



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1818009 B

(45) 授权公告日 2011.07.13

(21) 申请号 200610006012.0

(22) 申请日 2006.01.23

(30) 优先权数据

5810/05 2005.01.21 KR

(73) 专利权人 三星移动显示器株式会社

地址 韩国京畿道

(72) 发明人 朴商勋 卢泰用 权五炫 金相烈

孙准模 李晟熏

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 余滕 王达佐

(51) Int. Cl.

*C09K 11/06* (2006.01)

*H05B 33/14* (2006.01)

(56) 对比文件

Henry J. Shine. Ion Radicals. 44. Reactions with 10-Phenylphenoxazine Cation Radical Perchlorate. J. Org. Chem. 44. 19. 1979, 3311.

C. S. Kramer 等. First synthesis and electronic properties of (hetero)aryl bridged and directly linked redox active

phenothiazinyl dyads and triads. Tetrahedron Letters 42. 2001, 8621.

Markus Saller 等. Practical Synthesis of Iodo Phenothiazines. A Facile Access to Electrophore Building Blocks. J. Org. Chem. 68. 2003, 7511.

审查员 狄延鑫

权利要求书 5 页 说明书 16 页 附图 4 页

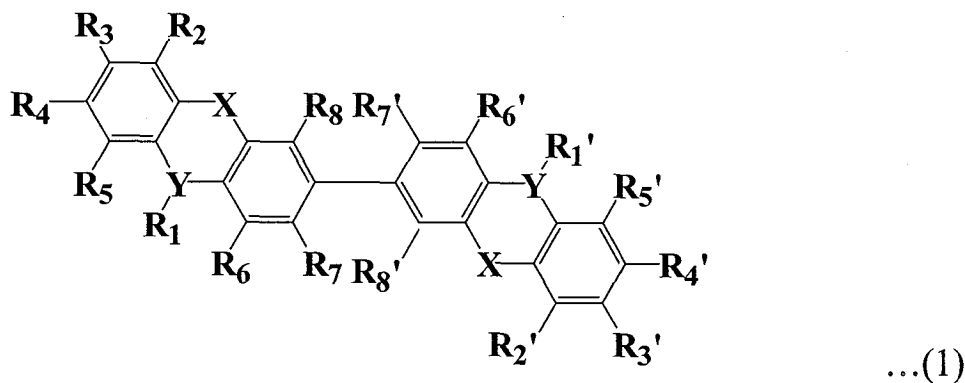
(54) 发明名称

蓝光电致发光化合物和使用其的有机电致发光器件

(57) 摘要

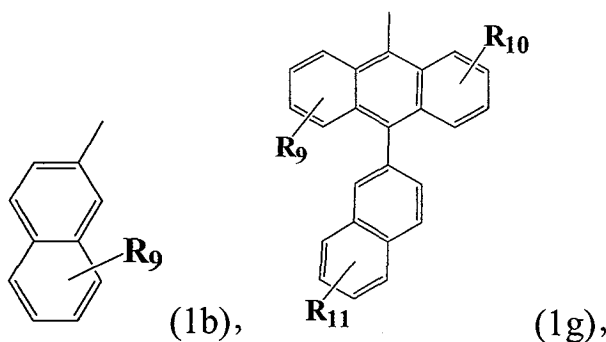
提供有机电致发光化合物和使用该有机电致发光化合物的有机电致发光器件。该有机电致发光器件具有改善的发光效率和色纯度。

1. 具有式 1 的有机电致发光化合物：

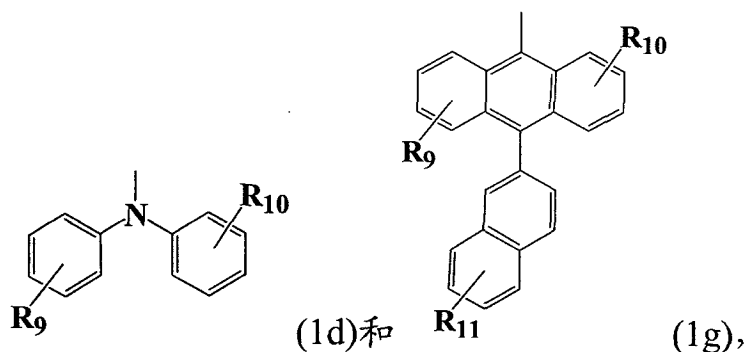


其中

每个  $R_1$  和  $R_1'$  独立地选自下式 (1b) 和 (1g)：



每个  $R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8$  和  $R_8'$  独立地选自氢原子、

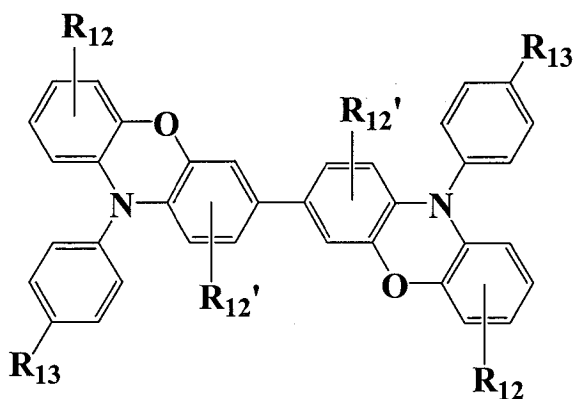


其中每个  $R_9, R_{10}$  和  $R_{11}$  独立地选自氢原子、未取代的 C1-C30 烷基、未取代的 C1-C30 烷氧基和未取代的 C6-C30 芳基，

X 是 O, 和

Y 是 N。

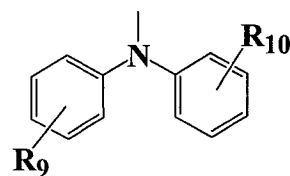
2. 权利要求 1 的有机电致发光化合物, 其为具有式 2 的基于吩 噁嗪的化合物：



...(2)

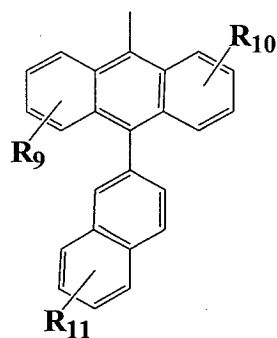
其中

每个  $R_{12}$  和  $R_{12}'$  独立地选自氢原子、



和

(1d)

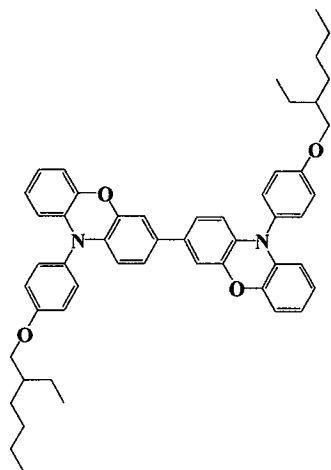


(1g),

$R_{13}$  选自未取代的 C1-C30 烷基和未取代的 C1-C30 烷氧基，

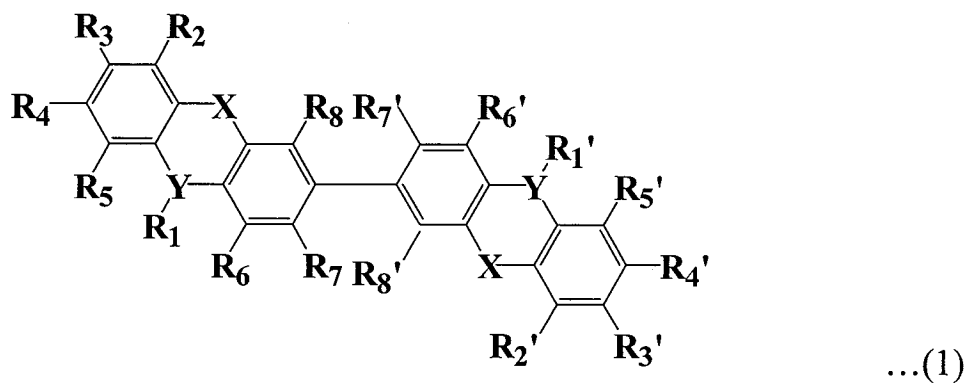
其中每个  $R_9$ 、 $R_{10}$  和  $R_{11}$  独立地选自氢原子和未取代的 C1-C30 烷基。

3. 权利要求 1 的有机电致发光化合物，其为具有式 3 的基于吩 噁嗪的化合物：



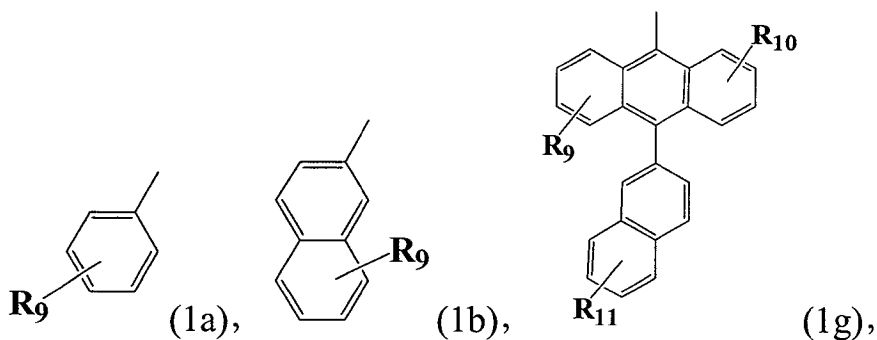
...(3)。

4. 一种有机电致发光器件，包括在一对电极之间的有机层，其中该有机层含有具有式 1 的有机电致发光化合物：

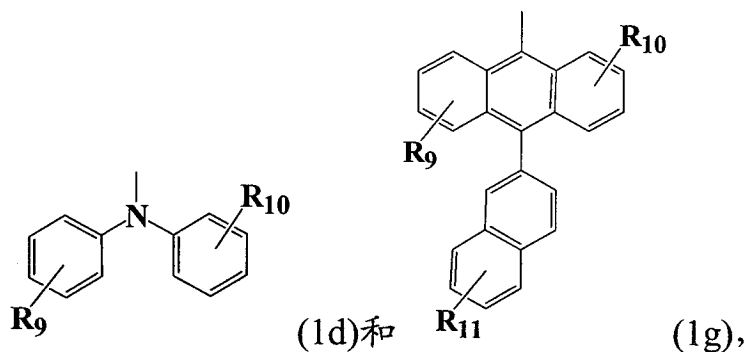


其中

每个  $R_1$  和  $R_1'$  独立地选自下式 (1a)、(1b) 和 (1g) :



