



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104080882 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201280068756. 9 *H01L 27/32* (2006. 01)
(22) 申请日 2012. 12. 04 *H05B 33/14* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C07D 333/76* (2006. 01)
10-2011-0128935 2011. 12. 05 KR *C07D 209/82* (2006. 01)
C07D 307/91 (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2014. 07. 31
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2012/010412 2012. 12. 04
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/085243 EN 2013. 06. 13
(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 金荣佶 赵英俊 朴笑美 权赫柱
李暻周 金奉玉
(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 陆蔚
(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006. 01)
H01L 51/50 (2006. 01)

权利要求书4页 说明书18页

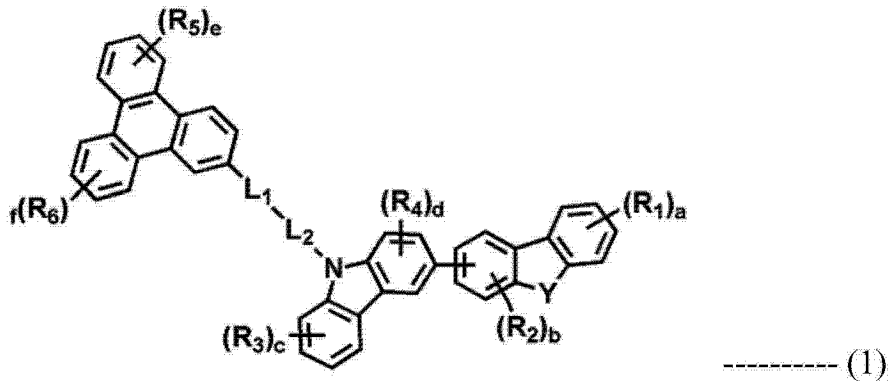
(54) 发明名称

新有机电致发光化合物和使用该化合物的有
机电致发光器件

(57) 摘要

本发明涉及新颖的有机电致发光化合物以及
含有该化合物的有机电致发光器件。使用本发
明的有机电致发光化合物可生产具有长工作寿
命和高发光效率的 OLED 器件。此外, 该化
合物可提高该器件的功率效率并降低总功率消
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；前提是 L_1 和 L_2 不同时为单键；

Y 表示 -O-、-S-、-CR₇R₈- 或 -NR₉-；

R_1 - R_9 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、取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 5 元至 7 元杂环烷基、与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基、-NR₁₀R₁₁、-SR₁₂、-OR₁₃ 或 -SiR₁₄R₁₅R₁₆；

R_{10} - R_{16} 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 元至 30 元杂芳基；

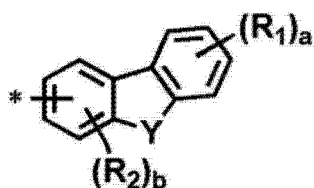
a、c、e 和 f 各自独立地表示 1-4 的整数；当 a、c、e 和 f 是大于或等于 2 的整数时，每个 R_1 、 R_3 、 R_5 和 R_6 是相同或不同的；

b 和 d 各自独立地表示 1-3 的整数；当 b 和 d 是大于或等于 2 的整数时，每个 R_2 和 R_4 是相同或不同的；以及

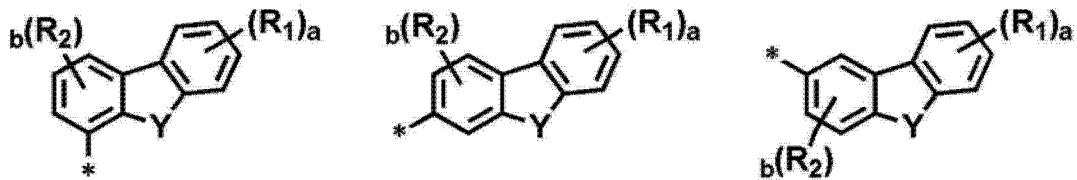
所述杂环烷基、杂亚芳基和杂芳基含有至少一个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物，其特征在于，在 L_1 、 L_2 和 R_1 - R_{16} 中的所述 (亚) 芳基、杂 (亚) 芳基、烷基、环烷基和杂环烷基可进一步被至少一个选自下组的基团取代：氘；卤素；未取代或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基；未取代或被卤素取代的 (C6-C30) 芳基；未取代或被 (C1-C30) 烷基或 (C6-C30) 芳基取代的 3 元至 30 元杂芳基；(C3-C30) 环烷基；与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基；5 元至 7 元杂环烷基； $R_a R_b R_c Si-$ ；咪唑基；-NR_dR_e；-BR_fR_g；-PR_hR_i；-P(=O)R_jR_k；(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基；(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基；(C1-C30) 烷氧基；和 (C6-C30) 芳氧基，其中 R_a - R_k 各自独立地表示 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基，或 3 元至 30 元杂芳基。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物，其特征在于，通式 1 中的



部分选自以下结构：



其中 R_1 、 R_2 、 Y 、 a 和 b 如权利要求 1 所定义。

4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其特征在於,

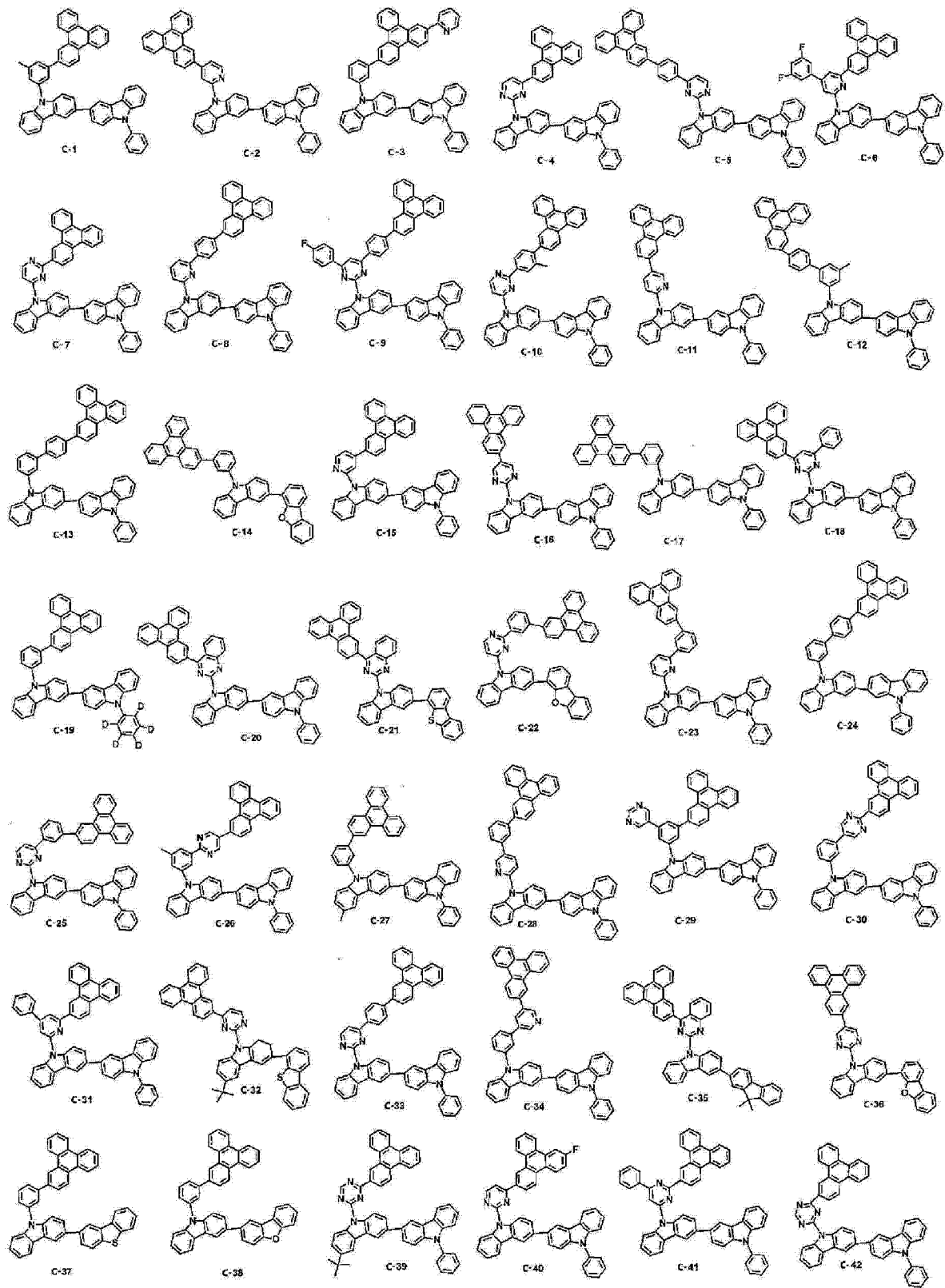
L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、取代或未取代的 3 元至 30 元杂亚芳基、或取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基;前提是 L_1 和 L_2 不同时为单键;

