

[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 200580028861.X

[43] 公开日 2007年8月1日

[11] 公开号 CN 101010405A

[22] 申请日 2005.9.23

[21] 申请号 200580028861.X

[30] 优先权

[32] 2004.9.24 [33] KR [31] 10-2004-0077214

[86] 国际申请 PCT/KR2005/003179 2005.9.23

[87] 国际公布 WO2006/080646 英 2006.8.3

[85] 进入国家阶段日期 2007.2.27

[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 郑栋燮
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 43 页 说明书 60 页 附图 1 页

[54] 发明名称

新型化合物和使用该化合物的有机发光器件
(8)

[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、包含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状结构，并且有机材料层中至少一层包含化学式 1 的化合物或者引入了热固性或可光致交联官能团的化学式 1 的化合物。

a 和 b 为 0 或者正整数;

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种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种取代基取代的二价杂环基;

Y1 至 Y4 各自独立地为二价芳香烃; 由选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一种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种取代基取代的二价杂环基;

Z1 至 Z8 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种取代基取代的芳香烃; 由芳香烃取代的硅基团; 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种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噻吩基; 或者由芳香烃所取代的硼基团;

R1 至 R4 和 R6 至 R9 各自独立地选自包括氢、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、卤素基团、酰胺基和酯基的组, 并且 R1 至 R4 和 R6 至 R9 可以与相邻基团一起形成脂肪族或杂稠环;

R5 选自包括氢、取代或者未取代的烷基、取代或者未取代的环烷基、取代或者未取代的链烯基、取代或者未取代的芳基和取代或者未取代的杂环基的组; 以及

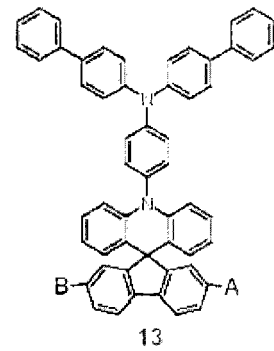
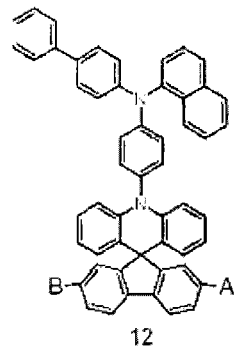
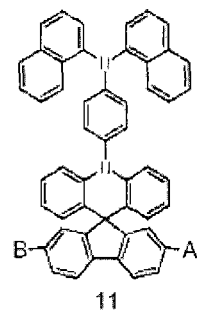
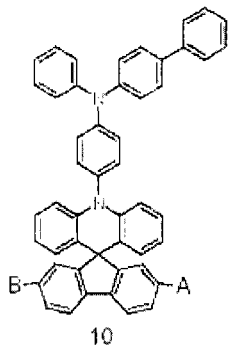
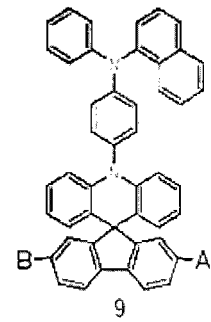
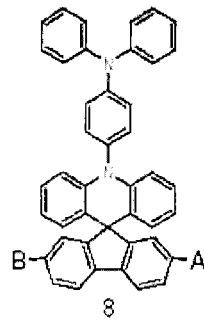
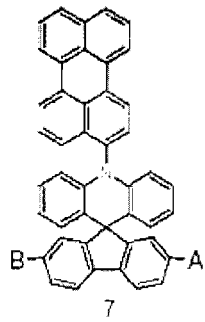
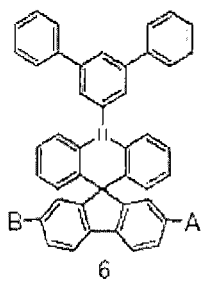
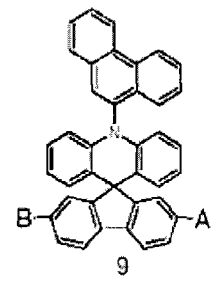
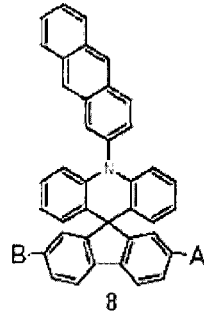
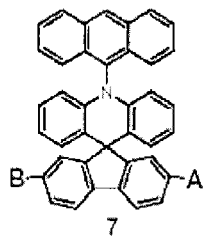
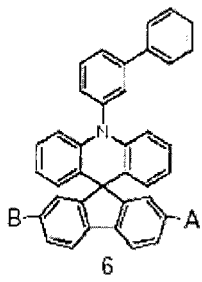
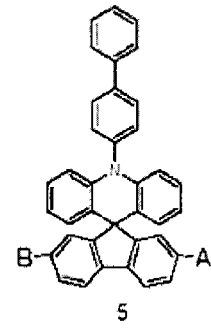
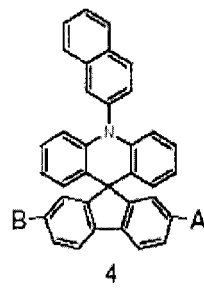
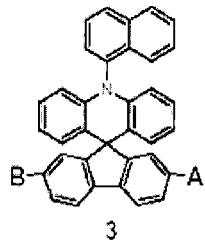
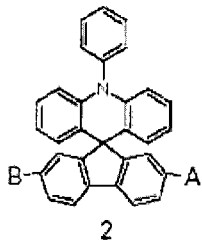
在 R5 为芳基或者杂环基的情况下，该芳基或者杂环基邻位上的碳和 R4 或者 R6 可以与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR'以及 SiRR' 的组的基团一起形成稠环，其中 R 和 R'各自独立地选自包括氢、取代或未取代的烷基、取代或者未取代的烷氧基、取代或者未取代的链烯基、取代或者未取代的芳基、取代或者未取代的芳基胺基、取代或者未取代的杂环基、腈基、酰胺基和酯基的组，并且可以形成稠环用以形成螺环化合物。

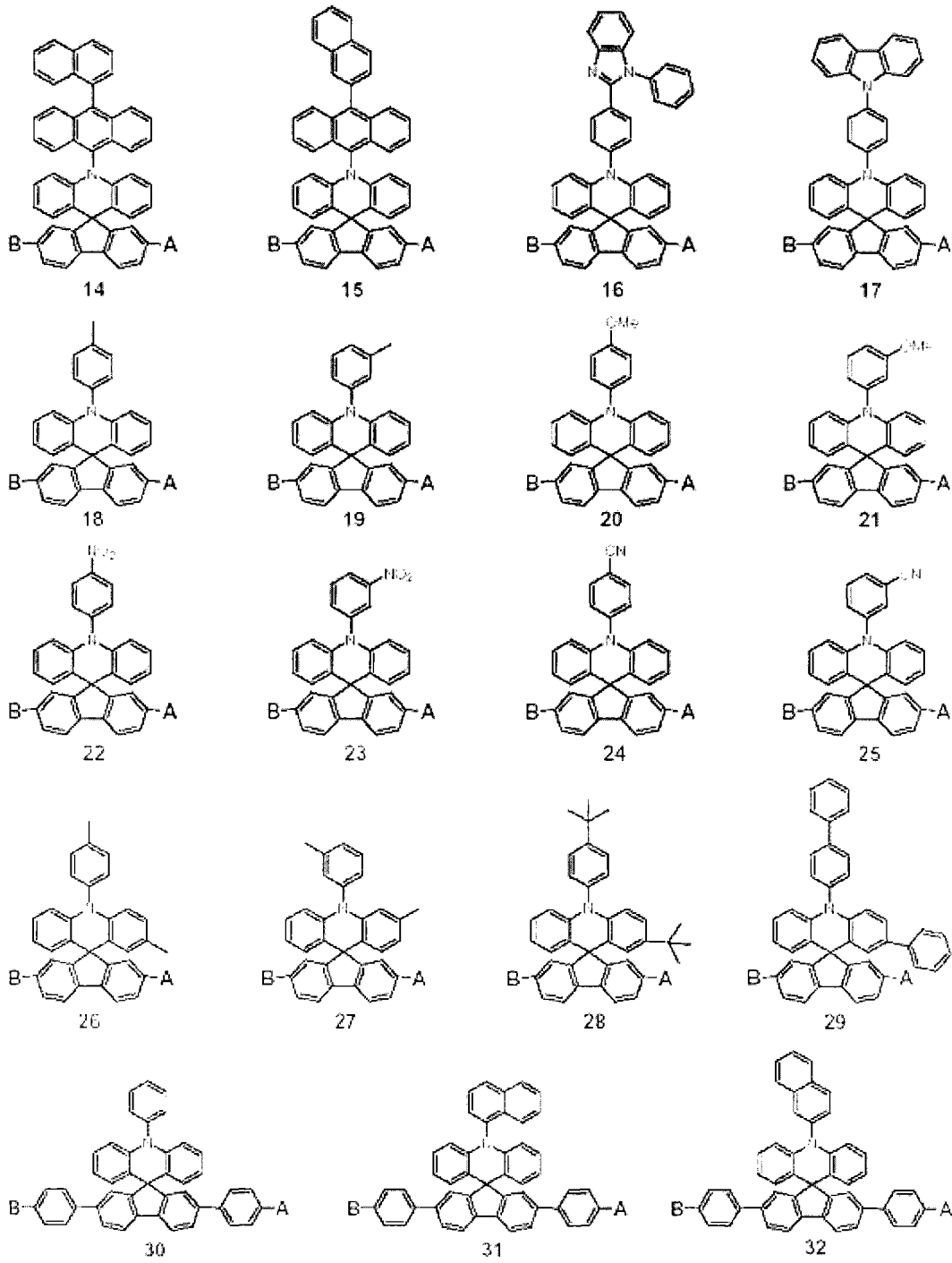
2、根据权利要求 1 所述的有机发光器件，其中化学式 1 中的 R5 为芳基或者杂环基。

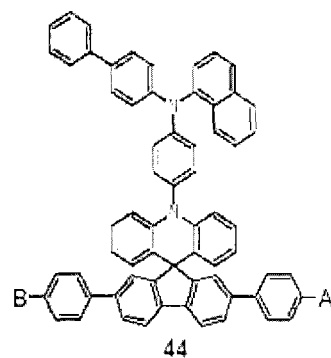
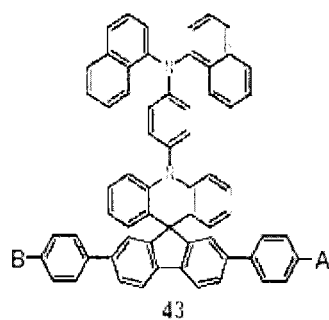
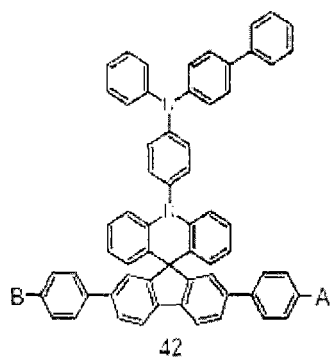
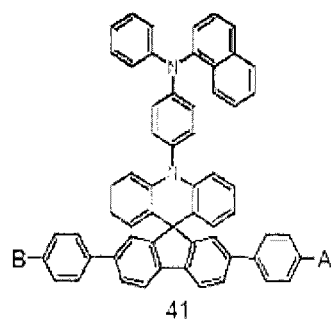
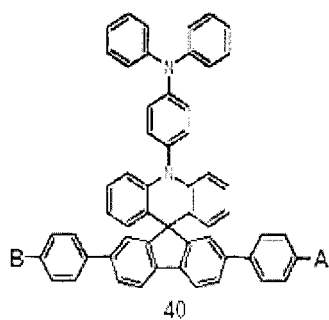
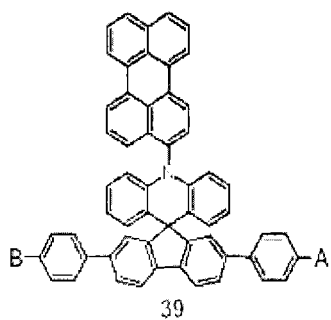
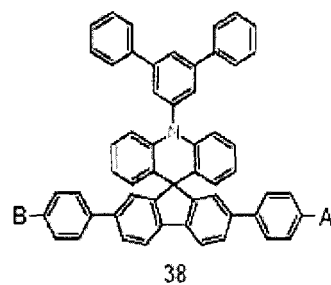
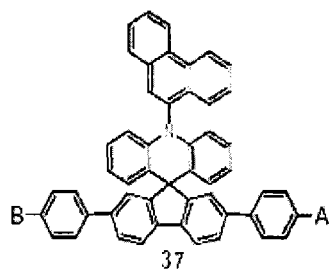
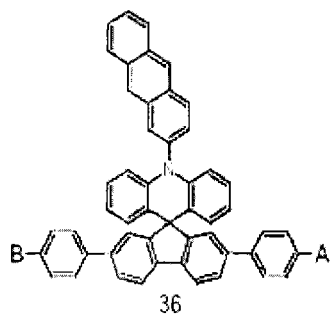
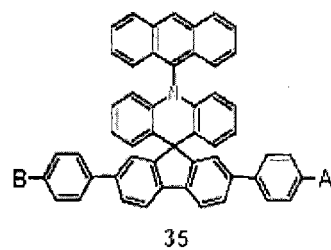
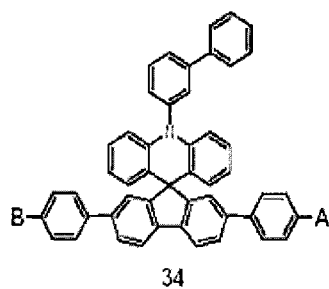
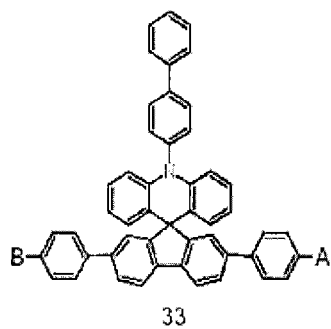
3、根据权利要求 2 所述的有机发光器件，其中化学式 1 中的 R5 为芳基或者杂环基，并且该芳基或者杂环基邻位上的碳和 R4 或者 R6 与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR'以及 SiRR'（R 和 R'如化学式 1 中所定义）的组的基团一起形成稠环。

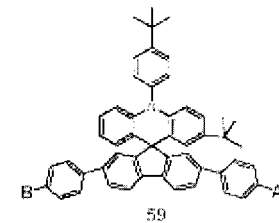
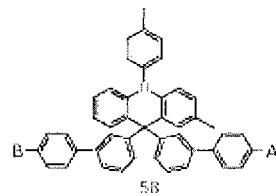
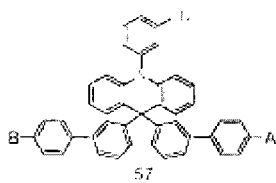
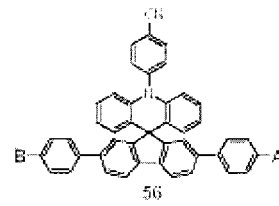
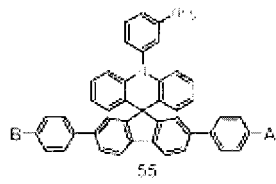
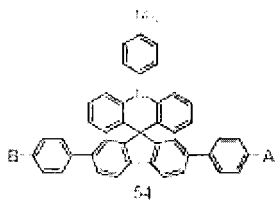
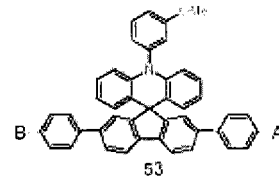
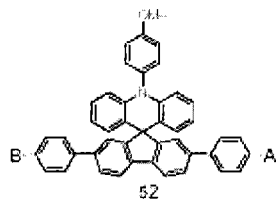
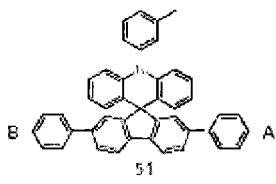
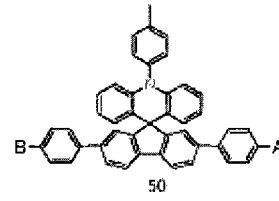
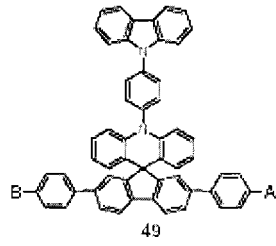
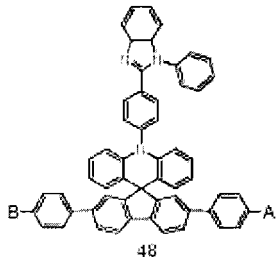
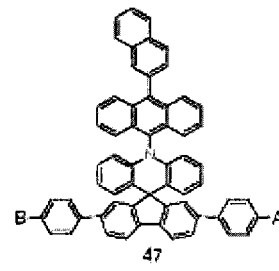
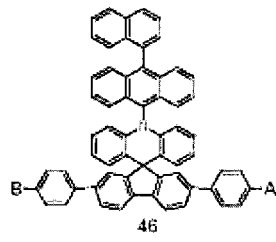
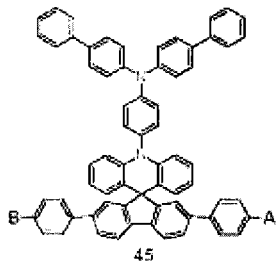
4、根据权利要求 1 所述的有机发光器件，其中化学式 1 的化合物为化学式 2 至 119 的化合物中任意一种：

