



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103209972 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201180052437. 4

(22) 申请日 2011. 10. 17

(30) 优先权数据

2010-247857 2010. 11. 04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/074371 2011. 10. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/060234 EN 2012. 05. 10

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 堀内贵行 镰谷淳 山田直树

岸野贤悟 怒健一 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

代理人 李英

(56) 对比文件

WO 2006114966 A1, 2006. 11. 02, 1-58 页.

Howard M. colquhoun et al. synthesis of dixanthenes and poly(dixanthone)s by cyclization of 2-aryloxybenzonitriles in trifluoromethanesulfonic acid. 《Organic Letters》. 2001, 第 3 卷 (第 15 期), 2337-2340.

schoenberg, a. et al. photochemical reactions. XXI. photosensitized dehydrogenation of bixanthylenes and the constitution of its thermochronic form. 《Chemische Berichte》. 1965, 第 98 卷 (第 8 期), 2539-2544.

审查员 冯媛

(51) Int. Cl.

C07D 311/86(2006. 01)

C07D 409/14(2006. 01)

C07F 15/00(2006. 01)

C09K 11/06(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

H05B 33/08(2006. 01)

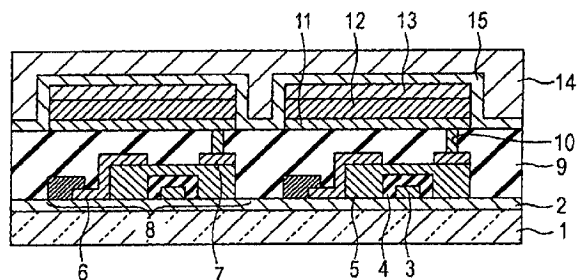
权利要求书2页 说明书25页 附图1页

(54) 发明名称

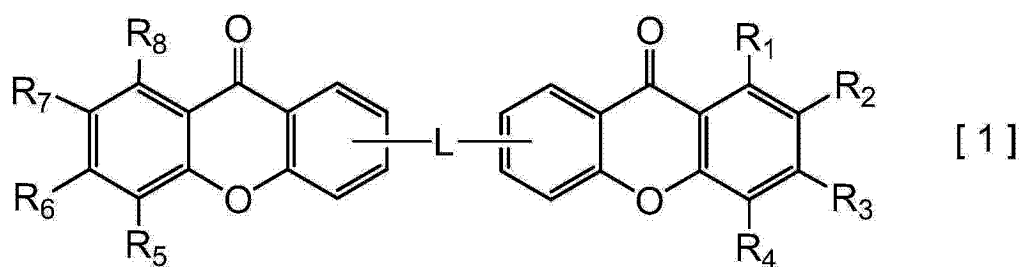
咕吨酮化合物和包括该咕吨酮化合物的有机发光器件

(57) 摘要

本发明提供实现高发射效率 and 低驱动电压的有机发光器件。该有机发光器件含有由通式 [1] 表示咕吨酮化合物。



1. 由通式 [1] 表示的咕吨酮化合物：

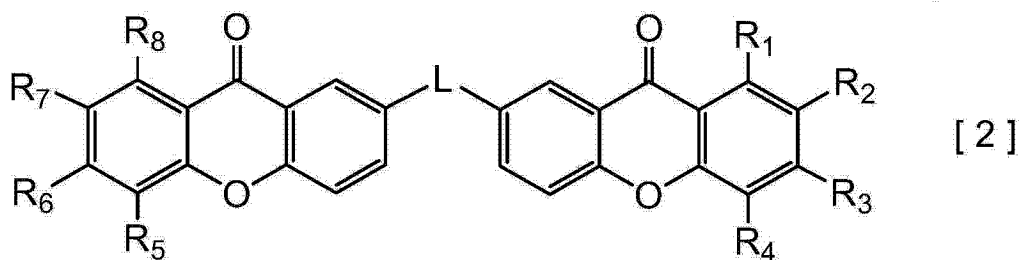


其中 R_1 – R_8 各自独立地选自氢原子、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、菲基、芴基、苯并 [9, 10] 菲基、**蒽**基、二苯并呋喃基、和二苯并噻吩基，该苯基、联苯基、三联苯基、萘基、菲基、芴基、苯并 [9, 10] 菲基、**蒽**基、二苯并呋喃基和二苯并噻吩基可带有具有 1–4 个碳原子的烷基作为取代基，和

L 表示二价苯、二价联苯、二价三联苯、二价萘、二价菲、二价芴、二价苯并 [9, 10] 菲、二价**蒽**、二价二苯并呋喃、或者二价二苯并噻吩，

其中该苯、该联苯、该三联苯、该萘、该菲、该芴、该苯并 [9, 10] 菲、该**蒽**、该二苯并呋喃和该二苯并噻吩可有具有 1–4 个碳原子的烷基作为取代基。

2. 根据权利要求 1 的咕吨酮化合物，其由通式 [2] 表示：

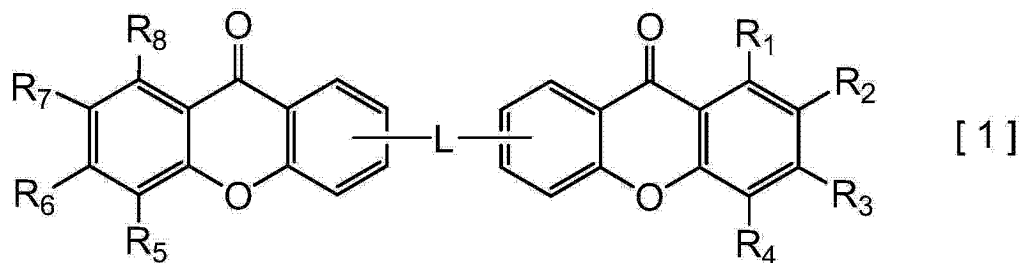


3. 有机发光器件，包括：

电极对；和

设置在该对电极之间的有机化合物层，

其中该有机化合物层含有由通式 [1] 表示的咕吨酮化合物，



其中 R_1 – R_8 各自独立地选自氢原子、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、菲基、芴基、苯并 [9, 10] 菲基、**蒽**基、二苯并呋喃基、和二苯并噻吩基，该苯基、联苯基、三联苯基、萘基、菲基、芴基、苯并 [9, 10] 菲基、**蒽**基、二苯并呋喃基和二苯并噻吩基可带有具有 1–4 个碳原子的烷基作为取代基，和

L 表示单键、二价苯、二价联苯、二价三联苯、二价萘、二价菲、二价芴、二价苯并 [9, 10]

菲、二价**蒽**、二价二苯并呋喃、或者二价二苯并噻吩，

其中该苯、该联苯、该三联苯、该萘、该菲、该芴、该苯并 [9, 10] 菲、该**蒽**、该二苯并呋喃和该二苯并噻吩可有具有 1-4 个碳原子的烷基作为取代基。

4. 根据权利要求 3 的有机发光器件，其中该有机化合物层具有发光层，并且该发光层含有该咕吨酮化合物。

5. 根据权利要求 3 的有机发光器件，其中该有机化合物层包括发光层、与该发光层接触的电子传输层和将从电极中的一者供给的电子传输到该电子传输层的电子注入层，并且该电子传输层和该电子注入层中的至少一者含有该咕吨酮化合物。

6. 根据权利要求 4 的有机发光器件，其中

该发光层含有主体材料和客体材料，

该主体材料是该咕吨酮化合物，并且

该客体材料是铱络合物。

7. 显示装置，包括：

多个像素，每个像素包括

根据权利要求 3-6 的任一项的有机发光器件和与该有机发光器件连接的开关元件。

8. 图像输入装置，包括：

用于输出图像的显示单元；和

用于输入图像数据的输入单元，

其中该显示单元包括多个像素并且每个像素包括根据权利要求 3-6 的任一项的有机发光器件和与该有机发光器件连接的开关元件。

9. 照明装置，其包括根据权利要求 3-6 的任一项的有机发光器件。

咕吨酮化合物和包括该咕吨酮化合物的有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及咕吨酮化合物和包括该咕吨酮化合物的有机发光器件。

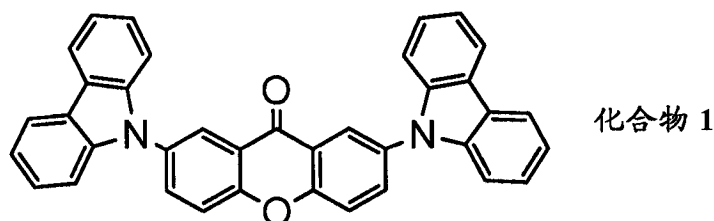
背景技术

[0002] 有机发光器件是包括阳极、阴极和插入该阳极和该阴极之间的有机化合物层的器件。从有机发光器件的各个电极注入的空穴和电子在有机化合物层中再结合以产生激子并且当激子返回它们的基态时发光。有机发光器件也称为有机电致发光器件或有机 EL 器件。有机发光器件的领域中近年来的发展显著。有机发光器件现在的特点在于低驱动电压、各种发射波长、快速响应、小厚度和重量轻。

[0003] 发磷光器件是包括含有磷光材料的有机化合物层的一种器件，磷光材料的三线态激子对发射有贡献。已积极地寻求新型有机化合物的开发以提供高性能发磷光器件。

[0004] 例如，PTL 1 公开了化合物 1，其为具有咔唑基的咕吨酮衍生物。化合物 1 用作发磷光器件的蓝色或绿色发光层的主体材料。

[0005]



[0006] 引用列表

[0007] 专利文献

[0008] PTL 1 : 国际公开 No. 2006/114966

发明内容

[0009] 由于 PTL 1 中记载的化合物的最低受激三线态 (T_1) 能量低，该材料不足以用于发蓝色或绿色磷光器件的发光层的主体材料或者用作形成与发光层相邻的载流子传输层的材料。

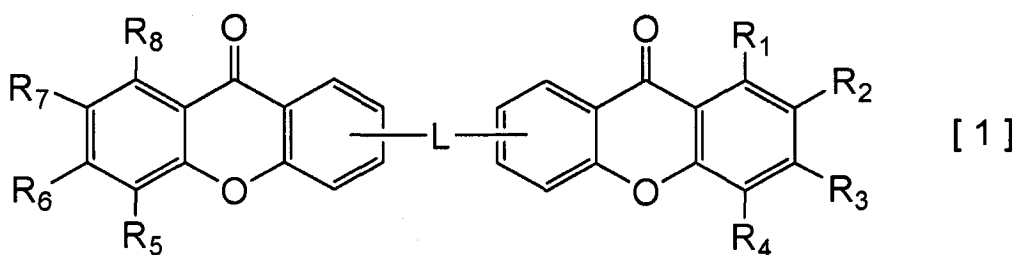
[0010] 发光层的主体材料的 T_1 能量低时，该能量无法充分迁移到发光层的客体材料，因此几乎无法实现足够高的发射。

[0011] 与发光层相邻的载流子传输层的 T_1 能量低时，几乎无法抑制能量从发光层向该相邻层的迁移。

[0012] 因此，提供具有高 T_1 能量和良好的电子注入性的咕吨酮化合物是有利的。也提供含有该咕吨酮化合物并且具有高发射效率 and 低驱动电压的有机发光器件。

[0013] 本发明提供由下述通式 [1] 表示的咕吨酮化合物：

[0014]



[0015] 其中 R_1 - R_8 各自独立地选自氢原子、具有 1-4 个碳原子的烷基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的苯并 [9,10] 菲基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的二苯并呋喃基和取代或未取代的二苯并噻吩基；和

[0016] L 表示单键、取代或未取代的二价苯、取代或未取代的二价联苯、取代或未取代的二价三联苯、取代或未取代的二价萘、取代或未取代的二价菲、取代或未取代的二价茚、取代或未取代的二价苯并 [9,10] 菲、取代或未取代的二价蒽、取代或未取代的二价二苯并呋喃、或取代或未取代的二价二苯并噻吩，其中该苯、该联苯、该三联苯、该萘、该菲、该茚、该苯并 [9,10] 菲、该蒽、该二苯并呋喃和该二苯并噻吩可具有具有 1-4 个碳原子的烷基作为取代基。

[0017] 根据本发明，能够提供具有高 T_1 能量和良好的电子注入性的咕吨酮化合物。还能够提供含有该咕吨酮化合物并且具有高发射效率 and 低驱动电压的有机发光器件。

