

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

H05B 33/22 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610160384.9

[43] 公开日 2007年8月1日

[11] 公开号 CN 101007942A

[22] 申请日 2006.11.15

[21] 申请号 200610160384.9

[30] 优先权

[32] 2006. 1. 27 [33] KR [31] 9031/06

[71] 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 孙准模 柳银善 权五炫 孙永睦  
金有珍

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 宋 莉 贾静环

权利要求书 8 页 说明书 22 页 附图 3 页

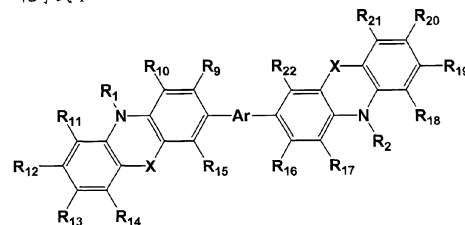
## [54] 发明名称

有机发光化合物以及含有该化合物的有机发光器件

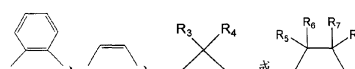
## [57] 摘要

提供由化学式 1 表示的化合物以及包括该化合物的有机发光器件，其中 Ar 是取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub>芳基；X 是 O、S、化学式 2 的分子式；R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是氢、卤素、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基、或取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub>芳基；R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 各自独立地为氢或取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>烷基；R<sub>9</sub> 到 R<sub>22</sub> 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷基、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷氧基、取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基、取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳烷基、取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳氧基、取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>杂芳基、取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>杂芳烷基、取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>杂芳氧基、取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>环烷基和取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>杂环烷基。采用该化合物的有机发光器件具有低工作电压、高色纯度以及高效率。

<化学式 1>

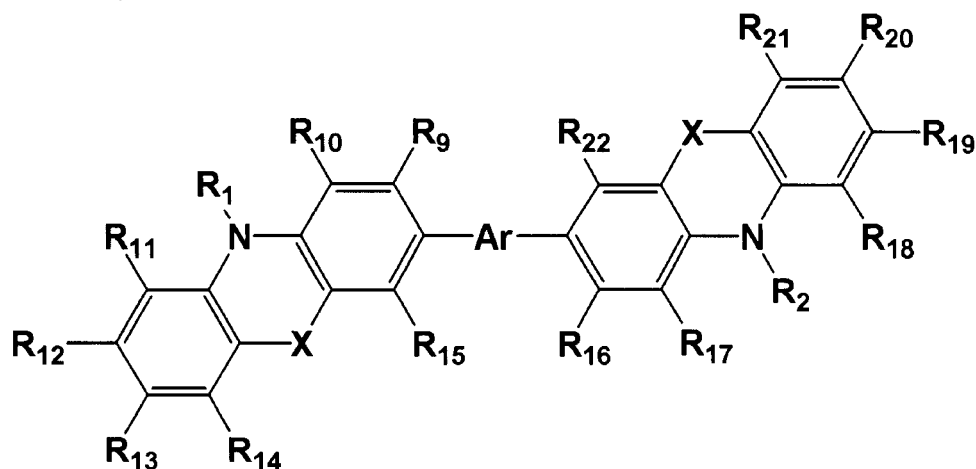


<化学式 2>

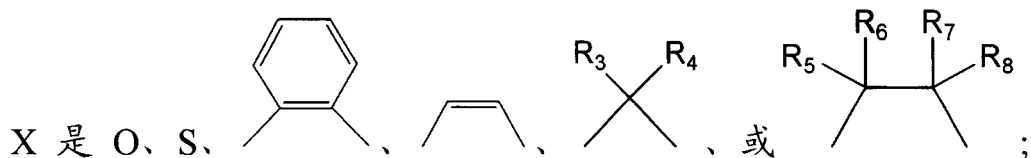


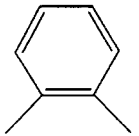
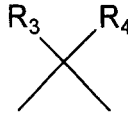
1.由化学式 1 表示的有机发光化合物:

<化学式 1>



其中 Ar 是取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基;



X 是 O、S、、、、或  ;

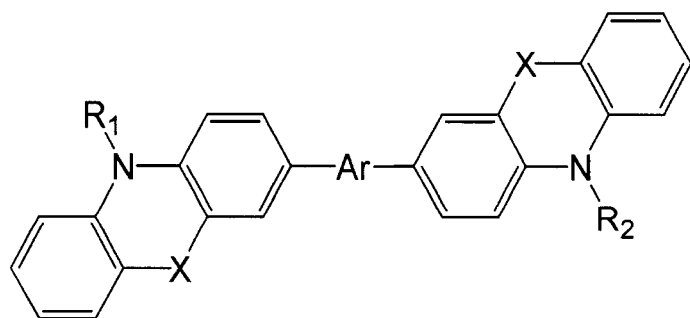
R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是氢、卤素、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、或取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基;

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 各自独立地为氢或取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基; 以及

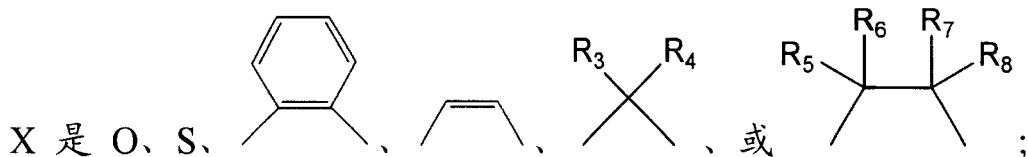
R<sub>9</sub> 到 R<sub>22</sub> 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷氧基、取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳基、取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳烷基、取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳氧基、取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳基、取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳烷基、取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳氧基、取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> 环烷基、以及取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> 杂环烷基。

2.权利要求 1 的有机发光化合物,其中该化合物由下面的化学式 2 表示:

<化学式 2>



其中 Ar 是取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基;

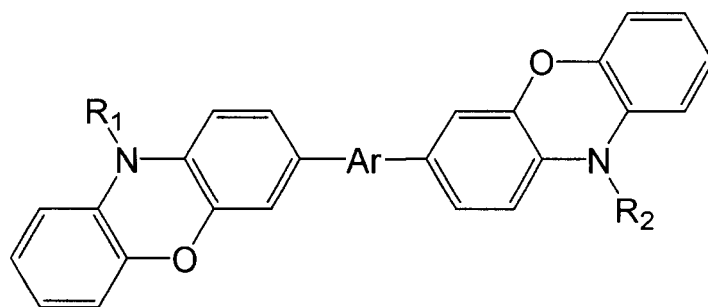


R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是氢、卤素、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、或取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基; 以及

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 各自独立地为氢或取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 的烷基。

3. 权利要求 1 的有机发光化合物, 其中该化合物由下面的化学式 3 表示:

<化学式 3>

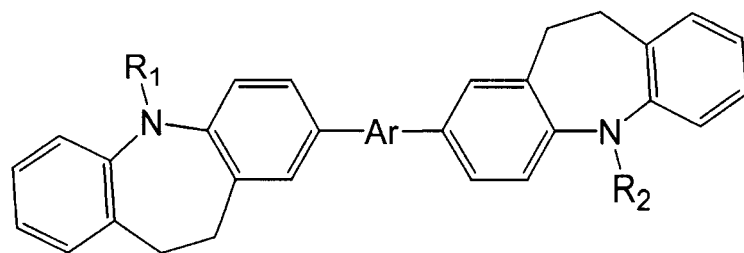


其中 Ar 是取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基; 以及

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是氢、卤素、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、或取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基。

4. 权利要求 1 的有机发光化合物, 其中该化合物由下面的化学式 4 表示:

<化学式 4>

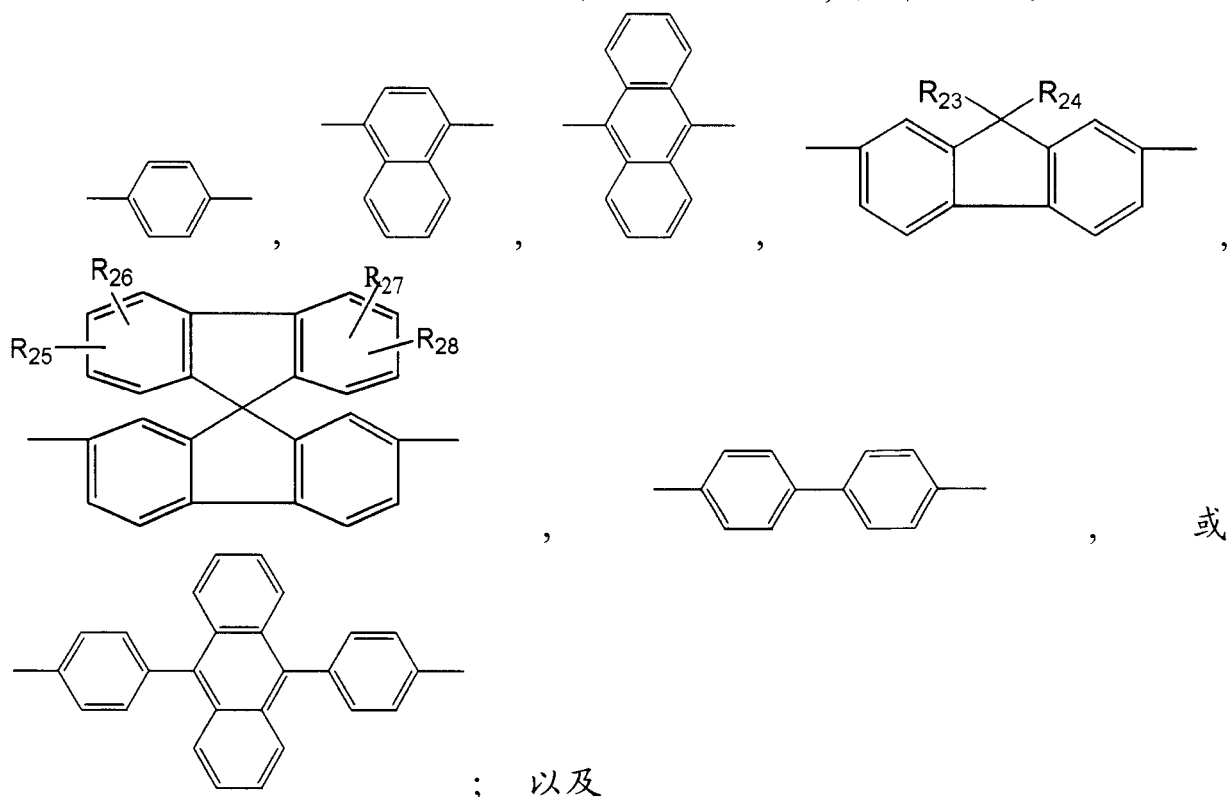


其中 Ar 是取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基;

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是氢、卤素、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基, 或取代或未取代

的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基。

5. 权利要求 1 到 4 的任一项的有机发光化合物, 其中 Ar 是

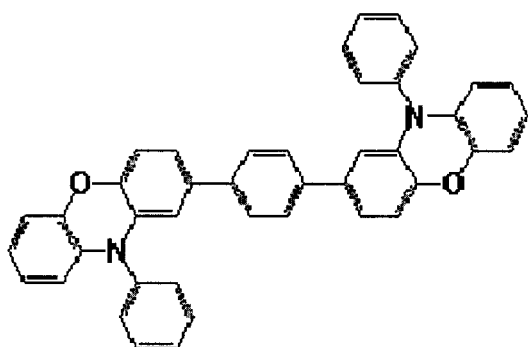


; 以及

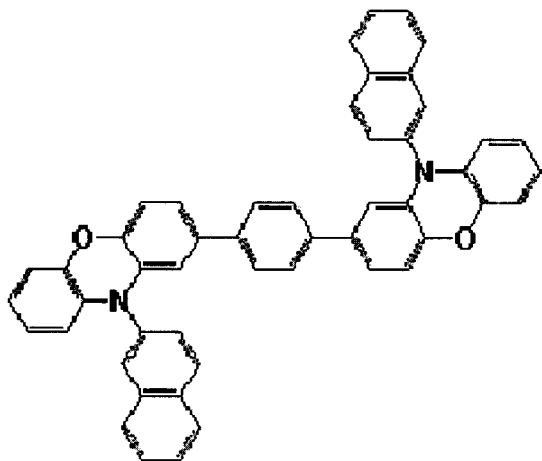
R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>、R<sub>25</sub>、R<sub>26</sub>、R<sub>27</sub>和 R<sub>28</sub>各自独立地为氢、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、或取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷氧基。

6. 权利要求 1 的有机发光化合物, 其中该化合物由下面的化学式 5 到 21 的任一个表示:

