

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01L 51/50 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580027111.0

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 100570921C

[22] 申请日 2005.9.23

US06605373B2 2003.8.12

[21] 申请号 200580027111.0

EP01310539B1 2003.5.14

[30] 优先权

Synthese und Konformation von Spiroacridanen. Tritschler et al. Chemische Berichte, Vol. 117 No. 8. 1984

[32] 2004.9.24 [33] KR [31] 10-2004-0077245

审查员 张丹

[86] 国际申请 PCT/KR2005/003176 2005.9.23

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司

[87] 国际公布 WO2006/080643 英 2006.8.3

代理人 朱梅 徐志明

[85] 进入国家阶段日期 2007.2.9

[73] 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

[72] 发明人 赵昱东 金芝垠 全柄宣 郑栋燮
尹锡喜 文济民

权利要求书 33 页 说明书 53 页 附图 1 页

[56] 参考文献

WO9309074A2 1993.5.13

US06613454B2 2003.9.23

US06630254B2 2003.10.7

[54] 发明名称

新化合物和使用该化合物的有机发光器件(4)

[57] 摘要

本发明所公开的为一种有机发光器件。该有机发光器件包括第一电极、包括发光层的有机材料层和第二电极。第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构，且有机材料层中的至少一层包括由化学式 1 表示的化合物或引入热固化或可光致交联官能团的由化学式 1 表示的化合物。

1、一种有机发光器件，包括：

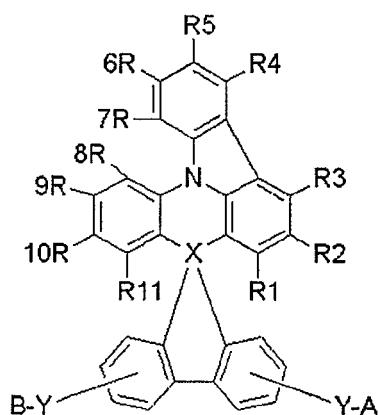
第一电极；

包括发光层的有机材料层，其中所述有机材料层中的至少一层包括由化学式 1 表示的化合物；以及

第二电极；

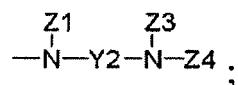
其中，所述第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构；

[化学式 1]

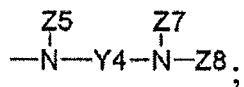


其中，X 为 C；

A 为



B 为



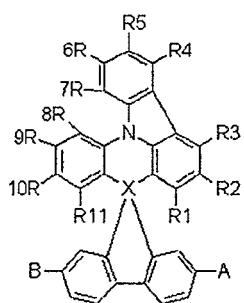
Y 为键；二价芳香烃；或由选自硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的至少一种取代基取代的二价芳香烃；

Y2 和 Y4 各自独立地表示二价芳香烃；或由选自硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基中的至少一种取代基取代的二价芳香烃；

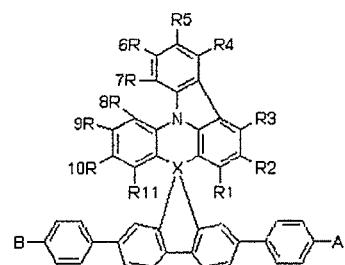
Z1、Z3~Z5、Z7 和 Z8 各自独立地表示芳香烃；或由选自硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基团中的至少一种取代基取代的芳香烃；

R1~R11 均为氢。

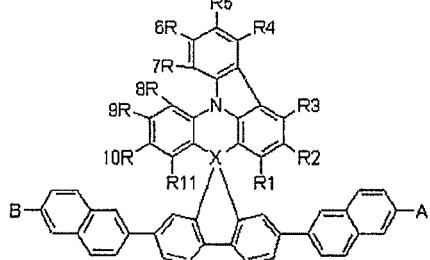
2、如权利要求 1 所述的有机发光器件，其中，所述由化学式 1 表示的化合物为由化学式 2~5 表示的化合物中的任何一种：



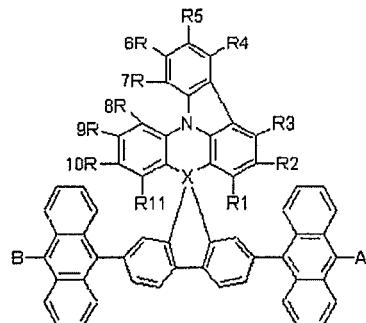
[化学式 2]



[化学式 3]



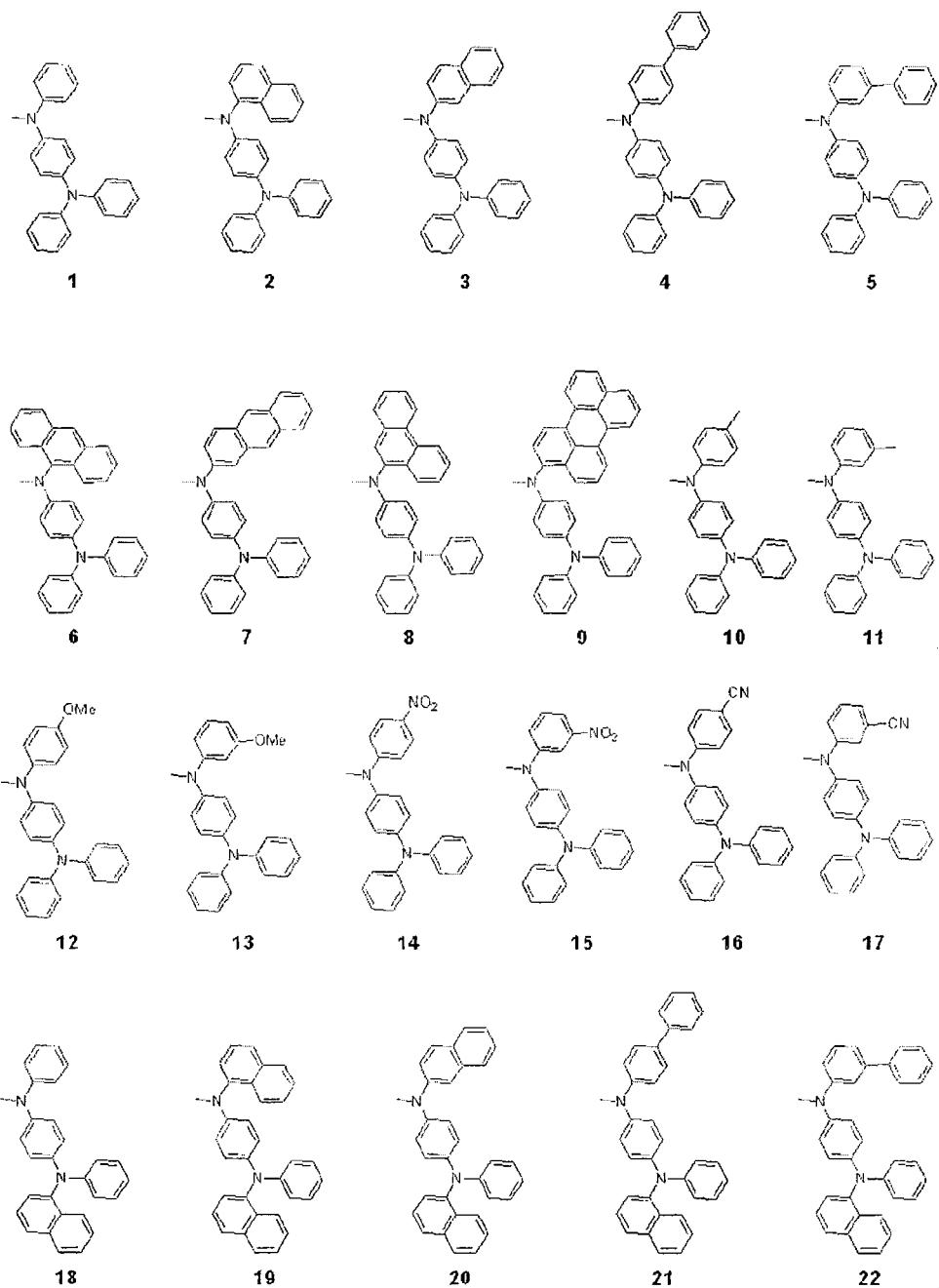
[化学式 4]

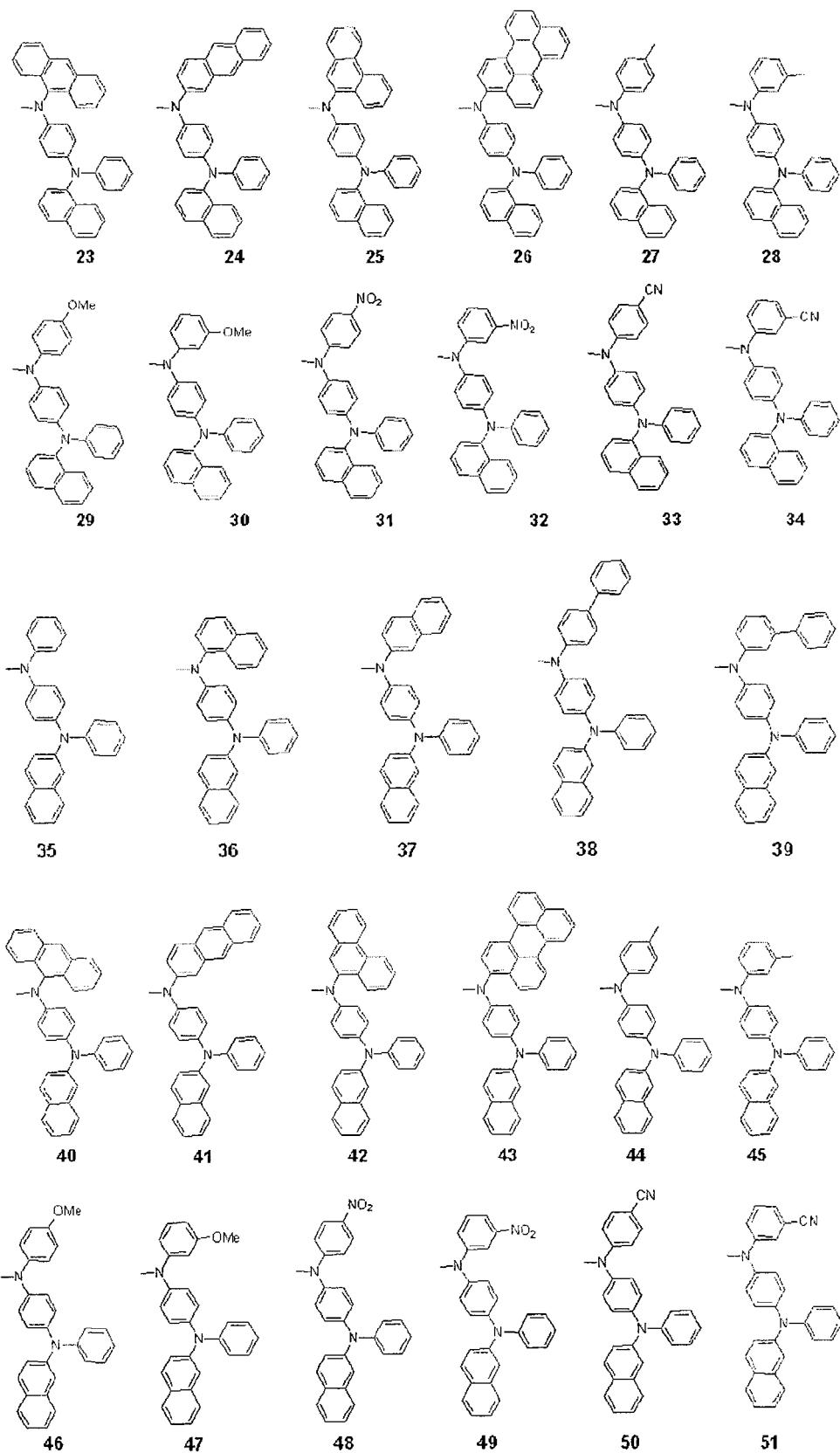


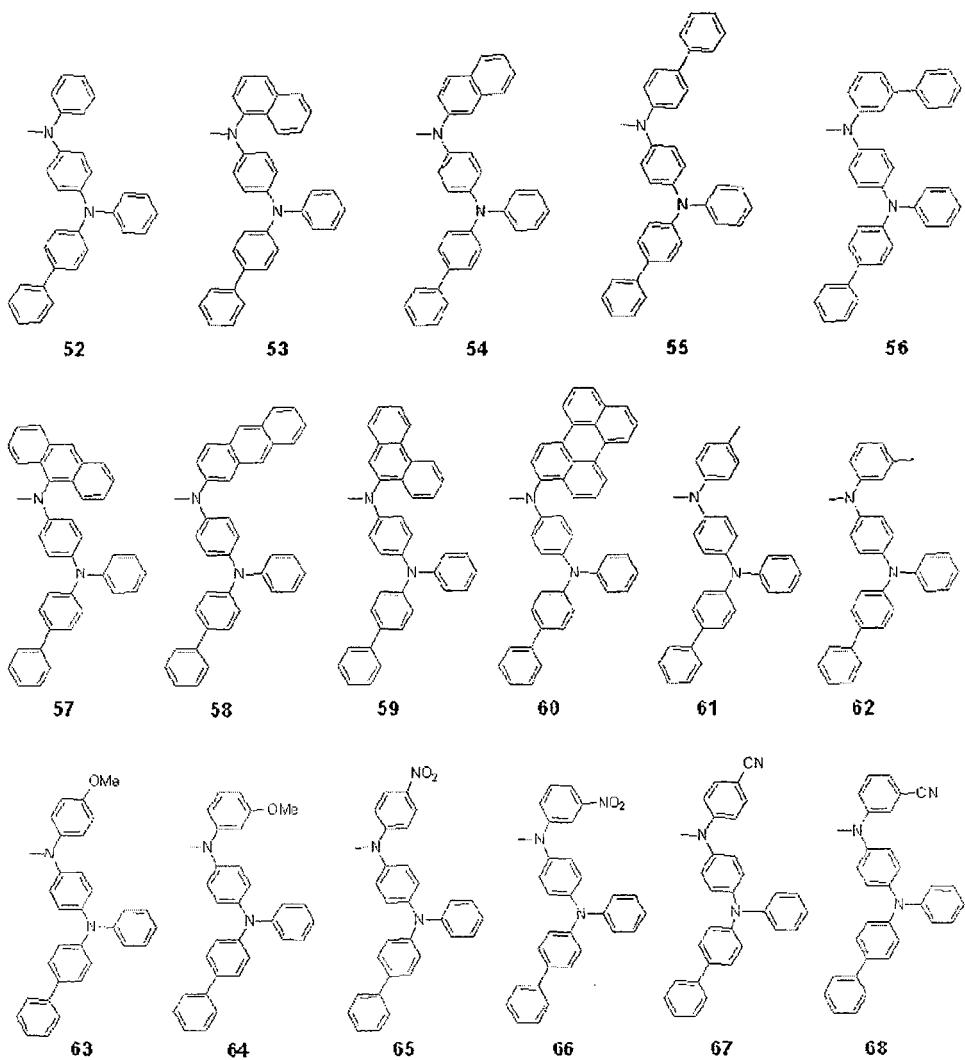
[化学式 5]

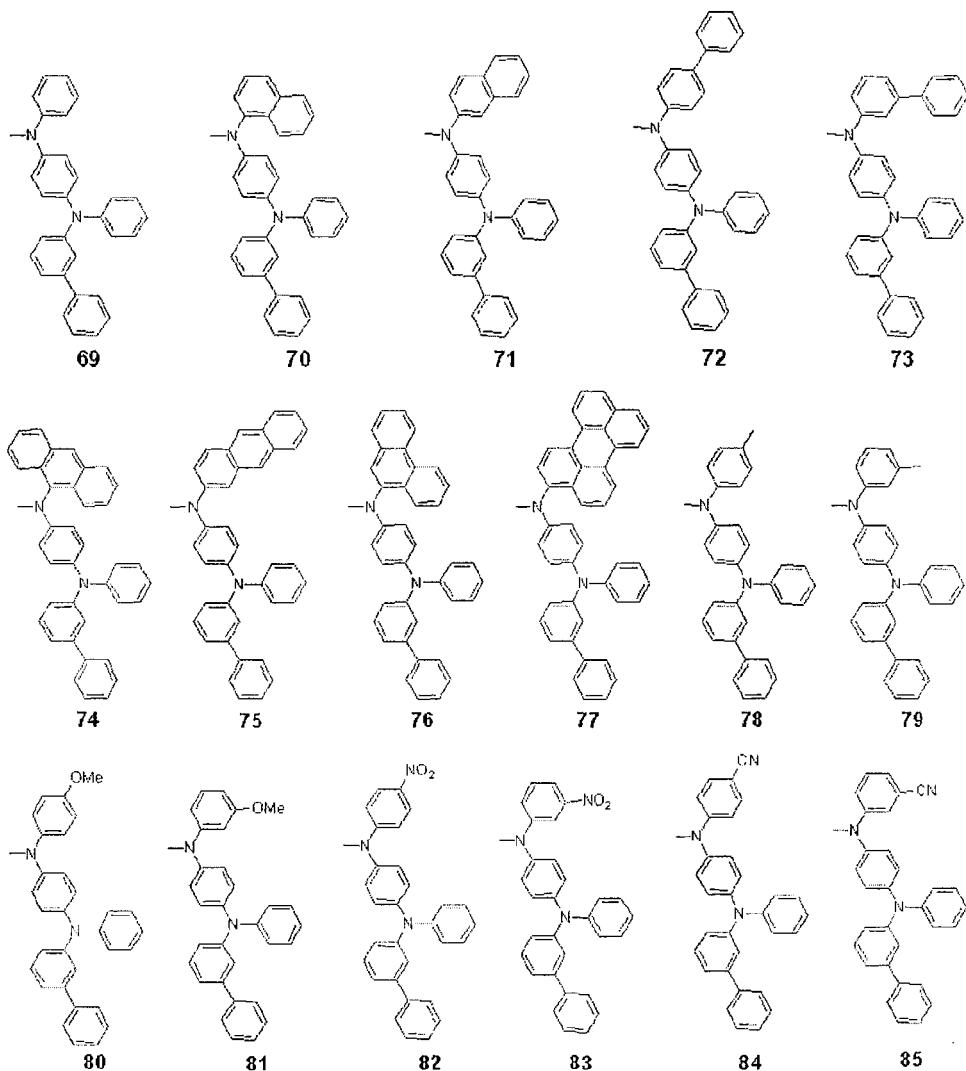
在上述化学式中，X、R1~R11、A 和 B 如化学式 1 中所定义。

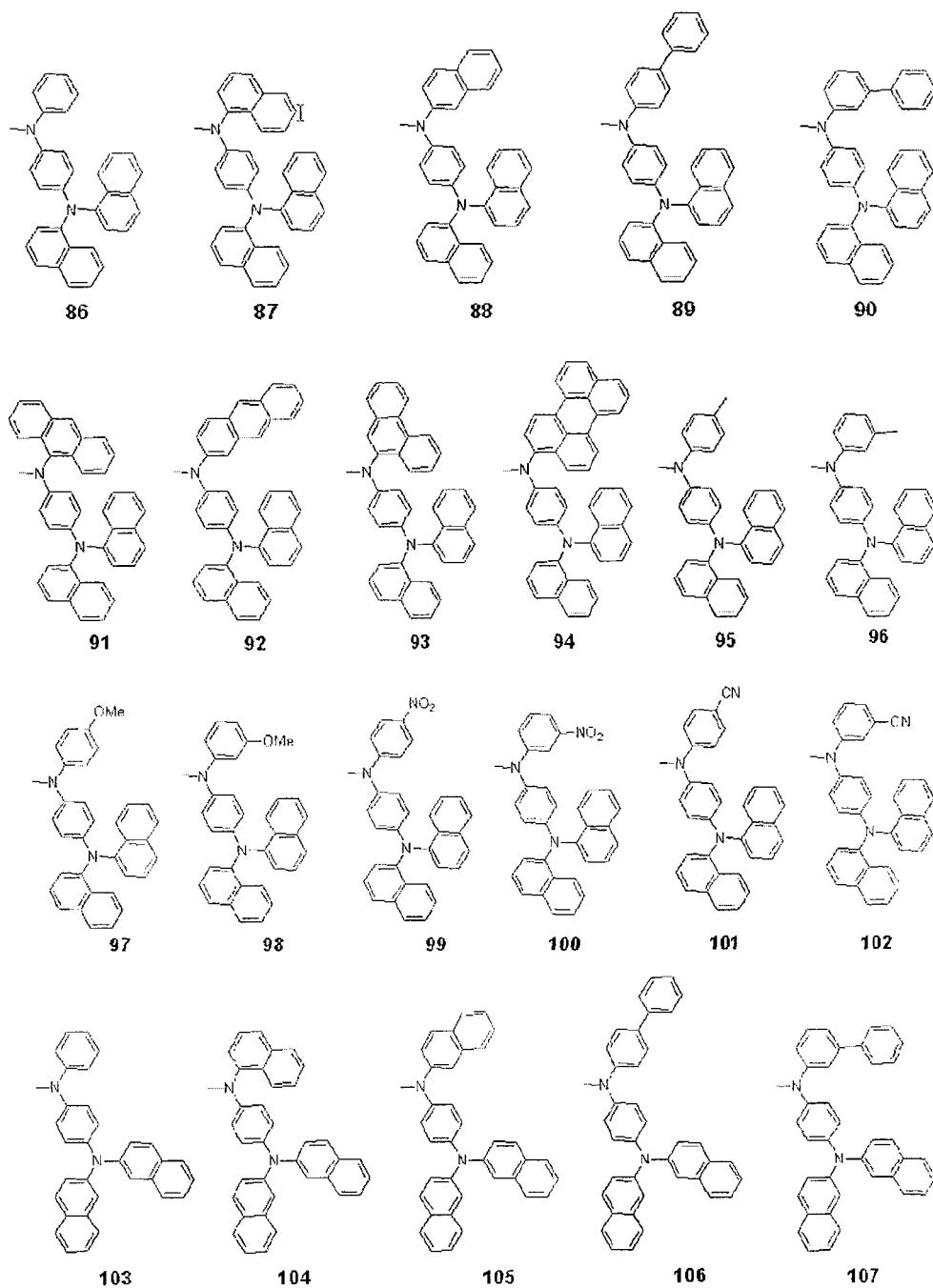
3、如权利要求 1 所述的有机发光器件，其中，所述化学式 1 的 A 和 B 为下面基团中的任何一种：

