



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105143398 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201380074818. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 09. 25

C09K 11/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 251/24(2006. 01)

10-2013-0055939 2013. 05. 16 KR

H01L 51/50(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 09. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2013/008584 2013. 09. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/185595 K0 2014. 11. 20

(71) 申请人 第一毛织株式会社

地址 韩国庆尚北道龟尾市龟尾大路 58 番地

(72) 发明人 李韩壹 柳银善 姜东敏 姜义洙

梁容卓 吴在镇 柳东圭 李相信

张洧娜 郑守泳 韩秀真 洪振硕

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理

有限公司 11205

代理人 杨文娟 臧建明

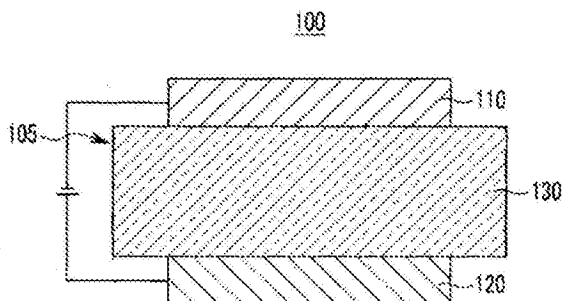
权利要求书15页 说明书33页 附图1页

(54) 发明名称

用于有机光电元件的发光材料、有机光电元件及显示元件

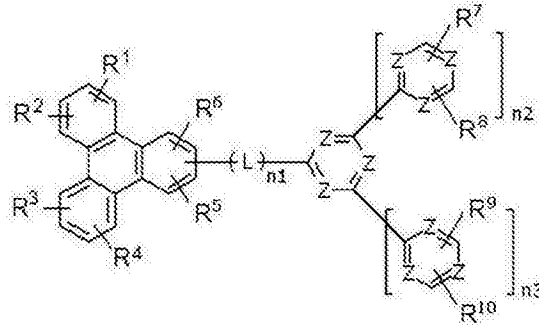
(57) 摘要

本发明有关于一种用于有机光电元件的发光材料,其由化学式 1 表示;一种有机光电元件,其包括上述用于有机光电元件的发光材料;以及一种显示元件,其包括上述有机光电元件。



1. 一种发光材料,用于有机光电元件,所述发光材料由化学式 1 表示:

[化学式 I]



其中,化学式 1 中,

Z 各自独立地为 N 或 CR<sup>a</sup>,

至少一 Z 为 N,

R<sup>1</sup>至 R<sup>10</sup>以及 R<sup>a</sup>各自独立地为氢、氘、经取代或未经取代的 C1 至 C10 烷基、经取代或未经取代的 C6 至 C12 芳基或其组合,

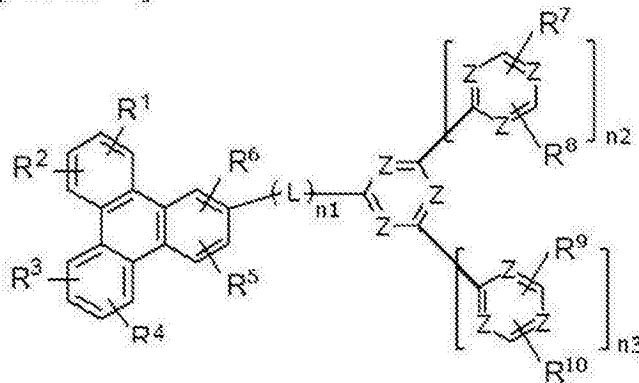
L 是经取代或未经取代的伸苯基、经取代或未经取代的伸联苯基或经取代或未经取代的伸三联苯基,

n1 至 n3 各自独立地为 0 或 1,且

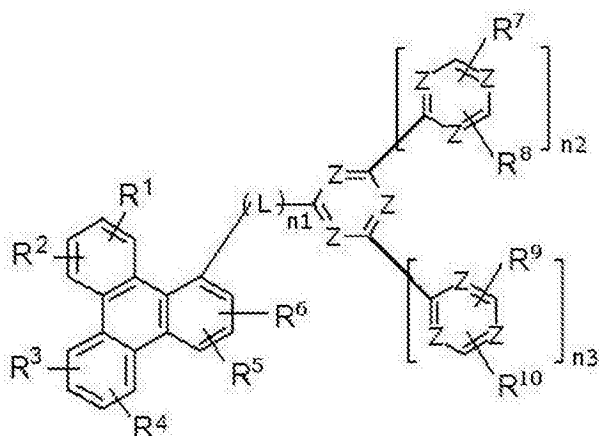
n1+n2+n3 ≥ 1。

2. 根据权利要求 1 所述的发光材料,其中所述发光材料由化学式 1-I 或化学式 1-II 表示:

[化学式 1-I]



[化学式 1-II]



其中,化学式 1-I 或 1-II 中,

Z 各自独立地为 N 或 CR<sup>a</sup>,

至少一 Z 为 N,

R<sup>1</sup> 至 R<sup>10</sup> 以及 R<sup>a</sup> 各自独立地为氢、氘、经取代或未经取代的 C1 至 C10 烷基、经取代或未经取代的 C6 至 C12 芳基或其组合,

L 是经取代或未经取代的伸苯基、经取代或未经取代的伸联苯基或经取代或未经取代的伸三联苯基,

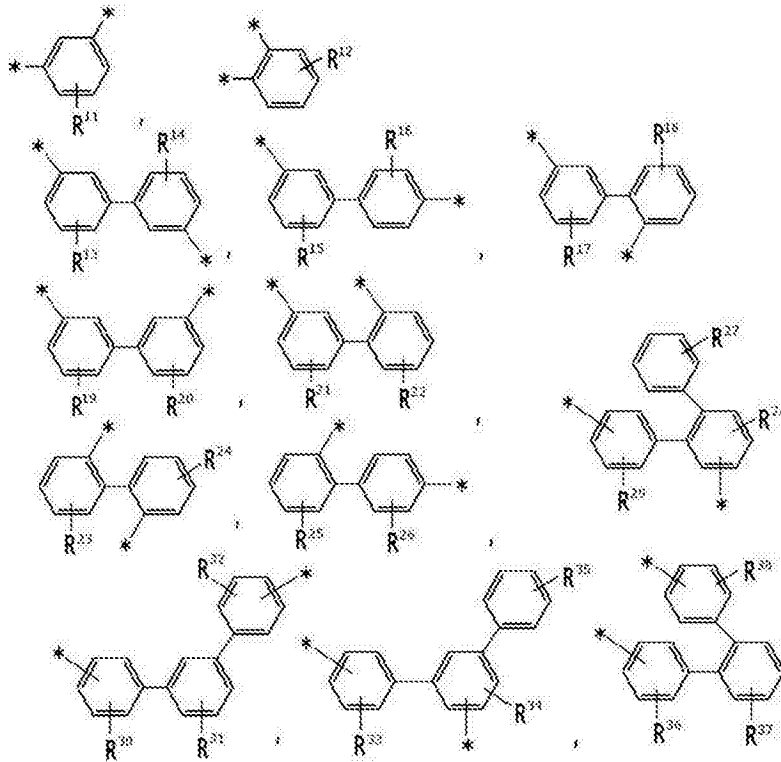
n<sub>1</sub> 至 n<sub>3</sub> 各自独立地为 0 或 1, 且

n<sub>1</sub>+n<sub>2</sub>+n<sub>3</sub> ≥ 1。

3. 根据权利要求 1 所述的发光材料, 其中 L 是经取代或未经取代的弯折结构的伸苯基、经取代或未经取代的弯折 (kink) 结构的伸联苯基或经取代或未经取代的弯折结构的伸三联苯基。

4. 根据权利要求 3 所述的发光材料, 其中 L 为自列于群组 1 的经取代或未经取代的基团中选出的 一者 :

[群组 1]

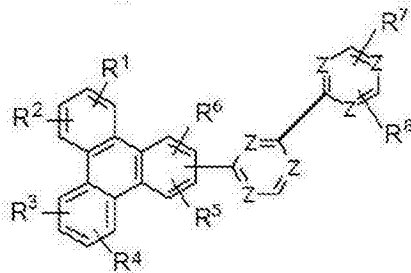


其中R<sup>11</sup>至R<sup>38</sup>各自独立地为氢、氘、经取代或未经取代的C1至C10烷基、经取代或未经取代的C3至C30环烷基、经取代或未经取代的C3至C30杂环烷基、经取代或未经取代的C6至C30芳基、经取代或未经取代的C2至C30杂芳基、经取代或未经取代的胺基、经取代或未经取代的C6至C30芳氨基、经取代或未经取代的C6至C30杂芳胺基、经取代或未经取代的C1至C30烷氧基、卤素、含卤基、氰基、羟基、氨基、硝基、羧基、二茂铁基或其组合。

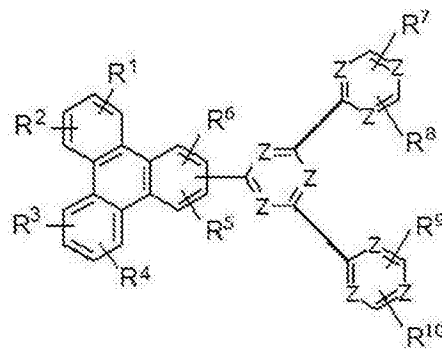
5. 根据权利要求1所述的发光材料,其中所述发光材料具有至少两个弯折结构。

6. 根据权利要求1所述的发光材料,其中所述发光材料由化学式1a或化学式1b表示:

[化学式 1a]



[化学式 1b]



其中,化学式 1a 或化学式 1b 中,

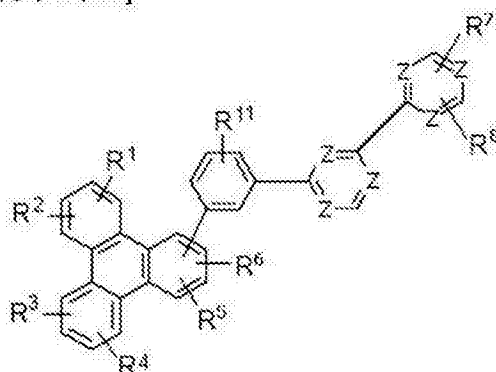
Z 各自独立地为 N 或 CR<sup>a</sup>,

至少一 Z 为 N,且

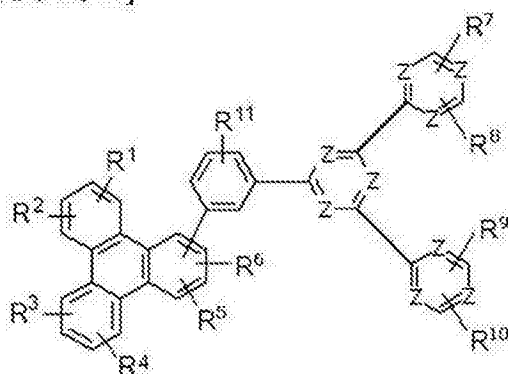
R<sup>1</sup>至 R<sup>10</sup>以及 R<sup>a</sup>各自独立地为氢、氘、经取代或未经取代的 C1 至 C10 烷基、经取代或未经取代的 C6 至 C12 芳基或其组合。

7. 根据权利要求 1 所述的发光材料,其中所述发光材料由化学式 1c 至化学式 1t 中的一者表示:

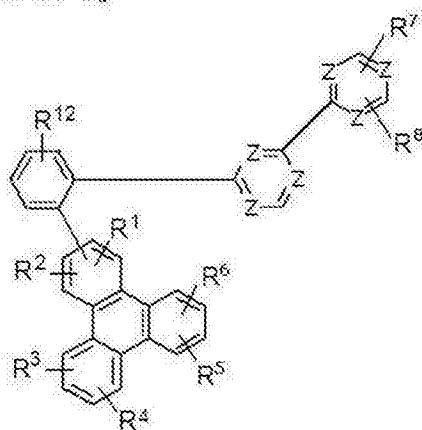
[化学式 1c]



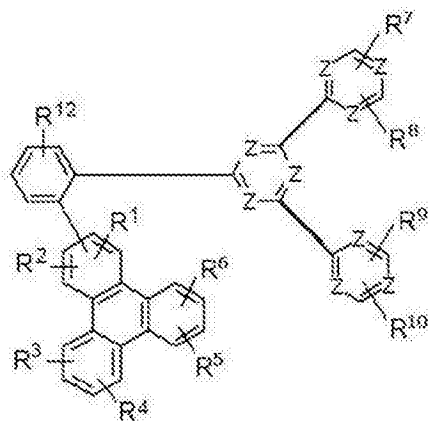
[化学式 1d]



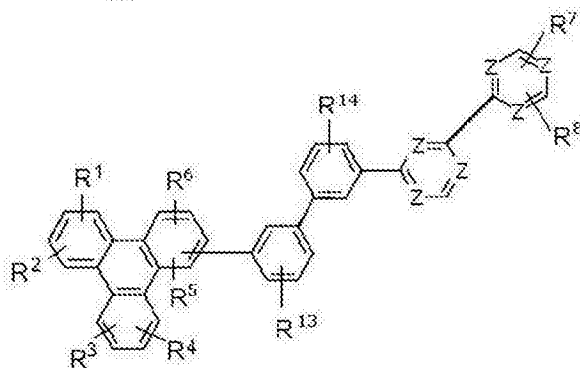
[化学式 1e]



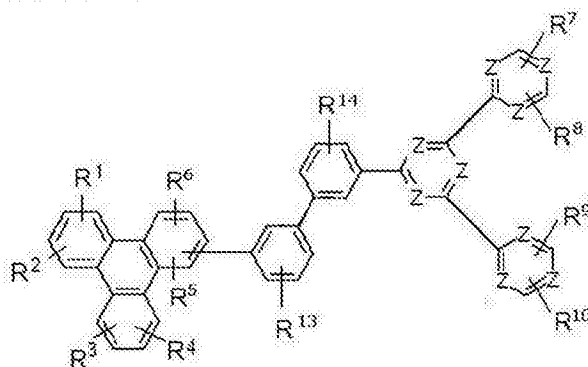
[化学式 1f]



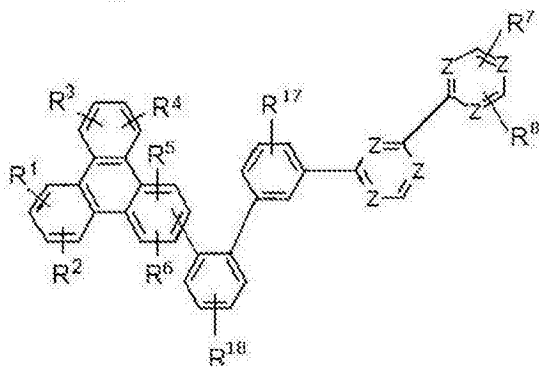
[化学式 1g]



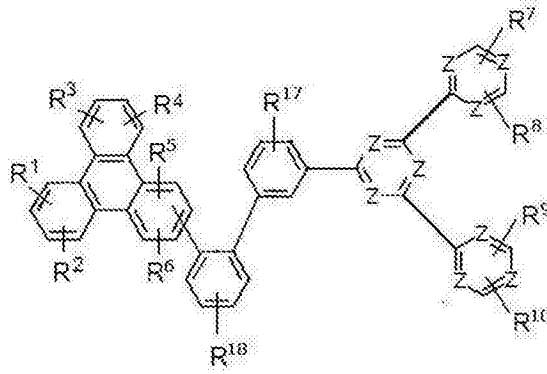
[化学式 1h]



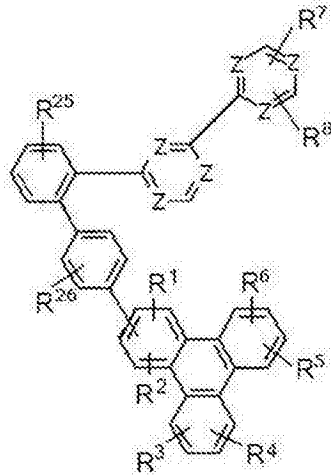
[化学式 1i]



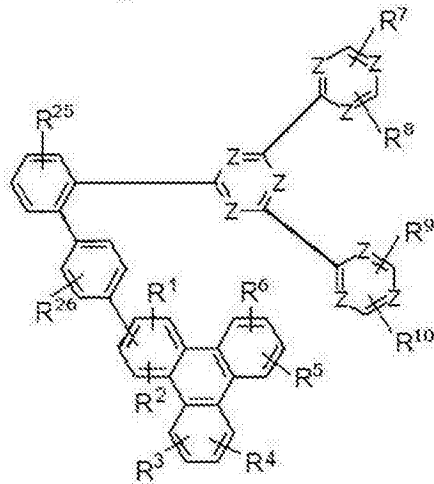
[化学式 1j]



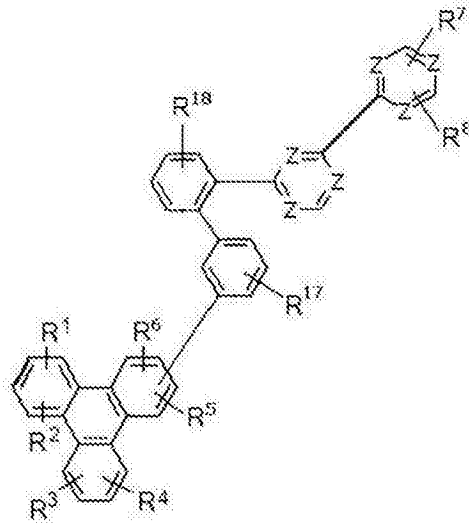
[化学式 I k]



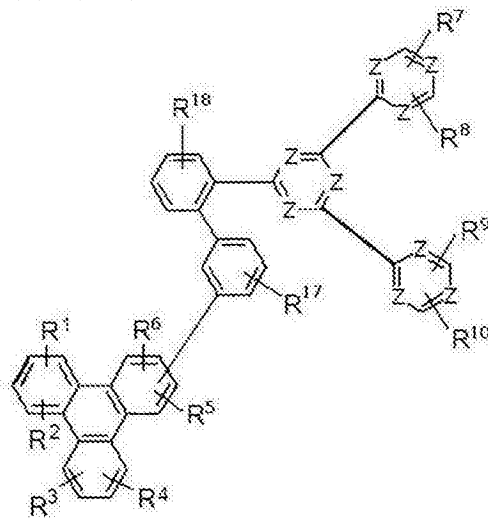
[化学式 II]



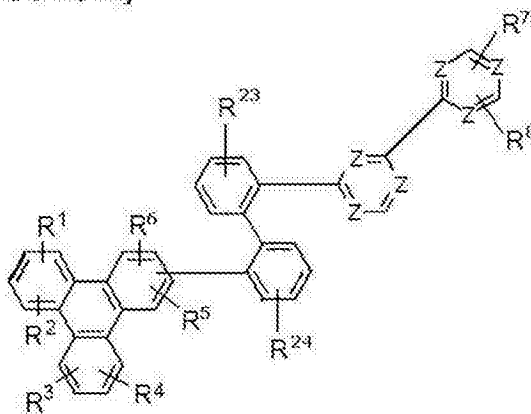
[化学式 I m]



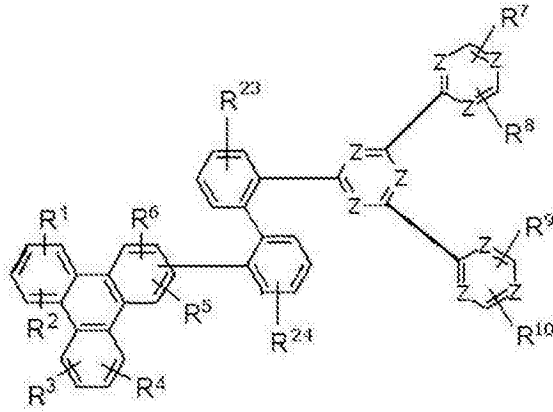
[化学式 1n]



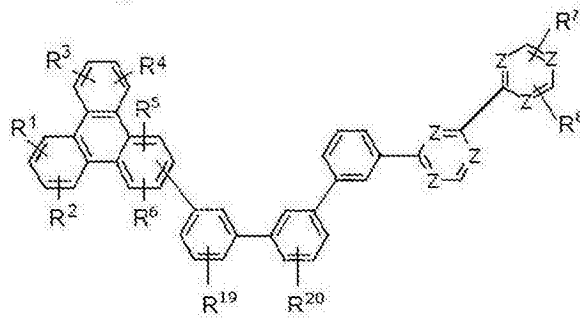
[化学式 1o]



