



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103384712 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201180068039. 1

C07D 407/14(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 21

H01L 51/50(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 403/14(2006. 01)

10-2010-0131734 2010. 12. 21 KR

C07D 409/14(2006. 01)

10-2011-0135025 2011. 12. 15 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2013. 08. 20

JP H11329737 A, 1999. 11. 30,

(86) PCT国际申请的申请数据

TW 201035082 A, 2010. 10. 01,

PCT/KR2011/009896 2011. 12. 21

CN 102597158 A, 2012. 07. 18,

(87) PCT国际申请的公布数据

CN 102812574 A, 2012. 12. 05,

WO2012/087007 EN 2012. 06. 28

CN 102971395 A, 2013. 03. 13,

(73) 专利权人 罗门哈斯电子材料韩国有限公司

审查员 周勘聪

地址 韩国忠清南道

(72) 发明人 李秀炫 黄守振 李仙优 文斗铉

李孝妍 梁绶晋 朴景泰 金侈植

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 朱黎明

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

权利要求书6页 说明书24页

(54) 发明名称

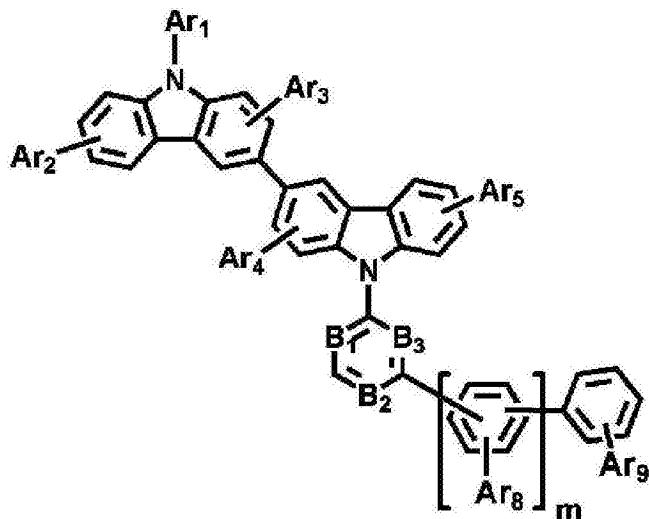
新有机电致发光化合物和使用该化合物的有机电致发光器件

(57) 摘要

提供了新的有机电致发光化合物以及使用该化合物的有机电致发光设备。因为有机电致发光化合物展现出了良好的发光效率和优异的寿命性质，所以它可用于制造具有优异的工作寿命且消耗更少电力的OLED器件，因为它具有改善的功率效率。

1. 一种由化学式4表示的有机电致发光磷光基质化合物：

[化学式 4]



式中：

Ar₁至Ar₅、Ar₈至Ar₉独立地表示任意一种选自下组的基团：氢、氘、卤素、氰基、硝基、羟基、(C1-C30)烷基、卤代(C1-C30)烷基、(C3-C30)环烷基、5-至7-元杂环烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、(C6-C30)芳基、(C1-C30)烷氧基、(C6-C30)芳氧基、(C3-C30)杂芳基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳硫基、单或二(C1-C30)烷基氨基、单或二(C6-C30)芳基氨基、三(C1-C30)烷基甲硅烷基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基甲硅烷基和三(C6-C30)芳基甲硅烷基；

Ar₁至Ar₅、Ar₈至Ar₉中的各烷基、环烷基、杂环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基能进一步被一个或多个选自下组的基团取代：氘、卤素、氰基、硝基、羟基、(C1-C30)烷基、卤代(C1-C30)烷基、(C3-C30)环烷基、5-至7-元杂环烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、(C6-C30)芳基、(C1-C30)烷氧基、(C6-C30)芳氧基、(C3-C30)杂芳基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳硫基、单或二(C1-C30)烷基氨基、单或二(C6-C30)芳基氨基、三(C1-C30)烷基甲硅烷基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基甲硅烷基、(C1-C30)烷基二(C6-C30)芳基甲硅烷基和三(C6-C30)芳基甲硅烷基；

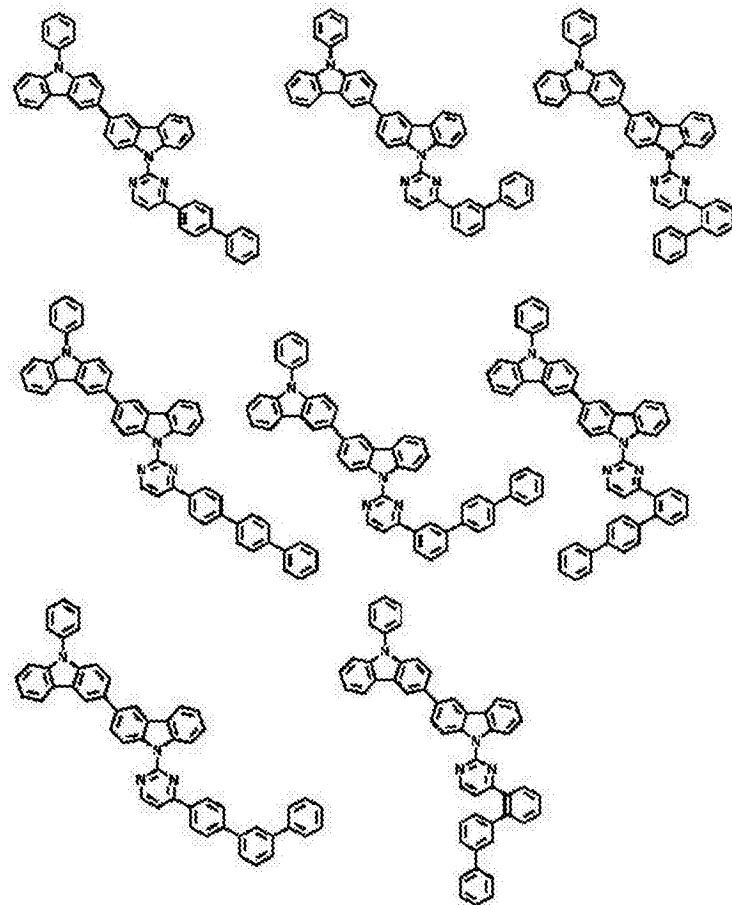
其中，

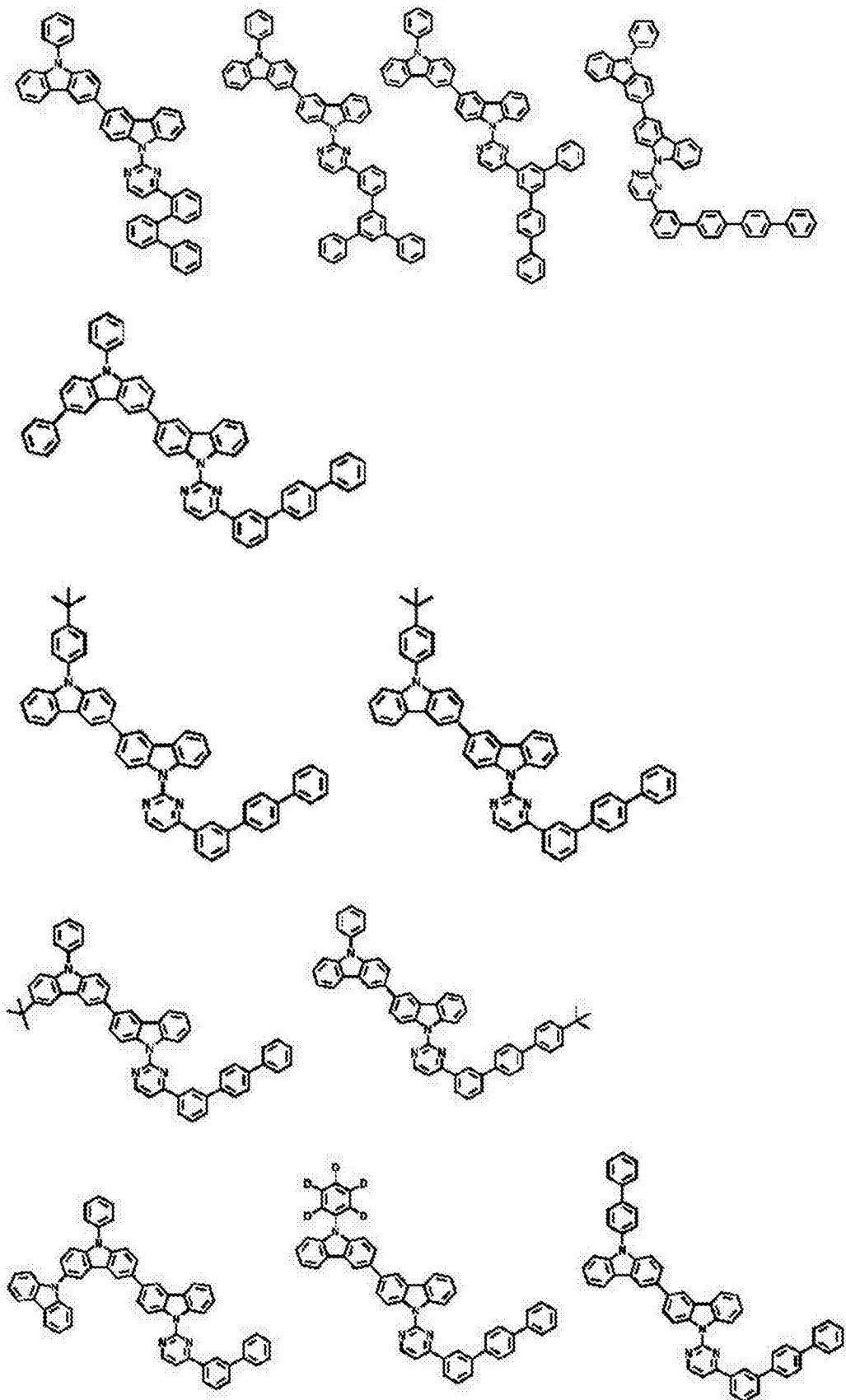
部分中的碳原子通过化学键相连，或者独立地通过任意一种选自下组的基团相连以形成稠环：-CR₈R₉-、-O-、-NR₁₀-和-S-，

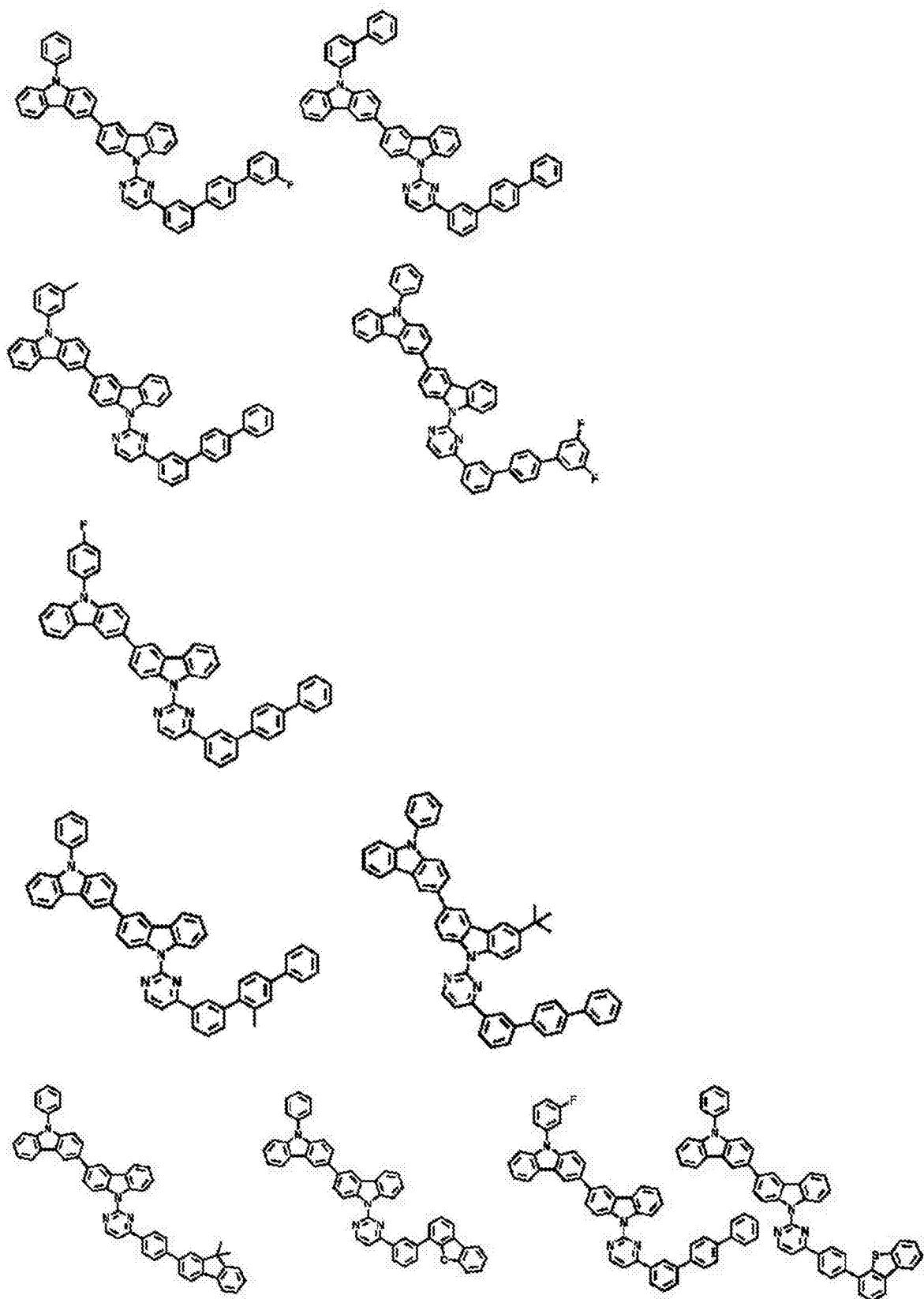
其中R₈、R₉独立地表示任意一种选自下组的基团：氢、氘、卤素、氰基、硝基、羟基、(C1-C30)烷基、卤代(C1-C30)烷基、(C3-C30)环烷基、5-至7-元杂环烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、(C6-C30)芳基、(C1-C30)烷氧基、(C6-C30)芳氧基、(C3-C30)杂芳基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳硫基、单或二(C1-C30)烷基氨基、单或二(C6-C30)芳基氨基、三(C1-C30)烷基甲硅烷基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基甲硅烷基和三(C6-C30)芳基甲硅烷基；

