



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102365253 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 29

(21) 申请号 201080015345. 4

代理人 李帆

(22) 申请日 2010. 03. 29

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 13/62 (2006. 01)

2009-094100 2009. 04. 08 JP

H01L 51/50 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 09. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/002241 2010. 03. 29

(87) PCT申请的公布数据

W02010/116661 EN 2010. 10. 14

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 堀内贵行 镰谷淳 小菅哲弥

齐藤章人

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

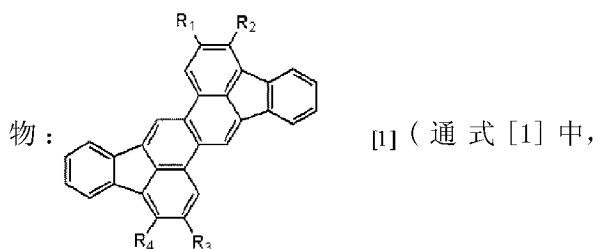
权利要求书 1 页 说明书 19 页 附图 3 页

(54) 发明名称

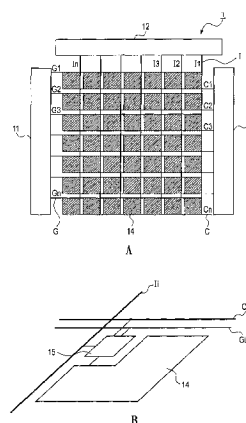
新型耦合多环化合物和包括其的有机发光器
件

(57) 摘要

本发明提供通式 [1] 所示的耦合多环化合

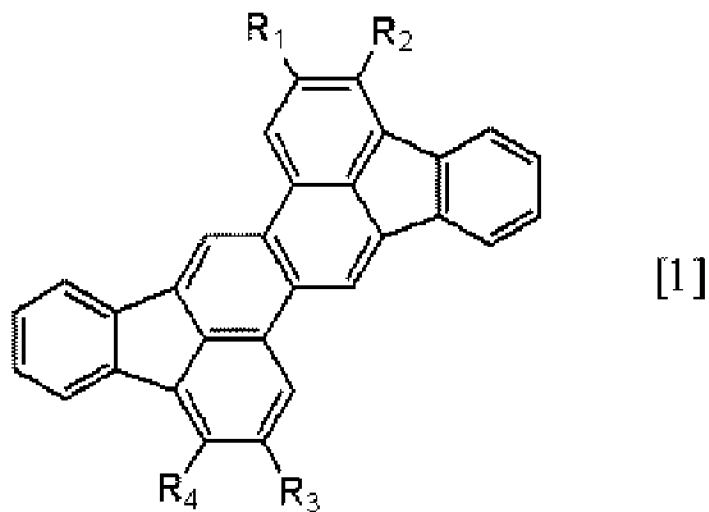


R_1 - R_4 的至少一个为选自取代或未取代的芳基和
取代或未取代的杂环基中的基团, 并且 R_1 - R_4 可以
彼此相同或不同)。



1. 通式 [1] 所示的稠合多环化合物：

[化 1]



通式 [1] 中, R_1 - R_4 的至少一个为选自取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基中的基团, 并且 R_1 - R_4 可以彼此相同或不同。

2. 根据权利要求 1 的稠合多环化合物, 其中, 通式 [1] 中, R_2 和 R_4 均为氢原子; 并且 R_1 和 R_3 的至少一个为选自取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基中的基团且 R_1 和 R_3 可彼此相同或者不同。

3. 有机发光器件, 包括:

阳极;

阴极; 和

夹在该阳极和该阴极之间的有机化合物层,

其中该有机化合物层至少含有根据权利要求 1 的稠合多环化合物。

4. 显示装置, 包括:

根据权利要求 3 的有机发光器件; 和

经构成以向该有机发光器件供给电信号的单元。

新型稠合多环化合物和包括其的有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及新型稠合多环化合物和包括该新型稠合多环化合物的有机发光器件。

背景技术

[0002] 有机发光器件由阳极、阴极和夹在该阳极和该阴极之间的含有荧光有机化合物的薄膜构成。从电极分别注入电子和空穴时,产生荧光化合物的激子并且当该激子返回它们的基态时有机发光器件发光。有机发光器件的最近的发展显著。有机发光器件的特点在于,它们能够实现低施加电压下的高亮度、发射波长的较宽的变化和高速响应,并且能够使发光设备的厚度和重量减小。因此,有机发光器件预示着能够将它们用于广泛的用途的可能性。

[0003] 但是,目前,必须增加光学输出的亮度并且必须提高转化效率。此外,与耐久性相关的许多问题仍未解决,例如长期使用引起的经时变化和含氧环境气体和湿度引起的劣化。

[0004] 为了使有机发光器件能够应用于全色显示器等,必须以高效率实现具有高色纯度的蓝光发射。但是,这些难题没有得到充分解决。同时,正在日益寻求具有特别高的色纯度、发射效率和耐久性的有机发光器件和用于实现这样的器件的材料。

[0005] 为了解决这些难题,已尝试在发光器件中使用具有荧蒹或苯并荧蒹骨架的有机化合物(参见专利文献 1 和 2)。

[0006] 但是,在发射色相、发射效率、亮度和耐久性上,这些有机化合物仍需要改进。

[0007] 也报道了具有二茛并**蒹**骨架的有机化合物的合成例(非专利文献 1)。

[0008] 引用列表

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献 1 :W02008-015945

[0011] 专利文献 2 :W02008-059713

[0012] 非专利文献

[0013] 非专利文献 1 :J. Org. Chem. ,64,1650-1656(1999)

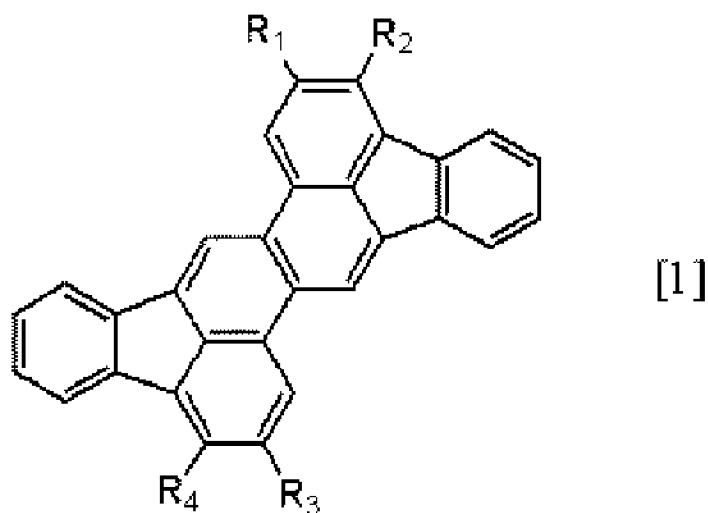
发明内容

[0014] 本发明提供新型稠合多环化合物和含有该新型稠合多环化合物并且显示高纯度的发射色相、高效率和高亮度的光学输出和高耐久性的有机发光器件。

[0015] 本发明的方面提供由通式 [1] 表示的稠合多环化合物:

[0016] [化 1]

[0017]



[0018] (通式 [1] 中, R_1 - R_4 的至少一个是选自取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基中的基团, 并且 R_1 - R_4 可以彼此相同或不同。)

[0019] 根据本发明, 能够提供显示高纯度的发射色相和高稳定性的新型稠合多环化合物, 尤其是通式 [1] 所示的稠合多环化合物。该新型稠合多环化合物能够用作有机发光器件用材料。利用该新型稠合多环化合物, 能够提供显示高纯度的发射色相、高效率和高亮度的光学输出和高耐久性的有机发光器件。

附图说明

[0020] 图 1A 是表示有机发光器件和经构成以供给电信号的单元的示意图。

[0021] 图 1B 是表示与像素连接的像素回路 (circuit) 以及与像素回路连接的信号和电流供给线的示意图。

[0022] 图 2 是表示像素回路的图。

[0023] 图 3 是表示有机发光器件和下方的薄膜晶体管的横截面示意图。

[0024] 图 4 表示化合物 C-1 的结构式、最高已占分子轨道 (HOMO) 的电子云和最低未占分子轨道 (LUMO) 的电子云。

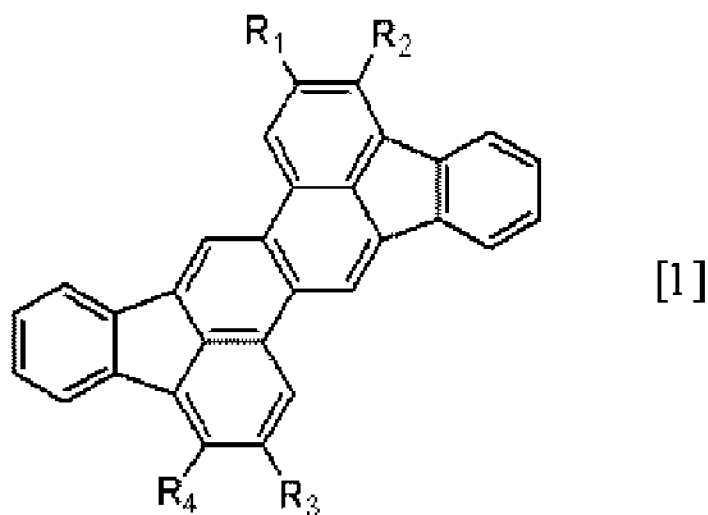
具体实施方式

[0025] 现在对本发明详细说明。

[0026] 本发明的新型稠合多环化合物是由下述通式 [1] 表示的稠合多环化合物：

[0027] [化 2]

[0028]



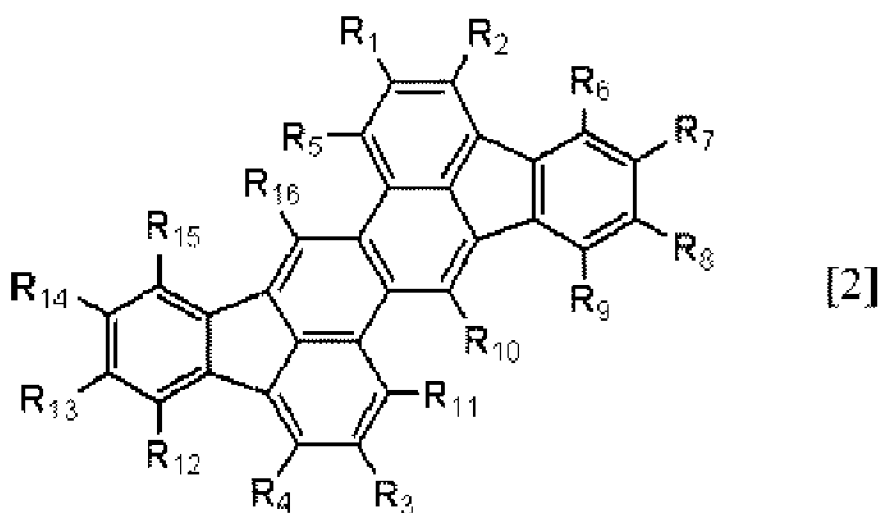
[0029] 通式 [1] 中, R_1 - R_4 的至少一个是选自取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基中的基团, 并且 R_1 - R_4 可以彼此相同或不同。

