



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101426882 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 04

(21) 申请号 200780013788. 8

(22) 申请日 2007. 07. 18

(30) 优先权数据

213606/2006 2006. 08. 04 JP

120565/2007 2007. 05. 01 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 10. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2007/064615 2007. 07. 18

(87) PCT申请的公布数据

W02008/015945 EN 2008. 02. 07

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 齐藤章人 村椿方规 井川悟史

大类博挥 根岸千花 桥本雅司

泷口隆雄 妹尾章弘 冈田伸二郎

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 王健 杜京英

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

C07C 13/62 (2006. 01)

C07C 25/22 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101390230 A, 2009. 03. 18,

JP 特开 2005-68087 A, 2005. 03. 17, 权利要
求 1-9.

US 2006/0158102 A1, 2006. 07. 20,

审查员 段然

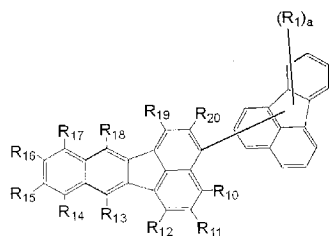
权利要求书 5 页 说明书 64 页 附图 5 页

(54) 发明名称

有机发光器件和苯并 [k] 荧蒹化合物

(57) 摘要

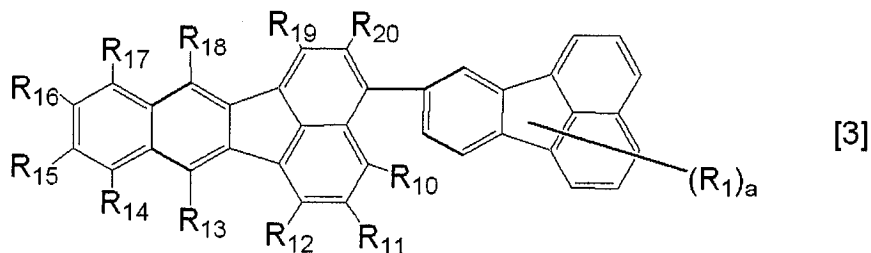
提供具有有机化合物层的有机发光器件，该有机发光器件呈现具有非常好纯度的发光色调并且具有高效率、高亮度和长寿命的光功率。该有机化合物层中至少一个含有由以下通式 (1) 表示的苯并 [k] 荧蒹化合物：

其中 R_1 是选

自任取代的烷基、芳烷基和杂环基团的基团，并且 R_1 相同或不同； R_{10} - R_{20} 各自独立地是选自氢、卤素、任取代的烷基、芳烷基、苯基、稠合双环芳族基团和杂环基团的基团；和 a 是 0 ~ 9 的整数。

1. 有机发光器件,其包括阳极和阴极、和含有有机化合物的层,该阳极和阴极中至少一个是透明或半透明的,该含有有机化合物的层夹持在由该阳极和该阴极构成的一对电极之间,其中:

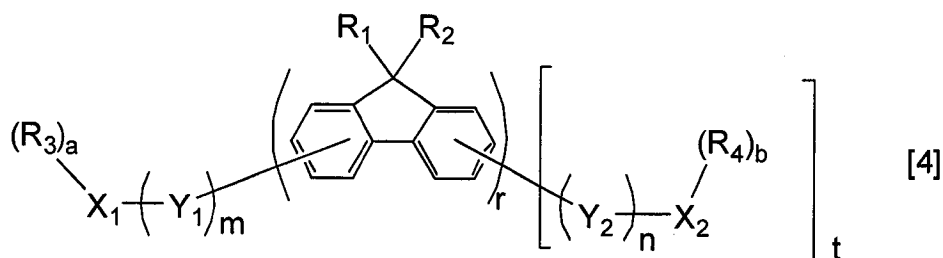
该含有有机化合物的层含有由以下通式 (3) 表示的苯并 [k] 荧蒹化合物:



其中 R_1 是选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基和取代或未取代的杂环基的基团,并且 R_1 之间相同或不同; R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} – R_{17} 、 R_{19} 和 R_{20} 均为氢原子, R_{13} 和 R_{18} 彼此相同,选自以下组:取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的稠合双环芳族基团和取代或未取代的杂环基团; R_{10} 为氢原子、烷基、苯基或卤素原子,和 a 是 0 ~ 9 的整数。

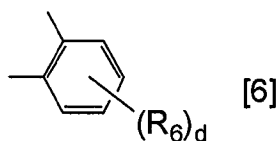
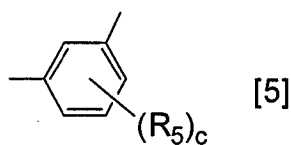
2. 根据权利要求 1 所述的有机发光器件,其中该含有苯并 [k] 荧蒹化合物的层进一步含有能隙比该苯并 [k] 荧蒹化合物大的第二化合物。

3. 根据权利要求 2 所述的有机发光器件,其中该第二化合物由以下通式 (4) 表示:



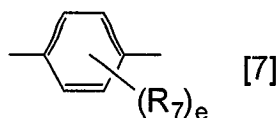
其中 R_1 和 R_2 各自独立地是选自氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的基团, R_1 之间相同或不同, R_2 之间相同或不同; R_3 和 R_4 各自独立地是选自卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的基团, R_3 之间相同或不同, R_4 之间相同或不同; X_1 和 X_2 各自独立地是取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基; a 和 b 各自独立地是 0 ~ 3 的整数; Y_1 和 Y_2 各自独立地是取代或未取代的亚苯基, Y_1 之间相同或不同, Y_2 相同或不同; m 和 n 各自独立地是 1 ~ 3 的整数; t 是 0 或 1,并且当 t 是 0 时,端基可以在其被 Y_2 取代的位置处被选自卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基和取代或未取代的苯基的基团取代;和 r 是 1 ~ 5 的整数。

4. 根据权利要求 3 所述的有机发光器件,其中该第二化合物是其中通式 (4) 的 Y_1 和 Y_2 各自独立地是由以下通式 (5) 或 (6) 表示的基团的化合物:



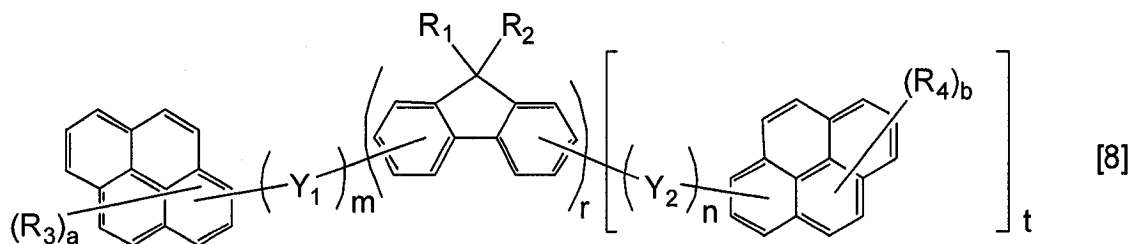
其中 R_5 和 R_6 各自独立地是选自卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的基团, R_5 之间相同或不同, R_6 之间相同或不同; 和 c 和 d 各自是 $0 \sim 4$ 的整数。

5. 根据权利要求 3 所述的有机发光器件, 其中该第二化合物是其中通式 (4) 的 Y_1 和 Y_2 各自独立地是由以下通式 (7) 表示的基团的化合物:



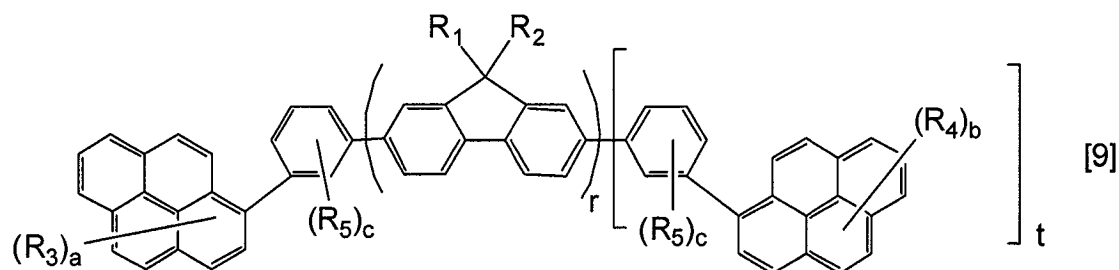
其中 R_7 是选自卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的基团, R_7 之间相同或不同; 和 e 是 $0 \sim 4$ 的整数。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的有机发光器件, 其中该第二化合物由以下通式 (8) 表示:



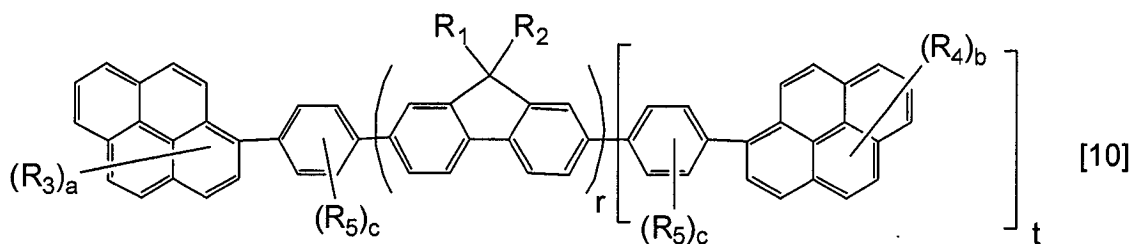
其中 R_1-R_4 、 Y_1 、 Y_2 、 a 、 b 、 m 、 n 、 r 和 t 如通式 (4) 中所定义。

7. 根据权利要求 6 所述的有机发光器件, 其中该第二化合物由以下通式 (9) 表示:



其中 R_1-R_4 、 a 、 b 和 t 如通式 (4) 中所定义, 并且 R_5 和 c 如通式 (5) 中所定义。

8. 根据权利要求 6 所述的有机发光器件, 其中该第二化合物由以下通式 (10) 表示:

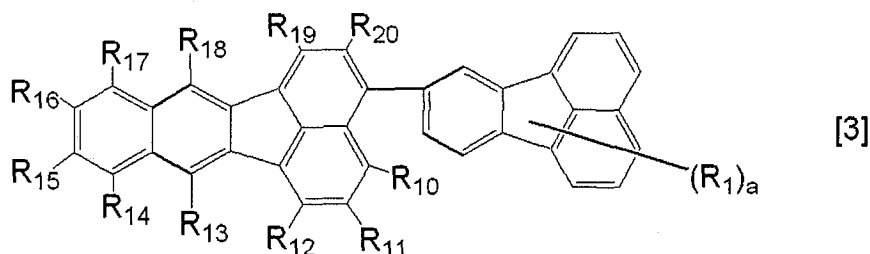


其中 R_1 – R_4 、 a 、 b 和 t 如通式 (4) 中所定义, 并且 R_5 和 c 如通式 (5) 中所定义。

9. 根据权利要求 1 所述的有机发光器件, 其中该含有苯并 [k] 荧蒹化合物的层是至少一个具有发光区域的层。

10. 根据权利要求 9 所述的有机发光器件, 其中所述至少一个具有发光区域的层是发光层。

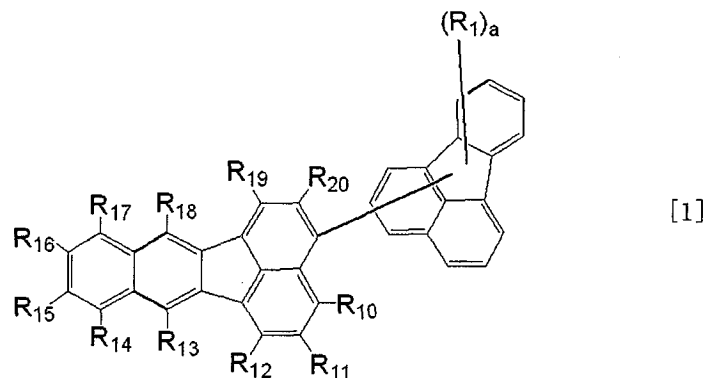
11. 由以下通式 (3) 表示的苯并 [k] 荧蒹化合物:



其中 R_1 是选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基和取代或未取代的杂环基的基团, 并且 R_1 之间相同或不同; R_{11} 、 R_{12} 、 R_{14} – R_{17} 、 R_{19} 和 R_{20} 均为氢原子, R_{13} 和 R_{18} 彼此相同, 选自以下组: 取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的稠合双环芳族基团和取代或未取代的杂环基团; R_{10} 为氢原子、烷基、苯基或卤素原子, 和 a 是 0 ~ 9 的整数。

12. 有机发光器件, 其包括阳极和阴极、和含有有机化合物的层, 该阳极和阴极中至少一个是透明或半透明的, 该含有有机化合物的层夹持在由该阳极和该阴极构成的一对电极之间, 其中:

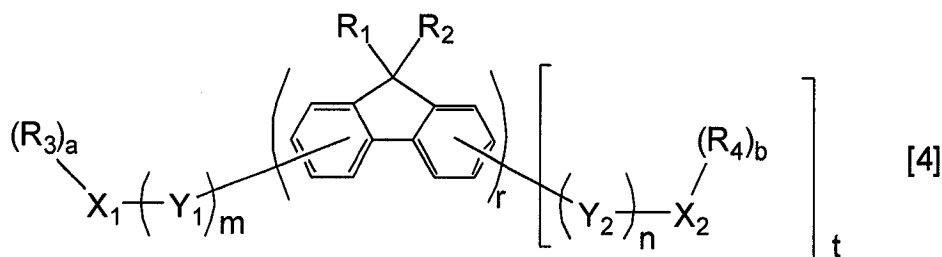
该含有有机化合物的层含有由以下通式 (1) 表示的苯并 [k] 荧蒹化合物:



其中 R_1 是选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基和取代或未取代的杂环基的基团, 并且 R_1 可以相同或不同; R_{10} – R_{20} 各自独立地是选自以下组的基团: 氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的稠合双环芳族基团和取代或未取代的杂环基团; 和 a 是 0 ~ 9 的整数,

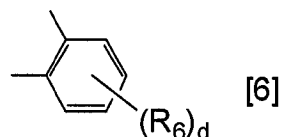
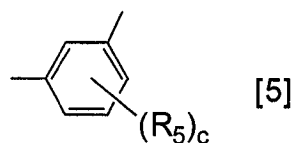
其中该含有苯并 [k] 荧蒹化合物的层进一步含有能隙比该苯并 [k] 荧蒹化合物大的第二化合物,

其中该第二化合物由以下通式 (4) 表示:



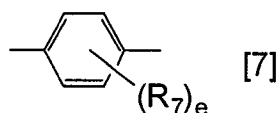
其中 R_1 和 R_2 各自独立地是选自氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的基团, R_1 之间相同或不同, R_2 之间相同或不同; R_3 和 R_4 各自独立地是选自卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的基团, R_3 之间相同或不同, R_4 之间相同或不同; X_1 和 X_2 各自独立地是取代或未取代的芳基或者取代或未取代的杂环基; a 和 b 各自独立地是 $0 \sim 3$ 的整数; Y_1 和 Y_2 各自独立地是取代或未取代的亚苯基, Y_1 之间相同或不同, Y_2 相同或不同; m 和 n 各自独立地是 $1 \sim 3$ 的整数; t 是 0 或 1 , 并且当 t 是 0 时, 端苄基可以在其被 Y_2 取代的位置处被选自卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基和取代或未取代的苯基的基团取代; 和 r 是 $1 \sim 5$ 的整数。

13. 根据权利要求 12 所述的有机发光器件, 其中该第二化合物是其中通式 (4) 的 Y_1 和 Y_2 各自独立地是由以下通式 (5) 或 (6) 表示的基团的化合物:



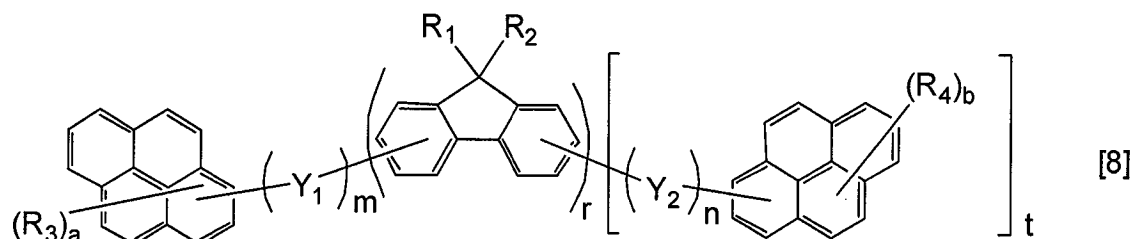
其中 R_5 和 R_6 各自独立地是选自卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的基团, R_5 之间相同或不同, R_6 之间相同或不同; 和 c 和 d 各自是 $0 \sim 4$ 的整数。

14. 根据权利要求 12 所述的有机发光器件, 其中该第二化合物是其中通式 (4) 的 Y_1 和 Y_2 各自独立地是由以下通式 (7) 表示的基团的化合物:



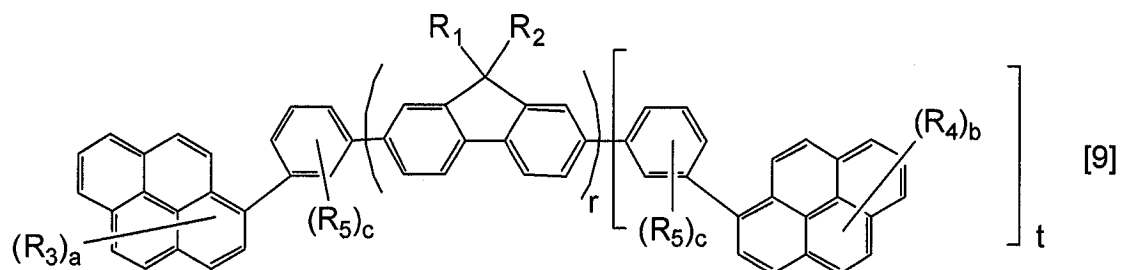
其中 R_7 是选自卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的基团, R_7 之间相同或不同; 和 e 是 $0 \sim 4$ 的整数。

15. 根据权利要求 13 或 14 所述的有机发光器件, 其中该第二化合物由以下通式 (8) 表示:



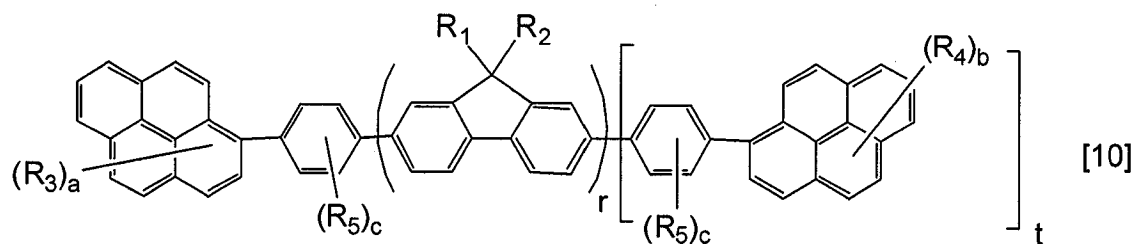
其中 R_1 – R_4 、 Y_1 、 Y_2 、 a 、 b 、 m 、 n 、 r 和 t 如通式 (4) 中所定义。

16. 根据权利要求 15 所述的有机发光器件, 其中该第二化合物由以下通式 (9) 表示:



其中 R_1 – R_4 、 a 、 b 和 t 如通式 (4) 中所定义, 并且 R_5 和 c 如通式 (5) 中所定义。

17. 根据权利要求 15 所述的有机发光器件, 其中该第二化合物由以下通式 (10) 表示:



其中 R_1 – R_4 、 a 、 b 和 t 如通式 (4) 中所定义, 并且 R_5 和 c 如通式 (5) 中所定义。

有机发光器件和苯并 [k] 荧蒹化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及使用苯并 [k] 荧蒹化合物的有机发光器件（有机 EL（电致发光）器件），并且涉及苯并 [k] 荧蒹化合物。

背景技术

[0002] 有机发光器件是这样的器件，即其中含有荧光有机化合物的薄膜夹持在阳极和阴极之间，从每个电极注射电子和空穴以产生该荧光有机化合物的激子，并且使用当该激子返回到基态时发射的光。

[0003] 此类有机发光器件的最近发展是显著的，并且它们具有能够实现发光器件的特性，该发光器件能够实现在低外加电压下的高亮度、各种发光波长和高速响应，并且薄且重量轻。因此，它们应用于各种各样的用途是可能的。然而，它们在耐久性方面仍具有许多问题，例如由长期使用所引起的随时间改变和由于含氧环境气体和湿度引起的劣化。考虑到将它们应用于全色显示器，在现有的情形下要求具有更长的寿命、更高的转换效率和更高的色纯度的蓝、绿和红发光。因此，已经提出了各种建议。

[0004] 日本专利申请公开 No. 2002-025776、日本专利申请公开 No. H11-012205 和日本专利申请公开 No. 2000-178212 可以引用作为与本发明涉及的化合物有关的专利文献。然而，在这些文献中，不存在本发明涉及的公开内容。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供用于有机发光器件的化合物，该有机发光器件呈现具有非常高纯度的发光色调并且具有高效率、高亮度和长寿命的光功率，和提供使用这种化合物的有机发光器件。

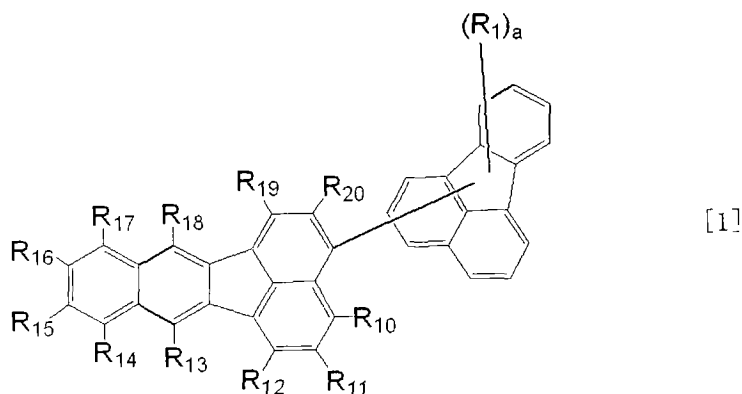
[0006] 本发明的另一个目的是提供能够容易地制造并且能够以较低成本制造的有机发光器件。

[0007] 为了解决上述问题，本发明人进行了深入研究。结果他们完成了本发明。

[0008] 本发明提供由阳极和阴极、和含有机化合物的层构成的有机发光器件，该阳极和阴极中至少一个是透明或半透明的，该含有机化合物的层被夹持在由该阳极和阴极构成的一对电极之间，其中：

[0009] 该含有有机化合物的层含有由以下通式 (1) 表示的苯并 [k] 荧蒹化合物。

[0010]



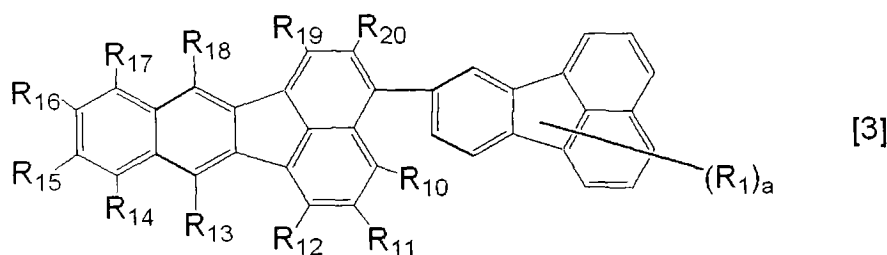
[0011] 在该通式 (1) 中, R_1 是选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基和取代或未取代的杂环基的基团, 并且 R_1 可以相同或不同;

[0012] R_{10} – R_{20} 各自独立地是选自以下组的基团: 氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的稠合双环芳族基团和取代或未取代的杂环基团; 和

[0013] a 是 0 ~ 9 的整数。

[0014] 本发明还提供由以下通式 (3) 表示的苯并 [k] 荧蒹化合物。

[0015]



[0016] 在该通式 (3) 中, R_1 是选自取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基和取代或未取代的杂环基的基团, 并且 R_1 可以相同或不同;

[0017] R_{10} – R_{20} 各自独立地是选自以下组的基团: 氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的稠合双环芳族基团和取代或未取代的杂环基团; 和

[0018] a 是 0 ~ 9 的整数。

[0019] 本发明的有机发光器件和化合物在低外加电压下提供高效率发光, 并且还具有高热稳定性且确保优异的耐久性。

附图说明

[0020] 图 1 是表示本发明中有机发光器件的实例的截面图。

[0021] 图 2 是表示示例性化合物 101 的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 波谱的图。

[0022] 图 3 是表示以 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 浓度含有示例性化合物 101 的甲苯溶液的 PL 波谱 (激发波长: 420nm) 的图。

[0023] 图 4 是表示示例性化合物 H2-3 的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 波谱的图。

[0024] 图 5 是表示示例性化合物 H4-2 的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 波谱的图。

[0025] 图 6 是表示示例性化合物 H9-1 的 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 波谱的图。