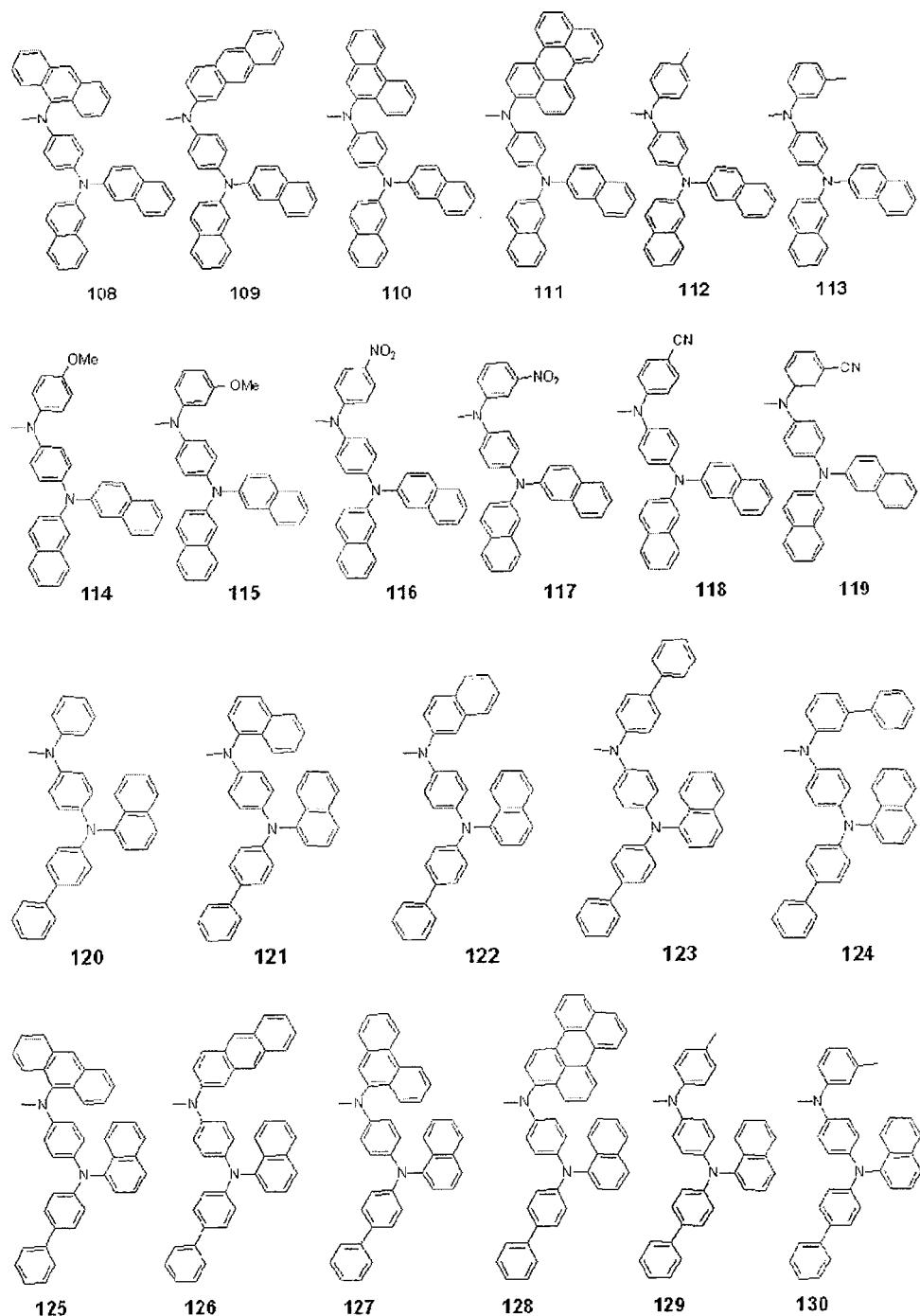


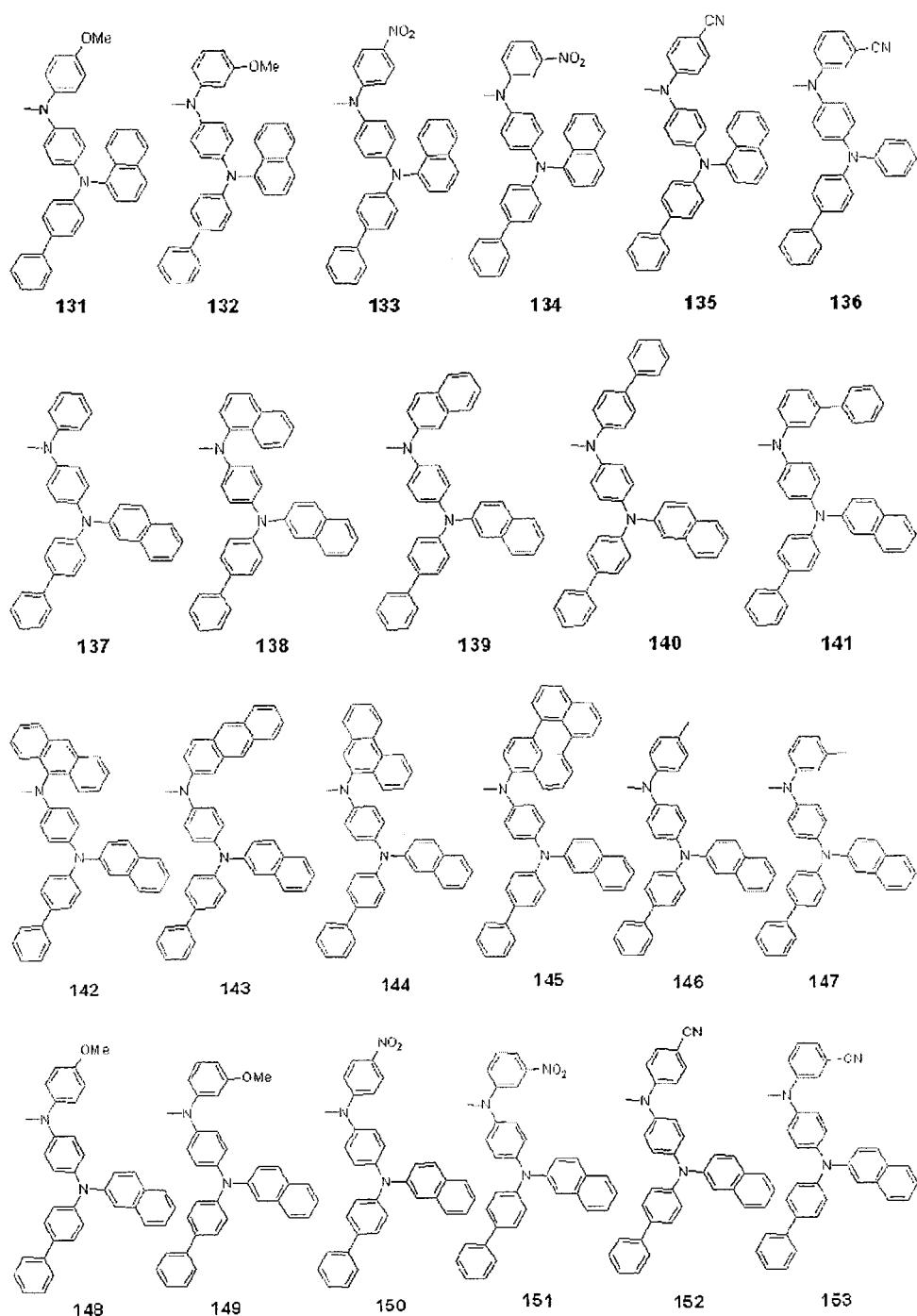


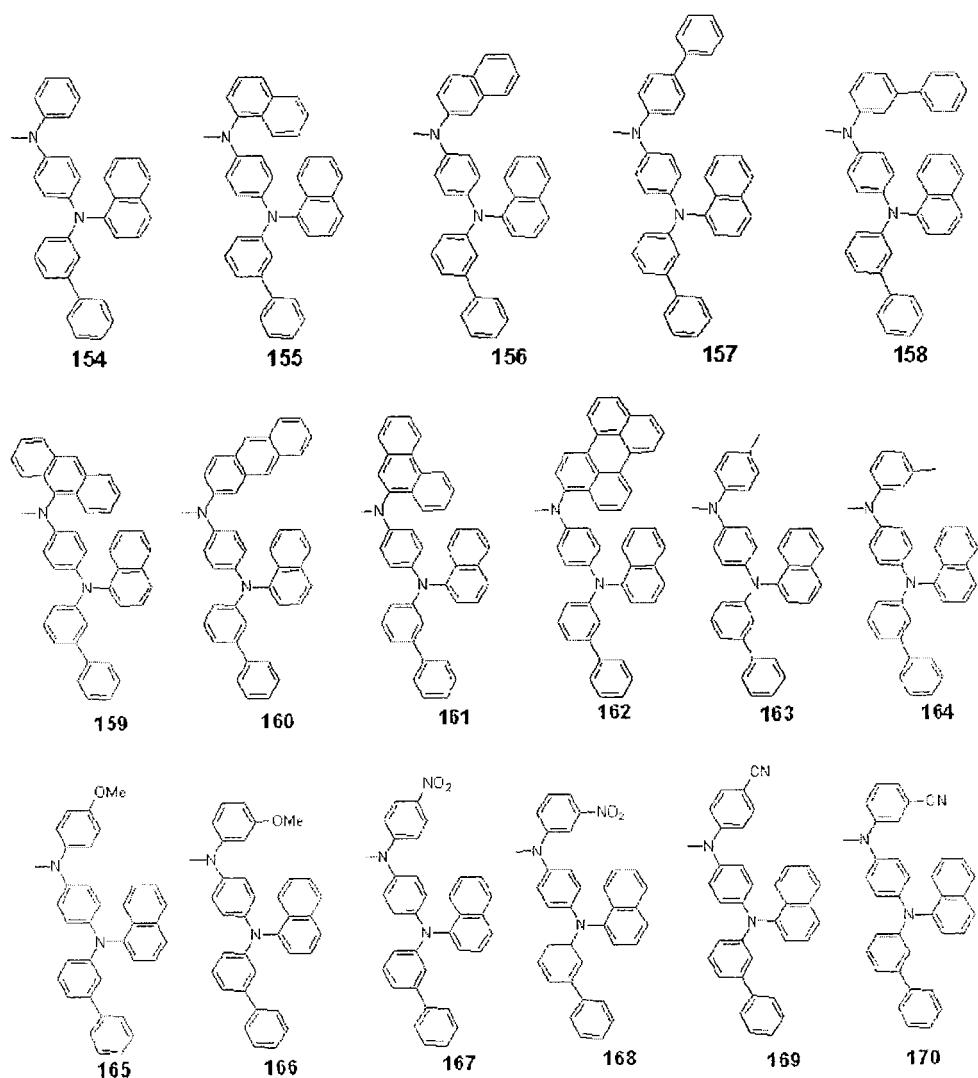


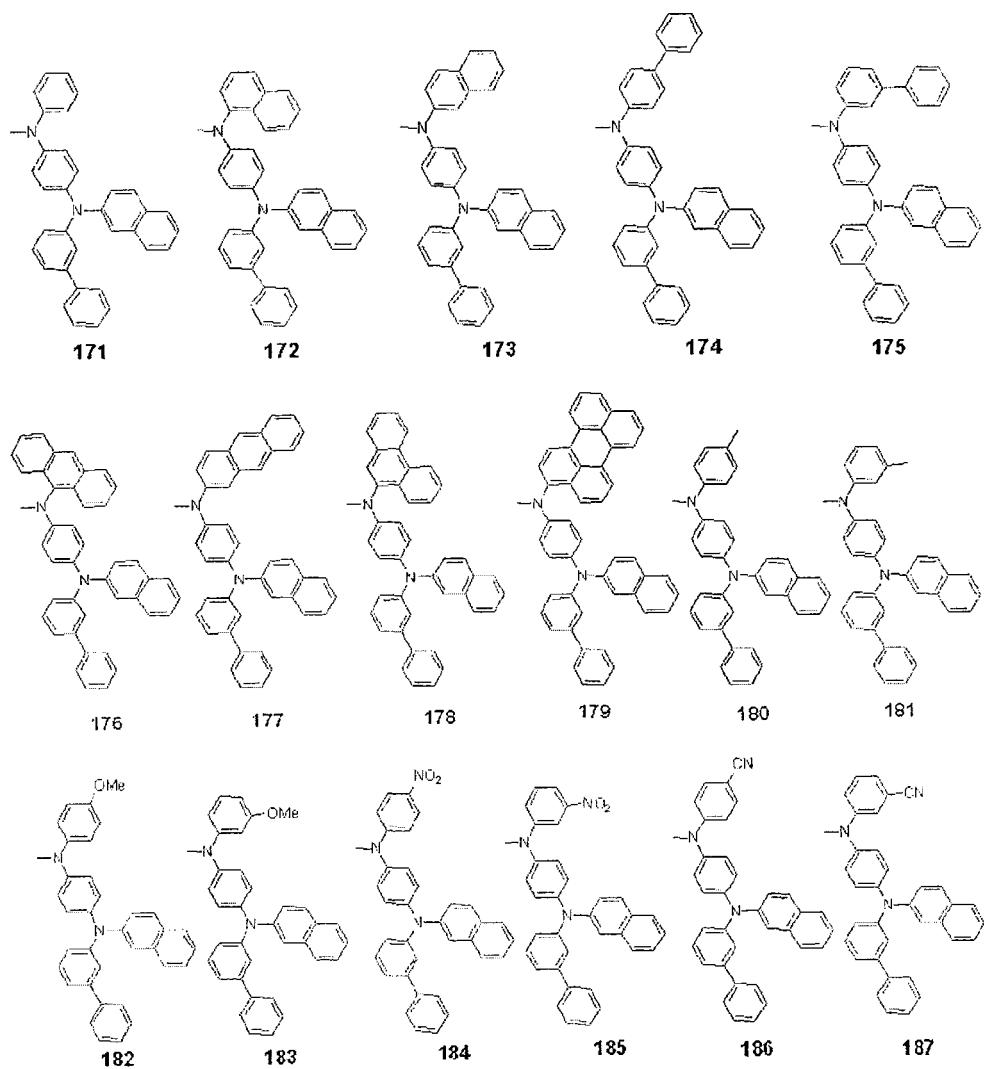


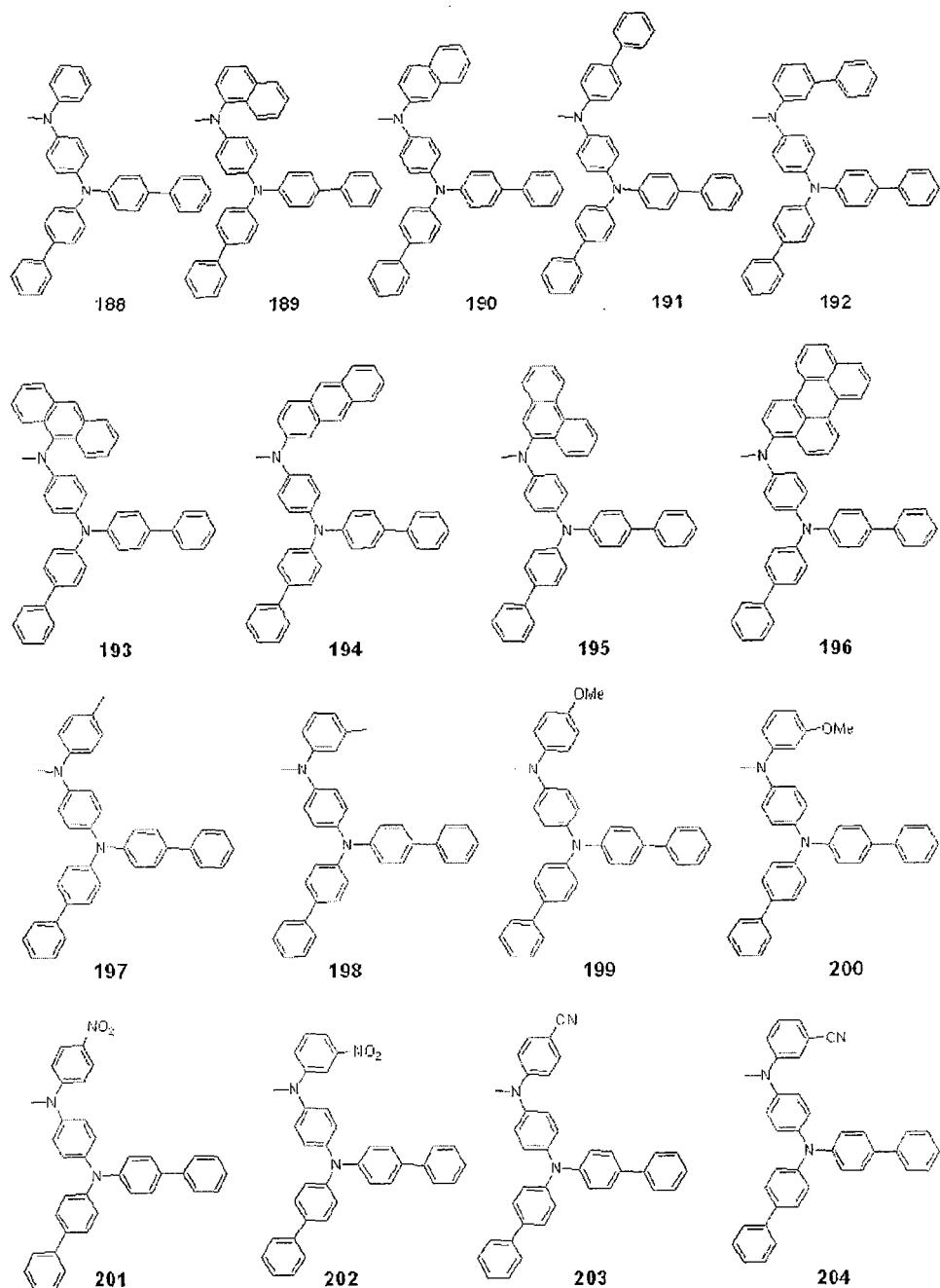


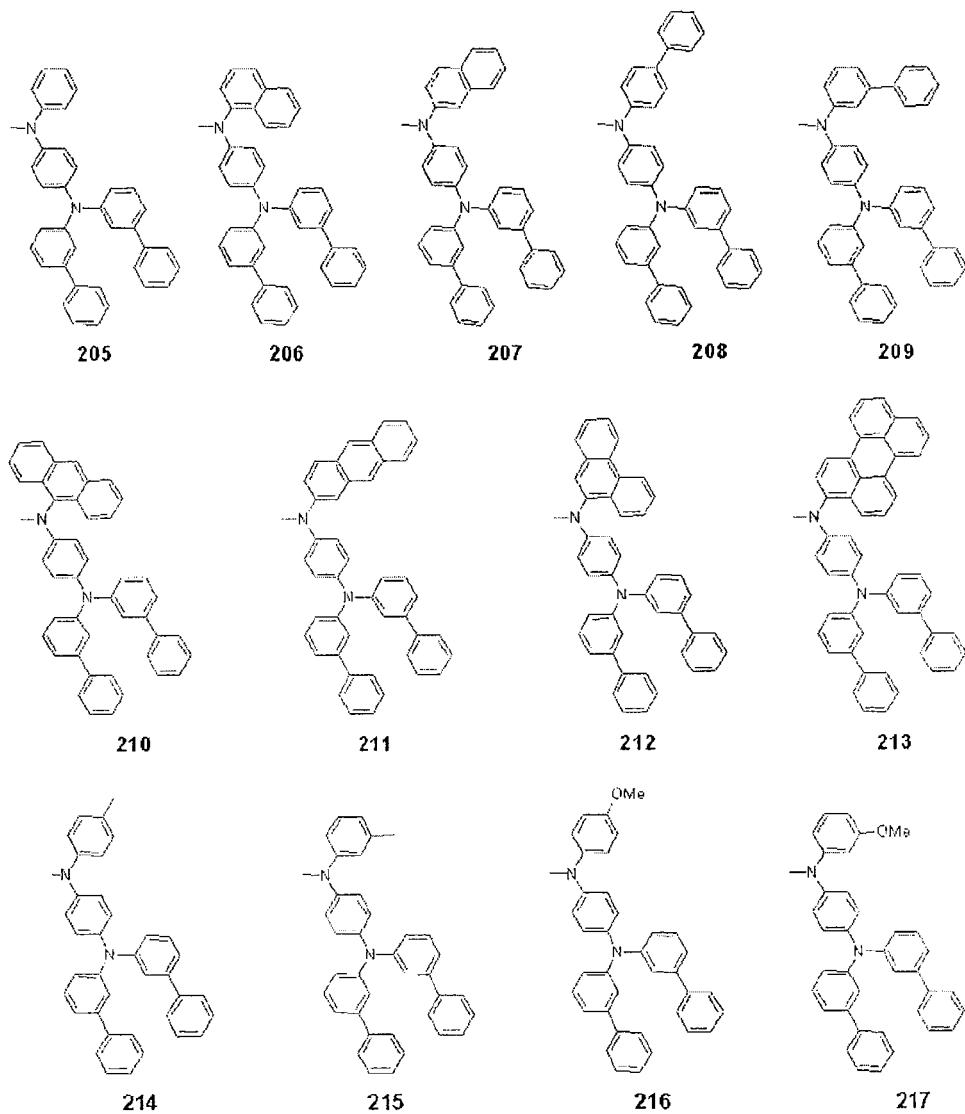


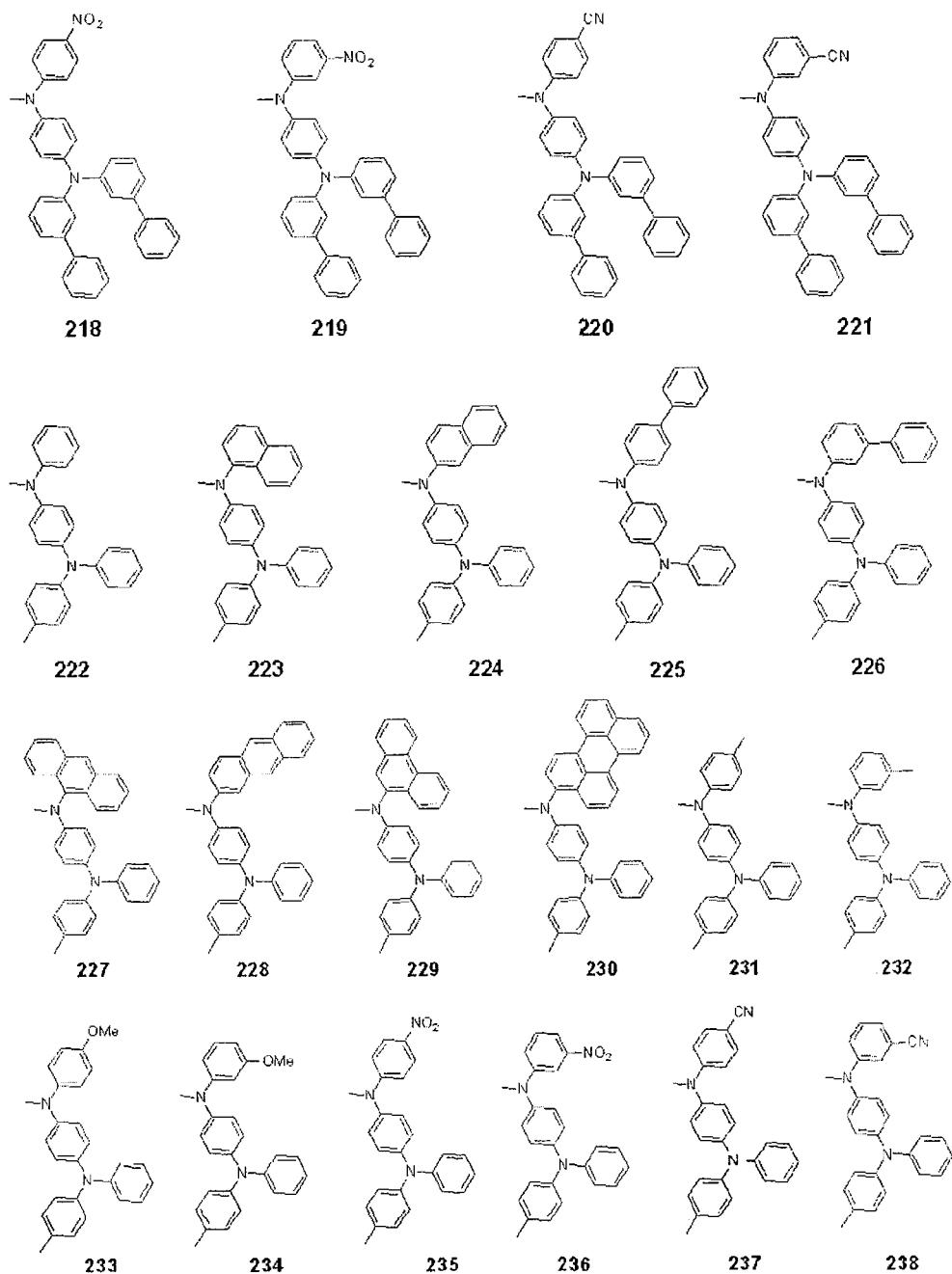


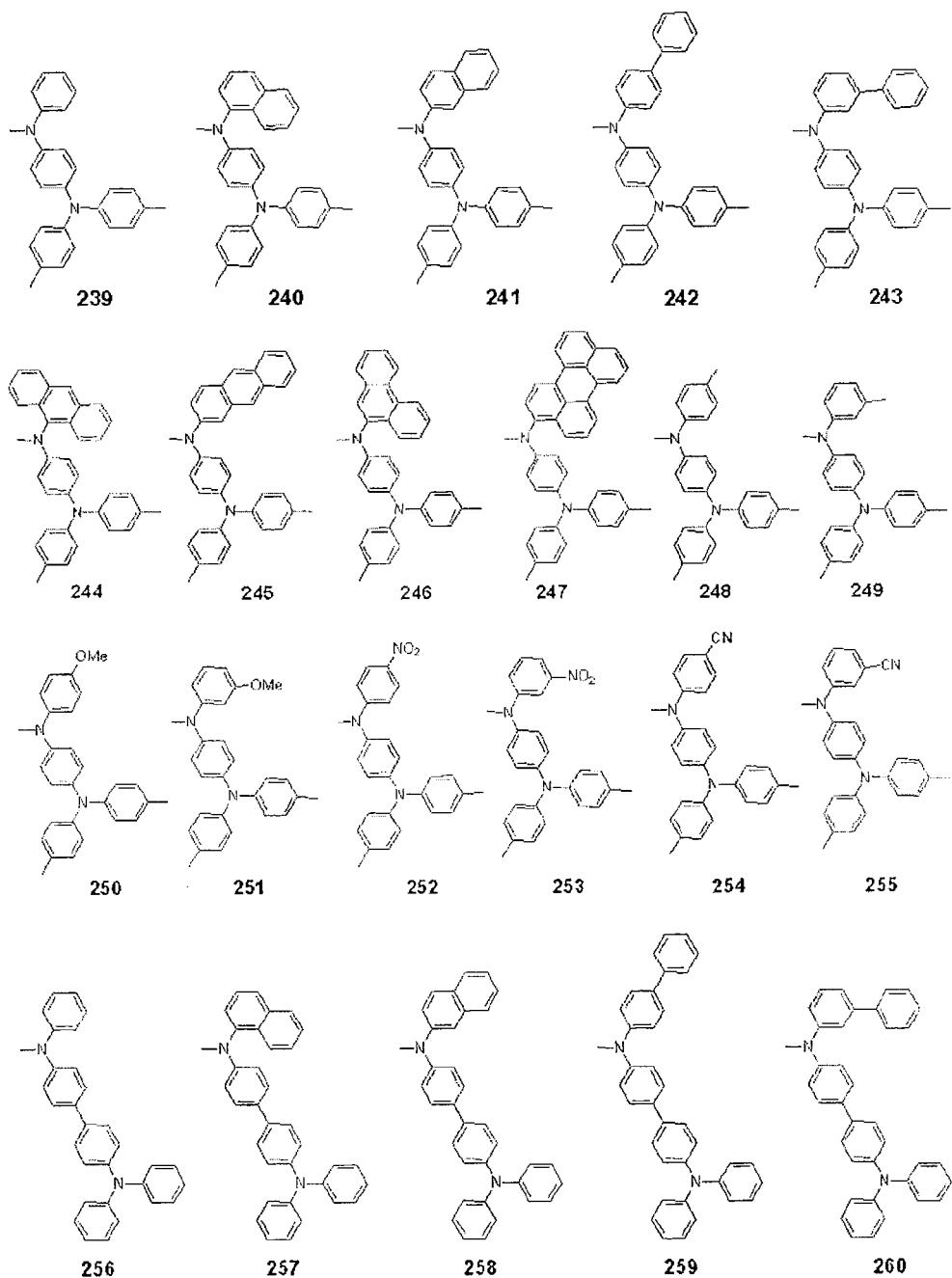


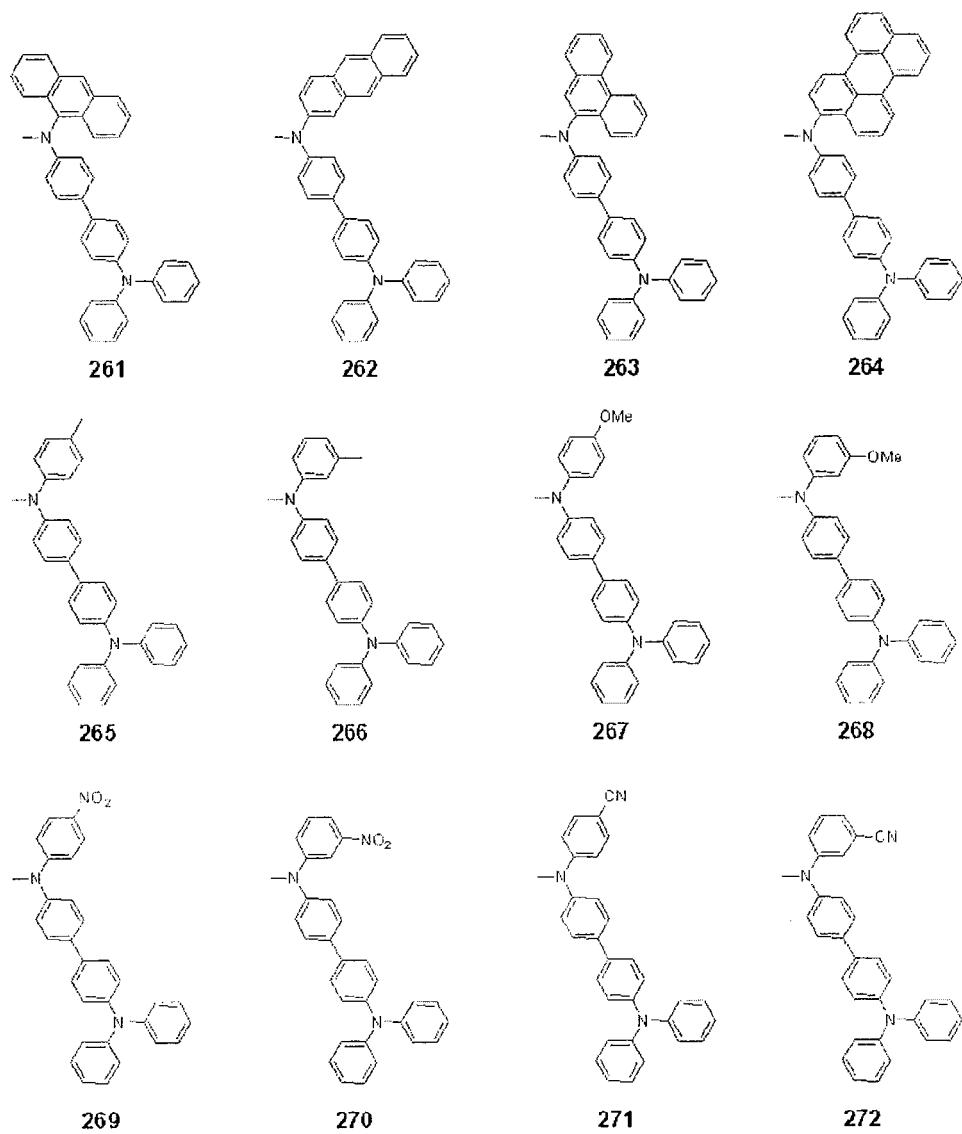


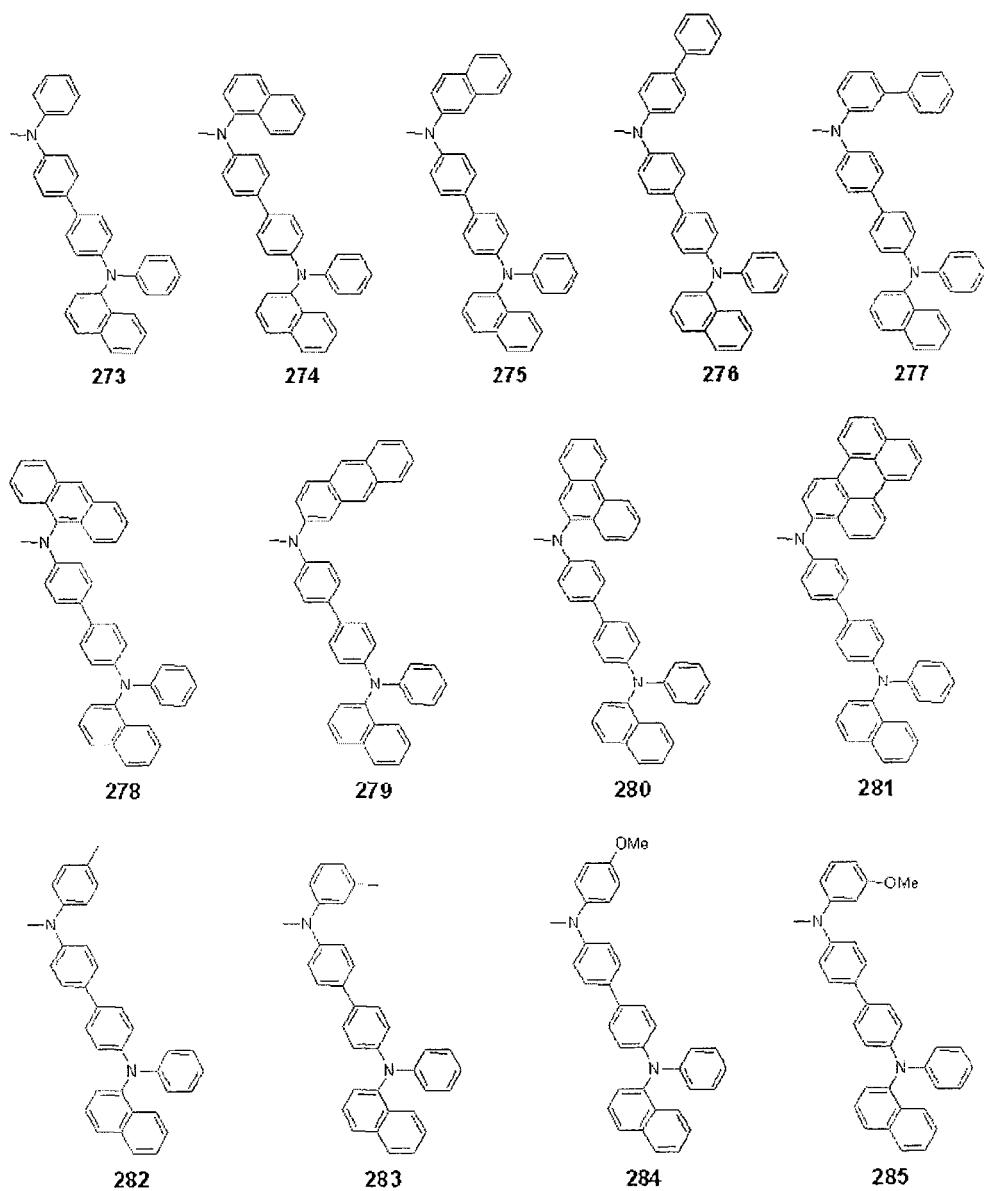


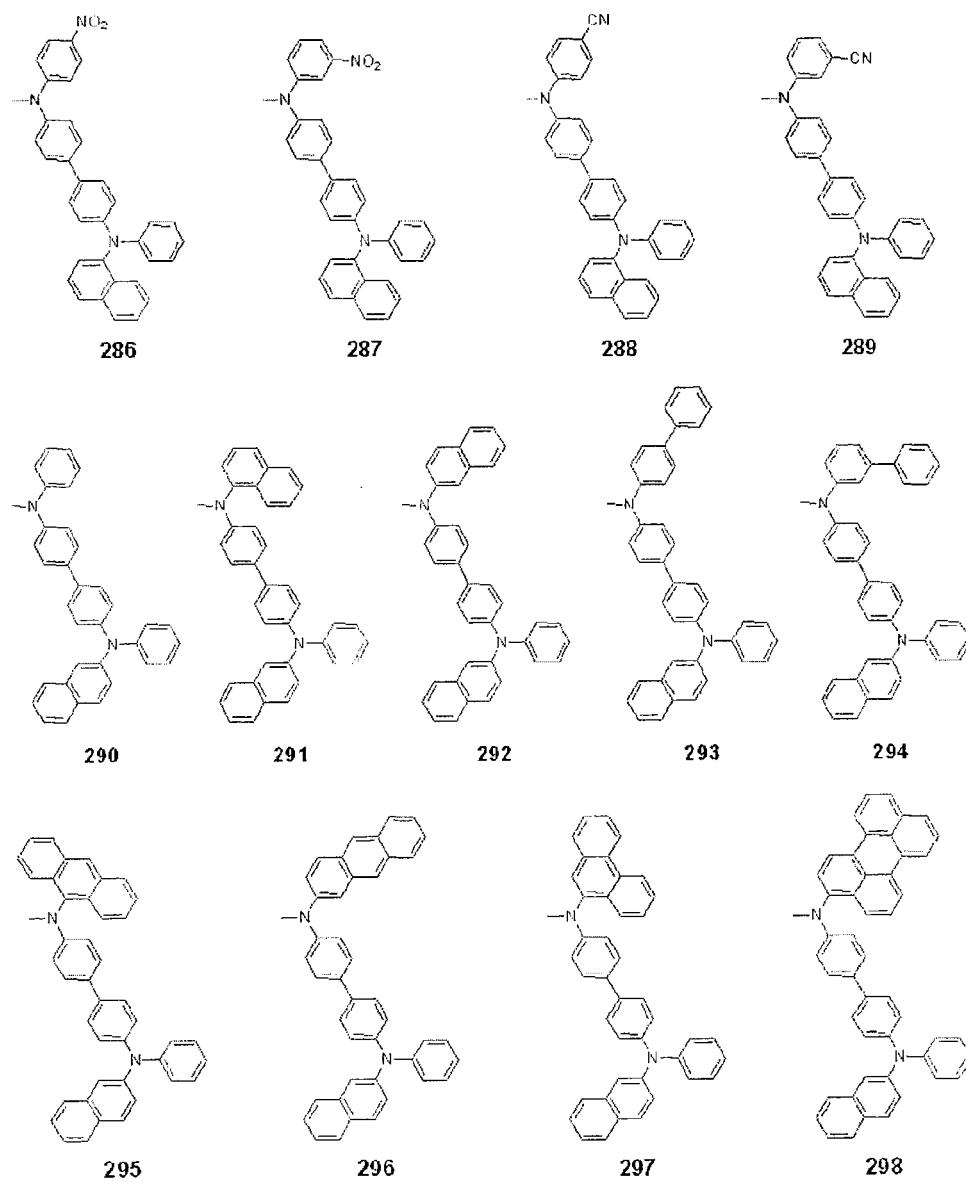


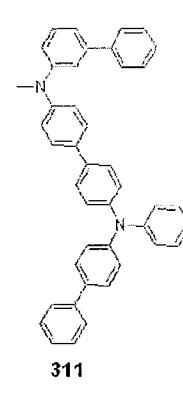
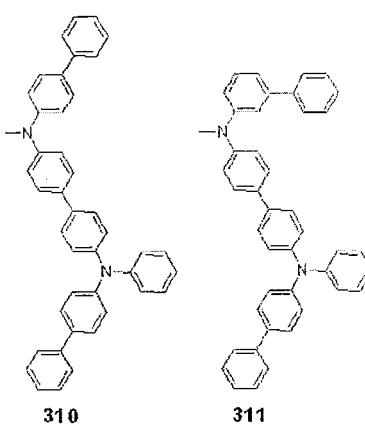
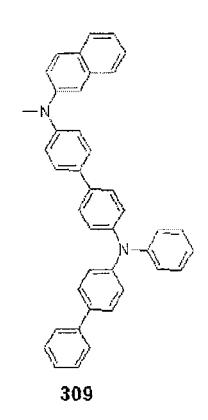
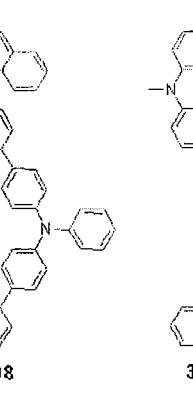
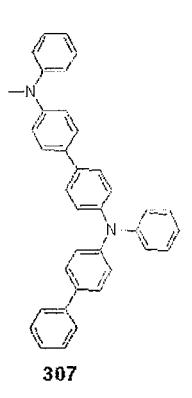
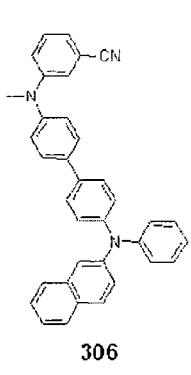
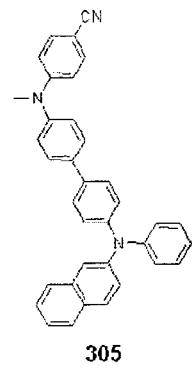
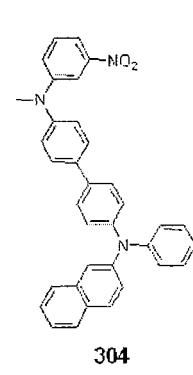
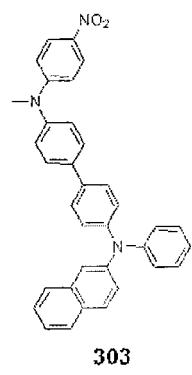
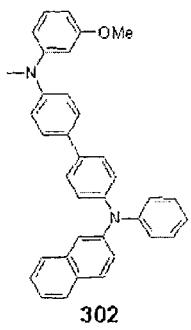
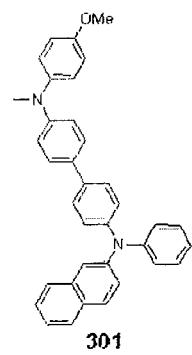
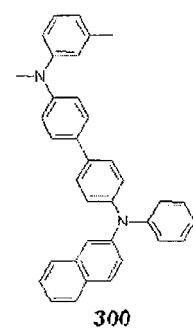
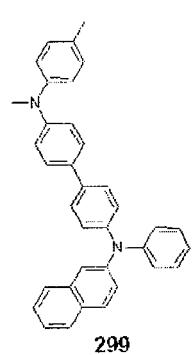