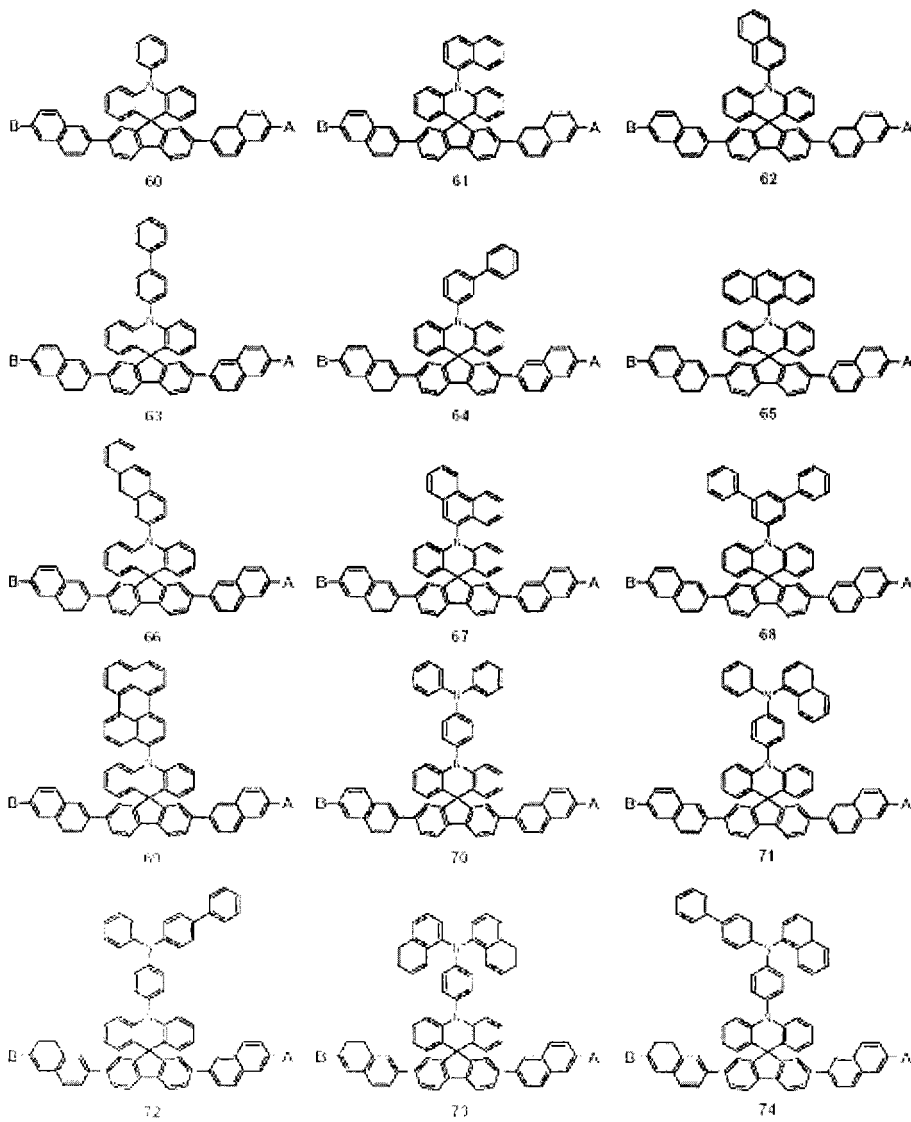
【化学式 2 至 119】

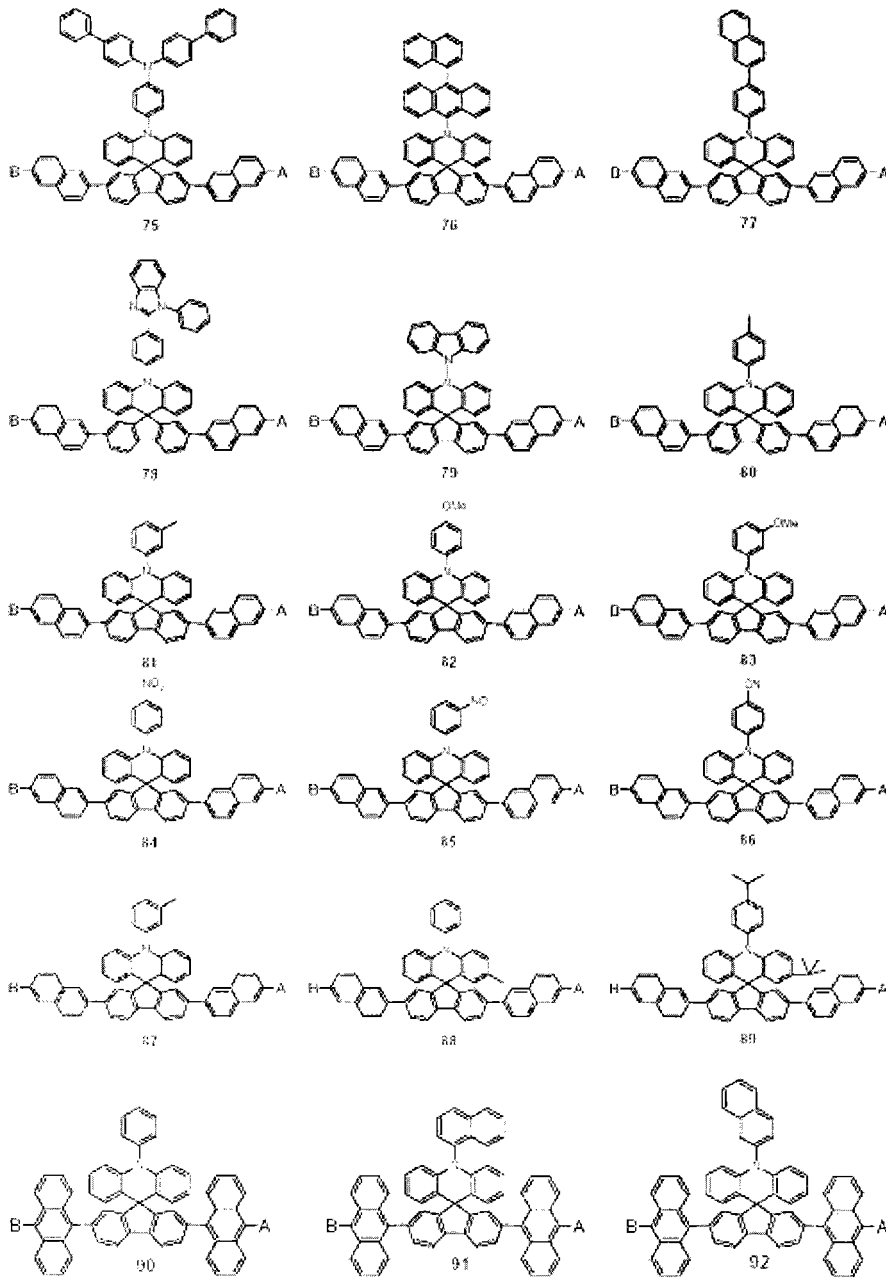


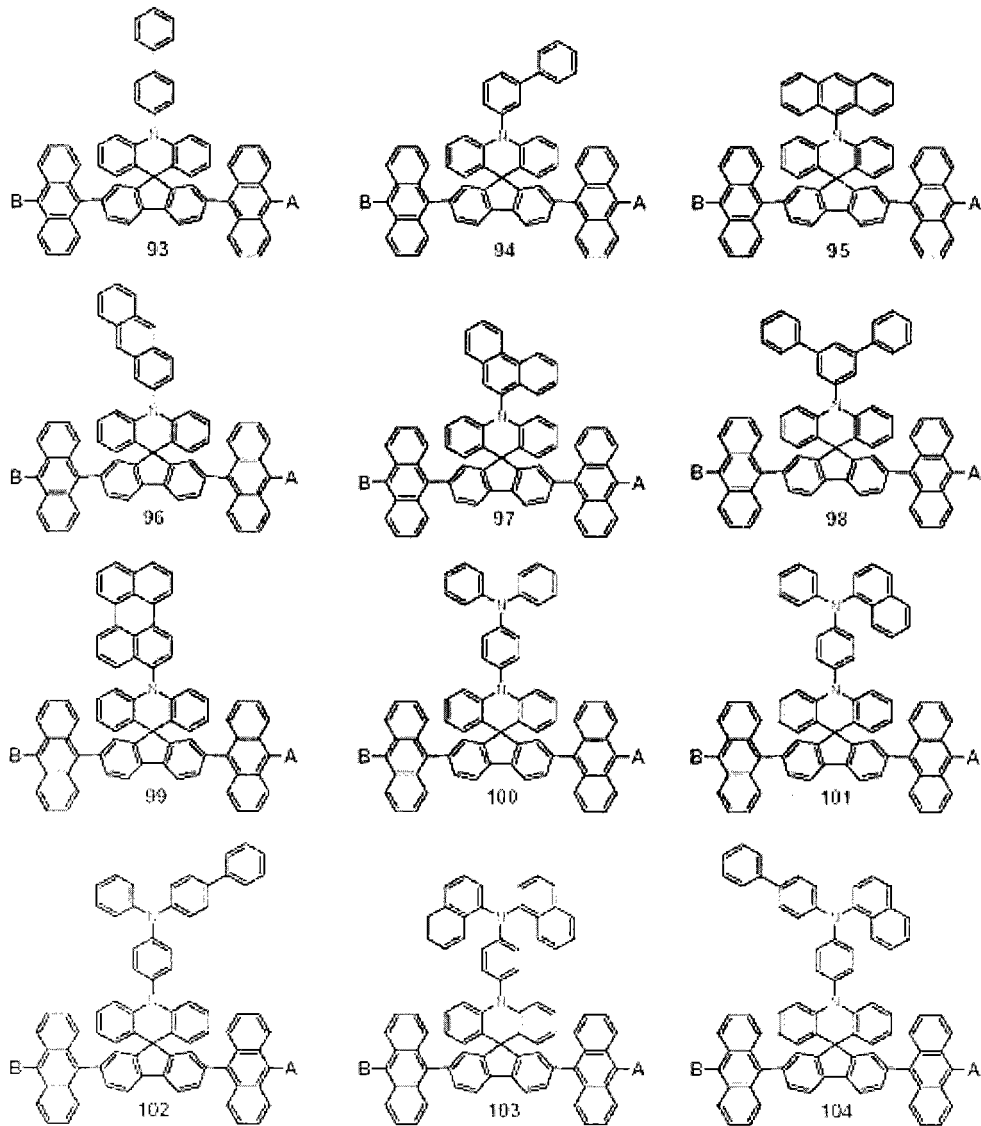


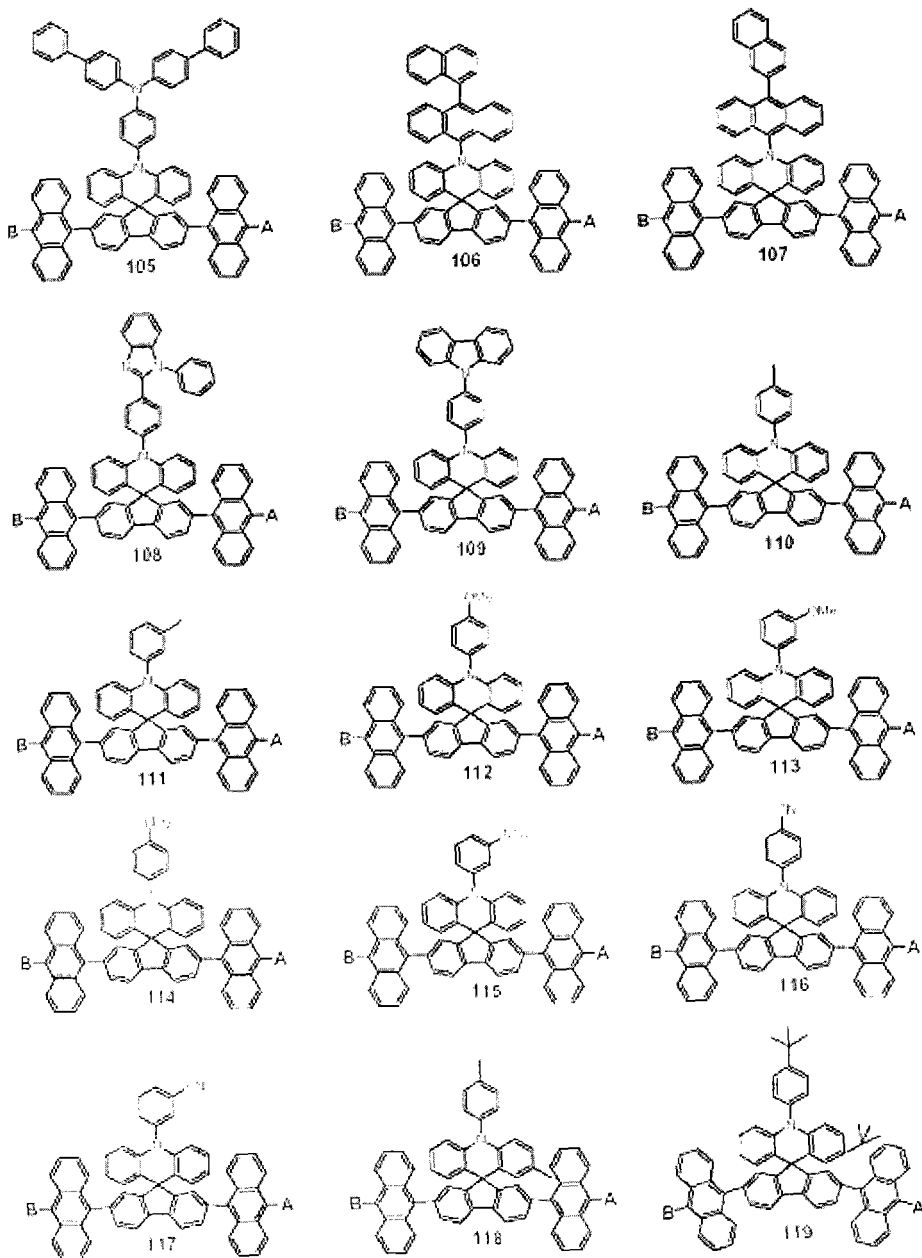






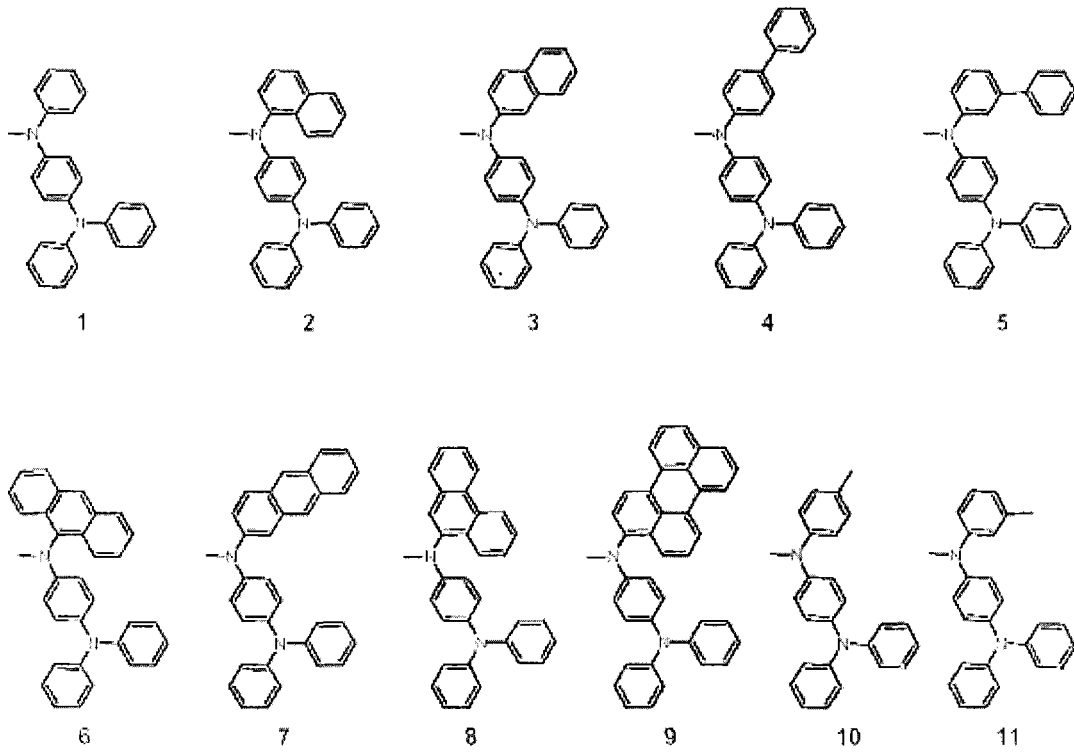


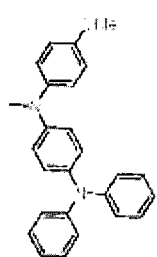




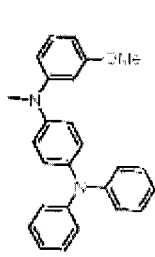
在化学式 2 至 119 中，A 和 B 如权利要求 1 中所定义。

5、根据权利要求 4 所述的有机发光器件，其中 A 和 B 各自独立地为下列基团中任意一个：

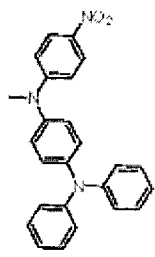




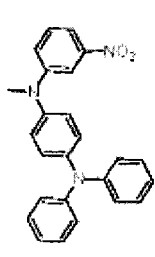
12



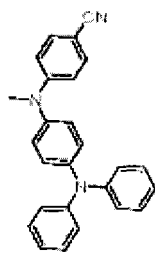
13



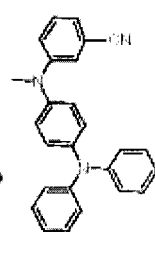
14



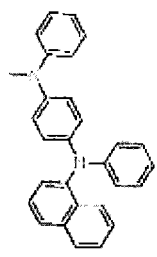
15



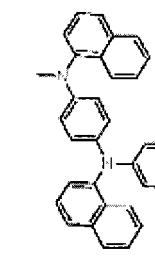
16



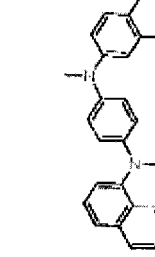
17



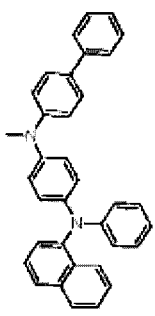
18



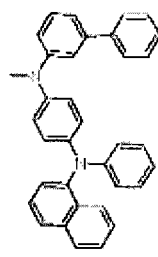
19



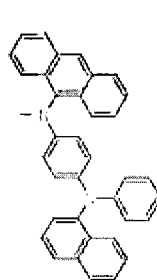
20



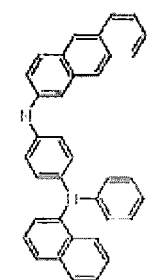
21



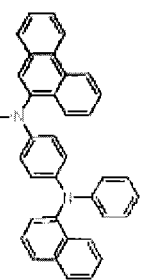
22



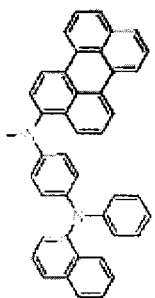
23



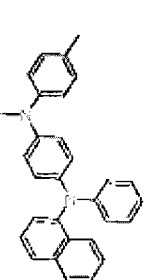
24



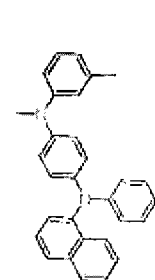
25



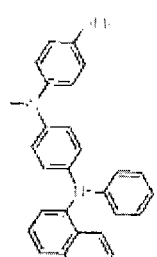
26



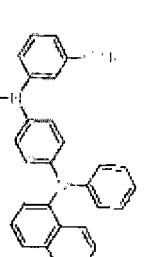
27



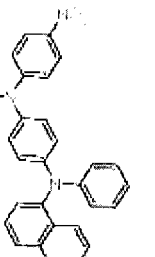
28



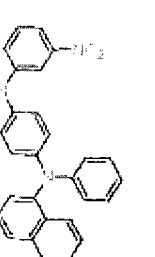
29



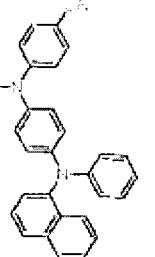
30



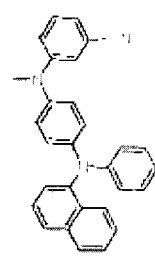
31



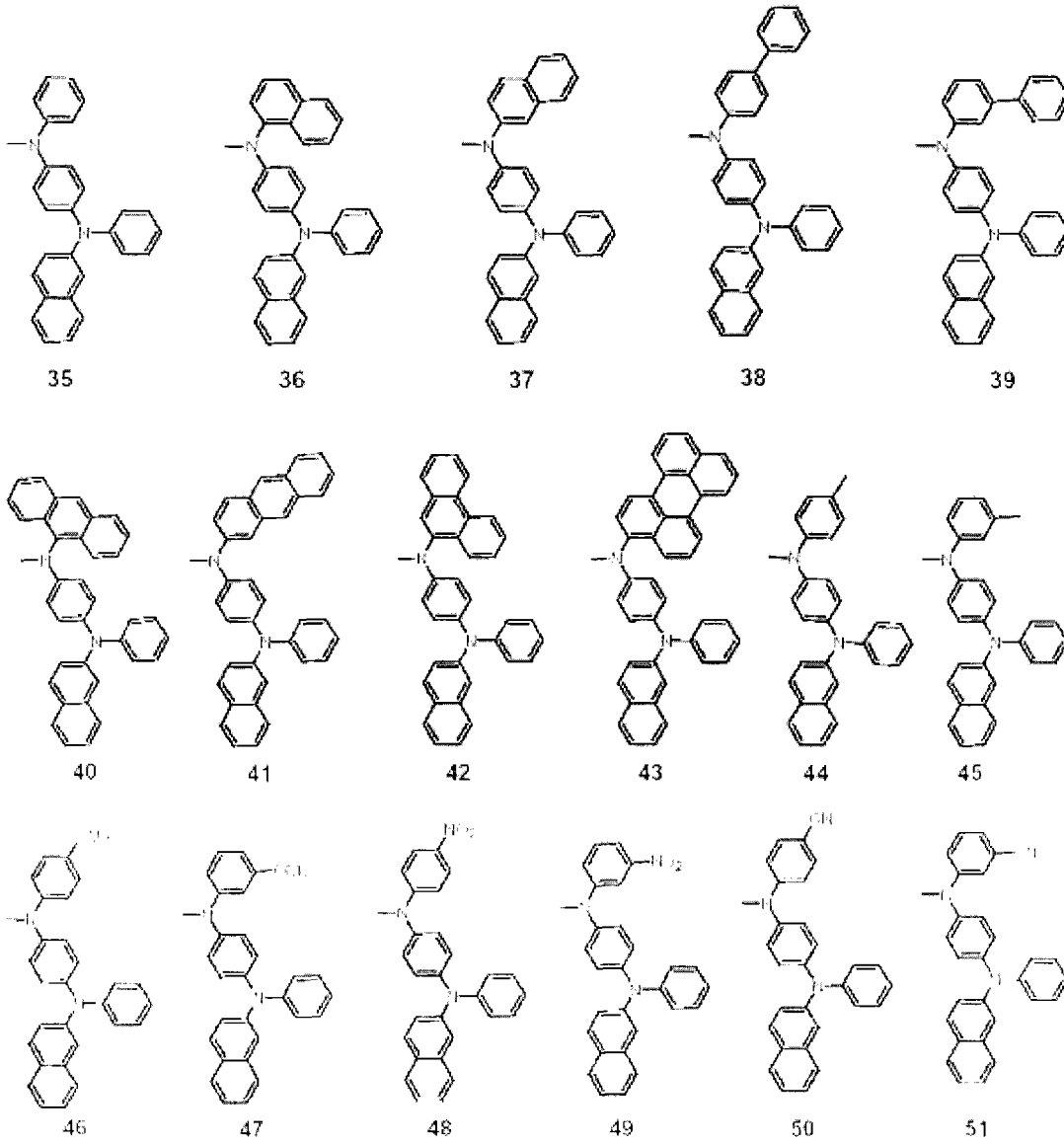
32

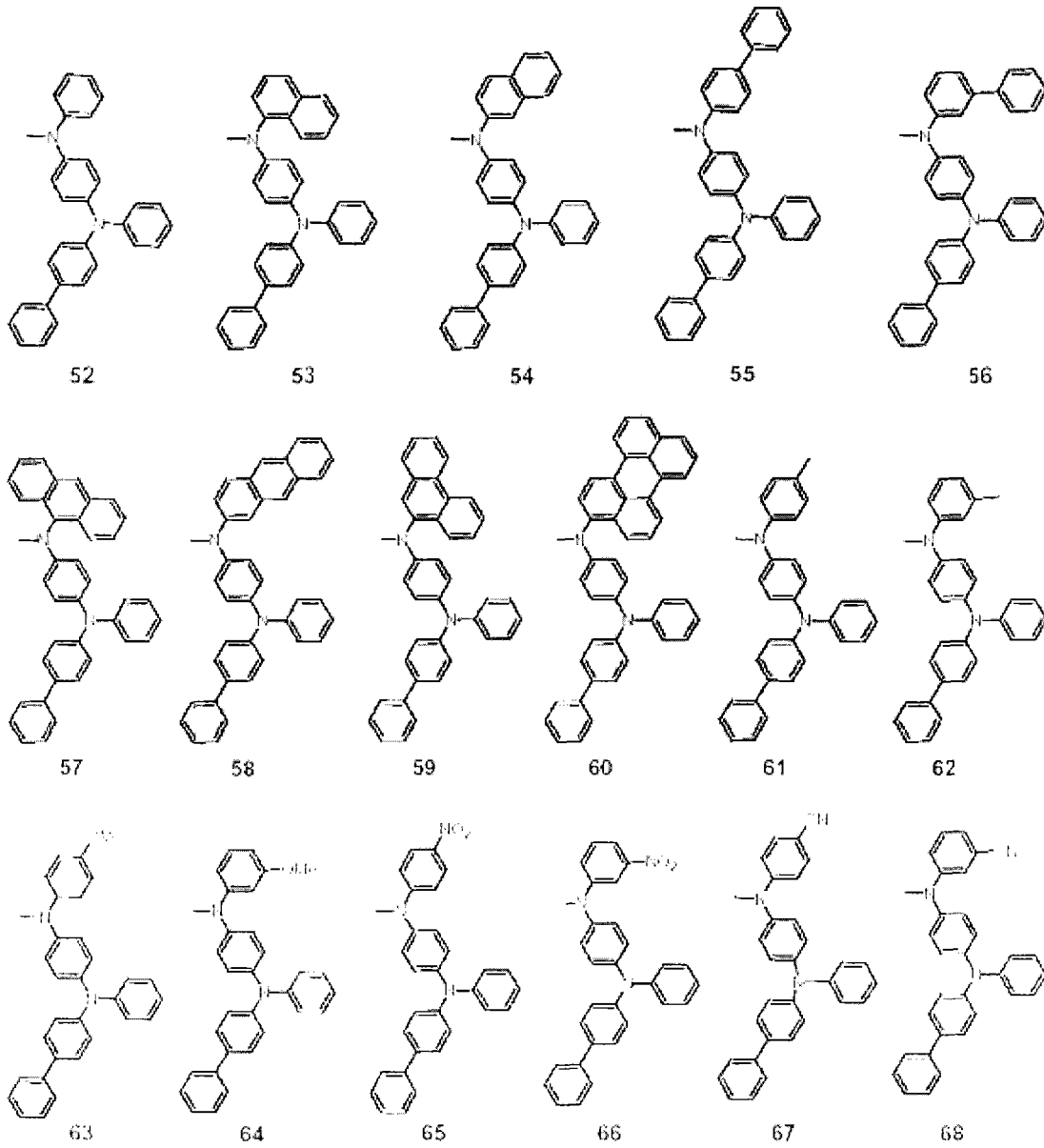


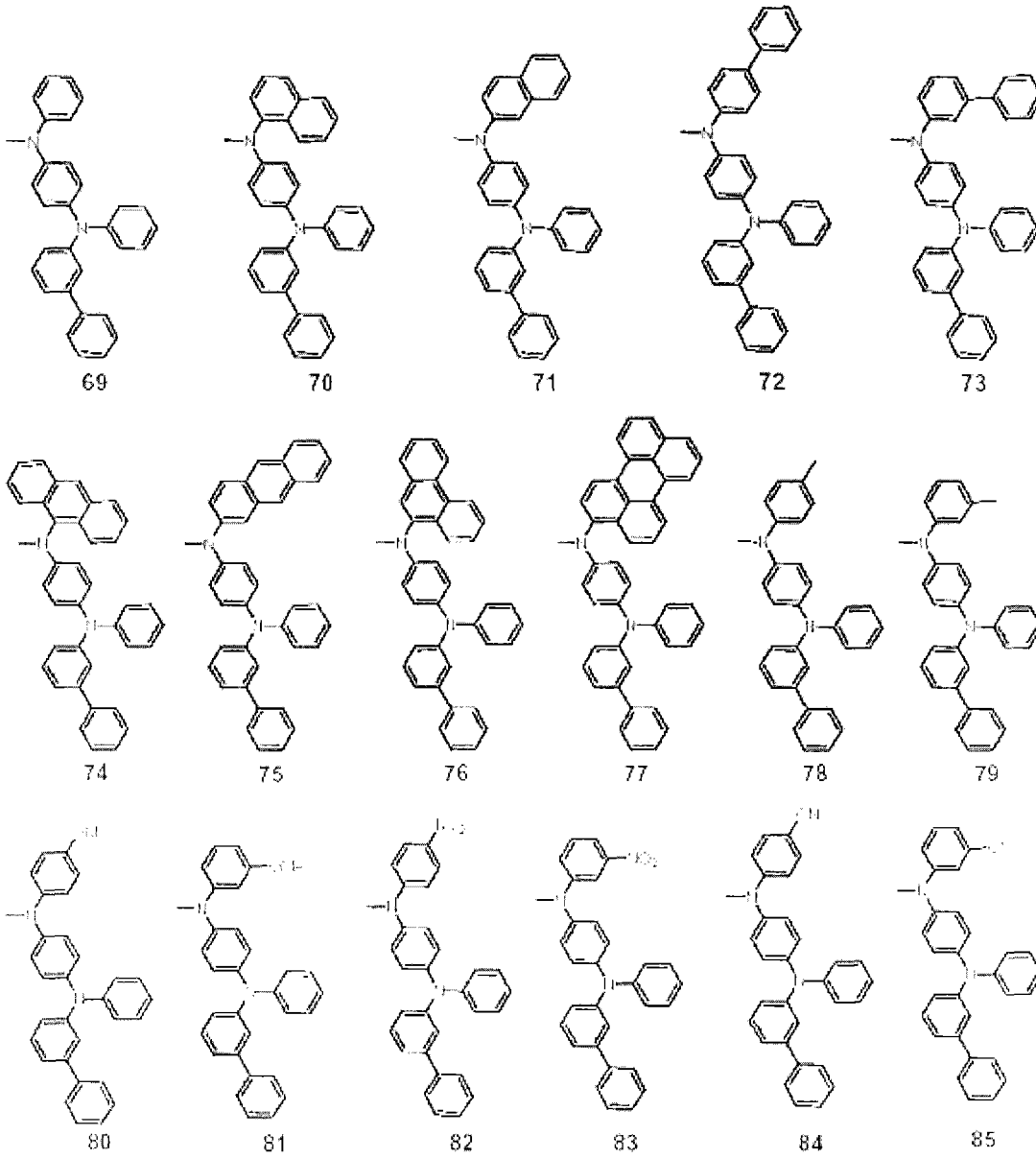
33

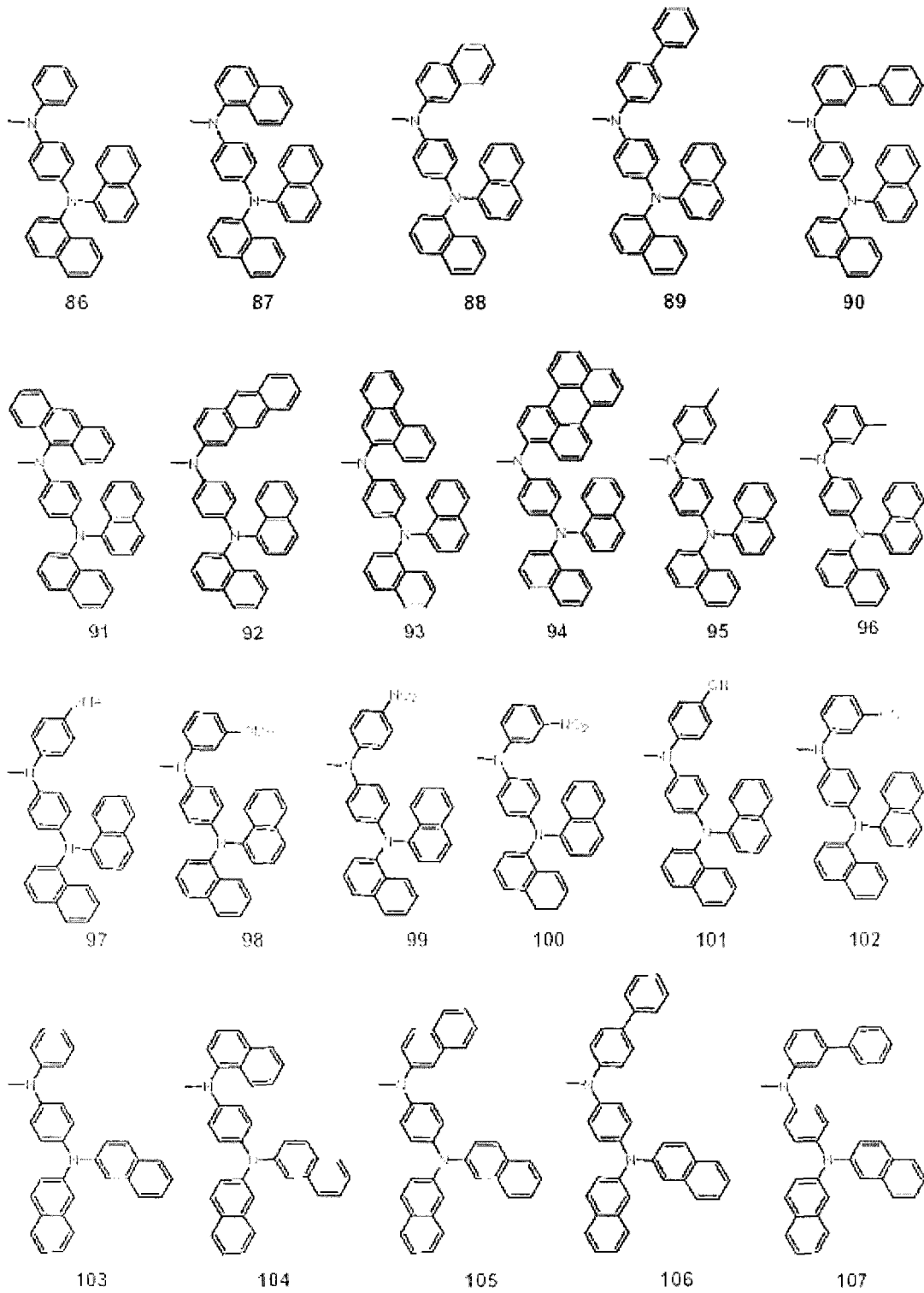


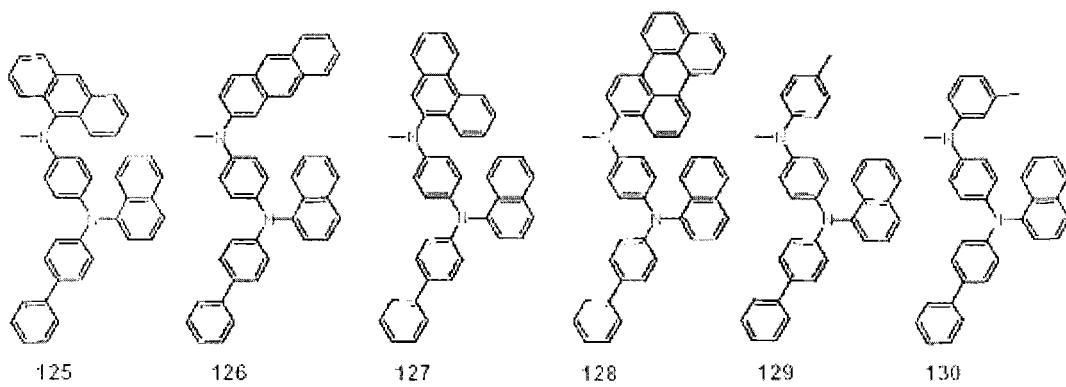
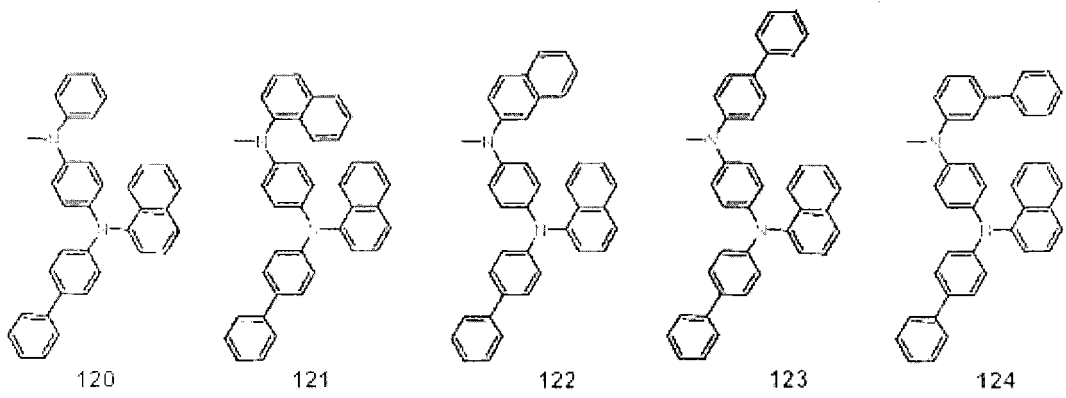
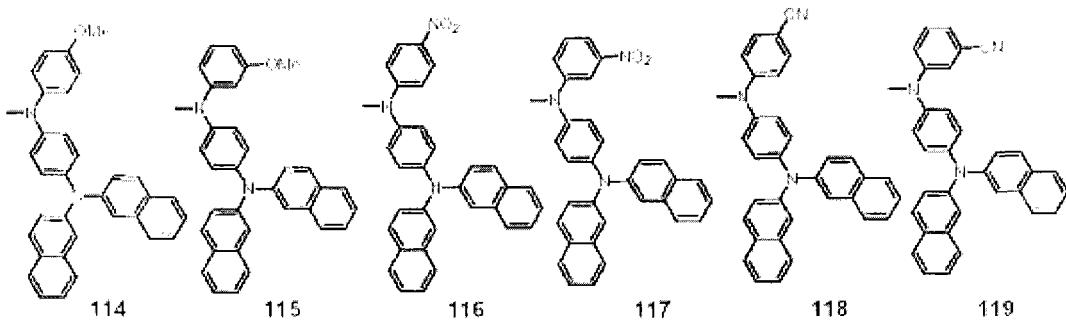
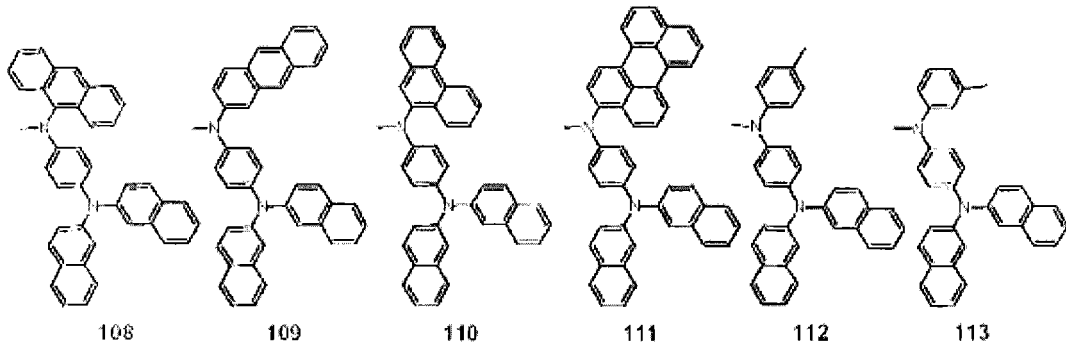
34

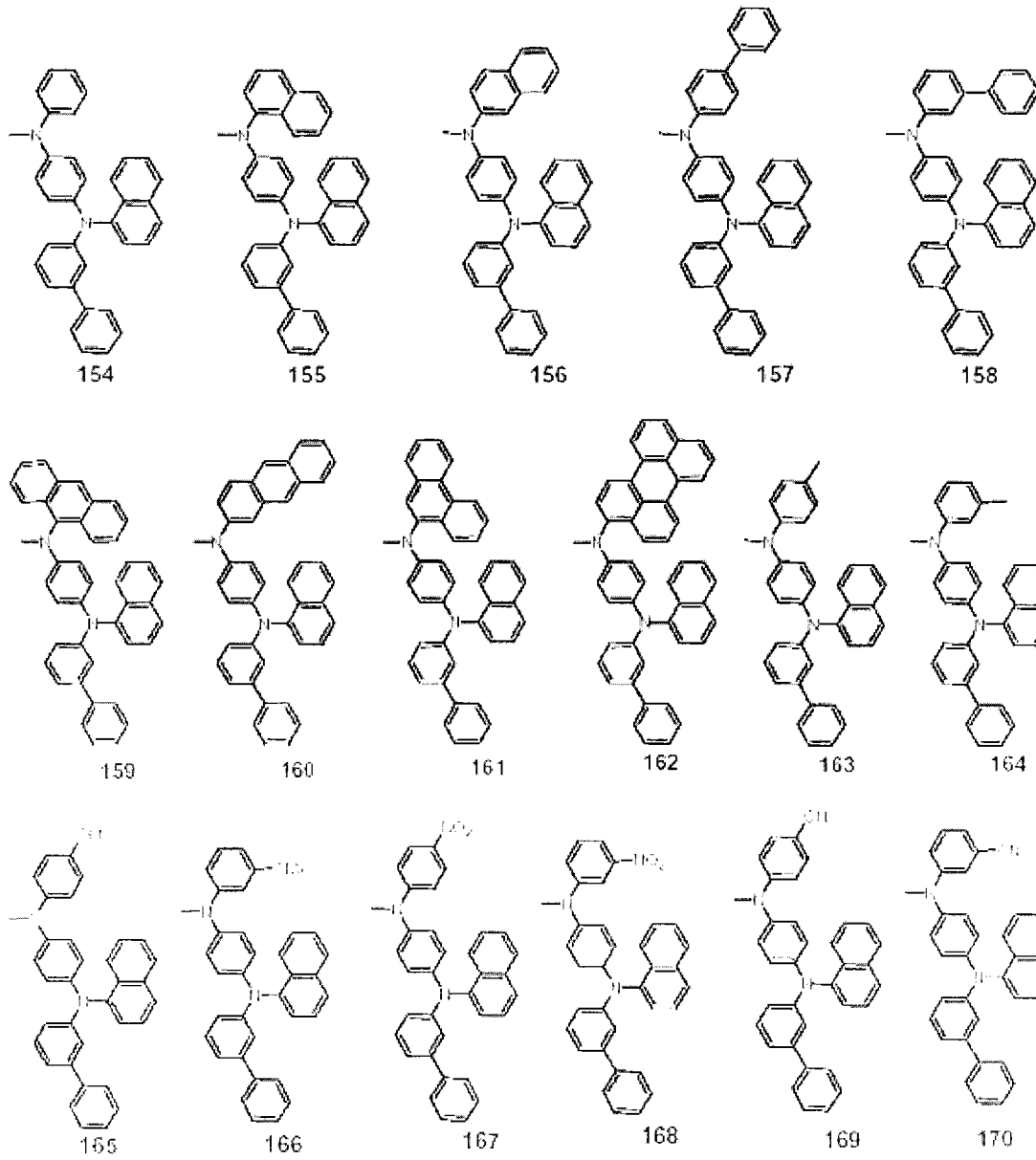


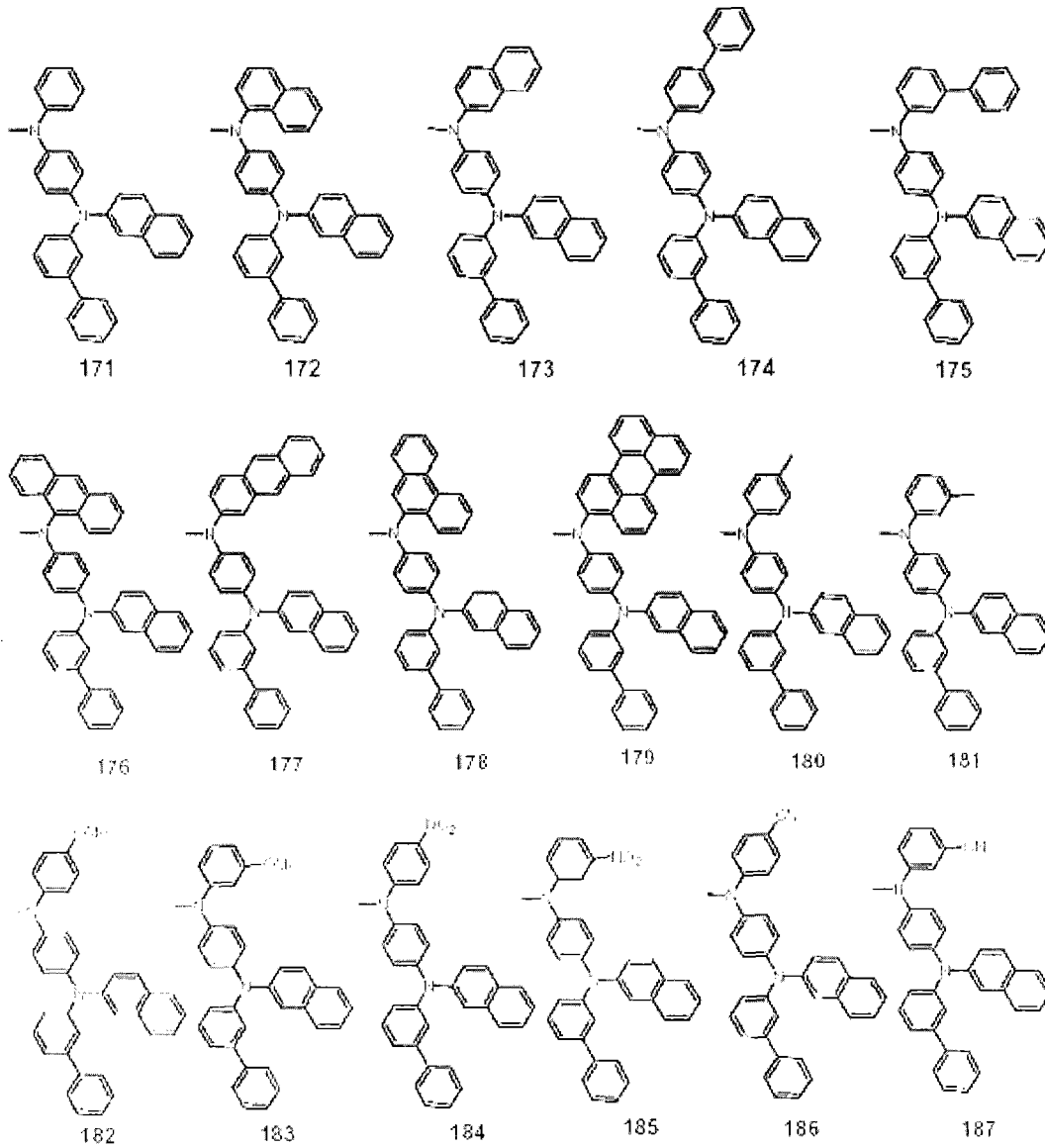


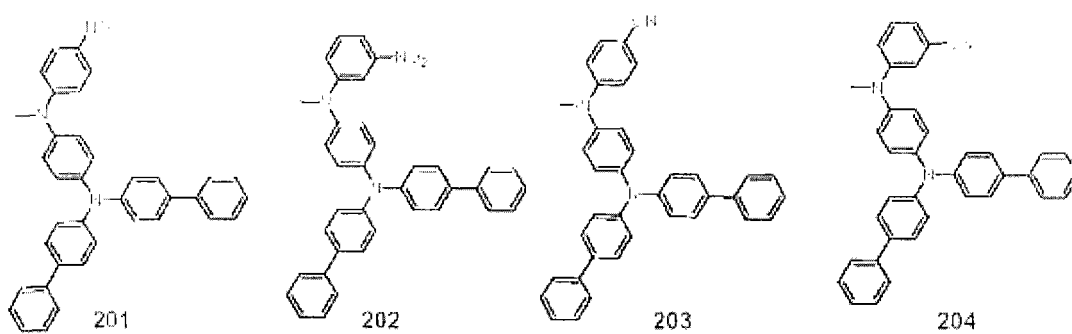
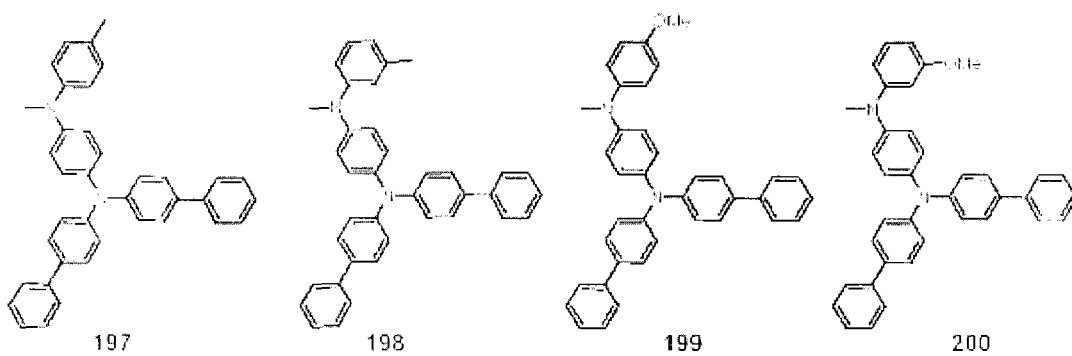
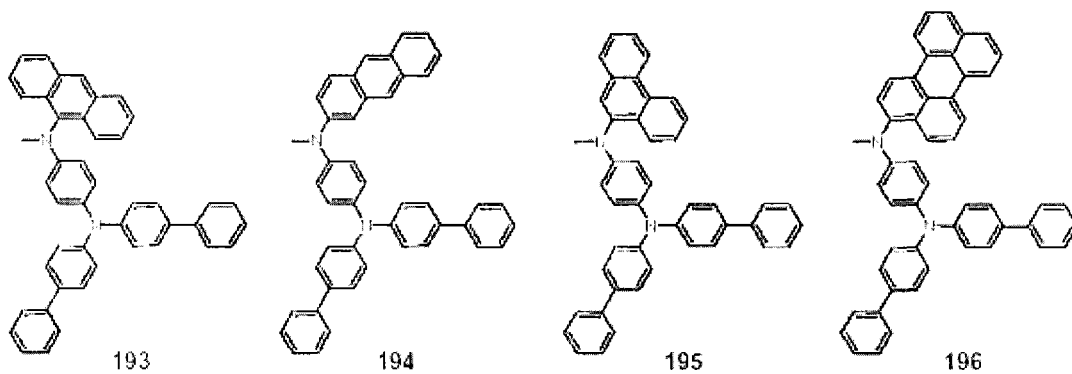
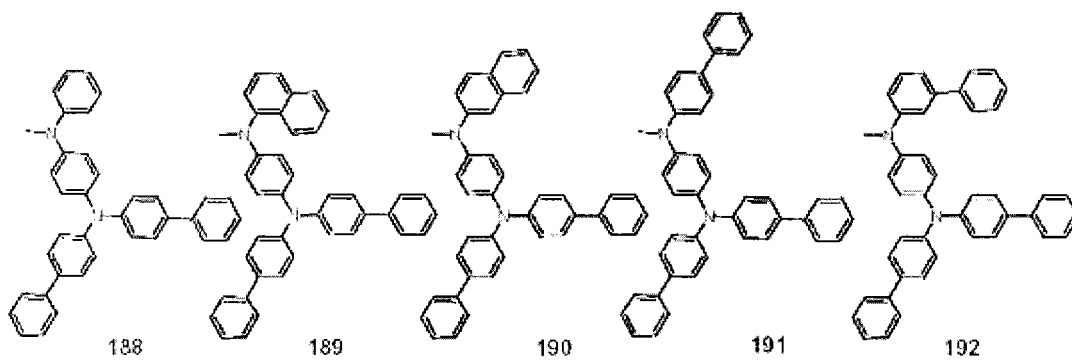


