



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103119125 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 22

(21) 申请号 201180045260. 5

(22) 申请日 2011. 07. 21

(30) 优先权数据

10-2010-0070385 2010. 07. 21 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 03. 20

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2011/005383 2011. 07. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02012/011756 EN 2012. 01. 26

(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 李秀镛 李孝姬 罗弘烨 权赫柱

金奉玉 金圣珉

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

代理人 项丹

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 209/82 (2006. 01)

H01L 27/32 (2006. 01)

H01L 51/50 (2006. 01)

H05B 33/14 (2006. 01)

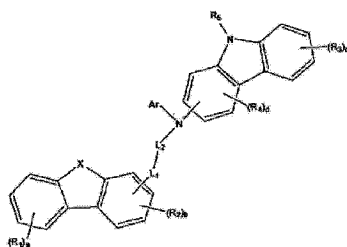
权利要求书6页 说明书20页

### (54) 发明名称

新机电致发光化合物和包含该化合物的有机  
机电致发光器件

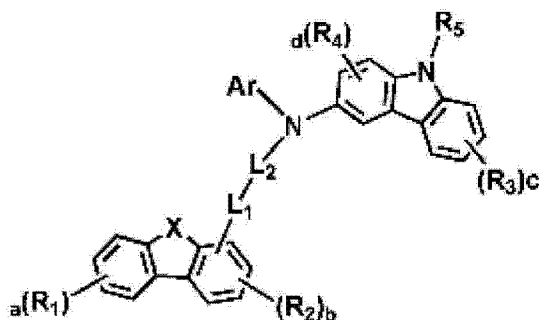
### (57) 摘要

提供了新的机电致发光化合物以及包含该化合物的有机机电致发光器件。使用本发明的机电致发光化合物作为空穴传输材料或者空穴注入材料的机电致发光器件具有比现有材料更好的发光效率和材料优异使用寿命特性。因此,可以制造具有优异的驱动使用寿命特性和由于能效改进从而能耗减少的 OLED 器件。



1. 一种由如下化学式 1 表示的有机电致发光化合物：

化学式 1



在化学式 1 中：

X 表示 -O-、-S-、-C(R<sub>11</sub>R<sub>12</sub>)- 或者 -Si(R<sub>13</sub>R<sub>14</sub>)-；

R<sub>11</sub> 和 R<sub>14</sub> 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 (C3-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基, 或者相邻取代基可以连接形成环；

R<sub>1</sub> 至 R<sub>4</sub> 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 (C3-C30) 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、与一个或多个环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的 5- 元至 7- 元杂环烷基、或者与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 甲硅烷基、氰基、硝基或羟基, 并且当 R<sub>1</sub> 至 R<sub>4</sub> 分别是复数形式时, 它们可以相互连接形成环结构；

R<sub>5</sub> 代表氢、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 (C3-C30) 杂芳基、或者取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基；

L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 独立地表示化学键、取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基、或者取代或未取代的 (C3-C30) 杂亚芳基, 仅排除 L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 同时表示化学键的情况；

Ar 表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C3-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基、与一个或多个环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的取代或未取代的 (C3-C30) 杂芳基、与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的 5- 元至 7- 元杂环烷基, 或者它们可以通过有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或者有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烯基与相邻取代基相连接以形成脂环, 或者单环或多环芳环；

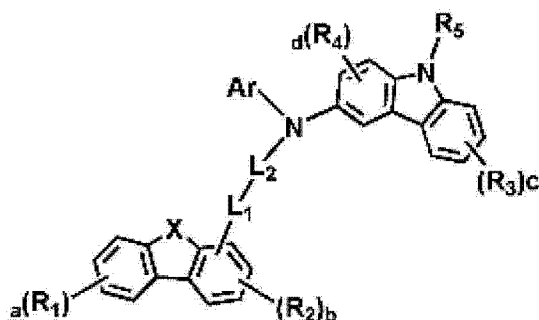
a 至 d 独立地表示 0-4 的整数, 当 a 至 d 独立地表示大于或等于 2 的整数时, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 可以相互相同或不同, 并且相邻取代基可以连接形成环；

所述杂环烷基和杂芳基含有一个或多个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子；以及

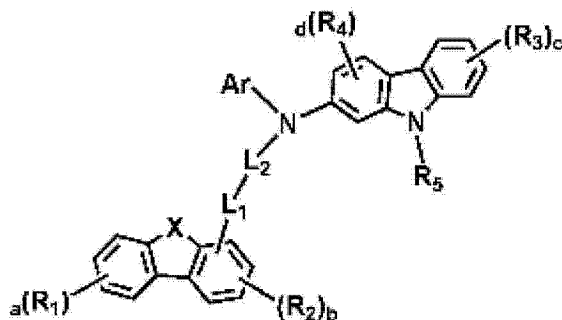
进一步取代 R<sub>1</sub> 至 R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、R<sub>11</sub> 至 R<sub>14</sub>、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub> 和 Ar 的取代基独立地选自下组中的一个或多个：氘、卤素、被卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、被 (C6-C30) 芳基取代或未取代的 (C3-C30) 杂芳基、5- 元至 7- 元杂环烷基、与一个或多个芳环稠合的 5- 元至 7- 元杂环烷基、(C3-C30) 环烷基、与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基、R<sub>21</sub>R<sub>22</sub>R<sub>23</sub>Si-、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、咪唑基、NR<sub>24</sub>R<sub>25</sub>、BR<sub>26</sub>R<sub>27</sub>、PR<sub>28</sub>R<sub>29</sub>、P(=O)R<sub>30</sub>R<sub>31</sub>、(C6-C30)

芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、 $R_{32}S-$ 、 $R_{33}O-$ 、 $R_{34}C(=O)-$ 、 $R_{35}C(=O)O-$ 、羧基、硝基和羟基,  $R_{21}$  至  $R_{33}$  每一个独立地是氢、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 (C3-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基, 或者它们可以通过有或没有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烷基或者有或没有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烯基与相邻取代基相连接以形成脂环, 或者单环或多环芳环, 所形成的脂环或者单环或多环芳环的碳原子可被一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子取代; 并且  $R_{34}$  和  $R_{35}$  独立地表示 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳基或者 (C6-C30) 芳氧基。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物, 所述化合物由化学式 2 或化学式 3 表示:  
化学式 2