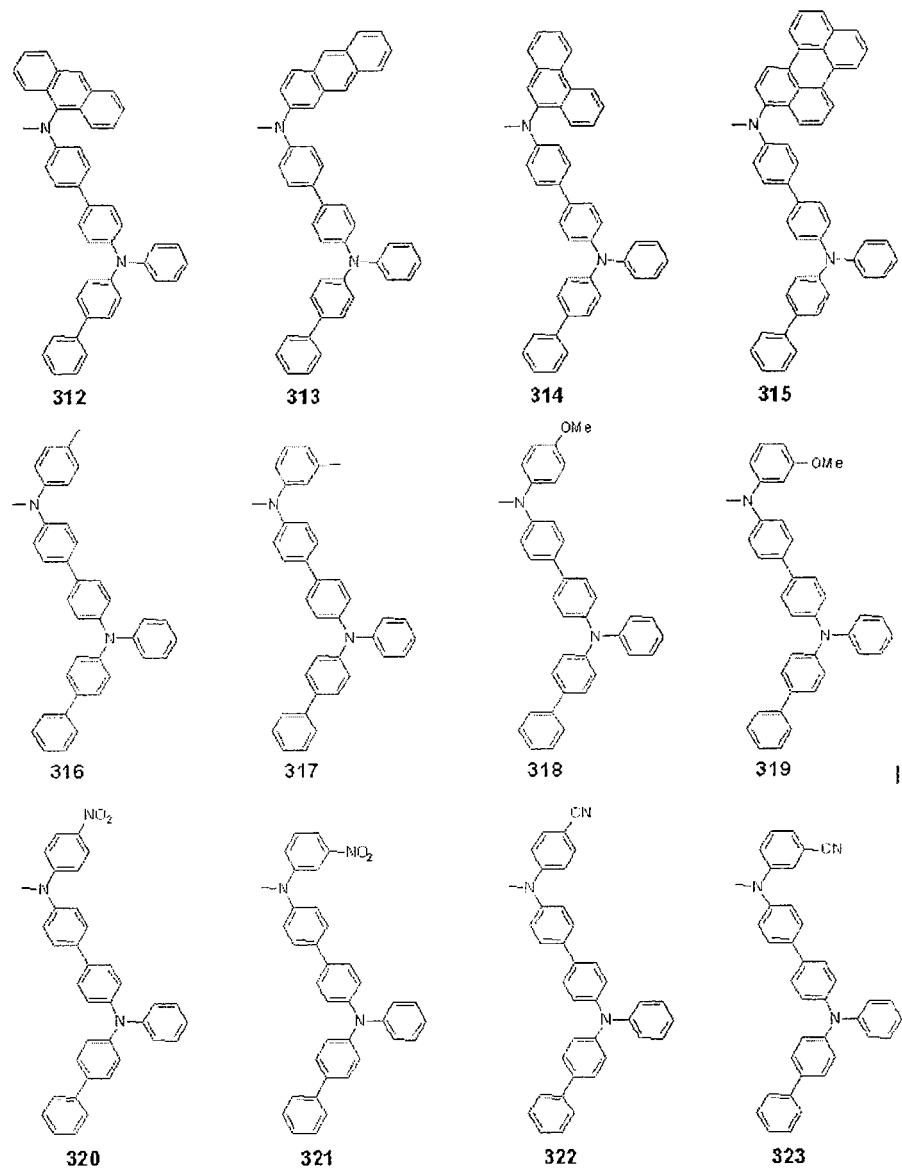


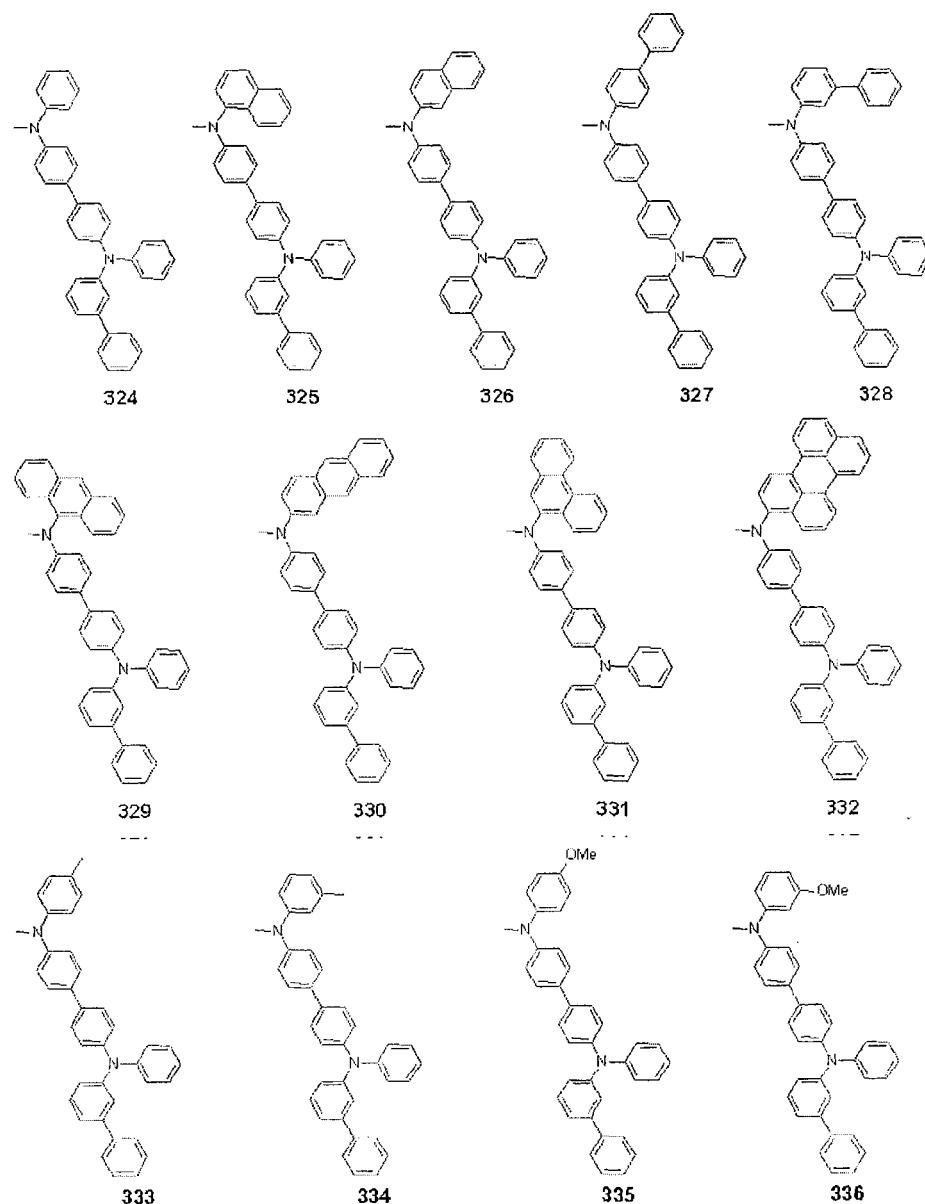


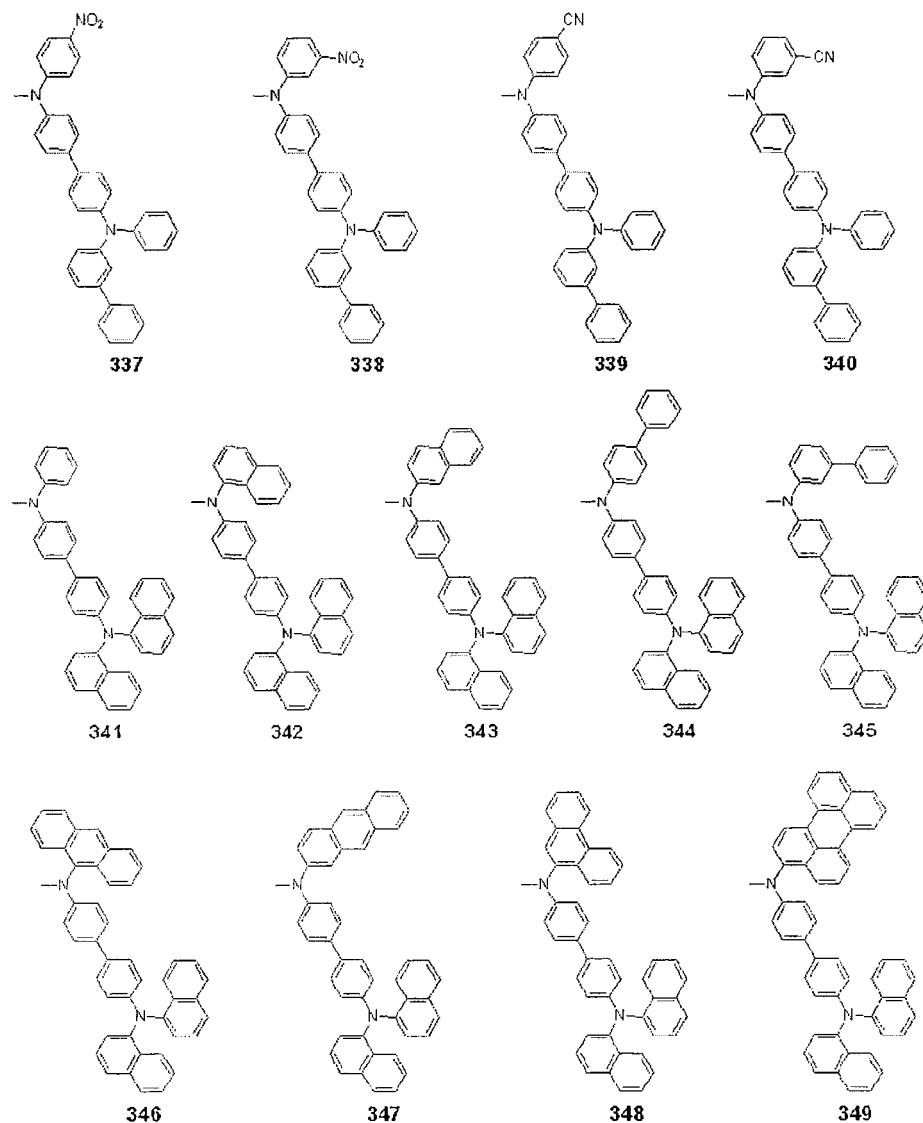


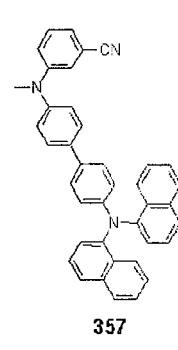
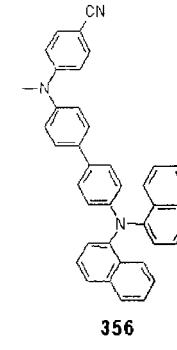
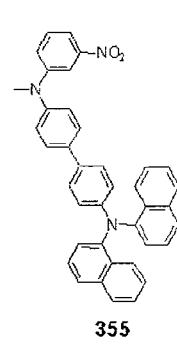
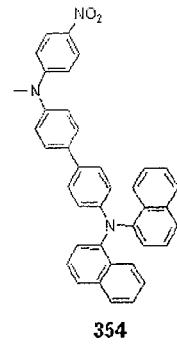
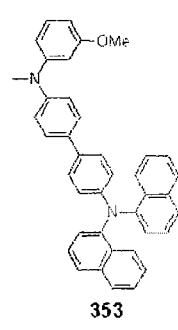
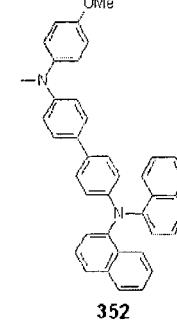
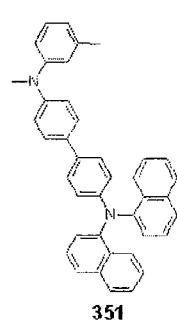
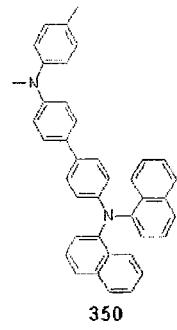
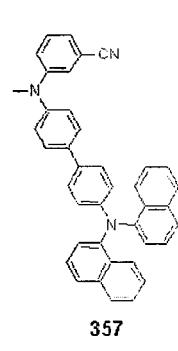
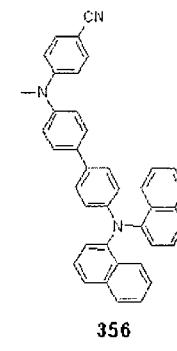
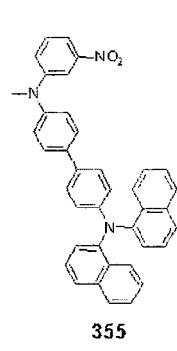
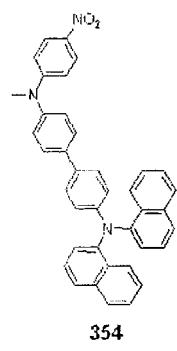
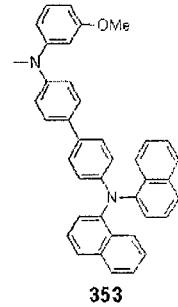
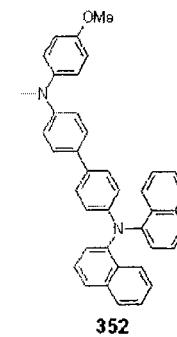
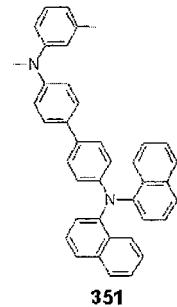
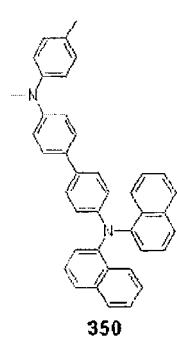


