



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104334682 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 04

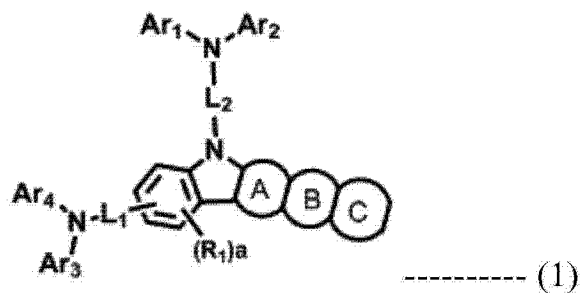
(21) 申请号 201380028071. 6 *C07D 209/58* (2006. 01)
(22) 申请日 2013. 05. 30 *C07D 491/048* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C07D 495/04* (2006. 01)
10-2012-0057553 2012. 05. 30 KR *C07F 7/08* (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *H01L 51/54* (2006. 01)
2014. 11. 27 *H01L 27/32* (2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2013/004742 2013. 05. 30
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/180478 EN 2013. 12. 05
(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 安熙春 李泰珍 金承爱
李暲周 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
代理人 江磊
(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006. 01)
C07D 209/70 (2006. 01)

权利要求书7页 说明书23页

(54) 发明名称
新颖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

(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,可以制造驱动电压降低和功率效率提高的 OLED 器件。

1. 一种由以下通式 1 表示的有机电致发光化合物：



式中：

环 A 表示  的芳族环；

环 B 表示  的五元环，其中 X 表示 -O-, -S-, -N(R4)-, -C(R5)(R6)- 或 -Si(R7)(R8)-；

环 C 表示  的芳族环；

L₁ 表示单键、取代或未取代的 5 元至 30 元杂亚芳基、或取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基；

L₂ 表示取代或未取代的 5 元至 30 元杂亚芳基、或取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基；

Ar₁ 至 Ar₄ 各自独立地表示取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基、或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基；

R₁ 至 R₃ 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 5 元至 30 元杂芳基、-NR₁₁R₁₂ 或 -SiR₁₃R₁₄R₁₅；或者它们与相邻取代基相连以形成单环或多环的 3- 至 30- 元脂环族环或芳环，所述脂环族环或芳环的碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代；

R₄ 至 R₈、以及 R₁₁ 至 R₁₅ 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 5 元至 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 3 元至 30 元脂环族环或芳环；

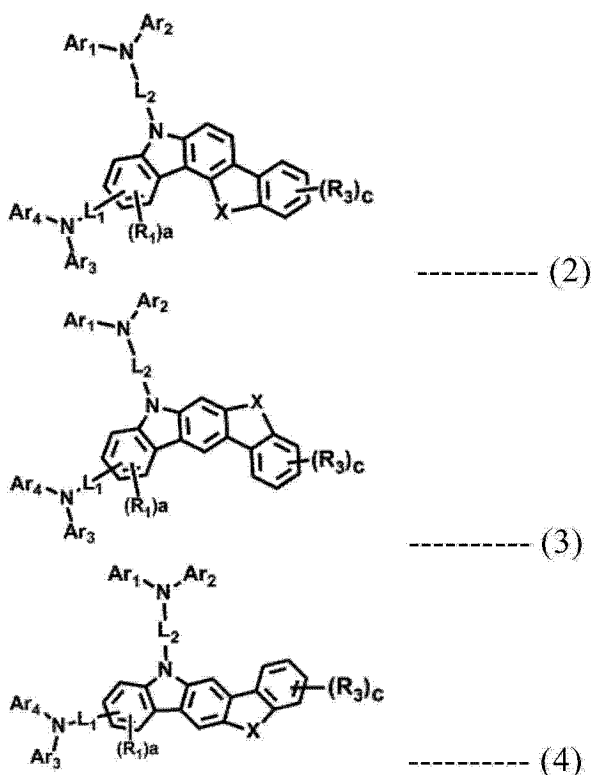
a 表示 1-3 的整数；当 a 是大于或等于 2 的整数时，每个取代基可以是相同的或不同的；

b 表示 1 或 2；当 b 是 2 时，每个取代基可以是相同的或不同的；

c 表示 1-4 的整数；当 c 是大于或等于 2 的整数时，每个取代基可以是相同的或不同的；以及

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 所述的化合物，其特征在于，所述由通式 1 表示的化合物由选自通式 2-4 中的一个表示：



其中 X, L_1 , L_2 , Ar_1 至 Ar_4 , R_1 , R_3 , a 和 c 如权利要求 1 中所定义。

3. 如权利要求 1 所述的化合物,其特征在于,所述 L_1 , L_2 , Ar_1 至 Ar_4 , R_1 至 R_8 以及 R_{11} 至 R_{15} 中取代的烷基、取代的(亚)芳基和取代的杂(亚)芳基的取代基各自独立地是至少一种选自下组的基团:氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、(C1-C30)烷基;卤代(C1-C30)烷基;(C6-C30)芳基;5元至30元杂芳基;(C6-C30)芳基取代的5元至30元杂芳基;5元至30元杂芳基取代的(C6-C30)芳基;(C3-C30)环烷基;3元至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;单-或二-(C1-C30)烷基氨基;单-或二-(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)芳基硼基;(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基和(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基。

4. 如权利要求 1 所述的化合物,其特征在于, X 表示 $-O-$, $-S-$, $-N(R_4)-$ 或 $-C(R_5)(R_6)-$, 其中 R_4 表示取代或未取代的(C6-C15)芳基, R_5 和 R_6 各自独立地表示取代或未取代的(C1-C10)烷基、或取代或未取代的(C6-C15)芳基;

L_1 表示单键、或取代的或未取代的(C6-C15)亚芳基;

L_2 表示取代或未取代的(C6-C15)亚芳基;

Ar_1 至 Ar_4 各自独立地表示取代或未取代的5元至15元杂芳基、或取代或未取代的(C6-C20)芳基;以及

R_1 至 R_3 各自独立地表示氢、取代或未取代的(C1-C10)烷基、取代或未取代的(C6-C15)芳基、取代或未取代的5元至15元杂芳基、 $-NR_{11}R_{12}$ 或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$, 其中 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地表示取代或未取代的(C6-C15)芳基, R_{13} 至 R_{15} 各自独立地表示取代或未取代的(C1-C10)烷基。

5. 如权利要求 1 所述的化合物,其特征在于, X 表示 $-O-$, $-S-$, $-N(R_4)-$ 或 $-C(R_5)(R_6)-$,

其中 R_4 表示未取代的 (C6-C15) 芳基, R_5 和 R_6 各自独立地表示未取代的 (C1-C10) 烷基、或未取代的 (C6-C15) 芳基;

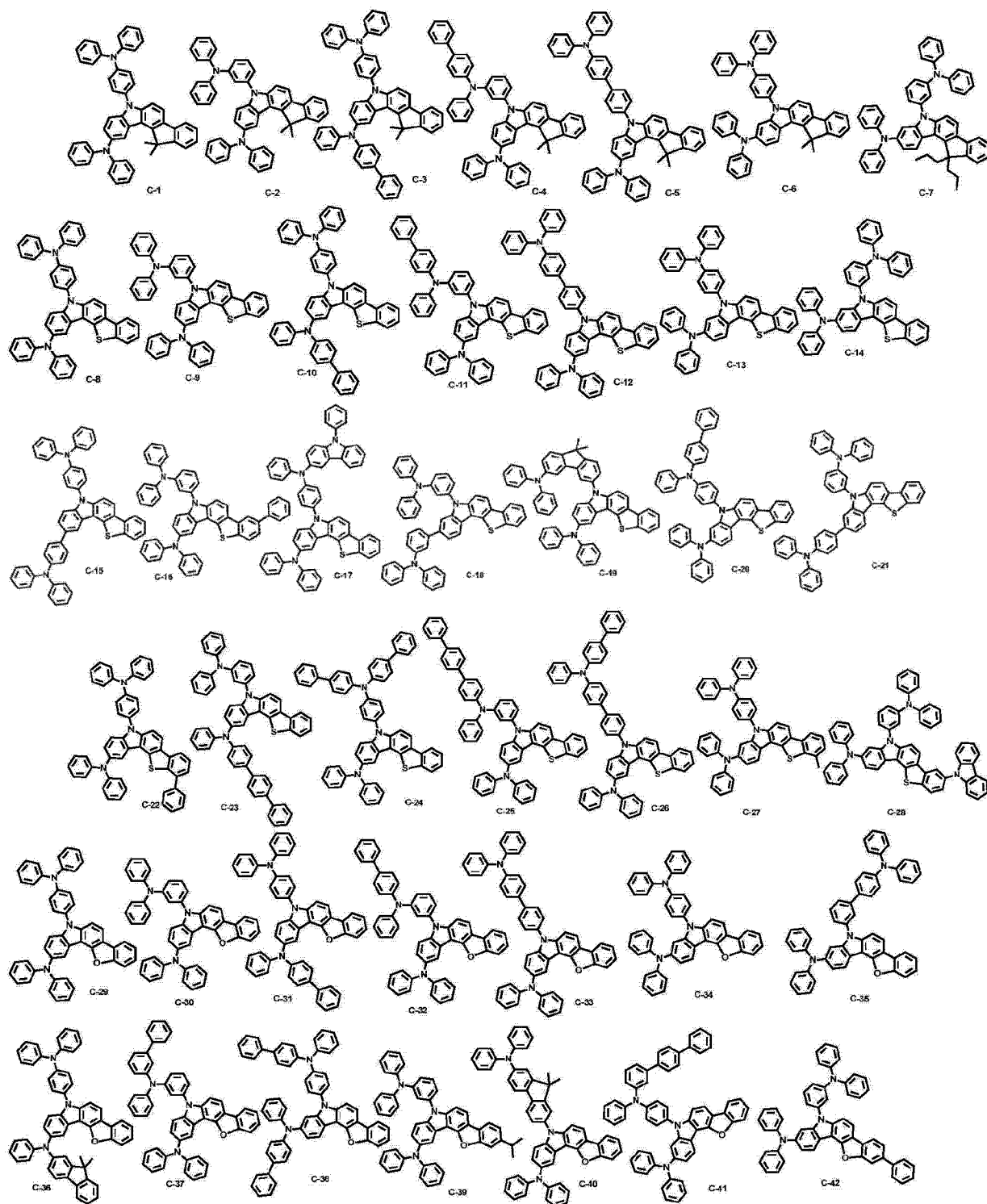
L_1 表示单键、未取代的 (C6-C15) 亚芳基或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C12) 芳基取代的 (C6-C15) 亚芳基;

