



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102803436 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 28

(21) 申请号 201080028722. 8 *C07F 7/18* (2006. 01)
(22) 申请日 2010. 04. 08 *C07F 7/10* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *H01L 51/50* (2006. 01)
10-2009-0037519 2009. 04. 29 KR *H05B 33/14* (2006. 01)
(85) PCT申请进入国家阶段日
2011. 12. 27
(86) PCT申请的申请数据
PCT/KR2010/002170 2010. 04. 08
(87) PCT申请的公布数据
W02010/126234 EN 2010. 11. 04
(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 金辰镐 赵英俊 权赫柱 金奉玉
金圣珉 尹胜洙
(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 陈哲锋
(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006. 01)

权利要求书 10 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

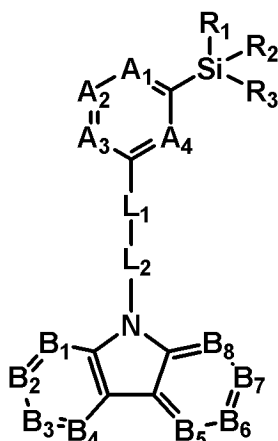
新的有机电致发光化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件

(57) 摘要

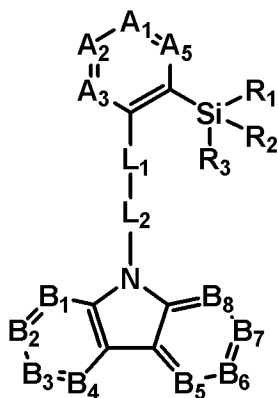
本发明涉及一种新的有机电致发光化合物以及包括该化合物的有机电致发光器件。因为所公开的有机电致发光化合物具有高发光效率和优异的寿命特性,从而可得到具有非常好工作寿命的OLED。

1. 一种由化学式 (1) 或 (2) 表示的有机电致发光化合物：

化学式 1



化学式 2



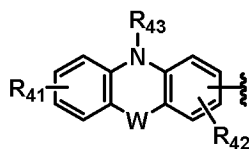
式中：

A_1-A_5 和 B_1-B_8 独立地表示 N 或 CR_{21} ；如果 A_1-A_5 和 B_1-B_8 中的两个相邻基团表示 CR_{21} ，这些 R_{21} 基团可通过有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或 (C3-C30) 亚烯基连接形成脂环或者单环或多环芳环；亚烷基的碳原子可由一个或多个选自 NR_{31} 、O 和 S 的杂原子取代，所述亚烯基的碳原子可由 N 取代；

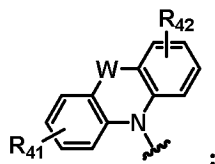
L_1 和 L_2 独立地表示化学键、有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳基或者有或没有取代基的 (C3-C30) 亚杂芳基，条件是 L_1 和 L_2 不同时表示化学键；

R_1-R_3 、 R_{21} 和 R_{31} 独立地表示氢、氘、卤素、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基、与一个或多个有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基、有或没有取代基的 5- 到 7- 元杂环烷基、与一个或多个芳环稠合的取代或未取代的 5- 到 7- 元杂环烷基、有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基、与一个或多个芳环稠合的取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、有或没有取代基的金刚烷基、有或没有取代基的 (C7-C30) 二环烷基、氰基、 $NR_{11}R_{12}$ 、 $BR_{13}R_{14}$ 、 $PR_{15}R_{16}$ 、 $P(=O)R_{17}R_{18}$ [其中 $R_{11}-R_{18}$ 独立地是有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或者有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基]、有或没有取代基的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、有或没有取代基的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、有或没有取代基的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷硫基、有或没有取代基的

(C6-C30) 芳氧基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳硫基、有或没有取代基的 (C2-C30) 烯基、有或没有取代基的 (C2-C30) 炔基，



或



W 是 $-(CR_{51}R_{52})_m-$ 、 $-(R_{51})C=C(R_{52})-$ 、 $-N(R_{53})-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-Si(R_{54})(R_{55})-$ 、 $-P(R_{56})-$ 、 $-P(=O)(R_{57})-$ 、 $-C(=O)-$ 或 $-B(R_{58})-$ ；

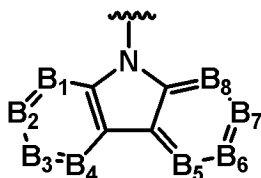
R_{41} 到 R_{43} 和 R_{51} 到 R_{58} 与上述 R_1 到 R_3 和 R_{21} 的定义相同，且 R_{51} 到 R_{58} 中每一个通过有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或 (C3-C30) 亚烯基连接到相邻取代基形成脂环或者单环或多环芳环。

所述杂环烷基和杂芳基各自包含一个或多个选自 B, N, O, S, P(=O), Si 和 P 的杂原子；以及

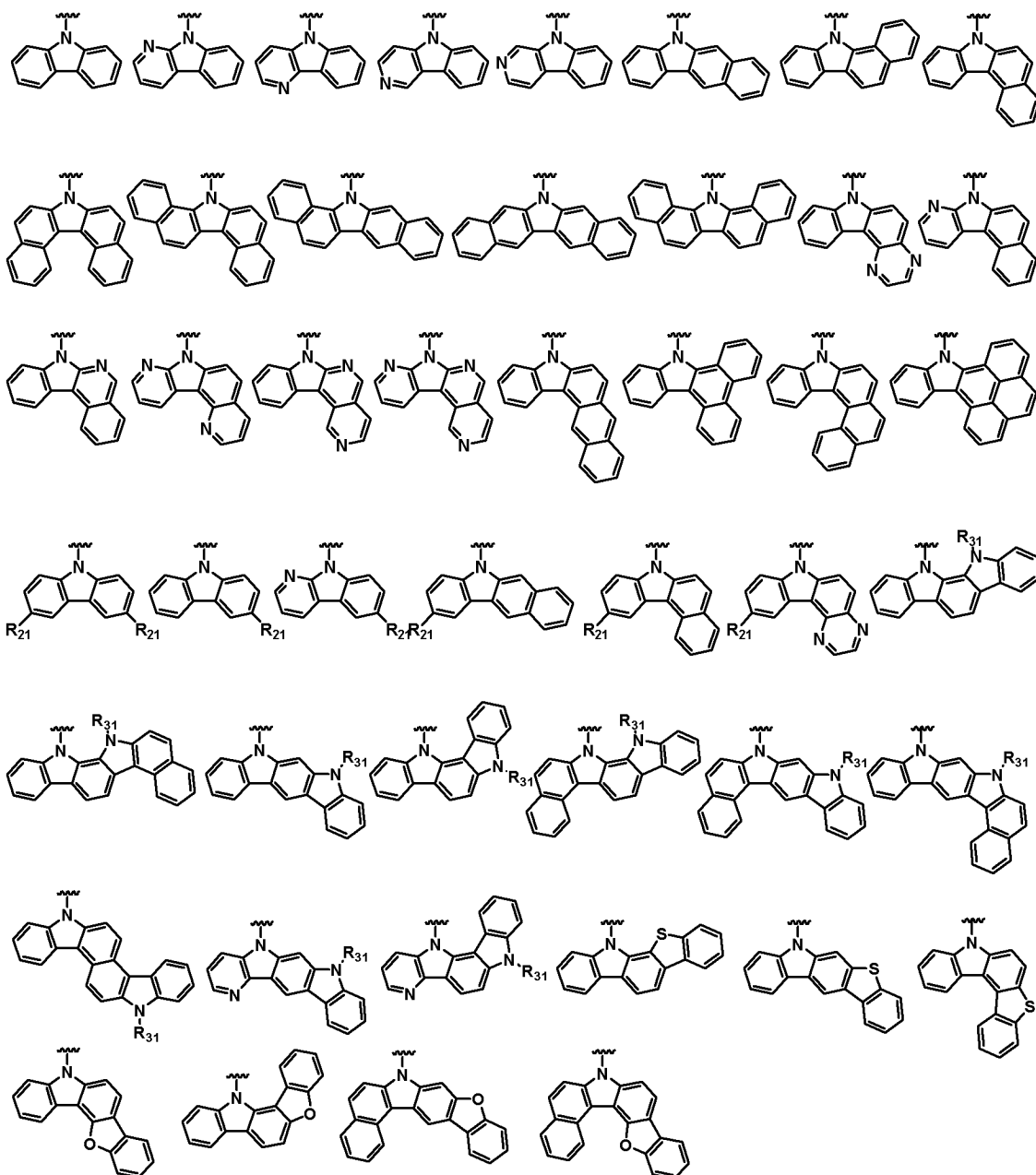
m 表示 0、1 或 2 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物，其特征在于 L_1 , L_2 , R_1 - R_3 、 R_{11} - R_{18} 、 R_{21} 和 R_{31} 中的每一个还由选自下述取代基的一个或多个取代基取代，所述取代基选自：氘，卤素，有或没有卤素取代基的 (C1-C30) 烷基，(C6-C30) 芳基，有或没有 (C6-C30) 芳基取代基的 (C3-C30) 杂芳基，5- 到 7- 元杂环烷基，与一个或多个芳环稠合的 5- 到 7- 元杂环烷基，(C3-C30) 环烷基，与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基，三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基，二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基，三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基，金刚烷基，(C7-C30) 二环烷基，(C2-C30) 烯基，(C2-C30) 炔基，氰基，咪唑基， $NR_{61}R_{62}$ ， $BR_{63}R_{64}$ ， $PR_{65}R_{66}$ ， $P(=O)R_{67}R_{68}$ [其中 R_{61} 到 R_{68} 独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基，有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或者有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基]，(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基，(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基，(C1-C30) 烷氧基，(C1-C30) 烷硫基，(C6-C30) 芳氧基，(C6-C30) 芳硫基，(C1-C30) 烷氧基羰基，(C1-C30) 烷基羰基，(C6-C30) 芳基羰基，(C6-C30) 芳氧基羰基，(C1-C30) 烷氧基羰基氧基，(C1-C30) 烷基羰基氧基，(C6-C30) 芳基羰基氧基，(C6-C30) 芳氧基羰基氧基，羧基，硝基和羟基，或者相邻取代基相互连接在一起形成环。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物，其特征在于，

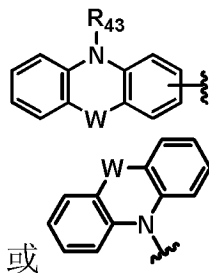


选自下述结构：



式中：

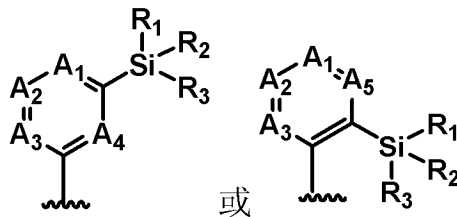
R_{21} 和 R_{31} 独立地表示卤素、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基、与一个或多个有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基、 $NR_{11}R_{12}$ [其中 R_{11} 和 R_{12} 独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或者有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基]、有或没有取代基的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、有或没有取代基的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、有或没有取代基的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基、有或没有取代基的 (C2-C30) 烯基、有或没有取代基的 (C2-C30) 炔基、



或

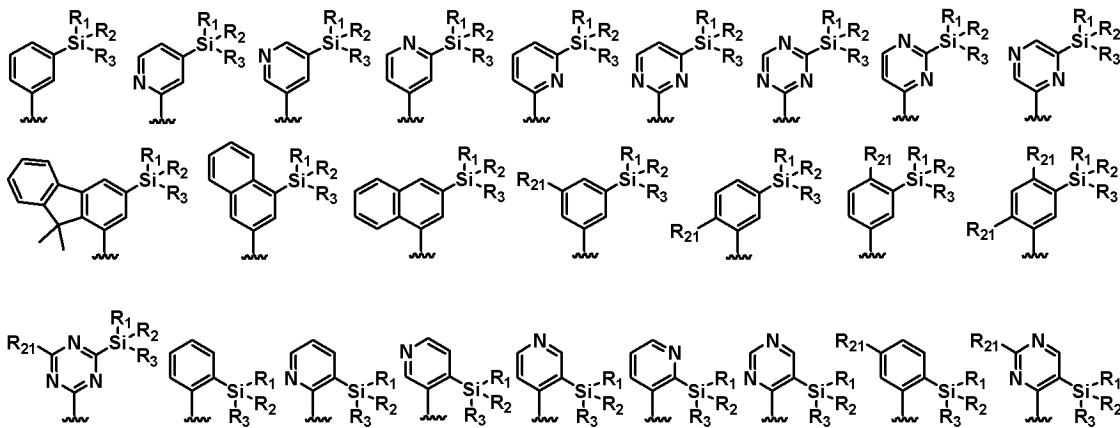
W 和 R_{43} 与权利要求 1 的定义相同。

4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其特征在于,



或

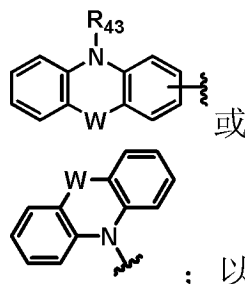
独立地选自下述结构:



式中:

R_1 到 R_3 独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基或者有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基;

R_{21} 表示氢、卤素、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基、与一个或多个有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基、 $NR_{11}R_{12}$ [其中 R_{11} 到 R_{18} 独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或者有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基]、有或没有取代基的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、有或没有取代基的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、有或没有取代基的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基、