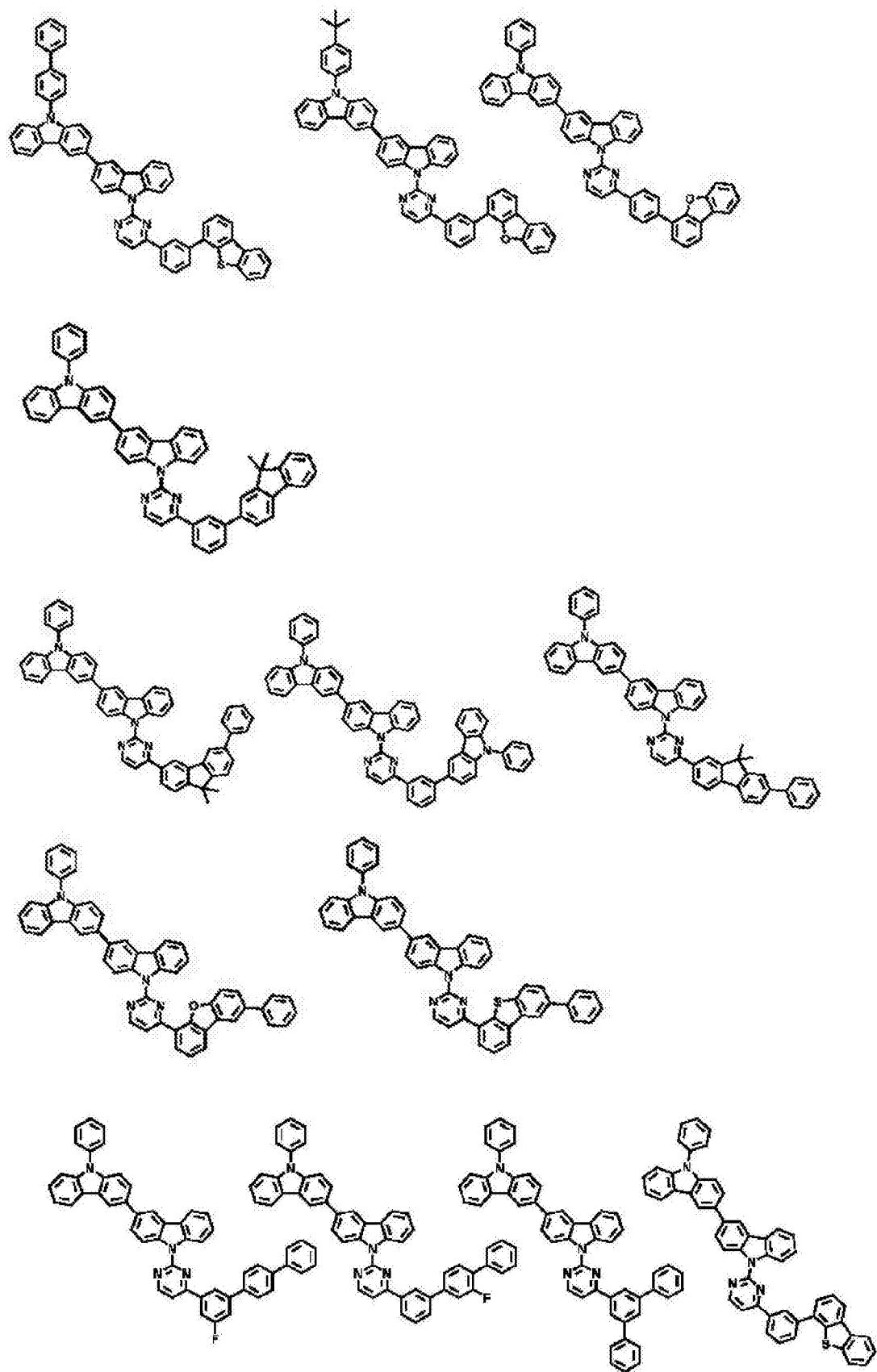
m表示1-2的整数，B₁和B₃独立地表示N，B₂表示CH。

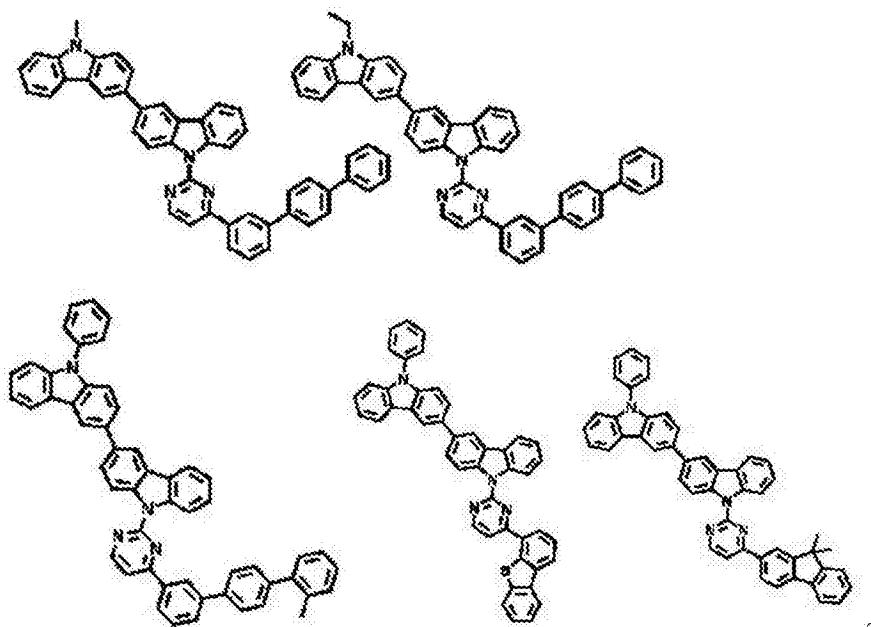
2. 如权利要求1所述的有机电致发光磷光基质化合物,其特征在于,该化合物选自以下化合物:











3. 一种有机电致发光器件，所述器件包括如权利要求1或2中所述的有机电致发光磷光基质化合物。

4. 如权利要求3所述的有机电致发光器件，其特征在于，所述器件包括第一电极；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，其中所述有机层包含一种或多种有机电致发光磷光基质化合物以及一种或多种磷光掺杂剂。

5. 如权利要求4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种或多种选自芳胺化合物和苯乙烯基芳胺化合物的胺化合物(A)；一种或多种选自元素周期表的第1族、第2族的有机金属、第四周期和第五周期的过渡金属、镧系金属和d-过渡元素的金属或含有所述金属的络合化合物(B)，或者选自(A)和(B)的一种或多种物质。

6. 如权利要求4所述的有机电致发光设备，其特征在于，所述有机电致发光设备是发射白光的有机电致发光设备，所述有机层包括电致发光层和电荷产生层，或者还包括一层或多层发射蓝光、红光或绿光的有机电致发光层。

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

技术领域

[0001] 本发明涉及新颖的有机电致发光化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件。

技术背景

[0002] 在显示器件中,电致发光(EL)器件是优选的,因为它们作为自发射显示器件提供宽视角、优异的对比度和快速响应速率。伊斯曼柯达公司(Eastman Kodak)在1987年首先开发了一种有机EL器件,该器件使用低分子量芳香族二胺和铝配合物作为形成电致发光层的物质[Appl.Phys.Lett.51,913,1987]。

[0003] 决定有机发光二极管(OLED)的发光效率的最重要因素是电致发光材料。尽管到目前为止荧光材料已经广泛用作电致发光材料,但是从电致发光机理来看,开发磷光材料是理论上将发光效率提高最高到4倍的最好途径之一。到目前为止,铱(111)络合物是众所周知的一种磷光材料,包括(acac)₃Ir(btp)₂(二(2-(2'-苯并噻吩基)-吡啶合-N,C-3')(乙酰丙酮酸)铱)、Ir(ppy)₃(三(2-苯基吡啶)铱)、Firpic(二(4,6-二氟苯基吡啶合-N,C2)甲基吡啶合铱(picolinatoiridium)),分别作为红色、绿色和蓝色磷光材料(RGB)。具体来说,许多磷光材料目前已经在日本、欧洲和美国进行研究。

[0004] 目前,已知4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)是最广泛用作磷光材料的基质材料。已报道的高效OLED使用空穴阻隔层,其包含浴铜灵(BCP)、二(2-甲基-8-喹啉合(quinolinato))(4-苯基苯酚)铝(111)(BA1q)等。先锋公司(日本)等已经报道了使用BA1q衍生物作为基质的高性能OLED。

[0005] 尽管这些材料提供了良好的电致发光特性,但是它们具有一些缺陷,如在真空高温沉积加工时会发生降解,这是因为它们具有低的玻璃化转变温度和差的热稳定性。因为OLED的功率效率是由($\pi/\text{电压}$) \times 电流效率确定的,所以功率效率与电压成反比。需要高的功率效率来降低OLED的功率消耗。实际上,使用磷光材料的OLED提供比使用荧光材料的OLED好得多的电流效率(cd/A)。但是,当现有材料例如BA1q、CBP等用作磷光材料的基质时,相比使用荧光材料的OLED在功率效率(lm/W)方面没有明显优势,这是因为驱动电压较高。另外,OLED器件并不具有令人满意的工作寿命。因此,需要开发更稳定、更高性能的基质材料。

[0006] 技术问题

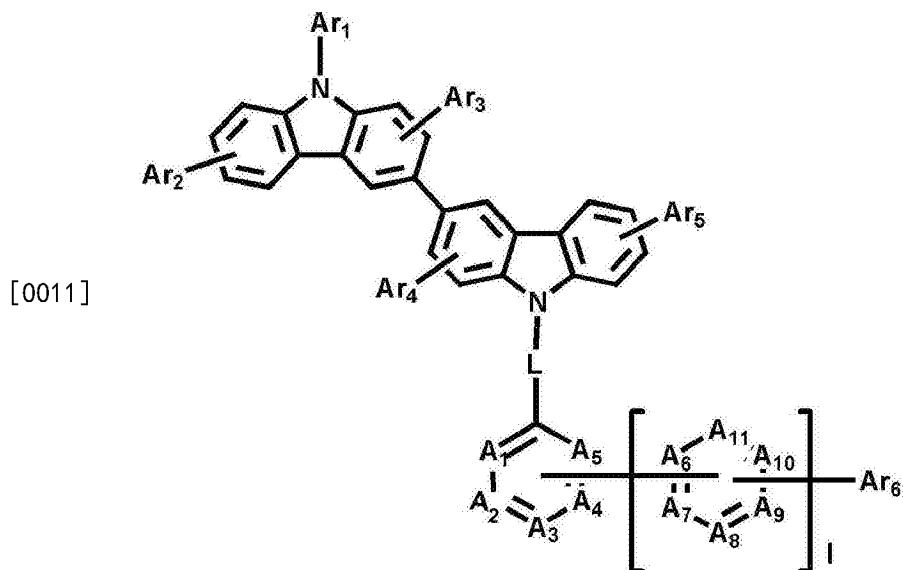
[0007] 因此,本发明的一个方面是提供一种发光效率和器件工作寿命相对现有材料得到改进且具有适当色坐标的优异骨架(backbone)的有机电致发光化合物,以解决上述问题。本发明的另一个方面是提供使用所述有机电致发光化合物作为电致发光材料的效率高且寿命长的有机电致发光器件。

[0008] 技术方案

[0009] 本发明提供化学式1表示的有机电致发光化合物,以及使用所述有机电致发光化合物的有机电致发光器件。由于本发明的有机电致发光化合物具有优越的发光效率和优异的寿命性质,它可用于制造OLED器件,该器件具有优越的工作寿命并且由于改进的功率效

率而使得消耗的功率降低。

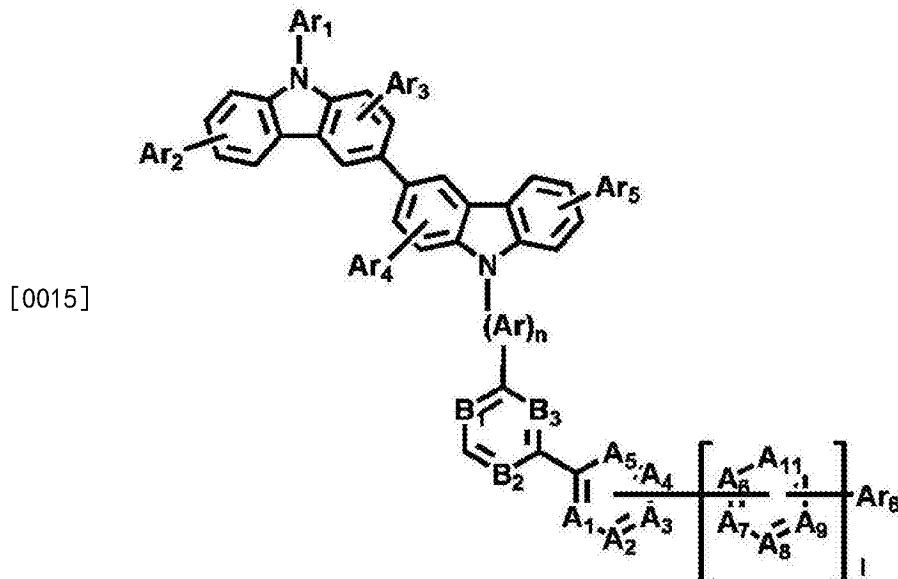
[0010] [化学式1]



[0012] 式中,1表示0—2的整数;L表示(C₆—C₃₀)亚芳基或(C₃—C₃₀)杂亚芳基;A₁至A₁₁独立地表示CR₇或N;R₇和Ar₁至Ar₆独立地表示任意一种选自下组的基团:氢、氘、卤素、氰基、硝基、羟基、(C₁—C₃₀)烷基、卤代(C₁—C₃₀)烷基、(C₃—C₃₀)环烷基、5—至7—元杂环烷基、(C₂—C₃₀)烯基、(C₂—C₃₀)炔基、(C₆—C₃₀)芳基、(C₁—C₃₀)烷基、(C₆—C₃₀)芳硫基、单或二(C₁—C₃₀)烷基氨基、单或二(C₆—C₃₀)芳基氨基、三(C₁—C₃₀)烷基甲硅烷基、二(C₁—C₃₀)烷基(C₆—C₃₀)芳基甲硅烷基和三(C₆—C₃₀)芳基甲硅烷基;R₇和Ar₁至Ar₆中的各烷基、环烷基、杂环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基、亚芳基和杂亚芳基进一步被一个或多个选自下组的基团取代:氘、卤素、氰基、硝基、羟基、(C₁—C₃₀)烷基、卤代(C₁—C₃₀)烷基、(C₃—C₃₀)环烷基、5—至7—元杂环烷基、(C₂—C₃₀)烯基、(C₂—C₃₀)炔基、(C₆—C₃₀)芳基、(C₁—C₃₀)烷基、(C₆—C₃₀)芳硫基、单或二(C₁—C₃₀)烷基氨基、单或二(C₆—C₃₀)芳基氨基、三(C₁—C₃₀)烷基甲硅烷基、二(C₁—C₃₀)烷基(C₆—C₃₀)芳基甲硅烷基、(C₁—C₃₀)烷基二(C₆—C₃₀)芳基甲硅烷基和三(C₆—C₃₀)芳基甲硅烷基;A₁至A₁₁的碳原子和Ar₆的碳原子通过化学键相连,或者独立地通过任意一种选自下组的基团相连以形成稠环:—CR₈R₉—、—O—、—NR₁₀—和—S;R₈、R₉、R₁₀及它们的取代基的定义与R₇的定义相同。

