



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109715759 A

(43)申请公布日 2019.05.03

(21)申请号 201780056766.3

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

(22)申请日 2017.09.20

代理人 徐舒

(30)优先权数据

10-2016-0126226 2016.09.30 KR

10-2016-0130817 2016.10.10 KR

(51)Int.Cl.

G09K 11/06(2006.01)

G07F 15/00(2006.01)

G07D 487/04(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2019.03.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2017/010326 2017.09.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/062758 EN 2018.04.05

(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 金宾瑞 金炫 D·H·李

权利要求书6页 说明书14页 附图1页

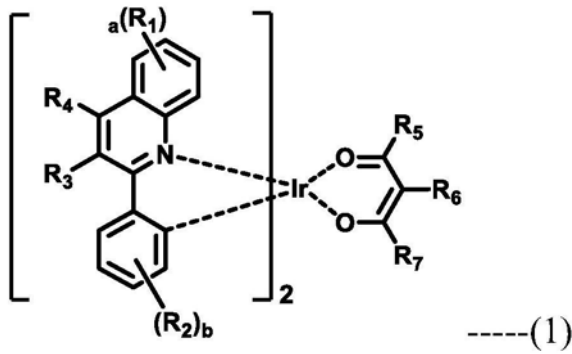
(54)发明名称

有机电致发光材料和包含所述材料的有机电致发光器件

(57)摘要

本公开涉及包含至少两种类型化合物的有机电致发光材料和包含所述材料的有机电致发光器件。通过包含本公开化合物的特定组合,可以提供具有比常规有机电致发光器件更好的色纯度的有机电致发光器件。

1. 一种有机电致发光材料,其包含至少一种由下式1表示的化合物:



其中

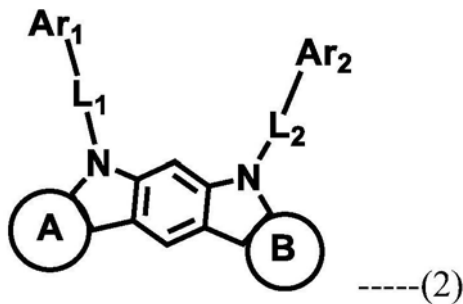
R₁至R₃各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的(C1-C10)烷基、取代或未取代的(C2-C10)烯基、或取代或未取代的(C6-C30)芳基、或可与相邻取代基连接以形成取代或未取代的单环或多环的(C3-C30)脂环或芳环,或其组合,其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子取代,

R₄表示取代或未取代的(C1-C10)烷基、或取代或未取代的(C6-C30)芳基,

R₅至R₇各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的(C1-C10)烷基、或取代或未取代的(C6-C30)芳基,以及

a和b各自独立地表示1至4的整数,其中如果a和b各自独立地是2或更大的整数,则R₁和R₂中的每一个可以是相同或不同的;

以及至少一种由下式2表示的化合物:



其中,

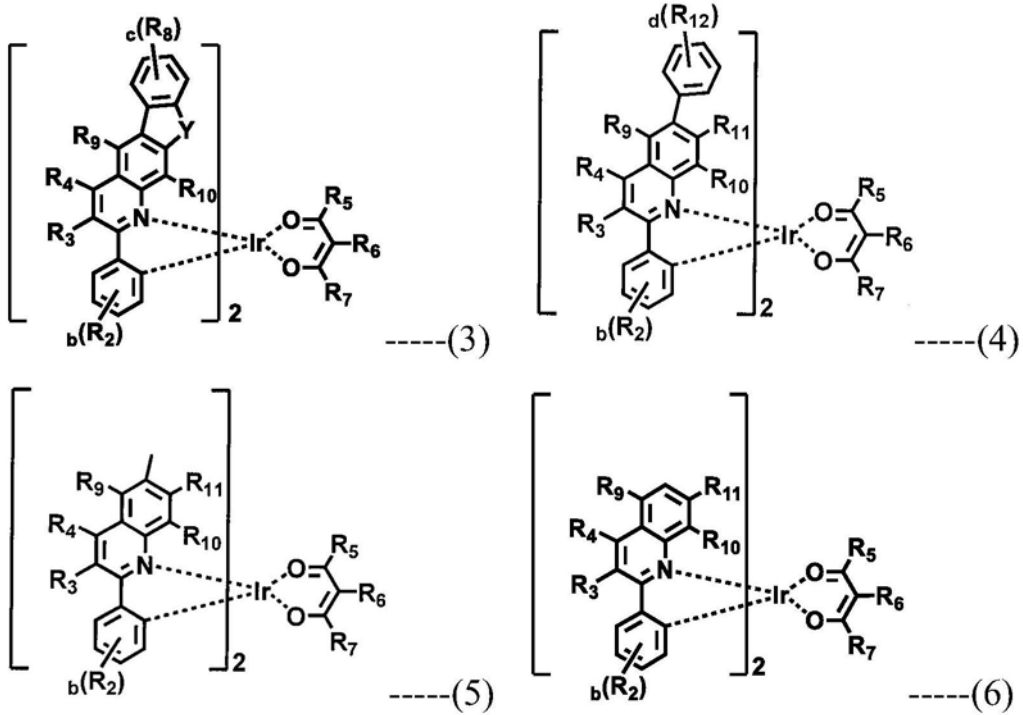
A环和B环各自独立地表示取代或未取代的苯环,或取代或未取代的萘环,条件是A环和B环中的至少一个是取代或未取代的萘环,

Ar₁和Ar₂各自独立地表示取代或未取代的(C6-C30)芳基、或取代或未取代的含氮(8元至30元)杂芳基,

L₁和L₂各自独立地表示单键、取代或未取代的(C6-C30)亚芳基、或取代或未取代的(3元至30元)亚杂芳基,以及

所述(亚)杂芳基含有至少一个选自B、N、O、S、Si和P的杂原子。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其中式1由下式3至6中的任一种表示:



其中

Y表示CR₁₃R₁₄、O或S,

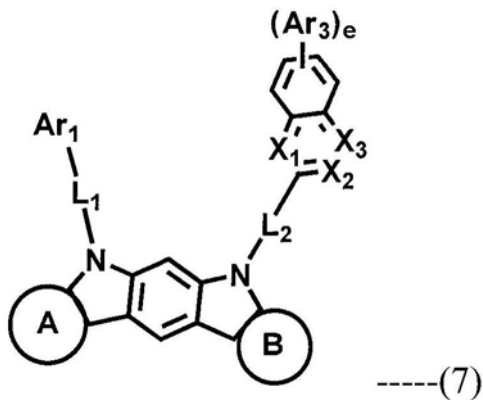
R₈和R₁₂至R₁₄各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的(C1-C10)烷基、或取代或未取代的(C6-C30)芳基,

R₉至R₁₁各自独立地表示氢、或取代或未取代的(C1-C10)烷基,

c表示1至4的整数,d表示1至5的整数,其中如果c和d各自独立地为2或更大的整数,则R₈和R₁₂中的每一个可以相同或不同,以及

R₂至R₇和b如权利要求1中所定义。

3. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其中式2由下式7表示:



其中

A环和B环中的任一个表示取代或未取代的萘环,且另一个表示取代或未取代的苯环,

X₁至X₃各自独立地表示CR₁₅或N,条件是X₁至X₃中的至少一个表示N,

R₁₅代表氢、或取代或未取代的(C6-C30)芳基,

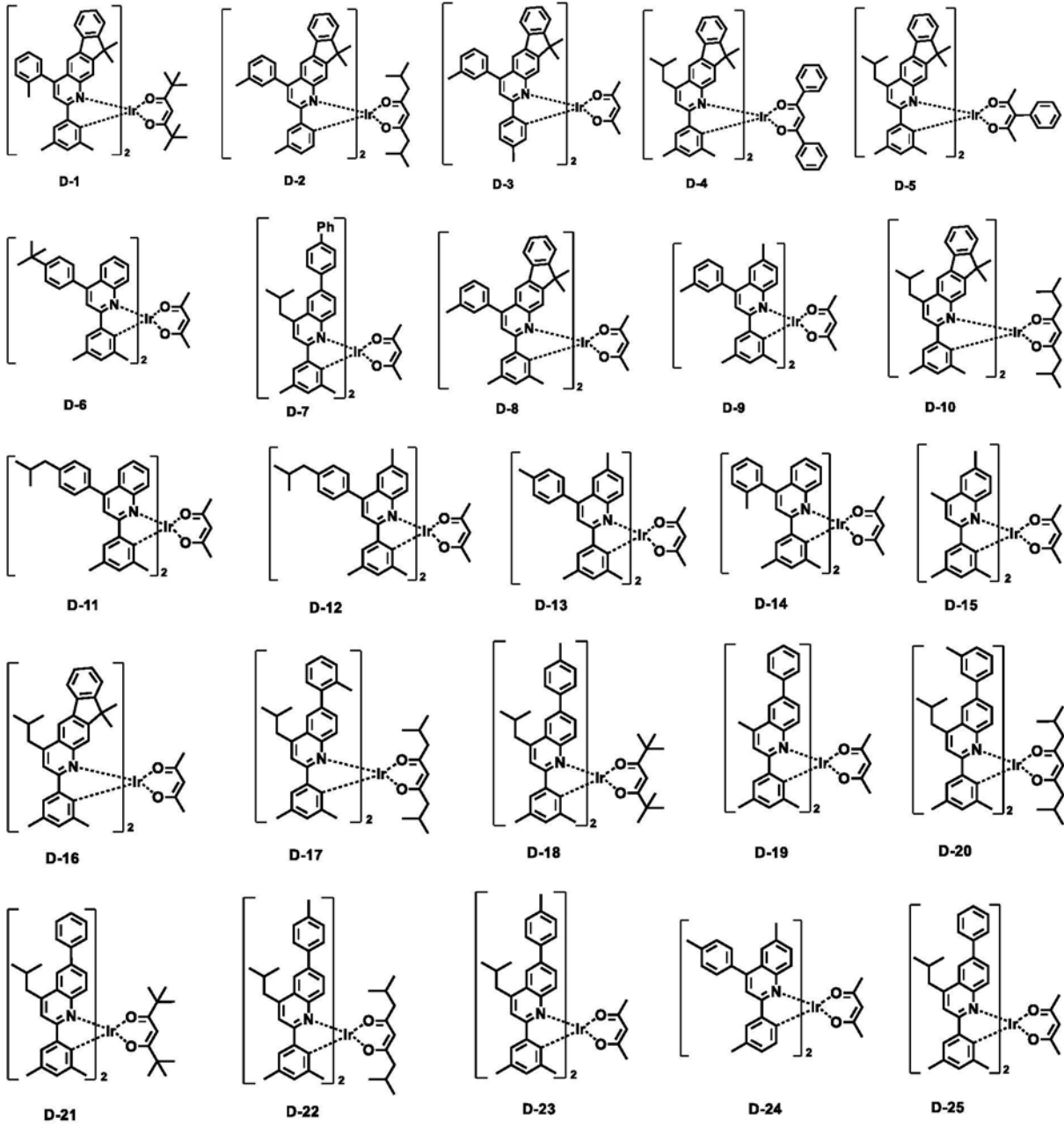
Ar₃表示氢、取代或未取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C6-C30)芳基、或取代或未取代的(3元至30元)杂芳基,

