



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101874095 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 27

(21) 申请号 200780101752. 5

(22) 申请日 2007. 11. 22

(85) PCT申请进入国家阶段日
2010. 05. 24

(86) PCT申请的申请数据
PCT/KR2007/005911 2007. 11. 22

(87) PCT申请的公布数据
W02009/066808 EN 2009. 05. 28

(71) 申请人 葛来西雅帝史派有限公司
地址 韩国首尔

(72) 发明人 金圣珉 金奉玉 郭美英 尹胜洙
权赫柱

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 郭辉 周承泽

(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006. 01)

权利要求书 3 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

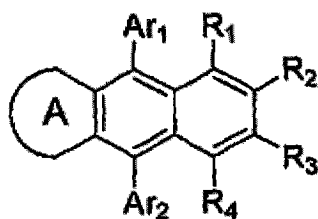
具有高效率的芳族电致发光化合物, 以及使用
该化合物的电致发光器件

(57) 摘要

本发明涉及一种包含稠环的有机电致发光化
合物, 以及包含所述化合物的有机电致发光器件。
本发明的有机电致发光化合物的优点在于, 其 EL
性质优于现有的电致发光材料, 这是因为本发明
的有机电致发光化合物的结晶低和色纯度令人满
意而具有良好的薄膜稳定性。

1. 一种式 1 表示的有机电致发光化合物：

式 1



式中，环 A 是稠合的芳基，其中至少两个环稠合；

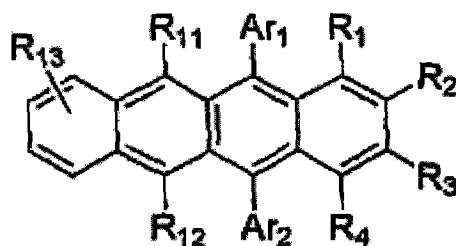
Ar₁ 和 Ar₂ 独立地是 C₆-C₃₀ 芳基；

R₁ 至 R₄ 独立地是氢、C₁-C₂₀ 直链或支链烷基或烷氧基，以及 C₆-C₃₀ 芳基或杂芳基和卤素基团；

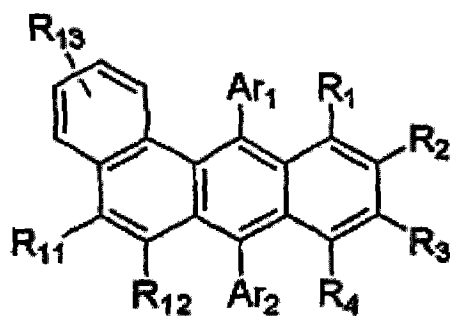
所述稠合芳基、芳基、杂芳基、烷基和烷氧基任选地被 C₁-C₂₀ 直链或支链的烷基、芳基和卤素基团取代。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物，该化合物选自式 2 至式 7 所示的那些化合物：

