



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104024373 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 03

(21) 申请号 201280065000. 9

(22) 申请日 2012. 12. 18

(30) 优先权数据

10-2011-0147392 2011. 12. 30 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 06. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2012/011040 2012. 12. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/100467 KO 2013. 07. 04

(73) 专利权人 第一毛织株式会社

地址 韩国庆尚北道

(72) 发明人 洪振硕 赵荣庆 柳东完 李南宪

李韩壹 郑成显 蔡美荣 许达灏

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

11018

代理人 康泉 王珍仙

(56) 对比文件

WO 2011000455 A1, 2011. 01. 06,

KR 20100028471 A, 2010. 03. 12,

CN 101679855 A, 2010. 03. 24,

WO 2009124627 A1, 2009. 10. 15,

CN 101809117 A, 2010. 08. 18,

Sang EokJang 等. Stable efficiency roll-off in red phosphorescent organic light-emitting diodes using a spirofluorene-benzofluorene based carbazole type host material. 《Journal of Luminescence》. 2010, 第 130 卷 2184 - 2187.

审查员 张亚平

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 307/91(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

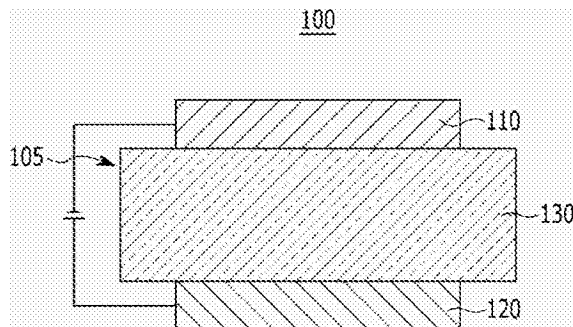
权利要求书9页 说明书30页 附图3页

(54) 发明名称

用于有机光电子装置的化合物、包括该化合物的有机发光二极管和包括该有机发光二极管的显示器

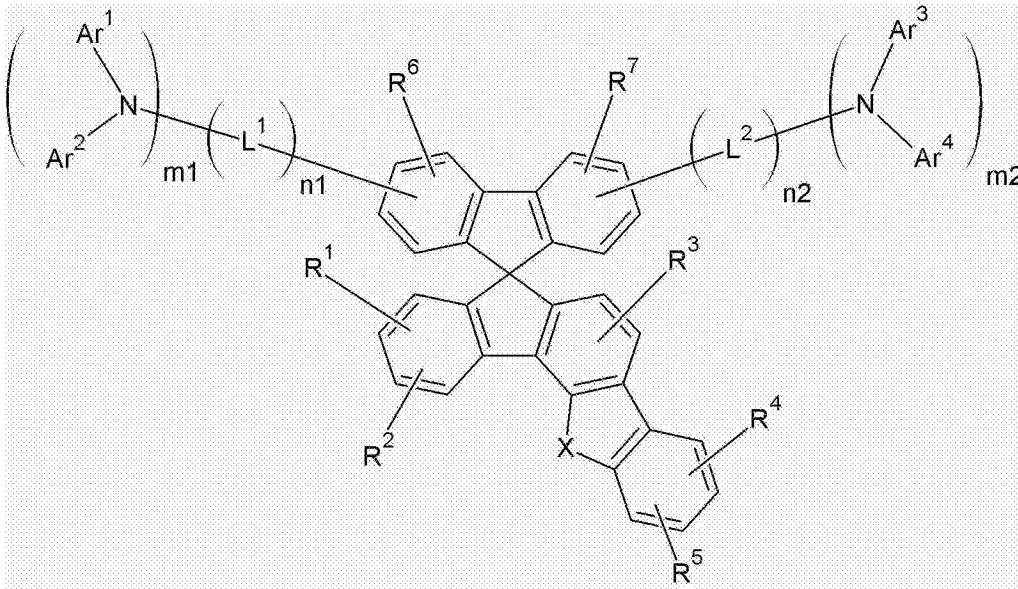
(57) 摘要

本发明涉及用于有机光电子装置的化合物、包括该化合物的有机发光二极管和包括该有机发光二极管的显示装置,其中所述用于有机光电子装置的化合物由化学式1和化学式2的组合表示,从而提供了由于良好的电化学稳定性和热稳定性而具有优异的寿命特性、并即使在低驱动电压下也具有高发光效率的有机发光二极管。



1. 一种用于有机光电子装置的化合物,其中,所述的用于有机光电子装置的化合物由以下化学式 4 表示:

[化学式 4]



其中,上述化学式 4 中,

X 为 -O- 或 -S-,

Ar¹至 Ar⁴独立地为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基、或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基,

L¹和 L²独立地为单键或取代或未取代的 C6 至 C30 亚芳基,

m1 和 m2 独立地为 0 或 1 的整数, m1 和 m2 中的一个为 1,

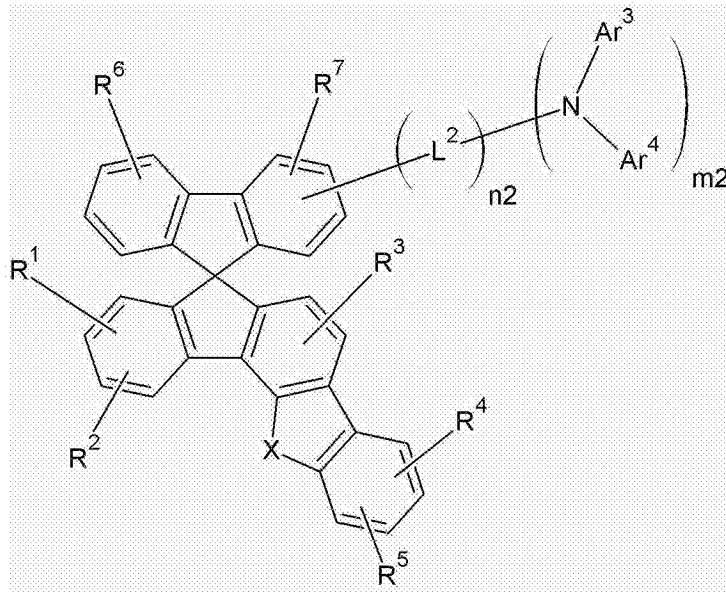
n1 和 n2 独立地为 0 至 3 的整数,

R¹至 R⁷独立地为氢、氘、取代或未取代的 C1 至 C10 烷基、取代或未取代的 C6 至 C30 芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基,且

其中取代的是指用选自氘、卤素、羟基、氨基、C1 胺基、硝基、C3 甲硅烷基、C1 至 C30 烷基、C1 烷基甲硅烷基、C3 环烷基、C6 芳基、C1 至 C20 烷氧基、氟基、C1 至 C10 三氟烷基或氰基的取代基取代取代基或化合物中的至少一个氢。

2. 如权利要求 1 所述的用于有机光电子装置的化合物,其中,所述的用于有机光电子装置的化合物由以下化学式 5 表示:

[化学式 5]



其中,上述化学式 5 中,

X 为 -O- 或 -S-,

Ar³和 Ar⁴独立地为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基,

L²为单键或取代或未取代的 C6 至 C30 亚芳基,

m₂ 为 1,

n₂ 为 0 至 3 的整数,

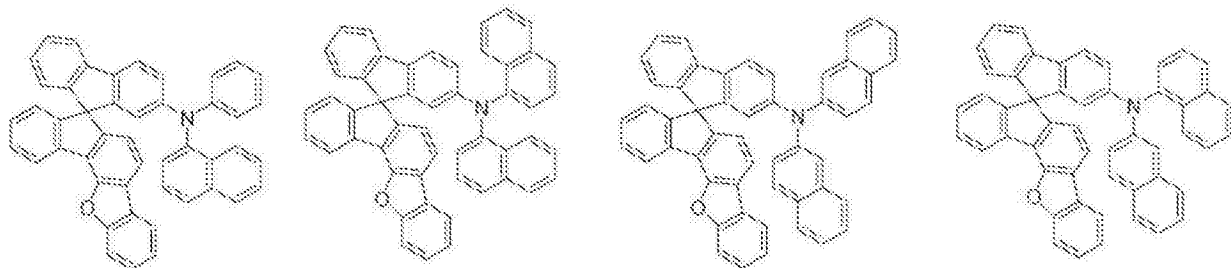
R¹至 R⁷独立地为氢、氘、取代或未取代的 C1 至 C10 烷基、取代或未取代的 C6 至 C30 芳基、或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基,且

其中取代的是指用选自氘、卤素、羟基、氨基、C1 胺基、硝基、C3 甲硅烷基、C1 至 C30 烷基、C1 烷基甲硅烷基、C3 环烷基、C6 芳基、C1 至 C20 烷氧基、氟基、C1 至 C10 三氟烷基或氰基的取代基取代取代基或化合物中的至少一个氢。

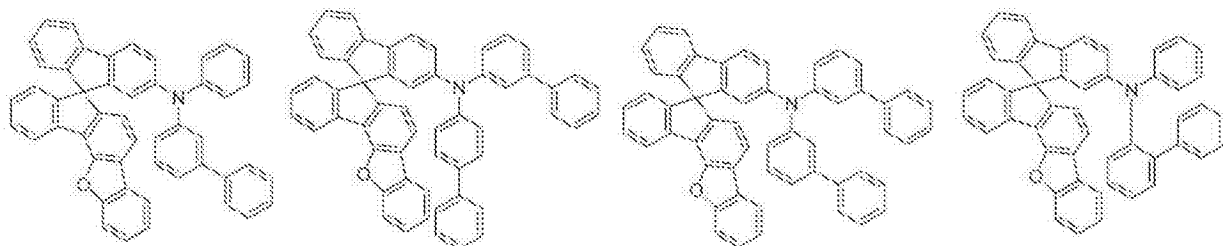
3. 如权利要求 1 所述的用于有机光电子装置的化合物,其中,所述 Ar¹至 Ar⁴独立地为取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的并四苯基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的联苯基、取代或未取代的对联三苯基、取代或未取代的间联三苯基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的呋喃基、取代或未取代的噻吩基、取代或未取代的吡咯基、取代或未取代的吡唑基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的三唑基、取代或未取代的噁唑基、取代或未取代的噻唑基、取代或未取代的噁二唑基、取代或未取代的噻二唑基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的吡嗪基、取代或未取代的三嗪基、取代或未取代的苯并呋喃基、取代或未取代的苯并噻吩基、取代或未取代的苯并咪唑基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的喹啉基、取代或未取代的异喹啉基、取代或未取代的喹唑啉基、取代或未取代的喹喔啉基、取代或未取代的萘啶基、取代或未取代的苯并噁嗪基、取代或未取代的苯并噻嗪基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的吩嗪基、取代或未取代的吩噻嗪基、取代或未取代的吩噁嗪基或它们的组合。

4. 如权利要求 1 所述的用于有机光电子装置的化合物,其中,所述的用于有机光电子装置的化合物由以下化学式 A-1 至 A-72 中的一个表示:

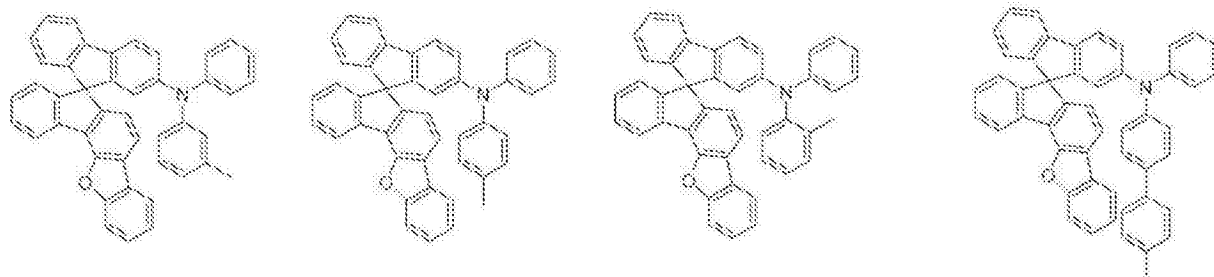
[化学式 A-1][化学式 A-2][化学式 A-3][化学式 A-4]



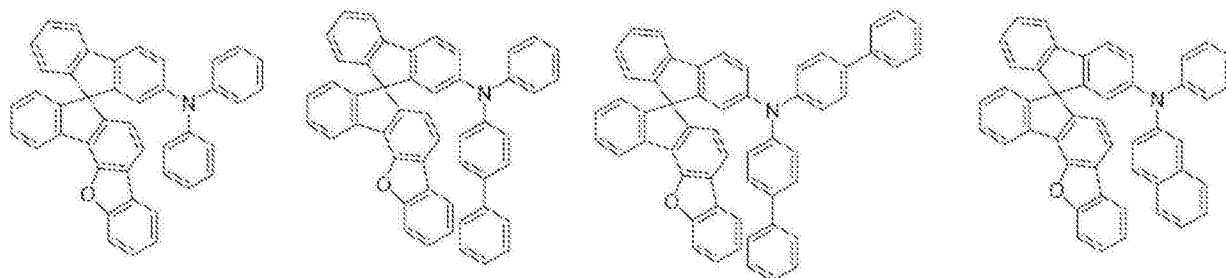
[化学式 A-5][化学式 A-6][化学式 A-7][化学式 A-8]



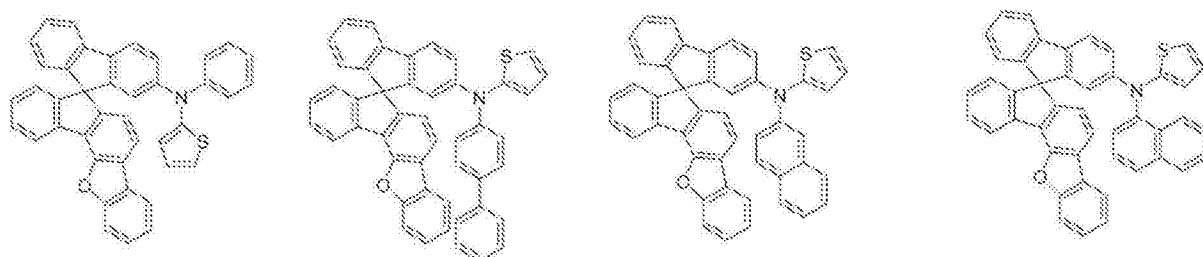
[化学式 A-9][化学式 A-10][化学式 A-11][化学式 A-12]



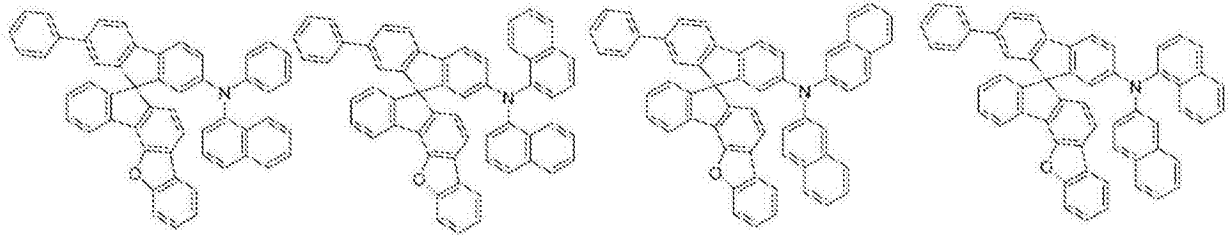
[化学式 A-13][化学式 A-14][化学式 A-15][化学式 A-16]



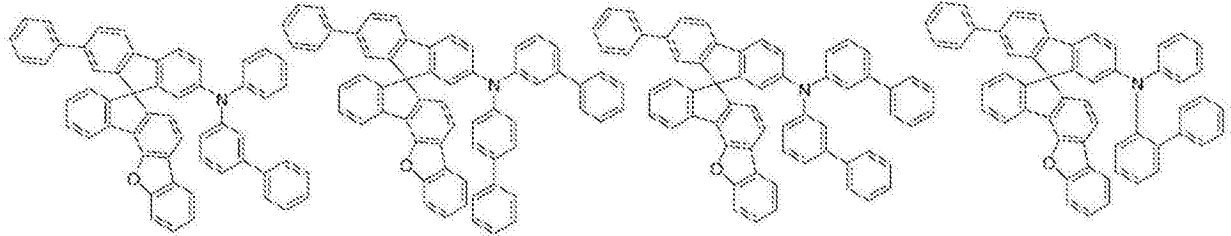
[化学式 A-17][化学式 A-18][化学式 A-19][化学式 A-20]



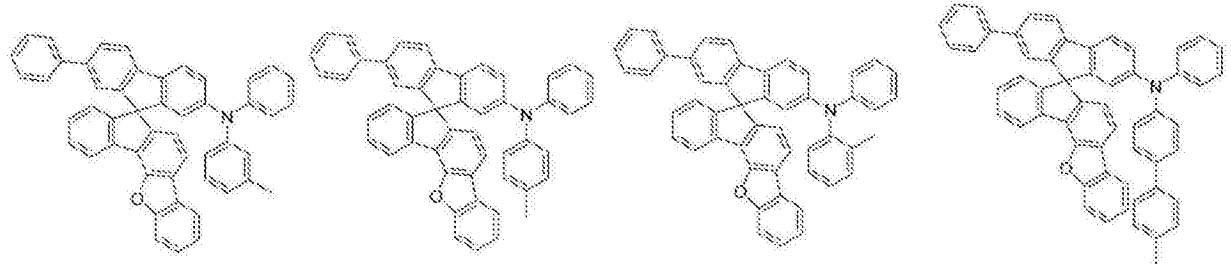
[化学式 A-21][化学式 A-22][化学式 A-23][化学式 A-24]



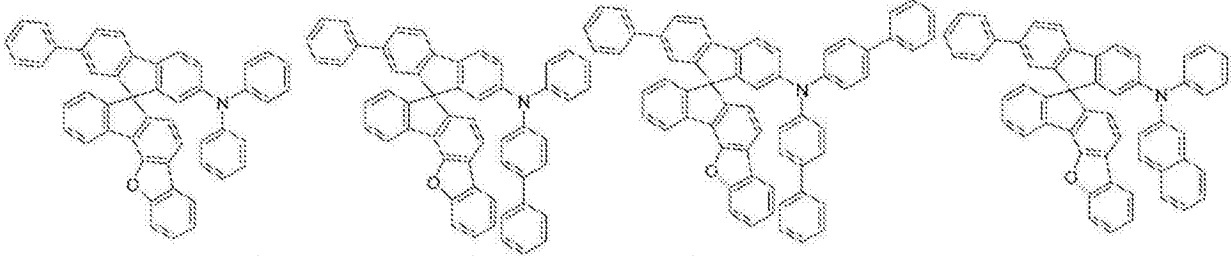
[化学式 A-25][化学式 A-26][化学式 A-27][化学式 A-28]



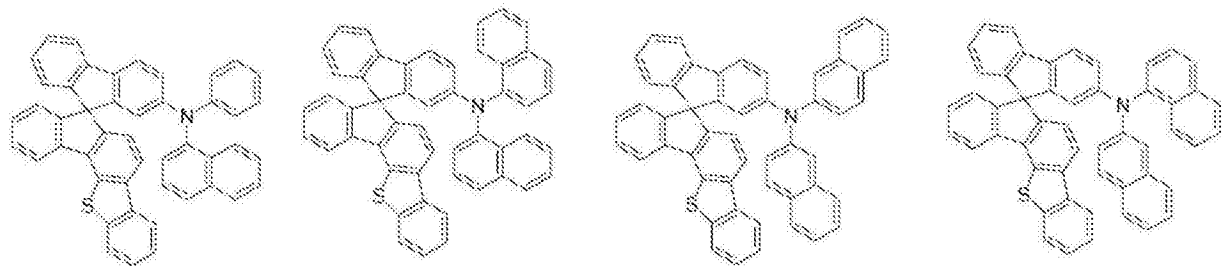
[化学式 A-29][化学式 A-30][化学式 A-31][化学式 A-32]



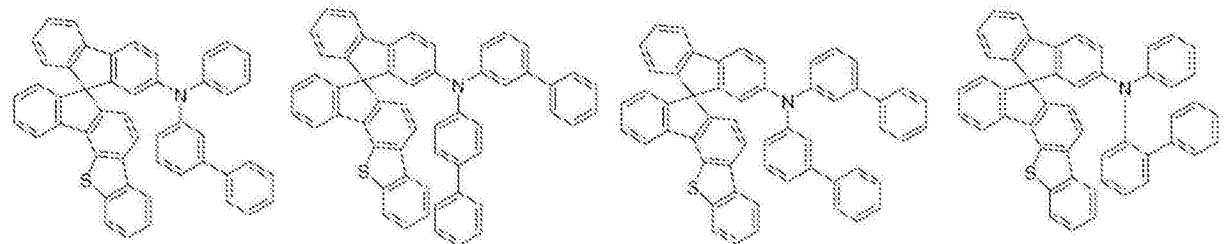
[化学式 A-33][化学式 A-34][化学式 A-35][化学式 A-36]



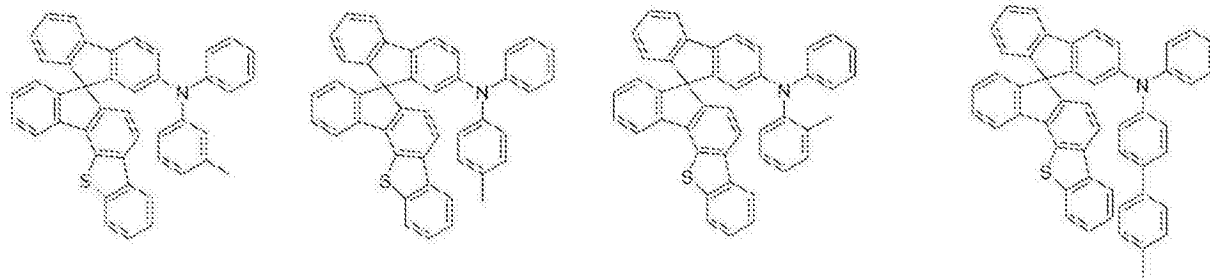
[化学式 A-37][化学式 A-38][化学式 A-39][化学式 A-40]



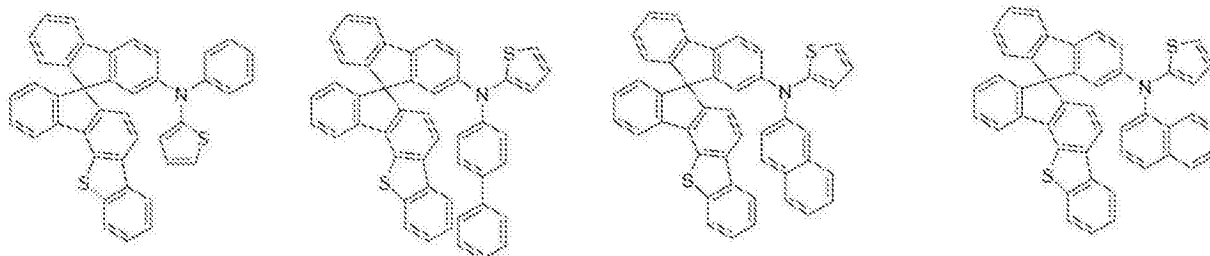
[化学式 A-41][化学式 A-42][化学式 A-43][化学式 A-44]