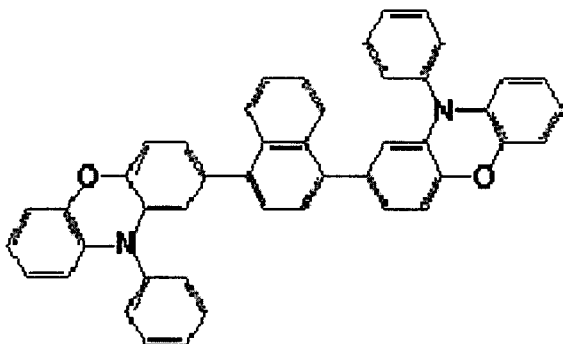
<化学式 5>



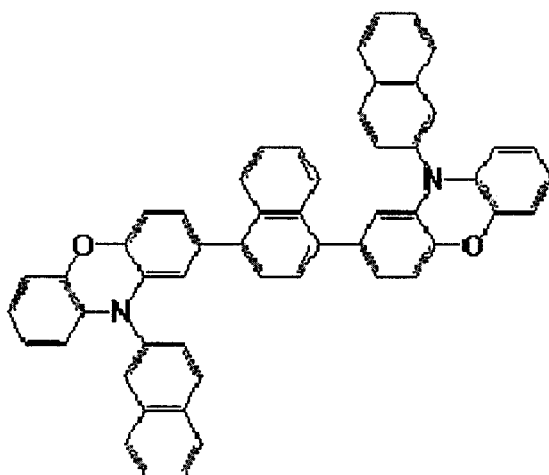
<化学式 6>



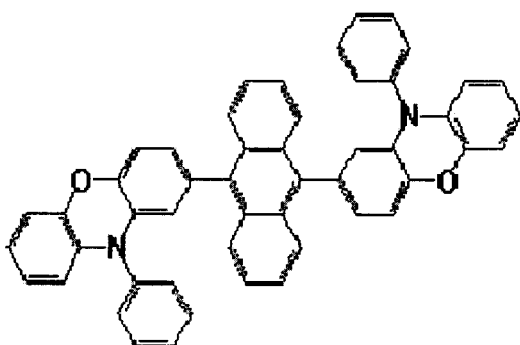
&lt;化学式 7&gt;



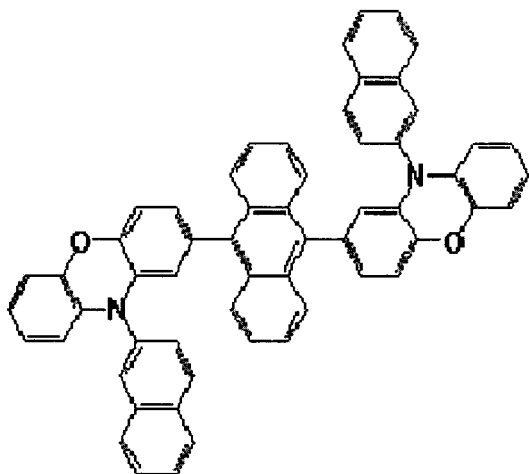
&lt;化学式 8&gt;



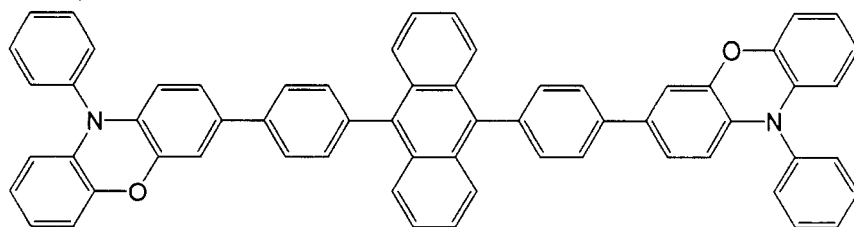
&lt;化学式 9&gt;



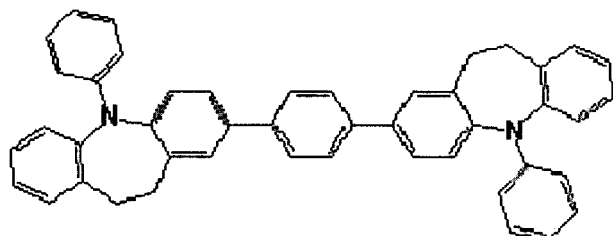
&lt;化学式 10&gt;



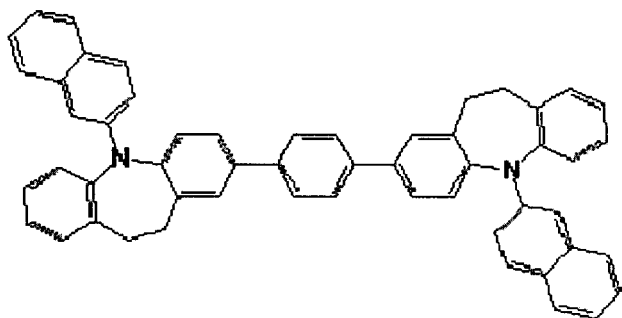
&lt;化学式 11&gt;



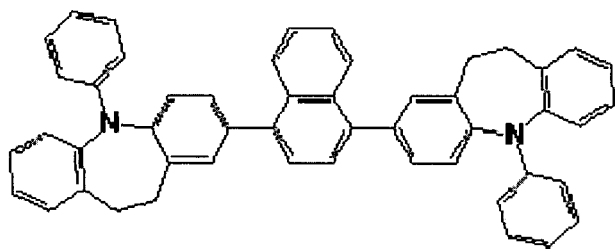
&lt;化学式 12&gt;



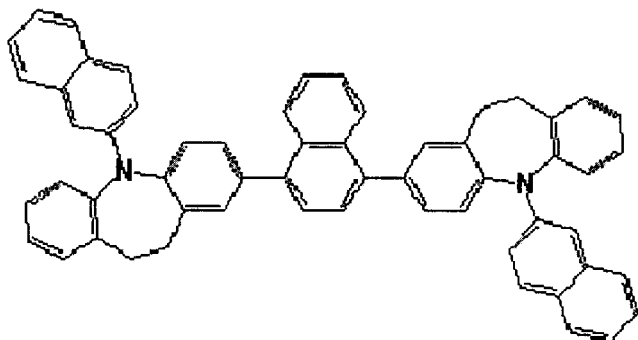
&lt;化学式 13&gt;



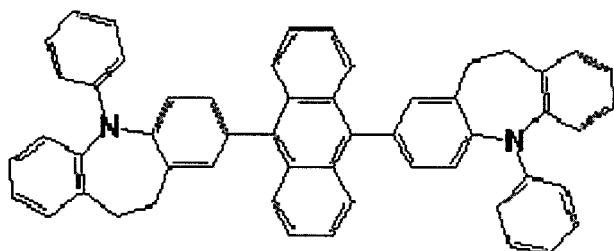
&lt;化学式 14&gt;



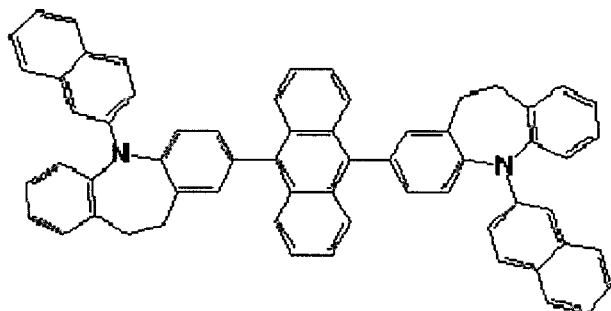
&lt;化学式 15&gt;



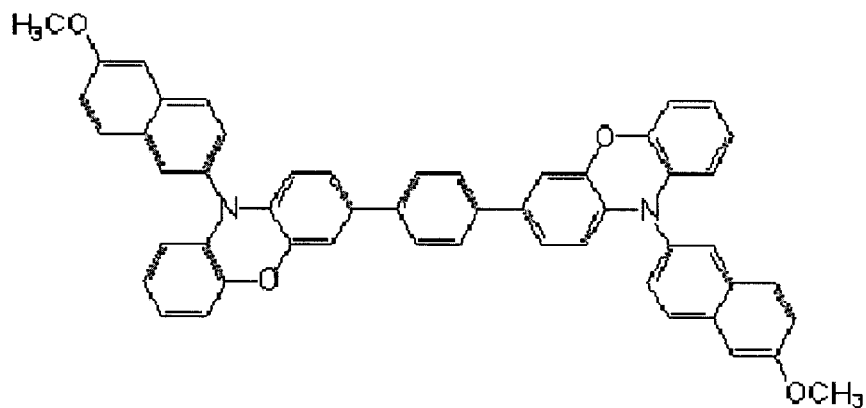
&lt;化学式 16&gt;



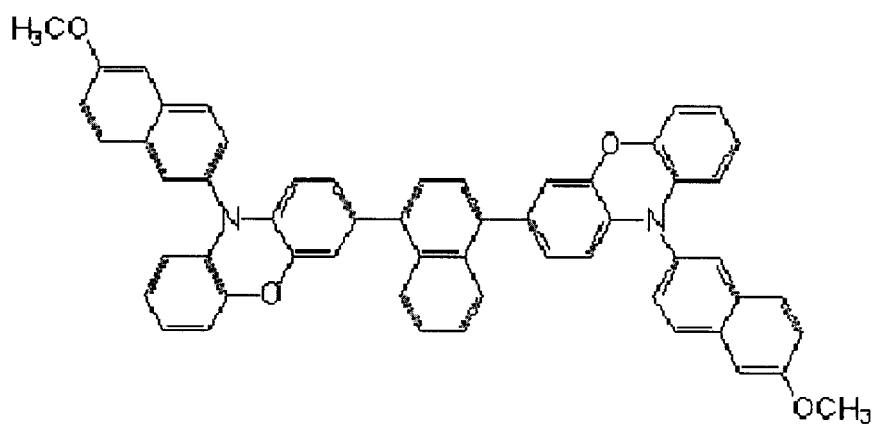
&lt;化学式 17&gt;



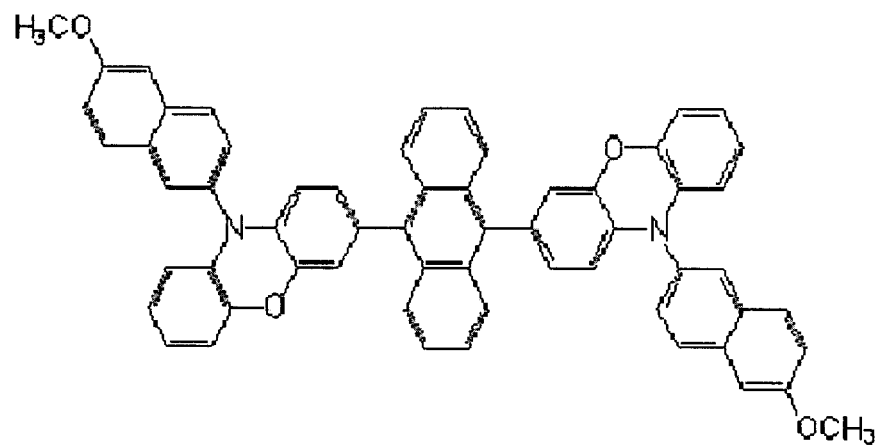
&lt;化学式 18&gt;



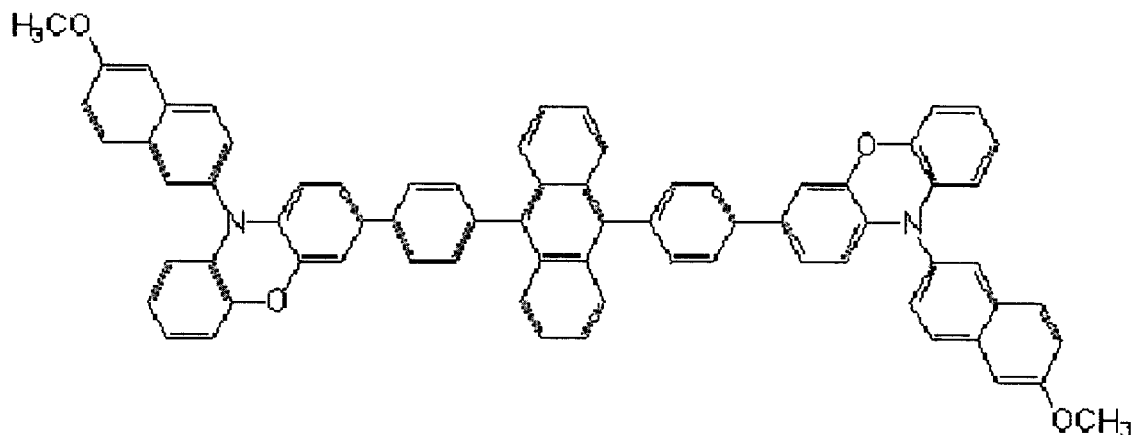
&lt;化学式 19&gt;



