,并优选为约 100 ~ 约300 Å。当 HBL 180 的厚度小于约50 Å时,空穴阻挡能力可能下降。另一方面,当 HBL 180 的厚度大于约1000 Å

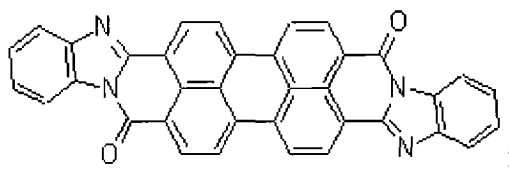
时,所述器件的驱动电压可升高。

[0109] 然后,通过真空沉积、旋涂、流延等,在与 EML 140 相对的 HBL 180 的表面上,形成电子传输层 (“ETL”) 150。当通过真空沉积和旋涂形成 ETL 时,尽管可根据用于形成 ETL 150 的材料改变沉积和涂敷条件,但所述条件通常与形成 HIL 120 所用的条件相似。

[0110] 适合用于形成 ETL 150 的材料实例包括,例如,噻唑类化合物、异噻唑类化合物、三唑类化合物、异噻唑类化合物、噻二唑类化合物、噻二噻类化合物、二萘嵌苯类化合物、铝络合物 (例如三 (8-羟基喹啉)-铝 (“Alq3”)、BA1q、二 (2-甲基-8-羟基喹啉)-三苯基硅化铝 (“SA1q”) 和三 (2-甲基-8-羟基喹啉)-铝 (“Almq3”))、镓络合物 (例如二 (2-甲基-8-羟基喹啉) 新戊酸镓 (“Ga q' 20Piv”)、二 (2-甲基-8-羟基喹啉)-乙酸镓 (“Ga q' 20Ac”) 和 μ -氧基-二 [二 (2-甲基-8-羟基喹啉)-镓] (“2 (Ga q' 2)”)) 等,所述材料稳定地传输阴极注入电子,这是本领域已知的。适合用于形成 ETL 150 的材料实例由下述有机化合物表示:

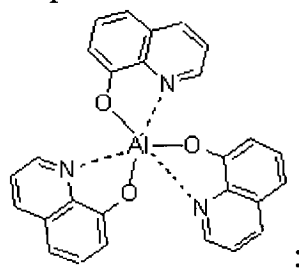
[0111] 二萘嵌苯类化合物:

[0112]

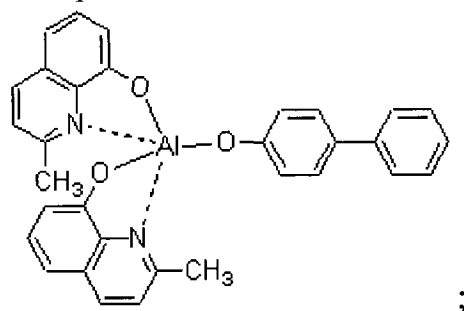


[0113]

Alq3

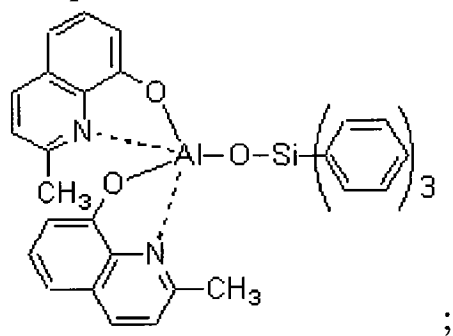


BA1q

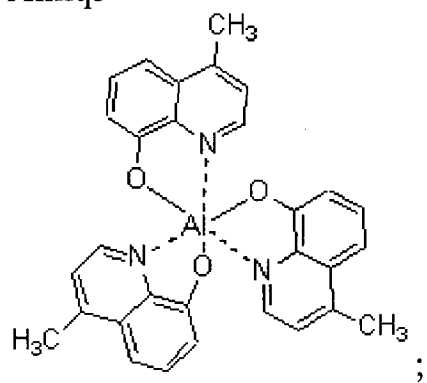


[0114]

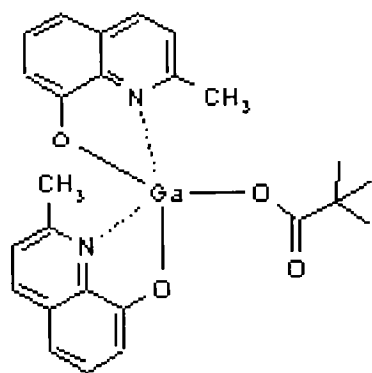
SAIq



Almq3

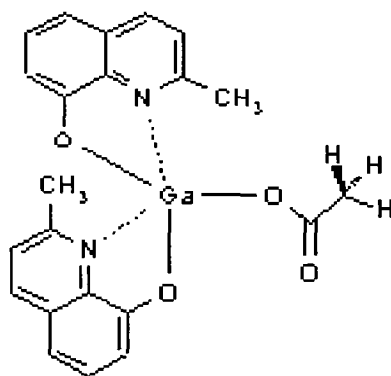


Gaq'2OPiv



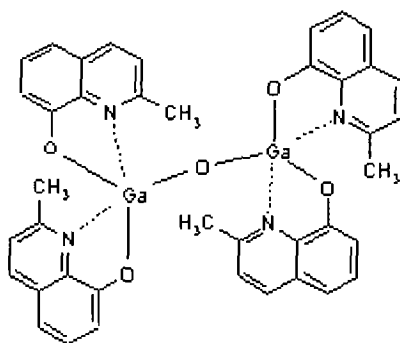
Gaq'2Oac

[0115]



； 和

2(Gaq'2)



[0116] ETL 150 的厚度可为约 100 ~ 约1000 Å,并优选为约 200 ~ 约500 Å。当 ETL 150 的厚度小于约100 Å时,电子传输能力可能下降。另一方面,当 ETL 150 的厚度大于约 1000 Å时,所述器件的驱动电压可升高。

