



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103201273 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 10

(21) 申请号 201180049993. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 08. 30

C07D 401/04 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 409/04 (2006. 01)

10-2010-0084679 2010. 08. 31 KR

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 401/10 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C07D 471/04 (2006. 01)

2013. 04. 16

H01L 27/32 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C07D 401/14 (2006. 01)

PCT/KR2011/006412 2011. 08. 30

C07D 491/048 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

W02012/030145 EN 2012. 03. 08

C07D 405/04 (2006. 01)

C07D 513/04 (2006. 01)

(71) 申请人 罗门哈斯电子材料韩国有限公司

H05B 33/14 (2006. 01)

地址 韩国忠清南道

(72) 发明人 黄守振 安熙春 李美爱 尹石根

金奉玉

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 项丹

权利要求书6页 说明书17页

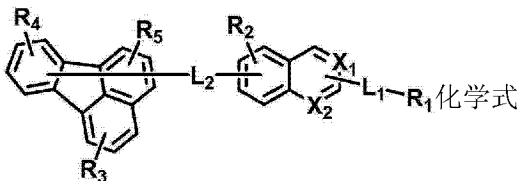
(54) 发明名称

用于有机电子材料的新化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件

(57) 摘要

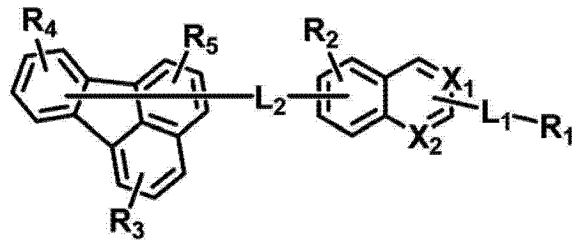
本发明提供了用于有机电子材料的新化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件。因为本发明的用于有机电子材料的化合物能高效地传输电子,所以防止了器件制造时的结晶,并且由于形成的有利层改善了器件的电流特性。因此,可以制造改善了功率效率并且降低了运行电压的 OLED

器件。



1. 一种用如下化学式 1 表示的用于有机电子材料的化合物：

化学式 1



其中：

$L_1$  和  $L_2$  独立地表示单键、(C3-C30) 环亚烷基、(C6-C30) 亚芳基或者 (C3-C30) 杂亚芳基；

$X_1$  和  $X_2$  独立地表示  $CR_6$  或 N, 除了  $X_1$  和  $X_2$  都是  $CR_6$  的情况；

$R_1$  至  $R_6$  独立地表示氢、氘、(C1-C30) 烷基、卤代 (C1-C30) 烷基、卤素、氰基、(C3-C30) 环烷基、5-元至 7-元杂环烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、(C6-C30) 芳基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳氧基、(C3-C30) 杂芳基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳硫基、单或二 (C1-C30) 烷基氨基、单或二 (C6-C30) 芳基氨基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、硝基或者羟基；以及

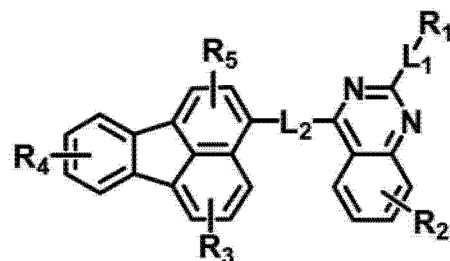
$L_1$  和  $L_2$  的环亚烷基、亚芳基和杂亚芳基, 以及  $R_1$  到  $R_6$  的烷基、环烷基、杂环烷基、烯基、炔基、芳基和杂芳基还可独立地被一个或多个取代基进一步取代, 所述取代基选自: 氘、(C1-C30) 烷基、卤代 (C1-C30) 烷基、卤素、氰基、(C3-C30) 环烷基、5-元至 7-元杂环烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、(C6-C30) 芳基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳氧基、(C3-C30) 杂芳基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳硫基、单或二 (C1-C30) 烷基氨基、单或二 (C6-C30) 芳基氨基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、硝基和羟基；

所述杂亚芳基、杂环烷基和杂芳基包含一个或多个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子；

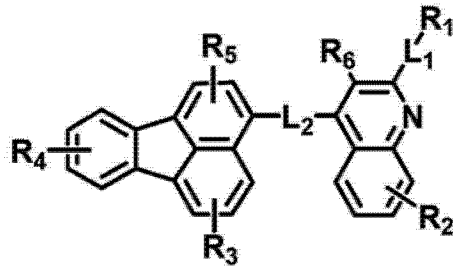
除了 \*- $L_1$ - $R_1$  是氢的情况。

2. 如权利要求 1 所述的用于有机电子材料的化合物, 其特征在于, 所述化合物由如下化学式 2 或 3 表示：

化学式 2



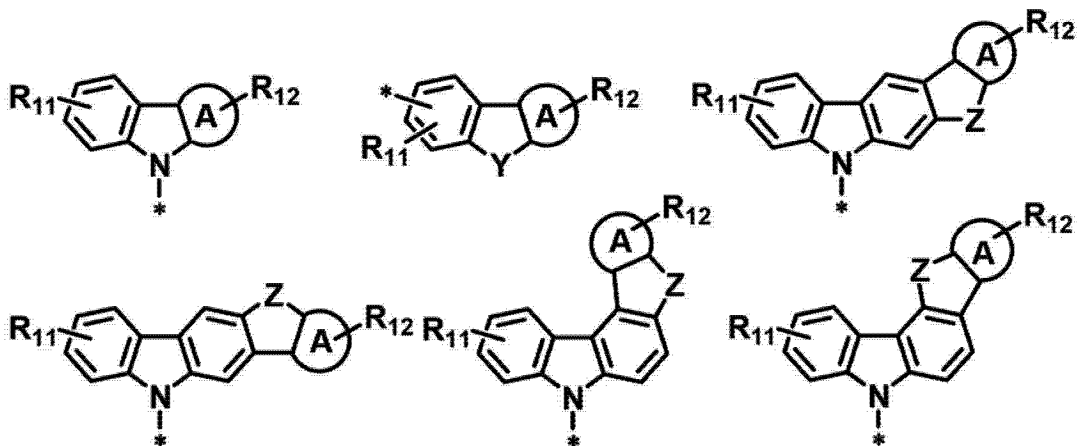
化学式 3



其中,

$L_1$  和  $L_2$  独立地表示单键、(C3-C30) 环亚烷基、(C6-C30) 亚芳基或者 (C3-C30) 杂亚芳基;  $R_1$  是 (C6-C30) 芳基或 (C3-C30) 杂芳基;  $R_2$  至  $R_6$  的定义如同权利要求 1 中的定义;  $L_1$  和  $L_2$  的环亚烷基、亚芳基和杂亚芳基, 以及  $R_1$  的芳基和杂芳基还可独立地被一个或多个取代基进一步取代, 所述取代基选自: 氡、(C1-C30) 烷基、卤代 (C1-C30) 烷基、卤素、氰基、(C3-C30) 环烷基、5-元至 7-元杂环烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、(C6-C30) 芳基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳氧基、(C3-C30) 杂芳基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳硫基、单或二 (C1-C30) 烷基氨基、单或二 (C6-C30) 芳基氨基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、硝基和羟基。

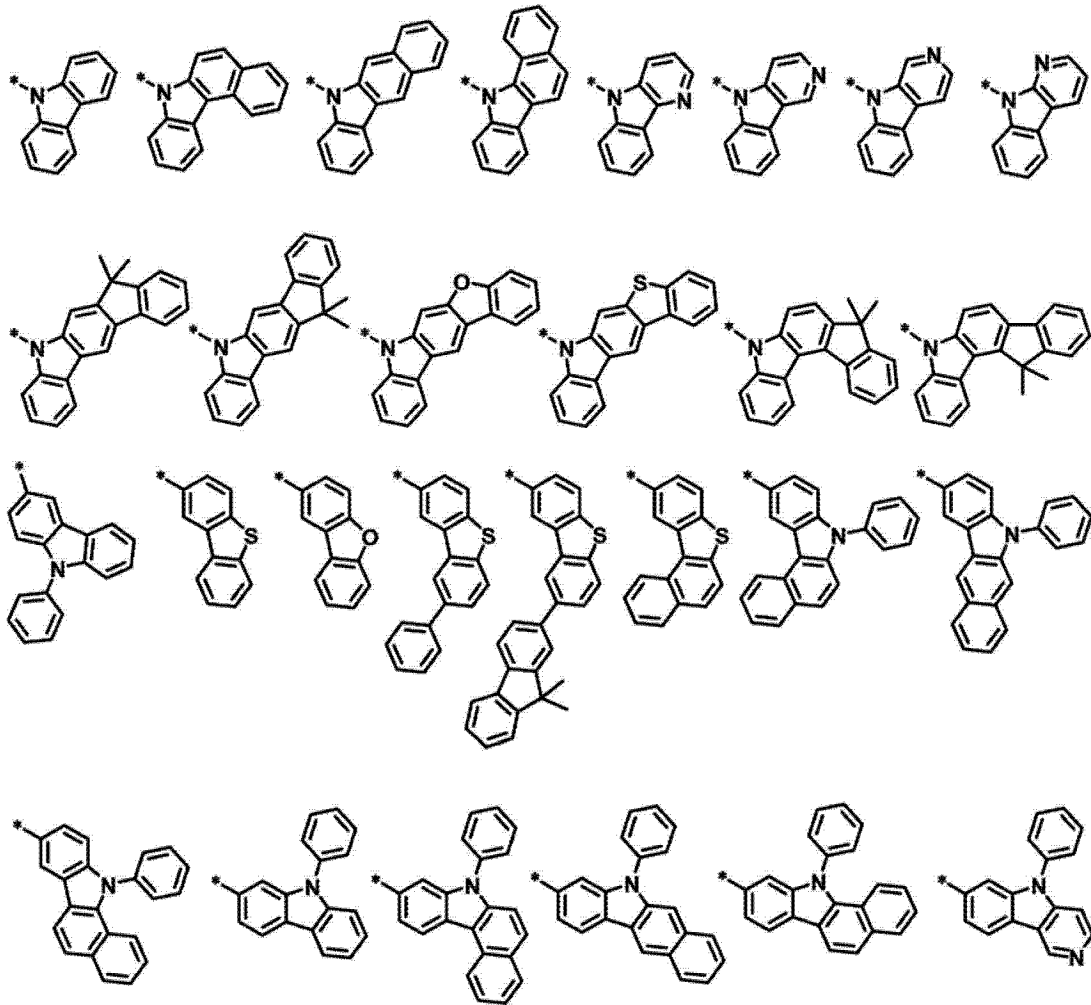
3. 如权利要求 1 所述的用于有机电子材料的化合物, 其特征在于, 所述  $R_1$  是选自如下结构的杂芳基:



其中,

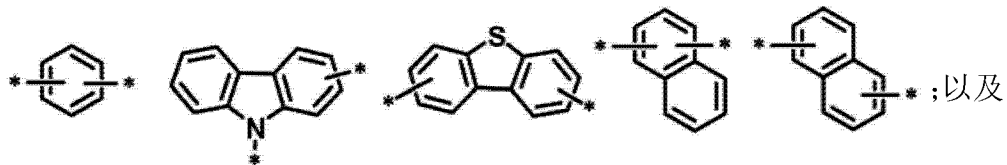
$Y$  是  $NR_{13}$ 、 $O$  或  $S$ ;  $Z$  是  $NR_{13}$ 、 $CR_{14}R_{15}$ 、 $O$  或  $S$ ;  $R_{11}$  至  $R_{15}$  独立地是氢、氡、(C1-C30) 烷基、卤代 (C1-C30) 烷基、卤素、氰基、(C3-C30) 环烷基、5-元至 7-元杂环烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、(C6-C30) 芳基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳氧基、(C3-C30) 杂芳基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳硫基、单或二 (C1-C30) 烷基氨基、单或二 (C6-C30) 芳基氨基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、硝基或羟基;  $A$  是单环芳环或多环芳环或者单环杂芳环或多环杂芳环。

4. 如权利要求 1 所述的用于有机电子材料的化合物, 其特征在于, 所述  $R_1$  选自如下结构:



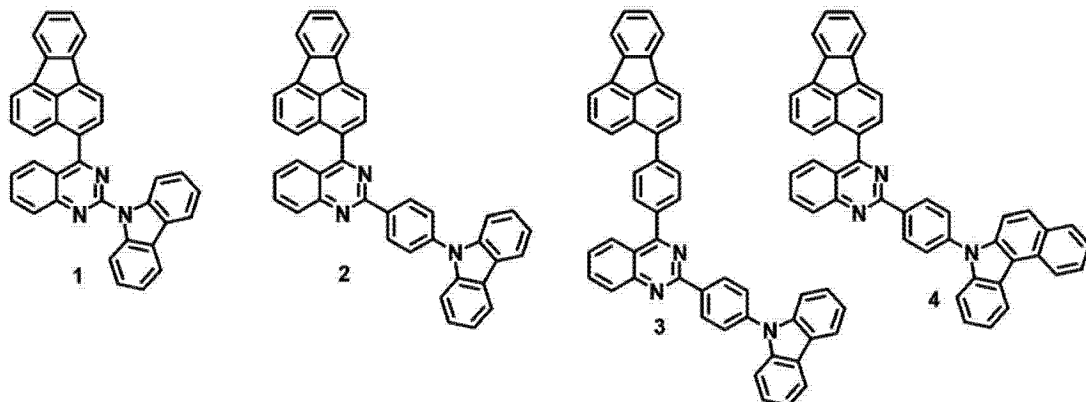
R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 和 R<sub>6</sub> 独立地是氢；

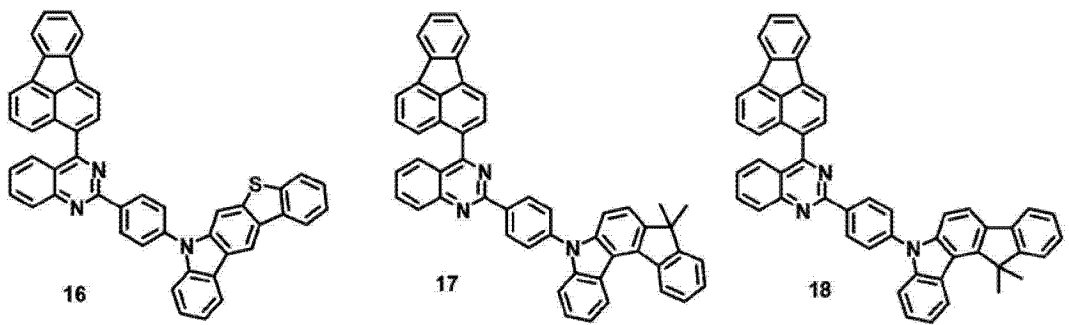
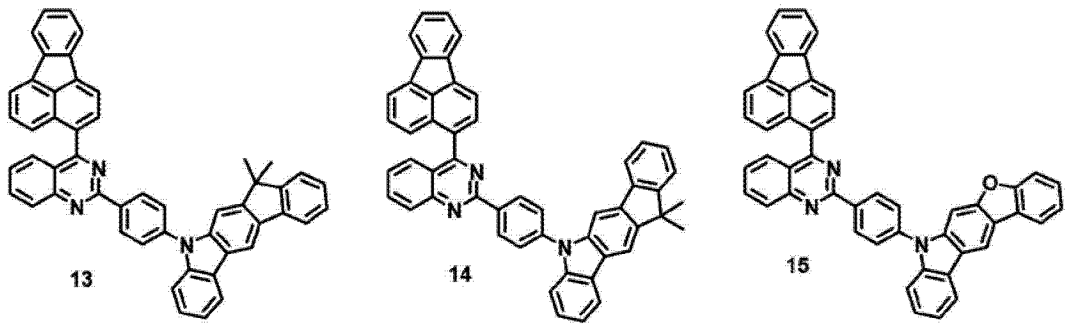
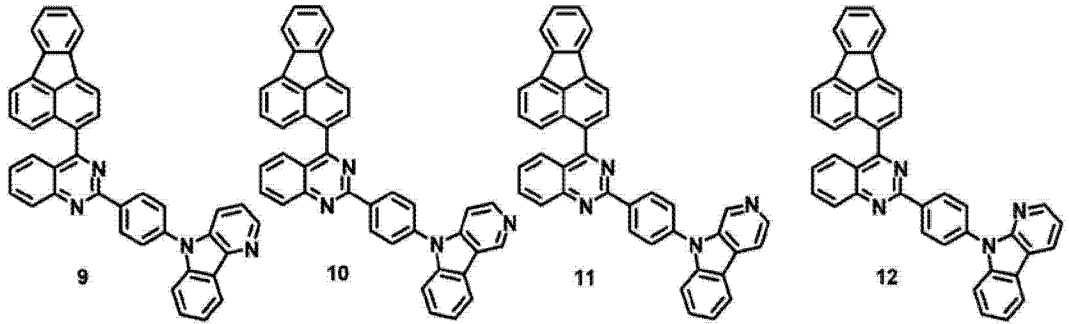
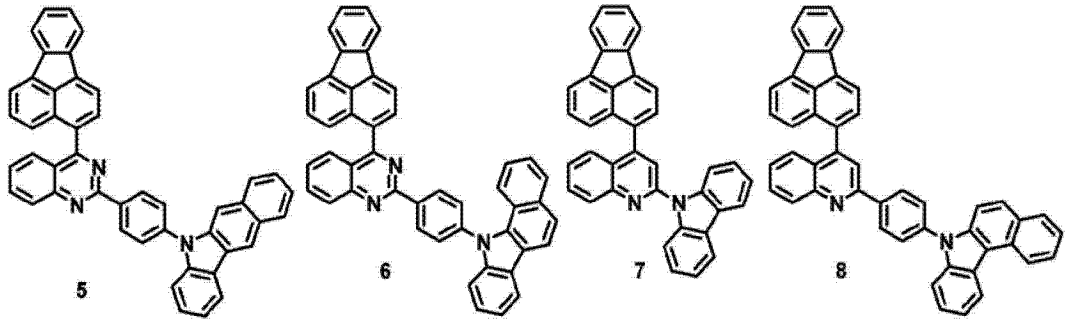
L<sub>1</sub> 是单键或者选自下述结构：

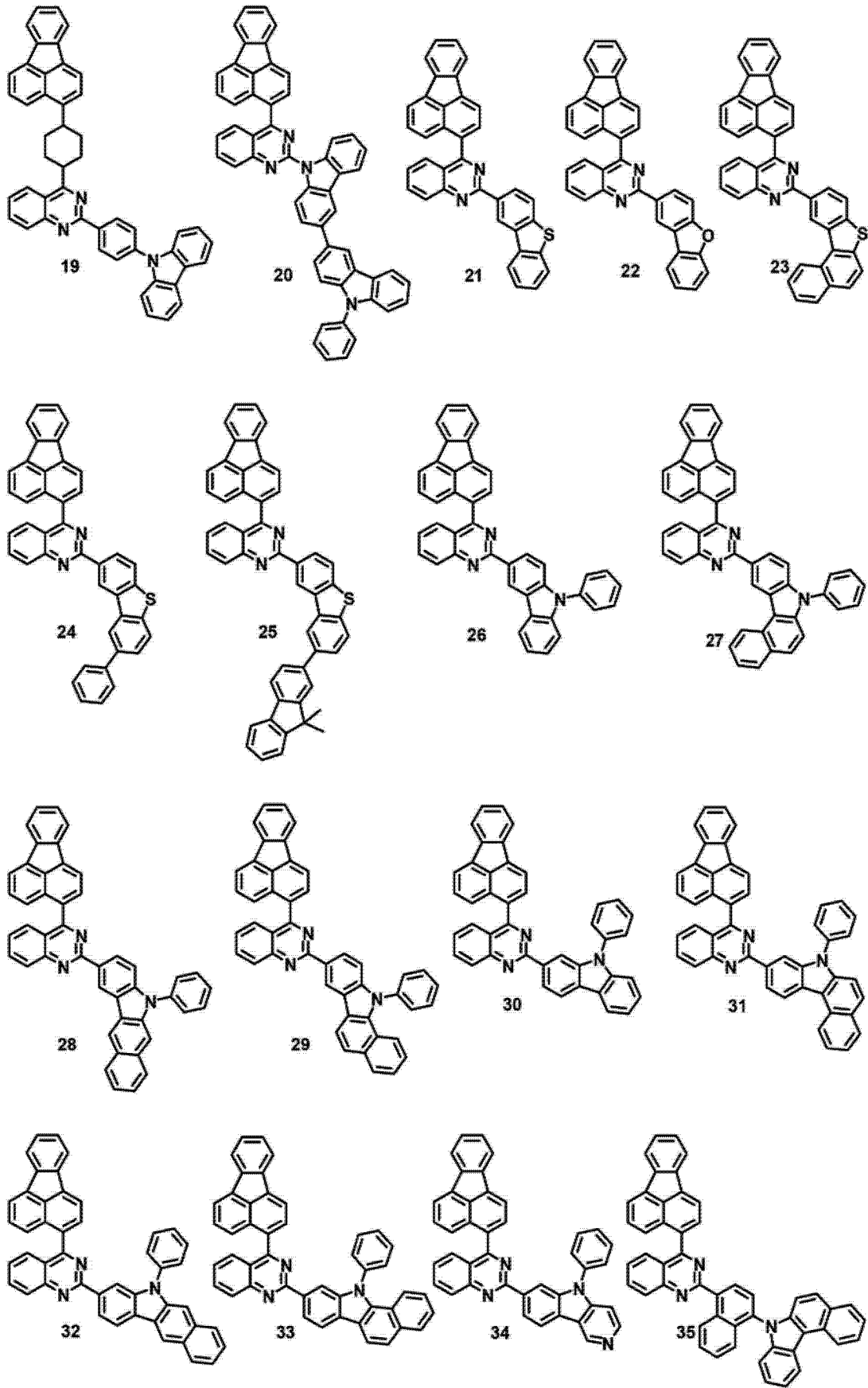


L<sub>2</sub> 是单键、亚苯基或者环亚己基。

5. 如权利要求 1 所述的用于有机电子材料的化合物,其特征在於,所述化合物选自如下化合物：







6. 一种有机电致发光器件,它包括权利要求 1-5 中任一项所述的用于有机电子材料的化合物。

7. 如权利要求 6 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述器件包括第一电极;第二电极;以及插入所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层,其中所述有机层包含一种或多种用于有机电子材料的化合物以及一种或多种磷光掺杂剂。

8. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层还包含一种或多种选自芳胺化合物和苯乙烯基芳胺化合物的胺化合物,或一种或多种选自元素周期表的第 1 族、第 2 族的有机金属、第四周期和第五周期的过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的金属或络合化合物。

9. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层包含电致发光层和电荷产生层。

10. 如权利要求 7 所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层还包含一层或多层发射红光、绿光或蓝光的有机电致发光层,以发射白光。

## 用于有机电子材料的新化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件

### 发明领域

[0001] 本发明涉及用于有机电子材料的新化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件。

### 技术背景

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

[0003] 在有机EL器件中,当电荷施加到形成在电子注入电极(阴极)和空穴注入电极(阳极)之间的有机层时,电子和空穴配对并产生激子。通过在激子失活的状态利用电致发光(磷光或荧光)来发光。有机EL器件以约10V的电压和约 $100 \sim 10,000 \text{cd/m}^2$ 的高亮度来发射偏振光。有机EL器件的特征是通过对荧光材料进行简单选择,在蓝色到红色的光谱范围内发光。有机EL器件的优点在于,它可以在挠性透明基材(例如塑料)上形成,可在相比等离子体显示平板或无机EL显示器低的电压(10V或更低)下操作,消耗更少的功率以及提供优异的色彩。

[0004] 在有机EL器件中,决定其性能(包括发光效率和工作寿命)最重要的因素是电致发光材料。对电致发光材料的一些要求包括高固态电致发光量子产率、高电子和空穴迁移、真空沉积过程中的耐分解性、形成均匀薄膜的能力和稳定性。

[0005] 有机电致发光材料一般分为高分子材料和低分子材料。从分子结构方面考虑,低分子材料包括金属配合物和不含金属的完全有机电致发光材料。这种电致发光材料包括螯合的配合物,如三(8-羟基喹啉)铝配合物,香豆素衍生物,四苯基丁二烯衍生物,二(苯乙炔基亚芳基)衍生物以及噁二唑衍生物。根据这些材料,据报道可得到从蓝色到红色的可见光范围的发光。

[0006] 采用了三种电致发光材料(红色、绿色和蓝色)以实现全彩色有机发光二极管(OLED)显示器。重要的问题是发展具有高效率 and 长寿命的红色、绿色和蓝色电致发光材料,从而提升有机电致发光(EL)器件的整体特性。从功能方面考虑,EL材料分为基质材料和掺杂剂材料。通常已知,具有最优异EL性能的器件结构可通过在基质中掺杂掺杂剂制备的EL层来制造。目前,开发具有高效率 and 长寿命的有机EL器件成为急迫的目标,考虑到中等到大尺寸OLED显示器面板所需的EL性能,特别急迫的是开发相比常规EL材料具有好很多EL性能的材料。

[0007] 从该观点来看,开发基质材料是需要解决的最重要的问题中的一个。基质材料(用作固态的溶剂和能量传输者)所需的性质是高纯度和合适的分子量,以能够进行真空气相沉积。另外,玻璃化转变温度和热分解温度应足够高,以确保热稳定性。另外,所述基质材料应具有高电化学稳定性,以提供长的寿命。易于形成无定形薄膜,它对于其他相邻材料具

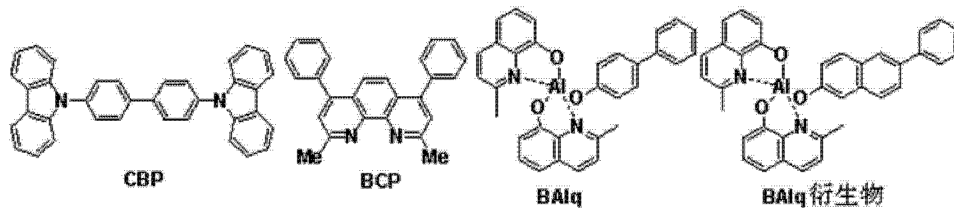


有高粘性,但是没有层间迁移。

[0008] 当使用掺杂技术制造有机 EL 器件时,不能实现能量以 100% 的比例从基质分子转移到激发态的掺杂剂,基质材料和掺杂剂都会发光。特别地,在红色发光器件的情况下,因为基质材料发出可见性比掺杂剂高的波长范围的光,因此色纯度由于基质材料的暗淡发光而变差。如果实际运用了该技术,则要求增加发光寿命并改善耐久性。

[0009] 目前,已知 CBP 是最广泛用作磷光材料的基质材料。已经报道了使用包含 BCP、BAIq 等的空穴阻挡层的高效 OLED。先锋公司(日本)等已经报道了使用 BAIq 衍生物作为基质的高性能 OLED。

[0010]



[0011] 尽管这些材料提供了良好的电致发光特性,但是它们具有一些缺陷,如在真空高温沉积加工时会发生降解,这是因为它们具有低的玻璃化转变温度和差的热稳定性。因为 OLED 的功率效率是由  $(\pi / \text{电压}) \times \text{电流效率}$  确定的,所以功率效率与电压成反比。需要高的功率效率来降低 OLED 的功率消耗。实际上,使用磷光材料的 OLED 提供比使用荧光材料的 OLED 好得多的电流效率(cd/A)。但是,当现有材料例如 BAIq、CBP 等用作磷光材料的基质时,相比使用荧光材料的 OLED 在功率效率(lm/W)方面没有明显优势,这是因为驱动电压较高。另外,OLED 器件并不具有令人满意的工作寿命。因此,需要开发更稳定、更高性能的基质材料。

## 发明内容

[0012] 技术问题

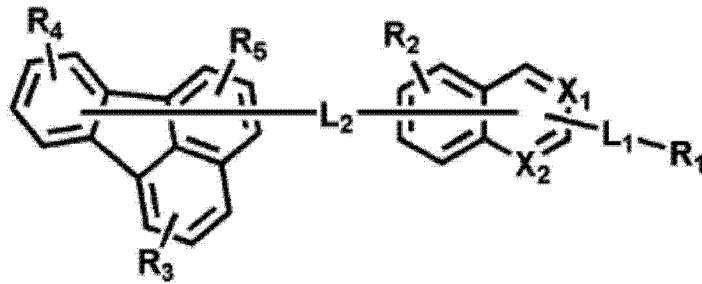
[0013] 因此,本发明的目的是提供用于发光效率和器件工作寿命相对现有材料得到改进且具有适当色坐标的优异骨架(backbone)的有机电子材料的化合物,以解决上述问题。本发明的另一个目的是提供具有长工作寿命的高效有机电致发光器件,它使用用于有机电子材料的化合物作为电致发光材料。

[0014] 技术方案

[0015] 提供了一种用于如下化学式 1 表示的有机电子材料的化合物以及使用该化合物的有机电致发光器件。因为本发明的用于有机电子材料的化合物具有优越的发光效率和优良的寿命性质,它可用于制造 OLED 器件,该器件具有非常优越的工作寿命以及由于改进的功率效率所导致的低功率消耗。

[0016] 化学式 1

[0017]



[0018] 其中：

[0019]  $L_1$  和  $L_2$  独立地表示单键、(C3-C30) 环亚烷基、(C6-C30) 亚芳基或者 (C3-C30) 杂亚芳基；

[0020]  $X_1$  和  $X_2$  独立地表示  $CR_6$  或 N, 除了  $X_1$  和  $X_2$  都是  $CR_6$  的情况；

[0021]  $R_1$  至  $R_6$  独立地表示氢、氘、(C1-C30) 烷基、卤代 (C1-C30) 烷基、卤素、氰基、(C3-C30) 环烷基、5-元至 7-元杂环烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、(C6-C30) 芳基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳氧基、(C3-C30) 杂芳基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳硫基、单或二 (C1-C30) 烷基氨基、单或二 (C6-C30) 芳基氨基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、硝基或者羟基；以及

[0022]  $L_1$  和  $L_2$  的环亚烷基、亚芳基和杂亚芳基，以及  $R_1$  到  $R_6$  的烷基、环烷基、杂环烷基、烯基、炔基、芳基、杂芳基还可独立地被一个或多个取代基进一步取代，所述取代基选自：氘、(C1-C30) 烷基、卤代 (C1-C30) 烷基、卤素、氰基、(C3-C30) 环烷基、5-元至 7-元杂环烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、(C6-C30) 芳基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳氧基、(C3-C30) 杂芳基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳硫基、单或二 (C1-C30) 烷基氨基、单或二 (C6-C30) 芳基氨基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、硝基和羟基；

[0023] 所述杂亚芳基、杂环烷基和杂芳基包含一个或多个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子；