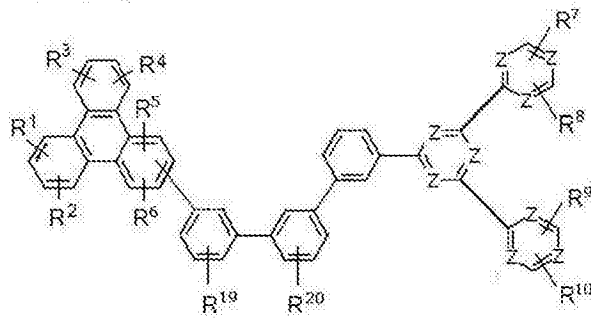
[化学式 1p]



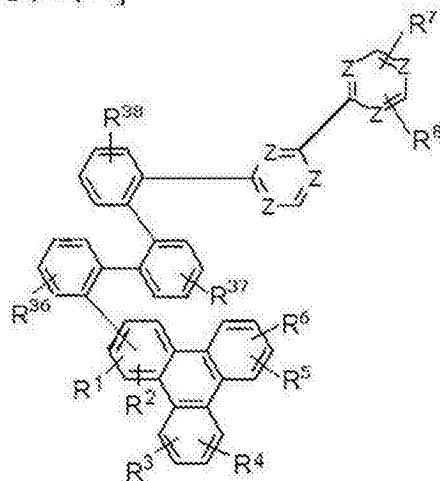
[化学式 1q]



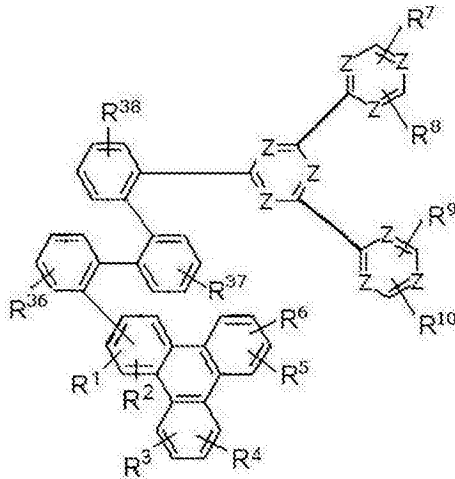
[化学式 1r]



[化学式 1s]



[化学式 1t]



其中化学式 1c 至化学式 1t 中，

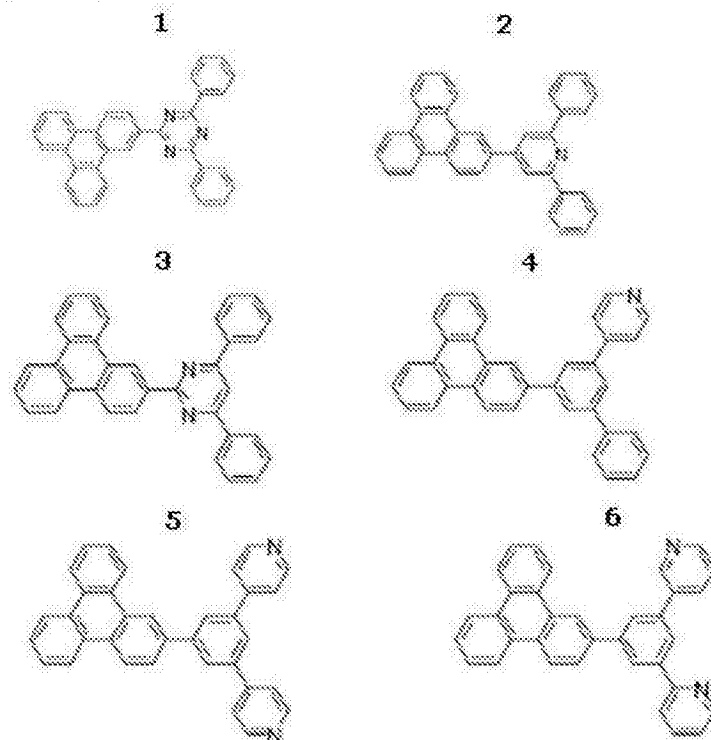
Z 各自独立地为 N 或 CR<sup>a</sup>，

R<sup>1</sup>至 R<sup>10</sup>以及 R<sup>a</sup>各自独立地为氢、氘、经取代或未经取代的 C1 至 C10 烷基、经取代或未经取代的 C6 至 C12 芳基或其组合，

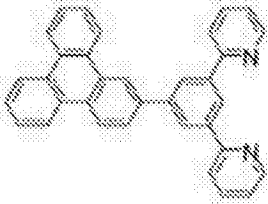
R<sup>11</sup>至 R<sup>14</sup>、R<sup>17</sup>至 R<sup>20</sup>、R<sup>23</sup>至 R<sup>26</sup>以及 R<sup>36</sup>至 R<sup>38</sup>独立地为氢、氘、经取代或未经取代的 C1 至 C10 烷基、经取代或未经取代的 C3 至 C30 环烷基、经取代或未经取代的 C3 至 C30 杂环烷基、经取代或未经取代的 C6 至 C30 芳基、经取代或未经取代的 C2 至 C30 杂芳基、经取代或未经取代的胺基、经取代或未经取代的 C6 至 C30 芳胺基、经取代或未经取代的 C6 至 C30 杂芳胺基、经取代或未经取代的 C1 至 C30 烷氧基、卤素、含卤基、氰基、羟基、氨基、硝基、羧基、二茂铁基或其组合。

8. 根据权利要求 1 所述的发光材料，其中所述发光材料为自列于群组 2 的化合物中选出的至少一者：

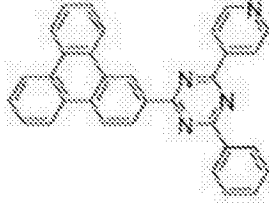
[群组 2]



7



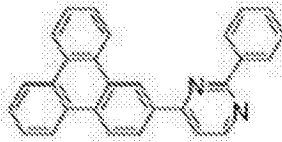
8



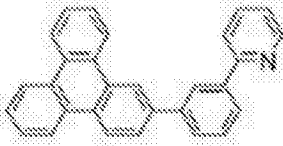
9



10



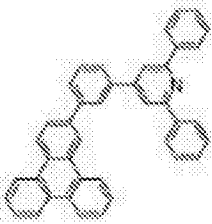
11



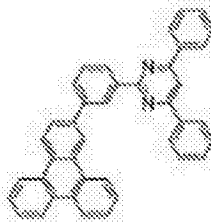
12



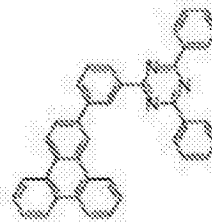
13



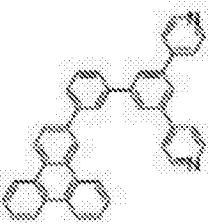
14



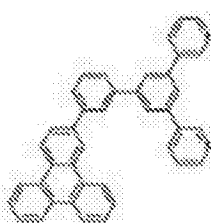
15



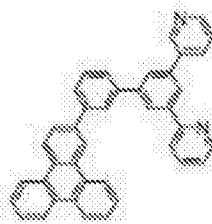
16



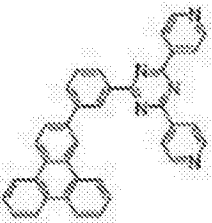
17



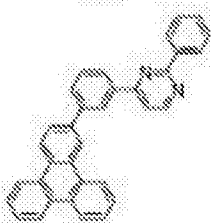
18



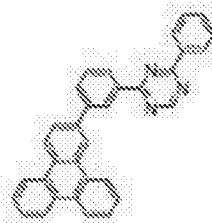
19



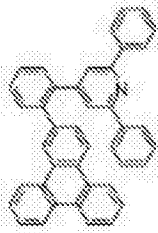
20



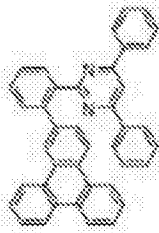
21



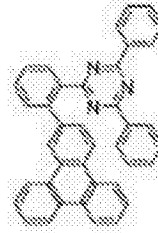
22



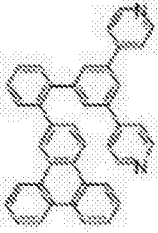
23



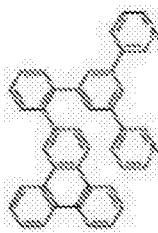
24



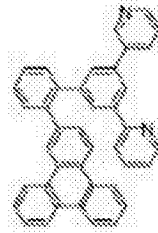
25



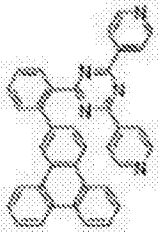
26



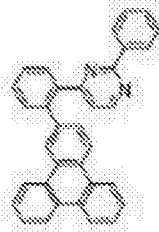
27



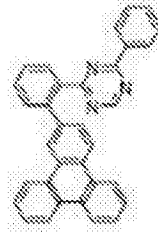
28



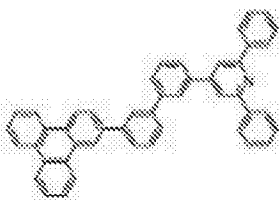
29



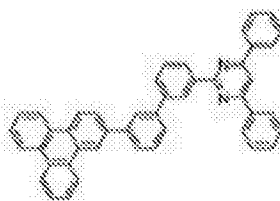
30



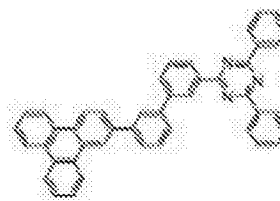
31



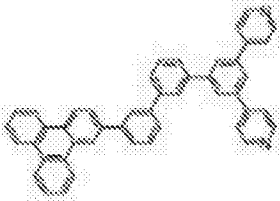
32



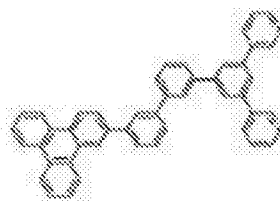
33



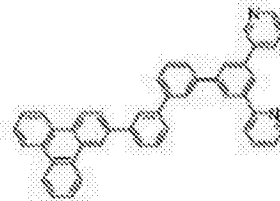
34



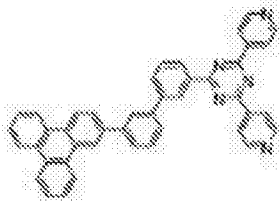
35



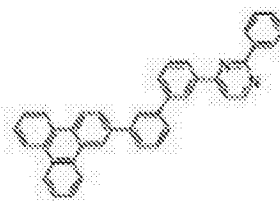
36



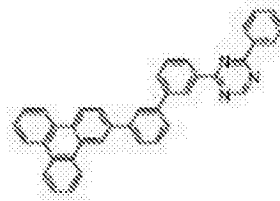
37



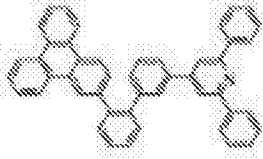
38



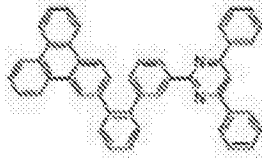
39



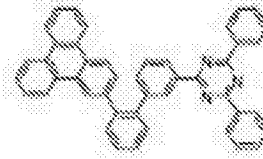
40



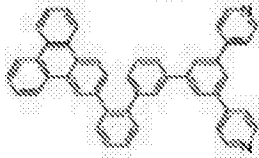
41



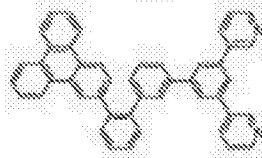
42



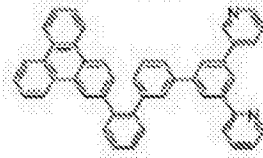
43



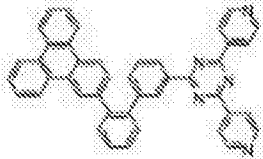
44



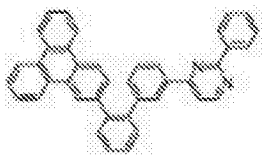
45



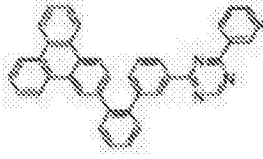
46



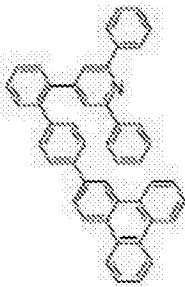
47



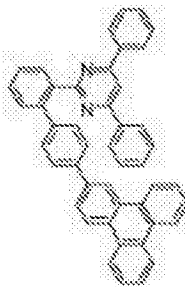
48



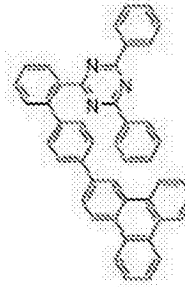
49



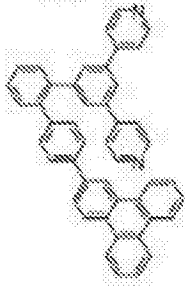
50



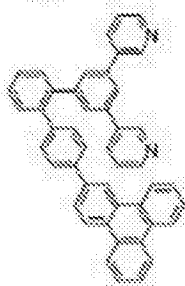
51



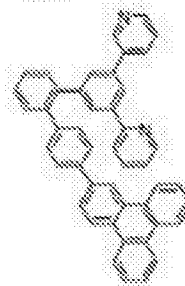
52



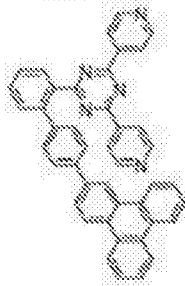
53



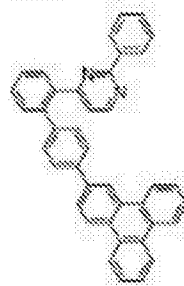
54



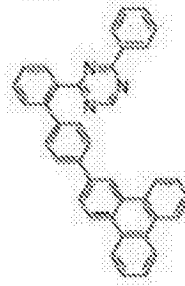
55



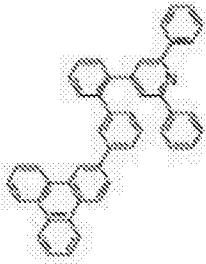
56



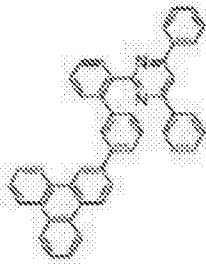
57



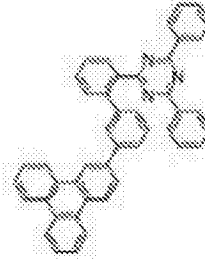
58



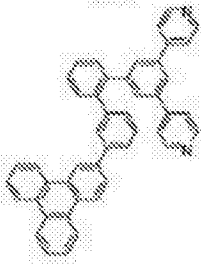
59



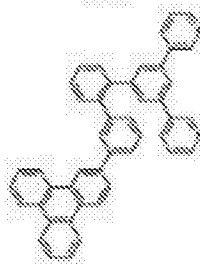
60



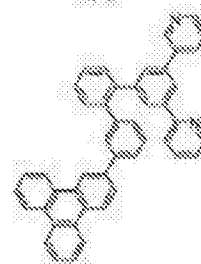
61



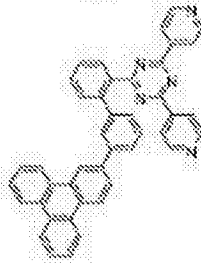
62



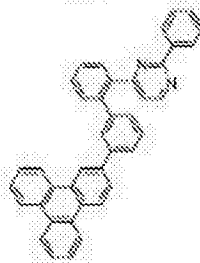
63



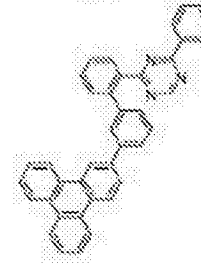
64



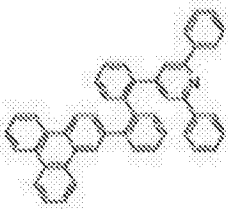
65



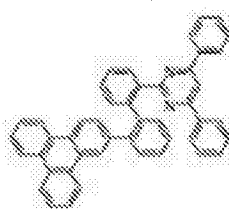
66



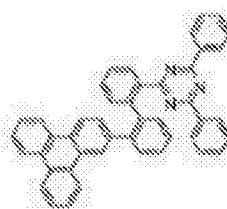
67



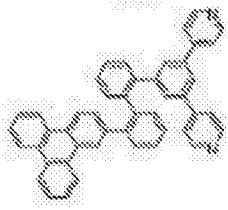
68



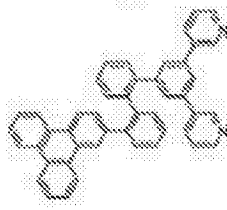
69



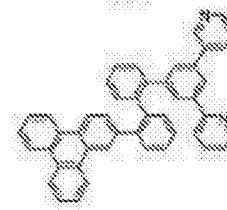
70



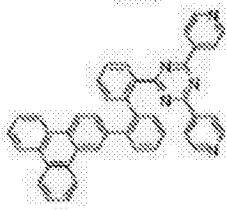
71



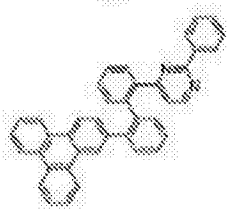
72



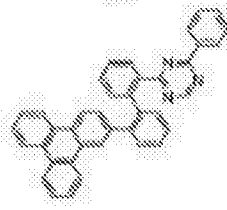
73

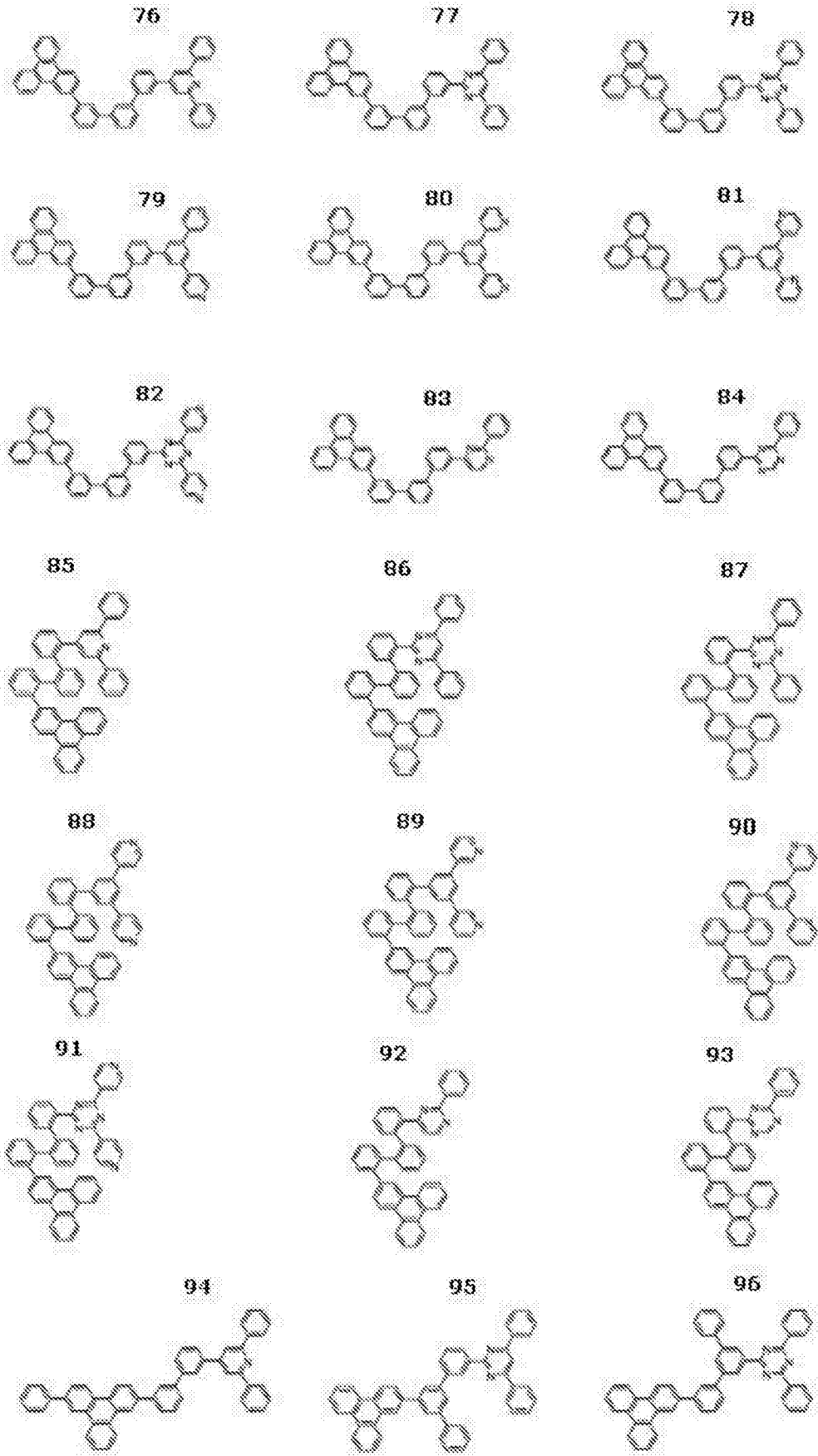


74



75







## 用于有机光电元件的发光材料、有机光电元件及显示元件

### 技术领域

[0001] 揭露用于有机光电元件的发光材料、有机光电元件以及显示元件。

### 背景技术

[0002] 有机光电元件是将电能转换成光能的元件,反之亦然。

[0003] 可根据驱动原理将有机光电元件分类如下:一种是电子元件,其中由光能产生的激子 (exciton) 被分成电子和空穴 (hole),且电子和空穴被分别传输到不同的电极而产生电能;另一种则是发光元件,通过对电极提供电压或电流而从电能产生光能。