&lt;化学式 20&gt;



&lt;化学式 21&gt;



7.一种有机发光器件，其包括：

第一电极；

第二电极；以及

插在第一电极和第二电极之间的包括权利要求 1 到 5 的任一一项的有机发光化合物的至少一个有机膜。

8.权利要求 7 的有机发光器件，其中该有机膜包括发光层、空穴注入层和空穴传输层的至少一种。

9.权利要求 7 和 8 的任一一项的有机发光器件，还包括插入到第一电极和第二电极之间且选自空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、空穴阻挡层、电子传输层以及电子注入层的至少一层。

10.权利要求 9 的有机发光器件，其中该器件具有选自第一电极/空穴注入层/发光层/电子传输层/电子注入层/第二电极的结构、第一电极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/第二电极的结构、以及第一电极/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/第二电极的结构的至少一种结构。

## 有机发光化合物以及含有该化合物的有机发光器件

### 技术领域

本发明涉及有机发光化合物以及含有该化合物的有机发光器件，且更具体地，涉及具有优异的电性能、热稳定性以及光化学稳定性的有机发光化合物，使得采用该有机发光化合物的有机发光器件具有低工作电压和色纯度，以及涉及包括由该有机发光化合物形成的有机膜的有机发光器件。

### 背景技术

发光器件是产生和发射光且具有宽的发光角度、优异的对比度以及短响应时间的器件。发光器件可分为具有由无机化合物形成的发光层的无机发光器件和具有由有机化合物形成的发光层的有机发光器件(OLED)。与无机发光器件相比，OLED具有高亮度、低工作电压和短响应时间，且可实现大范围颜色的光的发射。结果，已对OLED进行了大量的研究。

通常，OLED具有阳极/有机发光层/阴极的层结构。此外，OLED可具有各种层结构如阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极的结构或阳极/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/阴极的结构。

用于制造OLED的材料根据制备相应的有机膜的方法可分为真空沉积材料和溶液涂布材料。真空沉积材料在500℃或更低温度下应具有 $10^{-6}$ 托或更高的蒸汽压且可以是具有1200或更小分子量的小分子材料。溶液涂布材料相对于溶剂应具有高溶解性使得其可以液态制备，且应包括芳香族或杂环材料。

当采用真空沉积法制造OLED时，需要真空系统且因此制造成本增加，当使用荫罩(shadow mask)限定用于显示天然色的像素时，很难获得具有高分辨率的像素。另一方面，诸如喷墨打印法、丝网印刷或旋涂法的溶液涂布法可容易地使用，廉价，且可用于获得比当使用荫罩时相对较高的像素分辨率。

然而，在可用于溶液涂布法中的材料中，与可用于真空沉积法的材料

相比，蓝光发光分子显示差的热稳定性和色纯度。此外，即使蓝光发光分子具有高的热稳定性和高色纯度，由蓝光发光分子形成的有机膜逐渐结晶，使得形成的晶体尺寸对应于可见光波长。结果，分散可见光线，发生增白 (whitening) 效应，且可形成小孔。因此相应的器件可容易劣化。

在日本专利公开 No. 1999-003782 中，公开了蒽代替 2 萘基作为可用于发光层或空穴注入层的化合物。然而，蒽的溶剂溶解度不足且包括这种化合物的有机发光器件显示差的性能。

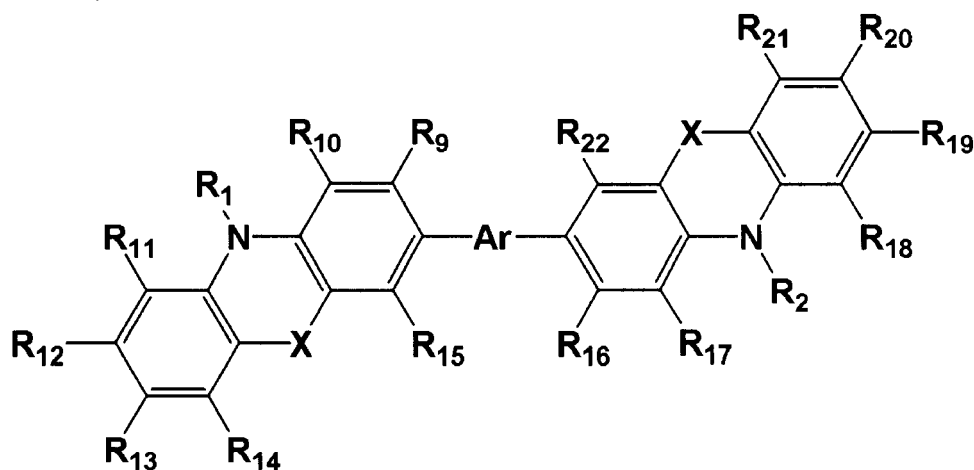
因此，需要作出改进以开发使用蓝光发光化合物的具有低工作电压、高亮度、高效率以及高色纯度的有机发光器件，该蓝光发光化合物具有好的热稳定性且可用于形成质量良好的有机膜。

### 发明内容

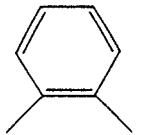
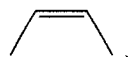
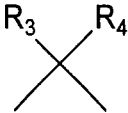
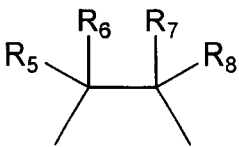
本发明提供一种具有优异的溶解性和热稳定性的有机发光化合物和具有改进的工作电压、高效率 and 色纯度的有机发光器件。

根据本发明的一方面，提供由化学式 1 表示的有机发光化合物：

#### 【化学式 1】



其中 Ar 是取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基；

X 是 O、S、、、、或 ；

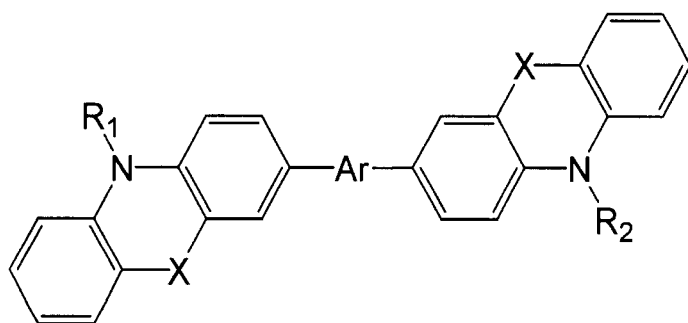
R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是氢、卤素、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、或取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基；

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 各自独立地为氢或取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基；以及

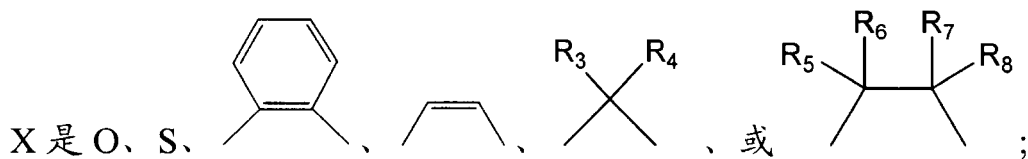
$R_9$  到  $R_{22}$  各自独立地选自氢、取代或未取代的  $C_1$ - $C_{30}$  烷基、取代或未取代的  $C_1$ - $C_{30}$  烷氧基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  芳基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  芳烷基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  芳氧基、取代或未取代的  $C_5$ - $C_{30}$  杂芳基、取代或未取代的  $C_5$ - $C_{30}$  杂芳烷基、取代或未取代的  $C_5$ - $C_{30}$  杂芳氧基、取代或未取代的  $C_5$ - $C_{20}$  环烷基、以及取代或未取代的  $C_5$ - $C_{30}$  杂环烷基。

该有机发光化合物可具有由化学式 2 表示的结构。

### 【化学式 2】



其中 Ar 是取代或未取代的  $C_6$ - $C_{26}$  芳基；



$R_1$  和  $R_2$  是氢、卤素、取代或未取代的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、或取代或未取代的  $C_6$ - $C_{26}$  芳基；以及

$R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  和  $R_8$  各自独立地为氢或取代或未取代的  $C_6$ - $C_{12}$  烷基。

根据本发明的另一方面，提供一种有机发光器件，包括：第一电极；第二电极；以及插在第一和第二电极之间的包括上述化合物的至少一个有机膜。

### 附图说明

通过参考附图详细描述示范性实施方案，本发明的上述和其它特征和优点将变得更加显而易见，其中：

图 1A 到 1C 是根据本发明实施方案的有机发光器件的示意性截面图；以及

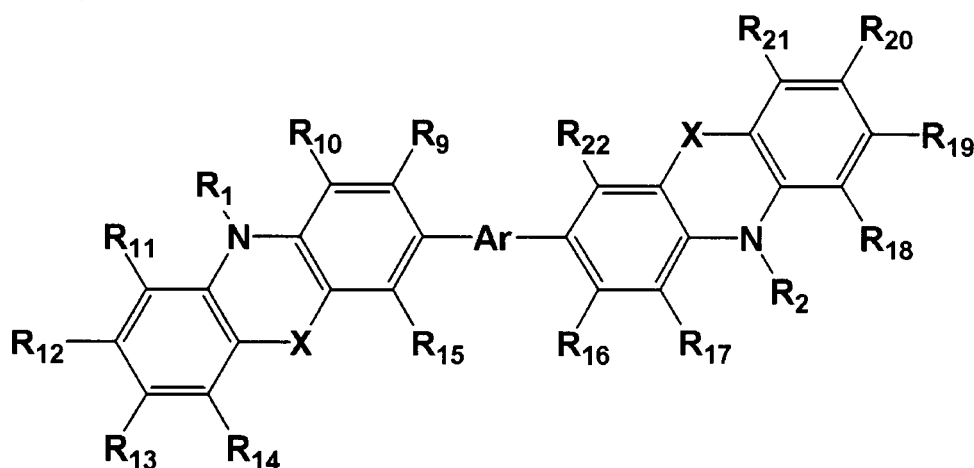
图 2A 是示出根据本发明实施方案的在经过一系列时间段后化合物的光致发光(PL)光谱对波长的图，且图 2B 是图 2A 的标准化 PL 光谱。

### 具体实施方式

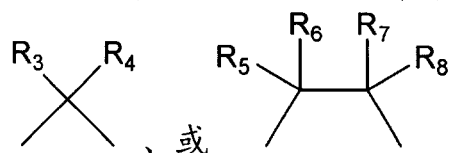
下面，将更充分地描述本发明。

根据本发明的实施方案的有机发光化合物由化学式 1 表示：

<化学式 1>



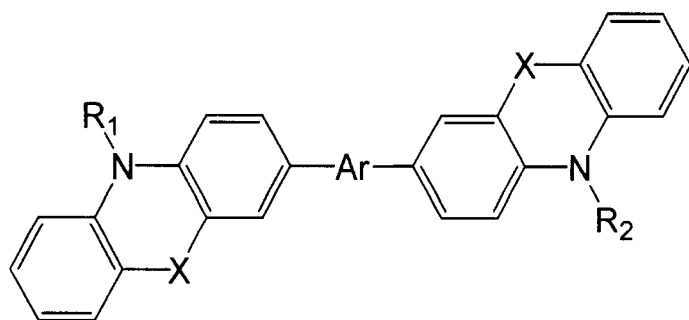
其中 Ar 是取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基；X 是 O、S、



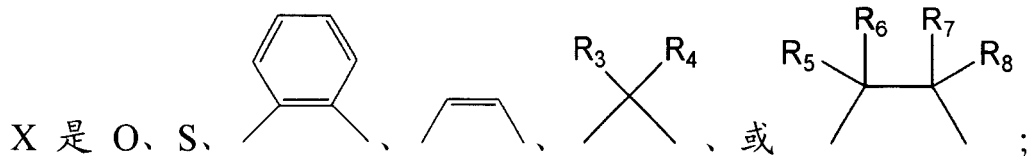
；R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是氢、卤素、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、或取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基；R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 各自独立地为氢或取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基；且 R<sub>9</sub> 到 R<sub>22</sub> 各自独立地选自氢、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷基、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> 烷氧基、取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳基、取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳烷基、取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳氧基、取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳基、取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳烷基、取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳氧基、取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> 环烷基以及取代或未取代的 C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> 杂环烷基。

有机发光化合物可具有由下面化学式 2 表示的结构。

<化学式 2>



其中 Ar 是取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基；

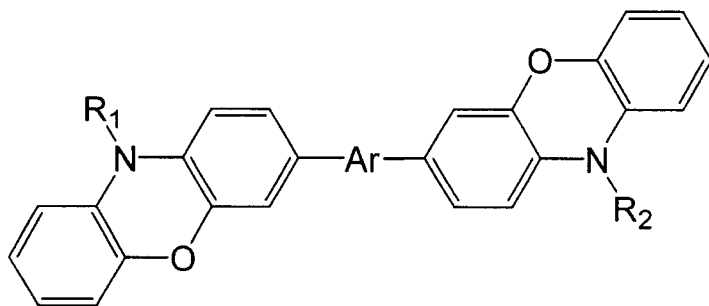


R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是氢、卤素、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、或取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基；以及

