



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104364345 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 18

(21) 申请号 201380028945. 8 *C07D 401/14* (2006. 01)
(22) 申请日 2013. 06. 12 *C07D 405/14* (2006. 01)
(30) 优先权数据 *C07D 409/14* (2006. 01)
10-2012-0063068 2012. 06. 13 KR *H01L 51/54* (2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *C07D 403/04* (2006. 01)
2014. 12. 01 *H01L 27/32* (2006. 01)
H05B 33/14 (2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2013/005171 2013. 06. 12
(87) PCT国际申请的公布数据
W02013/187689 EN 2013. 12. 19
(71) 申请人 罗门哈斯电子材料韩国有限公司
地址 韩国忠清南道
(72) 发明人 文斗铉 安熙春 丘宗锡 金南均
赵英俊 权赫柱 李暻周 金奉玉
(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 胡嘉倩
(51) Int. Cl.
C09K 11/06 (2006. 01)
C07D 403/14 (2006. 01)

权利要求书9页 说明书20页

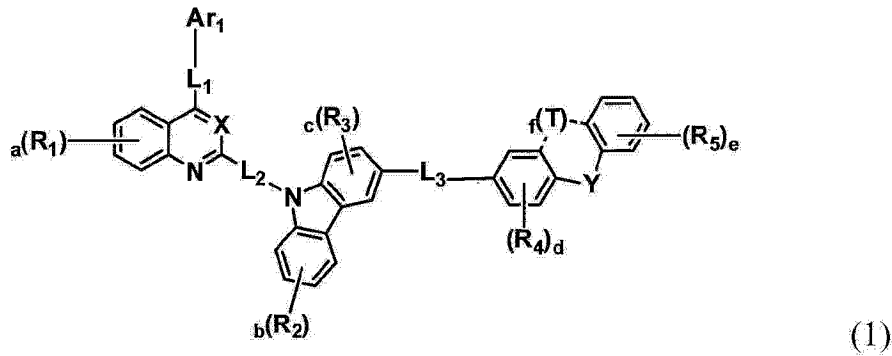
(54) 发明名称

新有机电致发光化合物和包含该化合物的有
机电致发光器件

(57) 摘要

本发明涉及一种新的有机电致发光化合物以
及包括该化合物的有机电致发光器件。根据本发
明的有机电致发光化合物具有高发光效率和长寿
命, 因此使用本发明的有机电致发光化合物可以
制备具有长操作寿命的有机电致发光器件。

1. 一种由以下通式 1 表示的有机电致发光化合物：



式中：

X 表示 CH 或 N；

L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、取代或未取代的 5 元至 30 元杂亚芳基或取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基；

L_3 表示单键、取代或未取代的 (C1-C30) 亚烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基或者取代或未取代的 3 元至 30 元杂亚芳基；

Y 表示 -O-、-S-、-CR₁₁R₁₂- 或 -NR₁₃-；

T 表示化学键；

Ar₁ 表示氢、卤素、氘、取代或未取代的 5-30 元杂芳基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的 (C1-C30) 烷基；

R₁ 至 R₅ 各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 5 元至 7 元杂环烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、与至少一个 (C3-C30) 脂环稠和的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、与至少一个取代或未取代的 (C6-C30) 芳环稠和的 5 元至 7 元杂环烷基、与至少一个取代或未取代的 (C6-C30) 芳环稠和的 (C3-C30) 环烷基、-NR₁₄R₁₅、-SiR₁₆R₁₇R₁₈、-SR₁₉、-OR₂₀、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、硝基或羟基；

R₁₁ 至 R₂₀ 如 R₁ 至 R₅ 中所定义；

a、b 和 e 各自独立地表示 1-4 的整数，其中 a、b 或 e 是大于或等于 2 的整数，每一个 R₁、每一个 R₂ 或者每一个 R₅ 是相同或不同的；

c 和 d 各自独立地表示 1-3 的整数，其中 c 或 d 是大于或等于 2 的整数，每一个 R₃ 或每一个 R₄ 是相同或不同的；

f 表示 0 或 1 的整数；当 f 是 0 时，Y 表示 -NR₁₃-，其中 R₁₃ 可以与 R₅ 连接形成单环或多环的 (C5-C30) 脂环或芳环，其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子代替；以及

所述杂环烷基和杂（亚）芳基含有至少一个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物，其中 L_1 至 L_3 、Ar₁、R₁ 至 R₅ 以及 R₁₁ 至 R₂₀ 中取代的（亚）烷基、取代的（亚）芳基、取代的杂（亚）芳基、取代的环烷基和取代的杂环烷基的取代基各自独立地是至少一种选自下组的基团：氘、卤素、未取代的或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、未取代的或被 (C6-C30) 芳基取代的 3- 至 30- 元杂芳基、

5-至7-元杂环烷基、与至少一个(C6-C30)芳环稠合的5-至7-元杂环烷基、(C3-C30)环烷基、与至少一个(C6-C30)芳环稠合的(C6-C30)环烷基、 $R_aR_bR_cSi-$ 、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、氰基、咪唑基、 $-NR_dR_e$ 、 $-BR_fR_g$ 、 $-PR_hR_i$ 、 $-P(=O)R_jR_k$ 、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基、 R_lZ- 、 $R_mC(=O)-$ 、 $R_mC(=O)O-$ 、羧基、硝基和羟基,其中 R_a 至 R_l 各自独立地表示(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳基或3-至30-元杂芳基,或与相邻取代基连接以形成单环或多环(C5-C30)脂环或芳环,其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子代替, Z 表示S或O,以及 R_m 表示(C1-C30)烷基、(C1-C30)烷氧基、(C6-C30)芳基或(C6-C30)芳氧基。

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 L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、取代或未取代的5元至15元杂亚芳基、或取代或未取代的(C6-C15)亚芳基;

L_3 表示单键、或取代或未取代的(C6-C15)亚芳基;

Y 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CR_{11}R_{12}-$ 或 $-NR_{13}-$,其中 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地表示取代或未取代的(C1-C10)烷基, R_{13} 表示取代或未取代的(C6-C15)芳基、或者取代或未取代的5元或15元杂芳基;

T 表示单键;

Ar_1 表示氢、取代或未取代的5-20元杂芳基、取代或未取代的(C6-C20)芳基、或取代或未取代的(C1-C10)烷基;以及

R_1 至 R_5 各自独立地表示氢、取代或未取代的(C6-C15)芳基,或取代或未取代的5-至15元杂芳基。

4. 如权利要求3所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述 L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、未取代的5元至15元杂亚芳基、或未取代的或被(C1-C6)烷基取代的(C6-C15)亚芳基;

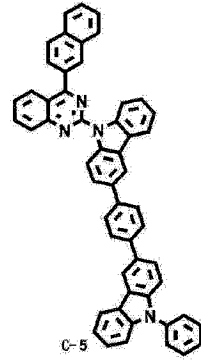
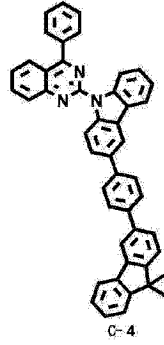
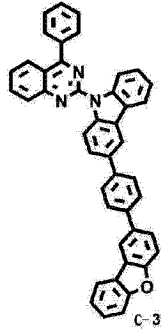
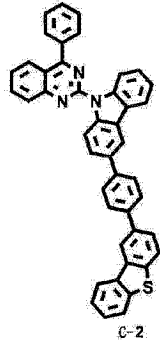
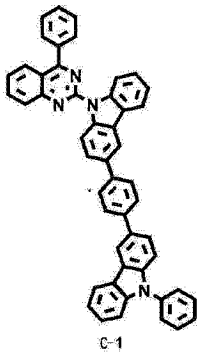
L_3 表示单键、或未取代的(C6-C15)亚芳基;

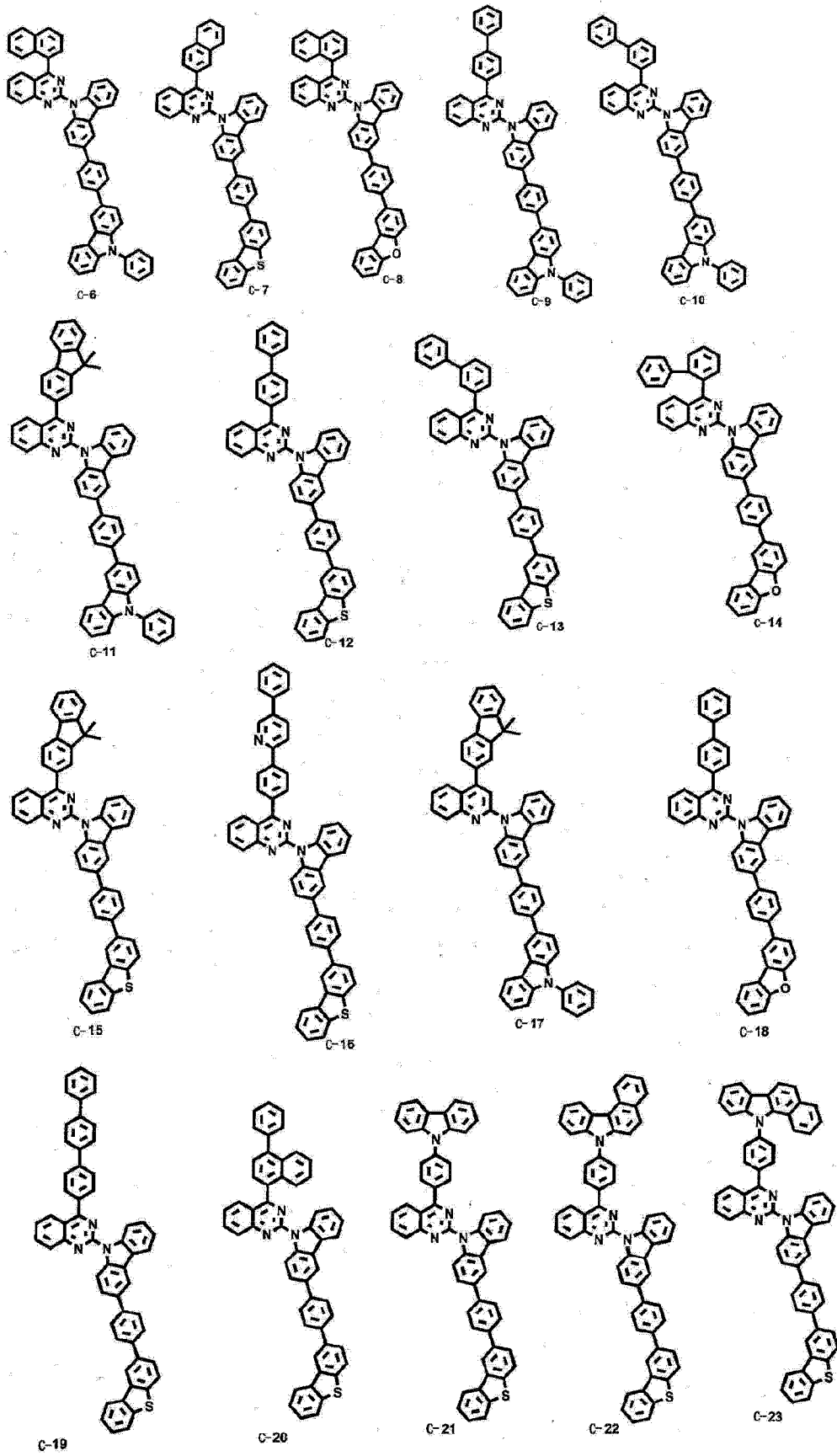
Y 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CR_{11}R_{12}-$ 或 $-NR_{13}-$,其中 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地表示未取代的(C1-C10)烷基, R_{13} 表示未取代的或被氬、卤素、(C1-C6)烷基或(C6-C15)芳基取代的(C6-C15)芳基,或被(C6-C15)芳基取代的5元至15元杂芳基;

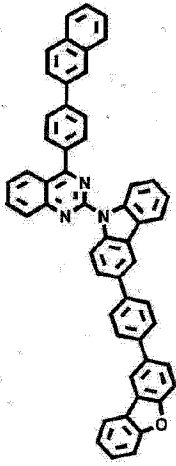
Ar_1 表示氢、未取代的或被(C6-C15)芳基取代的5元至20元杂芳基、未取代的或被氬、卤素、(C1-C6)烷基、(C6-C15)芳基或5元至15元杂芳基取代的(C6-C20)芳基、或未取代的或被(C1-C6)烷基取代的(C1-C10)烷基;以及

R_1 至 R_5 各自独立地表示氢、未取代的(C6-C15)芳基,或未取代的5-至15元杂芳基。

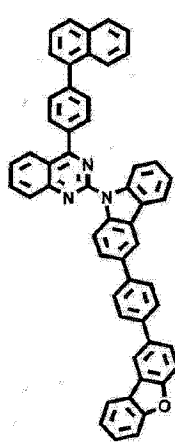
5. 如权利要求1所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述由通式1表示的化合物选自下组化合物:



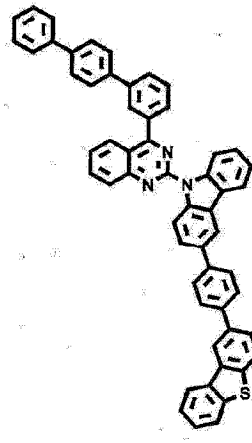




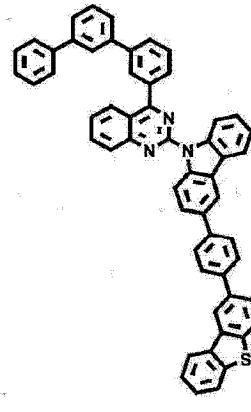
C-24



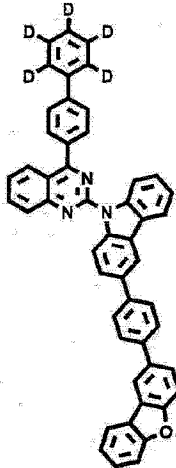
C-25



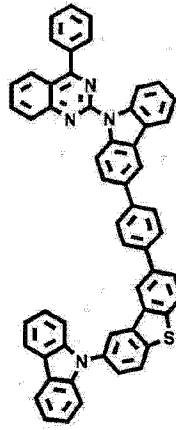
C-26



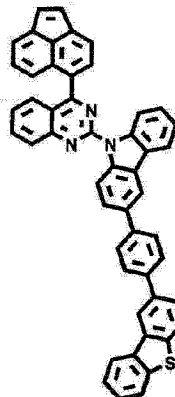
C-27



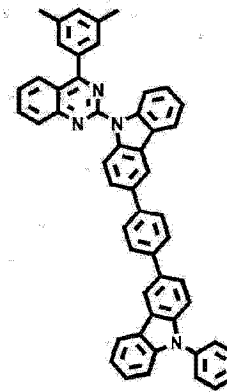
C-28



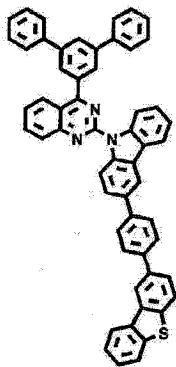
C-29



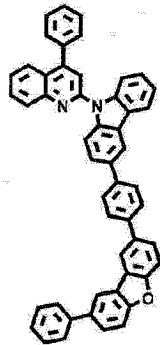
C-30



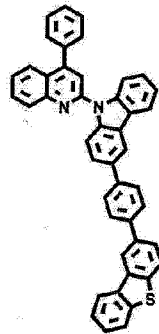
C-31



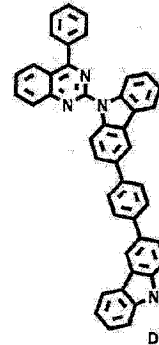
C-32



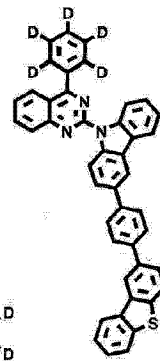
C-33



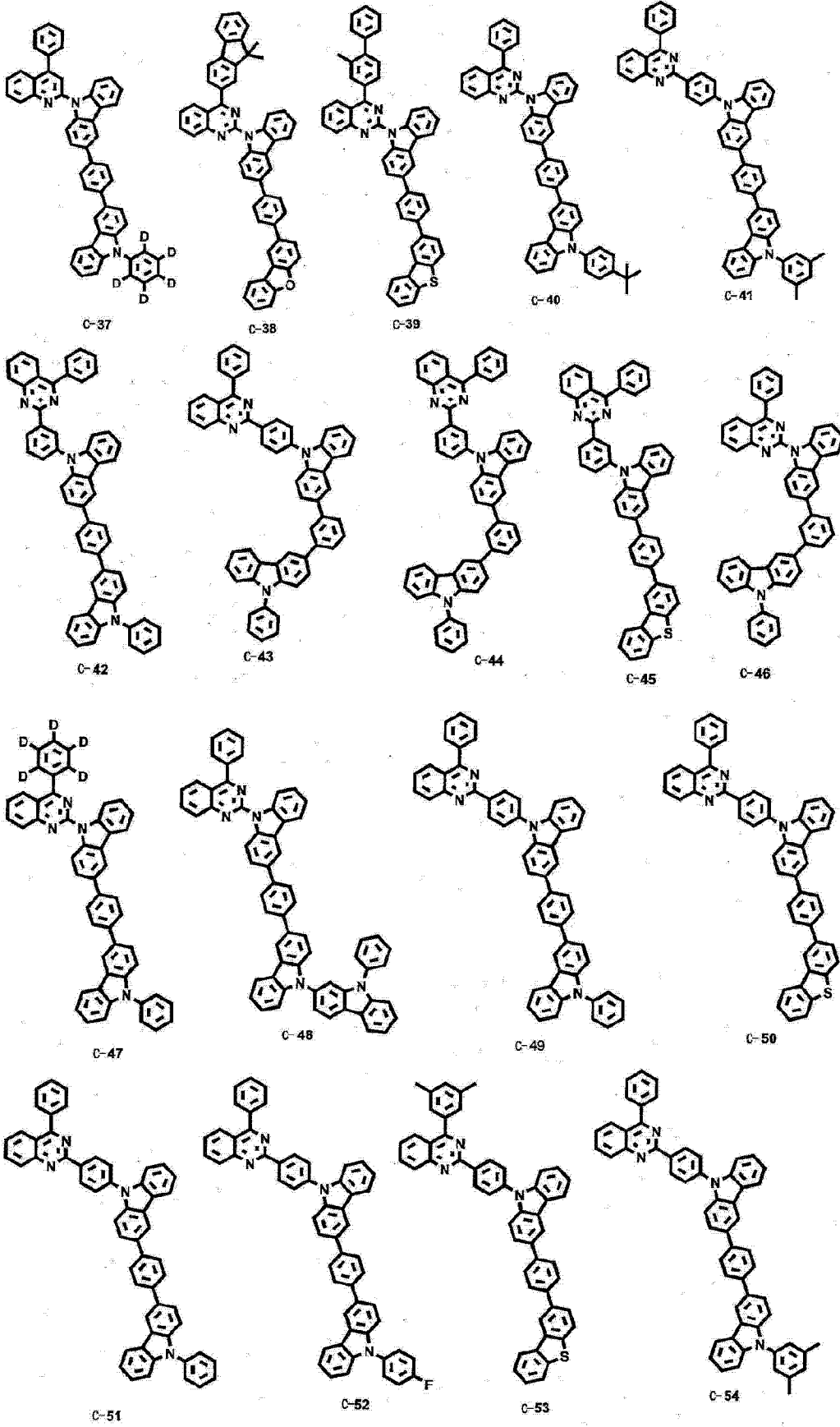
C-34

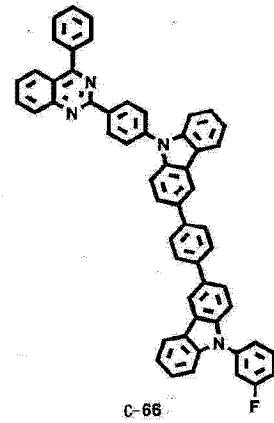
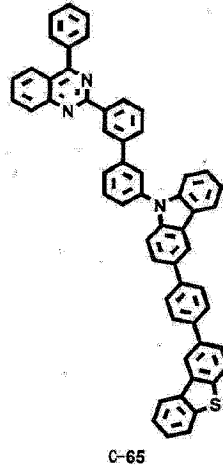
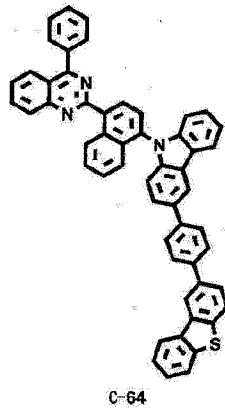
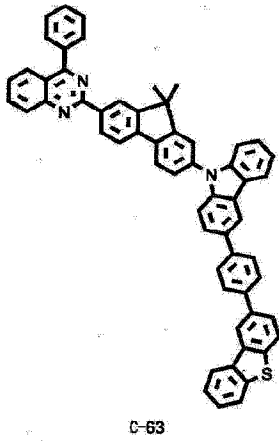
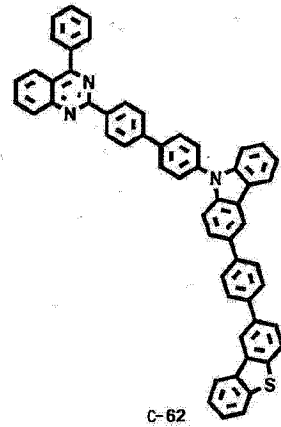
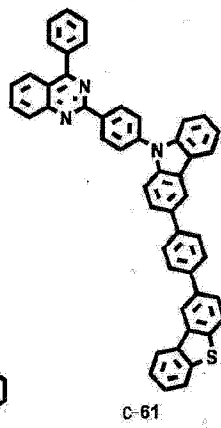
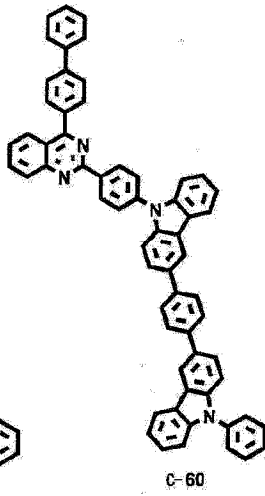
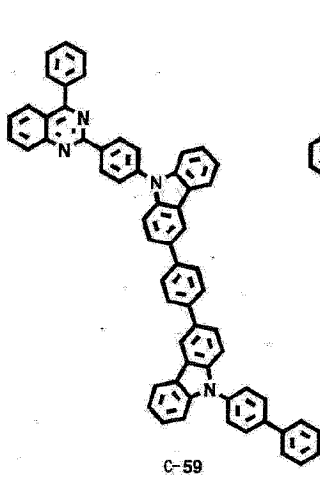
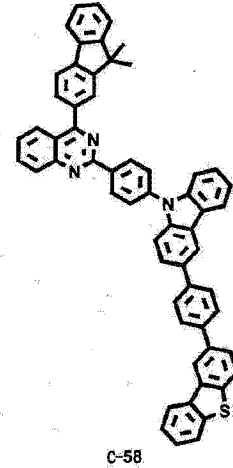
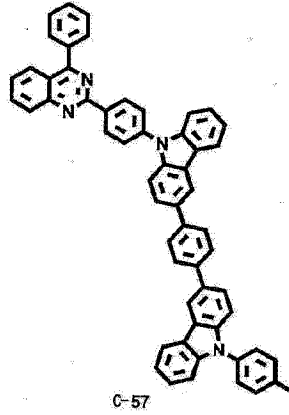
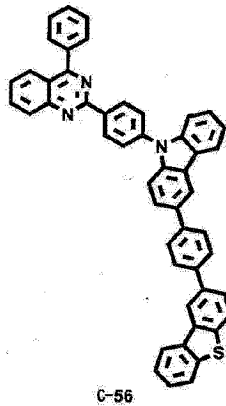
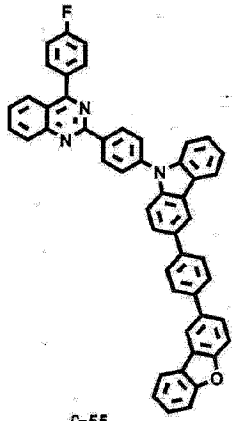