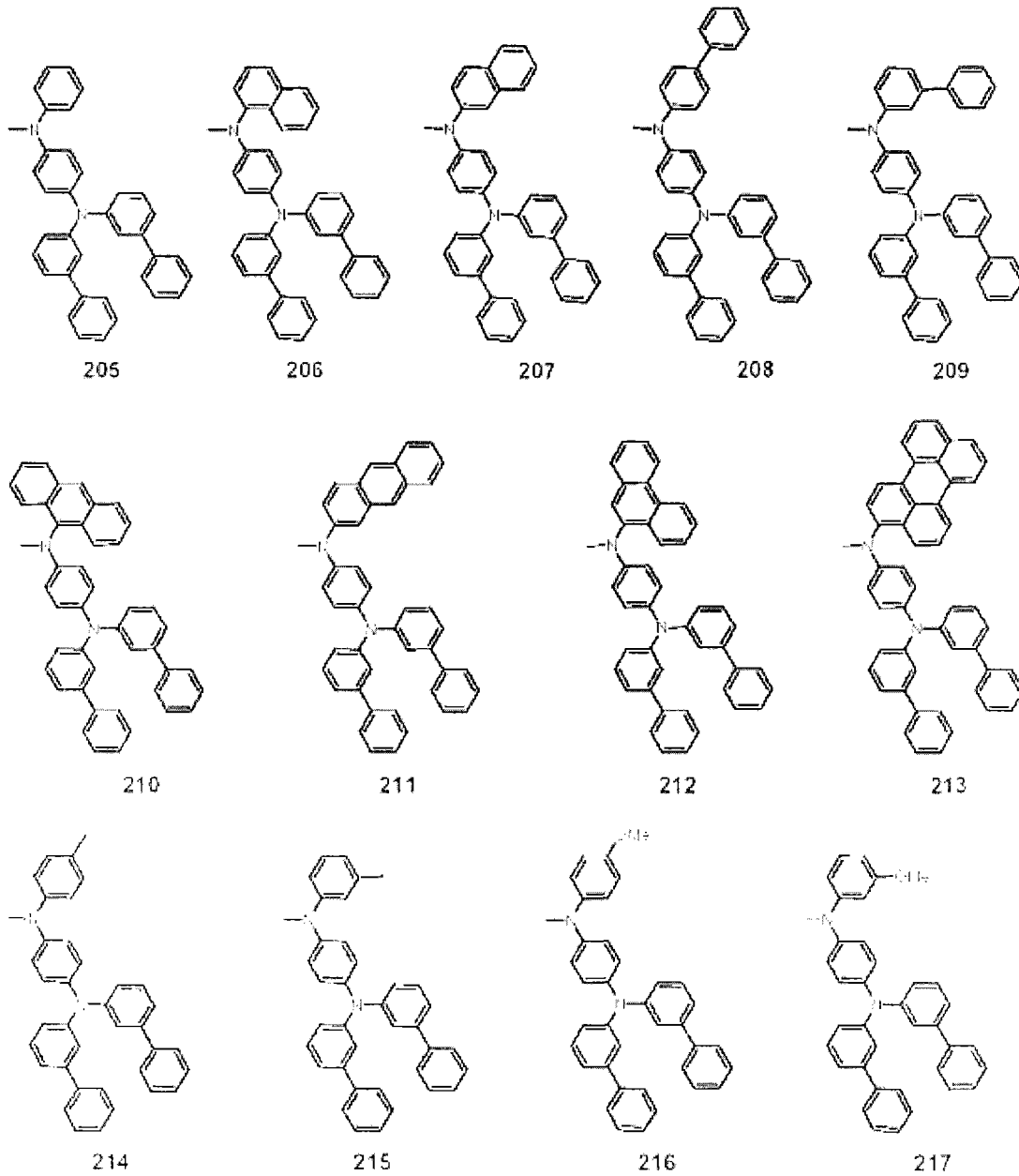


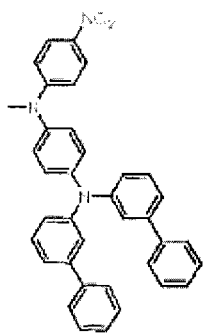




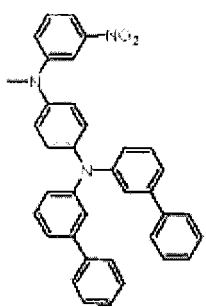




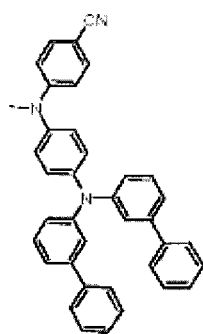




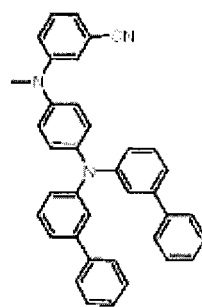
218



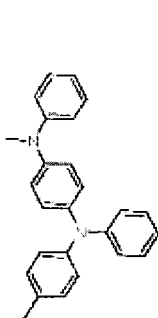
219



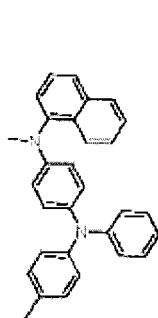
220



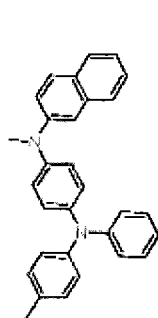
221



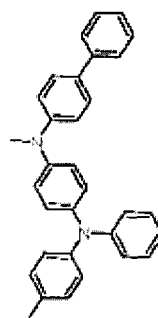
222



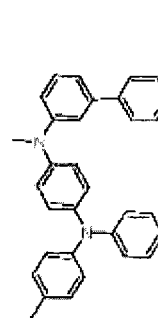
223



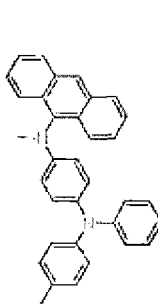
224



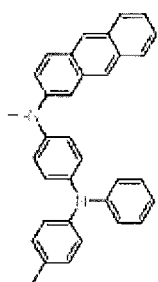
225



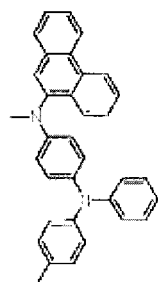
226



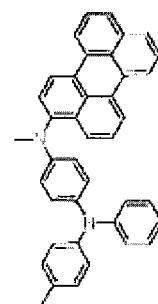
227



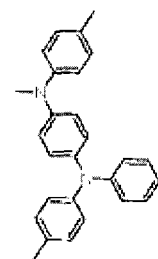
228



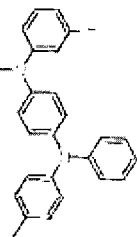
229



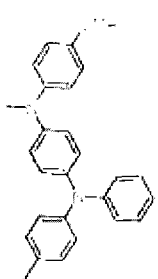
230



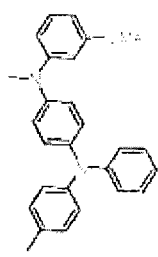
231



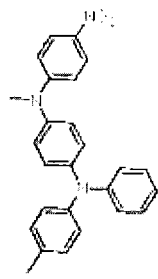
232



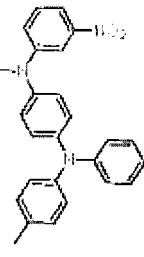
233



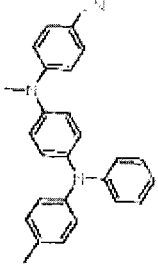
234



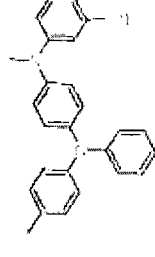
235



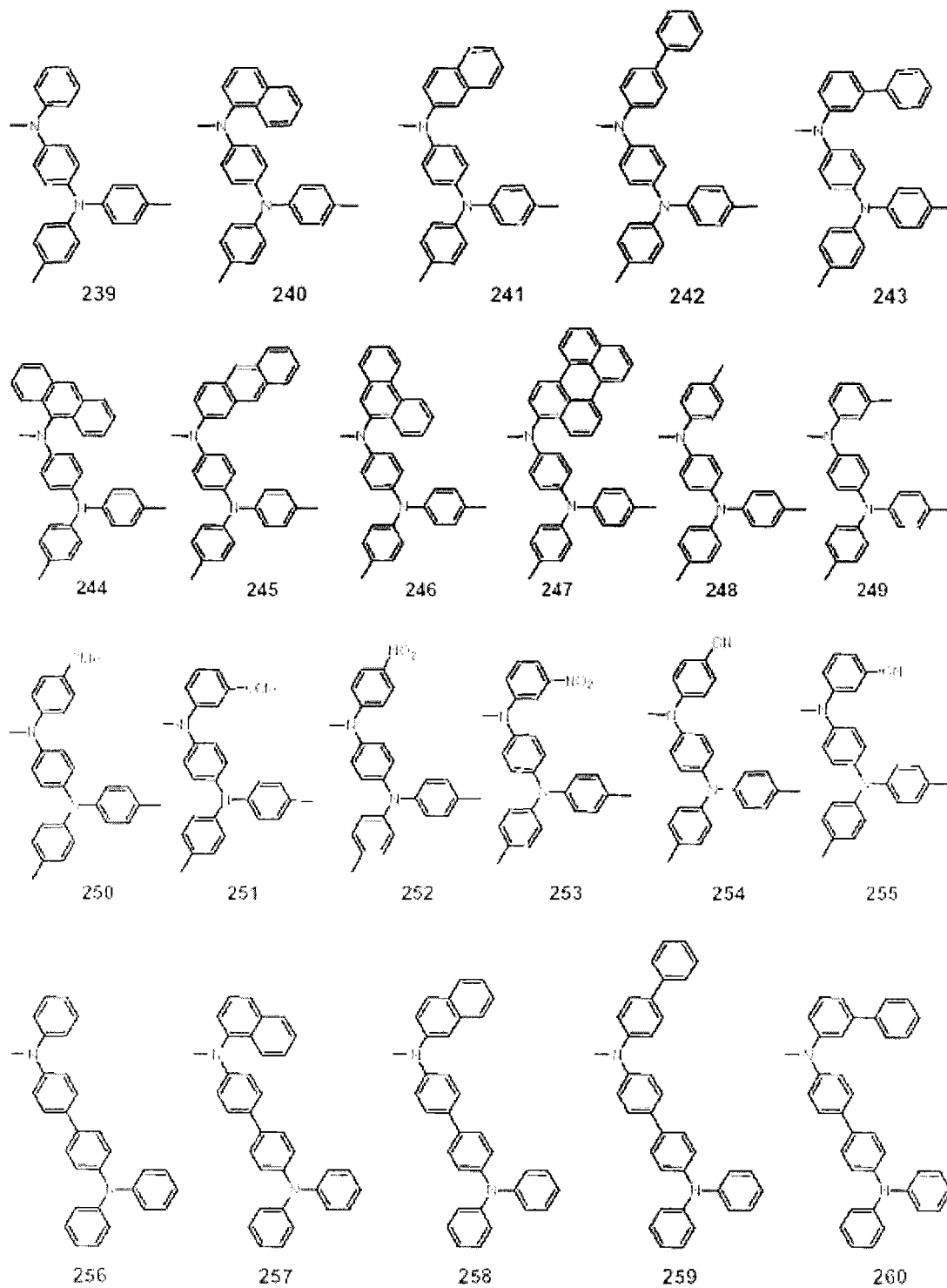
236

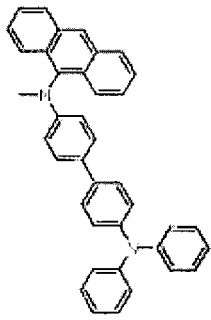


237

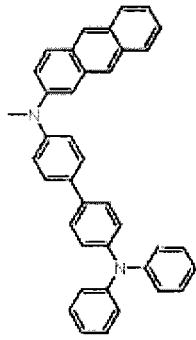


238

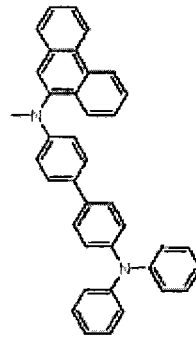




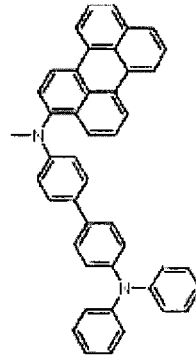
261



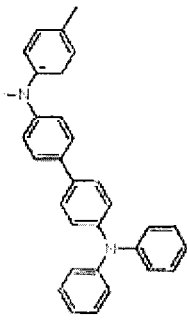
262



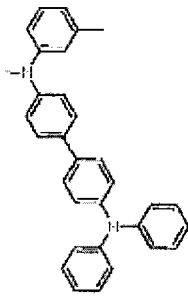
263



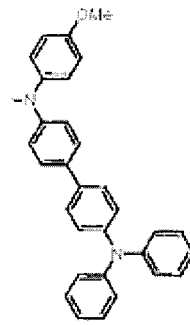
264



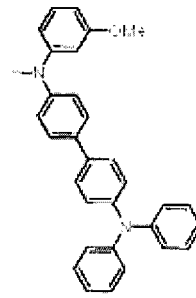
265



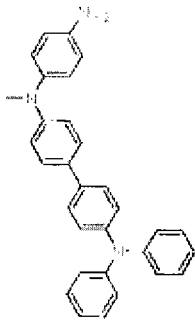
266



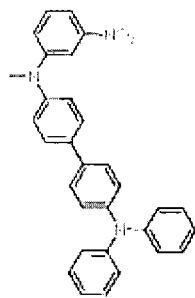
267



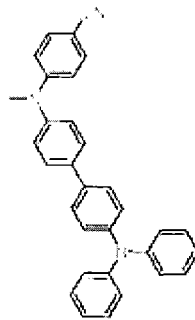
268



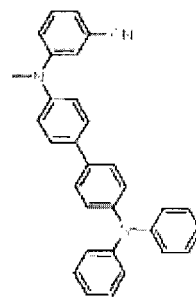
269



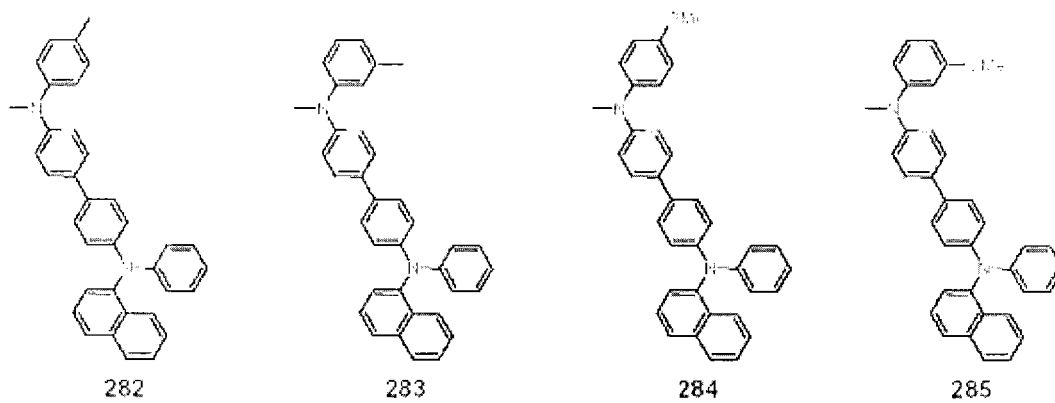
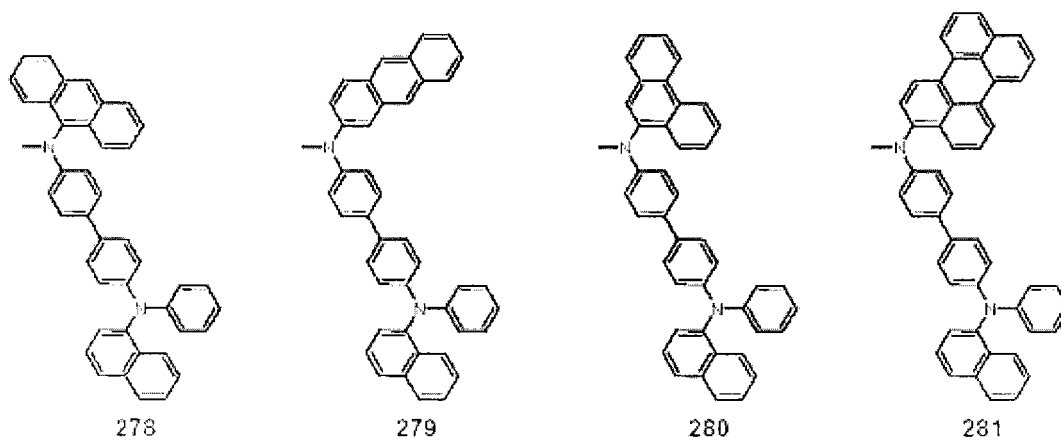
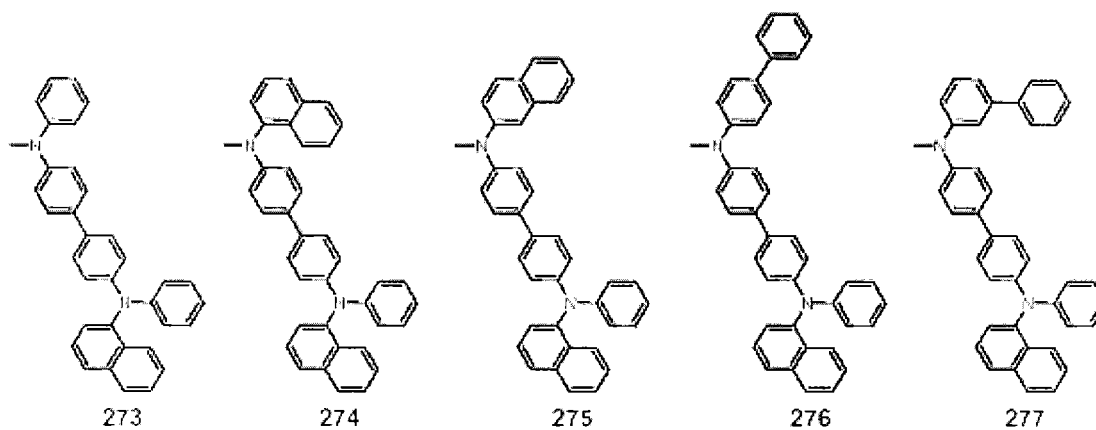
270

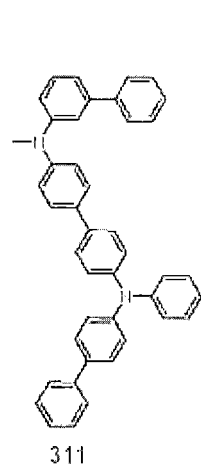
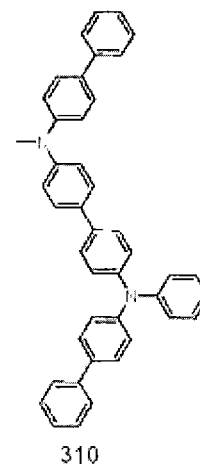
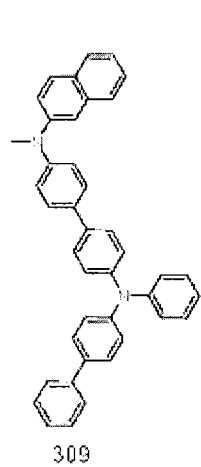
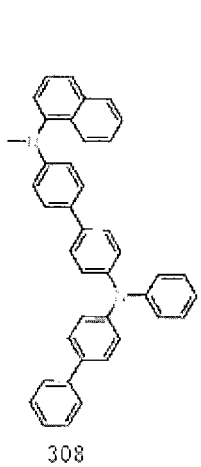
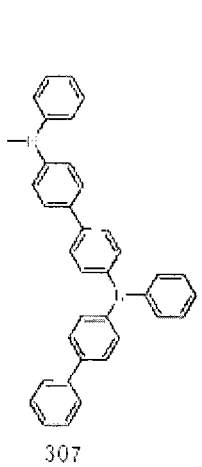
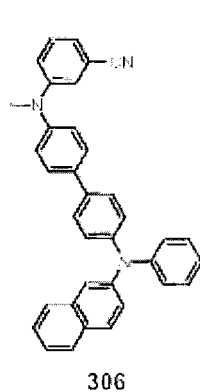
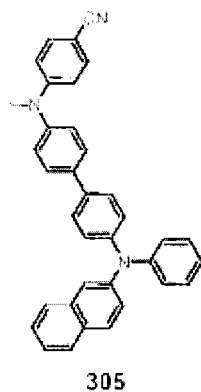
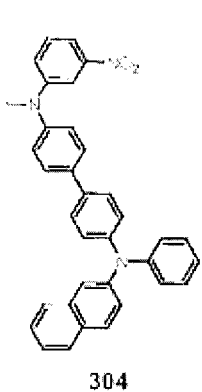
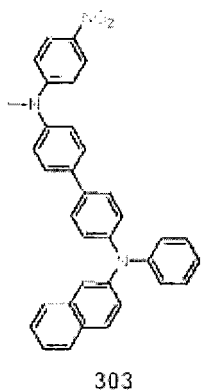
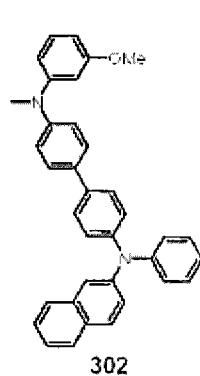
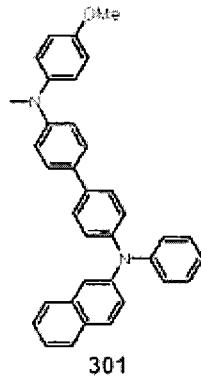
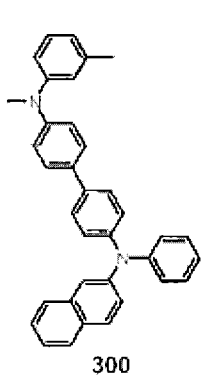
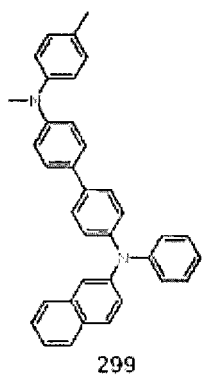


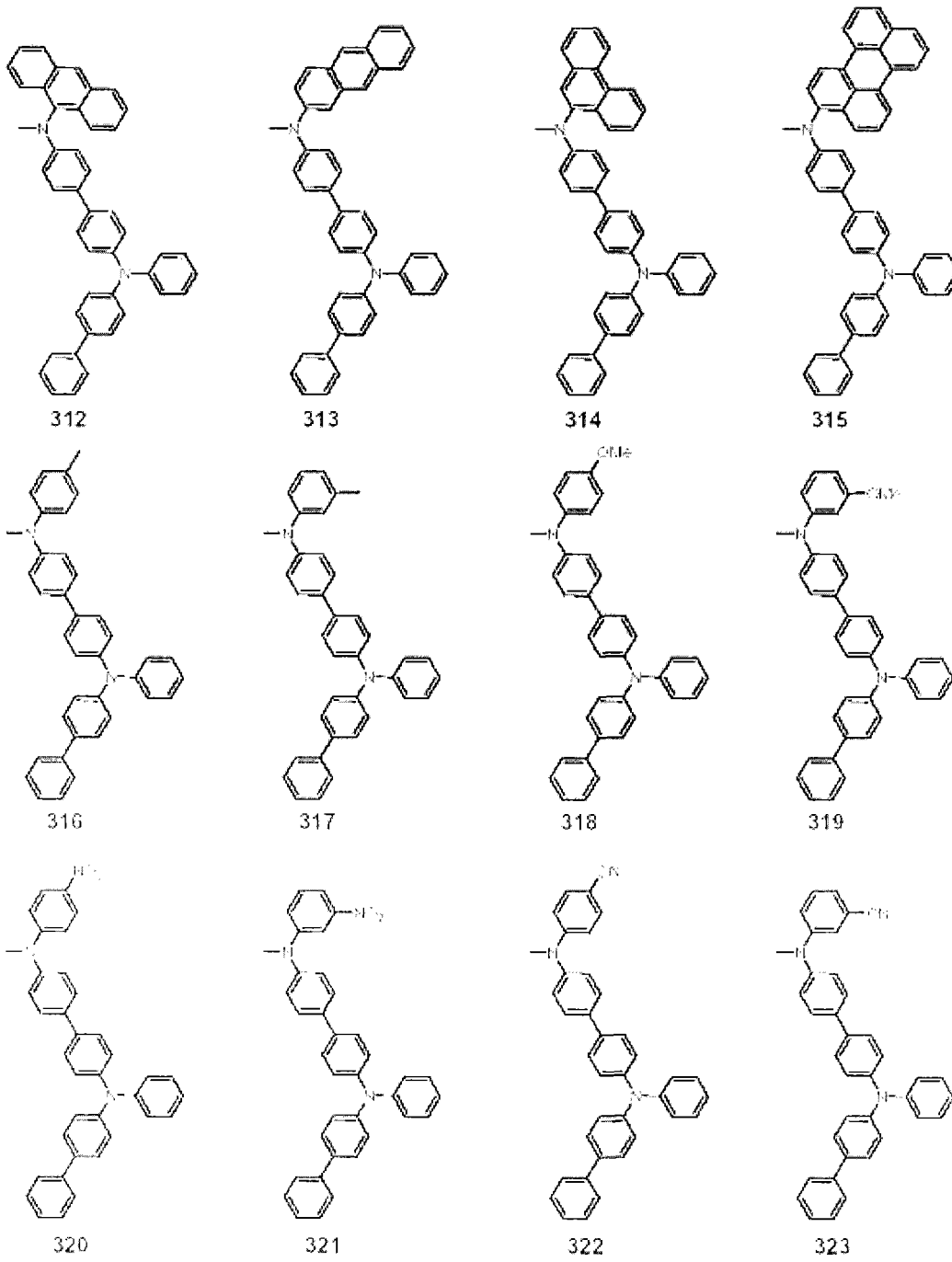
271

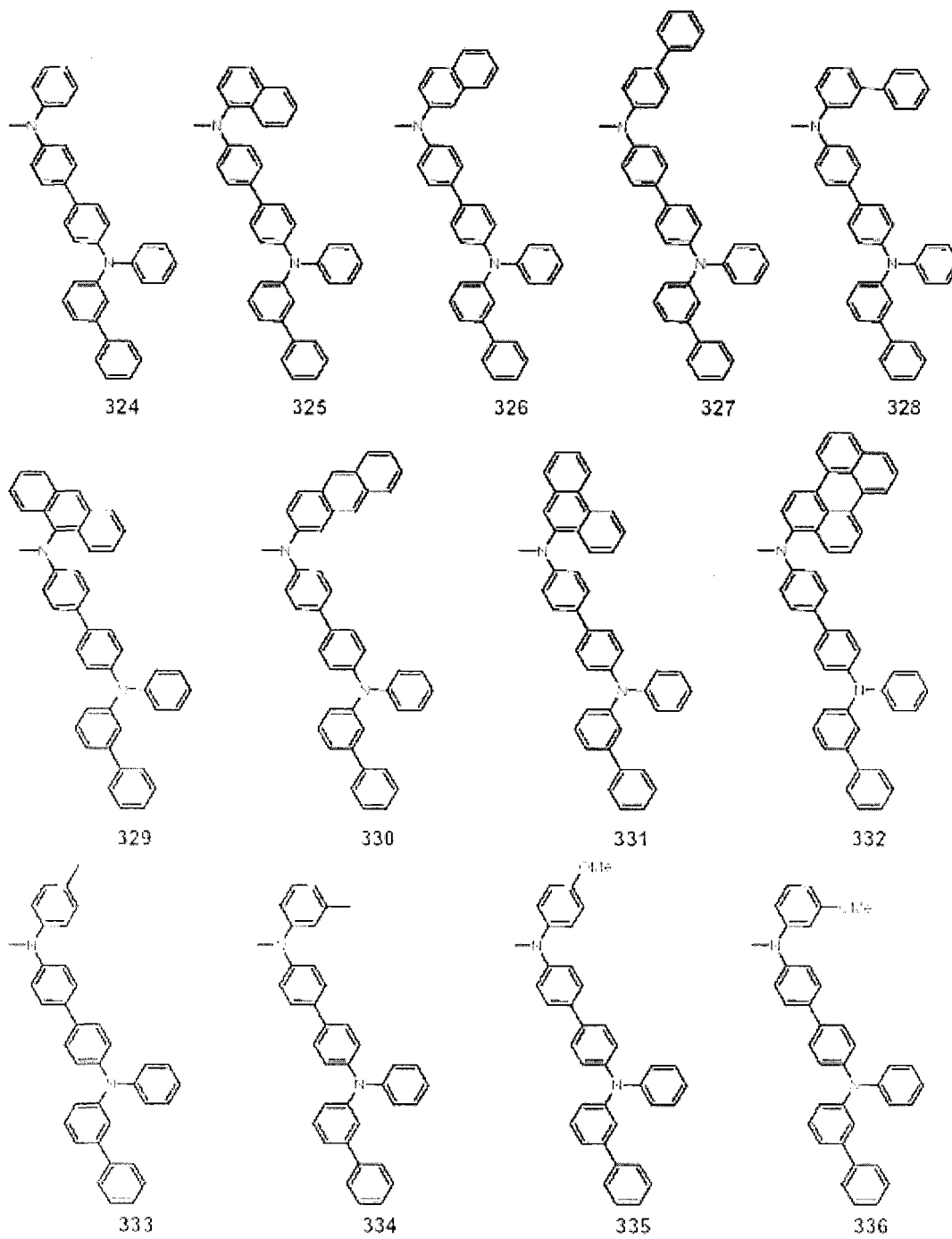


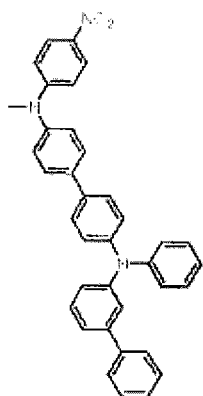
272



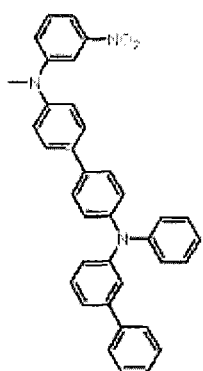




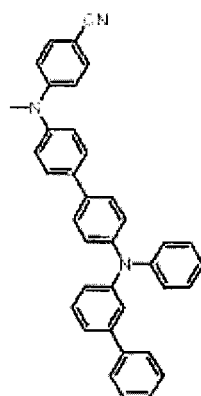




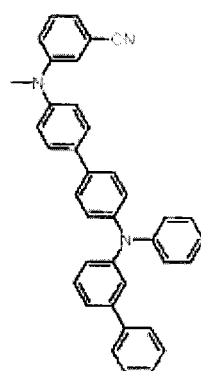
337



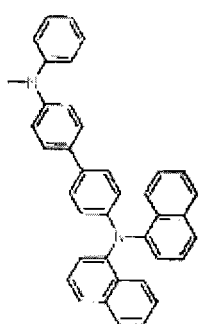
338



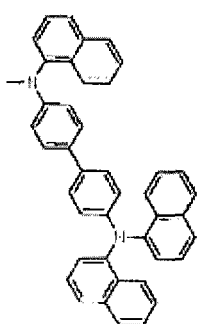
339



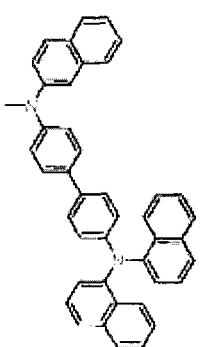
340



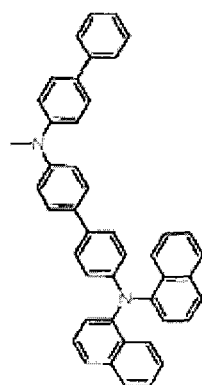
341



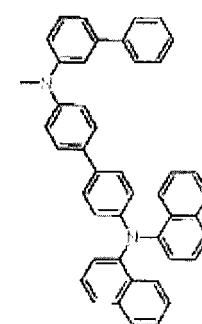
342



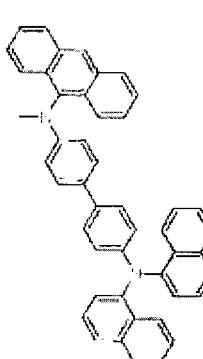
343



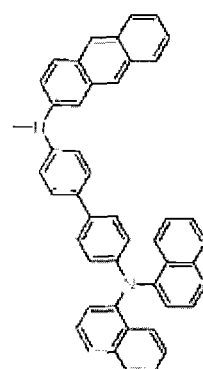
344



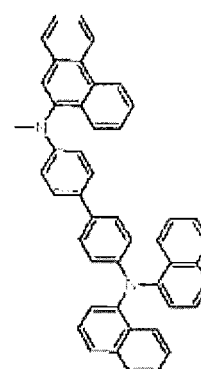
345



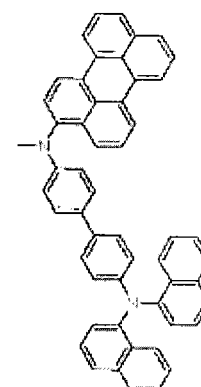
346



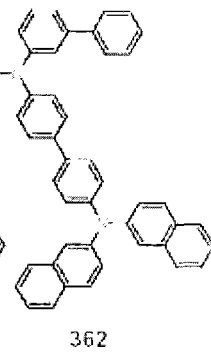
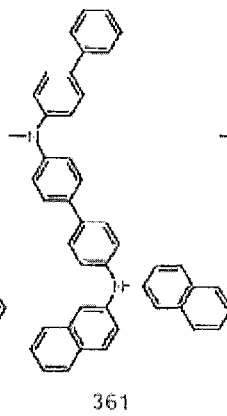
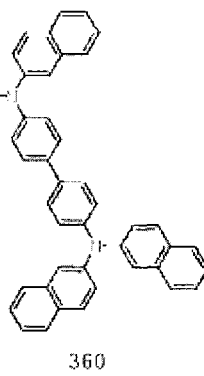
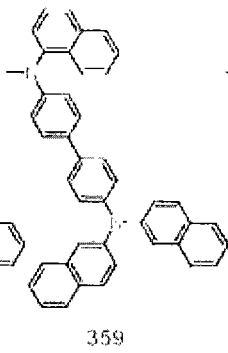
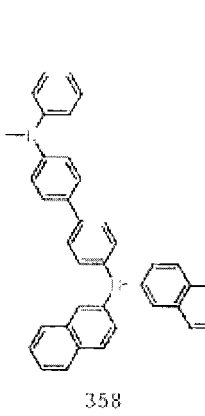
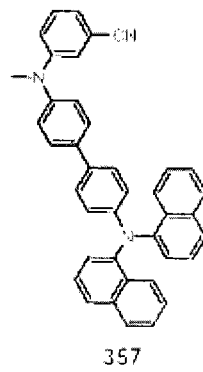
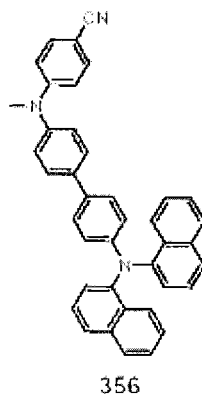
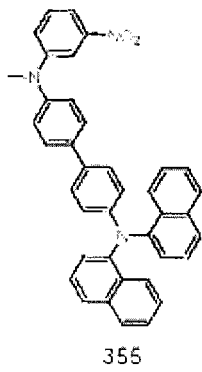
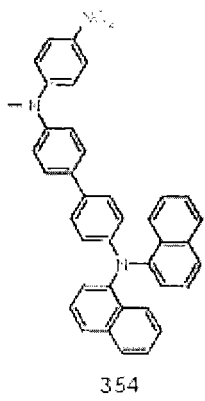
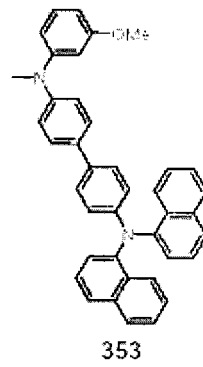
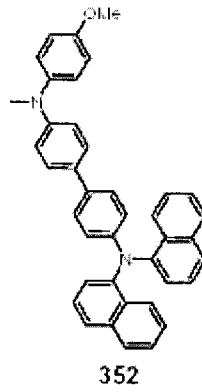
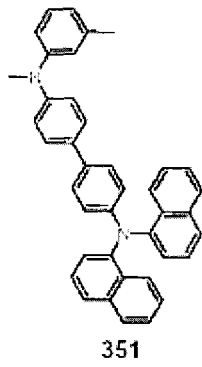
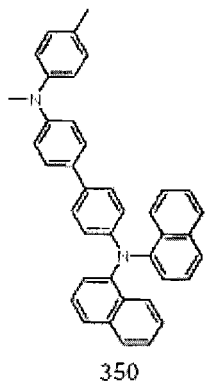
347