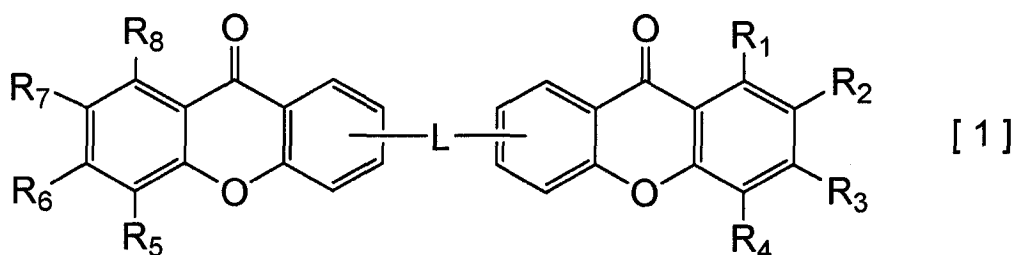
附图说明

[0018] 图 1 是有机发光器件和与该有机发光器件连接的开关元件的截面示意图。

具体实施方式

[0019] 本发明的实施方案提供由下述通式 [1] 表示的咕吨酮化合物。

[0020]



[0021] 通式 [1] 中， R_1 - R_8 各自独立地选自氢原子、具有 1-4 个碳原子的烷基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的苯并 [9,10] 菲基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的二苯并呋喃基、和取代或未取代的二苯并噻吩基。

[0022] 该苯、该联苯、该三联苯、该萘、该菲、该茚、该苯并 [9,10] 菲、该蒽、该二苯并呋喃和该二苯并噻吩可有具有 1-4 个碳原子的烷基作为取代基。

[0023] 具有 1-4 个碳原子的烷基的实例包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基和叔丁基。

[0024] 由 R_1 - R_8 表示的苯基、萘基、菲基、芴基、苯并 [9,10] 菲基、**蒽**基、二苯并呋喃基和二苯并噻吩基可均进一步包括取代基。

[0025] 这样的取代基的实例包括具有 1-4 个碳原子的烷基、芳基例如苯基、联苯基、萘基、菲基、芴基、**蒽**基、和苯并 [9,10] 菲基、二苯并呋喃基、和二苯并噻吩基。

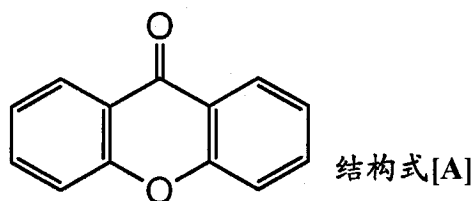
[0026] L 表示单键、取代或未取代的二价苯、取代或未取代的二价联苯、取代或未取代的二价三联苯、取代或未取代的二价萘、取代或未取代的二价菲、取代或未取代的二价芴、取代或未取代的二价苯并 [9,10] 菲、取代或未取代的二价**蒽**、取代或未取代的二价二苯并呋喃、或取代或未取代的二价二苯并噻吩。

[0027] L 表示单键时,由通式 [1] 所示的咕吨酮化合物具有如下结构,其中两个咕吨酮骨架彼此直接键合。L 表示二价连接基时,由通式 [1] 表示的咕吨酮化合物具有如下结构,其中两个咕吨酮骨架通过连接基彼此键合。L 可包括具有 1-4 个碳原子的烷基作为取代基。

[0028] 咕吨酮化合物的性质

[0029] 本实施方案的咕吨酮化合物是具有两个由以下结构式 A 表示的咕吨酮骨架的化合物。本文中,由结构式 A 表示的结构称为“咕吨酮骨架”。

[0030]



[0031] 由于咕吨酮骨架具有羰基,因此咕吨酮骨架具有高电子亲和性,因此该化合物具有高电子注入性。

[0032] 由于分子堆叠可能发生,因此在固态下电子容易在分子之间迁移。换言之,电子迁移率高。

[0033] 由于咕吨酮化合物具有两个咕吨酮骨架,因此与只包括一个咕吨酮骨架时相比,该咕吨酮化合物具有较高的无定形性。无定形性是指即使该化合物在高温条件下时也保持无定形状态而不结晶的固态下的化合物的性质。

[0034] 具有高无定形性的化合物可用于有机发光器件的有机化合物层。

[0035] 本实施方案的咕吨酮化合物具有高的最低受激三线态 (T_1) 能量。测定由结构式 A 表示的咕吨酮骨架自身的 T_1 能量以提供其解释。

[0036] 在 77K 的条件下对咕吨酮骨架的稀甲苯溶液进行磷光光谱测定并且由该光谱的 0-0 带估算 T_1 能量。

[0037] 结果表明由结构式 A 表示的咕吨酮骨架的 T_1 能量为 3.02eV 或者为基于波长的 410nm。该 T_1 能量高于蓝色波长区域 (440nm-480nm)。

[0038] 咕吨酮化合物通过具有取代基能够具有改善的无定形性。该取代基可引入通式 [1] 中的 R_1 位 - R_8 位。

[0039] 引入取代基时,本实施方案的咕吨酮化合物在其他溶剂中显示改善的溶解性。取代基的引入也抑制进行真空沉积时化合物的热分解。

[0040] 取代基可以是不使化合物整体的 T_1 能量降低的取代基。

[0041] 取代基提供高无定形性、溶解性和气相沉积的容易性而不使 T_1 降低。

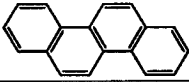
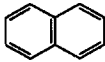
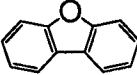
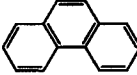
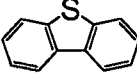
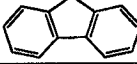
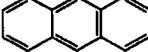
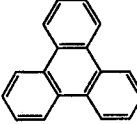
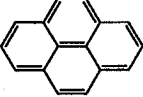
[0042] 引入烷基作为咕吨酮化合物的取代基时, 烷基可具有 1-4 个碳原子。这是因为具有 5 个以上碳原子的化合物使得该化合物不适合真空气相沉积, 尽管对 T_1 能量的影响小。

[0043] 引入芳基作为咕吨酮化合物的取代基时, 芳基可选自苯、萘、菲、蒽、苯并 [9,10] 菲、蒎、芘、二苯并呋喃和二苯并噻吩。特别地, 芳基优选选自苯、萘、菲、蒽、苯并 [9,10] 菲和蒎。

[0044] 这些芳基具有高 T_1 能量, 因此不使咕吨酮化合物的 T_1 能量降低。基于波长的这些取代基和参比, 即蒎和芘的 T_1 能量示于表 1 中。

[0045] [表 1]

[0046]

	结构式	基于波长的 T_1 能量		结构式	基于波长的 T_1 能量
苯		339 nm	蒎		500 nm
萘		472 nm	二苯并呋喃		417 nm
菲		459 nm	二苯并噻吩		415 nm
蒽		422 nm	蒎		672 nm
苯并 [9,10] 菲		427 nm	芘		589 nm

[0047] 咕吨酮化合物可具有引入通式 [1] 中的 R_1 - R_8 中的 R_2 和 R_7 中的至少一者中的取代基。取代基优选引入 R_2 和 R_7 两者。

[0048] 与通式 [1] 中的 R_2 和 R_7 键合的碳原子容易进行亲电反应, 因此将取代基引入 R_2 和 R_7 时使分子整体的稳定性改善。

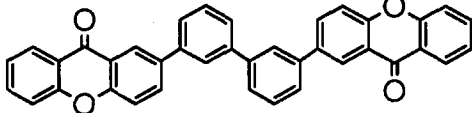
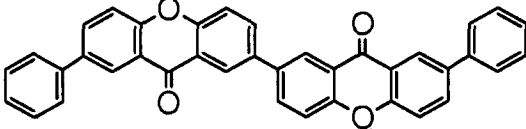
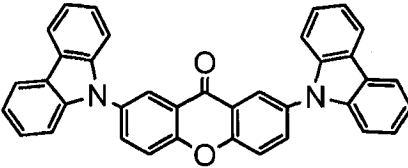
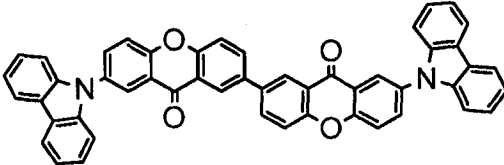
[0049] 与通式 [1] 中的 R_2 和 R_7 键合的碳原子容易进行亲电反应的原因在于, 相对于与形成咕吨酮骨架中的醚键的氧原子键合的碳原子, 这些碳原子位于对位。

[0050] 基于密度函数理论进行 B3LYP/6-31G* 能级的分子轨道计算以确定 PTL 1 中列出的化合物 1 和作为具有咪唑基的咕吨酮的二聚体的化合物 2 的 T_1 能量。

[0051] 也计算本实施方案的咕吨酮化合物的 T_1 能量并且与通过测定稀甲苯溶液中的磷光光谱而得到的结果进行比较。表 2 示出结果。

[0052] [表 2]

[0053]

	结构	基于波长的 T ₁ 能量 (计算值)	基于波长的 T ₁ 能量 (观察值)
例示化合物 A-7		411 nm	443 nm
例示化合物 C-1		427 nm	446 nm
化合物 1		486 nm	-
化合物 2		470	-

[0054] 本发明的两种咕吨酮化合物的 T₁ 能量的计算值和观察值之差为 32nm 和 19nm。

[0055] 基于该结果, 化合物 1 和化合物 2 的计算值与观察值之差也能估计为约 20-30nm。因此估计的观察值为约 506nm-516nm。该值小于咕吨酮骨架自身的 T₁ 能量。

[0056] 这表明: 由于化合物 1 和化合物 2 中含有的呋唑基影响咕吨酮骨架的 T₁ 能量, 因此这些化合物的分子整体的 T₁ 能量小。

[0057] 为了研究其原因, 通过分子轨道计算研究了电子分布。根据化合物 1 和化合物 2, 最高占有分子轨道 (HOMO) 定域于 N-呋唑基上并且最低未占分子轨道 (LUMO) 定域于咕吨酮骨架上。

[0058] 结果, 化合物 1 和化合物 2 进入电子传输 (CT) 受激态, 因此受激单线态 (S₁) 和 T₁ 能量显著降低。

[0059] 这表明, 为了保持咕吨酮骨架的高 T₁ 能量, 避免引入具有高 HOMO 能级能量的取代基, 例如呋唑基。

[0060] 从咕吨酮骨架的电子接受性的降低的观点出发, 引入给电子取代基, 例如 N-呋唑基或氨基基团也不利。

[0061] 本实施方案的咕吨酮化合物具有连接基 L。连接基 L 以及取代基影响分子整体的 T₁ 能量。

[0062] 因此, 通式 [1] 中的 L 可以是苯、萘、菲、蒽、苯并 [9,10] 菲、**蒽**、二苯并呋喃、二苯并噻吩、联苯或三联苯。

[0063] 除了作为用作取代基的芳基的实例命名的取代基以外, 联苯或三联苯能够用作连

接基。这是因为联苯的 T_1 为 445nm, 邻-三联苯的 T_1 为 464nm, 间-三联苯的 T_1 为 445nm, 和对-三联苯的 T_1 为 491nm, 它们足够高。

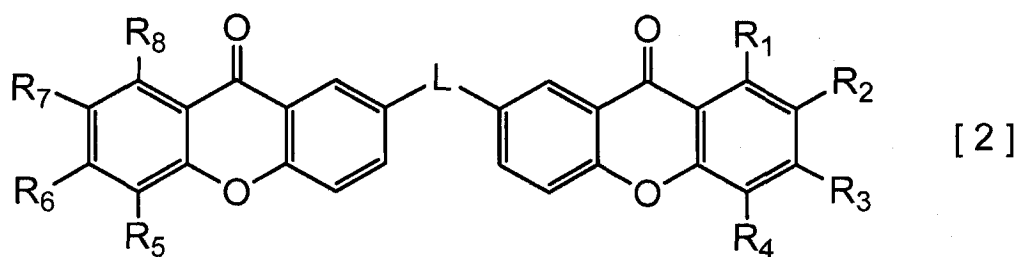
[0064] 通式 [1] 中的 L 可有具有 1-4 个碳原子的烷基作为取代基。L 具有烷基作为取代基时, 使分子整体的热稳定性和无定形性改善。