[0117] 然后,可在与 HBL 180 相对的 ETL 150 的表面上形成电子注入层 (“EIL”) 160,该层由易于注入阴极电子的材料形成。对用于形成 EIL 160 的材料没有限制。

[0118] 适合用于形成 EIL 160 的材料包括,例如,LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaO 或本领域已知的通常用于形成 EIL 160 的任何其它材料。尽管可根据用于形成 EIL 160 的材料改变 EIL 160 的沉积条件,但所述条件通常与形成 HIL 120 所用的条件相似。

[0119] EIL 160 的厚度可为约 1 ~ 约100 Å,并优选为约 5 ~ 约50 Å。当 EIL 160 的厚度小于约1 Å时,电子注入能力可能下降。另一方面,当 EIL 160 的厚度大于约100 Å时,所述器件的驱动电压可升高。

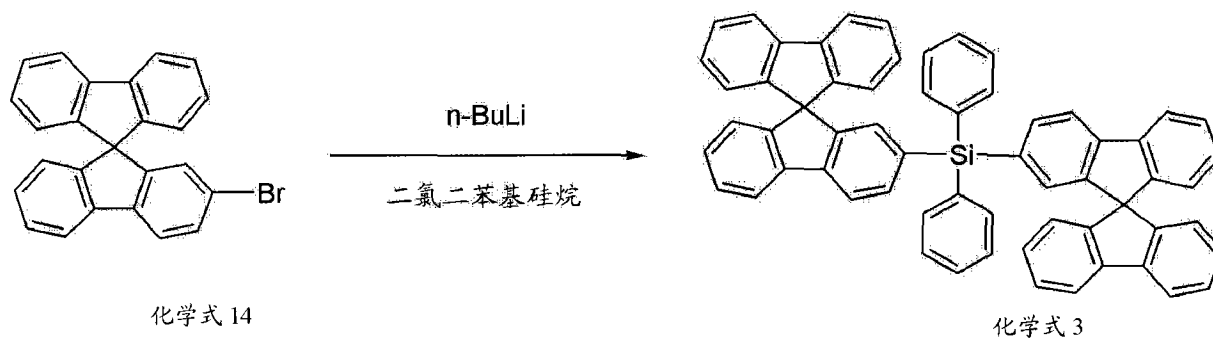
[0120] 最后,可通过真空沉积、溅射等,在与 ETL 相对的 EIL 160 的表面上,形成第二电极 170。第二电极可用作阴极。在一实施方案中,用于形成第二电极的材料可为金属、低功函金属、合金、导电化合物或它们的组合。可用于形成第二电极 170 的合适材料的实例包括 Li、Mg、Al、Al-Li、Ca、Mg-In、Mg-Ag 等。此外,由 ITO 和 IZO 形成并与第二电极 170 接触的透明阴极 (未示出) 可用于制造前表面发光器件 (front surface light emitting device)。

[0121] 现将参考下述实施例更详细地描述本发明。下述实施例是出于示例性目的的而不意图限制本发明的范围。

[0122] 实施例

[0123] 合成实施例 1: 化学式 3 表示的化合物的制备

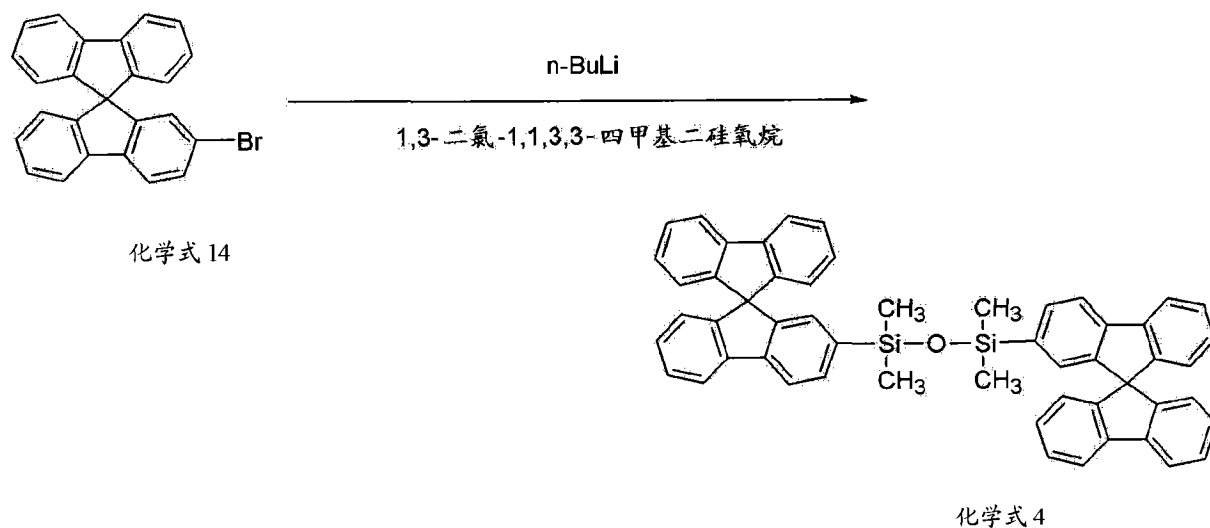
[0124]



[0125] 采用 The Journal of Organic Chemistry 2002, vol. 67, pp. 4924-4936. 中介绍的方法合成中间体 2-溴-9,9'-螺二芴 (化学式 14)。然后, 将 2.0g (5.06mmol) 化学式 14 表示的化合物溶于 100ml 四氢呋喃 (“THF”), 并于 -78℃ 向其中添加 3.5ml (5.6mmol) n-BuLi 和 0.63g (2.49mmol) 二氯二苯基硅烷。将温度逐渐升高到室温并使所述混合物反应 18 小时。在减压下蒸发溶剂, 并使用硅胶柱色谱法以氯仿和己烷 (1 : 1v/v) 溶液作为洗脱液提纯所得产物, 以制备 1.61g 化学式 3 表示的化合物 (产率 70%)。