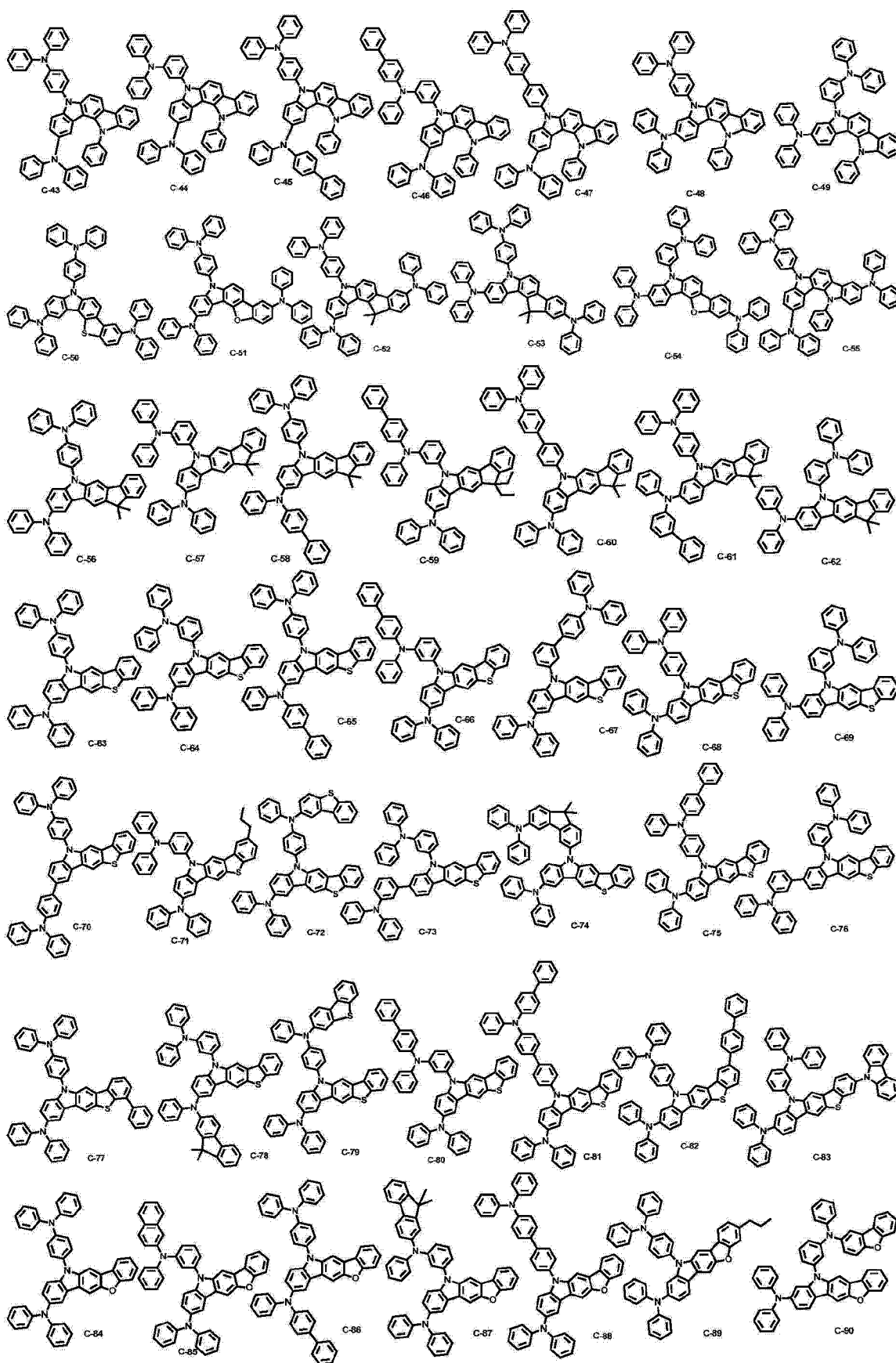
L_2 表示未取代的 (C6-C15) 亚芳基或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C12) 芳基取代的 (C6-C15) 亚芳基;

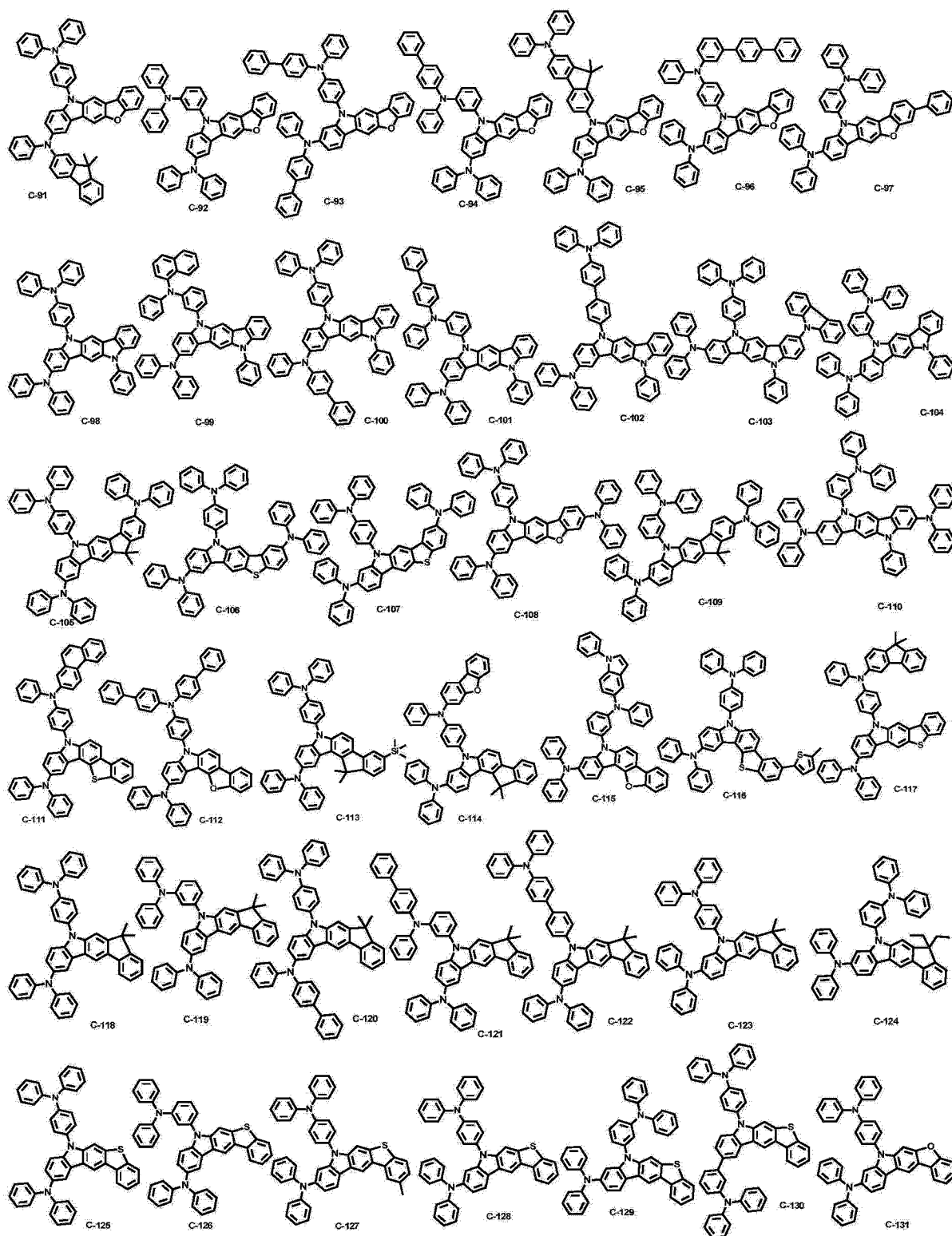
Ar_1 至 Ar_4 各自独立地表示未取代的 5 元至 15 元杂芳基、被 (C6-C15) 芳基取代的 5 元至 15 元杂芳基、未取代的 (C6-C20) 芳基、被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 (C6-C20) 芳基; 以及

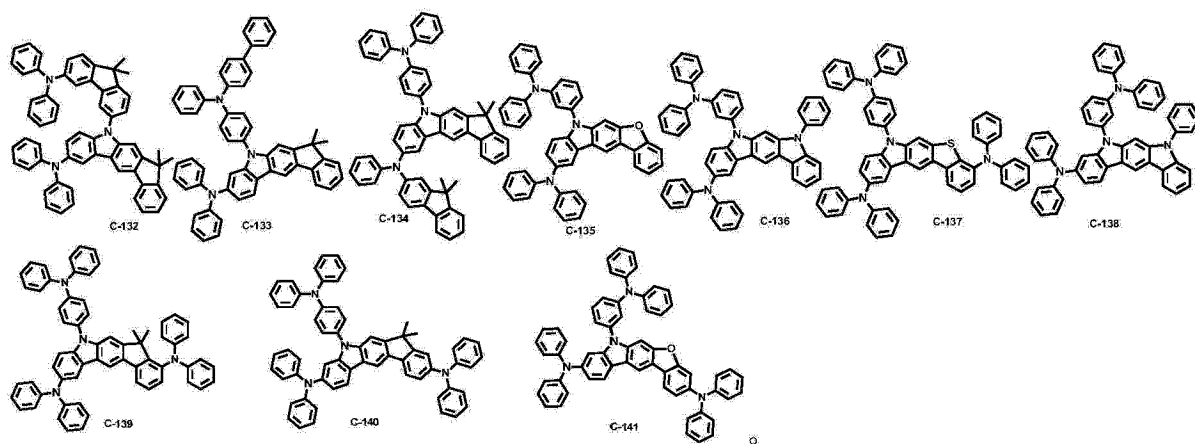
R_1 至 R_3 各自独立地表示氢、未取代的 (C1-C10) 烷基、未取代的 (C6-C15) 芳基、被 (C6-C15) 芳基取代的 (C6-C15) 芳基、未取代的 5 元至 15 元杂芳基、被 (C1-C6) 烷基取代的 5 元至 15 元杂芳基、 $-NR_{11}R_{12}$ 或 $-SiR_{13}R_{14}R_{15}$, 其中 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地表示未取代的 (C6-C15) 芳基, R_{13} 至 R_{15} 各自独立地表示未取代的 (C1-C10) 烷基。

6. 如权利要求 1 所述的化合物, 其特征在于, 所述由通式 1 表示的化合物选自下组:









7. 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。

新颖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

技术领域

[0001] 本发明涉及新颖的有机电致发光化合物以及包含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将发光效率提高 4 倍, 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] 发光材料 (掺杂剂) 可与基质材料一起用作发光材料以改善颜色纯度、发光效率和稳定性。由于当使用基质材料 / 掺杂剂体系作为发光材料时基质材料对 EL 器件的效率和特性影响很大, 因此基质材料的选择很重要。

[0005] 目前, 已知 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯 (CBP) 是已知的最广泛用作磷光物质的基质材料。近年来, 日本先锋公司 (Pioneer) 等开发了一种高性能有机 EL 器件, 其采用浴铜灵 (bathocuproine) (BCP) 和二 (2-甲基-8-羟基喹啉合 (quinolate)) (4-苯基苯酚) 铝 (III) (BAIq) 等作为基质材料, 其是已知的空穴阻挡层材料。

[0006] 虽然这些磷光基质材料提供良好的发光特征, 它们具有下述不足: (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 器件的功率效率由公式 $[(\pi / \text{电压}) \times \text{电流效率}]$ 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), 但必须使用高得多的驱动电压。因此, 对于功率效率 (lm/W) 而言没有可取之处。(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。

[0007] 同时, 所述空穴注入和传输材料可采用铜酞菁 (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-甲基苯基苯基氨基) 三苯基胺 (MTDATA) 等。

[0008] 不过, 采用这些材料的有机 EL 器件存在量子效率和使用寿命上的问题。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)。

[0009] 国际专利公开第 WO 2009/148015 号公开了一种用于有机 EL 器件的化合物, 其中

杂芳基如呋唑、二苯并噻吩或二苯并呋喃与多环化合物结构的碳原子位置相连,所述多环化合物通过茛、呋唑、二苯并呋喃或二苯并噻吩与茛、呋唑、苯并呋喃或苯并噻吩稠合形成。

[0010] 此外,美国专利申请公开号 2011/0279020 A1 公开了一种有机电致发光器件,其中两个呋唑部分通过碳碳单键相连。

[0011] 但是,上述文献并未具体公开这样一种化合物,其中芳基胺或杂芳基胺连接在多环化合物结构的氮原子位置上,所述多环化合物是由呋唑与茛、呋唑、苯并呋喃或苯并噻吩稠合形成的。

发明内容

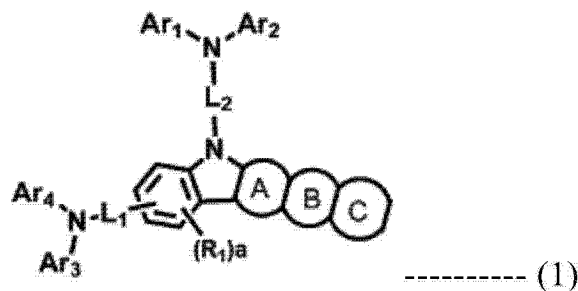
[0012] 待解决的问题

[0013] 本发明的目的是提供一种与常规材料相比具有更高发光效率和更长工作寿命的有机电致发光化合物,和使用所述化合物的具有高效率 and 长寿命的有机电致发光器件。

[0014] 解决问题的方法

[0015] 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:

[0016]



[0017] 式中:

[0018] 环 A 表示  的芳族环;

[0019] 环 B 表示  的五元环, 其中 X 表示 -O-, -S-, -N(R4)-, -C(R5)(R6)- 或 -Si(R7)(R8)-;

[0020] 环 C 表示  的芳族环;

[0021] L₁ 表示单键、取代或未取代的 5 元至 30 元杂亚芳基、或取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基;

[0022] L₂ 表示取代或未取代的 5 元至 30 元杂亚芳基、或取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基;

[0023] Ar₁ 至 Ar₄ 各自独立地表示取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基、或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基;