[0065] 通式 [1] 中的 L 可不具有影响 T_1 能量的取代基, 例如芳基。

[0066] 取决于通式 [1] 中 L 连接的位置, 能够改善化合物的稳定性。

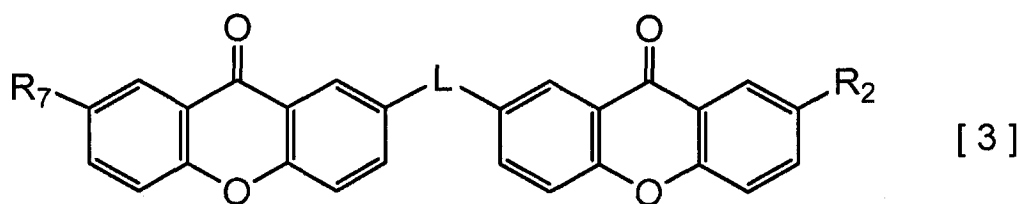
[0067] 具体地, 通式 [1] 中的 L 可连接于以下通式 [2] 中所示的位置。

[0068]



[0069] 通式 [2] 中的 R_1 - R_8 和 L 与通式 [1] 的那些相同。为了改善化合物的稳定性, 可将取代基引入 R_2 和 R_7 。因此, 由通式 [3] 表示的咕吨酮化合物特别有利。

[0070]



[0071] 通式 [3] 中的 R_2 和 R_7 与通式 [1] 中的那些相同, 除了它们不为氢原子以外。通式 [3] 中的 L 与通式 [1] 中的 L 相同。

[0072] 该咕吨酮化合物具有高 T_1 和电子迁移率, 因此可用于有机发光器件的有机化合物层。

[0073] 特别地, 该咕吨酮化合物可用作发光层的主体材料或者用作与发光层的阴极侧相邻的层的材料。

[0074] 主体材料是构成发光层的材料中具有最大的重量比的材料。客体材料是构成发光层的材料中具有小于主体材料的重量比并且可负责主要发光的材料。辅助材料是构成发光层的材料中具有比主体材料小的重量比并且辅助客体材料的发光的材料。辅助材料也称为主体材料 2。

[0075] 该咕吨酮化合物能够用作发蓝色或绿色磷光器件的发光层的主体材料。

[0076] 在此, 蓝色意味着发射波长在 440nm-480nm 的范围内, 绿色意味着发射波长在 500nm-530nm 的范围内。

[0077] 由于该咕吨酮化合物具有高电子迁移率, 因此该咕吨酮化合物能够用于发蓝色或绿色磷光器件的电子传输层或电子注入层。

[0078] 电子传输层是有机发光器件的有机化合物层中与发光层相邻并且传输电子的层。其也能称为有机发光器件的有机化合物层中与发光层的阴极侧相邻的层。

[0079] 该层可具有高于发光材料的 T_1 能量以防止能量从发光层向相邻层迁移。

[0080] 电子注入层是从电极接受电子并且将电子传输到电子传输层的层。

[0081] 电子注入层也能称为与阴极接触并且设置在电子传输层与阴极之间的层。

[0082] 该层可具有高电子注入性,因此具有深 LUMO 能级的化合物可用于该层。

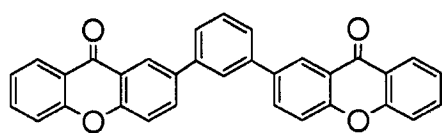
[0083] 术语“深 LUMO 或 HOMO 能级”意味着所述能级远离真空能级。LUMO 能级浅意味着该能级与真空能级接近。

[0084] 由于本发明的咕吨酮化合物具有低 LUMO 能级,因此该咕吨酮化合物能够用作电子注入材料、电子传输材料或空穴阻挡层或发光层的主体材料,由此能够降低器件的驱动电压。

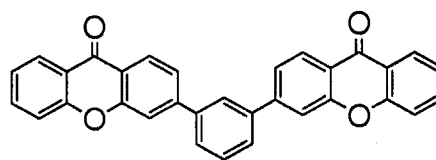
[0085] 这是因为, LUMO 能级低时,使来自与发光层的阴极侧相邻的空穴阻挡层或电子传输层的电子注入势垒降低。

[0086] 以下给出本发明的咕吨酮化合物的结构式的具体实例。本发明并不限于这些例示化合物。

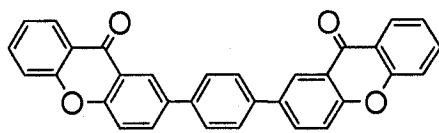
[0087]



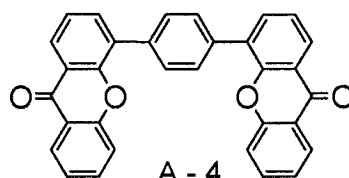
A - 1



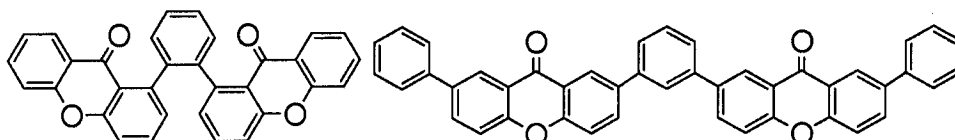
A - 2



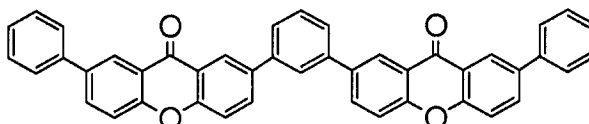
A - 3



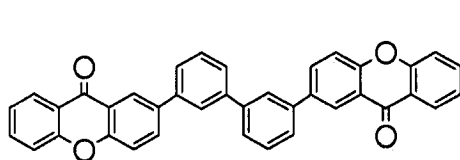
A - 4



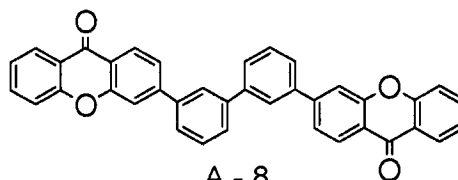
A - 5



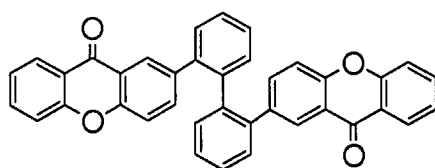
A - 6



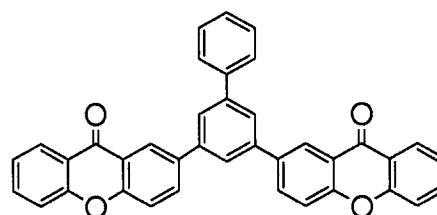
A - 7



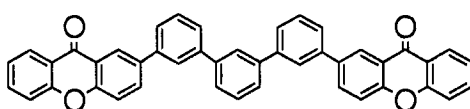
A - 8



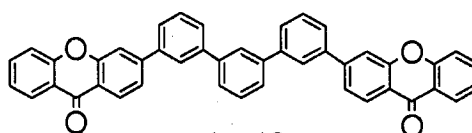
A - 9



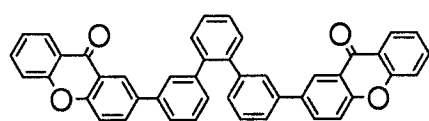
A - 10



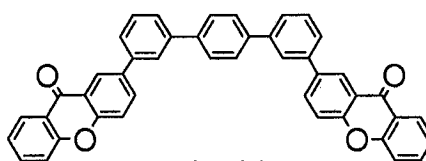
A - 11



A - 12

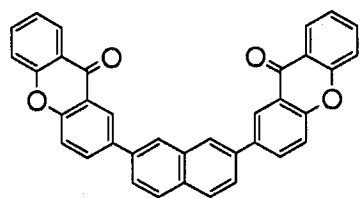


A - 13

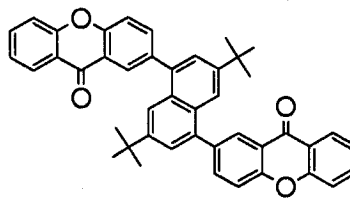


A - 14

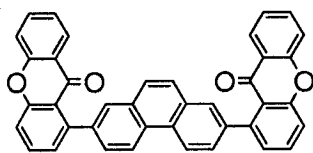
[0088]



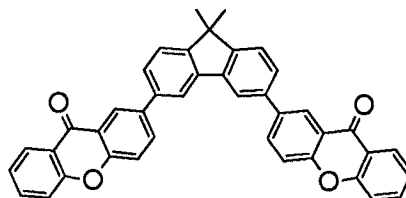
A - 15



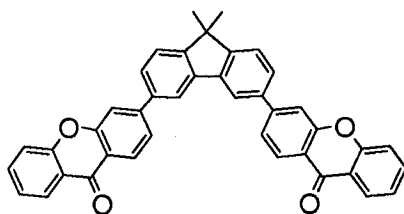
A - 16



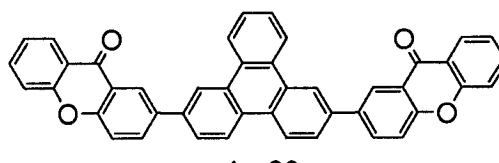
A - 17



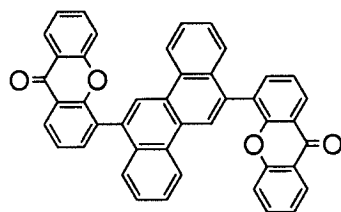
A - 18



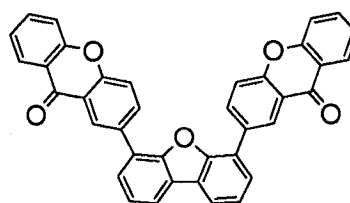
A - 19



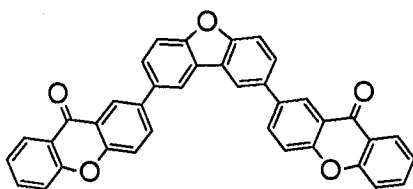
A - 20



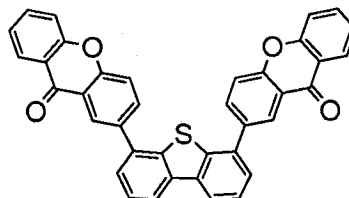
A - 21



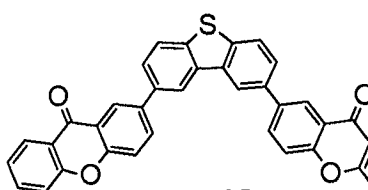
A - 22



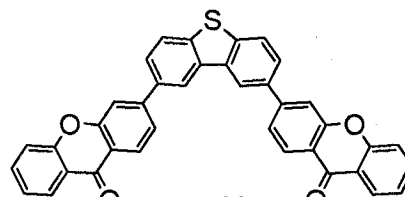
A - 23



A - 24

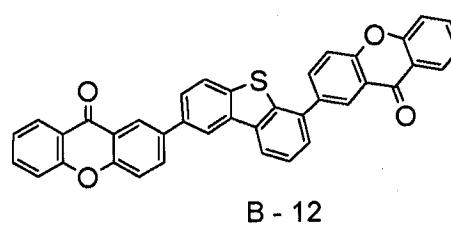
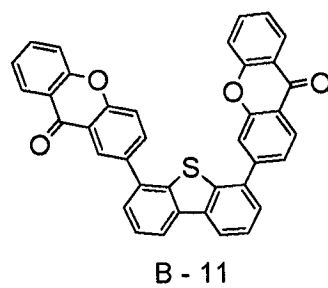
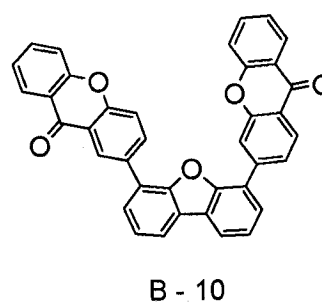
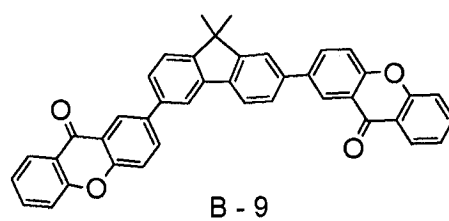
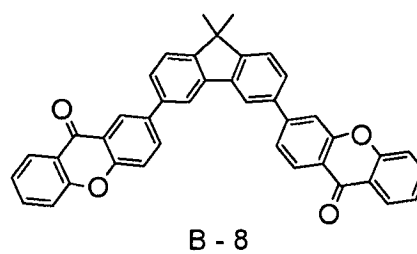
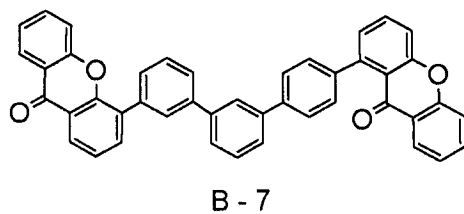
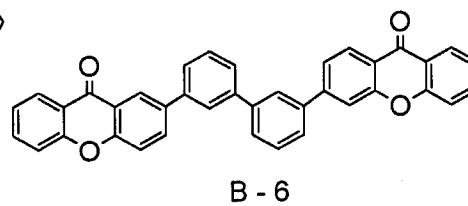
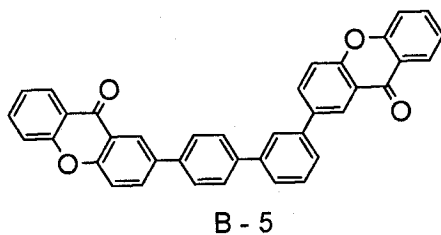
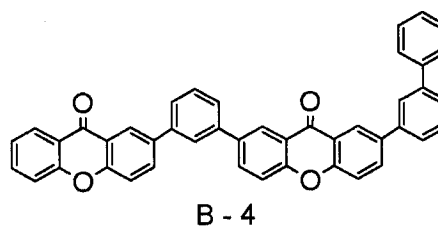
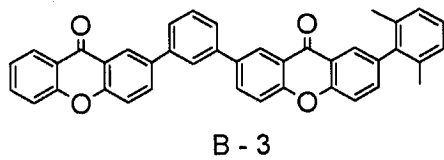
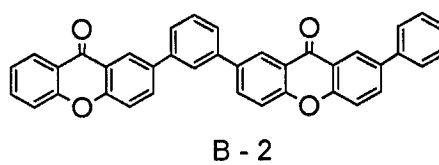
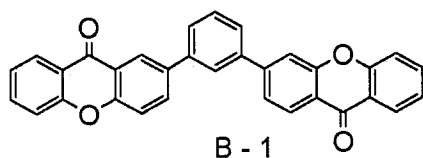