[0024] 除了 \*- $L_1$ - $R_1$  是氢的情况。

[0025] 在本发明中，“烷基”、“烷氧基”以及其他包含“烷基”部分的取代基包括直链和支链类型。在本发明中，“环烷基”包含多环烃环，例如有或没有取代基的金刚烷基或者有或没有取代基的 (C7-C30) 二环烷基以及单环烃环。在本发明中，“芳基”表示通过从芳香烃除去一个氢原子得到的有机基团，可包括 4-元到 7-元、具体是 5-元或 6-元的单环或稠环，包括通过单键连接的多个芳基。它们的具体例子包括，但不限于，苯基、萘基、联苯基 (biphenyl)、蒽基、茛基、芴基、菲基 (phenanthryl)、苯并 [9, 10] 菲基 (triphenylenyl)、芘基、苝基 (perylene)、屈基 (chrysenyl)、并四苯基 (naphthacenylyl)、荧蒽基 (fluoranthenylyl) 等。所述萘基包括 1-萘基和 2-萘基，所述蒽基包括 1-蒽基、2-蒽基和 9-蒽基，所述芴基包括 1-芴基、2-芴基、3-芴基、4-芴基和 9-芴基。在本发明中，“杂芳基”指的是含有 1-4 个选自 B、N、O、S、P(=O)、Si 和 P 的杂原子作为芳环主链原子且余下的芳环主链原子是碳原子的芳基基团，例如与一个或多个苯环缩合的 5-元或 6-元单环杂芳基和多环杂芳基，其可以是部分饱和的。另外，所述杂芳基包括通过单键连接的超过一个杂芳基。杂芳基 包括二价芳基基团，其中环中的杂原子可被氧化或季铵化，以形

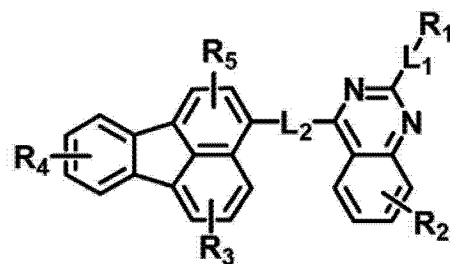
成例如 N-氧化物或季铵盐。它们的具体例子包括单环杂芳基例如呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋咱基(furazanyl)、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等；多环杂芳基例如苯并呋喃基(benzofuranyl)、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异噁唑基、苯并噁唑基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基(cinnolinyl)、喹唑啉基、喹喔啉基(quinoxaliny)、咔唑基、菲啶基(phenanthridinyl)、苯并间二氧杂环戊烯基(benzodioxoly)等；及其 N-氧化物(例如吡啶基 N-氧化物、喹啉基 N-氧化物等)；及其季铵盐等,但并不限于此。

[0026] 本发明中,“(C1-C30)烷基”包括(C1-C20)烷基,更具体为(C1-C10)烷基,并且“(C6-C30)芳基”包括(C6-C20)芳基,更具体为(C6-C12)芳基。同样地,“(C3-C30)杂芳基”包括(C3-C20)杂芳基,更具体为(C3-C12)杂芳基,并且“(C3-C30)环烷基”包括(C3-C20)环烷基,更具体为(C3-C7)环烷基。同样地,“(C2-C30)烯基或炔基”包括(C2-C20)烯基或炔基,更具体为(C2-C10)烯基或炔基。

[0027] 此外,本发明的用于有机电子材料的化合物可用如下化学式 2 或 3 表示。

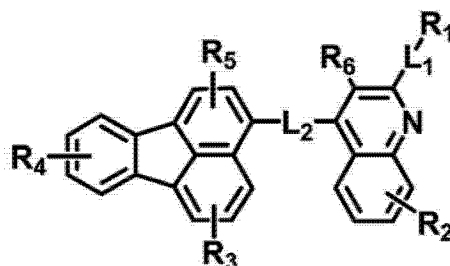
[0028] 化学式 2

[0029]



[0030] 化学式 3

[0031]



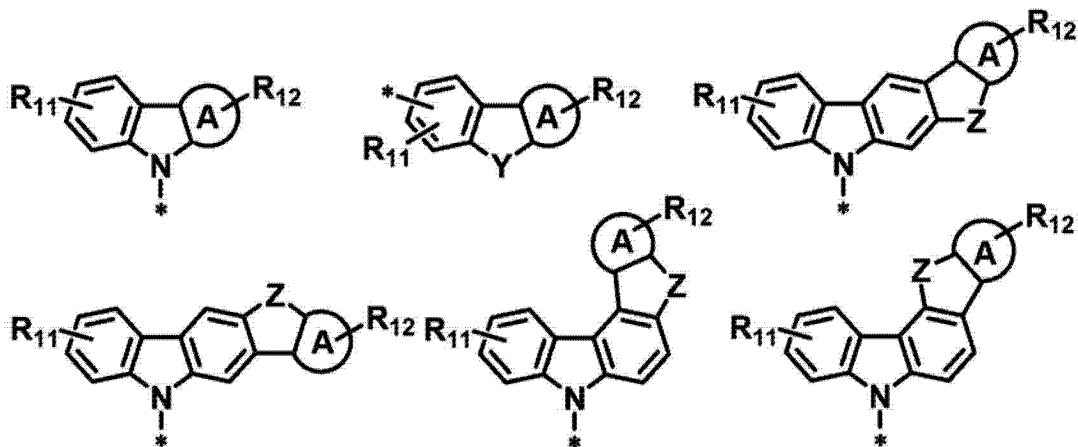
[0032] 其中,

[0033]  $L_1$  和  $L_2$  独立地表示单键、(C3-C30)环亚烷基、(C6-C30)亚芳基或者(C3-C30)杂亚芳基; $R_1$  是(C6-C30)芳基或(C3-C30)杂芳基; $R_2$  至  $R_6$  的定义如同化学式 1 中的定义; $L_1$  和  $L_2$  的环亚烷基、亚芳基和杂亚芳基,以及  $R_1$  的芳基和杂芳基还可独立地被一个或多个取代基进一步取代,所述取代基选自:氘、(C1-C30)烷基、卤代(C1-C30)烷基、卤素、氰基、(C3-C30)环烷基、5-元至7-元杂环烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、(C6-C30)芳基、(C1-C30)烷氧基、(C6-C30)芳氧基、(C3-C30)杂芳基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基、(C6-C30)芳硫基、单或二(C1-C30)烷基氨基、单或二(C6-C30)芳基氨基、三(C1-C30)烷基甲硅烷基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基甲硅烷基、三(C6-C30)芳基甲硅烷基、硝基和羟

基。

[0034]  $R_1$  的杂芳基可选自以下结构：

[0035]

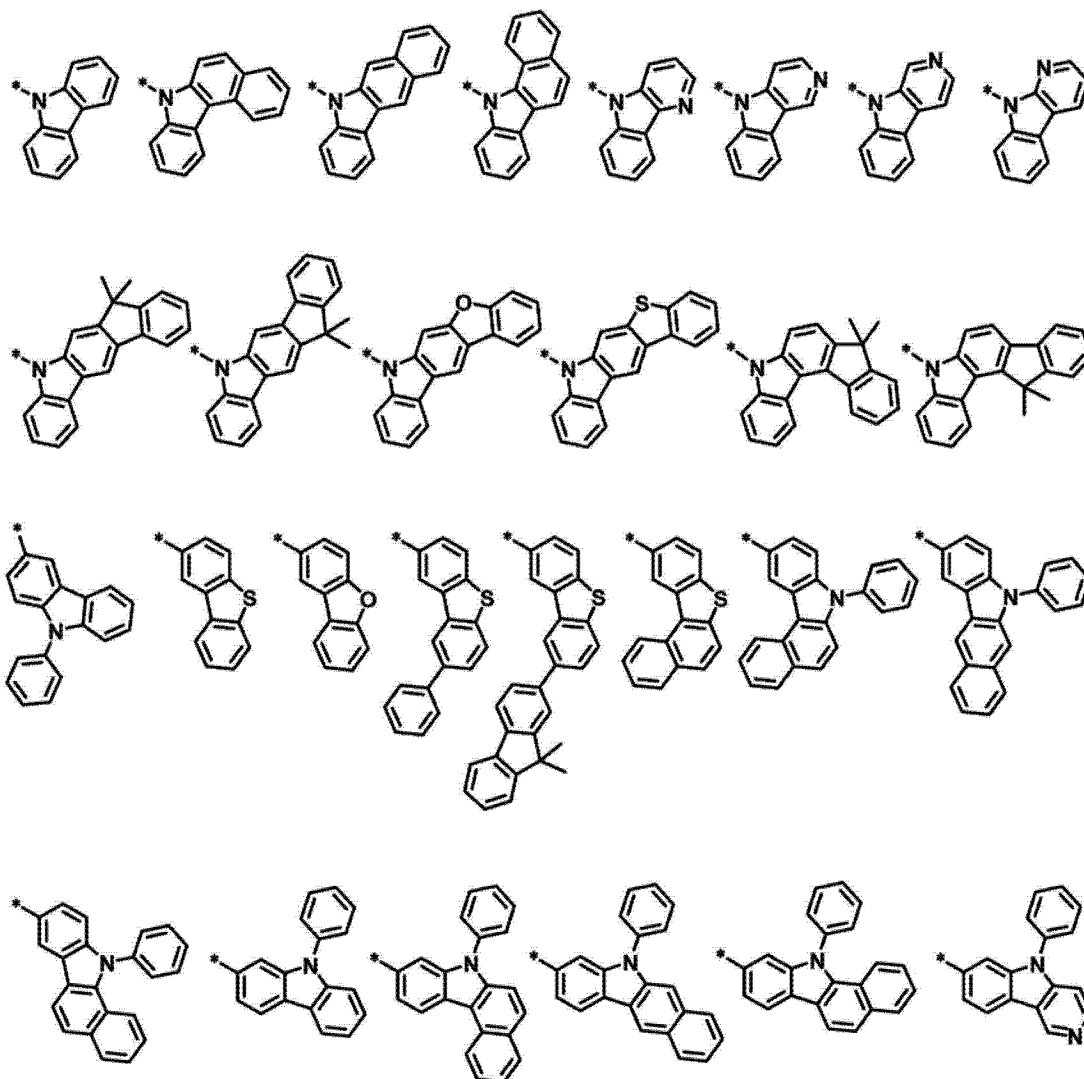


[0036] 其中，

[0037] Y 是  $NR_{13}$ 、O 或 S；Z 是  $NR_{13}$ 、 $CR_{14}R_{15}$ 、O 或 S； $R_{11}$  至  $R_{15}$  独立地是氢、氘、(C1-C30) 烷基、卤代 (C1-C30) 烷基、卤素、氰基、(C3-C30) 环烷基、5-元至 7-元杂环烷基、(C2-C30) 烯基、(C2-C30) 炔基、(C6-C30) 芳基、(C1-C30) 烷氧基、(C6-C30) 芳氧基、(C3-C30) 杂芳基、(C6-C30) 芳基 (C1-C30) 烷基、(C6-C30) 芳硫基、单或二 (C1-C30) 烷基氨基、单或二 (C6-C30) 芳基氨基、三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、硝基或羟基；A 是单环芳环或多环芳环或者单环杂芳环或多环杂芳环。