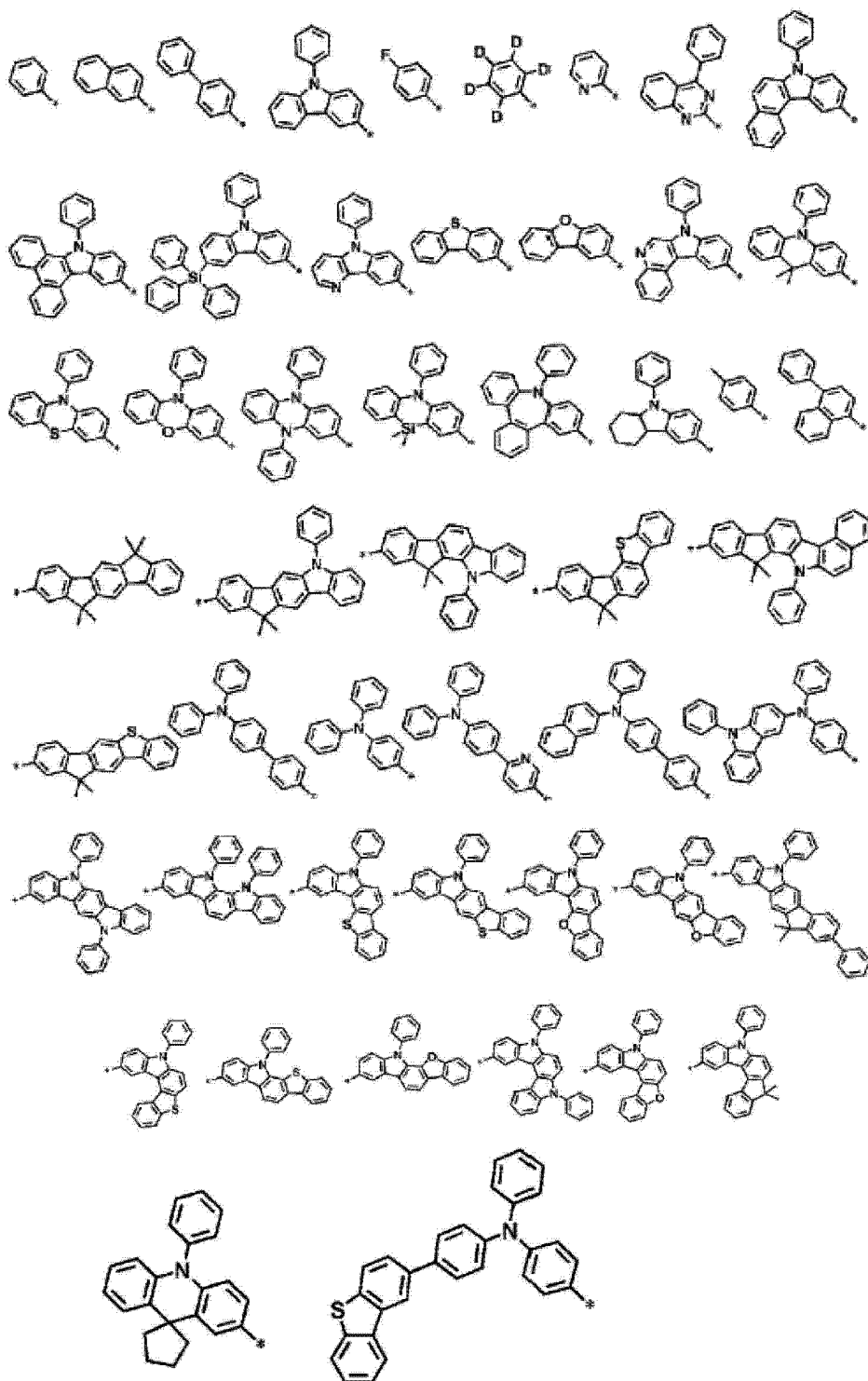
化学式 3



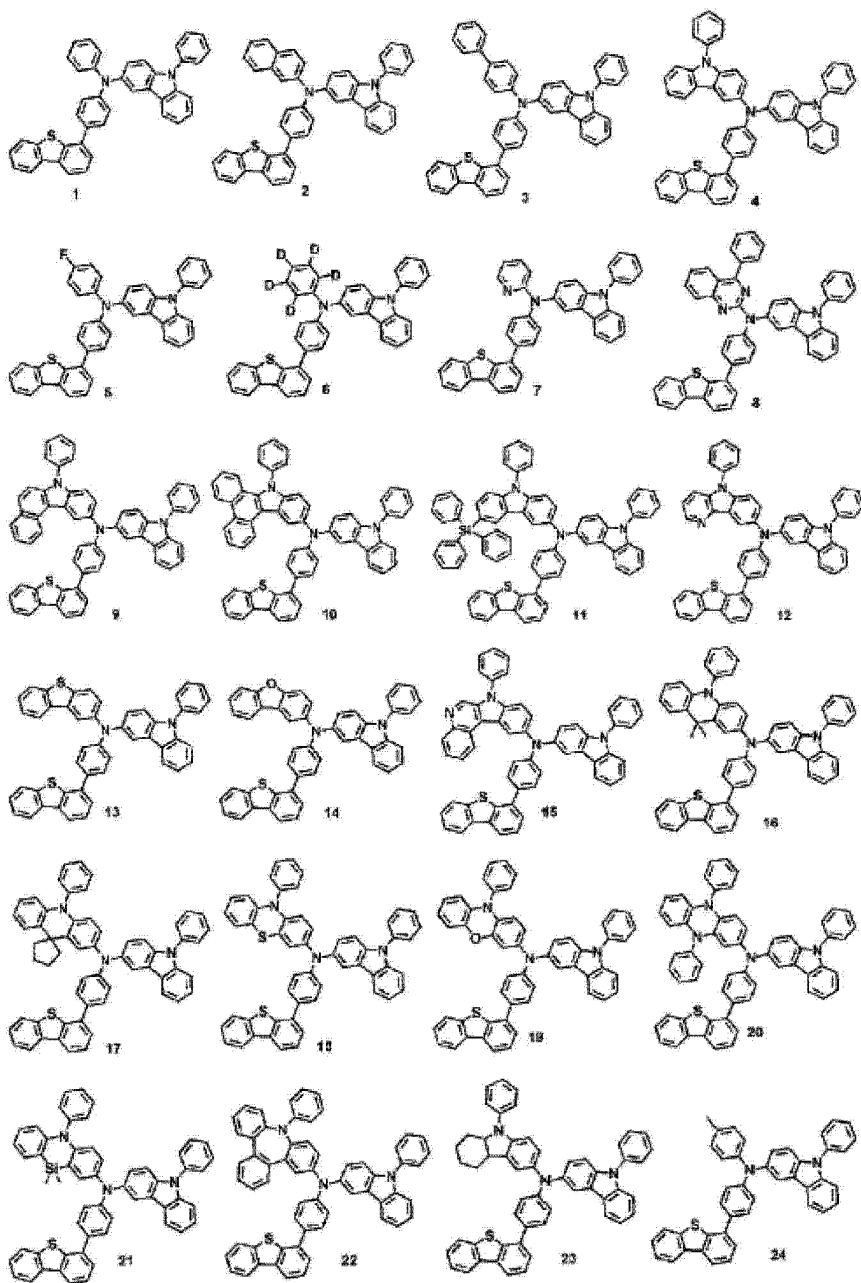
在化学式 2 和 3 中,

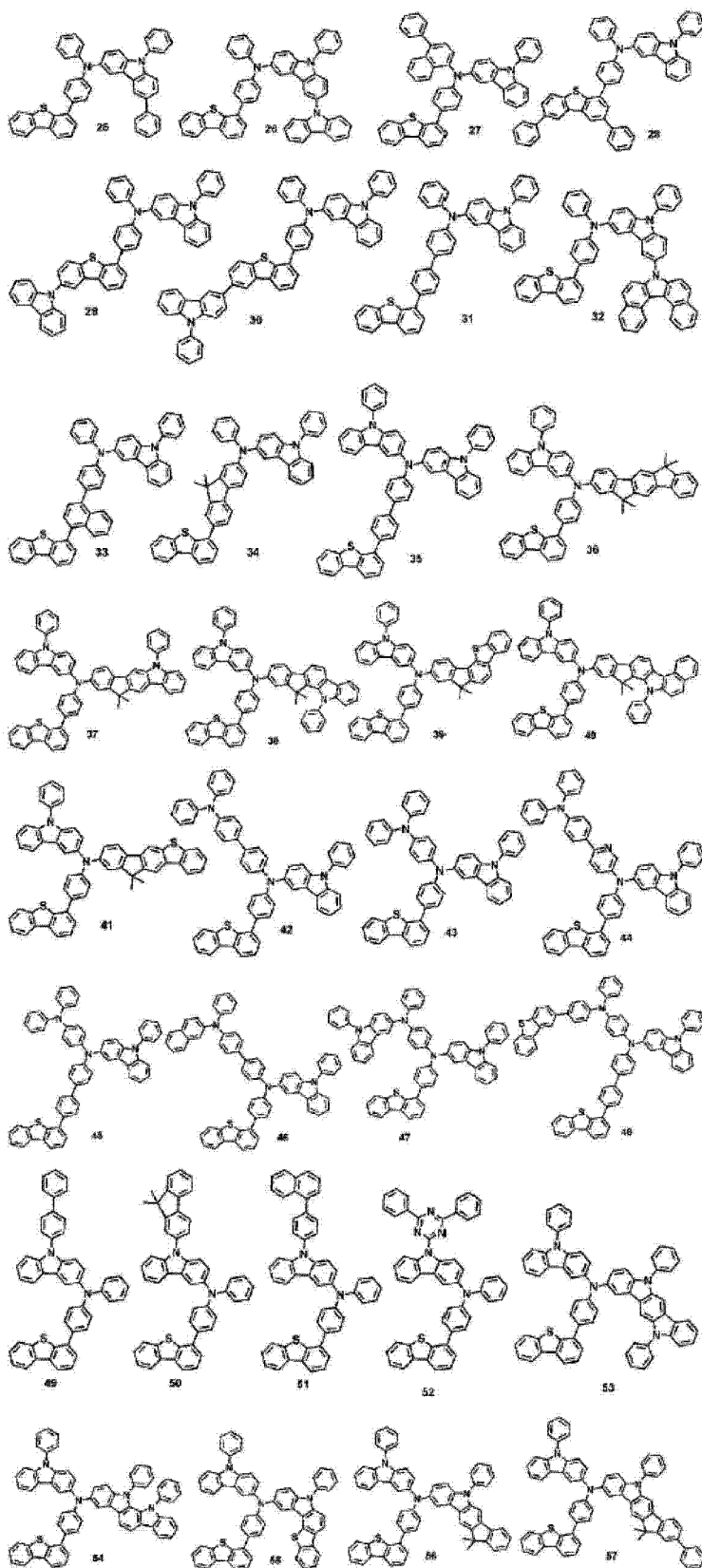
$X$ 、 $R_1$  至  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $L_1$ 、 $L_2$ 、 $Ar$  以及  $a$  至  $d$  的定义与化学式 1 中的定义相同。

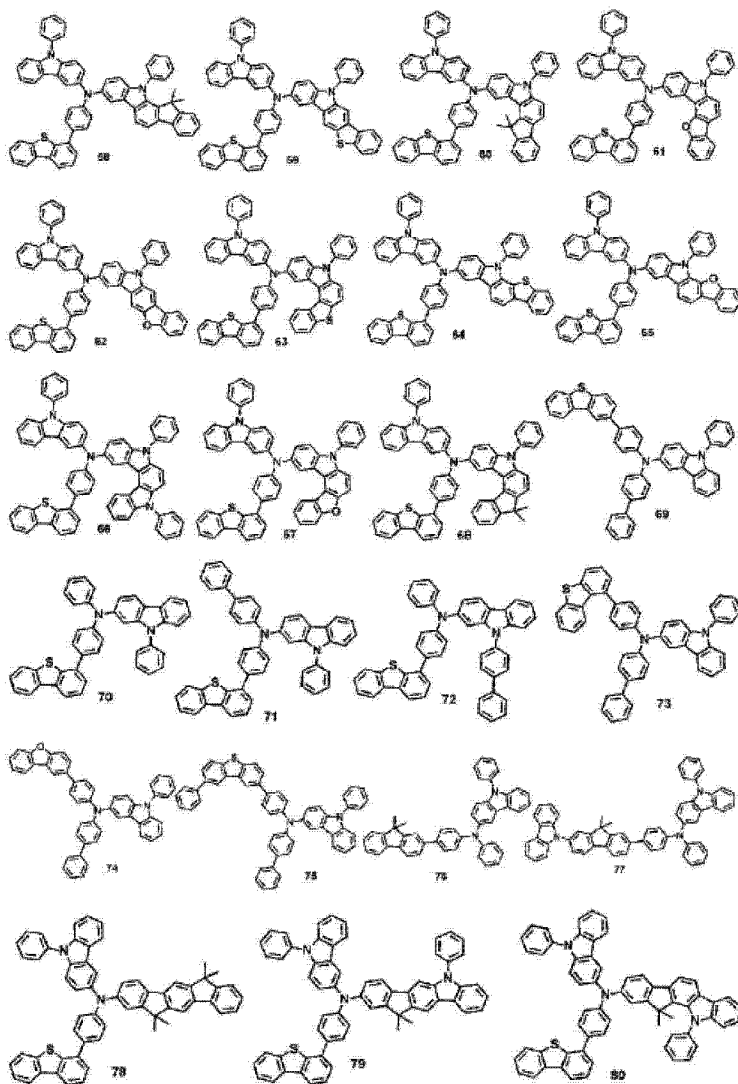
3. 如权利要求 2 所述的有机电致发光化合物, 其特征在于, 所述  $Ar$  选自下述结构:



4. 如权利要求 1 所述的有机电致发光化合物,其特征在于,所述有机电致发光化合物选自下述化合物:







5. 一种有机电致发光器件,所述器件包含权利要求 1-4 中任一项所述的有机电致发光化合物。

6. 如权利要求 5 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光化合物用作空穴注入材料或者空穴传输材料。

7. 如权利要求 6 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光器件包含:第一电极;第二电极;以及插入所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层,所述有机层含有一种或多种化学式 1 的有机电致发光化合物。

8. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层还包含选自元素周期表中第 1 族、第 2 族的有机金属、第四周期和第五周期过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的一种或多种金属或其配合物。

9. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层同时包含电致发光层和电荷产生层。

10. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层还包含一层或多层发射红光、绿光或蓝光的有机电致发光层,以实现发射白光。

## 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,更具体地涉及用作空穴传输材料或空穴注入材料的新有机电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件。

### 技术背景

[0002] 如今最广泛使用的液晶显示器(LCD)是不发光型显示器件,其能耗小且重量轻。但是,其器件驱动系统复杂,响应时间及其对比度不能达到所需水平。因此,对于有机电致发光器件作为下一代平板显示器的研究受到关注并得到积极发展。

[0003] 在显示器件中,电致发光器件(EL 器件)是自发光型显示器件,具有宽可视角、优异的对比度和快速响应速度的优势。伊斯曼柯达公司(Eastman Kodak)首先开发了一种有机 EL 器件,该器件使用低分子量芳族二胺和铝配合物作为形成电致发光层的材料 [Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987]。

[0004] 有机 EL 器件具有电致发光机制,当电荷注入到在电子注入电极(阴极)和空穴注入电极(阳极)之间形成的有机膜中时,电子和空穴形成配对,然后湮灭同时发光。有机 EL 器件的优点在于,它可以在挠性透明基材(例如塑料)上形成元件,可在相比等离子体显示平板或无机 EL 显示器低的电压(10V 或更低)下驱动,需要较少的功耗并具有优异的色彩。

[0005] 可以将用于有机 EL 器件的有机材料大体分为电致发光材料和电荷传输材料。所述电致发光材料直接涉及电致发光颜色和发光效率,需要以下数种特性,例如固态的高荧光量子产率、电子和空穴的高迁移率、真空沉积时的低降解性、均匀薄膜成型性和稳定性。

[0006] 同时,铜酞菁 CuPc、NPB、TPD、MTDATA(4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺)和/或类似物可用作空穴注入和传输材料。但是,在空穴注入层和传输层中包含此类材料的器件的效率和寿命特性劣化。原因在于当以高电流驱动有机 EL 器件时,在阳极和空穴注入层之间产生热应力,该热应力进而导致器件的使用寿命快速劣化。此外,因为在空穴注入层中所使用的有机材料中的空穴迁移率非常高,破坏了空穴-电子电荷平衡,这引起了量子效率(cd/A)的下降。

