



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1978441 B

(45) 授权公告日 2013.06.05

(21) 申请号 200510121732.7

JP 08003547 A, 全文.

(22) 申请日 2005.11.29

K. R. Jostin Thomas. Light-Emitting C

(30) 优先权数据

10-2004-0098747 2004.11.29 KR

arbazoleDerivatives:PotentialElectrolu

minescent Materials. J. Am. Chem. Soc. 123

38. 2001, 123(38), 9405 页化合物 16、9409 页左栏

第 1 段、第二段、图 2、图 3、9411 页最后一段.

(73) 专利权人 三星显示有限公司

地址 韩国京畿道水原市

审查员 王博

(72) 发明人 黄哲焕 金营国 李昌浩 李锡宗

梁承珏 金喜妍

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

公司 11018

代理人 陈万青 王珍仙

(51) Int. Cl.

C07D 403/10 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

(56) 对比文件

US 20030076032 A, 2003.04.24, 第 20 页第
[160] 段.

权利要求书6页 说明书15页 附图5页

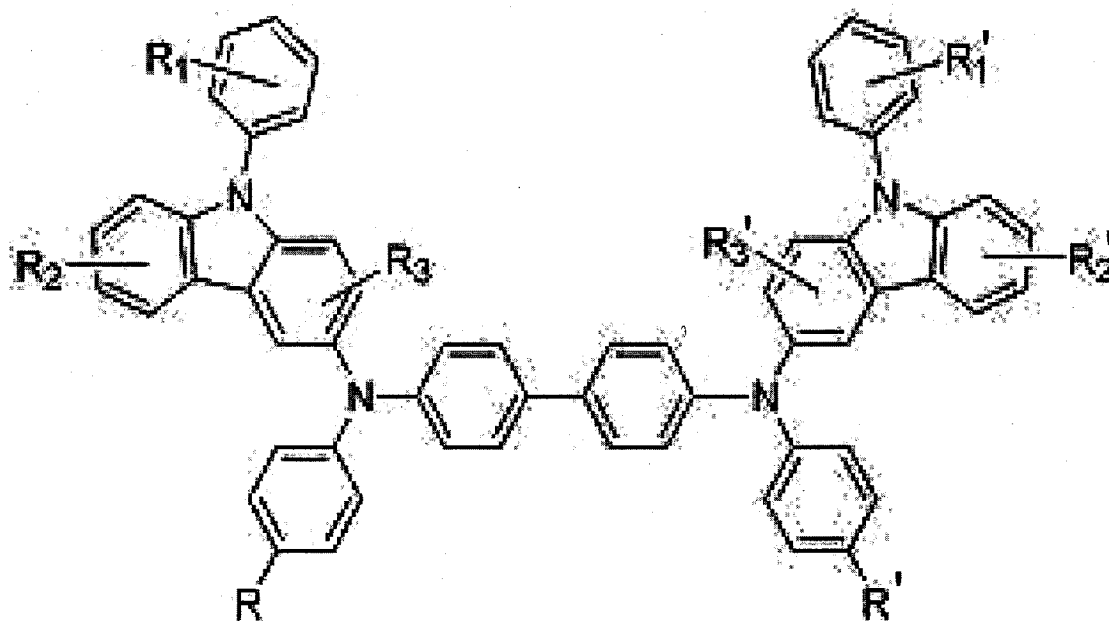
(54) 发明名称

基于苯基咔唑的化合物以及使用所述化合物的有机电致发光器件

(57) 摘要

基于苯基咔唑的化合物以及使用所述化合物的有机电致发光器件本发明提供了式 1 代表的基于苯基咔唑的化合物,所述化合物具有优异的电性能和电荷传输能力,并因此可用作空穴注入材料、空穴传输材料和 / 或发射材料,所述材料适于所有颜色,包括红色、绿色、蓝色和白色的荧光和磷光器件。所述基于苯基咔唑的化合物是通过将咔唑与二胺反应而合成的。使用所述基于苯基咔唑的化合物制造的有机电致发光器件具有高效率、低电压、高亮度和长寿命。

1. 式 (2) 代表的化合物：



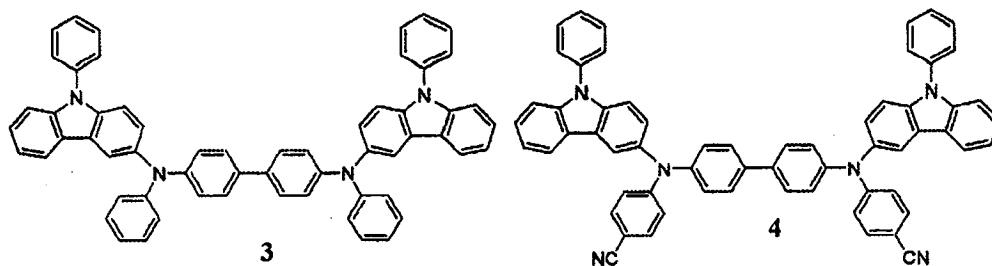
(2)

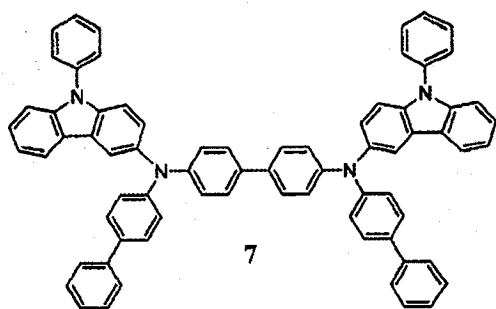
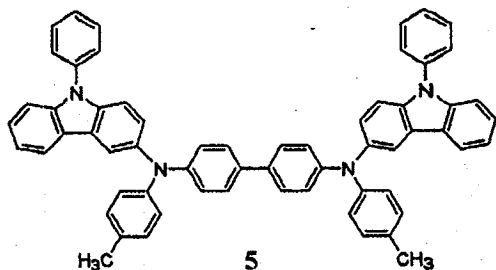
其中, 各个 R_1 - R_3 和 R'_1 - R'_3 独立地选自氢原子、氰基、取代或未取代的 C1-C30 烷基、C6-C30 芳基以及 C2-C30 杂环 ; 且

每个 R 和 R' 为氢原子、氰基、氟原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基、C6-C30 芳基或 C2-C30 杂环,

其中所述烷基上的取代基是卤原子、C1-C30 烷基、C1-C30 烷氧基、羟基、硝基、氰基、氨基、脒基、胍基、脞基、羧基、磺酸基或磷酸基。

2. 权利要求 1 的化合物, 其中式 (2) 代表的化合物选自式 (3)、(4)、(5) 和 (7) 所代表的化合物 :

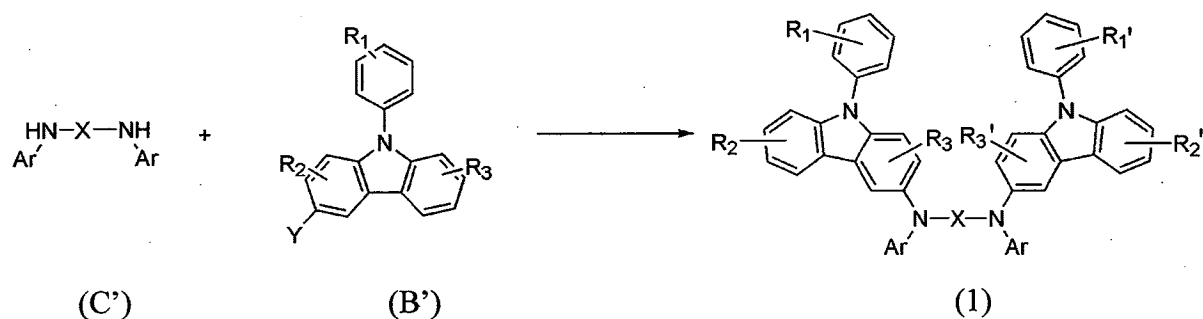




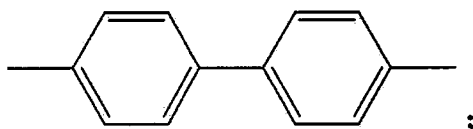
3. 权利要求 1 的化合物,其中式 (2) 代表的化合物是定义如下的式 (2) 所代表的化合物:其中各个 R_1 - R_3 和 R_1' - R_3' 是氢原子,并且 R 和 R' 为氟原子。

4. 有机电致发光显示器件,所述器件包括第一电极、第二电极以及插在第一电极与第二电极之间的有机层,所述有机层包含权利要求 1 的化合物。

5. 一种制备式 (1) 代表的化合物的方法,该方法包括使咪唑 (B') 与二胺化合物 (C') 反应:

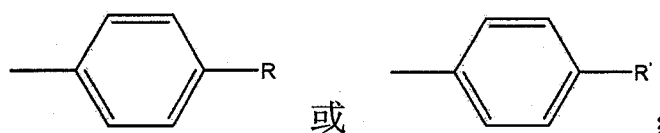


其中, X 是



各个 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 独立地选自氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基、C6-C30 芳基和 C2-C30 杂环基;

Ar 为



Y 为卤素原子,且

每个 R 和 R' 独立地选自氢原子、氰基、氟原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基、C6-C30 芳基以及 C2-C30 杂环,且

其中所述烷基上的取代基是卤素原子、C1-C30 烷基、C1-C30 烷氧基、羟基、硝基、氰基、氨基、脒基、肼基、胂基、羧基、磺酸基或磷酸基。

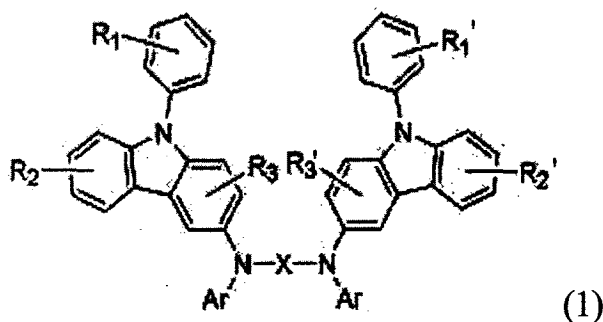
6. 权利要求 5 的方法,其中所述反应是在 50-150°C 温度下,在叔丁醇钠、三(叔丁基)膦以及其中 dba 是二亚苄基丙酮的 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 存在下进行的。

7. 有机电致发光器件,所述器件包括:

第一电极;

第二电极;和

插在第一电极与第二电极之间的有机层,其中所述有机层包括式 1 代表的化合物:



其中, X 选自 C6-C30 亚芳基;