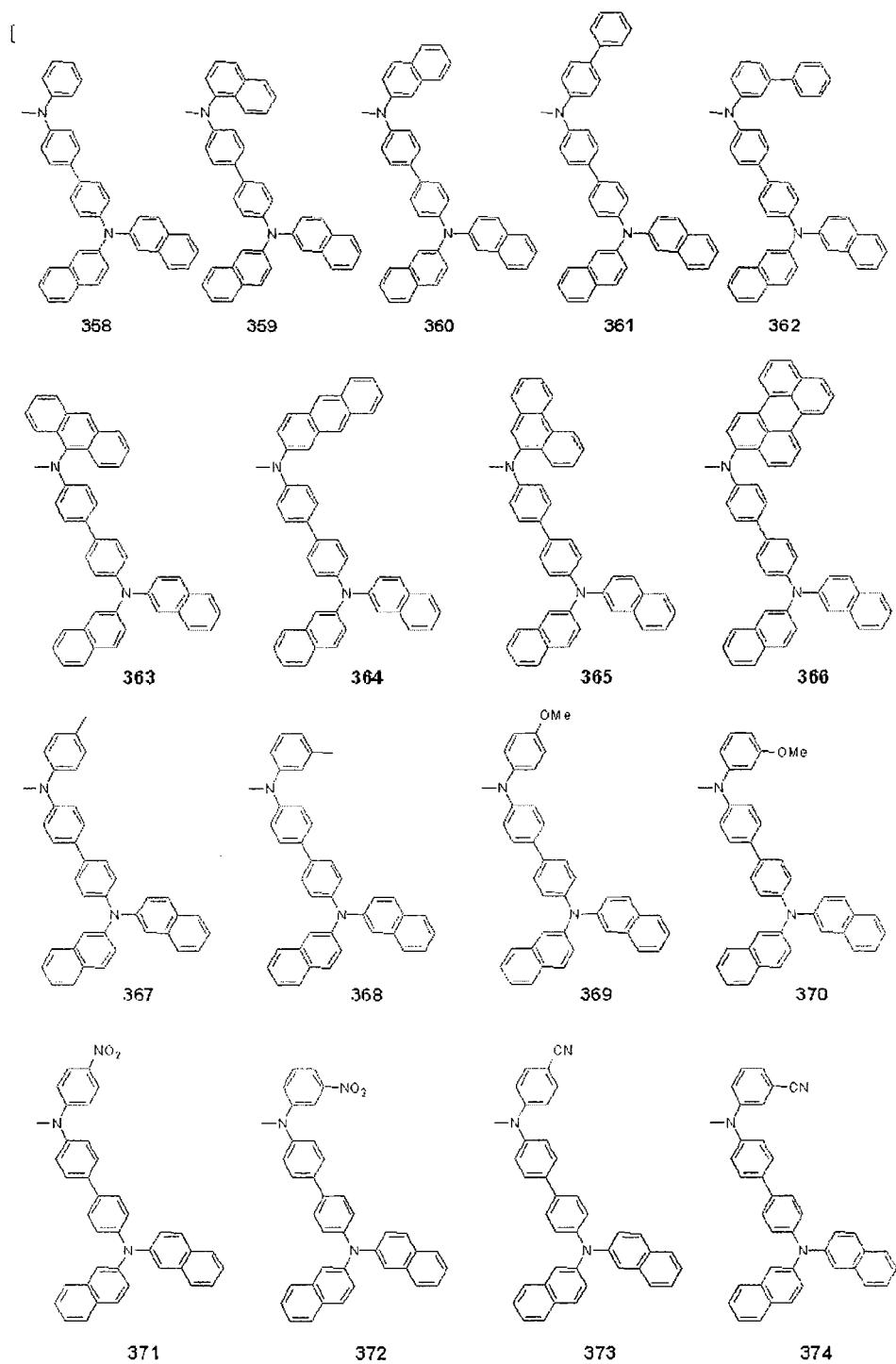


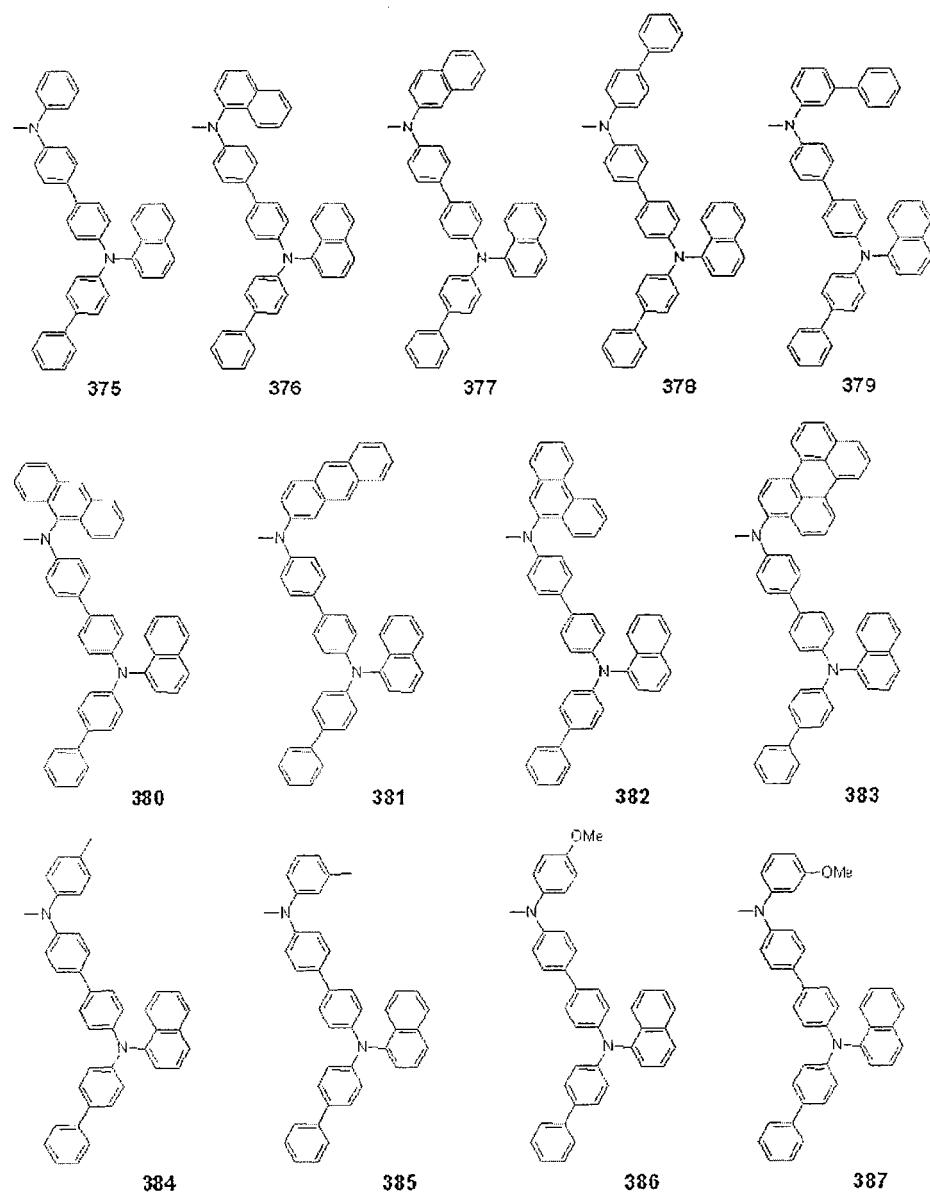


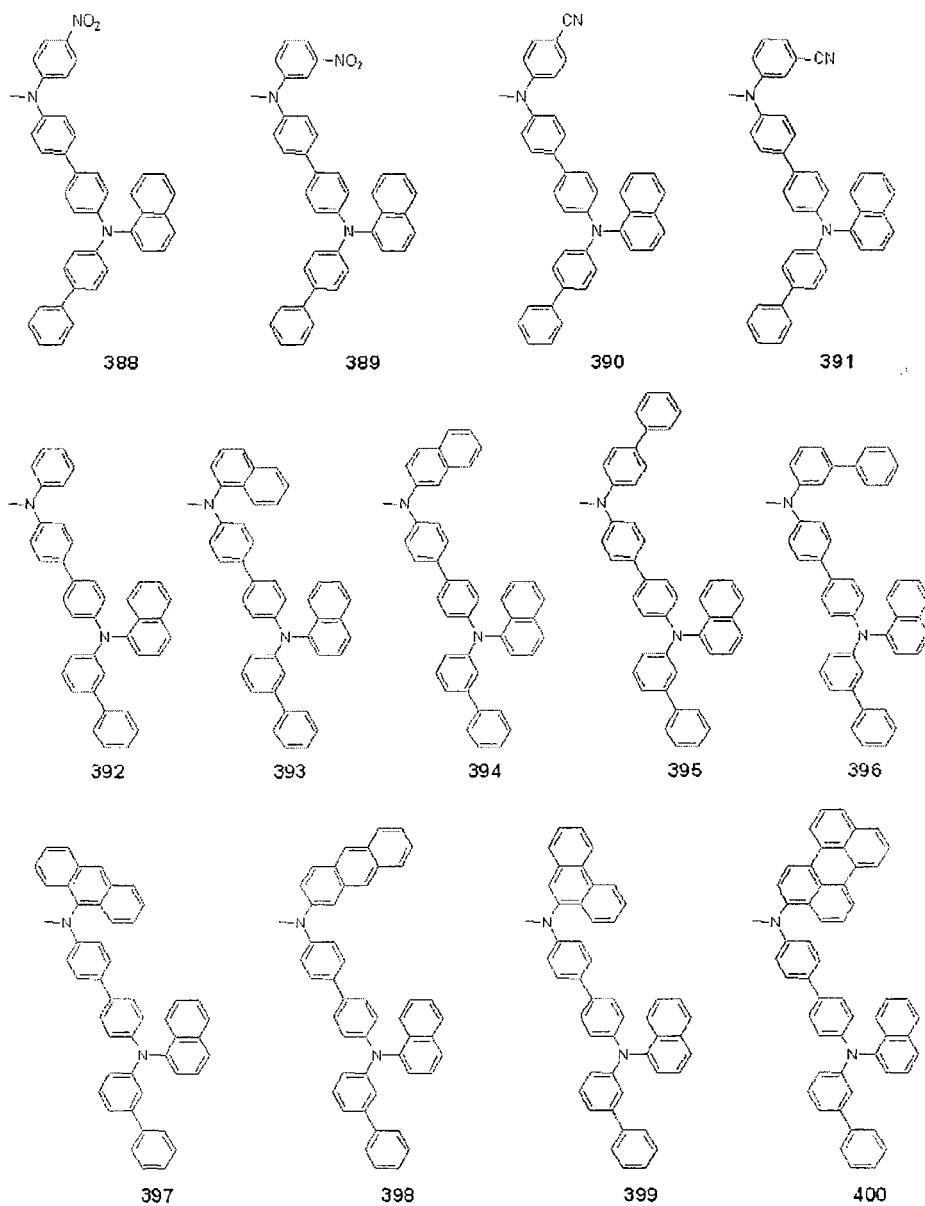


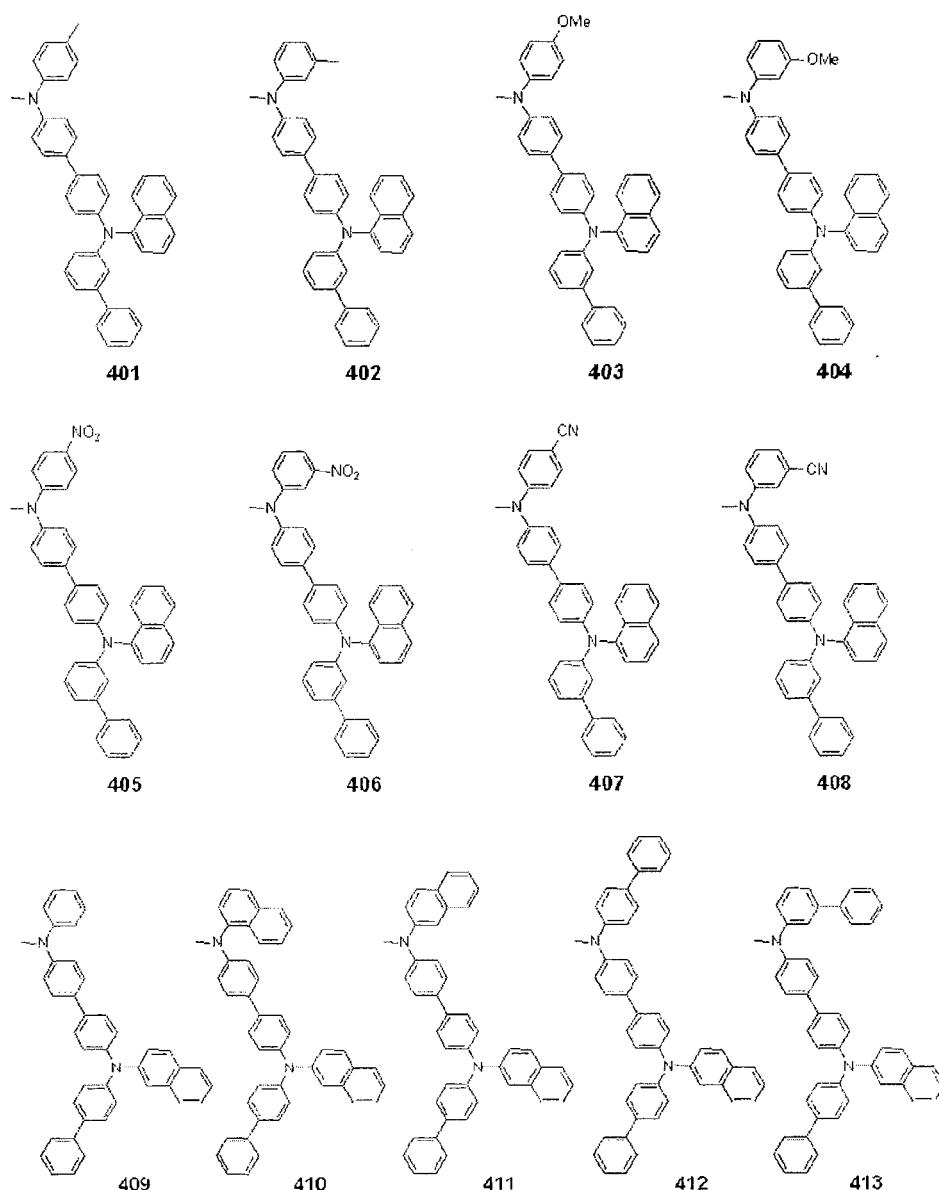


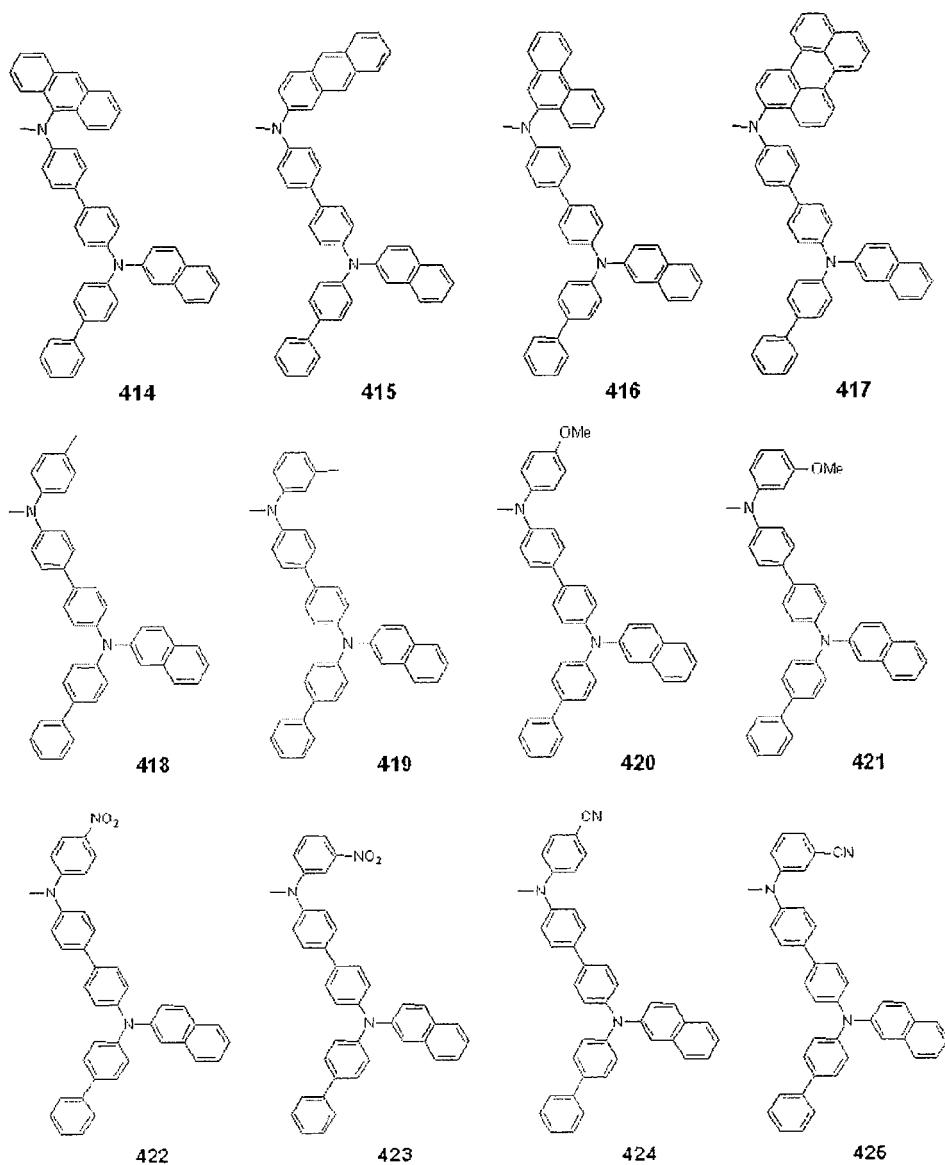


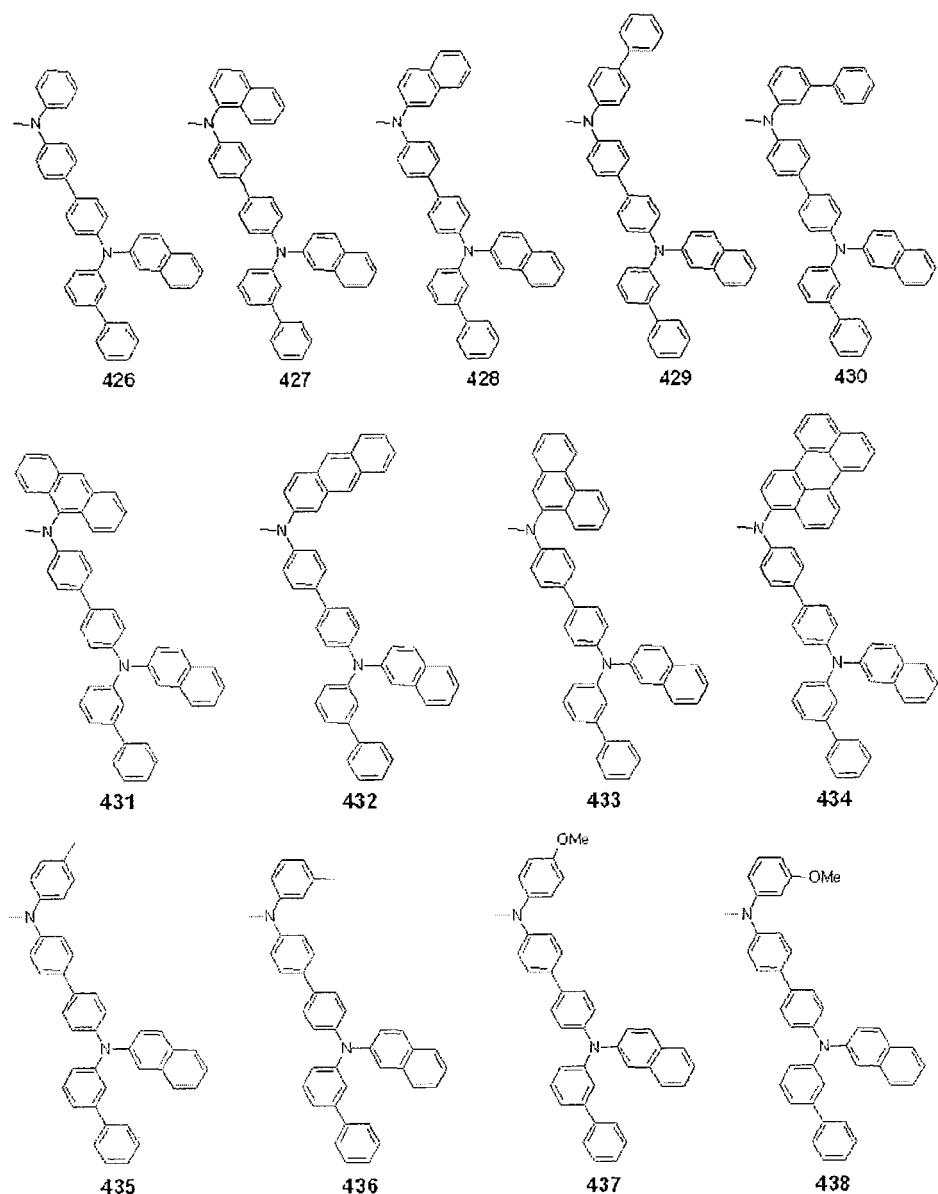


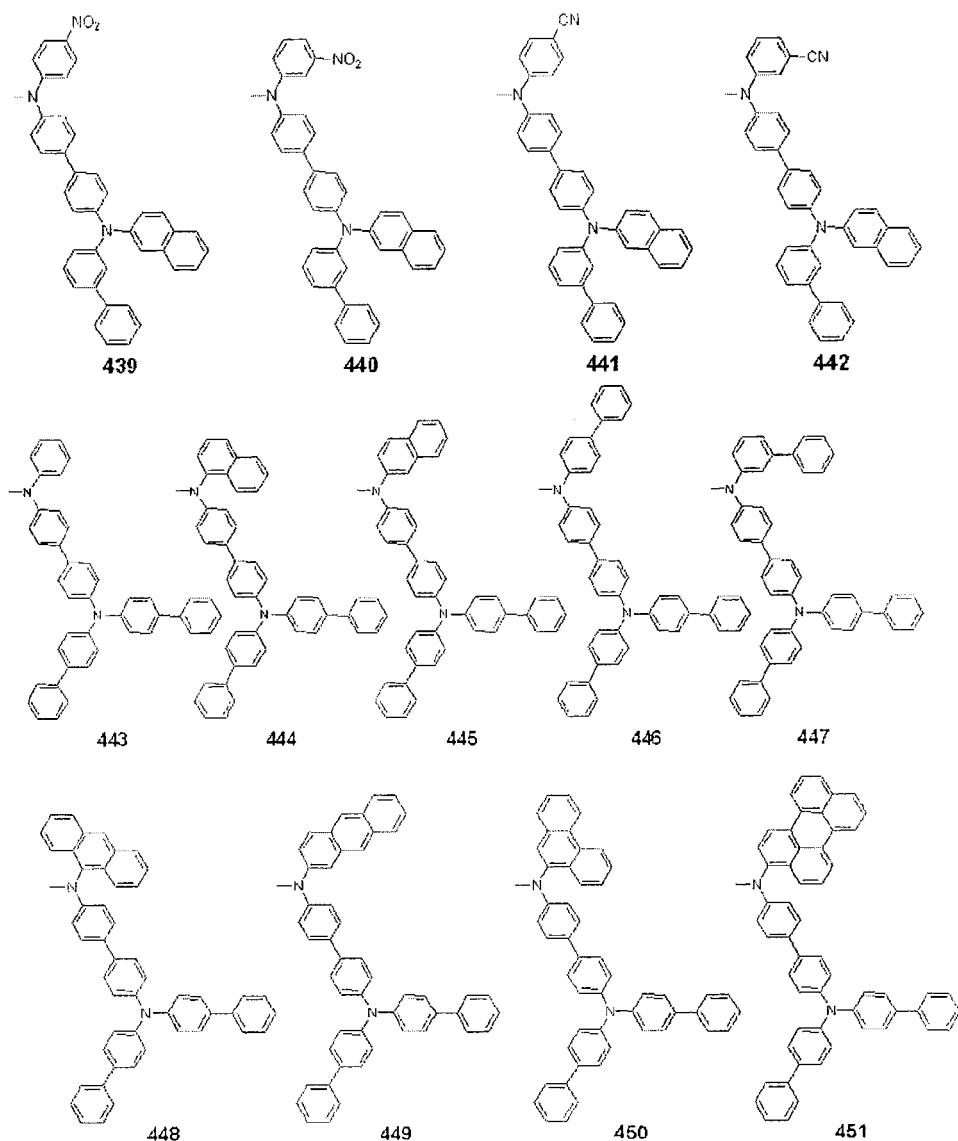


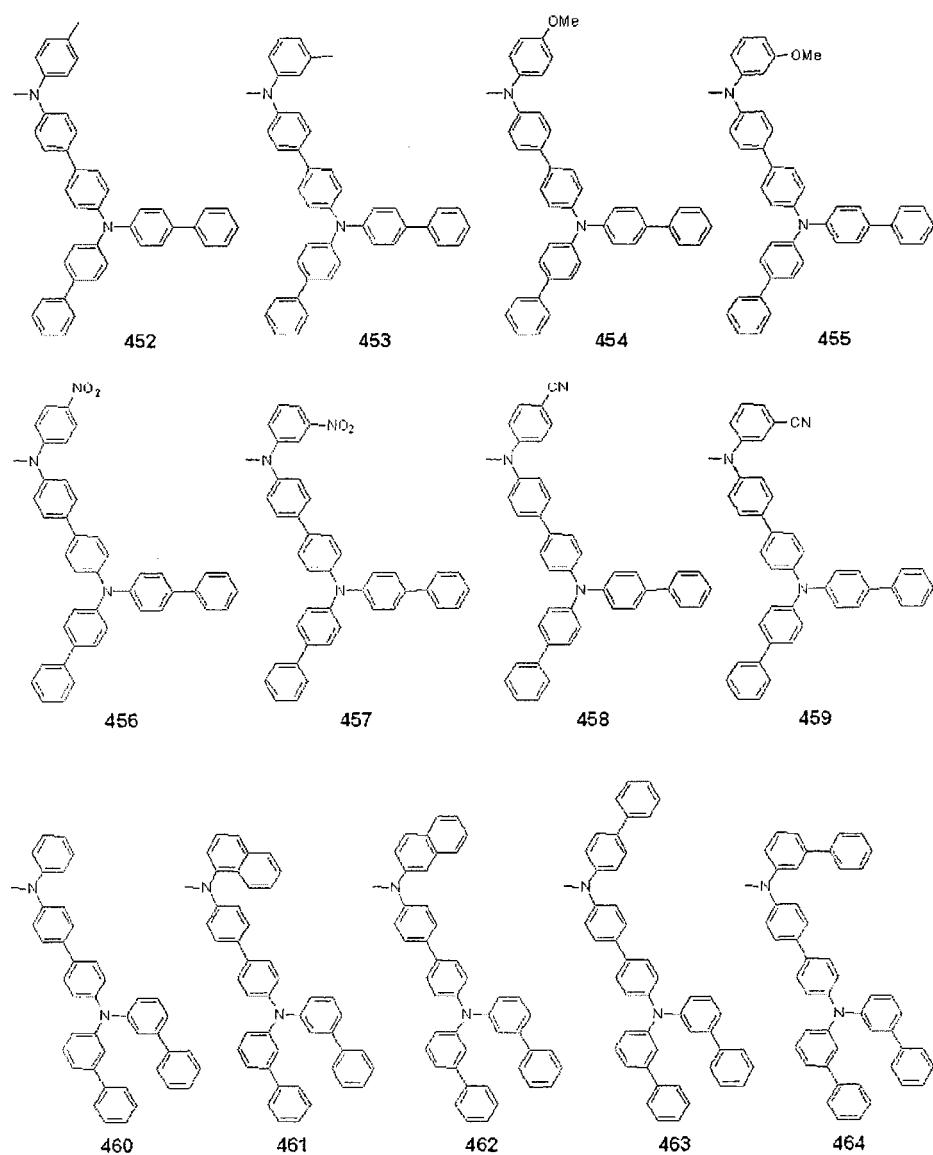


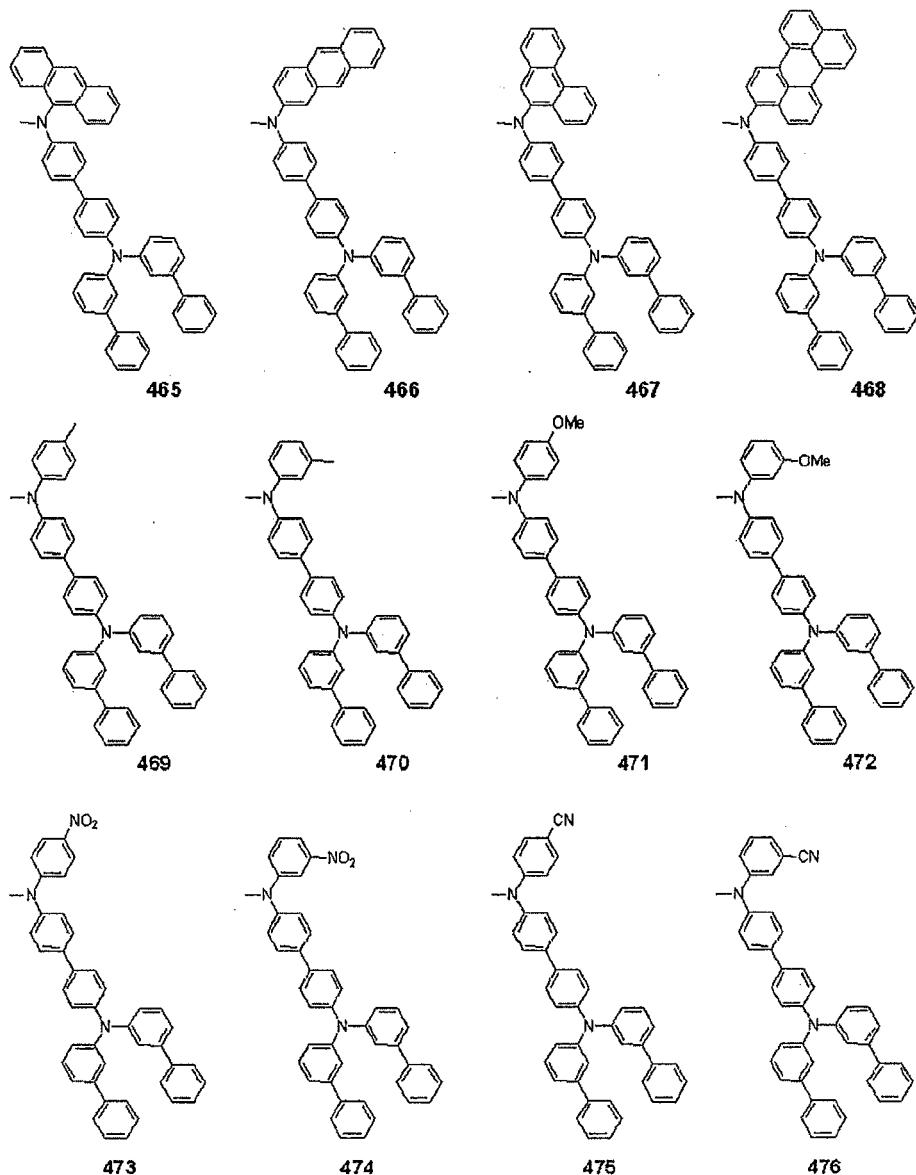












4、如权利要求1所述的有机发光器件，其中，所述有机材料层包括空穴传递层，且所述空穴传递层包括由化学式1表示的化合物。

5、如权利要求1所述的有机发光器件，其中，所述有机材料层包括空穴注入层，且所述空穴注入层包括由化学式1表示的化合物。

6、如权利要求1所述的有机发光器件，其中，所述有机材料层包括既注入又传递空穴的层，且该层包含由化学式1表示的化合物。

新化合物和使用该化合物的有机发光器件(4)

技术领域

本发明涉及一种在有机发光器件，在所述有机发光器件的有机化合物层包含一种能够显著提高有机发光器件的寿命、效率及电化学和热稳定性的新化合物。

背景技术

有机发光现象是通过特殊有机分子的内部作用而将电流转化为可见光的实例。有机发光现象是基于下面的机理。在将有机材料层置于阳极和阴极之间时，如果在两个电极之间施加电压，电子和空穴由阴极和阳极注入有机材料层。注入有机材料层的电子和空穴再结合形成激子，且激子还原成基态时发出光。基于上述机理的有机发光器件一般包括阴极、阳极和置于其间的有机材料层，例如包括空穴注入层、空穴传递层、发光层和电子传递层的有机材料层。

有机发光器件中使用的材料主要是纯有机材料或有机材料与金属的络合物。根据其用途，有机发光器件中使用的材料可以分为空穴注入材料、空穴传递材料、发光材料、电子传递材料或电子注入材料。与此相关，主要使用具有 p-型性质、易被氧化且被氧化时电化学稳定的有机材料作为空穴注入材料或空穴传递材料。同时，使用具有 n-型性质、易被还原且被还原时电化学稳定的有机材料作为电子注入材料或电子传递材料。作为发光层材料，优选既具有 p-型性质又具有 n-型性质的在被氧化和被还原时稳定的有机材料。同样优选在形成激子时具有较高的将激子转化为光的发光效率的材料。

另外，优选的是有机发光器件中使用的材料进一步具有下面的性能。

首先，优选的是有机发光器件中使用的材料具有优良的热稳定性。原因在于有机发光器件中电荷的运动产生焦耳热。近来已被用作空穴传递层材料的 NPB 具有 100°C 或更低的玻璃化转变温度，因此其很难被应用到需要较高电流的有机发光器件。

其次，为制备能够在低电压下驱动且具有较高效率的有机发光器件，注入有机发光器件的空穴和电子必须被平稳地传递到发光层，且其必须不能从发光层中释放出来。为此目的，有机发光器件中使用的材料必须具有合适的带隙和合适的 HOMO 或 LUMO 能级。目前用作通过使用溶液浸渍法制备的有机发光器件的空穴传递材料的 PEDOT:PSS 的 LUMO 能级低于用作发光层材料的有机材料的 LUMO 能级，因此很难制备具有较高效率和较长寿命的有机发光器件。

此外，有机发光器件中使用的材料必须具有优良的化学稳定性、电荷迁移率和与电极或临近的层的界面特征。换句话说，有机发光器件中使用的材料必须较少由于潮湿或氧气而变形。而且，必须确保合适的空穴或电子迁移率以平衡有机发光器件的发光层中空穴和电子的密度，从而使激子的形成最大化。另外，其与包含金属或金属氧化物的电极必须具有较好的界面以确保器件的稳定性。

因此，在本领域中需要开发一种包括具有上述要求的有机材料的有机发光器件。

发明内容

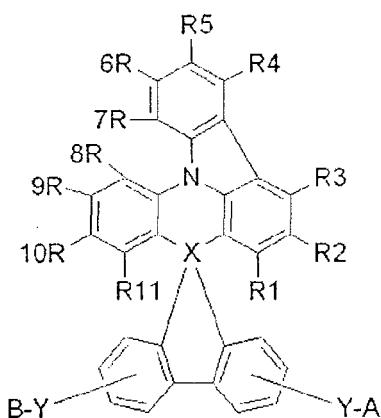
技术问题

因此，本发明的目的是提供一种有机发光器件，该有机发光器件能够满足可用于有机发光器件的材料的所需条件，例如合适的能级、电化学稳定性和热稳定性，且该有机发光器件包括芴衍生物，所述芴衍生物具有能够根据取代基而发挥有机发光器件中所需的多种功能的化学结构。

技术方案

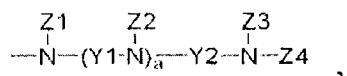
本发明提供一种包括第一电极、包括发光层的有机材料层和第二电极的有机发光器件，其中所述第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构，且有机材料层的至少一层包含由下面化学式 1 表示的化合物或引入热固化或可光致交联官能团的由化学式 1 表示的化合物：

[化学式 1]

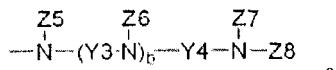


化学式 1 中，X 为 C 或 Si。

A 为



且 B 为



a 和 b 为零或正整数。

Y 为键；二价芳香烃；用选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一种取代基取代的二价芳香烃；二价杂环基团；或用选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一种取代基取代的二价杂环基团。

Y1~Y4 各自独立地表示二价芳香烃；用选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一种取代基取代的二价芳香烃；二价杂环基团；或用选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一种取代基取代的二价杂环基团。

Z1~Z8 各自独立地表示氢；具有 1~20 个碳的脂族烃；芳香烃；用选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基团的组的至少一种取代基取代的芳香烃；用芳香烃取代的硅基；杂环基团；用选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基团的组的至少一种取代基取代的杂环基团；用具有 1~20 个碳的烃或具有 6~20 个碳的芳香烃取代的苯硫基；或用芳香烃取代的硼基。

R1~R11 各自独立地表示氢、取代或未取代的烷基、取代和未取代的烷氧基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的杂环基团、氨基、腈基、硝基、卤素基、酰胺基或酯基。R1~R11 可以与相邻的基团形成脂族或杂稠环。

R7 和 R8 可以直接互相连接，或可以与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR' 和 SiRR' 的组的基团形成稠环。各 R 和 R' 独立地或共同

地表示氢、取代或未取代的烷基、取代和未取代的烷氧基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的杂环基、腈基、酰胺基或酯基。R 和 R'可以形成稠环，从而形成螺环化合物。

下文将详细地描述化学式 1 的取代基。

在作为化学式 1 的取代基的 Z1~Z8 中，芳香烃以例如苯基、联苯和三苯基的单环芳香环和例如萘基、蒽基、菲基和芘基的多环芳香环为例。所述杂环基团以噻吩、呋喃、吡咯、咪唑、噻唑、唑、噁二唑、噻二唑、三唑、吡啶基、哒嗪基(pyridazyl)、吡嗪、喹啉和异喹啉为例。

具有 1~20 个碳的脂族烃的例子包括直链脂族烃、支链脂族烃、饱和脂族烃和不饱和脂族烃。它们以例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基和己基的烷基；例如苯乙烯基的具有双键的链烯基；例如乙炔基的具有三键的炔基为例。

化学式 1 的 R1~R11 的烷基、烷氧基和链烯基的碳数没有限制，但是优选为 1~20。

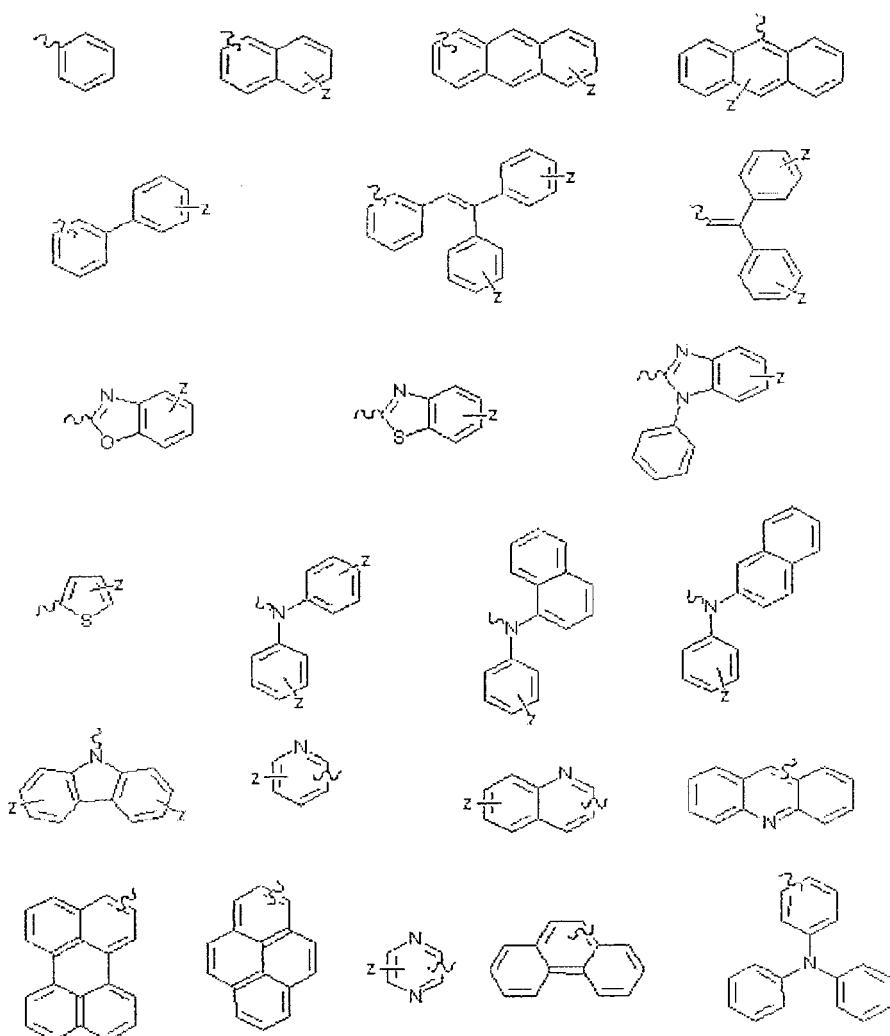
包含于化合物中的烷基的长度不影响化合物的共轭长度，但是其影响将化合物应用到有机发光器件的方法，例如真空淀积法或溶液浸渍法。

化学式 1 的 R1~R11 的芳基的说明性但非限制性的例子包括例如苯基、联苯、三苯基和芪基的单环芳香环和例如萘基、蒽基、菲基、芘基和芘基的多环芳香环。

化学式1的R1~R11的芳基胺的说明性但非限制性的例子包括二苯胺基、二萘胺基、二联苯胺基、苯基萘胺基、苯基联苯胺基、二甲苯胺基、苯基甲苯胺基、咔唑基和三苯胺基。

化学式1的R1~R11的杂环基团的说明性但非限制性的例子包括苯硫基、呋喃基团、吡咯基、咪唑基、噻唑基、唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪(pyradazine)、喹啉基、异喹啉和吖啶基。

另外，化学式1的R1~R11的链烯基、芳基、芳基胺和杂环基团的说明性但非限制性的例子包括下面化学式所示的化合物。



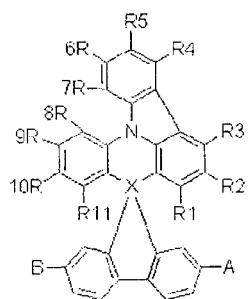
在上述化学式中，Z为选自包括氢、具有1~20个碳的脂族烃、烷氧基、芳基氨基、芳基、杂环基、腈基和乙炔基的组的基团。Z的芳基氨基、芳基和杂环基的例子如上述R1~R11的取代基所示。

根据本发明的一种优选实施方式，化学式1的X为C，且R7和R8直接互相结合或与选自包括O、S、NR、PR、C=O、CRR'和SiRR'(R和R'如化学式1中所定义)的组的基团形成稠环。

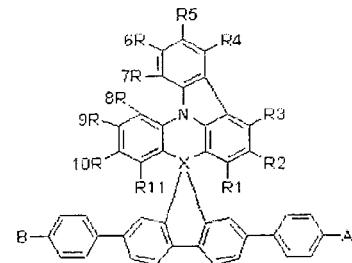
根据本发明的另一种优选实施方式，化学式1的X为Si，且R7和R8直接互相结合或与选自包括O、S、NR、PR、C=O、CRR'和SiRR'(R和R'如化学式1中所定义)的组的基团形成稠环。

根据本发明的又一种优选实施方式，由化学式1表示的化合物为由下面化学式2~5表示的化合物中的任何一种。

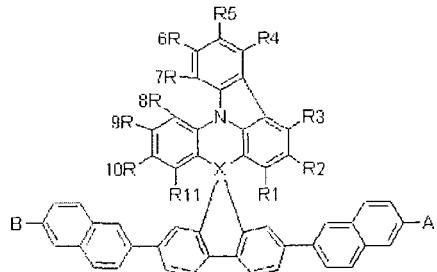
[化学式2~5]



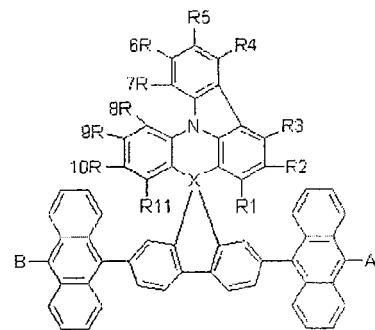
[化学式2]



[化学式3]



[化学式4]

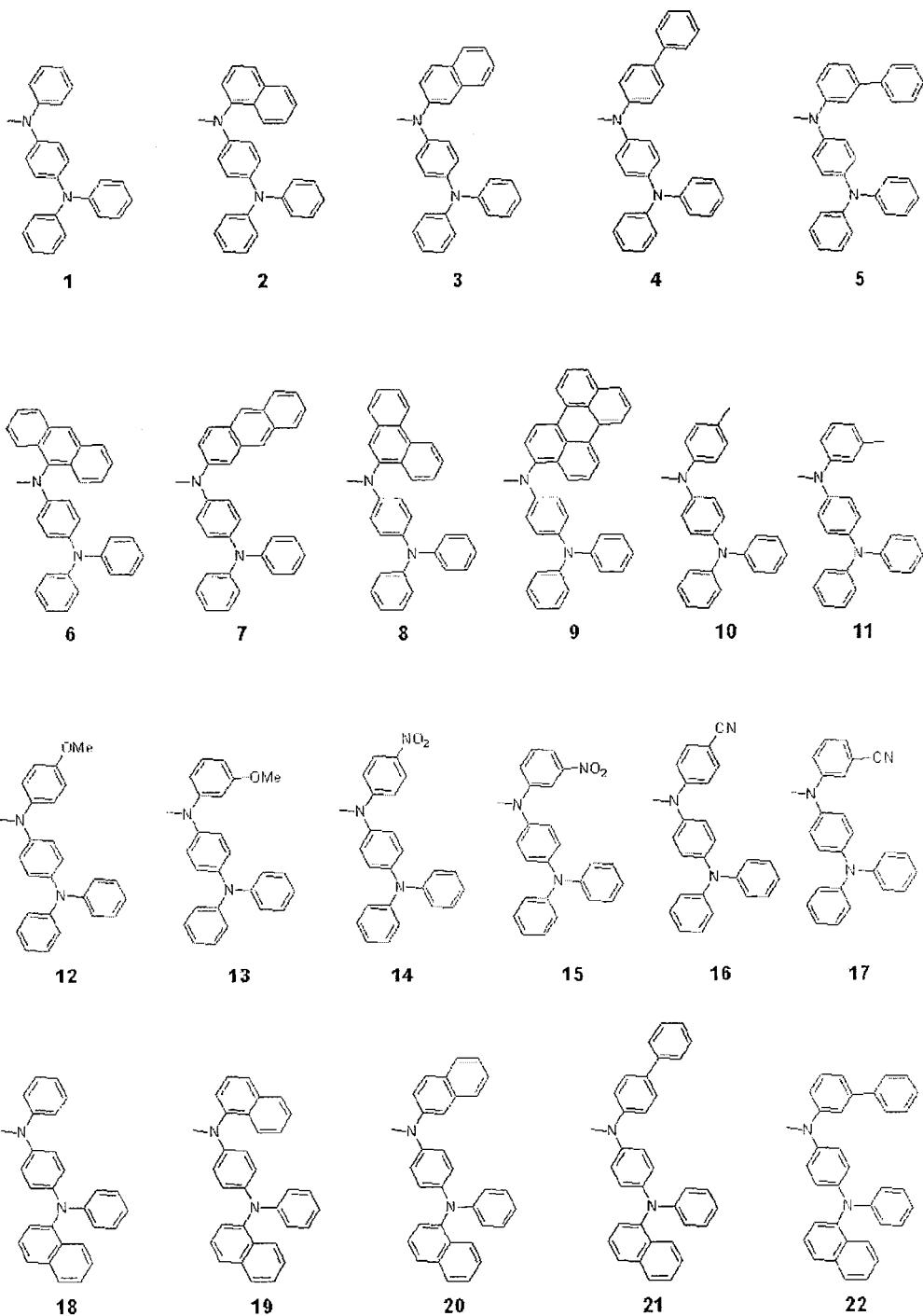


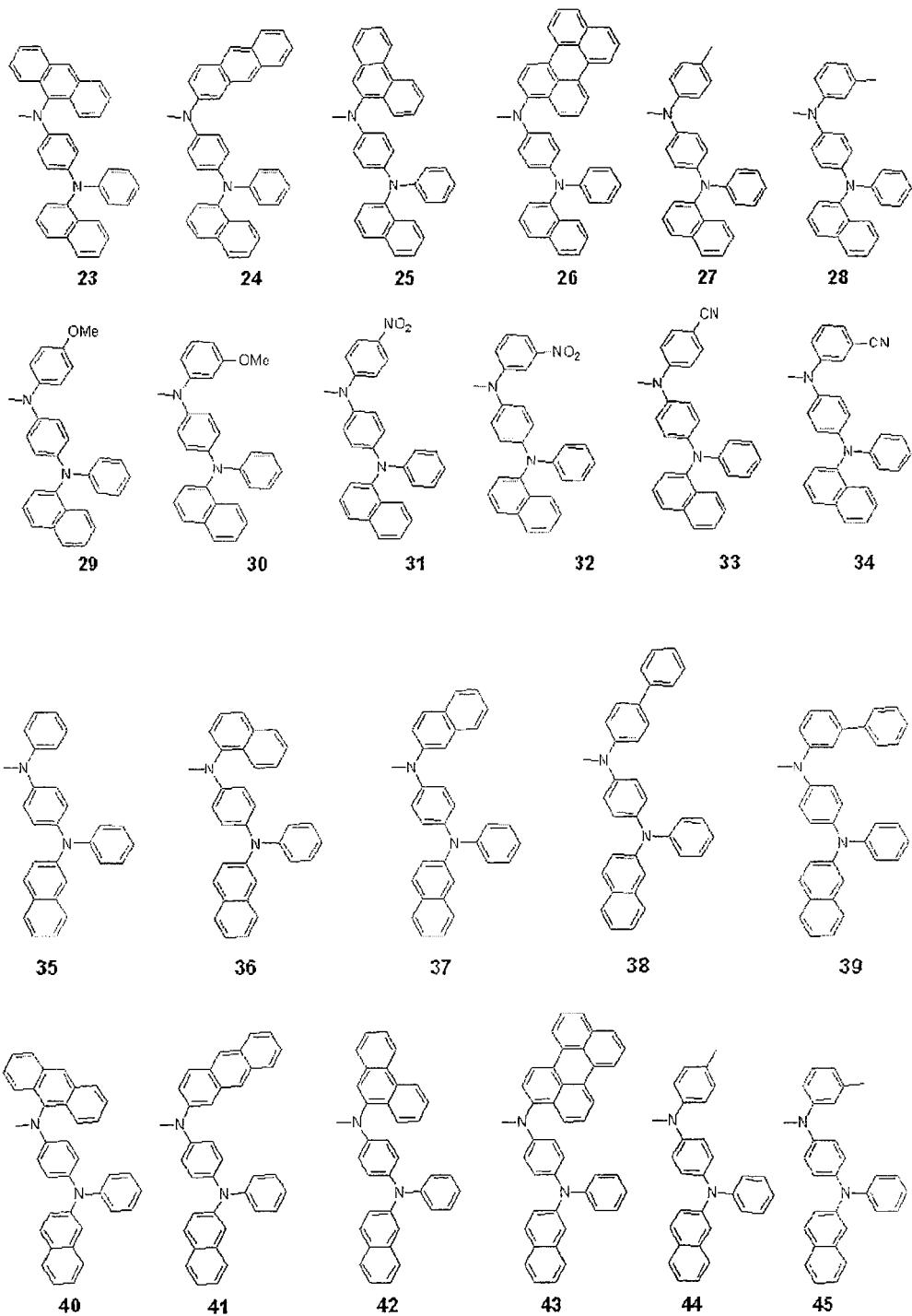
[化学式5]