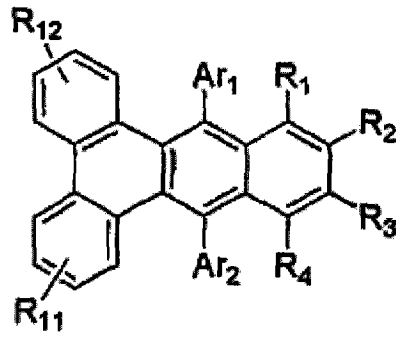
式 2



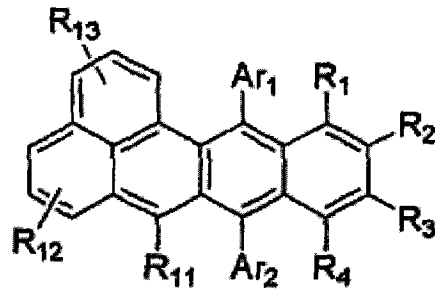
式 3



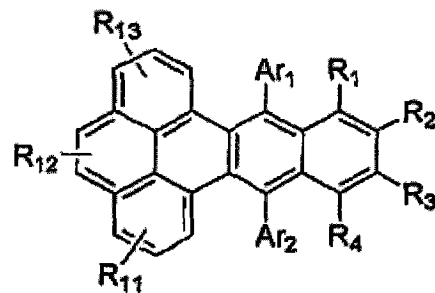
式 4



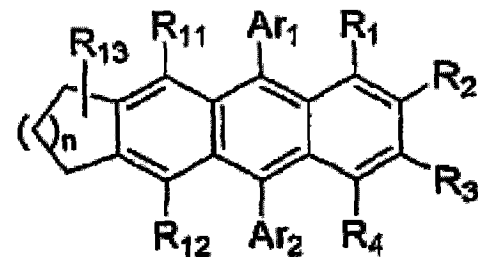
式 5



式 6



式 7

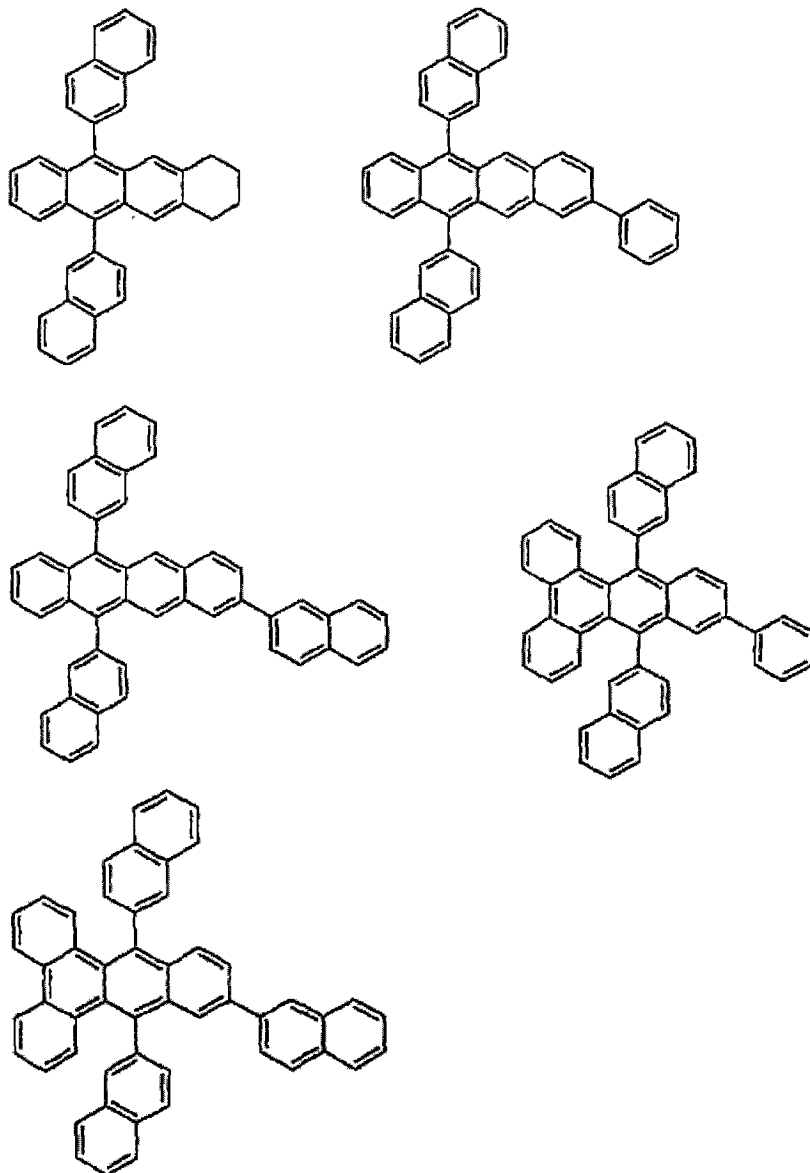


其中,在式 2 至式 7 中, Ar_1 , Ar_2 , R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 的定义与式 1 中的定义相同, R_{11} 至 R_{13} 独立地为氢, C_1 - C_{20} 直链或支链烷基或烷氧基以及 C_6 - C_{30} 芳基或杂芳基和卤素基团; n 为 1 至 3; 所述烷基和烷氧基、芳基和杂芳基任选地被以下基团取代: C_1 - C_{20} 直链或支链的烷基、芳基和卤素基团。

3. 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 Ar_1 和 Ar_2 独立地选自苯基,甲苯基,联苯基,萘基,蒽基和芴基。

4. 如权利要求 2 所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述 R_1 至 R_4 和 R_{11} 至 R_{13} 独立地选自氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、环戊基、环己基、苯基、甲苯基、联苯基、苄基、萘基、蒽基和芴基。

5. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其选自以下化合物:



6. 一种电致发光器件,包含权利要求 1-5 中任一项所述的有机电致发光化合物。

7. 一种电致发光器件,其包含位于阴极和阳极之间的如权利要求 1-5 中任一项所述的有机电致发光化合物。

具有高效率的芳族电致发光化合物,以及使用该化合物的电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及包含稠环的电致发光化合物以及使用该化合物的电致发光器件。

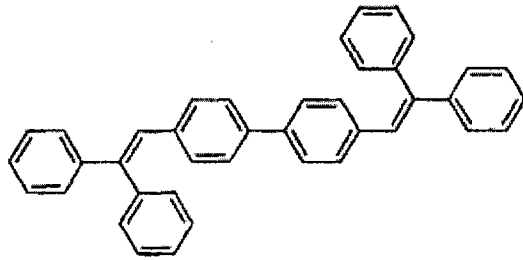
背景技术

[0002] 近来,信息时代的快速来临增大了作为人类与电子信息器件之间的界面的显示器的重要性。在世界上,人们对有机发光器件(OLED)进行了积极的研究,将其作为新的平板显示器技术,这是因为这种OLED是自发光型器件,具有优良的显示性质,而且因为器件结构简单而便于制造,所以可以使用这种OLED制造超薄超轻的显示器。这种OLED器件通常包括位于由金属制成的阳极和阴极之间的各种有机化合物的薄层,通过所述阴极和阳极注入的电子和空穴分别被输运通过电子注入层和电子输运层以及空穴注入层和空穴输运层,输送到电致发光层,形成激子,形成的激子蜕变到稳态而发光。与此同时,由于OLED器件的性质很大程度上取决于所用的有机电致发光化合物的性质,因此人们对电致发光材料进行了积极的研究。