[0030] 本发明中使用的通式 [1] 所示的稠合多环化合物是这样的化合物, 其中至少一个取代或未取代的芳基或杂环基取代二萘并**蒽**骨架中的特定位置。未取代的二萘并**蒽**在稀溶液中在 434nm 处具有荧光峰值波长, 其为适合蓝色荧光材料, 特别地, 有机发光器件用发光材料的荧光特性。但是, 由于稠合多环化合物具有平面结构, 因此它们少量地溶解于有机溶剂中并且极难合成或纯化。通常地, 通过引入各种取代基来避免这样的问题。以下对引入的取代基的位置和种类对二萘并**蒽**骨架的荧光特性和热稳定性的影响进行详细讨论。

[0031] 首先, 对取代位置对荧光波长的影响进行讨论。第二, 对通过芳基取代基的引入带来的对分子间缔合抑制的效果进行讨论。第三, 对要引入的取代基的种类进行讨论。

[0032] [化 3]

[0033]



[0034] 首先, 参照表 1 对取代位置对荧光波长的影响进行讨论。

[0035] 测定甲苯稀溶液中通式 [1] 所示的例示化合物 1-1、C-1 (二萘并**蒽**)、C-2 和 C-3 的荧光光谱。C-1 由通式 [2] 表示, 其中 R_1 - R_{15} 均表示氢原子。C-2 由通式 [2] 表示, 其中 R_7 和 R_{13} 均表示 2-甲基-1-萘基并且所有其他的 R 均表示氢原子。C-3 由通式 [2] 表示, 其中 R_6 和 R_9 均表示苯基, R_{12} 和 R_{15} 均表示 3,5-二-叔-丁基苯基, 并且所有其他的 R 均表

示氢原子。如下述表 1 中所示,相对于未取代的化合物 C-1,例示化合物 1-1 在其他化合物中显示出波长的最小增加并且也具有良好的 CIE 色度。这些结果表明例示化合物 1-1 发出比 C-2 和 C-3 更接近纯蓝色的荧光,因此作为蓝色荧光材料具有优势。

[0036] [表 1]

[0037]

	荧光峰值 波长 (nm)	荧光光谱 的 CIE 色度 (x,y)	与 C-1 的 峰值波长之差 (nm)
C-1	434	(0.15, 0.11)	-
例示化合物 1-1	438	(0.15, 0.12)	4
C-2	447	(0.14, 0.16)	13
C-3	456	(0.14, 0.19)	22

[0038] 现在对引入的取代基对荧光光谱的影响进行讨论。例示化合物 1-1 和 C-2 均具有两个芳基取代基,但荧光峰值波长彼此相差多达 9nm。使用密度函数理论在 B3LYP/6-31G* 能级计算二萘并蒽 C-1 的分子轨道。

[0039] 将化合物 C-1 的最高已占分子轨道 (HOMO) 的电子云和最低未占分子轨道 (LUMO) 的电子云示于图 4 中。图中所示的附图标记表示分子中的位置。

[0040] 分子轨道计算表明 HOMO 的电子云在与 R₁-R₅ 和 R₁₁ 键合的碳原子上分布较少并且主要分布在通式 [2] 中的其他碳原子上。LUMO 的电子云在整个分子上离域并且在通式 [2] 中与 R₁-R₁₆ 键合的碳原子上没有显示显著的极化。考虑计算结果和荧光光谱测定法的结果,能够理解在二萘并蒽骨架中,取决于引入取代基的位置,相对于 HOMO 的扰动程度不同并且这种不同导致荧光特性的不同。

[0041] 与通式 [1] 中在 R₁ 和 R₃ 具有芳基的例示化合物 1-1 相比,通式 [2] 中在 R₇ 和 R₁₃ 具有芳基的化合物 C-2 更有助于 HOMO 能级的共振稳定,因此与例示化合物 1-1 相比显示出较大的荧光波长的增加。此外,C-3 中,四个芳基全部占据容易受 HOMO 扰动的位置;因此,共振稳定的效应强烈地发挥作用,导致波长的最大增加。

[0042] 因此,将二萘并蒽衍生物用作蓝色荧光材料的情况下,引入取代基以抑制荧光波长的增加的位置可以是上述通式 [2] 中的 R₁-R₅ 和 R₁₁。

[0043] 第二,对芳基取代基的引入带来的抑制分子间缔合的效果进行讨论。

[0044] 制造例示化合物 1-1、C-1、C-2 和 C-3 的旋涂膜并且测定其荧光光谱。这些化合物中,相对于稀溶液中的荧光光谱的峰值波长,C-1 显示出峰值波长的最大位移。观察到的荧光光谱宽,穿过绿色区域延伸到黄色区域。这表明在未取代的化合物中,固态的 C-1,由于稠合环上 π 电子相互作用,分子强烈地相互缔合,由此实现荧光波长的增加和稳定。

[0045] 在取代的二萘并蒽衍生物中,具有四个芳基的 C-3 中分子间缔合最大地受到抑制。都具有两个芳基的例示化合物 1-1 与 C-2 之间的比较表明,与将芳基引入通式 [2] 中的 R₇

和 R_{13} 时相比,将芳基引入通式 [1] 中的 R_1 和 R_3 时该效果更高。

[0046] 表 2 表示旋涂膜的荧光光谱的峰值波长和 CIE 色度以及与甲苯稀溶液中观察到的峰值波长之差。

[0047] [表 2]

[0048]

	荧光峰值 波长 (nm)	荧光光谱 的 CIE 色度 (x,y)	与甲苯稀溶液 的峰值 波长之差 (nm)
C-1	508	(0.27, 0.49)	74
例示化合物 1-1	489	(0.16, 0.39)	51
C-2	510	(0.26, 0.58)	63
C-3	481	(0.17, 0.36)	25

[0049] 这些结果表明,将二茚并**蒹**单独使用或者混合并分散在另一种材料中以致其能够以固态用作蓝色荧光材料时,引入芳基取代基以抑制分子间缔合是有效的。由其形成旋涂膜以测定荧光光谱的化合物中,即使将它们单独形成薄膜时例示化合物 1-1 和 C-3 也具有在蓝色区域的荧光。此外,将其分散时,例示化合物 1-1 能够实现高纯度的蓝色荧光。

[0050] 第三,对引入的取代基的种类进行讨论。

[0051] 非专利文献 1 记载了二茚并**蒹**衍生物, C-4 (通式 [2] 所示的化合物,其中 R_{10} 和 R_{16} 均表示二(4-叔-丁基苯基)甲基基团并且所有其他的 R 均表示氢原子)的合成例以及 C-4 的热稳定性。例如, J. Org. Chem., 64, 1650-1656 (1999) 中,第 1651-1652 页上的正文和 Scheme 5 以及第 1654 页的实验部分中的题为 Chrys ene 23 的部分记载了该合成例。

[0052] 根据记载,在密封管中加热 C-4 时,最初曾为黄色固体的 C-4 在 180℃ 后逐渐变为棕色并且在 332℃ 下熔融和分解。与二茚并**蒹**键合的甲基具有苄基氢。由苄基氢的离解而产生的自由基和阴离子对与二茚并**蒹**的稠合环形成共振结构,由此实现显著的稳定。而且,由于与苄基氢键合的 sp^3 碳与三个芳基键合,因此将原子三维地紧密填充并且结构不稳定。可预想由于这样的电子和三维因素, C-4 中的苄基氢高度地不稳定,因此容易产生热解。这样的不稳定能够不仅导致热不稳定,而且可能导致对于氧、光和碱的不稳定。因此,使用 C-4 作为荧光材料是不优选的。

[0053] 与之相比,在氮气氛中用热重/差热分析仪 (TG-DTA) 对例示化合物 1-1 进行了分析,但甚至在 380℃ 下也没有观察到分解。例示化合物 1-1 在取代基, 2,4,6-三异丙基苯基中也具有苄基氢。但是,与二茚并**蒹**直接键合的碳原子是芳基中的 sp^2 碳并且不具有苄基氢。因此,例示化合物 1-1 与 C-4 相比更热稳定。因此,包括 sp^2 碳的芳基和杂环基可以是引入二茚并**蒹**的取代基。

[0054] 将这三点总结如下。可用作蓝色荧光材料的二茛并**䄂**衍生物是通式 [2] 所示的稠合多环化合物,其中 R_1 - R_5 和 R_{11} 中的至少一个为各自独立地选自取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基中的基团。但是,通过偶合反应等引入取代基时, R_5 和 R_{11} 的位置分别受到 R_{16} 和 R_{10} 的空间阻碍,导致收率降低,因此不利。即使在 R_{16} 和 R_{10} 为氢原子的情况下这也显著。

[0055] 因此,二茛并**䄂**衍生物可以是通式 [1] 所示的稠合多环化合物,其中 R_1 - R_4 中的至少一个为选自取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基中的基团,并且 R_1 - R_4 可以彼此相同或不同。

[0056] 通式 [2] 中, R_2 和 R_4 分别适度地受到 R_6 和 R_{12} 的空间阻碍。该二茛并**䄂**衍生物也可以是通式 [1] 所示的稠合多环化合物,其中 R_2 和 R_4 均为氢原子, R_1 和 R_3 中的至少一个为选自取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基中的基团,并且 R_1 和 R_3 可以彼此相同或不同。

[0057] 本发明中使用的通式 [1] 所示的化合物是有机发光器件的有机化合物层中含有的稠合多环化合物。本发光器件至少包括电极对和夹在该电极对之间的有机化合物层。

[0058] 该电极对是阳极和阴极。该阳极和该阴极中的至少一个对于发射色为透明或半透明(约 50% 的透射率)。

[0059] 有机化合物层是发光层。

[0060] “发光层”是指发光的那层。本发明的有机发光器件除了发光层以外,可包括其他功能层。这种情况下,将功能层和发光层层合。以下对有机发光器件的层结构进行说明。

[0061] 作为发光层发挥功能的有机化合物层含有通式 [1] 所示的稠合多环化合物。

[0062] 发光层可使用单独的通式 [1] 所示的稠合多环化合物或者作为客体材料。

[0063] 出于本发明的目的,“客体材料”是指限定有机发光器件的基本发射色的材料并且是自身能够发光的材料。

[0064] “主体材料”是指具有比客体材料高的组成比的材料。

[0065] 客体材料在有机发光层中具有低组成比,主体材料在有机发光层中具有高组成比。其中,“组成比”以相对于作为分母的构成有机化合物层的所有组分的重量百分率表示。

[0066] 将通式 [1] 所示的稠合多环化合物用作客体时,该稠合多环化合物含量优选为 0.1wt% -30wt%,相对于发光层的总重量。更优选地,该含量为 0.1wt% -15wt% 以抑制浓度猝灭。有机化合物层只由主体材料和客体材料组成时,该数值范围也适用。

