

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580028016.2

[43] 公开日 2007 年 7 月 25 日

[11] 公开号 CN 101006157A

[22] 申请日 2005.9.23
[21] 申请号 200580028016.2
[30] 优先权
[32] 2004.9.24 [33] KR [31] 10-2004-0077245
[86] 国际申请 PCT/KR2005/003175 2005.9.23
[87] 国际公布 WO2006/080642 英 2006.8.3
[85] 进入国家阶段日期 2007.2.16
[71] 申请人 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 李民钉
尹锡喜 文济民

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司
代理人 朱梅 徐志明

权利要求书 6 页 说明书 20 页 附图 1 页

[54] 发明名称

新型化合物和利用该化合物的有机发光器件
(3)

[57] 摘要

本发明公开了一种有机发光器件。该有机发光器件包括第一电极、含有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层结构，并且有机材料层中至少一层含有化学式 1 所示的化合物或者引入热固性或可光致交联官能团的化学式 1 所示化合物。

1、一种有机发光器件，其包括：

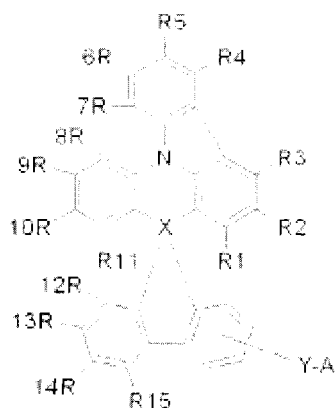
第一电极；

包含发光层的有机材料层，其中，有机材料层的至少一层含有化学式 1 所示化合物或者引入热固性或者可光致交联官能团的化学式 1 所示化合物；以及

第二电极；

其中，第一电极、有机材料层和第二电极形成层结构，

【化学式 1】



其中，X 为 C 或者 Si，

A 为 NZ1Z2，

Y 为键；二价芳香烃；由选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一个取代基取代的二价芳香烃；二价杂环基或者由选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一个取代基取代的二价杂环基团；

Z1 和 Z2 各自独立地为氢；含 1~20 个碳的脂族烃；芳香烃；由选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基的组的至少一个取代基取代的芳香烃；由芳香烃取代的硅基；杂环基；由选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基的组的至少一个取代基取代的杂环基；由含 1~20 个碳的烃或者含 6~20 个碳的芳香烃所取代的苯硫基；或者由芳香烃取代的硼基；

R1 至 R11 各自独立地为氢、取代或者未取代的烷基、取代或者未取代的烷氧基、取代或者未取代的链烯基、取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的芳基氨基、取代或者未取代的杂环基、氨基、腈基、硝基、卤素基、酰胺基或者酯基，R1 至 R11 可以与相邻基团一起形成脂族或杂稠环；并且

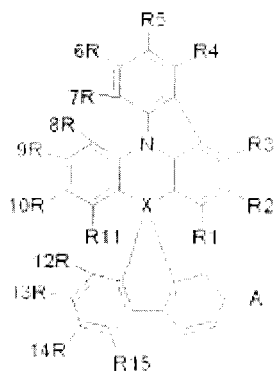
R12 至 R15 各自独立地为氢、取代或者未取代的烷基、取代或者未取代的烷基、取代或者未取代的烷氧基、取代或者未取代的链烯基、取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的杂环基、氨基、腈基、硝基、卤素基、酰胺基或者酯基，并且 R12 至 R15 可以与相邻基团一起形成脂族或杂稠环；以及

R7 和 R8 可以直接相互连接，或者可以与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR' 以及 SiRR' 的基团的组一起形成稠环，其中，R 和 R' 各自独立或者全部为氢、取代或未取代的烷基、取代或者未取代的烷氧基、取代或者未取代的链烯基、取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的芳基氨基、取代或者未取代的杂环基、腈基、酰胺基或者酯基，并且可以形成稠环以形成螺环化合物。

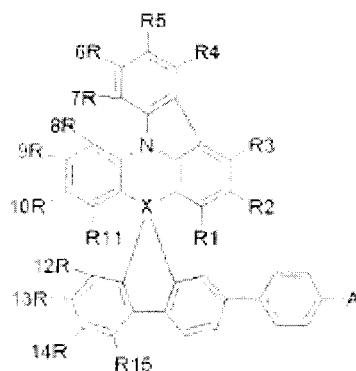
2、根据权利要求1所述的有机发光器件，其特征在于化学式1中R7和R8与选自包括O、S、NR、PR、C=O、CRR'和SiRR'（R和R'如化学式1所定义）的基团的组形成缩合环。

