



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102629663 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 08

(21) 申请号 201210042839. 2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2007. 03. 13

H01L 51/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

2006-099896 2006. 03. 31 JP

2006-334985 2006. 12. 12 JP

(62) 分案原申请数据

200780011604. 4 2007. 03. 13

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 井川悟史 冈田伸二郎 镰谷淳

山田直树 桥本雅司 冲中启二

根岸千花 齐藤章人 泷口隆雄

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李帆

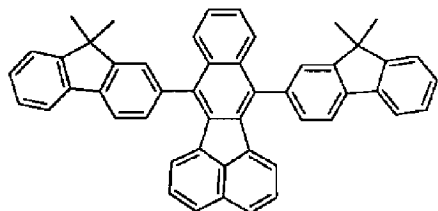
权利要求书 1 页 说明书 44 页 附图 6 页

(54) 发明名称

新型化合物和使用该化合物的有机发光器件

(57) 摘要

新型单(苯并[k]荧蒹)化合物,该化合物具有在苯并[k]荧蒹的7-至9-位中的任何位置处含有至少一个稠环芳基的分子结构,该稠环芳基是三环或更多环的。以及有机发光器件,其包括至少一对由阳极和阴极形成的电极,和由有机化合物形成的层,该层夹在该对电极之间,其中该由有机化合物形成的层含有由以下结构式表示的化合物。其中该层是发光层的有机发光器件。



1. 有机发光器件,其包括一对由阳极和阴极形成的电极,和有机化合物层,其中该有机化合物层含有具有苯并 [k] 荧蒽骨架的第一化合物和具有四环或更多环的稠环芳族骨架的第二化合物,该第二化合物具有比该第一化合物大的能隙。

2. 根据权利要求 1 所述的有机发光器件,其中该四环或更多环的稠环芳族骨架包含茈骨架和荧蒽骨架中的一种。

3. 根据权利要求 1 所述的有机发光器件,其中该第一化合物和该第二化合物具有相同的稠环芳族骨架。

4. 根据权利要求 1 所述的有机发光器件,其中该稠环芳族骨架包含茈骨架。

5. 根据权利要求 1 所述的有机发光器件,其中该有机发光器件包括电致发光器件,该电致发光器件通过在该对电极之间外加电压而发光。

新型化合物和使用该化合物的有机发光器件

[0001] 本发明是申请日为 2007 年 3 月 13 日、申请号为 200780011604.4 的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及新型化合物和使用该化合物的有机发光器件,更具体地说,涉及在其发光层中使用该新型化合物的有机发光器件。

背景技术

[0003] 有机发光器件包括:阳极;阴极;和含有荧光性有机化合物或磷光性有机化合物的薄膜,该薄膜插在该阳极和该阴极之间。电子和空穴从相应的电极注入。结果,有机发光器件产生荧光性有机化合物或磷光性有机化合物的激子。该器件利用当激子返回到其基态时辐射的光。有机发光器件最近的发展是显著的。有机发光器件具有这样的特性以致它可以被转变成薄、轻质的发光器件,该发光器件在低的外加电压下提供高亮度;并且具有发光波长的多样性和高速响应。这些特性暗示该发光器件可以用于各种应用中。

[0004] 然而,该常规有机发光器件要求具有更高的亮度或更高的转换效率的光输出。此外,该有机发光器件仍涉及许多在耐久性方面的问题,例如由于长期使用而引起的随时间变化和由于,例如,含氧气或湿气的气氛气体引起的劣化。另外,当试图将该器件应用于全色显示器等时,蓝光、绿光和红光中的每一种必须以良好的色纯度发射。然而,涉及发射的问题还没有被充分地解决。

[0005] 此外,描述具有苯并 [k] 荧蒹骨架的化合物的专利文件的实例包括日本专利申请公开 No. H10-189247、2005-235787、2000-007587、2000-007594 和 2005-068087。

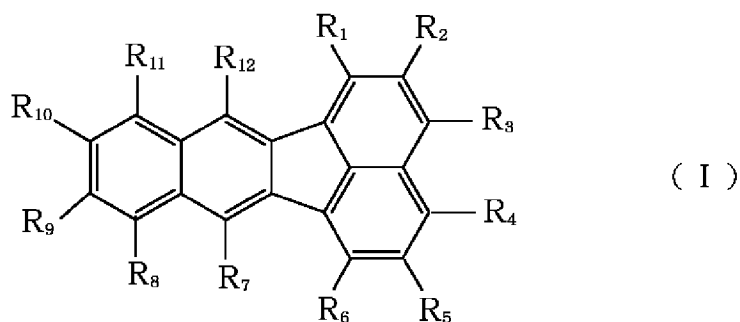
发明内容

[0006] 本发明的目的是提供新型单(苯并 [k] 荧蒹)化合物,该化合物由在苯并 [k] 荧蒹的 7- 至 9- 位中的任何位置含有至少一个稠环芳基的分子结构形成,该稠环芳基是三环或更多环的。

[0007] 本发明的另一个目的是提供有机发光器件,其使用上述化合物并且具有极高效率和极高亮度的光输出。本发明的另一个目的是提供具有极高耐久性的有机发光器件。本发明的另一个目的是提供能够以较低成本容易制备的有机发光器件。

[0008] 根据本发明,提供由以下通式 (I) 表示的单(苯并 [k] 荧蒹)化合物:

[0009]



[0010] 其中

[0011] R_1 - R_{12} 各自表示氢原子、直链或支化烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基,条件是 R_7 、 R_8 和 R_9 中至少一个表示取代或未取代的三环或更多环的稠环芳基。

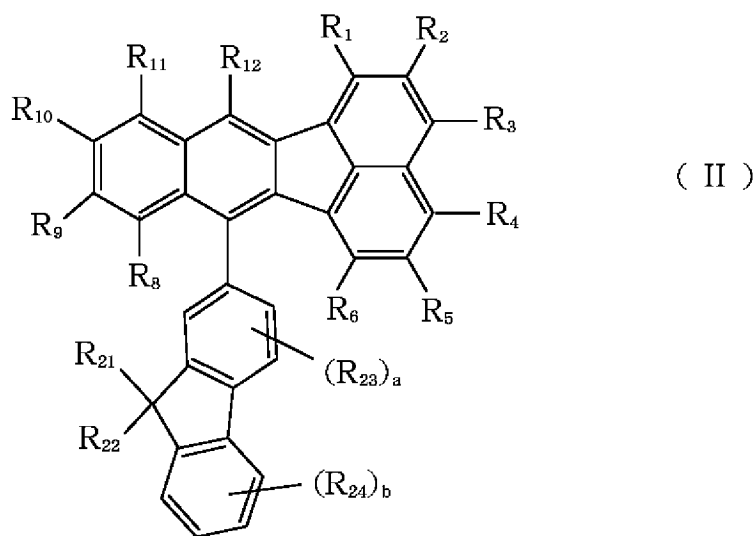
[0012] 另外,根据本发明,提供单(苯并[k]荧蒹)化合物,其中通式(I)中的 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 中一个或多个各自表示取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基。

[0013] 另外,根据本发明,提供单(苯并[k]荧蒹)化合物,其中通式(I)中的 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 中一个或多个各自表示取代或未取代的三环或更多环的稠环芳基。

[0014] 另外,根据本发明,提供单(苯并[k]荧蒹)化合物,其中通式(I)中的 R_7 表示取代或未取代的芳基。

[0015] 另外,根据本发明,提供由以下通式(II)表示的单(苯并[k]荧蒹)化合物:

[0016]



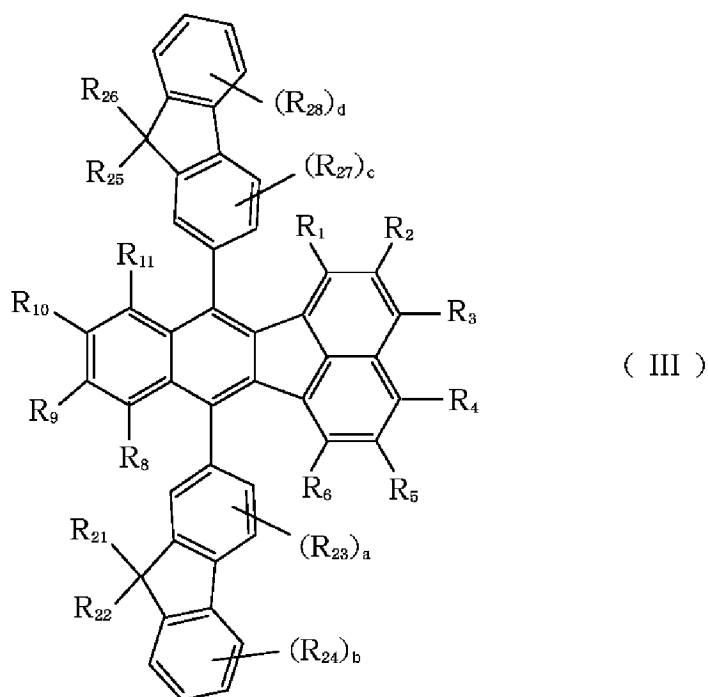
[0017] 其中:

[0018] R_1 - R_6 , 和 R_8 - R_{12} 各自表示氢原子、直链或支化烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基;和

[0019] R_{21} 和 R_{22} 各自表示氢原子、烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基,并且 R_{21} 和 R_{22} 可以彼此相同或不同; R_{23} 和 R_{24} 各自表示氢原子、烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代的氨基、或卤素原子;a表示1-3的整数,b表示1-4的整数;和当 R_{23} 和 R_{24} 中任一个的数目是两个或更多时, R_{23} 之间或 R_{24} 之间可以彼此相同或不同。

[0020] 另外,根据本发明,提供单(苯并[k]荧蒹)化合物,其中该单(苯并[k]荧蒹)化合物由以下通式(III)表示:

[0021]



[0022] 其中：

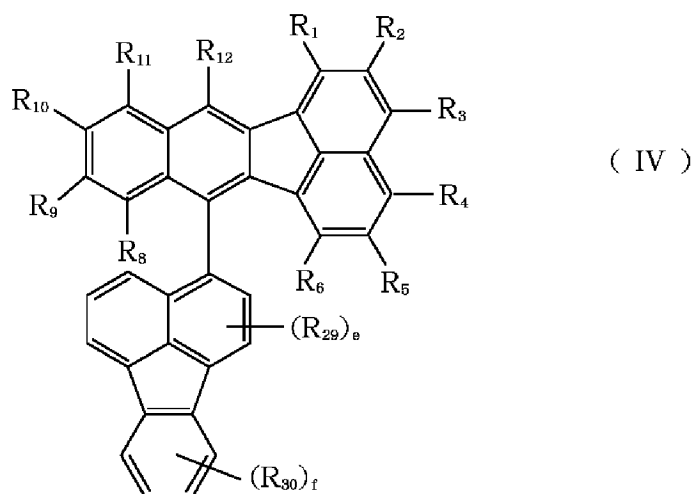
[0023] R_1 - R_6 , 和 R_8 - R_{11} 各自表示氢原子、直链或支化烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基；和

[0024] R_{21} 、 R_{22} 、 R_{25} 和 R_{26} 各自表示氢原子、烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基, 并且 R_{21} 、 R_{22} 、 R_{25} 和 R_{26} 可以彼此相同或不同； R_{23} 、 R_{24} 、 R_{27} 和 R_{28} 各自表示氢原子、烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代的氨基、或卤素原子；a 和 c 各自表示 1-3 的整数, b 和 d 各自表示 1-4 的整数, 和当 R_{23} 、 R_{24} 、 R_{27} 和 R_{28} 中任一个的数目是两个或更多时, R_{23} 之间、 R_{24} 之间、 R_{27} 之间和 R_{28} 之间可以彼此相同或不同。

[0025] 另外, 根据本发明, 提供单(苯并[k]荧蒹)化合物, 其中通式(I)中的 R_7 表示取代或未取代的荧蒹基。

[0026] 另外, 根据本发明, 提供由以下通式(IV)表示的单(苯并[k]荧蒹)化合物：

[0027]



[0028] 其中：

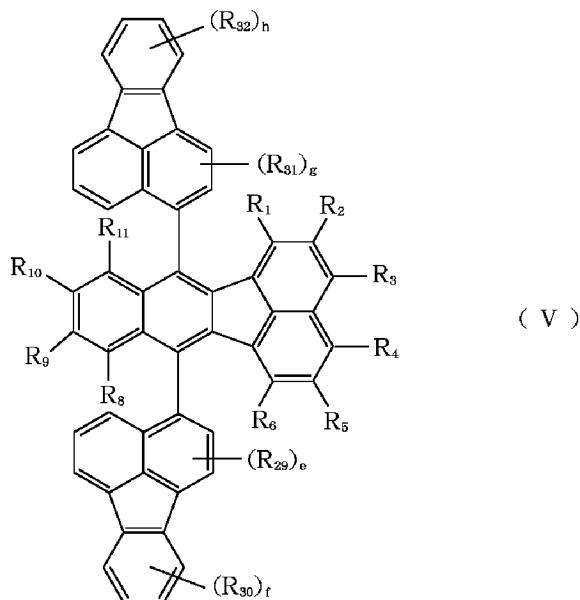
[0029] R_1 - R_6 , 和 R_8 - R_{12} 各自表示氢原子、直链或支化烷基、取代或未取代的芳基、或取代或

未取代的杂环基；和

[0030] R_{29} 和 R_{30} 各自表示氢原子、烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代的氨基、或卤素原子； e 表示 1-5 的整数，和 f 表示 1-4 的整数；和当 R_{29} 和 R_{30} 中任一个的数目是两个或更多时， R_{29} 之间或 R_{30} 之间可以彼此相同或不同。

[0031] 根据本发明，提供由以下通式 (V) 表示的单（苯并 [k] 荧蒽）化合物：

[0032]



[0033] 其中：

[0034] R_1 - R_6 ，和 R_8 - R_{11} 各自表示氢原子、直链或支化烷基、取代或未取代的芳基、或取代或未取代的杂环基；和

[0035] R_{29} 至 R_{32} 各自表示氢原子、烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、取代的氨基、或卤素原子； e 和 g 各自表示 1-5 的整数， f 和 h 各自表示 1-4 的整数；和当 R_{29} 、 R_{30} 、 R_{31} 和 R_{32} 中任一个的数目是两个或更多时， R_{29} 之间、 R_{30} 之间、 R_{31} 之间或 R_{32} 之间可以彼此相同或不同。

[0036] 通式 (I)、(II)、(III)、(IV) 和 (V) 中的取代基的具体实例如下所示；条件是这些实例仅是代表性实例，并且本发明不限于那些实例。

[0037] 作为烷基，可以给出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、辛基、环己基、三氟甲基等。

[0038] 芳基的实例包括苯基、联苯基、三联苯基、苄基、萘基、荧蒽基、蒽基、菲基、蒾基、并四苯基、并五苯基、苯并 [9, 10] 菲基和蒾基。作为杂环基，可以给出噻吩基、吡咯基、吡啶基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基等。

[0039] 作为取代的氨基，可以给出二甲基氨基、二乙基氨基、二苄基氨基、二苯基氨基、二（甲苯基）氨基、二（甲氧基苯基）氨基等。作为卤素原子，可以给出氟、氯、溴、碘等。

[0040] 三环或更多环的稠环芳基的实例包括苄基、蒾基、荧蒽基、苯并荧蒽基、并四苯基、并五苯基、苯并 [9, 10] 菲基、蒾基和蒾基。

[0041] 四环或更多环的稠环芳族骨架的实例包括蒾骨架、荧蒽骨架、苯并荧蒽骨架、并四苯骨架、苯并 [9, 10] 菲骨架和蒾骨架。

[0042] 上述取代基可以具有的取代基的实例包括：烷基例如甲基、乙基和丙基；芳基例如苯基和联苯基；杂环基例如噻吩基、吡咯基和吡啶基；氨基例如二甲基氨基、二乙基氨基、二苄基氨基、二苯基氨基、二（甲苯基）氨基和二（甲氧基苯基）氨基；和卤素原子例如氟、氯、溴和碘。

[0043] 另外，根据本发明，提供有机发光器件，其包括：一对由阳极和阴极形成的电极；和插在该对电极之间的有机化合物层，其中该有机化合物层含有至少一种由上述通式 (I) 表示的化合物。

[0044] 另外，根据本发明，提供其中该有机化合物层是发光层的有机发光器件。另外，根据本发明，提供其中该发光层由至少两种化合物形成的有机发光器件，该至少两种化合物包括主体和客体。

[0045] 此外，根据本发明，提供有机发光器件，其包括：一对由阳极和阴极形成的电极；和放置在该对电极之间的有机化合物层，其中该有机化合物层含有具有苯并 [k] 荧蒽骨架的第一化合物和具有四环或更多环的稠环芳族骨架的第二化合物，该第二化合物具有比该第一化合物大的能隙。