[0026] 图 7 是表示示例性化合物 H14-3 的 ^1H -NMR(CDCl_3) 波谱的图。

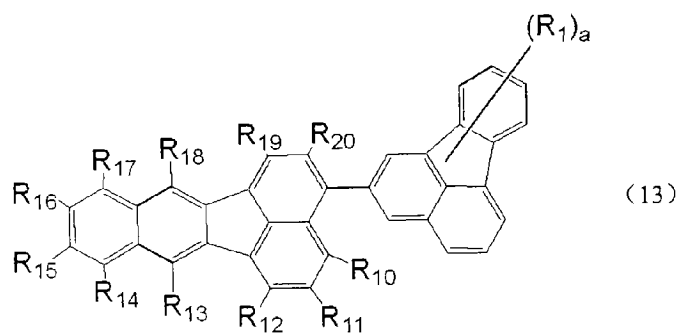
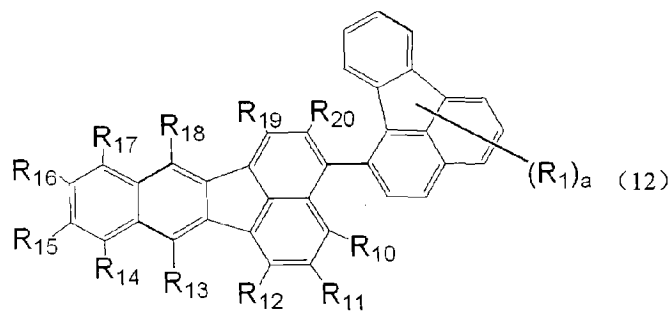
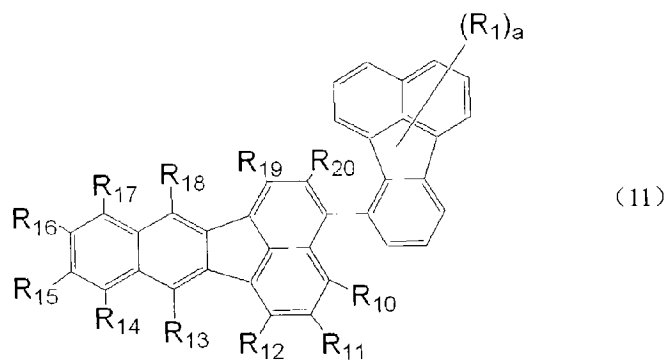
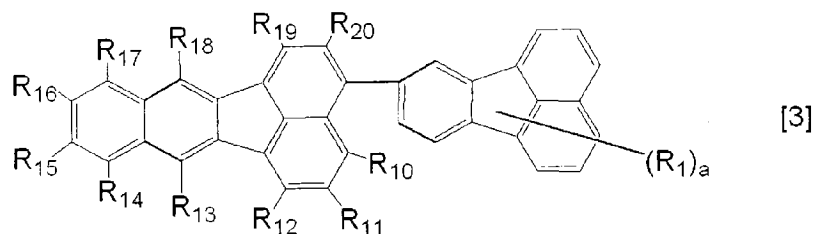
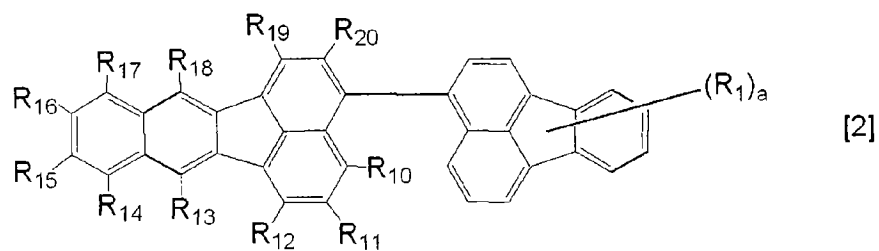
具体实施方式

[0027] 下面将详细地描述本发明。

[0028] 首先,描述本发明的有机发光器件中使用的苯并 [k] 荧蒹化合物。

[0029] 本发明的苯并 [k] 荧蒹化合物由以下通式 (1) 表示。可以使用这种化合物,而不考虑该荧蒹环的取代位置,在该取代位置处该荧蒹环与该苯并 [k] 荧蒹环的 3- 位键接,并且这种化合物具体地由以下通式 (2) 和 (3) 以及通式 (11)-(13) 中的任一个表示。

[0030]



[0031] 在通式 (2) 和 (3) 以及 (11)-(13) 中, R₁、R₁₀-R₂₀ 和 a 如通式 (1) 中所定义。

[0032] 当苯并 [k] 荧蒽环上的取代基是取代的苯基时, 为了控制由于内聚引起的浓度猝

灭 (concentration quenching), 在邻位具有取代基的化合物是尤其优选的。这是因为由于可归因于邻位取代基的空间排斥, 该化合物具有其中苯基从苯并荧蒹环的平面立起的结构。

[0033] 本发明中使用的苯并 [k] 荧蒹化合物能够用作有机发光器件的材料。具体来说, 当用于发光层时, 它能够单独地用于该发光层, 并且能够作为掺杂剂 (客体) 材料或主体材料使用。因此, 能够获得以高效率发光、长期保持高亮度并且由于通电引起的劣化降低的器件。

[0034] 当发光层由载流子传输性主体和客体材料形成时, 对发光提出的主要过程由以下几个步骤构成。

[0035] 1. 电子和空穴在发光层中的传输。

[0036] 2. 主体的激子的形成。

[0037] 3. 激发能量在主体分子之间的传递。

[0038] 4. 激发能量从主体到客体的移动。

[0039] 在各个步骤中所需的能量移动和发光经过各种失活过程和竞争而发生。

[0040] 为了提高 EL 器件的发光效率, 显然发光中心材料本身具有大的发光量子收率。然而, 如何能够高效地实现主体至主体或主体至客体能量移动仍是大问题。此外, 由于通电引起的发光劣化的原因目前仍不清楚, 据推断与发光中心材料本身或由其外围分子所引起的环境变化有关。

[0041] 因此, 本发明人已经进行了各种研究, 并且已经发现: 特别使用其中荧蒹和苯并荧蒹彼此通过一个单键结合的化合物作为发光层的主体或客体的器件以高效率发射蓝光, 长期保持高亮度并且由于通电引起的劣化降低。

[0042] 已经计算了 3-(8- 荧蒹基) - 苯并 [k] 荧蒹的分子轨道, 该 3-(8- 荧蒹基) - 苯并 [k] 荧蒹是具有本发明中使用的苯并 [k] 荧蒹化合物的基本骨架的化合物。结果, 已经表明, LUMO 轨道从荧蒹扩展到苯并荧蒹并且 HOMO 轨道定域在苯并荧蒹。基于这种计算, 本发明人设想有可能依靠可归因于从荧蒹扩展到苯并荧蒹的 LUMO 的电子俘获性能和 CT (电荷转移) 性能来改善发光颜色。

[0043] 另外, 为了控制由于分子间稠环芳族基团的相互作用引起的浓度猝灭, 优选将立体位阻基团例如叔丁基引入稠环芳族基团来改善量子收率。

[0044] 能够使用本发明的化合物, 而不考虑该荧蒹环的取代位置, 在该取代位置处该荧蒹与该苯并 [k] 荧蒹环的 3- 位键接。考虑到由于位阻引起的立体位阻、对旋转约束的影响和另外该化合物的合成方法, 优选荧蒹环在其 3- 位被取代。

[0045] 在上述通式 (1) - (3) 和通式 (11) - (13) 中, 氢取代基可以用重氢代替。

[0046] 取代或未取代的烷基包括, 但不限于, 例如以下:

[0047] 甲基、甲基 -d1 基、甲基 -d3 基、乙基、乙基 -d5 基、正丙基、正丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正癸基、异丙基、异丙基 -d7 基、异丁基、仲丁基、叔丁基、叔丁基 -d9 基、异戊基、新戊基、叔辛基、氟代甲基、二氟甲基、三氟甲基、2- 氟乙基、2,2,2- 三氟乙基、全氟乙基、3- 氟丙基、全氟丙基、4- 氟丁基、全氟丁基、5- 氟戊基、6- 氟己基、氯代甲基、三氯甲基、2- 氯乙基、2,2,2- 三氯乙基、4- 氯丁基、5- 氯戊基、6- 氯己基、溴甲基、2- 溴乙基、碘代甲基、碘代乙基、羟甲基、羟乙基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环戊基甲基、环己基甲

基、环己基乙基、4- 氟环己基、降冰片基和金刚烷基。

[0048] 取代或未取代的芳烷基包括,但不限于,例如以下:

[0049] 苄基、2- 苯基乙基、2- 苯基异丙基、1- 萘基甲基、2- 萘基甲基、2-(1- 萘基) 乙基、2-(2- 萘基) 乙基、9- 蒎基甲基、2-(9- 蒎基) 乙基、2- 氟苄基、3- 氟苄基、4- 氟苄基、2- 氯苄基、3- 氯苄基、4- 氯苄基、2- 溴苄基、3- 溴苄基和 4- 溴苄基。

[0050] 取代或未取代的苯基包括,但不限于,例如以下:

[0051] 苯基、苯基-d5 基、2- 甲基苯基、3- 甲基苯基、4- 甲基苯基、4- 甲氧基苯基、4- 乙基苯基、2- 氟苯基、3- 氟苯基、4- 氟苯基、4- 三氟甲基苯基、3,5- 二甲基苯基、2,6- 二甲基苯基、2,6- 二乙基苯基、~~苯基~~基、3- 异丙基苯基、3- 叔丁基苯基、4- 异丙基苯基、4- 叔丁基苯基、4- 氰基苯基、4-(二-对-甲苯基氨基) 苯基、联苯基和三联苯基。

[0052] 取代或未取代的稠合双环芳族基团包括,但不限于,萘基、蒽基和庚搭烯基。

[0053] 取代或未取代的杂环基团包括,但不限于,例如以下:

[0054] 吡咯基、吡啶基、吡啶基-d5 基、联吡啶基、甲基吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三联吡咯基、噻吩基、噻吩基-d4 基、三联噻吩基、丙基噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、二苯并噻吩基-d7 基、呋喃基、呋喃基-d4 基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并呋喃基-d7 基、喹啉基、喹啉基-d6 基、异喹啉基、喹喔啉基、蔡啶基、喹唑啉基、菲啶基、吲哚基、吩嗪基、咪唑基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、吡啶基和吩嗪基。

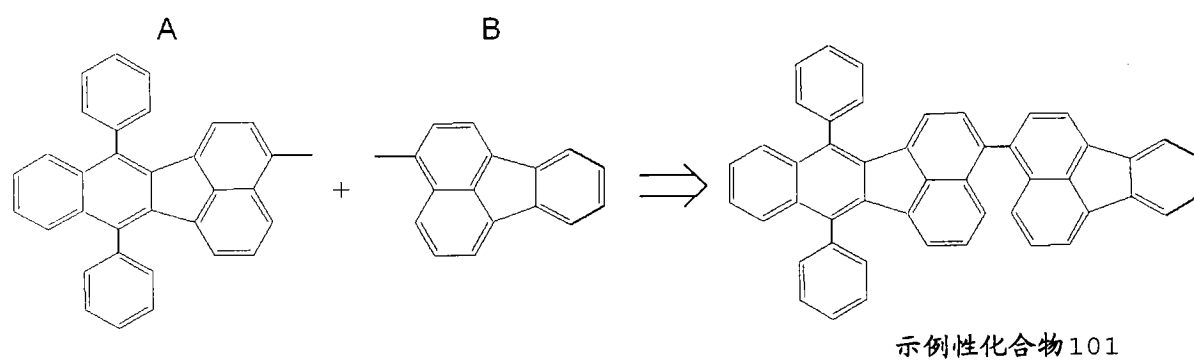
[0055] 卤素原子包括氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

[0056] 上述取代基可以各自进一步具有的取代基包括,但不限于,例如以下:

[0057] 烷基例如甲基、乙基和丙基,芳基例如苯基和联苯基,杂环基例如噻吩基、吡咯基和吡啶基,氨基例如二甲基氨基、二乙基氨基、二苄基氨基、二苯基氨基、二(甲苯基) 氨基和二(甲氧基苯基) 氨基,和上述取代或未取代的烷基;取代或未取代的烷氧基,具有芳烷基的烷氧基,芳烷氧基,取代或未取代的芳基,和具有杂环基的芳氧基,可例示甲氧基、乙氧基、丙氧基、2- 乙基- 辛氧基、苯氧基、4- 叔丁基苯氧基、苄氧基和噻吩氧基;卤素原子例如氟、氯、溴和碘;和羟基,氰基和硝基。

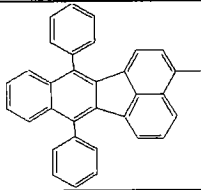
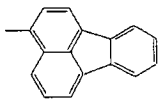
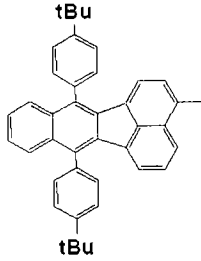
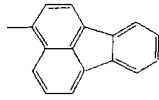
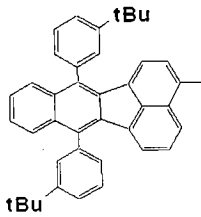
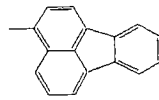
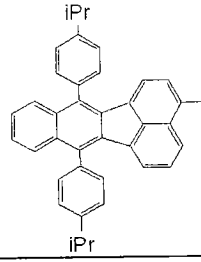
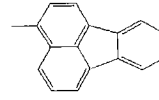
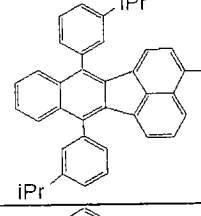
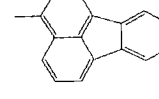
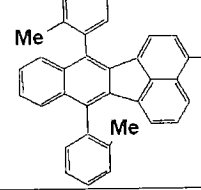
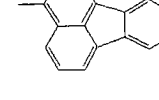
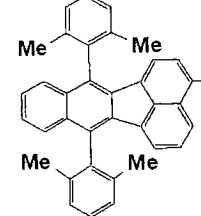
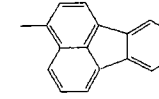
[0058] 本发明中使用的苯并[k] 荧蒽化合物具体包括,但不限于,以下表中所示的那些。在以下表中,本发明中使用的苯并[k] 荧蒽化合物由 A-B 表示。在 A 和 B 中的每一个中,示出了它们彼此相结合的位置。更具体地说,对于示例性化合物 101,该结合表示如下:

[0059]



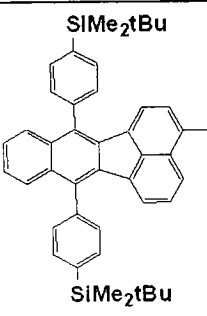
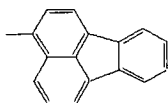
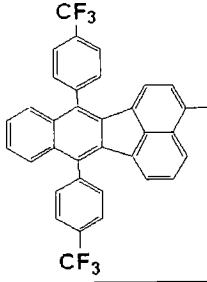
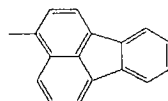
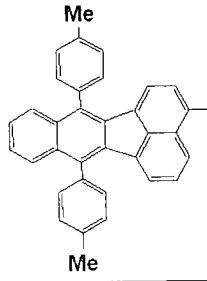
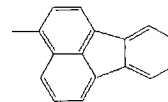
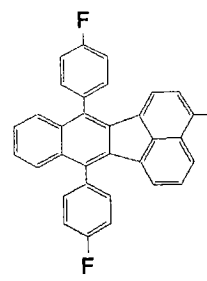
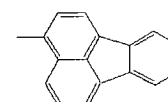
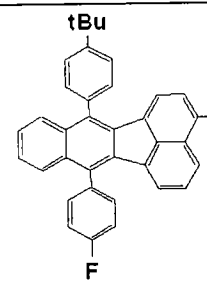
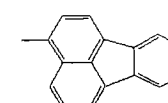
[0060] 表 1

[0061]

化合物序号	A	B
101		
102		
103		
104		
105		
106-1		
106-2		

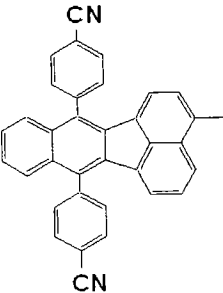
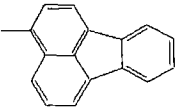
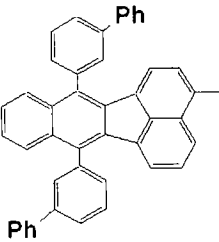
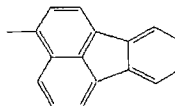
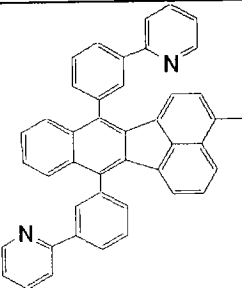
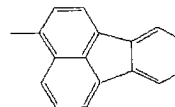
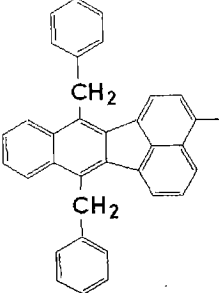
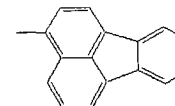
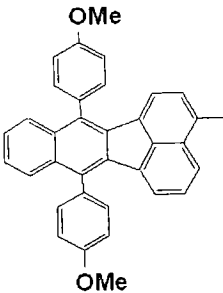
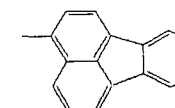
[0062] 表 2

[0063]

化合物序号	A	B
107		
108		
109		
110		
111		

[0064] 表 3

[0065]

化合物序号	A	B
112		
113		
114		
115		
116		

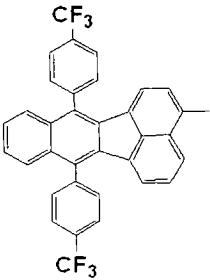
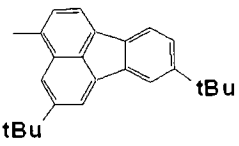
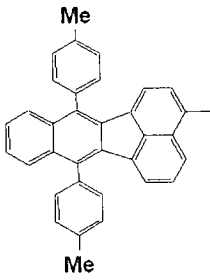
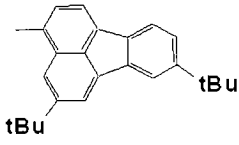
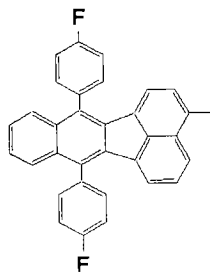
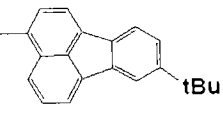
[0066] 表 4

[0067]

化合物序号	A	B
117		
118		
119		
120		
121-1		
121-2		

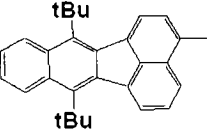
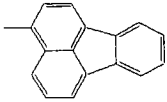
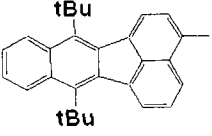
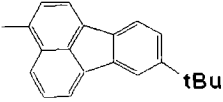
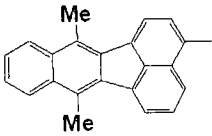
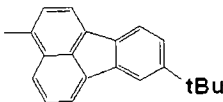
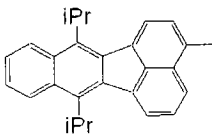
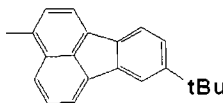
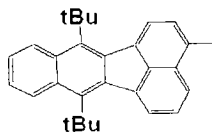
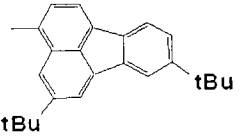
[0068] 表 5

[0069]

化合物序号	A	B
122		
123		
124		

[0070] 表 6

[0071]

化合物序号	A	B
125		
126		
127		
128		
129		

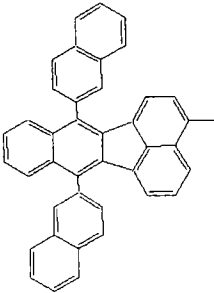
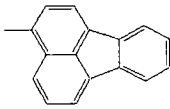
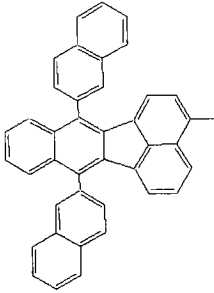
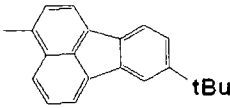
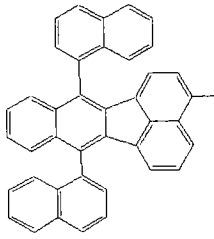
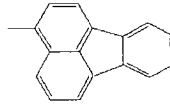
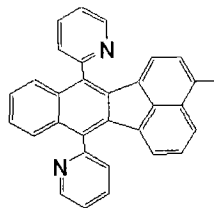
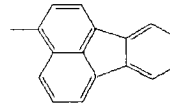
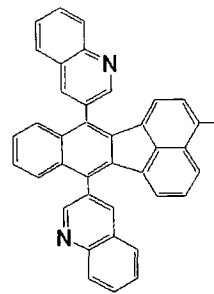
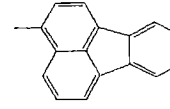
[0072] 表 7

[0073]

化合物序号	A	B
130		
131		
132		
133		
134		
135		
136		

[0074] 表 8

[0075]

化合物序号	A	B
137		
138		
139		
140		
141		

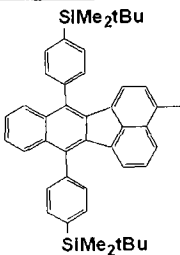
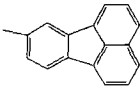
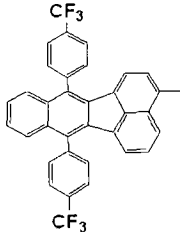
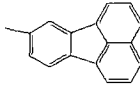
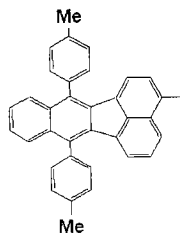
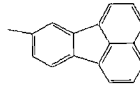
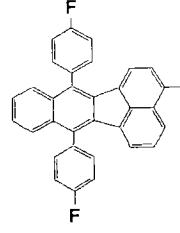
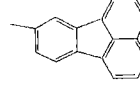
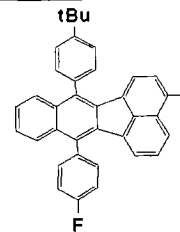
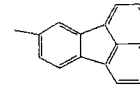
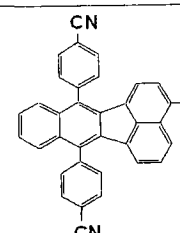
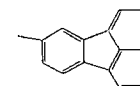
[0076] 表 9

[0077]

化合物序号	A	B
201		
202		
203		
204		
205		
206-1		
206-2		

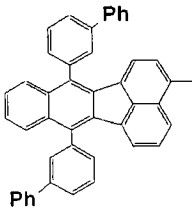
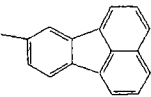
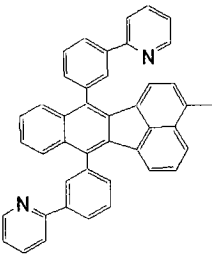
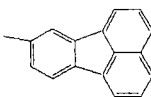
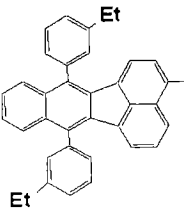
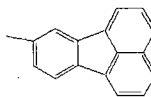
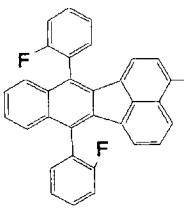
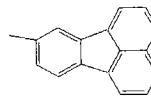
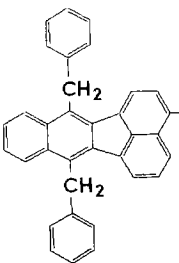
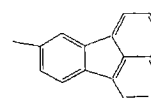
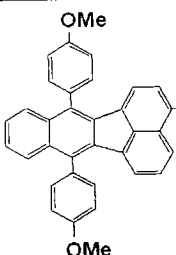
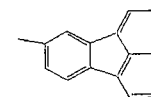
[0078] 表 10

[0079]

化合物序号	A	B
207		
208		
209		
210		
211		
212		

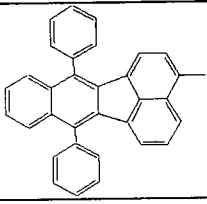
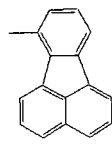
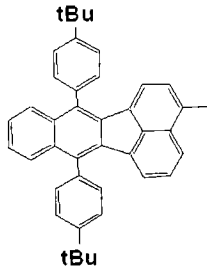
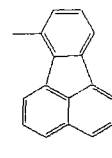
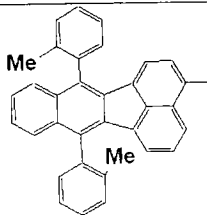
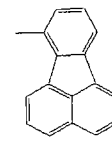
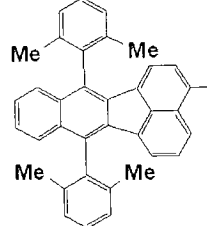
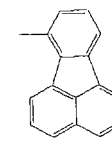
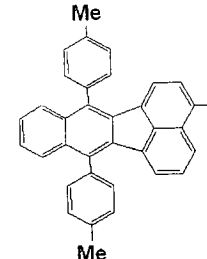
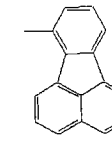
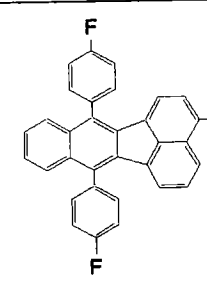
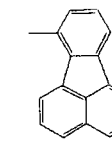
[0080] 表 11

[0081]

