



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102482572 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080024893. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 03. 19

*G09K 11/06* (2006. 01)

(30) 优先权数据

10-2009-0027221 2009. 03. 31 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 11. 30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2010/001708 2010. 03. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02010/114243 EN 2010. 10. 07

(71) 申请人 罗门哈斯电子材料韩国有限公司

地址 韩国忠清南道

(72) 发明人 慎孝壬 金修植 赵英俊 权赫柱

金奉玉 金圣珉 尹胜洙

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈哲锋

权利要求书 6 页 说明书 28 页

(54) 发明名称

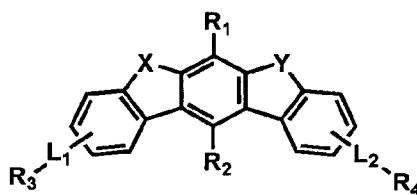
用于有机电子材料的新颖的化合物以及使用该化合物的有机电子设备

(57) 摘要

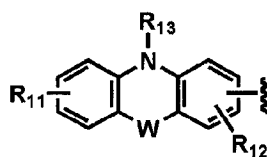
本发明涉及用于有机电子材料的新颖的化合物以及使用该化合物的有机电子设备和有机太阳能电池。所述用于有机电子材料的化合物可包含在空穴传输层、电子传输层或空穴注入层中,或可用作基质或掺杂剂。由于该材料具有良好的发光效率和优异的寿命性质,它们可用于制造具有非常好的工作寿命的 OLED。

1. 一种化学式 1 表示的用于有机电子材料的化合物：

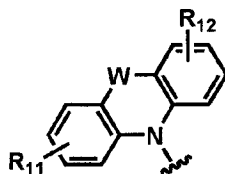
[ 化学式 1 ]



其中 X 和 Y 独立地表示  $-C(R_{51})(R_{52})-$ ,  $-N(R_{53})-$ ,  $-S-$ ,  $-O-$ ,  $-Si(R_{54})(R_{55})-$ ,  $-P(R_{56})-$ ,  $-P(=O)(R_{57})-$ ,  $-C(=O)-$  或  $-B(R_{58})-$ ;  $R_1$  到  $R_4$  以及  $R_{51}$  到  $R_{58}$  独立地表示氢, 氘, 卤素, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 与一个或多个有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基稠合的有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基, 有或没有取代基的 5- 到 7- 元杂环烷基, 与一个或多个有或没有取代基的芳环稠合的有或没有取代基的 5- 到 7- 元杂环烷基, 有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基, 与一个或多个有或没有取代基的芳环稠合的 (C3-C30) 环烷基, 有或没有取代基的金刚烷基, 有或没有取代基的 (C7-C30) 二环烷基, 氰基,  $NR_{21}R_{22}$ ,  $BR_{23}R_{24}$ ,  $PR_{25}R_{26}$ ,  $P(=O)R_{27}R_{28}$  [ 其中  $R_{21}$  到  $R_{28}$  独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 或有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基 ], 有或没有取代基的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基, 有或没有取代基的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基, 有或没有取代基的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷硫基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳硫基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基羰基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基羰基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基羰基, 有或没有取代基的 (C2-C30) 烯基, 有或没有取代基的 (C2-C30) 炔基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基羰基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基羰基氧基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基羰基氧基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基羰基氧基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基羰基氧基, 羧基, 硝基, 羟基,

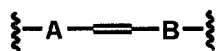


或



, 或者它们各自可通过有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或 (C3-C30) 亚烯基连接到相邻取代基上形成脂环或者单环或多环芳环;  $R_{11}$  到  $R_{13}$  与  $R_1$  到  $R_4$  的定义相同; W 表示  $-C(R_{51}R_{52})_m-$ ,  $-N(R_{53})-$ ,  $-S-$ ,  $-O-$ ,  $-Si(R_{54})(R_{55})-$ ,  $-P(R_{56})-$ ,  $-P(=O)(R_{57})-$ ,  $-C(=O)-$ ,  $-B(R_{58})-$  或  $-(R_{51})C=C(R_{52})-$ ;  $L_1$  和  $L_2$  独立地表示化学键, 有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳基, 有或没有取代基的 (C3-C30) 亚杂芳基, 有或没有取代基的 5- 或 6- 元亚杂环烷

基,与一个或多个有或没有取代基的芳环稠合的 5- 到 7- 元亚杂环烷基,有或没有取代基的 (C3-C30) 亚环烷基,与一个或多个有或没有取代基的芳基稠合的 (C3-C30) 亚环烷基,有或没有取代基的亚金刚烷基,有或没有取代基的 (C7-C30) 亚二环烷基,有或没有取代基的 (C2-C30) 亚烯基,有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 亚烷基,有或没有取代基的 (C1-C30) 亚烷硫基,有或没有取代基的 (C1-C30) 亚烷氧基,有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳氧基,有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳硫基, -O-, -S-,



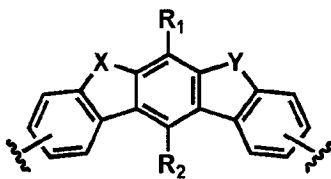
或



;A, B, D 和 E 独立地表示化学键,有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳基或有或没有取代基的 (C3-C30) 亚杂芳基;杂环烷基和杂芳基可包含一个或多个选自 B, N, O, S, P(=O), Si 和 P 的杂原子;m 表示 1 或 2 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的用于有机电子材料的化合物,其特征在于,  $R_1$  到  $R_4$ ,  $R_{11}$  到  $R_{13}$ ,  $R_{21}$  到  $R_{28}$ ,  $R_{51}$  到  $R_{58}$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ , A, B, D 和 E 的取代基可由选自以下基团的一个或多个取代基取代:氘,卤素,有或没有卤素取代基的 (C1-C30) 烷基, (C6-C30) 芳基,有或没有 (C6-C30) 芳基取代基的 (C3-C30) 杂芳基,5- 到 7- 元杂环烷基,与一个或多个芳环稠合的 5- 到 7- 元杂环烷基, (C3-C30) 环烷基,与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基,三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基,二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,金刚烷基, (C7-C30) 二环烷基, (C2-C30) 烯基, (C2-C30) 炔基,氰基,呋唑基,  $NR_{31}R_{32}$ ,  $BR_{33}R_{34}$ ,  $PR_{35}R_{36}$ ,  $P(=O)R_{37}R_{38}$  [其中  $R_{31}$  到  $R_{38}$  独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基,有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基], (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基, (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基, (C1-C30) 烷氧基, (C1-C30) 烷硫基, (C6-C30) 芳氧基, (C6-C30) 芳硫基, (C1-C30) 烷氧基羰基, (C1-C30) 烷基羰基, (C6-C30) 芳基羰基, (C6-C30) 芳氧基羰基, (C1-C30) 烷氧基羰基氧基, (C1-C30) 烷基羰基氧基, (C6-C30) 芳基羰基氧基, (C6-C30) 芳氧基羰基氧基,羧基,硝基和羟基,或者可连接到相邻取代基形成环。

3. 如权利要求 1 所述的用于有机电子材料的化合物,其特征在于,

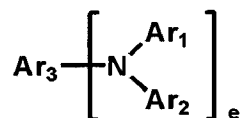


选自下述结构:

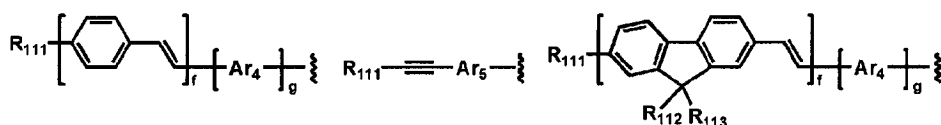


基的 (C6-C30) 芳氧基羰基氧基, 羧基, 硝基或羟基, 或者它们各自可通过有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或 (C3-C30) 亚烯基连接到相邻碳形成稠环;

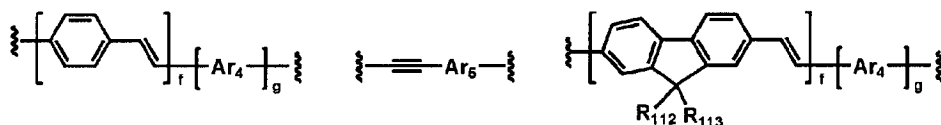
[ 化学式 3 ]



其中  $\text{Ar}_1$  和  $\text{Ar}_2$  独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 有或没有取代基的 (C4-C30) 杂芳基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基氨基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基氨基, 有或没有取代基的 5- 到 7- 元杂环烷基, 与一个或多个有或没有取代基的芳环稠合的 5- 到 7- 元杂环烷基, 有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基, 或与一个或多个有或没有取代基的芳环稠合的 (C3-C30) 环烷基, 或者  $\text{Ar}_1$  和  $\text{Ar}_2$  通过有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或 (C3-C30) 亚烯基连接形成脂环或单环或多环芳环; 当  $e$  为 1 时,  $\text{Ar}_3$  是有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 有或没有取代基的 (C4-C30) 杂芳基或选自下述结构的取代基:

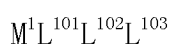


在  $e$  是 2 的情况下,  $\text{Ar}_3$  是有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳基, 有或没有取代基的 (C4-C30) 亚杂芳基或选自下述结构的取代基:



$\text{Ar}_4$  和  $\text{Ar}_5$  独立地表示有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳基或有或没有取代基的 (C4-C30) 亚杂芳基;  $\text{R}_{111}$  到  $\text{R}_{113}$  独立地表示氢, 氘, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基或有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基;  $f$  是 1-4 的整数;  $g$  是 0 或 1 的整数;

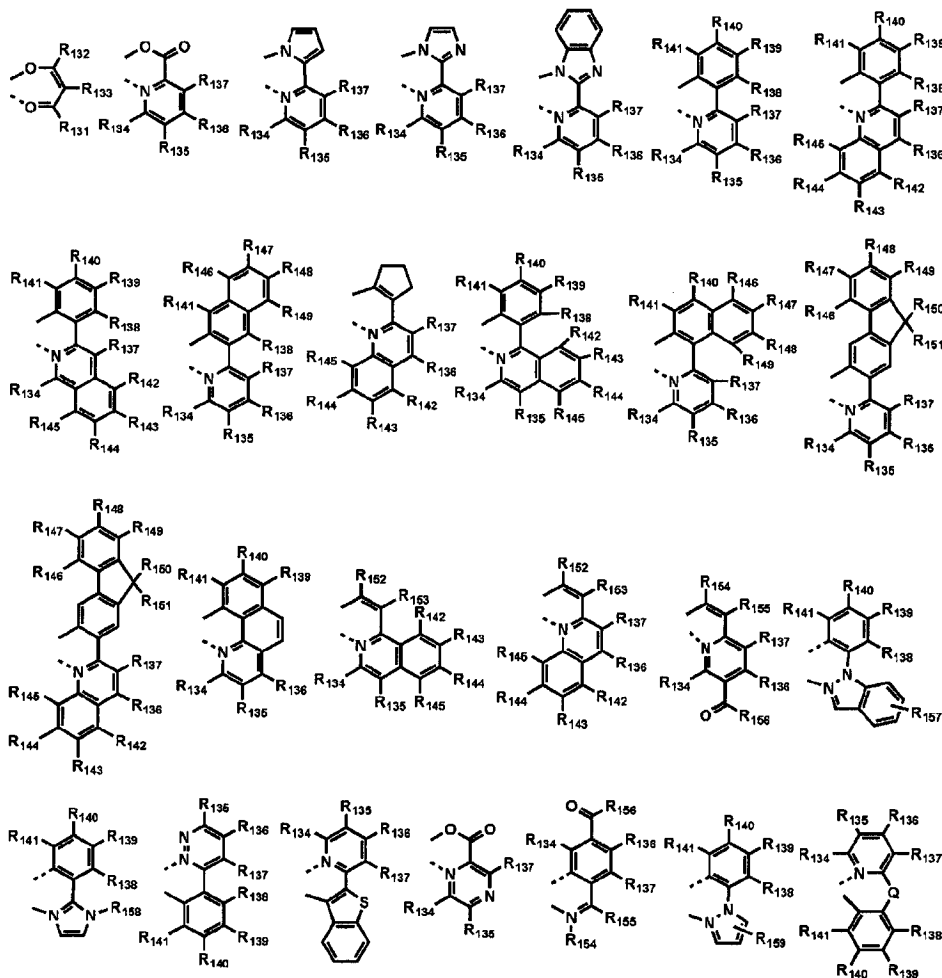
[ 化学式 4 ]



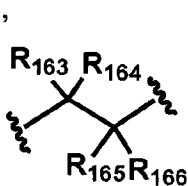
其中

$\text{M}^1$  选自元素周期表第 7 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族、第 11 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第 16 族金属;

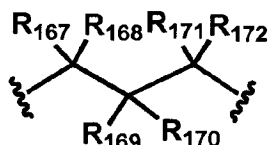
配体  $\text{L}^{101}$ 、 $\text{L}^{102}$  和  $\text{L}^{103}$  独立地选自下述结构:



其中 R<sub>131</sub> 到 R<sub>133</sub> 独立地表示氢, 卤素取代或未被卤素取代的 (C1-C30) 烷基, (C1-C30) 烷基或卤素取代或未被 (C1-C30) 烷基或卤素取代的 (C6-C30) 芳基; R<sub>134</sub> 到 R<sub>149</sub> 独立地表示氢, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基, 有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基, 有或没有取代基的 (C2-C30) 烯基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基氨基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基氨基, SF<sub>5</sub>, 有或没有取代基的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基, 有或没有取代基的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基, 有或没有取代基的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基, 氰基或卤素; R<sub>150</sub> 到 R<sub>153</sub> 独立地表示氢, 卤素取代或未被卤素取代的 (C1-C30) 烷基或 (C1-C30) 烷基取代或未被 (C1-C30) 烷基取代的 (C6-C30) 芳基; R<sub>154</sub> 和 R<sub>155</sub> 独立地表示氢, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或卤素, 或者 R<sub>154</sub> 和 R<sub>155</sub> 通过有或没有稠环的 (C3-C12) 亚烷基或 (C3-C12) 亚烯基连接形成脂环或者单环或多环芳环; R<sub>156</sub> 表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 有或没有取代基的 (C5-C30) 杂芳基或卤素; R<sub>157</sub> 到 R<sub>159</sub> 独立地表示氢, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或卤素; Q 表示

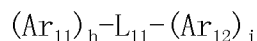


或

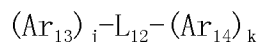


;R<sub>161</sub> 到 R<sub>172</sub> 独立地表示氢, 卤素取代或未被卤素取代的 (C1-C30) 烷基, (C1-C30) 烷氧基, 卤素, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 氰基或有或没有取代基的 (C5-C30) 环烷基, 或者它们各自通过亚烷基或亚烯基连接到相邻取代基形成螺环或稠环, 或者它们各自通过亚烷基或亚烯基与 R<sub>137</sub> 或 R<sub>138</sub> 相连形成稠环; 以及