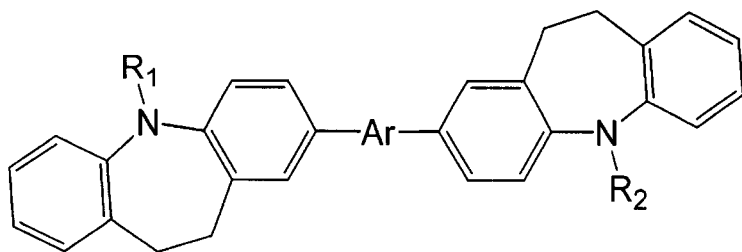
R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 各自独立地为氢或取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 烷基。

有机发光化合物可具有由化学式 3 或化学式 4 表示的结构。

【化学式 3】

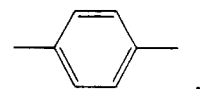


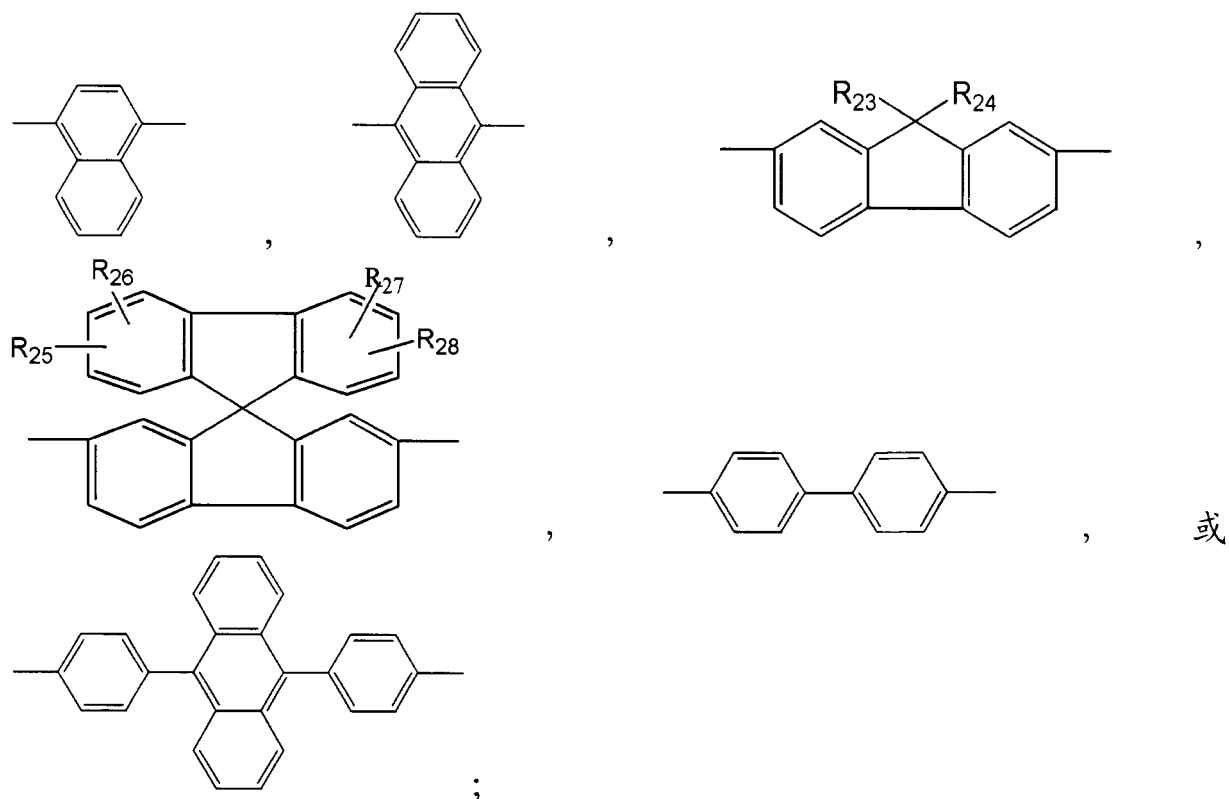
【化学式 4】



其中在化学式 3 和 4 中，Ar 是取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基；以及 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是氢、卤素、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、或取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基。

表示本发明有机发光化合物的化学式 Ar 可以是





其中  $R_{23}$ 、 $R_{24}$ 、 $R_{25}$ 、 $R_{26}$ 、 $R_{27}$  和  $R_{28}$  各自独立地为氢、取代或未取代的  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、或取代或未取代的  $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基。

用在本发明中的取代基的未取代的烷基的实例是甲基、乙基、丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基以及己基，其中烷基中的至少一个氢原子可由羟基、硝基、氰基、取代或未取代的氨基(- $NH_2$ 、- $NH(R)$ 、- $N(R')(R'')$ ，其中  $R'$  和  $R''$  各自独立地为  $C_1$ - $C_{10}$  烷基)、脞基、胼、脞、羧基、磺酸基、磷酸盐基、 $C_1$ - $C_{20}$  烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  卤代烷基、 $C_1$ - $C_{20}$  烯基、 $C_1$ - $C_{20}$  炔基、 $C_1$ - $C_{20}$  杂烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳基、 $C_6$ - $C_{20}$  芳烷基、 $C_6$ - $C_{20}$  杂芳基或  $C_6$ - $C_{20}$  杂芳烷基取代。

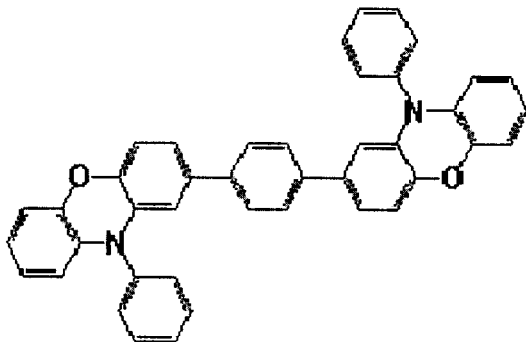
用于本发明的化合物的取代基之一的芳基指的是包括至少一个芳香环的碳环芳香体系，其中该环可以采用悬垂(pendent)法连接或稠合。芳基的实例是诸如苯基、萘基以及四氢化萘基的芳香基，且芳基的至少一个氢原子可由与上述烷基相同的方式由取代基所取代。

当限定表示本发明的化学式中的取代基时使用的术语‘取代的’，指的是任何取代的取代基，且取代基的实例是  $C_1$ - $C_{12}$  烷基、 $C_1$ - $C_{12}$  烷氧基、诸如氟和氯的卤素原子、 $C_1$ - $C_{30}$  低级烷基氨基、羟基、硝基、氰基、取代或未取代的氨基(- $NH_2$ 、- $NH(R)$ 、- $N(R')(R'')$ ，其中  $R'$  和  $R''$  各自独立地为  $C_1$ - $C_{12}$  烷基)、羧基、磺酸基、磷酸盐基、 $C_1$ - $C_{20}$  卤代烷基、烯基、炔基、杂烷基、

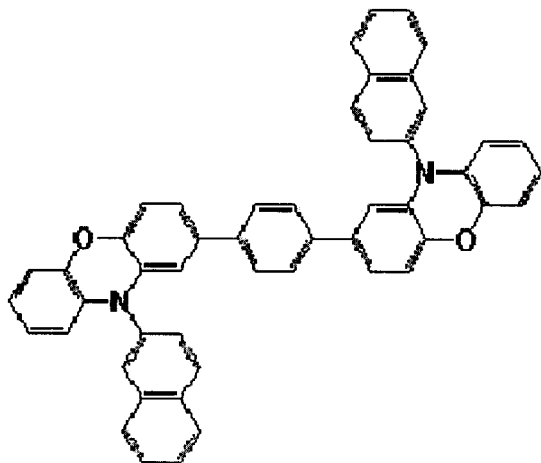
C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> 芳基、芳烷基、杂芳基或 C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub> 杂芳烷基。