[0126] 合成实施例 2: 化学式 4 表示的化合物的制备

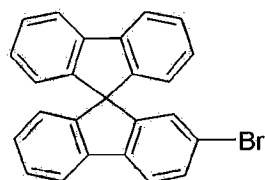
[0127]



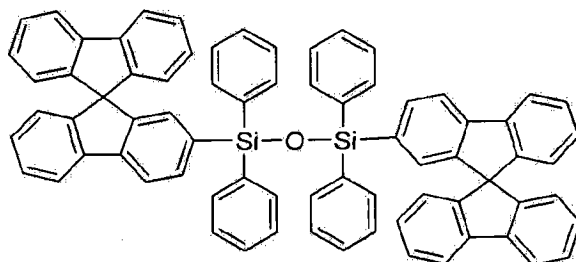
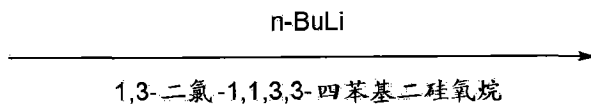
[0128] 以与合成实施例 1 中相似的方式制备 1.12g 化学式 4 表示的化合物, 不同的是使用 1,3-二氯-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷代替二氯二苯基硅烷 (产率 59%)。

[0129] 合成实施例 3: 化学式 5 表示的化合物的制备

[0130]



化学式 14

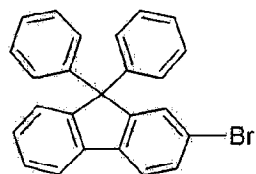


化学式 5

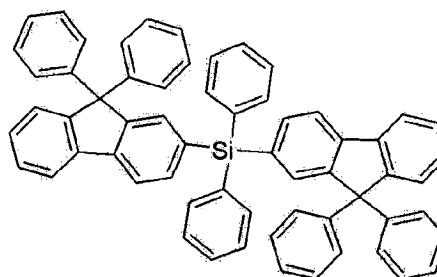
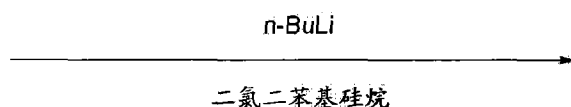
[0131] 以与合成实施例 1 中相似的方式制备 1.65g 化学式 5 表示的化合物,不同的是使用 1,3-二氯-1,1,3,3-四苯基二硅氧烷代替二氯二苯基硅烷(产率 65%)。

[0132] 合成实施例 4:化学式 6 表示的化合物的制备

[0133]



化学式 15

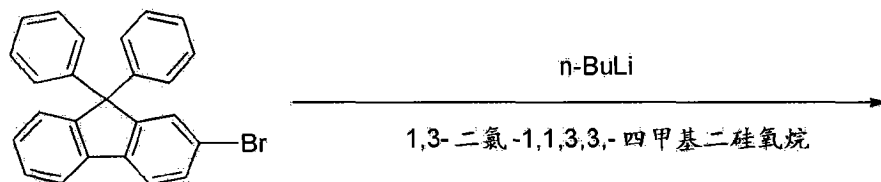


化学式 6

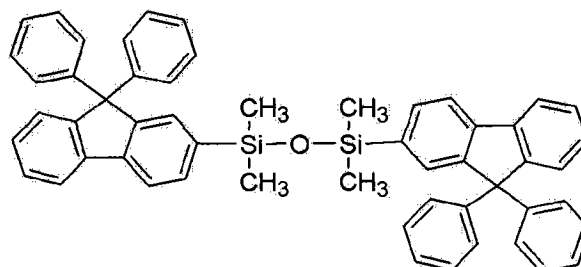
[0134] 采用Organic Letters 2002,vol. 4,No. 25,pp. 4439-4442中介绍的方法合成中间体 2-溴-9,9'-二苯基芴(由化学式 15 表示)。然后将 2.01g(5.06mmol) 化学式 15 表示的化合物溶于 100ml THF,并于 -78℃ 向其中添加 3.5ml(5.6mmol) n-BuLi 和 0.63g(2.49mmol) 二氯二苯基硅烷。将温度逐渐升高到室温并使所述混合物反应 18 小时。在减压下蒸发溶剂,并采用硅胶柱色谱法以氯仿和己烷(1 : 1v/v) 溶液作为洗脱液提纯所得产物,以制备 1.69g 化学式 6 表示的化合物(产率 83%)。

[0135] 合成实施例 5:化学式 7 表示的化合物的制备

[0136]



化学式 15

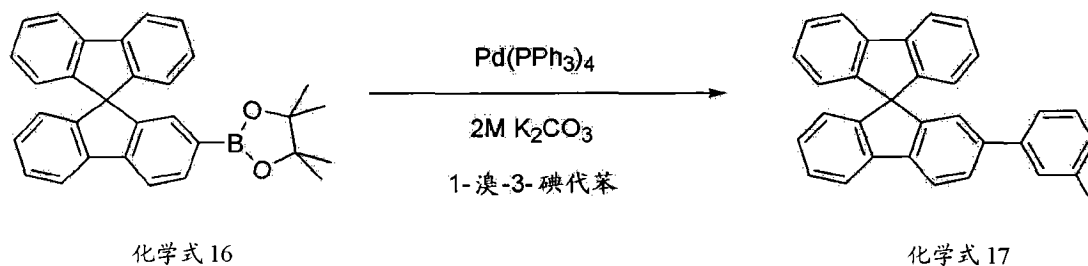


化学式 7

[0137] 以与合成实施例 4 中相似的方式制备 1.24g 化学式 7 表示的化合物,不同的是使用 1,3-二氯-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷代替二氯二苯基硅烷(产率 65%)。