[ 化学式 5]



[ 化学式 6]



其中 L<sub>11</sub> 表示有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳基或有或没有取代基的 (C4-C30) 亚杂芳基; L<sub>12</sub> 表示有或没有取代基的亚蒎基; Ar<sub>11</sub> 到 Ar<sub>14</sub> 独立地选自氢, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基, 卤素, 有或没有取代基的 (C4-C30) 杂芳基, 有或没有取代基的 (C5-C30) 环烷基以及有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基; 以及 h, i, j 和 k 独立地是 0-4 的整数。

6. 如权利要求 5 所述的有机电子设备, 其特征在于, 所述有机层包括选自芳胺化合物和苯乙烯基芳胺化合物的一种或多种化合物。

7. 如权利要求 5 所述的有机电子设备, 其特征在于, 所述有机层还包含选自第 1 族、第 2 族的金属、第四周期和第五周期过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的一种或多种金属或配合物。

8. 如权利要求 5 所述的有机电子设备, 其特征在于, 所述有机层包括电致发光层和电荷产生层。

9. 如权利要求 5 所述的有机电子设备, 其特征在于, 所述有机电子设备是发射白光的有机电致发光设备, 所述有机层包括一层或多层发射蓝光、红光或绿光的电致发光层。

## 用于有机电子材料的新颖的化合物以及使用该化合物的有机电子设备

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于有机电子材料的新颖的化合物以及包括该化合物的有机电子设备。本发明的用于有机电子材料的化合物可包括在空穴传输层、电子传输层或空穴注入层中,或者可用作基质或掺杂剂。

### 背景技术

[0002] 在显示设备中,电致发光(EL)设备作为自发光显示设备提供了宽视角、优异的对比度和快速相应速度的优点。伊斯特曼柯达(Eastman Kodak)在1987年首先研制了一种有机EL器件[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987],该器件使用低分子量芳香族二胺和铝配合物作为形成电致发光层的物质。

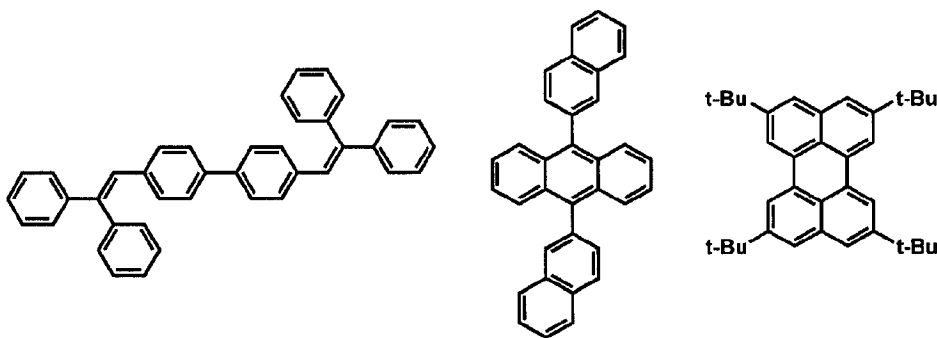
[0003] 在有机EL设备中,当电荷施加到形成在电致注入电极(阴极)和空穴注入电极(阳极)之间的有机层时,电子和空穴配对,且当电子-空穴对湮灭时发光。有机EL设备的优点在于,它可形成在挠性透明基材(例如塑料)上,可在相比等离子显示器或无机EL显示器低的电压(10V或更低)操作,消耗更少的电力以及提供优异的色彩。在有机EL设备中,决定其性能(包括发光效率和工作寿命)最重要的因素是电致发光材料。电致发光材料的一些要求包括高固态电致发光量子产率、高电子和空穴迁移、真空沉积过程中的耐分解性、形成均匀薄膜的能力和稳定性。

[0004] 有机电致发光材料一般可以大致分类为高分子量材料和低分子量材料。低分子量材料可分为金属配合物和不含金属的纯有机电致发光材料,这取决于分子结构。螯合配合物例如三(8-羟基喹啉)合铝、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、二苯乙烯基亚芳基衍生物、噁二唑衍生物等是已知的。据报道,使用这些材料可得到可见光区域内从蓝光到红光的有机电致发光。为了实现全彩色OLED显示器,使用红色、绿色和蓝色(RGB)的三种电致发光材料。因此,在提高有机EL设备的性能方面重要的是开发具有高效率 and 长工作寿命的RGB电致发光材料。在功能性方面,所述有机电致发光材料可分为基质材料和掺杂剂材料。通常,通过将掺杂剂掺杂到基质中形成的电致发光层已知可用于提供优异的EL性质。目前,最急迫的任务是开发具有高效率 and 长工作寿命的有机EL设备。特别地,考虑到中等到大尺寸OLED面板所需的EL性能,迫切需要开发相比现有电致发光材料优异得多的材料。

[0005] 对于蓝色电致发光材料,根据出光兴产公司(Idemitsu Kosan)的DPVBi(化合物d)已经商业化了许多材料。除了出光兴产公司的蓝色材料体系,柯达的二萘基蒽(dinaphthylanthracene)(化合物e)和四(叔丁基)芘(tetra(t-butyl)perylene)(化合物f)是已知的,但是需要进行更多的研究和开发。直到现在,出光兴产公司的二苯乙烯基化合物体系已知具有最佳的效率。其具有6lm/W的功率效率(power efficiency)和30000小时或更长的工作寿命。但是,其天蓝色并不合适用于全彩色显示器,因为寿命仅只有几千小时。通常,如果电致发光波长稍微向更长的波长偏移的话,蓝色电致发光在发光效率方面是有优势的。但是,它就不能用于高品质的显示器,因为不能得到纯蓝色。因此,急需提高

色纯度、效率和热稳定性的研究和开发。

[0006]



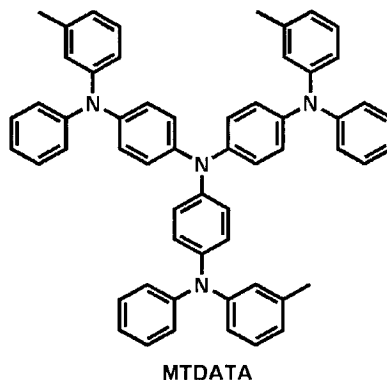
化合物 d

化合物 e

化合物 f

[0007] 所述空穴注入 / 传输材料可包括铜酞菁 (CuPc)、4,4'-二 [N-(1-萘基)-N-苯基氨基]-联苯 (NPB)、N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺 (TPD)、4,4',4''-三(3-甲基苯基氨基)三苯基胺 (MTDATA) 等。空穴注入或传输层中使用这些材料的器件在效率和操作寿命上有问题。这是因为当有机 EL 设备在高电流条件下驱动时,在阳极和空穴注入层之间产生了热应力。所述热应力明显降低了设备的工作寿命。另外,由于用于空穴注入层的有机材料具有非常高的空穴迁移性,可打破所述空穴-电子的电荷平衡,并降低量子产率 (cd/A)。

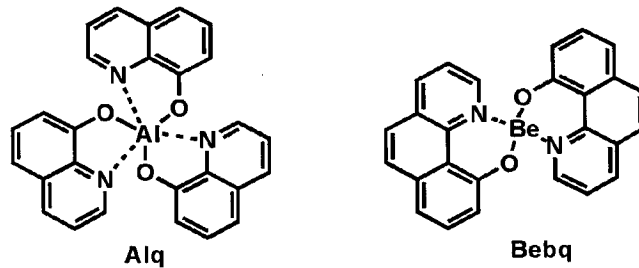
[0008]



[0009] 已知使薄膜具有良好稳定性的无定形化合物提高了有机 EL 设备的工作寿命。玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 是无定形态的量度。MTDATA 的玻璃化转变温度为  $76^\circ\text{C}$ , 并不能具有高的无定形态。这些材料在有机 EL 设备的工作寿命以及发光效率方面并不令人满意,这是由空穴注入 / 传输性质决定的。

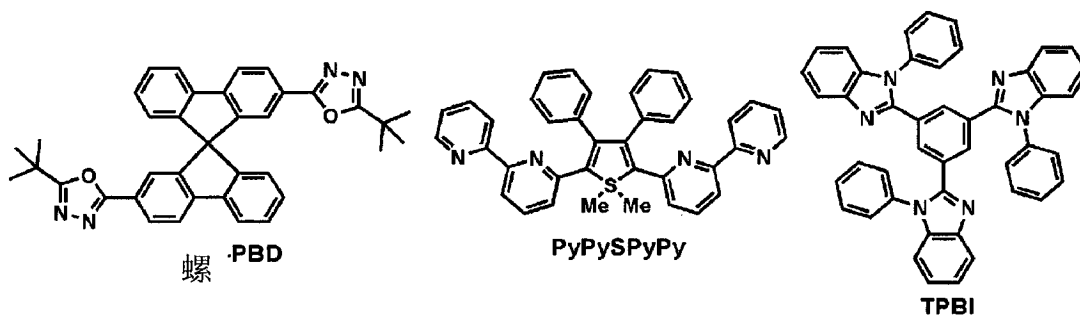
[0010] 用作常规电子传输材料的代表性例子包括铝配合物,例如由柯达公司 (Kodak) 在 1987 年报道的先于多层薄膜 OLED 使用的三(8-羟基喹啉)合铝 (III) (Alq); 以及铍配合物,例如 Sato 等人于二十世纪九十年代中期在日本报道的二(10-羟基苯并-喹啉合)铍 (Bebq) [T. Sato 等人, J. Mater. Chem. 10 (2000) 1151]。但是,自 2002 年商业化 OLED 时,这些材料的限制就已经出现。之后,已经研究了许多高性能电子传输材料,且据报道已经接近商业化水平。

[0011]



[0012] 迄今为止报道的具有良好特性的非金属配合物电子传输材料包括柯达公司开发的螺-PBD[N. Jahansson 等人, Adv. Mater. 10(1998)1136], PyPySPyPy[M. Uchida 等人. Chem. Mater. 13(2001)2680] 以及 TPBI[Y. -T. Tao 等人. Appl. Phys. Lett. 77(2000)1575]。但是,这些材料在电致发光性质和寿命方面仍然存在许多有待改进之处。

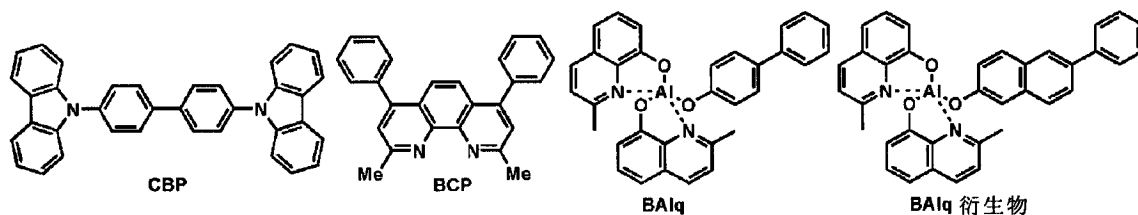
[0013]



[0014] 具体地,已经注意到现有电子传输材料仅稍微改进了驱动电压或者具有显著降低设备工作寿命的问题。另外,这些材料还具有一些负面效果,例如对于每种颜色,装置寿命存在偏差,热稳定性也变差。由于这些问题,很难达到合理的电力消耗、提高的亮度等,这是制造大尺寸 OLED 面板所必需的。

[0015] 目前为止,4,4'-N,N'-二咔唑联苯(dicarbazol ebiphenyl)(CBP)是最著名的磷光发光材料的基质材料,且包括BCP或BAIq空穴阻挡层的高效OLED是已知的。而且,先锋公司(Pioneer)(日本)等已经开发了使用BAIq衍生物作为基质的高性能OLED。

[0016]



[0017] 尽管这些材料在发光性质方面有优势,但是它们的性质在真空状态下高温沉积过程中需要改进,因为它们具有低的玻璃化转变温度和非常差的热稳定性。OLED 的功率效率如下确定:“功率效率=( $\pi$ /电压) $\times$ 电流效率”。即,所述功率效率与电压成反比,且应提高功率效率以降低 OLED 的功率消耗。在实际中,使用磷光电致发光材料的 OLED 显示其电流效率(cd/A)比使用荧光 EL 材料的 OLED 明显更高。但是,使用BAIq或CBP作为磷光电致发光材料的基质相对于使用荧光材料的 OLED 在功率效率(1m/w)方面并没有明显的优势,因为需要更高的驱动电压。此外,在 OLED 设备的工作寿命方面并不令人满意。因此,仍需要开发能够提供更好稳定性和性能的基质材料。

## 发明内容

## [0018] 技术问题

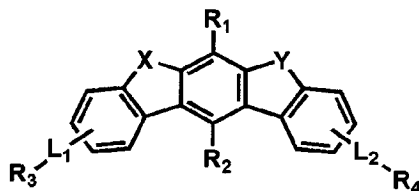
[0019] 因此,本发明的目的是提供一种用于有机电子材料的化合物,所述有机电子材料相对于现有的基质或掺杂材料具有改进的发光效率和设备工作寿命,且具有优异的骨架以及适当的色坐标,以解决上述问题。本发明的另一个目的在于提供一种在空穴注入层、空穴传输层、电子传输层或电致发光层中使用所述有机电子材料的新颖的化合物的有机电子设备。

## [0020] 解决问题的方法

[0021] 本发明提供了一种化学式 1 表示的用于有机电子材料的化合物以及使用该化合物的有机电子设备。本发明用于有机电子材料的化合物可包括在空穴传输层、空穴传输层或电子传输层中,或者可用作基质或掺杂剂。由于具有优异的发光效率和优异的寿命特性,它可用于制造具有非常优异工作寿命的 OLED 设备。

## [0022] [化学式 1]

## [0023]

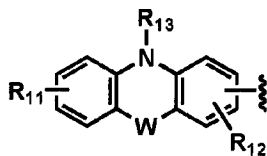


## [0024] 式中

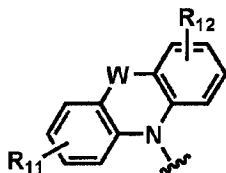
[0025] X 和 Y 独立地表示  $-C(R_{51})(R_{52})-$ ,  $-N(R_{53})-$ ,  $-S-$ ,  $-O-$ ,  $-Si(R_{54})(R_{55})-$ ,  $-P(R_{56})-$ ,  $-P(=O)(R_{57})-$ ,  $-C(=O)-$  或  $-B(R_{58})-$ ;