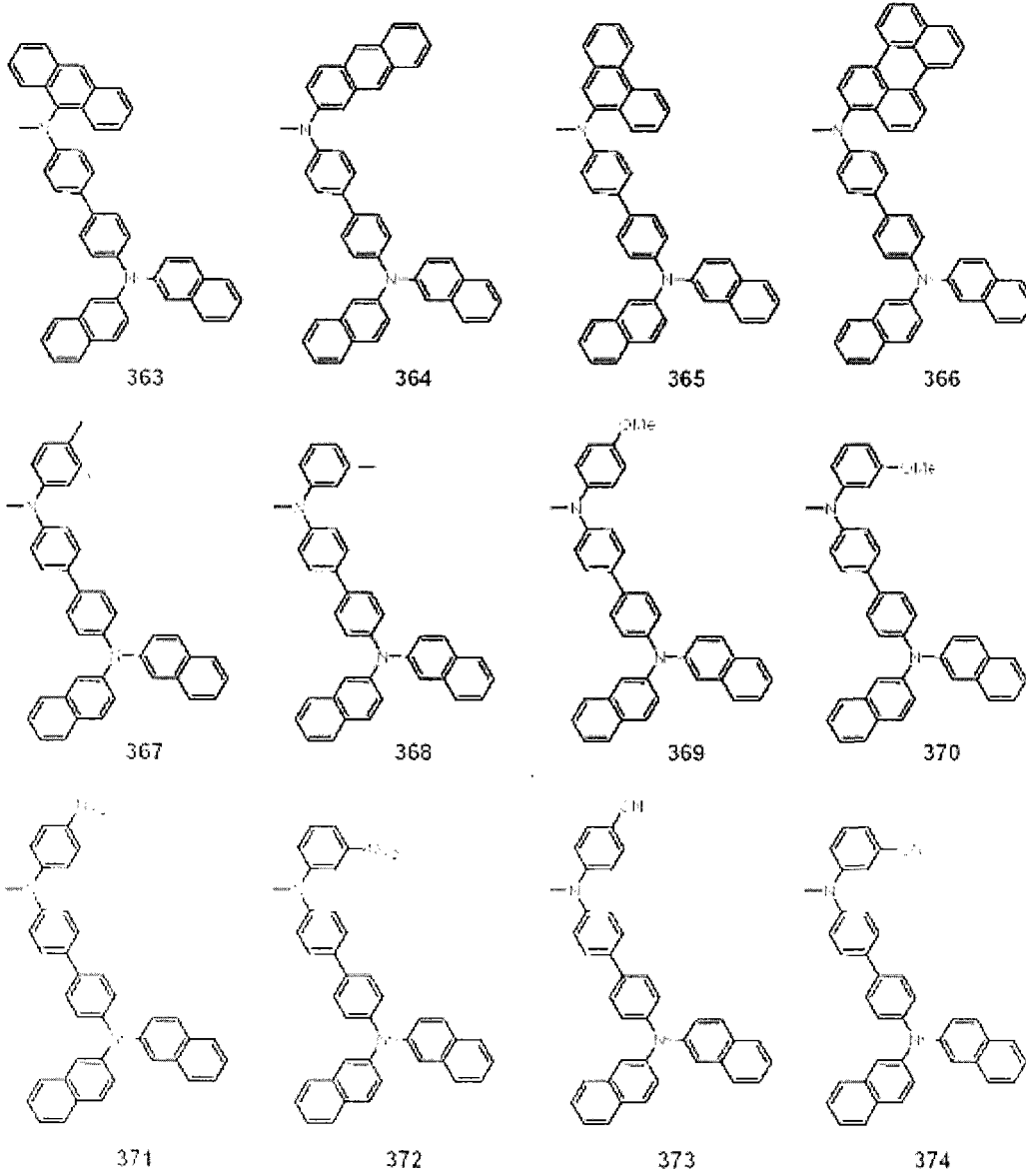


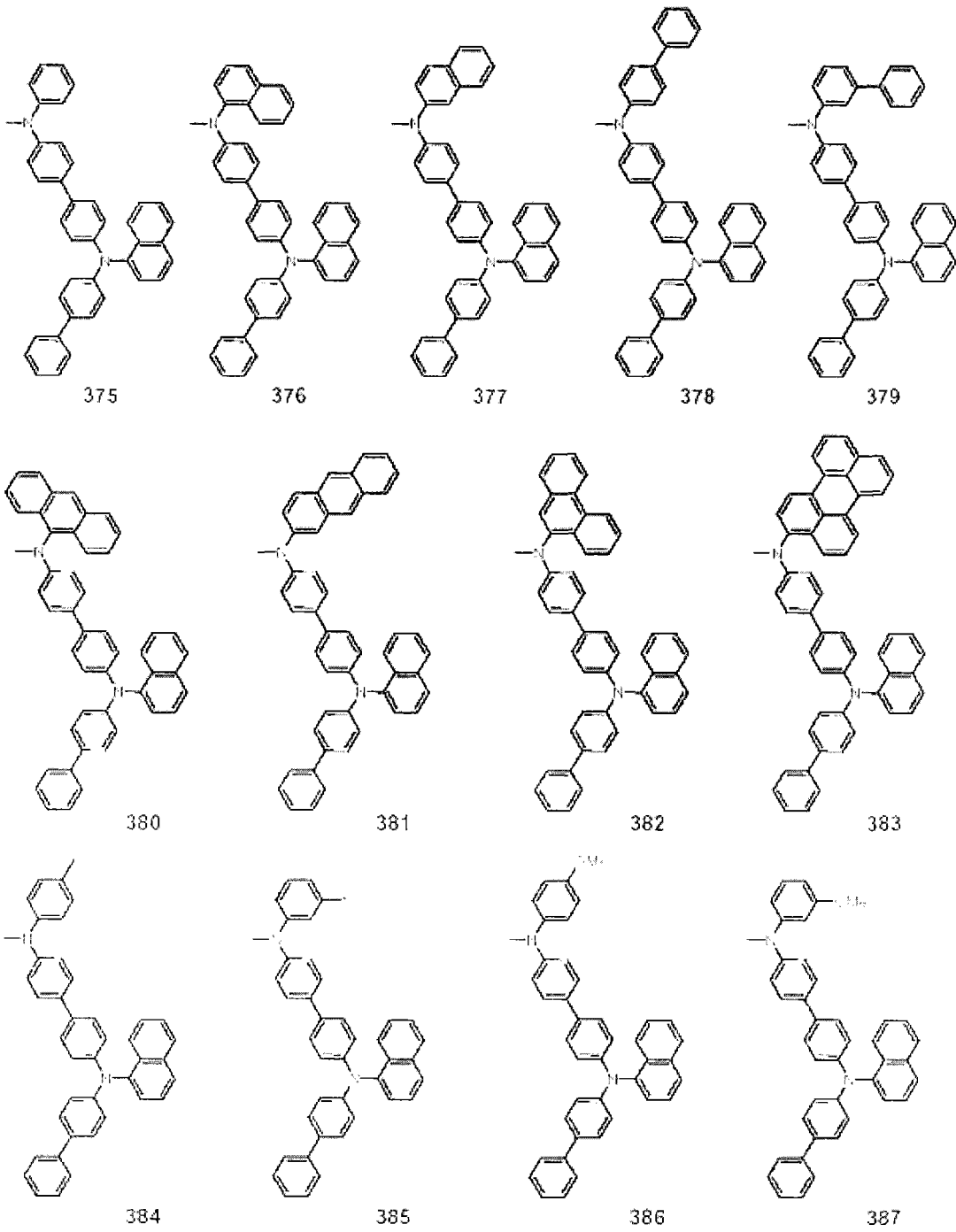
348

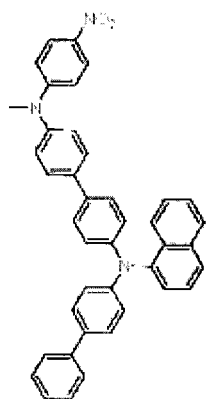


349

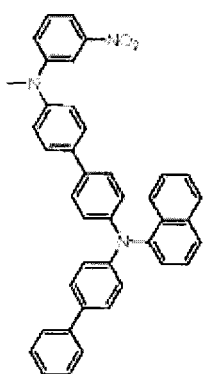




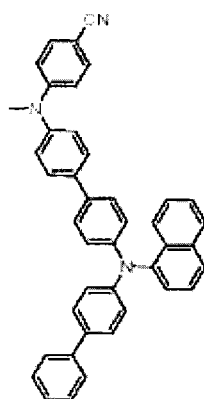




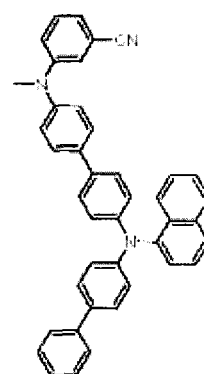
388



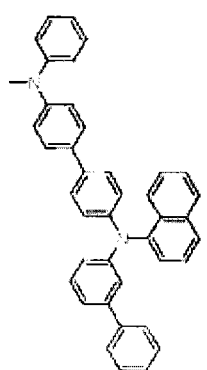
389



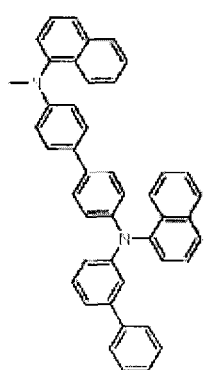
390



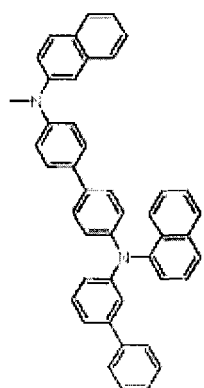
391



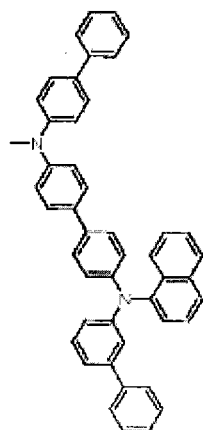
392



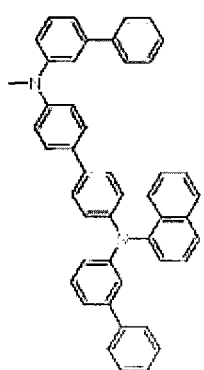
393



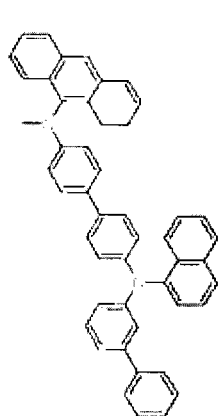
394



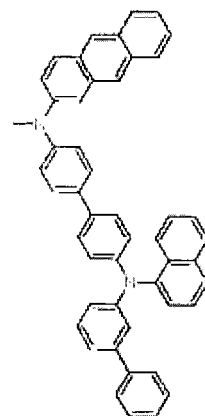
395



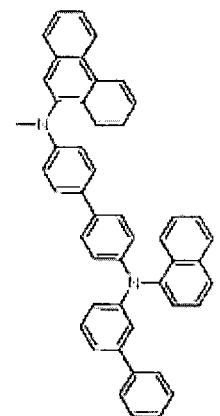
396



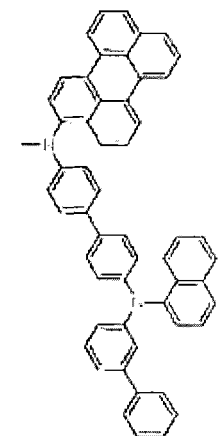
397



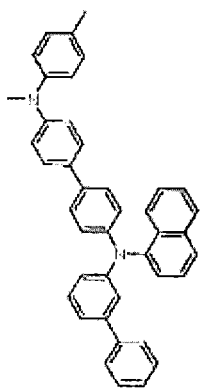
398



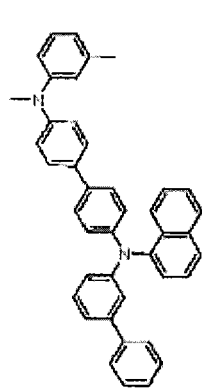
399



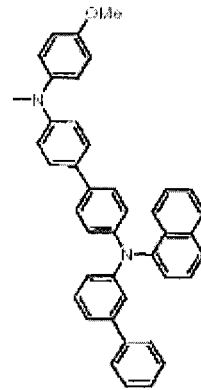
400



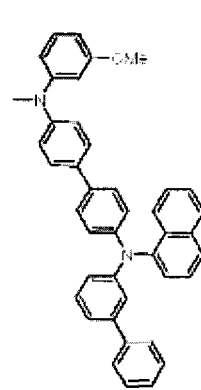
401



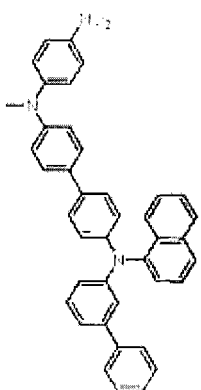
402



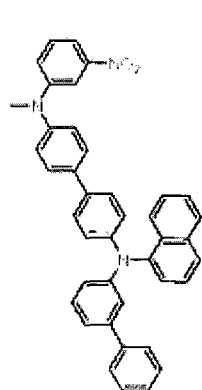
403



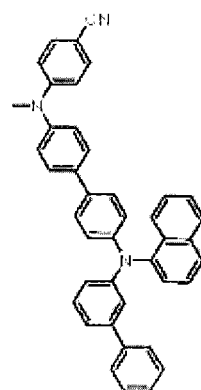
404



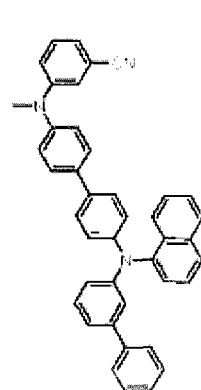
405



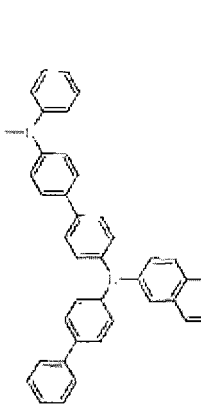
406



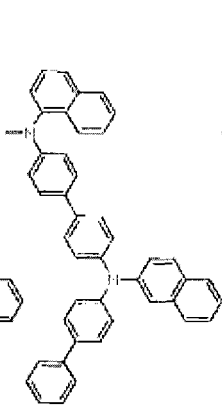
407



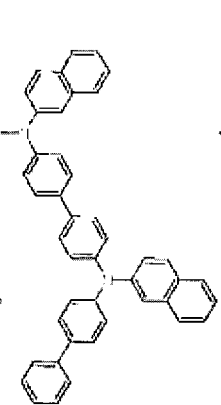
408



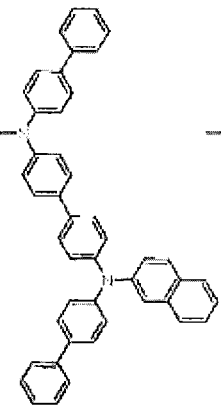
409



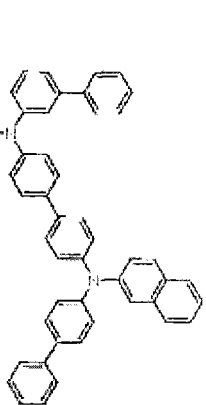
410



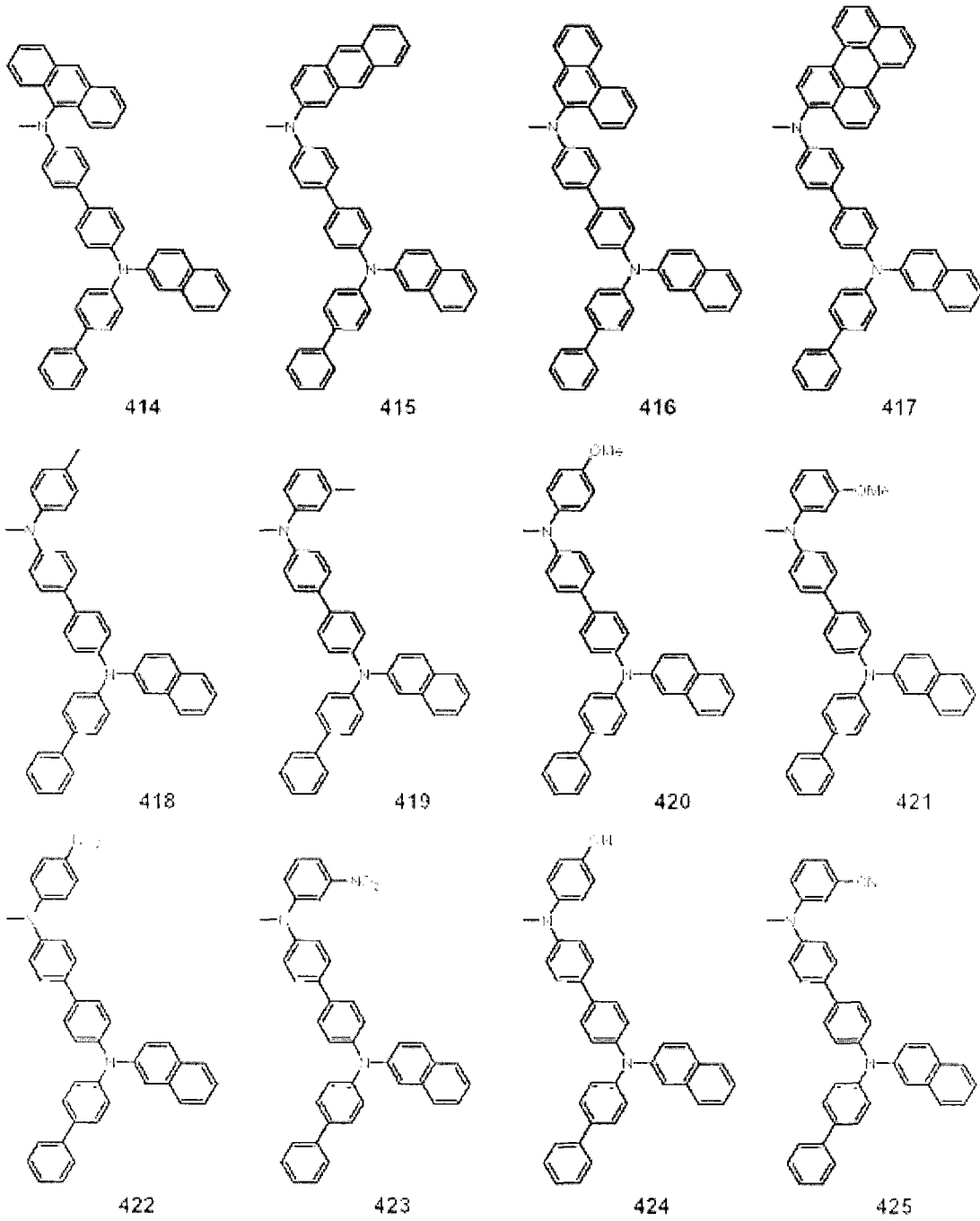
411

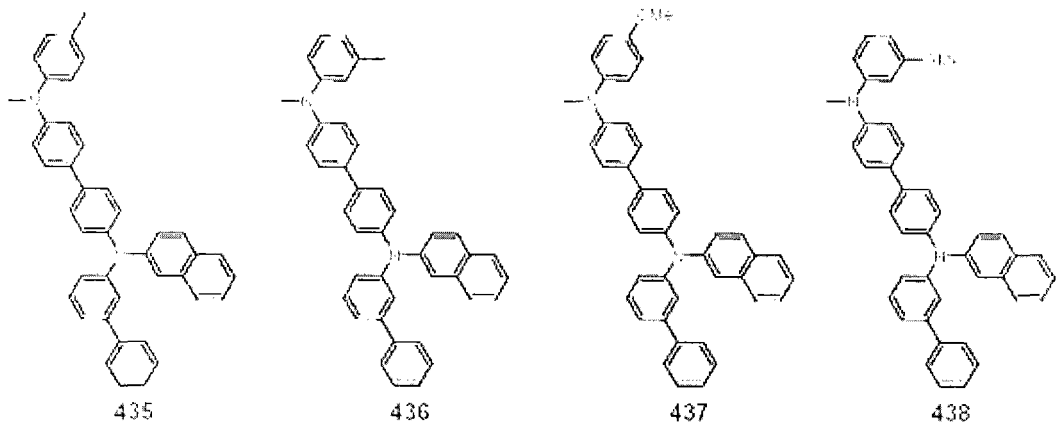
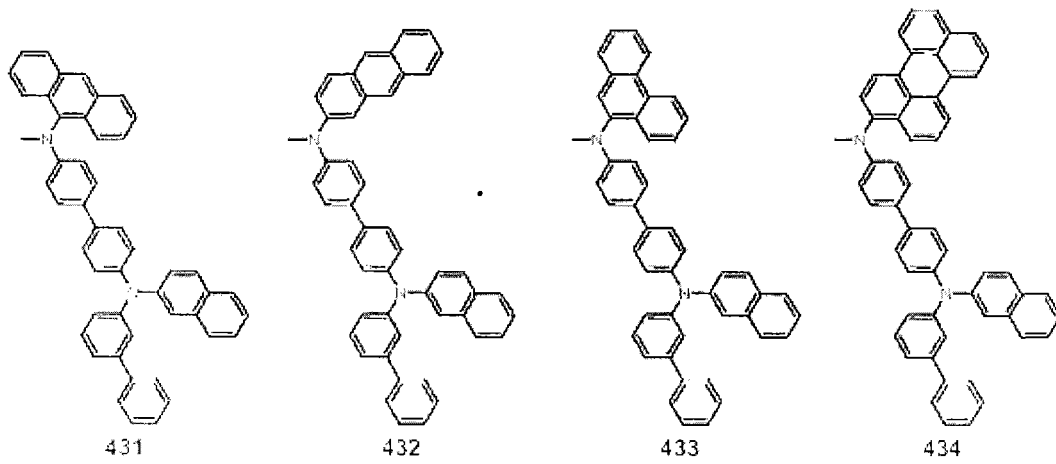
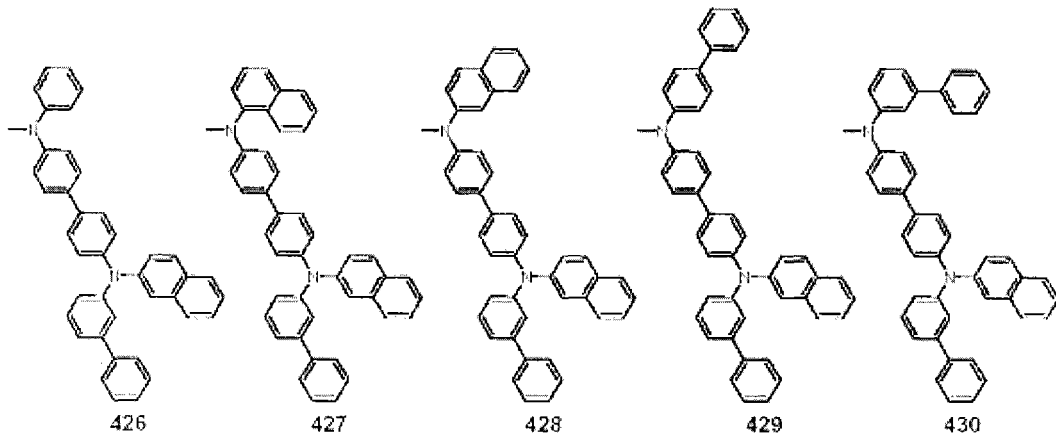


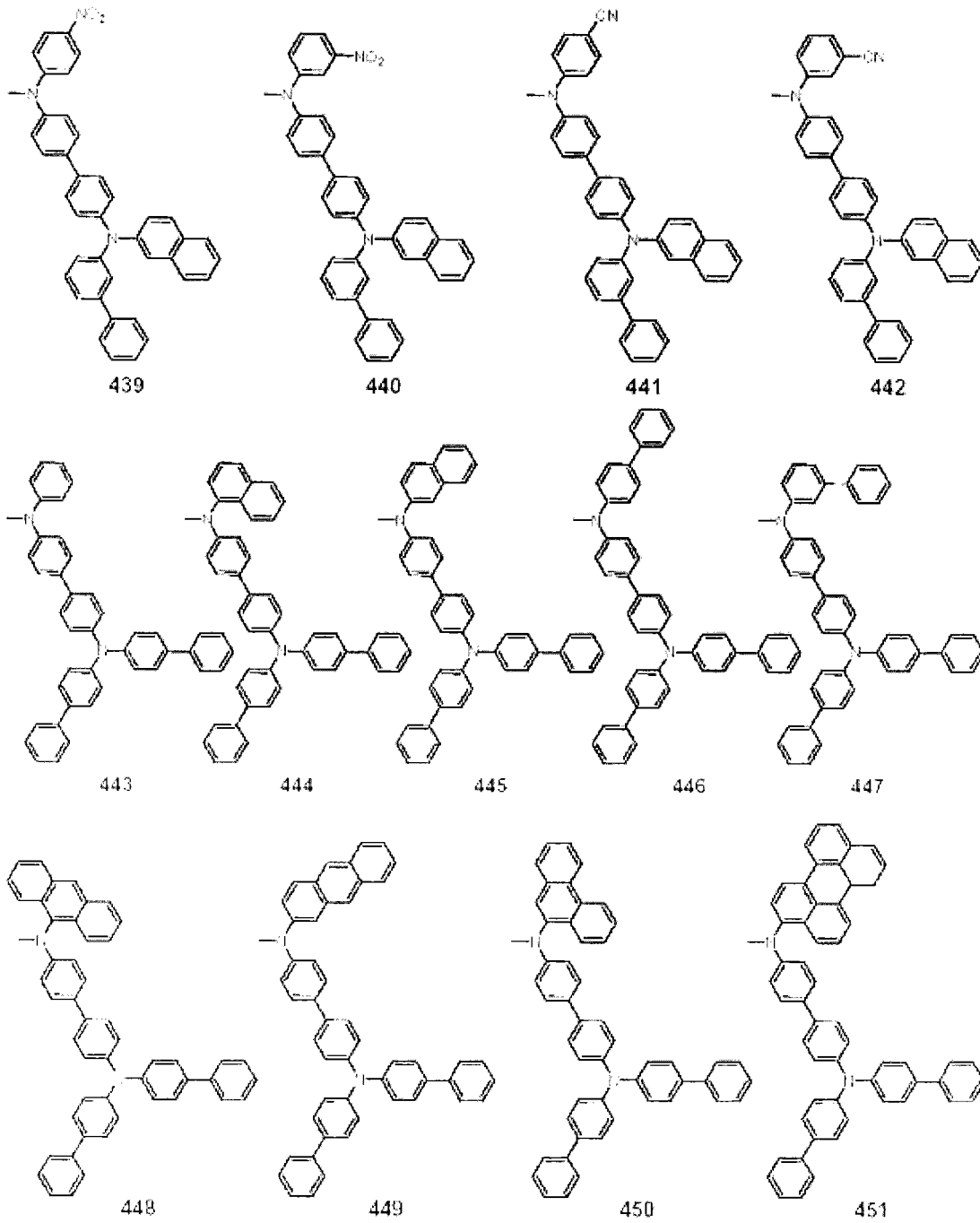
412

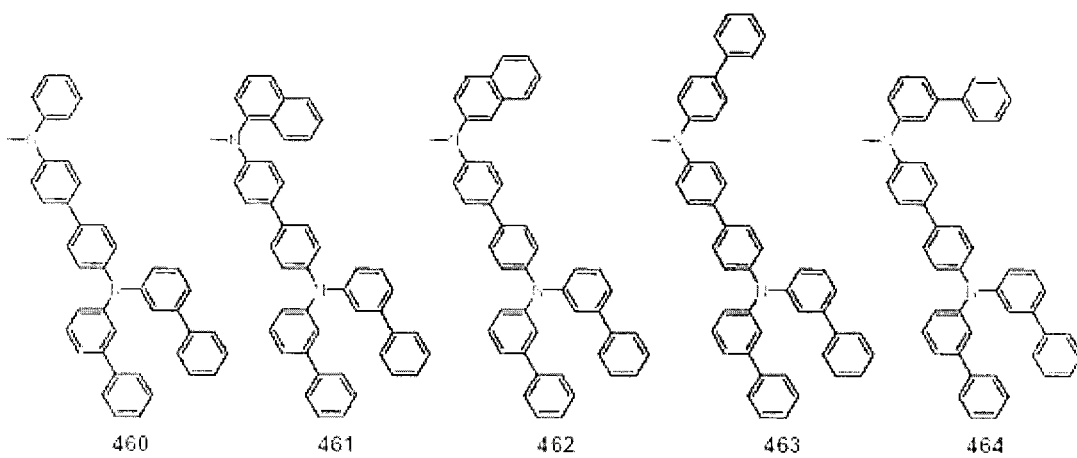
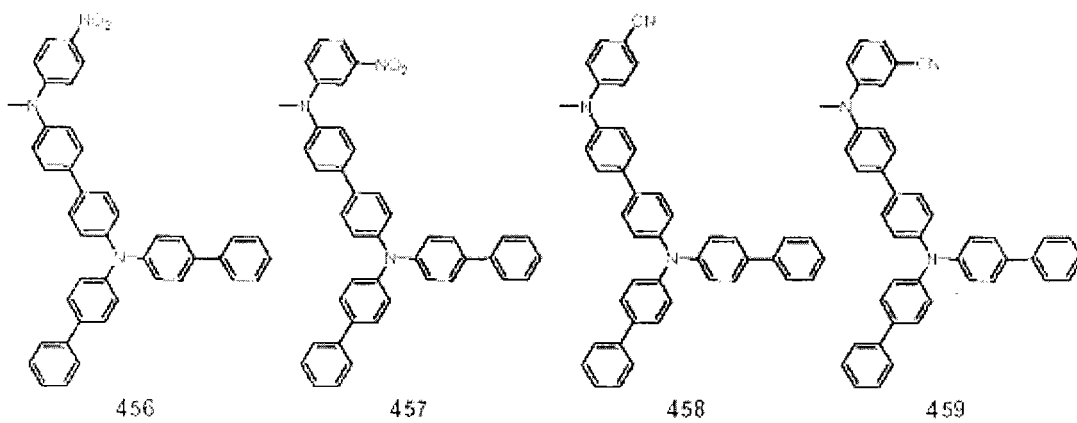
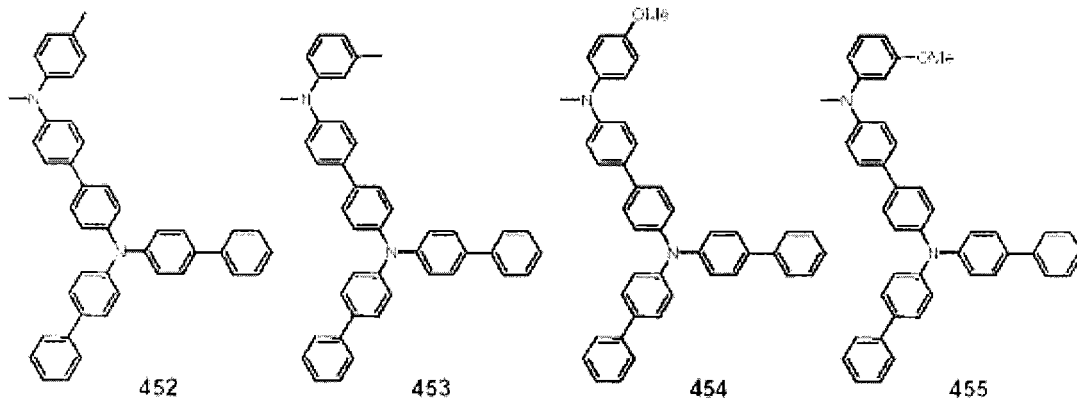


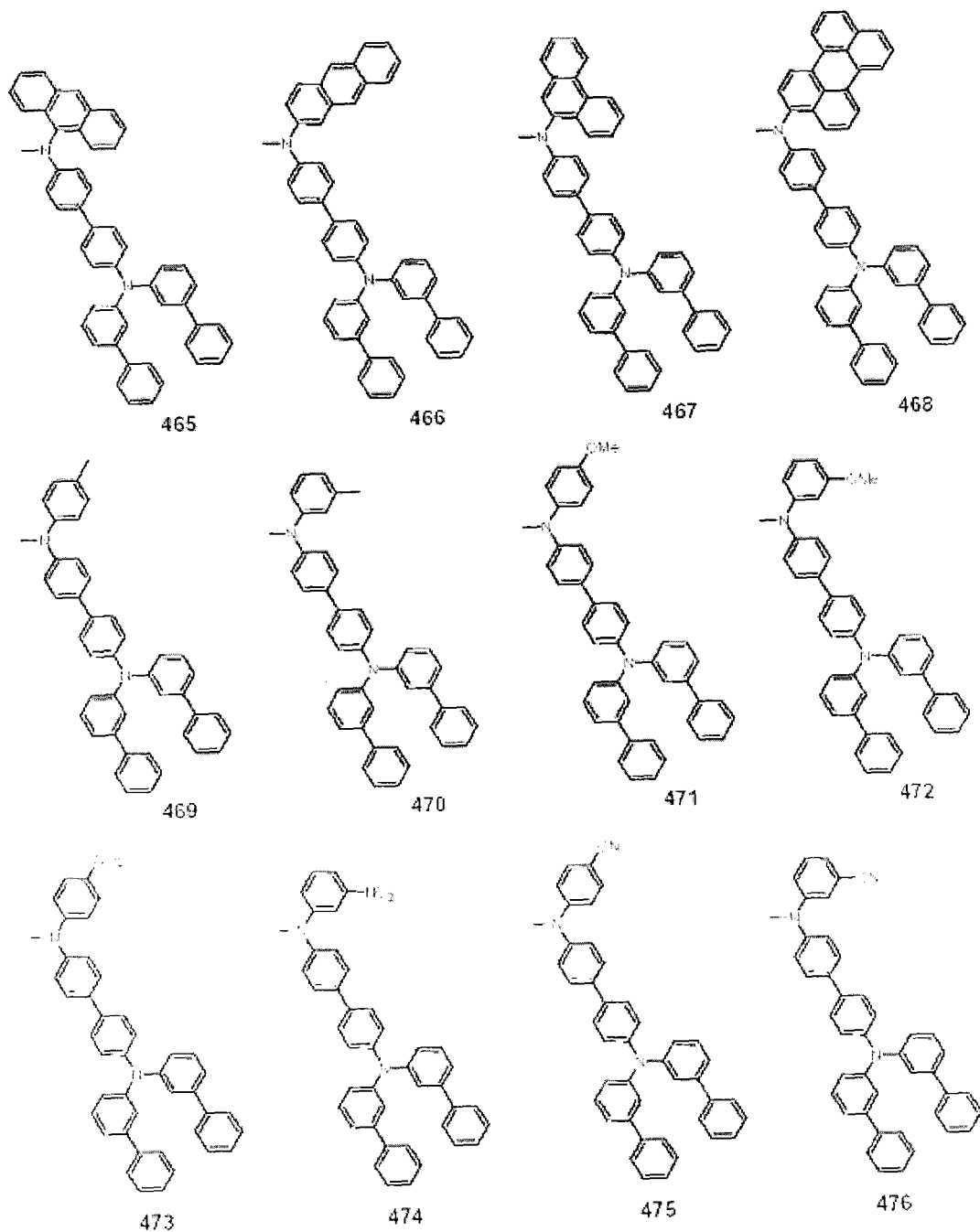
413











6、根据权利要求 1 所述的有机发光器件，其中所述有机材料层包括空穴传输层，并且该空穴传输层包含化学式 1 的化合物或者引入了热固性或可光致交联官能团的化学式 1 的化合物。

7、根据权利要求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，并且该空穴注入层包含化学式1的化合物或引入了热固性或者可光致交联官能团的化学式1的化合物。

8、根据权利要求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输空穴的层，并且该层包含化学式1的化合物或引入了热固性或者可光致交联官能团的化学式1的化合物。

新型化合物和使用该化合物的有机发光器件(8)

技术领域

本发明涉及一种有机发光器件,其包括一种能够显著改善其寿命、效率和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)将电流转化为可见光的实例。有机发光现象基于下述机理。当有机材料层置于阳极和阴极之间,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阴极、阳极和有机材料层,例如包括置于其中的空穴注入层、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物质或者是有机物质和金属的络合物。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。

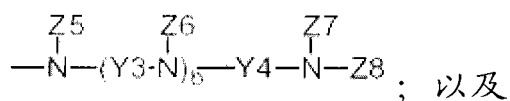
首先，优选用于有机发光器件的材料具有极佳的热稳定性。这是因为通过有机发光器件中电荷的运动，产生焦耳热。最近被用作空穴传输材料的 NPB 具有 100℃ 或更低的玻璃化转变温度，从而使得将它在需要高电流的有机发光器件中的应用困难。

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几乎不能因湿气或氧气而变形。而且，为了最大限度地形成激子，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的密度。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，在本领域中，需要开发一种具有上述要求的有机材料的有机发光器件。

B 为



a 和 b 为 0 或者正整数;

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种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种取代基取代的二价杂环基。

Y1 至 Y4 各自独立地为二价芳香烃; 由选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一种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种取代基取代的二价杂环基。

Z1 至 Z8 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种取代基取代的芳香烃; 由芳香烃取代的硅基团; 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种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噻吩基; 或者由芳香烃所取代的硼基团。

R1 至 R4 和 R6 至 R9 各自独立地选自包括氢、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、卤素基团、酰胺基和酯基的组。它们可以与相邻基团一起形成脂肪族或杂稠环。

R5选自包括氢、取代或者未取代烷基、取代或者未取代的环烷基、取代或者未取代的链烯基、取代或者未取代的芳基和取代或者未取代的杂环基的组。

在R5为芳基或者杂环基的情况下，该芳基或者杂环基邻位上的碳和R4或者R6可以与选自包括O、S、NR、PR、C=O、CRR'以及SiRR'的组的基团一起形成稠环，其中R和R'各自独立地选自包括氢、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、酰胺基和酯基的组，并且R和R'可以形成稠环用以形成螺环化合物。

本发明将对化学式1的取代基进行详述。

在作为化学式1的取代基Z1至Z8中，芳香化合物以如苯基、联苯、和三联苯的单环芳香环，以及如萘基、蒽基、茈基以及茱基的多环芳香环为例。芳香杂环化合物以噻吩、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。它们以如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基和己基的烷基；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中的R1至R9的烷基、烷氧基以及链烯基的碳数不限，但优选为1~20。

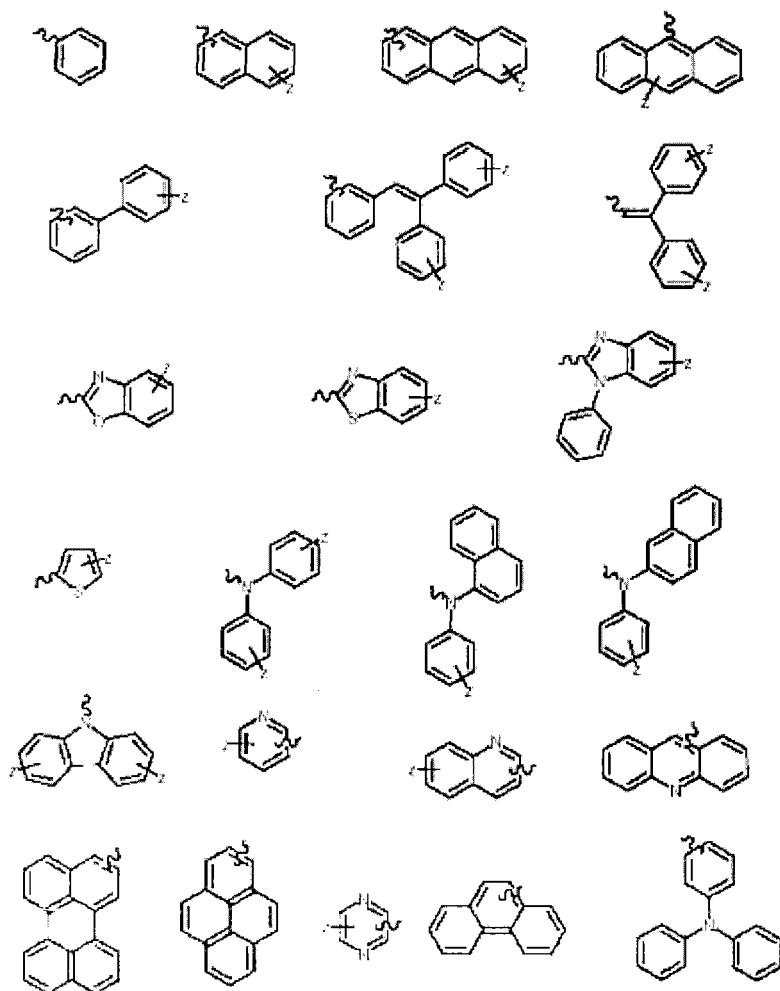
化合物中包含的烷基长度不影响化合物共轭长度，但是会影响将化合物应用于有机发光器件的方法，例如真空淀积法或者溶液涂覆法。