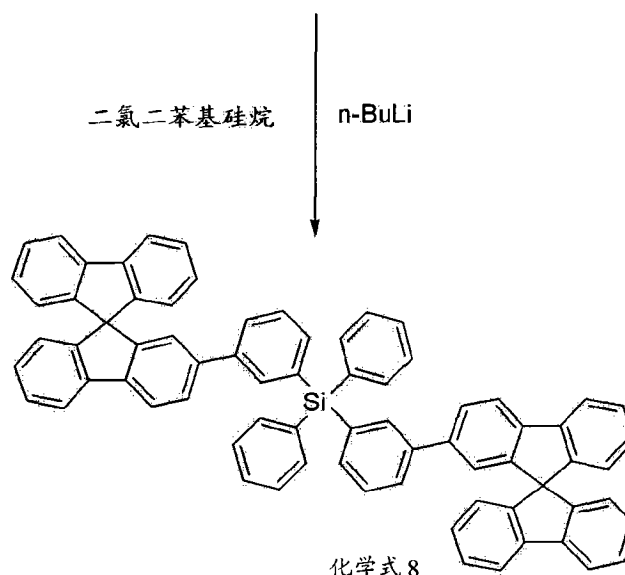
[0138] 合成实施例 6:化学式 8 表示的化合物的制备

[0139]



化学式 16

化学式 17



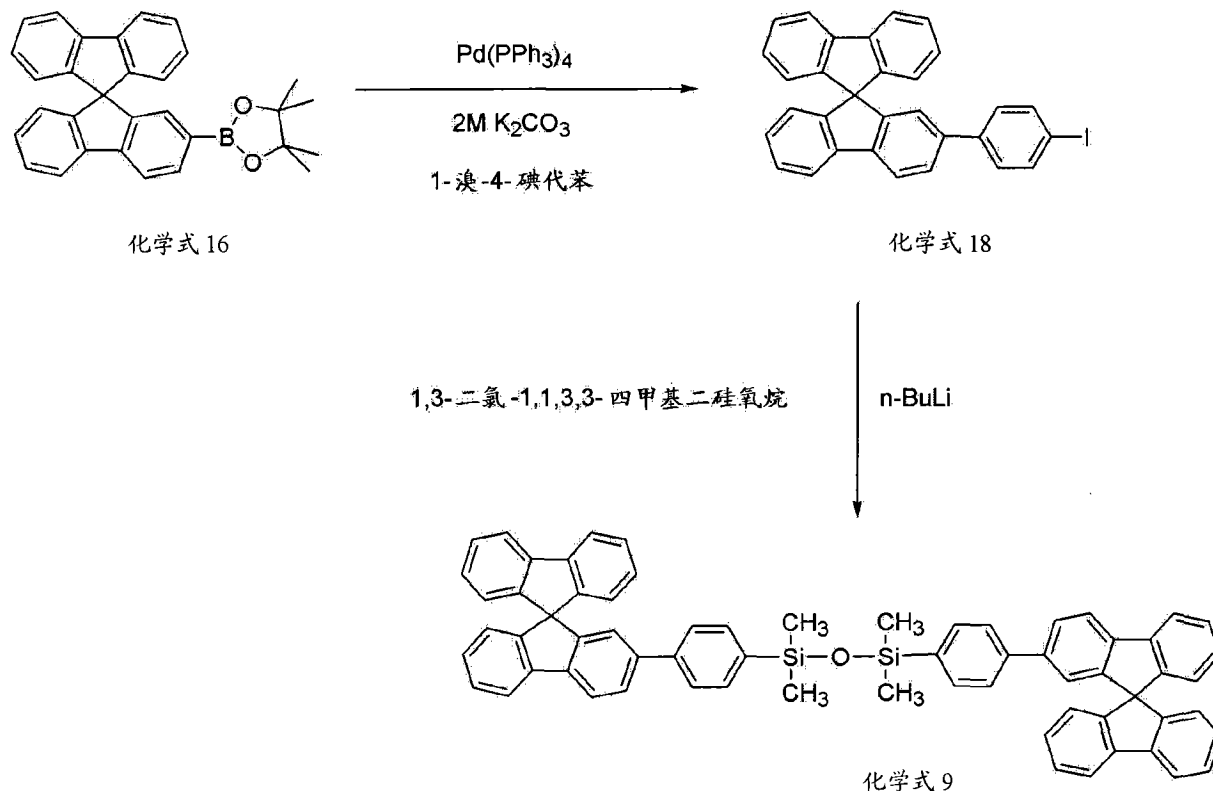
化学式 8

[0140] 采用 Organic Letters 2005, vol. 7, No. 23, pp. 5131-5134 中介绍的方法合成中间体 2-频哪醇硼酸酯-9,9'-螺二芴(2-pinacolato boronicester-9,9'-spirobifluorene)(由化学式 16 表示)。将 3.0g(6.78mmol) 化学式 16 表示的化合物溶于 100ml THF,并向其中添加 0.77g(0.67mmol)Pd(PPh₃)₄、15ml(30mmol)2M K₂CO₃ 和

1.918g (6.78mmol) 1-溴-3-碘代苯。将温度升高到 90℃ 并使所述混合物在回流的同时反应 24 小时。在减压下蒸发溶剂, 并采用硅胶柱色谱法以氯仿和己烷 (1 : 1v/v) 溶液作为洗脱液提纯所得产物, 以制备 2.6g 化学式 17 表示化合物 (产率 74%)。将 2.62g (5.06mmol) 所得的化学式 17 表示的化合物溶于 100ml THF, 并于 -78℃ 向其中添加 3.5ml (5.6mmol) n-BuLi 和 0.63g (2.49mmol) 二氯二苯基硅烷。将温度逐渐升高到室温并使所述混合物反应 18 小时。在减压下蒸发溶剂, 并采用硅胶柱色谱法以氯仿和己烷 (1 : 1) 溶液作为洗脱液提纯所得产物, 以制备 1.56g 化学式 8 表示化合物 (产率 65%)。