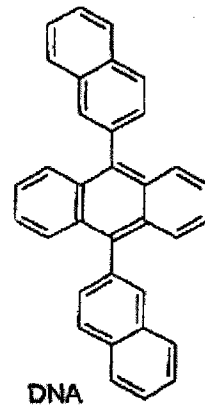
[0003] 在功能方面,人们将发光材料划分为主体材料和掺杂剂材料,通常人们已知一种具有最优良电致发光性质的器件结构,该结构中的电致发光层是通过将掺杂剂掺杂入主体内而制成的。近来,人们迫切需要开发一种具有高效率 and 长寿命的有机电致发光(EL)器件,特别是考虑到中等尺寸或大尺寸OLED面板所需的EL性质水平,迫切需要开发一种远优于现有电致发光材料的材料。在此方面,主体材料的开发是要解决的重要问题之一。此时,在有机EL器件中作为能量输运体以及固态中溶剂的主体材料应当具有所需的性质,其纯度应当很高,而且具有合适的分子量,使其可以进行气相沉积。另外,其应当具有高的玻璃化转变温度和高的热分解温度,以获得热稳定性,而该热稳定性又是为了实现长寿命所需的高电化学稳定性所要求的,所述材料应当能够很容易地形成无定形薄膜,应当具有优良的与其它相邻层中的材料的粘合力,而层间移动应不会发生。

[0004] 现在已有各种主体材料,其典型例子包括可购自出光兴产株式会社(Idemitsu Kosan Co., Ltd.)的二苯基乙烯基联苯(DPVBi)以及购自伊斯特曼柯达公司(Eastman Kodak Company)的二萘基蒽(DNA),但是在效率、寿命和色纯度方面尚有很大的改进的余地。

[0005]



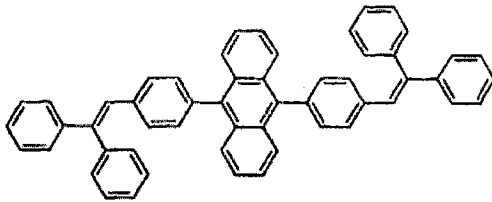
DPVBi



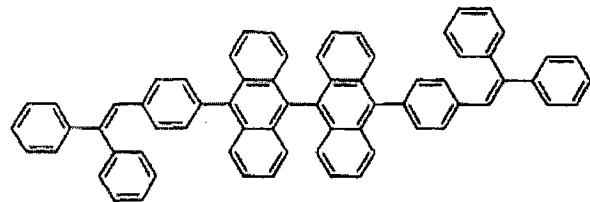
DNA

[0006] DPVBi 的问题在于热稳定性, 因为其玻璃化转变温度低于 100°C , 为了改进这个问题, 人们开发出了 DPVPAN 和 DPVPBAN (其中分别在 DPVBi 的联苯内引入了萘和双萘) 将玻璃化转变温度提高至高于 105°C , 从而改进了热稳定性, 但是色纯度和发光效率仍未达到令人满意的水平。

[0007]



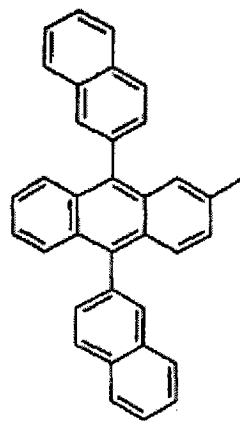
DPVPAN



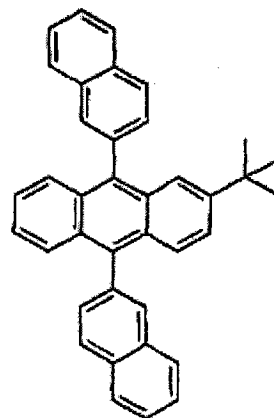
DPVPBAN

[0008] 另外, 当人们使用扫描探针显微镜对通过气相沉积在 ITO 上形成的 DNA 薄膜进行观察的时候, 发现 DNA 具有低的薄膜稳定性, 因此容易结晶的现象。已知这种现象对器件的寿命有坏的影响, 为了改进 DNA 的这一缺陷, 人们开发了 mDNA 和 tBDNA (其中在 DNA 的 2 位上引入了甲基或叔丁基) 以破坏分子的对称性, 从而提高膜稳定性, 但是其色纯度和电致发光效率也未达到令人满意的水平。

[0009]



mDNA



tBDNA

发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 本发明的目的是提供一种有机电致发光化合物,该化合物具有优良的骨架,其发光效率优于现有的主体材料,具有合适的色坐标,并提供一种有机电致发光化合物,由于其结晶低,因此具有良好的薄膜稳定性。本发明的另一个目的是提供一种使用上述有机电致发光化合物的电致发光器件。

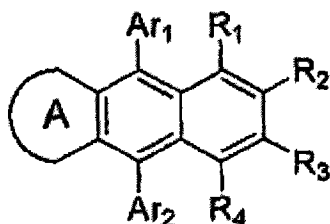
[0012] 技术解决方案

[0013] 下面将详细描述本发明。

[0014] 本发明涉及一种有机电致发光化合物,该化合物包含下式 1 所示的稠环,本发明还涉及一种使用所述化合物作为电致发光材料的有机发光二极管 (OLED)。本发明的有机电致发光化合物除了被用作发光层以外还被用作其它层。

[0015] 式 1

[0016]

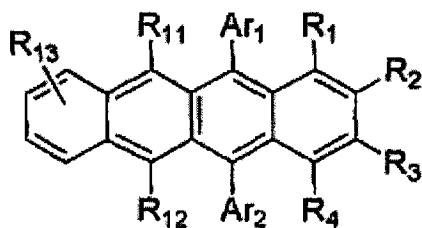


[0017] 式中,环 A 是稠合的芳基,其中至少两个环稠合;Ar₁ 和 Ar₂ 独立地是 C₆-C₃₀ 芳基, R₁ 至 R₄ 独立地是氢、C₁-C₂₀ 直链或支链烷基或烷氧基,以及 C₆-C₃₀ 芳基或杂芳基和卤素基团;所述稠合芳基、芳基、杂芳基、烷基和烷氧基任选地被 C₁-C₂₀ 直链或支链的烷基、芳基和卤素基团取代。