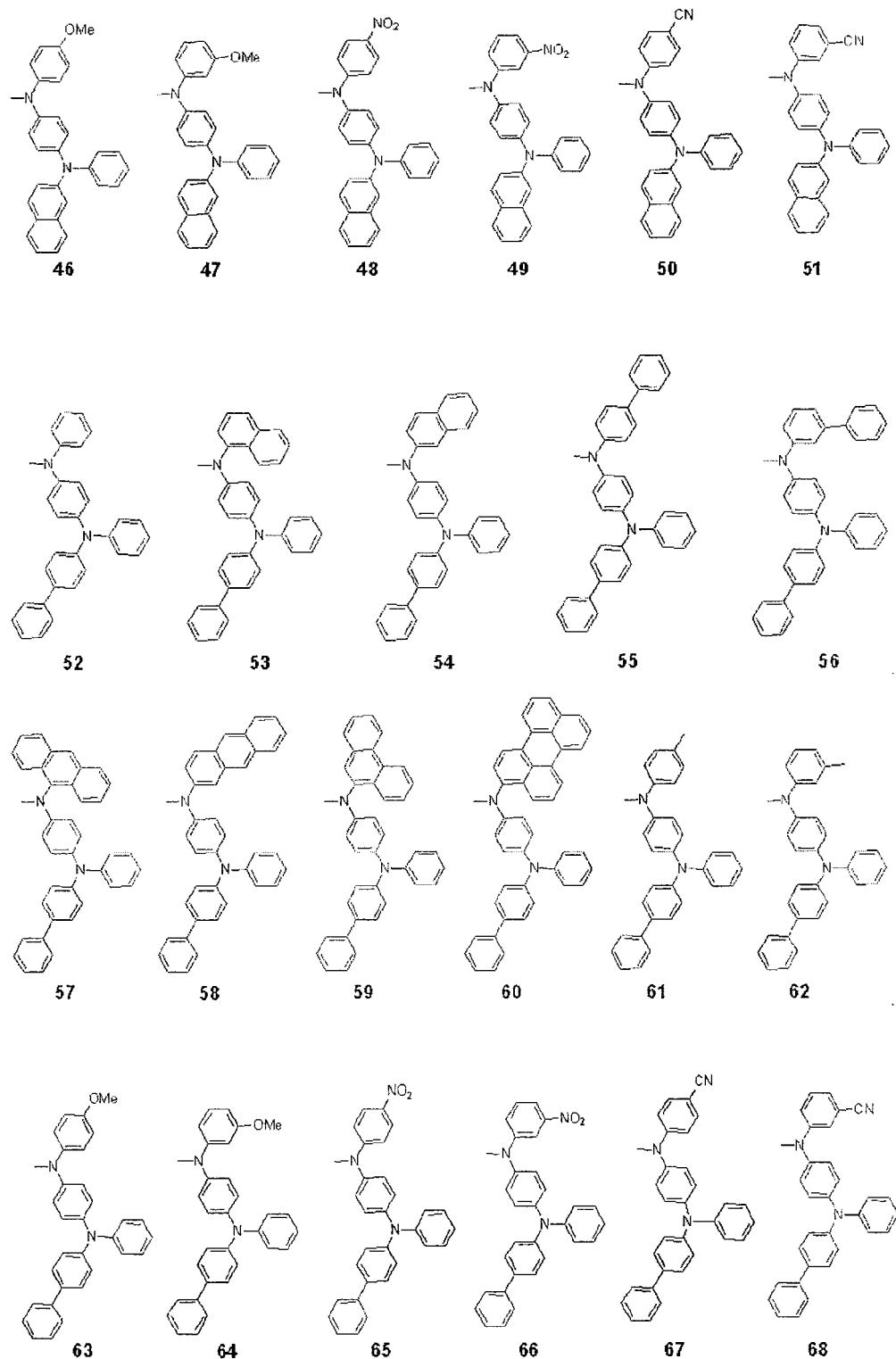
在上述化学式中，A 和 B 如化学式 1 中所定义。

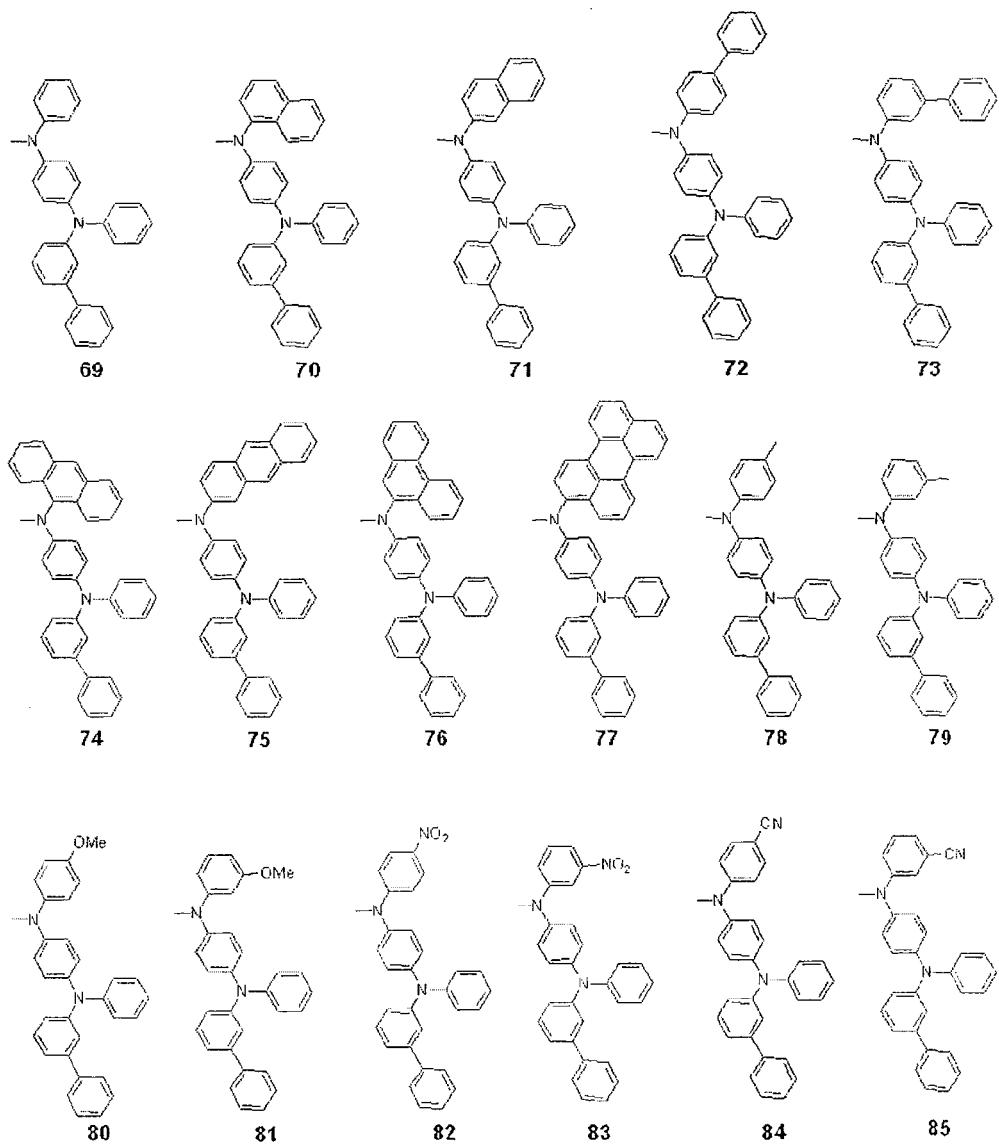
化学式 1 的基团 A 和 B 的说明性但非限制性的例子如下。由化学式 2~5 表示的化合物与下面的基团结合可以形成多种衍生物。例如，如果由化学式 2 表示的化合物与基团 1 结合，制得的产物将称为化学式 2-1 表示的化合物。

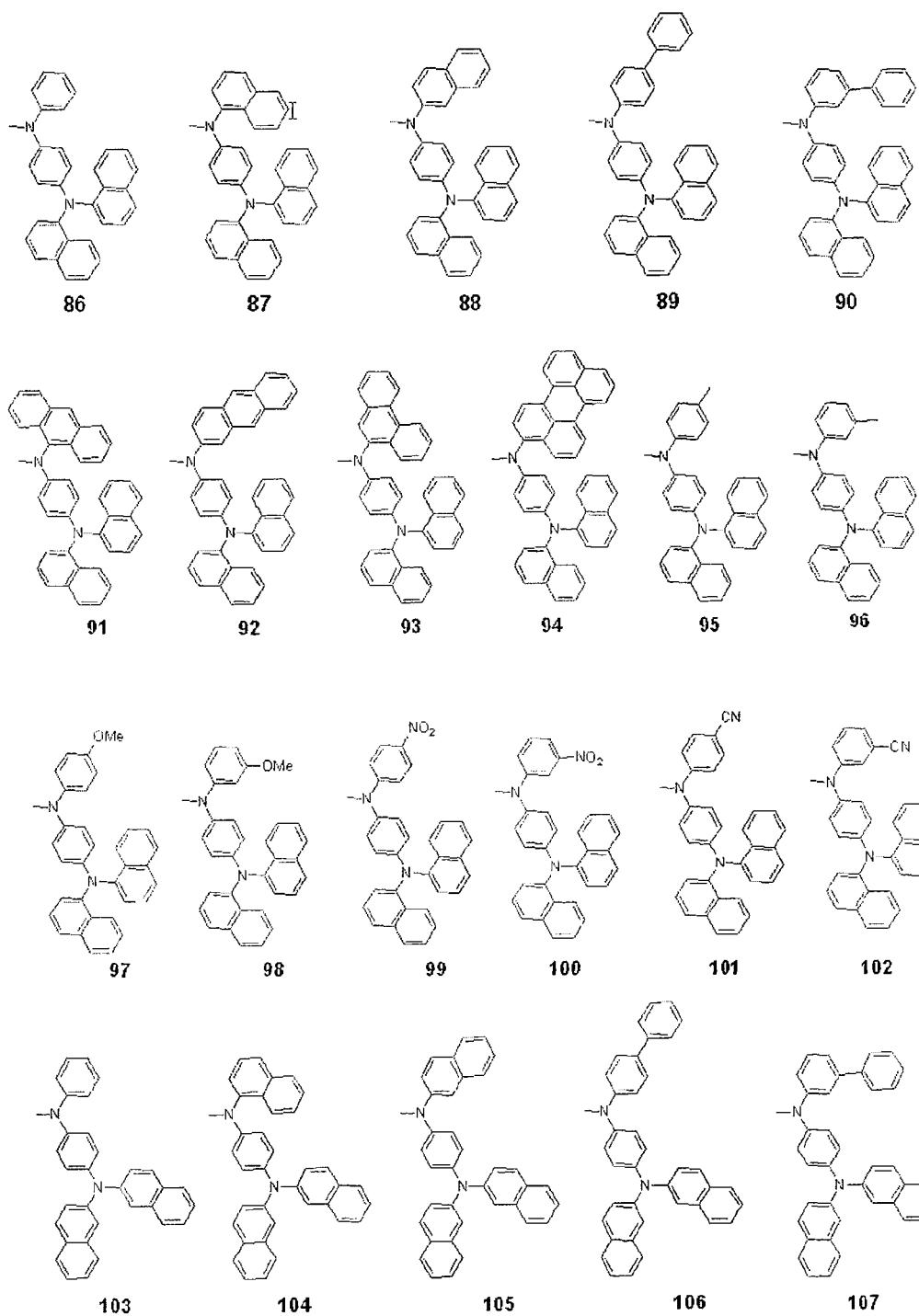
[A 和 B]

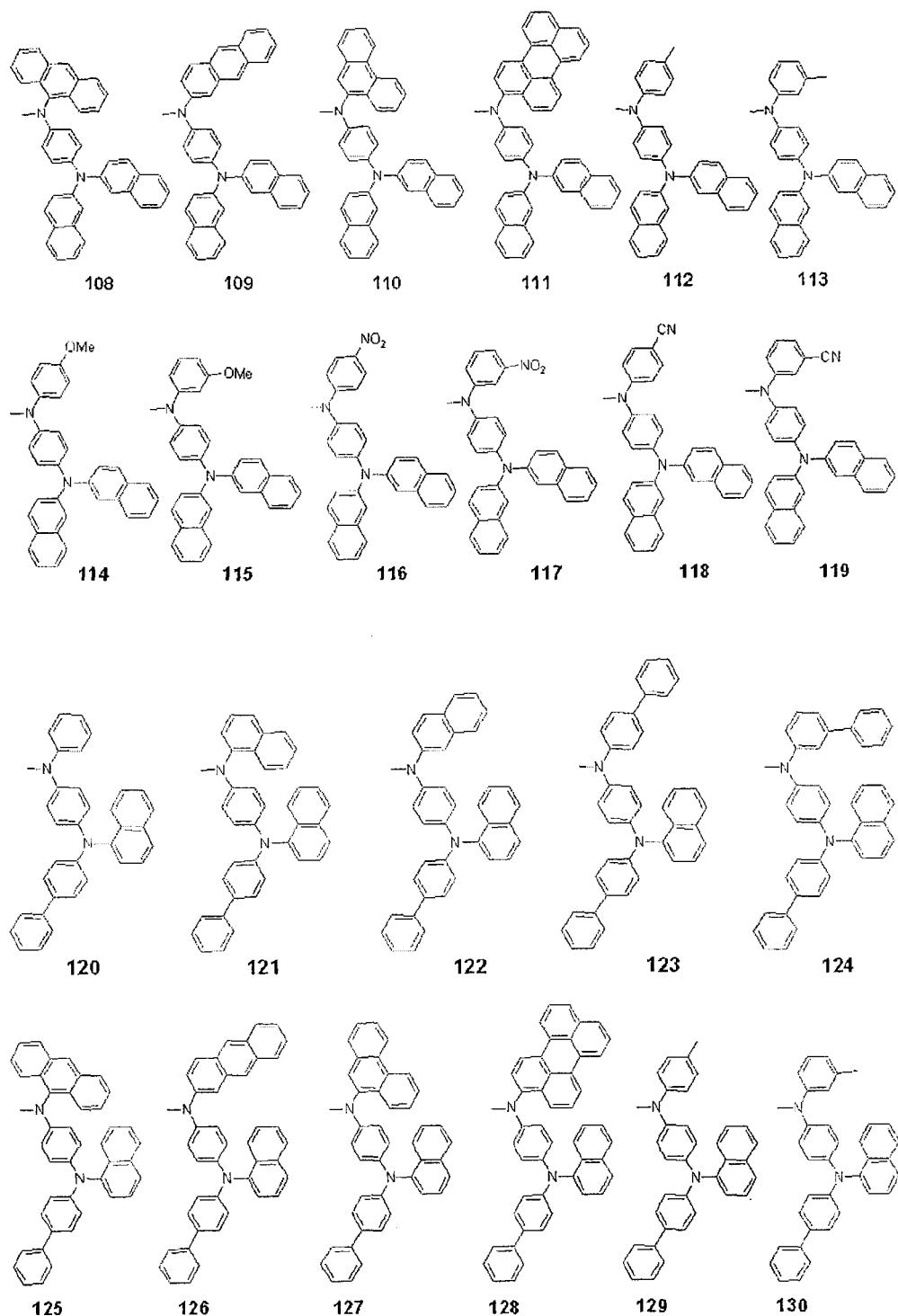


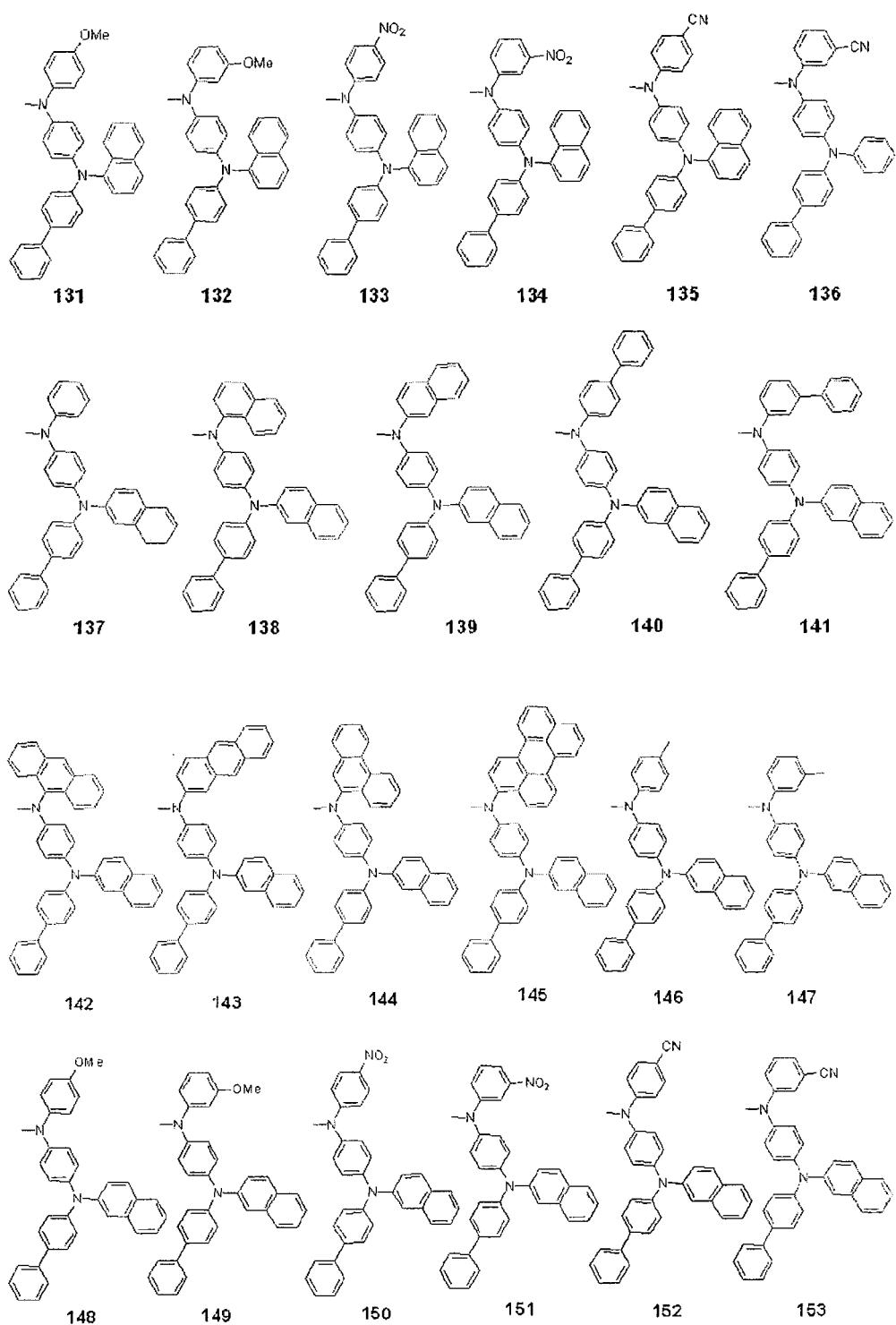


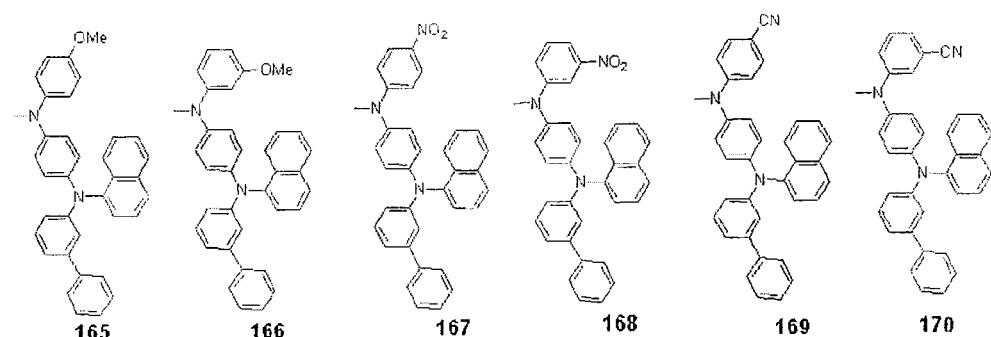
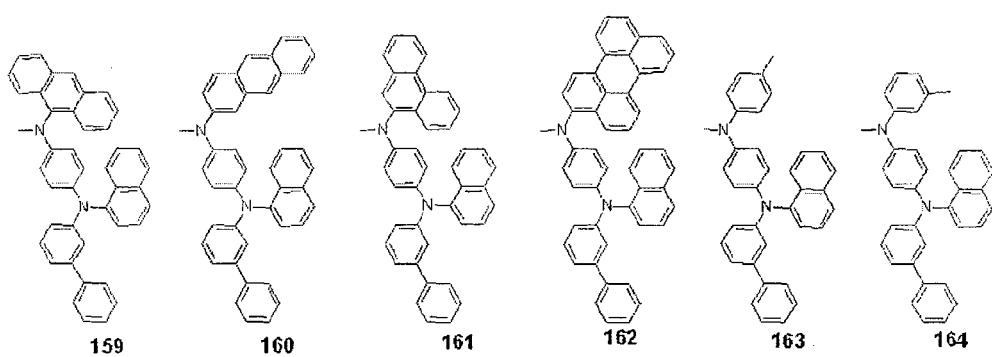
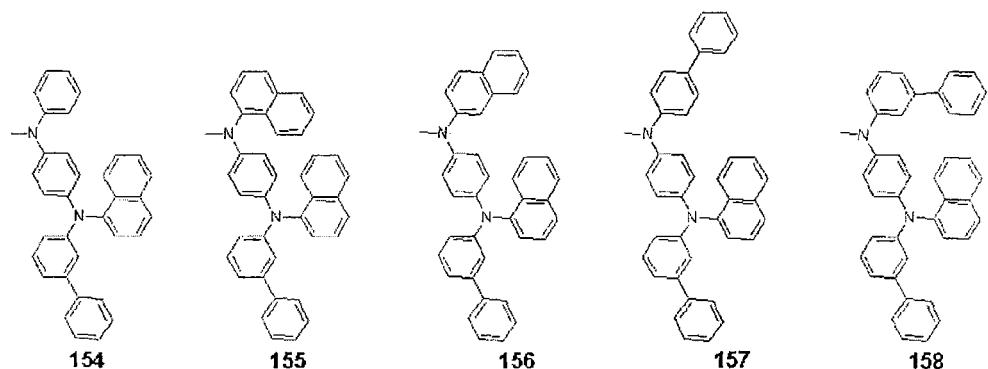