[0141] 合成实施例 7 : 化学式 9 表示的化合物的制备

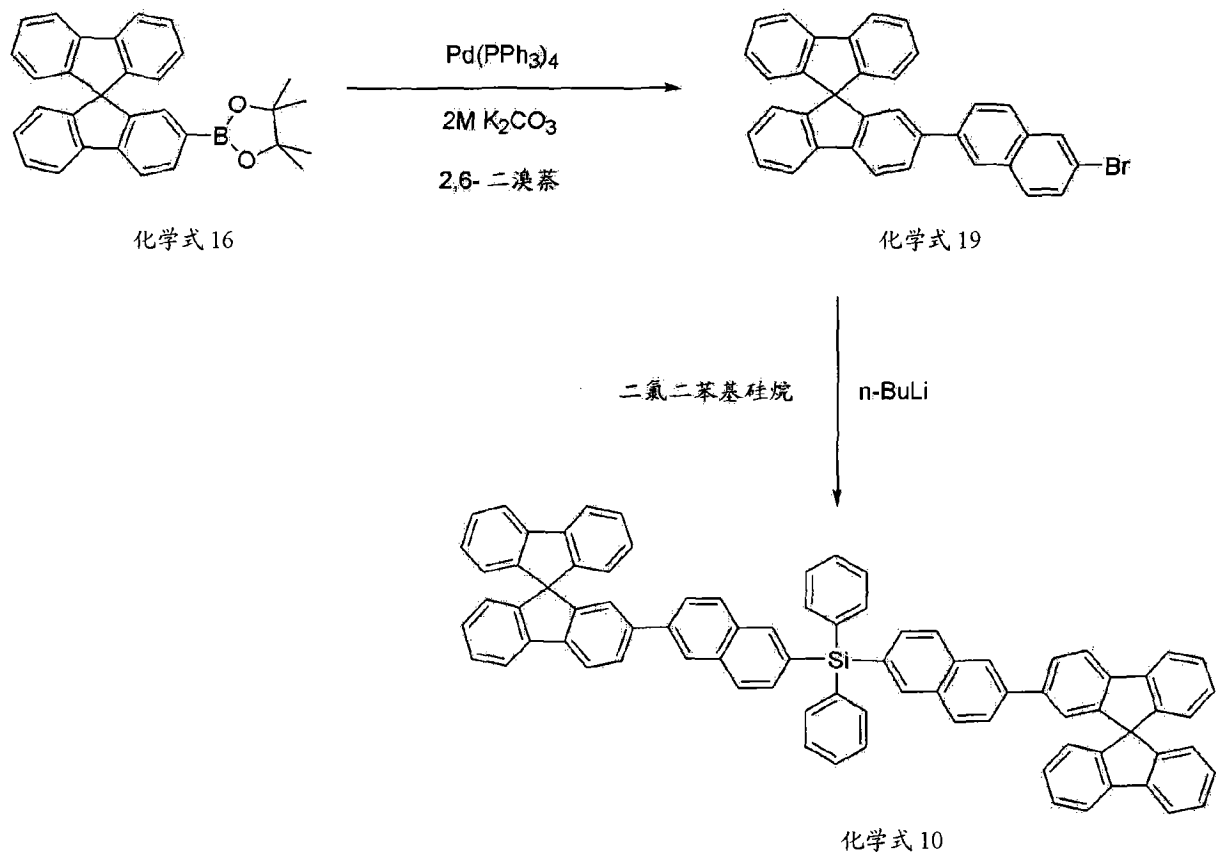
[0142]



[0143] 以与合成实施例 6 中相同的方式制备 1.23g 化学式 9 表示的化合物, 不同的是使用 1-溴-4-碘代苯代替 1-溴-3-碘代苯以获得化学式 18 表示的化合物, 并使用 1,3-二氯-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷代替二氯二苯基硅烷 (产率 54%)。

[0144] 合成实施例 8 : 化学式 10 表示的化合物的制备

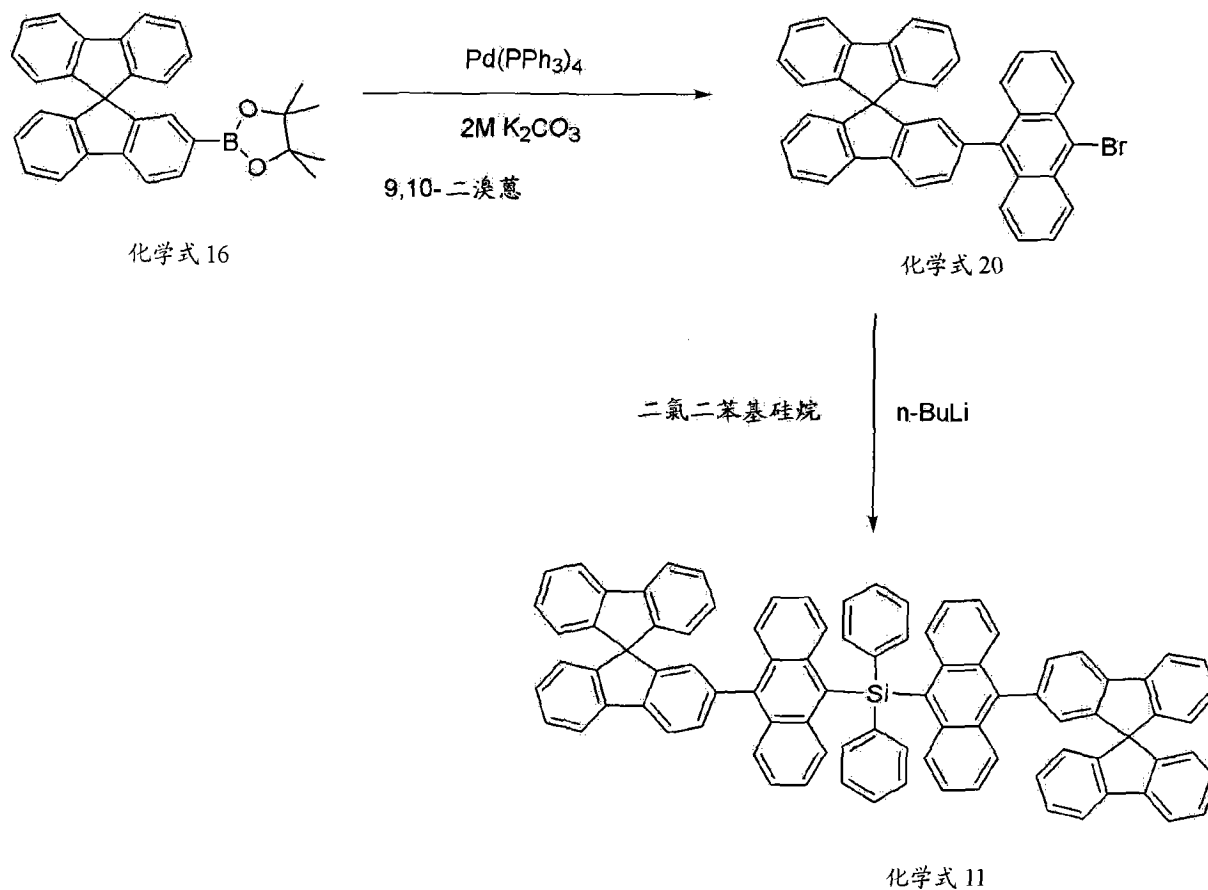
[0145]



