



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101841005 A

(43) 申请公布日 2010.09.22

(21) 申请号 201010180916.1

H01L 51/50(2006.01)

(22) 申请日 2004.10.18

C07D 487/22(2006.01)

(30) 优先权数据

C07D 471/22(2006.01)

10-2003-0072680 2003.10.17 KR

C07F 5/02(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

(62) 分案原申请数据

200480029288.X 2004.10.18

(71) 申请人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 金公谦 李民钉 金渊焕 张俊起

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 杨青 樊卫民

(51) Int. Cl.

H01L 51/54(2006.01)

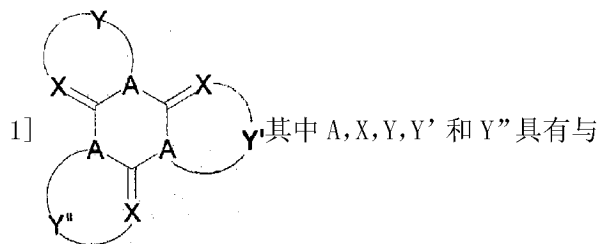
权利要求书 5 页 说明书 24 页 附图 2 页

(54) 发明名称

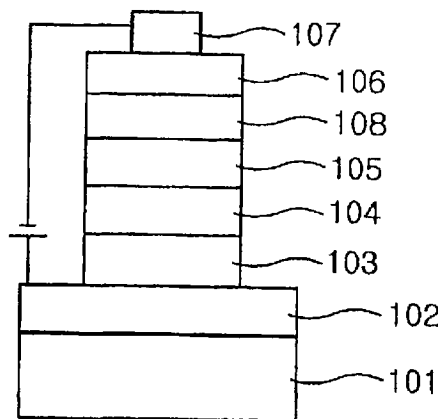
新型有机化合物及采用该化合物的有机发光器件

(57) 摘要

本发明公开了通式 1 所示的化合物：[通式

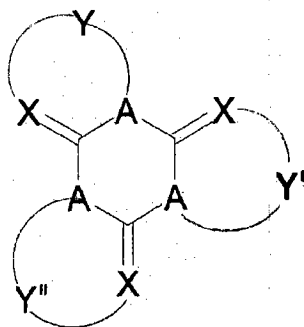


本文中所述相同的含义。当将通式 1 所示化合物用于有机发光器件中时，其根据形成三聚体的各单元类型或各单元中的取代基类型具有选自电洞注入、电洞传输、发光、电子传输、电子注入等的至少一种功能。本发明还公开了有机发光器件。该有机发光器件包括按顺序层叠的第一电极、具有一层或多层的有机膜以及第二电极，其中至少一层有机膜包括至少一种通式 1 所示的化合物。



1. 由通式 1 所示的化合物在有机发光器件的有机膜中的应用：

[通式 1]



其中

A 为 N；

X 为 N；

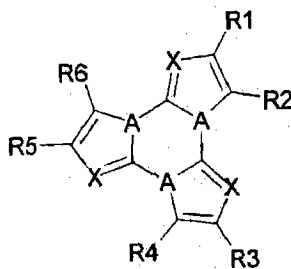
Y, Y' 和 Y'' 各自表示取代或未取代的芳族杂环, 该芳族杂环包含含有 A 和 X 作为环成员和含有 C 作为其它环成员的 5 元芳族杂环, 或者含有 A 和 X 作为环成员和含有 C 作为其它环成员的六元芳族杂环, 其中 Y, Y' 和 Y'' 相同,

其中 Y, Y' 和 Y'' 各自被一个或多个相同的取代基取代, 所述取代基选自卤原子, 腈基, 硝基, 甲酰基, 乙酰基, 苯甲酰基, 酰胺基, 苯乙烯基, 乙炔基, 蒽醌基, 苯醌基, 醌基, 取代或未取代的 C1-C20 烷基, 取代或未取代的 C6-C20 芳基, 取代或未取代的 C6-C20 芳 C1-C20 烷基, 取代或未取代的 C6-C20 芳胺基, 取代或未取代的 C1-C20 烷胺基, 取代或未取代的 C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基, 和取代或未取代的杂环基, 其中在某些情况下彼此相邻的两个取代基可合在一起形成稠环, 其中所述杂环基为吡咯基、噻吩基、吡啶、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、嘧啶、哌嗪、噻吩、呋喃或哒嗪基, 所述稠环为吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、Pyridine、苯、萘、吡嗪、喹啉、喹唑啉、菲咯啉、2,2'-联喹啉、蒽醌、苯醌、醌或吡啶；和

各个取代的 C1-C20 烷基、C6-C20 芳基、C6-C20 芳 C1-C20 烷基、C6-C20 芳胺基、C1-C20 烷胺基、C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基和杂环基带有一个或多个选自如下的取代基：包括氟，氯，溴和碘的卤原子，腈，硝基，甲酰基，乙酰基，C6-C20 芳胺基，C1-C20 烷胺基，C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基，苯甲酰基，酰胺，苯乙烯基，乙炔，苯基，萘基，蒽基，芘，二萘嵌苯，吡啶基，哒嗪基，吡咯基，咪唑基，喹啉基，蒽酮，吡啶酮和吡啶。

2. 根据权利要求 1 所述的应用, 其中所述化合物是由通式 2 所示的化合物：

[通式 2]



其中

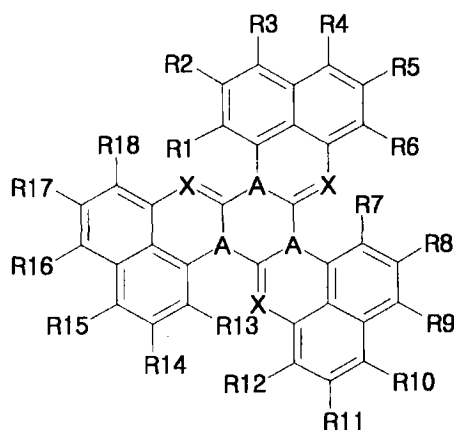
A 和 X 与权利要求 1 中定义相同；

R1 至 R6 每一个都选自氢原子, 卤原子, 腈基, 硝基, 甲酰基, 乙酰基, 苯甲酰基, 酰胺基, 苯乙烯基, 乙炔基, 葱醌基, 苯醌基, 醌基, 取代或未取代的 C1-C20 烷基, 取代或未取代的 C6-C20 芳基, 取代或未取代的 C6-C20 芳 C1-C20 烷基, 取代或未取代的 C6-C20 芳胺基, 取代或未取代的 C1-C20 烷胺基, 取代或未取代的 C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基, 和取代或未取代的杂环基, 其中在某些情况下 R1 和 R2, R3 和 R4, R5 和 R6 可彼此形成稠环, 其中所述杂环基为吡咯基、噻吩基、吡啶、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、嘧啶、哌嗪、噻吩、呋喃或哒嗪基, 其中所述稠环为吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、Pyridine、苯、萘、吡嗪、喹啉、喹唑啉、菲咯啉、2,2'-联喹啉、葱醌、苯醌、醌或吡啶; 以及

各个取代的 C1-C20 烷基、C6-C20 芳基、C6-C20 芳 C1-C20 烷基、C6-C20 芳胺基、C1-C20 烷胺基、C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基和杂环基带有一个或多个选自如下的取代基: 包括氟, 氯, 溴和碘的卤原子, 腈, 硝基, 甲酰基, 乙酰基, C6-C20 芳胺基, C1-C20 烷胺基, C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基, 苯甲酰基, 酰胺, 苯乙烯基, 乙炔, 苯基, 萘基, 葱基, 茈, 二萘嵌苯, 吡啶基, 哒嗪基, 吡咯基, 咪唑基, 喹啉基, 葱酮, 吡啶酮和吡啶。

3. 根据权利要求 1 所述的应用, 其中所述化合物是由通式 3 所示的化合物:

[通式 3]



其中

A 和 X 与权利要求 1 中定义相同；

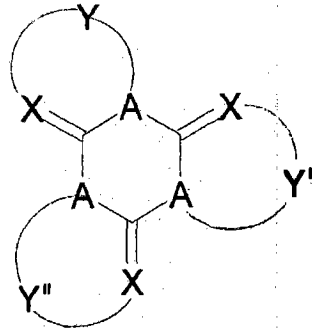
R1 至 R18 每一个都选自氢原子, 卤原子, 腈基, 硝基, 甲酰基, 乙酰基, 苯甲酰基, 酰胺基, 苯乙烯基, 乙炔基, 葱醌基, 苯醌基, 醌基, 取代或未取代的 C1-C20 烷基, 取代或未取代的 C6-C20 芳基, 取代或未取代的 C6-C20 芳 C1-C20 烷基, 取代或未取代的 C6-C20 芳胺基, 取代或未取代的 C1-C20 烷胺基, 取代或未取代的 C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基, 和取代或未取代的杂环基, 其中在某些情况下 R1 至 R18 各自可与其邻近的取代基一起形成稠环, 其中所述杂环基为吡咯基、噻吩基、吡啶、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、嘧啶、哌嗪、噻吩、呋喃或哒嗪基, 所述稠环为吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、Pyridine、苯、萘、吡嗪、喹啉、喹唑啉、菲咯啉、2,2'-联喹啉、葱醌、苯醌、醌或吡啶; 以及

各个取代的 C1-C20 烷基、C6-C20 芳基、C6-C20 芳 C1-C20 烷基、C6-C20 芳胺基、C1-C20 烷胺基、C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基和杂环基带有一个或多个选自如下的取代基: 包括氟, 氯, 溴和碘的卤原子, 腈, 硝基, 甲酰基, 乙酰基, C6-C20 芳胺基, C1-C20 烷胺基, C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基, 苯甲酰基, 酰胺, 苯乙烯基, 乙炔, 苯基, 萘基, 葱基, 茈, 二萘嵌苯, 吡啶基, 哒

嗉基,吡咯基,咪唑基,喹啉基,葱酮,吡啶酮和吡啶。

4. 一种有机发光器件,其包括按顺序层叠的第一电极、具有一层或多层的有机膜以及第二电极,其中至少一层有机膜包括至少一种通式 1 所示的化合物:

[通式 1]



其中

A 为 N;

X 为 N;

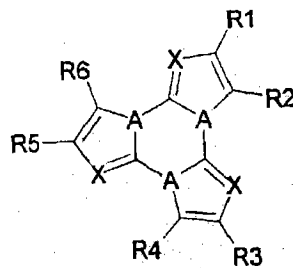
Y, Y' 和 Y'' 各自表示取代或未取代的芳族杂环,该芳族杂环包含含有 A 和 X 作为环成员和含有 C 作为其它环成员的 5 元芳族杂环,或者含有 A 和 X 作为环成员和含有 C 作为其它环成员的六元芳族杂环,其中 Y, Y' 和 Y'' 为相同,

