



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102165030 A

(43) 申请公布日 2011.08.24

(21) 申请号 200880104223.5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.07.03

G09K 11/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

10-2007-0070614 2007.07.13 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.02.21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/003917 2008.07.03

(87) PCT申请的公布数据

W02009/011509 EN 2009.01.22

(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 慎孝壬 金修植 赵英俊 权赫柱

金奉玉 金圣珉 尹胜洙

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 郭辉 周承泽

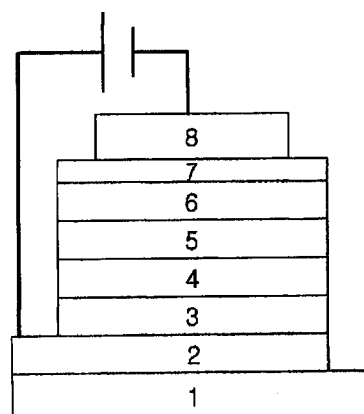
权利要求书 15 页 说明书 32 页 附图 1 页

(54) 发明名称

有机发光材料和使用该材料的有机发光器件

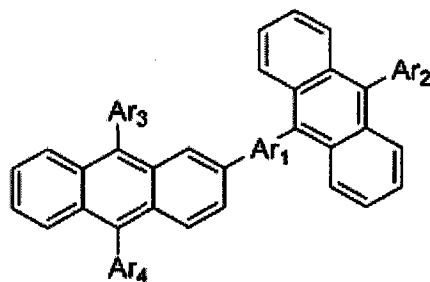
(57) 摘要

本发明涉及新颖的有机电致发光材料和包含该材料有机发光器件。因为本发明的有机电致发光材料作为电致发光材料具有优良的发光效率和寿命性质,因此可以获得具有优异操作寿命的 OLED。



1. 一种由化学式 (1) 表示的有机电致发光材料：

[化学式 1]



其中, Ar_1 是 (C_5-C_{20}) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环, 前提是 Ar_1 不是蒽基;

Ar_2 至 Ar_4 独立地表示 (C_5-C_{20}) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环; 和

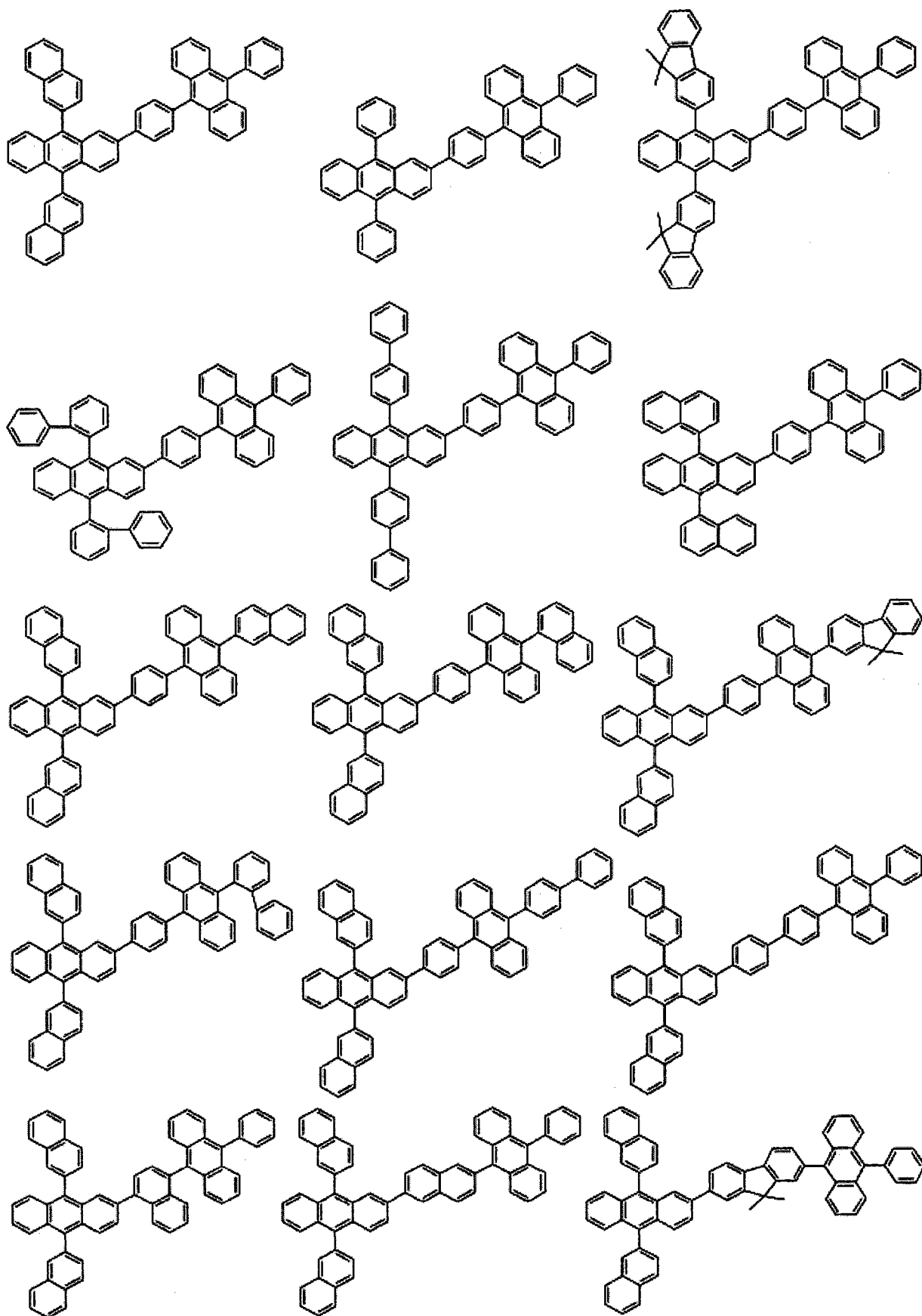
Ar_1 至 Ar_4 的芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环可以进一步被选自以下的一个或多个取代基取代: (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_1-C_{20}) 烷氧基、卤素、三 (C_1-C_{20}) 烷基甲硅烷基、三 (C_6-C_{20}) 芳基甲硅烷基、 (C_5-C_{20}) 芳环和具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环。

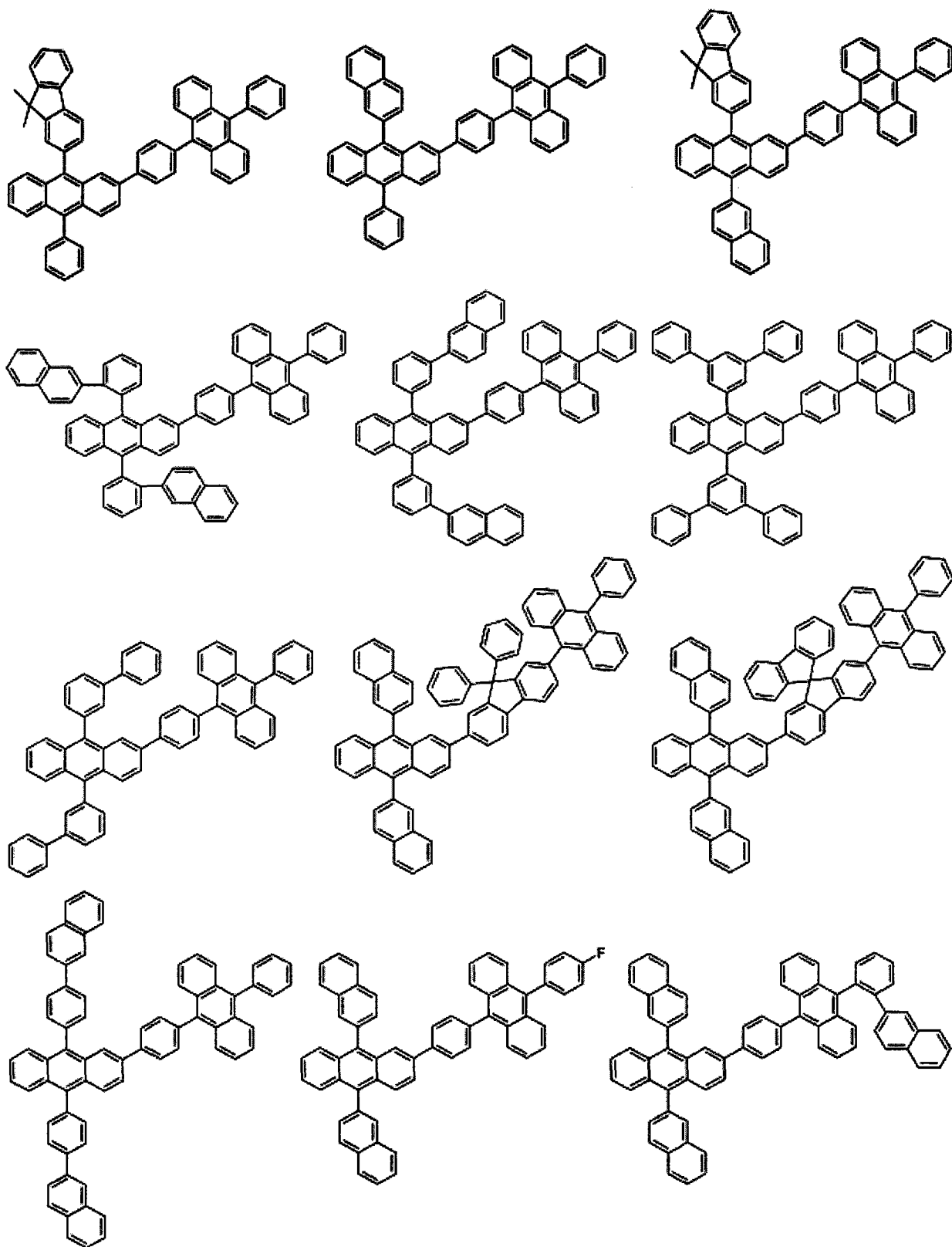
2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光材料, 其特征在于,

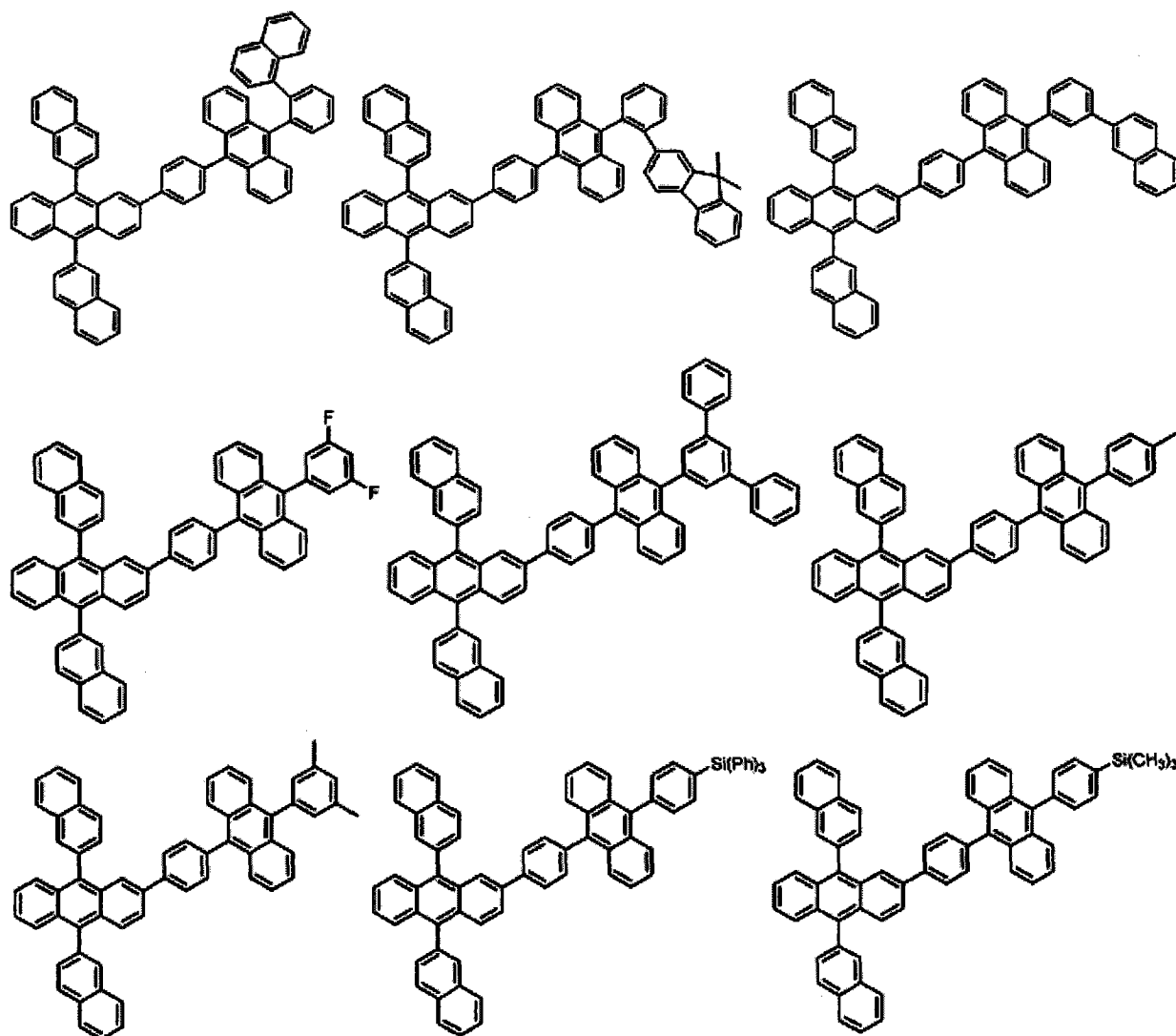
Ar_1 表示亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚芴基、螺二基、亚菲基、亚苯并菲基、亚蒽基、亚蒽基或亚并四苯基, Ar_1 可进一步被 (C_1-C_{20}) 烷基或苯基取代; 和

Ar_2 至 Ar_4 独立地表示苯基, 萘基、蒽基、基、芴基、菲基、苯并菲基、蒽基、蒽基或并四苯基, Ar_2 至 Ar_4 可进一步被选自以下的一个或多个取代基取代: (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_1-C_{20}) 烷氧基、卤素、三 (C_1-C_{20}) 烷基甲硅烷基、三 (C_6-C_{20}) 芳基甲硅烷基、苯基, 萘基、蒽基、芴基、9,9-二甲基-芴-2-基和 9,9-二苯基-芴-2-基。

3. 如权利要求 2 所述的有机电致发光化合物, 其特征在于, 所述化合物选自由以下化学式之一表示的化合物:







4. 一种有机发光器,该器件包括:

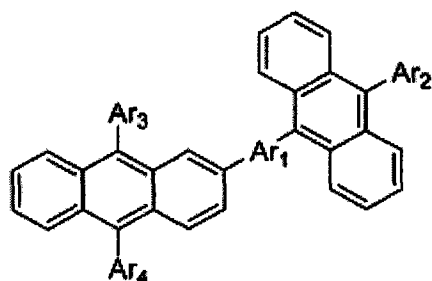
第一电极;

第二电极;和

至少一层插入第一电极和第二电极之间的有机层;

其中,所述有机层包含一种或多种化学式(1)表示的有机化合物:

[化学式1]



其中, Ar₁ 是 (C₅-C₂₀) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环,前提是 Ar₁ 不是蒽基;

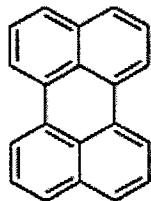
Ar₂ 至 Ar₄ 独立地表示 (C₅-C₂₀) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环;和

Ar₁ 至 Ar₄ 的芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环可以进一步被选自以下的一个或多个取代基取代：(C₁-C₂₀) 烷基、(C₁-C₂₀) 烷氧基、卤素、三 (C₁-C₂₀) 烷基甲硅烷基、三 (C₆-C₂₀) 芳基甲硅烷基、(C₅-C₂₀) 芳环和具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环。

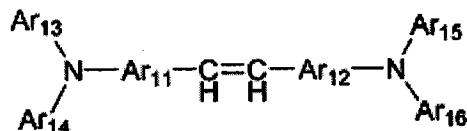
5. 如权利要求 4 所述的有机发光器件,其特征在于,有机层包含电致发光 (EL) 区域,该区域包含一种或多种化学式 (1) 表示的化合物和一种或多种 EL 掺杂剂。

6. 如权利要求 5 所述的有机发光器件,其特征在于,EL 掺杂剂选自化学式 (2) 至 (4) 中之一表示的化合物:

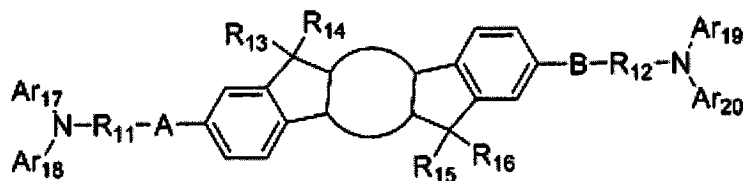
[化学式 2]



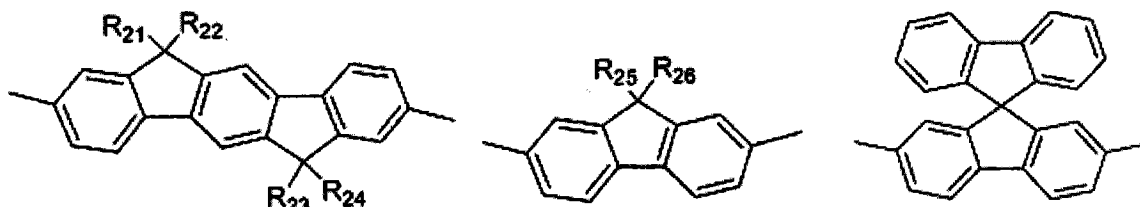
[化学式 3]



[化学式 4]

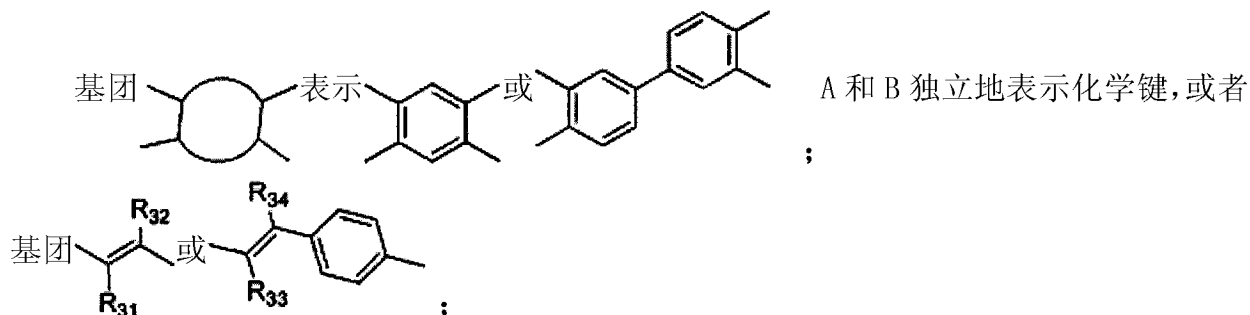


其中, Ar₁₁ 或 Ar₁₂ 优选自由以下化学式表示的茚并亚芴基、亚芴基和螺 - 亚芴基:



其中, Ar₁₃ 至 Ar₁₆ 独立地选自 (C₅-C₂₀) 芳环或多环芳环;前提是 Ar₁₁ 和 Ar₁₂ 是相同的, Ar₁₃ 和 Ar₁₅ 是相同的, Ar₁₄ 和 Ar₁₆ 是相同的。

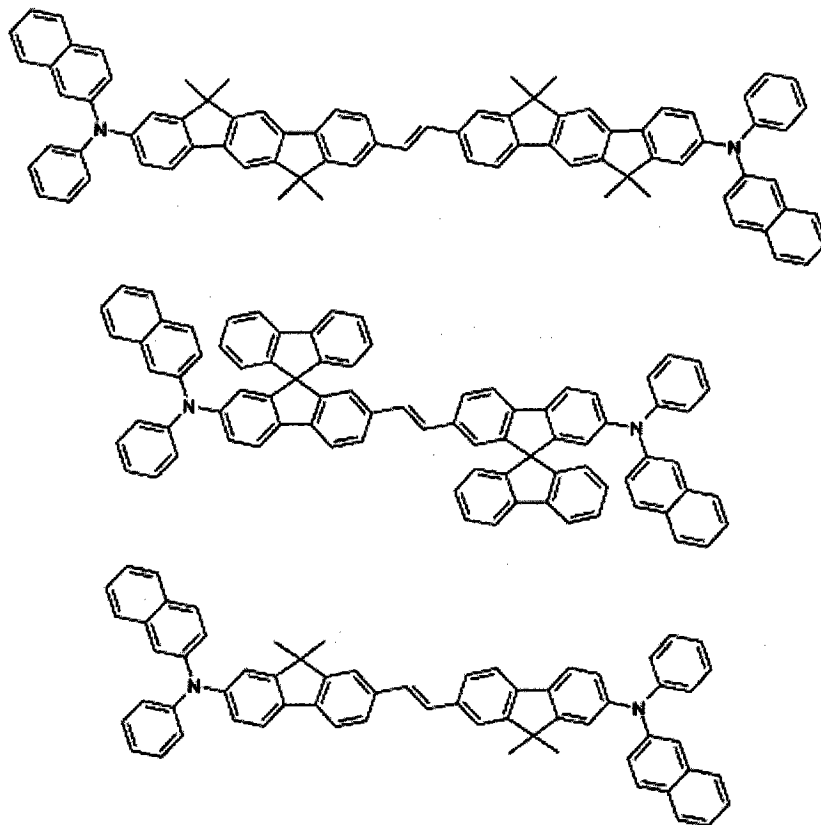
Ar₁₇ 至 Ar₂₀ 独立地表示 (C₅-C₂₀) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环;