[0018] 本发明的有机电致发光化合物的特征在于,在式 1 中,环 A 形成至少两个稠环,可以具体地用以下式 2 至式 7 表示:

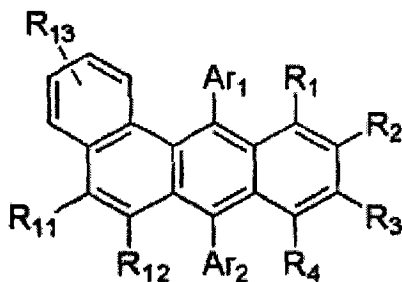
[0019] 式 2

[0020]



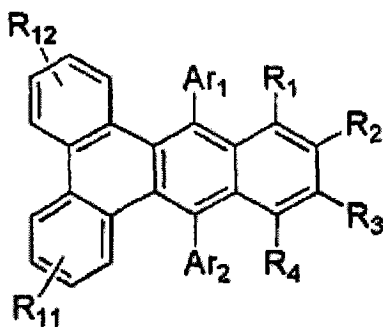
[0021] 式 3

[0022]



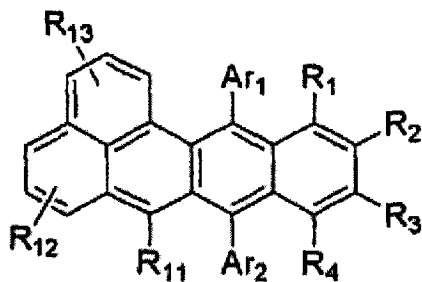
[0023] 式 4

[0024]



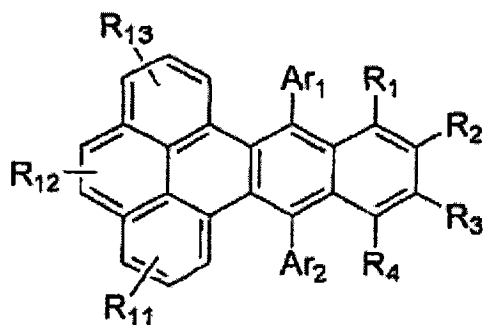
[0025] 式 5

[0026]



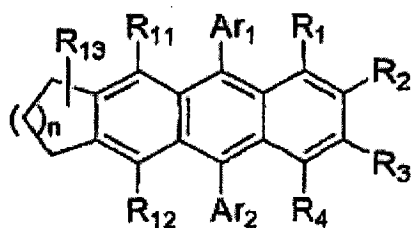
[0027] 式 6

[0028]



[0029] 式 7

[0030]

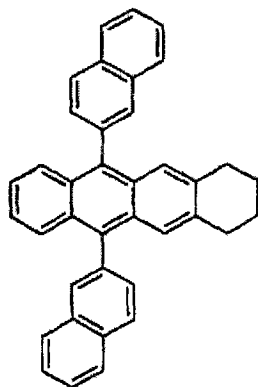


[0031] 其中,在式 2 至式 7 中, Ar_1 , Ar_2 , R_1 , R_2 , R_3 和 R_4 的定义与式 1 中的定义相同, R_{11} 至 R_{13} 独立地为氢, C_1 - C_{20} 直链或支链烷基或烷氧基以及 C_6 - C_{30} 芳基或杂芳基和卤素基团; n 为 1 至 3; 所述烷基和烷氧基、芳基和杂芳基任选地被以下基团取代: C_1 - C_{20} 直链或支链的烷基、芳基和卤素基团。

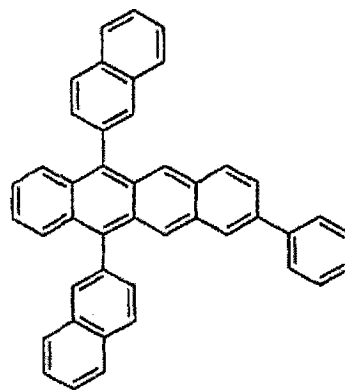
[0032] 在以上的式 1 至式 7 中,所述 Ar_1 和 Ar_2 可以独立地为苯基, 甲苯基, 联苯基, 萘基, 蒽基和芴基, 所述 R_1 至 R_4 以及 R_{11} 至 R_{13} 独立地包括氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、戊基、己基、乙基己基、庚基、辛基、异辛基、壬基、癸基、十二烷基、十六烷基、环戊基、环己基、苯基、甲苯基、联苯基 (biphenyl)、苄基、萘基、蒽基和芴基。

[0033] 本发明的有机电致发光化合物可以为以下化合物, 但不限于此:

[0034]