[0046] 另外，提供有机发光器件，其中该四环或更多环的稠环芳族骨架是芘骨架和荧蒽骨架中的一种。

[0047] 另外，提供有机发光器件，其中该第一化合物是由通式 (I) 表示的单（苯并 [k] 荧蒽）化合物。

[0048] 另外，提供有机发光器件，其中该第一化合物和该第二化合物具有相同的稠环芳族骨架。

[0049] 另外，提供有机发光器件，其中该稠环芳族骨架包括芴骨架。

[0050] 另外，提供有机发光器件，其中该有机发光器件包括通过在该对电极之间外加电压而发光的电致发光器件。

[0051] 本发明的化合物具有高玻璃化转变温度，并且使用本发明化合物作为其发光层的主体或客体的本发明的发光器件能够实现具有良好色纯度的高效发光。此外，该器件是优异的器件，因为该器件具有高的热稳定性，并且与其中使用常用的化合物的情况相比更长时间地保持高亮度。

[0052] 本发明的其它特征将由以下参照附图的示例性实施方案的描述变得显而易见。

附图说明

[0053] 图 1 是表示本发明有机发光器件的实例的截面图；

[0054] 图 2 是表示本发明有机发光器件的另一实例的截面图；

[0055] 图 3 是表示本发明有机发光器件的又一实例的截面图；

[0056] 图 4 是表示本发明有机发光器件的又一实例的截面图；

[0057] 图 5 是表示本发明有机发光器件的又一实例的截面图；

[0058] 图 6 是表示本发明有机发光器件的又一实例的截面图；

[0059] 图 7 是表示本发明化合物 No. A-1 和对比化合物 13 中每一种在甲苯中浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 的溶液的发射光谱的图；和

[0060] 图 8 是表示本发明化合物 No. A-1 和对比化合物 13 中每一种浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$

的薄膜的发射光谱和吸收光谱的图。

具体实施方式

[0061] 下文中,将详细地描述本发明。

[0062] 当有机发光器件中的发光层由载流子传输主体材料和客体形成时,发光的主要过程包括以下若干步骤:

[0063] 1. 电子或空穴在发光层中的传输;

[0064] 2. 主体材料的激子的产生;

[0065] 3. 激发能量在主体材料分子之间转移;和

[0066] 4. 激发能量从主体材料移动到客体。

[0067] 每一步骤中所需的能量移动,和发光与各种减活步骤竞争发生。

[0068] 当然,发光中心材料本身的发射量子产率必须大以便可以改进有机发光器件的发光效率。然而,在主体和主体分子之间或在主体和客体分子之间能够进行能量移动的效率也至关重要。此外,虽然由于增能引起的发光劣化认为与发光材料周围的环境改变相关,该环境改变归因于至少发光中心材料本身或该发光中心材料周围的分子,但是目前还没有揭示该劣化的原因。

[0069] 鉴于上述情况,本发明的发明人已经作出了各种研究。结果,本发明人已发现使用由通式 (I) 表示的化合物作为其发光层的主体或客体的器件高效率地发光,长期保持高亮度和显示小的由增能引起的发光劣化。

[0070] 由于增能引起的发光劣化的一种可能的原因可能是该发光层的薄膜形状的劣化。该薄膜形状的劣化可能起由于该有机薄膜的结晶,该结晶归因于,例如,其中驱动该器件的环境的温度或在该器件驱动时的生热。该结晶可能起源于该薄膜的材料的高玻璃化转变温度,所以希望有机 EL 材料具有高玻璃化转变温度。可以由本发明通式 (I) 表示的化合物预期有机发光器件耐久性的改进,因为该化合物具有高玻璃化转变温度。

[0071] 将描述本发明的化合物。

[0072] 苯并 [k] 荧蒹已知是在稀溶液中具有 1.0 的量子产率的化合物 (J. Photochem. 18, 9-17 (1982))。然而,该化合物极易于经历浓度猝灭,并且苯并 [k] 荧蒹薄膜不发光。因此,当苯并 [k] 荧蒹用于有机 EL 器件时,高效率不可能从苯并 [k] 荧蒹本身获得。此外,苯并 [k] 荧蒹含有大量各自具有 400nm 的最大发光波长的紫外线发射组分;该波长没有优化到足以使苯并 [k] 荧蒹可用作蓝光发光材料。当苯并 [k] 荧蒹在发光器件中用作发光材料时,以相对于主体材料大约 0.1-20wt% 的较高浓度用发光材料掺杂该器件。因此,与其中发光材料的浓度低的状态不同,发光材料在固体膜中的发光性能极其重要。此外,具有大量各自具有 450-460nm 的最大发光波长的发射组分的化合物,当该化合物用作显示器的蓝光发光材料时,预期以高效率和良好的色纯度发射蓝光。

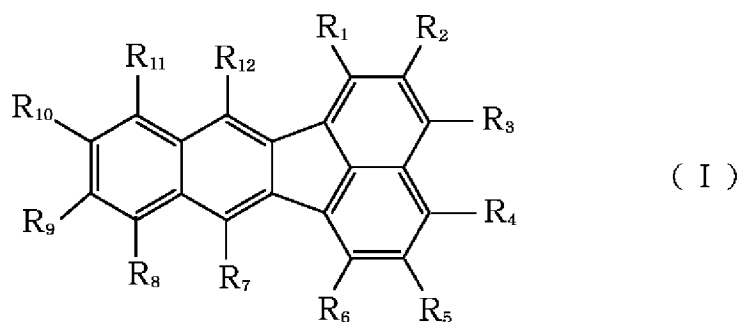
[0073] 本发明的化合物在其分子中具有一个苯并 [k] 荧蒹部位。因此,可以降低其中分散该化合物的发光器件的膜中苯并 [k] 荧蒹部位相互碰撞的概率,可以抑制浓度猝灭和可以预期高效的发光。另外,因为将三环或更多环的较大稠环芳基引入苯并 [k] 荧蒹的 7- 至 9- 位中的任何位置,所以由于取代基的位阻可以预期浓度猝灭的抑制。另外,取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂环基在苯并 [k] 荧蒹的 10- 至 12- 位中任何位置的存在可

以不但改进该化合物合成的容易性而且改进该化合物的稳定性。此外,在苯并 [k] 荧蒹的 7- 位具有三环或更多环的稠环芳基的化合物是特别优选的,因为取代基可以在苯并 [k] 荧蒹的 7- 位显示大的位阻。在苯并 [k] 荧蒹的 7- 和 12- 位中的每一处具有三环或更多环的稠环芳基的化合物也是优选的,因为取代基可以在苯并 [k] 荧蒹的 12- 位类似地显示大的位阻。此外,出于对发光波长的考虑,从电子被给予苯并 [k] 荧蒹的性能可以预期波长的增长。此外,出于对量子产率的考虑,具有其为三环或更多环并且具有大振子强度的稠环芳族结构作为取代基的化合物对实现高的量子产率是优选的。此外,在各自是三环或更多环的稠环芳基中,芴基是特别优选的三环或更多环的稠环芳基,因为该基团预期通过在该基团的 9- 位与碳原子连接的取代基而显示位阻。由于以下原因,荧蒹基也是特别优选的:当苯并 [k] 荧蒹被具有与苯并 [k] 荧蒹相似骨架的荧蒹基取代时,所得化合物的分子的最高已占分子轨道 (HOMO) 和最低未占分子轨道 (LUMO) 扩展到整个分子,所以可以预期该分子稳定性的改进。

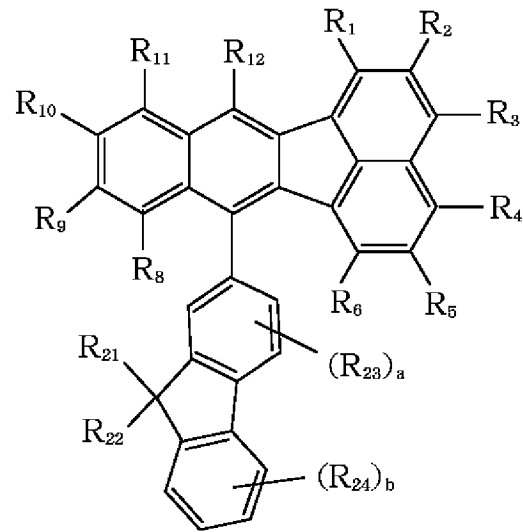
[0074] 此外,如上所述,要求待用于有机 EL 器件的化合物具有高玻璃化转变温度。一般而言,具有更大分子量的材料具有更高的玻璃化转变温度。当将待引入苯并 [k] 荧蒹的取代基限制在小芳族环例如苯基或甲苯基时,所得化合物具有小分子量,所以不可预期高玻璃化转变温度。此外,仅引入烷基可以降低所得化合物的玻璃化转变温度,尽管该引入提高该化合物的分子量。因此,作为待引入到苯并 [k] 荧蒹中的取代基,本发明中使用的三环或更多环的稠环芳基出于对玻璃化转变温度的考虑是优选的。

[0075] 因此,本发明的化合物是由以下通式 (I)-(V) 中任一个表示的化合物。

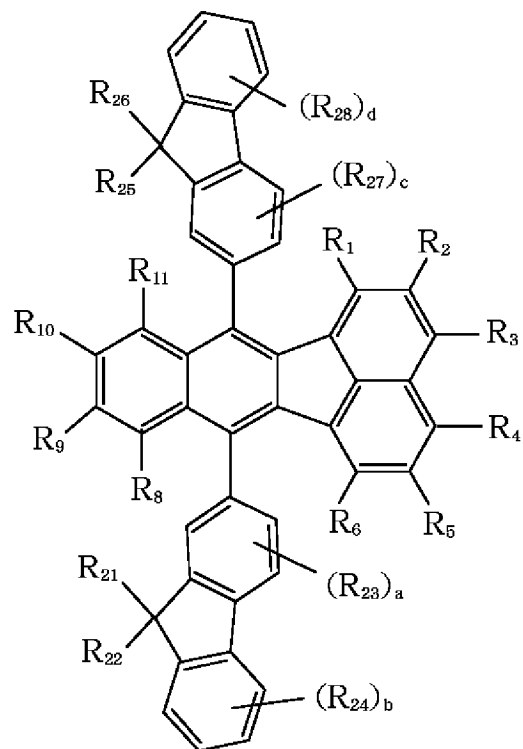
[0076]



[0077]

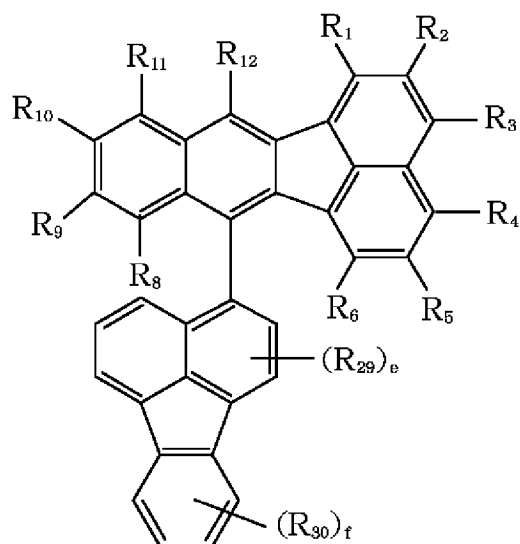


(II)

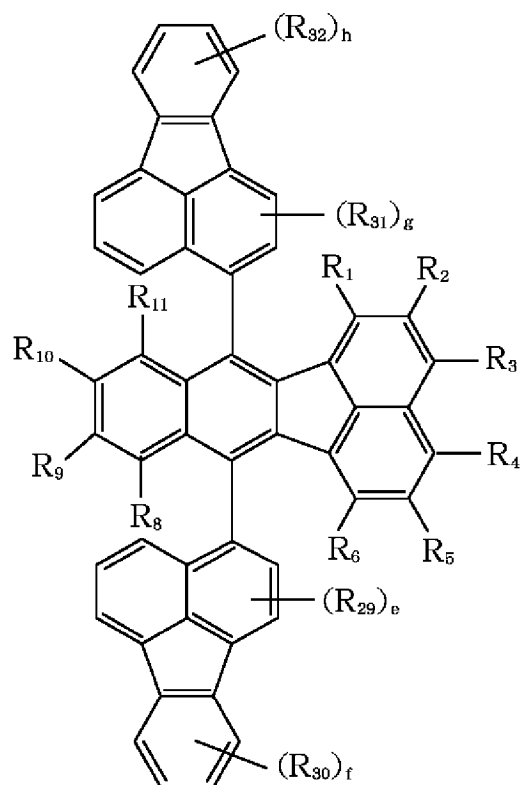


(III)

[0078]



(IV)



(V)

[0079] 在式中, R_1 - R_{12} , R_{21} 和 R_{22} , 和 R_{25} 和 R_{26} 各自独立地表示氢原子; 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、辛基、环己基或三氟甲基; 芳基例如苯基、联苯基、三联苯基、苄基、萘基、荧蒽基、蒽基、菲基、蒽基、并四苯基、并五苯基、苯并 [9, 10] 菲基或蒽基; 或杂环基例如噻吩基、吡咯基、吡啶基、咪唑基、噁二唑基、噻唑基或噻二唑基, 条件是 R_7 、 R_8 和 R_9 中至少一个表示三环或更多环的稠环芳基例如苄基、蒽基、荧蒽基、苯并荧蒽基、并四苯基、并五苯基、苯并 [9, 10] 菲基、蒽基或蒽基, 和 R_{10} 、 R_{11} 和 R_{12} 中一个或多个各自表示芳基例如苯基、联苯基、三联苯基、苄基、萘基、荧蒽基、蒽基、菲基、蒽基、并四苯基、并五苯基、

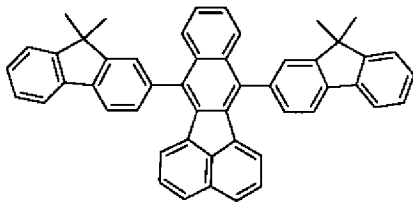
苯并 [9,10] 菲基或茚基 ;或杂环基例如噻吩基、吡咯基、吡啶基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基或噻二唑基。

[0080] 从苄基的 9- 位处的碳原子对于自由基的稳定性出发, R_{21} 和 R_{22} , 和 R_{25} 和 R_{26} 各自优选表示烷基。此外, 苄基的 9- 位处烷基链的长度增加可能降低玻璃化转变温度。因此, R_{21} 和 R_{22} , 和 R_{25} 和 R_{26} 各自更优选表示具有短碳链的烷基例如甲基或乙基。此外, 出于对合成该化合物的容易性的考虑, 可以彼此相同或不同的 R_{21} 和 R_{22} , 和 R_{25} 和 R_{26} 优选彼此相同。

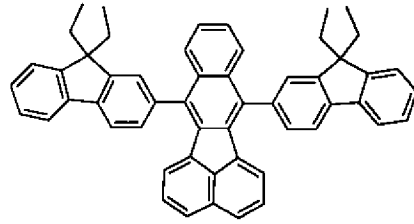
[0081] R_{23} 和 R_{24} , R_{27} 和 R_{28} , 和 R_{29} - R_{32} 各自表示氢原子, 烷基例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、辛基、环己基或三氟甲基 ;芳基例如苯基、联苯基、三联苯基、苄基、萘基、茚基、蒽基、菲基、芘基、并四苯基、并五苯基、苯并 [9,10] 菲基或茚基 ;杂环基例如噻吩基、吡咯基、吡啶基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基或噻二唑基 ;氨基例如二甲基氨基、二乙基氨基、二苄基氨基、二苯基氨基、二(甲基苯基)氨基或二(甲氧基苯基)氨基 ;或卤素原子例如氟、氯、溴或碘。a 和 c 各自表示 1-3 的整数, b 和 d 各自表示 1-4 的整数, e 和 g 各自表示 1-5 的整数, f 和 h 各自表示 1-4 的整数。当 R_{23} 和 R_{24} , R_{27} 和 R_{28} , 和 R_{29} - R_{32} 中任一个的数目是两个或更多时, R_{23} 之间、 R_{24} 之间、 R_{27} 之间、 R_{28} 之间、 R_{29} 之间、 R_{30} 之间、 R_{31} 之间或 R_{32} 之间可以彼此相同或不同。

[0082] 下文中, 待用于本发明的有机化合物的结构式的具体实例如下所示。应该指出的是, 这些实例仅是表示性实例, 并且本发明不限于这些实例。

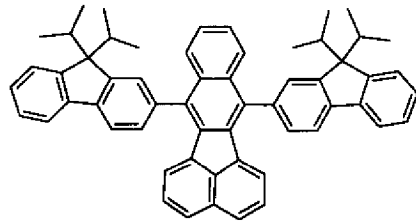
[0083]