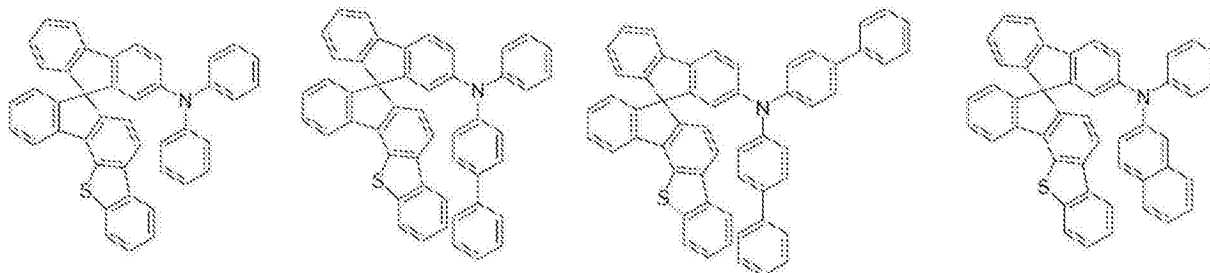
[化学式 A-45][化学式 A-46][化学式 A-47][化学式 A-48]



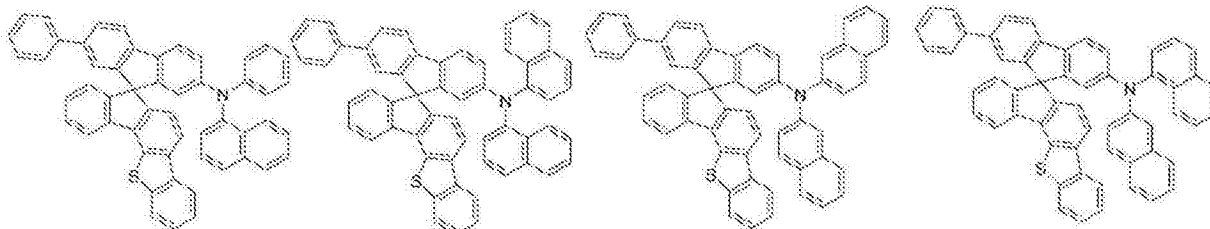
[化学式 A-49][化学式 A-50][化学式 A-51][化学式 A-52]



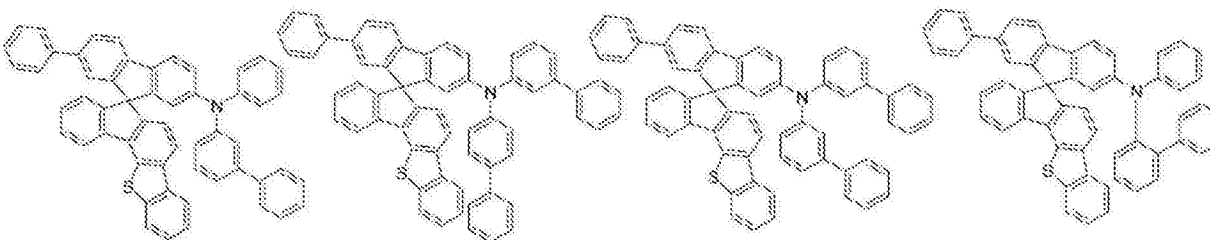
[化学式 A-53][化学式 A-54][化学式 A-55][化学式 A-56]



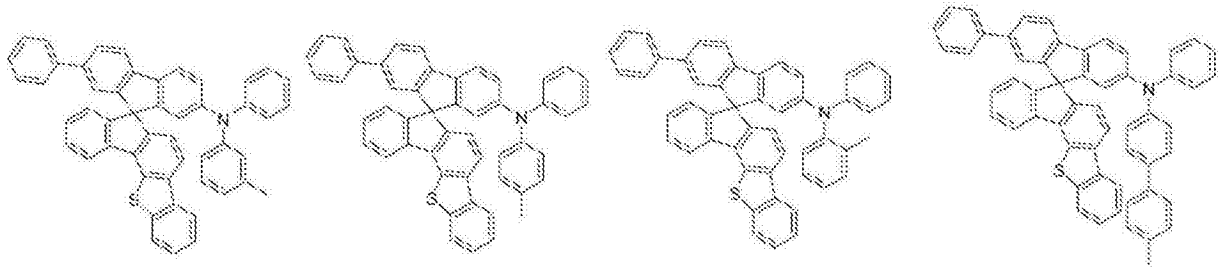
[化学式 A-57][化学式 A-58][化学式 A-59][化学式 A-60]



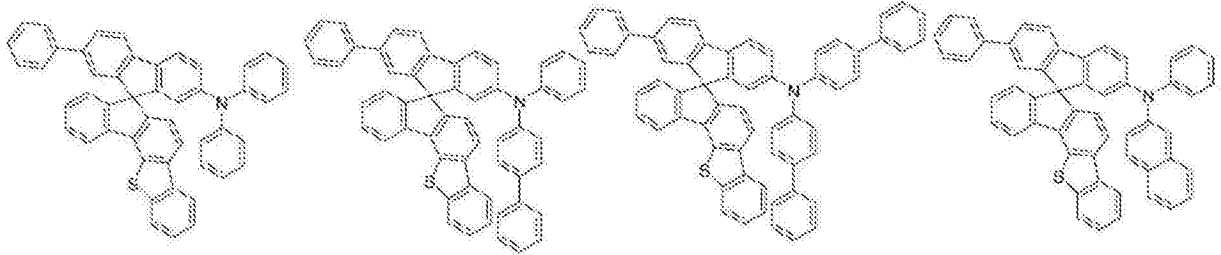
[化学式 A-61][化学式 A-62][化学式 A-63][化学式 A-64]



[化学式 A-65][化学式 A-66][化学式 A-67][化学式 A-68]

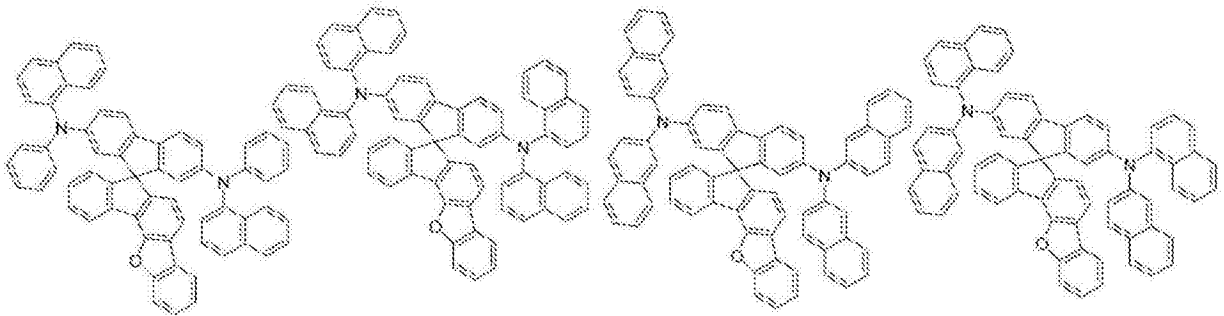


[化学式 A-69][化学式 A-70][化学式 A-71][化学式 A-72]

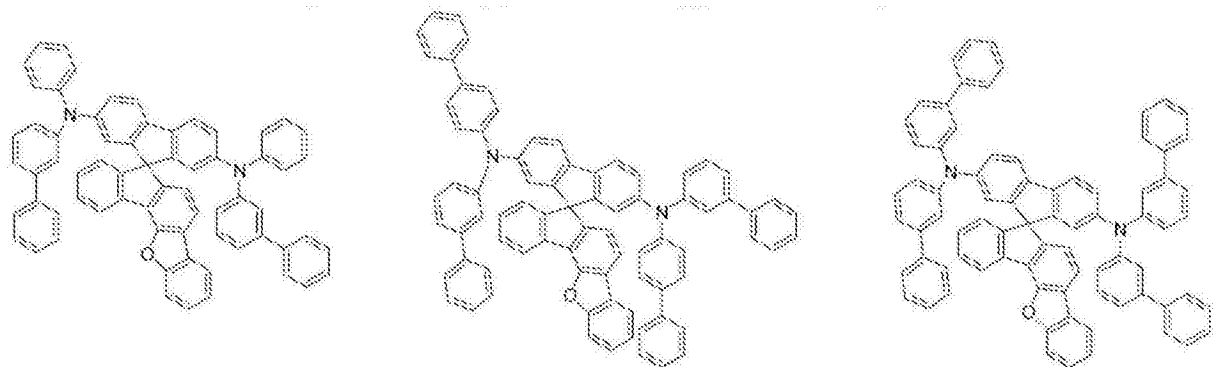


5. 如权利要求 1 所述的用于有机光电子装置的化合物,其中,所述的用于有机光电子装置的化合物由以下化学式 B-1 至 B-40 中的一个表示:

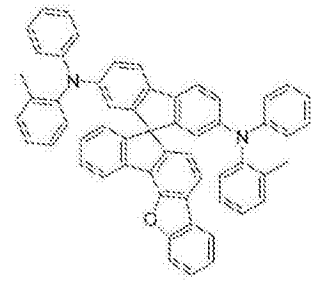
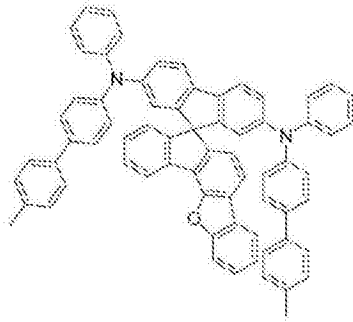
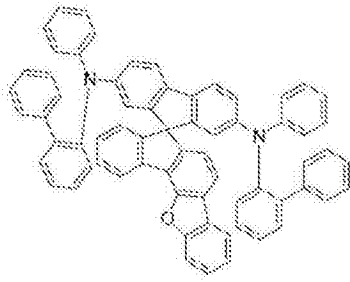
[化学式 B-1][化学式 B-2][化学式 B-3][化学式 B-4]



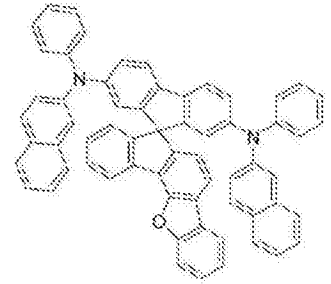
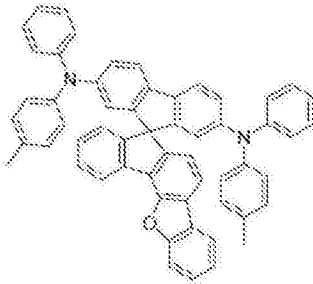
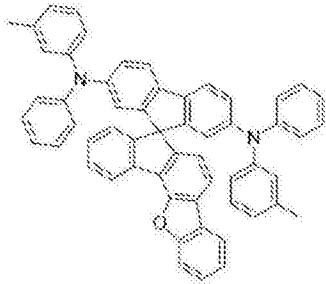
[化学式 B-5][化学式 B-6][化学式 B-7]



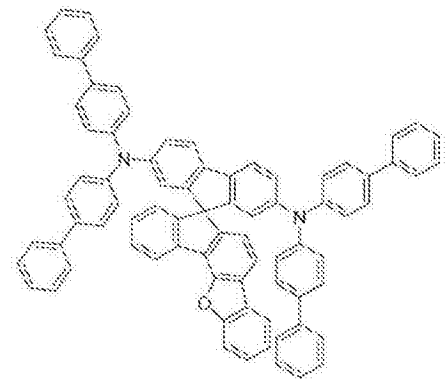
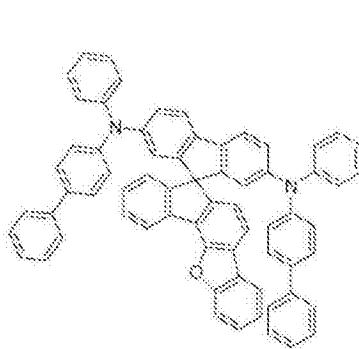
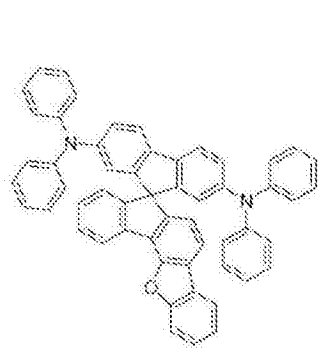
[化学式 B-8][化学式 B-9][化学式 B-10]



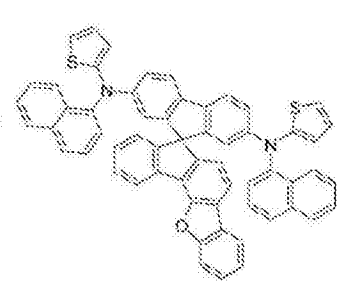
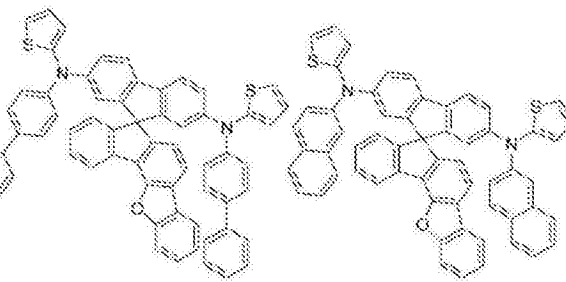
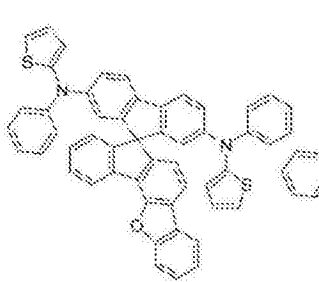
[化学式 B-11][化学式 B-12][化学式 B-13]



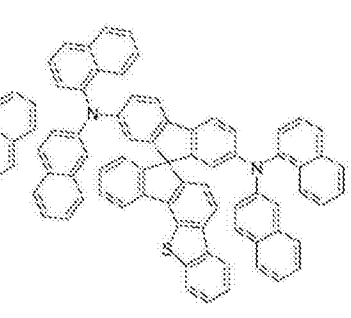
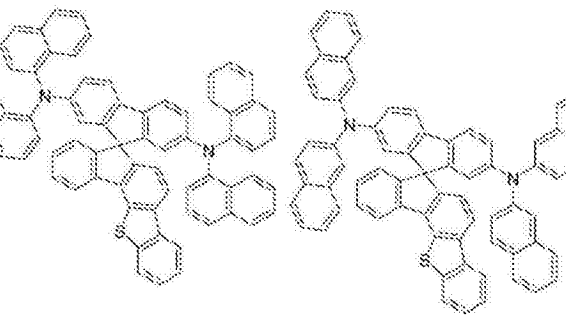
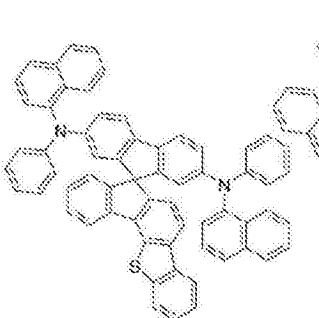
[化学式 B-14][化学式 B-15][化学式 B-16]



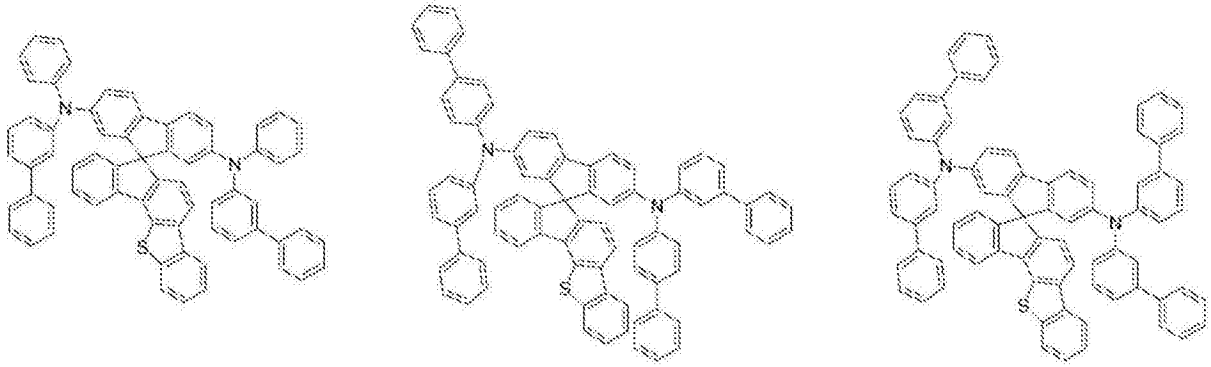
[化学式 B-17][化学式 B-18][化学式 B-19][化学式 B-20]



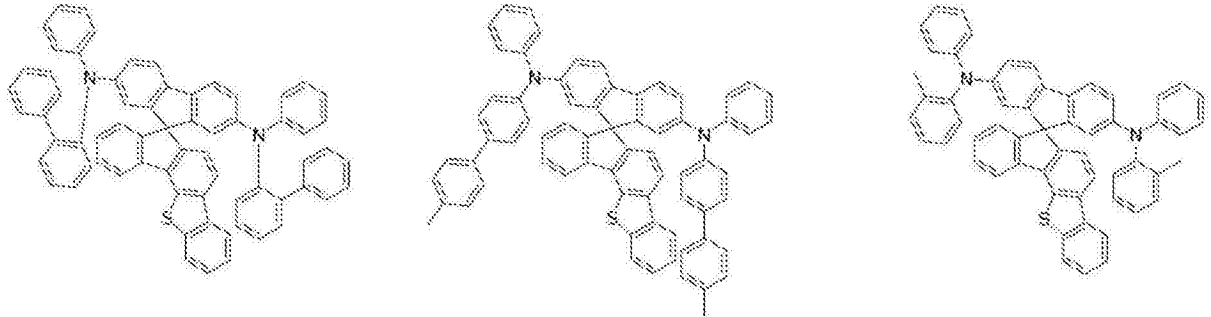
[化学式 B-21][化学式 B-22][化学式 B-23][化学式 B-24]



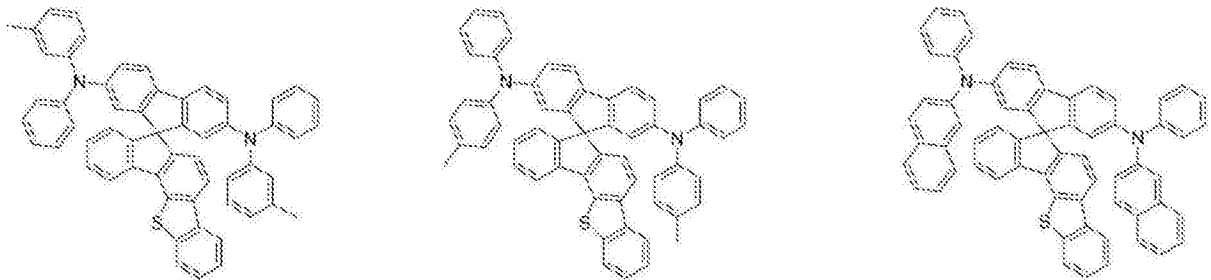
[化学式 B-25][化学式 B-26][化学式 B-27]



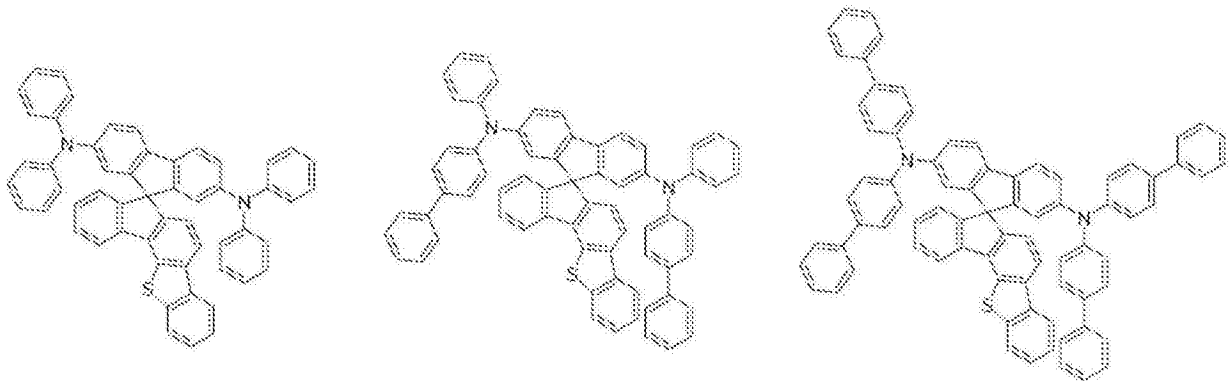
[化学式 B-28][化学式 B-29][化学式 B-30]



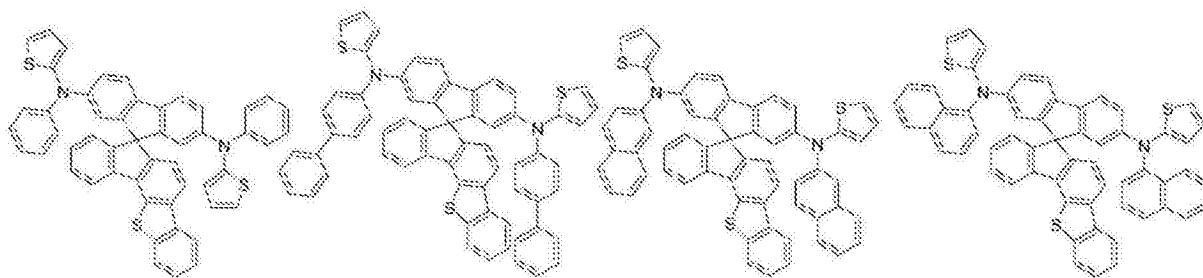
[化学式 B-31][化学式 B-32][化学式 B-33]



[化学式 B-34][化学式 B-35][化学式 B-36]



[化学式 B-37][化学式 B-38][化学式 B-39][化学式 B-40]



6. 根据权利要求 1 所述的用于有机光电子装置的化合物,其中,所述用于有机光电子装置的化合物具有大于或等于 2.0eV 的三线态激发能。

7. 根据权利要求 1 所述的用于有机光电子装置的化合物,其中,所述有机光电子装置选自有机光电装置、有机发光二极管、有机太阳能电池、有机晶体管、有机感光鼓和有机存储装置。

8. 一种有机发光二极管,包括:

