



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103764786 A

(43) 申请公布日 2014.04.30

(21) 申请号 201280031410.1

代理人 朱黎明

(22) 申请日 2012.05.03

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C09K 11/06 (2006.01)

10-2011-0041819 2011. 05. 03 KR

C07D 407/14 (2006.01)

10-2012-0046340 2012.05.02 KR

H01L 51/54 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07D 403/04 (2006.01)

2013. 12. 25

C07D 409/14 (2006.01)

C07D 403/10 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

H01L 27/32 (2006.01)

PCT/KR2012/003472 2012. 05. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/150826 EN 2012.11.08

(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 金侈植 梁绶晋 金希淑 朴景泰

金承爰 李暻周 权赫柱 金奉玉

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

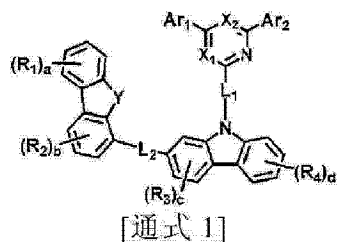
权利要求书7页 说明书17页

(54) 发明名称

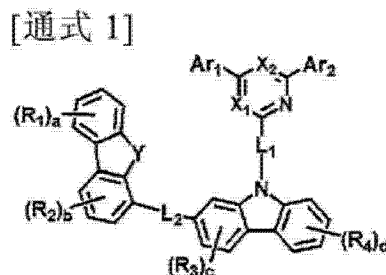
新型有机电致发光化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明公开了通式 1 的有机电致发光化合物和包含该化合物的有机电致发光器件。所述有机电致发光化合物提供了这样一种有机电致发光器件,该器件具有高发光效率和长工作寿命,需要较低的驱动电压,从而改善了功率效率和功率消耗。



1. 一种由以下通式 1 表示的有机电致发光化合物：



其中，

L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、取代或未取代的 3 元至 30 元杂亚芳基或取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基；

X_1 和 X_2 各自独立地表示 CR' 或 N ；

Y 表示 S 、 O 或 $-CR_{21}R_{22}$ ；

Ar_1 、 Ar_2 、 R' 、 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 3-30 元杂芳基；

R_1 至 R_4 各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 3-30 元杂芳基、 $-NR_{11}R_{12}$ 、 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ 、 $-SR_{16}$ 、 $-OR_{17}$ 、氰基、硝基或羟基；

R_{11} 至 R_{17} 各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 3-30 元杂芳基；或者它们与相邻取代基相连以形成单环或多环的脂环或芳环，其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的原子取代；

a 和 d 各自独立地表示 1-4 的整数，其中 a 或 d 是大于或等于 2 的整数，每一个 R_1 或每一个 R_4 是相同或不同的；

b 和 c 各自独立地表示 1-3 的整数，其中 b 或 c 是大于或等于 2 的整数，每一个 R_2 或每一个 R_3 是相同或不同的；以及

所述杂芳基和所述杂亚芳基含有至少一个选自 B 、 N 、 O 、 S 、 $P(=O)$ 、 Si 和 P 的杂原子。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物，其特征在于， L_1 、 L_2 、 Ar_1 、 Ar_2 、 R' 、 R_1 至 R_4 、 R_{11} 至 R_{17} 、 R_{21} 和 R_{22} 中所述取代基团的取代基各自独立地是至少一种选自下组的基团：氘、卤素、(C1-C30) 烷基、被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、3-30 元杂芳基、被 (C6-C30) 芳基取代的 3-30 元杂芳基、被 3-30 元杂芳基取代的 (C6-C30) 芳基、(C3-C30) 环烷基、5-7 元杂环烷基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C1-C30) 烷基二 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、二 (C1-C30) 烷基氨基、二 (C6-C30) 芳基氨基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基氨基、二 (C6-C30) 芳基硼基、二 (C1-C30) 烷基硼基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 烷基硼基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、羧基、硝基和羟基。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物，其特征在于， L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、取代或未取代的亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基、亚茛基、亚芴基、亚苯并 [9, 10] 菲基、亚蒽基、亚蒽基、亚蒽基、亚并四苯基、亚荧蒽基、亚噻吩基、亚吡咯基、亚吡啶基、亚噻唑基、亚噁唑基、亚噁二唑基、亚三嗪基、亚四嗪基、亚三唑基、亚四唑基、亚呋喃基、亚吡啶基、亚

苯并呋喃基、亚苯并噻吩基、亚吲哚基、亚苯并咪唑基、亚苯并噻唑基、亚苯并异噻唑基、亚苯并异噁唑基、亚苯并噁唑基、亚苯并噻二唑基、亚二苯并呋喃基或亚二苯并噻吩基；

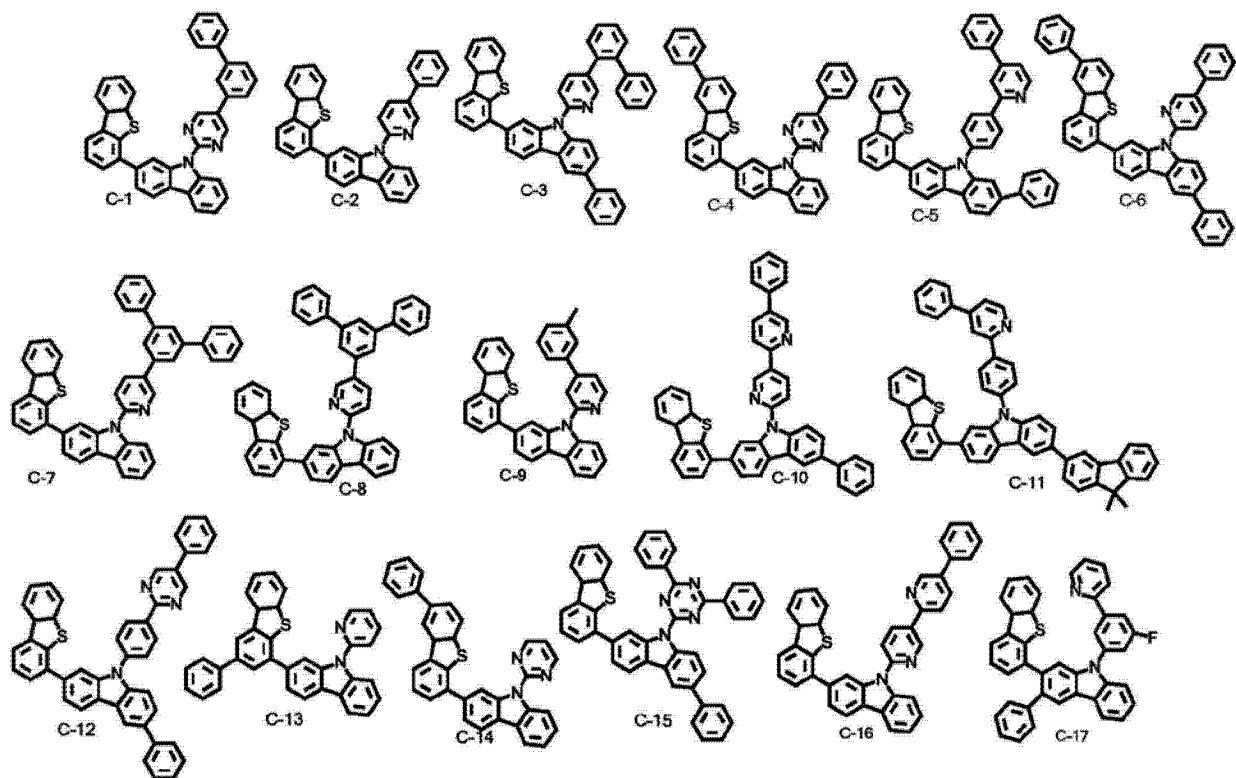
Ar_1 、 Ar_2 、 R' 、 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地表示氢；或取代或未取代的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基、联苯基、苄基、茛葱基、三联苯基、芘基、蒽基、萘并萘基，花、吡啶基、吡咯基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、苯并咪唑基、喹啉基、三嗪基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、吡唑基、𫏓啞基、𫏓啞基、噻啞基、𫏓啞基、苯并噻啞基、苯并𫏓啞基、菲咯啉基、喹啉基或 N-𫏓啞基；

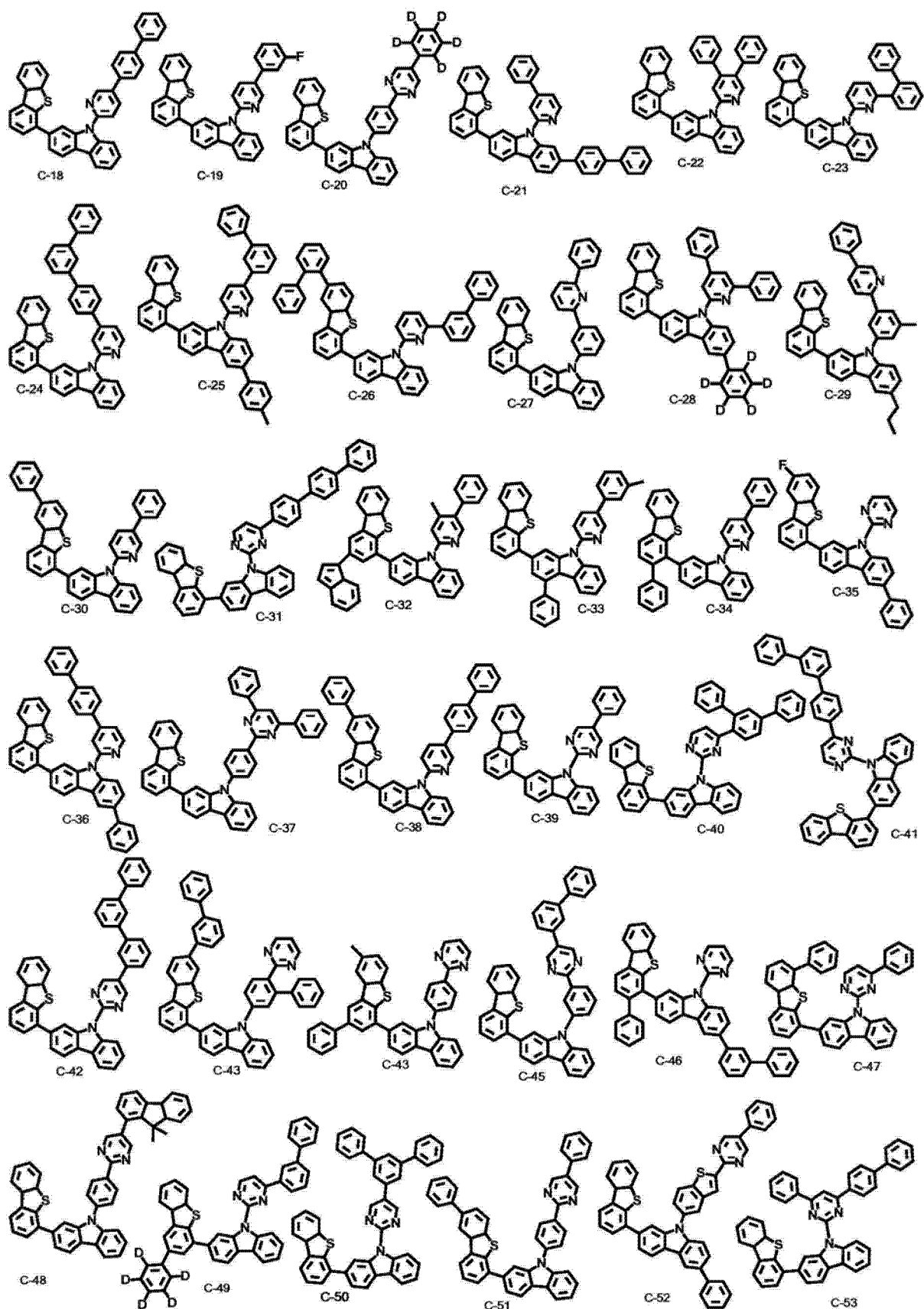
R_1 和 R_4 各自独立地表示氢、氘、氯、氟、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基、联苯基、苄基、荧蒽基、苯并[9,10]菲基、芘基、蒽基、萘并萘基、花基、吡啶基、吡咯基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、苯并咪唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、喹啉基、三嗪基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、吡啶基、吡啶基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、菲咯啉基或 N-咪唑基；