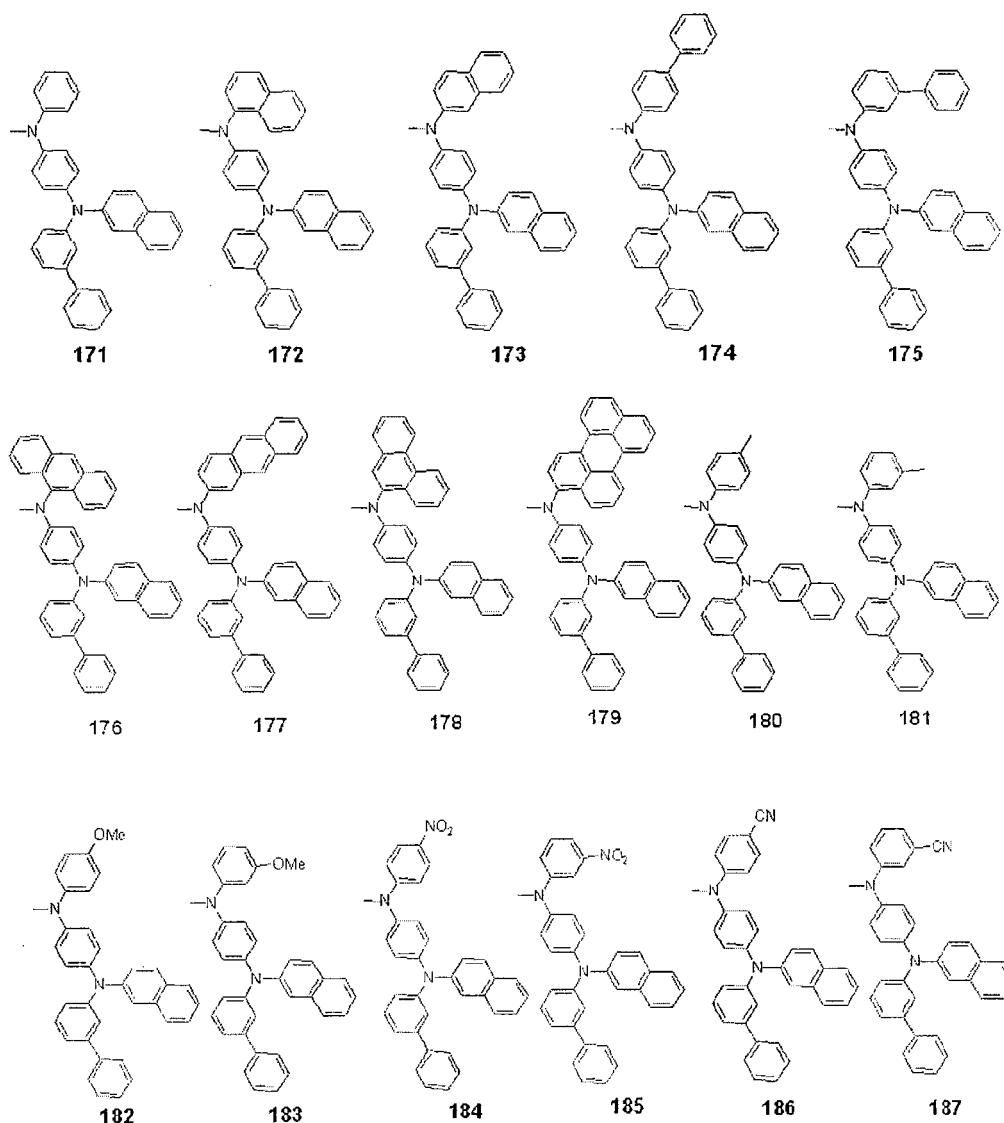


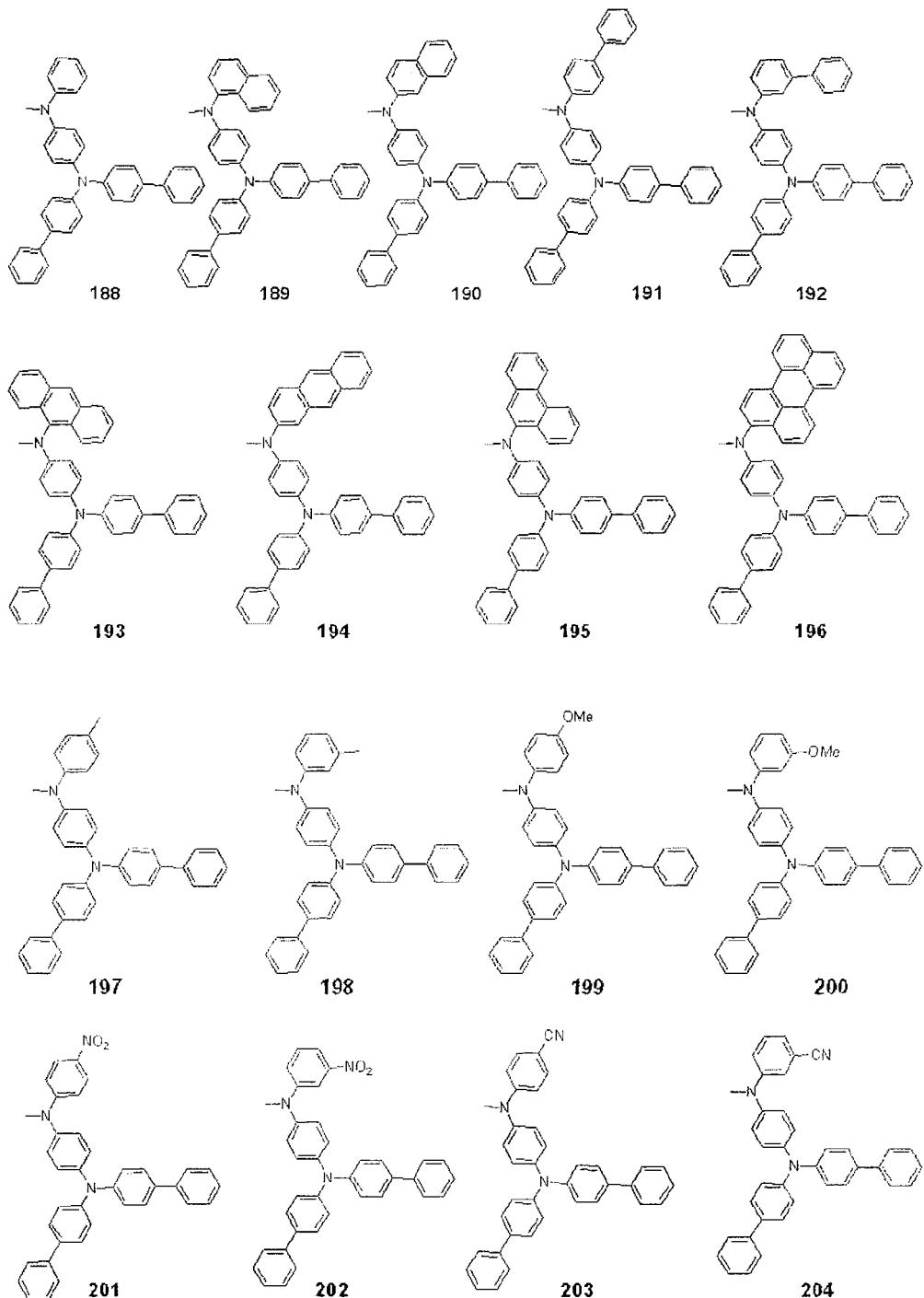


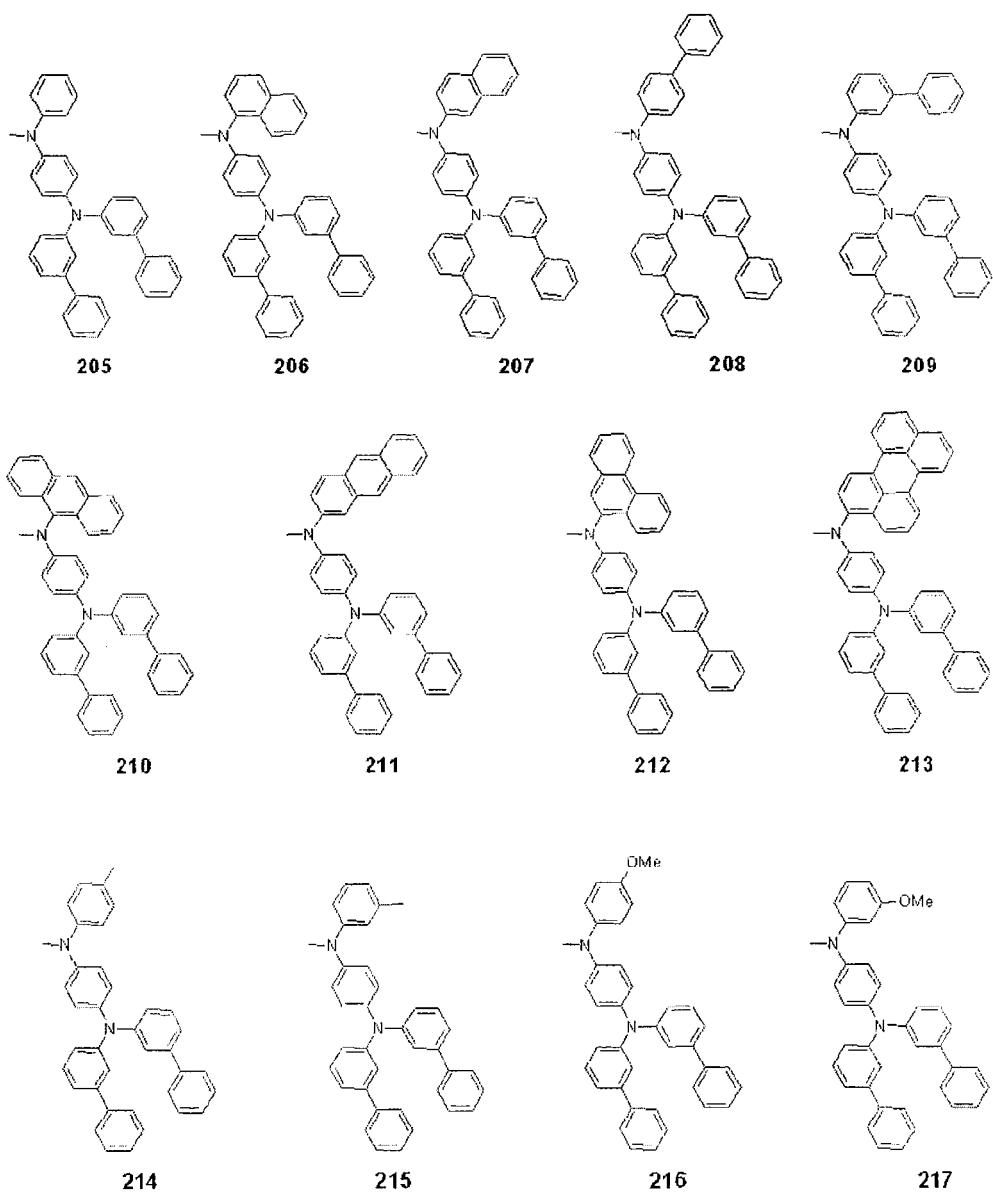


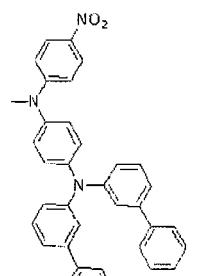




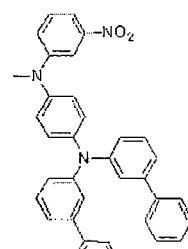




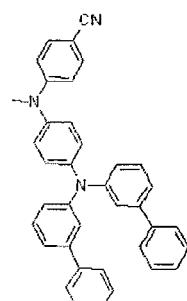




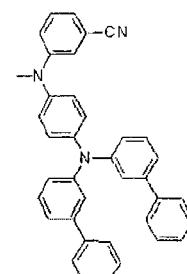
218



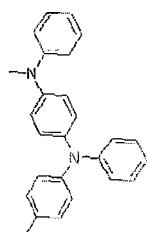
219



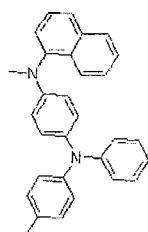
220



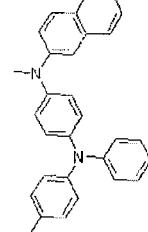
221



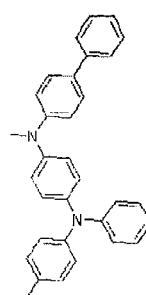
222



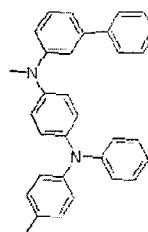
223



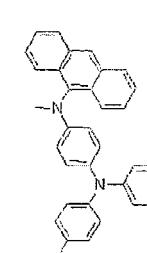
224



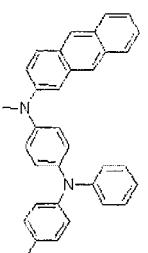
225



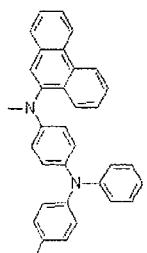
226



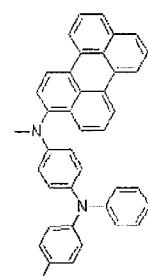
227



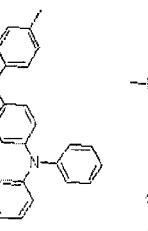
228



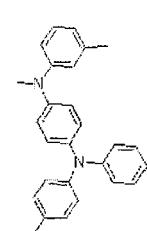
229



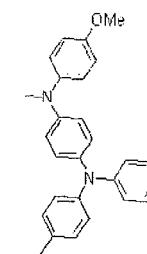
230



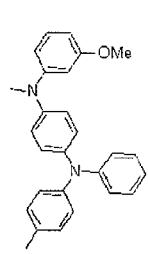
231



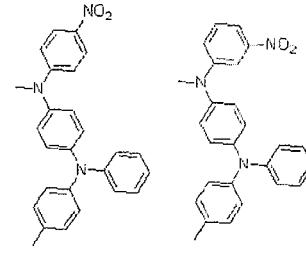
232



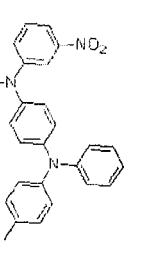
233



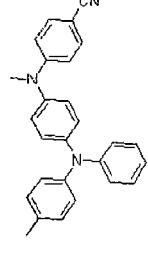
234



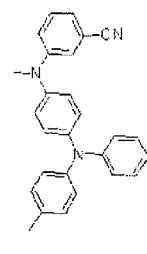
235



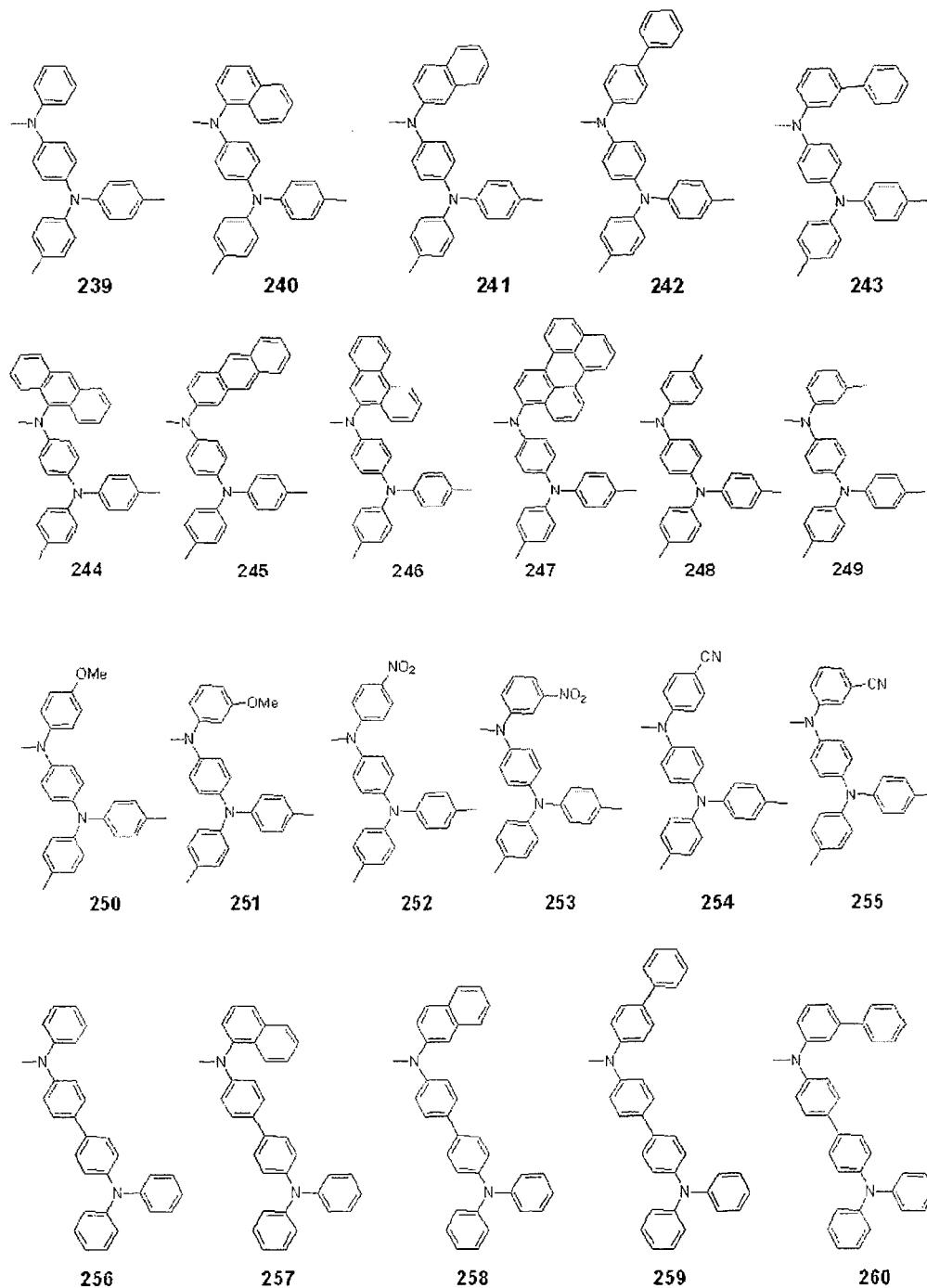
236

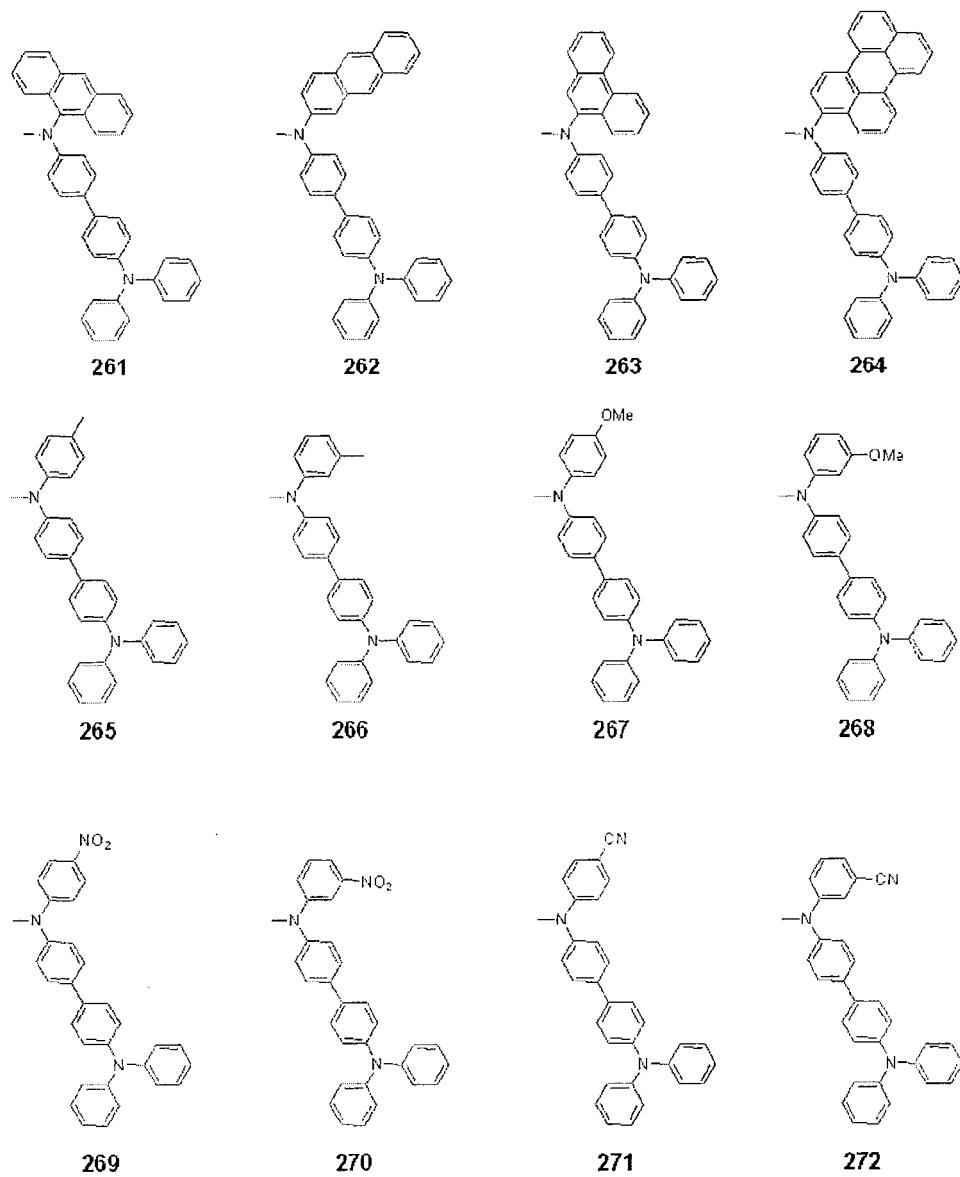


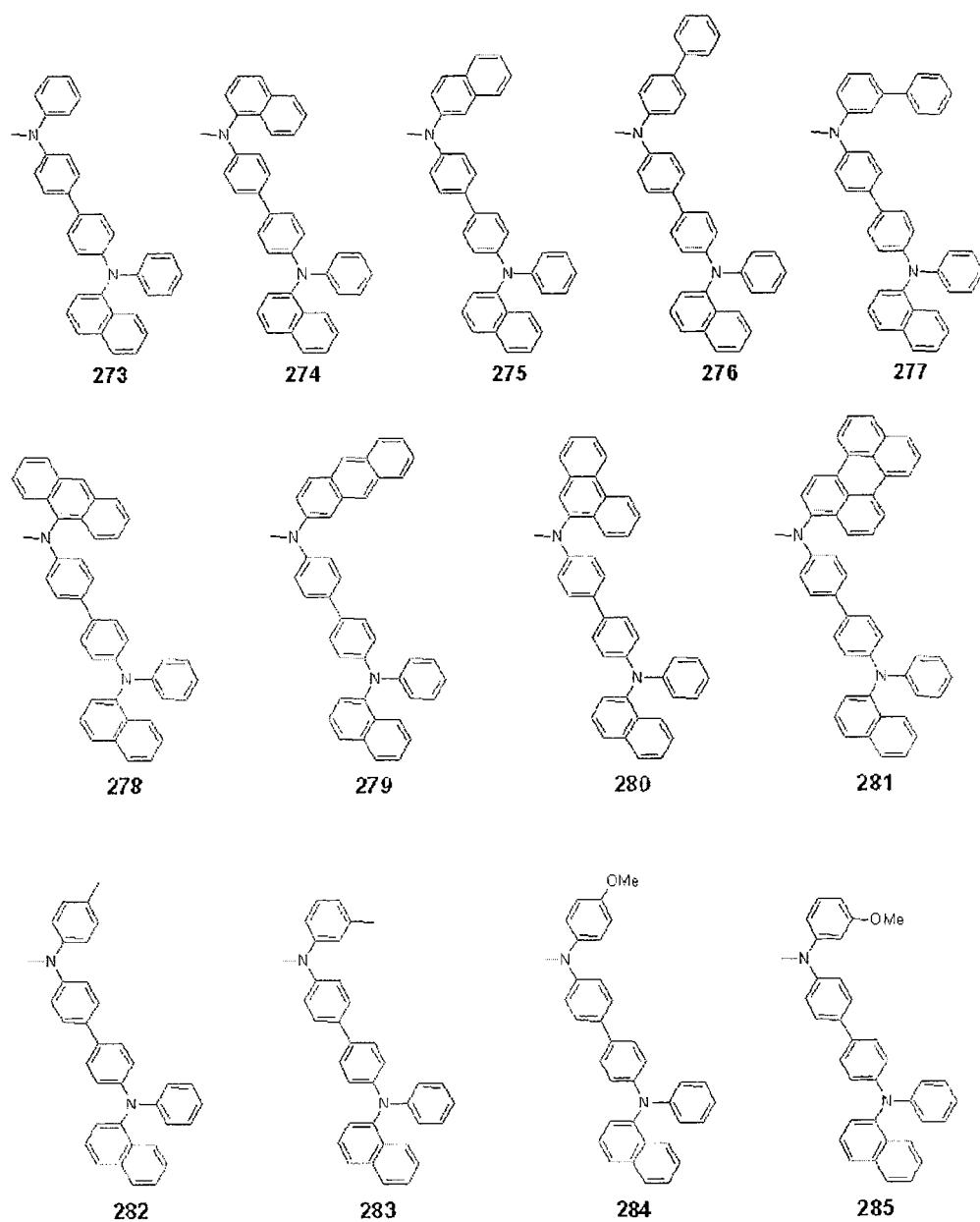
237

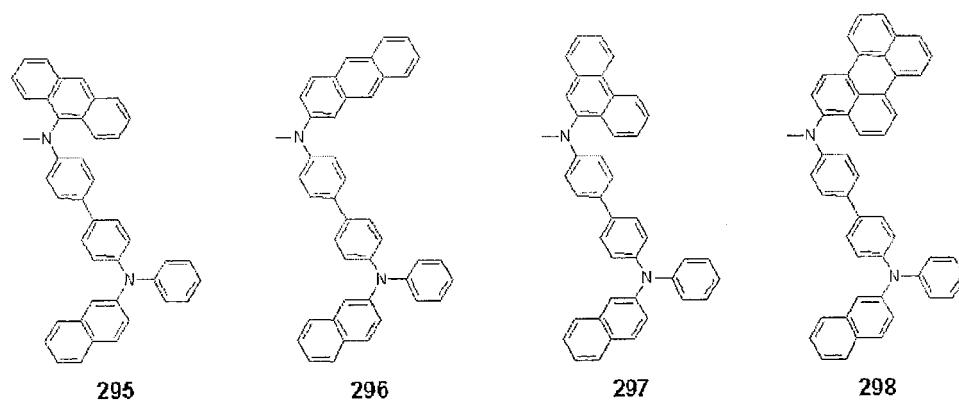
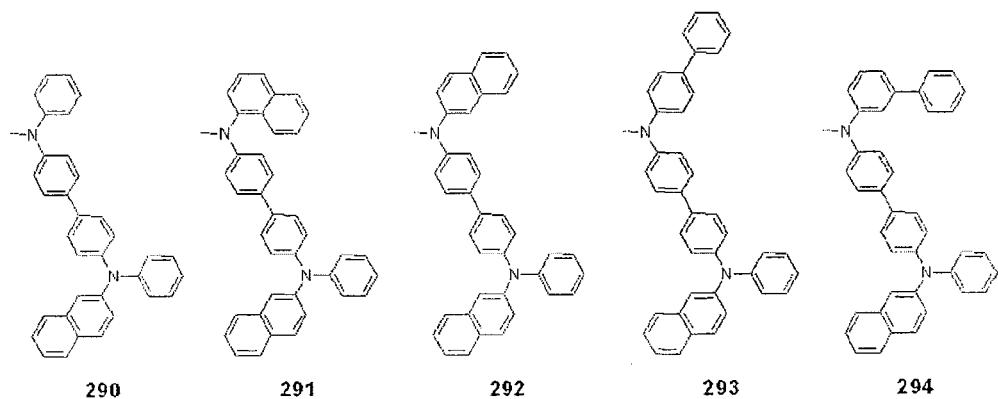
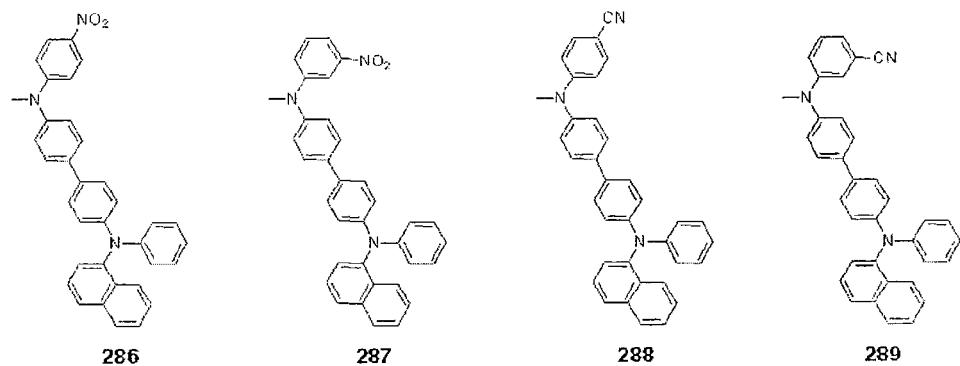


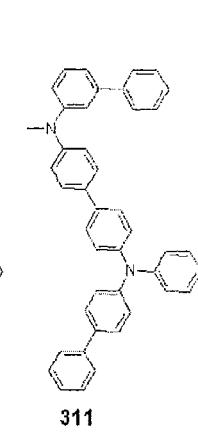
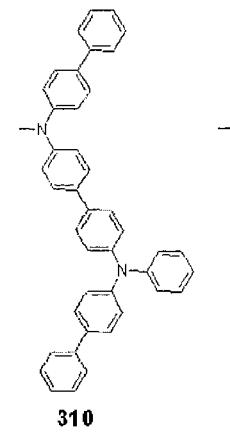
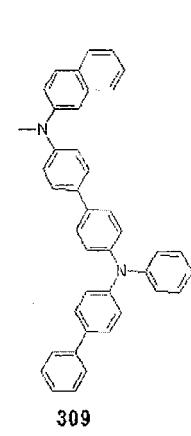
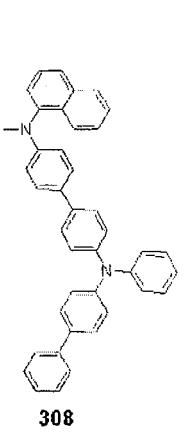
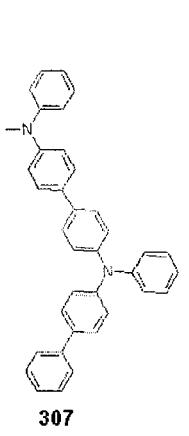
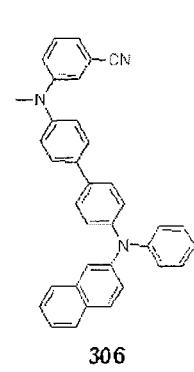
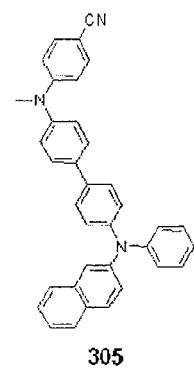
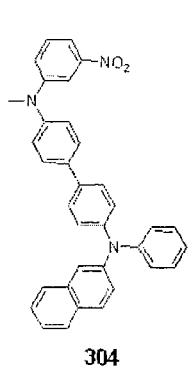
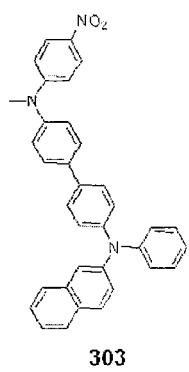
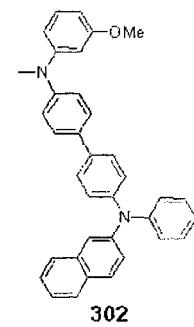
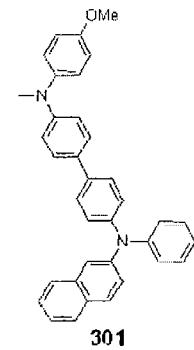
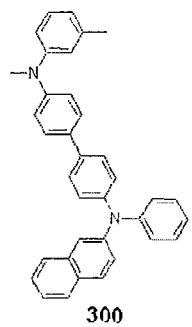
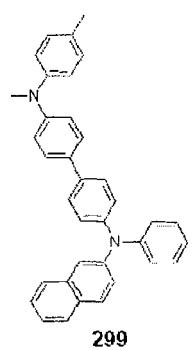
238

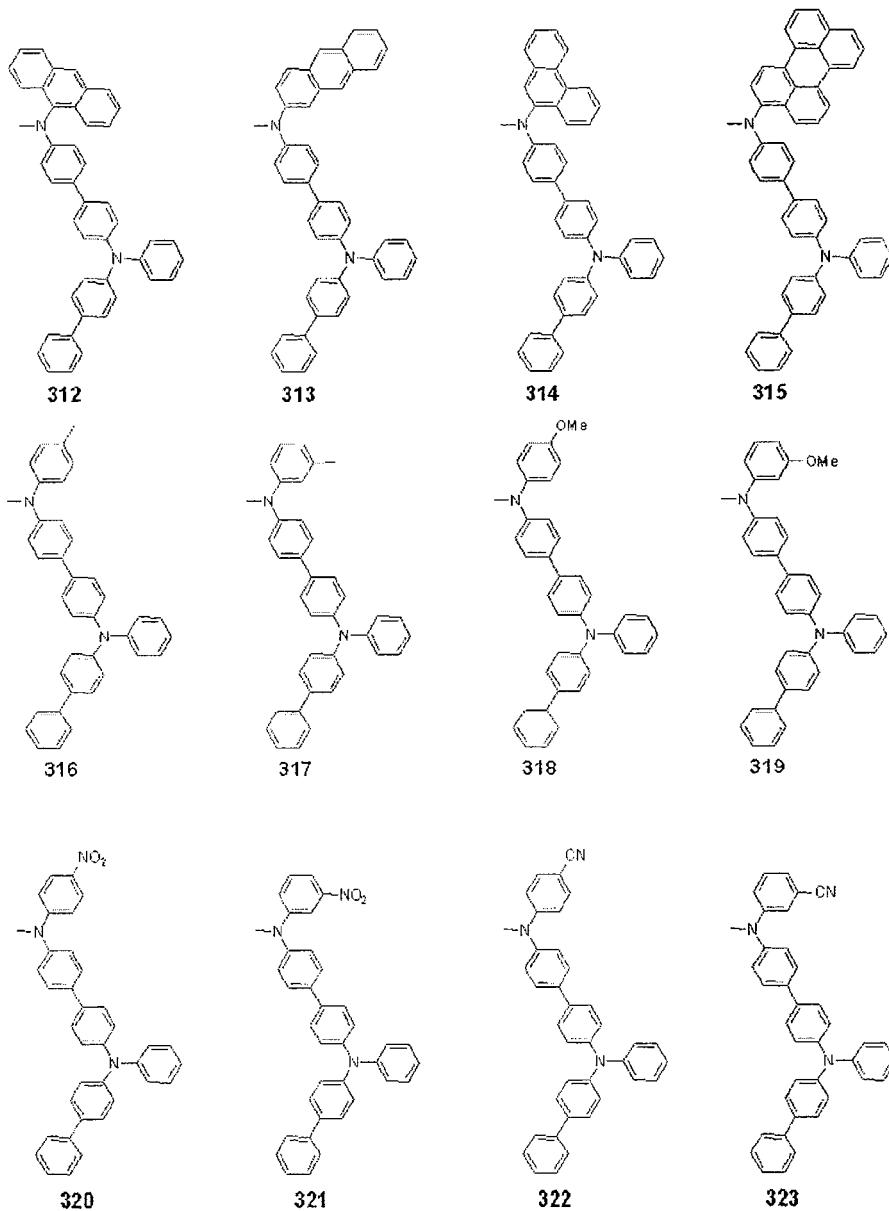


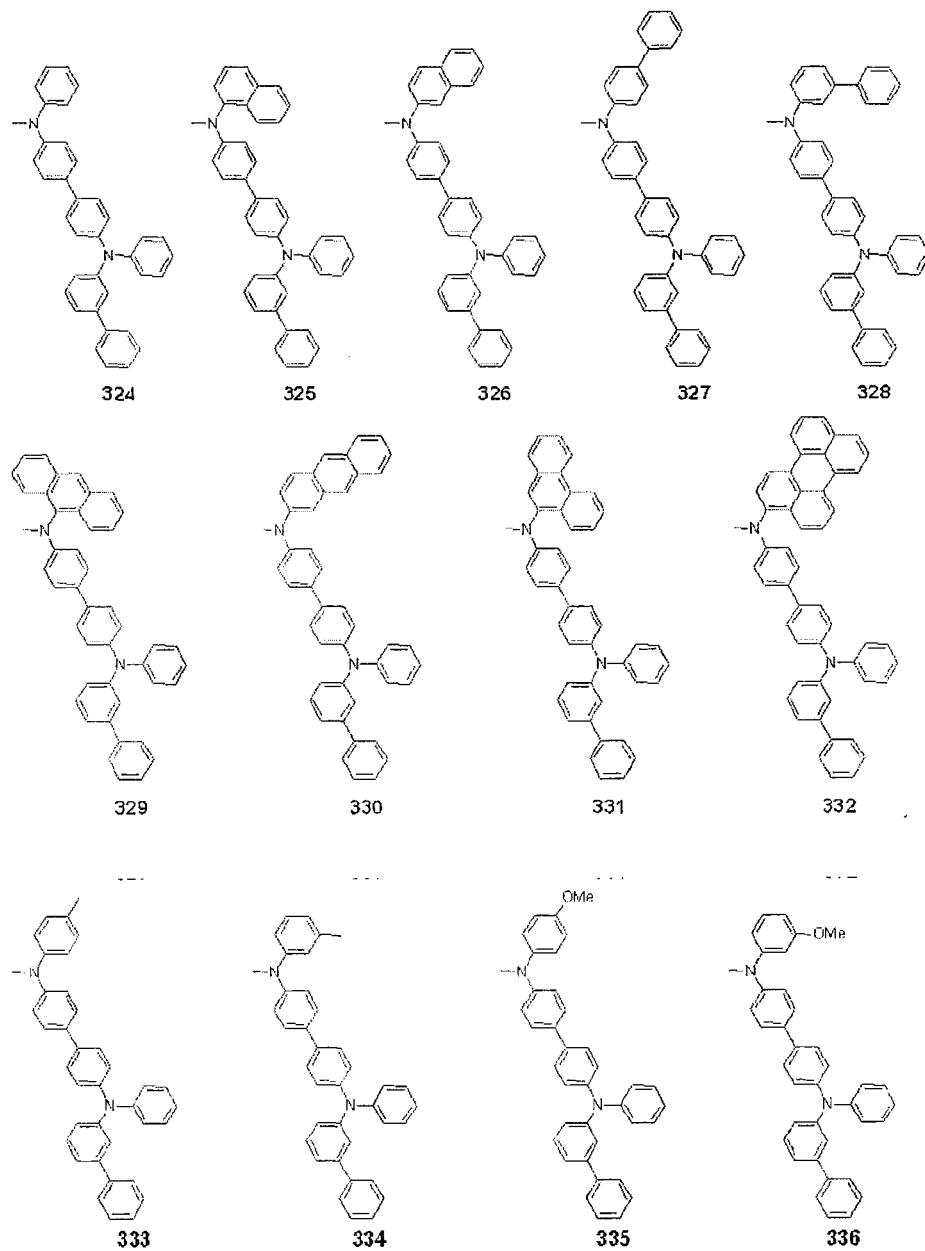


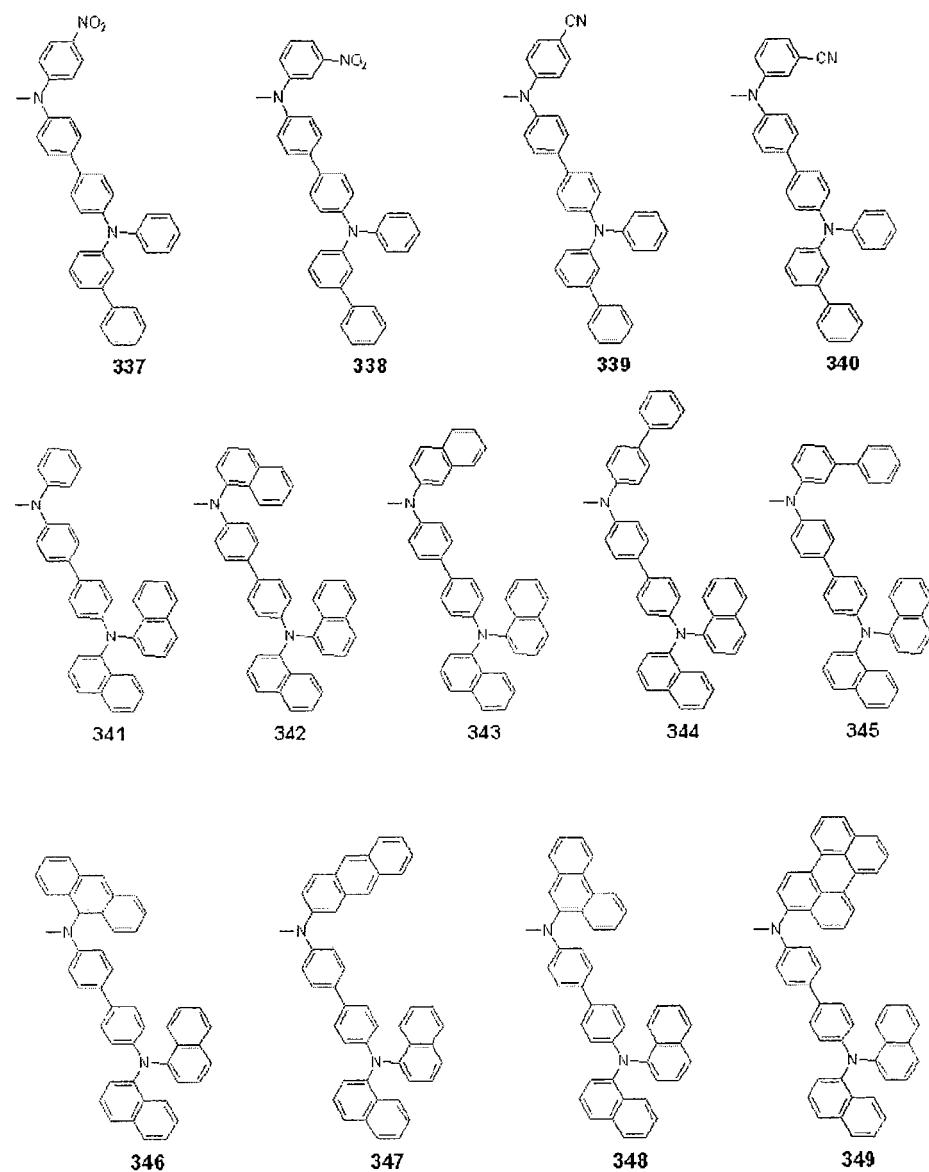


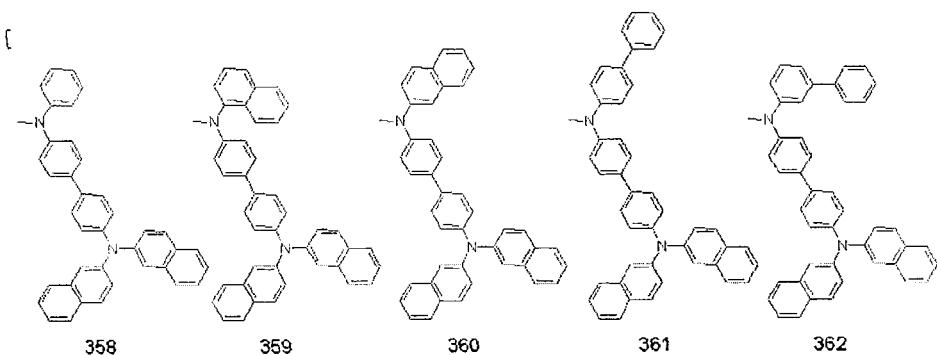
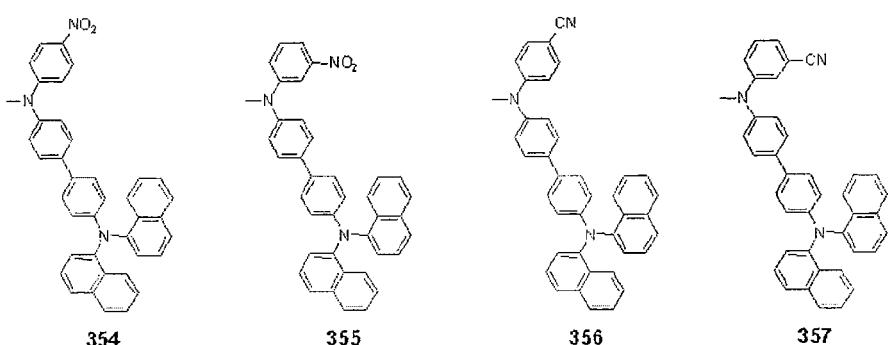
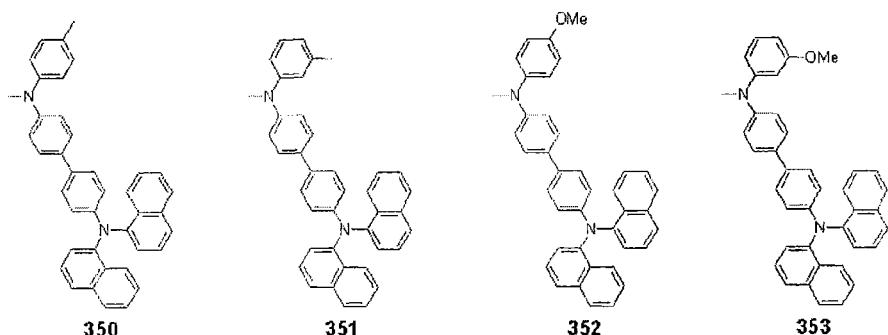