[0026]  $R_1$  到  $R_4$  和  $R_{51}$  到  $R_{58}$  独立地表示氢,氘,卤素,有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基,有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基,与一个或多个有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基稠合的有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基,有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基,有或没有取代基的 5- 到 7- 元杂环烷基,与一个或多个有或没有取代基的芳环稠合的 5- 到 7- 元杂环烷基,有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基,与一个或多个有或没有取代基的芳环稠合的 (C3-C30) 环烷基,有或没有取代基的金刚烷基,有或没有取代基的 (C7-C30) 二环烷基,氰基,  $NR_{21}R_{22}$ ,  $BR_{23}R_{24}$ ,  $PR_{25}R_{26}$ ,  $P(=O)R_{27}R_{28}$  [其中  $R_{21}$  到  $R_{28}$  独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基,有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基,有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基], 有或没有取代基的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基,有或没有取代基的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,有或没有取代基的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基,有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基,有或没有取代基的 (C1-C30) 烷硫基,有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基,有或没有取代基的 (C6-C30) 芳硫基,有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基羰基,有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基羰基,有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基羰基,有或没有取代基的 (C2-C30) 烯基,有或没有取代基的 (C2-C30) 炔基,有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基羰基,有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基羰基氧基,有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基羰基氧基 (alkylcarbonyloxy), 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基羰基氧基,有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基羰基氧基,羧基,硝基,羟基,

[0027]



或



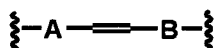
[0028] ,或者它们各自可通过有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或 (C3-C30) 亚烯基连接到相邻取代基以形成脂环或单环或多环芳环 ;

[0029]  $R_{11}$  到  $R_{13}$  与  $R_1$  到  $R_4$  的定义相同 ;

[0030] W 表示  $-C(R_{51})(R_{52})_m-$ ,  $-N(R_{53})-$ ,  $-S-$ ,  $-O-$ ,  $-Si(R_{54})(R_{55})-$ ,  $-P(R_{56})-$ ,  $-P(=O)(R_{57})-$ ,  $-C(=O)-$ ,  $-B(R_{58})-$  或  $-(R_{51})C=C(R_{52})-$  ;

[0031]  $L_1$  和  $L_2$  独立地表示化学键,有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳基,有或没有取代基的 (C3-C30) 亚杂芳基,有或没有取代基的 5- 或 6- 元亚杂环烷基,与一个或多个有或没有取代基的芳环稠合的 5- 到 7- 元亚杂环烷基,有或没有取代基的 (C3-C30) 亚环烷基,与一个或多个有或没有取代基的芳基稠合的 (C3-C30) 亚环烷基,有或没有取代基的亚金刚烷基,有或没有取代基的 (C7-C30) 亚二环烷基,有或没有取代基的 (C2-C30) 亚烯基,有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 亚烷基,有或没有取代基的 (C1-C30) 亚烷硫基 (alkylenethio),有或没有取代基的 (C1-C30) 亚烷氧基 (alkyleneoxy),有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳氧基 (aryleneoxy),有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳硫基 (arylenethio),  $-O-$ ,  $-S-$ ,

[0032]



[0033]

或



[0034] A, B, D 和 E 独立地表示化学键,有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳基或者有或没有取代基的 (C3-C30) 亚杂芳基 ;

[0035] 所述杂环烷基或杂芳基可包含一个或多个选自 B, N, O, S, P(=O), Si 和 P 的杂原子 ;以及

[0036] m 表示 1 或 2 的整数。

[0037] 在本发明中,“烷基”、“烷氧基”以及其他包含“烷基”部分的取代基包括直链和支链部分。

[0038] 在本发明中,“芳基”表示通过从芳香烃除去一个氢原子得到的有机基团,可包括 4- 到 7- 元、优选 5- 或 6- 元的单环或稠环,包括通过单键连接的多个芳基。具体例子包括苯基、萘基、联苯基 (biphenyl)、蒽基、茛基、芴基、菲基 (phenanthryl)、苯并 [9,10] 菲基

(triphenylenyl)、芘基、茈基 (perylene)、蒽基 (chrysenyl)、并四苯基 (naphthaceny)、蒽蒽基 (fluorantheny) 等,但不限于此。所述萘基包括 1-萘基和 2-萘基,所述蒽基包括 1-蒽基、2-蒽基和 9-蒽基,所述芴基包括 1-芴基、2-芴基、3-芴基、4-芴基和 9-芴基。

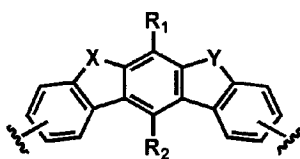
[0039] 在本发明中,“杂芳基”表示包含 1-4 个选自 B, N, O, S, P(=O), Si 和 P 的杂原子作为芳环骨架原子、其他芳环骨架原子为碳的芳基。它可以是与苯环缩合得到的 5- 或 6- 元单环杂芳基或多环杂芳基,且可部分饱和。另外,所述杂芳基包括通过单键连接的超过一个杂芳基。所述杂芳基包括二价芳基,其中环中的杂原子可氧化或季铵化形成例如 N-氧化物或季铵盐。具体的例子包括单环杂芳基例如呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡啶基、噻唑基、噁二唑基、异噻唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋咱基 (furazanyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等;多环杂芳基例如苯并呋喃基 (benzofuranyl)、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噁唑基、苯并噁唑基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、苯并噁二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基 (cinnoliny)、喹唑啉基、喹喔啉基 (quinoxaliny)、咔唑基、菲啶基 (phenanthridiny)、苯并间二氧杂环戊烯基 (benzodioxoly) 等;及其 N-氧化物(例如吡啶基 N-氧化物、喹啉基 N-氧化物);及其季铵盐等,但并不限于此。

[0040] 在本发明中,(C1-C30) 烷基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、(C1-C30) 烷硫基、(C1-C30) 烷氧基羰基、(C1-C30) 烷基羰基、(C1-C30) 烷氧基羰基氧基或 (C1-C30) 烷基羰基氧基的烷基部分可具有 1-30 个碳原子,优选 1-20 个碳原子,更优选 1-10 个碳原子。(C6-C30) 芳基,二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基,(C6-C30) 芳氧基,(C6-C30) 芳硫基,(C6-C30) 芳基羰基,(C6-C30) 芳氧基羰基,(C6-C30) 芳基羰基氧基或 (C6-C30) 芳氧基羰基氧基的芳基烷基部分可具有 6-30 个碳原子,优选 6-20 个碳原子,更优选 6-12 个碳原子。(C3-C30) 杂芳基可具有 3-30 个碳原子,优选 4-20 个碳原子,更优选 4-12 个碳原子。(C3-C30) 杂环烷基可具有 3-30 个碳原子,优选 3-20 个碳原子,更优选 3-7 个碳原子。(C2-C30) 烯基或炔基可具有 2-30 个碳原子,优选 2-20 个碳原子,更优选 2-10 个碳原子。

[0041] 并且,在本发明中,术语“有或没有取代基”表示  $R_1$  到  $R_4$ ,  $R_{11}$  到  $R_{13}$ ,  $R_{21}$  到  $R_{28}$ ,  $R_{51}$  到  $R_{58}$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ , A, B, D 和 E 的取代基可独立地由选自以下基团的一个或多个取代基取代:氘,卤素,有或没有卤素取代基的 (C1-C30) 烷基,(C6-C30) 芳基,有或没有 (C6-C30) 芳基取代基的 (C3-C30) 杂芳基,包含一个或多个选自 B, N, O, S, P(=O), Si 和 P 的杂原子的 5- 到 7- 元杂环烷基,与一个或多个芳环稠合的 5- 到 7- 元杂环烷基,(C3-C30) 环烷基,与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基,三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基,二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,金刚烷基,(C7-C30) 二环烷基,(C2-C30) 烯基,(C2-C30) 炔基,氰基,唑基,  $NR_{31}R_{32}$ ,  $BR_{33}R_{34}$ ,  $PR_{35}R_{36}$ ,  $P(=O)R_{37}R_{38}$  [其中  $R_{31}$  到  $R_{38}$  独立地表示 (C1-C30) 烷基,(C6-C30) 芳基或 (C3-C30) 杂芳基], (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基,(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基,(C1-C30) 烷氧基,(C1-C30) 烷硫基,(C6-C30) 芳氧基,(C6-C30) 芳硫基,(C1-C30) 烷氧基羰基,(C1-C30) 烷基羰基,(C6-C30) 芳基羰基,(C6-C30) 芳氧基羰基,(C1-C30) 烷氧基羰基氧基,(C1-C30) 烷基羰基氧基,(C6-C30) 芳基羰基氧基,(C6-C30) 芳氧基羰基氧基,羧基,硝基和羟基,或者可连接到相邻取代基形成环。

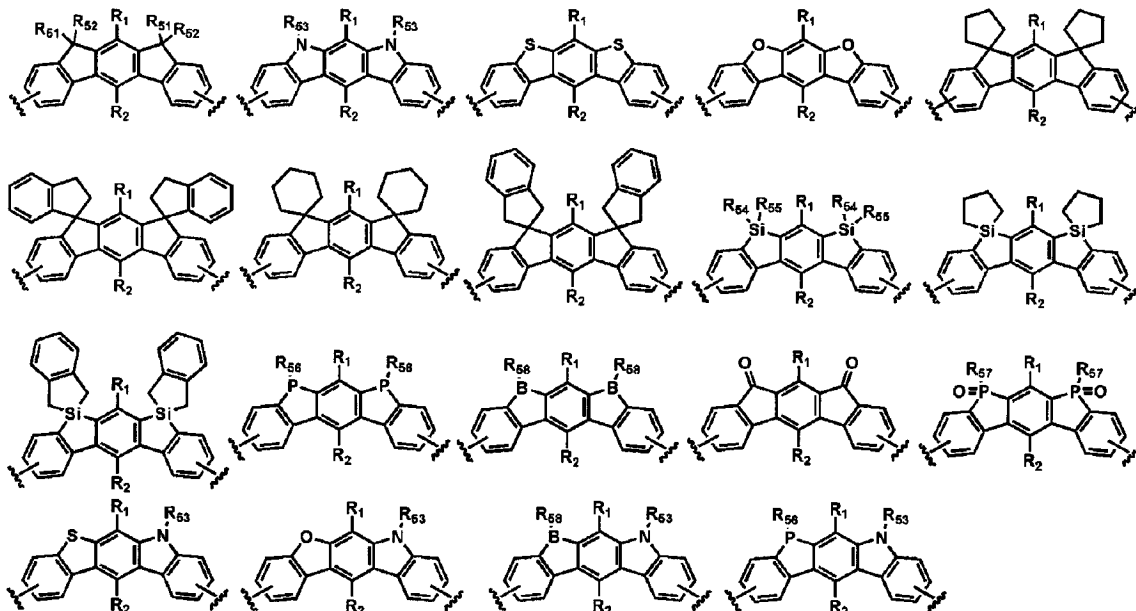
[0042] 具体地说：

[0043]



[0044] 可选自下述结构,但不限于此：

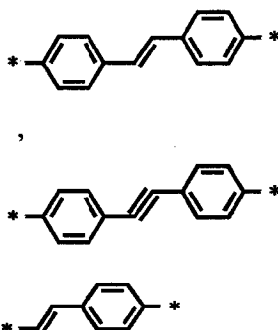
[0045]



[0046] 其中 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 以及 R<sub>51</sub> 到 R<sub>58</sub> 独立地选自有或没有取代基的 (C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>) 烷基,有或没有取代基的 (C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub>) 芳基和有或没有取代基的 (C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>) 杂芳基。

[0047] L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 可独立地选自化学键、亚芳基 (例如亚苯基、亚萘基、亚蒽基、亚联苯基、亚芴基、亚苯并 [9,10] 菲基、亚荧蒽基、亚蒾基、亚四联苯基 terphenylene)、亚菲基 (phenanthrylene), 亚芘基 (pyrenylene) 等, 亚杂芳基 (例如亚吡啶基、亚吡嗪基、亚咪唑基、亚噻吩基、亚硒代苯基 (selenophenylene)、亚喹啉基、亚喹喔啉基、亚菲咯啉基 (phenanthroline)) 等,

[0048]



和

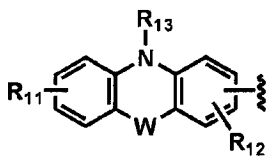
[0049] ,但不限于此。如化学式 1 所示,它们还可进一步取代。

[0050] R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 可独立地选自芳基 (例如苯基、萘基、蒽基、联苯基、芴基、菲基、芘基、蒽基等); 杂芳基 (例如吡啶基、吡嗪基、咪唑基、噻吩基、硒代苯基 (selenophenyl)、喹啉基、喹喔啉基、菲咯啉基 (phenanthroline)、咪唑基、苯并咪唑基等); 与环烷

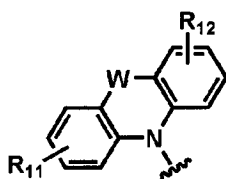
基稠合的芳基（例如四氢萘基等）；与一个或多个芳环稠合的杂环烷基（例如苯并哌啶代（benzopiperidino），二苯并吗啉代（dibenzomorpholino），二苯并氮杂萘（dibenzoazepino）等； $\text{NR}_{21}\text{R}_{22}$ ， $\text{BR}_{23}\text{R}_{24}$ ， $\text{PR}_{25}\text{R}_{26}$  和  $\text{P}(=\text{O})\text{R}_{27}\text{R}_{28}$ ，但不限于此。如化学式 1 所示，它们还可进一步取代。

[0051] 具体地说：

[0052]