[0004] 有机光电元件实例包括有机光电 (photoelectric) 元件、有机发光二极管、有机太阳能电池、有机光导鼓 (photo-conductor drum) 及其相似物。

[0005] 其中,由于对平板显示器的需求增加,有机发光二极管 (OLED) 于近日引起了关注。通过对有机发光材料施加电流,有机发光二极管将电能转换为光能,且有机发光二极管具有将有机层夹于阳极与阴极之间的结构。本文的有机层可包括发射层以及可选的辅助层。辅助层可包括选自以下至少一层:例如空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、电子传输层、电子注入层以及空穴阻挡层,以提高有机发光二极管的效率及/或稳定性。

[0006] 有机发光二极管的性能会受到有机层特性的影响,并且其中主要会受到有机层的有机材料特性的影响。

[0007] 特别地,需要开发一种能够提高空穴迁移率与电子迁移率并同时提高电化学稳定性的有机材料,以使有机发光二极管可应用于大尺寸的平板显示器。

### 发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 一实施例提供一种用于有机光电元件的发光材料,其能够实现具有高效率及长寿命的有机光电元件。

[0010] 另一实施例提供一种有机光电元件,其包括上述用于有机光电元件的发光材料。

[0011] 又另一实施例提供一种显示元件,其包括上述有机光电元件。

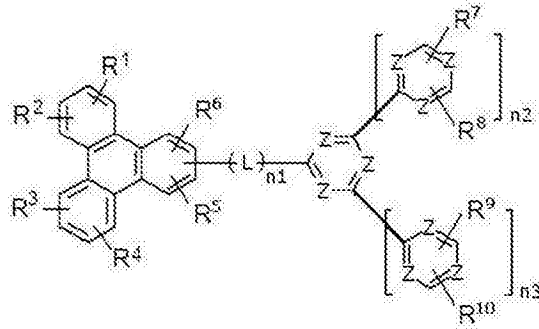
[0012] 技术方案

[0013] 根据一实施例,提供一种由化学式 1 表示的用于有机光电元件的发光材料。

[0014]

[化学式 1]

[0015]



[0016] 化学式 1 中，

[0017] Z 各自独立地为 N 或 CR<sup>a</sup>，

[0018] 至少一 Z 为 N，

[0019] R<sup>1</sup>至 R<sup>10</sup>以及 R<sup>a</sup>各自独立地为氢、氘、经取代或未经取代的 C1 至 C10 烷基、经取代或未经取代的 C6 至 C12 芳基或其组合，

[0020] L 是经取代或未经取代的伸苯基 (phenylene)、经取代或未经取代的伸联苯基 (biphenylene) 或经取代或未经取代的伸三联苯基 (terphenylene)，

[0021] n1 至 n3 各自独立地为 0 或 1，且

[0022] n1+n2+n3 ≥ 1。

[0023] 根据另一实施例，有机光电元件包括彼此面对的阳极与阴极，以及位于阳极与阴极之间的发射层，且发射层包括用于有机光电元件的发光材料。

[0024] 根据又另一实施例，提供一种包括有机光电元件的显示元件。有益效果

[0025] 根据本实施例的用于有机光电元件的发光材料为具有双极性的有机化合物，其包括具有能够良好地接受电子的电子特性的取代基以及能够良好地接受空穴的联伸三苯 (triphenylene) 基。上述有机化合物可良好地接受电子与空穴，故上述有机化合物可直接用于发光且易于将电子与空穴传输至掺质。因此，当将根据本实施例的发光材料用于有机光电元件的发射层时，其可实现高性能。

## 附图说明

[0026] 图 1 与图 2 是根据一实施例的各有机发光二极管的剖面图。

## 具体实施方式

[0027] 在下文中，详细说明本发明的实施例。然而，这些实施例为示例性的，而本揭露并不限于此。

[0028] 如本文所用，当未作另外定义时，术语“经取代”是指取代基或化合物中的至少一个氢经下列基团所取代：氘、卤素、羟基、氨基 (amino group)、经取代或未经取代的 C1 至 C30 胺基 (amine group)、硝基、经取代或未经取代的 C1 至 C40 硅烷基 (silyl group)、C1 至 C30 烷基、C1 至 C10 烷基硅烷基 (silyl group)、C3 至 C30 环烷基、C3 至 C30 杂环烷基、C6 至 C30 芳基、C6 至 C30 杂芳基、C1 至 C20 烷氧基、氟基、C1 至 C10 三氟烷基 (例如三氟甲基及其相似物) 或氰基。

[0029] 此外，下列基团的两个相邻取代基可彼此稠合成环：经取代的卤素、羟基、氨基、经取代或未经取代的 C1 至 C20 胺基、硝基、经取代或未经取代的 C3 至 C40 硅烷基、C1 至 C30

烷基、C1 至 C10 烷基硅烷基、C3 至 C30 环烷基、C3 至 C30 杂环烷基、C6 至 C30 芳基、C6 至 C30 杂芳基、C1 至 C20 烷氧基、氟基、C1 至 C10 三氟烷基（例如三氟甲基及其相似物）。举例而言，经取代的 C6 至 C30 芳基可与另一个相邻经取代的 C6 至 C30 芳基稠合 (fused)，以形成经取代或未经取代的茱环 (fluorene ring)。

[0030] 本说明书中，当未另外提供明确定义时，术语“杂”是指于一化合物或取代基中包括 1 至 3 个选自 N、O、S、P 与 Si 的杂原子以及其余碳。

[0031] 如本文所用，当未另外提供定义时，术语“其组合”是指至少两个取代基通过连接基彼此结合，或至少两个取代基彼此缩合 (condense)。

[0032] 如本文所用，当未另外提供定义时，术语“烷基”可以指脂肪族烃基。烷基可以指没有任何双键或三键的“饱和烷基”。

[0033] 烷基可为 C1 至 C30 烷基。更具体而言，烷基可为 C1 至 C20 烷基或 C1 至 C10 烷基。举例而言，C1 至 C4 烷基在烷基链中包括 1 至 4 个碳，且其可选自于甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、第二丁基以及第三丁基 (t-butyl)。

[0034] 烷基的具体实例可为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、第三丁基、戊基、己基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基及其相似物。

[0035] 如本文所用，术语“芳基”是指包括具有形成共轭的 p 轨域的环的所有元素的取代基，且其可为单环、多环或稠合环多环（即共享相邻碳原子对的环）官能基。

[0036] 如本文所用，术语“杂芳基”可以指在一官能基中包括 1 至 3 个选自 N、O、S、P 与 Si 的杂原子以及其余碳的芳基。杂芳基可为稠合环，其中各环可包括 1 至 3 个杂原子。

[0037] 更具体而言，经取代或未经取代的 C6 至 C30 芳基及 / 或经取代或未经取代的 C2 至 C30 杂芳基可为以下基团：经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的萘基、经取代或未经取代的蒽基、经取代或未经取代的菲基、经取代或未经取代的稠四苯基 (naphthacenylyl group)、经取代或未经取代的芘基 (pyrenyl group)、经取代或未经取代的联苯基 (biphenyl group)、经取代或未经取代的对三联苯基 (p-terphenyl group)、经取代或未经取代的间三联苯基 (m-terphenyl group)、经取代或未经取代的屈基 (chrysenyl group)、经取代或未经取代的联三伸苯基 (triphenylenyl group)、经取代或未经取代的茱基 (perylene group)、经取代或未经取代的茱基 (indenyl group)、经取代或未经取代的呋喃基 (furanlyl group)、经取代或未经取代的苯硫基 (thiophenyl group)、经取代或未经取代的吡咯基 (pyrrolyl group)、经取代或未经取代的吡唑基 (pyrazolyl group)、经取代或未经取代的咪唑基 (imidazolyl group)、经取代或未经取代的三唑基 (triazolyl group)、经取代或未经取代的恶唑基 (oxazolyl group)、经取代或未经取代的噻唑基 (thiazolyl group)、经取代或未经取代的恶二唑基 (oxadiazolyl group)、经取代或未经取代的噻二唑基 (thiadiazolyl group)、经取代或未经取代的吡啶基 (pyridyl group)、经取代或未经取代的嘧啶基 (pyrimidinyl group)、经取代或未经取代的吡嗪基 (pyrazinyl group)、经取代或未经取代的三嗪基 (triazinyl group)、经取代或未经取代的苯并呋喃基 (benzofuranlyl group)、经取代或未经取代的苯并苯硫基 (benzothiophenyl group)、经取代或未经取代的苯并咪唑基 (benzimidazolyl group)、经取代或未经取代的吲哚基 (indolyl group)、经取代或未经取代的喹啉基 (quinolinyl group)、经取代或未经取代的异喹啉基 (isoquinolinyl group)、经取代或未经取代的喹唑啉基 (quinazolinylyl group)。

group)、经取代或未经取代的喹恶啉基 (quinoxaliny l group)、经取代或未经取代的萘啉基 (naphthyridiny l group)、经取代或未经取代的苯并恶嗪基 (benzoxaziny l group)、经取代或未经取代的苯并噻嗪基 (benzthiaziny l group)、经取代或未经取代的吡啶基 (acridiny l group)、经取代或未经取代的吩嗪基 (phenaziny l group)、经取代或未经取代的吩噻嗪基 (phenothiaziny l group)、经取代或未经取代的吩恶嗪基 (phenoxaziny l group)、经取代或未经取代的芴基 (fluoreny l group)、经取代或未经取代的二苯并呋喃基 (dibenzofurany l group)、经取代或未经取代的二苯并苯硫基 (dibenzothiopheney l group)、经取代或未经取代的咔唑基 (carbazoly l group) 或其组合,但不限于此。

[0038] 本说明书中,空穴特性是指当施加电场时能够给予电子以形成空穴的特性,以及由于根据 HOMO 能阶的导电特性而使于阳极所形成的空穴易于注入发射层并于发射层中传输的特性。

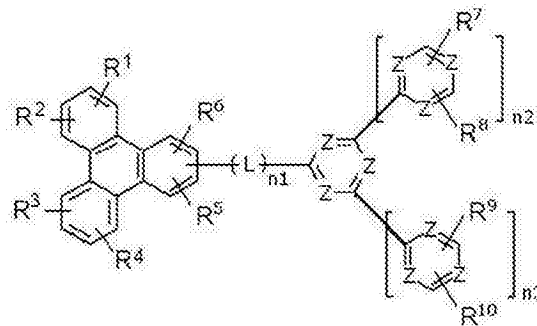
[0039] 此外,电子特性是指当施加电场时能够接受电子的特性,以及由于根据 LUMO 能阶的导电特性而使于阴极所形成的电子易于注入发射层并于发射层中传输的特性。

[0040] 于下文说明根据一实施例的用于有机光电元件的发光材料。

[0041] 根据一实施例的用于有机光电元件的发光材料由化学式 1 表示。

[0042]

[化学式 1]



[0043] 化学式 1 中,

[0044] Z 各自独立地为 N 或 CR<sup>a</sup>,

[0045] 至少一 Z 为 N,

[0046] R<sup>1</sup>至 R<sup>10</sup>以及 R<sup>a</sup>各自独立地为氢、氘、经取代或未经取代的 C1 至 C10 烷基、经取代或未经取代的 C6 至 C12 芳基或其组合,

[0047] L 是经取代或未经取代的伸苯基、经取代或未经取代的伸联苯基或经取代或未经取代的伸三联苯基,

[0048] n1 至 n3 各自独立地为 0 或 1,且

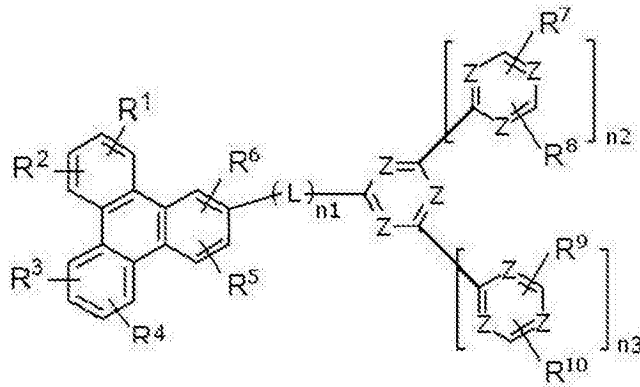
[0049] n1+n2+n3 ≥ 1。

[0050] 发光材料可例如由化学式 1-I 或化学式 1-II 表示,取决于联伸三苯基的键结位置。

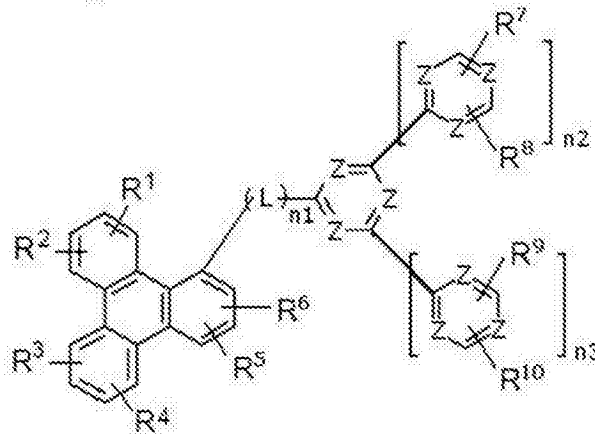
[0051]

[化学式 1-I]

[0052]



[化学式 1-III]



[0053] 化学式 1-I 或 1-II 中, Z、R<sup>1</sup>至 R<sup>10</sup>以及 R<sup>a</sup>、L 以及 n1 至 n3 与上述相同。

[0054] 由化学式 1 表示的发光材料包括联伸三苯基以及至少一含氮的杂芳基。

[0055] 发光材料包括至少一含氮环, 故可具有当对其施加电场时易于接受电子的结构, 因此, 降低包括发光材料的有机光电元件的驱动电压。

[0056] 此外, 通过包括易于接受空穴的联伸三苯部分 (moiety) 以及易于接受电子的含氮环部分两者, 发光材料具有双极结构, 并可以适当平衡空穴流与电子流, 且因此, 当将其应用于有机光电元件时, 改善有机光电元件的效率。

[0057] 由化学式 1 表示的发光材料具有至少一个作为伸芳基 (arylene group) 及 / 或杂伸芳基 (heteroarylene group) 的中心的弯折 (kink) 结构。

[0058] 上述弯折结构是伸芳基及 / 或杂伸芳基的两个连接部位非线型结构的结构。举例而言, 伸苯基、邻伸苯基 (o-phenylene) 以及间伸苯基 (m-phenylene) 具有弯折结构, 其中两个连接部位不会形成线型结构, 而对伸苯基 (p-phenylene) 没有弯折结构, 因为其两个连接部位形成线型结构。

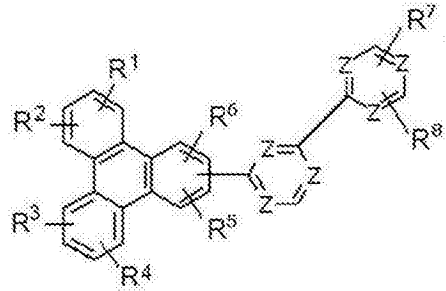
[0059] 化学式 1 中, 弯折结构可形成为连接基 (L) 及 / 或伸芳基或杂伸芳基的中心。

[0060] 举例而言, 当化学式 1 中的 n1 为 0 时, 亦即, 没有连接基 (L), 弯折结构可形成为伸芳基或杂伸芳基之中心, 且举例而言, 发光材料可由化学式 1a 或 1b 表示。

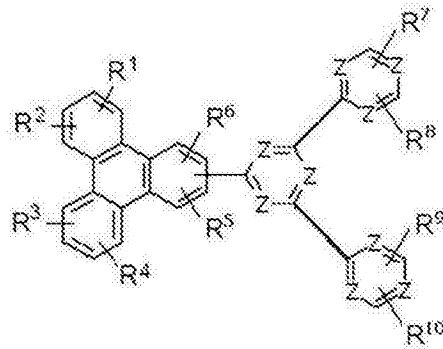
[0061]

[化学式 1a]

[0062]



[化学式 1b]

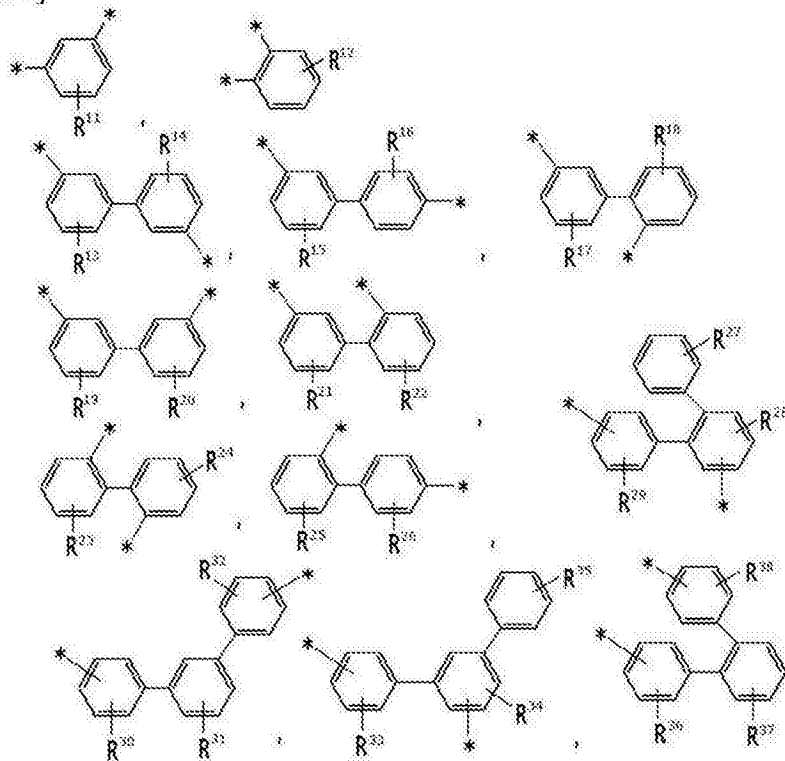


[0063] 化学式 1a 或 1b 中, Z 以及 R<sup>1</sup>至 R<sup>10</sup>与上述相同。

[0064] 举例而言,当化学式 1 中的 n1 为 1 时,弯折结构可形成为连接基 (L) 的中心,且举例而言,L 可为具有弯折结构的经取代或未经取代的伸苯基、具有弯折结构的经取代或未经取代的伸联苯基或具有弯折结构的经取代或未经取代的伸三联苯基。举例而言, L 可选自列于群组 1 的经取代或未经取代的基团。