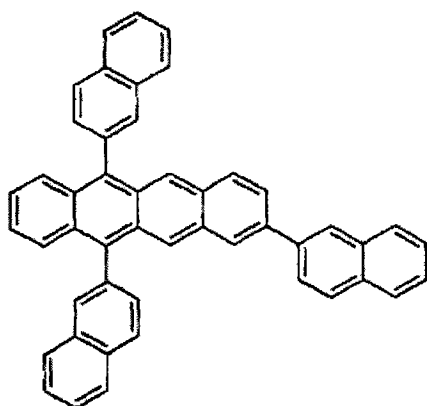


CYHDNA

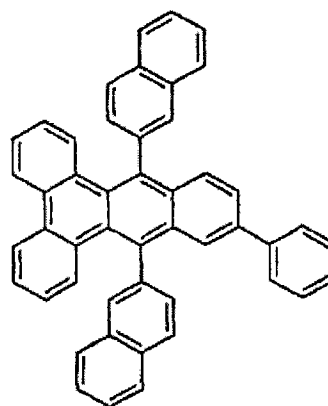


PHDNN

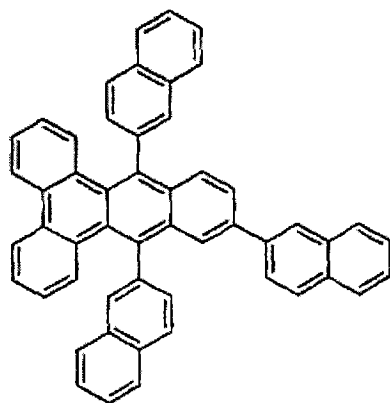
[0035]



NDNN



PDNDBA



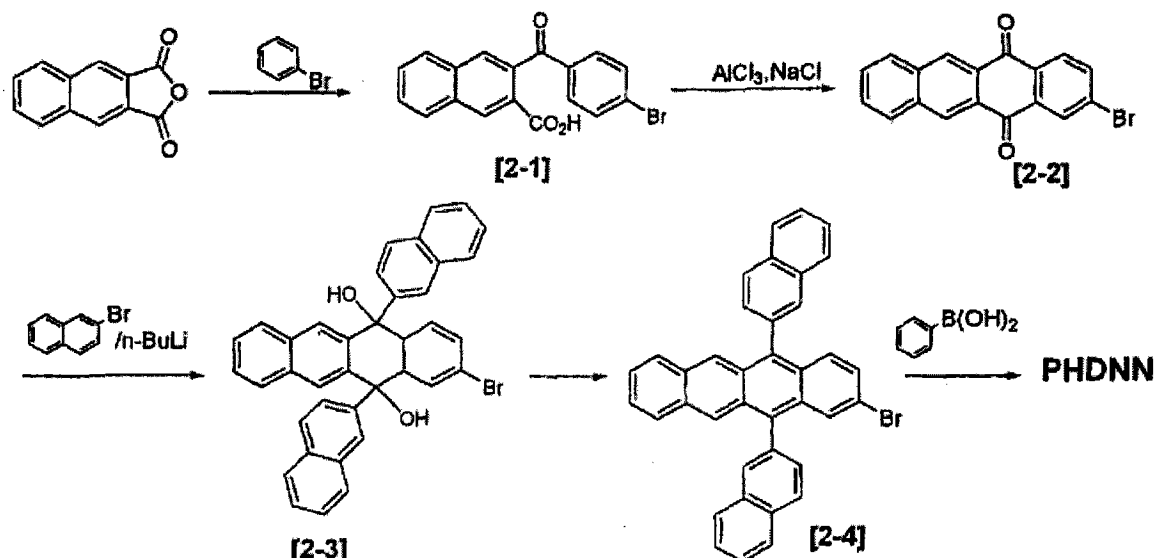
NDNDBA

[0036] 发明实施方式

[0037] 制备实施例 1

[0038] CYHDNA 的制备

[0039]



[0049] 通过与制备实施例 1 类似的方式,使用 10 克 (50.5 毫摩) 萘并 (2,3-C) 呋喃 -1,3-二酮和 9.5 克 (60.5 毫摩) 1-溴代苯制得 12.5 克 (35.2 毫摩) 化合物 [2-1]。

[0050] 通过与制备实施例 1 相同的方式,使用 12.5 克 (35.2 毫摩) 化合物 [2-1],46.9 克 (351.9 毫摩) 氯化铝和 10.3 克 (175.9 毫摩) 氯化钠制得 3.6 克 (10.6 毫摩) 的化合物 [2-2]。

[0051] 通过与制备实施例 1 类似的方式,使用 8.0 克 (38.6 毫摩) 2-溴代萘,3.9 毫升 (42.7 毫摩) 正丁基锂 (2.5M 的正己烷溶液) 和 3.6 克 (10.6 毫摩) 化合物 [2-2] 制得 3.8 克 (6.4 毫摩) 化合物 [2-3]。

[0052] 通过制备实施例 1 的方式,使用 3.8 克 (6.4 毫摩) 化合物 [2-3],4.2 克 (25.3 毫摩) 碘化钾和 5.4 克 (50.9 毫摩) 亚磷酸氢钠制得 2.9 克 (5.2 毫摩) 的化合物 [2-4]。

[0053] 将 2.9 克 (5.2 毫摩) 化合物 [2-4] 以及 0.7 克 (6.0 毫摩) 苯基硼酸 (phenylboronic acid) 溶解在 30 毫升甲苯和 15 毫升乙醇的混合溶液中,将其加入 0.2 克 (1.7 毫摩) 四 (三苯基膦) 钯 (0) [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$] 和 2.3 毫升 2M 的碳酸钠水溶液中,然后回流搅拌 5 小时。通过将反应产物冷却至室温并缓慢加入 15 毫升水使得反应完成之后,反应混合物用 300 毫升二氯甲烷萃取,在减压条件下干燥,从而以 9% 的总产率制得 2.6 克 (4.7 毫摩) 的化合物 PHDNN。

[0054] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): $\delta = 7.22\text{--}7.32$ (m, 9H), 7.48 (d, 2H), 7.54 (d, 3H), 7.67–7.73 (m, 11H), 7.89 (d, 3H)