阳极、阴极以及插入所述阳极和所述阴极之间的至少一层有机薄层,

其中,所述有机薄层的至少一层包括上述权利要求 1 所述的用于有机光电子装置的化合物。

9. 如权利要求 8 所述的有机发光二极管,其中,所述有机薄膜选自发光层、空穴传输层、空穴注入层、电子传输层、电子注入层、空穴阻挡层和它们的组合。

10. 如权利要求 9 所述的有机发光二极管,其中,所述用于有机光电子装置的化合物被包括在空穴传输层或空穴注入层中。

11. 根据权利要求 9 所述的有机发光二极管,其中,所述用于有机光电子装置的化合物被包括在发光层中。

12. 根据权利要求 11 所述的有机发光二极管,其中,所述用于有机光电子装置的化合物被用作发光层中的磷光主体材料或荧光主体材料。

13. 一种显示装置,包括上述权利要求 8 所述的有机发光二极管。

用于有机光电子装置的化合物、包括该化合物的有机发光二极管和包括该有机发光二极管的显示器

技术领域

[0001] 公开了用于有机光电子装置的化合物、包括所述化合物的有机发光二极管和包括所述有机发光二极管的显示装置,所述用于有机光电子装置的化合物能够提供具有优异的寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性的有机光电子装置。

背景技术

[0002] 有机光电子装置为需要通过使用空穴或电子在电极和有机材料之间电荷交换的装置。

[0003] 有机光电子装置根据其驱动原理可分类如下。第一种有机光电子装置为如下驱动的电子设备:通过来自外部光源的光子在有机材料层中产生激子;该激子分成电子和空穴;且电子和空穴转移到不同的电极作为电流源(电压源)。

[0004] 第二种有机光电子装置为如下驱动的电子设备:将电压或电流施加到至少两个电极以将空穴和/或电子注入到位于电极界面处的有机材料半导体中;且该装置通过注入的电子和空穴驱动。

[0005] 有机光电子装置的实例包括有机光电子装置、有机发光二极管、有机太阳能电池、有机感光鼓和有机晶体管等,它们需要空穴注入或传输材料、电子注入或传输材料、或者发光材料。

[0006] 特别地,由于对平板显示器的需求增长,有机发光二极管(OLED)近来受到关注。通常,有机发光是指电能向光能的转变。

[0007] 这样的有机发光二极管通过向有机发光材料施加电流而将电能转变成光。它具有其中功能有机材料层插入阳极和阴极之间的结构。有机材料层包括含有不同材料的多个层,例如空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层,以改善有机光电子装置的效率和稳定性。

[0008] 在这样的有机发光二极管中,当在阳极和阴极之间施加电压时,来自阳极的空穴和来自阴极的电子被注入有机材料层并再结合以产生具有高能量的激子。产生的激子在向基态跃迁时产生具有特定波长的光。

[0009] 近来,已知除了荧光发光材料以外,磷光发光材料也可用于有机发光二极管的发光材料。这样的磷光材料通过将电子从基态传输到激发态,通过系间跨越将单线态激子非辐射过渡到三线态激子,并将三线态激子过渡到基态而发光。

[0010] 如上所述,在有机发光二极管中,有机材料层包括发光材料和电荷传输材料,例如空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料和电子注入材料等。

[0011] 发光材料根据发出的颜色被分为蓝色、绿色和红色发光材料,并且黄色和橙色发光材料发出近似天然色的颜色。

[0012] 当一种材料被用作发光材料时,最大发光波长由于分子间的相互作用转变为长波长或者颜色纯度减小,或者装置效率由于发光猝灭效应而下降。因此,为了通过能量转移改

善颜色纯度并增加发光效率和稳定性,包括作为发光材料的主体 / 掺杂剂系统。

[0013] 为了实现有机发光二极管的优异性能,构成有机材料层的材料,例如空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料、电子注入材料以及诸如主体和 / 或掺杂剂的发光材料,应该稳定并具有良好的效率。然而,用于有机发光二极管的有机材料层形成材料的开发还远不能令人满意,因而存在对于新材料的需求。其它有机光电子装置也需要这种材料的开发。

[0014] 低分子有机发光二极管在真空沉积方法中制造为薄膜,并可具有良好的效率和寿命性能。在喷墨或旋涂方法中制造的聚合物有机发光二极管具有低初始成本和大尺寸的优点。

[0015] 低分子有机发光二极管和聚合物有机发光二极管都具有自发光、高速响应、宽视角、超薄、高图像质量、耐久性和大驱动温度范围等优点。具体而言,与常规 LCD(液晶显示器)相比,它们由于自发光特性而具有良好的可见性,并且因为它们不需要背光,所以具有使厚度和重量减少至 LCD 的至多三分之一的优点。

[0016] 此外,由于它们具有为 LCD 的 1000 倍快的微秒单位的响应速度,它们可实现完美的移动图像,而没有画面延迟。基于这些优点,它们自二十世纪八十年代后期首次出现以来显著地发展至具有 80 倍的效率和超过 100 倍的寿命。近来,它们持续迅速变大为例如 40 英寸的有机发光二极管面板。

[0017] 它们同时需要具有改善的发光效率和寿命以便更大。这里,它们的发光效率需要在发光层中空穴和电子之间的平稳结合。然而,由于有机材料通常具有比空穴移动更慢的电子移动,它具有空穴和电子之间低效结合的缺点。因此,在增加电子从阴极的注入和移动性时,同时需要防止空穴的移动性。

[0018] 为了改善寿命,需要防止在装置操作时产生的焦耳热引起的材料结晶。因此,对具有优异的电子注入和移动性以及高电化学稳定性的有机化合物存在强烈的需要。

发明内容

[0019] 【技术问题】

[0020] 提供了用于有机光电子装置的化合物,所述化合物可用作空穴注入和传输材料、或电子注入和传输材料,还可与合适掺杂剂一起用作发光主体。

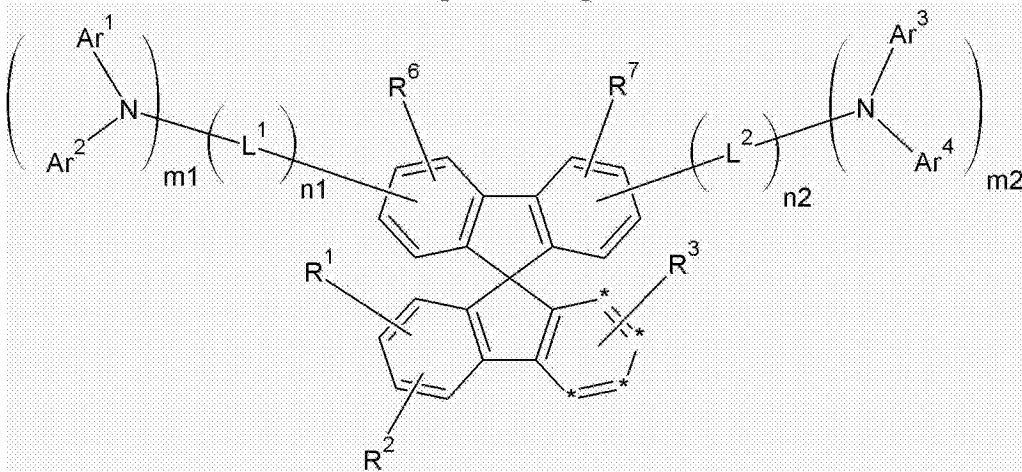
[0021] 提供了具有优异的寿命、效率、驱动电压、电化学稳定性和热稳定性的有机发光二极管以及包括该有机发光二极管的显示装置。

[0022] 【技术方案】

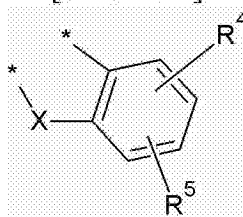
[0023] 在本发明的一个实施方式中,提供了由以下化学式 1 和化学式 2 的组合表示的用于有机光电子装置的化合物。

[0024]

[化学式 1]



[化学式 2]

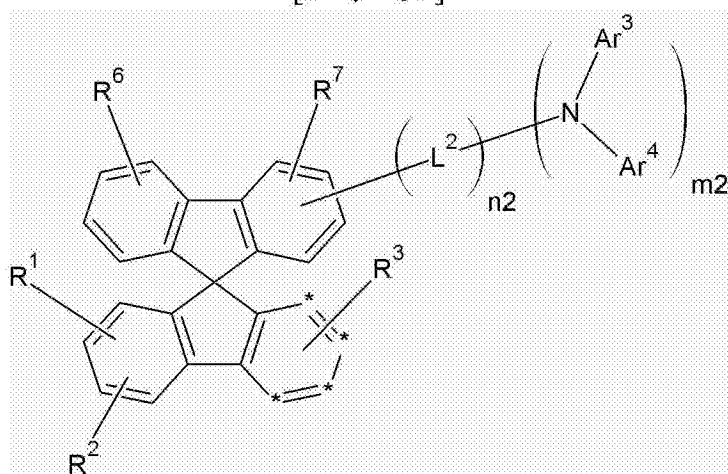


[0025] 上述化学式 1 和化学式 2 中, X 为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 或 $-S(O)_2-$, Ar^1 至 Ar^4 独立地为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基, L^1 和 L^2 独立地为单键、取代或未取代的 C2 至 C10 亚烯基、取代或未取代的 C2 至 C10 亚炔基、取代或未取代的 C6 至 C30 亚芳基、或取代或未取代的 C2 至 C30 杂亚芳基, m_1 和 m_2 独立地为 0 或 1 的整数, m_1 和 m_2 中的一个为 1, n_1 和 n_2 独立地为 0 至 3 的整数, R^1 至 R^7 独立地为氢、氘、取代或未取代的 C1 至 C10 烷基、取代或未取代的 C6 至 C30 芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基, 并且上述化学式 2 的两个 * 与上述化学式 1 的相邻的两个 * 结合, 以形成稠环。

[0026] 上述化学式 1 可由以下化学式 3 表示:

[0027]

[化学式 3]



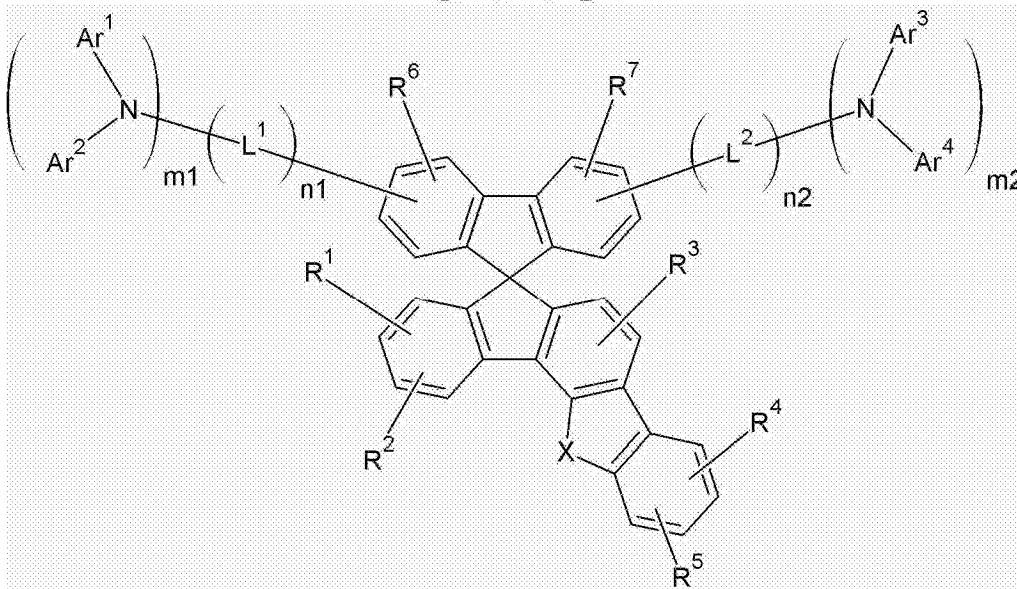
[0028] 上述化学式 3 中, Ar^3 与 Ar^4 独立地为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基, L^2 为单键、取代或未取代的 C2 至 C10 亚烯基、取代或未取代的 C2

至 C10 亚炔基、取代或未取代的 C6 至 C30 亚芳基、或取代或未取代的 C2 至 C30 杂亚芳基, m_2 为 1, n_2 为 0 至 3 的整数, R^1 至 R^3 、 R^6 或 R^7 独立地为氢、氘、取代或未取代的 C1 至 C10 烷基、取代或未取代的 C6 至 C30 芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基, 并且上述化学式 2 的两个 * 与上述化学式 3 的相邻的两个 * 结合, 以形成稠环。

[0029] 所述的用于有机光电子装置的化合物可由以下化学式 4 表示。

[0030]

[化学式 4]

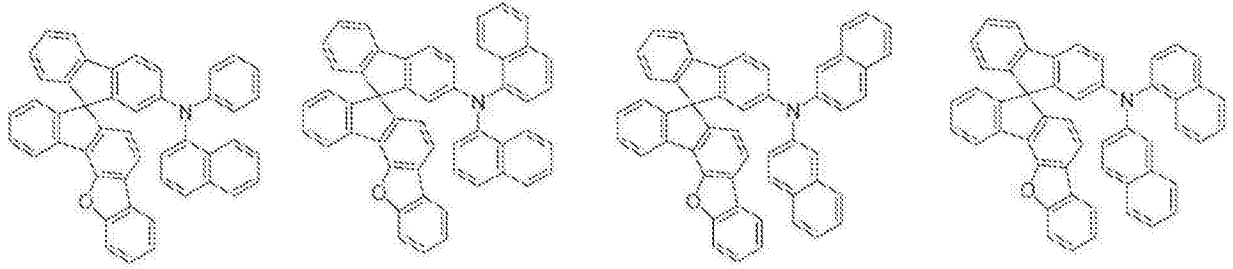


[0031] 上述化学式 4 中, X 为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 或 $-S(O)_2-$, Ar^1 至 Ar^4 独立地为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基、或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基, L^1 和 L^2 独立地为单键、取代或未取代的 C2 至 C10 亚烯基、取代或未取代的 C2 至 C10 亚炔基、取代或未取代的 C6 至 C30 亚芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂亚芳基, m_1 和 m_2 独立地为 0 或 1 的整数, m_1 和 m_2 中的一个为 1, n_1 和 n_2 独立地为 0 至 3 的整数, 并且 R^1 至 R^7 独立地为氢、氘、取代或未取代的 C1 至 C10 烷基、取代或未取代的 C6 至 C30 芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基。

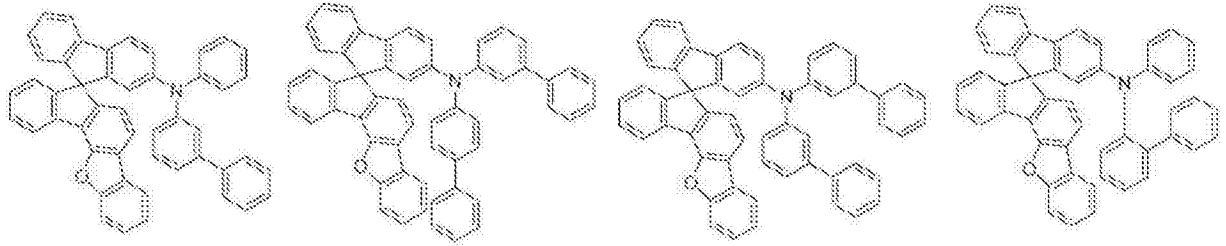
[0032] 所述的用于有机光电子装置的化合物可由以下化学式 5 表示：

[0033]

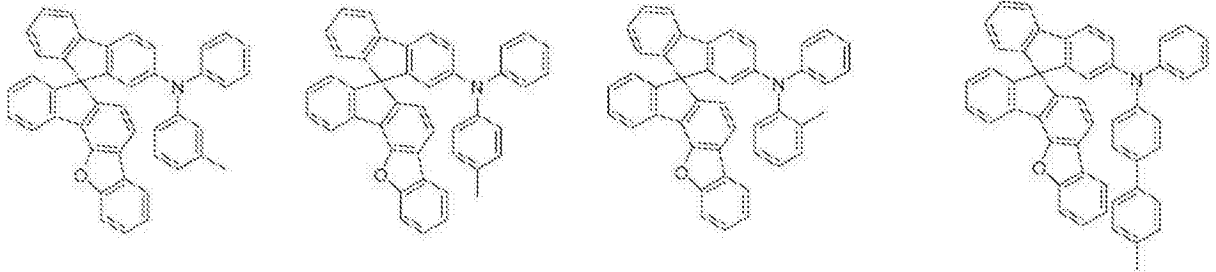
[化学式 A-1][化学式 A-2][化学式 A-3][化学式 A-4]



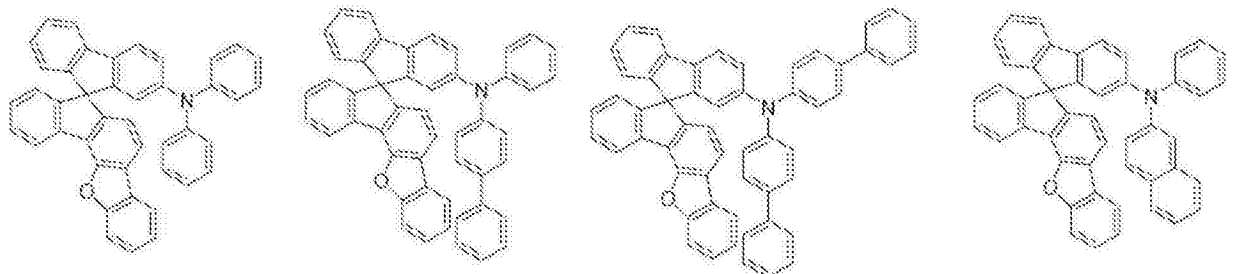
[化学式 A-5][化学式 A-6][化学式 A-7][化学式 A-8]



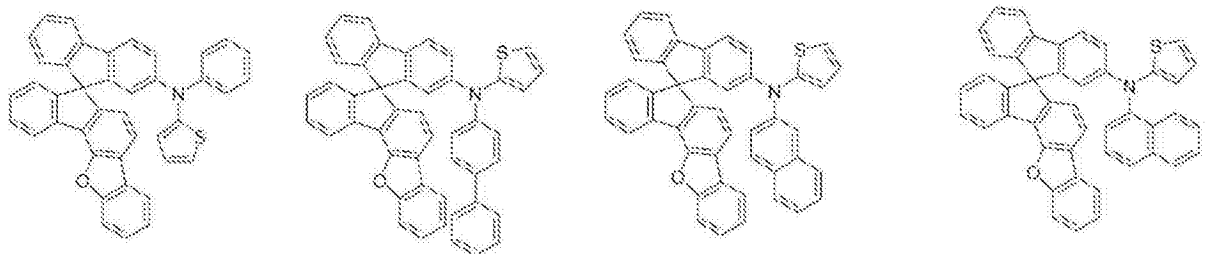
[化学式 A-9][化学式 A-10][化学式 A-11][化学式 A-12]



[化学式 A-13][化学式 A-14][化学式 A-15][化学式 A-16]

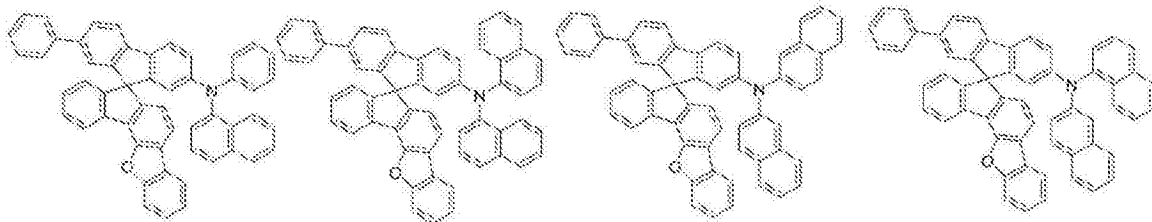


[化学式 A-17][化学式 A-18][化学式 A-19][化学式 A-20]

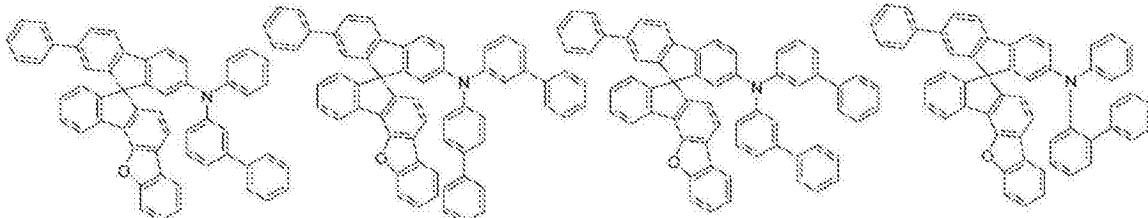


[0038]

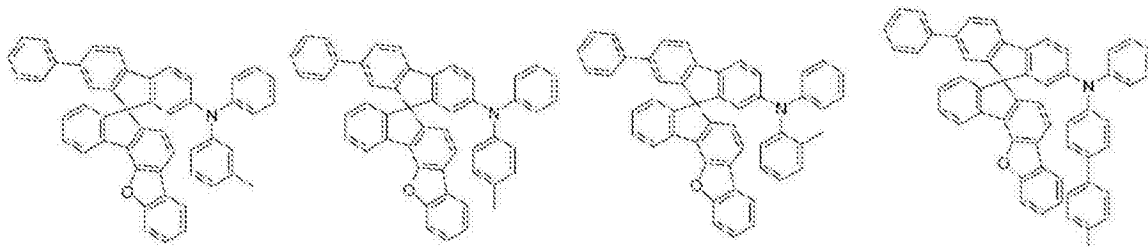
[化学式 A-21] [化学式 A-22] [化学式 A-23] [化学式 A-24]



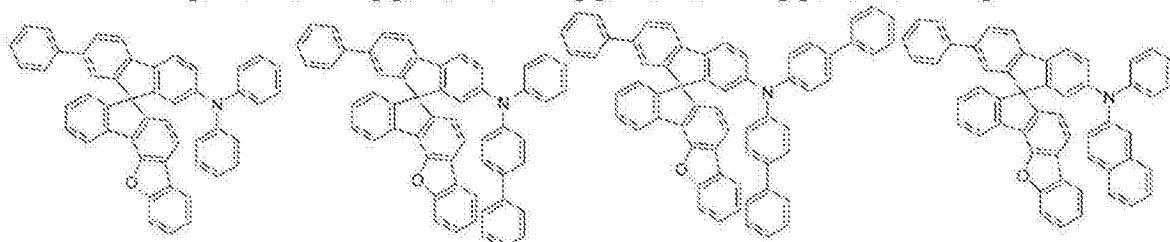
[化学式 A-25] [化学式 A-26] [化学式 A-27] [化学式 A-28]