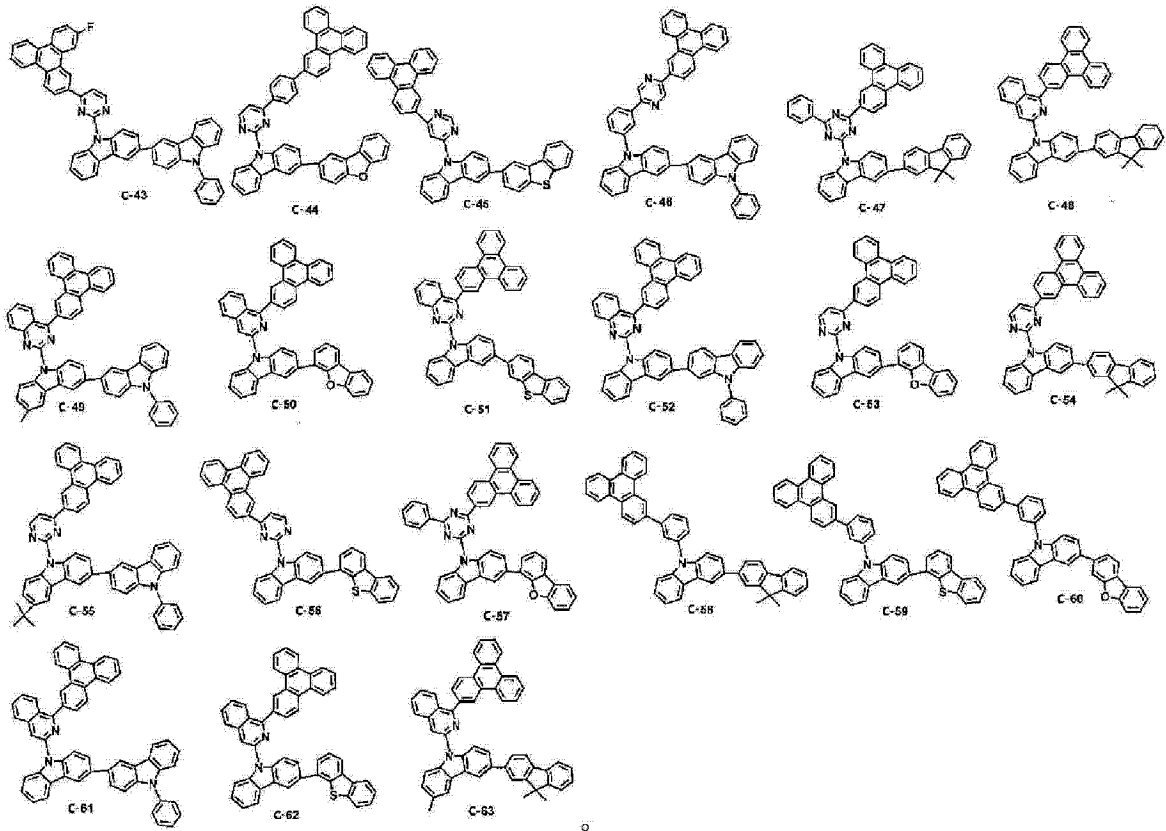
Y 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CR_7R_8-$ 或 $-NR_9-$;

R_1 - R_9 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 元至 30 元杂芳基;以及

在 L_1 和 L_2 中的杂亚芳基和亚芳基、在 R_1 - R_9 中的烷基、芳基和杂芳基可进一步被至少一个选自下组的基团取代:氘;卤素;未取代或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基;未取代或被卤素取代的 (C6-C30) 芳基;未取代或被 (C1-C30) 烷基或 (C6-C30) 芳基取代的 3 元至 30 元杂芳基;(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基;和 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基。

5. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其特征在於,所述由通式 1 表示的化合物选自下组:





6. 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。

新有机电致发光化合物和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、更高的对比度并具有更快速的响应时间。伊斯曼柯达公司 (Eastman Kodak) 通过使用芳族二胺小分子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。不过,从电致发光机理来看,由于理论上与荧光材料相比磷光材料能提高 4 倍的发光效率,因此磷光发光材料的开发已被广泛研究。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 (4,6-二氟苯基吡啶根合 -N, C2) 吡啶甲酸根合 (picolinate) 铱 (Firpic), 分别作为红色、绿色和蓝色材料。

[0004] 目前,在常规技术中,已知 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯 (CBP) 是最广泛用作磷光物质的基质材料。此外,还已知有机 EL 器件使用浴铜灵 (BCP) 和二 (2-甲基-8-羟基喹啉 (quinolate)) (4-苯基苯酚) 铝 (III) (BA1q) 用于空穴阻挡层;日本先锋公司 (Pioneer) 等开发了一种高性能有机 EL 器件,其采用了 BA1q 的衍生物作为基质材料。

[0005] 虽然这些材料提供了良好的发光特性,但它们具有以下一些不足:(1) 因为它们的玻璃化转变温度低和热稳定性差,在真空中的高温沉积过程中,它们可能发生降解。(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。与那些含有荧光材料的有机 EL 器件相比,含有磷光基质材料的有机 EL 器件提供了更高的电流效率 (cd/A)。不过,其具有较高的驱动电压,因此其在功率效率 (lm/W) 上的优势较少。(3) 此外,有机 EL 器件的操作寿命短,且其发光效率仍需要改善。

[0006] 国际专利公布第 WO 2011/081423 号公开了一种被苯并 [9,10] 菲基和芴基取代的咔唑化合物。不过,该化合物需要高驱动电压,因此也不适合商业化。

发明内容

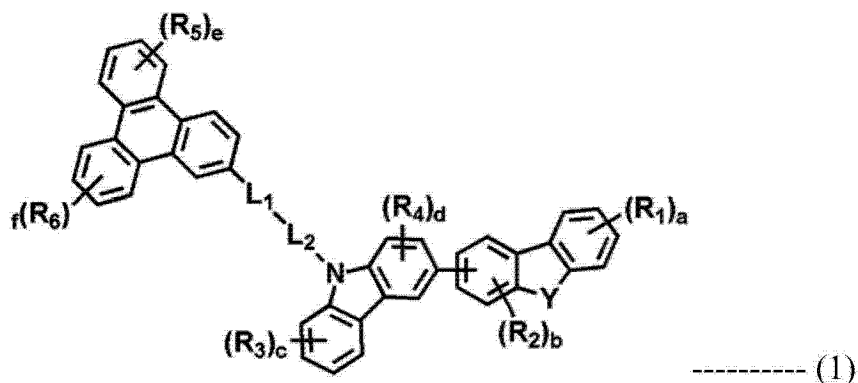
[0007] 技术问题

[0008] 本发明的目的是提供一种有机电致发光化合物,该化合物使得器件具有高发光效率和长工作寿命并具有合适的色坐标;本发明还提供了一种采用所述化合物作为发光材料的有机电致发光器件,其具有高效率 and 长寿命。

[0009] 解决问题的方法

[0010] 本发明的发明人发现可以通过如下通式 1 表示的有机电致发光化合物来实现上述目的:

[0011]



[0012] 其中

[0013] 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；前提是 L_1 和 L_2 不同时为单键；

[0014] Y 表示 -O-、-S-、-CR₇R₈- 或 -NR₉-；

[0015] R₁-R₉ 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、取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 5 元至 7 元杂环烷基、与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基、-NR₁₀R₁₁、-SR₁₂、-OR₁₃ 或 -SiR₁₄R₁₅R₁₆；

[0016] R₁₀-R₁₆ 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 元至 30 元杂芳基；

[0017] a、c、e 和 f 各自独立地表示 1-4 的整数；当 a、c、e 和 f 是大于或等于 2 的整数时，每个 R₁、R₃、R₅ 和 R₆ 是相同或不同的；

[0018] b 和 d 各自独立地表示 1-3 的整数；当 b 和 d 是大于或等于 2 的整数时，每个 R₂ 和 R₄ 是相同或不同的；以及

[0019] 所述杂环烷基、杂亚芳基和杂芳基含有至少一个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子。

[0020] 发明的有益效果

[0021] 本发明的有机电致发光化合物具有高发光效率和良好的寿命特性，因此其可提供具有长工作寿命的有机电致发光器件。

[0022] 此外，由于在本发明中使用的有机电致发光化合物在传输电子方面是高效的，因此本发明使得制备无结晶的器件成为可能。此外，所述化合物具有良好的成层性，可改善器件的电流特性。因此，可制备出具有降低的驱动电压和提高的功率效率的有机电致发光器件。