各个 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 独立地选自氢原子和 C1-C30 烷基;且

Ar 为 C6-C30 芳基,其是未取代的或者 Ar 的一个或多个原子被 C1-C10 烷基或氰基取代。

8. 权利要求 7 的有机电致发光器件,其中所述有机层为空穴注入层或空穴传输层。

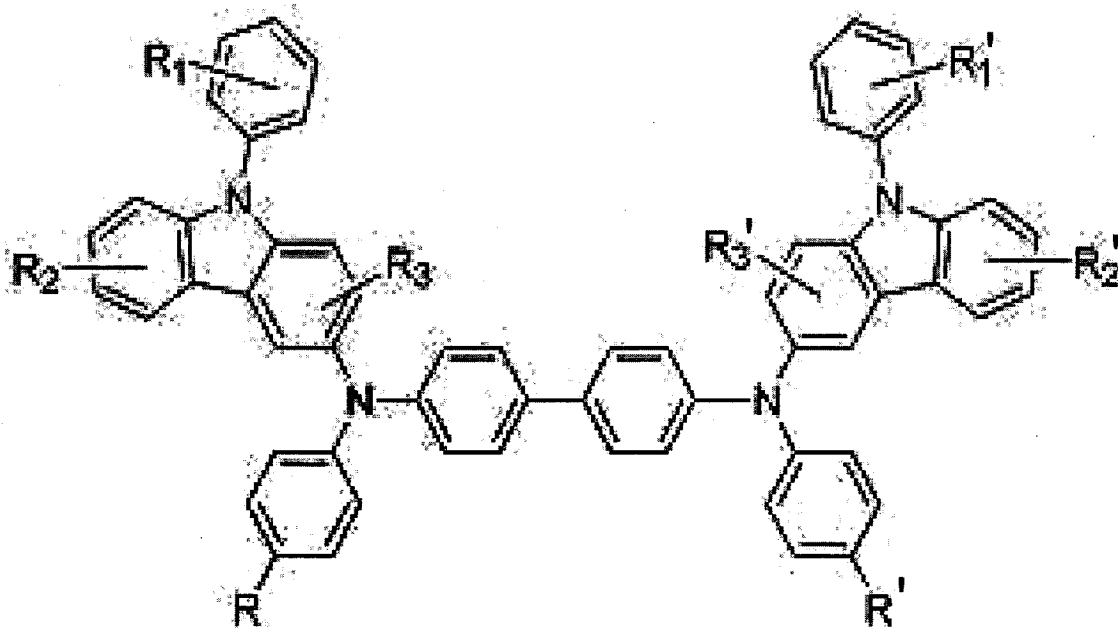
9. 权利要求 7 的有机电致发光器件,其中所述有机层为既用作空穴注入层又用作空穴传输层的单个层。

10. 权利要求 7 的有机电致发光器件,其中所述有机层为发射层。

11. 权利要求 10 的有机电致发光器件,其中所述发射层由磷光或荧光材料组成。

12. 权利要求 10 的有机电致发光器件,其中式 (1) 代表的基于苯基咪唑的化合物在上述发射层中用作荧光或磷光基质。

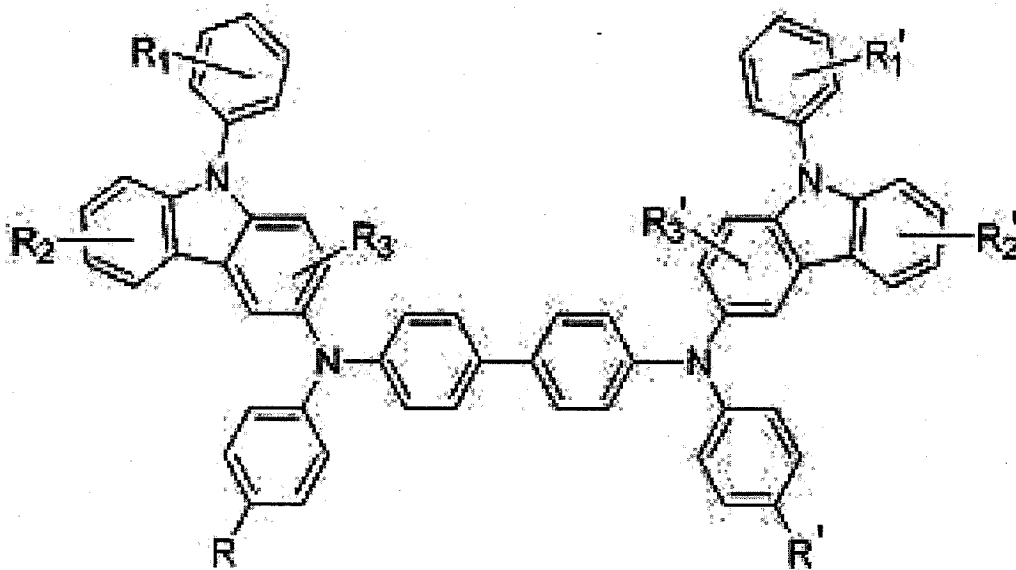
13. 权利要求 7 的有机电致发光器件,其中所述化合物是式 (2) 所代表的化合物:



(2)

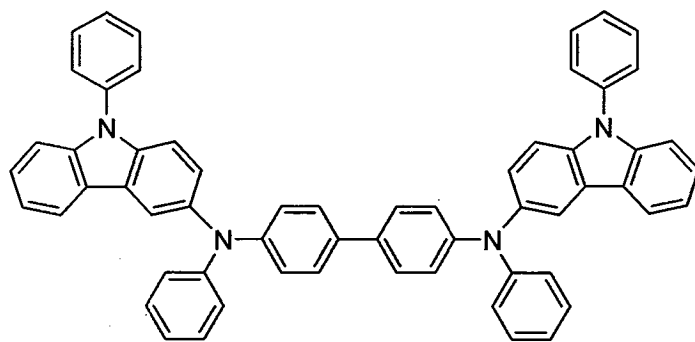
其中,各个 R_1 - R_3 和 R'_1 - R'_3 独立地选自氢原子和 C1-C30 烷基;且
每个 R 和 R' 选自氢原子、氰基和 C1-C30 烷基。

14. 权利要求 4 的有机电致发光显示器件,其中所述化合物是式 (2) 所代表的化合物:

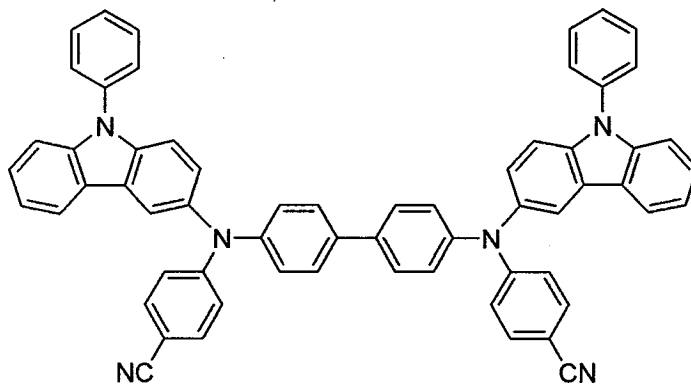


(2)

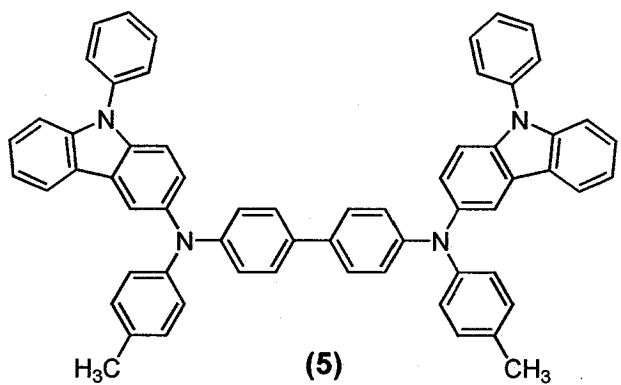
其中各个 R_1 - R_3 和 R'_1 - R'_3 是氢原子,并且 R 和 R' 为氟原子;或
式 (3)、(4)、(5) 或 (7) 所代表的化合物:



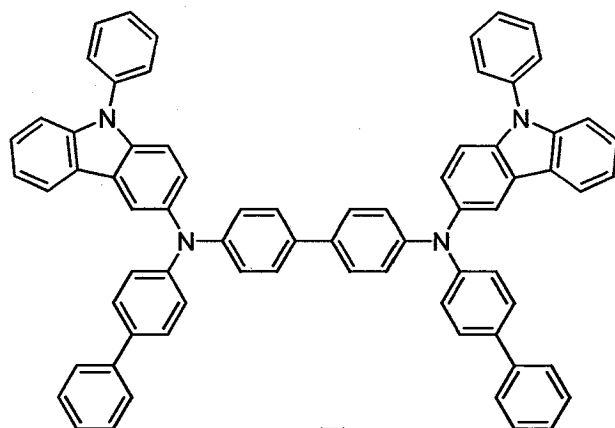
(3)



(4)



(5)



(7)

15. 权利要求4的有机电致发光显示器件,其中所述有机层为空穴注入层或空穴传输层。

16. 权利要求4的有机电致发光显示器件,其中所述有机层为既用作空穴注入层又用

作空穴传输层的单个层。

17. 权利要求 7 的有机电致发光器件,其中所述有机层为发射层。

基于苯基咪唑的化合物以及使用所述化合物的有机电致发光器件

[0001] 相关专利申请的交叉参考和要求优先权

[0002] 该申请要求于 2004 年 11 月 29 日在韩国知识产权局申请的韩国专利申请 No. 10-2004-0098747 的优先权,其全部公开内容通过引入并入到本文中。

[0003] 发明背景

[0004] 1. 发明领域

[0005] 本发明涉及一种基于苯基咪唑的化合物及使用所述化合物的有机电致发光器件,更尤其涉及一种具有电稳定性、优异的电荷传输能力和高玻璃化转变温度并且能够防止结晶作用的基于苯基咪唑的化合物,以及一种使用包括所述化合物的有机层的有机电致发光器件。

[0006] 2. 相关技术的描述

[0007] 电致发光 (EL) 器件是一种自 - 发光型显示器件,其由于具有宽视角、优异的对比度和快速的响应而受到强烈关注。EL 器件分为其中发射层由无机化合物组成的无机 EL 器件和其中发射层由有机化合物组成的有机 EL 器件。有机 EL 器件相对于无机 EL 器件而言具有更优异的亮度、驱动电压和响应速率,并且能够显示彩色,因此人们对有机 EL 器件进行了许多研究。

[0008] 有机 EL 器件通常具有阳极 / 有机发射层 / 阴极的层状结构。当进一步将空穴传输层和 / 或电子注入层插入到阳极和发射层之间或发射层和阴极之间时,则形成阳极 / 空穴传输层 / 有机发射层 / 阴极结构或阳极 / 空穴传输层 / 有机发射层 / 电子注入层 / 阴极结构。

[0009] 已知空穴传输层由聚苯基烃或蒽衍生物组成 (参见例如,美国专利 No. 6, 596, 415 和 6, 465, 115)。

[0010] 就寿命、效率和能耗而言,包括由传统材料组成的空穴传输层的有机 EL 器件并不能令人满意,因此需要一种在这些性能上能带来显著改进的用于空穴传输层的材料。

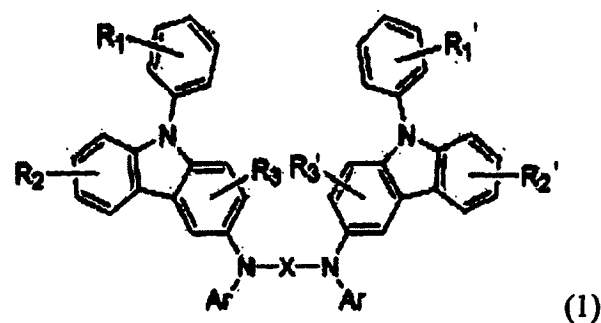
[0011] 发明概述

[0012] 本发明提供一种有机层材料,其具有电稳定性、优异的电荷传输能力和高玻璃化转变温度,其能够防止结晶作用,而且适用于具有所有颜色 (包括红色、绿色、蓝色和白色等) 的荧光和磷光器件,以及制备所述有机层材料的方法。