化合物序号	A	B
213		
214		
215		
216		
217		
218		

[0082] 表 12

[0083]

化合物序号	A	B
219		
220		
221-1		
221-2		
222		
223		

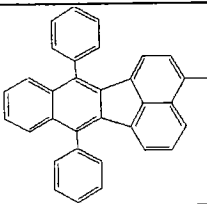
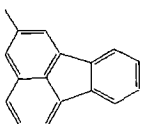
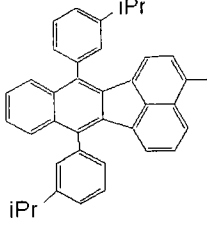
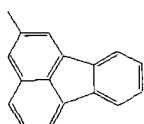
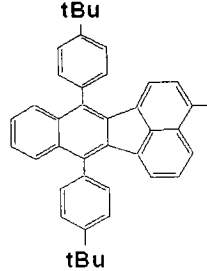
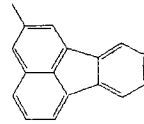
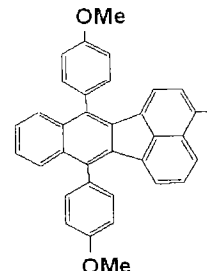
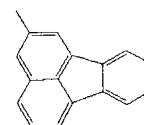
[0084] 表 13

[0085]

化合物序号	A	B
223-2		
224		
225		
226		
227		
228		

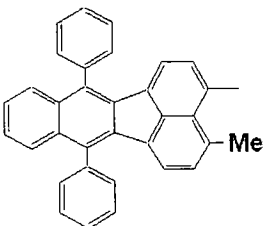
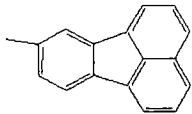
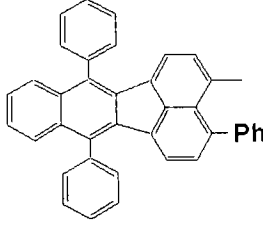
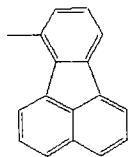
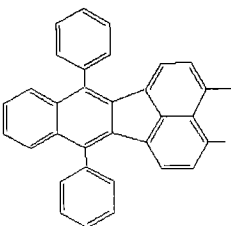
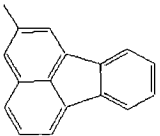
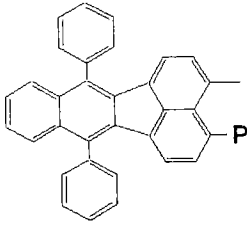
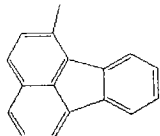
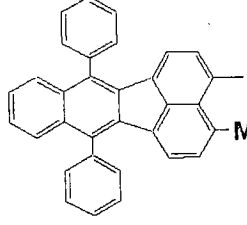
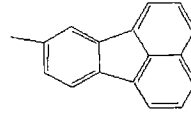
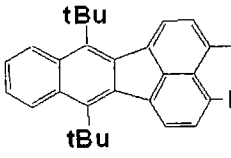
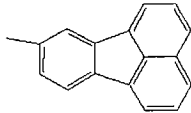
[0086] 表 14

[0087]

化合物序号	A	B
229		
230		
231		
232		

[0088] 表 15

[0089]

化合物序号	A	B
233		
234		
235		
236		
237		
238		

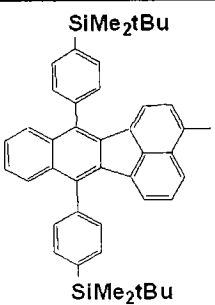
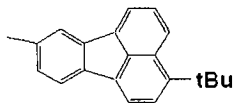
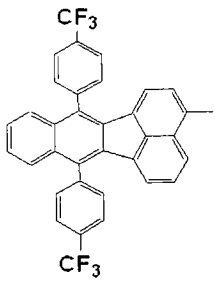
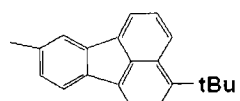
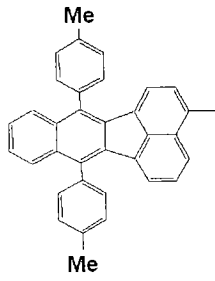
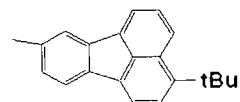
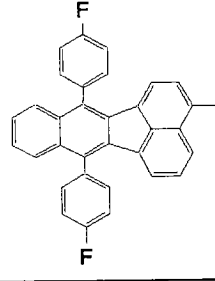
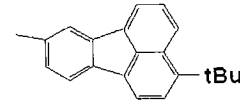
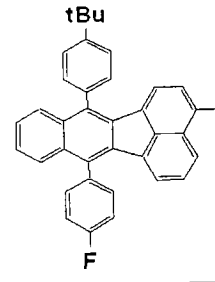
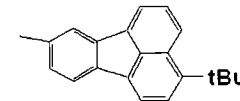
[0090] 表 16

[0091]

化合物序号	A	B
239		
240		
241		
242		
243		
244-1		
244-2		

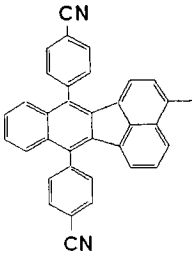
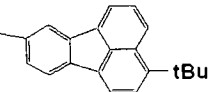
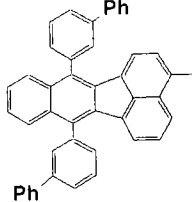
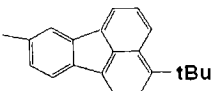
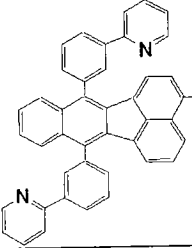
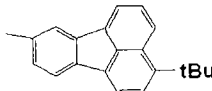
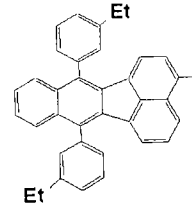
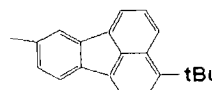
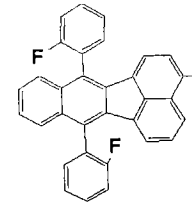
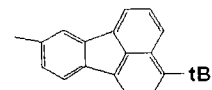
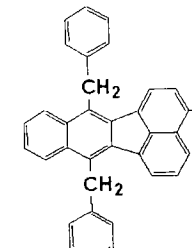
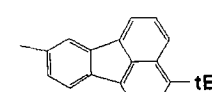
[0092] 表 17

[0093]

化合物序号	A	B
245		
246		
247		
248		
249		

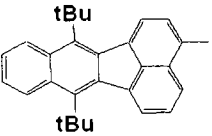
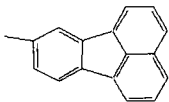
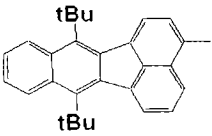
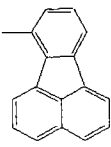
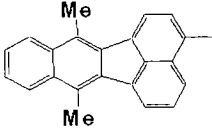
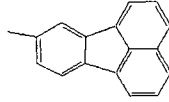
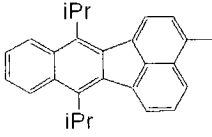
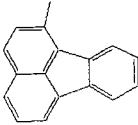
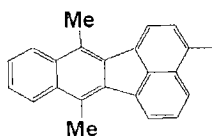
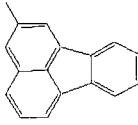
[0094] 表 18

[0095]

化合物序号	A	B
250		
251		
252		
253		
254		
255		

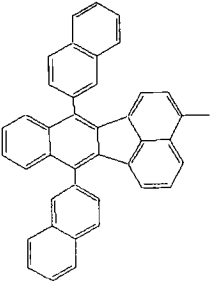
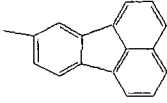
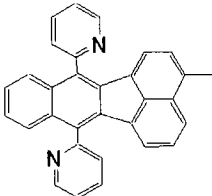
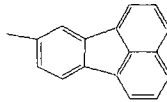
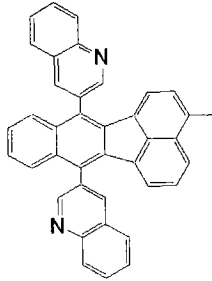
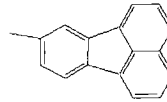
[0096] 表 19

[0097]

化合物序号	A	B
256		
257		
258		
259		
260		

[0098] 表 20

[0099]

化合物序号	A	B
261		
262		
263		

[0100] 关于苯并[k] 荧蒹化合物,以往公开了它的合成方法。例如,可以引用文献“J. Am. Chem. Soc. ,74,1075(1952)”。该文献公开了通过二苯基异苯并呋喃与茚烯的狄尔斯-阿尔德反应合成 7,12- 二苯基苯并[k] 荧蒹。

[0101] 3-溴苯并[k] 荧蒹,其是本发明中使用的苯并[k] 荧蒹化合物的前体材料,能够通过使用茚烯的溴化合物合成。茚烯的溴化合物能够通过 5- 溴茚的氧化反应合成,例如文献“Can. J. Chem. ,70,1015(1992)”中公开那样。类似地,可以由 5,6- 二溴茚烯合成 5,6- 二溴茚。

[0102] 本发明中使用的苯并[k] 荧蒹化合物可以通过例如对应的苯并[k] 荧蒹的溴化合物与衍生自溴代荧蒹的频哪醇硼烷化合物的 Suzuki-Miyaura 偶合反应合成。它可以类似地通过使苯并荧蒹的频哪醇硼烷化合物与荧蒹的溴化合物反应来合成。可以使用硼酸代替频哪醇硼烷化合物。频哪醇硼烷可以如下形成:在例如甲苯溶剂中并且在三乙胺和催化剂 Ni(dppp)Cl 存在下使卤素化合物与 4,4,5,5- 四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷(dioxabororane) 反应。

[0103] 叔丁基取代的荧蒹单元可以通过溴代荧蒹的弗里德尔-克拉夫茨烷基化来合成。

[0104] 所有上述方法同样地适用于稍后描述的第二化合物的合成。

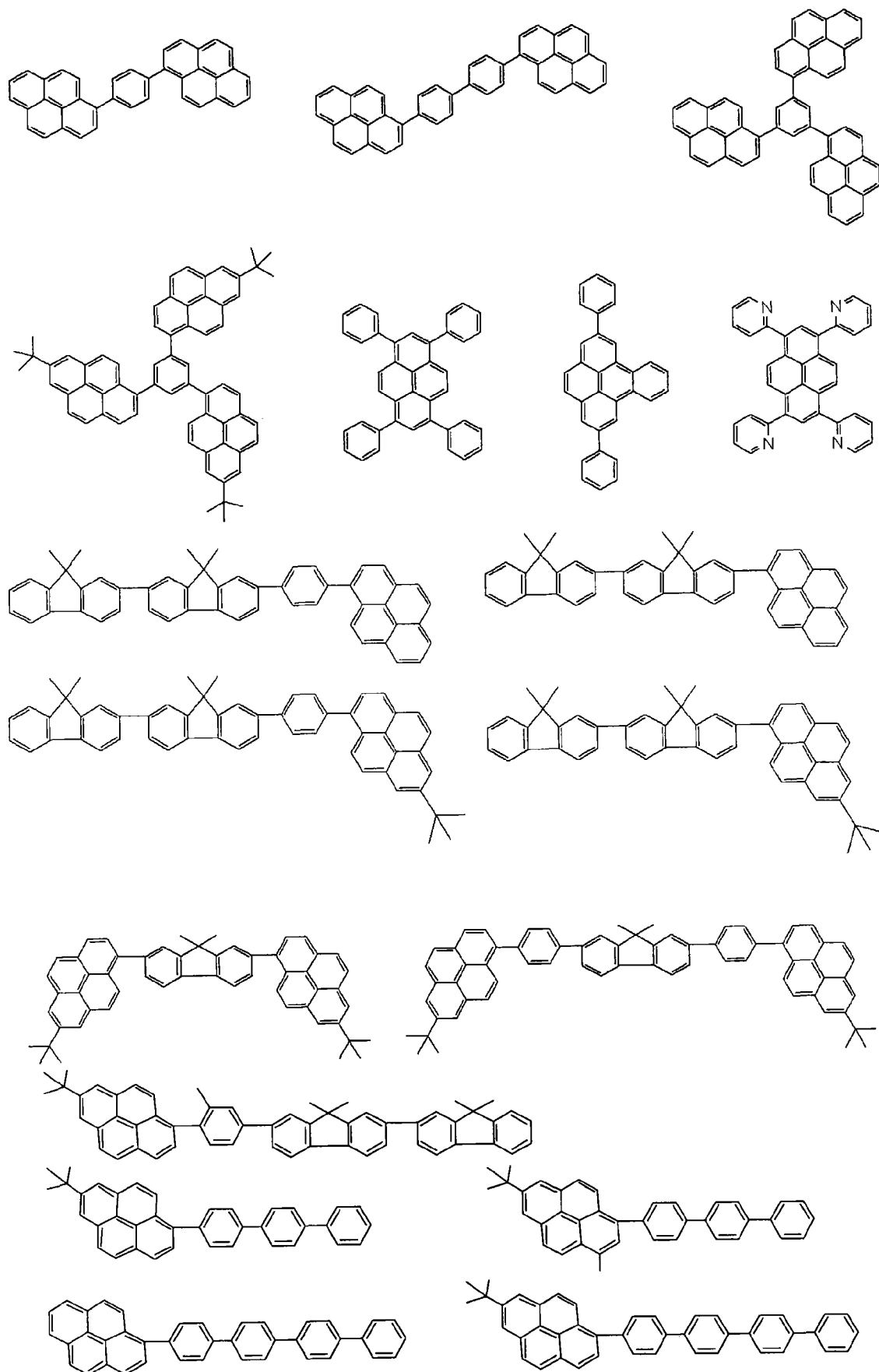
[0105] 下面将详细地描述本发明的有机发光器件。

[0106] 本发明的有机发光器件具有至少一对由阳极和阴极组成的电极、和夹持在该对电极之间的一个或两个或更多个含有有机化合物的层,所述阳极和阴极中至少一个是透明或半透明的。在这种情况下,含有有机化合物的层中的至少一个,优选至少一个具有发光区域的层,更优选发光层,含有至少一种上述本发明的苯并[k] 荧蒹化合物。

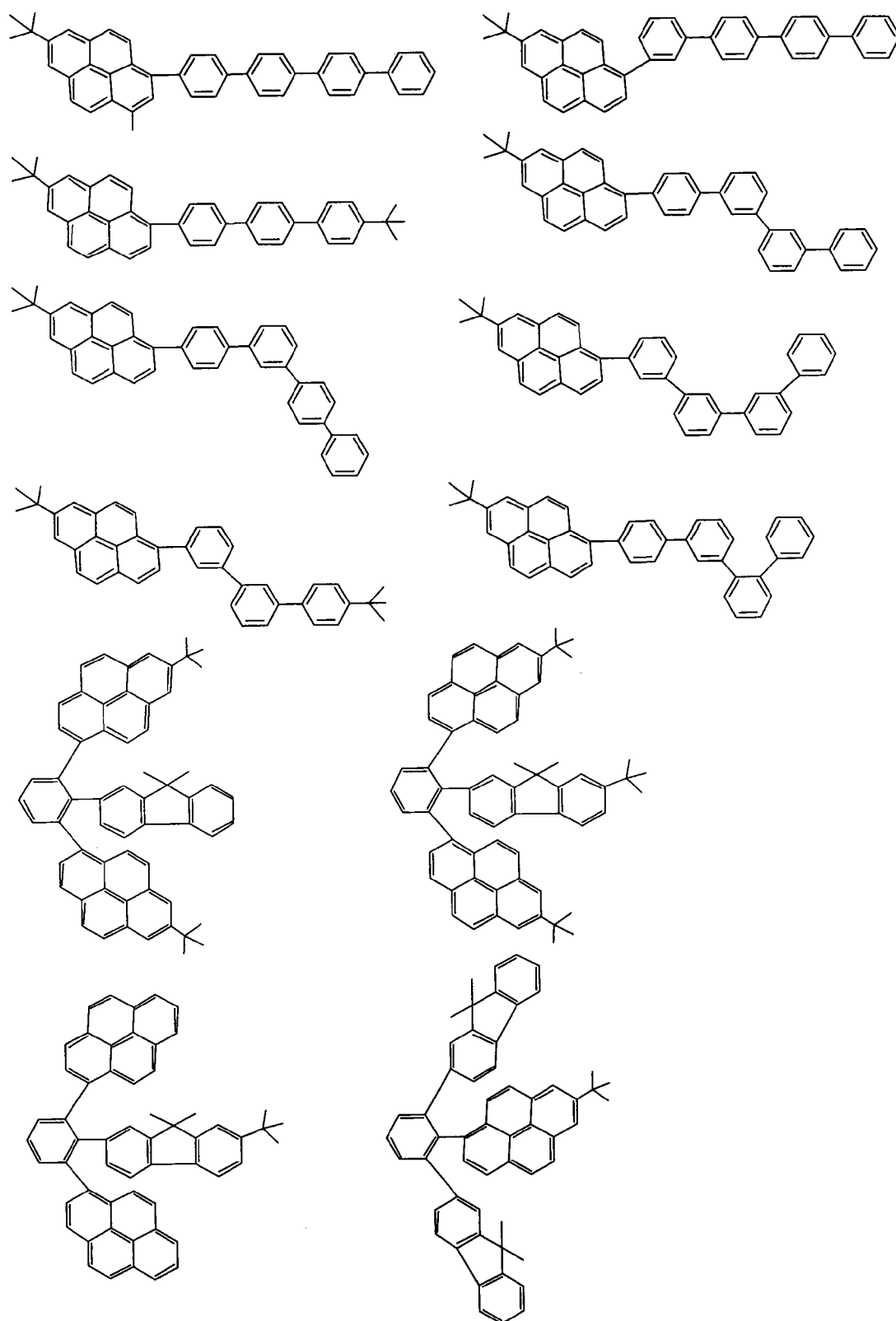
[0107] 含有所述苯并 [k] 荧蒹化合物的层可以含有第二化合物（主体材料）。该主体材料优选是比该苯并 [k] 荧蒹化合物具有更大能隙的化合物。

[0108] 该第二化合物包括,但不限于,例如如下所示的具有茈骨架的这些材料。

[0109]

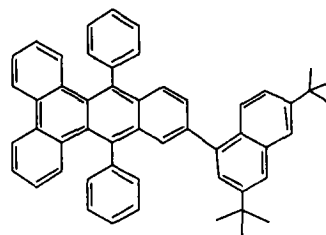
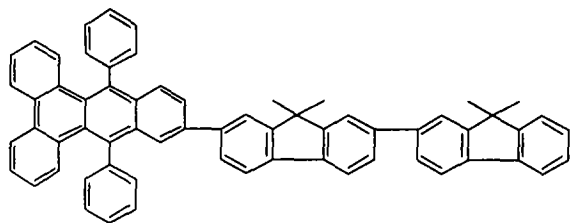


[0110]



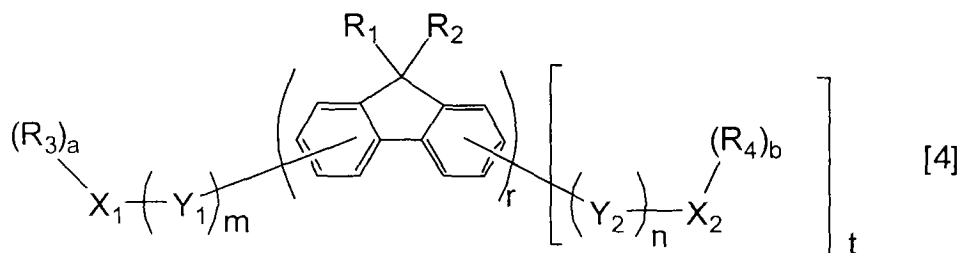
[0111] 该第二化合物还包括,但不限于,例如如下所示的具有稠环芳族基团的这些材料。

[0112]



[0113] 具体来说,由以下通式(4)表示的化合物,优选其中通式(4)的 Y_1 和 Y_2 各自独立地由以下通式(5)、(6)或(7)表示的化合物,更优选由以下通式(8)或进一步由以下通式(9)或(10)表示的化合物可以用作该第二化合物,由此可以实现具有高发光效率和降低亮度劣化的良好发光的持续。

[0114]



[0115] 在通式(4)中, R_1 和 R_2 各自独立地是选自氢原子、卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的基团, R_1 可以相同或不同, R_2 可以相同或不同;

[0116] R_3 和 R_4 各自独立地是选自卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的基团, R_3 可以相同或不同, R_4 可以相同或不同;

[0117] X_1 和 X_2 各自独立地是取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基;

[0118] a 和 b 各自独立地是0-3的整数;

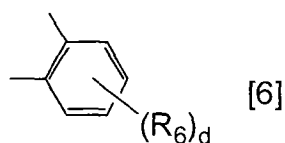
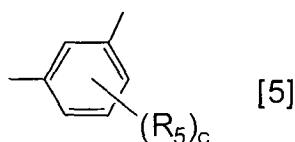
[0119] Y_1 和 Y_2 各自独立地是取代或未取代的亚苯基, Y_1 可以相同或不同, Y_2 可以相同或不同;

[0120] m 和 n 各自独立地是1-3的整数;

[0121] t 是0或1,并且当 t 是0时,端苄基可以在其被 Y_2 取代的位置被取代,用选自卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基和取代或未取代的苯基的基团取代;和

[0122] r 是1-5的整数。

[0123]

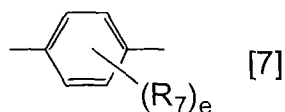


[0124] 在通式(5)和(6)中, R_5 和 R_6 各自独立地是选自卤素原子、取代或未取代的烷基、

取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的基团, R_5 可以相同或不同, R_6 可以相同或不同;和

[0125] c 和 d 各自独立地是 0-4 的整数。

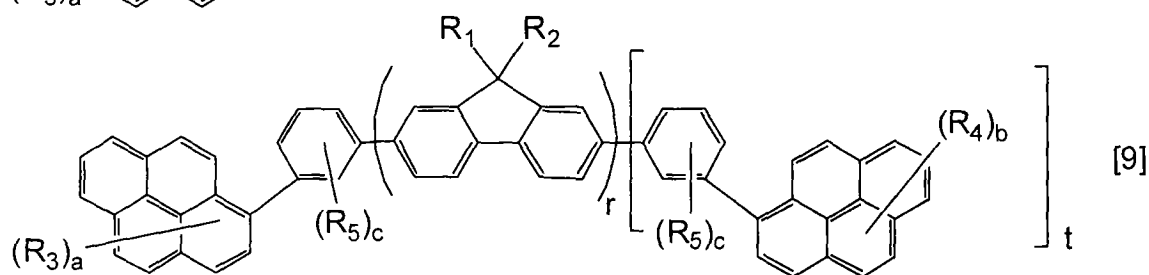
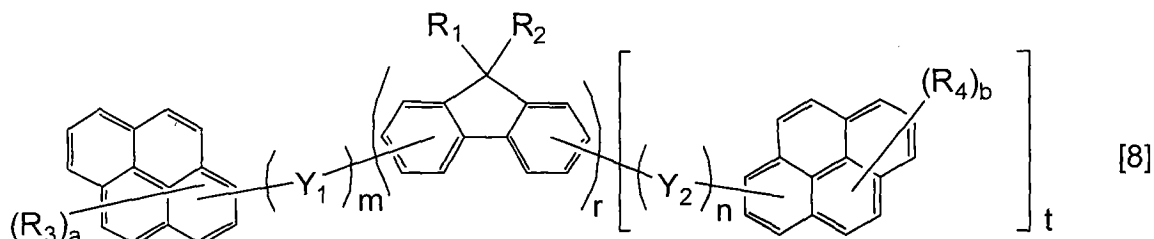
[0126]



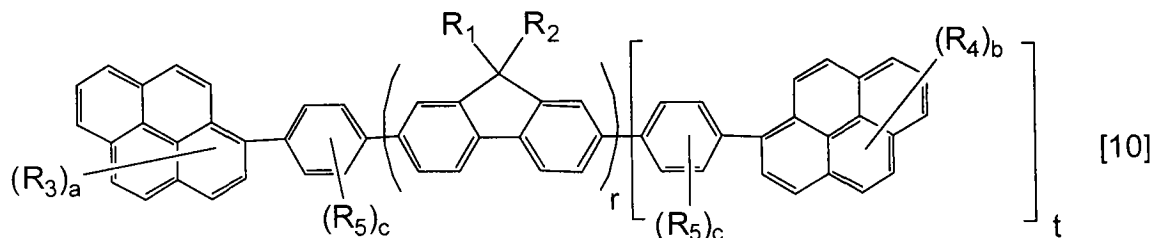
[0127] 在通式 (7) 中, R_7 是选自卤素原子、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的基团, R_7 可以相同或不同;和

[0128] e 是 0-4 的整数。

[0129]



[0130]



[0131] 在通式 (8) 中, R_1 - R_4 、 Y_1 、 Y_2 、a、b、m、n、r 和 t, 和在通式 (9) 和 (10) 中, R_1 - R_5 、a、b、c 和 t 如在通式 (4) 和 (5) 中所定义。

[0132] 在上述通式 (4)-(10) 中, 氢取代基可以是重氢。取代或未取代的烷基、芳烷基和杂环基和卤素原子的具体实例可以包括对于上述通式 (1)-(3) 和 (11)-(13) 列出的那些。