[0023] 本发明的实施方式

[0024] 下面将详细描述本发明。但是，以下描述是用于解释本发明，而不是为了以任意方式限制本发明的范围。

[0025] 本发明涉及用上述通式 1 表示的有机电致发光化合物，包括所述化合物的有机电致发光材料，以及包括所述材料的有机电致发光器件。

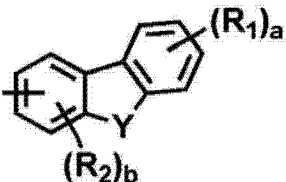
[0026] 下文将详细描述用上述通式 1 表示的该有机电致发光化合物。

[0027] 本文中，“烷基”包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等；“烯

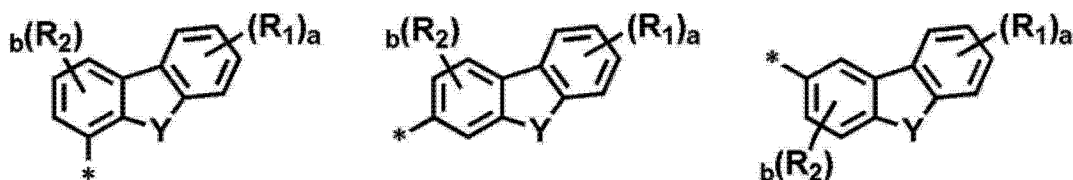
基”包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基丁-2-烯基等；“炔基”包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基戊-2-炔基等；“环烷基”包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基等；“5元至7元杂环烷基”是具有至少一个杂原子和5-7个环骨架原子的环烷基，所述杂原子选自B、N、O、S、P(=O)、Si和P，优选选自O、S和N，并且包括四氢呋喃、吡咯烷、四氢噻吩(thiolan)、四氢吡喃等；“(亚)芳基”是衍生自(C6-C30)芳烃的单环或稠环，其包括苯基、联苯基、三联苯基、萘基、联萘基、苯基萘基(phenyl naphthyl)、萘基苯基(naphthyl phenyl)、苄基、苯基苄基、苯并苄基、二苯并苄基、菲基、苯基菲基、蒽基、茛基、苯并[9,10]菲基、芘基、并四苯基(tetracenyl)、芘基(perylene)、蒽基(chrysenyl)、萘并萘基(naphthacenyl)、荧蒽基(fluoranthenyl)等；“3元至30元杂(亚)芳基”是具有至少一个杂原子(优选为1-4个杂原子)和3-30个环骨架原子的芳基，所述杂原子选自B、N、O、S、P(=O)、Si和P；其是单环，或与至少一个苯环稠合的稠环；其可部分饱和；其可通过单键将至少一个杂芳基或芳基与杂芳基相连而形成；并且包括单环的环形杂芳基和稠合的环形杂芳基，所述单环的环形杂芳基包括呋喃基、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；所述稠合的环形杂芳基包括苯并呋喃基、苯并噻吩基(benzothiophenyl)、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基(dibenzothiophenyl)、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、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基(cinnolinyl)、喹唑啉基、喹喔啉基(quinoxaliny)、咪唑基、吩噁嗪基、菲啶基(phenanthridinyl)、苯并间二氧杂环戊烯基(benzodioxolyl)等。此外，“卤素”包括F、Cl、Br和I。

[0028] 本文所用术语“取代或未取代的”中的“取代”指的是某个官能团中的氢原子被另一个原子或基团(即取代基)取代。

[0029] 通式1中 L_1 、 L_2 和 R_1 - R_{16} 的(亚)芳基、杂(亚)芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、芳基氨基、三烷基甲硅烷基和三芳基甲硅烷基可进一步被至少一种选自下组的基团取代：氘；卤素；未取代或被卤素取代的(C1-C30)烷基；未取代或被卤素取代的(C6-C30)芳基；未取代或被(C1-C30)烷基或(C6-C30)芳基取代的3元至30元杂芳基；(C3-C30)环烷基；与一个或多个芳环稠合的(C6-C30)环烷基；5元至7元杂环烷基； $R_aR_bR_cSi-$ ；咪唑基； $-NR_dR_e$ ； $-BR_fR_g$ ； $-PR_hR_i$ ； $-P(=O)R_jR_k$ ；(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基；(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基；(C1-C30)烷氧基；和(C6-C30)芳氧基，其中 R_a - R_k 各自独立地表示(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳基、或3元至30元杂芳基，优选是至少一种选自下组的基团：氘、卤素、(C1-C10)烷基、(C6-C20)芳基、卤代(C6-C20)芳基、和5元至20元杂芳基，更优选是至少一种选自下组的基团：氘、卤素、(C1-C6)烷基、(C6-C12)芳基、卤代(C6-C12)芳基、和5元至12元杂芳基。

[0030] 上述通式1中的*  部分选自以下结构，但不限于此：

[0031]



[0032] 其中 R_1 、 R_2 、 Y 、 a 和 b 如通式 1 中所定义。

[0033] 在上述通式 1 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, 前提是 L_1 和 L_2 不同时为单键, 优选为单键、取代或未取代的 5 元至 20 元杂亚芳基、或取代或未取代的 (C6-C20) 亚芳基, 更优选为单键; 未取代或被 (C6-C12) 芳基或卤代 (C6-C12) 芳基取代的 5 元至 12 元杂亚芳基; 或未取代或被 (C1-C6) 烷基或 5 元至 12 元杂芳基取代的 (C6-C10) 亚芳基。

[0034] Y 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CR_7R_8-$ 或 $-NR_9-$;

[0035] R_1 - R_9 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、取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 5 元至 7 元杂环烷基、与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基、 $-NR_{10}R_{11}$ 、 $-SR_{12}$ 、 $-OR_{13}$ 或 $-SiR_{14}R_{15}R_{16}$, 优选为氢、卤素、取代或未取代的 (C1-C10) 烷基、取代或未取代的 (C6-C20) 芳基、或取代或未取代的 5 元至 20 元杂芳基, 更优选为氢; 卤素; 未取代的 (C1-C6) 烷基; 未取代或被氘取代的 (C6-C10) 芳基; 或未取代的 5 元至 10 元杂芳基。

[0036] R_{10} - R_{16} 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 元至 30 元杂芳基。

[0037] 根据本发明上述通式 1 的一个实施方式, L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、取代或未取代的 5 元至 20 元杂亚芳基、或取代或未取代的 (C6-C20) 亚芳基, 前提是 L_1 和 L_2 不同时为单键, Y 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CR_7R_8-$ 或 $-NR_9-$; R_1 - R_9 各自独立地表示氢、卤素、取代或未取代的 (C6-C10) 烷基、取代或未取代的 (C6-C20) 芳基、取代或未取代的 5 元至 20 元杂芳基。

[0038] 根据本发明上述通式 1 的另一个实施方式, L_1 和 L_2 各自独立地表示单键; 未取代或被 (C6-C12) 芳基或卤代 (C6-C12) 芳基取代的 5 元至 12 元杂亚芳基; 或未取代或被 (C1-C6) 烷基或 5 元至 12 元杂芳基取代的 (C6-C10) 亚芳基, 前提是 L_1 和 L_2 不同时为单键, Y 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CR_7R_8-$ 或 $-NR_9-$, R_1 - R_9 各自独立地表示氢; 卤素; 未取代的 (C1-C6) 烷基; 未取代或被氘取代的 (C6-C10) 芳基; 或未取代的 5 元至 10 元杂芳基。

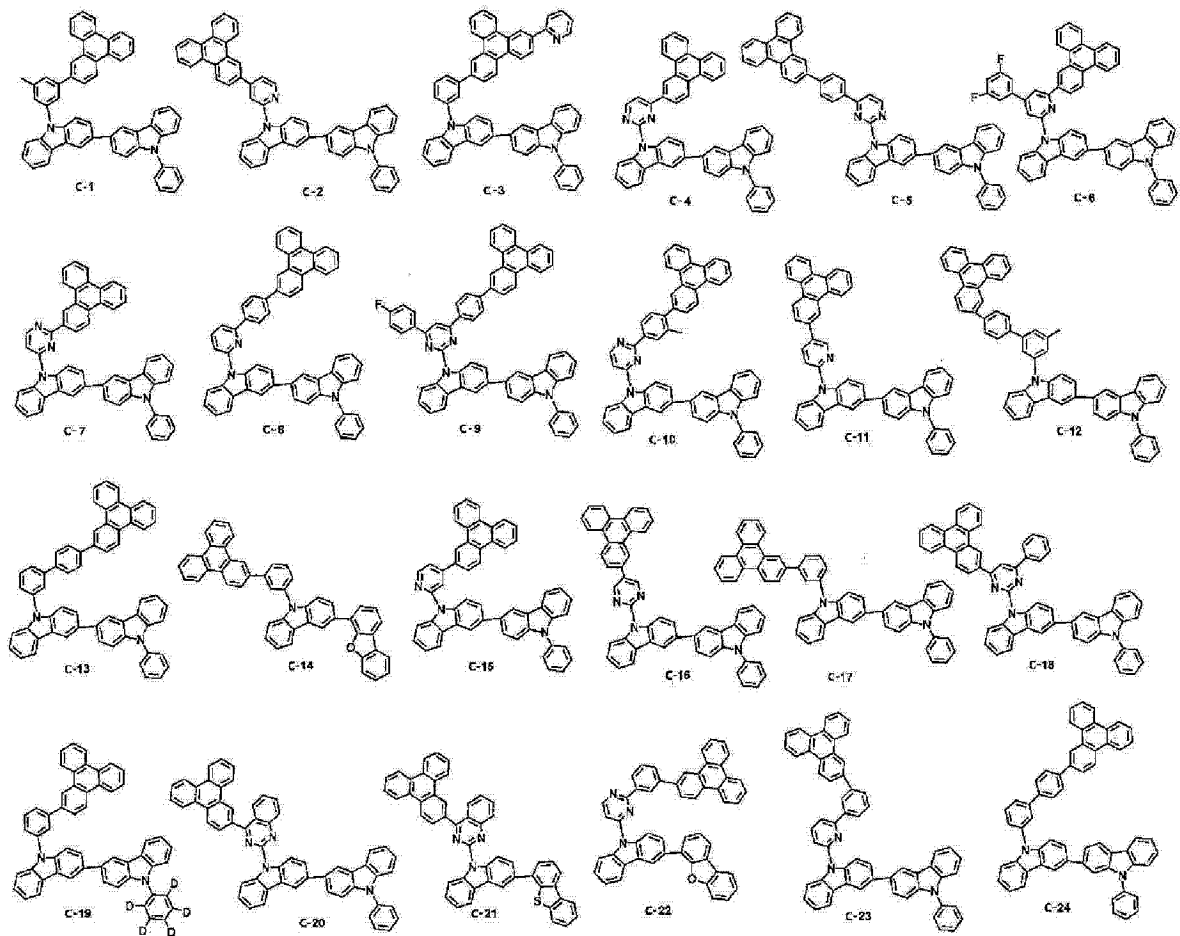
[0039] 具体地, L_1 和 L_2 各自可独立地表示单键、取代或未取代的 3 元至 30 元杂亚芳基、或取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基, 前提是 L_1 和 L_2 不同时为单键; Y 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CR_7R_8-$ 或 $-NR_9-$; R_1 - R_9 各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基; L_1 和 L_2 中的杂亚芳基和亚芳基, 以及 R_1 - R_9 中的烷基、芳基和杂芳基可进一步被至少一个选自下组的基团取代: 氘; 卤素; 未取代或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基; 未取代或被卤素取代的 (C6-C30) 芳基; 未取代或被 (C1-C30) 烷基或 (C6-C30) 芳基取代的 3 元至 30 元杂芳基; (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基; 和 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基。

