



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105765030 A

(43)申请公布日 2016.07.13

(21)申请号 201480063382.0

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

(22)申请日 2014.11.20

代理人 苗堃 金世煜

(30)优先权数据

10-2013-0141068 2013.11.20 KR

(51)Int.Cl.

G09K 11/06(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.05.19

G07D 487/04(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2014/011225 2014.11.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/076599 K0 2015.05.28

(71)申请人 东进世美肯株式会社

地址 韩国仁川

(72)发明人 咸昊完 金奉记 安贤哲 金东骏

韩政佑 金槿泰 李莹振 林东焕

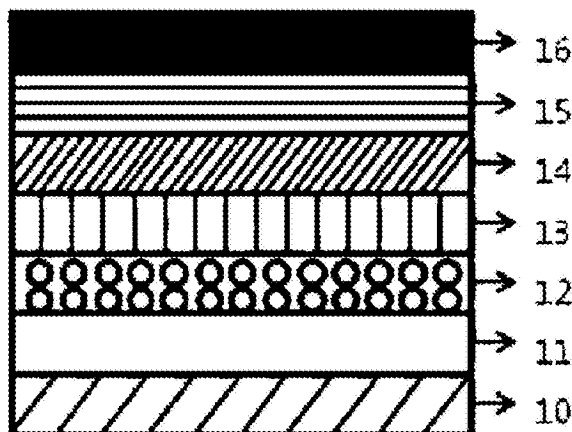
权利要求书18页 说明书33页 附图1页

(54)发明名称

新型发光化合物以及包含其的有机发光元件

(57)摘要

本发明的有机发光化合物由于电荷传递特性优异并具有高三重态能量及高Tg,从而在应用于有机发光元件时能够使其具有低驱动电压、高效率、低耗电、长寿命。



1. 一种下述化学式1所表示的发光化合物:

化学式1

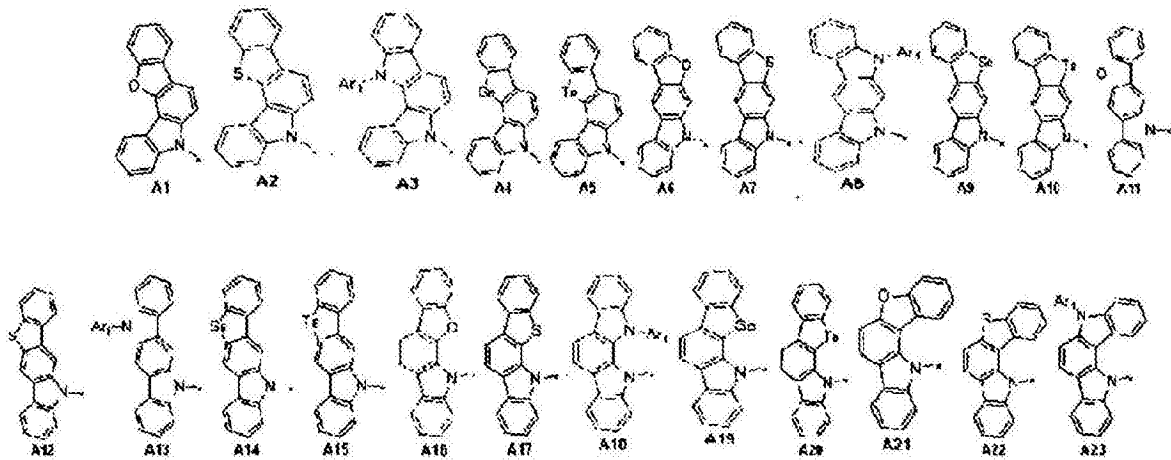
A-L-B

上述式中,

A为下述A1至A30所表示的结构中的一种,其中,A中所包含的氢可以各自独立地被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代,

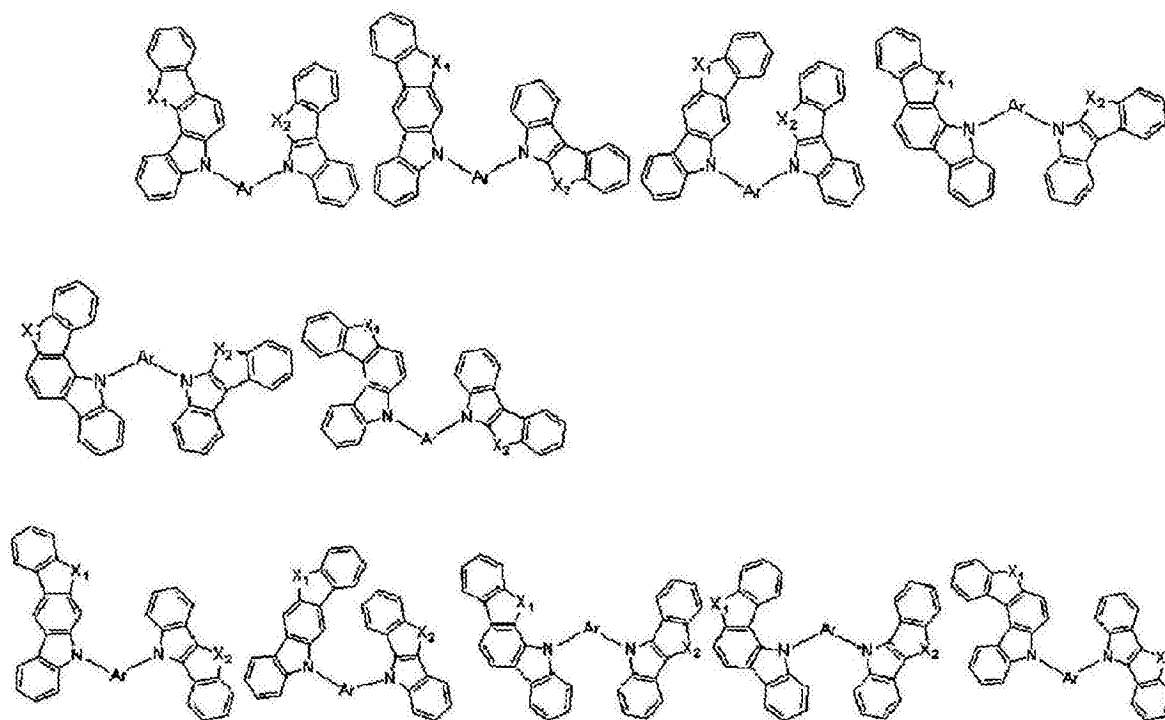
L为被氘、卤素、氨基、腈基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₆₋₅₀的芳基;或者被氘、卤素、氨基、腈基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₂₋₅₀的杂芳基,

B为下述B1至B10所表示的结构中的一种,其中,B中所包含的氢可以各自独立地被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代,



上述结构中,-*为结合部位,Ar₁和Ar₂各自独立地为氢;氘;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的烯基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的炔基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷氧基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳氧基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳基;或者被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的杂芳基。

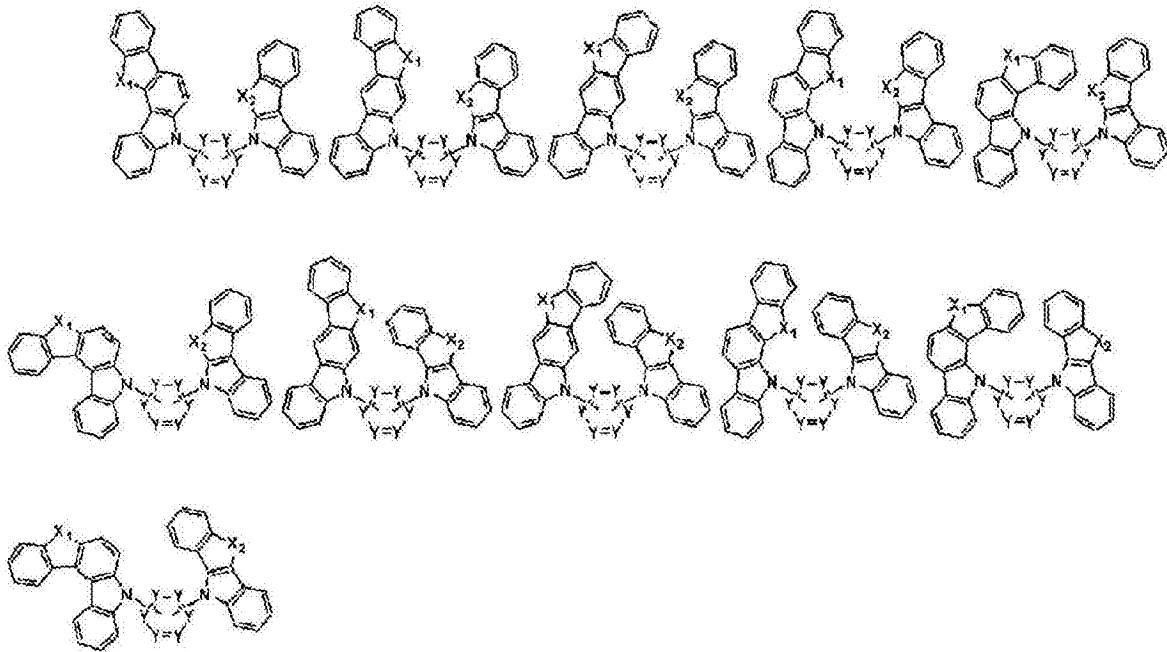
2. 根据权利要求1所述的发光化合物,其特征在于,由下述化学式中的任一个表示:



上述式中, X_1 和 X_2 各自独立地为S、O、Se、Te或N-Ar₃, 其中, Ar₃为氢; 氘; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的烯基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的炔基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷氧基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳氧基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳基; 或者被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的杂芳基,

Ar为被氘、卤素、氨基、腈基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₆₋₅₀的芳基; 或者被氘、卤素、氨基、腈基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₆₋₅₀的杂芳基。

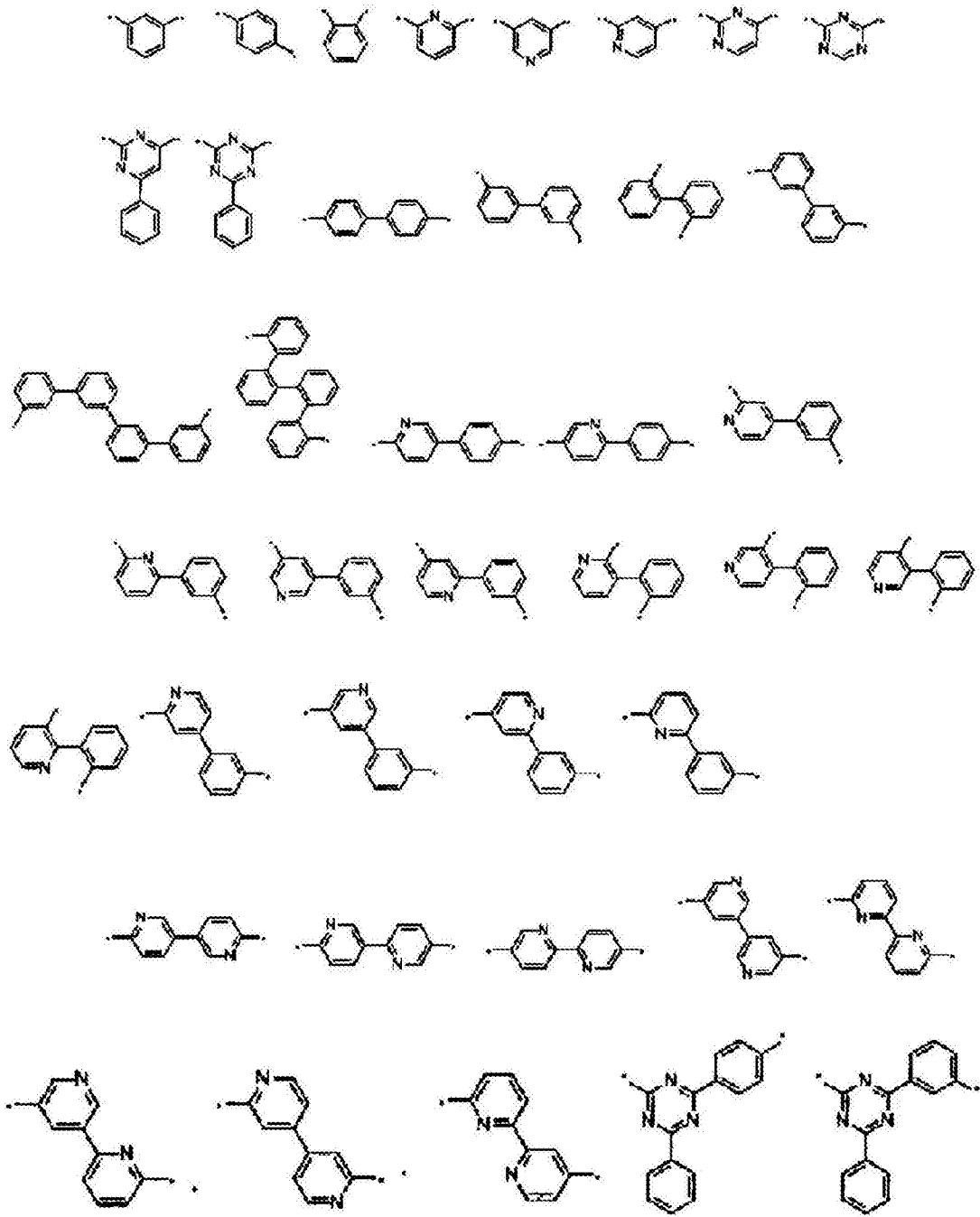
3. 根据权利要求1所述的发光化合物, 其特征在于, 由下述化学式中的任一个表示:



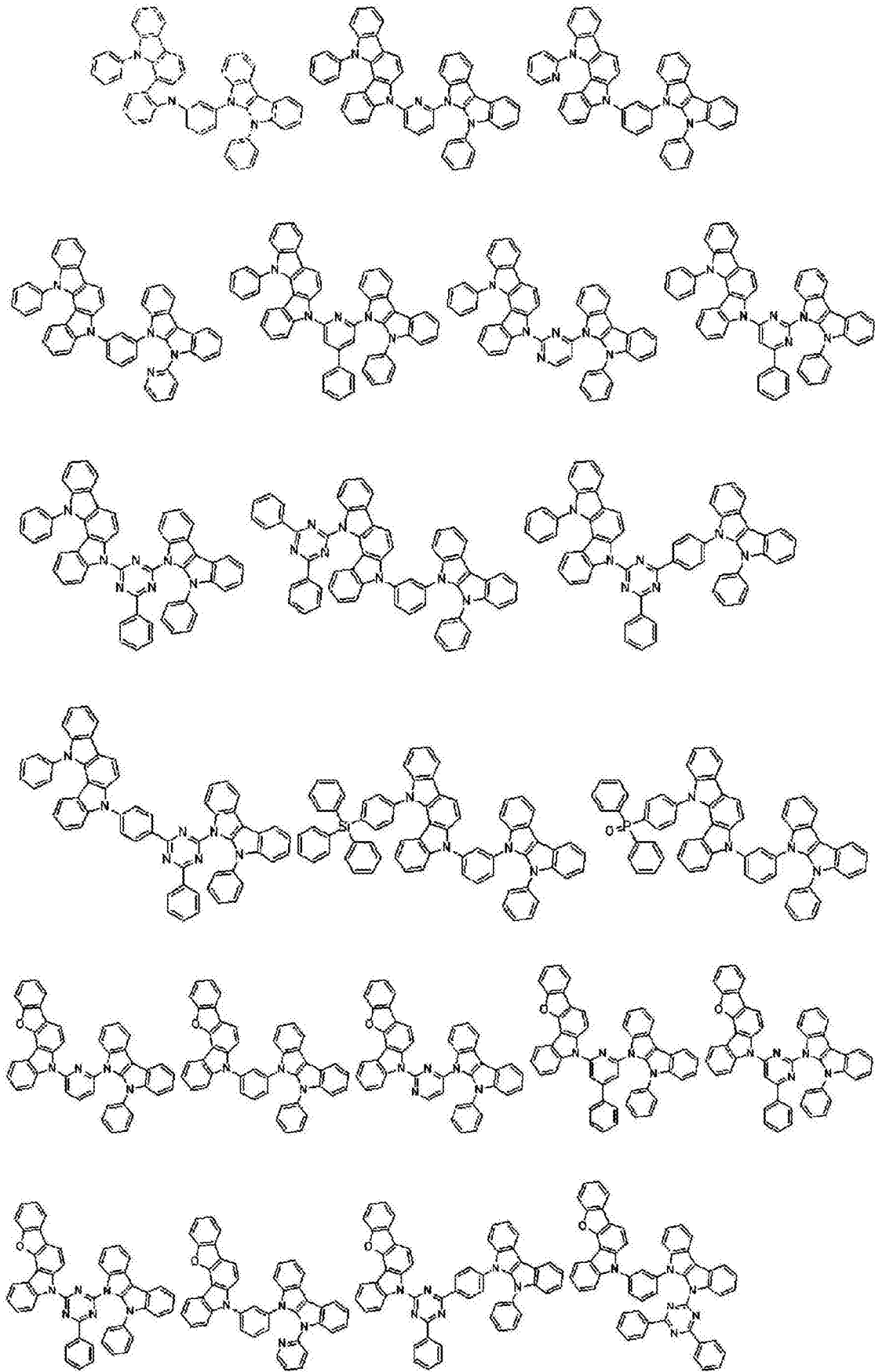
上述式中, X_1 和 X_2 各自独立地为S、O、Se、Te或N-Ar₄,其中,Ar₄为氢;氘;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的烯基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的炔基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷氧基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳氧基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳基;或者被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的杂芳基,

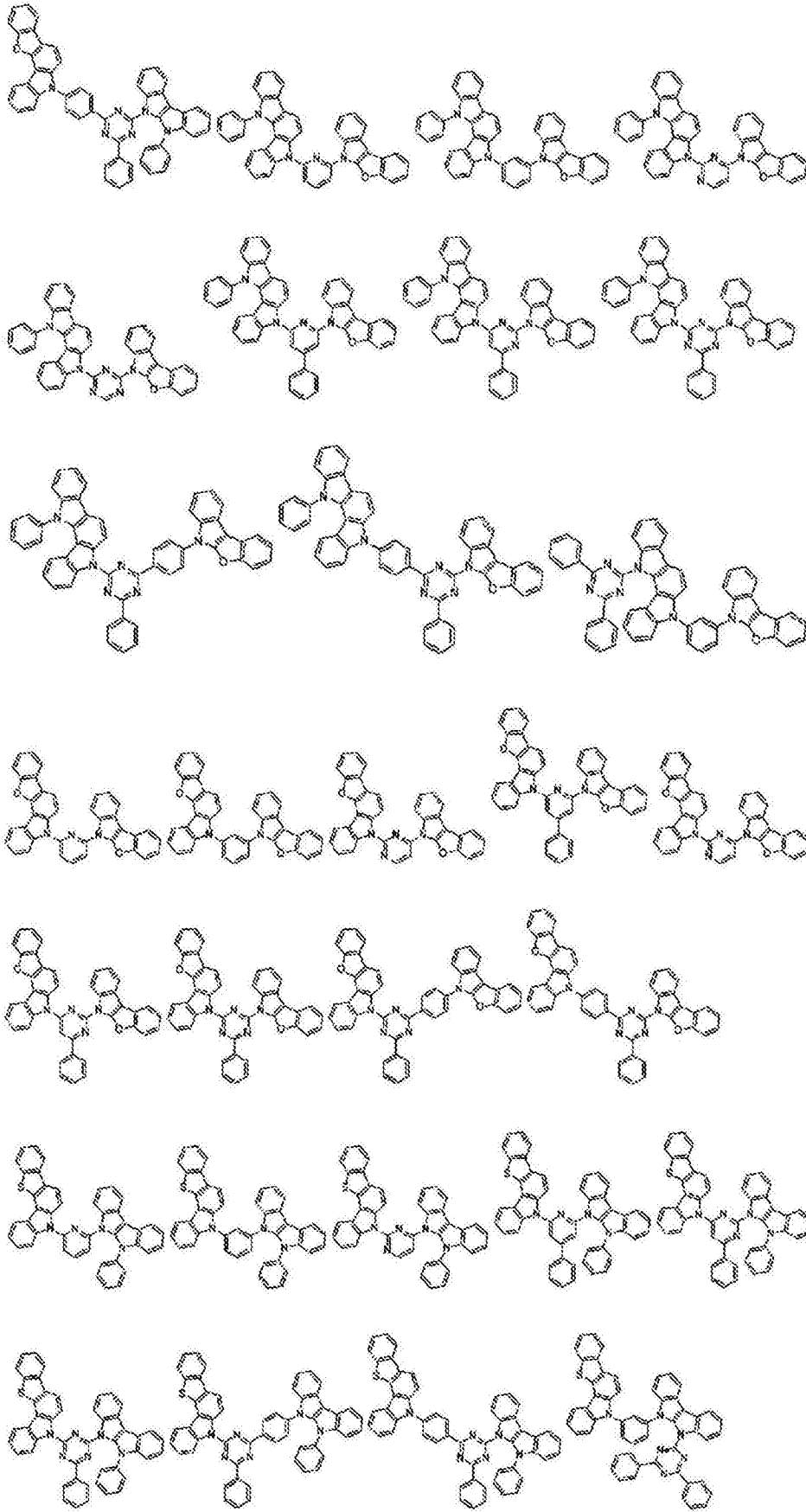
Y为CR₁或N,其中,R₁为氢;氘;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的烯基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的炔基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷氧基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳氧基;被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳基;或者被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的杂芳基。