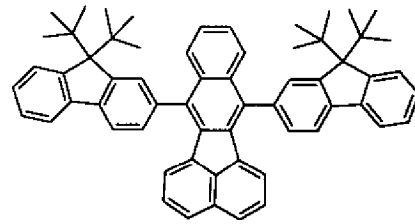
A-1



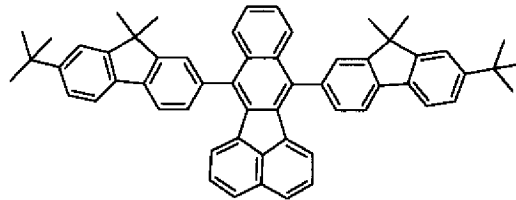
A-2



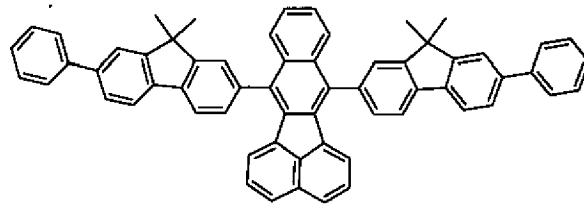
A-3



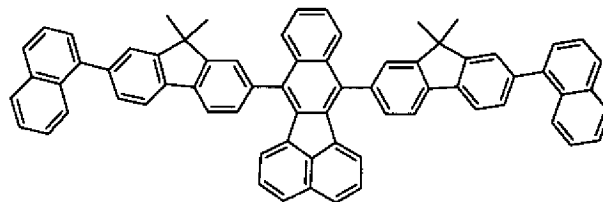
A-4



A-5

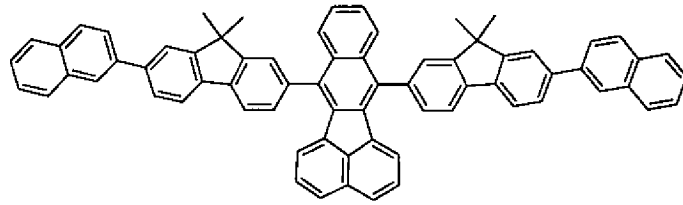


A-6

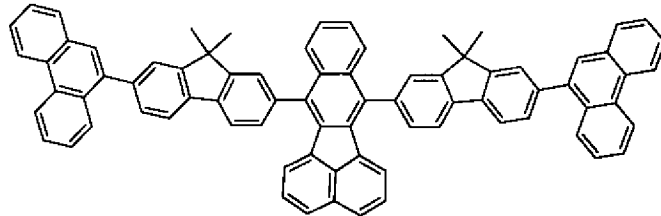


A-7

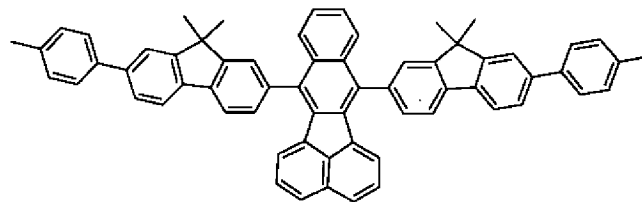
[0084]



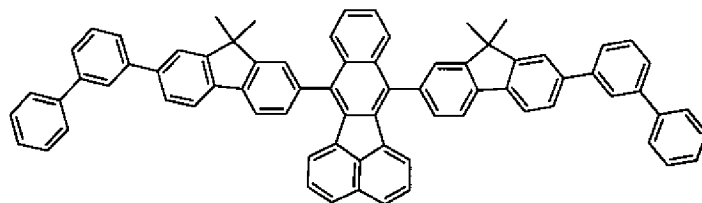
A-8



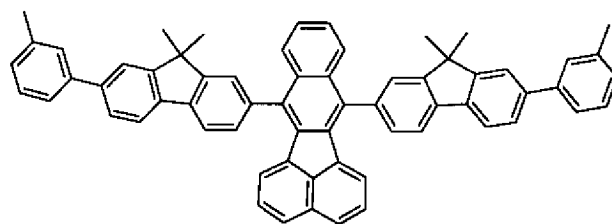
A-9



A-10

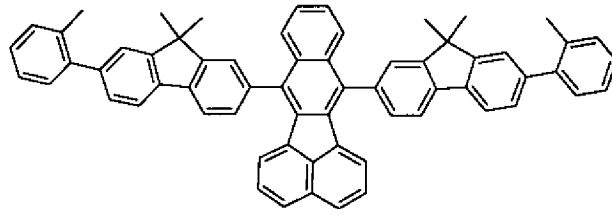


A-11

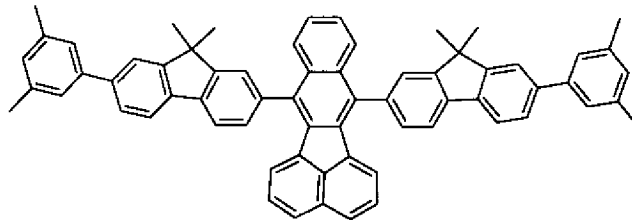


A-12

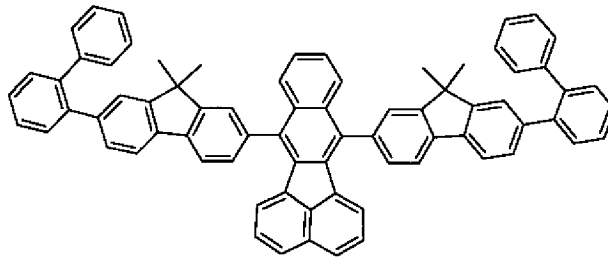
[0085]



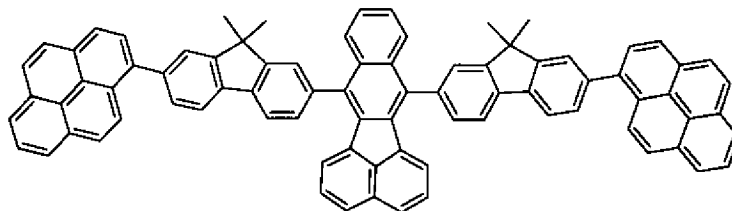
A-13



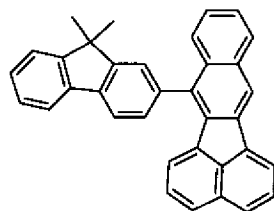
A-14



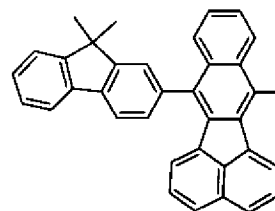
A-15



A-16

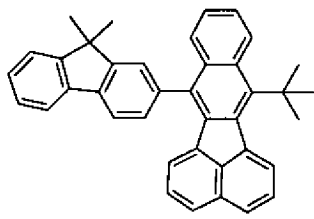


A-17

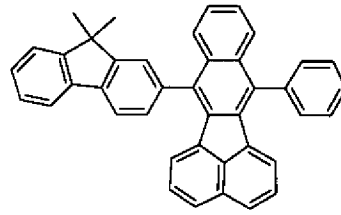


A-18

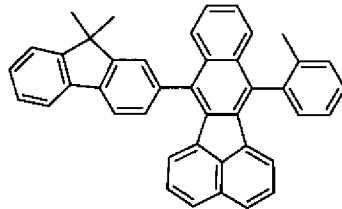
[0086]



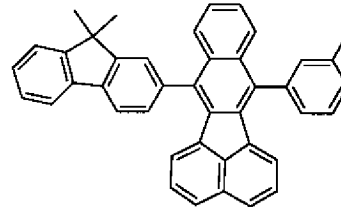
A-19



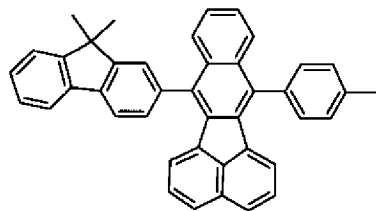
A-20



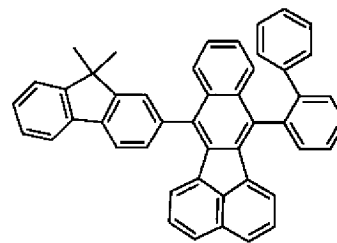
A-21



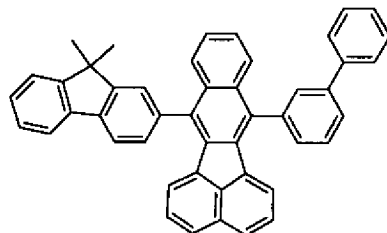
A-22



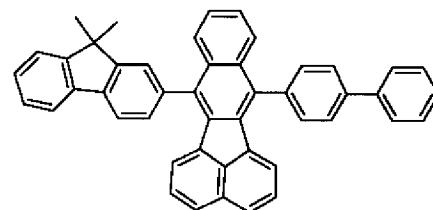
A-23



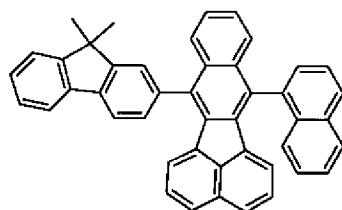
A-24



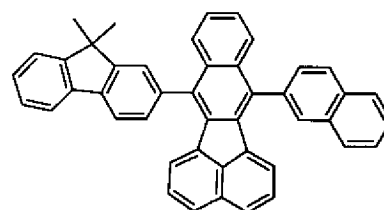
A-25



A-26

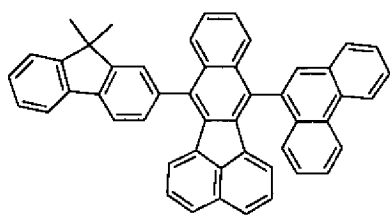


A-27

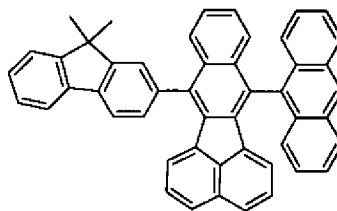


A-28

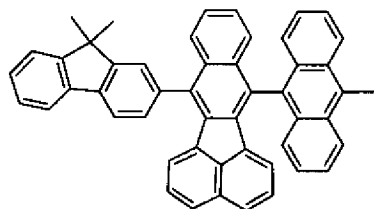
[0087]



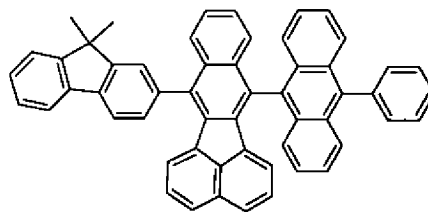
A-29



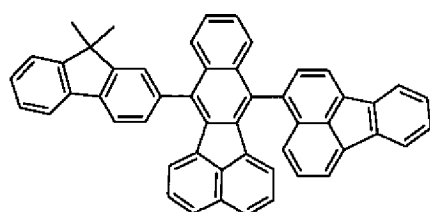
A-30



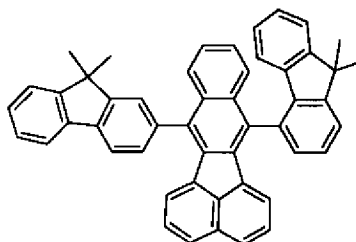
A-31



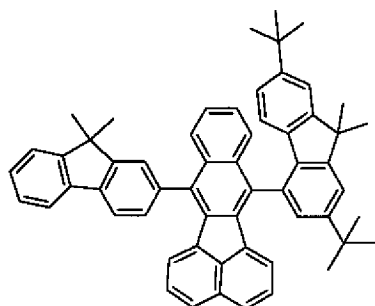
A-32



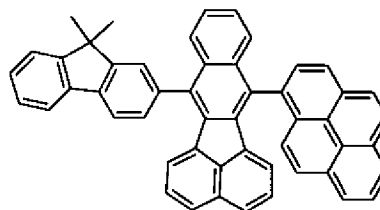
A-33



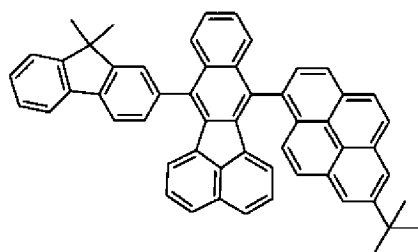
A-34



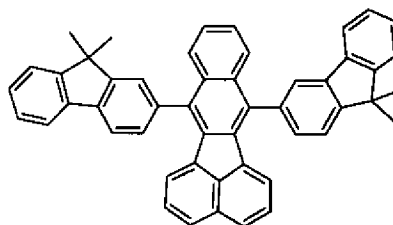
A-35



A-36

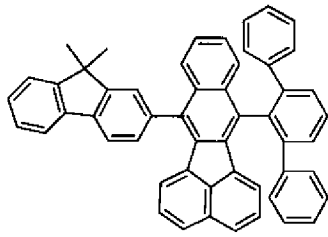


A-37

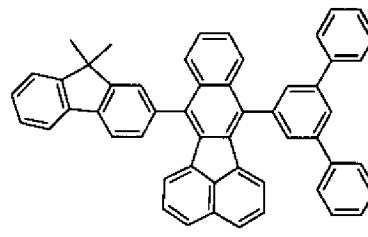


A-38

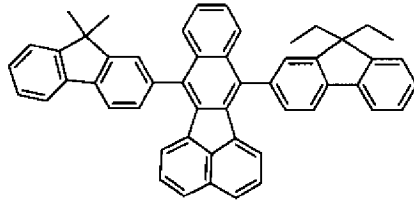
[0088]



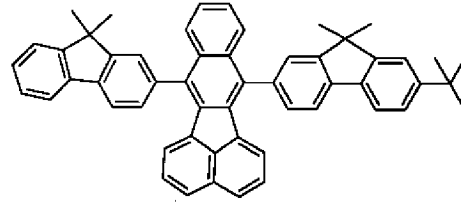
A-39



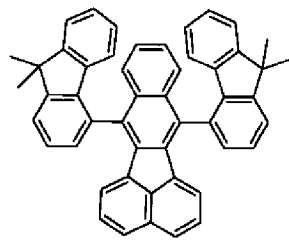
A-40



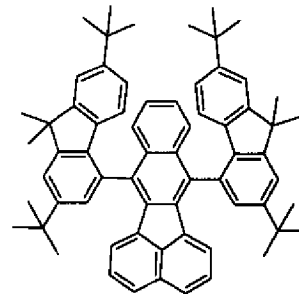
A-41



A-42



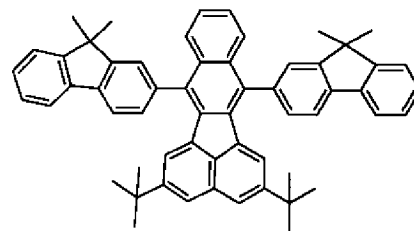
A-43



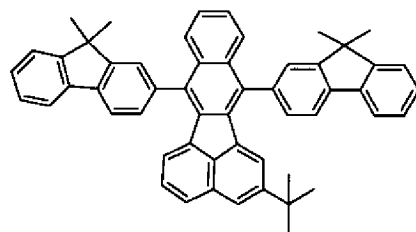
A-44



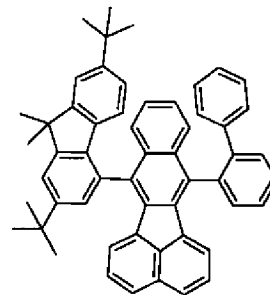
A-45



A-46

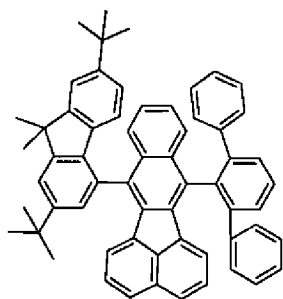


A-47

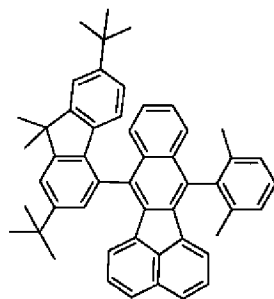


A-48

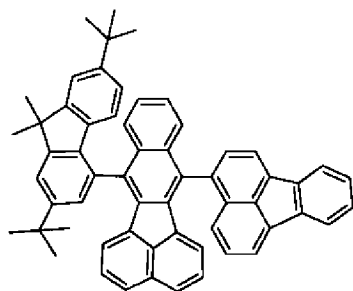
[0089]