其中 Y, Y' 和 Y'' 被一个或多个相同的取代基取代,所述取代基选自卤原子,腈基,硝基,甲酰基,乙酰基,苯甲酰基,酰胺基,苯乙烯基,乙炔基,葱醌基,苯醌基,醌基,取代或未取代的 C1-C20 烷基,取代或未取代的 C6-C20 芳基,取代或未取代的 C6-C20 芳 C1-C20 烷基,取代或未取代的 C6-C20 芳胺基,取代或未取代的 C1-C20 烷胺基,取代或未取代的 C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基,和取代或未取代的杂环基,其中在某些情况下彼此相邻的两个取代基可合在一起形成稠环,其中所述杂环基为吡咯基、噻吩基、呋喃、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、嘧啶、哌嗪、噻吩、呋喃或哒嗪基,所述稠环为吡咯、呋喃、噻吩、呋喃、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、Pyrizine、苯、萘、吡嗪、喹啉、喹唑啉、菲咯啉、2,2'-联喹啉、葱醌、苯醌、醌或吡啶;和

各个取代的 C1-C20 烷基、C6-C20 芳基、C6-C20 芳 C1-C20 烷基、C6-C20 芳胺基、C1-C20 烷胺基、C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基和杂环基带有一个或多个选自如下的取代基:包括氟,氯,溴和碘的卤原子,腈,硝基,甲酰基,乙酰基, C6-C20 芳胺基, C1-C20 烷胺基, C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基,苯甲酰基,酰胺,苯乙烯基,乙炔,苯基,萘基,葱基,芘,二萘嵌苯,吡啶基,哒嗪基,吡咯基,咪唑基,喹啉基,葱酮,吡啶酮和吡啶。

5. 根据权利要求 4 所述的有机发光器件,其中所述化合物是由通式 2 所示的化合物:

[通式 2]



其中

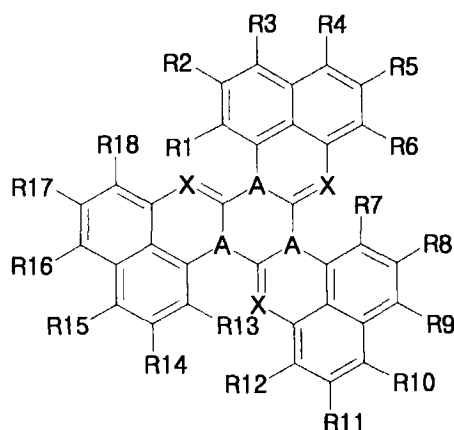
A 和 X 与权利要求 4 中定义相同；

R1 至 R6 每一个都选自氢原子, 卤原子, 腈基, 硝基, 甲酰基, 乙酰基, 苯甲酰基, 酰胺基, 苯乙烯基, 乙炔基, 葱醌基, 苯醌基, 醌基, 取代或未取代的 C1-C20 烷基, 取代或未取代的 C6-C20 芳基, 取代或未取代的 C6-C20 芳 C1-C20 烷基, 取代或未取代的 C6-C20 芳胺基, 取代或未取代的 C1-C20 烷胺基, 取代或未取代的 C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基, 和取代或未取代的杂环基, 其中在某些情况下 R1 和 R2, R3 和 R4, R5 和 R6 可彼此形成稠环, 其中所述杂环基为吡咯基、噻吩基、吡啶、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、嘧啶、哌嗪、噻吩、呋喃或哒嗪基, 所述稠环为吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、Pyridine、苯、萘、吡嗪、喹啉、喹唑啉、菲咯啉、2,2'-联喹啉、葱醌、苯醌、醌或吡啶; 以及

各个取代的 C1-C20 烷基、C6-C20 芳基、C6-C20 芳 C1-C20 烷基、C6-C20 芳胺基、C1-C20 烷胺基、C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基和杂环基带有一个或多个选自如下的取代基: 包括氟, 氯, 溴和碘的卤原子, 腈, 硝基, 甲酰基, 乙酰基, C6-C20 芳胺基, C1-C20 烷胺基, C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基, 苯甲酰基, 酰胺, 苯乙烯基, 乙炔, 苯基, 萘基, 葱基, 茈, 二萘嵌苯, 吡啶基, 哒嗪基, 吡咯基, 咪唑基, 喹啉基, 葱酮, 吡啶酮和吡啶。

6. 根据权利要求 4 所述的有机发光器件, 其中所述化合物是由通式 3 所示的化合物:

[通式 3]



其中

A 和 X 与权利要求 4 中定义相同；

R1 至 R18 每一个都选自氢原子, 卤原子, 腈基, 硝基, 甲酰基, 乙酰基, 苯甲酰基, 酰胺基, 苯乙烯基, 乙炔基, 葱醌基, 苯醌基, 醌基, 取代或未取代的 C1-C20 烷基, 取代或未取代的 C6-C20 芳基, 取代或未取代的 C6-C20 芳 C1-C20 烷基, 取代或未取代的 C6-C20 芳胺基, 取代或未取代的 C1-C20 烷胺基, 取代或未取代的 C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基, 和取代或未取代的杂环基, 其中在某些情况下 R1 至 R18 各自可与其邻近的取代基一起形成稠环, 其中所述杂环基为吡咯基、噻吩基、吡啶、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、嘧啶、哌嗪、噻吩、呋喃或哒嗪基, 所述稠环为吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、Pyridine、苯、萘、吡嗪、喹啉、喹唑啉、菲咯啉、2,2'-联喹啉、葱醌、苯醌、醌或吡啶; 以及

各个取代的 C1-C20 烷基、C6-C20 芳基、C6-C20 芳 C1-C20 烷基、C6-C20 芳胺基、C1-C20 烷胺基、C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基和杂环基带有一个或多个选自如下的取代基: 包括氟, 氯, 溴和碘的卤原子, 腈, 硝基, 甲酰基, 乙酰基, C6-C20 芳胺基, C1-C20 烷胺基, C6-C20 芳 C1-C20 烷胺基, 苯甲酰基, 酰胺, 苯乙烯基, 乙炔, 苯基, 萘基, 葱基, 茈, 二萘嵌苯, 吡啶基, 哒

嗪基,吡咯基,咪唑基,喹啉基,葱酮,吡啶酮和吡啶。

新型有机化合物及采用该化合物的有机发光器件

[0001] 本申请为国际申请日 2004 年 10 月 18 日、国际申请号 PCT/KR2004/002661 于 2006 年 4 月 6 日进入中国国家阶段、申请号 200480029288. X、发明名称“新型有机化合物及采用该化合物的有机发光器件”的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及新型有机化合物及采用该化合物的有机发光器件。

背景技术

[0003] 所谓“有机发光”现象（有机电致发光）通常是指通过有机物质将电能转化成光能的现象。特别地，当在阳极和阴极之间设置有机膜并对两电极之间施加电位时，电洞和电子即分别从阳极和阴极注入有机膜内。上述注入的电洞和电子在重结合（recombination）时即形成激子。进一步地，当激子降至基态时即发光。

[0004] 除上述由两极注入的电荷重结合而发光的有机发光机制之外，还有另一发光机制，其中电洞和电子不从外电极注入，而是在施加交流电压情况下通过两性电荷产生层而产生，例如常规无机薄膜发光器件的情况，并且电洞和电子移动至有机薄膜层而导致发光（Appl. Phys. Lett., 85 (12), 2382-2384）。

[0005] 自从 POPE, KALLMAN 等于 1963 年发现蒽单晶中的电致发光，迄今已对其作了积极研究并开发成 OLEDs（有机发光器件）。近来，有机发光器件已用于平板显示器、发光器件等。此类有机发光器件开发速度极快，以致作为显示器的性能有了显著改进并已开发出各种应用产品。

[0006] 为了制造更有效的有机发光器件，已作了许多尝试，用于以多层结构替换单层结构的形式来制造器件中的有机膜。当前所用有机发光器件大多具有将有机膜和电极进行沉积所得的结构。有机膜通常具有多层结构，包括电洞注入层、电洞传输层、发光层、电子传输层和电子注入层。

[0007] 已知 OLEDs 的特征在于高亮度、高效率、低驱动电压、可变色、低成本等。但是为了具有此类特征，器件中形成有机膜的各层（例如电洞注入层、电洞传输层、发光层、电子传输层和电子注入层）必须由更稳定和有效的材料形成。

[0008] 现有技术公开了以荧光化合物掺杂发光主体（host）从而改进多层结构 OLED 的发光效率的方法。特别地，根据 Tang 等（J. Appl. Phys. 第 65 卷（1989），第 3610 页），将少量具有高量子效率的荧光化合物（例如香豆素染料或吡喃衍生物）与发光主体混合可改进发光效率。在该情况下，根据荧光化合物的类型可得到具有期望波长的光。但是，当将 Alq3 用作电子传输材料并提高驱动电压用以获得高亮度时，则除基于掺杂的荧光化合物的发光外还观察到基于 Alq3 的绿色发光。这对于色纯度而言是个问题，特别地当待发射的光颜色为蓝色时。已经知道该问题产生原因在于 Alq3 的 HOMO（最高占据分子轨道）与 LUMO（最低未占据分子轨道）之间的窄带隙。该窄带隙导致激子从发光层扩散至 Alq3，从而引起基于 Alq3 的发光。

[0009] 已有报道的另一种方法是将电洞阻挡材料用于改进 OLEDs 的发光效率,其中电洞阻挡材料包括 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑 (TAZ), 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲罗啉 (BCP) 等 (Jpn. J. App. Phys. Part 2, 1993, 32, L917)。但是,上述材料耐久性差,并具有使器件劣化的严重问题,特别是在高温保存时器件连续发光的时候。此外存在的其他问题是,上述材料应配置成独立于发光层的层,并且使用该材料时由于 HOMO 和 LUMO 之间的宽带隙导致驱动电压提高。

[0010] 因此,为了克服现有技术中存在的问题,并进一步改进 OLEDs 的特性,有必要开发更稳定和有效的可用于 OLEDs 中的材料。

[0011] 附图简述

[0012] 图 1-5 各自为可用于本发明的有机发光器件 (OLED) 的结构示意图,其中标号 101 为基质,102 为阳极,103 为电洞注入层,104 为电洞传输层,105 为发光层,108 为电洞阻挡层,106 为电子传输层,107 为阴极 107。

[0013] 图 6 所示为实施例 1 和对比例 1 的 OLED 的电流-电压关系图。

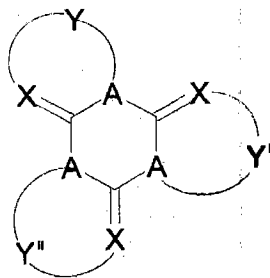
发明内容

[0014] 本发明的目的是通过能够实施选自电洞注入、电洞传输、电洞阻挡、发光、电子传输、电子注入和在阳极和电洞注入层之间进行缓冲的至少一种功能的有机物质,从而改进有机发光器件的耐久性和 / 或效率,其中采用如下通式 1 表示的环三聚体核结构设计所述有机物质。