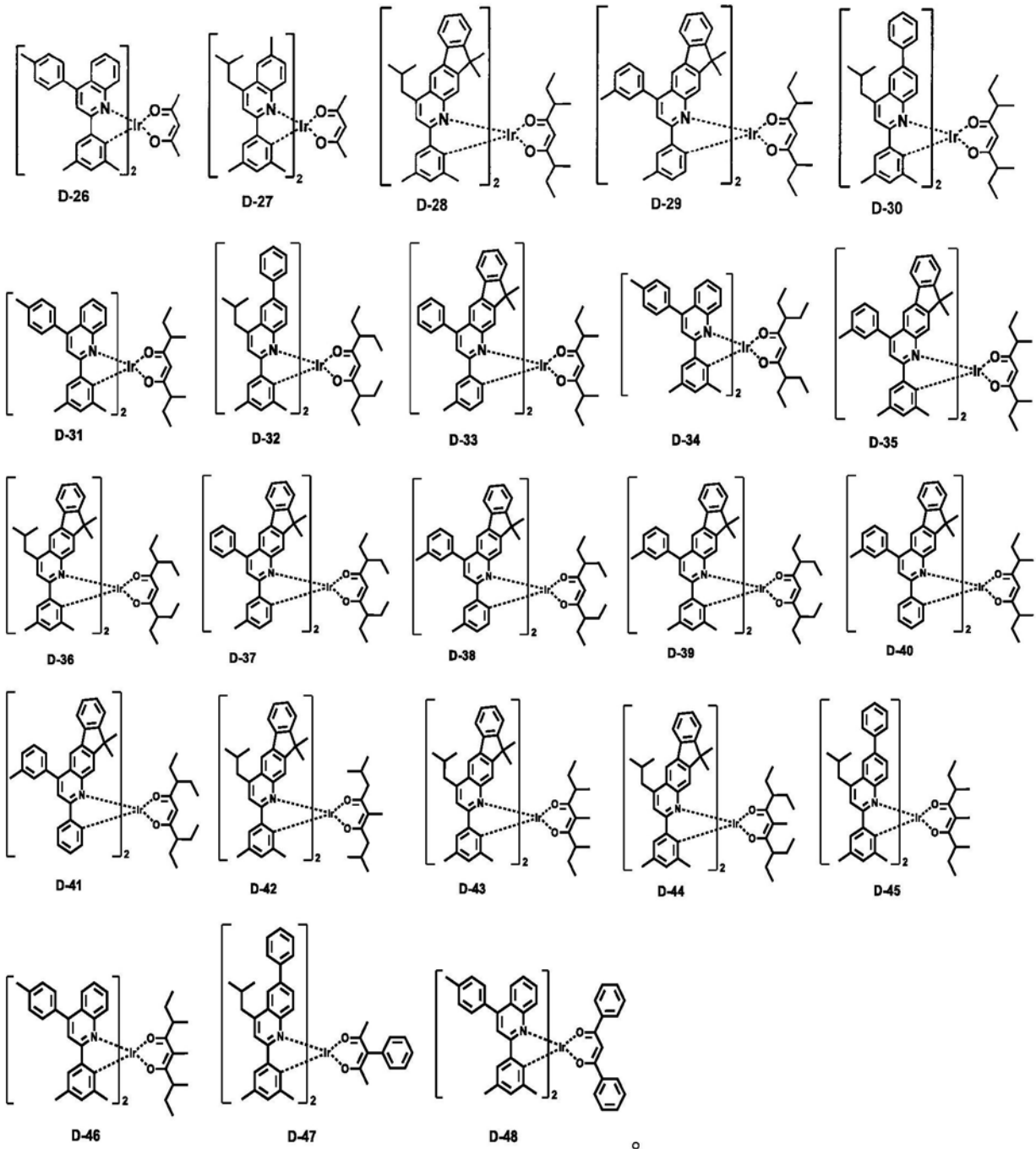
e表示1至4的整数,其中如果e是2或更大的整数,则Ar₃中的每一个可以相同或不同,以及

Ar₁、L₁和L₂如权利要求1中所定义。

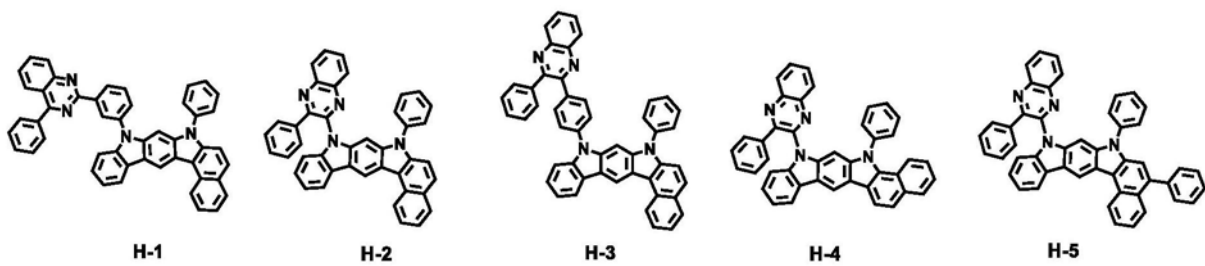
4. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其中R₁至R₇、Ar₁、Ar₂、L₁、L₂、A环和B环中的所述取代的烷基、所述取代的烯基、所述取代的(亚)芳基、所述取代的(亚)杂芳基、所述取代的苯环、所述取代的萘环和所述取代的单环或多环的脂环或芳环或其组合的取代基各自独立地为选自由以下组成的群组的至少一种:氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、(C1-C30)烷基、卤代(C1-C30)烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、(C1-C30)烷氧基、(C1-C30)烷硫基、(C3-C30)环烷基、(C3-C30)环烯基、(3元至7元)杂环烷基、(C6-C30)芳氧基、(C6-C30)芳硫基、(C6-C30)芳基、(5元至30元)杂芳基、三(C1-C30)烷基甲硅烷基、三(C6-C30)芳基甲硅烷基、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、氨基、单-或二-(C1-C30)烷基氨基、单-或二-(C6-C30)芳基氨基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基氨基、(C1-C30)烷基羰基、(C1-C30)烷氧基羰基、(C6-C30)芳基羰基、二(C6-C30)芳基硼基、二(C1-C30)烷基硼基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硼基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基和(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基。

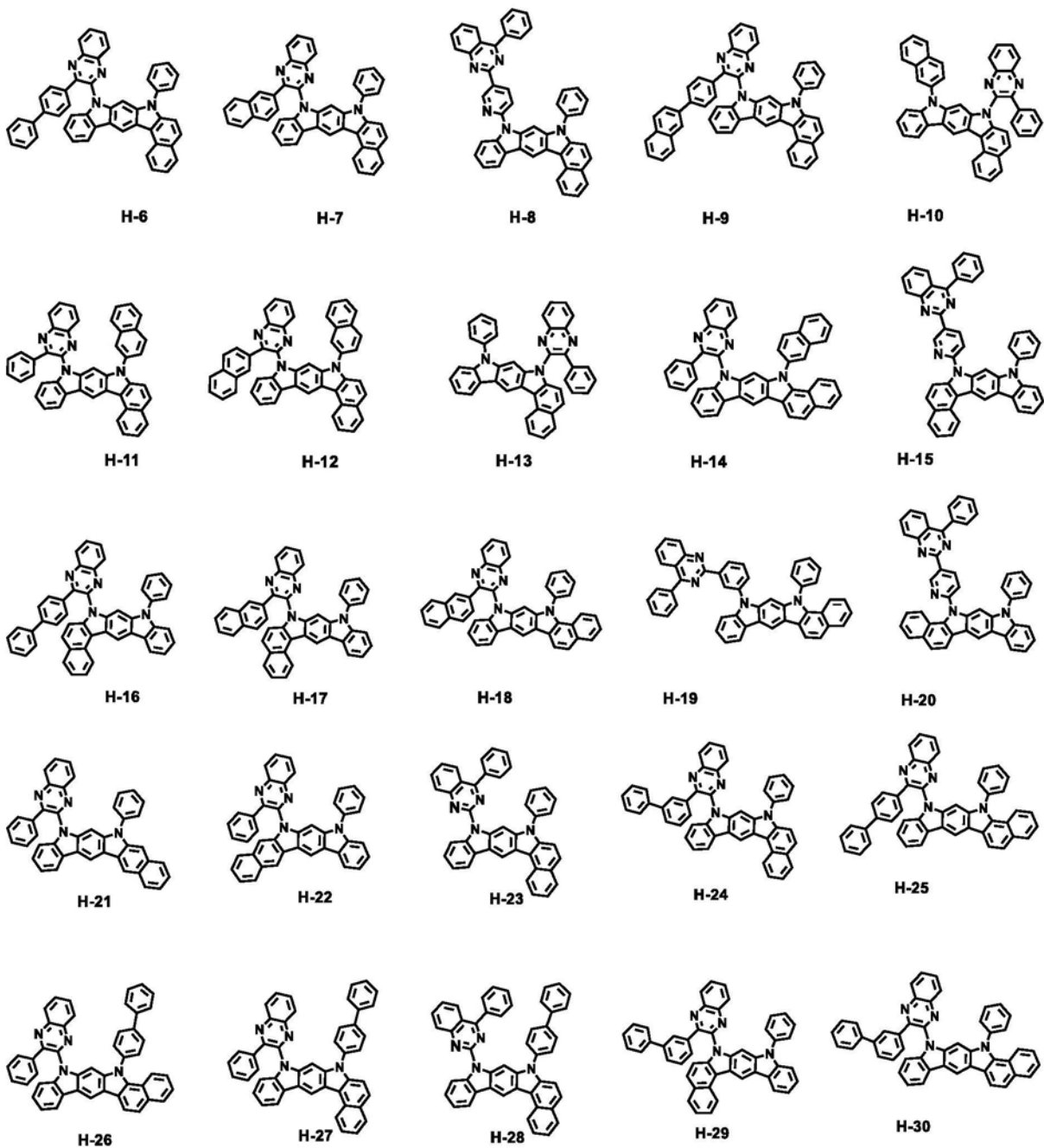
5. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其中由式1表示的化合物选自由以下组成的群组:





6. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其中由式2表示的化合物选自由以下组成的群组:





7. 一种有机电致发光器件,其包含根据权利要求1所述的有机电致发光材料。

8. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件,其中所述有机电致发光器件包含由式1表示的化合物作为掺杂剂,和由式2表示的化合物作为主体。

有机电致发光材料和包含所述材料的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本公开涉及包含至少两种类型化合物的有机电致发光材料和包含所述材料的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 电致发光器件 (EL 器件) 是一种自发光显示器件, 其优点在于其提供更宽的视角, 更大的对比度和更快的响应时间。第一种有机 EL 器件是由 Eastman Kodak 于 1987 年, 通过使用小的芳族二胺分子和铝络合物作为形成发光层的材料开发的 (参见 Appl. Phys. Lett. 51, 913, 1987)。

[0003] 有机 EL 器件 (OLED) 通过向有机电致发光材料供电而将电能转换为光, 并且通常包括阳极、阴极和形成在两个电极之间的有机层。有机 EL 器件的有机层可包括空穴注入层、空穴传输层、空穴辅助层、发光辅助层、电子阻挡层、发光层 (含有主体和掺杂剂材料)、电子缓冲层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层等 (如果需要)。有机层中使用的材料可分为空穴注入材料、空穴传输材料、空穴辅助材料、发光辅助材料、电子阻挡材料、发光材料、电子缓冲材料、空穴阻挡材料、电子传输材料、电子注入材料等, 这取决于他们的功能。在有机 EL 器件中, 来自阳极的空穴和来自阴极的电子通过施加电压被注入到发光层中, 并且具有高能量的激子通过空穴和电子的重组产生。有机发光化合物通过能量移动到激发态并当有机发光化合物从激发态返回到基态时, 由能量发射光。

[0004] 决定有机 EL 器件中发光效率的最重要因素是发光材料。发光材料需要具有以下特征: 高量子效率、电子和空穴的高迁移率、以及所形成的发光材料层的均匀性和稳定性。发光材料根据发光颜色被分为蓝色、绿色和红色发光材料, 并且还包含黄色或橙色发光材料。此外, 在功能方面, 发光材料被分为主体材料和掺杂剂材料。

[0005] 通常, 具有优异 EL 特性的器件具有包括通过将掺杂剂掺杂到主体而制成的发光层的结构。当仅使用一种材料作为发光材料时, 出现的问题是最大发射波长移向长波长并且色纯度由于分子间力而劣化。

[0006] 铱 (III) 络合物是广为人知的磷光发光材料, 包括分别作为红色、绿色和蓝色发光材料的双 (2-(2'-苯并噻吩基)-吡啶根合-N,C-3') 铱 (乙酰丙酮) [(acac) Ir (btp)₂]、三 (2-苯基吡啶) 铱 [Ir (ppy)₃] 和双 (4,6-二氟苯基吡啶根合-N,C2) 吡啶甲酸根合铱 (Firpic)。

[0007] 此外, 4,4'-N,N'-二咔唑-联苯 (CBP) 是最广为人知的磷光材料的主体材料。最近, Pioneer (日本) 等人开发了一种高性能有机电致发光器件, 使用浴铜灵 (BCP) 和铝 (III) 双 (2-甲基-8-喹啉) (4-苯基苯酚) (BA1q) 等作为主体材料, 其被称为空穴阻挡材料。

[0008] 然而, 尽管这些常规的磷光主体材料提供良好的发光特性, 但他们的缺点在于, 由于低玻璃化转变温度和低热稳定性, 因此当在真空下进行高温沉积工艺时材料发生变化。因此, 器件的色纯度仍然不令人满意。

[0009] 最近, 许多电子面板公司正在使用蓝色, 绿色和红色三种颜色制造有机电致发光器件, 并且这三种颜色组合以实现当前使用的各种颜色的显示器。可以在显示器上实现的

颜色可以仅表示可以在蓝色,绿色和红色的三个顶点处彼此组合的颜色。因此,对于更加丰富多彩的实现,这三个颜色顶点必须尽可能地达到他们各自的颜色波长。

[0010] 韩国专利号1082144公开了一种有机电致发光器件,其包含吡啶并咪唑衍生物,或其中结合二苯并咪唑并咪唑和蔡啶基的化合物作为主体。此外,韩国专利申请公开号2016-0039561公开了包含吡啶并咪唑衍生物作为主体的有机电致发光器件。然而,上述文献没有具体公开包含苯并咪唑并咪唑作为主体的器件。

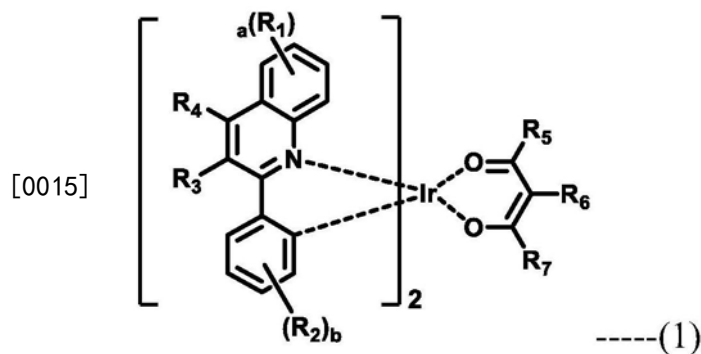
发明内容

[0011] 需要解决的问题

[0012] 本公开的目的是提供用于制造具有比常规有机电致发光器件更好的色纯度的有机电致发光器件的有机电致发光材料。

[0013] 问题的解决方案

[0014] 作为解决上述技术问题的深入研究的结果,本发明人发现,通过将波段拉向红光发射中的最长波长,可以增加颜色再现范围。尽管主体和掺杂剂材料的掺杂剂材料的特性更多地影响波段,但是可以通过使用适合于掺杂剂材料的主体材料来进一步优化发光特性。在红光发射的情况下,可以预期到掺杂剂材料的能带隙是窄的,因为其具有长波长。本公开中使用的主体材料具有窄的能带隙,其适合于具有长波长的掺杂剂材料。因此,认为该组合适合于将能量从主体转移到掺杂剂的目的。具体地,上述目的可以通过包含由下式1表示的化合物和由下式2表示的化合物的有机电致发光材料来实现。可以包括由式1表示的化合物作为掺杂剂,并且可以包括由式2表示的化合物作为主体。



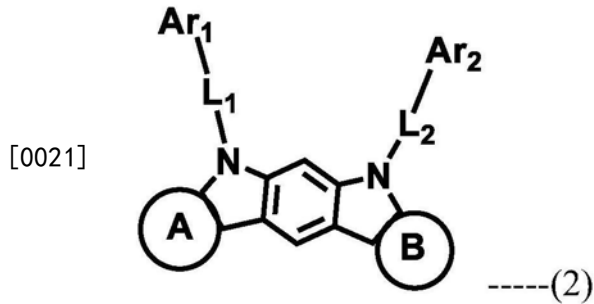
[0016] 其中,

[0017] R_1 至 R_3 各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的(C1-C10)烷基、取代或未取代的(C2-C10)烯基、或取代或未取代的(C6-C30)芳基、或可与相邻取代基连接以形成取代或未取代的单环或多环(C3-C30)脂环或芳环,或其组合,其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子取代,

[0018] R_4 表示取代或未取代的(C1-C10)烷基、或取代或未取代的(C6-C30)芳基,

[0019] R_5 至 R_7 各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的(C1-C10)烷基、或取代或未取代的(C6-C30)芳基,