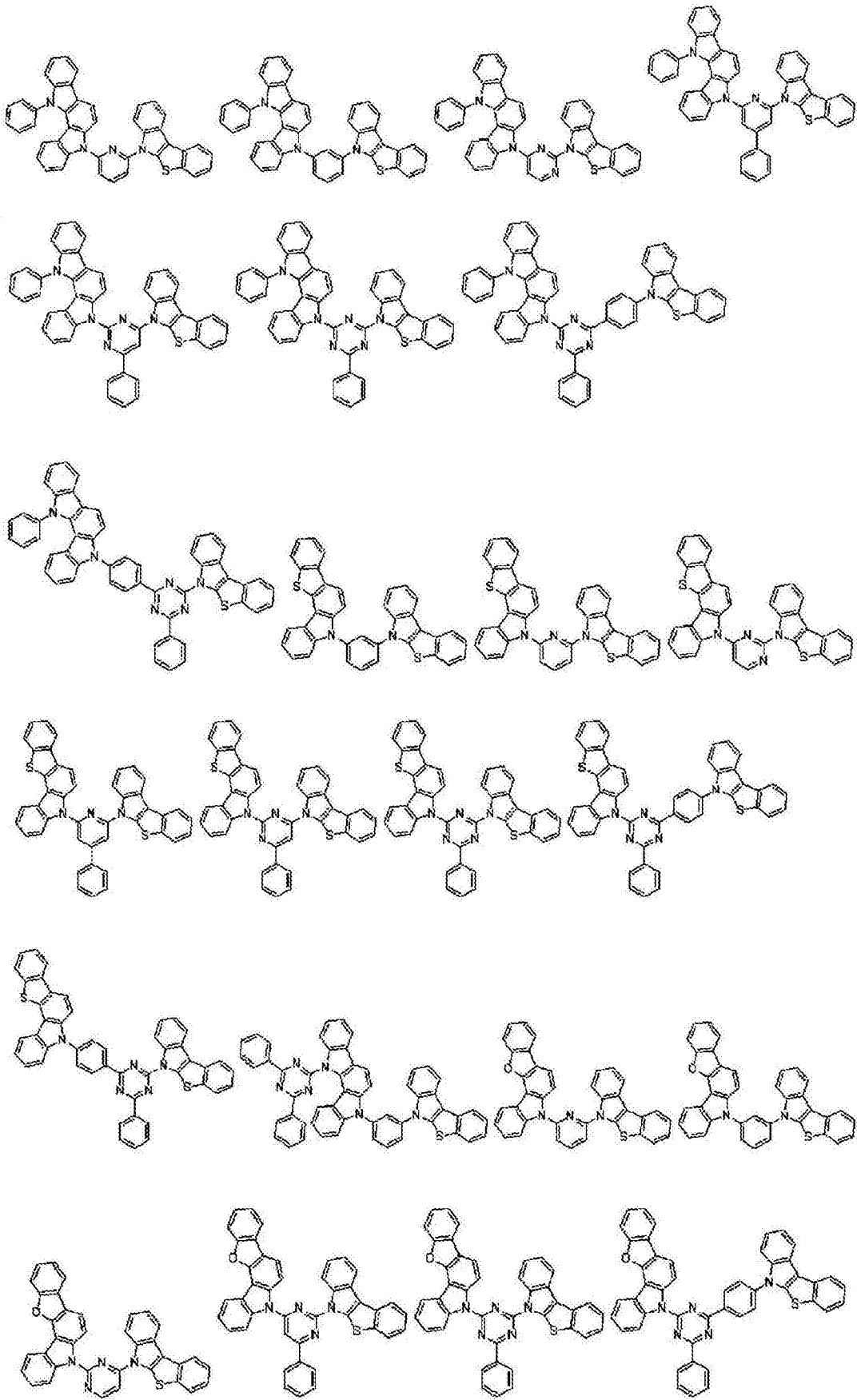
4. 根据权利要求1所述的发光化合物,其特征在于,所述L由下述结构中的任一种表示:

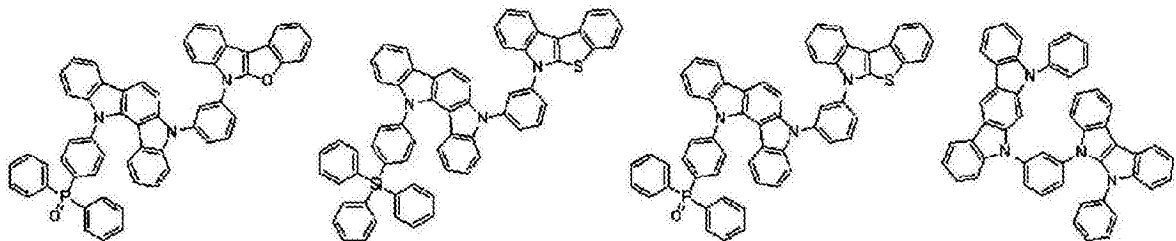
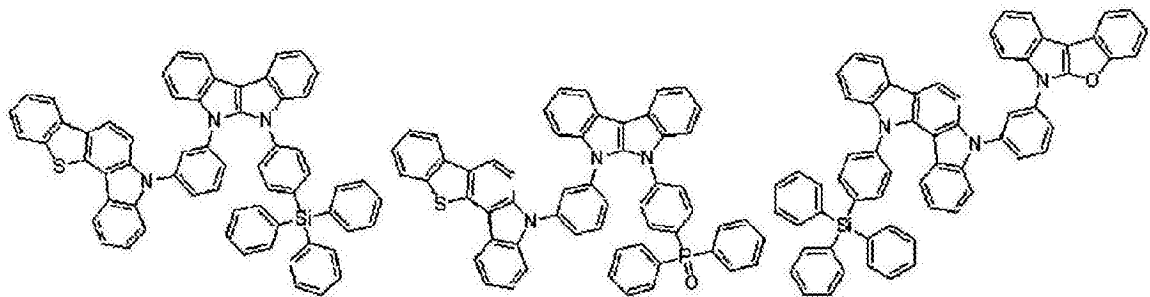
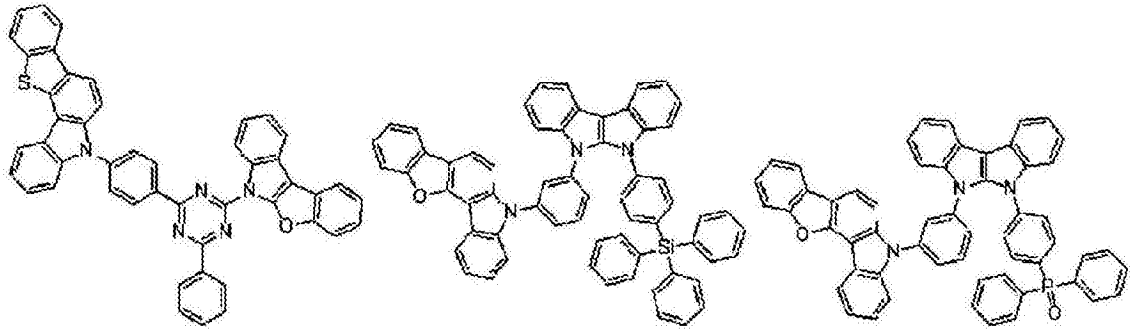
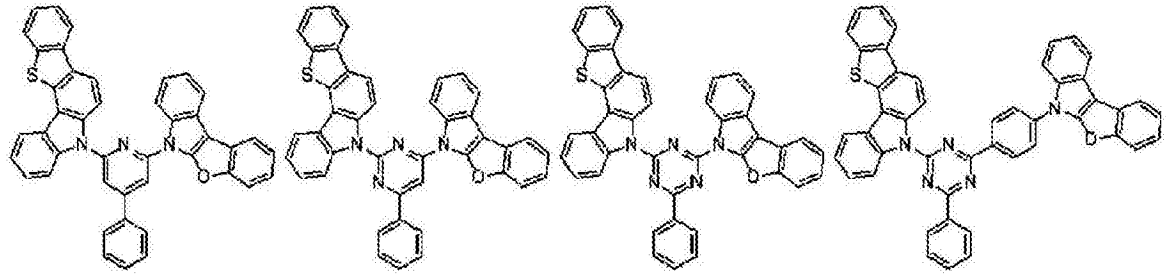
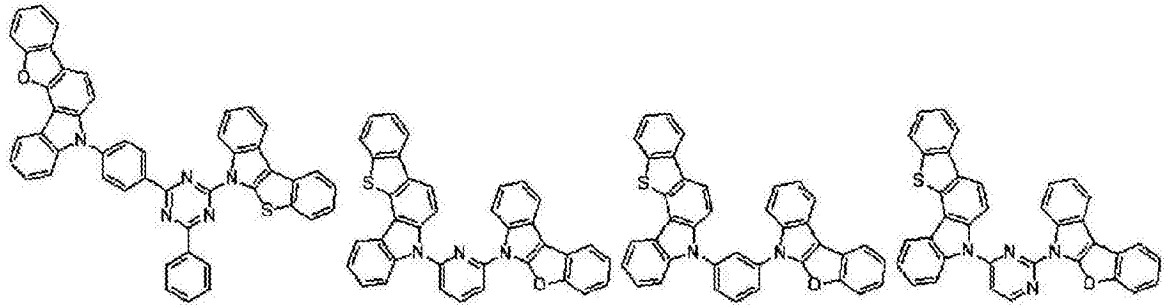


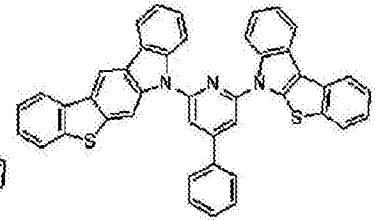
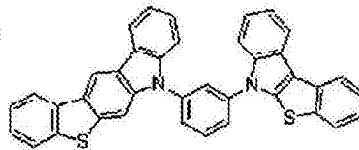
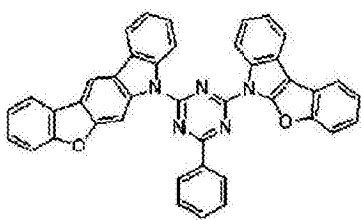
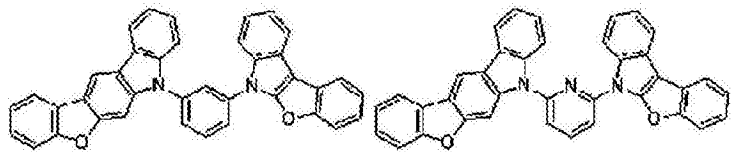
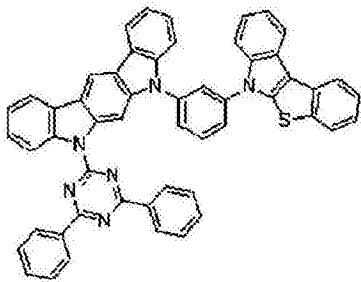
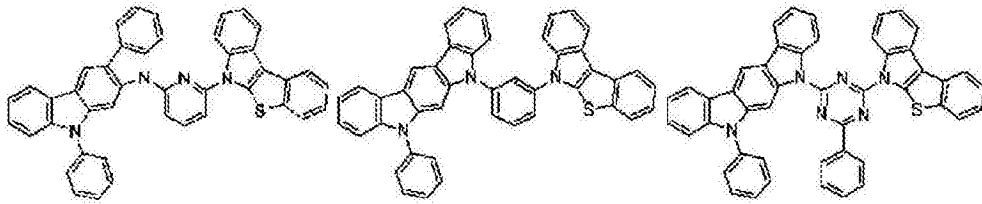
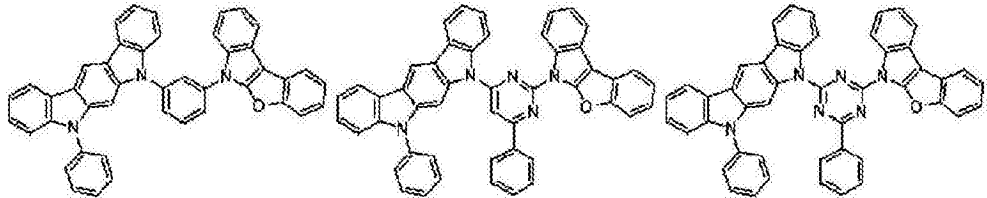
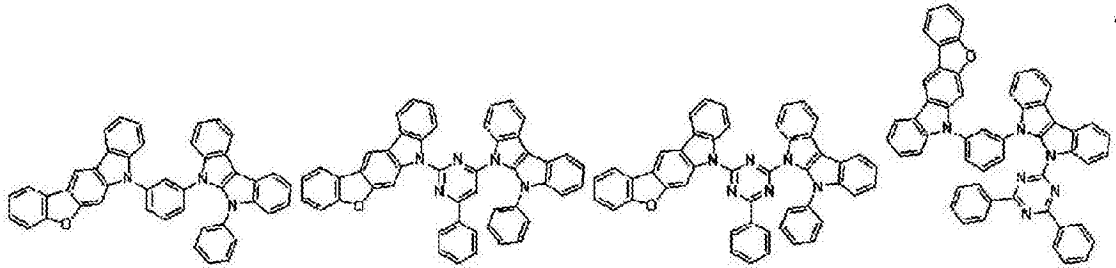
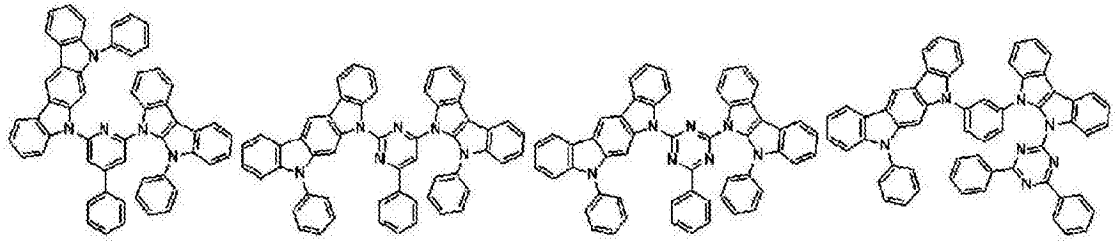
5. 根据权利要求1所述的发光化合物,其特征在于,由下述化学式中的任一个表示:

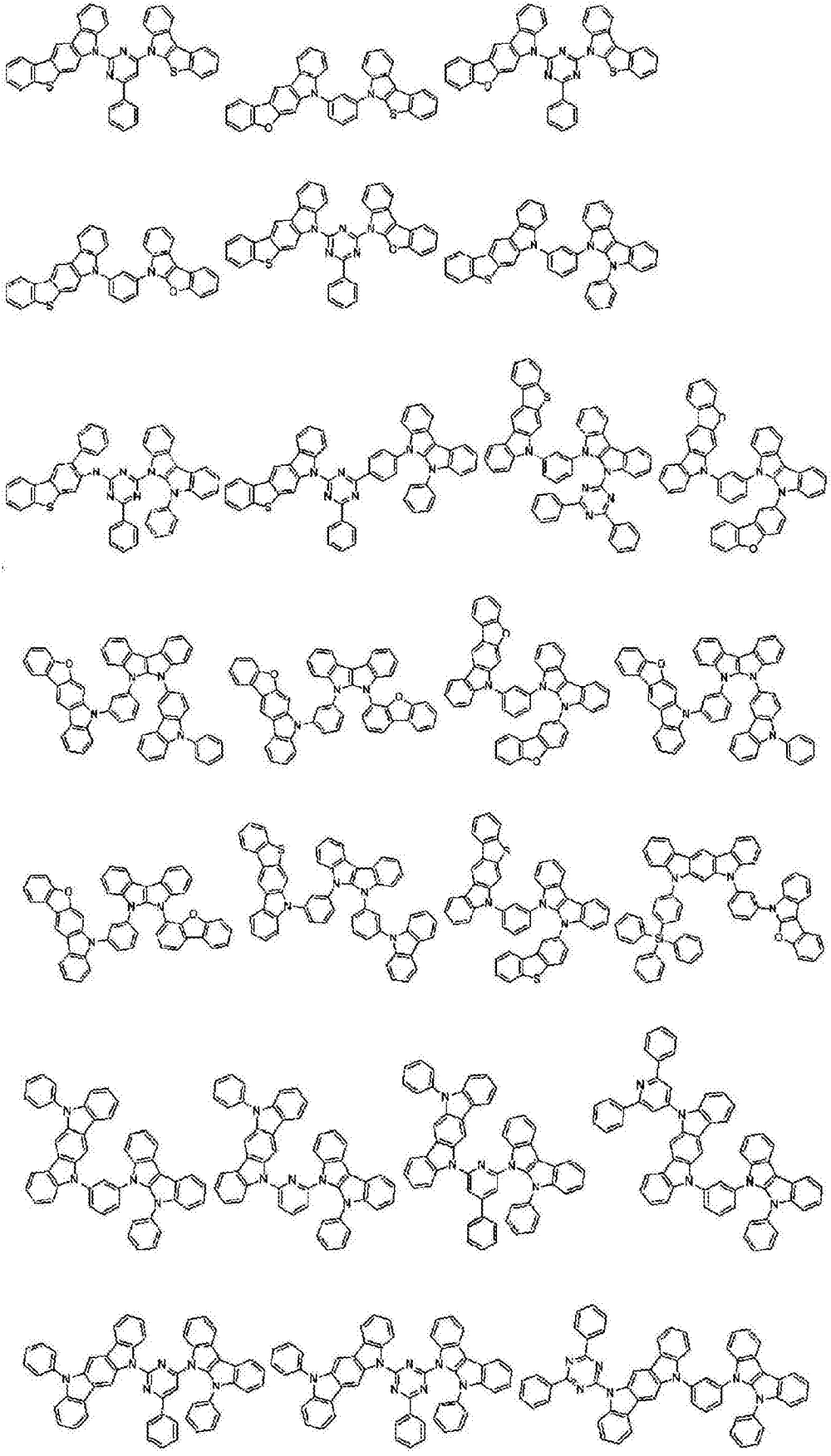


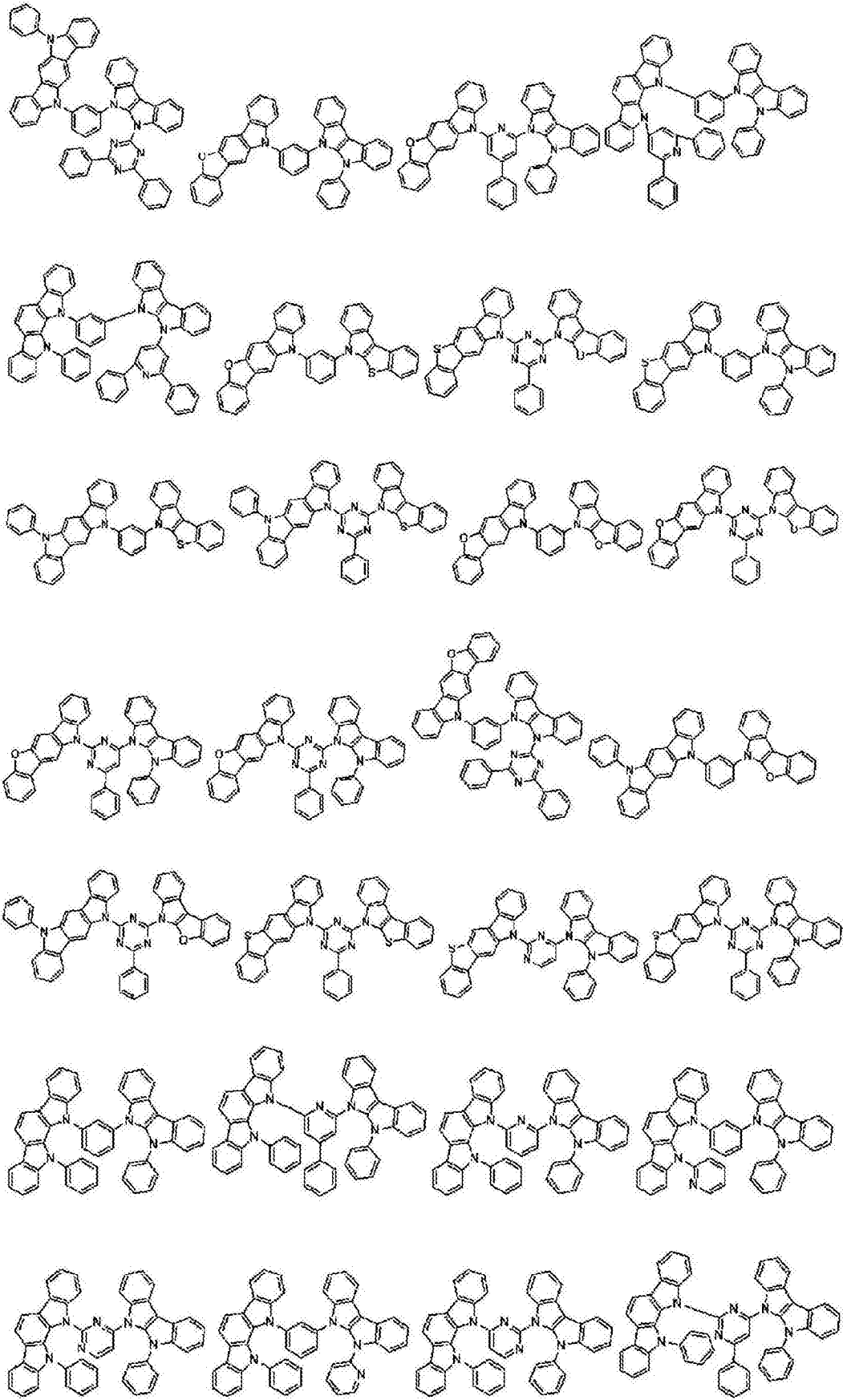


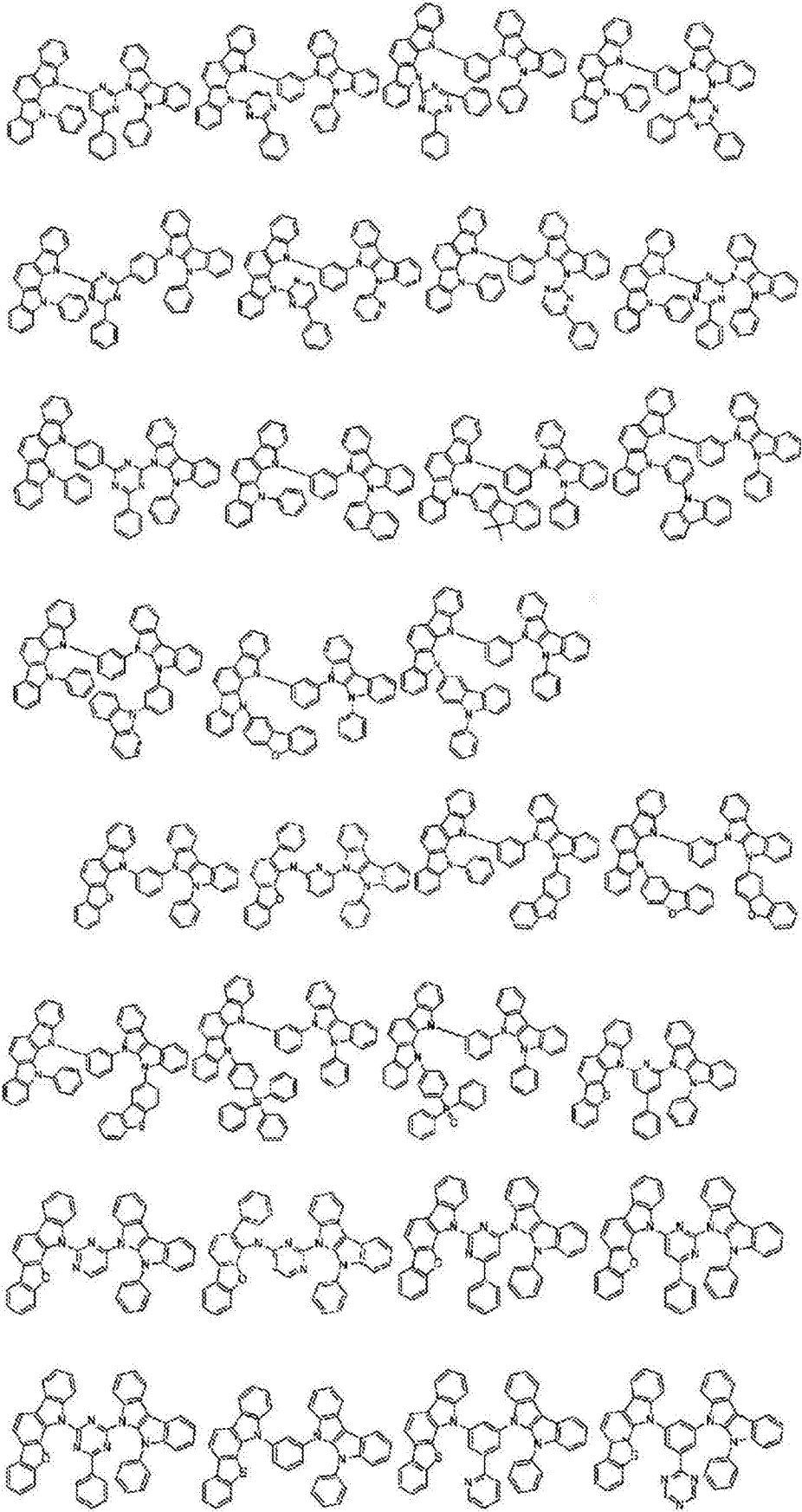


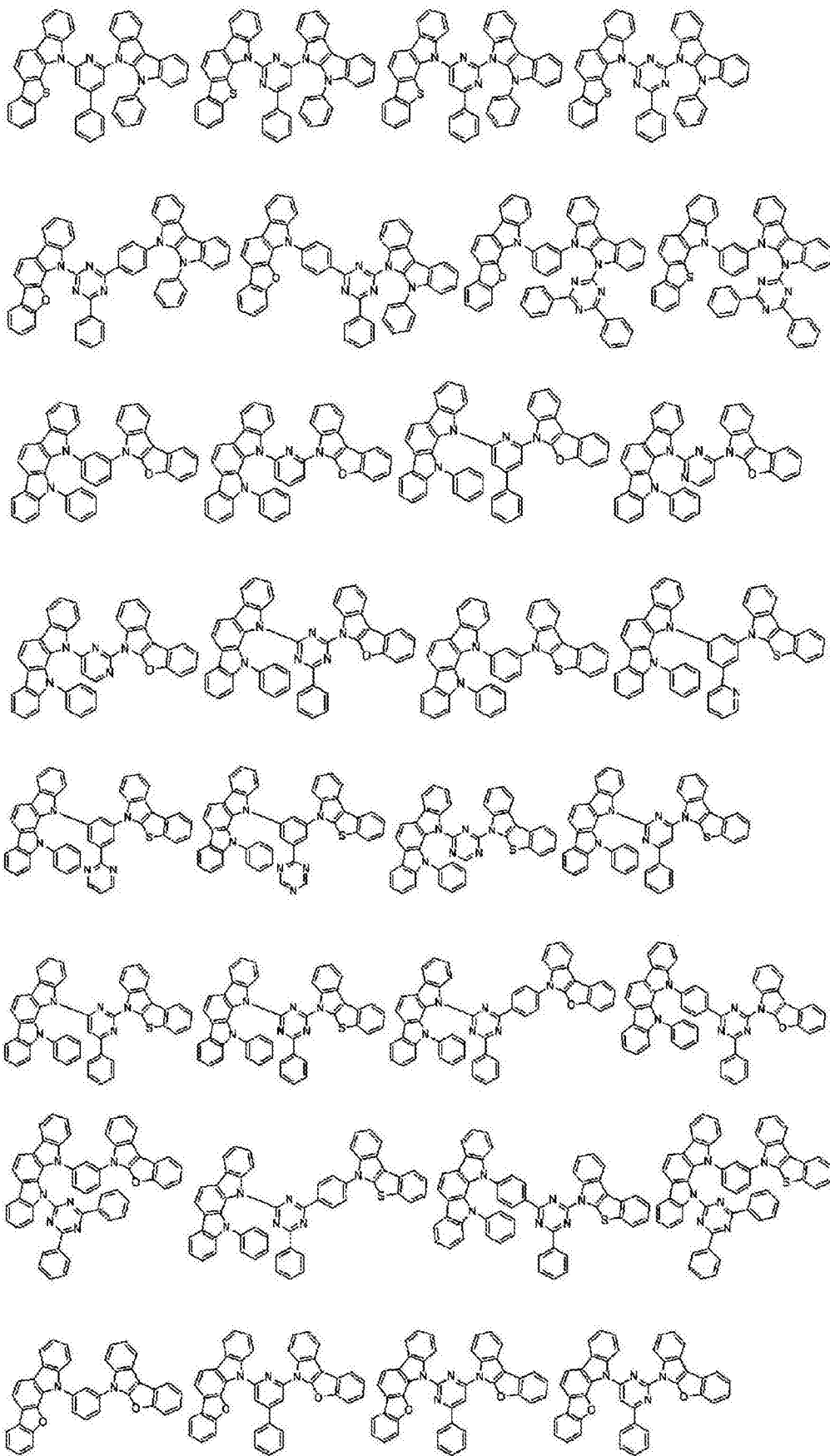


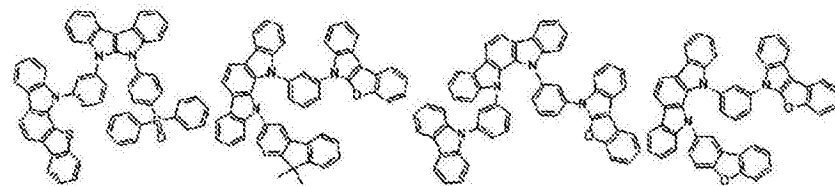
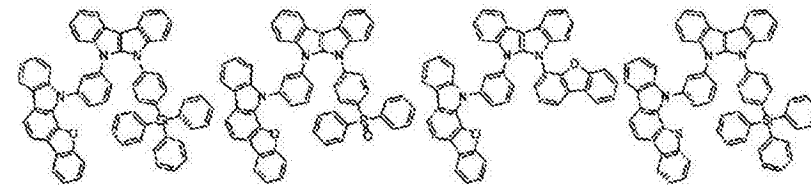
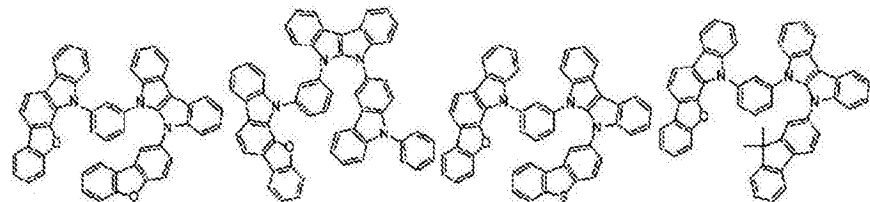
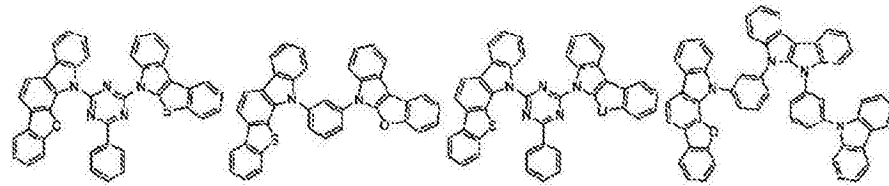
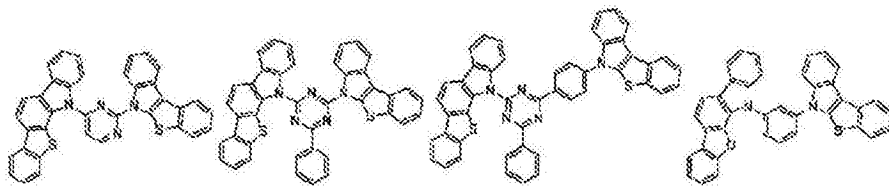
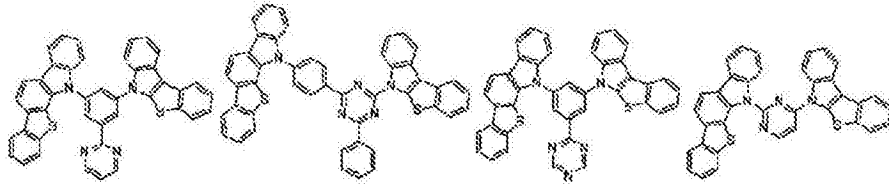
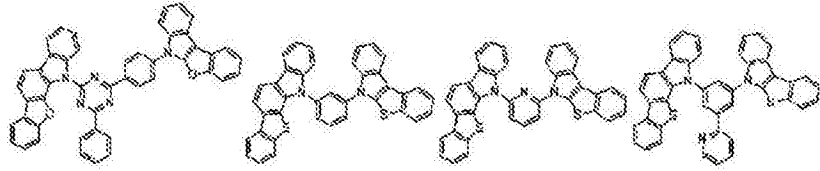
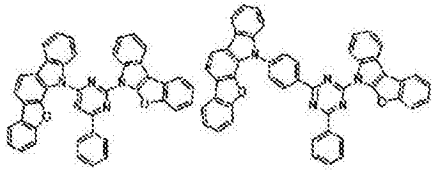


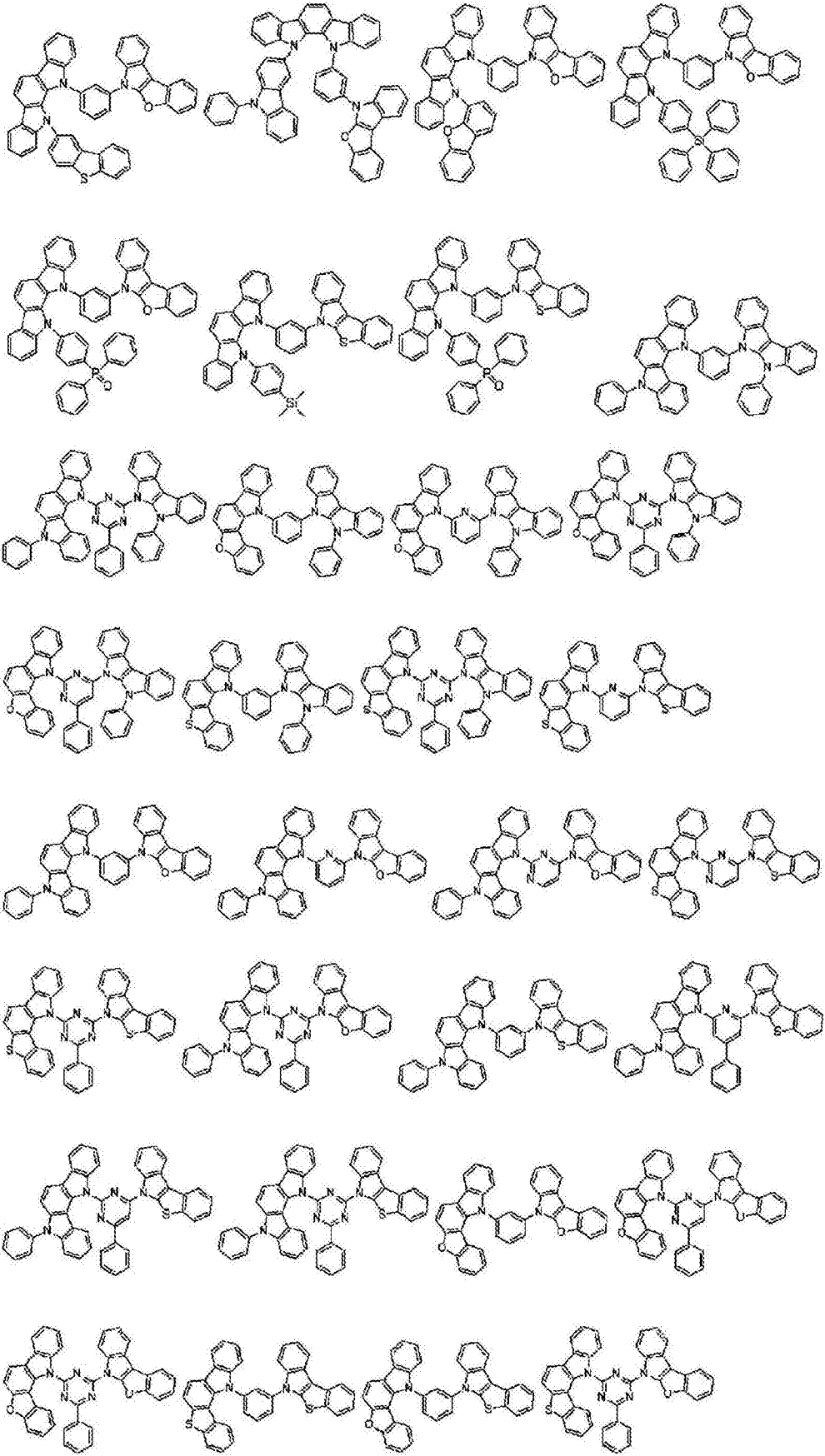


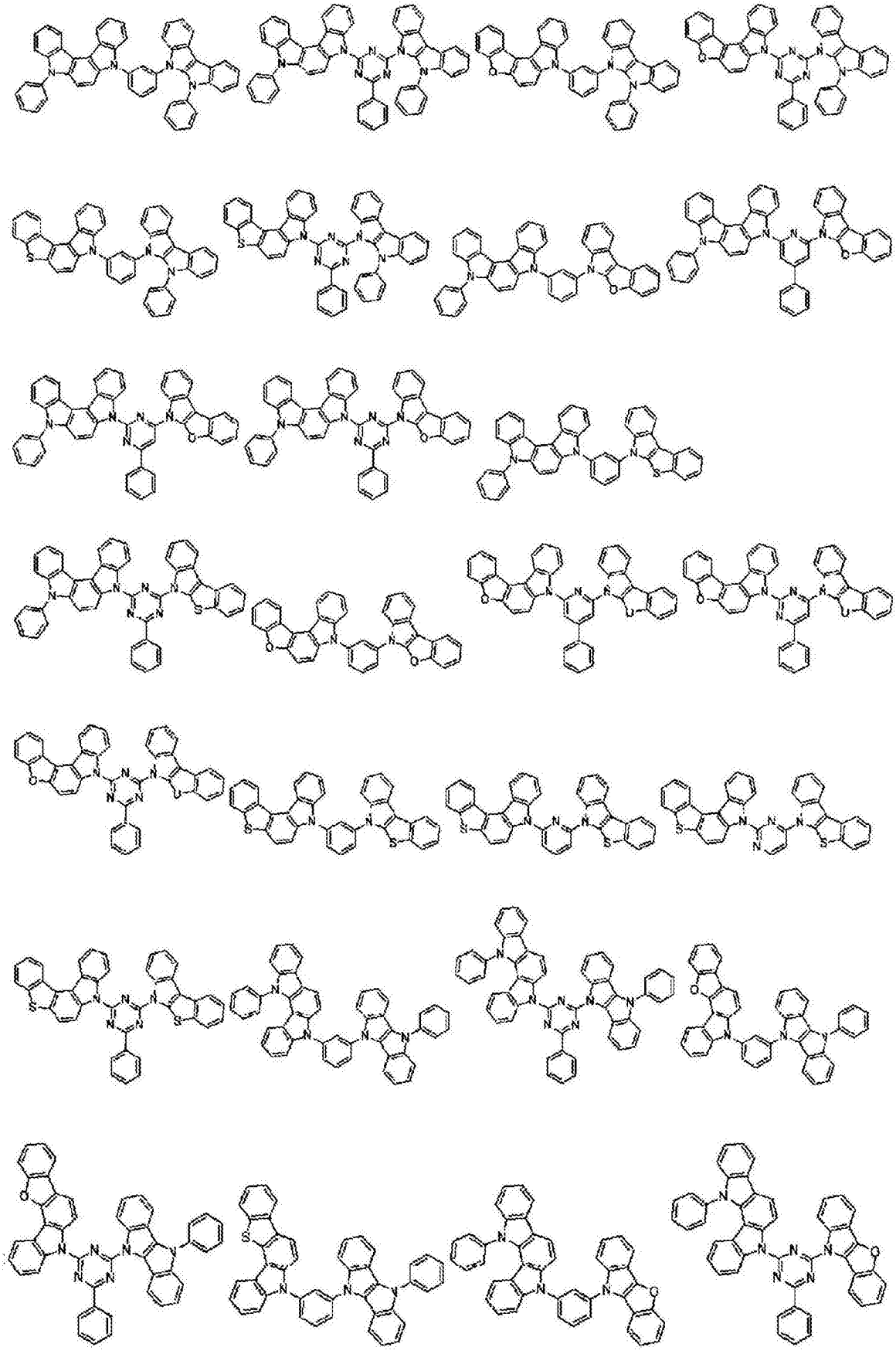


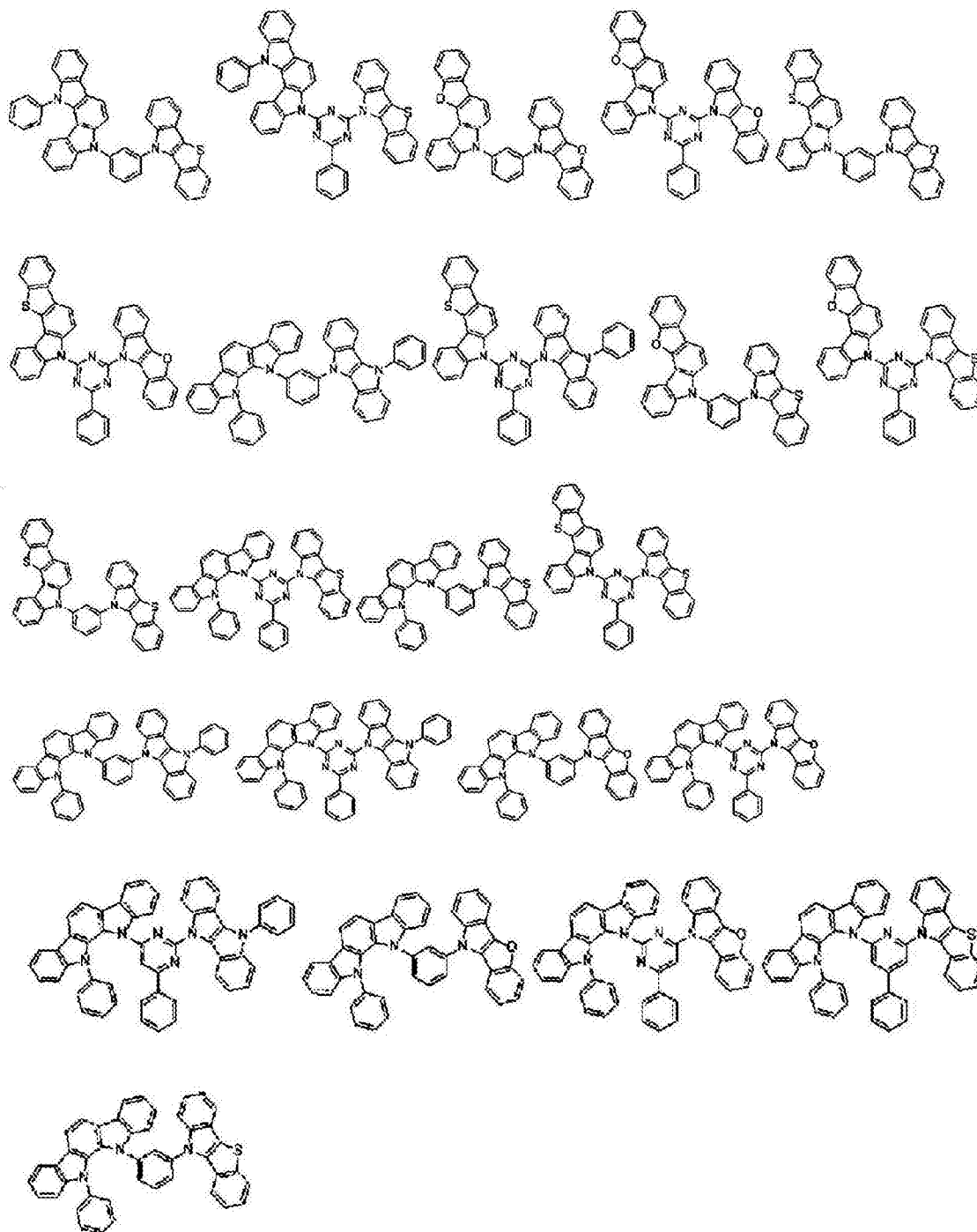






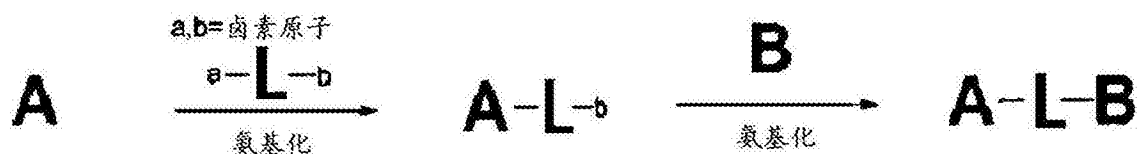






6. 一种化学式1的制造方法,其特征在于,包括下述反应式1所表示的步骤:

反应式1



上述反应式1中,A、L、B与化学式1中的定义相同。

7. 一种有机发光元件,其包含阳极、阴极以及在两个电极之间的含权利要求1所述的化合物的一层以上的有机物层。

8. 根据权利要求7所述的有机发光元件,其特征在于,所述有机物层含有权利要求1所述的化合物作为发光主体或掺杂剂。

新型发光化合物以及包含其的有机发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及新型发光化合物以及包含其的有机发光元件。