每个  $R_2, R_2', R_3, R_3', R_4, R_4', R_5, R_5', R_6, R_6', R_7, R_7', R_8$  和  $R_8'$  独立地选自氢原子、

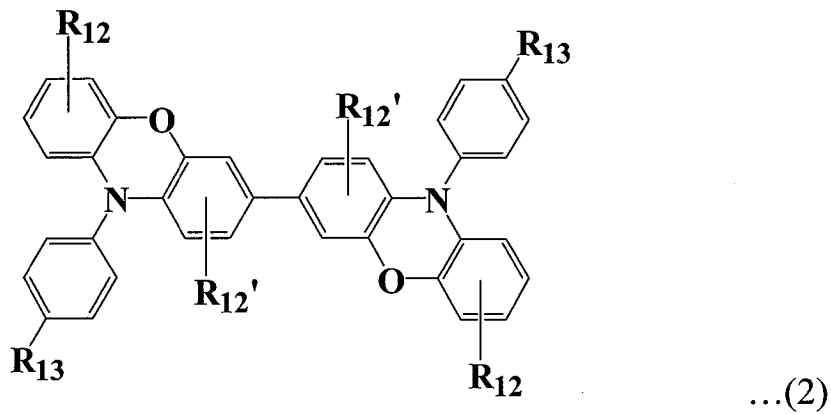


其中每个  $R_9, R_{10}$  和  $R_{11}$  独立地选自氢原子、未取代的 C1-C30 烷基、未取代的 C1-C30 烷氧基和未取代的 C6-C30 芳基，

X 是 O, 和

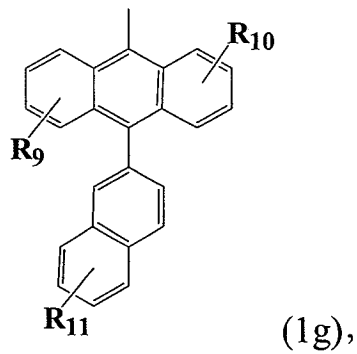
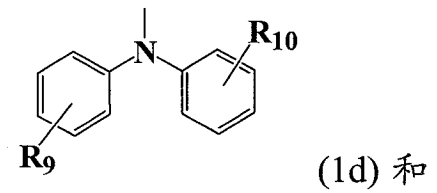
Y 是 N。

5. 权利要求 4 的有机电致发光器件, 其中所述有机电致发光化合物为具有式 2 的基于吩 噁嗪的化合物 :



其中

每个  $R_{12}$  和  $R_{12}'$  独立地选自氢原子、



$R_{13}$  选自未取代的 C1-C30 烷基和未取代的 C1-C30 烷氧基，

其中每个  $R_9$ 、 $R_{10}$  和  $R_{11}$  独立地选自氢原子和未取代的 C1-C30 烷基。

6. 权利要求 4 的有机电致发光器件，其中所述有机电致发光化合物为具有式 3 的基于吩噁嗪的化合物：



## 蓝光电致发光化合物和使用其的有机电致发光器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及蓝光电致发光化合物和使用其的有机电致发光器件,更具体地说,涉及含有基于吩噻嗪单元的蓝光电致发光化合物和有机电致发光器件,该有机电致发光器件通过使用该蓝光电致发光化合物作为光发射组分而具有改善的发光效率和色纯度。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光器件是有源矩阵发射型显示器件,其中,当电流施加到荧光或磷光有机化合物层(以下称作有机层)时,电子和空穴在该有机层中结合而发光。有机电致发光器件重量轻且含有简单的组件,因而能以简单工艺制造,还具有宽的视角和显示高质量的图像。而且,它们能够显示具有高色纯度的高质量的活动图片,和能够适用于具有低功耗和低驱动电压的便携式电子器件。

[0003] 取决于用来形成有机层的材料和制造特性,有机电致发光器件可以使用低分子量或高分子量化合物。

[0004] 自从剑桥研究组(Cambridge group)在1990年发现了聚(1,4-亚苯基亚乙烯基)(PPV)( $\pi$ -共轭聚合物)的电致发光后,关于高分子量化合物已经进行了很多研究。 $\pi$ -共轭聚合物具有单键(或 $\sigma$ 键)和双键(或 $\pi$ 键)交替的化学结构,从而使该聚合物具有能够沿聚合物链自由移动离域 $\pi$ 电子。该 $\pi$ -共轭聚合物具有半导体性质,因此当该聚合物应用在电致发光器件的电致发光层中,对应于聚合物的HOMO-LUMO能带隙的所有可见光区域都能够容易地通过 $\pi$ -共轭聚合物的分子设计得到。另外,聚合物薄膜能够容易地通过旋涂或印刷形成。因此,该制造方法非常简单且成本低。而且,由于其高玻璃态转变温度, $\pi$ -共轭聚合物薄膜具有良好的机械性能。但是,使用高分子量化合物的器件存在一些问题,包括低色纯度、高驱动电压、和低效率。已经进行许多研究来克服这些问题。例如,U. S. 专利 No. 6,169,163 描述了共聚合含芴聚合物的方法来改善有机电致发光器件的电致发光特性。然而,所取得的改进不是满意的。

[0005] 在制造使用低分子量化合物的器件中,有机层能够通过真空沉积形成,该光发射材料能够容易地纯化到高程度,并且能够容易地得到色像素(colorpixel)。然而,对于使用低分子量化合物的器件的实际应用,仍然要改善量子效率和色纯度,并且需要防止薄层的结晶。已经活跃地进行了关于使用低分子量化合物的这种电致发光显示器的各种研究,特别是在日本和美国。例如,日本的 Idemitsu-Kosan Co. Ltd. 在1997年首先展示了10-英寸的使用颜色变化介质的全色有机电致发光显示器。日本先锋公司(Pioneer Corporation)展示了5英寸无源矩阵(PM)全色有机电致发光显示器。近来,先锋公司和摩托罗拉公司达成了关于大量生产具有有机电致发光显示器的便携式电话的协议,因此低分子量电致发光显示器在不远的将来会商业化。

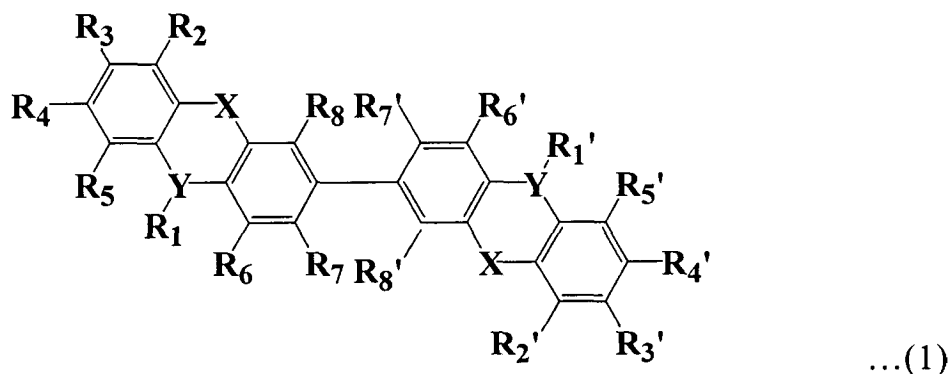
[0006] 因此,对于低分子量光发射化合物存在增加的需求,所述低分子量光发射化合物类似于高分子量化合物,能够简单地通过真空沉积和旋涂或印刷形成薄膜,其能用于干法和湿法工艺,并且具有优异的蓝光发射性能。

### 发明内容

[0007] 本发明提供光发射化合物,其能够容易地传输电荷,用于干法和湿法工艺并且具有优异的蓝光光发射性能,并提供有机电致发光器件,其通过使用该光发射化合物具有改善的驱动特性,特别是色纯度。

[0008] 根据本发明一个方面,提供具有式 1 的有机电致发光化合物:

[0009]



[0010] 其中

[0011]  $R_1$  到  $R_8'$  的每个均独立地选自:氢原子、卤原子、取代或未取代的氨基、氰基、取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 芳烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳氧基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳烷基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳氧基、取代或未取代的 C5-C20 环烷基、取代或未取代的 C5-C30 杂环烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷基酯基、取代或未取代的 C6-C30 芳基酯基,

[0012] X 是 O、S、或 Se, 和

[0013] Y 是 N 或 P。

[0014] 根据本发明的另一方面,提供包括在一对电极之间的有机层的有机电致发光器件,其中该有机层含有该有机电致发光化合物。

### 附图说明

[0015] 通过参照附图对其示例性的实施方式进行详细描述,本发明的以上和其他的特征和优点将变得更加清楚,其中:

[0016] 图 1A-1F 为根据本发明实施方式的有机电致发光器件的示意性横截面图;

[0017] 图 2 为在合成实施例 1 中获得的化合物的 UV 吸收光谱;

[0018] 图 3 和 4 为在合成实施例 1 中获得的化合物的光致发光光谱;

[0019] 图 5 是在实施例 1 中获得的有机电致发光器件的电致发光光谱;

[0020] 图 6 是在实施例 1 中获得的有机电致发光器件的电压对亮度的图。

### 具体实施方式

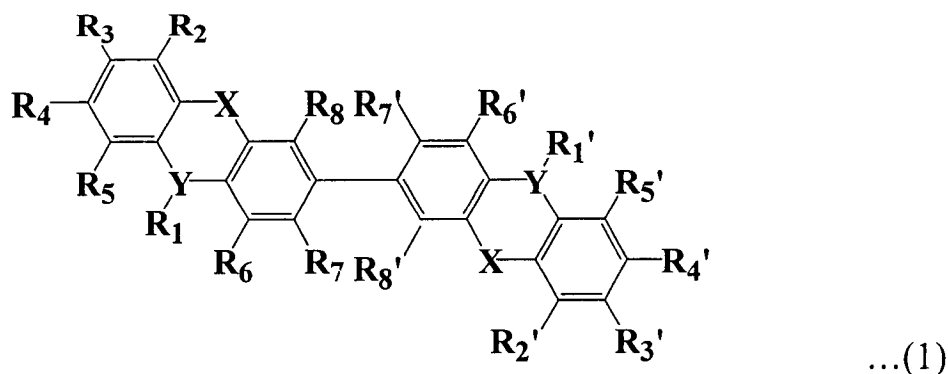
[0021] 下文中,将更详细描述本发明的实施方式。

[0022] 根据本发明实施方式的有机电致发光二聚体化合物具有高的电荷传输能力,特别

是空穴传输能力,能够用于干法和湿法工艺,并具有优异的蓝光发射性能。

[0023] 该有机电致发光化合物具有式 1:

[0024]

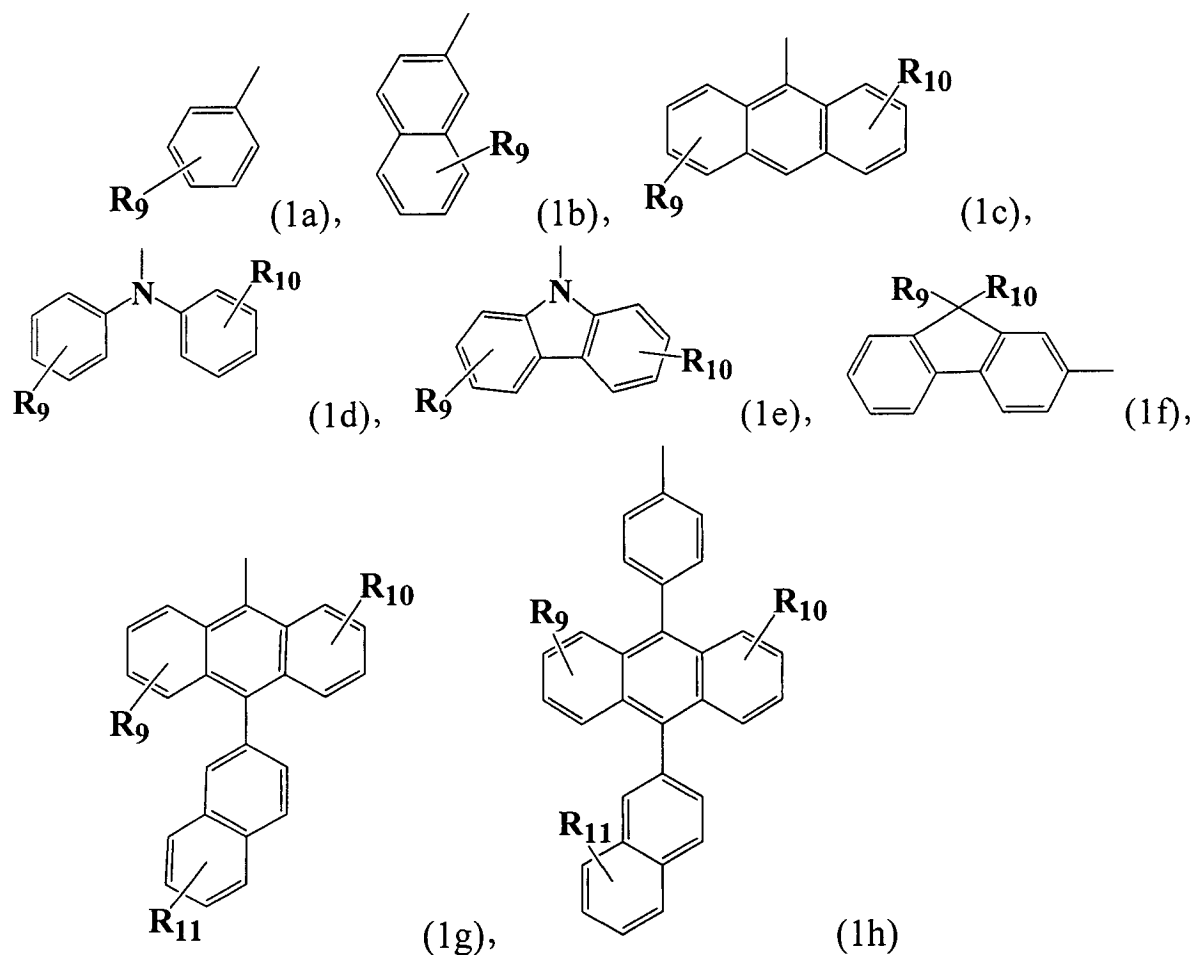


[0025] 其中

[0026]  $R_1$  到  $R_8'$ 、X、和 Y 分别如上述所定义。

[0027] 在式 1 中每一个  $R_1$  到  $R_8'$  独立地选自下列式 (1a) 到 (1h):

[0028]



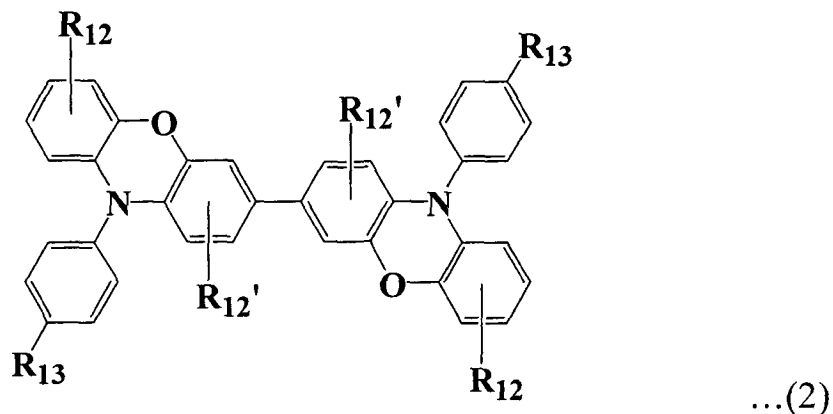
[0029] 其中

[0030] 每一个  $R_9$ 、 $R_{10}$ 、和  $R_{11}$  独立地选自氢原子、卤原子、取代或未取代的氨基、氰基、取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 芳烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳氧基、取代或未取代的 C2-C30 杂

芳基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳烷基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳氧基、取代或未取代的 C5-C20 环烷基、取代或未取代的 C5-C30 杂环烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷基酯基、和取代或未取代的 C6-C30 芳基酯基。

[0031] 该有机电致发光化合物可以是具有式 2 的基于吩噻嗪的化合物：

[0032]



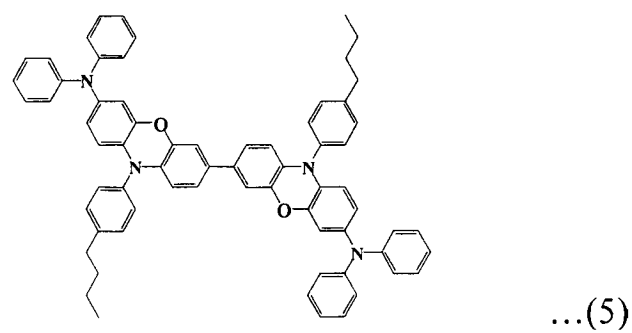
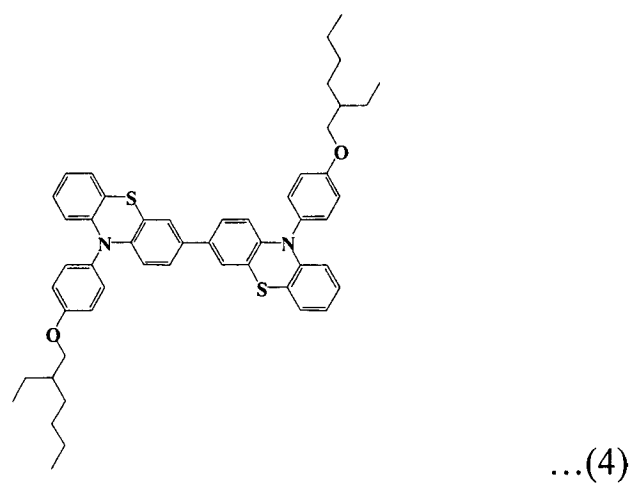
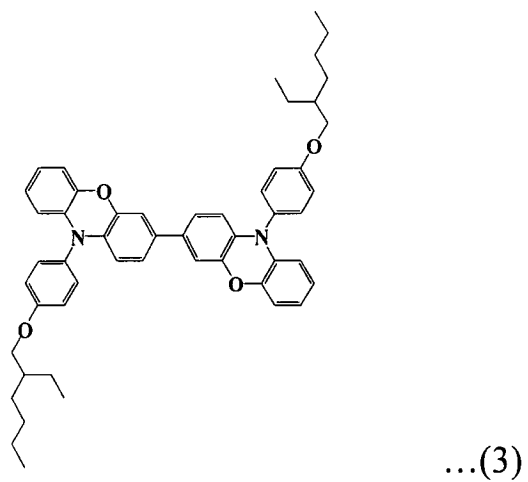
[0033] 其中

[0034] 每个  $R_{12}$ 、 $R_{12}'$  和  $R_{13}$  独立地选自氢原子、卤原子、取代或未取代的氨基、氰基、取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 芳烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳氧基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳烷基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳氧基、取代或未取代的 C5-C20 环烷基、取代或未取代的 C5-C30 杂环烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷基酯基、和取代或未取代的 C6-C30 芳基酯基。

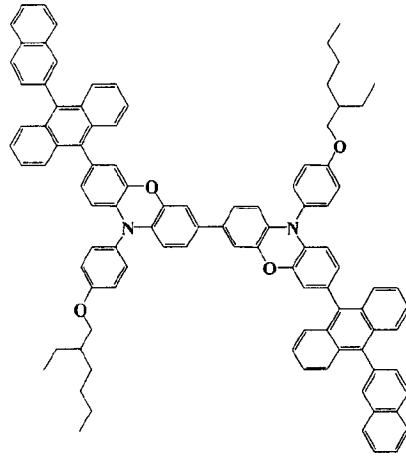
[0035] 根据本发明实施方式的有机电致发光化合物可以通过控制其取代基具有光发射材料所需要的特性,例如,在式 2 中,电子和光学性质能够通过将苯环连接到氮上而进行控制,且通过连接一个或一些各种取代基(例如,  $R_{13}$ ) 到苯环上,可控制机械性能和膜形成性能,并可提高可加工性。