化学式 1 中 R1 至 R9 的芳基的说明性但非限制性实例包括如苯基、联苯基、三联苯基和均二苯代乙烯基(stilbene group)的单环芳香环；如萘基、蒽基、菲基、芘基以及茚基的多环芳香环。

化学式 1 中 R1 至 R9 的芳基胺基的说明性但非限制性实例包括二苯胺基、二萘胺基，二联苯胺基、苯基萘胺基、苯基二苯胺基、二甲苯胺基、苯基甲苯胺基、吡啶基和三苯胺基。

化学式 1 中 R1 至 R9 的杂环基的说明性但非限制性实例包括：噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、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 R9 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化合物。



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、芳基胺基、芳基、杂环基、腈基和乙炔基的组的基团。Z的芳基胺、芳基和杂环基的实例如上述R1至R9的取代基所示。

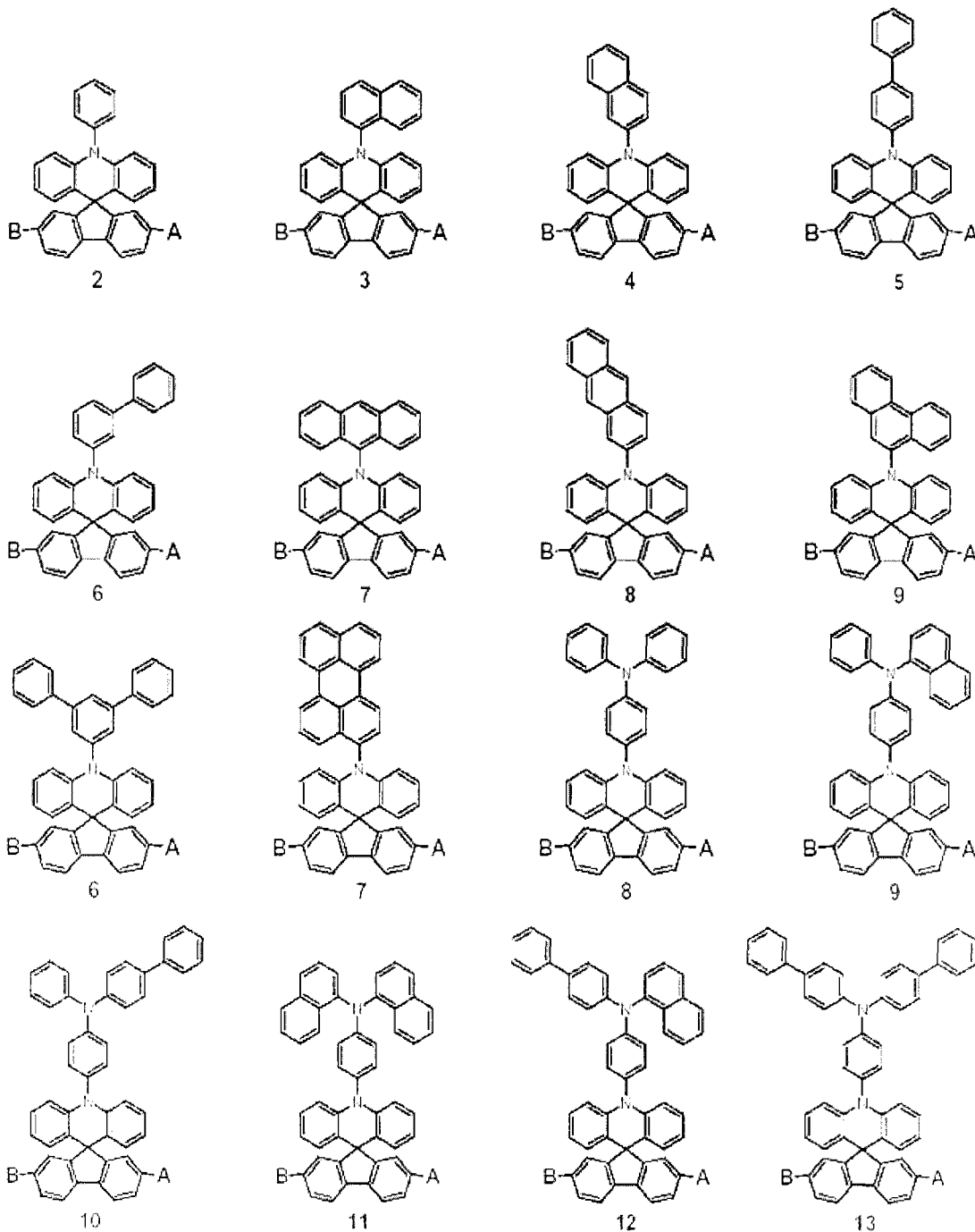
根据本发明的优选实施方案，化学式1中R5为芳基或杂环基。

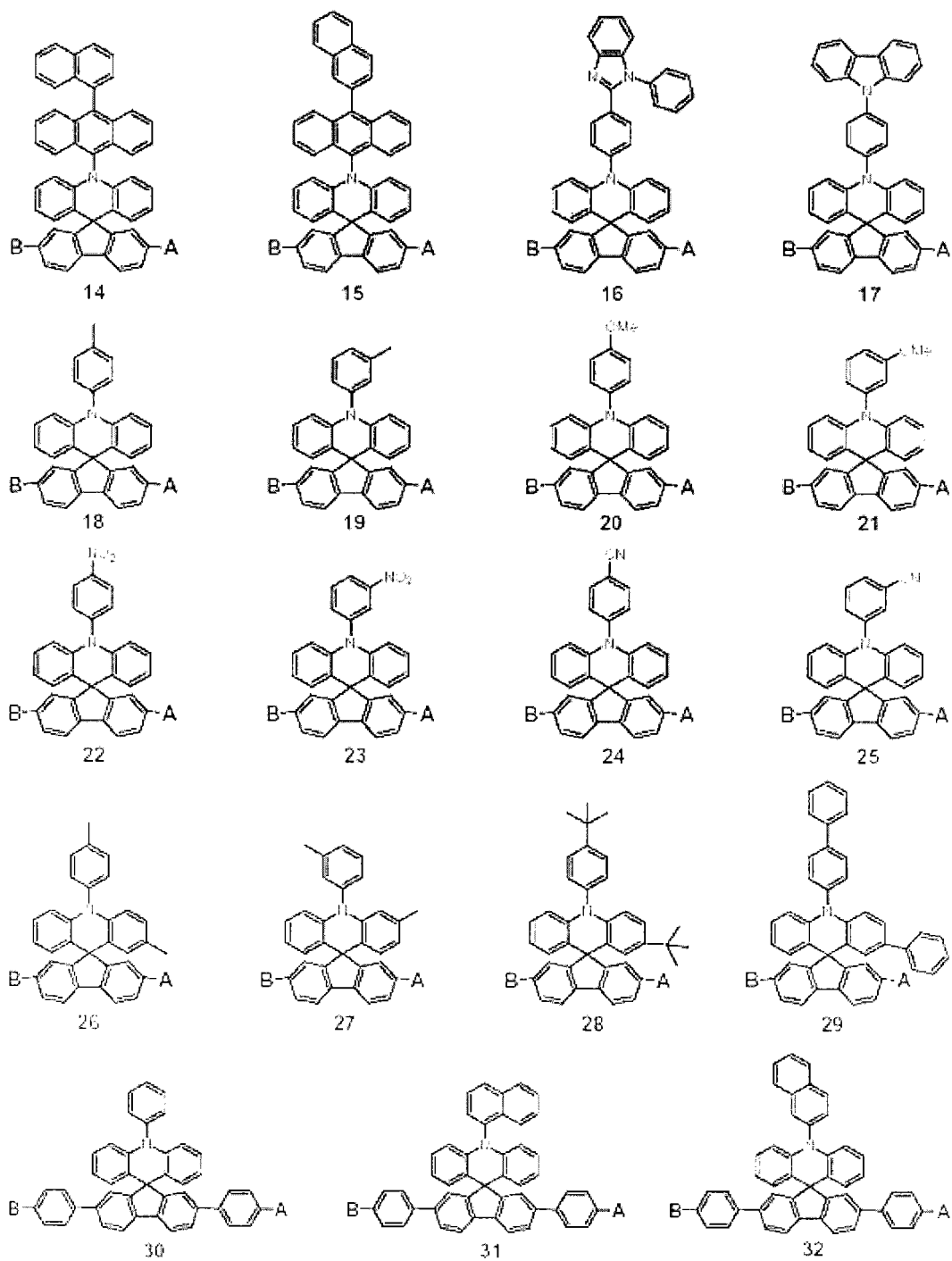
根据本发明的另一优选实施方案，化学式1中R5为芳基或者杂环基，并且该芳基或者杂环基邻位上的碳和R4或者R6与选自包括O、S、NR、PR、C=O、CRR'以及SiRR'（R和R'如化学式1中所定义）的组的基团一起形成稠环。

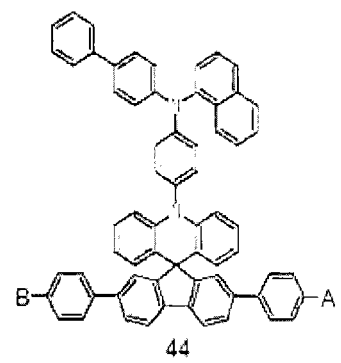
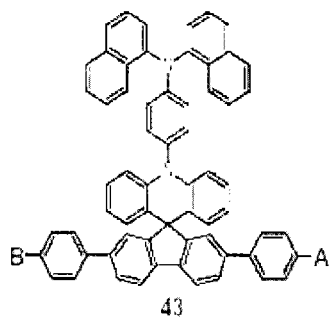
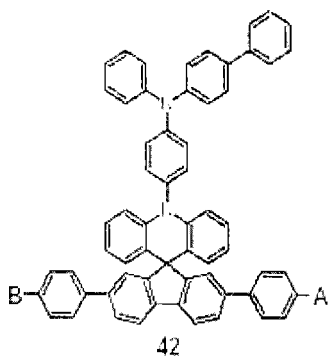
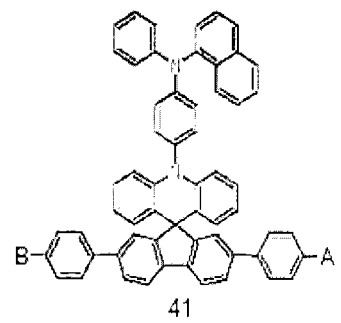
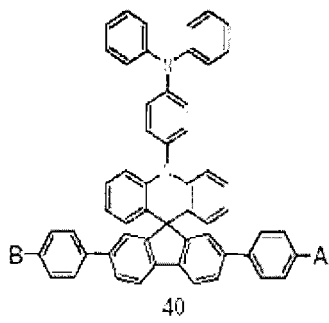
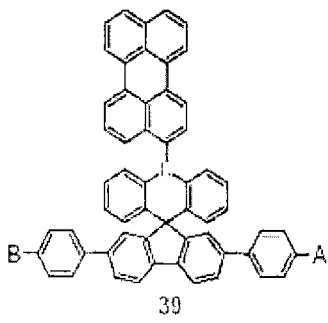
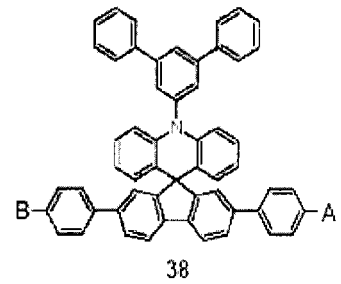
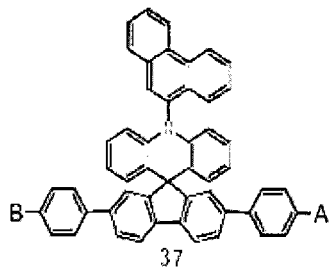
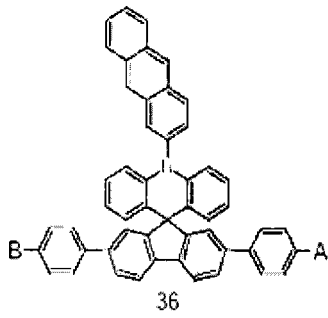
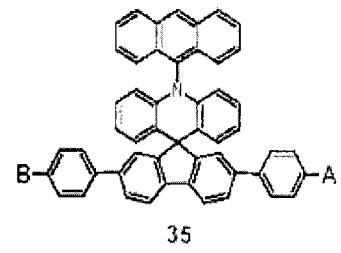
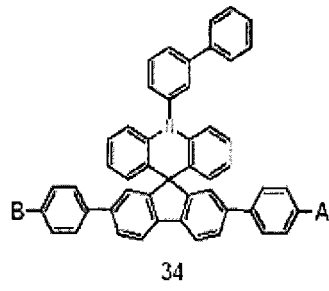
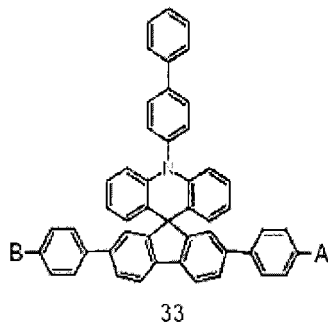
根据本发明的又一优选实施方案，化学式 1 中 R5 为芳基或者杂环基，并且该芳基或者杂环基邻位上的碳和 R4，及该芳基或者杂环基邻位上的碳和 R6 与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR'以及 SiRR'（R 和 R'如化学式 1 中所定义）的组的基团一起形成稠环。

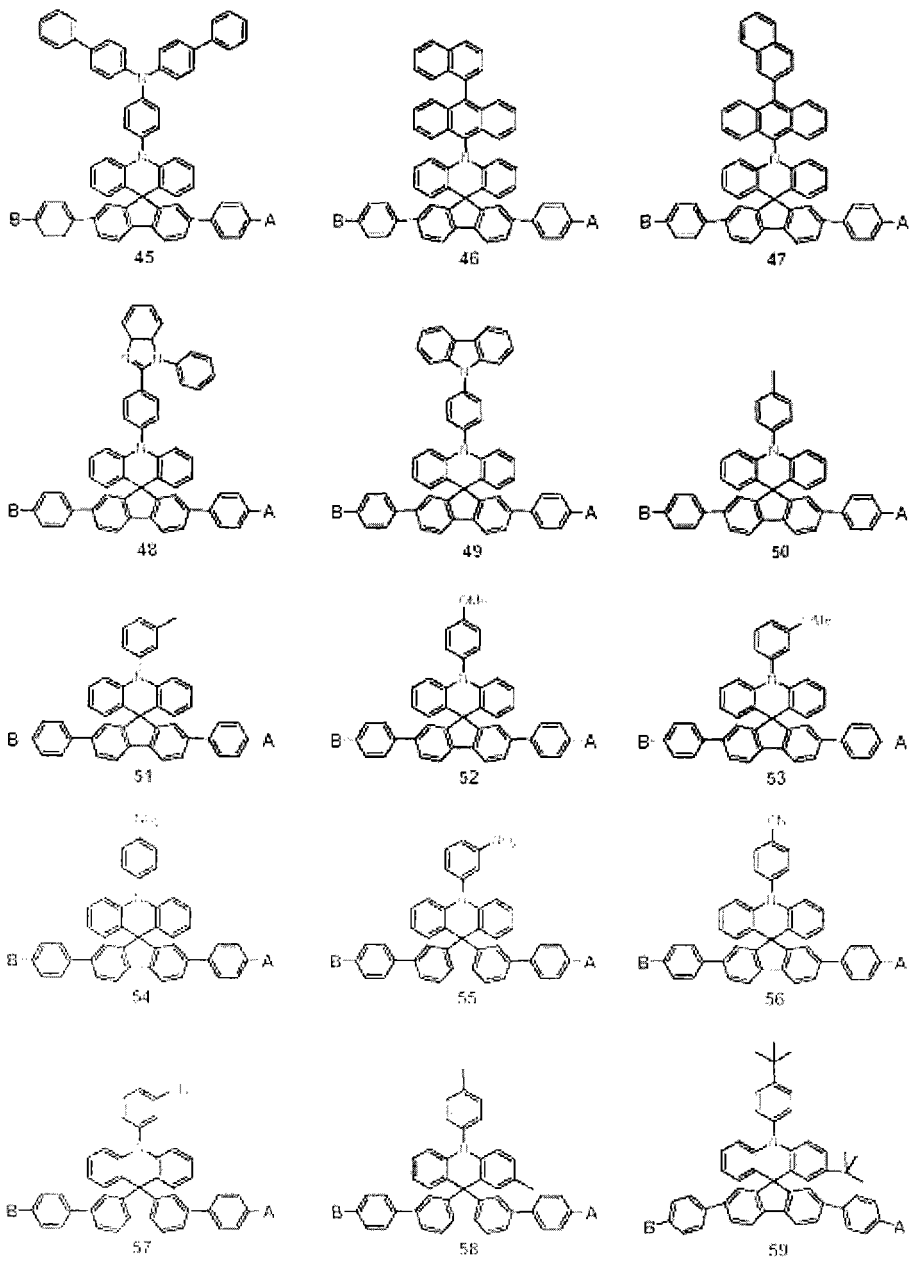
根据本发明的优选实施方案，化学式 1 所示化合物的说明性但非限制性实例包括下列化学式 2 至 119 所示的化合物。