[0133] 此外, 取代或未取代的烷氧基可以包括具有烷基或芳烷基的烷氧基、芳烷氧基、具有对于上述通式 (1)-(3) 和 (11)-(13) 描述的取代或未取代的芳基的烷氧基, 和具有杂环基的烷氧基。取代或未取代的烷氧基更具体地包括, 但不限于, 甲氧基、乙氧基、丙氧基、2-乙基-辛氧基、苯氧基、4-叔丁基苯氧基、苄氧基和噻吩氧基。

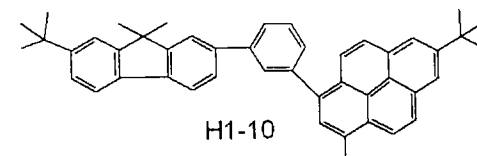
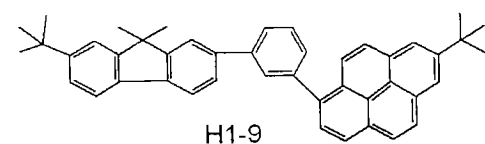
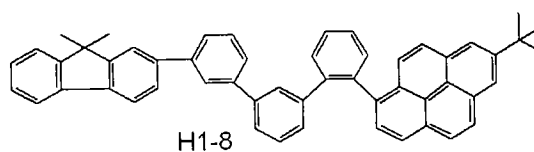
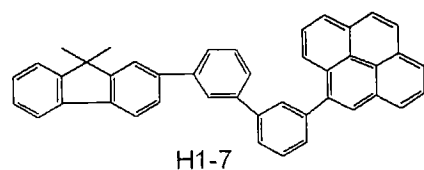
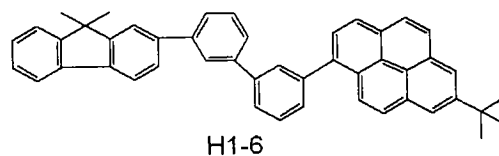
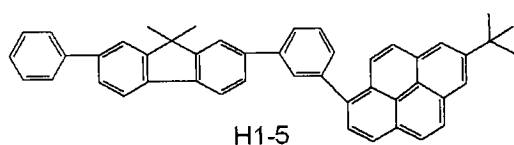
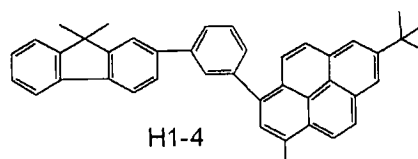
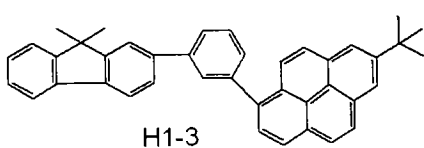
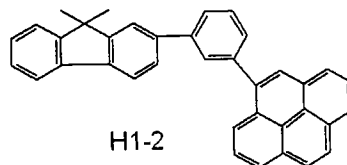
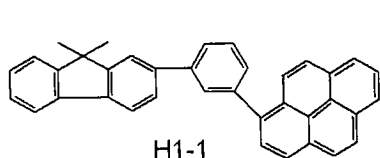
[0134] 取代或未取代的芳基包括此前描述的苯基和稠合双环芳族基团, 以及取代或未取代的三环或更多环稠合芳族基团。取代或未取代的、稠合三环或更多环芳族基团包括, 但不限于, 萘烯基 (acenaphthylene)、蒽基、菲基、芘基、荧蒽基、苯并荧蒽基、

acephenanthrylenyl 基、醋蒽烯 (aceanthrylenyl) 基、**基**基、二苯并**基**基、苯并蒽基、并四苯基、苈基、芴基和苯并 [9,10] 菲基。

[0135] 在由通式 (4) 表示的化合物中, 其中 Y_1 和 Y_2 各自独立地是选自由通式 (5) 和 (6) 表示的基团的基团并且 X_1 和 X_2 中至少一个是取代或未取代的茚环的化合物包括, 但不限于, 例如以下材料。

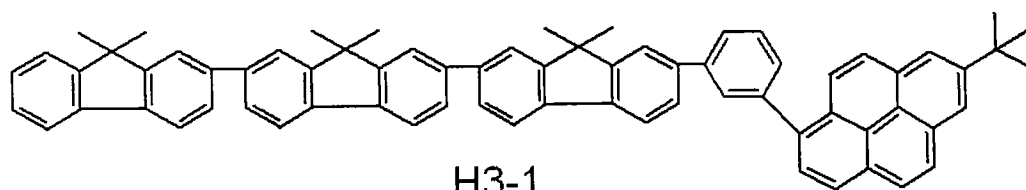
[0136]

H1

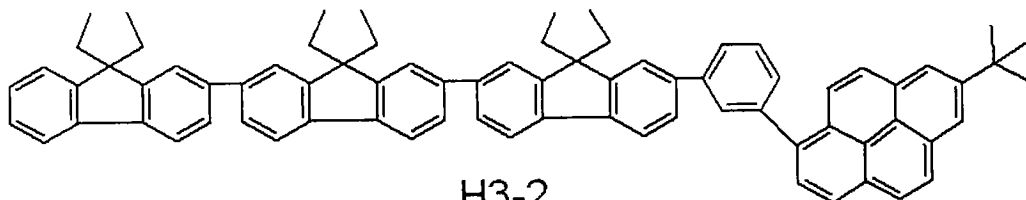


[0137]

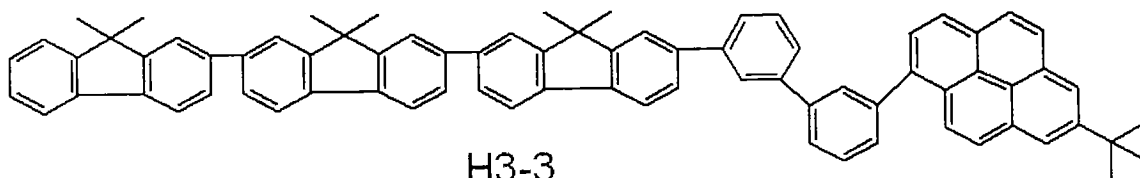
H3



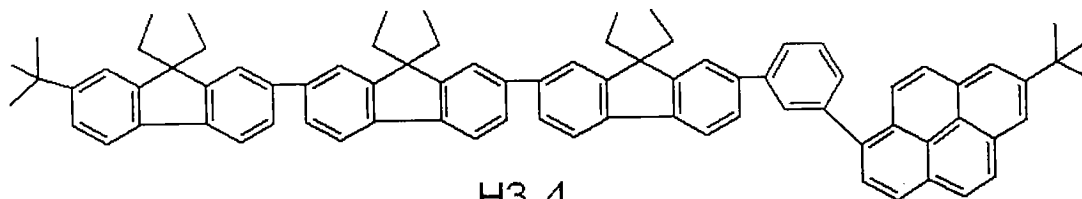
H3-1



H3-2



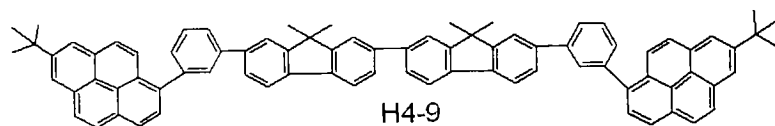
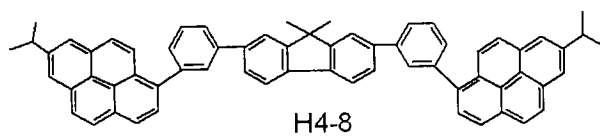
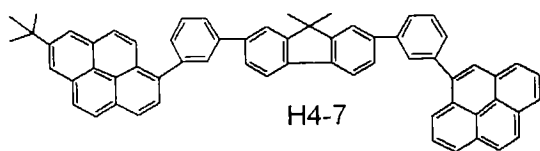
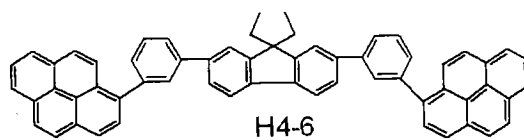
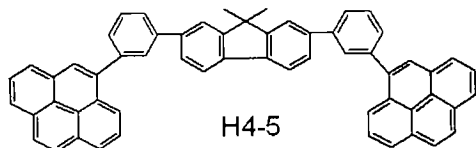
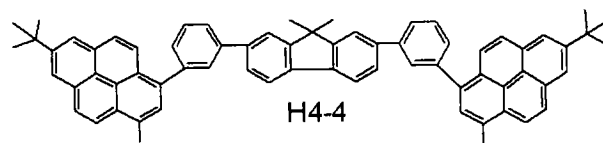
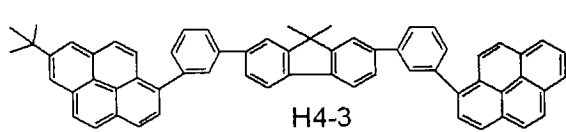
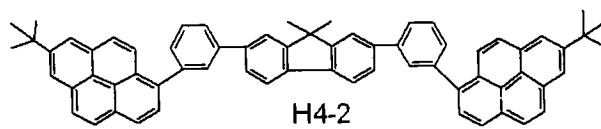
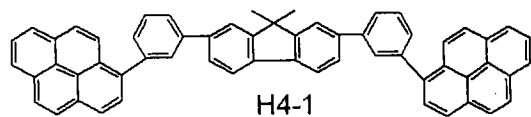
H3-3



H3-4

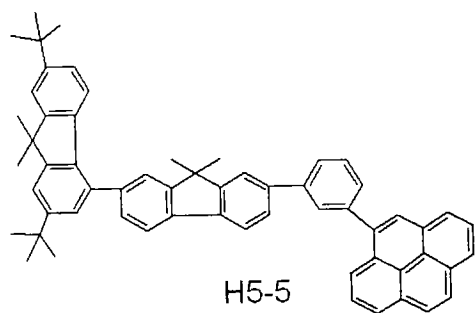
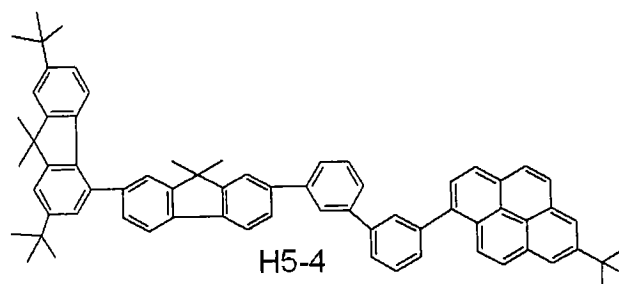
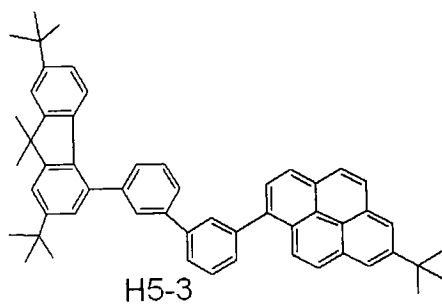
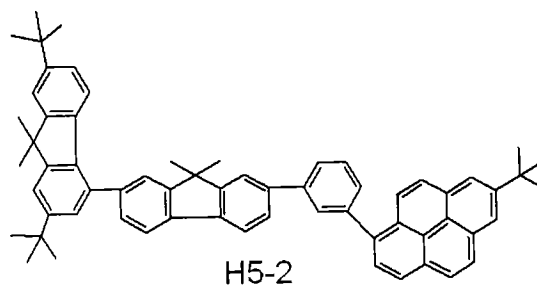
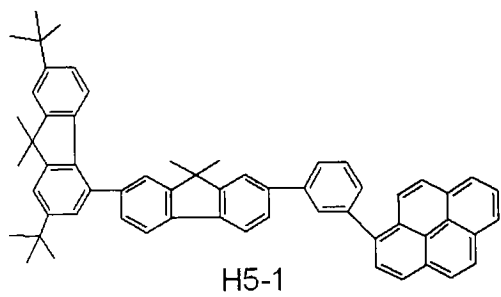
[0139]

H4



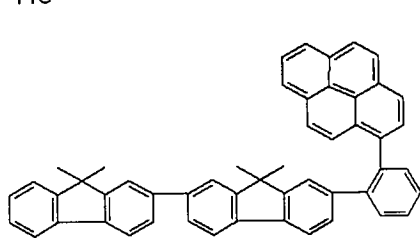
[0140]

H5

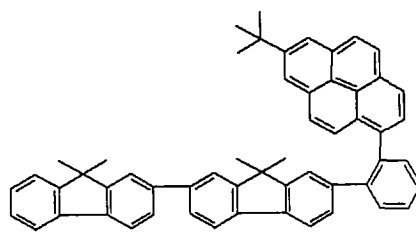


[0141]

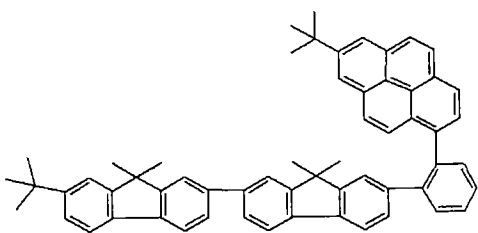
H6



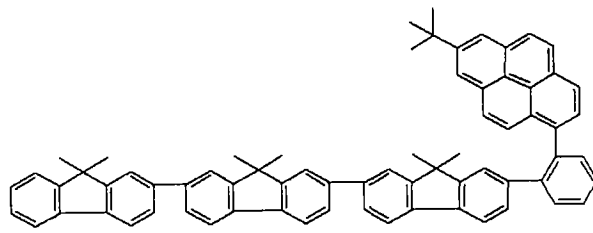
H6-1



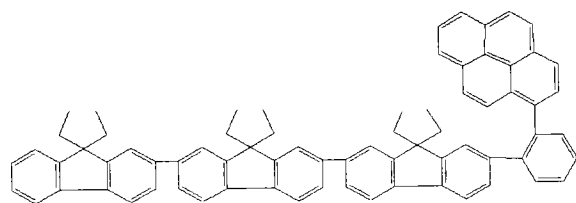
H6-2



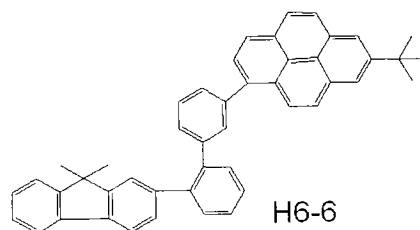
H6-3



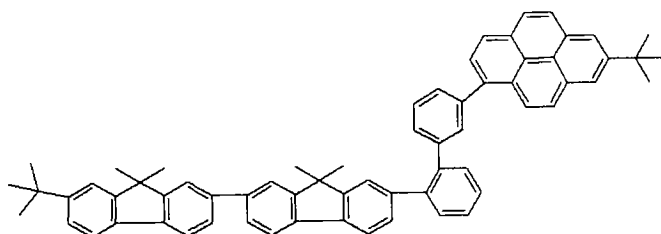
H6-4



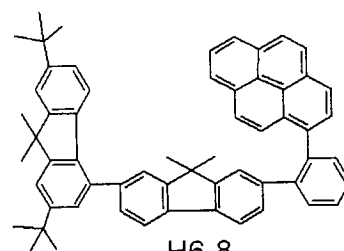
H6-5



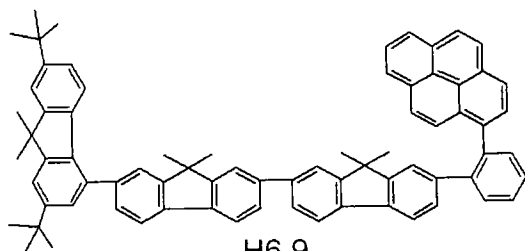
H6-6



H6-7



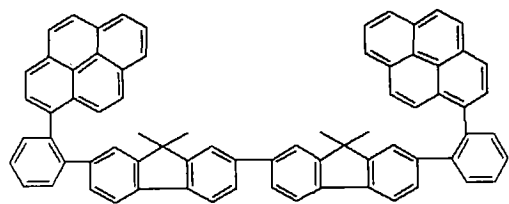
H6-8



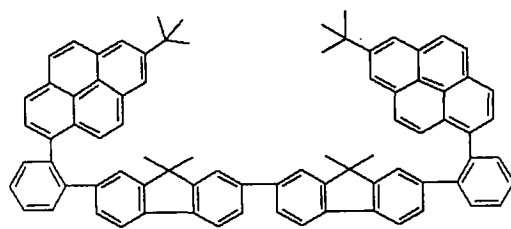
H6-9

[0142]

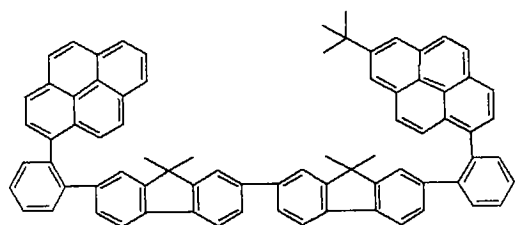
H7



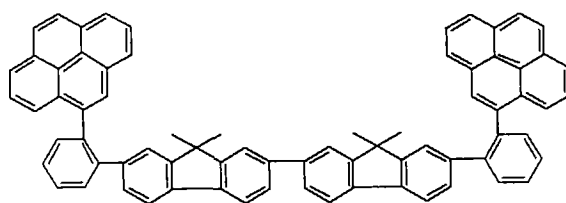
H7-1



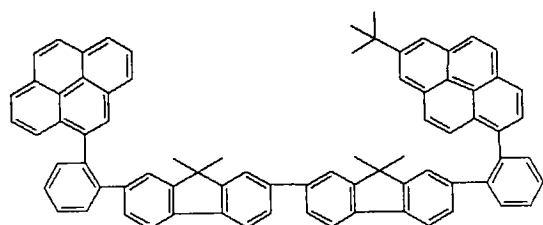
H7-2



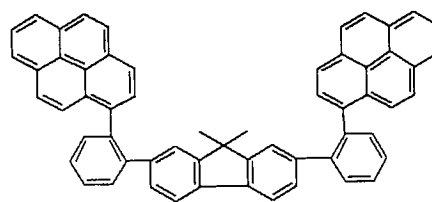
H7-3



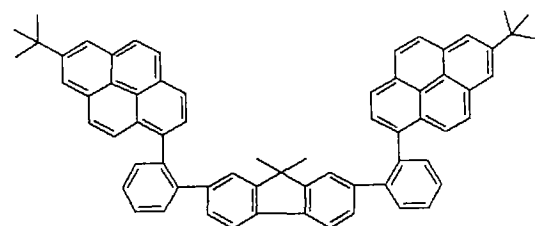
H7-4



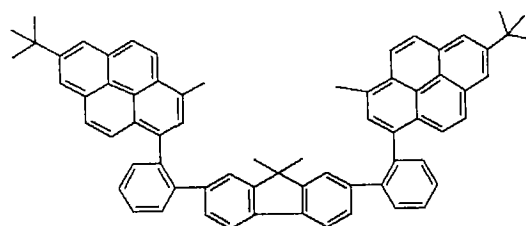
H7-5



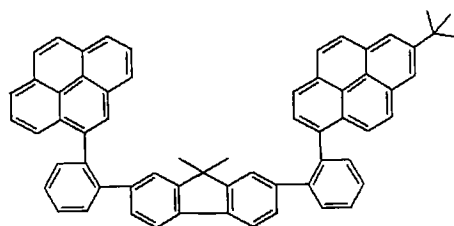
H7-6



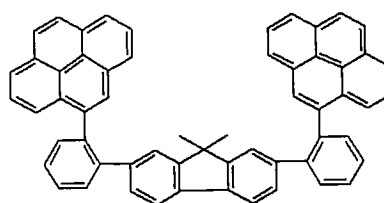
H7-7



H7-8



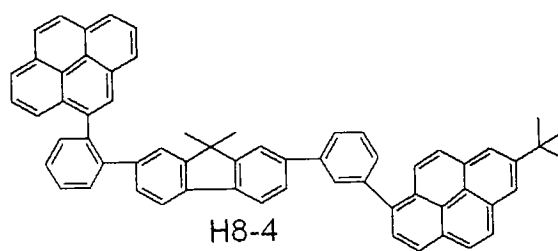
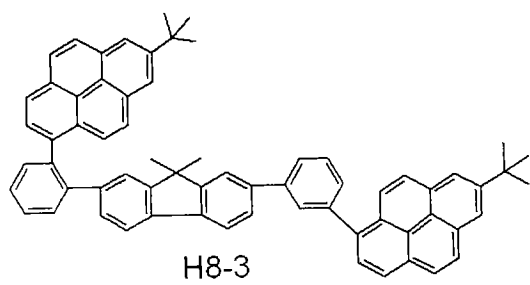
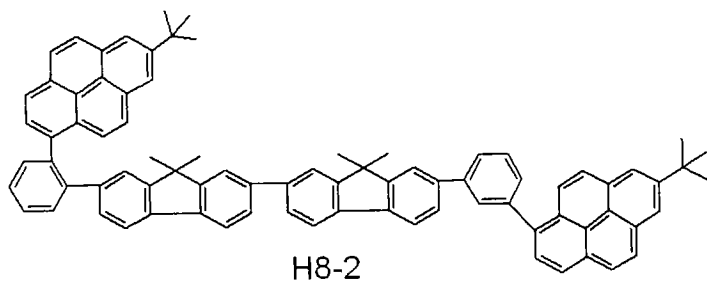
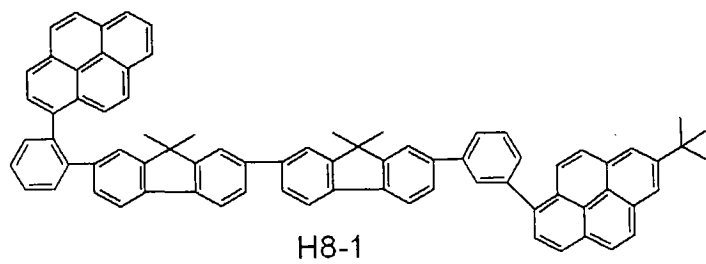
H7-9



H7-10

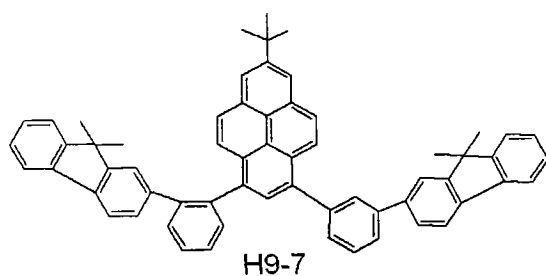
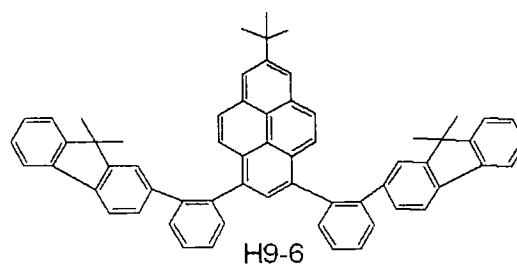
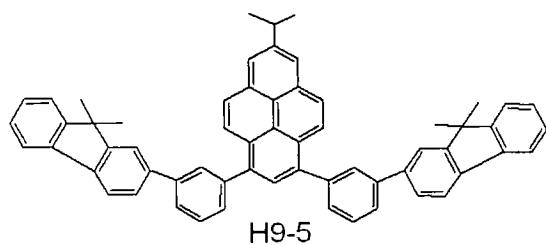
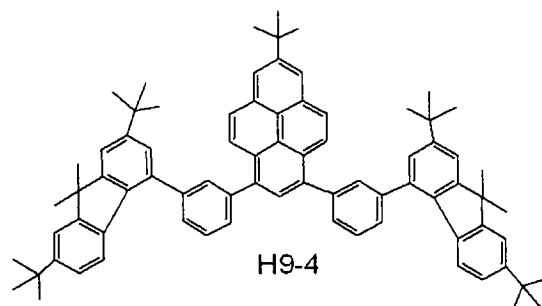
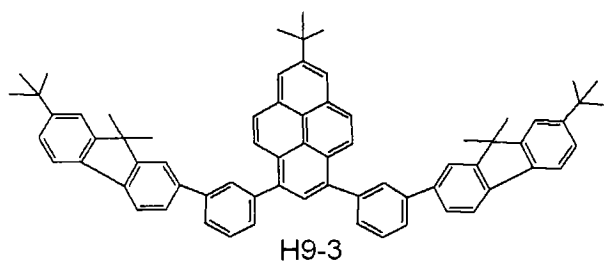
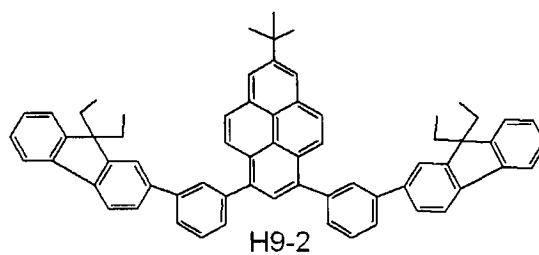
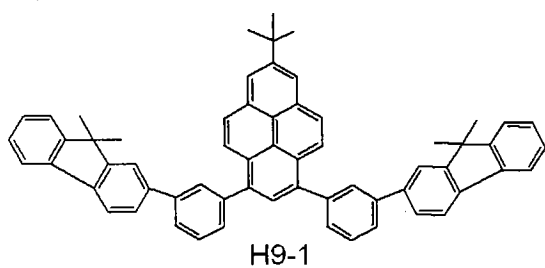
[0143]