[0055] MS/FAB :556.22 (实测), 556.69 (计算)

[0056] 制备实施例 3

[0057] NDNN 的制备

[0058] 依照与制备实施例 2 相同的方式制得 3.0 克 (4.9 毫摩) 化合物 NDNN,总产率为 9%,不同之处在于,使用 2.9 克 (5.2 毫摩) 化合物 [2-4] 和 1.1 克 (6.4 毫摩) 萘硼酸 (naphthaleneboronic acid)。

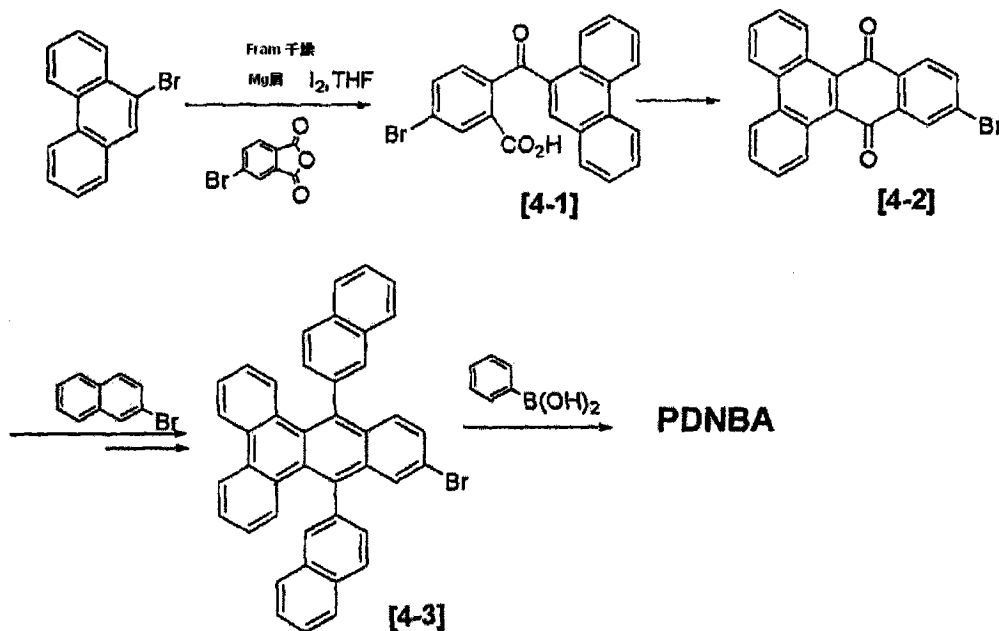
[0059] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): $\delta = 7.32$ (m, 8H), 7.54 (d, 4H), 7.67–7.73 (m, 14H), 7.89 (d, 4H)

[0060] MS/FAB :606.23 (实测), 606.75 (计算)

[0061] 制备实施例 4

[0062] PDNBA 的制备

[0063]



[0064] 在圆底烧瓶 (100 毫升) 中加入 1.7 克 (70.1 毫摩) 的 Mg 屑, 然后加入少量 I₂ 片和 10 毫升的四氢呋喃。将 11 克 (42.5 毫摩) 9-溴代菲溶解在 10 毫升四氢呋喃中, 在 0°C 下缓慢地加入装有镁的烧瓶中, 然后在 25°C 搅拌 30 分钟。将 9.9 克 (43.4 毫摩) 的 5-溴异苯并呋喃-1,3-二酮和 12.7 克 (95.6 毫摩) 氯化铝加入烧瓶中, 搅拌 24 小时。将反应溶液缓慢加入 150 毫升 1N 的盐酸水溶液中, 搅拌 30 分钟, 然后反应溶液用 200 毫升的二氯甲烷萃取, 在减压条件下干燥, 从而制得 11.4 克 (28.2 毫摩) 化合物 [4-1]。

[0065] 通过制备实施例 2 的方式, 使用 11.4 克 (28.2 毫摩) 化合物 [4-1], 37.9 克 (284.4 毫摩) 氯化铝和 8.3 克 (142.2 毫摩) 氯化钠, 制得 2.6 克 (6.8 毫摩) 化合物 [4-2]。

[0066] 通过制备实施例 2 的方式, 使用 5.1 克 (24.6 毫摩) 2-溴代萘, 2.5 毫升 (27.3 毫摩) 正丁基锂 (2.5M 的正己烷溶液) 和 2.6 克 (6.8 毫摩) 化合物 [4-2], 制得 2.2 克 (3.7 毫摩) 二羟基化合物。通过制备实施例 3 的方式, 使用 2.2 克 (3.7 毫摩) 二羟基化合物, 2.5 克 (14.8 毫摩) 碘化钾以及 3.1 克 (29.6 毫摩) 亚磷酸氢钠, 制备 1.95 克 (3.2 毫摩) 化合物 [4-3]。

[0067] 通过与制备实施例 3 相同的方式, 使用 1.95 克 (3.2 毫摩) 化合物 [4-3], 470.7 毫克 (3.9 毫摩) 苯基硼酸, 0.2 克 (1.7 毫摩) 四(三苯基膦)钯(0) [Pd(PPh₃)₄] 和 2.3 毫升 2M 的碳酸钠水溶液制得 1.16 克 (2.3 毫摩) 化合物 PDNBA, 总产率为 5%。

