



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104136572 A

(43) 申请公布日 2014. 11. 05

-
- (21) 申请号 201380009707. 2 *C07C 13/62* (2006. 01)
- (22) 申请日 2013. 01. 15 *C07C 15/20* (2006. 01)
- (30) 优先权数据 *C07C 15/60* (2006. 01)
- 10-2012-0004831 2012. 01. 16 KR *C07C 211/54* (2006. 01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日 *C07C 211/63* (2006. 01)
2014. 08. 15 *C07C 209/02* (2006. 01)
- (86) PCT国际申请的申请数据 *H01L 27/32* (2006. 01)
- PCT/KR2013/000297 2013. 01. 15 *H01L 51/52* (2006. 01)
- C07C 15/62* (2006. 01)
- (87) PCT国际申请的公布数据
- W02013/109030 EN 2013. 07. 25
- (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 李孝姬 金荣佶 慎孝壬 李暻周
- 赵英俊 权赫柱 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 陆蔚
- (51) Int. Cl.
- C09K 11/06* (2006. 01)
- C07C 13/573* (2006. 01)

权利要求书8页 说明书16页

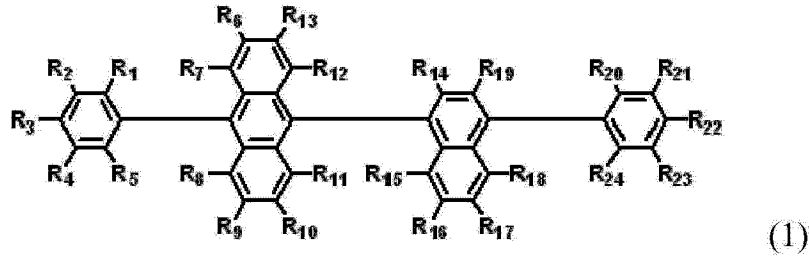
(54) 发明名称

含有有机电致发光化合物的有机电致发光器件

(57) 摘要

本发明涉及有机电致发光器件,其包括特定的基质化合物和特定的掺杂化合物的组合。本发明的有机电致发光器件发射蓝光;具有长工作寿命、高效率、高亮度、良好的色纯度、低驱动电压和改善的操作稳定性。

1. 一种有机电致发光器件,其包含至少一种由下述通式 1 表示的基质化合物和至少一种由下述通式 2 表示的掺杂化合物:

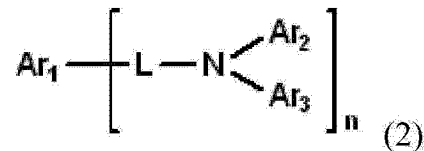


其中

R_1-R_{24} 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 (C1-C30) 烷氧基、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、 $-SiR_{31}R_{32}R_{33}$ 、氰基或羟基, $R_{20}-R_{24}$ 相互连接以形成取代或未取代的单环或多环的 3 元至 30 元脂环或芳环,其碳原子可被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代;

$R_{31}-R_{33}$ 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、或取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基;以及

所述杂芳基含有至少一个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子。



其中

Ar_1 表示取代或未取代的茈环或取代或未取代的薹环;

L 表示单键、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;

Ar_2 和 Ar_3 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,或取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基;或者它们与相邻取代基相连以形成取代或未取代的单环或多环的 3 元至 30 元脂环或芳环,其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代;

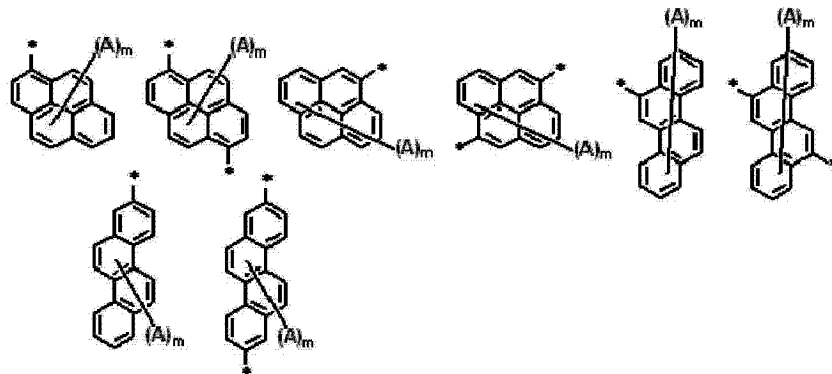
n 表示 1 或 2 的整数;当 n 是整数 2 时,方括号内的结构单元是相同或不同的;以及所述杂芳基含有至少一个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,在通式 1 中, R_1-R_{24} 各自独立地表示氢、氘、氟、取代或未取代的 (C1-C10) 烷基、取代或未取代的 (C1-C10) 烷氧基、取代或未取代的 (C6-C15) 芳基、或取代或未取代的 3 元至 15 元杂芳基、 $-SiR_{31}R_{32}R_{33}$ 、氰基或羟基;或 $R_{20}-R_{24}$ 连接在一起形成取代或未取代的单环或多环的 3 元至 30 元脂环或芳环,其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代;以及 $R_{31}-R_{33}$ 各自独立地表示未取代的 (C1-C10) 烷基或未取代的 (C6-C15) 芳基;在通式 2 中,L 表示单键或未取代的 (C6-C15) 芳基; Ar_2 和 Ar_3 各自独立地表示取代或未取代的 (C6-C15) 芳基,或与相邻的取代基结合形成取代或未取代的单环或多环的 3 元至 15 元脂环或芳环,其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代。

3. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述通式 1 和通式 2 的

R_1-R_{24} 、 $R_{31}-R_{33}$ 、L 和 Ar_1-Ar_3 基团中,取代的 (C1-C30) 烷基、取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代的 (C6-C30) 芳基、取代的 3 元至 30 元杂芳基和取代的单环或多环的 3 元至 30 元脂环或芳环的取代基独立地是至少一种选自下组的基团:氘、卤素、(C1-C30) 烷基;卤代 (C1-C30) 烷基;(C1-C30) 烷氧基;(C6-C30) 芳氧基;(C6-C30) 芳基;3 元至 30 元杂芳基;被 (C6-C30) 芳基取代的 3 元至 30 元杂芳基;被 3 元至 30 元杂芳基取代的 (C6-C30) 芳基;(C3-C30) 环烷基;5 元至 7 元杂环烷基;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;(C2-C30) 烯基;(C2-C30) 炔基;氰基;(C1-C30) 烷硫基;(C6-C30) 芳硫基;N- 唑基;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;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;(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基;羧基;硝基;和羟基。

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 Ar_1 选自下组结构:

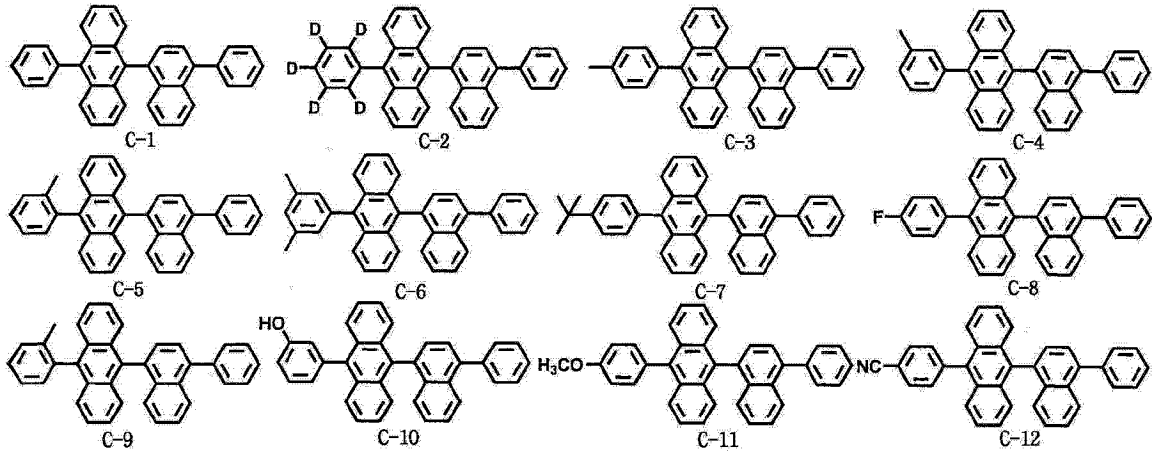


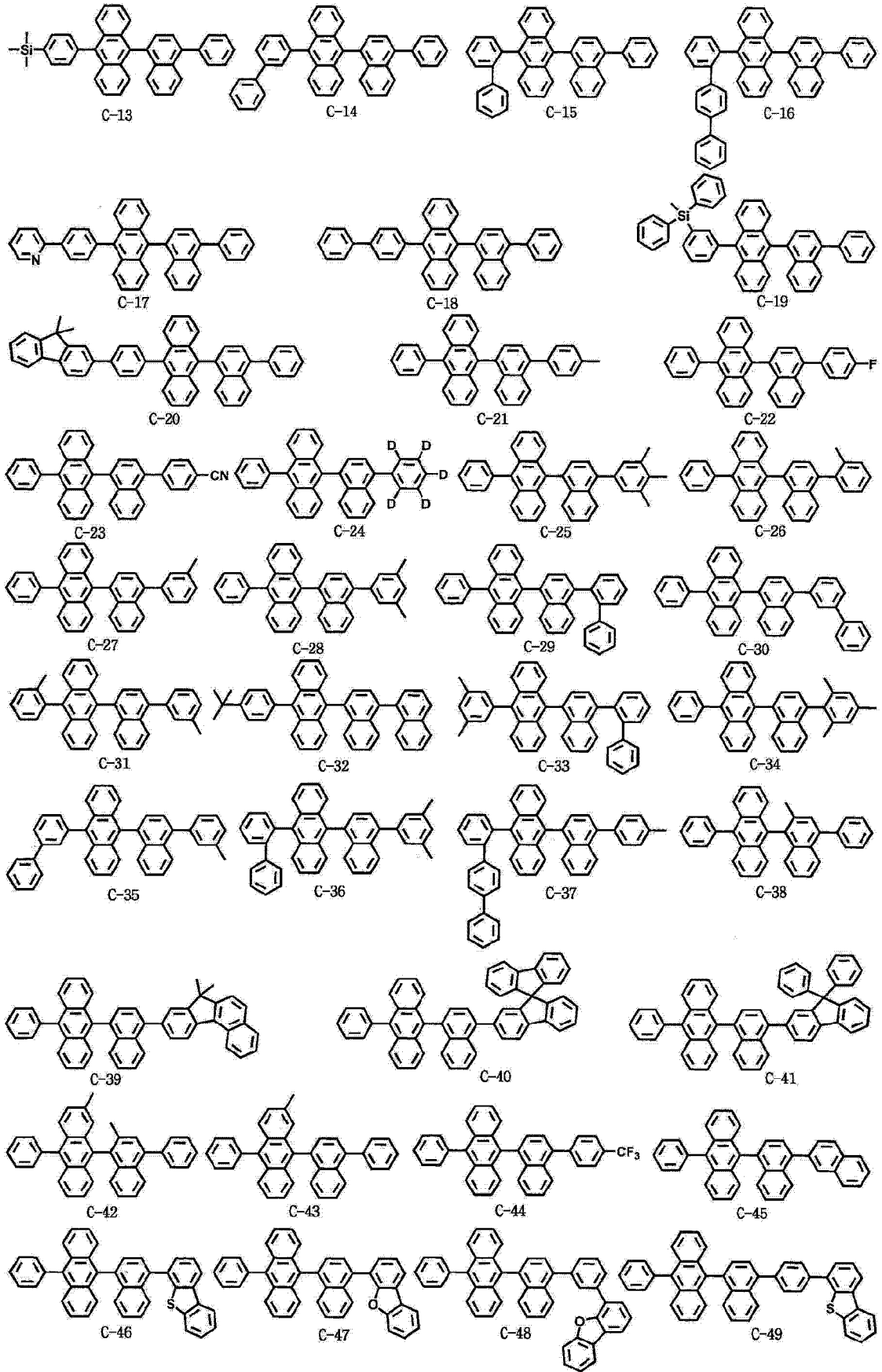
其中

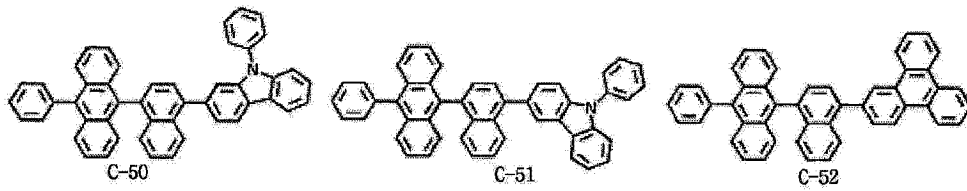
A 表示氘、卤素、(C1-C30) 烷基、卤代 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、3 元至 30 元杂芳基、被 (C6-C30) 芳基取代的 3 元至 30 元杂芳基、被 3 元至 30 元杂芳基取代的 (C6-C30) 芳基、(C3-C30) 环烷基、5 元至 7 元杂环烷基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C1-C30) 烷基二 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、N- 唑基、二 (C1-C30) 烷基氨基、二 (C6-C30) 芳基氨基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基氨基、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、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、羧基、硝基和羟基;以及

m 表示 0-4 的整数。

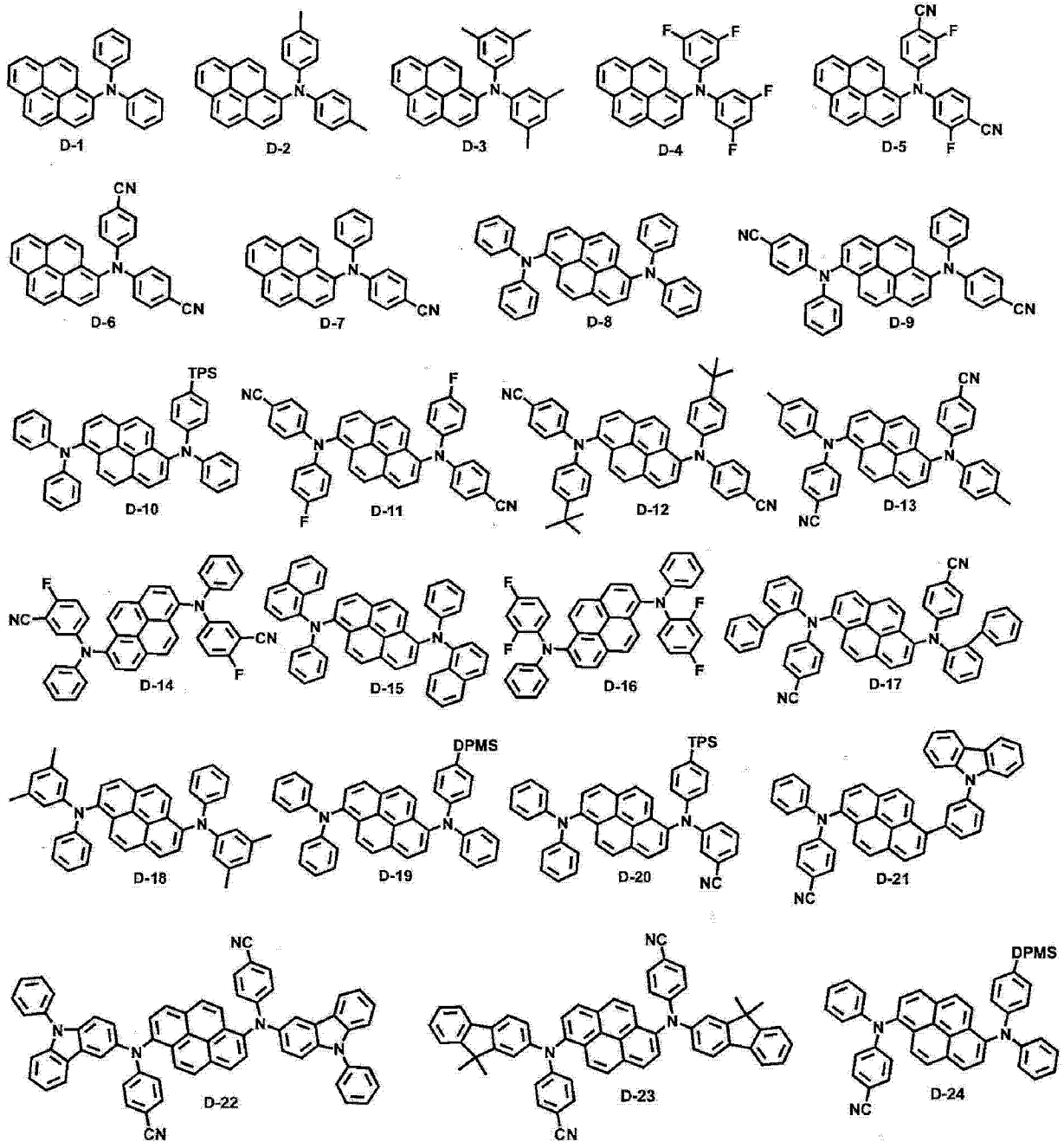
5. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述基质化合物选自下组:

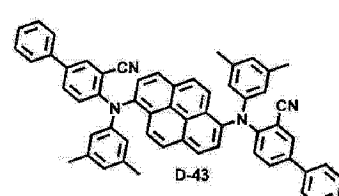
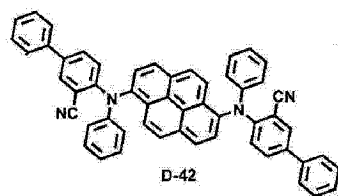
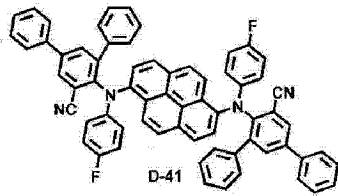
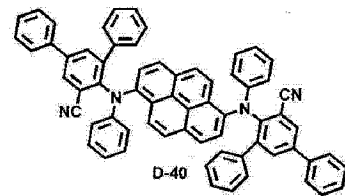
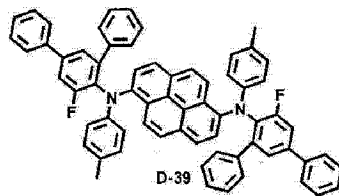
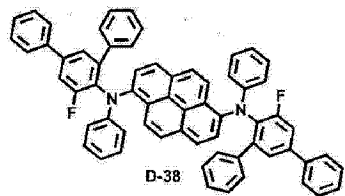
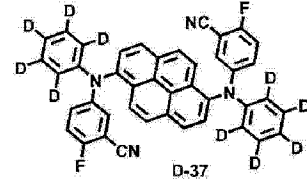
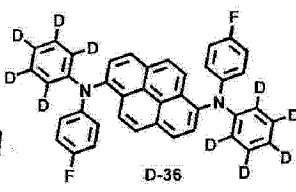
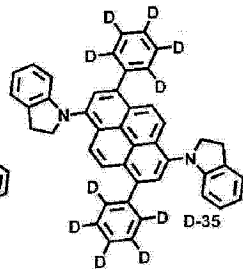
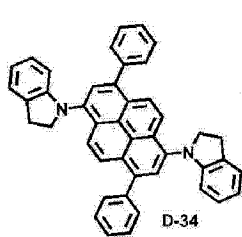
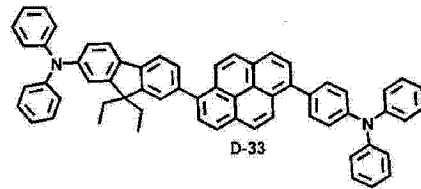
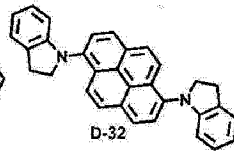
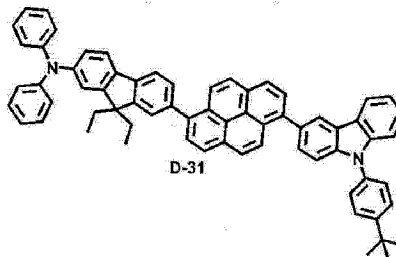
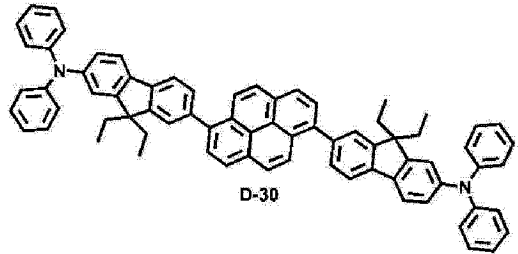
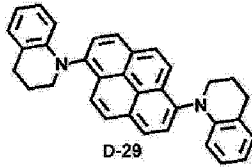
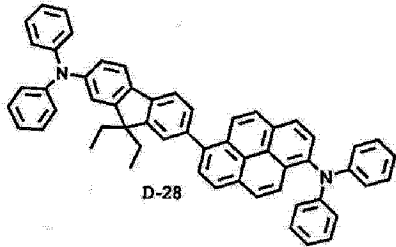
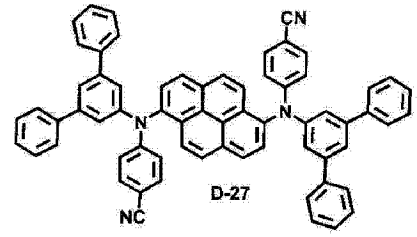
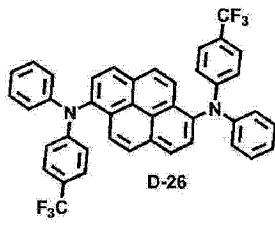
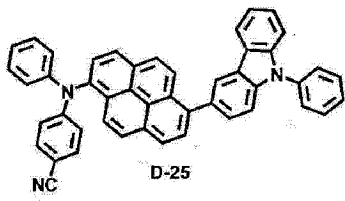