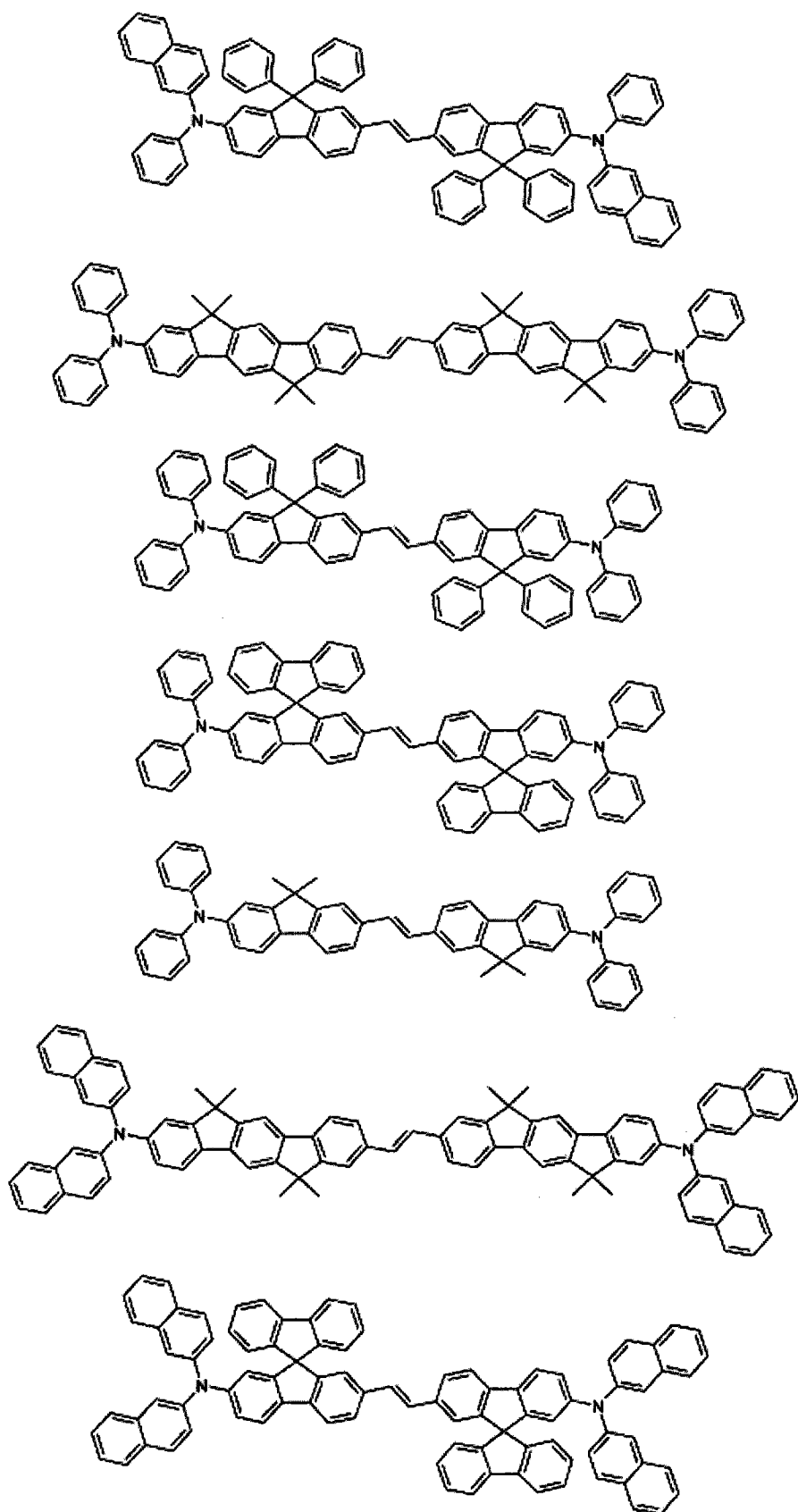


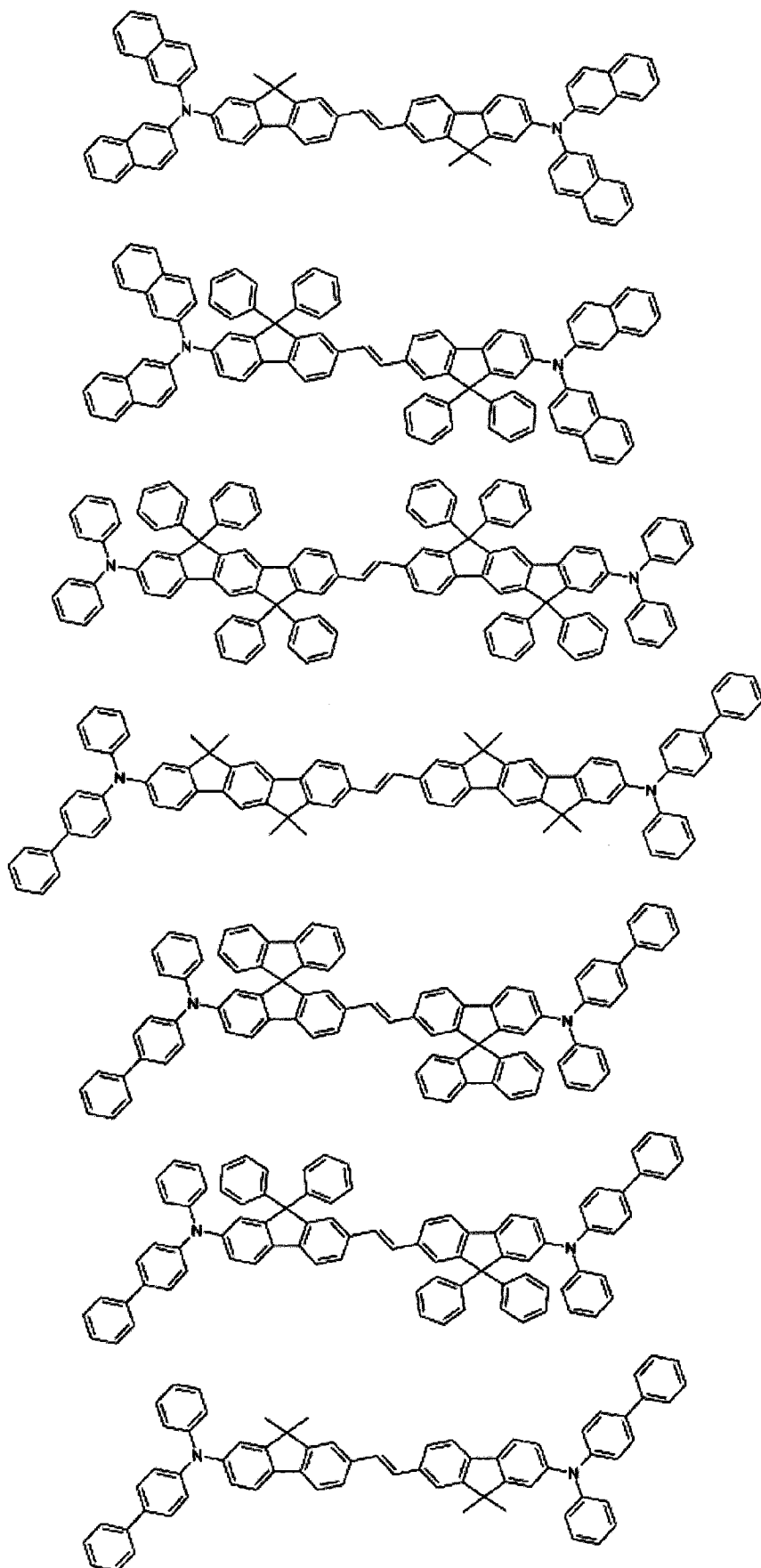
R_{11} 和 R_{12} 独立地表示 (C_5-C_{20}) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的多环芳环；
 R_{13} 至 R_{16} 独立地表示具有卤素取代基或无卤素取代基的直链或支链的 (C_1-C_{20}) 烷基；
 R_{21} 至 R_{26} 独立地选自 (C_1-C_{20}) 烷基、具有 (C_1-C_5) 烷基取代基或无 (C_1-C_5) 烷基取代基的苯基或萘基；和

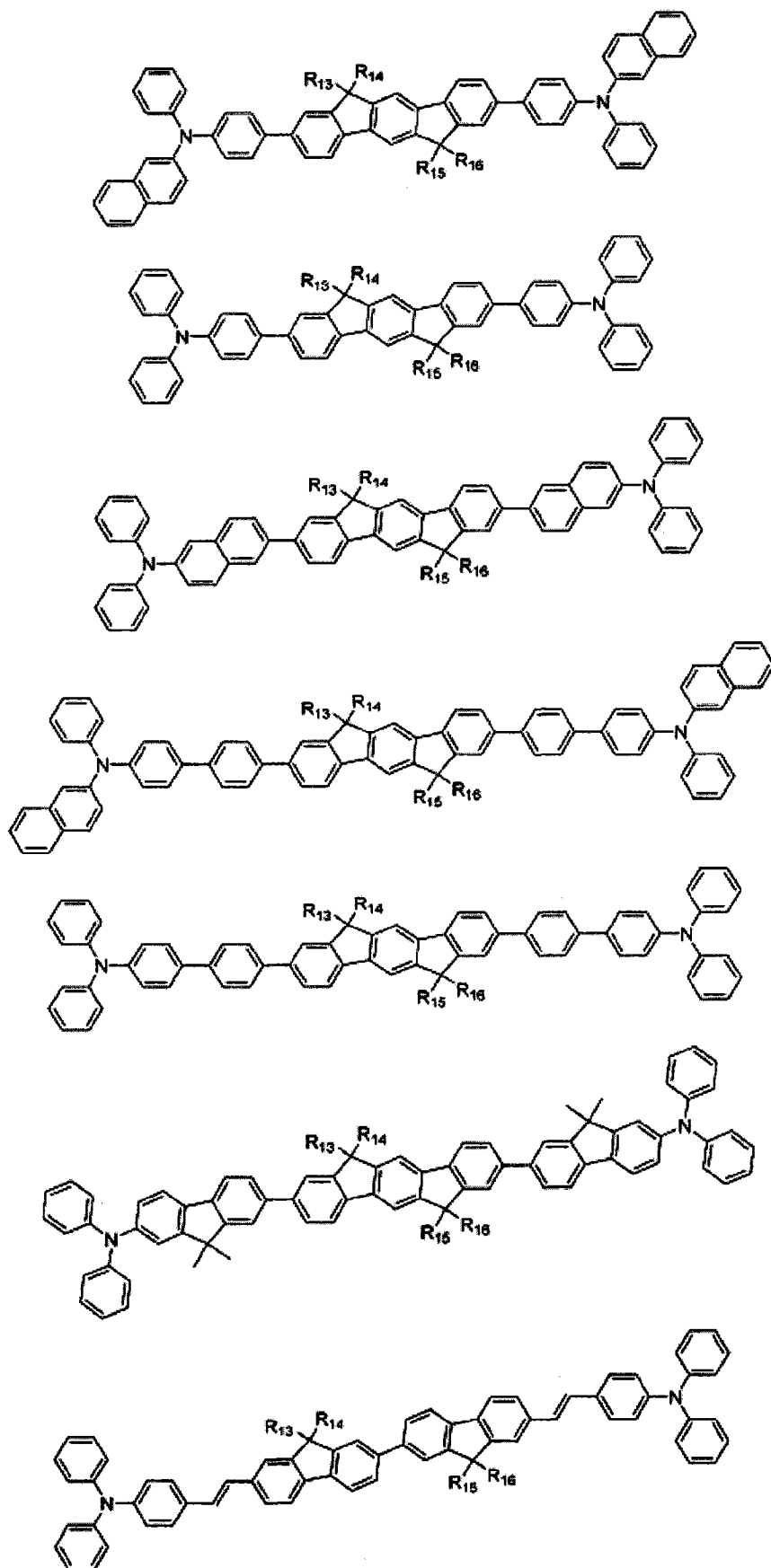
R_{31} 至 R_{34} 独立地表示氢或 (C_5-C_{20}) 芳基。

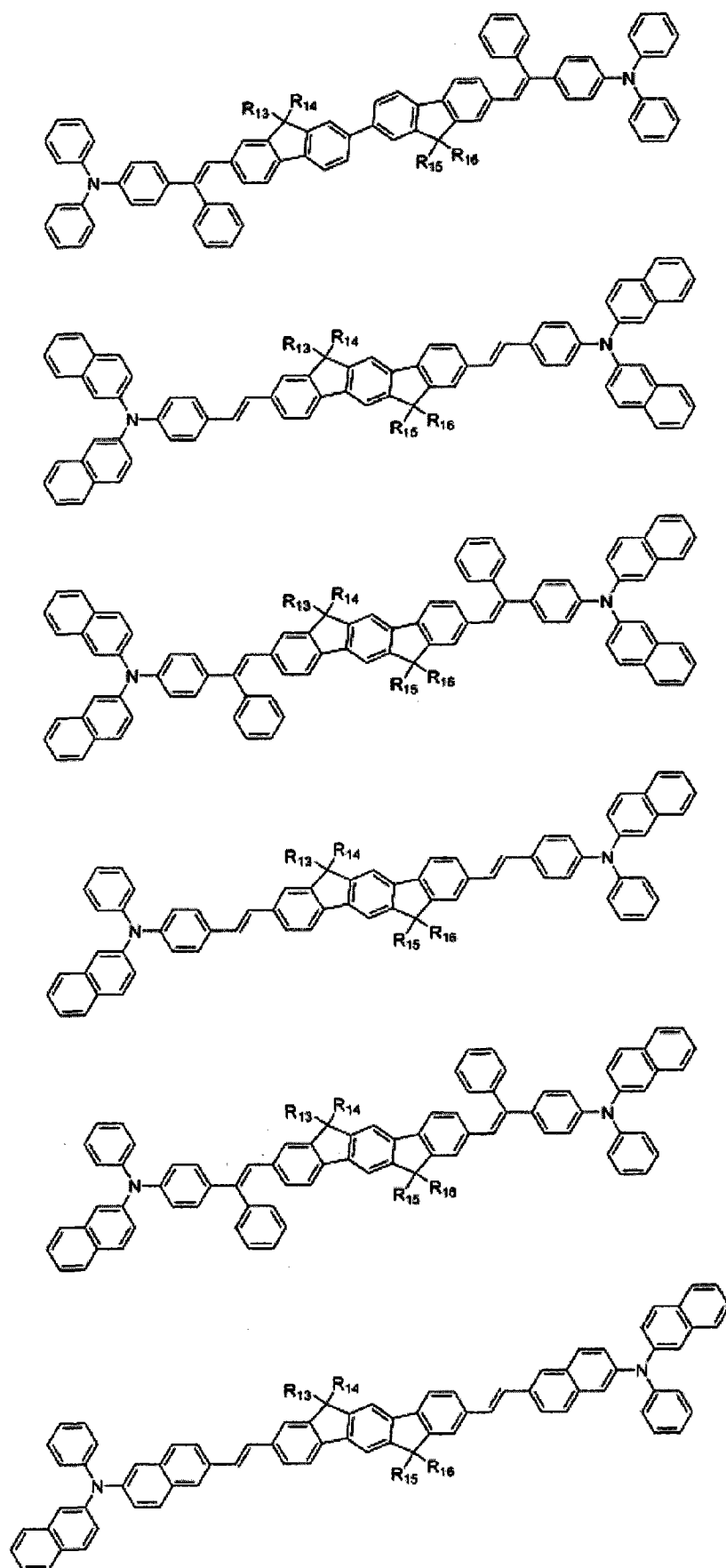
7. 如权利要求 6 所述的有机发光器件, 其特征在于, EL 掺杂剂选自由以下化学式之一表示的化合物:

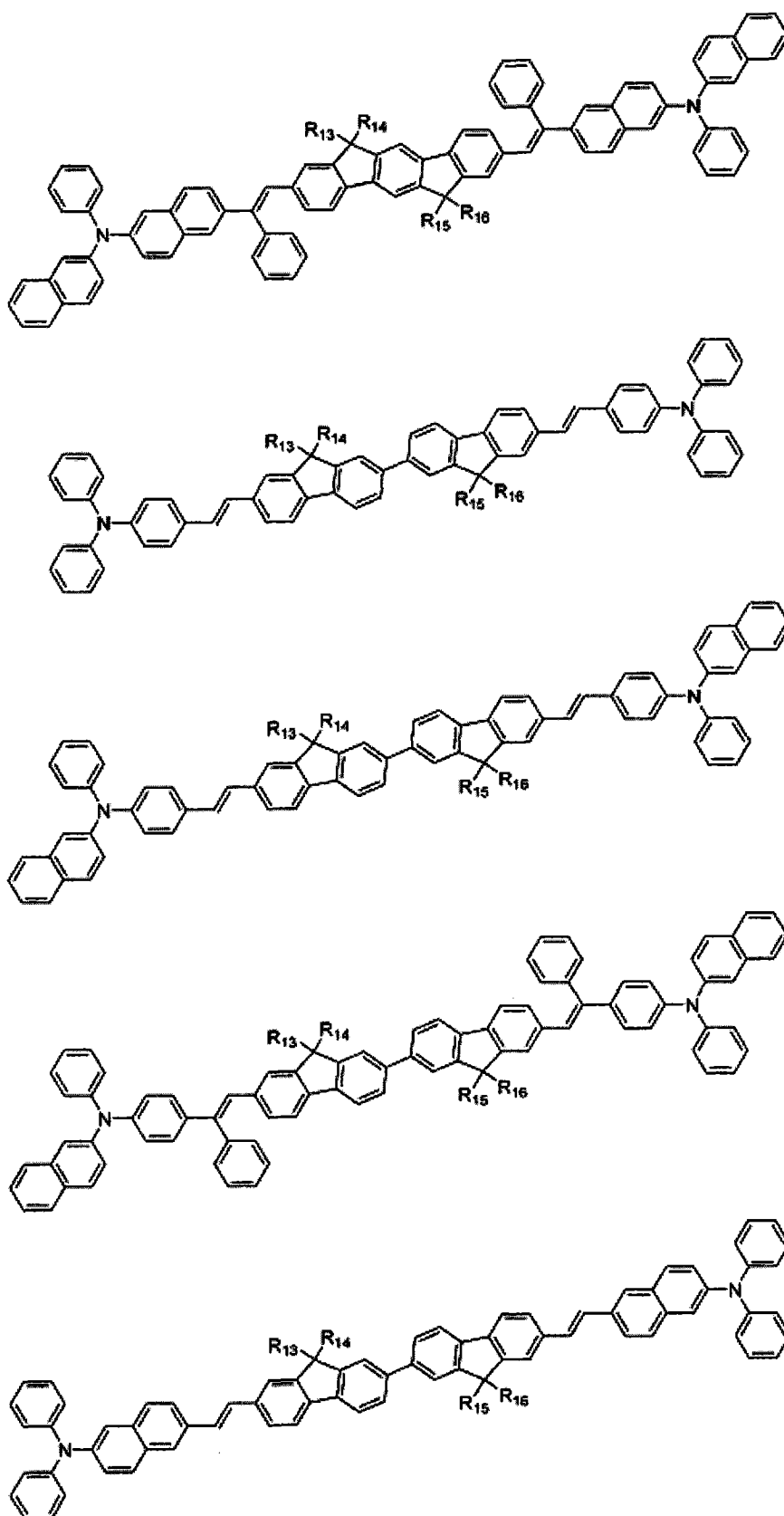


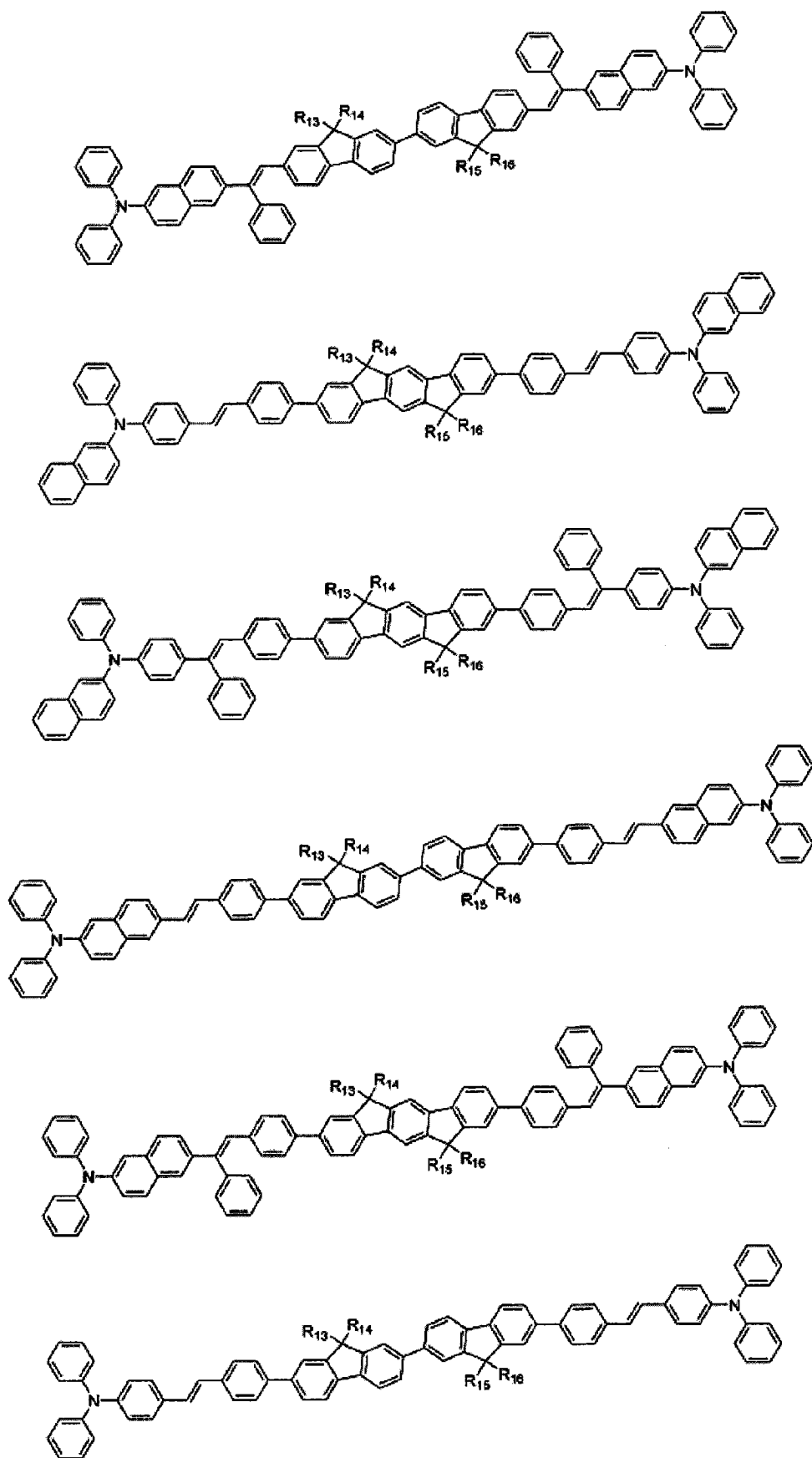


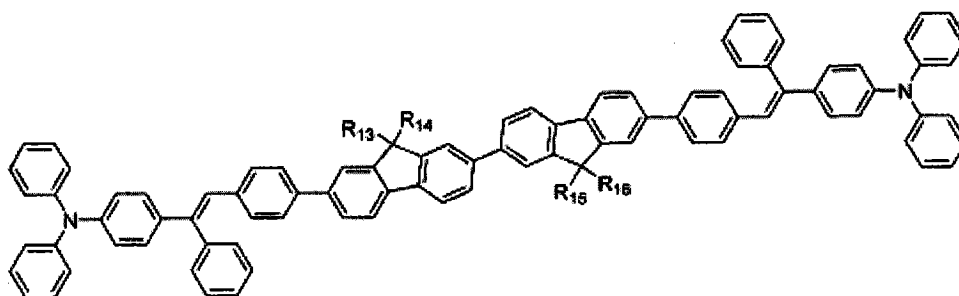








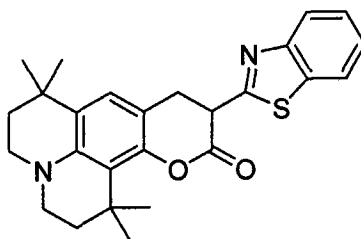




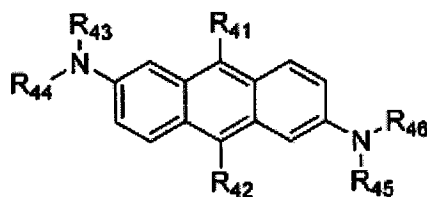
其中, R_{13} 至 R_{16} 表示甲基或乙基。

8. 如权利要求 5 所述的有机发光器件, 其特征在于, EL 掺杂剂选自以下化学式 (5) 至 (7) 中之一表示的化合物:

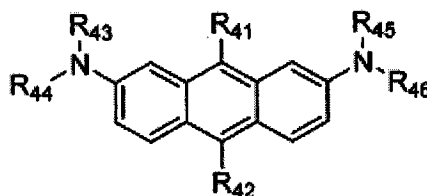
[化学式 5]



[化学式 6]

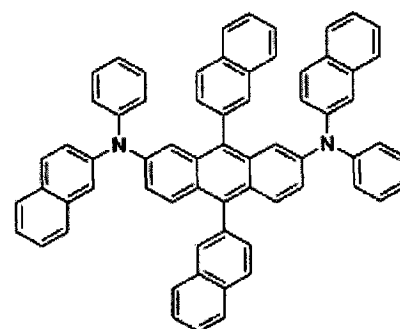
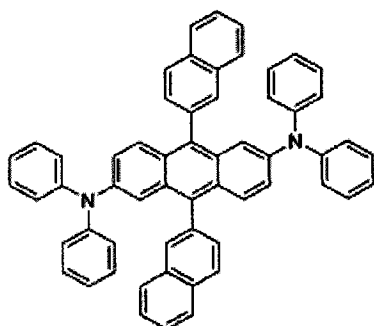
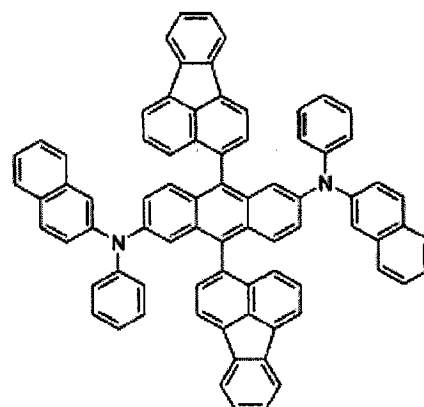
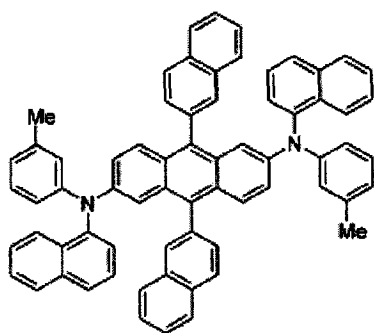
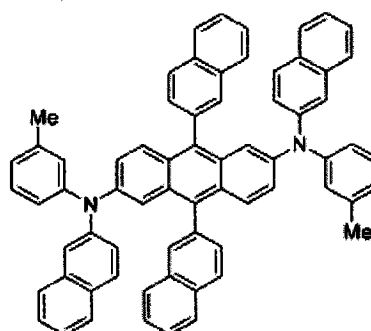
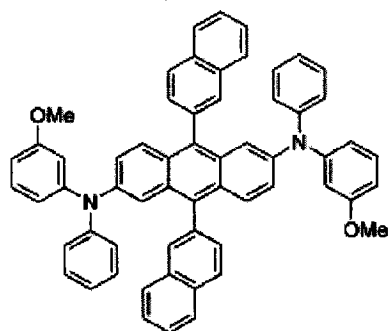
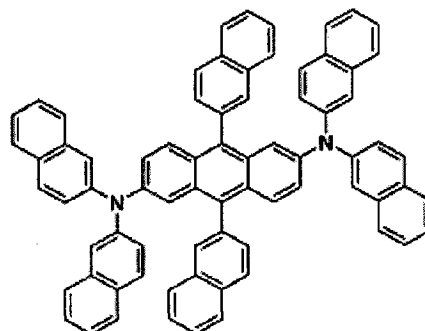
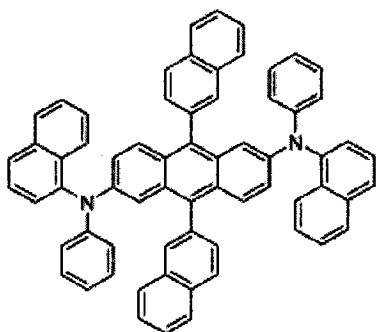
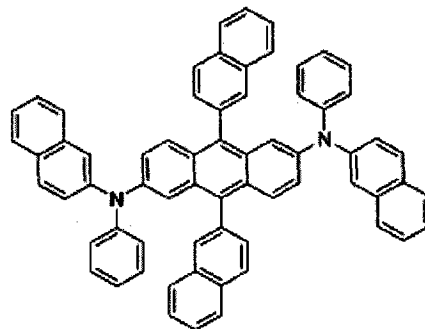
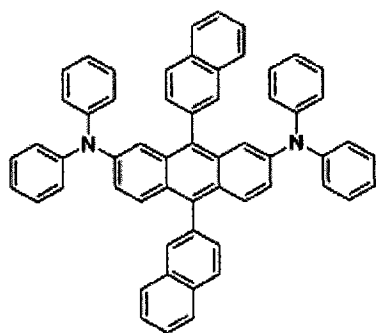


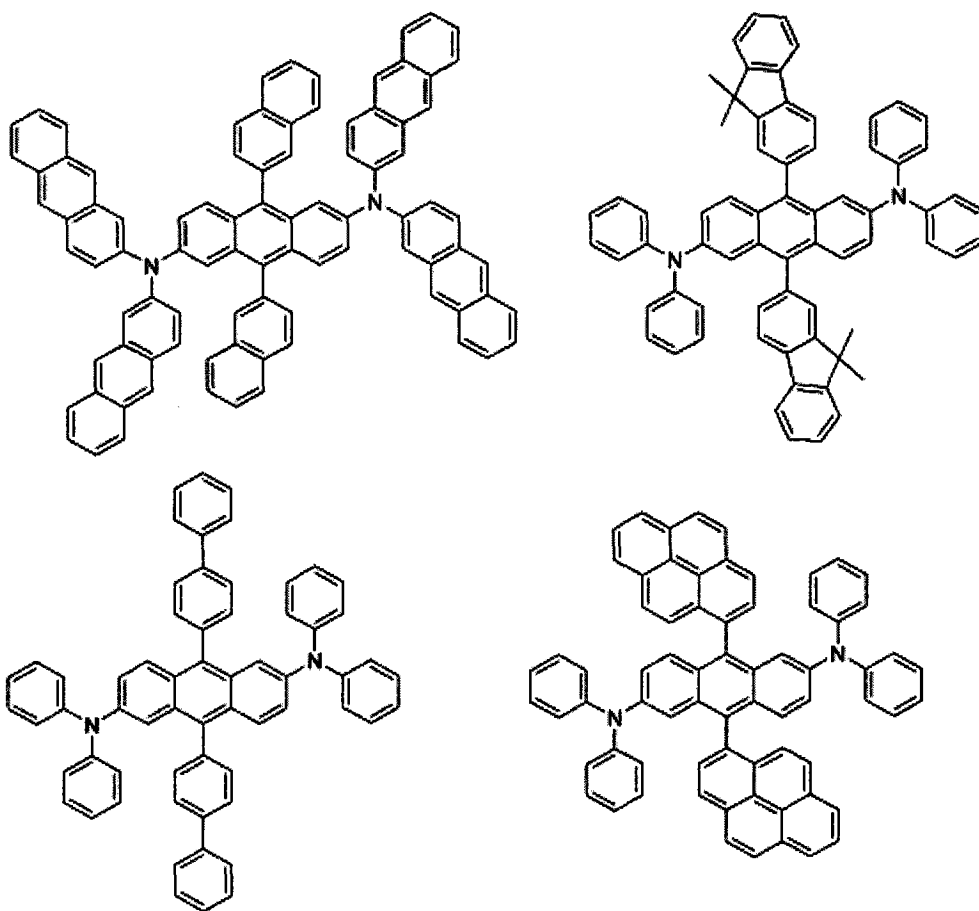
[化学式 7]



其中, R_{41} 和 R_{42} 独立地表示具有两个或更多个稠合芳环的多环芳环; R_{43} 至 R_{46} 独立地表示 (C_5-C_{20}) 芳环; R_{41} 至 R_{46} 的各芳环可以进一步被 (C_1-C_{20}) 烷基或 (C_5-C_{20}) 芳基取代。

9. 如权利要求 8 所述的有机发光器件, 其特征在于, EL 掺杂剂选自以下化学式之一表示的化合物:





o

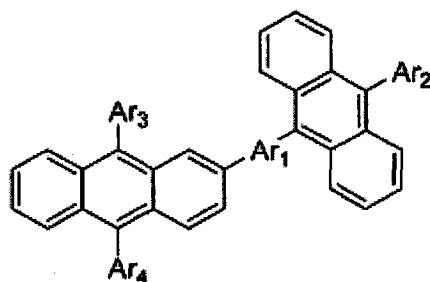
有机发光材料和使用该材料的有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及具有以下化学式 (1) 表示的结构的有机电致发光材料和包含该材料的有机发光器件。

[0002] [化学式 1]

[0003]



[0004] 其中, Ar₁ 是 (C₅-C₂₀) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环,前提是 Ar₁ 不是蒽基;

[0005] Ar₂ 至 Ar₄ 独立地表示 (C₅-C₂₀) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环;和

[0006] Ar₁ 至 Ar₄ 的芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环可以进一步被选自以下的一个或多个取代基取代:(C₁-C₂₀) 烷基、(C₁-C₂₀) 烷氧基、卤素、三 (C₁-C₂₀) 烷基甲硅烷基、三 (C₆-C₂₀) 芳基甲硅烷基、(C₅-C₂₀) 芳环和具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环。

背景技术

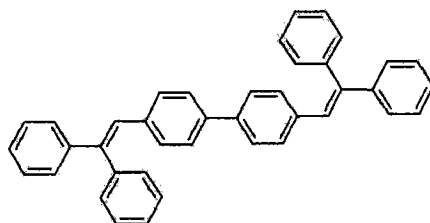
[0007] 研制高效率 and 长寿命的有机电致发光 (EL) 器件的最重要因素是开发高性能的电致发光材料。

[0008] 在蓝光情况,如果发射光波长略迁移到更长波长,则从发光效率方面将是有利的。但是,这种材料很难应用于高质量显示器,因为其蓝色纯度不足。此外,还存在色纯度、效率和热稳定性问题。

[0009] 而自 Idemitsu-Kosan 有限公司在欧洲专利公开 1063869 中揭示研制出 DPVBi (化学式 a) 以来,已经研制了许多用于蓝色材料并已经实现商业化。已知 Idemitsu-Kosan 有限公司研制的二苯乙烯基 (distyryl) 化合物体系 是目前效率最高的化合物体系,功率效率为 6lm/W,器件使用寿命大于 30,000 小时。但是,当应用于全色显示器时,因为色纯度随操作时间下降,寿命仅有几千小时。

[0010] [化合物 a]

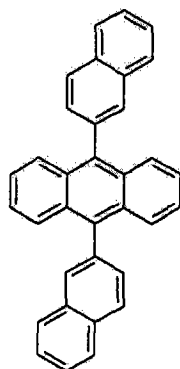
[0011]



[0012] 同时,柯达 (Kodak) 在美国专利第 6, 465, 115 号中揭示二萘基蒽化合物 (化合物 b) 作为 HTL 材料,该材料也一直用作蓝色电致发光化合物。但是,该化合物在发光效率和色纯度方面也存在需要解决的问题。

[0013] [化合物 b]

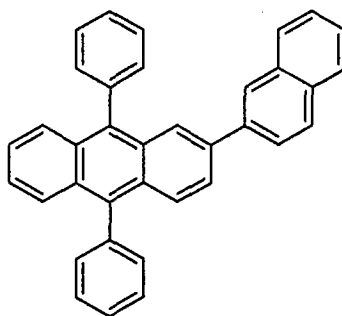
[0014]



[0015] 近来, LG 化学公司在 W02006/25700 中公开一类在化合物 (b) 的类似范围内的电致发光衍生物 (化合物 c)。但是,这类化合物 (c) 也存在发光效率和色纯度的限制。

[0016] [化合物 c]

[0017]

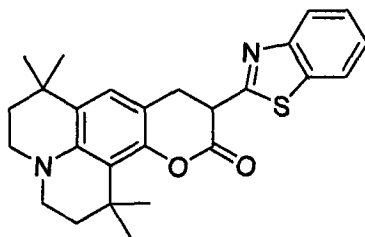


[0018] 与此同时,人们开发并广泛使用以下化合物的体系作为绿色荧光材料,即,在 Alq (主体) 中掺杂香豆素衍生物 (化合物 d, C545T)、喹吖二酮衍生物 (化合物 e)、DPT (化合物 f) 等作为掺杂剂,掺杂剂的浓度为百分之几至不大于 20%。虽然常规电致发光材料在实际使用水平显示良好的初始发光效率性能,但是这些电致发光材料存在因初始效率明显下降造成的寿命问题。因此,所述材料在高性能大屏幕面板的应用受到限制。

[0019] 已经报道使用 Alq 阳离子物质作为主体导致较短寿命。为解决这一问题,迫切需要研发具有两性性质的主体,这类主体对阳离子物质和阴离子物质同时具有稳定性。

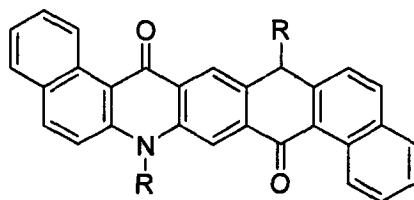
[0020] [化合物 d]

[0021]



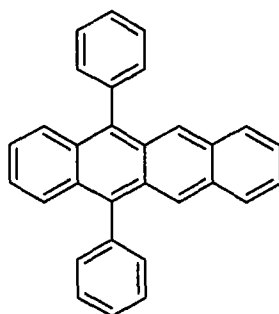
[0022] [化合物 e]

[0023]



[0024] [化合物 f]

[0025]



发明内容

[0026] 技术问题

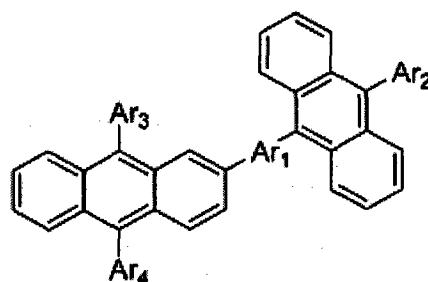
[0027] 本发明的目的是解决上述问题,与常规材料相比,提供具有显著改进的主体性质的电致发光化合物,该主体在电致发光材料中用作溶剂或能载体。此外,本发明的目的是提供具有改进的发光效率和器件寿命的蓝色或绿色电致发光材料,以及饱和该材料的有机发光器件。

[0028] 技术方案

[0029] 本发明涉及化学式 1 表示的有机电致发光化合物:

[0030] [化学式 1]

[0031]



[0032] 其中, Ar_1 是 (C_5-C_{20}) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环,前提是 Ar_1 不是蒽基;

[0033] Ar_2 至 Ar_4 独立地表示 (C_5-C_{20}) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环 ; 和

[0034] Ar_1 至 Ar_4 的芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环可以进一步被选自以下的一个或多个取代基取代 : (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_1-C_{20}) 烷氧基、卤素、三 (C_1-C_{20}) 烷基甲硅烷基、三 (C_6-C_{20}) 芳基甲硅烷基、 (C_5-C_{20}) 芳环和具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环。