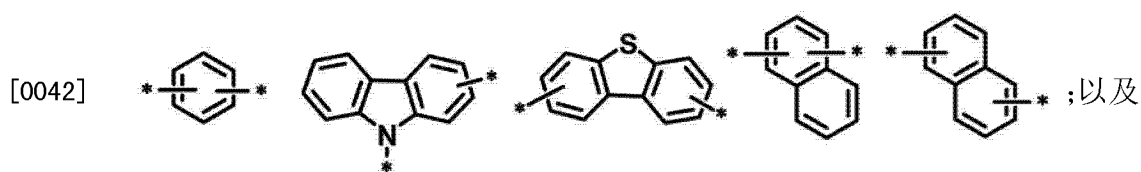
[0038] 具体地， $R_1$  选自下述结构：

[0039]



[0040]  $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  和  $R_6$  独立地是氢；

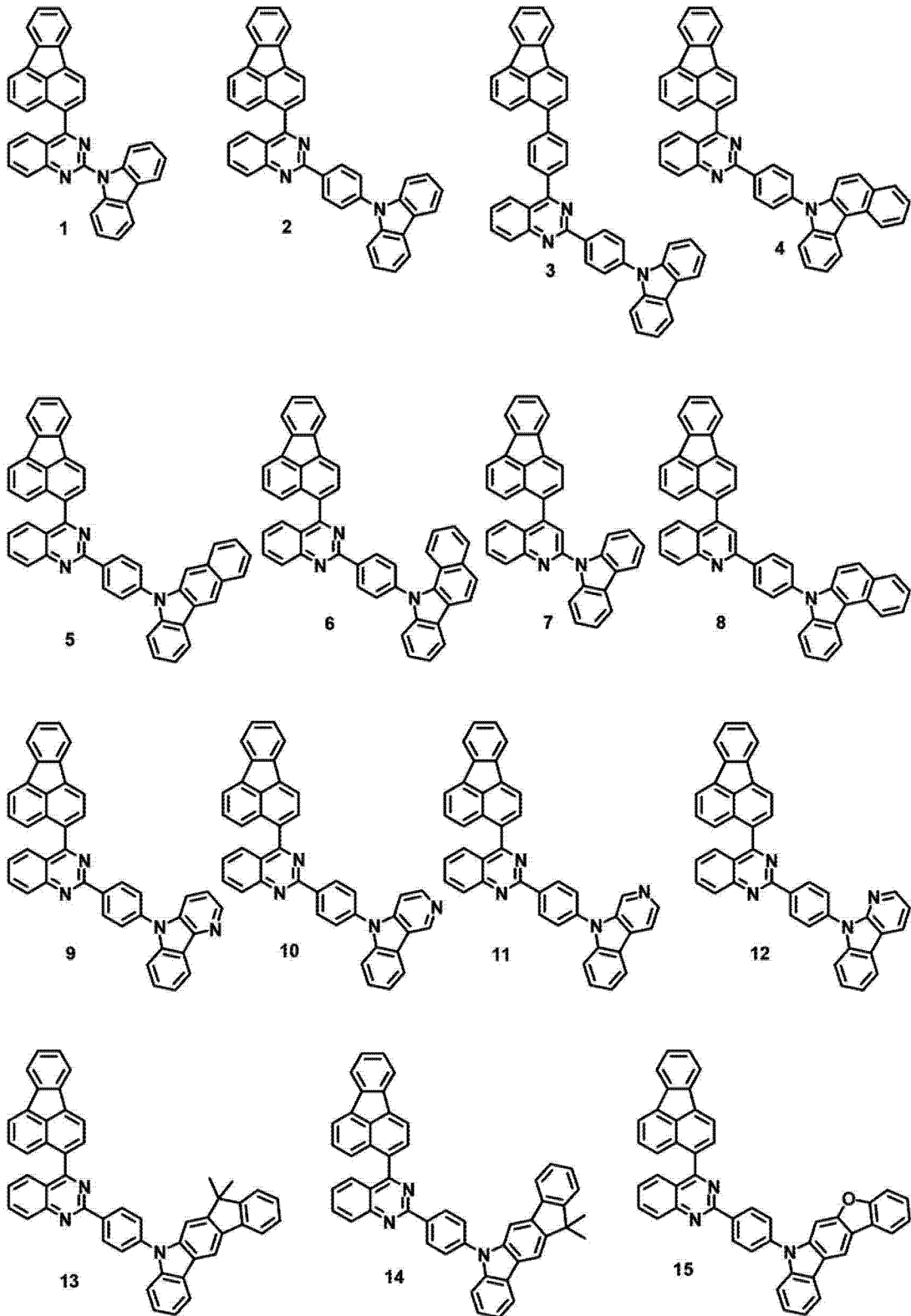
[0041]  $L_1$  是单键或者选自下述结构：



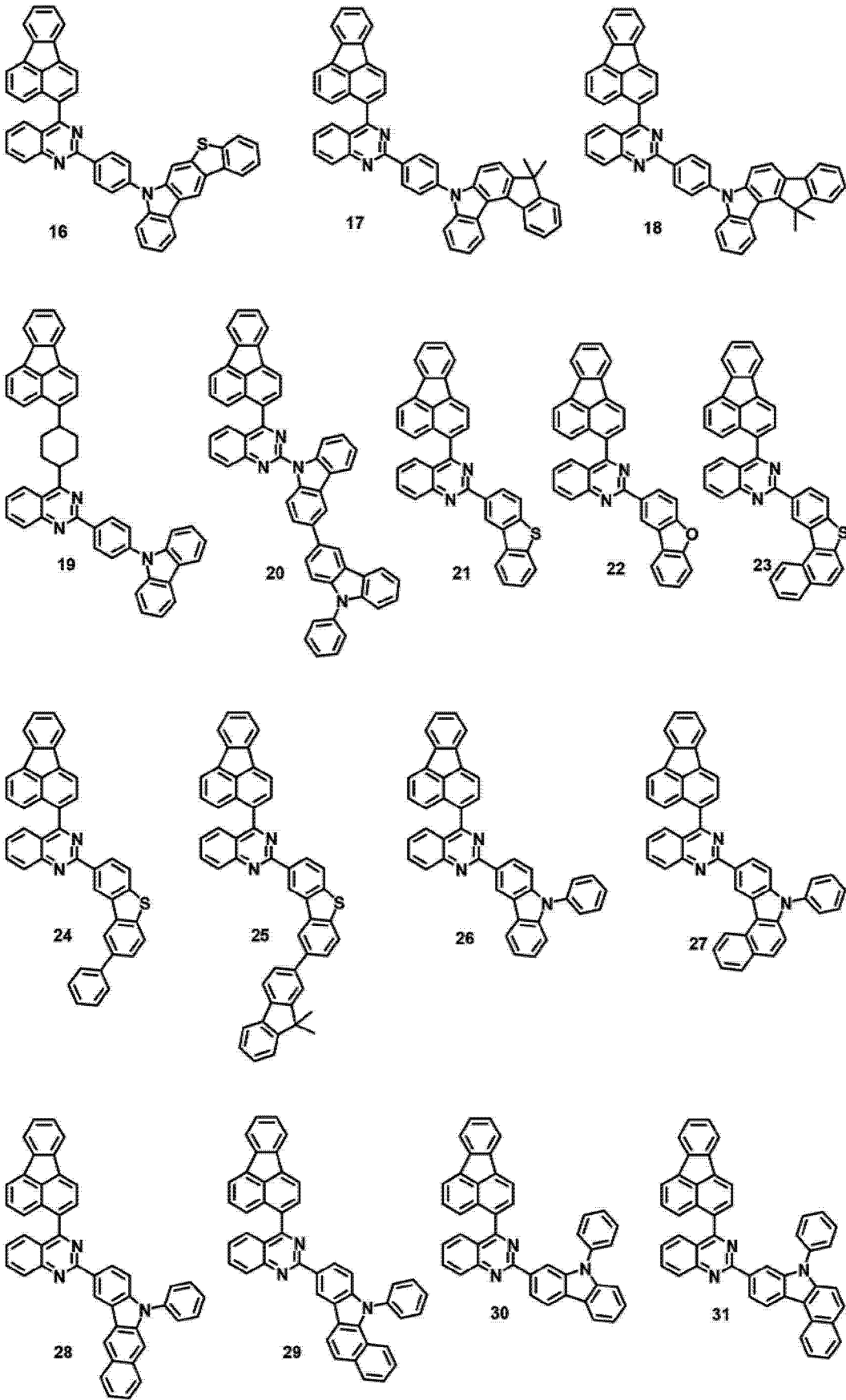
[0043]  $L_2$  是单键、亚苯基或者环亚己基。

[0044] 更具体地说，本发明的用于有机电子材料的化合物可列举为下述化合物，但下述化合物，但它们不限制本发明：

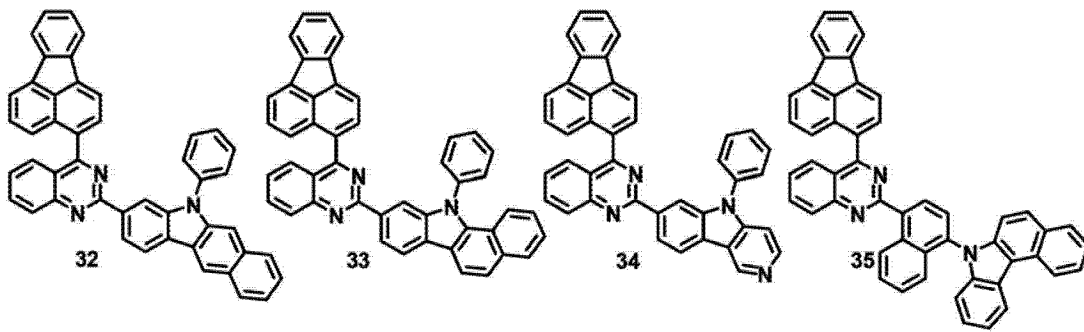
[0045]



[0046]



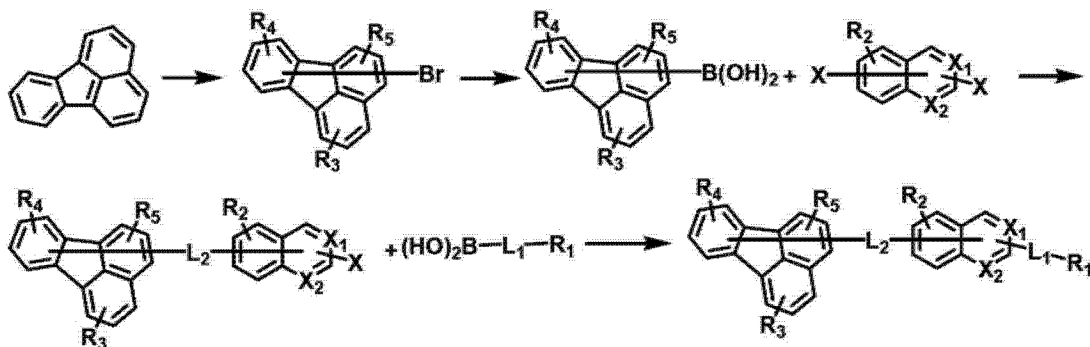
[0047]