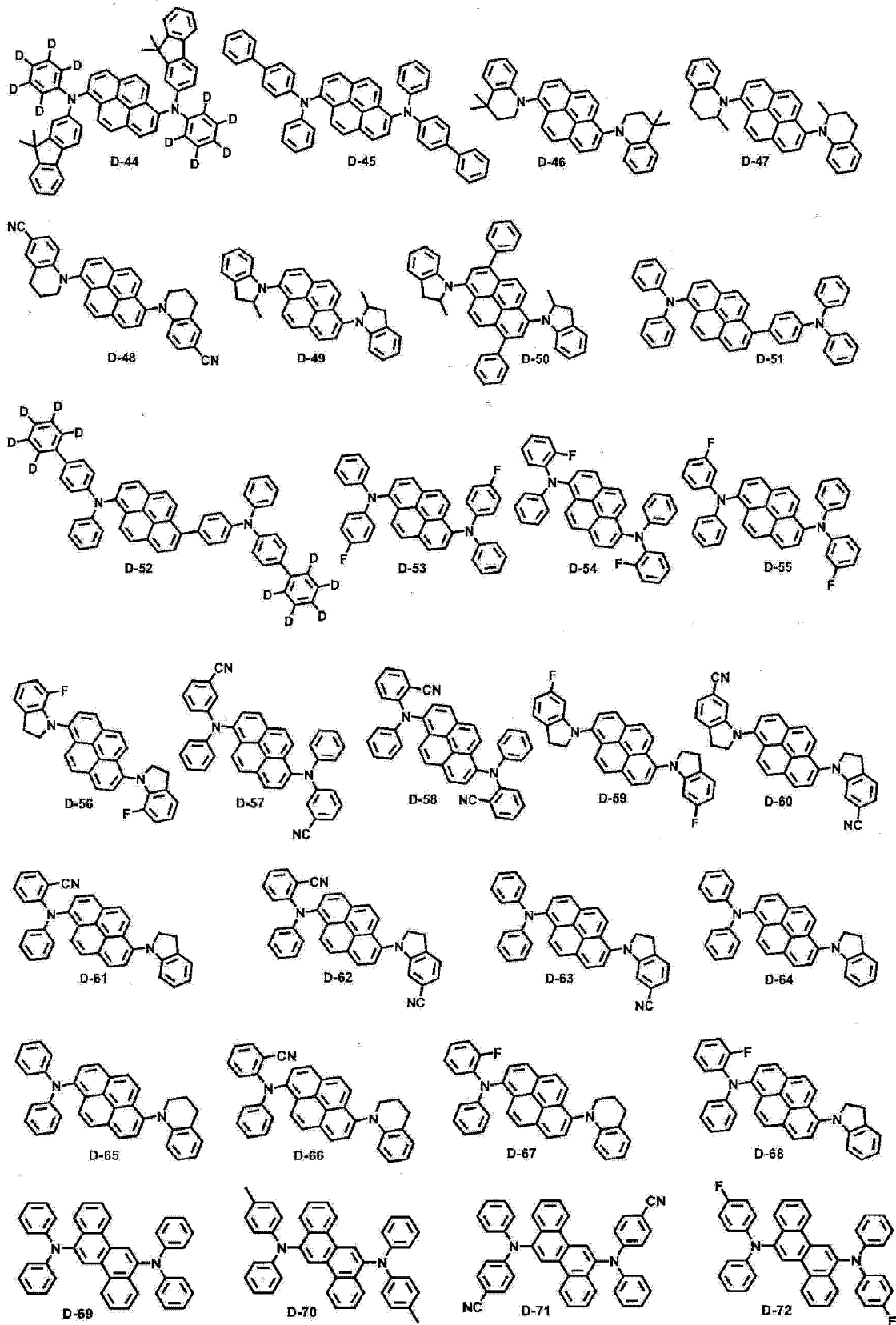


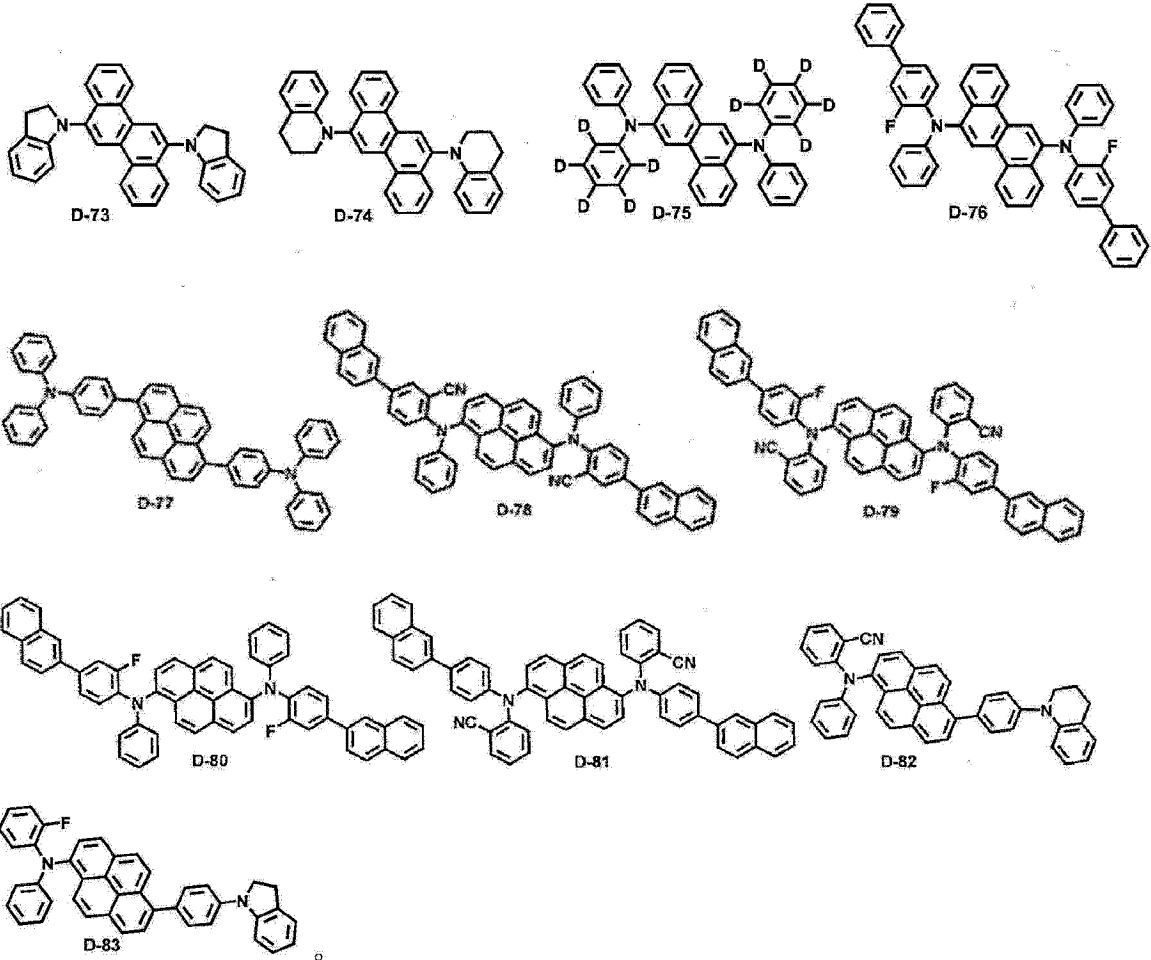


6. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述掺杂化合物选自下组:









含有有机电致发光化合物的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光器件,其含有特定的掺杂化合物和特定的基质化合物的组合。

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,与 LCD 相比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 器件通过将电荷注入到电子注入电极 (阴极) 和空穴注入电极 (阳极) 之间形成的有机膜以及通过电子与空穴对的消光来发射光。该有机 EL 器件具有以下优势:可在挠性透明基材,例如塑料上形成该器件;相对于等离子体显示板或无机 EL 显示器,该器件可以较低的电压驱动,例如 10V 或更低;具有相对低的功率消耗;并提供良好的色彩。此外,该有机 EL 器件发射三色光,即发射绿光、蓝光或红光,因此很多人有兴趣将其作为下一代彩色显示器件。