[0065]

[群组 1]



[0066] R<sup>11</sup>至 R<sup>38</sup>独立地为氢、氘、经取代或未经取代的 C1 至 C10 烷基、经取代或未经取代

的 C3 至 C30 环烷基、经取代或未经取代的 C3 至 C30 杂环烷基、经取代或未经取代的 C6 至 C30 芳基、经取代或未经取代的 C2 至 C30 杂芳基、经取代或未经取代的胺基、经取代或未经取代的 C6 至 C30 芳胺基、经取代或未经取代的 C6 至 C30 杂芳胺基、经取代或未经取代的 C1 至 C30 烷氧基、卤素、含卤基、氰基、羟基、氨基、硝基、羧基、二茂铁基或其组合。

[0067] 发光材料可具有至少两个弯折结构,且例如是二至四个弯折结构。

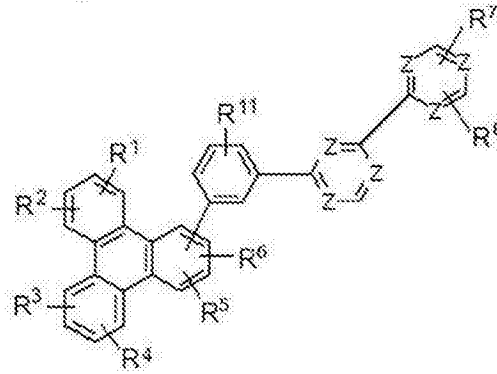
[0068] 由于弯折结构,发光材料可适当地在具有双极结构的化合物中定位易于接受空穴的联伸三苯部分以及易于接受电子的含氮环部分,并控制共轭系统流,从而实现改善的双极性。因此,可改善于发射层中包括发光材料的有机光电元件的寿命。

[0069] 此外,发光材料可有效地防止于制程中的堆叠,且因此改善制程稳定性并同时降低沉积温度。当发光材料包括化学式 1 的连接基 (L) 时,可更增加此堆叠防止效应。

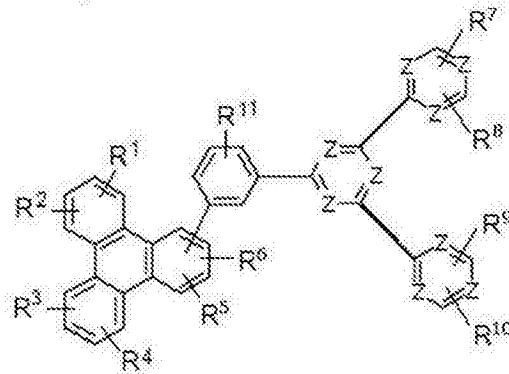
[0070] 发光材料可例如是由化学式 1c 至 1t 表示的化合物。

[0071]

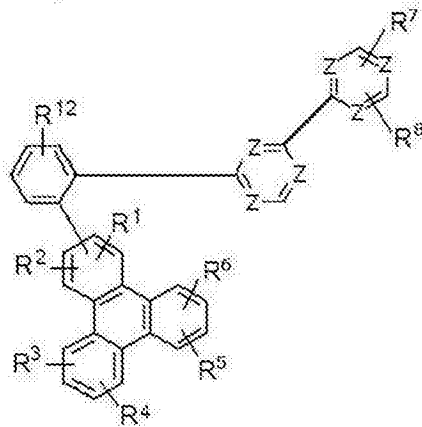
[化学式 1c]



[化学式 1d]

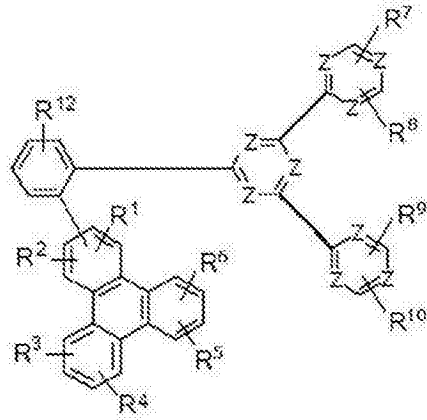


[化学式 1e]

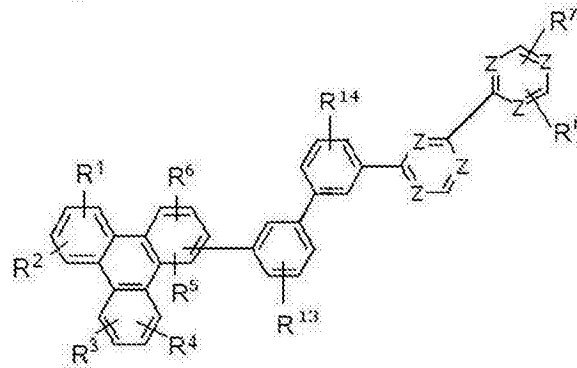


[化学式 1f]

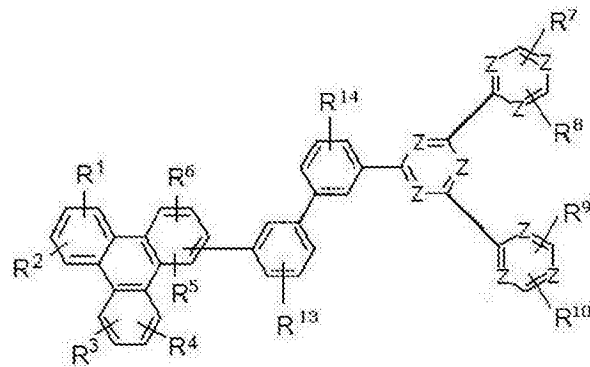
[0072]



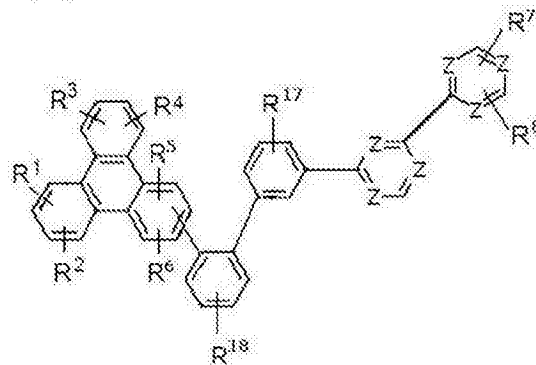
[化学式 1g]



[化学式 1h]

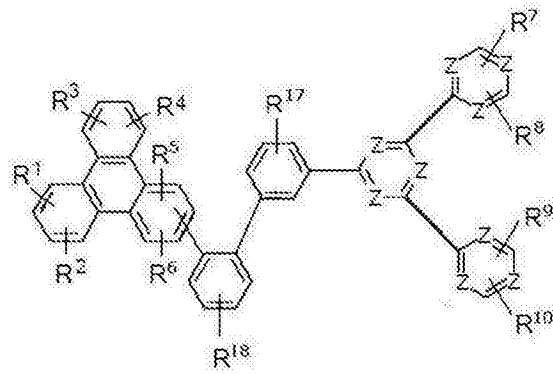


[化学式 1i]

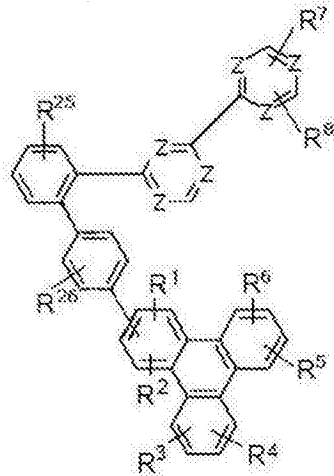


[化学式 1j]

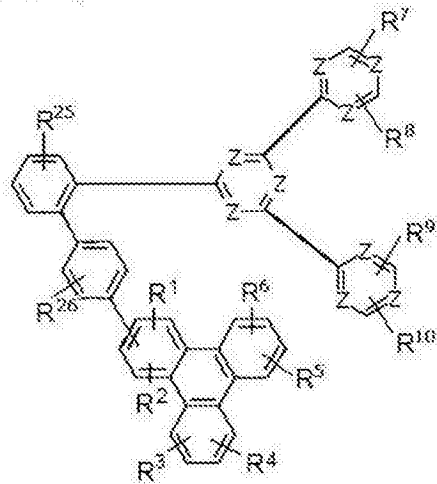
[0073]



[化学式 Ik]

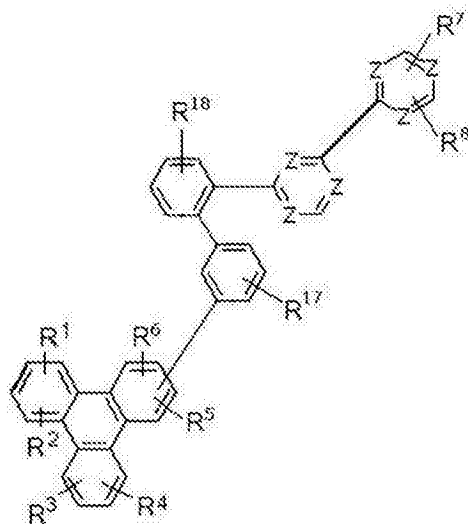


[化学式 II]

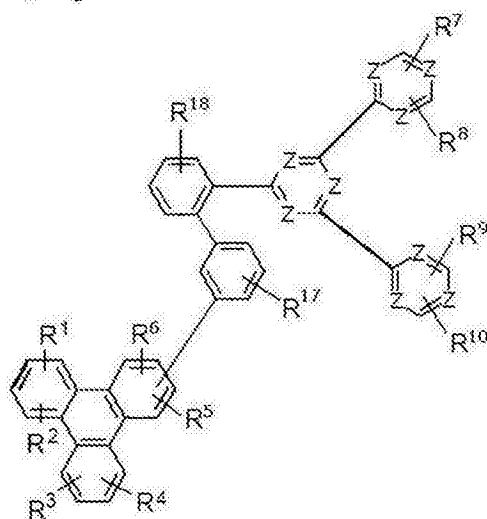


[化学式 Im]

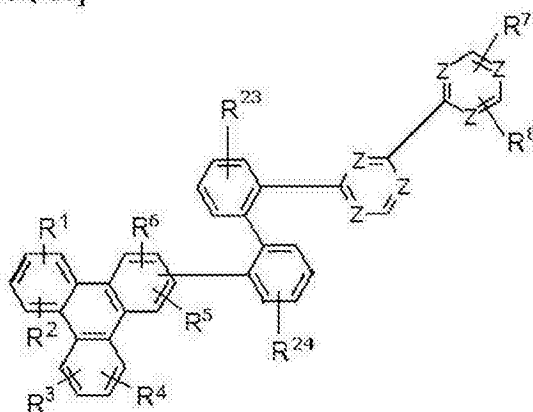
[0074]



[化学式 1n]

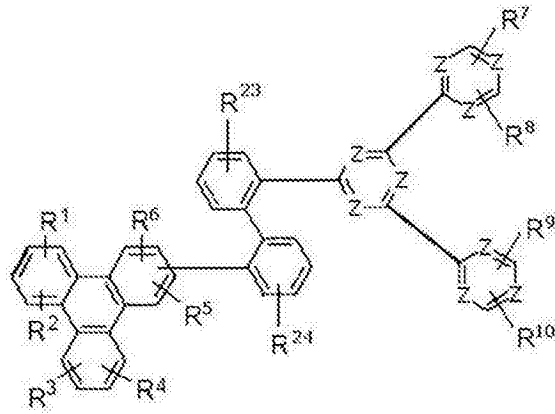


[化学式 1o]

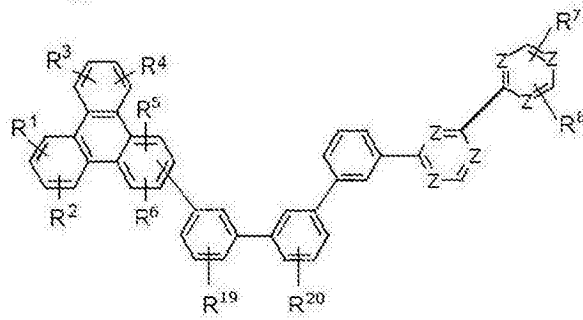


[化学式 1p]

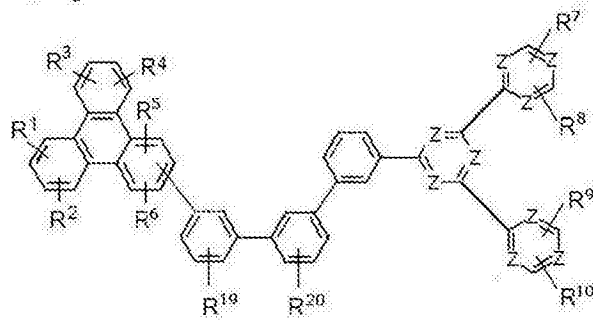
[0075]



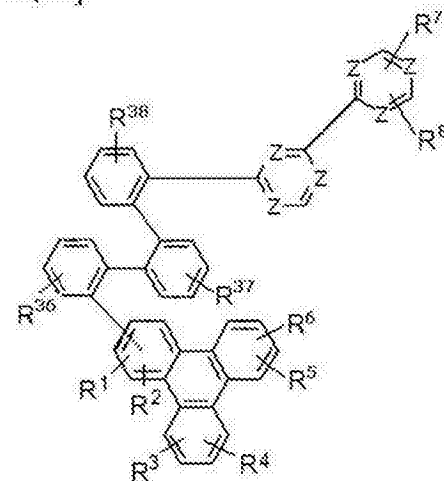
[化学式 Iq]



[化学式 Ir]

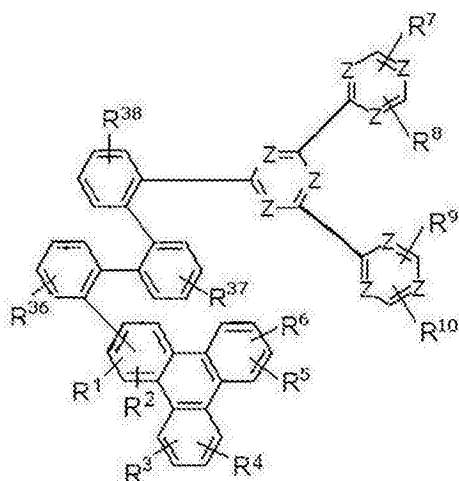


[化学式 Is]



[化学式 Ij]

[0076]

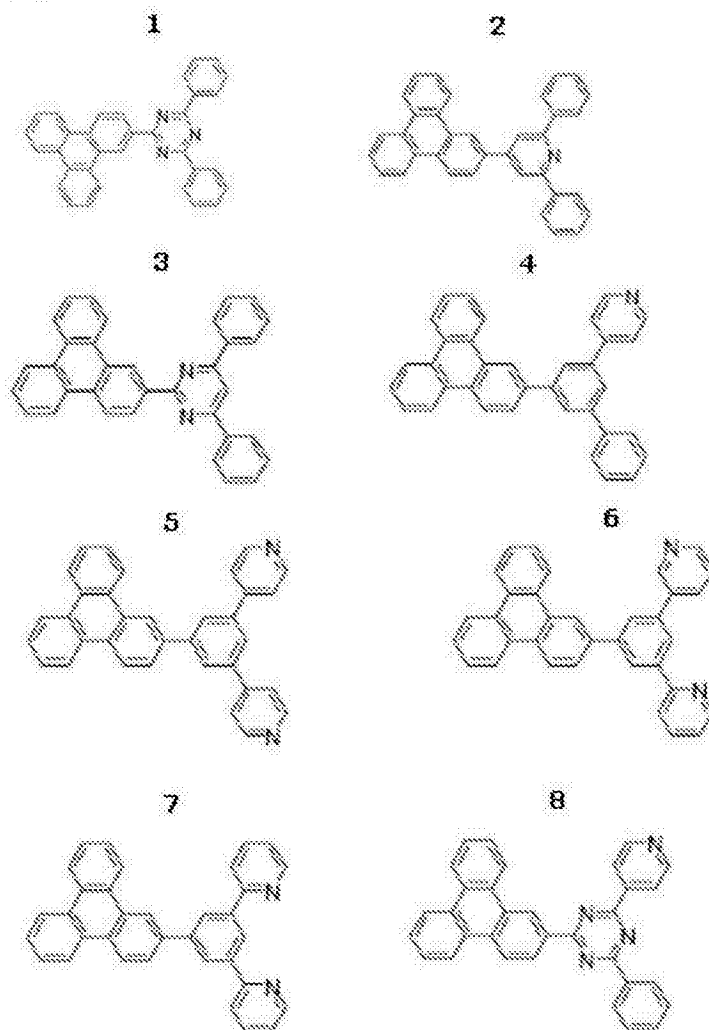


[0077] 化学式 1d 至 1t 中, Z、R<sup>1</sup>至 R<sup>14</sup>、R<sup>17</sup>至 R<sup>20</sup>、R<sup>23</sup>至 R<sup>26</sup>以及 R<sup>36</sup>至 R<sup>38</sup>与上述相同。

[0078] 发光材料可例如是列于群组 2 中的化合物,但不限于此。

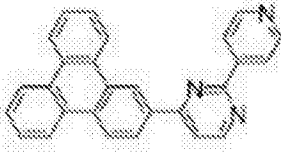
[0079]

[群组 2]

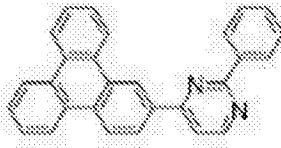


[0080]

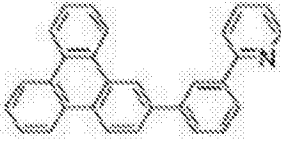
9



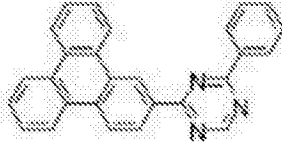
10



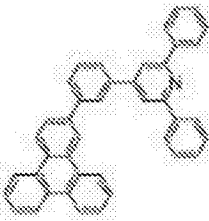
11



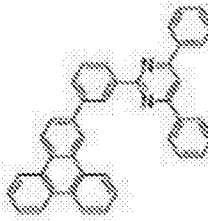
12



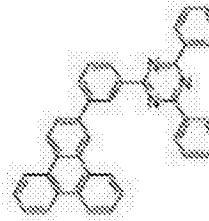
13



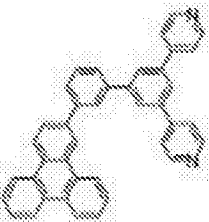
14



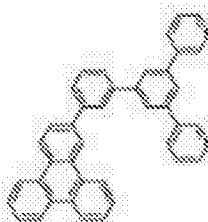
15



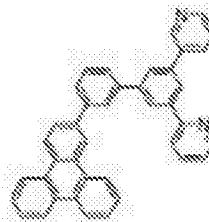
16



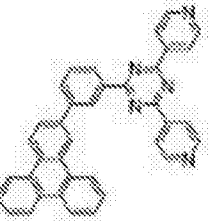
17



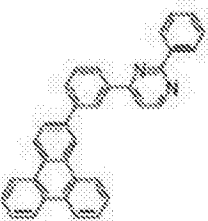
18



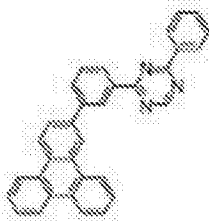
19



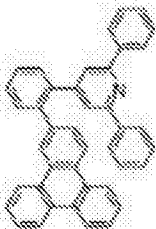
20



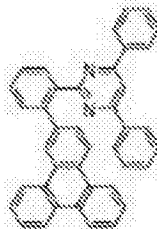
21



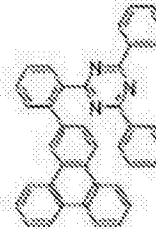
22



23

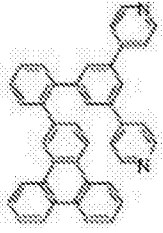


24

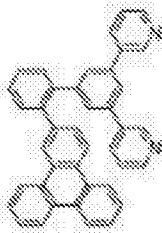


[0081]