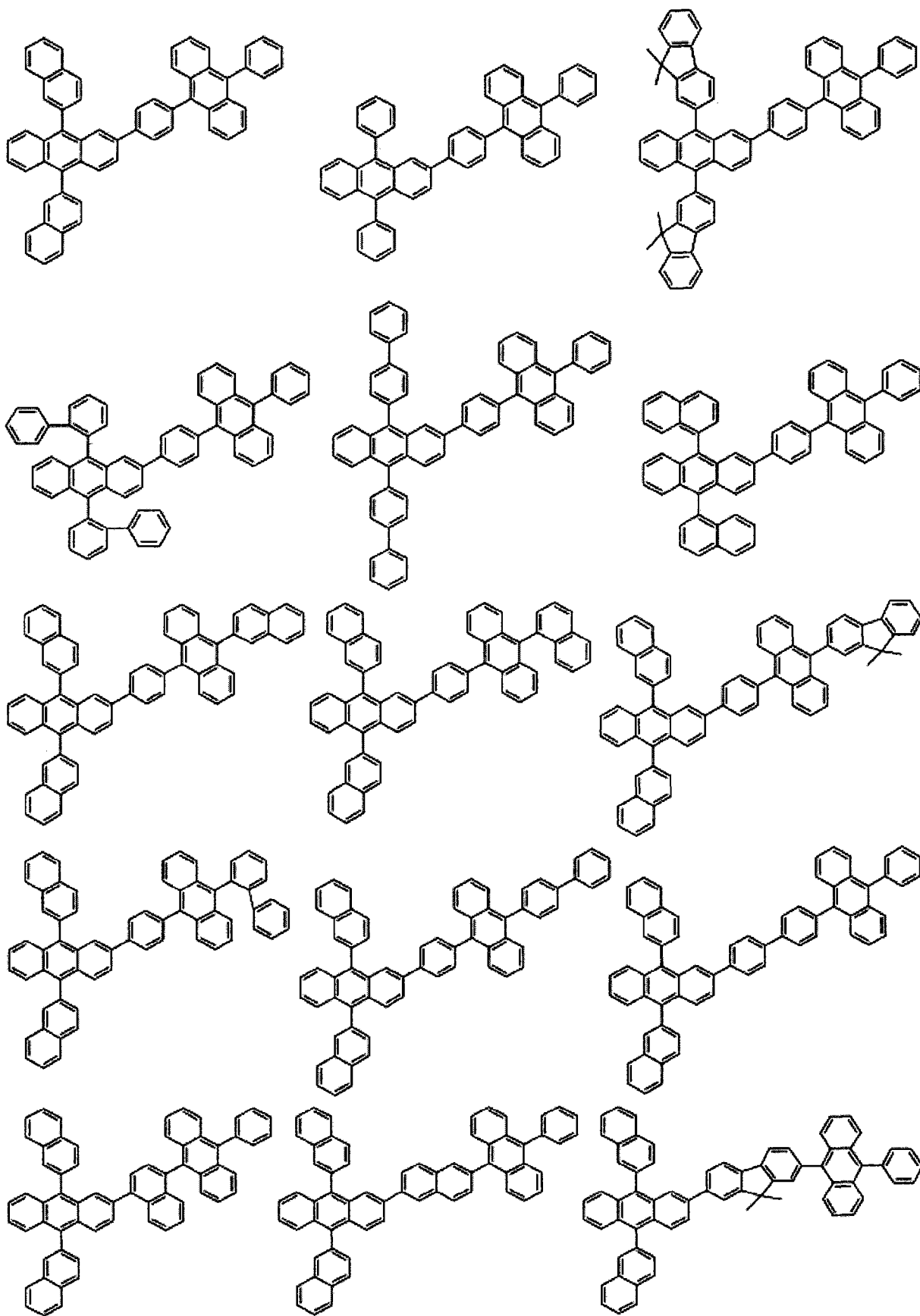
[0035] 因为本发明的有机电致发光材料作为电致发光材料具有优良的发光效率和寿命, 因此可以制造具有优异的操作寿命的 OLED。

[0036] 在本说明书中所述的电致发光材料广义上包括可以在包括第一电极、第二电极和插在第一和第二电极之间的有机物的有机发光器件中用作有机物质的任何材料 ; 狭义上所述电致发光材料是可应用于电致发光主体, 在电致发光层中用作电致发光介质。

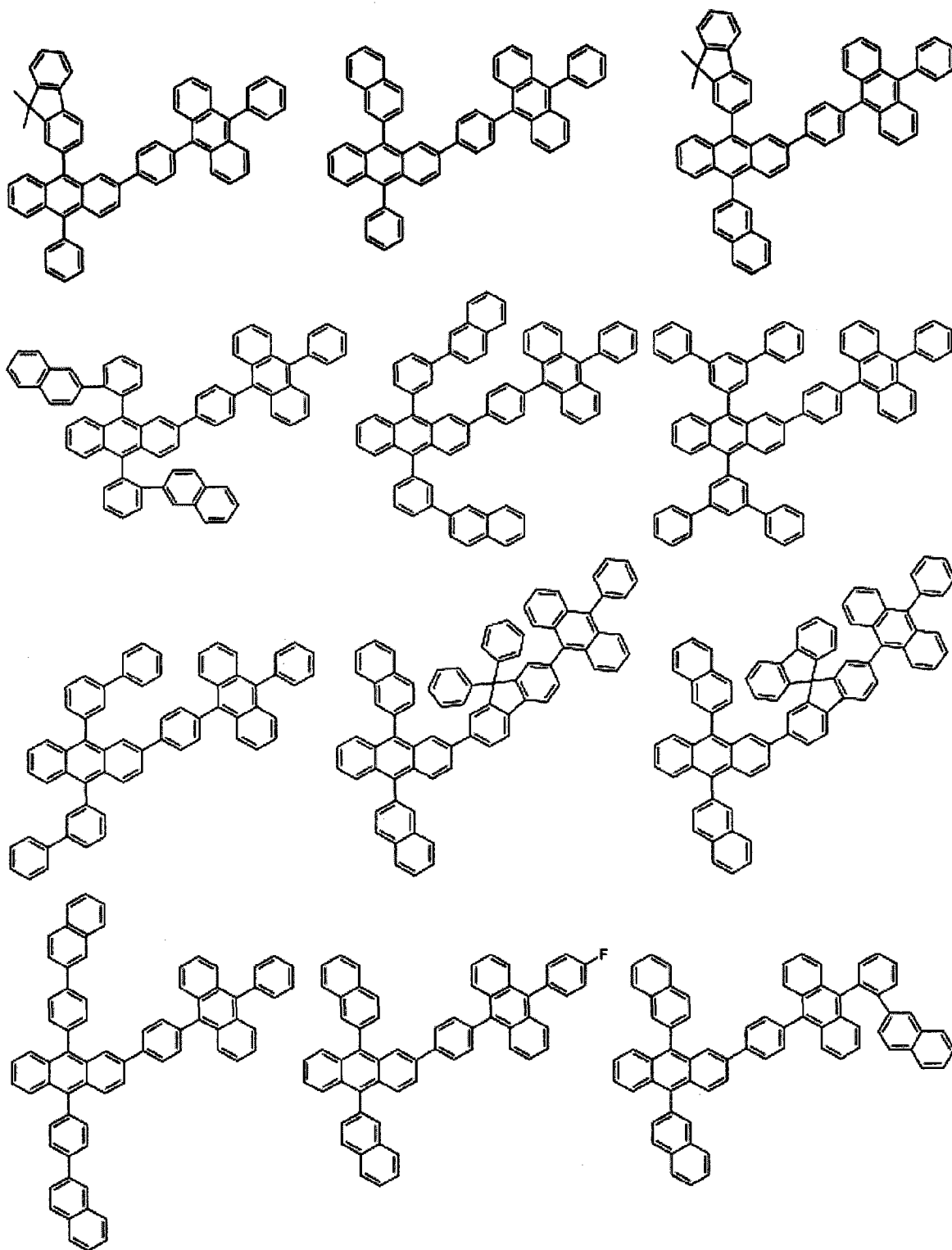
[0037] 在本发明化学式 (1) 表示的化合物中, Ar_1 表示亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚芴基、螺二亚芴基、亚菲基、亚苯并菲基 (triphenylenylene)、亚蒽基、亚 蒽基或亚并四苯基 (naphthacenylenylene), Ar_1 可以被 (C_1-C_{20}) 烷基或苯基取代 ; Ar_2 至 Ar_4 独立地表示苯基、萘基、蒽基、联苯基、芴基、菲基、苯并菲基、蒽基、蒽基或并四苯基, Ar_2 至 Ar_4 可进一步被选自以下的一个或多个取代基取代 : (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_1-C_{20}) 烷氧基、卤素、三 (C_1-C_{20}) 烷基甲硅烷基、三 (C_6-C_{20}) 芳基甲硅烷基、苯基、萘基、蒽基、芴基、9,9- 二甲基 - 芴 -2- 基和 9,9- 二苯基 - 芴 -2- 基。

[0038] 本发明由化学式 (1) 表示的有机电致发光材料具体例子有以下化合物, 但不限于这些化合物。

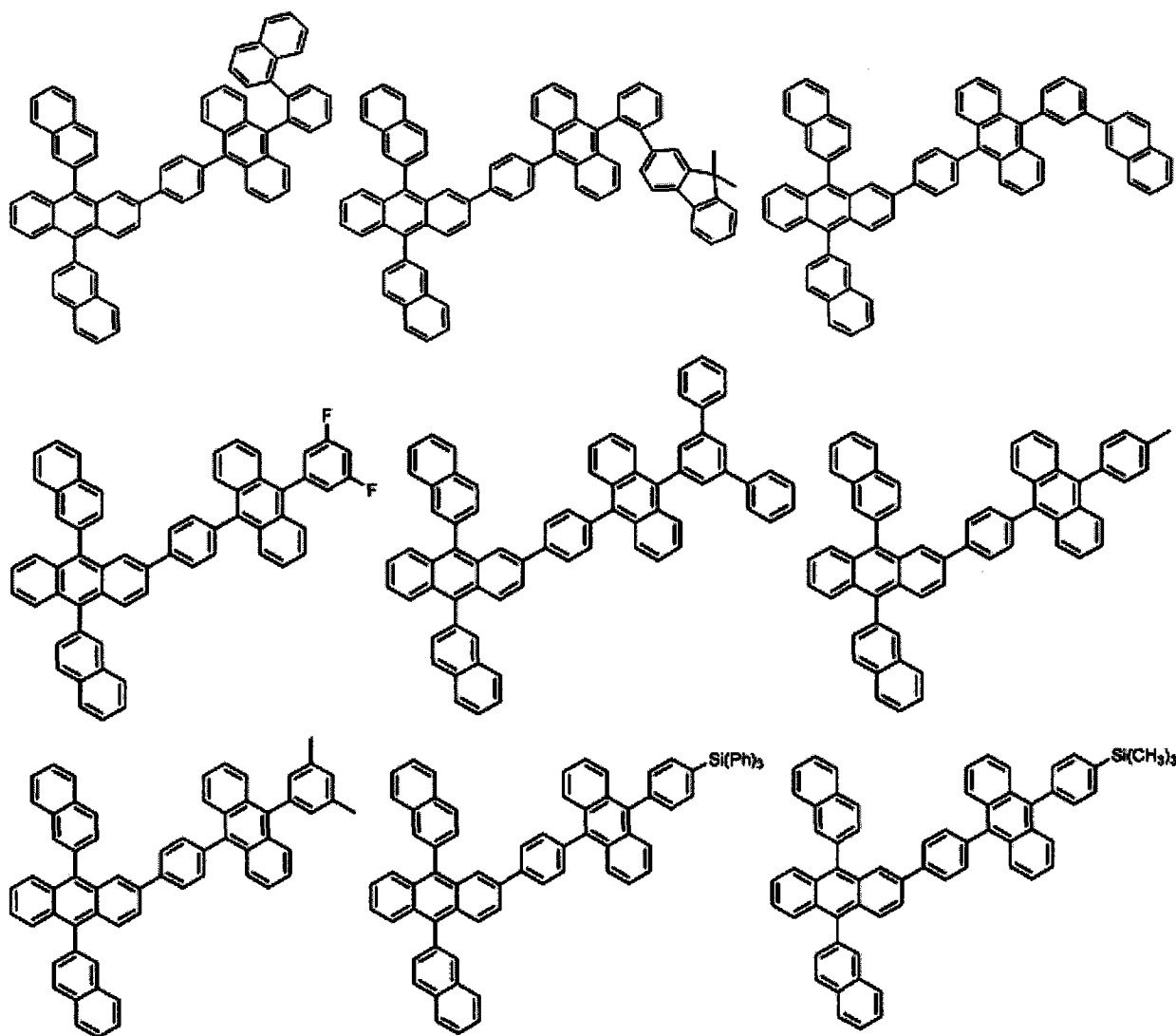
[0039]



[0040]



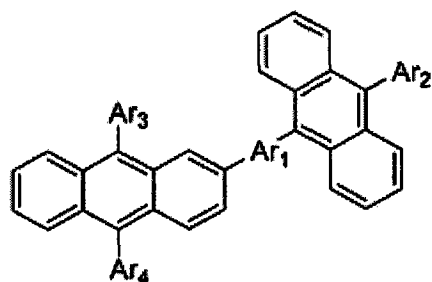
[0041]



[0042] 本发明还提供包括第一电极 ;第二电极 ;和插在所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层的有机发光器件,其中所述有机层包含一种或多种化学式 (1) 表示的化合物 :

[0043] [化学式 1]

[0044]



[0045] 其中, Ar₁ 是 (C₅-C₂₀) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环,前提是 Ar₁ 不是蒽基 ;

[0046] Ar₂ 至 Ar₄ 独立地表示 (C₅-C₂₀) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环 ;和

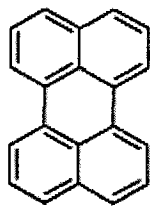
[0047] Ar₁ 至 Ar₄ 的芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环可以进一步

被选自以下的一个或多个取代基取代： (C_1-C_{20}) 烷基、 (C_1-C_{20}) 烷氧基、卤素、三 (C_1-C_{20}) 烷基甲硅烷基、三 (C_6-C_{20}) 芳基甲硅烷基、 (C_5-C_{20}) 芳环和具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环。

[0048] 本发明的有机发光器件的特征在于，有机层包含 EL 区域，该区域包含一种或多种 EL 掺杂剂与作为 EL 主体的一种或多种化学式 (1) 表示的化合物。对应于本发明的有机发光器件的 EL 掺杂剂没有特别的限制，但是在蓝色情况可例举由以下化学式 (2) 至 (4) 之一表示的化合物：

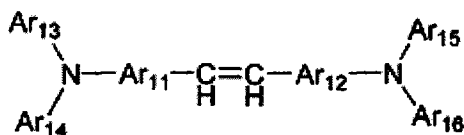
[0049] [化学式 2]

[0050]



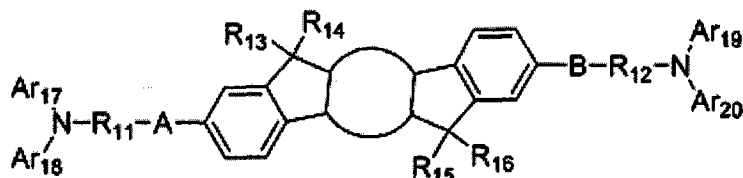
[0051] [化学式 3]

[0052]



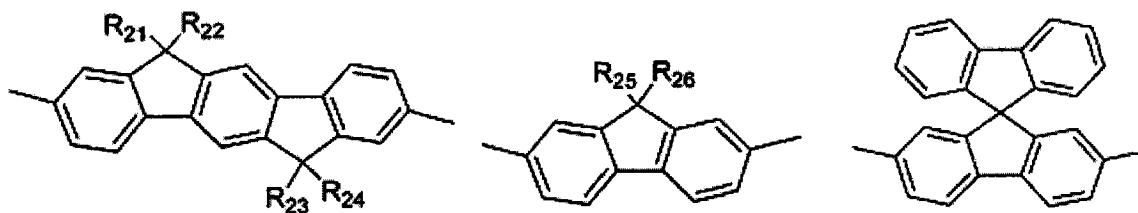
[0053] [化学式 4]

[0054]



[0055] 在化学式 (3) 或 (4) 中， Ar_{11} 和 Ar_{12} 独立地选自茚并亚芴基 (indenofluorenylene)、亚芴基和螺亚芴基，由以下化学式表示：

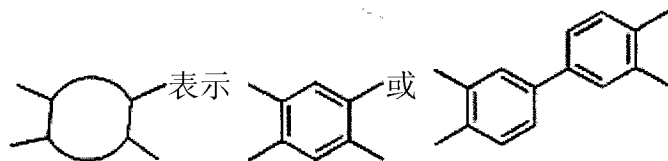
[0056]



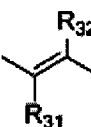
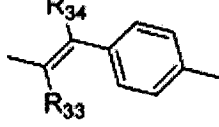
[0057] 其中， Ar_{13} 至 Ar_{16} 独立地选自 (C_5-C_{20}) 芳环或多环芳环；前提是 Ar_{11} 和 Ar_{12} 是相同的， Ar_{13} 和 Ar_{15} 是相同的， Ar_{14} 和 Ar_{16} 是相同的。

[0058] Ar_{17} 至 Ar_{20} 独立地表示 (C_5-C_{20}) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的稠合多环芳环；

[0059] 基团



;

[0060] A 和 B 独立地表示化学键,或者基团  或  ;

[0061] R_{11} 和 R_{12} 独立地表示 (C_5 - C_{20}) 芳环或者具有两个或更多个稠合的芳环的多环芳环 ;

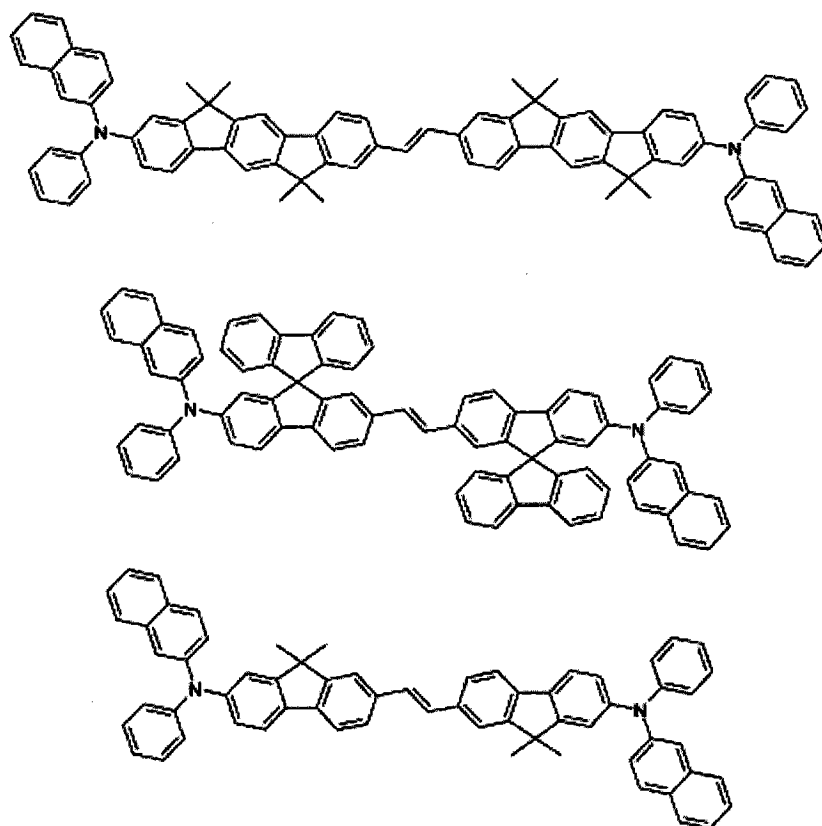
[0062] R_{13} 至 R_{16} 独立地表示具有卤素取代基或无卤素取代基的直链或支链 (C_1 - C_{20}) 烷基 ;

[0063] R_{21} 至 R_{26} 独立地选自 (C_1 - C_{20}) 烷基、以及具有 (C_1 - C_5) 烷基取代基或无 (C_1 - C_5) 烷基取代基的苯基或萘基 ;和

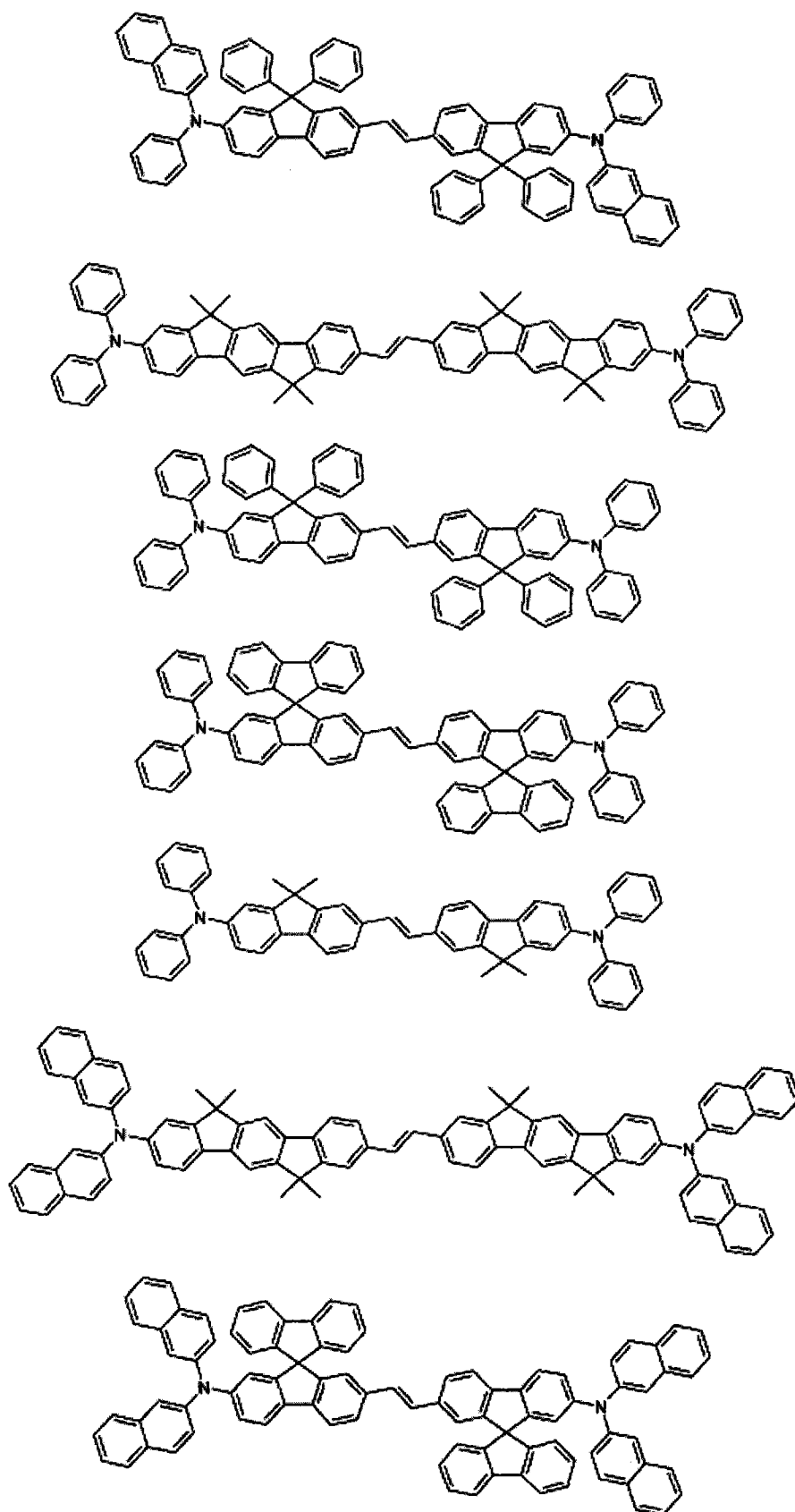
[0064] R_{31} 至 R_{34} 独立地表示氢或者 (C_5 - C_{20}) 芳基。