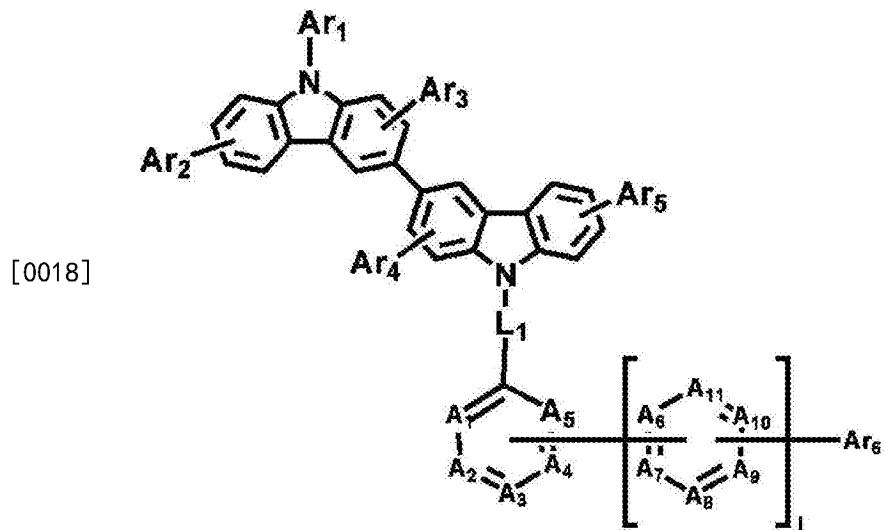
[0013] 此外,本发明包括但不限于由以下化学式2—5所表示的有机电致发光化合物。

[0014] [化学式2]



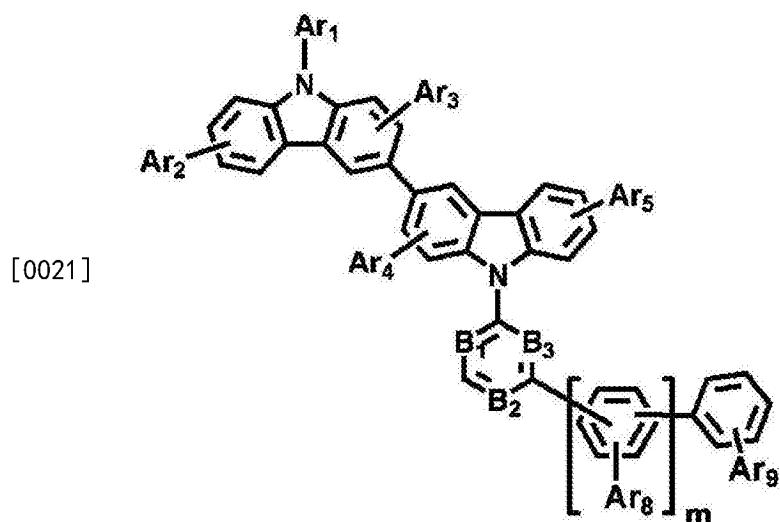
[0016] 式中, l表示1-2的整数;Ar表示(C₆-C₃₀)亚芳基,n表示1-2的整数;A₁至A₁₁独立地表示CR₇或N;R₇和Ar₁至Ar₆独立地表示任意一种选自下组的基团:氢、氘、卤素、氰基、硝基、羟基、(C₁-C₃₀)烷基、卤代(C₁-C₃₀)烷基、(C₃-C₃₀)环烷基、5-至7-元杂环烷基、(C₂-C₃₀)烯基、(C₂-C₃₀)炔基、(C₆-C₃₀)芳基、(C₁-C₃₀)烷氧基、(C₆-C₃₀)芳氧基、(C₃-C₃₀)杂芳基、(C₆-C₃₀)芳基(C₁-C₃₀)烷基、(C₆-C₃₀)芳硫基、单或二(C₁-C₃₀)烷基氨基、单或二(C₆-C₃₀)芳基氨基、三(C₁-C₃₀)烷基甲硅烷基、二(C₁-C₃₀)烷基(C₆-C₃₀)芳基甲硅烷基和三(C₆-C₃₀)芳基甲硅烷基;B₁、B₂和B₃独立地表示CH或N,但它们不同时表示CH;R₇和Ar₁至Ar₆中的各烷基、环烷基、杂环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基进一步被一个或多个选自下组的基团取代:氘、卤素、氰基、硝基、羟基、(C₁-C₃₀)烷基、卤代(C₁-C₃₀)烷基、(C₃-C₃₀)环烷基、5-至7-元杂环烷基、(C₂-C₃₀)烯基、(C₂-C₃₀)炔基、(C₆-C₃₀)芳基、(C₁-C₃₀)烷氧基、(C₆-C₃₀)芳氧基、(C₃-C₃₀)杂芳基、(C₆-C₃₀)芳基(C₁-C₃₀)烷基、(C₆-C₃₀)芳硫基、单或二(C₁-C₃₀)烷基氨基、单或二(C₆-C₃₀)芳基氨基、三(C₁-C₃₀)烷基甲硅烷基、二(C₁-C₃₀)烷基(C₆-C₃₀)芳基甲硅烷基和三(C₆-C₃₀)芳基甲硅烷基;A₁至A₁₁的碳原子和Ar₆的碳原子通过化学键相连,或者独立地通过任意一种选自下组的基团相连以形成稠环:-CR₈R₉-、-O-、-NR₁₀-和-S;R₈、R₉、R₁₀及它们的取代基的定义与R₇的定义相同。

[0017] [化学式3]



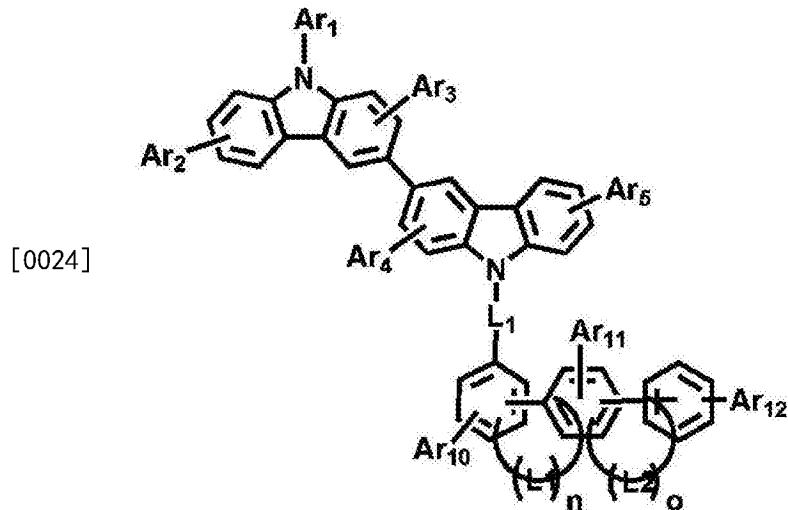
[0019] 其中,L₁表示(C3-C30)杂亚芳基;Ar₁至Ar₆以及Ar₁至Ar₆的取代基的定义与化学式1中的Ar₁至Ar₆的定义相同,A₁至A₁₁的定义与化学式1中的A₁至A₁₁的定义相同;1是1-2的整数。

[0020] [化学式4]



[0022] 式中,Ar₁至Ar₅、Ar₈至Ar₉及其取代基的定义与化学式1中的Ar₁至Ar₆的定义相同;m表示1-2的整数,B₁、B₂和B₃独立地表示CH或N,但它们不同时为CH。

[0023] [化学式5]



[0025] 式中,L₁表示(C₃-C₃₀)杂亚芳基;Ar₁至Ar₅、Ar₁₀至Ar₁₂及其取代基的定义与化学式1中的Ar₁至Ar₆的定义相同;

[0026] L₁至L₂独立地表示任意一种选自下组的基团:-CR₈R₉-、-O-、-NR₁₀-和-S-;R₈、R₉、R₁₀及其取代基的定义与化学式1中的R₇的定义相同;n和o独立地表示0-1的整数,并且n+o=1。

[0027] 在本发明中,“烷基”、“烷氧基”以及其他包含“烷基”部分的取代基包括直链和支链部分。在本发明中,“环烷基”包括多环烃环(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)以及单环烃环。

[0028] 在本发明中,“芳基”表示通过从芳香烃除去一个氢原子得到的有机基团,可包括4-到7-元、优选5-或6-元的单环或稠环,包括其之间具有单键的多个芳基。具体例子包括但不限于:苯基、萘基、联苯基、蒽基、茚基、芴基、菲基、苯并[9,10]菲基(triphenylenyl)、芘基、苝基(perylenyl)、蒄基(chrysenyl)、并四苯基(naphthaceny1)、荧蒽基(fluoranthenyl)等。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。在本发明中,“杂芳基”表示包含1-4个选自B,N,O,S,P(=O),Si和P的杂原子作为芳环骨架原子、其他芳环骨架原子为碳的芳基。它可以是与苯环缩合得到的5元或6元单环杂芳基或多环杂芳基,且可部分饱和。所述杂芳基还包括其之间具有单键的一个或多个杂芳基。

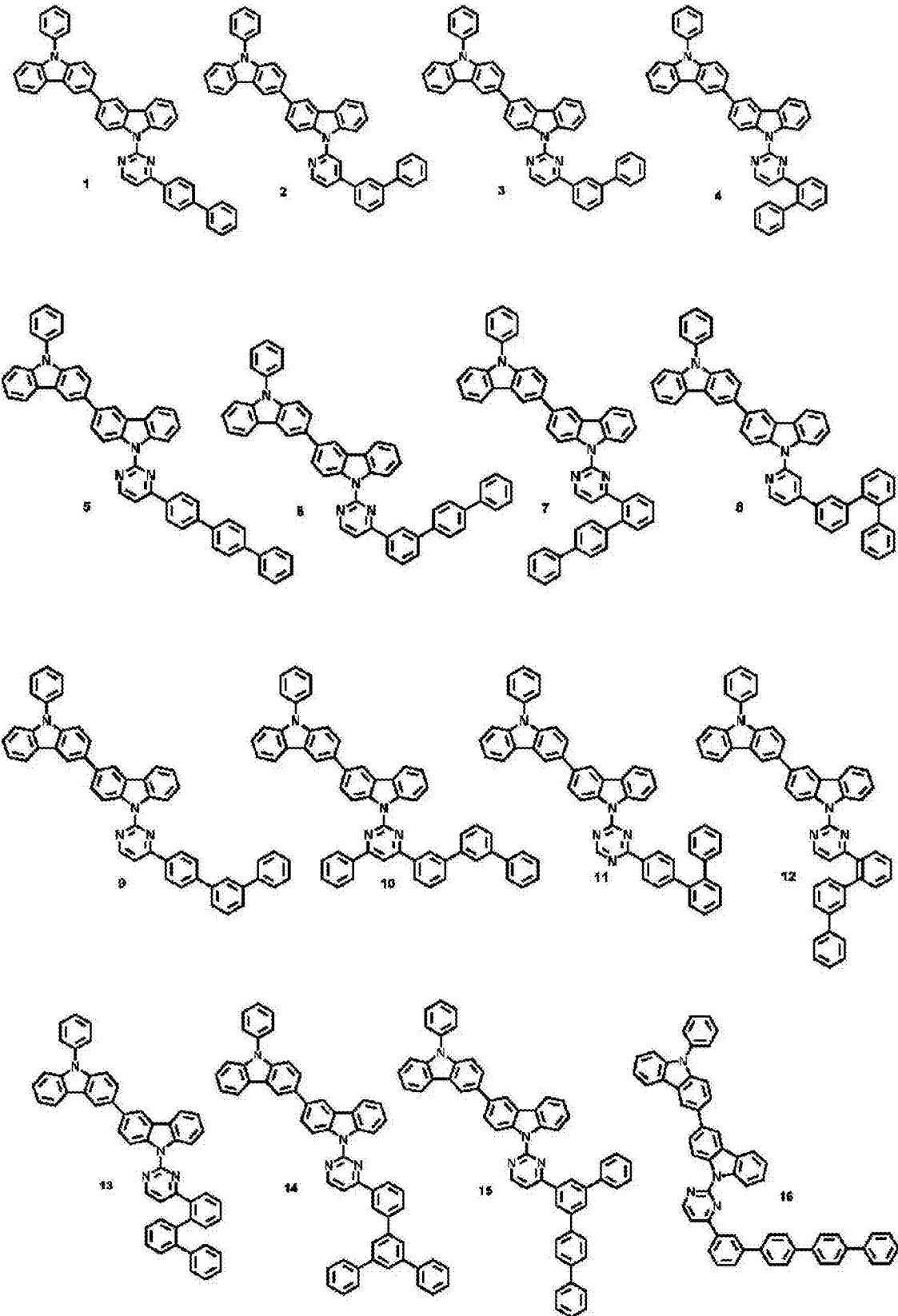
[0029] 杂芳基包括二价芳基基团,其中环中的杂原子可被氧化或季铵化,以形成例如N-氧化物或季铵盐。具体例子包括但并不限于,单环杂芳基例如呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异噁唑基、噁二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋咱基(furazanyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等;多环杂芳基例如苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、二苯并噻吩基(dibenzocyclophenyl)、二苯并呋喃基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噁唑基、苯并噁二唑基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基(cinnolinyl)、喹唑啉基、喹喔啉基(quinoxaliny1)、咔唑基、菲啶基(phenanthridinyl)、苯并间二氧杂环戊烯基(benzodioxolyl)等;其N-氧化物(例如吡啶基N-氧化物、喹啉基N-氧化物等);其季铵盐等。

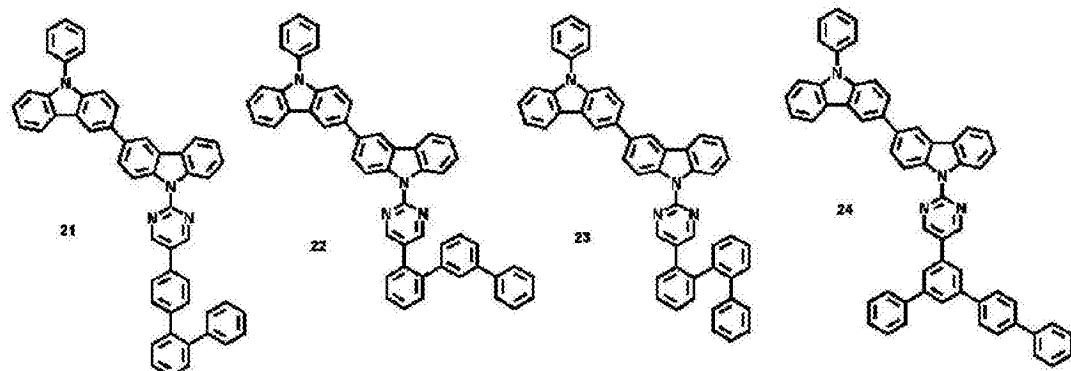
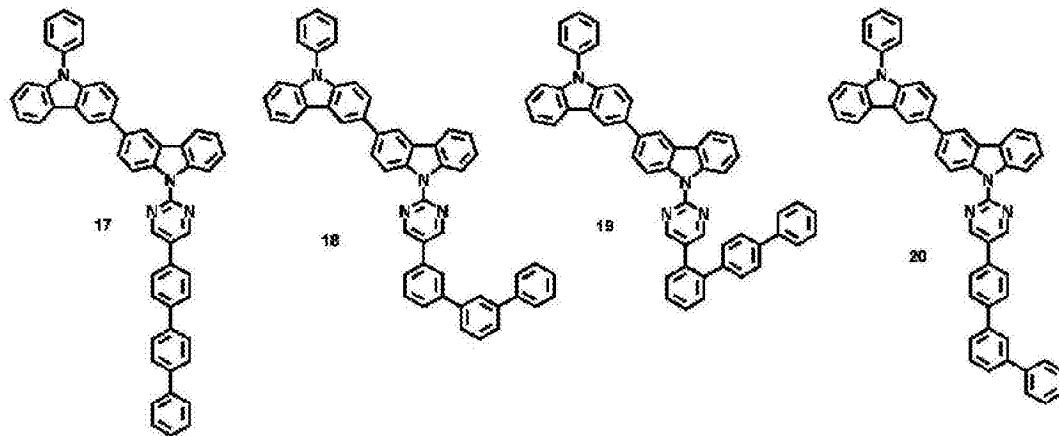
[0030] 本文所述的“(C₁-C₃₀)烷基”可包括(C₁-C₂₀)烷基或(C₁-C₁₀)烷基,且“(C₆-C₃₀)芳基”包括(C₆-C₂₀)芳基或(C₆-C₁₂)芳基。“(C₃-C₃₀)杂芳基”包括(C₃-C₂₀)杂芳基或(C₃-