[0004] 有机 EL 器件的制备方法可如下简单概述:

[0005] (1) 将阳极材料涂覆了透明基材上。ITO(氧化铟锡)通常用作阳极材料。

[0006] (2) 将空穴注入层 (HIL) 涂覆在阳极材料层上。对于 HIL,例如铜酞菁 (CuPc) 通常涂覆的厚度为 10-30nm。

[0007] (3) 将空穴注入层 (HTL) 施加在 HIL 层上。对于 HTL,例如 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]-联苯 (NPB) 气相沉积的厚度为 30-60nm。

[0008] (4) 将有机发光层涂覆在 HTL 层上,同时如果需要,添加掺杂剂。如果发射绿光,通常气相沉积厚度为 30-60nm 的三-(8-羟基喹啉)-铝 (Alq_3) 作为有机发光层,而 N-甲基喹吡酮 (MOD) 用作掺杂剂。

[0009] (5) 通常将电子传输层 (ETL) 和电子注入层 (EIL) 连续涂覆在有机发光层上,或将电子注入-传输层涂覆在有机发光层上。如果发射绿光,由于在步骤 (4) 中的 Alq_3 具有良好的电子传输能力,可不采用额外的 EIL 和 ETL。

[0010] (6) 将阴极材料涂覆在步骤 (5) 中形成的层上。随后,最终涂覆保护层。

[0011] 发射绿光、蓝光或红光的器件的制备可取决于在器件结构中发光层是如何形成的。同时,在常规发射绿光的器件中用作发射绿光化合物的发光材料在寿命和发光效率上有不足。

[0012] 决定性质(如发光效率、寿命等)的最重要因素是在有机 EL 器件中的发光材料。所述发光材料需要具有以下特征:在固态下的高荧光量子产率、电子和空穴的高移动度、在真空沉积中不破坏、均匀薄层的形成性、以及稳定性。

[0013] 有机发光材料主要可分为高分子材料和低分子材料。从分子结构来看,低分子材料是纯有机发光材料,其不含有金属络合物和金属。至于所述发光材料,螯合配合物,例如

三(8-羟基喹啉)铝配合物、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、二苯乙烯基亚芳基衍生物、噻二唑衍生物等是已知的。已报道,从发射蓝光至发射红光的可见发光区域可通过所述材料得到。

[0014] 不过,当将含有常规掺杂化合物和基质化合物的发光材料用于有机电致发光器件中时,该器件并没有提供高电流效率和令人满意的工作寿命,且在发光效率上存在问题。此外,很难得到具有优异性能的蓝光发光材料。

发明内容

[0015] 技术问题

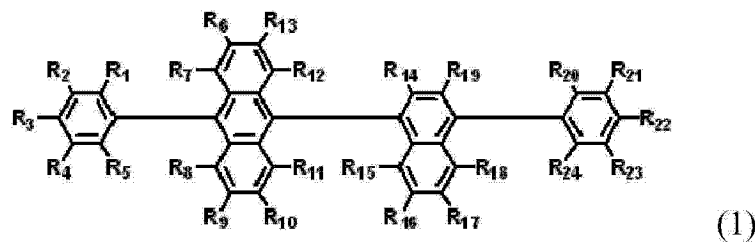
[0016] 本发明人尽力解决所述问题并发现含有特定掺杂化合物和特定基质化合物的组合的发光材料具有发射蓝光的性能并适用于制备具有高色纯度、高亮度和长寿命的有机电致发光器件。

[0017] 本发明的目的是提供一种具有高发光效率、优异的色纯度、低驱动电压和长工作寿命的有机电致发光器件。

[0018] 解决问题的方法

[0019] 为了实现所述目的,本发明提供一种有机电致发光器件,其含有至少一种由下述通式 1 表示的基质化合物和至少一种由下述通式 2 表示的掺杂化合物的组合:

[0020]



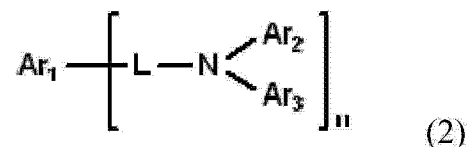
[0021] 其中

[0022] R_1 - R_{24} 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(C1-C30)烷氧基、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、 $-\text{SiR}_{31}\text{R}_{32}\text{R}_{33}$ 、氰基或羟基; R_{20} - R_{24} 相互连接以形成取代或未取代的单环或多环的3元至30元脂环或芳环,其碳原子可被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代;

[0023] R_{31} - R_{33} 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、或取代或未取代的3元至30元杂芳基;以及

[0024] 所述杂芳基含有至少一个选自B、N、O、S、P(=O)、Si和P的杂原子。

[0025]



[0026] 其中

[0027] Ar_1 表示取代或未取代的萘环或取代或未取代的蒽环;

[0028] L 表示单键、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；

[0029] Ar₂ 和 Ar₃ 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, 或取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基; 或者它们与相邻取代基相连以形成取代或未取代的单环或多环的 3 元至 30 元脂环或芳环, 其碳原子可以被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代;

[0030] n 表示 1 或 2 的整数; 当 n 是整数 2 时, 方括号内的结构单元是相同或不同的; 以及

[0031] 所述杂芳基含有至少一个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子。

[0032] 优选地, 在通式 1 中, R₁-R₂₄ 各自独立地表示氢、氘、氟、取代或未取代的 (C1-C10) 烷基、取代或未取代的 (C1-C10) 烷氧基、取代或未取代的 (C6-C15) 芳基、取代或未取代的 3 元至 15 元杂芳基、-SiR₃₁R₃₂R₃₃、氰基或羟基; 或 R₂₀-R₂₄ 连接在一起以形成取代或未取代的单环或多环的 3 元至 30 元脂环或芳环, 其碳原子可被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代; R₃₁-R₃₃ 各自独立地表示未取代的 (C1-C10) 烷基或未取代的 (C6-C15) 芳基。

[0033] 优选地, 在通式 2 中, L 表示单键或未取代的 (C6-C15) 芳基; Ar₂ 和 Ar₃ 各自独立地表示取代或未取代的 (C6-C15) 芳基, 或它们与相邻取代基结合形成取代或未取代的单环或多环的 3 元至 15 元脂环或芳环, 其碳原子可被至少一个选自氮、氧和硫的杂原子替代。

[0034] 发明的有益效果

[0035] 本发明的有机电致发光器件具有高发光效率、长工作寿命、高亮度、良好的色纯度、低驱动电压和提高了的电流效率。

[0036] 本发明的实施方式

[0037] 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。

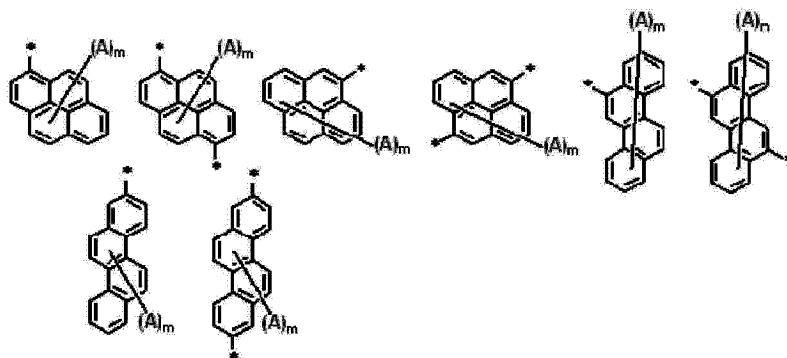
[0038] 本文中, (“C1-C30) 烷基”是指具有 1-30 个碳原子的线型或支化的烷基, 所述碳原子数优选为 1-10, 所述烷基包括: 甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等。“(C3-C30) 环烷基”是指具有 3-30 个碳原子的单环或多环烃, 所述碳原子数优选为 3-20, 更优选为 3-7, 所述环烷基包括: 环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。“(C6-C30) 芳基”是衍生自具有 6-30 个碳原子的芳烃的单环或稠环, 所述碳原子数优选为 6-15, 所述芳基包括: 苯基、联苯基、三联苯基、萘基、茚基、菲基、蒽基、茛基、苯并 [9, 10] 菲基、芘基、并四苯基 (tetracenyl)、芘基 (perylene)、蒽基 (chrysenyl)、萘并萘基 (naphthacenyl)、荧蒽基 (fluoranthenyl) 等。“3 元至 30 元杂芳基”是具有至少一个、优选 1-4 个杂原子和 3-30 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 5-15 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, 如咪唑基、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、呋喃基 (furazanyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等; 以及稠环型杂芳基, 如苯并咪唑基、苯并噻吩基、异苯并咪唑基、二苯并咪唑基、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、喹唑啉基、喹喔啉基、呋唑基、吩噻唑基、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。

[0039] 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。通式 1 和通式 2 的 R_1 - R_{24} 、 R_{31} - R_{33} 、L 和 Ar_1 - Ar_3 基团中，取代的 (C1-C30) 烷基、取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代的 (C6-C30) 芳基、取代的 3 元至 30 元杂芳基和取代的单环或多环的 3 元至 30 元脂环或芳环的取代基独立地是至少一种选自下组的基团：氘、卤素、(C1-C30) 烷基；卤代 (C1-C30) 烷基；(C1-C30) 烷氧基；(C6-C30) 芳氧基；(C6-C30) 芳基；3 元至 30 元杂芳基；被 (C6-C30) 芳基取代的 3 元至 30 元杂芳基；被 3 元至 30 元杂芳基取代的 (C6-C30) 芳基；(C3-C30) 环烷基；5 元至 7 元杂环烷基；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；(C2-C30) 烯基；(C2-C30) 炔基；氰基；(C1-C30) 烷硫基；(C6-C30) 芳硫基；N- 唑基；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；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；(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基；羧基；硝基；和羟基。