根据本发明的实施方案，有机发光化合物可具有下面化学式 5 到 21 表示的结构，但不限于此：

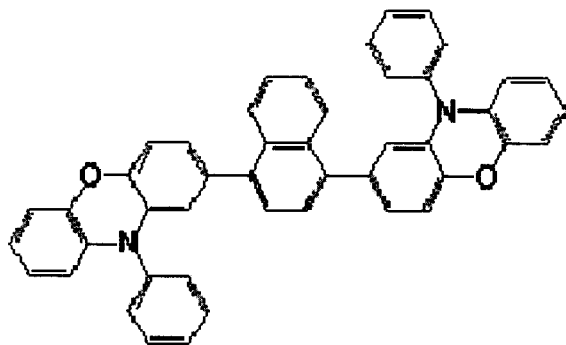
【化学式 5】



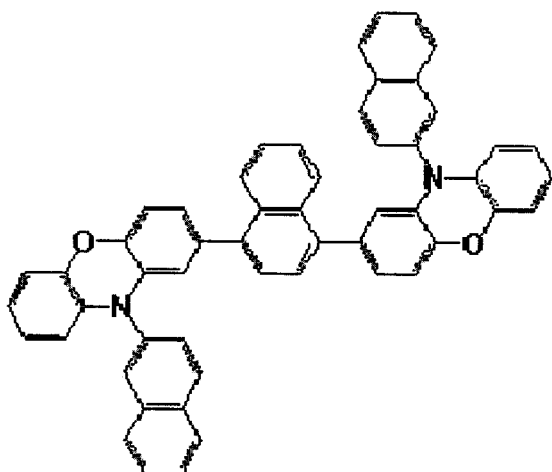
【化学式 6】



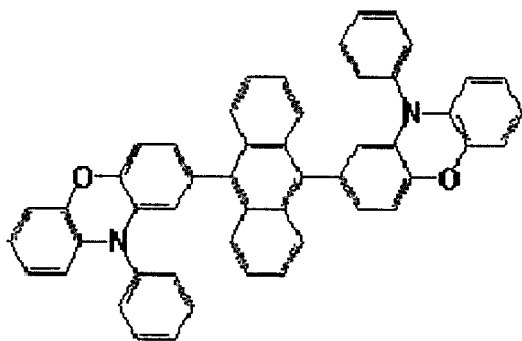
【化学式 7】



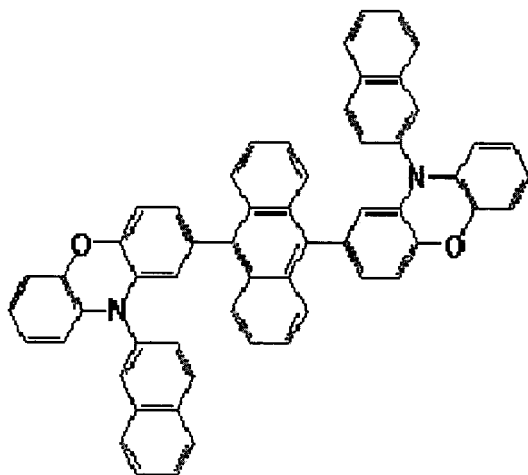
【化学式 8】



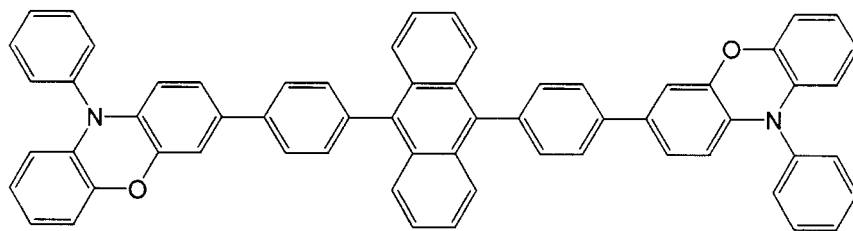
【化学式 9】



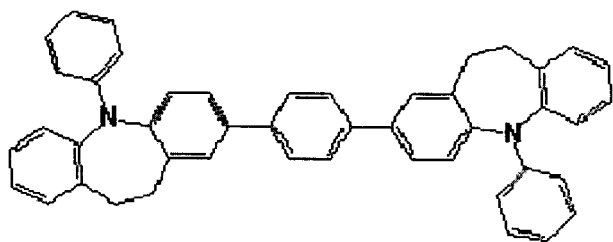
【化学式 10】



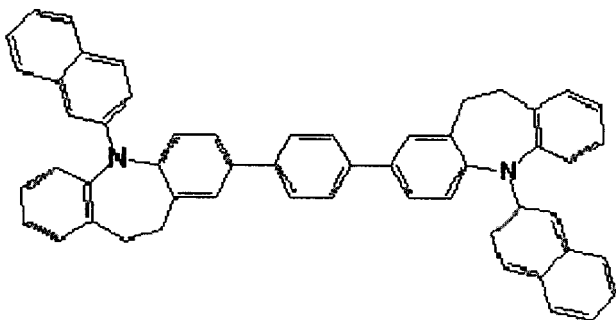
【化学式 11】



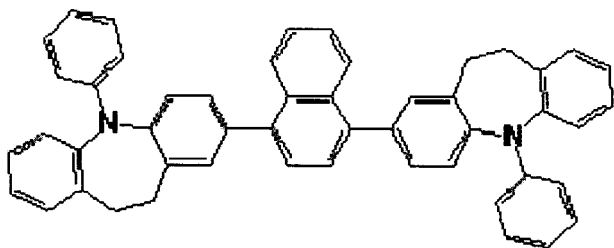
【化学式 12】



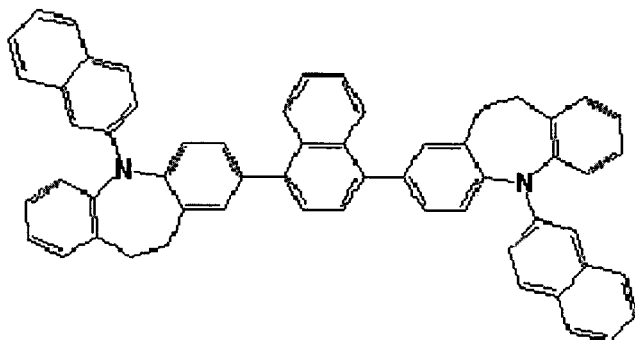
【化学式 13】



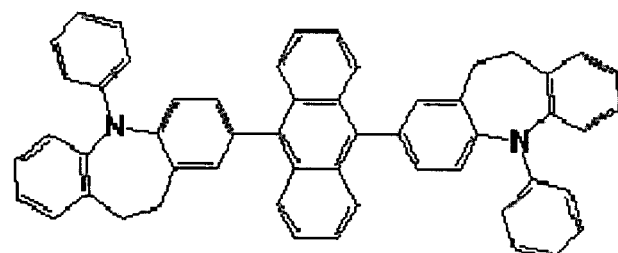
【化学式 14】



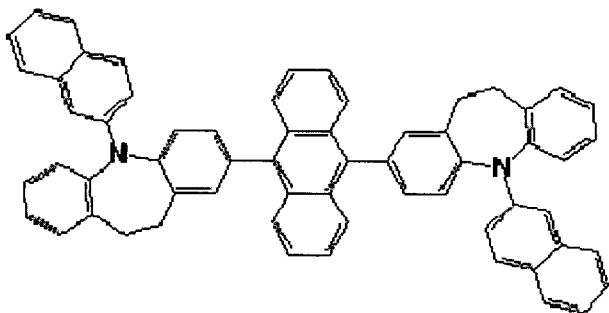
【化学式 15】



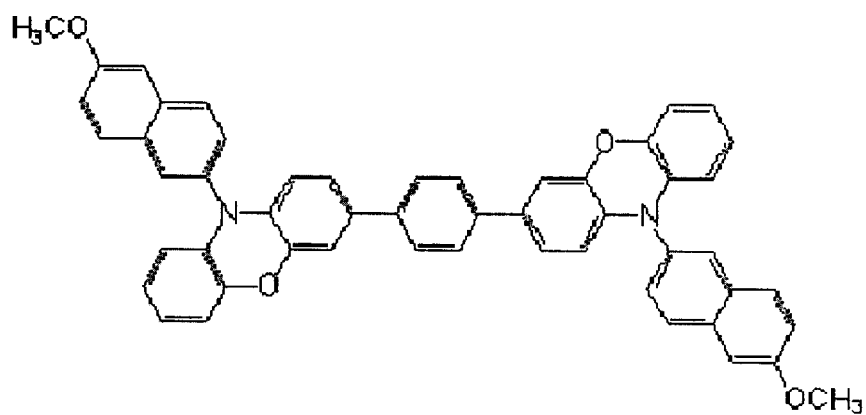
【化学式 16】



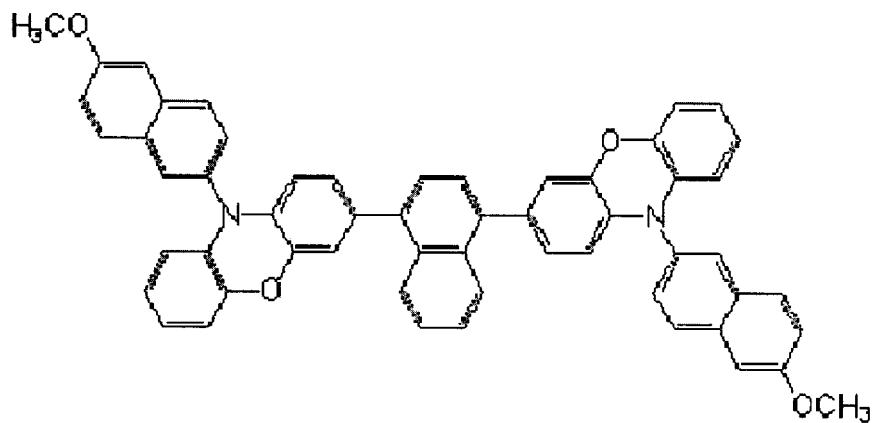
【化学式 17】



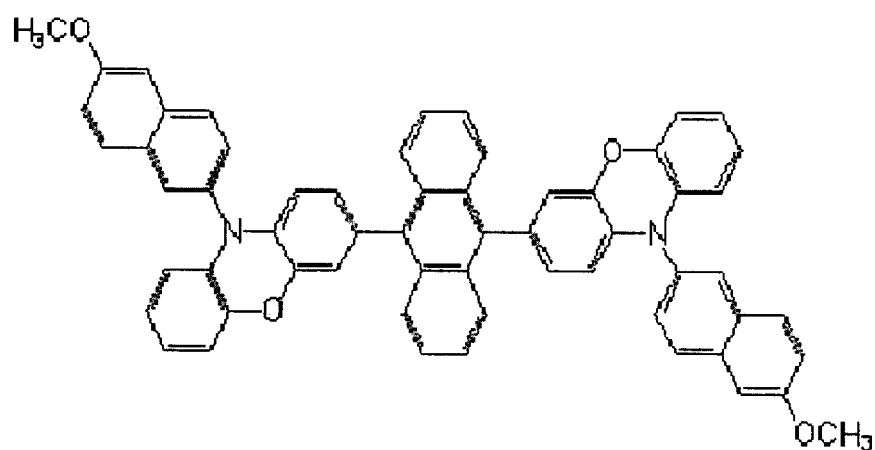
【化学式 18】



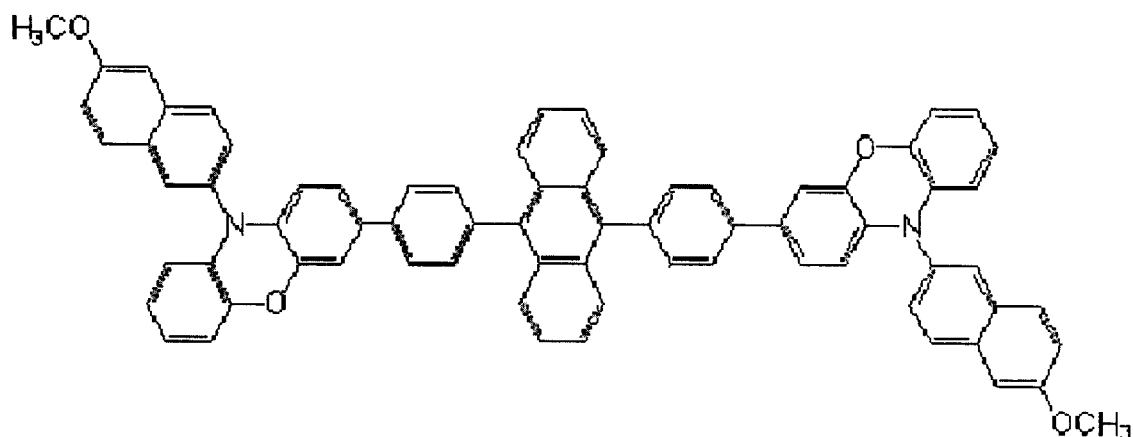
【化学式 19】



【化学式 20】



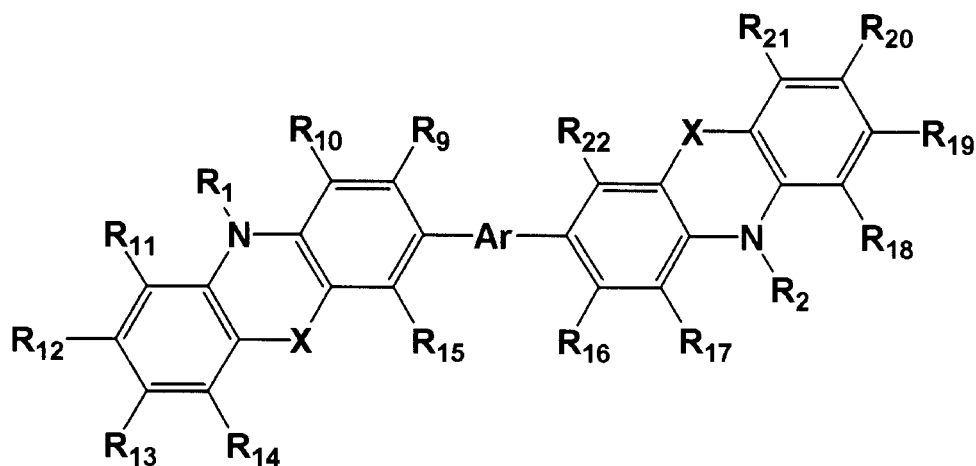
## 【化学式 21】



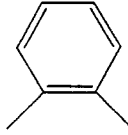
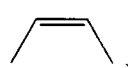
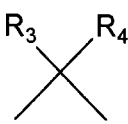
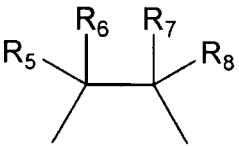
由化学式 1 表示的化合物可采用常规的合成方法合成，且特别是参见下面合成实施例 1 中的反应图式 1 的方法。

根据本发明实施方案有机发光器件包括第一电极、第二电极、插入到第一电极和第二电极之间的有机膜。该有机膜可包括由化学式 1 表示的化合物。

## &lt;化学式 1&gt;



其中 Ar 是取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基；

X 是 O、S、、、 或  ；

R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 是氢、卤素、取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基、或取代或未取代的 C<sub>6</sub>-C<sub>26</sub> 芳基；

R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub> 和 R<sub>8</sub> 各自独立地为氢或取代或未取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 烷基；以及

R<sub>9</sub>到R<sub>22</sub>各自独立地选自氢、取代或未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳烷基、取代或未取代的C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>芳氧基、取代或未取代的C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>杂芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>杂芳烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>杂芳氧基、取代或未取代的C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>环烷基以及取代或未取代的C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub>杂环烷基。

化学式 1 中的化合物可包括在有机膜中，例如，有机发光器件的发光层、空穴注入层或空穴传输层。

图 2A 是示出根据本发明实施方案经过一系列时间段后化合物 19 的光致发光(PL)光谱对波长的图，且图 2B 是示出图 2A 的 PL 光谱的标准化型式的图。

在采用旋涂法制造薄膜的情况中，在经过一段时间后化合物的 PL 强度的改变小且光谱的形状与图 2B 所示的相同，由此表明相对时间流逝的薄膜的优异的色稳定性。而且，由于薄膜的光致发光量子效率(PLQ)是 33%，所以薄膜具有良好的发光特性，其至少等于常规的有机发光化合物。

当常规的有机发光器件采用溶液涂布法制造时，其中包括的有机膜具有低稳定性，然而，根据本发明的有机发光器件包括具有优异溶解性和热稳定性以形成稳定的有机膜的有机发光化合物，且提供改进的发光性能如低工作电压和优异的色纯度。

根据本发明的实施方案有机发光器件可具有各种结构。例如，有机发光器件还可包括插入到第一和第二电极之间的选自空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子阻挡层(EBL)、空穴阻挡层(HBL)、电子传输层(ETL)以及电子注入层(EIL)的至少一层。

特别地，图 1A、1B 和 1C 说明根据本发明的实施方案有机发光器件。图 1A 是具有第一电极/空穴注入层/发光层(EML)/电子传输层/电子注入层/第二电极的结构有机发光器件的横截面图。图 1B 是具有第一电极/空穴注入层/空穴传输层/发光层(EML)/电子传输层/电子注入层/第二电极的结构有机发光器件横截面图。图 1C 是具有第一电极/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/第二电极的结构有机发光器件的截面图。在此，发光层、空穴注入层和空穴传输层的至少一层可包括根据本发明的实施方案的化合物。