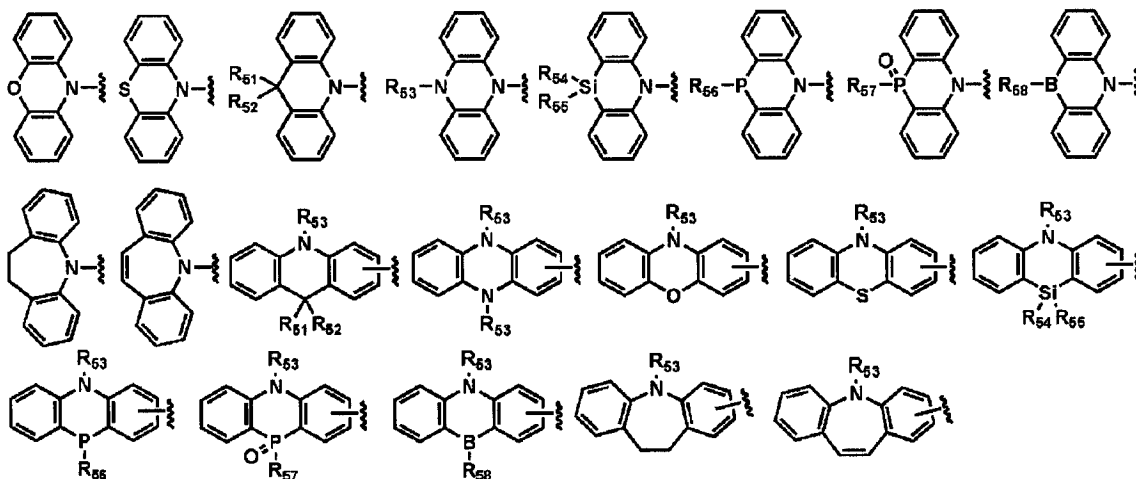


和



[0053] 可列举为下述结构体：

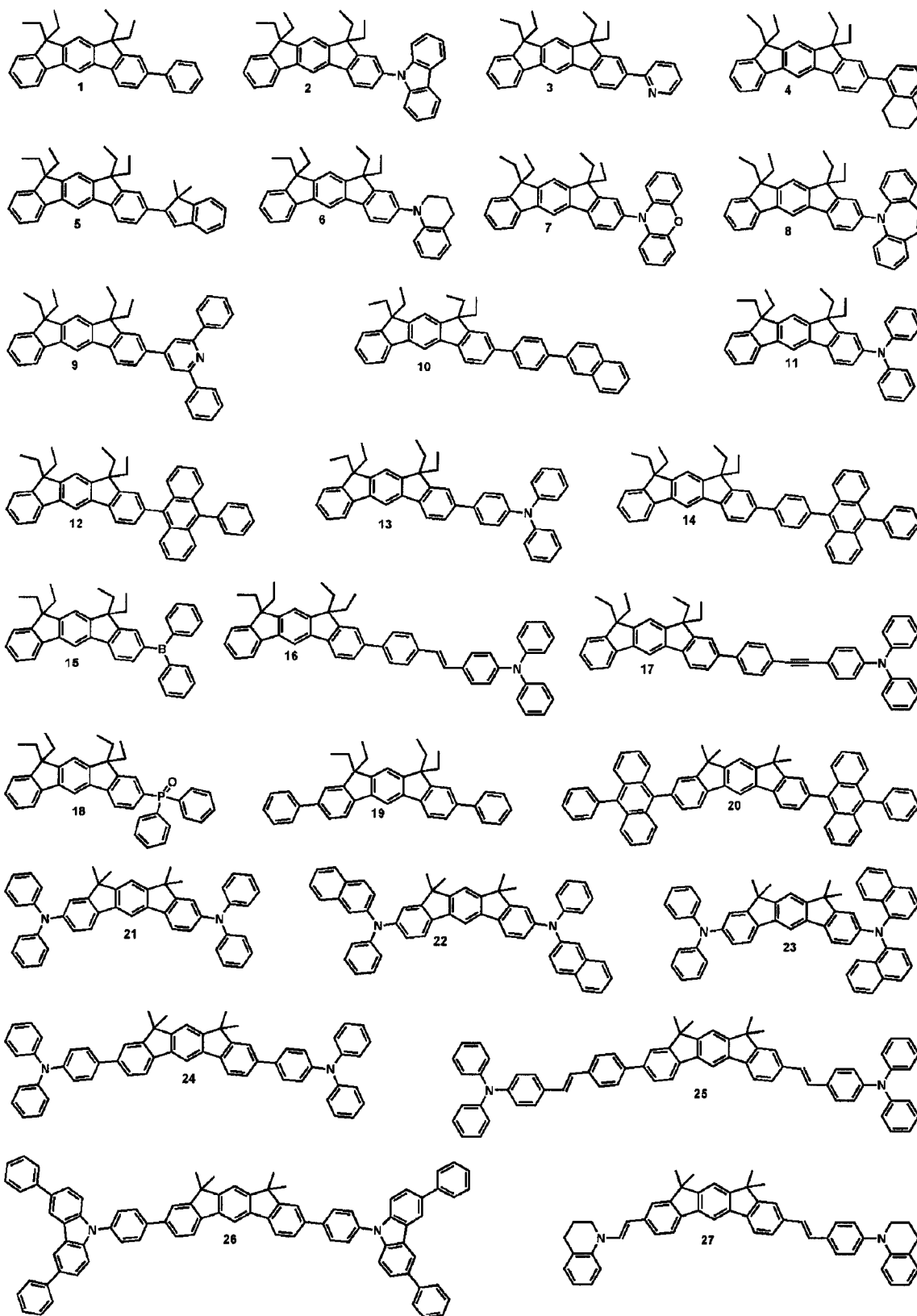
[0054]



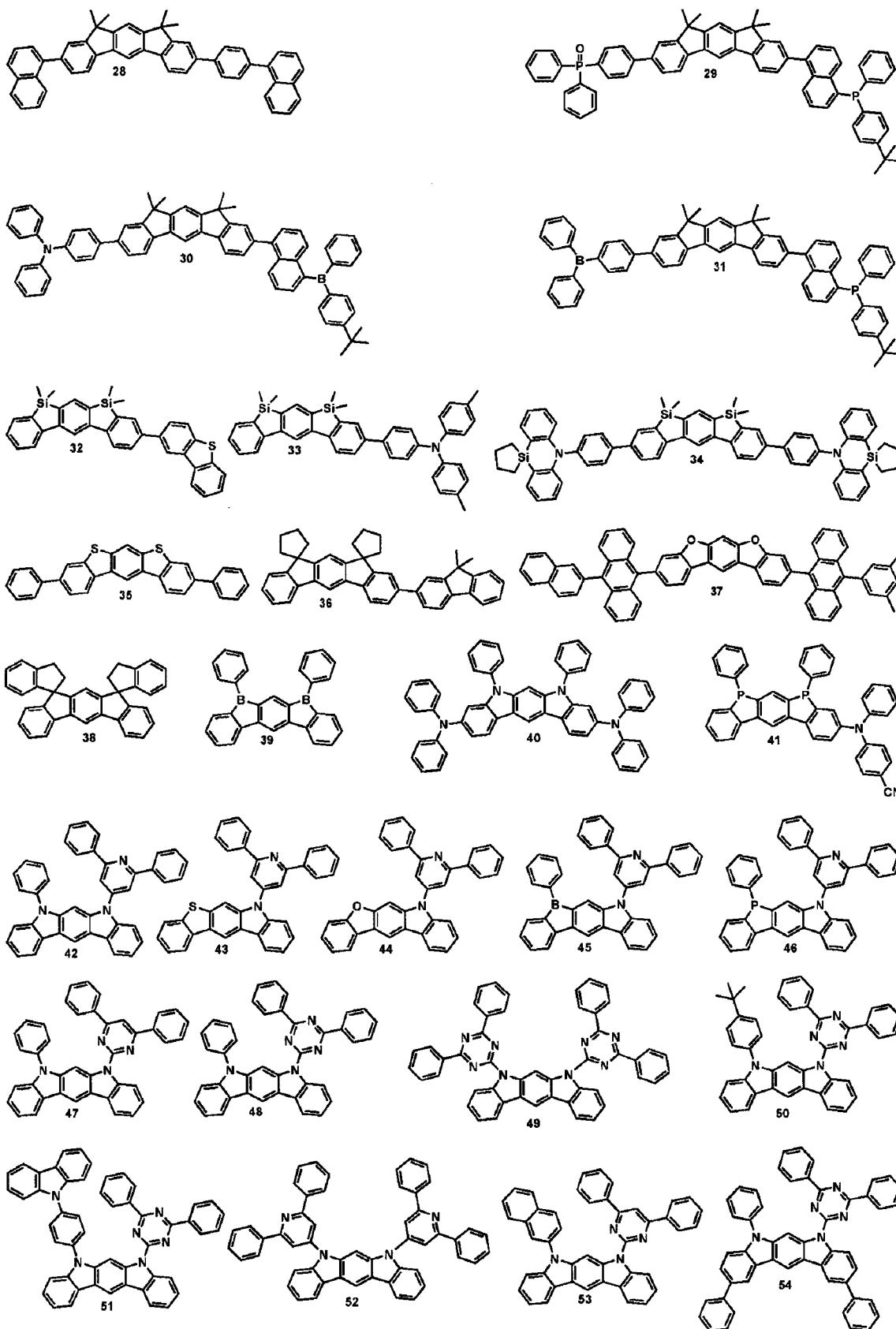
[0055] 其中  $\text{R}_{51}$  到  $\text{R}_{58}$  独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基，有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基，或者它们各自可通过有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或 (C3-C30) 亚烯基连接到相邻的取代基以形成脂环或单环或多环芳环。

[0056] 更具体地说，本发明用于有机电子材料的化合物可列举为下述化合物，但下述化合物并没有限制本发明：

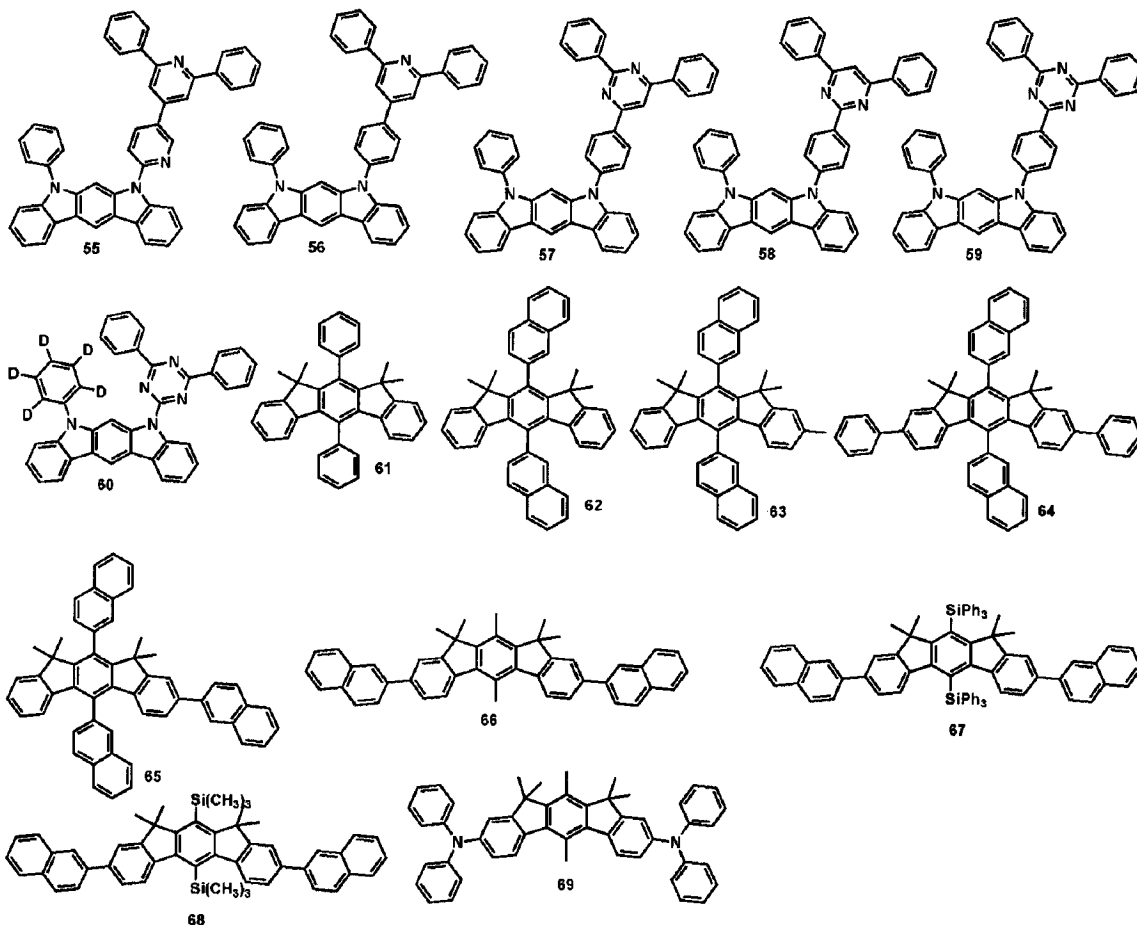
[0057]



[0058]



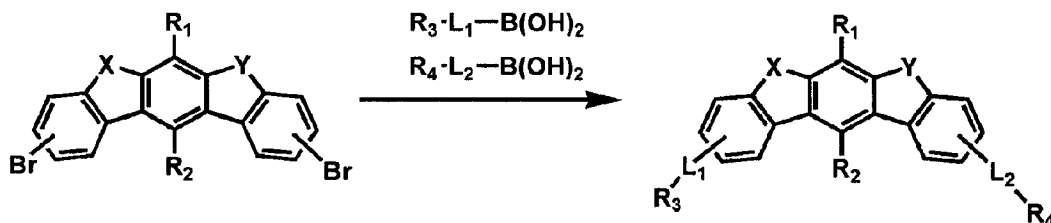
[0059]



[0060] 本发明用于有机电子材料的化合物可通过下述方案 1 制备：

[0061] 方案 1

[0062]



[0063] 其中  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $X$  和  $Y$  与化学式 1 中的定义相同。

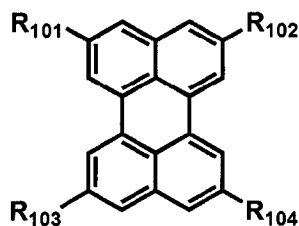
[0064] 本发明提供了一种有机电子设备，它包括第一电极、第二电极和插入所述第一电极和第二电极之间的至少一层有机层。所述有机层包含一种或多种化学式 1 表示的用于有机电子材料的化合物。所述用于有机电子材料的化合物可包括在空穴注入层、空穴传输层或电子传输层中，或者可用作电致发光层的掺杂剂和基质材料。

[0065] 另外，所述有机层可包括电致发光层，除了一种或多种化学式 1 表示的用于有机电子材料的化合物之外，所述电致发光层还可包括一种或多种掺杂剂或基质。用于本发明有机电子设备的掺杂剂或基质并没有具体限制。

[0066] 优选地，用于本发明有机电子设备的掺杂剂或基质选自化学式 2-6 所表示的化合物：

[0067] [化学式 2]

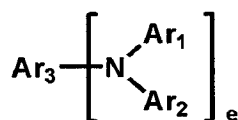
[0068]