背景技术

[0002] 最近,自发光型的可低电压驱动的有机发光元件与作为平板显示元件的主流液晶显示器(LCD, liquid crystal display)相比,视场角、对比度等优异,不需要背光,可实现轻量及薄型,在耗电方面上也有利,颜色再现范围宽,从而作为下一代显示元件受到关注。

[0003] 有机发光元件中用作有机物层的材料按功能大致可分为发光材料、空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料等。上述发光材料按分子量可分为高分子和低分子,按发光机理可分为来自电子的单重激发态的荧光材料、以及来自电子的三重激发态的磷光材料,发光材料按发光颜色可分为蓝色、绿色、红色发光材料、以及为了呈现更好的天然色所需的黄色和橙色发光材料。此外,为了增加通过色纯度的增加和能量转移的发光效率,可以使用主体/掺杂剂体系作为发光物质。其原理如下:如果在发光层中混合少量的与主要构成发光层的主体相比能带隙小且发光效率优异的掺杂剂,则在主体中产生的激子传输到掺杂剂而发出效率高的光。此时,主体的波长向掺杂剂的波段移动,因此可以根据所使用的掺杂剂和主体的种类,得到所期望的波长的光。

[0004] 目前为止,作为用于这样的有机发光元件的物质,已知多种化合物,但在利用以往已知的物质的有机发光元件的情况下,由于高驱动电压、低效率、以及短寿命而在实用化方面存在许多困难。因此,为了利用具有优异特性的物质来开发出具有低电压驱动、高亮度以及长寿命的有机发光元件而不断努力。

发明内容

[0005] 为了解决如上所述的问题,本发明的目的在于,提供一种新型发光化合物,该发光化合物由于电荷传递特性优异并具有高三重态能量及高Tg,从而在应用于有机发光元件时能够使其具有低驱动电压、高效率、低耗电、长寿命。

[0006] 本发明的目的还在于,提供通过包含上述化合物而能够实现低驱动电压、高效率、低耗电、长寿命的有机发光元件。

[0007] 为了实现上述目的,本发明提供下述化学式1所表示的发光化合物:

[0008] [化学式1]

[0009] A-L-B

[0010] 上述式中,

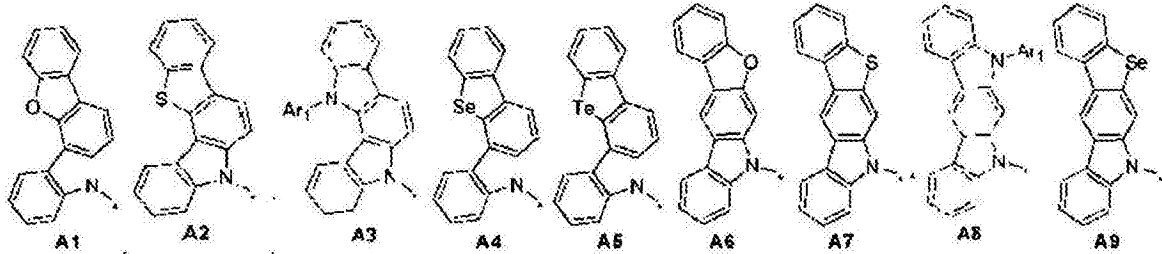
[0011] A为下述A1至A30所表示的结构中的一种,其中,A中所包含的氢可以各自独立地被氕、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代,

[0012] L为被氕、卤素、氨基、腈基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₆₋₅₀的芳基;或者被氕、卤

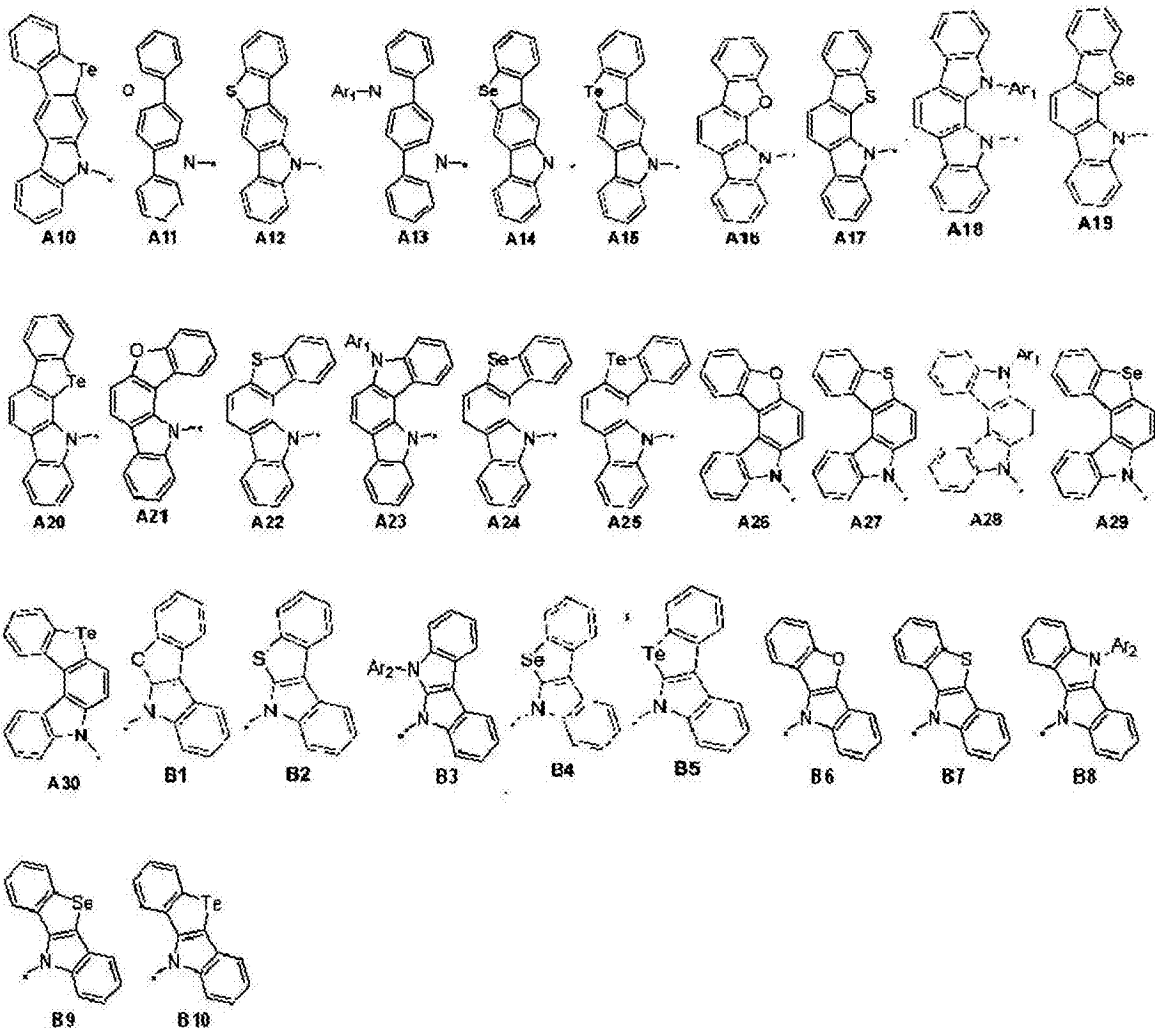
素、氨基、腈基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₂₋₅₀的杂芳基，

[0013] B为下述B1至B10所表示的结构中的一种，其中，B中所包含的氢可以各自独立地被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代。

[0014]



[0015]



[0016] 上述结构中，-*为结合部位，Ar₁和Ar₂各自独立地为氢；氘；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的烯基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的炔基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷氧基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳氧基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳基；或者被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取

代或未取代的C₂₋₃₀的杂芳基。

[0017] 此外,本发明提供在有机物层中包含上述化学式1所表示的化合物作为发光物质的有机发光元件。

[0018] 本发明的发光化合物由于电荷传递特性优异并具有高三重态能量及高T_g,从而在应用于有机发光元件时能够使其具有低驱动电压、高效率、低耗电、长寿命。

附图说明

[0019] 图1示意性示出根据本发明的一个实施例的OLED的截面。

[0020] 附图符号

[0021] 10:基板

[0022] 11:阳极(양극)

[0023] 12:空穴注入层

[0024] 13:空穴传输层

[0025] 14:发光层

[0026] 15:电子传输层

[0027] 16:阴极(음극)

具体实施方式

[0028] 本发明的化合物的特征在于由下述化学式1表示。

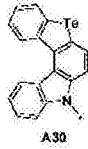
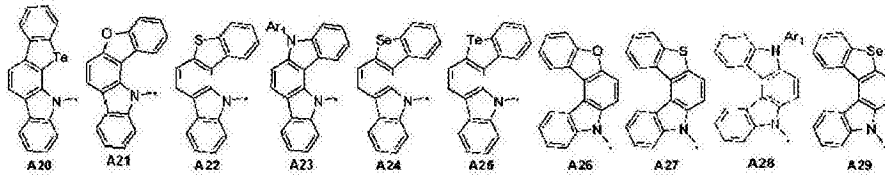
[0029] [化学式1]

[0030] A-L-B

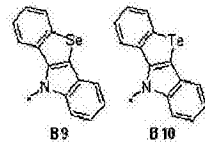
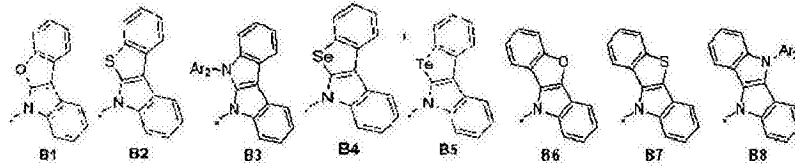
[0031] *上述式中,

[0032] A为下述A1至A30所表示的结构中的一种,其中,A中所包含的氢可以各自独立地被氕、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代,

[0033] L为被氕、卤素、氨基、腈基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₆₋₅₀的芳基;或者被氕、卤素、氨基、腈基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₂₋₅₀的杂芳基,优选地,L为下述结构中的一种,

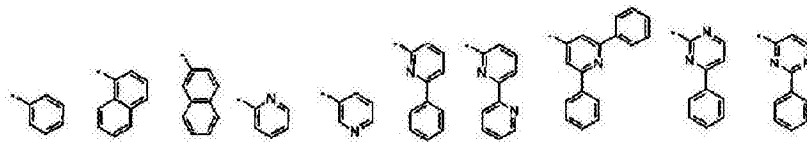


[0037]

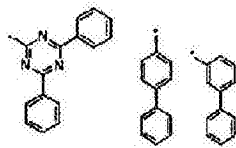


[0038] 上述结构中，-*为结合部位，

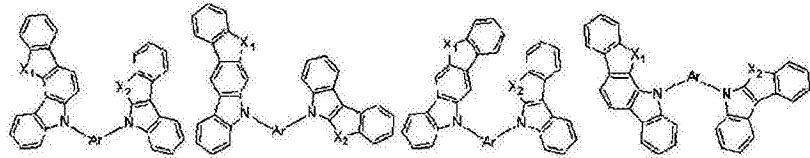
[0039] Ar₁和Ar₂各自独立地为氢；氘；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的烯基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的炔基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷氧基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳氧基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳基；或者被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的杂芳基。优选地，上述Ar₁和Ar₂各自独立地为下述结构中的一种。



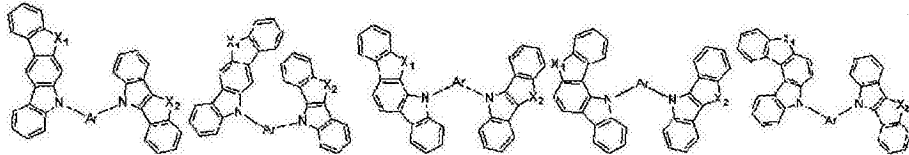
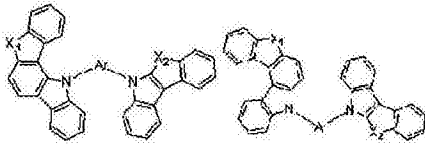
[0040]



[0041] 本发明中，上述化学式1所表示的化合物优选为如下所示的结构中的一种。



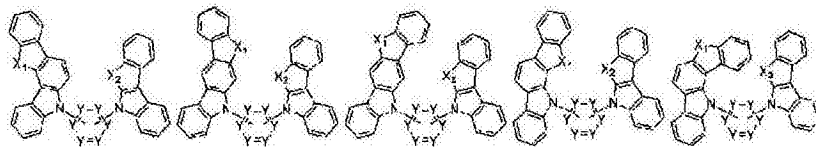
[0042]



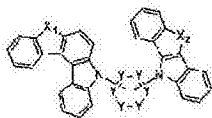
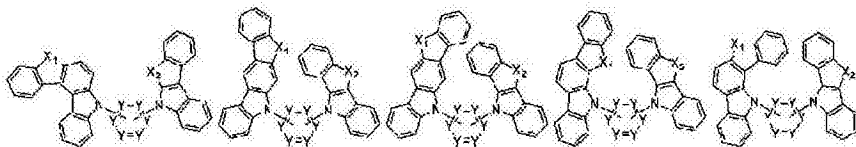
[0043] 上述结构中, X_1 和 X_2 各自独立地为S、O、Se、Te或N-Ar₃, 其中, Ar₃为氢; 氘; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的烯基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的炔基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷氧基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳氧基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳基; 或者被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的杂芳基,

[0044] Ar为被氘、卤素、氨基、腈基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₆₋₅₀的芳基; 或者被氘、卤素、氨基、腈基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₆₋₅₀的杂芳基。

[0045] 本发明中, 上述化学式1所表示的化合物更优选为如下所示的结构中的一种。



[0046]

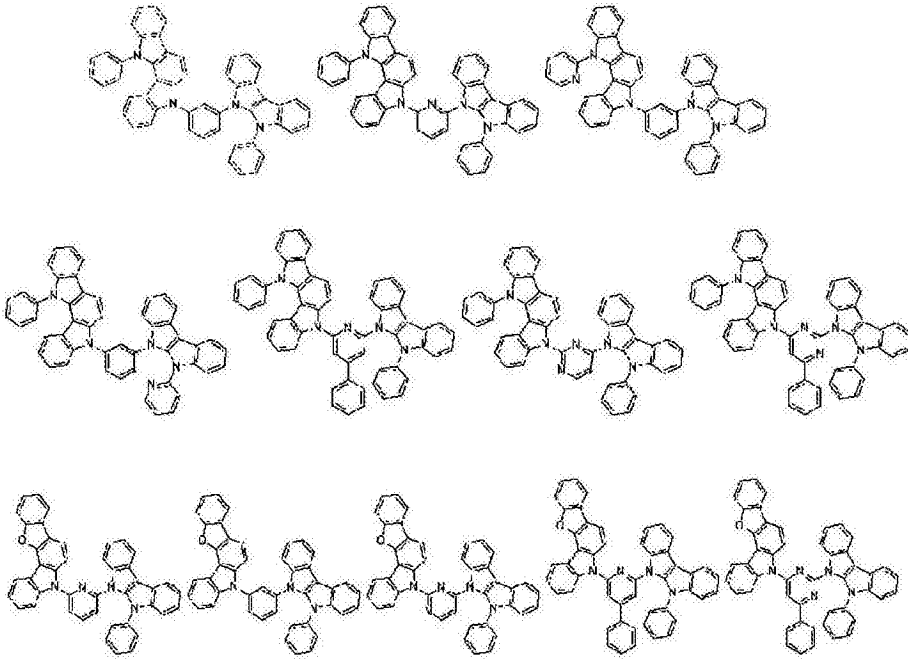


[0047] 上述结构中, X_1 和 X_2 各自独立地为S、O、Se、Te或N-Ar₄, 其中, Ar₄为氢; 氘; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的烯基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的炔基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷氧基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳氧基; 被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳基; 或者被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的杂芳基,

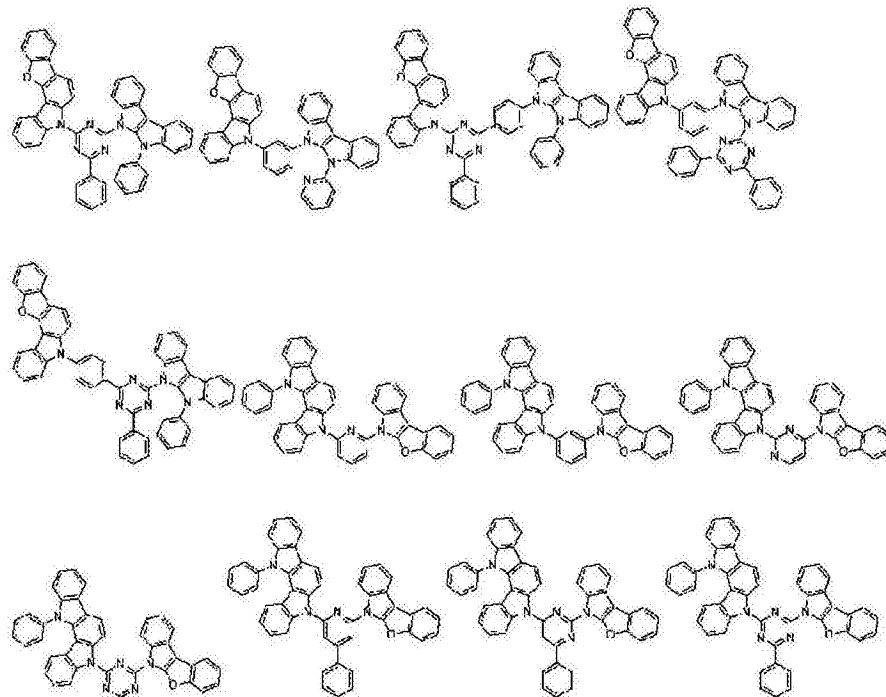
基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的杂芳基，

[0048] Y为CR₁或N，其中，R₁为氢；氘；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的烯基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的炔基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷氧基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳氧基；被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳基；或者被氘、卤素、氨基、腈基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的杂芳基。

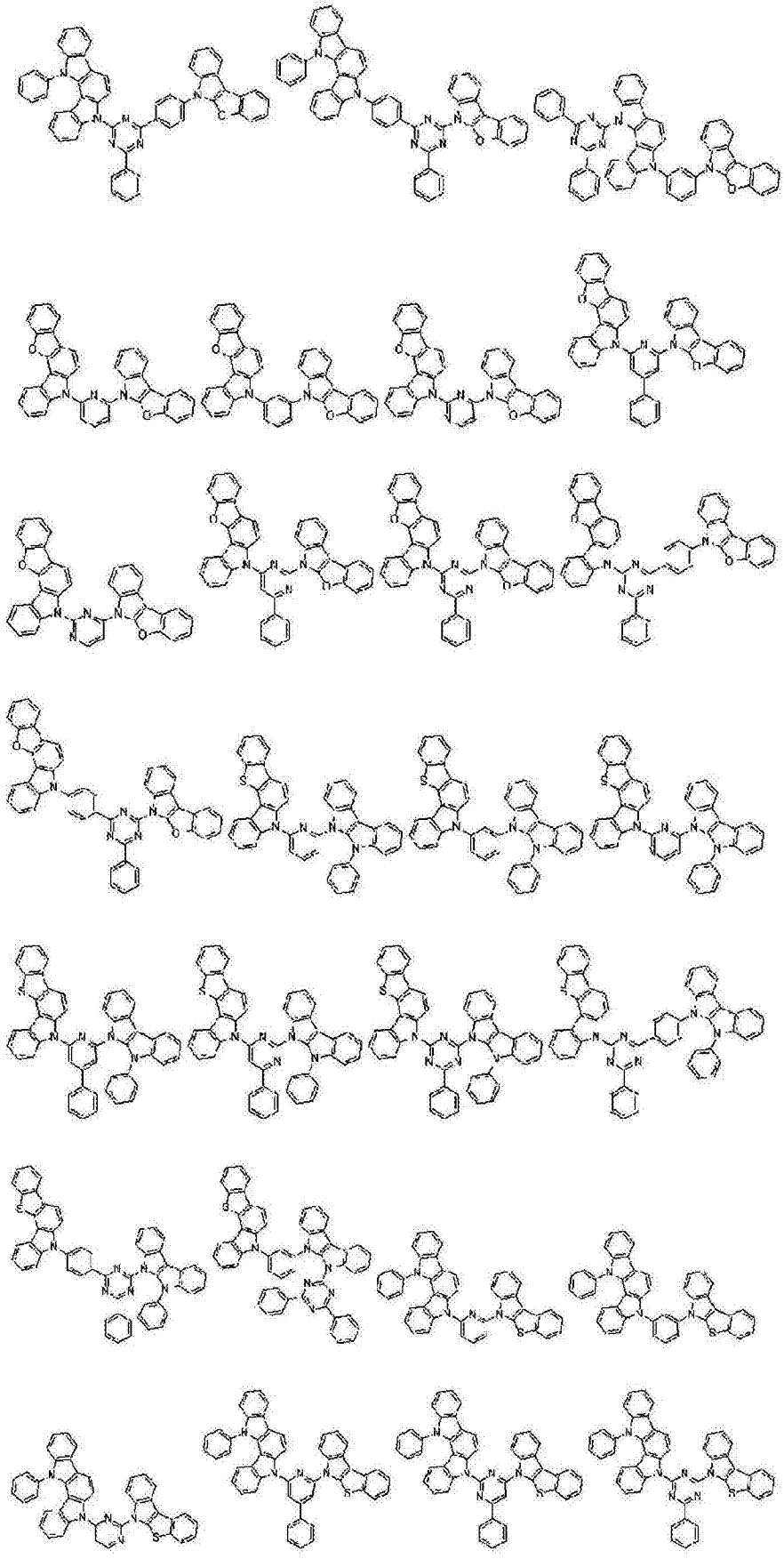
[0049] 本发明中，上述化学式1所表示的化合物的优选例如下。



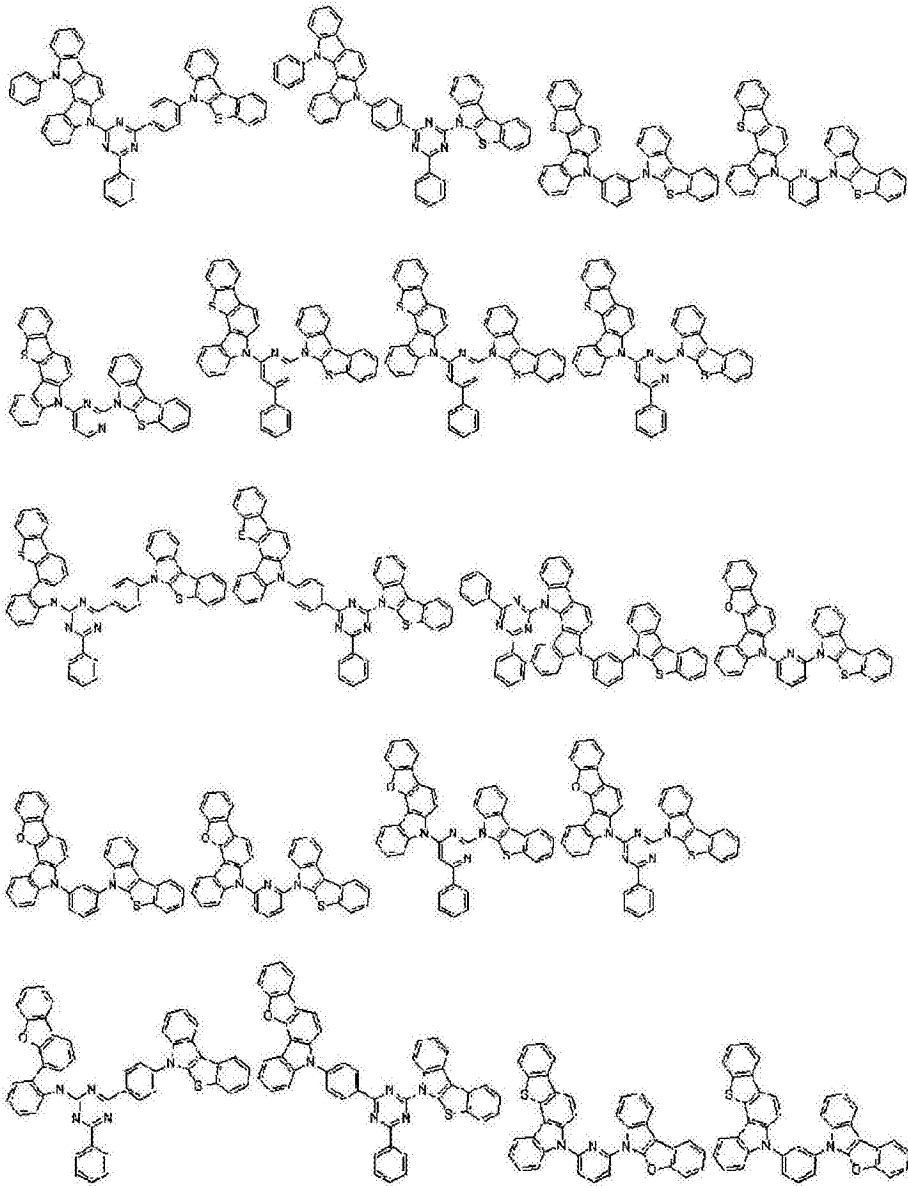
[0050]