[0024] R₁ 至 R₃ 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 5 元至 30 元杂芳基、-NR₁₁R₁₂ 或 -SiR₁₃R₁₄R₁₅; 或者它们与相邻取代基相连以形成单环或多环的 3- 至 30- 元脂环族环或芳环, 所述单环或多环的

3- 至 30- 元脂环族环或芳环的碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代；

[0025] R_4 至 R_8 、以及 R_{11} 至 R_{15} 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 5 元至 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 3 元至 30 元脂环族环或芳环；

[0026] a 表示 1-3 的整数；当 a 是大于或等于 2 的整数时，每个取代基可以是相同的或不同的；

[0027] b 表示 1 或 2；当 b 是 2 时，每个取代基可以是相同的或不同的；

[0028] c 表示 1-4 的整数；当 c 是大于或等于 2 的整数时，每个取代基可以是相同的或不同的；以及

[0029] 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。

[0030] 发明的有益效果

[0031] 本发明的有机电致发光化合物可制造具有高发光效率和长工作寿命的有机电致发光器件。此外，使用本发明的化合物，可以制造驱动电压降低和功率效率提高的电致发光器件。

[0032] 本发明实施方式

[0033] 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。

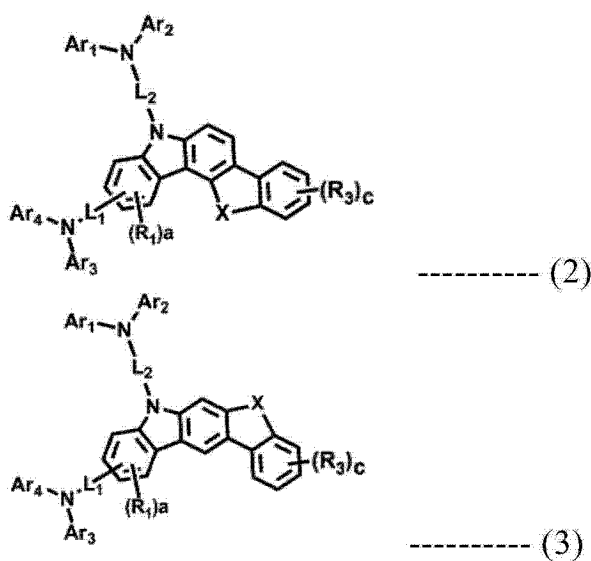
[0034] 下文将详细描述用上述通式 1 表示的化合物。

[0035] 通式 1 表示的化合物具有特征如下的结构：

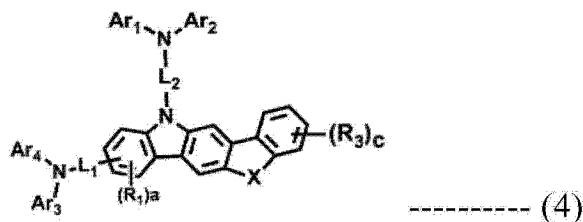
[0036] (1) 咔唑结构与芳基或杂芳基稠合，所述芳基或杂芳基例如可以是茚、吲哚、苯并呋喃和苯并噻吩；(2) 芳基胺或杂芳基胺通过连接基团 (linker) 结合在咔唑结构的氮原子位置上；以及 (3) 芳基胺或杂芳基胺直接地结合在咔唑结构的碳原子位置上或通过连接基团结合在咔唑结构的碳原子位置上。

[0037] 较好的是，所述由通式 1 表示的化合物由选自通式 2-4 中的一个通式表示：

[0038]



[0039]



[0040] 其中 X, L_1 , L_2 , Ar_1 至 Ar_4 , R_1 , R_3 , a 和 c 如通式 1 中所定义。

[0041] 在上述通式 1 至 4 中, X 优选表示 -O-, -S-, -N(R_4)- 或 -C(R_5)(R_6)-, 其中 R_4 优选表示取代或未取代的 (C6-C15) 芳基, 更优选表示未取代的 (C6-C15) 芳基; 以及 R_5 和 R_6 优选各自独立地表示取代或未取代的 (C1-C10) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C15) 芳基, 更优选各自独立地表示未取代的 (C1-C10) 烷基, 或未取代的 (C6-C15) 芳基。

[0042] 在上述通式 1 至 4 中, L_1 优选表示单键、取代或未取代的 (C6-C15) 亚芳基, 更优选表示单键、未取代的 (C6-C15) 亚芳基、或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C12) 芳基取代的 (C6-C15) 亚芳基。

[0043] 在上述通式 1 至 4 中, L_2 优选表示取代或未取代的 (C6-C15) 亚芳基, 更优选表示未取代的 (C6-C15) 亚芳基、或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C12) 芳基取代的 (C6-C15) 亚芳基。

[0044] 在上述通式 1 至 4 中, Ar_1 至 Ar_4 优选各自独立地表示取代或未取代的 5 元至 15 元杂芳基、或取代或未取代的 (C6-C20) 芳基; 更优选各自独立地表示未取代的 5 元至 15 元杂芳基、被 (C6-C15) 芳基取代的 5 元至 15 元杂芳基、未取代的 (C6-C20) 芳基、或被 (C1-C6) 烷基或 (C6-C12) 芳基取代的 (C6-C20) 芳基。

[0045] 在上述通式 1 至 4 中, R_1 至 R_3 优选各自独立地表示氢、取代或未取代的 (C1-C10) 烷基、取代或未取代的 (C6-C15) 芳基、取代或未取代的 5 元至 15 元杂芳基、-NR₁₁R₁₂ 或 -SiR₁₃R₁₄R₁₅, 更优选各自独立地表示氢、未取代的 (C1-C10) 烷基、未取代的 (C6-C15) 芳基、被 (C6-C15) 芳基取代的 (C6-C15) 芳基、未取代的 5 元至 15 元杂芳基、被 (C1-C6) 烷基取代的 5 元至 15 元杂芳基、-NR₁₁R₁₂ 或 -SiR₁₃R₁₄R₁₅。本文中, R_{11} 和 R_{12} 优选各自独立地表示取代或未取代的 (C6-C15) 芳基, 更优选各自独立地表示未取代的 (C6-C15) 芳基; 以及 R_{13} 至 R_{15} 优选各自独立地表示取代或未取代的 (C1-C10) 烷基, 更优选各自独立地表示未取代的 (C1-C10) 烷基。

[0046] 在本文中,“(C1-C30) 烷基”是指具有 1-30 个碳原子的线型或支化的烷基, 其碳原子的数量优选为 1-20, 更优选为 1-10, 该 (C1-C30) 烷基包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等等;“(C2-C30) 烯基”是指具有 2-30 个碳原子的线型或支化的烯基, 其碳原子的数量优选 2-20, 更优选 2-10, 该 (C2-C30) 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;“(C2-C30) 炔基”是指具有 2-30 个碳原子的线型或支化的炔基, 其碳原子的数量优选为 2-20, 更优选为 2-10, 该 (C2-C30) 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-炔基等等;“(C3-C30) 环烷基”是指具有 3-30 个碳原子的单环或多环烃, 其碳原子的数量优选为 3-20, 更优选为 3-7, 该 (C3-C30) 环烷基包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基等等;“3 元-7 元杂环烷基”是指具有至少一个杂原子和 3-7 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 O、S 和 N, 该 3 元-7 元杂环烷基包括四氢呋喃、吡咯烷、四氢噻吩 (thiolan)、四氢吡喃等;“(C6-C30) (亚) 芳基”是衍生自具有 6-30 个碳原子的

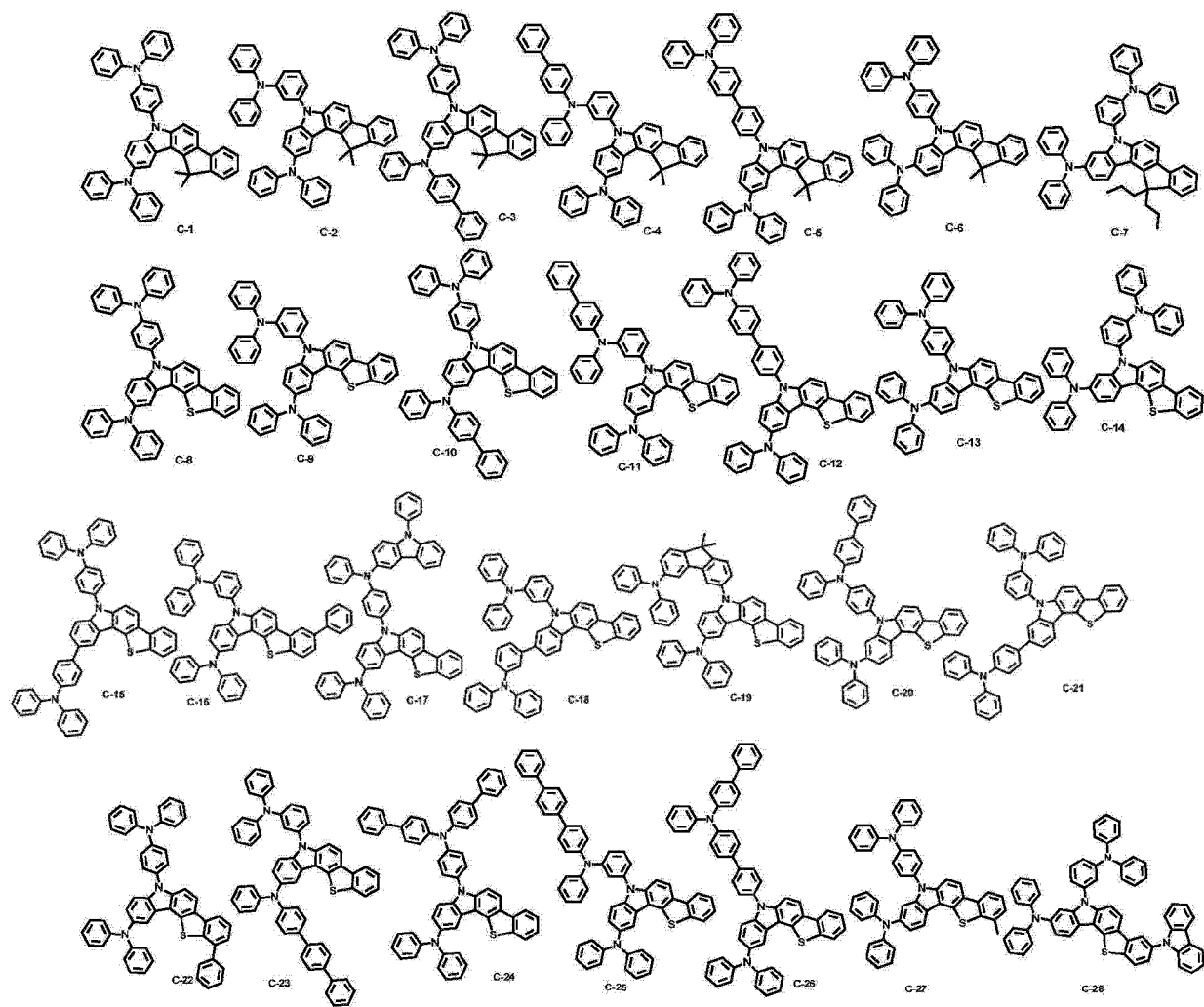
芳烃的单环或稠环,其中碳原子的数量优选为 6-20,更优选为 6-12,该 (C6-C30) (亚) 芳基包括苯基、联苯基、三联苯基、萘基、茛基、菲基、蒽基、茛基、苯并 [9, 10] 菲基、芘基、并四苯基 (tetracenyl)、茛基 (perylene)、蒽基 (chrysenyl)、萘并萘基 (naphthacenyl)、荧蒽基 (fluoranthenyl) 等;“5 元-30 元杂 (亚) 芳基”是具有至少一个杂原子 (优选 1-4 个杂原子) 和 5-30 个环骨架原子的芳基,所述杂原子选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P;该杂 (亚) 芳基是单环或与至少一个苯环稠合的稠环;该杂 (亚) 芳基优选具有 5-21 个环骨架原子、更优选具有 5-15 个环骨架原子;该杂 (亚) 芳基可以是部分饱和的;该杂 (亚) 芳基可以将至少一个杂芳基或芳基基团与杂芳基通过单键连接形成;该杂 (亚) 芳基包括单环型杂芳基,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、呋喃基 (furazanyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等;以及稠环型杂芳基,例如苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、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、喹啉基、喹啉基、喹啉基、喹啉基、喹啉基、吩噻嗪基、菲啶基、苯并间二氧杂环戊烯基等。此外,“卤素”包括 F、Cl、Br 和 I。