[0020] a 和 b 各自独立地表示1至4的整数,其中如果 a 和 b 各自独立地是2或更大的整数,则 R_1 和 R_2 中的每一个可以是相同或不同的。



[0022] 其中，

[0023] A环和B环各自独立地表示取代或未取代的苯环，或取代或未取代的萘环，条件是A环和B环中的至少一个是取代或未取代的萘环，

[0024] Ar₁和Ar₂各自独立地表示取代或未取代的(C₆-C₃₀)芳基、或取代或未取代的含氮(8元至30元)杂芳基，

[0025] L₁和L₂各自独立地表示单键、取代或未取代的(C₆-C₃₀)亚芳基、或取代或未取代的(3元至30元)亚杂芳基，以及

[0026] (亚)杂芳基含有至少一个选自B、N、O、S、Si和P的杂原子。

[0027] 本发明的效果

[0028] 根据本公开，可以提供具有优异色纯度的有机电致发光器件。

附图说明

[0029] 图1示出了本公开的表1的NTSC色空间作为CIE 1931色度图。

具体实施方式

[0030] 在下文中，将详细描述本公开。然而，以下描述旨在解释本公开，并不意味着以任何方式限制本公开的范围。

[0031] 本公开中的术语“有机电致发光材料”是指可以用于有机电致发光器件，并且可以包含至少一种化合物的材料。如果需要，有机电致发光材料可以包含在构成有机电致发光器件的任何层中。例如，有机电致发光材料可以是空穴注入材料、空穴传输材料、空穴辅助材料、发光辅助材料、电子阻挡材料、发光材料、电子缓冲材料、空穴阻挡材料、电子传输材料、电子注入材料等。

[0032] 本公开的有机电致发光材料可包含至少一种由式1表示的化合物和至少一种由式2表示的化合物。尽管不限于此，但式1化合物和式2化合物可包括在发光层中。在这种情况下，可以包括式1化合物作为掺杂剂，并且可以包括式2化合物作为主体。

[0033] 在式1中，R₁至R₃各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的(C₁-C₁₀)烷基、取代或未取代的(C₂-C₁₀)烯基、或取代或未取代的(C₆-C₃₀)芳基、或可连接到相邻的取代基以形成取代或未取代的单环或多环(C₃-C₃₀)脂环或芳环，或其组合，其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子取代；作为一个实施例，氢、取代或未取代的(C₁-C₈)烷基、或取代或未取代的(C₆-C₂₅)芳基、或可连接到相邻取代基以形成取代或未取代的单环或多环(C₅-C₂₅)脂环或芳环，或其组合，其碳原子可被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子取代；以及作为另一个实施例，氢、取代或未取代的(C₁-C₄)烷基、或取代或未取代的(C₆-C₁₈)芳基、或可

连接到相邻取代基以形成取代或未取代的单环或多环 (C5-C18) 脂环或芳环,或其组合。例如, R_1 可以表示氢、未取代的甲基、未取代的或被甲基取代的苯基、或未取代的联苯、或可连接到相邻取代基以形成被甲基取代的茚环; R_2 可以表示氢、或未取代的甲基; R_3 可以表示氢。

[0034] 在式1中, R_4 表示取代或未取代的 (C1-C10) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基; 作为一个实施例, 取代或未取代的 (C1-C8) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C25) 芳基; 作为另一个实施例, 取代或未取代的 (C1-C4) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C18) 芳基; 例如, 未取代的甲基、未取代的异丁基; 未取代的或被甲基、异丁基和/或叔丁基取代的苯基。

[0035] 在式1中, R_5 至 R_7 各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C10) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C30) 芳基; 以及作为一个实施例, 氢、取代或未取代的 (C1-C8) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C25) 芳基。作为另一个实施例, R_5 和 R_7 各自独立地表示未取代的 (C1-C5) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C18) 芳基, 并且 R_6 表示氢、未取代的 (C1-C5) 烷基、或取代或未取代的 (C6-C18) 芳基。例如, R_5 和 R_7 各自独立地可表示未取代的甲基、未取代的丁基、未取代的叔丁基、未取代的异丁基、未取代的戊基、或未取代的苯基; R_6 可表示氢、未取代的甲基、或未取代的苯基。

[0036] 在式1中, a 和 b 各自独立地表示1至4的整数; 作为一个实施例, 可表示1或2, 其中如果 a 和 b 各自独立地为2或更大的整数, 则 R_1 和 R_2 中的每一个可以相同或不同,

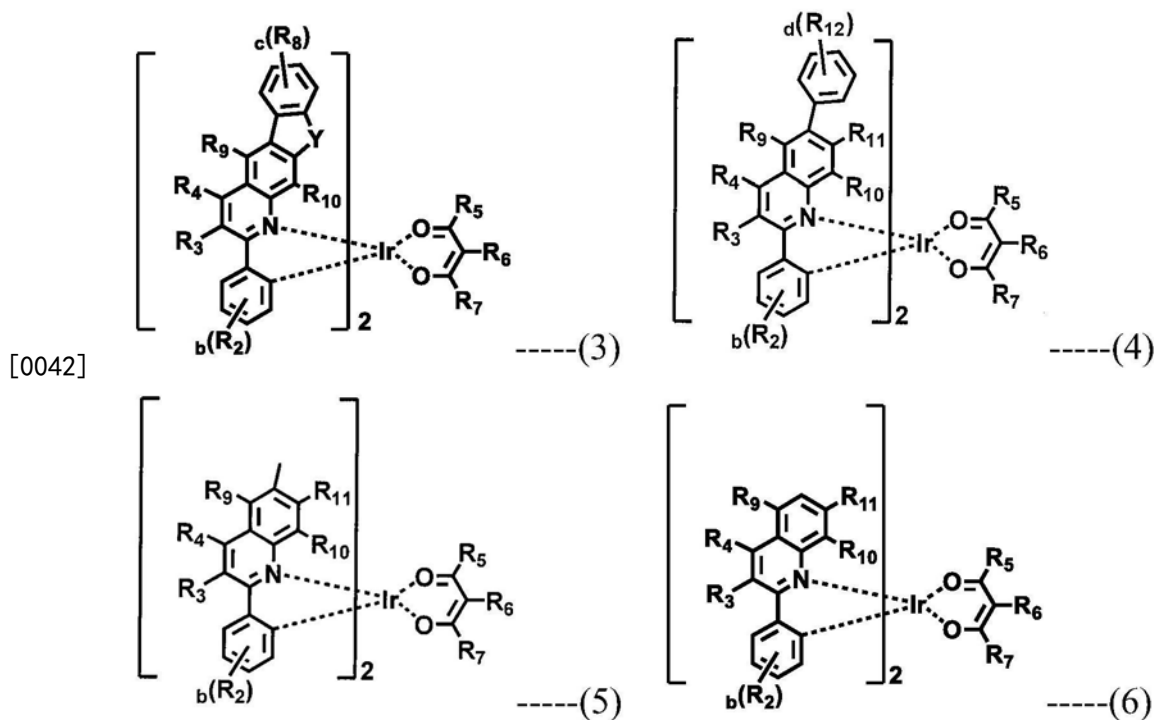
[0037] 在式2中, A环和B环各自独立地表示取代或未取代的苯环, 或取代或未取代的萘环, 条件是A环和B环中的至少一个是取代或未取代的萘环。作为一个实施例, A环和B环中的任一个可以表示取代或未取代的苯环, 且另一个可以表示取代或未取代的萘环。A环和B环各自独立地可以表示未取代的苯环、或未取代的或被苯基取代的萘环。

[0038] 在式2中, Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、或取代或未取代的含氮 (8元至30元) 杂芳基。 Ar_1 和 Ar_2 中的任一个可以表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基, 且另一个可以表示取代或未取代的含氮 (8元至30元) 杂芳基。作为一个实施例, Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示取代或未取代的 (C6-C25) 芳基, 或取代或未取代的含氮 (8元至25元) 杂芳基; 作为另一个实施例, 表示取代或未取代的 (C6-C18) 芳基、或取代或未取代的含氮 (8元至18元) 杂芳基。例如, Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示未取代的苯基; 未取代的萘基; 被苯基取代的喹啉基; 或未取代的或被苯基、联苯基、萘基和/或萘基苯基取代的喹啉基。

[0039] 在式2中, L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基、或取代或未取代的 (3元至30元) 亚杂芳基; 作为一个实施例, 单键、取代或未取代的 (C6-C25) 亚芳基、或取代或未取代的 (5元至25元) 亚杂芳基; 作为另一个实施例, 单键、取代或未取代的 (C6-C18) 亚芳基、或取代的或未取代的 (5元至18元) 亚杂芳基; 例如, 单键、未取代的亚苯基、或未取代的亚吡啶基。

[0040] 在式1和2中, (亚) 杂芳基含有至少一个选自B、N、O、S、Si和P的杂原子; 作为一个实施例, 可以含有至少一个选自N、O和S的杂原子; 作为另一个实施例, 可以含有氮。

[0041] 根据本公开的一个实施例, 式1可以由下式3至6中的任一个表示。



[0043] 在式3中, Y表示CR₁₃R₁₄、O或S; 并且作为一个实施例, 可以表示CR₁₃R₁₄。

[0044] 在式3中, R₈、R₁₃和R₁₄各自独立地表示氢、氘、取代或未取代的(C1-C10)烷基、或取代或未取代的(C6-C30)芳基; 作为一个实施例, 氢、取代或未取代的(C1-C8)烷基、或取代或未取代的(C6-C18)芳基; 和作为另一个实施例, 氢、或取代或未取代的(C1-C4)烷基。作为另一个实施例, R₈可以表示氢, 并且R₁₃和R₁₄各自独立地可以表示未取代的(C1-C4)烷基。例如, R₈可以表示氢, 并且R₁₃和R₁₄各自独立地可以表示未取代的甲基。

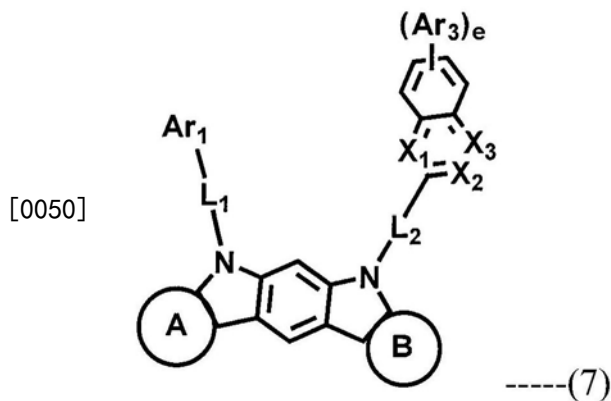
[0045] 在式4中, R₁₂表示氢、氘、取代或未取代的(C1-C10)烷基、或取代或未取代的(C6-C30)芳基; 作为一个实施例, 氢、取代或未取代的(C1-C8)烷基、或取代或未取代的(C6-C25)芳基; 作为另一个实施例, 氢、未取代的(C1-C4)烷基或未取代的(C6-C18)芳基; 例如, 氢、未取代的甲基或未取代的苯基。