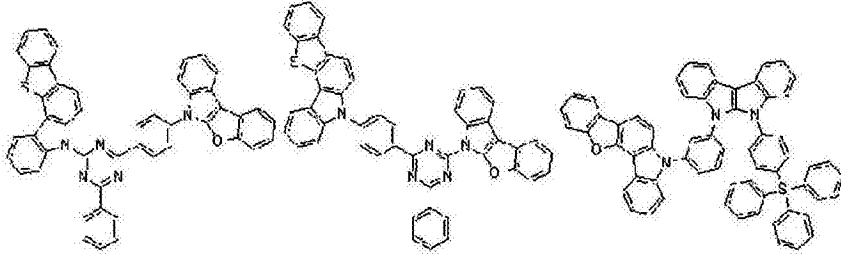
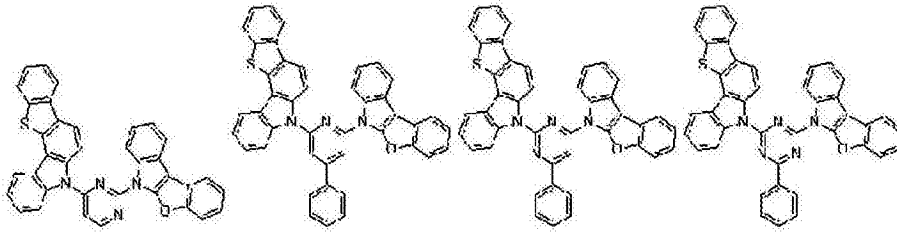


[0051]

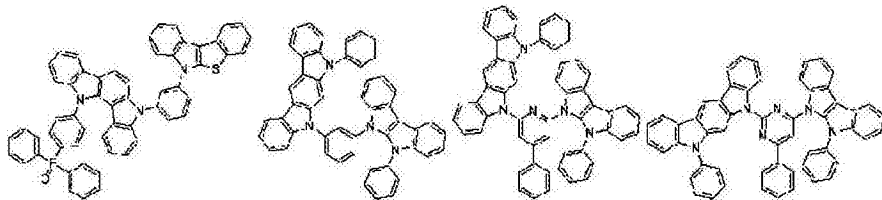
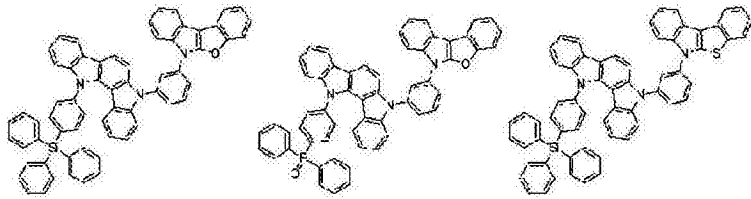
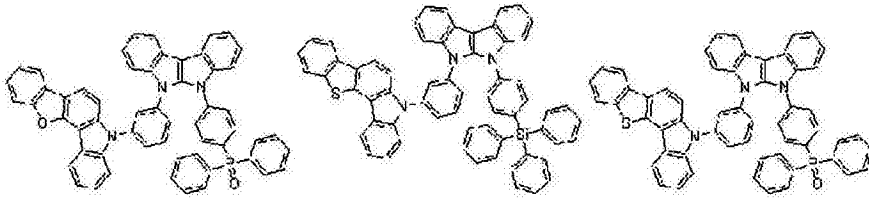


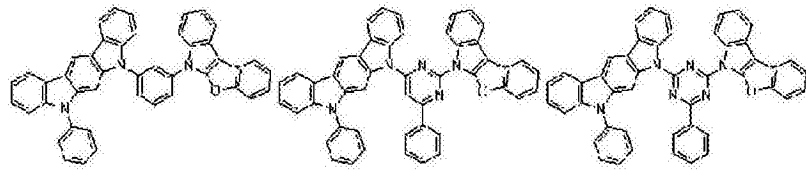
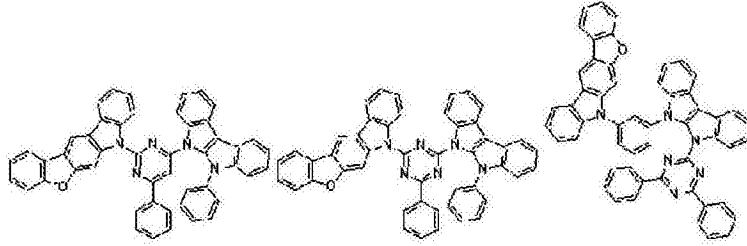
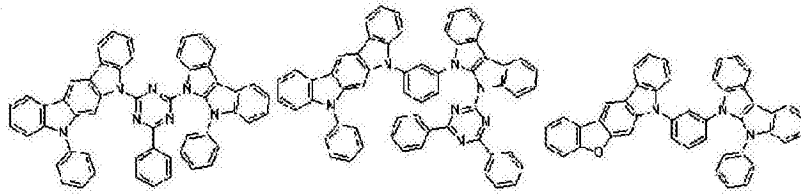
[0052]



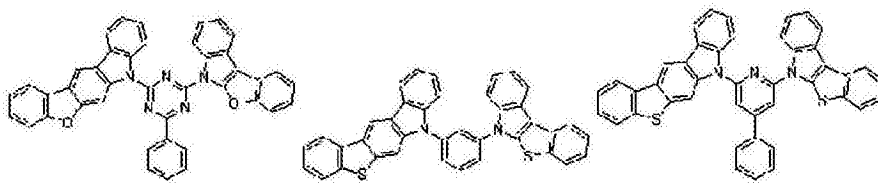
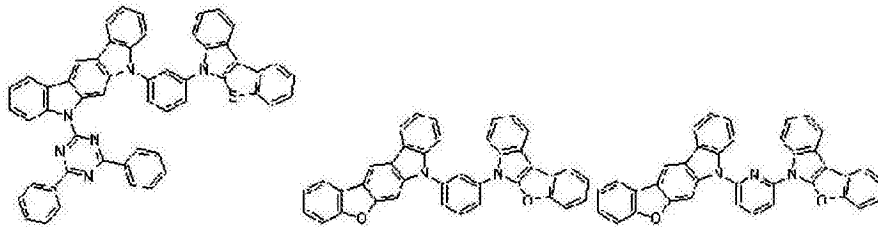
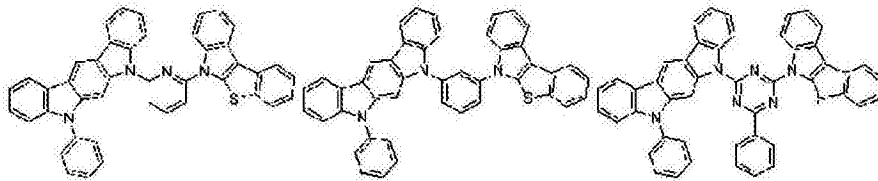


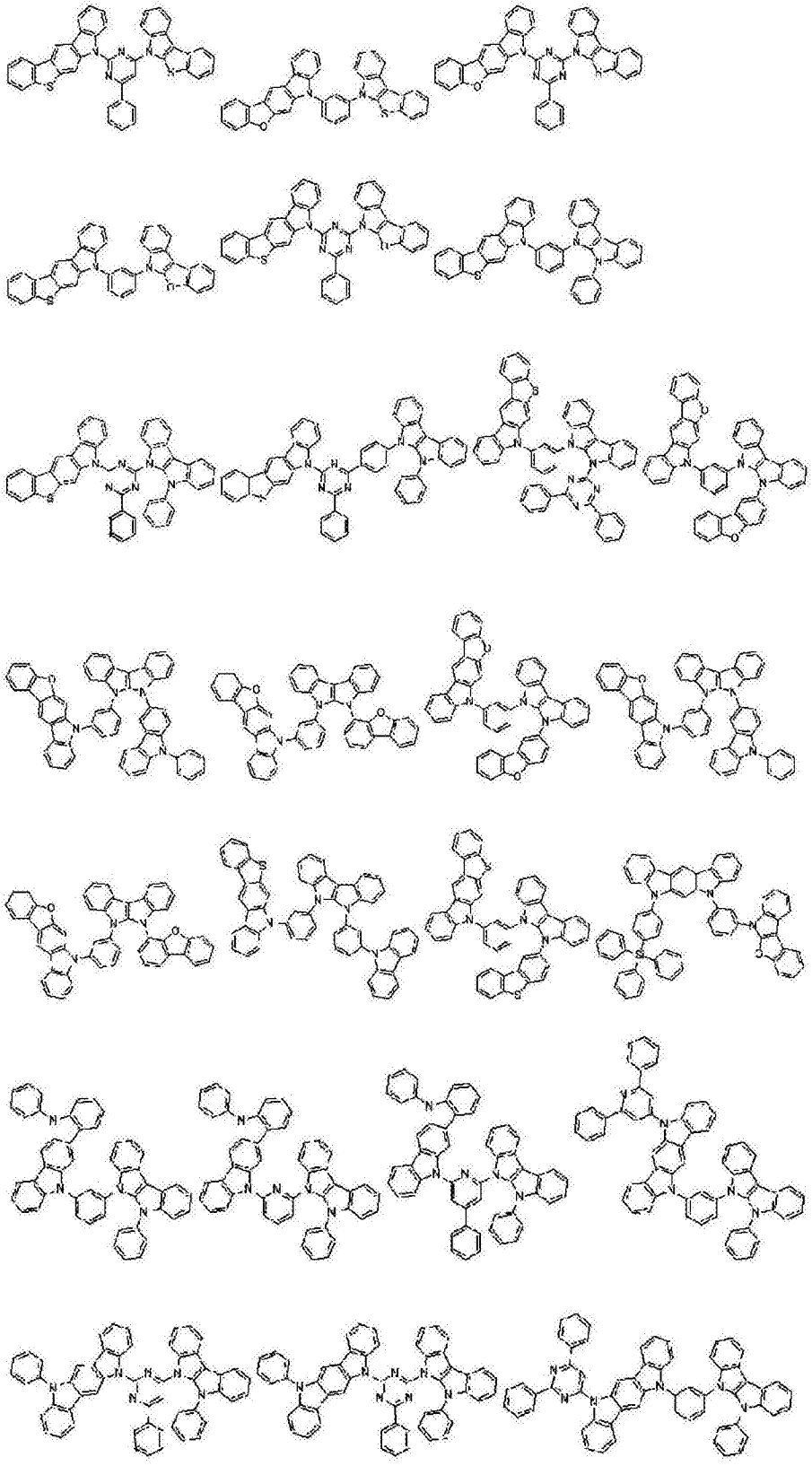
[0053]





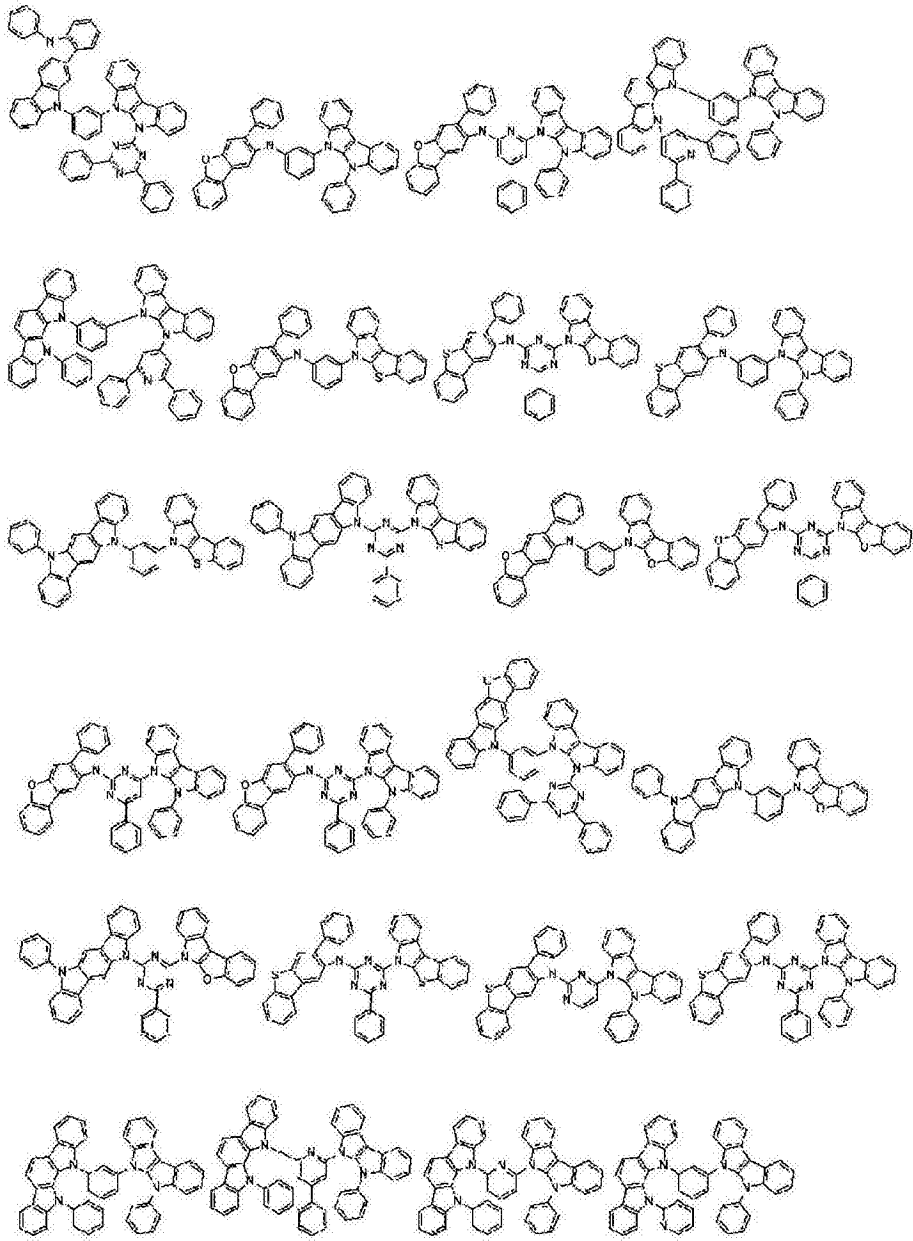
[0054]

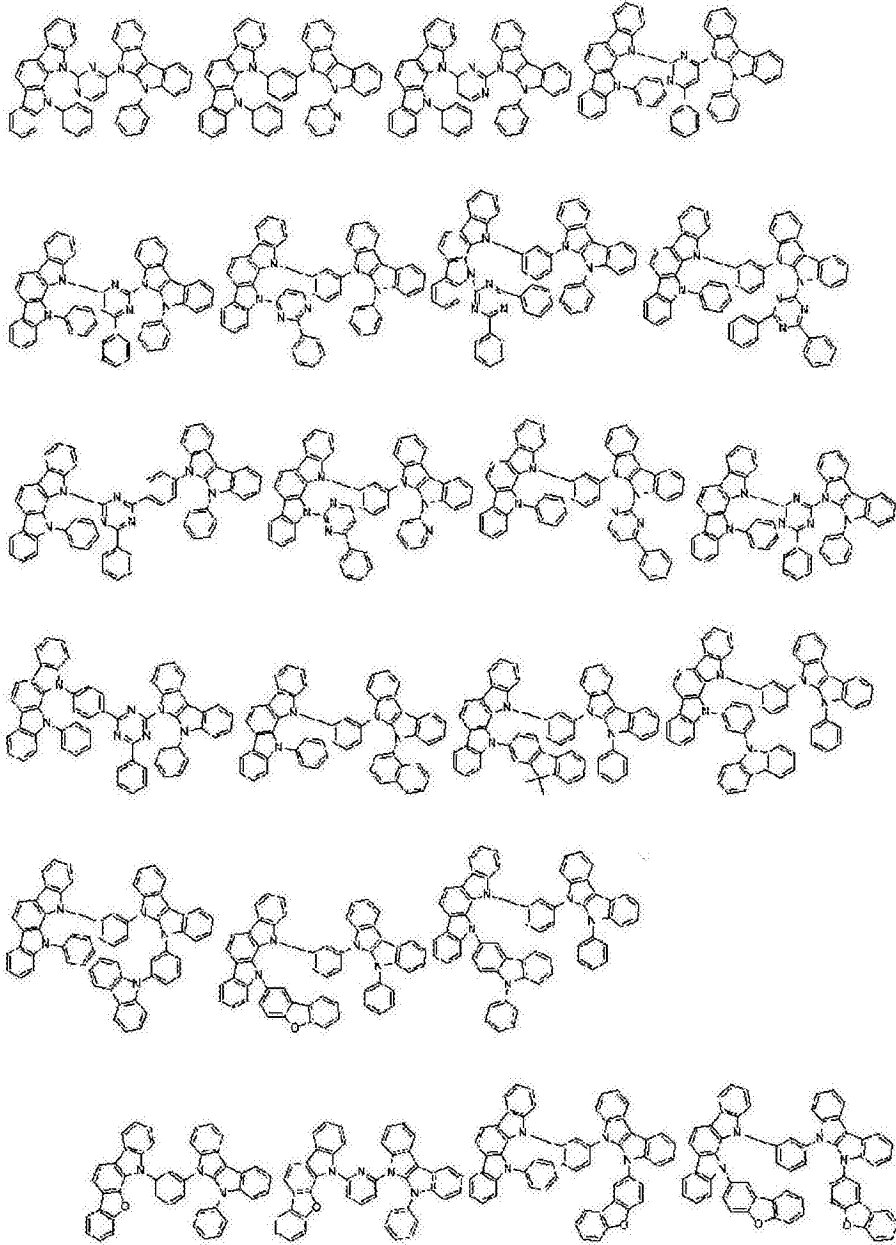


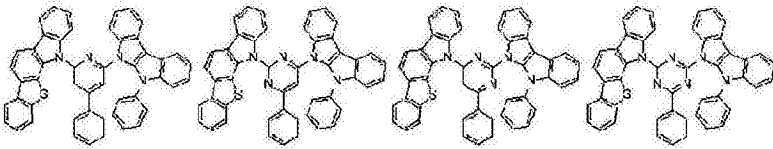
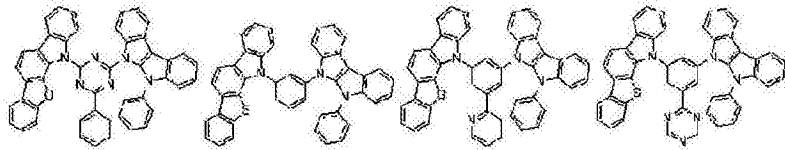
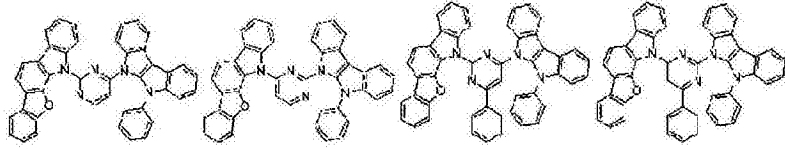
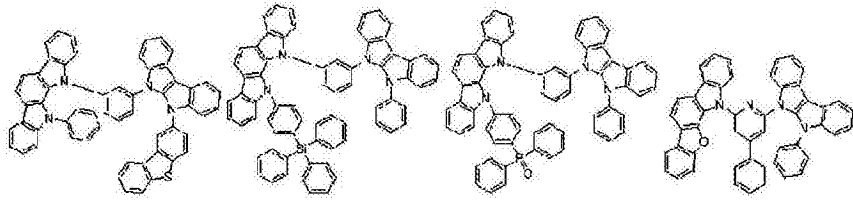


[0055]