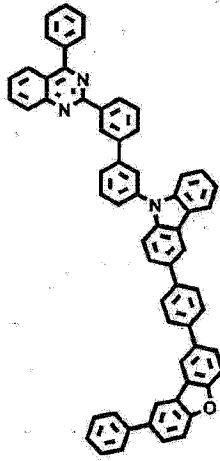
C-35



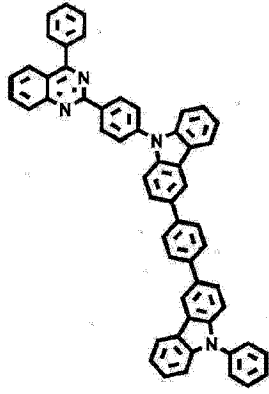
C-36



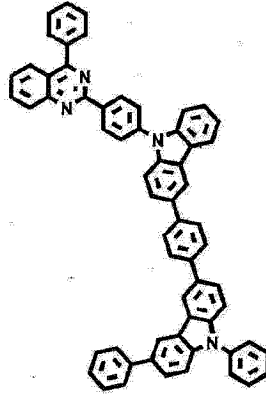




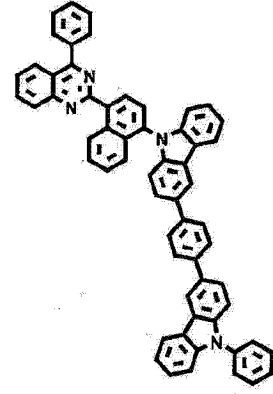
C-67



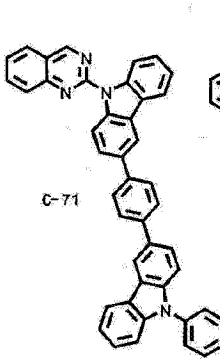
C-68



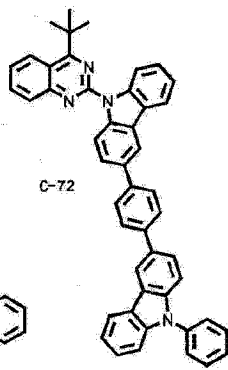
C-69



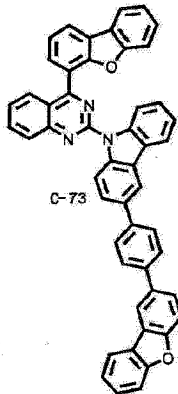
C-70



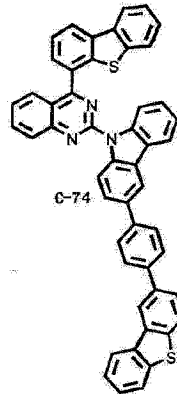
C-71



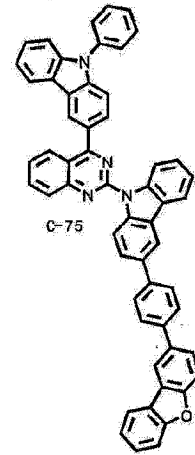
C-72



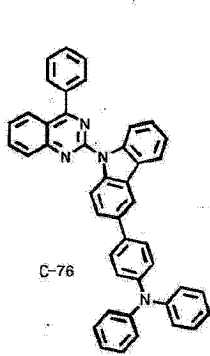
C-73



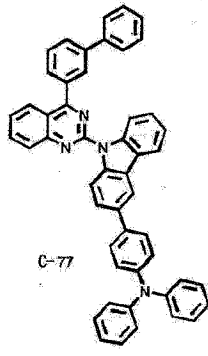
C-74



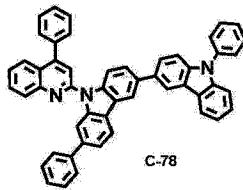
C-75



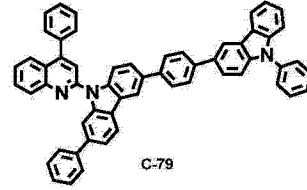
C-76



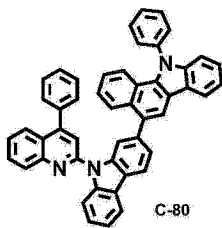
C-77



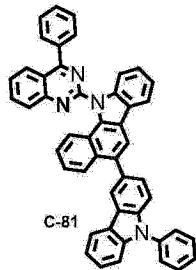
C-78



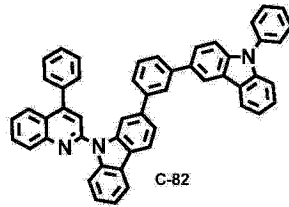
C-79



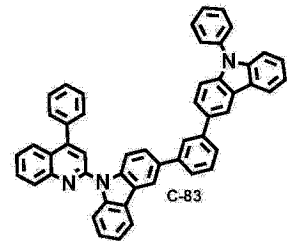
C-80



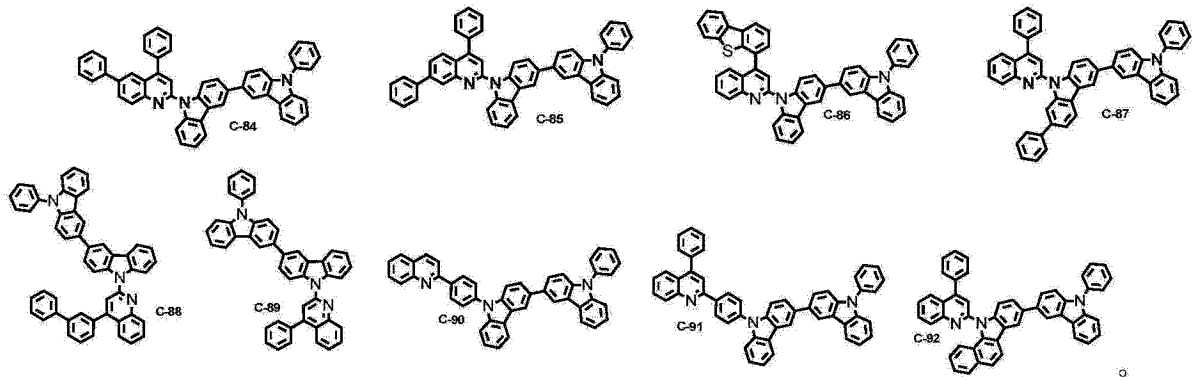
C-81



C-82



C-83



6. 一种包含权利要求 1 所述的有机电致发光化合物的有机电致发光器件。

新有机电致发光化合物和包含该化合物的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新的有机电致发光化合物以及包括该化合物的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 电致发光 (EL) 器件是一种自发光器件,其优势在于提供了更宽的可视角、更高的对比度并具有更快速的响应时间。伊斯曼柯达公司 (Eastman Kodak) 通过使用芳族二胺小分子和铝配合物作为形成发光层的材料,首先开发了一种有机 EL 器件 [Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

[0003] 有机 EL 器件中决定发光效率的最重要的因素是发光材料。迄今为止,荧光材料被广泛地用作发光材料。然而,从电致发光的机理来看,相比与荧光材料,研制磷光材料是理论上将发光效率提高 4 倍的最好的方法之一。铱 (III) 络合物是众所周知的磷光材料,包括二 (2-(2'-苯并噻吩基)-吡啶根合 -N, C3') (乙酰丙酮酸根合) 铱 ((acac) Ir (btp)₂)、三 (2-苯基吡啶) 铱 (Ir (ppy)₃) 和二 (4,6-二氟苯基吡啶根合 -N, C2) 吡啶甲酸根合 (picolinate) 铱 (Firpic), 分别作为红色、绿色和蓝色材料。特别是近来在日本、欧洲和美国,人们正在对大量磷光材料进行研究。

[0004] 迄今为止,已知 4,4'-N, N'-二咔唑-联苯 (CBP) 是最广泛用作磷光物质的基质材料。此外,已知高性能有机 EL 器件使用浴铜灵 (BCP) 和二 (2-甲基-8-羟基喹啉合 (quinolate)) (4-苯基苯酚) 铝 (III) (BA1q) 用于空穴阻挡层;日本先锋公司 (Pioneer) 等开发了一种高性能有机 EL 器件,其采用了 BA1q 的衍生物作为基质材料。

[0005] 虽然这些磷光物质基质材料提供良好的发光特征,但它们具有下述不足:(1) 因为它们的玻璃化转变温度低和热稳定性差,在真空中的高温沉积过程中,它们可能发生降解。(2) 有机 EL 器件的功率效率由 $[(\pi / \text{电压}) \times \text{电流效率}]$ 确定,所以功率效率与电压成反比。与那些含有荧光基质材料的有机 EL 器件相比,含有磷光基质材料的有机 EL 器件提供了更高的电流效率 (cd/A) 和更高的驱动电压。因此,采用常规磷光材料的有机 EL 器件在功率效率 (lm/W) 上没有优势。(3) 使用磷光基质材料的有机 EL 器件的工作寿命和发光效率不能令人满意。

[0006] 国际专利公开第 WO 2006/049013 号公开了一种用于有机 EL 器件的化合物,其中所述化合物具有含氮的 3 元杂环,其上直接或通过连接基团与 2 元杂环相连。但是,包含该化合物的器件的工作寿命和发光效率不能令人满意。

发明内容

[0007] 待解决的问题

[0008] 本发明的目的是提供一种有机电致发光化合物,该化合物与常规材料相比赋予器件高发光效率和长工作寿命从而克服所述不足;以及提供一种包含本发明所述有机电致发

[0025] 发明的有益效果

[0026] 本发明的机电致发光化合物具有高发光效率和长寿命。因此,包含本发明的化合物的机电致发光器件具有长工作寿命。

[0027] 本发明实施方式

[0028] 下面将详细描述本发明。但是,以下描述是用于解释本发明,而不是为了以任意方式限制本发明的范围。

[0029] 本发明涉及用通式 1 表示的机电致发光化合物,包括所述机电致发光化合物的机电致发光材料,以及包括所述材料的机电致发光器件。

[0030] 在式 1 中, L_1 和 L_2 优选各自独立地表示单键、取代或未取代的 5 元至 15 元杂亚芳基、或取代或未取代的 (C6-C15) 亚芳基,更优选地表示单键、未取代的 5 元至 15 元杂亚芳基、未取代的 (C6-C15) 亚芳基、或被 (C1-C6) 烷基取代的 (C6-C15) 亚芳基。具体来说, L_1 和 L_2 可各自独立地选自下组:单键、亚苯基、亚萘基、亚联苯基、亚三联苯基 (terphenylene)、亚蒽基、亚茛基、亚芴基、亚菲基、亚苯并 [9, 10] 菲基、亚芘基、亚芘基、亚蒽基、亚并四苯基、亚荧蒽基、亚呋喃基、亚噻吩基、亚吡咯基、亚咪唑基、亚吡唑基、亚噻唑基、亚噻二唑基、亚异噻唑基、亚异噁唑基、亚噁唑基、亚噁二唑基、亚三嗪基、亚四嗪基、亚三唑基、亚四唑基、亚呋咱基、亚吡啶基、亚吡嗪基、亚嘧啶基、亚哒嗪基、亚苯并呋喃基、亚苯并噻吩基、亚异苯并呋喃基、亚苯并咪唑基、亚苯并噻唑基、亚苯并异噻唑基、亚苯并异噁唑基、亚苯并噁唑基、亚异吡啶基、亚吡啶基、亚吡唑基、亚苯并噻二唑基、亚喹啉基、亚异喹啉基、亚噌啉基、亚喹啉基、亚喹喔啉基、亚咔唑基、亚菲啶基、亚苯并间二氧杂环戊烯基、亚二苯并呋喃基或亚二苯并噻吩基。

[0031] 在式 1 中, L_3 优选表示单键、取代或未取代的 (C6-C15) 亚芳基,更优选表示单键或未取代的 (C6-C15) 亚芳基。

[0032] 在式 1 中,Y 表示 -O-, -S-, $-CR_{11}R_{12}-$ 或 $-NR_{13}-$, 其中优选 R_{11} 和 R_{12} 各自独立地表示取代或未取代的 (C1-C10) 烷基,更优选未取代的 (C1-C10) 烷基, R_{13} 优选表示取代或未取代的 (C6-C15) 芳基,或取代或未取代的 5 元至 15 元杂芳基,更优选未取代的或被氘、卤素、(C1-C6) 烷基或 (C6-C15) 芳基取代的 (C6-C15) 芳基,或被 (C6-C15) 芳基取代的 5 元至 15 元杂芳基。

[0033] 在式 1 中,T 优选表示单键。

[0034] 在式 1 中, Ar_1 优选表示氢、取代或未取代的 5 元至 20 元杂芳基、取代或未取代的 (C6-C20) 芳基、或取代或未取代的 (C1-C10) 烷基,更优选表示氢、未取代的或被 (C6-C15) 芳基取代的 5 元至 20 元杂芳基、未取代的或被氘、卤素、(C1-C6) 烷基、(C6-C15) 芳基或 5 元至 15 元杂芳基取代的 (C6-C20) 芳基、或未取代的或被 (C1-C6) 烷基取代的 (C1-C10) 烷基。

[0035] 在式 1 中, R_1 至 R_5 优选各自独立地表示氢、取代或未取代的 (C6-C15) 芳基、取代或未取代的 5 元至 15 元杂芳基,更优选表示氢、未取代的 (C6-C15) 芳基或未取代的 5 元至 15 元杂芳基。