[0068] ¹H NMR (200MHz, CDCl₃): δ = 7.22-7.32 (m, 9H), 7.48-7.54 (m, 7H), 7.73 (d, 1H), 7.82-7.89 (d, 2H), 8.93 (d, 2H)

[0069] MS/FAB: 506.2 (实测), 506.63 (计算)

[0070] 制备实施例 5

[0071] NDNDBA 的制备

[0072] 依照与制备实施例 2 相同的方式, 使用 1.95 克 (3.2 毫摩) 的制备实施例 4 中制备的化合物 [4-3], 0.664 克 (3.9 毫摩) 的萘硼酸, 0.2 克 (1.7 毫摩) 的四(三苯基膦)钯

(0) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, 2.3 毫升的 2M 的碳酸钠水溶液以及 30 毫升甲苯与 15 毫升乙醇的混合溶液, 制得 1.2 克 (2.2 毫摩) 化合物 NDNDBA, 总产率为 5%。

[0073] $^1\text{H NMR}$ (200MHz, CDCl_3): $\delta = 7.22-7.32$ (m, 8H), 7.48-7.54 (m, 6H), 7.67-7.89 (m, 10H), 8.12 (d, 2H), 8.93 (d, 2H)

[0074] MS/FAB: 556.22 (实测), 556.69 (计算)

[0075] 实施例 1

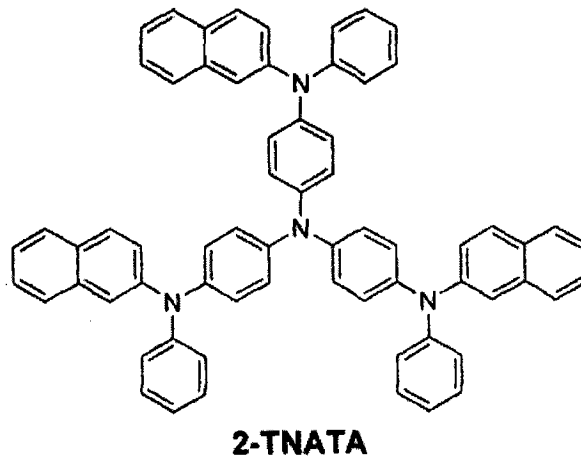
[0076] 使用本发明的化合物的 OLED 器件的制造

[0077] 制造了具有使用本发明电致发光材料的结构的 OLED 器件。

[0078] 首先, 将由玻璃制得的用于 OLED 的透明电极氧化铟锡薄膜 ($15 \Omega / \square$) 依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水进行超声波清洗, 并将其放在异丙醇中储存。

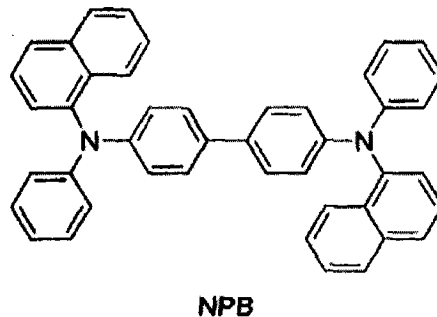
[0079] 然后, 将 ITO 基片装在气相沉积设备的基片夹 (folder) 中, 将具有以下结构的 4,4',4''-三(N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯胺 (2-TNATA) 置于气相沉积设备的小室 (cell) 中, 然后, 排气, 使室内真空最高达到 10^{-6} 托。在小室上施加电流, 使 2-TNATA 蒸发, 在 ITO 基片上气相沉积 60 纳米厚度的空穴注入层。

[0080]



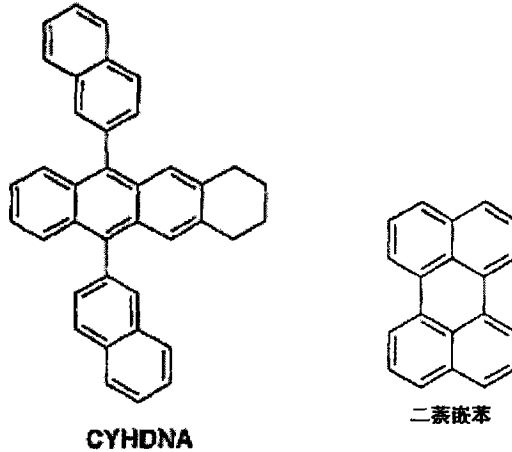
[0081] 然后, 向该气相沉积设备的另一个小室中加入具有以下结构的 N,N'-二(α -萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺 (NPB), 对该小室施加电流, 使得 NPB 蒸发, 从而在所述空穴注入层上气相沉积厚度为 20 纳米的空穴输运层。

[0082]



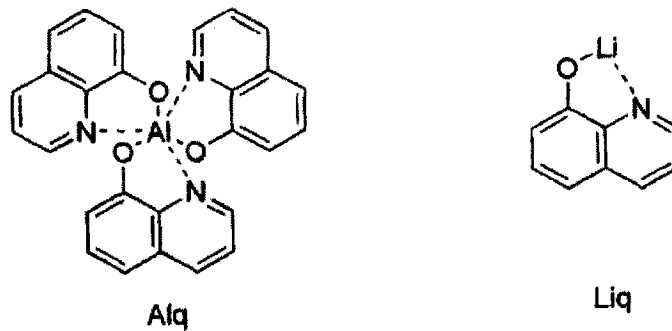
[0083] 形成空穴注入层和空穴输运层后, 在其上面气相沉积电致发光层, 具体如下。在所述气相沉积设备的一个小室内加入本发明的化合物 (例如化合物 CYHDNA), 在另一个小室内加入具有以下结构的掺杂剂电致发光材料。然后以 100 : 1 的沉积速度在空穴输运层上气相沉积厚度为 35 纳米的电致发光层。