[0036] 根据本发明实施方式的有机电致发光化合物的具体实例包括具有式 3- 式 9 的有机电致发光化合物：

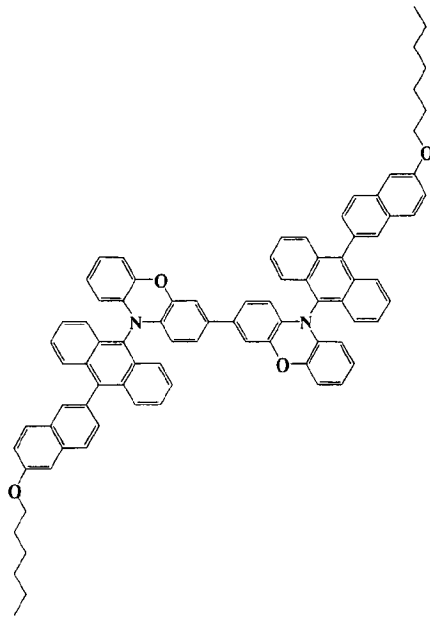
[0037]



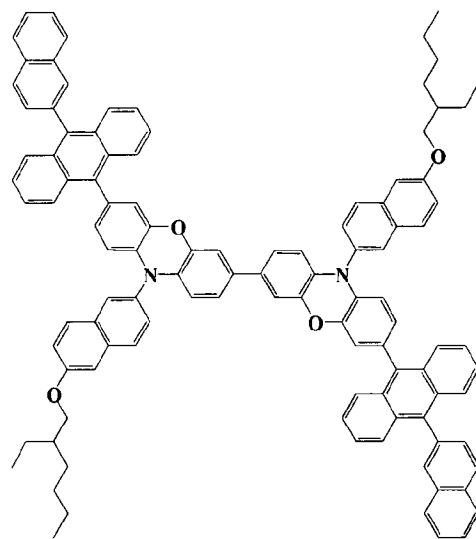
[0038]



...(6)

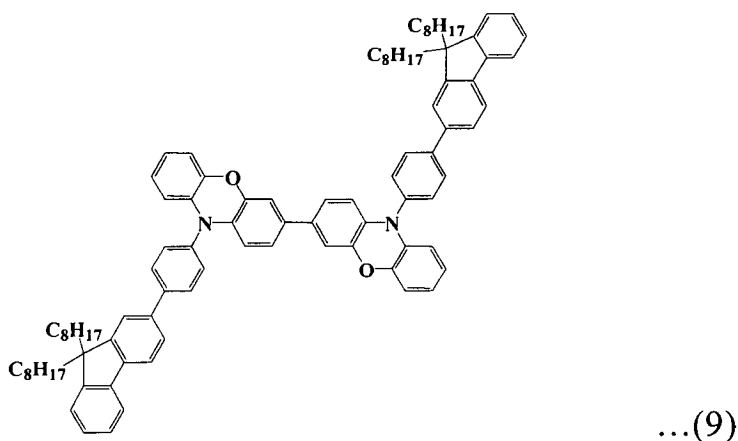


...(7)



...(8)

[0039]

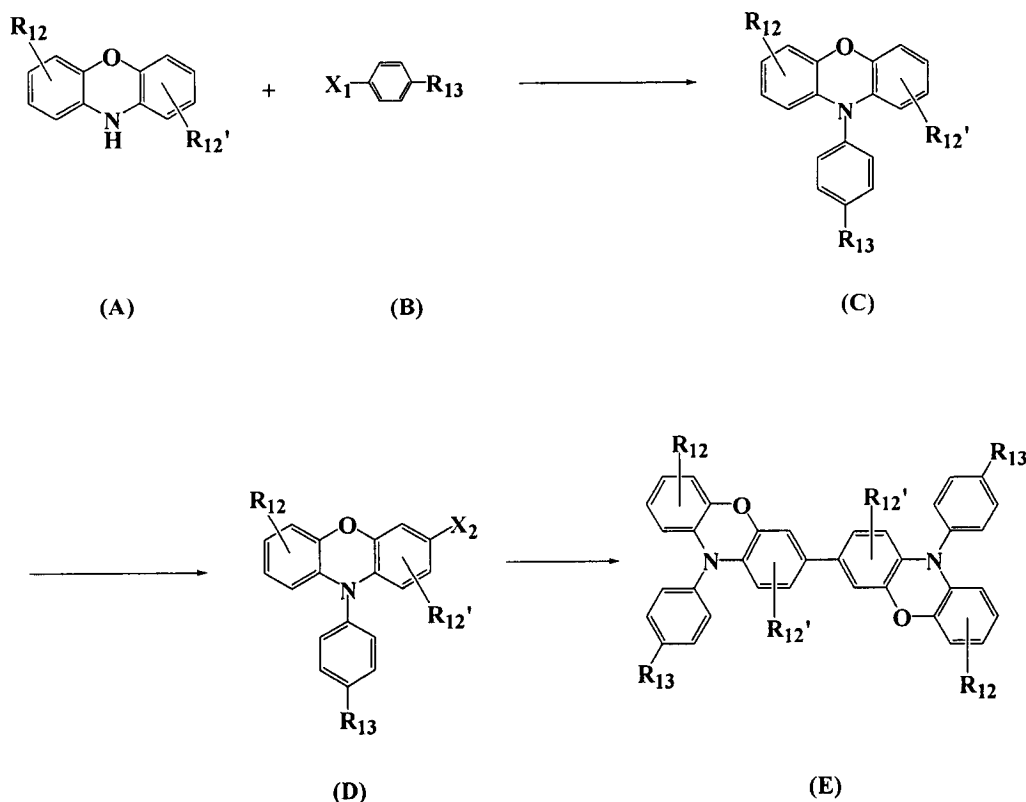


[0040] 现将描述根据本发明实施方式的有机电致发光化合物（例如具有式 2 的化合物）的制备方法，

[0041] 首先，如以下图解 1 所示，合成基于吩噻嗪的化合物 E(PY)：

[0042] 图解 1

[0043]



[0044] 其中

[0045] 每个  $R_{12}$ 、 $R_{12}'$ 、和  $R_{13}$  独立地选自氢原子、卤原子、取代或未取代的氨基、氰基、取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 芳烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳氧基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳烷基、取代或未取代的 C2-C30 杂芳氧基、取代或未取代的 C5-C20 环烷基、取代或未取代的 C5-C30 杂环烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷基酯基、和取代或未取代的 C6-C30 芳基酯基，和

[0046] 每个  $X_1$  和  $X_2$  是卤原子。

[0047] 参照图解 1, 在含有过渡金属 (例如, 钯) 和配体化合物的催化组合物存在下, 吩噻嗪衍生物 A 与化合物 B 反应得到化合物 C (PO)。

[0048] 随后, 在极性有机溶剂 (例如, 氯仿和二甲基甲酰胺) 的存在下, 通过向其中加入同等当量的卤素, 化合物 C 被卤化, 从而得到化合物 D。

[0049] 接下来, 在反应器中, 在催化剂和有机溶剂存在下, 对化合物 D 进行吩噻嗪衍生物的脱卤反应和二聚反应, 从而得到化合物 E, 其中该反应器被抽空和用氮气进行回流。

[0050] 根据本发明实施方式的其他有机电致发光化合物可以按照以上描述的类似方法合成。

[0051] 作为根据本发明实施方式的化合物中取代基的未取代烷基的实例包括甲基、乙基、丙基、异丁基、仲丁基、戊基、异戊基、己基等, 其中该烷基的至少一个氢原子可被以下基团取代: 卤原子、羟基、硝基、氰基、取代或未取代的氨基, 如  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}(\text{R})$  或  $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ , 其中 R、R' 和 R'' 各自独立地为 C1-C10 的烷基、胍基、胍、脒、脞、羧基、磺酸基、磷酸基、C1-C20 的烷基、C1-C20 的卤代烷基、C1-C20 的烯基、C1-C20 的炔基、C1-C20 的杂烷基、C6-C20 的芳基、C6-C20 的芳烷基、C6-C20 的杂芳基、或 C6-C20 的杂芳烷基。

[0052] 作为根据本发明实施方式的化合物中取代基的芳基是指含有至少一个芳环的碳环芳族体系, 其中这种芳环可以用悬垂 (pendent) 方式附着在一起或可以稠合。该芳基的实例包括芳族基团如苯基、萘基、和四氢化萘基等。在该芳基的至少一个氢原子能够由上述用于烷基的任意取代基取代。

[0053] 作为根据本发明实施方式的化合物中取代基的杂芳基是指含有一个、两个或三个选自 N、O、P 和 S 的杂原子并且具有至少一个环的 5-30 元的芳族环体系, 其中这种环可以用悬垂方式附着在一起或可以稠合。该杂芳基的至少一个氢原子能够由上述用于烷基的任意取代基取代。

[0054] 作为根据本发明实施方式的化合物中取代基的烷氧基是指原子团  $-\text{O}-$  烷基, 其中该烷基如上述所定义。该烷氧基的实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丁氧基、仲丁氧基、戊氧基、异戊氧基、和己氧基等, 其中该烷氧基的至少一个氢原子能够由上述用于烷基的任意取代基取代。

[0055] 作为根据本发明实施方式的化合物中取代基的芳烷基是指上述定义的芳基, 其中氢原子被低级烷基 (例如, 甲基、乙基或丙基) 取代。该芳烷基的实例包括苯甲基和苯乙基等。该芳烷基的至少一个氢原子能够由上述用于烷基的任意取代基取代。

[0056] 作为根据本发明实施方式的化合物中取代基的杂芳烷基是指上述定义的杂芳基, 其中氢原子被低级烷基取代。该杂芳烷基的至少一个氢原子能够由上述用于烷基的任意取代基取代。

[0057] 作为根据本发明实施方式的化合物中取代基的芳氧基是指原子团  $-\text{O}-$  芳基, 其中芳基如上述所定义。该芳氧基的实例包括苯氧基、萘氧基、蒽氧基、菲氧基、芴氧基、和茛氧基等。该芳氧基的至少一个氢原子能够由上述用于烷基的任意取代基取代。