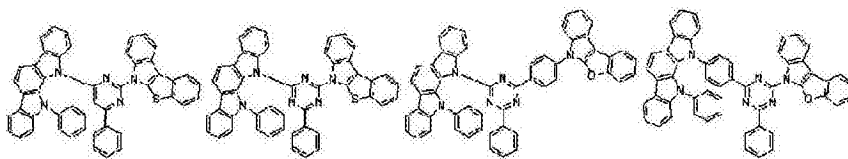
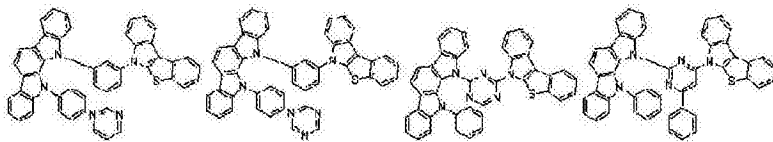
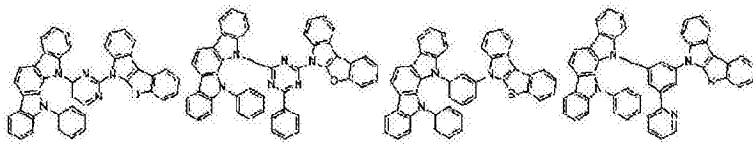
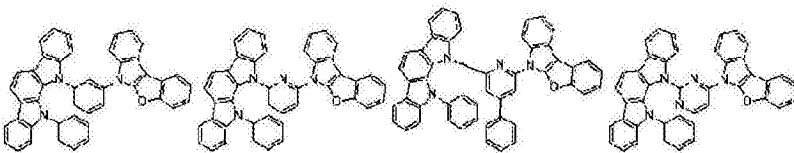
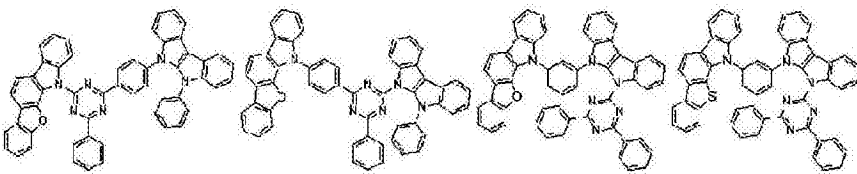
[0056]

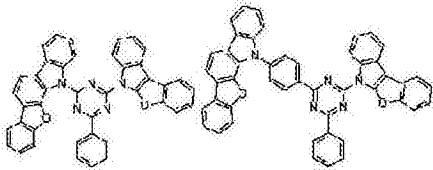
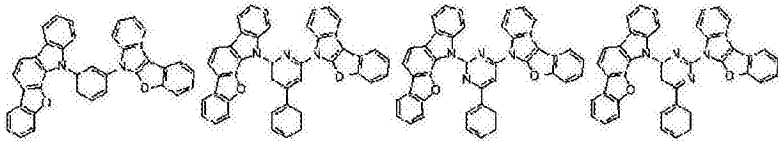
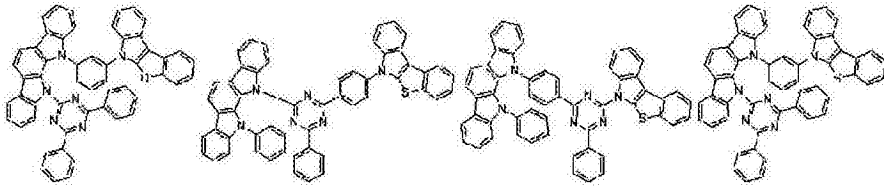




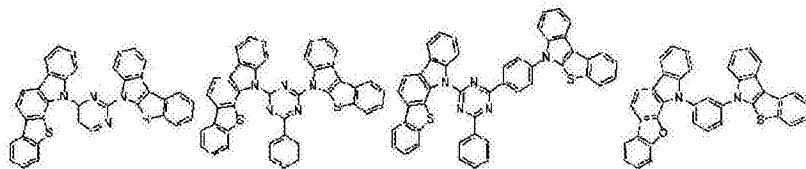
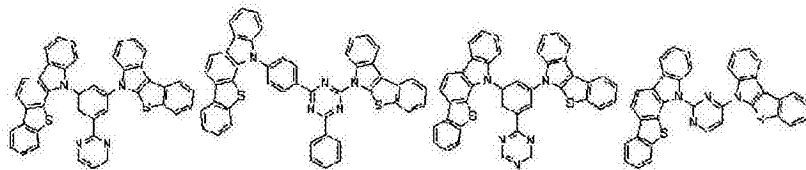
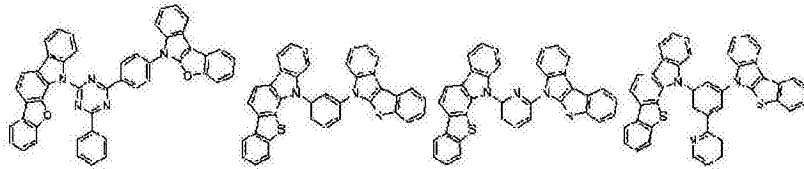


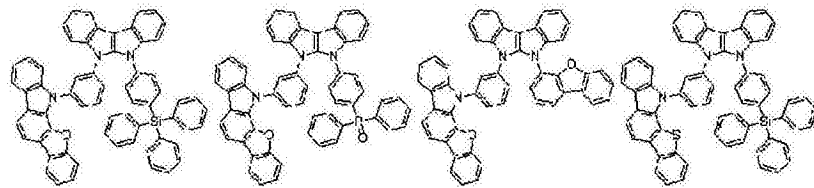
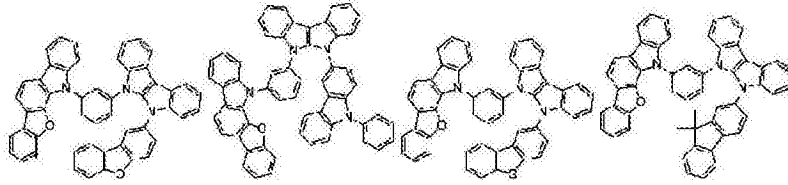
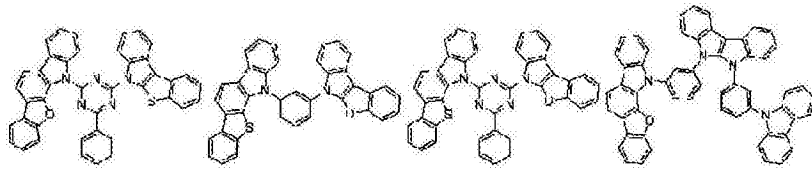
[0058]



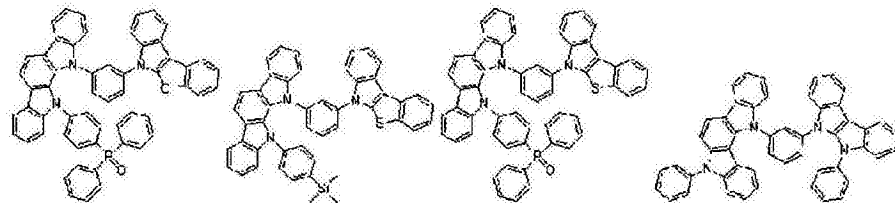
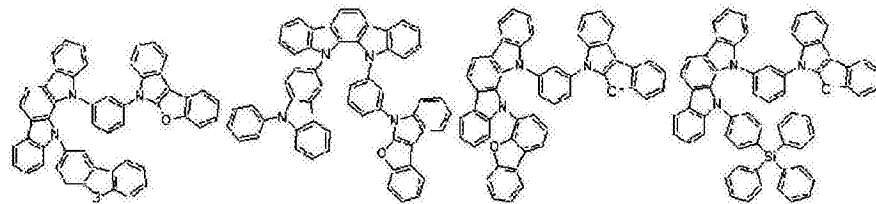
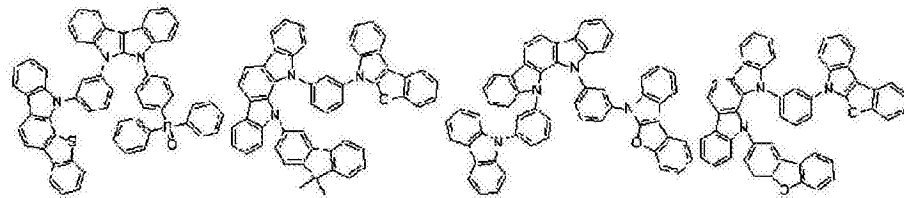


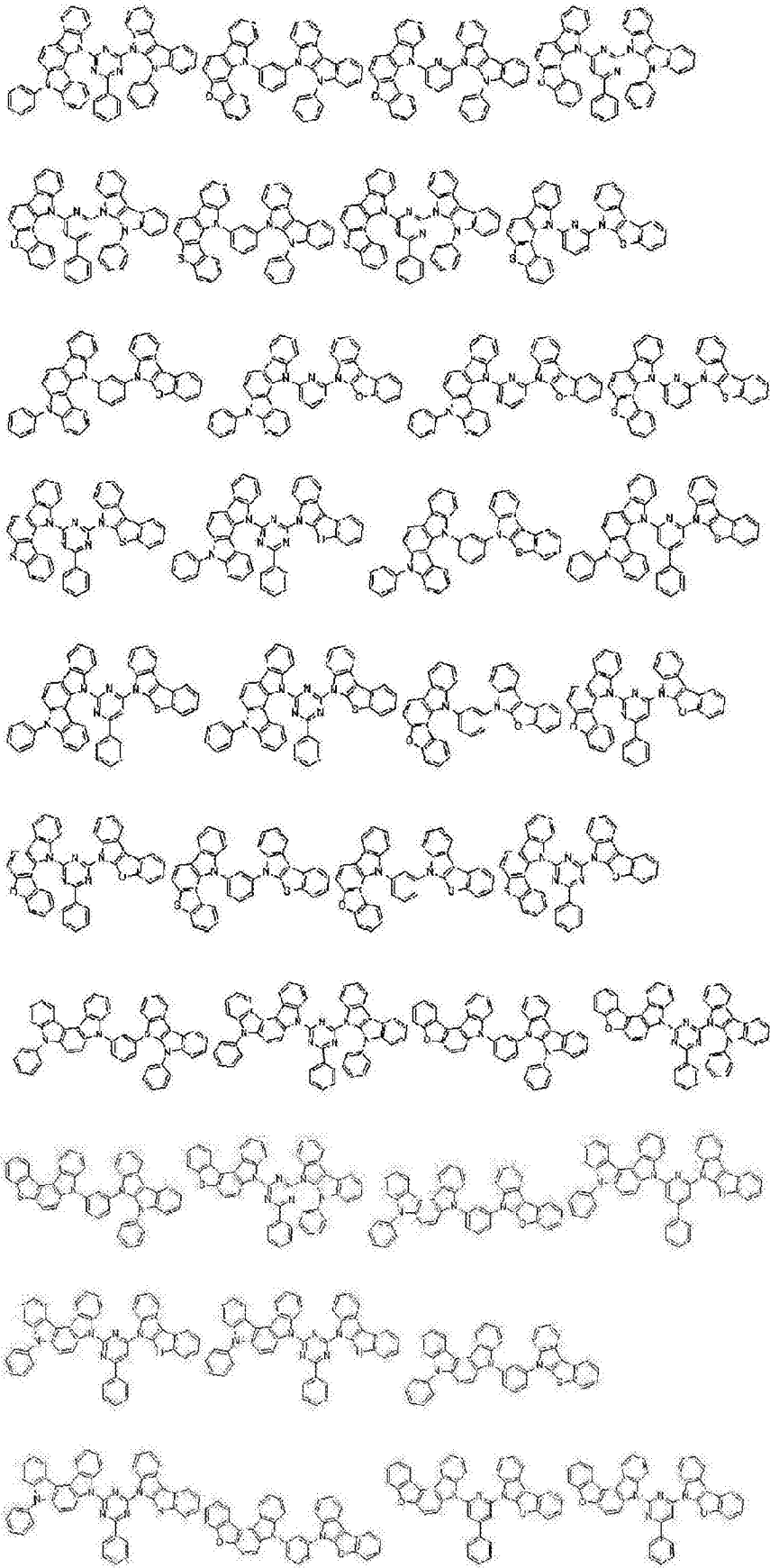
[0059]



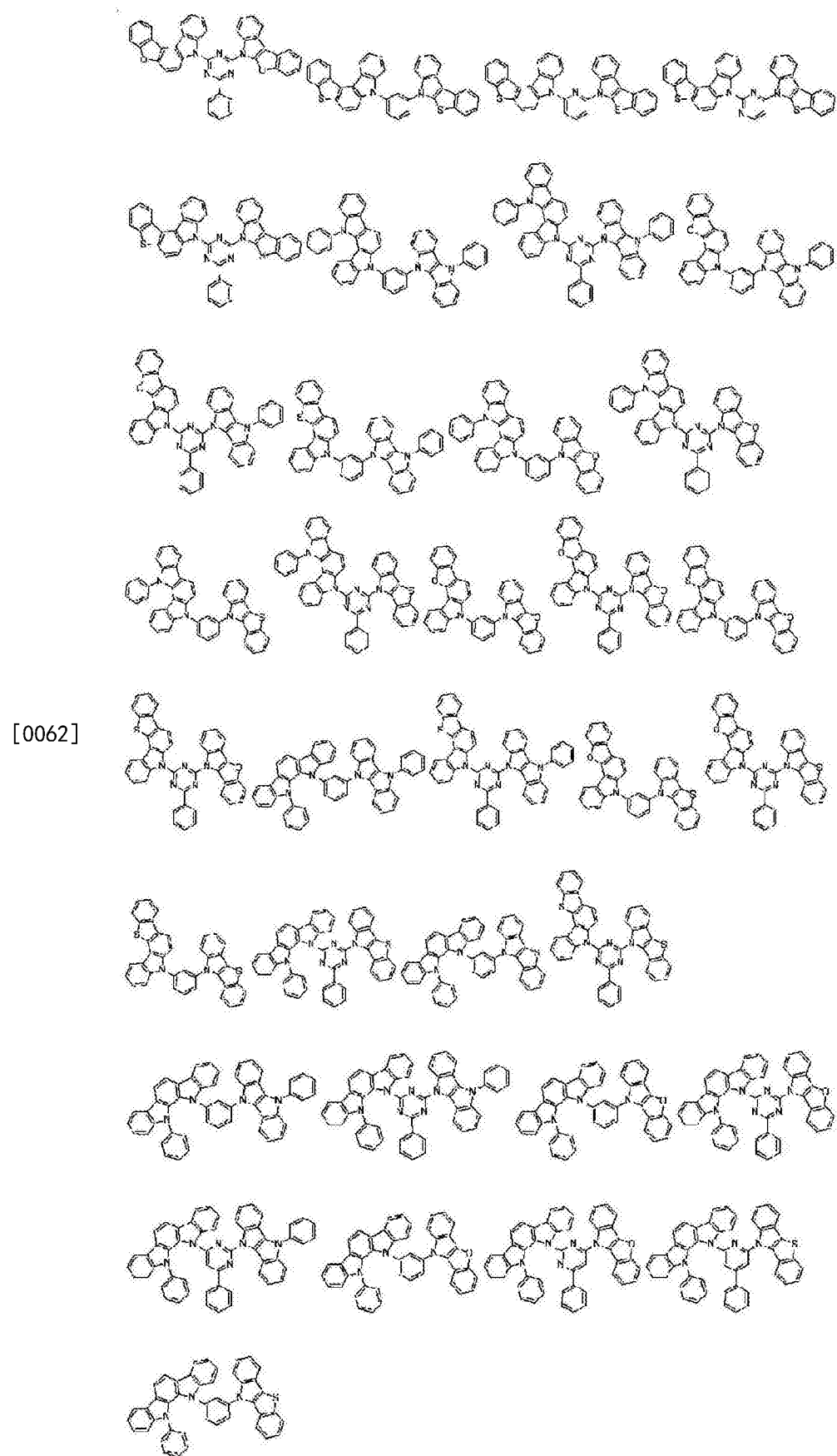


[0060]





[0061]

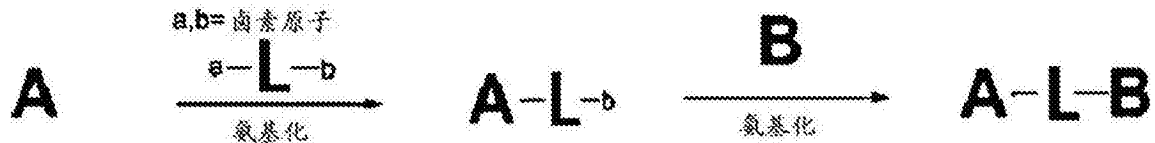


[0063] 根据本发明的化学式1的化合物由于电荷传递特性优异并具有高三重态能量及高T_g,从而在应用于有机发光元件时能够使其具有低驱动电压、高效率、低耗电、长寿命。

[0064] 此外,本发明的化合物可以通过下述反应式1所示的过程来制造。

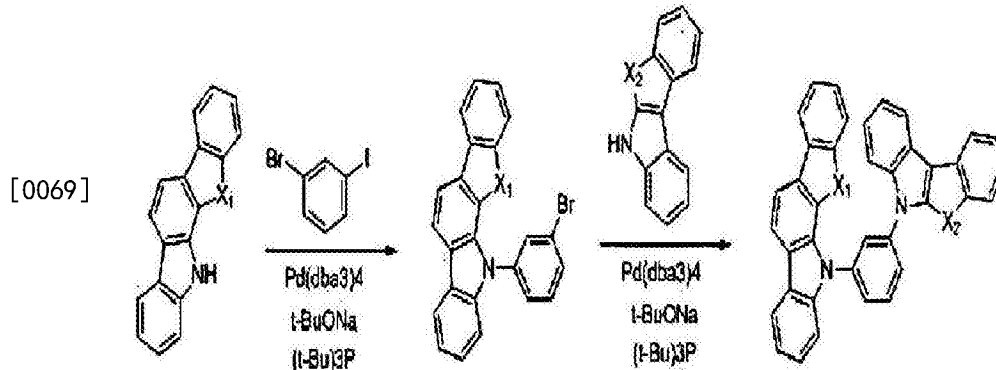
[0065] [反应式1]

[0066]



[0067] 作为具体例,可以应用反应式1-1。

[0068] [反应式1-1]



[0070] 上述反应式1和反应式1-1中,A、L、B、X₁、X₂与上述化学式1中的定义相同。

[0071] 此外,本发明提供在有机物层中包含上述化学式1所表示的化合物作为发光物质的有机发光元件。此时,本发明的化合物可以单独使用或者与公知的有机发光化合物一起使用。

[0072] 此外,本发明的有机发光元件包含含有上述化学式1所表示的化合物的1层以上的有机物层,如下说明上述有机发光元件的制造方法。

[0073] 上述有机发光元件可以在阳极(anode)与阴极(cathode)之间包含空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光层(EML)、电子传输层(ETL)、电子注入层(EIL)等有机物层一层以上。

[0074] 首先,在基板上部蒸镀具有高功函数的阳极电极用物质而形成阳极。此时,上述基板可以使用通常的有机发光元件中所使用的基板,特别是使用机械强度、热稳定性、透明性、表面光滑性、操作容易性及防水性优异的玻璃基板或透明塑料基板为佳。此外,作为阳极电极用物质,可以使用透明且导电性优异的氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化锡(SnO₂)、氧化锌(ZnO)等。上述阳极电极用物质可以通过通常的阳极形成方法来蒸镀,具体可以通过蒸镀法或溅射法来蒸镀。

[0075] 其次,可以通过真空蒸镀法、旋涂法、浇注法、LB(Langmuir-Blodgett,朗格缪尔布洛杰特)法等方法,在上述阳极电极上部形成空穴注入层物质,但从容易获得均匀的膜质、并且不易产生针孔(핀정공)等方面考虑,优选通过真空蒸镀法来形成。在通过上述真空蒸镀法来形成空穴注入层的情况下,其蒸镀条件虽然根据用作空穴注入层的材料的化合物、目标空穴注入层的结构和热特性等不同,但通常优选在50~500℃的蒸镀温度、10⁻⁸至10⁻³托(torr)的真空度、0.01至100Å/sec的蒸镀速度、10Å至5μm的层厚范围内适当选择。

[0076] 上述空穴注入层物质没有特别限制,可以使用美国专利第4,356,429号中所公开的酞菁铜等酞菁化合物或星型胺(스타머스트형 아민)衍生物类、即TCTA(4,4',4"-三(N-咪唑基)三苯基胺)、m-MTDATA(4,4',4"-三(3-甲基苯基氨基)三苯基胺)、m-MTDAPB(4,4',4"-三(3-甲基苯基氨基)苯氧基苯)、HI-406(N¹,N^{1'}-(联苯-4,4'-二基)双(N¹-(萘-1-基)-N⁴,N^{4'}-二苯基苯-1,4-二胺)等作为空穴注入层物质。

[0077] 其次,可以通过真空蒸镀法、旋涂法、浇注法、LB法等方法,在上述空穴注入层上部形成空穴传输层物质,但从容易获得均匀的膜质、并且不易产生针孔等的方面考虑,优选通过真空蒸镀法来形成。在通过上述真空蒸镀法来形成空穴传输层的情况下,其蒸镀条件虽然根据所使用的化合物而不同,但通常在与空穴注入层的形成几乎相同的条件范围内选择为佳。

[0078] 此外,上述空穴传输层物质没有特别限制,可以从空穴传输层中所使用的通常的公知物质中任意选择使用。具体地说,上述空穴传输层物质可以使用N-苯基咪唑、聚乙烯咪唑等咪唑衍生物,N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺(α -NPD)等具有芳香族稠环的通常的胺衍生物等。

[0079] 之后,可以通过真空蒸镀法、旋涂法、浇注法、LB法等方法,在上述空穴传输层上部形成发光层物质,但从容易获得均匀的膜质、并且不易产生针孔等的方面考虑,优选通过真空蒸镀法来形成。在通过上述真空蒸镀法来形成发光层的情况下,其蒸镀条件虽然根据所使用的化合物而不同,但通常在与空穴注入层的形成几乎相同的条件范围内选择为佳。此外,上述发光层材料可以使用本发明的化学式1所表示的化合物作为主体或掺杂剂。