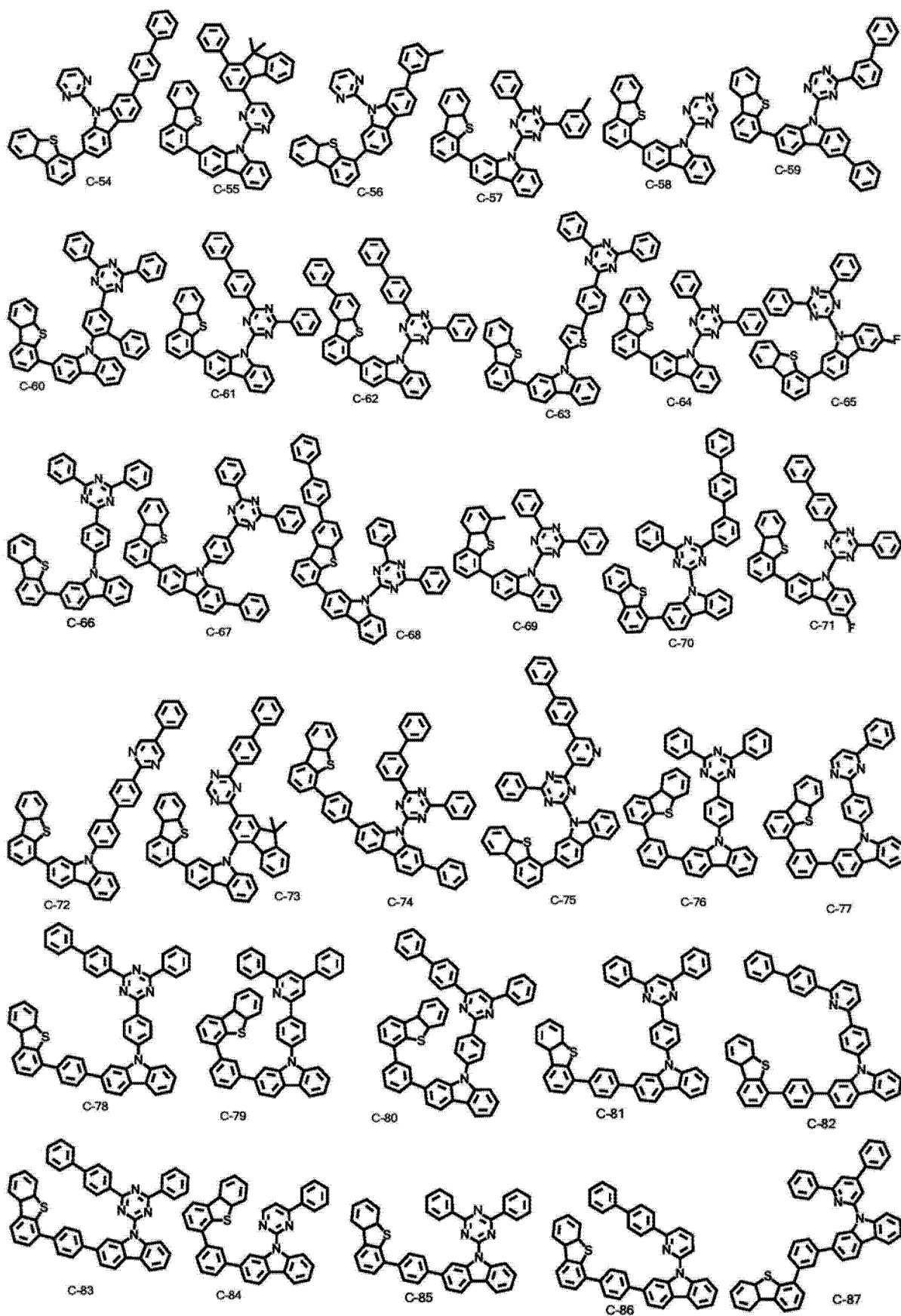
a 至 d 各自独立地表示 1 或 2 的整数; 以及

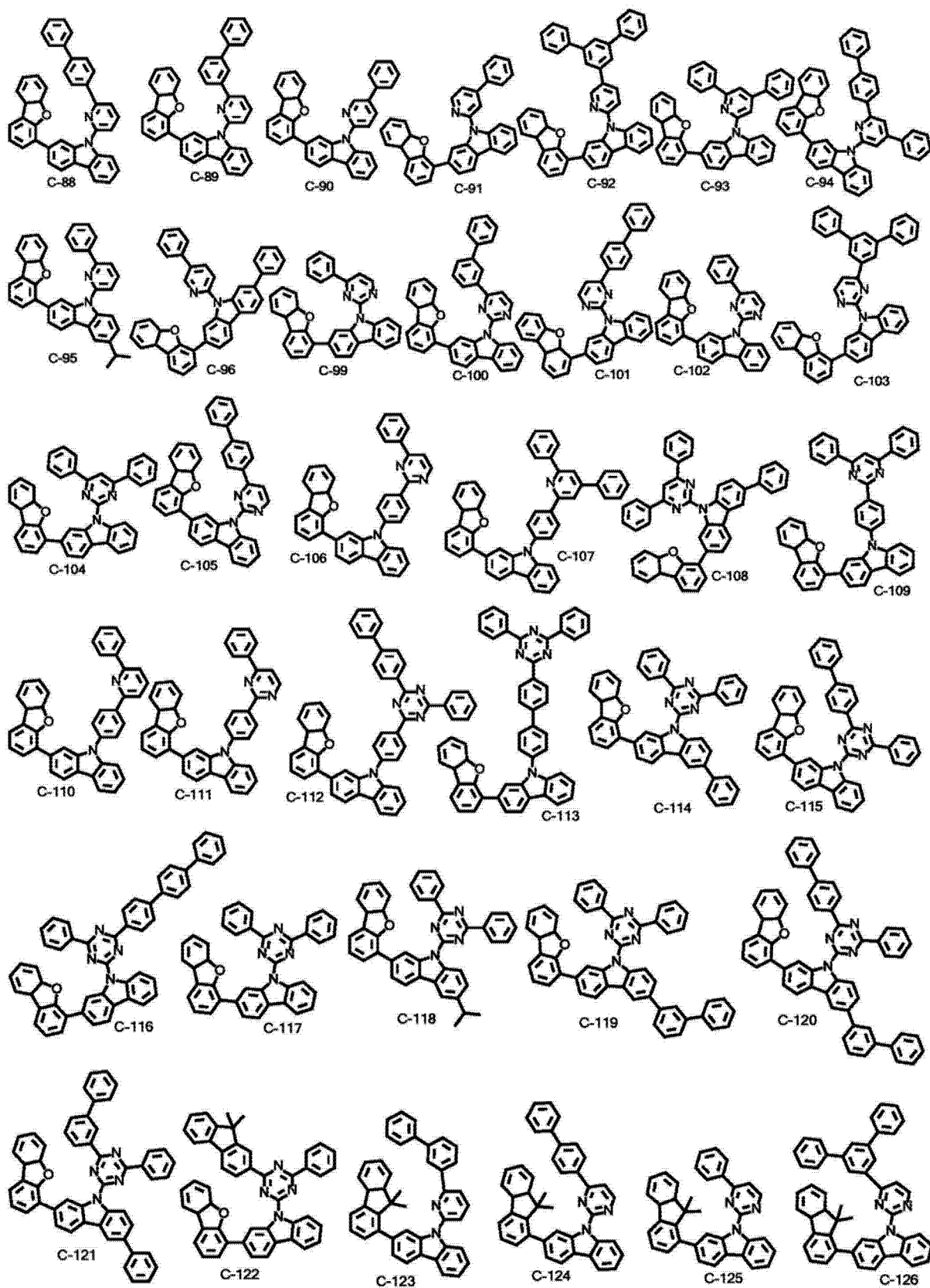
L_1 、 L_2 、 Ar_1 、 Ar_2 、 R' 、 R_1 至 R_4 、 R_{21} 和 R_{22} 还可以各自独立地被至少一种选自下组的基团取代：氘、氯、氟、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基、联苯基、苄基、荧蒽基、苯并 [9, 10] 菲基、茈萘基、蒽基、蔡并蔡基，花基、氟代三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三（叔丁基）甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、咪唑基和三苯基甲硅烷基。

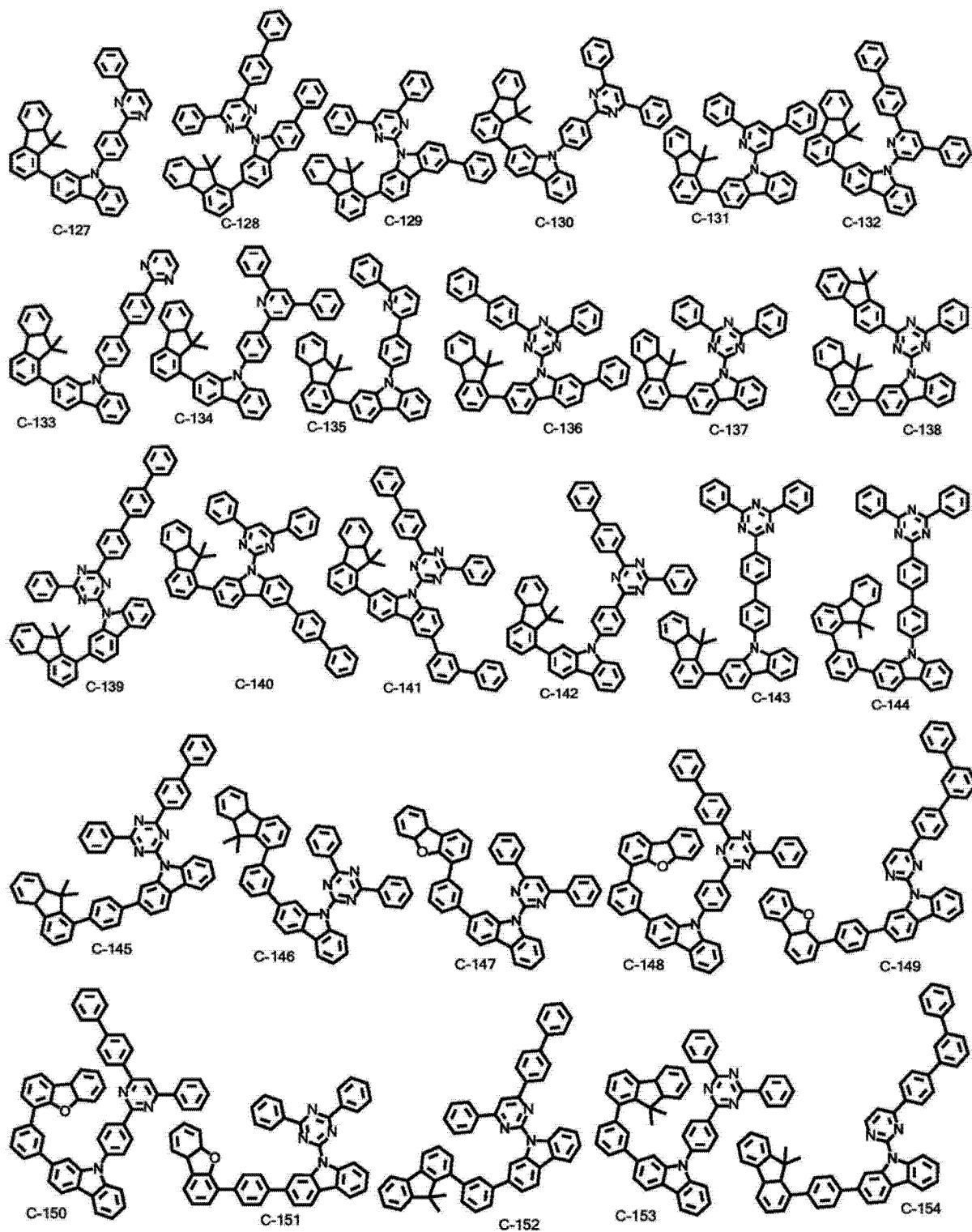
4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物, 其特征在于, 所述化合物选自下组:











5. 一种包含权利要求 1 所述的有机电致发光化合物的有机电致发光器件。

新型有机电致发光化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及新颖的有机电致发光化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 电致发光(EL)器件是一种自发光器件,其相对于其他类型的显示器件的优势在于提供了更宽的可视角、更大的对比度并具有更快速的响应时间。伊斯曼柯达公司(Eastman Kodak)通过使用小分子(芳族二胺)和铝配合物作为形成发光层的材料,首先开发了一种有机EL器件[Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

[0003] 有机EL器件中决定发光效率的最重要的因素是发光材料。迄今为止,荧光材料被广泛地用作发光材料。但是,从电致发光机理来看,磷光材料理论上能显示出比荧光材料高四(4)倍的发光效率。因此,近年来,已经对磷光材料进行研究。铱(III)络合物是众所周知的磷光材料,包括二(2-(2'-苯并噻吩基)-吡啶根合-N, C3')(乙酰丙酮酸根合)铱((acac)Ir(btp)₂)、三(2-苯基吡啶)铱(Ir(ppy)₃)和二(4,6-二氟苯基吡啶合-N, C2)吡啶甲酸根合(picolinate)铱(Firpic),分别作为红色、绿色和蓝色材料。为了改善色纯度、发光效率和稳定性,发光材料可用作一个体系,该体系通过混合掺杂剂与基质材料而制成。在基质材料/掺杂剂体系中,所述基质材料对于EL器件的效率和性能具有重大影响,因而其选择是至关重要的。目前,已知4,4'-二(咔唑-9-基)-联苯(CBP)是最广泛用作磷光材料的基质材料。此外,日本先锋公司(Pioneer)开发了一种高性能有机EL器件,其采用浴铜灵(BCP)或二(2-甲基-8-羟基喹啉合(quinolate))(4-苯基苯酚)铝(III)(BALq)作为基质材料,它们已经是用于空穴阻挡层的材料。

[0004] 虽然这些含磷基质材料提供了优良的发光特性,但是它们具有如下缺点:(1)由于它们的低玻璃化转变温度和差的热稳定性,所以在真空的高温沉积过程中它们可能发生分解。(2)有机EL器件的功率效率由 $[(\pi/\text{电压}) \times \text{电流效率}]$ 确定,所以功率效率与电压成反比。虽然含有磷光材料的有机EL器件提供比包含荧光材料的有机EL器件更高的电流效率(cd/A),但是需要相当高的驱动电压施用于有机EL器件,因而其功率效率(lm/W)差。(3)此外,有机EL器件的工作寿命较短,并且仍然需要改善发光效率。

[0005] 韩国专利第948700号公开了用于有机电致发光材料的化合物,其芳基咔唑骨架具有含氮芳基。但是,该文献并未揭示其咔唑骨架既包含二苯并噻吩又包含含氮芳基的化合物。此外,包含所述化合物的有机EL器件不能提供令人满意的发光效率、驱动电压和工作寿命。

发明内容

[0006] 技术问题

[0007] 本发明的目的是提供有机电致发光化合物,该化合物使装置具有优异的发光效率、很长的工作寿命以及较低的驱动电压;以及提供一种使用该化合物的有机电致发光器

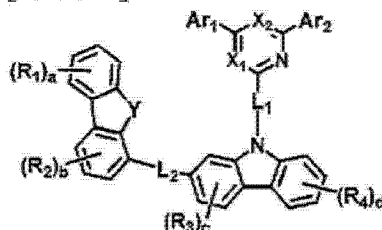
件,该器件具有高效率 and 长工作寿命。

[0008] 解决问题的方法

[0009] 本发明的发明人发现可以通过如下通式 1 表示的化合物来实现上述目的：

[0010]

[通式 1]



[0011] 其中：

[0012] L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、取代或未取代的 3 元至 30 元杂亚芳基或取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基；

[0013] X_1 和 X_2 各自独立地表示 CR' 或 N；

[0014] Y 表示 S、O 或 $-CR_{21}R_{22}$ ；

[0015] Ar_1 、 Ar_2 、 R' 、 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 3-30 元杂芳基；

[0016] R_1 至 R_4 各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 3-30 元杂芳基、 $-NR_{11}R_{12}$ 、 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$ 、 $-SR_{16}$ 、 $-OR_{17}$ 、氰基、硝基或羟基；

[0017] R_{11} 至 R_{17} 各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 3-30 元杂芳基；或者它们与相邻取代基相连以形成单环或多环的脂环或芳环，其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的原子取代；

[0018] a 和 d 各自独立地表示 1-4 的整数，其中 a 或 d 是大于或等于 2 的整数，每一个 R_1 或每一个 R_4 是相同或不同的；

[0019] b 和 c 各自独立地表示 1-3 的整数，其中 b 或 c 是大于或等于 2 的整数，每一个 R_2 或每一个 R_3 是相同或不同的；杂芳基和杂亚芳基包含至少一个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的原子。

[0020] L_1 、 L_2 、 Ar_1 、 Ar_2 、 R' 、 R_1 至 R_4 、 R_{11} 至 R_{17} 、 R_{21} 和 R_{22} 中的取代基团的取代基各自独立地是至少一种选自下组的基团：氘、卤素、(C1-C30) 烷基、被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、3-30 元杂芳基、被 (C6-C30) 芳基取代的 3-30 元杂芳基、被 3-30 元杂芳基取代的 (C6-C30) 芳基、(C3-C30) 环烷基、5-7 元杂环烷基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C1-C30) 烷基二 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、二 (C1-C30) 烷基氨基、二 (C6-C30) 芳基氨基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基氨基、二 (C6-C30) 芳基硼基、二 (C1-C30) 烷基硼基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 烷基硼基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、羧基、硝基和羟基。

[0021] 在本文中，术语“烷基”、“烷氧基”和取代基中包含的任意“烷基”部分包括直链结构和支链结构；术语“环烷基”包括单环烃或多环烃，例如取代或未取代的金刚烷基或取代

或未取代的 (C7-C30) 二环烷基。术语“芳基”指的是从芳族烃中除去一个氢原子得到的有机基团；其包括单环或稠环，每一种环具有 4-7 个，优选 5 或 6 个环骨架原子；它们可以通过将两个或更多个芳基经由单键彼此相连而形成的；包括苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、茛基、茛基、菲基、苯并 [9, 10] 菲基 (triphenylenyl)、苝基、苝基 (perylene)、蒽基 (chrysenyl)、萘并萘 (naphthacenylyl)、荧蒽基 (fluoranthenylyl) 等，其中所述萘基包括 1- 萘基和 2- 萘基，所述蒽基包括 1- 蒽基、2- 蒽基和 9- 蒽基，所述茛基包括 1- 茛基、2- 茛基、3- 茛基、4- 茛基和 9- 茛基。术语“杂芳基”是这样的芳基，该芳基含有 1-4 个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子以及除所述杂原子外作为剩余环骨架原子的碳原子；其是单环或至少与一个苯环稠合的稠环；其可以是部分饱和的；其可以通过将至少一个杂芳基与其它杂芳基或芳基经由单键连接而形成；其可以是二价芳基，其环骨架杂原子可被氧化或季铵化 (quaternarized)，例如形成 N- 氧化物或季铵盐；并且包括单环型杂芳基，包括呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异噻唑基、噻唑基、噻二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋咱基 (furazanylyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等，以及稠环型杂芳基，包括苯并呋喃基、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、苯并异噻唑基、苯并噻唑基、异吡啶基、吡啶基、吡唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、咔唑基、菲啶基 (phenanthridinylyl)、苯并间二氧杂环戊烯基 (benzodioxolylyl)、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基等、其 N- 氧化物（例如，吡啶基 N- 氧化物、喹啉基 N- 氧化物）和其季铵盐。

[0022] 此外，术语“(C1-C30) (亚) 烷基”优选是 (C1-C20) (亚) 烷基，更优选 (C1-C10) (亚) 烷基；术语“(C6-C30) (亚) 芳基”优选是 (C6-C20) (亚) 芳基，更优选 (C6-C12) (亚) 芳基；术语“3-30 元杂 (亚) 芳基”优选是 3-20 元杂 (亚) 芳基，更优选 5-13 元杂 (亚) 芳基；术语“(C3-C30) 环烷基”优选是 (C3-C20) 环烷基，更优选 (C3-C7) 环烷基；术语“(C2-C30) (亚) 烯基或 (亚) 炔基”优选是 (C2-C20) (亚) 烯基或 (亚) 炔基，更优选 (C2-C10) (亚) 烯基或 (亚) 炔基。

[0023] 优选地， L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、取代或未取代的亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基、亚茛基、亚茛基、亚苯并 [9, 10] 菲基、亚苝基、亚苝基、亚蒽基、亚并四苯基、亚荧蒽基、亚噻吩基、亚吡咯基、亚吡唑基、亚噻唑基、亚噻唑基、亚噻二唑基、亚三嗪基、亚四嗪基、亚三唑基、亚四唑基、亚呋咱基 (furazanylene)、亚吡啶基、亚苯并呋喃基、亚苯并噻吩基、亚吡啶基、亚苯并咪唑基、亚苯并噻唑基、亚苯并异噻唑基、亚苯并异噻唑基、亚苯并噻二唑基、亚二苯并呋喃基或亚二苯并噻吩基；

[0024] Ar_1 、 Ar_2 、 R' 、 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地表示氢；或取代或未取代的甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2- 乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基、联苯基、茛基、荧蒽基 (fluoranthenylyl)、三联苯基、苝基、蒽基、萘并萘基 (naphthacenylyl)，苝、吡啶基、吡咯基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、苯并咪唑基、喹啉基、三嗪基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、吡唑基、吡啶基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、苯并噻唑基、苯并噻唑基、菲咯啉基、喹喔啉基或 N- 咔唑基；更优选 R_{21} 和 R_{22} 各自独立地表示氢、甲基、乙基、正丙基或异丙基；

