



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111032649 B

(45) 授权公告日 2022. 12. 02

(21) 申请号 201980003801.4
 (22) 申请日 2019.01.22
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 111032649 A
 (43) 申请公布日 2020.04.17
 (30) 优先权数据
 10-2018-0007648 2018.01.22 KR
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2020.02.06
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/KR2019/000903 2019.01.22
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/143224 KO 2019.07.25
 (73) 专利权人 株式会社LG化学
 地址 韩国首尔
 (72) 发明人 郑珉祐 李东勋 张焚在 李征夏
 韩修进 朴瑟灿

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
 专利代理师 赵丹 高世豪
 (51) Int.Cl.
 C07D 403/14 (2006.01)
 C07D 209/82 (2006.01)
 C07D 251/24 (2006.01)
 H01L 51/00 (2006.01)
 C09K 11/06 (2006.01)
 H01L 51/50 (2006.01)
 (56) 对比文件
 KR 20170060836 A, 2017.06.02
 WO 2012005360 A1, 2012.01.12
 US 2016329502 A1, 2016.11.10
 CN 104254529 A, 2014.12.31
 KR 20150110101 A, 2015.10.02
 审查员 张旋

权利要求书4页 说明书27页 附图1页

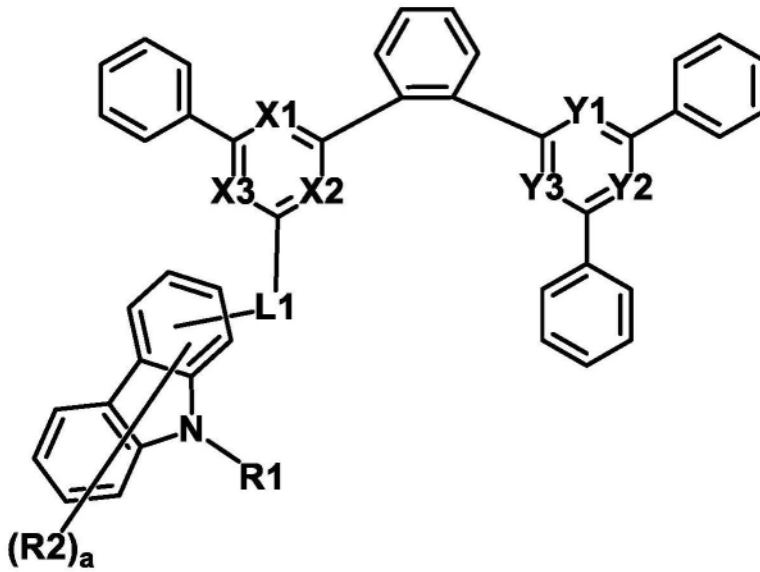
(54) 发明名称
 多环化合物及包含其的有机发光器件

(57) 摘要
 本说明书提供由化学式1或化学式2表示的化合物及包含其的有机发光器件。

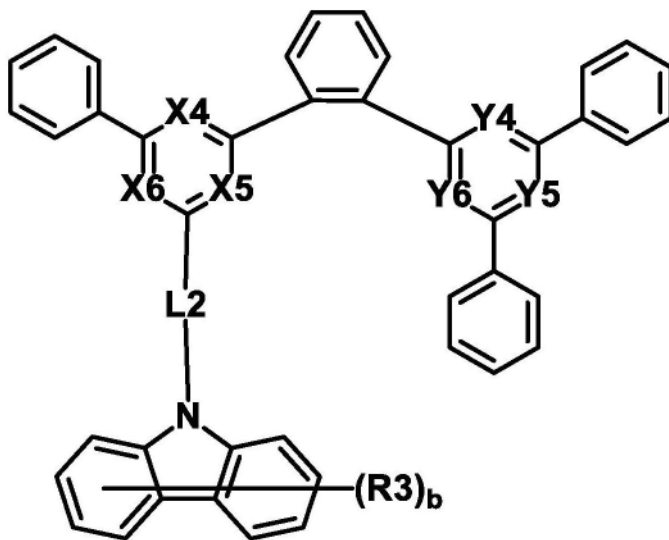
4
3
2
1

1. 一种由下述化学式1或化学式2表示的化合物：

化学式1



化学式2



在化学式1和化学式2中，

X1至X6和Y1至Y6各自独立地为N或CR，

其中，X1至X3中的至少两个、X4至X6中的至少两个、Y1至Y3中的至少两个、以及Y4至Y6中的至少两个为N，

R为氢或氘，

L1和L2各自独立地为直接键合、或者未取代的碳原子数6至30的亚芳基，

R1为未取代的碳原子数6至30的芳基，

R2和R3各自独立地为氢、氘、或者未取代的碳原子数6至30的芳基，

a为0至7的整数，

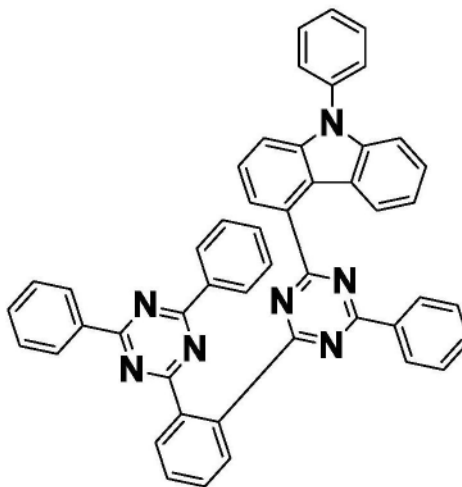
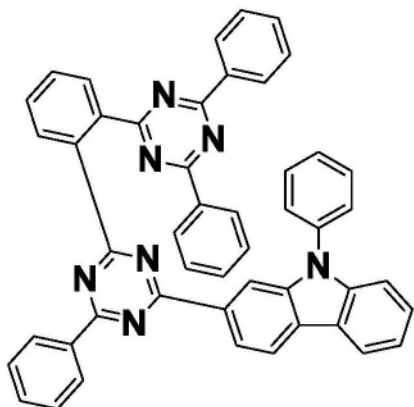
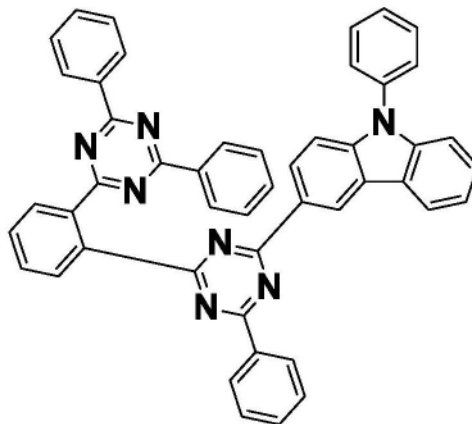
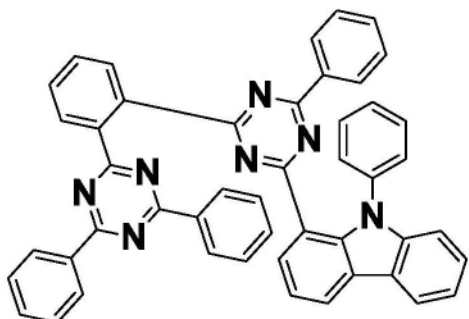
b为1至8的整数，

a和b各自独立地为2以上时，括号内的取代基彼此相同或不同，相邻的R2或R3任选地彼此结合而形成碳原子数4至30的芳香族烃环，

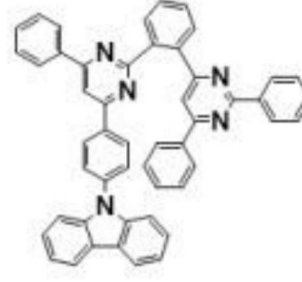
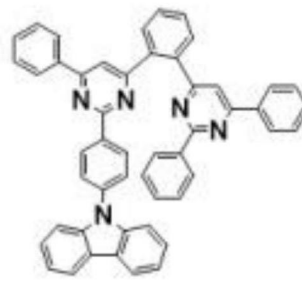
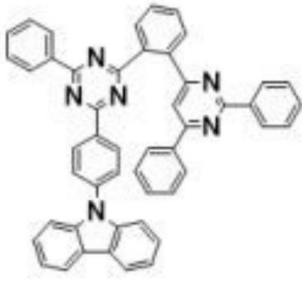
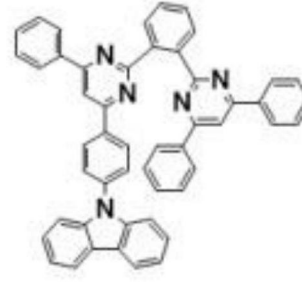
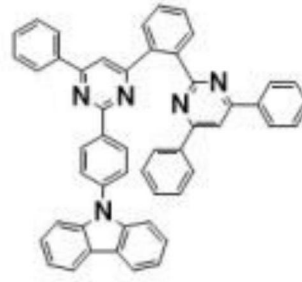
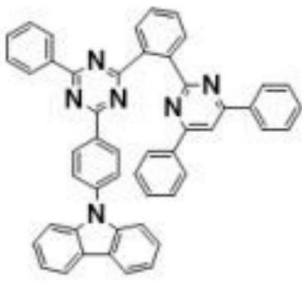
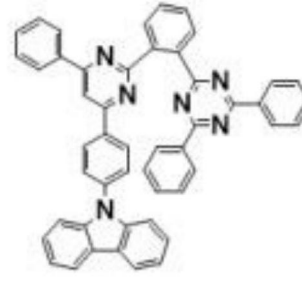
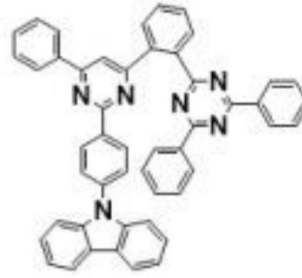
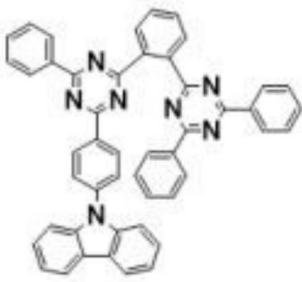
其中, L2为直接键合时, R3为未取代的碳原子数6至30的芳基, 或者相邻的R3彼此结合而形成碳原子数4至30的芳香族烃环。

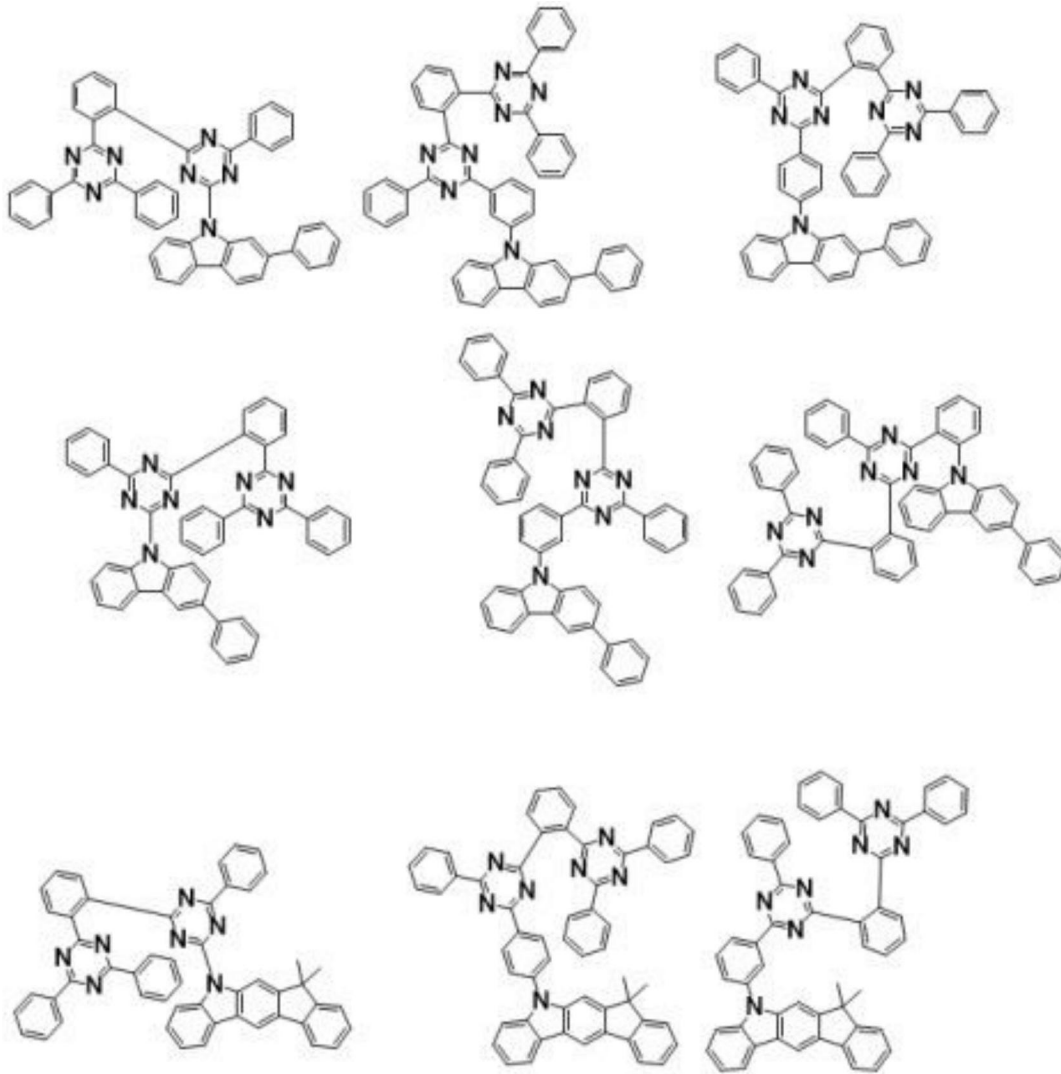
2. 根据权利要求1所述的化合物, 其中, 所述R2和R3各自独立地为氢或氘。

3. 根据权利要求1所述的化合物, 其中, 所述化学式1由下述结构中的任一个表示:



4. 根据权利要求1所述的化合物, 其中, 所述化学式2由下述结构中的任一个表示:





5. 一种有机发光器件,其中,包含:第一电极、与所述第一电极对置而具备的第二电极、以及具备在所述第一电极与所述第二电极之间的一层以上的有机物层,所述有机物层中的一层以上包含权利要求1至4中任一项所述的化合物。

6. 根据权利要求5所述的有机发光器件,其中,所述有机物层包含空穴注入层或空穴传输层,所述空穴注入层或所述空穴传输层包含所述化学式1或化学式2的化合物。

7. 根据权利要求5所述的有机发光器件,其中,所述有机物层包含电子传输层或电子注入层,所述电子传输层或所述电子注入层包含由所述化学式1或化学式2表示的化合物。

8. 根据权利要求5所述的有机发光器件,其中,所述有机物层包含发光层,所述发光层包含由所述化学式1或化学式2表示的化合物。

多环化合物及包含其的有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明主张于2018年01月22日向韩国专利局提交的韩国专利申请第10-2018-0007648号的优先权,其全部内容包含在本说明书中。

[0002] 本说明书涉及多环化合物及包含其的有机发光器件。

背景技术

[0003] 在本说明书中,有机发光器件是利用有机半导体物质的发光器件,需要电极与有机半导体物质之间的空穴和/或电子的交流。有机发光器件根据工作原理可以大致分为如下两种。第一种是通过从外部的光源流入器件的光子在有机物层中形成激子(exiton),该激子分离成电子和空穴,该电子和空穴分别传递到不同的电极而作为电流源(电压源)使用的形态的发光器件。第二种是对2个以上的电极施加电压或电流,从而向与电极形成界面的有机半导体物质层注入空穴和/或电子,通过被注入的电子和空穴而工作的形态的发光器件。

[0004] 通常情况下,有机发光现象是指利用有机物质将电能转换为光能的现象。利用有机发光现象的有机发光器件通常具有包含阳极和阴极以及位于它们之间的有机物层的结构。在这里,为了提高有机发光器件的效率和稳定性,有机物层大多情况下由分别利用不同的物质构成的多层结构形成,例如,可以由空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等形成。对于这样的有机发光器件的结构而言,如果在两电极之间施加电压,则空穴从阳极注入至有机物层,电子从阴极注入至有机物层,当所注入的空穴和电子相遇时会形成激子(exciton),并且当该激子重新跃迁至基态时就会发出光。已知这样的有机发光器件具有自发光、高亮度、高效率、低驱动电压、宽视角、高对比度等的特性。

[0005] 有机发光器件中用作有机物层的材料根据功能可以分为发光材料和电荷传输材料,例如空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料等。发光材料根据发光颜色有蓝色、绿色、红色发光材料以及为了实现更好的天然颜色而需要的黄色和橙色发光材料。

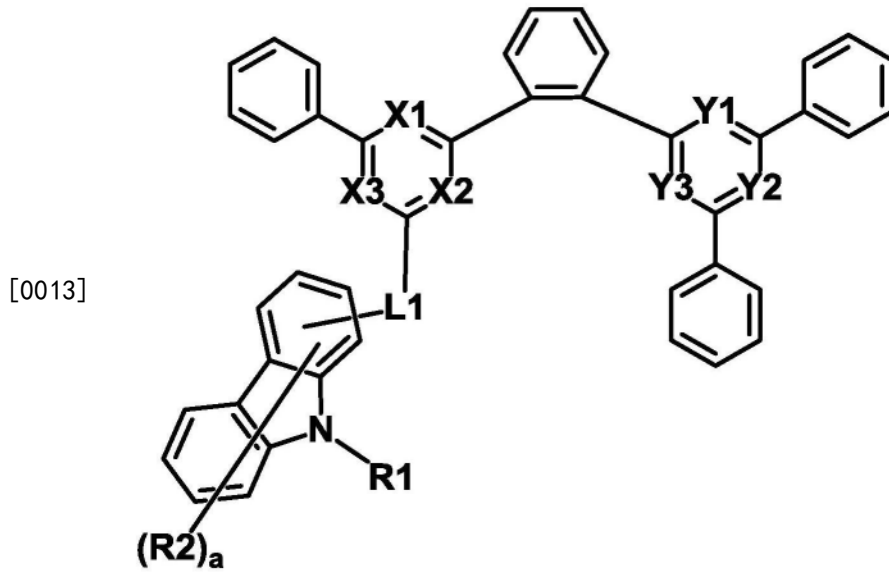
[0006] 另外,为了色纯度的增加和增加基于能量转移的发光效率,作为发光材料,可以使用主体/掺杂剂系。其原理是将与主要构成发光层的主体相比能带隙小且发光效率优异的掺杂剂少量混合于发光层时,在主体中生成的激子被传输至掺杂剂而发出高效率的光。这时由于主体的波长移动至掺杂剂的波长范围,因此根据利用的掺杂剂的种类可以得到所需波长的光。

[0007] 为了充分发挥上述的有机发光器件具有的优异的特征,构成器件内有机物层的物质,例如空穴注入物质、空穴传输物质、发光物质、电子传输物质、电子注入物质等以稳定且有效的材料为后盾,因此持续要求开发新的材料。

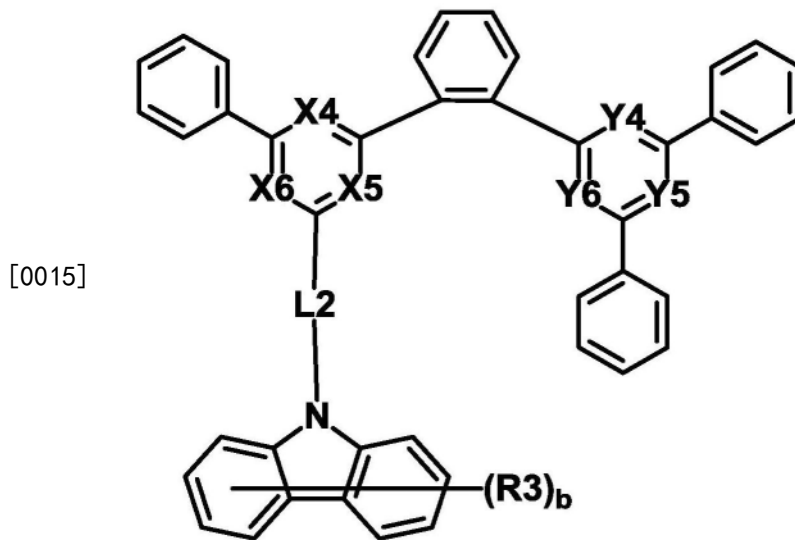
发明内容

[0008] 技术课题

- [0009] 本说明书记载多环化合物及包含其的有机发光器件。
 [0010] 课题的解决方法
 [0011] 本说明书的一实施方式提供由下述化学式1或化学式2表示的化合物。
 [0012] [化学式1]



- [0014] [化学式2]



- [0016] 在化学式1和化学式2中，
 [0017] X1至X6和Y1至Y6各自独立地为N或CR，
 [0018] 其中，X1至X3中的至少两个、X4至X6中的至少两个、Y1至Y3中的至少两个、以及Y4至Y6中的至少两个为N，
 [0019] R为氢、氘、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基，
 [0020] L1和L2各自独立地为直接键合、取代或未取代的亚芳基、或者取代或未取代的二价杂环基，
 [0021] R1为取代或未取代的芳基，
 [0022] R2和R3各自独立地为氢、氘、取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基，

[0023] a为0至7的整数，

[0024] b为1至8的整数，

[0025] a和b各自独立地为2以上时，括号内的取代基彼此相同或不同，相邻的R2或R3可以彼此结合而形成环，

[0026] 其中，L2为直接键合时，R3为氡、取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基，或者相邻的R3彼此结合而形成环。

[0027] 另外，根据本说明书的一实施方式，提供一种有机发光器件，其中，包含：第一电极、与上述第一电极对置而具备的第二电极、以及具备在上述第一电极与上述第二电极之间的一层以上的有机物层，上述有机物层中的一层以上包含上述化合物。

[0028] 发明效果

[0029] 本说明书中记载的化合物可以用作有机发光器件的有机物层的材料。根据至少一个实施方式的化合物可以提高有机发光器件的寿命特性。特别是，本说明书中记载的化合物可以用作空穴注入层、空穴传输层、电子抑制层、发光层、空穴抑制层、电子传输层、电子注入层的材料。

附图说明

[0030] 图1图示了由基板1、阳极2、发光层3和阴极4构成的有机发光器件的例子。

[0031] 图2图示了由基板1、阳极2、空穴注入层5、空穴传输层6、发光层7、电子传输层8和阴极4构成的有机发光器件的例子。

[0032] <符号说明>

[0033] 1:基板

[0034] 2:阳极

[0035] 3:发光层

[0036] 4:阴极

[0037] 5:空穴注入层

[0038] 6:空穴传输层

[0039] 7:发光层

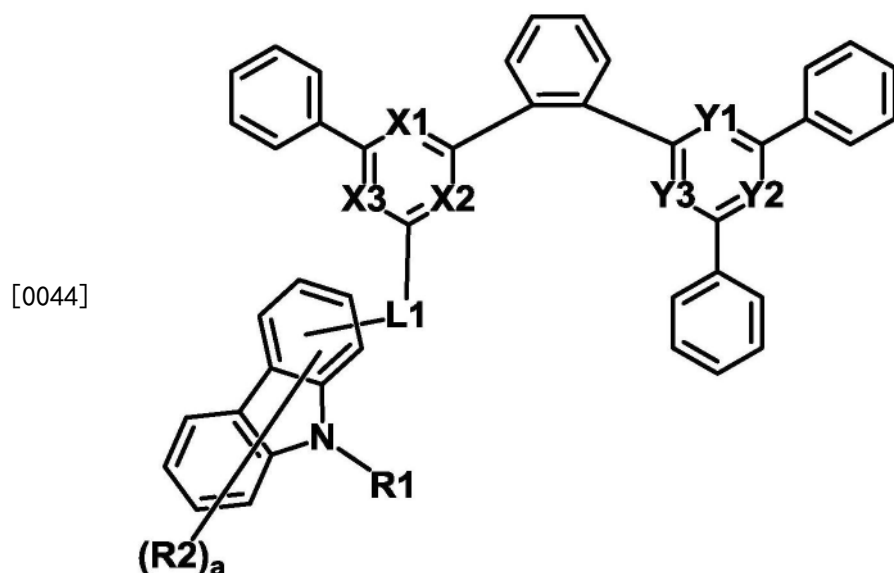
[0040] 8:电子传输层

具体实施方式

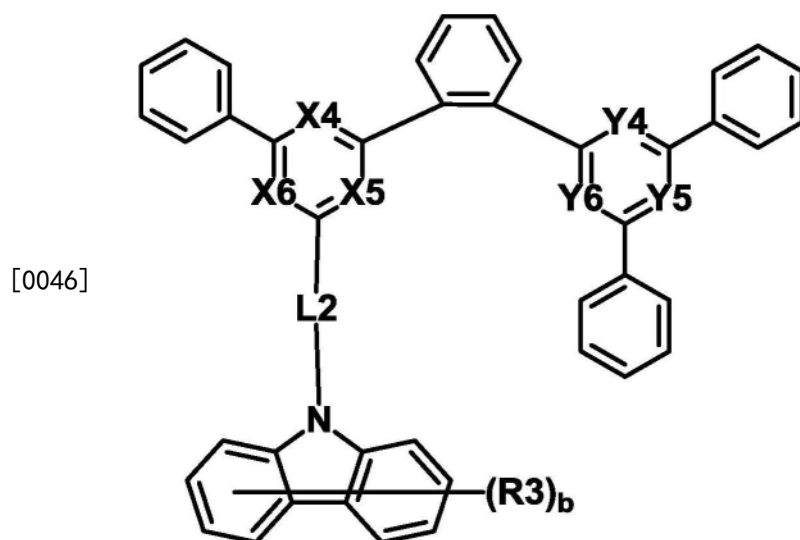
[0041] 下面，对本说明书更详细地进行说明。

[0042] 本说明书提供由下述化学式1或化学式2表示的化合物。在将由下述化学式1或化学式2表示的化合物用于有机发光器件的有机物层的情况下，有机发光器件的效率提高。