[0069]  $R_{101}$  到  $R_{104}$  独立地表示氢, 卤素, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 有或没有取代基的 (C4-C30) 杂芳基, 有或没有取代基的 5- 或 6- 元杂环烷基, 与一个或多个有或没有取代基的芳环稠合的 5- 到 7- 元杂环烷基, 有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基, 与一个或多个有或没有取代基的芳环稠合的 (C3-C30) 环烷基, 有或没有取代基的金刚烷基, 有或没有取代基的 (C7-C30) 二环烷基, 氰基,  $NR_{11}R_{12}$ ,  $BR_{13}R_{14}$ ,  $PR_{15}R_{16}$ ,  $P(=O)R_{17}R_{18}$  [其中  $R_{11}$  到  $R_{18}$  独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 或有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基.], 有或没有取代基的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基, 有或没有取代基的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基, 有或没有取代基的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷硫基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳硫基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基羰基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基羰基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基羰基, 有或没有取代基的 (C2-C30) 烯基, 有或没有取代基的 (C2-C30) 炔基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基羰基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基羰基氧基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基羰基氧基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基羰基氧基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基羰基氧基, 羧基, 硝基或羟基, 或者它们各自通过有或没有稠合的 (C3-C30) 亚烷基或 (C3-C30) 亚烯基连接到相邻碳形成稠合环;

[0070] [化学式 3]

[0071]

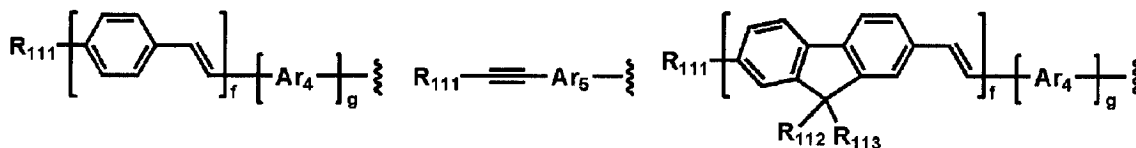


[0072] 式中:

[0073]  $Ar_1$  和  $Ar_2$  独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 有或没有取代基的 (C4-C30) 杂芳基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基氨基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基氨基, 有或没有取代基的 5- 到 7- 元杂环烷基, 与一个或多个有或没有取代基的芳环稠合的 5- 到 7- 元杂环烷基, 有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基, 或与一个或多个有或没有取代基的芳环稠合的 (C3-C30) 环烷基, 或者  $Ar_1$  和  $Ar_2$  通过有或没有稠合的 (C3-C30) 亚烷基或 (C3-C30) 亚烯基连接形成脂环或单环或多环芳环;

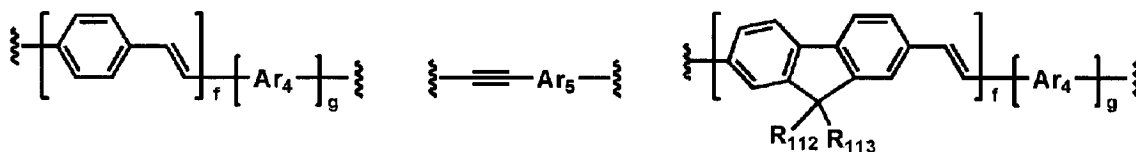
[0074] 在  $e$  是 1 的情况下,  $Ar_3$  是有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 有或没有取代基的 (C4-C30) 杂芳基或选自下述结构的取代基:

[0075]



[0076] 在 e 是 2 的情况下, Ar<sub>3</sub> 是有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳基, 有或没有取代基的 (C4-C30) 亚杂芳基或选自下述结构的取代基:

[0077]



[0078] Ar<sub>4</sub> 和 Ar<sub>5</sub> 独立地表示有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳基或有或没有取代基的 (C4-C30) 亚杂芳基;

[0079] R<sub>111</sub> 到 R<sub>113</sub> 独立地表示氢, 氘, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基或有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基;

[0080] f 是 1-4 的整数;

[0081] g 是 0 或 1 的整数;

[0082] [化学式 4]

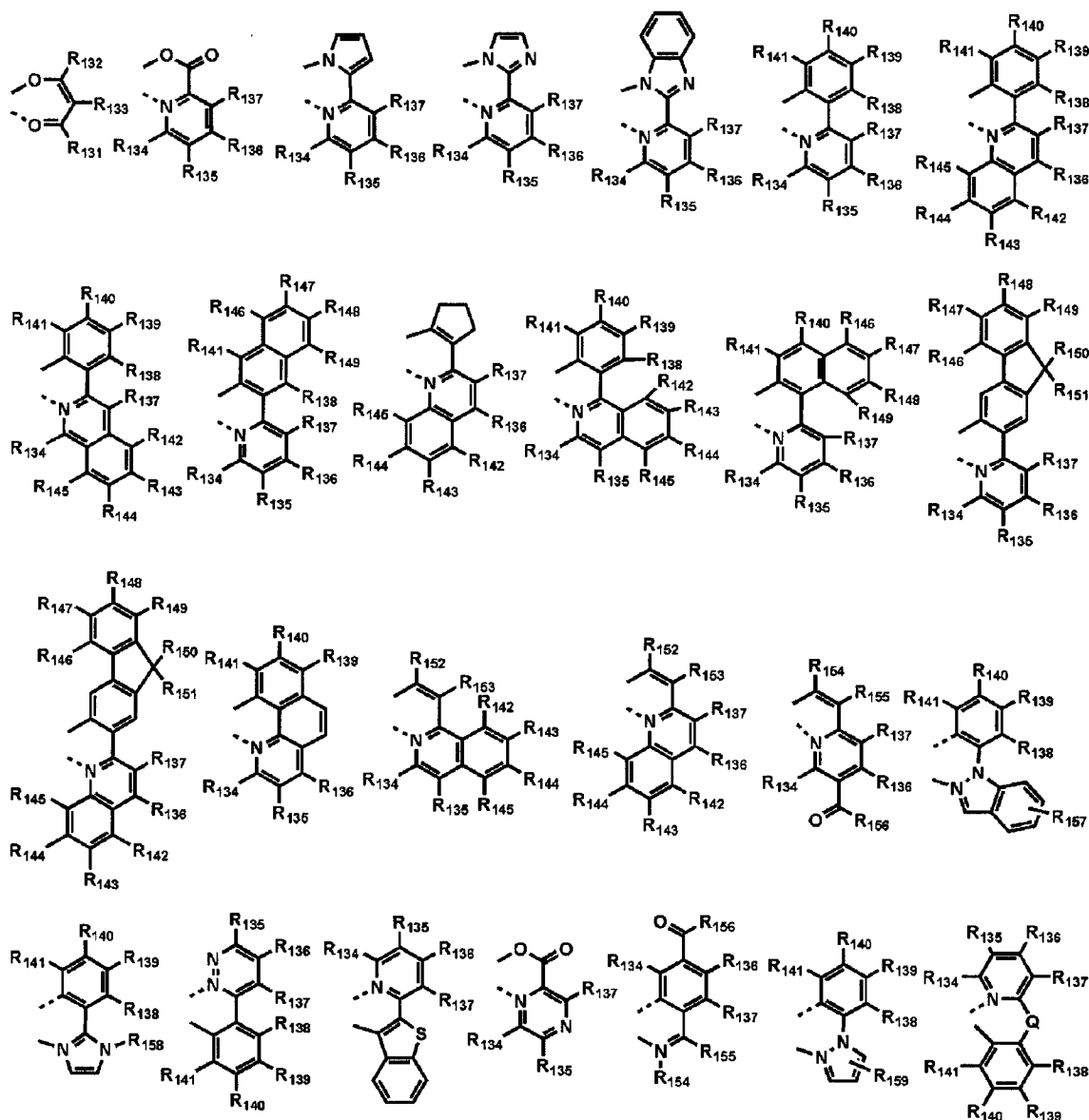
[0083] M<sup>1</sup>L<sup>101</sup>L<sup>102</sup>L<sup>103</sup>

[0084] 其中

[0085] M<sup>1</sup> 选自元素周期表第 7 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族、第 11 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第 16 族的金属;

[0086] 所述配体 L<sub>101</sub>, L<sub>102</sub> 和 L<sub>103</sub> 独立地选自下述结构:

[0087]



[0088] 其中

[0089]  $R_{131}$  到  $R_{133}$  独立地表示氢, 卤素取代或未被卤素取代的 (C1-C30) 烷基, (C1-C30) 烷基或卤素取代或未被 (C1-C30) 烷基或卤素取代的 (C6-C30) 芳基;

[0090]  $R_{134}$  到  $R_{149}$  独立地表示氢, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基, 有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基, 有或没有取代基的 (C2-C30) 烯基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基氨基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基氨基,  $SF_5$ , 有或没有取代基的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基, 有或没有取代基的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基, 有或没有取代基的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基, 氰基或卤素;

[0091]  $R_{150}$  到  $R_{153}$  独立地表示氢, 卤素取代或未被卤素取代的 (C1-C30) 烷基, (C1-C30) 烷基取代或未被 (C1-C30) 烷基取代的 (C6-C30) 芳基;

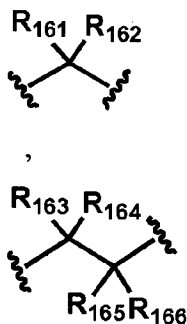
[0092]  $R_{154}$  和  $R_{155}$  独立地表示氢, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或卤素, 或者  $R_{154}$  和  $R_{155}$  可通过具有或没有稠环的 (C3-C12) 亚烷基或 (C3-C12) 亚烯基连接形成脂环或单环或多环芳环;

[0093]  $R_{156}$  表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 有或没有取代基的 (C5-C30) 杂芳基或卤素;

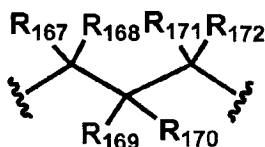
[0094]  $R_{157}$  到  $R_{159}$  独立地表示氢, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基或有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 或者卤素;

[0095] Q 表示:

[0096]



或



[0097] ;和

[0098]  $R_{161}$  到  $R_{172}$  独立地表示氢, 卤素取代或未被卤素取代的 (C1-C30) 烷基, (C1-C30) 烷氧基, 卤素, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基, 氰基或有或没有取代基的 (C5-C30) 环烷基, 或者它们各自可通过亚烷基或亚烯基连接到相邻取代基形成螺环或稠环, 或者它们各自通过亚烷基或亚烯基与  $R_{137}$  或  $R_{138}$  相连形成稠环; 以及

[0099] [ 化学式 5]

[0100]  $(Ar_{11})_h-L_{11}-(Ar_{12})_i$

[0101] [ 化学式 6]

[0102]  $(Ar_{13})_j-L_{12}-(Ar_{14})_k$

[0103] 其中

[0104]  $L_{11}$  表示有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳基或有或没有取代基的 (C4-C30) 亚杂芳基;

[0105]  $L_{12}$  表示有或没有取代基的亚苾基;

[0106]  $Ar_{11}$  到  $Ar_{14}$  独立地选自氢, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基, 卤素, 有或没有取代基的 (C4-C30) 杂芳基, 有或没有取代基的 (C5-C30) 环烷基和有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基; 以及

[0107]  $h, i, j$  和  $k$  独立地是 0-4 的整数。

[0108] 在本发明的有机电子设备中, 除了化学式 1 表示的用于有机电子材料的化合物以外, 所述有机层还可同时包括一种或多种选自芳胺和苯乙烯基芳胺化合物的化合物。所述芳胺化合物或苯乙烯基芳胺化合物的例子参见韩国专利申请 10-2008-0123276,

10-2008-0107606 或 10-2008-0118428,但不限于此。

[0109] 在本发明的有机电子设备中,除了化学式 1 表示的用于有机电子材料的化合物以外,所述有机层还可包括一种或多种选自元素周期表第 1 族、第 2 族的有机金属、第四周期和第五周期过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的金属或配合物。所述有机层可包括电致发光层和电荷产生层。

[0110] 另外,除了所述有机电致发光化合物,所述有机层还可同时包括一种或多种发射蓝光、红光和绿光的有机电致发光层,以提供发射白光的有机电致发光设备。发射蓝光、红光或绿光的化合物的例子参见韩国专利申请 10-2008-0123276,10-2008-0107606 和 10-2008-0118428,但不限于此。

[0111] 在本发明的有机电致发光设备中,选自硫属化物层、金属卤化物层和金属氧化物层的层(以下称为“表面层”)可设置在电极对中的一个或两个电极的内表面上。更具体地说,硅或铝的硫属化物(包括氧化物)层可置于电致发光介质层的阳极表面上,且金属卤化物层或金属氧化物层可置于所述电致发光介质层的阴极表面上。从而得到驱动稳定性。例如,硫属化物可以是  $\text{SiO}_x$  ( $1 = x = 2$ ),  $\text{AlO}_x$  ( $1 = x = 1.5$ ),  $\text{SiON}$ ,  $\text{SiAlON}$  等。例如,金属卤化物可以是  $\text{LiF}$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CaF}_2$ , 稀土金属氟化物等。例如,金属氧化物可以是  $\text{Cs}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$  等。

[0112] 另外,在本发明的电致发光设备中,电子传输化合物和还原性掺杂剂的混合区或者空穴传输化合物和氧化性掺杂剂的混合区可置于电极对中一个或两个电极的内表面上。在这种情况下,电子从所述混合区注入并传输到电致发光介质层中变得更加容易,因为所述电子传输化合物还原成阴离子。另外,空穴从所述混合区注入并传输到电致发光介质层中变得更加容易,因为所述空穴传输化合物氧化成阳离子。

[0113] 氧化性掺杂剂的优选例子包括各种路易斯酸和受体化合物。还原性掺杂剂的优选实例包括碱金属、碱金属化合物、碱土金属、稀土金属及其混合物。

[0114] 另外,具有两层或更多层电致发光层的发射白光的有机电致发光设备可使用还原性掺杂剂层作为电荷产生层来制备。

[0115] 发明的有利效果

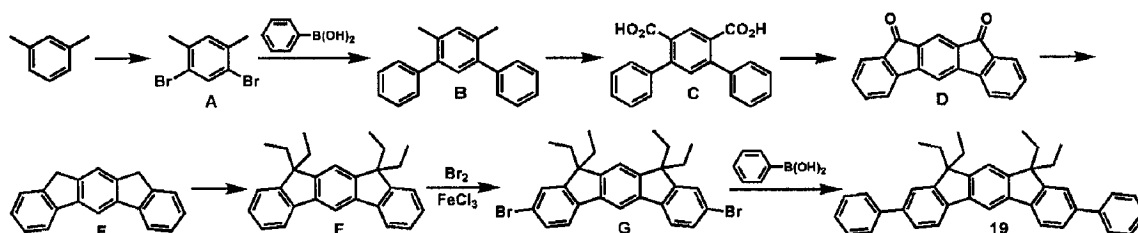
[0116] 因为本发明用于有机电子材料的化合物具有良好的发光效率和优异的寿命性质,它可用于制造具有非常好工作寿命的 OLED 设备。