[0015] 根据本发明的一方面,提供了由通式 1 表示的化合物:

[0016] [通式 1]

[0017]



[0018] 其中

[0019] A 为 B 或 N;

[0020] X 为 N 或 CR₀, 其中 R₀ 选自氢原子 (H), 卤原子, 腈基 (CN), 硝基 (NO₂), 甲酰基, 乙酰基, 苯甲酰基, 酰胺基, 苯乙烯基, 乙炔基, 喹啉基, 喹唑啉基, 菲咯啉基, 2,2'-联喹啉基, 葱醌基, 苯醌基, 醌基, 吡啶基, 取代或未取代的烷基, 取代或未取代的芳基, 取代或未取代的芳烷基, 取代或未取代的芳胺基, 取代或未取代的烷胺基, 取代或未取代的芳烷胺基, 和取代或未取代的杂环基;

[0021] Y, Y' 和 Y'' 各自表示取代或未取代的芳族杂环, 该芳族杂环包含含有 A 和 X 作为环成员的 5 元芳族杂环, 或者含有 A 和 X 作为环成员的六元芳族杂环, 其中 Y, Y' 和 Y'' 为相同或不同。

[0022] Y, Y' 和 Y'' 中存在的取代基数量至少为一, 所述取代基为相同或不同, 各取代基选

自卤原子, 腈基 (CN), 硝基 (NO₂), 甲酰基, 乙酰基, 苯甲酰基, 酰胺基, 苯乙烯基, 乙炔基, 喹啉基, 喹啉基, 菲咯啉基, 2,2'-联喹啉基, 葱醌基, 苯醌基, 醌基, 吡啶基, 取代或未取代的烷基, 取代或未取代的芳基, 取代或未取代的芳烷基, 取代或未取代的芳胺基, 取代或未取代的烷胺基, 取代或未取代的芳烷胺基, 和取代或未取代的杂环基, 其中某些情况下彼此相邻的两个取代基可合在一起形成稠环。

[0023] 根据本发明另一方面, 提供了包括按顺序层叠的第一电极、具有一层或多层的有机膜和第二电极的有机发光器件, 其中有机膜的至少一个层包括至少一种通式 1 表示的化合物。

[0024] 下面将详细描述本发明。

[0025] 本发明提供了通式 1 表示的化合物。

[0026] 由通式 1 表示的化合物是包括环三聚体核结构的有机物质。根据形成三聚体的各单元类型或者各单元中的取代基类型, 该化合物能够实施选自如下的至少一种功能: 电洞注入、电洞传输、电洞阻挡、发光、电子传输、电子注入和在阳极和电洞注入层之间进行缓冲。特别地, 当阳极和电洞注入层之间的界面接触较差时, 或者当不能正确地进行直接电洞注入至电洞注入层内时, 则需要阳极和电洞注入层之间的缓冲功能。已知有许多化合物能实施选自如下的至少一种功能: 电洞注入、电洞传输、电洞阻挡、发光、电子传输、电子注入和在阳极和电洞注入层之间进行缓冲。大多数此类化合物通常包含取代或未取代的芳基或杂芳基。

[0027] 同时, 由上述通式 1 表示的包含环三聚体核结构的有机物质, 通过改变形成三聚体的各单元类型或各单元中存在的取代基类型, 可制得能实施选自如下的至少一种功能的所有化合物: 电洞注入、电洞传输、电洞阻挡、发光、电子传输、电子注入和在阳极和电洞注入层之间进行缓冲。由一种基本结构通过改变各单元或取代基的类型, 可制得能实施对于期望的有机发光器件所需的至少一种功能的所有化合物, 这在迄今尚不为公众所知。

[0028] 能起电洞注入材料作用的有机物质是促进电洞从阳极注入的化合物。优选地, 此类化合物具有适合于电洞从阳极注入的电离电位, 对阳极具有高的界面附着性, 在可见光区域内不可吸收, 等等。能够履行电洞注入功能的单元或取代基的具体实例包括金属卟啉、低聚噻吩、芳胺系有机物质, 六腈六氮杂苯并 [9,10] 菲、喹吡啶酮系有机物质, 二萘嵌苯系有机物质, 基于葱醌的导电聚合物, 聚苯胺, 以及聚噻吩, 或诸如掺杂剂的聚合物, 但不限于此。

[0029] 起电洞传输材料作用的有机物质优选具有高迁移率和高 LUMO 能级, 以用于电子阻挡。能够履行电洞传输功能的单元或取代基的具体实例可包括芳胺系有机物质, 导电聚合物和同时带有共轭部分和非共轭部分的嵌段共聚物, 但并不限于此。其具体实例包括三芳胺衍生物, 带有庞大芳族基的胺, 星爆 (starburst) 芳族胺, 含螺茛的胺, 交联胺和葱基化合物。

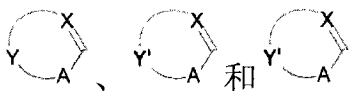
[0030] 起电子传输材料作用的有机物质是带有吸电子基的物质。能够履行电子传输功能的单元或取代基可包括含有能以共振吸电子的官能团 (例如氰基、噁二唑或三唑基) 的化合物。其具体实例包括 8-羟基喹诺酮-铝络合物; 包括 Alq₃ 的络合物; 有机基化合物; 和羟基-黄酮-金属络合物; 但并不限于此。

[0031] 起发光材料作用的有机物质是那些带有通过接收并重结合电洞和电子从而能发

光的部分的物质,并可包括荧光材料和磷光材料。能够履行发光功能的单元或取代基的具体实例包括 8-羟基喹啉铝络合物 (Alq_3); 咪唑系化合物; 二聚苯乙烯基化合物; $BA1q_3$; 10-羟基苯并喹啉-金属化合物; 苯并噻唑、苯并噻唑和苯并咪唑系化合物; 基于聚(对亚苯基亚乙烯基)系的聚合物; 基于聚亚苯基亚乙烯 (PPV) 的聚合物; 螺化合物; 以及聚芴、红荧烯和葱系化合物,但不限于此。

[0032] 同时,采用通式 1 表示的环三聚体核结构设计的有机物质,其具有的分子量比形成三聚体的各单体要高。因此,其具有高热稳定性,从而对于含有采用该物质形成的有机膜的 OLED,耐久性得到提高。另外,当对发光层中所用单体有机物质进行三聚化时,所得分子量相应增加,从而可得到具有从短波长向长波长位移(例如从蓝到红)的有机物质。另外,以通式 1 表示的带有三聚化结构的化合物,其与形成三聚体的各单体相比提供了 HOMO 与 LUMO 之间的合适带隙以及能量值,从而减少了驱动电压。

[0033] 另外,在以通式 1 表示的环三聚体核结构中,带有三个杂原子 (A) 的饱和六元环,其与平面的芳族环相反,形成与环己烷结构类似的非平面(例如椅式)结构。因此,



三个单元对称结合至 6 元环,形成非平面的螺旋桨式结构,其中这三个单元彼此对称扭曲,从而可减少三个单元中的位阻。另外,如果形成三聚体的各单元(通常为取代或未取代的芳族化合物)以单体形式存在,则芳族化合物以平面形式层叠在一起,从而可实现分子间相互作用。但是,如果将单体三聚化成通式 1 表示的核结构,则可更加发挥其非晶形特性。因此可预防在 OLED 工作过程中,由于焦耳热导致的结晶而产生的器件故障。另外,通式 1 表示的环三聚体核结构具有对称结合至非平面 6 元环的三个单元,由此可设计出的有机物质具有非过度平面化但是有序的结构。上述特性对于电洞传输层或电子传输层中所用有机物质是有用的。

[0034] 通式 1 表示的环三聚体由于饱和 6 元环从而使单元中的共轭不能延伸,由此各单元可彼此独立地行使功能。因此可单独地考虑各单元,从而方便了分子设计。例如,各单元可衍生自彼此具有不同功能的单体。另外,当如通式 1 所示,将发光层中所用单体有机物质于间位三聚化成环形时,其分子量增加了,随之是波长位移至长波长。在此情况下,饱和 6 元环防止了共轭作用的进一步延伸,由此与自单体所得的直链聚合物相比,可减少位移范围。

[0035] 在通式 1 中,A 优选为氮原子 (N)。

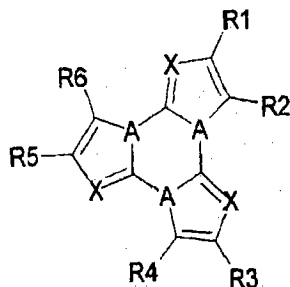
[0036] 在通式 1 中,X 优选为氮原子 (N)。

[0037] 在通式 1 中,当连接至 Y、Y' 和 Y'' 的取代基包括烷基时,则在实施选自电洞注入、电洞传输、电洞阻挡、发光、电子传输、电子注入和在阳极和电洞注入层之间进行缓冲的至少一种功能时,烷基的长度不会显著影响通式 1 化合物。电子器件中的光吸收或发射可由官能化合物的共轭长度所影响。由于化合物中所含烷基的长度不会影响化合物的共轭长度,因此其对化合物的波长或器件特性不会产生直接影响。但是,烷基的长度可影响将化合物施用至 OLED 的方法的选择(例如真空沉积法或溶液涂覆法)。因此,对可含于通式 1 所示结构中的烷基,其长度无特别的限制。

[0038] 通式 1 所示化合物的一个实例是由如下通式 2 表示的化合物:

[0039] [通式 2]

[0040]



[0041] 其中

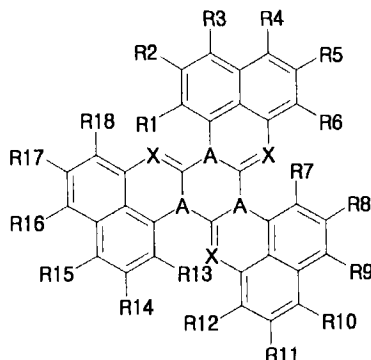
[0042] A 和 X 与上述通式 1 中定义相同；

[0043] R1 至 R6 相同或不同,各自选自氢原子 (H), 卤原子, 腈基 (CN), 硝基 (NO₂), 甲酰基, 乙酰基, 苯甲酰基, 酰胺基, 苯乙烯基, 乙炔基, 喹啉基, 喹唑啉基, 菲咯啉基, 2,2'-联喹啉基, 葱醌基, 苯醌基, 醌基, 吡啶基, 取代或未取代的烷基, 取代或未取代的芳基, 取代或未取代的芳烷基, 取代或未取代的芳胺基, 取代或未取代的烷胺基, 取代或未取代的芳烷胺基, 和取代或未取代的杂环基, 其中某些情况下 R1 和 R2, R3 和 R4, R5 和 R6 可彼此形成稠环。

[0044] 通式 1 所示化合物的另一实例是如下通式 3 表示的化合物：

[0045] [通式 3]

[0046]