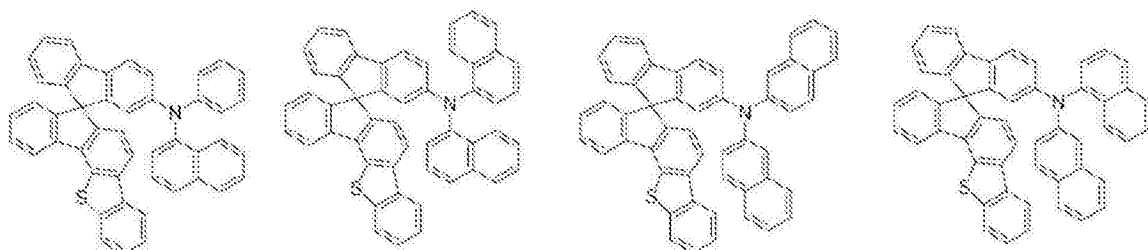
[化学式 A-29] [化学式 A-30] [化学式 A-31] [化学式 A-32]



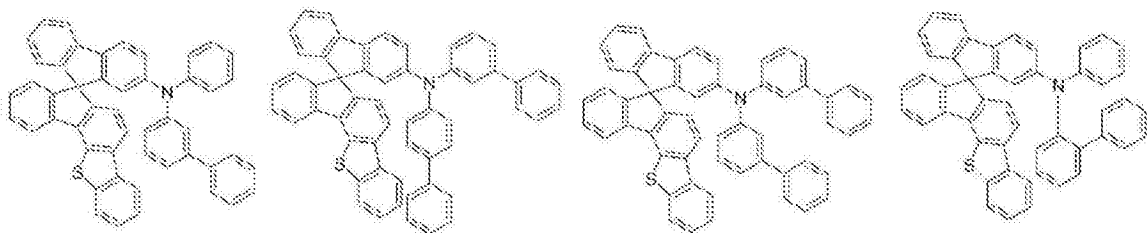
[化学式 A-33] [化学式 A-34] [化学式 A-35] [化学式 A-36]



[化学式 A-37] [化学式 A-38] [化学式 A-39] [化学式 A-40]

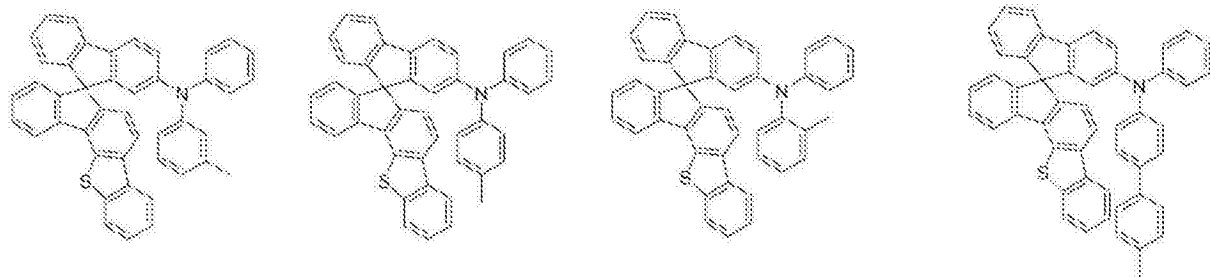


[化学式 A-41] [化学式 A-42] [化学式 A-43] [化学式 A-44]

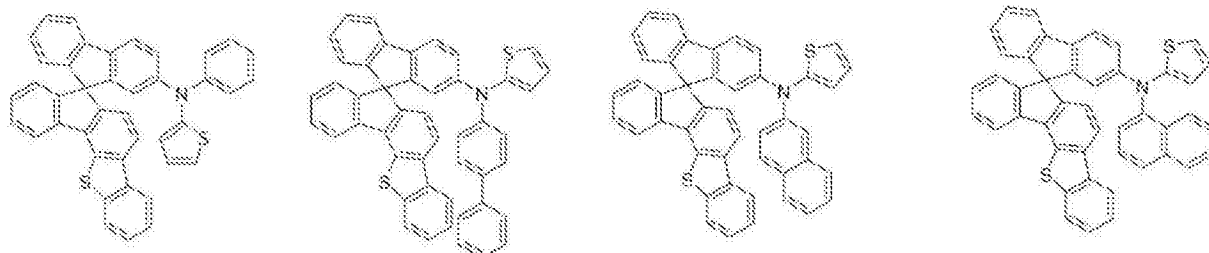


[0039]

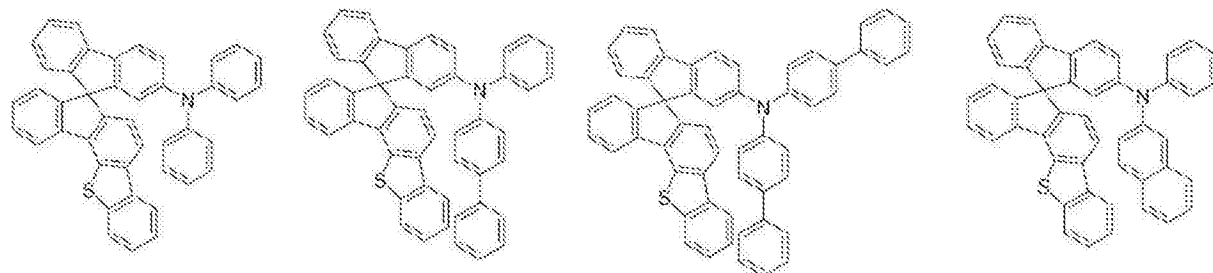
[化学式 A-45] [化学式 A-46] [化学式 A-47] [化学式 A-48]



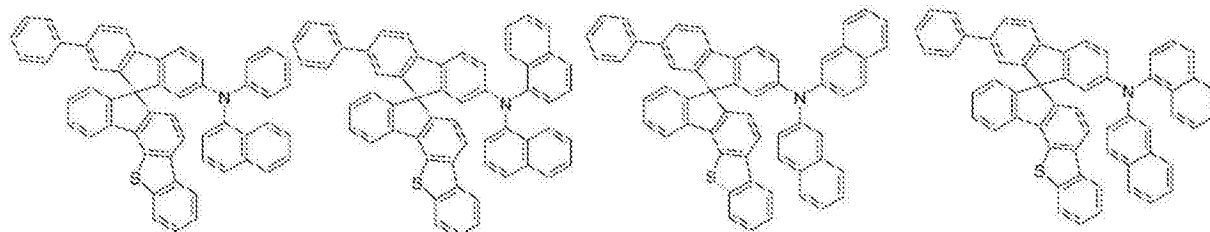
[化学式 A-49] [化学式 A-50] [化学式 A-51] [化学式 A-52]



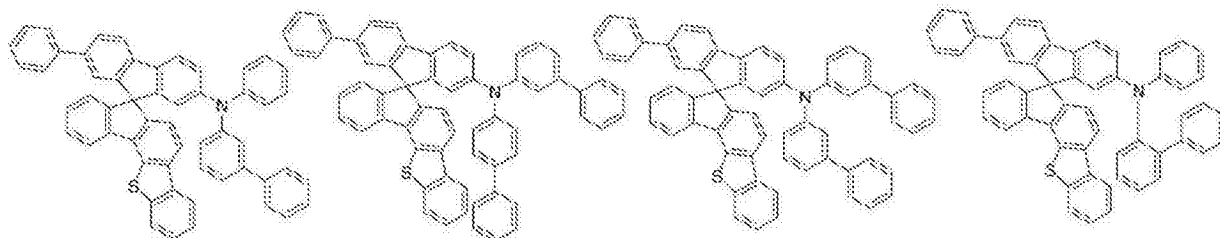
[化学式 A-53] [化学式 A-54] [化学式 A-55] [化学式 A-56]



[化学式 A-57] [化学式 A-58] [化学式 A-59] [化学式 A-60]

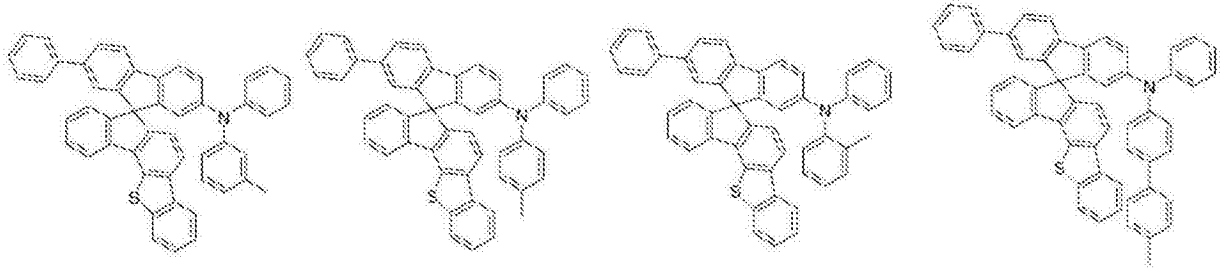


[化学式 A-61] [化学式 A-62] [化学式 A-63] [化学式 A-64]

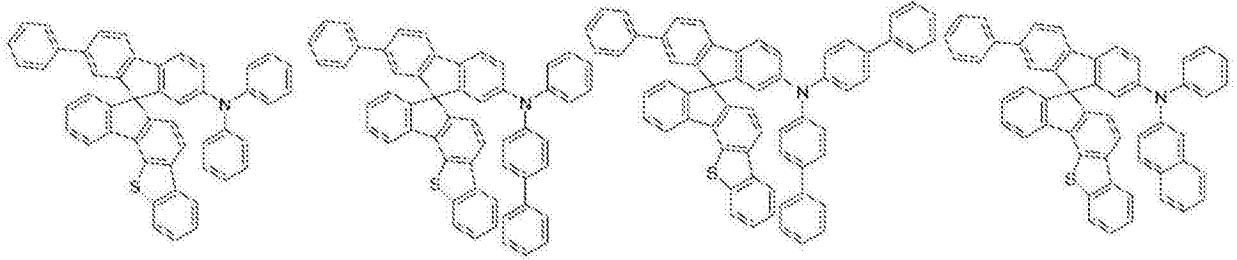


[化学式 A-65] [化学式 A-66] [化学式 A-67] [化学式 A-68]

[0040]



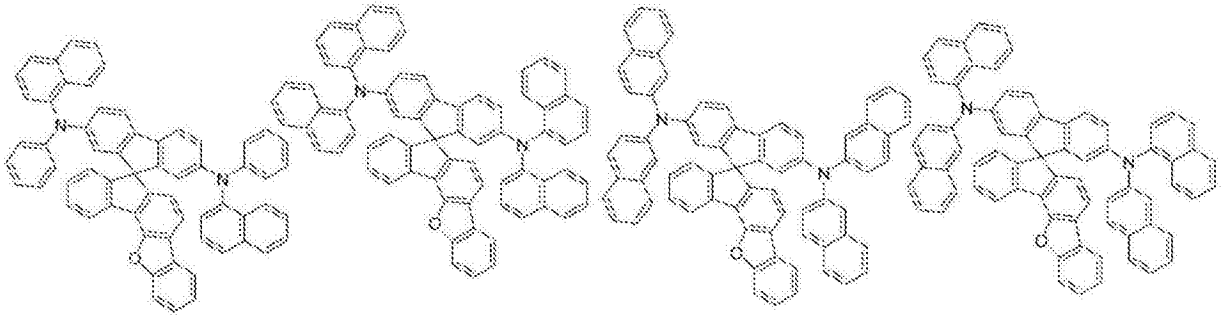
[化学式 A-69] [化学式 A-70] [化学式 A-71] [化学式 A-72]



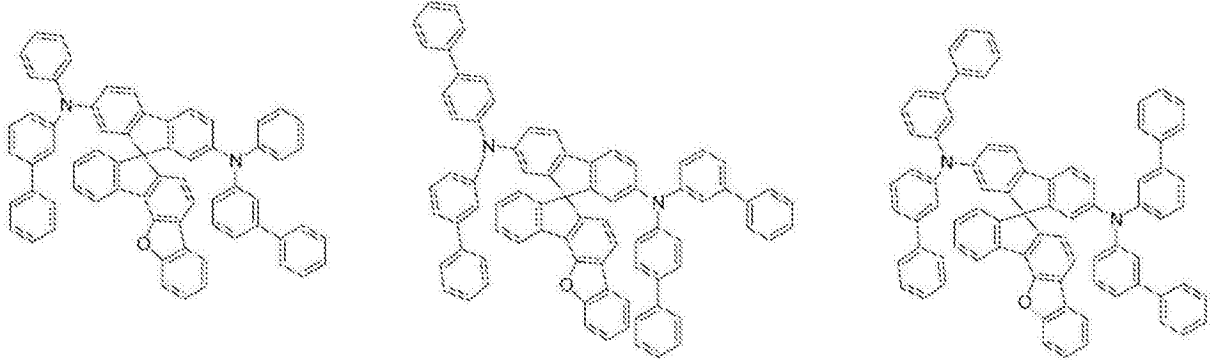
[0041] 所述的用于有机光电子装置的化合物可由以下化学式 B-1 至 B-40 中的一个表示：

[0042]

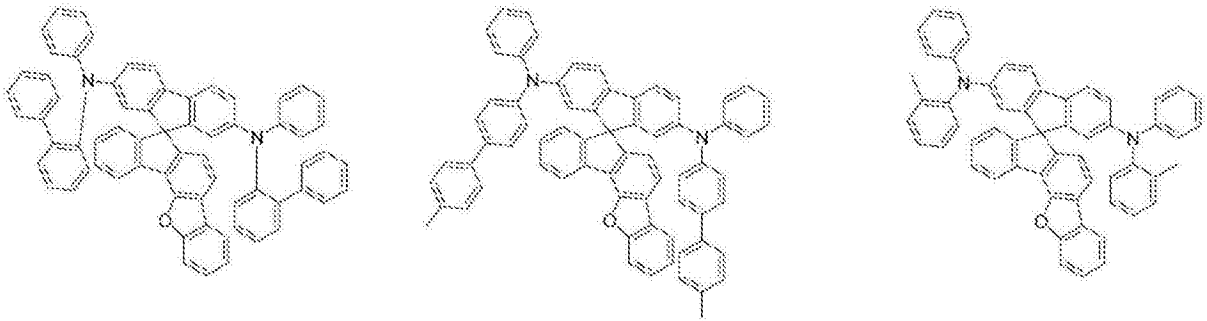
[化学式 B-1][化学式 B-2][化学式 B-3][化学式 B-4]



[化学式 B-5][化学式 B-6][化学式 B-7]

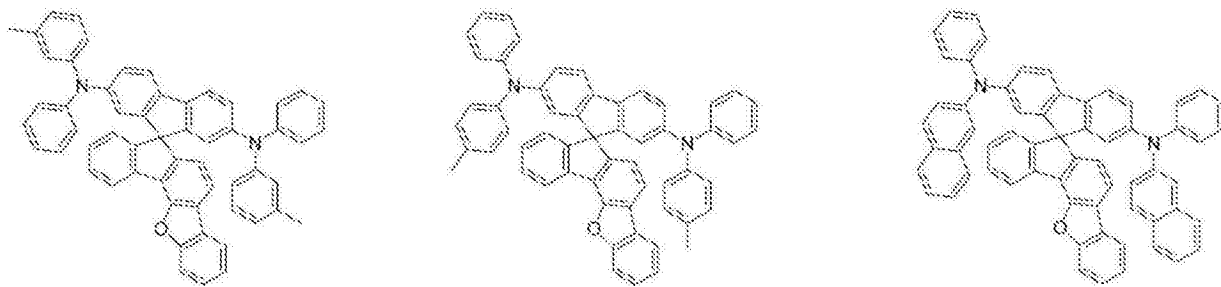


[化学式 B-8][化学式 B-9][化学式 B-10]

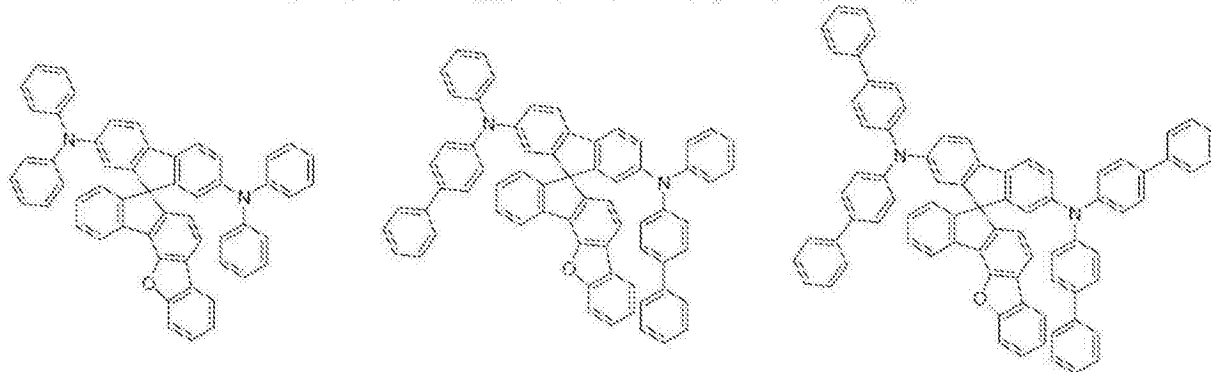


[0043]

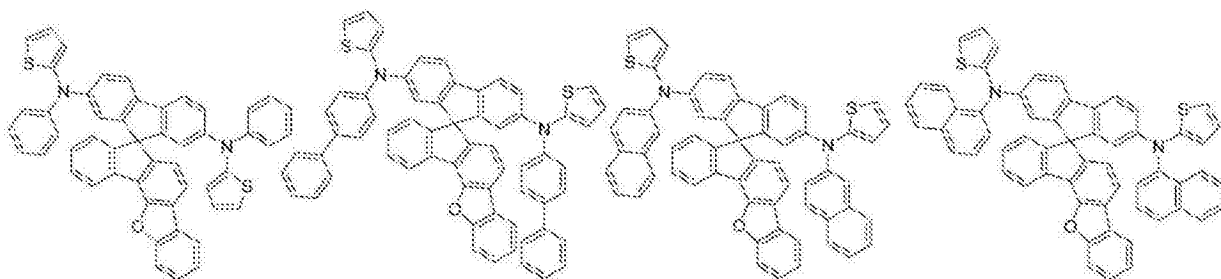
[化学式 B-11][化学式 B-12][化学式 B-13]



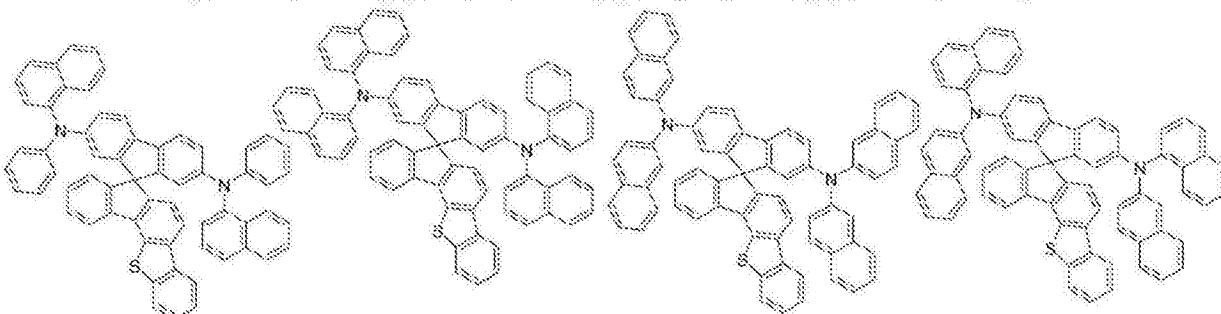
[化学式 B-14][化学式 B-15][化学式 B-16]



[化学式 B-17][化学式 B-18][化学式 B-19][化学式 B-20]

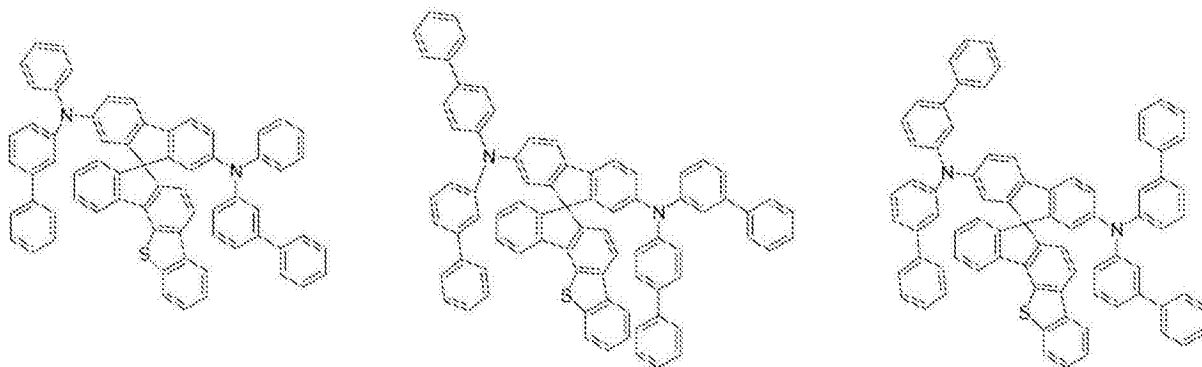


[化学式 B-21][化学式 B-22][化学式 B-23][化学式 B-24]

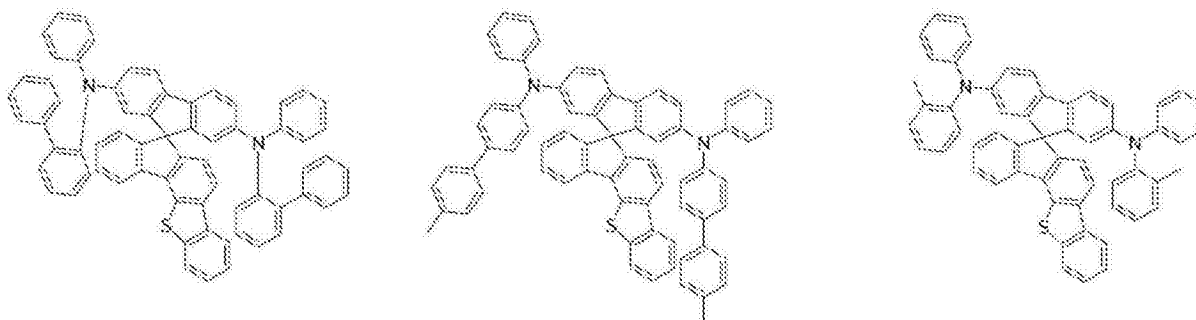


[化学式 B-25][化学式 B-26][化学式 B-27]