[0013] 本发明还提供一种使用由上述材料组成的有机层并且具有高效率、低电压、高亮度和长寿命的有机 EL 器件。

[0014] 根据本发明的一个方面,提供了一种由式 (1) 代表的基于苯基咪唑的化合物:

[0015]



[0016] 其中, X 为取代或未取代的 C1-C30 亚烷基、取代或未取代的 C2-C30 亚链烯基、取代或未取代的 C6-C30 亚芳基、取代或未取代的 C2-C30 亚杂芳基或者取代或未取代的 C2-C30 杂环; 各个 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 独立地为单取代或多取代的取代基和氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 芳氧基、取代或未取代的 C2-C30 杂环、取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基团、羟基、氰基或者取代或未取代的氨基, 且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的两个或多个相邻基团可以彼此连接形成饱和或不饱和碳环; 且 Ar 为取代或未取代的 C6-C30 芳基或者取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

[0017] 根据本发明的另一个方面, 提供了一种包括第一电极、第二电极和插在其间的有机层的有机 EL 器件, 其中所述有机层含有基于苯基咪唑的化合物。

[0018] 所述有机层可以为空穴注入层、空穴传输层或者既用作空穴注入层又用作空穴传输层的单个层。

[0019] 在本发明的实施方案中, 所述有机层为空穴注入层或空穴传输层, 且所述有机 EL 器件具有第一电极 / 空穴注入层 / 发射层 / 第二电极结构、第一电极 / 空穴注入层 / 发射层 / 空穴传输层 / 第二电极结构或者第一电极 / 发射层 / 空穴传输层 / 第二电极结构。

[0020] 所述有机层为发射层, 其中所述发射层由磷光或荧光材料组成。

[0021] 在所述发射层中, 式 (I) 代表的基于苯基咪唑的化合物用作荧光或磷光基质。

[0022] 附图简述

[0023] 本发明更重要的价值、本发明许多以上和其它的特征及优点将通过参照以下详细描述并结合类似引用符号表示相同或相似组件的附图得到明显的体现和更好的理解, 其中:

[0024] 图 1 为根据本发明实施方案的有机电致发光器件的剖面图;

[0025] 图 2 说明了根据本发明实施方案得到的式 3 代表的化合物的 UV 光谱;

[0026] 图 3 和 4 说明了根据本发明实施方案得到的式 3 代表的化合物的差示扫描量热 (DSC) 和热重量分析 (TGA) 结果;

[0027] 图 5 说明了根据本发明另一个实施方案得到的式 4 代表的化合物的 UV 光谱;

[0028] 图 6 和 7 说明了根据本发明实施方案得到的式 4 代表的化合物的 DSC 和 TGA 分析结果。

[0029] 图 8 为在本发明的实施例 1 以及比较例 1 中得到的有机 EL 器件中, 亮度相对于电流密度的变化的图示。

[0030] 图 9 为在本发明的实施例 1 以及比较例 2 中得到的有机 EL 器件中, 电流效率相对于亮度的变化的图示。

[0031] 图 10 为表明根据实施例 2 和比较例 2 的有机 EL 器件在相同电流密度下的驱动电压的图。

[0032] 图 11 为表明根据实施例 2 和比较例 2 的有机 EL 器件在相同电流密度下的电流效率的图。

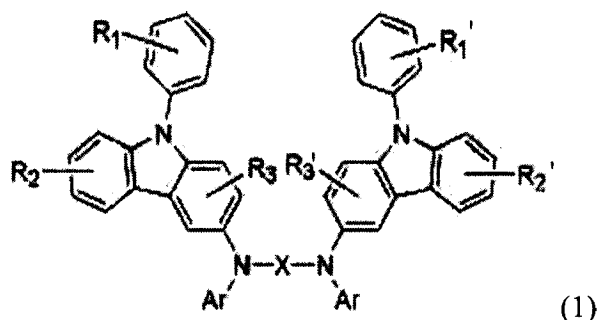
[0033] 发明详述

[0034] 在下文中将对本发明进行更详细的描述。

[0035] 本发明提供了在分子中具有至少两个作为侧链的苯基咔唑衍生物的基于苯基咔唑的化合物,制备所述化合物的方法,以及使用所述化合物作为用于有机层例如空穴注入层、空穴传输层或发射层的材料的有机 EL 器件。

[0036] 所述基于苯基咔唑的化合物可优选由式 1 代表

[0037]



[0038] 其中, X 为取代或未取代的 C1-C30 亚烷基、取代或未取代的 C2-C30 亚链烯基、取代或未取代的 C6-C30 亚芳基、取代或未取代的 C2-C30 亚杂芳基或者取代或未取代的 C2-C30 杂环; 各个 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 独立地为单取代或多取代的取代基和氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 芳氧基、取代或未取代的 C2-C30 杂环、取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基团、羟基、氰基或者取代或未取代的氨基, 且 R_1 、 R_2 和 R_3 中的两个或多个相邻基团可以彼此连接形成饱和或不饱和的碳环; Ar 为取代或未取代的 C6-C30 芳基或者取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

[0039] Ar 为苯基、乙基苯基、乙基联苯基、邻-、间-或对-氟苯基、二氯苯基、二氰基苯基、三氟甲氧基苯基、邻-、间-或对-甲苯基、邻-、间-和对-异丙苯基、2,4,6-三甲基苯基 (mecityl)、苯氧基苯基、(α , α -二甲基苯) 苯基、(N, N'-二甲基) 氨基苯基、(N, N'-二苯基) 氨基苯基、环戊二烯基 (pentarenyl)、茛基、萘基、甲基萘基、蒽基、萹基 (azurenyl)、环庚二烯基 (heptarenyl)、苡基 (acenaphthylrenyl)、菲基、芴基、蒽醌基 (anthraquinolyl)、苯并 [9,10] 菲 (triphenylene) 基、茈基、茈基 (phenylene)、氯代茈基、戊芬基 (pentaphenyl)、并五苯基、丁芬基 (tetraphenylene)、己芬基 (hexaphenyl)、蒽基、联三萘基、庚芬基 (heptaphenyl) 或咔唑基。

[0040] Ar 可以优选为苯基、低级烷基苯基、低级烷氧基苯基、氰基苯基、苯氧基苯基、卤代苯基、萘基、低级烷基萘基、低级烷氧基萘基、氰基萘基、卤代萘基、芴基、咔唑基、低级烷基咔唑基、联苯基、低级烷基联苯基、低级烷氧基联苯基、噻吩基、吡啶基或吡啶基。所述低级烷基和低级烷氧基可以具有 1-5 个碳原子。更优选地, Ar 为选自芴基、咔唑基、苯基、萘基和菲基的单环、双环或三环芳基, 或者为其芳环上被 1-3 个, 优选一个 C1-C3 低级烷基、C1-C3

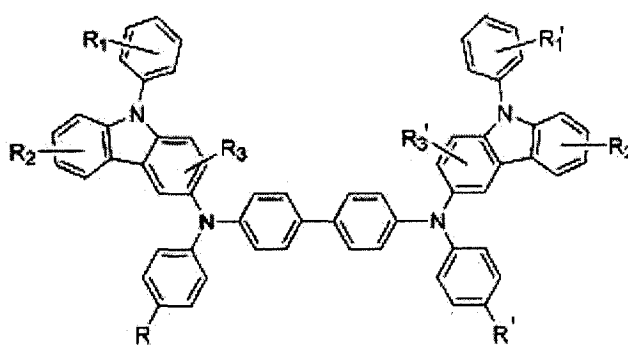
低级烷氧基、氰基、苯氧基、苯基或者卤素所取代的芳基。

[0041] 在式(1)中,Ar的一个或多个原子可以被C1-C10烷基、C1-C10烷氧基、硝基、卤素原子、氨基、C6-C10芳基、C2-C10杂芳基、氰基、羟基等取代。

[0042] 式(1)代表的基于苯基咔唑的化合物由于其结构中的刚性咔唑基团而具有高玻璃化转变点或者熔点。因此,与常规有机层相比,在产生电致发光时,由式(1)代表的基于苯基咔唑的化合物组成的有机层对于在有机层中、在这种有机层之间或者在这种有机层与金属电极之间产生的焦耳热的耐受性和对于高温条件的耐受性增强。因此,当式(1)代表的化合物用作用于空穴注入层、空穴传输层或者发射层的基质材料时,其显示出高亮度并且能够长时间发光。尤其,由于该化合物在分子中具有至少两个刚性咔唑基团,因此可进一步增强所述效果。

[0043] 所述化合物可以优选为式(2)代表的化合物:

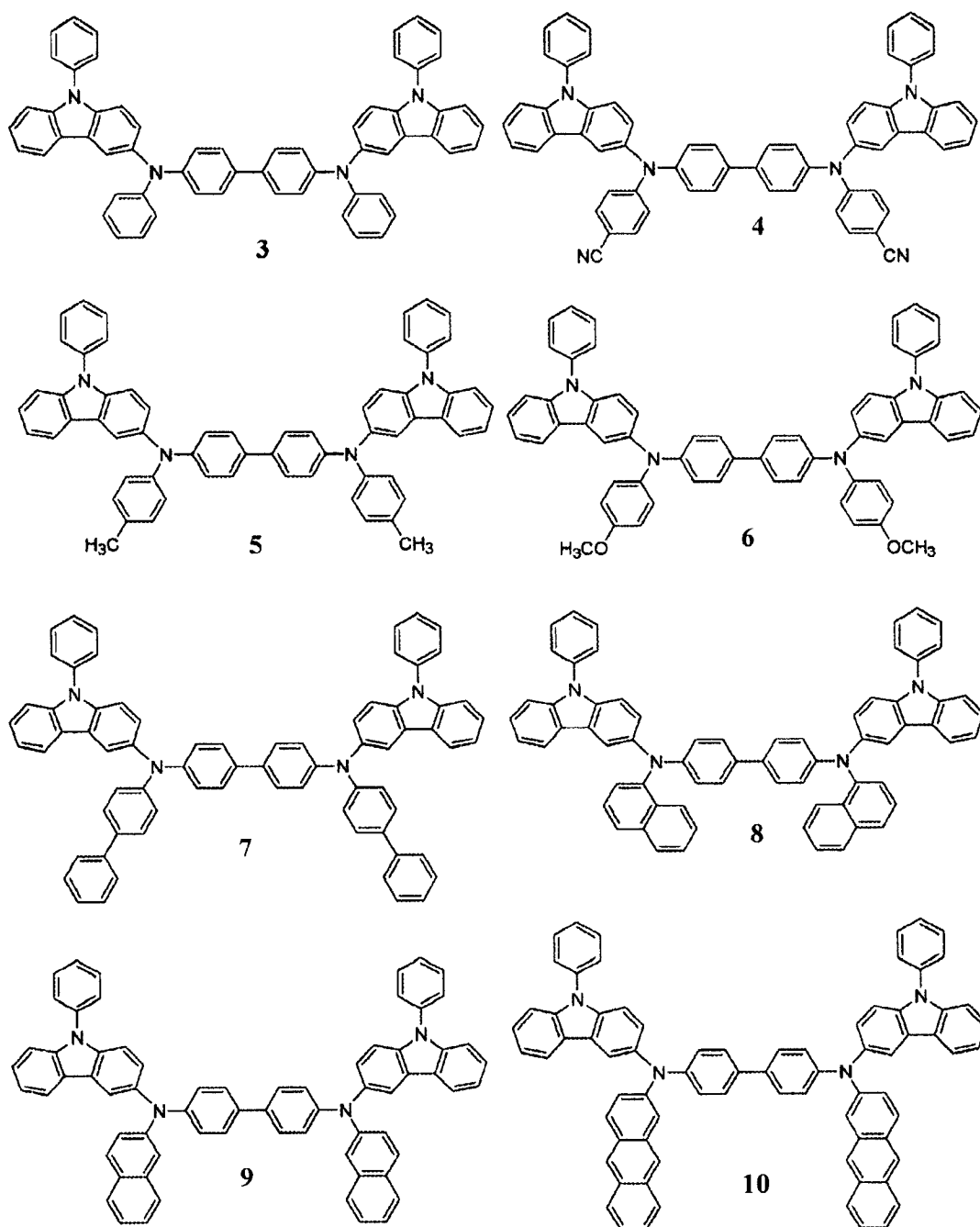
[0044]