[0047] 其中, A 和 X 与上述通式 1 中定义相同；

[0048] R1 至 R18 相同或不同,其含义与上述通式 2 中 R1 至 R6 相同,其中某些情况下 R1 至 R18 各自可与其邻近的取代基形成稠环。

[0049] 下文将描述通式 1-3 中取代基 (例如 R₀ 至 R18) 的非限制性实例。

[0050] 卤原子包括氟 (F), 氯 (Cl), 溴 (Br) 和碘 (I) 原子。

[0051] 烷基优选具有 1-20 个碳原子 (C1-C20), 包括直链烷基例如甲基、乙基、丙基、己基等, 和支链烷基例如异丙基、叔丁基等。

[0052] 芳基包括单环芳族环例如苯基等, 以及多环芳族环例如萘基、蒽基、芘、二萘嵌苯等。

[0053] 芳烷基包括以芳族烃例如苯基、联苯基、萘基、三联苯、蒽基、芘、二萘嵌苯等取代的 C1-C20 烷基。

[0054] 芳胺基包括以芳族烃例如苯基、联苯基、萘基、三联苯、蒽基、芘、二萘嵌苯等取代的胺基。

[0055] 烷胺基包括以 C1-C20 脂族烃取代的胺基。

[0056] 芳烷基包括以芳族烃和 C1-C20 脂族烃取代的胺基, 所述芳族烃例如苯基、联苯基、萘基、三联苯、蒽基、芘、二萘嵌苯等。

[0057] 杂环基包括吡咯基、噻吩基、吡啶、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、嘧啶、哌嗪、噻吩、呋喃、吡嗪基等。

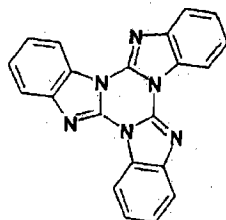
[0058] 在通式 2 和 3 中, R1 至 R18 各自与其相邻取代基形成的稠环包括吡咯、呋喃、噻吩、吡啶、噁唑、咪唑、噻唑、吡啶、Pyrizine、苯, 萘, 吡嗪、喹啉、喹唑啉、菲咯啉、2, 2' - 联喹啉、蒽醌、苯醌、醌、吡啶酮等。

[0059] 另外, R0 至 R18 中的取代烷基、芳基、芳烷基、芳胺基、烷胺基、芳烷基胺基和杂环基各自可带有一个或多个选自如下的取代基: 包括氟、氯、溴和碘的卤原子, 腈, 硝基, 甲酰基, 乙酰基, 芳胺基, 烷胺基, 芳烷基胺基, 苯甲酰基, 酰胺, 苯乙烯基, 乙炔, 苯基, 萘基, 蒽基, 芘, 二萘嵌苯, 吡啶基, pyridazyl, 吡咯基, 咪唑基, 喹啉基, 蒽酮, 吡啶酮, 吡啶, 等。

[0060] 通式 1 所示化合物的具体实例包括如下通式 1-1 至 1-46 所示的化合物, 但不限于此:

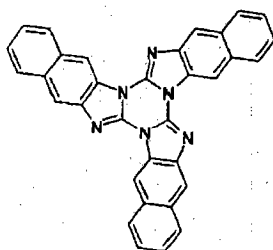
[0061] [通式 1-1]:

[0062]



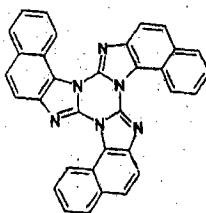
[0063] [通式 1-2]

[0064]



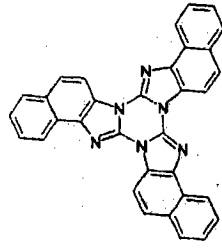
[0065] [通式 1-3]

[0066]



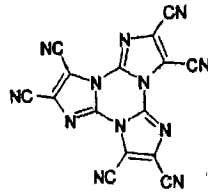
[0067] [通式 1-4]

[0068]



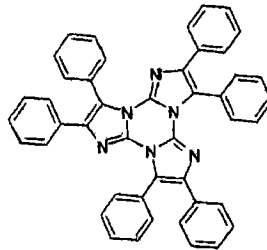
[0069] [通式 1-5]

[0070]



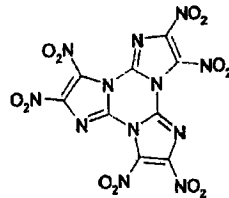
[0071] [通式 1-6]

[0072]



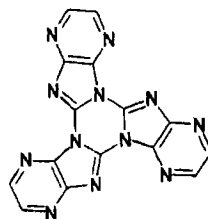
[0073] [通式 1-7]

[0074]



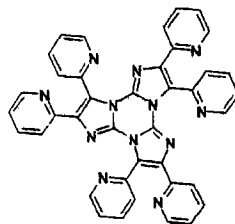
[0075] [通式 1-8]

[0076]



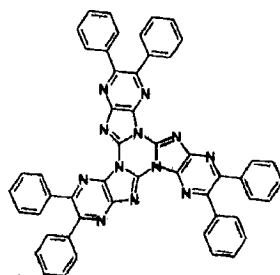
[0077] [通式 1-9]

[0078]



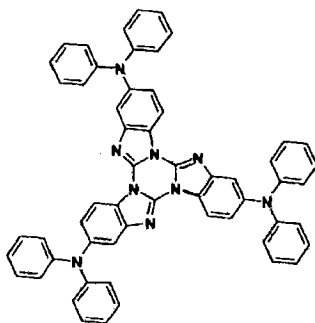
[0079] [通式 1-10]

[0080]



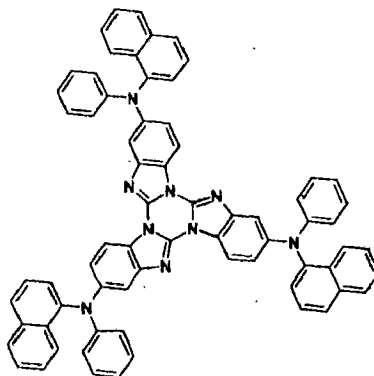
[0081] [通式 1-11]

[0082]



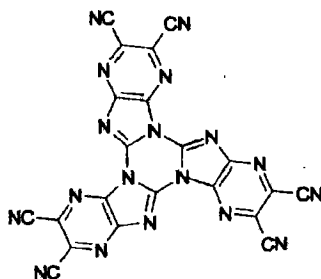
[0083] [通式 1-12]

[0084]



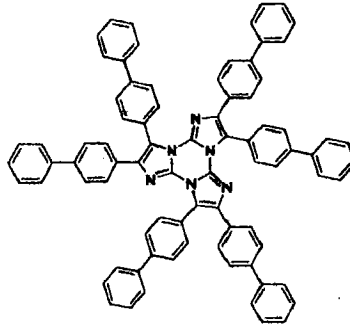
[0085] [通式 1-13]

[0086]



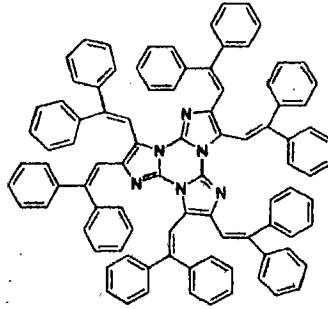
[0087] [通式 1-14]

[0088]



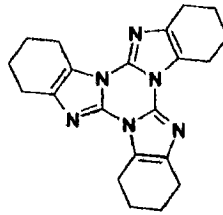
[0089] [通式 1-15]

[0090]



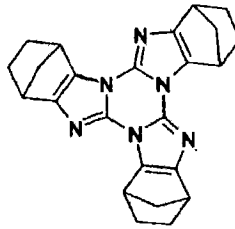
[0091] [通式 1-16]

[0092]



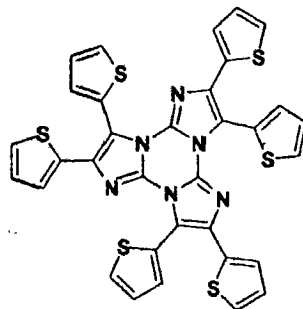
[0093] [通式 1-17]

[0094]



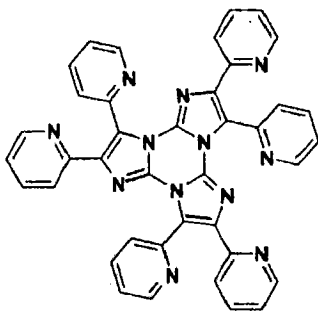
[0095] [通式 1-18]

[0096]



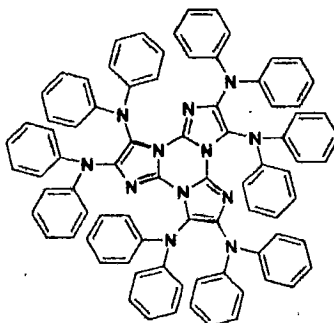
[0097] [通式 1-19]

[0098]



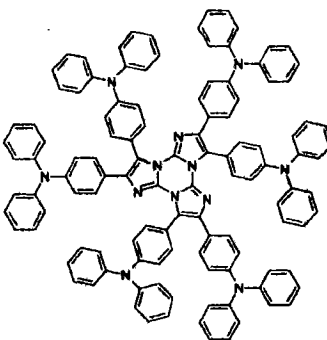
[0099] [通式 1-20]

[0100]



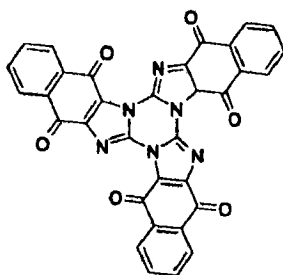
[0101] [通式 1-21]

[0102]



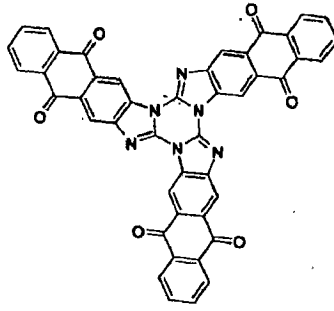
[0103] [通式 1-22]

[0104]



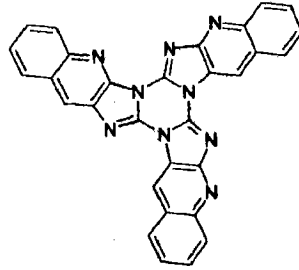
[0105] [通式 1-23]

[0106]



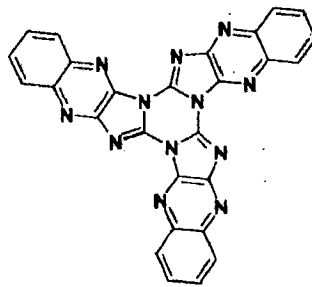
[0107] [通式 1-24]

[0108]