[0043] [化学式1]



[0045] [化学式2]



[0047] 在化学式1和化学式2中，

[0048] X1至X6和Y1至Y6各自独立地为N或CR，

[0049] 其中，X1至X3中的至少两个、X4至X6中的至少两个、Y1至Y3中的至少两个、以及Y4至Y6中的至少两个为N，

[0050] R为氢、氘、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基，

[0051] L1和L2各自独立地为直接键合、取代或未取代的亚芳基、或者取代或未取代的二价杂环基，

[0052] R1为取代或未取代的芳基，

[0053] R2和R3各自独立地为氢、氘、取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基，

[0054] a为0至7的整数，

[0055] b为1至8的整数，

[0056] a和b各自独立地为2以上时，括号内的取代基彼此相同或不同，相邻的R2或R3可以彼此结合而形成环，

[0057] 其中,L2为直接键合时,R3为氘、取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基,或者相邻的R3彼此结合而形成环。

[0058] 本说明书中,当指出某一部分“包含”某一构成要素时,只要没有特别相反的记载,则意味着可以进一步包含其它构成要素,而不是将其它构成要素排除。

[0059] 本说明书中,当指出某一构件位于另一个构件“上”时,其不仅包含某一构件与另一构件接触的情况,还包括两构件之间存在其它构件的情况。

[0060] 本说明书中,取代基的示例在下文中进行说明,但并不限于此。

[0061] 上述“取代”这一用语的意思是指结合于化合物的碳原子上的氢原子被替换成其它取代基,被取代的位置只要是氢原子可以被取代的位置、即取代基可以取代的位置就没有限定,当取代2个以上时,2个以上的取代基可以彼此相同或不同。

[0062] 本说明书中,“取代或未取代的”这一用语是指被选自氘、卤素基团、氰基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的芳基氨基、取代或未取代的芳基、以及取代或未取代的杂环基中的1个或2个以上的取代基取代,或者被上述例示的取代基中的2个以上的取代基连接而成的取代基取代,或者不具有任何取代基。例如,“2个以上的取代基连接而成的取代基”可以为联苯基。即,联苯基可以为芳基,也可以被解释为2个的苯基连接而成的取代基。

[0063] 上述取代基的示例在下文中进行说明,但并不限于此。

[0064] 本说明书中,作为卤素基团的例子,有氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)或碘(I)。

[0065] 本说明书中,上述烷基可以为直链或支链,碳原子数没有特别限定,但优选为1至60。根据一实施方式,上述烷基的碳原子数为1至30。根据另一实施方式,上述烷基的碳原子数为1至20。根据另一实施方式,上述烷基的碳原子数为1至10。作为烷基的具体例子,有甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基等,但并不限于此。

[0066] 本说明书中,环烷基没有特别限定,但优选为碳原子数3至60的环烷基,根据一实施方式,上述环烷基的碳原子数为3至30。根据另一实施方式,上述环烷基的碳原子数为3至20。根据另一实施方式,上述环烷基的碳原子数为3至6。具体而言,有环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基等,但并不限于此。

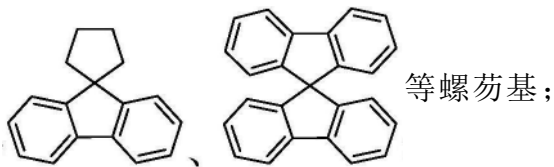
[0067] 说明书中,作为芳基氨基的例子,有取代或未取代的单芳基氨基、取代或未取代的二芳基氨基、或者取代或未取代的三芳基氨基。上述芳基氨基中的芳基可以为单环芳基,可以为多环芳基。上述包含2个以上的芳基的芳基氨基可以包含单环芳基、多环芳基,或者可以同时包含单环芳基和多环芳基。

[0068] 作为芳基氨基的具体例子,有苯基氨基、萘基氨基、联苯基氨基、蒽基氨基、3-甲基-苯基氨基、4-甲基萘基氨基、2-甲基联苯基氨基、9-甲基蒽基氨基、二苯基氨基、苯基萘基氨基、联苯基苯基氨基等,但并不限于此。

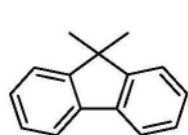
[0069] 本说明书中,芳基没有特别限定,但优选为碳原子数6至60的芳基,可以为单环芳基或多环芳基。根据一实施方式,上述芳基的碳原子数为6至30。根据一实施方式,上述芳基的碳原子数为6至20。关于上述芳基,作为单环芳基,可以为苯基、联苯基、三联苯基等,但并不限于此。作为上述多环芳基,可以为萘基、蒽基、菲基、芘基、苝基、三苯基、蒽基、芴基等,但并不限于此。

[0070] 本说明书中, 苈基可以被取代, 2个取代基可以彼此结合而形成螺结构。

[0071] 在上述苈基被取代的情况下, 可以成为



等螺苈基;



(9,9-二甲基苈基) 和



(9,9-二苯基苈基) 等取代的苈基。但并不

限于此。

[0072] 本说明书中, 杂环基是包含N、O、P、S、Si和Se中的一个以上作为杂原子的环基, 碳原子数没有特别限定, 但优选碳原子数为2至60。根据一实施方式, 上述杂环基的碳原子数为2至30。作为杂环基的例子, 有吡啶基、吡咯基、噻啶基、哒嗪基、呋喃基、噻吩基、咪唑基、吡唑基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基等, 但不仅限于此。

[0073] 本说明书中, 杂芳基除了是芳香族以外, 可以适用上述关于杂环基的说明。

[0074] 本说明书中, “相邻的”基团是指在与该取代基取代的原子直接连接的原子上取代的取代基、与该取代基在立体结构上最接近的取代基、或者在该取代基取代的原子上取代的其它取代基。例如, 在苯环中以邻(ortho)位被取代的2个取代基和脂肪族环中在同一碳上取代的2个取代基可以解释为彼此“相邻的”基团。

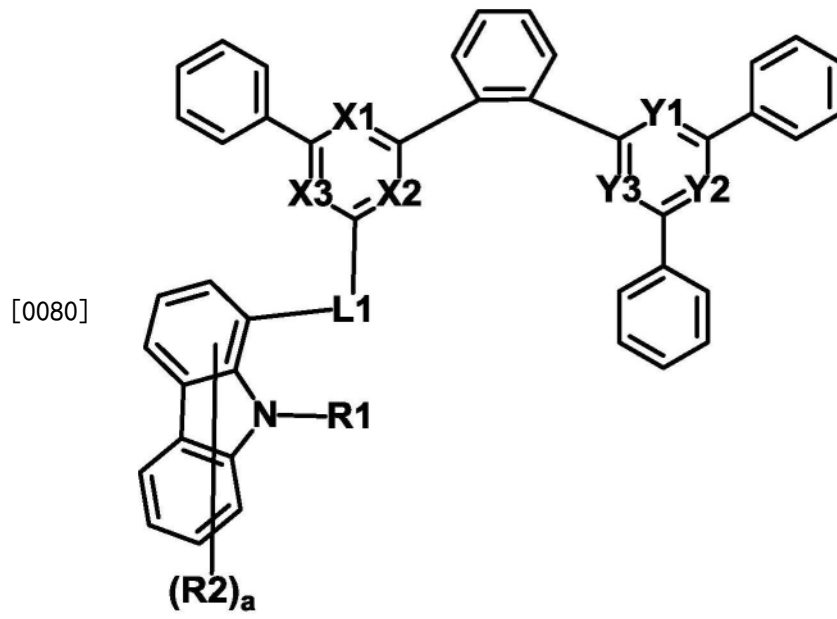
[0075] 本说明书中, 相邻的基团彼此结合而形成的取代或未取代的环中, “环”是指取代或未取代的烃环、或者取代或未取代的杂环。

[0076] 本说明书中, 烃环可以为芳香族、脂肪族、或者芳香族与脂肪族的稠环, 除了不是上述1价以外, 可以选自上述环烷基或芳基的例示。

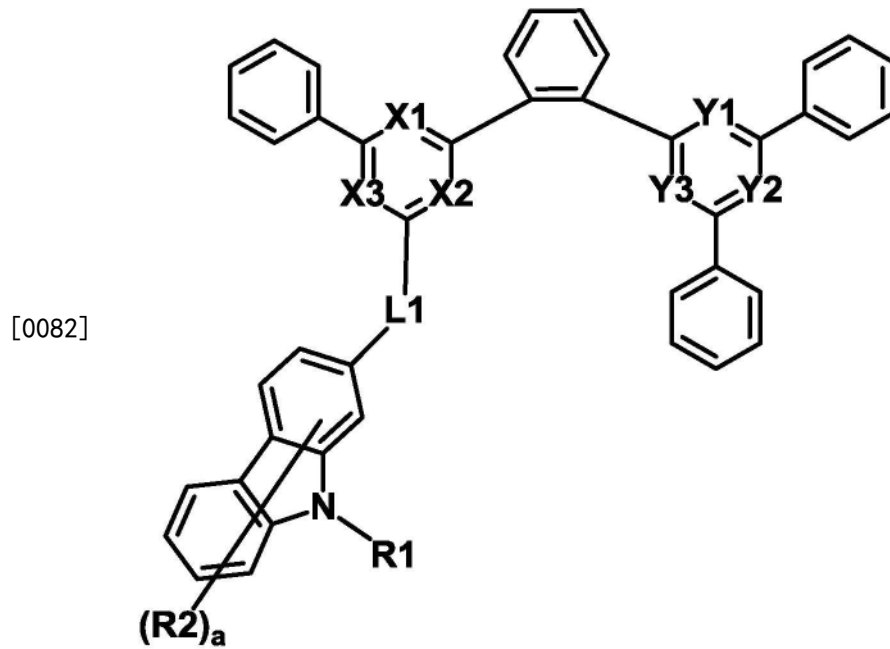
[0077] 本说明书中, 杂环包含1个以上的非碳原子即杂原子, 具体而言, 上述杂原子可以包含1个以上的选自N、O、P、S、Si和Se等中的原子。上述杂环可以为单环或多环, 可以为芳香族、脂肪族、或者芳香族与脂肪族的稠环, 芳香族杂环除了不是1价以外, 可以选自上述杂芳基的例示。

[0078] 根据本说明书的一实施方式, 上述化学式1由下述化学式3至6中的任一个表示。

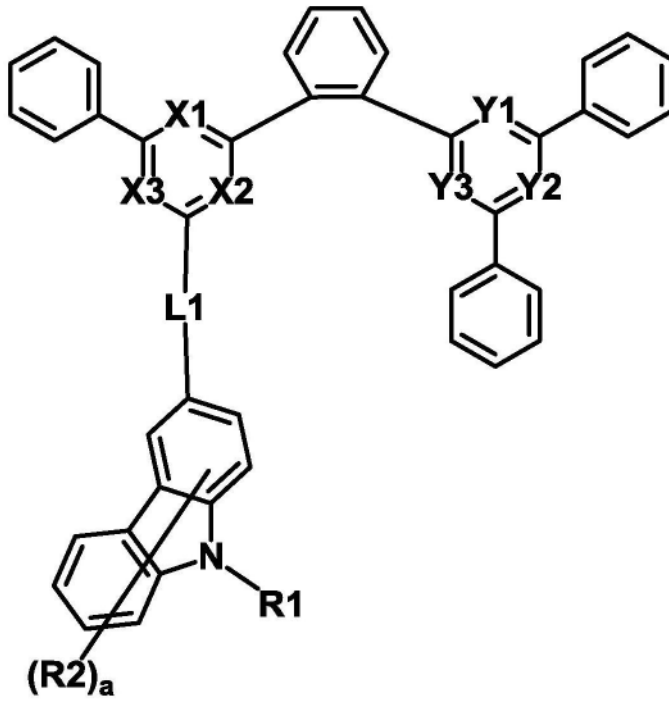
[0079] [化学式3]



[0081] [化学式4]