[0058] 作为根据本发明实施方式的化合物中取代基的杂芳氧基是指原子团  $-\text{O}-$  杂芳基, 其中杂芳基如上述所定义。该杂芳氧基的实例包括苯甲氧基和苯乙氧基等。该杂芳氧基的至少一个氢原子能够由上述用于烷基的任意取代基取代。

[0059] 作为根据本发明实施方式的化合物中取代基的环烷基是指 C5-C30 的单价单环体

系,其中至少一个氢原子能够由上述用于烷基的任意取代基取代。

[0060] 作为根据本发明实施方式的化合物中取代基的杂环烷基是指含有一个、两个或三个选自 N、O、P 和 S 的杂原子的 5-30 元的单价环状体系。该杂环烷基的至少一个氢原子能够由上述用于烷基的任意取代基取代。

[0061] 作为根据本发明实施方式的化合物中取代基的氨基是指  $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}(\text{R})$ 、或  $-\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ , 其中每个 R、R' 和 R'' 是 C1-C10 的烷基。

[0062] 现将描述使用具有式 1 的有机电致发光化合物的有机电致发光器件和该器件的制造方法。

[0063] 图 1A-1F 是说明根据本发明实施方式的有机电致发光器件的层叠结构的示意性横截面图。

[0064] 参照图 1A,在第一电极 10 上形成含有具有式 1 的蓝光电致发光化合物的光发射层 12,和在该光发射层 12 上形成第二电极 14。

[0065] 参照图 1B,在第一电极 10 上形成含有具有式 1 的蓝光电致发光化合物的光发射层 12,在该光发射层 12 上形成空穴阻挡层 (HBL) 13,和在该 HBL13 上形成第二电极 14。

[0066] 图 1C 中说明的有机电致发光器件具有与图 1B 中所示相同的层叠结构,除了在第一电极 10 和光发射层 12 之间进一步形成空穴注入层 (HIL) 11(也被称为缓冲层)外。

[0067] 图 1D 中说明的有机电致发光器件具有与图 1C 中所示相同的层叠结构,除了在光发射层 12 上形成电子传输层 (ETL) 15 而不是 HBL 13 外。

[0068] 图 1E 中说明的有机电致发光器件具有与图 1C 中所示相同的层叠结构,除了在光发射层 12 上形成具有 HBL 13 和 ETL 15 顺序层叠的双层而不是 HBL 13 外。

[0069] 图 1F 中说明的有机电致发光器件具有与图 1E 中所示相同的层叠结构,除了在 HIL 11 和光发射层 12 之间进一步形成空穴传输层 (HTL) 16 外。该 HTL16 防止 HIL 11 中的杂质渗透进入到光发射层 12 中。

[0070] 根据本发明实施方式的有机电致发光器件可通过常规方法制造,但不限于常规方法。

[0071] 现将描述制造根据本发明实施方式的有机电致发光器件的方法。

[0072] 首先,在基底(未示出)上图案化第一电极 10。该基底可以是用于有机电致发光器件的常规基底,且可以是玻璃基底或透明塑料基底,其具有优异的透明度、表面光滑性、易于处理性、和优异的防水性。该基底可具有 0.3-1.1mm 的厚度。

[0073] 当第一电极 10 是阳极时,其由能够容易地注入空穴的导电金属或其氧化物制成。第一电极 10 的材料的实例包括,ITO(氧化铟锡)、IZO(氧化铟锌)、镍(Ni)、铂(Pt)、金(Au)、和铱(Ir)。

[0074] 对其上形成有第一电极 10 的基底进行清洗和接着以 UV/O<sub>3</sub> 进行处理。当清洗该基底时,使用有机溶剂如异丙醇(IPA)或丙酮。

[0075] 选择性地在清洗后的基底的第一电极 10 上形成 HIL 11。当 HIL 11 在第一电极 10 上形成时,在第一电极 10 和光发射层 12 之间的接触电阻降低,且第一电极 10 向光发射层 12 传输空穴的能力提高,从而改善器件的驱动电压和寿命。用于形成 HIL 11 的材料可以是本领域中普通使用的任意材料。用于形成 HIL 11 的材料的实例包括 {聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)}(PEDOT)/聚对磺苯乙烯(PSS)、Starburst 材料、铜酞菁、聚噻吩、聚苯胺、聚乙炔、

聚吡咯、聚亚苯基亚乙烯基、或这些化合物的衍生物。在第一电极 10 上旋涂用于 HIL 11 的材料并进行干燥,从而形成 HIL 11。HIL 11 可具有 300-2000 Å 的厚度,优选 500-1100 Å。如果 HIL 11 的厚度不在上述范围之内,空穴注入能力差,且干燥可在 100-250°C 下进行。

[0076] 通过在 HIL 11 上旋涂用于形成光发射层的组合物,并干燥该涂层,形成光发射层 12。基于主体重量,该光发射层形成组合物可包括 0.01-20 重量%的具有式 1 的化合物。该主体的例子包括芳胺、peryl 化合物、吡咯化合物、腈化合物、咪唑化合物、芪化合物、starburst 化合物、噁二唑化合物等。任何能够溶解光发射化合物的溶剂可以用作该组合物中的溶剂。该溶剂的实例包括甲苯、氯苯等。

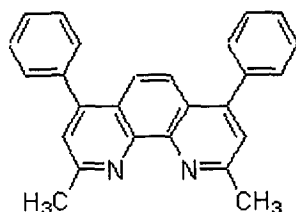
[0077] 通过在旋涂期间控制光发射层形成组合物的浓度和旋涂速度,可调节光发射层 12 厚度至 100-1000 Å,优选 500-1000 Å。如果光发射层 12 的厚度小于 100 Å,器件发光效率降低。如果光发射层 12 的厚度大于 1000 Å,器件驱动电压增加。

[0078] 可选择性地在 HIL 11 和光发射层 12 之间形成 HTL 16。任何具有空穴传输能力的材料能够用作用于形成 HTL 16 的材料。形成 HTL 16 的材料的实例包括聚三苯胺等。HTL 16 可具有 100-1000 Å 的厚度。

[0079] HBL 13 和 / 或 ETL 15 可通过蒸发或旋涂在光发射层 12 上形成。HBL 13 用来防止在光发射材料中生成的激子传输到 ETL 15 或防止空穴传输到 ETL 15。

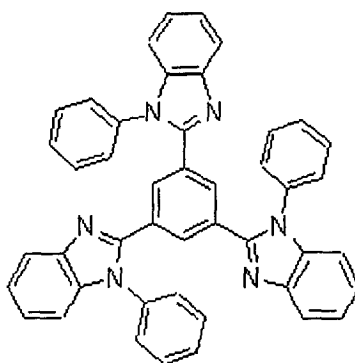
[0080] 用于形成 HBL 13 的材料的实例包括 LiF、MgF<sub>2</sub>、菲咯啉化合物(例如,UDC Co. Ltd. 制造的 BCP)、咪唑化合物、三唑化合物、噁二唑化合物(例如,PBD)、和 UDC Co. Ltd. 制造的铝络合物、和 Balq,由下列式所代表:

[0081]



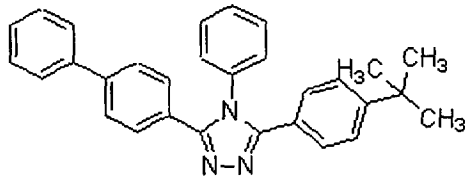
[0082] 含菲咯啉的有机化合物

[0083]



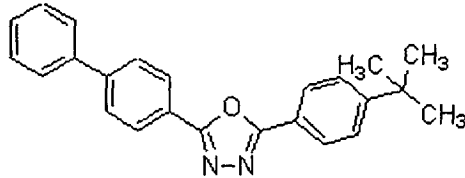
[0084] 含咪唑的有机化合物

[0085]



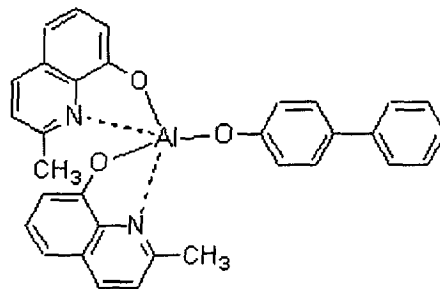
[0086] 含三唑的有机化合物

[0087]



[0088] 含噁二唑的有机化合物

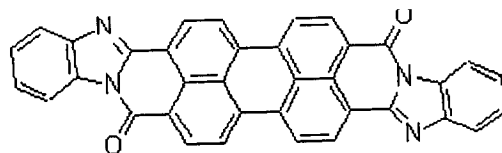
[0089]



[0090] BA1q

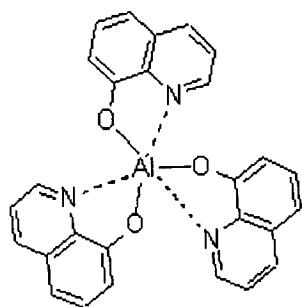
[0091] 用于形成 ETL 15 的材料实例包括噁唑化合物、异噁唑化合物、三唑化合物、异噻唑化合物、噁二唑化合物、噻二唑化合物、茚化合物、铝络合物（例如，Alq3（三（8-羟基喹啉）-铝）、BA1q、SA1q、或 Almq3）、和镓络合物（例如，Gaq' 20Piv、Gaq' 20Ac、或 2(Gaq' 2)），由下列式所代表：

[0092]

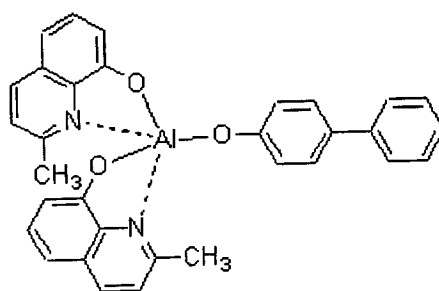


[0093] 茚化合物

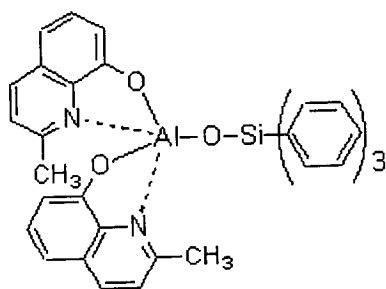
[0094]