[0146] 以与合成实施例 6 中相同的方式制备化学式 19 表示的化合物,不同的是使用 2,6-二溴萘代替 1-溴-3-碘代苯,并采用与化学式 8 表示的化合物的合成方法相同的方法用所得式 19 表示的化合物获得 1.61g 化学式 10 表示的化合物(产率 60%)。

[0147] 合成实施例 9:化学式 11 表示的化合物的制备

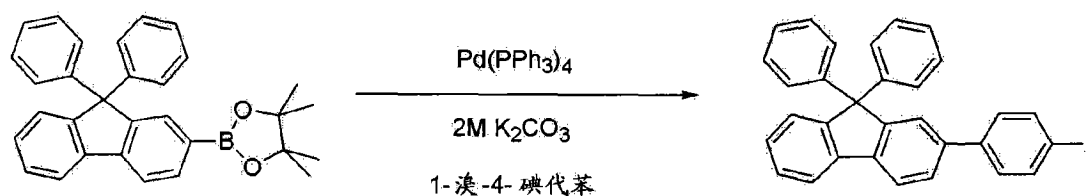
[0148]



[0149] 以与合成实施例 6 中相同的方法制备化学式 20 表示的化合物,不同的是采用 9,10-二溴蒽代替 1-溴-3-碘代苯,并采用与合成实施例 6 中化学式 8 表示的化合物的制备方法相同的方法,使用所得化学式 20 表示的化合物,获得 1.36g 化学式 11 表示的化合物(产率 47%)。

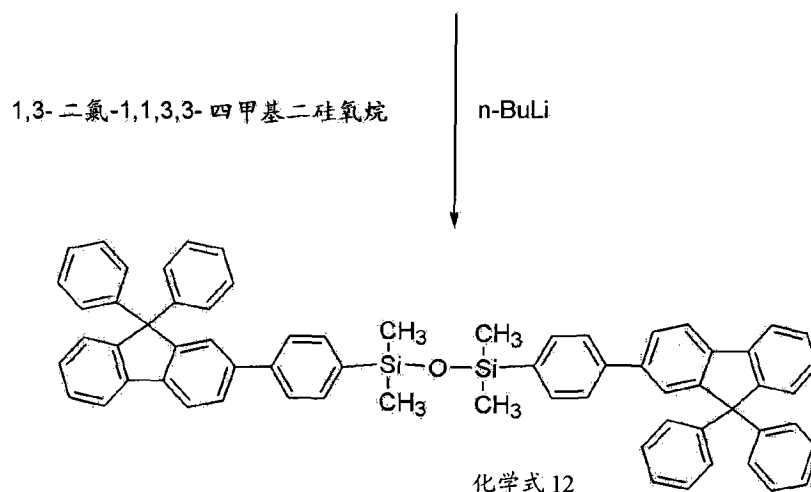
[0150] 合成实施例 10:化学式 12 表示的化合物的制备

[0151]



化学式 21

化学式 22

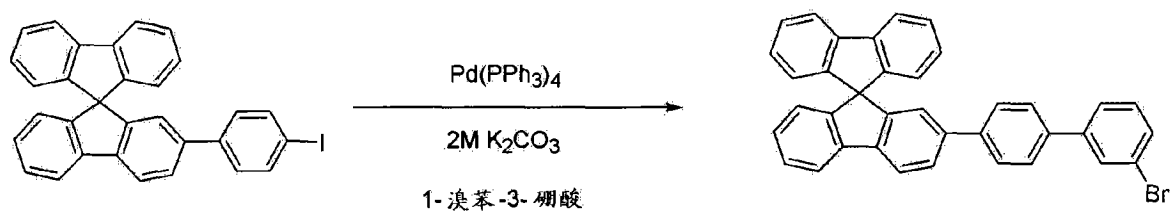


化学式 12

[0152] 采用Organic Letters 2002, vol. 4, No. 25, pp. 4439-4442介绍的方法合成中间体2-频哪醇硼酸酯-9,9'-二苯基芴(化学式21表示的化合物)。使用化学式21表示的化合物,以与合成实施例7相同的方式,制备化学式22和12表示化合物(1.40g,产率61%)。