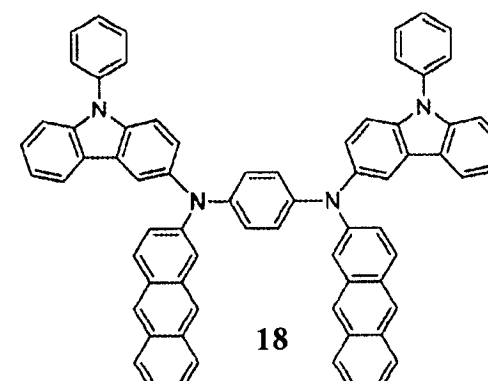
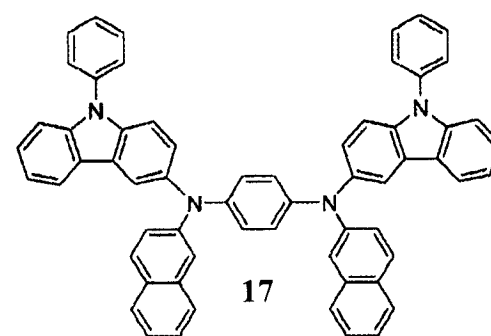
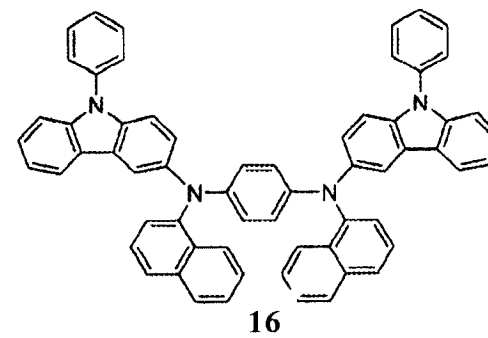
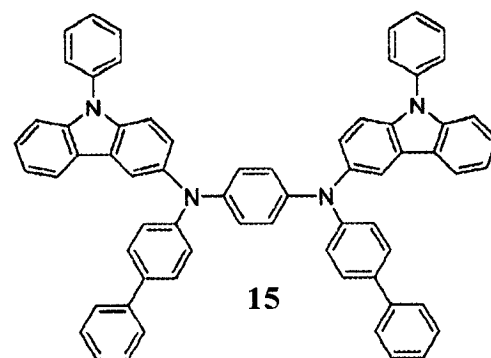
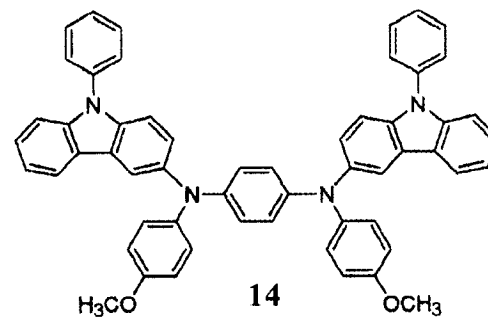
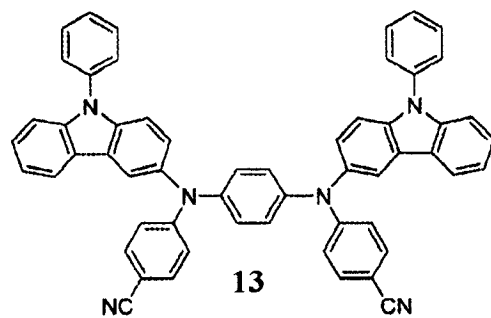
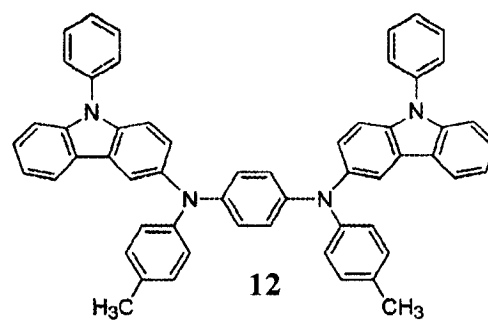
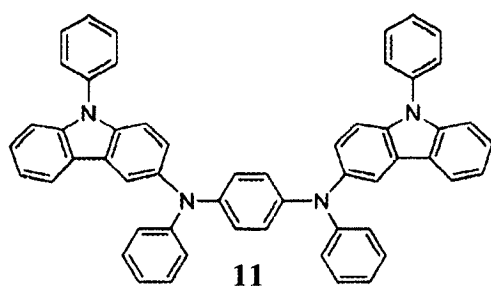
[0045] 其中,各个 R_1 - R_3 和 R_1' - R_3' 独立地为氢原子、氟原子、氰基、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C2-C30杂环或者取代或未取代的氨基;且每个R和R'为氢原子、氰基、氟原子、取代或未取代的C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C2-C30杂环或者取代或未取代的氨基。

[0046] 本发明的有机EL器件在贮存或操作时具有高耐用性。这是因为苯基咔唑衍生物具有高玻璃化转变温度 T_g 。式(1)代表的化合物用作空穴注入材料、空穴传输材料和/或发射材料。本发明的新化合物的代表性结构由式3-26代表,但并不限于此

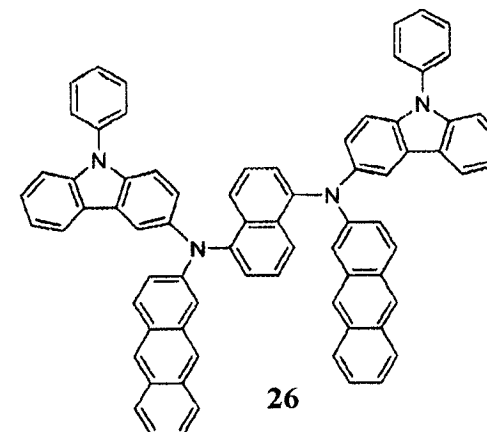
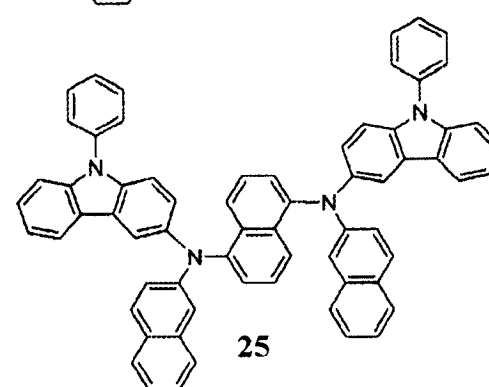
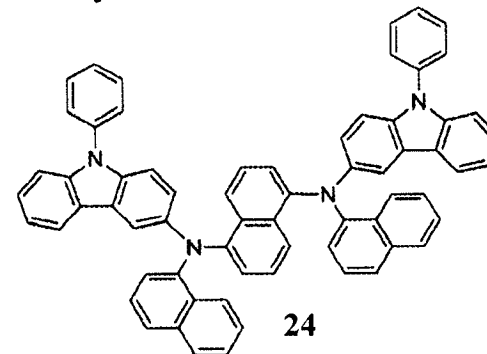
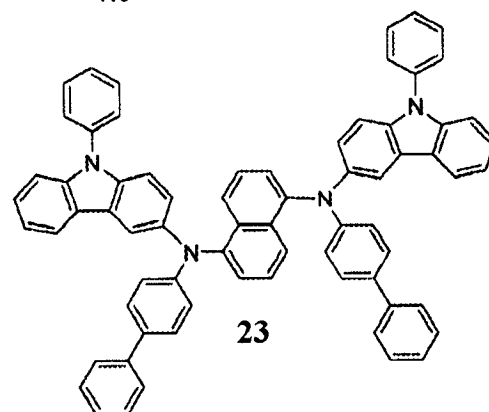
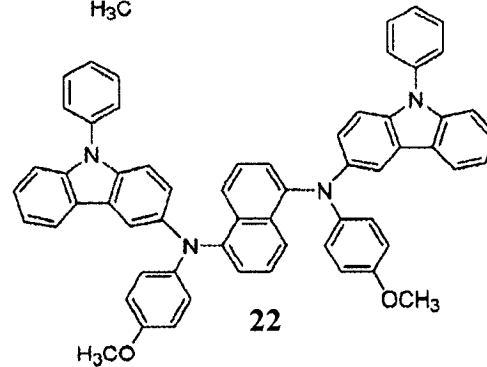
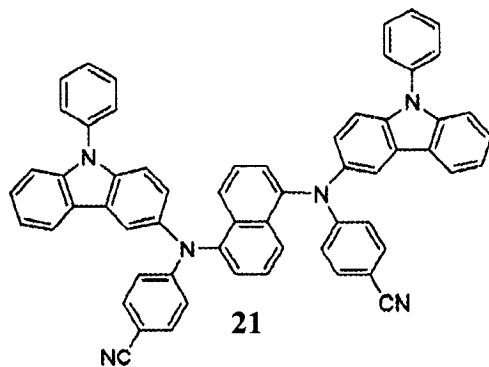
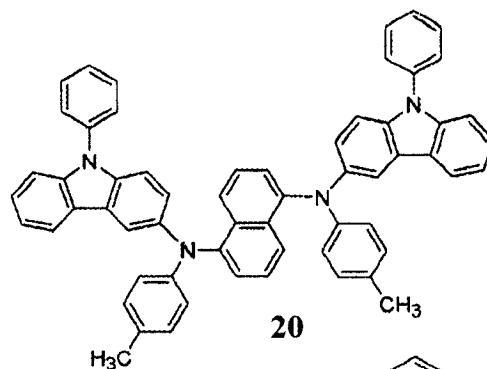
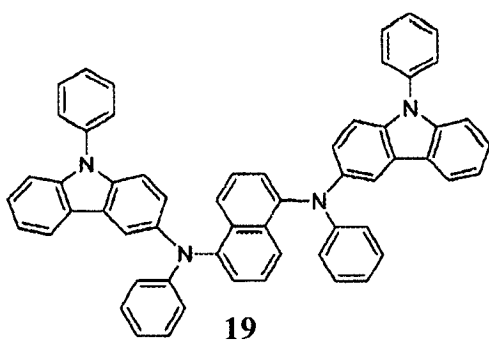
[0047]



[0048]