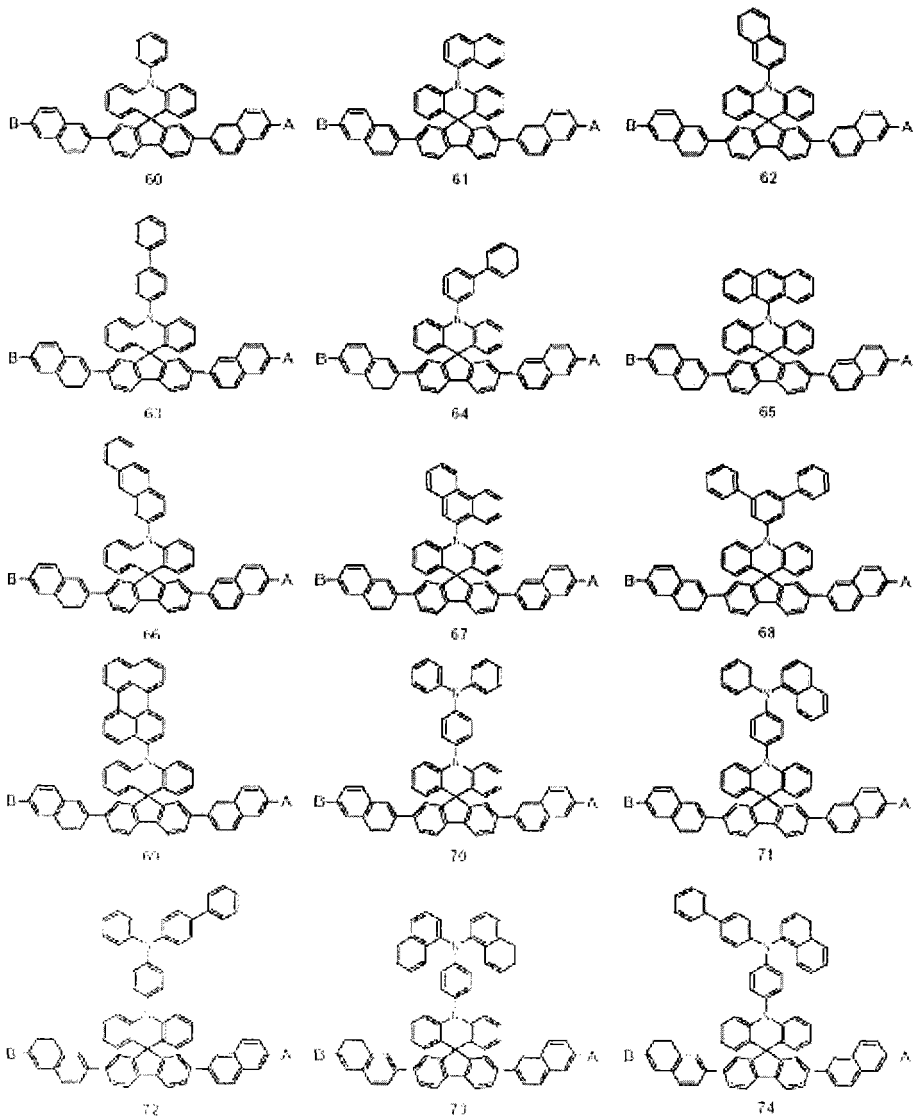
【化学式 2 至 119】

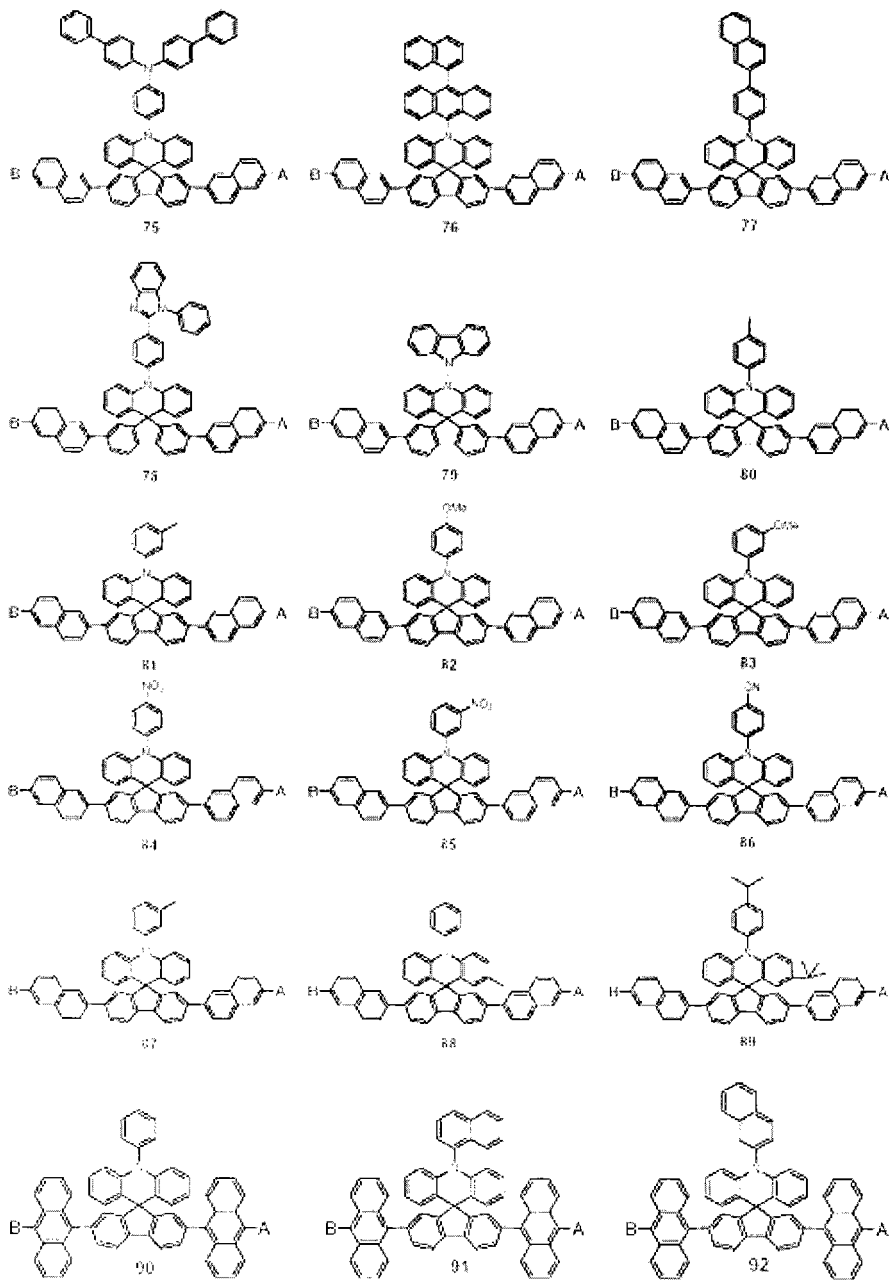


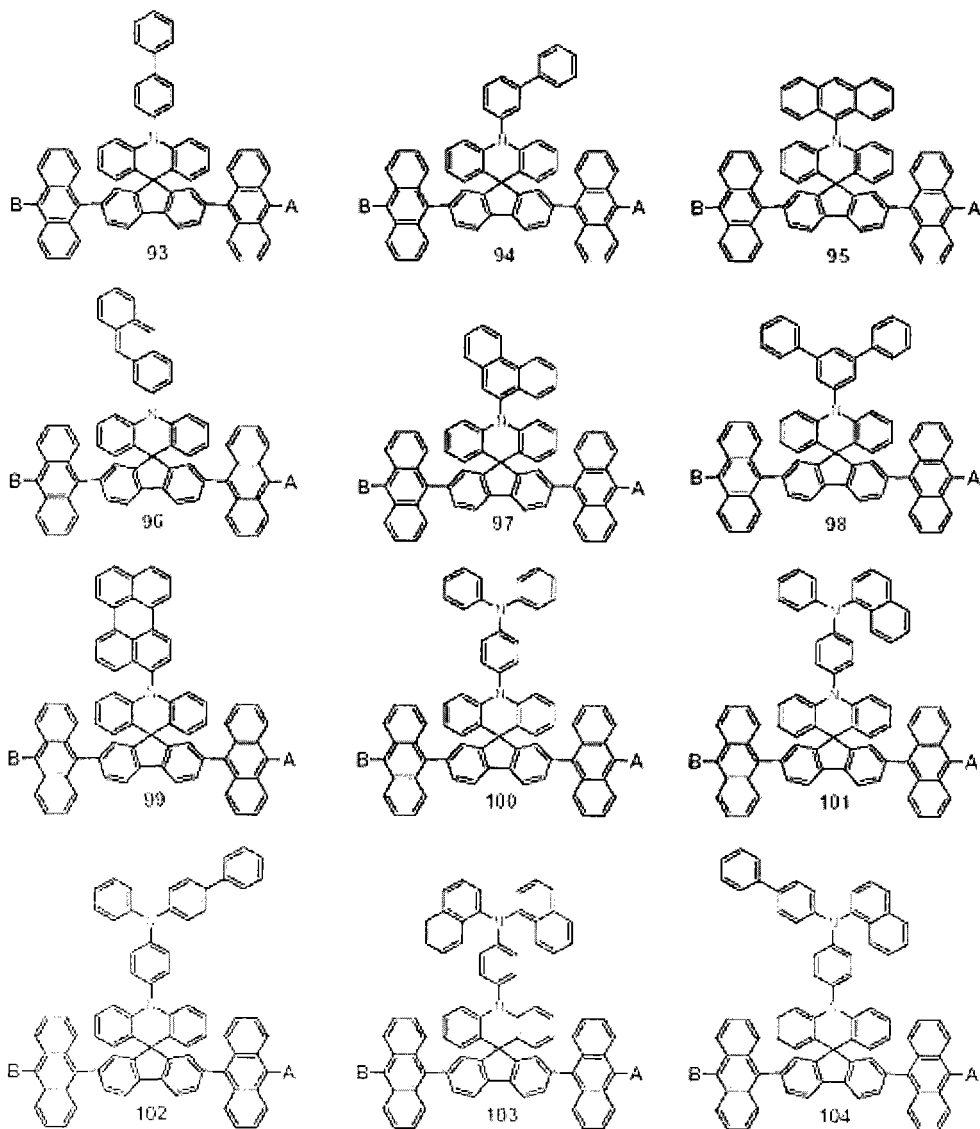


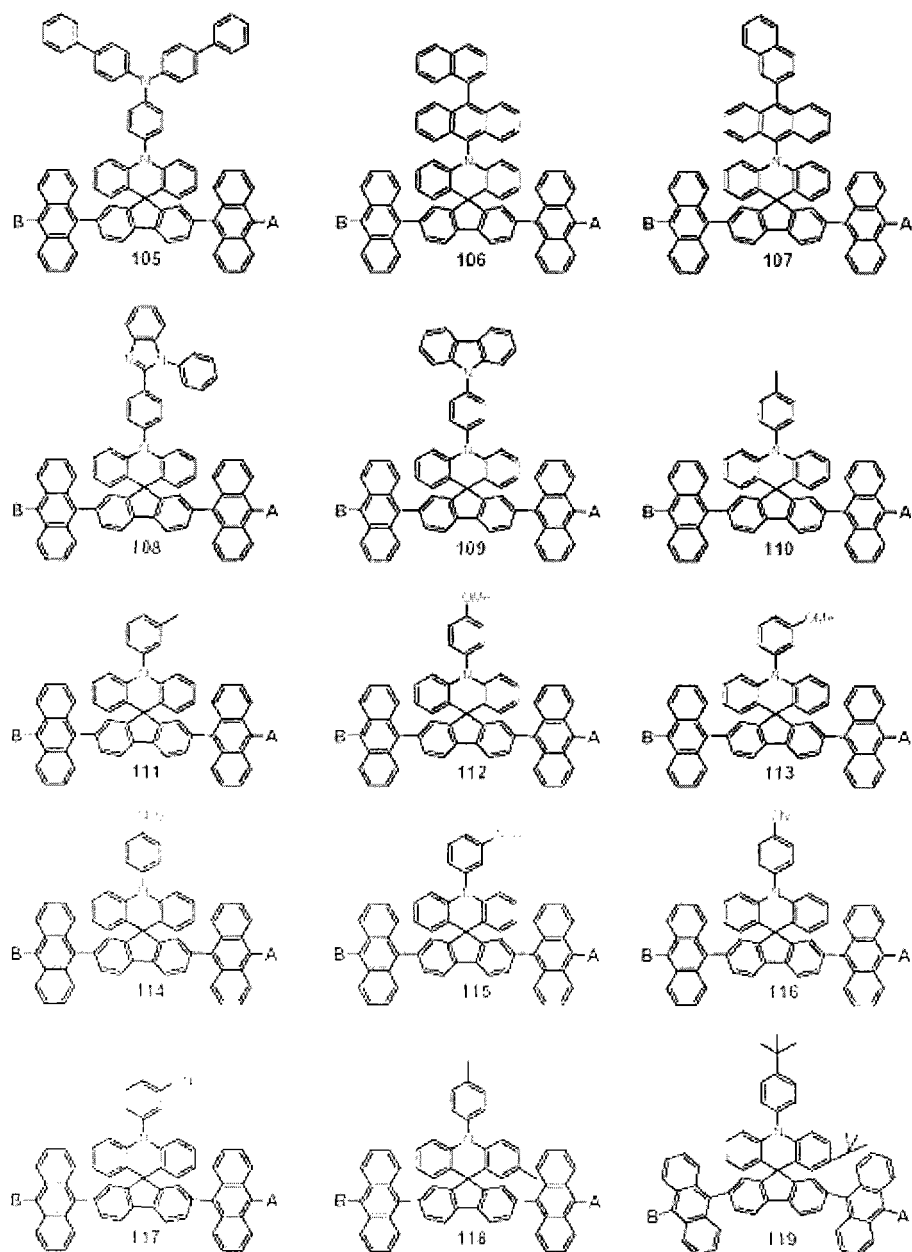








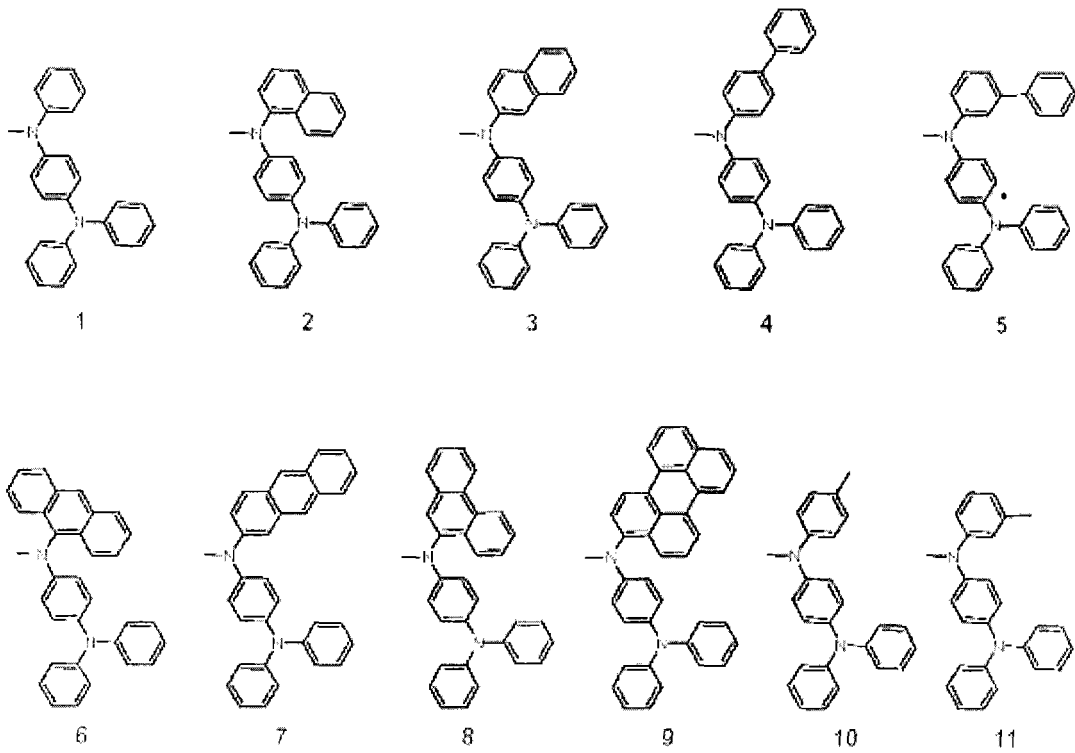


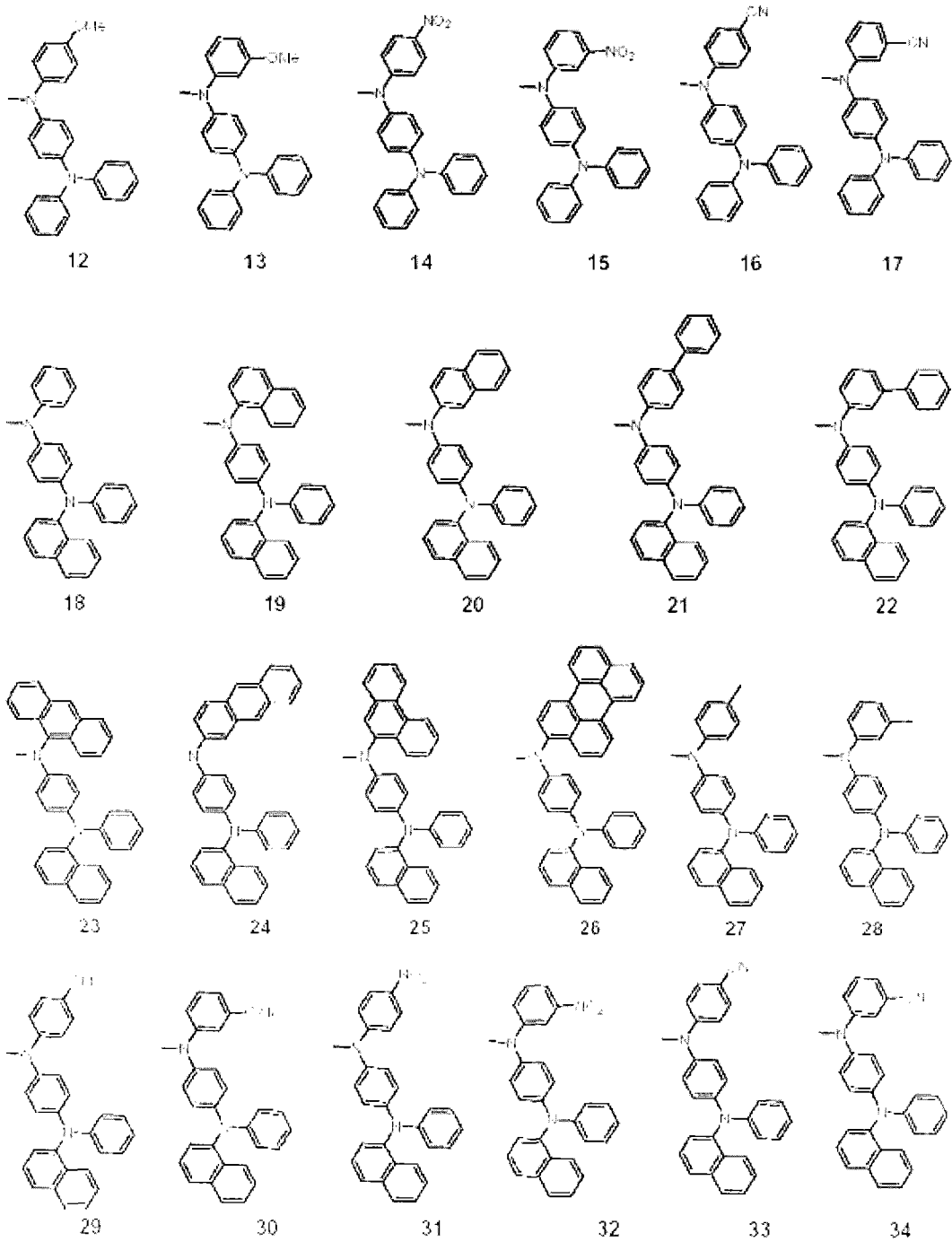


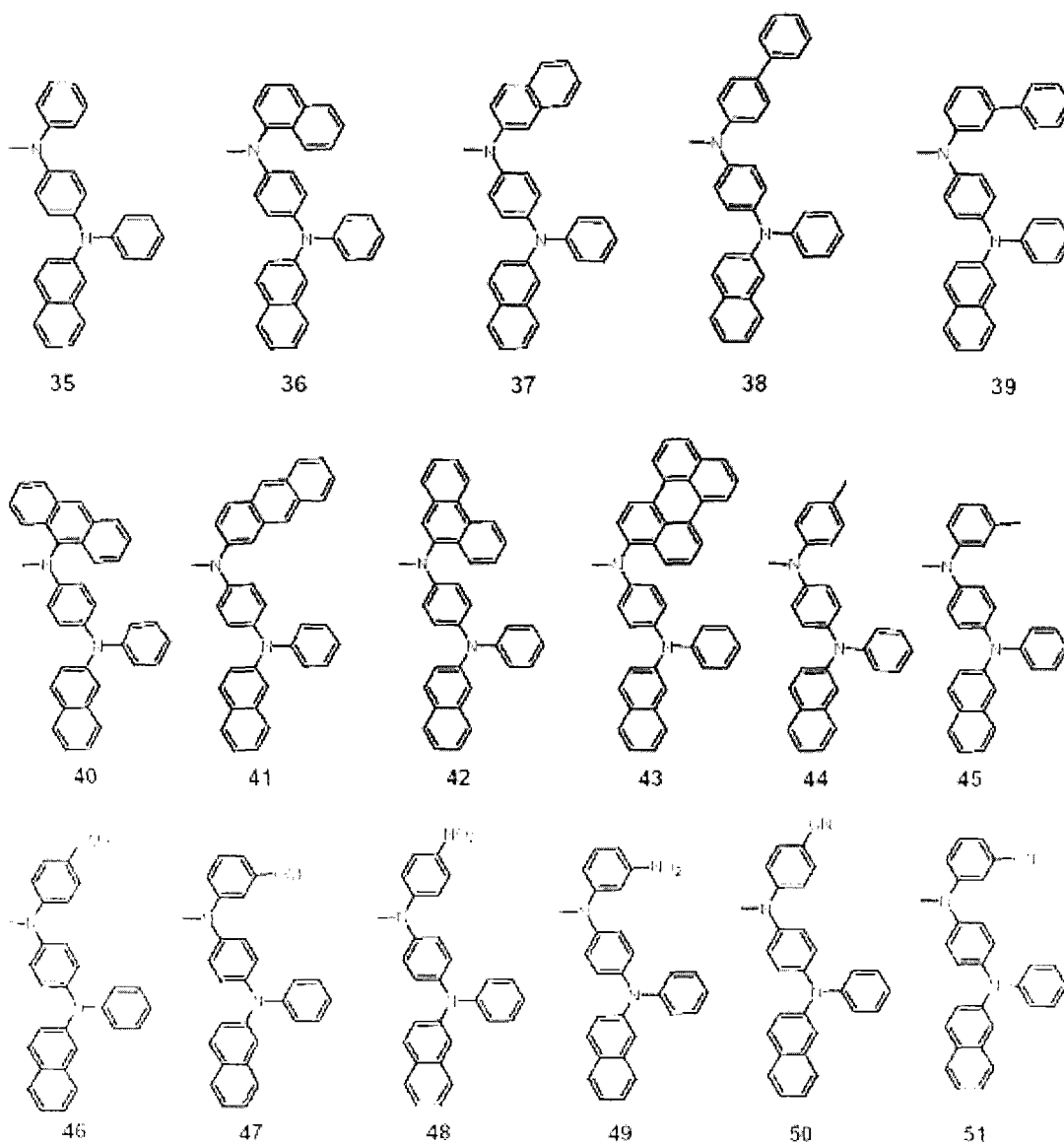
上述化学式中，A 和 B 如化学式 1 中所定义。

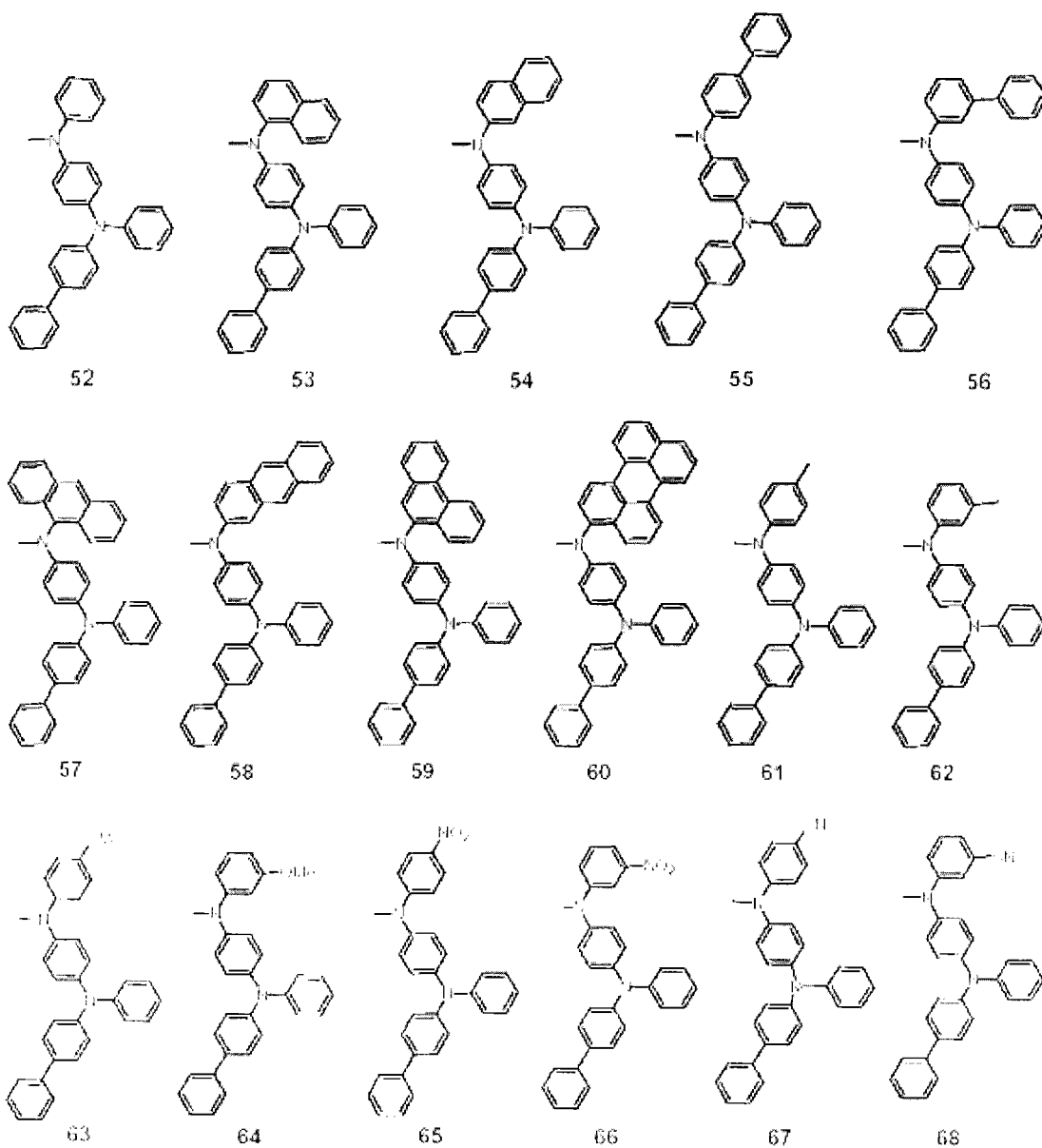
A 和 B 的说明性但非限制性实例如下。化学式 2 至 119 所示化合物和如下所示的取代基 A 和 B 的结合能够形成多种衍生物。例如，如果化学式 2 所示化合物与取代基 1 结合，所得到的产物将是化学式 2-1 所示化合物。

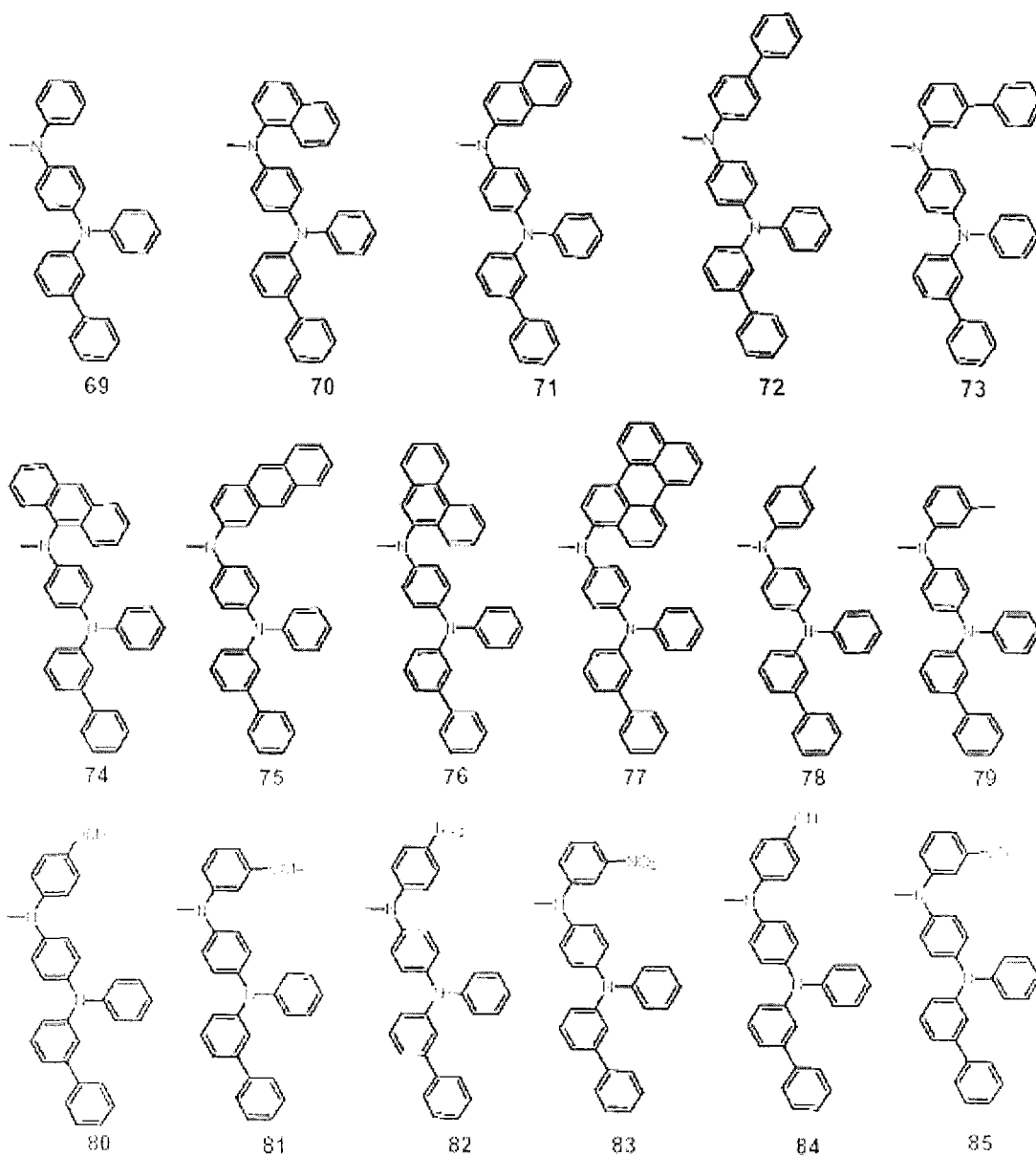
【A 和 B】

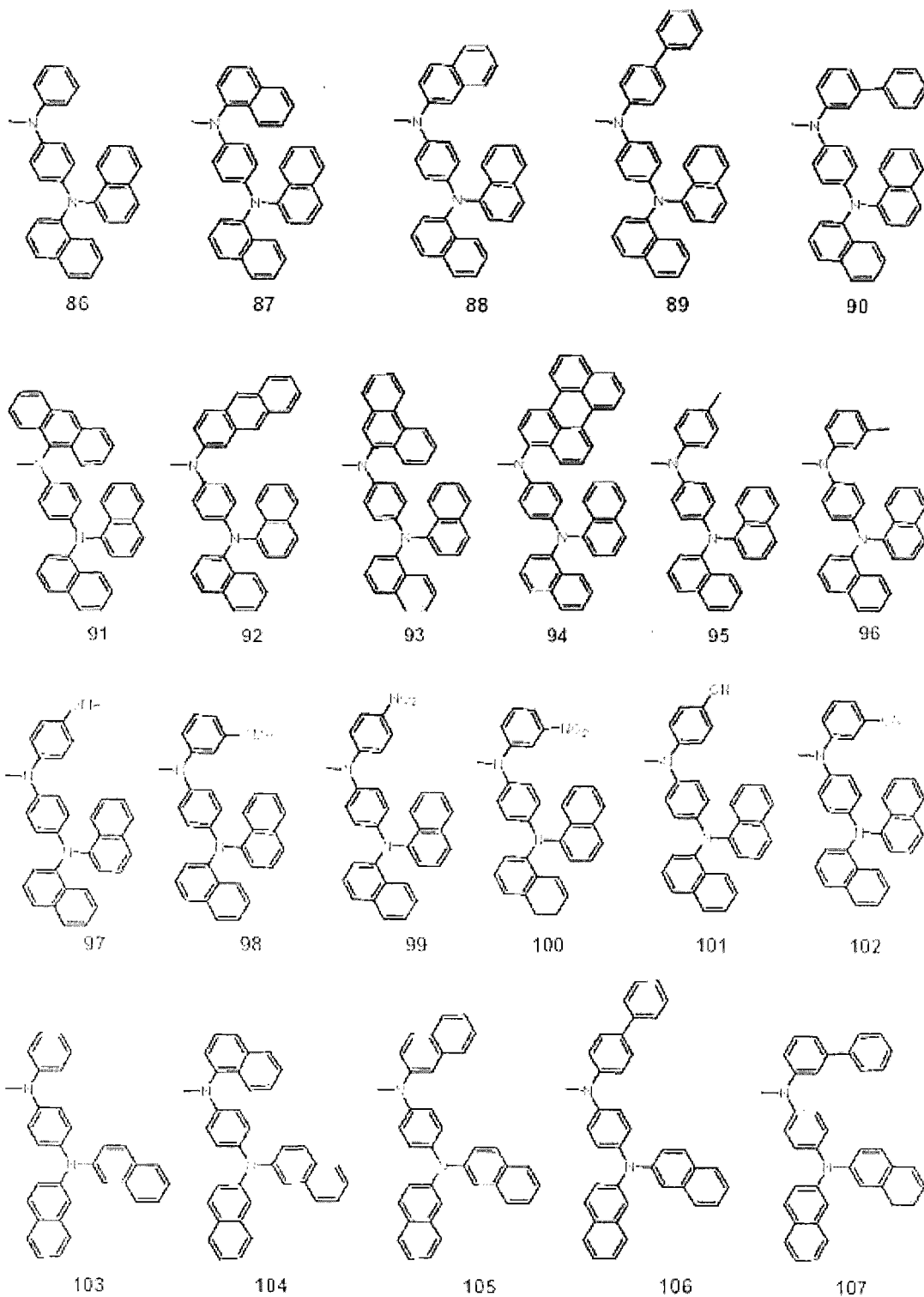


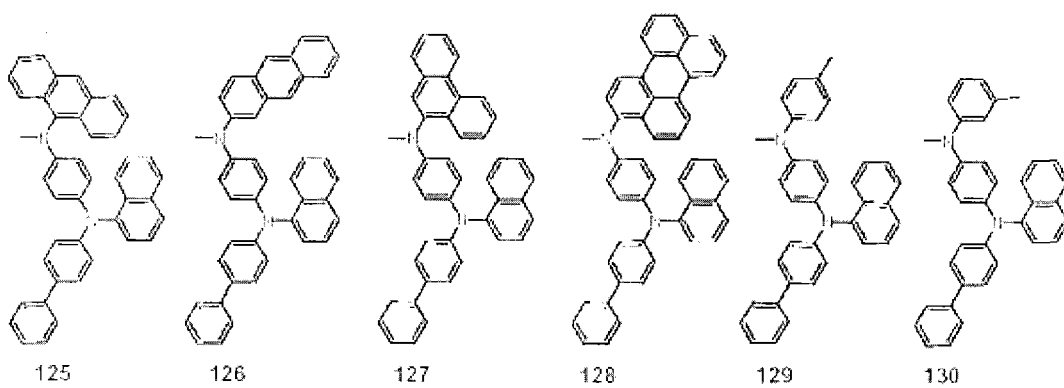
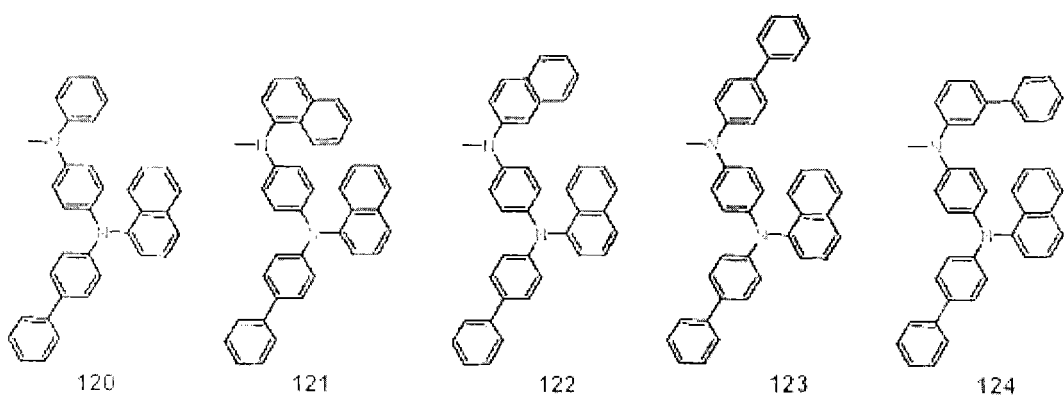
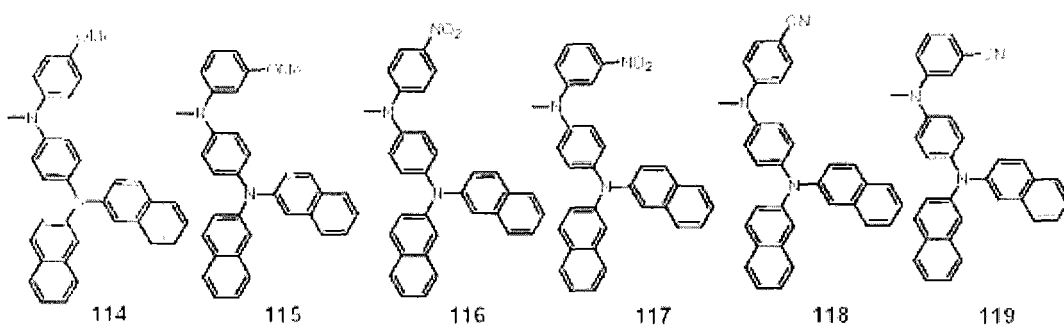
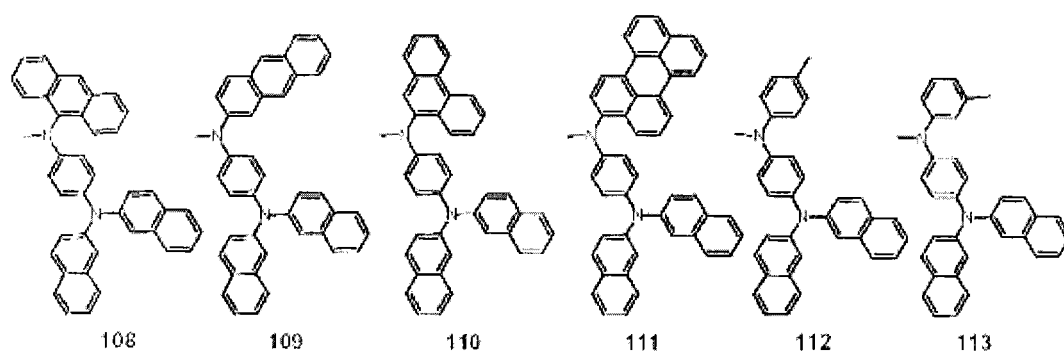


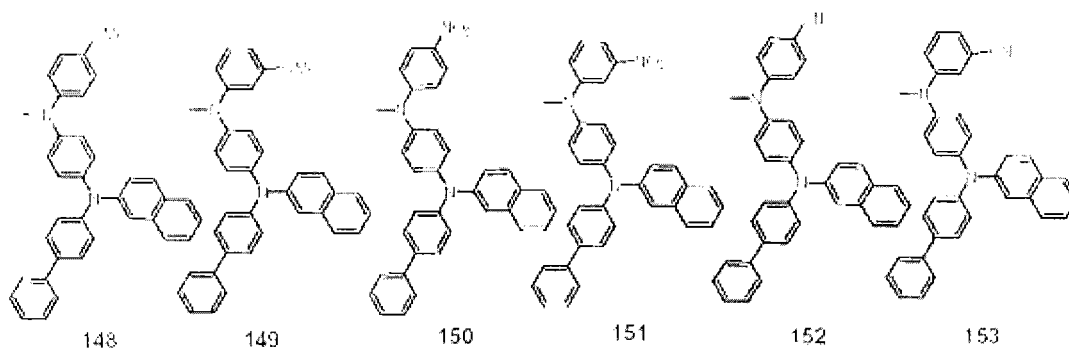
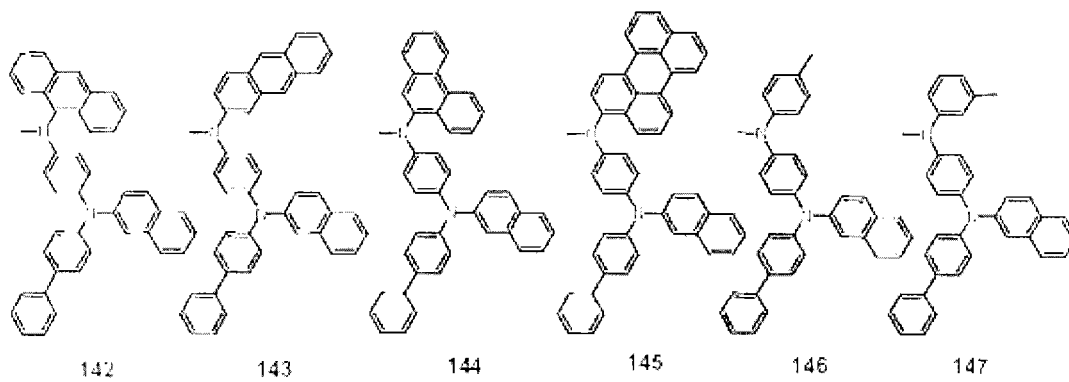
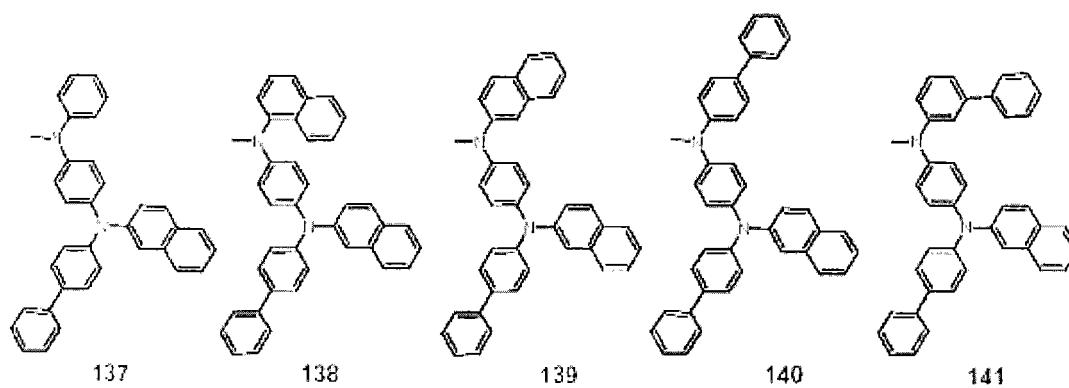
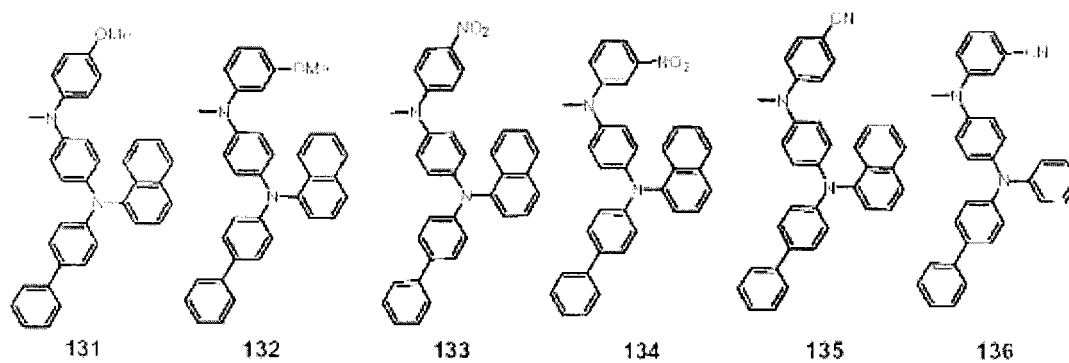