[0084]



[0085] 然后,将具有以下结构的三(8-羟基喹啉)铝(III)(Alq)沉积为20纳米厚度的电子输运层,然后将具有以下结构的8-羟基喹啉锂(lithiumquinolate)(Liq)沉积为1-2纳米厚的电子注入层。然后,采用另一个气相沉积设备,沉积150纳米厚的Al阴极,从而制造OLED。

[0086]



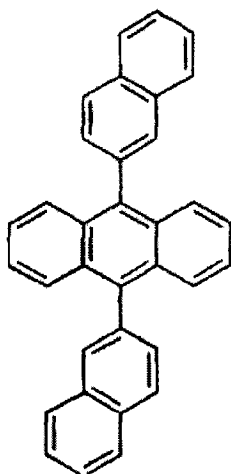
[0087] 在该 OLED 器件中使用的各材料在 10^{-6} 毛真空升华纯化后用作电致发光材料。

[0088] 比较例 1

[0089] 使用常规电致发光材料制造 OLED 器件

[0090] 依照实施例 1 所述的相同方式形成了空穴注入层和空穴输运层。在气相沉积设备的一个小室内加入二萘基蒽(DNA)作为蓝色电致发光材料,在该气相沉积的另一个小室内加入具有以下结构的二萘嵌苯作为另一种蓝色电致发光材料。采用 100 : 1 的气相沉积速度,在空穴输运层上气相沉积厚 35 纳米的电致发光层。

[0091]



DNA

[0092] 然后根据与实施例 1 所述相同的方式,沉积了电子输运层和电子注入层,然后使用另一个气相沉积设备气相沉积了厚 150 纳米的 Al 阴极,制造 OLED。

[0093] 实施例 2

[0094] 制造的 OLED 器件的电致发光性质

[0095] 分别在 500 坎德拉/平方米和 2,000 坎德拉/平方米条件下,测量了包含实施例 1 和比较例 1 中制备的本发明的有机电致发光化合物以及常规的电致发光化合物的 OLED 器件的电致发光效率,其结果列于下表 1。特别是在蓝色的电致发光材料中,基于在大约 2000 坎德拉/平方米条件下的亮度数据进行测量,这是因为低亮度面积内的电致发光性质以及应用于面板内的亮度是非常重要的。

[0096] [表 1]

[0097]

编号	电致发光材料		EL 峰 (纳米)	电致发光效率(坎德拉/安)		色坐标		电致发光效率/Y
	1	2		500 坎德拉/平方米	2000 坎德拉/平方米	X	Y	
1	CYHDNA	二萘嵌苯	460,488	5.23	4.77	0.162	0.212	22.5
2	PHDNN	二萘嵌苯	464,492	6.23	5.66	0.165	0.223	25.4
3	NDNN	二萘嵌苯	464,492	6.12	5.60	0.165	0.225	24.9
4	PDNDBA	二萘嵌苯	466,496	6.69	5.92	0.164	0.237	25.0
5	NDNDBA	二萘嵌苯	466,496	6.70	5.81	0.164	0.235	24.7
比较例 1	DNA	二萘嵌苯	456,484	4.45	3.62	0.160	0.200	22.3

[0098] 如表 1 所示,使用参比“电致发光效率/Y”值(该值表示类似于量子效率的趋势),当比较例 1(包含众所周知的常规电致发光材料 DNA: 二萘嵌苯的 OLED 器件)与使用本发明的有机电致发光化合物的 OLED 器件进行比较的时候,使用本发明的电致发光化合物的 OLED 器件具有较高的“电致发光效率/Y”值。

[0099] 工业适用性

[0100] 根据本发明的有机电致发光化合物,其优点在于可以制得驱动寿命很优越的 OLED 器件,因为该器件具有良好的电致发光效率以及优良的材料寿命性质。本发明的有机电致

发光化合物的特征还在于,当将其用作其它层以及发光层的时候,具有升级的优良的 EL 性质。

[0101] 本领域技术人员会理解,为了实现本发明的相同目的,可容易地将以上描述所揭示的理念和具体实施方式用作基础,用来改变或者设计其它的实施方式。本领域技术人员也会理解,这些等价的实施方式不会背离所附权利要求书所述的本发明的精神和范围。

专利名称(译)	具有高效率的芳族电致发光化合物,以及使用该化合物的电致发光器件		
公开(公告)号	CN101874095A	公开(公告)日	2010-10-27
申请号	CN200780101752.5	申请日	2007-11-22
申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	葛来西雅帝史派有限公司		
[标]发明人	金圣珉 金奉玉 郭美英 尹胜洙 权赫柱		
发明人	金圣珉 金奉玉 郭美英 尹胜洙 权赫柱		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C07C15/38 H05B33/14 H01L51/0054 H01L51/0055 H01L2251/308 C07C13/66 C07C15/20 H01L51/0081 C09K11/06 H01L51/0058		
代理人(译)	郭辉 周承泽		
其他公开文献	CN101874095B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种包含稠环的有机电致发光化合物, 以及包含所述化合物的有机电致发光器件。本发明的有机电致发光化合物的优点在于, 其EL性质优于现有的电致发光材料, 这是因为本发明的有机电致发光化合物的结晶低和色纯度令人满意而具有良好的薄膜稳定性。

式 1