[0007] 已经报道相对于有机 EL 器件的耐久性,具有良好薄膜稳定性的化合物和具有较高非结晶性的化合物的薄膜稳定性较好。此处,玻璃转化点(T<sub>g</sub>)用作非结晶性指数。现有 MTDATA 的玻璃转化温度为 76℃,但是这并不表明非结晶性高。此类材料不能提供有机 EL 器件的耐久性方面所需的特性以及由于空穴注入和传输特性所导致的发光效率。

### 发明内容

#### [0008] 技术问题

[0009] 本发明的一个目的是提供具有比现有空穴注入或传输材料更好的发光效率和器件使用寿命特性且具有优异主链结构的有机电致发光化合物,并提供采用此新有机电致发



光化合物作为空穴注入层或空穴传输层的有机电致发光器件。

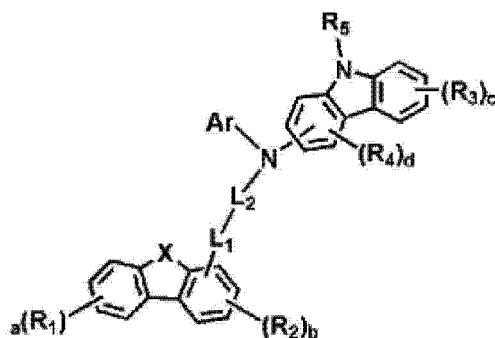
[0010] 技术方案

[0011] 本发明涉及如下化学式 1 表述的有机电致发光化合物以及包含该化合物的有机电致发光器件,在有机电致发光器件的空穴注入层或者空穴传输层中含有根据本发明的有机电致发光化合物,以降低器件的驱动电压并提升发光效率。

[0012] 在总的方面,本发明提供用如下化学式 1 表述的有机电致发光化合物。

[0013] 化学式 1

[0014]



[0015] 在化学式 1 中：

[0016] X 表示 -O-、-S-、-C(R<sub>11</sub>R<sub>12</sub>)- 或者 -Si(R<sub>13</sub>R<sub>14</sub>)-；

[0017] R<sub>11</sub> 和 R<sub>14</sub> 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 (C3-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基,或者相邻取代基可以连接形成环；

[0018] R<sub>1</sub> 至 R<sub>4</sub> 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 (C3-C30) 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、与一个或多个环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的 5- 元至 7- 元杂环烷基或者与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 甲硅烷基、氰基、硝基或羟基,并且当 R<sub>1</sub> 至 R<sub>4</sub> 分别是复数形式时,它们可以相互连接形成环结构；

[0019] R<sub>5</sub> 代表氢、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 (C3-C30) 杂芳基或者取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基；

[0020] L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 独立地表示化学键、取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基或者取代或未取代的 (C3-C30) 杂亚芳基,仅排除 L<sub>1</sub> 和 L<sub>2</sub> 同时表示化学键的情况；

[0021] Ar 表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C3-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基、与一个或多个环烷基稠合的取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的取代或未取代的 (C3-C30) 杂芳基、与一个或多个取代或未取代的芳环稠合的 5- 元至 7- 元杂环烷基,或者它们可以通过有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烷基或者有或没有稠环的 (C3-C30) 亚烯基与相邻取代基相连接以形成脂环或者单环或多环芳环；

[0022] a 至 d 独立地表示 0-4 的整数,当 a 至 d 独立地表示大于或等于 2 的整数时, R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 和 R<sub>4</sub> 可以相互相同或不同,并且相邻取代基可以连接形成环；

[0023] 所述杂环烷基和杂芳基含有一个或多个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子；以及

[0024] 进一步取代  $R_1$  至  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_{11}$  至  $R_{14}$ 、 $L_1$ 、 $L_2$  和 Ar 的取代基独立地选自下组中的一个或多个：氘、卤素、被卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、被 (C6-C30) 芳基取代或未取代的 (C3-C30) 杂芳基、5- 元至 7- 元杂环烷基、与一个或多个芳环稠合的 5- 元至 7- 元杂环烷基、(C3-C30) 环烷基、与一个或多个芳环稠合的 (C6-C30) 环烷基、 $R_{21}R_{22}R_{23}Si-$ 、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、咪唑基、 $NR_{24}R_{25}$ 、 $BR_{26}R_{27}$ 、 $PR_{28}R_{29}$ 、P(=O) $R_{30}R_{31}$ 、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、 $R_{32}S-$ 、 $R_{33}O-$ 、 $R_{34}C(=O)-$ 、 $R_{35}C(=O)O-$ 、羧基、硝基和羟基， $R_{21}$  至  $R_{33}$  每一个独立地是氢、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 (C3-C30) 杂芳基、取代或未取代的 5- 元至 7- 元杂环烷基，或者它们可以通过有或没有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烷基或者有或没有稠环的取代或未取代的 (C3-C30) 亚烯基与相邻取代基相连接以形成脂环，或者单环或多环芳环，所形成的脂环或者单环或多环芳环的碳原子可被一个或多个选自氮、氧和硫的杂原子取代；并且  $R_{34}$  和  $R_{35}$  独立地表示 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳基或者 (C6-C30) 芳氧基。

[0025] 本文所用术语“烷基”和其他含有“烷基”部分的取代基包括直链和支链部分，并且“环烷基”可包括单环烃以及多环烃，例如取代或未取代的金刚烷基或者取代或未取代的 (C7-C30) 二环烷基。本文所用术语“芳基”指的是通过从芳香烃去除一个氢原子得到的有机基团，可包括含适当的 4 个至 7 个环原子、优选为 5 个或 6 个环原子的单环或稠环，甚至可以包括通过单键连接的多个芳基。它们的具体例子包括但不限于，苯基、萘基、联苯基(biphenyl)、蒽基、茛基、芴基、菲基(phenanthryl)、苯并[9, 10]菲基(triphenylenyl)、芘基、茈基(perylene)、蒽基(chrysenyl)、并四苯基(naphthacenylyl)、荧蒽基(fluoranthenylyl)等。所述萘基包括 1- 萘基和 2- 萘基，所述蒽基包括 1- 蒽基、2- 蒽基和 9- 蒽基，所述芴基包括 1- 芴基、2- 芴基、3- 芴基、4- 芴基和 9- 芴基。本文所用术语“杂芳基”表示包含 1-4 个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 Se 的杂原子作为芳环骨架原子，并且其他芳环骨架原子为碳的芳基基团。它可以是与一个或多个苯环缩合得到的 5 元或 6 元单环杂芳基或多环杂芳基，且可以是部分饱和的。所述杂芳基基团包括二价芳基基团，其中环中的杂原子被氧化或季铵化形成例如 N- 氧化物或季铵盐。它们的具体例子包括但不限于，单环杂芳基例如呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、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；多环杂芳基例如苯并呋喃基(benzofuranylyl)、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、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、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基(cinnolinyl)、喹唑啉基、喹啉嗪基(quinolyzinylyl)、喹喔啉基(quinoxalinylyl)、咪唑基、菲啶基(phenanthridinylyl)、苯并间二氧杂环戊烯基(benzodioxolylyl)、亚萘基(naphthylidine)、二苯并呋喃基、二苯并苯硫基等；及其 N- 氧化物(例如吡啶基 N- 氧化物、喹啉基 N- 氧化物)；或其季铵盐等。

[0026] 本文所用术语“(C1-C30) 烷基或 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基”中的烷基可包括 (C1-C20) 烷基或 (C1-C10) 烷基，术语“(C6-C30) 芳基和 (C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基”中的芳基可包括 (C6-C20) 芳基或 (C6-C12) 芳基。“(C3-C30) 杂芳基”基团可包括 (C3-C20)

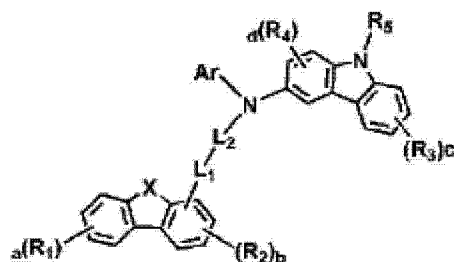
杂芳基或 (C3-C12) 杂芳基, 且“(C3-C30) 环烷基”基团可包括 (C3-C20) 环烷基或 (C3-C7) 环烷基。“(C3-C30) 亚烷基或亚烯基”基团可包括 (C3-C20) 亚烷基或亚烯基或者 (C3-C10) 亚烷基或亚烯基。

[0027] 本文所用术语“取代或未取代的”中的表述“取代”指的是被未取代的取代基进一步取代。

[0028] 此外, 本发明的有机电致发光化合物可包含化学式 2 和 3 表述的化合物。

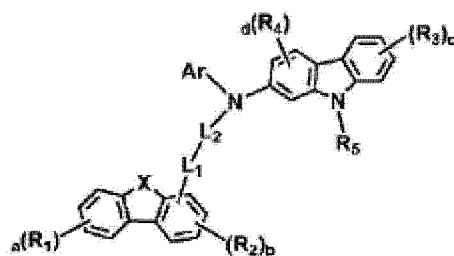
[0029] 化学式 2

[0030]



[0031] 化学式 3

[0032]