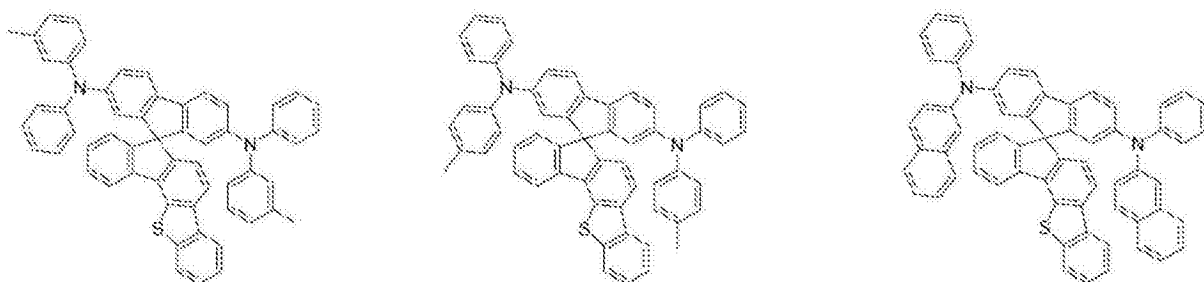
[0044]



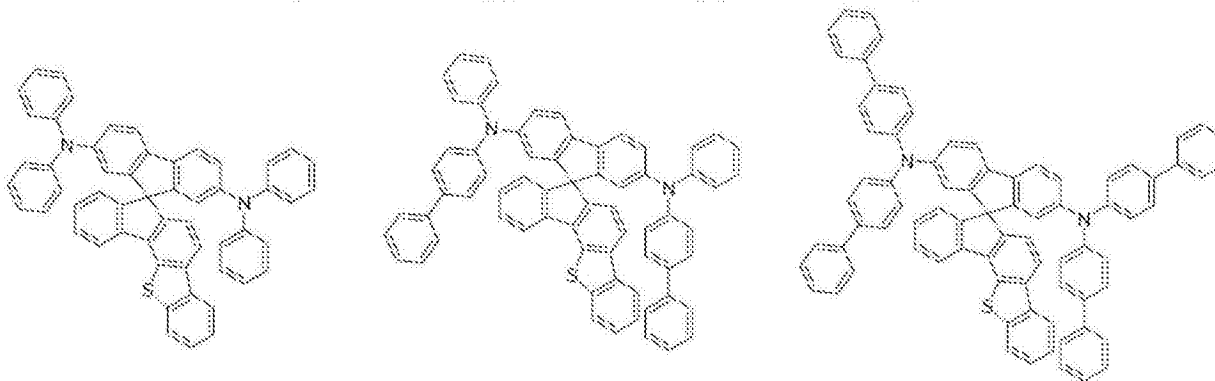
[化学式 B-28] [化学式 B-29] [化学式 B-30]



[化学式 B-31] [化学式 B-32] [化学式 B-33]

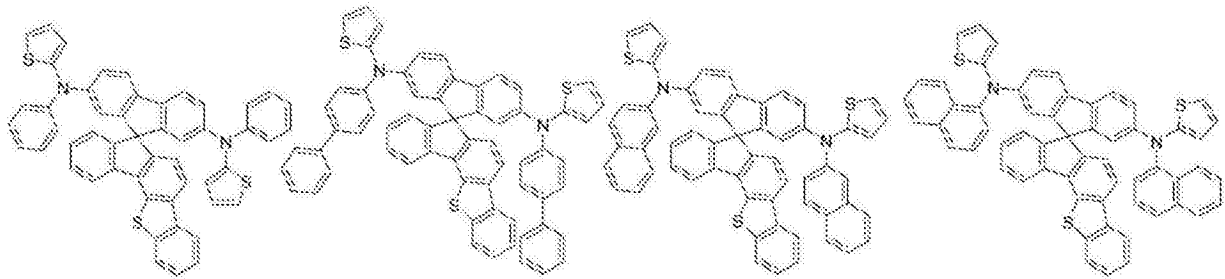


[化学式 B-34] [化学式 B-35] [化学式 B-36]



[化学式 B-37] [化学式 B-38] [化学式 B-39] [化学式 B-40]

[0045]



[0046] 所述用于有机光电子装置的化合物可具有大于或等于约 2.0eV 的三线态激发能 (T1)。

[0047] 所述有机光电子装置可为选自有机光电装置、有机发光二极管、有机太阳能电池、有机晶体管、有机感光鼓和有机存储装置。

[0048] 在本发明的另一个实施方式中,提供了有机发光二极管,包括:阳极、阴极以及插入所述阳极和所述阴极之间的至少一层有机薄层,其中,所述至少一层有机薄层包括上述用于有机光电子装置的化合物。

[0049] 所述有机薄膜可选自发光层、空穴传输层、空穴注入层、电子传输层、电子注入层、空穴阻挡层和它们的组合。

[0050] 所述用于有机光电子装置的化合物可包括在空穴传输层 (HTL) 或空穴注入层 (HIL) 中。

[0051] 所述用于有机光电子装置的化合物可包括在发光层中。

[0052] 所述用于有机光电子装置的化合物可用作发光层中的磷光或荧光主体材料。

[0053] 在本发明的另一个实施方式中,提供了包括上述有机发光二极管的显示装置。

[0054] **【有益效果】**

[0055] 可提供具有高空穴或电子传输性质、膜稳定性、热稳定性和高三线态激子能量的化合物。

[0056] 这样的化合物可用作发光层中的空穴注入 / 传输材料、主体材料或电子注入 / 传输材料。使用该化合物的有机光电子装置由于优异的电化学和热稳定性而具有改善的寿命特性、低驱动电压下的高发光效率。

附图说明

[0057] 图 1 至图 5 为显示根据本发明的各种实施方式的有机发光二极管的截面视图,该有机发光二极管包括根据本发明的一个实施方式的用于有机光电子装置的化合物。

- | | | |
|--------|------------------|------------------------|
| [0058] | 100 :有机发光二极管 | 110 :阴极 |
| [0059] | 120 :阳极 | 105 :有机薄层 |
| [0060] | 130 :发光层 | 140 :空穴传输层 (HTL) |
| [0061] | 150 :电子传输层 (ETL) | 160 :电子注入层 (EIL) |
| [0062] | 170 :空穴注入层 (HIL) | 230 :发光层 + 电子传输层 (ETL) |

具体实施方式

[0063] 下文将详细说明本发明的实施方式。然而,这些实施方式为示例性的,并且本公开不限于此。

[0064] 如文中使用,在未另外提供具体定义时,术语“取代的”是指用选自氘、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C1 至 C30 胺基、硝基、取代或未取代的 C3 至 C40 甲硅烷基、C1 至 C30 烷基、C1 至 C10 烷基甲硅烷基、C3 至 C30 环烷基、C6 至 C30 芳基、C1 至 C20 烷氧基、氟基、诸如三氟甲基等的 C1 至 C10 三氟烷基、或氰基的取代基取代取代基或化合物中的至少一个氢。

[0065] 选自取代基:卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C1 至 C20 胺基、硝基、取代或未取代的 C3 至 C40 甲硅烷基、C1 至 C30 烷基、C1 至 C10 烷基甲硅烷基、C3 至 C30 环烷基、C6 至 C30 芳基、C1 至 C20 烷氧基、氟基、例如三氟甲基等的 C1 至 C10 三氟烷基、或氰基的两个相邻的取代基可稠合以形成环。

[0066] 在本说明书中,在未另外提供具体定义时,“杂”是指在一种化合物或取代基中包括选自 N、O、S 和 P 中的 1 至 3 个杂原子而其余为碳的一类。

[0067] 在本说明书中,在未另外提供具体定义时,术语“它们的组合”是指通过连接基团彼此连接的至少两个取代基,或者彼此稠合的至少两个取代基。

[0068] 在本说明书中,在未另外提供具体定义时,“烷基”是指脂族烃基。烷基可为不包括任何双键或三键的“饱和烷基”。烷基都可为支链的、直链的或环状的。

[0069] “亚烯基”是指至少两个碳的至少一个碳-碳双键的官能团,并且“亚炔基”是指至少两个碳的至少一个碳-碳三键的官能团。

[0070] 烷基可为 C1 至 C20 烷基。更具体地,烷基可为 C1 至 C10 烷基或 C1 至 C6 烷基。

[0071] 例如, C1 至 C4 烷基在烷基链中可具有 1 至 4 个碳原子,可选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。

[0072] 烷基的具体实例可为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、环丙基、环丁基、环戊基和环己基等。

[0073] “芳族基团”为是指其中所有元素都具有形成共轭的 p-轨道的环状官能团。具体实例为芳基和杂芳基。

[0074] “芳基”包括单环或稠环多环(即共享相邻碳原子对的环)的基团。

[0075] “杂芳基”是指包括选自 N、O、S 和 P 的 1 至 3 个杂原子而其余为碳的芳基。当所述杂芳基为稠环时,每个环可包括 1 至 3 个杂原子。

[0076] 如本文所用,唑啉类衍生物可指其中取代或未取代的唑啉基的氮原子被除了氮的杂原子或碳取代的结构。具体的实例可为二苯并咪唑(二苯并咪唑基)、二苯并噻吩(二苯并噻吩基)、芴(芴基)等。

[0077] 本说明书中,空穴特性是指由于根据 HOMO 能级的传导特性,在阳极形成的空穴易于注入发光层,并在发光层中传输的特性。

[0078] 电子特性是指由于根据 LUMO 能级的传导特性,在阴极形成的电子易于注入发光层,并在发光层中传输的特性。

[0079] 根据本发明的一个实施方式的用于有机光电子装置的化合物可具有至少一个胺基与具有螺环结构的双苄核结合的结构。

[0080] 此外,具有螺环结构的核的一部分可为稠环。

[0081] 所述核结构可用作有机光电子装置的发光材料、空穴注入材料或空穴传输材料。具体地,核结构可更适于空穴注入材料或空穴传输材料。

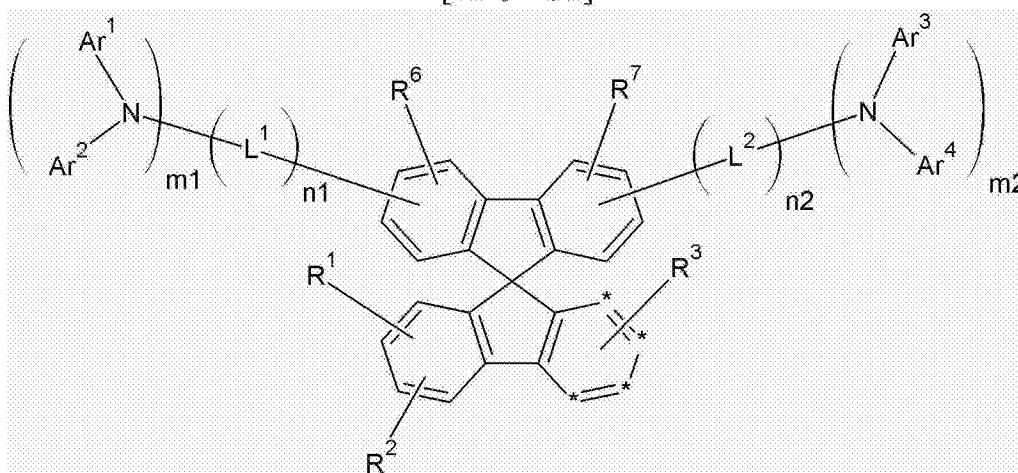
[0082] 用于有机光电子装置的化合物可包括核部分及用于取代所述核部分的取代基的各种取代基,因此可具有各种能带隙。

[0083] 当具有取决于取代基的合适能级的化合物被用于制造有机光电子装置时,所述化合物增强空穴传输能力和电子传输能力,因此带来在效率和驱动电压方面优异的效果,并且具有优异的电化学和热稳定性,因此可改善有机光电子装置的寿命特性。

[0084] 在本发明的一个实施方式中,提供了由以下化学式 1 和化学式 2 的组合表示的用于有机光电子装置的化合物。

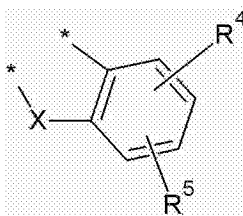
[0085]

[化学式 1]



[化学式 2]

[0086]



[0087] 上述化学式 1 和化学式 2 中, X 为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 或 $-S(O)_2-$, Ar^1 至 Ar^4 独立地为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基, L^1 和 L^2 独立地为单键、取代或未取代的 C2 至 C10 亚烯基、取代或未取代的 C2 至 C10 亚炔基、取代或未取代的 C6 至 C30 亚芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂亚芳基, m_1 和 m_2 独立地为 0 或 1 的整数, m_1 和 m_2 中的一个为 1, n_1 和 n_2 独立地为 0 至 3 的整数, R^1 至 R^7 独立地为氢、氘、取代或未取代的 C1 至 C10 烷基、取代或未取代的 C6 至 C30 芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基, 并且上述化学式 2 的两个 * 与上述化学式 1 的相邻的两个 * 结合, 以形成稠环。

[0088] X 可为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 或 $-S(O)_2-$ 。由于 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 或 $-S(O)_2-$ 具有极性基团, 所以能够与电极相互作用, 并可易于注入电荷。

[0089] 当芳胺基 (或杂芳胺基) 与具有螺环结构的核的双苄基结合时, 可增加电荷的移动性, 因而可降低装置的驱动电压。

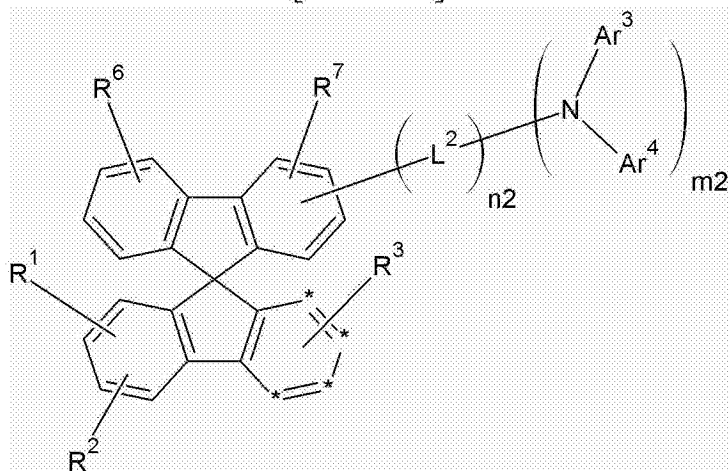
[0090] 此外, 化合物具有空间位阻, 因此可由于分子间的低相互作用而抑制结晶。因此, 可改善制造装置的产量。此外, 可改善装置的寿命特征。

[0091] 此外,化合物具有相对大的分子量,因此在沉积过程中可抑制分解。

[0092] 更具体地,上述化学式 1 可由以下化学式 3 表示。

[0093]

[化学式 3]

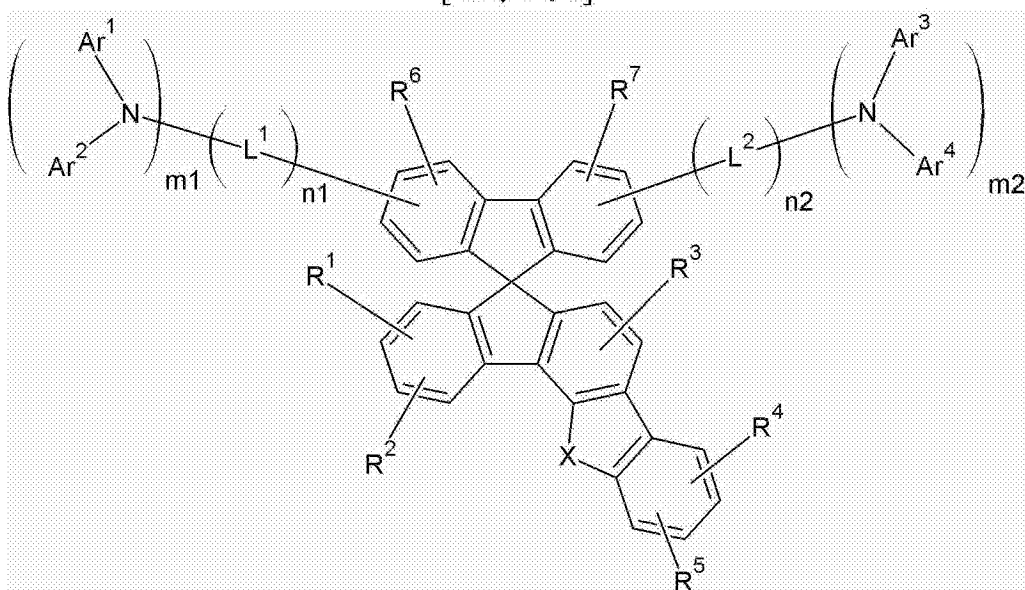


[0094] 上述化学式 3 中, Ar^3 与 Ar^4 独立地为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基, L^2 为单键、取代或未取代的 C2 至 C10 亚烯基、取代或未取代的 C2 至 C10 亚炔基、取代或未取代的 C6 至 C30 亚芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂亚芳基, m_2 为 1, n_2 为 0 至 3 的整数, R^1 至 R^3 、 R^6 或 R^7 独立地为氢、氘、取代或未取代的 C1 至 C10 烷基、取代或未取代的 C6 至 C30 芳基、或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基, 并且上述化学式 2 的两个 * 与上述化学式 3 的相邻的两个 * 结合, 以形成稠环。

[0095] 更具体地,所述的用于有机光电子装置的化合物可由以下化学式 4 表示。当稠环以下面化学式 4 中所示放置时,可获得类似于螺芴的高 Tg, 并且二苯并呋喃基团的引入可增加化合物的移动性和空穴移动性。

[0096]

[化学式 4]



[0097] 上述化学式 4 中, X 为 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 或 $-S(O)_2-$, Ar^1 至 Ar^4 独立地为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基, L^1 和 L^2 独立地为单键、取代或

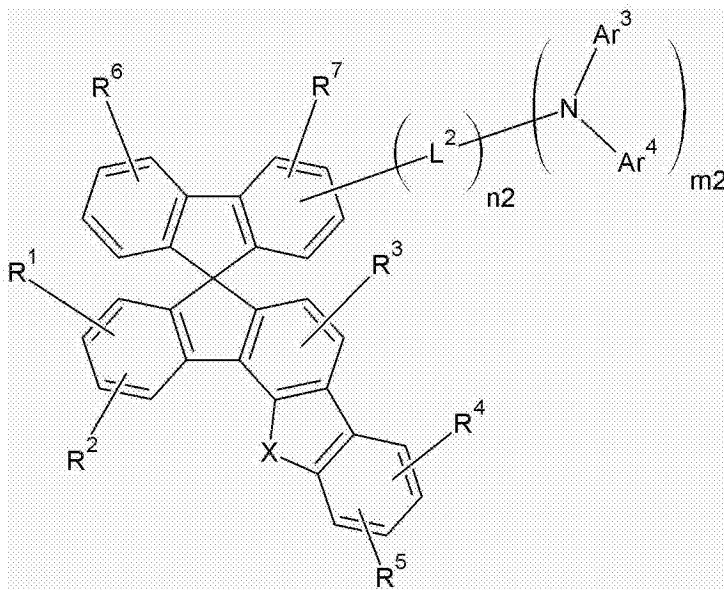
未取代的 C2 至 C10 亚烯基、取代或未取代的 C2 至 C10 亚炔基、取代或未取代的 C6 至 C30 亚芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂亚芳基, m_1 和 m_2 独立地为 0 或 1 的整数, m_1 和 m_2 中的一个为 1, n_1 和 n_2 独立地为 0 至 3 的整数, 并且 R^1 至 R^7 独立地为氢、氘、取代或未取代的 C1 至 C10 烷基、取代或未取代的 C6 至 C30 芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基。

[0098] 更具体地, 所述的用于有机光电子装置的化合物可由以下化学式 5 表示。

[0099]

[化学式 5]

[0100]



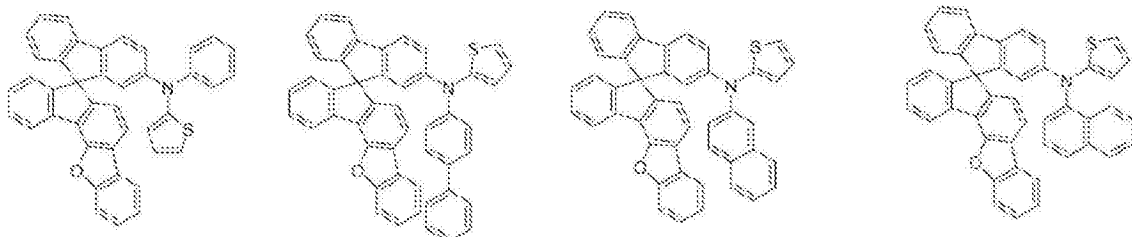
[0101] 上述化学式 5 中, Ar^3 和 Ar^4 独立地为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基, L^2 为单键、取代或未取代的 C2 至 C10 亚烯基、取代或未取代的 C2 至 C10 亚炔基、取代或未取代的 C6 至 C30 亚芳基、或取代或未取代的 C2 至 C30 杂亚芳基, m_2 为 1, n_2 为 0 至 3 的整数, 并且 R^1 至 R^7 独立地为氢、氘、取代或未取代的 C1 至 C10 烷基、取代或未取代的 C6 至 C30 芳基、或取代或未取代的 C2 至 C30 杂芳基。

[0102] 可选择性地调整 L^1 和 L^2 以确定化合物的整个共轭长度, 从而可调整能级, 并且可增加 T_g 。

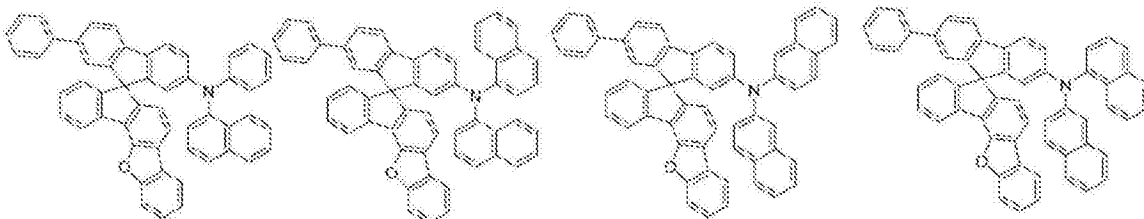
[0103] L^1 和 L^2 的具体实例可为取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的亚联苯基、取代或未取代的亚联三苯基、取代或未取代的亚萘基、取代或未取代的亚蒽基、取代或未取代的亚菲基、取代或未取代的亚芘基、取代或未取代的亚芴基、亚噻吩基、呋喃基、乙烯基等。

[0104] Ar^1 至 Ar^4 可独立地为取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的并四苯基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的联苯基、取代或未取代的对联三苯基、取代或未取代的间联三苯基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的呋喃基、取代或未取代的噻吩基、取代或未取代的吡咯基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的三唑基、取代或未取代的噁唑基、取代或未取代的噻唑基、取代或未取代的噁二唑基、取代或未取代的噻二唑基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的吡嗪基、取代或未取代的三嗪基、取代或未取代的苯并