[0080] 在使用上述化学式1所表示的化合物作为发光主体的情况下,可以将磷光或荧光掺杂剂一起使用而形成发光层。此时,作为荧光掺杂剂,可以使用从出光兴产公司(Idemitsu公司)可购入的IDE102、IDE105或BD142(N⁶,N¹²-双(3,4-二甲基苯基)-N⁶,N¹²-二苯基萘-6,12-二胺),作为磷光掺杂剂,可以共同真空蒸镀(掺杂)有绿色磷光掺杂剂Ir(ppy)₃(三(2-苯基吡啶)合铱)、作为蓝色磷光掺杂剂的F2Irpic(双[4,6-二氟苯基吡啶-N,C2']吡啶甲酰合铱(III),iridium III bis[4,6-di-fluorophenyl-pyridinato-N,C2']picoinate)、UDC公司的红色磷光掺杂剂RD61等。掺杂剂的掺杂浓度没有特别限制,但相对于主体100重量份,优选以0.01至15重量份掺杂有掺杂剂。如果掺杂剂的含量小于0.01重量份,则存在因掺杂剂量不充分而显色无法顺利完成的问题,在超过15重量份的情况下,存在因浓度猝灭现象而效率急剧降低的问题。

[0081] 此外,在发光层中并用磷光掺杂剂的情况下,为了防止三重态激子或空穴扩散到电子传输层的现象,优选通过真空蒸镀法或旋涂法,进一步层叠空穴阻挡材料(HBL)。此时可使用的空穴阻挡物质没有特别限制,可以从用作空穴阻挡材料的公知的材料中选择任一种来使用。例如可以举出咪唑二唑衍生物、三唑衍生物、菲咯啉衍生物或日本特开平11-329734(A1)中所记载的空穴阻挡材料等,可以代表性地使用BaIq(双(8-羟基-2-甲基喹啉)-联苯酚铝)、菲咯啉(phenanthrolines)系化合物(例如,UDC公司的BCP(Bathocuproine,浴铜灵))等。

[0082] 在如上形成的发光层上部,形成电子传输层,此时,上述电子传输层通过真空蒸镀法、旋涂法、浇注法等方法来形成,特别优选通过真空蒸镀法来形成。

[0083] 上述电子传输层材料发挥将从电子注入电极注入的电子稳定地传输的作用,其种类没有特别限制,例如可以使用喹啉衍生物,特别是三(8-羟基喹啉)铝(AlQ_3)、或ET4(6,6'-(3,4-二氨基-1,1-二甲基-1H-咪咯-2,5-二基)二-2,2'-联吡啶(6,6'-(3,4-디메시틸-1,1-디메틸-1H-실올-2,5-디일)디-2,2'-비피리딘))。此外,在电子传输层上部,可以层叠具有容易使电子从阴极注入的作用的物质、即电子注入层(EIL),作为电子注入层物质,可以利用LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaO等物质。

[0084] 此外,上述电子传输层的蒸镀条件根据所使用的化合物而不同,但通常在与空穴注入层的形成几乎相同的条件范围内选择为佳。

[0085] 之后,在上述电子传输层上部,可以形成电子注入层物质,此时,关于上述电子传输层,可以通过真空蒸镀法、旋涂法、浇注法等方法来形成通常的电子注入层物质,特别优选通过真空蒸镀法来形成。

[0086] 最后,通过真空蒸镀法或溅射法等方法,在电子注入层上部形成阴极形成用金属,从而用作阴极。在此,作为阴极形成用金属,可以使用具有低功函数的金属、合金、导电性化合物以及它们的混合物。作为具体例,有锂(Li)、镁(Mg)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镁-铟(Mg-In)、镁-银(Mg-Ag)等。此外,为了得到顶部发光元件(전면 발광소자),也可以采用使用ITO、IZO的透射型阴极。

[0087] 本发明的有机发光元件不仅能够实现阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极结构的有机发光元件,而且能够实现多种结构的有机发光元件的结构,也可以根据需要进行进一步形成一层或两层的中间层。

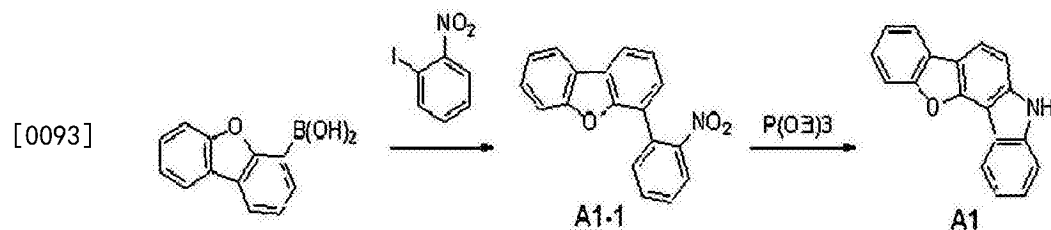
[0088] 如上所述,根据本发明形成的各有机物层的厚度可以根据所要求的程度来调节,优选为10至1000nm,更优选为20至150nm。

[0089] 此外,本发明的包含上述化学式1所表示的化合物的有机物层由于能够以分子单位调节有机物层的厚度,因此存在表面均匀、形态稳定性优异的优点。

[0090] 本发明的有机发光元件由于包含电荷传递特性优异并具有高三重态能量及高T_g的化学式1表示的化合物,从而能够表现出低驱动电压、高效率、低耗电、长寿命。

[0091] 以下,为了有助于理解本发明,公开优选的实施例,但下述实施例只不过例示本发明,本发明的范围并不限于下述实施例。

[0092] [中间体A1的合成]



[0094] [A1-1的合成]

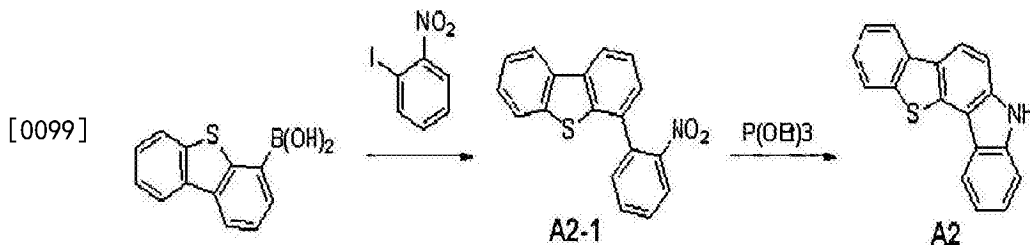
[0095] 在圆底烧瓶中,将二苯并[b,d]呋喃-4-基硼酸102.2g、1-碘-2-硝基苯100g溶解于甲苯1500mL,加入600mL的K₂CO₃(2M)和13.9g的Pd(PPh₃)₄,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到98.7g的

中间体A1-1(收率85%)。

[0096] [A1的合成]

[0097] 将98g的上述A1-1溶解于1,2-二氯苯500mI,然后添加330mI的P(OEt)₃,并进行回流搅拌。将有机层用MC提取并减压过滤后,上柱精制,得到52.3g的中间体A1(收率60%)。

[0098] [中间体A2的合成]



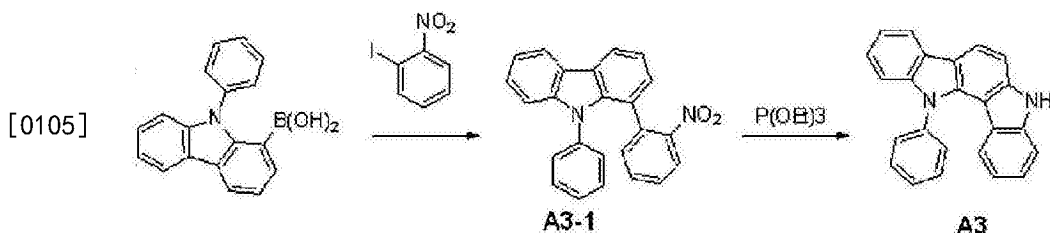
[0100] [A2-1的合成]

[0101] 在圆底烧瓶中,将二苯并[b,d]噻吩-4-基硼酸109.9g、1-碘-2-硝基苯100g溶解于甲苯1500mI,加入600mI的K₂CO₃(2M)和13.9g的Pd(PPh₃)₄,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到99.3g的中间体A2-1(收率81%)。

[0102] [A2的合成]

[0103] 将99g的上述A2-1溶解于1,2-二氯苯490mI,然后添加320mI的P(OEt)₃,并进行回流搅拌。将有机层用MC提取并减压过滤后,上柱精制,得到54.0g的中间体A2(收率61%)。

[0104] [中间体A3的合成]



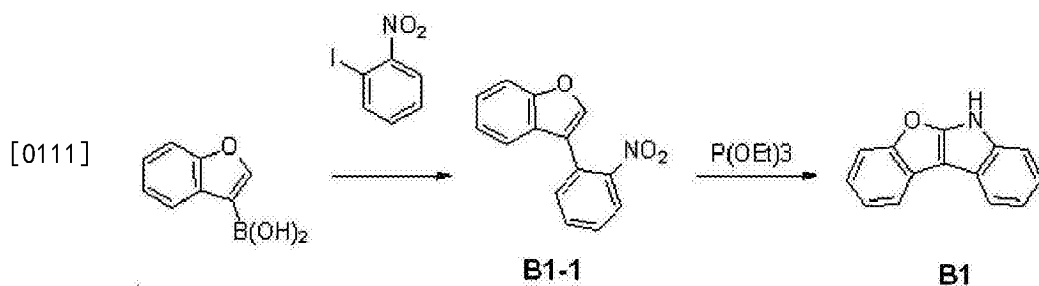
[0106] [A3-1的合成]

[0107] 在圆底烧瓶中,将(9-苯基-9H-咪唑-1-基)硼酸124.53g、1-碘-2-硝基苯90g溶解于甲苯1500mI,加入540mI的K₂CO₃(2M)和12.5g的Pd(PPh₃)₄,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到105.4g的中间体A3-1(收率80%)。

[0108] [A3的合成]

[0109] 将105g的上述A3-1溶解于1,2-二氯苯530mI,然后添加290mI的P(OEt)₃,并进行回流搅拌。将有机层用MC提取并减压过滤后,上柱精制,得到39.2g的中间体A3(收率41%)。

[0110] [中间体B1的合成]



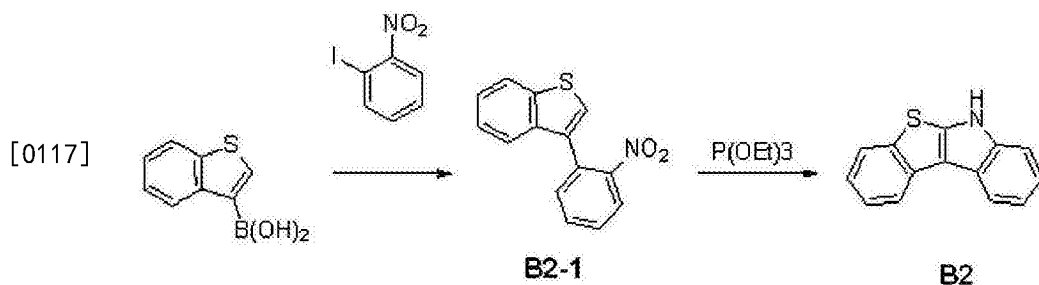
[0112] [B1-1的合成]

[0113] 在圆底烧瓶中,将苯并呋喃-3-基硼酸78.5g、1-碘-2-硝基苯100g溶解于甲苯1000mI,加入600mI的K₂CO₃(2M)和13.9g的Pd(PPh₃)₄,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到78.7g的中间体B1-1(收率82%)。

[0114] [B1的合成]

[0115] 将78g的上述B1-1溶解于1,2-二氯苯400mI,然后添加260mI的P(OEt)₃,并进行回流搅拌。将有机层用MC提取并减压过滤后,上柱精制,得到36.4g的中间体B1(收率54%)。

[0116] [中间体B2的合成]



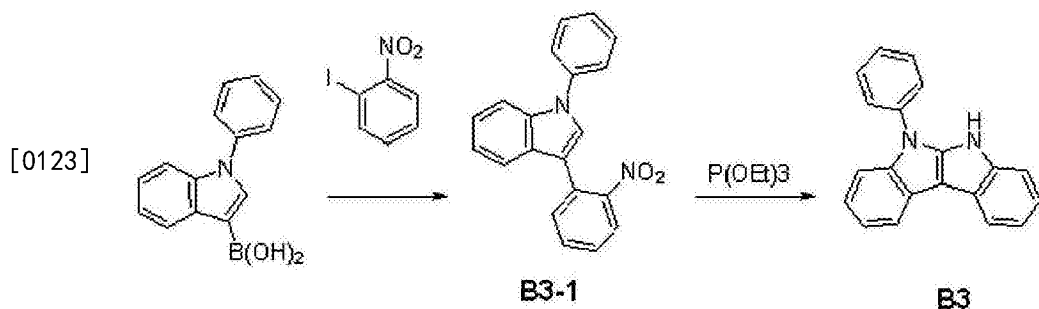
[0118] [B2-1的合成]

[0119] 在圆底烧瓶中,将苯并[b]噻吩-3-基硼酸87.7g、1-碘-2-硝基苯100g溶解于甲苯1000mI,加入600mI的K₂CO₃(2M)和13.9g的Pd(PPh₃)₄,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到82g的中间体B2-1(收率80%)。

[0120] [B2的合成]

[0121] 将80g的上述B2-1溶解于1,2-二氯苯400mI,然后添加310mI的P(OEt)₃,并进行回流搅拌。将有机层用MC提取并减压过滤后,上柱精制,得到39.8g的中间体B2(收率57%)。

[0122] [中间体B3的合成]



[0124] [B3-1的合成]

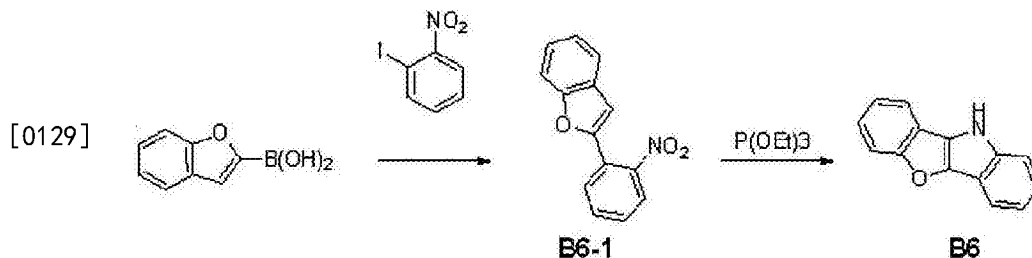
[0125] 在圆底烧瓶中,将(1-苯基-1H-吡唑-3-基)硼酸102.8g、1-碘-2-硝基苯90g溶解于

甲苯1000mI,加入540mI的K₂CO₃(2M)和12.5g的Pd(PPh₃)₄,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到93.1g的中间体B3-1(收率82%)。

[0126] [B3的合成]

[0127] 将93g的上述B3-1溶解于1,2-二氯苯460mI,然后添加290mI的P(OEt)₃,并进行回流搅拌。将有机层用MC提取并减压过滤后,上柱精制,得到40.9g的中间体B3(收率49%)。

[0128] [中间体B6的合成]



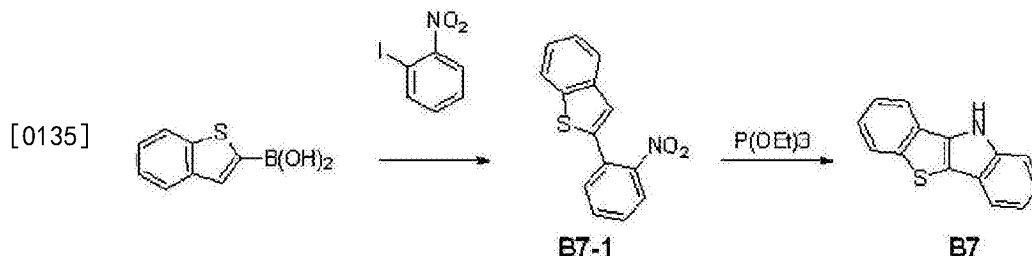
[0130] [B6-1的合成]

[0131] 在圆底烧瓶中,将苯并呋喃-2-基硼酸78.5g、1-碘-2-硝基苯100g溶解于甲苯1000mI,加入600mI的K₂CO₃(2M)和13.9g的Pd(PPh₃)₄,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到81.6g的中间体B6-1(收率85%)。

[0132] [B6的合成]

[0133] 将78g的上述B6-1溶解于1,2-二氯苯410mI,然后添加330mI的P(OEt)₃,并进行回流搅拌。将有机层用MC提取并减压过滤后,上柱精制,得到中间体42.1g(收率60%)。

[0134] [中间体B7的合成]



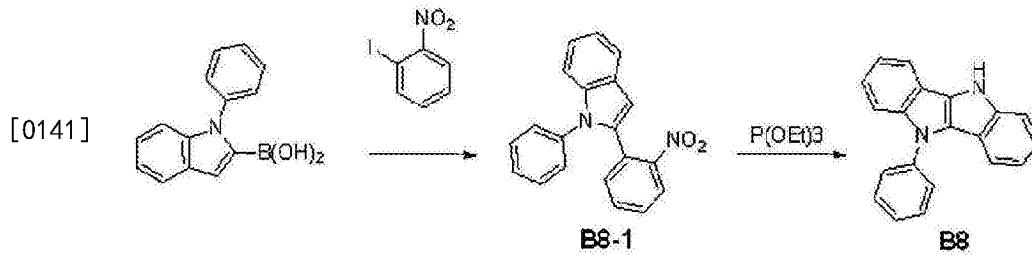
[0136] [B7-1的合成]

[0137] 在圆底烧瓶中,将苯并[b]噻吩-2-基硼酸85.7g、1-碘-2-硝基苯100g溶解于甲苯1000mI,加入600mI的K₂CO₃(2M)和13.9g的Pd(PPh₃)₄,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到80.9g的中间体B7-1(收率79%)。

[0138] [B7的合成]

[0139] 将80g的上述B7-1溶解于1,2-二氯苯400mI,然后添加310mI的P(OEt)₃,并进行回流搅拌。将有机层用MC提取并减压过滤后,上柱精制,得到38.5g的中间体B7(收率55%)。

[0140] [中间体B8的合成]



[0142] [B8-1的合成]

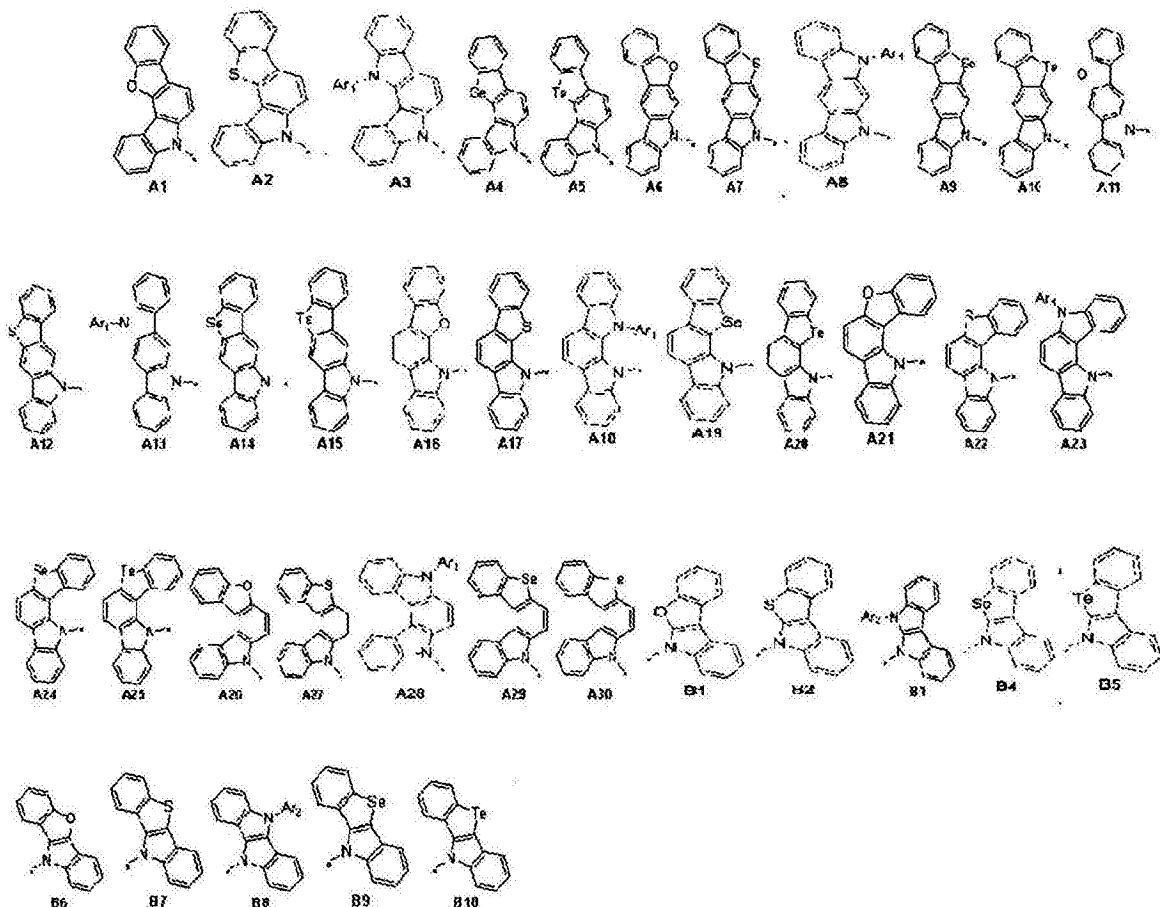
[0143] 在圆底烧瓶中,将(1-苯基-1H-咪唑-2-基)硼酸102.8g、1-碘-2-硝基苯90g溶解于甲苯1000mL,加入540mL的 K_2CO_3 (2M)和12.5g的 $Pd(PPh_3)_4$,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到87.5g的中间体B8-1(收率77%)。

[0144] [B8的合成]

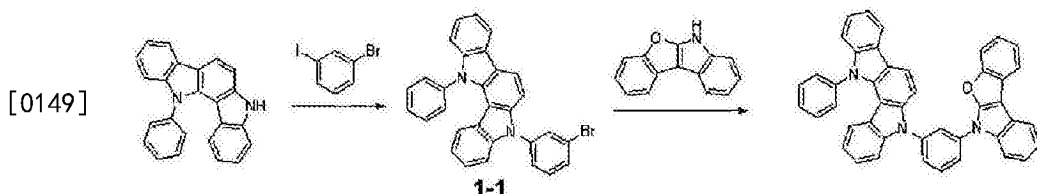
[0145] 将87g的上述B8-1溶解于1,2-二氯苯430mL,然后添加270mL的 $P(OEt)_3$,并进行回流搅拌。将有机层用MC提取并减压过滤后,上柱精制,得到25.7g的中间体B8(收率33%)。

[0146] 利用上述中间体合成法,改变起始物质,合成下述中间体。

[0147]