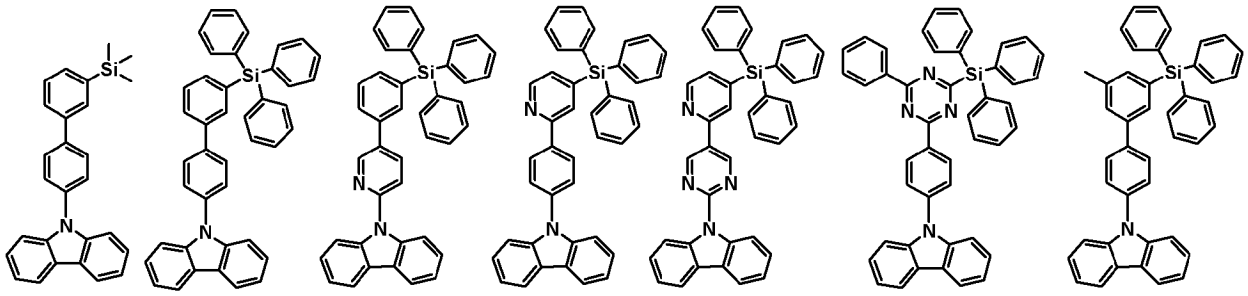


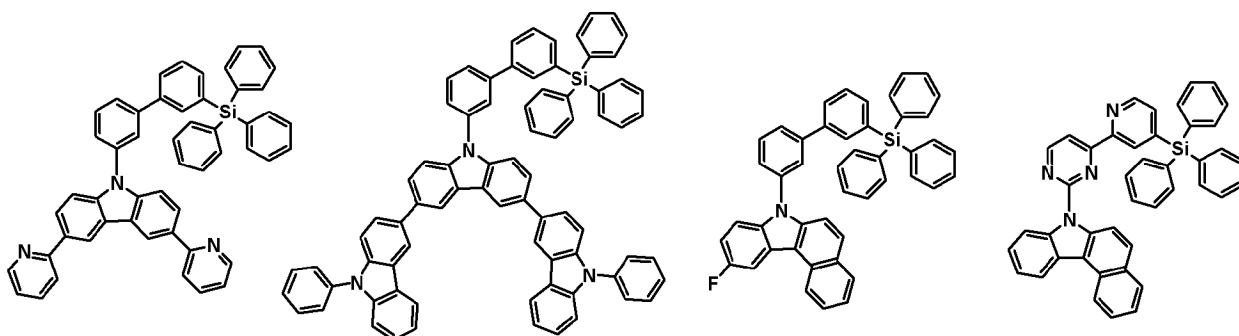
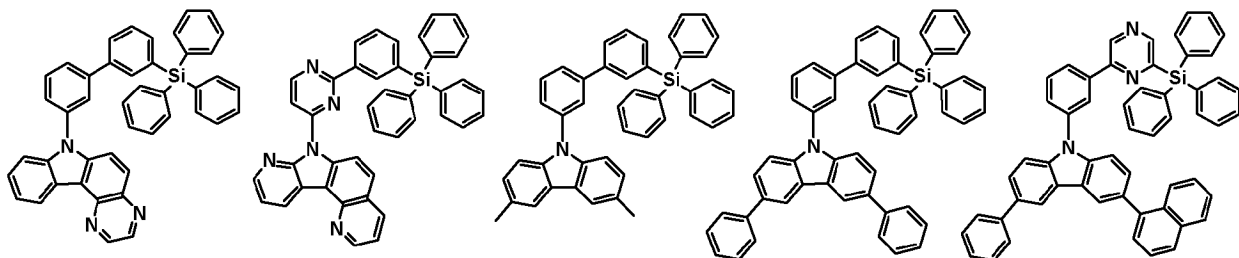
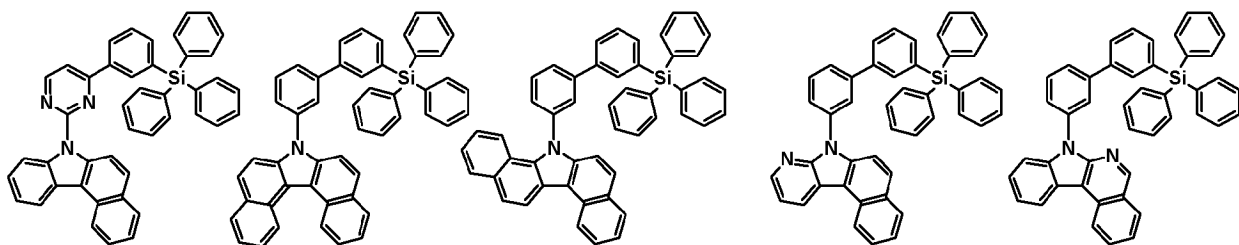
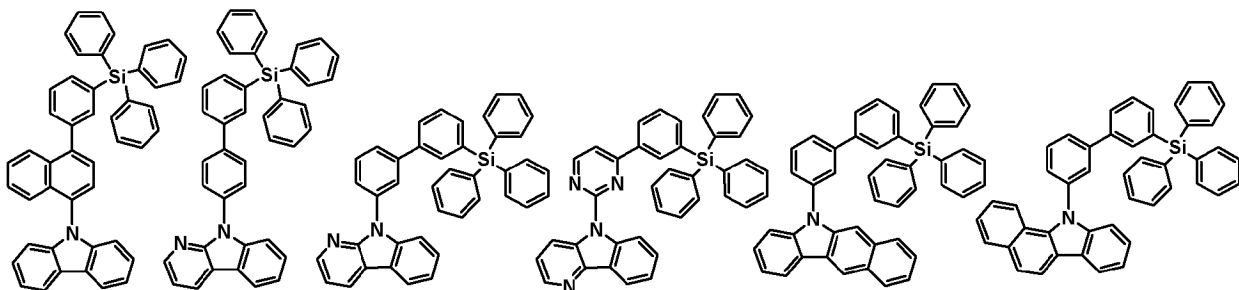
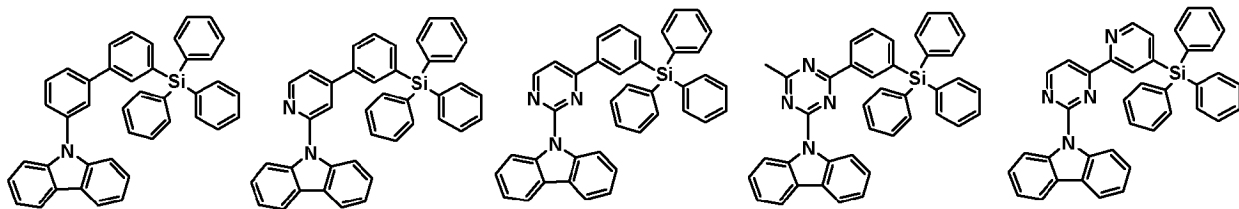
或

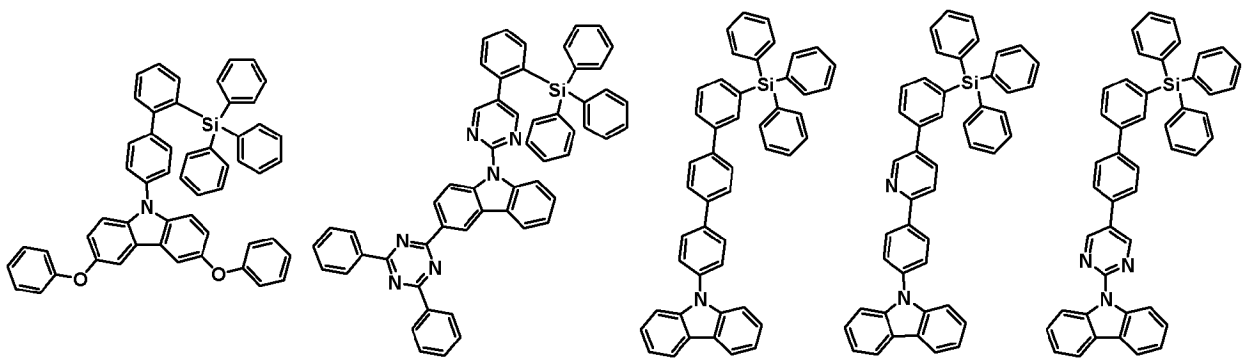
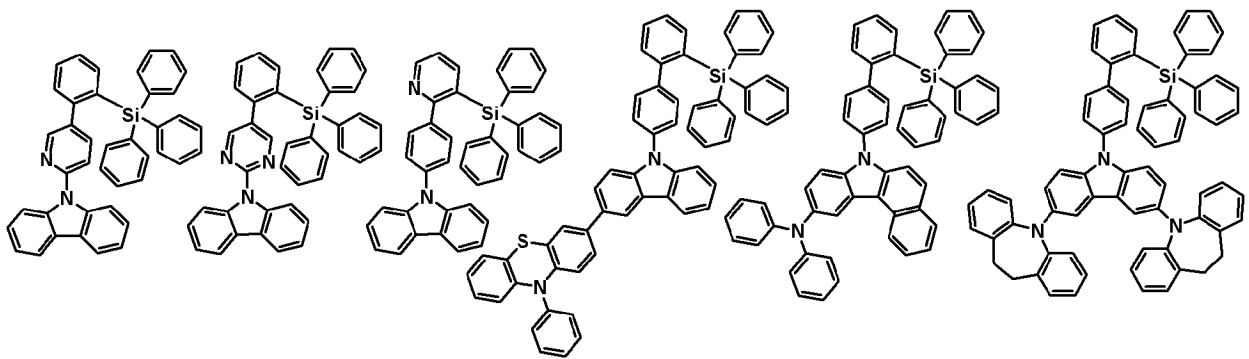
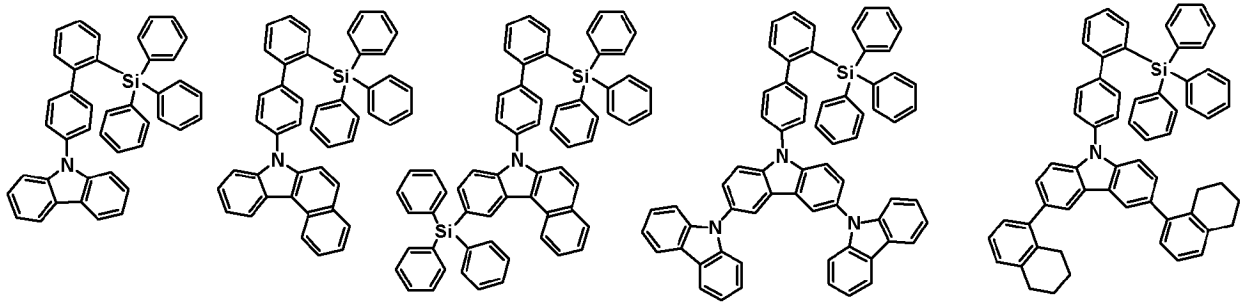
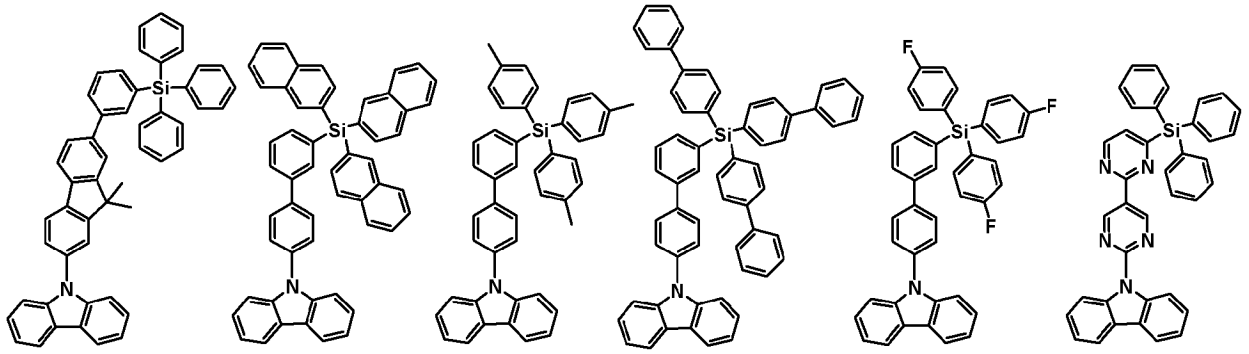
;

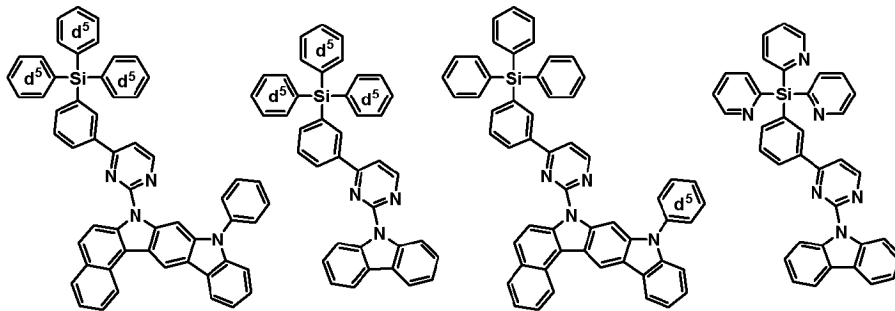
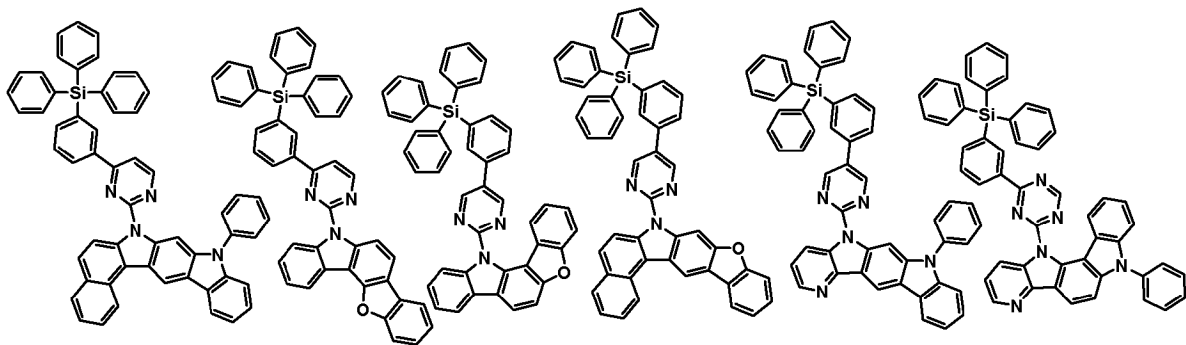
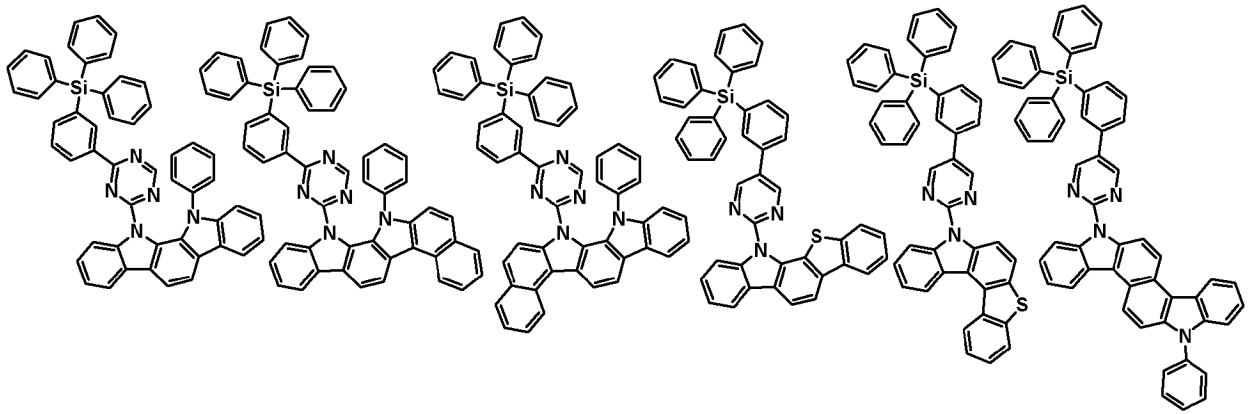
W 和 R₄₃ 与权利要求 1 的定义相同。

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





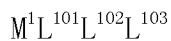




6. 一种有机电致发光器件,所述器件包括权利要求 1-5 中任一项所述的有机电致发光化合物。

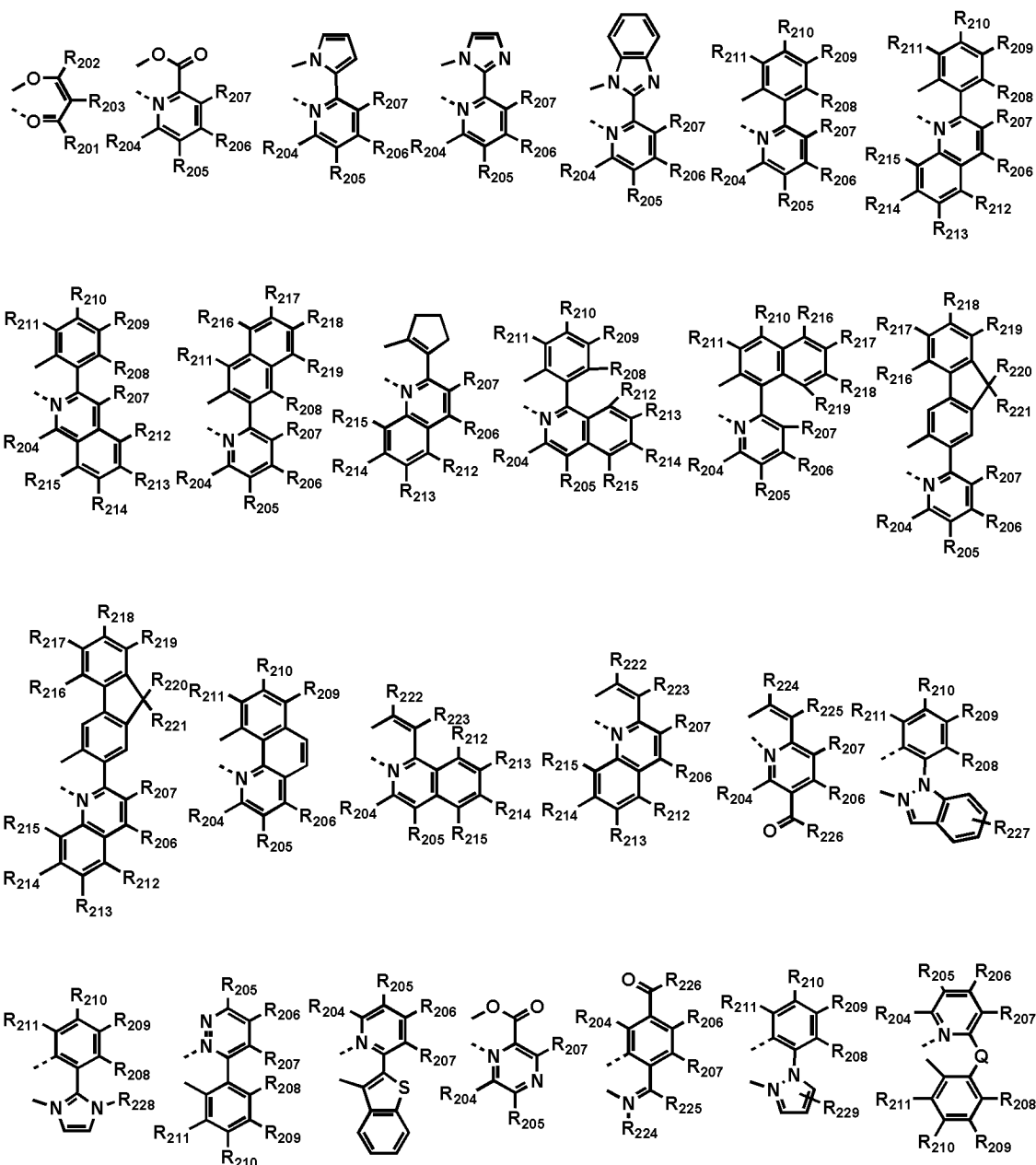
7. 如权利要求 6 所述的有机电致发光器件,所述器件由以下部分组成:第一电极;第二电极;以及插入所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层,其中所述有机层包含一种或多种有机电致发光化合物,和化学式(3)表示的一种或多种掺杂剂:

[化学式 3]



式中:

M^1 是选自元素周期表第 7 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族、第 11 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第 16 族的金属,配体 L^{101} 、 L^{102} 、和 L^{103} 独立地选自下述结构:



式中：

R_{201} 到 R_{203} 独立地表示氢、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基、或卤素；

R_{204} 到 R_{219} 独立地表示氢、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基、有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基、有或没有取代基的 (C2-C30) 烯基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基、有或没有取代基的单 - 或二 - (C1-C30) 烷基氨基、有或没有取代基的单 - 或二 - (C6-C30) 芳基氨基、 SF_5 、有或没有取代基的三 (C1-C30) 烷基甲基硅烷基、有或没有取代基的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷、有或没有取代基的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、氰基或卤素；

R_{220} 到 R_{223} 独立地表示氢、有或没有卤素取代基的 (C1-C30) 烷基或者有或没有 (C1-C30) 烷基取代基的 (C6-C30) 芳基；

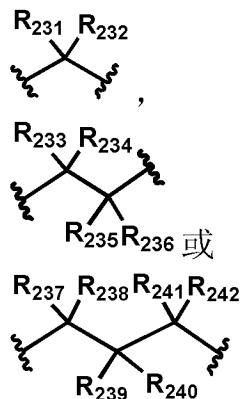
R_{224} 和 R_{225} 独立地表示氢、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或卤素，或者 R_{224} 和 R_{225} 通过有或没有稠环的 (C3-C12) 亚烷基或 (C3-C12)

亚烯基连接形成脂环或者单环或多环芳环；

R_{226} 表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基、有或没有取代基的 (C5-C30) 杂芳基、或卤素；

R_{227} 到 R_{229} 独立地表示氢、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或卤素；

Q 表示



其中 R_{231} 到 R_{242} 独立地表示氢、有或没有卤素取代基的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、卤素、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基、氰基、或者有或没有取代基的 (C5-C30) 环烷基, 或者它们中的每一个可通过亚烷基或亚烯基连接到相邻取代基形成螺环或稠环, 或者可通过亚烷基或亚烯基连接到 R_{207} 或 R_{208} 形成饱和或不饱和稠环。

8. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机层还包含一种或多种选自芳胺化合物和苯乙烯基芳胺化合物的胺化合物, 以及选自元素周期表的第 1 族、第 2 族的有机金属、第四周期和第五周期的过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的一种或多种金属。

9. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机层包括电致发光层和电荷产生层。

10. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机电致发光器件是发射白光的有机电致发光器件, 所述有机电致发光器件包括一层或多层额外的发射蓝光、红光或绿光的有机电致发光层。

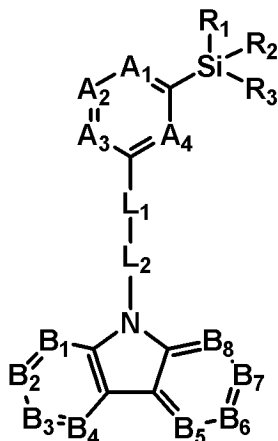
新的有机电致发光化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件

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。具体地说,本发明的有机电致发光化合物可由下式 1 或 2 表示:

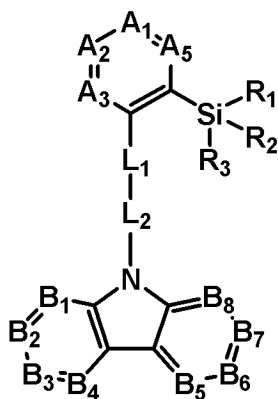
[0002] 化学式 1

[0003]



[0004] 化学式 2

[0005]



背景技术

[0006] 电致发光 (EL) 器件是自发光型显示器件,在各种显示器件中,电致发光器件具有宽视角、极佳对比度以及快速响应速率的优点。伊斯特曼柯达 (Eastman Kodak) 在 1987 年首先研制了一种有机 EL 器件,该器件使用低分子芳香族二胺和铝配合物作为形成电致发光层的物质 [Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

[0007] 在有机 EL 器件中,当电荷施加到形成在电子注入电极 (阴极) 和空穴注入电极 (阳极) 之间的有机膜时,电子和空穴配对形成电子空穴对。电子空穴对去活时产生的电致发光 (荧光或磷光) 来发光。有机 EL 器件在约 10V 的电压和约 100-10000cd/m² 亮度条件下发出偏振 (polarization)。通过简单选择荧光材料,可发出从蓝光到红光的宽光谱的

光。可在透明挠性基材（例如塑料）上形成器件。相比等离子显示器面板和无机 EL 显示器，所述器件可在较低电压（不超过 10V）以及较低的功率消耗条件下工作，同时具有优异的色纯度。

[0008] 决定有机 EL 器件的发光效率、寿命等的最重要的因素是电致发光材料。要求这种电致发光材料具有以下一些性质，包括材料应具有高固态电致发光量子产率 (quantum yield) 和高的电子和空穴迁移率，在真空气相沉积期间不易发生分解，并且能形成均匀和稳定的薄膜。

[0009] 有机电致发光材料一般可以分为高分子材料和低分子材料。从分子结构方面考虑，低分子材料包括金属配合物和不含金属的纯有机电致发光材料。这种电致发光材料包括螯合的配合物，如三(8-羟基喹啉)铝配合物，香豆素衍生物，四苯基丁二烯衍生物，二(苯乙烯基亚芳基)衍生物，噁二唑衍生物。根据这些材料，据报道可得到从蓝色到红色的可见光范围的发光。

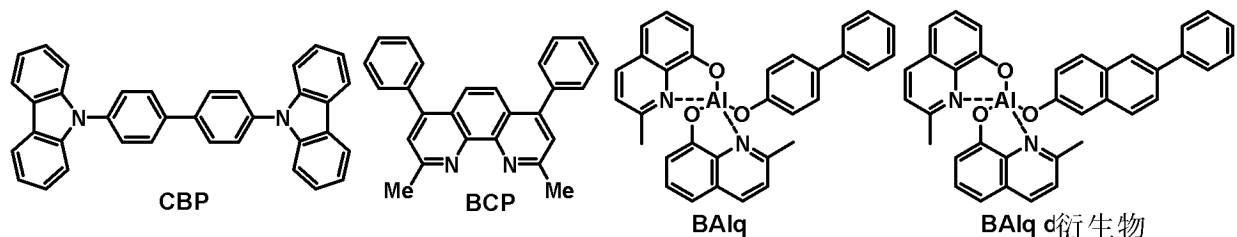
[0010] 为了实现全彩色 OLED 显示器，需要使用三种电致发光材料（红色、绿色和蓝色），且开发具有高效率 and 长寿命的这些电致发光材料可明显提高有机电致发光的整体性能。电致发光材料可根据功能分为基质材料和掺杂剂材料。通常已知，具有最优异 EL 性能的器件结构可用在基质中掺杂掺杂剂制备的电致发光层来制造。目前，开发具有高效率 and 长寿命的有机 EL 器件成为急迫的目标，考虑到中等到大尺寸 OLED 面板所需的 EL 性能，特别急迫的是开发相比常规电致发光材料具有好得多的 EL 性能的材料。

[0011] 从视角的观点看，开发基质材料是需要解决的最重要的问题中的一个。基质材料（用作固态的溶剂和能量传输者）所需的性质是高纯度和合适的分子量，以能够进行真空气相沉积。另外，玻璃化转变温度和热分解温度应足够高，以确保热稳定性。另外，所述基质材料可具有高电化学稳定性，以提供长的寿命。易于形成无定形薄膜，它对于相邻层的其他材料具有高粘性，且没有层间迁移。

[0012] 当使用掺杂技术制造有机 EL 器件时，并不能实现能量完全 (100%) 从基质分子转移到激发态的掺杂剂，因此不仅掺杂剂而且基质材料都会发光。特别的说，在红色电致发光器件的情况下，所述基质材料发出可见性比掺杂剂高的波长范围的光，因此色纯度由于基质材料的模糊发光而变差。对于实际应用，需要实际改进电致发光寿命和耐用性。

[0013] 作为磷光发光材料用的基质材料，目前为止最广为人知的是 4,4'-N,N'-二噻唑-联苯 (biphenyl) (CBP)，且已经开发施加有空穴阻挡层（例如 BCP 和 BA1q）的具有高效率的 OLED。先锋公司（日本）等已经报道使用二(2-甲基-8-喹啉根 (quinolinato)) (对苯基苯酚根 (phenolato)) 铝 (III) (BA1q) 衍生物作为基质的高性能的 OLED。

[0014]



[0015] 尽管现有技术中的材料从发光性质来看具有优势，但是它们具有低的玻璃化转变温度以及非常差的热稳定性，所以这些材料往往会在高温真空气相沉积工艺过程中发生变

化。在 OLED 中,定义功率效率 = (π / 电压) × 电流效率。因此,功率效率与电压成反比,且功率效率应该较高以得到较低的 OLED 功率消耗。在实际中,使用磷光电致发光 (EL) 材料的 OLED 显示其电流效率 (cd/A) 比使用荧光 EL 材料的 OLED 明显更高。但是,在使用常规材料例如 BA1q 和 CBP 作为磷光材料的基质材料的情况下,在功率效率 (lm/w) 方面没有明显的优势,这是因为相比使用荧光材料的 OLED 具有更高的工作电压。

[0016] 另外,所制得的 OLED 寿命并不令人满意。因此,需要开发具有更高稳定性和更高性能的基质材料。

发明内容

[0017] 技术问题

[0018] 因此,本发明的目的是克服上述现有技术中的问题并提供包括优异骨架的有机电致发光化合物,以得到相比常规材料更好的发光效率、改进的器件寿命和合适的色坐标。

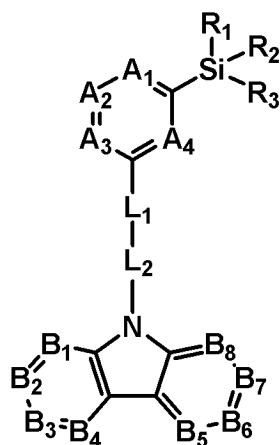
[0019] 本发明的另一个目的是提供具有高效率 and 长寿命的有机电致发光器件,它使用该有机电致发光化合物作为电致发光材料。

[0020] 技术方案

[0021] 本发明涉及化学式 (1) 或 (2) 表示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。通过使用本发明的有机电致发光化合物 (具有更高发光效率和显著提高寿命性质的材料),可得到具有非常好工作寿命的 OLED。

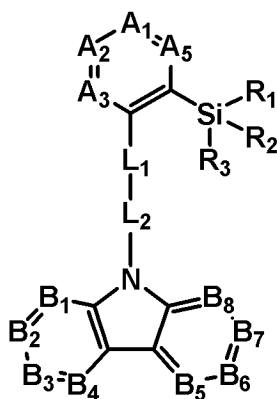
[0022] 化学式 1

[0023]



[0024] 化学式 2

[0025]



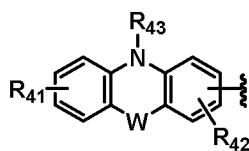
[0026] 式中：

[0027] A_1-A_5 和 B_1-B_8 独立地表示 N 或 CR_{21} ；如果 A_1-A_5 和 B_1-B_8 中的两个相邻基团表示 CR_{21} ，这些 R_{21} 基团可通过有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或 (C3-C30) 亚烯基连接形成脂环或者单环或多环芳环；亚烷基的碳原子可由一个或多个选自 NR_{31} 、O 和 S 的杂原子取代，所述亚烯基的碳原子可由 N 取代；

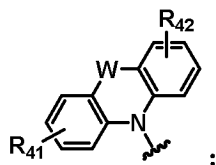
[0028] L_1 和 L_2 独立地表示化学键、有或没有取代基的 (C6-C30) 亚芳基或者有或没有取代基的 (C3-C30) 亚杂芳基，条件在于 L_1 和 L_2 不同时表示化学键；

[0029] R_1-R_3 、 R_{21} 和 R_{31} 独立地表示氢、氘、卤素、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基、与一个或多个有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基、有或没有取代基的 5- 到 7- 元杂环烷基、与一个或多个芳环稠合的取代或未取代的 5- 到 7- 元杂环烷基、有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基、与一个或多个芳环稠合的取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、有或没有取代基的金刚烷基、有或没有取代基的 (C7-C30) 二环烷基、氰基、 $NR_{11}R_{12}$ 、 $BR_{13}R_{14}$ 、 $PR_{15}R_{16}$ 、 $P(=O)R_{17}R_{18}$ [其中 $R_{11}-R_{18}$ 独立地是有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或者有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基]、有或没有取代基的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、有或没有取代基的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、有或没有取代基的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷硫基 (alkylthio)、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳硫基 (arylthio)、有或没有取代基的 (C2-C30) 烯基、有或没有取代基的 (C2-C30) 炔基，

[0030]



或者



[0031] W 表示 $-(CR_{51}R_{52})_m-$ 、 $-(R_{51})C=C(R_{52})-$ 、 $-N(R_{53})-$ 、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $-Si(R_{54})(R_{55})-$ 、 $-P(R_{56})-$ 、 $-P(=O)(R_{57})-$ 、 $-C(=O)-$ 或者 $-B(R_{58})-$ ；

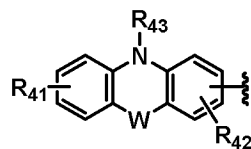
[0032] R_{41} 到 R_{43} 和 R_{51} 到 R_{58} 与上述 R_1 到 R_3 和 R_{21} 的定义相同, 且 R_{51} 到 R_{58} 中每一个通过有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或 (C3-C30) 亚烯基连接到相邻取代基形成脂环或者单环或多环芳环。

[0033] 所述杂环烷基和杂芳基各自包含一个或多个选自 B, N, O, S, P (= O), Si 和 P 的杂原子; 以及

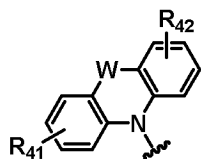
[0034] m 表示 0、1 或 2 的整数。

[0035] 特别地, 下述基团

[0036]