[0047] 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) 代替。

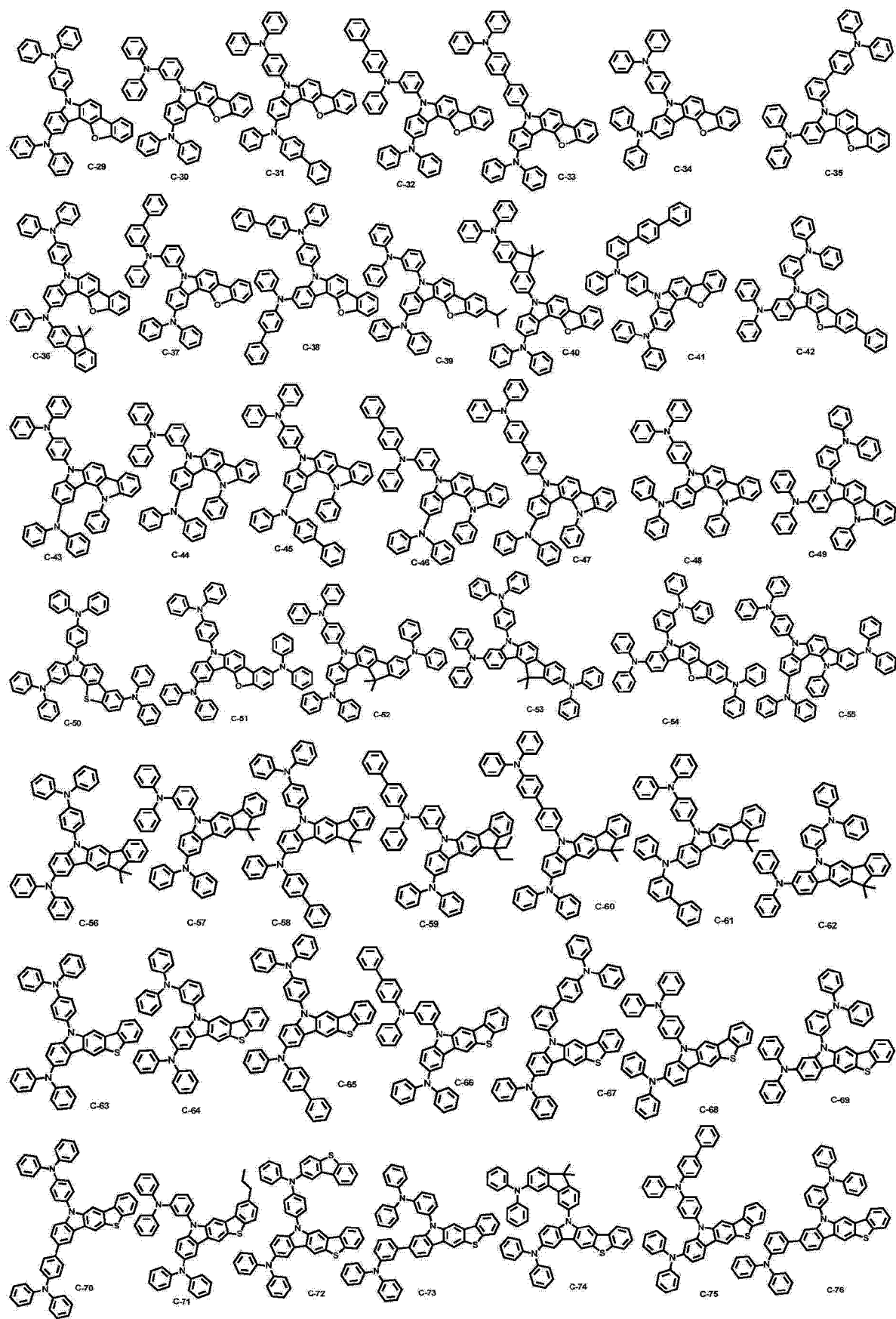
[0048] 以上通式 1-4 中的 L_1 、 L_2 、 Ar_1 至 Ar_4 、 R_1 至 R_8 以及 R_{11} 至 R_{15} 中取代的烷基、取代的 (亚) 芳基和取代的杂 (亚) 芳基中的取代基各自独立地是至少一种选自下组的基团: 氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、(C1-C30) 烷基; 卤代 (C1-C30) 烷基; (C6-C30) 芳基; 5 元至 30 元杂芳基; 被 (C6-C30) 芳基取代的 5 元至 30 元杂芳基; 被 5 元至 30 元杂芳基取代的 (C6-C30) 芳基; (C3-C30) 环烷基; 3 元至 7 元杂环烷基; 三 (C1-C30) 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; 单-或二-(C1-C30) 烷基氨基; 单-或二-(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) 芳基硼基; (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基和 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基; 优选各自独立地是选自 (C1-C10) 烷基或 (C6-C15) 芳基中的至少一种。

[0049] 本发明的代表性化合物包括以下化合物:

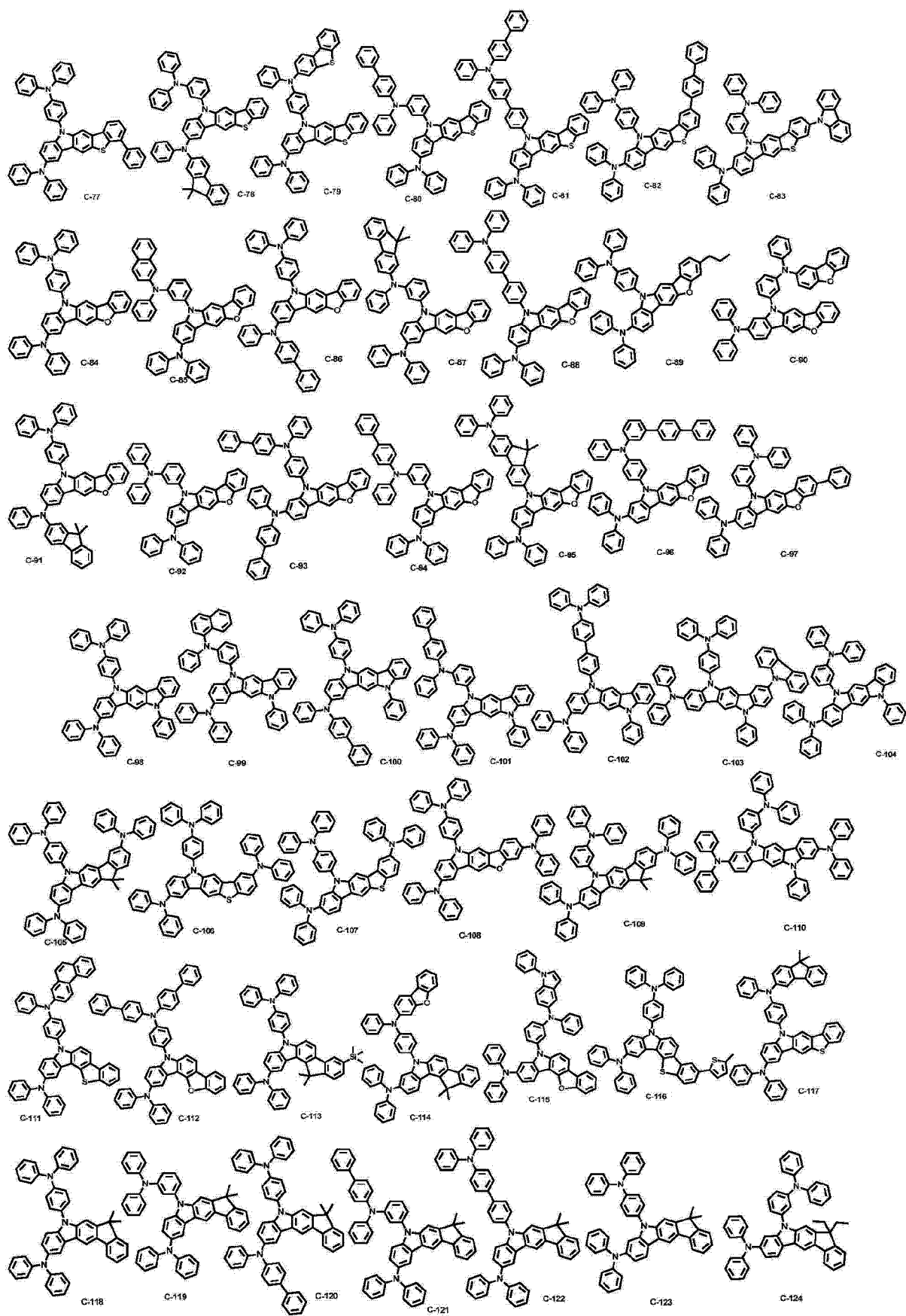
[0050]



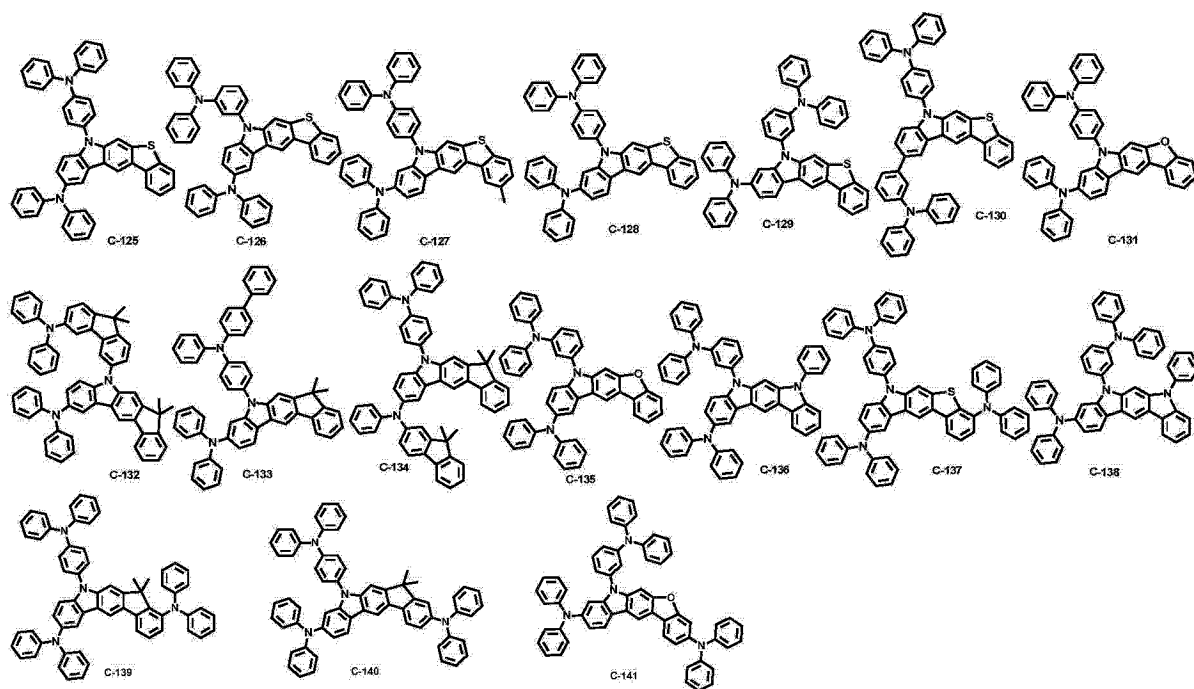
[0051]



[0052]



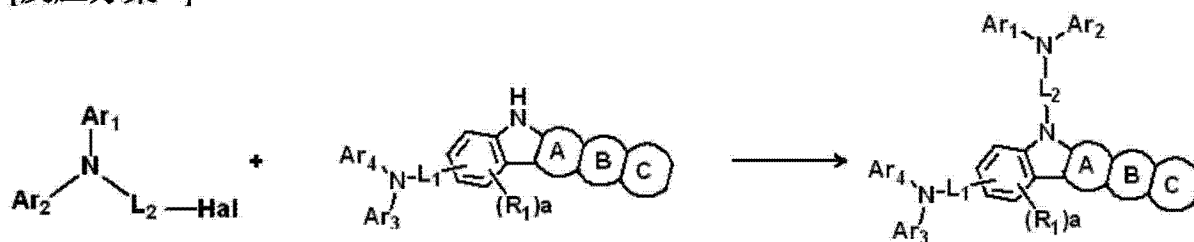
[0053]