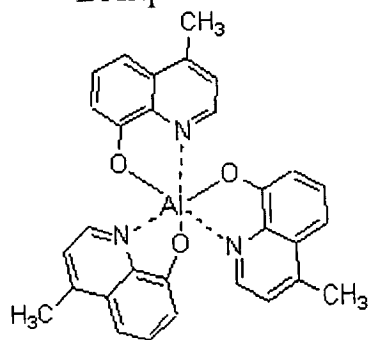
Alq3



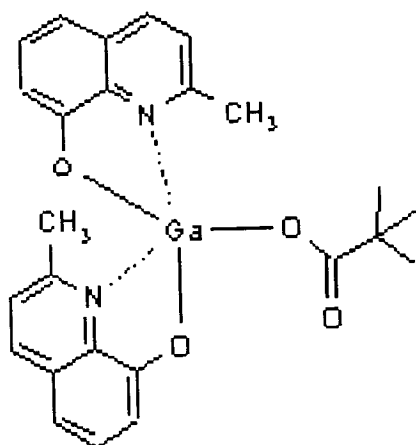
BAlq



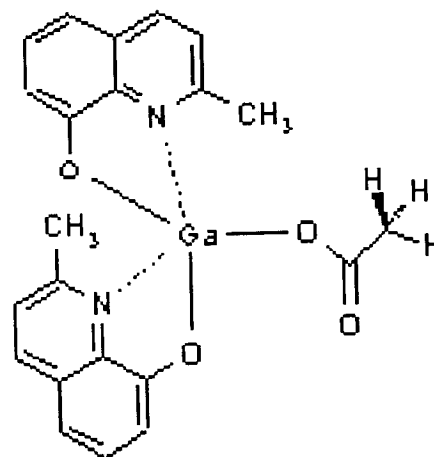
SAIq



Almq3

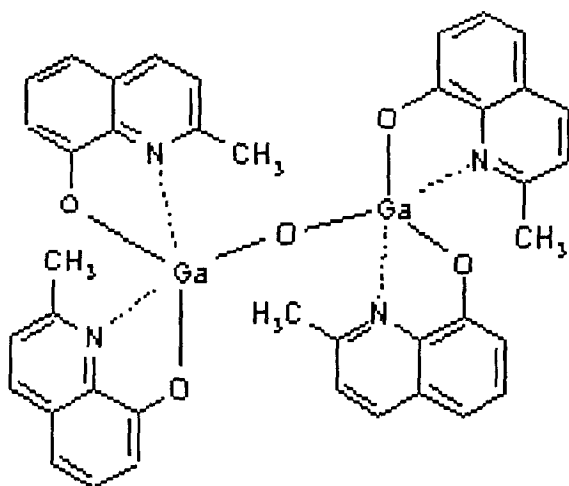


Gaq'2OPiv



Gaq'2Oac

[0095]



### 2(Gaq'2)

[0096] HBL 13 可具有 100-1000 Å 的厚度, 和 ETL 15 可具有 100-1000 Å 的厚度。如果 HBL 13 和 ETL 15 厚度不在以上限定的范围之内, 空穴阻挡能力和电子传输能力差。

[0097] 然后, 在所得产物上形成第二电极 14, 接着通过封装从而完成有机电致发光器件。

[0098] 第二电极 14 可通过沉积低功函数的金属形成, 例如, Li、Ca、Ca/Al、LiF/Ca、LiF/Al、Al、Mg、和 Mg 合金。第二电极 14 可具有 50-3000 Å 的厚度。

[0099] 在制造该有机电致发光器件中, 根据本发明实施方式的具有式 1 的化合物不但可用作用于形成光发射层的材料, 而且可用作用于形成 HTL 的材料。而且, 具有式 1 的化合物可用作在生物领域内的中间体。

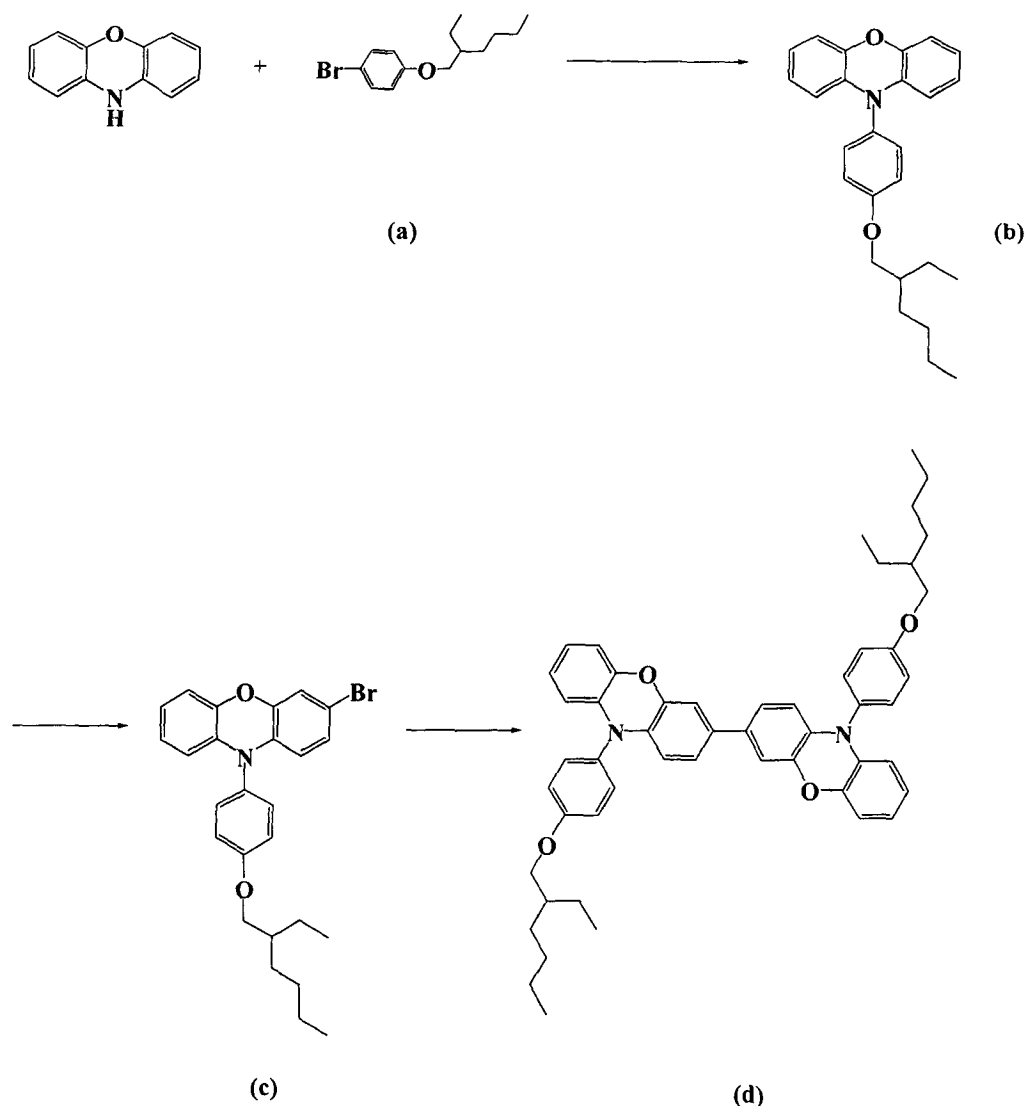
[0100] 根据本发明实施方式的有机电致发光器件可使用光发射化合物通过常规方法制造, 不需要任何特殊的设备或方法。

[0101] 下文中, 将参照下面的实施例更详细地说明本发明。以下的实施例用作说明的目的, 而不是意在限制本发明的范围。

[0102] 合成实施例 : 吩噻嗪二聚物的合成 (PY, 具有式 3)

[0103] 图解 2

[0104]



[0105] (1) 化合物 (a) 的合成

[0106] 将 48.4g (0.35 摩尔)  $K_2CO_3$  加入到 50g (0.29 摩尔) 4-溴苯酚的 500 毫升丙酮溶液中, 再将 73.3g (0.38 摩尔) 1-溴辛烷加入到该混合物中, 回流 24 小时。

[0107] 反应完成后, 使用体积比为 2 : 1 的水和  $CHCl_3$  的混合物萃取该反应产物以除去  $K_2CO_3$ 。通过  $MgSO_4$  干燥该有机层, 浓缩, 并使用己烷作为洗脱液进行硅胶柱层析。在减压下蒸馏该获得的洗出液, 以除去未反应的 1-溴辛烷。从而, 得到 80g 化合物 (a) (产率 : 96%)。化合物 (a) 的结构通过  $^1H-NMR$  鉴定。

[0108] (2) 化合物 (b) (P0) 的合成

[0109] 18g (64 毫摩尔) 化合物 (a)、10g (54 毫摩尔) 吩噻嗪、7.4g (77 毫摩尔) 叔丁醇钠、0.61g (1.1 毫摩尔)  $Pd_2(dba)_3$  [(三(二苯亚甲基 (dibenzylidene) 丙酮) 二钯 (0))], 和 0.22g (1.1 毫摩尔) 三(叔丁基) 膦溶解在 250 毫升二甲苯中并在  $80^\circ C$  下反应 12 小时。

[0110] 反应完成后, 反应产物冷却至室温, 将 200 毫升蒸馏水加入到该混合物中。然后, 使用体积比为 1 : 1 的二甲苯和水的混合物萃取该混合物。通过  $MgSO_4$  干燥该有机层, 浓缩, 并使用体积比为 1 : 2 的甲苯和己烷的混合物作为洗脱液进行硅胶柱层析。将获得的洗出液浓缩并干燥, 以得到 18.5g 化合物 (b) (产率 : 88%)。化合物 (b) 的结构通过  $^1H-NMR$  鉴定。

[0111] (3) 化合物 (c) 的合成

[0112] 在保持温度为 0°C 的同时,将 1 当量溴缓慢加入 5g (13 毫摩尔) 化合物 (b) 的 150 毫升  $\text{CHCl}_3$  溶液中。当使用薄层色谱 (TLC) 确认初始原料已经完全消耗时,停止加入溴,并将该混合物搅拌 10 分钟。