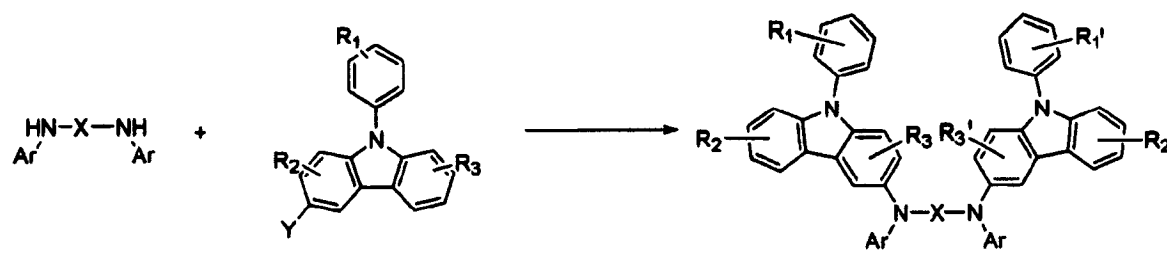
[0049]



[0050] 现在将对式 (1) 代表的基于苯基咪唑的化合物的制备方法进行描述。

[0051] 如反应方案 1 中所作的阐述, 通过将咪唑 (B') 与二胺化合物 (C') 进行 反应得到式 (1) 代表的基于苯基咪唑的化合物。

[0052]



[0053] 在上式中, X 为取代或未取代的 C1-C30 亚烷基、取代或未取代的 C2-C30 亚链烯基、取代或未取代的 C6-C30 亚芳基、取代或未取代的 C2-C30 亚杂芳基或者取代或未取代的 C2-C30 杂环;各个 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 独立地为单取代或者多取代的取代基和氢原子、取代或未取代的 C1-C30 烷基、取代或未取代的 C1-C30 烷氧基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C6-C30 芳氧基、取代或未取代的 C2-C30 杂环、取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基团、羟基、氰基或者取代或未取代的氨基,且 R_1 、 R_1' 、 R_2 、 R_2' 、 R_3 和 R_3' 中的两个或多个相邻基团可以彼此连接形成饱和或不饱和的碳环;Ar 为取代或未取代的 C6-C30 芳基或者取代或未取代的 C2-C30 杂芳基;且 Y 为卤素原子。

[0054] 所述反应在 50-150°C 下,在 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (dba = 二亚苄基丙酮)、叔丁醇钠和三(叔丁基)膦存在下进行。

[0055] 在本发明的有机 EL 器件中,含有式 (1) 代表的基于苯基咪唑的化合物的有机层可以是空穴注入层或空穴传输层,或者是既用作空穴注入层又用作空穴传输层的单个层。含有式 (1) 代表的基于苯基咪唑的化合物的有机层可以是发射层。

[0056] 当含有式 (1) 代表的基于苯基咪唑的化合物的有机层是空穴注入层或空穴传输层时,所述器件具有第一电极/空穴注入层/发射层/第二电极结构、第一电极/空穴注入层/发射层/空穴传输层/第二电极结构,或者第一电极/发射层/空穴传输层/第二电极结构,但不限于此。

[0057] 所述发射层由磷光或荧光材料组成。

[0058] 当含有式 (1) 代表的基于苯基咪唑的化合物的有机层是发射层时,苯基咪唑-基化合物用作荧光或磷光基质。

[0059] 现在将描述根据本发明实施方案的有机电致发光器件的制造方法。

[0060] 图 1 为根据本发明实施方案的有机电致发光器件的剖面图。

[0061] 首先,将具有高功函的用于形成阳极的材料沉积或喷镀到基质上以形成阳极。可以使用传统有机 EL 器件中所用的任何衬底,而且可以优选使用具有良好机械强度、热稳定性、透明度、表面柔软度、易处理性和耐水性的玻璃衬底或透明塑料衬底。阳极可以由氧化铟锡 (ITO)、氧化铟锌 (IZO)、氧化锡 (SnO_2) 或氧化锌 (ZnO) 组成,其透明且具有良好的导电性。

[0062] 接下来,使用真空蒸发、旋涂、铸塑或 Langmuir-Blodgett (LB) 法在阳极上形成空穴注入层 (HIL)。所述 HIL 可以使用真空蒸发法形成,因为其易于获得均匀的薄膜品质而且抑制针孔的产生。

[0063] 当使用真空蒸发法形成所述 HIL 时,沉积条件可以根据用作空穴注入材料的化合物的类型以及希望的结构和 HIL 的热性质而改变,但是可以包括 50-500°C 的沉积温度、 10^{-8} - 10^{-3} 托的真空度、0.01-100 Å/秒的沉积速率和 10 Å-5 μm 的膜厚度。

[0064] 对 HIL 材料没有特别限制,但是其可以为式 (1) 代表的化合物、基于酞菁的化合物,例如 CuPc,如 U. S. 专利 No. 4, 356, 429 中所公开的,或者星爆 (Starburst) 型胺衍生物,例如 TCTA、m-MTDATA 或 m-MTDAPB,如 AdvancedMaterial, 6,677 页 (1994) 中所述。

[0065] 然后,使用真空蒸发、旋涂、铸塑或 Langmuir-Blodgett 法在 HIL 上形成空穴传输层 (HTL)。所述 HTL 可以使用真空蒸发法形成,因为其易于获得均匀的薄膜品质而且抑制针孔的产生。当使用真空蒸发法形成所述 HTL 时,沉积条件根据所用化合物的类型而变化,但是可以与 HIL 的沉积条件几乎相同。

[0066] 对 HTL 材料没有特别限制,但是其可以为式 (1) 代表的基于苯基咪唑的化合物,或者已知用于 HTL 中的任何化合物。例如,可使用咪唑衍生物,如 N- 苯基咪唑和聚乙烯基咪唑,具有芳香族稠合环的一般的胺衍生物,例如 N,N'- 双 (3- 甲基苯基) -N,N'- 二苯基 [1, 1'- 联苯] -4,4'- 二胺 (TPD)、N,N'- 二 (萘 -1- 基) -N,N'- 二苯基联苯胺 (α -NPD) 等。

[0067] 然后,使用真空蒸发、旋涂、铸塑或 Langmuir-Blodgett 法在所述 HTL 上形成发射层 (EML)。所述 EML 可以使用真空蒸发法形成,因为其易于获得均匀的薄膜品质而且抑制针孔的产生。当使用真空蒸发法形成所述 EML 时,沉积条件根据所用化合物的类型而变化,但是可以与 HIL 的沉积条件几乎相同。

[0068] 对 EML 材料没有特别限制,但是其可以为作为荧光或磷光基质的由式 (1) 代表的基于苯基咪唑的化合物。Alq₃ (三 (8- 羟基喹啉) 铝) 可以用作荧光基质。由 Idemitsu Kosan Co., Ltd 获得的 IDE102 和 IDE105 和由 Hayashibara 获得的 C545T 可以用作荧光掺杂剂,并且可以将 Ir(PPy)₃ (Ppy = 苯基吡啶) (绿)、F2Irpic (二 [2-(4,6- 二氟苯基) 吡啶合 -N,C2'] 铱吡啶甲酸盐) (蓝) 和 RD61 (红) 联合进行真空蒸发 (掺杂) 为磷光掺杂剂。

[0069] 对所述掺杂剂的浓度没有特别限制,但是基于总计为 100 重量份的基质和掺杂剂,其通常为 0.01-15 重量份。

[0070] 当将磷光掺杂剂用在所述 EML 中时,为了阻止三重态激子或空穴散逸到所述 ETL 中,将空穴阻挡材料真空蒸发或旋涂在所述 EML 上以形成空穴阻挡层 (HBL)。对所述空穴阻挡材料没有特别限制,但是可以选自本领域中用作空穴阻挡材料的材料。例如,可以使用噻二唑衍生物或三唑衍生物、菲咯啉衍生物,或者 JP 11-329734(A1) 中描述的空穴阻挡材料等,而且更尤其使用二 (2- 甲基 -8- 喹啉醇合 (quinolinolato)) (4- 苯基苯酚合 (phenolato)) 铝 (Balq)、2,9- 二甲基 -4,7- 二苯基 1,10- 菲咯啉 (BCP)。

[0071] 然后,使用真空蒸发、旋涂或者铸塑法形成电子传输层 (ETL)。优选地,所述 ETL 使用真空蒸发法形成。ETL 材料可以为能够稳定传输由电子注入电极 (阴极) 注入的电子的任何材料,更尤其可以使用三 (8- 羟基喹啉) 铝 (Alq₃)。此外,可以将用于促进电子由阴极注入的电子注入层 (EIL) 沉积在 ETL 上,而对用于此目的的材料没有特别限制。

[0072] LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaO 等可以用作所述 EIL 材料。所述 HBL、ETL 和 EIL 的沉积条件根据所用化合物的类型而变化,但是可以与 HIL 的沉积条件几乎相同。

[0073] 最后,将用于阴极的金属真空沉积或喷镀在所述 EIL 上以形成阴极。用于阴极的金属可以为具有低功函的金属、合金、导电化合物及其混合物。这种材料的例子包括 Li、Mg、Al、Al-Li、Ca、Mg-In 或 Mg-Ag。而且,由 ITO 或 IZO 组成的透射型阴极可以形成发光器件的前表面。

[0074] 如图 1 所示,根据本发明实施方案的有机 EL 器件除了阳极、HIL、HTL、EML、ETL、EIL 和阴极外还可以包括一个或两个中间层。

[0075] 式 (1) 代表的化合物可用作具有优异发光性能和空穴传输性能的发光材料,尤其可用作基质,而且还可用作蓝色、绿色、红色荧光和磷光器件的空穴注入材料和 / 或空穴传输材料。

[0076] 现在将对式 (1) 中所用的代表性基团进行定义。

[0077] 式 (1) 中的未取代 C1-C30 烷基的具体实例包括甲基、乙基、丙基、异丁基、仲丁基、戊基、异戊基、己基等。烷基上的至少一个氢原子可以被卤素原子、C1-C30 烷基、C1-C30 烷氧基、低级烷基氨基、羟基、硝基、氰基、氨基、脒基、胍基、脞基、羧基、磺酸基、磷酸基等取代。

[0078] 式 (1) 中的未取代 C2-C30 链烯基的具体实例包括乙烯基、丙烯基、异丁烯基、乙烯基和烯丙基。链烯基上的至少一个氢原子可以被卤素原子、C1-C30 烷基、C1-C30 烷氧基、低级烷基氨基、羟基、硝基、氰基、氨基、脒基、胍基、脞基、羧基、磺酸基、磷酸基等取代。

[0079] 式 (1) 中的未取代 C1-C30 烷氧基的具体实例包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丁氧基、仲丁氧基、戊氧基、异戊氧基和己氧基。烷氧基上的至少一个氢原子可以被与上述 C1-C20 烷基中相同的取代基所取代。

[0080] 式 (1) 中的芳基为包括一个或多个环的碳环芳香族体系,其中的环可以通过悬吊法进行连接或稠合。芳基的具体实例包括苯基、萘基、四氢萘基等。芳基上的至少一个氢原子可以被与上述 C1-C20 烷基中相同的取代基所取代。

[0081] 式 (1) 中的杂芳基为单价单环体系,其含有一个、两个或三个选自 N、O、P 和 S 的杂原子并且以碳原子作为剩余的环原子,其中的环可以通过悬吊法进行连接或稠合。这种杂芳基的实例包括吡啶基、噻吩基、呋喃基等。

[0082] 式 (1) 中的杂环基团为单环体系,其含有一个、两个或三个选自 N、O、P 和 S 的杂原子并且以碳原子作为剩余的环原子,其中环烷基上的一些氢原子被低级烷基取代。环烷基上的至少一个氢原子可以被与上述 C1-C20 烷基中相同的取代基所取代。