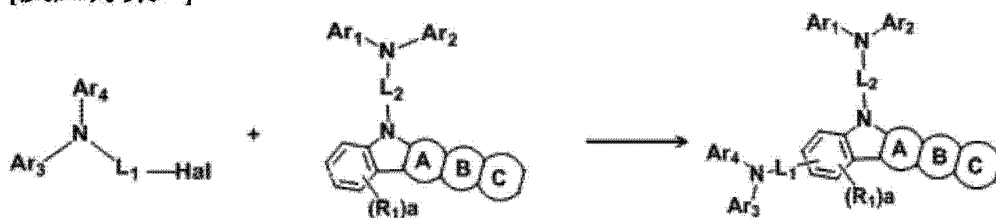
[0054] 本发明的化合物可通过本领域技术人员已知的合成方法制备。例如,可根据下述反应方案 1 至 3 来制备。

[0055]

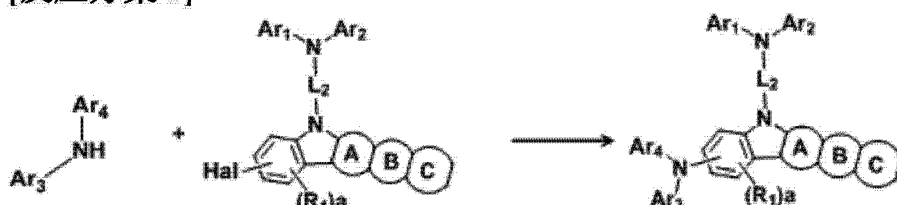
[反应方案 1]



[反应方案 2]



[反应方案 3]



[0056] 其中, L₁、L₂、Ar₁ 至 Ar₄、R₁、a、环 A、环 B、环 C 如上述通式 1 所定义, Hal 表示卤素。

[0057] 在本发明的另一个实施方式中提供了包括通式 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。

[0058] 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。所述有机层包含至少一种本发明通式 1 的有机电致发光化合物。

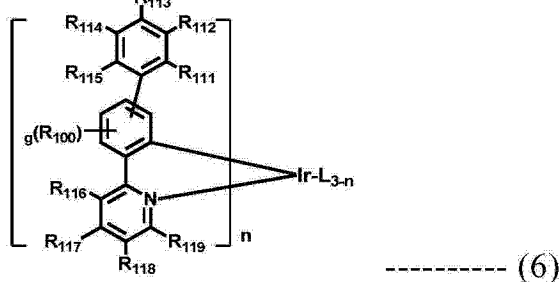
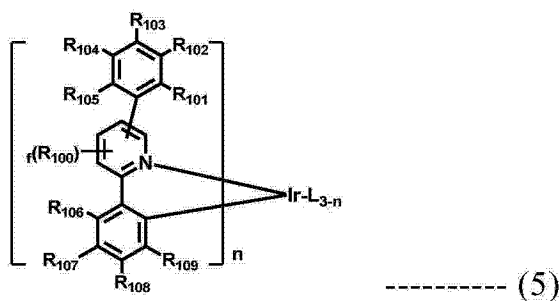
[0059] 所述第一和第二电极中一个是阳极,另一个是阴极。所述有机层包括发光层以及至少一层选自下组的层:空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、中间层、空穴阻挡层和电子阻挡层。

[0060] 所述发光层和空穴传输层中的至少一个可包含通式 1 表示的化合物。当在空穴传输层中使用式 1 表示的化合物时,可将该化合物作为空穴传输材料。当在发光层中使用式 1 表示的化合物时,可包含该化合物作为基质材料;优选地,所述发光层还可包含至少一种掺杂剂;如果需要,可额外包含不同于式 1 所表示的化合物的化合物作为第二基质材料。

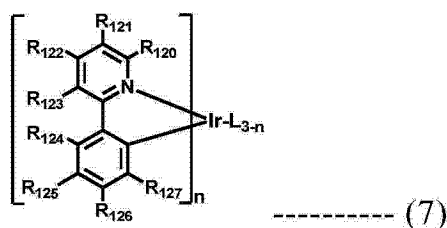
[0061] 所述掺杂剂优选是至少一种磷光掺杂剂。应用于本发明电致发光器件的磷光掺杂剂材料不限于但优选选自铱、钕、铜和铂的金属络合物;更优选为铱、钕、铜和铂的邻位金属化的(ortho-metallated)络合物;更优选为邻位金属化的铱络合物。

[0062] 该磷光掺杂剂可以优选选自下述通式 5-7 表示的化合物。

[0063]

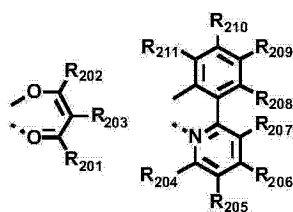


[0064]



[0065] 其中 L 选自以下结构:

[0066]



[0067] 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；

[0068] 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} 的相邻取代基可相互结合形成稠环，如取代或未取代的喹啉；

[0069] 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；其中当 R_{124} - R_{127} 是芳基时，相邻取代基可相互连接以形成稠环，如取代或未取代的茚；

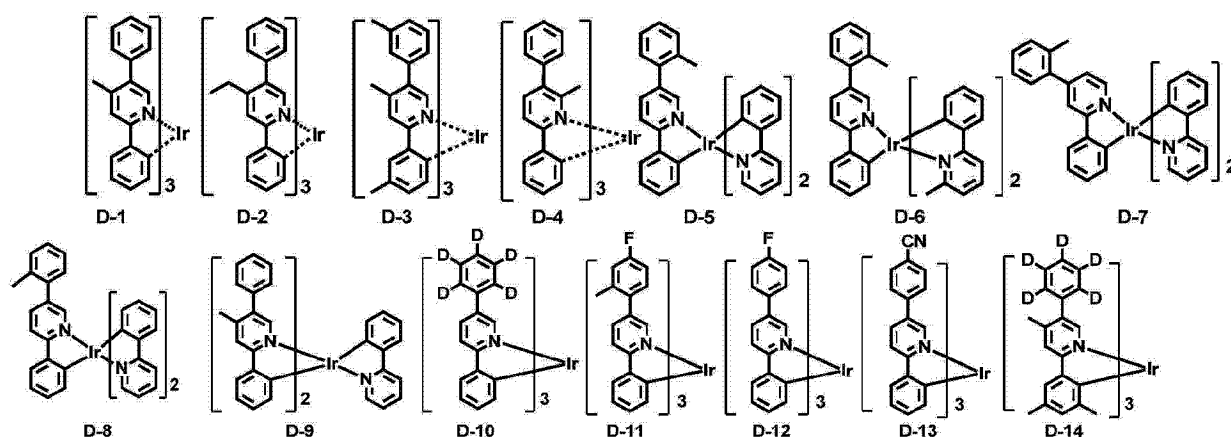
[0070] R_{201} 至 R_{211} 各自独立地表示氢、氘、卤素、未取代的或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基或者取代或未取代的 (C6-C30) 芳基；