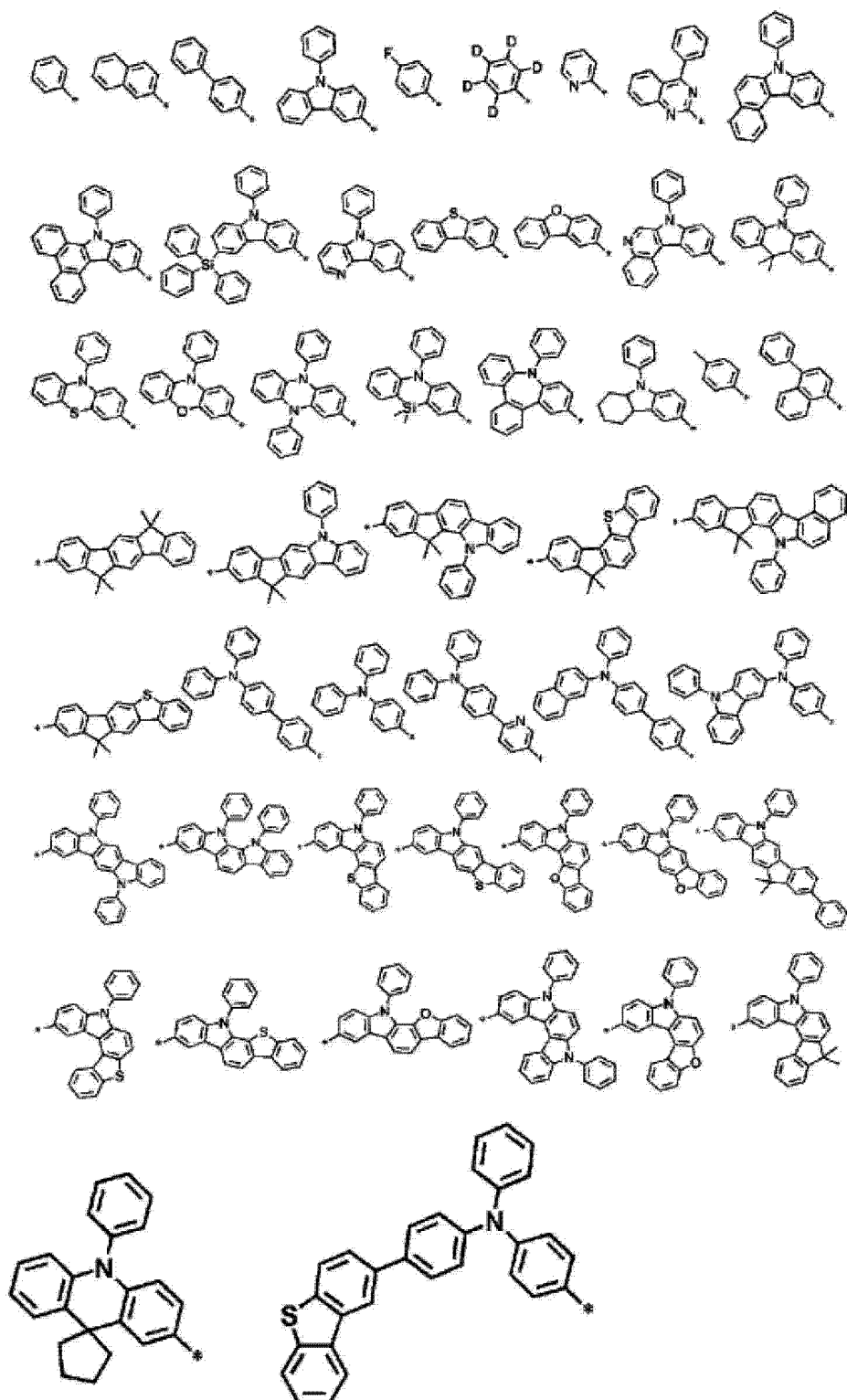


[0033] 在化学式 2 和 3 中,

[0034] X、R<sub>1</sub> 至 R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、L<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、Ar 以及 a 至 d 的定义与化学式 1 中的定义相同。

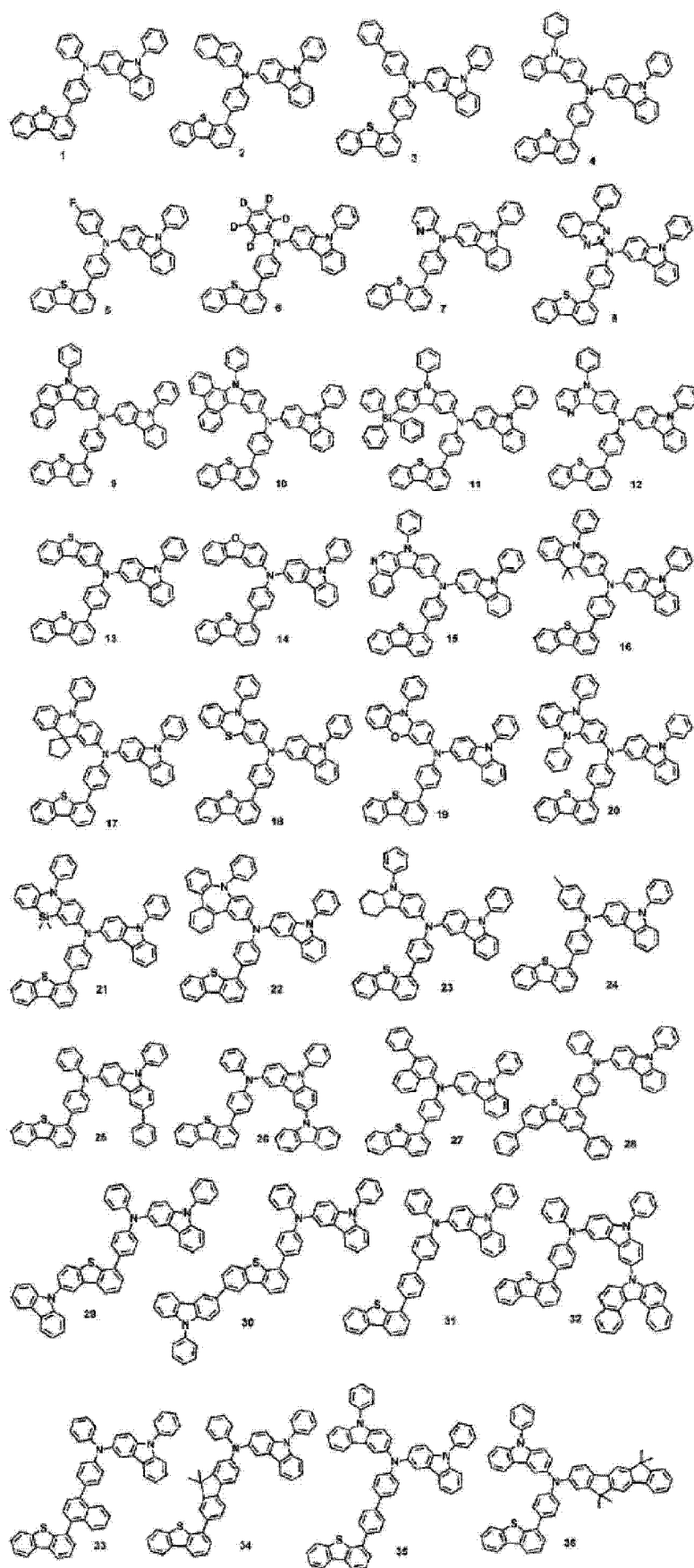
[0035] 更具体地, Ar 可选自下述结构, 但不限于此:

[0036]

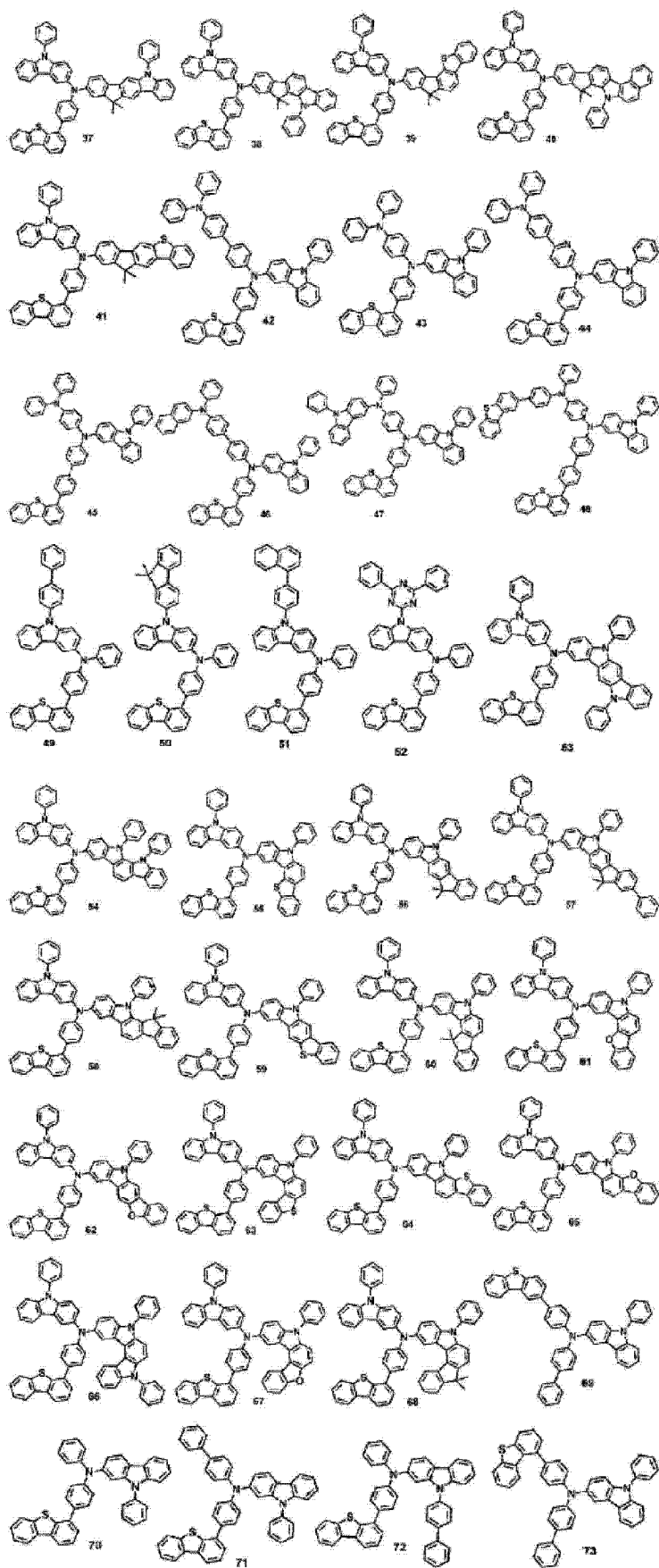


[0037] 更具体地,本发明的有机电致发光化合物可列举为下述化合物,但它们并不对本发明构成限制:

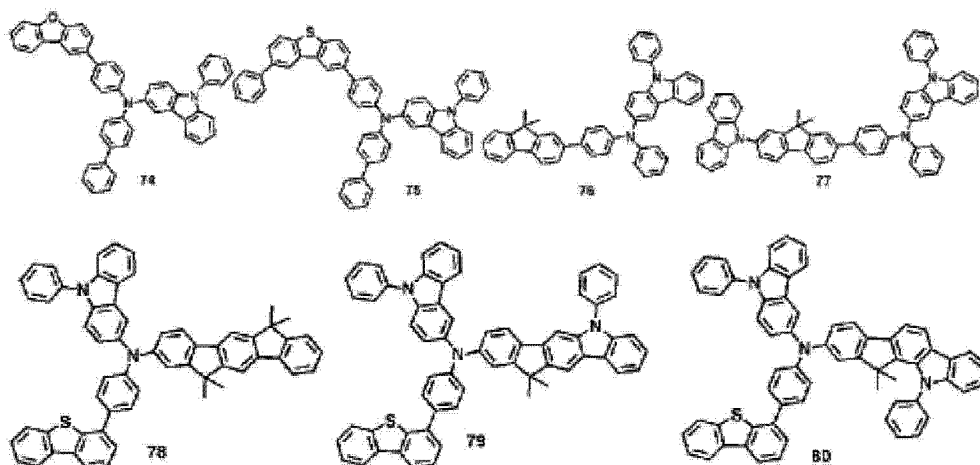
[0038]



[0039]



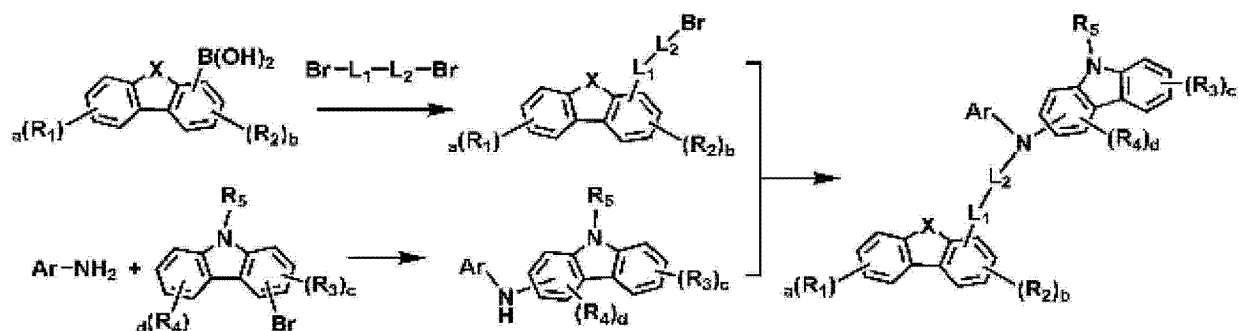
[0040]