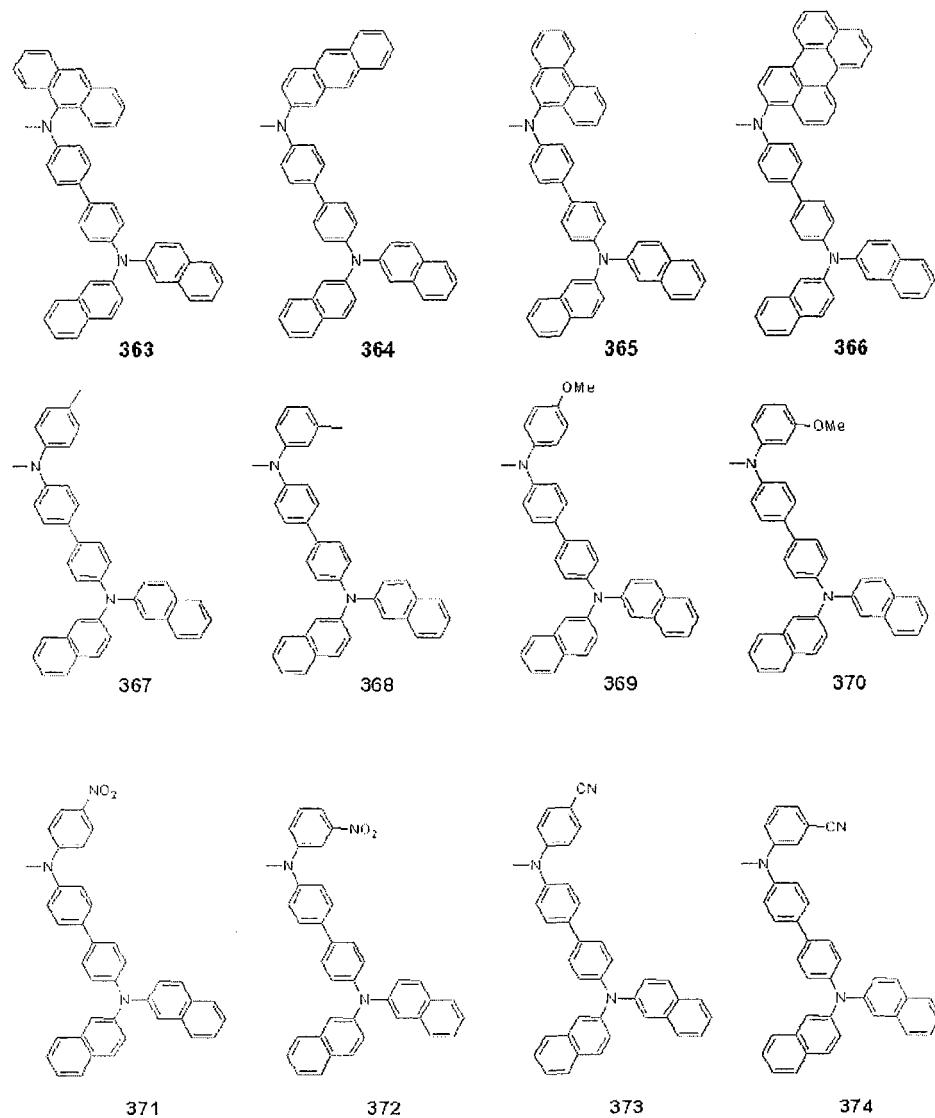


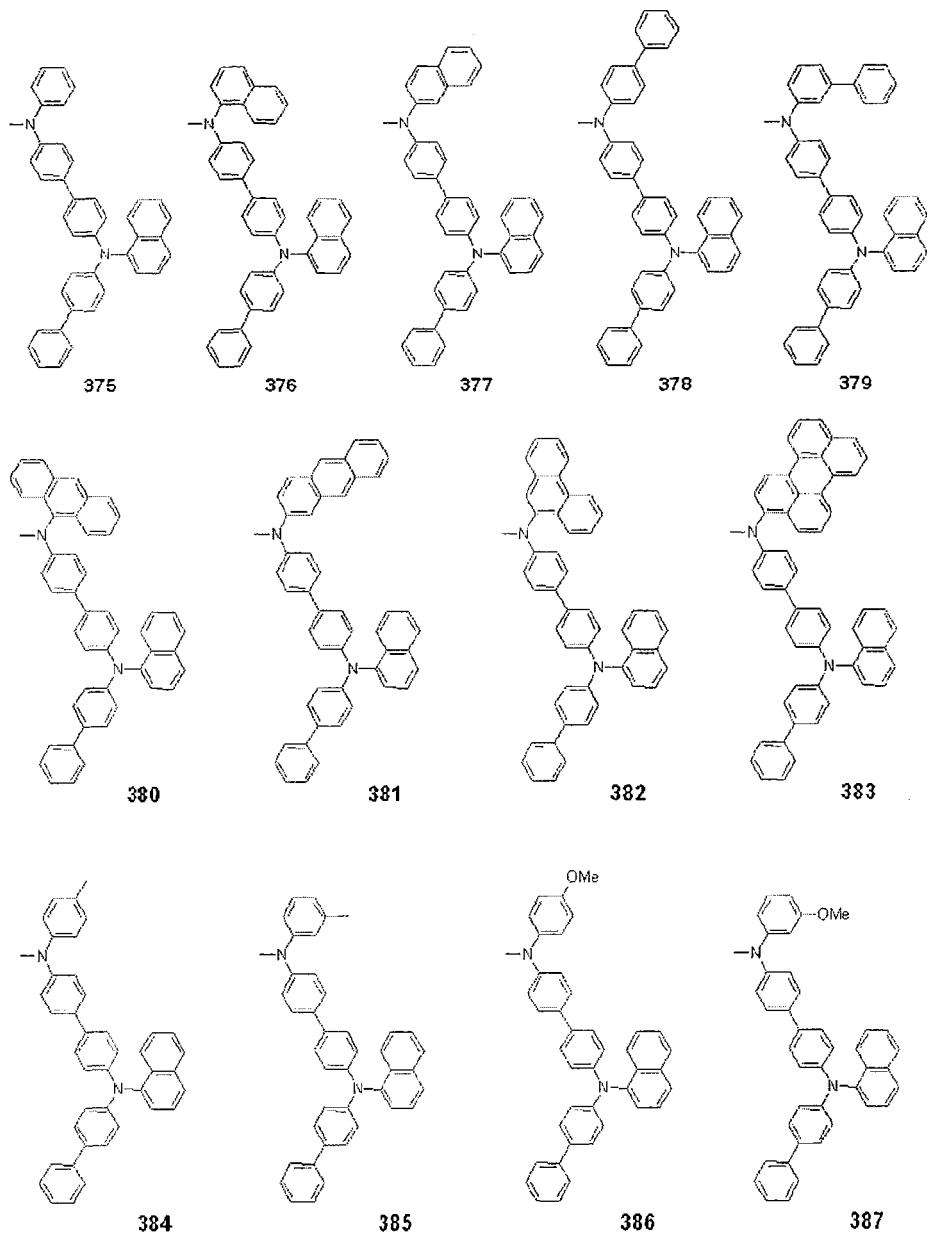


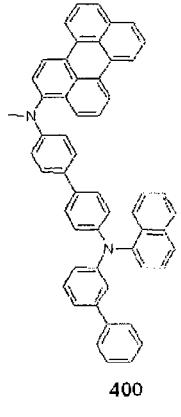
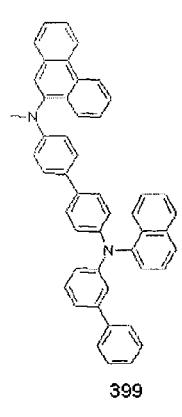
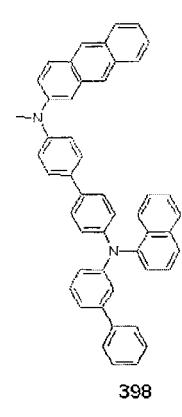
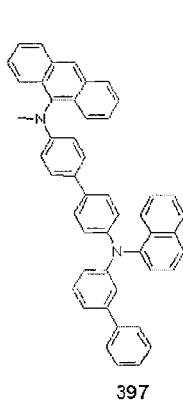
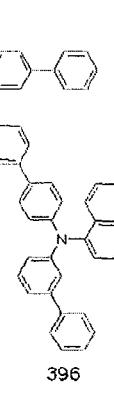
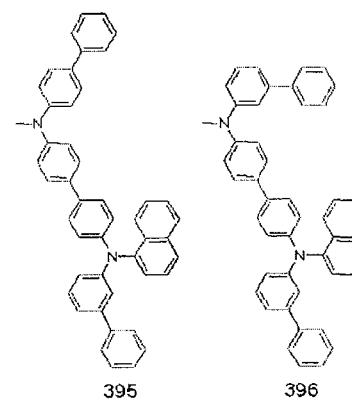
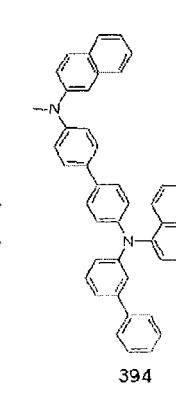
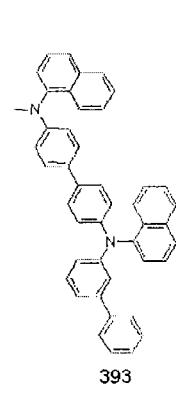
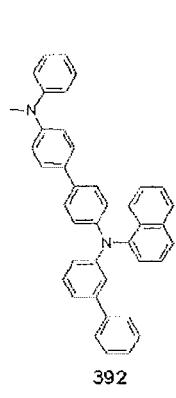
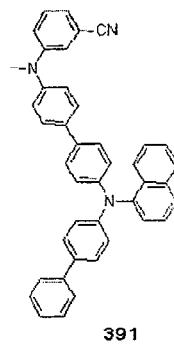
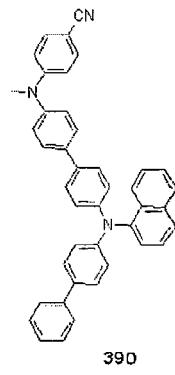
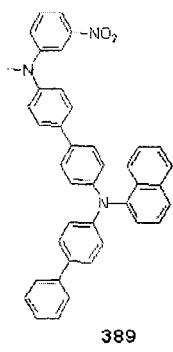
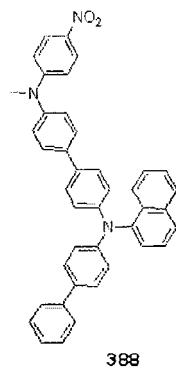


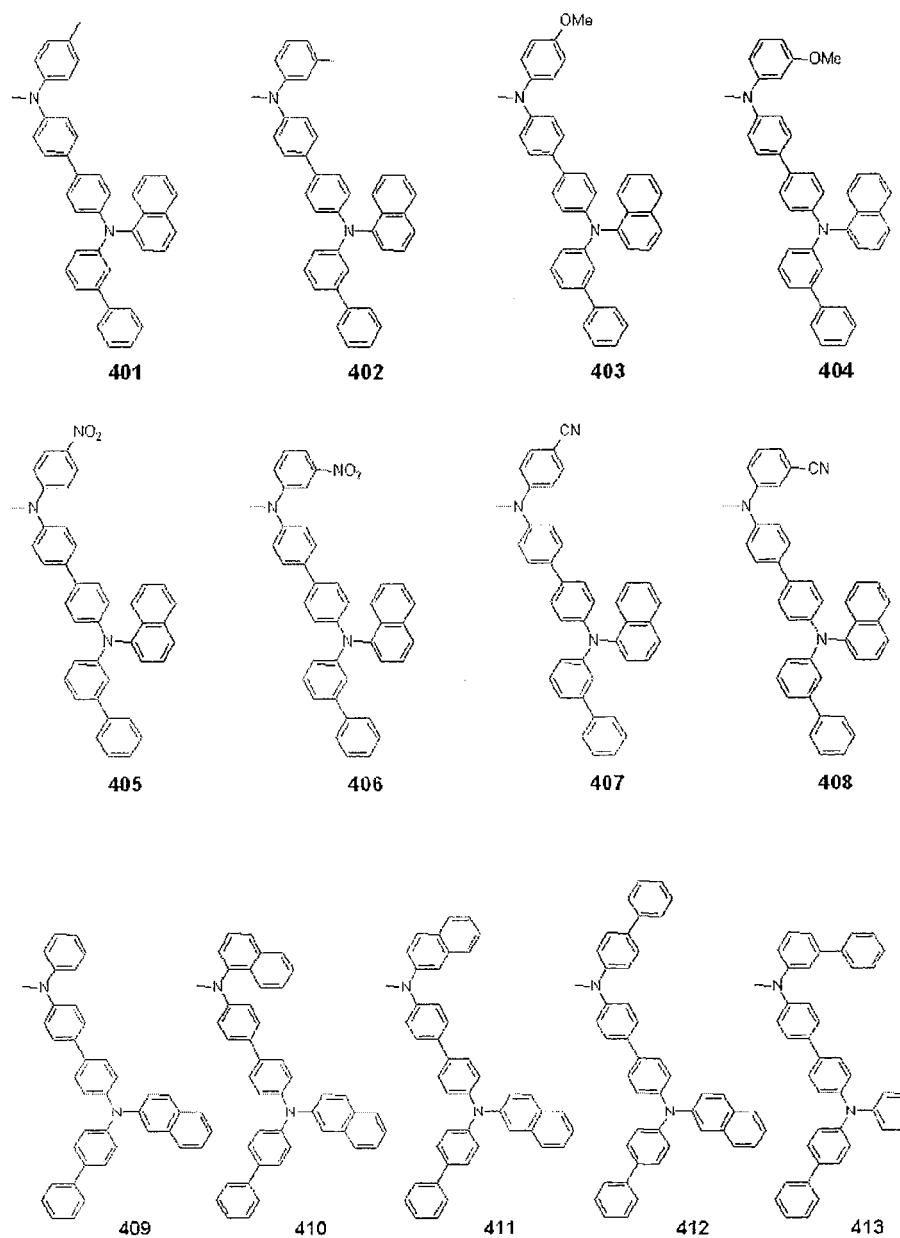


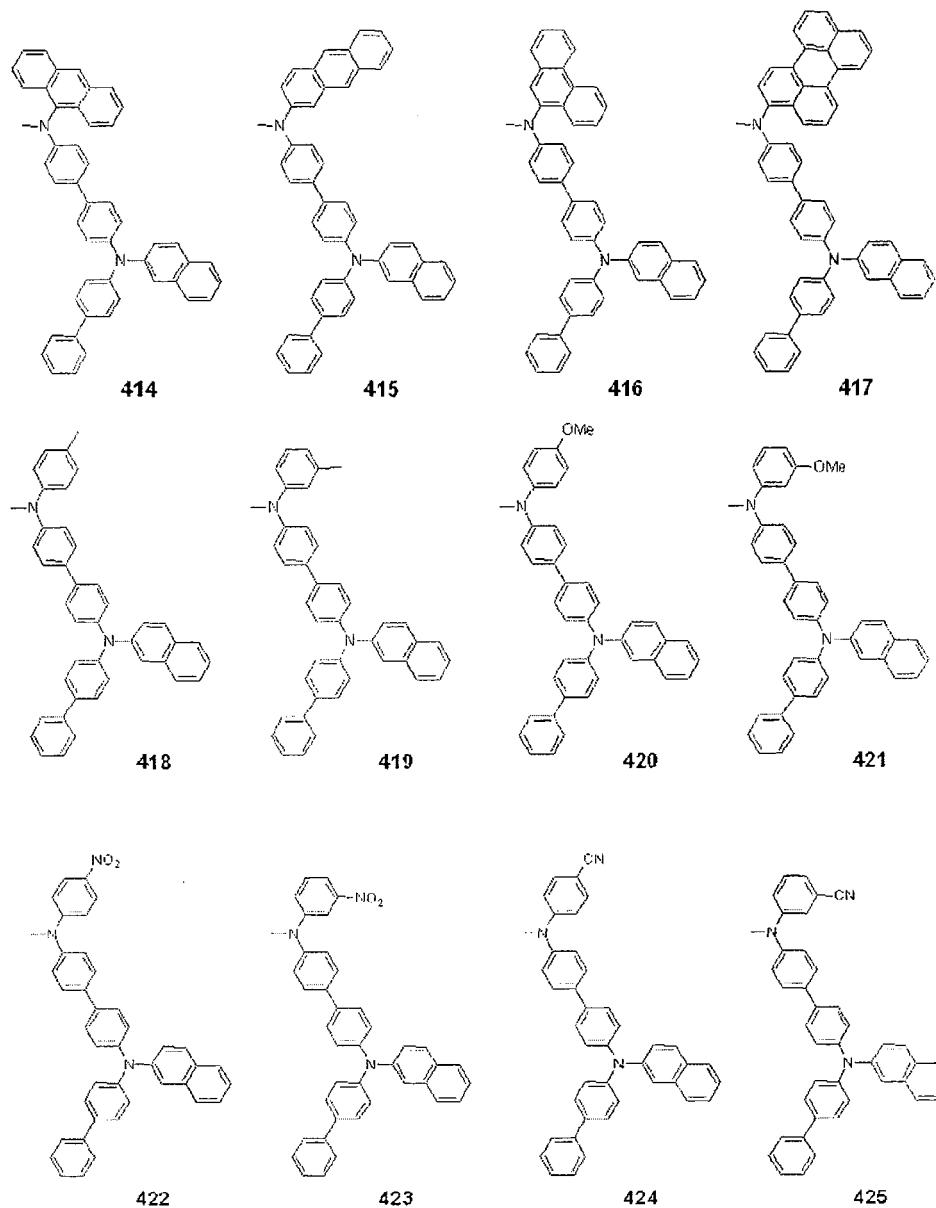


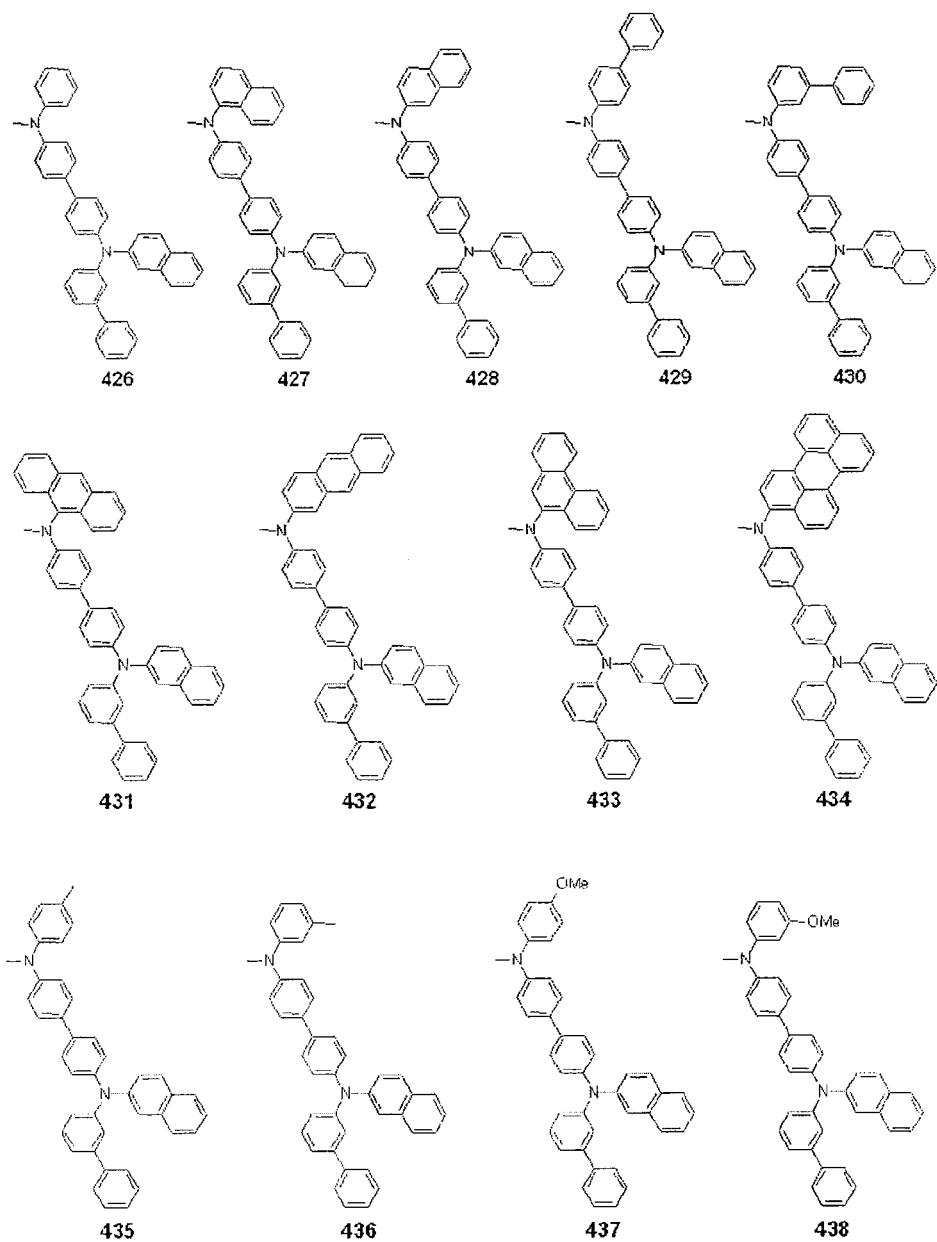


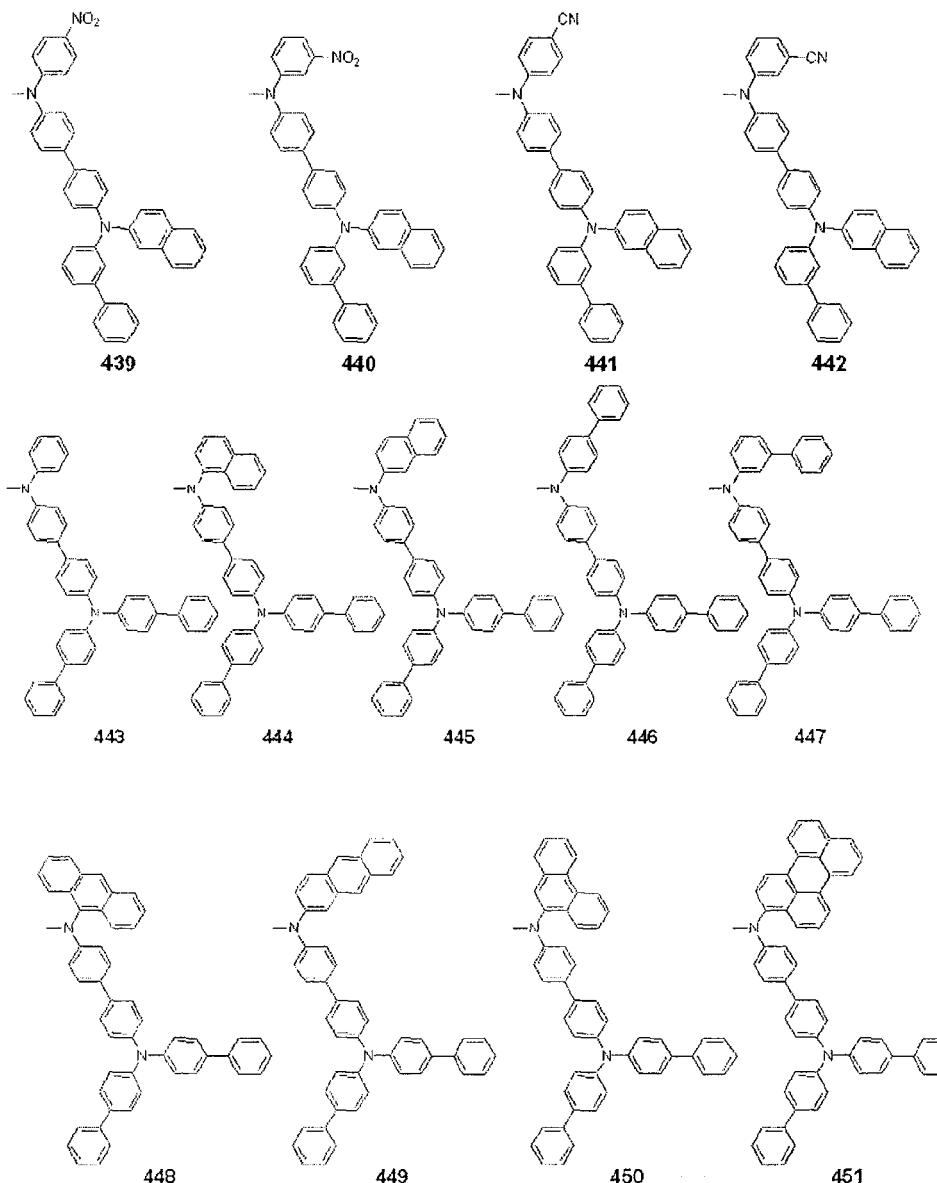


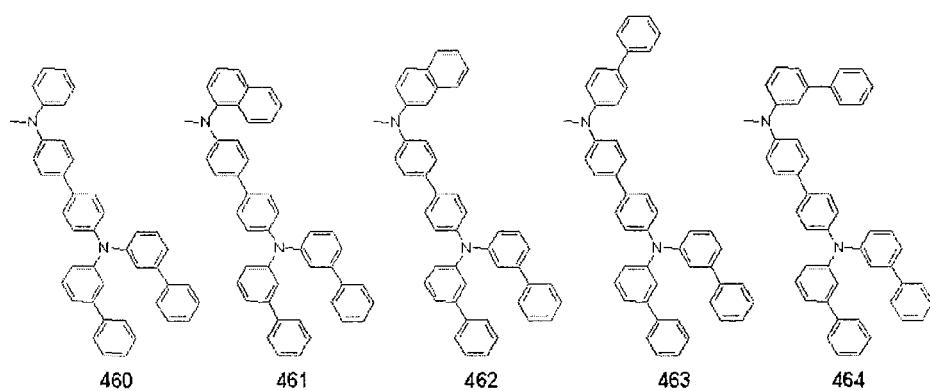
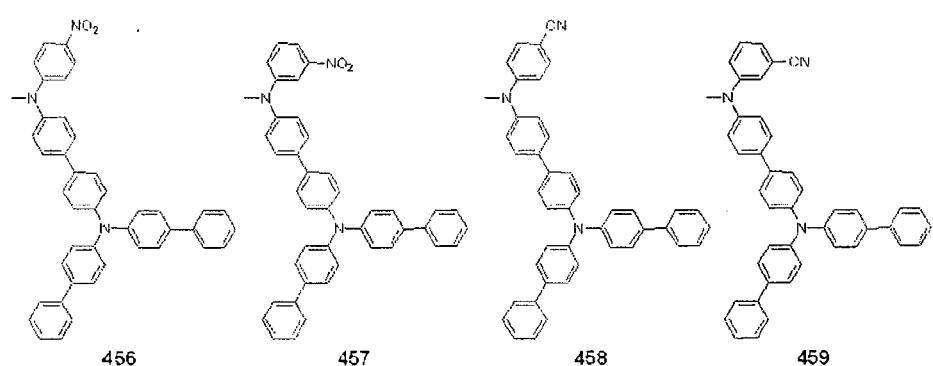
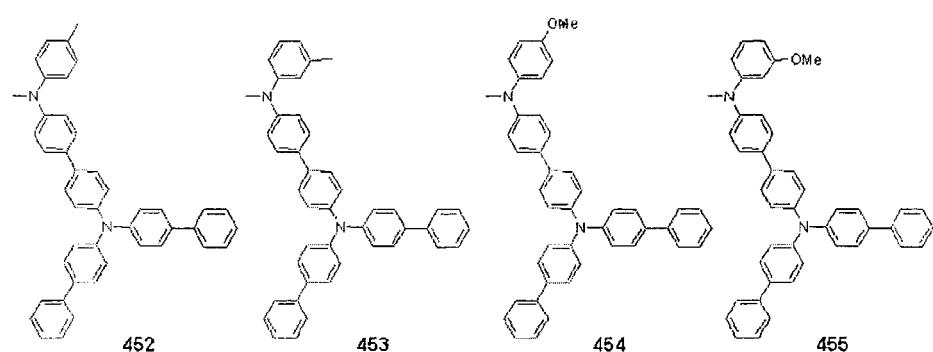