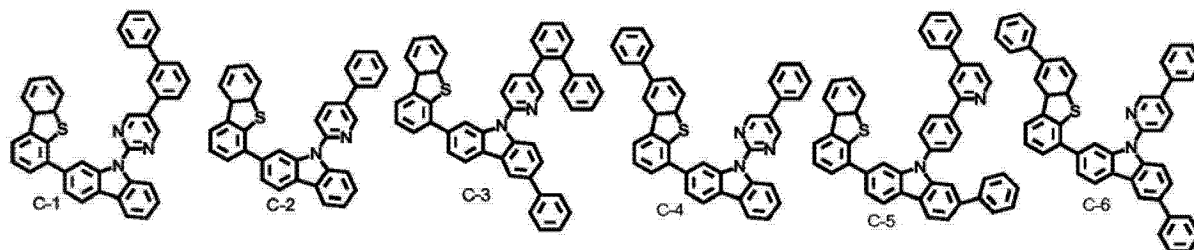
[0025] R_1 和 R_4 各自独立地表示氢、氘、氯、氟、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基、联苯基、苧基、荧蒽基 (fluoranthenyl)、苯并 [9, 10] 菲基 (triphenylenyl)、茚基、蒽基、萘并萘基 (naphthacenyl)、茚基、吡啶基、吡咯基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、苯并咪唑基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、喹啉基、三嗪基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、吡唑基、吡啶基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、菲咯啉基或 N-咪唑基；

[0026] a 至 d 各自独立地表示 1 或 2 的整数，更优选为 1；以及

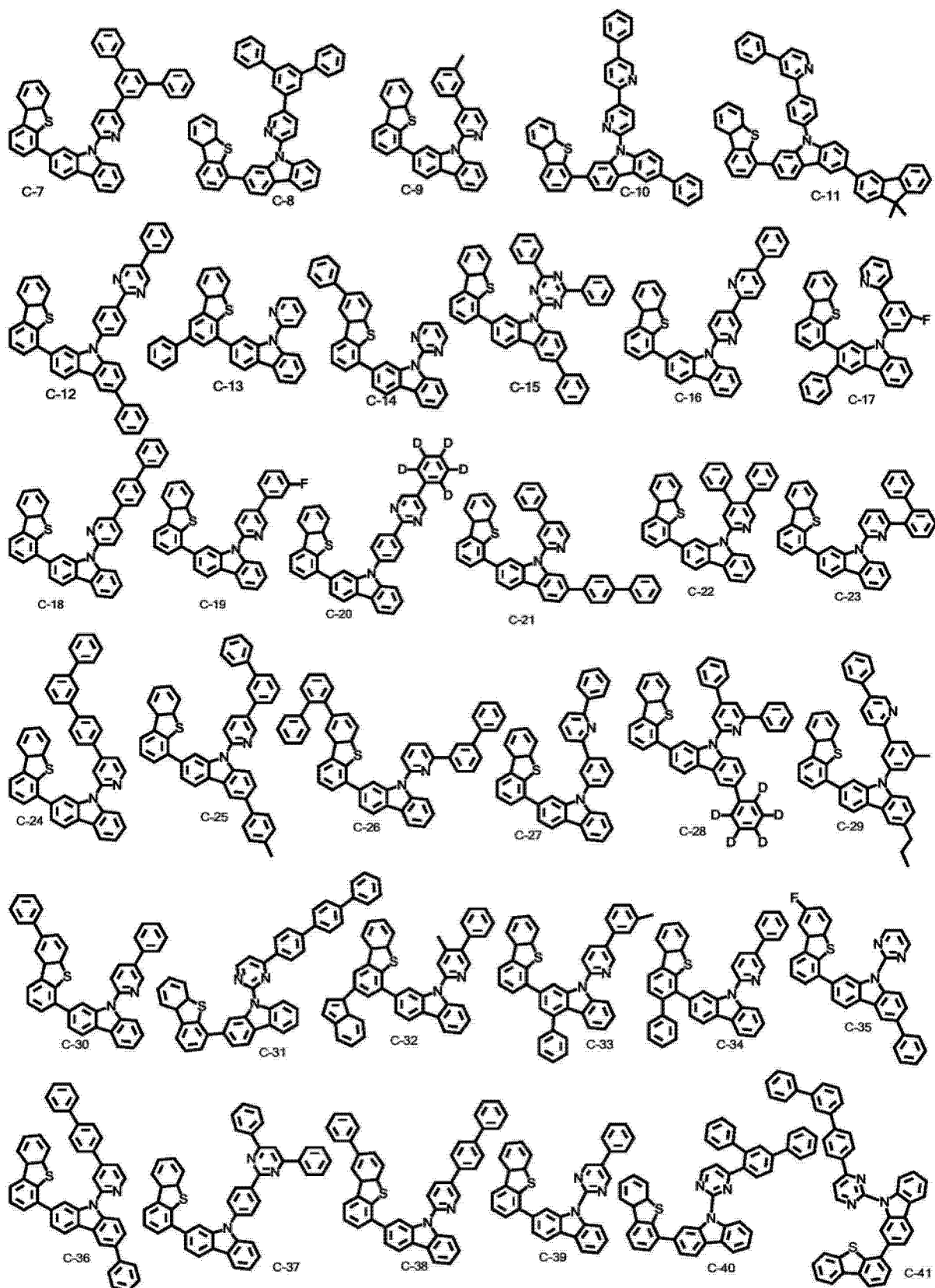
[0027] L_1 、 L_2 、 Ar_1 、 Ar_2 、 R' 、 R_1 至 R_4 、 R_{21} 和 R_{22} 还可以各自独立地被至少一种选自下组的基团取代：氘、氯、氟、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基、联苯基、苧基、荧蒽基 (fluoranthenyl)、苯并 [9, 10] 菲基 (triphenylenyl)、茚基、蒽基、萘并萘基 (naphthacenyl)、茚基、氟代三甲基甲硅烷基、三乙基甲硅烷基、三丙基甲硅烷基、三(叔丁基)甲硅烷基、叔丁基二甲基甲硅烷基、二甲基苯基甲硅烷基、咪唑基和三苯基甲硅烷基，更优选被至少一种选自下组的基团取代：氘、氯、氟、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基。

[0028] 本发明的有机电致发光化合物包括以下化合物，但不限于此：

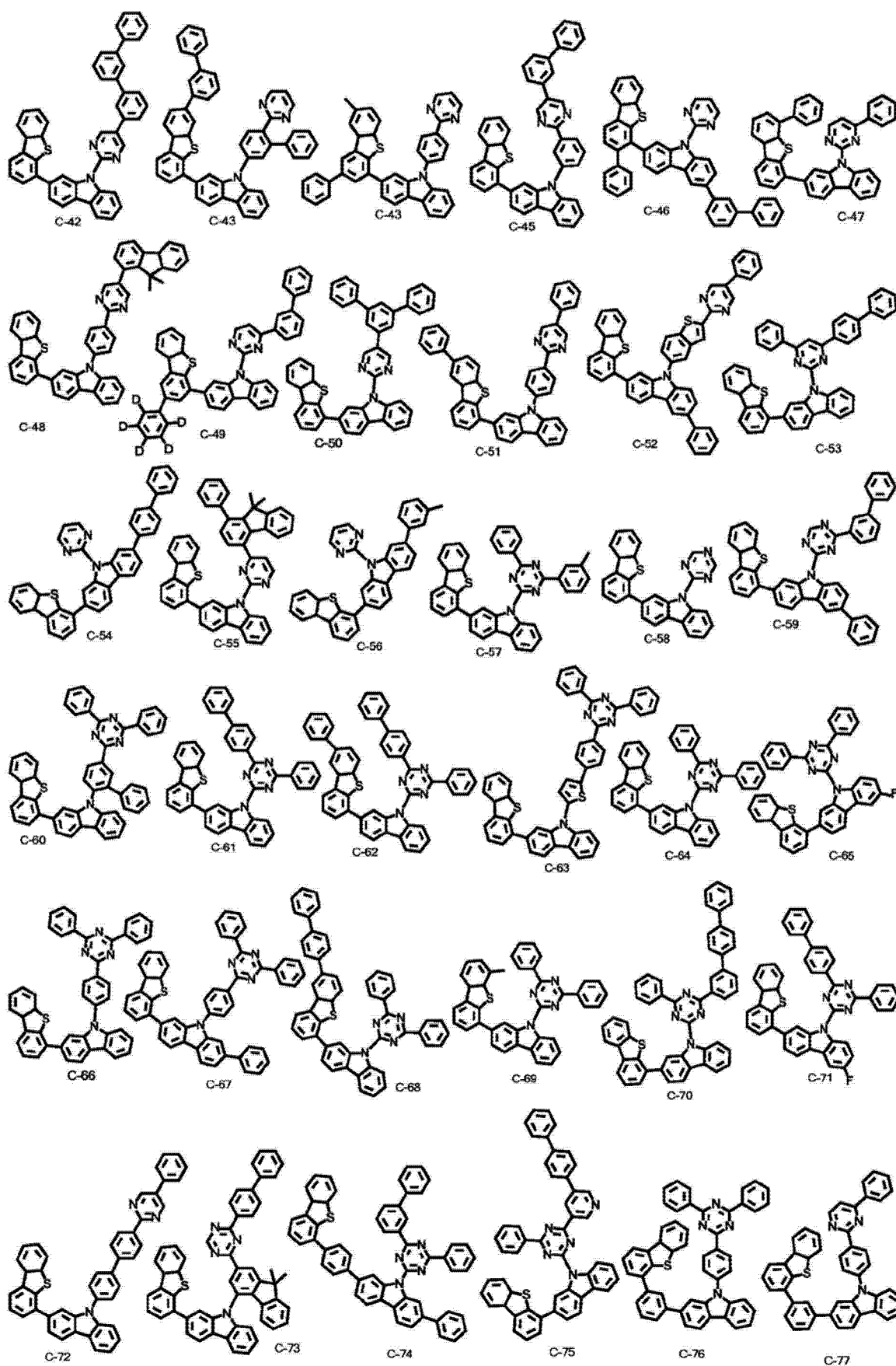
[0029]