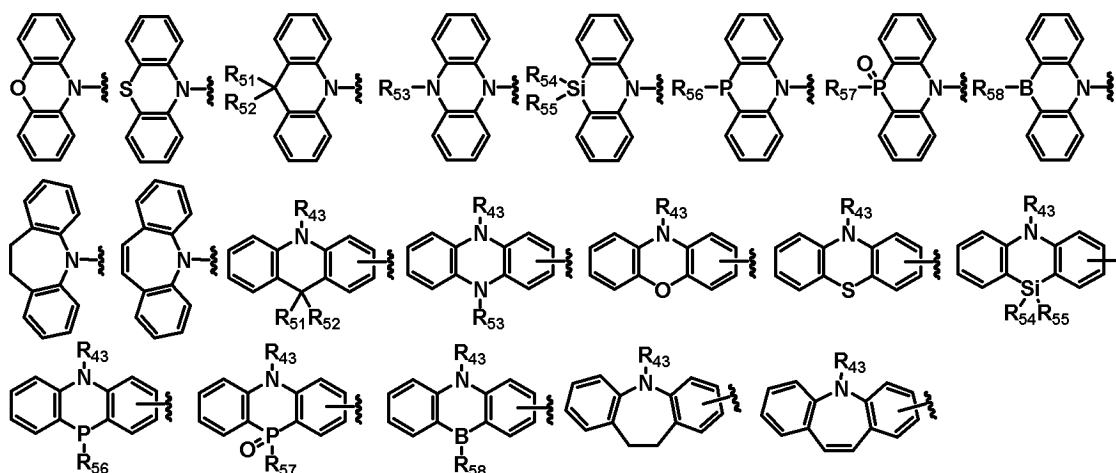


和



[0037] 可列举为下述结构体:

[0038]



[0039] 式中, R_{43} 和 R_{51} 到 R_{58} 独立地是有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或者有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基, 或者 R_{51} - R_{58} 的每一个可通过有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或 (C3-C30) 亚烯基连接到相邻取代基形成脂环或者单环或多环芳环。

[0040] 本文所述包含“烷基”部分的“烷基”、“烷氧基”和其他取代基包含直链和支链部分。

[0041] 本文所述术语“芳基”表示由芳香烃除去一个氢原子后得到的有机基团。芳基可以是单环或稠环体系, 芳基的每个环适当包含 4-7 个、优选 5-6 个环原子。也可包括两个或更多个芳基通过单键结合的结构。具体例子包括苯基、萘基、联苯基 (biphenyl)、蒽基、茛基、芴基、菲基 (phenanthryl)、苯并 [9,10] 菲基 (triphenylenyl)、芘基、茈基 (perylene)、蒽基 (chrysenyl)、并四苯基 (naphthaceny)、荧蒽基 (fluorantheny) 等, 但不限于此。萘基可以是 1-萘基或 2-萘基, 蒽基可以是 1-蒽基、2-蒽基或 9-蒽基, 芴基

可以是 1- 苧基、2- 苧基、3- 苧基、4- 苧基和 9- 苧基中的任一种。

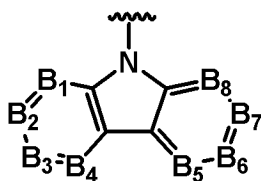
[0042] 本文所述的术语“杂芳基”表示芳香环骨架原子中包含 1-4 个选自 B, N, O, S, P(=O), Si 和 P 的杂原子且剩余的芳香环骨架原子为碳原子的芳基。所述杂芳基可以是 5- 或 6- 元单环杂芳基或与一个或多个苯环稠合的多环杂芳基, 且可以是部分饱和的。也可包括具有一个或多个通过单键连接的杂芳基的结构。所述杂芳基可包括二价芳基, 其杂原子氧化或季铵化形成 N- 氧化物、季铵盐等。具体的例子包括单环杂芳基例如呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋咱基 (furazanyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基; 多环杂芳基例如苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噁唑基、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)、咔唑基、菲啶基 (phenanthridinyl) 和苯并间二氧杂环戊烯基 (benzodioxolyl); 及其相应的 N- 氧化物 (例如吡啶基 N- 氧化物、喹啉基 N- 氧化物) 及其季铵盐; 但并不限于此。

[0043] 在本发明中,“(C1-C30) 烷基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、(C1-C30) 烷硫基”中的烷基可限定为 1-20 个碳原子, 或 1-10 个碳原子。“(C6-C30) 芳基, 二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基, 三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基, (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基, (C6-C30) 芳氧基和 (C6-C30) 芳硫基”的芳基的碳原子数可限定为 6-20 个碳原子, 或 6-12 个碳原子。“(C3-C30) 杂芳基”中的杂芳基的碳原子数可限定为 4-20 个碳原子, 或 4-12 个碳原子。“(C3-C30) 环烷基”中的环烷基的碳原子数可限定为 3-20 个碳原子, 或 3-7 个碳原子。“(C2-C30) 烯基或炔基”的烯基或炔基的碳原子可限定为 2-20 个碳原子或 2-10 个碳原子。

[0044] 在本发明中, 术语“取代或未取代的 (或者有或没有取代基)”表示各取代基 L_1 , L_2 , R_1 到 R_3 , R_{11} 到 R_{18} , R_{21} 到 R_{31} 具有一个或多个独立选自下述取代基的取代基: 氘, 卤素, 有或没有卤素取代基的 (C1-C30) 烷基, (C6-C30) 芳基, 有或没有 (C6-C30) 芳基取代基的 (C3-C30) 杂芳基, 5- 到 7- 元杂环烷基, 与一个或多个芳环稠合的 5- 到 7- 元杂环烷基, (C3-C30) 环烷基, 与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基, 三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基, 二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基, 三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基, 金刚烷基, (C7-C30) 二环烷基, (C2-C30) 烯基, (C2-C30) 炔基, 氰基, 卞唑基, $NR_{61}R_{62}$, $BR_{63}R_{64}$, $PR_{65}R_{66}$, $P(=O)R_{67}R_{68}$ [其中 R_{61} 到 R_{68} 独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基, 有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或者有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基], (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基, (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基, (C1-C30) 烷氧基, (C1-C30) 烷硫基, (C6-C30) 芳氧基, (C6-C30) 芳硫基, (C1-C30) 烷氧基羰基, (C1-C30) 烷基羰基, (C6-C30) 芳基羰基, (C6-C30) 芳氧基羰基, (C1-C30) 烷氧基羰基氧基 (carbonyloxy), (C1-C30) 烷基羰基氧基, (C6-C30) 芳基羰基氧基, (C6-C30) 芳氧基羰基氧基, 羧基, 硝基和羟基, 或者相邻取代基连接在一起形成环。

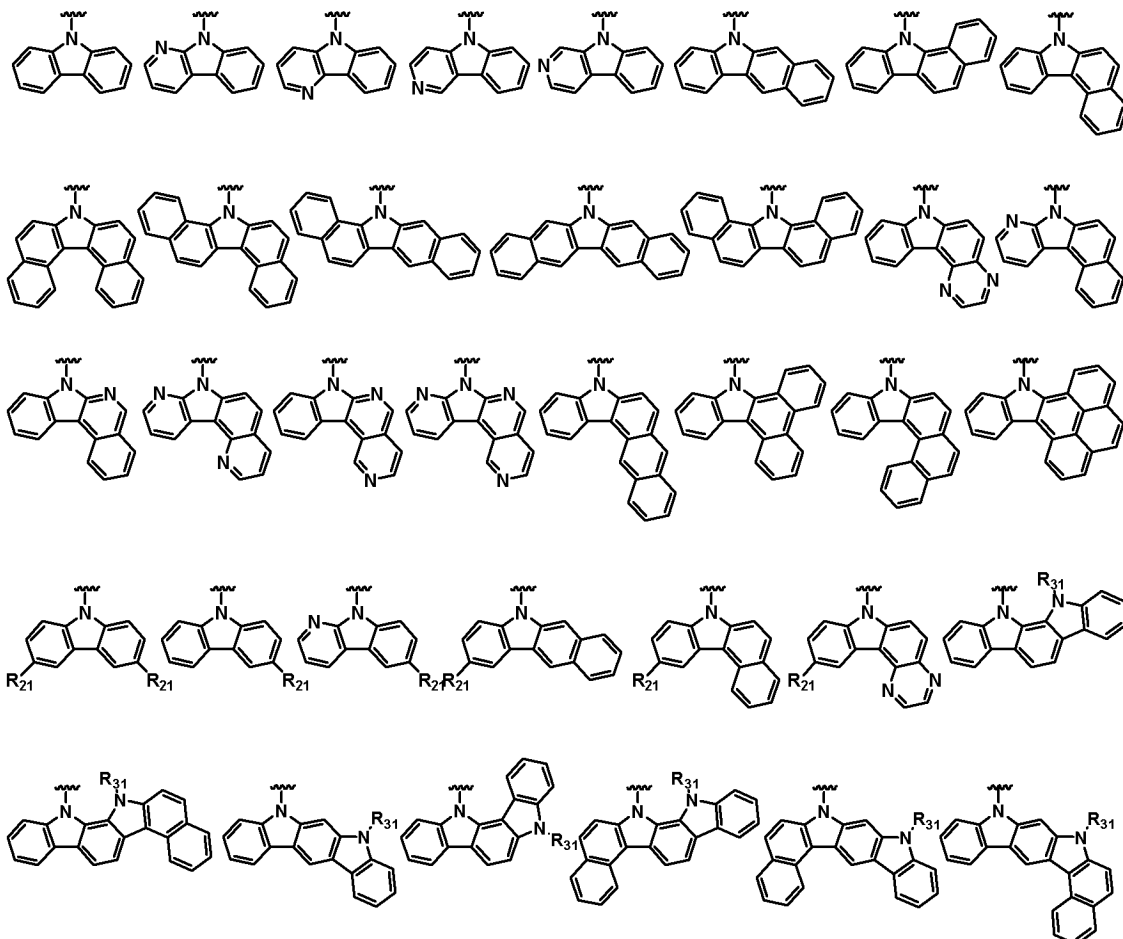
[0045] 基团

[0046]

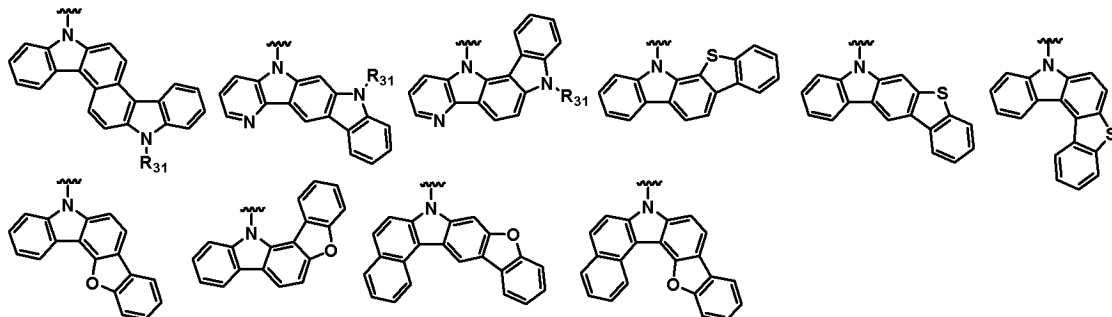


[0047] 可选自下述结构,但不限于此。

[0048]



[0049]

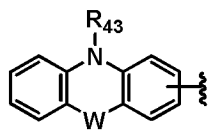


[0050] 在上述化学式中,

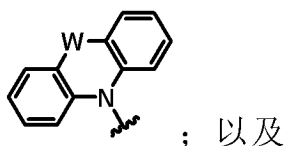
[0051] R_{21} 和 R_{31} 独立地表示卤素、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基、与一个或多个有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基、 $NR_{11}R_{12}$ [其中 R_{11} 和 R_{12} 独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或者有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基]、有或没有取代基的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、有或没有取代基的二

(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、有或没有取代基的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基、有或没有取代基的 (C2-C30) 烯基、有或没有取代基的 (C2-C30) 炔基、

[0052]



或

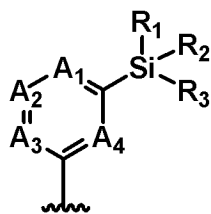


；以及

[0053] W 和 R_{43} 的定义与化学式 (1) 和 (2) 相同。

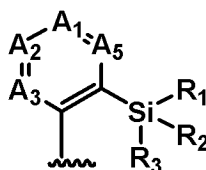
[0054] 基团

[0055]



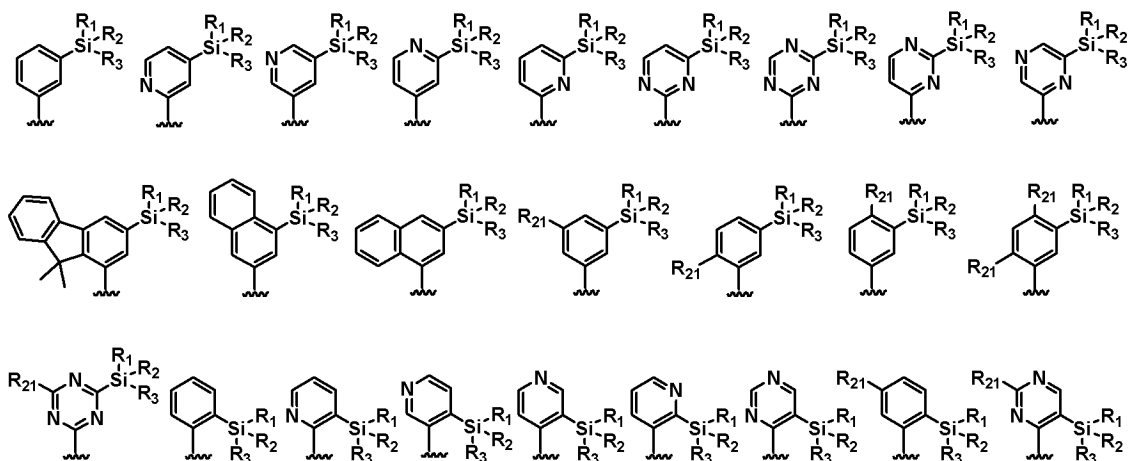
和

[0056]



[0057] 可选自下述结构,但不限于此。

[0058]



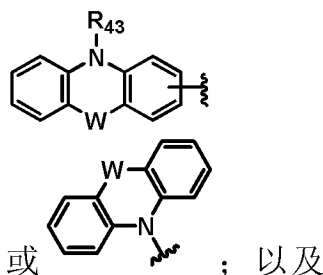
[0059] 在上述化学式中,

[0060] R_1 到 R_3 独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基或者有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基;

[0061] R_{21} 表示氢、卤素、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30)

芳基、与一个或多个有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基、 $\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$ [其中 $\text{R}_{11}-\text{R}_{18}$ 独立地表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或者有或没有取代基的 (C3-C30) 杂芳基]、有或没有取代基的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、有或没有取代基的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、有或没有取代基的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳氧基、

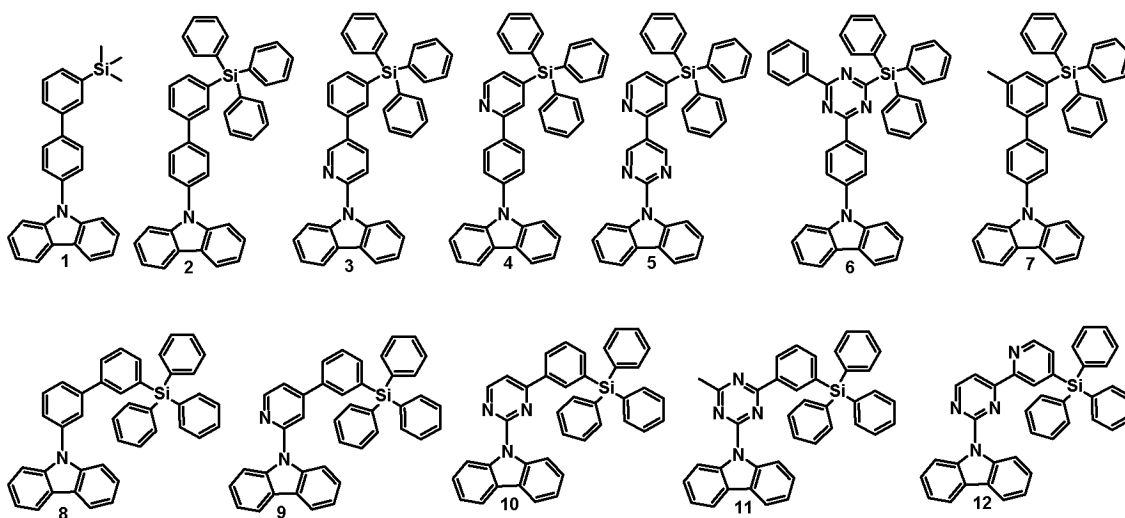
[0062]