H8



[0144]

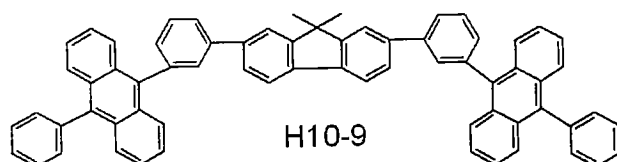
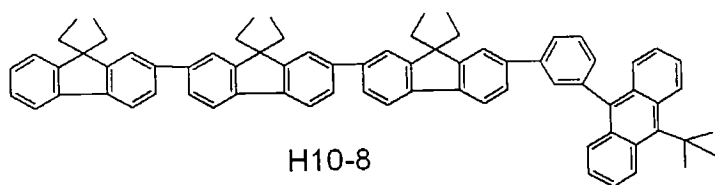
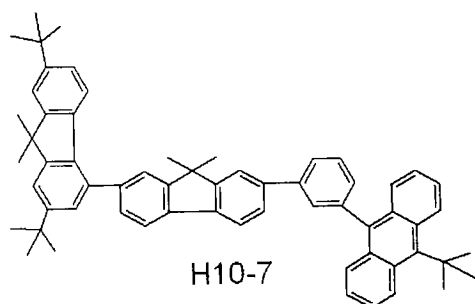
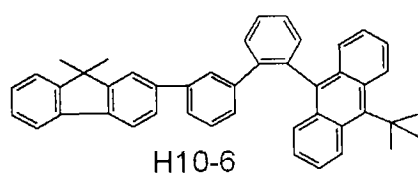
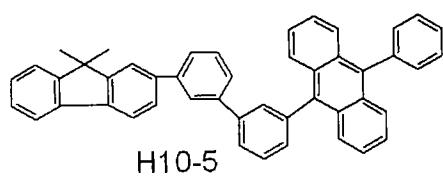
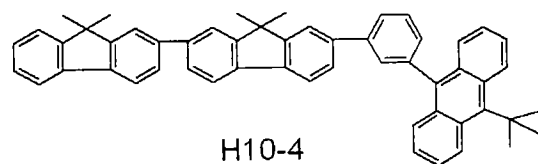
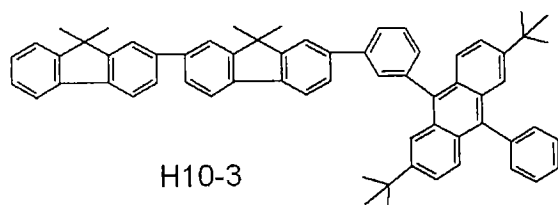
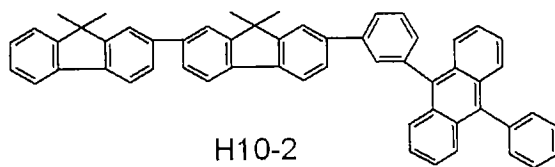
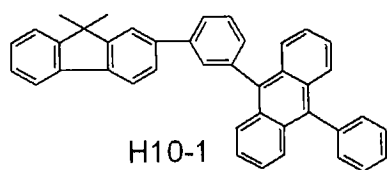
H9



[0145] 另外,在由通式(4)表示的化合物中,其中 Y_1 和 Y_2 各自独立地是选自由通式(5)和(6)表示基团的基团并且 X_1 和 X_2 中至少一个是苧环以外的基团的化合物包括,但不限于,例如以下材料。

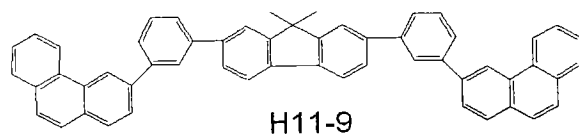
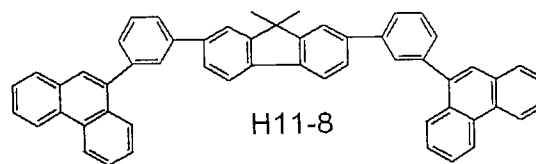
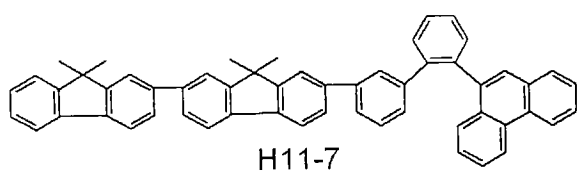
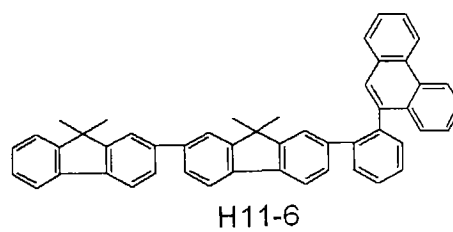
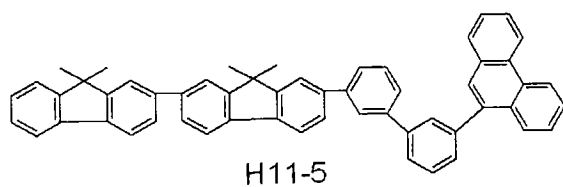
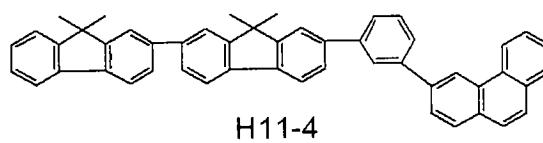
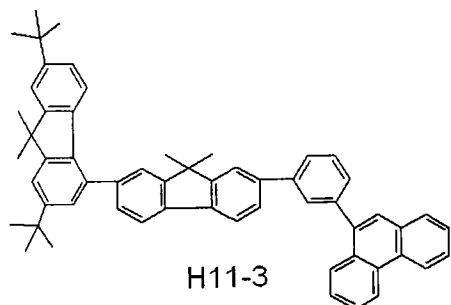
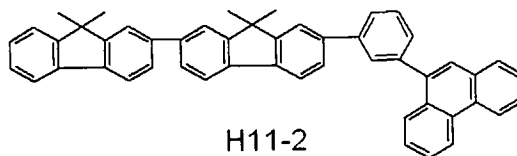
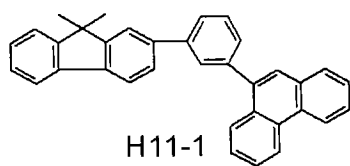
[0146]

H10



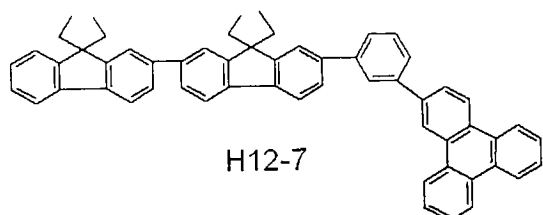
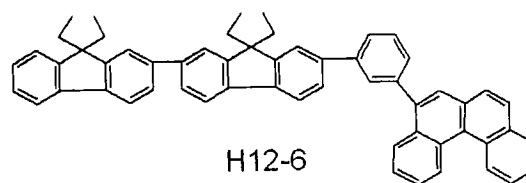
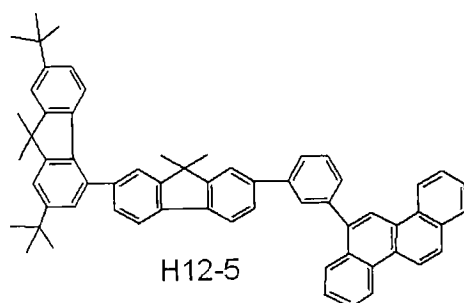
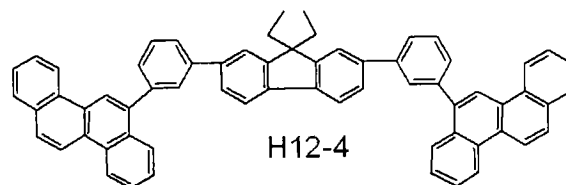
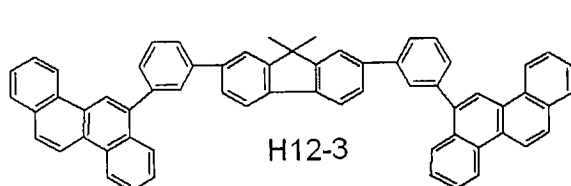
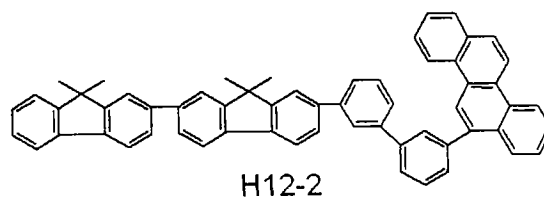
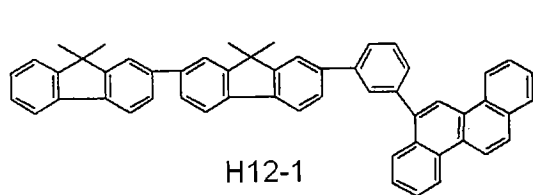
[0147]

H11



[0148]

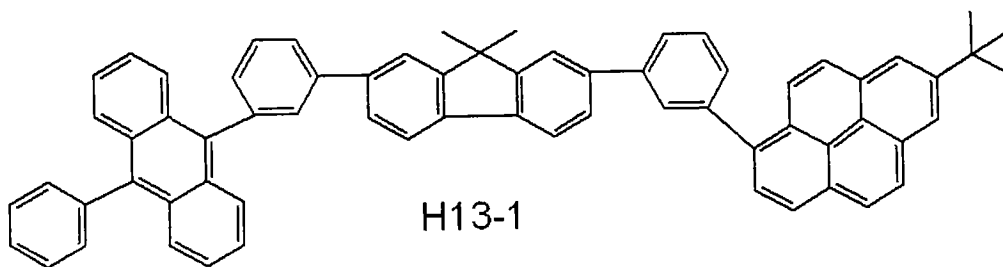
H12



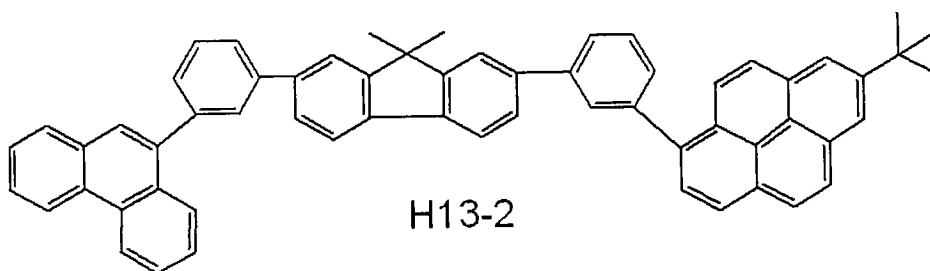
[0149] 另外,在由通式(4)表示的化合物中,其中 X_1 和 X_2 之一是取代或未取代的茚环并且另一个是茚环以外的稠环烃骨架的化合物包括,但不限于,例如以下材料。

[0150]

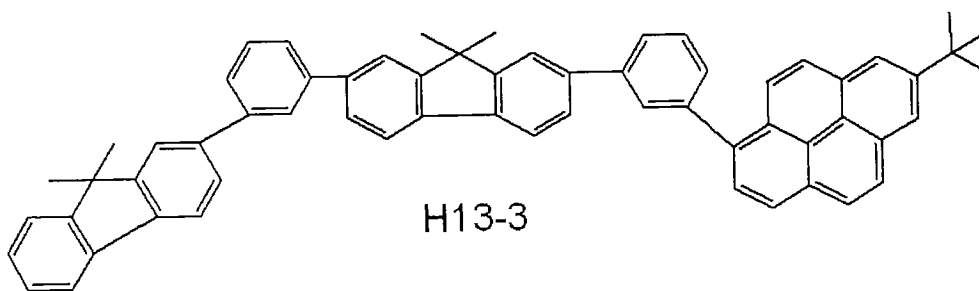
H13



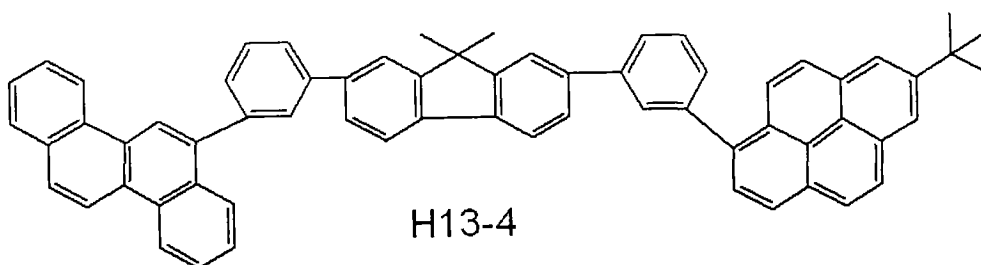
H13-1



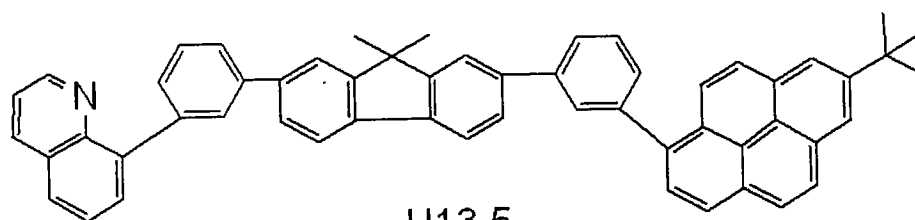
H13-2



H13-3



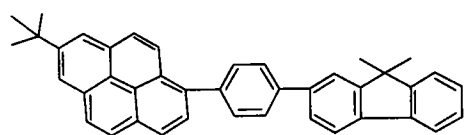
H13-4



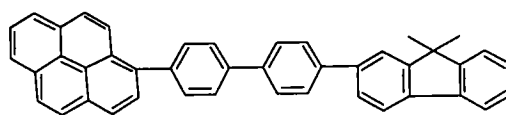
H13-5

[0151] 在由通式 (4) 表示的化合物中, 其中 Y_1 和 Y_2 各自独立地是选自由通式 (7) 表示基团的基团并且 X_1 和 X_2 中至少一个是取代或未取代的茚环的化合物包括, 但不限于, 例如以下材料。

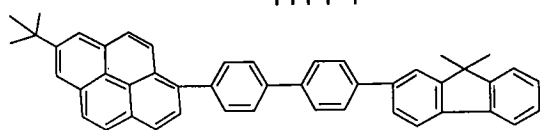
[0152]



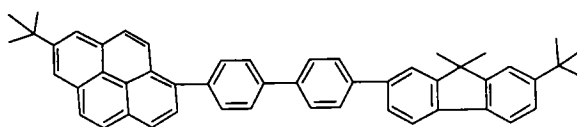
H14-1



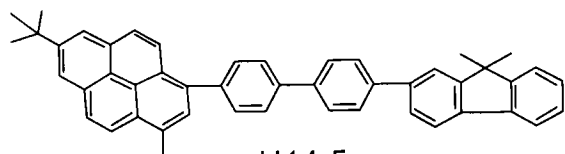
H14-2



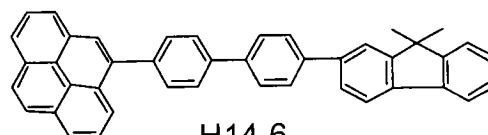
H14-3



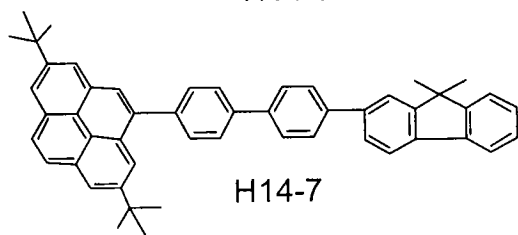
H14-4



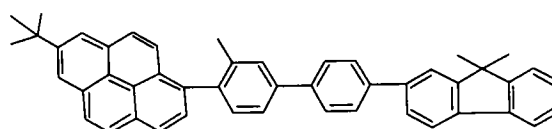
H14-5



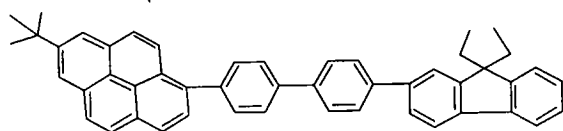
H14-6



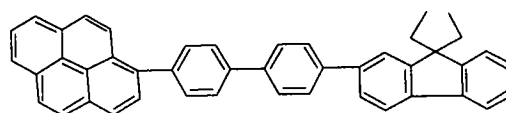
H14-7



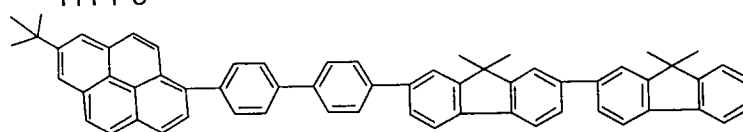
H14-8



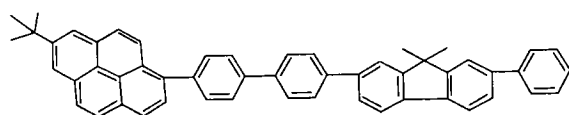
H14-9



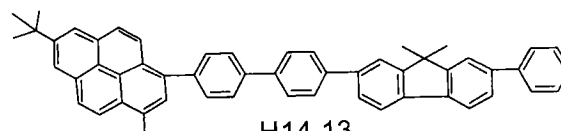
H14-10



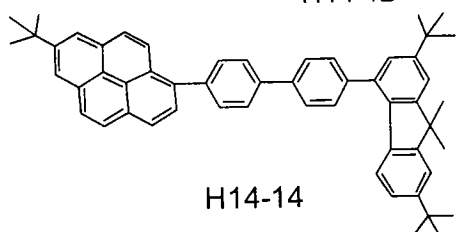
H14-11



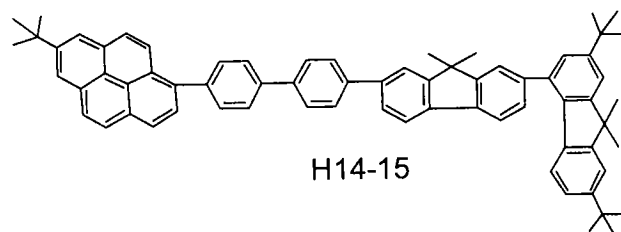
H14-12



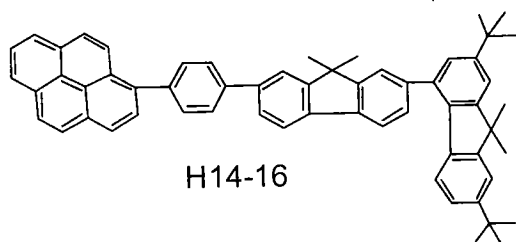
H14-13



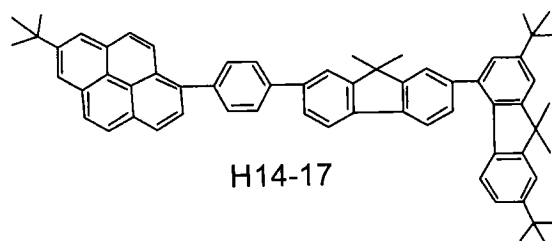
H14-14



H14-15

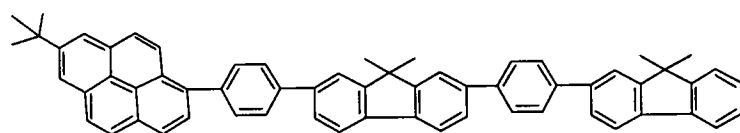


H14-16

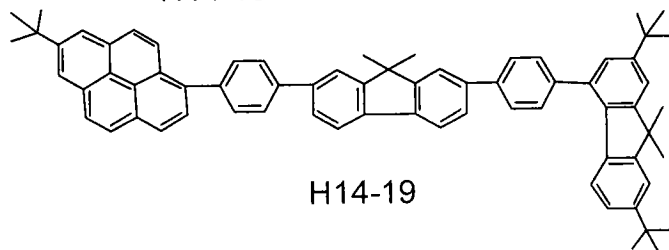


H14-17

[0153]



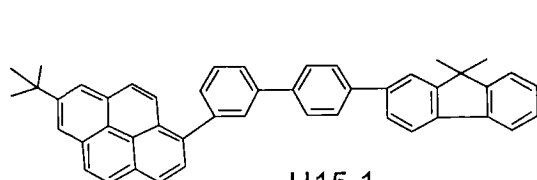
H14-18



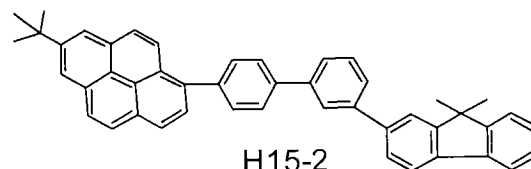
H14-19

[0154] 另外,在由通式(4)表示的化合物中,其中 Y_1 和 Y_2 各自独立地是选自由通式(5)-(7)表示基团的基团并且 X_1 和 X_2 中至少一个是茚环的化合物包括,但不限于,例如以下材料。

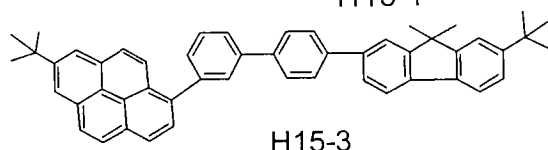
[0155]



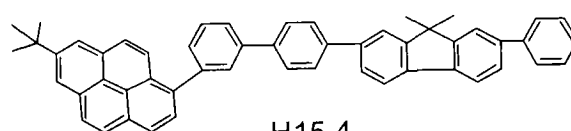
H15-1



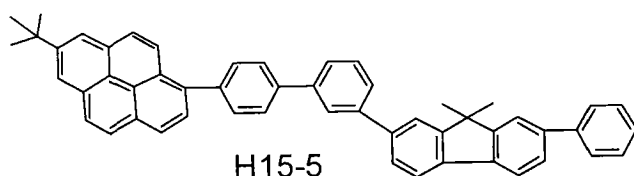
H15-2



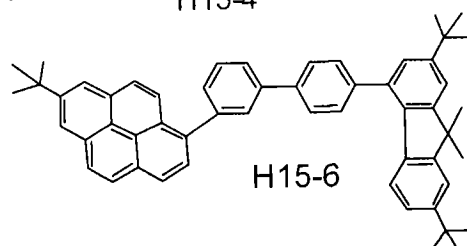
H15-3



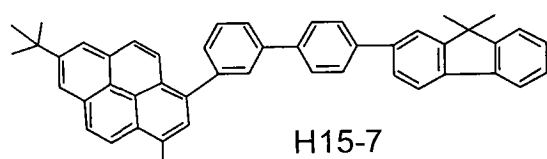
H15-4



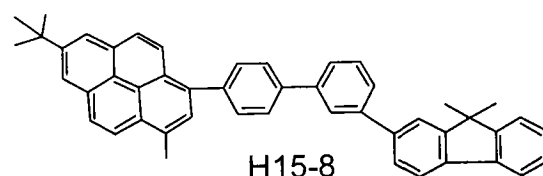
H15-5



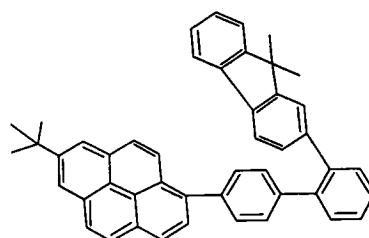
H15-6



H15-7



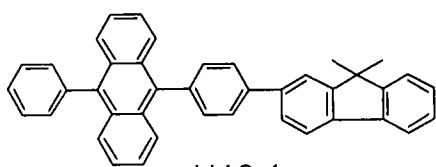
H15-8



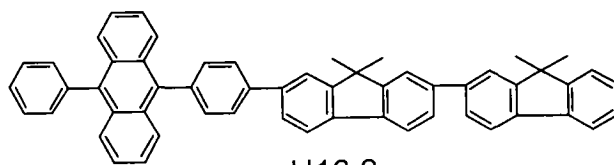
H15-9

[0156] 另外,在由通式(4)表示的化合物中,其中 Y_1 和 Y_2 各自独立地是选自由通式(7)表示基团的基团并且 X_1 和 X_2 中至少一个是茚环以外的基团的化合物包括,但不限于,例如以下材料。

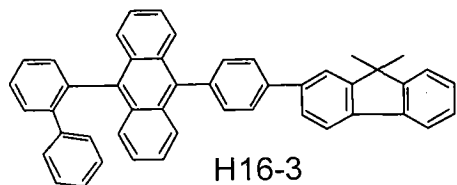
[0157]