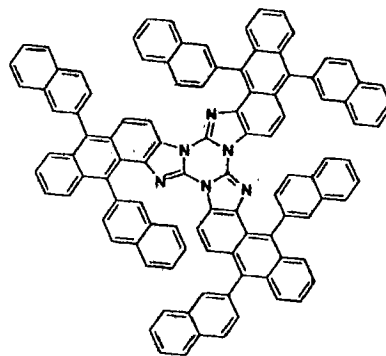
[0109] [通式 1-25]

[0110]



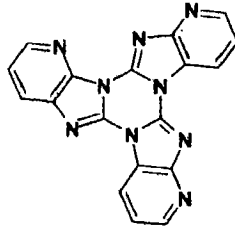
[0111] [通式 1-26]

[0112]



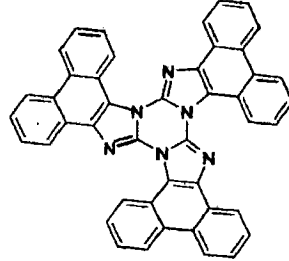
[0113] [通式 1-27]

[0114]



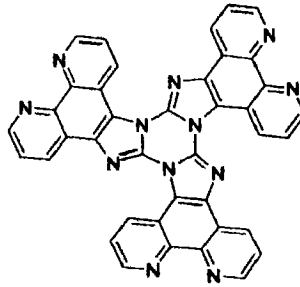
[0115] [通式 1-28]

[0116]



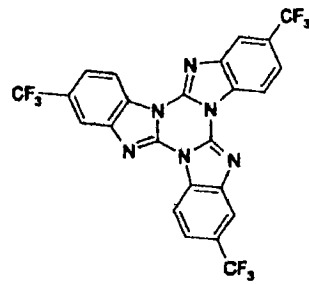
[0117] [通式 1-29]

[0118]



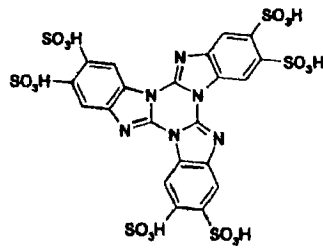
[0119] [通式 1-30]

[0120]



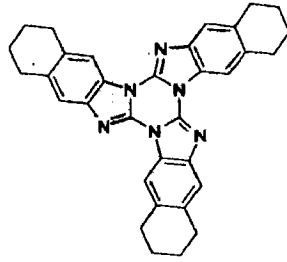
[0121] [通式 1-31]

[0122]



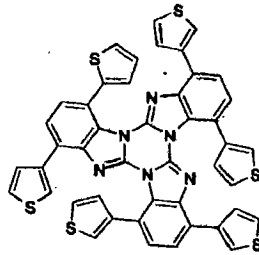
[0123] [通式 1-32]

[0124]



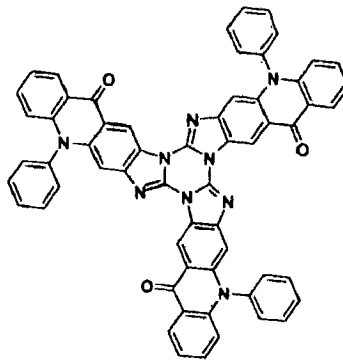
[0125] [通式 1-33]

[0126]



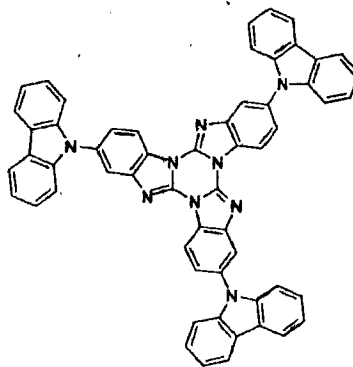
[0127] [通式 1-34]

[0128]



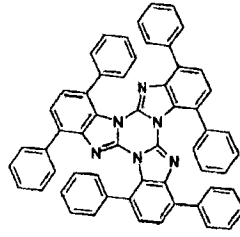
[0129] [通式 1-35]

[0130]



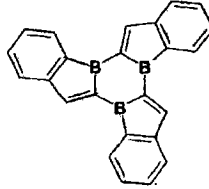
[0131] [通式 1-36]

[0132]



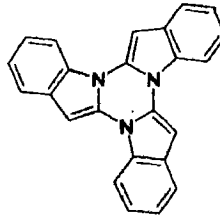
[0133] [通式 1-37]

[0134]



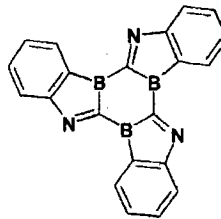
[0135] [通式 1-38]

[0136]



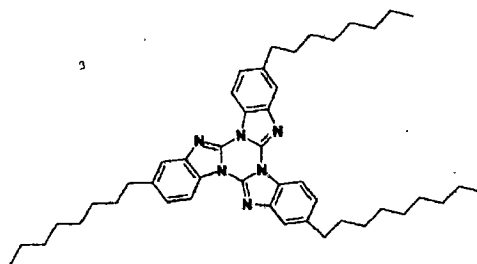
[0137] [通式 1-39]

[0138]



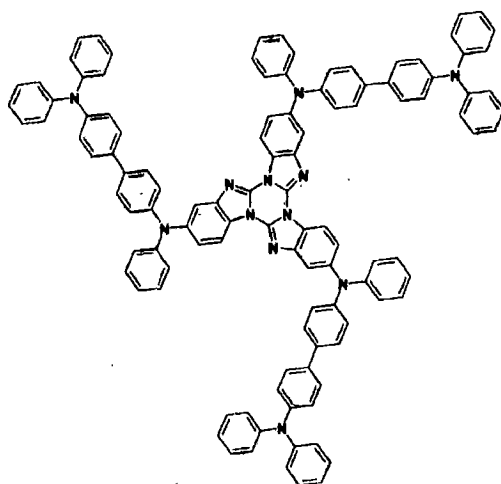
[0139] [通式 1-40]

[0140]



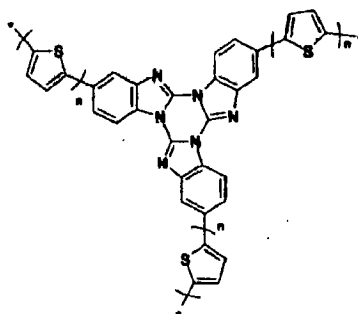
[0141] [通式 1-41]

[0142]



[0143] [通式 1-42]

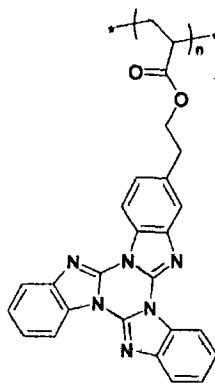
[0144]



[0145] 其中 n 是 1-6 的整数。

[0146] [通式 1-43]

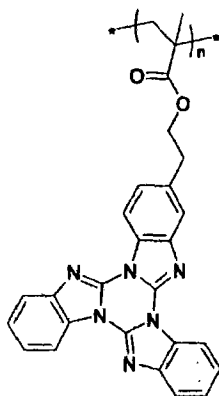
[0147]



[0148] 其中 n 是至少为 1 的整数。

[0149] [通式 1-44]

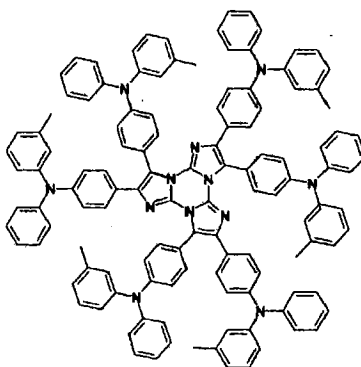
[0150]



[0151] 其中 n 是至少为 1 的整数。

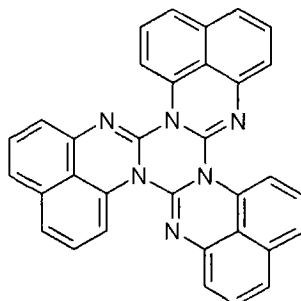
[0152] [通式 1-45]

[0153]



[0154] [通式 1-46]

[0155]



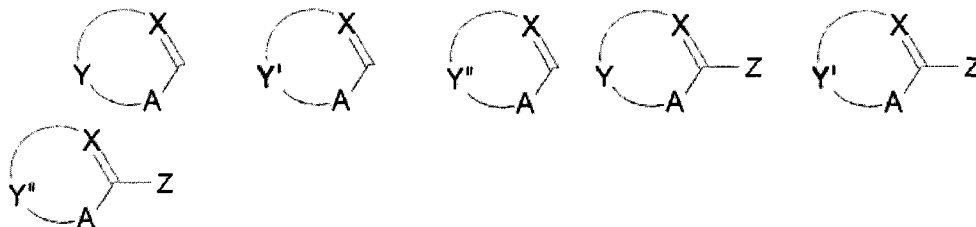
[0156] 另外,可将通式 1 表示的化合物(例如通式 1-1 或 1-35 表示的化合物)用作有机磷光发光器件的磷光主体,其可与磷光掺杂剂一道使用。

[0157] 同时,如后面实施例 1 可看出,通式 1-1 所示化合物是起电子注入/传输材料作用的物质。另外可间接看出,通式 1-1 所示化合物是 n 型物质。因此可看出,带有通式 1 所示化合物作为核的化合物也起电子注入/传输材料的作用。形成通式 1-1 所示三聚化合物的各单体(苯并咪唑)自身不能应用于 OLED 中的有机膜,因为该单体 HOMO 与 LUMO 之间带隙大,不具有电子迁移率并且其分子量过小以致容易升华。但是,当由该单体形成通式 1 所示的环三聚体时,则可增加分子量,减少 HOMO 与 LUMO 之间的带隙,并且赋予电子迁移率。因此,即使某一化合物不能起电洞注入、电洞传输、电洞阻挡、发光、电子传输、电子注入和在阳极和电洞注入层之间进行缓冲等等材料的作用,但由作为单体的该化合物形成通式 1 所示环三聚体,则可使化合物具有上述功能。

[0158] 同时,通式 1-12 所示的有机物质,其带有通式 1-1 所示的具有 n 型特性的核和赋予 p 型特性的芳胺取代基,由此可起电洞传输材料的作用,如后文实施例 2 可看出。因此具有通式 1 所示核的化合物,根据取代基的特性可提供具有 p 型特性、n 型特性或两性特性的材料。另外,依赖于取代基的此类特性决定了 OLED 中可使用通式 1 所示化合物的有机层。

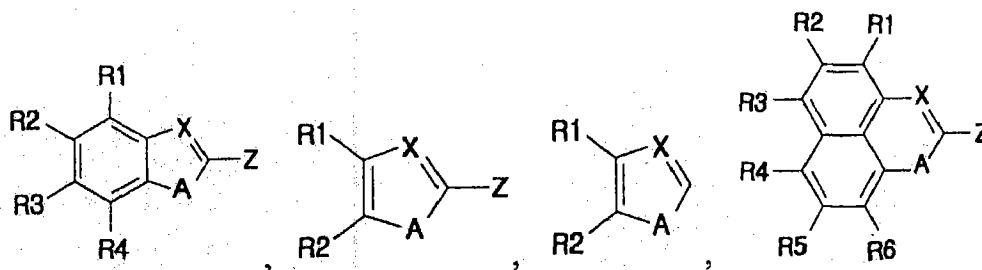
[0159] 通式 1 所示化合物可通过采用如下原料制得:

[0160]



[0161] 具体地,所述原料的非限制性实例包括如下化合物:

[0162]



[0163] 其中作为 Y, Y' 和 Y'' 取代基的 A, X 和 R1 至 R6 与上述通式 1、2 或 3 中的定义相同;Z 是卤原子。具体地,Z 可选自 F, Cl, Br 和 I。

[0164] 根据本发明,通过对所述原料进行三聚化,并且如有必要,任选地向所得三聚化合物中引入取代基,可制得通式 1 表示的化合物。三聚化或取代基引入可采用本领域技术人员公知的任意常规方法进行。另外如果期望的话,在合成途径中可采用溶剂。例如,通过将选自上述原料的至少一种化合物加热至 200-300°C,可制得所期望的三聚体化合物。三聚体化合物的制备将通过如下制备例详细描述。但需要理解的是,本领域技术人员为制备本发明的化合物,可对如下制备例中描述的方法进行修改。

[0165] 本发明还提供了有机发光器件 (OLED),其包括按顺序层叠的第一电极、具有一层或多层的有机膜以及第二电极,其中有机膜的至少一个层含有至少一种通式 1 表示的化合物。

[0166] 在本发明的 OLED 中,含有通式 1 所示化合物的有机膜可采用真空沉积法或溶液涂覆法形成。溶液涂覆法的具体实例包括旋涂、浸涂、刮刀涂覆、喷墨印刷或传热法,但不限于此。

[0167] 含有通式 1 所示化合物的有机膜可具有 10 μm 或以下的厚度,优选 0.5 μm 或以下,更优选 0.001-0.5 μm。

[0168] 可将通式 1 所示化合物与起电洞注入、电洞传输、发光、电子传输或电子注入材料作用的其他已知材料一道使用(如必要的话)。

[0169] 本发明的 OLED 可具有带有有机膜的结构,所述有机膜包括电洞注入层、电洞传输层、发光层、电子传输层、电子注入层以及置于阳极和电洞注入层之间的缓冲层。但 OLED 的

结构并不限于此,且有机膜内的层数可减少。

[0170] 根据本发明,有机发光器件(OLED)可具有图1至5所示的结构,但图中所示实施方案是非限制性的。

[0171] 图1所示的OLED,其具有阳极102、发光层105和阴极107按顺序层叠于基质101上的结构。

[0172] 图2所示的OLED,其具有阳极102、电洞传输/发光层105、发光/电子传输层106和阴极107按顺序层叠于基质101上的结构。

[0173] 图3所示的OLED,其具有阳极102、电洞传输层104、发光层105、电子传输层106和阴极107按顺序层叠于基质101上的结构。

[0174] 图4所示的OLED,其具有阳极102、电洞注入层103、电洞传输层104、发光层105、电子传输层106和阴极107按顺序层叠于基质101上的结构。

[0175] 图5所示的OLED,其具有阳极102、电洞注入层103、电洞传输层104、发光层105、电洞阻挡层108、电子传输层106和阴极107按顺序层叠于基质101上的结构。

[0176] 在图1至5例述的结构中,通式1所示的化合物可形成电洞注入层103、电洞传输层104、发光层105、电洞阻挡层108、电子传输层106、电子传输/发光层105和/或发光/电子传输层106。

[0177] 如图1-5所示,本发明的OLED具有将阳极、多层有机膜和阴极按顺序层叠的结构。另外,可在各电极与有机膜之间的界面内插入绝缘层或胶粘层。另外,有机膜内存在的电洞传输层可由各自具有不同电离电位值的两层形成。

[0178] 可采用本领域技术人员熟知的材料和方法,通过形成有机膜和电极而制得本发明的OLED,前提是至少一层有机膜含有本发明化合物。

[0179] 例如,可使用的基质101包括硅晶片、石英或玻璃嵌板、金属嵌板、塑料膜或片,等等。

[0180] 阳极102所用的材料可包括金属如钒、铬、铜、锌和金或其合金;金属氧化物例如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)和氧化铟镉;金属/氧化物复合物例如ZnO:Al或SnO₂:Sb;以及导电聚合物如聚(3-甲基噻吩),聚[3,4-(亚乙基-1,2-二氧)噻吩](PEDT),聚吡咯和聚苯胺,但不限于此。

[0181] 阴极107所用材料可包括金属如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钆、铝、银、锡和铅或其合金;以及多层材料如LiF/Al或LiO₂/Al,但不限于此。

[0182] 高级效果

[0183] 根据本发明,通过采用通式1所示环三聚体核结构进行的分子设计,可提供能实施至少一种选自如下功能的有机物质:电洞注入、电洞传输、电洞阻挡、发光、电子传输、电子注入和在阳极和电洞注入层之间进行缓冲。另外,通过在器件的有机膜中采用上述有机物质,可改进有机发光器件的耐久性和/或效率。

[0184] 本发明实施方式

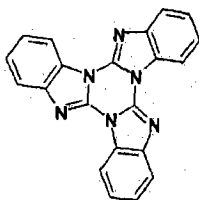
[0185] 下文将通过制备例1-6、实施例1和2以及对比例1和2更详细地描述本发明。需理解的是,如下实施例仅是例述性的,本发明并未限于此。

[0186] 制备例1

[0187] 通式1-1化合物的合成(2-氯苯并咪唑的三聚化)

[0188] [通式 1-1]

[0189]



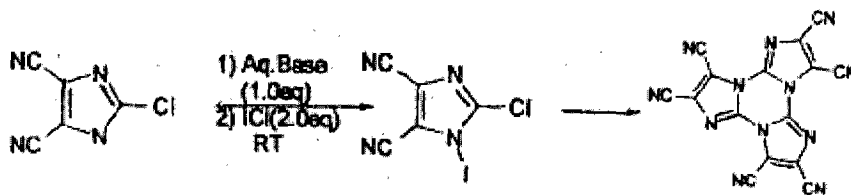
[0190] 将 5g (0.0327mol) 2-氯苯并咪唑作为原料添加入 50mL 长颈烧瓶中, 将烧瓶浸入预热至 195°C 的油浴中。原料由此溶解并立即重新转化成固态, 同时产生氯化氢气体。当气体停止鼓泡时, 将反应混合物冷却至室温并以硝基苯对所得固态化合物进行重结晶。然后将产物过滤, 以乙醇和醚轮流洗涤, 真空干燥从而得到白色固体形式的通式 1 所示化合物 (2.5g, 收率 50%)。

[0191] 所得化合物的分析结果如下: 熔点 391-393°C; ^1H NMR (500MHz, DMSO- d_6) 8.51 (d, 3H), 7.96 (d, 3H), 7.59 (m, 6H); MS [M+1] 348。

[0192] 制备例 2

[0193] 通式 1-5 所示化合物的合成 (1-碘-2-氯-4,5-二氰基咪唑的三聚化)

[0194]



[0195] [通式 1-5]

[0196] 将 10g (0.036mol) 1-碘-2-氯-4,5-二氰基咪唑作为原料添加入配备有升华装置的 50mL 长颈烧瓶中。然后在真空下连续两次以氮清洗烧瓶, 并浸入预热至 220-240°C 的油浴中。将上述温度保持 5 小时后, 在冷指管 (cold finger) 上形成卤素分解产物 I_2 和 ICl 。将烧瓶重新冷却至室温, 然后真空下以氮清洗烧瓶。所得棕色固体粉碎并向其中加入 10% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (40mL)。然后室温下将混合物搅拌 30 分钟并过滤 (三次)。以水重复洗涤滤后的固体, 然后真空干燥而得到微黄棕色固体形式的通式 1-5 所示化合物 (2.92g, 收率 70%)。

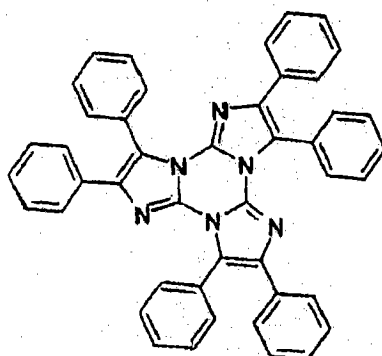
[0197] 对所得化合物的分析结果如下: 纯度 99.6%; 熔点 > 400°C; ^{13}C NMR (400MHz, DMSO- d_6 , ppm) 135.0, 123.2, 110.3, 106.5, 106.2。

[0198] 制备例 3

[0199] 通式 1-6 所示化合物的合成 (4,5-二苯基咪唑的三聚化)

[0200] [通式 1-6]

[0201]



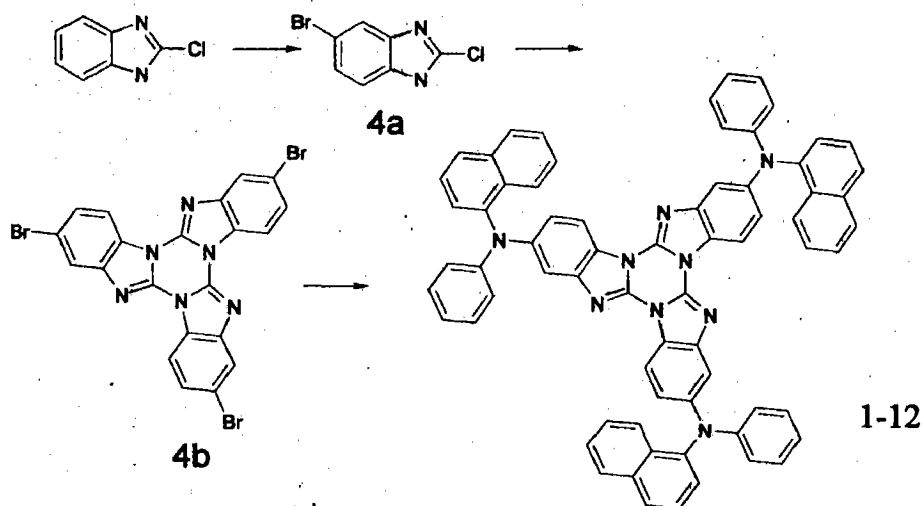
[0202] 将 2.0g(0.0091mol) 4,5-二苯基咪唑作为原料、0.01g 二氯化钼、0.3g 硫、0.1mL 苯基硫醚和 10mL 苯基醚置入配备有冷凝器的 50mL 圆底烧瓶中。使反应混合物在回流下反应然后冷却。随后向其中加入 50mL 醚从而形成沉淀。采用减压过滤器除去沉淀物然后在减压下蒸馏滤出液,从而除去全部溶剂。然后在 90-100℃下将所得产物溶解于 10mL 二噁烷中,并向其中加入 15mL 乙酸用以进行重结晶。采用减压过滤器对所得产物进行过滤,从而得到黑灰色固体。通过升华纯化所述黑灰色固体,从而得到通式 1-6 所示的绿白色固体状化合物 (0.6g, 收率 30%)。