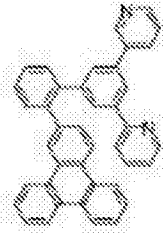
25



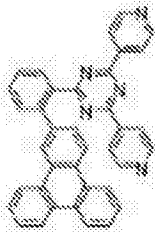
26



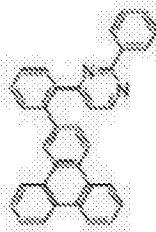
27



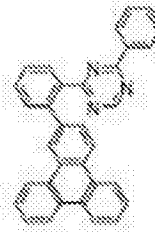
28



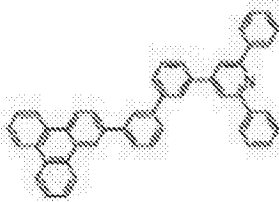
29



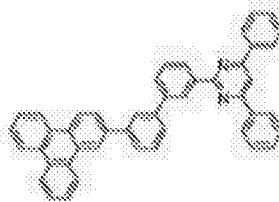
30



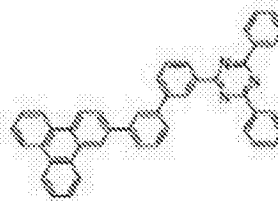
31



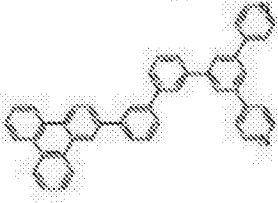
32



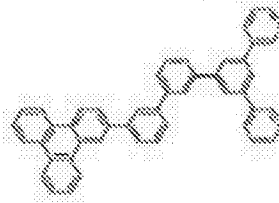
33



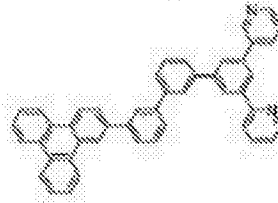
34



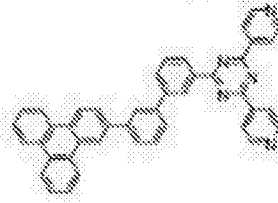
35



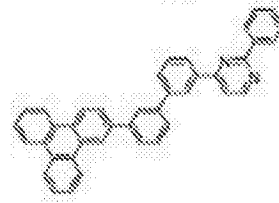
36



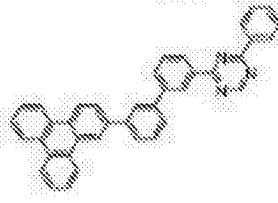
37



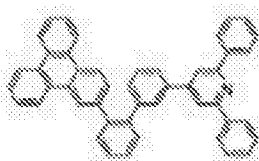
38



39



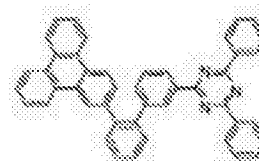
40



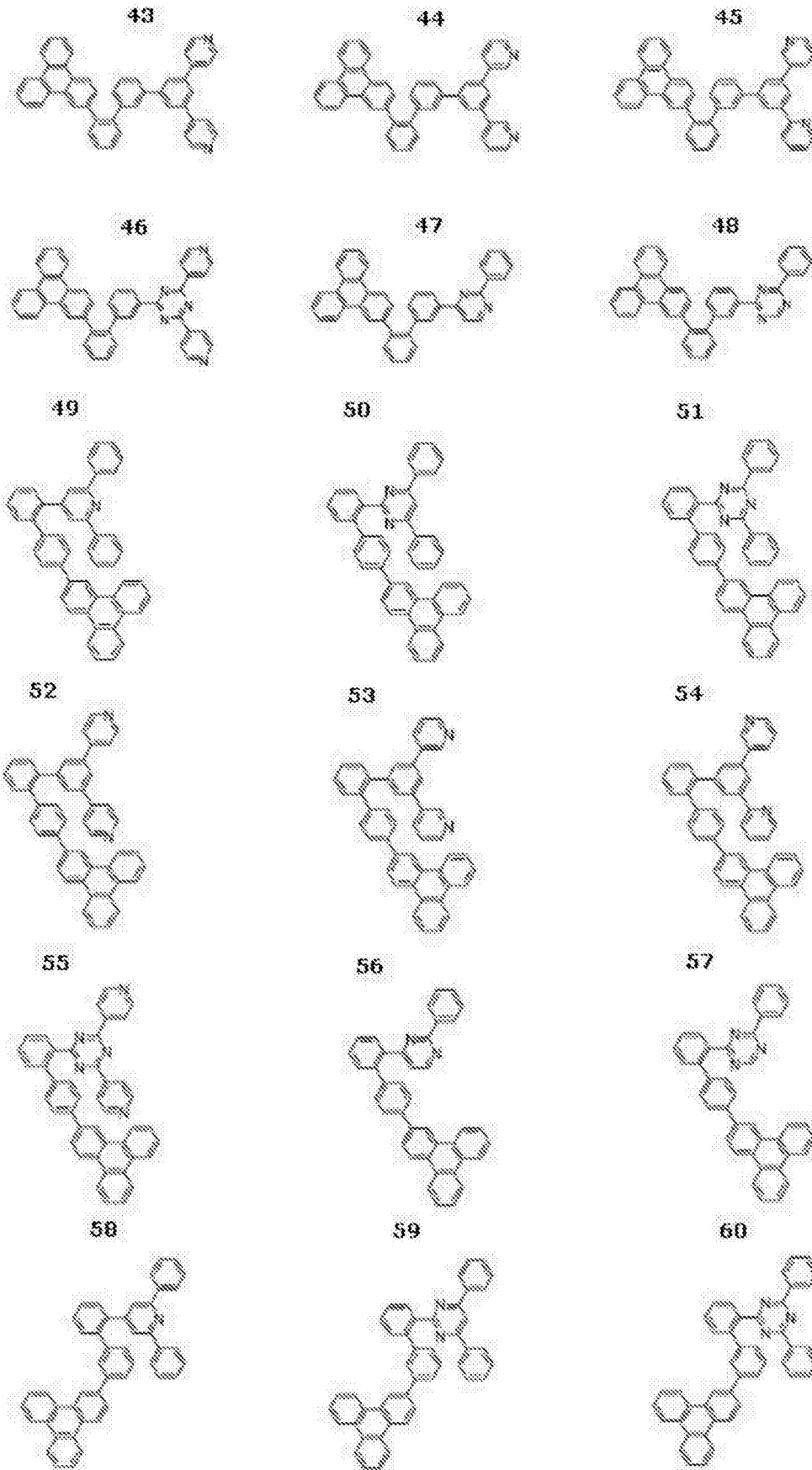
41



42

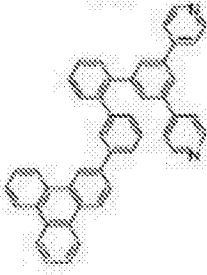


[0082]

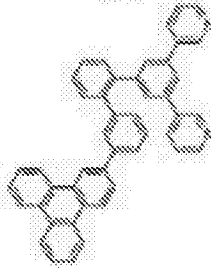


[0083]

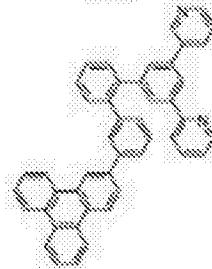
61



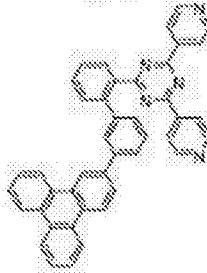
62



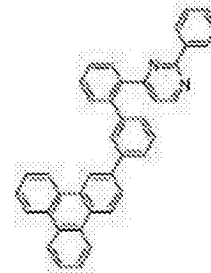
63



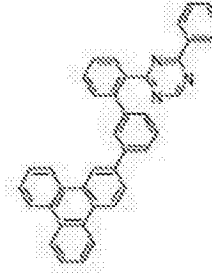
64



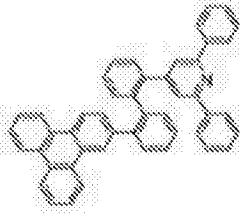
65



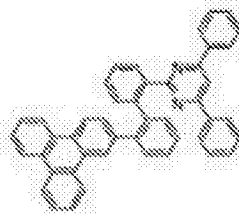
66



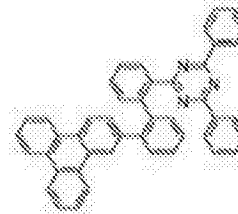
67



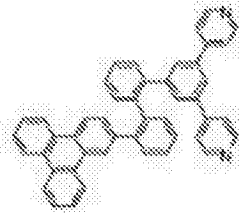
68



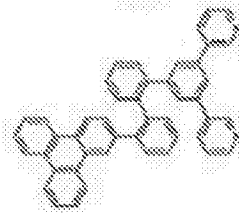
69



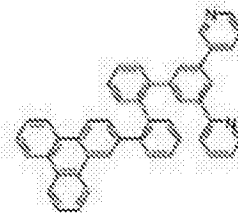
70



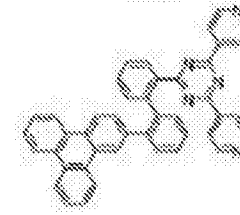
71



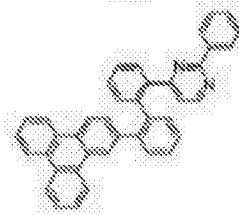
72



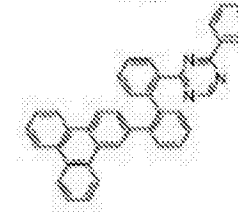
73



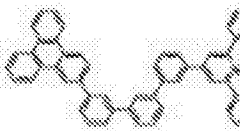
74



75



76



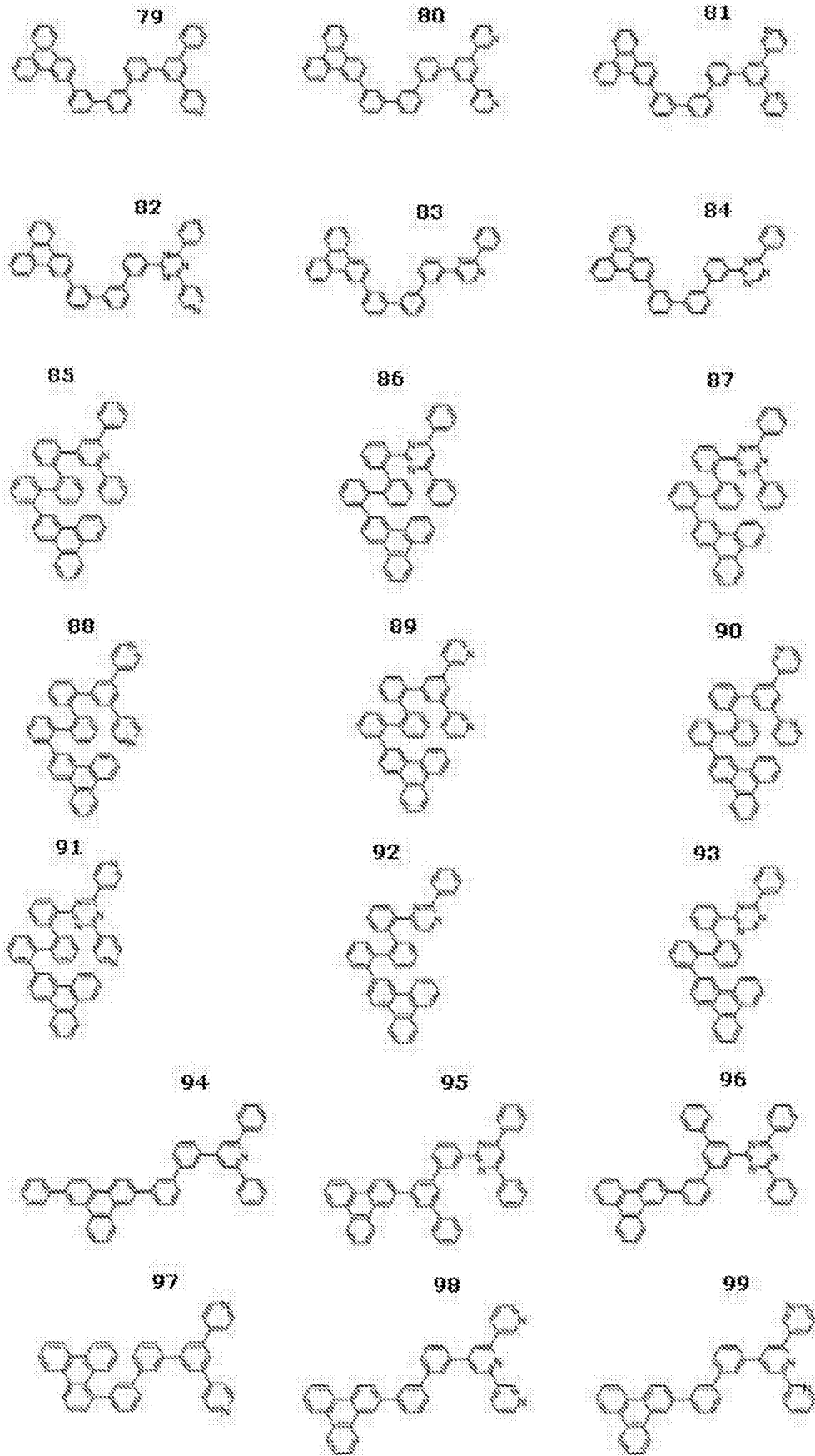
77



78



[0084]



[0085] 下文说明应用上述发光材料的有机光电元件。

[0086] 有机光电元件可以是任何将电能转换为光能的元件,反之亦然,且不受特定限制,

其例如可以是有有机光电 (photoelectric) 元件、有机发光二极管、有机太阳能电池以及有机光导鼓。

[0087] 本文中,参照图式来说明有机光电元件的一实例的有机发光二极管。

[0088] 图 1 与图 2 是根据一实施例的各有机发光二极管的剖面图。

[0089] 参照图 1,根据一实施例的有机发光二极管 100 包括彼此面对的阳极 120 与阴极 110 以及位于阳极 120 与阴极 110 的间的有机层 105。

[0090] 阳极 120 可由具有高功函数的导体制得,以帮助空穴注入,其可例如是金属、金属氧化物及 / 或导电聚合物。阳极 120 可例如是:金属镍、铂、钒 (vanadium)、铬、铜、锌、金及其类似物或其合金;金属氧化物,例如是氧化锌、氧化铟、氧化铟锡 (ITO)、氧化铟锌 (IZO) 及其类似物;金属与氧化物的组合,其例如是 ZnO 与 Al 或 SnO<sub>2</sub> 与 Sb;导电聚合物,例如是聚 (3- 甲基噻吩) (poly(3-methylthiophene))、聚 (3,4-( 伸乙基 -1,2- 二氧基 ) 噻吩 (poly(3,4-(ethylene-1,2-dioxy) thiophene, PEDT)、聚吡咯 (polypyrrole) 以及聚苯胺 (polyaniline),但不限于此。

[0091] 阴极 110 可由具有低功函数的导体制得,以帮助电子注入,其可例如是金属、金属氧化物及 / 或导电聚合物。阴极 110 可例如是:金属或其合金,例如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钆 (gadolinium)、铝银 (aluminum silver)、锡、铅、铯、钡及其类似物;多层结构,例如 LiF/Al、LiF/Ca、LiO<sub>2</sub>/Al、LiF/Al 以及 BaF<sub>2</sub>/Ca,但不限于此。

[0092] 有机层 105 可包括发射层 130,发射层 130 包括发光材料。

[0093] 发射层 130 可包括例如是单种发光材料、至少两种发光材料的混合物或发光材料与其他化合物的混合物。当发光材料与其他化合物混合时,举例而言,其可混合成主体以及掺质,且发光材料可例如为主体。主体可例如为磷光主体或萤光主体,且可例如为磷光主体。

[0094] 当发光材料被包括作主体时,掺质可为无机、有机或有机 / 无机化合物,且可选自习知掺质。

[0095] 参照图 2,有机发光二极管 200 还包括发射层 130 与空穴辅助层 140。空穴辅助层 140 可还增加阳极 120 与发射层 130 之间的空穴注入及 / 或空穴迁移性并阻挡电子。空穴辅助层 140 可例如是空穴传输层 (HTL)、空穴注入层 (HIL) 及 / 或电子阻挡层,且可包括至少一层。空穴辅助层 140 可包括具有空穴传输能力的习知材料。

[0096] 在一实施例中,有机发光二极管可还包括电子传输层 (ETL)、电子注入层 (EIL)、空穴注入层 (HIL) 及其类似层,如图 1 或图 2 中的有机层 105。电子传输层 (ETL) 以及电子注入层 (EIL) 可包括具有电子传输能力的习知材料,且空穴注入层 (HIL) 可包括具有空穴注入特性的习知材料。

[0097] 有机发光二极管 100 与 200 可通过下列步骤而制得:于基材上形成阳极或阴极;根据干式涂布法(例如蒸镀、溅镀、电浆电镀 (plating) 与离子电镀)或湿式涂布法(例如旋转涂布、狭缝涂布、浸渍、流涂 (flow coating) 与喷墨印刷),形成有机层;并于有机层上形成阴极或阳极。

[0098] 有机发光二极管可应用于有机发光二极管 (OLED) 显示器。

[0099] 发明模式

[0100] 于下文中,参照实例还详细地说明实施例。然而,这些实例并非于任何意义上被解

释作限制本发明的范围。

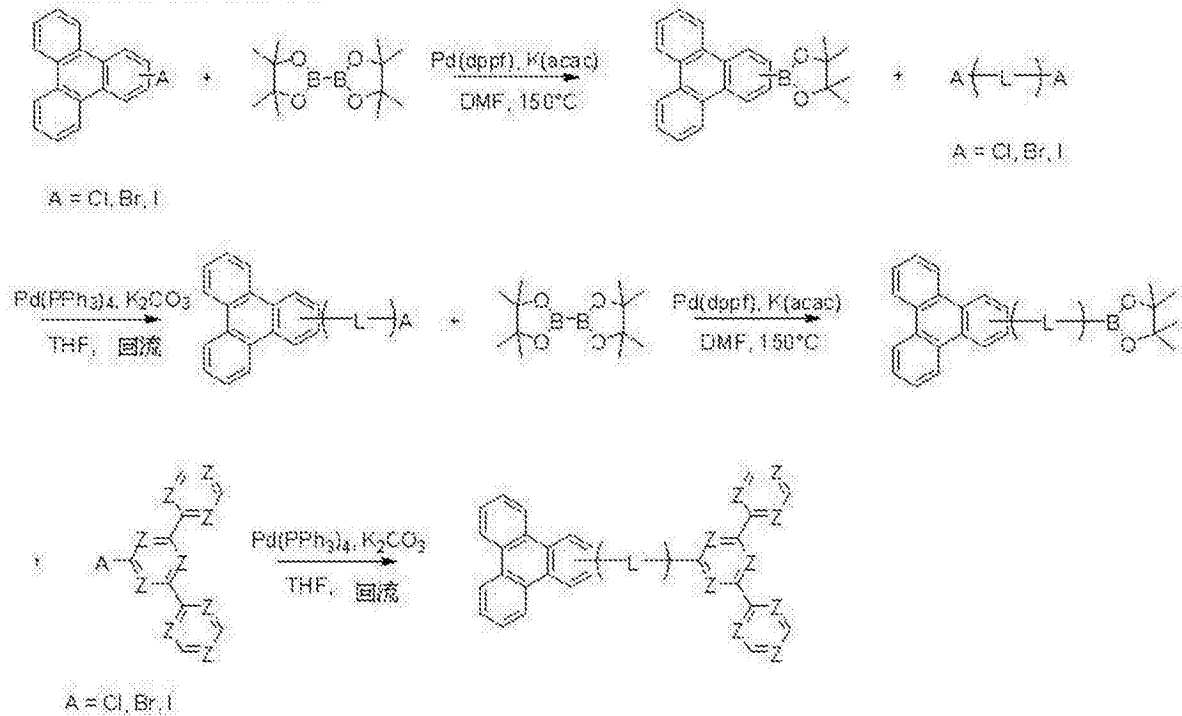
[0101] [发光材料的合成]