[0041] 可以根据例如方案 1 所示制备本发明的有机电致发光化合物,但不限于以下方案。

[0042] 方案 1

[0043]



[0044] 在方案 1 中, X、 $R_1$  至  $R_4$ 、 $R_5$ 、 $L_1$ 、 $L_2$ 、Ar 以及 a 至 d 的定义与化学式 1 中的定义相同。

[0045] 在另一个通常方面中,本发明提供了一种有机电致发光器件。此处,本发明的有机电致发光化合物可用作空穴注入材料或者空穴传输材料。

[0046] 有机电致发光器件可包含:第一电极;第二电极;插入到所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层。此处,所述有机层可包含一种或多种化学式 1 的有机电致发光化合物。

[0047] 在本发明的有机电子器件中,有机层可包含化学式 1 的有机电致发光化合物,同时包含一种或多种选自芳胺基化合物和苯乙烯基芳胺基化合物的化合物。所述芳胺基化合物或苯乙烯基芳胺基化合物的具体例子如韩国专利申请第 10-2008-0060393 号的说明书第 212 至 224 段所述,但不限于此。

[0048] 此外,在本发明的有机电致发光器件中,除了化学式 1 的有机电致发光化合物以外,所述有机层还可包含一种或多种选自元素周期表第 1 族、第 2 族的有机金属、第四周期和第五周期过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的金属或络合物。所述有机层可包含电致发光层和电荷产生层。

[0049] 本发明可以实现具有独立发光模式的像素结构的有机电致发光器件,其中含有化学式 1 的有机电致发光化合物的有机电致发光器件用作一个或多个子像素,所述子像素包含一种或多种选自 Ir、Pt、Pd、Rh、Re、Os、Tl、Pb、Bi、In、Sn、Sb、Te、Au 和 Ag 的金属,并且同时是平行图案化的。

[0050] 此外,所述有机层还可包含一层或多层含有红色、绿色或蓝色电致发光化合物的有机电致发光层,排除同时是有机电致发光化合物的情况,从而制造发射白光的有机电致发光器件。发射红光、绿光或蓝光的化合物的例子参见韩国专利申请第 10-2008-0123276、10-2008-0107606 或 10-2008-0118428 号,但不限于此。

[0051] 在本发明的有机电致发光器件中,优选将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”)设置在电极对的至少一侧的内表面上。具体地,优选将硅和铝金属的硫属化物(包括氧化物)层设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设置在电致发光介质层的阴极表面上。这能够得到驱动稳定性。硫属化物的例子可以包括  $\text{SiO}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ )、 $\text{AlO}_x$  ( $1 \leq x \leq 1.5$ )、 $\text{SiON}$ 、 $\text{SiAlON}$  等,金属卤化物的例子可以包括  $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、稀土金属氟化物等,金属氧化物的例子可以包括  $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$  等。

[0052] 在本发明的有机电致发光器件中,还优选在所制备的电极对中的至少一个的表面上设置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。因此,电子传输化合物被还原成阴离子,这有助于将电子从混合区注入或传输到电致发光介质中。此外,空穴传输化合物被氧化形成阳离子,这有助于将空穴从混合区注入或传输到电致发光介质中。优选的氧化性掺杂剂包括各种路易斯酸和受体化合物。优选的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。此外,还原性掺杂剂层可用作电荷产生层,以制造具有两层或更多层电致发光层的白色有机电致发光器件。

#### [0053] 有益的效果

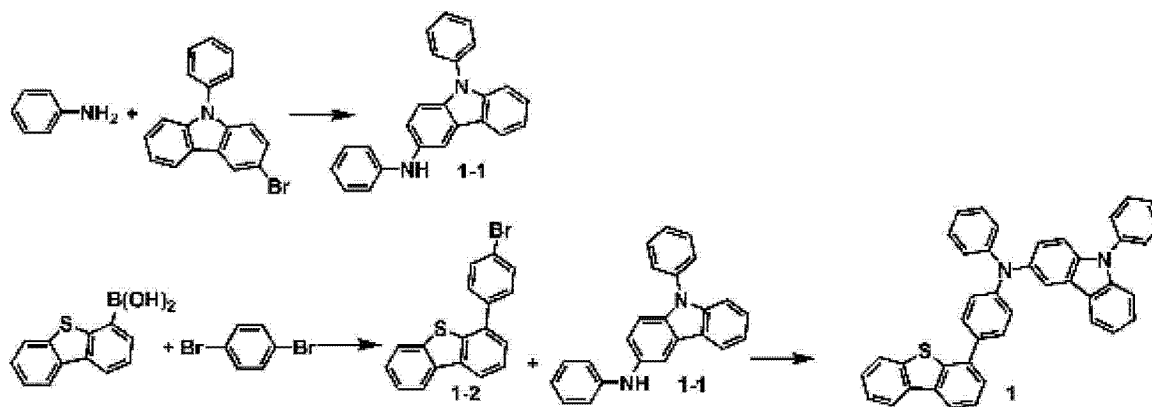
[0054] 如上所述,使用本发明的有机电致发光化合物的有机电致发光器件具有更高的发光效率和优异的材料使用寿命特性,因此可以由它制造具有优异的驱动使用寿命特性的 OLED 器件。

#### [0055] 本发明的实施方式

[0056] 下文参照本发明的代表性化合物进一步描述本发明的有机电致发光化合物,及其制备方法和器件的电致发光特性,但是这些实施例仅用于描述目的,并没有限制本发明的范围。

#### [0057] [制备例 1] 制备化合物 1

[0058]



#### [0059] 化合物 1-1 的制备

[0060] 向反应器中加入 3-溴-9-苯基-9H-咔唑 30g (93.1mmol)、苯胺 26mL (279.3mmol)、



$\text{Pd}(\text{OAc})_2$  0.63g (2.79mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  4.3mL (9.31mmol)、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  76g (232.8mmol) 和 甲苯 700mL, 然后在 120℃ 加热并搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 1-1 (20g, 59.8mmol)。

[0061] 化合物 1-2 的制备

[0062] 向反应器中加入 4-二苯并噻吩硼酸 10.5g (46mmol)、1,4-二溴苯 32.6g (138mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  0.53g (0.46mmol)、1M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  69mL (69mmol) 以及甲苯 600mL, 然后在 70℃ 回流搅拌 2 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 1-2 (6.7g, 19.8mmol)。

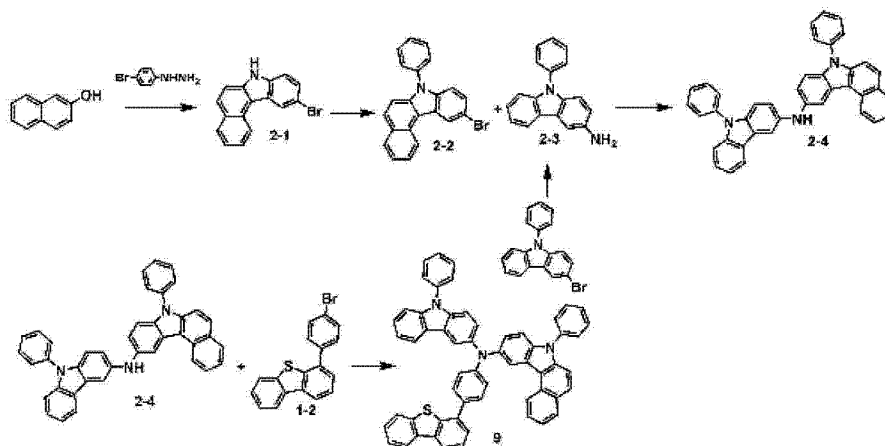
[0063] 化合物 1 的制备

[0064] 向反应器中加入化合物 1-28.0g (20.0mmol)、化合物 1-18.3g (24mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  0.14g (0.6mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  1.00mL (2.0mmol)、 $\text{NaOt-Bu}$  5.9g (60mmol) 以及甲苯 200mL, 然后在 120℃ 回流搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化然后重结晶得到化合物 1 (4.0g, 6.74mmol, 34%)。

[0065]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  = 6.63 (2H, m), 6.69 ~ 6.81 (5H, m), 7.2 ~ 7.25 (3H, m), 7.33 ~ 7.38 (2H, m), 7.45 ~ 7.58 (10H, m), 7.94 ~ 7.98 (2H, m), 8.2 (1H, m), 8.41 ~ 8.45 (2H, m), 8.55 (1H, m); MS/FAB 实验值 593, 计算值 592.75

[0066] [制备例 2] 制备化合物 9

[0067]



[0068] 化合物 2-1 的制备

[0069] 向反应器中加入 2-萘酚 20.0g (138.8mmol)、 $\text{NaHSO}_3$  28.8g (277.4mmol)、蒸馏水 400mL、4-溴苯基肼 31.2mL (166.4mmol), 然后加热至 120℃。12 小时之后, 向其中加入蒸馏水, 然后减压过滤产生的固体。将得到的固体放入盐酸水溶液中, 之后在 100℃ 加热。1 小时之后, 用二氯甲烷萃取所得物质, 用蒸馏水和 NaOH 水溶液清洗。然后进行柱分离得到化合物 2-1 (9.2g, 31.0mmol)。

**[0070] 化合物 2-2 的制备**

[0071] 向反应器中加入化合物 2-19.2g(31.0mmol)、Cu<sub>2</sub>O 0.3g(31.0mmol)、18-冠-6 0.4g(1.6mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 12.8g(93.2mmol) 以及 1,2-二氯苯 100mL,然后在 180℃回流搅拌 12 小时。所得物质室温下冷却并减压蒸馏,然后用二氯甲烷萃取并用蒸馏水清洗。然后用 MgSO<sub>4</sub> 干燥,减压蒸馏,然后进行柱分离,从而得到化合物 2-2 (7.6g, 20.4mmol)。

**[0072] 化合物 2-3 的制备**

[0073] 向反应器中加入 3-溴-9-苯基-9H-吡啶 41.5g(128.7mmol)、氨水 27mL(772mmol)、CuI 2.45g(12.87mmol)、乙酰基丙酮 12.9mL(128.7mmol)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 83.9g(257.4mmol) 以及 DMF 1000mL,然后在 100℃加热并搅拌 12 小时。反应完成之后,用蒸馏水清洗所得物质,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO<sub>4</sub> 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化得到化合物 2-3 (11.3g, 43.7mmol)。

**[0074] 化合物 2-4 的制备**

[0075] 向反应器中加入化合物 2-234.7g(93.1mmol)、化合物 2-372.1g(279.3mmol)、Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.63g(2.79mmol)、P(t-Bu)<sub>3</sub> 4.3mL(9.31mmol)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 76g(232.8mmol) 以及甲苯 1000mL,然后在 120℃加热并搅拌 12 小时。反应完成之后,用蒸馏水清洗所得物质,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO<sub>4</sub> 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化得到化合物 2-4 (10.7g, 19.5mmol)。