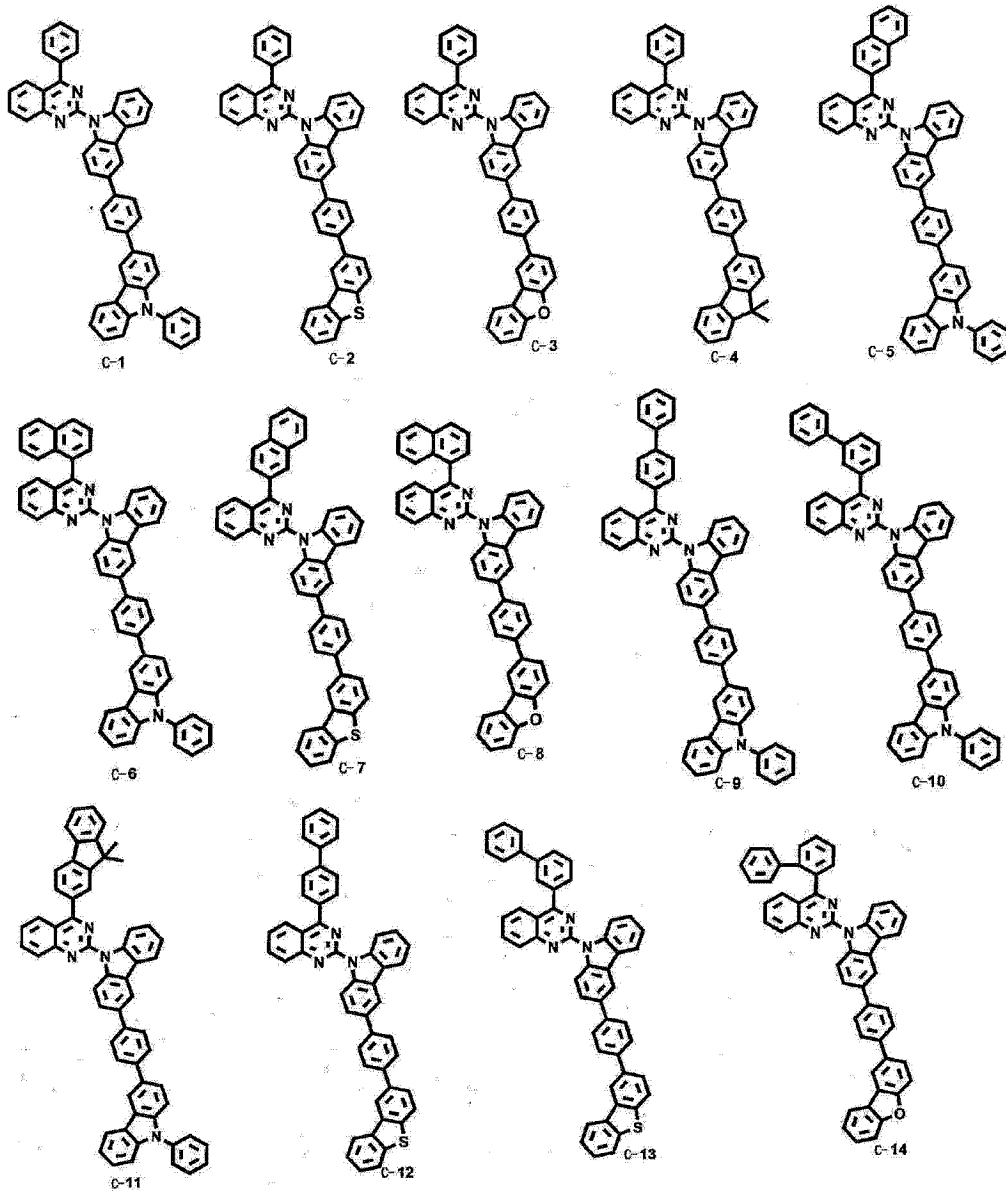
[0036] 本文中,“(C1-C30) (亚) 烷基”是指具有 1-30 个碳原子的线型或支化的 (亚) 烷基,所述碳原子数优选为 1-20,更优选为 1-10,所述 (C1-C30) (亚) 烷基包括:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。(“(C2-C30) 烯基”是指具有 2-30 个碳原子的

线型或支化的烯基,所述碳原子数优选为 2-20,更优选为 2-10,所述 (C₂-C₃₀) 烯基包括乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基丁-2-烯基等。“(C₂-C₃₀) 炔基”是指具有 2-30 个碳原子的线型或支化的炔基,所述碳原子数优选为 2-20,更优选为 2-10,所述 (C₂-C₃₀) 炔基包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基戊-2-炔基等。“(C₃-C₃₀) 环烷基”是指具有 3-30 个碳原子的单环或多环烃,所述碳原子数优选为 3-20,更优选为 3-7,所述环烷基包括:环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。“3 元至 7 元杂环烷基”是指包含至少 1 个杂原子并具有 3-7 个环骨架原子的环烷基,所述杂原子选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P,优选为 O、S 和 N,所述 3 元至 7 元杂环烷基包括四氢呋喃、吡咯烷、四氢噻吩(thiolan)、四氢吡喃等。“(C₆-C₃₀) (亚) 芳基”是衍生自具有 6-30 个碳原子的芳烃的单环或稠环,所述碳原子数优选为 6-20,更优选为 6-15,所述 (C₆-C₃₀) (亚) 芳基包括:苯基、联苯基、三联苯基、萘基、芴基、菲基、蒽基、茚基、苯并[9,10]菲基、芘基、并四苯基(tetracenylyl)、苝基(perylene)、蒽基(chrysenyl)、萘并萘基(naphthacenylyl)、荧蒽基(fluoranthenylyl)等。“3 元至 30 元杂(亚)芳基”是具有至少一个、优选 1-4 个杂原子和 5-30 个环骨架原子的芳基,所述杂原子选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P;其是单环或与至少一个苯环稠合的稠环;其优选具有 5-20 个、更优选具有 5-15 个环骨架原子;其可以是部分饱和的;其可以将至少一个杂芳基或芳基基团与杂芳基通过单键连接形成;并且其包括单环型杂芳基,包括呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡啶基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋咱基(furazanylyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等;以及稠环型杂芳基,包括苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噁唑基、苯并噁唑基、异吡啶基、吡啶基、吡唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、咪唑基、吩噻嗪基、菲啶基、苯并间二氧杂环戊烯基等。此外,“卤素”包括 F、Cl、Br 和 I。

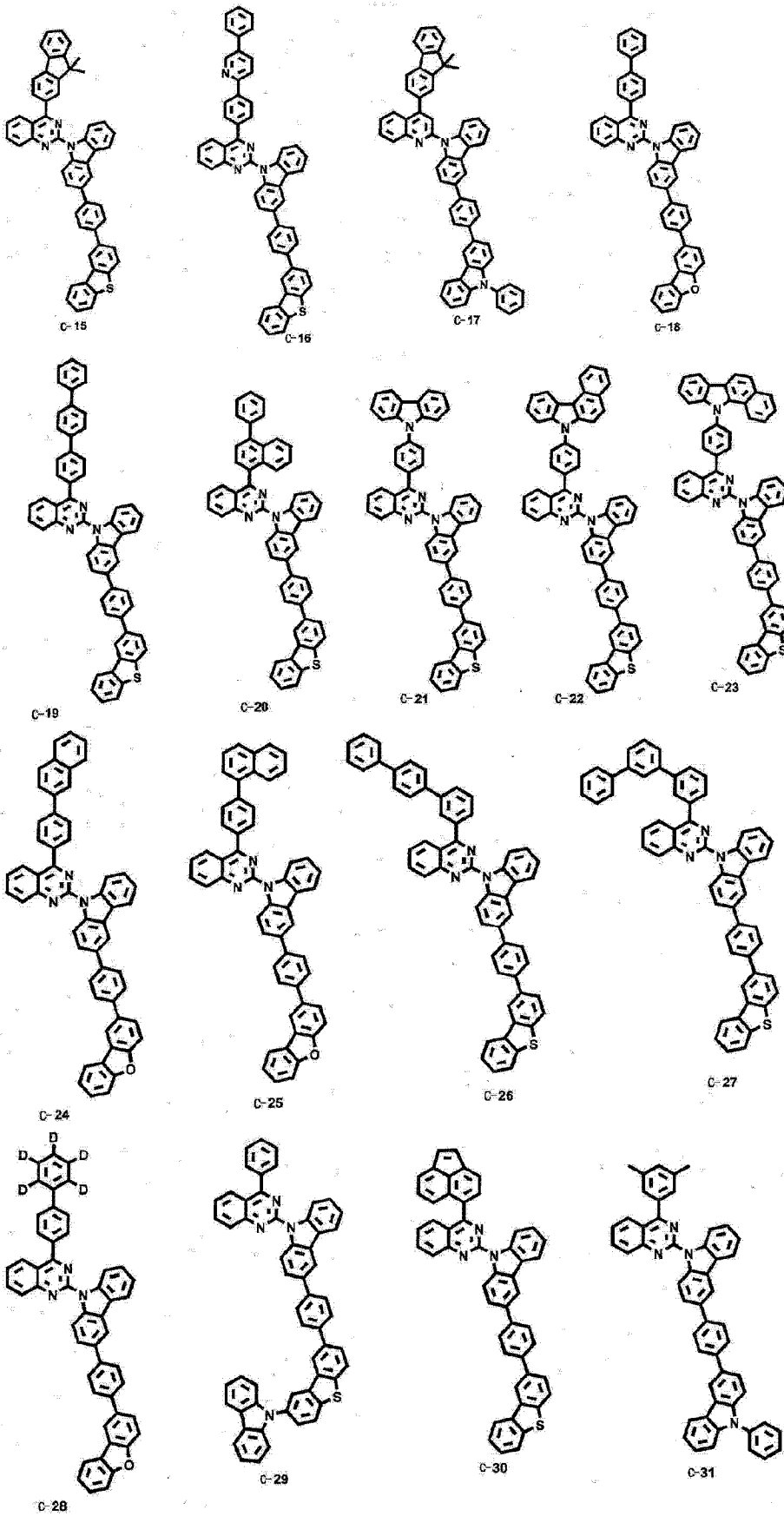
[0037] 本文所用术语“取代或未取代的”中的“取代”指的是某个官能团中的氢原子被另一个原子或基团(即取代基)取代。式 1 中取代的(亚)烷基、取代的(亚)芳基、取代的杂(亚)芳基、取代的环烷基和取代的杂环烷基的取代基各自独立地是至少一种选自下组的基团:氘、卤素、未取代的或被卤素取代的(C₁-C₃₀)烷基、(C₆-C₃₀)芳基、未取代的或被(C₆-C₃₀)芳基取代的 3-至 30-元杂芳基、5-至 7-元杂环烷基、与至少一个(C₆-C₃₀)芳环稠合的 5-至 7-元杂环烷基、(C₃-C₃₀)环烷基、与至少一个(C₆-C₃₀)芳环稠合的(C₆-C₃₀)环烷基、R_aR_bR_cSi-、(C₂-C₃₀)烯基、(C₂-C₃₀)炔基、氰基、咪唑基、-NR_dR_e、-BR_fR_g、-PR_hR_i、-P(=O)R_jR_k、(C₆-C₃₀)芳基(C₁-C₃₀)烷基、(C₁-C₃₀)烷基(C₆-C₃₀)芳基、R_lZ-、R_mC(=O)-、R_nC(=O)O-、羧基、硝基和羟基,其中 R_a至 R_l各自独立地表示(C₁-C₃₀)烷基、(C₆-C₃₀)芳基或 3-至 30-元杂芳基,或与相邻取代基连接以形成单环或多环(C₅-C₃₀)脂环或芳环,其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子代替,Z 表示 S 或 O,以及 R_m表示(C₁-C₃₀)烷基、(C₁-C₃₀)烷氧基、(C₆-C₃₀)芳基或(C₆-C₃₀)芳氧基。

[0038] 根据本发明的有机电致发光化合物包括下述化合物:

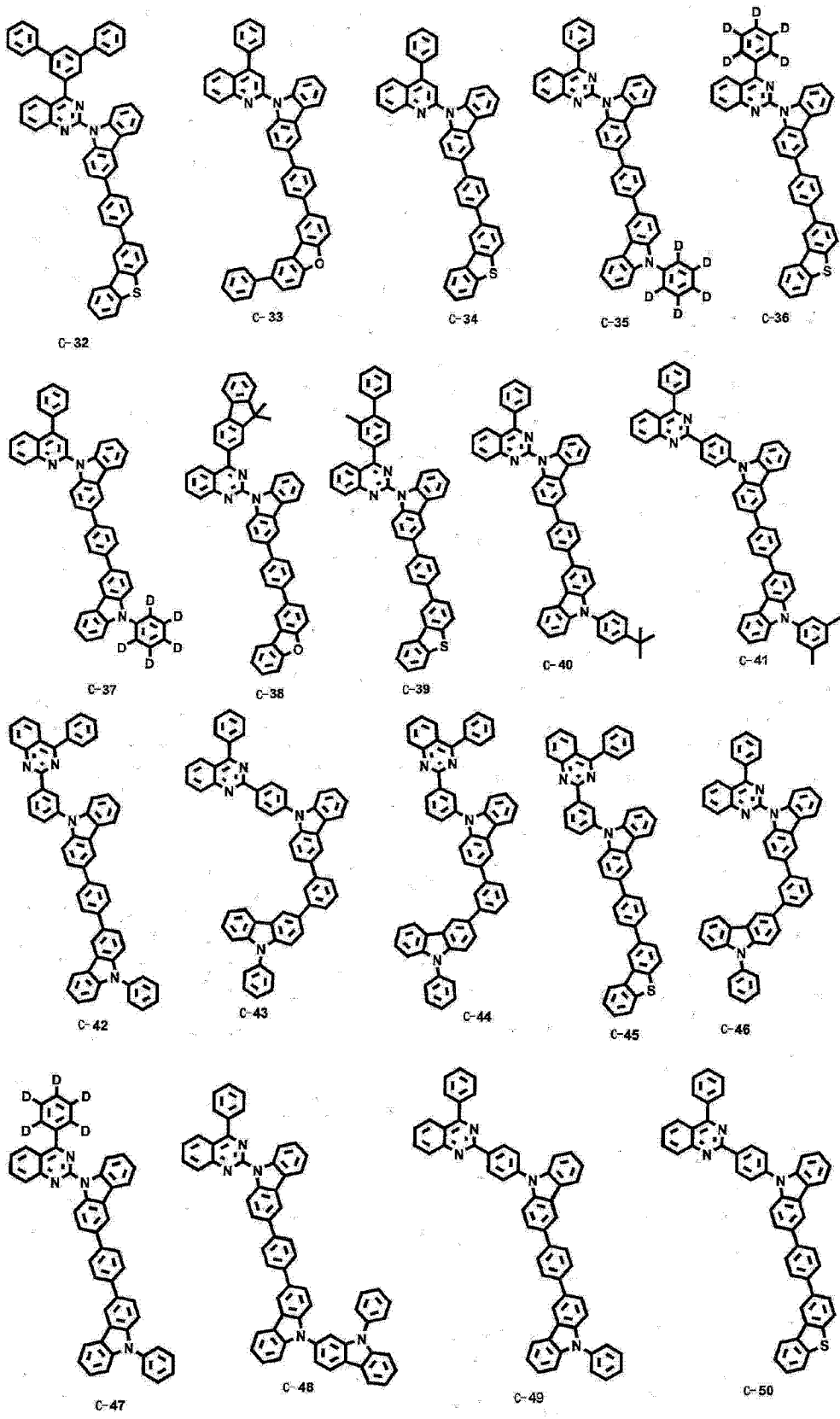
[0039]