[0067] 客体材料在整个有机化合物层可均匀地或者具有浓度梯度地包含在有机化合物层中。或者,有机化合物层的一些区域可含有该客体材料,而其他区域不含有。

[0068] 将通式 [1] 所示的稠合多环化合物用作客体时,对主体材料并无特别限制。但是,为了提供由稳定的无定形膜构成的有机发光器件,可使用稠合多环衍生物。为了提供显示高效率和高耐久性的有机发光器件,主体材料自身的发射产率必须高并且主体自身的化学稳定性必须高。因此,主体材料可以是显示高荧光量子产率的化学稳定的稠合多环衍生物,例如茛衍生物、茛衍生物、茛衍生物和茛并茛衍生物。

[0069] 为了提供具有高耐久性的有机发光器件,构成有机发光器件的化合物必须是化学稳定的。

[0070] 通式 [1] 所示的稠合多环化合物的特征在于,由于五元环结构的吸电子效应,与

单重态氧分子等的亲电反应的反应性低,因此该化合物化学稳定。此外,由于具有两个五元环结构,因此该化合物与具有有一个五元环的骨架的那些,例如荧蒹和苯并荧蒹相比显示较高的化学稳定性。

[0071] 由于五元环结构的吸电子性,因此通式 [1] 所示的稠合多环化合物具有电子注入性并且用作有机发光器件用材料时能够降低驱动电压。此外,由于具有两个五元环结构,因此该化合物与具有有一个五元环的骨架的那些,例如荧蒹和苯并荧蒹相比显示较高的降低驱动电压的效果。

[0072] 将本发明的有机发光器件应用于显示器时,该有机发光器件能够用作显示器的显示区域内的发蓝光像素。通式 [1] 所示的稠合多环化合物在稀溶液中在 430-440nm 处具有发射峰,这是该峰的最佳位置。

[0073] 通常,将有机发光器件用于显示器中时,重要的是发蓝光器件的发蓝光材料的发射峰在 430-480nm 的范围内。

[0074] 换言之,本发明的有机发光器件不仅含有发蓝光材料,该发蓝光材料具有提供发蓝光器件所需范围内的发射峰。本发明的有机发光器件含有在 430-440nm 的范围(该范围比 430-480nm 的范围窄)内具有发射峰的发蓝光材料。

[0075] 有机发光器件用有机化合物可以是具有 1000 以下的分子量的材料。这是因为能够将升华纯化用作纯化技术。升华纯化对于增加材料的纯度非常有效。

[0076] 本发明的有机发光器件的有机化合物层中含有的有机化合物可以是具有 1000 以下的分子量的上述通式 [1] 所示的稠合多环化合物。

[0077] 本发明的有机发光器件的有机化合物层中含有的通式 [1] 所示的稠合多环化合物因其热稳定性而有利。

[0078] 形成有机发光器件的有机化合物层时,有机化合物经过步骤例如升华纯化和气相沉积。

[0079] 这种情况下,使该有机化合物经历约 10^{-3} Pa 的高真空下的 300℃ 以上的温度。如果该材料具有低的热稳定性,会发生分解和反应并且可能无法得到所需的物理性质。

[0080] 通式 [1] 所示的稠合多环化合物的取代基 (R_1-R_4) 的实例如下所述。

[0081] 取代或未取代的芳基的实例包括,但并不限于,苯基、萘基、茚基、联苯基、三联苯基和芴基。

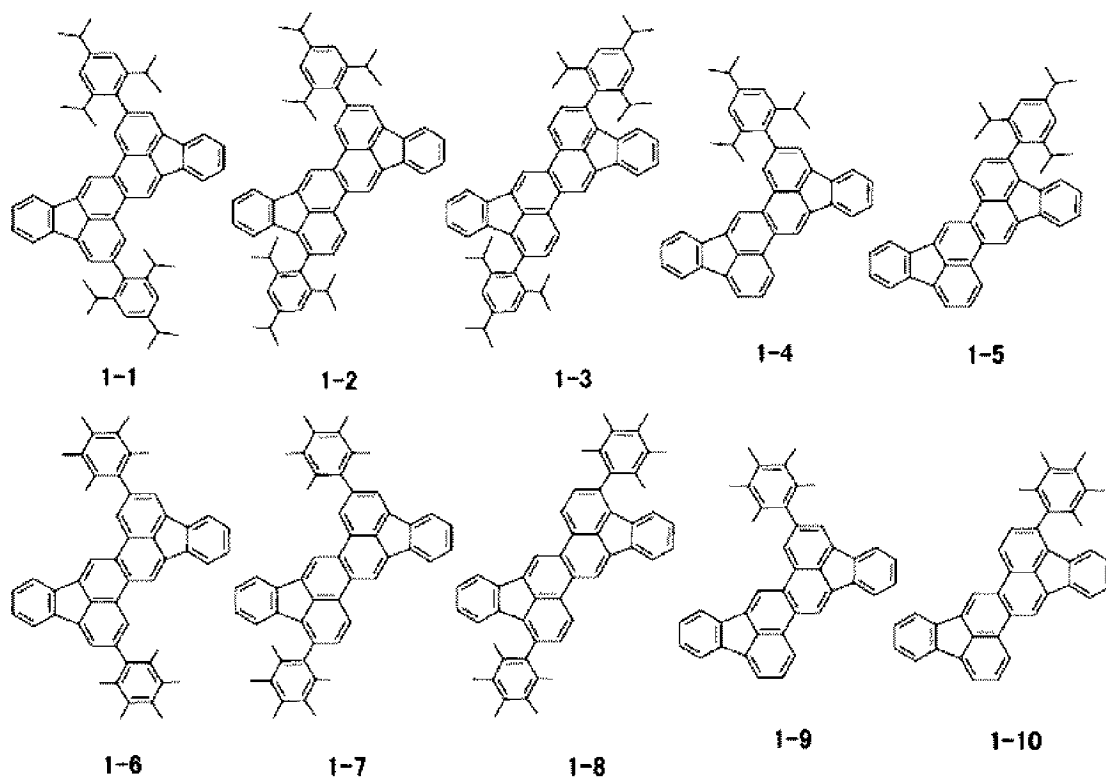
[0082] 取代或未取代的杂环基的实例包括,但并不限于,吡啶基、噁唑基、噁二唑基、噻唑基、噻二唑基、呋唑基、吡唑基和菲绕啉基 (phenanthrolyl group)。

[0083] 上述取代基,即芳基和杂环基中可包括的取代基的实例包括,但并不限于,烷基例如甲基、乙基和丙基;芳烷基例如苄基;芳基例如苯基和联苯基;杂环基例如吡啶基和吡咯基;氨基基团例如二甲基氨基、二乙基氨基、二苄基氨基、二苯基氨基和二(甲苯基)氨基;烷氧基例如甲氧基、乙氧基、丙氧基和苯氧基;氰基;和卤素原子例如氟、氯、溴和碘原子。

[0084] 本发明中使用的通式 [1] 所示的稠合多环化合物的具体实例包括,但并不限于以下化合物:

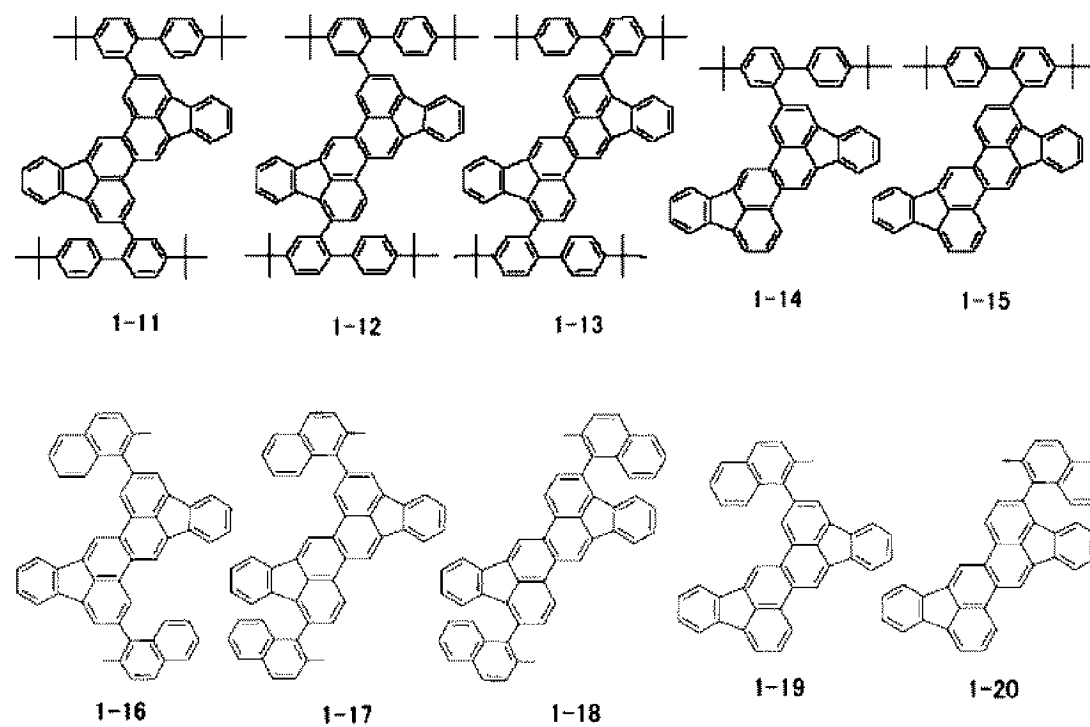
[0085] [化 4]

[0086]



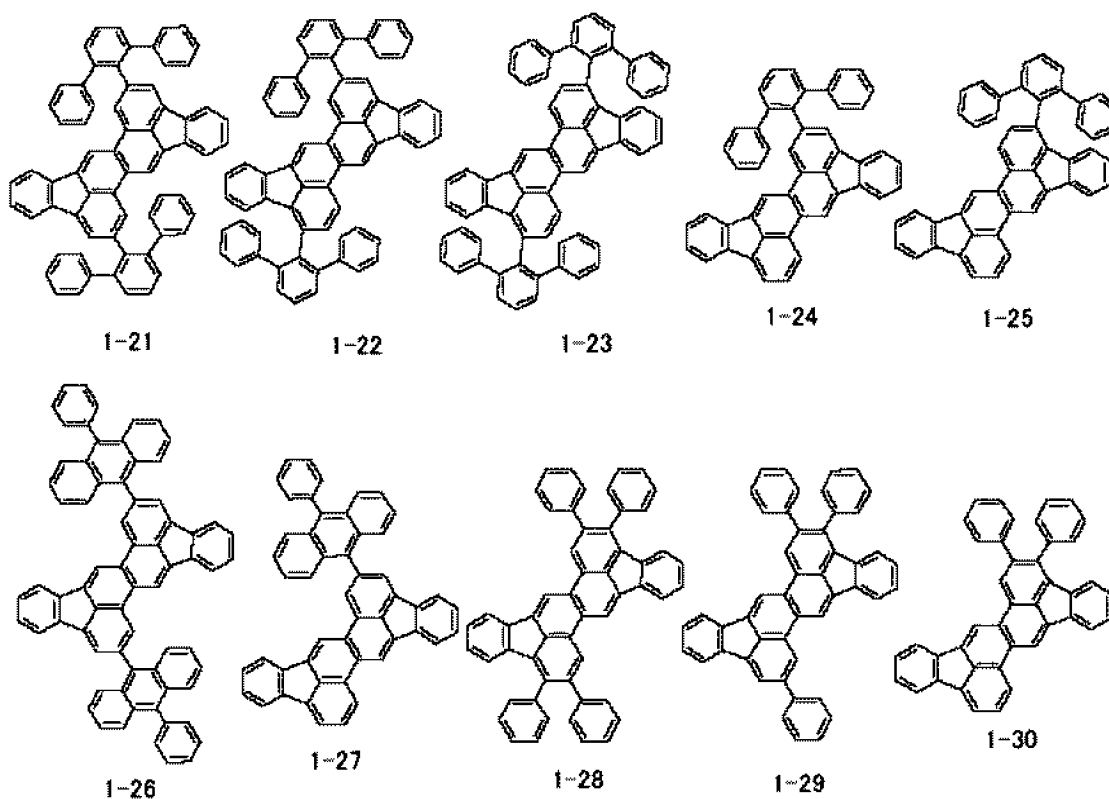
[0087] [化 5]