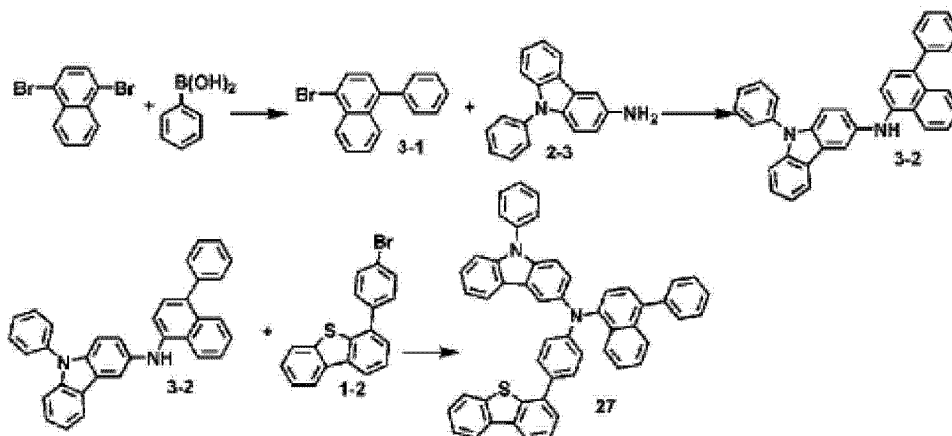
**[0076] 化合物 9 的制备**

[0077] 向反应器中加入化合物 2-411g(20.0mmol)、化合物 1-28.3g(24mmol)、Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.14g(0.6mmol)、P(t-Bu)<sub>3</sub> 1.00mL(2.0mmol)、NaOt-Bu 5.9g(60mmol) 以及甲苯 200mL,然后在 120℃回流搅拌 12 小时。反应完成之后,用蒸馏水清洗所得物质,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO<sub>4</sub> 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化然后重结晶得到化合物 9 (6.3g, 7.8mmol, 39%)。

[0078] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) δ = 5.93 (2H, m), 6.69 (2H, m), 7.29 (1H, m), 7.45 (2H, m), 7.5 ~ 7.58 (23H, m), 7.98 (1H, m), 8.12 ~ 8.2 (3H, m), 8.41 ~ 8.45 (2H, m), 8.54 (1H, m); MS/FAB 实验值 809, 计算值 808.00

[0079] [制备例 3] 制备化合物 27

[0080]

**[0081] 化合物 3-1 的制备**

[0082] 向反应器中加入苯基硼酸 5.4g(44mmol)、1,4-二溴萘 18.9g(66mmol)、

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  2.0g (1.76mmol)、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  14.0g (132mmol)、甲苯 200mL 以及乙醇 100mL, 然后在 120℃ 回流搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 3-1 (9.1g, 32.14mmol)。

#### [0083] 化合物 3-2 的制备

[0084] 向反应器中加入化合物 3-126.4g (93.1mmol)、化合物 2-372.1g (279.3mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  0.63g (2.79mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  4.3mL (9.31mmol)、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  76g (232.8mmol) 以及甲苯 1000mL, 然后在 120℃ 加热并搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 3-2 (12.0g, 26.1mmol)。

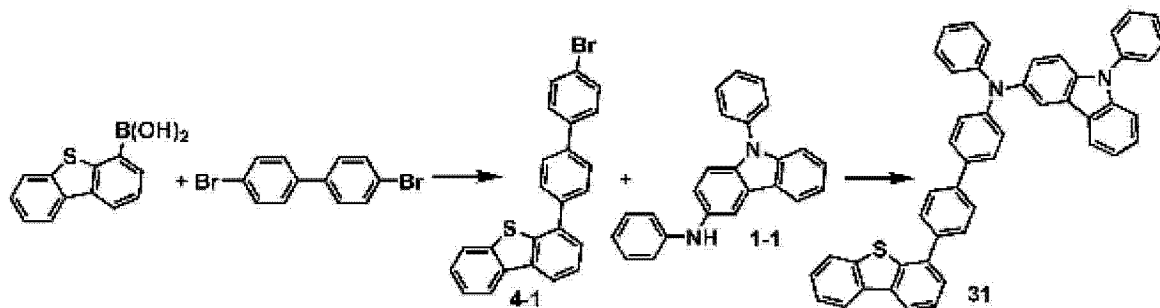
#### [0085] 化合物 27 的制备

[0086] 向反应器中加入化合物 3-29.2g (20.0mmol)、化合物 1-28.3g (24mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  0.14g (0.6mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  1.00mL (2.0mmol)、 $\text{NaOt-Bu}$  5.9g (60mmol) 以及甲苯 100mL, 然后在 120℃ 回流搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化然后重结晶得到化合物 27 (4.4g, 6.12mmol, 31%)。

[0087]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  = 5.93 (1H, m), 6.69 (2H, m), 7.04 (1H, m), 7.29 (1H, m), 7.41 (1H, m), 7.45 ~ 7.52 (17H, m), 7.69 (1H, m), 7.78 ~ 7.79 (3H, m), 7.98 (1H, m), 8.07 ~ 8.12 (2H, m), 8.2 (1H, m), 8.41 ~ 8.49 (3H, m); MS/FAB 实验值 719, 计算值 718.90

[0088] [制备例 4] 制备化合物 31

[0089]



#### [0090] 化合物 4-1 的制备

[0091] 向反应器中加入 4-二苯并噻吩硼酸 10.5g (46mmol)、1,4-二溴联苯 143.1g (138mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  0.53g (0.46mmol)、1M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  69mL (69mmol) 以及甲苯 500mL, 然后在 70℃ 回流搅拌 2 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 4-1 (10.1g, 24.3mmol)。

#### [0092] 化合物 31 的制备

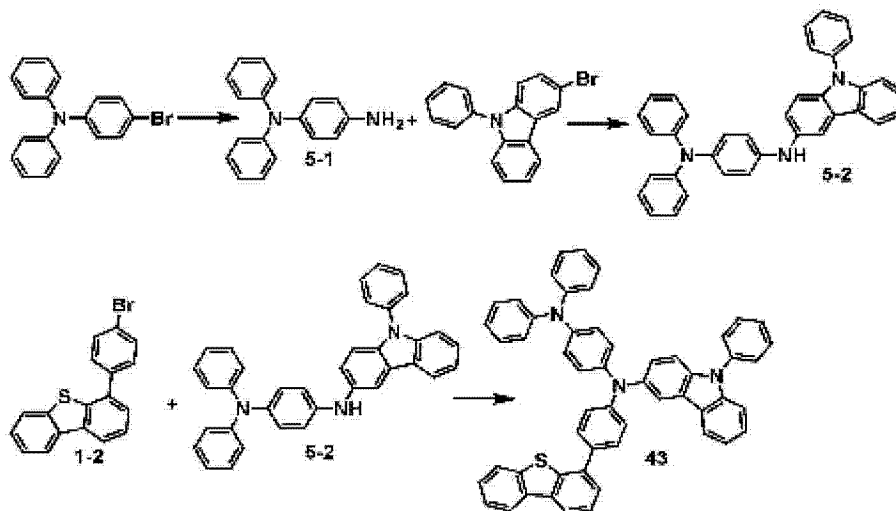
[0093] 向反应器中加入化合物 4-18.3g (20.0mmol)、化合物 1-18.3g (24mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  0.14g (0.6mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  1.00mL (2.0mmol)、 $\text{NaOt-Bu}$  5.9g (60mmol) 以及甲苯 100mL, 然后在 120℃ 回流搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化然后重结晶

得到化合物 31 (3.5g, 5.23mmol, 26%)。

[0094]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  = 6.63 (2H, m), 6.69 ~ 6.81 (5H, m), 7.2 ~ 7.25 (7H, m), 7.33 ~ 7.38 (2H, m), 7.45 ~ 7.58 (10H, m), 7.94 ~ 7.98 (2H, m), 8.2 (1H, m), 8.41 ~ 8.45 (2H, m), 8.55 (1H, m); MS/FAB 实验值 669, 计算值 668.85

[0095] [制备例 5] 制备化合物 43

[0096]



[0097] 化合物 5-1 的制备

[0098] 向反应器中加入 4-溴-N,N-二苯基苯胺 41.7g (128.7mmol)、氨水 27mL (772mmol)、CuI 12.45g (12.87mmol)、乙酰基丙酮 12.9mL (128.7mmol)、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  83.9g (257.4mmol) 以及 DMF 1000mL, 然后在 100℃ 加热并搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 5-1 (12.2g, 46.9mmol)。

[0099] 化合物 5-2 的制备

[0100] 向反应器中加入 3-溴-9-苯基-9H-吡唑 30.0g (93.1mmol)、化合物 5-1 172.7g (279.3mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  0.63g (2.79mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  4.3mL (9.31mmol)、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  76g (232.8mmol) 和甲苯 1000mL, 然后在 120℃ 加热并搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 5-2 (14.5g, 28.9mmol)。

[0101] 化合物 43 的制备

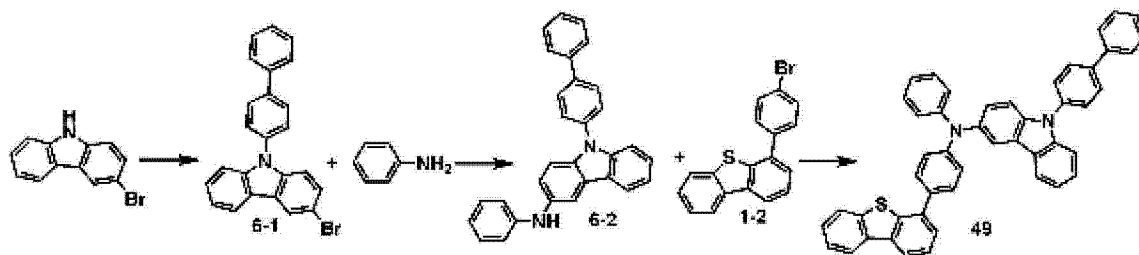
[0102] 向反应器中加入化合物 1 28.0g (20.0mmol)、化合物 5-2 12.0g (24mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  0.14g (0.6mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  1.00mL (2.0mmol)、 $\text{NaOt-Bu}$  5.9g (60mmol) 以及甲苯 150mL, 然后在 120℃ 回流搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化然后重结晶得到化合物 43 (4.3g, 5.66mmol, 28%)。

[0103]  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  = 6.38 (4H, m), 6.63 (4H, m), 6.69 ~ 6.81 (6H, m), 7.2 ~ 7.25 (5H, m), 7.33 ~ 7.38 (2H, m), 7.45 ~ 7.58 (10H, m), 7.94 ~ 7.98 (2H, m), 8.2 (1H, m), 8.41 ~ 8.45 (2H, m), 8.55 (1H, m); MS/FAB 实验值 760, 计算值

759.96

[0104] [制备例 6] 制备化合物 49

[0105]

[0106] 化合物 6-1 的制备

[0107] 向反应器中加入 3-溴-9H-吡唑 7.6g(31.0mmol)、Cu<sub>2</sub>O 31.0g(31.0mmol)、18-冠-60.4g(1.6mmol)、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 12.8g(93.2mmol) 以及 1,2-二氯苯 100mL, 然后在 180℃ 回流搅拌 12 小时。所得物质室温下冷却并减压蒸馏, 然后用二氯甲烷萃取并用蒸馏水清洗。然后用 MgSO<sub>4</sub> 干燥, 减压蒸馏, 然后进行柱分离, 从而得到化合物 6-1 (7.9g, 19.8mmol)。

[0108] 化合物 6-2 的制备

[0109] 向反应器中加入化合物 6-1 37g(93.1mmol)、苯胺 26mL(279.3mmol)、Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.63g(2.79mmol)、P(t-Bu)<sub>3</sub> 4.3mL(9.31mmol)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 76g(232.8mmol) 以及甲苯 600mL, 然后在 120℃ 加热并搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用 MgSO<sub>4</sub> 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 6-2 (10.3g, 25.1mmol)。