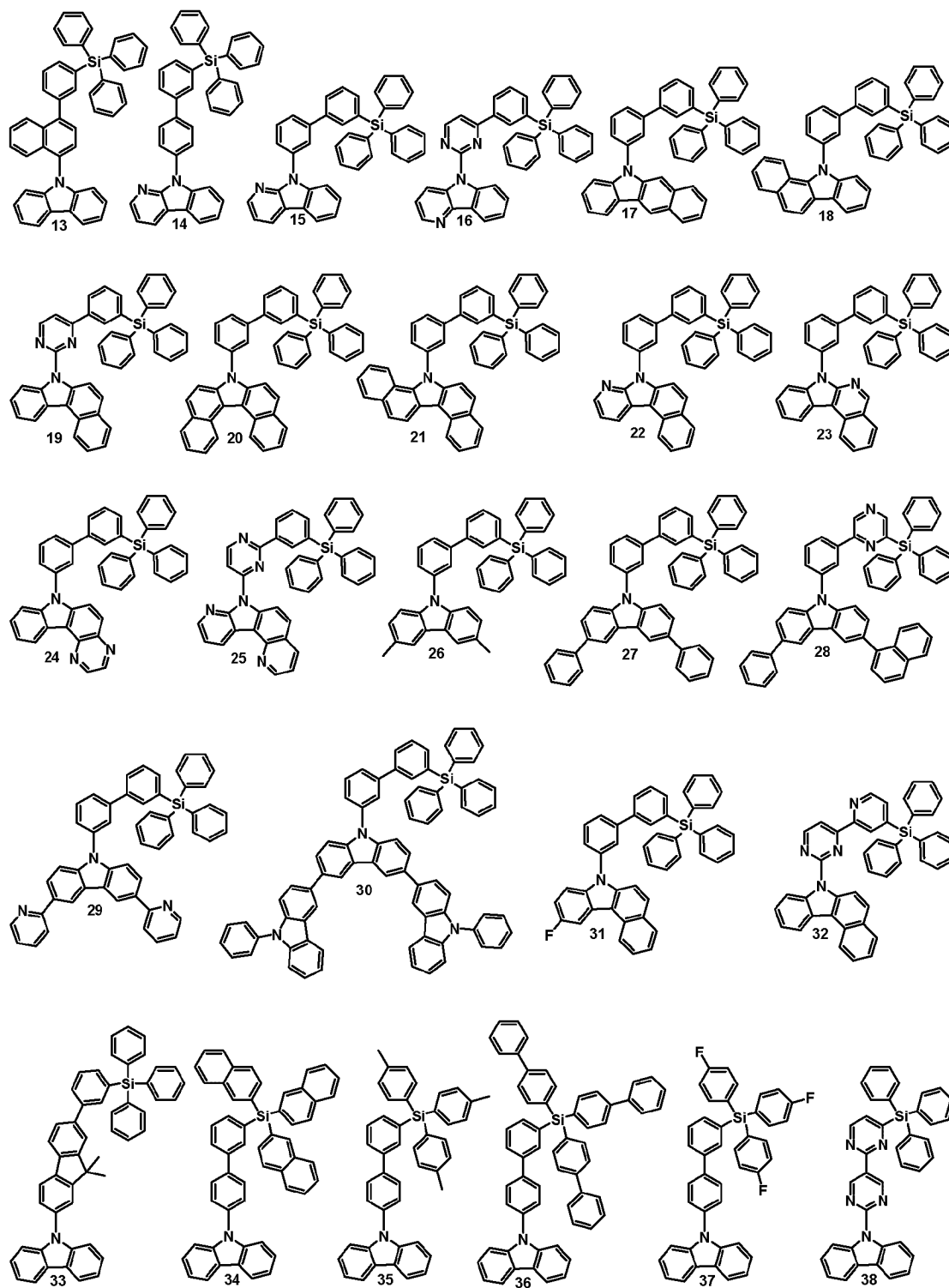
[0063] W 和 R_{43} 的定义与化学式 (1) 和 (2) 相同。

[0064] 本发明的有机电致发光化合物的具体例子可参见下述化合物,但不限于此。

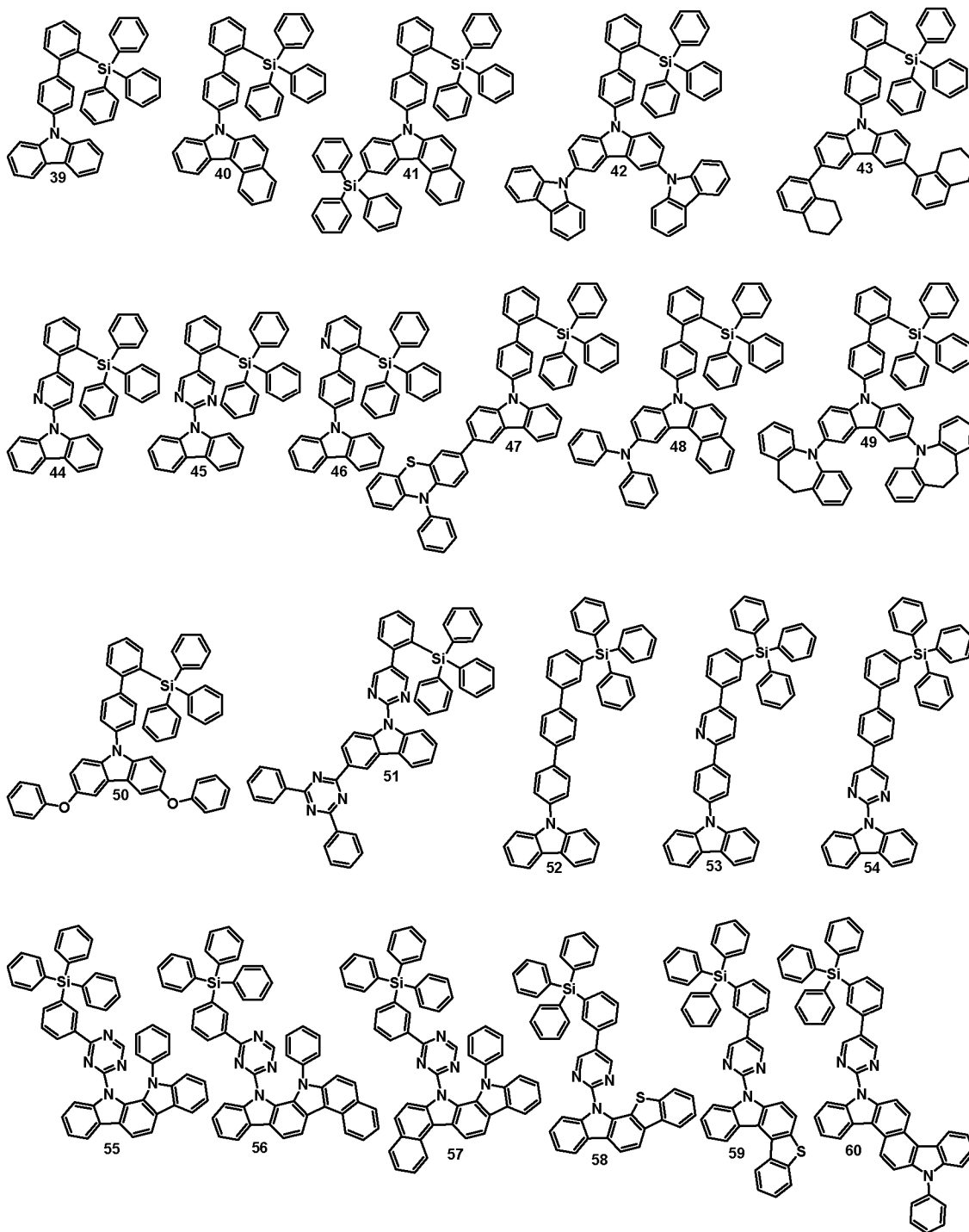
[0065]



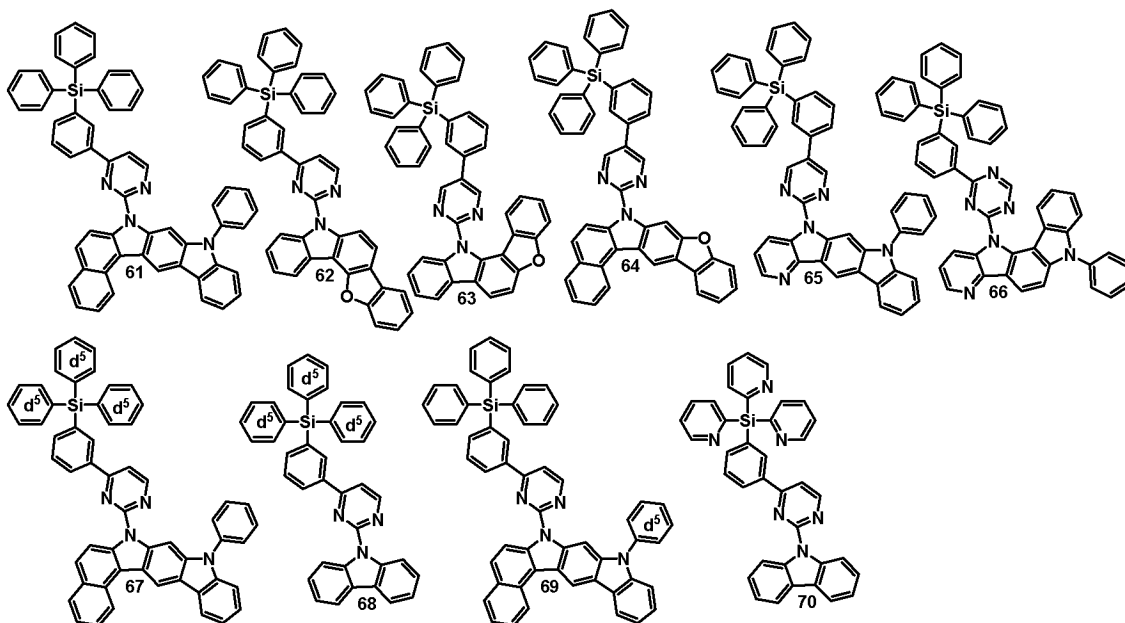
[0066]



[0067]



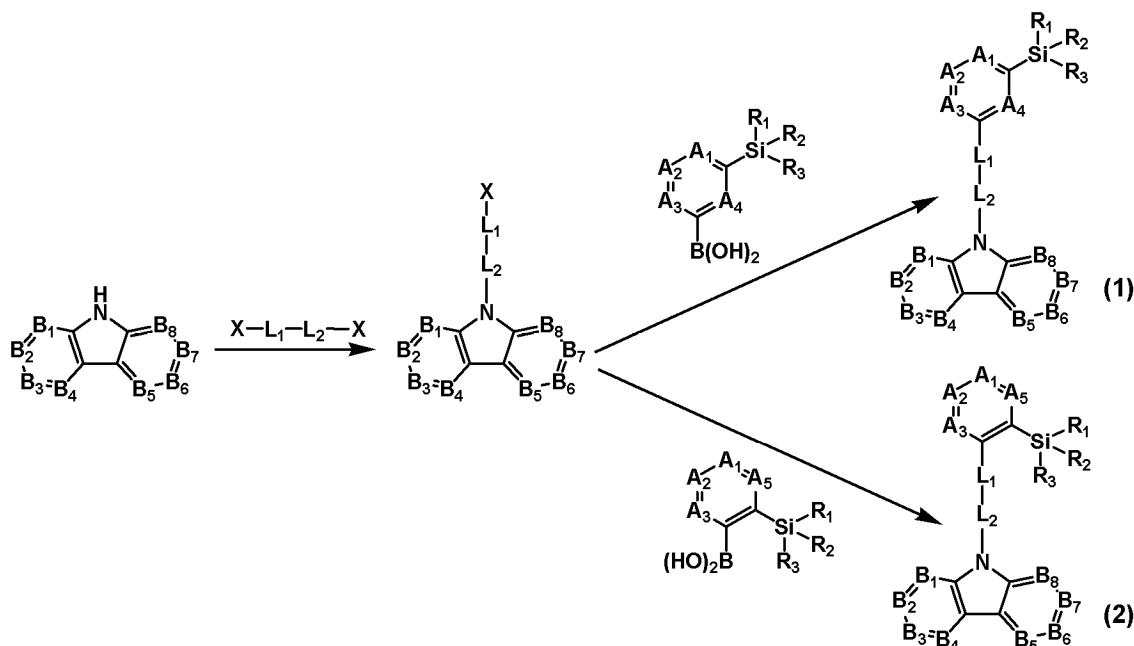
[0068]



[0069] 制备本发明有机电致发光化合物的方法的例子可参见反应流程 (1), 但不限于此。

[0070] 反应流程 1

[0071]



[0072] 在上述反应流程中, A₁ 到 A₄、B₁ 到 B₈、L₁、L₂ 和 R₁ 到 R₃ 的定义与化学式 (1) 和 (2) 相同, 且 X 表示卤素。

[0073] 本发明也提供了一种有机电致发光器件, 它由第一电极、第二电极和插入所述第一电极和第二电极之间的至少一层有机层组成; 其中所述有机层包含一种或多种化学式 (1) 或 (2) 表示的有机电致发光化合物。

[0074] 所述有机层包括电致发光层, 所述电致发光层包括一种或多种由化学式 (1) 或 (2) 表示的有机电致发光化合物作为基质, 以及一种或多种掺杂剂。施用于本发明有机电致发光器件的掺杂剂并没有具体限制, 但优选选自化学式 (3) 表示的化合物:

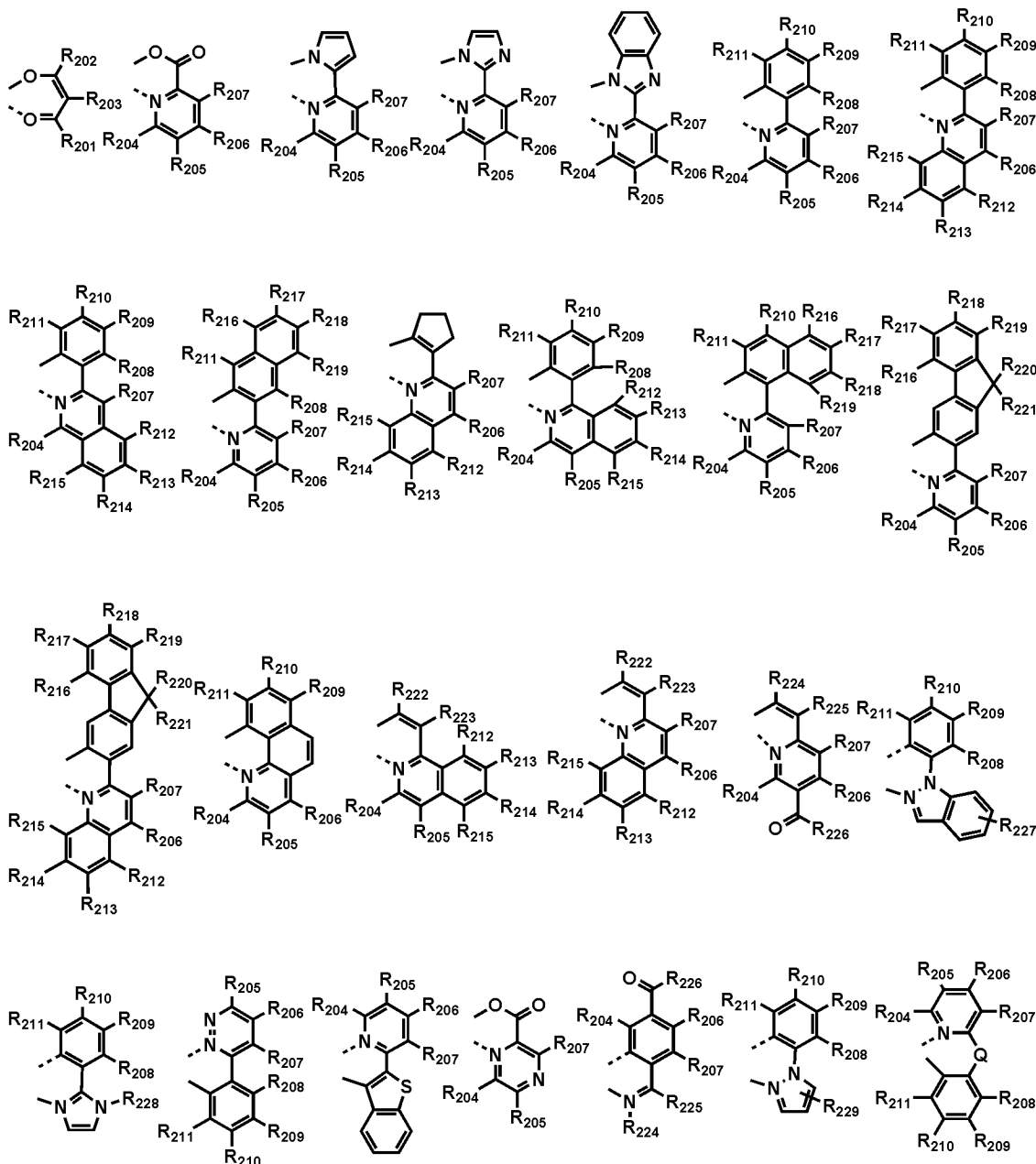
[0075] 化学式 3

[0076] $M^1 L^{101} L^{102} L^{103}$

[0077] 式中：

[0078] M^1 是选自元素周期表第 7 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族、第 11 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第 16 族的金属，配体 L^{101} 、 L^{102} 、和 L^{103} 独立地选自下述结构：