[0040] 更具体地, L_1 可以表示单键、亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基、亚苄基、亚苯并 [9, 10] 菲基、亚芘基、亚蒽基、亚荧蒽基、亚噻吩基、亚吡咯基、亚吡啶基、亚噻唑基、亚噁唑

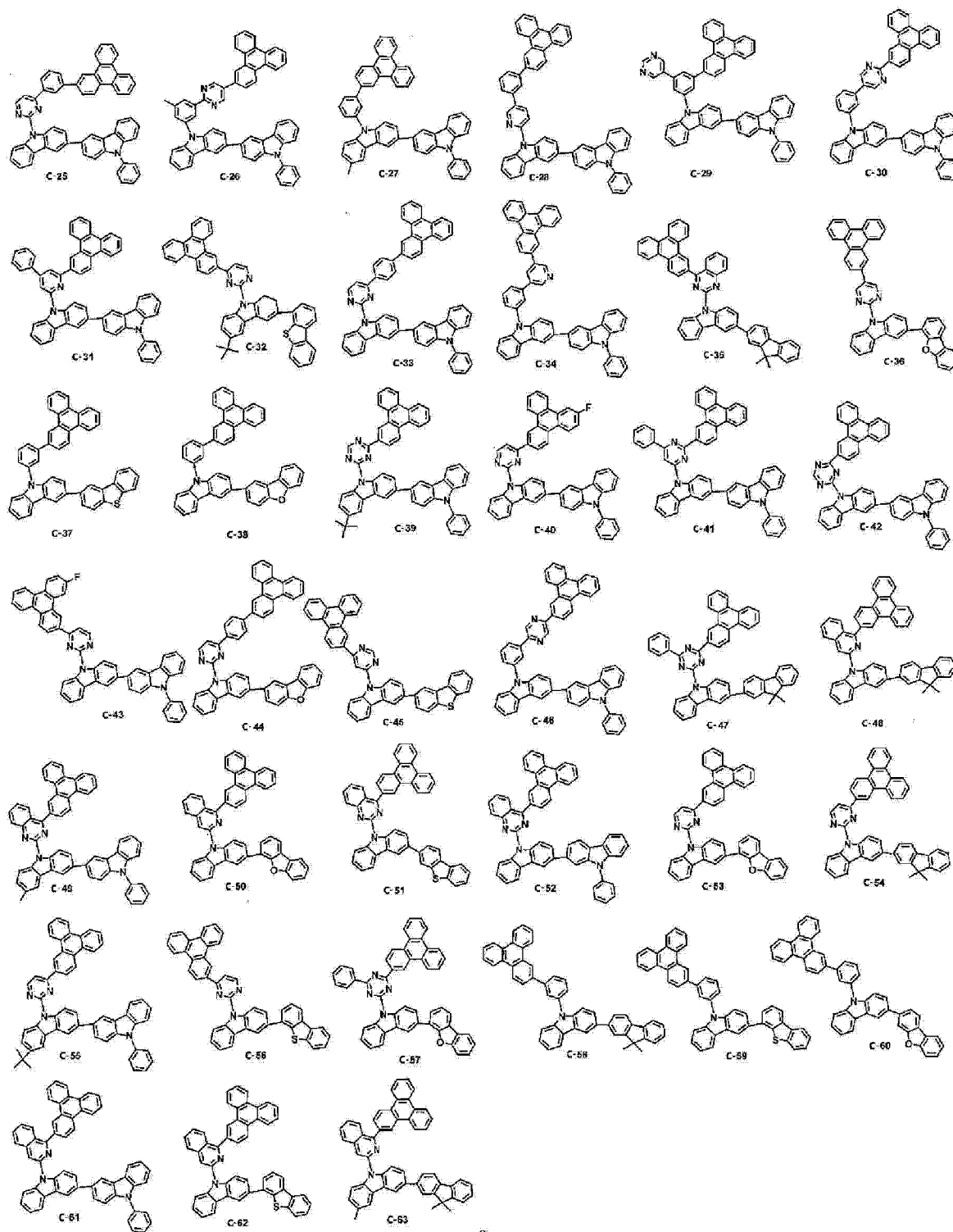
基、亚噁二唑基、亚三嗪基、亚四嗪基、亚三唑基、亚呋咱基、亚吡啶基、亚嘧啶基、亚喹啉基、亚异喹啉基、亚喹唑啉、亚苯并呋喃基、亚苯并噻吩基、亚吲哚基、亚苯并咪唑基、亚苯并噻唑基、亚苯并异噻唑基、亚苯并异噁唑基、亚苯并噁唑基、亚苯并噻二唑基、亚二苯并呋喃基或亚二苯并噻吩基；前提是 L_1 和 L_2 不同时为单键； R_1-R_9 各自独立地表示：氢、氘、氟、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、正己基、正庚基、正辛基、2-乙基己基、正壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、三氟甲基、全氟乙基、三氟乙基、全氟丙基、全氟丁基、苯基、联苯基、苄基、苄基、蒽基、三联苯基、茈基、蒽基、萘并萘基、茈基、吡啶基、吡咯基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、苯并咪唑基、茚基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基、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、吲哚基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、菲咯啉基 (phenanthrolyl)、或 N-咪唑基； L_1 、 L_2 和 R_1-R_9 中的取代基可进一步被至少一种选自下组的基团取代：氘、氟、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、9,9-二甲基苄基、苄基、苯并 [9,10] 菲基、氟苯基、二氟苯基、三氟苯基、四氟苯基、五氟苯基、吡啶基、嘧啶基、苯并噻吩基、咪唑基、苯并噻唑基、苯并咪唑基、茈基、茈基、喹啉基和异喹啉基。

[0041] 本发明的代表性机电致发光化合物包括以下化合物，但不限于此：

[0042]



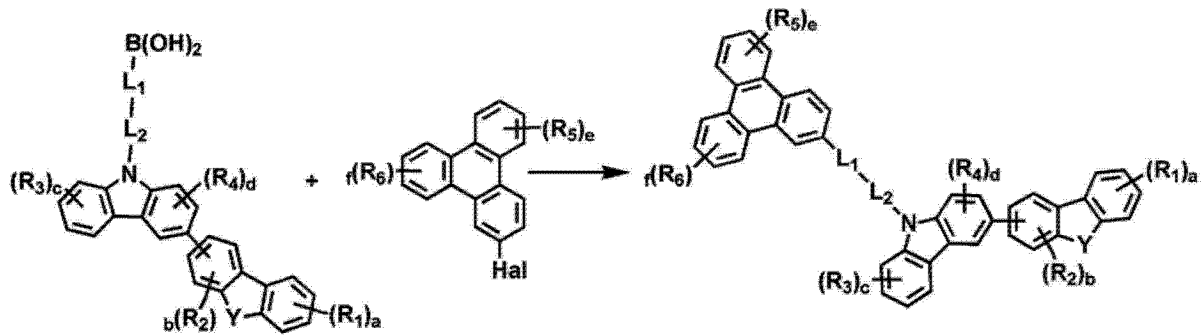
[0043]



[0044] 本发明的有机电致发光化合物可根据以下反应方案来制备。

[0045] [反应方案 1]

[0046]



[0047] 其中, L_1 、 L_2 、 R_1 – R_6 、 Y 、 a 、 b 、 c 、 d 、 e 和 f 如上述通式 1 所定义, Hal 表示卤素。

[0048] 此外, 本发明提供包括通式 1 的有机电致发光化合物的有机电致发光材料, 以及包括所述材料的有机电致发光器件。

[0049] 上述材料可只包括本发明的有机电致发光化合物, 或者还可包括通常用于有机电致发光材料的常规材料。

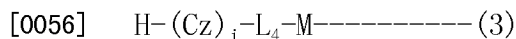
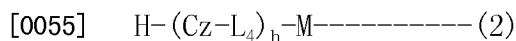
[0050] 所述有机电致发光器件包括第一电极、第二电极以及所述第一电极和第二电极之间的至少一层有机层。所述有机层可含有至少一种本发明通式 1 的有机电致发光化合物, 或包含该化合物的有机电致发光材料。

[0051] 所述第一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以及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、空穴阻挡层和电子阻挡层。