[0088]



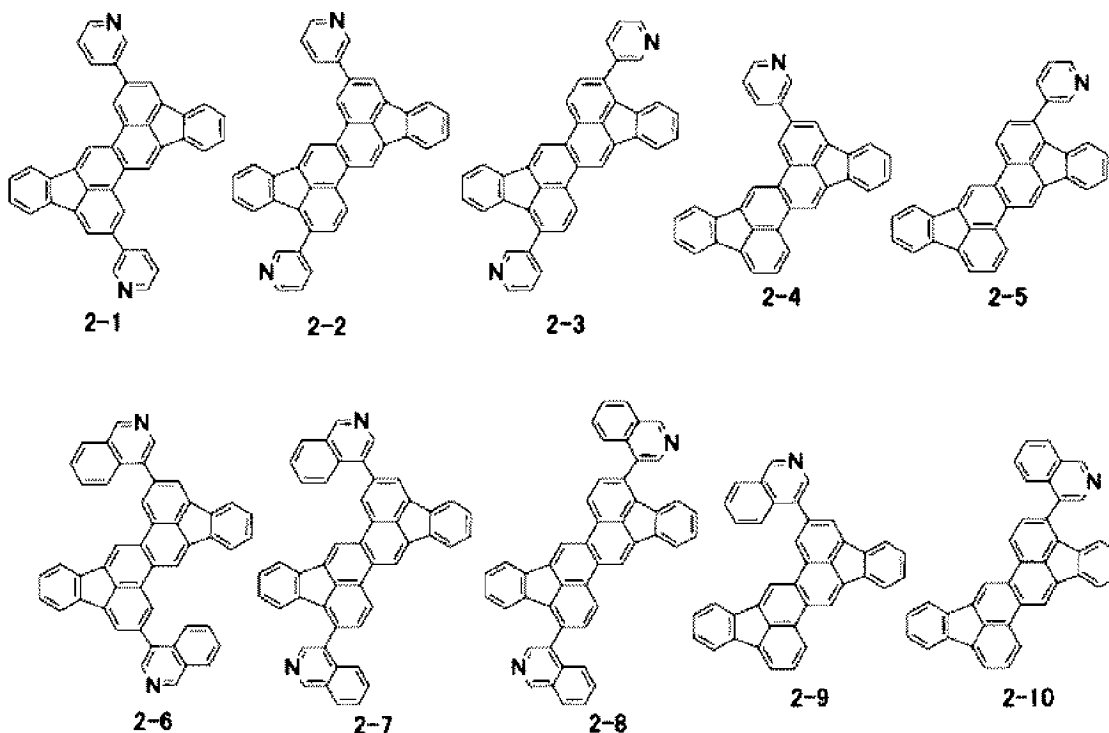
[0089] [化 6]

[0090]



[0091] [化 7]

[0092]



[0093] 多层有机发光器件的第一至第五实例如下所述。

[0094] 多层有机发光器件的第一实例是如下结构,其中在基板上依次层叠阳极、发光层和阴极。发光层自身具有空穴传输性、电子传输性和发光性全部时或者将具有各个性能的化合物混合并用于发光层中时,这种有机发光器件有用。

[0095] 多层有机发光器件的第二实例是如下结构,其中在基板上依次层叠阳极、空穴传

输层、电子传输层和阴极。这种结构中,含有客体材料的发光层是空穴传输层或电子传输层。

[0096] 多层有机发光器件的第三实例是如下结构,其中在基板上依次层叠阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极。这种结构中,将载流子传输功能和发光功能分离。可将分别具有空穴传输性、电子传输性和发光性的化合物适当组合并在器件中使用。这使材料选择的灵活性显著增加。此外,由于能够使用具有不同发射波长的各种不同化合物,能够使发射色相多样性变宽。能够有效地将载流子或激子限制在中央发光层以提高发射效率。

[0097] 多层有机发光器件的第四实例是如下结构,其中在基板上依次层叠阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和阴极。这种结构改善阳极与空穴传输层之间的粘合性并且改善空穴注入性,这对于降低电压有效。

[0098] 多层有机发光器件的第五实例是如下结构,其中在基板上依次层叠阳极、空穴传输层、发光层、空穴/激子阻挡层、电子传输层和阴极。这种结构中,将防止空穴或激子到达阴极的层(空穴/激子阻挡层)插入发光层与电子传输层之间。由于将具有非常高的电离电位的化合物用于空穴/激子阻挡层中,因此能够有效地提高发射效率。

[0099] 多层器件的第一至第五实例只是例示的基本器件结构并且不限制本发明的有机发光器件的结构。例如,可采用各种其他层结构例如在电极与有机层之间的界面设置绝缘层、设置粘合层或光学干涉层、将空穴传输层设计为由具有不同电离电位的两层组成。

[0100] 除了通式[1]所示的稠合多环化合物以外,如果需要,本发明的有机发光器件的有机化合物层可含有低分子量或聚合物空穴或电子传输化合物。

[0101] 该化合物的实例如下。

[0102] 空穴注入层和空穴传输层中使用的空穴注入/传输材料可具有高空穴迁移率以致能够容易地从阳极注入空穴并且能够将注入的空穴传输到发光层。

[0103] 具有空穴注入/传输功能的低分子量和聚合物材料的实例包括,但并不限于,三芳基胺衍生物、苯二胺衍生物、三唑衍生物、噁二唑衍生物、咪唑衍生物、吡唑啉衍生物、吡唑啉酮衍生物、噁唑衍生物、茚酮衍生物、腈衍生物、1,2-二苯乙烯衍生物、酞菁衍生物、卟啉衍生物、聚(乙烯基咔唑)、聚亚甲硅烷基(polysilylene)、聚噻吩和其他导电聚合物。

[0104] 电子注入层和/或电子传输层中使用的空穴注入/传输材料可适当地从容易从阴极注入电子并且将注入的电子传输到发光层的那些中选择。通过考虑与空穴传输材料等的载流子迁移率的平衡来选择材料。具有电子注入/传输功能的材料的实例包括,但并不限于,噁二唑衍生物、噁唑衍生物、噻唑衍生物、噻二唑衍生物、吡嗪衍生物、三唑衍生物、三嗪衍生物、茛衍生物、喹啉衍生物、喹喔啉衍生物、茚酮衍生物、蒽酮衍生物、菲绕啉衍生物和有机金属络合物。

[0105] 本发明的有机发光器件中含有本发明的通式[1]所示稠合多环化合物的有机化合物层和由其他有机化合物组成的层由以下方法形成:真空气相沉积、电离沉积、溅射、等离子体增强沉积和包括将该化合物溶解在适当的溶剂中的各种现有的涂布技术(例如,旋涂、浸渍、流延、Langmuir-Blodgett技术和喷墨)。

[0106] 通过真空气相沉积或溶液涂布技术形成层时,结晶和其他不利的现象很少发生并且经时稳定性优异。将涂布技术用于形成膜时,可组合使用适当的粘结剂树脂。

[0107] 粘结剂树脂可选自宽范围的粘结剂树脂。粘结剂树脂的实例包括,但并不限于,聚

乙烯基呋唑树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、聚芳酯树脂、聚苯乙烯树脂、ABS 树脂、聚丁二烯树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸系树脂、丁醛树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、聚乙烯树脂、聚醚砜树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯树脂、酚醛树脂、环氧树脂、有机硅树脂、聚砜树脂和脲醛树脂。

[0108] 这些粘结剂树脂可作为均聚物单独使用或者作为共聚物组合使用。如果需要,可将添加剂例如增塑剂、抗氧化剂和 UV 吸收剂组合使用。

[0109] 阳极材料可以是具有尽可能高的功函数的材料。这样的材料的实例包括,但并不限于,单质金属例如金、铂、银、铜、镍、钯、钴、硒、钒和钨,和它们的合金;和金属氧化物例如氧化锡、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡 (ITO) 和氧化铟锌。也可使用导电聚合物例如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩和聚苯硫醚等。这些电极物质可单独或组合使用。阳极可具有单层结构或多层结构。

[0110] 而阴极材料可以是具有小功函数的材料。这样的材料的实例包括单质金属例如锂、钠、钾、铯、钙、镁、铝、铟、钪、钛、锰、钇、银、铅、锡和铬;和合金例如锂-铟、钠-钾、镁-银、铝-锂、铝-镁和镁-铟。也可使用金属氧化物例如氧化铟锡 (ITO)。这些电极物质可以单独或组合使用。阴极可具有单层结构或多层结构。

[0111] 对本发明的有机发光器件中使用的基板并无特别限制。可使用例如不透明基板例如金属基板或陶瓷基板或者透明基板例如玻璃基板、石英基板和塑料片材。可在基板上形成滤色膜、荧光色变换滤色膜、介电反射膜等以控制发射色。

[0112] 为了防止器件接触氧、水分等,可对制造的器件设置保护层或密封层。

[0113] 保护层的实例包括无机材料膜例如金刚石薄膜和金属氧化物和金属氮化物膜;氟碳树脂、聚乙烯、有机硅树脂和聚苯乙烯树脂的聚合物膜;和光固化性树脂的膜。可用玻璃、不透光膜、金属等覆盖该器件并且用适当的密封树脂封装该器件。

[0114] 关于将光从器件中输出的方向,可采用底部发光结构(从基板侧输出光)或顶部发光结构(从基板的相反侧输出光)。

[0115] 本发明的有机发光器件能够应用于要求节能和高亮度的产品。用途的实例包括显示装置例如 PC 监视器和电视、照明装置和打印机的光源和液晶显示装置的背光。本发明的有机发光器件可用作包括透镜、光检测器(photo detector)等的摄像(image-capturing)装置,即数码相机或数码摄影机的作为显示部分的取景器(finder)中的像素。

[0116] 将该有机发光器件应用于显示装置时,能够制造高可视性、轻质、节能的平板显示器。

[0117] 关于打印机的光源,本发明的有机发光器件能够替代广泛使用的激光束打印机的激光光源单元。可将能够被独立地寻址(addressed)的有机发光器件配置成阵列状,并且通过进行感光鼓的曝光而形成图像(潜像)。这种情况下,能够显著地减小装置的体积。