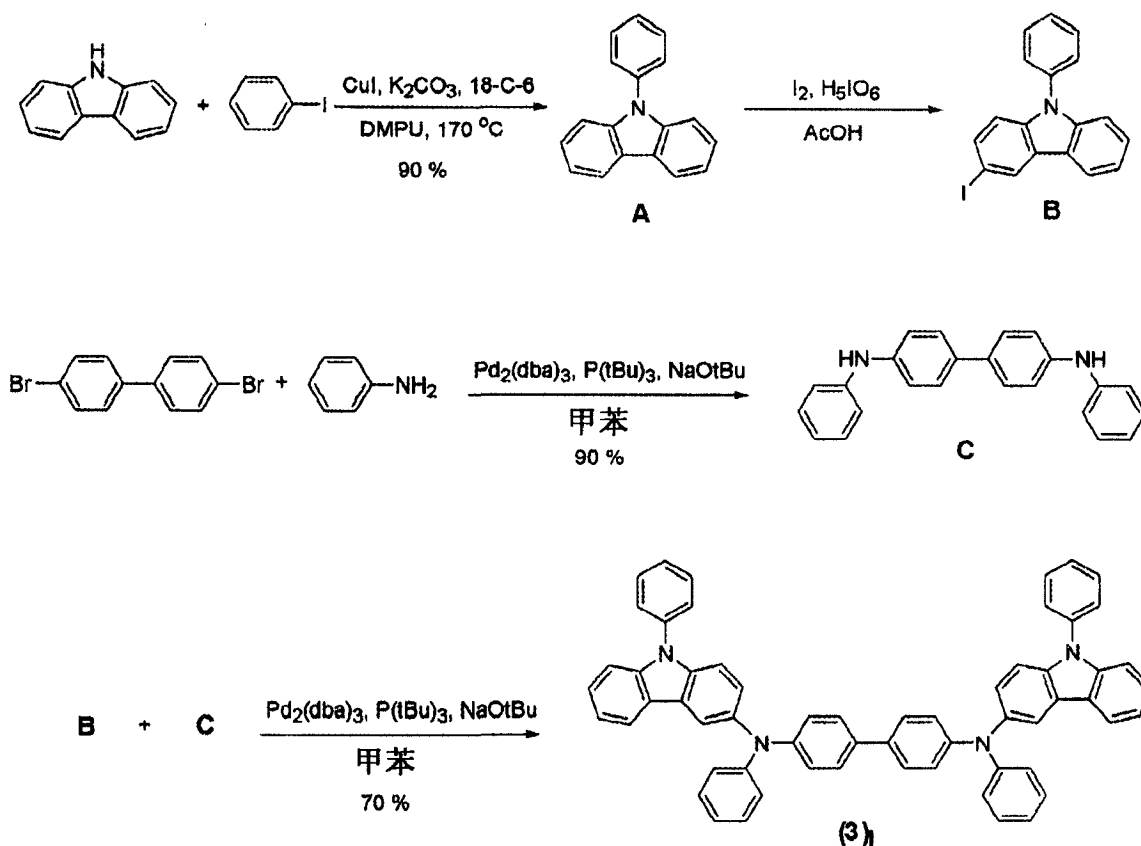
[0083] 参考下列实施例对本发明进行更详细的描述。下列实施例是用于说明的目的并非意图对发明范围进行限制。

[0084] 合成实施例 :式 3 代表的化合物的制备

[0085] 根据反应方案 2 合成式 3 代表的化合物 1。

[0086] 反应方案 2

[0087]



[0088] 中间体化合物 A 的合成

[0089] 将咔唑 (16.7g, 100mmol)、碘代苯 (26.5g, 130mmol)、CuI (1.9g, 10mmol)、 K_2CO_3 (138g, 1mol) 和 18-冠-6 (530mg, 2mmol) 溶解在 1,3-二甲基 3,4,5,6-四氢-(1H)-嘧啶酮 (500mL) 中,然后在 170℃加热 8 小时。

[0090] 反应结束后,将反应混合物冷却至室温并过滤固体物质。向滤液中加入少量氨水并用乙醚 (300mL) 洗涤产物 3 次。用 MgSO_4 干燥洗涤的乙醚层并在减压下干燥,得到粗产物。粗产物用硅胶柱色谱纯化得到 22g 为白色固体的中间体化合物 A (产率:90%)。

[0091] ^1H NMR (CDCl_3 , 400MHz) δ (ppm) 8.12 (d, 2H), 7.58–7.53 (m, 4H), 7.46–7.42 (m, 1H), 7.38 (d, 4H), 7.30–7.26 (m, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) 141.0, 137.9, 130.0, 127.5, 127.3, 126.0, 123.5, 120.4, 120.0, 109.9。

[0092] 中间体化合物 B 的合成

[0093] 将 2.433g (10mmol) 中间体化合物 A 加入到 100mL 80% 的醋酸中,然后向其中加入 1.357g (5.35mmol) 碘 (I_2) 和 0.333g (1.46mmol) 原高碘酸 (H_5IO_6)。在 80℃于氮气氛下搅拌所得物质 2 小时。

[0094] 反应结束后,用乙醚 (50mL) 萃取反应混合物 3 次。用硫酸镁干燥收集的有机层并蒸去溶剂。残余物用硅胶柱色谱纯化得到 3.23g 为白色固体的中间体化合物 B (产率:87%)。

[0095] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) 8.43 (d, 1H), 8.05 (d, 1H), 7.62 (dd, 1H), 7.61–7.75 (m, 2H), 7.51–7.43 (m, 3H), 7.41–7.35 (m, 2H), 7.27 (dd, 1H), 7.14 (d, 1H)。

[0096] 中间体化合物 C 的合成

[0097] 将 3.12g (10mmol) 4,4'-二溴联苯、2.3mL (25mmol) 苯胺、2.9g (30mmol) 叔丁醇钠、

183mg (0.2mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和 20mg (0.1mmol) 的 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 溶解在 30mL 甲苯中,然后在 90℃ 搅拌 3 小时。

[0098] 将反应混合物冷却至室温并用蒸馏水和乙醚萃取 3 次。过滤有机层内的沉淀物,用丙酮和乙醚洗涤,然后真空干燥得到 0.3g 中间体化合物 C (产率:90%)。用 ^1H NMR 确定中间体 C 的结构。

[0099] ^1H NMR (DMSO-d_6 , 400MHz) δ (ppm) 8.22 (s, 2H), 7.48 (d, 4H), 7.23 (t, 4H), 7.10 (dd, 8H), 6.82 (t, 2H); ^{13}C NMR (DMSO-d_6 , 100MHz) δ (ppm) 145.7, 144.3, 133.7, 131.4, 128.7, 121.2, 119.2, 118.9。

[0100] 式 3 代表的化合物的合成

[0101] 将 912mg (2.47mmol) 中间体化合物 B、336.4mg (1mmol) 中间体化合物 C、300mg (3mmol) 叔丁醇钠、40mg (0.02mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和 3mg (0.01mmol) $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 溶解在 5mL 甲苯中,然后在 90℃ 搅拌 3 小时。

[0102] 反应结束后,将所得物质冷却至室温并用蒸馏水和乙醚萃取 3 次。用硫酸镁干燥收集的有机层并蒸去溶剂。剩余物用硅胶柱色谱纯化得到 570mg 为黄色固体的式 3 代表的化合物 (产率:70%)。

[0103] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) 7.99 (d, 2H), 7.95 (s, 2H), 7.61–7.57 (m, 8H), 7.48–7.32 (m, 12H), 7.27–7.19 (m, 8H), 7.18–7.10 (m, 8H), 6.96 (t, 2H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) 148.4, 147.3, 141.3, 140.4, 138.0, 137.6, 133.9, 129.9, 129.1, 127.4, 127.1, 127.0, 126.1, 125.6, 124.3, 123.0, 122.9, 122.8, 121.7, 120.5, 119.9, 118.5, 110.7, 109.9。

[0104] 用 CHCl_3 将所得式 3 代表的化合物稀释至浓度为 0.2mM,从而得到 UV 光谱。在 UV 光谱中观察到 351nm 的最大吸收波长 (图 2)。

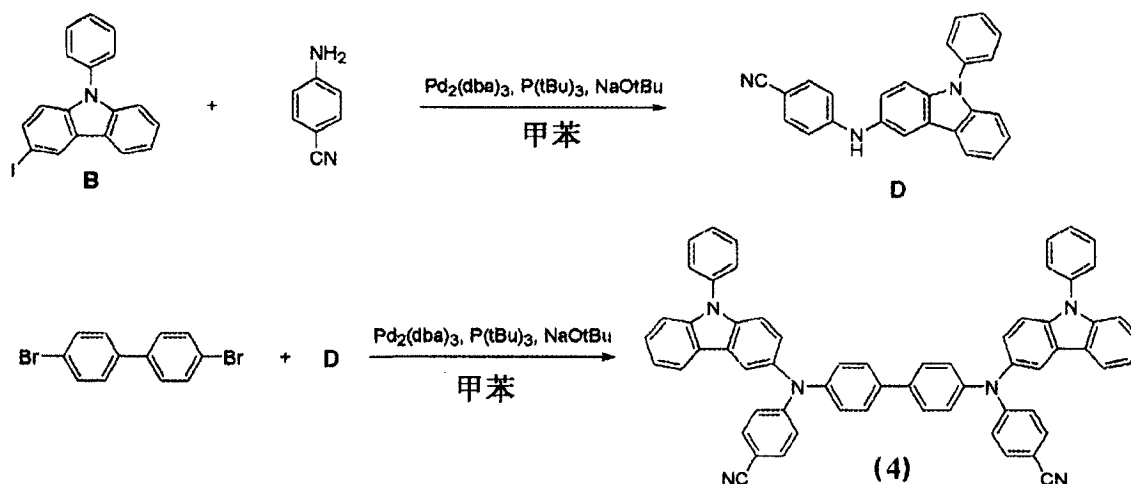
[0105] 此外,使用 TGA (热重量分析法) 和 DSC (差示扫描量热法) (N_2 气氛,温度范围:室温–600℃ (10℃ / 分钟)–TGA, 室温–400℃–DSC, 托盘类型:在一次性 Al 托盘中的 Pt 托盘 (TGA), 可任意使用的 Al 托盘 (DSC)) 对式 3 代表的化合物进行热分析,得到 Td 为 494℃ 和 Tg 为 153℃ (图 3 和 4)。

[0106] 使用 UV 吸收光谱和电位计 AC-2, 得到 HOMO (最高占据分子轨道) 能级为 5.16eV 和 LUMO (最低占据分子轨道) 能级为 2.16eV。

[0107] 合成实施例 2: 式 4 代表的化合物的制备

[0108] 根据反应方案 3 合成式 4 代表的化合物。

[0109]



[0110] 中间体化合物 D 的合成

[0111] 将 3.69g (10mmol) 中间体化合物 B、1.42g (12mmol) 4-氨基苄腈、1.44g (15mmol) 叔丁醇钠、183mg (0.2mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和 40mg (0.2mmol) $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 溶解在 50mL 甲苯中,然后在 90℃ 搅拌 3 小时。

[0112] 反应结束后,将反应混合物冷却至室温并用蒸馏水和乙醚萃取 3 次。用硫酸镁干燥收集的有机层并蒸去溶剂。残留物用硅胶柱色谱纯化得到 1.8g 中间体化合物 D (产率: 50%)。