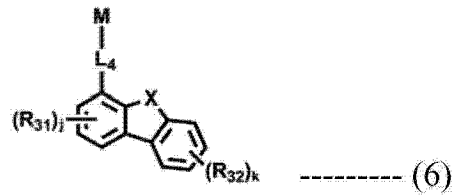
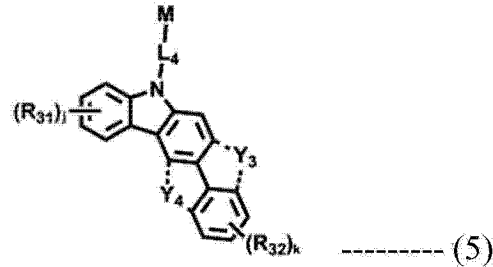
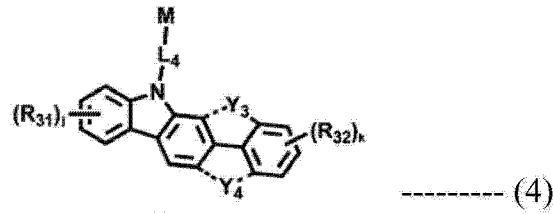
[0052] 可在发光层中包含本发明的有机电致发光化合物。当在发光层中使用本发明的有机电致发光化合物时, 可将该化合物作为基质材料。

[0053] 该发光层还可包括至少一种掺杂剂和除本发明有机电致发光化合物之外的作为第二基质材料的另一种化合物 (如果需要), 其中, 本发明有机电致发光化合物 (第一基质材料) 与第二基质材料的比值可以是 1:99–99:1。

[0054] 该第二基质材料可以来自任何已知的磷光掺杂剂。具体地, 从发光效率来看, 选自下述通式 2–6 化合物的磷光掺杂剂是优选的。

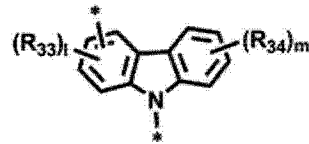


[0057]



[0058] 其中, Cz 表示以下结构 ;

[0059]

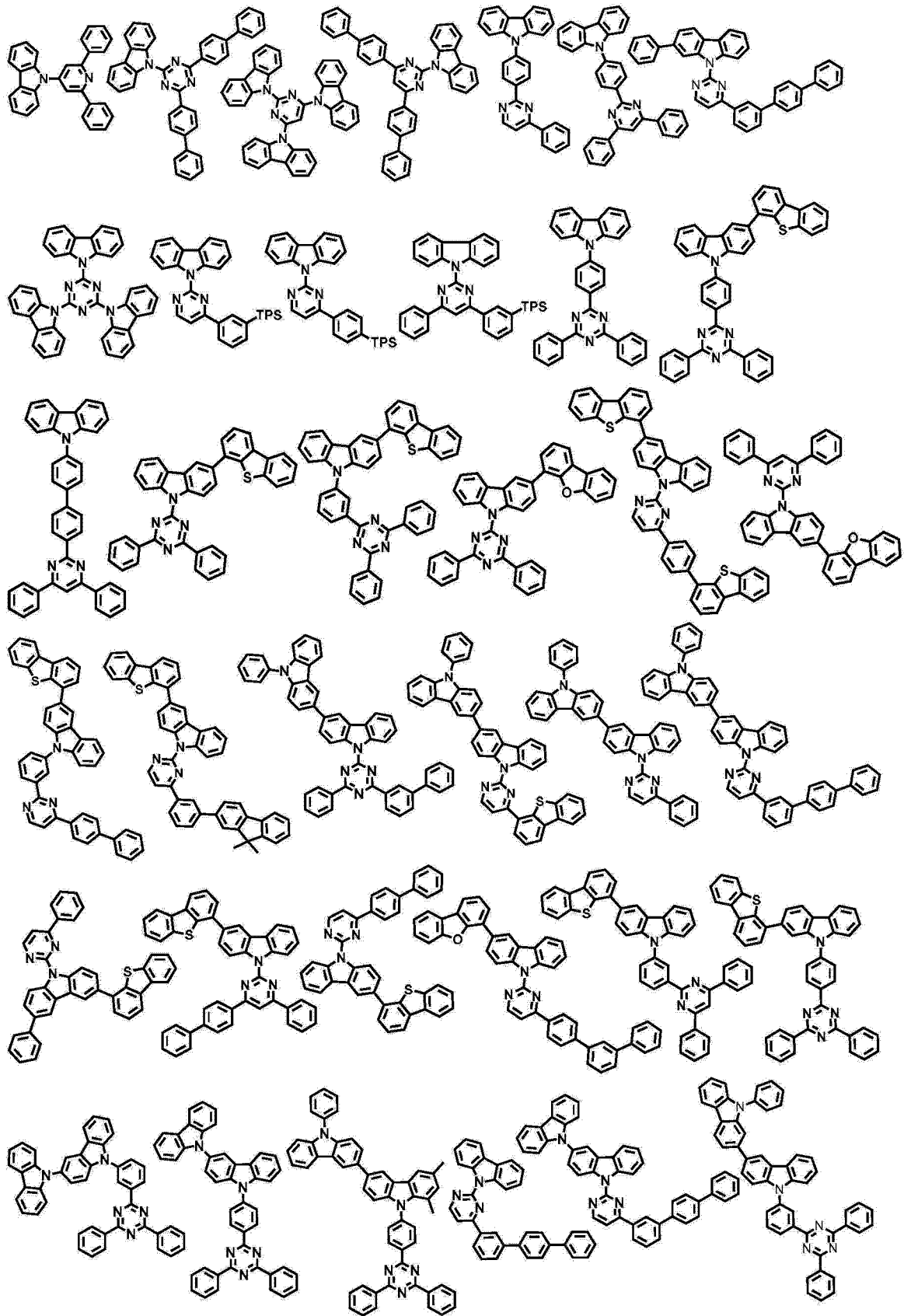


[0060] X 表示 O 或 S ;

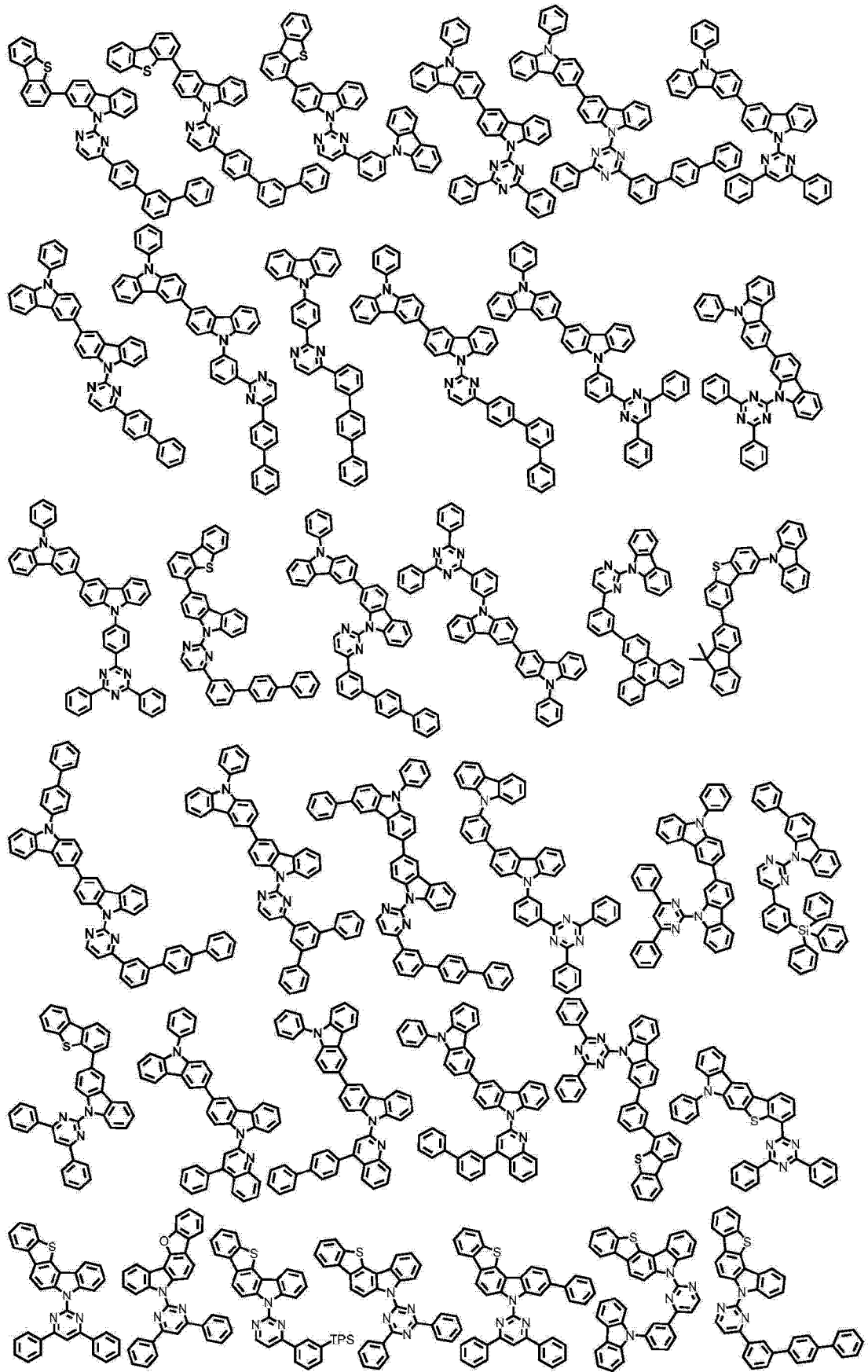
[0061] R_{31} - R_{34} 各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基、或 $R_{35}R_{36}R_{37}Si-$; R_{35} - R_{37} 各自独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基; L_4 表示单键、取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基、或取代或未取代的 3 元至 30 元杂亚芳基; M 表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基; Y_3 和 Y_4 表示 -O-、-S-、-N(R_{41})- 或 -C(R_{42})(R_{43})-, 前提是 Y_3 和 Y_4 不同时存在; R_{41} - R_{43} 各自独立地表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基, R_{42} 和 R_{43} 是相同的或不同的; h 和 i 各自独立地表示 1-3 的整数; j、k、l 和 m 各自独立地表示 0-4 的整数; 当 h、i、j、k、l 或 m 是大于或等于 2 的整数时, 每个 (Cz- L_4)、每个 (Cz)、每个 R_{31} 、每个 R_{32} 、每个 R_{33} 或每个 R_{34} 是相同或不同的。