[0102] 代表性合成方法

[0103] 代表性合成方法示于代表性反应流程图中。

[0104]

[代表性反应流程图]

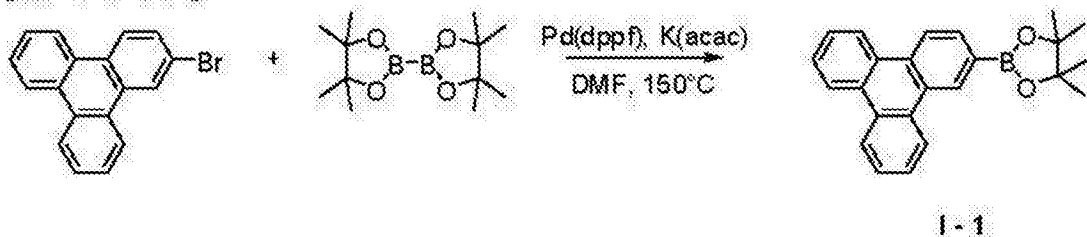


[0105] [中间产物的合成]

[0106] 合成实例 1: 中间产物 I-1 的合成

[0107]

[反应流程图 1]



[0108] 将 2-溴联伸三苯 (2-bromotriphenylene) (100g, 326mmol) 在氮气环境下溶解于 1L 的二甲基甲酰胺 (dimethylformamide, DMF) 中, 将双 (频哪醇基) 二硼 (bis(pinacolato) diboron) (99.2g, 391mmol)、(1,1'-双 (二苯基膦基) 二茂铁) 二氯化钯 (II) (1,1'-bis(diphenylphosphine) ferrocene) dichloropalladium(II) (2.66g, 3.26mmol) 以及乙酸钾 (80g, 815mmol) 加入其中, 加热上述混合物并于 150°C 下回流 5 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 过滤混合物并在真空烘箱中干燥。将此得到的残余物经由快速管柱层分析法 (flash column chromatography) 分离与纯化, 得到化合物 I-1 (113g, 98%)。

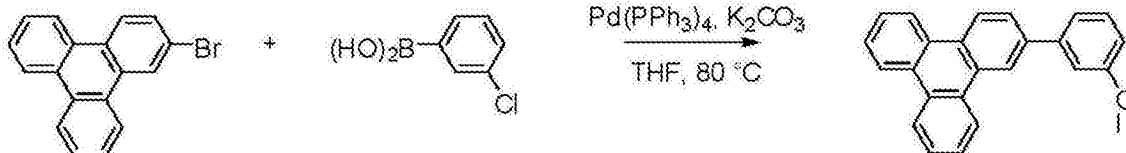
[0109] HRMS(70eV, EI+):  $C_{24}H_{23}BO_2$  计算的  $m/z$  为 :354. 1791, 符合的  $m/z$  为 :354。

[0110] 元素分析 :C(81%) ;H(7%)

[0111] 合成实例 2 :中间产物 I-2 的合成

[0112]

[反应流程图 2]



I-2

[0113] 将 2- 溴联伸三苯 (32. 7g, 107mmol) 在氮气环境下溶解于 0. 3L 的四氢呋喃 (THF) 中, 将 3- 氯苯基硼酸 (3-chlorophenylboronic acid) (20g, 128mmol) 以及四 (三苯基膦) 钯 (tetrakis(triphenylphosphine)palladium) (1. 23g, 1. 07mmol) 加入其中, 并搅拌混合物。将于水中饱和的碳酸钾 (36. 8g, 267mmol) 加入上述搅拌的所得物中, 加热所得混合物并于 80°C 下回流 24 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 以二氯甲烷 (DCM) 萃取上述混合物, 使用无水  $MgSO_4$  移除其水分, 并将此得到的产物过滤与在减压下浓缩。将此得到的残余物经由快速管柱层析法分离与纯化, 得到化合物 I-2 (22. 6g, 63%)。

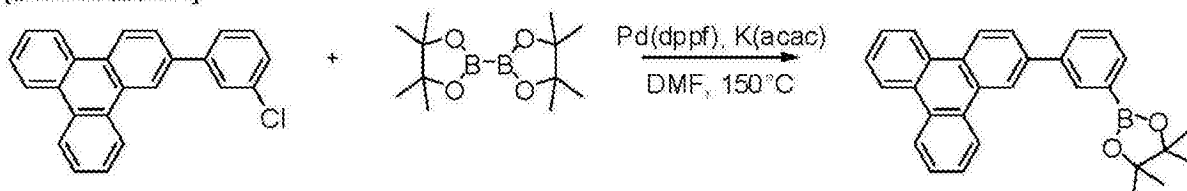
[0114] HRMS(70eV, EI+):  $C_{24}H_{15}Cl$  计算的  $m/z$  为 :338. 0862, 符合的  $m/z$  为 :338。

[0115] 元素分析 :C(85%) ;H(5%)

[0116] 合成实例 3 :中间产物 I-3 的合成

[0117]

[反应流程图 3]



I-2

I-3

[0118] 将化合物 I-2 (22. 6g, 66. 7mmol) 在氮气环境下溶解于 0. 3L 的二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 将双 (频哪醇基) 二硼 (25. 4g, 100mmol)、(1, 1' - 双 (二苯基膦基) 二茂铁) 二氯化钯 (II) (0. 54g, 0. 67mmol) 以及乙酸钾 (16. 4g, 167mmol) 加入其中, 加热上述混合物并于 150°C 下回流 48 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 过滤混合物并在真空烘箱中干燥。将此得到的残余物经由快速管柱层析法分离与纯化, 得到化合物 I-3 (18. 6g, 65%)。

[0119] HRMS(70eV, EI+):  $C_{30}H_{27}BO_2$  计算的  $m/z$  为 :430. 2104, 符合的  $m/z$  为 :430。

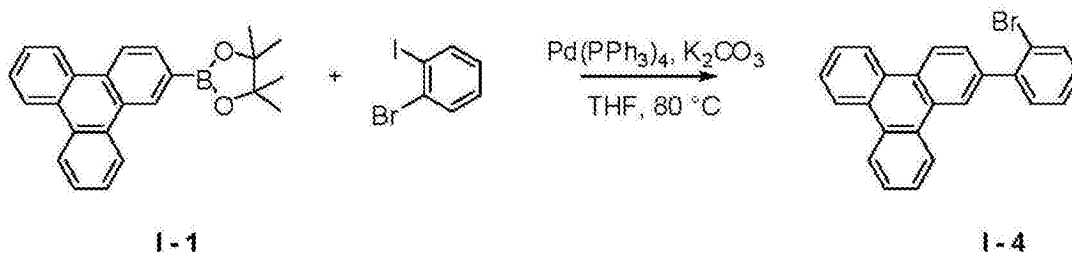
[0120] 元素分析 :C(84%) ;H(6%)

[0121] 合成实例 4 :中间产物 I-4 的合成

[0122]

[反应流程图 4]

[0123]



[0124] 将化合物 I-1 (100g, 282mmol) 在氮气环境下溶解于 1L 的四氢呋喃 (THF) 中, 将 1-溴-2-碘化苯 (95.9g, 339mmol) 以及四(三苯基膦基) 钯 (3.26g, 2.82mmol) 加入其中, 并搅拌混合物。将于水中饱和的碳酸钾 (97.4g, 705mmol) 加入其中, 加热所得混合物并于 80°C 下回流 53 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 以二氯甲烷 (DCM) 萃取上述混合物, 使用无水  $MgSO_4$  移除其水分, 并将此得到的产物过滤与在减压下浓缩。将此得到的残余物经由快速管柱层分析法分离与纯化, 得到化合物 I-4 (95.1g, 88%)。

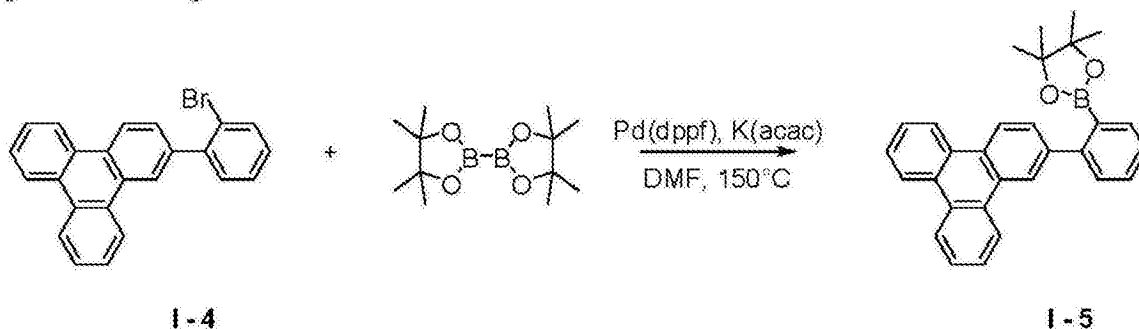
[0125] HRMS (70eV, EI<sup>+</sup>):  $C_{24}H_{15}Br$  计算的  $m/z$  为 :382.0357, 符合的  $m/z$  为 :382。

[0126] 元素分析 :C (75%) ;H (4%)

[0127] 合成实例 5 :中间产物 I-5 的合成

[0128]

[反应流程图 5]



[0129] 将化合物 I-4 (90g, 235mmol) 在氮气环境下溶解于 0.8L 的二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 将双(频哪醇基)二硼 (71.6g, 282mmol)、(1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁)二氯化钯 (II) (1.92g, 2.35mmol) 以及乙酸钾 (57.7g, 588mmol) 加入其中, 加热上述混合物并于 150°C 下回流 35 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 过滤混合物并在真空烘箱中干燥。将此得到的残余物经由快速管柱层分析法分离与纯化, 得到化合物 I-5 (74.8g, 74%)。

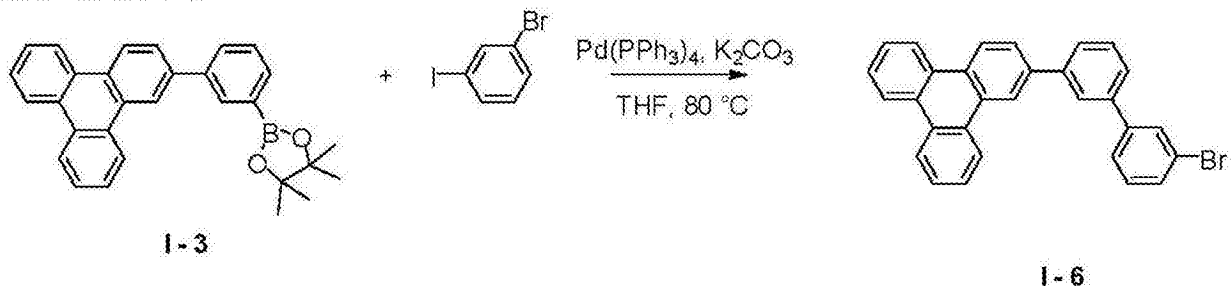
[0130] HRMS (70eV, EI<sup>+</sup>):  $C_{30}H_{27}BO_2$  计算的  $m/z$  为 :430.2104, 符合的  $m/z$  为 :430。

[0131] 元素分析 :C (84%) ;H (6%)

[0132] 合成实例 6 :中间产物 I-6 的合成

[0133]

## [反应流程图 6]



[0134] 将化合物 I-3 (50g, 116mmol) 在氮气环境下溶解于 0.5L 的四氢呋喃 (THF) 中, 将 1-溴-3-碘化苯 (39.4g, 139mmol) 以及四(三苯基膦基)钯 (1.34g, 1.16mmol) 加入其中, 并搅拌混合物。将于水中饱和的碳酸钾 (40.1g, 290mmol) 加入其中, 加热所得混合物并于 80°C 下回流 12 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 以二氯甲烷 (DCM) 萃取上述混合物, 使用无水  $MgSO_4$  移除其水分, 并将剩余的产物过滤与在减压下浓缩。将此得到的残余物经由快速管柱层析分析法分离与纯化, 得到化合物 I-6 (42.6g, 80%)。

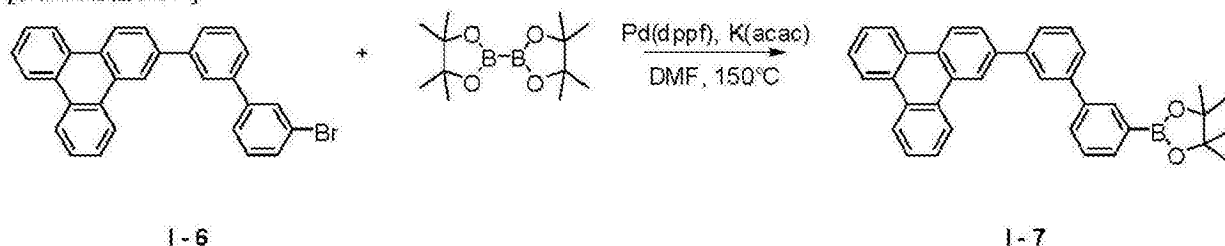
[0135] HRMS (70eV, EI<sup>+</sup>):  $C_{30}H_{19}Br$  计算的  $m/z$  为 :458.0670, 符合的  $m/z$  为 :458。

[0136] 元素分析 :C(78%) ;H(4%)

[0137] 合成实例 7 :中间产物 I-7 的合成

[0138]

## [反应流程图 7]



[0139] 将化合物 I-6 (40g, 87.1mmol) 在氮气环境下溶解于 0.3L 的二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 将双(频哪醇基)二硼 (26.5g, 104mmol)、(1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁)二氯化钯 (II) (0.71g, 0.87mmol) 以及乙酸钾 (21.4g, 218mmol) 加入其中, 加热上述混合物并于 150°C 下回流 26 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 过滤混合物并在真空烘箱中干燥。将此得到的残余物经由快速管柱层析分析法分离与纯化, 得到化合物 I-7 (34g, 77%)。

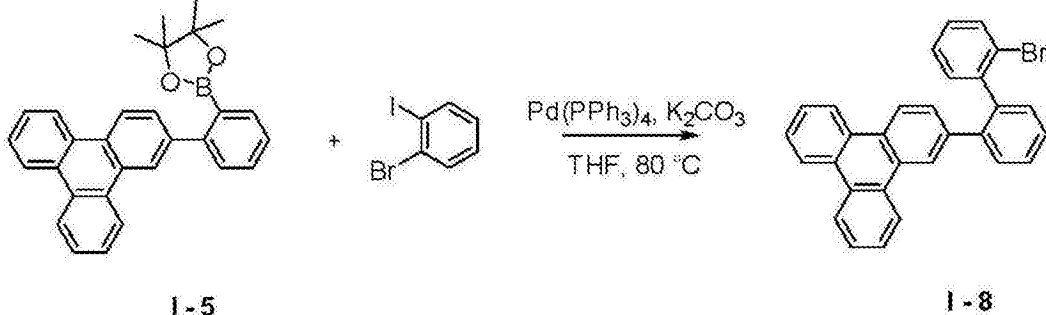
[0140] HRMS (70eV, EI<sup>+</sup>):  $C_{36}H_{31}BO_2$  计算的  $m/z$  为 :506.2417, 符合的  $m/z$  为 :506。

[0141] 元素分析 :C(85%) ;H(6%)

[0142] 合成实例 8 :中间产物 I-8 的合成

[0143]

[反应流程图 8]



[0144] 将化合物 I-5 (70g, 163mmol) 在氮气环境下溶解于 0.6L 的四氢呋喃 (THF) 中, 将 1-溴-2-碘化苯 (55.2g, 195mmol) 以及四(三苯基膦基) 钯 (1.88g, 1.63mmol) 加入其中, 并搅拌混合物。将于水中饱和的碳酸钾 (56.3g, 408mmol) 加入其中, 加热所得混合物并于 80°C 下回流 12 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 以二氯甲烷 (DCM) 萃取上述混合物, 使用无水  $MgSO_4$  移除其水分, 并将剩余的产物过滤与在减压下浓缩。将此得到的残余物经由快速管柱层析法分离与纯化, 得到化合物 I-8 (68.1g, 91%)。

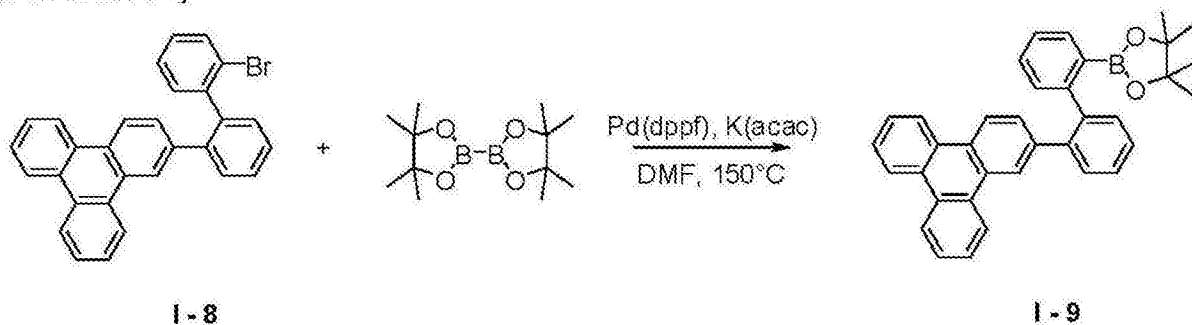
[0145] HRMS (70eV, EI<sup>+</sup>):  $C_{30}H_{19}Br$  计算的  $m/z$  为 :458.0670, 符合的  $m/z$  为 :458。

[0146] 元素分析 :C(78%) ;H(4%)

[0147] 合成实例 9 :中间产物 I-9 的合成

[0148]

[反应流程图 9]



[0149] 将化合物 I-8 (40g, 87.1mmol) 在氮气环境下溶解于 0.3L 的二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 将双(频哪醇基)二硼 (26.5g, 104mmol)、(1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁)二氯化钯 (II) (0.71g, 0.87mmol) 以及乙酸钾 (21.4g, 218mmol) 加入其中, 加热上述混合物并于 150°C 下回流 23 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 过滤混合物并在真空烘箱中干燥。将此得到的残余物经由快速管柱层析法分离与纯化, 得到化合物 I-9 (30.4g, 69%)。

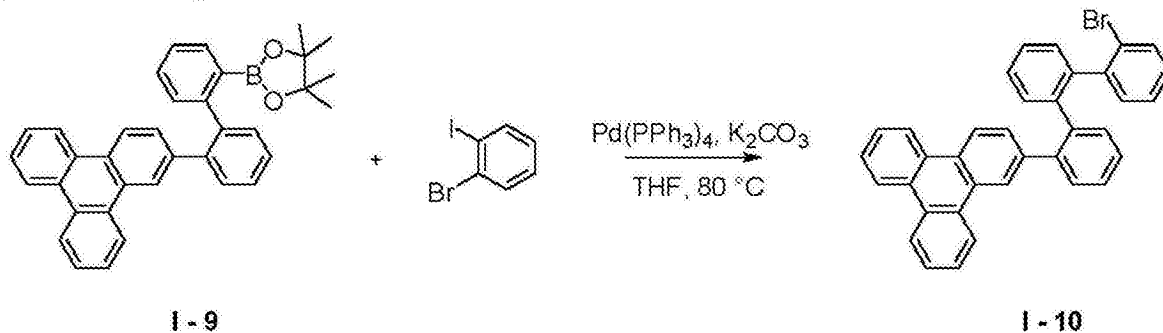
[0150] HRMS (70eV, EI<sup>+</sup>):  $C_{36}H_{31}BO_2$  计算的  $m/z$  为 :506.2417, 符合的  $m/z$  为 :506。

[0151] 元素分析 :C(85%) ;H(6%)

[0152] 合成实例 10 :中间产物 I-10 的合成

[0153]

## [反应流程图 10]



[0154] 将化合物 I-9 (30g, 59.2mmol) 在氮气环境下溶解于 0.3L 的四氢呋喃 (THF) 中, 将 1-溴-2-碘化苯 (20.1g, 71.1mmol) 以及四(三苯基膦基) 钯 (0.68g, 0.59mmol) 加入其中, 并搅拌混合物。将于水中饱和的碳酸钾 (20.5g, 148mmol) 加入其中, 加热所得混合物并于 80°C 下回流 16 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 以二氯甲烷 (DCM) 萃取上述混合物, 使用无水  $MgSO_4$  移除其水分, 并将剩余的产物过滤与在减压下浓缩。将此得到的残余物经由快速管柱层析法分离与纯化, 得到化合物 I-10 (32.4g, 85%)。