3、根据权利要求1所述的有机发光器件，其特征在于化学式1所示化合物为化学式2至5中任意一种化合物：

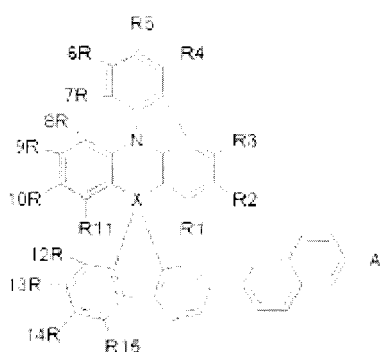
【化学式 2】



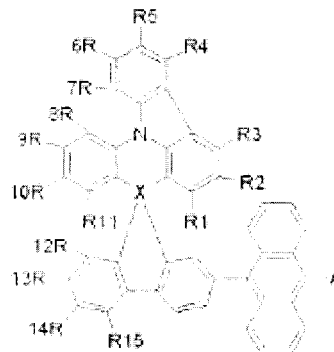
【化学式 3】



【化学式 4】

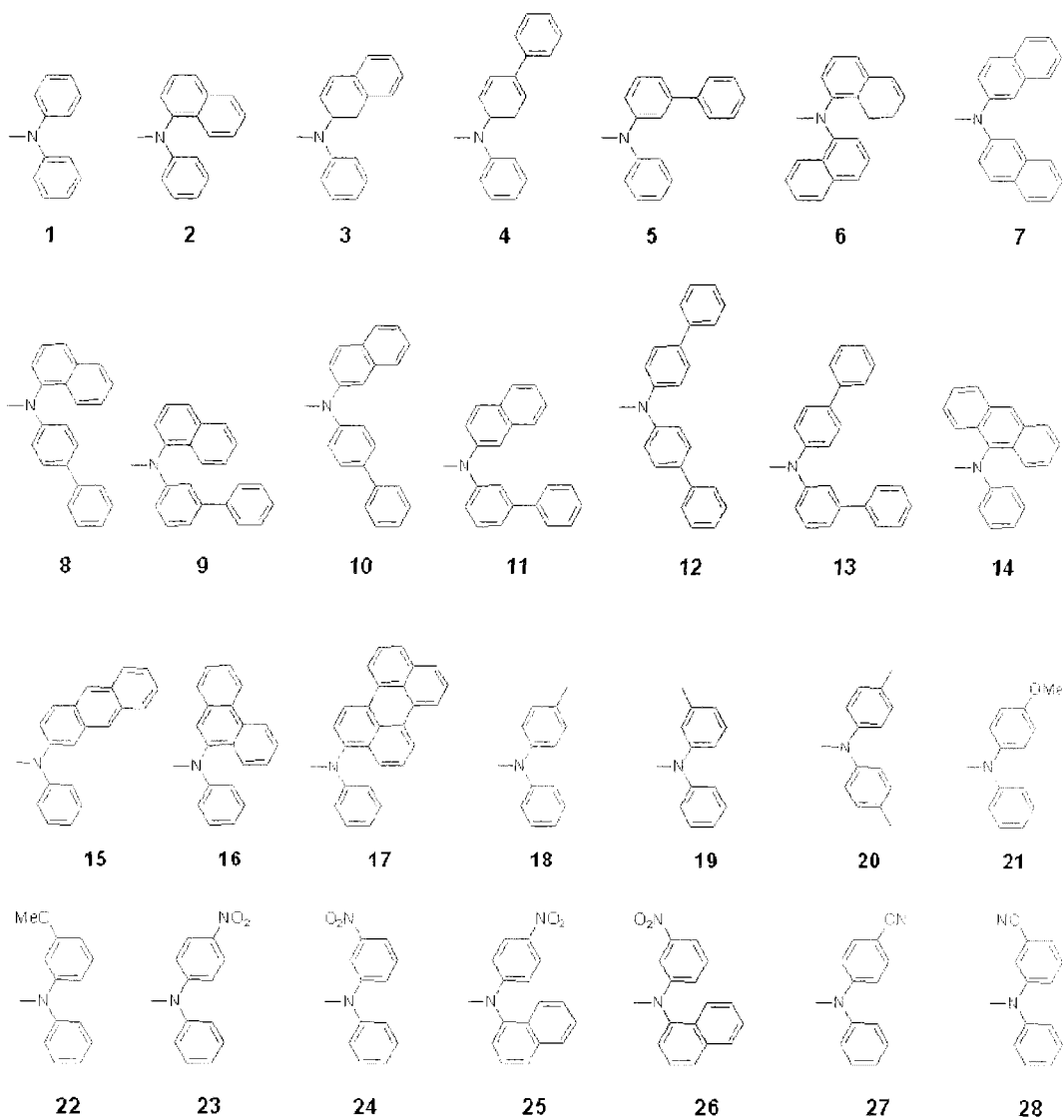


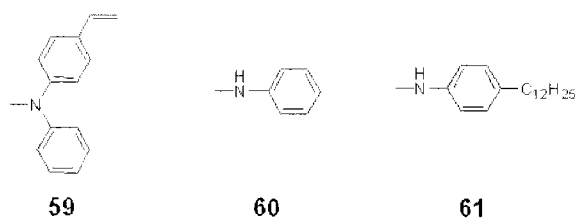
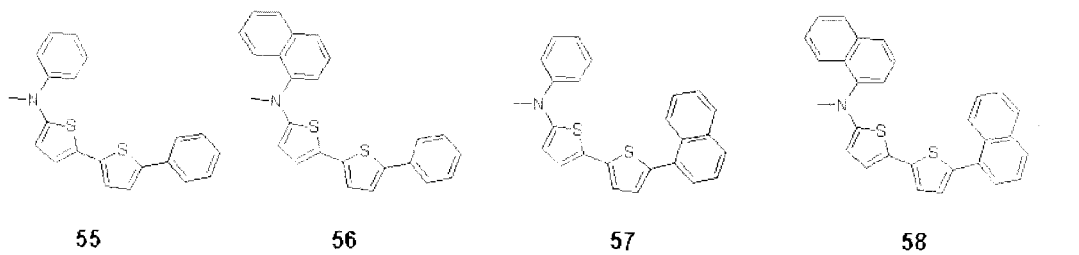
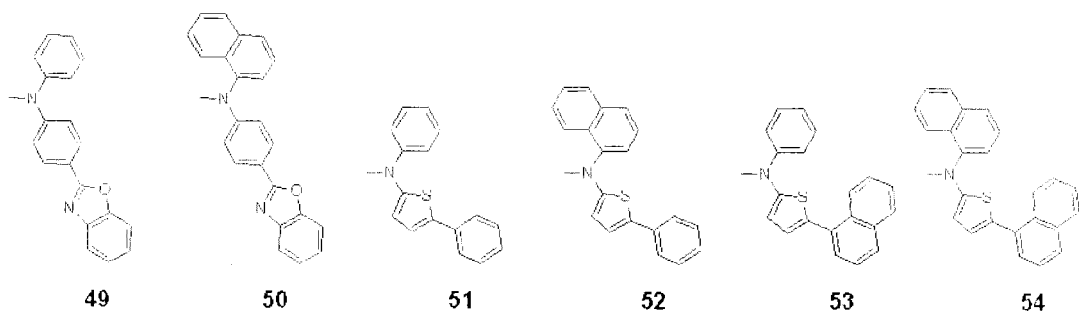
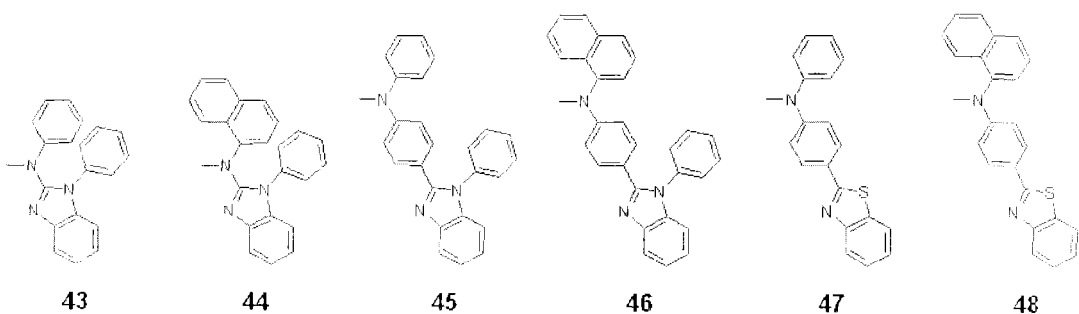
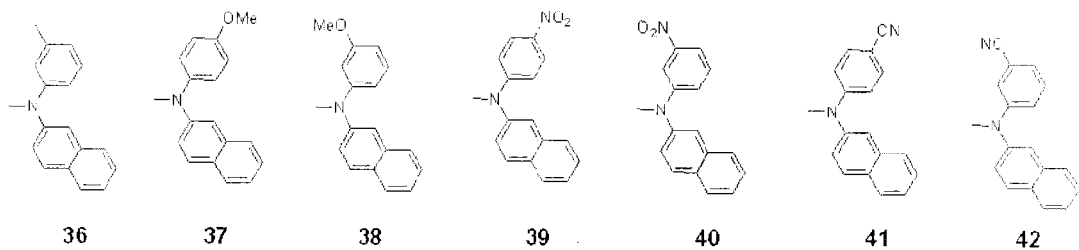
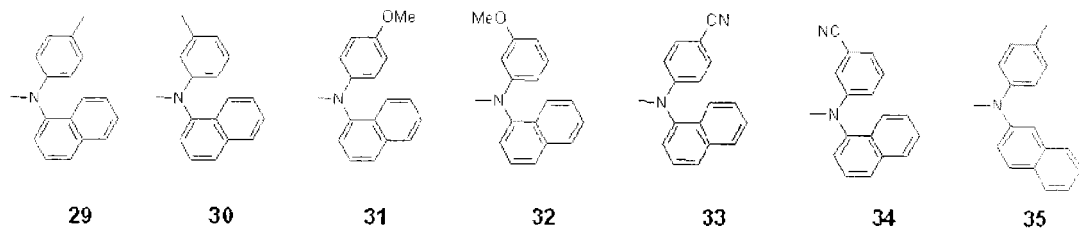
【化学式 5】