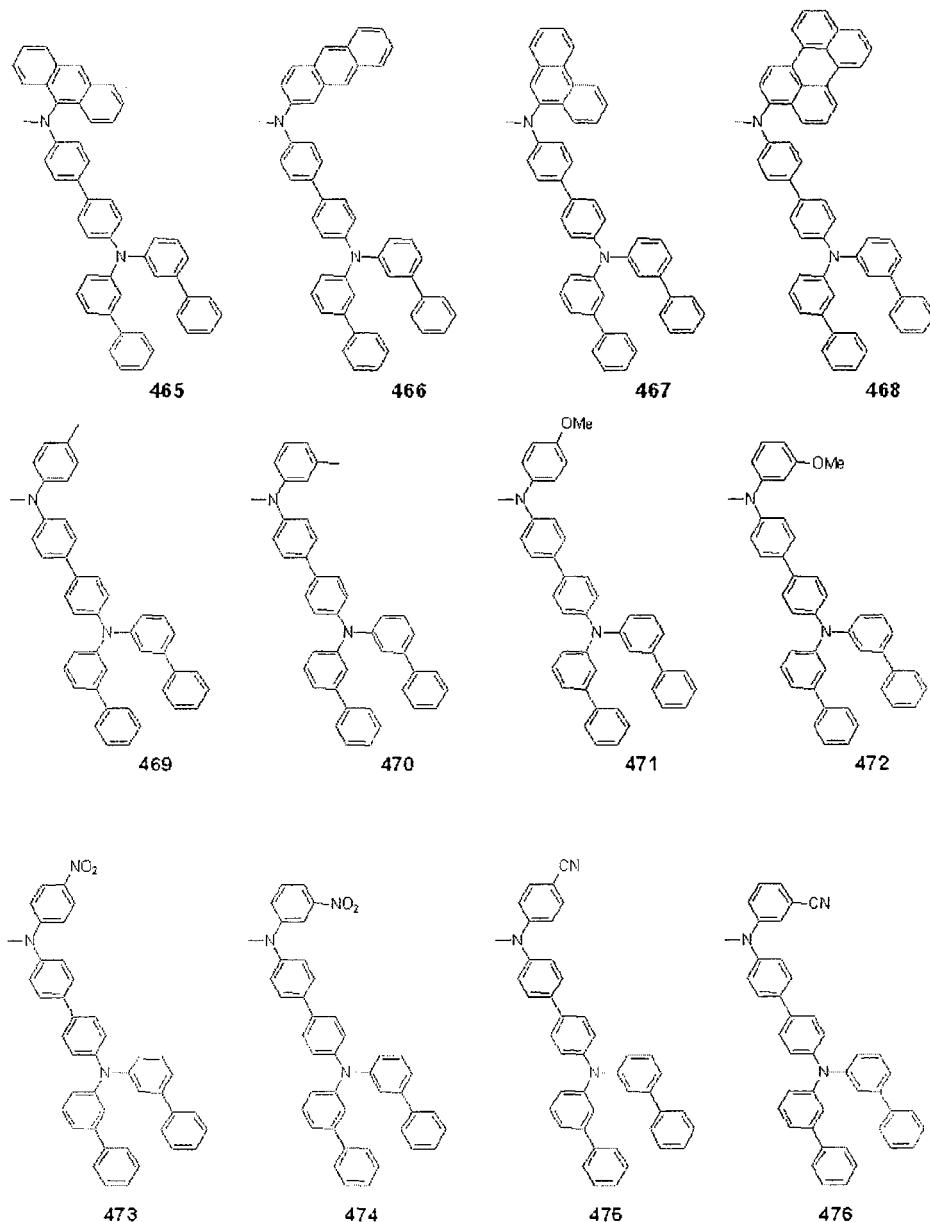












附图说明

图 1 说明包括基板 1、阳极 2、发光层 3 和阴极 4 的有机发光器件；
以及

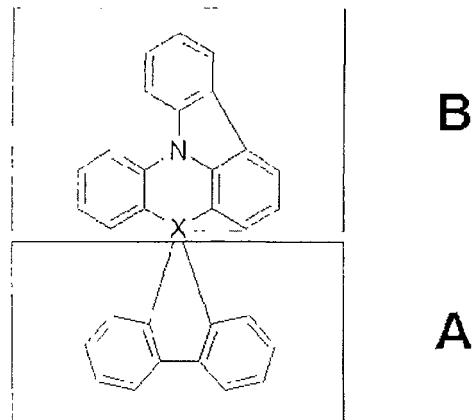
图 2 说明包括基板 1、阳极 2、空穴注入层 5、空穴传递层 6、发
光层 7、电子传递层 8 和阴极 4 的有机发光器件。

具体实施方式

下文将详细地描述本发明。

将多种取代基引入化学式 1 中所示的核心结构，具体地说，芴基结合到吖啶基与咔唑基的结合的核心结构上以形成螺环结构，因此由化学式 1 表示的化合物具有适于应用于有机发光器件中使用的有机材料层的特征。下文将详细地描述。

为便于理解，可以将由化学式 1 表示的化合物的空间核心结构分为两部分 A 和 B，如下面的化学式所示。



由化学式 1 表示的化合物具有平面 A 和平面 B 在 X 附近以直角相接的核心结构，且共轭作用不会在 X 附近的 A 与 B 部分之间发生。而且，因为平面 B 中有一个氮原子位于三个芳基之中，所以共轭作用限于平面 B 中。

化合物的共轭长度与能带隙有密切的关系。具体地说，随化合物共轭长度的增加能带隙降低。如上所述，因为共轭结构位于由化学式 1 表示的化合物的核心结构中，所以该核心结构具有大的能带隙。如上所述，在本发明中，将多种取代基引入具有大的能带隙的核心结构的 R1~R11 位置和 Z1~Z8 位置以制备具有多种能带隙的化合物。通常，通过将取代基引入具有大的能带隙的核心结构容易控制能带隙，

但是通过将取代基引入具有小的能带隙的核心结构难于显著控制能带隙。而且，在本发明中，可以通过将多种取代基引入核心结构的 R1~R11 位置和 Z1~Z8 位置来控制化合物的 HOMO 和 LUMO 能级。

另外，通过向核心结构引入多种取代基，可以合成具有取代基的固有特征的化合物。例如，将经常应用到在有机发光器件的制备过程中使用的空穴注入层材料、空穴传递层材料、发光层材料和电子传递层材料的取代基引入核心结构以制备能够满足各有机材料层的要求的物质。例如，因为由化学式 1 表示的化合物的核心结构包括芳基胺结构，所以其具有适合于有机发光器件中的空穴注入和/空穴传递材料的能级。在本发明中，根据将被用于有机发光器件中的由化学式 1 表示的化合物中的取代基来选择具有合适能级的化合物，因此可以制备具有低驱动电压和高发光效率的器件。

此外，将多种取代基团对称地引入核心结构(A 和 B 部分位于核心结构的两侧)以精确地控制能带隙、提高与有机材料的界面特征并将所述化合物应用到多种领域。

而且，如果包含于取代基 A 和 B 中的胺的数目各达到 4 个或更多(包含于 A 和 B 结构中的胺的数目各 2 个或更多)，可以精确地控制 HOMO 和 LUMO 能级以及能带隙，且另一方面，提高与有机材料的界面特征，因此可以将所述化合物应用到多种领域。

另外，利用螺环结合(spiro bonding)将多种取代基团引入由化学式 1 表示的化合物的空间结构以控制有机材料的三维结构，以便使有机材料中的 π - π 相互作用最小化，因而防止激基缔合物的形成。

关于能带隙和能级，例如，因为将芳基胺引入具有化学式 1 表示的结构的空穴传递材料或空穴注入材料的由化学式 2-1 表示的化合物具有 5.22eV 的 HOMO，所以其具有适合于空穴注入层或空穴传递层的

能级。同时，由化学式 2-1 表示的具有依然比 NPB 的带隙大的 2.89 eV 的带隙的化合物一般被用作空穴传递层材料，因此其具有认为很高的 2.33 eV 的 LUMO 值。如果将具有高 LUMO 值的化合物用作空穴传递层，其提高组成发光层的材料的 LUMO 的能壁(energy wall)以阻止电子由发光层向空穴传递层的移动。因此，上述化合物提高有机发光器件的发光效率，使得其效率高于常规使用 NPB(HOMO 5.4 eV, LUMO 2.3 eV, 且能带隙 3.1 eV)的器件的效率。在本发明中，利用 UV-VIS 光谱通过一般方法计算能带隙。

而且，由化学式 1 表示的化合物具有稳定的氧化还原特征。使用 CV(循环伏安法)法评价氧化还原稳定性。例如，如果向由化学式 2-1 表示的化合物重复施加氧化电压，在相同的电压下重复发生氧化作用，且电流量相同。这意味着该化合物对氧化作用具有优良的稳定性。

同时，因为由化学式 1 表示的化合物具有高的玻璃化转变温度 (T_g)，所以其具有优良的热稳定性。例如，由化学式 1-2 表示的化合物的玻璃化转变温度为 172 °C，其依然比常规使用的 NPB(T_g : 96 °C)的玻璃化转变温度高。这种热稳定性的提高是向所述器件提供驱动稳定性的重要因素。

此外，在有机发光器件的制备过程中，通过真空淀积法或溶液浸渍法，可以使用由化学式 1 表示的化合物来形成有机材料层。与此相关，溶液浸渍法的说明性但非限制性的例子包括旋涂法、浸涂法、喷墨印刷法、丝网印刷法、喷涂法和辊涂法。

由锂酸盐化芳基(lithiated aryl)与酮基的反应制备的叔醇在酸催化剂的存在下加热以在水被除去时形成六角环状(hexagonal cyclic)结构，因此制备根据本发明的具有螺环结构的化合物。上述用于制备化合物的方法在本领域是众所周知的，且本领域的技术人员可以在制备由化

学式 1 表示的化合物的过程中改变制备条件。该制备过程将在下面的制备实施例中详细地描述。

本发明的有机发光器件可以使用已知材料通过已知方法来制备，修改只在于：有机材料层的至少一层包括本发明的化合物，即由化学式 1 表示的化合物。

根据本发明的有机发光器件的有机材料层可以具有单层结构，或选择性地具有两个或多个有机材料层分层的多层结构。例如，本发明的有机发光器件可以包括空穴注入层、空穴传递层、发光层、电子传递层和电子注入层作为有机材料层。然而，有机发光器件的结构不仅限于此，其可以包括较少数目的有机材料层。

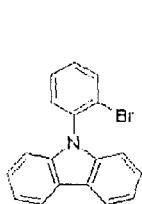
而且，例如，本发明的有机发光器件可以通过在基板上依次层压第一电极、有机材料层和第二电极来制备。与此相关，可以使用例如溅射法或电子束蒸发法的物理蒸汽淀积法(PVD)，但方法不仅限于这些。

在下面的制备实施例和实施例中将详细地描述制备由化学式 1 表示的化合物的方法以及使用该化合物的有机发光器件的制备。然而，公开下面的制备实施例和实施例以说明本发明，而不构成对本发明的限制。

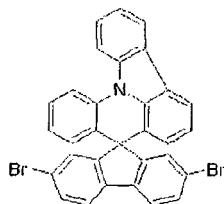
实施方式

根据用以说明本发明，而不构成对本发明的限制的下面的制备实施例和实施例可以获得对由化学式 1 表示的化合物的制备方法以及使用该化合物的有机发光器件的制备的更好理解。

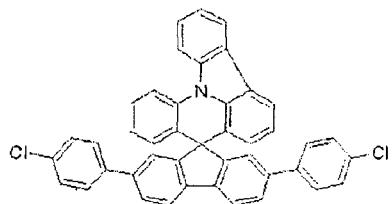
为制备由化学式 1 表示的化合物，可以使用由下面化学式 a~c 表示的化合物中的任何一种作为原材料。



[化学式 a]



[化学式 b]



[化学式 c]

制备实施例 1：由化学式 a 表示的原材料的制备

将咔唑(1.672g, 10mmol)、1-溴-2-碘苯(1.5ml, 12mmol)、碳酸钾(K_2CO_3 , 2.7646g, 20mmol)、碘化铜(CuI, 95mg, 0.5mmol)和25ml二甲苯在氮气氛中回流。冷却到常温后，产物用乙酸乙酯抽提，用无水硫酸镁($MgSO_4$)除水，且在减压下除去溶剂。使制得的产物通过使用己烷溶剂的硅胶柱以制备化合物，溶剂在减压下除去，且进行真空干燥以制备得到的白色固体化合物(800mg, 25%产率)。MS: $[M+H]^+=323$ 。

制备实施例 2：由化学式 b 表示的原材料的制备

将由化学式 a 表示的原材料(6.96g, 21.6mmol)溶于 300ml 纯 THF 并冷却到-78℃，且向其中慢慢逐滴加入正丁基锂(己烷中 2.5M, 8.64ml, 21.6mmol)。在相同温度下搅拌 30 分钟并向其中加入 2,7-二溴-9-芴酮(6.08g, 18.0mmol)。在相同温度下搅拌 40 分钟后，温度升高到常温并再搅拌 3 小时。在氯化氨(NH_4Cl)水溶液中完成所述试验，且用乙醚进行抽提。使用无水硫酸镁($MgSO_4$)将水从有机材料层除去，然后将有机溶剂从其中除去。制得的固体分散于乙醇中，搅拌一天，过滤，并且真空干燥以制得 10.12g 中间材料(产率 96.7%)。该中间固体分散于 10ml 乙酸，向其中加入 10 滴浓硫酸，并回流 4 小时。将得到的固体过滤，用乙醇冲洗，并真空干燥以制备 9.49g 由化学式 b 表示的化合物(产率 96.8%)。MS: $[M+H]^+=563$ 。

制备实施例 3：由化学式 c 表示的原材料的制备

将由化学式 b 表示的原材料(10.0g, 17.8mmol)完全溶于 200ml THF, 向其中加入 4-氯-苯基硼酸(8.30g, 53.3mmol)、2M 碳酸钾溶液、四(三苯基膦)钯(0) (0.62g, 0.53mmol)和 10ml 乙醇, 回流 24 小时。该反应完成后, 冷却到常温并进行过滤。用水和乙醇冲洗几次。用乙醇进行再结晶, 并进行真空干燥以制备所述化合物(9.5g, 产率 85%)。MS: $[M+H]^+=625$ 。

实施例 1: 由化学式 2-1 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 2-1 表示的化合物的芳基胺(4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-苯胺)的合成: 将 13.5g 4-溴苯基-N-苯基-N-苯胺(41.6mmol)和 3.98ml 苯胺(43.7mmol)溶于 120ml 甲苯中, 向其中加入 10.00g 叔丁醇钠(104.1mmol)、0.48g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.83mmol)和 0.58ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(1.25mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并对有机层抽提。以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂来进行柱分离, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥以制备芳基胺结合基团(9.6g, 产率 69%)。MS: $[M+H]^+=336$ 。

2)将 3.0g 由化学式 b 表示的化合物(5.3mmol)和 4.12g 4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-苯胺(12.3mmol)溶于 80ml 甲苯, 向其中加入 1.54g 叔丁醇钠(16.0mmol)、0.06g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.11mmol)和 0.06ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.16mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并对有机层抽提。以 4:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂来进行柱分离, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥以制备由化学式 2-1 表示的化合物(2.7g, 产率 47%)。MS: $[M+H]^+=1074$ 。

实施例 2: 由化学式 2-2 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 2-2 表示的化合物的芳基胺(4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-萘胺)的合成: 将 15.0g 4-溴苯基-N-苯基-N-苯胺(46.3mmol)和 7.29g 1-萘胺(50.9mmol)溶于 200ml 甲苯中, 向其中加入 13.34g 叔丁醇钠(138.8mmol)、0.53g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.93mmol)和 0.56ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(1.39mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并对有机层抽提。以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂来进行柱分离, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥以制备芳基胺结合基团(13g, 产率 73%)。MS: $[M+H]^+=386$ 。

2) 将 5.00g 由化学式 b 表示的化合物(8.88mmol)和 7.90g 4-(N-苯基-N-苯氨基) 苯基-1-萘胺(20.4mmol)溶于 120ml 甲苯, 向其中加入 5.89g 叔丁醇钠(61.3mmol)、0.24g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.41mmol)和 0.25ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.61mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并对有机层抽提。以 4:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂来进行柱分离, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥以制备由化学式 2-2 表示的化合物(5.2g, 产率 50%)。MS: $[M+H]^+=1174$ 。

实施例 3: 由化学式 2-4 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 2-4 表示的化合物的芳基胺(4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-联苯胺)的合成: 将 17.4g 4-溴苯基-N-苯基-N-苯胺(53.7mmol)和 9.99g 4-氨基联苯(59.0mmol)溶于 250ml 甲苯中, 向其中加入 17.02g 叔丁醇钠(177.1mmol)、0.68g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (1.2mmol)和 0.72ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(1.8mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并对有机层抽提。以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂来进行柱分离, 使用石油醚进行搅

拌，并进行真空干燥以制备芳基胺结合基团(16g，产率 73%)。MS:
 $[M+H]^+=412$ 。

2) 将 4.7g 由化学式 b 表示的化合物(8.3mmol)和 7.9g 4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-联苯胺(19.2mmol)溶于 150ml 甲苯，向其中加入 5.53g 叔丁醇钠(57.5mmol)、0.22g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.38mmol)和 0.23ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.58mmol)，并在氮气氛围中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应，并对有机层抽提。以 4:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂来进行柱分离，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥以制备由化学式 2-4 表示的化合物(4.9g，产率 48%)。MS: $[M+H]^+=1225$ 。

实施例 4：由化学式 2-18 表示的化合物的制备

1) 用以制备由化学式 2-18 表示的化合物的芳基胺(4-(N-苯基-N-萘氨基)苯基-1-苯胺)的合成：将 7.00g 4-溴苯基-N-苯基-N-萘胺(18.7mmol)和 2.56ml 苯胺(28.1mmol)溶于 100ml 甲苯中，向其中加入 5.40g 叔丁醇钠(56.1mmol)、0.22g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.37mmol)和 0.28ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.37mmol)，并在氮气氛围中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应，并对有机层抽提。以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂来进行柱分离，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥以制备芳基胺结合基团(5.1g，产率 70%)。MS:
 $[M+H]^+=386$ 。

2) 将 2.5g 由化学式 b 表示的化合物(4.4mmol)和 3.86g 4-(N-苯基-N-萘氨基)苯基-1-苯胺(10.0mmol)溶于 50ml 甲苯，向其中加入 1.26g 叔丁醇钠(13.2mmol)、0.08g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.08mmol)和 0.04ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.13mmol)，并在氮气氛围中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应，并对有机层抽提。以 4:1 的比使

· 用正己烷与四氢呋喃的溶剂来进行柱分离，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥以制备由化学式 2-18 表示的化合物(2.5g, 产率 49%)。

MS: $[M+H]^+=1173$ 。

实施例 5：由化学式 2-19 表示的化合物的制备

1) 用以制备由化学式 2-19 表示的化合物的芳基胺(4-(N-苯基-N-萘氨基)苯基-1-萘胺)的合成：将 14.0g 4-溴苯基-N-苯基-N-萘胺(37.4mmol)和 6.43g 1-萘胺(44.9mmol)溶于 200ml 甲苯中，向其中加入 0.645g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (1.12mmol)、0.74ml 50wt% 三叔丁基膦甲苯溶液(1.5mmol) 和 8.99g 叔丁醇钠(93.5mmol)。在氮气氛中回流 2 小时后，向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。抽提有机层，以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的展开剂来进行柱分离，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥以制备芳基胺结合基团(8.53g, 产率 52.2%)。MS: $[M+H]^+=437$ 。

2) 将 5.00g 由化学式 b 表示的化合物(8.88mmol)和 8.53g 4-(N-苯基-N-萘氨基)苯基-1-萘胺(19.5mmol)溶于 50ml 甲苯，向其中加入 0.204g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.360mmol)、0.31ml 50wt% 三叔丁基膦甲苯溶液(0.62mmol)和 4.69g 叔丁醇钠(48.8mmol)。在氮气氛中回流 2 小时后，向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。抽提有机层，以 8:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的展开剂来进行柱分离，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥以制备由化学式 2-19 表示的化合物(5.60g, 产率 49.5%)。MS: $[M+H]^+=1227$ 。

实施例 6：由化学式 2-21 表示的化合物的制备

1) 用以制备由化学式 2-21 表示的化合物的芳基胺(4-(N-苯基-N-萘氨基)苯基-1-联苯胺)的合成：将 14.0g 4-溴苯基-N-苯基-N-萘胺(37.4mmol)和 6.96g 4-氨基联苯(41.2mmol)溶于 200ml 甲苯中，向其中加入 0.47g

双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.82mmol)、0.50ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液 (1.2mmol) 和 11.86g 叔丁醇钠(123.4mmol)。在氮气氛中回流 2 小时后，向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。抽提有机层，以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的展开剂来进行柱分离，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥以制备芳基胺结合基团(7.5g，产率 43%)。MS: $[M+H]^+=462$ 。

2) 将 3.3g 由化学式 b 表示的化合物(5.8mmol)和 5.90g 4-(N-苯基-N-蔡氨基)苯基-1-联苯胺(12.8mmol)溶于 70ml 甲苯，向其中加入 0.15g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.26mmol)、0.16ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液 (0.38mmol)和 3.68g 叔丁醇钠(38.3mmol)。在氮气氛中回流 2 小时后，向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。抽提有机层，以 8:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的展开剂来进行柱分离，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥以制备由化学式 2-21 表示的化合物(3.9g，产率 51%)。MS: $[M+H]^+=1227$ 。

实施例 7: 由化学式 2-256 表示的化合物的制备

1) 用以制备由化学式 2-256 表示的化合物的芳基胺(4-(N,N-二苯氨基)-联苯-苯胺)的合成：将 4.00g 4-氯联苯-N,N-二苯胺(11.2mmol)和 1.13ml 苯胺(12.4mmol)溶于 100ml 甲苯中，向其中加入 0.129g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.225mmol)、0.17ml 50wt% 三叔丁基膦甲苯溶液 (0.34mmol) 和 2.70g 叔丁醇钠(28.1mmol)。在氮气氛中回流 5 小时后，向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。抽提有机层，以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的展开剂来进行柱分离，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥以制备芳基胺结合基团(3.77g，产率 81.3%)。MS: $[M+H]^+=413$ 。

2) 将 2.30g 由化学式 b 表示的化合物(4.08mmol)和 3.70g 4-(N,N-二

苯氨基)-联苯-苯胺(8.97mmol)溶于 30ml 甲苯, 向其中加入 0.094g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.16mmol)、0.14ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.29mmol)和 2.16g 叔丁醇钠(22.4mmol)。在氮气氛中回流 2 小时后, 向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应。抽提有机层, 以 8:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的展开剂来进行柱分离, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥以制备由化学式 2-256 表示的化合物(2.7g, 产率 54%)。

MS: $[M+H]^+=1227$ 。

实施例 8: 由化学式 3-2 表示的化合物的制备

1) 用以制备由化学式 3-2 表示的化合物的芳基胺(4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-萘胺)的合成: 通过与由化学式 2-2 表示的芳基胺结合基团的合成中相同的步骤进行合成。

2) 将 5.00g 由化学式 c 表示的化合物(7.98mmol)和 7.09g 4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-萘胺(18.4mmol)溶于 120ml 甲苯, 向其中加入 5.29g 叔丁醇钠(55.0mmol)、0.21g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.37mmol)和 0.22ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.55mmol), 并在氮气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应, 并对有机层抽提。以 4:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂来进行柱分离, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥以制备由化学式 3-2 表示的化合物(5.6g, 产率 53%)。MS: $[M+H]^+=1174$ 。

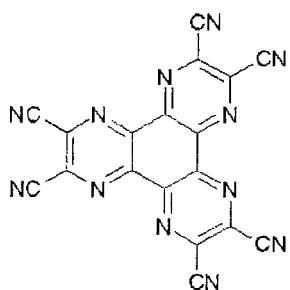
实施例 9: 有机发光器件的制备

将其上面置有厚度为 1000Å 以形成薄膜的 ITO(氧化铟锡)的玻璃基板(康宁 7059 玻璃)放入其中溶解有洗涤剂的蒸馏水中, 使用超声波洗涤。与此相关, 使用一种由 Fischer 公司制造的产品作为洗涤剂, 蒸馏水通过使用由 Millipore 公司制造的过滤器过滤两次而制备。将 ITO 洗涤 30 分钟后, 10 分钟内使用蒸馏水进行两次超声洗涤。使用蒸馏水洗

涤完成后，使用异丙醇、丙酮和甲醇溶剂进行超声洗涤，然后进行干燥。接着将其放入等离子清洗机。而且，使用氧等离子体将基板干洗 5 分钟，然后将其放入真空蒸发器。

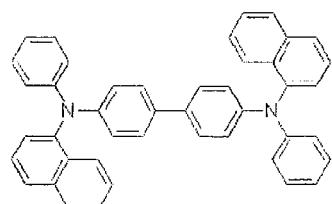
通过加热将由下面化学式表示的六腈六氮三苯(Hexanitrile hexaaazatriphenylene)(下文称作 HAT)以 80Å 的厚度真空沉淀到通过上述步骤制备的透明 ITO 电极上以形成薄膜。该薄膜可以改进基板与空穴注入层的界面的特征。接着将由化学式 2-1 表示的化合物以 800Å 的厚度沉淀到上述薄膜上形成包括 ITO 导电层和 N 型有机材料的阳极。

[HAT]

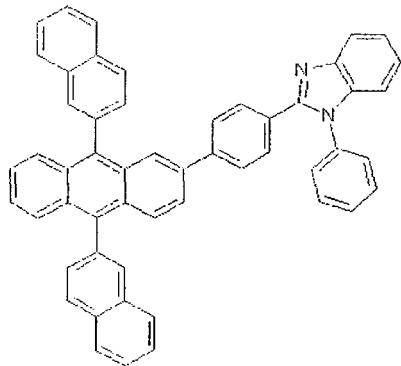


在所述阳极上面将 NPB 以 300Å 的厚度沉淀而形成空穴传递层，然后在其上面将 Alq3 以 300Å 的厚度沉淀而形成发光层。由下面化学式表示的电子传递层材料以 200Å 的厚度沉淀于发光层上面而形成电子传递层。

[NPB]



电子传递层材料



将具有 12\AA 厚度的氟化锂(LiF)和具有 2000\AA 厚度的铝依次沉淀于电子传递层上面而形成阴极。

在上述步骤中，有机材料的沉淀速度维持在 $0.3\sim0.8\text{\AA/sec}$ 。而且氟化锂和铝分别以 0.3\AA/sec 和 $1.5\sim2.5\text{\AA/sec}$ 的速度沉淀。沉淀过程中，将真空维持在 $1\sim3\times10^{-7}$ 。

上述制备的器件在 100mA/cm^2 的正向电流密度下具有 8.78V 的电场，并具有发光效率为 2.01 lm/W 的光谱。所述器件在上述驱动电压下的操作和发光意味着在基板上的薄膜与空穴传递层之间形成层的由化学式 2-1 表示的化合物起到注入空穴的作用。

实施例 10：有机发光器件的制备

除了用由化学式 2-2 表示的化合物代替用作空穴注入层的由化学式 2-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤来制备器件。

上述制备的器件在 100mA/cm^2 的正向电流密度下具有 8.75V 的电场，并具有发光效率为 2.01 lm/W 的光谱。

实施例 11：有机发光器件的制备

除了用由化学式 2-4 表示的化合物代替用作空穴注入层的由化学式 2-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤来制备器件。

上述制备的器件在 100mA/cm^2 的正向电流密度下具有 7.36V 的电场，并具有发光效率为 2.12 lm/W 的光谱。

实施例 12: 有机发光器件的制备

除了用由化学式 2-18 表示的化合物代替用作空穴注入层的由化学式 2-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤来制备器件。

上述制备的器件在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的正向电流密度下具有 8.58V 的电场，并具有发光效率为 1.97 lm/W 的光谱。

实施例 13: 有机发光器件的制备

除了用由化学式 2-19 表示的化合物代替用作空穴注入层的由化学式 2-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤来制备器件。

上述制备的器件在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的正向电流密度下具有 9.20V 的电场，并具有发光效率为 2.36 lm/W 的光谱。

实施例 14: 有机发光器件的制备

除了用由化学式 2-21 表示的化合物代替用作空穴注入层的由化学式 2-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤来制备器件。

上述制备的器件在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的正向电流密度下具有 8.18V 的电场，并具有发光效率为 2.67 lm/W 的光谱。

实施例 15: 有机发光器件的制备

除了用由化学式 2-256 表示的化合物代替用作空穴注入层的由化学式 2-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤来制备器件。

上述制备的器件在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的正向电流密度下具有 6.79V 的电场，并具有发光效率为 1.83 lm/W 的光谱。

实施例 16: 有机发光器件的制备

除了用由化学式 3-2 表示的化合物代替用作空穴注入层的由化学式 2-1 表示的化合物之外，重复实施例 9 的步骤来制备器件。

上述制备的器件在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的正向电流密度下具有 8.91V 的电场，并具有发光效率为 2.08 lm/W 的光谱。

工业应用性

本发明的组合物可以用作有机材料层材料，尤其是有机发光器件中的空穴注入和/传递材料，在将本发明的组合物应用到有机发光器件时，其可以降低该器件的驱动电压、提高该器件的发光效率并由于该化合物的热稳定性而提高该器件的寿命。

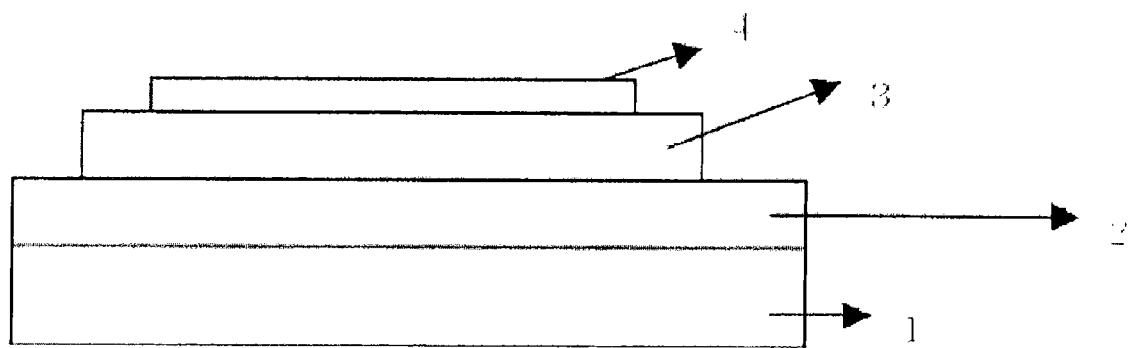


图 1

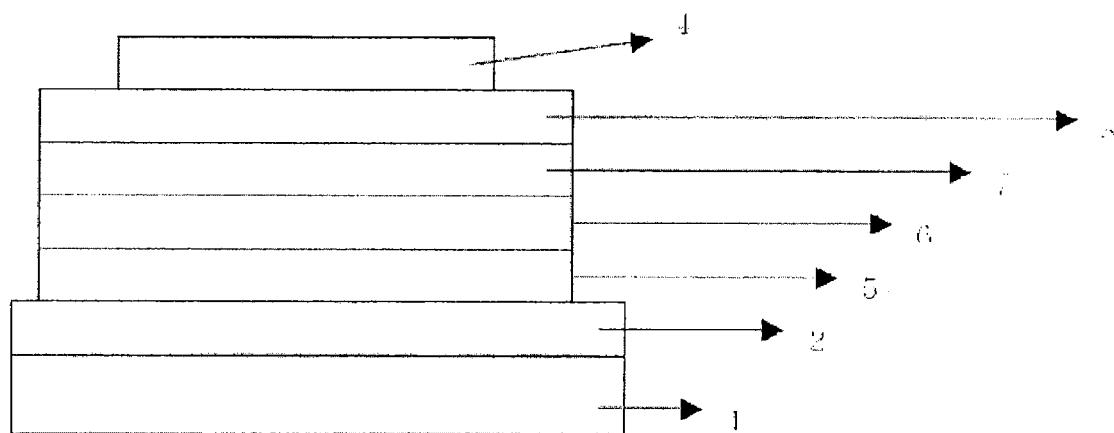


图 2

| | | | |
|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|------------|
| 专利名称(译) | 新化合物和使用该化合物的有机发光器件(4) | | |
| 公开(公告)号 | CN100570921C | 公开(公告)日 | 2009-12-16 |
| 申请号 | CN200580027111.0 | 申请日 | 2005-09-23 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 乐金化学股份有限公司 | | |
| 申请(专利权)人(译) | LG化学株式会社 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | LG化学株式会社 | | |
| [标]发明人 | 赵昱东 金芝垠 全柄宣 郑栋燮 尹锡喜 文济民 | | |
| 发明人 | 赵昱东 金芝垠 全柄宣 郑栋燮 尹锡喜 文济民 | | |
| IPC分类号 | H01L51/50 C09K11/06 | | |
| CPC分类号 | C09K2211/1022 H01L51/006 H01L51/5012 H01L51/0072 C09K2211/1029 H01L51/0061 C09K2211/1458 H01L51/5048 H01L51/5088 H05B33/14 C09K11/06 C09K2211/1466 H01L51/0058 C07D221/20 Y10S428/917 | | |
| 代理人(译) | 朱梅 徐志明 | | |
| 审查员(译) | 张丹 | | |
| 优先权 | 1020040077245 2004-09-24 KR | | |
| 其他公开文献 | CN101001935A | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |

摘要(译)

本发明所公开的为一种有机发光器件。该有机发光器件包括第一电极、包括发光层的有机材料层和第二电极。第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构，且有机材料层中的至少一层包括由化学式1表示的化合物或引入热固化或可光致交联官能团的由化学式1表示的化合物。