[0117] 本发明的实施方式

[0118] 在下文中,针对一些化合物描述本发明的用于有机电子材料的化合物、其制备方法和设备的电致发光性质。但是,下述实施方式仅仅是示例性的,并没有限制本发明的范围。

[0119] [制备例 1] 制备化合物 19

[0120]



[0121] 制备化合物 (A)

[0122] 1,3-二甲苯 (30.0g, 282.6mmol) 和  $\text{FeCl}_3$  (2.3g, 14.1mmol) 溶解在  $\text{CCl}_4$  中, 且  $\text{Br}_2$  (32.0mL, 621.7mmol) 于 0℃ 缓慢加入到其中。于室温搅拌 2 小时后, 反应溶液用 KOH 水溶液中和。用 MC 萃取, 然后用  $\text{MgSO}_4$  干燥, 减压蒸馏和柱分离得到化合物 A (32.5g, 123.12mmol, 43.7%)。

[0123] 化合物 B 的制备

[0124] 化合物 A (32.5g, 123.12mmol), 苯基硼酸 (37.5g, 307.8mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (5.7g, 4.9mmol), 甲苯 (300mL), 乙醇 (150mL) 和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (51.1g, 369.4mmol, 2M 水溶液) 回流搅拌。12 小时后, 冷却到室温后, 用 EA 萃取产物, 用蒸馏水洗涤, 并用  $\text{MgSO}_4$  干燥。减压蒸馏, 然后柱分离得到化合物 B (28.1g, 108.8mmol, 88.4%)。

[0125] 化合物 C 的制备

[0126] 化合物 B (28.1g, 108.8mmol) 溶解在吡啶 (500mL) 中, 并向其中加入溶于蒸馏水 (60mL) 中的  $\text{KMnO}_4$  (90.0g) 中。回流搅拌 5 小时, 然后加入蒸馏水 (500mL), 之后, 混合物再回流搅拌 12 小时。冷却到室温后, 过滤所得固体。收集滤出液后, 加入盐酸直到得到酸性 pH 值。所制得的固体减压过滤, 然后干燥得到化合物 C (30.7g, 96.4mmol, 88.7%)。

[0127] 制备化合物 D

[0128] 化合物 C (30.7g, 96.4mmol) 缓慢加入到硫酸 (600mL) 中。所述混合物于室温搅拌 2 小时, 且向所述反应溶液中缓慢加入冰水。减压过滤所制得的紫色沉淀物, 并依次用蒸馏水、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  水溶液和蒸馏水洗涤。得到化合物 D (22.4g, 79.31mmol, 82.3%)。

[0129] 制备化合物 E

[0130] 向二甘醇 (300mL) 中加入 KOH (133.5g, 2380.5mmol)。搅拌后, 然后加入化合物 D (22.4g, 79.35mmol) 和胍单水合物 (78.9mL, 1626.6mmol), 混合物搅拌 24 小时同时于 180℃ 加热。完成反应后, 反应溶液冷却到室温, 并缓慢加入包含冰的盐酸溶液。所制得的固体减压干燥, 然后用乙酸重结晶, 得到化合物 E (17.2g, 67.62mmol, 85.2%)。

[0131] 制备化合物 F

[0132] 化合物 E (17.2g, 67.6mmol) 溶解在 THF (1.5L) 中, 并冷却到 -78℃。然后, 缓慢加入 n-BuLi (73.0mL, 182.6mmol, 在己烷中 2.5M)。一小时后, 加入溴乙烷 (15.1mL, 202.9mmol)。搅拌 1 小时后, 于 -78℃ 缓慢加入 n-BuLi (86.6mL, 216.4mmol, 在乙烷中 2.5M)。搅拌 1 小时后, 加入溴乙烷 (15.1mL, 202.9mmol)。5 小时后, 加入蒸馏水, 且用 MC 萃取产物。用  $\text{MgSO}_4$  干燥后, 减压蒸馏所述产物。用己烷重结晶得到化合物 F (14.8g, 40.4mmol, 59.7%)。

[0133] 制备化合物 G

[0134] 化合物 F (14.8g, 40.4mmol) 溶解在  $\text{CHCl}_3$  中。于 0℃ 加入  $\text{FeCl}_3$  (0.3g, 2.0mmol) 后, 加入  $\text{Br}_2$  (4.5mL, 88.8mmol)。于室温搅拌 12 小时后, 反应溶液用 KOH 水溶液中和。用 MC 萃取后, 用  $\text{MgSO}_4$  干燥产物。减压蒸馏, 然后用己烷重结晶得到化合物 G (15.7g, 29.9mmol, 74.9%)。

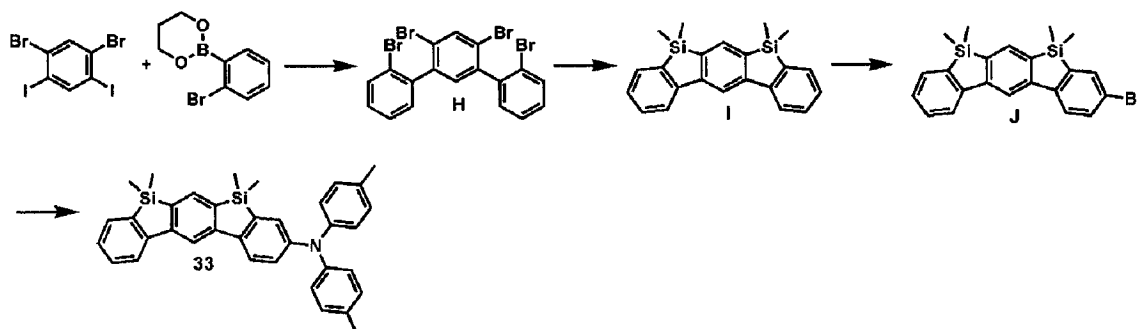
[0135] 化合物 (19) 的制备

[0136] 化合物 G (15.7g, 29.9mmol), 苯基硼酸 (9.1g, 74.9mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (0.8g, 1.2mmol), 甲苯 (300mL), 乙醇 (100mL) 和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (12.4g, 89.8mmol, 2M 水溶液) 回流搅拌。12 小时后, 冷却室温后, 加入甲醇, 所得固体减压过滤。用蒸馏水和甲醇洗涤, 然后用 EA 和 THF

重结晶得到化合物 19 (8.5g, 16.4mmol, 54.7%)。

[0137] [制备例 2] 制备化合物 33

[0138]



[0139] 化合物 H 的制备

[0140] 混合 1,3-二溴-4,6-二碘苯 (30.0g, 61.6mmol), 2-(2-溴苯基)-1,3,2-二氧杂环戊硼烷 (dioxaborane) (37.0g, 153.8mmol),  $K_3PO_4 \cdot H_2O$  (31.2g, 92.3mmol),  $Pd(PPh_3)_4$  (1.4g, 1.2mmol) 和 DMF, 并于 100°C 搅拌 20 小时。冷却到室温后, 用 EA 萃取产物, 并用蒸馏水洗涤。用  $MgSO_4$  干燥, 然后减压蒸馏, 且柱分离得到化合物 H (7.3g, 13.4mmol, 21.7%)。

[0141] 制备化合物 I

[0142] 化合物 H (7.3g, 13.4mmol) 溶解在二乙醚 (diethyl ether) (2L) 中, 并于 0°C 缓慢加入 n-BuLi (26.7mL, 66.9mmol, 在己烷中 2.5M)。搅拌 4 小时后, 加入二氯二甲基硅烷 (4.8mL, 40.1mmol)。在室温搅拌 12 小时后, 向其中加入蒸馏水。用二乙醚萃取, 然后用  $MgSO_4$  干燥, 减压蒸馏和柱分离得到化合物 I (1.4g, 4.1mmol, 30.6%)。

[0143] 制备化合物 (J)

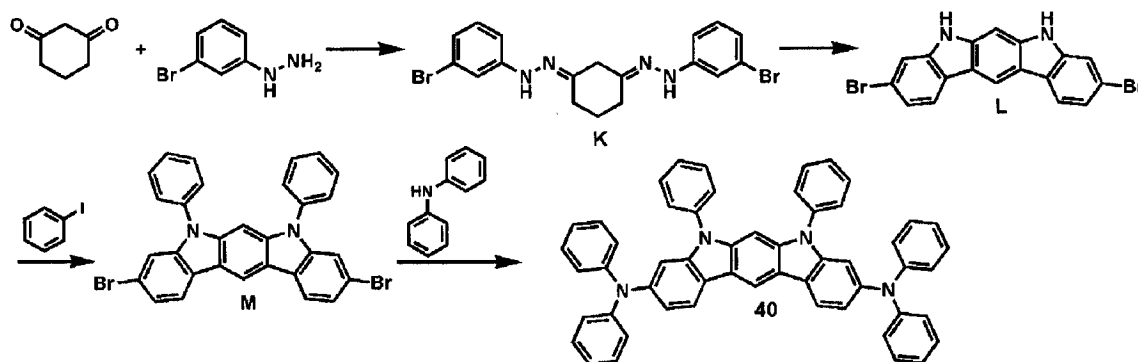
[0144] 化合物 I (1.4g, 4.1mmol), NBS (0.8g, 4.5mmol) 和 THF (50mL) 于 0°C 搅拌 8 小时。反应完成时, 用蒸馏水和 EA 萃取产物。用  $MgSO_4$  干燥有机层, 使用旋转蒸发器除去溶剂。使用己烷和 EA 作为冲洗溶剂进行柱层析分离得到化合物 J (1.2g, 2.8mmol)。

[0145] 化合物 (33) 的制备

[0146] 化合物 J (1.2g, 2.8mmol), 二-4-甲基苯基胺 (0.7g, 4.2mmol),  $Pd(OAc)_2$  (0.06g, 0.1mmol),  $P(t-Bu)_3$  (在甲苯中 50%, 0.09mL, 0.2mmol) 和  $Cs_2CO_3$  (0.4g, 8.4mmol) 溶解在甲苯 (50mL) 中, 并于 110°C 回流搅拌 5 小时。反应完成时, 所述反应溶液冷却到室温, 用 EA 和蒸馏水萃取, 并减压干燥。柱分离得到化合物 33 (0.9g, 1.7mmol)。

[0147] [制备例 3] 制备化合物 40

[0148]



[0149] 制备化合物 K

[0150] 盐酸 3- 溴苯基肼溶解在蒸馏水中, 并向其中加入 2M NaOH 水溶液。所得固体产物减压过滤得到 3- 溴苯基肼。在遮光条件下将溶解在乙醇 (1000mL) 中的环己烷 -1, 3- 二酮 (30. 0g, 267. 5mmol) 缓慢加入到 3- 溴苯基肼中。20 分钟后, 反应溶液放入冰水中。所得固体减压过滤, 并用冰乙醇洗涤。减压干燥得到化合物 K (46. 2g, 102. 6mmol, 38. 4%)。

[0151] 制备化合物 L

[0152] 化合物 K (46. 2g, 102. 6mmol) 于 0℃ 缓慢加入到乙酸和硫酸 (1 : 4, 140mL) 的混合溶液中。搅拌 5 分钟后, 温度快速上升到 50℃, 然后缓慢升温到 110℃。20 分钟后, 冷却到室温后, 反应混合物搅拌 12 小时。加入乙醇后, 所得固体减压过滤, 一小时后, 接着中和。减压干燥得到化合物 L (21. 7g, 52. 4mmol, 51. 1%)。

[0153] 制备化合物 M

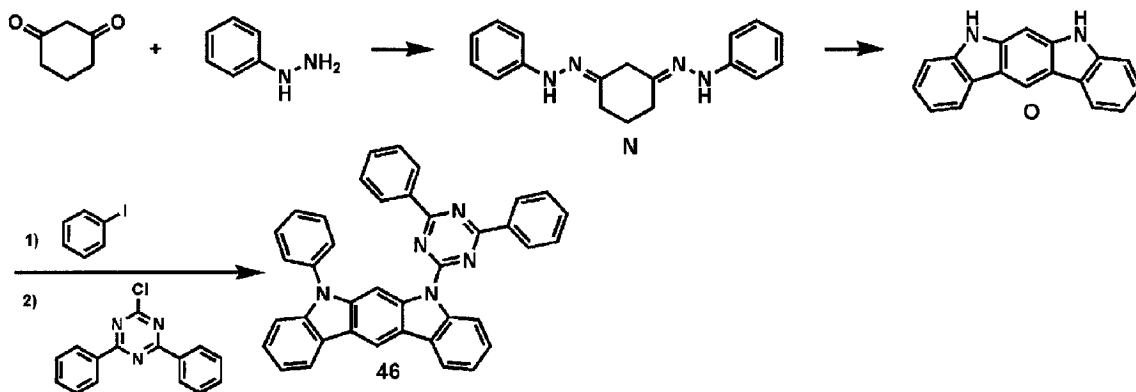
[0154] 混合化合物 L (21. 7g, 52. 4mmol), 碘苯 (23. 4mL, 209. 6mmol), 18- 冠 -6 (2. 8g, 10. 5mmol), 铜 (2. 0g, 31. 4mmol),  $K_2CO_3$  (32. 6g, 235. 8mmol) 和 1, 2- 二氯苯 (300mL), 并于 180℃ 搅拌 12 小时。冷却到室温后, 反应溶液减压蒸馏。用 EA 萃取, 然后用蒸馏水洗涤, 用  $MgSO_4$  干燥, 减压蒸馏和柱分离得到化合物 M (24. 3g, 42. 9mmol, 81. 9%)。

[0155] 化合物 (40) 的制备

[0156] 化合物 M (24. 3g, 42. 9mmol), 二苯基胺 (18. 2g, 107. 3mmol),  $Pd(OAc)_2$  (0. 36g, 1. 7mmol),  $P(t-Bu)_3$  (在甲苯中 50%, 1. 5mL, 3. 4mmol) 和  $Cs_2CO_3$  (6. 6g, 128. 7mmol) 溶解在甲苯 (500mL) 中, 并于 110℃ 回流搅拌 5 小时。反应完成时, 反应溶液冷却到室温, 并加入甲醇 (1000mL)。所得固体减压过滤, 并用蒸馏水、甲醇和己烷洗涤。所述固体与 EA (100mL) 混合, 并回流搅拌 2 小时。减压过滤后, 固体进行柱分离。所得固体溶解在 THF 中, 并加入甲醇。所得固体减压过滤得到化合物 40 (15. 3g, 20. 6mmol)。

[0157] [制备例 4] 制备化合物 46

[0158]