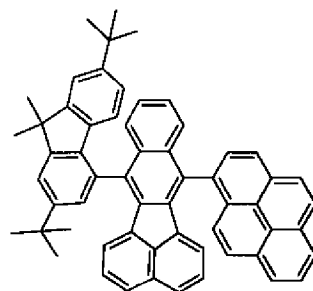
A-49



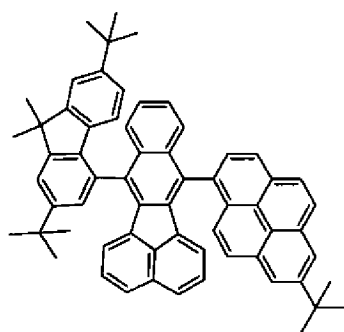
A-50



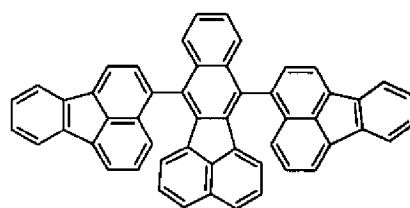
A-51



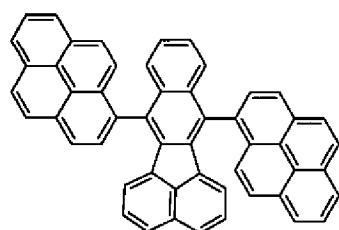
A-52



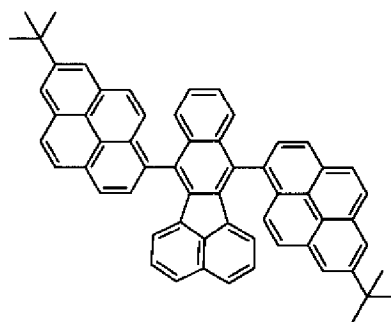
A-53



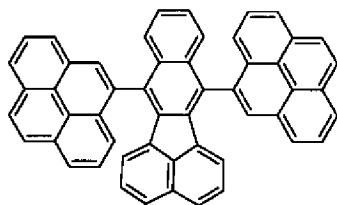
A-54



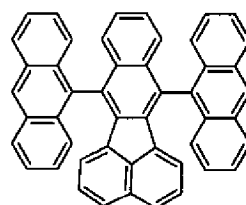
A-55



A-56

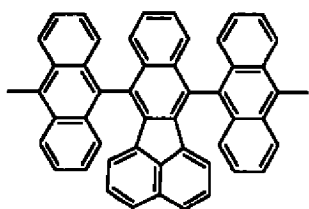


A-57

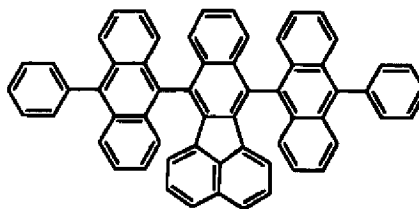


A-58

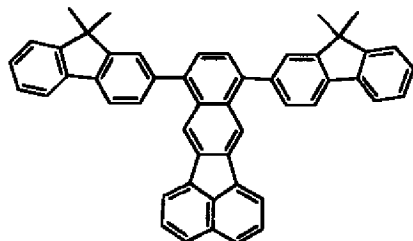
[0090]



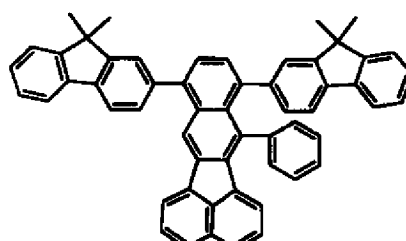
A - 59



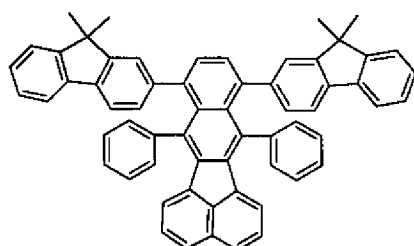
A - 60



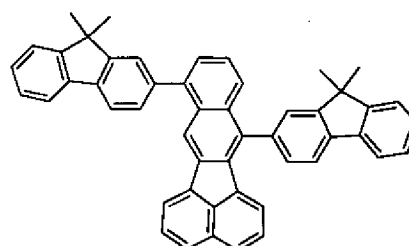
A - 61



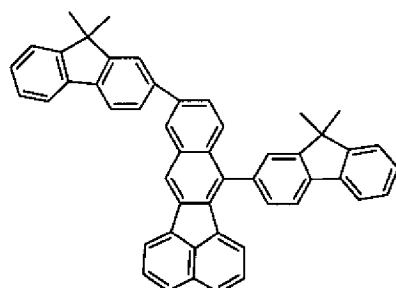
A - 62



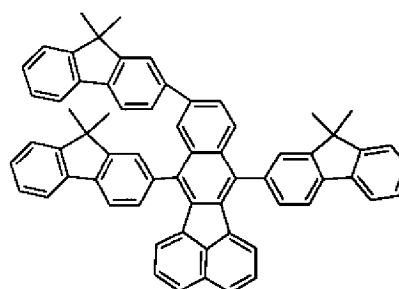
A - 63



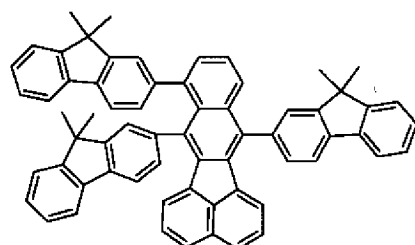
A - 64



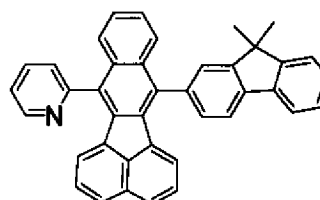
A - 65



A - 66

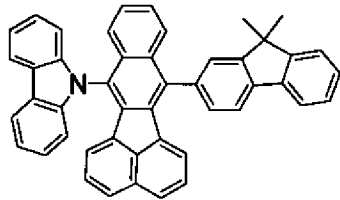


A - 67

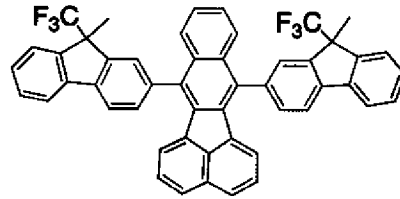


A - 68

[0091]



A - 69



A - 70

[0092] 接下来,将详细地描述本发明的有机发光器件。

[0093] 本发明的有机发光器件是具有至少一对由阳极和阴极形成的电极和插在该对电极之间的有机化合物层的有机发光器件,并且该有机化合物层含有由通式(I)表示的化合物。

[0094] 本发明的有机发光器件除了上述有机化合物层之外,可以进一步配置有另一有机化合物层。

[0095] 在本发明的有机发光器件中,上述有机化合物层除了由通式(I)表示的化合物之外可以进一步含有另一种化合物。

[0096] 在本发明有机发光器件的各自含有有机化合物的层中,至少发光层优选含有至少一种上述化合物。此外,在具有由两种或更多种包括主体和客体的化合物形成的发光层的有机发光器件中,该主体或客体优选是上述化合物。本发明中使用的术语“客体”是指主要响应有机发光器件的发光区域中空穴和电子间的重组而发光的化合物。将该客体引入到形成发光区域的另一种化合物(主体)中。

[0097] 待用作客体的根据本发明的由通式(I)表示的化合物的含量优选是50wt%或更低,更优选0.1wt%~30wt%,或特别优选0.1wt%~15wt%。

[0098] 待用作主体的根据本发明的由通式(I)表示的化合物的含量优选是50wt%或更低,更优选70wt%~99.9wt%,或特别优选85wt%~99.9wt%。

[0099] 另一方面,当根据本发明的由通式(I)表示的化合物用作主体化合物时,客体不受特别限制,并且,例如,可以适当地使用稍后描述的化合物,这取决于例如,所需的发光颜色。此外,可以根据需要用空穴传输性化合物、电子传输性化合物等与客体一起掺杂发光层。

[0100] 可以仅用于有机化合物层中的发光层的本发明的化合物除了发光层之外,还可以根据需要用于例如,空穴注入层、空穴传输层、电子注入层、电子传输层或电子阻挡层。

[0101] 在本发明的有机发光器件中,通过真空沉积法或溶液涂覆法在阳极和阴极之间形成由上述通式(I)表示的化合物。有机层的厚度可以小于10 μm ,优选0.5 μm 或更低,或更优选0.01 μm ~0.5 μm 。

[0102] 图1、2、3、4、5和6各自示出本发明有机发光器件的优选实例。

[0103] 首先,提供基材1、阳极2、发光层3、阴极4、空穴传输层5、电子传输层6、空穴注入层7和空穴/激子阻挡层8。

[0104] 图1是表示根据本发明的有机发光器件的一个实例的截面图。如图1中所示,有机发光器件具有其中阳极2、发光层3和阴极4按这种顺序提供在基材1上的结构。在该实例中,包括具有所有空穴传输性能、电子传输性能和发光性能的化合物或包括组合地具有

各个性能的化合物的发光器件是有用的。

[0105] 图 2 是表示根据本发明的有机发光器件的另一个实例的截面图。如图 2 中所示, 该有机发光器件具有其中阳极 2、空穴传输层 5、电子传输层 6 和阴极 4 按这种顺序提供在基材 1 上的结构。在该实例中, 以下情况是有用的。即, 将其材料具有空穴传输性能和电子传输性能中至少一种的发光物质用于每一层, 并且将该发光物质与非发光空穴传输物质或电子传输物质组合使用。在这种情况下, 发光层由空穴传输层 5 或电子传输层 6 形成。

[0106] 图 3 是表示根据本发明的有机发光器件的又一个实例的截面图。如图 3 中所示, 该有机发光器件具有其中阳极 2、空穴传输层 5、发光层 3、电子传输层 6 和阴极 4 按这种顺序提供在基材 1 上的结构。这种有机发光器件具有分离的载流子传输功能和发光功能。这种器件可以酌情与各自具有空穴传输性能、电子传输性能或发光性能的化合物组合使用, 从而允许在待使用的材料的选择自由度方面有相当大的提高。另外, 可以使用具有不同发射波长的各种化合物, 从而允许发光颜色种类的增加。另外, 可以通过在提供于该器件中间的发光层中高效地俘获每个载流子或激子来改进发光效率。

[0107] 图 4 是表示根据本发明的有机发光器件的又一个实例的截面图。图 4 的有机发光器件具有图 3 中所示的结构, 不同之处在于空穴注入层 7 插在阳极的一侧中。这种结构对改进阳极和空穴传输层之间的粘合性或改进空穴注入性能是有效的, 这在降低待施加到该器件上的电压方面是有效的。

[0108] 图 5 和 6 中的每一个是表示根据本发明的有机发光器件的又一个实例的截面图。图 5 的有机发光器件具有图 3 中所示的结构, 不同之处在于将阻挡空穴或激子运动到阴极一侧的层 (空穴 / 激子阻挡层 8) 插在发光层和电子传输层之间。图 6 的有机发光器件具有图 4 中所示的结构, 不同之处在于将阻挡空穴或激子运动到阴极一侧的层 (空穴 / 激子阻挡层 8) 插在发光层和电子传输层之间。那些结构中的每一个在空穴 / 激子阻挡层 8 中使用具有极高电离电势的化合物并且对改进发光效率是有效的。

[0109] 然而, 图 1、2、3、4、5 和 6 各自显示了基本器件结构, 并且使用本发明化合物的有机发光器件的结构不限于上述结构。例如, 本发明的有机发光器件可以具有各种层结构中任一种, 各种层结构包括: 具有在电极和有机层之间的界面处提供的绝缘层的结构; 具有提供的粘合层或干涉层的结构; 和其中空穴传输层由两个具有不同电离电势的层组成的结构。

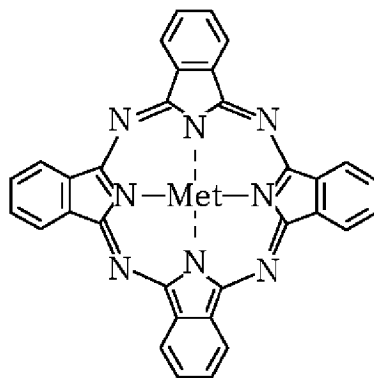
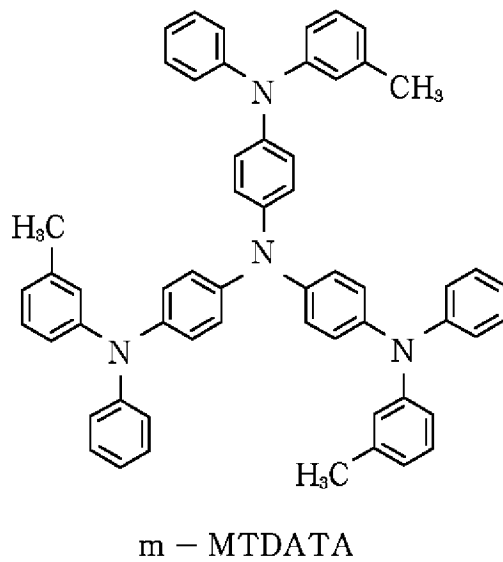
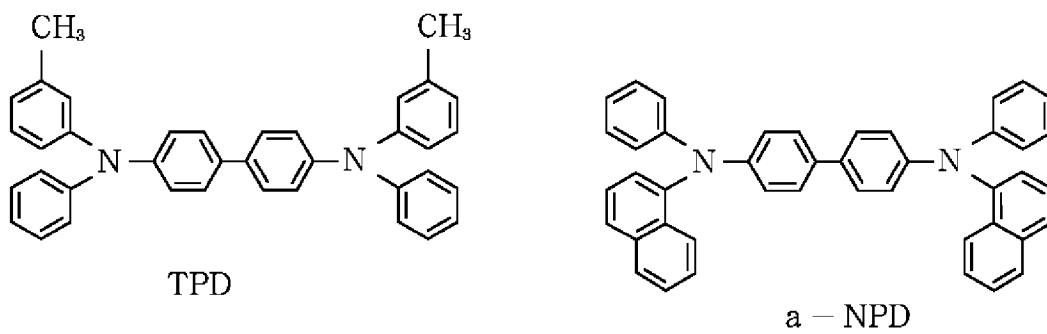
[0110] 本发明式 (I) 中所示的化合物可以用于图 1、2、3、4、5 和 6 中所示的任何结构。

[0111] 在本发明中, 由通式 (I) 表示的化合物用作发光层的构成组分; 通常已知的空穴传输性化合物、发光化合物、电子传输性化合物等可以根据需要与该化合物一起使用。

[0112] 下文中, 示出了那些化合物的实例。

[0113] 空穴传输性化合物:

[0114]

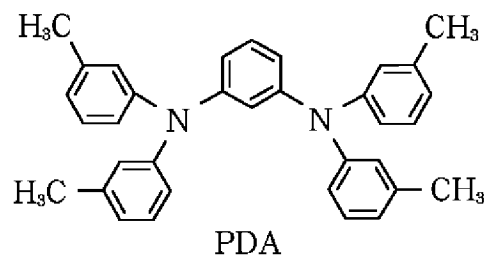
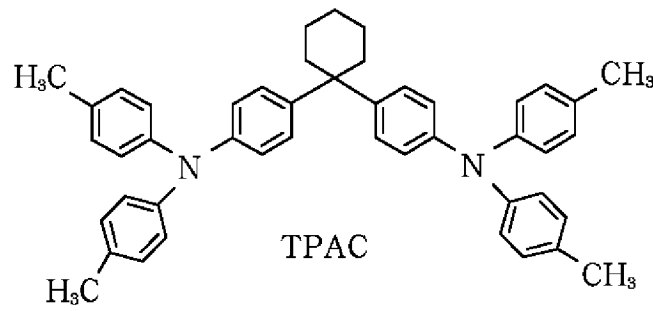
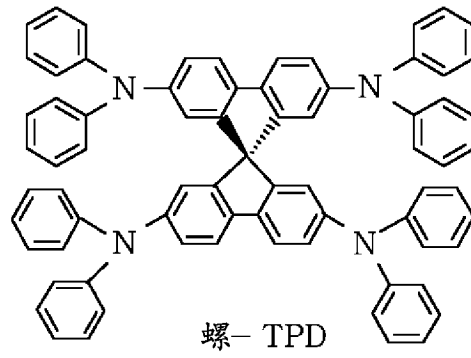
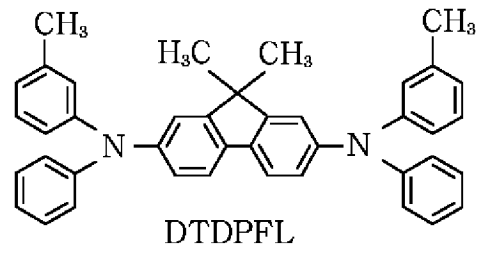


Met = Cu , Mg , AlCl , TiO₂ , SnCl₂ 等

Met - Pc

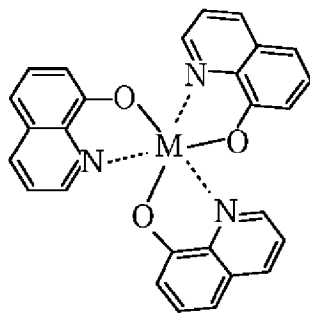
[0115] 空穴传输性化合物：

[0116]

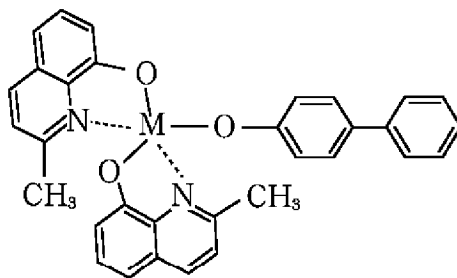


[0117] 电子传输性发光材料：

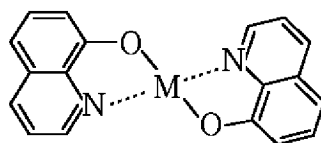
[0118]