[0062] 具体地, 优选的第二基质材料的例子如下所示 :

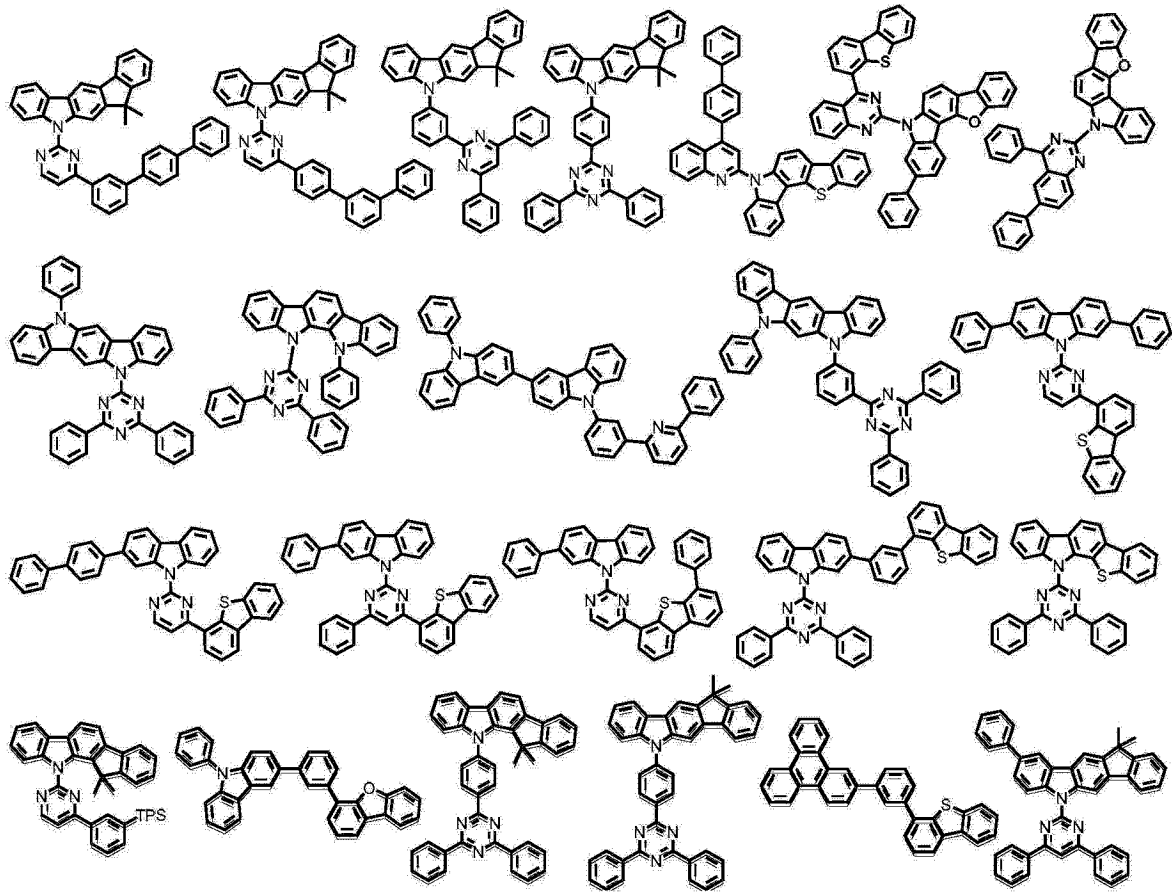
[0063]



[0064]



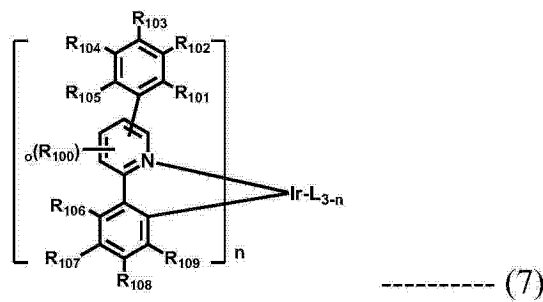
[0065]



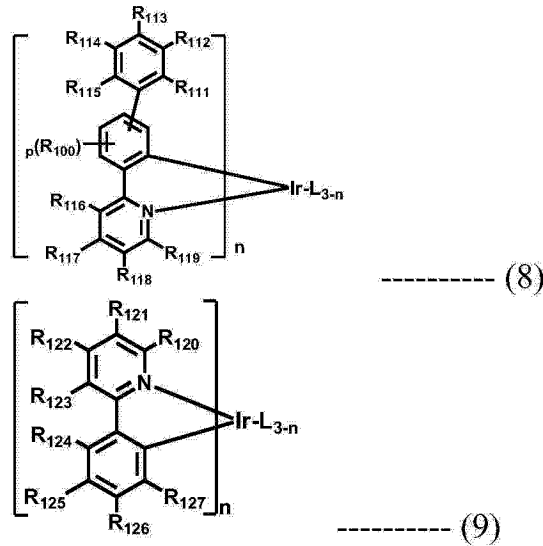
[0066] 根据本发明,用于制备该有机电致发光器件的掺杂剂优选为一种或多种磷光掺杂剂。应用于本发明电致发光器件的磷光掺杂剂材料不限于但优选选自铱、钷、铜和铂的络合物;更优选为铱、钷、铜和铂的邻位金属化的(ortho-metallated)络合物;更优选为邻位金属化的铱络合物。

[0067] 根据本发明,包含在有机电致发光器件中的掺杂剂可以选自由下述通式 7-9 表示的化合物:

[0068]

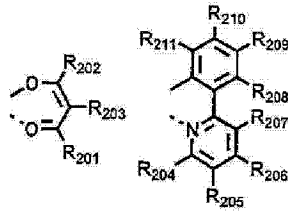


[0069]



[0070] 其中 L 选自以下结构：

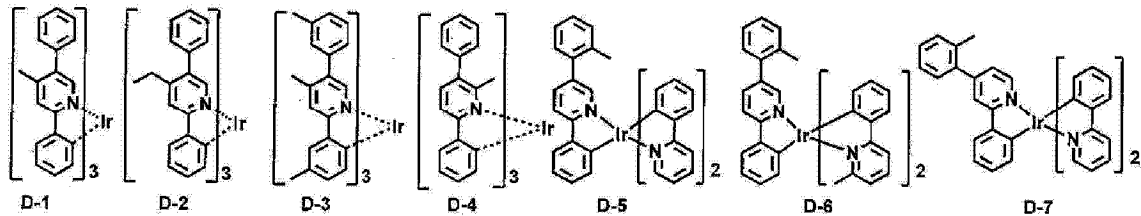
[0071]