[0113] 式 4 代表的化合物的合成

[0114] 将 222mg (0.61mmol) 中间体化合物 D、78mg (0.25mmol) 4,4'-二溴联苯、80mg (0.75mmol) 叔丁醇钠、310mg (0.01mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和 2mg (0.01mmol) $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 溶解在 5mL 甲苯中,然后在 90℃ 搅拌 3 小时。

[0115] 反应结束后,将反应混合物冷却至室温并用蒸馏水和乙醚萃取 3 次。用硫酸镁干燥收集的有机层并蒸去溶剂。残留物用硅胶柱色谱纯化得到 186mg 为黄色固体的式 4 代表的化合物 (产率: 86%)。

[0116] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) 8.02 (d, 2H), 7.97 (ds, 2H), 7.64–7.48 (m, 14H), 7.43–7.39 (m, 10H), 7.29–7.22 (m, 8H), 7.03 (d, 4H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100MHz) δ (ppm) 152.1, 145.6, 141.5, 138.9, 138.2, 137.3, 136.3, 133.2, 130.0, 127.9, 127.8, 127.0, 126.6, 125.8, 125.5, 124.6, 122.7, 120.5, 120.2, 119.9, 119.4, 118.9, 111.2, 110.1, 101.8。

[0117] 用 CHCl_3 将所得式 4 代表的化合物稀释成浓度为 0.2mM,从而得到 UV 光谱。在 UV 光谱中观察到 351nm 的最大吸收波长 (图 5)。

[0118] 此外,使用 TGA 和 DSC (N_2 气氛,温度范围:室温–600℃ (10℃ / 分钟)–TGA,室温–400℃–DSC,托盘类型:在一次性 Al 托盘中的 Pt 托盘 (TGA),可任意使用的 Al 托盘 (DSC)) 对化合物 2 进行热分析,得到 Td 为 490℃、Tg 为 178℃ 和 Tm 为 263℃ (图 6 和 7)。

[0119] 使用 UV 吸收光谱和电位计 AC-2 得到 HOMO 能级为 5.30eV, LUMO 能级为 2.37eV。

[0120] 实施例 1

[0121] 将用作阳极的康宁 $15\Omega/\text{cm}^2$ (1200 Å) 的 ITO 玻璃衬底衬底切成 50mm×50mm×0.7mm 的尺寸,并用异丙醇和纯水进行超声洗涤,每次洗涤 5 分钟。然后用 UV 辐射照射经洗涤的玻璃衬底衬底 30 分钟,并通过暴露于臭氧来洗涤,之后放置在真空蒸发器中。

[0122] 在衬底上真空蒸发式 3 代表的化合物以形成 600 Å 厚的 HIL。然后在 HIL 上真空蒸发 4,4-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)以形成 300 Å 厚的 HTL。

[0123] 将已知为蓝色荧光基质的 IDE140(得自 Idemitsu Kosan Co., Ltd.)和已知为蓝色荧光掺杂剂的 IDE105(得自 Idemitsu Kosan Co., Ltd.)共沉积(重量比 98 : 2)在 HTL 上,以形成 200 Å 厚的 EML。

[0124] 将 Alq₃ 沉积在 EML 上以形成 300 Å 厚的 ETL,然后将 LiF 沉积在 ETL 上以形成 10 Å 厚的 EIL,并将 Al 沉积在其上以形成 3000 Å 厚的阳极,从而制成了有机电致发光器件。

[0125] 该器件具有驱动电压为 7.1V,亮度为 3,214cd/m²,色坐标为 (0.14,0.15),50mA/cm² 的电流密度下发光效率为 6.43cd/A。

[0126] 比较例 1

[0127] 除了使用 IDE406(得自 Idemitsu Kosan Co., Ltd.)代替式 3 代表的化合物来形成 HIL 外,按照与实施例 1 中相同的方式制得有机 EL 器件。

[0128] 该器件具有驱动电压为 8.0V,亮度为 3,024cd/m²,色坐标为 (0.14,0.15),50mA/cm² 的电流密度下发光效率为 6.05cd/A。

[0129] 在相同的电流密度下,使用根据本发明实施方案的式 3 代表的化合物作为 HIL 材料的有机 EL 器件由于其改进的电荷注入能力,因此驱动电压比较例 1 的有机 EL 器件的驱动电压低约 1V。此外,实施例 1 的有机 EL 器件比较例 1 的有机 EL 器件有更高的电流效率和亮度。

[0130] 对于所述有机 EL 器件,在相同电流密度下的亮度和电流效率在图 8 和 9 中进行了说明。

[0131] 实施例 2

[0132] 将用作阳极的康宁 15 Ω/cm²(1200 Å)的 ITO 玻璃衬底切成 50mm×50mm×0.7mm 的尺寸,并用异丙醇和纯水进行超声洗涤,每次洗涤 5 分钟。然后用 UV 辐射照射经洗涤的玻璃衬底 30 分钟,并通过暴露于臭氧来洗涤,之后放置在真空蒸发器中。

[0133] 在衬底上真空蒸发式 3 代表的化合物以形成 600 Å 厚的 HIL。然后在 HIL 上真空蒸发 4,4-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)以形成 300 Å 厚的 HTL。将绿色荧光基质 Alq₃ 和绿色荧光掺杂剂 C545T 共沉积(重量比 98 : 2)在 HTL 上,以形成 250 Å 厚的 EML。

[0134] 将 Alq₃ 沉积在 EML 上以形成 300 Å 厚的 ETL,然后将 LiF 沉积在 ETL 上以形成 10 Å 厚的 EIL,并将 Al 沉积在其上以形成 3000 Å 厚的阳极,从而制成了有机 EL 器件。

[0135] 该器件具有驱动电压为 6.12V,亮度为 8,834cd/m²,色坐标为 (0.31,0.63),在 50mA/cm² 的电流密度下发光效率为 17.67cd/A。

[0136] 比较例 2

[0137] 除了使用 IDE406(得自 Idemitsu Kosan Co., Ltd.)代替式 3 代表的化合物来形成空穴注入层外,按照与实施例 2 中相同的方式制得有机 EL 器件。

[0138] 该器件具有驱动电压为 6.73V,亮度为 7,083cd/m²,色坐标为 (0.31,0.63),50mA/

cm² 的电流密度下发光效率为 14.17cd/A。

[0139] 对于根据实施例 2 和比较例 2 的有机 EL 器件,在相同的电流密度下的驱动电压和电流效率在图 10 和 11 中进行了说明。

[0140] 正如所指出的,当根据本发明实施方案的基于苯基咔唑的化合物用作用于形成空穴注入层的材料时,电子注入的容量提高,因此在相同的电流密度下驱动电压降低了 0.5V 或更多。

[0141] 如上所述,根据本发明实施方案的基于苯基咔唑的化合物具有优越的电性能和电荷传输能力,并因此可用作空穴注入材料、空穴传输材料和 / 或发射材料,其中所述材料适合所有颜色(包括红色、绿色、蓝色和白色)的荧光和磷光器件。使用基于苯基咔唑的化合物制造的有机 EL 器件具有高效率、低电压、高亮度和长寿命。

[0142] 虽然本发明通过参考其示例性实施方案进行了特别展示和描述,但是本领域普通技术人员应该理解,在不偏离下列权利要求所定义的本发明的精神和范围内,可以在形式和细节上进行各种变化。