C12)杂芳基,且“(C3-C30)环烷基”包括(C3-C20)环烷基或(C3-C7)环烷基。“(C2-C30)烯基或炔基”包括(C2-C20)烯基或炔基、(C2-C10)烯基或炔基。

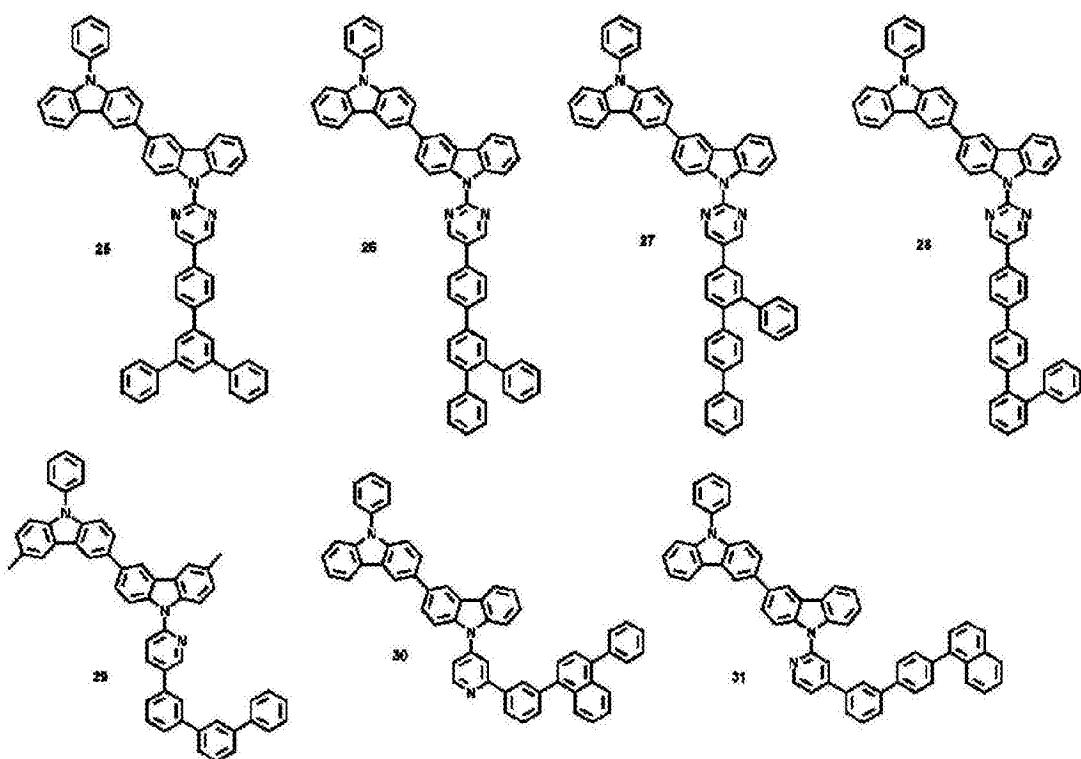
[0031] 本发明的有机电致发光化合物的具体例子为下述化合物,但不限于此。

[0032]

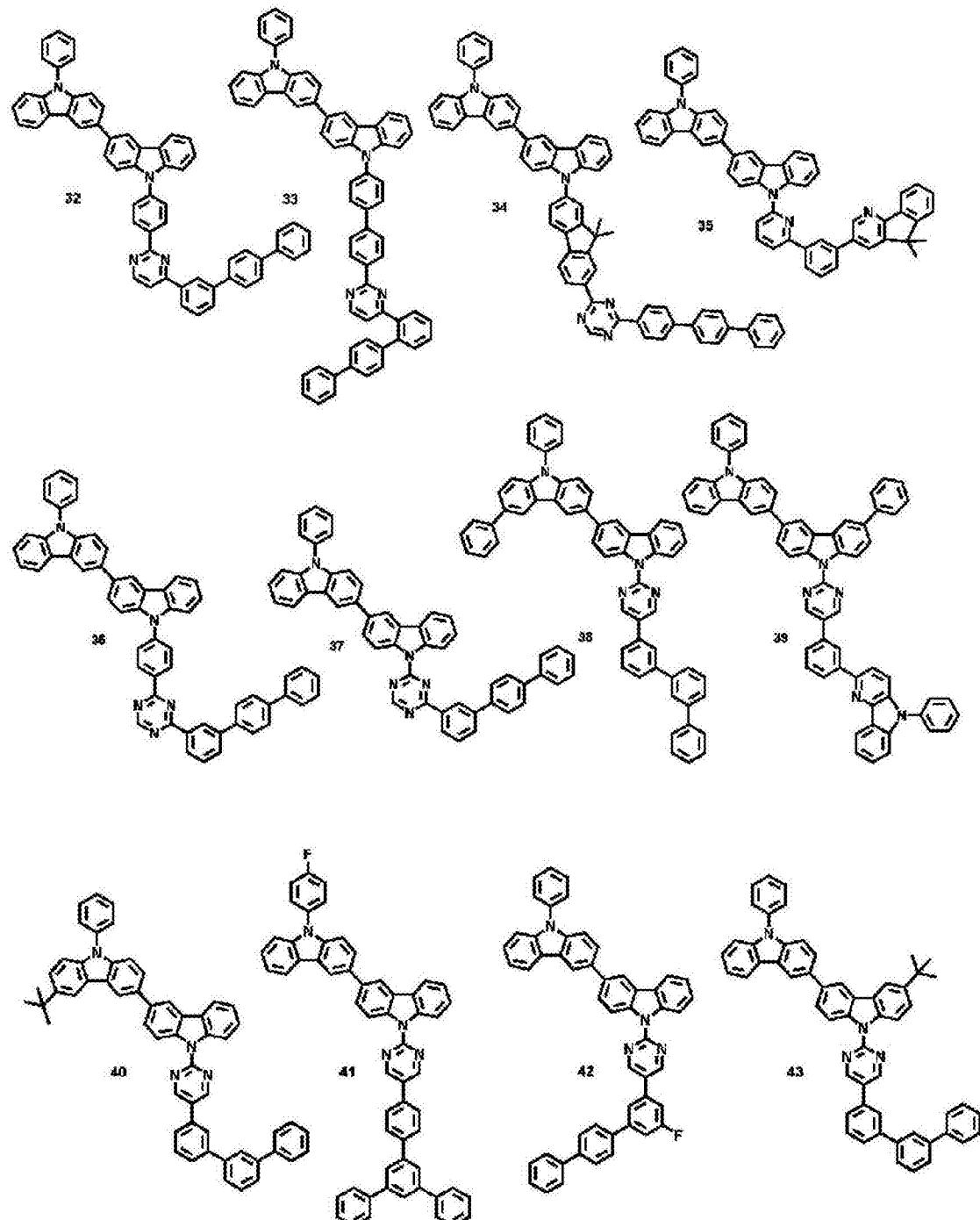




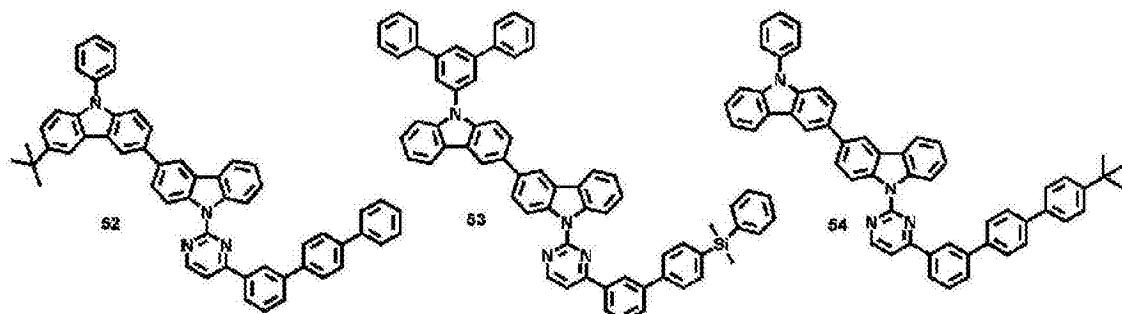
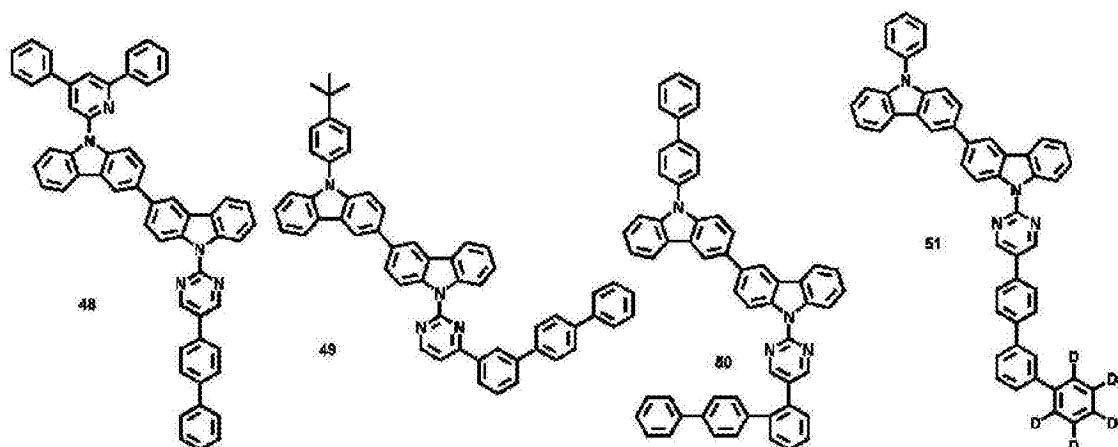
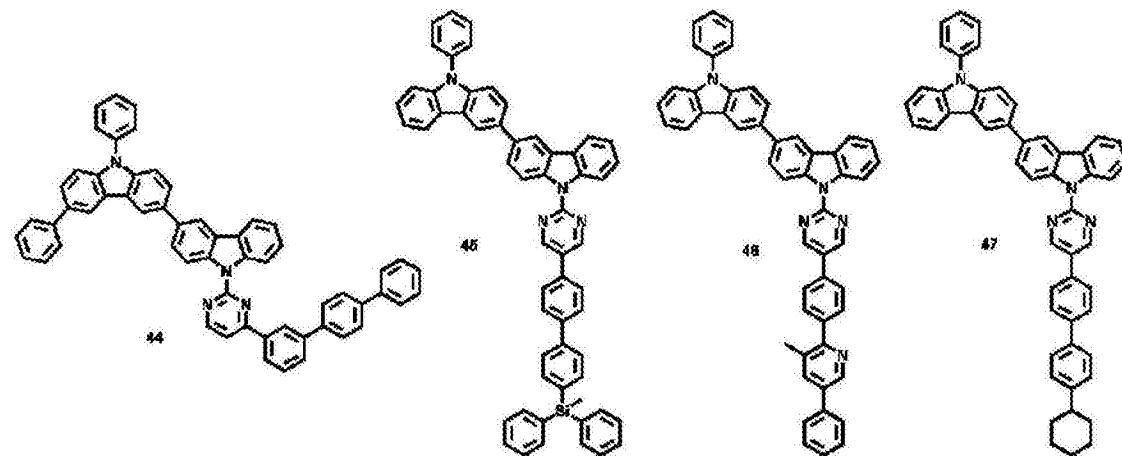
[0033]



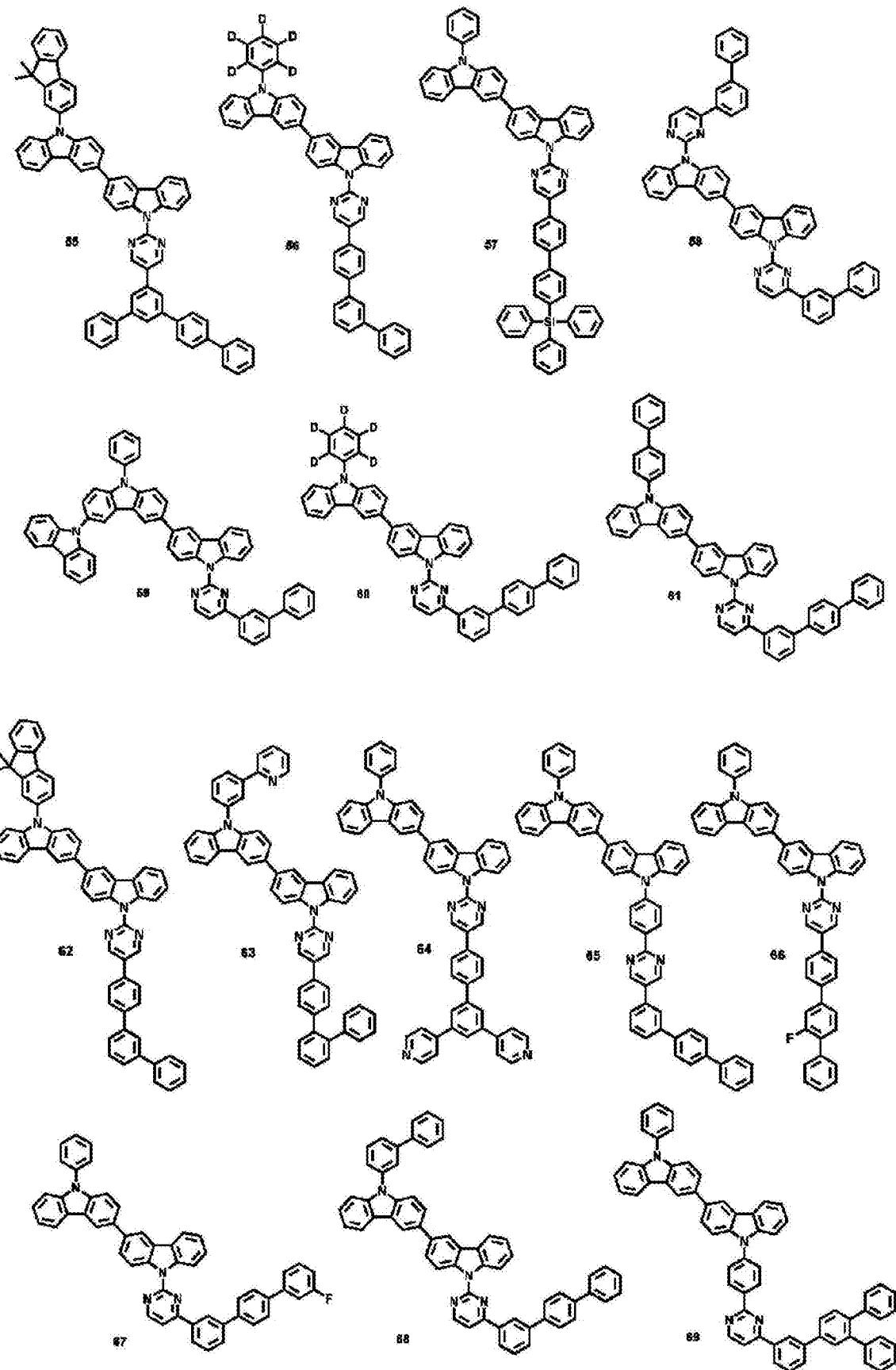
[0034]