A - 25

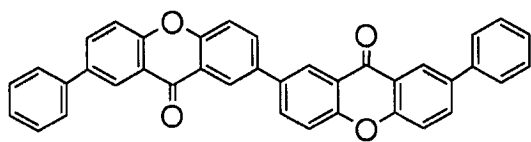


A - 26

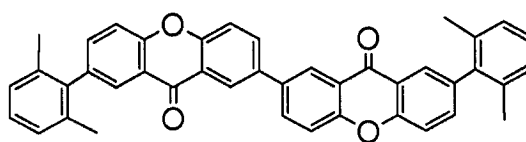
[0089]



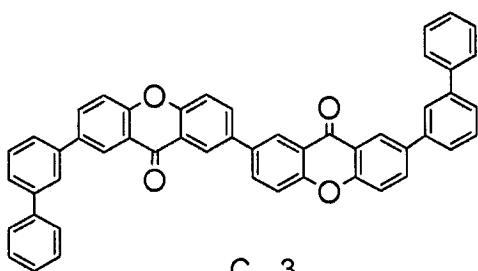
[0090]



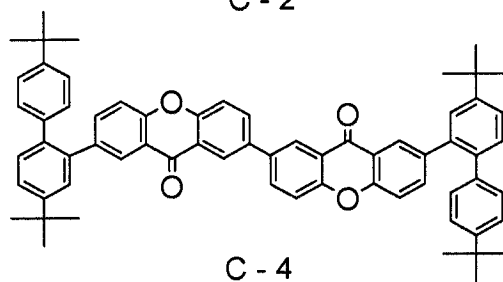
C - 1



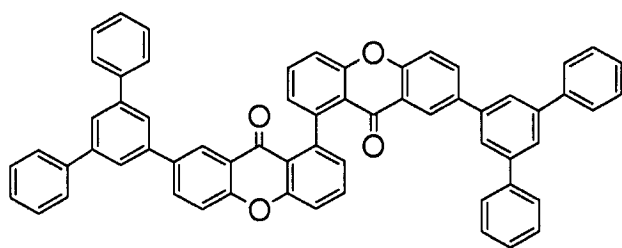
C - 2



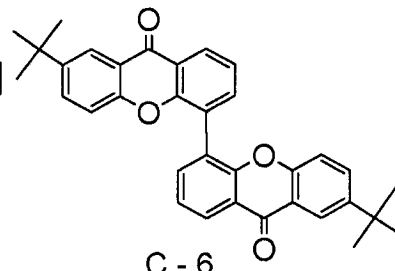
C - 3



C - 4

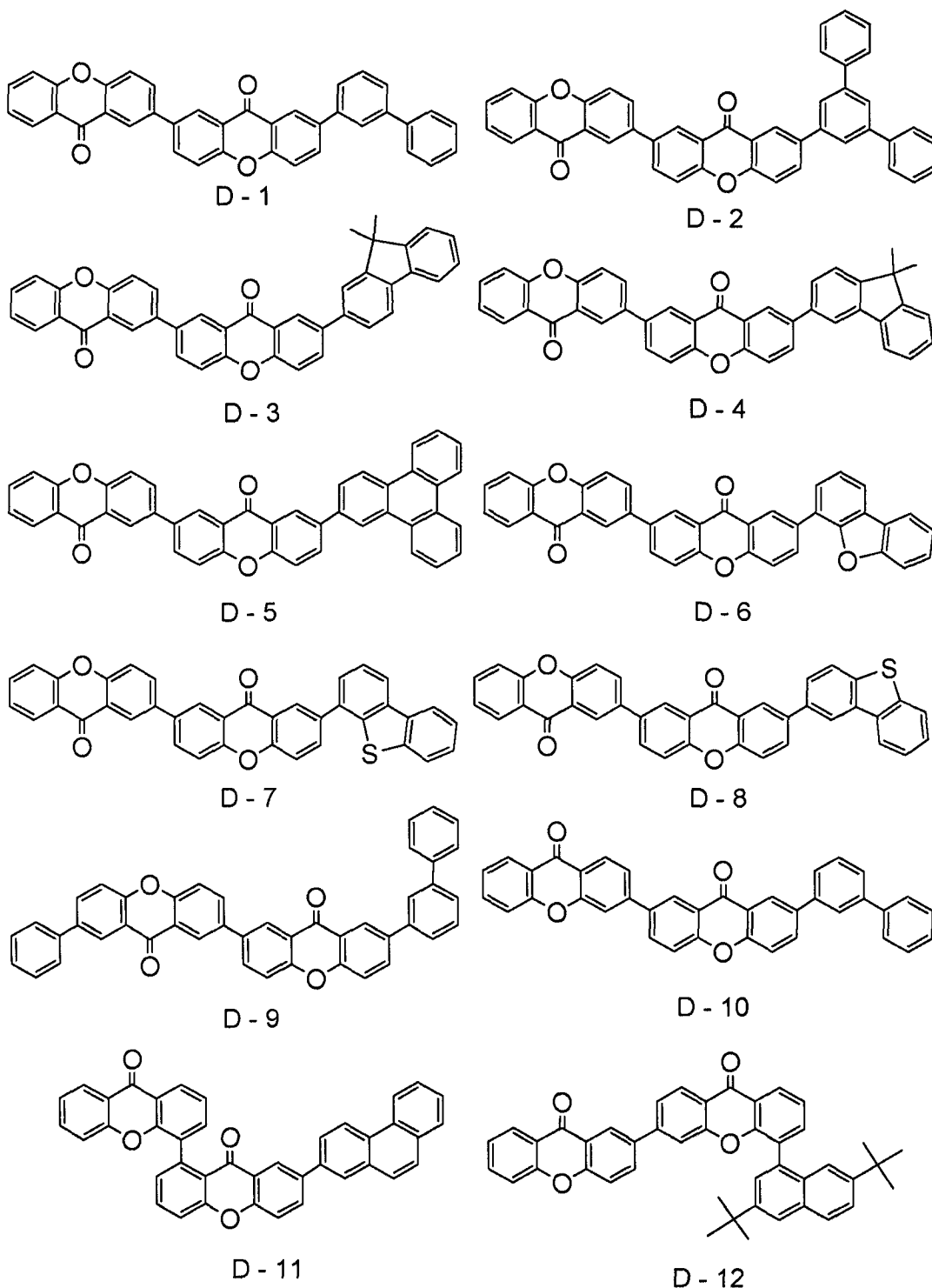


C - 5



C - 6

[0091]



[0092] 例示化合物的性质

[0093] 组 A 的例示化合物具有表示芳环取代基的 L 并且在分子内具有对称的平面或轴。两个咕吨酮骨架具有相似的电子状态,无电子分布的偏置,因此稳定。

[0094] 组 B 的例示化合物具有表示芳环取代基的 L 并且在分子内不具有对称的平面或轴。因此,在无定形状态下实现较高的稳定性。而且,通过改变取代基的位置和种类,能够微细地调节物性值。

[0095] 组 C 的例示化合物具有表示单键的 L 并且在分子内具有对称的平面或轴。电子分布没有偏置,因此这些化合物稳定。由于两个咕吨酮骨架彼此直接键合,因此使电子接受性

进一步提高,这有效地促进有机发光器件的电压降低。

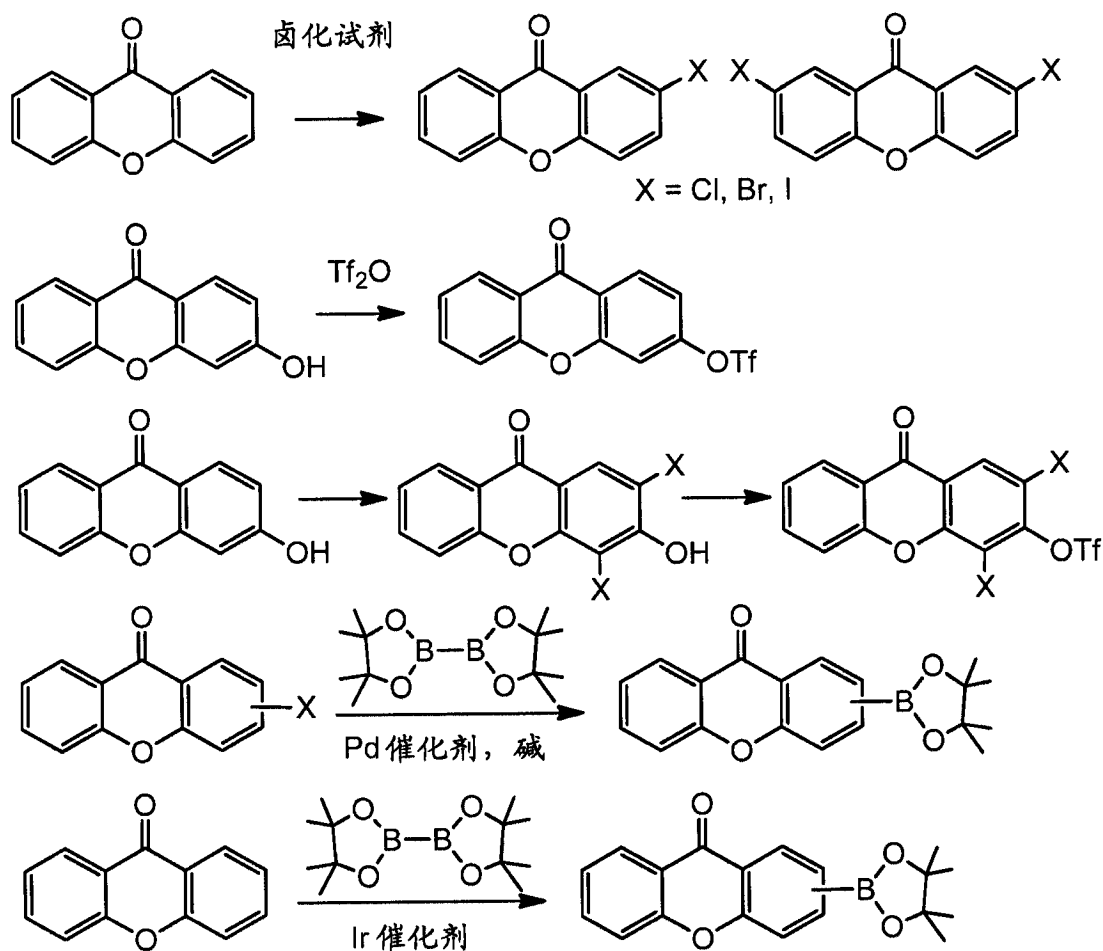
[0096] 组D的例示化合物具有表示单键的L并且在分子内不具有对称的平面或轴。因此,这些化合物对于降低电压和改善无定形性有效。通过改变取代基的位置和种类,能够微细地调节物性值。