上述化学式中，A如权利要求1中所定义。

4、根据权利要求1所述的有机发光器件，其特征在于化学式1的
A 为下列基团中任意一种：





5、根据权利要求1所述的有机发光器件，其特征在于有机材料层包含空穴传输层，并且该空穴传输层含有由化学式1所示化合物或引入热固性或者可光致交联官能团的化学式1所示化合物。

6、根据权利要求1所述的有机发光器件，其特征在于有机材料层包含空穴注入层，并且该空穴注入层含有由化学式1所示化合物或引入热固性或者可光致交联官能团的化学式1所示化合物。

7、根据权利要求1所述的有机发光器件，其特征在于有机材料层包含既注入又传输空穴的层，并且该层含有由化学式1所示化合物或引入热固性或者可光致交联官能团的化学式1所示化合物。

新型化合物和利用该化合物的有机发光器件(3)

技术领域

本发明涉及一种有机发光器件,它包括:一种能够显著改善其使用期限、效率、电化学及热稳定性的衍生物。

背景技术

有机发光现象是通过特殊有机分子的内部过程(internal process)将电流转化为可见射线的实例。有机发光现象基于下述机理。当有机材料层被插入阳极和阴极之间,如果在这两个电极之间施加电压,电子和空穴从阴极和阳极注入到有机材料层。注入有机材料层的电子和空穴将再次结合形成激子,激子还原为基态(bottom state)而发光。基于以上机理的有机发光器件一般包括一个阴极,一个阳极和有机材料层,例如包含插入其中的空穴注入层、空穴传输层、发光层以及电子传输层的有机材料层。

用于有机发光器件的材料主要是纯有机发光材料或者是有机材料和金属的络合物。这种用于有机发光器件的材料可以依用途分为空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料或电子注入材料。与此相关,具有p型性质的有机材料易氧化,并且当它被氧化时,具有电化学稳定性,此材料主要用作空穴注入材料或空穴传输材料。与此同时,具有n型性质的有机材料易还原,并且当它还原时,具有电化学稳定性,此材料主要用作电子注入材料或电子传输材料。作为发光层材料,优选具有p型和n型性质的有机材料,当它被氧化并还原

时, 该材料性能稳定。当激子形成时, 优选用于将激子转化为光的具有高发光效率的材料。

另外, 优选用于有机发光器件的材料进一步具有下述性质。

首先, 优选用于有机发光器件的材料具有极佳的热稳定性。这是因为通过有机发光器件中电荷的运动, 产生焦耳热。最近被用作空穴传输材料的 NPB 具有 100℃或更低的玻璃化转变温度, 从而使得将它在需要高电流的有机发光器件中的应用困难。

其次, 为了制备在低电压下能够运行且具有高效率的有机发光器件, 注入有机发光器件中的空穴和电子必须被平稳地输送到发光层, 并且不能释放到发光层之外。为了达到这一要求, 用于有机发光器件所用的材料必须具有适当的带隙和适当 HOMO 或 LUMO 能级。当前用于利用溶液涂覆法的有机发光器件中空穴传输材料 PEDOT: PSS 的 LUMO 能级较那些用作发光层材料的有机材料的 LUMO 能级低, 从而使得制备具有高效和使用期限长久的有机发光器件困难。

此外, 用于有机发光器件的材料必须具有极佳的化学稳定性、电荷迁移率以及其与电极或相邻层之间的界面特性。换句话说, 用于有机发光器件的材料必须不能被湿气或氧气损伤。而且, 为了最大限度的形成激子, 必须确保空穴或电子适当的迁移率, 以平衡有机发光器件的发光层中的空穴和电子密度。另外, 必须能够使其与包含金属或金属氧化物的电极间的界面良好, 以便确保器件的稳定性。

因此, 在本技术领域, 需要开发一种具有上述要求的有机材料的有机发光器件。

发明内容

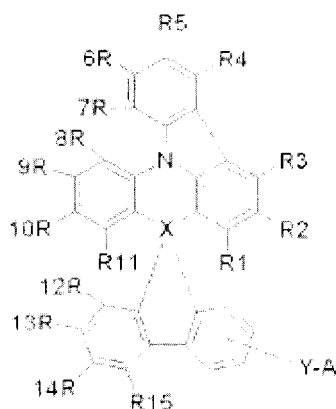
技术问题

因此，本发明的目的在于提供了一种有机发光器件，它能够符合如适当的能级、电化学稳定性以及热稳定性的可用于有机发光器件的要求，并且依靠取代基，它包括含有能够起有机发光器件中要求的不同作用的化学结构的衍生物。

技术方案

本发明提供了一种含有第一电极、包含发光层的有机材料层和第二电极的有机发光器件，其中第一电极、有机材料层和第二电极形成多层结构，并且有机材料层的至少一层含有下述化学式 1 所示的化合物或者含有引入热固性或者可光致交联官能团的化学式 1 所示化合物而生成的化合物。

【化学式 1】



在化学式 1 中，X 为 C 或者 Si，以及 A 为 NZ1Z2。

Y 为键；二价芳香烃；由选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一个取代基取代的二价芳香烃；二价杂环基；或者

由选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一个取代基取代的二价杂环基。

Z1 和 Z2 为各自独立的氢；含 1~20 个碳的脂族烃；芳香烃；由选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基的组的至少一个取代基取代的芳香烃；由芳烃取代的硅基；杂环基；由选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基的组的至少一个取代基取代的杂环基；由含 1~20 个碳的烃或者含 6~20 个碳的芳香烃所取代的苯硫基；或者由芳香烃所取代的硼基。

R1 至 R11 为各自独立的氢、取代或者未取代的烷基、取代或者未取代的烷氧基、取代或者未取代的链烯基、取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的芳基氨基、取代或者未取代的杂环基、氨基、腈基、硝基、卤素、酰胺基或者酯基。R1 至 R11 可以与相邻基团一起形成脂肪族或杂稠环。

R12 至 R15 为各自独立的氢、取代或者未取代的烷基、取代或者未取代的烷基、取代或者未取代的烷氧基、取代或者未取代的链烯基、取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的杂环基、氨基、腈基、硝基、卤素基、酰胺基或者酯基。R12 至 R15 可以与相邻基团一起形成脂肪族或杂稠环。

R7 和 R8 可以直接相互连接，或者可以与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR' 以及 SiRR' 的基团的组一起形成稠环。R 和 R' 各自独立或者全部为氢、取代或未取代的烷基、取代或者未取代的烷氧基、取代或者未取代的链烯基、取代或者未取代的芳基、取代或者未取代

的芳基氨基、取代或者未取代的杂环基、腈基、酰胺基或者酯基，并且可以形成稠环用以形成螺环化合物。

本发明将给出关于化学式 1 的取代基的详述。

在作为化学式 1 的取代基 Z1 和 Z2 中，芳香烃以如苯基、联二苯、联三苯的单环芳香环，；如萘基、蒽基、苊基以及芘基的多环芳香环为例。杂环基以噻吩、呋喃、吡咯、咪唑、噻唑、噁唑、噁二唑、噻二嗪、三唑、吡啶基、哒嗪基、吡嗪、喹啉以及异喹啉为例。

含 1~20 个碳的脂族烃的实例包括直链脂族烃、支链脂族烃、饱和脂族烃以及不饱和脂族烃。以如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基的烷基；如苯乙烯基的含双键的链烯基；如乙炔基的含三键的炔基为例。