[0118] 将本发明的有机发光器件应用于照明装置和背光时,能够实现节能。

[0119] 可在基板上形成滤色膜、荧光色变换滤色膜、介电反射膜等以控制发射色。

[0120] 可在基板上形成薄膜晶体管(TFT)并且可使器件与 TFT 连接。也可在基板上形成矩阵状以形成器件并且将该器件用于照明。

[0121] 接下来,对使用本发明的有机发光器件的显示装置进行说明。该显示装置包括本发明的有机发光器件和经构成以向该有机发光器件供给电信号的单元。以下参照附图以有

源矩阵系统为例对本发明的显示装置详细说明。

[0122] 图 1A 是表示根据一个实施方案的显示装置的构成的实例的示意图。该显示装置包括本发明的有机发光器件和经构成以向本发明的有机发光器件供给电信号的单元。

[0123] 图 1B 是表示与像素连接的像素回路以及与像素回路连接的信号和电流供给线的示意图。

[0124] 经构成以向本发明的有机发光器件供给电信号的单元包括图 1A 中的扫描信号驱动器 11、数据信号驱动器 12 和电流供给源 13 以及图 1B 中的像素回路 15。

[0125] 图 1A 中所示的显示装置 1 包括分别与栅选择线 G、数据信号线 I 和电流供给线 C 连接的扫描信号驱动器 11、数据信号驱动器 12 和电流供给源 13。将像素回路 15 配置在栅选择线 G 与数据信号线 I 的交点,如图 1B 中所示。对于每个对应的像素回路 15,设置由本发明的有机发光器件构成的一个像素 14。换言之,像素 14 是有机发光器件。附图中,将有机发光器件表示为发光点。有机发光器件的上部电极可形成为对于所有的有机发光器件共同的上部电极。当然,可分别地形成各有机发光器件的上部电极。

[0126] 扫描信号驱动器 11 依次选择栅选择线 G1、G2、G3、... 和 Gn,同步地,经由数据信号线 I1、I2、I3、... 和 In 中之一从数据信号驱动器 12 将图像信号施加于像素回路 15。

[0127] 接下来,对像素的运转进行说明。图 2 是表示构成图 1A 中所示的显示装置 1 中的一个像素的回路图。图 2 中,第二薄膜晶体管 (TFT) 23 控制用于使有机发光器件 24 发光的电流。图 2 中的像素回路 2 中,将选择信号施加于栅选择线 Gi 时,将第一 TFT 21 打开,将图像信号 Ii 供给到电容器 22,并且由此确定第二 TFT 23 的栅电压。根据第二 TFT 23 的栅电压,将电流从电流供给线 Ci 供给到有机发光器件 24。其中,直至下次扫描和选择第一 TFT 21,在电容器 22 中保持第二 TFT 23 的栅电位。因此,直至进行下次扫描,电流在有机发光器件 24 中持续流动。结果,在一帧 (frame) 期间有机发光器件 24 持续发光。

[0128] 尽管图中没有示出,本发明的有机发光器件能够用于电压写入显示装置中,在该装置中通过薄膜晶体管来控制有机发光器件 24 的电极之间的电压。

[0129] 图 3 是表示图 1A 中所示的显示装置中使用的 TFT 基板的横截面结构的一例的示意图。以下以制造 TFT 基板的方法为例对详细的结构进行说明。

[0130] 制造图 3 中所示的显示装置 3 时,首先,通过涂布在由玻璃等组成的基板 31 上形成用于保护其上形成的部件 (TFT 或有机层) 的防湿膜 32。将氧化硅或氧化硅和氮化硅的复合体用于形成该防湿膜 32。接下来,通过溅射形成 Cr 等的金属膜并且图案化为特定的回路形状以形成栅电极 33。

[0131] 通过等离子体增强 CVD 或催化化学气相沉积 (cat-CVD) 形成氧化硅等的膜并且图案化以形成栅绝缘膜 34。通过等离子体增强 CVD 等 (如果需要,在 290℃ 以上的温度下退火) 形成硅膜并且根据回路形状图案化以形成半导体层 35。

[0132] 在半导体层 35 上形成漏电极 36 和源电极 37 以形成 TFT 元件 38。结果,形成图 2 中所示的回路。接下来,在 TFT 元件 38 上形成绝缘膜 39。形成接触孔 (通孔) 310 以将有机发光器件用金属阳极 311 与源电极 37 连接。

[0133] 在阳极 311 上依次层叠多层或单层有机层 312 和阴极 313。结果,得到显示装置 3。可设置第一保护层 314 和第二保护层 315 以防止有机发光器件的劣化。将使用本发明的有机发光器件的显示装置驱动时,能够长时间稳定地显示高质量图像。

[0134] 应指出的是,对上述显示装置的开关元件并无特别限制,甚至可以将单晶硅基板、MIM 器件、a-Si 器件等应用于显示装置。

[0135] 通过在 ITO 电极上依次层叠单层或多层有机发光层和阴极层,能够得到有机发光显示板。将使用本发明的有机化合物的显示板驱动时,能够长时间稳定地显示高质量图像。

[0136] 关于从器件将光输出的方向,可应用底部发射结构(从基板侧将光输出)或顶部发射结构(从基板的相反侧将光输出)。

[0137] 实施例

[0138] 现在通过使用非限制性实施例对本发明更详细地说明。

[0139] 制备例 1

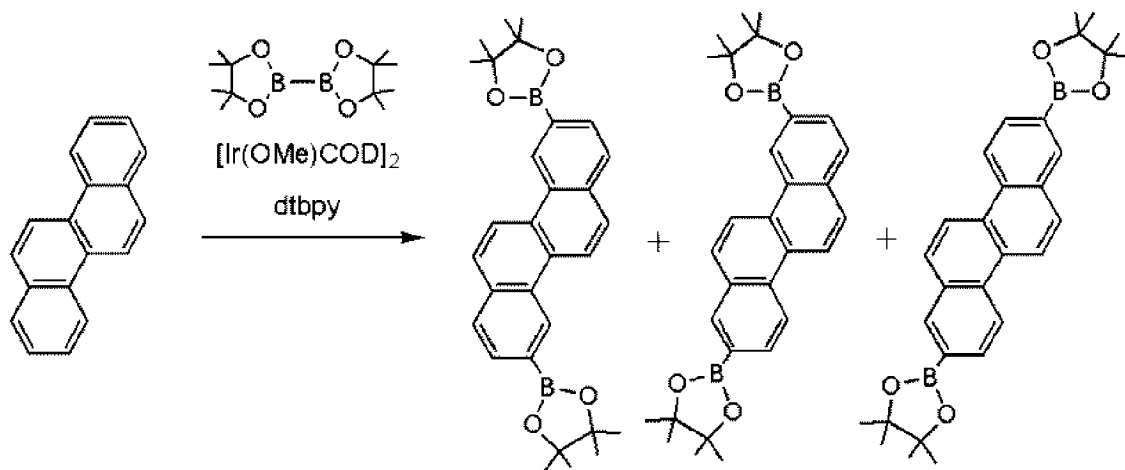
[0140] 例示化合物 1-1 的制备方法

[0141] 例示化合物 1-1,其为本发明的通式 [1] 所示的稠合多环化合物的一例,可通过例如下述的方法制备。

[0142] (1) 中间体混合物 1 的合成

[0143] [化 8]

[0144]



[0145] 中间体混合物 1

[0146] 在氮气气氛中,将下述化合物在环己烷(60ml)中混合并且在加热到 80℃ 的硅油浴上将得到的混合物加热和搅拌 6 小时:

[0147] 蒽:3.00g(13.1mmol)

[0148] 双(频哪醇(pinacolato))二硼:8.01g(31.5mmol)

[0149] $[\text{Ir}(\text{OMe})\text{COD}]_2$:0.250g(0.377mmol)

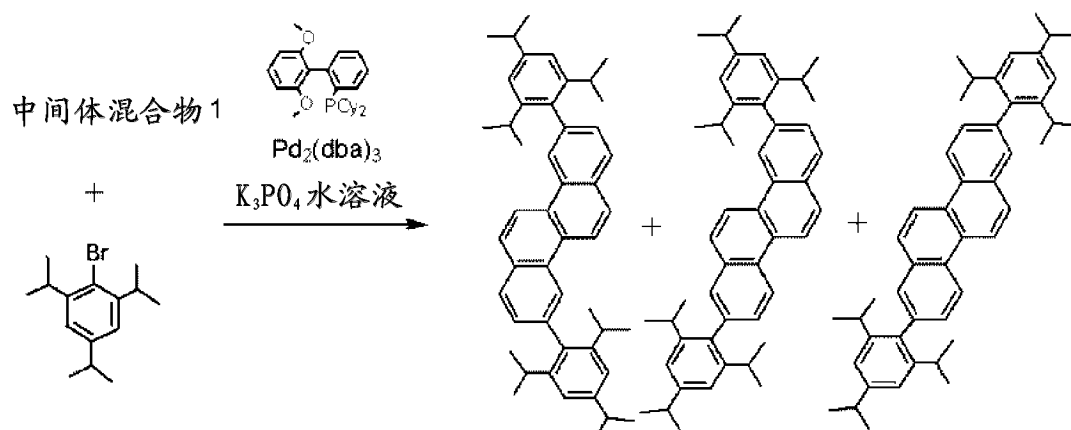
[0150] 4,4'-二-叔-丁基-2,2'-联吡啶(dtbpy):0.202g(0.754mmol)

[0151] 将该混合物冷却到室温后,将反应沉淀物过滤并且用庚烷将得到的固体洗涤。在氯仿/甲醇体系中进行重结晶并且在 80℃ 下对得到的白色粉末进行真空干燥。结果,得到了 4.23g(收率:67%)的中间体混合物 1。

[0152] (2) 中间体混合物 2 的合成

[0153] [化 9]

[0154]



[0155] 中间体混合物 2

[0156] 在氮气氛围中,将下述化合物在甲苯(16ml)中混合。向其添加通过将 4.30g(19.1mmol) 磷酸钾溶解于 9ml 蒸馏水而制备的水溶液,并且在加热到 90℃ 的硅油浴上将得到的混合物加热和搅拌 3 小时。

[0157] 中间体混合物 1 :2.30g(4.79mmol)

[0158] 2,4,6-三异丙基溴苯 :4.10g(14.5mmol)

[0159] 2-二环己基膦基-2',6'-二甲氧基联苯 :0.433g(1.05mmol)