[0097] 合成路线的说明

[0098] 现在对本发明的有机化合物的合成路线的一例进行说明。反应路线图如下。

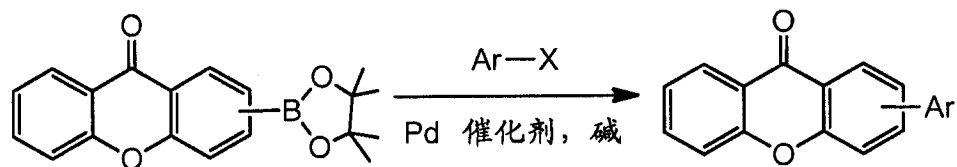
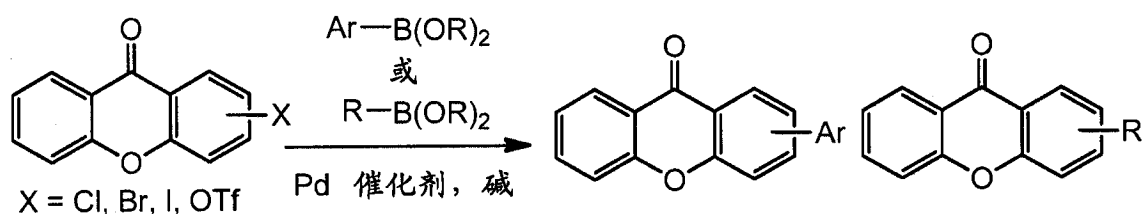
[0099] 咕吨酮及其衍生物可广泛地商购。其卤化物、三氟甲磺酸酯或硼酸酯能够容易地由可商购的产品合成。

[0100]



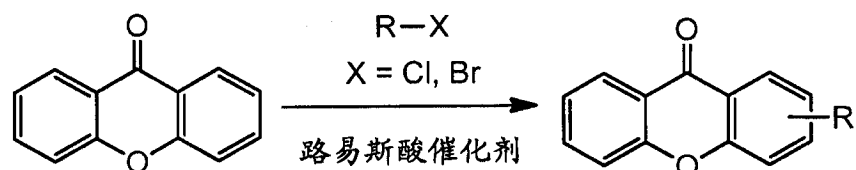
[0101] 接下来,将该卤化物、三氟甲磺酸酯和硼酸酯用于 Suzuki 偶合反应以将烷基和芳环基团引入咕吨酮骨架中。

[0102]



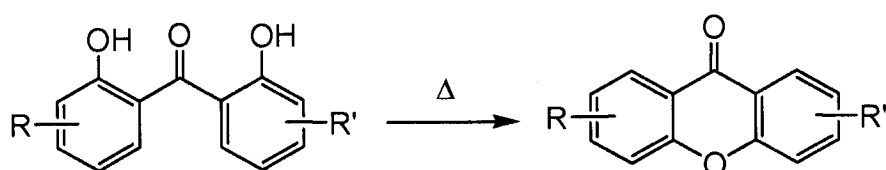
[0103] 或者,可采用 Friedel-Crafts 反应以将烷基引入咕吨酮骨架中。

[0104]



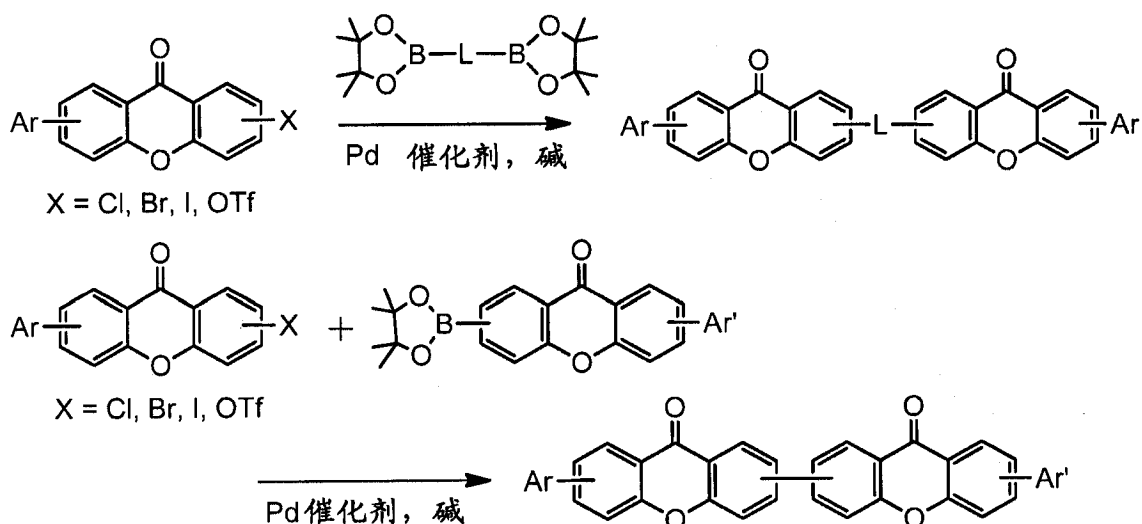
[0105] 或者,可将已具有反应性官能团或芳环基团的二羟基二苯甲酮衍生物用于进行脱水缩合反应以致随后建立咕吨酮骨架。

[0106]



[0107] 以多种方式将上述的基本反应彼此组合以合成具有所需的引入到通式 [1] 中 R_1 - R_8 中的所需位置的取代基的咕吨酮化合物。

[0108]



[0109] 根据实施方案的有机发光器件的性能

[0110] 根据本发明的实施方案的有机发光器件包括:作为电极对的阳极和阴极,和设置在该阳极和该阴极之间的有机化合物层。有机化合物层中,含有磷光材料的层是发光层。

[0111] 根据本实施方案的有机发光器件,有机化合物层中含有由通式 [1] 表示的咕吨酮

化合物。

[0112] 本实施方案的有机发光器件可包括一个或多个有机化合物层。

[0113] 只包括一个有机化合物层时,该有机层是发光层。

[0114] 包括两个或更多个有机化合物层时,这些层选自空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层等。两个或更多个层可选自这些层并且组合使用。

[0115] 根据本实施方案的有机发光器件的构成并不限于这些。例如,可采用各种其他层构成,例如,可在电极与有机化合物层之间的界面设置绝缘层,可设置粘合层或干涉层,电子传输层或空穴传输层可由具有不同电离电位的两层构成。

[0116] 该器件可为从基板侧电极发光的顶部发射型或者从基板的相反侧发光的底部发射型。该器件可以是两侧发光的类型。

[0117] 根据本实施方案的有机发光器件可含有由通式 [1] 表示的咕吨酮化合物作为电子传输层的材料或发光层的主体材料。

[0118] 将该咕吨酮化合物用于电子传输层时,该咕吨酮化合物可单独使用或者与其他化合物组合使用。

[0119] 发光层中主体材料的浓度为 50wt% -99.9wt%,并且优选为 80wt% -99.9wt%,相对于发光层的总重量。为了防止浓度猝灭,客体材料的浓度优选为 0.01wt% -10wt%。

[0120] 客体材料可均匀地分布在由主体材料组成的整个层中,可以通过具有浓度梯度而包含在该层中,或者可以包含在该层的特定部分中,由此产生只含有主体材料的部分。

[0121] 本实施方案的有机发光器件中,可含有由通式 [1] 表示的咕吨酮化合物作为发光层的辅助材料。这种情况下发光层的主体材料可以是具有高空穴传输性的化合物。

[0122] 这是因为本发明的咕吨酮化合物是具有高电子传输性的化合物。

[0123] 将具有高空穴传输性的化合物和具有高电子传输性的化合物组合使用时,发光层实现双极发射。

[0124] 组合的两种化合物的传输性能够调节发光层中的载流子平衡。

[0125] 应指出的是,迁移率为 $10^{-4}\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 以上时,空穴传输性和电子传输性“高”。该值能够通过飞行时间 (TOF) 技术测定。

[0126] 磷光材料的发射色并无特别限制,但可以是在 440nm-530nm 的范围内具有最大发射峰波长的蓝色至绿色。

[0127] 为了防止由来自发磷光器件的主体材料的 T_1 的无辐射失活引起的发射效率的降低,主体材料的 T_1 能量可高于作为客体材料的磷光材料的 T_1 能量。

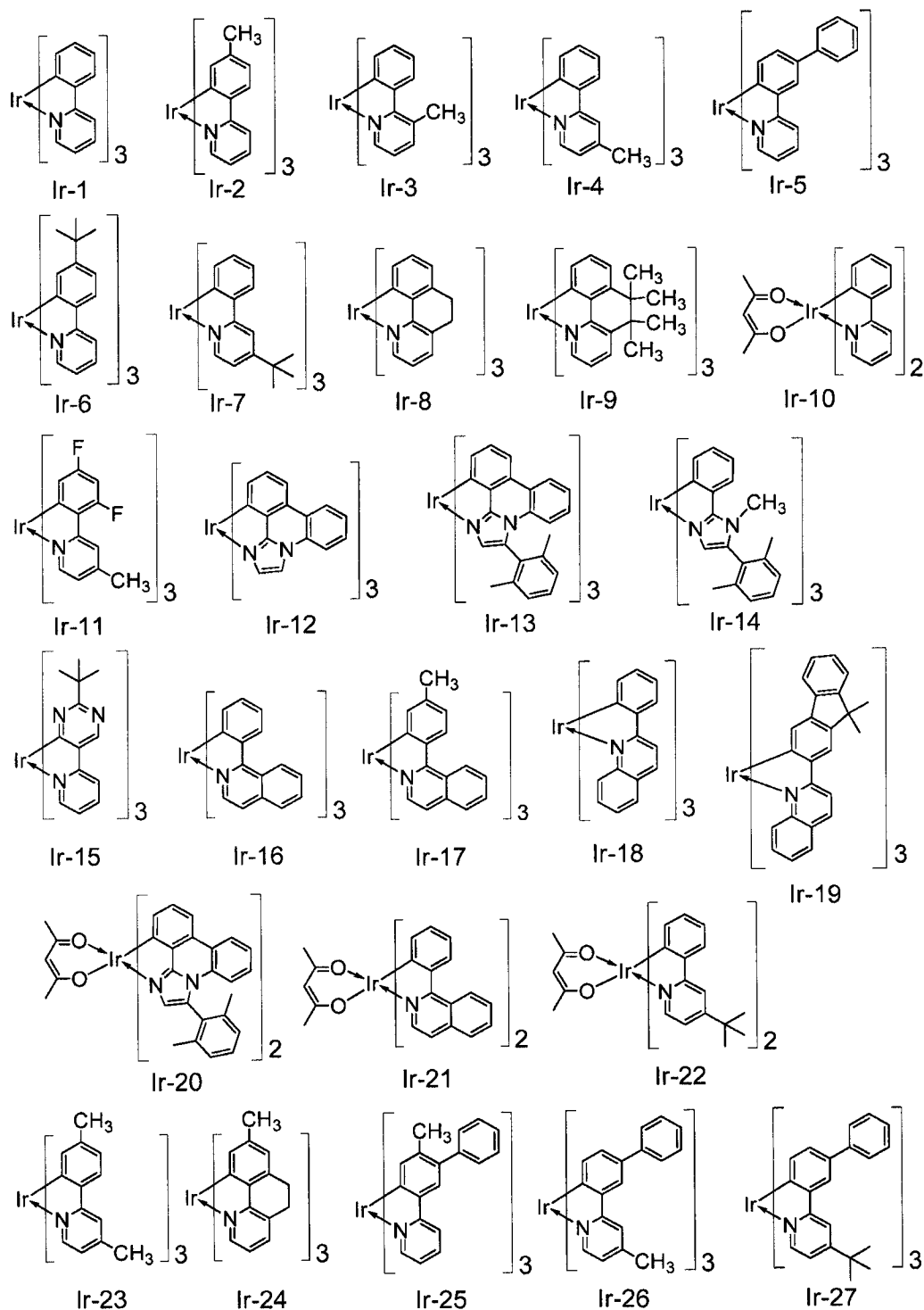
[0128] 由于作为咕吨酮化合物的中心发挥功能的咕吨酮骨架的 T_1 能量为 410nm,因此咕吨酮化合物的 T_1 能量高于蓝色磷光材料的 T_1 能量。