[0048] 本发明的用于有机电子材料的化合物通过下述方案 1 制备,但不限于此,并且可以使用相邻公知的有机合成来制备。

[0049] 方案 1

[0050]



[0051] 其中,

[0052] 化学式 1 的  $L_1$ 、 $L_2$ 、 $X_1$ 、 $X_2$  以及  $R_1$  至  $R_5$  如化学式 1 所定义,并且  $X$  是卤素。

[0053] 提供了一种有机电致发光器件,它包含第一电极;第二电极;和插入所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层,其中所述有机层包含化学式 1 表示的一种或多种用于有机电子材料的化合物。有机层包含电致发光层,其中用于化学式 1 的有机电子材料的化合物用作基质材料。

[0054] 当化学式 1 的用于有机电子材料的化合物在电致发光层中用作基质时,包括了一种或多种磷光掺杂剂。用于本发明的有机电致发光器件中的磷光掺杂剂并没有特别限制,但可选自化学式 4 表示的化合物:

[0055] 化学式 4

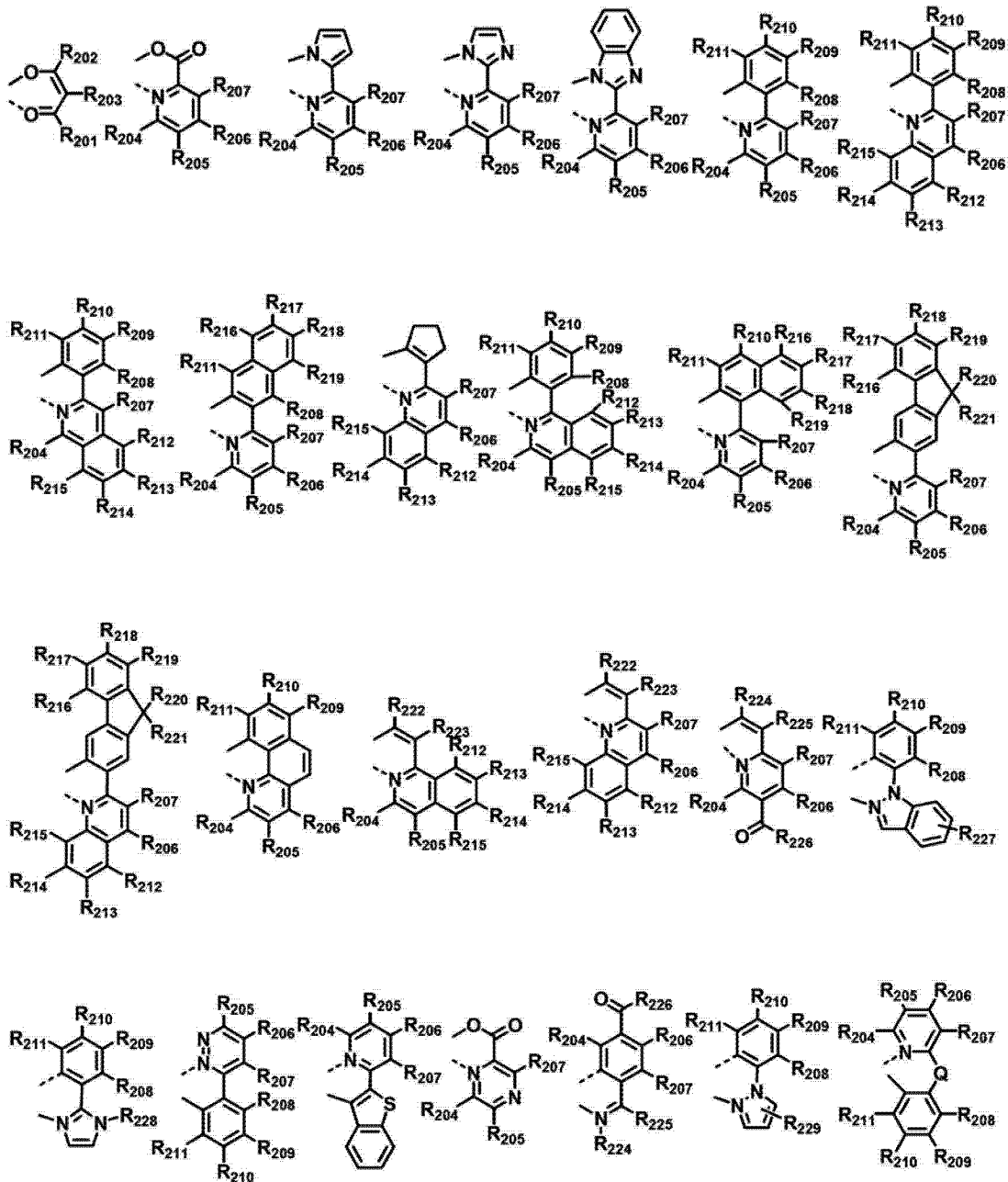
[0056]  $M^1L^{101}L^{102}L^{103}$

[0057] 其中,

[0058]  $M^1$  是选自元素周期表第 7 族、第 8 族、第 9 族、第 10 族、第 11 族、第 13 族、第 14 族、第 15 族和第 16 族的金属,配体  $L^{101}$ 、 $L^{102}$ 、和  $L^{103}$  独立地选自下述结构:

[0059]





[0060] 其中,  $R_{201}$  至  $R_{203}$  独立地表示氢、氘、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷基取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或卤素;

[0061]  $R_{204}$  至  $R_{219}$  独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷氧基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C2-C30) 烯基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的单-(C1-C30) 烷基氨基或者取代或未取代的二-(C1-C30) 烷基氨基、取代或未取代的单-(C6-C30) 芳基氨基或者取代或未取代的二-(C6-C30) 芳基氨基、SF<sub>5</sub>、取代或未取代的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、取代或未取代的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、取代或未取代的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、氰基或者卤素;

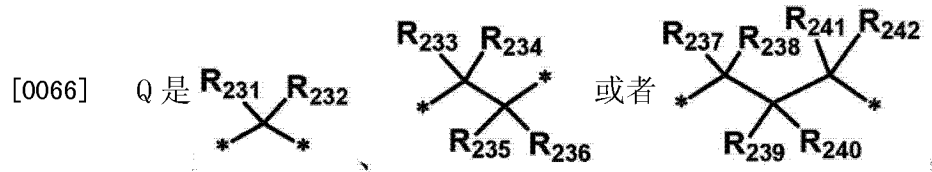
[0062]  $R_{220}$  至  $R_{223}$  独立地表示氢、氘、卤素取代或未取代的 (C1-C30) 烷基或者 (C1-C30) 烷基取代或未取代的 (C6-C30) 芳基;

[0063]  $R_{224}$  和  $R_{225}$  独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的

(C6-C30) 芳基或卤素, 或者  $R_{224}$  和  $R_{225}$  通过有或没有稠环的 (C3-C12) 亚烷基或者有或没有稠环的 (C3-C12) 亚烯基连接形成脂环或者单环或多环芳环;

[0064]  $R_{226}$  表示取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、取代或未取代的 (C5-C30) 杂芳基或卤素;

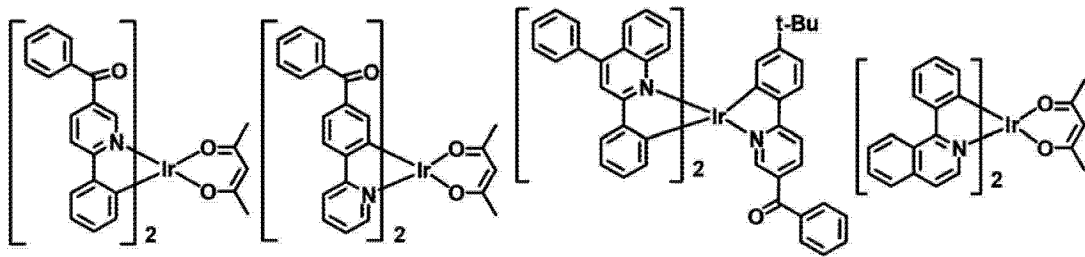
[0065]  $R_{227}$  至  $R_{229}$  独立地表示氢、氘、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基或卤素; 以及