阴极
EIL
ETL
EML
HTL
HIL
阳极
衬底

图 1

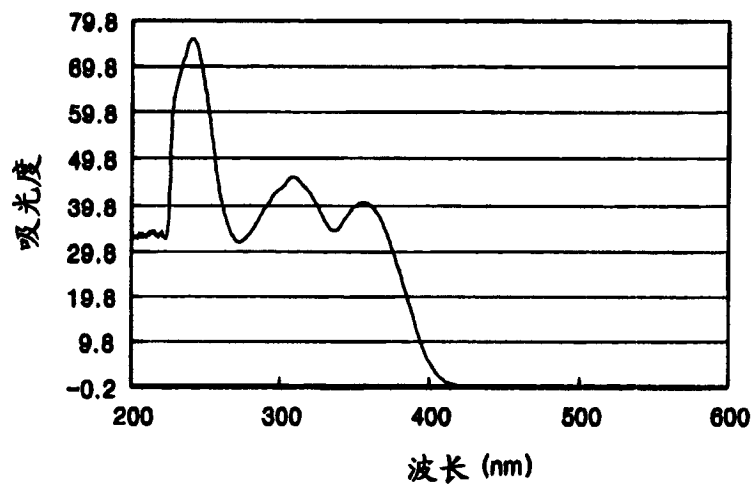


图 2

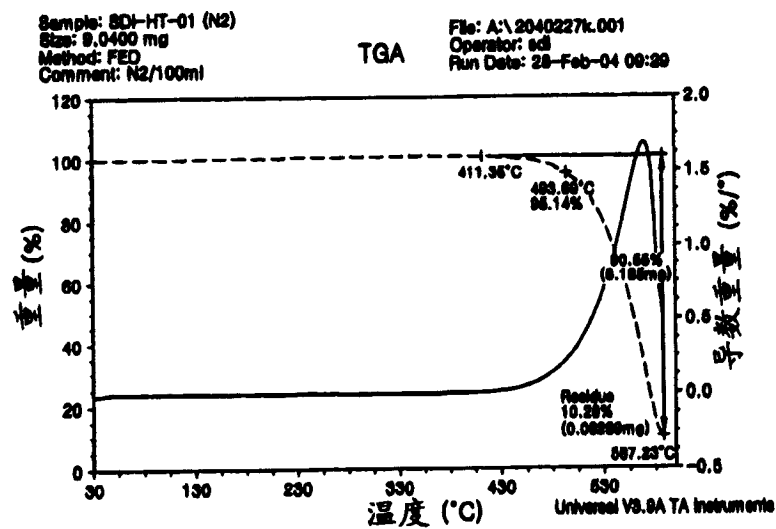


图 3

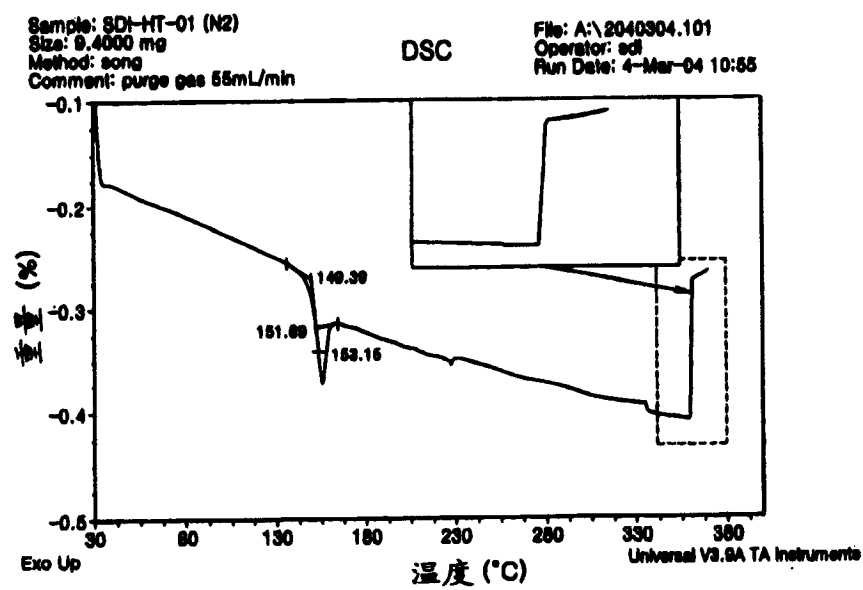


图 4

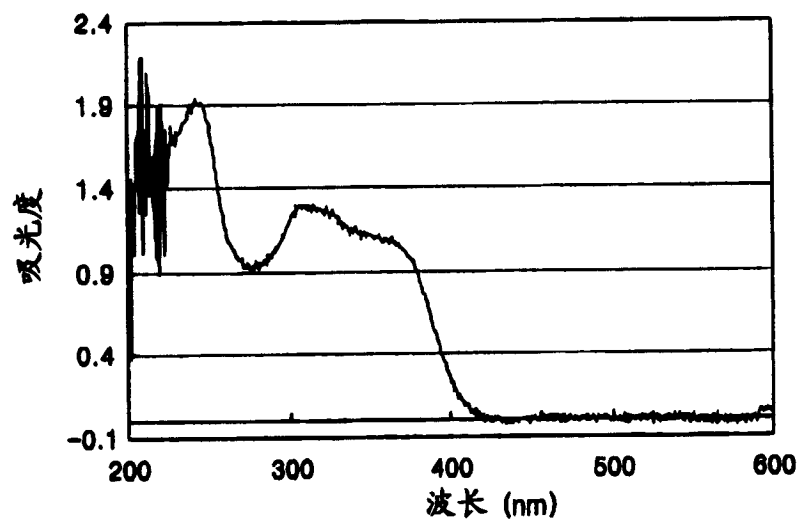


图 5

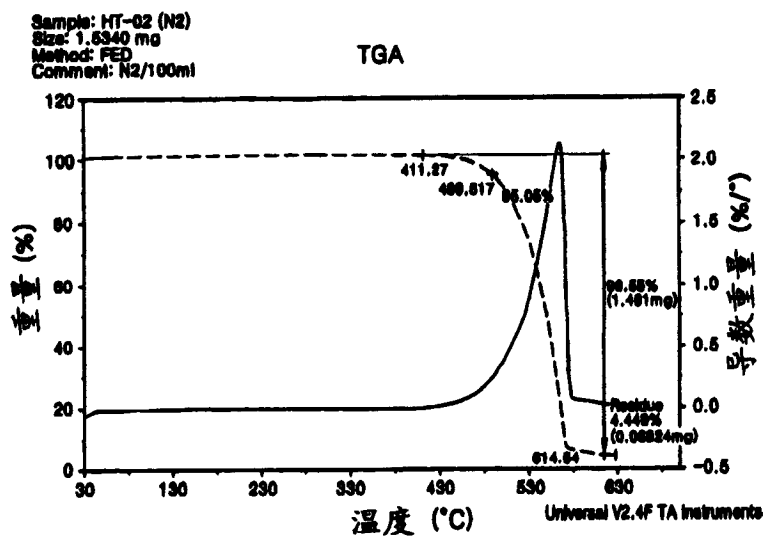


图 6

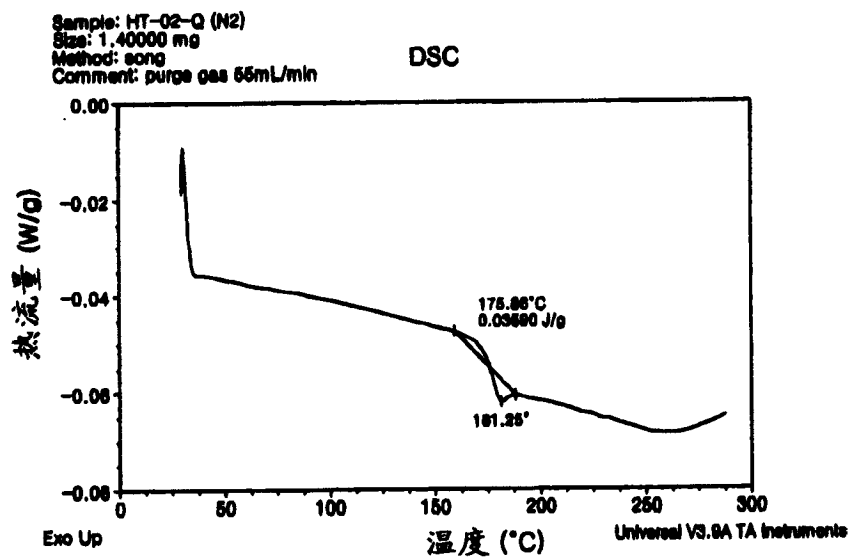


图 7

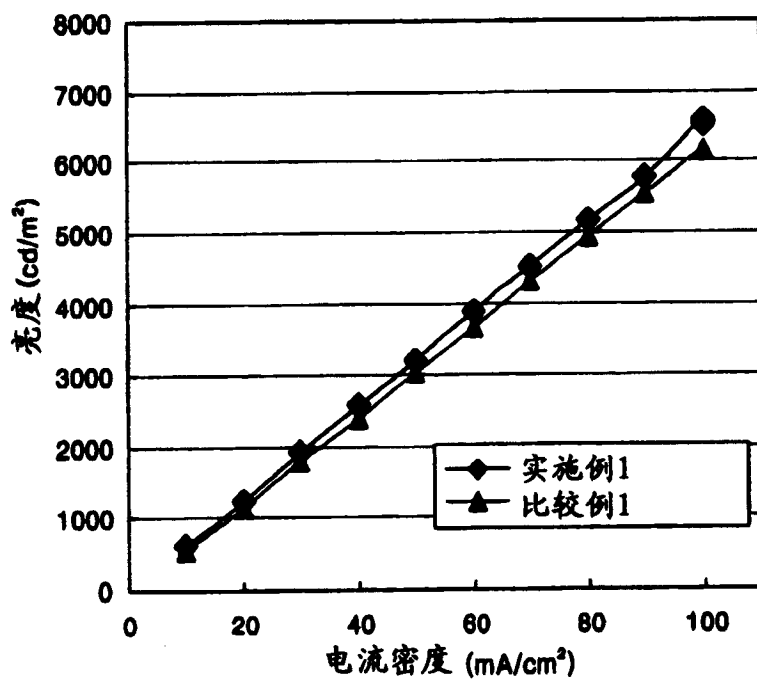


图 8

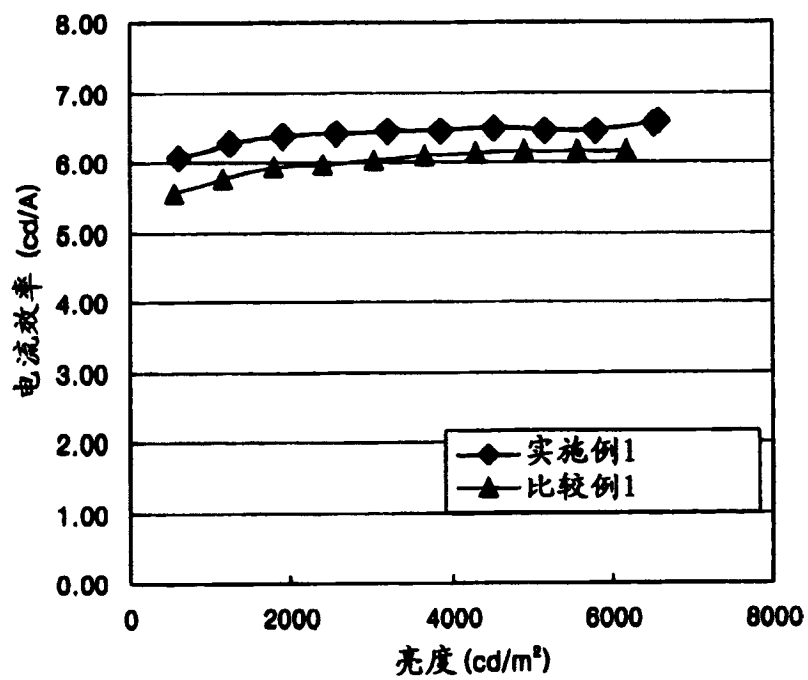


图 9

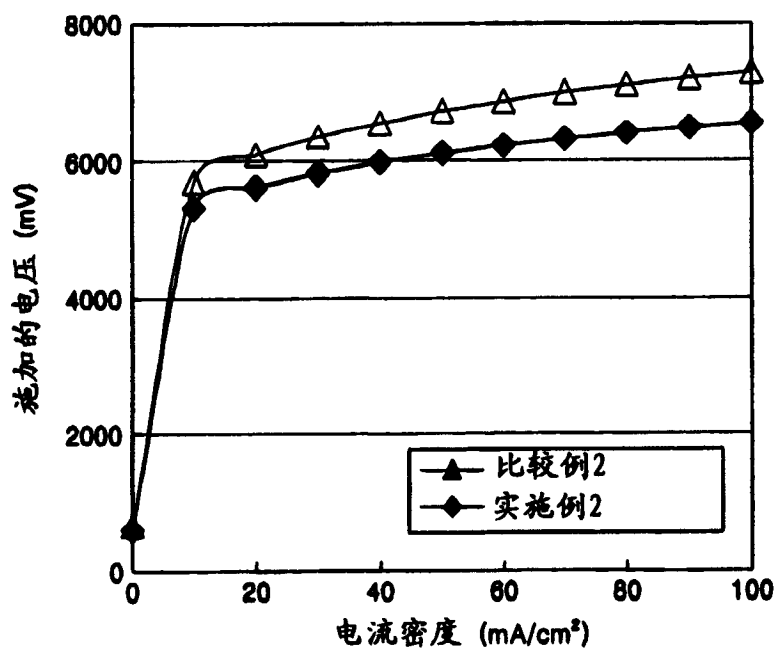


图 10

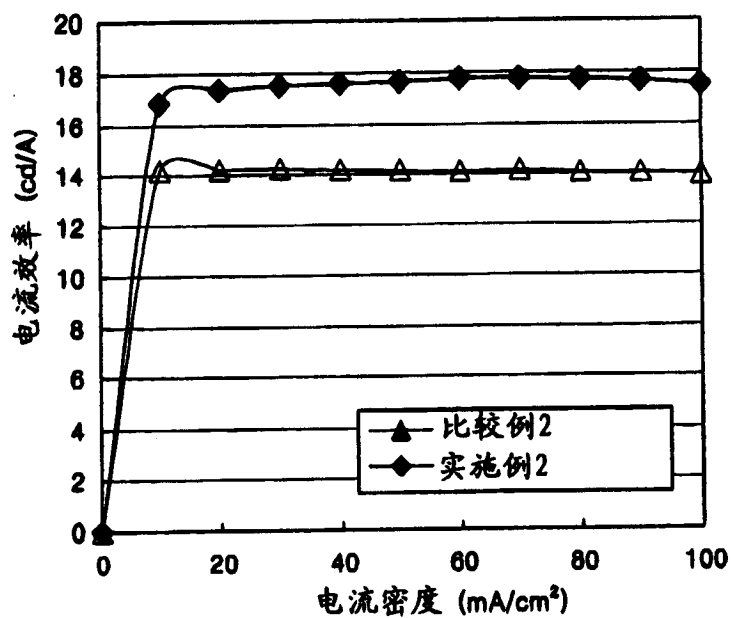


图 11