[0159] 化合物 N 的制备

[0160] 盐酸苯基肼溶解在蒸馏水中, 并向其中加入 2M NaOH 水溶液。所得固体减压过滤得到苯基肼。在遮光条件下将溶解在乙醇 (1000mL) 中的环己烷 -1, 3- 二酮 (30. 0g, 267. 5mmol) 缓慢加入苯基肼。20 分钟后, 反应溶液放入冰水中。所得固体减压过滤, 并用冰乙醇洗涤。减压干燥得到化合物 N (46. 2g, 102. 6mmol, 38. 4%)。

[0161] 制备化合物 O

[0162] 化合物 N (46. 2g, 102. 6mmol) 于 0℃ 缓慢加入到乙酸和硫酸 (1 : 4, 140mL) 的混合

溶液中。搅拌 5 分钟后,温度快速上升到 50°C,然后缓慢升温到 110°C。20 分钟后,冷却到室温后,反应混合物搅拌 12 小时。加入乙醇后,所得固体减压过滤,一小时后,接着进行中和。减压干燥得到化合物 0(21.7g,52.4mmol,51.1%)。

[0163] 化合物 (46) 的制备

[0164] 混合化合物 0(10.0g,39.0mmol),碘苯 (5.2mL,46.8mmol),18-冠-6(2.1g,7.8mmol),铜 (1.5g,23.4mmol), $K_2CO_3$ (24.3g,175.5mmol) 和 1,2-二氯苯 (150mL),并于 180°C 搅拌 5 小时。接着,加入 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (12.5g,46.8mmol),18-冠-6(2.1g,7.8mmol) 和铜 (1.5g,23.4mmol)。于 180°C 搅拌 12 小时并冷却到室温后,反应溶液用 EA 萃取,并用蒸馏水洗涤。用  $MgSO_4$  干燥,然后减压蒸馏,且柱分离得到化合物 46(3.8g,6.7mmol,17.3%)。

[0165] 用与制备例 1-4 相同的方法制备有机电致发光化合物、化合物 1-69。所制得的有机电致发光化合物的  $^1H$  NMR 和 MS/FAB 数据列在表 1 中。

[0166] [表 1]

[0167]

化合物	<sup>1</sup> H NMR(CDCl <sub>3</sub> , 200 MHz)	MS/FAB	
		实测值	计算值
1	δ = 1.72(12H, s), 7.24(1H, m), 7.41~7.44(2H, m), 7.48(1H, s), 7.51~7.52(4H, m), 7.61~7.63(2H, m), 7.77(1H, m), 7.93(1H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	386.53	386.20
6	δ = 1.72(12H, s), 1.96(2H, m), 2.76(2H, m), 3.06(2H, m), 6.55(2H, m), 6.72(2H, m), 7.05~7.07(2H, m), 7.24(1H, m), 7.44(1H, m), 7.48(1H, s), 7.61~7.65(2H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	441.61	441.25
11	δ = 1.72(12H, s), 6.58~6.63(5H, m), 6.75~6.81(3H, m), 7.2~7.24(5H, m), 7.44(1H, m), 7.48(1H, s), 7.61~7.62(2H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	477.64	477.25
12	δ = 1.72(12H, s), 7.24(1H, m), 7.39~7.44(6H, m), 7.48(1H, s), 7.51~7.52(4H, m), 7.61~7.63(2H, m), 7.77(1H, m), 7.91~7.93(5H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	562.74	562.27
13	δ = 1.72(12H, s), 6.63(4H, m), 6.69(2H, m), 6.81(2H, m), 7.2~7.24(5H, m), 7.44(1H, m), 7.48(1H, s), 7.54(2H, m), 7.61~7.63(2H, m), 7.77(1H, m), 7.93(1H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	553.73	553.28
16	δ = 1.72(12H, s), 6.63(6H, m), 6.81(2H, m), 6.95(2H, m), 7.2~7.24(5H, m), 7.44(1H, m), 7.48(1H, s), 7.56~7.64(6H, m), 7.77(3H, m), 7.93(1H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	655.87	655.32
17	δ = 1.72(12H, s), 6.59~6.63(6H, m), 6.81(2H, m), 7.2~7.24(5H, m), 7.34(2H, m), 7.44(1H, m), 7.48(1H, s), 7.61~7.65(6H, m), 7.77(1H, m), 7.93(1H, m), 7.98(1H, s), 8.09(1H, m)	653.85	653.31
20	δ = 1.72(12H, s), 7.39~7.41(10H, m), 7.48(1H, s), 7.51~7.52(8H, m), 7.66(2H, m), 7.8(2H, m), 7.91(8H, m), 7.98(1H, s), 8.04(2H, m)	815.05	814.36
21	δ = 1.72(12H, s), 6.61~6.63(10H, m), 6.78~6.81(6H, m), 7.2(8H, m), 7.48(1H, s), 7.73(2H, m), 7.98(1H, s), (H, )	644.84	644.32
24	δ = 1.72(12H, s), 6.63(8H, m), 6.69(4H, m), 6.81(4H, m), 7.2(8H, m), 7.48(1H, s), 7.54(4H, m), 7.66(2H, m), 7.8(2H, m), 7.98(1H, s), 8.04(2H, m)	797.04	796.38
25	δ = 1.72(12H, s), 6.63(12H, m), 6.81(4H, m), 6.95(4H, m), 7.2(8H, m), 7.48(1H, s), 7.56(4H, m), 7.64~7.66(6H, m), 7.77~7.8(6H, m), 7.98(1H, s), 8.04(2H, m)	1001.30	1000.48
28	δ = 1.72(12H, s), 7.47(2H, m), 7.48(1H, s), 7.54(4H, m), 7.63(1H, m), 7.69(1H, m), 7.77(1H, m), 7.83(1H, m), 7.93(1H, m), 7.98(1H, s), 7.99(2H, m), 8.15~8.2(3H, m), 8.3(4H, m), 8.75(2H, m)	616.79	616.29
42	δ = 7.05(2H, m), 7.25~7.33(3H, m), 7.4(1H, s), 7.45~7.54(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.63(3H, m), 7.94(1H, m), 8.12(1H, m), 8.3(4H, m), 8.55(1H, m)	561.67	561.22
48	δ = 7.25~7.33(3H, m), 7.4(1H, s), 7.41~7.51(10H, m), 7.55(1H, s), 7.58~7.63(3H, m), 7.94(1H, m), 8.12(1H, m), 8.28(4H, m), 8.55(1H, m)	563.65	563.21

[0168]

49	$\delta = 7.25\sim 7.33(3\text{H, m}), 7.4(1\text{H, s}), 7.41(4\text{H, m}), 7.5\sim 7.51(9\text{H, m}), 7.55(1\text{H, s}), 7.63(1\text{H, m}), 7.94(1\text{H, m}), 8.12(1\text{H, m}), 8.28(8\text{H, m}), 8.55(1\text{H, m})$	718.81	718.26
54	$\delta = 7.4(1\text{H, s}), 7.41\sim 7.52(19\text{H, m}), 7.55(1\text{H, s}), 7.58(2\text{H, m}), 7.69(1\text{H, m}), 7.77(2\text{H, m}), 7.87(1\text{H, m}), 8(1\text{H, m}), 8.18(1\text{H, m}), 8.28(4\text{H, m})$	715.84	715.27
59	$\delta = 7.25\sim 7.33(3\text{H, m}), 7.4(1\text{H, s}), 7.41\sim 7.51(10\text{H, m}), 7.55(1\text{H, s}), 7.58\sim 7.68(5\text{H, m}), 7.79(2\text{H, m}), 7.94(1\text{H, m}), 8.12(1\text{H, m}), 8.28(4\text{H, m}), 8.55(1\text{H, m})$	639.75	639.24
62	$\delta = 1.72(12\text{H, s}), 7.26(2\text{H, m}), 7.41(2\text{H, m}), 7.58\sim 7.59(8\text{H, m}), 7.73(2\text{H, m}), 7.92(2\text{H, m}), 7.98\sim 8(6\text{H, m})$	562.74	562.27
65	$\delta = 1.72(12\text{H, s}), 7.24(1\text{H, m}), 7.44(1\text{H, m}), 7.58\sim 7.63(11\text{H, m}), 7.73\sim 7.77(4\text{H, m}), 7.92\sim 7.93(4\text{H, m}), 8(6\text{H, m}), 8.09(1\text{H, m})$	688.90	688.31
69	$\delta = 1.72(12\text{H, s}), 2.18(3\text{H, s}), 2.34(3\text{H, s}), 6.61\sim 6.63(10\text{H, m}), 6.78\sim 6.81(6\text{H, m}), 7.2(8\text{H, m}), 7.73(2\text{H, m})$	672.90	672.35

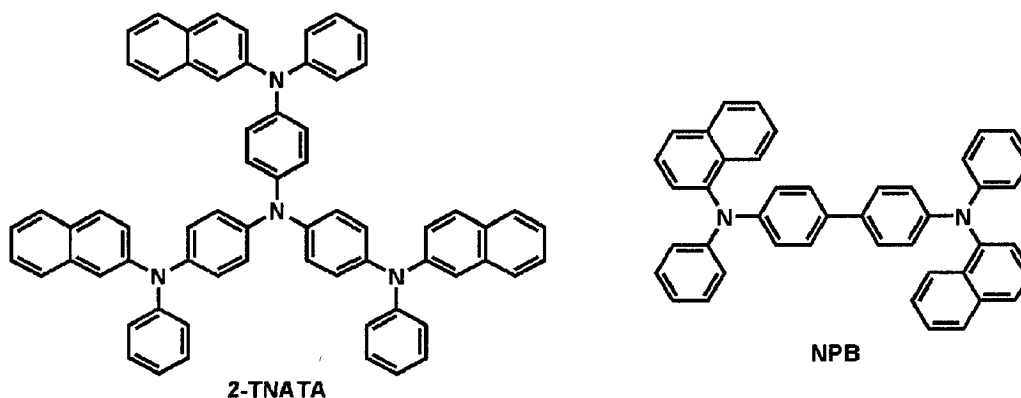
[0169] [实施例 1] 使用本发明的用于有机电子材料的化合物制备 OLED 设备

[0170] 使用本发明的用于电子材料的化合物制备 OLED 设备。

[0171] 首先, 将由玻璃基材制成的用于 OLED 的透明电极 ITO 薄膜 (购自三星康宁公司) ( $15\ \Omega/\square$ ) 依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水进行超声波清洗, 并在使用之前储存在异丙醇中。

[0172] 接着, ITO 基材安装在真空沉积设备的基材夹具 (holder) 上。在真空沉积设备的小室 (cell) 中加入 4,4',4'' - 三 (N, N-(2-萘基)-苯基氨基) 三苯胺 (2-TNATA) 后, 室内的压力降低到  $10^{-6}$  托。接着, 通过向所述小室施加电流以蒸发 2-TNATA, 在 ITO 基材上形成 60nm 厚的空穴注入层。接着, 向真空沉积设备的另一个小室中加入 N, N' - 二 ( $\alpha$ -萘基)-N, N' - 二苯基-4,4' - 二胺 (NPB) 后, 通过向所述小室施加电流以蒸发 NPB, 以在所述空穴注入层上沉积 20nm 厚的空穴传输层。

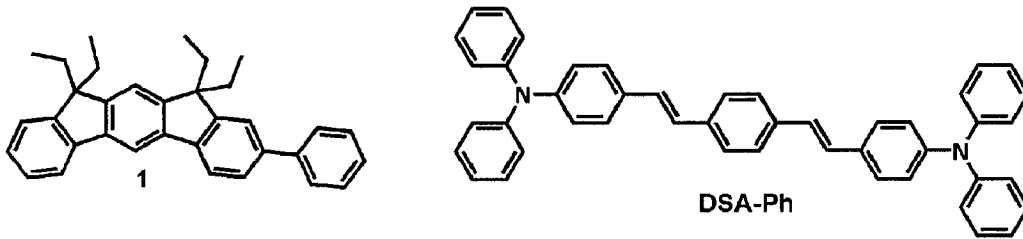
[0173]



[0174] 电致发光层如下形成在所述空穴传输层上。

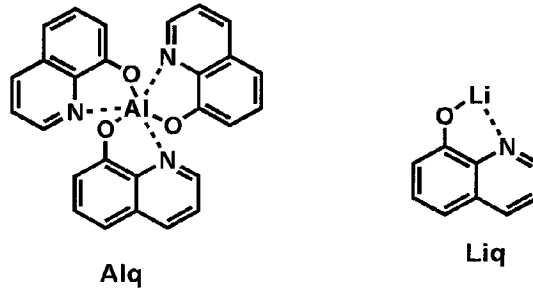
[0175] 本发明的化合物 (例如化合物 1) 加入到真空沉积设备的小室中作为电致发光材料, DSA-Ph 加入另一个小室中。一起加热两个小室, 使得以 2-5 重量% (以 DSA-Ph 计) 在所述空穴传输层上形成 30nm 厚的电致发光层。

[0176]



[0177] 之后,20nm厚的三(8-羟基喹啉)合-铝(III)(Alq)沉积在电致发光层上作为电子传输层,且沉积1-2nm厚的喹啉合锂(Liq)作为电子注入层。接着,使用另一台真空沉积设备形成150nm厚的Al阴极,以制备OLED。

[0178]

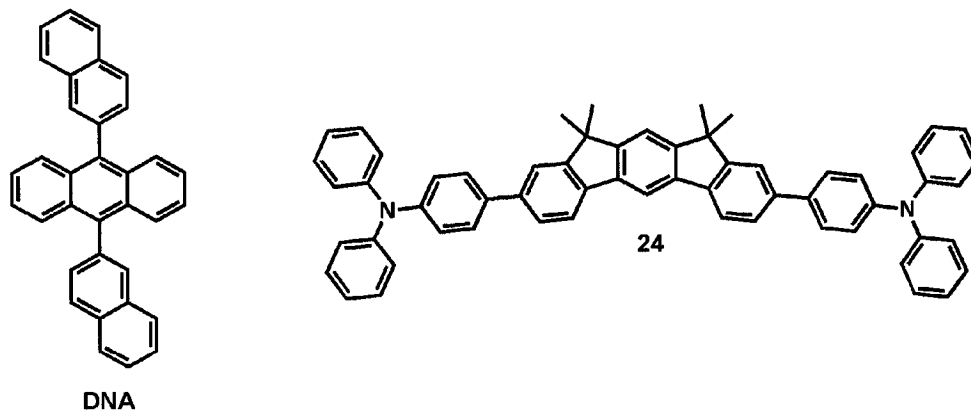


[0179] 用于OLED设备的每种OLED电致发光材料通过在 $10^{-6}$ 托真空升华而进行纯化。

[0180] [实施例2]使用本发明有机电子材料用化合物制造OLED设备

[0181] 用与实施例1相同的方法形成空穴注入层和空穴传输层,然后如下在其上形成电致发光层。二萘基蒽(DNA)加入到真空沉积设备的小室内作为基质,本发明的化合物24加入到另一个小室内作为掺杂剂。两个小室以不同的速率蒸发,使得以2-5重量%(以基质计)在所述空穴传输层上形成30nm厚的电致发光层。