[0079]



[0080] 式中：

[0081] R_{201} 到 R_{203} 独立地表示氢、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基或者有或没有 (C1-C30) 烷基取代基的 (C6-C30) 芳基、或卤素；

[0082] R_{204} 到 R_{219} 独立地表示氢、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷氧基、有或没有取代基的 (C3-C30) 环烷基、有或没有取代基的 (C2-C30) 烯基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基、有或没有取代基的单-或二-(C1-C30) 烷基氨基、有或没有取代基的单-或二-(C6-C30) 芳基氨基、 SF_5 、有或没有取代基的三 (C1-C30) 烷基甲

硅烷基、有或没有取代基的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷、有或没有取代基的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、氰基或卤素；

[0083] R_{220} 到 R_{223} 独立地表示氢、有或没有卤素取代基的 (C1-C30) 烷基或者有或没有 (C1-C30) 烷基取代基的 (C6-C30) 芳基；

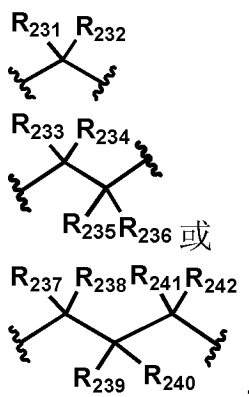
[0084] R_{224} 和 R_{225} 独立地表示氢、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或卤素, 或者 R_{224} 和 R_{225} 通过有或没有稠环的 (C3-C12) 亚烷基或 (C3-C12) 亚烯基连接形成脂环或者单环或多环芳环；

[0085] R_{226} 表示有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基、有或没有取代基的 (C5-C30) 杂芳基、或卤素；

[0086] R_{227} 到 R_{229} 独立地表示氢、有或没有取代基的 (C1-C30) 烷基、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基或卤素；

[0087] Q 表示

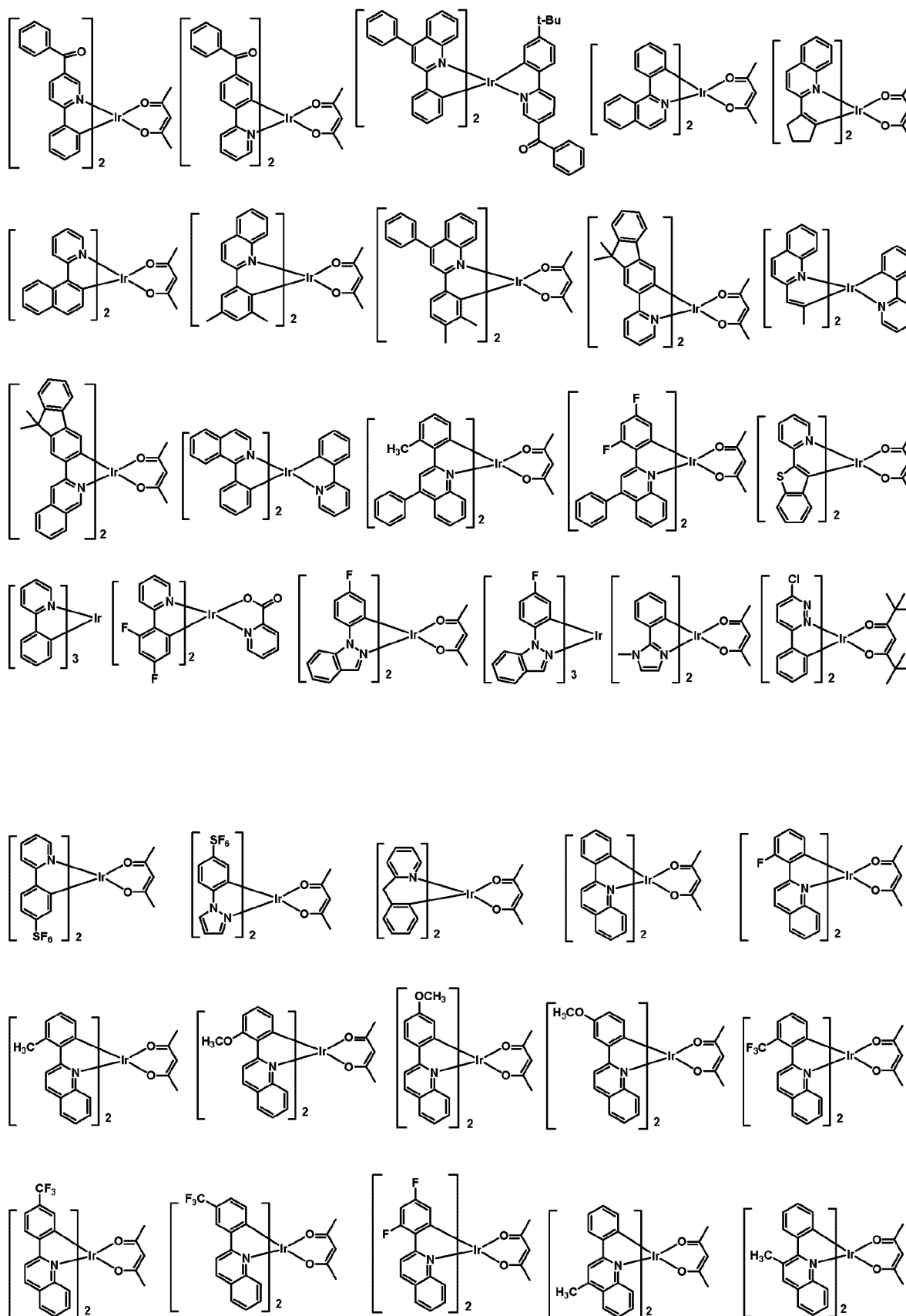
[0088]



[0089] 其中 R_{231} 到 R_{242} 独立地表示氢、有或没有卤素取代基的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、卤素、有或没有取代基的 (C6-C30) 芳基、氰基、或者有或没有取代基的 (C5-C30) 环烷基, 或者它们中的每一个可通过亚烷基或亚烯基连接到相邻取代基形成螺环或稠环, 或者可通过亚烷基或亚烯基连接到 R_{207} 或 R_{208} 形成饱和或不饱和稠环。

[0090] 化学式 (3) 表示的掺杂剂化合物的例子参见下述化合物, 但不限于此。

[0091]



[0092] 除了化学式 (1) 或 (2) 表示的有机电致发光化合物, 本发明的有机电致发光器件还可包括一种或多种选自芳胺化合物和苯乙烯基芳胺化合物的化合物。所述芳胺化合物或苯乙烯基芳胺化合物的例子参见韩国专利申请 10-2008-0123276, 10-2008-0107606 和

10-2008-0118428,但不限于此。

[0093] 在本发明的有机电致发光器件中,所述有机层还可包括一种或多种选自元素周期表第 1 族、第 2 族的有机金属、第四周期和第五周期过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的金属或其络合物,以及化学式 (1) 或 (2) 表示的有机电致发光化合物。所述有机层可包括电致发光层和电荷产生层。

[0094] 除了化学式 (1) 或 (2) 表示的有机电致发光化合物之外,所述有机电致发光器件也可包括一层或多层发射蓝光、绿光或红光的有机电致发光层,以形成发射白光的有机电致发光器件。发射蓝光、绿光或红光的化合物的例子参见韩国专利申请 10-2008-0123276, 10-2008-0107606 和 10-2008-0118428,但不限于此。

[0095] 在本发明的有机电致发光器件中,优选将一层或多层选自硫属化物层、金属卤化物层和金属氧化物层的层(以下称为“表面层”)设置在电极对的至少一侧的内表面上。特别地,优选将硅和铝金属的硫属化物(包括氧化物)层设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设置在电致发光介质层的阴极表面上。因此,可获得工作稳定性。

[0096] 硫属化物的例子优选包括 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$), AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$), SiON , SiAlON 等。金属卤化物的例子优选包括 LiF , MgF_2 , CaF_2 , 稀土金属的氟化物等。金属氧化物的例子优选包括 Cs_2O , Li_2O , MgO , SrO , BaO , CaO 等。

[0097] 在本发明的有机电致发光器件中,也优选在所制备的电极对的至少一个表面上设置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。因此,电子传输化合物还原成阴离子,从而促进电子从混合区注入以及传输到 EL 介质。另外,由于空穴传输化合物氧化形成阳离子,从而促进空穴从混合区注入和传输到 EL 介质。优选的氧化性掺杂剂包括各种路易斯酸和受体化合物。还原性掺杂剂的优选实例包括碱金属、碱金属化合物、碱土金属、稀土金属及其混合物。

[0098] 具有两层或更多层电致发光层的白色电致发光器件可使用还原性掺杂剂层作为电荷产生层来制备。

[0099] 发明的有益效果

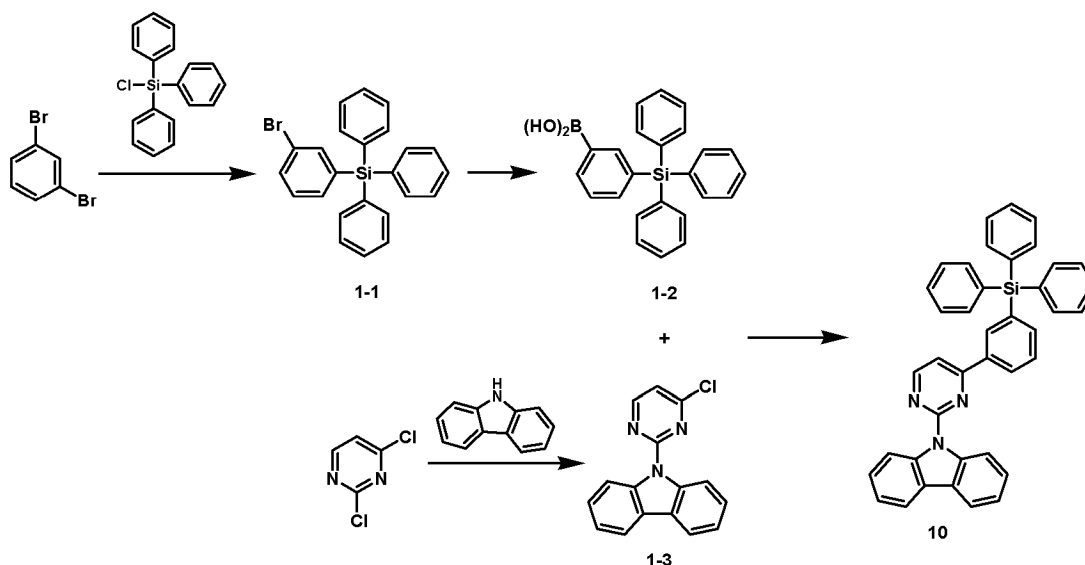
[0100] 由于本发明的有机电致发光化合物具有高的发光效率和优异的材料寿命特性,从而制备具有极好工作寿命的 OLED。

[0101] 本发明的实施方式

[0102] 本发明还可参照代表性化合物进一步描述本发明的有机电致发光化合物,其制备方法和所制得的器件的电致发光性能,但是这些实施例仅用于描述目的,并没有限制本发明的范围。

[0103] [制备例 1] 制备化合物 (10)

[0104]



[0105] 化合物 (1-1) 的制备

[0106] 1,3-二溴苯 (20g, 84.77mmol) 溶解在 THF (500mL) 中的溶液淬冷到 -78°C 。向该溶液中缓慢加入正 -BuLi (2.5M, 33.9mL, 84.77mmol), 且所述混合物于 -78°C 搅拌 1 小时。氯三苯基硅烷 ($(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{SiCl}$) (29.9g) 溶解在 THF (100mL) 中的溶液加入其中。所述混合物缓慢升温到室温, 并搅拌 12 小时。用乙酸乙酯萃取所述混合物后, 用蒸馏水和 NaCl 水溶液清洗所述萃取物, 用无水 MgSO_4 干燥, 并减压蒸馏。从二氯甲烷和甲醇 (MC : MeOH = 1 : 10) 重结晶得到化合物 (1-1) (18g, 95%)。

[0107] 化合物 (1-2) 的制备

[0108] 化合物 (1-1) (20g, 90.06mmol) 溶解在 THF (600mL) 中的溶液淬冷到 -78°C 。向该溶液中缓慢加入正 -BuLi (2.5M, 43.2mL, 108.08mmol), 且所述混合物于 -78°C 搅拌 1 小时。向其中加入硼酸三甲酯 (16.06mL, 144.11mmol)。所述混合物缓慢升温到室温, 并搅拌 12 小时。用乙酸乙酯萃取所述混合物后, 用蒸馏水和 NaCl 水溶液清洗所述萃取物, 用无水 MgSO_4 干燥, 并减压蒸馏。从二氯甲烷和甲醇 (MC : MeOH = 1 : 10) 重结晶得到化合物 (1-2) (12g, 35%)。

[0109] 化合物 (1-3) 的制备

[0110] 氢化钠 (NaH , 矿物油中 60%) (3.3g, 83.90mmol) 稀释在 DMF (10mL) 中。咔唑 (11.2g, 67.12mmol) 溶解在 DMF (60mL) 中的溶液加入其中, 且所述混合物在室温搅拌 1 小时。2,4-二氯嘧啶 (10g, 67.12mmol) 溶解在 DMF (60mL) 中的溶液加入其中, 且所得混合物在室温搅拌 4 小时。接着, 向其中加入蒸馏水 (40mL), 且所述混合物用二氯甲烷萃取。用蒸馏水和 NaCl 水溶液清洗萃取物, 用 MgSO_4 干燥, 并减压浓缩。通过柱层析纯化得到化合物 (1-3) (4.0g, 21%)。

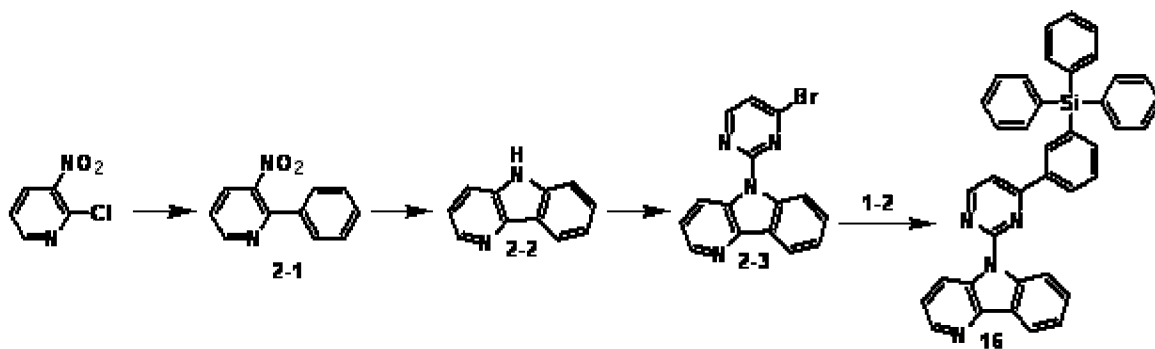
[0111] 化合物 (10) 的制备

[0112] 在反应容器中, 化合物 (1-3) (3.8g, 13.58mmol)、化合物 (1-2) (6.2g, 16.30mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (784mg, 0.67mmol)、2M Na_2CO_3 水溶液 (70mL)、乙醇 (50mL) 和甲苯 (200mL) 的混合物在 120°C 回流搅拌 12 小时。冷却到室温后, 所述混合物用乙酸乙酯萃取, 且用蒸馏水和 NaCl 溶液清洗萃取物。