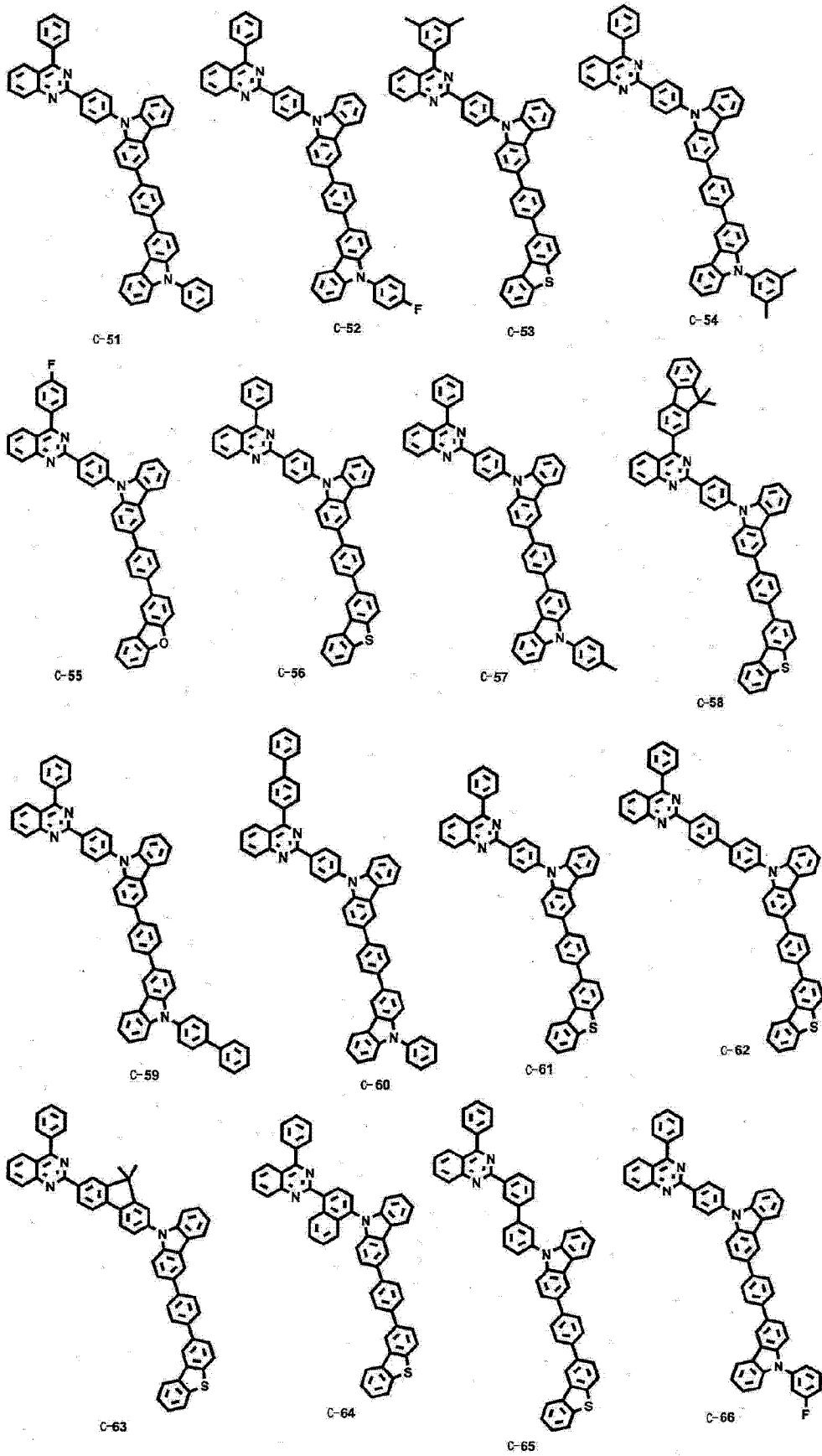
[0040]



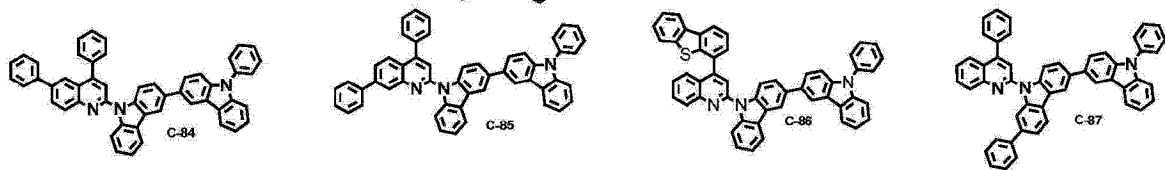
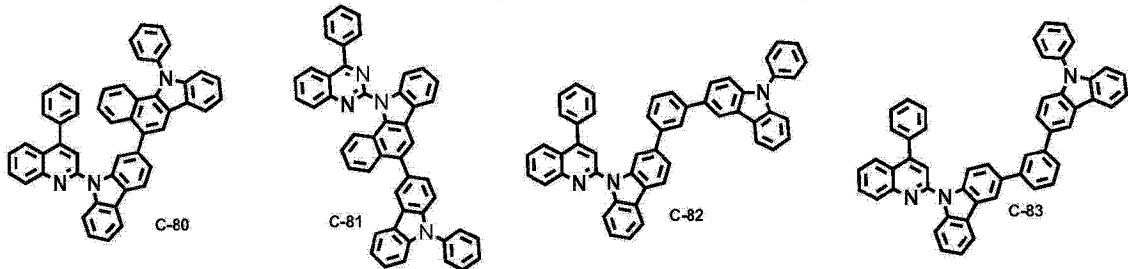
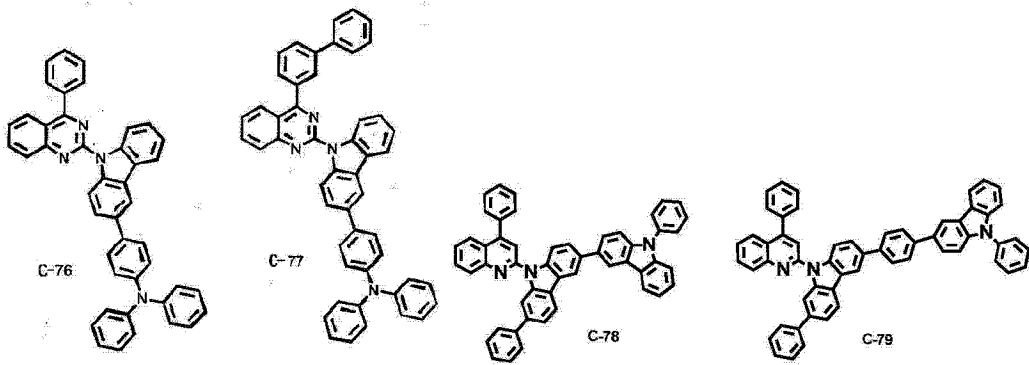
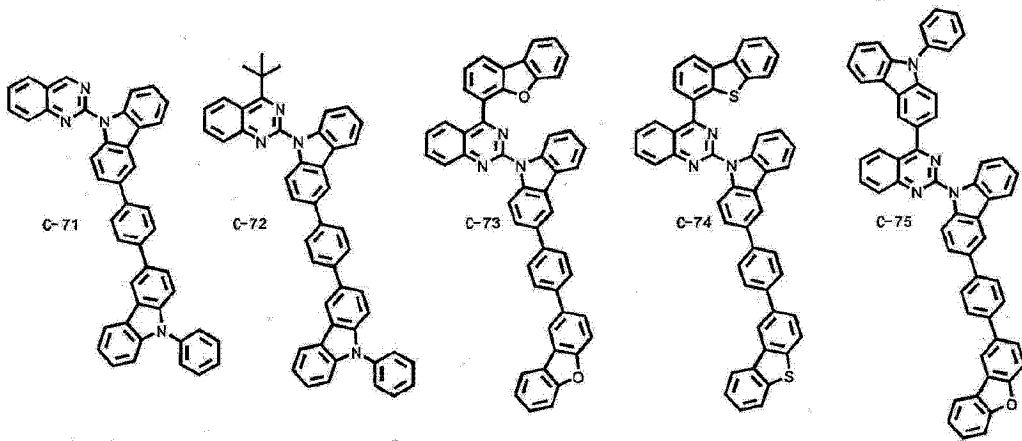
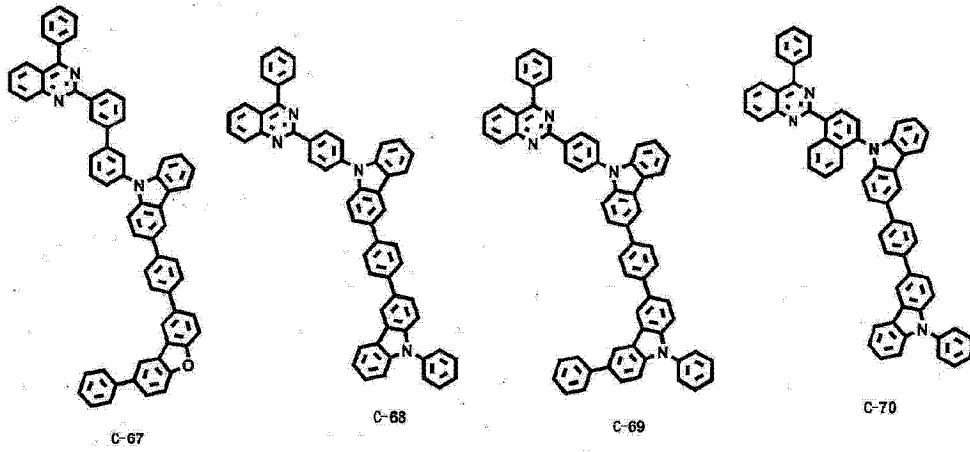
[0041]



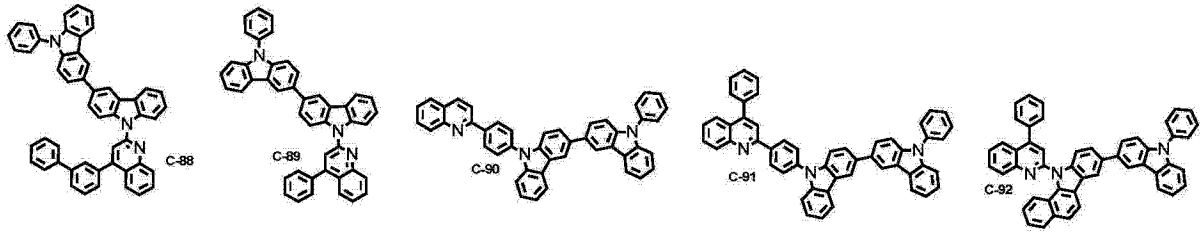
[0042]



[0043]



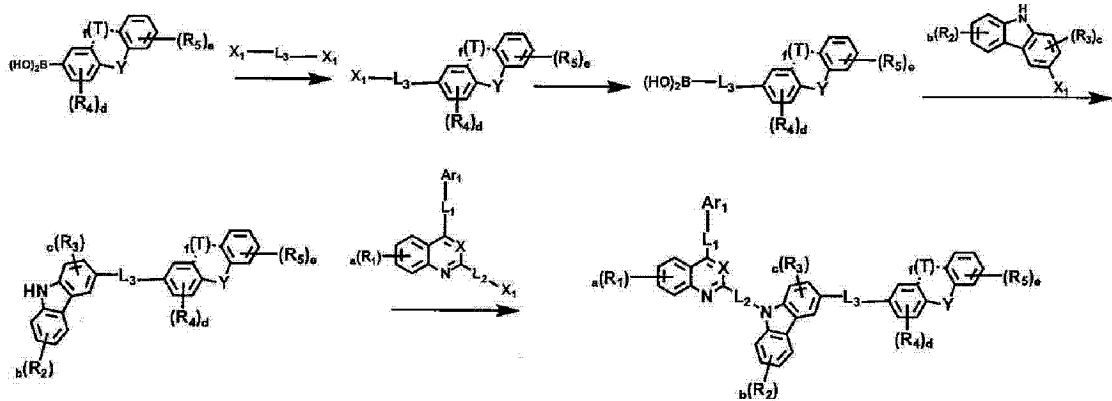
[0044]