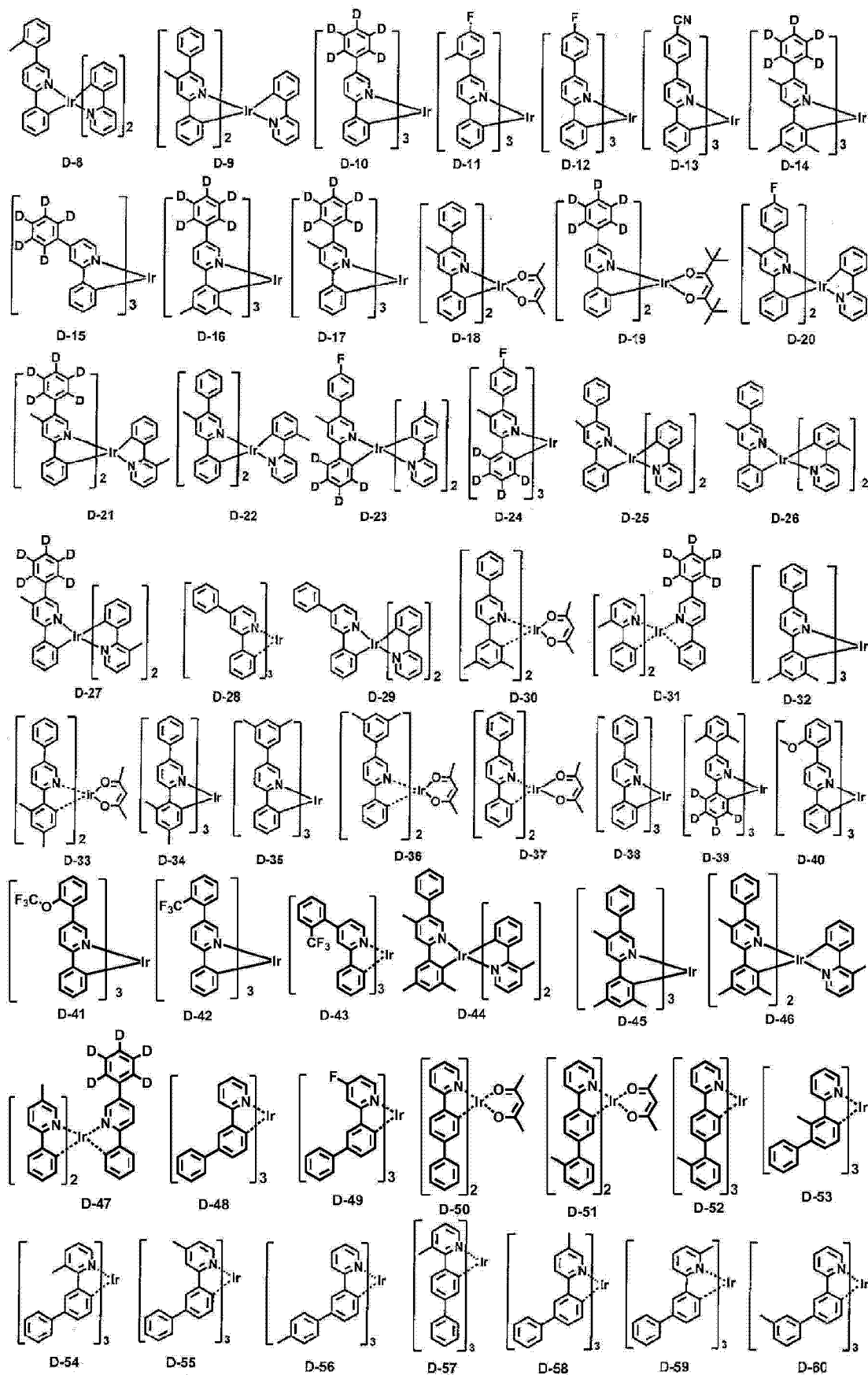
[0072] R_{100} 表示氢、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、或取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基； R_{101} - R_{109} 和 R_{111} - R_{123} 各自独立地表示氢、氘、卤素、未取代或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、氰基、或取代或未取代的 (C1-C30) 烷氧基； R_{120} - R_{123} 与相邻取代基相连以形成稠环，如喹啉； R_{124} - R_{127} 各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基；当 R_{124} - R_{127} 是芳基时，相邻取代基可相互连接以形成稠环，如芴； R_{201} - R_{211} 各自独立地表示氢、氘、卤素、未取代或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、或取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基；o 和 p 各自独立地表示 1-3 的整数；当 o 或 p 是大于或等于 2 的整数时，每个 R_{100} 是相同或不同的；n 是 1-3 的整数。

[0073] 所述磷光掺杂剂材料包括以下物质：

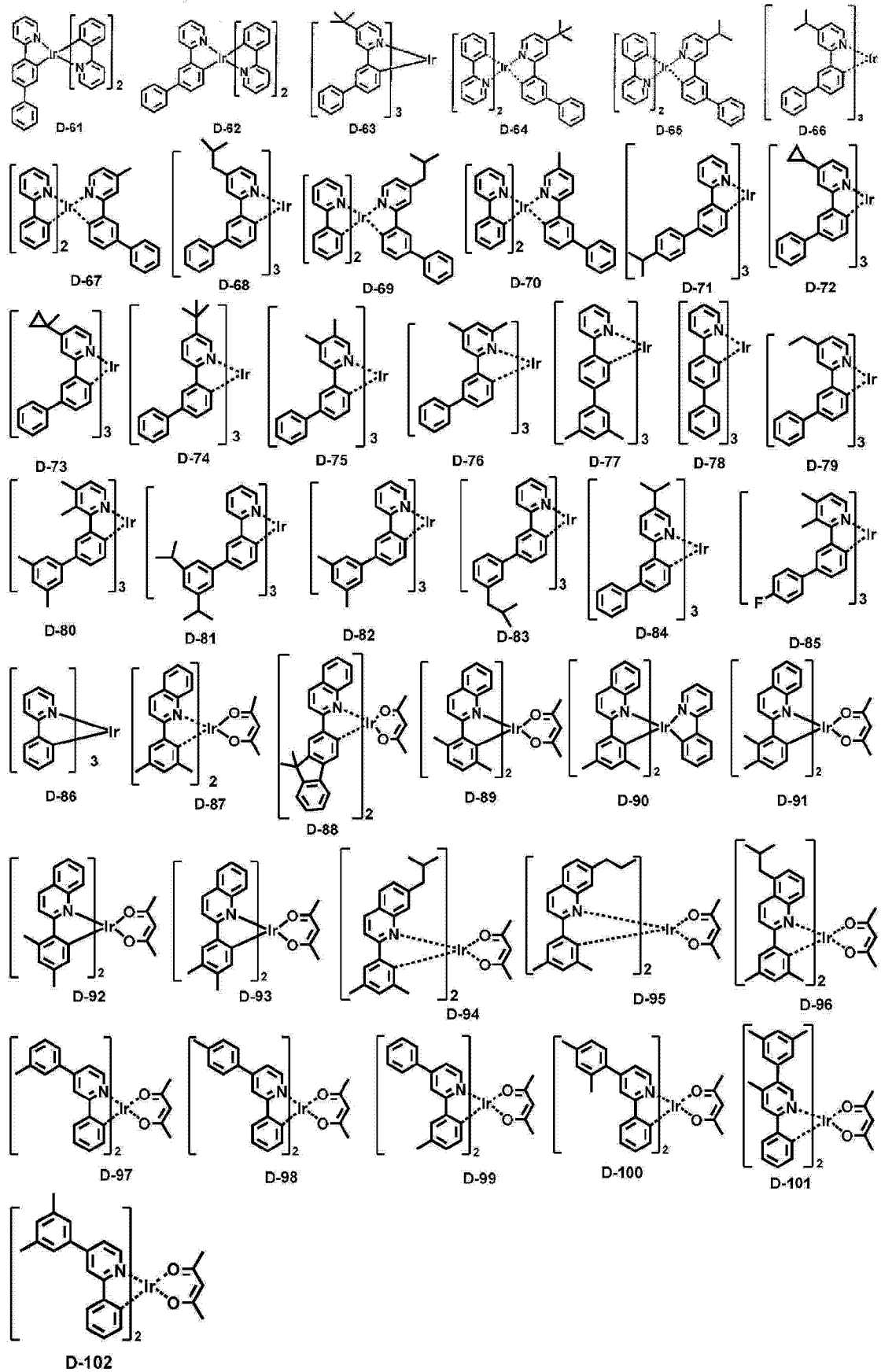
[0074]



[0075]



[0076]



[0077] 除了通式 1 表示的有机电致发光化合物之外,本发明的有机电致发光器件的有机层还可包括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。

[0078] 在本发明的有机电致发光器件中,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络合物。所述有机层可包括发光层和电荷产生层。

[0079] 此外,除了含有本发明有机电致发光化合物之外,本发明的有机电致发光器件还可通过进一步包含至少一层发光层来发射白光,所述发光层包含本领域已知的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。同样,如果需要,该器件中可包含黄光或橘色光发光层。

[0080] 根据本发明,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优选选自硫属化物层、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。

[0081] 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,这样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。

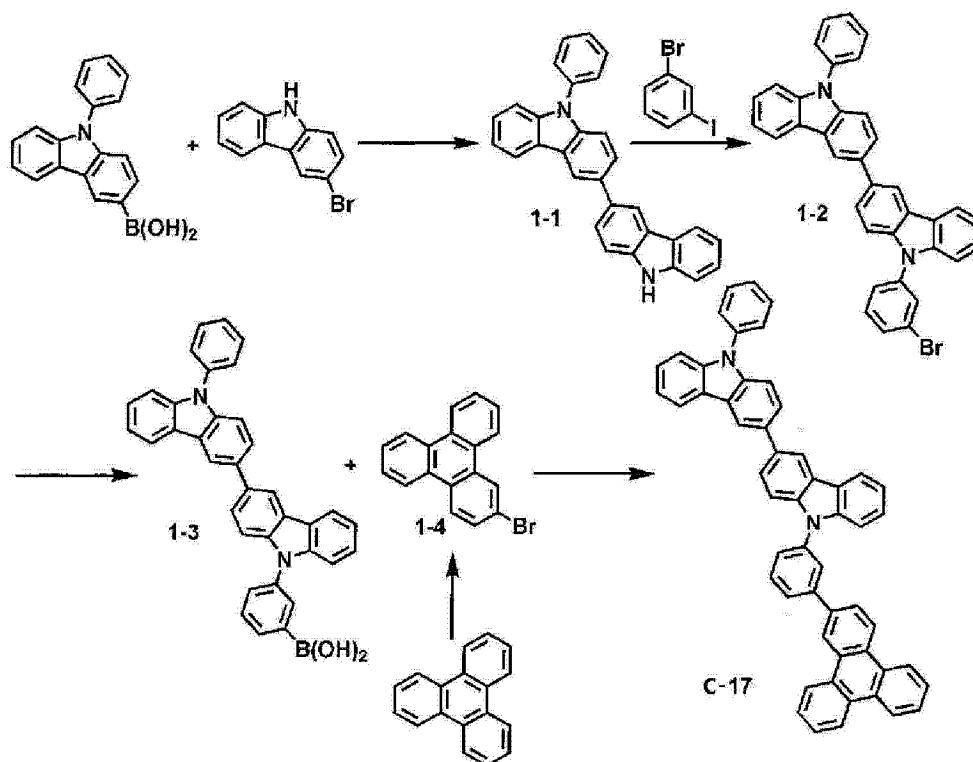
[0082] 至于本发明有机电致发光器件的层的形成,可采用干成膜法如真空蒸镀、溅射、等离子体和离子电镀方法,或湿成膜法如旋涂、浸涂、流涂方法。