化学式 1 中 R1 至 R15 的烷基、烷氧基以及链烯基的碳数不限，但优选为 1~20。

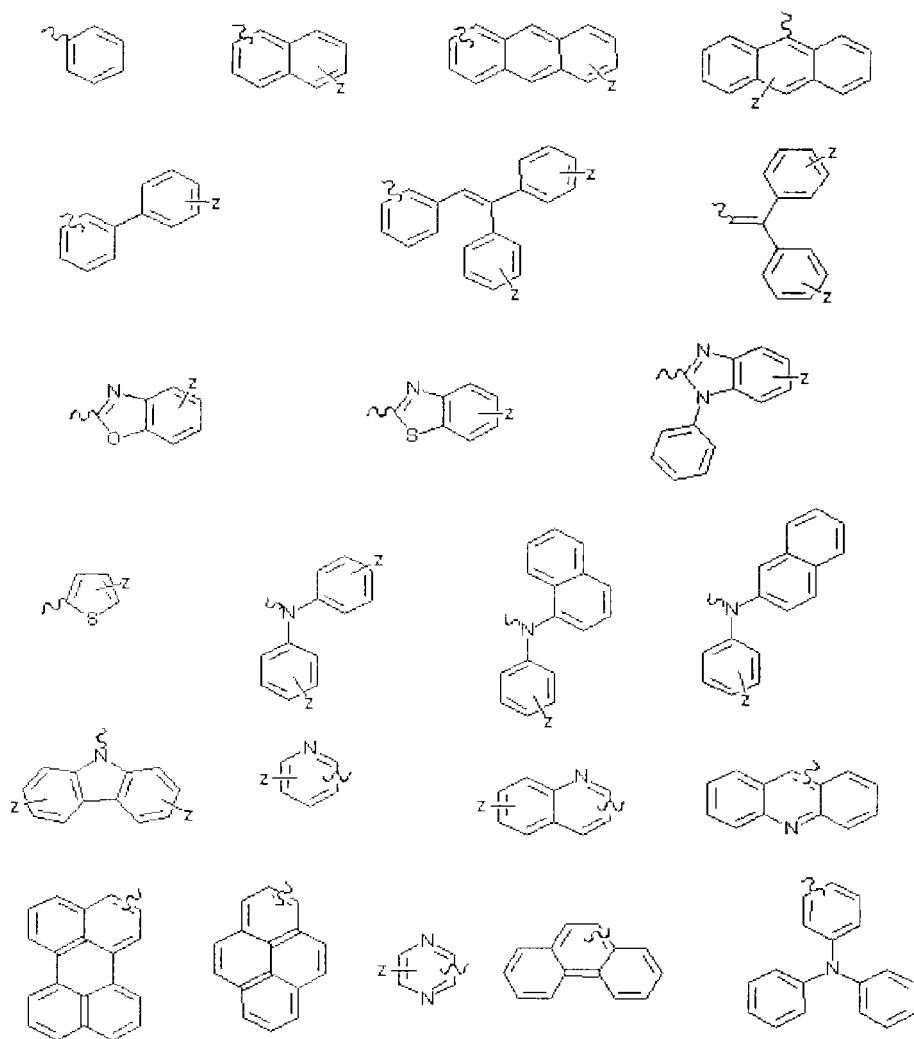
化合物中包含的烷基长度不影响化合物共轭长度，但是会影响将化合物应用于有机发光器件的方法，例如真空淀积法或者溶液涂覆法。

化学式 1 中 R1 至 R15 的芳基的说明性但非限制性实例包括如苯基、联二苯、联三苯、苊基单环芳香环；如萘基、蒽基、菲基、苊基以及芘基的多环芳香环。

化学式 1 中 R1 至 R11 的芳基氨基的说明性但非限制性实例包括二苯氨基、二萘氨基，二联苯氨基、苯基萘氨基、苯基二苯氨基、二甲苯氨基、苯基甲苯氨基、卟啉基、三苯氨基。

化学式 1 中 R1 至 R15 的杂环基的说明性但非限制性实例包括: 苯硫基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基以及吲哚基。

另外, 化学式 1 中 R1 至 R15 的链烯基、芳基、芳基胺基和杂环基的说明性但非限制性实例包括以下化学式所示基团。

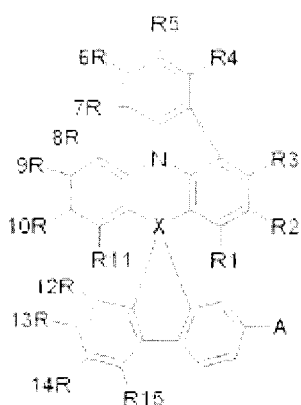


上述化学式中，Z 为选自包括氢、含 1~20 个碳的脂族烃、烷氧基、芳基氨基、芳基、杂环基、腈基、乙炔基的组的基团。Z 的芳基胺、芳基和杂环基的实例如上述 R1 至 R15 的取代基所示。

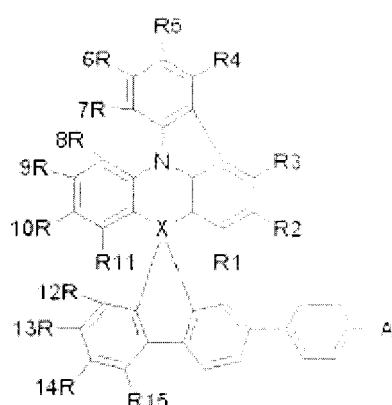
根据本发明的优选实施方案，化学式 1 中 X 为 C，并且 R7 和 R8 直接相互连接，或者形成与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR' 以及 SiRR'（R 和 R' 如化学式 1 所定义）的基团的组一起形成稠环。

根据本发明的另一优选实施方案，化学式 1 中 X 为 Si，并且 R7 和 R8 相互直接连接，或者与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR' 以及 SiRR'（R 和 R' 如化学式 1 所定义）的基团一起形成稠环。

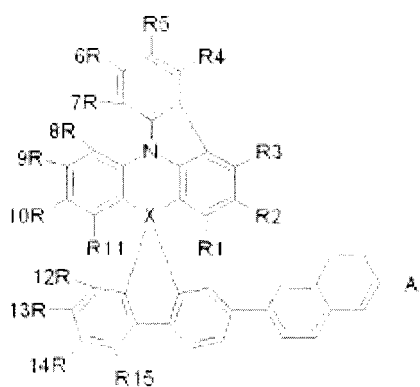
根据本发明的又一优选实施方案，化学式 1 所示化合物可以为化学式 2 至 5 中的任意一个。