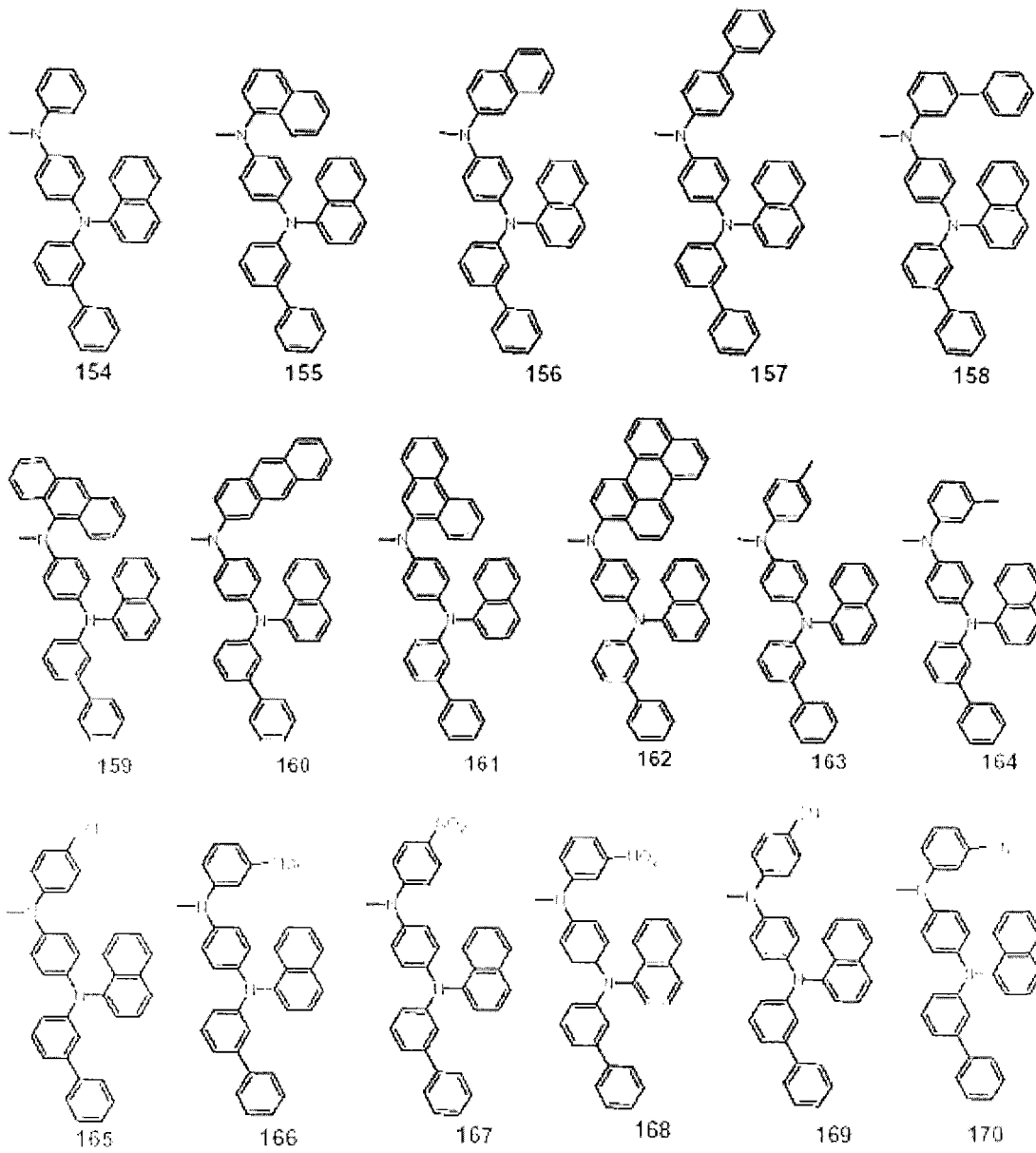


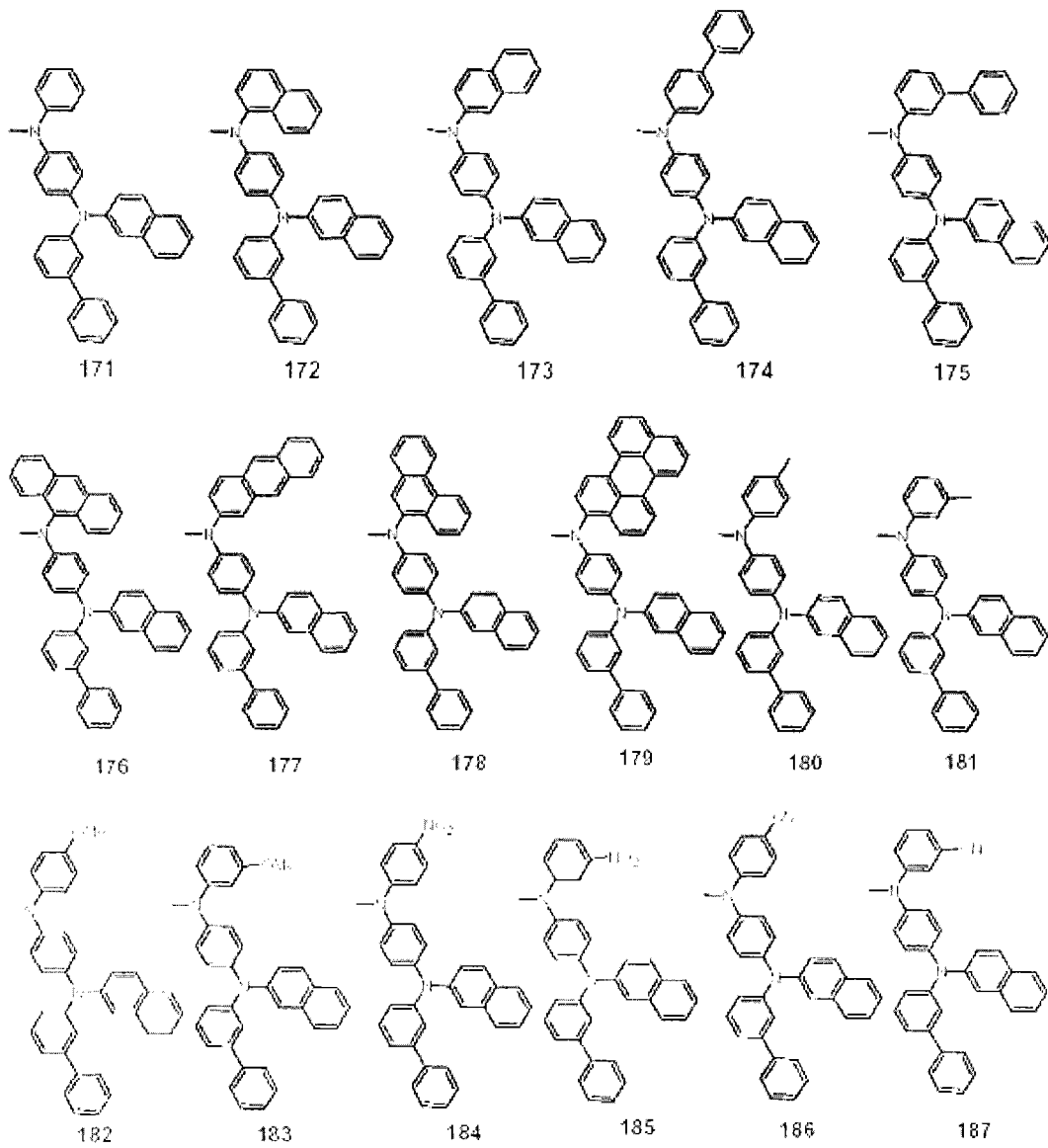


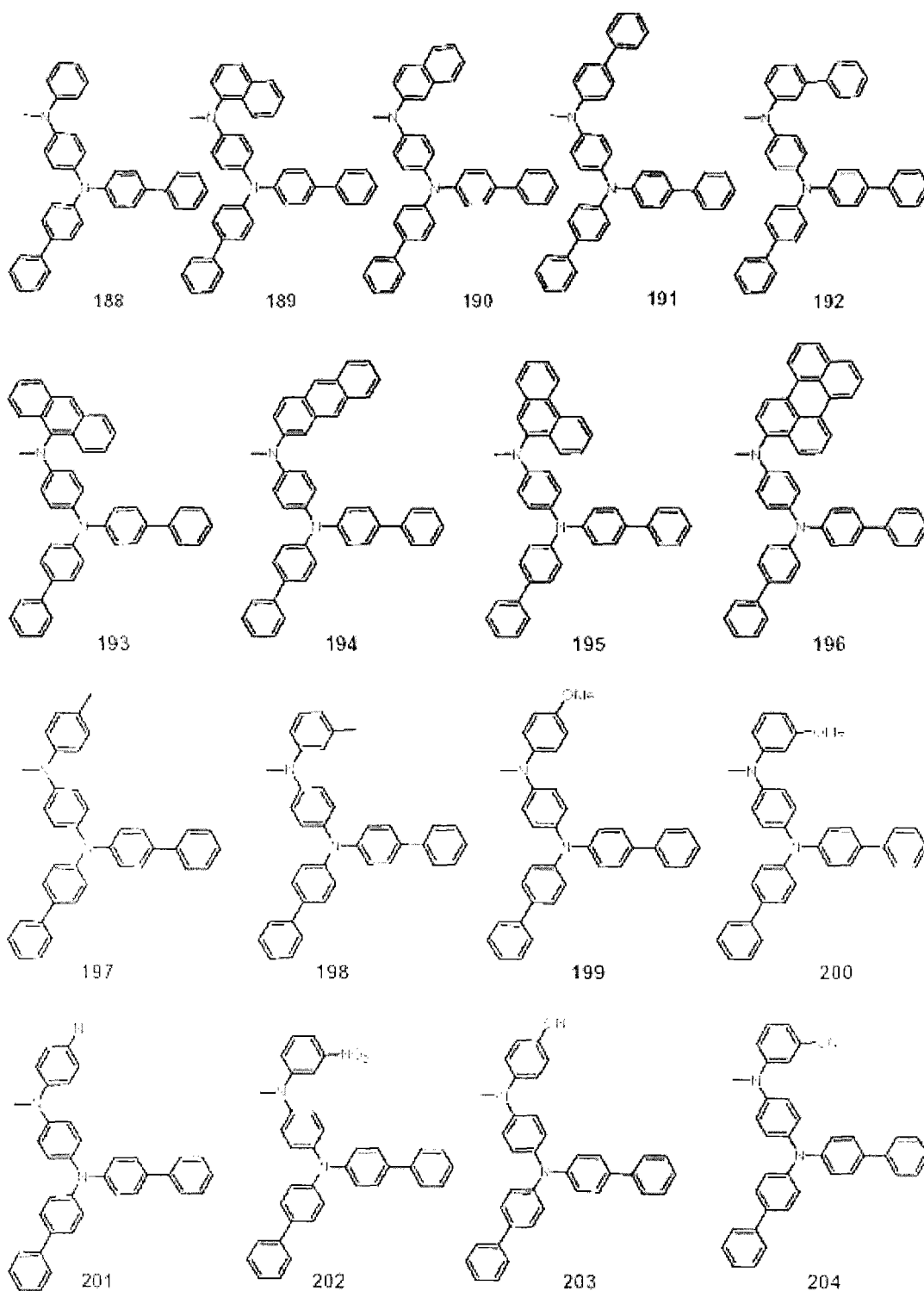


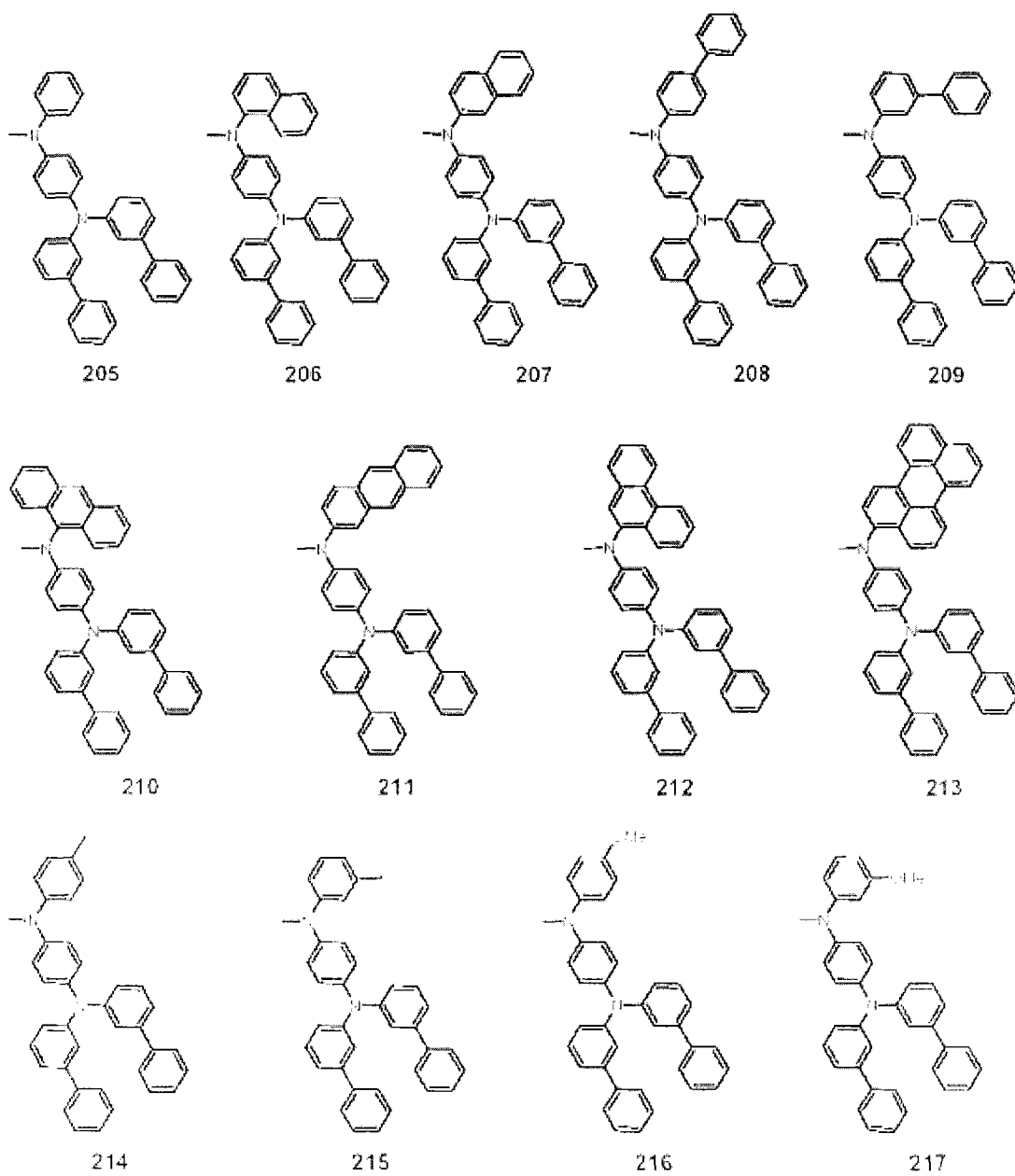


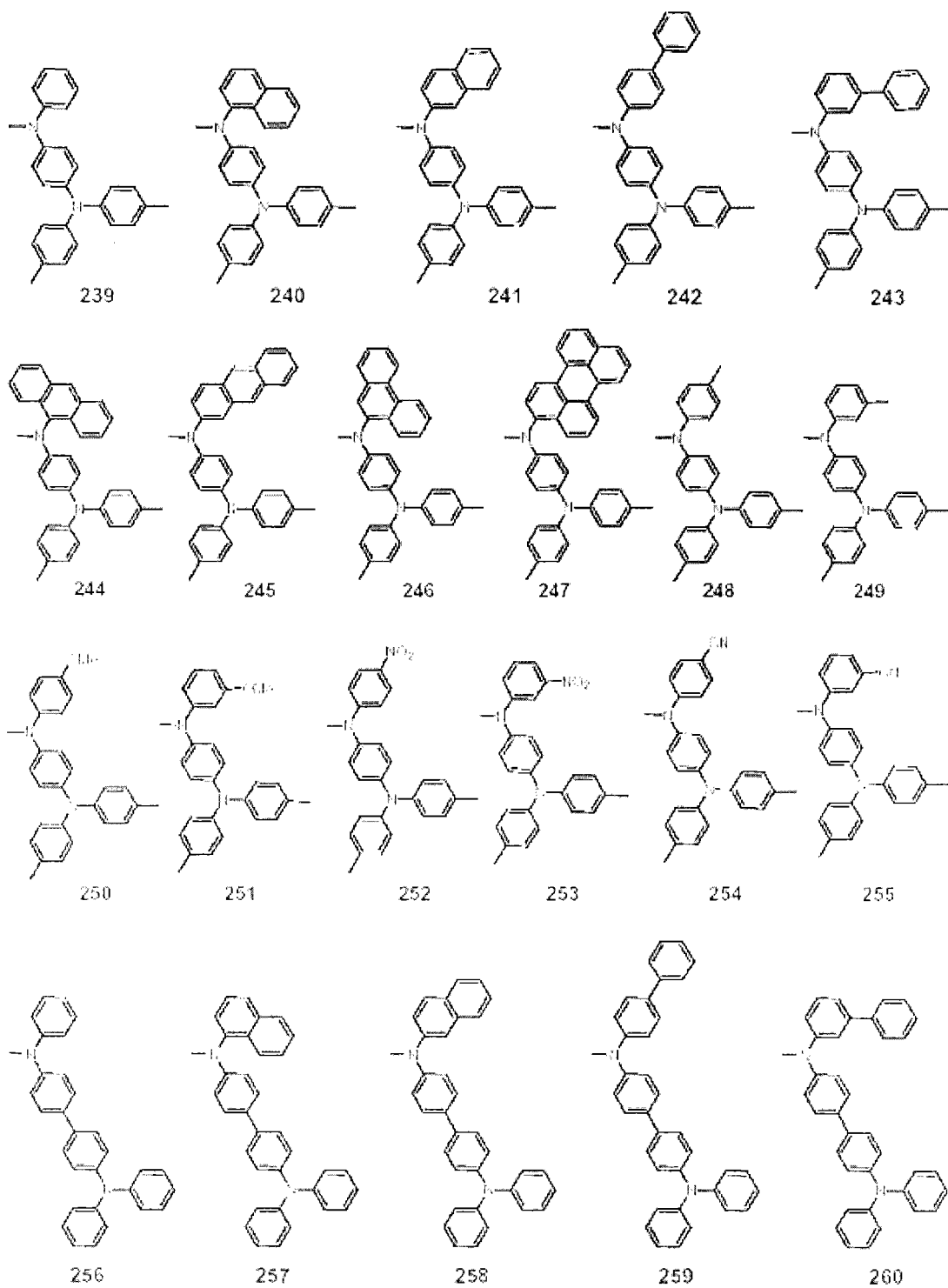


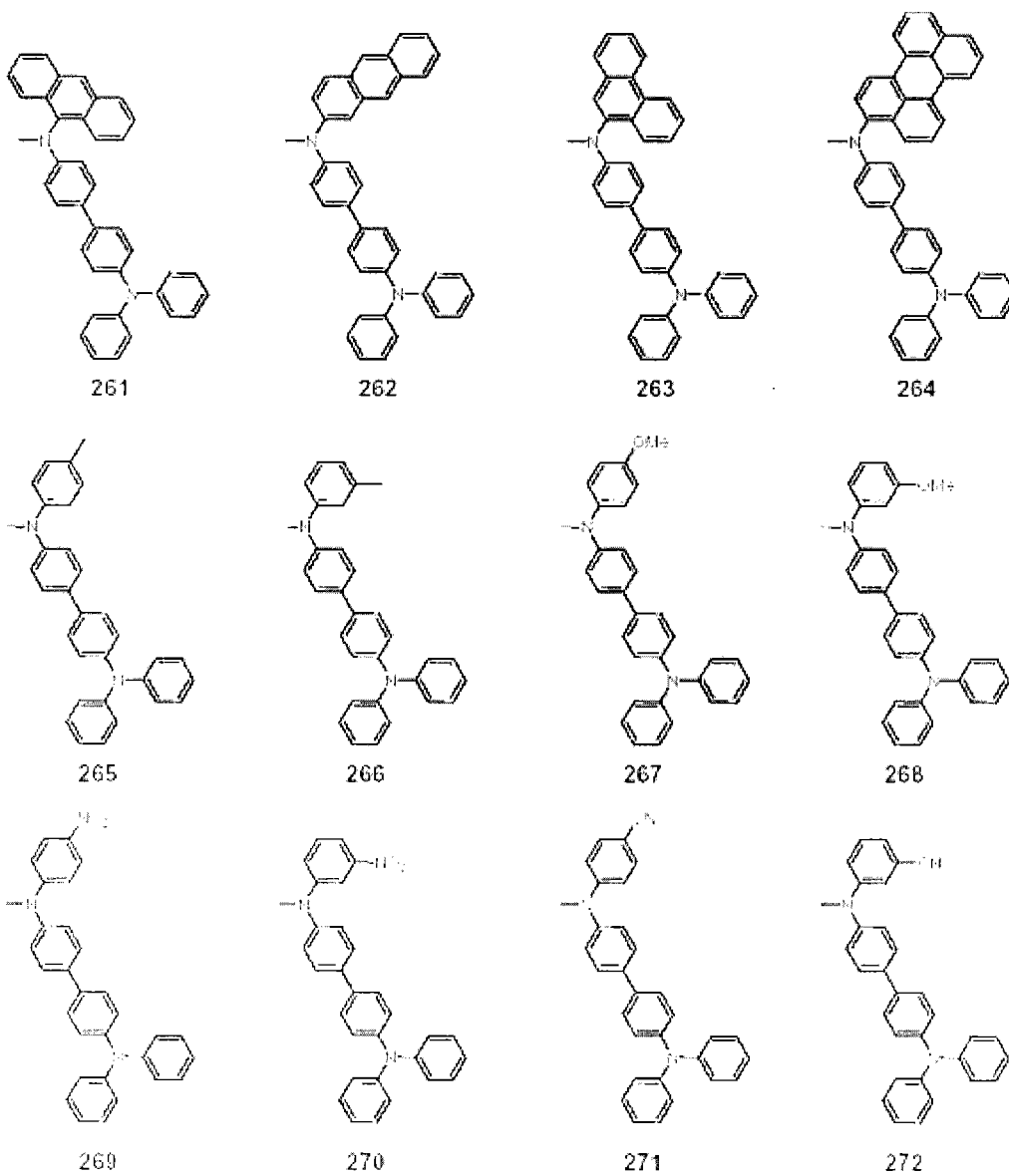


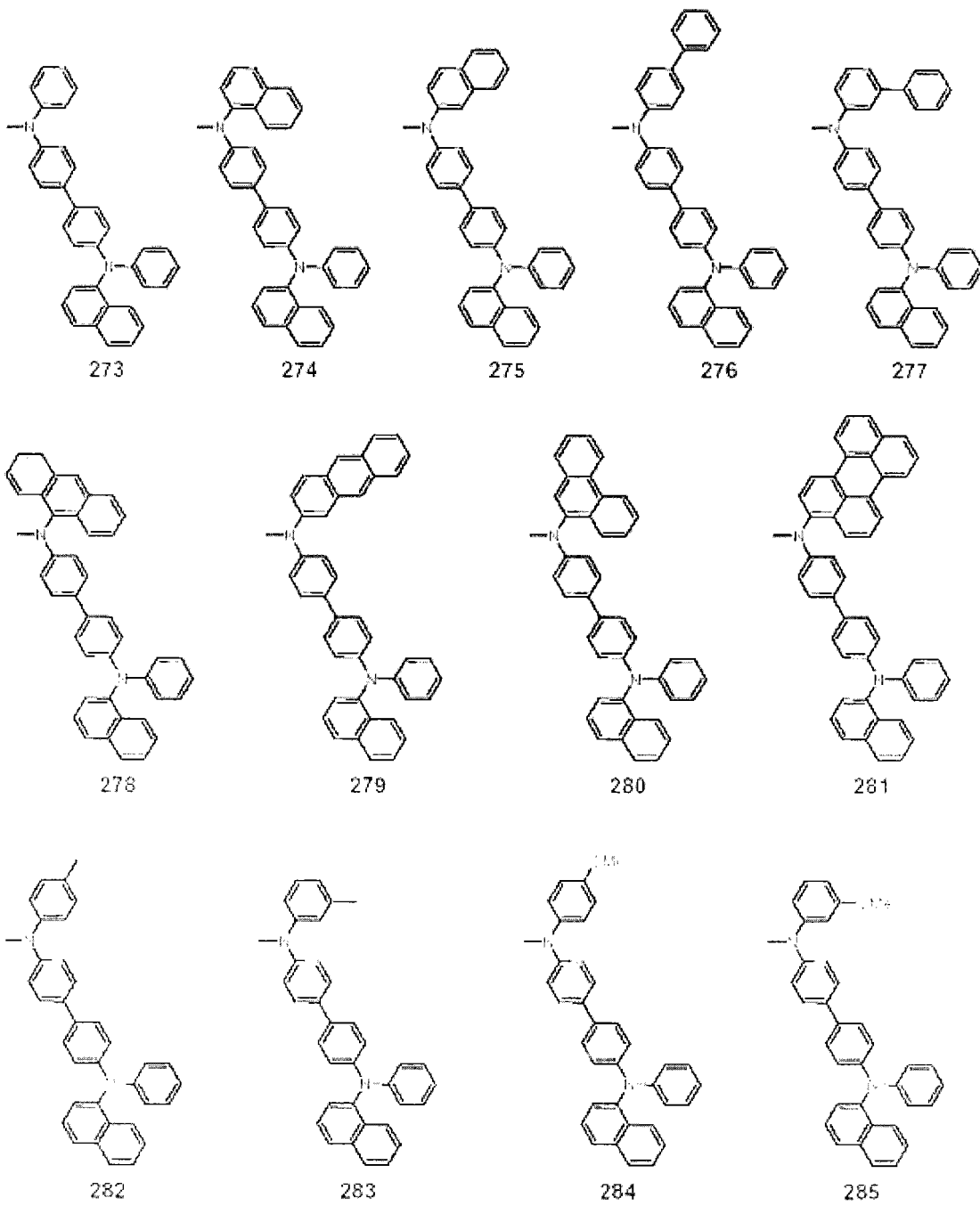


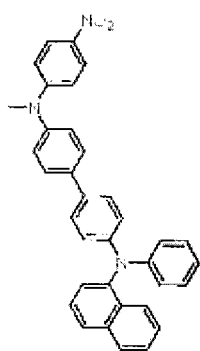




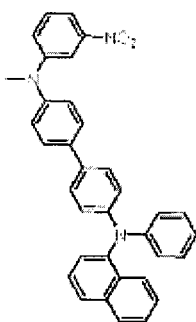




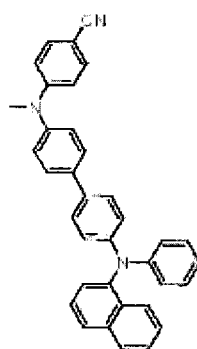




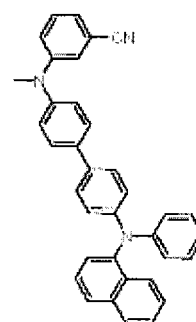
286



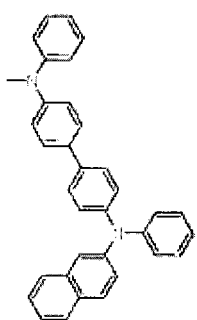
287



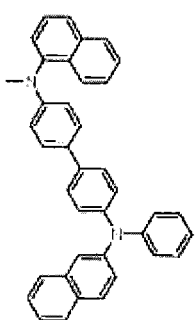
288



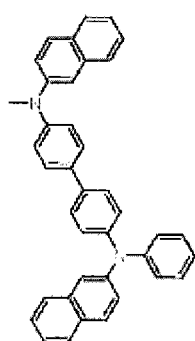
289



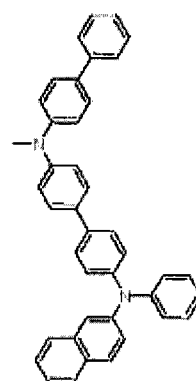
290



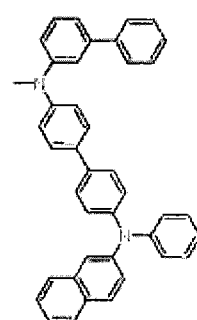
291



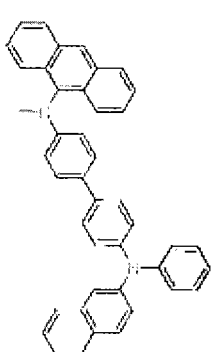
292



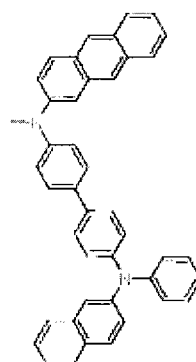
293



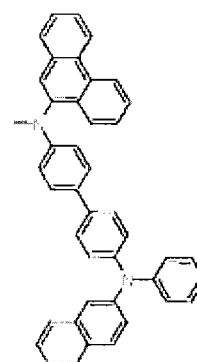
294



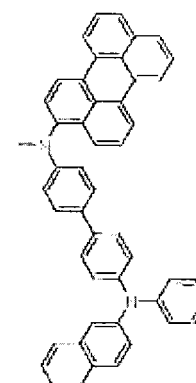
295



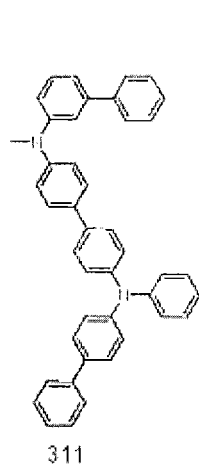
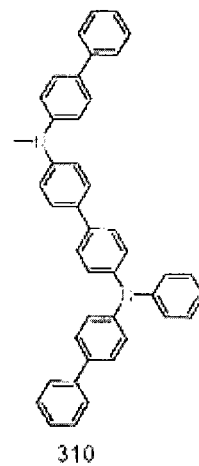
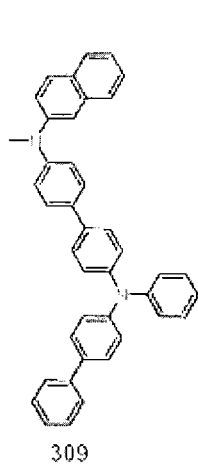
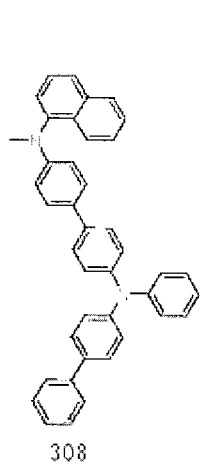
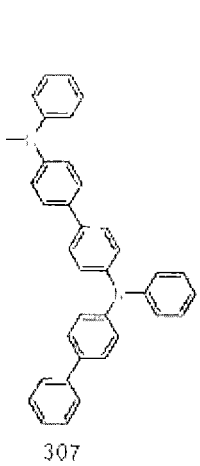
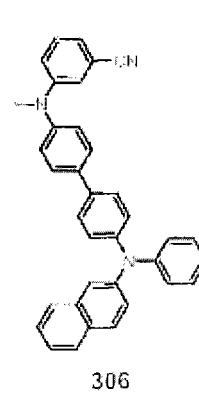
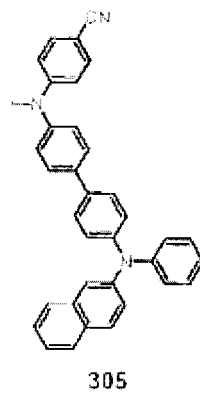
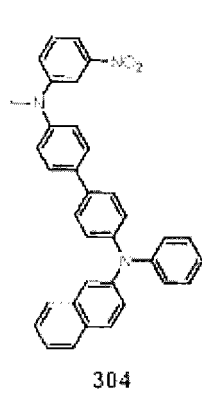
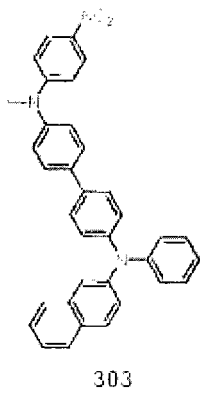
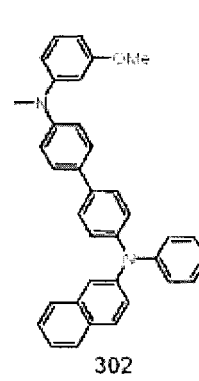
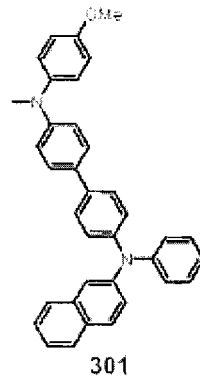
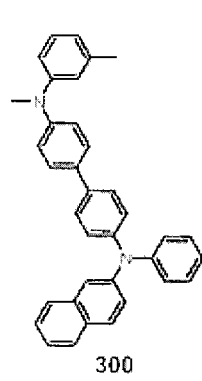
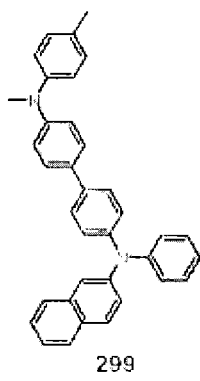
296

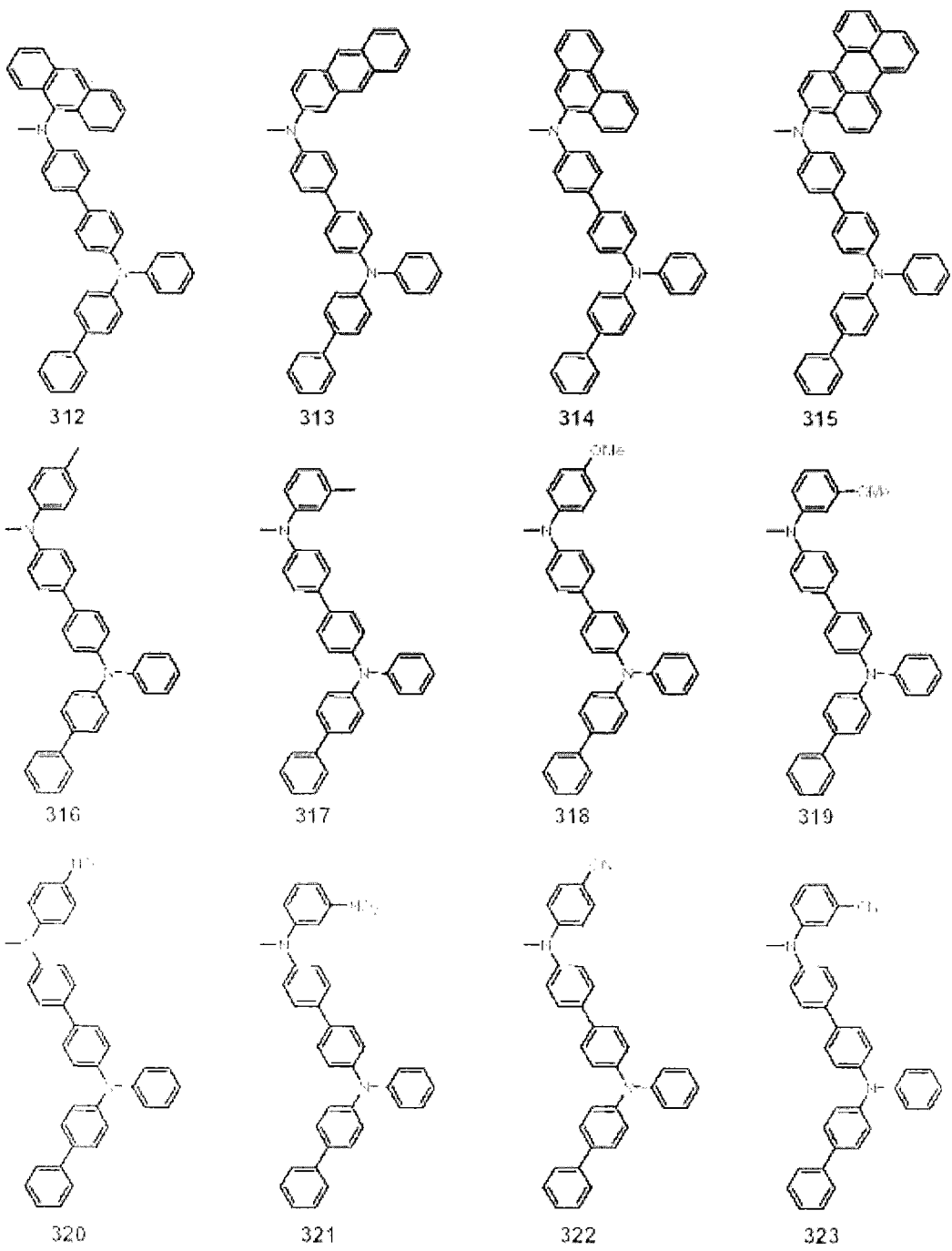


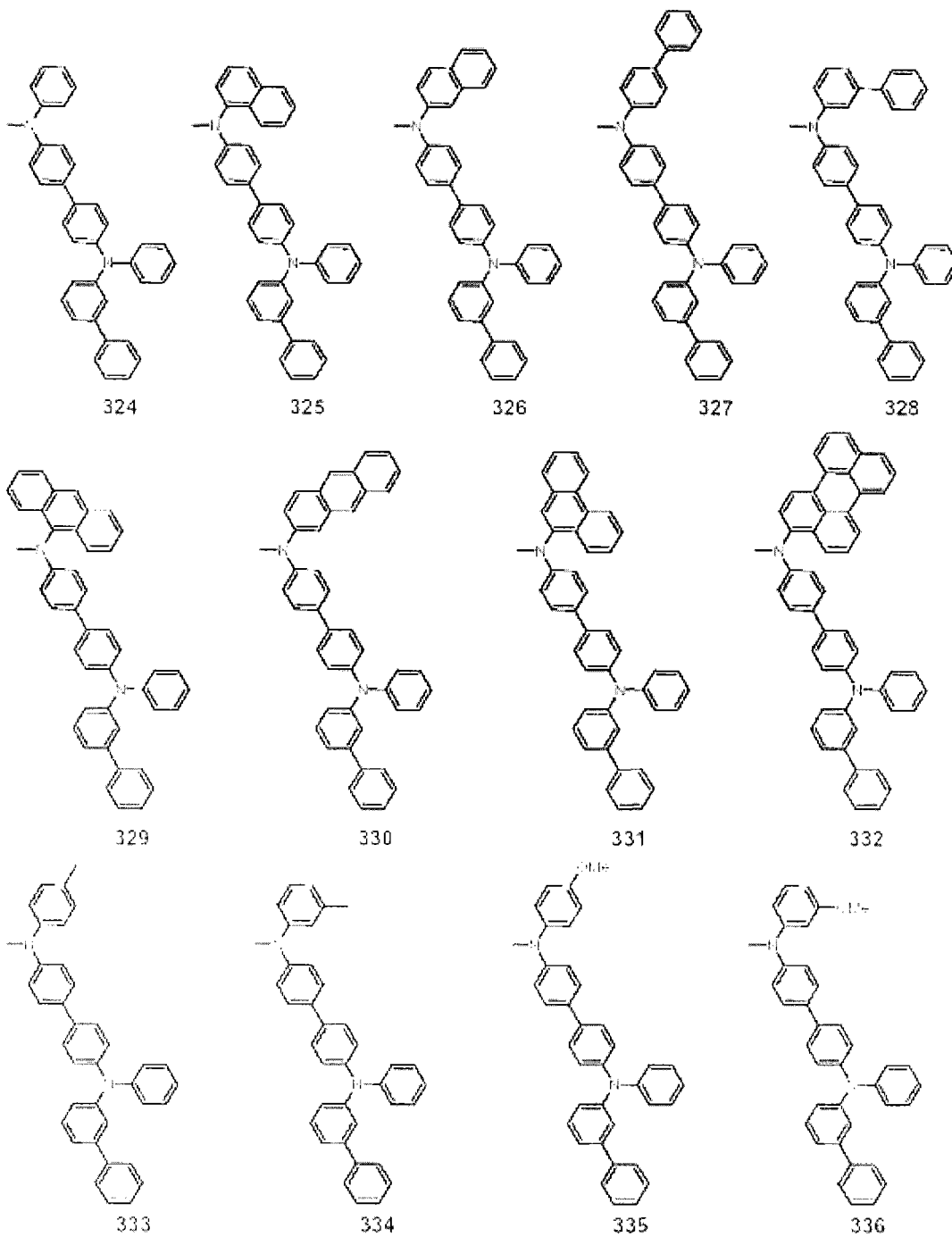
297

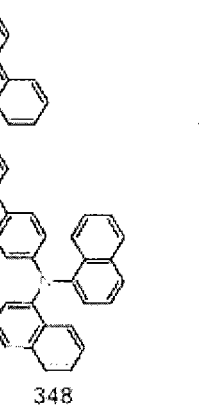
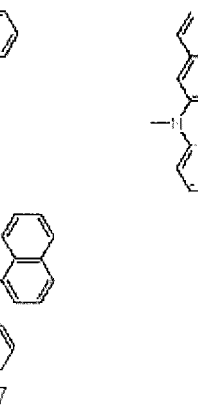
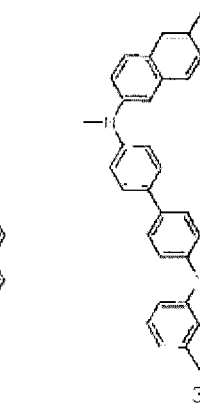
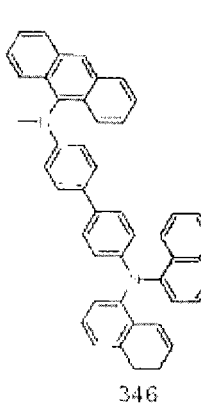
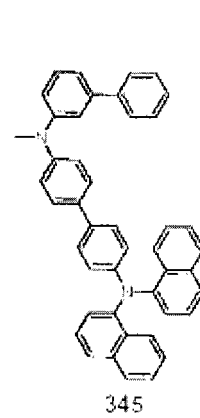
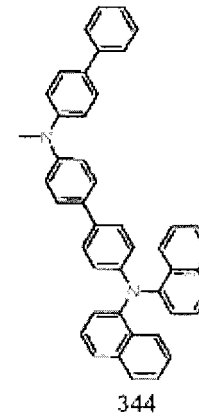
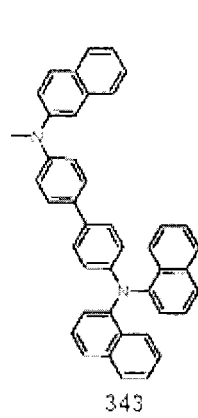
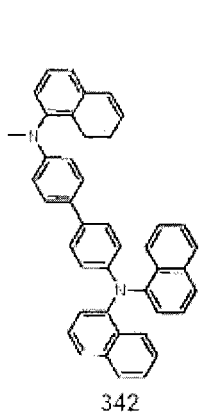
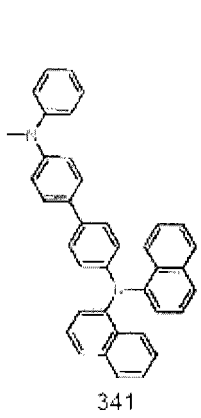
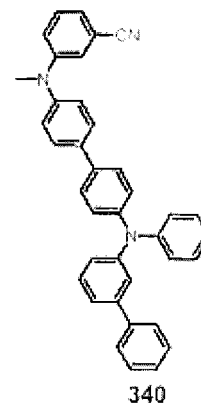
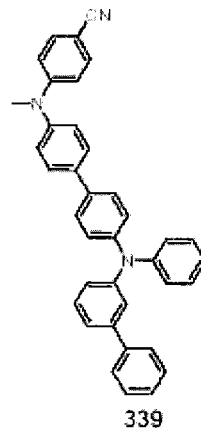
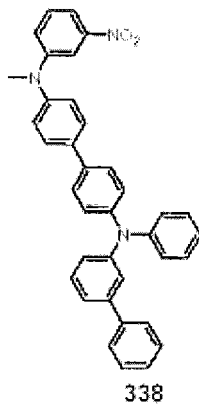
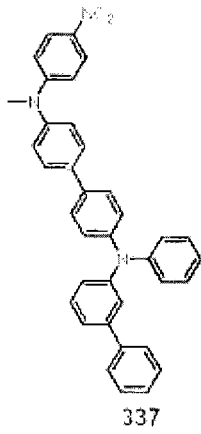