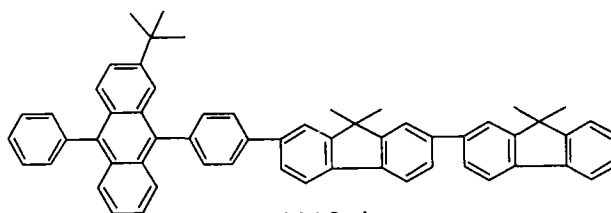
H16-1



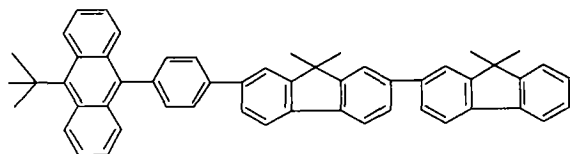
H16-2



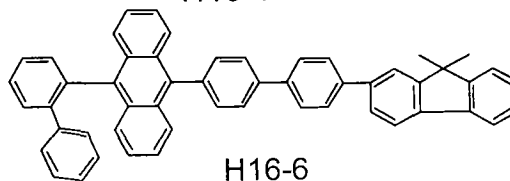
H16-3



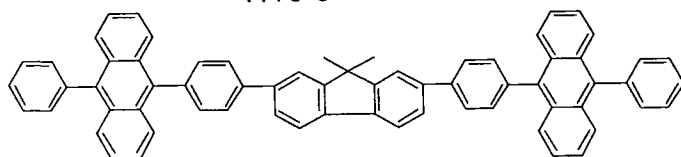
H16-4



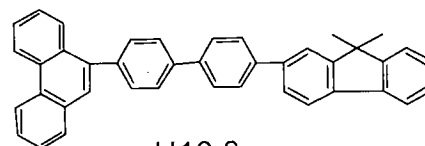
H16-5



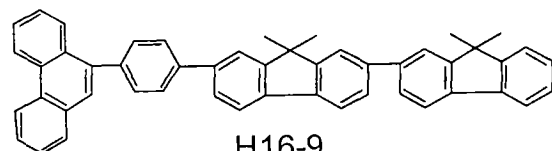
H16-6



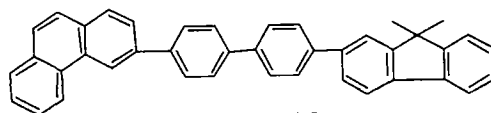
H16-7



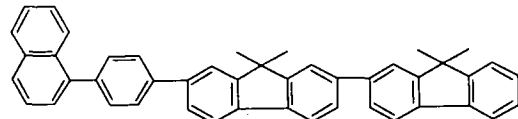
H16-8



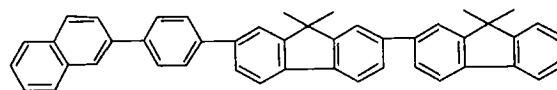
H16-9



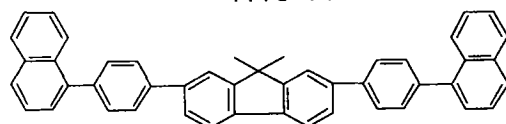
H16-10



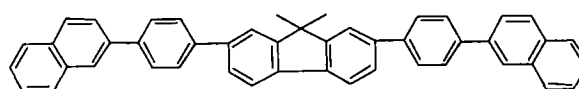
H16-11



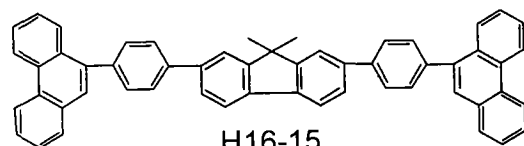
H16-12



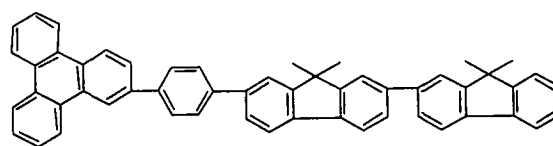
H16-13



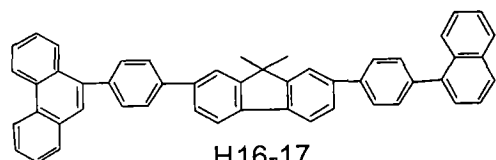
H16-14



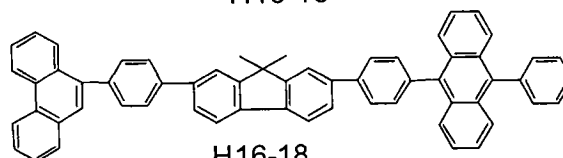
H16-15



H16-16

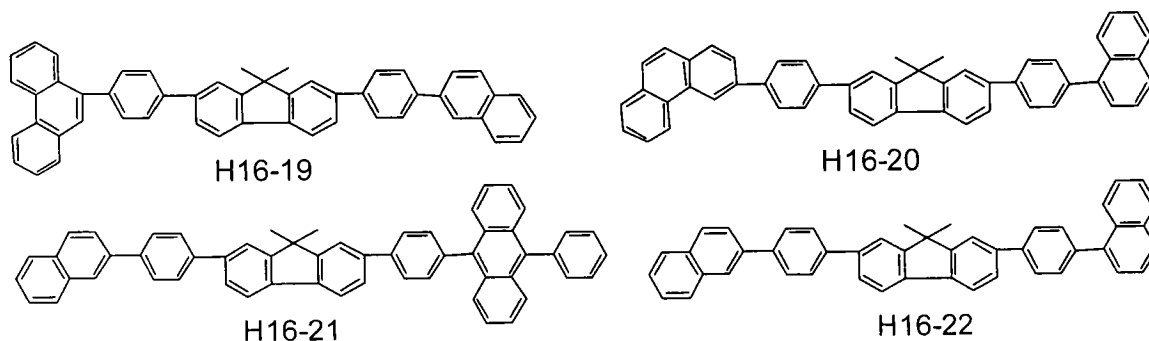


H16-17



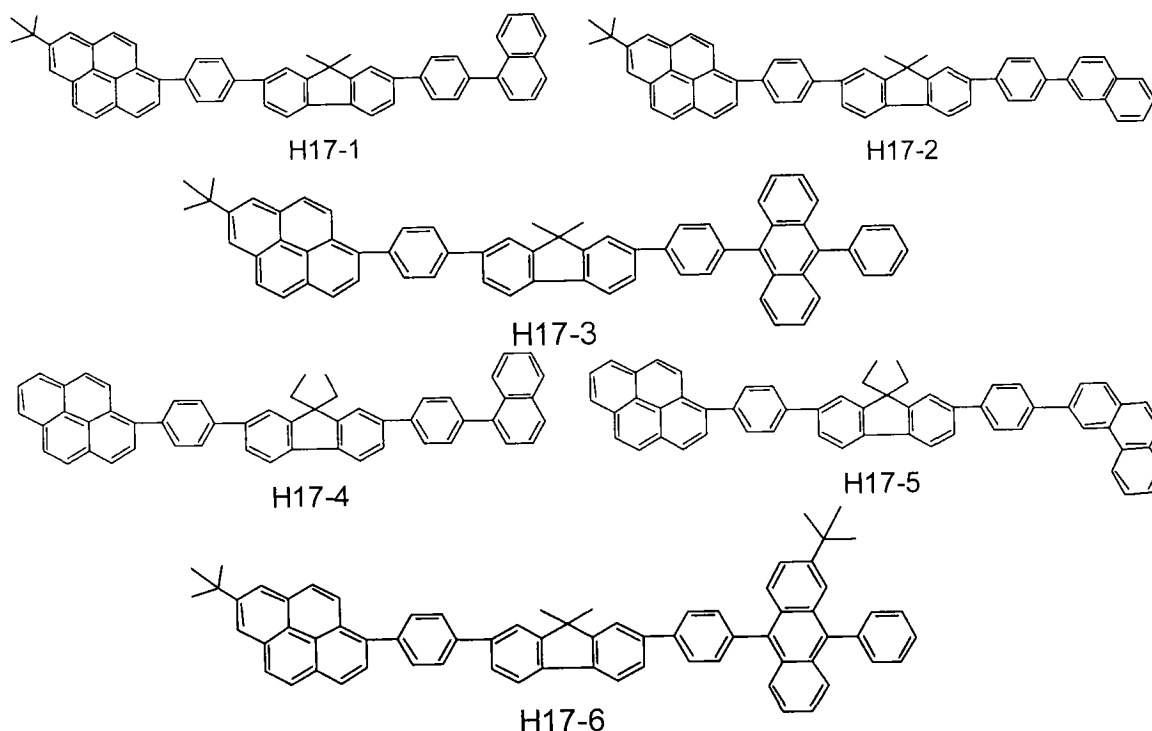
H16-18

[0158]



[0159] 另外,在由通式(4)表示的化合物中,其中 Y_1 和 Y_2 各自独立地是选自由通式(7)表示基团的基团并且 X_1 和 X_2 之一是取代或未取代的茚环并且另一个是茚环以外的稠环烃骨架的化合物可以包括,但不限于,例如以下材料。

[0160]



[0161] 当本发明的苯并[k] 荧蒽化合物用作掺杂剂材料时,基于主体材料的质量,掺杂剂浓度是0.01 质量%~80 质量%,优选1 质量%~40 质量%。掺杂剂材料可以均匀地或以浓度梯度包含在由主体材料形成的整个层中,或者可以部分地包含在一些区域中以形成不含有掺杂剂材料的主体材料层的区域。

[0162] 图1 示出了本发明有机发光器件的优选实例。

[0163] 图中所示的附图标记表示:1,基材;2,阳极;3,发光层;4,阴极;5,空穴传输层;和6,电子传输层。

[0164] 图1 是表示本发明有机发光器件的实例的截面图,该有机发光器件由基材1、阳极2、空穴传输层5、发光层3、电子传输层6 和阴极4 按这种顺序在基材上设置而构成。该器件是其中载流子传输和发光功能分离的器件,并且与具有空穴传输性能、电子传输性能和发光性能中每一种的化合物适当组合地使用。材料选择的自由度得到提高并且可以使用发光波长不同的各种化合物,因此,可以获得各种发光色调。此外,载流子或激子可以有效地约束在中心发光层3 中以获得发光效率的改进。

[0165] 作为图 1 中所示实例以外的实例,可以列举由基材 1、和阳极 2、发光层 3 和阴极 4 按这种顺序在该基材上设置而成的器件。在这种情况下使用的发光器件是有用的,其中该器件本身具有空穴传输性、电子传输性和发光性能,或其中具有相应性能的化合物以混合物形式使用。

[0166] 在由基材 1、和阳极 2、空穴传输层 5、电子传输层 6 和阴极 4 按这种顺序在该基材上设置而成的情况下,具有空穴传输功能或电子传输功能中任一种或它们两种的材料用作任一层中的发光材料。当此种材料与不具发光性能的单纯空穴传输材料或电子传输材料组合使用时,这种器件是有用的。此外,在这种情况下,发光层由空穴传输层 5 或电子传输层 6 中任一个构成。

[0167] 此外,图 1 中所示的器件可以如此构成以致设置有插在阳极 2 侧上的空穴注入层。这在改进阳极 2 和空穴传输层 5 之间的粘附和改进空穴注入方面是有效的,并且在低电压发光方面是有效的。

[0168] 另外,图 1 中所示的器件可以如此构成以致设置有插在发光层 3 和电子传输层 6 之间的层(空穴/激子阻挡层)以防止空穴或激子穿过流向阴极 4 侧。具有非常高电离电势的化合物可以用于空穴/激子阻挡层以提供在改进发光效率方面非常有效的构造。

[0169] 在图 1 和上文中给出的器件构造显示非常基本的构造,并且使用本发明化合物的有机发光器件的构造决不限于此。例如,该器件可以具有各种构造以致在电极和有机层之间的界面处提供绝缘层,提供粘合层或干涉层,并且空穴传输层由两个电离电势不同的层构成。

[0170] 本发明的有机发光器件可以按图 1 和上文中给出的器件构造的任何形式使用。

[0171] 具体来说,使用本发明的苯并[k]荧蒹化合物的有机层可用作发光层、电子传输层或空穴传输层。通过真空沉积(真空蒸镀)或溶液涂覆形成的层不容易结晶化并具有优异的经时稳定性。

[0172] 在本发明中,上述苯并[k]荧蒹化合物尤其用作发光层的成分,并且可以任选地与本领域中迄今已知的低分子型或聚合物型空穴传输性化合物、发光化合物和/或电子传输性化合物一起使用。

[0173] 此类化合物的实例在下面给出。

[0174] 优选空穴注入和传输性材料促进空穴从阳极的注入并且具有足够好的迁移率以将注入的空穴输送到发光层。具有空穴注入和传输功能的低分子和高分子材料包括,但不限于,以下:

[0175] 三芳基胺衍生物、苯二胺衍生物、三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、噁唑衍生物、茛酮衍生物、脞衍生物、1,2-二苯乙烯衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物、聚(乙烯基咔唑)、聚(亚甲硅基)、聚(噻吩)及其它导电性高分子材料。

[0176] 除本发明的有机发光器件中使用的化合物之外还可使用的主要与发光功能有关的材料包括,但不限于,以下:

[0177] 高分子衍生物例如多环稠合芳族化合物(例如,萘衍生物、菲衍生物、茛衍生物、蒽衍生物、并四苯衍生物、六苯并苯衍生物、蒹衍生物、茛衍生物、9,10-二苯基蒹衍生物和红荧烯)、喹吖啶酮衍生物、吖啶酮衍生物、香豆素衍生物、吡喃衍生物、Nile Red、吡嗪衍生

物、苯并咪唑衍生物、苯并噻唑衍生物、苯并噁唑衍生物、1,2-二苯乙烯衍生物、有机金属络合物（例如，有机铝络合物例如三（8-羟基喹啉合）铝，和有机铍络合物）、聚（亚苯基亚乙烯基）衍生物、聚（芴）衍生物、聚（亚苯基）衍生物、聚（亚噻吩基亚乙烯基）衍生物和聚（乙炔）衍生物。

[0178] 考虑到例如与空穴传输性材料的载流子迁移率的平衡，电子注入和传输性材料可以选自促进电子从阴极注入并具有将注入的电子输送到发光层的功能的材料。具有电子注入和传输功能的材料包括，但不限于，以下：

[0179] 噁二唑衍生物、噁唑衍生物、噻唑衍生物、噻二唑衍生物、吡嗪衍生物、三唑衍生物、三嗪衍生物、茈衍生物、喹啉衍生物、喹喔啉衍生物、茚酮衍生物、蒽酮衍生物、菲绕啉衍生物和有机金属络合物。

[0180] 在本发明的有机发光器件中，含有本发明的苯并[k] 荧蒽化合物的层和由其它有机化合物形成的层通过下面所示的任何方法形成。通常如下形成层：利用真空沉积、电离沉积、溅射、等离子体沉积或通过材料溶解在适合的溶剂中制备的涂料的已知的涂覆（例如旋涂、浸涂、流延、LB(Langmuir Blodgett) 方法或喷墨印刷）形成薄膜。特别是当通过涂覆形成膜时，可以使用与适合的粘结剂树脂组合的材料来形成它们。

[0181] 粘结剂树脂可以选自广泛的粘结树脂，并且包括，但不限于，以下：

[0182] 聚乙烯基吡啶树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚芳酯树脂、聚苯乙烯树脂、ABs 树脂、聚丁二烯树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸系树脂、缩丁醛树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚乙烯树脂、聚醚砜树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、酚醛树脂、环氧树脂、有机硅树脂、聚砜树脂和脲树脂。

[0183] 它们可以单独地使用，或者作为共聚物以两种或更多种的混合物形式使用。可以任选地组合使用添加剂例如已知的增塑剂、抗氧化剂和紫外线吸收剂。

[0184] 具有尽可能大的功函数的阳极材料是有利的。例如，以下是可用的：金属单质例如金、铂、银、铜、镍、钯、钴、硒、钒和钨，或它们中任何金属的合金；和金属氧化物例如氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡（ITO）和氧化铟锌。此外，可以使用导电性聚合物例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩和聚苯硫醚。任何这些电极材料可以单独地使用或两种或更多种组合使用。阳极可以由单层或多层构成。

[0185] 具有小功函数的阴极材料是有利的。例如，以下是可用的：金属单质例如锂、钠、钾、钙、镁、铝、铟、钪、钛、锰、钇、银、铅、锡和铬；或它们中两种或更多种的合金例如锂铟、钠钾、镁银、铝锂、铝镁和镁铟。金属氧化物例如氧化铟锡（ITO）也可以使用。任何这些电极材料可以单独地使用或两种或更多种组合使用。阴极可以由单层或多层构成。

[0186] 关于本发明中使用的基材，对其不存在特别限制。可以使用由例如，金属或陶瓷制成的不透明基材，和由例如玻璃、石英和塑料片材制成的透明基材。还可以将滤色器膜、荧光颜色变换滤器薄膜、介电反射膜用作基材以控制发色光。

[0187] 在生产器件上可以提供保护层或密封层以防止与氧气或水分接触。保护层可以包括金刚石薄膜；无机材料例如金属氧化物和金属氮化物的膜；高分子材料例如氟树脂、聚对二甲苯、聚乙烯、有机硅树脂和聚苯乙烯树脂的膜；和光固化性树脂。器件可以覆盖有玻璃、不透气的膜或金属，并且用适合的密封树脂封装。

[0188] 本发明的有机发光器件可以如此生产以致与装配在基材上的薄膜晶体管（TFT）

连接。

[0189] 对于取出光的方向,器件可以是底部发射(其中将光从基材侧取出的构造)和顶部发射(其中将光从基材的相反侧取出的构造)。实施例

[0190] 通过实施例更详细地进一步描述本发明。本发明决不限于这些实施例。

[0191] 制备例 1

[0192] (示例性化合物 No. 101 的制备)

[0193] 本发明的示例性化合物 No. 101 可以通过例如下述方法制备。

[0194] (1) 4-溴-7,12-二苯基苯并[k]荧蒹的合成:

[0195] 将 200ml 二甲苯添加到 5-溴苊烯 (14.5g, 62.8mmol) 和二苯基异苯并呋喃 (17.1g, 63.3mmol) 的混合物中,并在二甲苯的回流下搅拌 5 小时。将所获得的混合物冷却到室温,此后蒸馏出溶剂,并向其中添加 26ml 三氟乙酸酐和 260ml 氯仿并且在回流下搅拌 1 小时。将所得的混合物冷却到室温,此后蒸馏出溶剂,然后通过硅胶柱色谱(流动相;甲苯:庚烷=1:3)纯化所得残留物以产生作为黄色固体 16g 的 4-溴-7,12-二苯基苯并[k]荧蒹。

[0196] (2) 示例性化合物 No. 101 的合成:

[0197] 在氮气的气氛中,将以下化合物溶解于甲苯 (100ml) 和乙醇 (50ml) 的混合溶剂中。向形成的溶液中添加通过将 0.95g (2.90mmol) 碳酸铯溶解在 15ml 蒸馏水中制备的水溶液,并在 50°C 下搅拌 30 分钟。

[0198] 4-溴-7,12-二苯基苯并[k]荧蒹 (0.7g, 1.45mmol)。

[0199] 2-(荧蒹-3-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2]二氧杂环戊硼烷 (dioxabororane) (0.48g, 1.45mmol)。

[0200] 向所得的混合物中添加四(三苯基膦)钯 (0.17g, 1.45mmol),并在加热到 90°C 的硅油浴上加热和搅拌 5 小时。将所得的混合物冷却到室温,接着添加水、甲苯和乙酸乙酯以分离有机层。用甲苯和乙酸乙酯的混合溶剂进一步萃取(两次)水层,并将所得的萃取物添加到首先已经分离的有机层溶液中。用饱和盐水洗涤该有机层,接着用硫酸钠干燥。蒸馏出溶剂,然后通过硅胶柱色谱(流动相;甲苯:庚烷=1:3)纯化所得残留物。在真空中在 120°C 下干燥该纯化产物以获得非为浅黄色固体的 0.6g 示例性化合物 No. 101。

[0201] MALDI-TOF MS(基质辅助激光解吸/离子化飞行时间质谱)证实该化合物的 M^+ 为 668.3。

[0202] 另外, $^1\text{H-NMR}$ 测定确定了该化合物的结构(参见图 2)。

[0203] 测量了以 $1 \times 10^{-5} \text{mol/l}$ 的浓度含有示例性化合物 No. 101 的甲苯溶液的 PL(光致发光)光谱(激发波长:420nm)。观察到蓝发光光谱(参见图 3)。

[0204] 制备例 2-7

[0205] (示例性化合物 No. 102、106-1、110、125、130 和 131 的制备)可以用与制备例 1 相同的方式合成以下示例性化合物,不同之处在于分别使用以下化合物代替制备例 1 中使用的 4-溴-7,12-二苯基苯并[k]荧蒹。

[0206] 在制备例 2 中,示例性化合物 No. 102:4-溴-7,12-二(4-叔丁基苯基)苯并[k]荧蒹。

[0207] 在制备例 3 中,示例性化合物 No. 106-1:4-溴-7,12-二(2-甲基苯基)苯并[k]

荧蒽。

[0208] 在制备例 4 中, 示例性化合物 No. 110 : 4- 溴 -7,12- 二 (4- 氟苯基) 苯并 [k] 荧蒽。

[0209] 在制备例 5 中, 示例性化合物 No. 125 : 4- 溴 -7,12- 二 - 叔丁基苯并 [k] 荧蒽。

[0210] 在制备例 6 中, 示例性化合物 No. 130 : 4- 溴 -7,12- 二苯基 -3- 甲基苯并 [k] 荧蒽。

[0211] 在制备例 7 中, 示例性化合物 No. 131 : 4- 溴 -7,12- 二苯基 -3- 苯基苯并 [k] 荧蒽。

[0212] 制备例 8

[0213] (示例性化合物 No. 118 的制备)

[0214] 可以用与制备例 1 相同的方式合成示例性化合物 No. 118, 不同之处在于使用以下化合物代替制备例 1 中使用的 2-(荧蒽 -3- 基)-4,4,5,5- 四甲基 -[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0215] 2-(5,8- 二 - 叔丁基荧蒽 -3- 基)-4,4,5,5- 四甲基 -[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0216] 制备例 9-12

[0217] (示例性化合物 No. 201、219、223-2 和 229 的制备)

[0218] 可以用与制备例 1 相同的方式合成以下示例性化合物, 不同之处在于分别使用以下化合物代替制备例 1 中使用的 2-(荧蒽 -3- 基)-4,4,5,5- 四甲基 -[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0219] 在制备例 9 中, 示例性化合物 No. 201 : 2-(荧蒽 -8- 基)-4,4,5,5- 四甲基 -[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0220] 在制备例 10 中, 示例性化合物 No. 219 : 2-(荧蒽 -7- 基)-4,4,5,5- 四甲基 -[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0221] 在制备例 11 中, 示例性化合物 No. 223-2 : 2-(荧蒽 -1- 基)-4,4,5,5- 四甲基 -[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0222] 在制备例 12 中, 示例性化合物 No. 229 : 2-(荧蒽 -2- 基)-4,4,5,5- 四甲基 -[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

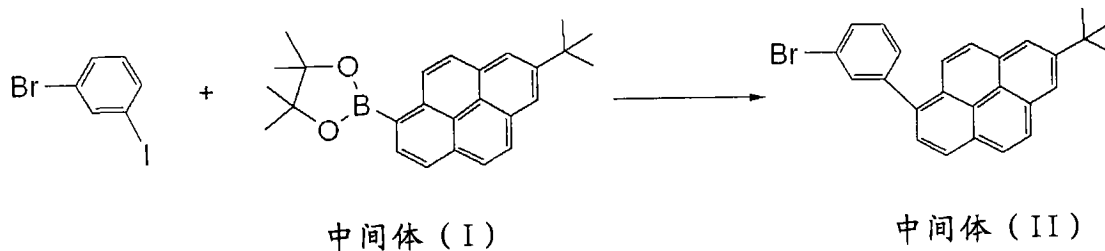
[0223] 制备例 13

[0224] (示例性化合物 No. H2-3 的制备)

[0225] 可以通过例如如下所述的方法制备本发明的示例性化合物 No. H2-3。

[0226] (1) 中间体 (II) 的合成 :

[0227]

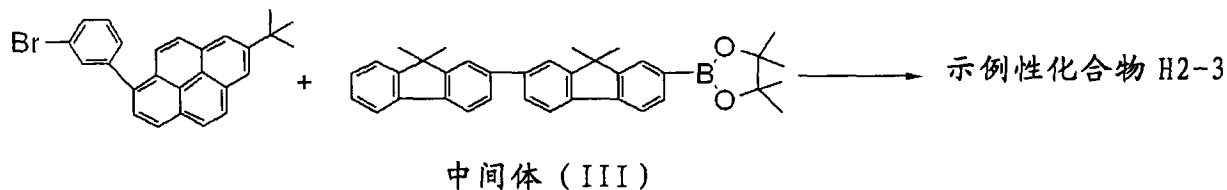


[0228] 在氮气的气氛中, 将 2.58g (9.11mmol) 1- 溴 -3- 碘苯和 3.5g (9.11mmol) 上面所示的中间体 (I) 溶解于甲苯 (100ml) 和乙醇 (50ml) 的混合溶剂中。向形成的溶液中添加通

过将 1.84g (18.2mmol) 碳酸钠溶解在 15ml 蒸馏水中制备的水溶液,并在 50℃下搅拌 30 分钟。向所得的混合物中添加四(三苯基膦)钯 (1.05g, 0.911mmol),并在加热到 70℃的硅油浴上加热和搅拌 4 小时。将所得的混合物冷却到室温,接着添加水、甲苯和乙酸乙酯以分离有机层。用甲苯和乙酸乙酯的混合溶剂进一步萃取(两次)水层,并将所得的萃取物添加到首先已经分离的有机层溶液中。用饱和盐水洗涤该有机层,接着用硫酸钠干燥。蒸馏出溶剂,然后通过硅胶柱色谱(流动相;甲苯:庚烷=1:4)纯化所得残留物以产生 2.9g 中间体 (II)。

[0229] (2) 示例性化合物 H2-3 的合成:

[0230]