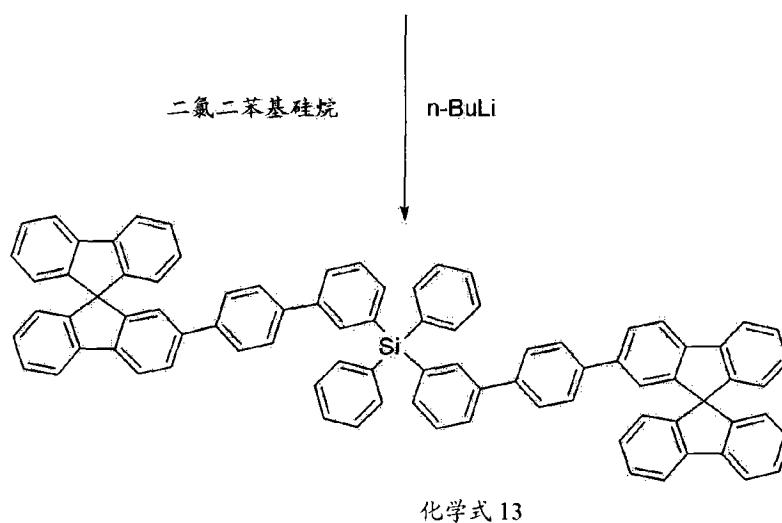
[0153] 合成实施例11:化学式13表示的化合物的制备

[0154]



化学式 18

化学式 23



化学式 13

[0155] 将 3.514g (6.78mmol) 化学式 18 表示的化合物溶于 100ml THF, 并向其中添加 0.77g (0.67mmol) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、15ml (30mmol) 2M K_2CO_3 和 1.918g (6.78mmol) 1-溴苯-3-硼酸。将温度升高到 90°C, 并使所述混合物在回流的同时反应 24 小时。在减压下蒸发溶剂, 并采用硅胶柱色谱法提纯所得产物, 以制备 2.67g 化学式 23 表示的化合物 (产率 72%)。将 2.77g (5.06mmol) 所得的化学式 23 表示的化合物溶于 100ml THF, 并于 -78°C 向其中添加 3.5ml (5.6mmol) n-BuLi 和 0.63g (2.49mmol) 二氯二苯基硅烷。将温度逐渐升高到室温并使所述混合物反应 18 小时。在减压下蒸发溶剂, 并采用硅胶柱色谱法以氯仿和己烷 (1 : 1v/v) 溶液作为洗脱液提纯所得产物, 以制备 1.28g 化合物 21 (产率 46%)。采用 ^1H NMR 和液相色谱-质谱法 (LC-MS) 鉴定所合成的化学式 3 ~ 13 表示的化合物的结构。

[0156] 测量实施例: 材料的光学性能

[0157] 采用光致发光 (“PL”) 谱, 在溶液相和薄膜相中, 测量所得化合物的发光性能。为测量溶液相的光学性能, 采用具有氙灯的 ISC PC1 荧光分光光度计获得了稀释于甲苯的 10mM 化合物的 PL 谱。为测量薄膜相的光学性能, 用丙酮和纯水清洗石英基底。将单个化合物旋涂在石英基底上, 并于 110°C 对其进行热处理 30 分钟, 以形成厚 $1000 \text{ \AA}$ 的薄膜。测量所述薄膜的 PL 光谱。结果如表 1 所示, 并且经所述结果可判定本发明的材料具有适于有机电致发光器件的发光性能。

[0158] 表 1

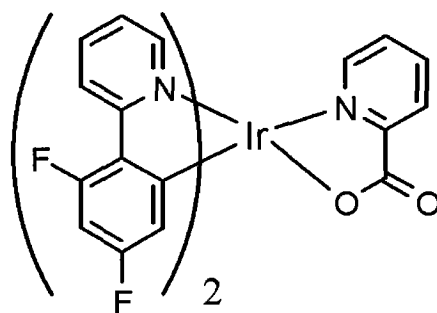
[0159]

化学式表示的化合物	溶液 (λ_{max}) (nm)	薄膜 (λ_{max}) (nm)
3	322, 334	327, 339
4	321, 333	326, 338
5	325, 340	335, 350
6	322, 334	326, 338
7	321, 333	326, 338
8	340, 358	350, 368
9	339, 357	342, 360
10	355, 372	360, 377
11	390, 410	400, 420
12	338, 356	341, 359
13	363, 381	368, 386

[0160] 实施例 1

[0161] 化学式 24

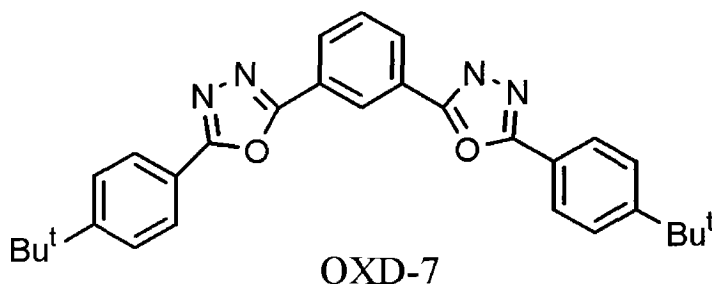
[0162]



FIrpic

[0163] 化学式 25

[0164]



OXD-7

[0165] 使用上述材料作为 EML 的主体并使用化学式 24 表示的化合物作为 EML 的掺杂剂制造具有第一电极 /HIL/EML/HTL/HIL/ 第二电极结构的有机电致发光器件 (如图 1B 所述):ITO (1000 Å)/(PEDOT/PSS) (500 Å)/(45 重量% PVK-50 重量%本发明的材料-5 重量% FIrpic) (800 Å)/OXD-7 (200 Å)/LiF (10 Å)/Al (150 Å)。