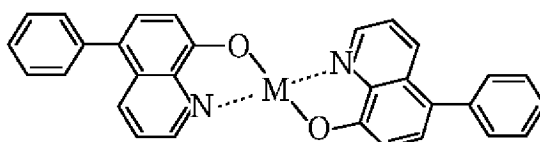
M = Al , Ga



M = Al , Ga



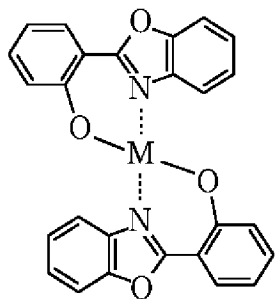
M = Zn , Mg , Be



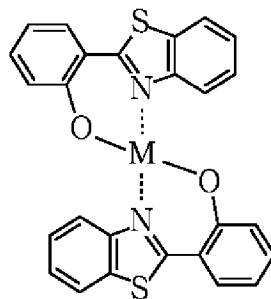
M = Zn , Mg , Be

[0119] 电子传输性发光材料：

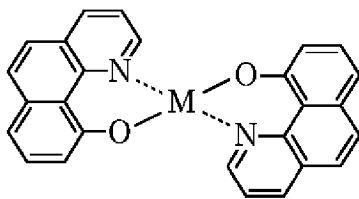
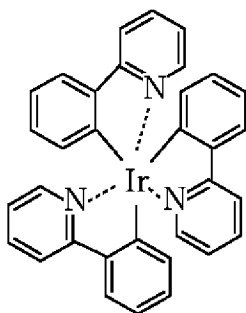
[0120]



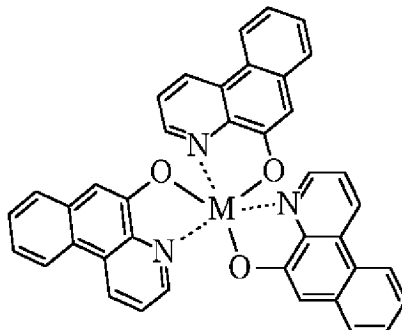
M = Zn , Mg , Be



M = Zn , Mg , Be



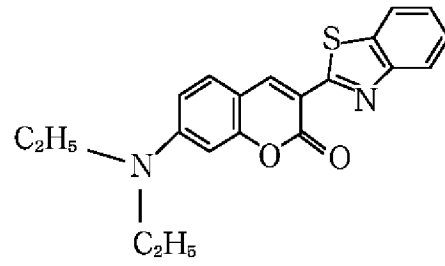
M = Zn , Mg , Be



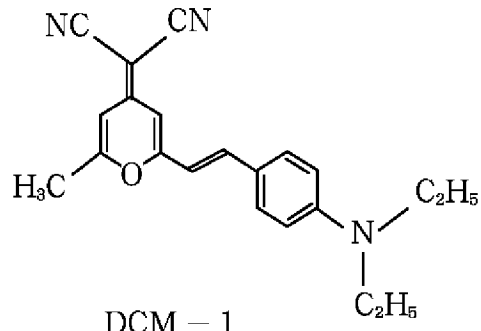
M = Al , Ga

[0121] 发光材料：

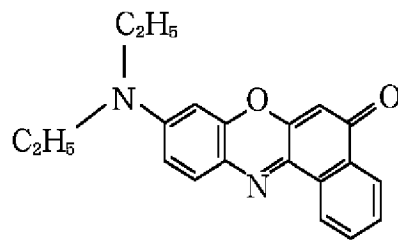
[0122]



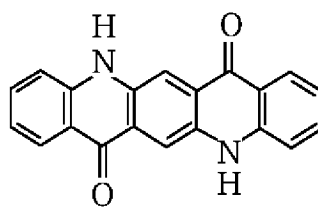
香豆素 6



DCM - 1



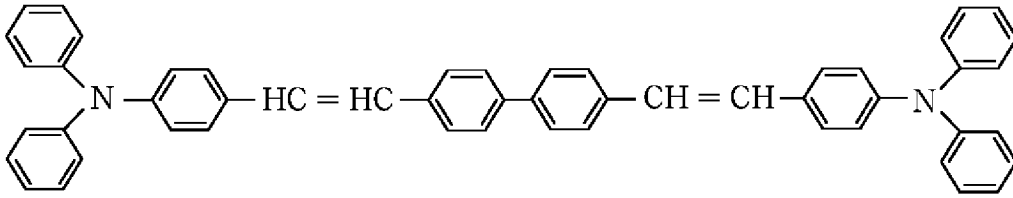
尼罗红



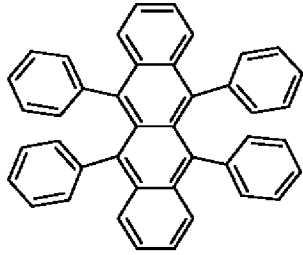
喹吡啶酮

[0123] 发光材料：

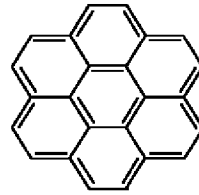
[0124]



DPABVi

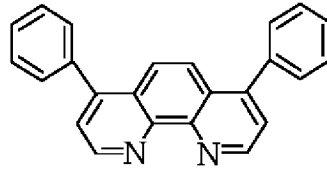


红荧烯

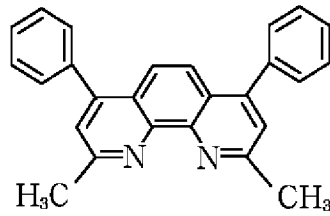


晕苯

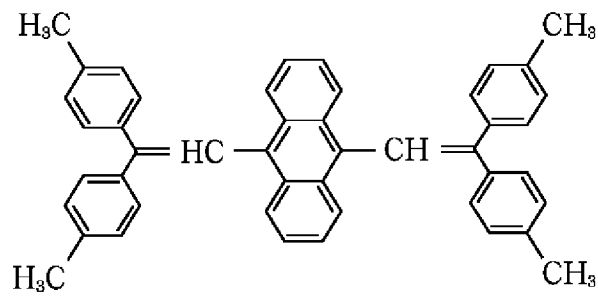
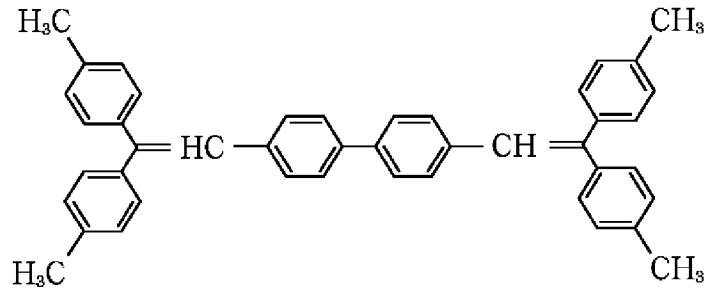
[0125] 发光层母体材料和电子传输性材料：
[0126]



BPhen

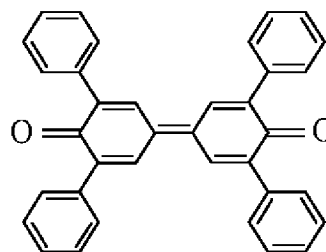
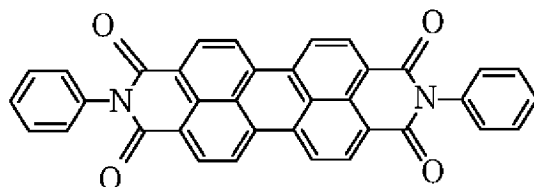
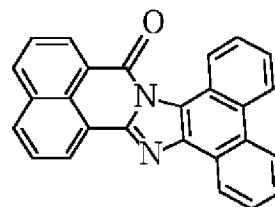
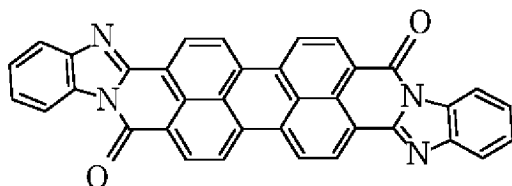
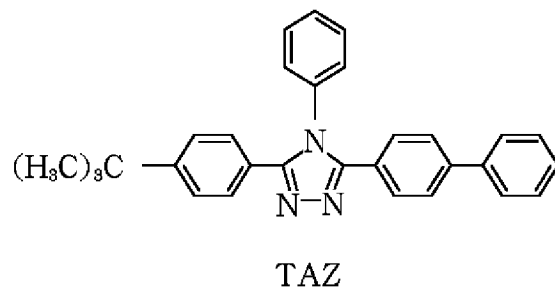
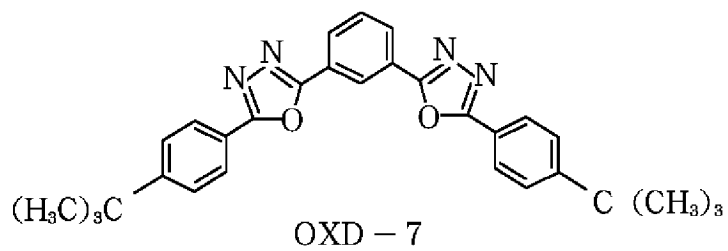


BCP



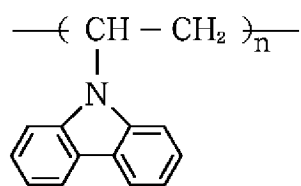
[0127] 发光层母体材料和电子传输性材料：

[0128]

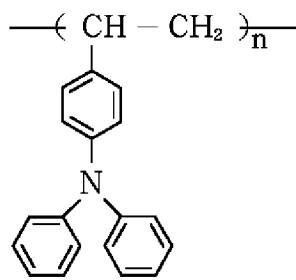


[0129] 聚合物空穴传输性材料：

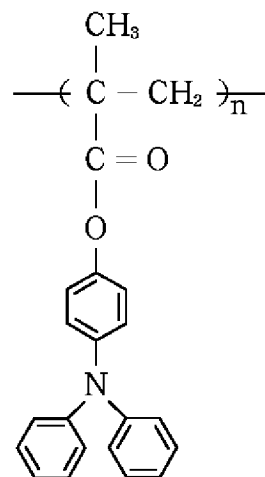
[0130]



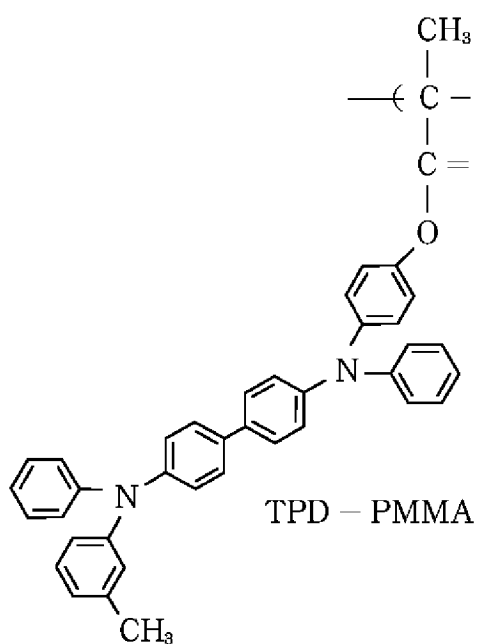
PVCz



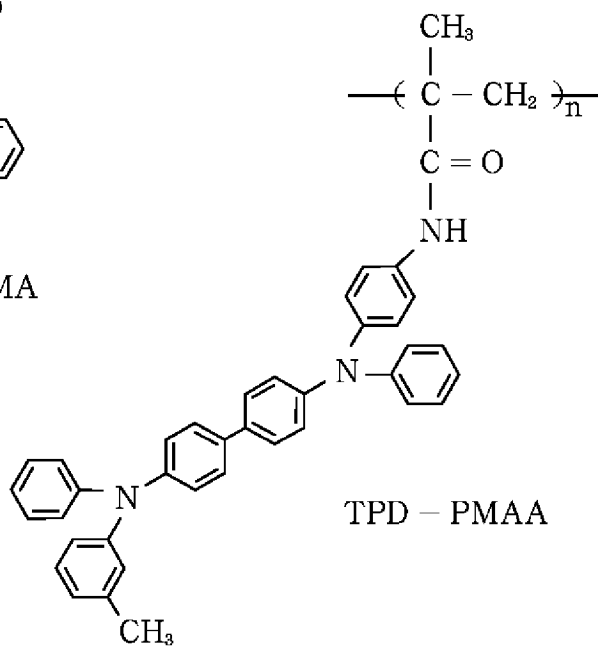
DPA - PS



TPA - PMMA



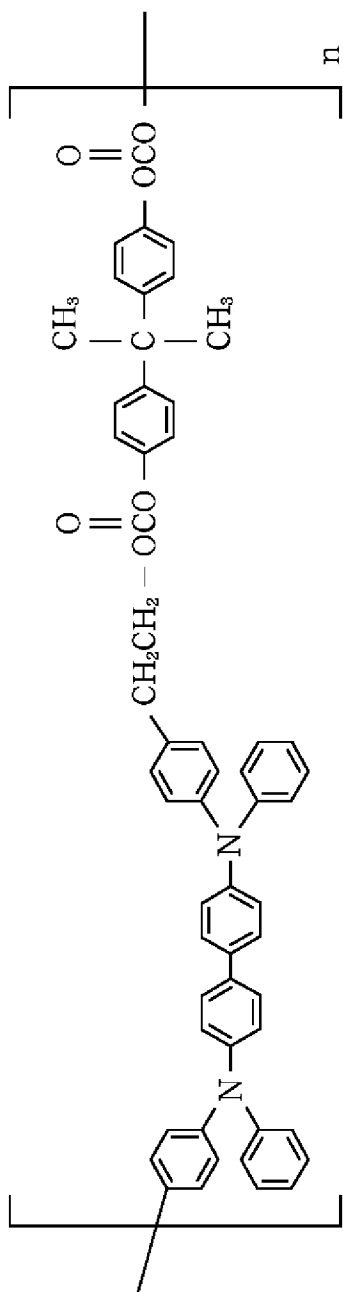
TPD - PMMA



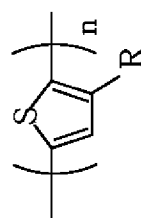
TPD - PMAA

[0131] 聚合物空穴传输性材料：

[0132]

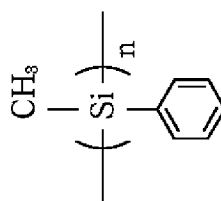
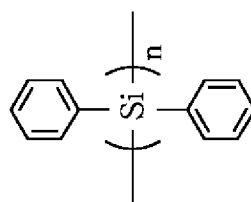


TPD-PCA



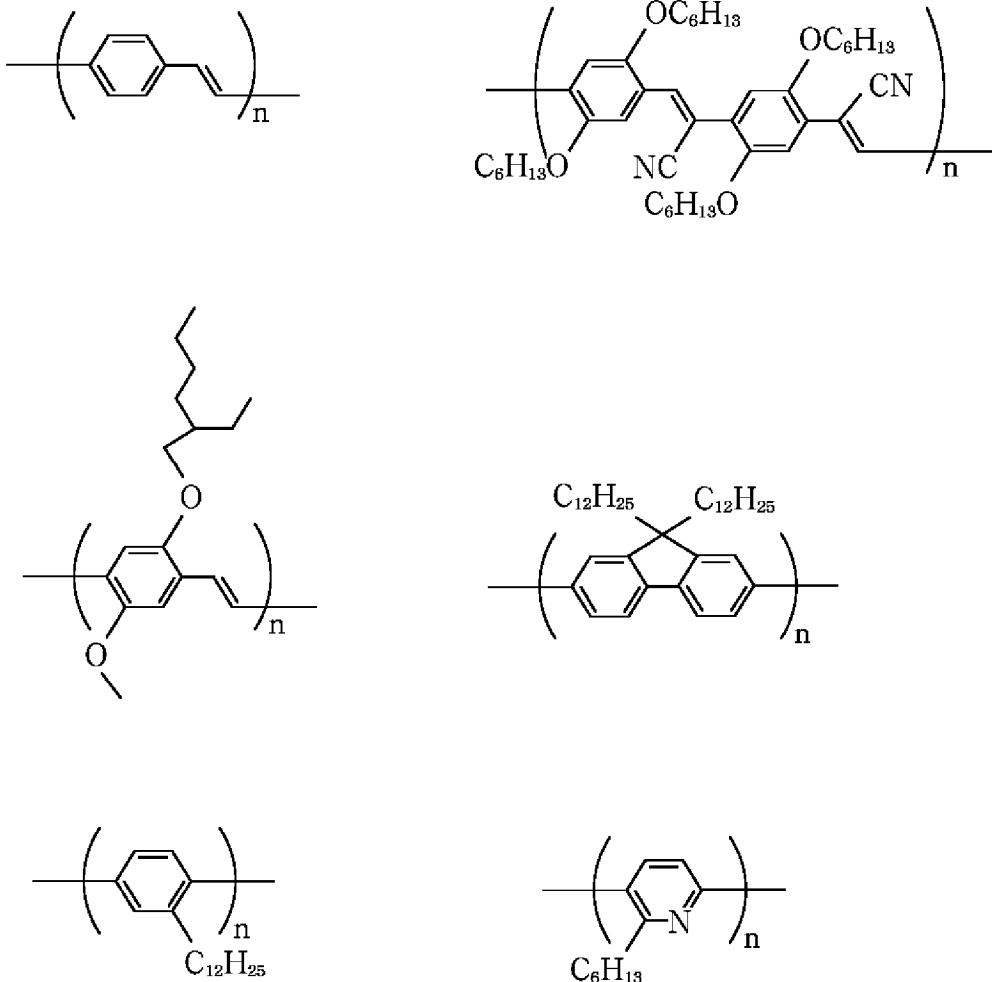
R : C₆H₁₈ , C₈H₁₇ , C₁₂H₂₅

聚噻吩



聚有机硅

[0133] 聚合物发光材料和电荷传输性材料：
[0134]