[0113] 从乙酸乙酯重结晶得到化合物 (10) (5.5g, 69%)。

[0114] 制备例 2:制备化合物 (16)

[0115]



[0116] 制备化合物 (2-1)

[0117] 在反应容器中,2-氯-3-硝基吡啶 (25g,157.6mmol)、苯基硼酸 (24.9g,204.9mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.4g,4.73mmol)、 K_2CO_3 (54.48g,394.2mmol)、蒸馏水 (150mL)、甲苯 (300mL) 和乙醇 (100mL) 的混合物回流搅拌 12 小时。接着,混合物冷却到室温,且向其中加入蒸馏水。所得混合物用二氯甲烷萃取,萃取物用硫酸镁干燥,并减压蒸馏。通过柱层析纯化得到化合物 (2-1) (30g,149.85mmol,95.45%)。

[0118] 制备化合物 (2-2)

[0119] 化合物 (2-1) (30g,149.85mmol) 与亚磷酸三乙酯 (150mL) 混合,且所述混合物于 180°C 搅拌 4 小时。冷却到室温后,反应混合物减压蒸馏。通过柱层析纯化得到化合物 (2-2) (2.1g,12.48mmol,8.37%)。

[0120] 制备化合物 (2-3)

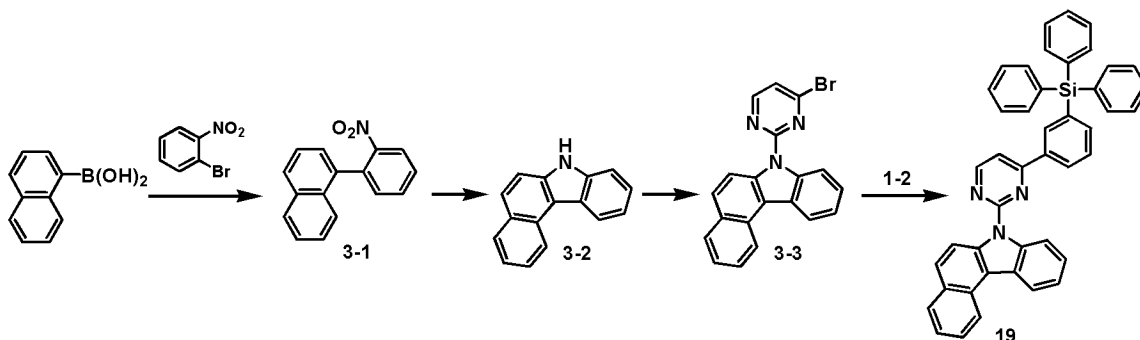
[0121] 根据制备例 1 中制备化合物 (1-3) 相同的合成方法,得到化合物 (2-3) (2.6g,7.99mmol,60.1%)。

[0122] 化合物 (16) 的制备

[0123] 根据制备例 1 中制备化合物 (10) 相同的合成方法,得到化合物 (16) (3.1g,5.33mmol,67%)。

[0124] [制备例 3] 制备化合物 (19)

[0125]



[0126] 制备化合物 (3-1)

[0127] 在反应容器中,溴-2-硝基苯 (30g,148.5mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5.14g,4.45mmol)、2M K_2CO_3 水溶液 (297.01mmol)、甲苯 (500mL) 和乙醇 (200mL) 的混合物在回流条件下搅拌 4 小时。接着,混合物冷却到室温,且向其中加入蒸馏水。所得混合物用乙酸乙酯萃取,萃取物用无水硫酸镁干燥,并减压蒸馏。通过柱层析纯化得到化合物 (3-1) (31g,123.3mmol,

84.03%)。

[0128] 制备化合物 (3-2)

[0129] 在反应容器中,化合物 (3-1) (31g, 124.3mmol) 和亚磷酸三乙酯 (300mL) 的混合物回流搅拌 10 小时。接着,所述混合物冷却到室温,且减压蒸发掉有机溶剂。向所述剩余物中加入蒸馏水,且所述混合物用乙酸乙酯萃取。所述萃取物用无水 $MgSO_4$ 干燥,并减压蒸发。通过柱层析纯化得到化合物 (3-2) (18g, 82.84mmol, 66.81%)。

[0130] 制备化合物 (3-3)

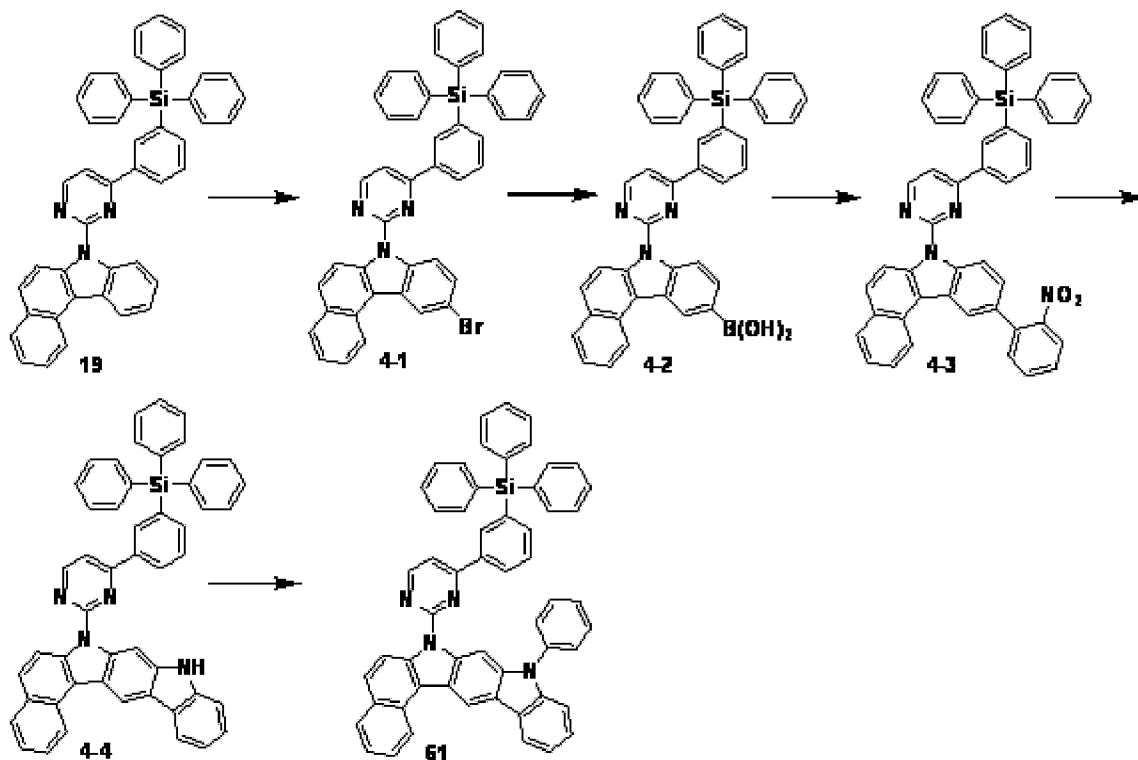
[0131] 根据制备例 1 中制备化合物 (1-3) 相同的合成方法,得到化合物 (3-3) (19g, 51.04mmol, 61.6%)。

[0132] 化合物 (19) 的制备

[0133] 根据制备例 1 中制备化合物 (10) 相同的合成方法,得到化合物 (19) (16.3g, 25.9mmol, 50.1%)。

[0134] [制备例 4] 制备化合物 (61)

[0135]



[0136] 制备化合物 (4-1)

[0137] 向化合物 (19) (19g, 42.54mmol) 溶于 DMF (200mL) 的溶液中加入 NBS (8.33g, 46.80mmol)。在室温搅拌该混合物 10 小时后,减压蒸发该有机溶剂。向所述剩余物中加入蒸馏水,且所得混合物用乙酸乙酯萃取。所述萃取物用无水 $MgSO_4$ 干燥,并减压蒸馏。通过柱层析纯化得到化合物 (4-1) (20g, 38.06mmol, 89.47%)。

[0138] 制备化合物 (4-2)

[0139] 根据制备例 1 中制备化合物 (1-2) 相同的合成方法,得到化合物 (4-2) (8g, 16.31mmol, 42.86%)。

[0140] 制备化合物 (4-3)

[0141] 根据制备例 3 中制备化合物 (3-1) 相同的合成方法, 得到化合物 (4-3) (7g, 12.33mmol, 75.62%)。

[0142] 制备化合物 (4-4)

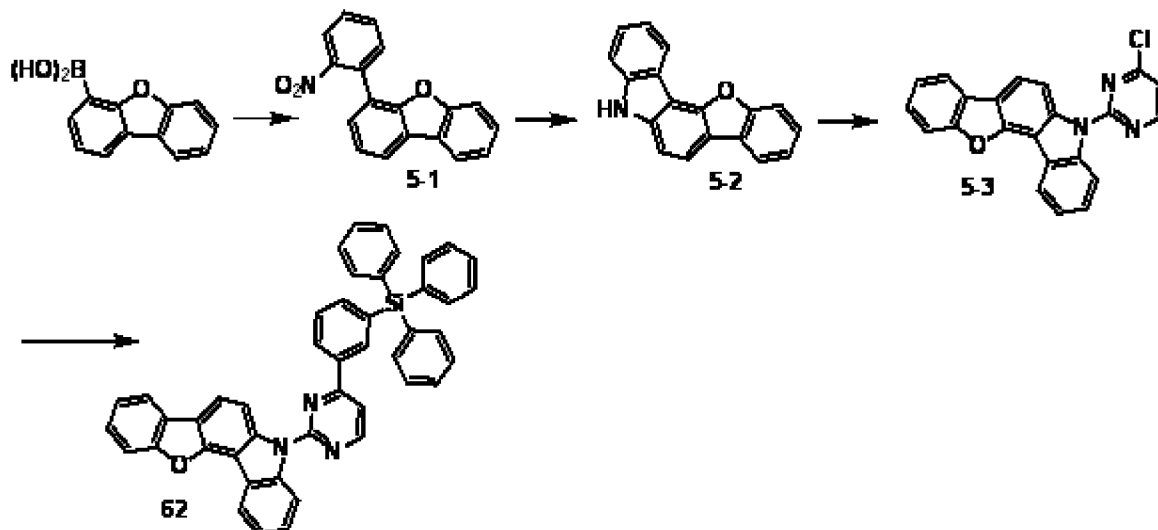
[0143] 根据制备例 3 中制备化合物 (3-2) 相同的合成方法, 得到化合物 (4-4) (4g, 7.46mmol, 58.33%)。

[0144] 化合物 (61) 的制备

[0145] 化合物 (4-4) (4g, 7.46mmol), 碘苯 (1.25mL, 11.20mmol), 铜 (0.71g, 11.20mmol), 18-冠 (Crown)-6 (0.15g, 0.59mmol), K_2CO_3 (3.1g, 11.20mmol) 和 1,2-二氯苯 (100mL) 的混合物于 180°C 回流搅拌 15 小时。冷却到室温后, 所述混合物减压蒸发, 且用乙酸乙酯萃取。用蒸馏水洗涤萃取物, 用无水 $MgSO_4$ 干燥, 并减压蒸发。剩余物通过柱色谱纯化得到化合物 (61) (3.6g, 5.88mmol, 78.88%)。

[0146] [制备例 5] 制备化合物 (62)

[0147]



[0148] 制备化合物 (5-1)

[0149] 根据制备例 3 中制备化合物 (3-1) 相同的合成方法, 不同之处在于使用二苯并 [b, d] 呋喃 -4-基硼酸, 得到二苯并 [b, d] 呋喃 -4-基硼酸 (11g, 38.02mmol, 89.22%)。

[0150] 制备化合物 (5-2)

[0151] 根据制备例 3 中制备化合物 (3-2) 相同的合成方法, 得到化合物 (5-2) (8g, 31.09mmol, 81.78%)。

[0152] 制备化合物 (5-3)

[0153] 根据制备例 1 中制备化合物 (1-3) 相同的合成方法, 得到化合物 (5-3) (7.4g, 20.11mmol, 65.66%)。

[0154] 化合物 (62) 的制备

[0155] 根据制备例 1 中制备化合物 (10) 相同的合成方法, 得到化合物 (62) (5.8g, 8.65mmol, 43.28%)。

[0156] 根据制备例 1-5 相同的方法制备有机电致发光化合物 (化合物 1-70), 其 1H NMR 和 MS/FAB 数据列在下表 1 中。

[0157] 表 1

[0158]

化合物	$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, 200 \text{ MHz})$	MS/FAB	
		测量值	计算值
1	$\delta = 0.25(9\text{H, s}), 7.25\sim 7.36(4\text{H, m}), 7.49\sim 7.5(3\text{H, m}), 7.63\sim 7.7(4\text{H, m}), 7.79(2\text{H, m}), 7.94(1\text{H, m}), 8.12(1\text{H, m}), 8.55(1\text{H, m})$	391.58	391.18
2	$\delta = 7.25\sim 7.37(20\text{H, m}), 7.61\sim 7.68(5\text{H, m}), 7.76\sim 7.79(3\text{H, m}), 7.94(1\text{H, m}), 8.12(1\text{H, m}), 8.55(1\text{H, m})$	577.79	577.22
7	$\delta = 2.34(3\text{H, m}), 7.25\sim 7.37(10\text{H, m}), 7.46\sim 7.68(14\text{H, m}), 7.79(2\text{H, m}), 7.89\sim 7.94(2\text{H, m}), 8.12(1\text{H, m}), 8.55(1\text{H, m})$	591.81	591.24
10	$\delta = 7.25\sim 7.37(20\text{H, m}), 7.61\sim 7.63(2\text{H, m}), 7.76(1\text{H, m}), 7.89\sim 7.96(3\text{H, m}), 8.12(1\text{H, m}), 8.55\sim 8.57(2\text{H, m})$	579.76	579.21
13	$\delta = 7.25\sim 7.37(22\text{H, m}), 7.61\sim 7.66(4\text{H, m}), 7.76(1\text{H, m}), 7.94\sim 7.95(2\text{H, m}), 8.08\sim 8.12(2\text{H, m}), 8.55(2\text{H, m})$	627.85	627.24
16	$\delta = 7.22\sim 7.25(2\text{H, m}), 7.33\sim 7.46(14\text{H, m}), 7.55(3\text{H, m}), 7.61(1\text{H, m}), 7.76(1\text{H, m}), 7.89\sim 7.97(4\text{H, m}), 8.43(1\text{H, m}), 8.57(1\text{H, m}), 8.74(1\text{H, m})$	580.75	580.21

[0159]