[0166] 将 $15 \Omega/\text{cm}^2$ (1000 Å) ITO 玻璃基底切成 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$, 用丙酮异丙醇微波清洗 15 分钟, 用纯水微波清洗 15 分钟, 并用 UV 臭氧清洗 30 分钟。将 PEDOT-PSS 旋涂在基底表面上, 达到 500 Å 的厚度。接下来, 以 45 重量%/50 重量%/5 重量%的比例混合 PVK、本发明的材料和 FIrpic, 并将所述混合物溶于甲苯。将溶解的混合物旋涂在 PEDOT-PSS 层的表面上, 以形成厚 800 Å 的 EML。然后, 将 OXD-7 化合物真空沉积在 EML 的表面上, 以形成厚 200 Å 的 ETL。将 LiF 真空沉积在 ETL 的表面上, 以形成厚 10 Å 的 EIL, 然后将 Al 真空沉积在 EIL 的表面上, 以形成厚 150 Å 的阴极。因而, 制造出如图 1B 所示的有机电致发光器件。所述有机电致发光器件的性能如表 2 所示。

[0167] 表 2

[0168]

化学式	EL 性能			
	最大 EL 波长 ($\lambda_{\max}$)	外部量子效率 (%)	电流密度为 3 mA/cm ² 时的效率 (cd/A)	电压为 10 V 时的效率 (cd/A)
3	477	5.9	10.8	11.5
4	478	5.8	10.4	10.7
5	475	6.2	12.9	13.1
6	474	6.1	12.1	12.3
7	473	3.4	6.6	6.7
9	479	4.5	7.2	7.3
11	478	4.7	9.0	9.2
13	476	4.1	8.4	8.7

[0169] 实施例 2

[0170] 使用上述材料作为 EML 的主体并采用化合物 14 作为 EML 的掺杂剂制造具有第一电极 /HIL/HTL/EML/HTL/HIL/ 第二电极结构的有机电致发光器件 (如图 1A 所述): ITO (1000 Å) / (PEDOT/PSS) (500 Å) / TCTA (400 Å) / (93 重量%本发明的材料-7 重量% FIrpic) (300 Å) / TPBI (200 Å) / LiF (10 Å) / Al (150 Å)。此处, 用作 HTL 的 TCTA 为 4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺, 用作 ETL 的 TPBI 为 2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]。

[0171] 将 15 Ω/cm² (1000 Å) ITO 玻璃基片切成 50mm×50mm×0.7mm, 用丙酮异丙醇微波清洗 15 分钟, 用纯水微波清洗 15 分钟, 并用 UV 臭氧清洗 30 分钟。将 PEDOT-PSS 旋涂在所述基片的表面上, 达到 500 Å 的厚度, 并将 TCTA 真空沉积于其上, 达到 400 Å 的厚度。将本发明的材料 /FIrpic (以 93 重量% /7 重量% 的比例) 真空沉积于其上, 以形成厚 300 Å 的 EML。然后, 将 TPBI 化合物真空沉积在 EML 的表面上, 以形成厚 300 Å 的 ETL。将 LiF 真空沉积在 ETL 的表面上, 以形成厚 10 Å 的 EIL, 然后将 Al 真空沉积在 EIL 上, 以形成厚 150 Å 的阴极。因而, 制造出图 1A 所示的有机电致发光器件。所述有机电致发光器件的性能如表 3 所示。

[0172] 表 3

[0173]

化学式	EL 性能			
	最大 EL 波长 ($\lambda_{\max}$)	外量子效率 (%)	电流为 3 mA/cm ² 时的效率 (cd/A)	电压为 10 V 时的效率 (cd/A)
3	474	9.8	18.4	18.5
5	474	10.5	19.1	19.3
8	477	7.8	13.1	13.5
13	477	7.6	12.8	13.1

[0174] 如实施例所示,本发明的化合物具有优异的电致发光性能并适用于磷光和荧光材料。

[0175] 化学式 1 或 2 表示的化合物具有优异的热稳定性和发光能力,并可通过干法和湿法加工所述化合物。因而,可通过使用本发明的茈类化合物获得具有优异的色纯度、驱动电压和内、外发光效率的有机电致发光器件。

[0176] 当参考本发明的示范性实施例来特别表示和描述本发明时,本领域技术人员将会理解的是可以在形式和细节上做出各种变化而不会偏离所附权利要求定义的本发明的精神和范围。

第二电极 (170)
电子注入层 (160)
电子传输层 (150)
发光层 (140)
空穴传输层 (130)
空穴注入层 (120)
第一电极 (110)

图 1A

第二电极 (170)
电子注入层 (160)
电子传输层 (150)
发光层 (140)
空穴注入层 (120)
第一电极 (110)

图 1B

第二电极 (170)
电子注入层 (160)
电子传输层 (150)
空穴阻挡层 (180)
发光层 (140)
空穴传输层 (130)
空穴注入层 (120)
第一电极 (110)

图 1C

专利名称(译)	苝类化合物和使用该苝类化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN101130553B	公开(公告)日	2012-06-06
申请号	CN200710146818.4	申请日	2007-08-24
[标]申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星电子株式会社		
[标]发明人	柳利烈 梁贺晋 边煥勋 权五炫		
发明人	柳利烈 梁贺晋 边煥勋 权五炫		
IPC分类号	H01L51/50 C07F7/08 C07F7/18 H01L51/54 H01L51/56		
CPC分类号	C07F7/0809 C07F7/0849 C07F7/0838 C07F7/0805 Y10T428/31663		
审查员(译)	张建英		
优先权	1020060080720 2006-08-24 KR		
其他公开文献	CN101130553A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供苝类化合物，所述苝类化合物包括位于两端的苝或螺苝结构以及位于所述两端之间的包含一个或多个原子的间隔基。本发明还提供具有有机层的有机电致发光器件，在所述有机层中引入了苝类化合物。可采用干法和湿法容易地加工所述苝类化合物，并且使用所述苝类化合物的有机电致发光器件具有优异的色纯度、内部效率和外部效率、热稳定性、光学稳定性以及电学稳定性。