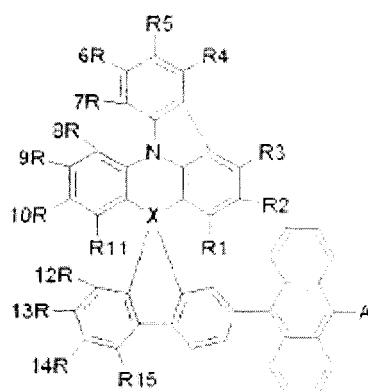
【化学式 2】



【化学式 3】



【化学式 4】

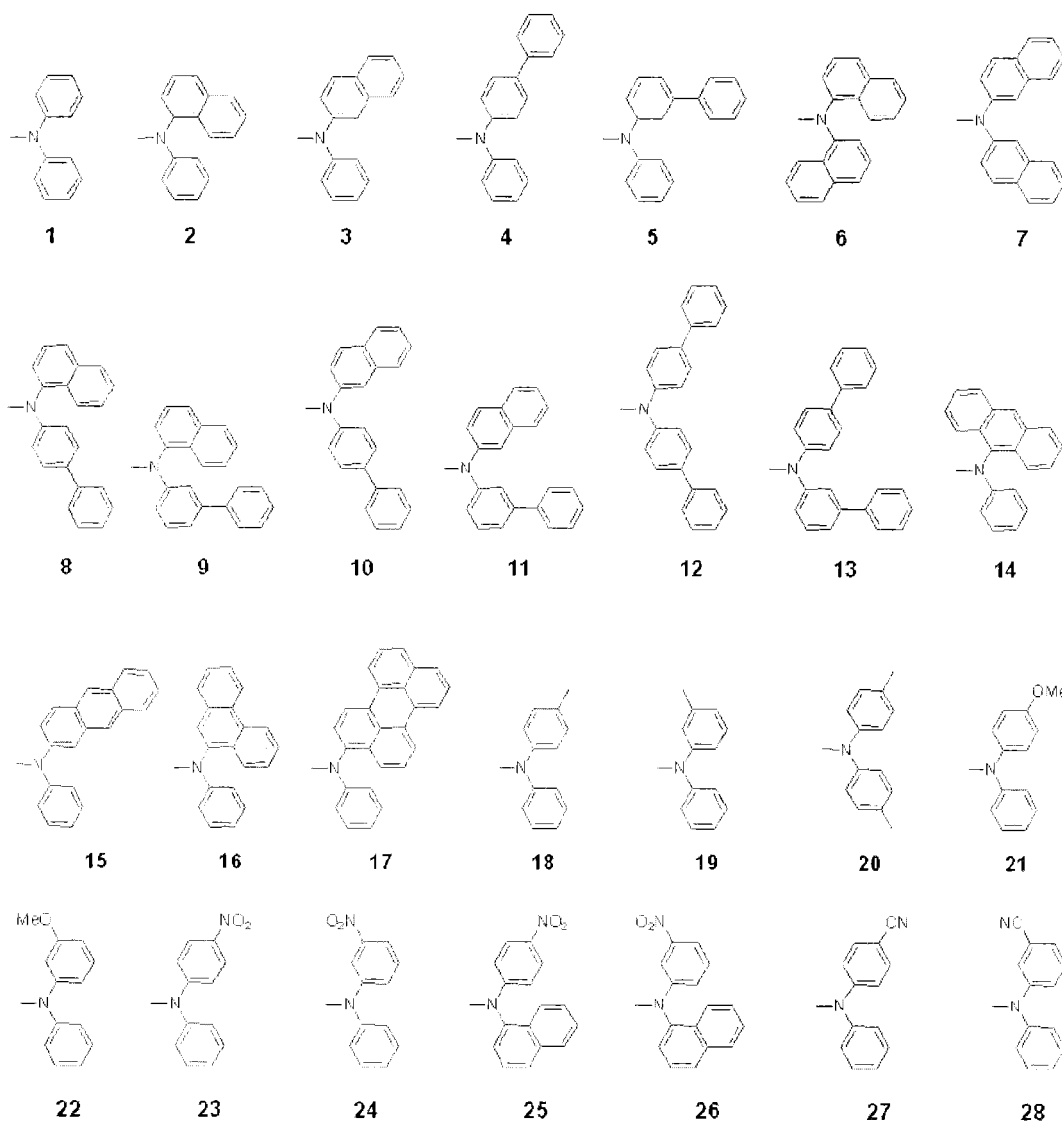


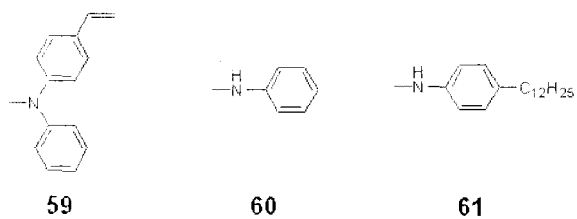
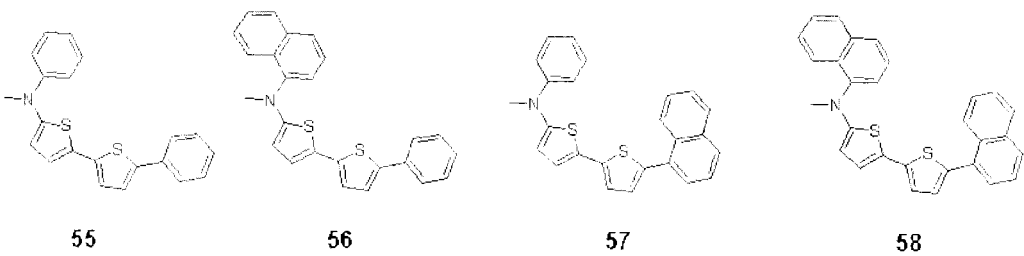
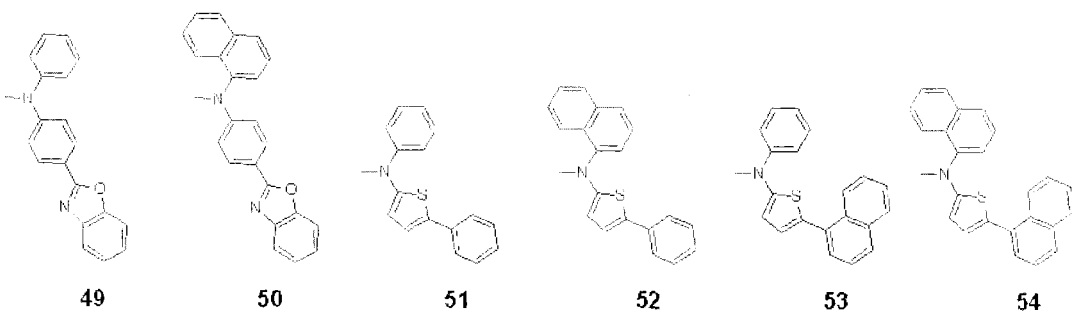
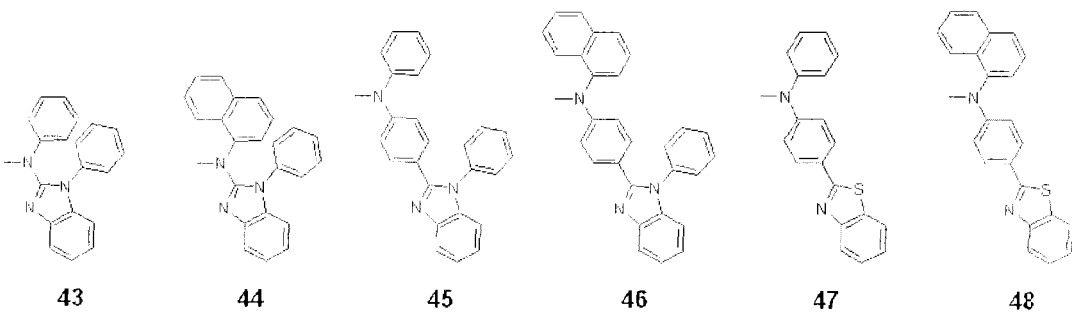
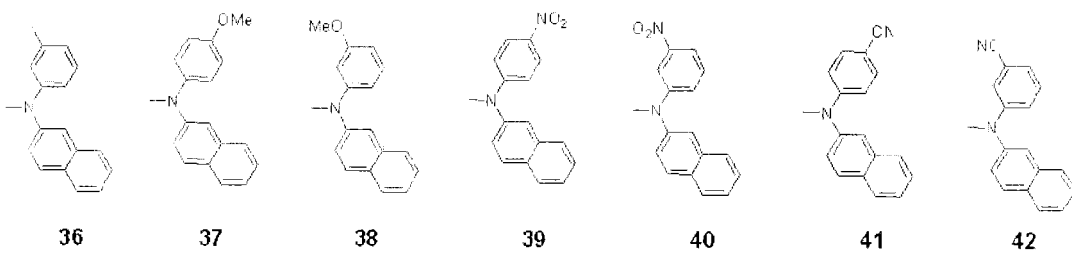
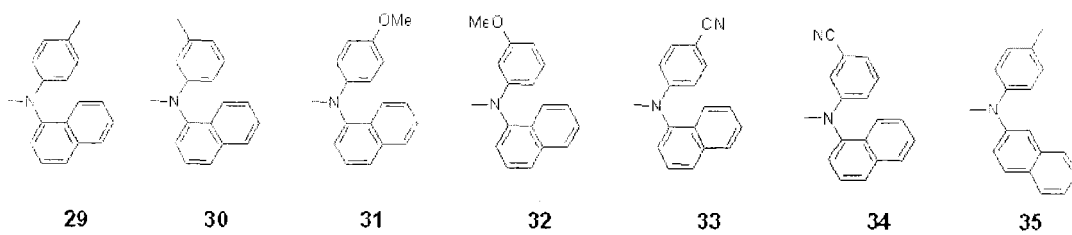
【化学式 5】