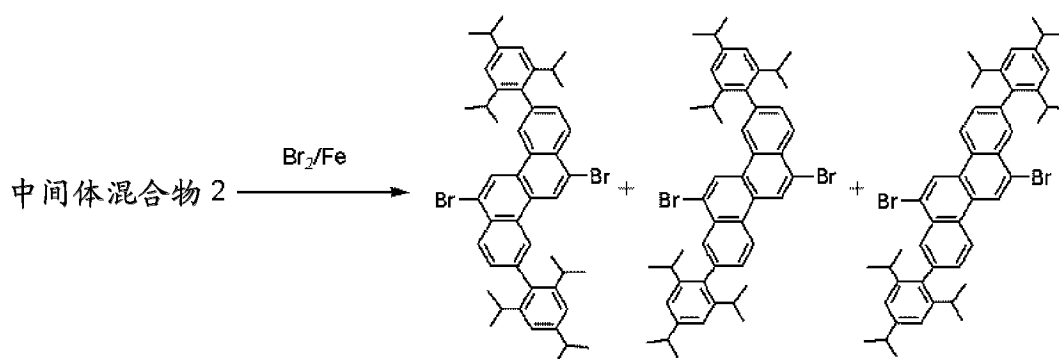
[0160] Pd₂dba₃ :0.219g(0.240mmol)

[0161] 将该混合物冷却到室温后,添加水、甲苯和醋酸乙酯以将有机层分离。用甲苯和醋酸乙酯的混合溶剂对水层进行萃取(两次)并且添加到最初分离的有机层溶液中。用饱和盐水对该有机层进行洗涤并且用硫酸钠进行干燥。将溶剂蒸馏掉并且通过硅胶柱色谱(移动相:甲苯:庚烷=1:3)对残渣进行纯化。在 80℃ 下进行真空干燥,结果得到 1.52g(收率:50%)的中间体混合物 2。

[0162] (3) 中间体混合物 3 的合成

[0163] [化 10]

[0164]



[0165] 中间体混合物 3

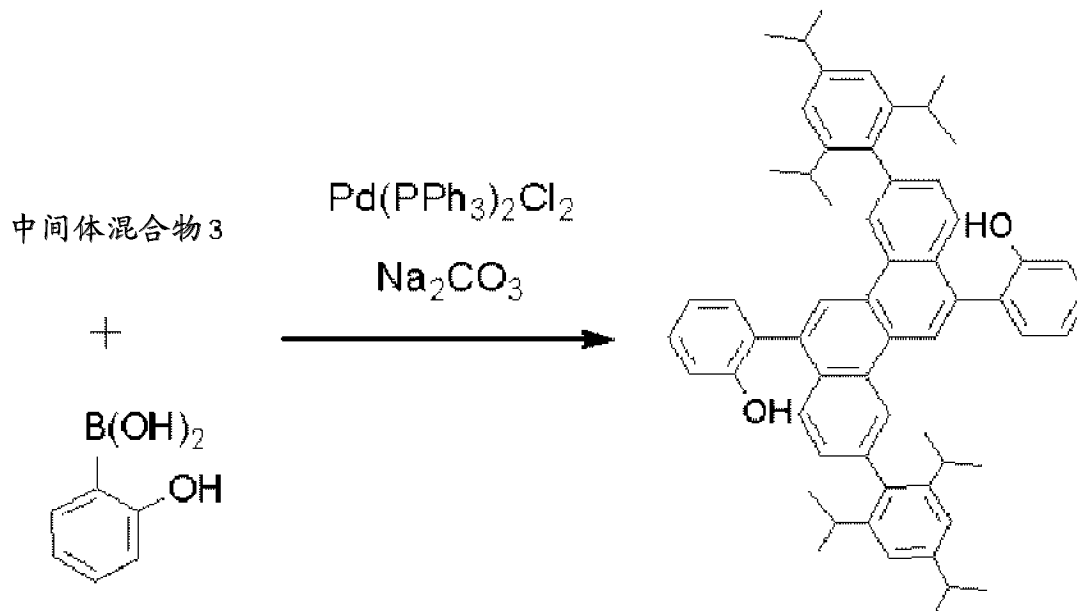
[0166] 在氮气氛围中,将中间体混合物 2(0.900g,1.42mmol) 溶解在二氯甲烷(5ml)中,向其添加 0.100g 铁粉末,并且将得到的混合物冰冷到 0℃。随后,向其滴加溴的 2 体积%二氯甲烷溶液 7.3ml,使得到的反应溶液回复到室温并且搅拌 2 小时。向其添加氯仿和硫代硫酸钠饱和水溶液并且对得到的混合物进行搅拌直至溴的颜色消失。分离有机层,用饱和盐水洗涤,并且用硫酸钠干燥。将溶剂蒸馏掉并且在氯仿/甲醇体系中对残渣进行重结晶。在

80℃下对得到的白色粉末进行真空干燥。结果得到了 1.07g (收率 :95%) 的中间体混合物 3。

[0167] (4) 中间体 4 的合成

[0168] [化 11]

[0169]



[0170] 中间体 4

[0171] 在氮气氛围中,使下述化合物悬浮于四氢呋喃 (10ml) 和蒸馏水 (0.8ml) 的混合溶剂中并且在加热到 80℃ 的硅油浴上将该悬浮液加热和搅拌 5 小时。

[0172] 中间体混合物 3 :1.07g (1.35mmol)

[0173] 2-羟基苯基硼烷酸 (boronic acid) :0.560g (4.06mmol)

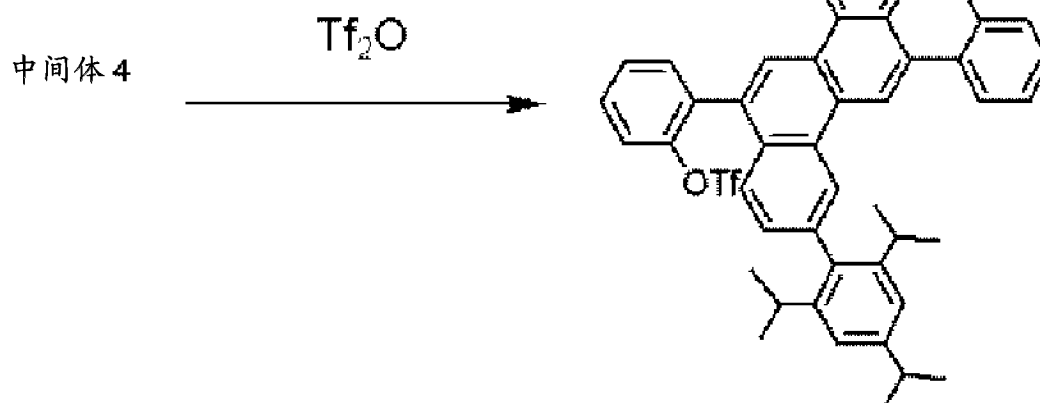
[0174] Pd(PPh₃)₂Cl₂ :0.0948g (0.135mmol), 碳酸钠 :0.859g (8.10mmol)

[0175] 将该混合物冷却到室温后,添加水和甲苯、醋酸乙酯以将有机层分离。用甲苯和醋酸乙酯的混合溶剂对水层进行萃取 (两次) 并且添加到最初分离的有机层溶液中。用饱和盐水对该有机层进行洗涤并且用硫酸钠进行干燥。将溶剂蒸馏掉并且通过硅胶柱色谱 (移动相 :氯仿 :庚烷 = 4 : 1) 对残渣进行纯化。在 100℃ 下进行真空干燥,结果得到 0.255g (收率 :23%) 的中间体 4。

[0176] (5) 中间体 5 的合成

[0177] [化 12]

[0178]



[0179] 中间体 5

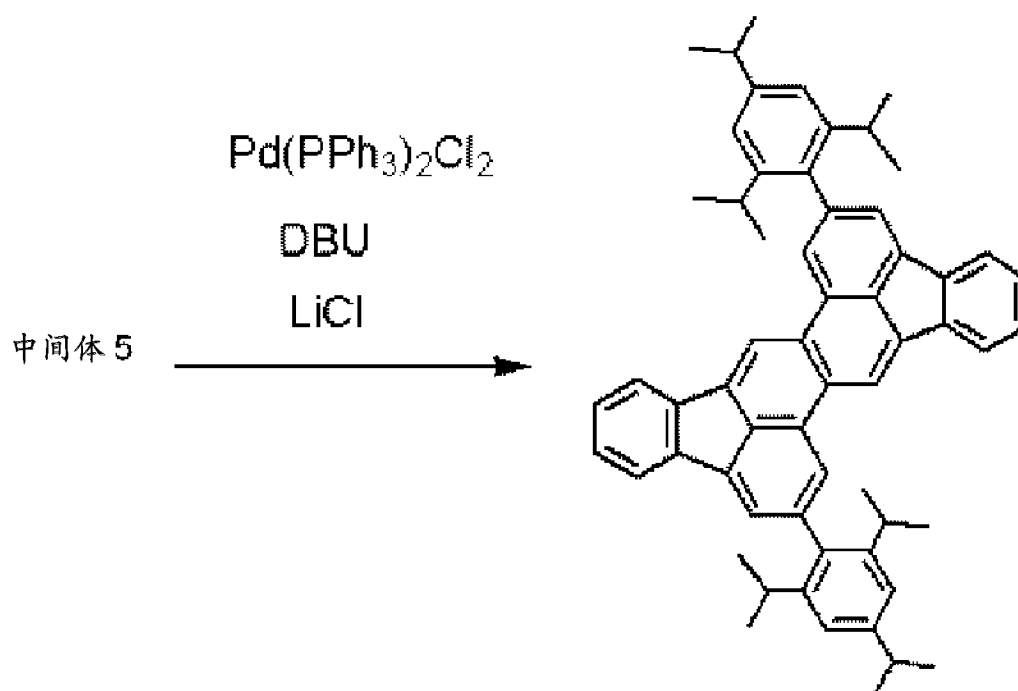
[0180] 在氮气氛围中,将中间体 4(0.255g,0.312mmol)溶解在吡啶(5ml)中并且将得到的溶液冰冷到 0℃。

[0181] 随后,滴加 0.155ml 的三氟甲磺酸酐并且使该反应溶液回复到室温并搅拌 2 小时。将溶剂蒸馏掉并且用甲醇对残渣进行洗涤并通过硅胶柱色谱(移动相:氯仿:庚烷=1:2)进行纯化。在 100℃下进行真空干燥,结果得到 0.240g(收率:71%)的中间体 5。

[0182] (6) 例示化合物 1-1 的合成

[0183] [化 13]

[0184]



[0185] 例示化合物 1-1

[0186] 在氮气氛围中,将下述化合物在 N, N- 二甲基甲酰胺 (10ml) 中混合并且在加热到 140℃ 的硅油浴上将得到的混合物加热和搅拌 10 小时:

[0187] 中间体 5 :0.200g (0.185mmol)

[0188] 1,8- 二氮杂双环 [5.4.0]-7- 十一碳烯 (DBU) :0.113g (0.740mmol)

[0189] Pd(PPh₃)₂Cl₂ :0.0260g (0.37mmol), 氯化锂 :0.047g (1.11mmol)

[0190] 将该混合物冷却到室温后,添加水、甲苯和醋酸乙酯以将有机层分离。用甲苯和醋酸乙酯的混合溶剂对水层进行萃取 (两次) 并且添加到最初分离的有机层溶液中。用饱和盐水对该有机层进行洗涤并且用硫酸钠进行干燥。将溶剂蒸馏掉并且通过硅胶柱色谱 (移动相:氯仿:庚烷=1:3) 对残渣进行纯化。在 120℃ 下进行真空干燥,然后升华纯化。结果作为黄色固体得到了 0.032g (收率:22%) 的例示化合物 1-1。