[0040] 本发明的有机电致发光器件具有在基质和掺杂剂之间高效的能量传输机制，因此可以在提高了的电子密度分布效果的基础上获得高发光效率。此外，该器件可克服在常规材料中发现的不足，例如减少的初始效率、短工作寿命等，并且该器件对于每种颜色都可获得高发光效率和长工作寿命。

[0041] 通式 2 的化合物可选自下述结构，但不限于此：

[0042]



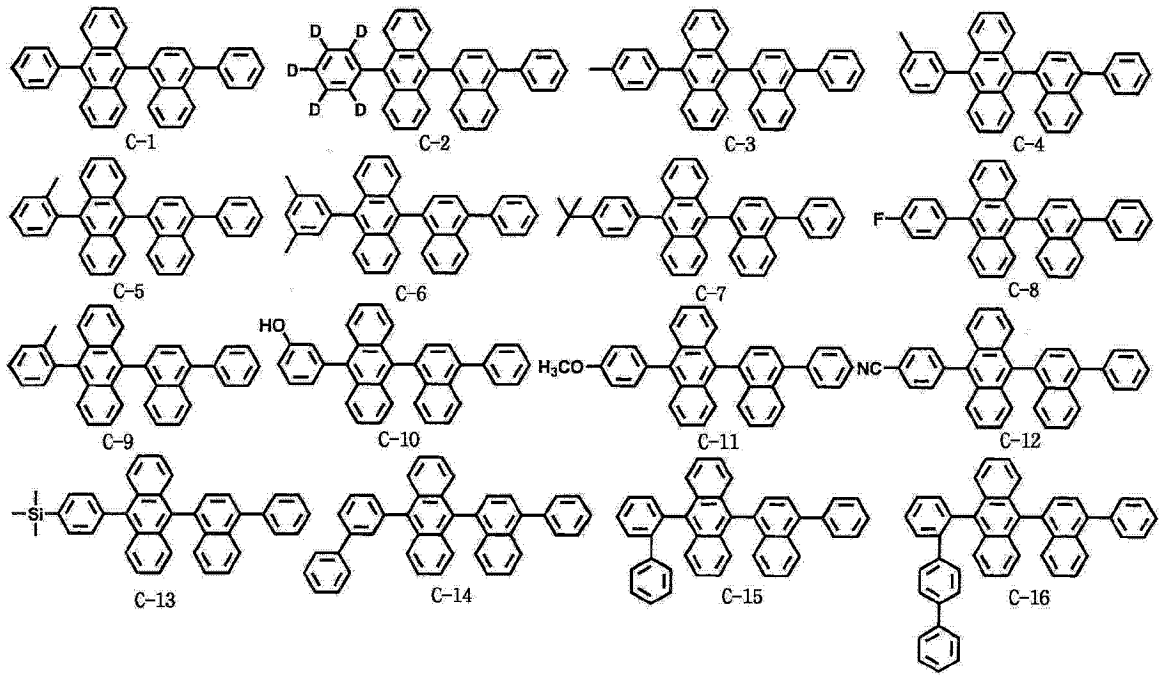
[0043] 其中

[0044] A 表示氘、卤素、(C1-C30) 烷基、卤代 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳基、3 元至 30 元杂芳基、被 (C6-C30) 芳基取代的 3 元至 30 元杂芳基、被 3 元至 30 元杂芳基取代的 (C6-C30) 芳基、(C3-C30) 环烷基、5 元至 7 元杂环烷基、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、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、氰基、N- 唑基、二 (C1-C30) 烷基氨基、二 (C6-C30) 芳基氨基、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基氨基、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、(C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基、羧基、硝基和羟基；以及

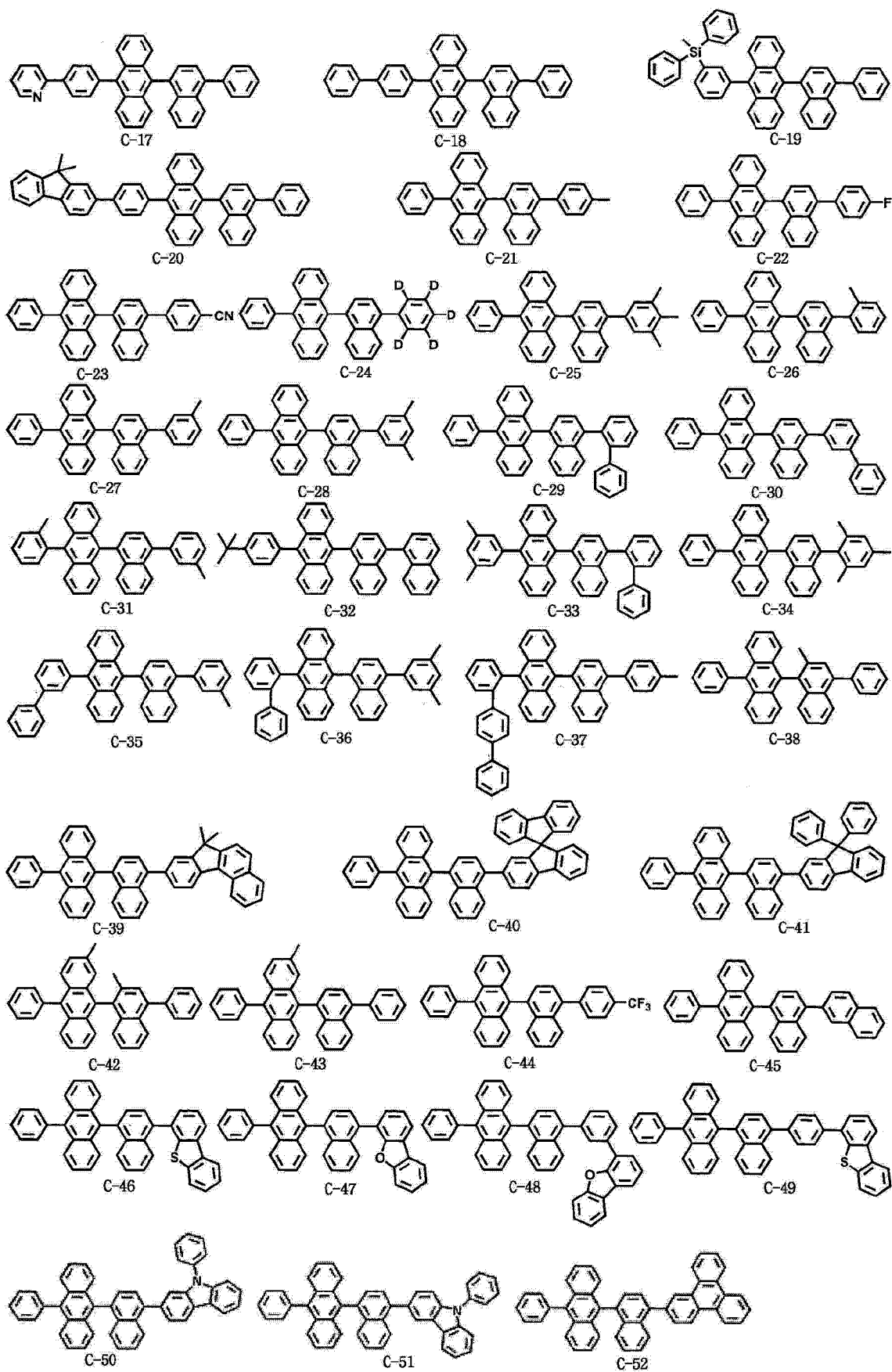
[0045] m 表示 0-4 的整数。

[0046] 通式 1 的基质化合物可具体例如以下化合物，但不限于此：

[0047]

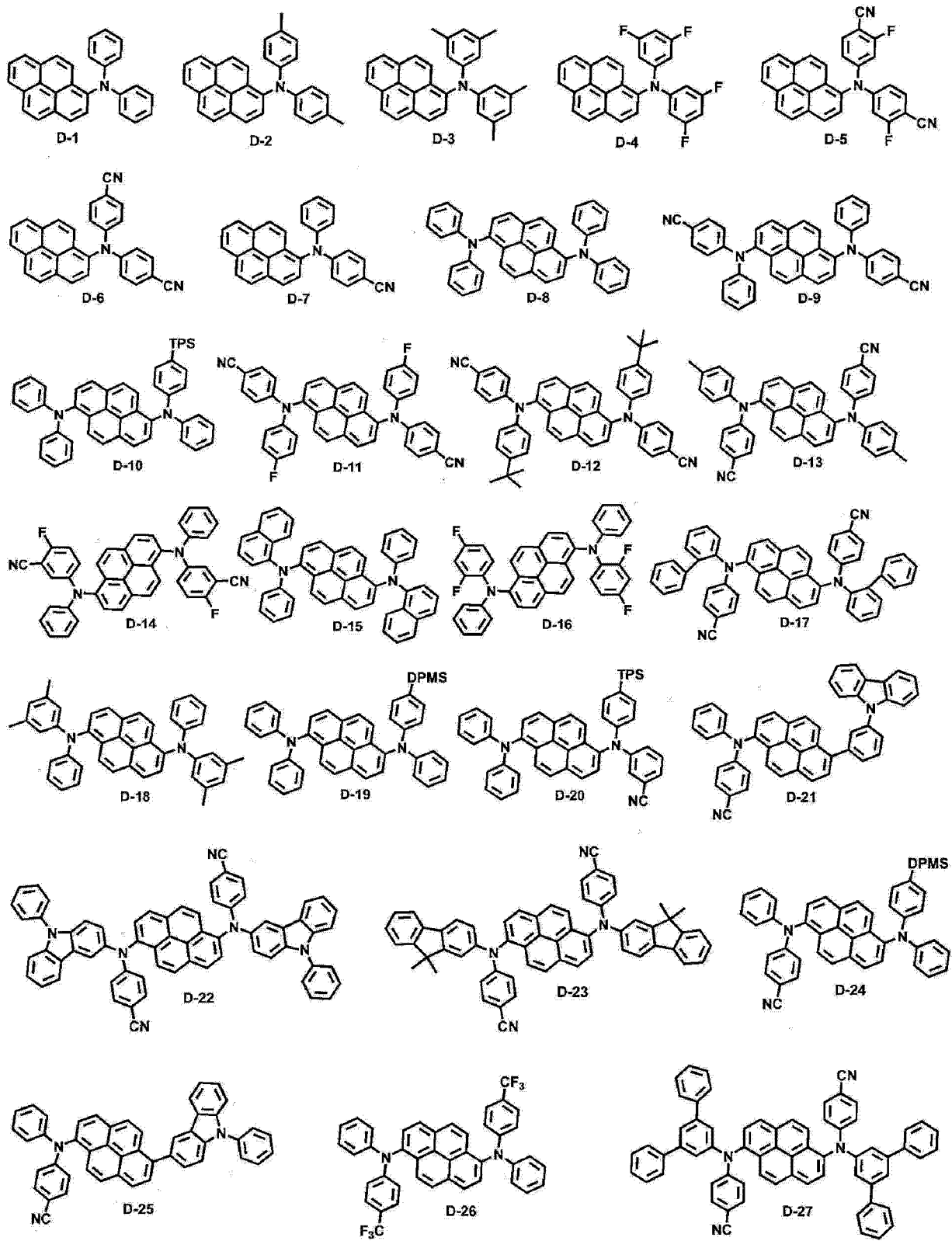


[0048]