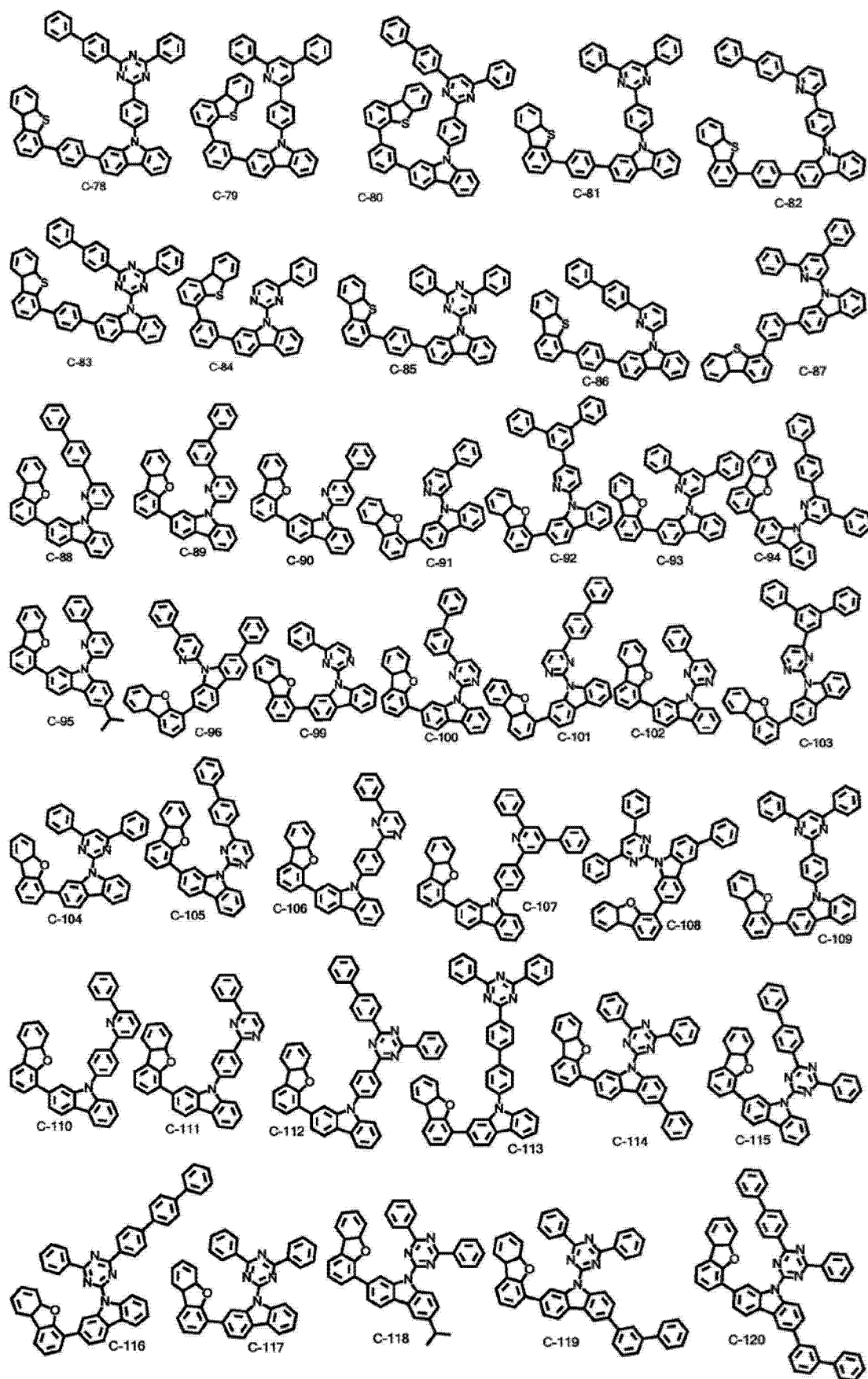
[0030]



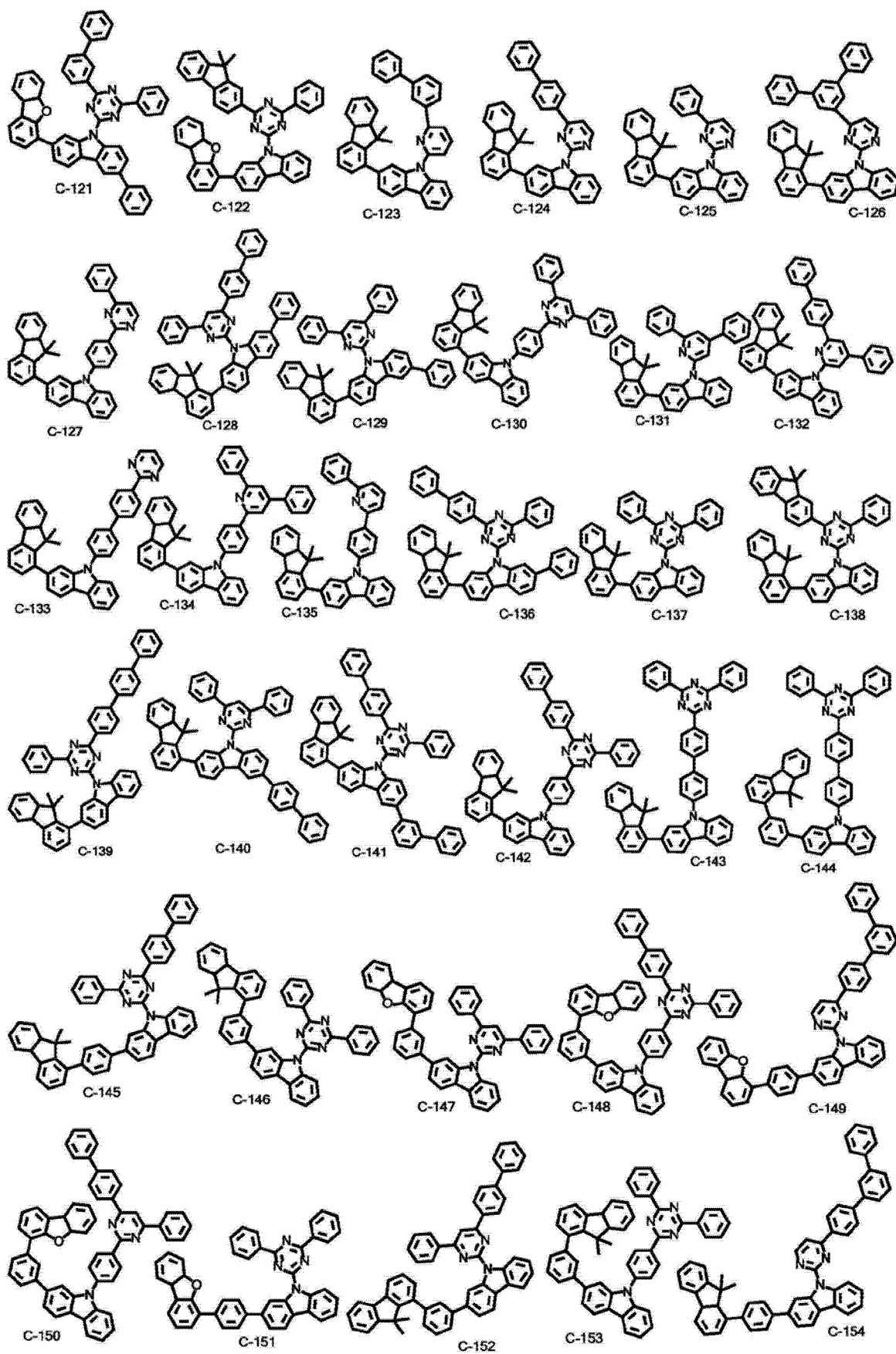
[0031]



[0032]



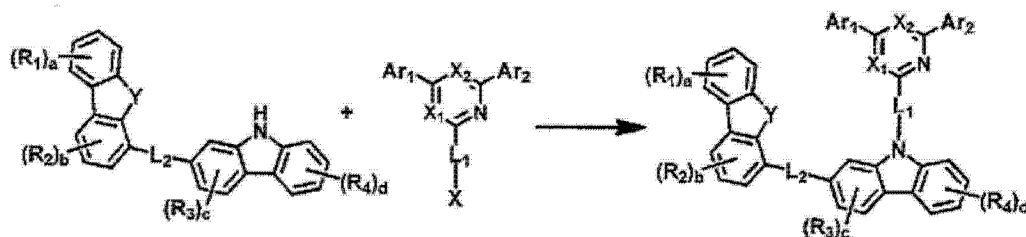
[0033]



[0034] 本发明的有机电致发光化合物可通过以下反应方案 1 来制备。

[0035] [反应方案 1]

[0036]



[0037] 其中, Ar_1 、 Ar_2 、 L_1 、 L_2 、 Y 、 X_1 、 X_2 、 R_1 至 R_4 、 a 、 b 、 c 和 d 如上式 1 所定义, X 表示卤素。

[0038] 此外, 本发明提供了一种包含通式 1 化合物的有机电致发光器件。所述有机电致发光器件包括第一电极、第二电极以及所述第一电极和第二电极之间的至少一层有机层。所述有机层包括至少一种本发明通式 1 的化合物。所述第一电极和第二电极中一个是阳极, 另一个是阴极。所述有机层包括发光层, 并且还可包括至少一层选自下组的层: 空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、中间层和空穴阻挡层。

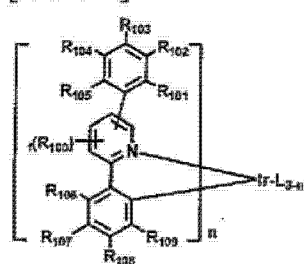
[0039] 所述发光层和空穴传输层中的至少一个包含通式 1 的化合物。当所述空穴传输层包含通式 1 的化合物时, 该化合物可被用作空穴传输材料。当所述发光层包含通式 1 的化合物时, 该材料可被用作基质材料; 优选地, 所述发光层还可包含至少一种掺杂剂; 并且如果需要的话, 除了通式 1 的化合物外, 所述发光层还可包含另一种基质材料。

[0040] 对于掺杂剂, 优选至少一种磷光掺杂剂。在本发明的有机电致发光器件中, 所述磷光掺杂剂并没有具体的限制; 但优选包含选自下组金属原子的配合物: 铱 (Ir)、锇 (Os)、铜 (Cu) 和铂 (Pt); 更优选包含选自下组金属的邻位金属化 (ortho-metalated) 配合物: Ir、Os、Cu 和 Pt; 更优选包含 Ir 的邻位金属化配合物。

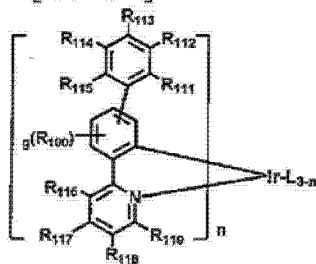
[0041] 另外, 优选选自以下通式 2-4 表示的化合物的磷光掺杂剂:

[0042]

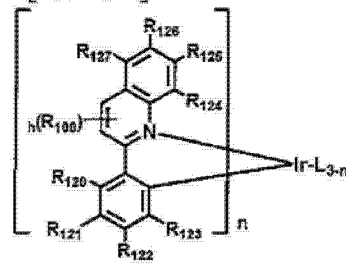
[通式 2]



[通式 3]



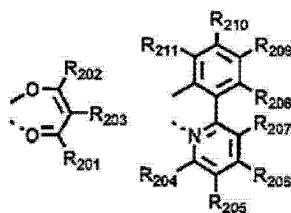
[通式 4]



[0043] 其中,

[0044] L 选自以下结构:

[0045]