[0129] 因此,将咕吨酮化合物用于发蓝色至绿色磷光器件的发光层或者附近层时,能够实现高发射效率。

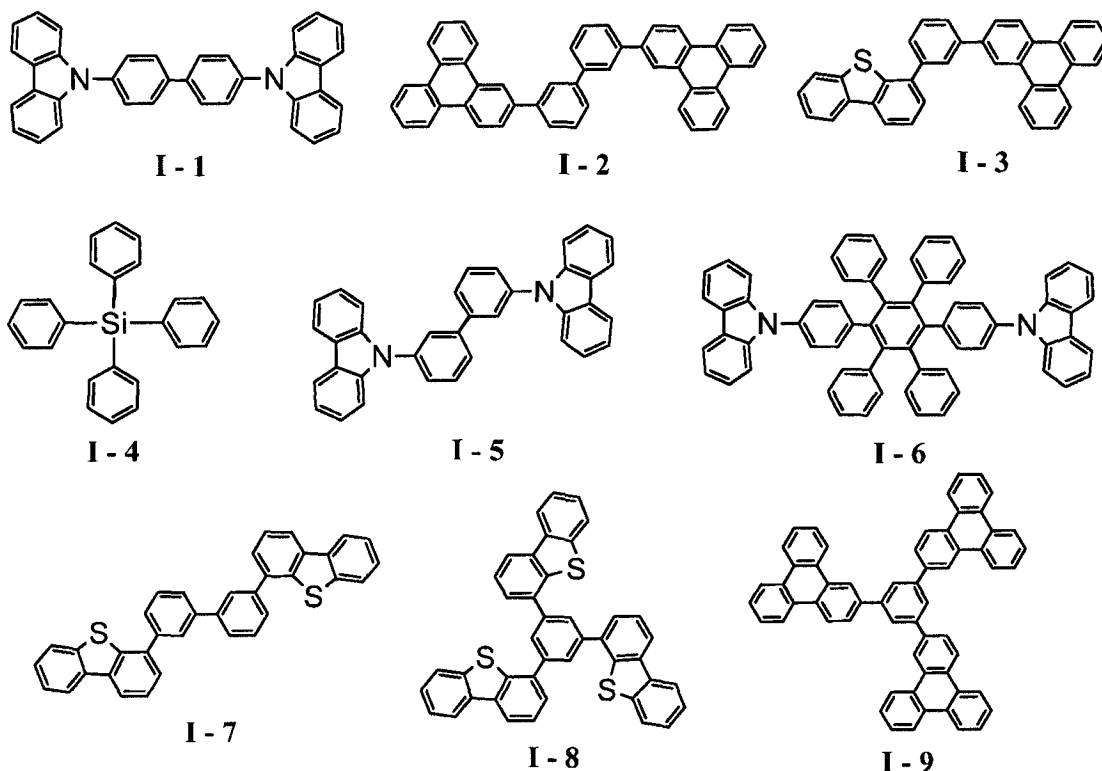
[0130] 将咕吨酮化合物用作磷光层中的电子传输材料、辅助材料或主体材料时,用作客体材料的磷光材料是金属络合物例如铱络合物、铂络合物、铕络合物、铜络合物、钕络合物或钇络合物。这些中,优选具有高磷光性的铱络合物。在发光层中可含有两种以上的磷光材料以辅助激子和载流子的传输。

[0131] 以下列出用作磷光材料的铱络合物的实例和主体材料的实例。这些实例并不限制本发明的范围。

[0132]



[0133]



[0134] 如果需要,除了咕吨酮化合物以外,可使用通常的低分子量或高分子量化合物。例如,可将空穴注入或传输化合物、主体材料、发光材料、或者电子注入或传输化合物组合使用。

[0135] 以下列出这些化合物的实例。

[0136] 空穴注入 / 传输材料能够是具有高空穴迁移率以致能够容易地将空穴从阳极注入并且能够容易地将注入的空穴传输到发光层的材料。具有空穴注入 / 传输性的低和高分子量材料的实例包括三芳基胺衍生物、苯二胺衍生物、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(噻吩)和其他导电聚合物。

[0137] 主要有助于发光功能的发光材料的实例包括上述的磷光客体材料、其衍生物、稠合化合物(例如茈萘衍生物、萘衍生物、茈萘衍生物、茈萘衍生物、并四苯衍生物、萘衍生物和红荧烯)、喹吖啶酮衍生物、香豆素衍生物、1,2-二苯乙烯衍生物、有机铝络合物例如三(8-羟基喹啉)铝、有机铍络合物、和聚合物衍生物例如聚(亚苯基亚乙烯基)衍生物、聚(茈萘)衍生物和聚(亚苯基)衍生物。

[0138] 可从能够容易地从阴极注入电子并且能够将注入的电子传输到发光层的材料中选择电子注入 / 传输材料。可通过考虑与空穴注入 / 传输材料的空穴迁移率的平衡来进行选择。电子注入 / 传输材料的实例包括噻二唑衍生物、噻唑衍生物、吡嗪衍生物、三唑衍生物、三嗪衍生物、喹啉衍生物、喹喔啉衍生物、菲咯啉衍生物和有机铝络合物。

[0139] 阳极材料可具有大的功函数。阳极材料的实例包括金属单质例如金、铂、银、铜、镍、钯、钴、硒、钒和钨或者它们的合金,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。也可使用导电性聚合物例如聚苯胺、聚吡咯和聚噻吩。这些阳极材料可单独使用或者组合使用。阳极可由一层或者两层以上构成。

[0140] 阴极材料可具有小的功函数。阴极材料的实例包括碱金属例如锂、碱土金属例如钙,和金属单质例如铝、钛、锰、银、铅和铬。金属单质可组合并且作为合金使用。例如,能够

使用镁-银、铝-锂和铝-镁合金等。也能够使用金属氧化物例如氧化铟锡 (ITO)。这些阴极材料可单独或组合使用。阴极可由一层或两层以上构成。

[0141] 通过以下方法形成有机发光器件中含有咕吨酮化合物和其他有机化合物的层。典型地,通过真空气相沉积、电离沉积、溅射、等离子体,和使用适当的溶剂的涂布(旋转涂布、浸渍、流延、Langmuir Blodgett 法和喷墨法)来形成薄膜。通过真空气相沉积或溶液涂布法形成层时,抑制结晶并且能够改善经时的稳定性。采用涂布法时,可附加地使用适当的粘结剂树脂以形成膜。

[0142] 粘结剂树脂的实例包括,但并不限于,聚乙烯基唑树脂、聚碳酸酯树脂、聚酯树脂、ABS 树脂、丙烯酸系树脂、聚酰亚胺树脂、酚醛树脂、环氧树脂、有机硅树脂和脲醛树脂。这些粘结剂树脂可作为均聚物单独使用或者作为共聚物两种以上组合使用。如果需要,可将已知的添加剂例如增塑剂、抗氧化剂和紫外线吸收剂组合使用。

[0143] 有机发光器件的用途

[0144] 本实施方案的有机发光器件可用于显示装置或照明装置。该有机发光器件也能够用作电子照相成像装置的曝光光源和液晶显示装置的背光。

[0145] 显示装置包括显示单元,显示单元包括本实施方案的有机发光器件。显示单元具有像素。每个像素具有本实施方案的有机发光器件和薄膜晶体管 (TFT) 元件,薄膜晶体管 (TFT) 元件是用于控制发射亮度的开关元件的实例。将 TFT 元件的漏电极或源电极与有机发光器件的阳极或阴极连接。显示装置能够用作个人电脑等的图像显示装置。

[0146] 显示装置可以是图像输入器件,该图像输入器件具有从面阵 CCD、线阵 CCD、存储卡等输入图像数据并且将输入的图像在显示单元中输出的输入单元。显示装置可用作成像装置或喷墨打印机的显示单元并且可具有显示从外部输入的图像数据的图像输出功能和通过其输入图像处理数据的操作面板的输入功能。显示装置可用作多功能打印机的显示单元。

[0147] 接下来,参照图 1 对使用根据本实施方案的有机发光器件的显示装置进行说明。

[0148] 图 1 是包括本实施方案的有机发光器件和作为与该有机发光器件连接的开关元件的一例的 TFT 元件的显示装置的横截面示意图。图中,示出了两对有机发光器件和 TFT 元件。具体结构如下。

[0149] 显示器包括基板 1 例如玻璃和用于保护 TFT 元件和有机化合物层的防湿膜 2,防湿膜 2 设置在基板 1 上。该显示器还包括金属栅电极 3、栅绝缘膜 4 和半导体层 5。

[0150] TFT 元件 8 包括半导体层 5、漏电极 6 和源电极 7。绝缘膜 9 设置在 TFT 元件 8 上。通过接触孔 10 将有机发光器件的阳极 11 与源电极 7 连接。显示装置的构成并不限于此,只要将阳极和阴极中的一者与 TFT 元件的源电极和漏电极中的一者连接。

[0151] 图中,将有机化合物层 12 表示为一层,但由多层构成。在阴极 13 上设置用于抑制有机发光器件的劣化的第一保护层 14 和第二保护层 15。

[0152] 本实施方案的显示装置中,开关元件并无特别限制。例如,可使用单晶硅基板、金属-绝缘体-金属 (MIM) 元件或 a-Si 元件。

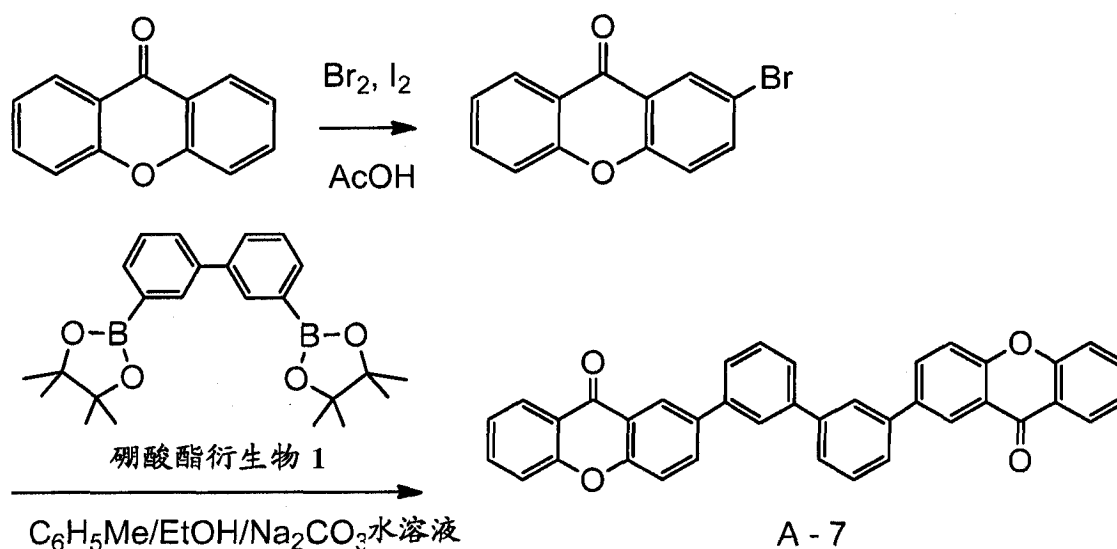
[0153] 实施例

[0154] 现在对实施例进行说明。本发明并不限于这些实施例。

[0155] 实施例 1

[0156] 例示化合物 A-7 的合成

[0157]



[0158] 向 100mL 圆底烧瓶中,放入下述的试剂和溶剂。

[0159] 咕吨酮 :5.0g (26mmol)

[0160] 溴 :16g (102mmol)

[0161] 碘 :50mg (0.20mmol)

[0162] 醋酸 :20mL

[0163] 在氮气中加热和搅拌下在 100℃下将得到的反应溶液回流 5 小时。反应完成时,将氯仿和饱和的亚硫酸钠水溶液添加到该反应溶液中并且继续搅拌直至溴的颜色消失。将有机层分离,用饱和的碳酸钠水溶液洗涤,用硫酸镁干燥,并且过滤。在减压下将滤液中的溶剂蒸馏出。用硅胶柱(甲苯:100%)对沉淀的固体进行纯化。结果,得到了 2.9g(收率:41%)的 2-溴咕吨酮和 2.2g(收率:25%)的 2,7-二溴咕吨酮。

[0164] 将下述试剂和溶剂放入 50mL 圆底烧瓶中。

[0165] 2-溴咕吨酮 :1.5g (5.4mmol)

[0166] 硼酸酯衍生物 1 :1.0g (2.5mmol)

[0167] 四(三苯基磷)钯(0) :0.29g (0.25mmol)