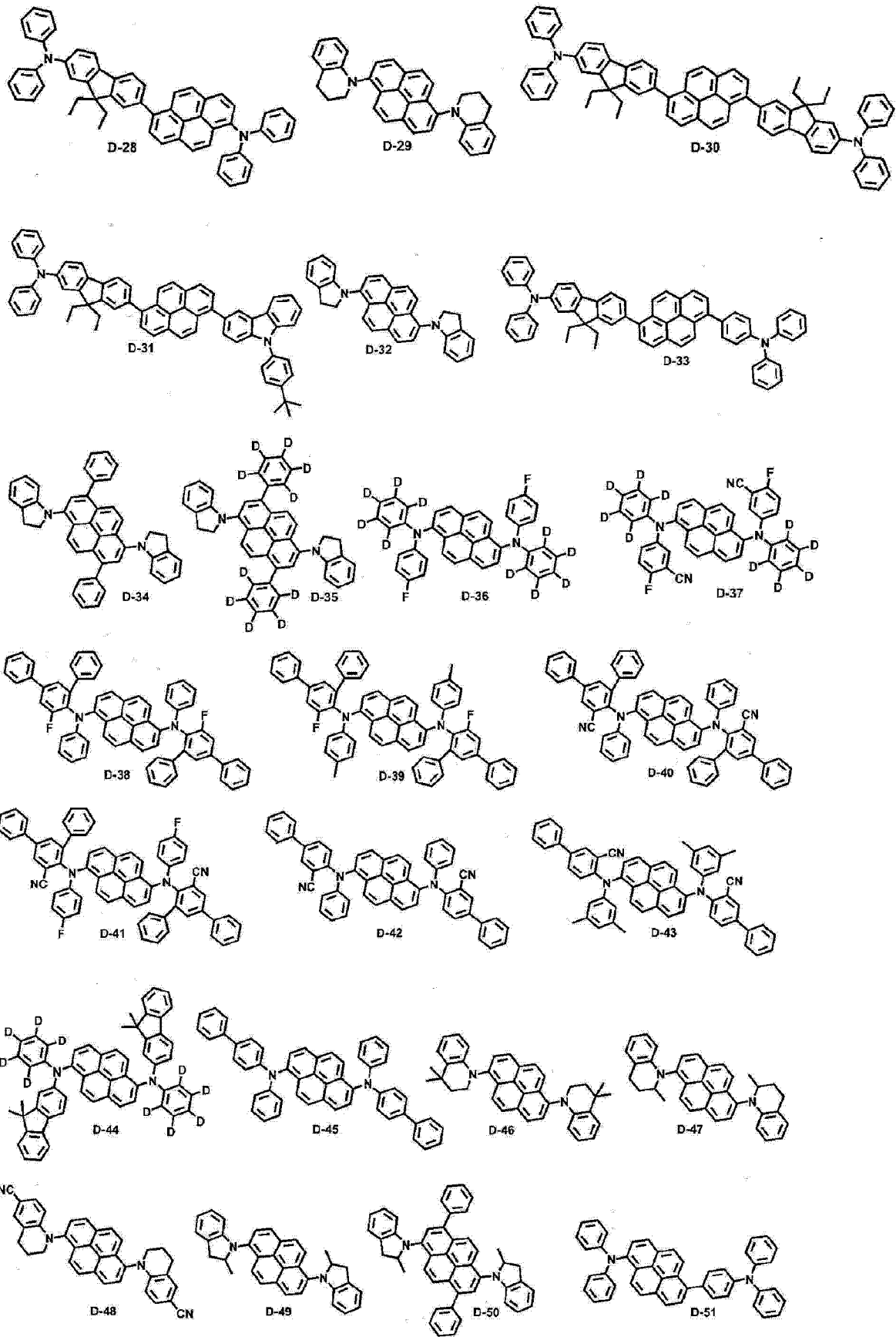


[0049] 此外,通式 2 的掺杂化合物可具体例如以下化合物,但不限于此:

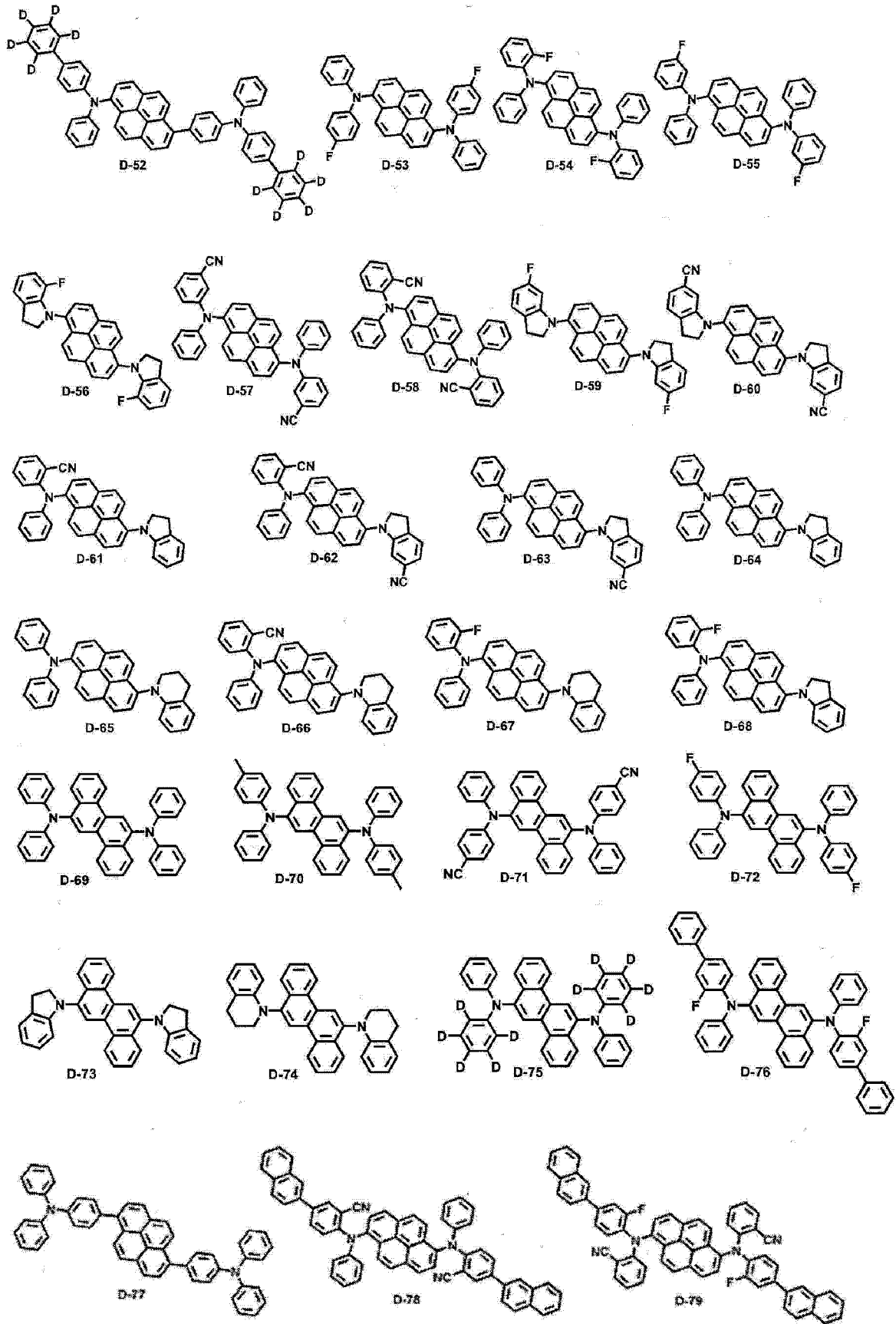
[0050]



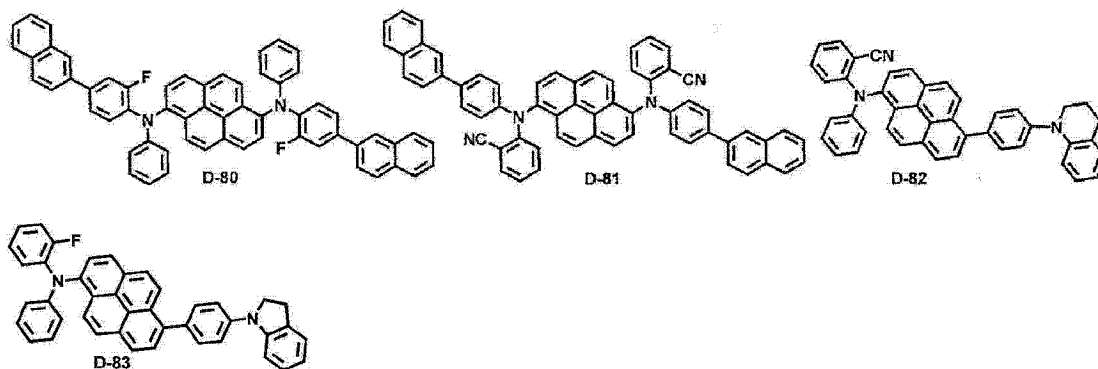
[0051]