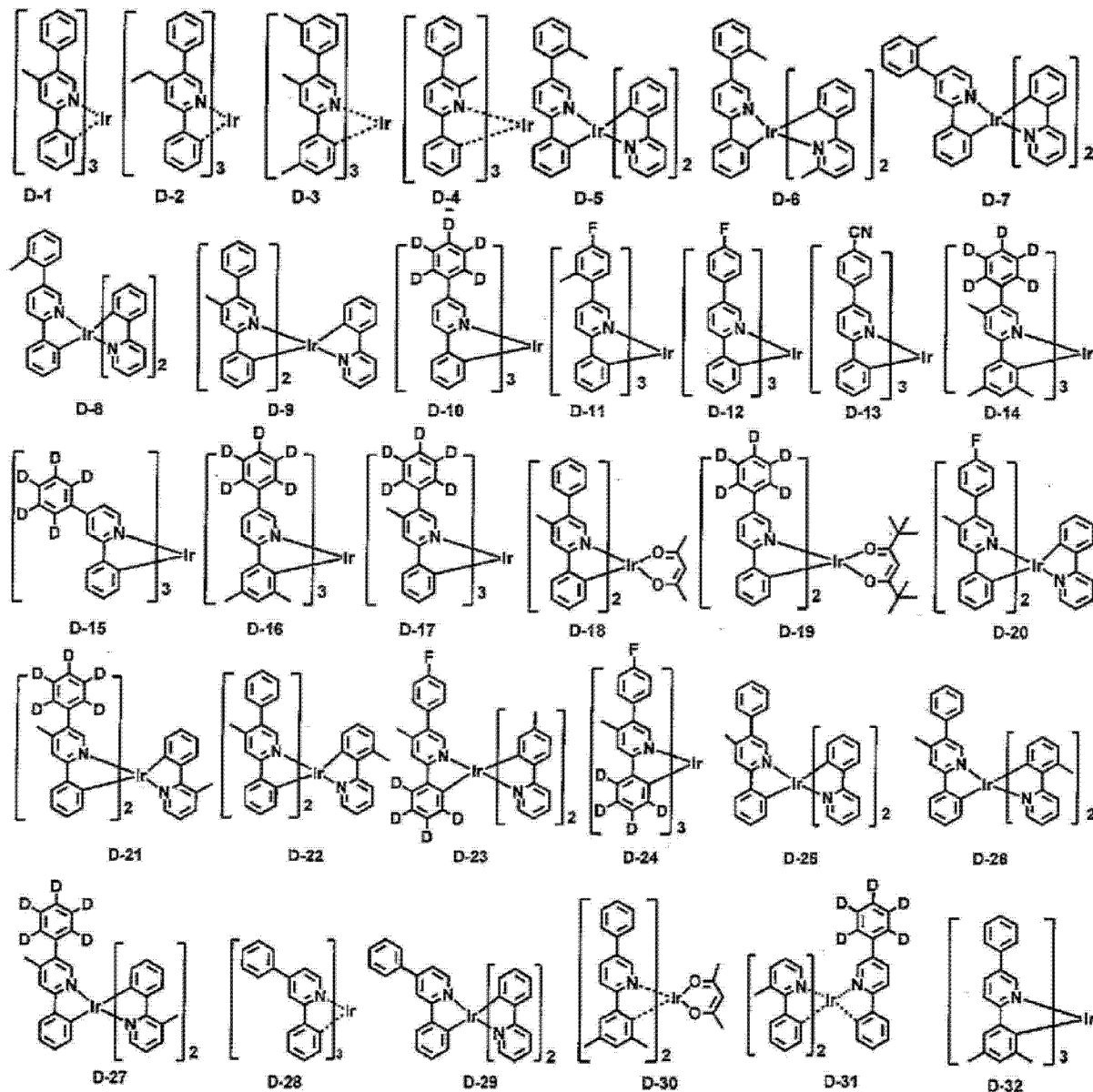


[0046] R_{100} 表示氢或取代或未取代的 (C1-C30) 烷基; R_{101} 至 R_{109} 和 R_{111} 至 R_{127} 各自独立地表示氢、氘、卤素、被卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、氰基、或取代或未取代

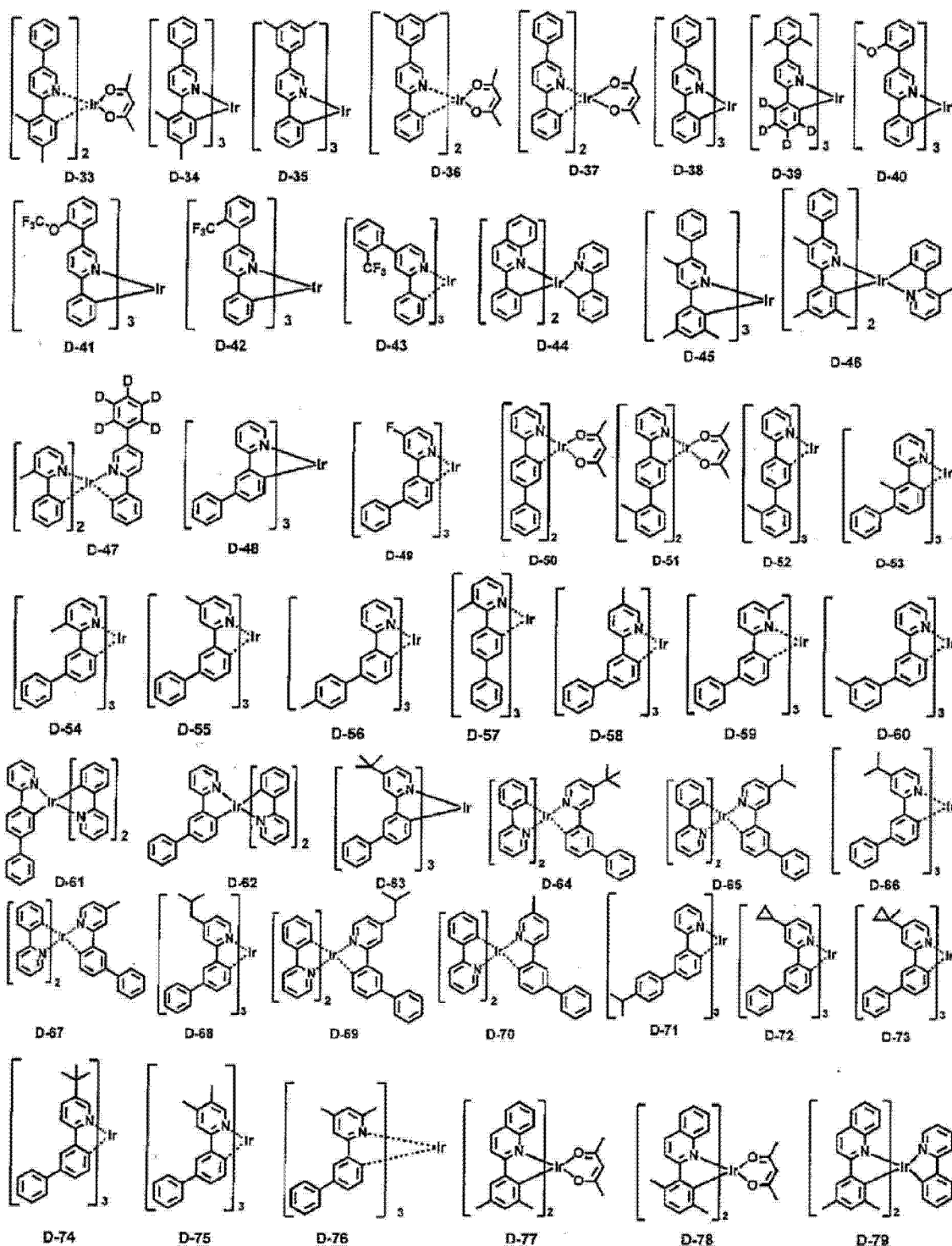
的 (C1-C30) 烷氧基; R_{201} 至 R_{211} 各自独立地表示氢、氘、卤素、或被卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基; f 和 g 各自独立地表示 1-3 的整数; h 表示 1-2 的整数; 当 f 、 g 或 h 是大于或大于 2 的整数时, 各 R_{100} 是相同或不同的; n 表示 1-3 的整数。

[0047] 所述磷光掺杂剂包括以下物质:

[0048]



[0049]



[0050] 本发明的有机电致发光器件包括第一电极、第二电极以及在所述第一电极和第二电极之间的至少一层有机层；所述有机层包括发光层；所述发光层包含用于本发明的有机电致发光器件的组合物和磷光掺杂剂；所述用于有机电致发光器件的组合物被用作基质材料。

[0051] 除了通式 1 的化合物之外，本发明的有机电致发光器件在有机层中还可包含至少一种选自基于芳胺的化合物和基于苯乙烯基芳胺的化合物的化合物。

[0052] 在本发明的有机电致发光器件中，除了通式 1 的化合物之外，所述有机层还可包

含至少一种选自元素周期表第 1 族金属、第 2 族金属、第四周期过渡金属、第五周期过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的有机金属的金属,或者至少一种包含所述金属的配合物。此外,所述有机层可包括发光层和电荷产生层。

[0053] 除了本发明的化合物之外,本发明的有机电致发光器件还可通过包含至少一层发光层来发射白光,所述发光层包含蓝光电致发光化合物、红光电致发光化合物或者绿光电致发光化合物。如果需要的话,所述有机电致发光器件还可包括发黄光的层或发橙光的层。

[0054] 优选地,在本发明的有机电致发光器件中,可以在一个或两个电极的内表面上放置至少一层选自硫属化物层、金属卤化物层和金属氧化物层的层(以下称为“表面层”)。具体地,优选将硅或铝的硫属化物(包括氧化物)层放置在电致发光介质层的阳极表面上,将金属卤化物层或金属氧化物层放置在电致发光介质层的阴极表面上。所述表面层为有机电致发光器件提供了工作稳定性。优选地,所述硫属化物包括 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等;所述金属卤化物包括 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金属氟化物等;所述金属氧化物包括 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

[0055] 优选地,在本发明的有机电致发光器件中,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放置在电极对中的至少一个表面上。在这种情况下,电子传输化合物被还原成阴离子,从而电子从混合区注入并传输到电致发光介质中变得更加容易。此外,空穴传输化合物被氧化成阳离子,从而空穴从混合区注入并传输到电致发光介质中变得更加容易。优选地,所述氧化性掺杂剂包括各种路易斯酸和受体化合物,所述还原性掺杂剂包括碱金属、碱金属化合物、碱土金属、稀土金属及其混合物。可以采用还原性掺杂剂层作为电荷产生层来制备具有两层或更多层电致发光层并发射白光的电致发光器件。

[0056] 发明的有益效果

[0057] 本发明的有机电致发光化合物提供了这样一种有机电致发光器件,该器件具有高发光效率和长工作寿命,需要较低的驱动电压,从而改善了功率效率和功率消耗。

[0058] 本发明的实施方式

[0059] 下文参照以下实施例详细描述所述有机电致发光化合物的制备方法,以及使用本发明化合物的有机电致发光器件的发光性质。

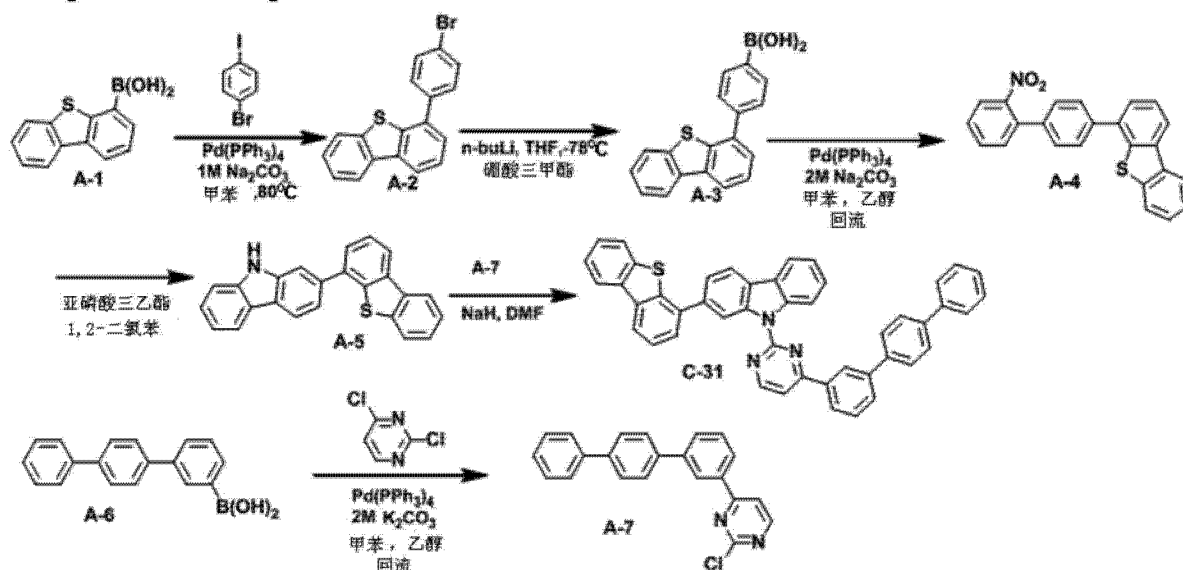
[0060] 实施例中所用缩写具有如下含义:

[0061] EA: 乙酸乙酯;THF: 四氢呋喃;MC: 二氯甲烷;n-Bu: 正丁基;

[0062] DMF: 二甲基甲酰胺;DME: 甲醚;i-Pr: 异丙基;以及 EtOH: 乙醇

[0063] [制备实施例 1]: 化合物 C-31 的制备

[0064]



[0065] 制备化合物 A-2

[0066] 将 20g (0.087mol) 化合物 A-1、49.6g (0.175mol) 4-溴碘代苯、3.039g (0.0026mol) $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 、1M 的 Na_2CO_3 以及 400mL 甲苯进行混合并进行回流搅拌。3 小时后，混合物冷却到室温，然后向其中加入蒸馏水。用 EA 对混合物进行提取，并用 MgSO_4 进行干燥。所得固体在减压下进行蒸馏，通过柱色谱进行纯化，得到化合物 A-2 (23g, 0.065mol, 75.6%)。

[0067] 制备化合物 A-3

[0068] 将 23g (0.065mol) 化合物 A-2 溶解于 700mL THF 中。在 -78°C 下向混合物中缓慢加入 39mL $n\text{-BuLi}$ (0.098mol, 2.5M 溶于己烷中)。1 小时后，向其中加入 30.2mL (0.131mol) 硼酸三异丙基酯。在室温下搅拌 12 小时并向其中加入蒸馏水后，用 EA 提取混合物，用 MgSO_4 干燥，并进行减压蒸馏。用 MC 和己烷对所得物进行重结晶，得到化合物 A-3 (15g, 0.049mol, 75.38%)。

[0069] 制备化合物 A-4

[0070] 将 15g (49.31mmol) 化合物 A-3、12.9g (64.10mmol) 2-溴代硝基苯、1.13g (0.98mmol) $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 、60mL 2M 的 Na_2CO_3 、150mL 甲苯和 50mL 乙醇进行混合并进行回流搅拌。4 小时后，反应混合物冷却到室温。向混合物中加入蒸馏水后，用 EA 对其进行提取，并用 MgSO_4 干燥。对所得物进行减压蒸馏，用 MC 和己烷进行重结晶，得到化合物 A-4 (13.5g, 35.39mmol, 71.77%)。

[0071] 制备化合物 A-5

[0072] 将 13.5g 化合物 A-4、150mL 亚磷酸三乙酯和 150mL 1,2-二氯苯进行混合物，并在 150°C 下搅拌 10 小时。将混合物冷却至室温，在减压下进行蒸馏，通过柱色谱进行纯化，得到化合物 A-5 (8g, 22.89mmol, 65.4%)。

[0073] 制备化合物 A-7

[0074] 将 20g (72.96mmol) 化合物 A-6、9.8g (66.32mmol) 2,4-二氯嘧啶、2.28g (1.97mmol) $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 、80mL 2M 的 Na_2CO_3 以及 200mL DME 进行混合并进行回流搅拌 12 小时。将该混合物冷却到室温，并向其中加入蒸馏水。用 EA 提取所得物，用 MgSO_4 干燥，并进行减压蒸馏。通过柱色谱得到化合物 A-7 (9g, 26.25mmol, 39.77%)。

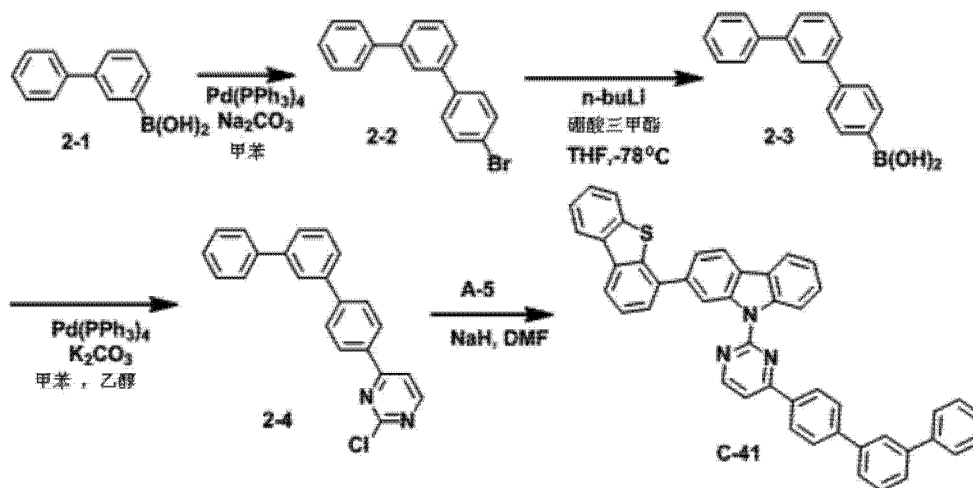
[0075] 化合物 C-31 的制备

[0076] 将 5g(14.58mmol) 化合物 A-7 和 6.11g(17.50mmol) 化合物 A-5 溶解于 120mL DMF 中,然后向其中加入 0.52g(21.87mmol)NaH。在室温下将该混合物搅拌 12 小时,并向其中加入甲醇。将所得固体在减压下进行过滤,用 EA 和 CHCl_3 进行重结晶,得到化合物 C-31(6.5g, 9.91mmol, 67.97%)。

[0077] MS/FAB 实测值 656 ;计算值 655.21

[0078] [制备实施例 2]:化合物 C-41 的制备

[0079]



[0080] 化合物 2-2 的制备

[0081] 将 25g(0.126mol) 化合物 2-1、89.3g(0.316mol) 4-溴碘代苯、2.66g(0.0038mol) $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ 、150mL 2M 的 Na_2CO_3 、150mL 甲苯和 30mL 乙醇进行混合物,在 110°C 下搅拌 3 小时,然后向其中加入蒸馏水。用 EA 提取该混合物,用 MgSO_4 干燥,并进行减压蒸馏。通过柱色谱进行纯化,得到 31g 化合物 2-2(0.100mol, 80%)。

[0082] 化合物 2-3 的制备

[0083] 将 31g(0.100mol) 化合物 2-2 溶解于 750mL THF 中,然后在 -78°C 下缓慢加入 60mL $n\text{-BuLi}$ (0.150mol, 2.5M 溶于己烷中)。1 小时后,向混合物中加入 46mL(0.200mol) 硼酸三异丙基酯。在室温下将该混合物搅拌 12 小时,并向其中加入蒸馏水。然后,用 EA 提取该混合物,用 MgSO_4 干燥,并进行减压蒸馏。用 MC 和己烷重结晶后,得到 21g(0.076mol, 76.6%) 化合物 2-3。

[0084] 化合物 2-4 的制备

[0085] 7g(0.047mol) 2,4-二氯嘧啶、10g(0.036mol) 化合物 2-3、45mL 2M 的 Na_2CO_3 、182mL 甲苯和 45mL 乙醇进行混合。在回流下将该混合物搅拌 12 小时,然后冷却至室温。向其中加入蒸馏水后,用 EA 提取该混合物,用 MgSO_4 干燥,并进行减压蒸馏。通过柱色谱进行纯化,得到 9g(0.026mol, 72.9%) 化合物 2-4。

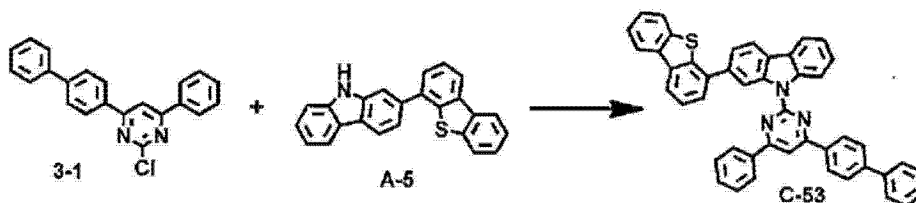
[0086] 化合物 C-41 的制备

[0087] 将 5g(14.58mmol) 化合物 2-4 和 6.11g(17.50mmol) 化合物 A-5 溶解于 120mL DMF 中,然后向其中加入 0.52g(21.87mmol)NaH。在室温下将该混合物搅拌 12 小时,然后向其中加入甲醇。将所得固体在减压下进行过滤,用 EA 和 CHCl_3 进行重结晶,得到 6.0g(0.009mol, 62.75%) 化合物 C-41。

[0088] MS/FAB 实测值 658 ;计算值 657.22

[0089] [制备实施例 3]: 化合物 C-53 的制备

[0090]



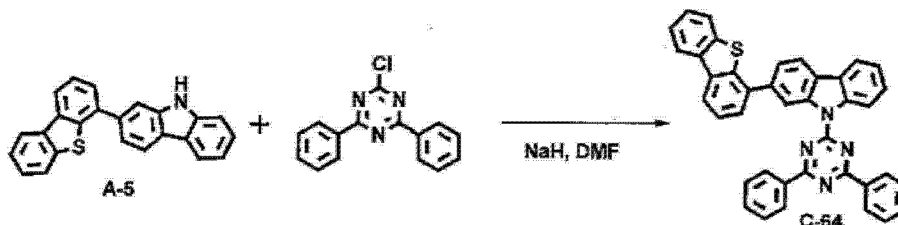
[0091] 化合物 C-53 的制备

[0092] 将化合物 3-1、4-([1,1'-联苯基]-4-基)-2-氯-6-苯基嘧啶 (5g, 14.58mmol) 和化合物 A-5 (5.6g, 16.04mmol) 溶解于 100mL DMF 中, 然后向其中加入 NaH (0.87g, 60% 在矿物油中, 21.87mmol)。室温下搅拌该混合物 12 小时。在添加甲醇之后, 对混合物进行减压过滤。通过柱色谱纯化所得固体, 得到化合物 C-53 (7g, 10.67mmol, 73.2%)。

[0093] MS/FAB 实测值 655.8; 计算值 655.21

[0094] [制备实施例 4]: 化合物 C-64 的制备

[0095]