[0203] 对所得化合物的分析结果如下:纯度 99.6%;熔点 361-363℃;¹HNMR(400MHz, DMSO-d₆) 7.60-7.64(m, 5H), 7.23-7.16(m, 5H);MS[M+1]⁺655, [M]⁻654。

[0204] 制备例 4

[0205] 通式 1-12 所示化合物的合成

[0206]



[0207] (1) 通式 4a 化合物的合成

[0208] 向含有 2-氯苯并咪唑 (0.763g, 5mmol) 作为原料、溶解于 25mL 甲醇的混合物中,逐滴加入溴/甲醇溶液 (0.26mL/5mL)。然后在室温下将反应混合物搅拌 5 小时。通过 HPLC 检测反应程度,然后添加 25mL 水并将混合物在室温下搅拌 18 小时。将所得沉淀过滤并以冷水重复洗涤直至达到中性。然后以甲醇/水 (1:1) 溶液对所得产物重结晶,从而得到通式 4a 所示的白色固体状化合物 (0.6g, 收率 52.0%)。

[0209] 对所得化合物的分析结果如下:熔点 228-230℃;¹H NMR(400MHz, DMSO-d₆) 7.73(s,

1H), 7.49-7.47 (d, 1H), 7.39-7.36 (d, 1H); MS[M+1]⁺231。

[0210] (2) 通式 4b 化合物的合成 (5-溴-2-氯苯并咪唑的三聚化)

[0211] 将 1.1g (4.7mmol) 5-溴-2-氯苯并咪唑作为原料置入 50mL 长颈烧瓶中, 并浸入预热至 230℃ 的油浴中。原料由此溶解并立即重新转化成固态, 同时产生氯化氢气体。当气体停止鼓泡时, 将反应混合物冷却至室温并以硝基苯对所得固态化合物进行重结晶。然后过滤所得产物, 以乙醇和醚轮流洗涤, 真空干燥从而得到通式 4b 所示淡黄色固体状化合物 (0.43g, 收率 37%)。

[0212] 所得化合物的分析结果如下: 熔点 354℃; MS[M+1]583 (异构体)

[0213] (3) 通式 1-12 化合物的合成

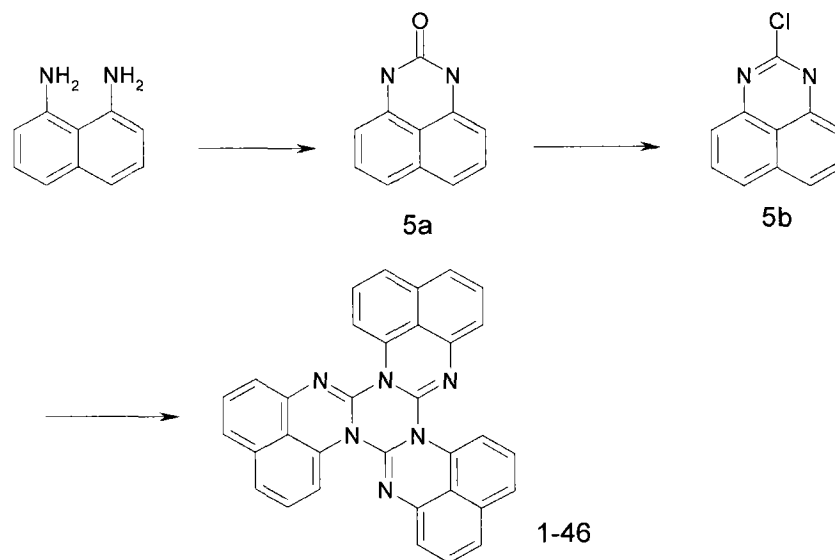
[0214] 向配备有冷凝器的 50mL 圆底烧瓶中顺序加入含有 10mL 均三甲苯和通式 4b 化合物 (0.4g, 0.68mmol)、50mg Pd₂(dba)₃ (0.005mmol)、17mg P(t-Bu)₃ (0.081mmol) 和 0.28g Na(t-OBu) (3mmol) 的混合溶液。使反应混合物在 120℃ 反应 5 小时。在将反应混合物冷却至室温后, 向其中加入 20mL 甲苯和 30mL 水用以进行相分离。将从前一步骤所得的有机层用 MgSO₄ 干燥, 并将干燥产物在减压下蒸馏从而除去全部溶剂。用柱色谱分离所述产物然后以乙醇洗涤, 从而得到通式 1-12 的白色固体状化合物 (200mg, 收率 30%)。

[0215] 对所得化合物的分析结果如下: 熔点 ≥ 350℃; ¹H NMR (500MHz, DMSO-d₆) 8.27-8.15 (m, 1H), 8.09-7.74 (m, 3H), 7.63-7.16 (m, 8H), 6.97-6.86 (m, 3H); MS[M+1]1000。

[0216] 制备例 5

[0217] 通式 1-46 化合物的合成

[0218]



[0219] (1) 通式 5b 化合物的合成 (2-氯萘嵌间二氮杂苯)

[0220] 将纯化的 1,8-二氨基萘 (1.7g, 10.7mmol) 置入 30mL 稀盐酸溶液 (0.5N) 中, 并加热使其完全溶解。逐渐加入 10mL 氰化钠水溶液 (0.7g, 10.7mmol) 生成红色沉淀物。将红色沉淀物加热 1 小时并冷却。然后过滤所得沉淀物并以醚洗涤, 随后真空干燥而得到淡红白色固体状 2-萘嵌间二氮杂苯酮 (5a) (1.12g, 6.1mmol, 收率 57%)。将所得固体加入至 10mL 氧氯化磷 (POCl₃) 中, 并通过加热回流 3 小时。然后经真空蒸馏将过量的氧氯化磷除

去。残余物分散于水中并以 2N 氨水中和而形成黄色沉淀物。将沉淀物过滤并采用 THF 和己烷作为溶剂对滤液进行再次沉淀。然后将溶液再次过滤并将滤后产物真空干燥,从而得到浅黄色固体状 2-氯萘嵌间二氮杂苯 (0.6g, 2.9mmol, 收率 50%)。

[0221] 对上述化合物的分析结果如下:

[0222] 2-萘嵌间二氮杂苯酮 (5a): $^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6), 10.06 (s, 2H), 7.21 (t, J = 7.6Hz, 2H), 7.10 (d, J = 8.4Hz, 2H), 6.51 (d, J = 7.6Hz, 2H)

[0223] 2-氯萘嵌间二氮杂苯 (5b): $^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6), 11.35 (s, 1H), 7.20-7.08 (m, 4H), 6.60 (d, J = 6.4Hz, 1H), 6.38 (d, J = 6.8Hz, 1H)

[0224] (2) 通式 1-46 化合物的合成

[0225] 在氮气氛下,将 2-氯萘嵌间二氮杂苯 (0.73g, 3.6mmol) 置入配备有机械搅拌器的烧瓶中,并加热至 210°C 以使其溶解。搅拌 10min 后,混合物转为深红色。向其中加入约 20mL 硝基苯,将混合物搅拌约 1 小时,冷却并过滤从而分离沉淀物。将滤后产物以硝基苯、饱和碳酸钠溶液、水、乙醇和 THF 依次充分洗涤,然后真空干燥,从而得到 0.57g 通式 1-46 所示的红色固体状化合物 (收率 32%)。

[0226] 对所得化合物的分析结果如下: $^1\text{H NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6), 7.52-7.28 (m, 12H), 6.94-6.80 (m, 6H); MS (M+HCl+H) 535

[0227] 实施例 1

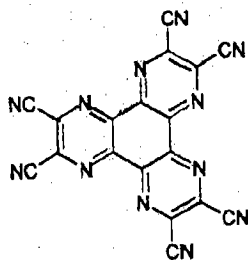
[0228] (有机发光器件的制造)

[0229] 将涂覆有厚度 1500Å 的 ITO (氧化铟锡) 薄膜的玻璃基质浸入含洗涤剂的蒸馏水中,以超声波对基质洗涤 30min。然后,以超声波再次洗涤 10min,并采用蒸馏水洗涤两次。洗涤剂是 Fisher Co. 的市售产品。蒸馏水预先用可购自 Millipore Co. 的过滤器进行过滤。以蒸馏水洗涤完成后,转而采用诸如异丙醇、丙酮和甲醇的溶剂进行超声波洗涤。将所得产物干燥并转移至等离子体清洗器中。然后采用氮等离子体对基质清洗 5min,并转移至真空沉积装置。

[0230] 在如上述制备的 ITO 透明电极上,通过热真空沉积涂覆厚度为 500Å、如下通式 4 所示的六腈六氮杂苯并 [9,10] 菲,从而形成电洞注入层。然后通过真空沉积将作为电洞传输材料的 NPB 涂覆于其上,厚度为 400Å。另外通过真空沉积将如下通式 5 表示的发光化合物 (Alq3) 涂覆于其上,厚度为 300Å,从而形成发光层。在发光层上通过真空沉积涂覆通式 1-1 表示的化合物,厚度为 200Å,从而形成电子注入 / 传输层。接着,在电子注入 / 传输层上,按顺序真空沉积厚度分别为 10Å 和 2500Å 的氟化锂 (LiF) 和铝,从而形成阴极。在上述方法中,各有机物质的沉积速率保持在 1Å / 秒,氟化锂和铝的沉积速率分别保持在 0.2Å / 秒和 3-7Å / 秒。

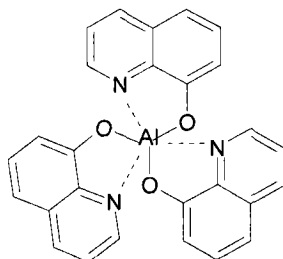
[0231] [通式 4]

[0232]



[0233] [通式 5]

[0234]



[0235] 所得有机发光器件在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 正向电流密度下显示 3.57V 驱动电压。另外,基于 1931CIE 彩色坐标观察到 $x = 3.94$, $y = 0.56$ 处的特定 Alq3 绿光谱。器件在上述驱动电压下的该发光行为表明,置于发光层与阴极之间的层内所含的通式 1-1 化合物可起电子注入 / 传输材料作用。

[0236] 对比例 1

[0237] 除采用真空沉积法将用于电子注入和传输的常规化合物 Alq3 替换通式 1-1 化合物以 200\AA 厚度涂覆于发光层上用以形成电子注入 / 传输层之外,重复实施例 1 从而制得有机发光器件。

[0238] 所得有机发光器件在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 正向电流密度下显示 4.12V 驱动电压。另外,基于 1931CIE 彩色坐标观察到 $x = 0.34$, $y = 0.56$ 处的特定 Alq3 绿光谱。