[0191] 基质辅助激光解吸 / 离子化飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 在 780.5 确认该化合物的 M⁺。

[0192] 通过 ¹H-NMR 也确认了该化合物的结构。

[0193] ¹H-NMR (CDCl₃, 600MHz) δ (ppm) :9.14 (1H, s), 8.54 (1H, s), 8.08 (1H, m), 7.93 (2H, m), 7.45 (2H, m), 7.21 (2H, s), 3.05 (1H, m), 2.81 (2H, m), 1.40 (3H, s), 1.39 (3H, s), 1.18 (3H, s), 1.17 (3H, s), 1.16 (3H, s), 1.15 (3H, s)

[0194] 在 370nm 的激发波长下用由 Hitachi Ltd. 生产的 F-4500 测定以 1×10⁻⁵mol/l 的浓度含有例示化合物 1-1 的甲苯溶液的荧光光谱。将荧光峰值波长示于上述表 1 中。

[0195] 也准备以 0.1wt% 的浓度含有例示化合物 1-1 的四氢呋喃溶液。将该溶液滴到玻璃板上并且首先以 500rpm 进行旋转涂布 10 秒,然后以 1000rpm 进行旋转涂布 40 秒以形成膜。

[0196] 在 370nm 的激发波长下用由 Hitachi Ltd. 生产的 F-4500 测定该有机膜的荧光光谱。将荧光峰值波长示于上述表 2 中。

[0197] 比较例 1

[0198] C-1 的制备方法

[0199] 可如制备例 1 中的部分 (4)、(5) 和 (6) 中那样合成 C-1, 不同之处在于代替制备例 1 的 (4) 中的中间体混合物 3 而使用 6,12- 二溴蒽。

[0200] 如制备例 1 中那样测定 C-1 的甲苯溶液和 C-1 的旋涂膜的荧光光谱。将荧光峰值波长示于上述表 1 和 2 中。

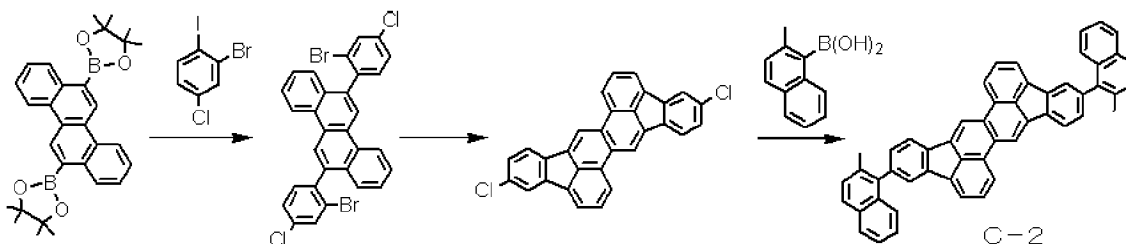
[0201] 比较例 2

[0202] C-2 的制备方法

[0203] 可通过以下路线图合成 C-2:

[0204] [化 14]

[0205]



[0206] 如制备例 1 中那样测定 C-2 的甲苯溶液和 C-2 的旋涂膜的荧光光谱。将荧光峰值波长示于上述表 1 和 2 中。

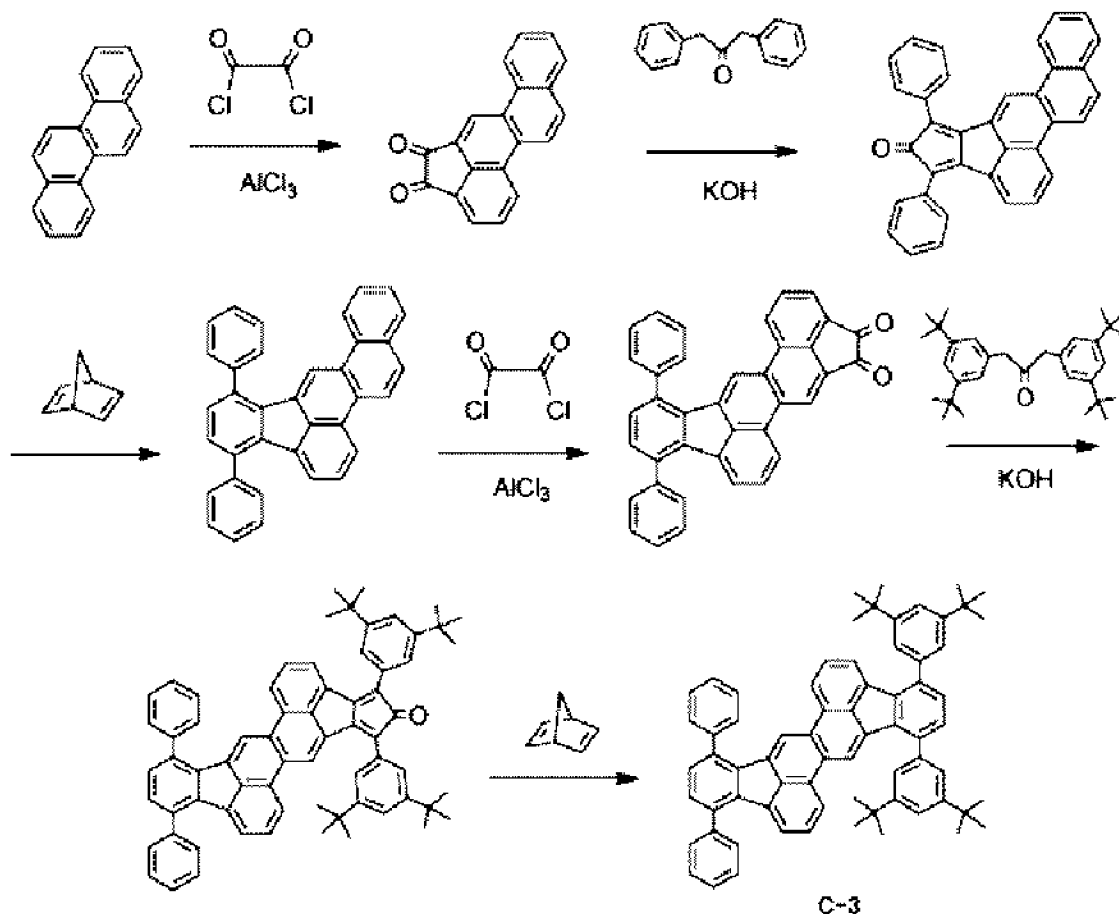
[0207] 比较例 3

[0208] C-3 的制备方法

[0209] 可通过以下路线图合成 C-3：

[0210] [化 15]

[0211]



[0212] 如制备例 1 中那样测定 C-3 的甲苯溶液和 C-3 的旋涂膜的荧光光谱。将荧光峰值波长示于上述表 1 和 2 中。

[0213] 实施例 1

[0214] 通过下述的方法制备有机发光器件。

[0215] 在玻璃基板上溅射沉积厚 120nm 且用作阳极的 ITO 膜并且将该玻璃基板用作透明导电支持基板。用丙酮和异丙醇 (IPA) 对该基板依次进行超声波洗涤, 用纯水洗涤, 然后干燥。用 UV/ 臭氧对该基板进一步洗涤以致其能够用作透明导电支持基板。将下述结构式表示的化合物 A 用作空穴传输材料并且准备浓度为 0.1wt% 的化合物 A 的氯仿溶液。

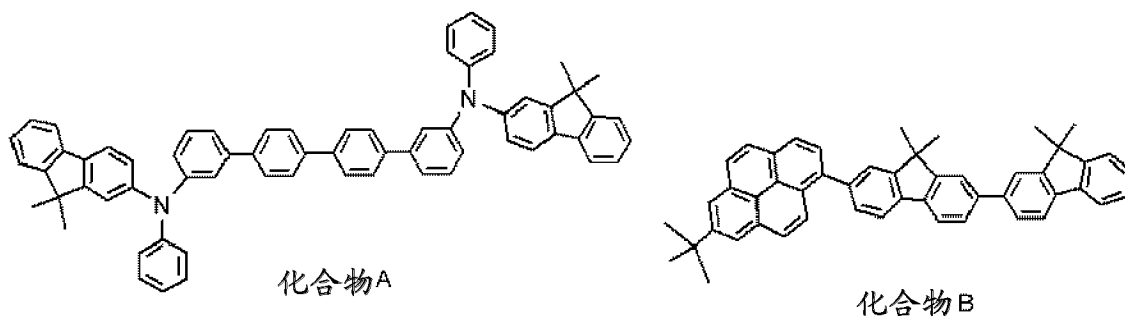
[0216] 将该溶液滴到 ITO 电极上并且首先以 500rpm 进行 10 秒钟旋涂, 然后以 1000rpm 进行 40 秒钟旋涂以形成膜。然后, 在 80℃ 的真空烘箱中将该膜干燥 10 分钟以完全将薄膜中的溶剂除去并由此形成空穴传输层。

[0217] 将例示化合物 1-1 和下述化合物 B 共沉积 (重量比 = 5 : 95) 到空穴传输层上以设置具有 30nm 厚度的发光层。沉积过程中真空度为 1.0×10^{-4} Pa 并且沉积速率为 0.1nm/

秒 -0.2nm/ 秒。

[0218] [化 16]

[0219]



[0220] 作为电子传输层,将 2,9- 双 [2-(9,9' -二甲基芴基)]-1,10-菲绕啉真空气相沉积以形成具有 30nm 厚度的膜。沉积过程中真空度为 1.0×10^{-4} Pa 并且沉积速率为 0.1nm/秒 -0.2nm/ 秒。

[0221] 接下来,将氟化锂 (LiF) 真空气相沉积在该有机层上以形成 0.5nm 的厚度,并且通过真空气相沉积在其上形成具有 100nm 厚度且用作电子注入电极的铝膜以制备有机发光器件。沉积过程中真空度为 1.0×10^{-4} Pa 并且沉积速率对于氟化锂为 0.01nm/ 秒,对于铝为 0.5nm/ 秒 -1.0nm/ 秒。

[0222] 在干燥空气气氛中用保护玻璃板覆盖得到的有机发光器件以防止水分的吸附引起的器件劣化并且用丙烯酸系树脂粘合剂密封。

[0223] 对得到的有机发光器件的特性进行测定和评价。具体地,用由 Hewlett-Packard Company 生产的 pA 计 4140B 测定该器件的电流 - 电压特性并且用由 Topcon Corporation 生产的 BM7 测定发光的亮度。在 4.0V 的施加电压下观察到具有 403cd/m^2 的亮度的令人满意的蓝色发光。在氮气气氛中,对该器件施加电压 100 小时。确认令人满意的发光的持续。

[0224] 尽管已参照示例性实施方案对本发明进行了说明,但应理解本发明并不限于所公开的示例性实施方案。下述权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形以及等同的结构和功能。