[0065] 化学式 (3) 或 (4) 的化合物的具体例子有以下化学式之一表示的化合物 :

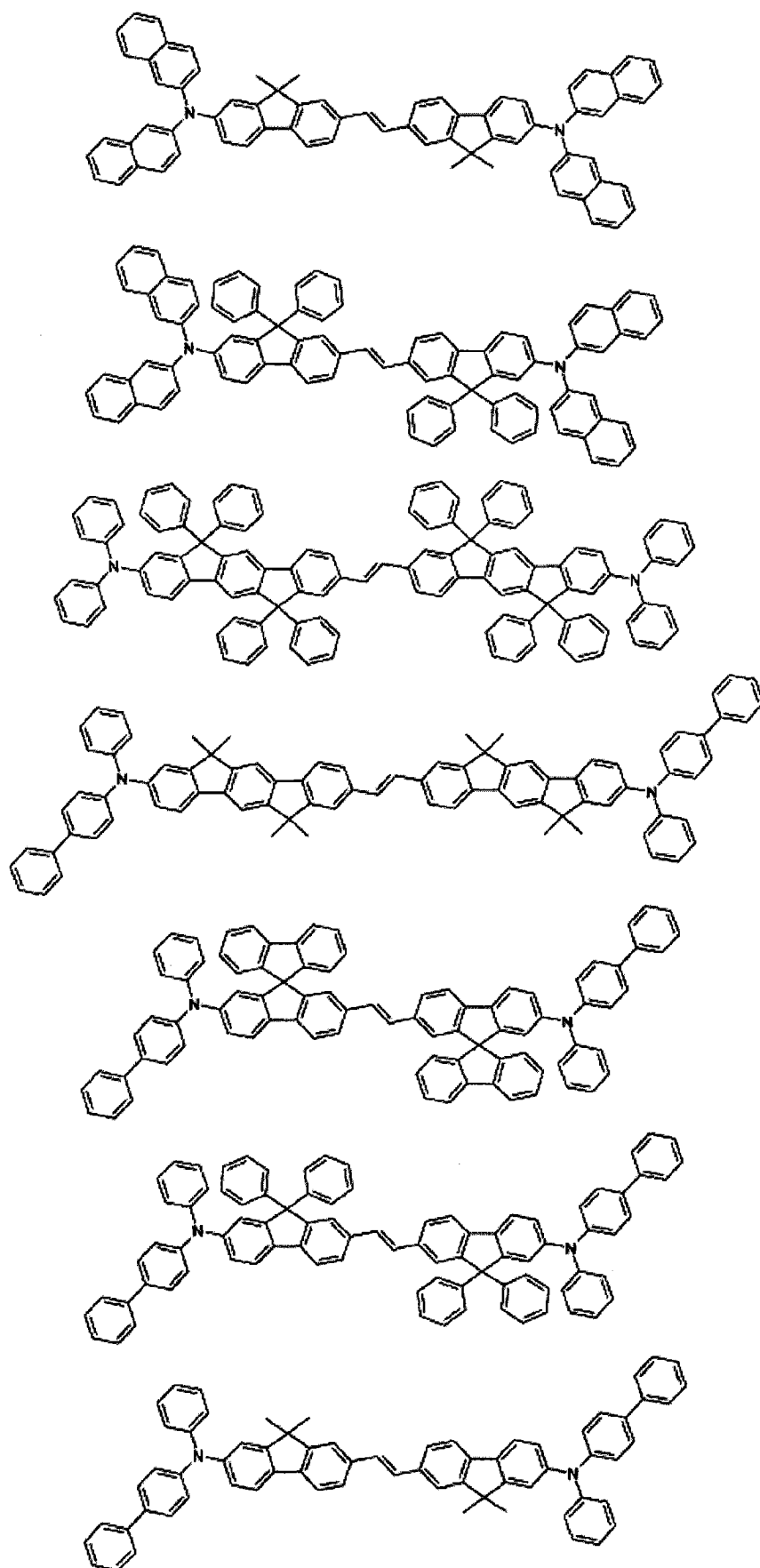
[0066]



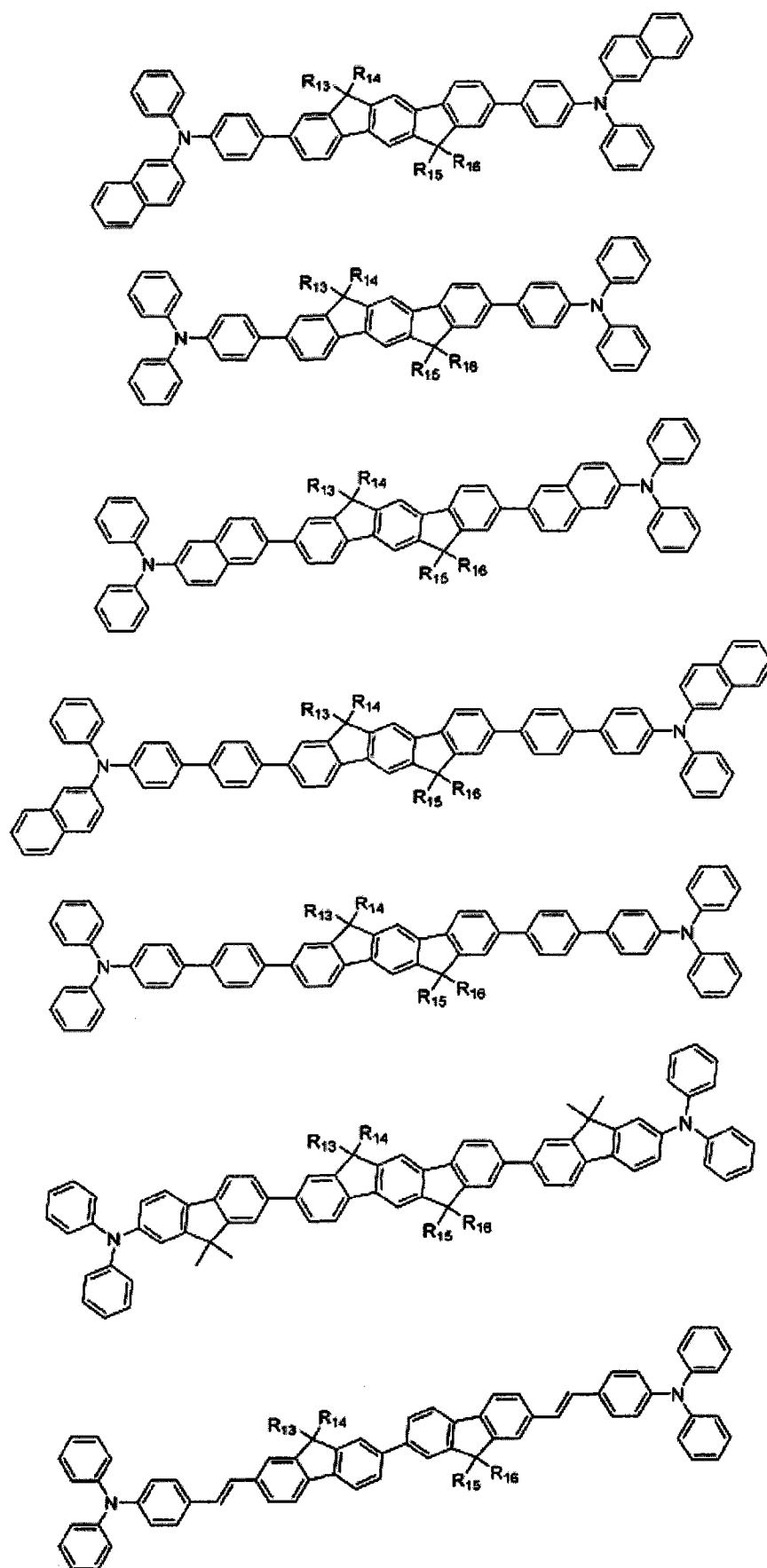
[0067]



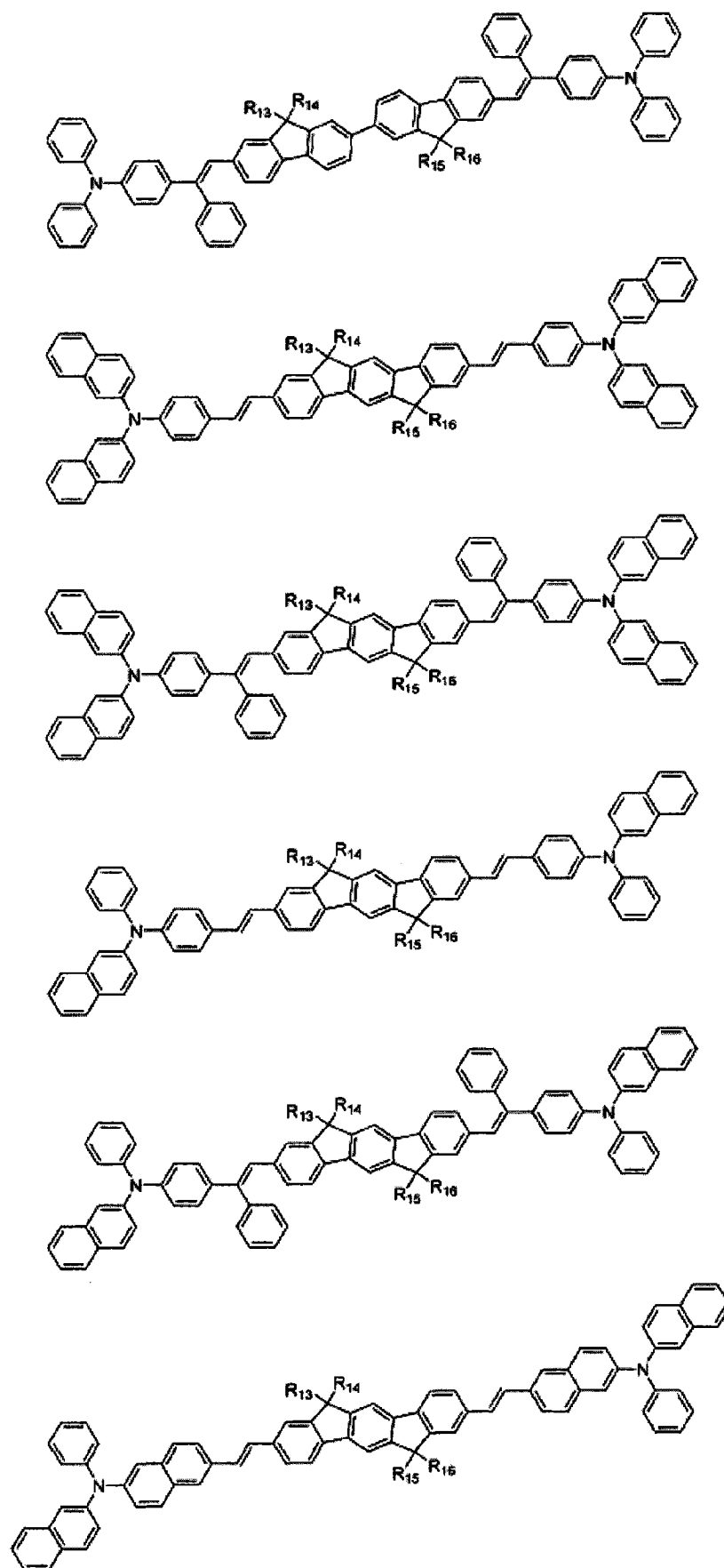
[0068]



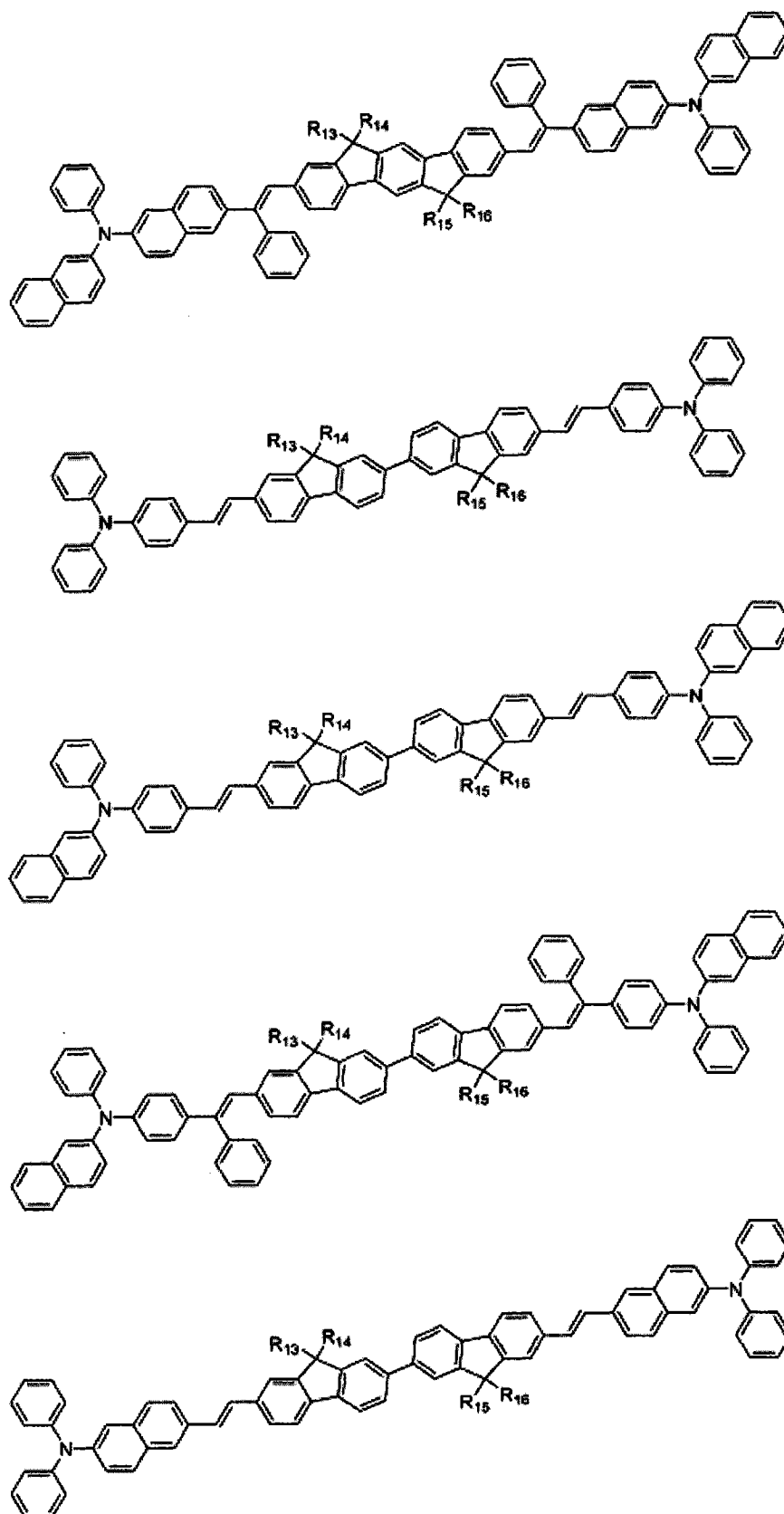
[0069]



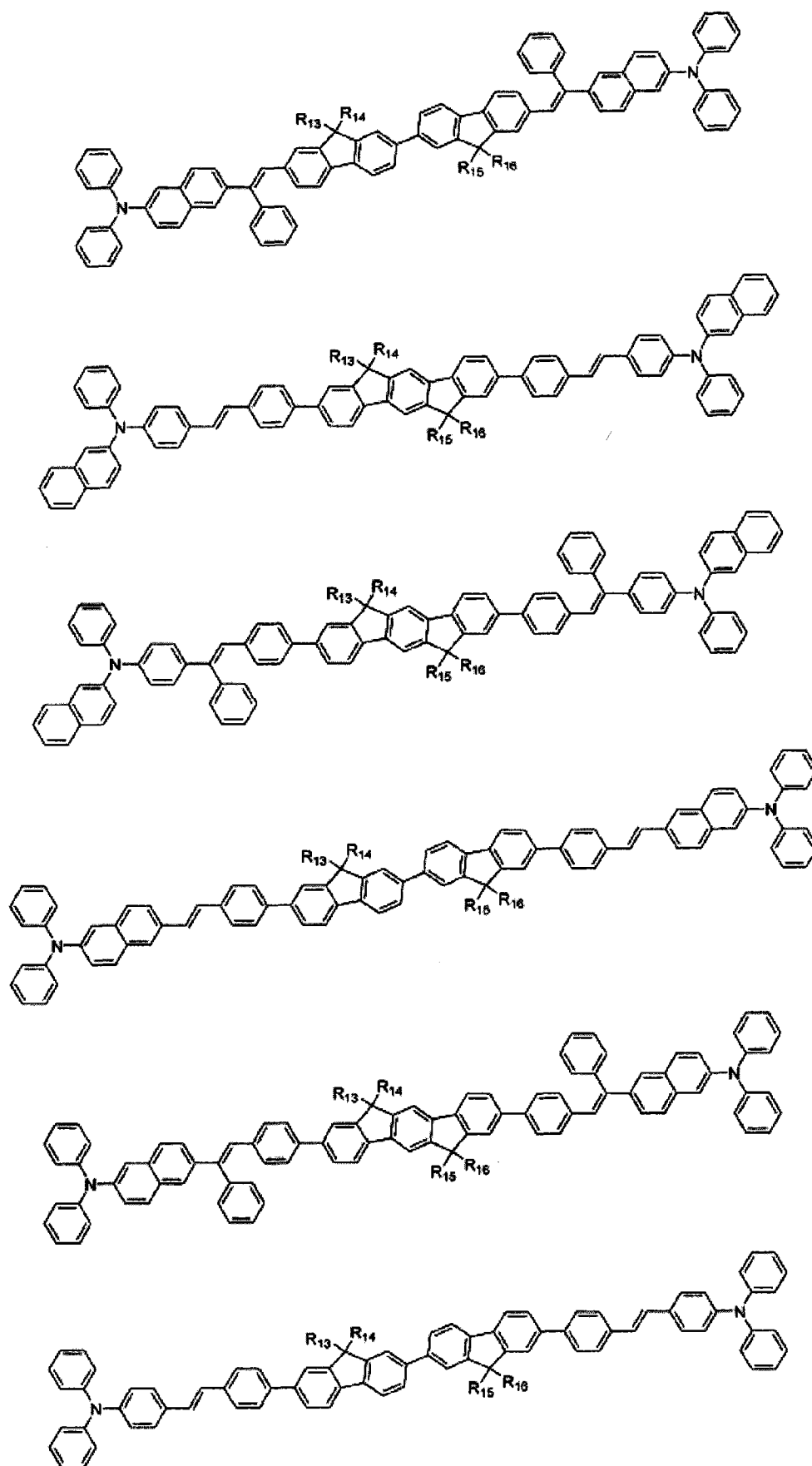
[0070]



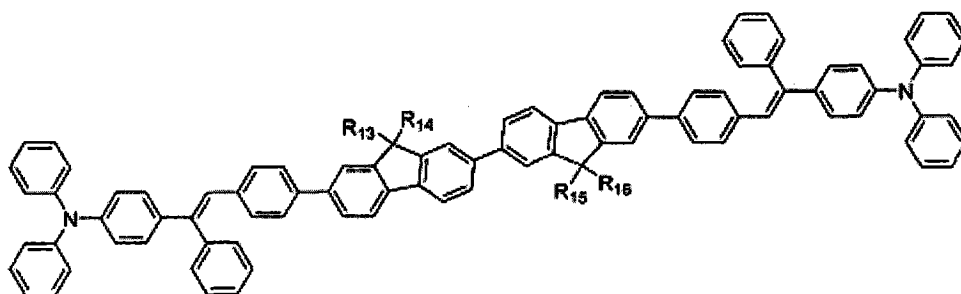
[0071]