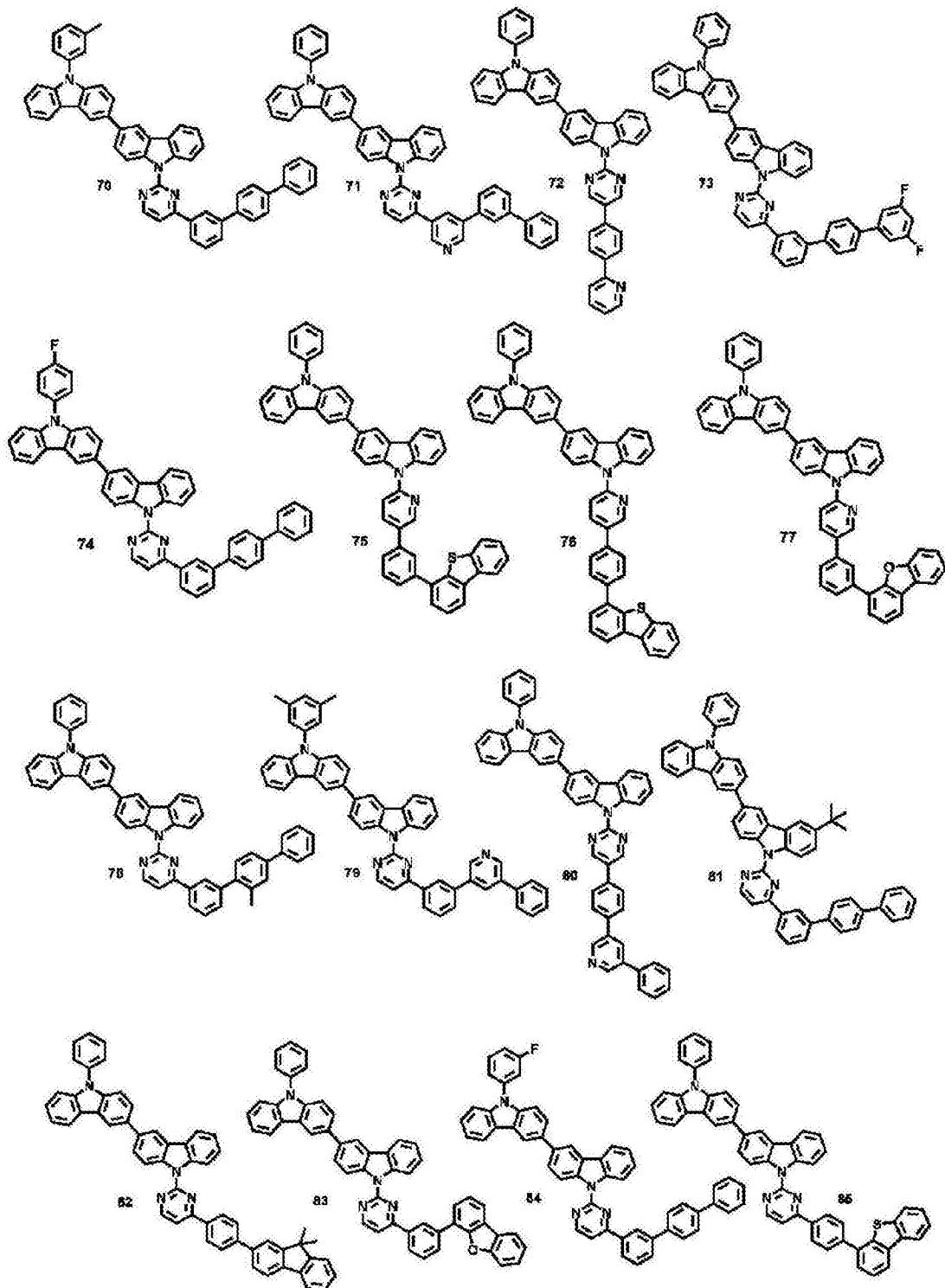


[0035]

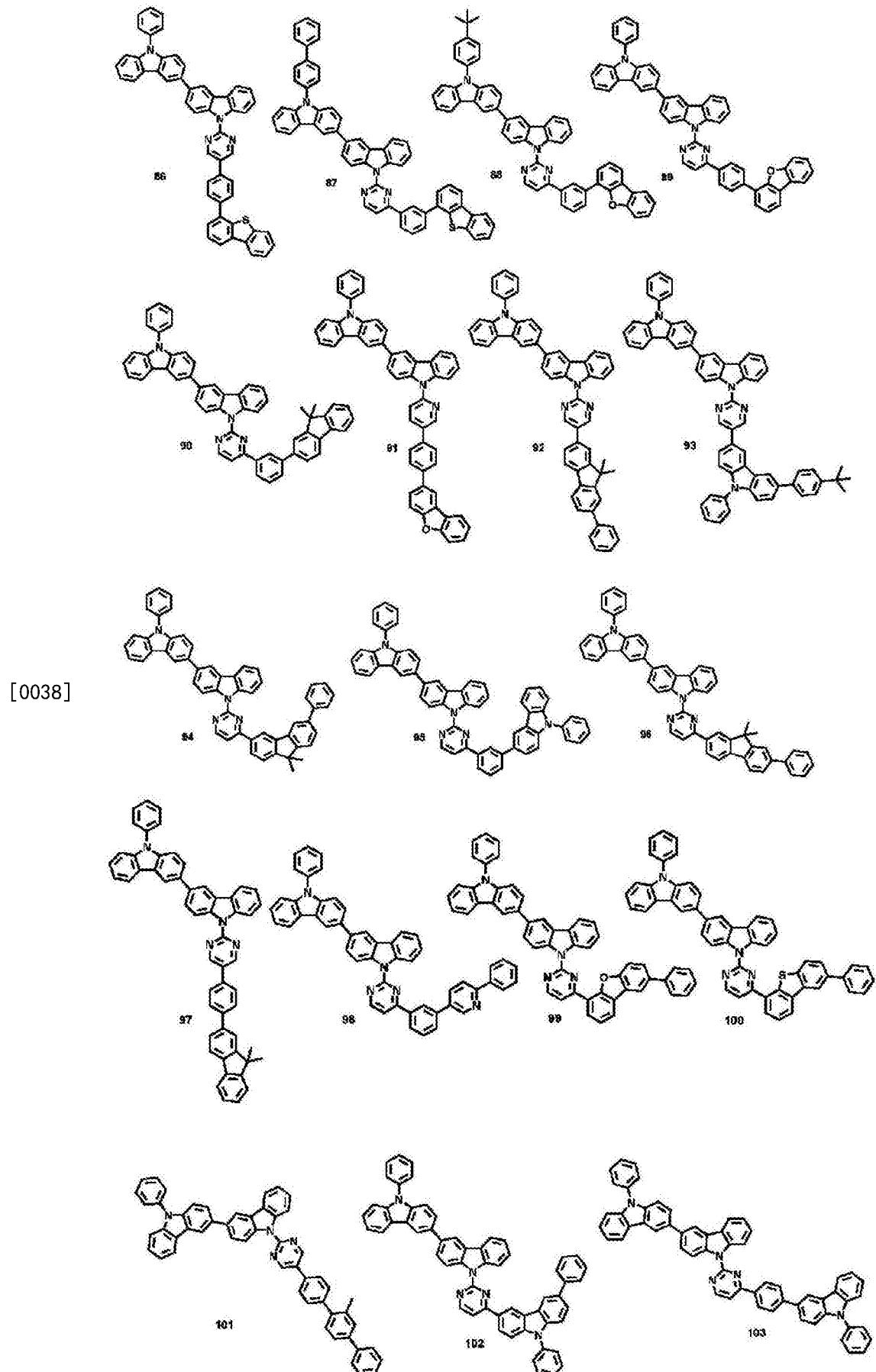


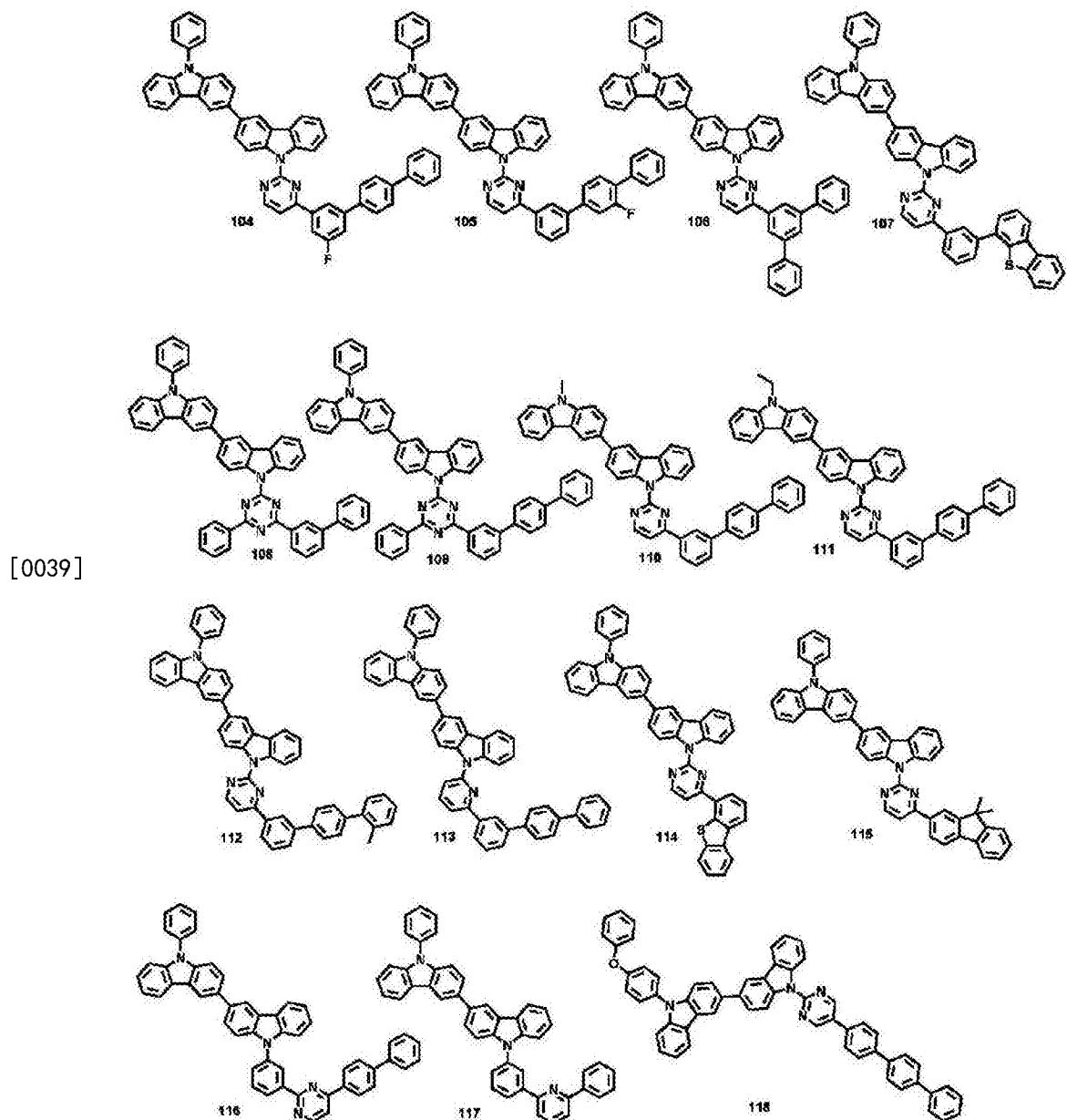
[0036]





[0037]

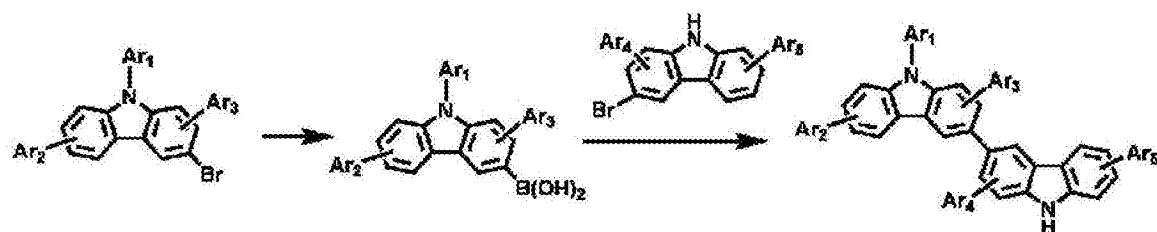


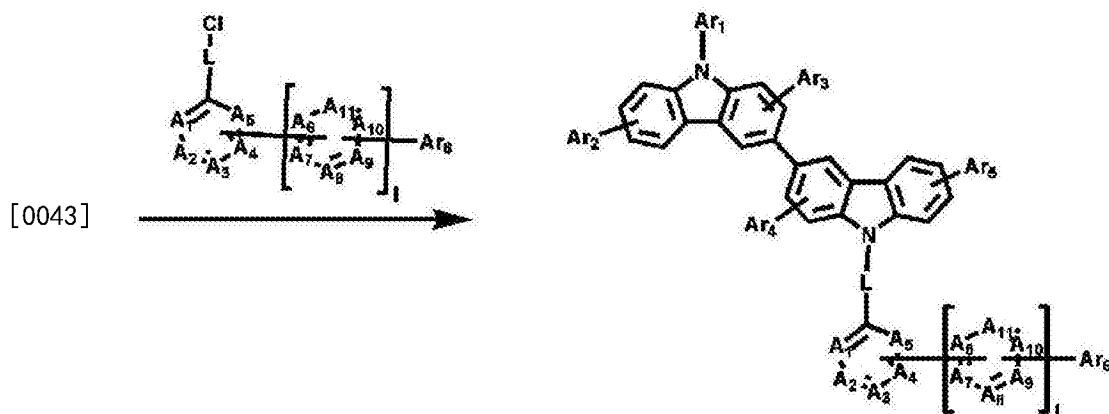


[0040] 本发明的有机电致发光化合物的通用方案如下所示,通过与该方案类似的或众所周知的有机反应可制备所述有机电致发光化合物。

[0041] 方案1

[0042]