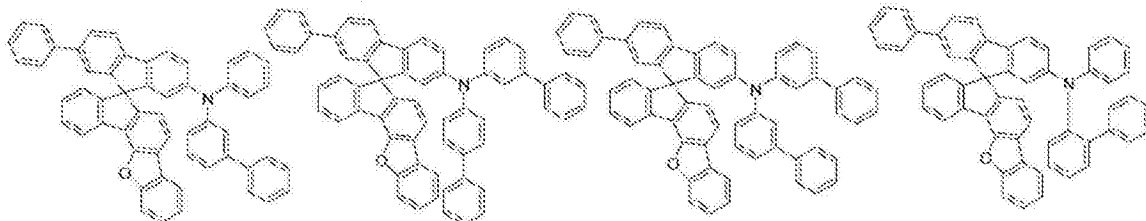
[0108]



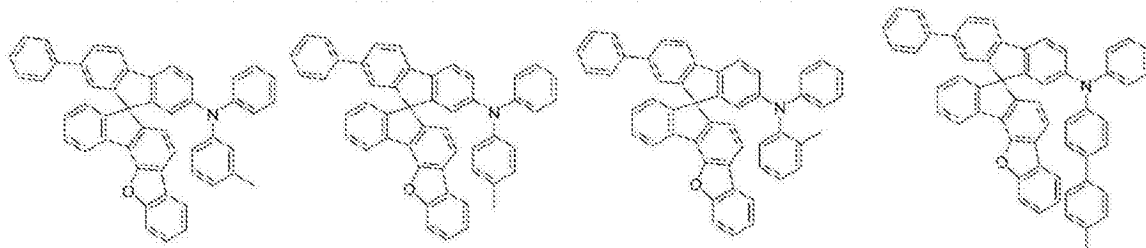
[化学式 A-21][化学式 A-22][化学式 A-23][化学式 A-24]



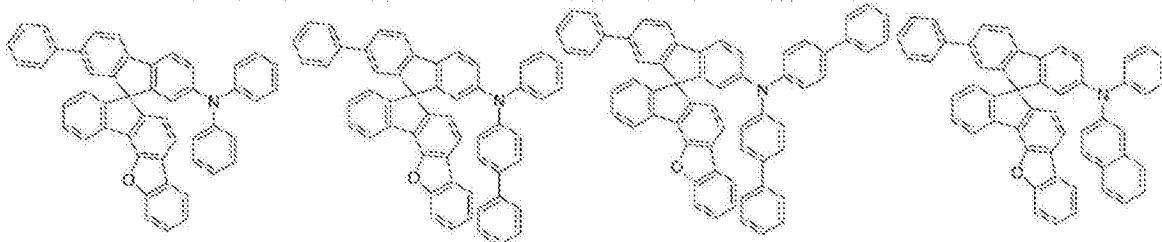
[化学式 A-25][化学式 A-26][化学式 A-27][化学式 A-28]



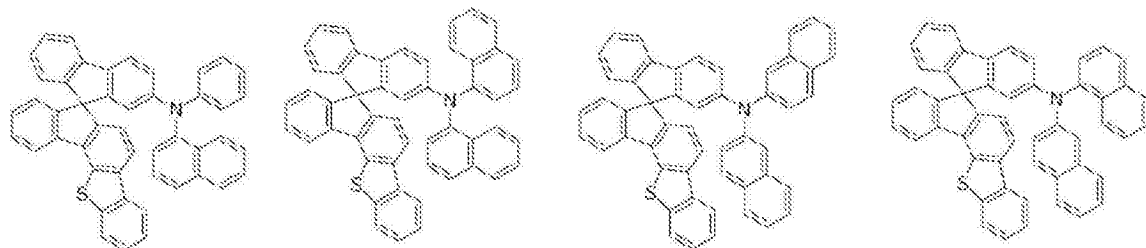
[化学式 A-29][化学式 A-30][化学式 A-31][化学式 A-32]



[化学式 A-33][化学式 A-34][化学式 A-35][化学式 A-36]

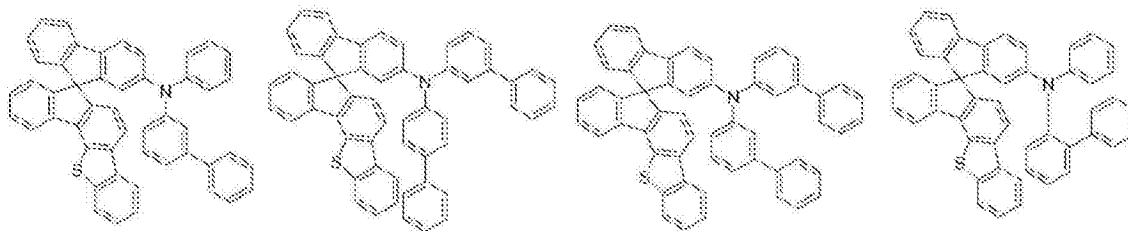


[化学式 A-37][化学式 A-38][化学式 A-39][化学式 A-40]

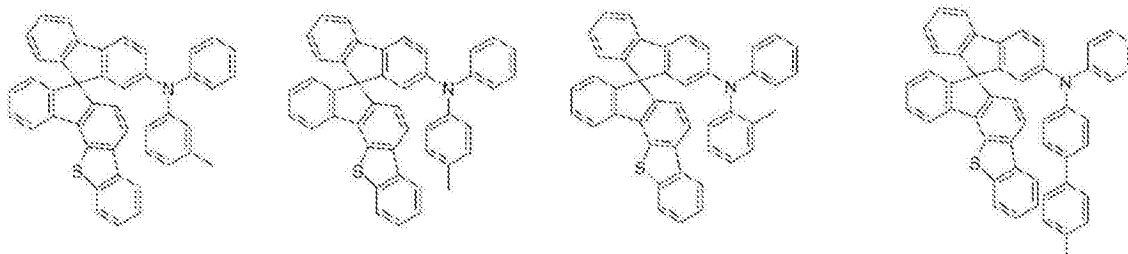


[化学式 A-41][化学式 A-42][化学式 A-43][化学式 A-44]

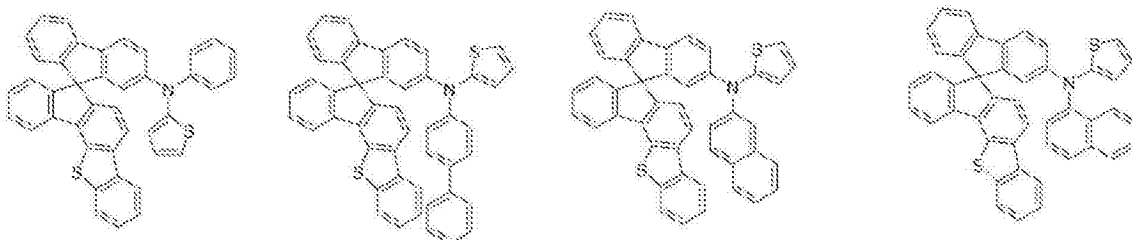
[0109]



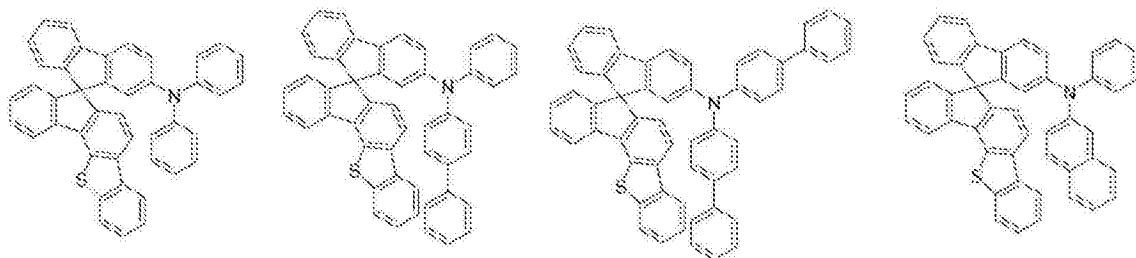
[化学式 A-45][化学式 A-46][化学式 A-47][化学式 A-48]



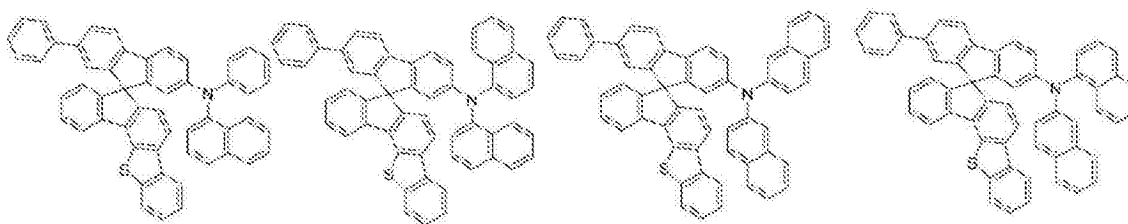
[化学式 A-49][化学式 A-50][化学式 A-51][化学式 A-52]



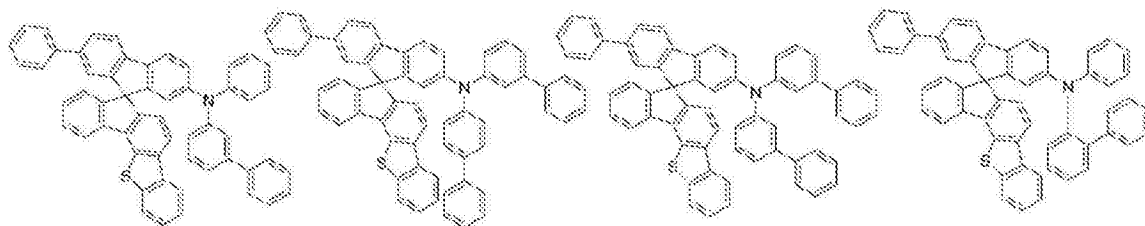
[化学式 A-53][化学式 A-54][化学式 A-55][化学式 A-56]



[化学式 A-57][化学式 A-58][化学式 A-59][化学式 A-60]

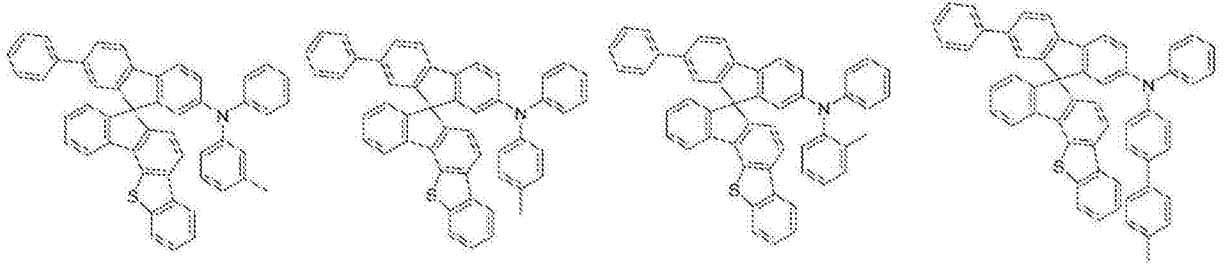


[化学式 A-61][化学式 A-62][化学式 A-63][化学式 A-64]

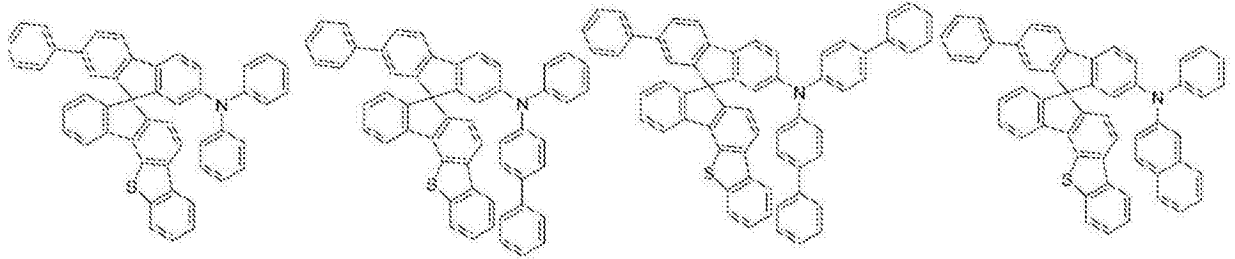


[0110]

[化学式 A-65][化学式 A-66][化学式 A-67][化学式 A-68]



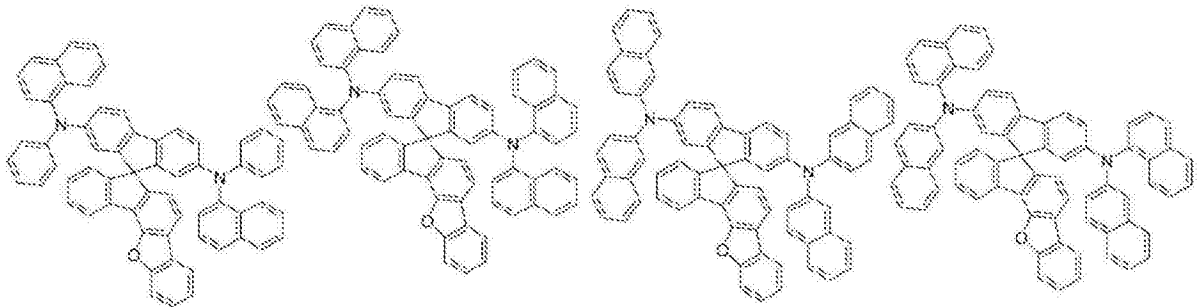
[化学式 A-69][化学式 A-70][化学式 A-71][化学式 A-72]



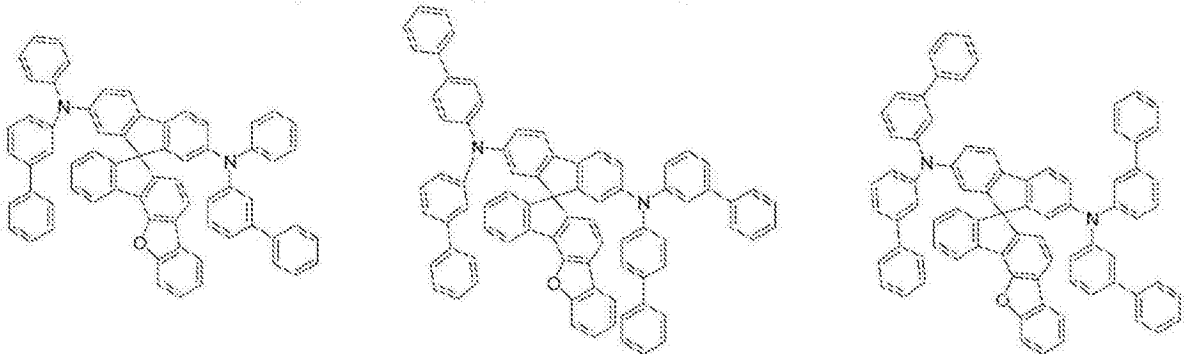
[0111] 更具体地,所述用于有机光电子装置的化合物可由以下化学式B-1至B-40中的一个表示,但是不限于此。

[0112]

[化学式 B-1][化学式 B-2][化学式 B-3][化学式 B-4]

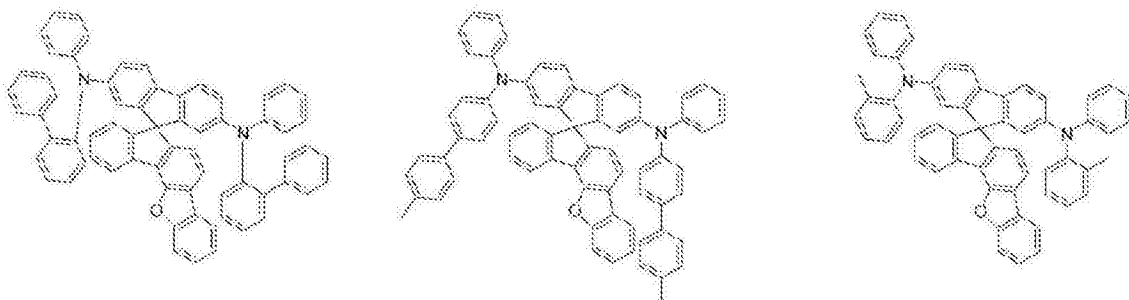


[化学式 B-5][化学式 B-6][化学式 B-7]

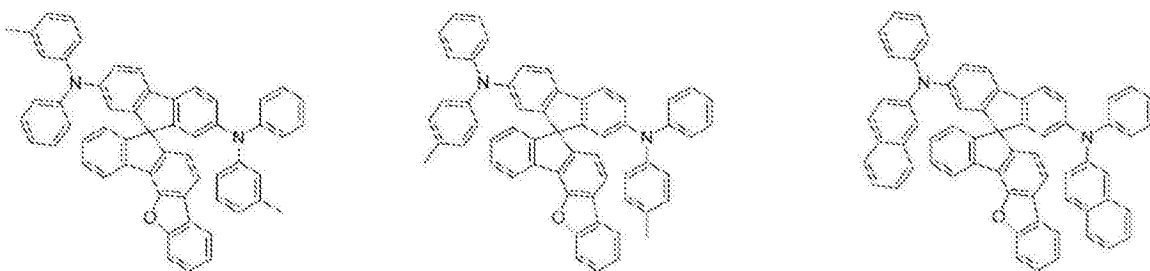


[化学式 B-8][化学式 B-9][化学式 B-10]

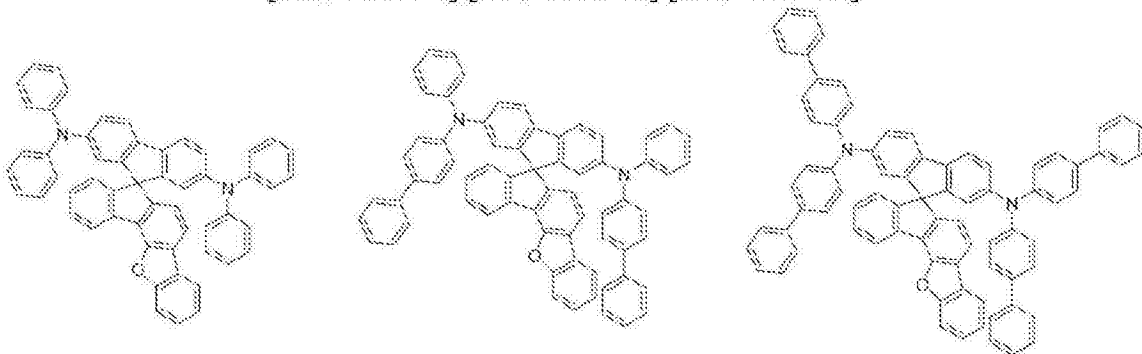
[0113]



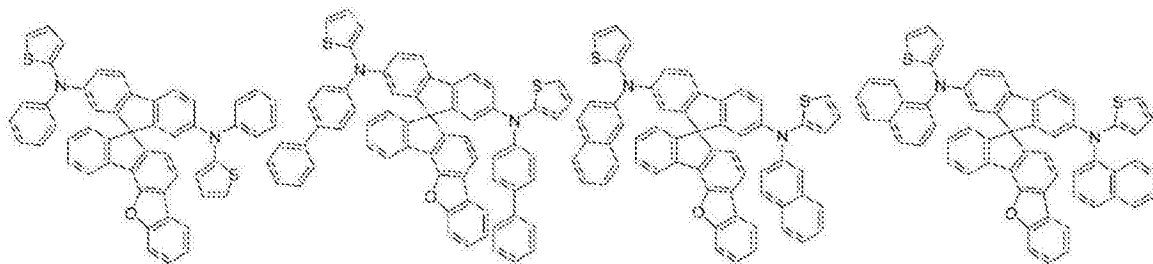
[化学式 B-11][化学式 B-12][化学式 B-13]



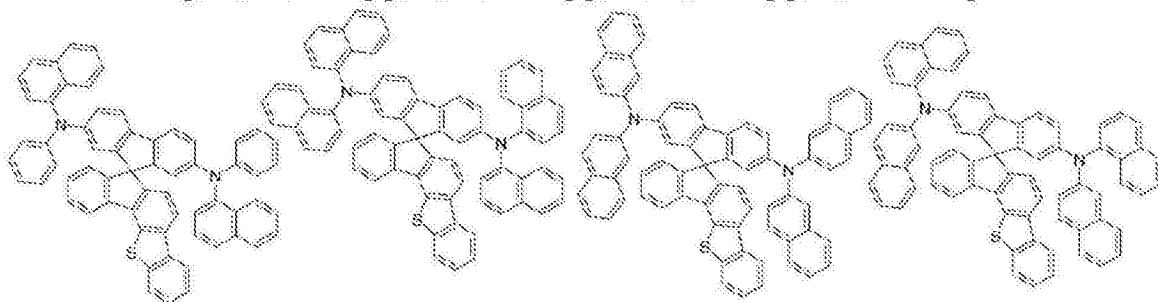
[化学式 B-14][化学式 B-15][化学式 B-16]



[化学式 B-17][化学式 B-18][化学式 B-19][化学式 B-20]

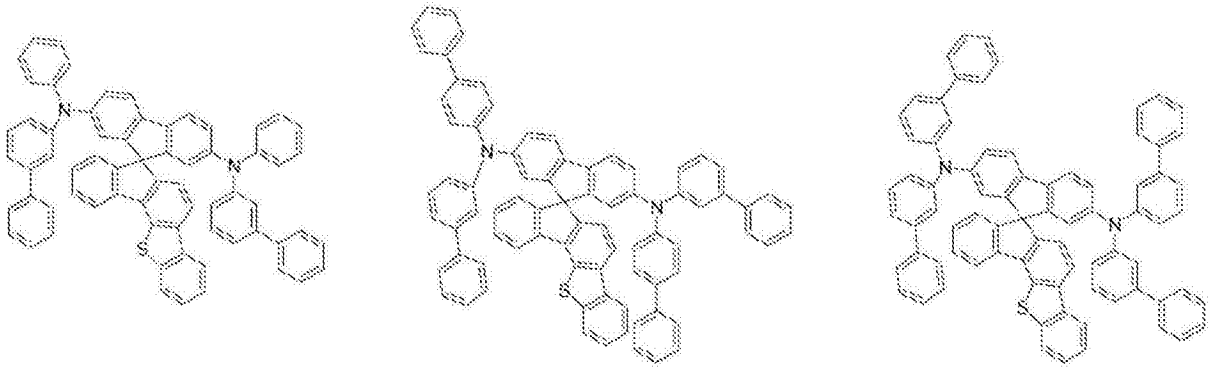


[化学式 B-21][化学式 B-22][化学式 B-23][化学式 B-24]