[0046] 在式3至6中, R₉至R₁₁各自独立地表示氢、或取代或未取代的(C1-C10)烷基; 作为一个实施例, 可以表示氢、或取代或未取代的(C1-C8)烷基; 作为另一个实施例, 可以表示氢、或取代或未取代的(C1-C4)烷基; 例如, 可以表示氢。

[0047] 在式3和4中, c表示1至4的整数, d表示1至5的整数, 其中如果c和d各自独立地为2或更大的整数, 则R₈和R₁₂中的每一个可以相同或不同。作为一个实施例, c和d各自独立地可以表示1或2。作为另一个实施例, c和d各自独立地可以表示1。

[0048] 在式3至6中, R₂至R₇和b如式1中所定义。

[0049] 根据本公开的一个实施例, 式2可以由下式7表示。



[0051] 在式7中,A环和B环中的任一个表示取代或未取代的萘环,且另一个表示取代或未取代的苯环。作为一个实施例,A环和B环中的任一个表示未取代或被苯基取代的萘环,且另一个表示未取代的苯环。

[0052] 在式7中, X_1 至 X_3 各自独立地表示 CR_{15} 或N,条件是 X_1 至 X_3 中的至少一个表示N;作为一个实施例, X_1 至 X_3 中的至少两个可以表示N;作为另一个实施例, X_1 至 X_3 中的两个可以表示N。例如, X_1 可以表示N; X_2 和 X_3 中的任一个可以表示N;且 X_2 和 X_3 中的另一个可以表示 CR_{15} 。

[0053] 本文中, R_{15} 表示氢、或取代或未取代的(C6-C30)芳基;作为一个实施例,可以表示取代或未取代的(C6-C25)芳基;作为另一个实施例,可以表示取代或未取代的(C6-C18)芳基;例如,未取代的苯基、未取代的萘基、未取代的联苯基或未取代的萘基苯基。

[0054] 在式7中, Ar_3 表示氢、取代或未取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C6-C30)芳基、或取代或未取代的(3元至30元)杂芳基;作为一个实施例,氢、取代或未取代的(C1-C20)烷基、取代或未取代的(C6-C25)芳基、或取代或未取代的(3元至25元)杂芳基;作为另一个实施例,氢、取代或未取代的(C1-C10)烷基、取代或未取代的(C6-C18)芳基、或取代或未取代的(5元至18元)杂芳基;例如,氢。

[0055] 在式7中,e表示1至4的整数;作为一个实施例,可以表示1或2;并且作为另一个实施例,可以表示1。如果e是2或更大的整数,则 Ar_3 中的每一个可以相同或不同。

[0056] 在式7中, Ar_1 、 L_1 和 L_2 如式2中所定义。

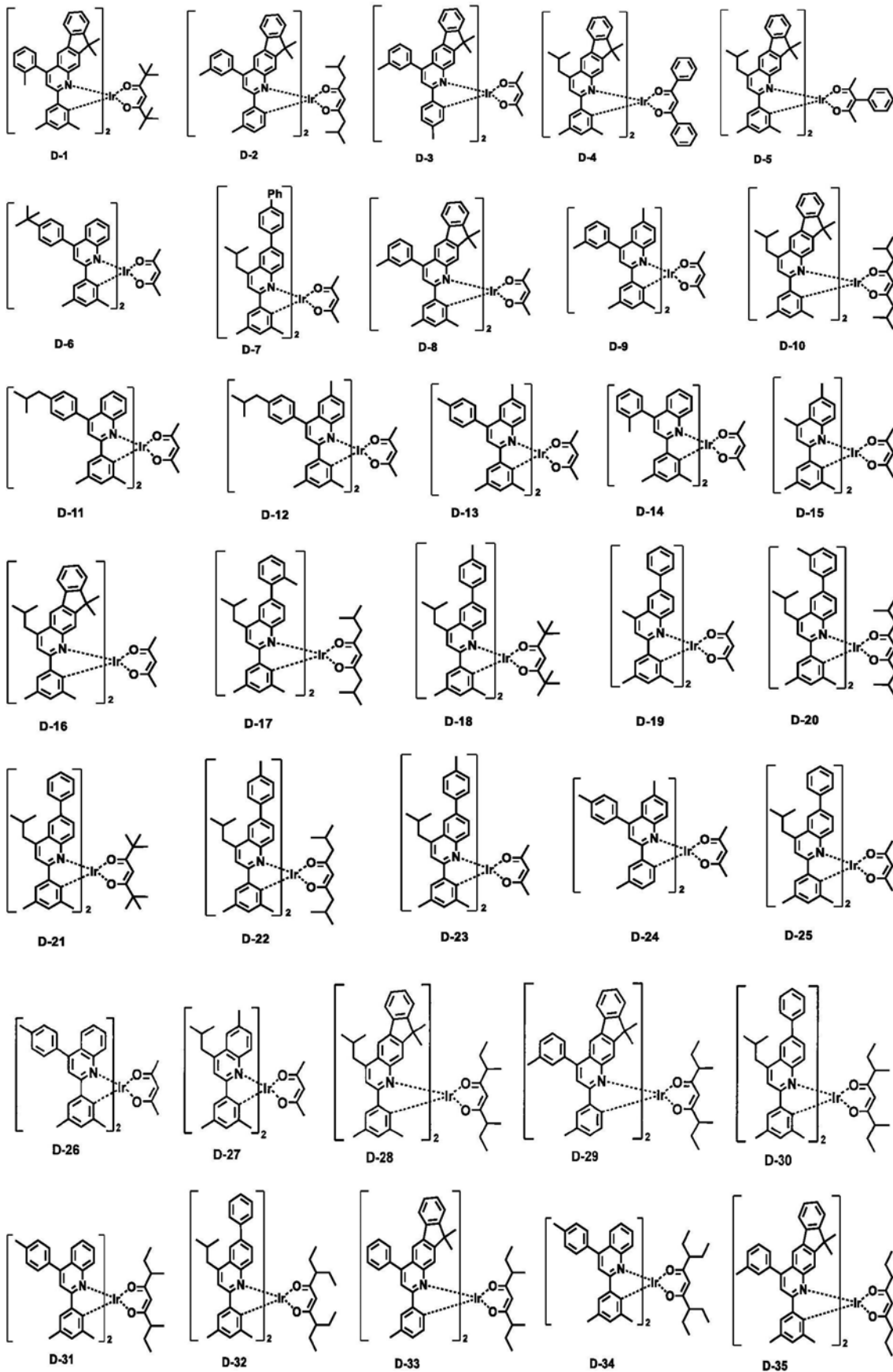
[0057] 本文中,术语“(C1-C30)烷基”是指具有构成链的1至30个碳原子的直链或支链烷基,其中碳原子数优选为1至20,更优选为1至10。上述烷基可包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。术语“(C3-C30)环烷基”是具有3至30个环骨架碳原子的单环或多环烃,其中碳原子数优选为3至20,更优选为3至7。上述环烷基可包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。术语“(3元至7元)杂环烷基”是具有3至7个,优选5至7个环骨架原子,并且包括至少一个选自自由B、N、O、S、Si和P组成的群组,并优选地由O、S和N组成的群组的杂原子的环烷基。上述杂环烷基可以包括四氢呋喃、吡咯烷、硫杂环戊烷、四氢吡喃等。术语“(C6-C30)(亚)芳基”是衍生自具有6至30个环骨架碳原子的芳烃的单环或稠环基团,其中环骨架碳原子数优选为6至25,更优选为6至18。上述(亚)芳基可以是部分饱和的,并且可以包含螺环结构。上述芳基可包括苯基、联苯基、三联苯基、萘基、联萘基、苯基萘基、萘基苯基、苝基、苯基苝基、苯并苝基、二苯并苝基、菲基、苯基菲基、蒽基、茛基、三亚苯基、芘基、并四苯基、二萘嵌苯基、屈基、萘并萘基、荧蒽基、螺二苝基。术语“(3元至30元)(亚)杂芳基”是具有3至30个环骨架原子,并且包括至少一个,优选1至4个选自自由B、N、O、S、Si和P组成的群

组的杂原子的芳基。上述(亚)杂芳基可以是单环,也可以是与至少一个苯环稠合的稠环;可能部分饱和;可以通过单键将至少一个杂芳基或芳基与杂芳基连接而形成;并且可以包括螺环结构。上述杂芳基可包括单环式杂芳基,如咪喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异恶唑基、恶唑基、恶二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋咱基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、和哒嗪基,和稠环式杂芳基,如苯并咪喃基、苯并噻吩基、异苯并咪喃基、二苯并咪喃基、二苯并噻吩基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异恶唑基、苯并恶唑基、异吡啶基、吡啶基、苯并吡啶基、吡唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、喹啉基、喹喔啉基、蔡啶基、咪唑基、苯并咪唑基、二苯并咪唑基、吩嗪基、吩噻嗪基、菲啶基、苯并二茂基和二氢吡啶基。此外,“卤素”包括F、Cl、Br和I。