上述化学式中，A 如化学式 1 所定义。

化学式 1 中基团 A 的说明性但非限制性实例如下。化学式 2 至 5 所示化合物和如下所示的基团 A 结合能够形成多种衍生物。例如，如果化学式 2 所示化合物与基团 1 结合，所得到的产物将是化学式 2-1 所示化合物。

【基团 A】





附图说明

图 1 图示了包括衬底 1、阳极 2、发光层 3 以及阴极 4 的有机发光器件；以及

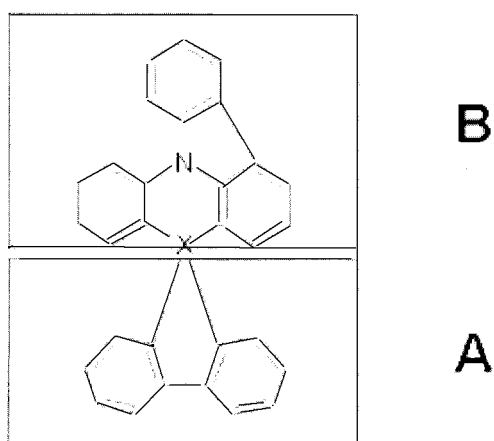
图 2 图示了包括衬底 1、阳极 2、空穴注入层 5、空穴传输层 6、发光层 7、电子传输层 8 以及阴极 4 的有机发光器件。

具体实施方式

下文中，将对本发明进行详细描述。

多种取代基被引入化学式 1 所示的核心结构，具体来说，包含苄基与吡啶基和咔唑基的组合结合从而形成螺环结构的核心结构，因此化学式 1 所示化合物具有适用于有机发光器件中有机材料层的特性。下面，将对其进行详细描述。

为便于说明，化学式 1 所示化合物的立体核心结构能被分成两部分：A 和 B，如下所示。



化学式 1 所示化合物具有平面 A 与平面 B 垂直相交于 X 的立体核心结构且在 X 周围 A 和 B 部分不发生共轭。而且，因为一个氮原子位于平面 B 的三个芳基之间，平面 B 上的共轭是有限制的。

化合物的共轭长度与能量带隙有密切联系。具体来说，当化合物共轭长度增加，能量带隙减少。正如以上所述，因为化学式 1 所示化合物核心结构的共轭结构是有限制的，所以该核心结构具有高能量带隙。

正如以上所述，本发明中，多种取代基被引入具有高能量带隙的核心结构 R1 至 R15 处和 Z1 和 Z2 处，以致产生具有多种能量带隙的化合物。通常，通过将取代基引入具有高能量带隙的核心结构来控制能量带隙是容易的，但是通过将取代基引入具有低能量带隙的核心结构来有效地控制能量带隙是困难的。而且，本发明中，通过将多种取代基引入核心结构的 R1 至 R15 处和 Z1 和 Z2 处来控制化合物 HOMO 和 LUMO 能级是可能的。

另外，通过将多种取代基引入核心结构，能够合成具有取代基内在特性的化合物。例如，在生产有机发光器件时，将通常被应用于空穴注入层材料、空穴传输层材料、发光层材料和电子传输层材料的取代基引入核心结构，以便制备能够符合各有机材料层要求的物质。例如，由于化学式 1 所示化合物核心结构包括芳基胺结构，所以它具有适用于有机发光器件中空穴注入材料和/或空穴传输材料的能级。本发明中，依据用于有机发光器件的由化学式 1 代表的化合物中的取代基，选择具有适当能级的化合物，因此实现具有低起动电压和高光效率的器件是可能的。

此外，将多种取代基非对称地引入核心结构（例如，将 A 部分引入到核心结构的一侧）以致精确地控制能量带隙，改善其与有机材料间界面性质，并且将化合物应用于多领域。

同样的，如果取代基 A 中胺的数量为 1（如果 Z1 和 Z2 为杂环芳香胺化合物，不计算其氮数），精确控制 HOMO 和 LUMO 能级和能量带隙是可能的，并且另一方面改善了与有机材料间界面性质，从而使该材料应用于多领域成为可能。

另外，将不同取代基引入利用螺键（spiro bonding）控制有机材料三维结构的化学式 1 所示化合物的立体结构，以使有机材料中 π - π 键相互作用最小，从而防止激基缔合物的形成。

对于能量带隙和能级，例如由于将芳基胺引入化学式 1 所示结构的空穴传输材料或空穴注入材料的化学式 2-1 所示化合物具有 5.47 eV 的 HOMO，该化合物具有适合空穴注入层或者空穴传输层的能级。与此同时，化学式 2-2 所示化合物的带隙为 3.18 eV，这一带隙仍大于一般作为空穴传输层材料的 NPB 的带隙，这样，LUMO 值大约为认为很大的 2.29 eV。如果具有高 LUMO 值的化合物用于空穴传输层，其增加了组成发光层的材料的 LUMO 能量势垒以防止电子从发光层向空穴传输层运动。因此，上述化合物改善了有机发光器件的发光效率，以致该效率较通常使用的 NPB 的效率（HOMO 为 5.4 eV，LUMO 为 2.3 eV，能量带隙为 3.1 eV）高。在本发明中，使用 UV-VIS 光谱法的一般方法计算能量带隙。

化学式 1 所示化合物还具有稳定的氧化还原性质。利用循环伏安（CV）法（cyclovoltammetry）评价氧化还原稳定性。例如，如果将氧

化电压重复应用于化学式 2-2 所示化合物,那么在电压相同时氧化重复发生,并且电流值相同。这意味着该化合物具有优秀的氧化稳定性。

与此同时,由于化学式 1 所示化合物玻璃化转变温度 (T_g) 高,所以它的热稳定性极佳。例如,化学式 2-2 所示化合物的玻璃化转变温度为 129°C ,这个温度仍较通常使用的 NPB 的玻璃化转变温度 (T_g : 96°C) 高。热稳定性的提高是给器件提供起动稳定性的重要因素。

而且,在制备有机发光器件期间,化学式 1 所示化合物可以用于形成使用真空镀膜法和溶液涂覆法的有机材料层。与此相关,溶液涂覆法的说明性但非限制性实例包括旋涂法、浸涂法、喷墨打印法、筛网印刷法、喷淋法和滚涂法。