[0045] 本发明的有机电致发光化合物可通过以下反应方案 1 来制备。

[0046] [反应方案 1]

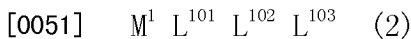
[0047]



[0048] 其中, Ar₁, R₁ 至 R₅, Y, X, T, L₁, L₂, L₃, a, b, c, d, e 和 f 如上述式 1 所定义, X₁ 表示卤素。

[0049] 此外, 本发明提供包括通式 1 的有机电致发光化合物的有机电致发光材料, 以及包括所述材料的有机电致发光器件。所述材料可只包括本发明的有机电致发光化合物, 或者还可包括通常用于有机电致发光材料的常规材料。本发明的有机电致发光器件包括第一电极、第二电极以及所述第一电极和第二电极之间的至少一层有机层。所述有机层包含至少一种式 1 化合物。此外, 所述有机层包括发光层, 在该发光层中可使用式 1 的有机电致发光化合物作为基质材料。

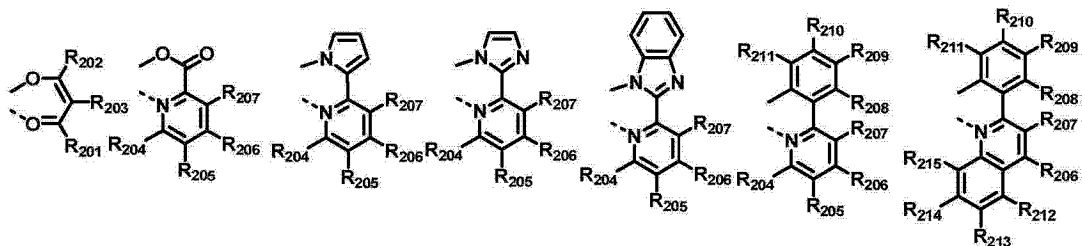
[0050] 当把式 1 的有机电致发光化合物用作发光层中的基质材料时, 所述发光层包括至少一种磷光掺杂剂。用于本发明的有机电致发光器件的磷光掺杂剂并没有具体限制, 但可优选自如下式 2 所表示的化合物:



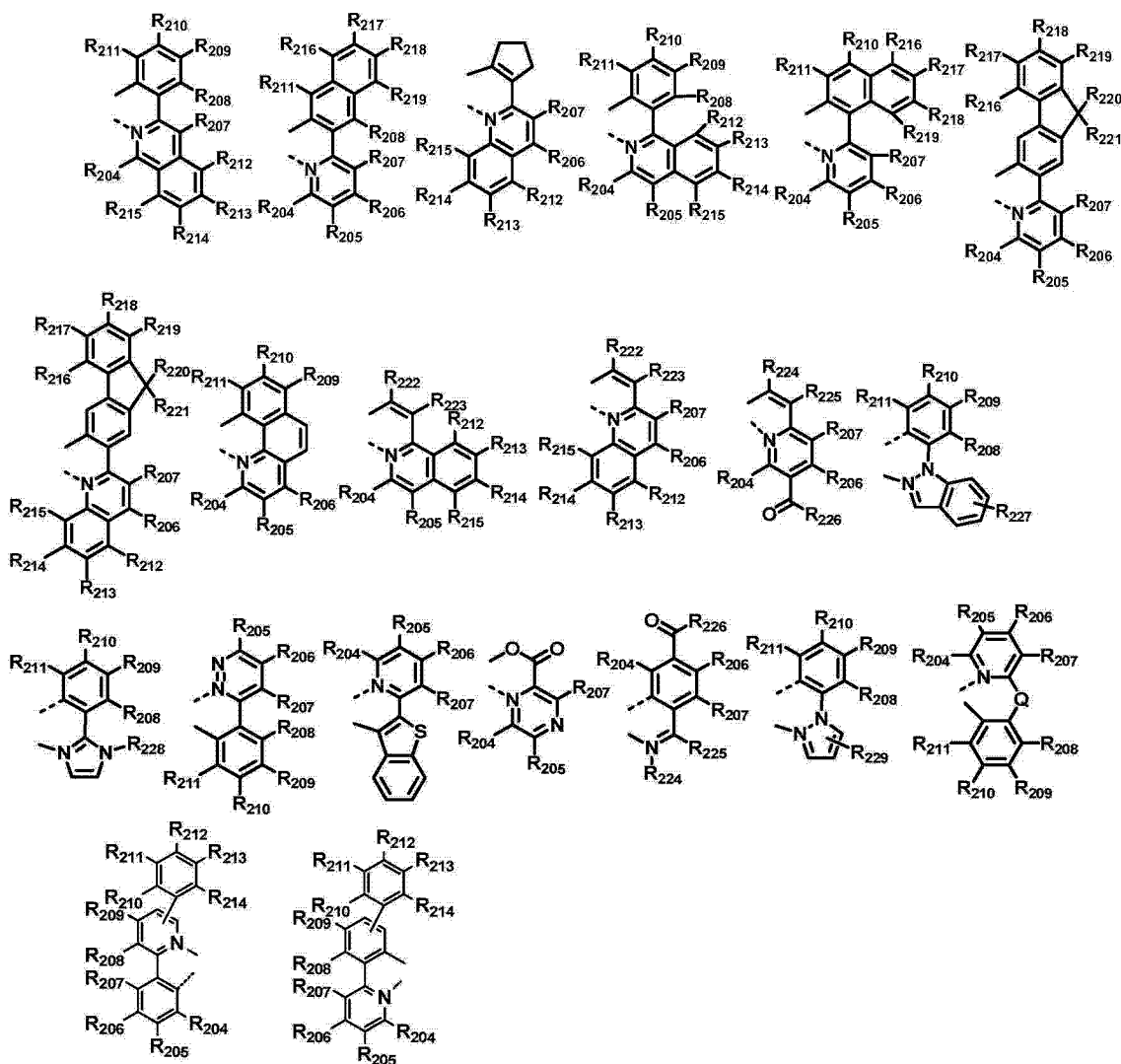
[0052] 其中, M¹ 选自 Ir、Pt、Pd 和 Os;

[0053] 配体 L¹⁰¹、L¹⁰² 和 L¹⁰³ 各自独立地选自下述结构:

[0054]



[0055]



[0056] R_{201} 至 R_{203} 各自独立地表示氢、氘、未取代的或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、未取代的或被 (C1-C30) 烷基取代的 (C6-C30) 芳基、或卤素；

[0057] R_{204} 至 R_{219} 各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C2-C30) 烯基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的单-或二-(C1-C30) 烷基氨基、取代或未取代的单-或二-(C6-C30) 芳基氨基、 SF_5 取代或未取代的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、取代或未取代的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、取代或未取代的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、氰基或者卤素；

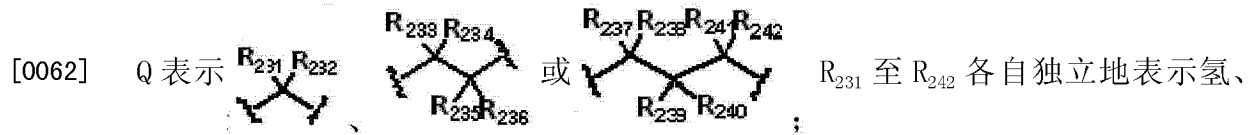
[0058] R_{220} 至 R_{223} 各自独立地表示氢、氘、未取代的或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、或者未取代的或被 (C1-C30) 烷基取代的 (C6-C30) 芳基；

[0059] R_{224} 和 R_{225} 各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或卤素，或者 R_{224} 和 R_{225} 可以彼此相连形成单环或多环的 (C5-C30) 脂环或芳环；