19	$\delta = 7.25(1\text{H, m}), 7.33\sim 7.46(14\text{H, m}), 7.55(3\text{H, m}), 7.61\sim 7.67(5\text{H, m}), 7.76(1\text{H, m}), 7.89\sim 7.96(3\text{H, m}), 8.16(1\text{H, m}), 8.54\sim 8.57(3\text{H, m})$	629.82	629.23
25	$\delta = 7.16(1\text{H, m}), 7.36\sim 7.46(15\text{H, m}), 7.55\sim 7.61(5\text{H, m}), 7.76(1\text{H, m}), 8.06(1\text{H, m}), 8.38\sim 8.43(3\text{H, m}), 8.51(1\text{H, m}), 8.57(1\text{H, m}), 8.83(1\text{H, m})$	631.80	631.22
27	$\delta = 7.37\sim 7.55(29\text{H, m}), 7.61\sim 7.62(2\text{H, m}), 7.69(1\text{H, m}), 7.76\sim 7.77(3\text{H, m}), 7.87(1\text{H, m}), 8(1\text{H, m}), 8.09(1\text{H, m}), 8.18(1\text{H, m})$	729.98	729.29
31	$\delta = 7.06(1\text{H, m}), 7.37\sim 7.55(19\text{H, m}), 7.61\sim 7.67(6\text{H, m}), 7.76(1\text{H, m}), 7.92(1\text{H, m}), 8.09(1\text{H, m}), 8.16(1\text{H, m}), 8.22(1\text{H, m}), 8.54(1\text{H, m})$	645.84	645.23
33	$\delta = 1.72(6\text{H, s}), 7.17(1\text{H, m}), 7.25(1\text{H, m}), 7.29(1\text{H, m}), 7.33(1\text{H, m}), 7.34(1\text{H, m}), 7.37(6\text{H, m}), 7.42\sim 7.55(16\text{H, m}), 7.76(1\text{H, m}), 7.87\sim 7.94(3\text{H, m}), 8.12(1\text{H, m}), 8.55(1\text{H, m})$	693.95	693.29
34	$\delta = 7.25\sim 7.33(3\text{H, m}), 7.42(1\text{H, m}), 7.5(1\text{H, m}), 7.59\sim 7.68(14\text{H, m}), 7.76\sim 7.79(3\text{H, m}), 7.94\sim 8(10\text{H, m}), 8.1\sim 8.12(4\text{H, m}), 8.55(1\text{H, m})$	727.96	727.27
37	$\delta = 7.25\sim 7.34(9\text{H, m}), 7.42\sim 7.5(8\text{H, m}), 7.61\sim 7.68(5\text{H, m}), 7.76\sim 7.79(3\text{H, m}), 7.94(1\text{H, m}), 8.12(1\text{H, m}), 8.55(1\text{H, m})$	631.76	631.19
39	$\delta = 7.25\sim 7.37(10\text{H, m}), 7.46\sim 7.55(11\text{H, m}), 7.61\sim 7.68(4\text{H, m}), 7.79(2\text{H, m}), 7.89\sim 7.94(2\text{H, m}), 8.12(1\text{H, m}), 8.55(1\text{H, m})$	577.79	577.22
44	$\delta = 7.25\sim 7.37(10\text{H, m}), 7.46\sim 7.55(11\text{H, m}), 7.61\sim 7.63(2\text{H, m}), 7.88\sim 7.96(4\text{H, m}), 8.12(1\text{H, m}), 8.55\sim 8.58(2\text{H, m})$	578.78	578.22
45	$\delta = 7.25\sim 7.37(10\text{H, m}), 7.46\sim 7.55(11\text{H, m}), 7.61\sim 7.63(2\text{H, m}), 7.89\sim 7.94(2\text{H, m}), 8.12(1\text{H, m}), 8.55(1\text{H, m}), 9.42(2\text{H, m})$	579.76	579.21
54	$\delta = 7.25\sim 7.37(24\text{H, m}), 7.61\sim 7.63(3\text{H, m}), 7.76(1\text{H, m}), 7.94(1\text{H, m}), 8.12(1\text{H, m}), 8.55(1\text{H, m}),$	655.86	655.24

[0160]

	9.42(2H, m)		
55	δ = 7.25(2H, m), 7.33(2H, m), 7.37(6H, m), 7.42~7.5(17H, m), 7.76(1H, m), 7.94(2H, m), 8.12(1H, m), 8.38(1H, m), 8.55(2H, m), 8.59(1H, s)	745.94	745.27
58	δ = 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.37(6H, m), 7.42~7.52(15H, m), 7.76(1H, m), 7.94~7.98(2H, m), 8.05(1H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m), 9.42(2H, m)	685.91	685.20
60	δ = 7.25(2H, m), 7.33(2H, m), 7.37(6H, m), 7.42(1H, m), 7.45(1H, m), 7.46~7.58(19H, m), 7.76(1H, m), 7.94(2H, m), 8.55(2H, m), 9.42(2H, m)	795.01	794.29
61	δ = 7.29(1H, m), 7.37(6H, m), 7.4(1H, s), 7.42~7.5(11H, m), 7.55(4H, s), 7.55~7.67(6H, m), 7.76(1H, m), 7.89~7.96(4H, m), 8.12~8.16(2H, m), 8.54~8.57(2H, m)	795.01	794.29
62	δ = 7.13(1H, m), 7.25(1H, m), 7.32~7.46(16H, m), 7.55(3H, m), 7.61~7.66(2H, m), 7.76(1H, m), 7.89~7.96(5H, m), 8.55~8.57(2H, m)	669.84	669.22
65	δ = 7.22(1H, m), 7.29(1H, m), 7.37(6H, m), 7.4(1H, s), 7.42~7.5(11H, m), 7.55(4H, s), 7.55~7.63(5H, m), 7.76(1H, m), 7.97(1H, m), 8.12(1H, m), 8.43(1H, m), 9.42(2H, m)	745.94	745.27
66	δ = 7.22~7.25(2H, m), 7.33(1H, m), 7.37(6H, m), 7.42~7.5(17H, m), 7.76(1H, m), 7.94~7.97(2H, m), 8.38~8.43(3H, m), 8.55(1H, m), 8.59(1H, s)	746.93	746.26
68	δ = 7.25~7.33(3H, m), 7.42(1H, m), 7.5(1H, m), 7.61~7.63(2H, m), 7.76(1H, m), 7.89~7.96(3H, m), 8.12(1H, m), 8.55~8.57(2H, m)	594.86	594.31
70	δ = 7.14(1H, m), 7.25~7.33(3H, m), 7.5~7.51(5H, m), 7.63~7.66(5H, m), 7.76~7.79(4H, m), 7.94~7.96(2H, m), 8.12(1H, m), 8.51~8.57(5H, m)	582.73	582.20

[0161] 实施例 1 :使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED

[0162] 使用本发明的电致发光材料制造 OLED 器件。

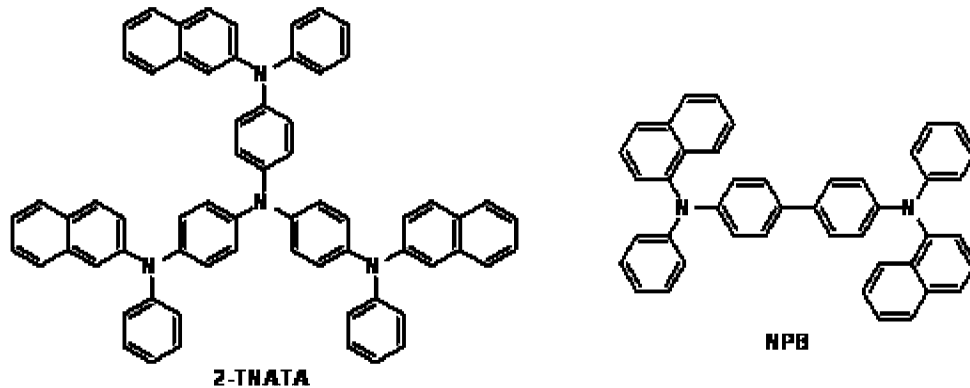
[0163] 首先,将由玻璃制成的用于 OLED 的透明电极 ITO 薄膜 ($15 \Omega / \square$) (购自三星康宁公司 (Samsung-Corning)) 依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水进行超声清洗,并在使用

之前储存在异丙醇中。

[0164] 然后,将 ITO 基片装在真空气相沉积设备的基片夹(folder)中,将由以下化学结构式表示的 4,4',4''-三(N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯胺(2-TNATA)置于真空气相沉积设备的小室(cell)中,然后排气至室(chamber)内真空度达到 10^{-6} 托。对小室施加电流,使 2-TNATA 蒸发,从而在 ITO 基片上气相沉积 60 纳米厚度的空穴注入层。

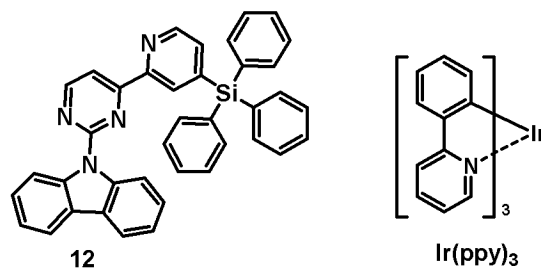
[0165] 然后,在该真空气相沉积设备的另一个小室中加入 N,N'-二(α -萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺(NPB),对小室施加电流以蒸发 NPB,从而在空穴注入层上气相沉积 20 纳米厚度的空穴传输层。

[0166]



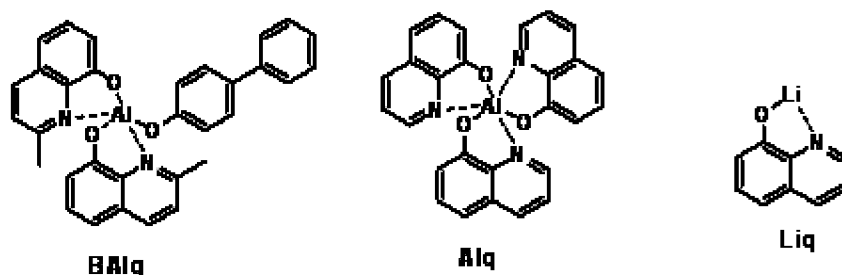
[0167] 形成空穴注入层和空穴传输层后,在其上气相沉积电致发光层,具体如下。向真空气相沉积设备的一个小室内加入本发明的化合物(12)作为基质材料,且化合物 Ir(ppy)₃(其结构如下所示)加入到另一个小室内作为掺杂剂材料。两种物质以不同的速率蒸发以提供浓度为 4-10 重量%的气相沉积。从而,在所述空穴传输层上气相沉积 30nm 厚的电致发光层。

[0168]



[0169] 接着,在所述电致发光层上,气相沉积二(2-甲基-8-喹啉合)(对-苯基苯酚合)铝(III)(BAIq)作为 5nm 厚的空穴阻挡层,气相沉积三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq)作为 20nm 厚的电子传输层,接着气相沉积喹啉酸锂(Liq)作为 1-2nm 厚的电子注入层。然后,采用另一个真空气相沉积设备,气相沉积 150 纳米厚的 Al 阴极,制造 OLED。

[0170]



[0171] 经过在 10^{-6} 托条件下真空升华纯化后,用于制造 OLED 的每种材料用作电致发光材料。

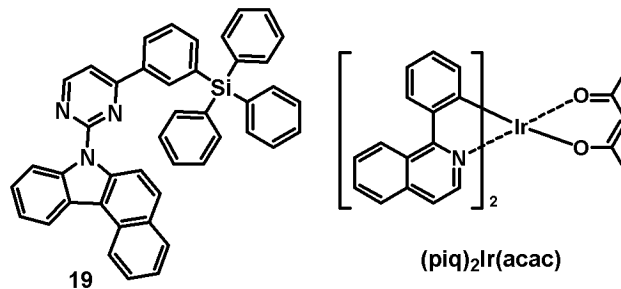
[0172] 实施例 2:使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED

[0173] 使用实施例 1 所述的相同方法制造 OLED,不同的是空穴阻挡层不同。

[0174] 实施例 3:使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED

[0175] 根据实施例 1 相同的方法制备 OLED,但是在电致发光层中使用本发明的化合物 (12) 作为基质材料,且使用化合物 (19) 和 $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 代替掺杂剂 $\text{Ir}(\text{ppy})_2$ 。

[0176]



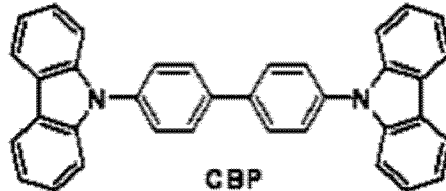
[0177] 实施例 4:使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED

[0178] 使用实施例 3 所述的相同方法制造 OLED,不同的是空穴阻挡层不同。

[0179] [比较例 1] 使用常规电致发光化合物制造 OLED

[0180] 根据实施例 1 相同的方法制备 OLED,但是在真空气相沉积设备中的一个小室中使用 CBP 作为基质材料,以代替本发明的化合物。

[0181]



[0182] [比较例 2] 使用常规电致发光化合物制造 OLED

[0183] 根据实施例 3 相同的方法制备 OLED,但是在真空气相沉积设备中的一个小室中使用 CBP 作为基质材料,以代替本发明的化合物。

[0184] 于 $1,000\text{cd}/\text{m}^2$ 的条件分别测量包含本发明有机电致发光化合物 (实施例 1-4) 和常规电致发光化合物 (比较例 1 和 2) 的 OLED 的发光效率,结果列在表 2 中。

[0185] 表 2

[0186]

编号	基质	掺杂剂	空穴阻挡层	工作电压 (V) @1000 cd/m ²	发光效率 (cd/A) @1000 cd/m ²	EL 颜色	
实施例1	1	化合物5	Ir(ppy) ₃	BAIq	6.7	24	绿色
	2	化合物6	Ir(ppy) ₃	BAIq	6.8	26	绿色
	3	化合物10	Ir(ppy) ₃	BAIq	6.6	30	绿色
	4	化合物12	Ir(ppy) ₃	BAIq	6.7	32	绿色
	5	化合物28	Ir(ppy) ₃	BAIq	6.8	32	绿色
	6	化合物44	Ir(ppy) ₃	BAIq	6.7	24	绿色
	7	化合物46	Ir(ppy) ₃	BAIq	6.9	25	绿色
实施例2	8	化合物5	Ir(ppy) ₃	-	6.5	26	绿色
	9	化合物10	Ir(ppy) ₃	-	6.6	27	绿色
	10	化合物12	Ir(ppy) ₃	-	6.5	34	绿色
实施例3	11	化合物19	(piq) ₂ Ir(acac)	BAIq	6.5	7.1	红色
	12	化合物32	(piq) ₂ Ir(acac)	BAIq	6.3	7.3	红色
	13	化合物56	(piq) ₂ Ir(acac)	BAIq	6.5	7.4	红色
	14	化合物57	(piq) ₂ Ir(acac)	BAIq	6.4	7.6	红色
	15	化合物61	(piq) ₂ Ir(acac)	BAIq	6.2	7.4	红色
	16	化合物67	(piq) ₂ Ir(acac)	BAIq	6.2	7.5	红色
实施例4	17	化合物57	(piq) ₂ Ir(acac)	-	6.0	7.7	红色
	18	化合物61	(piq) ₂ Ir(acac)	-	6.1	7.5	红色
	19	化合物64	(piq) ₂ Ir(acac)	-	6.0	7.3	红色
	20	化合物66	(piq) ₂ Ir(acac)	-	6.1	7.2	红色
比较例1	CBP	Ir(ppy) ₃	BAIq	7.5	18.5	绿色	
比较例2	CBP	(piq) ₂ Ir(acac)	BAIq	7.3	6.8	红色	

[0187] 如表 2 所示,本发明开发的电致发光化合物相比常规材料在性能方面具有优异的特性。另外,使用本发明有机电致发光化合物作为基质材料的器件不仅具有优异的发光性能,同时也具有较低的工作电压,从而确认可提高发光效率。

专利名称(译)	新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		
公开(公告)号	CN102803436A	公开(公告)日	2012-11-28
申请号	CN201080028722.8	申请日	2010-04-08
[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	金辰镐 赵英俊 权赫柱 金奉玉 金圣珉 尹胜洙		
发明人	金辰镐 赵英俊 权赫柱 金奉玉 金圣珉 尹胜洙		
IPC分类号	C09K11/06 C07F7/18 C07F7/10 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	C07F7/0814 C07F7/0812 H01L51/0072 H01L51/0067 C09K2211/1029 H01L51/0085 C09K11/06 C09K2211/185 C09K2211/1007 H01L51/0094 C09K2211/1014 C09K2211/1044 H01L51/0081		
代理人(译)	陈哲锋		
优先权	1020090037519 2009-04-29 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种新的有机电致发光化合物以及包括该化合物的有机电致发光器件。因为所公开的有机电致发光化合物具有高发光效率和优异的使用寿命特性，从而可得到具有非常好工作寿命的OLED。