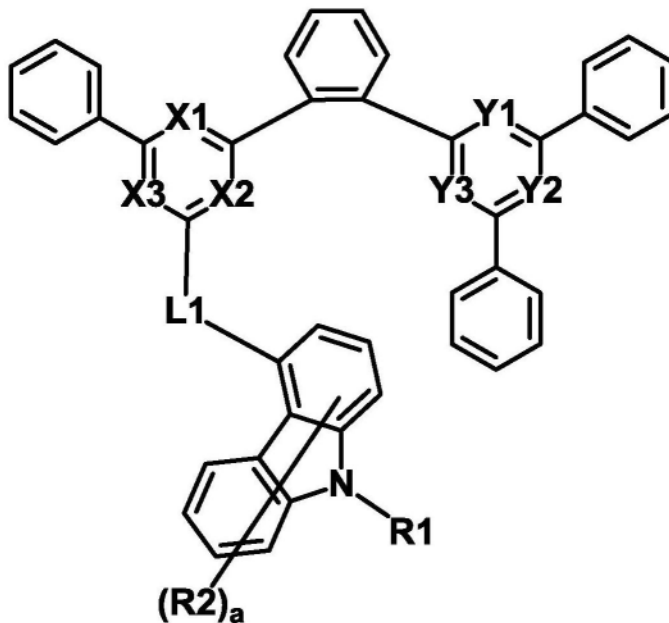


[0083] [化学式5]



[0084]

[0085] [化学式6]



[0086]

[0087] 在化学式3至6中，

[0088] X1至X3、Y1至Y3、L1、R1、R2和a与上述定义的相同。

[0089] 根据本说明书的一实施方式，X1和X2为N，X3为CR。

[0090] 根据本说明书的一实施方式，X1和X3为N，X2为CR。

[0091] 根据本说明书的一实施方式，X2和X3为N，X1为CR。

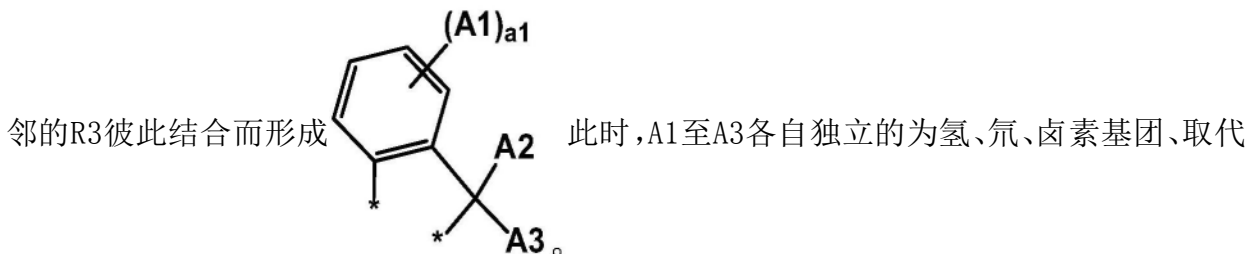
[0092] 根据本说明书的一实施方式，X1至X3为N。

[0093] 根据本说明书的一实施方式，Y1和Y2为N，Y3为CR。

[0094] 根据本说明书的一实施方式，Y1和Y3为N，Y2为CR。

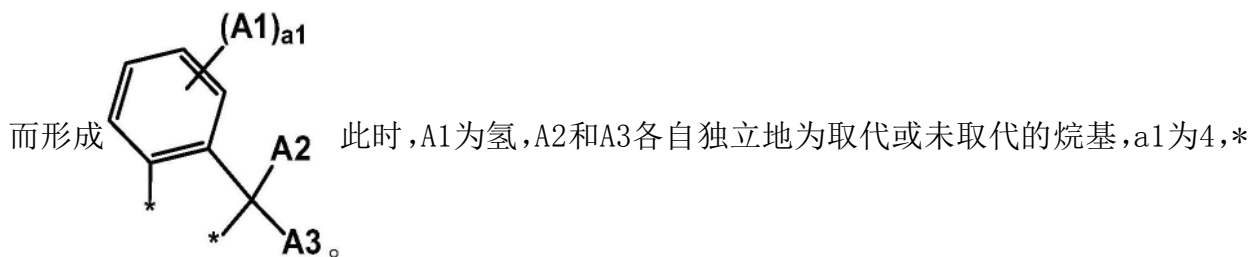
[0095] 根据本说明书的一实施方式，Y2和Y3为N，Y1为CR。

- [0096] 根据本说明书的一实施方式,Y1至Y3为N。
- [0097] 根据本说明书的一实施方式,X4和X5为N,X6为CR。
- [0098] 根据本说明书的一实施方式,X4和X6为N,X5为CR。
- [0099] 根据本说明书的一实施方式,X5和X6为N,X4为CR。
- [0100] 根据本说明书的一实施方式,X4至X6为N。
- [0101] 根据本说明书的一实施方式,Y4和Y5为N,Y6为CR。
- [0102] 根据本说明书的一实施方式,Y4和Y6为N,Y5为CR。
- [0103] 根据本说明书的一实施方式,Y5和Y6为N,Y4为CR。
- [0104] 根据本说明书的一实施方式,Y4至Y6为N。
- [0105] 根据本说明书的一实施方式,R为氢、氘、取代或未取代的碳原子数1至30的烷基、取代或未取代的碳原子数6至30的芳基、或者取代或未取代的碳原子数2至30的杂环基。
- [0106] 根据本说明书的一实施方式,R为氢或氘。
- [0107] 根据本说明书的一实施方式,L1和L2各自独立地为直接键合、取代或未取代的碳原子数6至30的亚芳基、或者取代或未取代的碳原子数2至30的二价杂环基。
- [0108] 根据本说明书的一实施方式,L1和L2各自独立地为直接键合、取代或未取代的碳原子数6至15的亚芳基、或者取代或未取代的碳原子数2至15的二价杂环基。
- [0109] 根据本说明书的一实施方式,L1和L2各自独立地为直接键合、或者取代或未取代的碳原子数6至15的亚芳基。
- [0110] 根据本说明书的一实施方式,L1和L2各自独立地为直接键合、或者取代或未取代的亚苯基。
- [0111] 根据本说明书的一实施方式,L2为直接键合时,R3为氘、取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基,或者相邻的R3彼此结合而形成环。
- [0112] 根据本说明书的一实施方式,L2为直接键合时,R3为取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基,或者相邻的R3彼此结合而形成环。
- [0113] 根据本说明书的一实施方式,L2为直接键合时,R3为取代或未取代的芳基,或者相邻的R3彼此结合而形成环。
- [0114] 根据本说明书的一实施方式,L2为直接键合时,R3为取代或未取代的芳基,或者相邻的R3彼此结合而形成取代或未取代的烃环。
- [0115] 根据本说明书的一实施方式,L2为直接键合时,R3为取代或未取代的苯基,或者相



或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的芳基、或者取代或未取代的杂环基,a1为0至4的整数,*表示被取代的位置。

- [0116] 根据本说明书的一实施方式,L2为直接键合时,R3为苯基,或者相邻的R3彼此结合



表示被取代的位置。

[0117] 根据本说明书的一实施方式, A2和A3为甲基。

[0118] 根据本说明书的一实施方式, R1为取代或未取代的碳原子数6至30的芳基。

[0119] 根据本说明书的一实施方式, R1为取代或未取代的碳原子数6至15的芳基。

[0120] 根据本说明书的一实施方式, R1为取代或未取代的苯基。

[0121] 根据本说明书的一实施方式, R2和R3各自独立地为氢、氘、取代或未取代的碳原子数6至30的芳基、或者取代或未取代的碳原子数2至30的杂环基。

[0122] 根据本说明书的一实施方式, R2和R3各自独立地为氢、氘、取代或未取代的碳原子数6至15的芳基、或者取代或未取代的碳原子数2至15的杂环基。

[0123] 根据本说明书的一实施方式, R2和R3各自独立地为氢或氘。

[0124] 根据本说明书的一实施方式, R2和R3为氢。

[0125] 根据本说明书的一实施方式, R3为取代或未取代的碳原子数6至15的芳基。

[0126] 根据本说明书的一实施方式, R3为取代或未取代的苯基。

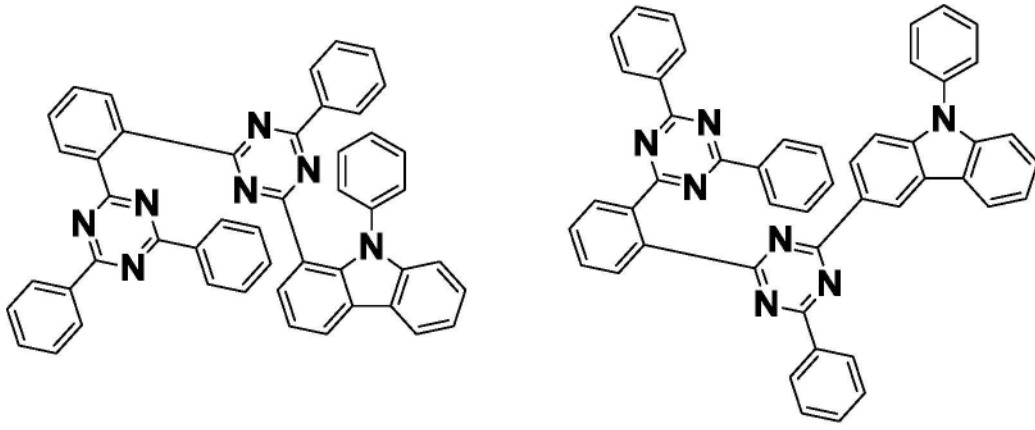
[0127] 根据本说明书的一实施方式, a和b为0或1。

[0128] 根据本说明书的一实施方式, a和b各自独立地为2以上时, 相邻的R2或R3可以彼此结合而形成芳香族烃环。

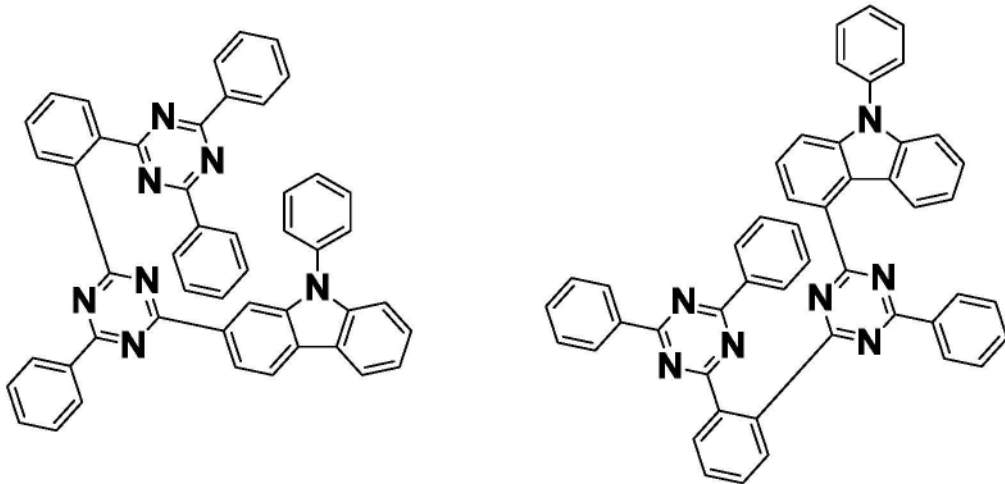
[0129] 根据本说明书的一实施方式, a和b各自独立地为2以上时, 相邻的R2或R3可以彼此结合而形成碳原子数4至30的芳香族烃环。