[0135] 在根据本发明的有机发光器件中,含有式(I)中所示化合物的层和含有其它有机化合物的层可以一般通过真空沉积法或涂覆法形成,其中将该化合物溶于适当的溶剂中。在通过涂覆法成膜中,具体来说,可以通过与适当的粘结剂树脂结合地使用化合物来形成膜。

[0136] 粘结剂树脂可以选自各种粘结剂树脂。粘结剂树脂的实例包括但不限于:聚乙烯基吡啶树脂;聚碳酸酯树脂;聚酯树脂;聚芳酯树脂;聚苯乙烯树脂;丙烯酸系树脂;甲基丙烯酸系树脂;丁醛树脂;聚乙烯醇缩醛树脂;邻苯二甲酸二烯丙酯树脂;酚醛树脂;环氧树脂;有机硅树脂;聚砜树脂和脲树脂。这些树脂可以单独地使用,或以它们中至少两种作为均聚物或共聚物组合地使用。

[0137] 阳极材料可以具有尽可能大的功函数,并且它们的实例包括:金属单质例如金、铂、镍、钯、钴、硒或钒;它们的合金;和金属氧化物例如氧化锡、氧化锌、氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌。另外,还可以使用导电性聚合物例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩或聚苯硫醚。那些电极材料中的每一种可以单独地使用,或可以组合使用它们中两种或更多种。

[0138] 同时,阴极材料可以具有小功函数,并且它们的实例包括:金属单质例如锂、钠、钾、铯、钙、镁、铝、铟、银、铅、锡或铬;和它们中两种或更多种的合金。还可以使用金属氧化物例如氧化铟锡(ITO)。另外,阴极可以具有单层结构或多层结构。

[0139] 待用于本发明的基材不受特别限制,但是它们的实例包括:不透明基材例如金属基材或陶瓷基材;和透明基材例如玻璃基材、石英基材或塑料片基材。此外,基材可以具有

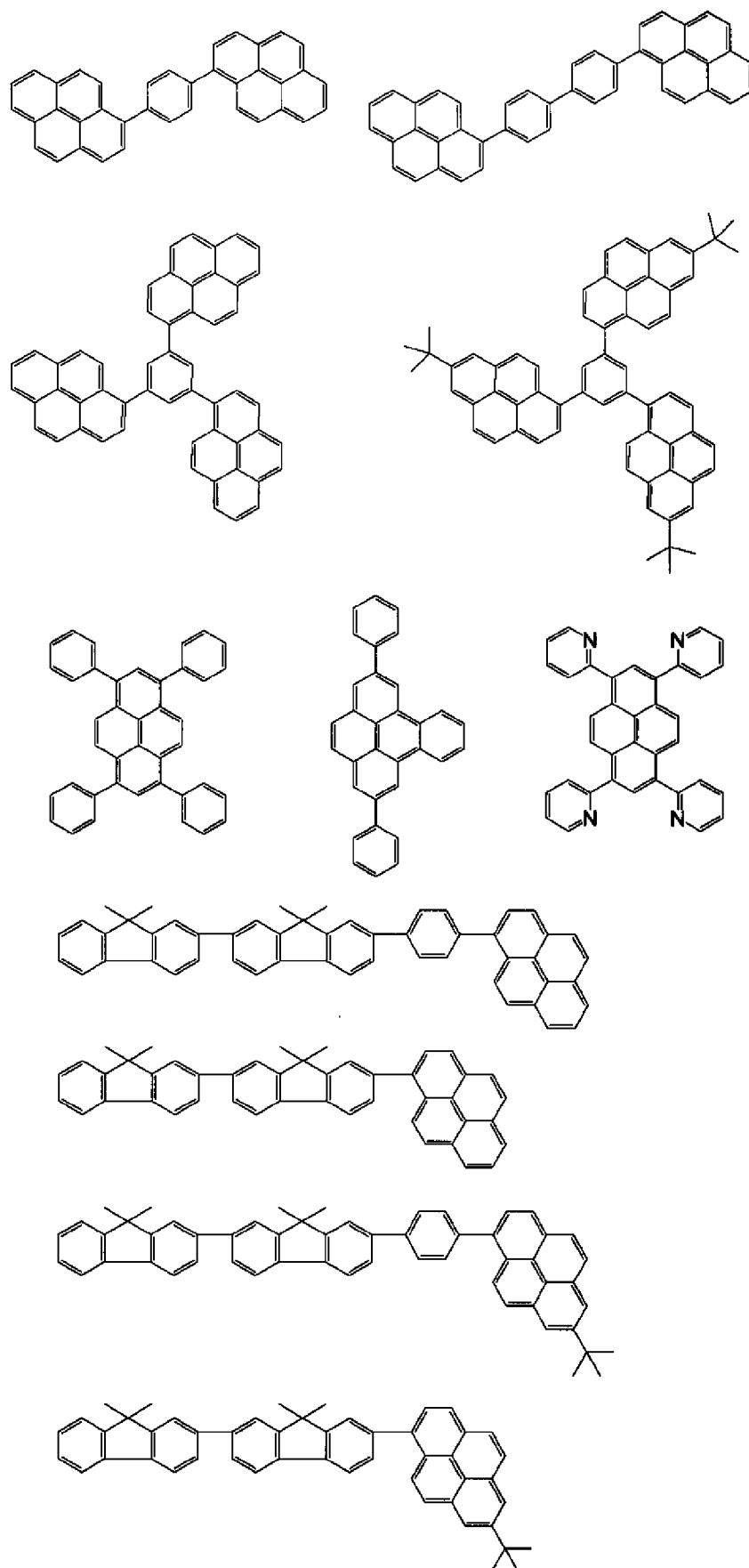
滤色器膜、荧光色变换滤色膜、介电反射膜等用于控制发光颜色。

[0140] 另外,可以在装配的器件上形成保护层或密封层以防止器件和氧气、水分等之间的接触。保护层的实例包括:金刚石薄膜;由无机材料例如金属氧化物或金属氮化物形成的膜;由氟树脂、聚对二甲苯、聚乙烯、有机硅树脂、聚苯乙烯树脂等形成的聚合物膜;和光固化性树脂。另外,器件本身可以覆盖有玻璃、不透气膜、金属等,并且用适合的密封树脂包装。

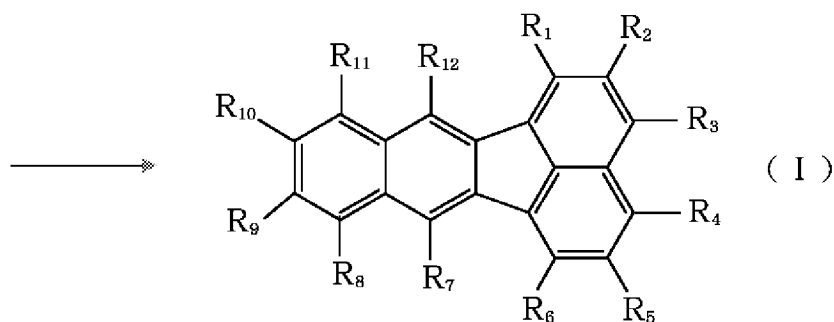
[0141] 此外,本发明的特征在于发光区域含有具有苯并[k] 荧蒽骨架的化合物作为客体材料和具有四环或更多环的稠环烃骨架的化合物作为主体材料。四环或更多环的稠环烃骨架的实例包括芘骨架、荧蒽骨架、苯并荧蒽骨架、并四苯骨架、苯并[9,10] 菲骨架和**蒽**骨架。那些中,出于对带隙和载流子传输性能的考虑,芘骨架或荧蒽骨架是优选的。

[0142] 具有芘骨架的化合物的实例包括但不限于以下材料。

[0143]



[0144] 此外,作为本发明中使用的客体的具有苯并[k] 荧蒽骨架的化合物不受特别限制;由本发明的上述通式(I)-(V)中的任一个表示的化合物优选用作该化合物。

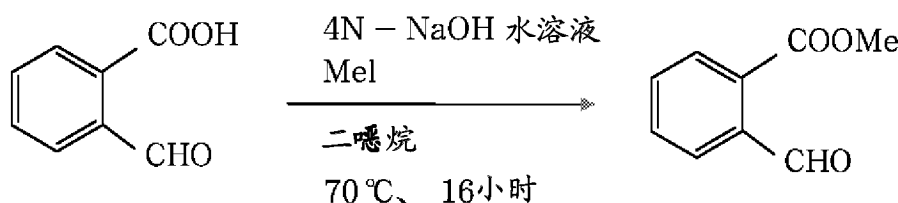


[0154] 实施例 1

[0155] 示例化合物 No. A-1 的合成

[0156] (1-1) 合成中间体化合物 6 的合成

[0157]



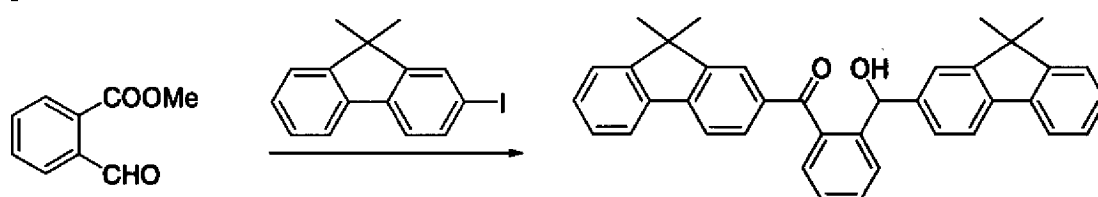
[0158] 化合物 5

化合物 6

[0159] 将 41g (0.273mol) 2-羧基苯甲醛 (化合物 5)、410mL 二噁烷、80mL 碘代甲烷和 82mL (0.328mol) 4N 氢氧化钠水溶液添加到 1-L 反应容器中。在 70°C 下剧烈地搅拌该溶液 16 小时。在减压下除去二噁烷, 并将 200mL 蒸馏水添加到该溶液中, 接着用乙酸乙酯萃取 (200mL × 两次)。收集有机层, 用饱和碳酸氢钠水、蒸馏水和饱和盐溶液洗涤, 并用无水 MgSO₄ 干燥。然后, 浓缩该溶液, 由此获得 43g 无色液体。利用硅胶柱色谱 (流动相: 己烷: 乙酸乙酯 = 3 : 1) 纯化该液体, 由此获得 37.7g (0.230mol, 收率 = 84%) 为无色液体的化合物 6。

[0160] (1-2) 合成中间体化合物 7 的合成

[0161]



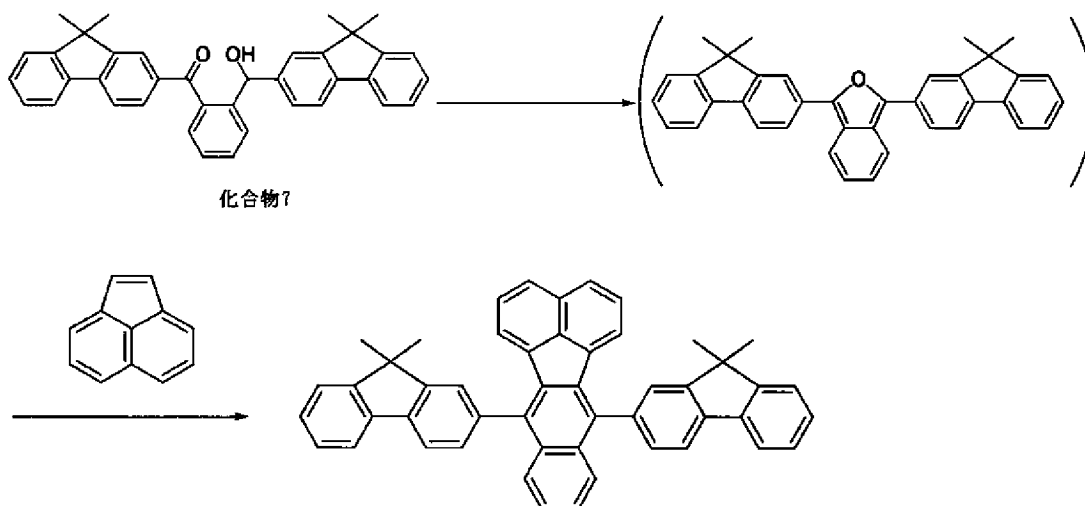
[0162] 化合物 6

化合物 7

[0163] 将 58.5g (183mmol) 2-碘-9,9-二甲基芴和 600mL 二乙醚添加到 1-L 反应容器中。将该溶液冷却到 -78°C, 并在 10 分钟内将 116mL (183mmol) 正丁基锂在己烷中的浓度为 1.57mol/L 的溶液添加到该溶液中。在该温度下搅拌该溶液 30 分钟之后, 将溶于 100mL 二乙醚并冷却到 -20°C 的化合物 6 (15g, 91.3mmol) 一次添加到该溶液中。将该溶液加热到室温, 同时连接冷却浴, 并将 300mL 的 10% 氨水添加到该悬浮液中, 接着用乙酸乙酯萃取 (200mL × 两次)。收集有机层, 用蒸馏水和饱和盐溶液洗涤, 并用无水 MgSO₄ 干燥。然后, 浓缩该溶液并在高真空中干燥, 由此获得 53.6g 为褐色固体的化合物 7。

[0164] (1-3) 示例化合物 No. A-1 的合成

[0165]



[0166] 将作为固体的化合物7装入1-L反应容器,并将600mL二甲苯、5.2g(27.3mmol)对甲苯磺酸和13.9g(91.3mmol)茚烯添加到该容器中。在150℃下剧烈地搅拌该溶液36小时。在减压下除去二甲苯,并将100mL饱和碳酸氢钠水和400mL蒸馏水添加到该溶液中,接着用氯仿萃取(500mL×两次)。收集有机层,用饱和碳酸氢钠水、蒸馏水和饱和盐溶液洗涤,并用无水MgSO₄干燥。然后,通过过滤分离干燥剂。将600g硅胶添加到滤液中,并浓缩和除去溶剂,由此获得了黑色硅胶载体。利用硅胶柱色谱(流动相;氯仿:己烷=1:3至氯仿:己烷=1:1)纯化该载体,由此获得了红棕色固体。将该固体悬浮在少量氯仿中,并将二乙醚添加到该悬浮液中以使晶体沉淀。通过过滤取得晶体并再次利用硅胶柱色谱(流动相;氯仿:己烷=1:3至氯仿:己烷=1:2)进行纯化,由此获得了红棕色固体。将该固体悬浮在少量氯仿中,并将二乙醚添加到该悬浮液中,接着过滤。然后,在真空中干燥所得晶体,然后进行升华纯化处理,由此获得了23.6g(36.3mmol,40%收率)示例化合物No. A-1。

[0167] 基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)证实该化合物具有636.3的M⁺。

[0168] 采用由Perkin-Elmer制造的DSC(Pyris 1)从室温以20℃/min的温度升高速率测量呈玻璃态的化合物的玻璃化转变温度。结果,玻璃化转变温度是196℃。此外,将该化合物加热到其熔点。然而,没有观察到重结晶,所以据证实该化合物是具有高玻璃性能的材料。

[0169] 此外,通过NMR测定鉴定该化合物的结构。

[0170] ¹H NMR(CDCl₃,400MHz) δ(ppm):8.04(d,2H,J=7.6Hz),7.90(d,2H,J=6.7Hz),7.79(m,2H),7.67(m,4H),7.55(m,4H),7.47-7.39(m,6H),7.24(m,2H),6.71(m,2H),1.59(s,6H),1.57(s,6H)。

[0171] 此外,制备在甲苯中浓度为1×10⁻⁵mol/l的化合物的稀溶液,并用由Hitachi,Ltd.制造的荧光分光光度计F-4500测定该溶液的发射光谱。此外,采用紫外线和可见光分光光度计V-560测定该溶液的吸收光谱。另外,通过旋涂将该化合物在氯仿中的其浓度调节到0.1wt%的溶液涂覆到玻璃基材上,并测定该溶液的吸收光谱和发射光谱。然后,测量该化合物在薄膜中的量子产率。还测量作为对比物质的苯并[k]荧蒽的发光波长。

[0172] 表1

[0173] 在浓度为 1.0×10^{-5} mol/l 的溶液中

[0174]

	发光波长
化合物 No. A-1	431nm
苯并 [k] 荧蒽	410nm

[0175] 表 2

[0176] 薄膜

[0177]