[0071] f 和 g 各自独立地表示 1-3 的整数；当 f 或 g 是大于或等于 2 的整数时，每一个 R_{100} 可以是相同或不同的；以及

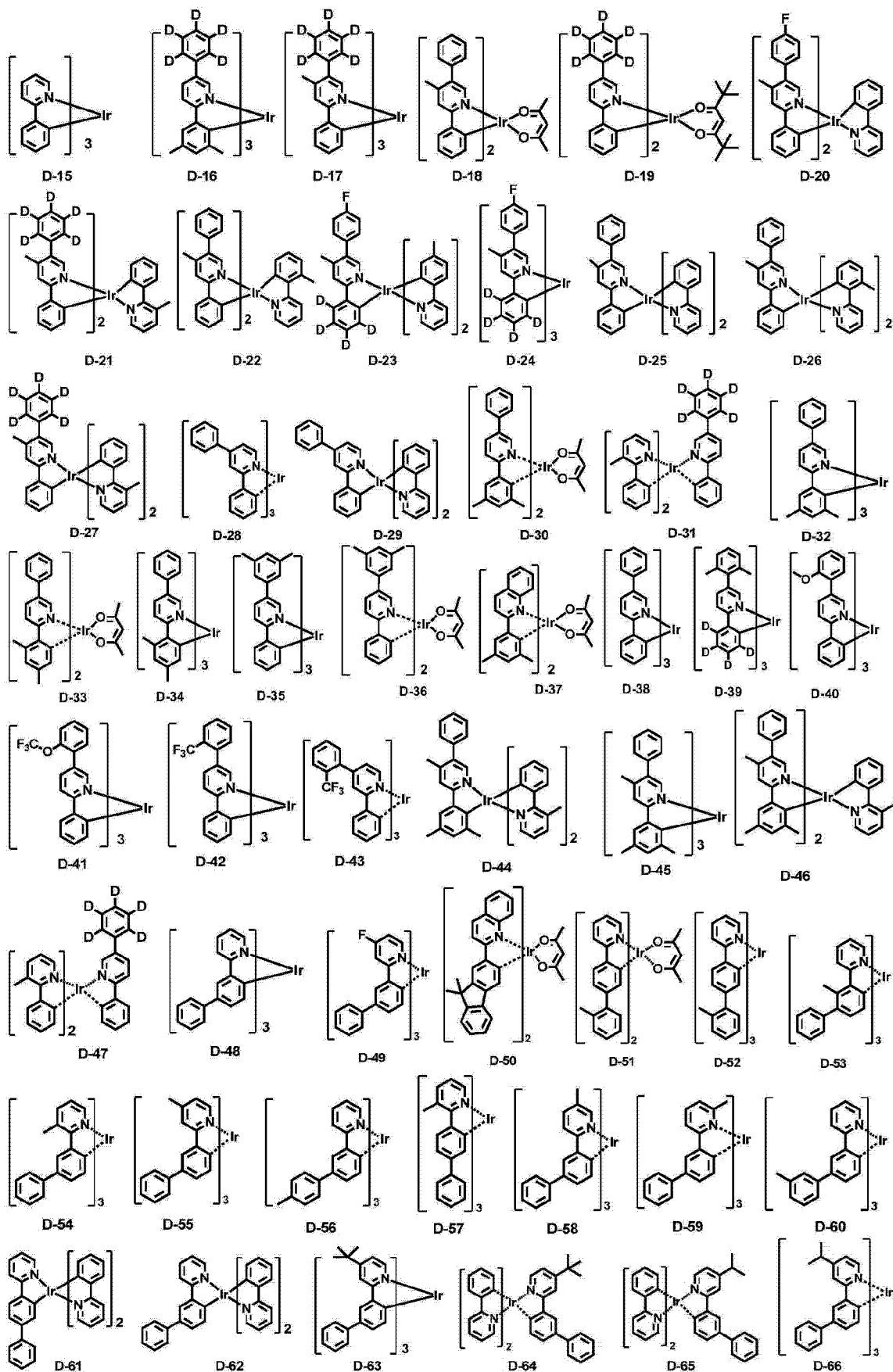
[0072] n 是 0-3 的整数。

[0073] 具体地，所述磷光掺杂剂材料包括以下物质：

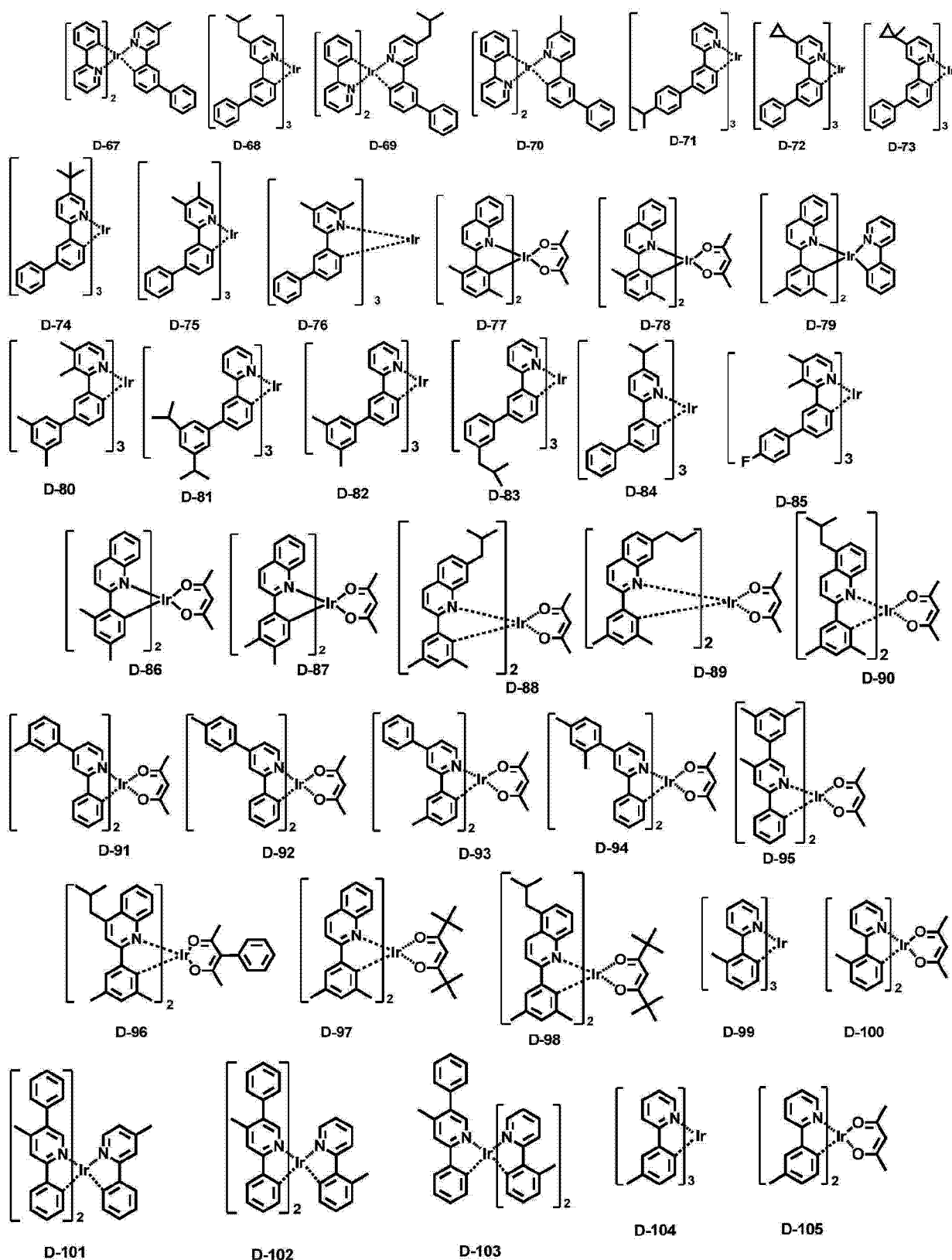
[0074]



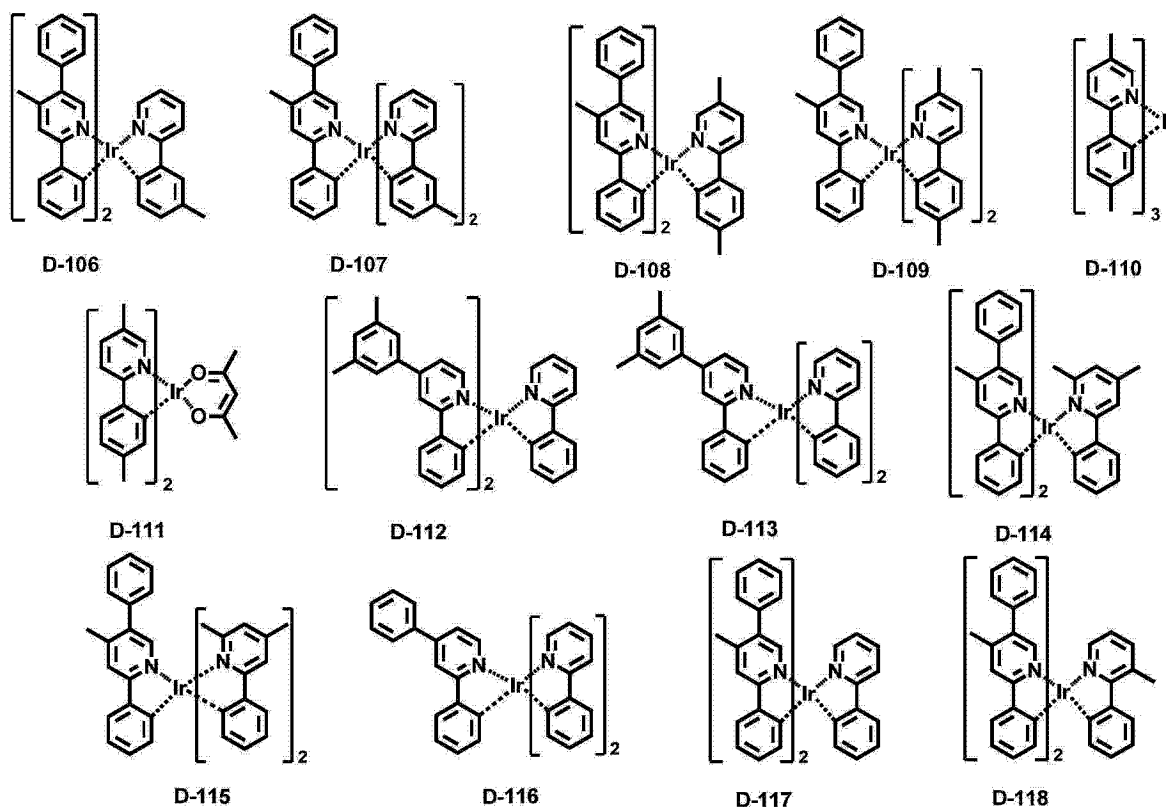
[0075]



[0076]



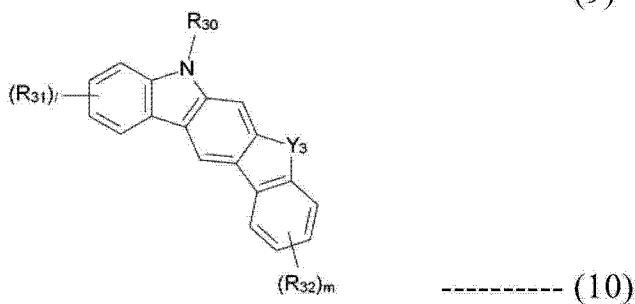
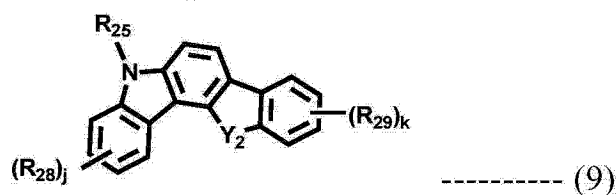
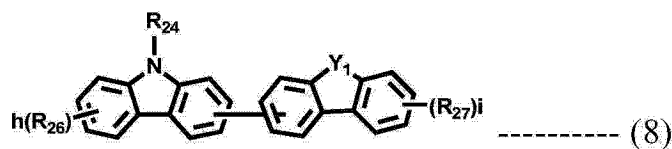
[0077]



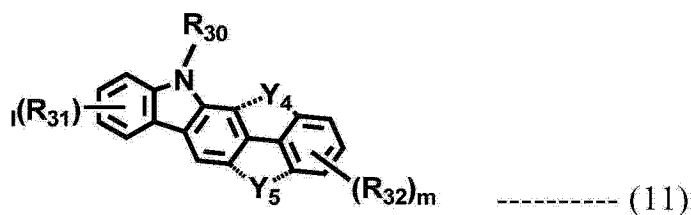
[0078] 在本发明的另一个实施方式中,提供用于制备有机电致发光器件的组合物。所述组合物包含第一基质材料以及(如果需要的话)第二基质材料,根据本发明的化合物包含在所述第一基质材料中。第一基质材料与第二基质材料的比例范围为 1:99 至 99:1。

[0079] 所述第二基质材料可以选自下式 8 至 14 表示的磷光基质材料:

[0080]



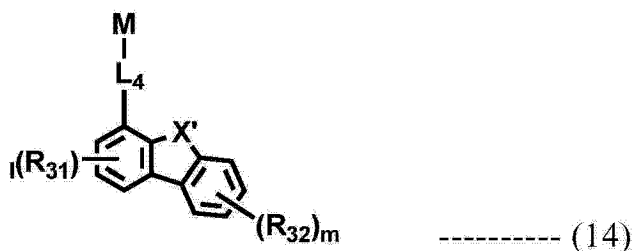
[0081]



[0082] $H-(Cz-L_4)_p-M$ ----- (12)

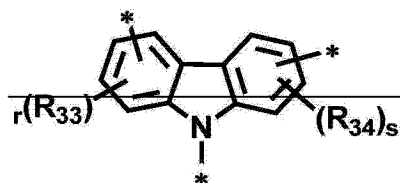
[0083] $H-(Cz)_q-L_4-M$ ----- (13)

[0084]



[0085] 其中, Cz 表示以下结构 ;

[0086]



[0087] X' 表示 -O- 或者 -S- ;

[0088] R_{24} 、 R_{25} 和 R_{30} 各自独立地表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基,或取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基 ;

[0089] R_{26} 至 R_{29} 和 R_{31} 至 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 5 元至 30 元杂芳基、或 $R_{35}R_{36}R_{37}Si-$;

[0090] 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 ;

[0091] 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 5 元至 30 元杂亚芳基或 ;

[0092] M 表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 5 元至 30 元杂芳基 ;

[0093] Y_1 至 Y_5 各自独立地表示 -O-、-S-、-N(R_{41})- 或 -C(R_{42})(R_{43})-,前提是 Y_4 和 Y_5 不能同时存在 ;

[0094] 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 5 元至 30 元杂芳基,且 R_{42} 和 R_{43} 可以是相同或不同的 ;

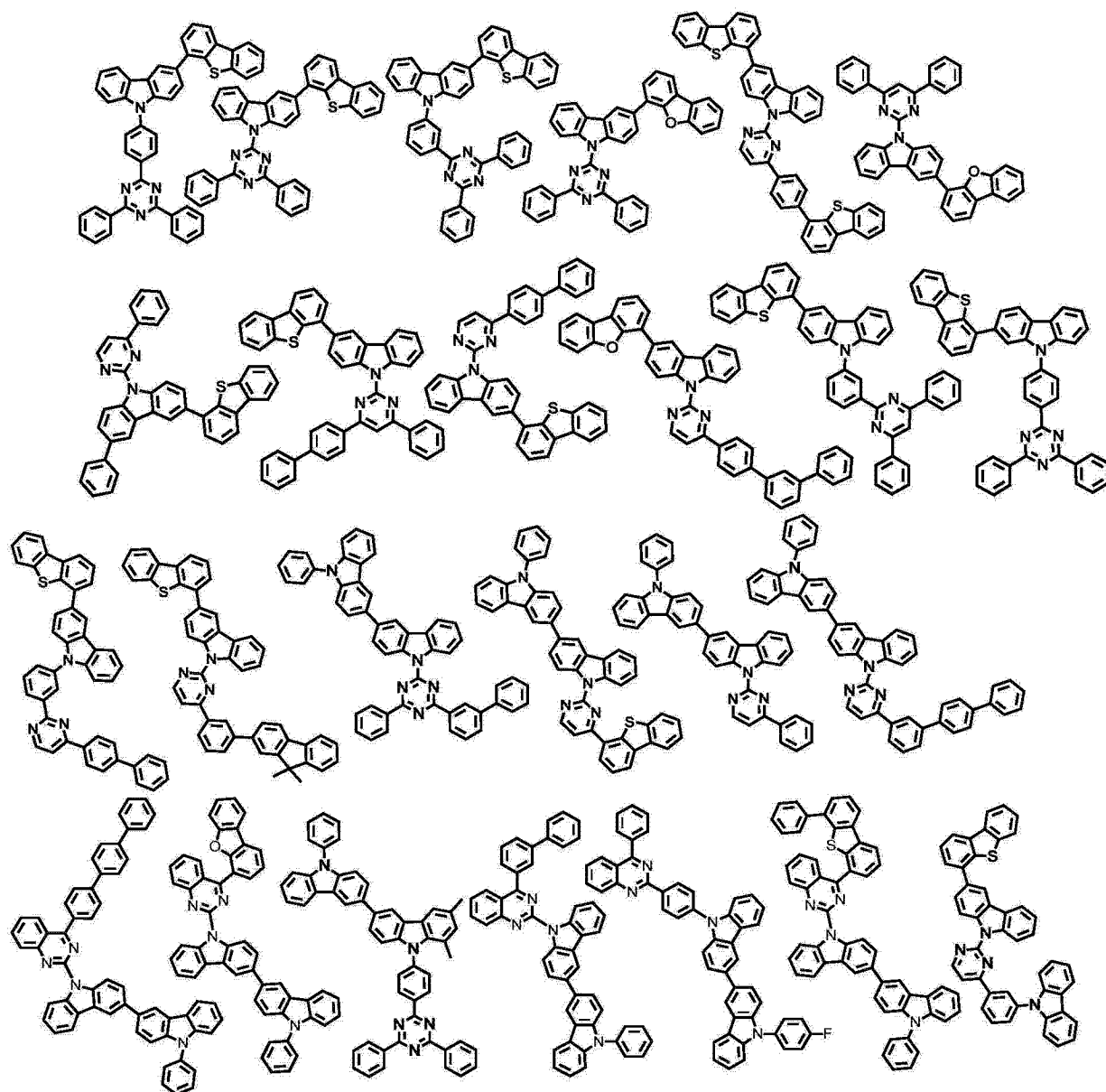
[0095] p 和 q 各自独立地表示 1-3 的整数 ;