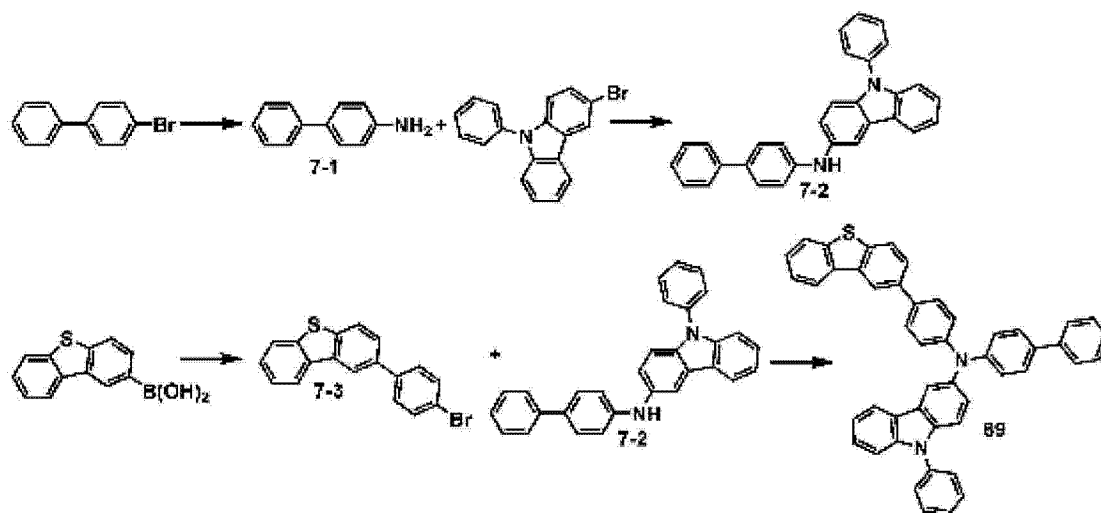
[0110] 化合物 49 的制备

[0111] 向反应器中加入化合物 1-28.0g(20.0mmol)、化合物 6-29.9g(24mmol)、Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.14g(0.6mmol)、P(t-Bu)<sub>3</sub> 1.00mL(2.0mmol)、NaOt-Bu 5.9g(60mmol) 以及甲苯 100mL, 然后在 120℃ 回流搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用 MgSO<sub>4</sub> 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化然后重结晶得到化合物 49 (4.7g, 7.02mmol, 35%)。

[0112] <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) δ = 6.63(2H, m), 6.69 ~ 6.81(5H, m), 7.2 ~ 7.25(3H, m), 7.33 ~ 7.41(3H, m), 7.5 ~ 7.58(9H, m), 7.68(2H, m), 7.79(2H, m), 7.94 ~ 7.98(2H, m), 8.2(1H, m), 8.41 ~ 8.45(2H, m), 8.55(1H, m); MS/FAB 实验值 669, 计算值 668.85

[0113] [制备例 7] 制备化合物 69

[0114]



[0115] 化合物 7-1 的制备

[0116] 向反应器中加入 4-溴联苯 30g(128.7mmol)、氨水 27mL(772mmol)、CuI 2.45g(12.87mmol)、乙酰基丙酮 12.9mL(128.7mmol)、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  83.9g(257.4mmol) 以及 DMF 600mL, 然后在 100℃ 加热并搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 7-1 (15.2g, 88.64mmol)。

[0117] 化合物 7-2 的制备

[0118] 向反应器中加入 3-溴-9-苯基-9H-吡唑 30g(93.1mmol)、化合物 7-1 47.3g(279.3mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  0.63g(2.79mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  4.3mL(9.31mmol)、 $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  76g(232.8mmol) 和甲苯 1000mL, 然后在 120℃ 加热并搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 7-2 (8.8g, 21.4mmol)。

[0119] 化合物 7-3 的制备

[0120] 向反应器中加入 2-二苯并噻吩硼酸 10g(44mmol)、1,4-二溴苯 31g(132mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  2.5g(2.2mmol)、1M 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  132mL(132mmol)、甲苯 500mL 以及乙醇 200mL, 然后在 120℃ 回流搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 7-3 (12.9g, 38.0mmol)。

[0121] 化合物 69 的制备

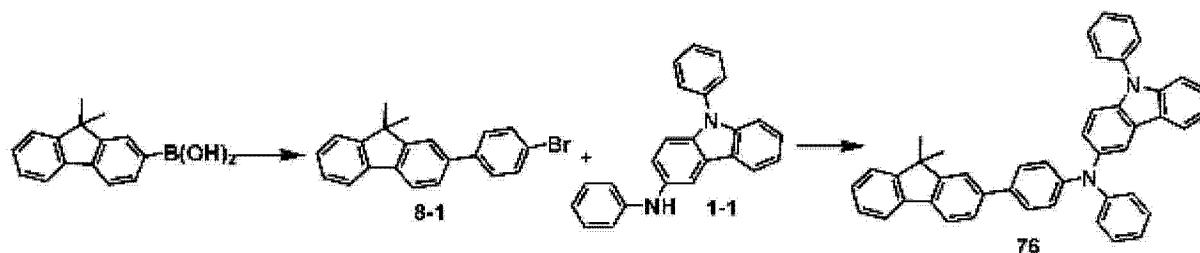
[0122] 向反应器中加入化合物 7-3 6.8g(20.0mmol)、化合物 7-2 9.9g(24mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  0.14g(0.6mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  1.00mL(2.0mmol)、 $\text{NaOt-Bu}$  5.9g(60mmol) 以及甲苯 100mL, 然后在 120℃ 回流搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用  $\text{MgSO}_4$  干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化然后重结晶得到化合物 69 (5.8g, 8.7mmol, 43%)。

[0123]  $^1\text{H}$  NMR( $\text{CDCl}_3$ , 200MHz)  $\delta$  = 6.69 ~ 6.77(6H, m), 7.25(1H, m), 7.33(1H, m), 7.38 ~ 7.5(17H, m), 7.86(1H, m), 7.94 ~ 8(4H, m), 8.45(1H, m), 8.55(1H, m)

[0124] MS/FAB 实验值 669, 计算值 668.85

[0125] [制备例 8] 制备化合物 76

[0126]

[0127] 化合物 8-1 的制备

[0128] 向反应器中加入 9,9-二甲基-9H-芴-2-基硼酸 10.5g (44mmol)、1,4-二溴苯 31g (132mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 2.5g (2.2mmol)、1M 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 132mL (132mmol)、甲苯 500mL 以及乙醇 200mL, 然后在 120℃ 回流搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用 MgSO<sub>4</sub> 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化得到化合物 8-1 (11.5g, 32.9mmol)。

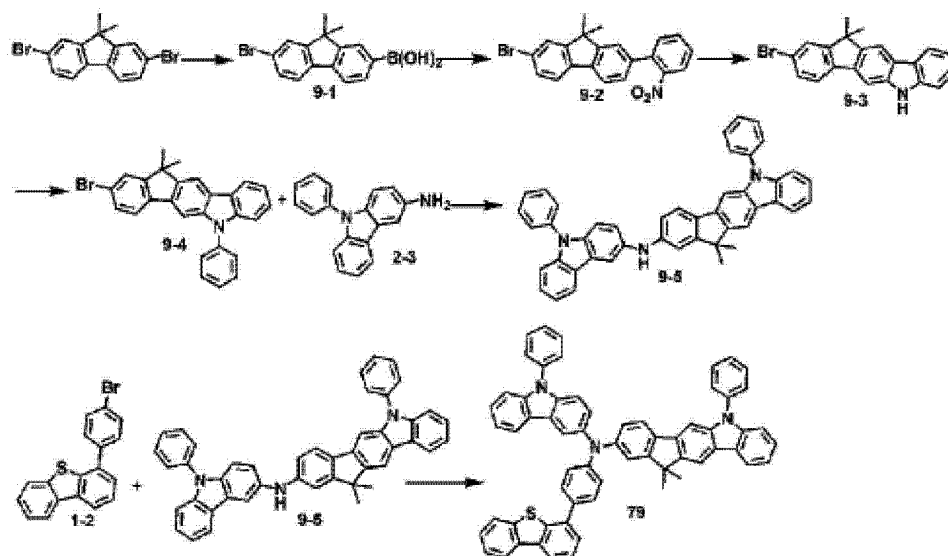
[0129] 化合物 76 的制备

[0130] 向反应器中加入化合物 8-17.0g (20.0mmol)、化合物 1-18.0g (24mmol)、Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.14g (0.6mmol)、P(t-Bu)<sub>3</sub> 1.00mL (2.0mmol)、NaOt-Bu 5.9g (60mmol) 以及甲苯 100mL, 然后在 120℃ 回流搅拌 12 小时。反应完成之后, 用蒸馏水清洗所得物质, 用乙酸乙酯萃取。用 MgSO<sub>4</sub> 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂, 之后使用柱色谱法纯化然后重结晶得到化合物 76 (6.4g, 10.6mmol, 54%)。

[0131] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) δ = 1.72 (6H, s), 6.63 (2H, m), 6.69 ~ 6.81 (5H, m), 7.2 ~ 7.38 (7H, m), 7.45 ~ 7.63 (9H, m), 7.77 (1H, m), 7.87 ~ 7.94 (3H, m), 8.55 (1H, m); MS/FAB 实验值 603, 计算值 602.76

[0132] [制备例 9] 制备化合物 79

[0133]

[0134] 化合物 9-1 的制备

[0135] 将 2,7-二溴-9,9-二甲基芴 150g (426mmol) 溶于 THF 2.1L 中, 然后冷却至 -78℃ 的温度。向其中缓慢滴加加入 n-BuLi 170mL (2.5M, 在己烷中, 426mmol), 之后搅拌 1 小时。向其中加入硼酸三甲酯 53mL (469mmol), 之后搅拌 12 小时。反应完成时, 用 2M HCl 终止反

应。然后用 EA/H<sub>2</sub>O 萃取所得物质,用 MgSO<sub>4</sub> 去除水分,之后减压蒸馏。然后进行柱分离,从而得到化合物 9-170g (220.8mmol)。

[0136] 化合物 9-2 的制备

[0137] 向反应器中加入化合物 9-170g(220mmol)、2-碘硝基苯 50g(200mmol)、Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> 7g(6mmol)、Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 64g(600mmol)、甲苯 1L、乙醇 0.5L 以及水 0.3L,然后在 90℃回流搅拌 7.5 小时。当反应完成时,用 EA/H<sub>2</sub>O 萃取所得物质,然后用 MgSO<sub>4</sub> 去除水分,之后减压蒸馏,从而得到化合物 9-2。然后无需分离纯化,进行下一反应。

[0138] 化合物 9-3 的制备

[0139] 将化合物 9-290g 和 P(OEt)<sub>3</sub> 750mL 溶于 1,2-二氯苯 750mL 中,所得混合物在 150℃搅拌 9 小时。使用蒸馏水去除溶剂,然后对所得到的红色液体进行柱分离,从而得到化合物 9-326g(79.69mmol)。

[0140] 化合物 9-4 的制备

[0141] 向反应器中加入氯苯 2.6g(23.28mmol)、化合物 9-37.0g(19.4mmol)、Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.13g(0.58mmol)、P(t-Bu)<sub>3</sub> 0.94mL(2.32mmol)、NaOt-Bu 6.7g(69.84mmol) 以及甲苯 200mL,然后在 100℃回流搅拌 12 小时。反应完成之后,用蒸馏水清洗所得物质,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO<sub>4</sub> 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化然后重结晶得到化合物 9-4 (6.8g, 15.5mmol)。