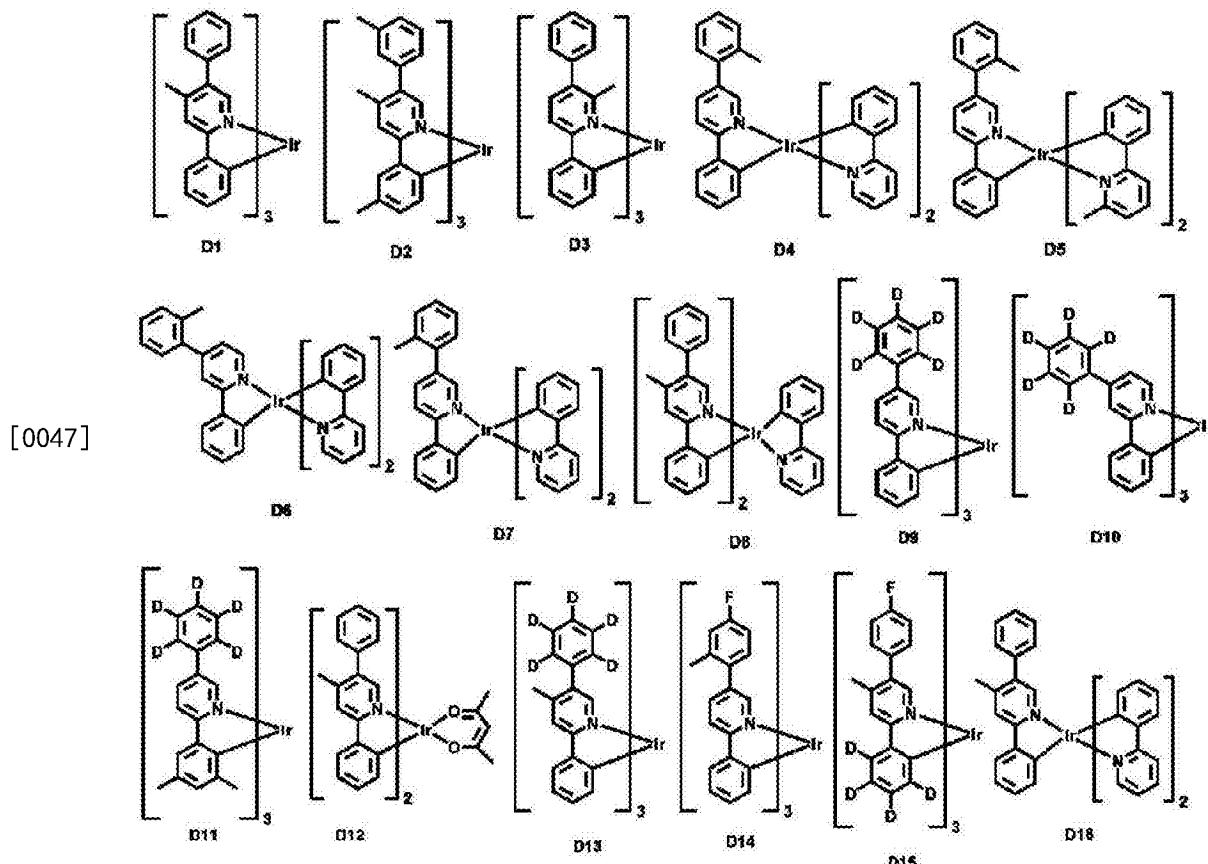


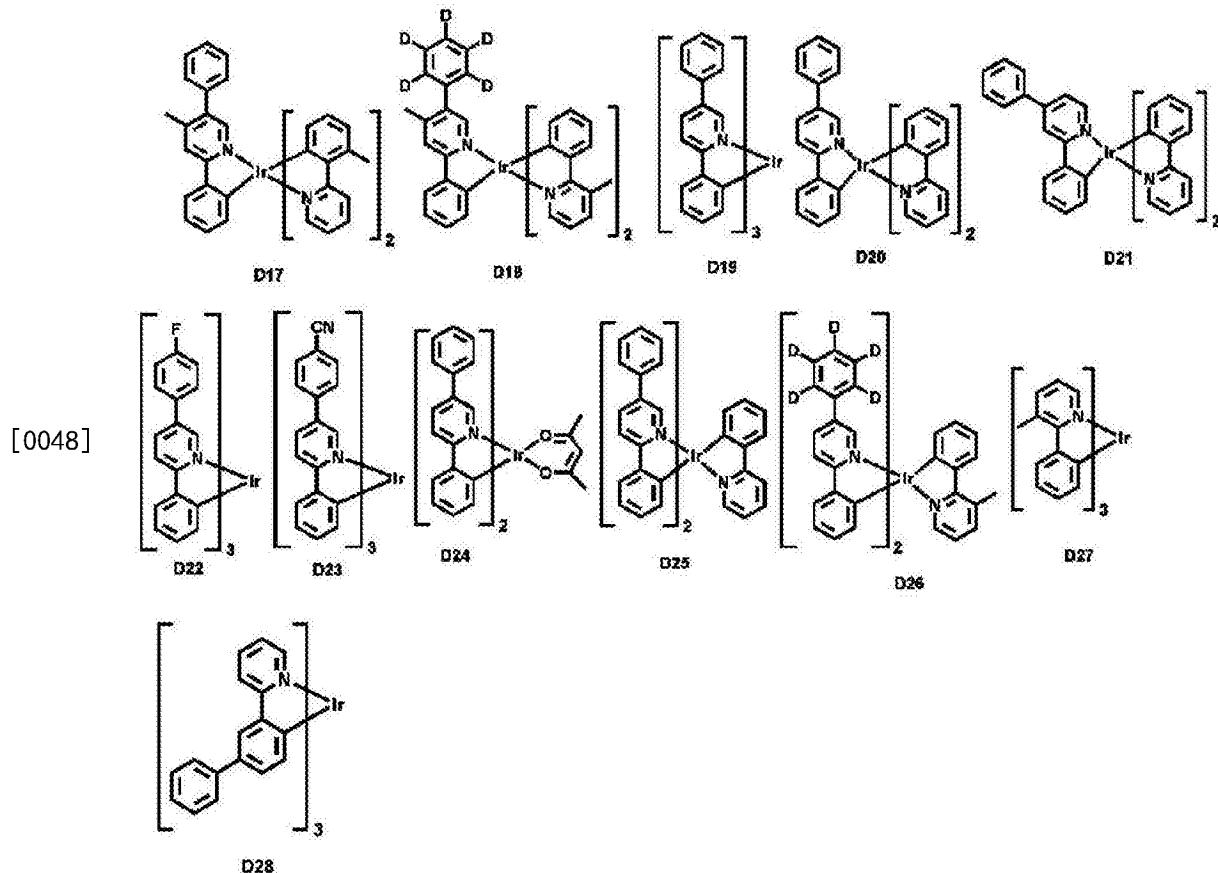


[0044] 提供了一种有机电致发光器件,它包含第一电极;第二电极;和插入所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层,其中所述有机层包含化学式1表示的一种或多种有机电致发光化合物。所述有机层包含电致发光层,其中化学式1的有机电致发光化合物用作基质材料。

[0045] 当化学式1的有机电致发光化合物在电致发光层中用作基质时,包括了一种或多种磷光掺杂剂。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,但所述磷光掺杂剂中所包含的金属可选自Ir、Pt和Cu。

[0046] 具体而言,具有以下结构的化合物可用作磷光掺杂剂化合物。





[0049] 本发明的有机电致发光器件包含化学式1的有机电致发光化合物,且同时包含一种或多种选自芳胺化合物或苯乙烯基芳胺化合物的化合物。所述芳胺化合物或苯乙烯基芳胺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。

[0050] 此外,在本发明的有机电致发光器件中,除了化学式1所表示的有机电致发光化合物以外,所述有机层还可包括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。

[0051] 另外,除了所述化学式1表示的有机电致发光化合物之外,所述有机层还可同时包括一种或多种发射蓝光、红光或绿光的有机电致发光层,以实现发射白光的有机电致发光器件。发蓝光、绿光或红光的化合物的例子可以是韩国专利申请第10-2008-0123276、10-2008-0107606或10-2008-0118428号所述的化合物,但不限于此。

[0052] 在本发明的有机电致发光器件中,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”)可设置在电极对中的一个或两个电极的内表面上。更具体地说,硅或铝的金属硫属化物(包括氧化物)层可置于电致发光介质层的阳极表面上,金属卤化物层或金属氧化物层可置于所述电致发光介质层的阴极表面上。从而得到工作稳定性。例如,所述硫属化物可以是 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等。例如,所述金属卤化物可以是 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金属氟化物等。例如,所述金属氧化物可以是 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

[0053] 在本发明的有机电致发光器件中,也优选在所制备的电极对的至少一个表面上设

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。在该情况下，由于电子传输化合物被还原成阴离子，从而促进电子从混合区注入并传输到电致发光介质。另外，由于空穴传输化合物被氧化形成阳离子，从而促进空穴从混合区注入并传输到电致发光介质。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，具有两层或更多层电致发光层的发白光的电致发光器件可通过使用还原性掺杂剂层作为电荷产生层来制备。

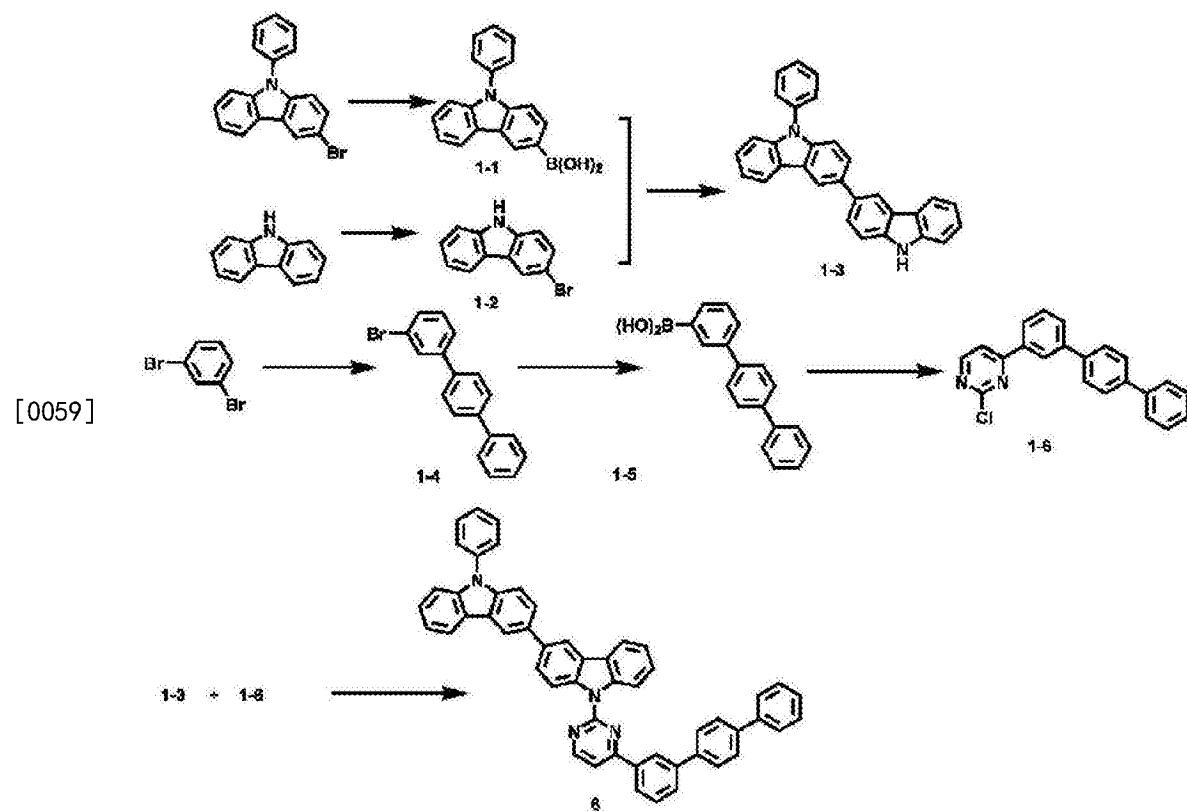
[0054] 本发明的有益的效果

[0055] 因为本发明的有机电致发光化合物具有良好的发光效率和优异的寿命性质，它可用于制造具有非常优异的工作寿命的OLED器件。

[0056] 发明的具体实施方式

[0057] 本发明进一步描述了本发明的有机电致发光化合物、制备该化合物的工艺以及使用该化合物的器件的发光性质。但是，以下这些实施例仅仅是为了说明的目的，而不是为了限制本发明的范围。

[0058] [制备例1]制备化合物6



[0060] 将20克(62.07毫摩尔)3-溴-N-苯基咔唑溶于200毫升THF中，并在-78°C条件下向其中缓慢加入29毫升正-buLi(74.48毫摩尔，2.5M在己烷中)。1小时后，向该混合物中加入19.9毫升(86.90毫摩尔)硼酸三异丙基酯。在室温下将该混合物搅拌12小时，并向其中加入蒸馏水。用EA进行提取，用硫酸镁进行干燥，并且在减压下蒸馏后，用EA和己烷进行重结晶得到12克化合物1-1(41.79毫摩尔，67.33%)。

[0061] 将20克咔唑(119.6毫摩尔)溶解在200毫升DMF中，在0°C下向其中加入21.2克(119.6毫摩尔)NBS。搅拌12小时后，加入蒸馏水，在减压条件下对制得的固体进行过滤。将

所得固体加入甲醇,搅拌该混合物并进行减压过滤。将所得固体加入EA和甲醇,搅拌并减压过滤,得到17克化合物1-2(69.07毫摩尔,58.04%)。

[0062] 在回流下搅拌12克(41.79毫摩尔)化合物1-1、11.3克(45.97毫摩尔)化合物1-2、1.4克(1.25毫摩尔) $Pd(PPh_3)_4$ 、52毫升2M K_2CO_3 、150毫升甲苯和30毫升乙醇。5小时后,混合物冷却到室温,并向其中加入蒸馏水。用EA进行提取,用硫酸镁进行干燥,并且在减压下蒸馏后,用EA和己烷进行重结晶得到10克化合物1-3(24.48毫摩尔,58.57%)。

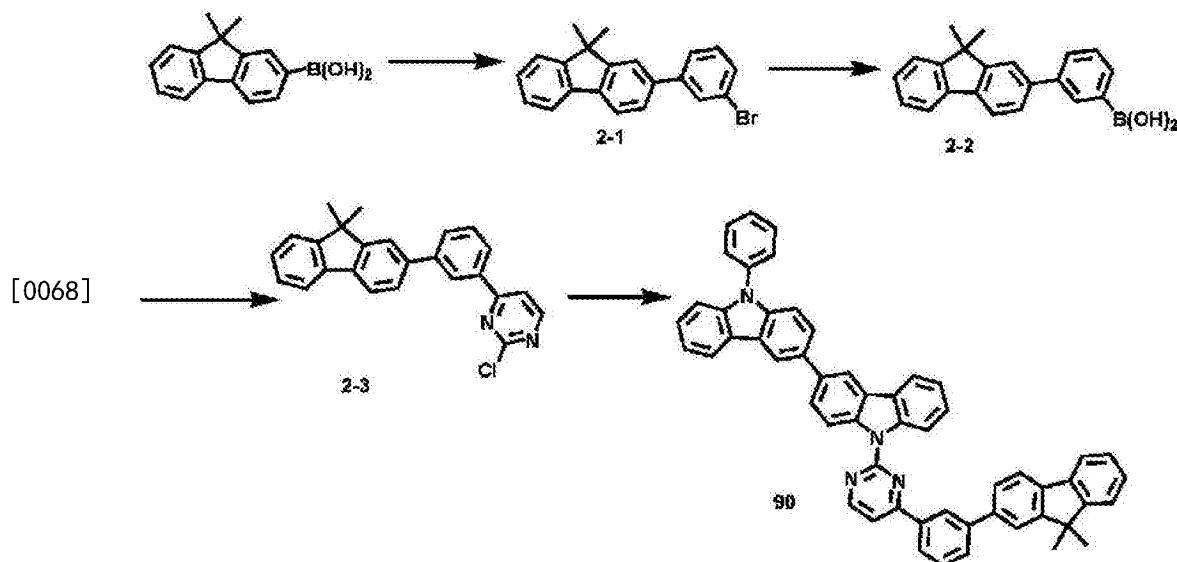
[0063] 在回流下添加并搅拌36.5毫升(302.98毫摩尔)1,3-二溴苯、40克(201.98毫摩尔)4-联苯基硼酸、4.25克(6.05毫摩尔) $Pd(PPh_3)_4$ 、250毫升2M Na_2CO_3 、400毫升甲苯和100毫升乙醇。12小时后,混合物冷却到室温,并向其中加入蒸馏水。用EA进行提取,用硫酸镁进行干燥,并且在减压下蒸馏后,通过柱分离得到25克化合物1-4(80.85毫摩尔,40.12%)。