[0231] 在氮气的气氛中,将 1.6g (3.74mmol) 中间体 (II) 和 1.91g (3.74mmol) 上面所示的中间体 (III) 溶解于甲苯 (100ml) 和乙醇 (50ml) 的混合溶剂中。向形成的溶液中添加通过将 2.44g (7.48mmol) 碳酸铯溶解在 15ml 蒸馏水中制备的水溶液,并在 50℃下搅拌 30 分钟。向所得的混合物中添加四(三苯基膦)钯 (432mg, 0.374mmol),并在加热到 90℃的硅油浴上加热和搅拌 5 小时。将所得的混合物冷却到室温,接着添加水、甲苯和乙酸乙酯以分离有机层。用甲苯和乙酸乙酯的混合溶剂进一步萃取(两次)水层,并将所获得的萃取物添加到首先已经分离的有机层溶液中。用饱和盐水洗涤该有机层,接着用硫酸钠干燥。蒸馏出溶剂,然后通过硅胶柱色谱(流动相;甲苯:庚烷=1:3)纯化所得残留物以获得 2.1g 示例性化合物 H2-3。

[0232] MALDI-TOF MS(基质辅助激光解吸/离子化飞行时间质谱)证实该化合物的 M^+ 为 718.4。

[0233] 另外, $^1\text{H-NMR}$ 测定确定了该化合物的结构(参见图 4)。

[0234] 采用由 Perkin-Elmer Corporation 制造的 DSC(差示扫描量热计)PYRIS1,从室温以 10℃/min 的加热速率测量玻璃态的化合物的玻璃化转变温度并且发现是 155℃。

[0235] 制备例 14-20

[0236] (示例性化合物 No. H2-1、H2-2、H2-6、H2-13、H10-2、H11-2 和 H12-1 的制备)

[0237] 用与制备例 13 相同的方式合成以下示例性化合物,不同之处在于分别使用以下化合物代替制备例 13 中使用的中间体 (I)。

[0238] 在制备例 14 中,示例性化合物 No. H2-1:2-(苧-1-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0239] 在制备例 15 中,示例性化合物 No. H2-2:2-(7-叔丁基-3-甲基苧-1-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0240] 在制备例 16 中,示例性化合物 No. H2-6:2-(苧-4-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0241] 在制备例 17 中,示例性化合物 No. H2-13:2-(7-异丙基苧-1-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0242] 在制备例 18 中, 示例性化合物 No. H10-2 : 2-(10- 苯基萘 -9- 基)-4,4,5,5- 四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0243] 在制备例 19 中, 示例性化合物 No. H11-2 : 2-(菲 -9- 基)-4,4,5,5- 四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0244] 在制备例 20 中, 示例性化合物 No. H12-1 : 2-(蒽 -6- 基)-4,4,5,5- 四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0245] 制备例 21

[0246] (示例性化合物 No. H2-4 的制备)

[0247] 可以用与制备例 13 相同的方式合成示例性化合物 No. H2-4, 不同之处在于使用 2-[2-(9',9'- 二乙基芴 -2'- 基)-9,9- 二乙基芴 -7- 基]-4,4,5,5- 四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷代替制备例 13 中使用的中间体 (III)。

[0248] 制备例 22

[0249] (示例性化合物 No. H6-2 的制备)

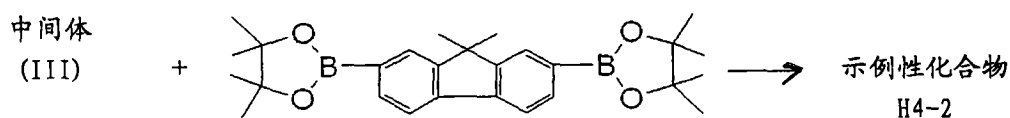
[0250] 可以用与制备例 13 相同的方式合成示例性化合物 No. H6-2, 不同之处在于使用 1- 溴 -2- 碘苯代替制备例 13 中使用的 1- 溴 -3- 碘苯。

[0251] 制备例 23

[0252] (示例性化合物 No. H4-2 的制备)

[0253] 可以通过例如如下所述的方法制备本发明的示例性化合物 No. H4-2。

[0254]



中间体 (IV)

[0255] 在氮气的气氛中, 将 2.28g (5.52mmol) 中间体 (III) 和 1.12g (2.51mmol) 上面所示的中间体 (IV) 溶解于甲苯 (120ml) 和乙醇 (60ml) 的混合溶剂中。向形成的溶液中添加通过将 3.6g (11.0mmol) 碳酸铯溶解在 15ml 蒸馏水中制备的水溶液, 并在 50℃ 下搅拌 30 分钟。向所得的混合物中添加四 (三苯基膦) 钯 (580mg, 0.502mmol), 并在加热到 90℃ 的硅油浴上加热和搅拌 5 小时。将所得的混合物冷却到室温, 接着添加水、甲苯和乙酸乙酯以分离有机层。用甲苯和乙酸乙酯的混合溶剂进一步萃取 (两次) 水层, 并将所得的萃取物添加到首先已经分离的有机层溶液中。用饱和盐水洗涤该有机层, 接着用硫酸钠干燥。蒸馏出溶剂, 然后通过硅胶柱色谱 (流动相; 甲苯: 庚烷 = 1:3) 纯化所得残留物以产生 1.4g 示例性化合物 H4-2。

[0256] MALDI-TOF MS (基质辅助激光解吸 / 离子化飞行时间质谱) 证实该化合物的 M^+ 为 858.4。

[0257] 另外, $^1\text{H-NMR}$ 测定确定了该化合物的结构 (参见图 5)。

[0258] 采用由 Perkin-Elmer Corporation 制造的 DSC (差示扫描量热计) PYRIS1, 从室温以 10℃ /min 的加热速率测量玻璃态的化合物的玻璃化转变温度并且发现是 182℃。

[0259] 制备例 24-30

[0260] (示例性化合物 No. H4-1、H4-4、H4-5、H4-8、H10-9、H11-8 和 H12-3 的制备)

[0261] 用与制备例 13 相同的方式合成以下示例性化合物,不同之处在于分别使用以下化合物代替制备例 13 中使用的中间体 (III)。

[0262] 在制备例 24 中,示例性化合物 No. H4-1 :2-(茚-1-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0263] 在制备例 25 中,示例性化合物 No. H4-4 :2-(7-叔丁基-3-甲基茚-1-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0264] 在制备例 26 中,示例性化合物 No. H4-5 :2-(茚-4-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0265] 在制备例 27 中,示例性化合物 No. H4-8 :2-(7-异丙基茚-1-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0266] 在制备例 28 中,示例性化合物 No. H10-9 :2-(10-苯基蒽-9-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0267] 在制备例 29 中,示例性化合物 No. H11-8 :2-(菲-9-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

[0268] 在制备例 30 中,示例性化合物 No. H12-3 :2-(蒽-6-基)-4,4,5,5-四甲基-[1,3,2] 二氧杂环戊硼烷。

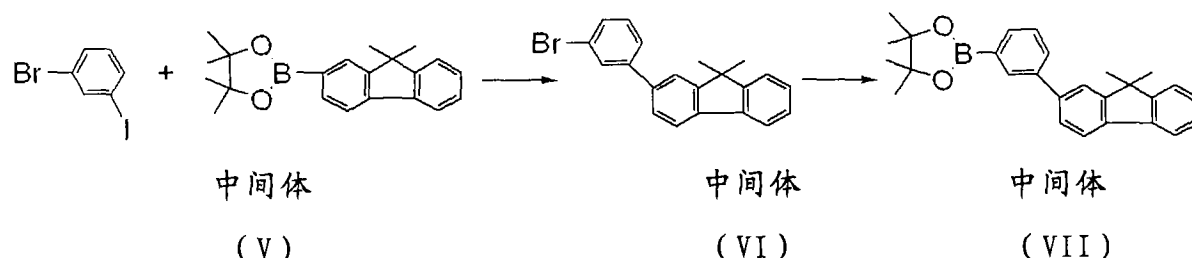
[0269] 制备例 31

[0270] (示例性化合物 No. H9-1 的制备)

[0271] 可以通过例如如下所述的方法制备本发明的示例性化合物 No. H9-1。

[0272] (1) 中间体 (VI) 的合成:

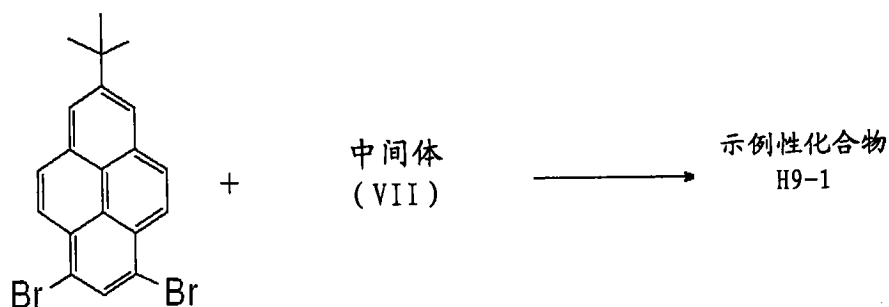
[0273]



[0274] 在氮气的气氛中,将 3.08g (10.9mmol) 1-溴-3-碘苯和 3.5g (10.9mmol) 上面所示的中间体 (V) 溶解于甲苯 (120ml) 和乙醇 (60ml) 的混合溶剂中。向形成的溶液中添加通过将 2.2g (21.8mmol) 碳酸钠溶解在 20ml 蒸馏水中制备的水溶液,并在 50℃ 下搅拌 30 分钟。向所得的混合物中添加四(三苯基膦)钯 (882mg, 0.763mmol),并在加热到 90℃ 的硅油浴上加热和搅拌 4 小时。将所得的混合物冷却到室温,接着添加水、甲苯和乙酸乙酯以分离有机层。用甲苯和乙酸乙酯的混合溶剂进一步萃取(两次)水层,并将所得的萃取物添加到首先已经分离的有机层溶液中。用饱和盐水洗涤该有机层,接着用硫酸钠干燥。蒸馏出溶剂,然后通过硅胶柱色谱(流动相:甲苯:庚烷 = 1:4)纯化所得残留物以获得 3.3g 中间体 (VI)。

[0275] (2) 示例性化合物 H9-1 的合成:

[0276]



中间体 (VIII)

[0277] 在氮气的气氛中,将 0.5g(1.20mmol) 衍生自 7-叔丁基萘的中间体 (VIII) 和 1g(2.52mmol) 衍生自中间体 (VI) 的中间体 (VII) 溶解于甲苯 (100ml) 和乙醇 (50ml) 的混合溶剂中。向形成的溶液中添加通过将 1.64g(5.04mmol) 碳酸铯溶解在 15ml 蒸馏水中制备的水溶液,并在 50℃ 下搅拌 30 分钟。向所得的混合物中添加四(三苯基膦)钯 (222mg, 0.192mmol),并在加热到 90℃ 的硅油浴上加热和搅拌 5 小时。将所得的混合物冷却到室温,接着添加水、甲苯和乙酸乙酯以分离有机层。用甲苯和乙酸乙酯的混合溶剂进一步萃取(两次)水层,并将所获得的萃取物添加到首先已经分离的有机层溶液中。用饱和盐水洗涤该有机层,接着用硫酸钠干燥。蒸馏出溶剂,然后通过硅胶柱色谱(流动相;甲苯:庚烷=1:3)纯化所得残留物以获得 1.4g 示例性化合物 H9-1。

[0278] MALDI-TOF MS(基质辅助激光解吸/离子化飞行时间质谱)证实该化合物的 M^+ 为 794.4。

[0279] 另外, $^1\text{H-NMR}$ 测定确定了该化合物的结构(参见图 6)。

[0280] 采用由 Perkin-Elmer Corporation 制造的 DSC(差示扫描量热计)PYRIS1,从室温以 10℃/min 的加热速率测量玻璃态的化合物的玻璃化转变温度并且发现是 161。

[0281] 制备例 32

[0282] (示例性化合物 No. H9-6 的制备)

[0283] 可以用与制备例 31 相同的方式合成示例性化合物 No. H9-6,不同之处在于使用 1-溴-2-碘苯代替制备例 31 中使用的 1-溴-3-碘苯。

[0284] 制备例 33

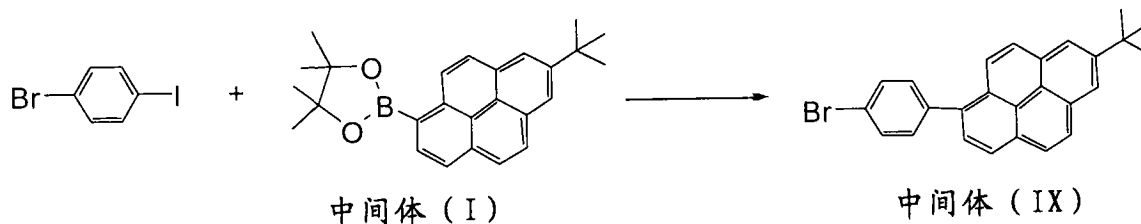
[0285] (示例性化合物 No. H14-3 的制备)

[0286] 可以通过例如如下所述的方法制备本发明中使用的示例性化合物 No. H14-3。

[0287] (1) 中间体 (IX) 的合成:

[0288] 用与中间体 (II) 相同的方式制备中间体 (IX),不同之处在于使用 1-溴-4-碘苯代替 1-溴-3-碘苯。

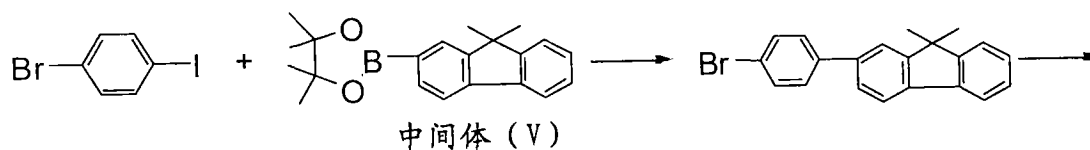
[0289]



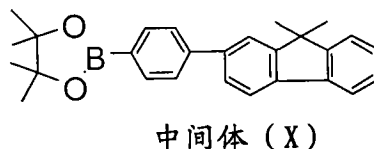
[0290] (2) 中间体 (X) 的合成:

[0291] 用与中间体 (VII) 相同的方式制备中间体 (X), 不同之处在于使用 1- 溴 -4- 碘苯代替 1- 溴 -3- 碘苯。

[0292]

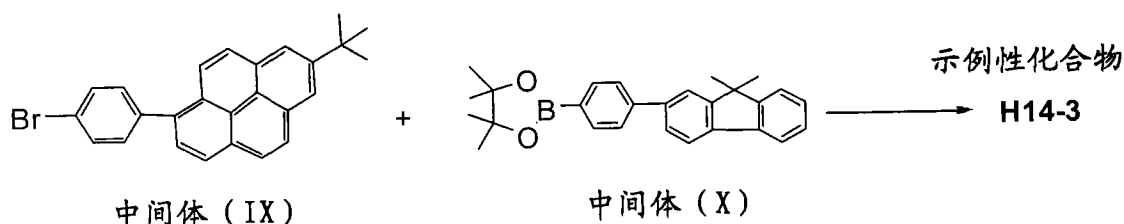


[0293]



[0294] (3) 示例性化合物 H14-3 的合成:

[0295]



[0296] 在氮气的气氛中, 将 2.33g (5.65mmol) 中间体 (IX) 和 2.28g (5.76mmol) 中间体 (X) 溶解于甲苯 (60ml) 和乙醇 (30ml) 的混合溶剂中。向形成的溶液中添加通过将 1.51g (14.2mmol) 碳酸钠溶解在 15ml 蒸馏水中制备的水溶液, 并在 50℃ 下搅拌 30 分钟。向所得的混合物中添加四 (三苯基膦) 钯 (339mg, 0.29mmol), 并在加热到 90℃ 的硅油浴上加热和搅拌 4 小时。将所得的混合物冷却到室温, 接着添加水、甲苯和乙酸乙酯以分离有机层。用甲苯和乙酸乙酯的混合溶剂进一步萃取 (两次) 水层, 并将所得的萃取物添加到首先已经分离的有机层溶液中。用饱和盐水洗涤该有机层, 接着用硫酸钠干燥。蒸馏出溶剂, 然后通过硅胶柱色谱 (流动相: 甲苯: 庚烷 = 1:3) 纯化所得残留物以获得 2.1g 示例性化合物 H14-3。

[0297] MALDI-TOF MS (基质辅助激光解吸 / 离子化飞行时间质谱) 证实该化合物的 M^+ 为 602.3。

[0298] 另外, $^1\text{H-NMR}$ 测定确定了该化合物的结构 (参见图 7)。

[0299] 采用由 Perkin-Elmer Corporation 制造的 DSC (差示扫描量热计) PYRIS1, 从室温以 10℃ /min 的加热速率测量玻璃态的化合物的玻璃化转变温度并且发现是 123℃。

[0300] 实施例 1

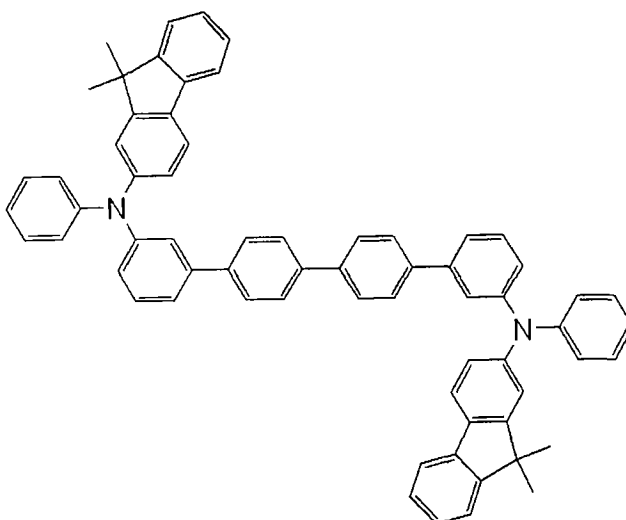
[0301] 用下列方式制作具有图 1 中所示结构的有机发光器件。

[0302] 在作为基材 1 的玻璃基材上, 通过溅射以 120nm 的层厚度形成作为阳极 2 的氧化铟锡 (ITO) 膜, 并将其用作透明的导电性载体基材。让该基材经历如下处理: 依次用丙酮和异丙醇 (IPA) 的超声波清洗, 接着用纯水清洗, 接着干燥。让它进一步经历 UV / 臭氧清洗, 并用作透明的导电性载体基材。

[0303] 使用由以下结构式表示的化合物 1 作为空穴传输材料, 以 0.1 质量% 的浓度制备其氯仿溶液。

[0304] 化合物 1

[0305]

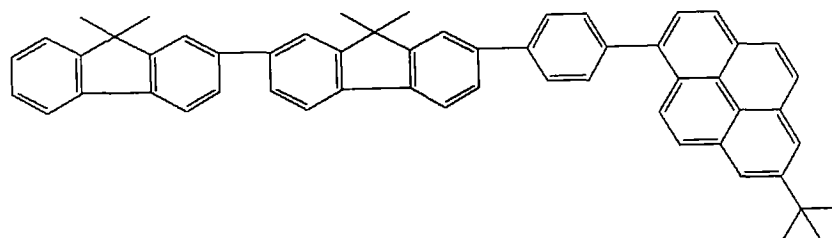


[0306] 将该溶液滴在上述 ITO 电极上,并首先以 500rpm 的转数保持 10 秒然后以 1000rpm 的转数保持 40 秒进行旋涂以形成薄膜。此后,在 80℃真空烘箱中干燥该膜 10 分钟以完全地除去残存在该薄膜中的溶剂以形成空穴传输层 5。

[0307] 接下来,在该空穴传输层 5 上,将示例性化合物 No. 101 和化合物 2 (作为第二化合物,由以下结构式表示) 一起 (质量比:5:9) 真空沉积以形成厚度 30nm 的发光层 3。通过真空沉积成膜是在 1.0×10^{-4} Pa 的真空度和 0.1nm/sec ~ 0.2nm/sec 的成膜速率的条件下进行。

[0308] 化合物 2

[0309]



[0310] 另外,作为电子传输层 6,通过真空沉积以 30nm 的层厚度形成 2,9-双[2-(9,9'-二甲基芴基)-1,10-菲绕啉]膜。通过真空沉积成膜是在 1.0×10^{-4} Pa 的真空度和 0.1nm/sec ~ 0.2nm/sec 的成膜速率的条件下进行。

[0311] 接下来,在上述有机层上,通过真空沉积以 0.5nm 的层厚度形成氟化锂 (LiF) 膜,并且通过真空沉积进一步形成 100nm 厚的铝膜。制作具有铝锂膜作为电子注入电极 (阴极 4) 的有机发光器件 (有机 EL 器件)。通过真空沉积成膜是在 1.0×10^{-4} Pa 的真空度和对于氟化锂膜在 0.1nm/sec 和对于铝膜在 0.5nm/sec ~ 1.0nm/sec 的成膜速率的条件下进行。

[0312] 在干燥空气的气氛中用防护玻璃板覆盖所获得的有机 EL 器件并用丙烯酸系树脂粘结剂密封以致不引起由于水分的吸附引起的器件劣化。

[0313] 向所得的器件施加电压,设置 ITO 电极 (阳极 2) 作为正极和设置 Al-Li 电极 (阴极 4) 作为负极,其中在 4V 的外加电压下观察到电流效率为 6.4cd/A 的发光。

[0314] 化合物 2 具有 3.06eV 的能隙,示例性化合物 No. 101 具有 2.81eV 的能隙。为了检

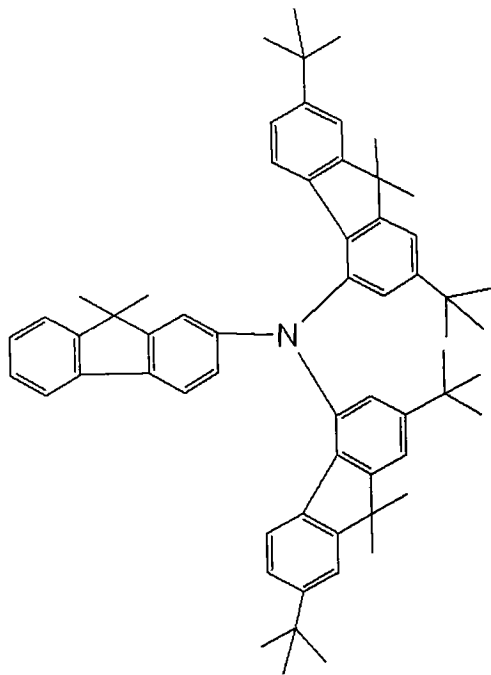
验该能隙,使用其中采用紫外线-可见光分光光度计 HitachiU-3010 测量吸收光谱并由该光谱的吸收端计算该值的方法。

[0315] 实施例 2

[0316] 用与实施例 1 相同的方式制作有机发光器件,不同之处在于使用由以下结构式表示的化合物 3 代替化合物 1。

[0317] 化合物 3

[0318]



[0319] 在该实施例的器件中,在 4V 的外加电压下观察到电流效率为 7.6cd/A 的发光。

[0320] 实施例 3

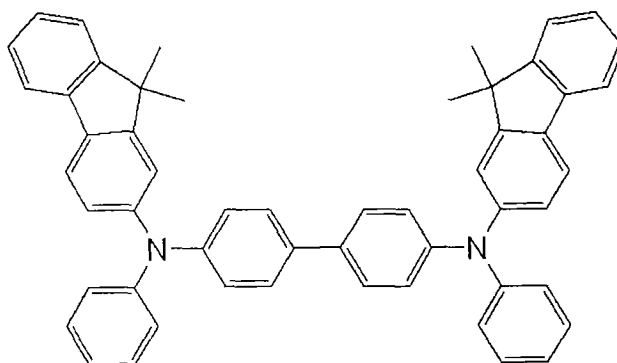
[0321] 下面示出其中使用由通式 (4) 表示的第二化合物的实施例。

[0322] 用与实施例 1 相同的方式制作有机发光器件,不同之处在于使用由以下结构式表示的化合物 4 代替化合物 1,通过真空沉积以 15nm 的层厚度形成上述化合物 3 的膜以形成空穴传输层 5 和使用示例性化合物 No. H2-3 代替上述化合物 2 作为第二化合物。

[0323] 示例性化合物 No. H2-3 具有 3.18eV 的能隙,示例性化合物 No. 101 具有 2.81eV 的能隙。为了检验该能隙,使用其中采用紫外线-可见光分光光度计 HitachiU-3010 测量吸收光谱并由该光谱的吸收端计算该值的方法。

[0324] 化合物 4

[0325]



[0326] 在该实施例的器件中,在 4V 的外加电压下观察到电流效率为 6.8cd/A 的发光。

[0327] 在氮气的气氛中进一步将该电压施加到该器件 100 小时以确认有良好的发光持续。

[0328] 实施例 4

[0329] 下面示出了其中使用由通式 (4) 表示的第二化合物的实施例。

[0330] 用与实施例 3 相同的方式制作有机发光器件,不同之处在于使用示例性化合物 No. H14-3 代替上述化合物 2 作为第二化合物。

[0331] 示例性化合物 No. H14-3 具有 3.03eV 的能隙。为了检验该能隙,使用其中采用紫外线-可见光分光光度计 Hitachi U-3010 测量吸收光谱并由该光谱的吸收端计算该值的方法。