[0060] R_{226} 表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基或者卤素；

[0061] R_{227} 至 R_{229} 各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代

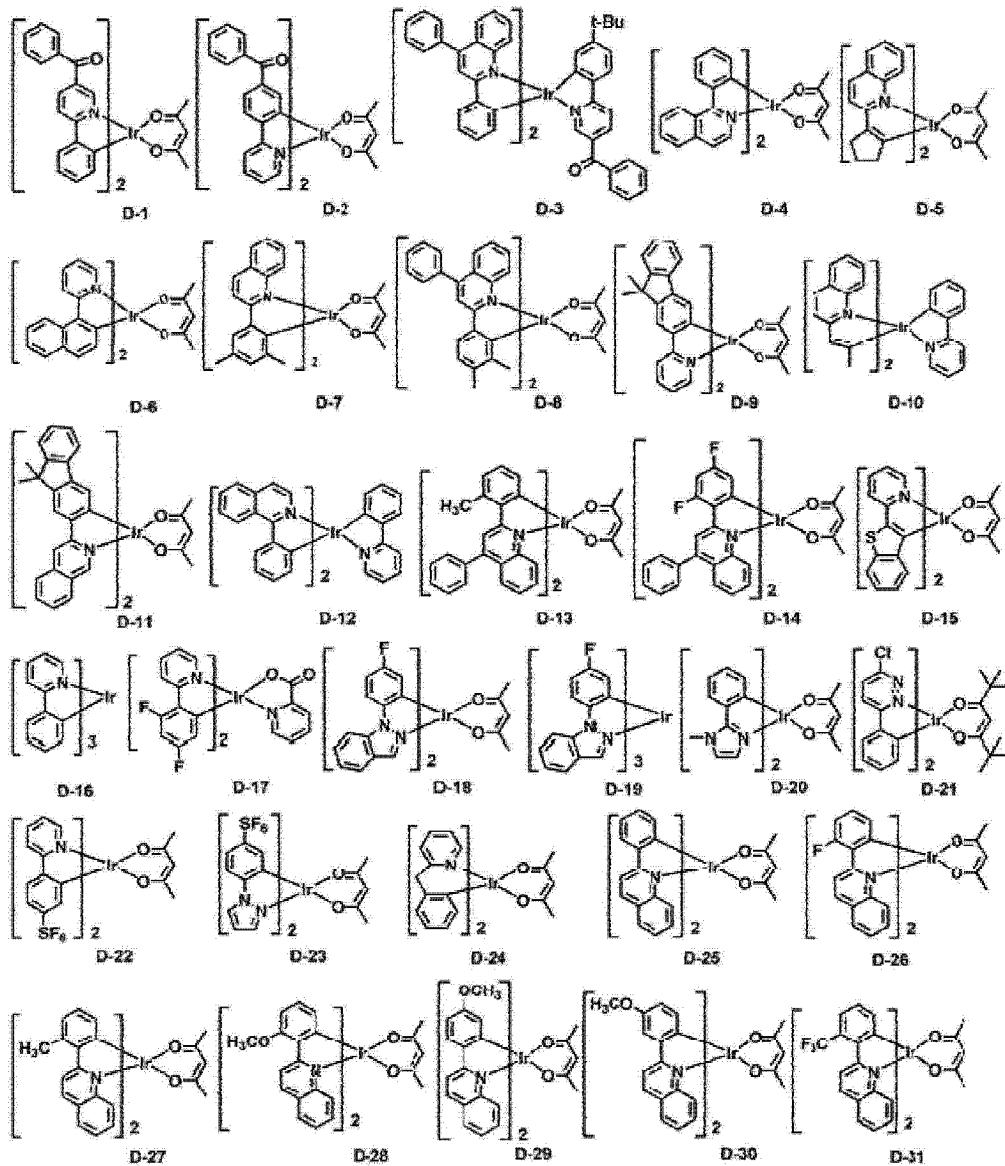
的 (C6-C30) 芳基或者卤素；



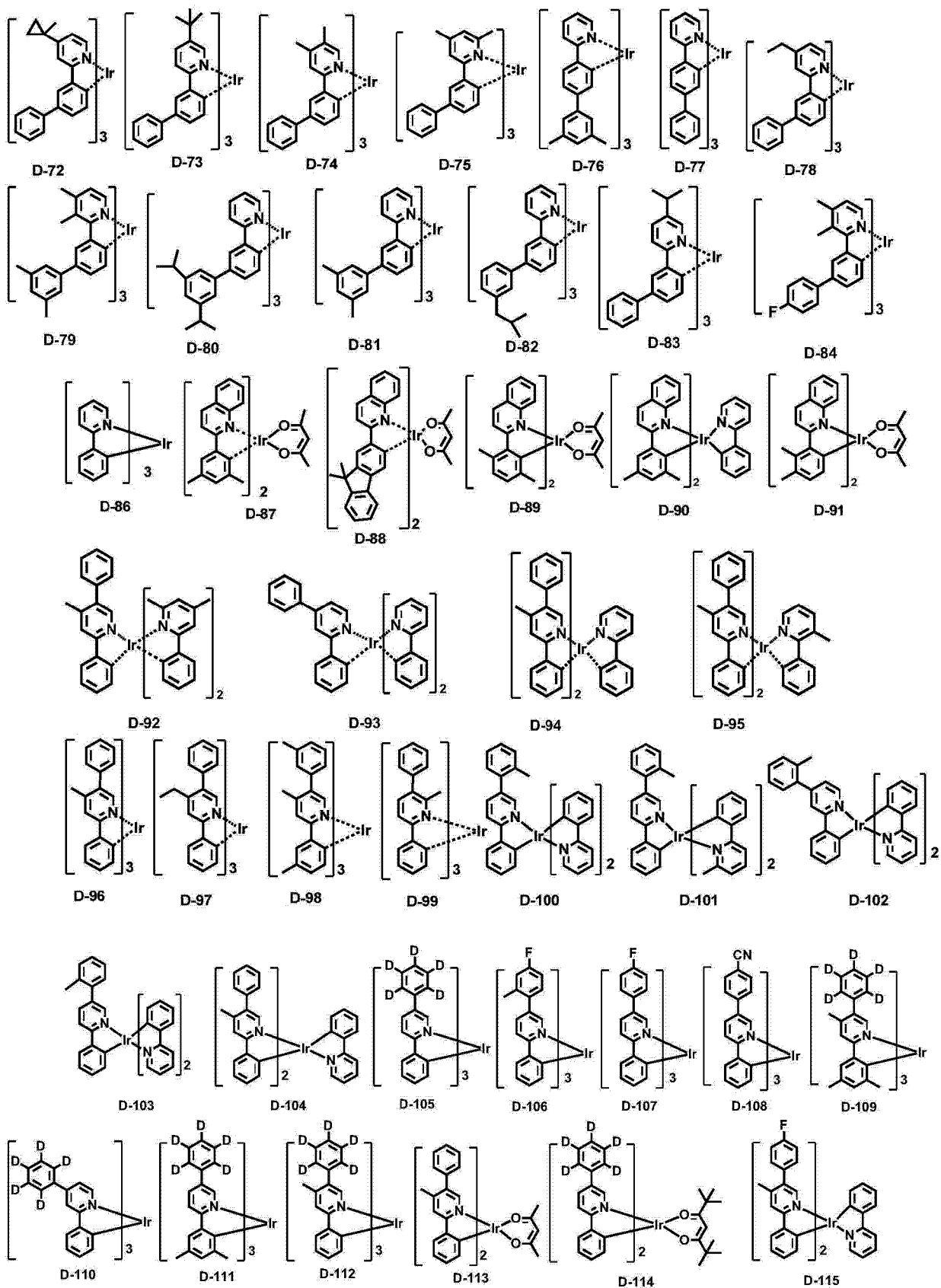
氘、未取代的或被卤素取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、卤素、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、氰基或者取代或未取代的 (C5-C30) 环烷基, 或者 R₂₃₁ 至 R₂₄₂ 中的每一个可与相邻取代基相连以形成螺环或稠环, 或者可与 R₂₀₇ 或 R₂₀₈ 相连以形成饱和或不饱和的稠环。

[0063] 式 2 的掺杂剂包括以下化合物, 但不限于此:

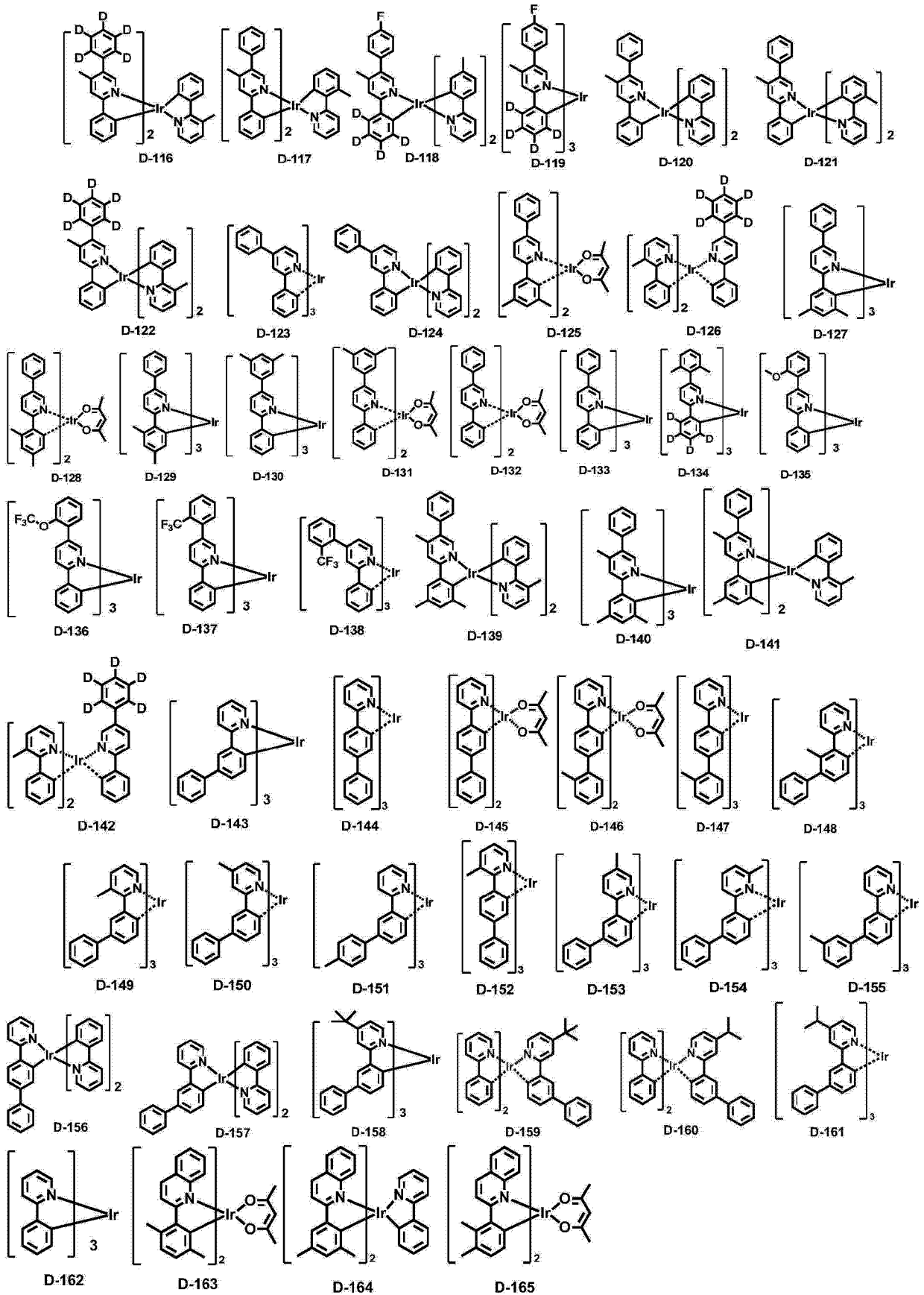
[0064]



[0065]



[0067]



[0068] 除了式 1 表示的有机电致发光化合物之外,本发明的有机电致发光器件还可包括至少一种选自基于芳胺的化合物和基于苯乙烯基芳胺的化合物的化合物。

[0069] 在本发明的有机电致发光器件中,除了式 1 表示的有机电致发光化合物之外,所述有机层还可包含至少一种选自元素周期表第 1 族金属、第 2 族金属、第四周期过渡金属、第五周期过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的有机金属的金属,或者至少一种包含所述金属的配合物。所述有机层还可包括发光层或电荷产生层。

[0070] 此外,除了式 1 的有机电致发光化合物之外,本发明的有机电致发光器件还可通过包含至少一层发光层来发射白光,所述发光层包含蓝光电致发光化合物、红光电致发光化合物或者绿光电致发光化合物,这是本领域已知的;如果需要的话,还可以包括黄光或橙光发光层。

[0071] 优选地,在本发明的有机电致发光器件中,可以在一个或两个电极的内表面上放置至少一层选自硫属化物层、金属卤化物层和金属氧化物层的层(以下称为“表面层”)。具体地,优选将硅或铝的硫属化物(包括氧化物)层放置在电致发光介质层的阳极表面上,将金属卤化物层或金属氧化物层放置在电致发光介质层的阴极表面上。所述表面层为有机电致发光器件提供了工作稳定性。优选地,所述硫属化物包括 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等;所述金属卤化物包括 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金属氟化物等;所述金属氧化物包括 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

[0072] 优选地,在本发明的有机电致发光器件中,电子传输化合物和还原性掺杂剂的混合区或者空穴传输化合物和氧化性掺杂剂的混合区可放置在电极对中的至少一个表面上。在这种情况下,电子传输化合物被还原成阴离子,这样电子从混合区注入并传输到电致发光介质中变得更加容易。此外,空穴传输化合物被氧化成阳离子,从而空穴从混合区注入并传输到电致发光介质中变得更加容易。优选地,所述氧化性掺杂剂包括各种路易斯酸和受体化合物;所述还原性掺杂剂包括碱金属、碱金属化合物、碱土金属、稀土金属及其混合物。可以采用还原性掺杂剂层作为电荷产生层来制备具有两层或更多层发光层并发射白光的有机电致发光器件。

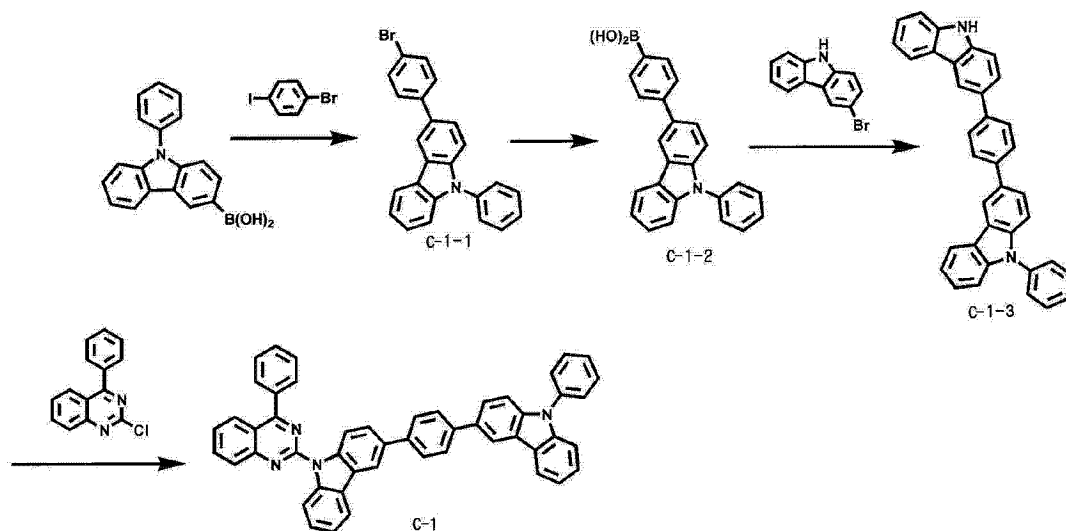
[0073] 为了形成组成本发明有机电致发光器件的各层,可采用干成膜法如真空蒸镀、溅射、等离子体和离子电镀等方法,或湿成膜法如旋涂、浸涂和流涂等方法。

[0074] 当采用湿成膜法时,可通过将构成每层的材料溶解或分散至合适溶剂中来形成薄膜,所述溶剂例如乙醇、氯仿、四氢呋喃、二噁烷等。所述溶剂没有特别限制,只要组成各层的材料在该溶剂中溶解或分散,且对于成层不会产生问题。

[0075] 下文参照以下实施例详细描述本发明的有机电致发光化合物、所述化合物的制备方法、以及包含所述化合物的器件的发光性质:

[0076] 实施例 1: 化合物 C-1 的制备

[0077]



[0078] 化合物 C-1-1 的制备

[0079] 向 2L 圆底烧瓶 (RBF) 中加入 N-苯基咪唑-3-硼酸 (30.0g, 105.0mmol), 4-溴碘苯 (44.0g, 157.0mmol), 四(三苯基膦)钯(0) [Pd(PPh₃)₄] (3.5g, 3.14mmol), Na₂CO₃ (33.0g, 313.0mmol), 甲苯 (600mL), 乙醇 (EtOH) (150mL) 和蒸馏水 (150mL) 之后, 在 110℃ 下搅拌反应混合物 2 小时。使用乙酸乙酯 (EA)/H₂O 对反应混合物进行后处理, 用 MgSO₄ 干燥去除水分, 减压蒸馏并使用二氯甲烷 (MC) 和己烷通过柱色谱进行分离, 得到化合物 C-1-1 (30.0g, 72%), 为黄色固体。

[0080] 化合物 C-1-2 的制备

[0081] 向 1L RBF 中加入化合物 C-1-1 (30.0g, 75.3mmol) 并用氮气代替之后, 向烧瓶中加入四氢呋喃 (THF) (400.0mL)。将溶液冷却至 -78℃, 向溶液中加入 n-BuLi (36mL, 2.5M 己烷中, 90.4mmol), 搅拌混合物 1 小时。向混合物中加入硼酸三异丙酯 (26.0mL, 113mmol) 之后, 搅拌混合物 24 小时。用 2M HCl 淬灭混合物, 用 EA/H₂O 萃取, 用 MgSO₄ 干燥以去除水分, 减压蒸馏并用 MC 和己烷重结晶以得到化合物 C-1-2 (22.0g, 80%)。