根据本发明的实施方案的有机发光器件的发光层可含有磷光或荧光掺

杂剂，其发射红、绿、蓝或白光。该磷光掺杂剂可包括选自 Ir、Pt、Os、Ti、Zr、Hf、Eu、Tb 以及 Tm 的至少一种有机金属化合物。

在下文中，参见图 1C 中说明的有机发光器件，将描述根据本发明实施方案制造有机发光器件的方法。

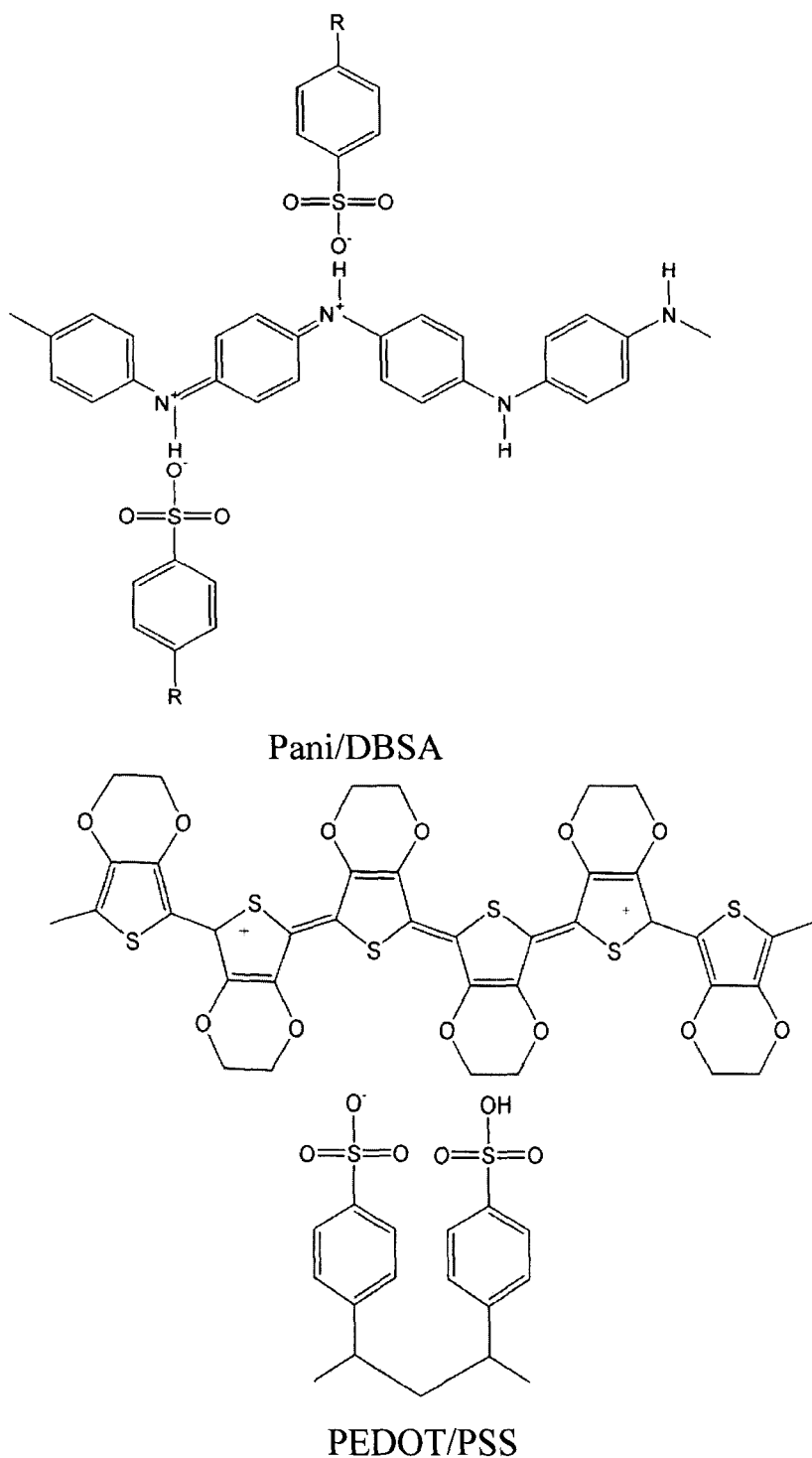
首先，采用沉积法或溅射法将高功函材料沉积到基底的上表面以形成第一电极。该第一电极可以是阳极。在此，该基底可以是通常用于常规的有机发光器件的基底。例如，该基底可以是玻璃基底或透明塑料基底，其具有优异的机械强度、热稳定性以及表面平滑度，且是透明、防水的，并容易处理。该第一电极材料可以是导电透明材料如氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化锡( $\text{SnO}_2$ )、氧化锌(ZnO)等。

然后，空穴注入层(HIL)可采用诸如真空沉积法、旋涂法、流延法、朗缪尔-布洛尔杰特(LB)法等的方法在第一电极上形成。

当采用真空沉积法形成 HIL 时，沉积条件可根据 HIL 形成化合物和要形成的 HIL 的结构和热性质改变。例如，沉积温度可以为 100 到 500°C，压力可以是  $10^{-8}$  到  $10^{-3}$  托，沉积速率可以是 0.01 到 100 Å/秒，且 HIL 的厚度可以是 10 Å 到 5  $\mu\text{m}$ 。

当采用旋涂法形成 HIL 时，涂布条件可根据 HIL 形成化合物和要形成的 HIL 的结构和热性质改变。例如，涂布速度可以是约 2000 rpm 到 5000 rpm 且在涂布后去除溶剂的热处理温度可以是约 80°C 到 200°C。

用于形成 HIL 的材料可以是化学式 1 表示的化合物。此外，例如，可使用美国专利 No. 4,356,429 中公开的诸如铜酞菁的酞菁化合物、Advanced Material, 6, p.677 (1994)中公开的诸如 TCTA、m-MTDATA 和 m-MTDAPB 的星爆型胺衍生物、诸如聚苯胺/十二烷基苯磺酸(Pani/DBSA)的导电可溶聚合物、或公开的诸如聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)/聚(4-磺苯乙烯)(PEDOT/PSS)、聚苯胺/樟脑磺酸(Pani/CSA)或(聚苯胺)/聚(4-磺苯乙烯)(PANI/PSS)的空穴注入材料。



HIL 的厚度可以是约 100 到 10000Å，例如，100 到 1000Å。当 HIL 的厚度低于 100Å 时，空穴注入性能可降低。当 HIL 的厚度高于 10000Å 时，工作电压可增加。

随后，可在 HIL 上采用诸如真空沉积、旋涂、流延、LB 等的各种方法形成空穴传输层(HTL)。当采用真空沉积法或旋涂法形成 HTL 时，真空沉积条件或旋涂条件可根据 HTL 形成化合物改变，且可以与形成 HIL 的条件几乎相同。

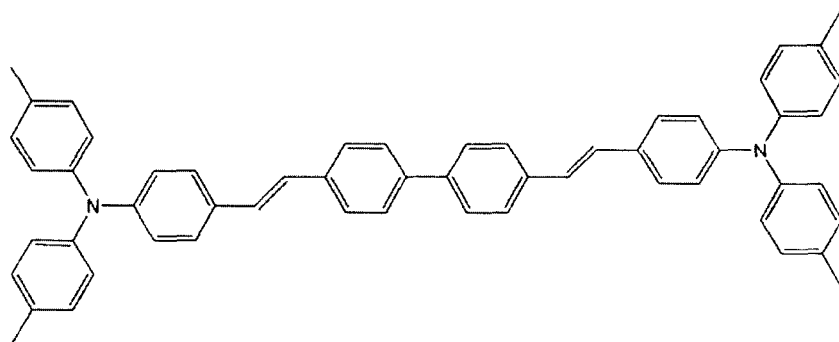
HTL 可由上述的化学式 1 表示的化合物形成。例如, HTL 可由以下物质形成: 卟啉衍生物如 N-苯基卟啉、聚乙烯卟啉等; 具有芳香稠环的常规的胺衍生物如 N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺( $\alpha$ -NPD)等。

HTL 的厚度可以是约 50 到 1000Å, 例如, 100 到 600Å。当 HTL 的厚度小于 50Å 时, 空穴传输特性可降低。当 HTL 的厚度高于 1000Å 时, 工作电压可增加。

然后, 可采用诸如真空沉积、旋涂、流延、LB 等的各种方法在 HTL 上形成发光层(EML)。当采用真空沉积法或旋涂法形成 EML 时, 真空沉积条件或旋涂条件可根据 EML 形成化合物改变, 且可与形成 HIL 的条件几乎相同。

EML 可包括上述化学式 1 的化合物。该化学式 1 中的化合物可与公知的基质材料或公知的掺杂材料一起使用。化学式 1 中的化合物可单独使用。基质材料的实例可以是 Alq<sub>3</sub>、CBP(4,4'-N,N'-二卟啉-联苯)、或 PVK(聚(n-乙炔基卟啉))。掺杂材料的实例可以是用作荧光掺杂剂的 IDE102、IDE105(Idemitsu Inc 生产)和 C545T(Hayashibara Inc.生产)和用作磷光掺杂剂的红色磷光掺杂剂 PtOEP、RD 61(UDC Inc.生产)和绿色磷光掺杂剂 Ir(PPy)<sub>3</sub>(PPy=2-苯基吡啶)以及蓝色磷光掺杂剂 F2Irpic、RD 61(UDC Inc.生产)。化学式 22 说明了可用作掺杂剂的 DPAVBi 的结构。

### 【化学式 22】



不具体限制掺杂剂的浓度, 但基于 100 重量份的基质, 可以是 0.01 到 15 重量份。

EML 的厚度可以是 100 到 1000Å, 例如, 200 到 600Å。当 EML 的厚度低于 100Å 时, 发光特性可降低。EML 的厚度高于 1000Å 时, 工作电压

可增加。

当采用磷光掺杂剂形成 EML 时,可采用真空沉积法、旋涂法,流延法、LB 法等 在 HTL 上形成空穴阻挡层(HBL)以防止三重态激子或空穴扩散到电子传输层中。当采用真空沉积或旋涂形成 HBL 时,真空沉积条件或旋涂条件可根据用于形成 HBL 的化合物改变,且可与形成 HIL 的条件几乎相同。HBL 也可由化学式 1 表示的化合物形成。已知的空穴注入材料可为,例如,噁二唑衍生物、三唑衍生物、菲咯啉衍生物、BCP 等等。

HBL 的厚度可以是约 50 到 1000Å,例如,100 到 300Å。当 HBL 的厚度低于 50Å 时,空穴阻挡特性可降低。当 HBL 的厚度高于 1000Å 时,工作电压可增加。

随后,可采用诸如真空沉积法、旋涂法、流延法等的方法形成电子传输层(ETL)。当采用真空沉积或旋涂形成 ETL 时,真空沉积条件或旋涂条件可根据用于形成 ETL 的化合物改变,且可以与形成 HIL 的条件几乎相同。用于形成 ETL 的化合物稳定地传输从电子注入电极(阴极)注入的电子,且可以是喹啉衍生物、例如,三(8-喹啉醇)铝( $\text{Alq}_3$ )或 TAZ。

ETL 的厚度可以是约 100 到 1000Å,例如,200 到 500Å。当 ETL 的厚度低于 100Å 时,电子传输特性可降低。当 ETL 的厚度高于 1000Å 时,工作电压可增加。

允许电子从阴极容易地注入的电子注入层(EIL)可以在 ETL 上形成。不限制用于形成 EIL 的材料。

EIL 可由任何已知的通常用于形成 EIL 的材料如 LiF、NaCl、CsF、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、BaO 等形成。用于 EIL 的真空沉积条件可根据用于形成 EIL 的化合物改变,且可以与形成 HIL 的条件几乎相同。

EIL 的厚度可为约 1 到 100Å,例如,5 到 50Å。当 EIL 的厚度低于 1Å 时,电子注入特性可降低。当 EIL 的厚度高于 100Å 时,工作电压可增加。

最后,采用真空沉积法或溅射法在 EIL 上形成第二电极。该第二电极可用作阴极。第二电极可由具有低功函的金属、合金、导电化合物或其混合物形成。形成第二电极的金属的实例是 Li、Mg、Al、Al-Li、Ca、Mg-In、Mg-Ag 等等。此外,为了获得前面(front)发射型发光器件,可使用由 ITO 和 IZO 形成的光透射阴极。