[0083] 当采用湿成膜法时,可通过将形成每层的材料溶解或扩散至任何合适溶剂中来形成薄膜,所述溶剂例如乙醇、氯仿、四氢呋喃、二噁烷等。所述溶剂可以是任何溶剂,只要形成各层的材料可在其中溶解或扩散。

[0084] 下文参照以下实施例详细描述所述有机电致发光化合物、所述化合物的制备方法、以及包含本发明化合物的器件的发光性质:

[0085] 实施例 1: 化合物 C-17 的制备

[0086]



[0087] 化合物 1-1 的制备

[0088] 将 (9- 苯基 -9H- 咪唑 -3- 基) 硼酸 (36g, 0.13mol)、3- 溴 -9H- 咪唑 (25.7g, 0.11mol)、2M K_2CO_3 (125mL)、甲苯 (500mL) 和乙醇 (125mL) 混合后, 在该混合物中加入 $Pd(PPh_3)_4$ (6.0g, 0.005mol)。随后, 将该混合物在 120°C 下搅拌 5 小时。反应完成后, 将该混合物冷却至室温并加入蒸馏水 (200mL), 随后用乙酸乙酯 (EA) (800mL) 萃取该混合物。随后用无水 $MgSO_4$ 干燥该有机层以去除残留水分, 随后减压蒸馏, 并通过柱分离, 得到化合物 1-1 (38g, 85%)。

[0089] 化合物 1-2 的制备

[0090] 将化合物 1-1 (25.4g, 0.062mol)、1,3- 二溴苯 (44g, 0.186mol)、 CuI (5.9g, 0.031mmol)、乙二胺 (EDA) (4.1mL, 0.062mol)、 K_3PO_4 (40.5g, 0.186mol) 和甲苯 (500mL) 混合后, 将该混合物在 120°C 搅拌 12 小时。反应完成后, 用蒸馏水洗涤该混合物, 随后用 EA 萃取。用无水 $MgSO_4$ 干燥该剩余产物以去除残留水分, 随后减压蒸馏, 并通过柱分离, 得到化合物 1-2 (21.5g, 61%)。

[0091] 化合物 1-3 的制备

[0092] 将化合物 1-2 (21.3g, 37.80mmol) 放入烧瓶中后, 真空干燥该化合物, 填充氮气, 随后加入四氢呋喃 (THF) (400mL)。将该混合物冷却至 -78°C, 随后在相同的温度下向在混合物中缓慢加入正 - $buLi$ (19.6mL, 49.14mmol, 2.5M 在己烷中)。将该混合物搅拌 1 小时后, 在相同的温度下向该混合物中加入 $B(i-pro)_3$ (6.3mL, 56.70mmol), 随后搅拌该混合物 12 小时。反应完成后, 向该混合物中加入 1M HCl (36mL), 10 分钟后加入蒸馏水。随后用 EA 萃取该混合物。用无水 $MgSO_4$ 干燥该有机层以去除残留水分, 随后减压蒸馏, 并通过柱分离, 得到化合物 1-3 (14.5g, 72%)。

[0093] 化合物 1-4 的制备

[0094] 向苯并 [9,10] 菲 (50g, 0.219mol) 中缓慢加入 Br_2 (11.2mL, 0.219mol) 和二氯甲

烷 (MC) (2.1L), 在室温下搅拌该混合物 12 小时。反应完成后, 加入蒸馏水, 随后用 EA 萃取该混合物。用无水 MgSO_4 干燥该有机层以去除残留水分, 随后减压蒸馏, 并用己烷洗涤, 得到化合物 1-4 (30g, 44%)。

[0095] 化合物 C-17 的制备

[0096] 将化合物 1-4 (5g, 0.016mol)、化合物 1-3 (10.3g, 0.019mol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (940mg, 0.81mmol)、2M K_2CO_3 (25mL)、乙醇 (25mL) 和甲苯 (50mL) 混合后, 在 120°C 下搅拌该混合物 5 小时。反应完成后, 加入蒸馏水, 随后用 EA 萃取该混合物。随后用无水 MgSO_4 干燥该有机层以去除残留水分, 随后减压蒸馏, 并通过柱分离, 得到化合物 C-17 (2.9g, 26%)。

[0097] MS/EIMS 的实测值 710.86; 理论值 710.27

[0098] 器件实施例 1: 使用本发明化合物制造 OLED 器件

[0099] 使用本发明的化合物来制造 OLED 器件。用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水依次对用于有机发光二极管 (OLED) 器件的玻璃基材上的透明电极氧化铟锡 (ITO) 薄膜 ($15\ \Omega/\text{sq}$) (韩国三星康宁公司 (Samsung Corning)) 进行超声清洗, 然后储存在异丙醇中。接着, 将 ITO 基材安装在真空气相沉积设备的基材夹具 (holder) 上。将 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, 向所述室施加电流以蒸发上述引入的物质, 从而在 ITO 基材上形成厚度为 50nm 的空穴注入层。然后, 将 N, N'-二 (4-联苯基)-N, N'-二 (4-联苯基)-4, 4'-二氨基联苯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。随后, 将化合物 C-17 引入真空气相沉积设备的一个室中作为基质材料, 将 9-(4-(4, 6-二苯基-1, 3, 5-三嗪-2-基) 苯基)-9H-咪唑引入真空气相沉积设备的另一个室中作为另一种基质材料, 两种材料以相同的速率蒸发, 并用作基质材料。引入化合物 D-41 作为掺杂剂, 并以 15 重量% (以基质材料和掺杂剂的总量为基准计) 的掺杂量进行蒸发和沉积, 从而在空穴传输层上形成厚度为 30nm 的发光层。随后将 2-(4-(9, 10-二 (萘-2-基) 蒽-2-基) 苯基)-1-苯基-1H-苯并 [d] 咪唑引入一个室中, 并在发光层上蒸发形成厚度为 40nm 的电子传输层。然后, 在电子传输层上沉积了厚度为 2nm 的 8-羟基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。制备 OLED 器件所用的所有材料, 在使用前通过在 10^{-6} 托条件下的真空升华进行纯化。

[0100] 制备的 OLED 器件在 5.1V 的驱动电压下发射出亮度为 $1260\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光且电流密度为 $4.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0101] 比较例 1: 使用常规电致发光化合物制造 OLED 器件

[0102] 通过与器件实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件, 不同之处在于将 4, 4'-二 (咪唑-9-基) 联苯基 (CBP) 而不是本发明的化合物引入到真空气相沉积设备的室中作为基质材料, 用化合物 D-41 作为掺杂剂; 在发光层和电子传输层之间, 通过使用二 (2-甲基-8-羟基喹啉合 (quinolinato)) 4-苯基苯酚铝 (III) (BA1q) 沉积厚度为 10nm 的空穴阻挡层。

[0103] 制备的 OLED 器件在 7.9V 的驱动电压下发射出亮度为 $5015\text{cd}/\text{m}^2$ 的绿光且电流密度为 $24.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

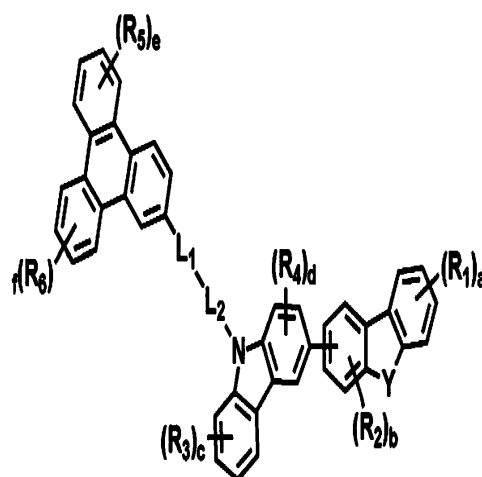
[0104] 已证实, 本发明的有机电致发光化合物比常规材料具有更优异的发光效率。此外,

使用本发明化合物作为发光基质材料的有机电致发光器件不仅具有优异的发光效率还可改善器件的功率效率并通过降低驱动电压减少总体功率消耗。

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 新有机电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件 | | |
| 公开(公告)号 | CN104080882A | 公开(公告)日 | 2014-10-01 |
| 申请号 | CN201280068756.9 | 申请日 | 2012-12-04 |
| [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 | 金荣佶 赵英俊 朴笑美 权赫柱 李曦周 金奉玉 | | |
| 发明人 | 金荣佶 赵英俊 朴笑美 权赫柱 李曦周 金奉玉 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 H01L51/50 H01L27/32 H05B33/14 C07D333/76 C07D209/82 C07D307/91 | | |
| CPC分类号 | H05B33/14 C09K2211/1044 H01L51/0085 H01L51/0072 C09K2211/1007 C07D307/91 C07D333/76 H01L51/5012 H01L51/5016 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1011 H01L51/0054 C07D209/82 C07D209/86 C07D401/04 C07D401/14 C07D403/04 C07D403/14 C07D405/04 C07D405/14 C07D409/04 C07D409/14 | | |
| 代理人(译) | 陆蔚 | | |
| 优先权 | 1020110128935 2011-12-05 KR | | |
| 其他公开文献 | CN104080882B | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |

摘要(译)

本发明涉及新颖的有机电致发光化合物以及含有该化合物的有机电致发光器件。使用本发明的有机电致发光化合物可生产具有长工作寿命和高发光效率的OLED器件。此外，该化合物可提高该器件的功率效率并降低总功率消耗。



----- (1)