[0052]



[0053]



[0054] 本发明中发光的发光层可以是单层或两层或更多的层层合的多层。当基质和掺杂剂用于本发明的有机电致发光器件中的混合物时,通式 2 的掺杂剂的掺杂浓度以通式 1 的基质为基准计,可以为 1-10 重量%。

[0055] 本发明的基质化合物和掺杂化合物对于空穴和电子具有高导电性,且对材料具有高稳定性。因此,它们可以提高器件的发光效率和工作寿命。

[0056] 本发明的有机电致发光器件包括通式 1 的基质化合物和通式 2 的掺杂化合物;其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。所述基于芳胺的化合物和基于苯乙烯基芳胺的化合物的例子参见韩国专利申请 10-2008-0060393 中的 <212> 到 <224> (韩国专利申请公开第 10-2010-0000772 号),但不限于此。

[0057] 本发明的有机电致发光器件在有机层中含有通式 1 的基质化合物和通式 2 的掺杂化合物;该器件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络合物。所述有机层可包括发光层和电荷产生层。

[0058] 此外,该有机层可形成有机电致发光器件,该器件通过除了通式 1 的基质化合物和通式 2 的掺杂化合物外进一步包含蓝色电致发光化合物、红色电致发光化合物或绿色电致发光化合物发射白光。所述蓝色、绿色或红色电致发光化合物在韩国专利申请第 10-2008-0123276 号和第 10-2008-0107606 号(分别对应于韩国专利申请公开第 10-2010-0064712 号和第 10-2010-0048447 号)或韩国专利申请公开第 10-2010-0059653 号中公开,但不限于此。

[0059] 在本发明的有机电致发光器件中,可以优选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,优选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。

[0060] 此外,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。通过这种方法,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电致发光层并发射白光的电致发光器件。

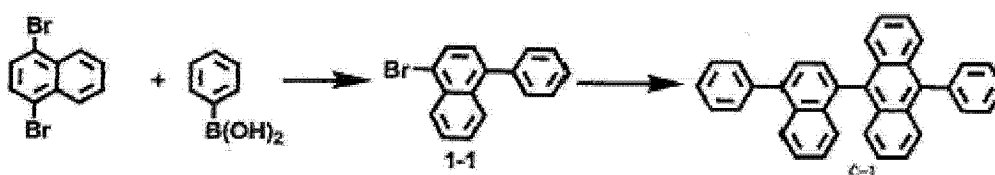
[0061] 为了形成组成本发明有机电致发光器件的各层，可采用干成膜法如真空蒸镀、溅射、等离子体和离子电镀等方法，或湿成膜法如旋涂、浸涂和流涂等方法。

[0062] 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溶解或分散，且对于成层没有问题。

[0063] 下文中，将结合本发明代表性的化合物详细阐述本发明基质和掺杂化合物的制备方法以及器件的发光性能。

[0064] 实施例 1：化合物 C-1 的制备

[0065]



[0066] 化合物 1-1 的制备

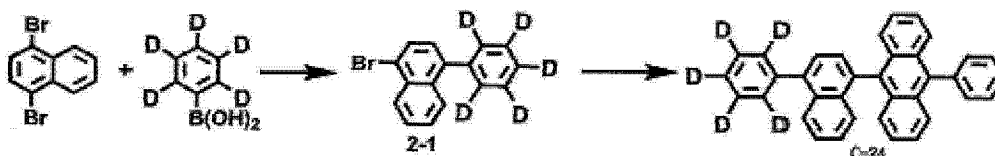
[0067] 将 1,4-二溴萘 (60.0g, 0.20mol)、苯基硼酸 (30.0g, 0.24mol)、四(三苯基膦)钯(0) [Pd(PPh₃)₄] (9.6g, 8.3mmol) 和 Na₂CO₃ (66.0g, 0.60mol) 加入烧瓶后，在该反应混合物中加入 1200mL 甲苯、300mL 乙醇 (EtOH) 和 300mL 水，并溶解所述组分。在 100℃ 下搅拌该反应混合物 12 小时。反应后，通过缓慢加入 H₂O 终止该反应并用乙酸乙酯 (EA) 萃取该有机层。用 MgSO₄ 干燥获得的有机层以去除残留水分。通过柱分离该有机层，得到化合物 1-1 (26g, 产率 43%)。

[0068] 化合物 C-1 的制备

[0069] 在烧瓶中加入得到的化合物 1-1 (26.0g, 0.09mol)、10-苯基蒽-9-基硼酸 (30.0g, 0.11mol)、Pd(PPh₃)₄ (6.3g, 5.51mmol) 和 K₂CO₃ (38.0g, 0.30mol) 后，在该反应混合物中加入 280mL 甲苯、140mL EtOH 和 40mL H₂O 并溶解所述组分。在 120℃ 下搅拌该反应混合物 12 小时。反应后，通过缓慢加入 H₂O 终止该反应并用 EA 萃取该有机层。用 MgSO₄ 干燥获得的有机层以去除残留水分。通过柱分离该有机层，得到化合物 C-1 (18g, 产率 42%)。

[0070] 实施例 2：化合物 C-24 的制备

[0071]



[0072] 化合物 2-1 的制备

[0073] 通过采用 1,4-二溴萘和 d₅-苯基硼酸，以制备化合物 1-1 相同的合成方法制备化合物 2-1。

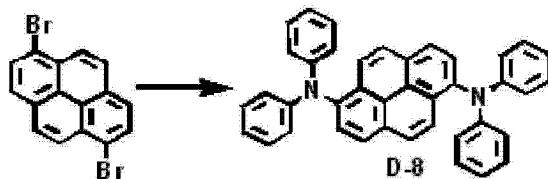
[0074] 化合物 C-24 的制备

[0075] 通过采用化合物 2-1 和 10-苯基蒽-9-基硼酸，以制备化合物 C-1 相同的合成方

法制备化合物 C-24 (5g, 产率 :52%)。

[0076] 实施例 3 : 化合物 D-8 的制备

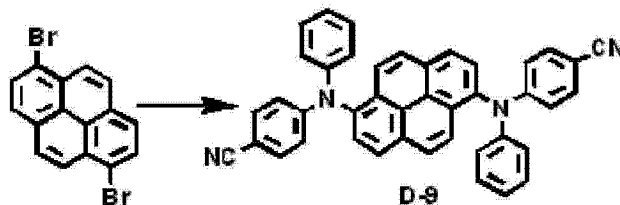
[0077]



[0078] 在氮气气氛、真空状态下将 1,6-二溴苝 (5.0g, 13.8mmol)、二苯基胺 (5.8g, 34.2mmol), 乙酸钯 (II) $[Pd(OAc)_2]$ (0.16g, 0.71mmol) 和叔丁醇钠 (NaOtBu) (6.7g, 69.7mmol) 置于烧瓶中。向该反应混合物中加入三叔丁基膦 $[P(t-Bu)_3]$ (1mL, 2.0mmol) 和甲苯 (80mL)。在 120°C 下回流搅拌该反应混合物 5 小时。反应完成后, 用 EA 和蒸馏水萃取有机层。用 EA/ 甲醇 (MeOH) 对所得有机层进行重结晶, 得到化合物 D-8 (2.5g, 9.3mmol, 产率 :30%)。

[0079] 实施例 4 : 化合物 D-9 的制备

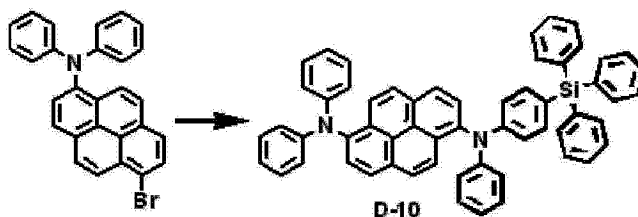
[0080]



[0081] 通过采用 1,6-二溴苝和 4-(苯基氨基)苄腈, 以制备化合物 D-8 相同的合成方法制备化合物 D-9 (4g, 产率 :50%)。

[0082] 实施例 5 : 化合物 D-10 的制备

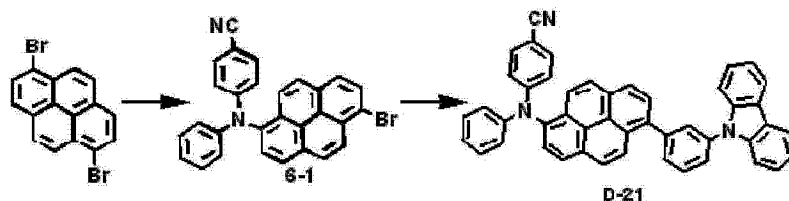
[0083]



[0084] 通过采用 6-溴-N,N-二苯基苝-1-胺和 N-苯基-4-(三苯基甲硅烷基)苯胺, 以制备化合物 D-8 相同的合成方法制备化合物 D-10 (5.6g, 产率 :40%)。

[0085] 实施例 6 : 化合物 D-21 的制备

[0086]