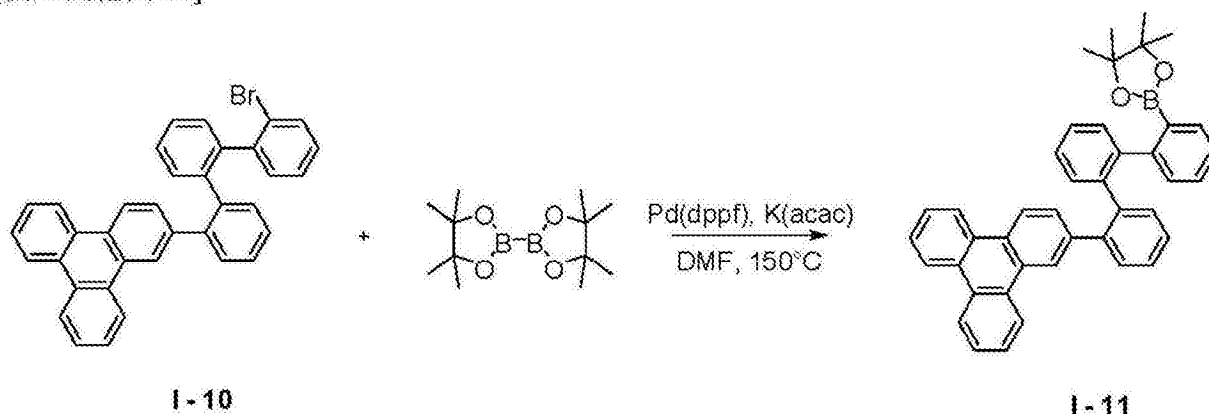
[0155] HRMS (70eV, EI<sup>+</sup>):  $C_{36}H_{23}Br$  计算的  $m/z$  为 :534.0983, 符合的  $m/z$  为 :534。

[0156] 元素分析 :C(81%) ;H(4%)

[0157] 合成实例 11 :中间产物 I-11 的合成

[0158]

## [反应流程图 11]



[0159] 将化合物 I-10 (30g, 56mmol) 在氮气环境下溶解于 0.3L 的二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 将双(频哪醇基)二硼 (17.1g, 67.2mmol)、(1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁)二氯化钯 (II) (0.46g, 0.56mmol) 以及乙酸钾 (13.7g, 140mmol) 加入其中, 加热上述混合物并于 150°C 下回流 25 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 过滤混合物并在真空烘箱中干燥。将此得到的残余物经由快速管柱层析法分离与纯化, 得到化合物 I-11 (22.8g, 70%)。

[0160] HRMS (70eV, EI<sup>+</sup>):  $C_{42}H_{35}BO_2$  计算的  $m/z$  为 :582.2730, 符合的  $m/z$  为 :582。

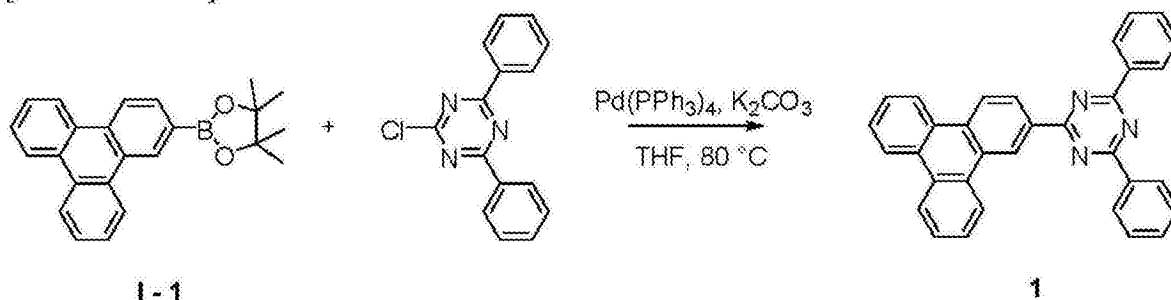
[0161] 元素分析 :C(87%) ;H(6%)

[0162] [最终化合物的合成]

[0163] 合成实例 12 :化合物 1 的合成

[0164]

[反应流程图 12]



[0165] 将化合物 1-1 (20g, 56.5mmol) 在氮气环境下溶解于 0.2L 之四氢呋喃 (THF) 中, 将 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) (15.1g, 56.5mmol) 以及四(三苯基膦基)钯 (0.65g, 0.57mmol) 加入其中, 并搅拌混合物。将于水中饱和的碳酸钾 (19.5g, 141mmol) 加入其中, 加热所得混合物并于  $80^\circ\text{C}$  下回流 20 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 以二氯甲烷 (DCM) 萃取上述混合物, 使用无水  $\text{MgSO}_4$  移除水分, 并将此得到的产物过滤与在减压下浓缩。将此得到的残余物经由快速管柱层析分析法分离与纯化, 得到化合物 1 (22.1g, 85%)。

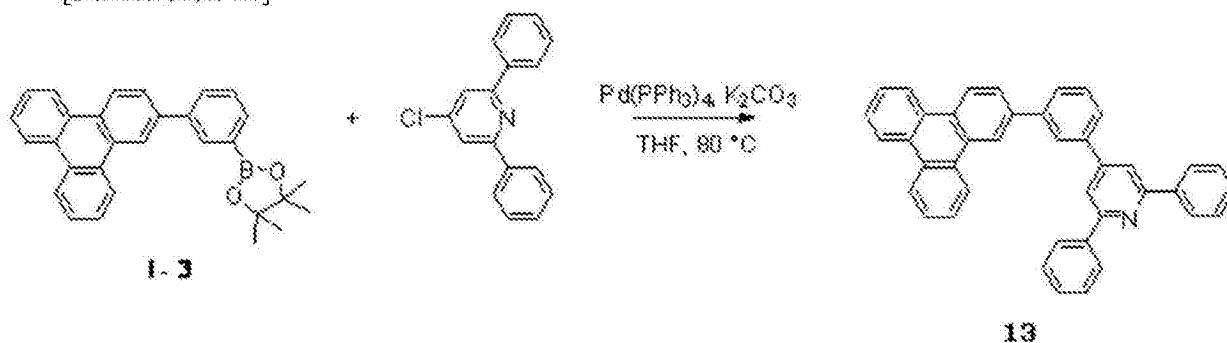
[0166] HRMS (70eV, EI+) :  $\text{C}_{33}\text{H}_{21}\text{N}_3$  计算的  $m/z$  为 :459.1735, 符合的  $m/z$  为 :459。

[0167] 元素分析 :C(86%) ;H(5%)

[0168] 合成实例 13 :化合物 13 的合成

[0169]

[反应流程图 13]



[0170] 将化合物 1-3 (20g, 46.5mmol) 在氮气环境下溶解于 0.2L 的四氢呋喃 (THF) 中, 将 4-氯-2,6-二苯基吡啶 (4-chloro-2,6-diphenylpyridine) (12.4g, 46.5mmol) 以及四(三苯基膦基)钯 (0.54g, 0.47mmol) 加入其中, 并搅拌混合物。将于水中饱和的碳酸钾 (16.1g, 116mmol) 加入其中, 加热所得混合物并于  $80^\circ\text{C}$  下回流 17 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 以二氯甲烷 (DCM) 萃取上述混合物, 使用无水  $\text{MgSO}_4$  移除其水分, 并将此得到的产物过滤与在减压下浓缩。将此得到的残余物经由快速管柱层析分析法分离与纯化, 得到化合物 13 (18.9g, 76%)。

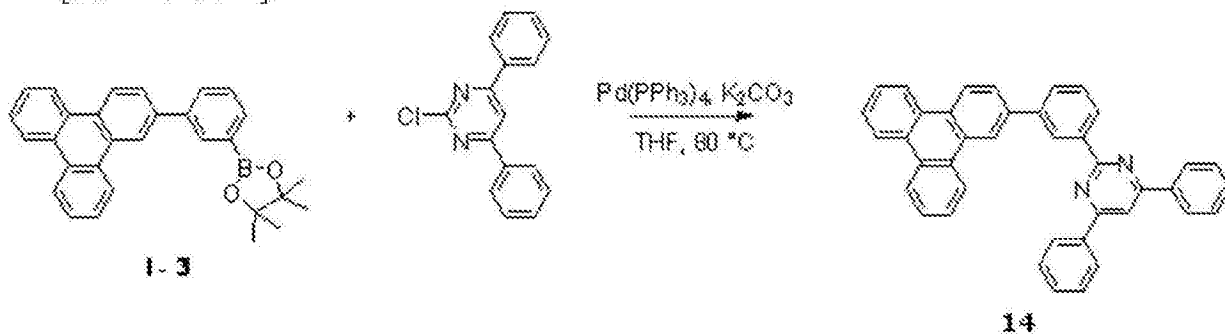
[0171] HRMS (70eV, EI+) :  $\text{C}_{41}\text{H}_{27}\text{N}$  计算的  $m/z$  为 :533.2143, 符合的  $m/z$  为 :533。

[0172] 元素分析 :C(92%) ;H(5%)

[0173] 合成实例 14 :化合物 14 的合成

[0174]

[反应流程图 14]



[0175] 将化合物 1-3(20g, 46.5mmol) 在氮气环境下溶解于 0.2L 的四氢呋喃 (THF) 中, 2-氯-4,6-二苯基-嘧啶 (2-chloro-4,6-diphenylpyrimidine) (12.4g, 46.5mmol) 以及四(三苯基膦基) 钯 (0.54g, 0.47mmol) 加入其中, 并搅拌混合物。将于水中饱和的碳酸钾 (16.1g, 116mmol) 加入其中, 加热所得混合物并于  $80^\circ\text{C}$  下回流 15 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 以二氯甲烷 (DCM) 萃取上述混合物, 使用无水  $\text{MgSO}_4$  移除水分, 并将此得到的产物过滤与在减压下浓缩。将此得到的残余物经由快速管柱层析法分离与纯化, 得到化合物 14 (20.4g, 82%)。

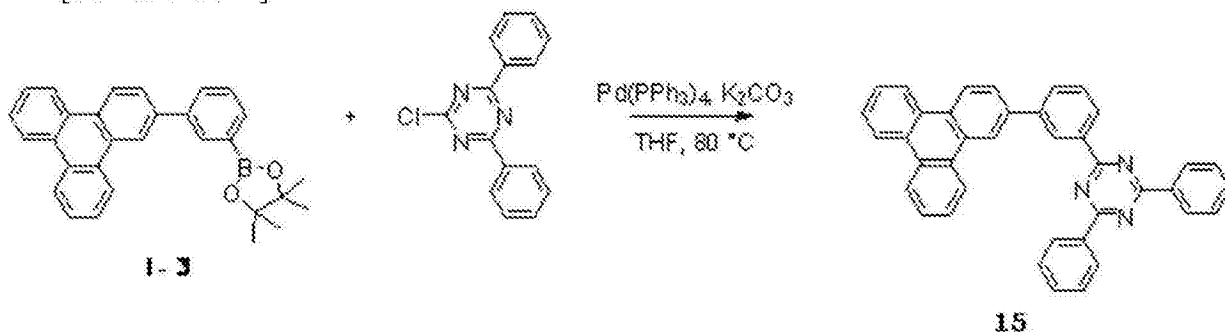
[0176] HRMS (70eV, EI+) :  $\text{C}_{40}\text{H}_{26}\text{N}_2$  计算的  $m/z$  为 :534. 2096, 符合的  $m/z$  为 :534。

[0177] 元素分析 :C(90%) ;H(5%)

[0178] 合成实例 15 :化合物 15 的合成

[0179]

[反应流程图 15]



[0180] 将化合物 1-3(20g, 46.5mmol) 在氮气环境下溶解于 0.2L 的四氢呋喃 (THF) 中, 将 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) (12.4g, 46.5mmol) 以及四(三苯基膦基) 钯 (0.54g, 0.47mmol) 加入其中, 并搅拌混合物。将于水中饱和的碳酸钾 (16.1g, 116mmol) 加入其中, 加热所得混合物并于  $80^\circ\text{C}$  下回流 20 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 以二氯甲烷 (DCM) 萃取上述混合物, 使用无水  $\text{MgSO}_4$  移除水分, 并将此得到的产物过滤与在减压下浓缩。将此得到的残余物经由快速管柱层析法分离与纯化, 得到化合物 15 (21.2g, 85%)。

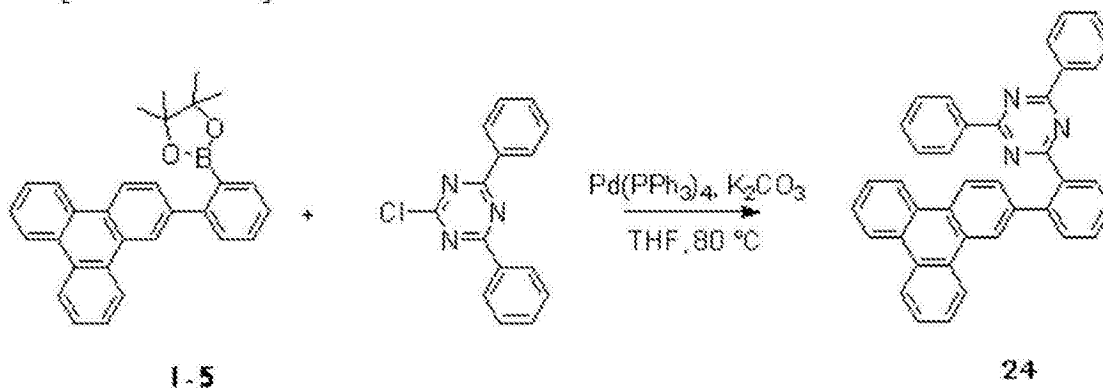
[0181] HRMS (70eV, EI+) :  $\text{C}_{39}\text{H}_{25}\text{N}_3$  计算的  $m/z$  为 :535. 2048, 符合的  $m/z$  为 :535。

[0182] 元素分析 :C(87%) ;H(5%)

[0183] 合成实例 16 :化合物 24 的合成

[0184]

[反应流程图 16]



[0185] 将化合物 1-5 (20g, 46.5mmol) 在氮气环境下溶解于 0.2L 的四氢呋喃 (THF) 中, 将 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (12.4g, 46.5mmol) 以及四(三苯基膦基)钯 (0.54g, 0.47mmol) 加入其中, 并搅拌混合物。将于水中饱和的碳酸钾 (16.1g, 116mmol) 加入其中, 加热所得混合物并于  $80^\circ\text{C}$  下回流 27 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 以二氯甲烷 (DCM) 萃取上述混合物, 使用无水  $\text{MgSO}_4$  移除水分, 并将此得到的产物过滤与在减压下浓缩。将此得到的残余物经由快速管柱层析法分离与纯化, 得到化合物 24 (19.7g, 79%)。

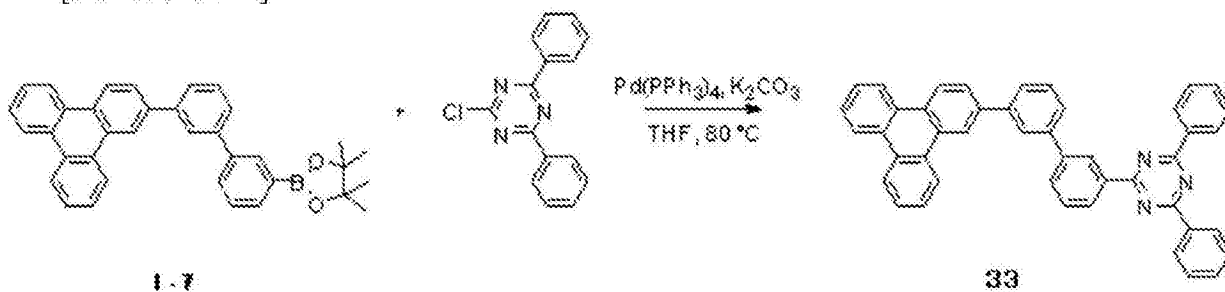
[0186] HRMS (70eV, EI<sup>+</sup>):  $\text{C}_{39}\text{H}_{25}\text{N}_3$  计算的  $m/z$  为 :535.2048, 符合的  $m/z$  为 :535。

[0187] 元素分析 :C (87%) ;H (5%)

[0188] 合成实例 17 :化合物 33 的合成

[0189]

[反应流程图 17]



[0190] 将化合物 1-7 (20g, 39.5mmol) 在氮气环境下溶解于 0.2L 的四氢呋喃 (THF) 中, 将 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (10.6g, 39.5mmol) 以及四(三苯基膦基)钯 (0.46g, 0.4mmol) 加入其中, 并搅拌混合物。将于水中饱和的碳酸钾 (13.6g, 98.8mmol) 加入其中, 加热所得混合物并于  $80^\circ\text{C}$  下回流 23 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 以二氯甲烷 (DCM) 萃取上述混合物, 使用无水  $\text{MgSO}_4$  移除水分, 并将此得到的产物过滤与在减压下浓缩。将此得到的残余物经由快速管柱层析法分离与纯化, 得到化合物 33 (17.9g, 74%)。

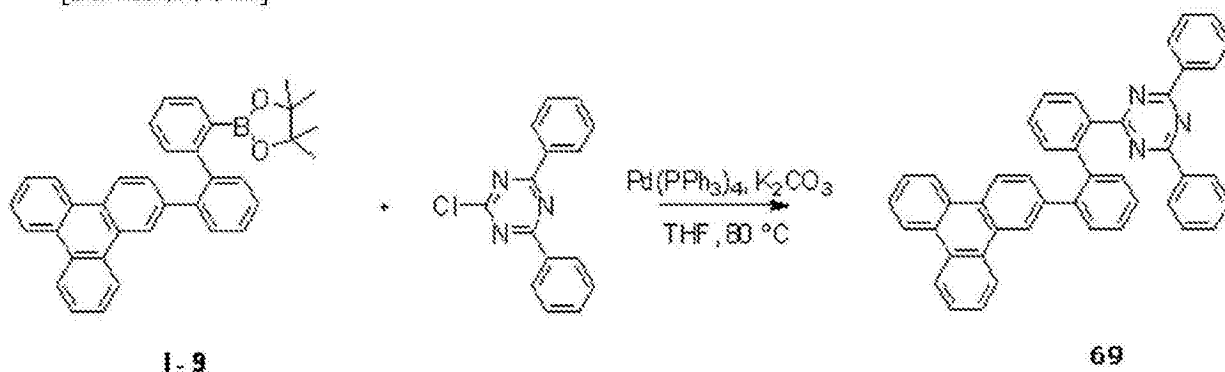
[0191] HRMS (70eV, EI<sup>+</sup>):  $\text{C}_{45}\text{H}_{29}\text{N}_3$  计算的  $m/z$  为 :611.2361, 符合的  $m/z$  为 :611。

[0192] 元素分析 :C (88%) ;H (5%)

[0193] 合成实例 18 :化合物 69 的合成

[0194]

[反应流程图 18]



[0195] 将化合物 1-9 (20g, 39.5mmol) 在氮气环境下溶解于 0.2L 的四氢呋喃 (THF) 中, 将 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (10.6g, 39.5mmol) 以及四(三苯基膦基)钯 (0.46g, 0.4mmol) 加入其中, 并搅拌混合物。将于水中饱和的碳酸钾 (13.6g, 98.8mmol) 加入其中, 加热所得混合物并于  $80^\circ\text{C}$  下回流 32 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 以二氯甲烷 (DCM) 萃取上述混合物, 使用无水  $\text{MgSO}_4$  移除其水分, 并将此得到的产物过滤与在减压下浓缩。将此得到的残余物经由快速管柱色层分析法分离与纯化, 得到化合物 69 (15.2g, 63%)。

[0196] HRMS (70eV, EI<sup>+</sup>):  $\text{C}_{45}\text{H}_{29}\text{N}_3$  计算的  $m/z$  为 :611.2361, 符合的  $m/z$  为 :611。