[0072]



[0073]

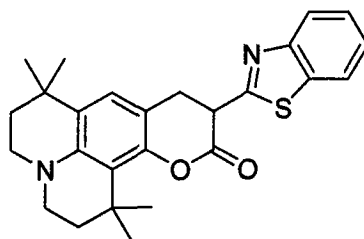


[0074] 其中, R_{13} 至 R_{16} 独立地表示甲基或乙基。

[0075] 对于绿色 EL 材料, 电致发光掺杂剂的例子有选自以下化学式 (5) 至 (7) 之一表示的化合物:

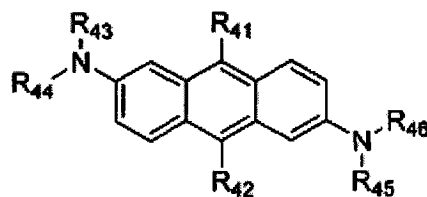
[0076] [化学式 5]

[0077]



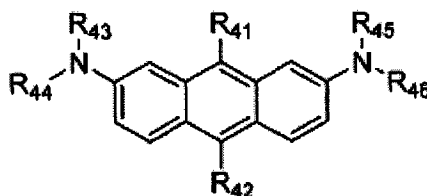
[0078] [化学式 6]

[0079]



[0080] [化学式 7]

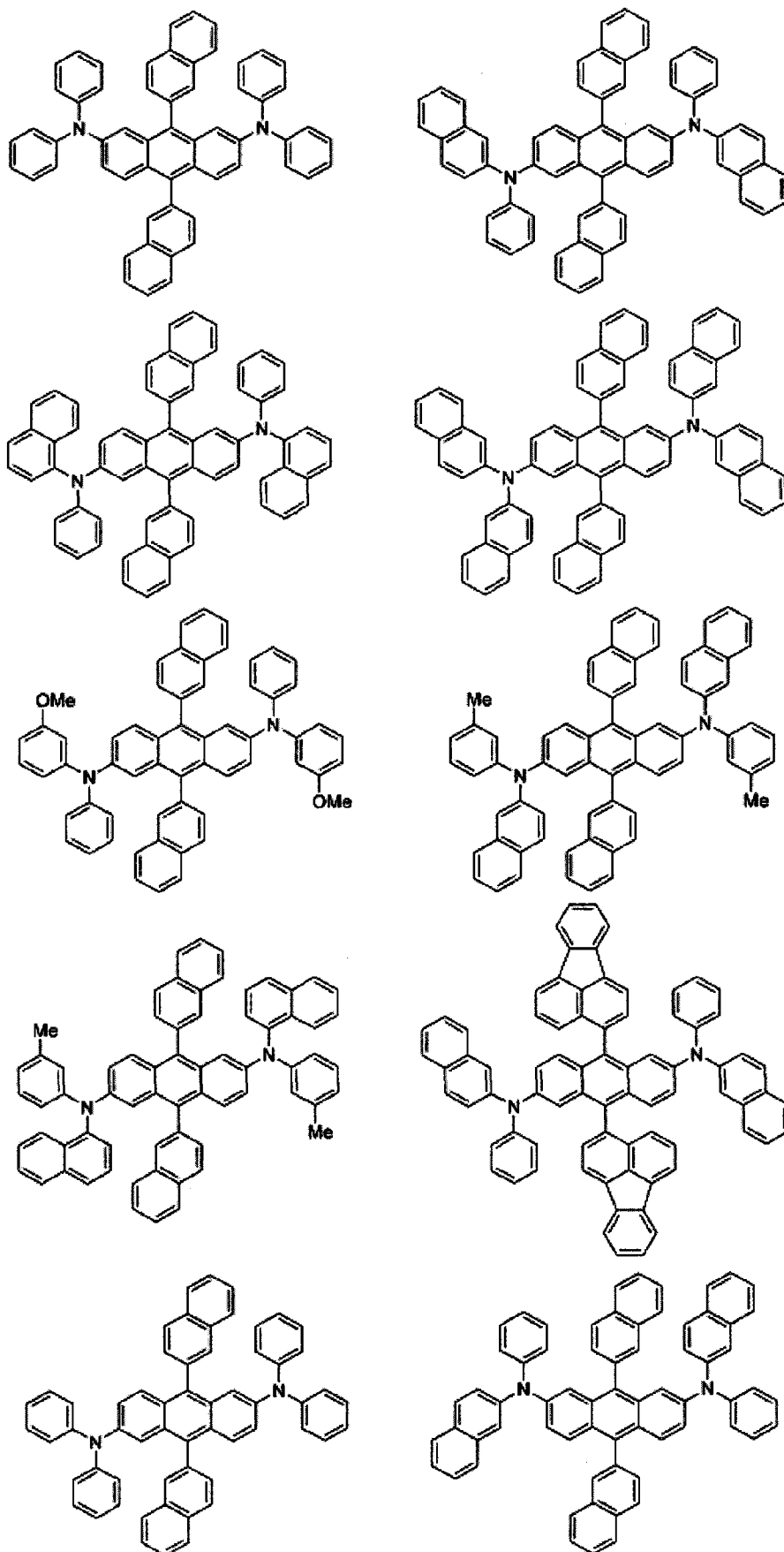
[0081]



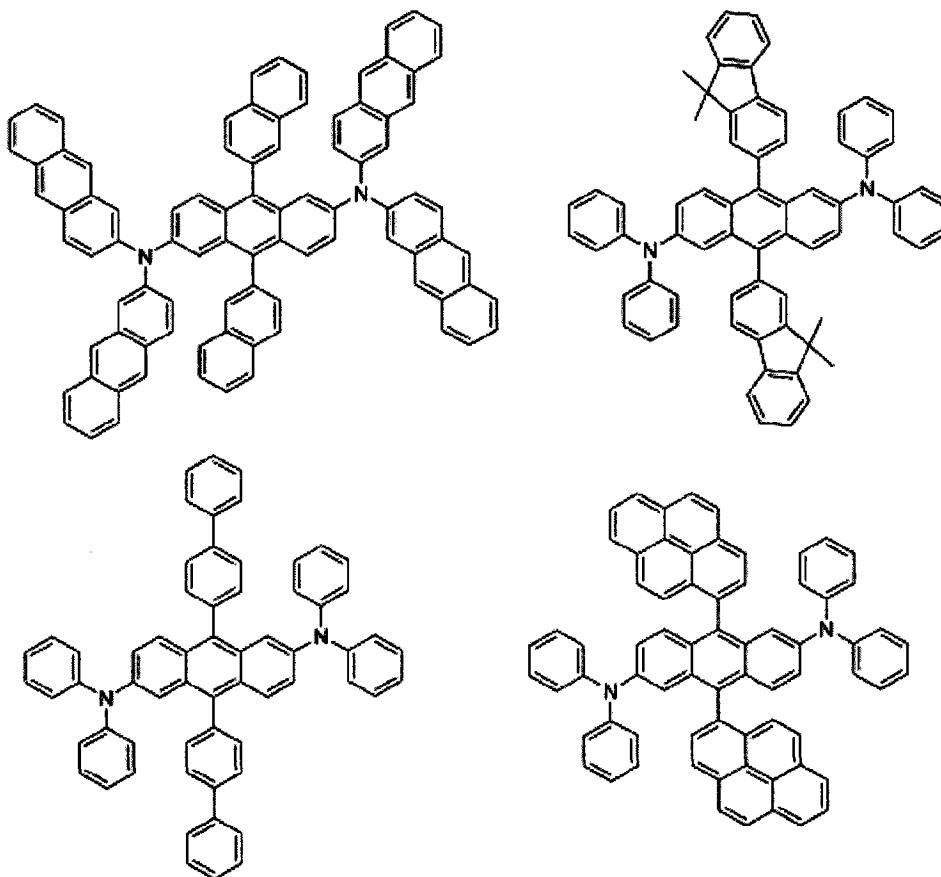
[0082] 在化学式 (6) 或 (7) 中, R_{41} 和 R_{42} 独立地表示具有两个或更多个稠合的 (C₅-C₂₀) 芳环的多环芳环; R_{43} 至 R_{46} 独立地表示 (C₅-C₂₀) 芳环; R_{41} 至 R_{46} 的各芳环可进一步被 (C₁-C₂₀) 烷基或 (C₅-C₂₀) 芳基取代。

[0083] 化学式 (6) 或 (7) 的化合物的具体例子有以下结构式之一表示的化合物:

[0084]



[0085]



[0086] 附图简要描述

[0087] 图 1 是 OLED 的截面图；

[0088] < 附图的重要部件的符号描述 >

[0089] 1 : 玻璃

[0090] 2 : 透明电极

[0091] 3 : 空穴注入层

[0092] 4 : 空穴输运层

[0093] 5 : 电致发光层

[0094] 6 : 电子输运层

[0095] 7 : 电子注入层

[0096] 8 : Al 阴极

[0097] 有益效果

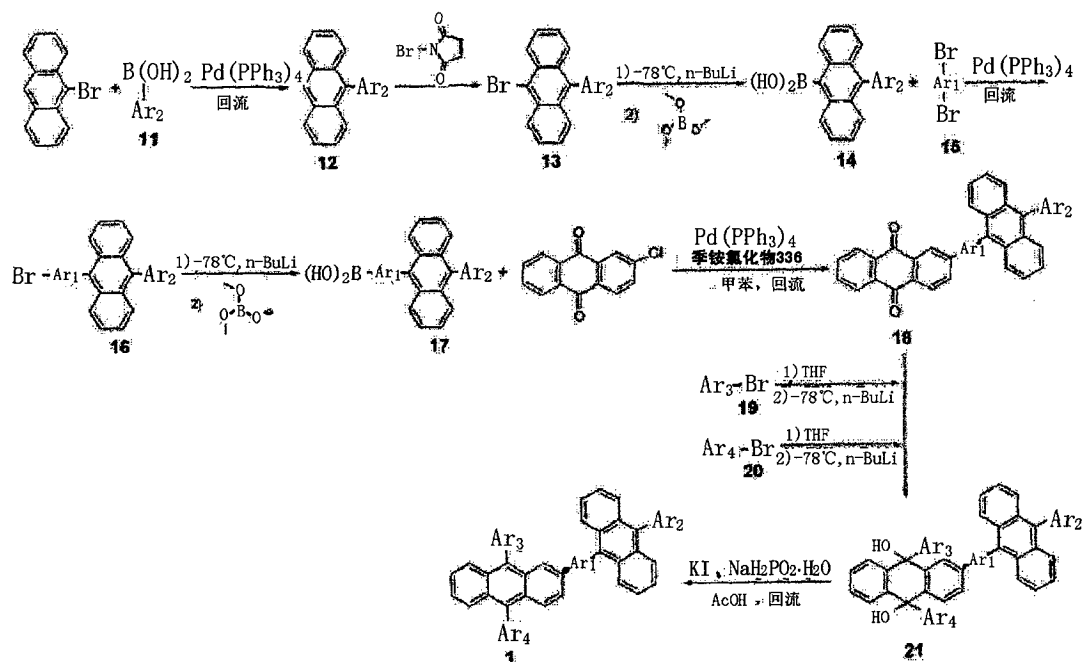
[0098] 因为本发明的有机电致发光化合物具有优良的发光效率和作为电致发光材料的寿命,因此可以制造具有优异操作寿命的 OLED。

[0099] 最佳方式

[0100] 通过实施例,就本发明有机电致发光化合物的制备方法进一步描述本发明,提供这些实施例仅用于说明,不用于构成对本发明范围的限制。

[0101] [制备例] 化学式 (1) 化合物的制备

[0102]



[0103] 化合物 (12) 的制备

[0104] 在甲苯和乙醇 (2 : 1 (体积)) 的混合溶液中溶解 9-溴蒽 (58.3 毫摩尔)、硼酸衍生物 (化合物 11) (70.0 毫摩尔) 和四 (三苯基膦) 钯 (0) ($Pd(PPh_3)_4$) (5.8 毫摩尔)。在该溶液中加入 2M 碳酸钠水溶液, 回流下于 $120^\circ C$ 搅拌该混合物 5 小时。然后降低温度至 $25^\circ C$, 加入蒸馏水使该反应猝灭。反应混合物用乙酸乙酯萃取, 萃取物减压下干燥。用从甲醇和四氢呋喃重结晶获得化合物 (12)。

[0105] 化合物 (13) 的制备

[0106] 在氮气气氛下, 将如上获得的化合物 (12) (46.0 毫摩尔) 和 N-溴琥珀酰亚胺 (50.6 毫摩尔) 溶解于二氯甲烷, 于 $25^\circ C$ 搅拌该溶液 5 小时。然后加入蒸馏水使反应猝灭。反应混合物用二氯甲烷萃取, 萃取物减压下干燥。从甲醇和四氢呋喃重结晶获得化合物 (13)。

[0107] 化合物 (14) 的制备

[0108] 在氮气气氛下, 将如上获得的化合物 (13) (39.0 毫摩尔) 溶解于充分纯化的四氢呋喃中, 将溶液冷却至 $-78^\circ C$ 。在该溶液中缓慢滴加正丁基锂 (1.6M 己烷溶液) (46.8 毫摩尔), 搅拌该混合物 1 小时。然后, 加入硼酸三甲酯 (78.0 毫摩尔)。缓慢升高温度, 于 $25^\circ C$ 搅拌反应混合物 1 天。加入 1M HCl 水溶液, 环境温度搅拌形成的混合物。将反应猝灭后, 混合物用乙酸乙酯萃取, 萃取物减压下干燥。用二氯甲烷和己烷重结晶获得化合物 (14)。

[0109] 化合物 (16) 的制备

[0110] 在甲苯和乙醇的混合溶液 (2 : 1 (体积)) 中溶解上面获得的化合物 (14) (32.1 毫摩尔)、化合物 (15) 的二溴衍生物 (32.1 毫摩尔) 和四 (三苯基膦) 钯 (0) ($Pd(PPh_3)_4$) (3.2 毫摩尔)。在该溶液中加入 2M 碳酸钠水溶液, 回流下于 $120^\circ C$ 搅拌混合物 5 小时。然后, 降低温度至 $25^\circ C$, 加入蒸馏水使反应猝灭。反应混合物用乙酸乙酯萃取, 萃取物减压下干燥。用甲醇和四氢呋喃重结晶获得化合物 (16)。

[0111] 化合物 (17) 的制备

[0112] 氮气气氛下, 将上述获得的化合物 (16) (26.1 毫摩尔) 溶解于充分纯化的四氢呋喃

喃,将溶液冷却至 -78°C 。在该溶液中,缓慢滴加正丁基锂(1.6M 己烷溶液)(31.3 毫摩尔),搅拌该混合物 1 小时。然后,加入硼酸三甲酯(31.3 毫摩尔)。缓慢升高温度,于 25°C 搅拌反应混合物 1 天。加入 1M HCl 水溶液,环境温度下搅拌形成的混合物。使反应猝灭后,混合物用乙酸乙酯萃取,萃取物减压下干燥。用二氯甲烷和己烷重结晶获得化合物(17)。

[0113] 化合物(18)的制备

[0114] 将 2-氯-9,10-蒽醌(18.0 毫摩尔)、化合物(19)(21.5 毫摩尔)、四(三苯基膦)钯(0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)(2.2 毫摩尔)和季铵氯化物(Aliquat)336(3.0 毫摩尔)溶解于甲苯。在溶液中加入 2M 碳酸钾水溶液,回流下搅拌混合物 3 小时。然后降低温度至 25°C ,加入蒸馏水使反应猝灭。反应混合物用乙酸乙酯萃取,萃取物减压下干燥。从甲醇和四氢呋喃重结晶获得化合物(18)。

[0115] 化合物(21)的制备

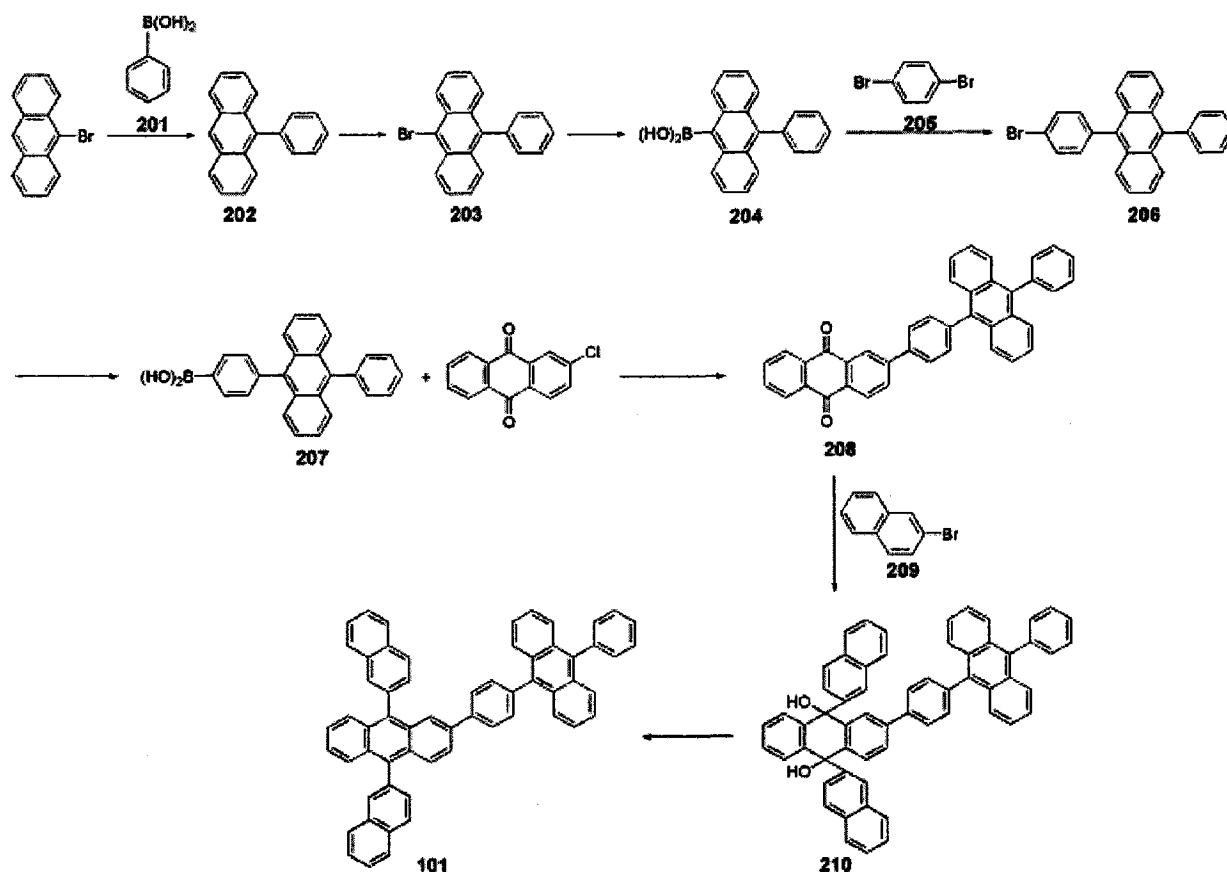
[0116] 在溴化合物(化合物 19 或 20)(30.3 毫摩尔)中加入四氢呋喃,于 25°C 搅拌混合物 10 分钟以达到完全溶解。降低温度至 -72°C ,缓慢滴加正丁基锂(2.5M 己烷溶液)(36.3 毫摩尔)。1 小时后,加入化合物(18)(12.1 毫摩尔),缓慢升高温度至 25°C 。在同样温度下搅拌混合物 26 小时后,加入饱和氯化铵水溶液,搅拌形成的混合物 1 小时。将减压过滤分离的有机层蒸发,获得化合物(21)。

[0117] 化合物(1)的制备

[0118] 将上面获得的化合物(21)(9.9 毫摩尔)、碘化钾(KI)(39.6 毫摩尔)和一水合磷酸钠($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)(59.3 毫摩尔)溶解于乙酸,回流下搅拌该溶液 21 小时。冷却至 25°C 后,在反应混合物中加入水,搅拌形成的混合物。将产生的固体过滤,并依次用甲醇、乙酸乙酯和四氢呋喃洗涤,获得淡象牙色产物的目标化合物(1)。

[0119] [制备例 1] 化合物(101)的制备

[0120]



[0121] 化合物 (202) 的制备

[0122] 在甲苯 (300 毫升) 和乙醇 (150 毫升) 的混合溶液中溶解 9-溴蒽 (15.0 克, 58.3 毫摩尔)、苯基硼酸 (化合物 201) (8.5 克, 70.0 毫摩尔) 和四 (三苯基膦) 钯 (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (6.7 克, 5.8 毫摩尔)。在上述溶液中加入 2M 碳酸钠水溶液 (145 毫升) 后, 回流下于 120°C 搅拌形成的混合物 5 小时。然后, 降低温度至 25°C , 通过加入蒸馏水 (150 毫升) 使反应猝灭。反应混合物用乙酸乙酯萃取 (200 毫升), 萃取物减压下干燥。用四氢呋喃 (10 毫升) 和甲醇 (300 毫升) 重结晶, 获得化合物 (202) (12.0 克, 47.2 毫摩尔, 81.0%)。