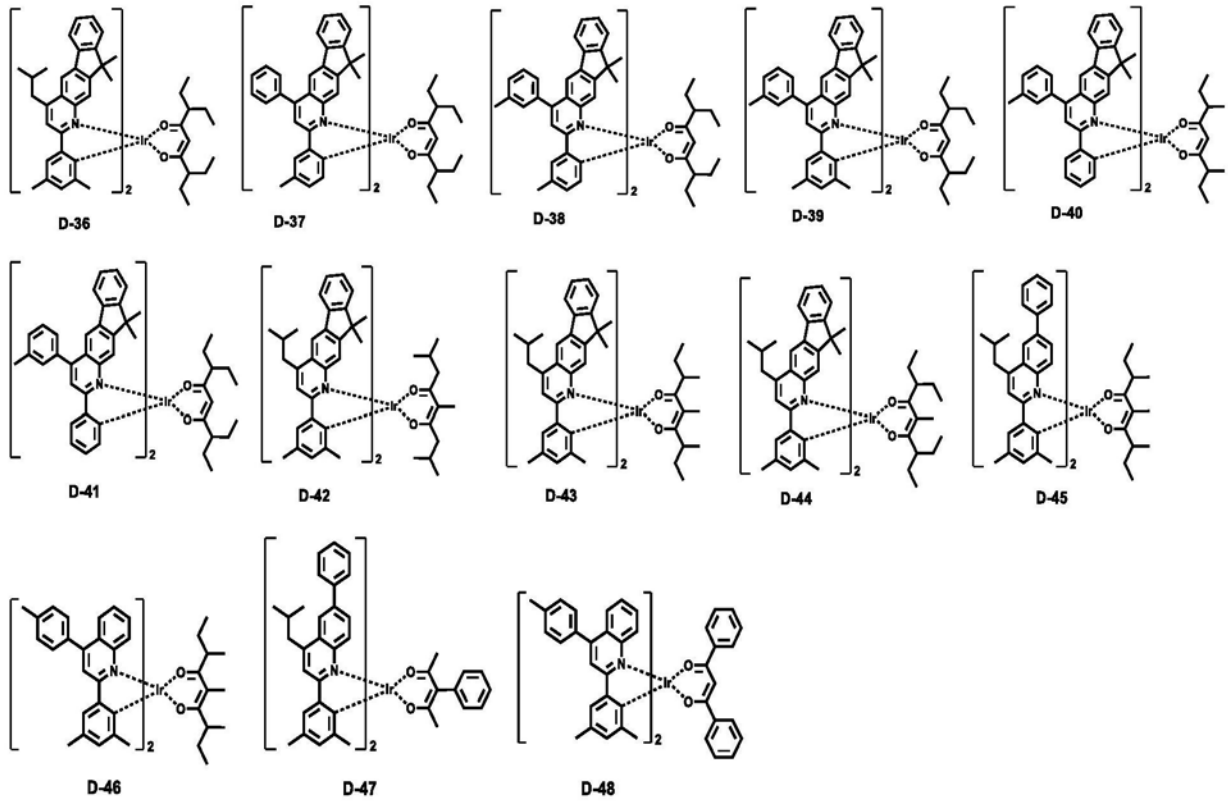
[0058] 本文中,表述“取代或未取代的”中的“取代的”是指某个官能团中的氢原子被另一个原子或另一个官能团(即取代基)取代。式1至7的R₁至R₁₅、Ar₁、Ar₂、Ar₃、L₁、L₂、A环和B环中的取代的烷基、取代的烯基、取代的(亚)芳基、取代的(亚)杂芳基、取代的苯环、取代的萘环和取代的单环或多环的脂环或芳环或其组合的取代基为选自由以下组成的群组的至少一种:氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、(C1-C30)烷基、卤代(C1-C30)烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、(C1-C30)烷氧基、(C1-C30)烷硫基、(C3-C30)环烷基、(C3-C30)环烯基、(3元至7元)杂环烷基、(C6-C30)芳氧基、(C6-C30)芳硫基、(C6-C30)芳基、(5元至30元)杂芳基、三(C1-C30)烷基甲硅烷基、三(C6-C30)芳基甲硅烷基、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、氨基、单-或二-(C1-C30)烷基氨基、单-或二-(C6-C30)芳基氨基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基氨基、(C1-C30)烷基羰基、(C1-C30)烷氧基羰基、(C6-C30)芳基羰基、二(C6-C30)芳基硼基、二(C1-C30)烷基硼基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硼基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基和(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基;作为一个实施例,(C1-C20)烷基和(C6-C25)芳基中的至少一种;作为另一个实施例,(C1-C10)烷基和(C6-C18)芳基中的至少一种;例如,甲基、叔丁基、异丁基、苯基、联苯基、萘基和萘基苯基中的至少一种。

[0059] 由式1表示的化合物包括以下化合物,但不限于此。

[0060]

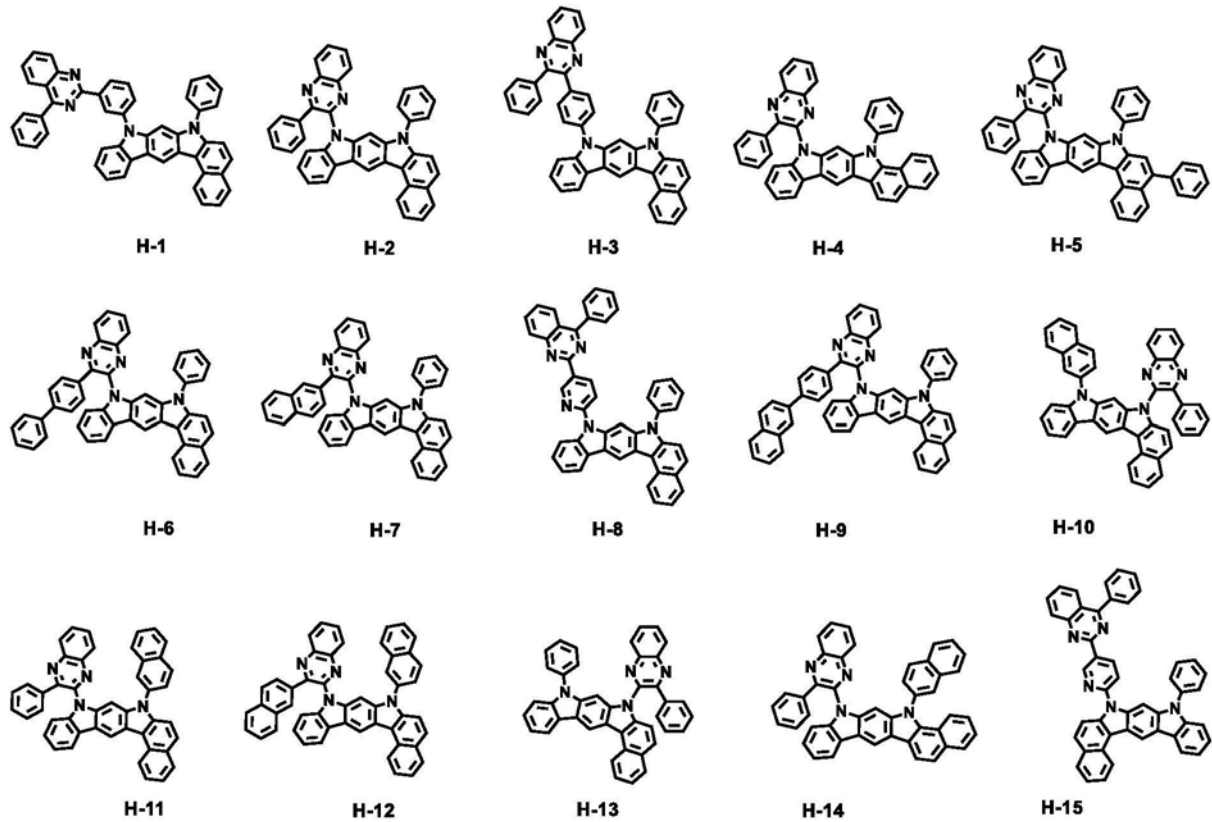


[0061]

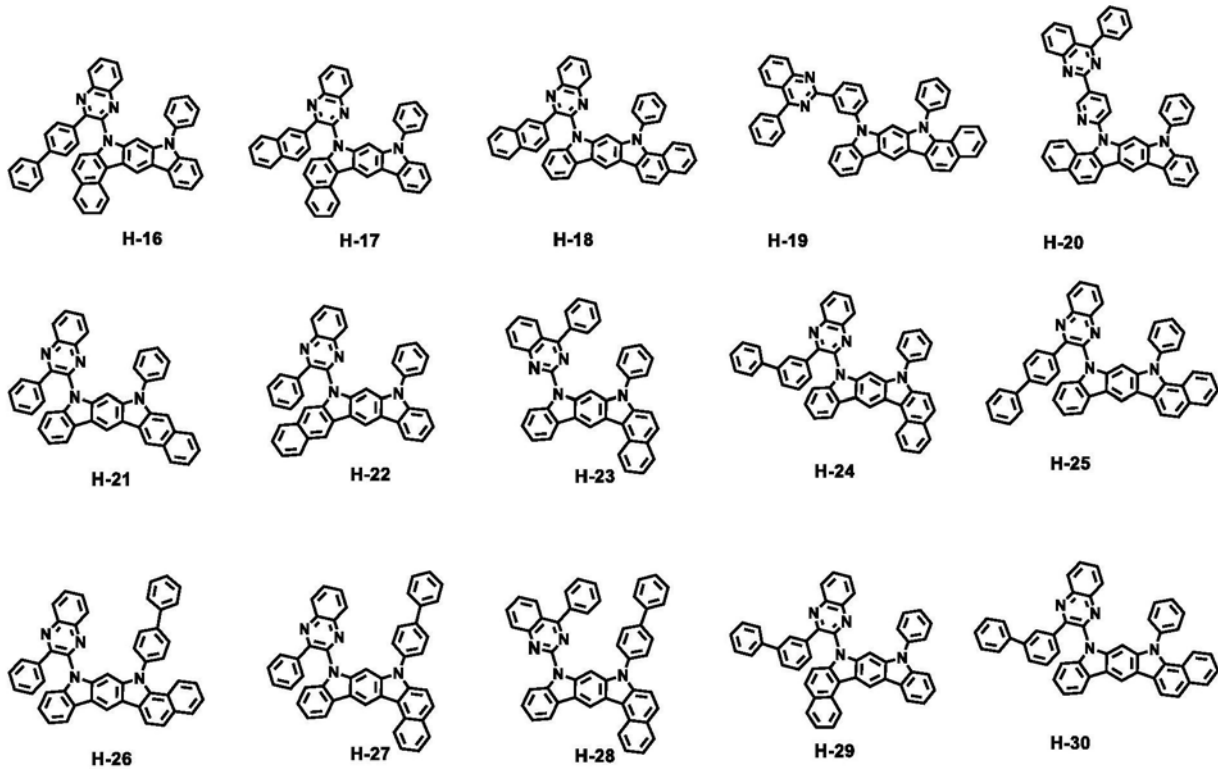


[0062] 由式2表示的化合物包括以下化合物,但不限于此。

[0063]