例如,化学式 2-2 所示化合物相对于在制备器件时使用的如二甲苯、二氯乙烷或者 NMP 的极性溶剂溶解性极佳,并且在通过利用溶液方法很好地形成薄膜,因此溶液涂膜法可以用于制备器件。另外,与在溶液状态中的发光波长相比,由于分子间相互作用,所以利用溶液涂覆法形成的薄膜或者固体的发光波长一般改变为更长的波长。具有化学式 1 所示结构的化合物中,波长改变很小。

在酸为催化剂的作用下,将锂酸盐化芳基(lithiated aryl)和 酮基反应制备的三醇加热,脱水,以形成六角环 (hexagonal cyclic) 结构,因而制得根据本发明具有螺环结构的化合物。上述制备化合物的步骤在本技术领域是公知的,并且在制备化学式 1 所示化合物时,本领域技术人员能够改变制备条件。制备过程将随后在制备实施例中详述。

利用已知材料通过已知方法能够制备本发明的有机发光器件，该器件的改进仅仅是在包括本发明化合物，即化学式 1 所示化合物有机材料层的至少一层。

根据本发明的有机发光器件的有机材料层可以为单层结构，或者为设置两层或更多有机材料层的多层结构。例如，本发明的有机发光器件可以包括：空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层以及电子注入层作为有机材料层。虽然有机发光器件的结构对此不作限制，可以包括较小数量的有机材料层。

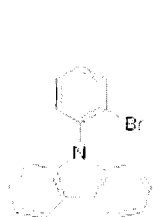
而且，本发明的有机发光器件可以通过例如依次在衬底上设置第一电极、有机材料层和第二电极而制备。对此，可以使用例如溅射法或者电子束蒸发法(e-beam evaporation method)的物理蒸汽淀积(PVD)但是该方法不限于此。

制备如化学式 1 所示化合物的方法和使用该材料制备有机发光器件将在下述制备实施例和实施例中详述。然而，下述制备实施例和实施例用于举例说明，但不解释为对本发明的限制。

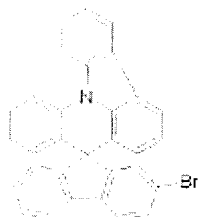
发明方法

按照以下举例说明但是不能将其解释为对本发明的限制的制备实施例和实施例，可以获得化学式 1 所示有机化合物的制备方法和利用该材料制备的有机发光器件的较好解释。

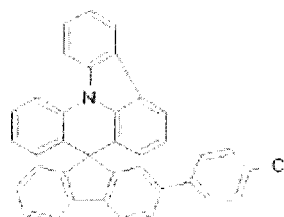
为了制备化学式 1 所示化合物，下列化学式 a 至 c 所示化合物中任意一种可以用作初始材料(starting material)。



【化学式 a】



【化学式 b】



【化学式 c】

制备实施例 1: 化学式 a 所示初始材料的制备

呋唑 (1.672 g, 10 mmol)、1-溴-2-碘苯 (1.5 ml, 12 mmol)、碳酸钾 (K_2CO_3 , 2.7646 g, 20 mmol)、碘化铜 (CuI, 95 mg, 0.5 mmol), 以及 25 ml 二甲苯在氮气下回流。冷却至常温后, 用乙酸乙酯萃取产物, 用无水硫酸镁 ($MgSO_4$) 将水除去, 并在减压下去除溶剂。利用己烷作为溶剂, 将所得到的产物通过硅胶柱以制备化合物, 在减压下去除该溶剂, 并进行真空干燥以制备得到的白色固体化合物 (800 mg, 产率 25%)。MS: $[M+H]^+=323$

制备实施例 2: 化学式 b 所示初始材料的制备

将 4.19 g 化学式 a 所示初始材料 (13 mmol) 溶解在 50 ml 纯化的 THF 中, 在 $-78^\circ C$, 缓慢滴加 4.8 ml 正丁基锂 (2.5 M 己烷, 12 mmol)。在同样温度下, 搅拌 45 分钟, 并且向其加入 2.59 g 2-溴-9-芴酮 (10.0 mmol)。在同样温度下, 搅拌 1 小时后, 升高温度至常温, 再另外搅拌 2 小时, 并在 NH_4Cl 水溶液中完成反应。用乙醚萃取有机材料, 从中除去水, 除去有机溶剂以得到黄色固体。在乙醇中分散制得的固体, 搅拌, 过滤, 及真空干燥后, 得到 4.5 g 中间材料。在 40 ml 乙酸中, 分散中间固体, 向其加入 12 滴浓硫酸, 进行 3 小时回流。冷却至常温

后, 过滤所得到的固体, 用乙醇洗涤, 真空干燥得到 3.98 g 产物 (产率 82.2%)。MS:[M+H]⁺=484。

制备实施例 3: 化学式 c 所示初始材料的制备

将化学式 c 所示初始材料 (5.0 g, 10.32 mmol) 完全溶解于 40 ml THF, 向其加入 4-氯-苯基硼酸 (2.42 g, 15.48 mmol)、2M 碳酸钾溶液、四 (三苯基磷) 钯 (0) (0.31 mmol, 0.36 g), 及 10 ml 乙醇, 回流 24 小时。反应完成后, 冷却至常温, 进行过滤。用水和乙醇洗涤数次, 用乙醇进行再结晶, 进行真空干燥以制得化合物 (4.97 g, 产率 93%)。MS:[M+H]⁺=515。

实施例 1: 化学式 2-2 所示化合物的制备

将化学式 b 所示化合物 (3.0 g, 6.19 mmol) 和 N-苯基-1-萘胺 (1.5 g, 6.81 mmol) 溶解于 50 ml 甲苯, 向其加入叔丁醇钠 (0.89 g, 9.3 mmol)、双 (二亚苄基丙酮) 钯(0)(Pd(dba)₂, 0.07 g, 0.124 mmol), 及 50 wt % 三叔丁膦 (0.09 ml, 0.186 mmol), 在氮气下回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。利用正己烷和四氢呋喃溶剂 (正己烷/THF=4/1) 进行柱分离, 用乙醇进行再结晶, 进行真空干燥制得化合物 (2.0 g, 产量 52%)。MS:[M+H]⁺=622。

实施例 2: 化学式 3-2 所示化合物的制备

将化学式 c 所示化合物 (5.0 g, 9.69 mmol) 和 N-苯基-1-萘胺 (2.3 g, 10.5 mmol) 溶解于 50 ml 甲苯中, 向其加入叔丁醇钠 (3.02g, 31.5 mmol)、双 (二亚苄基丙酮) 钯(0)(Pd(dba)₂, 0.217 g, 0.121 mmol), 及 50 wt % 三叔丁膦 (0.13 ml, 0.315 mmol), 在氮气下回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成反应, 萃取有机层。利用正己烷和四氢呋喃

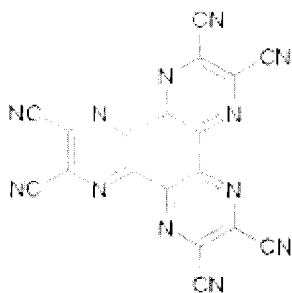
(正己烷/THF=4/1) 溶剂进行柱分离, 用乙醇进行再结晶, 并进行真空干燥以制得化合物 (4.2g, 产量 62%)。MS:[M+H]⁺=698。