[0096] h、i、j、k、l、m、r 和 s 各自独立地表示 1-4 的整数 ;以及

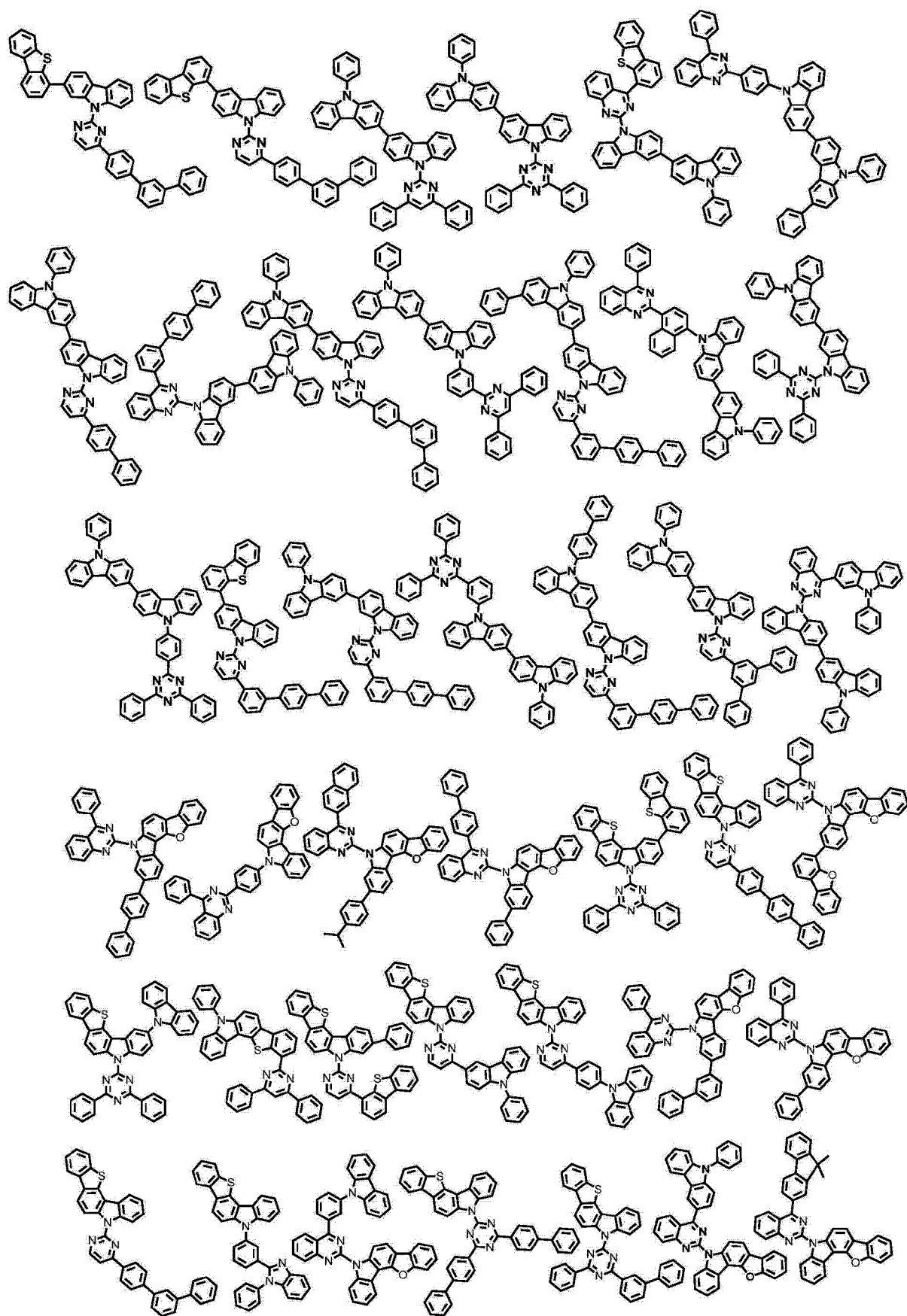
[0097] 其中 h, i, j, k, l, m, p, q, r 或 s 是大于或等于 2 的整数,各 R_{26} 、各 R_{27} 、各 R_{28} 、各 R_{29} 、各 R_{31} 、各 R_{32} 、各 $(Cz-L_4)$ 、各 (Cz) 、各 R_{33} 、或各 R_{34} 可以相同或不同。

[0098] 具体地,所述第二基质材料包括以下结构 :

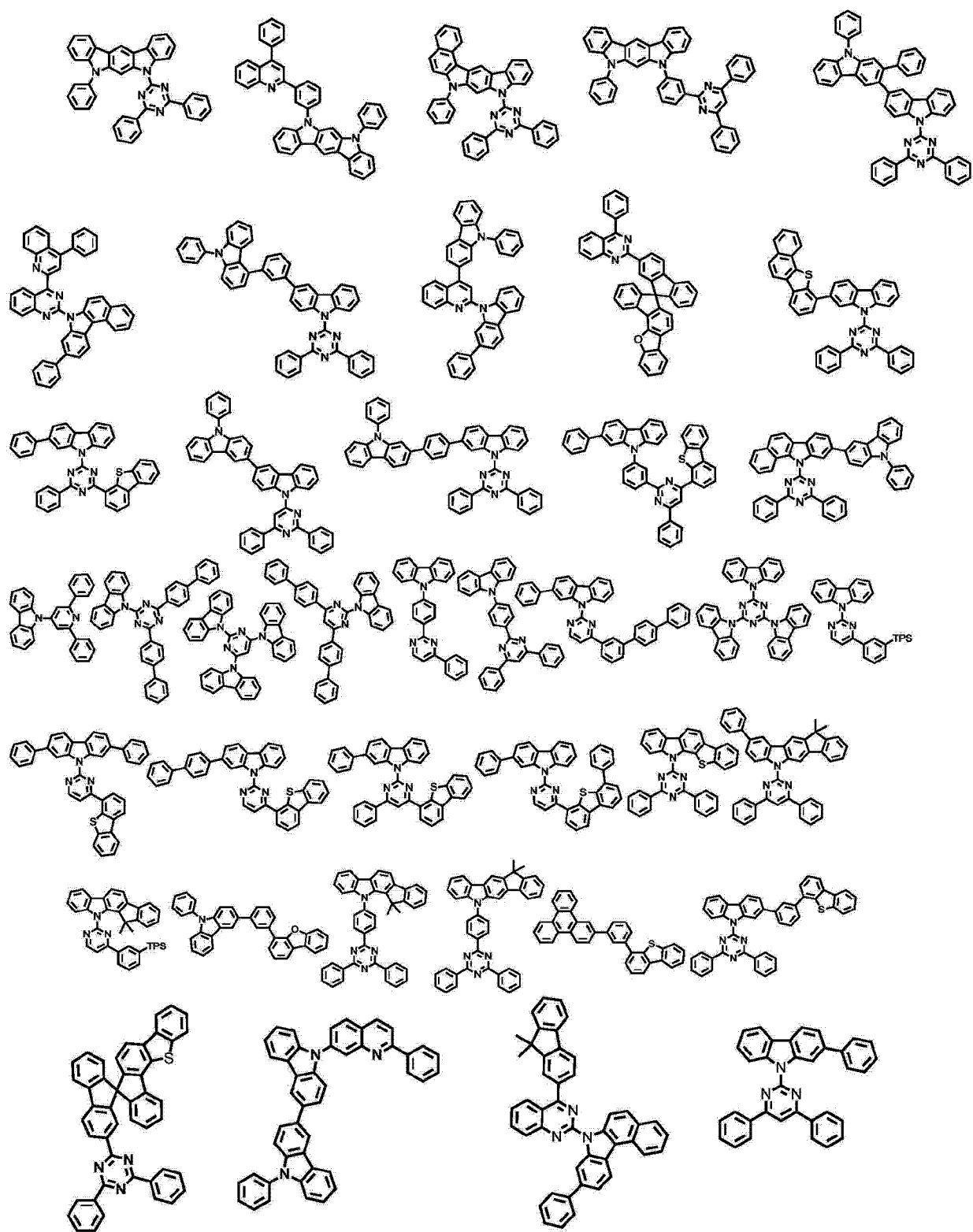
[0099]



[0100]



[0101]



[0102] 在本发明的另一个实施方式中,提供用于有机电致发光器件的材料。所述材料包括作为基质材料或空穴传输材料的本发明的有机电致发光化合物。

[0103] 此外,本发明的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。所述有机层包括发光层。所述发光层包含本发明的有机电致发光组合物和磷光掺杂剂材料。所述有机电致发光组合物用作基质材料。

[0104] 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。

[0105] 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。该有机层还可包括至少一层额外的发光层和电荷产生层。

[0106] 此外,除了含有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。

[0107] 根据本发明,可以优选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,优选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。

[0108] 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。

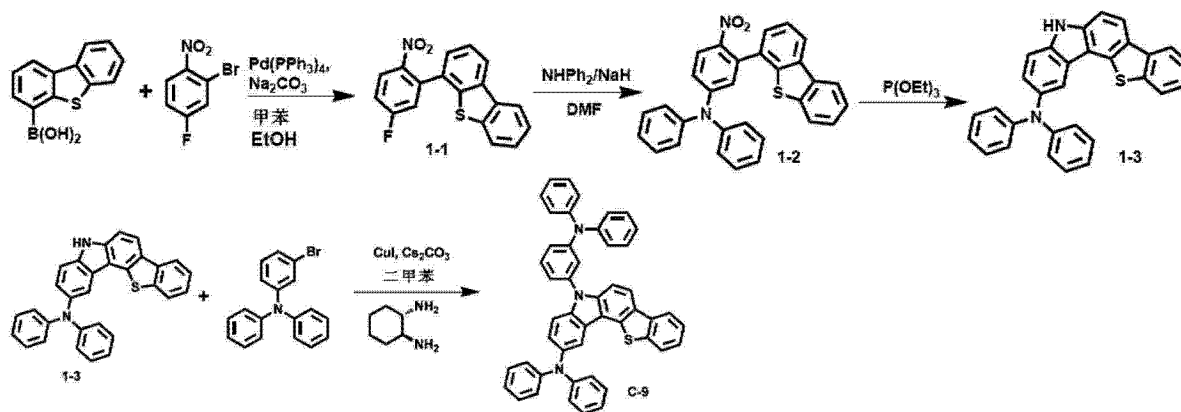
[0109] 为了形成本发明有机电致发光器件的各层,可采用干成膜法如真空蒸镀、溅射、等离子体和离子电镀方法,或湿成膜法如旋涂、浸涂和流涂方法。

[0110] 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,所述溶剂包括例如乙醇、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,并且在成膜能力上没有问题即可。

[0111] 下文中,结合以下实施例详细地解释了所述化合物、该化合物的制备方法、以及器件的发光性质。

[0112] 实施例 1: 化合物 C-9 的制备

[0113]