[0113] 然后,加入少量丙酮到该混合物中以猝灭 (quench) 溴,并用体积比为 2 : 1 的水和  $\text{CHCl}_3$  的混合物萃取。通过  $\text{MgSO}_4$  干燥该有机层,浓缩,在甲醇中重沉淀,以得到 6g 化合物 (c) (产率:85%)。化合物 (c) 的结构通过  $^1\text{H-NMR}$  鉴定:

[0114]  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.91 (m, 6H),  $\delta$  1.45 (m, 8H),  $\delta$  1.82 (m, 1H),  $\delta$  3.89 (d, 2H),  $\delta$  5.82 (d, 2H),  $\delta$  6.5 ~ 7.5 (m, 9H)。

[0115] (4) 化合物 (d) (PY) 的合成

[0116] 将 Schlenk 烧瓶抽空并用氮气回流,如此进行几次以完全除湿。然后,将 880mg (3.2 毫摩尔) 双 (1,5-环辛二烯) 镍 (0) [以下称为 Ni (COD)] 和 500mg (3.2 毫摩尔) 的 bipyridal 装入到在手套箱中的 Schlenk 烧瓶,并再次将该烧瓶抽空和用氮气回流几次。接下来,在氮气流下将 10 毫升无水二甲基咪唑 (DMI)、346mg (3.2 毫摩尔) 1,5-环辛二烯 (COD)、和 10 毫升无水甲苯加入该烧瓶中。混合物在 80°C 下搅拌 30 分钟之后,用 10 毫升甲苯稀释 0.746g (0.16 毫摩尔) 化合物 (c) 并加入到该混合物中。然后,将 10 毫升甲苯加入到该混合物中,同时冲洗粘附在烧瓶壁上的物质,然后将该混合物在 80°C 下搅拌 2 小时。搅拌该混合物之后,冷却该混合物至 60°C。接着,将反应混合物倒入 HCl、丙酮、和甲醇 (体积比 1 : 1 : 2) 的混合物中,以形成沉淀。将这样形成的沉淀溶解在氯仿中,将该有机层通过  $\text{MgSO}_4$  进行干燥,浓缩,并使用体积比为 3 : 7 的甲苯和己烷的混合物作为洗脱液进行硅胶柱层析。将所得到的洗出液浓缩并干燥,以得到 0.5g 化合物 (d)。化合物 (d) 的结构通过  $^1\text{H-NMR}$  鉴定:

[0117]  $^1\text{H-NMR}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  0.93 (m, 12H),  $\delta$  1.48 (m, 16H),  $\delta$  1.80 (m, 2H),  $\delta$  3.92 (d, 4H),  $\delta$  5.85 (d, 4H),  $\delta$  6.3 ~ 7.7 (m, 18H)。

[0118] 测试上述化合物 (b) (PO) 和它的二聚体、化合物 (d) (PY) 的溶液和膜的 UV 吸收光谱和光致发光光谱,并在图 2-4 中示出。

[0119] 参照图 2-4,根据本发明实施方式的二聚体化合物 (d) (PY) 具有蓝光电致发光特性。

[0120] 实施例 1:有机电致发光器件的制造

[0121] 使用合成实施例中获得的化合物 (d) 制造电致发光器件。

[0122] 首先,清洗涂布有 ITO (氧化铟锡) 的玻璃的透明电极基底。接着,通过使用光刻胶树脂和刻蚀剂图案化该 ITO,并再次清洗所得的基底。将作为导电缓冲层的 Batron P 4083 (得自 Bayer) 涂布到该基底上形成约 5nm 的厚度,接着在 180°C 下烘烤约 1 小时。

[0123] 然后,在 99 重量%的甲苯中溶解 1 重量%的具有式 3 的化合物 (PY)。另外 (separately),将 1 重量%的聚乙烯咔唑 (PVK) 溶解在 99 重量%的甲苯中。将所得到的溶液分别用 0.2mm 的过滤器过滤,并以重量比为 97 : 3 混合分别含有 PVK 和 PY 的滤液得到 PVK 和 PY 的混合溶液,其被用作用于形成光发射层的组合物。

[0124] 将 PVK 和 PY 的混合溶液以 2500 转数 / 分涂覆 50 秒和 150 转数 / 分涂覆 10 分钟旋涂到上述缓冲层上。该涂布的基底烘烤后,在真空烘箱中除去溶剂以形成厚度为 51nm 的

薄电致发光膜。

[0125] 然后,在真空度为  $4 \times 10^{-6}$  托或更低下,使用真空沉积器在该薄膜上顺序沉积 LiF(1nm 厚度)和 Al(250nm 厚度)。在沉积时,使用晶体传感器控制薄膜的厚度和生长速率。

[0126] 图 5 是根据本发明实施方式的实施例 1 中得到的有机电致发光器件的电致发光光谱。参照图 5,蓝光电致发光得到证实。

[0127] 检测实施例 1 中得到的有机电致发光器件的亮度。结果如图 6 所示。评估时,作为直流电压的正向偏压用作驱动电压。该器件展示了典型的整流二极管特性。特别地,该器件显示了优异的稳定性,甚至在已重复几次驱动后,初始电压 - 电流密度特性得以保持。

[0128] 参照图 6,实施例 1 中得到的有机电致发光器件具有优异的亮度。

[0129] 如上所述,根据本发明的有机电致发光化合物具有蓝光电致发光性能。该有机电致发光化合物能够容易地传输电荷、并可在干法和湿法的过程中使用,而且具有优异的蓝光发射性能。具有含有根据本发明的有机电致发光化合物的有机层的有机电致发光器件具有改善的色纯度、效率和亮度。

[0130] 虽然参照其示例性的实施方式,已经具体给出和描述了本发明,但是本领域技术人员应当理解,在不脱离权利要求所限定的本发明的精神和范围的情况下,可以在形式和细节上进行各种变化。