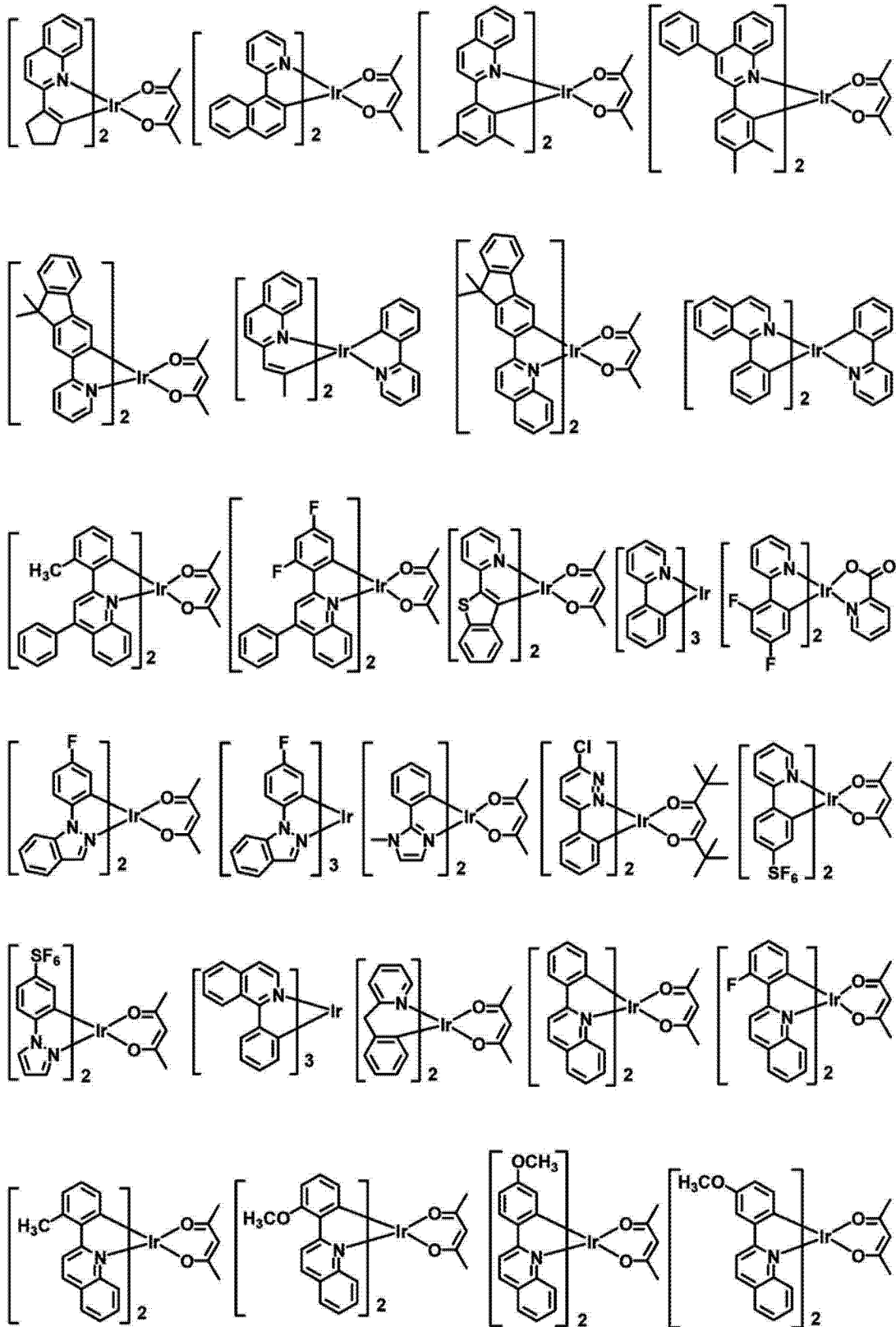
[0067] 其中  $R_{231}$  到  $R_{242}$  独立地表示氢、氘、有或没有卤素取代基的 (C1-C30) 烷基、(C1-C30) 烷氧基、卤素、取代或未取代的 (C6-C30) 芳基、氰基、或者取代或未取代的 (C5-C30) 环烷基, 或者它们中的每一个可通过亚烷基或亚烯基连接到相邻取代基形成螺环或稠环, 或者可通过亚烷基或亚烯基连接到  $R_{207}$  或  $R_{208}$  形成饱和或不饱和稠环。

[0068] 化学式 4 的磷光掺杂剂化合物由如下化合物示例性表示, 但不限于此。

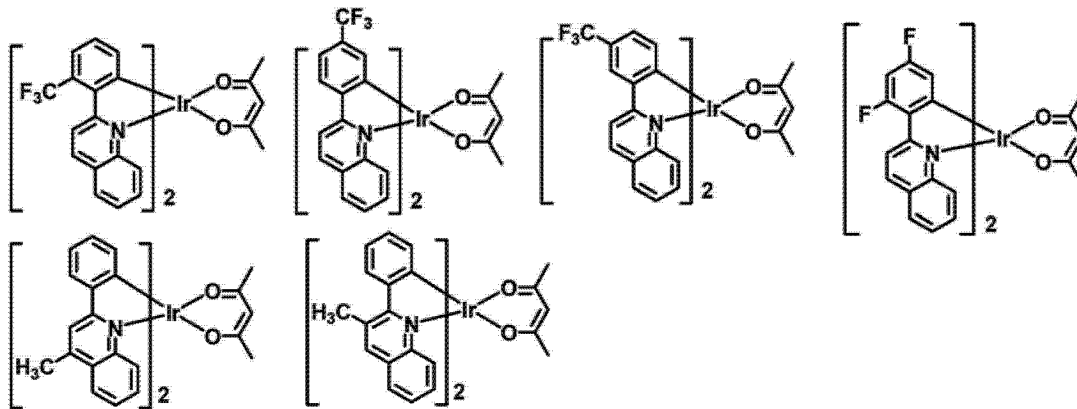
[0069]



[0070]



[0071]



[0072] 在本发明的有机电子器件中,除了化学式 1 表示的用于有机电子材料的化合物以外,所述有机层还可同时包括一种或多种选自芳胺化合物和苯乙烯基芳胺化合物的化合物。所述芳胺化合物或苯乙烯基芳胺化合物的例子参见韩国专利申请第 10-2008-0123276、10-2008-0107606 或 10-2008-0118428 号,但不限于此。

[0073] 此外,在本发明的有机电致发光器件中,除了化学式 1 表示的用于有机电子材料的化合物以外,所述有机层还可包括一种或多种选自元素周期表第 1 族、第 2 族的有机金属、第四周期和第五周期过渡金属、镧系金属和 d- 过渡元素的金属或络合物。所述有机层可包含电致发光层和电荷产生层。

[0074] 另外,除了所述化学式 1 表示的用于有机电子材料的化合物之外,所述有机层还可同时包括一种或多种发射蓝光、绿光或红光的有机电致发光层,以实现发射白光的有机电致发光器件。发蓝光、绿光或红光的化合物的例子可以是韩国专利申请第 10-2008-0123276、10-2008-0107606 或 10-2008-0118428 号所述的化合物,但不限于此。

[0075] 在本发明的有机电致发光器件中,选自硫属化物层、金属卤化物层和金属氧化物层的层(以下称为“表面层”)可设置在电极对中的一个或两个电极的内表面上。更具体地说,硅或铝的金属硫属化物(包括氧化物)层可置于电致发光介质层的阳极表面上,且金属卤化物层或金属氧化物层可置于所述电致发光介质层的阴极表面上。从而得到工作稳定性。例如,硫属化物可以是  $\text{SiO}_x$  ( $1 \leq x \leq 2$ )、 $\text{AlO}_x$  ( $1 \leq x \leq 1.5$ )、 $\text{SiON}$ 、 $\text{SiAlON}$  等。例如,金属卤化物可以是  $\text{LiF}$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、稀土金属氟化物等。例如,金属氧化物可以是  $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{CaO}$  等。

[0076] 在本发明的有机电致发光器件中,也优选在所制备的电极对的至少一个表面上设置电子传输化合物和还原性掺杂剂的混合区,或者空穴传输化合物和氧化性掺杂剂的混合区。在该情况下,由于电子传输化合物被还原成阴离子,从而促进电子从混合区注入以及传输到电致发光介质。另外,由于空穴传输化合物被氧化形成阳离子,从而促进空穴从混合区注入和传输到电致发光介质。优选的氧化性掺杂剂包括各种路易斯酸和受体化合物。优选的还原性掺杂剂包括碱金属、碱金属化合物、碱土金属、稀土金属及其混合物。此外,具有两层或更多层电致发光层的发白光的电致发光器件可使用还原性掺杂剂层作为电荷产生层来制备。

[0077] 本发明的有益的效果

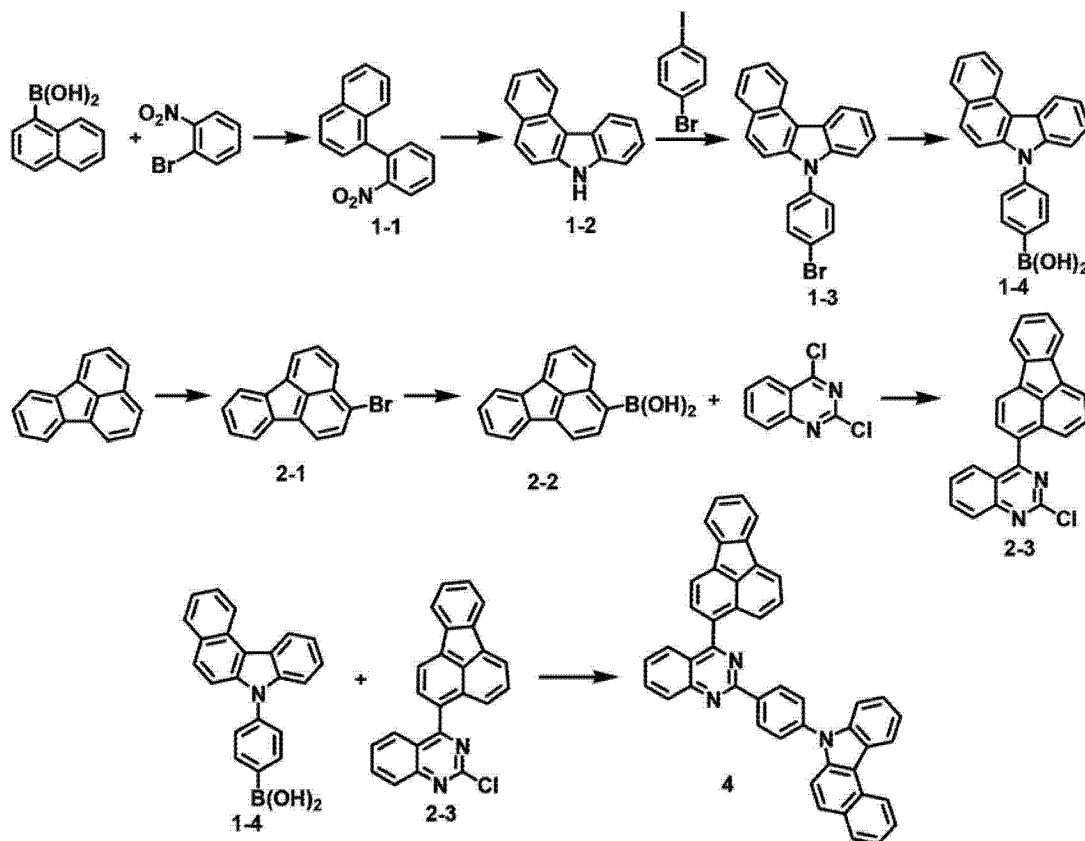
[0078] 因为用于本发明的有机电子材料的化合物具有良好的发光效率和优异的寿命性质,它可用于制造具有非常优异的工作寿命的 OLED 器件。

[0079] 本发明的实施方式

[0080] 本发明进一步描述了用于本发明的有机电子材料的化合物、制备该化合物的方法以及使用该化合物的器件的发光性质。但是，以下这些实施例仅仅是为了说明的目的，而不是为了限制本发明的范围。

[0081] [制备例 1] 制备化合物 4

[0082]