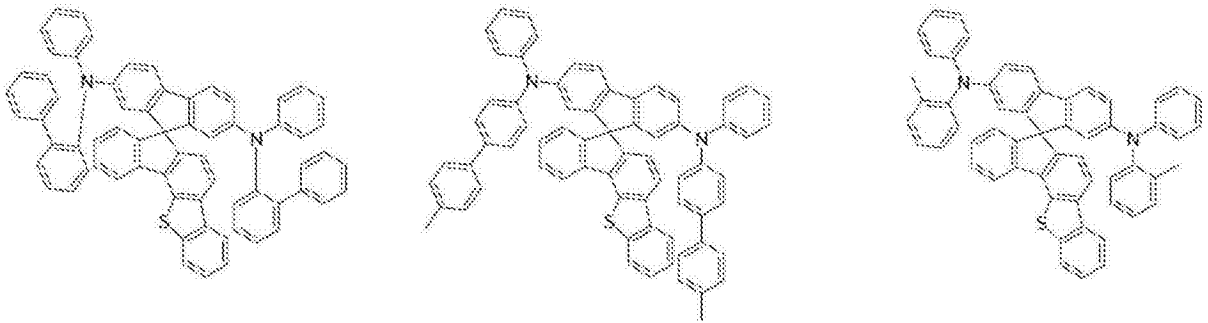


[化学式 B-25][化学式 B-26][化学式 B-27]

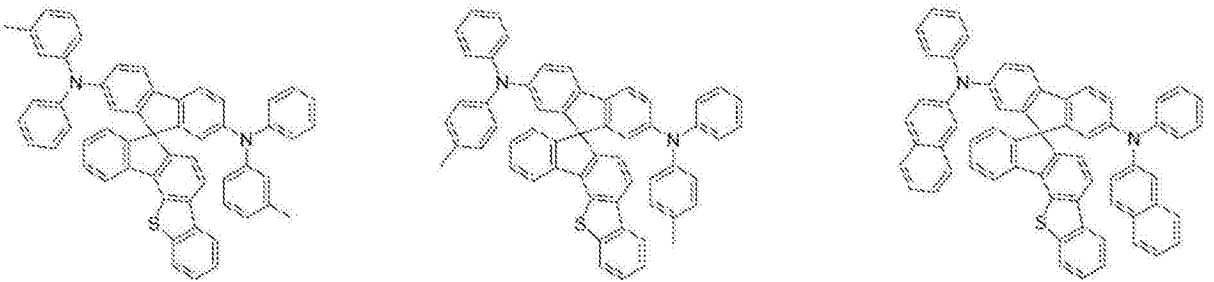
[0114]



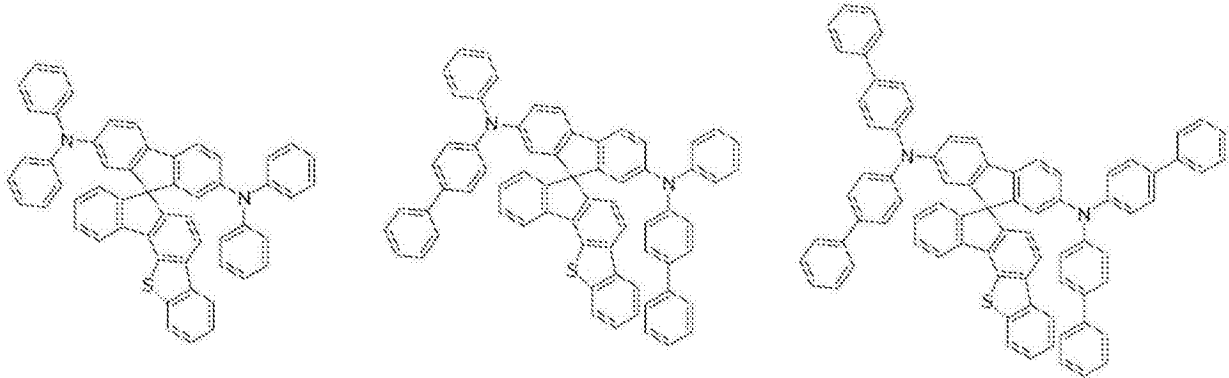
[化学式 B-28] [化学式 B-29] [化学式 B-30]



[化学式 B-31] [化学式 B-32] [化学式 B-33]

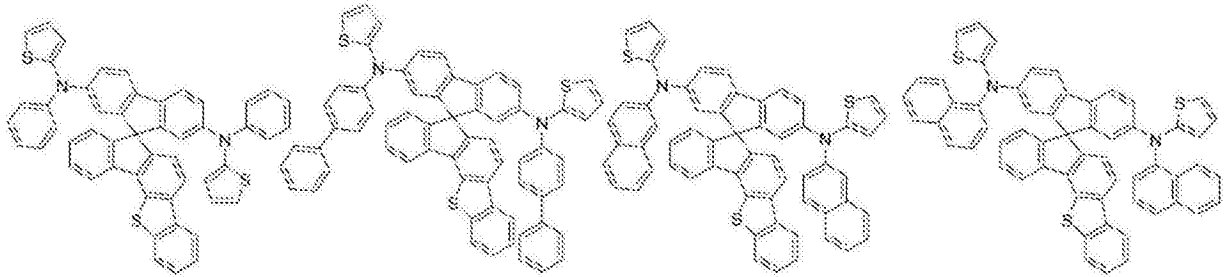


[化学式 B-34] [化学式 B-35] [化学式 B-36]



[化学式 B-37] [化学式 B-38] [化学式 B-39] [化学式 B-40]

[0115]



[0116] 当根据本发明的一个实施方式的上述化合物同时需要电子和空穴特性时,可引入具有电子特性的官能团,以有效改善有机发光二极管的寿命,并减小它的驱动电压。

[0117] 根据本发明的一个实施方式的上述用于有机光电子装置的化合物显示在约 320 至约 500nm 范围内的最大发光波长,大于等于约 2.0eV,并且具体地约 2.0 至约 4.0eV 的高三线态激发能 (T1),因此具有通过很好地将具有高三线态激发能的主体的电荷传输到掺杂剂具有增加的掺杂剂的发光效率的优点,并具有通过自由调整 HOMO 和 LUMO 能级而减小驱动电压的优点,所以可用作主体材料或电荷传输材料。

[0118] 此外,用于有机光电子装置的化合物具有光活性和电活性,所以可用作非线性光材料、电极材料、电致变色材料、光学开关、传感器、模块、波导、有机晶体管、激光器、吸光材料、电介质材料、用于隔膜的材料等

[0119] 包括上述化合物的用于有机光电子装置的化合物具有大于或等于 90°C 的玻璃化转变温度和大于或等于约 400°C 的热分解温度,表明改善的热稳定性。因此,可生产具有高效率的有机光电子装置。

[0120] 用于包括上述化合物的用于有机光电子装置的化合物可在发光或者注入和 / 或传输电子中起作用,并与合适的掺杂剂一起用作发光主体。换句话说,用于有机光电子装置的化合物可用作磷光或荧光主体材料、发蓝光的掺杂剂材料或电子传输材料。

[0121] 根据本发明的一个实施方式的用于有机光电子装置的化合物用于有机薄层,它可改善有机光电子装置的寿命特性、效率特性、电化学稳定性和热稳定性,并减小驱动电压。

[0122] 因此,根据另一个实施方式,提供了包括用于有机光电子装置的化合物的有机光电子装置。该有机光电子装置可包括有机光电子装置、有机发光二极管、有机太阳能电池、有机晶体管、有机感光鼓和有机存储装置等。例如,根据一个实施方式的用于有机光电子装置的化合物可包括在有机太阳能电池的电极或电极缓冲层中以改善量子效率,并且它可在有机晶体管中用作栅极或源 - 漏极等的电极材料。

[0123] 下文,具体地描述有机发光二极管。

[0124] 根据本发明的另一个实施方式的有机发光二极管包括阳极、阴极以及该阳极和阴极之间的至少一层或更多层有机薄层,并且,所述至少一层有机薄层可包括根据本发明的一个实施方式的用于有机光电子装置的化合物。

[0125] 包括用于有机光电子装置的化合物的有机薄层可包括选自发光层、空穴传输层、空穴注入层、电子传输层、电子注入层、空穴阻挡层和它们的组合的层。所述至少一层包括根据一个实施方式的用于有机光电子装置的化合物。具体地,电子传输层或电子注入层可包括根据一个实施方式的用于有机光电子装置的化合物。此外,当用于有机光电子装置的化合物被包括在发光层中时,可包括该用于有机光电子装置的化合物作为磷光或荧光主体,具体地作为荧光蓝掺杂剂材料。

[0126] 图 1 至 5 为显示根据本发明一个实施方式的包括用于有机光电子装置的化合物的有机发光二极管的截面视图。

[0127] 参照图 1 至 5, 根据一个实施方式的有机发光二极管 100、200、300、400 和 500 包括插入阳极 120 和阴极 110 之间的至少一层有机薄层 105。

[0128] 阳极 120 包括具有大功函以帮助将空穴注入有机薄层的阳极材料。该阳极材料的具体实例包括: 金属, 例如镍、铂、钒、铬、铜、锌和金或者它们的合金; 金属氧化物, 例如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡 (ITO) 和氧化铟锌 (IZO); 组合的金属和氧化物, 例如 ZnO:Al 或 SnO₂:Sb; 或传导聚合物, 例如聚(3-甲基噻吩)、聚[3,4-(乙烯-1,2-二氧)噻吩](PEDT)、聚吡咯和聚苯胺, 但不限于此。优选包括含有氧化铟锡 (ITO) 的透明电极作为阳极。

[0129] 阴极 110 包括具有小功函以帮助将电子注入有机薄层的阴极材料。该阴极材料的具体实例包括: 金属, 例如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钷、铝、银、锡和铅或它们的合金; 或者多层材料, 例如 LiF/Al、Liq/Al、LiO₂/Al、LiF/Ca、LiF/Al 和 BaF₂/Ca, 但不限于此。优选包括含有铝的金属电极作为阴极。

[0130] 首先, 参照图 1, 有机发光二极管 100 包括仅含有发光层 130 的有机薄层 105。

[0131] 参照图 2, 双层有机发光二极管 200 包括有机薄层 105, 有机薄层 105 包括含有电子传输层 (ETL) 的发光层 230 和空穴传输层 (HTL) 140。如图 2 显示, 有机薄层 105 包括发光层 230 和空穴传输层 (HTL) 140 的双层。发光层 130 也起到电子传输层 (ETL) 的作用, 并且空穴传输层 (HTL) 140 层具有与诸如 ITO 的透明电极优异的结合性质或优异的空穴传输能力。

[0132] 参照图 3, 三层有机发光二极管 300 包括含有电子传输层 (ETL) 150、发光层 130 和空穴传输层 (HTL) 140 的有机薄层 105。发光层 130 独立安装, 并且分别堆叠具有优异的电子传输能力或优异的空穴传输能力的层。

[0133] 如图 4 中显示, 四层有机发光二极管 400 包括用于与 ITO 的阴极附着的有机薄层 105, 所述有机薄层 105 含有电子注入层 (EIL) 160、发光层 130、空穴传输层 (HTL) 140 和空穴注入层 (HIL) 170。

[0134] 如图 5 中显示, 五层有机发光二极管 500 包括含有电子传输层 (ETL) 150、发光层 130、空穴传输层 (HTL) 140 和空穴注入层 (HIL) 170 的有机薄层 105, 并进一步包括电子注入层 (EIL) 160 以实现低电压。

[0135] 在图 1 至图 5 中, 有机薄层 105 包括用于有机光电子装置的化合物, 有机薄层 105 包括选自由电子传输层 (ETL) 150、电子注入层 (EIL) 160、发光层 130 和 230、空穴传输层 (HTL) 140、空穴注入层 (HIL) 170 和它们的组合中的至少一种。用于有机光电子装置的化合物可用于包括电子传输层 (ETL) 150 或电子注入层 (EIL) 160 的电子传输层 (ETL) 150。当它用于电子传输层 (ETL) 时, 能够提供具有更简单结构的有机发光二极管, 因为它不需要额外的空穴阻挡层 (未显示)。

[0136] 此外, 当用于有机光电子装置的化合物被包括在发光层 130 和 230 中时, 可包括用于有机光电子装置的化合物作为磷光或荧光主体或者荧光蓝掺杂剂。

[0137] 上述有机发光二极管可通过以下方法制造: 在基板上形成阳极; 通过诸如蒸发、溅射、等离子体镀和离子镀的干涂方法或者诸如旋涂、浸涂和流涂的湿涂方法形成有机薄层; 并在其上提供阴极。

[0138] 本发明的另一个实施方式提供了包括根据以上实施方式的发光二极管的显示装置。

[0139] 下面,参照实施例更详细地说明本发明。然而,这些实施例在任何意义上都不应解释为限制本发明的范围。

[0140] (制备用于有机光电子装置的化合物)

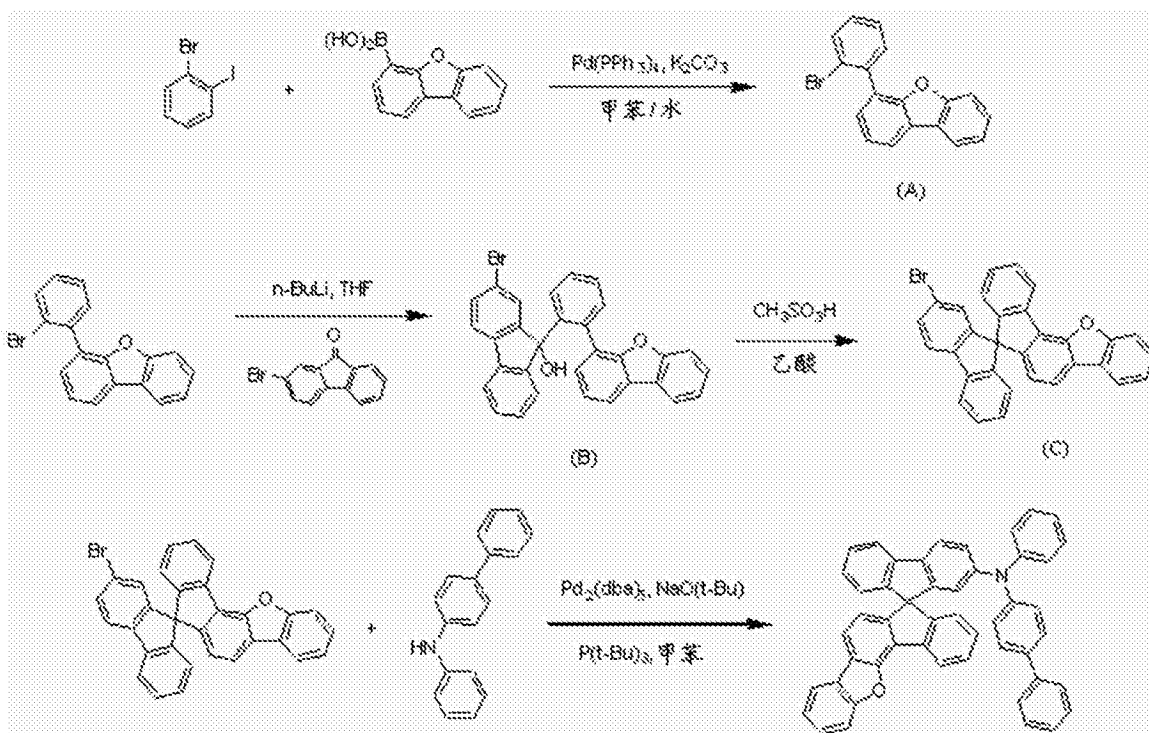
[0141] 实施例 1:制备化合物 A-14

[0142] 通过以下反应方案 1 合成根据本发明的一个实施方式的作为用于有机光电子装置的化合物的具体实例的上述化学式 A-14 表示的化合物。

[0143]

[反应方案 1]

[0144]



[0145] 第一步:合成中间产物 (A)

[0146] 将 17.04g (80.34mmol) 4-(2-苯并呋喃)硼酸、25.0g (88.37mmol) 的 2-溴碘苯、22.21g (160.67mmol) 的碳酸钾和 0.93g (0.80mmol) 的四(三苯基膦)合钯(0) 在 250ml 的甲苯和 200ml 的蒸馏水中悬浮,并回流和搅拌悬浊液 12 小时。当反应完成后,用二氯甲烷萃取反应溶液,并用过量硅胶过滤所述溶液,然后在减压蒸馏下蒸馏,并过二氧化硅柱,获得 18.6g 的中间产物 A (产率:65%)。

[0147] 第二步:合成中间产物 (B)

[0148] 将 27.3g (84.47mmol) 的根据实施例 1 合成的中间产物 (A) 和 150ml 的四氢呋喃悬浮,并且在 -78°C 下向其中缓慢加入 63.35ml (101.37mmol) 的 $n\text{-BuLi}$ 。在 -78°C 下搅拌所述混合物 2 小时,向其中缓慢加入 24.08g (92.92mmol) 的 2-溴呋喃,并搅拌所述混合物 24 小时。当反应完成时,用氯化铵水溶液猝灭所得物,并用二氯甲烷萃取,用硅胶过滤由此获得的有机层。在从其中去除有机溶液后,用己烷:乙酸乙酯 = 7 : 3 (v/v) 进行硅胶柱,获

得 33.0g 的中间产物 (B) (产率 :79%)。

[0149] 第三步 :合成中间产物 (C)

[0150] 将 33.0g (65.6mmol) 的中间产物 (B) 在 350ml 的乙酸中悬浮,在室温下向其中缓慢地加入 12.8mL (196.8mmol) 的 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 。搅拌所述混合物 24 小时。当反应完成时,用 200mL 的碳酸氢钠水溶液猝灭所得物,过滤其中的固体产物,用二氯甲烷和蒸馏水进行萃取,并用硅胶进行过滤。在从其中去除有机溶液后,用己烷 : 二氯甲烷 = 6 : 4 (v/v) 进行硅胶柱,获得 29.3g 的中间产物 (D) (产率 :92%)。

[0151] 第四步 :合成化合物 A-14

[0152] 将 15.0g (30.9mmol) 的中间化合物 (C)、8.34g (34.0mmol) 的联苯基苯胺、4.45g (46.36mmol) 的 $\text{NaO}(t\text{-Bu})$ 和 0.28g (0.31mmol) 的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 在 300ml 的甲苯中悬浮,向其中加入 0.45mL (1.85mmol) 的 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$,并回流和搅拌混合物 12 小时。用二氯甲烷和蒸馏水萃取搅拌的溶液,并用硅胶过滤由此获得的有机层。在从其中去除有机溶剂后,用己烷 : 二氯甲烷 = 7 : 3 (v/v) 进行硅胶柱,以获得固体产物,用二氯甲烷和正己烷重结晶固体产物,获得 17.4g 的化学式 1 表示的化合物 (产率 :87%)。

[0153] 实施例 2 :合成化合物 A-15

[0154] 将 15.0g (30.9mmol) 的中间化合物 (C)、10.93g (34.0mmol) 双联苯胺、4.45g (46.36mmol) 的 $\text{NaO}(t\text{-Bu})$ 和 0.28g (0.31mmol) 的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 在 300ml 的甲苯中悬浮,向其中加入 0.45mL (1.85mmol) 的 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$,并回流和搅拌混合物 12 小时。用二氯甲烷和蒸馏水进行萃取,并用硅胶过滤由此获得的有机层。在从其中去除有机溶液后,用己烷 : 二氯甲烷 = 7 : 3 (v/v) 进行硅胶柱,并用二氯甲烷和丙酮重结晶固体产物,获得 18.1g 的化学式 1 表示的化合物 (产率 :81%)。

[0155] 实施例 3 :合成化合物 A-16

[0156] 将 15.0g (30.9mmol) 的中间化合物 (C)、7.45g (34.0mmol) 的萘基苯胺、4.45g (46.36mmol) 的 $\text{NaO}(t\text{-Bu})$ 和 0.28g (0.31mmol) 的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 在 300ml 的甲苯中悬浮,向其中加入 0.45mL (1.85mmol) 的 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$,并回流和搅拌混合物 12 小时。用二氯甲烷和蒸馏水进行萃取,并用硅胶过滤由此获得的有机层。在从其中去除有机溶液后,用己烷 : 二氯甲烷 = 7 : 3 (v/v) 进行硅胶柱,用二氯甲烷和正己烷重结晶固体产物,获得 15.2g 的化学式 1 表示的化合物 (产率 :79%)。

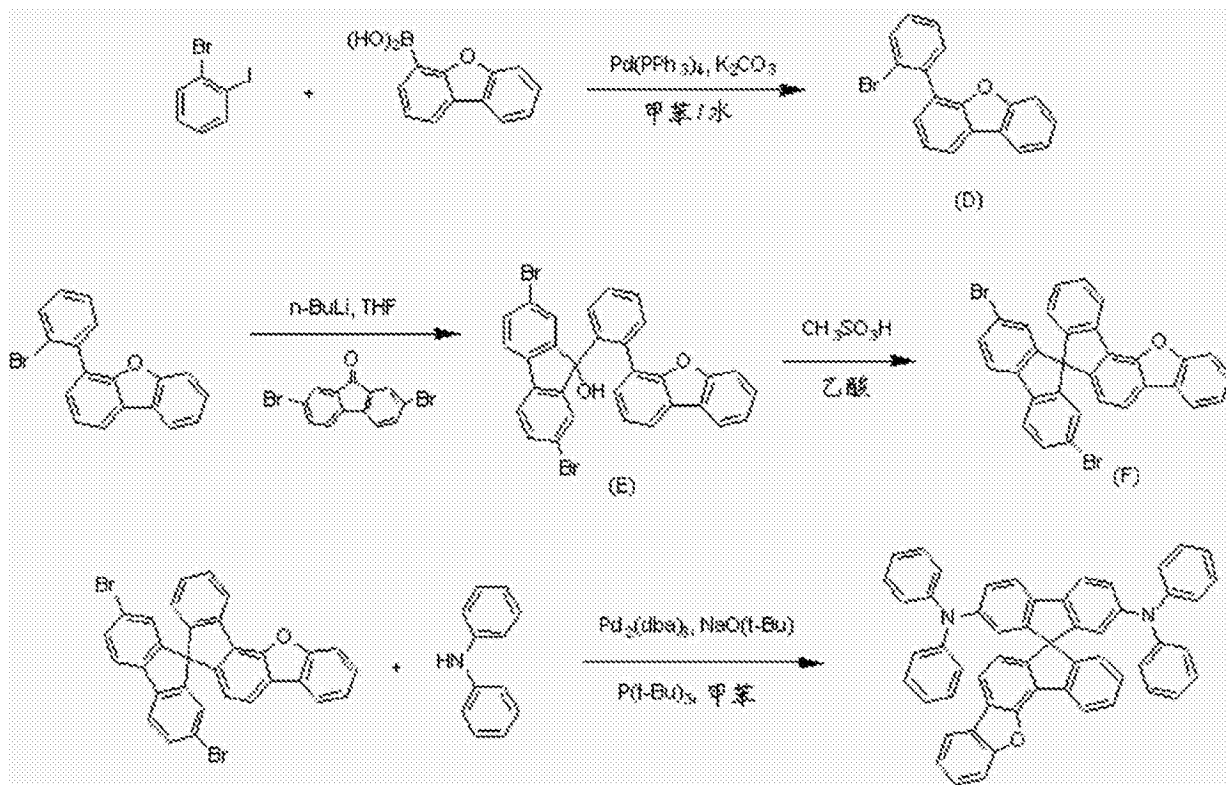
[0157] 实施例 4 :合成化合物 B-14

[0158] 通过以下反应方案 2 中的三个步骤合成根据本发明的一个实施方式的作为用于有机光电子装置的化合物的具体实例的上述化学式 B-14 表示的化合物。

[0159]