[0130] 根据本说明书的一实施方式, a和b各自独立地为2以上时, 相邻的R2或R3可以彼此结合而形成碳原子数4至15的芳香族烃环。

[0131] 根据本说明书的一实施方式, 上述化学式1由下述结构中的任一个表示。

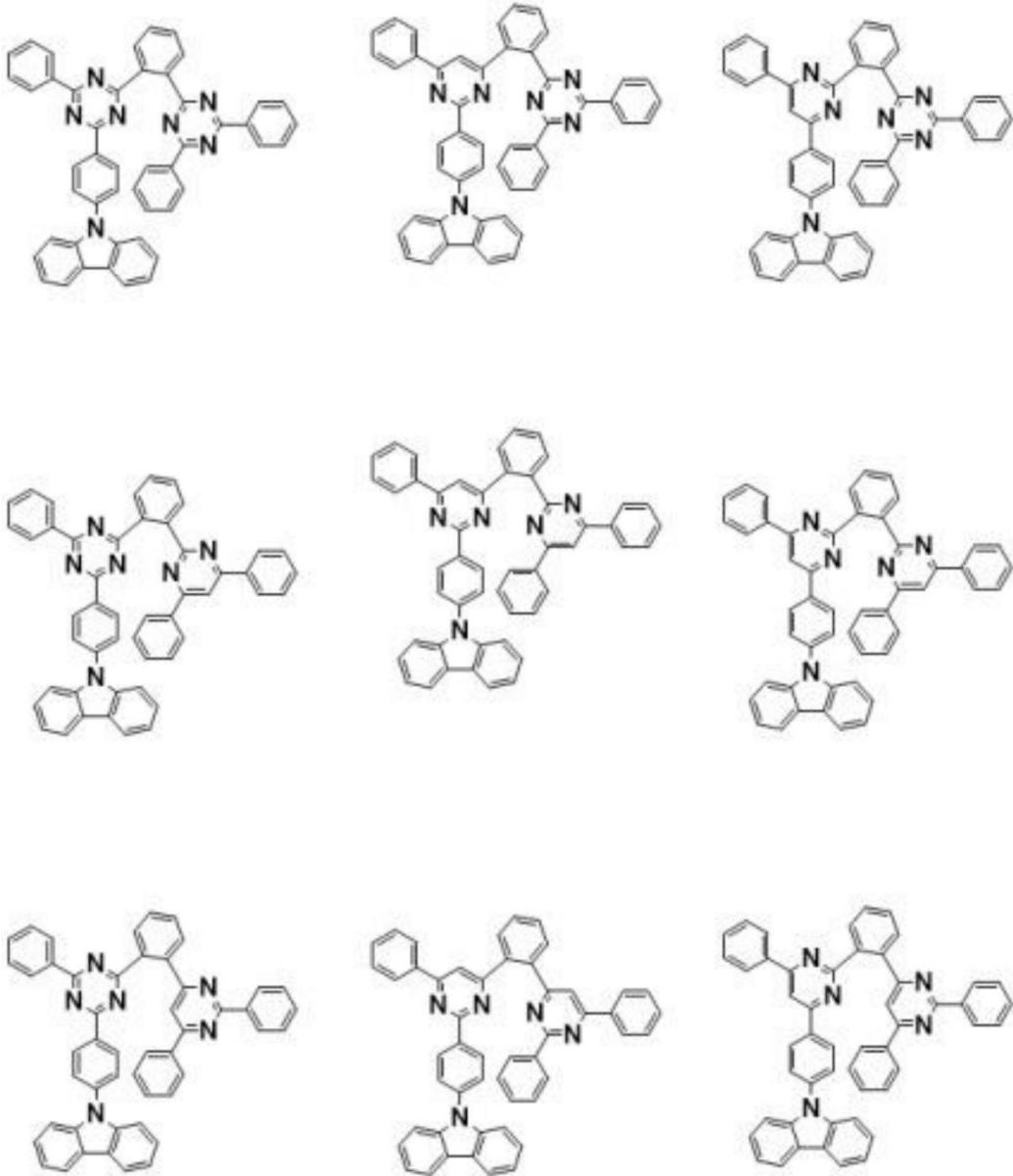


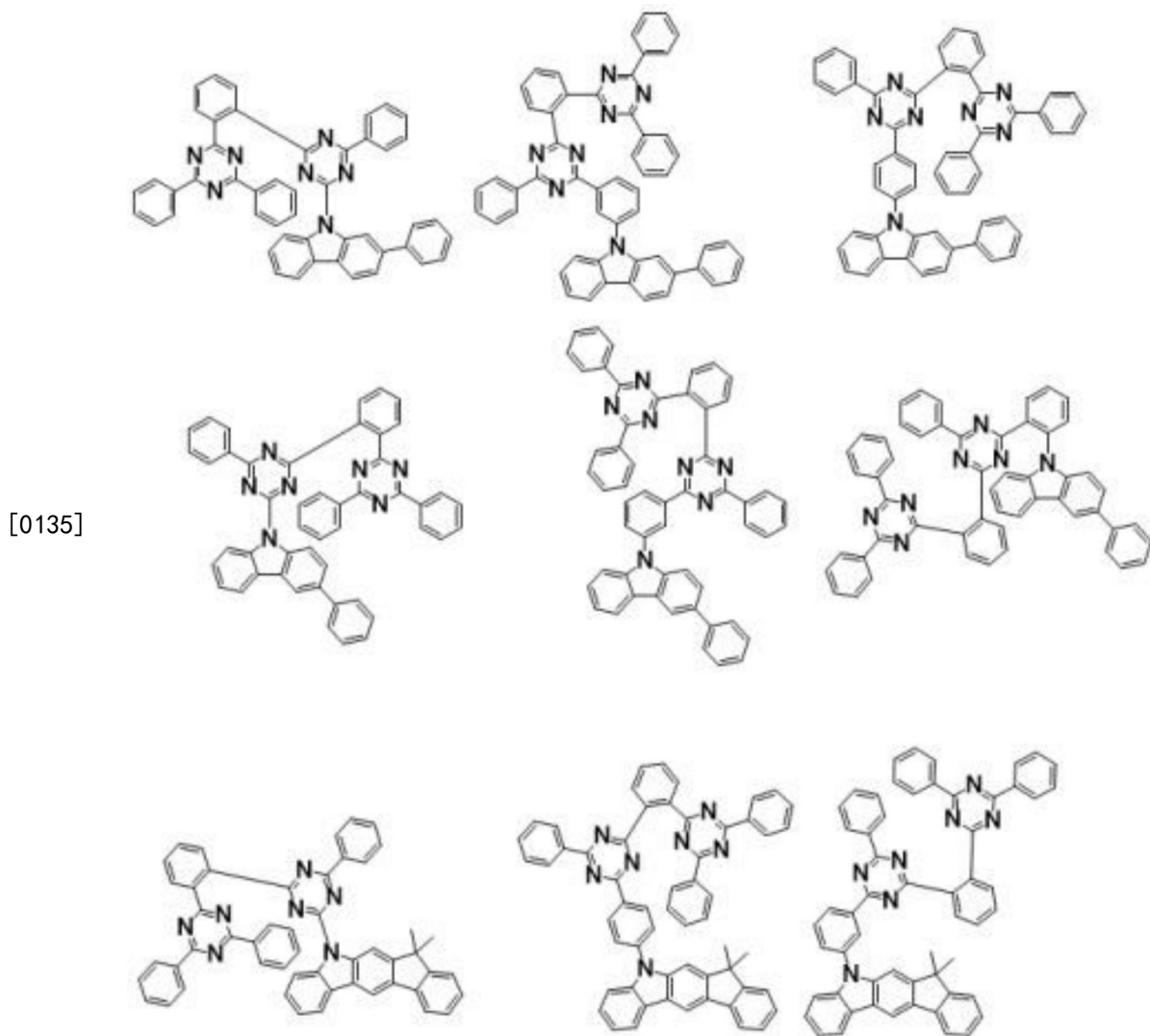
[0132]



[0133] 根据本说明书的一实施方式,上述化学式2由下述结构中的任何一个表示。

[0134]





[0136] 本说明书的化学式1或化学式2的化合物的取代基可以通过该技术领域中公知的方法结合,取代基的种类、位置和个数可以根据该技术领域中公知的技术而变更。

[0137] 化合物的共轭长度与能带隙有密切的关系。具体而言,化合物的共轭长度越长,能带隙越小。

[0138] 在本发明中,如上所述通过在核结构中导入各种取代基,从而可以合成具有各种能带隙的化合物。此外,本发明中通过在如上所述的结构核结构中导入各种取代基,从而还可以调节化合物的HOMO和LUMO能级。

[0139] 另外,通过在如上所述的结构核结构中导入各种取代基,从而可以合成具有导入的取代基的固有特性的化合物。例如,通过将在制造有机发光器件时使用的空穴注入层物质、空穴传输用物质、发光层物质和电子传输层物质中主要使用的取代基导入上述核结构中,从而可以合成满足各有机物层中要求的条件的物质。

[0140] 另外,根据本发明的有机发光器件,其特征在于,包含:第一电极、与上述第一电极对置而具备的第二电极、以及具备在上述第一电极与上述第二电极之间的一层以上的有机物层,上述有机物层中的一层以上包含上述化学式1或化学式2的化合物。

[0141] 本发明的有机发光器件利用上述的化合物形成一层以上的有机物层,除此以外,可以利用通常的有机发光器件的制造方法和材料来制造。

[0142] 上述化合物在制造有机发光器件时不仅可以利用真空蒸镀法,还可以利用溶液涂布法来形成有机物层。在这里,所谓溶液涂布法是指旋涂法、浸涂法、喷墨印刷法、丝网印刷法、喷雾法、辊涂法等,但不仅限于此。

[0143] 本发明的有机发光器件的有机物层可以由单层结构形成,还可以由层叠有两层以上的有机物层的多层结构形成。例如,本发明的有机发光器件可以具有包含空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等作为有机物层的结构。但是,有机发光器件的结构并不限于于此,可以包含更少数数的有机物层。

[0144] 本发明的有机发光器件中,上述有机物层可以包含电子传输层或电子注入层,上述电子传输层或电子注入层可以包含由上述化学式1或化学式2表示的化合物。

[0145] 本发明的有机发光器件中,上述有机物层可以包含空穴注入层或空穴传输层,上述空穴注入层或空穴传输层可以包含由上述化学式1或化学式2表示的化合物。

[0146] 另一实施方式中,上述有机物层包含发光层,上述发光层包含由上述化学式1或化学式2表示的化合物。

[0147] 根据另一实施方式,上述有机物层包含发光层,上述发光层可以包含由上述化学式1或化学式2表示的化合物作为发光层的掺杂剂。

[0148] 另一实施方式中,包含由上述化学式1或化学式2表示的化合物的有机物层包含由上述化学式1或化学式2表示的化合物作为掺杂剂,并且包含荧光主体或磷光主体,还可以包含其它有机化合物、金属或金属化合物作为掺杂剂。

[0149] 作为另一个例子,包含由上述化学式1或化学式2表示的化合物的有机物层包含由上述化学式1或化学式2表示的化合物作为掺杂剂,并且包含荧光主体或磷光主体,可以与铱系(Ir)掺杂剂一起使用。

[0150] 本说明书的一实施方式中,上述第一电极为阳极,第二电极为阴极。

[0151] 根据另一实施方式,上述第一电极为阴极,第二电极为阳极。

[0152] 本发明的有机发光器件的结构可以具有如图1和图2所示的结构,但不仅限于此。

[0153] 图1例示了在基板1上依次层叠有阳极2、发光层3和阴极4的有机发光器件的结构。在这样的结构中,上述化合物可以包含在上述发光层3中。

[0154] 图2例示了在基板1上依次层叠有阳极2、空穴注入层5、空穴传输层6、发光层7、电子传输层8和阴极4的有机发光器件的结构。在这样的结构中,上述化合物可以包含在上述空穴注入层5、空穴传输层6、发光层7或电子传输层8中。

[0155] 例如,根据本发明的有机发光器件可以如下制造:利用溅射法(sputtering)或电子束蒸发法(e-beam evaporation)之类的PVD(physical vapor deposition:物理气相沉积)方法,在基板上蒸镀金属或具有导电性的金属氧化物或它们的合金而形成阳极,然后在阳极上形成包含空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机物层,之后在该有机物层上蒸镀可用作阴极的物质而制造。除了这种方法以外,也可以在基板上依次蒸镀阴极物质、有机物层、阳极物质而制造有机发光器件。

[0156] 上述有机物层还可以为包含空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层等的多层结构,但并不限于于此,可以为单层结构。此外,上述有机物层可以使用各种高分子材料并通过不是蒸镀法的溶剂工序(solvent process),例如旋涂法、浸涂法、刮涂法、丝网印刷法、喷墨印刷法或热转印法等方法制造成更少数数的层。

[0157] 作为上述阳极物质,通常为了使空穴能够顺利地有机物层注入,优选为功函数大的物质。作为本发明中可以使用的阳极物质的具体例,有钒、铬、铜、锌、金等金属或它们的合金;氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)等金属氧化物;ZnO:Al或SnO₂:Sb等金属与氧化物的组合;聚(3-甲基噻吩)、聚[3,4-(亚乙基-1,2-二氧)噻吩](PEDOT)、聚吡咯和聚苯胺等导电性高分子等,但不仅限于此。

[0158] 作为上述阴极物质,通常为了使电子容易地向有机物层注入,优选为功函数小的物质。作为阴极物质的具体例,有镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钆、铝、银、锡和铅等金属或它们的合金;LiF/Al或LiO₂/Al等多层结构物质等,但不仅限于此。

[0159] 上述空穴注入物质是可以在低电压下从阳极良好地注入空穴的物质,优选为空穴注入物质的HOMO(最高占有分子轨道,highest occupied molecular orbital)介于阳极物质的功函数与周围有机物层的HOMO之间。作为空穴注入物质的具体例,有金属卟啉(porphyrin)、低聚噻吩、芳基胺系有机物、六腈六氮杂苯并菲系有机物、喹啉酮(quinacridone)系有机物、茈(perylene)系有机物、蒽醌及聚苯胺和聚噻吩系的导电性高分子等,但不仅限于此。