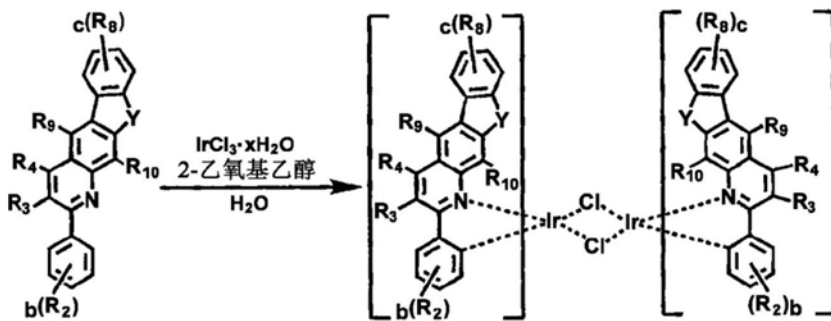
[0064]



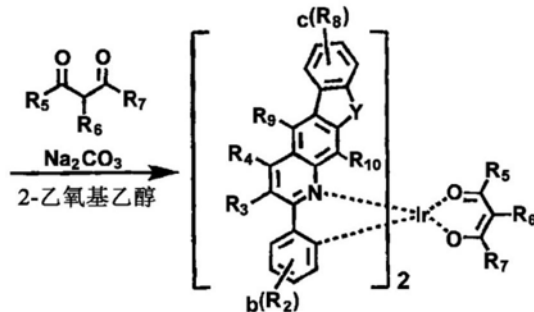
[0065] 由本公开的式1和2表示的有机电致发光化合物可以通过本领域技术人员已知的合成方法制备,并且例如,参考以下方法,但不限于此。

[0066] 作为式1的具体实例,由式3表示的化合物可以如以下反应方案1中所示进行合成。

[0067] [反应方案1]



[0068]

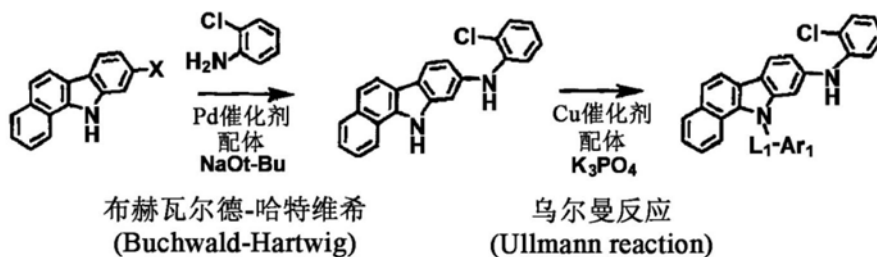


[0069] 在反应方案1中, Y、 R_2 至 R_{10} 、b和c如式3中所定义。

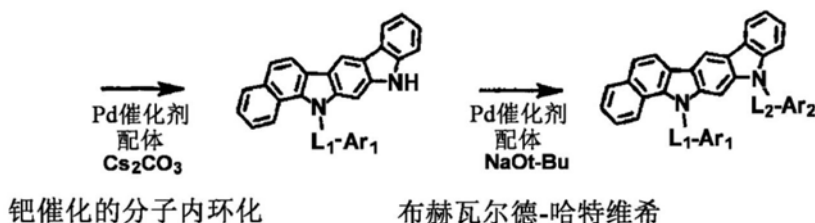
[0070] 作为式1的具体实例,由式4表示的化合物可以通过韩国专利号1636310中公开的方法合成。

[0071] 由式2表示的化合物可以如以下反应方案2或3中所示进行合成。

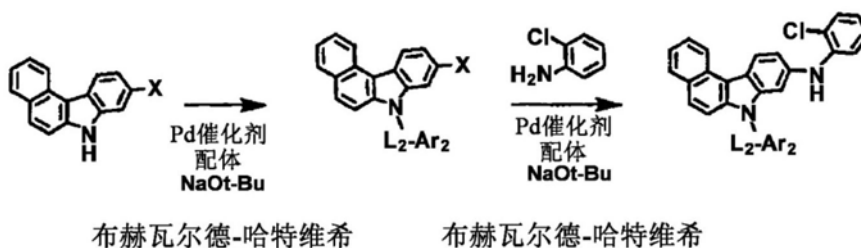
[0072] [反应方案2]



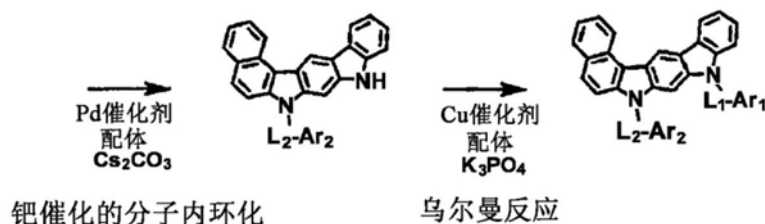
[0073]



[0074] [反应方案3]



[0075]



[0076] 在反应方案2和3中, Ar₁、Ar₂、L₁和L₂如式2中所定义。

[0077] 本公开的有机电致发光器件可以包括第一电极、第二电极和在第一和第二电极之间的至少一个有机层。有机层可包括发光层。发光层可以包含至少一种由式1表示的化合物和至少一种由式2表示的化合物,并且由式1表示的化合物可以作为掺杂剂化合物包含,并且可以包含由式2表示的化合物作为主体化合物。

[0078] 第一和第二电极中的一个可以是阳极,且另一个可以是阴极。有机层可以包括发光层,并且还可以包括选自空穴注入层、空穴传输层、空穴辅助层、发光辅助层、电子传输层、电子缓冲层、电子注入层、中间层、空穴阻挡层和电子阻挡层中的至少一层。

[0079] 空穴辅助层或发光辅助层可以放置在空穴传输层和发光层之间,并且可以控制空穴传输速率。空穴辅助层或发光辅助层可具有提高有机电致发光器件的效率和/或寿命的效果。

[0080] 发光层是发光的层,并且可以是单层或多层,其中两层或更多层层叠。在发光层中,基于主体化合物的掺杂剂化合物的掺杂浓度优选小于20重量%。

[0081] 根据本公开的另一面,掺杂剂和主体的组合可以作为至少一种由式1表示的掺

杂剂化合物和至少一种由式2表示的主体化合物的组合提供。而且,可以提供包含掺杂剂和主体的组合的有机电致发光器件。

[0082] 根据本公开的另一方面,可提供包含至少一种由式1表示的掺杂剂化合物和至少一种由式2表示的主体化合物的组合的有机电致发光材料,和包含该材料的有机电致发光器件。该材料可以仅由式1化合物和式2化合物的组合组成,并且还可以包含有机电致发光材料中包含的常规材料。

[0083] 根据本公开的另一方面,可提供包含至少一种由式1表示的掺杂剂化合物和至少一种由式2表示的主体化合物的组合的有机层。有机层可以包括多个层,并且掺杂剂化合物和主体化合物可以分别包含在相同的层或不同的层中。而且,在本公开中可以提供包括有机层的有机电致发光器件。

[0084] 本公开的有机电致发光器件可包含式1和2的化合物,并且还包含至少一种选自自由基于芳基胺的化合物和基于苯乙烯基芳基胺的化合物组成的群组的化合物。

[0085] 此外,在本公开的有机电致发光器件中,除了式1和2的化合物之外,有机层还可包含选自以下组成的群组的至少一种金属:第1族金属、第2族金属、第4周期过渡金属、第5周期过渡金属、镧系元素和周期表中的d-过渡元素的有机金属、或至少一种包含该金属的络合物。此外,有机层还可包括发光层和电荷产生层。

[0086] 另外,本公开的有机电致发光器件可以通过进一步包括至少一个包含本领域已知的蓝色、红色或绿色发光化合物的发光层来发射白光。此外,如果需要,其还可以包括黄色或橙色发光层。

[0087] 在本公开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中的至少一层(下文中,“表面层”)可以优选地放置在一个或两个电极的内表面上。具体地,硅或铝的硫属化物(包括氧化物)层优选地放置在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优选地放置在电致发光介质层的阴极表面上。这种表面层可以为有机电致发光器件提供操作稳定性。优选地,硫属化物包括 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等;金属卤化物包括 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金属氟化物等;金属氧化物包括 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

[0088] 在本公开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域,或空穴传输化合物和氧化性掺杂剂的混合区域优选地放置在一对电极的至少一个表面上。在这种情况下,电子传输化合物被还原成阴离子,因此更容易将电子从混合区域注入和传输到电致发光介质。此外,空穴传输化合物被氧化成阳离子,因此更容易将空穴从混合区域注入和传输到电致发光介质。优选地,氧化性掺杂剂包括各种路易斯酸和受体化合物;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。还原性掺杂剂层可以用作电荷产生层,以制备具有两个或更多个发光层并发射白光的有机电致发光器件。