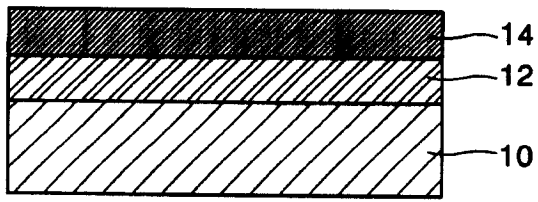


图 1A

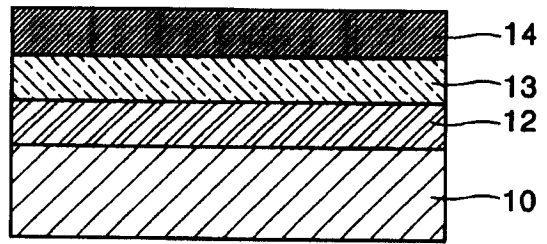


图 1B

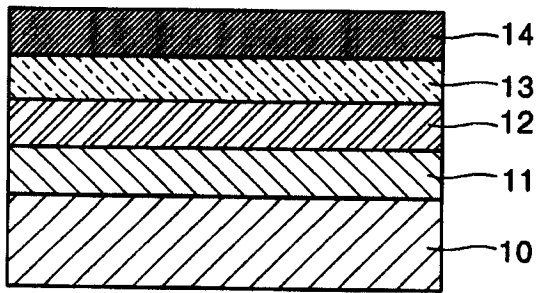


图 1C

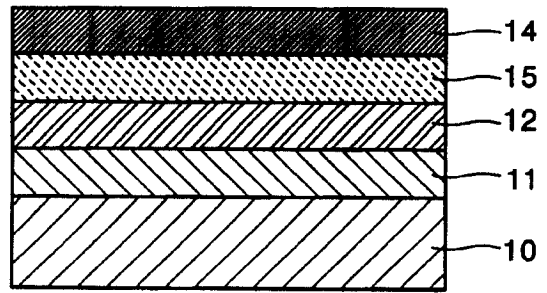


图 1D

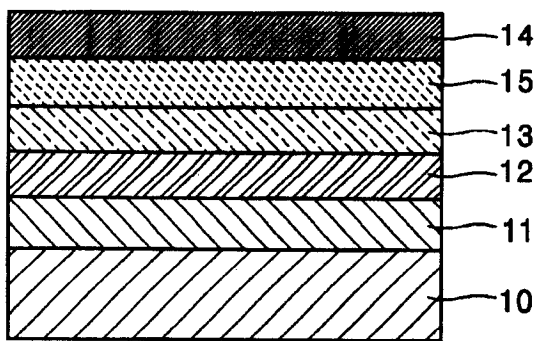


图 1E

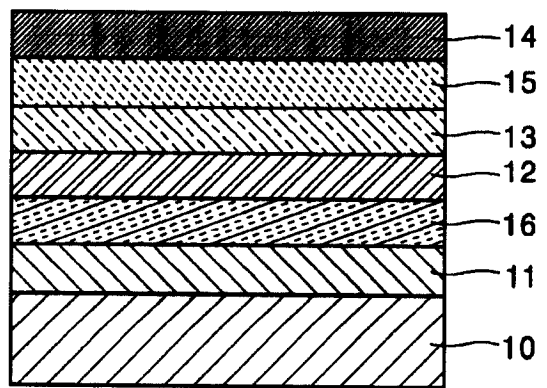


图 1F

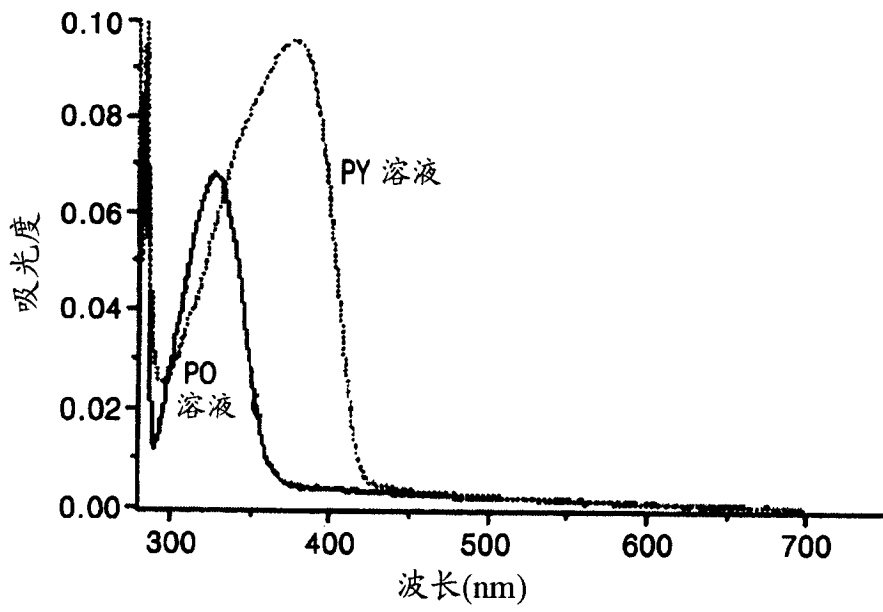


图 2

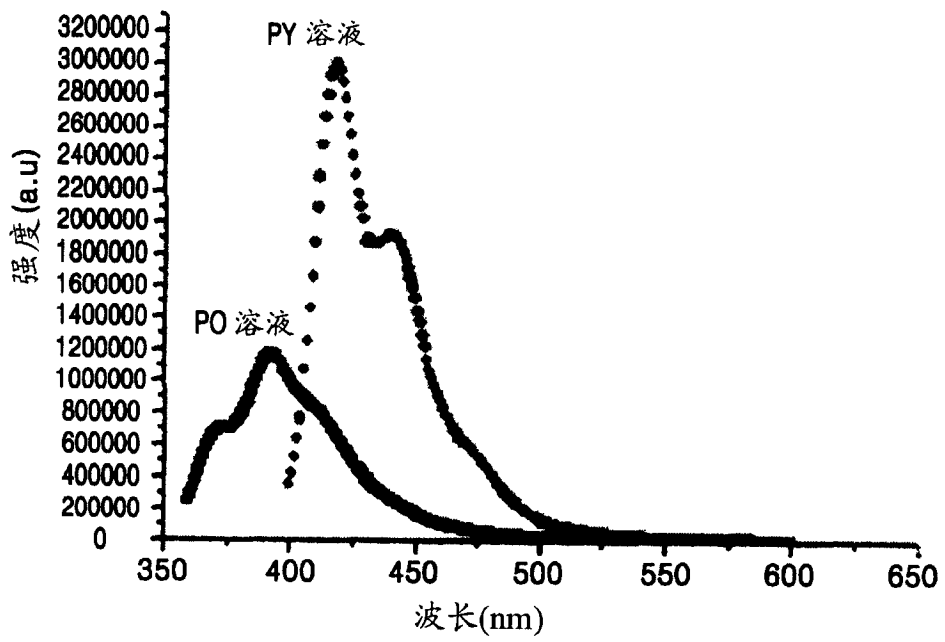


图 3

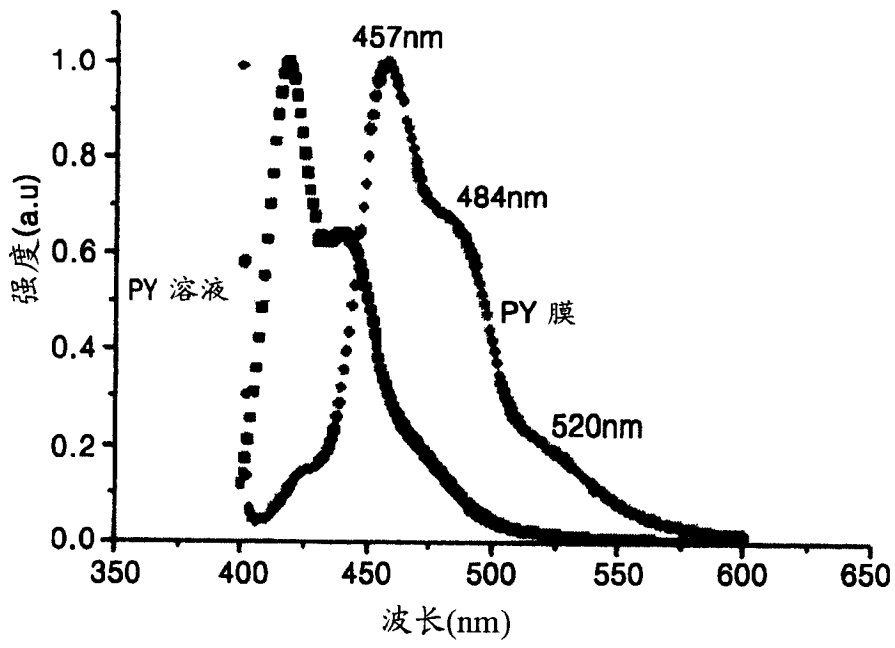


图 4

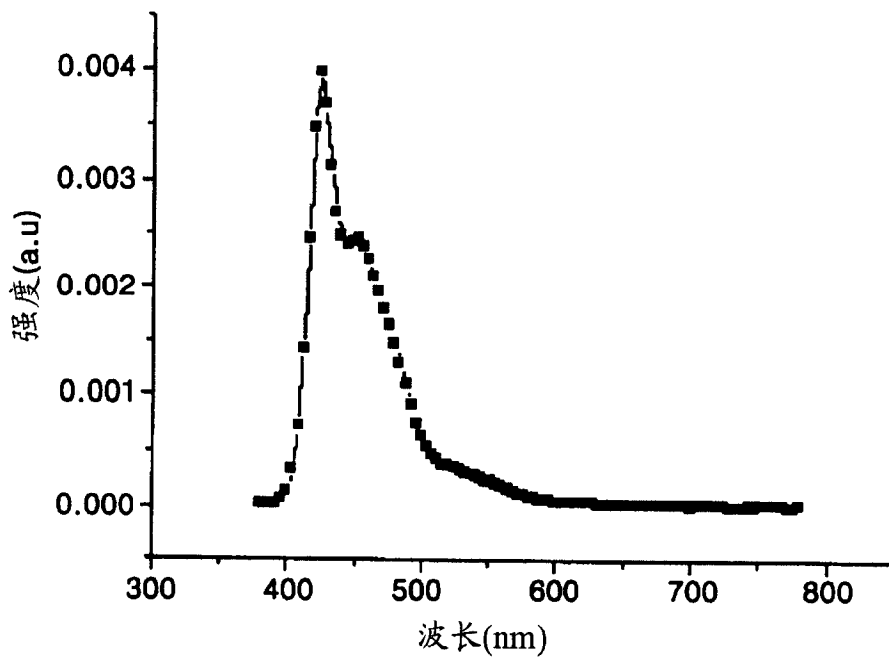


图 5

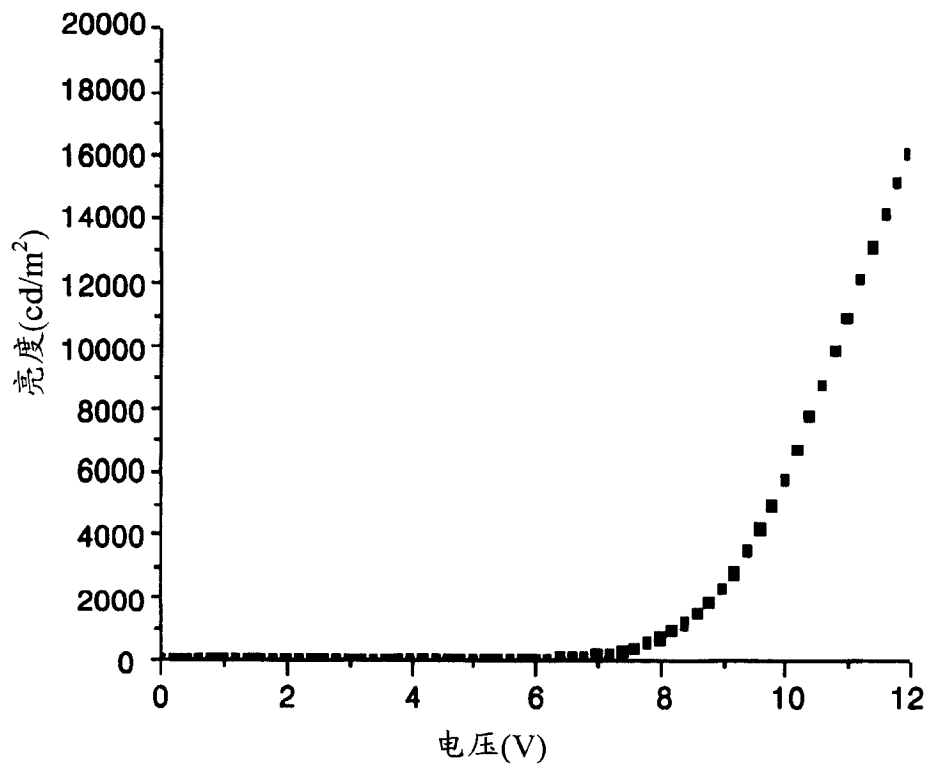
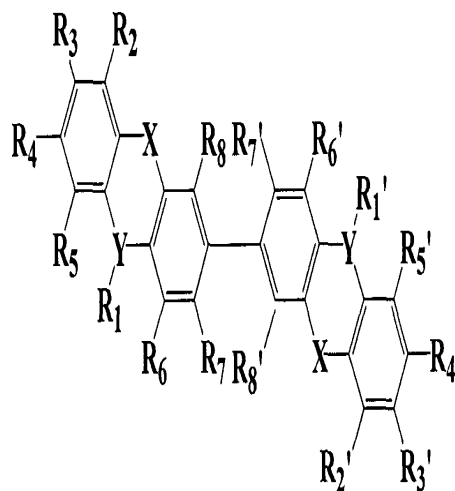


图 6

专利名称(译)	蓝光电致发光化合物和使用其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN1818009B</a>	公开(公告)日	2011-07-13
申请号	CN200610006012.0	申请日	2006-01-23
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星移动显示器株式会社		
[标]发明人	朴商勋 卢泰用 权五炫 金相烈 孙准模 李晟熏		
发明人	朴商勋 卢泰用 权五炫 金相烈 孙准模 李晟熏		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	C07D265/38 H01L51/0069 H01L51/5012 C07D413/04 C09K2211/1475 C07D417/04 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0071 Y10S428/917 C07D279/18		
优先权	1020050005810 2005-01-21 KR		
其他公开文献	CN1818009A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

提供有机电致发光化合物和使用该有机电致发光化合物的有机电致发光器件。该有机电致发光器件具有改善的发光效率和色纯度。



...(1)