[0123] 化合物 (203) 的制备

[0124] 在氮气气氛下, 将化合物 (202) (11.7 克, 46.0 毫摩尔) 和 N-溴琥珀酰亚胺 (9.0 克, 50.6 毫摩尔) 溶解于二氯甲烷 (360 毫升)。于 25°C 搅拌形成的溶液 5 小时。通过加入蒸馏水 (300 毫升) 使反应猝灭, 反应混合物用二氯甲烷萃取 (200 毫升)。萃取物减压下干燥, 用四氢呋喃 (20 毫升) 和甲醇 (200 毫升) 重结晶获得目标化合物 (203) (13.0 克, 39.0 毫摩尔, 84.8%)。

[0125] 化合物 (204) 的制备

[0126] 在充分纯化的四氢呋喃 (200 毫升) 中溶解化合物 (203) (13.0 克, 39.0 毫摩尔)。使形成的溶液冷却至 -78°C , 向其中缓慢加入正丁基锂 (1.6M, 溶于己烷) (29.3 毫升, 46.8 毫摩尔)。搅拌混合物 1 小时后加入硼酸三甲酯 (8.7 毫升, 78.0 毫摩尔)。缓慢升高温度至 25°C , 在同样温度搅拌混合物 1 天。加入 1M HCl 水溶液 (200 毫升), 在环境温度搅拌该混合物 5 小时。使反应猝灭, 反应混合物用乙酸乙酯 (300 毫升) 萃取, 萃取物减压下干燥。用二氯甲烷 (20 毫升) 和己烷 (200 毫升) 重结晶获得目标化合物 (204) (9.6 克, 32.1 毫摩尔, 82.3%)。

[0127] 化合物 (206) 的制备

[0128] 在甲苯 (300 毫升) 和乙醇 (150 毫升) 的混合溶液中溶解 1,4-二溴苯 (7.6 克, 32.1 毫摩尔)、化合物 (204) (9.6 克, 32.1 毫摩尔) 和四(三苯基膦)钯 (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (3.7 克, 3.2 毫摩尔)。加入 2M 碳酸钠水溶液 (145 毫升) 后, 形成的混合物在回流条件下于 120℃ 搅拌 5 小时。然后, 降低温度至 25℃, 通过加入蒸馏水使反应猝灭 (150 毫升)。混合物用乙酸乙酯萃取 (200 毫升), 萃取物减压下干燥。用四氢呋喃 (20 毫升) 和甲醇 (300 毫升) 重结晶获得目标化合物 (206) (10.7 克, 26.1 毫摩尔, 81.3%)。

[0129] 化合物 (207) 的制备

[0130] 在充分纯化的四氢呋喃 (200 毫升) 中溶解化合物 (206) (10.7 克, 26.1 毫摩尔)。将形成的溶液冷却至 -78℃, 缓慢加入正丁基锂 (1.6M 己烷溶液) (19.6 毫升, 31.3 毫摩尔)。搅拌该混合物 1 小时后, 加入硼酸三甲酯 (3.50 毫升, 31.3 毫摩尔)。缓慢升高温度至 25℃, 于同样温度搅拌混合物 1 天。加入 1M HCl 水溶液 (200 毫升), 环境温度搅拌混合物 5 小时。使反应猝灭, 反应混合物用乙酸乙酯萃取 (300 毫升)。萃取物减压下干燥。用二氯甲烷 (20 毫升) 和己烷 (200 毫升) 重结晶, 获得目标化合物 (207) (8.04 克, 21.5 毫摩尔, 82.4%)。

[0131] 化合物 (208) 的制备

[0132] 将 2-氯-9,10-蒽醌 (3.7 克, 18.0 毫摩尔)、化合物 (207) (8.0 克, 21.5 毫摩尔)、四(三苯基膦)钯 (0) ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$) (2.5 克, 2.2 毫摩尔) 和季铵氯化物 336 (1.4 毫升, 3.0 毫摩尔) 溶解于甲苯 (300 毫升)。加入 2M 碳酸钾水溶液 (150 毫升) 后, 回流条件下搅拌形成的混合物 3 小时。然后降低温度至 25℃, 通过加入蒸馏水使反应猝灭 (100 毫升)。混合物用乙酸乙酯萃取 (200 毫升), 萃取物减压下干燥。用甲醇 (200 毫升) 和四氢呋喃 (50 毫升) 重结晶, 获得目标化合物 (208) (6.5 克, 12.1 毫摩尔, 67.2%)。

[0133] 化合物 (210) 的制备

[0134] 将四氢呋喃 (250 毫升) 加入 2-溴萘 (化合物 209) (6.3 克, 30.3 毫摩尔) 中, 于 25℃ 搅拌混合物 10 分钟以达到完全溶解。冷却至 -72℃ 后, 缓慢滴加正丁基锂 (2.5M 己烷溶液) (14.5 毫升, 36.3 毫摩尔)。1 小时后, 加入化合物 (208) (6.5 克, 12.1 毫摩尔), 缓慢升高温度至 25℃。搅拌反应混合物 26 小时后, 加入饱和氯化铵水溶液, 形成的混合物搅拌 1 小时。减压下过滤, 分离有机层, 蒸发后获得目标化合物 (210) (7.8 克, 9.9 毫摩尔, 81.7%)。

[0135] 化合物 (101) 的制备

[0136] 将化合物 (210) (7.8 克, 9.9 毫摩尔)、碘化钾 (KI) (6.6 克, 39.6 毫摩尔) 和一水合磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (6.3 克, 59.3 毫摩尔) 溶解于乙酸 (150 毫升), 回流下搅拌该溶液 21 小时。冷却溶液至 25℃, 搅拌情况下加入水 (200 毫升), 过滤产生的固体。将获得的固体依次用甲醇 (300 毫升)、乙酸乙酯 (100 毫升) 和四氢呋喃 (50 毫升) 洗涤, 获得目标化合物 (101) (5.3 克, 7.0 毫摩尔, 71.2%), 为淡象牙色产物。

[0137] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) δ = 7.23 (m, 3H), 7.32-7.35 (m, 12H), 7.48-7.54 (m, 5H), 7.67-7.73 (m, 13H), 7.89-7.93 (m, 5H)。

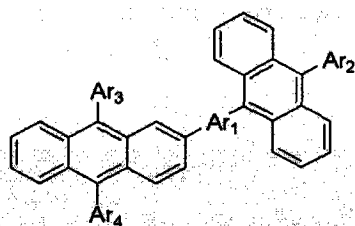
[0138] MS/FAB: 759.2 (测定值) 758.2 (对 $\text{C}_{60}\text{H}_{38}$ 的计算值)

[0139] [制备例 2-36]

[0140] 按照在制备例 1 中所述的过程制备表 1 所列出的有机电致发光化合物,这些化合物的 ^1H NMR 和 MS/FAB 数据示于表 2。

[0141] [表 1]

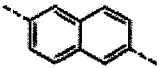
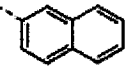
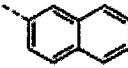
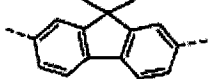
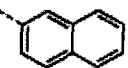
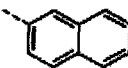
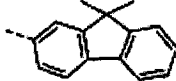
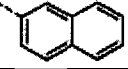
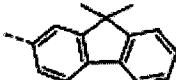
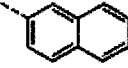
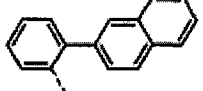
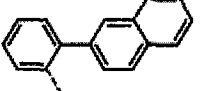
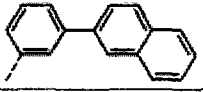
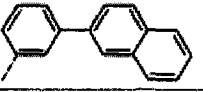
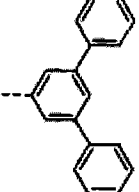
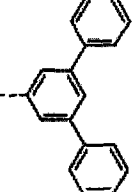
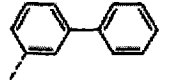
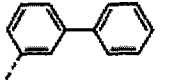
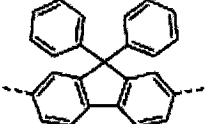
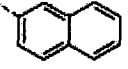
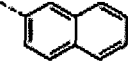
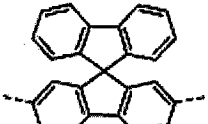
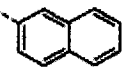
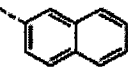
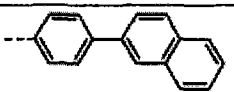
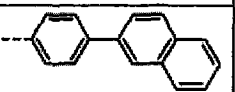
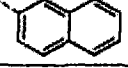
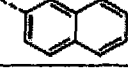
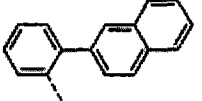
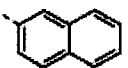
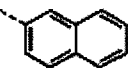
[0142]



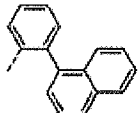
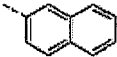
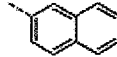
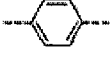
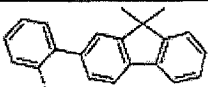
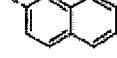
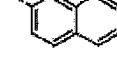
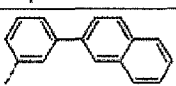
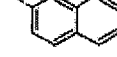
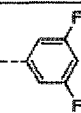
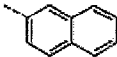
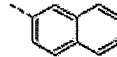
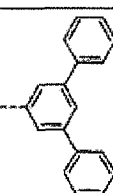
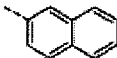
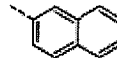
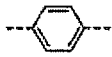
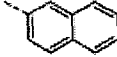
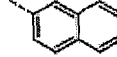
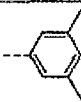
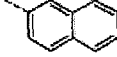
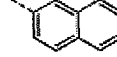
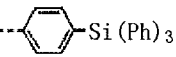
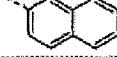
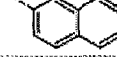
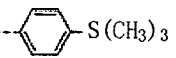
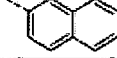
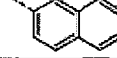
[0143]

制备例	化合物 编号	Ar ₁	Ar ₂	Ar ₃	Ar ₄
1	101				
2	102				
3	103				
4	104				
5	105				
6	106				
7	107				
8	108				
9	109				
10	110				
11	111				
12	112				
13	113				

[0144]

14	114				
15	115				
16	116				
17	117				
18	118				
19	119				
20	120				
21	121				
22	122				
23	123				
24	124				
25	125				
26	126				
27	127				

[0145]

28	128				
29	129				
30	130				
31	131				
32	132				
33	133				
34	134				
35	135				
36	136				

[0146] [表 2]

[0147]

化合物 编号	¹ H NMR (CDCl ₃ , 300 MHz)	MS/FAB	
		实测值	计算值
101	δ = 7.23(m, 3H), 7.32-7.35(m, 12H), 7.48-7.54(m, 5H), 7.67-7.73(m, 13H), 7.89-7.93 (m, 5H).	759.2	758.2
102	δ = 7.23(m, 2H), 7.32-7.35(m, 8H), 7.48-7.54(m, 6H), 7.67-7.73(m, 13H), 7.89-7.93 (m, 5H)	659.2	658.2
103	δ = 1.67 (s, 12H), 7.23(m, 4H), 7.32-7.35(m, 8H), 7.48-7.54(m, 8H), 7.67-7.73(m, 13H), 7.89-7.93 (m, 5H)	891.3	890.3
104	δ = 7.23(m, 6H), 7.32-7.35(m, 12H), 7.48-7.54(m, 6H), 7.67-7.73(m, 13H), 7.89-7.93 (m, 5H)	811.3	810.3
105	δ = 7.23(m, 2H), 7.32-7.35(m, 8H), 7.48-7.54(m, 10H), 7.67-7.73(m, 17H), 7.89-7.93 (m, 5H)	811.3	810.3

[0148]

106	$\delta = 7.23(\text{m}, 2\text{H}), 7.32\text{--}7.35(\text{m}, 12\text{H}), 7.48\text{--}7.54(\text{m}, 6\text{H}), 7.67\text{--}7.73(\text{m}, 13\text{H}), 7.89\text{--}7.93(\text{m}, 5\text{H})$.	759.2	758.2
107	$\delta = 7.23(\text{m}, 3\text{H}), 7.32\text{--}7.35(\text{m}, 14\text{H}), 7.48\text{--}7.54(\text{m}, 5\text{H}), 7.67\text{--}7.73(\text{m}, 13\text{H}), 7.89\text{--}7.93(\text{m}, 5\text{H})$.	809.3	808.3
108	$\delta = 7.22(\text{m}, 2\text{H}), 7.34(\text{m}, 14\text{H}), 7.49(\text{m}, 6\text{H}), 7.71(\text{m}, 13\text{H}), 7.91(\text{m}, 5\text{H})$.	809.3	808.3
109	$\delta = 1.71(\text{s}, 6\text{H}), 7.21(\text{m}, 2\text{H}), 7.37(\text{m}, 12\text{H}), 7.48(\text{m}, 8\text{H}), 7.71(\text{m}, 11\text{H}), 7.91(\text{m}, 7\text{H})$.	875.3	874.3
110	$\delta = 7.22(\text{m}, 4\text{H}), 7.39(\text{m}, 12\text{H}), 7.51(\text{m}, 8\text{H}), 7.69(\text{m}, 11\text{H}), 7.88(\text{m}, 7\text{H})$.	835.3	834.3
111	$\delta = 7.22(\text{m}, 2\text{H}), 7.39(\text{m}, 10\text{H}), 7.51(\text{m}, 8\text{H}), 7.62(\text{m}, 11\text{H}), 7.73(\text{m}, 4\text{H}), 7.88(\text{m}, 7\text{H})$.	835.3	834.3
112	$\delta = 7.23(\text{m}, 3\text{H}), 7.32\text{--}7.35(\text{m}, 10\text{H}), 7.48\text{--}7.54(\text{m}, 11\text{H}), 7.67\text{--}7.73(\text{m}, 13\text{H}), 7.89\text{--}7.93(\text{m}, 5\text{H})$.	835.3	834.3
113	$\delta = 7.23(\text{m}, 3\text{H}), 7.37(\text{m}, 10\text{H}), 7.51(\text{m}, 9\text{H}), 7.69(\text{m}, 13\text{H}), 7.88(\text{m}, 5\text{H})$.	809.3	808.3
114	$\delta = 7.22(\text{m}, 2\text{H}), 7.43(\text{m}, 11\text{H}), 7.56(\text{m}, 7\text{H}), 7.71(\text{m}, 15\text{H}), 7.93(\text{m}, 5\text{H})$.	809.3	808.3
115	$\delta = 1.72(\text{s}, 6\text{H}), 7.24(\text{m}, 2\text{H}), 7.42\text{--}7.45(\text{m}, 9\text{H}), 7.53\text{--}7.57(\text{m}, 9\text{H}), 7.70\text{--}7.74(\text{m}, 11\text{H}), 7.85(\text{m}, 4\text{H}), 7.94(\text{m}, 5\text{H})$.	8754.3	874.3
116	$\delta = 1.68(\text{s}, 6\text{H}), 7.22\text{--}7.38(\text{m}, 14\text{H}), 7.48\text{--}7.55(\text{m}, 10\text{H}), 7.60\text{--}7.67(\text{m}, 7\text{H}), 7.73\text{--}7.77(\text{m}, 2\text{H}), 7.84\text{--}7.90(\text{m}, 3\text{H})$.	774.3	774.9
117	$\delta = 7.22(\text{m}, 2\text{H}), 7.32(\text{m}, 12\text{H}), 7.48\text{--}7.54(\text{m}, 10\text{H}), 7.67(\text{m}, 8\text{H}), 7.73(\text{m}, 2\text{H}), 7.89(\text{m}, 2\text{H})$.	708.3	708.9
118	$\delta = 1.67(\text{s}, 6\text{H}), 7.22\text{--}7.28(\text{m}, 2\text{H}), 7.32\text{--}7.38(\text{m}, 11\text{H}), 7.48\text{--}7.55(\text{m}, 9\text{H}), 7.60\text{--}7.67(\text{m}, 9\text{H}), 7.73\text{--}7.77(\text{m}, 3\text{H}), 7.84\text{--}7.90(\text{m}, 4\text{H})$.	824.3	825.0
119	$\delta = 7.22\text{--}7.28(\text{m}, 5\text{H}), 7.32(\text{m}, 12\text{H}), 7.48\text{--}7.54(\text{m}, 13\text{H}), 7.67(\text{m}, 10\text{H}), 7.73(\text{m}, 3\text{H}), 7.89(\text{m}, 3\text{H})$.	910.3	911.4
120	$\delta = 7.22(\text{m}, 2\text{H}), 7.32\text{--}7.38(\text{m}, 14\text{H}), 7.44\text{--}7.48(\text{m}, 5\text{H}), 7.54(\text{m}, 7\text{H}), 7.67(\text{m}, 10\text{H}), 7.73\text{--}7.70(\text{m}, 5\text{H}), 7.89(\text{m}, 3\text{H})$.	910.3	911.4
121	$\delta = 7.22(\text{m}, 5\text{H}), 7.32(\text{m}, 16\text{H}), 7.48(\text{m}, 10\text{H}), 7.54(\text{m}, 5\text{H}), 7.66\text{--}7.67(\text{m}, 12\text{H}), 7.73(\text{m}, 1\text{H}), 7.89(\text{m}, 1\text{H})$.	962.4	963.2
122	$\delta = 7.22(\text{m}, 3\text{H}), 7.32\text{--}7.38(\text{m}, 14\text{H}), 7.44\text{--}7.48(\text{m}, 10\text{H}), 7.54(\text{m}, 5\text{H}), 7.67(\text{m}, 6\text{H}), 7.70\text{--}7.73(\text{m}, 3\text{H}), 7.89(\text{m}, 1\text{H})$.	810.3	811.0
123	$\delta = 7.06\text{--}7.07(\text{m}, 6\text{H}), 7.14(\text{m}, 4\text{H}), 7.22(\text{m}, 1\text{H}), 7.32(\text{m}, 12\text{H}), 7.48\text{--}7.54(\text{m}, 5\text{H}), 7.60\text{--}7.67(\text{m}, 12\text{H}), 7.73\text{--}7.77(\text{m}, 5\text{H}), 7.89\text{--}7.90(\text{m}, 5\text{H})$.	998.4	999.2
124	$\delta = 7.16\text{--}7.19(\text{m}, 4\text{H}), 7.22(\text{m}, 1\text{H}), 7.32\text{--}7.35(\text{m}, 14\text{H}), 7.48\text{--}7.54(\text{m}, 5\text{H}), 7.60\text{--}7.67(\text{m}, 12\text{H}), 7.72\text{--}7.77(\text{m}, 7\text{H}), 7.89\text{--}7.90(\text{m}, 5\text{H})$.	996.4	997.2

[0149]

125	$\delta = 7.22(\text{m}, 1\text{H}), 7.32(\text{m}, 12\text{H}), 7.48(\text{m}, 2\text{H}), 7.54(\text{m}, 15\text{H}), 7.67(\text{m}, 10\text{H}), 7.73(\text{m}, 3\text{H}), 7.89(\text{m}, 3\text{H})$.	910.4	911.1
126	$\delta = 7.03(\text{m}, 2\text{H}), 7.32(\text{m}, 10\text{H}), 7.46(\text{m}, 2\text{H}), 7.54(\text{m}, 7\text{H}), 7.67(\text{m}, 10\text{H}), 7.73(\text{m}, 3\text{H}), 7.89(\text{m}, 3\text{H})$.	776.3	776.9
127	$\delta = 7.28\sim 7.32(\text{m}, 14\text{H}), 7.54(\text{m}, 10\text{H}), 7.67(\text{m}, 12\text{H}), 7.73(\text{m}, 4\text{H}), 7.89(\text{m}, 4\text{H})$.	884.3	885.1
128	$\delta = 7.28(\text{m}, 2\text{H}), 7.32\sim 7.38(\text{m}, 13\text{H}), 7.54(\text{m}, 10\text{H}), 7.63\sim 7.67(\text{m}, 13\text{H}), 7.73(\text{m}, 3\text{H}), 7.89(\text{m}, 3\text{H})$.	884.3	885.1
129	$\delta = 1.68(\text{s}, 6\text{H}), 7.28(\text{m}, 3\text{H}), 7.32\sim 7.38(\text{m}, 11\text{H}), 7.54\sim 7.55(\text{m}, 10\text{H}), 7.60\sim 7.67(\text{m}, 11\text{H}), 7.73\sim 7.77(\text{m}, 4\text{H}), 7.84\sim 7.90(\text{m}, 5\text{H})$.	950.4	951.2
130	$\delta = 7.32\sim 7.38(\text{m}, 13\text{H}), 7.44(\text{m}, 2\text{H}), 7.54(\text{m}, 8\text{H}), 7.67(\text{m}, 12\text{H}), 7.70\sim 7.73(\text{m}, 5\text{H}), 7.89(\text{m}, 4\text{H})$.	884.3	885.1
131	$\delta = 6.64(\text{t}, 1\text{H}), 6.96(\text{m}, 2\text{H}), 7.32(\text{m}, 10\text{H}), 7.54(\text{m}, 7\text{H}), 7.67(\text{m}, 10\text{H}), 7.73(\text{m}, 3\text{H}), 7.89(\text{m}, 3\text{H})$.	794.2	794.9
132	$\delta = 7.22(\text{m}, 2\text{H}), 7.32(\text{m}, 14\text{H}), 7.48(\text{m}, 4\text{H}), 7.54(\text{m}, 7\text{H}), 7.66\sim 7.67(\text{m}, 13\text{H}), 7.73(\text{m}, 3\text{H}), 7.89(\text{m}, 3\text{H})$.	910.4	911.1
133	$\delta = 2.35(\text{s}, 3\text{H}), 7.12(\text{m}, 2\text{H}), 7.32\sim 7.36(\text{m}, 12\text{H}), 7.54(\text{m}, 7\text{H}), 7.67(\text{m}, 10\text{H}), 7.73(\text{m}, 3\text{H}), 7.89(\text{m}, 3\text{H})$.	772.3	773.0
134	$\delta = 2.35(\text{s}, 6\text{H}), 6.82(\text{s}, 1\text{H}), 7.09(\text{d}, 2\text{H}), 7.32(\text{m}, 10\text{H}), 7.54(\text{m}, 7\text{H}), 7.67(\text{m}, 10\text{H}), 7.73(\text{m}, 3\text{H}), 7.89(\text{m}, 3\text{H})$.	786.3	787.0
135	$\delta = 7.32\sim 7.36(\text{m}, 19\text{H}), 7.54\sim 7.58(\text{m}, 15\text{H}), 7.60\sim 7.67(\text{m}, 12\text{H}), 7.73(\text{m}, 3\text{H}), 7.89(\text{d}, 3\text{H})$.	1016.4	1017.3
136	$\delta = 0.66(\text{s}, 9\text{H}), 7.32(\text{m}, 10\text{H}), 7.46(\text{m}, 2\text{H}), 7.54(\text{m}, 9\text{H}), 7.60\sim 7.67(\text{m}, 10\text{H}), 7.73(\text{m}, 3\text{H}), 7.89(\text{d}, 3\text{H})$.	830.3	831.1