[0064] 将25克化合物1-4(80.85毫摩尔)溶于THF中,并在-78°C下向其中缓慢加入42毫升正-BuLi(105.10毫摩尔,2.5M在己烷中)。1小时后,向该混合物中加入14.42毫升(129.3毫摩尔)硼酸三甲酯。在室温下将该混合物搅拌12小时,并向其中加入蒸馏水。用EA进行提取,用硫酸镁进行干燥,并且在减压下蒸馏后,用MC和己烷进行重结晶得到20克化合物1-5(72.96毫摩尔,90.24%)。

[0065] 在回流下添加以下物质并搅拌5小时:20克(72.96毫摩尔)化合物1-5、9.8克(80.25毫摩尔)2,4-二氯嘧啶、2.28克(2.18毫摩尔) $Pd(PPh_3)_4$ 、80毫升2M Na_2CO_3 、150毫升甲苯和50毫升乙醇。将该混合物冷却到室温,并向其中加入蒸馏水。用EA进行提取,用硫酸镁进行干燥,并且在减压下蒸馏后,用EA和甲醇进行重结晶得到11克化合物1-6(32.08毫摩尔,43.97%)。

[0066] 将5.2克(12.83毫摩尔)化合物1-3和4克(11.66毫摩尔)化合物1-6溶解于150毫升DMF,并向其中添加0.7克NaH(17.50毫摩尔,60%在矿物油中)。在室温下将该混合物搅拌12小时,并向其中加入甲醇和蒸馏水。对所得固体进行减压过滤,通过柱分离得到5克(6.99毫摩尔,59.98%)化合物6。

[0067] [制备例2]制备化合物90

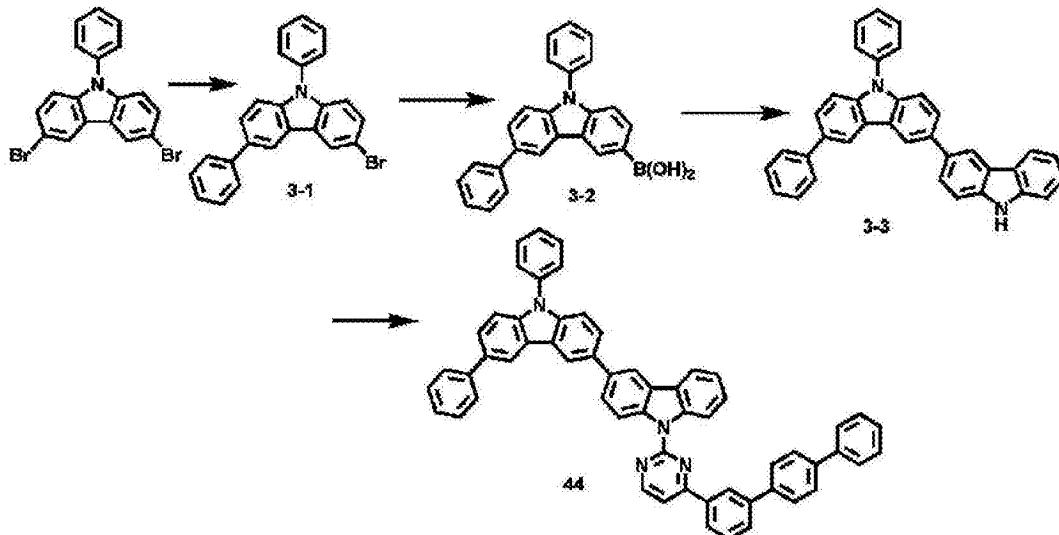


[0069] 添加以下物质并在100°C下搅拌5小时:30克(126毫摩尔)9,9-二甲基-2-芴硼酸、30.45毫摩尔(252毫摩尔)1,3-二溴苯,2.6克(3.78毫摩尔) $PdCl_2(PPh_3)_2$ 、160毫升2M Na_2CO_3

和800毫升甲苯。将该混合物冷却到室温后,用EA提取,并用蒸馏水洗涤。用硫酸镁进行干燥并且在减压下蒸馏后,通过柱分离得到30克化合物2-1(85.89毫摩尔,67.46%)。

[0070] 使用化合物2-1,分别按照制备化合物1-5、化合物1-6和化合物6相同的方法,反应得到化合物2-2,化合物2-3和化合物90。

[0071] [制备例3]制备化合物44

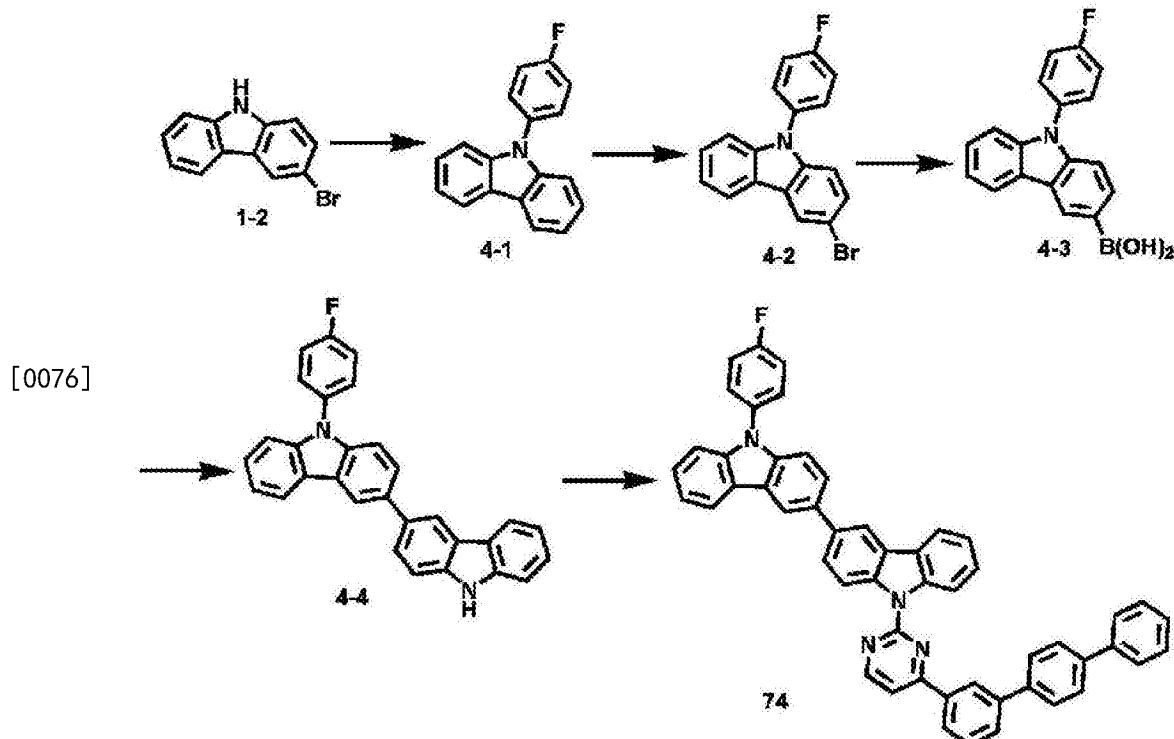


[0072]

[0073] 使用3,6-二溴-9-苯基-9H-咔唑和苯基硼酸作为原料,按照制备化合物2-1相同的方法,反应得到化合物3-1。

[0074] 使用化合物3-1,分别按照制备化合物1-1、化合物1-3和化合物6相同的方法,反应得到化合物3-2,化合物3-3和化合物44。

[0075] [制备例4]制备化合物74



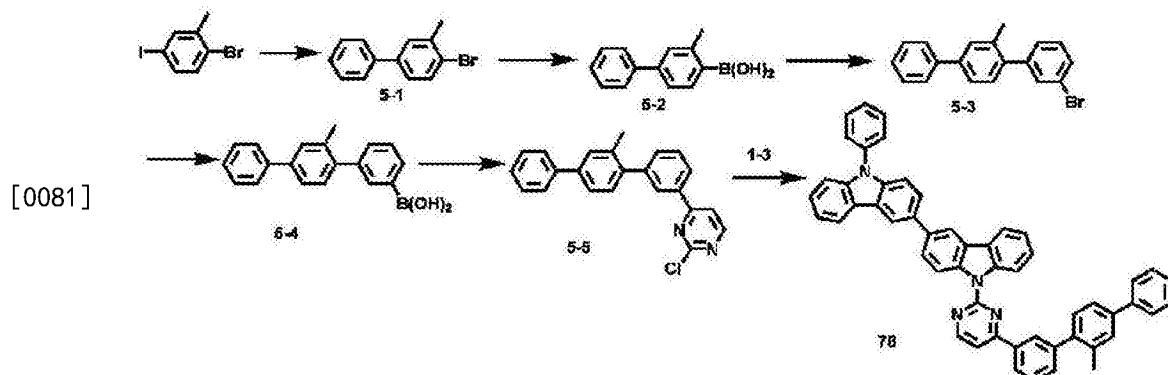
[0077] 将25克(149毫摩尔)化合物1-2、49毫升(448毫摩尔)1-溴-4-氟苯、23克(120毫摩

尔)CuI、146克(449毫摩尔)Cs₂CO₃和12毫升(179毫摩尔)EDA加入750毫升F中，并在120℃下搅拌12小时。待反应混合物冷却至室温后，用500毫升乙酸乙酯进行提取，用100毫升蒸馏水洗涤所得的有机层两次。用无水硫酸镁干燥有机层，减压去除有机溶剂。使用硅胶通过柱色谱进行分离并进行重结晶，得到36克(77%)化合物4-1。

[0078] 将20克(77毫摩尔)化合物4-1溶解于200毫升DMF后，在0℃下向100毫升DMF中添加14克(77毫摩尔)NBS。室温下搅拌该混合物2小时。反应完成后，用400毫升乙酸乙酯提取反应混合物，并用100毫升蒸馏水洗涤所得有机层数次。用无水硫酸镁干燥有机层，减压去除有机溶剂，得到固体。使用硅胶通过柱色谱处理所得固体，并进行重结晶，得到16克(62%)化合物4-2。

[0079] 使用化合物4-2，分别按照制备化合物1-1、化合物1-3和化合物6相同的方法，反应得到化合物4-3，化合物4-4和化合物74。

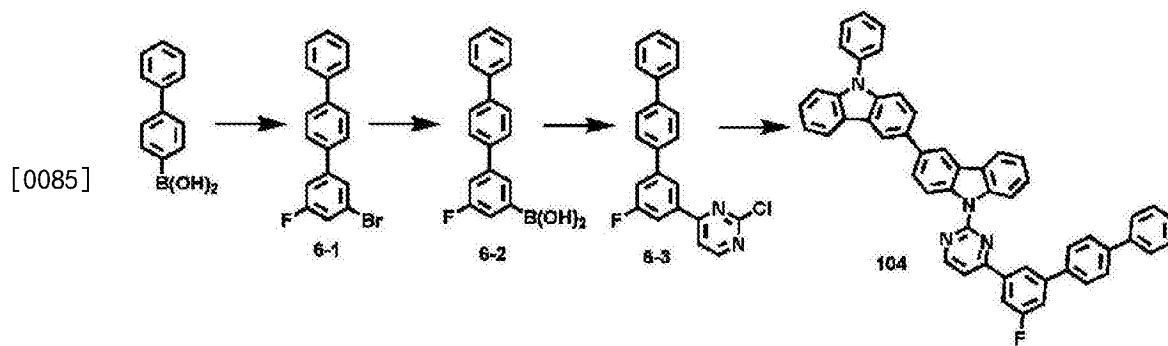
[0080] [制备例5]制备化合物78



[0082] 在回流下添加并搅拌2-溴-5-碘代甲苯(15.8克,53.21毫摩尔)、苯基硼酸(6.4克,53.21毫摩尔)、PdCl(PPh₃)₂(1.8克,2.66毫摩尔)、50毫升2M Na₂CO₃溶液和150毫升甲苯。30分钟后，将该混合物冷却至室温，并用蒸馏水洗涤有机层。用硫酸镁进行干燥并且在减压下蒸馏后，通过柱分离得到化合物5-1(12克,92%)。

[0083] 使用化合物5-1，按照制备化合物6相同的方法，反应得到化合物78。

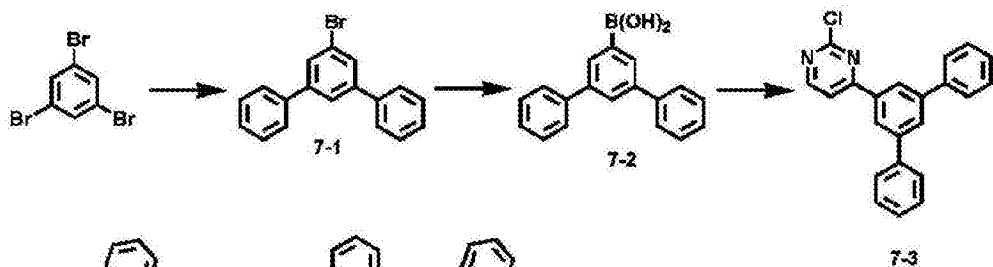
[0084] [制备例6]制备化合物104



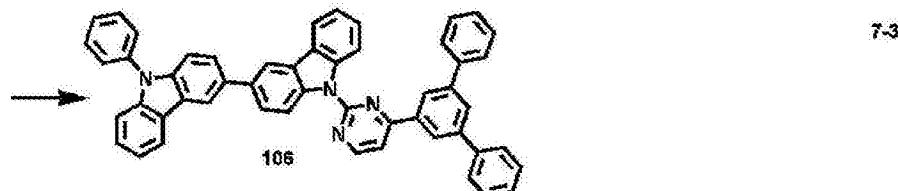
[0086] 向600毫升甲苯、300毫升EtOH和300毫升纯化水中添加48克(0.24摩尔)硼酸化合物、90克(0.35摩尔)1,3-二溴-5-氟苯、64克(0.6摩尔)Na₂CO₃和5克(0.007摩尔)PdCl₂(PPh₃)₂。在回流下将该混合物搅拌1天，用600毫升乙酸乙酯提取，得到有机层。用100毫升蒸馏水洗涤有机层。用无水硫酸镁干燥有机层，减压去除有机溶剂。使用硅胶通过柱色谱分离所得固体，并进行重结晶，得到16克(20%)化合物6-1。