[0148] 实施例1:化合物1的合成

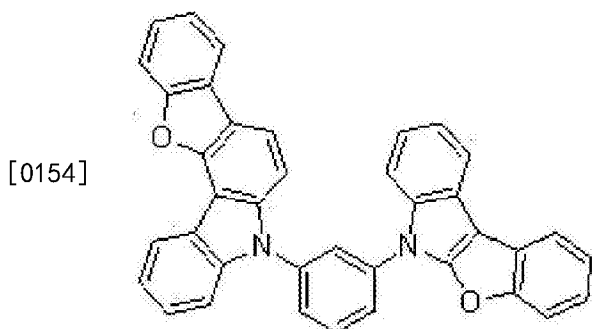


[0150] 将4.0g的上述中间体A3、4.1g的1-溴-3-碘苯、1.7g的t-BuONa、0.45g的Pd₂(dba)₃、0.6mL的(t-Bu)₃P溶解于甲苯60mL,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应终止后,将有机层用MC提取并减压过滤,然后上柱精制,得到2.05g的中间体1-1(收率35%)。

[0151] 将2.05g的上述中间体1-1、2.05g的中间体B1、0.61g的t-BuONa、0.15g的Pd₂(dba)₃、0.2mL的(t-Bu)₃P溶解于甲苯30mL,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应终止后,将有机层用MC提取并减压过滤,然后上柱精制,得到1.34g的化合物1(收率52%)。

[0152] m/z: 613.22(100.0%)、614.22(47.9%)、615.22(11.8%)、616.23(1.7%)、614.21(1.1%)

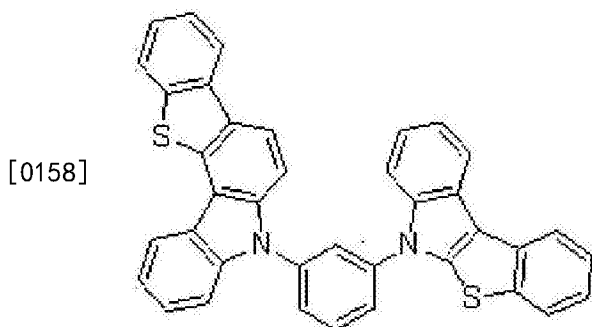
[0153] 实施例2:化合物2的合成



[0155] 利用中间体A1来代替中间体A3,除此之外,通过与化合物1相同的方法来合成化合物2。

[0156] m/z: 538.17(100.0%)、539.17(42.2%)、540.17(8.9%)、541.18(1.3%)

[0157] 实施例3:化合物3的合成

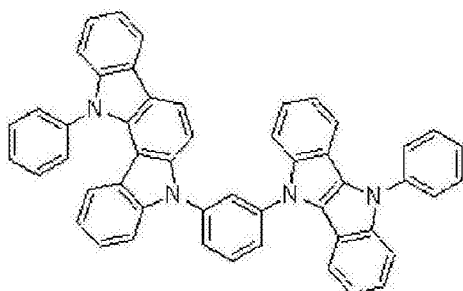


[0159] 利用中间体A2来代替中间体A3,利用中间体B2来代替中间体B1,除此之外,通过与化合物1相同的方法来合成化合物3。

[0160] m/z: 570.12(100.0%)、571.13(41.4%)、572.12(9.4%)、572.13(9.0%)、573.12(3.9%)、571.12(2.3%)、573.13(1.3%)

[0161] 实施例4:化合物4的合成

[0162]

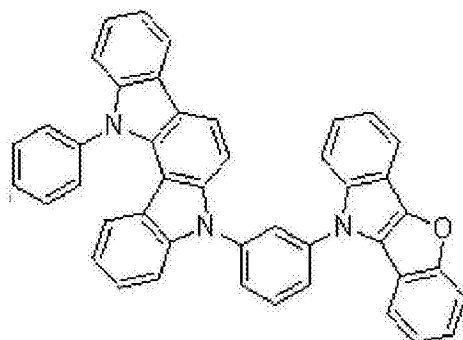


[0163] 利用中间体B8来代替中间体B1,除此之外,通过与化合物1相同的方法来合成化合物4。

[0164] m/z : 688.26(100.0%), 689.27(54.4%), 690.27(14.5%), 691.27(2.7%), 689.26(1.5%)

[0165] 实施例5:化合物5的合成

[0166]

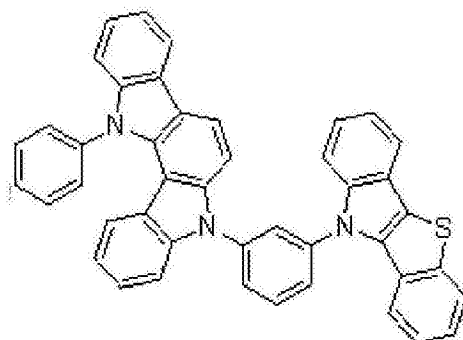


[0167] 利用中间体B6来代替中间体B1,除此之外,通过与化合物1相同的方法来合成化合物5。

[0168] m/z : 613.22(100.0%), 614.22(47.9%), 615.22(11.8%), 616.23(1.7%), 614.21(1.1%)

[0169] 实施例6:化合物6的合成

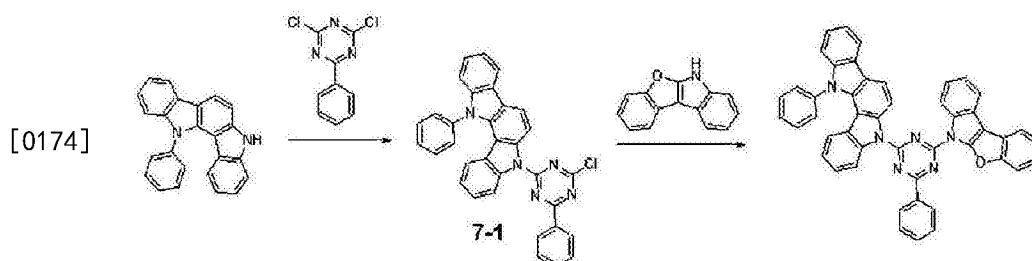
[0170]



[0171] 利用中间体B7来代替中间体B1,除此之外,通过与化合物1相同的方法来合成化合物6。

[0172] m/z : 629.19(100.0%), 630.20(47.9%), 631.20(11.6%), 631.19(5.1%), 632.19(2.2%), 630.19(1.9%), 632.20(1.9%)

[0173] 实施例7:化合物7的合成

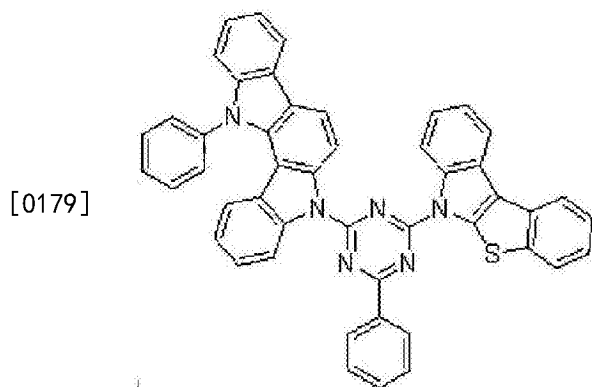


[0175] 将4.0g的上述中间体A3、0.35g的NaH放入40mI的DMF并搅拌。向其中缓慢滴加将2,4-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪3.26g溶解于35mI的DMF后的溶液。在常温搅拌后,通过TLC确认反应终止,进行二氧化硅过滤,然后重结晶,得到2.70g的中间体7-1(收率43%)。

[0176] 将0.90g的上述中间体B1、0.13g的NaH放入10mI的DMF并搅拌。向其中缓慢滴加将2.72g的中间体7-1溶解于30mI的DMF后的溶液。在常温搅拌后,通过TLC确认反应终止,进行二氧化硅过滤,然后重结晶,得到1.56g的化合物7(收率52%)。

[0177] m/z : 692.23(100.0%)、693.24(51.2%)、694.24(13.0%)、695.24(2.4%)、693.23(2.2%)、694.23(1.1%)

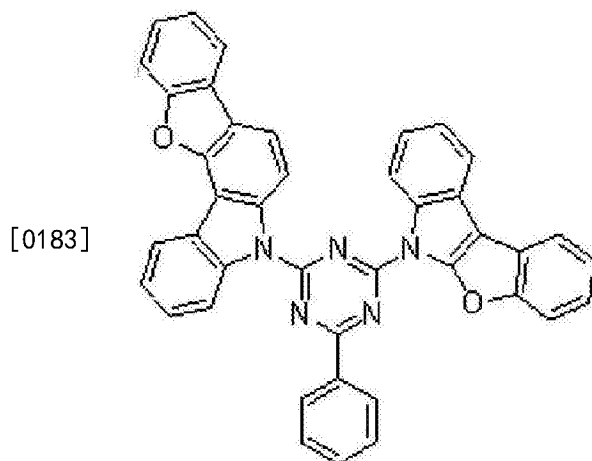
[0178] 实施例8:化合物8的合成



[0180] 利用中间体B2来代替中间体B1,除此之外,通过与化合物7相同的方法来合成化合物8。

[0181] m/z : 708.21(100.0%)、709.21(53.9%)、710.22(12.8%)、710.21(6.1%)、711.21(2.6%)、711.22(2.2%)

[0182] 实施例9:化合物9的合成



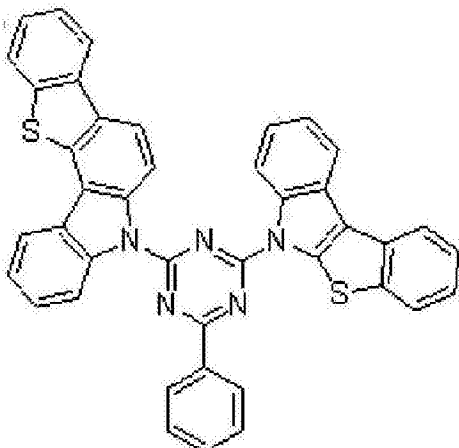
[0184] 利用中间体A1来代替中间体A3,除此之外,通过与化合物7相同的方法来合成化合

物9。

[0185] m/z : 617.19(100.0%)、618.19(44.7%)、619.19(11.0%)、618.18(1.8%)、620.20(1.4%)

[0186] 实施例10:化合物10的合成

[0187]



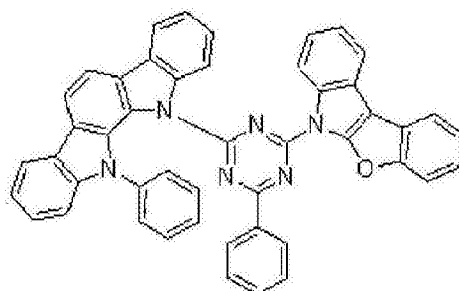
[0188] 利用中间体A2来代替中间体A3,利用中间体B2来代替中间体B1,除此之外,通过与化合物7相同的方法来合成化合物10。

[0189] m/z : 649.14(100.0%)、650.14(47.8%)、651.14(10.6%)、651.15(9.7%)、652.14(4.2%)、652.15(1.5%)

[0190] *

[0191] 实施例11:化合物11的合成

[0192]

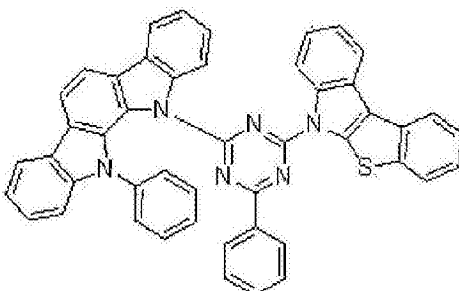


[0193] 利用中间体A18来代替中间体A3,除此之外,通过与化合物7相同的方法来合成化合物11。

[0194] m/z : 692.23(100.0%)、693.24(51.2%)、694.24(13.0%)、695.24(2.4%)、693.23(2.2%)、694.23(1.1%)

[0195] 实施例12:化合物12的合成

[0196]



[0197] 利用中间体A18来代替中间体A3,利用中间体B2来代替中间体B1,除此之外,通过

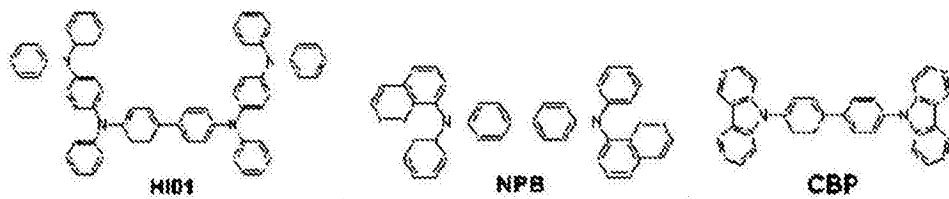
与化合物7相同的方法来合成化合物12。

[0198] m/z : 708.21(100.0%)、709.21(53.9%)、710.22(12.8%)、710.21(6.1%)、711.21(2.6%)、711.22(2.2%)

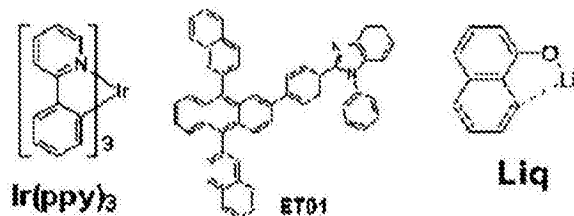
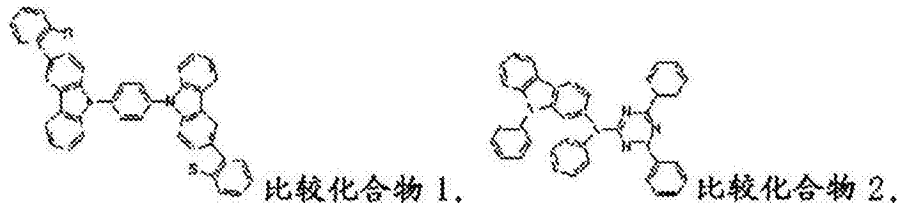
[0199] 有机发光元件的制造

[0200] 按照图1中所记载的结构,制造有机发光元件。关于有机发光元件,从下依次层叠阳极(양극)(空穴注入电极11)/空穴注入层12/空穴传输层13/发光层14/电子传输层15/阴极(음극)(电子注入电极16)。

[0201] 实施例和比较例的空穴注入层12、空穴传输层13、发光层14、电子传输层15使用了如下物质。



[0202]



[0203] 实施例13

[0204] 将以**1500 Å**厚度薄膜涂布有氧化铟锡(ITO)的玻璃基板用蒸馏水、超声波清洗。蒸馏水清洗结束后,用异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂进行超声波清洗并干燥,然后移送至等离子清洗机后,利用氧等离子体,将上述基板清洗5分钟后,利用热真空镀膜机(thermal evaporator),在ITO基板上部,制造空穴注入层HT01**600 Å**、作为空穴传输层的NPB**250 Å**的膜。然后,作为发光层,上述化合物1中以10%掺杂Ir(ppy)₃,制造**250 Å**的膜。然后,作为电子传输层,以ET01:Liq(1:1)制造**300 Å**的膜后,制造LiF**10 Å**的膜、铝(Al)**1000 Å**的膜,将该元件在手套箱中密封(Encapsulation),从而制作绿色有机发光元件。

[0205] 实施例14至实施例24

[0206] 通过与实施例13相同的方法,制作分别使用化合物2至12作为发光层主体进行制膜的绿色有机发光元件。

[0207] 比较例1

[0208] 使用CBP来代替上述实施例1的发光层主体中的化合物1,除此之外,通过相同的方法来制作绿色有机发光元件。

[0209] 比较例2

[0210] 使用比较化合物1来代替上述实施例1的发光层主体中的化合物1,除此之外,通过相同的方法来制作绿色有机发光元件。

[0211] 比较例3

[0212] 使用比较化合物2来代替上述实施例1的发光层主体中的化合物1,除此之外,通过相同的方法来制作绿色有机发光元件。

[0213] 有机发光元件的性能评价

[0214] 通过吉时利2400数字源表(Kiethley 2400source measurement unit)施加电压,注入电子和空穴,利用柯尼卡美能达(Konica Minolta)分光辐射计(CS-2000),测定发出光时的亮度,从而在大气压条件下测定针对施加电压的电流密度和亮度,评价实施例和比较例的有机发光元件的性能,将其结果示于表1。

[0215] 表1

[0216] [表1]

[0217]

	Op. V	QE(%)	Cd/A	lm/w	CIE _x	CIE _y	寿命@ 1000nit
实施例 13	6.900	17.21	47.68	20.11	0.301	0.621	40
实施例 14	6.921	17.32	50.21	20.03	0.299	0.619	42
实施例 15	6.897	17.29	49.90	21.04	0.298	0.620	41
实施例 16	6.904	17.33	49.01	20.01	0.300	0.623	40
实施例 17	6.945	16.99	50.21	19.39	0.298	0.614	43
实施例 18	6.984	16.80	49.92	20.24	0.298	0.609	51
实施例 19	6.879	17.01	48.01	21.12	0.297	0.618	55
实施例 20	6.889	17.25	48.65	20.23	0.302	0.609	53
实施例 21	6.891	16.90	47.28	21.00	0.300	0.620	52
实施例 22	6.901	17.42	49.63	19.78	0.299	0.622	50
实施例 23	6.889	17.16	49.11	20.14	0.299	0.619	50
实施例 24	6.900	16.97	46.52	19.81	0.301	0.631	53
比较例 1	7.824	12.43	38.12	13.72	0.301	0.623	25
比较例 2	7.309	14.50	40.01	17.55	0.302	0.619	30
比较例 3	7.021	16.12	42.98	18.07	0.300	0.622	35

[0218] 如上述表1所示可确认到,本发明的实施例与比较例1至3相比,有机发光元件的物性在所有方面上均优异。

[0219] 产业上可利用性

[0220] 本发明的发光化合物由于电荷传递特性优异并具有高三重态能量及高Tg,从而在应用于有机发光元件时能够使其具有低驱动电压、高效率、低耗电、长寿命。

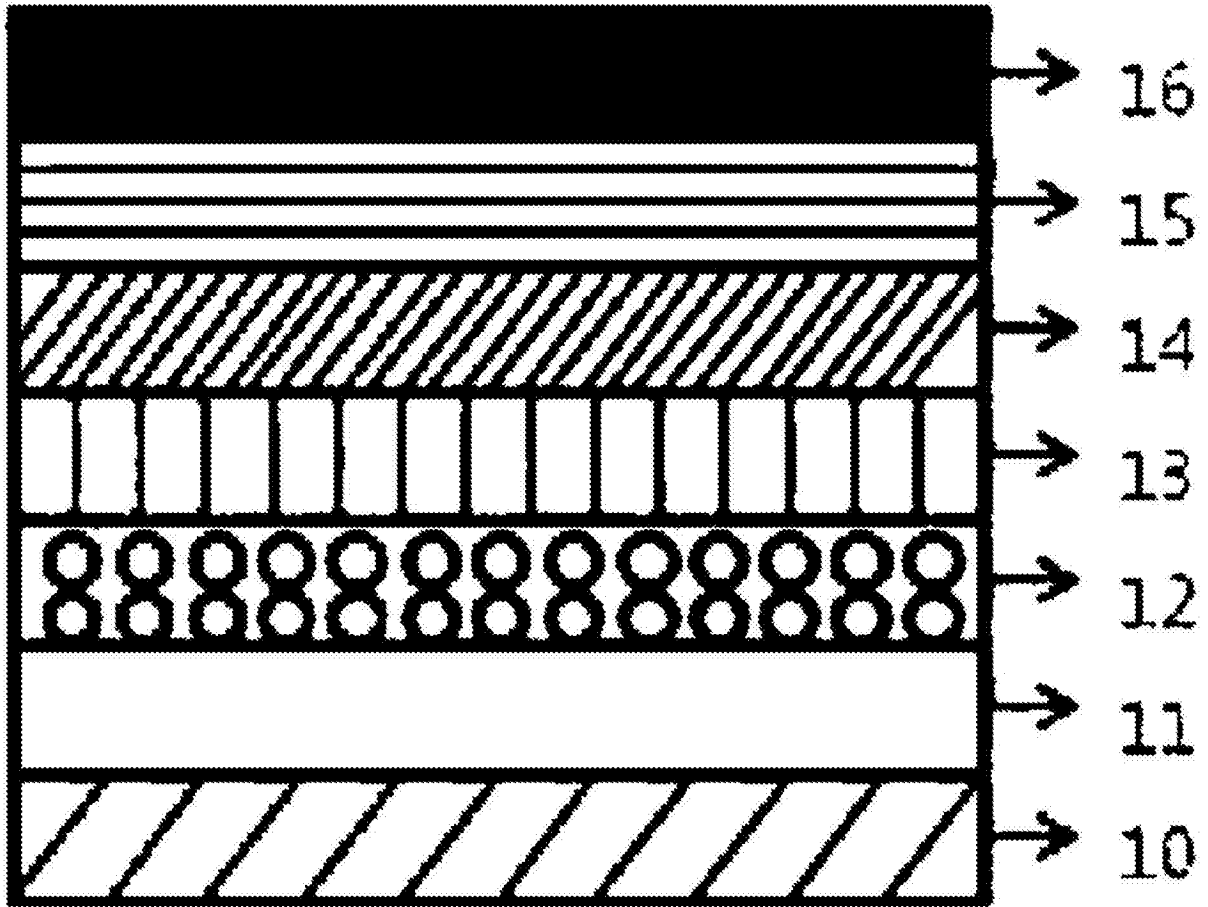


图1

专利名称(译)	新型发光化合物以及包含其的有机发光元件		
公开(公告)号	CN105765030A	公开(公告)日	2016-07-13
申请号	CN201480063382.0	申请日	2014-11-20
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东进世美肯		
申请(专利权)人(译)	东进世美肯株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	东进世美肯株式会社		
[标]发明人	咸昊完 金奉记 安贤哲 金东骏 韩政佑 金槿泰 李莹振 林东焕		
发明人	咸昊完 金奉记 安贤哲 金东骏 韩政佑 金槿泰 李莹振 林东焕		
IPC分类号	C09K11/06 C07D487/04 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1048 C09K2211/1051 C09K2211/1059 C09K2211/1062 C09K2211/1066 H01L51/0071 H01L51/50 H05B33 /14		
代理人(译)	苗堃		
优先权	1020130141068 2013-11-20 KR		
其他公开文献	CN105765030B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的有机发光化合物由于电荷传递特性优异并具有高三重态能量及高T_g，从而在应用于有机发光元件时能够使其具有低驱动电压、高效率、低耗电、长寿命。