[0332] 在该实施例的器件中,在 4V 的外加电压下观察到电流效率为 8.3cd/A 的发光。

[0333] 在氮气的气氛中进一步将该电压施加到该器件 100 小时以确认有良好的发光持续。

[0334] 实施例 5

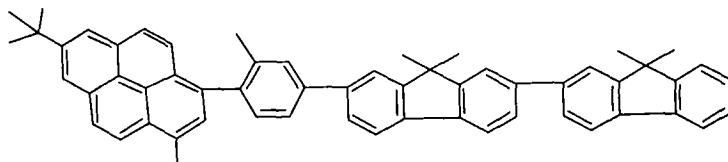
[0335] 下面示出了其中使用由通式 (4) 表示的第二化合物的实施例。

[0336] 用与实施例 3 相同的方式制作有机发光器件,不同之处在于使用由以下结构式表示的化合物 5 代替上述化合物 2 作为第二化合物。

[0337] 化合物 5 具有 3.06eV 的能隙。为了检验该能隙,使用其中采用紫外线-可见光分光光度计 Hitachi U-3010 测量吸收光谱并由该光谱的吸收端计算该值的方法。

[0338] 化合物 5

[0339]



[0340] 在该实施例的器件中,在 4V 的外加电压下观察到电流效率为 7.7cd/A 的发光。

[0341] 在氮气的气氛中进一步将该电压施加到该器件上 100 小时以确认有良好的发光持续。

[0342] 实施例 6

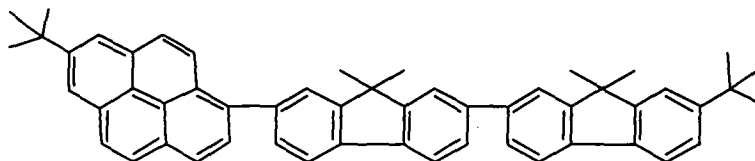
[0343] 用与实施例 3 相同的方式制作有机发光器件,不同之处在于使用由以下结构式表示的化合物 6 代替上述化合物 2 作为第二化合物。

[0344] 化合物 6 具有 2.99eV 的能隙。为了检验该能隙,使用其中采用紫外线-可见光分

光光度计 Hitachi U-3010 测量吸收光谱并由该光谱的吸收端计算该值的方法。

[0345] 化合物 6

[0346]



[0347] 在该实施例的器件中,在 4V 的外加电压下观察到电流效率为 5.2cd/A 的发光。

[0348] 在氮气的气氛中进一步将该电压施加到该器件上 100 小时以确认有良好的发光持续。

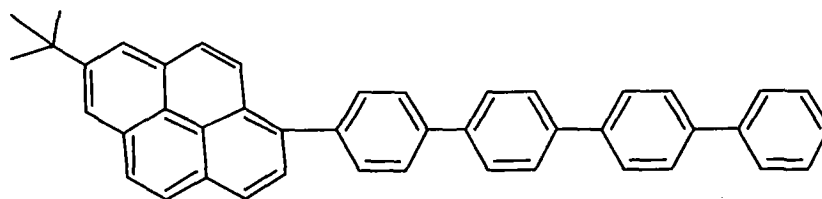
[0349] 实施例 7

[0350] 用与实施例 3 相同的方式制作有机发光器件,不同之处在于使用由以下结构式表示的化合物 7 代替上述化合物 2 作为第二化合物。

[0351] 化合物 7 具有 2.99eV 的能隙。为了检验该能隙,使用其中采用紫外线-可见光分光光度计 Hitachi U-3010 测量吸收光谱并由该光谱的吸收端计算该值的方法。

[0352] 化合物 7

[0353]



[0354] 在该实施例的器件中,在 4V 的外加电压下观察到电流效率为 7.2cd/A 的发光。

[0355] 在氮气的气氛中进一步将该电压施加到该器件上 100 小时以确认有良好的发光持续。

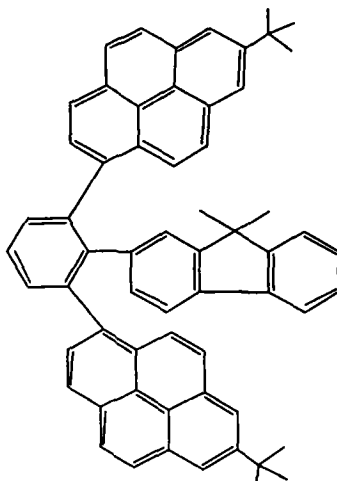
[0356] 实施例 8

[0357] 用与实施例 3 相同的方式制作有机发光器件,不同之处在于使用由以下结构式表示的化合物 8 代替上述化合物 2 作为第二化合物。

[0358] 化合物 8 具有 3.12eV 的能隙。为了检验该能隙,使用其中采用紫外线-可见光分光光度计 Hitachi U-3010 测量吸收光谱并由该光谱的吸收端计算该值的方法。

[0359] 化合物 8

[0360]



[0361] 在该实施例的器件中,在 4V 的外加电压下观察到电流效率为 6.8cd/A 的发光。

[0362] 在氮气的气氛中进一步将该电压施加到该器件上 100 小时以确认有良好的发光持续。

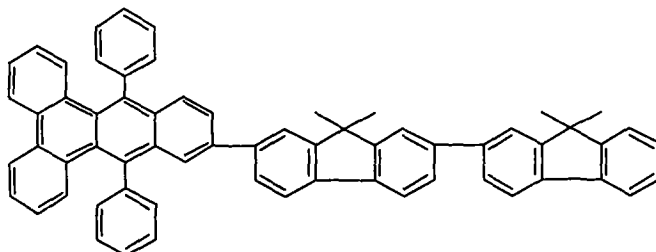
[0363] 实施例 9

[0364] 用与实施例 3 相同的方式制作有机发光器件,不同之处在于使用由以下结构式表示的化合物 9 代替上述化合物 2 作为第二化合物。

[0365] 化合物 9 具有 2.88eV 的能隙。为了检验该能隙,使用其中采用紫外线-可见光分光光度计 Hitachi U-3010 测量吸收光谱并由该光谱的吸收端计算该值的方法。

[0366] 化合物 9

[0367]



[0368] 在该实施例的器件中,在 4V 的外加电压下观察到电流效率为 6.4cd/A 的发光。

[0369] 在氮气的气氛中进一步将该电压施加到该器件上 100 小时以确认有良好的发光持续。

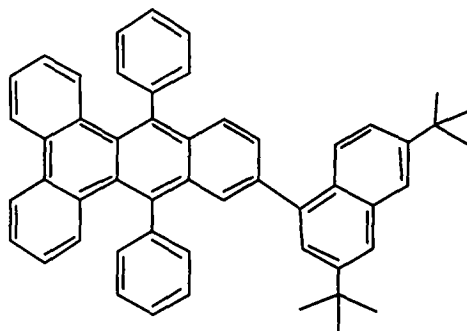
[0370] 实施例 10

[0371] 用与实施例 3 相同的方式制作有机发光器件,不同之处在于使用由以下结构式表示的化合物 10 代替上述化合物 2 作为第二化合物。

[0372] 化合物 10 具有 2.99eV 的能隙。为了检验该能隙,使用其中采用紫外线-可见光分光光度计 Hitachi U-3010 测量吸收光谱并由该光谱的吸收端计算该值的方法。

[0373] 化合物 10

[0374]



[0375] 在该实施例的器件中,在 4V 的外加电压下观察到电流效率为 4.4cd/A 的发光。

[0376] 在氮气的气氛中进一步将该电压施加到该器件上 100 小时以确认有良好的发光持续。

[0377] 本发明不限于上面的实施方案并且在本发明的精神和范围内可以作出各种改变和变形。因此,为了向公众告知本发明的范围,给出以下权利要求。

[0378] 本申请要求 2006 年 8 月 4 日提交的日本专利申请 No. 2006-213606 和 2007 年 5 月 1 日提交的日本专利申请 No. 2007-120565 的优先权,因此这些文献在此作为参考引入。

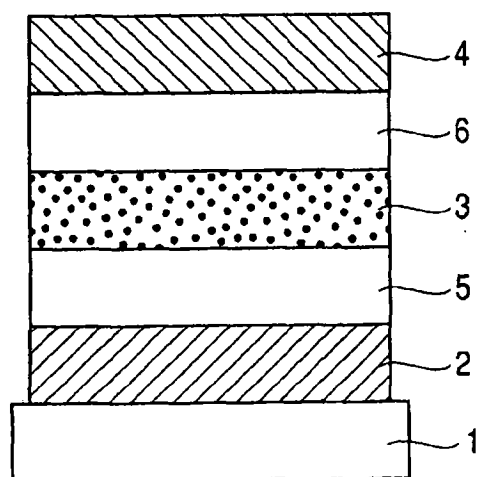


图 1

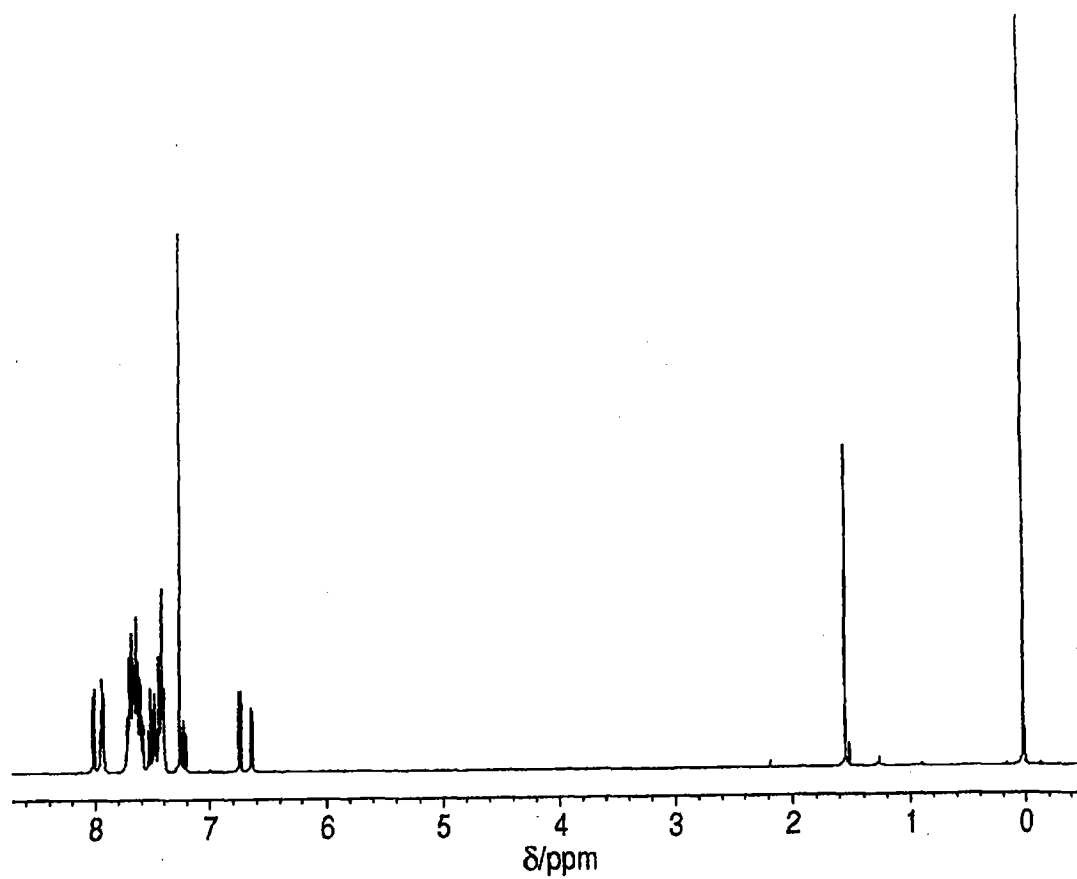


图 2

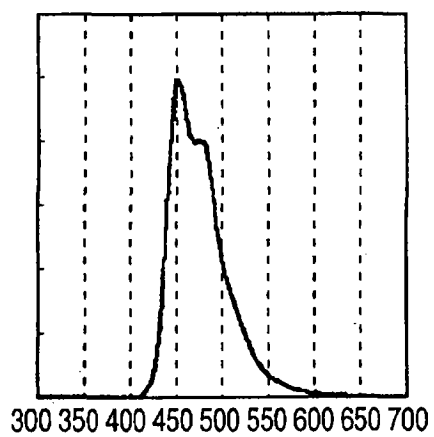


图 3

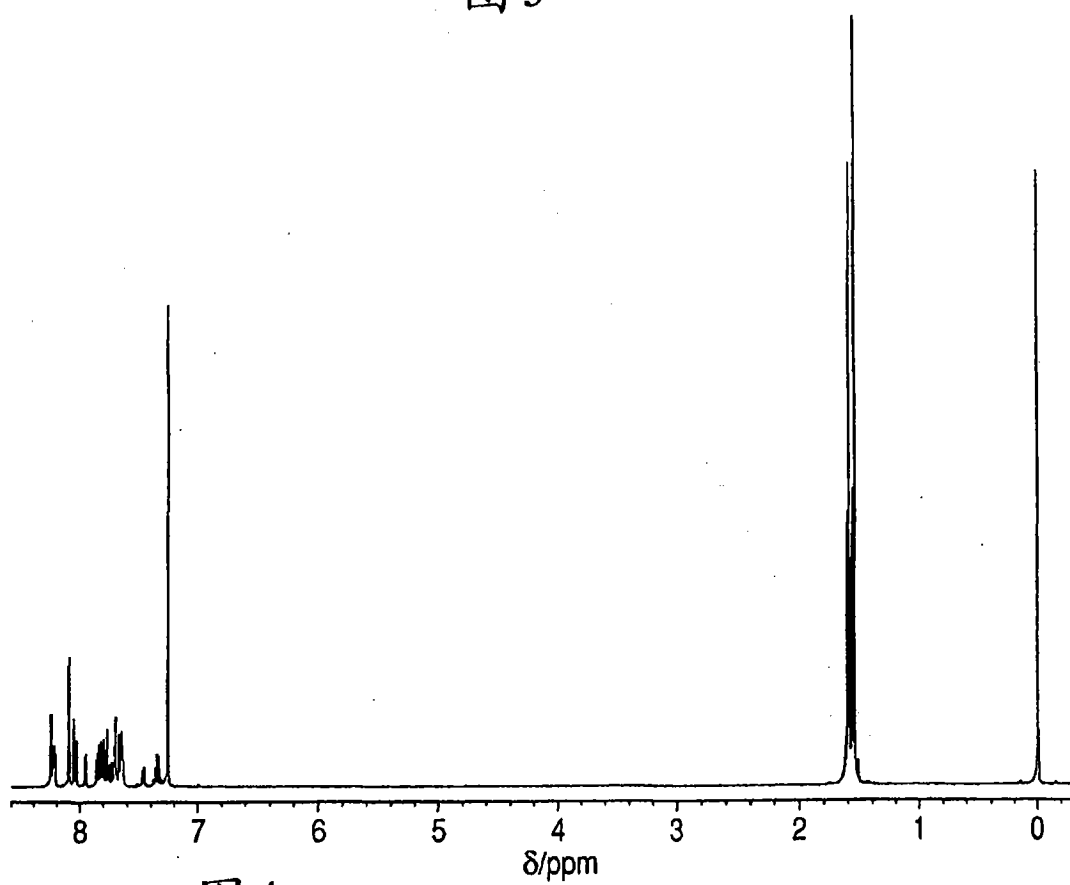


图 4

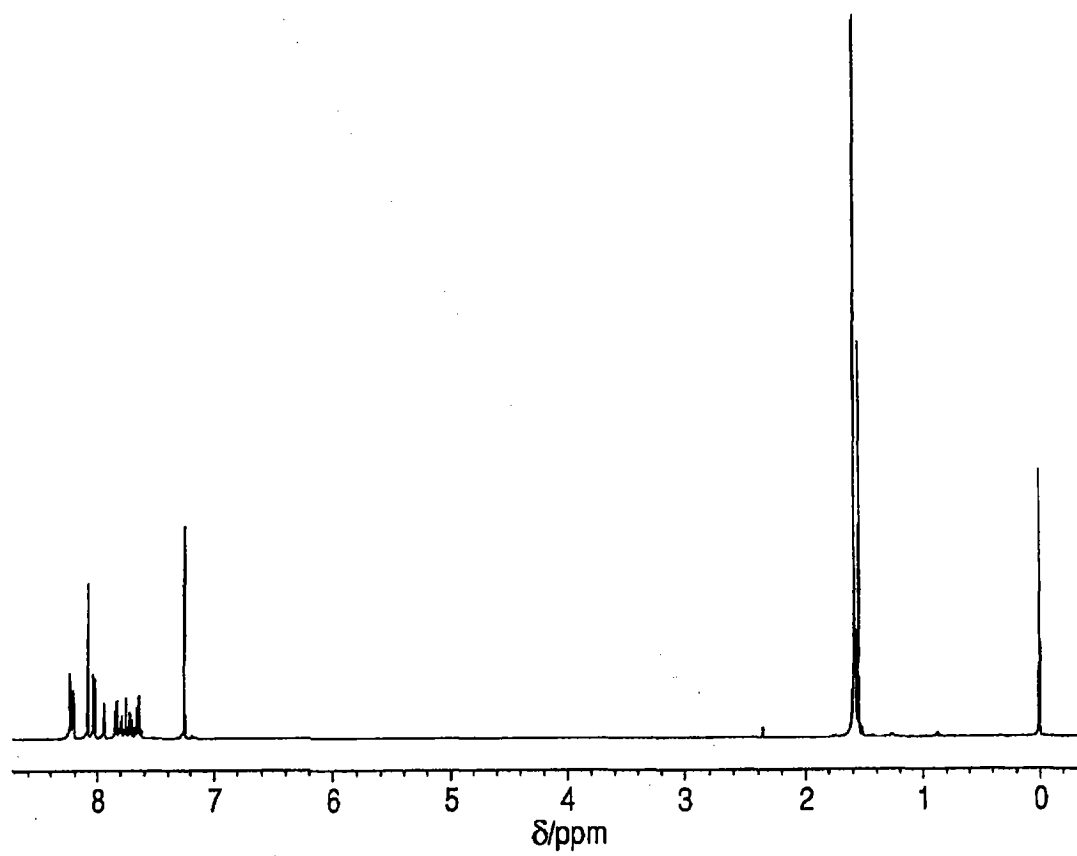


图 5

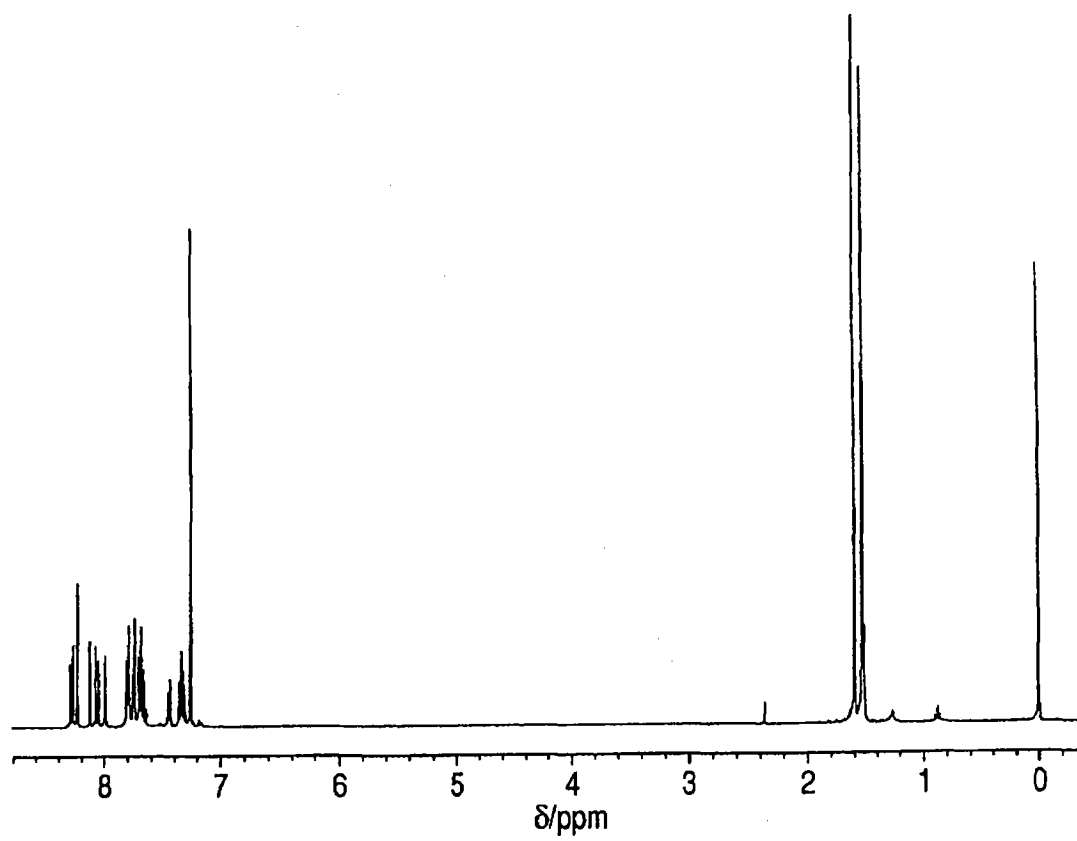


图 6

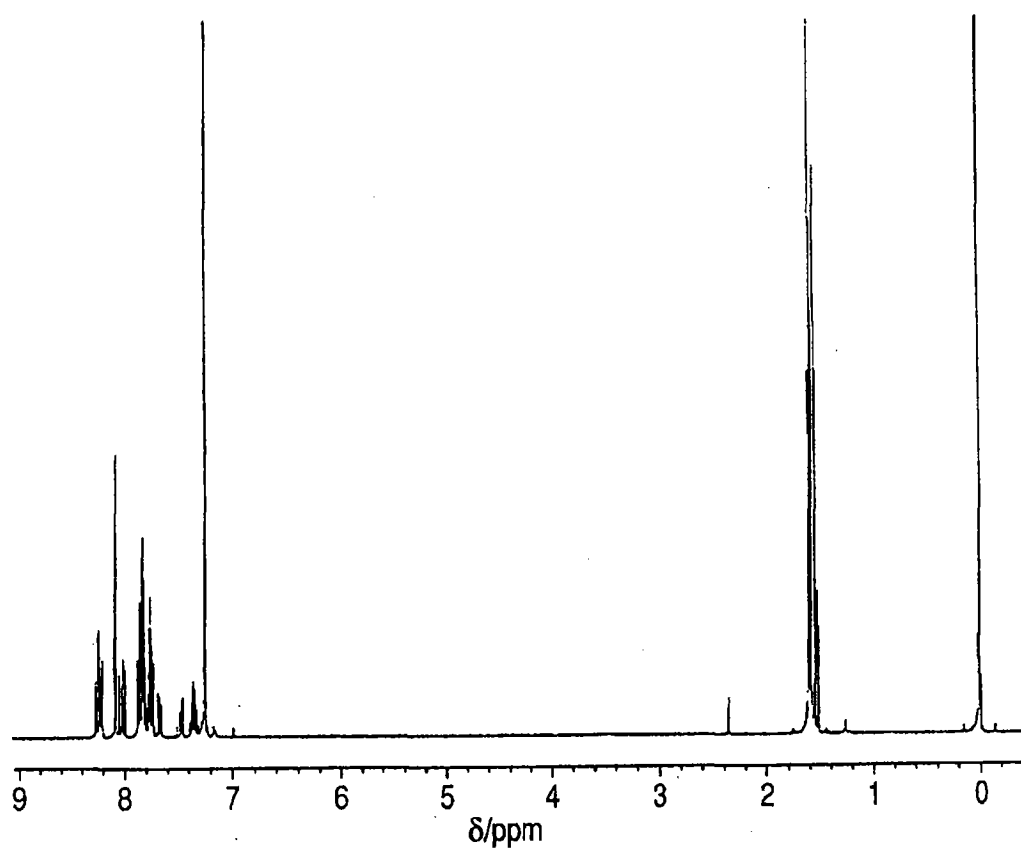


图 7

专利名称(译)	有机发光器件和苯并[k]荧蒹化合物		
公开(公告)号	CN101426882B	公开(公告)日	2012-07-04
申请号	CN200780013788.8	申请日	2007-07-18
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
[标]发明人	齐藤章人 村椿方规 井川悟史 大栗博挥 根岸千花 桥本雅司 泷口隆雄 妹尾章弘 冈田伸二郎		
发明人	齐藤章人 村椿方规 井川悟史 大栗博挥 根岸千花 桥本雅司 泷口隆雄 妹尾章弘 冈田伸二郎		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C13/62 C07C25/22		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C07C25/22 C09K2211/1029 H01L51/006 H01L51/0054 C07C255/51 C07C2103/52 C07C13/62 C07C2103/40 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K11/06 C07C22/08 C09K2211/1014 H01L51/0055 H01L51/0058 C07C2603/40 C07C2603/52		
代理人(译)	王健		
审查员(译)	段然		
优先权	2006213606 2006-08-04 JP 2007120565 2007-05-01 JP		
其他公开文献	CN101426882A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供具有有机化合物层的有机发光器件，该有机发光器件呈现具有非常好纯度的发光色调并且具有高效率、高亮度和长寿命的光功率。该有机化合物层中至少一个含有由以下通式(1)表示的苯并[k]荧蒹化合物：其中R1是选自任选取代的烷基、芳烷基和杂环基团的基团，并且R1相同或不同；R10-R20各自独立地是选自氢、卤素、任选取代的烷基、芳烷基、苯基、耦合双环芳族基团和杂环基团的基团；和a是0~9的整数。