[0082] 化合物 C-1-3 的制备

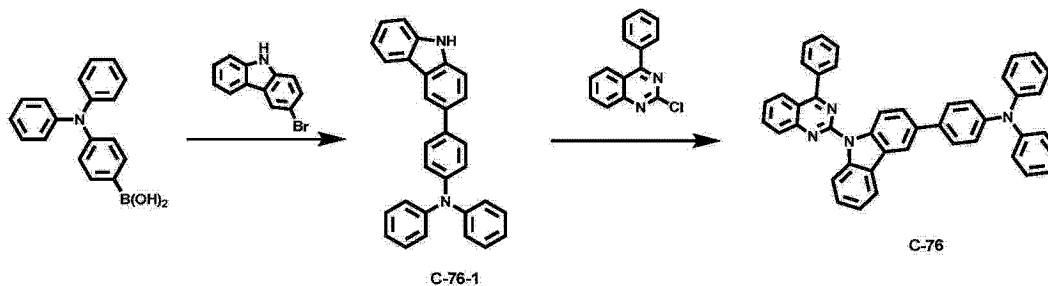
[0083] 向 1L RBF 中加入化合物 C-1-2 (20.0g, 55.0mmol), 3-溴咪唑 (11.0g, 44.7mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.6g, 2.2mmol), K₂CO₃ (15.0g, 107.0mmol), 甲苯 (150mL), EtOH (50mL) 和蒸馏水 (50mL) 之后, 在 110℃ 搅拌反应混合物 24 小时。使用 EA/H₂O 对反应混合物进行萃取, 用 MgSO₄ 干燥去除水分, 减压蒸馏并使用 MC 和己烷通过柱色谱进行分离, 得到化合物 C-1-3 (15.0g, 69%), 为黄色固体。

[0084] 化合物 C-1 的制备

[0085] 向 250mL RBF 中加入化合物 C-1-3 (8.0g, 16.5mmol) 和二甲基甲酰胺 (DMF) (200mL) 并搅拌溶解混合物之后, 向混合物中加入 NaH (0.85g, 60% 矿物油的分散体, 21.5mmol), 搅拌反应混合物 30 分钟。向反应混合物中缓慢加入 2-氯-4-苯基喹唑啉 (4.0g, 16.5mmol)。添加后, 将反应混合物在 50℃ 下搅拌 2 小时。用甲醇淬灭反应混合物, 过滤得到固体。在真空烘箱中干燥所得固体, 使用 MC 和己烷通过柱色谱分离, 得到化合物 C-1 (6.7g, 60%), 为黄色固体。

[0086] 实施例 2: 化合物 C-76 的制备

[0087]



[0088] 化合物 C-76-1 的制备

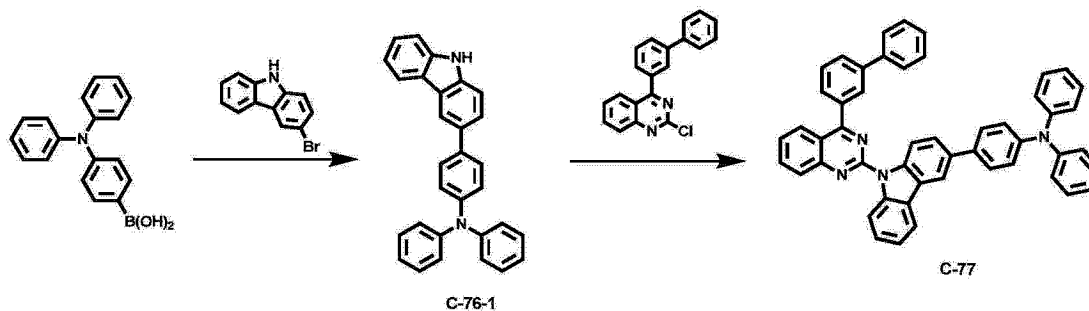
[0089] 向 1L RBF 中加入 4-(二苯基氨基)苯基硼酸 (14.0g, 48.4mmol), 3-溴吲哚 (10.0g, 40.3mmol), Pd(PPh₃)₄ (2.4g, 2.0mmol), K₂CO₃ (13.0g, 96.8mmol), 甲苯 (200mL), EtOH (50mL) 和蒸馏水 (50mL) 之后, 在 110℃ 搅拌反应混合物 24 小时。使用 EA/H₂O 对反应混合物进行萃取, 用 MgSO₄ 干燥去除水分, 减压蒸馏并使用 MC 和己烷通过柱色谱进行分离, 得到化合物 C-76-1 (14.0g, 84%), 为黄色固体。

[0090] 化合物 C-76 的制备

[0091] 向 250mL RBF 中加入化合物 C-76-1 (6.0g, 14.6mmol) 和 DMF (75mL), 搅拌溶解。向混合物中加入 NaH (0.9g, 60% 矿物油中分散体, 21.9mmol), 搅拌反应混合物 30 分钟。向反应混合物中缓慢加入 2-氯-4-苯基喹唑啉 (4.0g, 17.5mmol), 添加后, 在 50℃ 搅拌反应混合物 2 小时。用甲醇淬灭反应混合物, 过滤得到固体。在真空烘箱中干燥所得固体, 使用 MC 和己烷通过柱色谱分离, 得到化合物 C-76 (5.2g, 58%), 为黄色固体。

[0092] 实施例 3: 化合物 C-77 的制备

[0093]



[0094] 向 250mL RBF 中加入化合物 C-76-1 (4.0g, 10.2mmol) 和 DMF (50mL), 搅拌溶解。向混合物中加入 NaH (0.6g, 60% 矿物油中分散体, 15.4mmol), 然后搅拌反应混合物 30 分钟。向反应混合物中缓慢加入 4-([1,1'-联苯基]-3-基)-2-氯喹唑啉 (4.0g, 12.3mmol)。添加后, 将反应混合物在 50℃ 下搅拌 2 小时。用甲醇淬灭反应混合物, 过滤得到固体。在真空烘箱中干燥所得固体, 使用 MC 和己烷通过柱色谱分离, 得到化合物 C-77 (2.1g, 30%), 为黄色固体。

[0095] 在实施例 1-3 中制备的本发明的化合物的物理性质列于下述表 1 中:

[0096] 表 1

[0097]

| 化合物编号 | 产 率 (%) | PL (在甲苯 中, nm) | MP (°C) | MS/EIMS | |
|-------|------------|----------------------|---------|---------|--------|
| | | | | 测定值 | 计算值 |
| C-1 | 60 | 489 | 257 | 688.20 | 719.26 |
| C-76 | 58 | 535 | 236 | 614.05 | 614.25 |
| C-77 | 30 | 543 | 200 | 690.04 | 690.28 |

[0098] 器件实施例 1:使用本发明有机电致发光化合物制造 OLED 器件

[0099] 使用本发明的发光材料制造了 OLED 器件。用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水依次对用于有机发光二极管 (OLED) 器件的玻璃基材上的透明电极氧化铟锡 (ITO) 薄膜 (15 Ω / sq) (韩国三星康宁公司 (Samsung Corning)) 进行超声清洗, 然后储存在异丙醇中。接着, 将 ITO 基材安装在真空气相沉积设备的基材夹具 (holder) 上。将 N¹, N^{1'}-([1, 1'-联苯]-4, 4'-二基) 二 (N¹-(萘-1-基)-N⁴, N^{4'}-二苯基苯-1, 4-二胺) 引入所述真空气相沉积设备的室中, 然后对所述设备的室压进行控制以达到 10⁻⁶ 托。接着, 向所述室施加电流以蒸发所述引入的物质, 从而在 ITO 基材上形成厚度为 60nm 的空穴注入层。然后, 将 N, N'-二(4-联苯基)-N, N'-二(4-联苯基)-4, 4'-二氨基联苯引入所述真空气相沉积设备的另一个室中, 通过向该室施加电流以进行蒸发, 从而在所述空穴注入层上形成厚度为 20nm 的空穴传输层。之后, 将本发明的化合物 C-1 引入真空气相沉积设备的一个室中作为基质材料, 并将化合物 D-11 引入另一个室中作为掺杂剂。将两种材料以不同的速率进行蒸发, 并以 4 重量% 掺杂剂 (以基质材料和掺杂剂的总重量为基准计) 的掺杂量进行沉积, 从而在空穴传输层上形成厚度为 30nm 的发光层。然后, 将 2-(4-(9, 10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑引入一个室中, 并将 8-羟基喹啉合锂 (lithium quinolate) (Liq) 引入另一个室中。将两种材料以相同的速率进行蒸发, 并以 50 重量% 的掺杂量分别进行沉积, 以在发光层上形成厚度为 30nm 的电子传输层。然后, 在电子传输层上沉积了厚度为 2nm 的 8-羟基喹啉合锂作为电子注入层之后, 通过另一真空气相沉积设备在电子注入层上沉积厚度为 150nm 的 Al 阴极。从而, 制备了 OLED 器件。制备 OLED 器件所用的所有材料, 在使用前通过在 10⁻⁶ 托条件下的真空升华进行纯化。

[0100] 制备的 OLED 器件在 4.2V 的驱动电压下发射出亮度为 1020cd/m² 的红光且电流密度为 11.8mA/cm²。此外, 在 5000 尼特的亮度下降至该亮度的 90% 的时间至少为 120 小时。

[0101] 器件实施例 2:使用本发明有机电致发光化合物制造 OLED 器件

[0102] 用与器件实施例 1 同样的方式制备 OLED 器件, 不同之处在于使用本发明的化合物 C-76 作为基质, 使用化合物 D-7 作为发光材料的掺杂剂。

[0103] 制备的 OLED 器件在 4.5V 的驱动电压下发射出亮度为 1040cd/m² 的红光且电流密度为 10.2mA/cm²。此外, 在 5000 尼特的亮度下降至该亮度的 90% 的时间至少为 80 小时。

[0104] 器件实施例 3:使用本发明有机电致发光化合物制造 OLED 器件

[0105] 用与器件实施例 1 同样的方式制备 OLED 器件,不同之处在于使用本发明的化合物 C-77 作为基质,使用化合物 D-11 作为发光材料的掺杂剂。

[0106] 制备的 OLED 器件在 4.7V 的驱动电压下发射出亮度为 $1050\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光且电流密度为 $15.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此外,在 5000 尼特的亮度下降至该亮度的 90%的时间至少为 50 小时。

[0107] 比较例 1:使用常规发光材料制造 OLED 器件

[0108] 使用与器件实施例 1 相同的方法来制备 OLED 器件,不同之处在于,通过使用 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯作为基质材料并使用化合物 D-11 作为发光材料的掺杂剂,在空穴传输层上沉积厚度为 30nm 的发光层,通过使用二(2-甲基-8-羟基喹啉合(quinolinato))4-苯基苯酚铝(III)在发光层上沉积厚度为 10nm 的空穴阻挡层。

[0109] 制备的 OLED 器件在 8.2V 的驱动电压下发射出亮度为 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的红光且电流密度为 $20.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 。此外,在 5000 尼特的亮度下降至该亮度的 90%的时间至少为 10 小时。

[0110] 本发明的有机电致发光化合物具有高电子传输效率,因此能防止器件生产中的结晶化;适于形成层,因此能改进器件的电流特征,从而降低器件的驱动电压。可以通过使用本发明的有机电致发光化合物制备功率效率提高的有机电致发光器件。

| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 新有机电致发光化合物和包含该化合物的有机电致发光器件 | | |
| 公开(公告)号 | CN104364345A | 公开(公告)日 | 2015-02-18 |
| 申请号 | CN201380028945.8 | 申请日 | 2013-06-12 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 罗门哈斯电子材料有限公司 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 罗门哈斯电子材料韩国有限公司 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 罗门哈斯电子材料韩国有限公司 | | |
| [标]发明人 | 文斗铉 安熙春 丘宗锡 金南均 赵英俊 权赫柱 李曠周 金奉玉 | | |
| 发明人 | 文斗铉 安熙春 丘宗锡 金南均 赵英俊 权赫柱 李曠周 金奉玉 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 C07D403/14 C07D401/14 C07D405/14 C07D409/14 H01L51/54 C07D403/04 H01L27/32 H05B33/14 | | |
| CPC分类号 | C09K2211/1011 H01L51/0072 C09K2211/1029 C09K2211/1092 C07D403/04 C07D403/14 C07D409/14 C07D401/14 C09K2211/1007 H05B33/14 C09K11/06 H01L51/0074 C07D405/14 H01L51/0073 C09K2211/1088 H01L51/0059 C09K2211/1044 H01L51/5016 H01L51/0061 H01L51/5012 | | |
| 优先权 | 1020120063068 2012-06-13 KR | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |

摘要(译)

本发明涉及一种新的有机电致发光化合物以及包括该化合物的有机电致发光器件。根据本发明的有机电致发光化合物具有高发光效率和长寿命，因此使用本发明的有机电致发光化合物可以制备具有长操作寿命的有机电致发光器件。