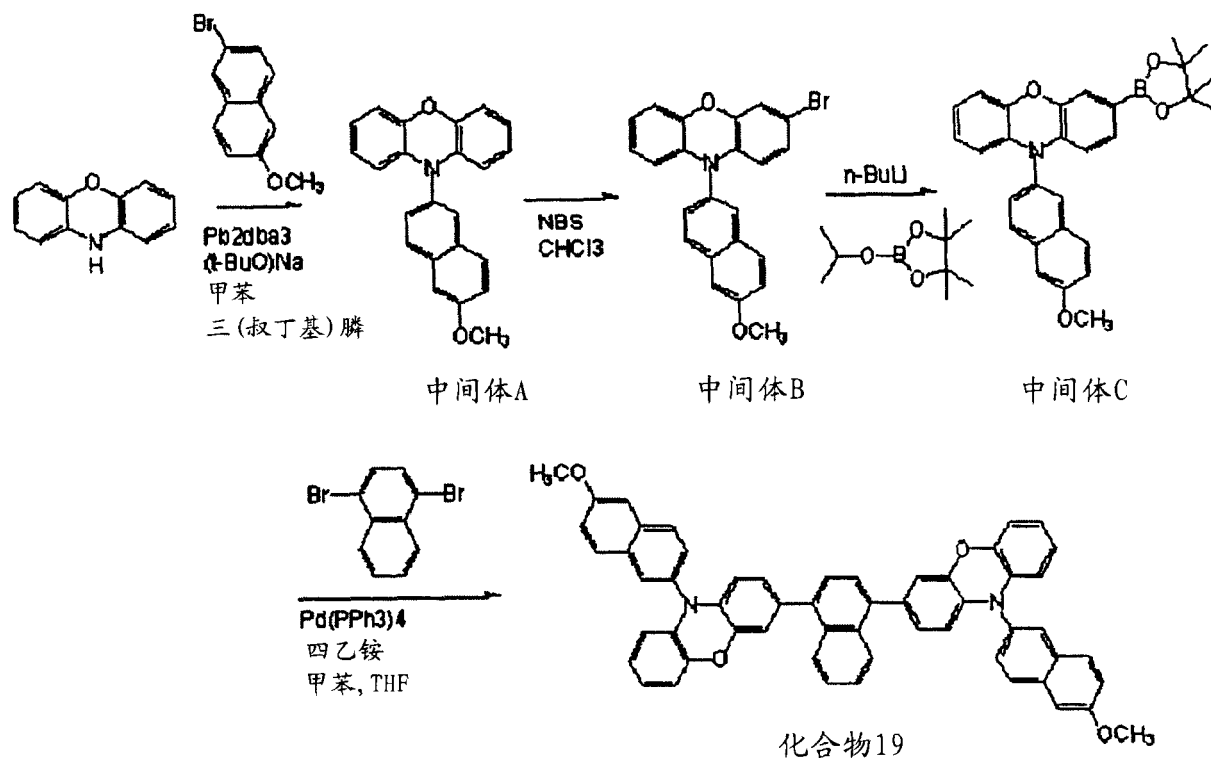
参照以下实施例,将更详细地描述本发明。以下实施例仅是解释的目的

的，且不用于限制本发明的范围。

### 合成实施例 1

根据反应图式 1 的反应路线，合成由化学式 19 表示的化合物 19:

#### 【反应图式 1】



### 合成化合物 19

#### 合成中间体 A

在 125ml 甲苯中溶解 7.5g(32mmol)的 2-溴-6-甲氧基苯、4.6g(25mmol)的吩噁嗪、3.7g(38mmol)的叔丁醇钠、0.3g(0.33mmol)的  $\text{Pd}(\text{dba})_2$ [(三(二亚苺基丙酮)二钯(0))]和 0.11g(0.55mmol)的三(叔丁基)膦，且将其在  $80^\circ\text{C}$  下反应 12 小时。

在反应完成之后，将反应混合物冷却到室温，且添加 200ml 蒸馏水并淬灭 (quenched)。然后，以 1:1 体积比萃取二甲苯和水。

采用  $\text{MgSO}_4$  干燥并浓缩收集的有机层，并采用 1:2 体积比的甲苯和己烷形成的洗提液实施柱色谱法。浓缩且干燥获得的流出物得到 6.8g(产率:80%)的中间体 A。通过  $^1\text{H NMR}$  光谱确定中间体 A 的结构。

#### 合成中间体 B

将 3.39g(10mmol)的中间体 A 溶解在 150ml 的  $\text{CHCl}_3$  中，且在保持  $0^\circ\text{C}$  的温度的同时缓慢向中间体 A 加入 1.1 当量的溴。当根据 TLC 确认原材料

已经完全溶解时,停止将溴加入上述混合物中且将反应混合物搅拌 10 分钟,然后停止反应。

向上述反应混合物中加入少量的丙酮以淬火溴 (brome) 并采用 2:1 体积比的水和  $\text{CHCl}_3$  对其实施萃取。采用  $\text{MgSO}_4$  干燥并浓缩该收集的有机层,并在 MeOH 中再沉淀以获得 4.2g(产率:85%)的中间体 B。通过  $^1\text{H NMR}$  光谱确定 B 的结构。

### 合成中间体 C

将 1.095g(1.0 当量, 2.72mmol)的中间体 B 放入 50ml 的圆底烧瓶中以溶解在 10ml 的 THF 中,且将所得物冷却到  $-78^\circ\text{C}$ ,将 2.2ml(2.0 当量, 5.44mmol)n-BuLi 2.5M(己烷)缓慢滴入所得溶液并搅拌 30 分钟,同时保持  $-78^\circ\text{C}$  的温度。然后,添加 1.1ml(2.0 当量, 5.44mmol)的 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二噁硼烷(dioxabororane),且在搅拌的同时,反应温度逐渐升高(1 个半小时)到室温。在室温下再次搅拌所得反应物 30 分钟,然后用 10ml 水和 10ml 的乙酸乙酯提取。采用 10ml  $\text{CHCl}_3$  萃取水溶液液体层,且向其添加有机层以采用  $\text{MgSO}_4$  干燥并浓缩。然后,采用硅石柱色谱法从上述所得物中分离 0.76g(60%)的中间体 C,在该硅石柱色谱法中使用混合比为 3:22 的乙酸乙酯和己烷的混合液作为展开溶液。通过  $^1\text{H NMR}$  光谱确定中间体 C 的结构。

### 合成化合物 19

将 100mg(0.215mmol)中间体 C 溶解在 1ml 的 THF 中,然后向其添加溶解在 2ml 甲苯中的 24.6mg(0.086mmol)的 1,4-二溴代苯和 10mg(0.009mmol)的四(三苯基膦)钯(0)的混合物。向混合溶液中添加 2ml 的 20%四乙铵水溶液,且在  $100^\circ\text{C}$  下将混合溶液搅拌 24 小时。在将所得物冷却到室温以后,将得到的产物分离且采用吸收硅胶柱色谱法纯化以获得 69.0mg 的化合物 19(产率:95%)。通过  $^1\text{H NMR}$  光谱确定化合物 19 的结构。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 7.67(d, 2H),  $\delta$ 7.60(dd, 2H),  $\delta$ 7.44(d, 2H),  $\delta$ 7.37(s, 2H),  $\delta$ 7.32(s, 2H),  $\delta$ 6.95(m, 4H),  $\delta$ 6.89(m, 2H),  $\delta$ 6.85(m, 2H),  $\delta$ 6.76(m, 4H),  $\delta$ 6.73(m, 2H),  $\delta$ 6.67(m, 2H),  $\delta$ 6.58(m, 2H),  $\delta$ 6.48(m, 2H),  $\delta$ 6.42(m, 2H),  $\delta$ 3.73(m, 6H)

### 合成实施例 2

合成化学式 5 表示的化合物:

除了采用溴代苯和 1,4-二溴代苯分别代替 2-溴-6-甲氧基萘和 1,4-二溴代萘之外, 以与化合物 19 合成中的化合物 19 相同的方式合成化学式 5 表示的化合物 5。这样, 获得 75 mg (产率: 89%)的化合物 5。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 7.54(d, 4H),  $\delta$ 7.01(dd, 4H),  $\delta$ 6.95(d, 2H),  $\delta$ 6.89(s, 2H),  $\delta$ 6.73(s, 2H),  $\delta$ 6.67 (m, 2H),  $\delta$ 6.62(m, 2H),  $\delta$ 6.58(m, 2H),  $\delta$ 6.48(m, 2H),  $\delta$ 6.46(m, 4H),  $\delta$ 6.42(m, 2H) \_

### 合成实施例 3

合成化学式 17 表示的化合物 17:

除了使用二亚氨基苄基、2-溴代萘和 9,10-二溴代蒽分别代替吩噻嗪、2-溴代-6-甲氧基萘和 1,4-二溴代萘之外, 以与在化合物 19 合成中的化合物 19 相同的方式合成化学式 17 表示的化合物 17。这样, 获得 120 mg(产率: 75%)的化合物 17。

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 7.91(d, 4H),  $\delta$ 7.55(d, 2H),  $\delta$ 7.51(d, 2H),  $\delta$ 7.44(s, 2H),  $\delta$ 7.39(m, 4H),  $\delta$ 7.23 (m, 2H),  $\delta$ 7.09(m, 4H),  $\delta$ 7.05(m, 5H),  $\delta$ 6.83(m, 2H),  $\delta$ 6.79(m, 2H),  $\delta$ 6.76(m, 4H),  $\delta$ 6.57(m, 2H),  $\delta$ 6.47(m, 2H),  $\delta$ 6.41(m, 2H),  $\delta$ 2.88 (d, 4H)

### 评价实施例 1: 化合物的发光特性

测量化合物的 UV 吸收光谱和光致发光(PL)光谱以确定各自化合物的发光特性。首先, 采用甲苯稀释化合物 5 以具有 0.2 mM 的浓度, 且采用 Shimadzu UV-350 分光计测量化合物 5 的 UV 吸收光谱。对于化合物 7、9、11、17、18、19、20 和 21 各自测量 UV 吸收光谱。然后, 采用甲苯稀释化合物 5 以具有 10mM 的浓度, 且采用配有氙气灯的 ISC PC1 荧光分光计测量化合物 5 的 PL 光谱。结果如表 1 所示。

此外, 图 2A 示出在一系列时间段之后化合物的光致发光(PL)光谱对波长的图, 且图 2B 是示出图 2A 的 PL 光谱的标准化型式的图。

在采用旋涂法制造薄膜的情况中, 在一段时间之后化合物的 PL 强度的改变小且光谱的形状与图 2B 中所示的相同, 由此表明相对时间流逝的薄膜的优异的色彩稳定性。而且, 由于薄膜的 PLQ 是 33%, 所以薄膜具有好的发光特性, 其几乎等同于常规的有机发光化合物。

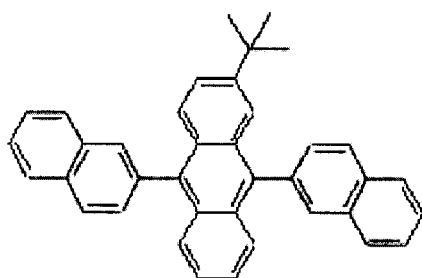
【表 1】

化合物 No.	UV 吸收(nm)	PL(nm)
5	370	438
7	332, 360	444
9	370, 390	476
11	382	472
17	379	465
18	376	443
19	332, 364	450
20	376, 398	482
21	385	470

## 【实施例 1】

采用化学式 19 表示的化合物 19 作为发光层的掺杂剂和化学式 23(AND)表示的化合物 23 作为发光层的基质制造有机发光器件。该有机发光器件的结构是 ITO/PEDOT(500Å)/AND+ 化合物 19(480Å)/Alq3(200Å)/LiF(10Å)/Al(2000Å)。

## 【化学式 23】



为了制备阳极，将 ITO 玻璃基底  $15\Omega/\text{cm}^2$  (1200Å) 切成 50mm x 50mm x 0.7mm 的尺寸，采用异丙醇和纯水分别超声处理 15 分钟，且采用紫外线 (UV) 臭氧洗 30 分钟。然后，将 Bayer Inc. 制造的 PEDOT-PSS (A14083) 涂布到准备好的阳极上，在 110°C 下热处理 5 分钟，且 200°C 下在氮气气氛中再热处理 5 分钟以形成 500Å 厚度的 HIL。将 0.1 g 的基质化合物 5(AND) 和 0.05 g 的掺杂剂化合物 19 (基于化合物(AND)的 100 重量份，5 重量份的化学式 19 表示的化合物 19) 的混合物旋涂到 HIL 上，然后在 100°C 下热处理 30 分钟以形成具有 480Å 厚度的 EML。然后，在 EML 上真空沉积 Alq3 化合物以形成 ETL。在 ETL 上真空沉积 LiF 以形成具有 10Å 厚度的 EIL，然