[反应方案 2]

[0160]



[0161] 第一步：合成中间产物 (E)

[0162] 将 8.2g (25.37mmol) 的实施例 1 中合成的中间产物 (A) 在 150mL 的四氢呋喃中悬浮, 并且在 -78°C 下向其中缓慢加入 19.04mL (30.45mmol) 的 $n\text{-BuLi}$ 。在 -78°C 下搅拌混合物 2 小时, 向其中缓慢加入 9.43g (27.91mmol) 的 2,7-二溴芴酮, 并搅拌所述混合物 24 小时。当反应完成后, 用氯化铵水溶液猝灭所得物, 并用二氯甲烷萃取, 用硅胶过滤由此获得的有机层。在从其中去除有机溶液后, 用己烷: 乙酸乙酯 = 7 : 3 (v/v) 进行硅胶柱, 获得 11.8g 的中间产物 (E) (产率: 80%)。

[0163] 第二步：合成中间产物 (F)

[0164] 将 11.8g (20.27mmol) 的中间产物 (E) 在 200mL 的乙酸中悬浮, 在室温下向其中缓慢加入 27mL 的 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ 。搅拌混合物 24 小时。当反应完成时, 用 200mL 的碳酸氢钠水溶液猝灭所得物, 过滤固体产物, 并用二氯甲烷和蒸馏水进行萃取, 然后用硅胶进行过滤由此获得的有机层。在从其中去除有机溶液后, 用己烷: 二氯甲烷 = 6 : 4 (v/v) 进行硅胶柱, 获得 9.5g 的中间产物 (F) (产率: 83%)。

[0165] 第三步：合成化学式 2 化合物

[0166] 将 9.43g (16.71mmol) 的中间化合物 (F)、6.22g (36.77mmol) 的二苯胺、4.82g (50.14mmol) 的 $\text{NaO}(t\text{-Bu})$ 和 0.31g (0.33mmol) 的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 在 100mL 的甲苯中悬浮, 向其中加入 0.80mL (3.34mmol) 的 $\text{P}(t\text{-Bu})_3$, 并回流和搅拌混合物 12 小时。用二氯甲烷和蒸馏水进行萃取, 并用硅胶过滤由此获得的有机层。在去除有机溶剂后, 用己烷: 二氯甲烷 = 7 : 3 (v/v) 进行硅胶柱, 用二氯甲烷和乙酸乙酯重结晶由此获得的固体产物, 获得 10.33g 的化学式 2 表示的化合物 (产率: 83%)。

[0167] 实施例 5：合成化合物 B-15

[0168] 将 10.0g (17.72mmol) 的中间化合物 (F)、12.53g (38.99mmol) 的联苯基苯胺、

5.11g (53.16mmol) 的 NaO(t-Bu) 和 0.32g (0.35mmol) 的 Pd₂(dba)₃ 在 100ml 的甲苯中悬浮, 向其中加入 0.86mL (3.54mmol) 的 P(t-Bu)₃, 并回流和搅拌混合物 12 小时。用二氯甲烷和蒸馏水进行萃取, 并用硅胶过滤由此获得的有机层。在从其中去除有机溶液后, 产物用己烷: 二氯甲烷 = 7 : 3(v/v) 进行硅胶柱, 并用二氯甲烷和乙酸乙酯重结晶固体产物, 获得 10.96g 的化学式 2 表示的化合物 (产率: 83%)。

[0169] 实施例 6: 合成化合物 B-21

[0170] 将 10.0g (17.72mmol) 的中间化合物 (F)、8.55g (38.99mmol) 的萘基苯胺、5.11g (53.16mmol) 的 NaO(t-Bu) 和 0.32g (0.35mmol) 的 Pd₂(dba)₃ 在 100ml 的甲苯中悬浮, 向其中加入 0.86mL (3.54mmol) 的 P(t-Bu)₃, 并回流和搅拌混合物 12 小时。用二氯甲烷和蒸馏水进行萃取, 并用硅胶过滤由此获得的有机层。在从其中去除有机溶液后, 用己烷: 二氯甲烷 = 7 : 3(v/v) 进行硅胶柱, 并用二氯甲烷和乙酸乙酯重结晶固体产物, 获得 9.95g 的化学式 2 表示的化合物 (产率: 67%)。

[0171] (制造有机发光二极管)

[0172] 实施例 7: 制造有机发光二极管

[0173] 在玻璃基板上涂布 1500 Å 厚的 ITO (氧化铟锡), 用蒸馏水和超声波清洗涂布的玻璃基板。当使用蒸馏水完成清洗后, 通过使用例如异丙醇、丙酮、甲醇等的有机溶剂用超声波清洗基板并干燥, 然后移至等离子体清洗机, 使用氧等离子体清洗 5 分钟, 并移至真空沉积器。该 ITO 透明基板被用作阳极, 并通过真空沉积 4, 4'-双 [N-[4-[N,N-双(3-甲基苯基)氨基]-苯基]-N-苯基氨基] 联苯基 (DNTPD) 而在其上形成 600 Å 厚的空穴注入层 (HIL)。然后, 在其上真空沉积根据实施例 1 的化合物以形成 300 Å 厚的空穴传输层 (HTL)。在空穴传输层 (HTL) 上, 通过使用作为主体的 9, 10-二-(2-萘基) 蒽 (ADN), 并用 3wt% 的作为掺杂剂的 2, 5, 8, 11-四(叔丁基) 茈 (TBPe) 掺杂它而形成 250 Å 厚的发光层。

[0174] 然后, 在发光层上, 真空沉积 Alq₃ 以形成 250 Å 厚的电子传输层 (ETL)。在电子传输层 (ETL) 上, 通过顺序真空沉积 LiF 至 10 Å 厚, 以及 Al 至 1000 Å 厚而形成阴极, 制造有机发光二极管。

[0175] 实施例 8

[0176] 除了使用根据实施例 2 的化合物代替根据实施例 1 的化合物以形成空穴传输层 (HTL) 之外, 根据与实施例 7 相同的方法制造有机发光二极管。

[0177] 实施例 9

[0178] 除了使用根据实施例 3 的化合物代替根据实施例 1 的化合物以形成空穴传输层 (HTL) 之外, 根据与实施例 7 相同的方法制造有机发光二极管。

[0179] 实施例 10

[0180] 除了使用根据实施例 4 的化合物代替根据实施例 2 的化合物以形成空穴传输层 (HTL) 之外, 根据与实施例 7 相同的方法制造有机发光二极管。

[0181] 实施例 11

[0182] 除了使用根据实施例 5 的化合物代替根据实施例 2 的化合物以形成空穴传输层 (HTL) 之外, 根据与实施例 7 相同的方法制造有机发光二极管。

[0183] 实施例 12

[0184] 除了使用根据实施例 6 的化合物代替根据实施例 2 的化合物以形成空穴传输层

(HTL) 之外,根据与实施例 7 相同的方法制造有机发光二极管。

[0185] 对比例 1

[0186] 除了使用 NPB 代替根据实施例 2 的化合物形成空穴传输层 (HTL) 之外,根据与实施例 7 相同的方法制造有机发光二极管。

[0187] (有机发光二极管的性能测量)

[0188] 测量根据实施例 7 至 12 和对比例 1 的各有机发光二极管随电压的电流密度变化、亮度变化以及发光效率。具体的测量方法如下,并且下表 1 中显示了结果。

[0189] (1) 测量随电压变化的电流密度变化

[0190] 在将电压从 0V 增加至 10V 的同时用电流电压计 (Keithley2400) 测量所得有机发光二极管的流入单元装置的电流值,并用测量的电流值除以面积以提供结果。

[0191] (2) 测量随电压变化的亮度变化

[0192] 在将有机发光二极管的电压从 0V 增加至 10V 的同时用亮度仪 (Minolta Cs-1000A) 测量亮度。

[0193] (3) 测量发光效率

[0194] 用 (1) 和 (2) 中得到的亮度、电流密度和电压计算相同亮度 (1,000cd/m²) 下的电流效率 (cd/A) 和功率效率 (lm/W)。

[0195] [表 1]

[0196]

装置	空穴传输层(HTL)中使用的化合物	电压(V)	颜色(EL颜色)	效率(cd/A)	效率(lm/W)
实施例 7	A-14	5.8	蓝色	6.2	3.4

[0197]

实施例 8	A-15	5.6	蓝色	6.4	3.6
实施例 9	A-16	5.5	蓝色	6.1	3.5
实施例 10	B-14	5.2	蓝色	6.5	3.9
实施例 11	B-15	5.0	蓝色	6.0	3.8
实施例 12	B-21	5.1	蓝色	6.1	3.8
对比例 1	NPB	7.1	蓝色	4.9	2.2

[0198] 电流密度 :10mA/cm²

[0199] 与根据对比例 1 的有机发光二极管相比,根据实施例 7 至 12 的全部有机发光二极管都减小了驱动电压并改善了亮度和效率。

[0200] 因此,可制造具有低压、高效、高亮度和长寿命,以及优异的电子注入和传输能力的有机发光二极管。

[0201] 尽管结合目前认为可行的示例性实施方式已经说明了本发明,但应理解本发明不限于已公开的实施方式,而是相反,旨在覆盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和等效排布。因此,前述实施方式应理解为示例性的,而不是以任何方式限制本发明。

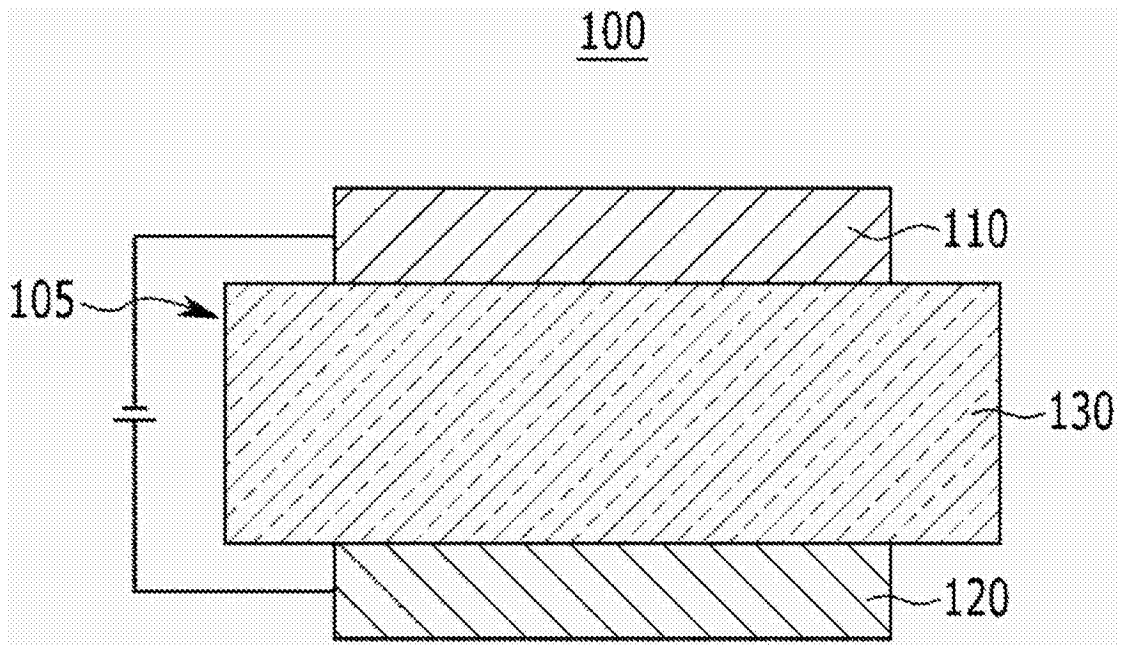


图 1

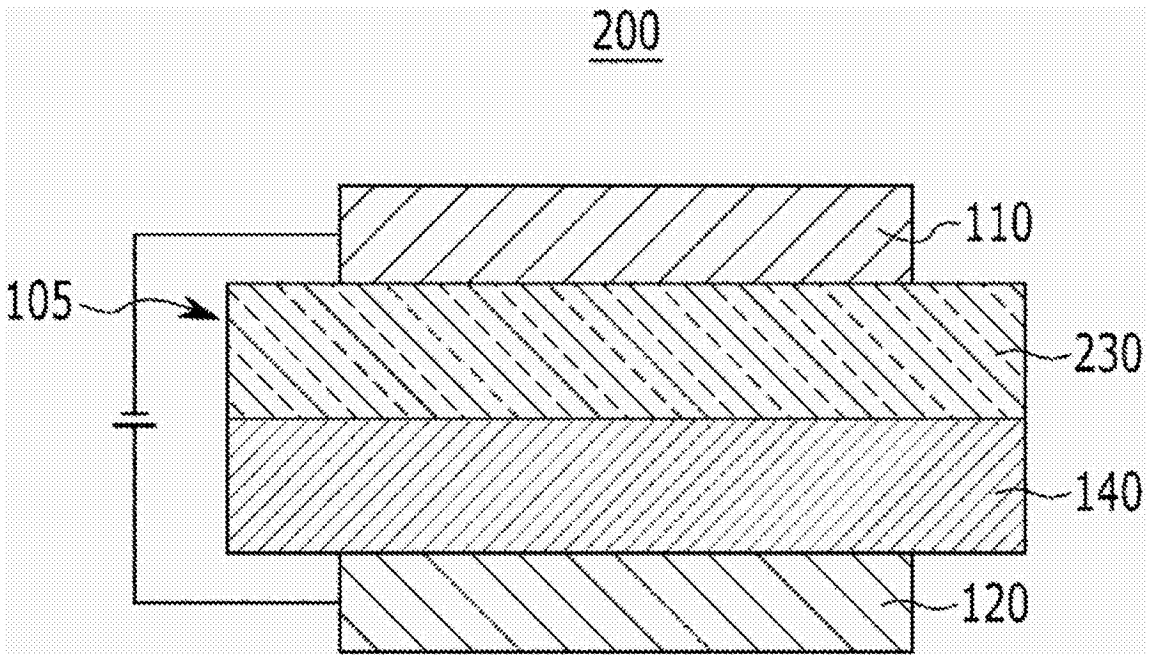


图 2

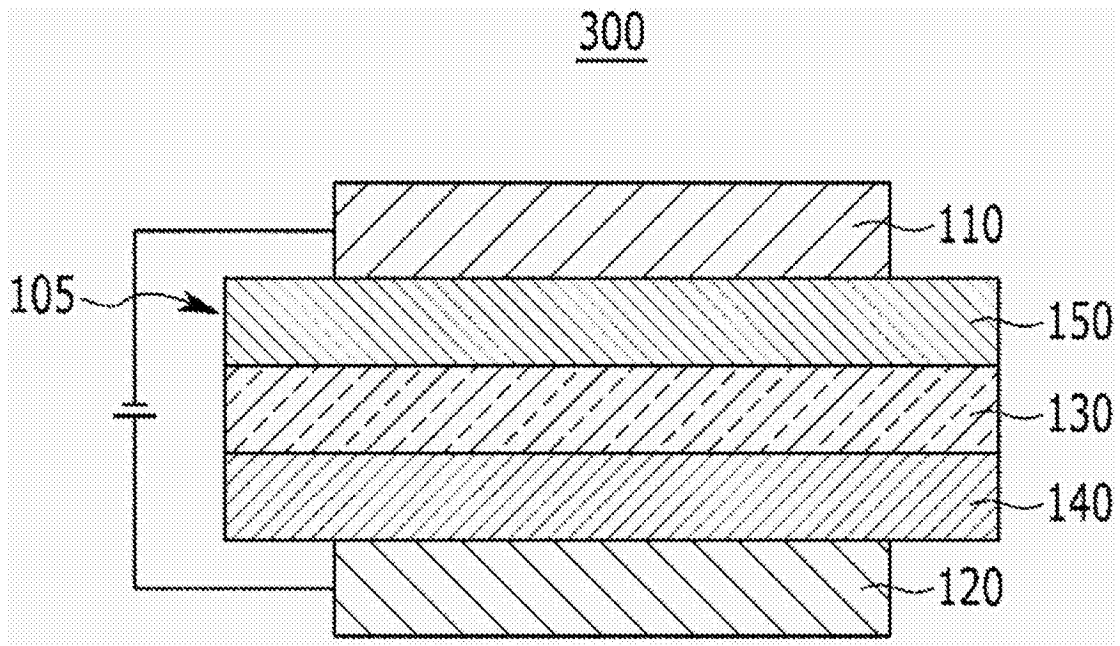


图 3

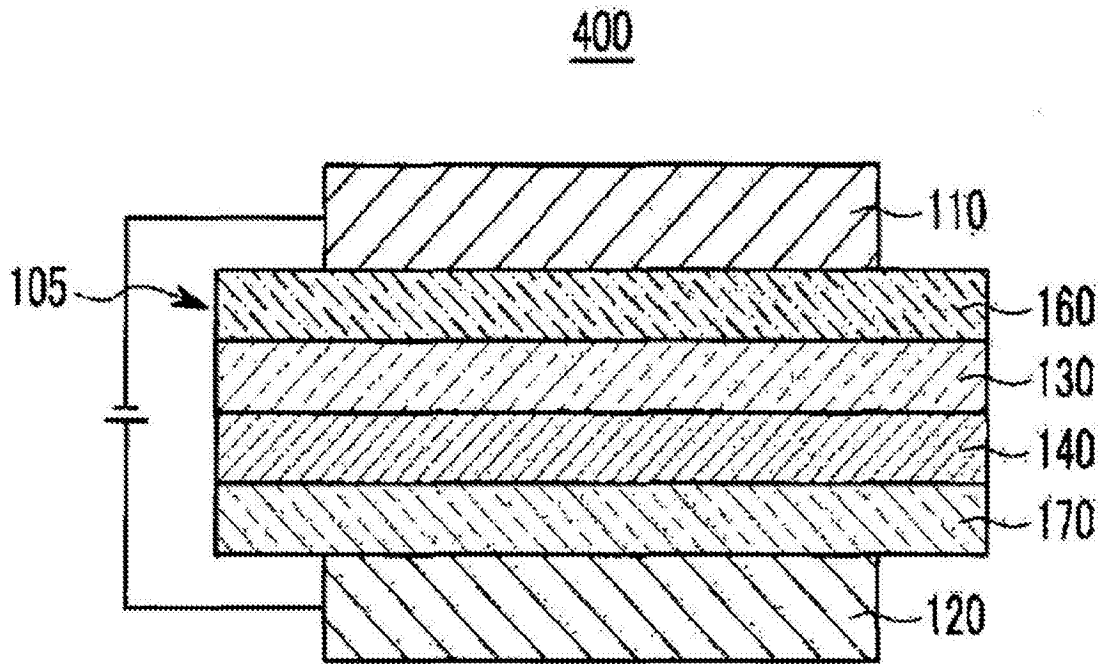


图 4

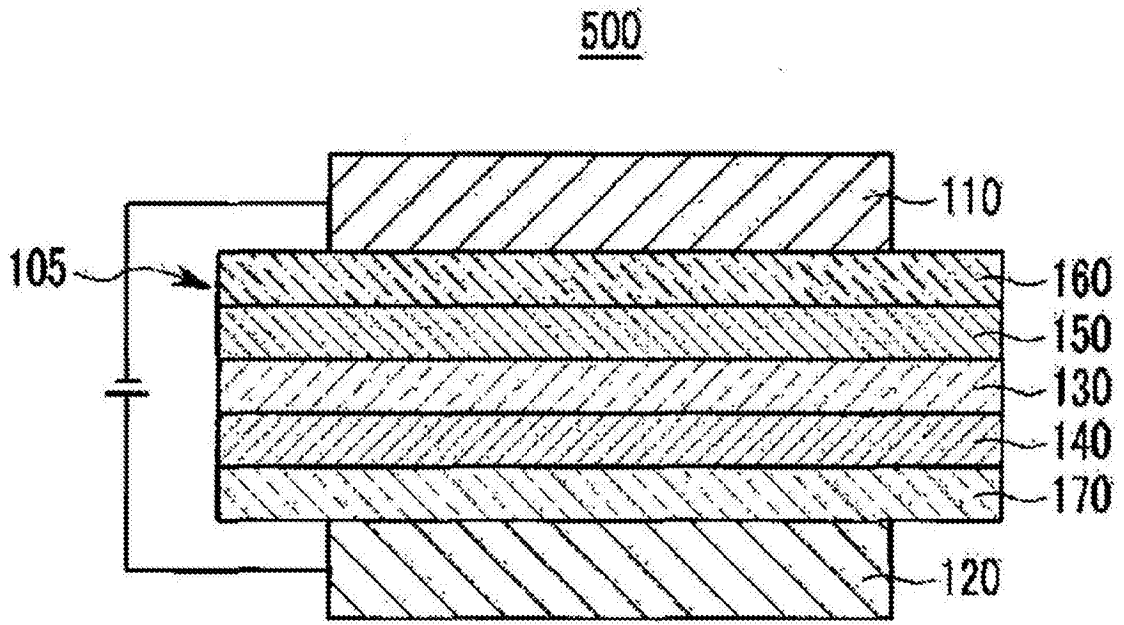


图 5

专利名称(译)	用于有机光电子装置的化合物、包括该化合物的有机发光二极管和包括该有机发光二极管的显示器		
公开(公告)号	CN104024373B	公开(公告)日	2016-02-03
申请号	CN201280065000.9	申请日	2012-12-18
[标]申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
[标]发明人	洪振硕 赵荣庆 柳东完 李南宪 李韩壹 郑成显 蔡美荣 许达灏		
发明人	洪振硕 赵荣庆 柳东完 李南宪 李韩壹 郑成显 蔡美荣 许达灏		
IPC分类号	C09K11/06 C07D307/91 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0058 C07D307/91 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1022 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0055 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L51/5096 H05B33/14 Y02E10/549 Y02P70/521		
审查员(译)	张亚平		
优先权	1020110147392 2011-12-30 KR		
其他公开文献	CN104024373A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及用于有机光电子装置的化合物、包括该化合物的有机发光二极管和包括该有机发光二极管的显示装置，其中所述用于有机光电子装置的化合物由化学式1和化学式2的组合表示，从而提供了由于良好的电化学稳定性和热稳定性而具有优异的使用寿命特性、并即使在低驱动电压下也具有高发光效率的有机发光二极管。

100