[0083] 化合物 1-1 的制备

[0084] 混合 10g (49.5mmol) 的 1-溴-2-硝基苯, 10.2g (59.3mmol) 的 1-萘硼酸, 200mL 的甲苯, 50mL 的乙醇以及 50mL 的水, 然后加入 2.9g (2.5mmol) 的  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  和 20.5g (148.3mmol) 的碳酸钾。该混合物在  $120^\circ\text{C}$  搅拌 5 小时, 然后冷却至室温, 之后用 40mL 氯化铵水溶液终止该反应。用 500mL EA 萃取得到的混合物, 然后用 100mL 蒸馏水清洗。得到的有机层用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥, 减压处理以去除有机溶剂, 然后使用二氧化硅凝胶柱色谱法纯化, 从而得到化合物 1-1 (10g, 81%)。

[0085] 化合物 1-2 的制备

[0086] 将 10g (40.1mmol) 的化合物 1-1 溶于 100mL 的 1,2-二氯苯中, 然后向其中加入 100mL 的三乙氧基膦。该反应混合物在  $150^\circ\text{C}$  搅拌 20 小时, 然后冷却至室温, 使用真空蒸馏去除溶剂, 即 1,2-二氯苯和三乙氧基膦。用 300mL EA 萃取余下的有机材料, 然后用 40mL 蒸馏水清洗。得到的有机层用无水  $\text{MgSO}_4$  干燥, 减压处理以去除有机溶剂, 然后使用二氧化硅凝胶柱色谱法纯化, 从而得到化合物 1-2 (7g, 80%)。

[0087] 化合物 1-3 的制备

[0088] 将 20g (92mmol) 的化合物 1-2 以及 43.5g (184mmol) 的 1-溴-4-碘苯溶于 500mL

甲苯,加入 8.8g (46mmol) 的 CuI、6.2mL (92mmol) 的二氨基乙烷和 58.7g (276mmol) 的  $K_3PO_4$ , 然后回流 30 小时。该反应混合物冷却至室温,之后用 50mL 2.0M 的盐酸水溶液终止反应,用 1L EA 萃取所得混合物,然后用 200mL 蒸馏水进行清洗。得到的有机层用无水  $MgSO_4$  干燥,减压处理以去除有机溶剂,然后使用二氧化硅凝胶柱色谱法纯化,从而得到化合物 1-3 (19g, 56%)。

[0089] 化合物 1-4 的制备

[0090] 将 19g (51mmol) 的化合物 1-3 溶于 250mL THF 中,然后冷却至  $-78^\circ C$ ,之后在  $-78^\circ C$  下向其中加入 24.5mL n-BuLi (2.5M, 己烷中)。该混合物在  $-78^\circ C$  搅拌 1 小时,加入 8.5mL  $B(OMe)_3$ , 搅拌 2 小时,然后用 100mL 氯化铵水溶液终止反应。随后,用 500mL EA 萃取得到的混合物,然后用 100mL 蒸馏水清洗。得到的有机层用无水  $MgSO_4$  干燥,减压处理以去除有机溶剂,重结晶,从而得到化合物 1-4 (14g, 81%)。

[0091] 化合物 2-1 的制备

[0092] 将 50g (247mmol) 的荧蒽溶于 1L 硝基苯中,然后向其中缓慢地逐滴加入用 200mL 硝基苯稀释的 12mL (234.7mmol) 的溴。在完成向溶液逐滴加入之后,反应溶液在室温下搅拌 20 小时。向反应溶液中加入 500mL 的饱和氯化硫代硫酸钠水溶液,从而终止反应。用 3L 的 EA 萃取得到的混合物,然后用 1L 蒸馏水清洗。得到的有机层用无水  $MgSO_4$  干燥,减压处理以去除有机溶剂,使用二氧化硅凝胶过滤,然后重结晶,从而得到化合物 2-1 (65g, 94%)。

[0093] 化合物 2-2 的制备

[0094] 将 24.5g (87.1mmol) 的化合物 2-1 溶于 500mL THF 中,冷却至  $-78^\circ C$ ,加入 45mL n-BuLi (2.5M, 己烷中),然后搅拌 1 小时。随后,该混合物加入 15mL  $B(OMe)_3$ , 并搅拌 2 小时,用 250mL 氯化铵水溶液终止反应。用 1L EA 萃取得到的混合物,然后用 200mL 蒸馏水清洗。得到的有机层用无水  $MgSO_4$  干燥,减压处理以去除有机溶剂,然后重结晶,从而得到化合物 2-2 (14g, 65%)。

[0095] 化合物 2-3 的制备

[0096] 混合 8.1g (40.6mmol) 的 2,4-二氯喹啉,10g (40.6mmol) 的化合物 2-2, 200mL 的甲苯,50mL 的乙醇以及 50mL 的水,然后加入 1.9g (1.64mmol) 的  $Pd(PPh_3)_4$  和 12.9g (122mmol) 的  $K_2CO_3$ 。该混合物在  $120^\circ C$  搅拌 5 小时,并冷却至室温,之后用 200mL 氯化铵水溶液终止该反应。用 500mL EA 萃取得到的混合物,然后用 50mL 蒸馏水清洗。得到的有机层用无水  $MgSO_4$  干燥,减压处理以去除有机溶剂,使用二氧化硅凝胶过滤,然后重结晶,从而得到化合物 2-3 (10g, 68%)。

[0097] 化合物 4 的制备

[0098] 5.0g (13.7mmol) 的化合物 2-3 和 5.54g (16.4mmol) 的化合物 1-4 与 100mL 甲苯、20mL 乙醇以及 20mL 水混合,之后向其中加入 1.6g (1.4mmol) 的  $Pd(PPh_3)_4$  和 5.7g (41.1mmol) 的  $K_2CO_3$ 。该混合物在  $120^\circ C$  搅拌 5 小时,并冷却至室温,之后用 20mL 氯化铵水溶液终止该反应。用 250mL EA 萃取得到的混合物,然后用 30mL 蒸馏水清洗。得到的有机层用无水  $MgSO_4$  干燥,减压处理以去除有机溶剂,使用二氧化硅凝胶过滤,然后重结晶,从而得到化合物 4 (5.9g, 69%)。

[0099] MS/FAB: 621.22 (实验值), 621.73 (计算值)

[0100] [实施例 1] 使用本发明的用于有机电子材料的化合物制造 OLED 设备

[0101] 使用本发明的用于有机电子材料的化合物制造 OLED 器件。首先,将由玻璃制成的用于 OLED 的透明电极 ITO 薄膜 ( $15 \Omega / \square$ ) (购自三星康宁公司 (Samsung-Corning)) 依次用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水进行超声清洗,并在使用之前储存在异丙醇中。然后,将 ITO 基片装在真空沉积设备的基片夹 (folder) 中,将 4,4',4"-三 (N,N-(2-萘基)-苯基氨基)三苯胺 (2-TNATA) 置于真空沉积设备的小室 (cell) 中,然后排气,使室内真空度最高达到  $10^{-6}$  托。接着,向所述小室施加电流以蒸发 2-TNATA,从而在 ITO 基片上沉积厚度为 60nm 的空穴注入层。随后,向真空沉积设备的另一个小室中加入 N,N-二 ( $\alpha$ -萘基)-N,N-二苯基-4,4'-二胺 (NPB),通过向所述小室施加电流以蒸发 NPB,从而在所述空穴注入层上沉积 20nm 厚的空穴传输层。此外,于  $10^{-6}$  托真空升华纯化的本发明化合物 3 装入真空相沉积设备的一个小室内作为基质材料,并将作为电致发光掺杂剂的二-(1-苯基异喹啉基)铱 (III) 乙酰丙酮酸酯 ( $(\text{piq})_2\text{Ir}(\text{acac})$ ) 装入另一个小室内。然后,以不同的速率蒸发两种材料,这样通过以 4 至 20 重量 % 的掺杂在空穴传输层上气相沉积 30nm 厚的电致发光层。之后,在电致发光层上沉积 20nm 厚的三 (8-羟基喹啉)-铝 (III) (Alq) 作为电子传输层。然后,沉积 1-2nm 厚的喹啉合锂 (Liq) 作为电子注入层后,使用另一台真空沉积设备形成 150 nm 厚的 Al 阴极,以制造 OLED。

[0102] 用于 OLED 的每种化合物通过在  $10^{-6}$  托条件下真空升华进行纯化。

[0103] 作为结果,在 6.5V 电压下的电流流动为  $14.0 \text{mA}/\text{cm}^2$ ,发射  $1052 \text{cd}/\text{cm}^2$  的红光。

[0104] [ 实施例 2 ]

[0105] 使用实施例 1 的相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,在电致发光层中使用化合物 4 作为基质材料。

[0106] 作为结果,在 7.5V 电压下的电流流动为  $14.0 \text{mA}/\text{cm}^2$ ,发射  $1060 \text{cd}/\text{cm}^2$  的红光。

[0107] [ 实施例 3 ]

[0108] 使用实施例 1 的相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,在电致发光层中使用化合物 14 作为基质材料。

[0109] 作为结果,在 6.8V 电压下的电流流动为  $14.1 \text{mA}/\text{cm}^2$ ,发射  $1030 \text{cd}/\text{cm}^2$  的红光。

[0110] [ 实施例 4 ]

[0111] 使用实施例 1 的相同方法来制造 OLED 器件,不同之处在于,在电致发光层中使用化合物 20 作为基质材料。

[0112] 作为结果,在 6.4V 电压下的电流流动为  $14.2 \text{mA}/\text{cm}^2$ ,发射  $1048 \text{cd}/\text{cm}^2$  的红光。

[0113] [ 比较例 1 ]

[0114] 如实施例 1 所述的相同方法来制备 OLED 器件,不同之处在于,在电致发光层中使用 4,4'-二 (咔唑-9-基) 联苯 (CBP) 代替本发明的化合物作为基质材料,使用二 (2-甲基-8-喹啉合 (quinolinato)) (对-苯基-苯酚根合 (phenolato)) 铝 (III) (BA1q) 作为空穴阻隔层。

[0115] 作为结果,在 7.5V 电压下的电流流动为  $15.3 \text{mA}/\text{cm}^2$ ,发射  $1000 \text{cd}/\text{cm}^2$  的红光。

[0116] 本发明的用于有机电子材料的化合物相比于传统材料具有优良的特性。此外,使用本发明的具有荧蒽取代基的有机电子材料的化合物作为基质材料的有机电致发光器件具有优异的电致发光特性,驱动电压下降 0.7 ~ 1.2V,从而提高了功率效率且改善了功率消耗。

[0117] 虽然出于阐述的目的描述了本发明的优选实施方式,但是本领域技术人员 应理解,各种改进、增加和替代方式也是可能的,不背离所附权利要求书所限定的本发明的范围和精神。

[0118] 工业应用性

[0119] 因为本发明的用于有机电子材料的化合物具有良好的发光效率和优异的寿命性质,它可用于制造具有非常优异的工作寿命的 OLED 器件。