[0142] 化合物 9-5 的制备

[0143] 向反应器中加入化合物 9-440.8g(93.1mmol)、化合物 2-372.1g(279.3mmol)、Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.63g(2.79mmol)、P(t-Bu)<sub>3</sub> 4.3mL(9.31mmol)、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 76g(232.8mmol) 以及甲苯 1000mL,然后在 120℃加热并搅拌 12 小时。反应完成之后,用蒸馏水清洗所得物质,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO<sub>4</sub> 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化得到化合物 9-5 (13.8g, 22.4mmol)。

[0144] 化合物 79 的制备

[0145] 向反应器中加入化合物 1-26.8g(20.0mmol)、化合物 9-514.8g(24mmol)、Pd(OAc)<sub>2</sub> 0.14g(0.6mmol)、P(t-Bu)<sub>3</sub> 1.00mL(2.0mmol)、NaOt-Bu 5.9g(60mmol) 以及甲苯 100mL,然后在 120℃回流搅拌 12 小时。反应完成之后,用蒸馏水清洗所得物质,用乙酸乙酯萃取。用 MgSO<sub>4</sub> 干燥有机层并用旋转蒸发器除去溶剂,之后使用柱色谱法纯化然后重结晶得到化合物 79 (4.2g, 4.8mmol, 24%)。

[0146] <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) δ = 1.72(6H, s), 5.93(1H, m), 6.64 ~ 6.69(3H, m), 6.81(1H, m), 7.29(2H, m), 7.45 ~ 7.52(10H, m), 7.54(3H, s), 7.54 ~ 7.63(8H, m), 7.69(1H, m), 7.84(1H, m), 7.98(1H, m), 8.12(2H, m), 8.2(1H, m), 8.41 ~ 8.45(2H, m), 8.85(1H, s); MS/FAB 实验值 874, 计算值 874.10

[0147] [实施例 1] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0148] 通过使用本发明的电致发光材料制备 OLED 器件。首先,将由玻璃制成的用于 OLED 的透明电极 ITO 薄膜(15Ω/□)(购自三星康宁公司(Samsung-Corning))依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水进行超声清洗,并在使用之前储存在异丙醇中。然后,将 ITO 基片安装在真空气相沉积设备的基片夹中,并将 2-TNATA[4,4',4''-三(N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯基胺]置于真空气相沉积设备的小室中,然后排气,直至室内真空度达到 10<sup>-6</sup> 托。接着,



向所述小室施加电流以蒸发 2-TNATA, 从而在 ITO 基片上形成厚度为 60nm 的空穴注入层。然后, 将化合物 1 放入真空沉积设备的另一个小室中, 通过向所述小室施加电流来蒸发化合物 1, 从而在所述空穴注入层上形成厚度为 20nm 的空穴传输层。在形成空穴注入层和空穴传输层后, 在其上面形成电致发光层, 具体如下。将作为主体的 CBP[4, 4'-N, N'-二咔唑-联苯]放置在真空气相沉积设备的小室中, 将作为掺杂剂的 (piq)<sub>2</sub>Ir(acac)[二-(1-苯基异喹啉基)铱(III)乙酰丙酮酸盐]放置在真空气相沉积设备的另一室中。两种材料以不同的速率蒸发进行 4-10 重量% 的掺杂, 从而在所述空穴传输层上形成厚度为 30nm 的电致发光层。之后, 将二(2-甲基-8-喹啉酯(quinolinate))(对苯基苯酚根合(phenolato))铝(III)(BA1q)沉积到电致发光层上作为空穴阻隔层, 厚度为 10nm。然后, 沉积厚度为 20nm 的 Alq[三(8-羟基喹啉)-铝(III)]作为电子传输层。接着, 沉积厚度 1-2nm 的 Liq 喹啉锂(lithium quinolate)作为电子注入层, 然后通过使用另一真空气相沉积设备形成厚度为 150nm 的 Al 阴极, 从而制造 OLED 器件。

[0149] 根据材料, 每种化合物通过在  $10^{-6}$  托条件下真空升华进行纯化, 用作 OLED 的电致发光材料。

[0150] 作为结果, 6.8V 的电压下电流流动为  $13.5\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1060\text{cd}/\text{m}^2$  的红光。

[0151] [实施例 2] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0152] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件, 不同之处在于使用本发明的化合物 31 作为空穴传输材料。

[0153] 作为结果, 6.7V 的电压下电流流动为  $13.8\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1055\text{cd}/\text{m}^2$  的红光。

[0154] [实施例 3] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0155] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件, 不同之处在于使用本发明的化合物 49 作为空穴传输材料。

[0156] 作为结果, 6.7V 的电压下电流流动为  $14.3\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1070\text{cd}/\text{m}^2$  的红光。

[0157] [实施例 4] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0158] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件, 不同之处在于使用本发明的化合物 75 作为空穴传输材料。

[0159] 作为结果, 6.6V 的电压下电流流动为  $14.2\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1065\text{cd}/\text{m}^2$  的红光。

[0160] [实施例 5] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0161] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件, 不同之处在于使用本发明的化合物 76 作为空穴传输材料。

[0162] 作为结果, 6.6V 的电压下电流流动为  $14.4\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1080\text{cd}/\text{m}^2$  的红光。

[0163] [实施例 6] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0164] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件, 不同之处在于使用本发明的化合物 1 作为空穴传输材料, 并使用有机铱络合物 (Ir(ppy)<sub>3</sub>[三(2-苯基吡啶)铱]作为电致发光层中的电致发光掺杂剂。

[0165] 作为结果, 6.6V 的电压下电流流动为  $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1080\text{cd}/\text{m}^2$  的绿光。

[0166] [实施例 7] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0167] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件, 不同之处在于使用本发明的化合物 31 作为空穴传输材料, 并使用有机铱络合物 (Ir(ppy)<sub>3</sub>[三(2-苯基吡啶)铱]作为电致发光

层中的电致发光掺杂剂。

[0168] 作为结果,6.5V 的电压下电流流动为  $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1085\text{cd}/\text{m}^2$  的绿光。

[0169] [ 实施例 8] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0170] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件, 不同之处在于使用本发明的化合物 49 作为空穴传输材料, 并使用有机铱络合物  $(\text{Ir}(\text{ppy})_3)$  [ 三 (2- 苯基吡啶) 铱 ] 作为电致发光层中的电致发光掺杂剂。

[0171] 作为结果,6.6V 的电压下电流流动为  $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1070\text{cd}/\text{m}^2$  的绿光。

[0172] [ 实施例 9] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0173] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件, 不同之处在于使用本发明的化合物 75 作为空穴传输材料, 并使用有机铱络合物  $(\text{Ir}(\text{ppy})_3)$  [ 三 (2- 苯基吡啶) 铱 ] 作为电致发光层中的电致发光掺杂剂。

[0174] 作为结果,6.5V 的电压下电流流动为  $3.6\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1085\text{cd}/\text{m}^2$  的绿光。

[0175] [ 实施例 10] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0176] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件, 不同之处在于使用本发明的化合物 76 作为空穴传输材料, 并使用有机铱络合物  $(\text{Ir}(\text{ppy})_3)$  [ 三 (2- 苯基吡啶) 铱 ] 作为电致发光层中的电致发光掺杂剂。

[0177] 作为结果,6.5V 的电压下电流流动为  $3.5\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1065\text{cd}/\text{m}^2$  的绿光。

[0178] [ 实施例 11] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0179] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件, 不同之处在于使用本发明的化合物 43 代替 2-TNATA[4, 4', 4''- 三 (N, N-(2- 萘基)- 苯基氨基) 三苯基胺] 作为空穴注入材料, 并使用有机铱络合物  $(\text{Ir}(\text{ppy})_3)$  [ 三 (2- 苯基吡啶) 铱 ] 作为电致发光层中的电致发光掺杂剂。

[0180] 作为结果,6.9V 的电压下电流流动为  $3.9\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1065\text{cd}/\text{m}^2$  的绿光。

[0181] [ 实施例 12] 使用本发明的有机电致发光化合物制备 OLED 器件

[0182] 如实施例 1 所述相同方法来制造 OLED 器件, 不同之处在于使用本发明的化合物 46 代替 2-TNATA[4, 4', 4''- 三 (N, N-(2- 萘基)- 苯基氨基) 三苯基胺] 作为空穴传输材料, 并使用有机铱络合物  $(\text{Ir}(\text{ppy})_3)$  [ 三 (2- 苯基吡啶) 铱 ] 作为电致发光层中的电致发光掺杂剂。

[0183] 作为结果,6.8V 的电压下电流流动为  $4.0\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1075\text{cd}/\text{m}^2$  的绿光。

[0184] [ 比较例 1] 使用相关电致发光材料的 OLED 器件的电致发光性能

[0185] 用与实施例 1 相同的方法制造 OLED 器件, 不同的是在真空气相沉积设备的小室内使用 NPB[N, N'- 二 (α- 萘基)-N, N'- 二苯基-4, 4'- 二胺] 代替本发明的化合物作为空穴传输材料。

[0186] 作为结果,7.5V 的电压下电流流动为  $15.3\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的红光。

[0187] [ 比较例 2] 使用常规电致发光材料的 OLED 器件的电致发光性能

[0188] 用与实施例 3 相同的方法制造 OLED 器件, 不同的是在真空气相沉积设备的小室内使用 NPB[N, N'- 二 (α- 萘基)-N, N'- 二苯基-4, 4'- 二胺] 代替本发明的化合物作为空穴传输材料。

[0189] 作为结果,7.5V 的电压下电流流动为  $3.8\text{mA}/\text{cm}^2$ , 确认发射了  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  的绿光。

[0190] 可以证实,相比于常规材料,本发明开发的有机电致发光化合物具有更为优异的电致发光特性。此外,根据使用本发明的有机电致发光化合物作为空穴传输材料或者空穴注入材料的有机电致发光器件,其最低未占分子轨道(LUMO)提升,增加了三倍以提升阻隔作用,从而使得 OLED 器件具有更好的发光效率,特别是磷光发光效率,并且由于材料优异的使用寿命特性可以得到具有优异的驱动使用寿命特性的器件。

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	<a href="#">CN103119125A</a>	公开(公告)日	2013-05-22
申请号	CN201180045260.5	申请日	2011-07-21
[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	李秀镛 李孝姬 罗弘烨 权赫柱 金奉玉 金圣珉		
发明人	李秀镛 李孝姬 罗弘烨 权赫柱 金奉玉 金圣珉		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/82 H01L27/32 H01L51/50 H05B33/14		
CPC分类号	H01L51/0072 C09K2211/1092 C07D209/86 C09K2211/1029 H01L51/0085 C07D409/12 H01L51/5056 C07D409/14 H01L51/5088 H05B33/22 H01L51/0074 C09K11/06 H01L51/0061 C09K2211/1088 H01L51/0081 C07D209/88		
代理人(译)	项丹		
优先权	1020100070385 2010-07-21 KR		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

提供了新的有机电致发光化合物以及包含该化合物的有机电致发光器件。使用本发明的有机电致发光化合物作为空穴传输材料或者空穴注入材料的有机电致发光器件具有比现有材料更好的发光效率和材料优异使用寿命特性。因此，可以制造具有优异的驱动使用寿命特性和由于能效改进从而能耗减少的OLED器件。