[0114] 化合物 1-3 的制备

[0115] 将 4-溴-2-氟代硝基苯 50g (230mmol)、4-二苯并噻吩-硼酸 63g (276mmol)、 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 5g (4.6mmol) 和 Na_2CO_3 61g (575mmol) 加入甲苯 600mL 和 EtOH 200mL 的混合物溶剂中, 向该混合物中加入 H_2O 200mL, 然后在 120℃ 下将混合物搅拌 2 小时。反应完成后, 用蒸馏水洗涤该混合物, 用乙酸乙酯 (EA) 萃取该混合物。然后, 用 MgSO_4 干燥有机层, 并用旋转蒸发器除去溶剂。随后, 用柱纯化剩余产物, 得到化合物 1-1, 65g (87%)。

[0116] 将二苯基胺 34g (200mmol) 溶解在二甲基甲酰胺 (DMF) 800mL 中, 然后向该混合物中缓慢加入 NaH 13.2g (以 60% 的浓度在矿物油中, 220mmol)。将混合物搅拌 15 分钟后, 将溶解在 DMF 200mL 中的化合物 1-1, 24g 缓慢逐滴加入该溶液中。在室温下搅拌反应溶液 4 小时, 用甲醇停止反应。然后将获得的产物用 EA/ H_2O 进行后处理, 用柱进行纯化, 得到化合物 1-2, 85g (90%)。

[0117] 将化合物 1-2 85g (180mmol)、 P(OEt)_3 450mL 和 1,2-二氯苯 450mL 混合后, 在 150℃ 下将反应混合物搅拌 8 小时。反应后, 除去溶剂, 用柱纯化剩余产物, 得到化合物 1-3, 38g (48%)。

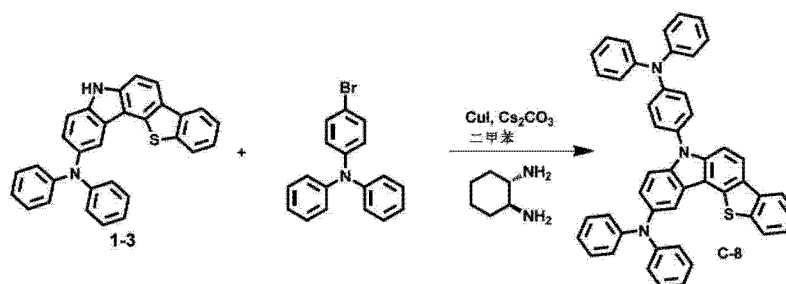
[0118] 化合物 C-9 的制备

[0119] 向二甲苯 100mL 中加入化合物 1-3 7g (16mmol), 三苯基胺-3-溴化物 5.7g (17.5mmol), CuI 1.5g (8mmol), 反式-二氨基环己烷 3.5mL (32mmol) 和碳酸铯 10g (32mmol), 将该混合物回流 3 小时。将反应混合物冷却至室温后, 过滤获得的固体, 用二氯甲烷 (MC) 洗涤。在减压下蒸馏剩余溶液, 用柱进行纯化, 得到化合物 C-9, 7.9g (72%)。

[0120] MS/FAB 的实测值 683.8; 计算值 683.24

[0121] 实施例 2: 化合物 C-8 的制备

[0122]



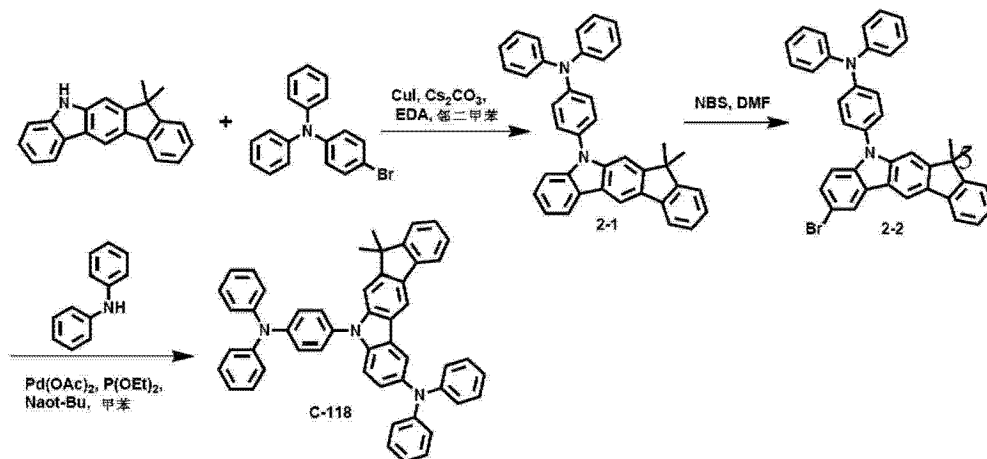
[0123] 向二甲苯 100mL 中加入化合物 1-3 8.6g (19.6mmol), 三苯基胺-4-溴化物 7g (21.6mmol), CuI 1.9g (10mmol), 反式-二氨基环己烷 4.5mL (39mmol) 和碳酸铯

12.8g (39mmol), 将该混合物回流 3 小时。将反应混合物冷却至室温后, 过滤获得的固体, 用 MC 洗涤。在减压下蒸馏剩余的溶液, 用柱进行纯化, 得到化合物 C-8, 8.9g (66%)。

[0124] MS/FAB 的实测值 683.8; 计算值 683.24

[0125] 实施例 3: 化合物 C-118 的制备

[0126]



[0127] 将邻二甲苯 200mL 加入 7,7-二甲基-5,7-二氢吲哚并 [2,1-b] 喹唑 7g (0.024mol), 4-溴-N,N-二苯基苯胺 8.8g (0.027mol), CuI 2.3g (0.012mol), 乙二胺 1.6mL (0.024mol) 和 Cs_2CO_3 24g (0.081mol) 的混合物中, 然后在 150℃ 下将混合物搅拌 4 小时。反应完成后, 用蒸馏水洗涤该混合物, 用 EA 萃取该混合物。然后, 用 MgSO_4 干燥有机层, 除去溶剂。随后, 用柱纯化该剩余产物, 得到化合物 2-1, 6.4g (50%)。

[0128] 将化合物 2-1, 6.4g (0.012mol) 加入 DMF 1.4L 中, 然后在 0℃ 下将混合物搅拌 10 分钟。然后, 将 N-溴代琥珀酰亚胺 (NBS) 2.0g (0.011mol) 加入 DMF 100mL 中进行溶解, 然后缓慢加入所述混合物中。在 0℃ 下将该混合物搅拌 6 小时。反应完成后, 用蒸馏水中和混合物, 用 EA 萃取该混合物。然后, 用 MgSO_4 干燥有机层, 除去溶剂。随后, 用柱纯化该剩余产物, 得到化合物 2-2, 7.2g (98%)。

[0129] 将甲苯 150mL 加入化合物 2-2, 27.2g (0.011mol), 二苯基胺 2.2g (0.013mol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 800mg (0.3mmol), $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 0.5mL (0.001mol) 和 NaOt-Bu 3.4g (0.033mol) 的混合物中, 然后在 120℃ 下搅拌混合物 3 小时。反应后, 用蒸馏水洗涤该混合物, 用 EA 萃取该混合物。然后, 用 MgSO_4 干燥有机层, 除去溶剂。随后, 用柱纯化该剩余产物, 得到化合物 C-118, 5.7g (69%)。

[0130] MS/FAB 的实测值 693.9; 计算值 693.31

[0131] 器件实施例 1: 使用本发明有机电致发光化合物制造 OLED 器件

[0132] 使用本发明的发光材料制造了 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 Ω / 平方) (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 $\text{N}^1, \text{N}^{1'} - ([1, 1' - \text{联苯}] - 4, 4' - \text{二基})$ 二 ($\text{N}^1 - (\text{萘} - 1 - \text{基}) - \text{N}^4, \text{N}^4 - \text{二苯基苯} - 1, 4 - \text{二胺}$) 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 60nm 的空穴注入层。然后, 将

本发明的有机电致发光化合物 C-118 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。然后,将 9-(3-(4,6-联苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9'-苯基-9H,9'-H-3,3'-二咪唑引入真空气相沉积设备的一个室中作为基质材料,将化合物 D-1 引入另一个室中作为掺杂剂。将两种材料以不同的速率进行蒸发,并以 15 重量% (以基质材料和掺杂剂的总重量为基准计) 的掺杂量进行沉积,从而在空穴传输层上形成厚度为 30nm 的发光层。然后,将 2-(4-(9,10-二(蔡-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑引入一个室中,并将 8-羟基喹啉合锂(lithium quinolate)引入另一个室中。将两种材料以相同的速率进行蒸发,并分别以 50 重量%的掺杂量进行沉积,从而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 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。

[0133] 制备的 OLED 器件发射出亮度为 11084cd/m^2 的绿光且电流密度为 26.1mA/cm^2 。

[0134] 器件实施例 2:使用本发明有机电致发光化合物制造 OLED 器件

[0135] 使用与器件实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于,使用化合物 C-8 沉积厚度为 20nm 的空穴传输层;将 9-(4-([1,1'-联苯基]-3-基)喹啉-2-基)-9'-苯基-9H,9'-H-3,3'-二咪唑引入真空气相沉积设备的一个室中;将化合物 D-50 引入另一个室中作为掺杂剂;以基质和掺杂剂的总量为基准计,以 3 重量%的掺杂量以不同的速率蒸发这两种物质,以在空穴传输层上形成厚度为 30nm 的发光层。

[0136] 制备的 OLED 器件发射出亮度为 1188cd/m^2 的红光且电流密度为 8.0mA/cm^2 。

[0137] 器件实施例 3:使用本发明有机电致发光化合物制造 OLED 器件

[0138] 使用与器件实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于,使用化合物 C-9 沉积厚度为 20nm 的空穴传输层;将 3-([1,1'-联苯基]-4-基)-5-(4-苯基喹啉-2-基)-5H-苯并呋喃并[3,2-c]咪唑引入真空气相沉积设备的一个室中;将化合物 D-37 引入另一个室中作为掺杂剂;以基质和掺杂剂的总量为基准计,以 3 重量%的掺杂量以不同的速率蒸发这两种物质,以在空穴传输层上形成厚度为 30nm 的发光层。

[0139] 制备的 OLED 器件发射出亮度为 2610cd/m^2 的红光且电流密度为 16.5mA/cm^2 。

[0140] 比较例 1:使用常规发光材料制造 OLED 器件

[0141] 使用与器件实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于,蒸发 N,N'-二(4-联苯基)-N,N'-二(4-联苯基)-4,4'-二氨基联苯作为空穴传输材料以形成厚度为 20nm 的空穴传输层;用 4,4'-N,N'-二咪唑-联苯作为基质材料,化合物 D-15 作为掺杂剂以在空穴传输层上形成厚度为 30nm 的发光层;沉积二(2-甲基-8-羟基喹啉合(quinolinato))4-苯基苯酚铝(III)以形成厚度为 10nm 的空穴阻挡层。

[0142] 制备的 OLED 器件发射出亮度为 1550cd/m^2 的绿光且电流密度为 4.50mA/cm^2 。

[0143] 比较例 2:使用常规发光材料制造 OLED 器件

[0144] 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-50 作为掺杂剂。

[0145] 制备的 OLED 器件发射出亮度为 2240cd/m^2 的红光且电流密度为 48.7mA/cm^2 。

[0146] 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特性。此外,使用本发明有机电致发光化合物的器件具有优异的发光特性。

专利名称(译)	新颖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		
公开(公告)号	CN104334682A	公开(公告)日	2015-02-04
申请号	CN201380028071.6	申请日	2013-05-30
[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 安熙春 李泰珍 金承爱 李曦周 权赫柱 金奉玉		
发明人	金荣佶 安熙春 李泰珍 金承爱 李曦周 权赫柱 金奉玉		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/70 C07D209/58 C07D491/048 C07D495/04 C07F7/08 H01L51/54 H01L27/32		
CPC分类号	C07F7/0814 H01L51/0072 C09K2211/1029 C07D209/70 C09K2211/1092 H01L51/50 H01L51/0061 C07D495/04 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K11/06 C07D487/04 C07D491/048 C09K2211/1088 C09K2211/1014 H01L51/0071 H01L51/5012		
代理人(译)	江磊		
优先权	1020120057553 2012-05-30 KR		
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，可以制造驱动电压降低和功率效率提高的OLED器件。