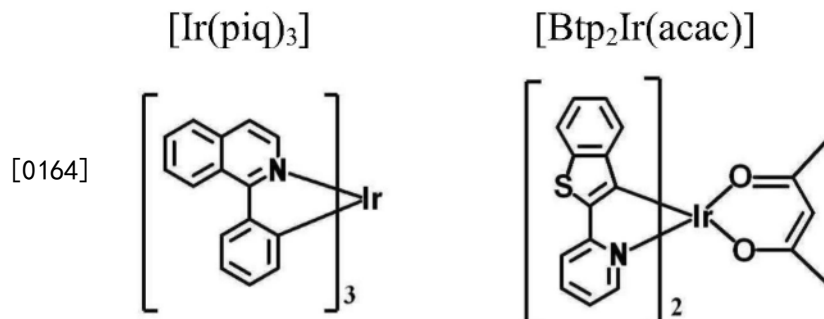
[0160] 上述空穴传输物质是能够接收来自阳极或空穴注入层的空穴并将其转移至发光层的物质,对空穴的迁移率大的物质是合适的。作为具体例,有芳基胺系有机物、导电性高分子、以及同时存在共轭部分和非共轭部分的嵌段共聚物等,但不仅限于此。

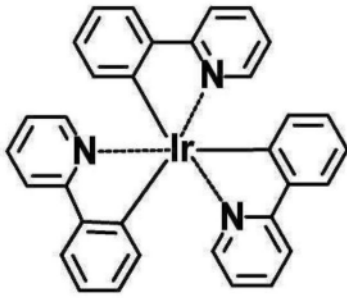
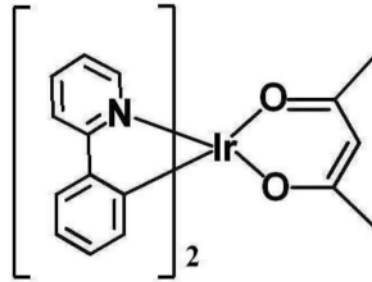
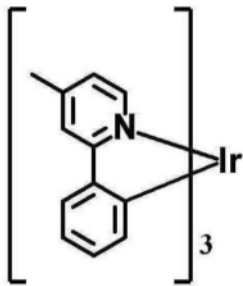
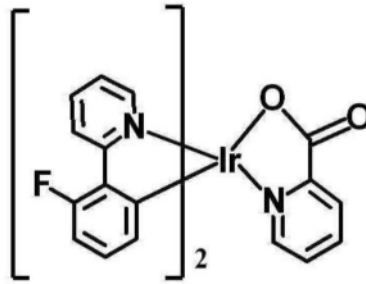
[0161] 上述发光层可以发出红色、绿色或蓝色的光,可以由磷光物质或荧光物质构成。上述发光物质是能够从空穴传输层和电子传输层分别接收空穴和电子并使它们结合而发出可见光区域的光的物质,优选为对于荧光或磷光的量子效率高的物质。作为具体例,有8-羟基喹啉铝配合物(Alq₃);喹唑系化合物;二聚苯乙烯基(dimerized styryl)化合物;BAIq;10-羟基苯并喹啉-金属化合物;苯并咪唑、苯并噻唑及苯并咪唑系化合物;聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)系高分子;螺环(spiro)化合物;聚芴、红荧烯等,但不仅限于此。

[0162] 作为发光层的主体材料,有芳香族稠环衍生物或含杂环化合物等。具体而言,作为芳香族稠环衍生物,有蒽衍生物、芘衍生物、萘衍生物、并五苯衍生物、菲衍生物、荧蒽化合物等,作为含杂环化合物,有喹唑衍生物、二苯并咪唑衍生物、梯型咪唑化合物

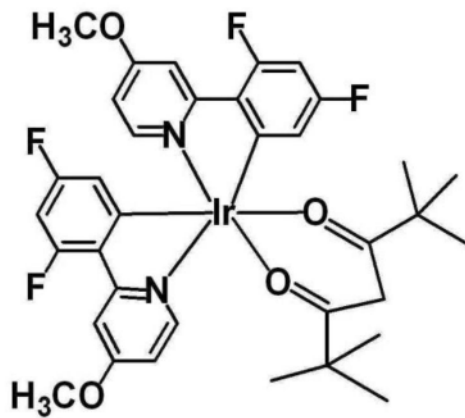
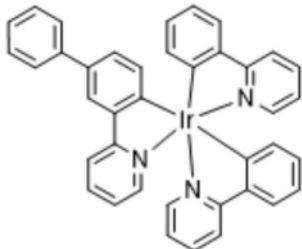
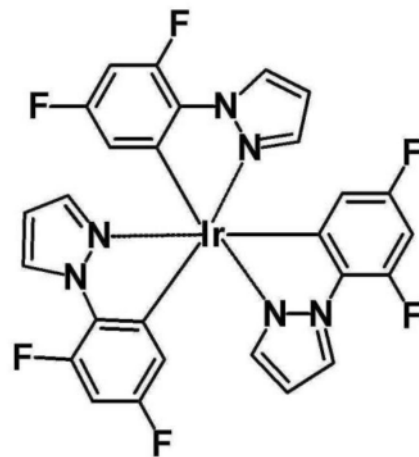
(래더형 퓨란 화합물)、噻唑衍生物等,但并不限于此。

[0163] 作为发光层的掺杂剂使用的铱系配合物如下所示,但并不限于此。



[Ir(ppy)₃][Ir(ppy)₂(acac)][Ir(mpyp)₃][F₂Irpic]

[0165]

[(F₂ppy)₂Ir(tmd)][Ir(dfppz)₃]

[0166] 上述电子传输物质是能够从阴极良好地注入电子并将其转移至发光层的物质,对电子的迁移率大的物质是合适的。作为具体例,有8-羟基喹啉的Al配合物、包含Alq₃的配合物、有机自由基化合物、羟基黄酮-金属配合物等,但不仅限于此。

[0167] 根据所使用的材料,根据本发明的有机发光器件可以为顶部发光型、底部发光型或双向发光型。

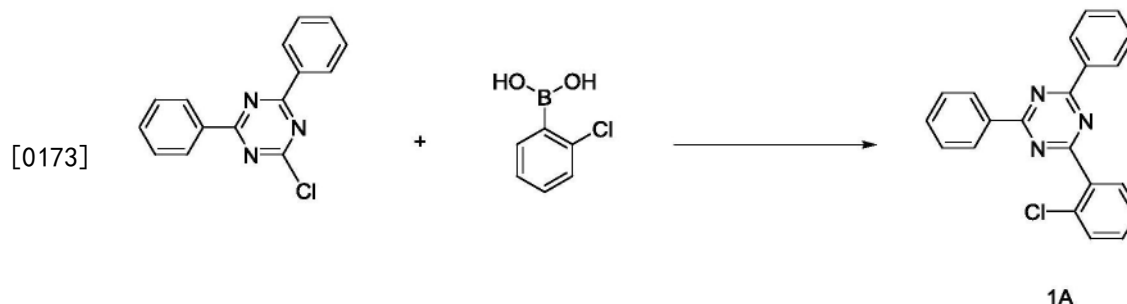
[0168] 实施发明的方式

[0169] 下面,为了对本说明书具体地进行说明,例举实施例详细地进行说明。但是,根据本说明书的实施例可以变形为各种不同的形态,不能解释为本申请的范围限定于以下详述的实施例。本申请的实施例是为了向本领域技术人员更完整地说明本说明书而被提供的。

[0170] [合成例]

[0171] 一. 中间体1A至1K的合成

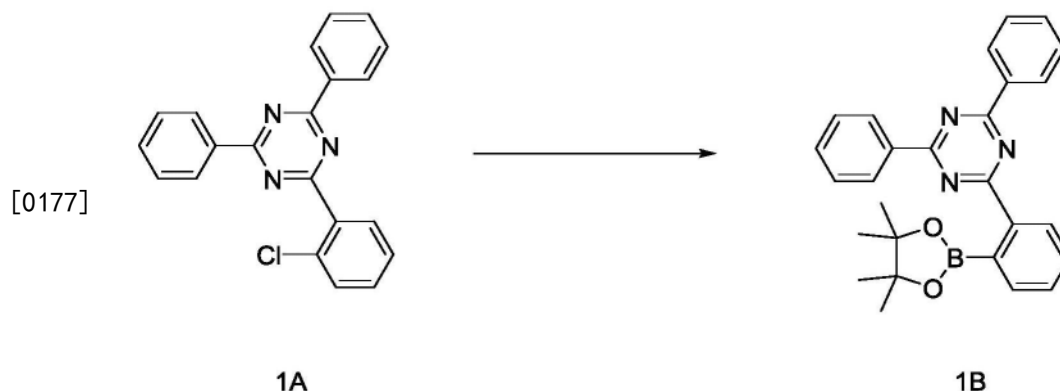
[0172] [制造例1] 中间体1A的合成



[0174] 在氮气氛下,将2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine) (50.0g,187.2mmol) 和(2-氯苯基)硼酸((2-chlorophenyl)boronic acid) (35.1g,224.7mmol) 添加到400ml的四氢呋喃中,一边搅拌一边将碳酸钾(77.6g,561.8mmol) 溶解于水而进行添加。然后进行加热,在回流状态下缓慢添加了四(三苯基膦)钯(0) (6.5g,3mol%)。然后进行反应约9小时后结束反应。当反应结束时,将温度降至常温(25℃)后,将生成的固体过滤。将过滤的固体溶解于氯仿中,用水洗涤2次后,分离有机物层,加入无水硫酸镁搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏。将浓缩物利用氯仿和己烷通过硅胶柱进行纯化而制造了作为白色的固体化合物的中间体1A(31.5g,收率:49%)。

[0175] MS: [M+H]⁺=344

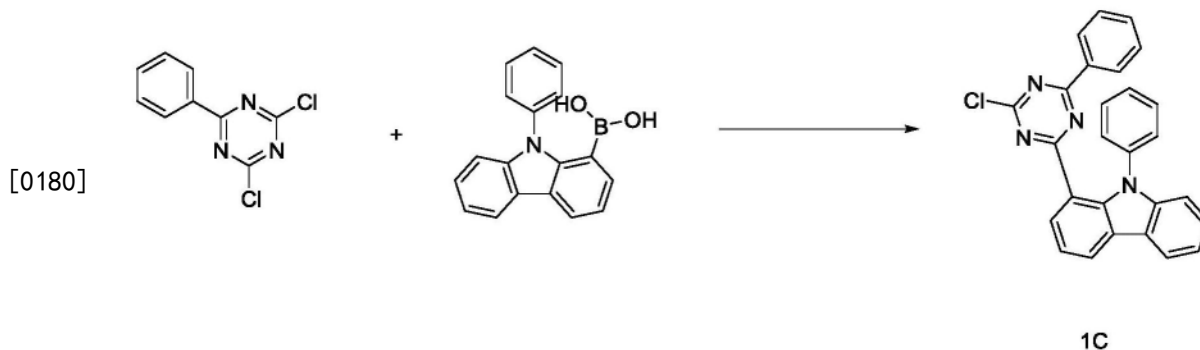
[0176] [制造例2] 中间体1B的合成



[0178] 在氮气氛下,将化学式1A(30g,87.4mmol)、双(频哪醇合)二硼(24.4g,96.2mmol) 和醋酸钾(25.7g,262.3mmol) 进行混合,添加到300ml的二噁烷中边搅拌边加热。在回流状态下加入双(二亚苄基丙酮)钯(1.5g,3mol%) 和三环己基膦(2.2g,6mol%), 加热并搅拌13小时。反应结束后,将温度降至常温(25℃)后过滤。在滤液中倒入水并用氯仿萃取,将有机

层用无水硫酸镁进行干燥。减压蒸馏后用乙醇重结晶而制造了中间体1B (33.5g, 收率: 88%)。[M+H]⁺=436

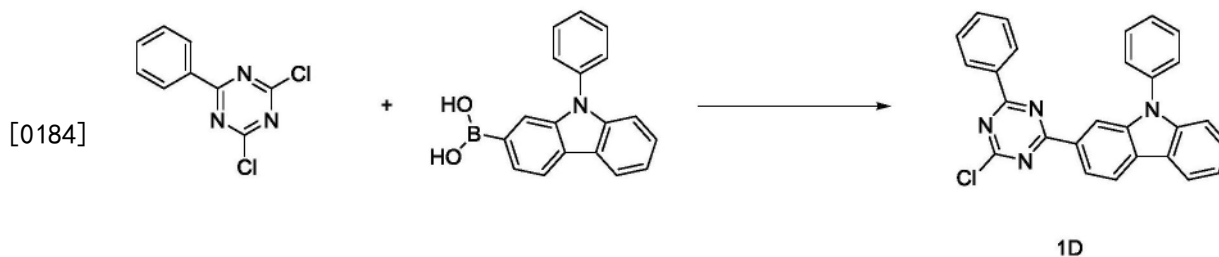
[0179] [制造例3] 中间体1C的合成



[0181] 在氮气氛围下,将2,4-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪(2,4-dichloro-6-phenyl-1,3,5-triazine) (50.0g, 222.2mmol) 和(9-苯基-9H-咔唑-1-基)硼酸((9-phenyl-9H-carbazol-1-yl)boronic acid) (63.8g, 222.2mmol) 添加到800ml的四氢呋喃中,一边搅拌一边将碳酸钾(61.4g, 444.5mmol) 溶解于水而进行添加。然后进行加热,在回流状态下缓慢添加了四(三苯基膦)钯(0) (2.6g, 1mol%)。然后进行反应约9小时后结束反应。当反应结束时,将温度降至常温(25℃)后,将生成的固体过滤。将过滤的固体溶解于氯仿中,用水洗涤2次后,分离有机层,加入无水硫酸镁搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏。将浓缩物利用氯仿和乙酸乙酯通过硅胶柱进行纯化而制造了作为白色的固体化合物的中间体1C (67.2g, 收率: 70%)。