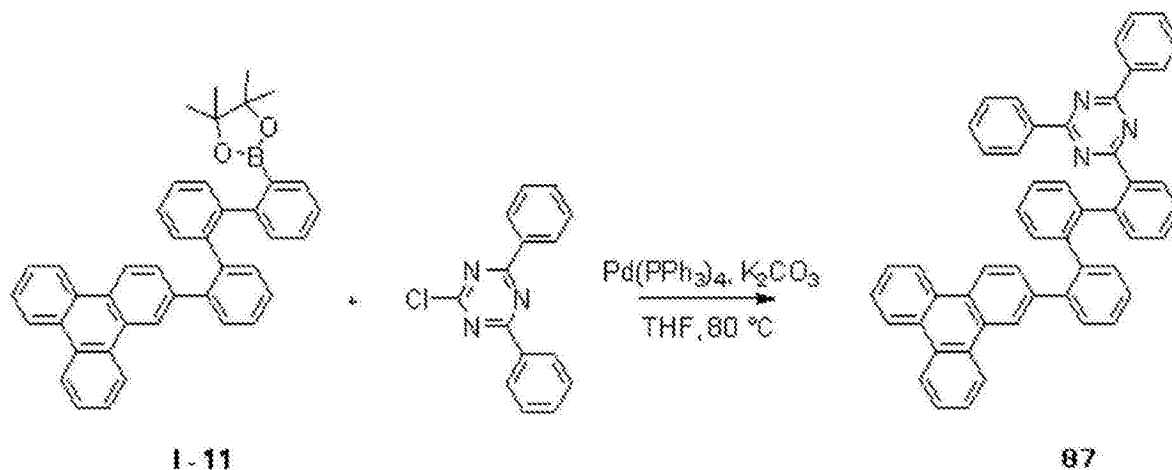
[0197] 元素分析 :C (88%) ;H (5%)

[0198] 合成实例 19 :化合物 87 的合成

[0199]

[反应流程图 19]

[0200]



[0201] 将化合物 1-11 (20g, 34.3mmol) 在氮气环境下溶解于 0.15L 的四氢呋喃 (THF) 中, 将 2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (9.19g, 34.3mmol) 以及四(三苯基膦基)钯 (0.4g, 0.34mmol) 加入其中, 并搅拌混合物。将于水中饱和的碳酸钾 (11.9g, 85.8mmol) 加入其中, 加热所得混合物并于  $80^\circ\text{C}$  下回流 29 小时。当反应完成时, 将水加入上述反应溶液中, 以二氯甲烷 (DCM) 萃取上述混合物, 使用无水  $\text{MgSO}_4$  移除水分, 并将此得到的产物过滤与在减压下浓缩。将此得到的残余物经由快速管柱色层分析法分离与纯化, 得到化合物 87 (16.3g, 69%)。

[0202] HRMS (70eV, EI<sup>+</sup>): C<sub>51</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub> 计算的 m/z 为 :687. 2674, 符合的 m/z 为 :687。

[0203] 元素分析 :C (89% ) ;H (5% )

[0204] [ 有机发光二极管的制作 ]

[0205] 实例 1

[0206] 使用于合成实例 12 中得到的化合物 1 作为发射层的主体, 并使用 Ir (PPy)<sub>3</sub> 作为发射层的掺质, 来制作有机发光二极管。

[0207] 使用 1000 Å 厚的 ITO 为阳极, 并使用 1000 Å 厚的铝 (Al) 为阴极。具体而言, 有机发光二极管的制作是通过以下方式来制作阳极 : 将具有片电阻 (sheet resistance) 为 15 Ω /cm<sup>2</sup> 的 ITO 玻璃基材切割成尺寸为 50mm×50mm×0.7mm, 以超音波分别在丙酮、异丙醇与纯水中清洗 15 分钟, 并使用 UV 臭氧清洗 30 分钟。

[0208] 在基材上, 以 650×10<sup>-7</sup>Pa 的真空度以及于 0.1nm/s 至 0.3nm/s 的范围内的沉积速率, 沉积 N4, N4' - 二 ( 萘 -1- 基 ) -N4, N4' - 二苯基联苯 -4,4' - 二胺 (N4, N4' -di (naphthalen-1-yl) -N4, N4' -diphenylbiphenyl-4,4' -diamine, NPB) (80nm), 以形成 800 Å 厚的空穴传输层 (HTL)。接着, 真空沉积于合成实例 1 中得到的化合物 1 为主体以及 Ir (PPy)<sub>3</sub> 为磷光掺质, 以形成 300 Å 厚的发射层。本文中, 通过调整磷光掺质的沉积速率, 基于发射层总量为 100wt%, 沉积 7wt% 的磷光掺质。

[0209] 于发射层上, 在相同沉积条件下, 使用双 (2- 甲基 -8- 羟基喹啉 ) -4- ( 苯基苯酚 ) 铝 (bis (2-methyl-8-quinolinolate) -4- (phenylphenolato) aluminium, BALq) 来形成 50 Å 厚的空穴阻挡层。接着, 在相同真空沉积条件下, 沉积 Alq<sub>3</sub>, 以形成 200 Å 厚的电子传输层 (ETL)。依序沉积 LiF 与 Al, 以于电子传输层 (ETL) 上形成阴极, 从而制作有机发光二极管。

[0210] 最后, 有机发光二极管具有结构为 ITO/NPB (80nm)/EML ( 化合物 1 (93wt% ) + Ir (PPy)<sub>3</sub> (7wt% ) , 30nm) /BALq (5nm) /Alq<sub>3</sub> (20nm) /LiF (1nm) /Al (100nm)。

[0211] 实例 2

[0212] 除了使用合成实例 13 的化合物 13 而不是合成实例 12 的化合物 1 作为发射层主体之外, 有机发光二极管是根据与实例 1 相同的方法制作。

[0213] 实例 3

[0214] 除了使用合成实例 14 的化合物 14 而不是合成实例 12 的化合物 1 作为发射层主体之外, 有机发光二极管是根据与实例 1 相同的方法制作。

[0215] 实例 4

[0216] 除了使用合成实例 15 的化合物 15 而不是合成实例 12 的化合物 1 作为发射层主体之外, 有机发光二极管是根据与实例 1 相同的方法制作。

[0217] 实例 5

[0218] 除了使用合成实例 16 的化合物 24 而不是合成实例 12 的化合物 1 作为发射层主体之外, 有机发光二极管是根据与实例 1 相同的方法制作。

[0219] 实例 6

[0220] 除了使用合成实例 17 的化合物 33 而不是合成实例 12 的化合物 1 作为发射层主体之外, 有机发光二极管是根据与实例 1 相同的方法制作。

[0221] 实例 7

[0222] 除了使用合成实例 18 的化合物 69 而不是合成实例 12 的化合物 1 作为发射层主体之外,有机发光二极管是根据与实例 1 相同的方法制作。

[0223] 实例 8

[0224] 除了使用合成实例 19 的化合物 87 而不是合成实例 12 的化合物 1 作为发射层主体之外,有机发光二极管是根据与实例 1 相同的方法制作。

[0225] 比较例 1

[0226] 除了使用具有下列化学式的 CBP 而不是合成实例 12 的化合物 1 作为发射层主体之外,有机发光二极管是根据与实例 1 相同的方法制作。

[0227] 比较例 2

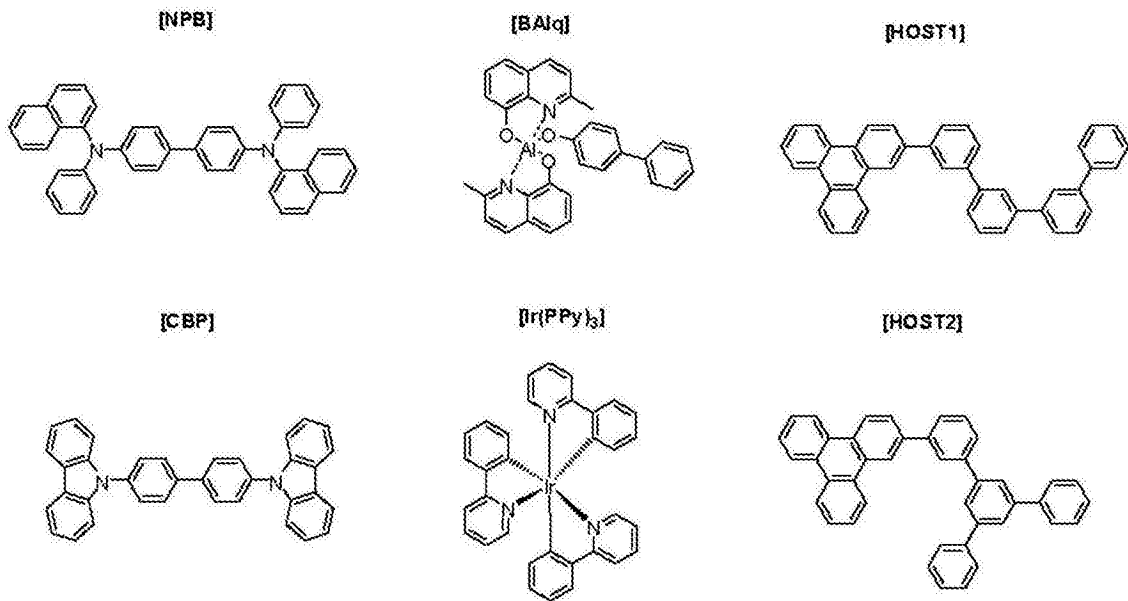
[0228] 除了使用具有下列化学式的 HOST1 而不是合成实例 12 的化合物 1 作为发射层主体之外,有机发光二极管是根据与实例 1 相同的方法制作。

[0229] 比较例 3

[0230] 除了使用具有下列化学式的 HOST2 而不是合成实例 12 的化合物 1 作为发射层主体之外,有机发光二极管是根据与实例 1 相同的方法制作。

[0231] 用于制作有机发光二极管的 NPB、BAIq、CBP、Ir(PPy)<sub>3</sub>、HOST1 以及 HOST2 的化学式如下。

[0232]



[0233] [评价]

[0234] 量测根据实例 1 至 8 以及比较例 1 至 3 的每个有机发光二极管的电流密度与亮度 (luminance) 的变化与发光效率,此电流密度与亮度的变化取决于电压。

[0235] 如以下方法来具体进行量测,并将结果示于下表 1 中。

[0236] (1) 取决于电压变化的电流密度变化的量测

[0237] 于电压从 0V 增大至 10V 时,使用电流 - 电压计 (吉时利 (Keithley) 2400) 量测在制得的有机发光二极管中的单位元件中流动的电流值,并将量测到的电流值除以面积,以得到结果。

[0238] (2) 取决于电压变化的亮度变化的量测

[0239] 于电压从 0V 增大至 10V 时,使用亮度计(美能达铯(Minolta Cs)-1000A)量测制得的有机发光二极管的亮度。

[0240] (3) 发光效率的量测

[0241] 通过使用亮度、电流密度以及电压(V),从项目(1)取决于电压变化的电流密度变化以及项目(2)取决于电压变化的亮度变化,计算在相同电流密度(10mA/cm<sup>2</sup>)下的电流效率(cd/A)。

[0242] (4) 寿命的量测

[0243] 将亮度(cd/m<sup>2</sup>)维持在 5000cd/m<sup>2</sup>,并量测电流效率(cd/A)降至 90%的时间。

[0244] [表 1]

[0245]

编号	化合物	驱动电压 (V)	颜色 (EL 颜色)	效率 (cd/A)	90% 的寿命 (h) (于 5000 cd/m <sup>2</sup> 下)
实例 1	化合物 1	3.5	绿色	88.5	150
实例 2	化合物 13	4.0	绿色	78.2	200
实例 3	化合物 14	3.9	绿色	77.0	330

[0246]

实例 4	化合物 15	3.6	绿色	79.8	350
实例 5	化合物 24	3.5	绿色	80.2	300
实例 6	化合物 33	4.2	绿色	74.3	1,500
实例 7	化合物 69	4.4	绿色	75.5	1,550
实例 8	化合物 87	4.5	绿色	70.1	2,500
比较例 1	CBP	4.8	绿色	31.4	40
比较例 2	HOST1	7.2	绿色	42.1	350
比较例 3	HOST2	6.5	绿色	55.0	100

[0247] 从表 1 中,相较于根据比较例 1 至 3 的有机发光二极管,根据实例 1 至 8 的有机发光二极管显示其显著改善的发光效率与寿命。

[0248] 具体而言,用于根据实例 1 至 8 的有机发光二极管的发光材料包括氮且具有易于接受电子的结构,而不像用于根据比较例 1 至 3 的有机发光二极管的发光材料。因此,相较于根据比较例 1 至 3 的有机发光二极管,根据实例 1 至 8 的有机发光二极管显示其较低的驱动电压。

[0249] 此外,用于根据实例 1 至 8 的有机发光二极管的发光材料具有易于接受空穴的联伸三苯部分以及包括易于接受电子的含氮环部分的双极结构,并适当平衡空穴流与电子流,因此,根据实例 1 至 8 的有机发光二极管显示其较根据比较例 1 至 3 的有机发光二极管还高的效率。

[0250] 此外,用于根据实例 1 至 8 的有机发光二极管的发光材料具有可适当地定位易于接受空穴的联伸三苯部分以及易于接受电子的含氮环部分的结构,并控制共轭系统流,且因此,根据实例 1 至 8 的有机发光二极管显示其较根据比较例 1 或 3 的有机发光二极管还长的寿命。此外,当比较 90%的寿命时,根据实例 14、15 与 16 的有机发光二极管显示约 3 倍或更多倍于根据比较例 2 的有机发光二极管的改善的寿命。除了改善寿命之外,根据实例 14、15 与 16 的有机发光二极管显示还显示约 1.6 倍或更多倍于根据比较例 2 的有机发光二极管的增加的发光效率。

[0251] 虽然已结合目前被认为是实际示例性的实施例来描述本发明,然而,应理解,本发明并不限于所揭露的实施例。相反地,其意在涵盖各种包括于所附申请专利范围的精神与范围内之修改与等同的排列。因此,上述实施例应理解为示例性的而非以任何方式来限制本发明。

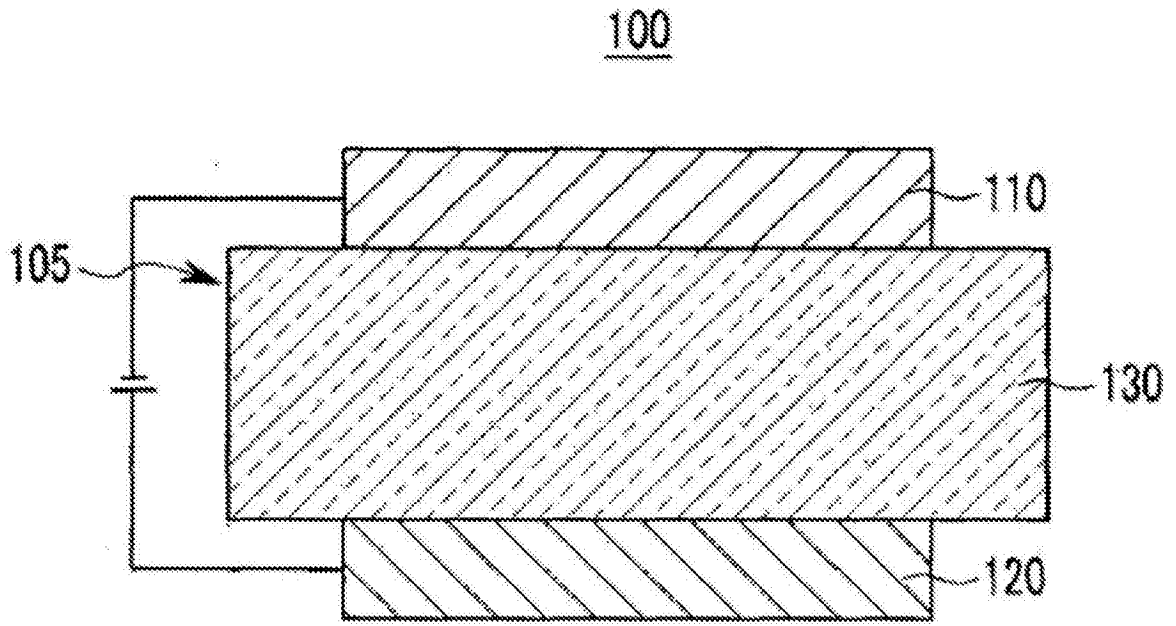


图 1

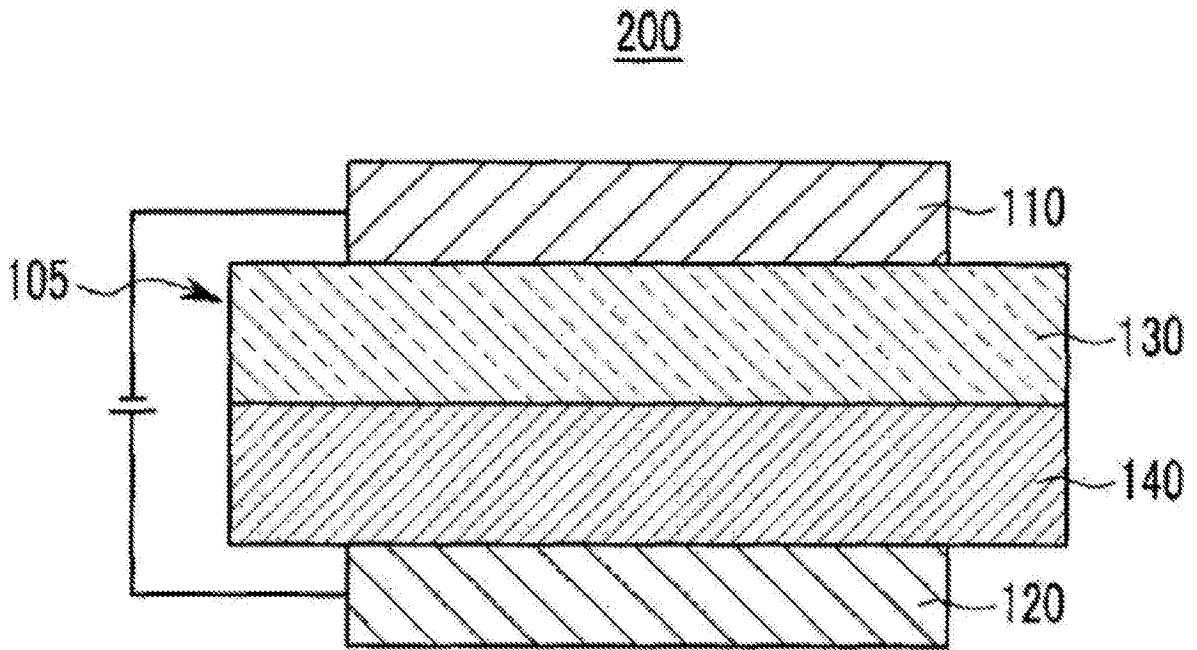


图 2

专利名称(译)	用于有机光电元件的发光材料、有机光电元件及显示元件		
公开(公告)号	<a href="#">CN105143398A</a>	公开(公告)日	2015-12-09
申请号	CN201380074818.1	申请日	2013-09-25
[标]申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
[标]发明人	李韩壹 柳银善 姜东敏 姜义洙 梁容卓 吴在镇 柳东圭 李相信 张洧娜 郑守泳 韩秀真 洪振硕		
发明人	李韩壹 柳银善 姜东敏 姜义洙 梁容卓 吴在镇 柳东圭 李相信 张洧娜 郑守泳 韩秀真 洪振硕		
IPC分类号	C09K11/06 C07D251/24 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0054 C07D213/06 C07D213/16 C07D213/22 C07D239/26 C07D251/24 C07D401/04 C07D401/14 C09B57/00 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/185 H01L51/0067 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L2251/552 Y02E10/549		
代理人(译)	杨文娟		
优先权	1020130055939 2013-05-16 KR		
其他公开文献	CN105143398B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明有关一种用于有机光电元件的发光材料，其由化学式1表示；一种有机光电元件，其包括上述用于有机光电元件的发光材料；以及一种显示元件，其包括上述有机光电元件。

100