[0087] 化合物 6-1 的制备

[0088] 在烧瓶中加入 1,6-二溴苝 (13.0g, 0.068mol)、4-(苯基氨基)苄

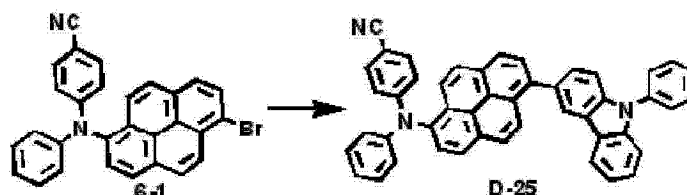
腈 (52.0 g, 0.144 mol)、Cu (7.6 g, 0.12 mol)、 Cs_2CO_3 (54.0 g, 0.167 mol) 和 18-冠-6 (2.1 g, 0.008 mol), 并通过加入 300 mL 1,2-二氯苯溶解这些物质。在 190°C 下回流搅拌该反应混合物 12 小时。反应完成后,通过蒸馏装置去除 1,2-二氯苯,并用 EA 萃取有机层。用 MgSO_4 干燥获得的有机层以去除残留水分。通过柱分离该有机层,得到化合物 6-1 (15.5 g, 产率 50%)。

[0089] 化合物 D-21 的制备

[0090] 在烧瓶中加入得到的化合物 6-1 (6.0 g, 0.012 mol)、3-(9H-吡啶-9-基)苯基硼酸 (5.4 g, 0.019 mol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (732 mg, 0.63 mmol) 和 K_2CO_3 (5.2 g, 0.036 mol) 后,在该反应混合物中加入 40 mL 甲苯、20 mL EtOH 和 20 mL H_2O 并溶解所述组分。在 120°C 下搅拌该反应混合物 7 小时。反应后,通过缓慢加入 H_2O 终止该反应并用 EA 萃取该有机层。用 MgSO_4 干燥获得的有机层以去除残留水分。通过柱分离该有机层,得到化合物 D-21 (4 g, 产率 50%)。

[0091] 实施例 7: 化合物 D-25 的制备

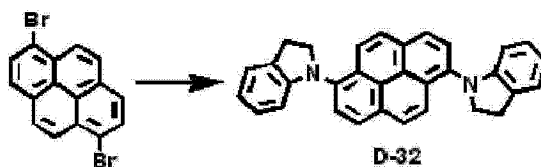
[0092]



[0093] 通过采用化合物 6-1 和 9-苯基-9H-吡啶-3-基硼酸,以制备化合物 D-21 相同的合成方法制备化合物 D-25 (1.9 g, 产率:30%)。

[0094] 实施例 8: 化合物 D-32 的制备

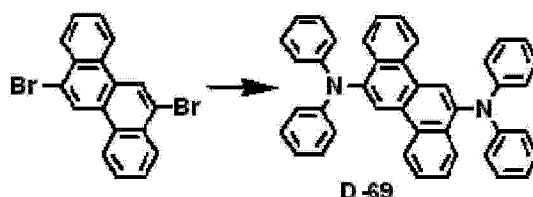
[0095]



[0096] 将 1,6-二溴芘 (10.0 g, 27.8 mmol)、二氢吡啶 (6.9 mL, 61.1 mmol)、乙酸铯 (318 mg, 1.4 mmol)、三-叔丁基膦 (0.7 mL, 2.8 mmol) 和碳酸铯 (27 g, 83.3 mmol) 溶解在甲苯中。在 120°C 下回流搅拌该反应混合物 24 小时。反应完成后,用 EA 萃取有机层并用蒸馏水洗涤有机层。用 MgSO_4 干燥获得的有机层并减压蒸馏。通过柱分离该有机层,得到化合物 D-32 (5 g, 产率 41%)。

[0097] 实施例 9: 化合物 D-69 的制备

[0098]



[0099] 通过采用 6,12-二溴藜和二苯基胺,以制备化合物 D-8 相同的合成方法制备化合物 D-69 (3.2 g, 产率:36%)。

[0100] 以实施例 1-9 相同的方法制备用于有机电致发光器件的基质化合物 C-1 至 C-51 和掺杂化合物 D-1 至 D-77。制备的化合物的产率(%)、MS/EIMS、UV(nm) 和 PL(nm) 列于下述表 1 中：

[0101] 表 1

[0102]

化合物 编号	产率(%)	MS/EIMS		UV(nm)	PL(nm)
		实测值	计算值		
C-1	42	456.6	457.3	395	438
C-24	52	462.3	461.2		
D-8	30	536.2	536.6	248, 299, 422	469
D-9	50	586.2	586.6	317, 416	446
D-10	40	794.3	795.0	310, 426	456
D-14	39	622.2	622.6		
D-16	45	608.2	608.6		
D-17	27	738.2	738.8	246, 314, 416	452
D-19	34	732.3	732.9	340	461
D-21	13.7	635.2	635.7		
D-22	30	916.3	917	246, 273, 317, 419	506

[0103]

D-23	60	818.3	819.0	243, 280, 332, 419	476
D-25	30	635.2	635.7	250	448
D-26	25	672.2	672.6	240, 260, 303, 409	453
D-27	49.5	890.3	891.0	248, 324, 409	453
D-28	28	756.3	756.9		
D-29	34	465.2	464.6	354	502
D-30	51	976.4	977.2		
D-31	32	886.4	887.1		
D-32	41	437.2	436.5	354	502
D-33	34	832.2	833.0		
D-69	36	562.7	563.4	269	446
D-77	40	688.3	688.8		

[0104] 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

[0105] 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 ($15 \Omega / \text{sq}$) (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 4,4',4''-三(N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯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(α -萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺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。形成空穴注入层和空穴传输层,随后在其上气相沉积一层发光层。之后,将化合物 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-17 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,且掺杂剂以 3 重量% (以基质的量为基准计) 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。随后,在发光层上沉积厚度为 30nm 的三(8-羟基喹啉)-铝(III) 作为电子传输层。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。

[0106] 制备的 OLED 器件发射出亮度为 $720 \text{cd}/\text{m}^2$ 的蓝光且电流密度为 $17.2 \text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0107] 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

[0108] 使用与器件实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 C-45 作为基质材料,使用化合物 D-22 作为掺杂剂。

[0109] 制备的 OLED 器件发射出亮度为 $420 \text{cd}/\text{m}^2$ 的蓝光且电流密度为 $11.3 \text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0110] 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

[0111] 使用与器件实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 C-45 作为基质材料,使用化合物 D-23 作为掺杂剂。

[0112] 制备的 OLED 器件发射出亮度为 $1370 \text{cd}/\text{m}^2$ 的蓝光且电流密度为 $25.7 \text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0113] 器件实施例 4:使用本发明有机电致发光化合物制造 OLED 器件

[0114] 使用与器件实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 C-1 作为基质材料,使用化合物 D-26 作为掺杂剂。

[0115] 制备的 OLED 器件发射出亮度为 $1340 \text{cd}/\text{m}^2$ 的蓝光且电流密度为 $35.9 \text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0116] 器件实施例 5:使用本发明有机电致发光化合物制造 OLED 器件

[0117] 使用与器件实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 C-45 作为基质材料,使用化合物 D-27 作为掺杂剂。

[0118] 制备的 OLED 器件发射出亮度为 $620 \text{cd}/\text{m}^2$ 的蓝光且电流密度为 $17.8 \text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0119] 器件实施例 6:使用本发明有机电致发光化合物制造 OLED 器件

[0120] 使用与器件实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 C-1 作为基质材料,使用化合物 D-29 作为掺杂剂。

[0121] 制备的 OLED 器件发射出亮度为 $1300 \text{cd}/\text{m}^2$ 的蓝光且电流密度为 $21.1 \text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0122] 器件实施例 7:使用本发明有机电致发光化合物制造 OLED 器件

[0123] 使用与器件实施例 1 相同的方法制备 OLED 器件,不同之处在于使用化合物 C-45 作为基质材料,使用化合物 D-32 作为掺杂剂。

[0124] 制备的 OLED 器件发射出亮度为 $2900\text{cd}/\text{m}^2$ 的蓝光且电流密度为 $38.8\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0125] 比较例 1:使用常规发光材料制造 OLED 器件

[0126] 以器件实施例 1 相同的方式制备空穴注入层和空穴传输层后,在真空气相沉积设备的一个室中引入二萘基蒽 (DNA) 作为基质材料,并将化合物 D-17 引入另一个室中作为掺杂剂。通过采用 100 :1 的沉积速率,将厚度为 30nm 的发光层沉积在空穴传输层上。随后,以器件实施例 1 相同的方法,在该发光层上沉积电子传输层和电子注入层。厚度为 150nm 的 Al 阴极通过另一真空气相沉积设备沉积在电子注入层上。从而,制备了 OLED 器件。

[0127] 制备的 OLED 器件发射出亮度为 $1330\text{cd}/\text{m}^2$ 的蓝光且电流密度为 $54.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0128] 本发明的掺杂化合物和基质化合物的组合,相比于常规材料具有优异的发光效率。含有本发明掺杂化合物和基质化合物的组合的有机电致发光器件发射蓝光并具有高电流效率。

专利名称(译)	含有有机电致发光化合物的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104136572A	公开(公告)日	2014-11-05
申请号	CN201380009707.2	申请日	2013-01-15
[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	李孝姬 金荣佶 慎孝壬 李曦周 赵英俊 权赫柱 金奉玉		
发明人	李孝姬 金荣佶 慎孝壬 李曦周 赵英俊 权赫柱 金奉玉		
IPC分类号	C09K11/06 C07C13/573 C07C13/62 C07C15/20 C07C15/60 C07C211/54 C07C211/63 C07C209/02 H01L27/32 H01L51/52 C07C15/62		
CPC分类号	C07B2200/05 H01L51/0072 C07C211/61 C07C255/58 C07F7/0809 C07C2103/48 C07F7/081 H01L51/0094 C07B59/001 C07C2103/50 C07C209/02 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/5012 C09K11/06 H01L51/0054 C07C2603/48 C07C2603/50 C07F7/0805 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0073 H01L51/0074 H05B33/10		
代理人(译)	陆蔚		
优先权	1020120004831 2012-01-16 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光器件，其包括特定的基质化合物和特定的掺杂化合物的组合。本发明的有机电致发光器件发射蓝光；具有长工作寿命、高效率、高亮度、良好的色纯度、低驱动电压和改善的操作稳定性。