[0087] 使用化合物6-1,按照制备化合物6相同的方法,反应得到化合物104。

[0088] [制备例7]制备化合物106



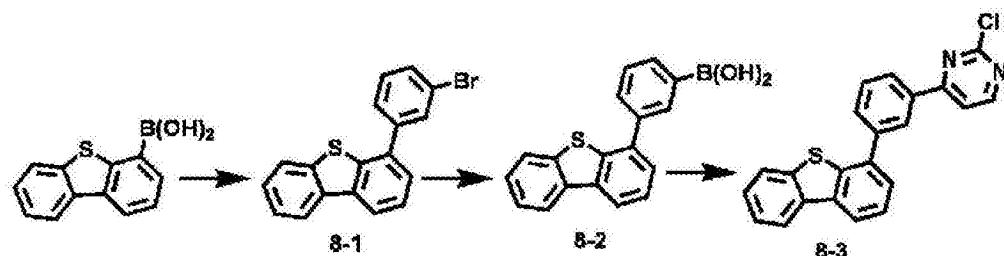
[0089]



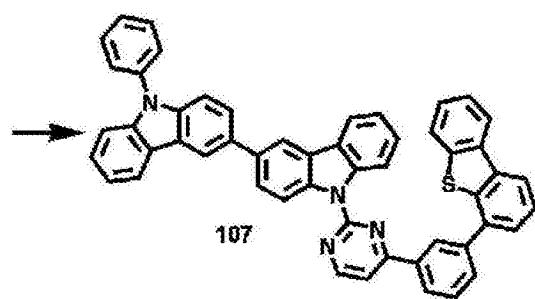
[0090] 向480毫升甲苯和159毫升纯化水中添加50克(0159毫摩尔)1,3,5-三溴苯、46克(381毫摩尔)苯基硼酸、16.8克(1.50摩尔)Na₂CO₃和2克(0.01摩尔)Pd(PPh₃)₄。在回流下将该混合物搅拌1天,用500毫升乙酸乙酯提取,得到有机层。用100毫升蒸馏水洗涤有机层,并用无水硫酸镁进行干燥。减压去除有机溶剂。使用硅胶通过柱色谱分离所得固体,并进行重结晶,得到23克(47%)化合物7-1。

[0091] 使用化合物7-1,按照制备化合物6相同的方法,反应得到化合物106。

[0092] [制备例8]制备化合物107



[0093]

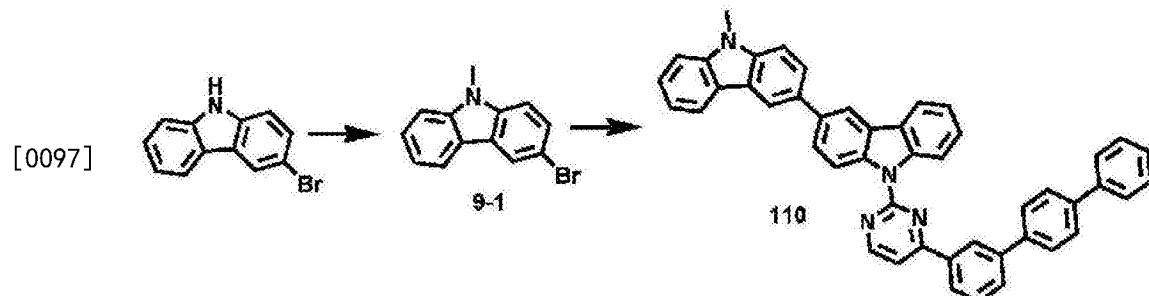


[0094] 在80°C下添加以下物质达12小时:1,3-二溴苯(16.5克,0.2摩尔)、二苯并[b,d]噻吩-4-基硼酸(15克,0.06摩尔)、Pd(PPh₃)₄(3.8克,0.003摩尔)、Na₂CO₃(14克,0.13摩尔)、甲苯(330毫升)和H₂O(70毫升)。反应完成后,用乙酸乙酯提取混合物,并用MgSO₄对有机层进行干燥,并过滤。在减压下除去溶剂,通过柱分离得到白色固体状化合物8-1(8.4克,40%)。在氮气气氛下添加THF(200毫升)和化合物8-1(8.4克,0.025摩尔),并进行混合。在-78°C下向混合物中缓慢添加正-BuLi(15毫升,2.25M己烷溶液)。-78°C下搅拌混合物1小时后,在-78°C下向该混合物中缓慢加入B(O-iPr)₃(11.4毫升,0.05摩尔)。将该混合物升温至室温,然后反应12小时。反应完成后,用乙酸乙酯提取混合物,并用MgSO₄对有机层进行干燥,并过滤。在减压下除去溶剂,通过柱分离得到白色固体状化合物8-2(6克,80%)。在80°C下添加以

下物质并搅拌12小时:2,4-二氯嘧啶(5.9克,0.04摩尔)、化合物12-2(8.3克,0.03摩尔)、Pd(PPh₃)₄(1.7克,0.001摩尔)、Na₂CO₃(8.1克,0.07摩尔)、甲苯(150毫升)、EtOH(40毫升)和H₂O(40毫升)。反应完成后,用乙酸乙酯提取混合物,并用MgSO₄对有机层进行干燥,并过滤。在减压下除去溶剂,通过柱分离得到化合物8-3(10克,98%)。

[0095] 使用化合物8-3,按照制备化合物6相同的方法,反应得到化合物107。

[0096] [制备例9]制备化合物110



[0098] 将20克(81毫摩尔)3-溴-9H-咔唑溶解在74毫升DMF中,将4.3克(106毫摩尔)NaH缓慢添加其中。将该混合物搅拌30分钟后,向混合物中添加7毫升(114毫摩尔)CH₃C₁化合物,并搅拌4小时。将该混合物缓慢添加至200毫升蒸馏水中,并搅拌30分钟得到固体。使用硅胶通过柱色谱分离所得固体,并进行重结晶,得到17克(81%)化合物9-1。

[0099] 使用化合物9-1,按照制备化合物6相同的方法,反应得到化合物110。

[0100] 表1显示基于制备例1-9反应得到的下列化合物的结果。

[0101] 表1

[0102] [表1]

| 化合物 | 收率(%) | 质量 | | UV | PL | 熔点 |
|-----|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
| 1 | 23% | 639.25 | 638.76 | 340nm | 482nm | 175°C |
| 3 | 52% | 639.25 | 638.76 | 358nm | 482nm | 206°C |
| 5 | 31% | 715.28 | 714.85 | 347nm | 492nm | 254°C |
| 6 | 65% | 715.28 | 714.85 | 332nm | 478nm | 200°C |
| 7 | 36% | 715.28 | 714.85 | 472nm | 308nm | 243°C |
| 9 | 22% | 715.28 | 714.85 | 347nm | 488nm | 198°C |
| 10 | 46% | 715.28 | 714.85 | 364nm | 474nm | 120°C |
| 44 | 38% | 791.31 | 790.95 | 480nm | 308nm | 219°C |
| 61 | 17% | 791.31 | 790.95 | 354nm | 480nm | 218°C |
| 67 | 19% | 733.27 | 732.84 | 471nm | 304nm | 230°C |
| 68 | 43% | 791.31 | 790.95 | 338nm | 485nm | 195°C |
| 70 | 13% | 729.3 | 728.88 | 478nm | 304nm | 169°C |
| 74 | 13% | 733.27 | 732.84 | 324nm | 475nm | 234°C |
| 78 | 47% | 729.3 | 728.88 | 356nm | 494nm | 138°C |
| 83 | 48% | 729.26 | 728.84 | 352nm | 382nm | 180°C |
| 84 | 40% | 733.27 | 732.84 | 314nm | 483nm | 207°C |
| 90 | 35% | 755.31 | 754.92 | 310nm | 481nm | 215°C |
| 104 | 62% | 733.27 | 732.84 | 334nm | 475nm | 222°C |
| 105 | 30% | 733.27 | 732.84 | 350nm | 487nm | 213°C |
| 106 | 38% | 715.28 | 714.85 | 342nm | 479nm | 214°C |
| 107 | 42% | 745.24 | 744.9 | 344nm | 489nm | 255°C |
| 108 | 28% | 716.28 | 715.84 | 334nm | 510nm | |
| 109 | 11% | 792.31 | 791.94 | 338nm | 511nm | 260°C |
| 110 | 66% | 653.27 | 652.78 | 344nm | 489nm | 255°C |
| 111 | 46% | 667.28 | 666.81 | 479nm | 304nm | 230°C |
| 112 | 25% | 729.3 | 728.88 | 324nm | 482nm | 130°C |
| 113 | 23% | 714.29 | 713.87 | 345nm | 404nm | 219°C |
| 114 | 55% | 669.21 | 668.81 | 334nm | 494nm | 220°C |
| 115 | 51% | 679.28 | 678.82 | 354nm | 478nm | 212°C |

[0103]

[0104] [实施例1]使用本发明的有机电致发光化合物制备OLED器件

[0105] 使用本发明的电致发光材料制造了OLED器件。首先，将由玻璃制成的用于OLED的透明电极ITO薄膜($15\Omega/\square$)(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。

[0106] 然后，将该1T0基片装在真空气相沉积设备的基片夹具中，将N¹,N^{1'}-([1,1'-联苯基]-4,4'-二基)二(N¹-(萘-1-基)-N⁴,N⁴-二苯基苯-1,4-二胺)置于真空气相沉积设备的小室(cell)中，然后排气至室内真空度最高达到10⁻⁶托。然后向小室施加电流以蒸发N¹,N^{1'}-([1,1'-联苯基]-4,4'-二基)二(N¹-(萘-1-基)-N⁴,N⁴-二苯基苯-1,4-二胺)，从而在1T0基片上形成60nm厚的空穴注入层。然后，将N,N'-二(4-联苯基)-N,N'-二(4-联苯基)-4,4'-二氨基联苯置于真空气相沉积设备的另一个小室中，通过向该小室施加电流以使NPB蒸发，从而在所述空穴注入层上形成厚度为20纳米的空穴传输层。

[0107] 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。将化合物3放置在真空气相沉积设备的小室中作为基质，化合物D1放置在另一小室中作为掺杂剂。以不同的速率蒸发两种材料，这样以15-重量%在空穴传输层上气相沉积30nm厚的电致发光层。之后将2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑放在电致发光层上作为电子传输层，并将喹啉合锂放入另一小室内。以相同的速率蒸发两种材料，使得以50重量%气相沉积厚度为30纳米的电致发光层。然后，在气相沉积厚度为2纳米的喹啉合锂(Liq)作为电子注入层后，使用另一台真空气相沉积设备形成厚度为150纳米的Al阴极，以制造OLED。

[0108] 在OLED器件中用作电致发光材料的各种化合物通过10⁻⁶托的真空升华纯化。

[0109] 结果为，证实电流流动为5.84毫安/厘米²，并发射2530cd/m²的绿光。

[0110] [实施例2]使用本发明的有机电致发光化合物制备OLED器件

[0111] 使用实施例1相同的方法来制造OLED器件，不同之处在于，使用化合物6作为基质材料。

[0112] 结果为，证实电流流动为12.9毫安/厘米²，并发射5280cd/m²的绿光。

[0113] [实施例3]使用本发明的有机电致发光化合物制备OLED器件

[0114] 使用实施例1相同的方法来制造OLED器件，不同之处在于，使用化合物9作为基质材料。

[0115] 结果为，证实电流流动为3.36毫安/厘米²，并发射1580cd/m²的绿光。

[0116] [实施例4]使用本发明的有机电致发光化合物制备OLED器件

[0117] 使用实施例1相同的方法来制造OLED器件，不同之处在于，使用化合物61作为基质材料。

[0118] 结果为，证实电流流动为12.5毫安/厘米²，并发射4670cd/m²的绿光。

[0119] [实施例5]使用本发明的有机电致发光化合物制备OLED器件

[0120] 使用实施例1相同的方法来制造OLED器件，不同之处在于，使用化合物74作为基质材料。

[0121] 结果为，证实电流流动为4.16毫安/厘米²，并发射1750cd/m²的绿光。

[0122] [实施例6]使用本发明的有机电致发光化合物制备OLED器件

[0123] 使用实施例1相同的方法来制造OLED器件，不同之处在于，使用化合物90作为基质材料。

[0124] 结果为，证实电流流动为17.1毫安/厘米²，并发射6420cd/m²的绿光。

[0125] [实施例7]使用本发明的有机电致发光化合物制备OLED器件

- [0126] 使用实施例1相同的方法来制造OLED器件,不同之处在于,使用化合物104作为基质材料。
- [0127] 结果为,证实电流流动为2.32毫安/厘米²,并发射940cd/m²的绿光。
- [0128] [实施例8]使用本发明的有机电致发光化合物制备OLED器件
- [0129] 使用实施例1相同的方法来制造OLED器件,不同之处在于,使用化合物107作为基质材料。
- [0130] 结果为,证实电流流动为3.4毫安/厘米²,并发射1490cd/m²的绿光。
- [0131] [实施例9]使用本发明的有机电致发光化合物制备OLED器件
- [0132] 使用实施例1相同的方法来制造OLED器件,不同之处在于,使用化合物109作为基质材料。
- [0133] 结果为,证实电流流动为2.37毫安/厘米²,并发射890cd/m²的绿光。
- [0134] [实施例10]使用本发明的有机电致发光化合物制备OLED器件
- [0135] 使用实施例1相同的方法来制造OLED器件,不同之处在于,使用化合物111作为基质材料。
- [0136] 结果为,证实电流流动为9.15毫安/厘米²,并发射3790cd/m²的绿光。
- [0137] [比较例1]使用常规电致发光基质材料制造OLED器件
- [0138] 通过与实施例1相同的方法来制造OLED器件,不同之处在于,使用4,4'-N,N'-二咔唑-联苯作为基质材料通过气相沉积获得电致发光层,并且在电致发光层上气相沉积厚度为10纳米的二(2-甲基-8-羟基喹啉合(quinolinato))(4-苯基苯酚)铝(111)作为空穴阻挡层。
- [0139] 结果为,证实电流流动为5.7毫安/厘米²,并发射2000cd/m²的绿光。
- [0140] 本发明的有机电致发光化合物相比于传统材料具有优良的特性。另外,使用本发明的有机电致发光化合物作为基质材料的器件具有改进的电致发光效率,并且还可通过降低驱动电势来增加功率效率,从而减少能耗。

| | | | |
|----------------|---|---------|------------|
| 专利名称(译) | 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 | | |
| 公开(公告)号 | CN103384712B | 公开(公告)日 | 2016-06-15 |
| 申请号 | CN201180068039.1 | 申请日 | 2011-12-21 |
| [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 | 李秀炫 黄守振 李仙优 文斗铉 李孝姪 梁绶晋 朴景泰 金侈植 赵英俊 权赫柱 李暻周 金奉玉 | | |
| 发明人 | 李秀炫 黄守振 李仙优 文斗铉 李孝姪 梁绶晋 朴景泰 金侈植 赵英俊 权赫柱 李暻周 金奉玉 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 C07D407/14 H01L51/50 C07D403/14 C07D409/14 | | |
| CPC分类号 | H01L51/0067 C07D403/14 C07D405/14 C07D409/14 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51 /5024 H05B33/10 | | |
| 代理人(译) | 朱黎明 | | |
| 优先权 | 1020100131734 2010-12-21 KR 1020110135025 2011-12-15 KR | | |
| 其他公开文献 | CN103384712A | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |

摘要(译)

提供了新的有机电致发光化合物以及使用该化合物的有机电致发光设备。因为有机电致发光化合物展现出了良好的发光效率和优异的寿命性质，所以它可用于制造具有优异的工作寿命且消耗更少电力的OLED器件，因为它具有改善的功率效率。