[0089] 为了形成本公开的有机电致发光器件的每个层,可以使用干膜形成方法如真空蒸发、溅射、等离子和离子电镀方法,或湿膜形成方法如喷墨印刷、喷嘴印刷、槽涂布、旋涂、浸涂和流涂方法。本公开的掺杂剂和主体化合物可以共蒸发或混合蒸发。

[0090] 当使用湿膜形成方法时,可以通过将形成每个层的材料溶解或扩散到任何合适的溶剂如乙醇、氯仿、四氢呋喃、二恶烷等中来形成薄膜。溶剂可以是溶解或扩散形成每个层的材料,并且在成膜能力方面没有问题的任何溶剂。

[0091] 共蒸发是混合沉积方法,其中将两种或更多种异构体材料放置在相应的单个坩埚源中,同时将电流施加到两个单元以蒸发材料。混合物蒸发是混合沉积方法,其中两种或更多种异构体材料在蒸发他们之前在一个坩埚源中混合,并且向该单元施加电流以蒸发材料。

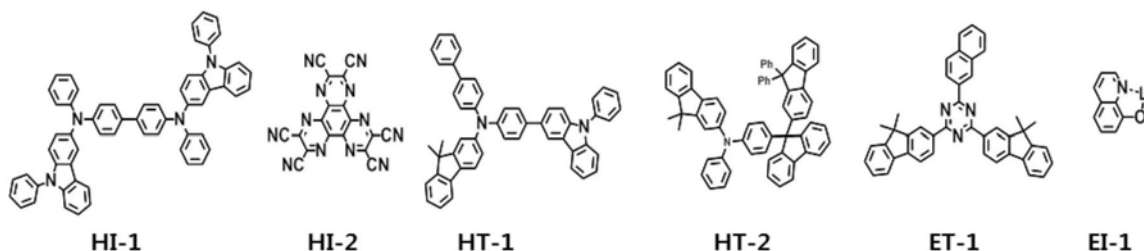
[0092] 可以通过使用本公开的有机电致发光器件来制造显示系统或照明系统。

[0093] 下文中,将通过与传统OLED器件的比较来详细解释包含本公开的掺杂剂化合物和主体化合物的有机发光二极管(OLED)器件的发光特性。然而,本公开不受以下实例的限制。

[0094] 器件实例1:生产包含本公开的有机电致发光化合物的OLED器件

[0095] 通过使用根据本公开的有机电致发光化合物制备OLED器件。OLED器件(GEOMATEC CO.,LTD.,日本)的玻璃基板上的透明电极氧化铟锡(ITO)薄膜($10\ \Omega/\text{sq}$)依序用丙酮、乙醇和蒸馏水进行超声波清洗,然后储存在异丙醇中。然后将ITO基板安装在真空气相沉积设备的基板支架上。将化合物HI-1引入真空气相沉积设备的单元中,然后将设备室中的压力控制在 10^{-6} 托。此后,向单元施加电流以蒸发上面引入的材料,从而在ITO基板上形成厚度为80nm的第一空穴注入层。接下来,将化合物HI-2引入真空气相沉积设备的另一个单元中,并通过向单元施加电流来蒸发,从而在第一空穴注入层上形成厚度为5nm的第二空穴注入层。然后将化合物HT-1引入真空气相沉积设备的另一个单元中,并通过向单元施加电流来蒸发,从而在第二空穴注入层上形成厚度为10nm的第一空穴传输层。然后将化合物HT-2引入真空气相沉积设备的另一个单元中,并通过向单元施加电流来蒸发,从而在第一空穴传输层上形成厚度为60nm的第二空穴传输层。在形成空穴注入层和空穴传输层之后,在其上如下形成发光层:将化合物H-2作为主体引入真空气相沉积设备的一个单元中,并将化合物D-11作为掺杂剂引入另一个单元中。基于主体和掺杂剂的总量,掺杂剂以3重量%的掺杂量沉积,以在第二空穴传输层上形成厚度为40nm的发光层。然后将化合物ET-1和化合物EI-1引入另外两个单元中并以1:1的速率蒸发,以在发光层上形成厚度为30nm的电子传输层。在电子传输层上沉积化合物EI-1作为厚度为2nm的电子注入层之后,通过另一真空气相沉积设备在电子注入层上沉积厚度为80nm的Al阴极。因此,生产OLED器件。

[0096]

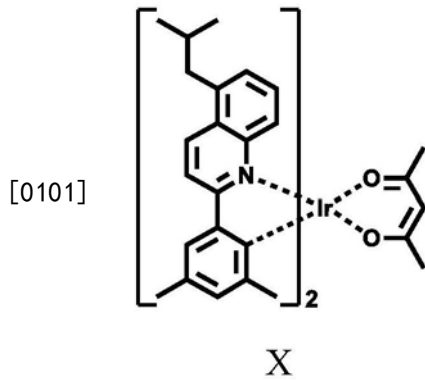


[0097] 器件实例2:生产包含本公开的有机电致发光化合物的OLED器件

[0098] 除了使用化合物D-1作为掺杂剂之外,以与器件实例1中相同的方式生产OLED器件。

[0099] 比较实例1:生产包含常规有机电致发光化合物的OLED器件

[0100] 除了使用以下化合物X作为掺杂剂之外,以与器件实例1中相同的方式生产OLED器件。



[0102] 颜色再现范围的比较

[0103] 颜色再现范围是在国家电视系统委员会 (NTSC) 制定的色空间标准下计算的, 该标准基于国际照明委员会 (CIE) 定义的色坐标系。参见图1, 计算由NTSC定义的红色 (0.67, 0.33), 绿色 (0.21, 0.71) 和蓝色 (0.14, 0.08) 三个点形成的三角形区域 (以下称为“NTSC区域”)。此外, 通过使用蓝色和绿色的NTSC定义值, 以及所产生的红色设备中的测量值来计算三角形区域, 并且然后计算三角形区域相对于NTSC区域的比率。

[0104] 比较实例和器件实例的区域相对于NTSC区域 (即NTSC色空间) 的百分比如下表1所示计算。

[0105] [表1]

[0106]

整个矩形	$\{R(x) - B(x)\} * \{G(y) - B(y)\}$
三角形1 (T1)	$\{G(x) - B(x)\} * \{G(y) - B(y)\} / 2$
三角形2 (T2)	$\{R(x) - G(x)\} * \{G(y) - R(y)\} / 2$
三角形3 (T3)	$\{R(x) - B(x)\} * \{R(y) - B(y)\} / 2$
NTSC色空间	整个矩形 - (三角形1 + 三角形2 + 三角形3)

[0107] 在表1中, $R(x)$ 表示红色发光的CIE X坐标, $R(y)$ 表示红色发光的CIE Y坐标, $G(x)$ 表示绿色发光的CIE X坐标, $G(y)$ 表示绿色发光的CIE Y坐标, $B(x)$ 表示蓝色发光的CIE X坐标, $B(y)$ 表示蓝色发光的CIE Y坐标。

[0108] 器件实例1和2以及比较实例1的有机电致发光器件的CIE色坐标, 以及区域相对于NTSC区域的百分比示于下表2中。

[0109] [表2]

[0110]

	器件实例1	器件实例2	比较实例1
CIE_X	0.687	0.698	0.664
CIE_Y	0.313	0.302	0.336
NTSC色空间	103.7%	106.2%	98.7%

[0111] 从上表2可以确认, 包含本公开的化合物的有机电致发光器件 (器件实例1和2) 在色彩再现范围 (颜色色域) 中优于包含常规化合物的有机电致发光器件 (比较实例1)。

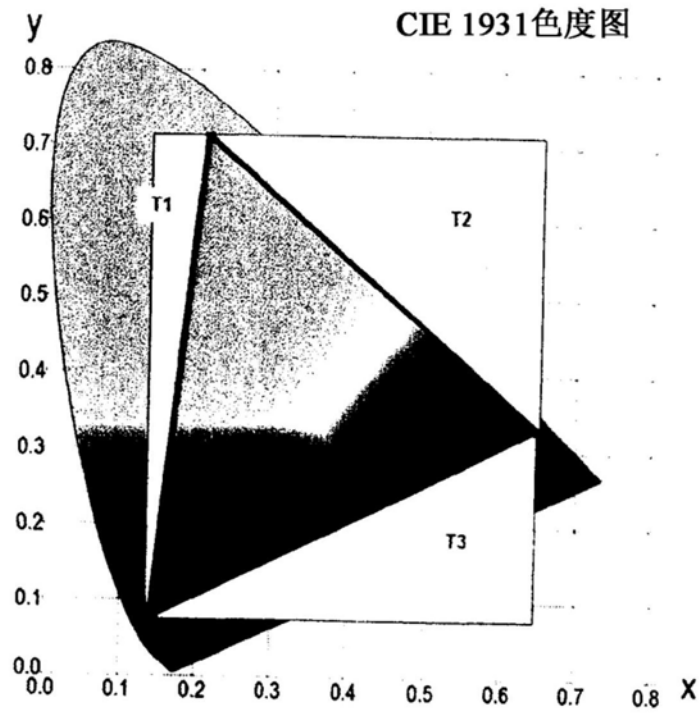


图1

专利名称(译)	有机电致发光材料和包含所述材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN109715759A	公开(公告)日	2019-05-03
申请号	CN201780056766.3	申请日	2017-09-20
[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	金宾瑞 金炫 DH李		
发明人	金宾瑞 金炫 D·H·李		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 C07D487/04 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C07D487/04 C09K11/06 H01L51/0072 H01L51/0085 H01L51/5016 H05B33/14 H01L51/0052		
代理人(译)	徐舒		
优先权	1020160126226 2016-09-30 KR 1020160130817 2016-10-10 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本公开涉及包含至少两种类型化合物的有机电致发光材料和包含所述材料的有机电致发光器件。通过包含本公开化合物的特定组合，可以提供具有比常规有机电致发光器件更好的色纯度的有机电致发光器件。