[0182]

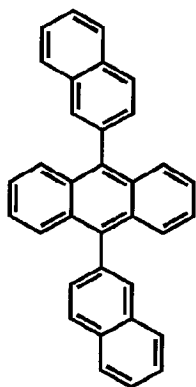


[0183] 随后,以与实施例1相同的方式形成电子传输层和电子注入层,使用另一台真空沉积设备形成150nm厚的Al阴极,以制造OLED。

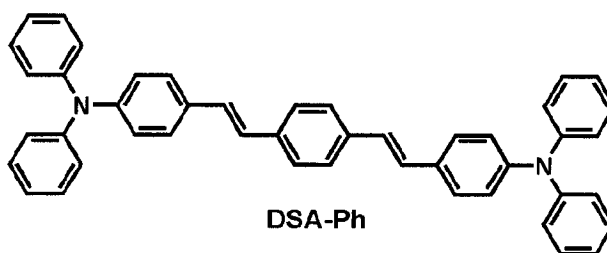
[0184] [比较例1]使用现有电致发光材料制造OLED器件的电致发光性能

[0185] 依照实施例1相同的方法形成了空穴注入层和空穴运输层。然后,如实施例1所述,在真空沉积设备的小室内加入二萘基蒽(DNA)作为电致发光基质材料以及在另一个小室内加入DSA-Ph后,两种材料以100:3的不同速率蒸发,从而在空穴传输层上沉积30nm厚的电致发光层。

[0186]



DNA



DSA-Ph

[0187] 然后,按照与实施例 1 相同的方式形成电子传输层和电子注入层后,使用另一台真空沉积设备形成 150nm 厚的 Al 阴极,以制造 OLED。

[0188] 在 1000cd/m<sup>2</sup> 条件测量实施例 1 和 2 以及比较例 1 中制造的 OLED 设备的发光效率。结果列于表 2。

[0189] [表 2]

[0190]

编号	基质	掺杂剂	掺杂浓度 (重量%)	发光效率 (cd/A) 在 1000cd/m <sup>2</sup> 的条件下	发光颜色
实施例 1	1	DSA-Ph	3	13.0	淡蓝色
	3	DSA-Ph	3	12.8	淡蓝色
	12	DSA-Ph	3	13.2	淡蓝色
	38	DSA-Ph	3	12.9	淡蓝色
实施例 2	DNA	24	3	12.7	蓝色
	DNA	25	3	12.5	蓝色
	DNA	26	3	12.6	蓝色
	DNA	30	3	12.7	蓝色
比较例 1	DNA	DSA-Ph	3	12.4	淡蓝色

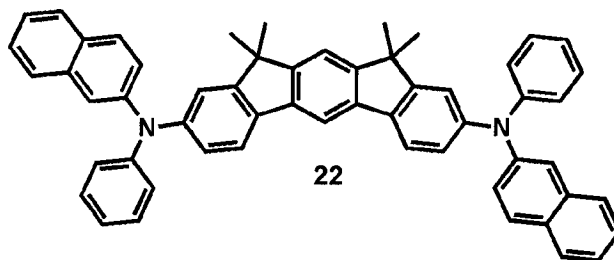
[0191]

[0192] 如表 2 所示,当应用到发蓝光的电致发光设备作为基质时,本发明的有机电致发光化合物相比比较例 1 具有相似或更好的发光效率。另外,当它们用作掺杂剂时,相比比较例 1,它们具有相似或更好的发光效率以及明显提高的色纯度。

[0193] [实施例 3] 使用本发明的有机电子材料用化合物制造 OLED 设备

[0194] 用与比较例 1 相同的方式形成空穴注入层。接着,向真空沉积设备的另一个小室中加入化合物 22 后,通过向所述小室施加电流蒸发该化合物,以在所述空穴注入层上沉积 20nm 厚的空穴传输层。

[0195]



[0196] 用与比较例 1 相同的其他条件制造 OLED 设备。在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  测量实施例 3 和比较例 1 制造的 OLED 设备的发光效率。结果列于表 3。

[0197] [表 3]

[0198]

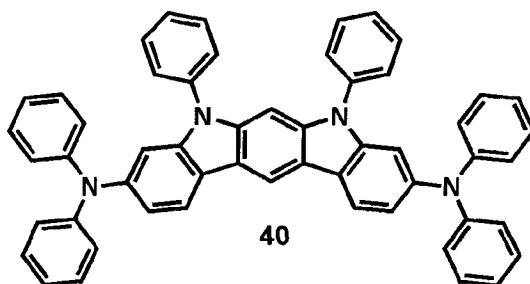
编号	空穴传输材料	驱动电压 (V) 在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的条件下	发光效率 (cd/A) 在 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的条件下
实施例 3	21	5.5	13.2
	22	5.3	13.5
	40	5.6	13.0
	69	5.4	13.4
比较例 1	NPB	6	12.4

[0199] 如表 3 所示,本发明的化合物相比现有材料具有更好的性能。

[0200] [实施例 4] 使用本发明的用于有机电子材料的化合物制造 OLED 设备

[0201] ITO 基材以与比较例 1 相同的方式安装在真空沉积设备的基材夹具上。然后,在真空沉积设备的小室内加入化合物 40 后,室内的压力降低到  $10^{-6}$  托。接着,通过向所述小室施加电流蒸发化合物 40,在 ITO 基材上形成 60nm 厚的空穴注入层。

[0202]



[0203] 接着,向真空沉积设备的另一个小室中加入 N, N' - 二 ( $\alpha$ -萘基)-N, N' - 二苯基 -4,4' - 二胺 (NPB) 后,通过向所述小室施加电流蒸发 NPB,以在所述空穴注入层上沉积 20nm 厚的空穴传输层。

[0204] 与比较例 1 相同的其他条件制造 OLED。

[0205] 在  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的条件下实施例 4 和比较例 1 制造的 OLED 设备的发光效率。结果列于表 4。

[0206] [表 4]

[0207]

编号	空穴注入材料	驱动电压 (V) 在 1000cd/m <sup>2</sup> 的条 件 下	发光效率 (cd/A) 在 1000cd/m <sup>2</sup> 的条 件下
实施例 4	40	5.2	13.0
比较例 1	2-TNATA	6	12.4

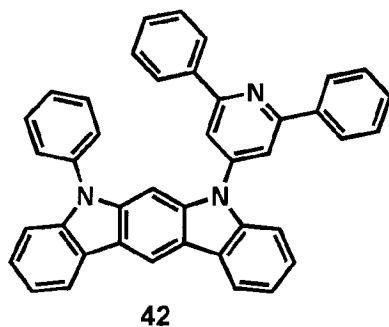
[0208] 如表 4 所示,本发明的化合物相比现有材料具有更好的性能。

[0209] [实施例 5] 使用本发明的用于有机电子材料的化合物制造 OLED 设备

[0210] 依照实施例 1 相同的方法形成了空穴注入层和空穴输运层。随后,如实施例 1 所示,在真空沉积设备的一个小室内加入二萘基蒽 (DAN) 作为电致发光基质材料且在另一个小室内加入 DSA-Ph 之后,以 100 : 3 的沉积速率在空穴传输层上形成电致发光层。

[0211] 随后,沉积 20nm 厚的本发明化合物 (例如化合物 42) 作为电子传输层,沉积 1-2nm 厚的喹啉合锂 (Liq) 作为电子注入层。接着,使用另一台真空沉积设备形成 150nm 厚的 Al 阴极,以制造 OLED。

[0212]

[0213] 在 1000cd/m<sup>2</sup> 的条件下实施例 5 和比较例 1 制造的 OLED 设备的发光效率。结果列于表 5。

[0214] [表 5]

[0215]

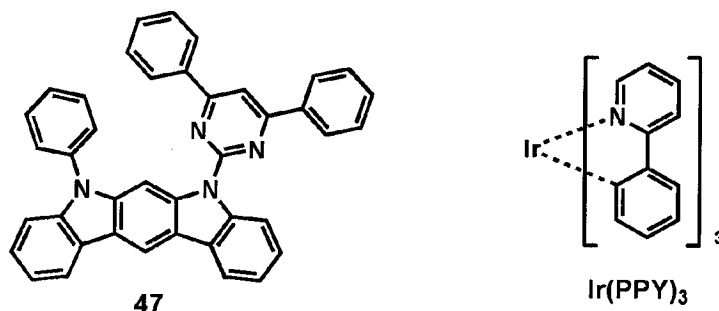
编号	电子传输材料	驱动电压 (V) 在 1000cd/m <sup>2</sup> 的条件 下	发光效率 (cd/A) 在 1000cd/m <sup>2</sup> 的条 件下
实施例 5	42	5.1	12.6
	43	5.2	12.7
	44	5.1	12.5
	45	5.2	12.7
	46	5.1	12.6
比较例 1	Alq	6	12.4

[0216] 如表 5 所示,本发明的化合物相比现有材料具有更好的性能。

[0217] [ 实施例 6] 使用本发明的用于有机电子材料的化合物制造 OLED 设备

[0218] 依照实施例 1 相同的方法形成了空穴注入层和空穴输运层。随后,在真空沉积设备的一个小室内加入化合物 47 作为磷光基质且在另一个小室中加入 Ir(ppy)<sub>3</sub> 作为发绿光的掺杂剂之后,以不同的速率蒸发两种材料,从而在空穴传输层上形成 30nm 厚的电致发光层。优选的掺杂剂浓度为 4-10 重量%,以所述基质为基准计。

[0219]



[0220] 然后,如实施例 1 相同的方式形成电子传输层和电子注入层后,使用另一台真空沉积设备形成 150nm 厚的 Al 阴极,以制造 OLED。

[0221] [ 比较例 2] 使用现有电致发光材料制造 OLED 器件的电致发光性能

[0222] 依照实施例 1 相同的方法形成了空穴注入层和空穴输运层。然后,在真空沉积设备的一个小室内加入 4,4'-N,N'-二吡啶基-联苯 (CBP) 作为电致发光基质材料以及在另一个小室内加入 Ir(ppy)<sub>3</sub> 作为发绿光的掺杂剂,两种材料以 100 : 3 的不同速率蒸发,从而在空穴传输层上沉积 30nm 厚的电致发光层。优选的掺杂剂浓度为 4-10 重量%,以所述基质为基准计。

[0223] 随后,在电致发光层上沉积 5nm 厚的二(2-甲基-8-喹啉合)(对苯基苯酚根)铝(III) (BA1q) 作为空穴阻挡层,电子传输层和电子注入层以与实施例 1 相同的方式形成,使用另一台空穴沉积设备形成 150nm 厚的 Al 阴极,以制造 OLED。

[0224] 在 10mA/cm<sup>2</sup> 的条件下测量实施例 6 和比较例 2 制得的 OLED 设备的驱动电压和绿色发光效率。结果列于表 6。

[0225] [ 表 6]

[0226]

编号	基质	掺杂剂	空穴阻挡层	驱动电压 (V)	最大发光效率 (cd/A)	色坐标	发光颜色
实施例 6	47	Ir(ppy) <sub>3</sub>	-	6.6	26.5	(0.281, 0.606)	绿色
	48	Ir(ppy) <sub>3</sub>	-	6.5	26.7	(0.281, 0.607)	绿色
	53	Ir(ppy) <sub>3</sub>	-	6.5	26.4	(0.281, 0.607)	绿色
	58	Ir(ppy) <sub>3</sub>	BA1q	6.7	26.3	(0.281, 0.606)	绿色
	59	Ir(ppy) <sub>3</sub>	BA1q	6.8	26.4	(0.281, 0.606)	绿色
比较例 2	CBP	Ir(ppy) <sub>3</sub>	BA1q	7.5	25.1	(0.302, 0.604)	绿色

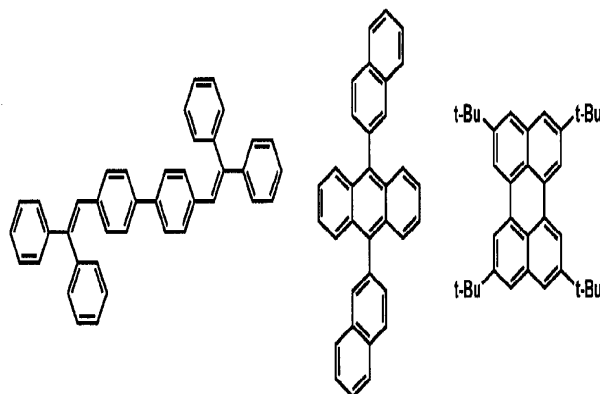
[0227] 当与现有电致发光基质 CBP 比较时,本发明的化合物用作磷光基质的设备在主 EL 峰方面并没有变化,但是在色坐标方面具有明显更小的 x 值,这是因为 FWHM 下降了。

[0228] 此外,驱动电压比 CBP 用作基质的设备小 0.6V 或更多。因此,可以看出,当用作绿色磷光基质时,本发明的化合物相比现有材料明显降低了功率消耗,且设备制造工艺可以简化,因为即使没有空穴阻挡层也能得到良好的发光效率。

专利名称(译)	用于有机电子材料的新颖的化合物以及使用该化合物的有机电子设备		
公开(公告)号	<a href="#">CN102482572A</a>	公开(公告)日	2012-05-30
申请号	CN201080024893.3	申请日	2010-03-19
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料韩国有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料韩国有限公司		
[标]发明人	慎孝壬 金侈植 赵英俊 权赫柱 金奉玉 金圣珉 尹胜洙		
发明人	慎孝壬 金侈植 赵英俊 权赫柱 金奉玉 金圣珉 尹胜洙		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0085 H01L51/0077 H01L51/5048 H01L51/5052 H01L51/0094 H01L51/5088 C09K11/06 H05B33/20 H01L51/0081 H01L51/0055 Y02E10/549 H01L51/5016 Y02P70/521		
代理人(译)	陈哲锋		
优先权	1020090027221 2009-03-31 KR		
其他公开文献	CN102482572B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及用于有机电子材料的新颖的化合物以及使用该化合物的有机电子设备和有机太阳能电池。所述用于有机电子材料的化合物可包含在空穴传输层、电子传输层或空穴注入层中，或可用作基质或掺杂剂。由于该材料具有良好的发光效率和优异的使用寿命性质，它们可用于制造具有非常好的工作寿命的OLED。



化合物 d

化合物 e

化合物 f