[0182] MS: [M+H]⁺=433

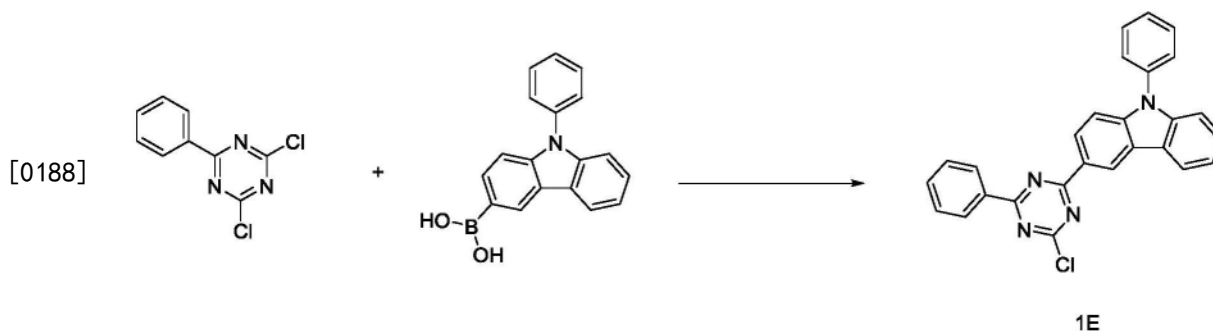
[0183] [制造例4] 中间体1D的合成



[0185] 使用(9-苯基-9H-咔唑-2-基)硼酸((9-phenyl-9H-carbazol-2-yl)boronic acid) 代替(9-苯基-9H-咔唑-1-基)硼酸((9-phenyl-9H-carbazol-1-yl)boronic acid), 除此以外,通过与合成例1-3的中间体1C的合成方法相同的方法合成了中间体1D。(52.8g, 收率: 55%)

[0186] MS: [M+H]⁺=433

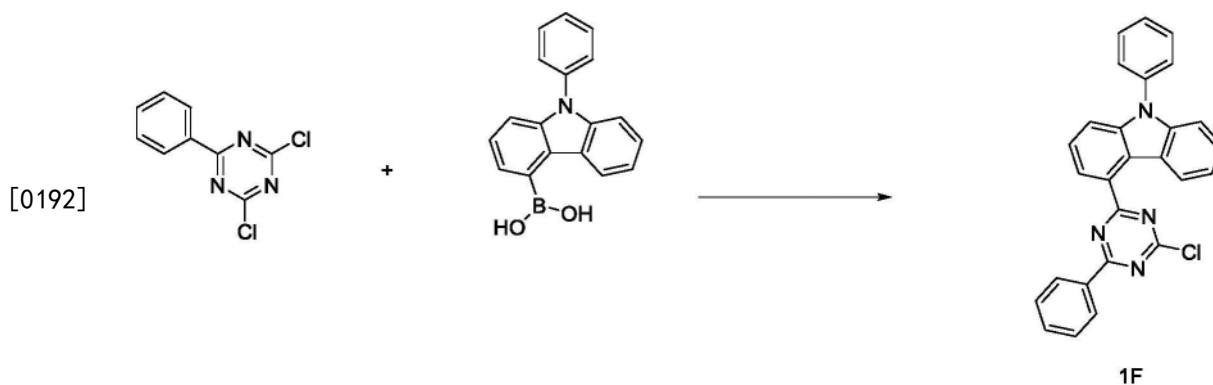
[0187] [制造例5] 中间体1E的合成



[0189] 使用(9-苯基-9H-咔唑-3-基)硼酸((9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)boronic acid)代替(9-苯基-9H-咔唑-1-基)硼酸((9-phenyl-9H-carbazol-1-yl)boronic acid),除此以外,通过与合成例1-3的中间体1C的合成方法相同的方法合成了中间体1E。(59.5g,收率:62%)

[0190] MS: $[M+H]^+ = 433$

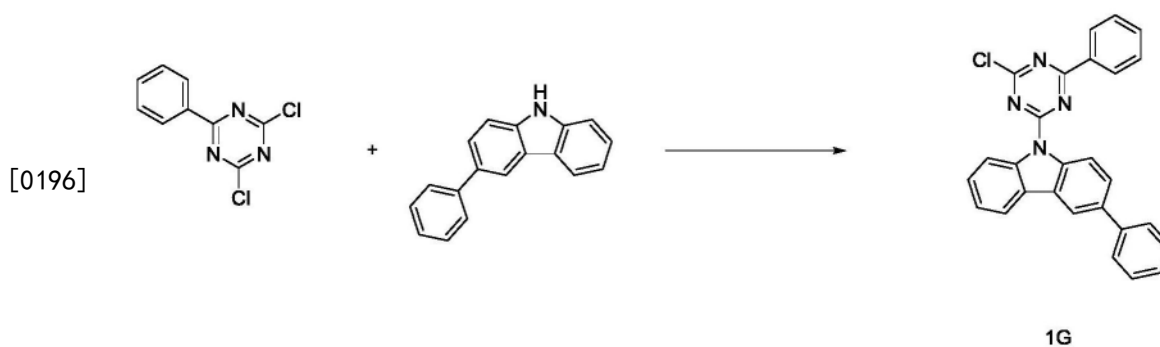
[0191] [制造例6]中间体1F的合成



[0193] 使用(9-苯基-9H-咔唑-3-基)硼酸((9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)boronic acid)代替(9-苯基-9H-咔唑-1-基)硼酸((9-phenyl-9H-carbazol-1-yl)boronic acid),除此以外,通过与合成例1-3的中间体1C的合成方法相同的方法合成了中间体1F。(50.9g,收率:53%)

[0194] MS: $[M+H]^+ = 433$

[0195] [制造例7]中间体1G的合成

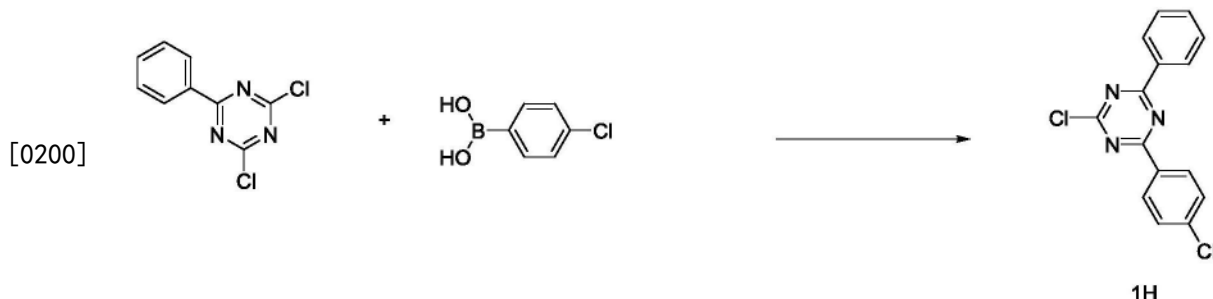


[0197] 在氮气氛下,将9H-咔唑(54.0g,222.2mmol)添加到500ml的二甲基甲酰胺中,冷却至0℃后,一边搅拌一边缓慢投入氢化钠(10.7g,444.6mmol)。然后缓慢添加了2,4-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪(2,4-dichloro-6-phenyl-1,3,5-triazine)(50.0g,222.2mmol)。然后进行反应约2小时后结束反应。当反应结束时滴加1.5L的水后,将生成的固体过滤。将过滤的

固体溶解于氯仿中,用水洗涤2次后,分离有机物层,加入无水硫酸镁搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏。将浓缩物利用氯仿和乙酸乙酯通过硅胶柱进行纯化而制造了作为白色的固体化合物的中间体1G(37.5g,收率:39%)。

[0198] MS: $[M+H]^+ = 433$

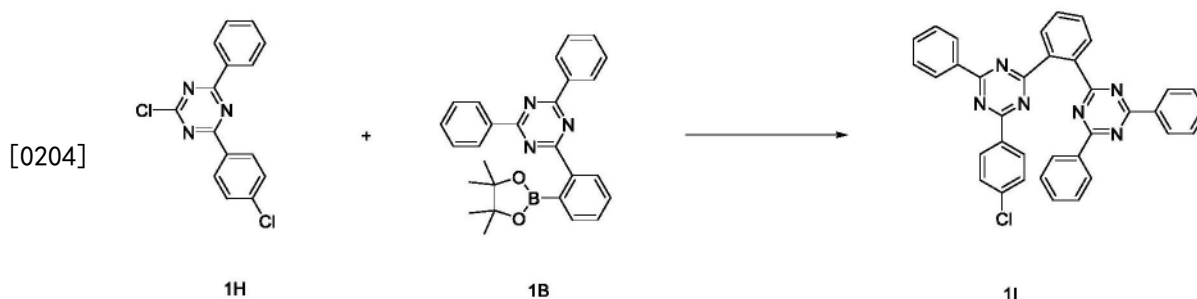
[0199] [制造例8] 中间体1H的合成



[0201] 在氮气氛下,将2,4-二氯-6-苯基-1,3,5-三嗪(2,4-dichloro-6-phenyl-1,3,5-triazine) (50.0g,222.2mmol) 和(4-氯苯基)硼酸((4-chlorophenyl)boronic acid) (35.1g,224.7mmol) 添加到400ml的四氢呋喃中,一边搅拌一边将碳酸钾(77.6g,561.7mmol) 溶解于水而进行添加。然后进行加热,在回流状态下缓慢添加了四(三苯基膦)钯(0) (6.5g,3mol%)。然后进行反应约9小时后结束反应。当反应结束时,将温度降至常温(25℃)后,将生成的固体过滤。将过滤的固体溶解于氯仿中,用水洗涤2次后,分离有机物层,加入无水硫酸镁搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏。将浓缩物利用氯仿和乙酸乙酯通过硅胶柱进行纯化而制造了作为白色的固体化合物的中间体1H(46.32g,收率:69%)。

[0202] MS: $[M+H]^+ = 303$

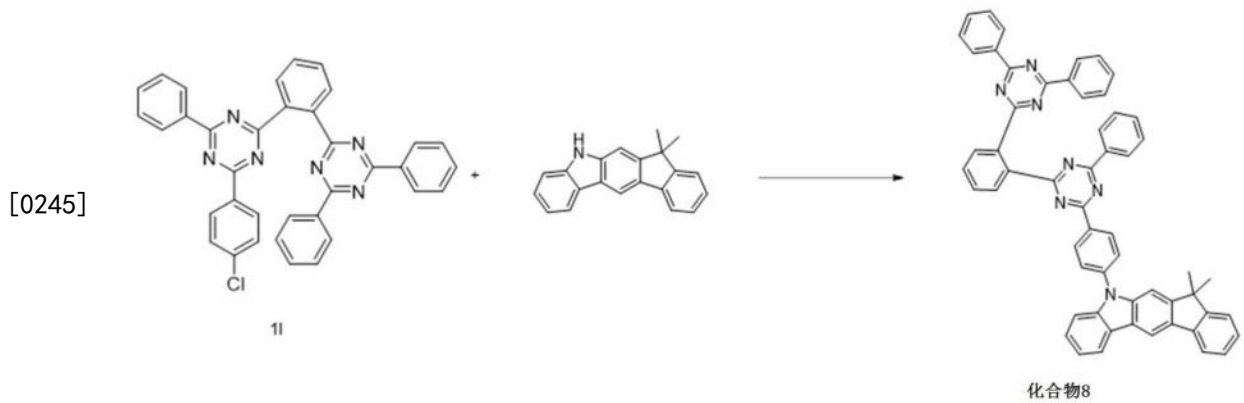
[0203] [制造例9] 中间体1I的合成



[0205] 在氮气氛下,将中间体1H(30.0g,99.7mmol) 和1B(43.4g,99.7mmol) 添加到400ml的四氢呋喃中,一边搅拌一边将碳酸钾(27.5g,199.3mmol) 溶解于水而进行添加。然后进行加热,在回流状态下缓慢添加了四(三苯基膦)钯(0) (3.5g,3mol%)。然后进行反应约4小时后结束反应。当反应结束时,将温度降至常温(25℃)后,将生成的固体过滤。将过滤的固体溶解于氯仿中,用水洗涤2次后,分离有机物层,加入无水硫酸镁搅拌后过滤,将滤液减压蒸馏。将浓缩物利用氯仿和乙酸乙酯通过硅胶柱进行纯化而制造了作为白色的固体化合物的中间体1I(36.7g,收率:64%)。