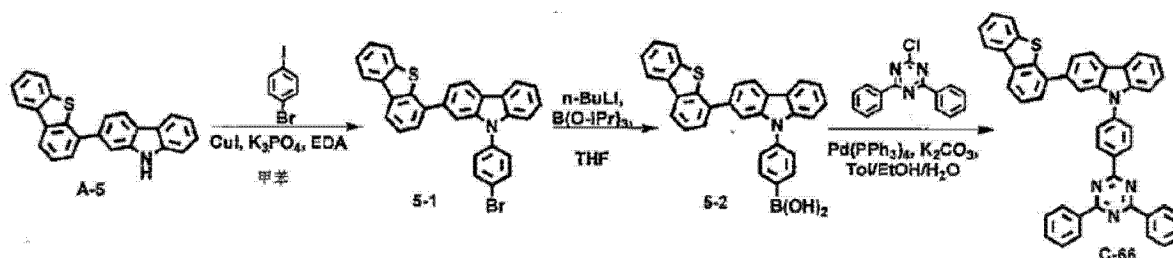
[0096] 化合物 C-64 的制备

[0097] 将 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (3.1g, 11.4mmol) 和化合物 A-5 (4g, 11.4mmol) 悬浮于 57mL DMF 中, 然后在室温下向其中加入 60%NaH (684mg, 17.1mmol)。所述混合物搅拌 12 小时。在添加蒸馏水 (1L) 之后, 对混合物进行减压过滤。通过柱色谱纯化所得固体, 得到化合物 C-64 (2.4g, 36.4%)。

[0098] MS/FAB 实测值 580.7; 计算值 580.17

[0099] [制备实施例 5]: 化合物 C-66 的制备

[0100]



[0101] 化合物 5-1 的制备

[0102] 将化合物 A-5 (10g, 0.03mol)、1-溴-4-碘苯 (16g, 0.06mol)、CuI (2.7g, 0.01mol)、乙二胺 (1.9mL, 0.03mol)、K₃PO₄ (15g, 0.07mol) 和甲苯 (150mL) 进行混合。在 120℃ 下将该混合物搅拌 12 小时后, 再用 EA 进行提取。用 MgSO₄ 干燥所得的有机层, 再进行过滤。在减压下除去溶剂后, 通过柱色谱纯化所得固体, 得到化合物 5-1 (13g, 91%)。

[0103] 化合物 5-2 的制备

[0104] 将无水 THF (200mL) 和化合物 5-1 (13g, 0.03mol) 混合。在 -78℃ 和氮气气氛下搅拌的同时, 向该混合物中缓慢加入 n-BuLi (16mL, 2.25M 的己烷溶液)。在 -78℃ 下将该混合物搅拌 1 小时, 在 -78℃ 下向其中缓慢加入 B(O-iPr)₃ (12mL, 0.05mol)。然后, 将该混合物升温至室温, 一起反应 12 小时。反应完成后, 将所得物用 EA 进行提取。用 MgSO₄ 干燥所得的有机层, 并进行过滤。在减压下除去溶剂后, 对所得固体进行重结晶, 得到化合物 5-2 (11g, 90%)。

[0105] 化合物 C-66 的制备

[0106] 将化合物 5-2 (11g, 0.02mol)、2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (8.2g, 0.03mol)、Pd(PPh₃)₄ (1.35g, 0.001mol)、K₂CO₃ (9.7g, 0.07mol)、甲苯 (120mL)、EtOH (30mL) 和 H₂O (35mL) 进行混合。在 120℃ 下将该混合物搅拌 12 小时。反应完成后, 将所得物用 EA 进行提取。用 MgSO₄ 干燥所得的有机层, 并进行过滤。在减压下除去溶剂后, 对所得固体进行重结晶, 得到化合物 C-66 (8.3g, 54%)。

[0107] MS/FAB 实测值 656.8; 计算值 656.2

[0108] [实施例 1] 使用本发明的化合物制备 OLED 器件

[0109] 用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水依次对用于 OLED 器件 (韩国三星康宁公司 (Samsung Corning, Republic of Korea)) 的玻璃基材上的透明电极氧化铟锡 (ITO) 薄膜 (15 Ω/sq) 进行超声清洗, 然后储存在异丙醇中。接着, 将 ITO 基材安装在真空沉积设备的基材夹具 (holder) 上。将 2-TNATA [4,4',4''-三(N,N-(2-萘基)苯基氨基)三苯胺] 引入所述真空气相沉积设备的室中, 然后对所述设备的室压进行控制以达到 10⁻⁶ 托。接着, 向所述小室施加电流以蒸发 2-TNATA, 从而在 ITO 基片上形成厚度为 60 纳米的空穴注入层。然后, 将 NPB [N,N'-二(α-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺] 引入所述真空气相沉积设备的另一个室中, 通过向该室施加电流以进行蒸发, 从而在所述空穴注入层上形成厚度为 20nm 的空穴传输层。之后, 将化合物 C-31 引入真空气相沉积设备的一个室中作为基质材料, 并将化合物 D-1 引入另一个室中作为掺杂剂。两种物质以不同的速率进行蒸发, 并以 4-20 重量% 的掺杂量进行沉积, 以在空穴传输层上形成厚度为 30nm 的发光层。然后, 将 9,10-二(1-萘基)-2-(4-苯基-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑) 蒽引入一个室中, 并将喹啉合锂引入另一个室中。两种物质以不同的速率进行蒸发, 并以 30-70 重量% 的掺杂量进行沉积, 以在发光层上形成厚度为 30nm 的电子传输层。然后, 在电子传输层上沉积了厚度为 1-2nm 的喹啉合锂作为电子注入层之后, 通过另一真空气相沉积设备在电子注入层上沉积厚度为 150nm 的 Al 阴极。从而, 制备了 OLED 器件。用于制备 OLED 器件所用的所有材料通过 10⁻⁶ 托的真空升华得以纯化。

[0110] 制备的 OLED 器件在 3.2V 的驱动电压下发射出亮度为 1,000cd/m² 的绿光且电流密度为 2.41mA/cm²。

[0111] [实施例 2] 使用本发明的化合物制备 OLED 器件

[0112] 使用与实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件, 不同之处在于分别使用化合物 C-31 和化合物 D-28 作为基质材料和掺杂剂。制备的 OLED 器件在 3.7V 的驱动电压下发射出亮度为 1,000cd/m² 的橙光且电流密度为 2.55mA/cm²。

[0113] [实施例 3] 使用本发明的化合物制备 OLED 器件

[0114] 使用与实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件, 不同之处在于分别使用化合物 C-31

和化合物 D-44 作为基质材料和掺杂剂。制备的 OLED 器件在 4.0V 的驱动电压下发射出亮度为 $1,000\text{cd/m}^2$ 的深橙光且电流密度为 6.67mA/cm^2 。

[0115] [实施例 4] 使用本发明的化合物制备 OLED 器件

[0116] 使用与实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于分别使用化合物 C-41 和化合物 D-1 作为基质材料和掺杂剂。制备的 OLED 器件在 3.1V 的驱动电压下发射出亮度为 $1,000\text{cd/m}^2$ 的绿光且电流密度为 2.46mA/cm^2 。

[0117] [实施例 5] 使用本发明的化合物制备 OLED 器件

[0118] 使用与实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于分别使用化合物 C-66 和化合物 D-1 作为基质材料和掺杂剂。制备的 OLED 器件在 3.0V 的驱动电压下发射出亮度为 $1,000\text{cd/m}^2$ 的绿光且电流密度为 2.65mA/cm^2 。

[0119] [实施例 6] 使用本发明的化合物制备 OLED 器件

[0120] 使用与实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于分别使用化合物 C-53 和化合物 D-1 作为基质材料和掺杂剂。制备的 OLED 器件在 3.0V 的驱动电压下发射出亮度为 $1,000\text{cd/m}^2$ 的绿光且电流密度为 2.56mA/cm^2 。

[0121] [比较例 1] 使用常规电致发光化合物制备 OLED 器件

[0122] 使用与实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于,通过使用 CBP 作为基质材料和化合物 D-1 作为掺杂剂在空穴传输层上沉积厚度为 30 纳米的发光层,并使用 BA1q 沉积厚度为 10 纳米的空穴阻挡层。

[0123] 制备的 OLED 器件在 4.9V 的驱动电压下发射出亮度为 $1,000\text{cd/m}^2$ 的绿光且电流密度为 2.86mA/cm^2 。

[0124] [比较例 2] 使用常规电致发光化合物制备 OLED 器件

[0125] 使用与实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于,通过使用 CBP 作为基质材料和化合物 D-28 作为掺杂剂在空穴传输层上沉积厚度为 30 纳米的发光层,并使用 BA1q 沉积厚度为 10 纳米的空穴阻挡层。

[0126] 制备的 OLED 器件在 4.6V 的驱动电压下发射出亮度为 $1,000\text{cd/m}^2$ 的橙光且电流密度为 3.05mA/cm^2 。

[0127] [比较例 3] 使用常规电致发光化合物制备 OLED 器件

[0128] 使用与比较例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于,使用化合物 D-44 作为掺杂剂。

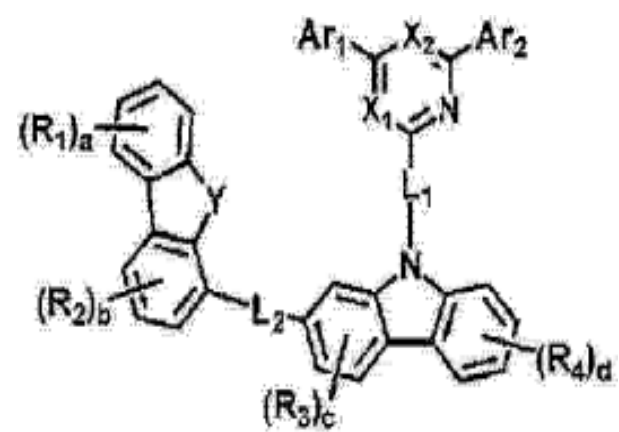
[0129] 制备的 OLED 器件在 5.2V 的驱动电压下发射出亮度为 $1,000\text{cd/m}^2$ 的深橙光且电流密度为 8.2mA/cm^2 。

[0130] 如上所示,本发明的化合物与常规化合物相比,具有优异的发光性质,由此提供的有机电致发光器件具有高发光效率并且只需较低的驱动电压,从而改善了功率效率和功率消耗。

专利名称(译)	新型机电致发光化合物以及使用该化合物的机电致发光器件		
公开(公告)号	CN103764786A	公开(公告)日	2014-04-30
申请号	CN201280031410.1	申请日	2012-05-03
[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	金侈植 梁绶晋 金希淑 朴景泰 金承爱 李曠周 权赫柱 金奉玉		
发明人	金侈植 梁绶晋 金希淑 朴景泰 金承爱 李曠周 权赫柱 金奉玉		
IPC分类号	C09K11/06 C07D407/14 H01L51/54 C07D403/04 C07D409/14 C07D403/10 H01L27/32		
CPC分类号	C07D231/26 C09K19/12 H01L51/0035 H01L51/0059 H01L51/0062		
代理人(译)	朱黎明		
优先权	1020110041819 2011-05-03 KR 1020120046340 2012-05-02 KR		
其他公开文献	CN103764786B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了通式1的机电致发光化合物和包含该化合物的机电致发光器件。所述机电致发光化合物提供了这样一种机电致发光器件，该器件具有高发光效率和长工作寿命，需要较低的驱动电压，从而改善了功率效率和功率消耗。



[通式 1]