实施例 3: 有机发光器件的制备

将具有 1000 Å 厚度的 ITO (氧化铟锡) 形成薄膜的玻璃衬底 (康宁 7059 玻璃) 置于溶有洗涤剂的蒸馏水中, 并使用超声波进行洗涤。用 Fischer 公司制造的产品作为洗涤剂, 通过使用 Millipore 公司制造的过滤器过滤 2 次制备蒸馏水。将 ITO 洗涤 30 分钟后, 使用蒸馏水进行 2 次 10 分钟的超声波洗涤。利用蒸馏水的洗涤完成后, 用异丙醇、丙酮和甲醇溶剂进行超声洗涤, 随后进行干燥。然后, 将它转移到等离子体清洗机中。用氧等离子体干洗该衬底 5 分钟, 而后, 转移到真空蒸发器。

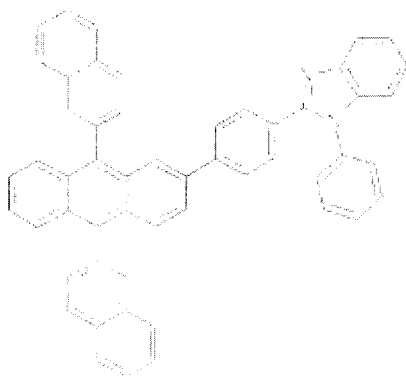
按照上述步骤, 通过在透明 ITO 电极上加热, 将下列化学式所示六腈六氮杂苯并菲(hexanitride hexaazatriphenylene) (下文, 以 “HAT” 表示) 真空镀膜至厚度为 500 Å, 从而形成含有 ITO 传导层和 N 型有机材料的阳极。

【HAT】



对化学式 2-2 所示化合物 (400 Å) 进行真空淀积形成空穴传输层。在空穴传输层上将 Alq3 进行真空淀积至厚度 300 Å 形成发光层。在发光层上下列化学式所示电子传输层材料淀积至厚度 200 Å 形成电子传输层。

电子传输层材料



将 12 Å 厚度的氟化锂 (LiF) 和 2000 Å 厚度的铝依次淀积于电子传输层形成阴极。

在上述步骤中, 有机材料淀积速度保持在 0.3-0.8 Å/sec。而且, 在阴极上, 氟化锂和铝的淀积速度分别保持在 0.3 Å/sec 和 1.5-2.5 Å/sec。在淀积过程中, 真空保持在 $1-3 \times 10^{-7}$ 。

正向电流密度为 100 mA/cm² 时, 所得到的器件的电场为 9.74 V, 光谱光效率为 1.63 lm/W。在上述起动电压下, 该器件的运行和光发射意味着形成空穴注入层和发光层之间的层的化学式 2-2 所示化合物起传输空穴的作用。

实施例 4: 有机发光器件的制备

除使用化学式 3-2 所示化合物代替化学式 2-2 所示化合物作为空穴传输层以外，重复实施例 3 所述步骤制备器件。

正向电流密度为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时，最终器件的电场为 8.59V，光谱光效率为 1.79 lm/W。在上述起动电压下，该器件的运行和光发射意味着形成空穴注入层和发光层之间的层的化学式 3-2 所示化合物起传输空穴的作用。

工业应用

本发明的化合物能够用作有机材料层材料，特别是，有机发光器件中的空穴注入和/或传输材料，当将其应用于有机发光器件时，凭借该化合物的热稳定性，使降低器件起动电压、改善其光效率、延长器件的使用期限成为可能。

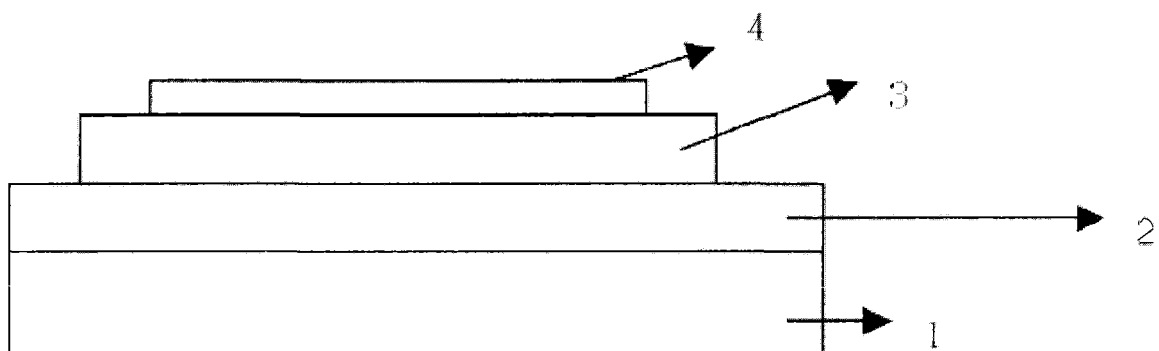


图 1

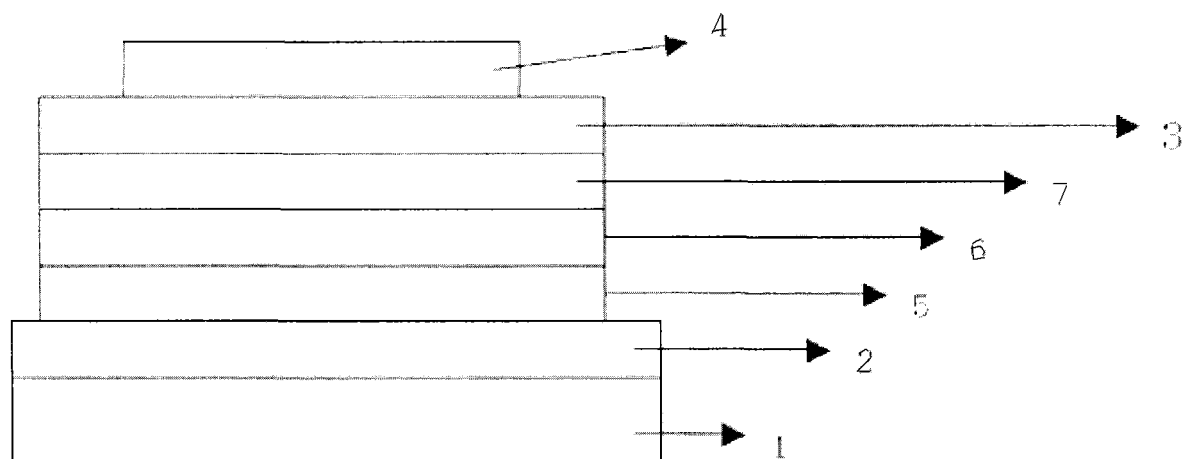


图 2

专利名称(译)	新型化合物和利用该化合物的有机发光器件 (3)		
公开(公告)号	CN101006157A	公开(公告)日	2007-07-25
申请号	CN200580028016.2	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 李民钉 尹锡喜 文济民		
发明人	赵昱东 金芝垠 全柄宣 李民钉 尹锡喜 文济民		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	H01L51/006 C07D221/20 C09K11/06 C09K2211/1022 C09K2211/1029 C09K2211/1458 C09K2211/1466 H01L51/0058 H01L51/0061 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5088 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	朱梅 徐志明		
优先权	1020040077245 2004-09-24 KR		
其他公开文献	CN101006157B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种有机发光器件。该有机发光器件包括第一电极、含有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层结构，并且有机材料层中至少一层含有化学式1所示的化合物或者引入热固性或可光致交联官能团的化学式1所示化合物。