[0168] 甲苯 :10mL

[0169] 乙醇 :2mL

[0170] 2M 碳酸钠水溶液 :6mL

[0171] 在氮气中加热和搅拌下将该反应溶液回流 12 小时。反应完成时,将沉淀的固体过滤并且用水、甲醇和丙酮洗涤。在加热下将得到的固体溶解在氯苯中并且通过将该溶液热滤而将不溶物除去。在减压下将滤液中的溶剂蒸馏出并且在氯苯/庚烷系中将沉淀的固体重结晶。在 150℃下将得到的晶体真空干燥并且通过在 10^{-1}Pa 和 370℃下升华来纯化。结果,得到了 0.44g(收率:33%)的具有高纯度的例示化合物 A-7。

[0172] 通过基质辅助激光解吸离子化-飞行时间质谱(MALDI-TOF-MS)确认了该化合物的 M^+ ,即 542.2。

[0173] 通过质子核磁共振波谱($^1\text{H-NMR}$)确认该化合物的结构。

[0174] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500MHz) δ (ppm) :8.65 (2H, d), 8.39 (2H, dd), 8.08 (2H, dd),

7.96 (2H, bs), 7.78–7.74 (2H, m), 7.74–7.69 (4H, m), 7.65–7.58 (4H, m), 7.55 (2H, d), 7.44–7.39 (2H, m)

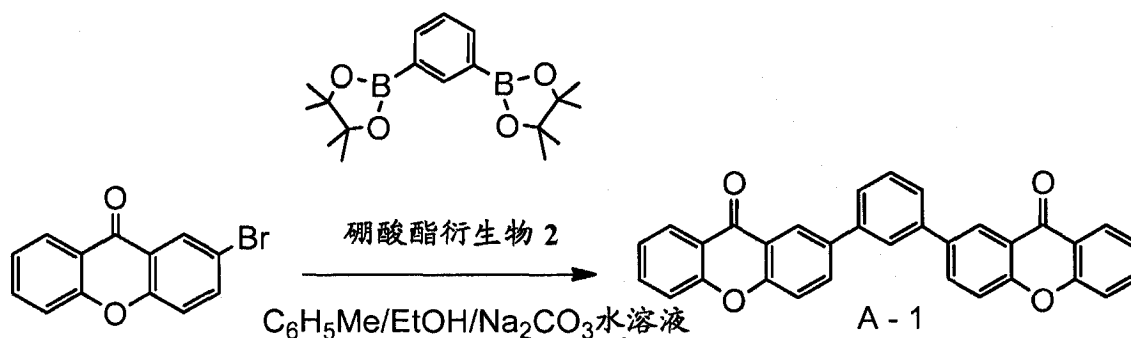
[0175] 采用下述方法测定例示化合物 A-7 的 T_1 能量。

[0176] 在 77K 和 350nm 的激发波长下在 Ar 气氛中测定例示化合物 A-7 的稀甲苯溶液 (1×10^{-5} M) 的磷光光谱。由得到的磷光光谱的 0-0 带 (第一发射峰) 的峰值波长计算 T_1 能量。基于波长, T_1 能量为 443nm。

[0177] 实施例 2

[0178] 例示化合物 A-1 的合成

[0179]



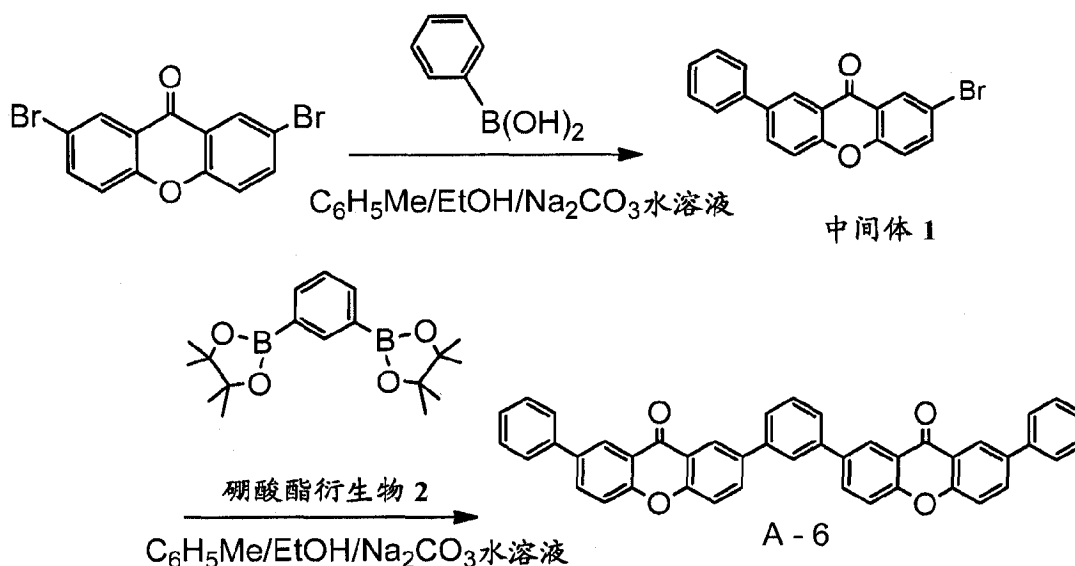
[0180] 除了将实施例 1 中使用的硼酸酯衍生物 1 变为硼酸酯衍生物 2 以外,如实施例 1 中那样得到了例示化合物 A-1。

[0181] 通过 MALDI-TOF MS 确认该化合物的 M^+ , 即 466.1。

[0182] 实施例 3

[0183] 例示化合物 A-6 的合成

[0184]



[0185] 将下述试剂和溶剂放入 100mL 圆底烧瓶中。

[0186] 2,7-二溴咕吨酮:3.1g(8.6mmol)

[0187] 苯基硼酸:1.1g(8.6mmol)

[0188] 四(三苯基膦)钯(0):0.50g(0.43mmol)

[0189] 甲苯:20mL

[0190] 乙醇 :2mL

[0191] 2M 碳酸钠水溶液 :10mL

[0192] 在氮气中搅拌和加热下将该反应溶液回流 10 小时。反应完成时,将有机层分离,用硫酸镁干燥并且过滤。在减压下将得到的滤液中的溶剂蒸馏出。用硅胶柱(氯仿:庚烷 = 1 : 1)对沉淀的固体纯化。结果,得到了 1.24g(收率 :41%)的中间体 1。

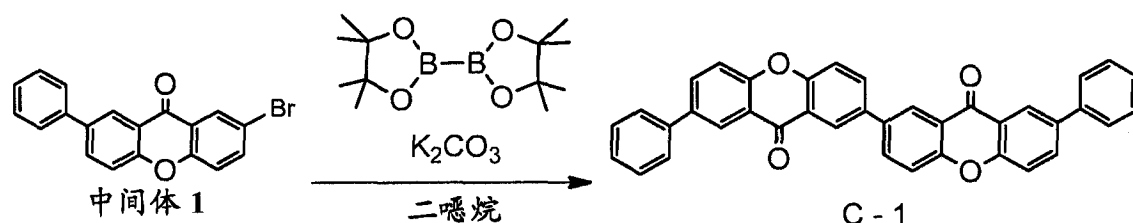
[0193] 除了将实施例 2 中使用的 2- 溴咕吨酮变为中间体 1 以外,如实施例 2 中那样合成了例示化合物 A-6。

[0194] 通过 MALDI-TOF MS 确认了该化合物的 M^+ ,即 618. 2。

[0195] 实施例 4

[0196] 例示化合物 C-1 的合成

[0197]



[0198] 将下述试剂和溶剂放入 100mL 圆底烧瓶中。

[0199] 中间体 1 :1. 0g(2. 9mmol)

[0200] 双(频哪醇)二硼 :0. 45g(1. 8mmol)

[0201] 碳酸钾 :2. 0g(15mmol)

[0202] 双(三苯基膦)钯(II) 二氯化物 :0. 20g(0. 29mmol)

[0203] 二噁烷 :15mL

[0204] 在氮气中加热和搅拌下将该反应溶液回流 12 小时。反应完成时,将沉淀的固体过滤并且用水、甲醇和丙酮洗涤。在加热下将得到的固体溶解在氯苯中并且通过将该溶液热滤而将不溶物除去。在减压下将滤液中的溶剂蒸馏出并且用氯苯/庚烷系将沉淀的固体重结晶。在 150℃下将得到的晶体真空干燥并且通过在 10^{-1} Pa 和 380℃下升华来纯化。结果,得到了 0. 45g(收率 :57%)的具有高纯度的例示化合物 C-1。

[0205] 通过 MALDI-TOF MS 确认了该化合物的 M^+ ,即 542. 2。

[0206] 通过 $^1\text{H-NMR}$ 确认了该化合物的结构。

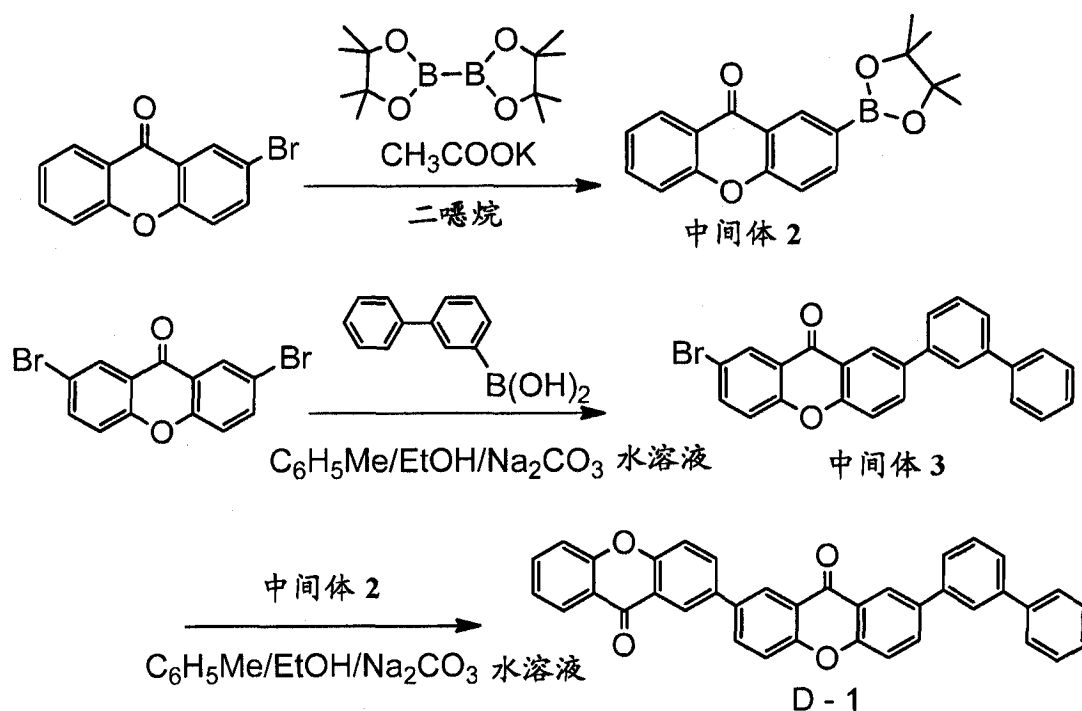
[0207] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500MHz) δ (ppm) :8. 69(2H, d), 8. 62(2H, d), 8. 14(2H, dd), 8. 02(2H, dd), 7. 74-7. 70(4H, m), 7. 68(2H, d), 7. 64(2H, d), 7. 53-7. 48(4H, m), 7. 43-7. 39(2H, m)

[0208] 如实施例 1 中那样测定例示化合物 C-1 的 T_1 能量。基于波长,该 T_1 能量为 446nm。

[0209] 实施例 5

[0210] 例示化合物 D-1 的合成

[0211]



[0212] 将下述试剂和溶剂放入 200mL 圆底烧瓶中。

[0213] 2- 溴咕吨酮 :5.0g (18mmol)

[0214] 双 (频哪醇) 二硼 :5.5g (22mmol)

[0215] [1,1' - 双 (二苯基膦基) 二茂铁] 钯 (II) 二氯化物二氯甲烷加成物 : 0.74g (0.91mmol)

[0216] 醋酸钾 :3.2g (33mmol)

[0217] 二噁烷 :40mL

[0218] 在氮气中加热和搅拌下将该反应溶液回流 3 小时。反应完成时,通过过滤将沉淀的盐除去。在减压下将得到的滤液中的溶剂蒸馏出。用硅胶柱 (醋酸乙酯 : 庚烷 = 1 : 2) 对沉淀的固体进行纯化。结果,得到了 5.1g (收率 :87%) 的中间体 2。