[0225] 本申请要求 2009 年 4 月 8 日提交的日本专利申请 No. 2009-094100 的权益,由此将其全文作为参考引入本文。

[0226] 附图标记列表

[0227] 1 显示装置

[0228] 11 扫描信号驱动器

[0229] 12 数据信号驱动器

[0230] 13 电流供给线

[0231] 14 像素

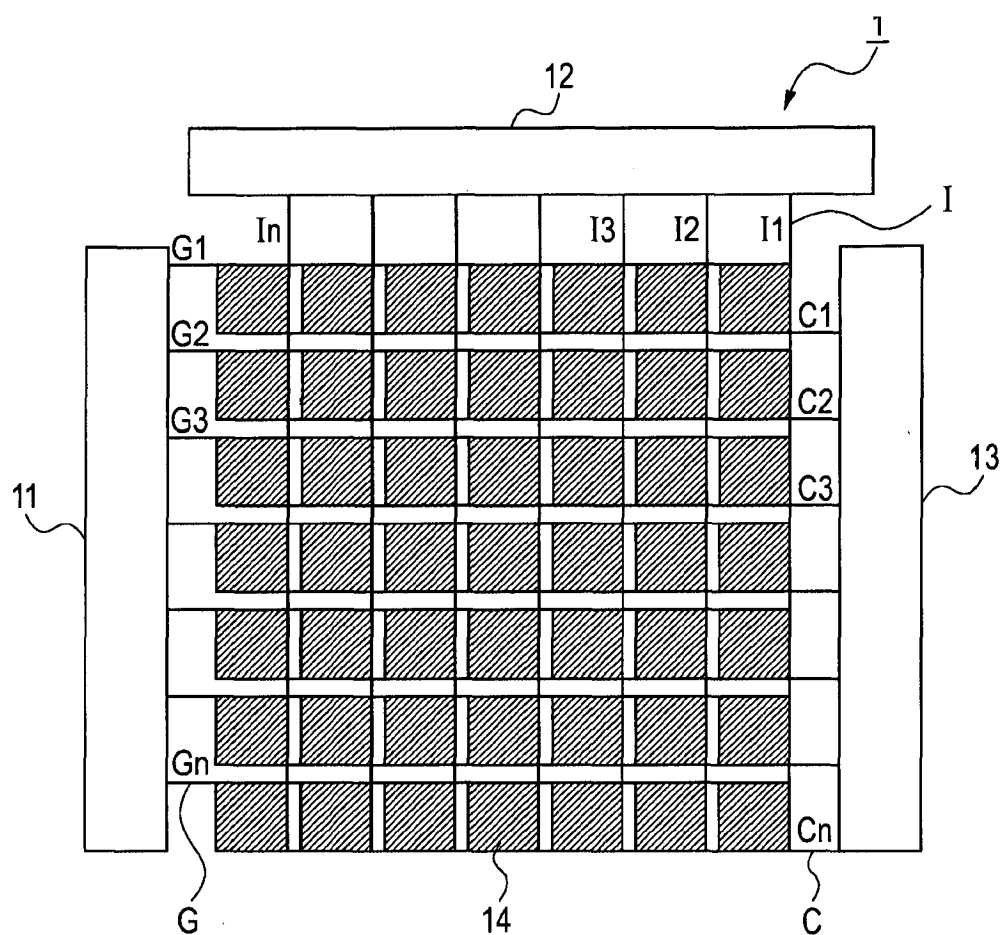


图 1A

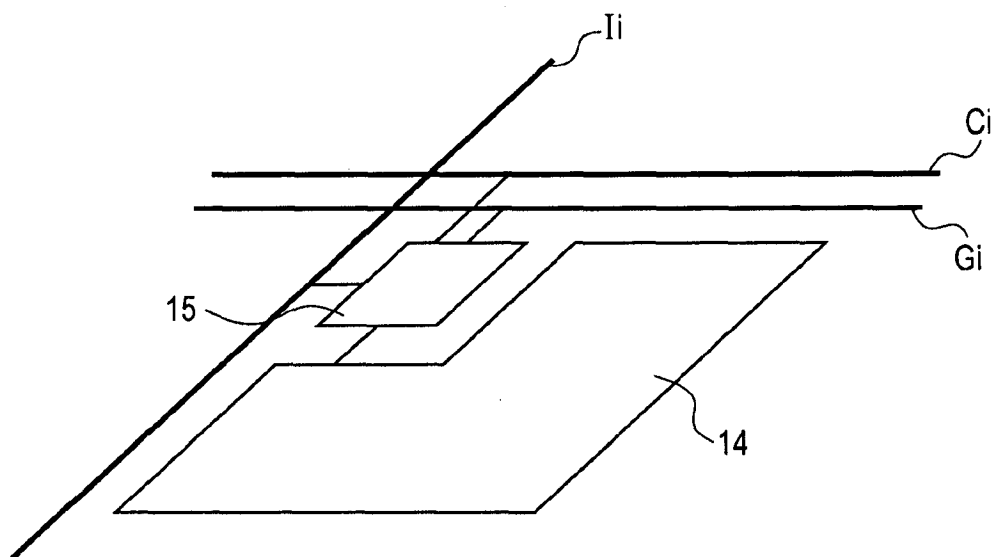


图 1B

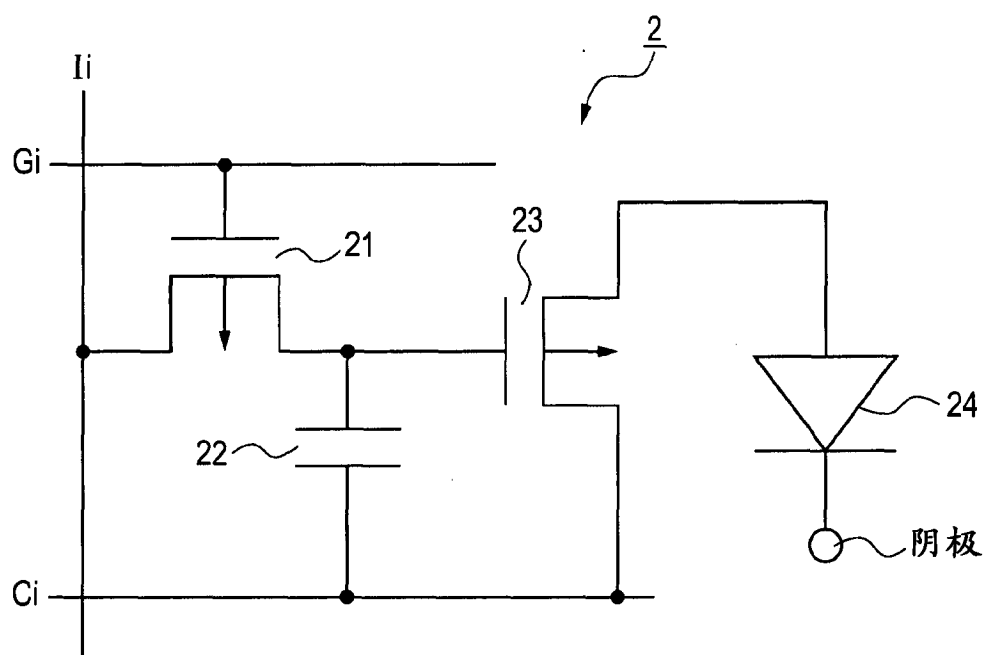


图 2

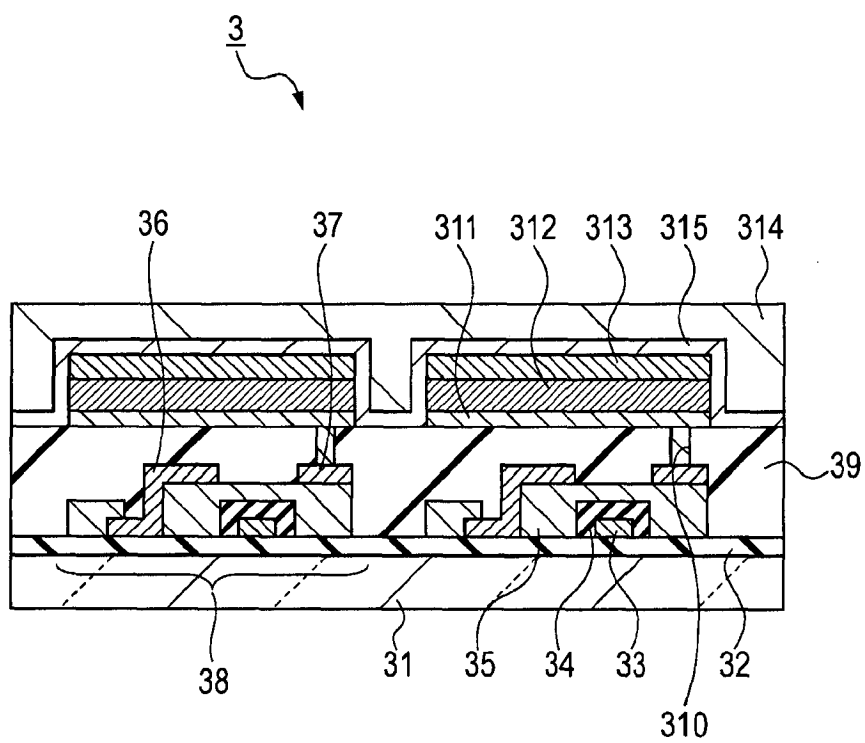


图 3

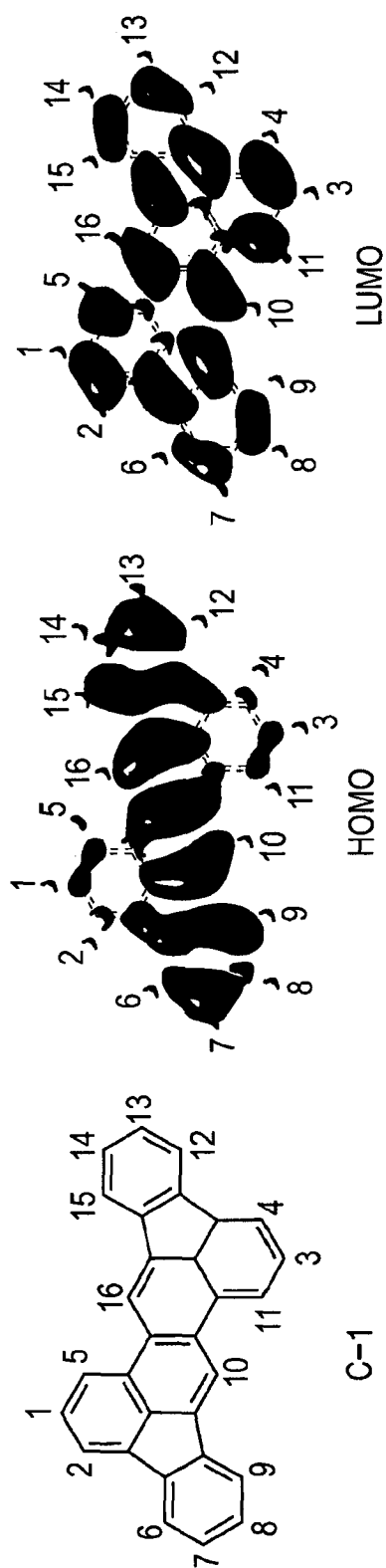


图 4