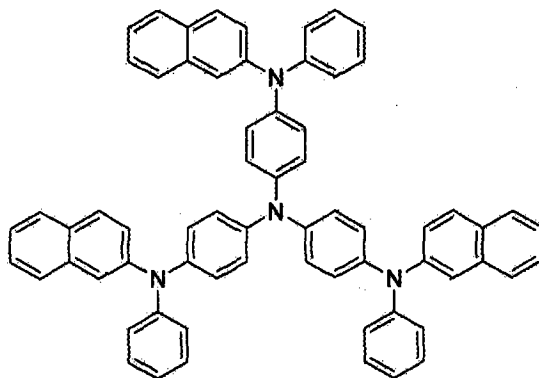
[0150] [实施例 1-7] 使用本发明的化合物制造 OLED

[0151] 使用本发明的电致发光材料制造 OLED。

[0152] 首先,用以下物质按次序对用于 OLED 的由玻璃 (1) 制得的透明电极 ITO 的薄膜 ($15\ \Omega/\square$) (2) 进行超声清洗:三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水,使用之前储存在异丙醇中。

[0153] 然后,将 ITO 基片安装在真空气相沉积设备的基片折叠机中,并将 4,4',4"-三(N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯胺 (2-TNATA) (下面示出其结构) 放入该真空气相沉积设备的室内,然后对该室抽气使室内真空最高至 10^{-6} 托。在该室施加电流以蒸发 2-TNATA,由此在 ITO 基片上气相沉积 60 纳米厚的空穴注入层 (3)。

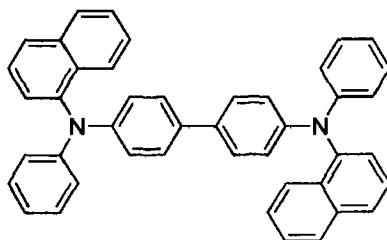
[0154]



2-TNATA

[0155] 然后,在该真空气相沉积设备的另一个室内加入 N, N' - 二 (α - 萘基) - N, N' - 二苯基 - 4, 4' - 二胺 (NPB) (其结构在下面示出), 在该室上施加电流, 以蒸发 NPB, 因而在空穴注入层上气相沉积形成 20 纳米厚度的空穴输运层 (4)。

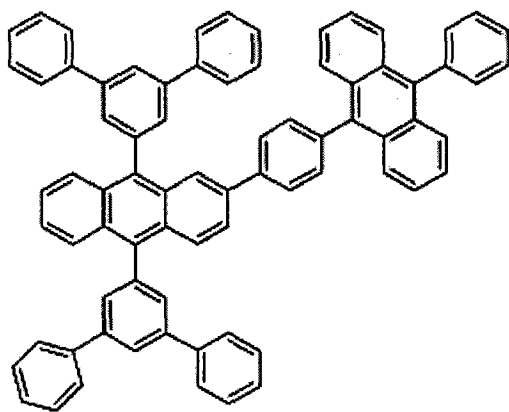
[0156]



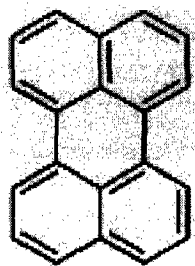
NPB

[0157] 在形成空穴注入层和空穴输运层后,如下气相沉积电致发光层。在真空气相沉积设备的一个室加入本发明化合物 (例如,化合物 121), 同时在所述设备的另一个室加入二萘嵌苯 (具有下面所示结构) 作为掺杂剂材料。两种物质以不同的速率蒸发以进行掺杂, 以在空穴输运层上气相沉积 35 纳米厚度的电致发光层 (5), 二萘嵌苯的掺杂浓度为 1-2 摩尔%。

[0158]



121

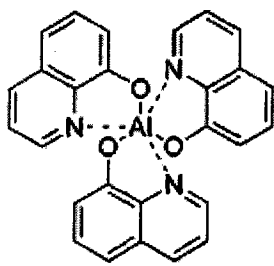


二萘嵌苯

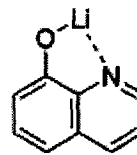
[0159] 然后,气相沉积 20 纳米厚度的具有下面所示结构的三 (8-羟基喹啉) 铝 (III) (Alq) 作为电子输运层 (6), 随后气相沉积 1-2 纳米厚度的羟基喹啉锂 (lithium quinolate) (Liq) (其结构在下面示出) 作为电子注入层 (7)。然后,使用另一个真空气相

沉积设备,气相沉积 150 纳米厚度的 Al 阴极 (8),制造 OLED。

[0160]



Alq



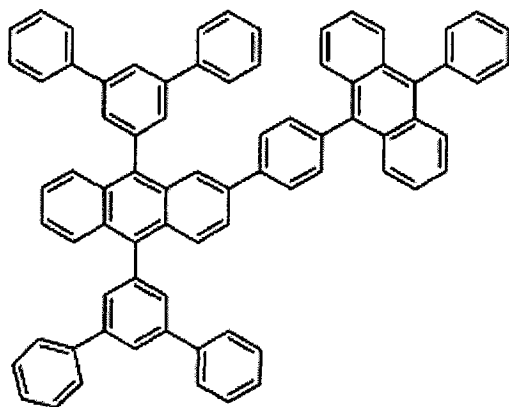
Liq

[0161] 用于制造 OLED 的各种化合物在 10^{-6} 托真空升华进行纯化后用作 OLED 用的电致发光材料。

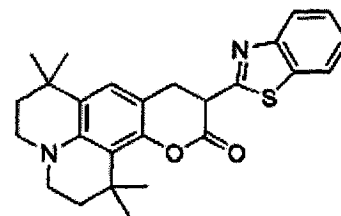
[0162] [实施例 8-14] 使用本发明化合物制造 OLED

[0163] 按照与实施例 1 中所述相同的方式形成空穴注入层和空穴输运层后,如下在其上面气相沉积电致发光层。在真空气相沉积设备的一个室内加入本发明的化合物 (例如,化合物 121),而在另一个室内加入具有上面所示结构的香豆素 545T (C545T)。两种材料以不同的速率蒸发以进行掺杂,因而在空穴输运层上气相沉积 35 纳米厚度的电致发光层 (5),香豆素的掺杂浓度为 1-2 摩尔%。

[0164]



121



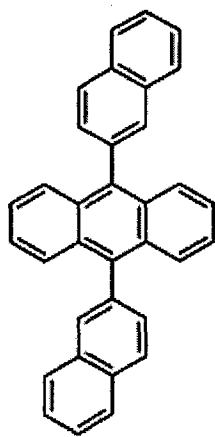
C545T

[0165] 然后,按照与实施例 1 所述相同的过程气相沉积电子输运层和电子注入层,使用另一个真空气相沉积设备,气相沉积 150 纳米厚度的 Al 阴极,制造 OLED。

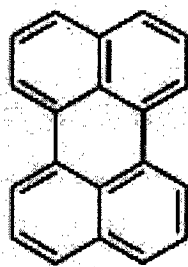
[0166] [比较例 1] 使用常规 EL 材料制造 OLED

[0167] 按照与实施例 1 中所述相同的方式形成空穴注入层和空穴输运层后,在所述真空气相沉积设备的一个室内加入二萘基蒽 (DNA) 作为蓝色电致发光材料,而在又一个室内加入二萘嵌苯作为蓝色 EL 材料。以 100 : 1 气相沉积比率,在空穴输运层上气相沉积 35 纳米厚度的电致发光层。

[0168]



DNA



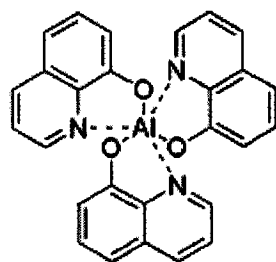
二萘嵌苯

[0169] 然后,按照与实施例 1 中所述相同的方式气相沉积电子输运层和电子注入层,使用另一个真空气相沉积设备,气相沉积 150 纳米厚度的 Al 阴极,制造 OLED。

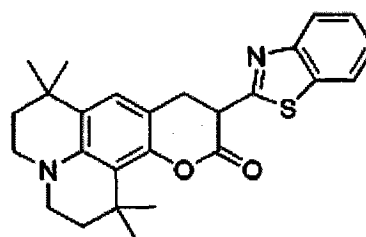
[0170] [比较例 2] 使用常规 EL 材料制造 OLED

[0171] 按照与实施例 1 中所述相同的方式形成空穴注入层和空穴输运层后,在所述真空气相沉积设备的另一个室内加入三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq)作为电致发光主体材料,而在又一个室内加入香豆素 545T(C545T)。两种材料以不同的速率蒸发,在空穴输运层上气相沉积 30 纳米厚度的电致发光层,以 Alq 为基准优选掺杂浓度为 1-2 摩尔%。

[0172]



Alq



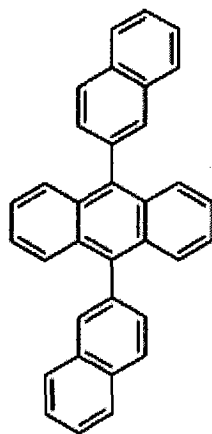
C545T

[0173] 然后,按照与实施例 1 中所述相同的方式气相沉积电子输运层和电子注入层,使用另一个真空气相沉积设备,气相沉积 150 纳米厚度的 Al 阴极,制造 OLED。

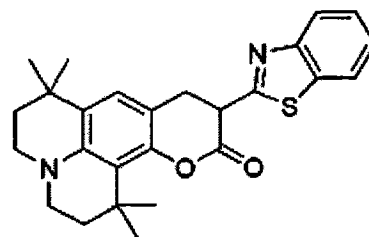
[0174] [比较例 3] 使用常规 EL 材料制造 OLED

[0175] 按照与实施例 1 中所述相同的方式形成空穴注入层和空穴输运层后,在所述真空气相沉积设备的另一个室内加入二萘基蒽(DNA)作为蓝色电致发光材料,而在又一个室内加入具有下面所示结构的香豆素 545T(C545T)。两种材料以不同的速率蒸发,在空穴输运层上气相沉积 30 纳米厚度的电致发光层,以 Alq 为基准优选掺杂浓度为 1-2 摩尔%。

[0176]



DNA



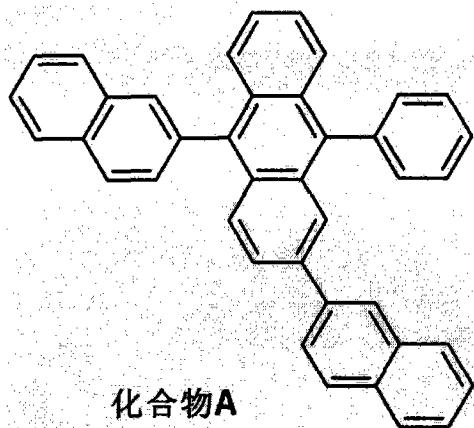
C545T

[0177] 然后,按照与实施例 1 中所述相同的方式气相沉积电子输运层和电子注入层,使用另一个真空气相沉积设备,气相沉积 150 纳米厚度的 Al 阴极,制造 OLED。

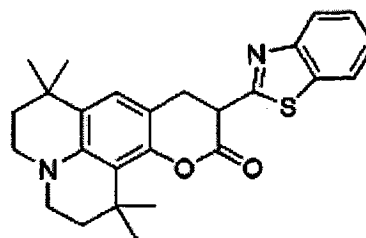
[0178] [比较例 4] 使用常规 EL 材料制造 OLED

[0179] 按照与实施例 1 中所述相同的方式形成空穴注入层和空穴输运层后,在所述真空气相沉积设备的另一个室内加入美国专利公开 20060046097A1 的化合物 (A) 作为蓝色电致发光材料,而在又一个室内加入具有下面所示结构的香豆素 545T (C545T)。两种材料以不同的速率蒸发,在空穴输运层上气相沉积 30 纳米厚度的电致发光层,以 Alq 为基准优选掺杂浓度为 1-2 摩尔%。

[0180]



化合物A



C545T

[0181] 然后,按照与实施例 1 中所述相同的方式气相沉积电子输运层和电子注入层,使用另一个真空气相沉积设备,气相沉积 150 纳米厚度的 Al 阴极,制造 OLED。

[0182] [试验例 1] 制造的 OLED 的蓝色和绿色电致发光性质

[0183] 在 10,000cd/m² 下测定实施例 1-7 包含本发明的有机电致发光化合物制备的 OLED 和包含常规电致发光材料的 OLED (比较例 1) 的蓝色发光效率,实施例 8-14 包含本发明有机电致发光化合物的制造的 OLED 和常规致发光化合物的 OLED (比较例 2-4) 的绿色发光效率。结果示于表 3 和表 4。

[0184] [表 3]

[0185]

编号	主体	掺杂剂	掺杂浓度 (摩尔%)	在 10,000cd/m ² 的 发光效 (cd/A)	EL 颜色
实施例 1	化合物 101	二萘嵌苯	2.0	4.5	蓝色

实施例 2	化合物 103	二萘嵌苯	2.0	4.8	蓝色
实施例 3	化合物 109	二萘嵌苯	2.0	4.7	蓝色
实施例 4	化合物 113	二萘嵌苯	2.0	4.2	蓝色
实施例 5	化合物 121	二萘嵌苯	2.0	4.9	蓝色
实施例 6	化合物 130	二萘嵌苯	2.0	4.2	蓝色
实施例 7	化合物 135	二萘嵌苯	2.0	4.6	蓝色
比较例 1	DNA	二萘嵌苯	2.0	2.4	蓝色

[0186] [表 4]

[0187]

编号	主体	掺杂剂	掺杂浓度 (摩尔%)	在 10,000cd/m ² 的 发光效 (cd/A)	EL 颜色
实施例 8	化合物 101	C545T	2.0	17.8	绿色
实施例 9	化合物 103	C545T	2.0	18.2	绿色
实施例 10	化合物 109	C545T	2.0	18.4	绿色
实施例 11	化合物 113	C545T	2.0	18.1	绿色
实施例 12	化合物 121	C545T	2.0	19.8	绿色
实施例 13	化合物 130	C545T	2.0	18.6	绿色
实施例 14	化合物 135	C545T	2.0	17.8	绿色
比较例 2	Alq	C545T	2.0	8.0	绿色
比较例 3	DNA	C545T	2.0	12.0	绿色
比较例 4	化合物 A	C545T	2.0	12.7	绿色

[0188] 表 3 和表 4 显示将本发明的电致发光材料施用于蓝色或绿色发光器件时获得的性能结果。对蓝色和绿色发光器件,与常规电致发光材料相比都显示优异的高亮度性质。

[0189] 与 Alq 主体相比发光效率提高 100%或更高,与比较例 3 中的常规主体相比,提高 40%或更高。这些结果说明明确解决了常规绿色电致发光材料的限制。具体地,推测高亮度性能的改进足以使所述化合物能够用于大屏幕 OLED 的实际应用,或者用于要求重要性能的 2 英寸手动 OLED。

[0190] 本发明的 EL 材料可以应用于蓝色 OLED 和绿色 OLED,显示优异的性能。这些结果表明,作为优异的 EL 材料具有突出的特性。本发明具有这些特性的材料能使 OLED 面板结构简化,导致降低 OLED 制造成本的附加结果。因为这些材料的优异特征,在 OLED 领域的开发中达到创新结果。

[0191] 工业应用

[0192] 本发明的有机电致发光化合物作为电致发光材料具有高发光效率和优异的寿命性能,因此可以获得具有优异操作寿命的蓝色和绿色电致发光材料以及包含该材料的有机发光器件。

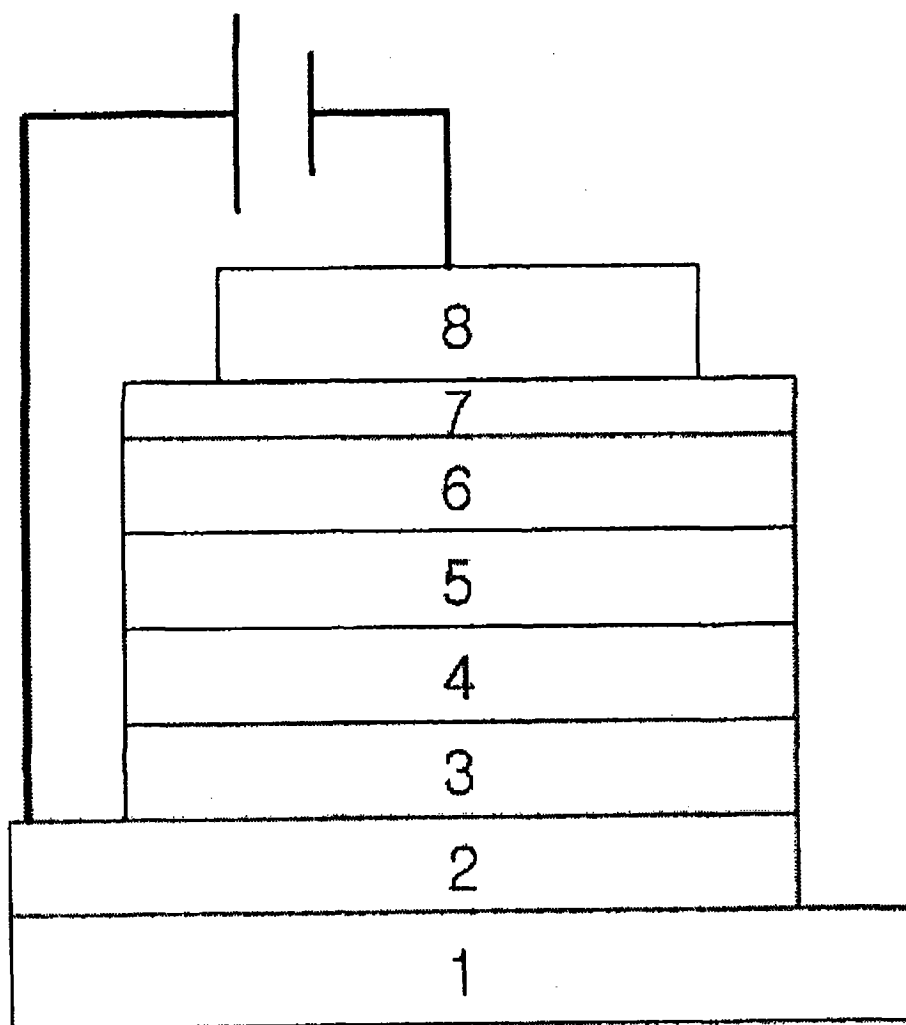


图 1

专利名称(译)	有机发光材料和使用该材料的有机发光器件		
公开(公告)号	CN102165030A	公开(公告)日	2011-08-24
申请号	CN200880104223.5	申请日	2008-07-03
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	慎孝壬 金侈植 赵英俊 权赫柱 金奉玉 金圣珉 尹胜洙		
发明人	慎孝壬 金侈植 赵英俊 权赫柱 金奉玉 金圣珉 尹胜洙		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C09K2211/1007 H01L51/006 H01L51/0052 C09K11/06 H01L51/0058		
代理人(译)	郭辉 周承泽		
优先权	1020070070614 2007-07-13 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及新颖的有机电致发光材料和包含该材料有机发光器件。因为本发明的有机电致发光材料作为电致发光材料具有优良的发光效率和寿命性质，因此可以获得具有优异操作寿命的OLED。