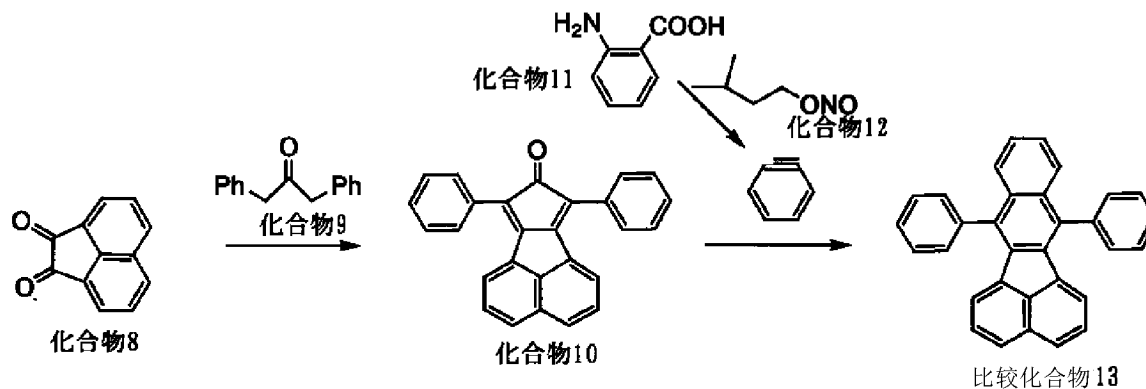
	发光波长
化合物 No. A-1	449nm
苯并 [k] 荧蒽	没有发光

[0178] 此外,通过光电子能谱(由 RIKENKIKI CO., LTD 制造的测量仪器名称 AC-1)测量该化合物的最高已占分子轨道(HOMO)能量。由能隙的测量值和上述 HOMO 能量计算该化合物的最低未占分子轨道(LUMO)能量。HOMO 能量是 -5.89eV , LUMO 能量是 -2.98eV 。

[0179] 对比例 1

[0180] 对比化合物 13 的合成

[0181]



[0182] 将 1.82g(10.0mmol) 化合物 8、2.62g(12.5mmol) 化合物 9 和 50ml 乙醇装入 100ml 三颈烧瓶。在氮气气氛中,将该混合物加热到 75°C , 并搅拌 2 小时。冷却所得溶液,然后过滤。用 10ml 甲醇洗涤所得黑色固体,由此获得了 1.91g(53.8% 收率) 作为黑绿色固体的化合物 10。

[0183] 将 1.0g(2.91mmol) 化合物 10、0.55g(4.00mmol) 化合物 11、3.0ml 亚硝酸异戊酯化合物 12 和 50ml 四氢呋喃装入 100ml 三颈烧瓶。在氮气气氛中,将该混合物加热到 55°C , 并搅拌 4 小时。在反应之后,浓缩所得溶液并用硅胶柱(庚烷+甲苯混合展开溶剂)纯化,由此获得 0.840g(71.5% 收率) 对比化合物 13(白黄色晶体)。

[0184] 此外,通过 NMR 测定鉴定该化合物的结构。

[0185] ^1H NMR(CDCl_3 , 400MHz) σ (ppm) :7.63-7.70(m, 10H), 7.57(d, 4H), 7.40(m, 2H),

7.32(t, 2H), 7.61(d, 2H).

[0186] 采用由 Perkin Elmer 制造的 DSC(Pyris 1) 从室温以 20°C /min 的温度升高速率测量呈玻璃态的化合物的玻璃化转变温度, 并且玻璃化转变温度是 96°C。

[0187] 此外, 通过与实施例 1 相同的方法测定该化合物的发光波长。

[0188] 表 3

[0189] 在浓度为 1.0×10^{-5} mol/l 的溶液中

[0190]

	发光波长
化合物 No. A-1	431nm
对比化合物 13	420nm
苯并 [k] 荧蒹	410nm

[0191] 图 7 示出了在溶液中的发射光谱。

[0192] 本发明的化合物具有对比化合物 13 和苯并 [k] 荧蒹中的每一种更长的发光波长。因此, 当该化合物用于显示器时, 该化合物可以是发蓝光的化合物, 其具有适合于具有高效率 and 良好色纯度的发光器件的波长。

[0193] 表 4

[0194] 薄膜

	发光波长	发射强度
[0195] 化合物 No. A-1	449nm	1.93
对比化合物 13	429nm	1.00
苯并 [k] 荧蒹	没有发光	

[0196] 图 8 示出了在薄膜中的发射光谱。通过使用 354nm 的波长作为激发波长比较这两种材料, 即化合物 No. A-1 和对比化合物 13 的发射强度, 该 354nm 的波长由该材料的吸收曲线在该材料具有相同吸光率处的交点表示。此外, 没有观察到苯并 [k] 荧蒹的薄膜发光。

[0197] 当本发明的化合物用作发光器件中的发光材料时, 相对于主体材料以大约 0.1-20wt% 的浓度用该材料掺杂该器件。因此, 该发光材料呈固态膜的发光性能极其重要。

[0198] 当将对比化合物 13 在薄膜中的发射强度设定到 1.0 时, 本发明的化合物 No. A-1 具有 1.93 的发射强度; 化合物 No. A-1 具有是对比化合物 13 大约两倍的量子产率。

[0199] 此外, 通过与实施例 1 相同的方法测量化合物 No. A-1 和对比化合物 13 中每一种的 HOMO 能量和 LUMO 能量中的每一种。

[0200] 表 5

[0201]

	HOMO	LUMO
化合物 No. A-1	-5.89eV	-2.98eV
对比化合物 13	-5.91eV	-2.96eV

[0202] 本发明的化合物 No. A-1 可以具有改进的空穴注入性能, 因为该化合物具有比对比化合物 13 大的 HOMO 能量。此外, 化合物 No. A-1 可以还具有改进的电子注入性能, 因为该化合物具有比对比化合物 13 小的 LUMO 能量。因此, 化合物 No. A-1 可以是比对比化合物 13 更适合于电致发光器件的化合物。

[0203] 实施例 2

[0204] 作为阳极, 通过溅射法在玻璃基材上形成厚度为 120nm 的氧化铟锡 (ITO) 膜, 并使用所得膜作为透明导电性支撑基材。在丙酮和异丙醇 (IPA) 中按这种顺序对所得基材进行超声波清洗。然后, 在沸腾的 IPA 中洗涤该基材并干燥。进一步对该基材进行 UV/ 臭氧清洗以用作透明导电性支撑基材。

[0205] 通过旋涂法在该透明导电性支撑基材上将由如下所示的化合物 14 表示的化合物的氯仿溶液形成厚度为 20nm 的膜, 由此形成空穴传输层。

[0206] 另外, 通过真空沉积基于电阻加热在压力为 10^{-5} Pa 的真空室中连续地形成以下有机层和电极层, 由此制备了器件。

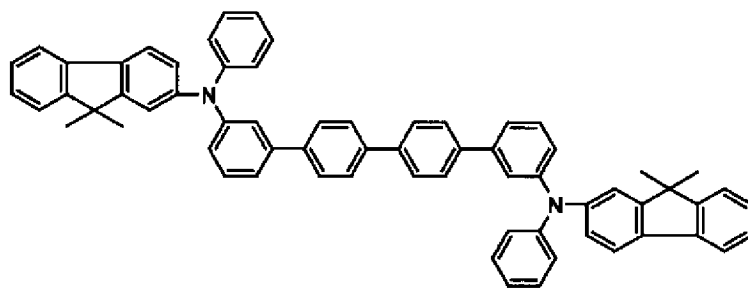
[0207] 发光层 (20nm) : 示例化合物 No. A-1 (2%, 按重量比) : 化合物 15

[0208] 电子传输层 (30nm) : Bphen (由 DOJINDO LABORATORIES 制造)

[0209] 金属电极层 1 (0.5nm) : LiF

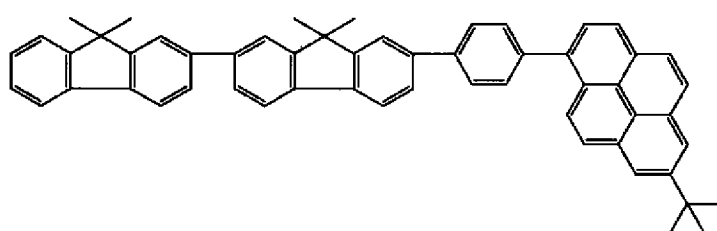
[0210] 金属电极层 2 (150nm) : Al

[0211]

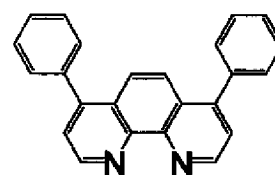


[0212] 化合物 14

[0213]



化合物15



Bphen

[0214] 采用由 Hewlett-Packard Company 制造的微安计 4140B 测量所得 EL 器件的电流-电压特性, 并且采用 TOPCON CORPORATION 制造的 BM 7 测量该器件的发射亮度。在 4.5V

的外加电压下观察到该实施例的器件以 $957\text{cd}/\text{m}^2$ 的发射亮度和 $2.91\text{lm}/\text{W}$ 的发光效率发光。此外,观察到该器件发射具有 CIE 色度座标 (x, y) 为 (0.15, 0.10) 和良好色纯度的蓝光。

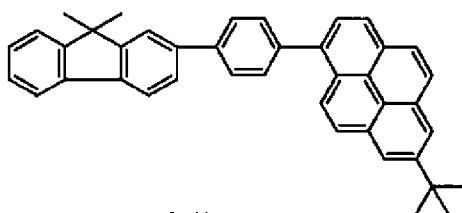
[0215] 另外,在氮气气氛下将电压施加到该器件上 100 小时。结果,观察到该器件以有利的方式连续地发光。

[0216] 实施例 3

[0217] 用与实施例 2 中相同的方式制备器件,不同之处在于使用化合物 16 代替实施例 2 的化合物 15。在 4.5V 的外加电压下观察到该实施例的器件以 $980\text{cd}/\text{m}^2$ 的发射亮度和 $2.71\text{lm}/\text{W}$ 的发光效率发光。此外,观察到该器件发射具有 CIE 色度座标 (x, y) 为 (0.15, 0.10) 和良好色纯度的蓝光。

[0218] 另外,在氮气气氛下将电压施加到该器件上 100 小时。结果,观察到该器件以有利的方式连续地发光。

[0219]



化合物16

[0220] 从实施例 2 和 3 可以看出,使用具有通过结合苯并 [k] 荧蒽骨架和芴骨架而获得的骨架的材料发光器件从发光性能 (发光波长和发光效率) 和热稳定性方面看是优异的。还发现,使用上述客体和具有通过结合芘骨架和芴骨架而获得的骨架的材料作为主体的发光器件从发光性能 (发光波长和发光效率) 和耐久性方面看是优异的。

[0221] 实施例 4

[0222] 示例化合物 No. A-2 的合成

[0223] 可以用与实施例 1 中相同的方式合成示例化合物 No. A-2, 不同之处在于使用 2-碘-9,9-二乙基芴代替实施例 1 的 2-碘-9,9-二甲基芴。

[0224] 实施例 5

[0225] 示例化合物 No. A-3 的合成

[0226] 可以用与实施例 1 中相同的方式合成示例化合物 No. A-3, 不同之处在于使用 2-碘-9,9-二异丙基芴代替实施例 1 的 2-碘-9,9-二甲基芴。

[0227] 实施例 6

[0228] 示例化合物 No. A-54 的合成

[0229] 用与实施例 1 中相同的方式合成示例化合物 No. A-54 (15% 合成收率), 不同之处在于使用 3-溴荧蒽代替实施例 1 的 2-碘-9,9-二甲基芴。

[0230] 基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 证实该化合物具有 652.2 的 M^+ 。

[0231] 此外,通过 NMR 测定鉴定该化合物的结构。

[0232] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) σ (ppm): 8.26 (dd, 2H, $J = 7.5\text{Hz}$), 8.09 (m, 2H), 8.02 (m, 4H), 7.91 (dd, 2H, $J = 15.7\text{Hz}$), 7.59 (m, 4H), 7.54-7.43 (m, 8H), 7.32 (m, 2H), 7.10 (t, 2H, $J = 8\text{Hz}$), 6.37 (d, 2H, $J = 7\text{Hz}$)。

[0233] 此外,制备该化合物在甲苯中的浓度为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$ 的稀溶液,并采用由 Hitachi, Ltd. 制造的荧光分光光度计 F-4500 测量该溶液的发射光谱。观察到具有良好色纯度和窄半宽度的蓝光发射;该光具有 447nm 的最大发光波长和 70nm 的半宽度。

[0234] 实施例 7

[0235] 示例化合物 No. A-55 的合成

[0236] 可以用与实施例 1 中相同的方式合成示例化合物 No. A-55,不同之处在于使用溴代芘代替实施例 1 的 2-碘-9,9-二甲基芴。

[0237] 实施例 8

[0238] 示例化合物 No. A-56 的合成

[0239] 可以用与实施例 1 中相同的方式合成示例化合物 No. A-56,不同之处在于使用 7-叔丁基-溴代芘代替实施例 1 的 2-碘-9,9-二甲基芴。

[0240] 实施例 9

[0241] 示例化合物 No. A-5 的合成

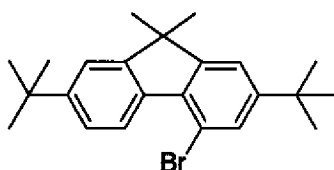
[0242] 可以用与实施例 1 中相同的方式合成示例化合物 No. A-2,不同之处在于使用 2-碘-7-叔丁基-9,9-二甲基芴代替实施例 1 的 2-碘-9,9-二甲基芴。

[0243] 实施例 10

[0244] 示例化合物 No. A-44 的合成

[0245] 可以用与实施例 1 中相同的方式合成示例化合物 No. A-44,不同之处在于使用化合物 17 代替实施例 1 的 2-碘-9,9-二甲基芴。

[0246]

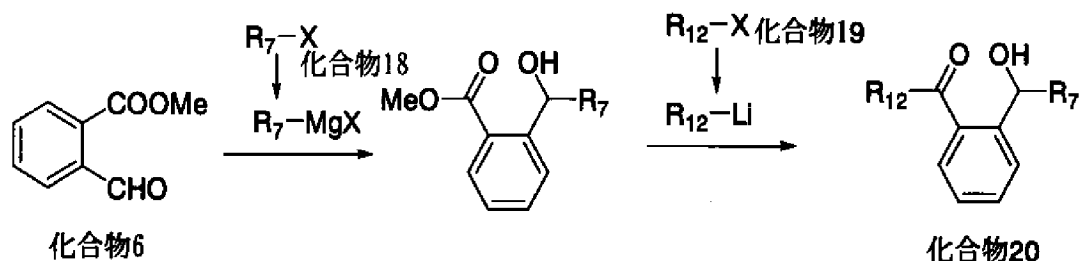


[0247] 化合物 17

[0248] 实施例 11

[0249] 由通式 (I) 表示的其中 R_7 和 R_{12} 不同并且各自表示除原子以外的取代基的化合物的制备方法的实施例如下所示。

[0250]



[0251] 在该式中, X 表示卤素原子。如此获得的化合物 20 按与实施例 1 的部分 (1-3) 中相同的方式经历反应,由此可以获得目标产物。

[0252] 示例化合物 No. A-20 的合成

[0253] 可以通过使用溴苯和 2-碘-9,9-二甲基芴分别作为上述反应式中的化合物 18 和化合物 19 来合成示例化合物 No. A-20。

[0254] 实施例 12

[0255] 示例化合物 No. A-22 的合成

[0256] 可以用与实施例 11 中相同的方式合成示例化合物 No. A-22, 不同之处在于使用 3- 溴甲苯代替实施例 11 的溴苯。

[0257] 实施例 13

[0258] 示例化合物 No. A-24 的合成

[0259] 可以用与实施例 11 中相同的方式合成示例化合物 No. A-24, 不同之处在于使用 2- 溴联苯代替实施例 11 的溴苯。

[0260] 实施例 14

[0261] 示例化合物 No. A-27 的合成

[0262] 可以用与实施例 11 中相同的方式合成示例化合物 No. A-27, 不同之处在于使用 1- 溴萘代替实施例 11 的溴苯。

[0263] 实施例 15

[0264] 示例化合物 No. A-32 的合成

[0265] 可以用与实施例 11 中相同的方式合成示例化合物 No. A-32, 不同之处在于使用 5- 溴菲代替实施例 11 的溴苯。

[0266] 实施例 16

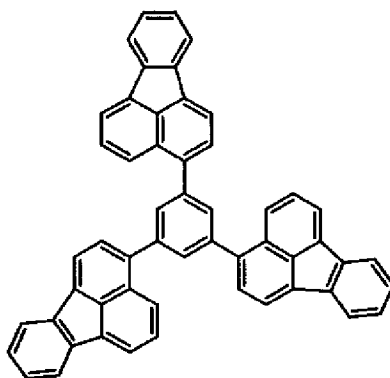
[0267] 示例化合物 No. A-35 的合成

[0268] 可以用与实施例 11 中相同的方式合成示例化合物 No. A-35, 不同之处在于使用化合物 17 代替实施例 11 的溴苯。

[0269] 实施例 17

[0270] 用与实施例 2 中相同的方式制备器件, 不同之处在于使用化合物 21 代替实施例 2 的化合物 15。

[0271]



[0272] 化合物 21

[0273] 观察到该实施例的器件发射蓝光。

[0274] 实施例 18

[0275] 示例化合物 No. A-70 的合成

[0276] 用与实施例 1 中相同的方式合成示例化合物 No. A-70 (9% 合成收率), 不同之处在于使用 2- 溴 -9- 甲基 -9- 三氟甲基芴代替实施例 1 的 2- 碘 -9,9- 二甲基芴。