后在 EIL 上真空沉积 Al 以形成具有 2000Å 厚度的阴极。结果，完成图 1A 中说明的有机发光器件的制造。获得的有机发光器件将称为试样 1。

### 实施例 2

除了不使用作为基质的 AND，仅使用化合物 19 作为发光层之外，以与实施例 1 相同的方式制造具有 ITO/PEDOT(500Å)/化合物 19(480Å)/Alq3(200Å)/LiF(10Å)/Al(2000Å)结构的有机发光器件。获得的有机发光器件将称为试样 2。

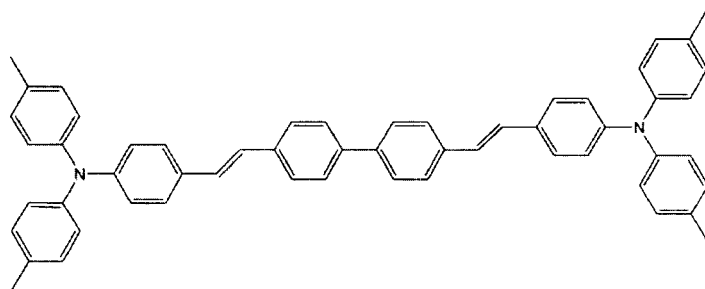
### 实施例 3

除了用化合物 17 代替化合物 19 作为掺杂剂之外，以与实施例 1 相同的方式制造具有 ITO/PEDOT(500Å)/AND+化合物 17(480Å)/Alq3(200Å)/LiF(10Å)/Al(2000Å)的结构有机发光器件。获得的有机发光器件将称为试样 3。

### 对比例 1

除了采用 AND 作为基质和化学式 22 的化合物 22(DPAVBi)作为掺杂剂之外，以与实施例 1 相同的方式制造具有 ITO/PEDOT(500Å)/AND+化合物 22(480Å)/Alq3(200Å)/LiF(10Å)/Al(2000Å)的结构有机发光器件。获得的有机发光器件将称为试样 4。

### <化学式 22>



### 评价实施例 2:试样 1、2、3 和 4 的性质

采用 PR650(Spectroscan) Source Measurement Unit 测量试样 1 到 3 和对比例试样 4 的工作电压、色纯度和效率。结果如表 2 所示。

【表 2】

试样 No.	接通电压(V)	CIE 色坐标 (~100cd/m <sup>2</sup> )	效率(cd/A)
1	3.2	(0.15, 0.24)	5.4 V 至 6.02

---

2	3.6	(0.15, 0.22)	5.0 V 至 4.60
3	3.4	(0.16, 0.12)	5.8 V 至 2.61
4	3.4	(0.15, 0.27)	5.4 V 至 4.16

如表 2 所示, 根据本发明的试样 1 到 3 具有优异的发光特性。

根据本发明的化学式 1 表示的化合物具有优异的溶解性、发光特性以及热稳定性。因此, 采用该化合物的有机发光器件具有低工作电压以及高色纯度。

尽管参见示范性实施方案已具体地示出和说明了本发明, 本领域普通技术人员应理解在不脱离由所附的权利要求所限定的本发明的精神和范围内在形式和细节上可作出各种改变。

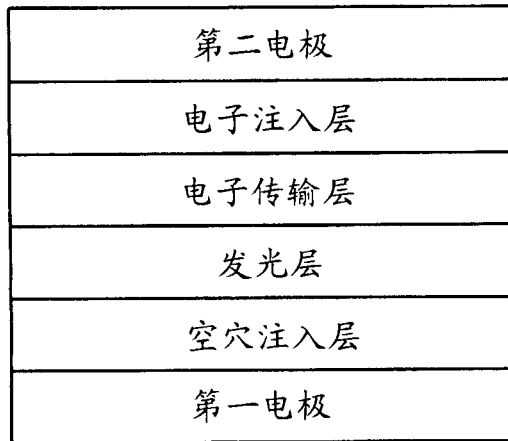


图 1A

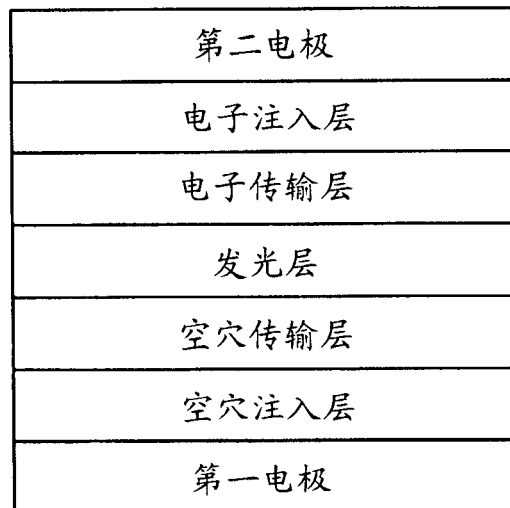


图 1B

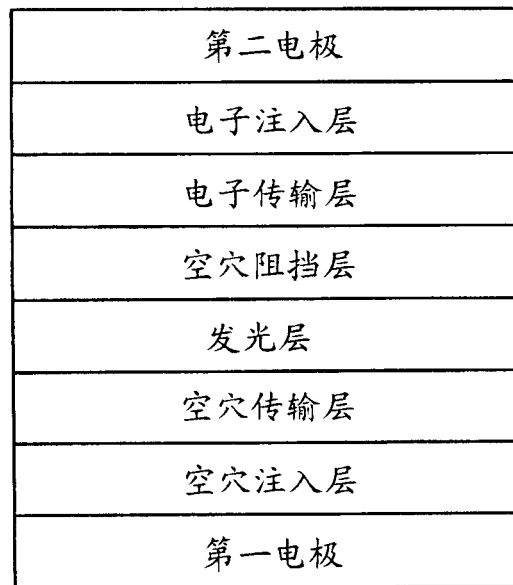


图 1C

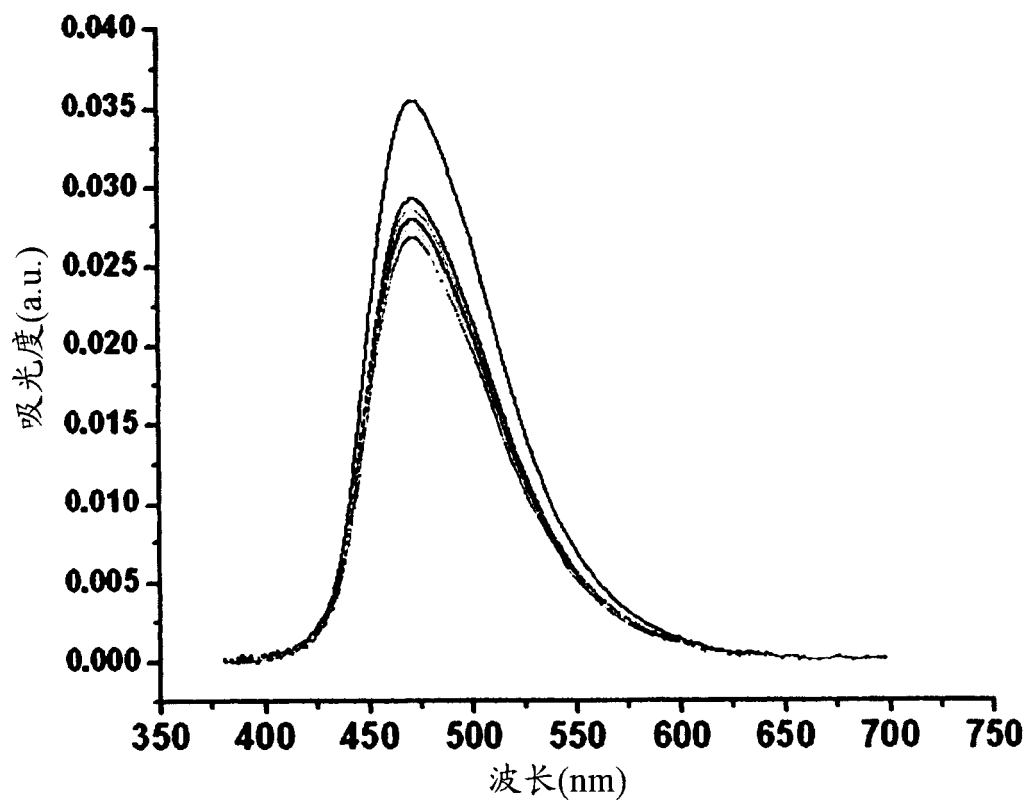


图 2A

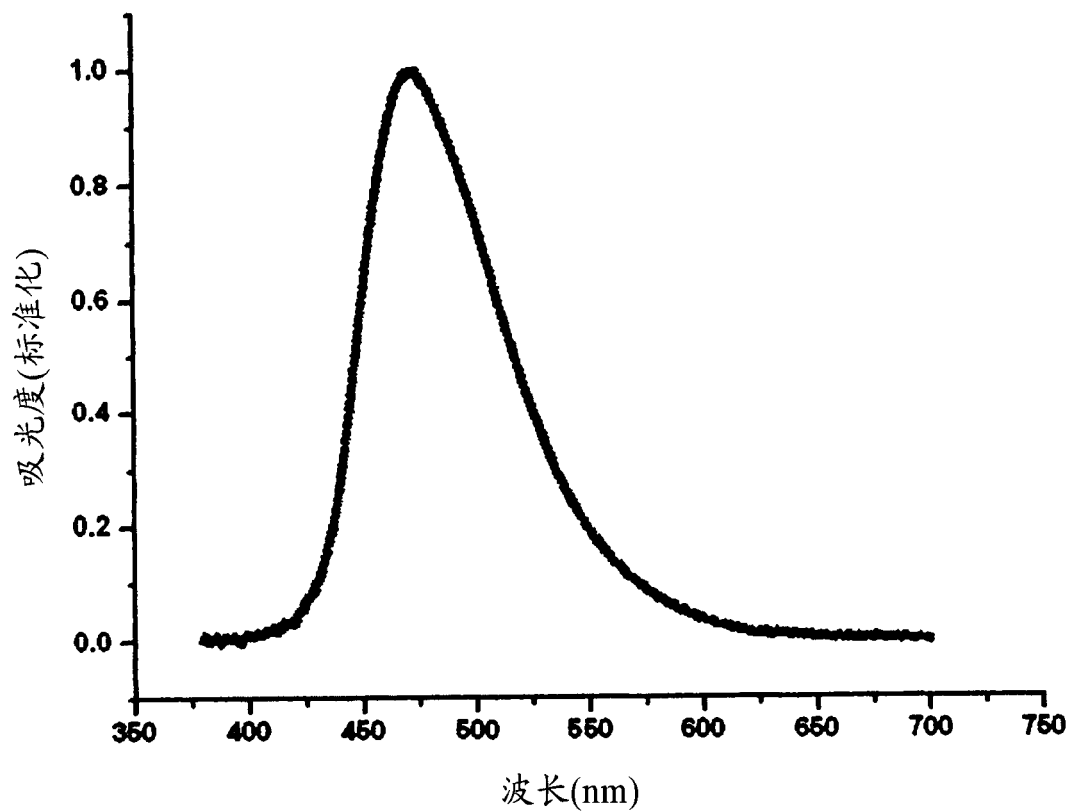


图 2B

专利名称(译)	有机发光化合物以及含有该化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN101007942A</a>	公开(公告)日	2007-08-01
申请号	CN200610160384.9	申请日	2006-11-15
[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	孙准模 柳银善 权五炫 孙永睦 金有珍		
发明人	孙准模 柳银善 权五炫 孙永睦 金有珍		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H05B33/22		
CPC分类号	C09K2211/1033 C07D519/00 H01L51/0071 H05B33/14 H01L51/0037 C07D223/24 H01L51/0081 C09K11/06		
代理人(译)	宋莉		
优先权	1020060009031 2006-01-27 KR		
其他公开文献	CN101007942B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

提供由化学式1表示的化合物以及包括该化合物的有机发光器件，其中Ar是取代或未取代的C6 - C26芳基；X是O、S、化学式2的分子式；R1和R2是氢、卤素、取代或未取代的C1 - C12烷基、或取代或未取代的C6 - C26芳基；R3、R4、R5、R6、R7和R8各自独立地为氢或取代或未取代的C1 - C12烷基；R9到R22各自独立地选自氢、取代或未取代的C1 - C30烷基、取代或未取代的C1 - C30烷氧基、取代或未取代的C6 - C30芳基、取代或未取代的C6 - C30芳烷基、取代或未取代的C6 - C30芳氧基、取代或未取代的C5 - C30杂芳基、取代或未取代的C5 - C30杂芳烷基、取代或未取代的C5 - C30杂芳氧基、取代或未取代的C5 - C20环烷基和取代或未取代的C5 - C30杂环烷基。采用该化合物的有机发光器件具有低工作电压、高色纯度以及高效率。

<化学式1>