[0239] 如下表 1 显示了对于实施例 1 和对比例 1 所得有机发光器件,其依赖于电流的驱动电压变化结果。

[0240] 表 1

[0241]

	实施例 1	对比例 1
电流密度 (mA/cm^2)	电压 (V)	电压 (V)
10	3.57	4.12
50	4.82	5.67
100	5.62	6.59

[0242] 从表 1 可看出,采用通式 1-1 化合物形成用于有机发光器件的电子注入 / 传输层时,与采用起电子注入 / 传输层作用的常规材料 Alq3 的有机发光器件相比,可减少相同电

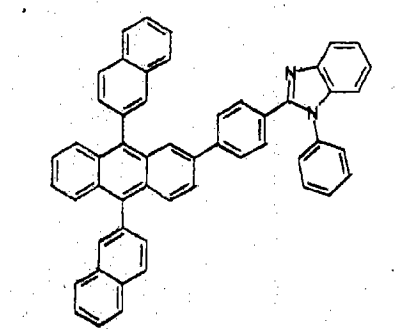
流密度下的驱动电压。

[0243] 实施例 2

[0244] 通过热真空沉积将通式 4 所示六腈六氮杂苯并 [9, 10] 菲以 500Å 厚度涂覆在如实施例 1 所述制备的 ITO 透明电极上, 从而形成电洞注入层。然后将得自制备例 4 的通式 1-12 化合物作为电洞传输材料通过真空沉积以 200Å 厚度涂覆于其上。另外, 将以通式 5 表示的发光化合物 (Alq3) 通过真空沉积以 300Å 厚度涂覆于其上, 从而形成发光层。在发光层之上以真空沉积法涂覆以如下通式 6 表示的化合物, 厚度 200Å, 从而形成电子注入 / 传输层。然后在电子注入 / 传输层上按顺序真空沉积氟化锂 (LiF) 和铝, 厚度分别为 10Å 和 2500Å, 从而形成阴极。在上述方法中, 各有机物质的沉积速率保持在 1Å / 秒, 氟化锂和铝的沉积速率分别为 0.2Å / 秒和 3-7Å / 秒。

[0245] [通式 6]

[0246]



[0247] 所得有机发光器件在 100mA/cm² 正向电流密度下显示出 460cd/cm² 的发光效率。另外, 基于 1931CIE 彩色坐标观察到 x = 0.32, y = 0.56 处的 Alq3 特定绿光谱。上述驱动电压下器件的该发光行为表明, 置于电洞注入层与发光层之间的层内所含通式 1-12 化合物可起电洞传输材料的作用。

[0248] 对比例 2

[0249] 除将电洞传输用常规化合物 NPB 替代通式 1-12 化合物, 经真空沉积, 以 200Å 厚度涂覆于电洞注入层上用以形成电洞传输层以外, 重复实施例 2 从而制得有机发光器件。

[0250] 所得有机发光器件在 100mA/cm² 正向电流密度下显示出 340cd/cm² 的发光效率。另外, 基于 1931CIE 彩色坐标观察到 x = 0.32, y = 0.56 处的 Alq3 特定绿光谱。

[0251] 从实施例 2 和对比例 2 可看出, 当有机发光器件在电洞传输层内包含通式 1-12 所示化合物时, 与电洞传输层内包含 NPB 的有机发光器件相比, 可提高相同电流密度下的发光效率。

[0252] 尽管本发明已描述了当前认为最实用且优选的实施方案, 但应理解本发明并不限于所公开的实施方案和附图。相反, 应认为覆盖了所附权利要求主旨和范围内的各种修改和变化。

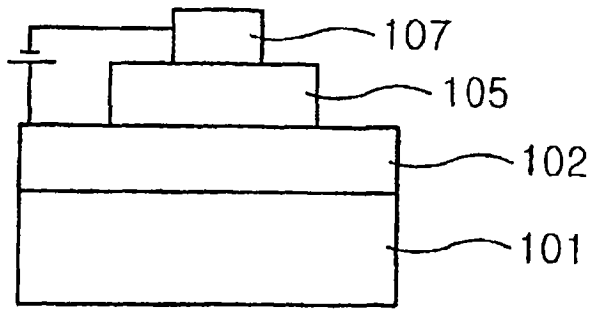


图 1

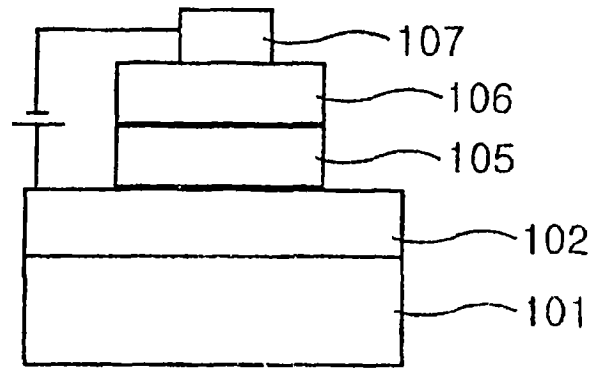


图 2

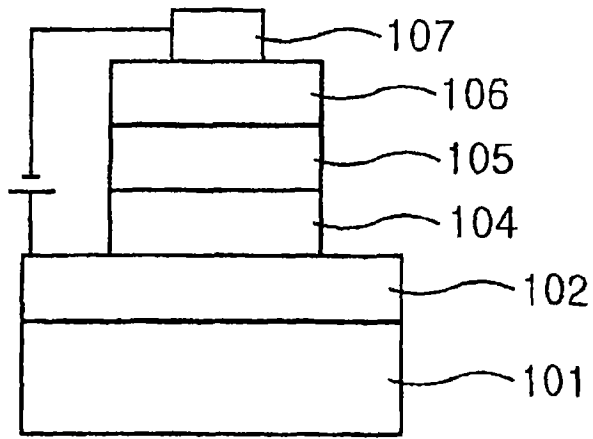


图 3

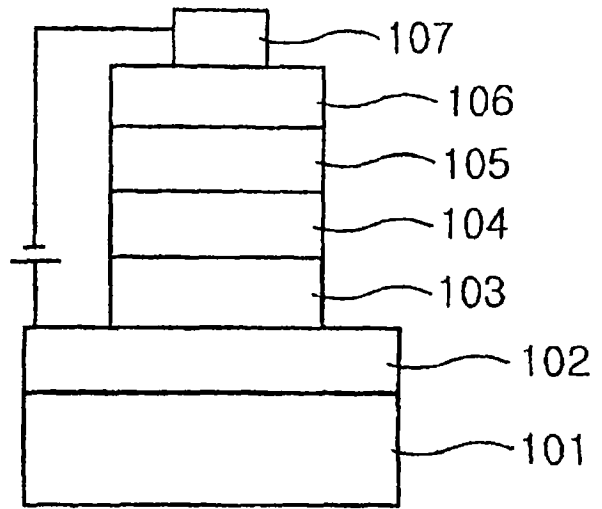


图 4

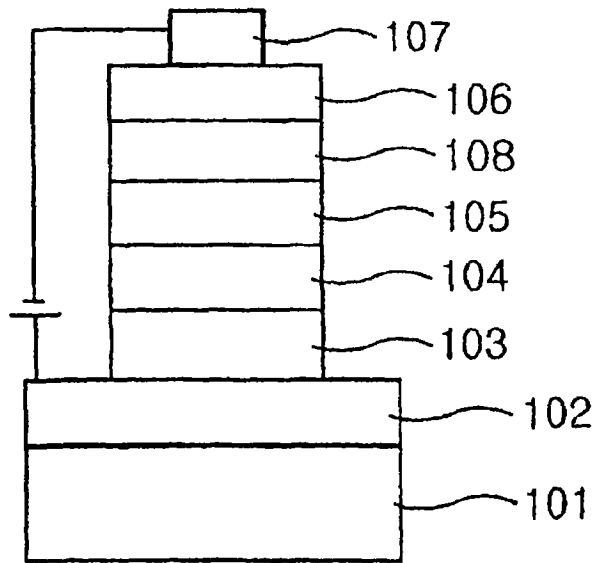


图 5

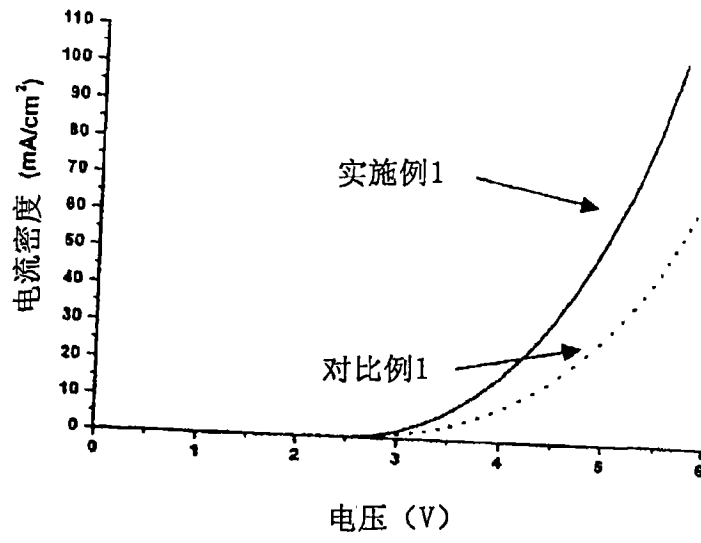


图 6

专利名称(译)	新型有机化合物及采用该化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	CN101841005A	公开(公告)日	2010-09-22
申请号	CN201010180916.1	申请日	2004-10-18
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	株式会社LG化学		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社LG化学		
[标]发明人	金公谦 李民钉 金渊焕 张俊起		
发明人	金公谦 李民钉 金渊焕 张俊起		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50 C07D487/22 C07D471/22 C07F5/02 C09K11/06 C07D251/72 C07D521/00 H01L51/00 H05B33/12 H05B33/14		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 H01L51/0067 C09K2211/1092 H01L51/0071 C09K2211/104 H01L51/ /006 Y10S428/917 H01L51/0061 H01L51/5048 H01L51/5092 H01L51/5088 C09K2211/1096 H01L51/ /0069 C09K2211/1007 C09K11/06 H01L51/008 C09K2211/1059 C07D521/00 H05B33/14 C09K2211/ /1044 H01L51/004		
代理人(译)	杨青		
优先权	1020030072680 2003-10-17 KR		
其他公开文献	CN101841005B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了通式1所示的化合物：[通式1]其中A，X，Y，Y'和Y''具有与本文中所述相同的含义。当将通式1所示化合物用于有机发光器件中时，其根据形成三聚体的各单元类型或各单元中的取代基类型具有选自电洞注入、电洞传输、发光、电子传输、电子注入等的至少一种功能。本发明还公开了有机发光器件。该有机发光器件包括按顺序层叠的第一电极、具有一层或多层的有机膜以及第二电极，其中至少一层有机膜包括至少一种通式1所示的化合物。