[0277] 基质辅助激光解吸 / 电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 证实该化合物具有 744.2

的 M⁺。

[0278] 此外,通过 NMR 测定鉴定该化合物的结构。

[0279] ¹H NMR(CDCl₃, 400MHz) σ (ppm) :8.07(d, 2H, J = 7.6Hz), 7.92(m, 2H), 7.88(m, 2H), 7.78-7.65(m, 8H), 7.56(m, 2H), 7.46(m, 4H), 7.26(m, 2H), 6.69(m, 2H), 1.83(s, 3H), 1.82(s, 3H)。

[0280] 此外,制备该化合物在甲苯中的浓度为 1×10^{-5} mol/l 的稀溶液,并采用由 Hitachi, Ltd. 制造的荧光分光光度计 F-4500 测量该溶液的发射光谱。观察到具有良好色纯度和窄半宽度的蓝发光;该光具有 448nm 的最大发光波长和 61nm 的半宽度。

[0281] 实施例 19

[0282] 用与实施例 2 中相同的方式制备器件,不同之处在于使用示例化合物 No. A-54 代替实施例 2 的示例化合物 No. A-1。观察到该实施例的器件在 4.5V 的外加电压下以 130cd/m² 的发射亮度发光,并且电流效率和功率效率分别是 4.0cd/A 和 2.71m/W。此外,观察到该器件发射具有 CIE 色度座标 (x, y) 为 (0.15, 0.13) 和良好色纯度的蓝光。

[0283] 另外,在氮气气氛下将电压施加到该器件上 100 小时。结果,观察到该器件以有利的方式连续地发光。

[0284] 实施例 20

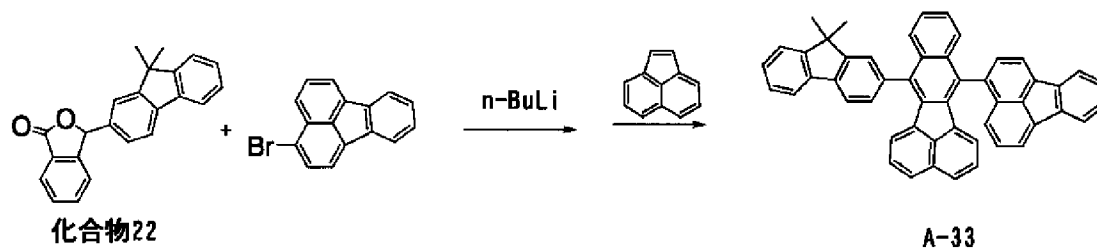
[0285] 用与实施例 2 中相同的方式制备器件,不同之处在于使用示例化合物 No. A-70 代替实施例 2 的示例化合物 No. A-1。观察到该实施例的器件在 4.5V 的外加电压下以 570cd/m² 的发射亮度发光,并且电流效率和功率效率分别是 3.7cd/A 和 2.41m/W。此外,观察到该器件发射具有 CIE 色度座标 (x, y) 为 (0.15, 0.09) 和良好色纯度的蓝光。

[0286] 另外,在氮气气氛下将电压施加到该器件上 100 小时。结果,观察到该器件以有利的方式连续地发光。

[0287] 实施例 21

[0288] 示例化合物 No. A-33 的合成

[0289]



[0290] 将 5.97g (18.3mmol) 3-溴荧蒹和 200mL 二乙醚添加到 300mL 反应容器中。将该溶液冷却到 -78℃,并在 10 分钟内将 11.6mL (18.3mmol) 正丁基锂在己烷中的浓度为 1.57mol/L 的溶液添加到该溶液中。在该温度下搅拌该溶液 30 分钟后,将溶于 50mL 二乙醚的化合物 22 (5.15g, 18.3mmol) 一次添加到该溶液中。将该溶液加热到室温,同时连接冷却浴,并将 100mL 氯化铵的 10% 水溶液添加到该悬浮液中,接着用乙酸乙酯萃取 (100mL × 两次)。收集有机层,用蒸馏水和饱和盐溶液洗涤,并用无水 MgSO₄ 干燥。然后,浓缩该溶液并在高真空中干燥,由此获得褐色固体化合物。

[0291] 将所得固体化合物装入 500mL 反应容器,并将 100mL 二甲苯、1.56g (8.19mmol) 对甲苯磺酸和 4.17g (27.4mmol) 萘烯添加到该容器中。在 150℃ 下剧烈地搅拌该溶液 36 小时。

在减压下除去二甲苯,并将 100mL 饱和碳酸氢钠水和 100mL 蒸馏水添加到该溶液中,接着用氯仿萃取(100mL× 两次)。收集有机层,用饱和碳酸氢钠水、蒸馏水和饱和盐溶液洗涤,并用无水 $MgSO_4$ 干燥。然后,通过过滤分离干燥剂。在浓缩该滤液之后,获得黑色硅胶载体。利用硅胶柱色谱(流动相;氯仿:己烷=1:3 至氯仿:己烷=1:1)纯化该载体,由此获得了红棕色固体。将该固体悬浮在少量氯仿中,并将二乙醚添加到该悬浮液中以使晶体沉淀。通过过滤取得晶体并再次利用硅胶柱色谱(流动相;氯仿:己烷=1:3 至氯仿:己烷=1:2)进行纯化,由此获得了红棕色固体。将该固体悬浮在少量氯仿中,并将二乙醚添加到该悬浮液中,接着过滤。然后,在真空中干燥所得晶体,然后进行升华纯化处理,由此获得了 2.5g(3.88mmol, 21% 收率) 示例化合物 No. A-33。

[0292] 基质辅助激光解吸/电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)证实该化合物具有 644.3 的 M^+ 。

[0293] 工业应用性

[0294] 本发明的由通式(I)表示的化合物具有高玻璃化转变温度和高薄膜稳定性。因此,该化合物可以用作有机发光器件的发光层的客体,该有机发光器件能够在低的外加电压下发射具有高亮度和良好色纯度的蓝光。

[0295] 虽然已参照示例性实施方案描述了本发明,但是应该理解的是本发明不限于所公开的示例性实施方案。以下权利要求书的范围应给予最宽的理解,从而涵盖所有的这些改进和等等的结构和功能。

[0296] 本申请要求 2006 年 3 月 31 日提交的日本专利申请 No. 2006-099896 和 2006 年 12 月 12 日提交的日本专利申请 No. 2006-334985 的权益,这些文献据此全文在此通过参考而引入。

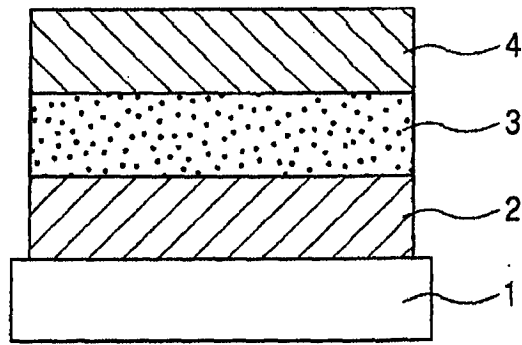


图 1

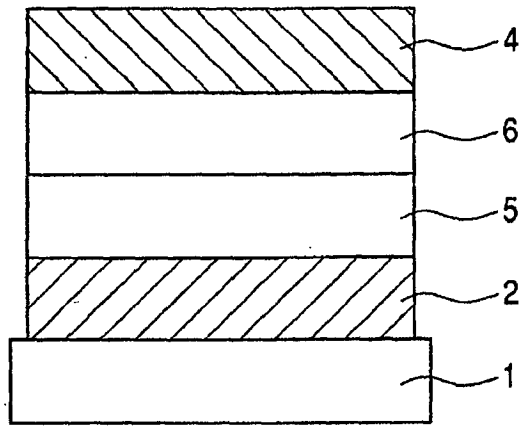


图 2

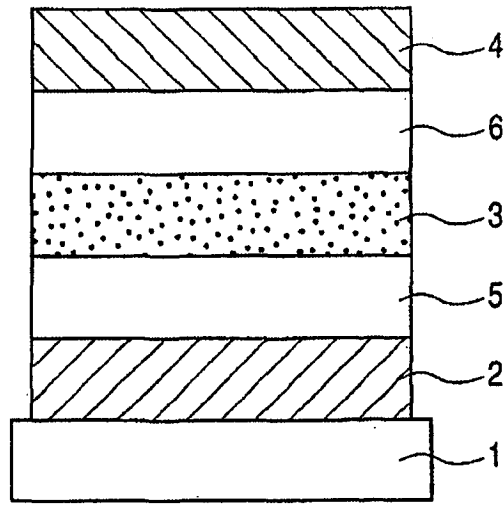


图 3

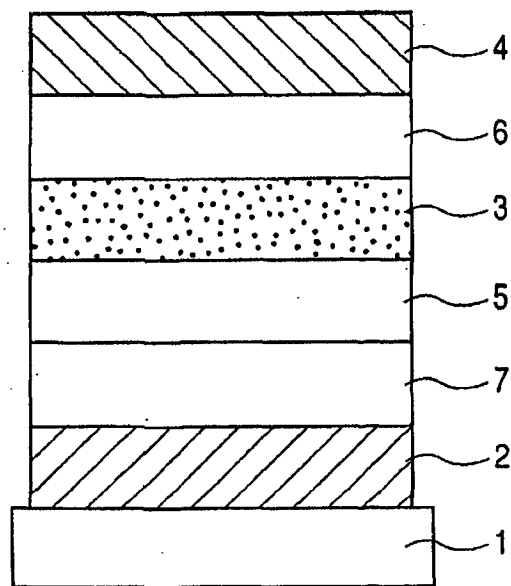


图 4

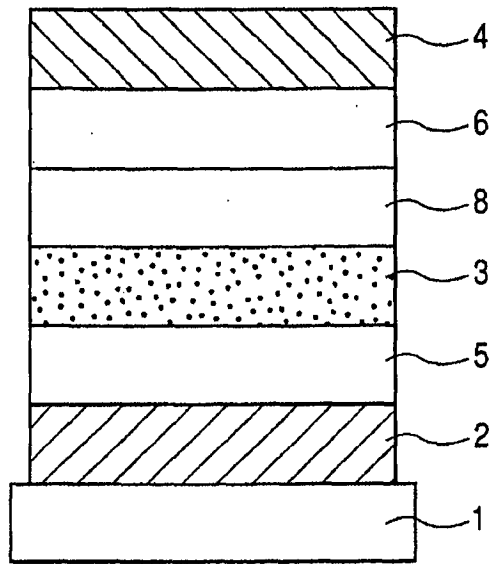


图 5

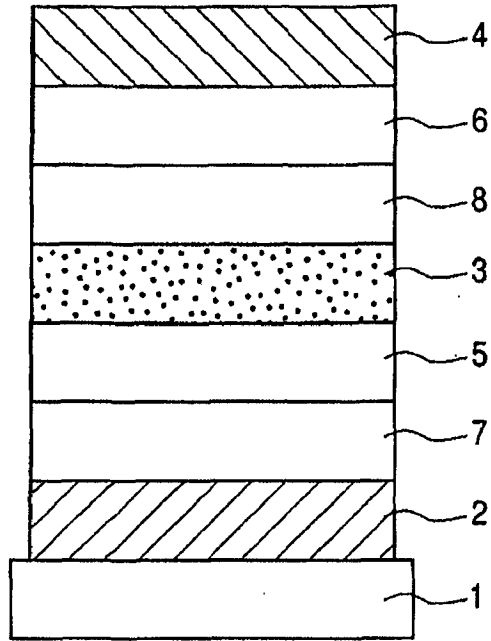


图 6

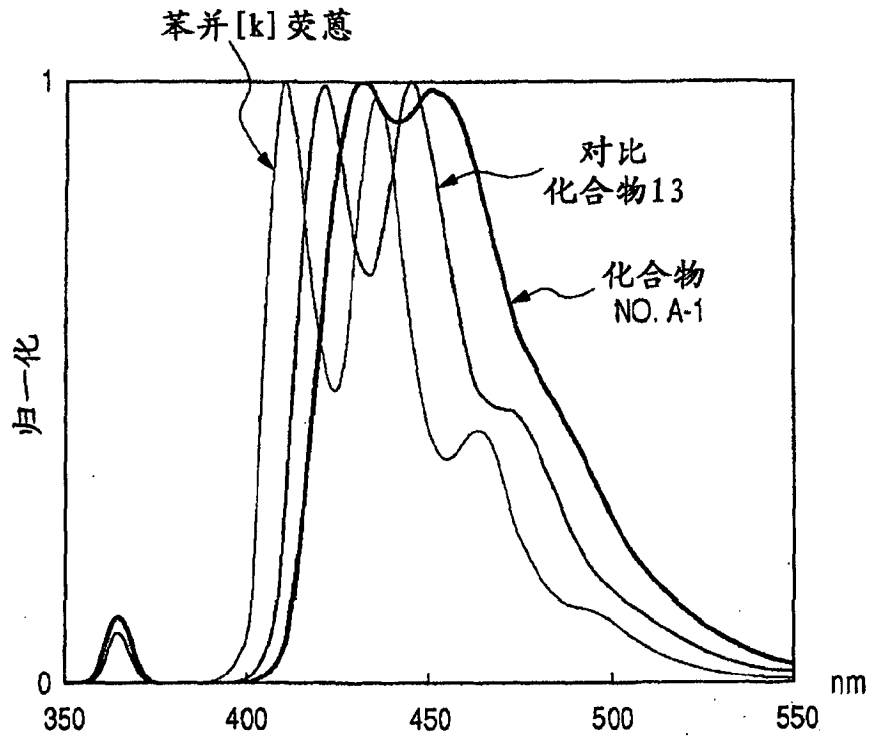


图 7

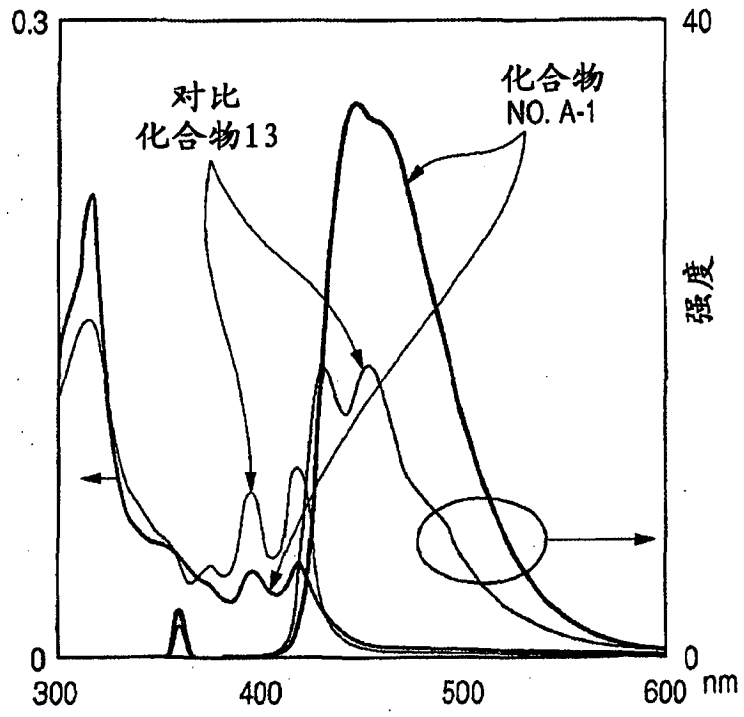


图 8

专利名称(译)	新型化合物和使用该化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	CN102629663A	公开(公告)日	2012-08-08
申请号	CN201210042839.2	申请日	2007-03-13
[标]申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	佳能株式会社		
[标]发明人	井川悟史 冈田伸二郎 镰谷淳 山田直树 桥本雅司 冲中启二 根岸千花 齐藤章人 泷口隆雄		
发明人	井川悟史 冈田伸二郎 镰谷淳 山田直树 桥本雅司 冲中启二 根岸千花 齐藤章人 泷口隆雄		
IPC分类号	H01L51/00		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/5012 C07C2103/50 C07C2103/26 C09K2211/1029 C07C49/665 H01L51/0054 H01L51/0055 C07C2103/52 C07C22/08 C07C13/62 C07C2103/24 C07C2103/40 C07C49/83 H05B33/14 C09K11/06 C09K2211/1014 C07C2103/18 H01L51/0058 C07C2603/18 C07C2603/24 C07C2603/26 C07C2603/40 C07C2603/50 C07C2603/52		
代理人(译)	李帆		
优先权	2006099896 2006-03-31 JP 2006334985 2006-12-12 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

新型单(苯并[k]荧蒹)化合物, 该化合物具有在苯并[k]荧蒹的7-至9-位中的任何位置处含有至少一个稠环芳基的分子结构, 该稠环芳基是三环或更多环的。以及有机发光器件, 其包括至少一对由阳极和阴极形成的电极, 和由有机化合物形成的层, 该层夹在该对电极之间, 其中该由有机化合物形成的层含有由以下结构式表示的化合物。其中该层是发光层的有机发光器件。