[0219] 除了将实施例 3 中中间体 1 的合成中使用的苯基硼酸变为 3- 联苯硼酸以外,采用相同的在实施例 3 中合成中间体 1 的方法得到了中间体 3。

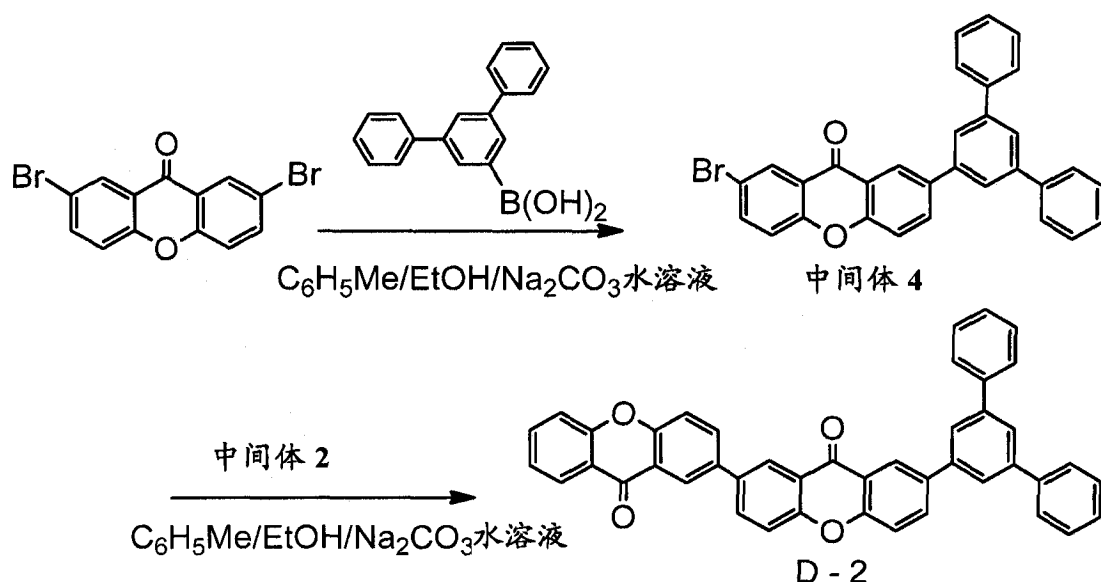
[0220] 除了将实施例 1 的合成例示化合物 A-7 中使用的 2- 溴咕吨酮变为中间体 3 并且将硼酸酯衍生物 1 变为中间体 2 (1.1 当量,相对于中间体 3) 以外,采用相同的合成例示化合物 A-7 的方法得到了例示化合物 D-1。

[0221] 通过 MALDI-TOF MS 确认了该化合物的 M^+ , 即 542.2。

[0222] 实施例 6

[0223] 例示化合物 D-2 的合成

[0224]



[0225] 除了将实施例 3 中中间体 1 的合成中使用的苯基硼酸变为 3,5-二苯基苯基硼酸以外,采用相同的在实施例 3 中合成中间体 1 的方法得到了中间体 4。

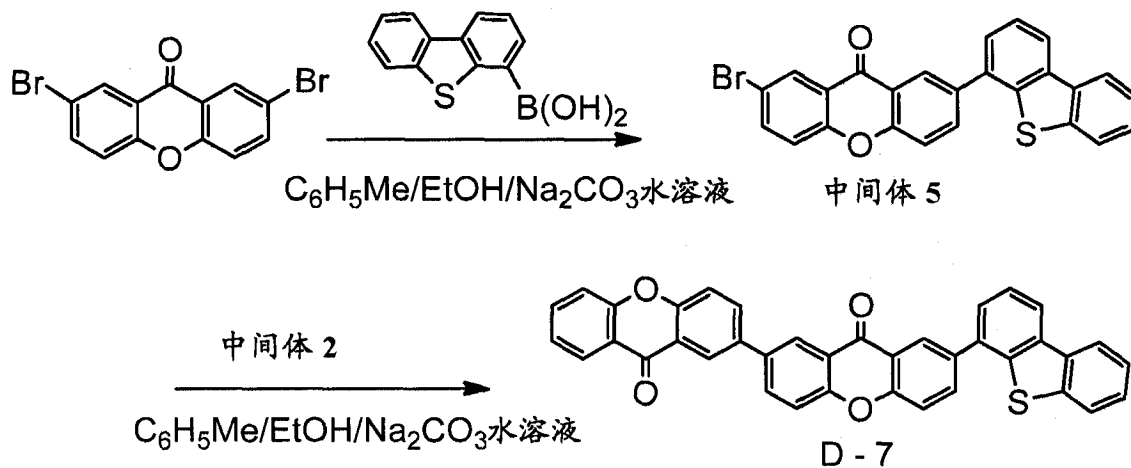
[0226] 除了将实施例 5 中例示化合物 D-1 的合成中使用的中间体 3 变为中间体 4 以外,采用相同的在实施例 5 中合成例示化合物 D-1 的方法得到了例示化合物 D-2。

[0227] 通过 MALDI-TOF MS 确认了该化合物的 M^+ , 即 618. 2。

[0228] 实施例 7

[0229] 例示化合物 D-7 的合成

[0230]



[0231] 除了将实施例 3 中中间体 1 的合成中使用的苯基硼酸变为二苯并噻吩-4-基硼酸以外,采用相同的在实施例 3 中合成中间体 1 的方法得到了中间体 5。

[0232] 除了将实施例 5 中例示化合物 D-1 的合成中使用的中间体 3 变为中间体 5 以外,采用相同的在实施例 5 中合成例示化合物 D-1 的方法得到了例示化合物 D-7。

[0233] 通过 MALDI-TOF MS 确认了该化合物的 M^+ , 即 572. 1。

[0234] 实施例 8

[0235] 有机发光器件的制备

[0236] 本实施例中,采用以下方法制备具有包括在基板上依次形成的阳极、空穴传输层、

发光层、空穴阻挡层、电子传输层和阴极的结构有机发光器件。

[0237] 在玻璃基板上溅射沉积氧化铟锡 (ITO) 以形成用作阳极的厚 120nm 的膜。将该基板用作透明导电性支撑基板 (ITO 基板)。在 10^{-5} Pa 真空室内在电阻加热下采用真空气相沉积, 在 ITO 基板上连续形成以下的有机化合物层和电极层。进行该方法以致相对电极的面积为 3mm^2 。

[0238] 空穴传输层 (40nm) HTL-1

[0239] 发光层 (30nm), 主体材料 1 : I-1, 主体材料 2 : 无, 客体材料 : Ir-1 (10wt%)

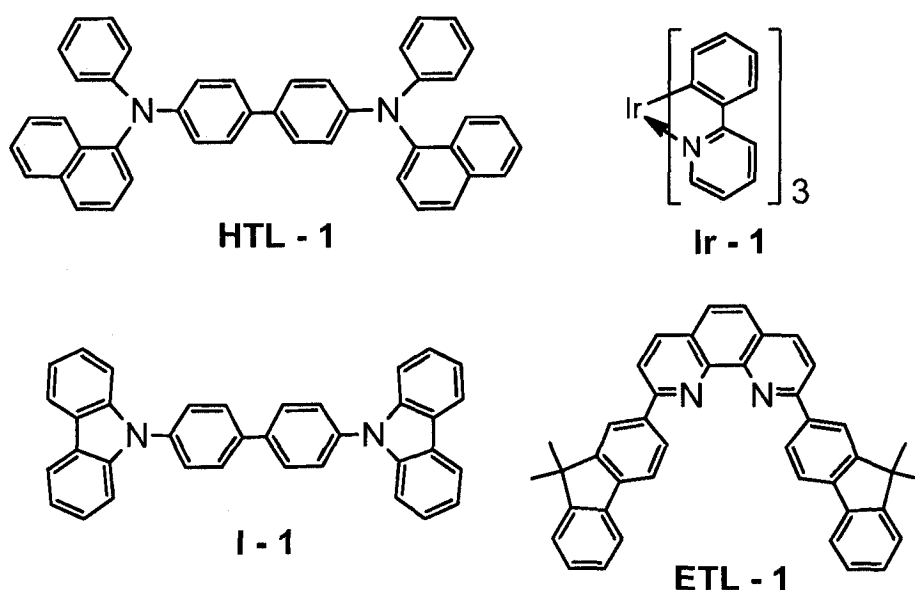
[0240] 空穴阻挡 (HB) 层 (10nm) A-7

[0241] 电子传输层 (30nm) ETL-1

[0242] 金属电极层 1 (0.5nm) LiF

[0243] 金属电极层 2 (100nm) Al

[0244]



[0245] 在干燥空气中将保护玻璃板放置在有机发光器件上以防止由水分的吸附引起的劣化并且用丙烯酸系树脂粘合剂密封。于是, 制备得到有机发光器件。

[0246] 用由 Keithley Instruments Inc. 生产的 2700 系列安培计测定有机发光器件的电流-电压特性, 并且用由 TOPCON CORPORATION 制备的 BM7-fast 测定发射亮度。将 5.0V 的电压施加于用作正极的 ITO 电极和用作负极的铝电极。发射效率为 56cd/A 并且观察到亮度为 1920cd/m^2 的绿光发射。器件的 CIE 色度坐标为 $(x, y) = (0.34, 0.62)$ 。

[0247] 实施例 9-19

[0248] 如实施例 8 中那样但用不同的空穴阻挡材料 (HB 材料)、发光层的主体材料 1 和主体材料 2 (15wt%) 和客体材料 (10wt%) 制备器件。如实施例 8 中那样对器件进行了评价。将在 2000cd/m^2 下的发射效率、施加电压和发射色示于表 3 中。

[0249] [表 3]

[0250]

实施例 No.	HB 材 料	主体材料 1	主体材料 2	客体材 料	发射效率 (cd/A)	电压 (V)	发射色
9	A-7	I-1	A-7	Ir-1	61	5.0	绿色
10	A-7	I-5	无	Ir-13	10	6.6	蓝色
11	A-6	I-1	无	Ir-1	53	5.4	绿色

[0251]

12	A-6	I-2	A-6	Ir-1	58	5.2	绿色
13	C-1	I-2	无	Ir-1	56	5.2	绿色
14	C-1	I-1	D-1	Ir-3	63	4.9	绿色
15	D-1	I-1	无	Ir-1	52	5.5	绿色
16	D-1	I-3	D-1	Ir-4	56	5.6	绿色
17	D-2	I-4	无	Ir-15	12	6.5	蓝色-绿色
18	D-2	I-5	D-7	Ir-15	16	6.4	蓝色-绿色
19	A-1	I-6	A-1	Ir-13	11	6.8	绿色

[0252] 结果表示将本发明的咕吨酮化合物用作发磷光器件的电子传输材料或发光层材料时,能够实现高发射效率。

[0253] 尽管已参照例示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例示实施方案。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。

[0254] 本申请要求于 2010 年 11 月 4 日提交的日本专利申请 No. 2010-247857 的权益,由此通过引用将其全文并入本文。

[0255] 附图标记列表

[0256] 8 TFT 元件

[0257] 11 阳极

[0258] 12 有机化合物层

[0259] 13 阴极

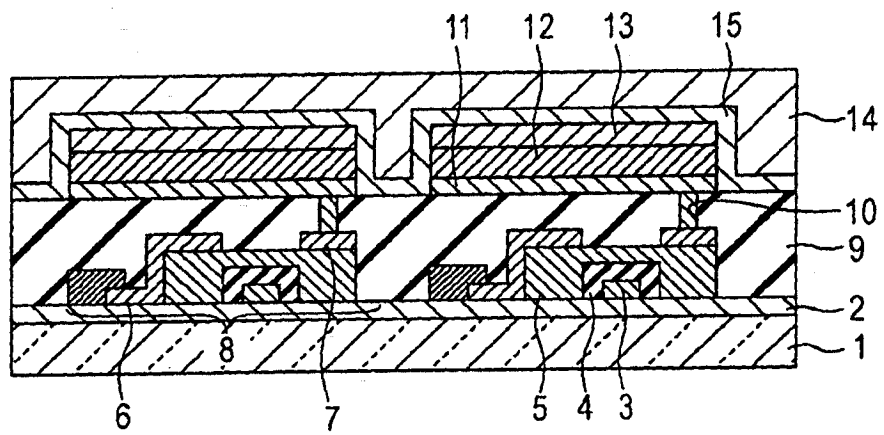


图 1