[0206] MS: $[M+H]^+ = 576$

[0207] [制造例10] 中间体1J的合成



[0246] 将中间体1I (15.0g, 26.1mmol) 和7,7-二甲基-5,7-二氢茚并[2,1-b]咔唑 (7,7-dimethyl-5,7-dihydroindeno[2,1-b]carbazole) (7.4g, 26.1mmol) 投入到100mL的二甲苯中溶解, 添加叔丁醇钠 (5.0g, 52.3mmol) 并加热。投入双(三叔丁基膦) 钯 (0.1g, 1mol%), 回流搅拌12小时。当反应结束时, 将温度降至常温后, 将生成的固体过滤。将固体溶解于700mL的氯仿中, 用水洗涤2次后, 分离有机层, 加入无水硫酸镁搅拌后过滤, 将滤液减压蒸馏。将浓缩的化合物利用氯仿和乙酸乙酯通过硅胶柱进行纯化而制造了浅绿色的固体化合物8 (6.0g, 28%)。

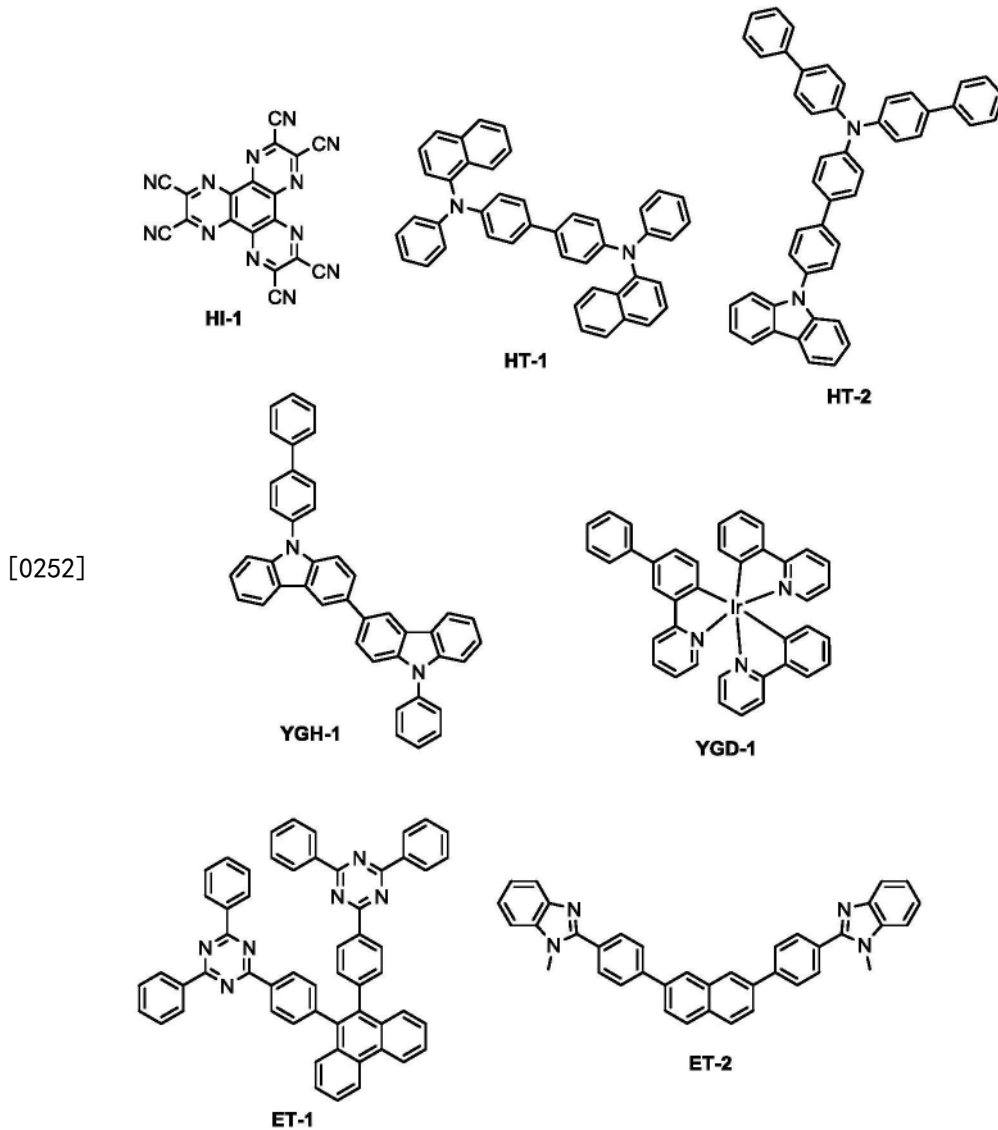
[0247] MS: [M+H]⁺ = 822

[0248] [实验例]

[0249] <实验例1>

[0250] 将ITO(氧化铟锡, indium tin oxide) 以 1300\AA 的厚度涂布成薄膜的玻璃基板放入溶解有洗涤剂的蒸馏水中, 利用超声波进行洗涤。这时, 洗涤剂使用菲希尔公司 (Fischer Co.) 制品, 蒸馏水使用了利用密理博公司 (Millipore Co.) 制造的过滤器 (Filter) 过滤两次的蒸馏水。将ITO洗涤30分钟后, 用蒸馏水重复两次而进行10分钟超声波洗涤。在蒸馏水洗涤结束后, 用异丙醇、丙酮、甲醇的溶剂进行超声波洗涤并干燥后, 输送至等离子体清洗机。此外, 利用氧等离子体将上述基板清洗5分钟后, 将基板输送至真空蒸镀机。

[0251] 在如上所述准备的ITO透明电极上, 将下述HI-1化合物以 50\AA 的厚度进行热真空蒸镀而形成了空穴注入层。在上述空穴注入层上, 将下述HT-1化合物以 250\AA 的厚度进行热真空蒸镀而形成空穴传输层, 在HT-1蒸镀膜上, 将HT-2化合物以 50\AA 厚度进行真空蒸镀而形成电子阻挡层。在上述HT-2蒸镀膜上, 作为发光层, 将上述制造例1中制造的化合物1、下述YGH-1化合物、以及磷光掺杂剂YGD-1以44:44:12的重量比进行共蒸镀而形成 400\AA 厚度的发光层。在上述发光层上, 将下述ET-1化合物以 250\AA 的厚度进行真空蒸镀而形成电子传输层, 在上述电子传输层上, 将下述ET-2化合物和Li以98:2的重量比进行真空蒸镀而形成 100\AA 厚度的电子注入层。在上述电子注入层上, 以 1000\AA 厚度蒸镀铝而形成阴极。



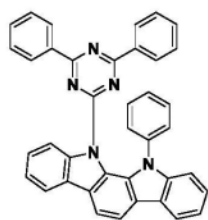
[0253] 在上述过程中,有机物的蒸镀速度维持 $0.4\sim 0.7\text{\AA}/\text{sec}$,铝维持 $2\text{\AA}/\text{sec}$ 的蒸镀速度,蒸镀时真空度维持 $1\times 10^{-7}\sim 5\times 10^{-8}$ 托。

[0254] <实验例2至8>

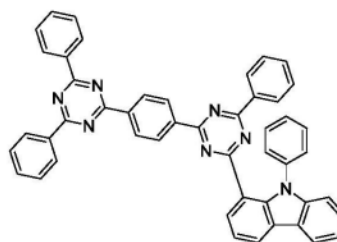
[0255] 上述实验例1中,使用下述表1中记载的化合物代替合成例1的化合物1,除此以外,通过与上述实验例1相同的方法制造了有机发光器件。

[0256] <比较实验例1至7>

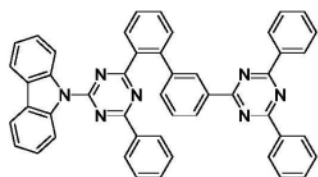
[0257] 上述实验例1中,使用下述表1中记载的化合物代替合成例1的化合物1,除此以外,通过与上述实验例1相同的方法制造了有机发光器件。下述表1的CE1至CE7的化合物如下所示。



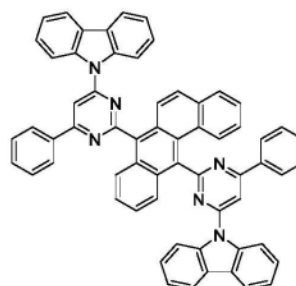
CE1



CE2

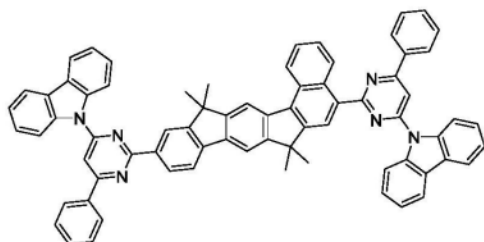


CE3

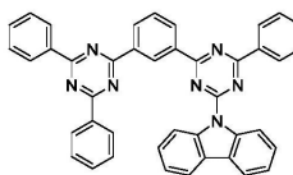


CE4

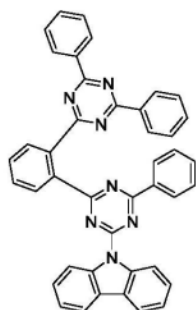
[0258]



CE5



CE6



CE7

[0259] 上述实验例和比较实验例中,将有机发光器件在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下测定了电压和效率,在 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下测定了寿命,将其结果示于下述表1中。这时, LT_{95} 表示

相对于初始亮度成为95%的时间。

[0260] 【表1】

[0261]

	化合物	电压(V)(@10mA/cm ²)	效率(Cd/A)(@10mA/cm ²)	色坐标(x,y)	寿命(h)(在50mA/cm ² 下的LT ₉₅)
实验例 1	化合物 1	3.7	82	0.46, 0.54	140
实验例 2	化合物 2	3.6	83	0.46, 0.54	185
实验例 3	化合物 3	3.7	82	0.46, 0.53	180
实验例 4	化合物 4	3.7	84	0.46, 0.54	190
实验例 5	化合物 5	3.8	81	0.46, 0.54	135
实验例 6	化合物 6	3.8	82	0.46, 0.53	160
实验例 7	化合物 7	3.7	83	0.46, 0.54	115
实验例 8	化合物 8	3.8	85	0.46, 0.54	175
比较实验例 1	CE1	4.1	78	0.46, 0.53	100
比较实验例 2	CE2	5.0	21	0.46, 0.55	11
比较实验例 3	CE3	4.2	80	0.44, 0.55	75
比较实验例 4	CE4	7.0	5	0.60, 0.60	1
比较实验例 5	CE5	7.5	6.5	0.58, 0.61	1
比较实验例 6	CE6	4.5	38	0.46, 0.53	60
比较实验例 7	CE7	4.5	38	0.46, 0.53	80

[0262] 如上述表1所示,可以确认在将本发明的化合物作为发光层物质使用的情况下与比较实验例相比显示出效率和寿命优异的特性。其原因是在三嗪单元中基于邻苯基(o-phenyl)三嗪单元和咪唑基组合而物质的稳定性优异,从而器件的效率、寿命等优异。

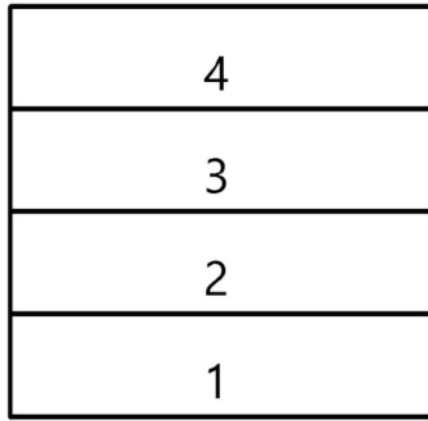


图1

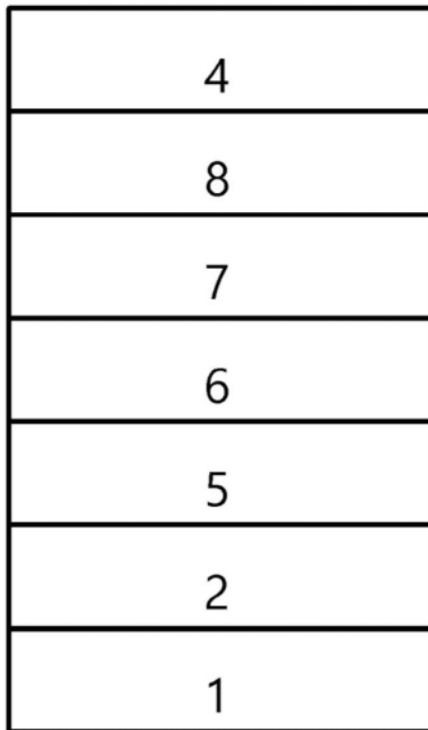


图2