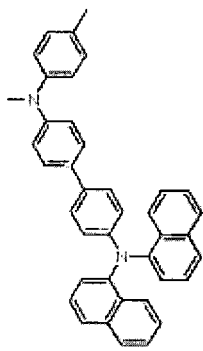
298



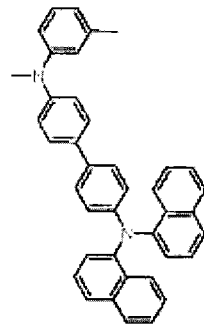




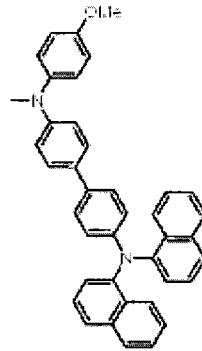




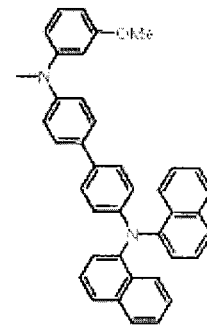
350



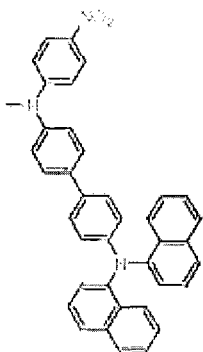
351



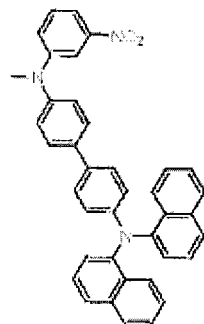
352



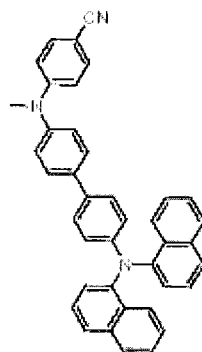
353



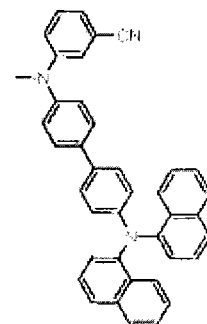
354



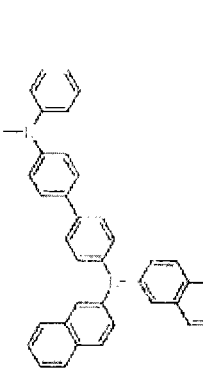
355



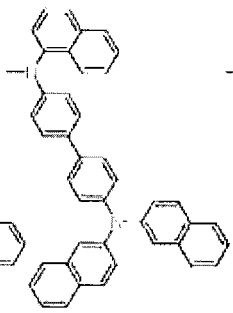
356



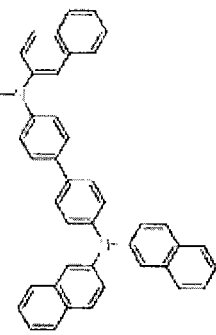
357



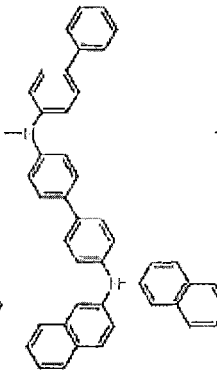
358



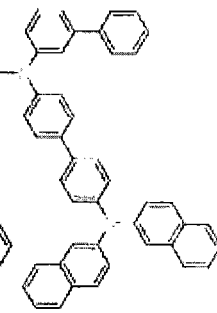
359



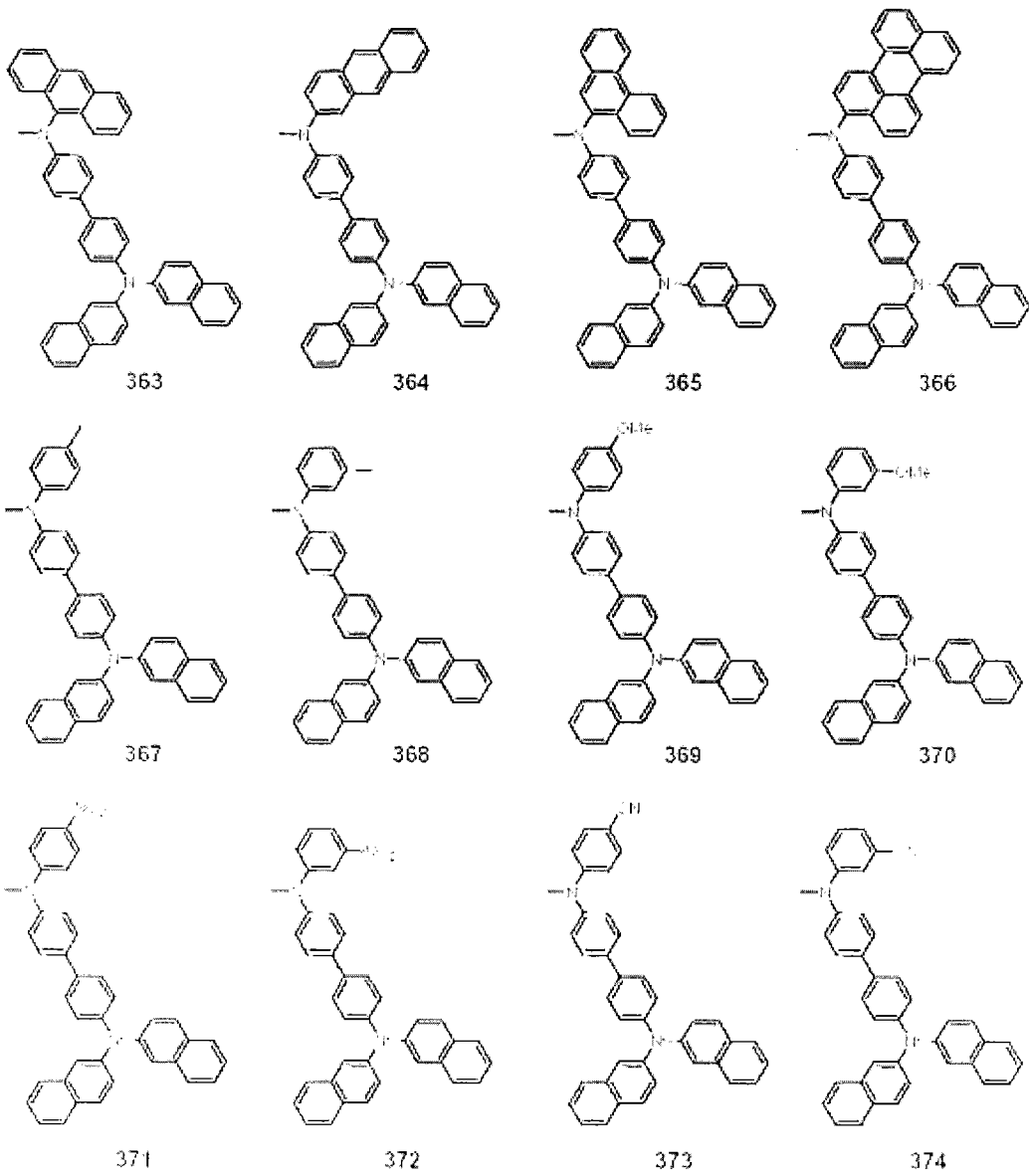
360

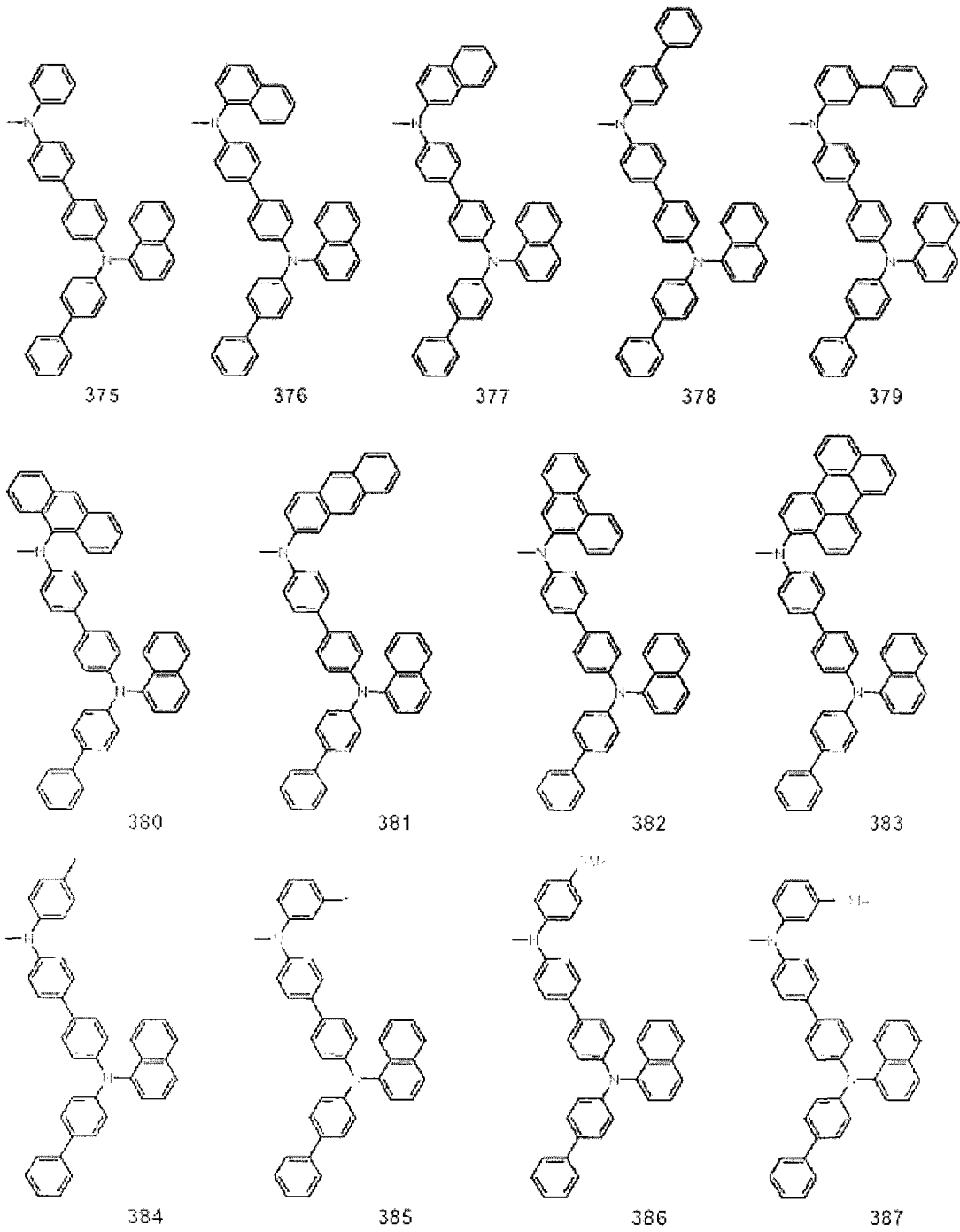


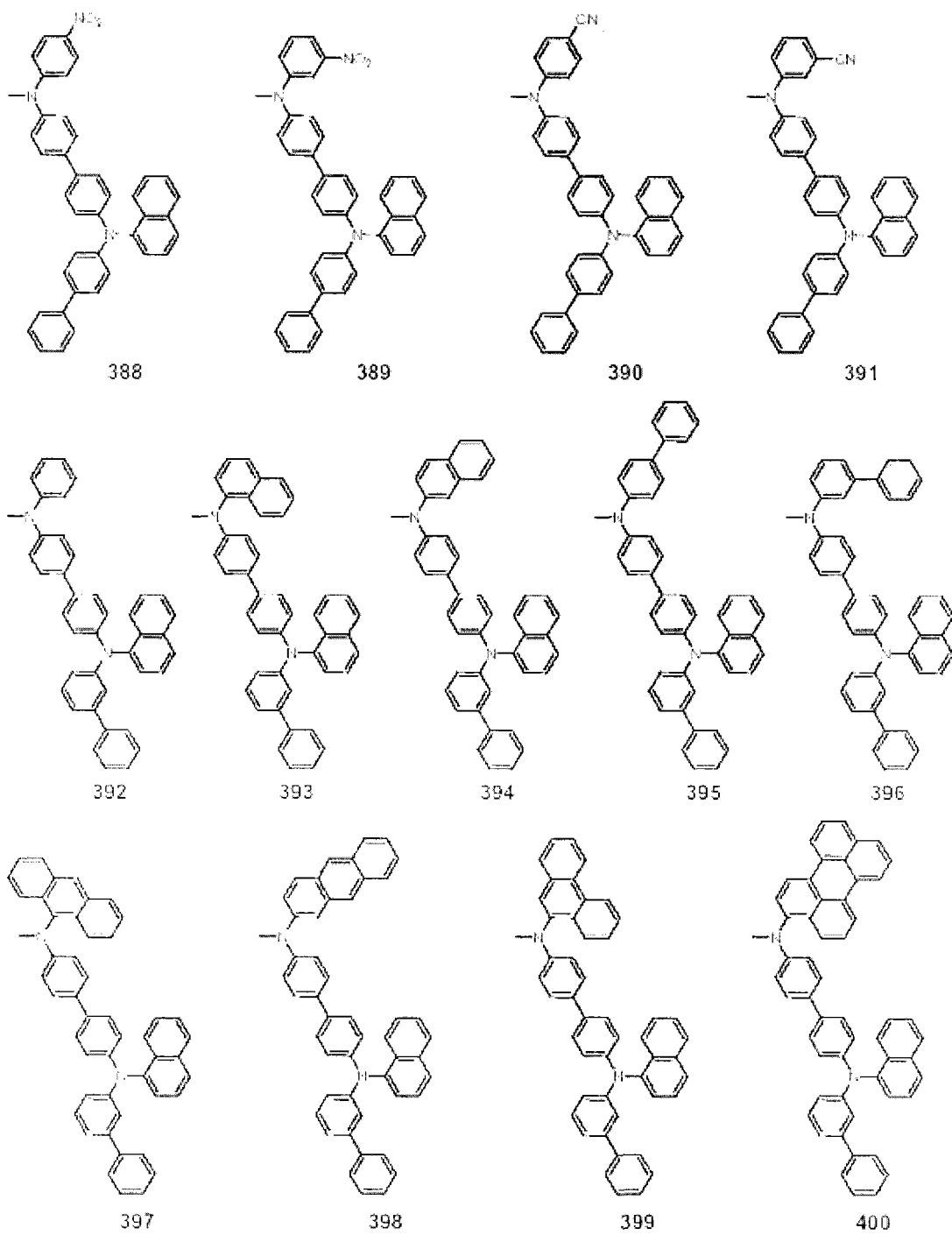
361

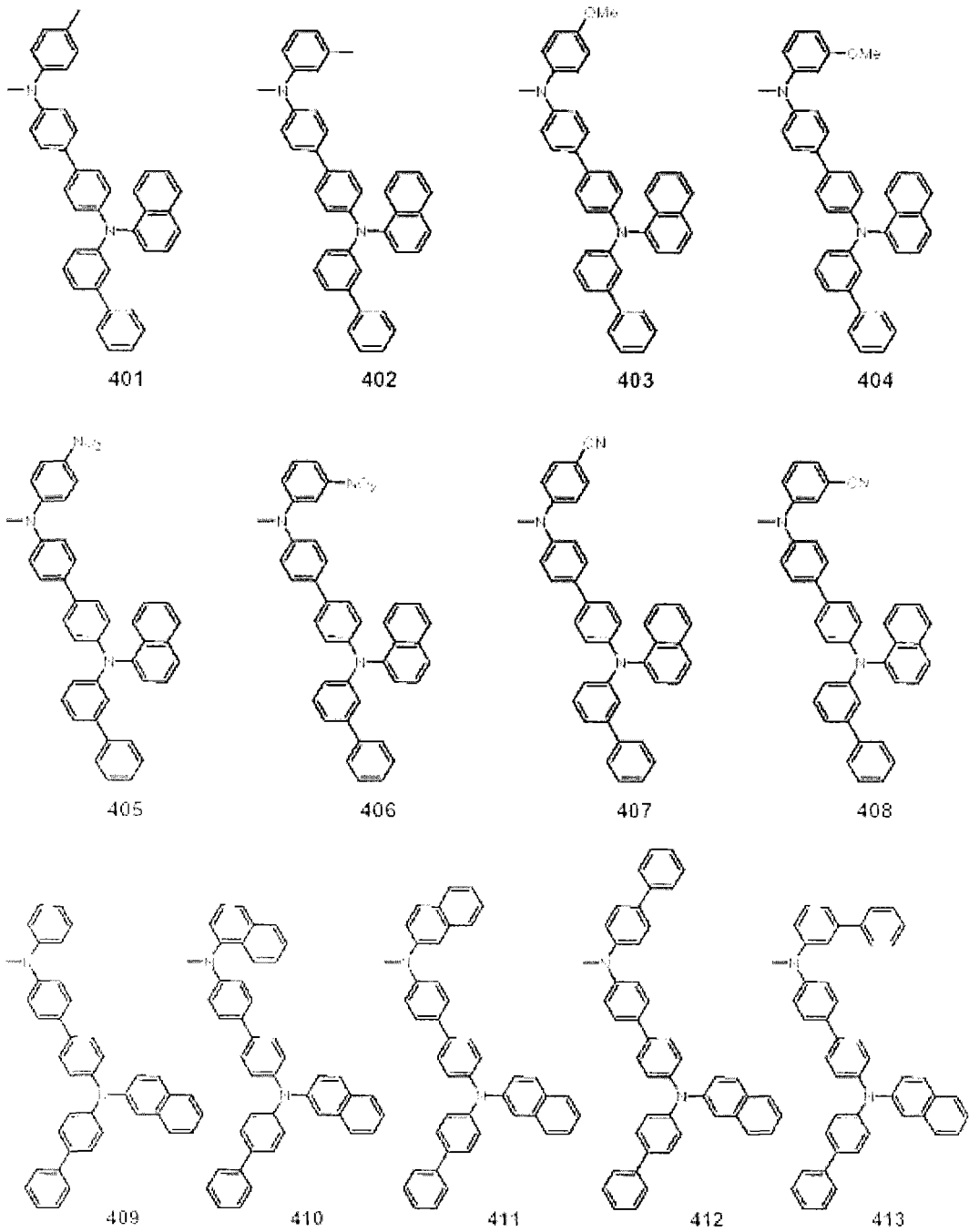


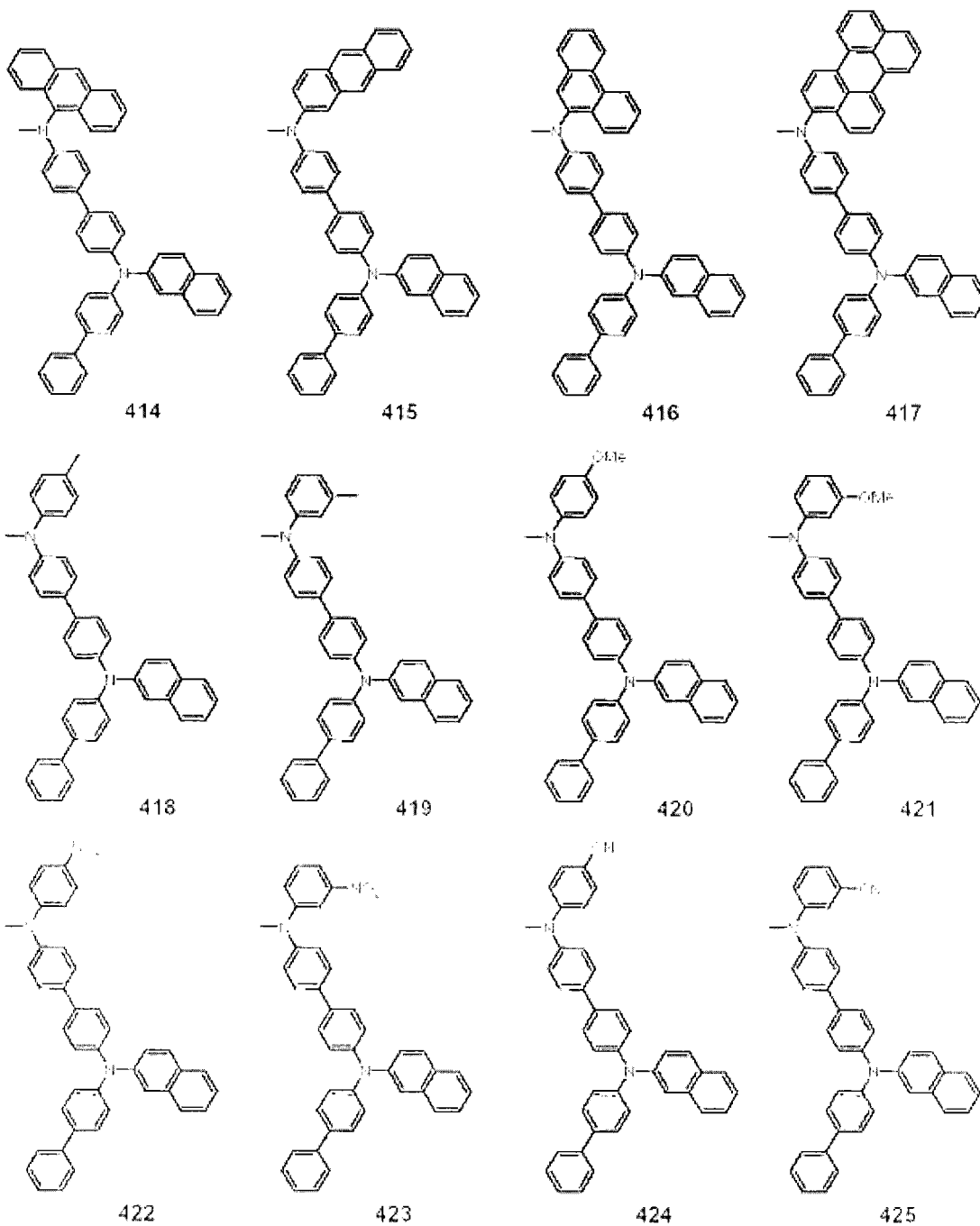
362

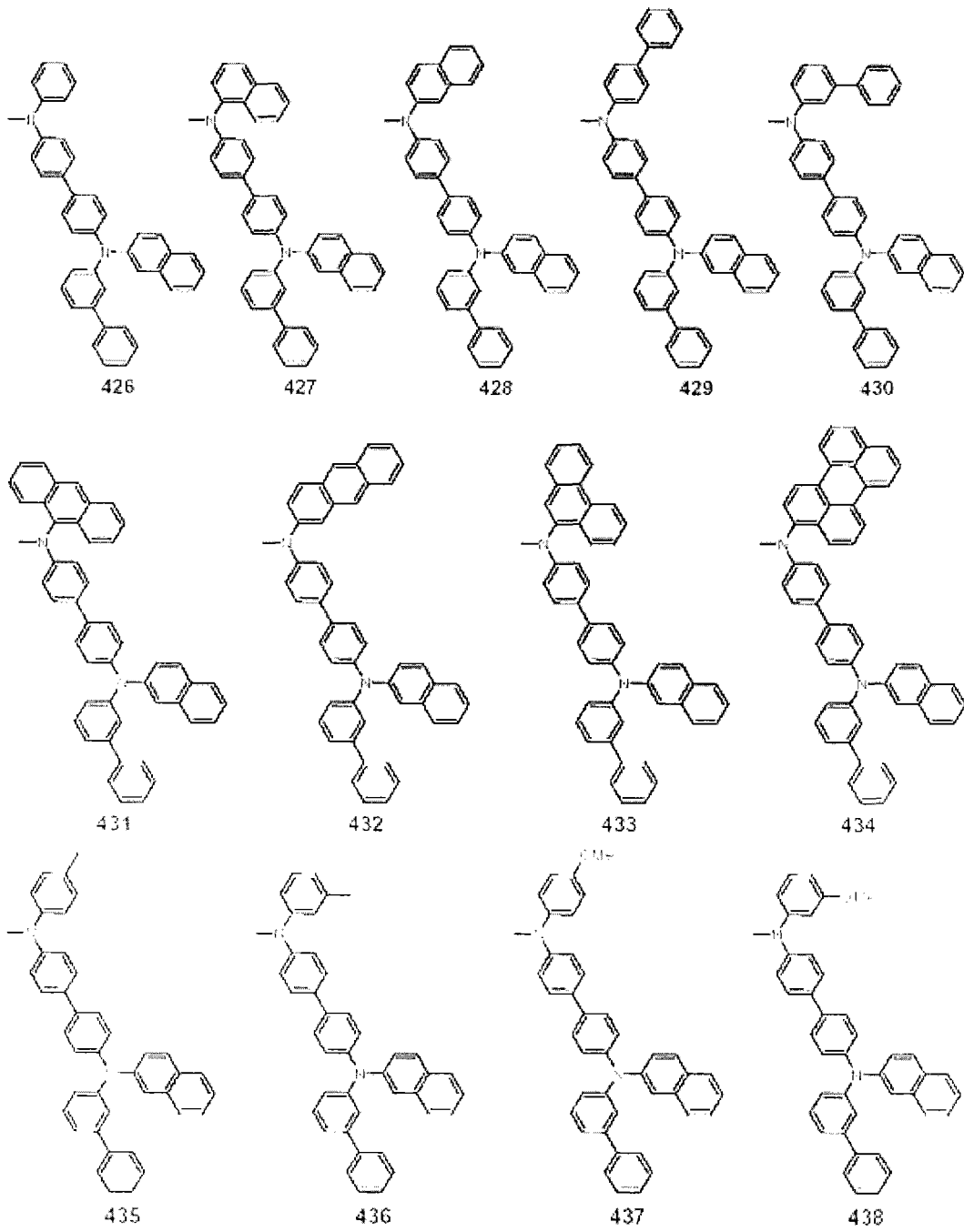


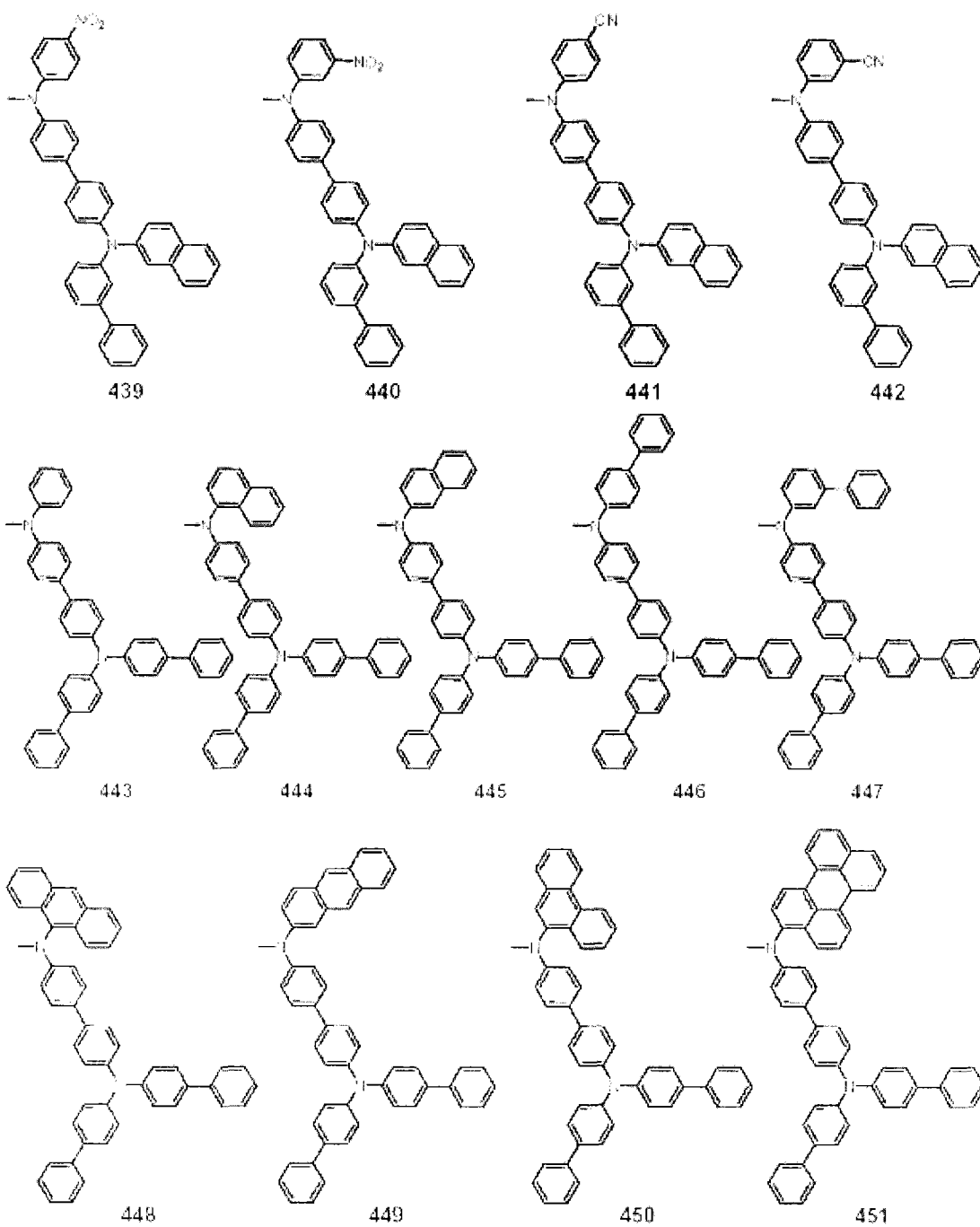


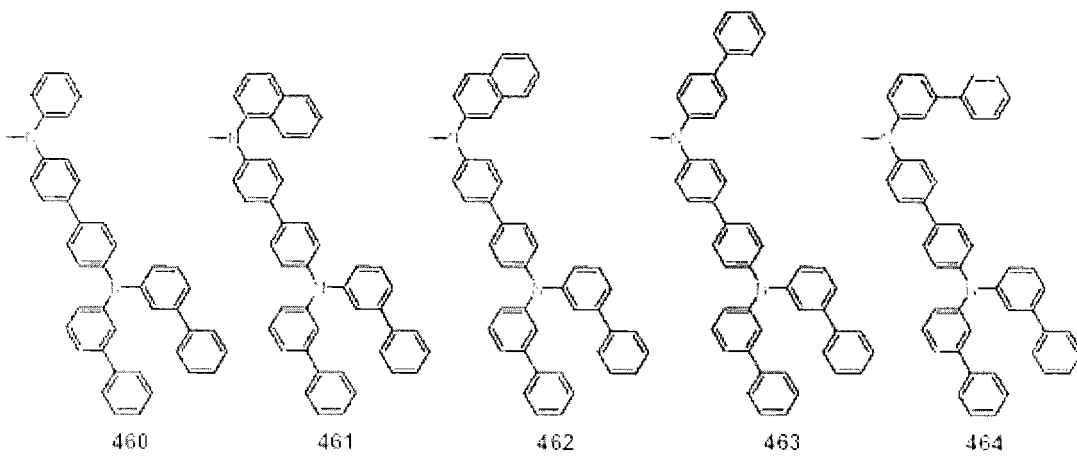
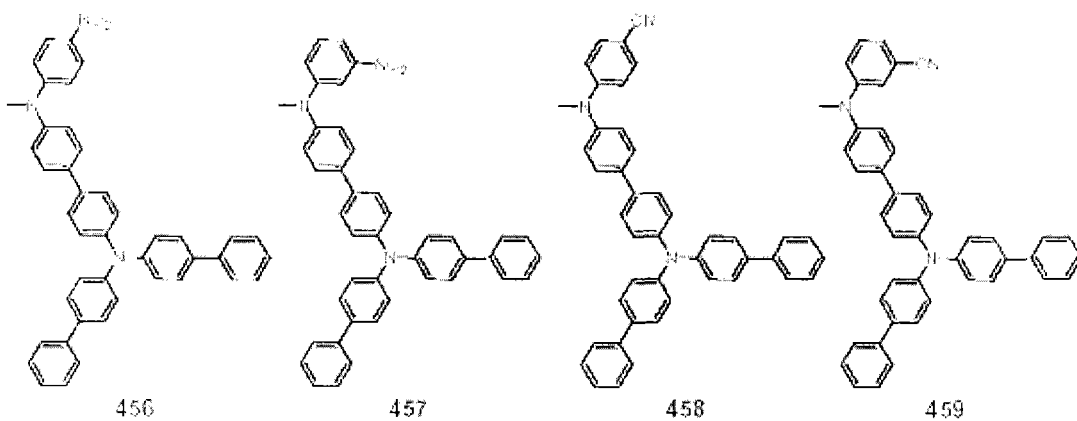
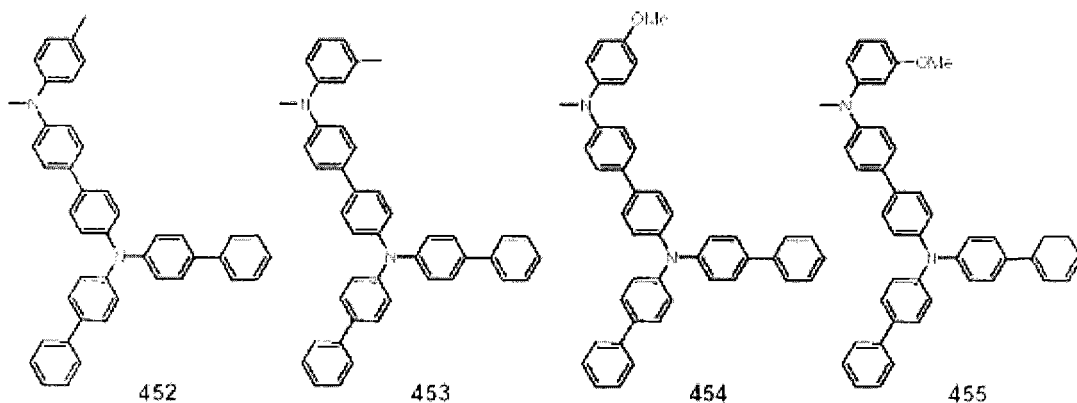


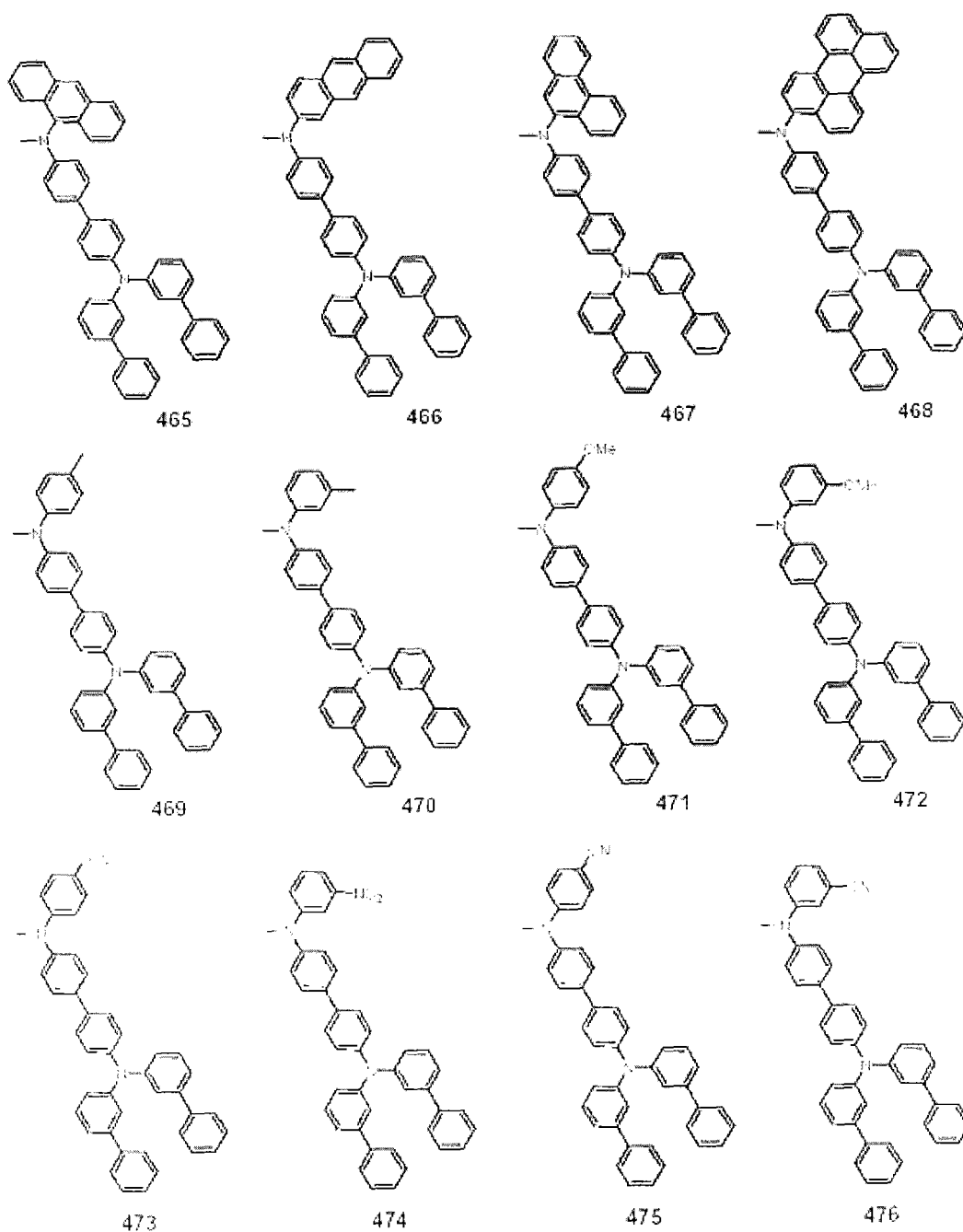












附图说明

图1图示了包括基板1、阳极2、发光层3以及阴极4的有机发光器件；以及

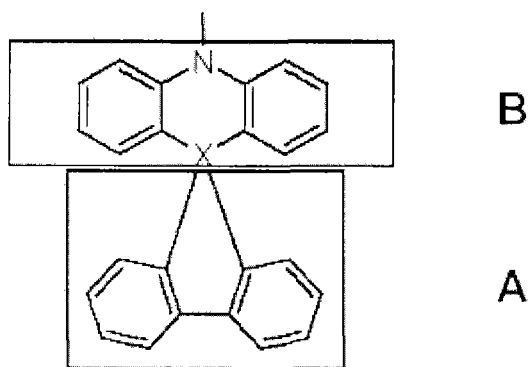
图2图示了包括基板1、阳极2、空穴注入层5、空穴传输层6、发光层7、电子传输层8以及阴极4的有机发光器件。

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，是苄基与吡啶基和呋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。

为解释如下所示化学式，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。



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 R9 处和 Z1 至 Z8 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 R9 处和 Z1 至 Z8 处来控制化合物 HOMO 和 LUMO 能级是可能的。

另外，将多种取代基引入核心结构从而产生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、空穴传输层、发光层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。特别是，由于化学式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 所示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，将多种取代基对称地引入核心结构（将 A 和 B 部分定位于核心结构的两侧）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 和 B 中氮的数量各自为 2 或者更多（如果 Y1 至 Y4 和 Z1 至 Z8 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，将多种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。

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 3-1 所示化合物的玻璃化转变温度为 159°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 1 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，并且通过使用溶液的方法很好地形成薄膜，因此溶液涂覆法可以用于制备器件。

在酸催化剂存在下，将锂化的芳基 (lithiated aryl) 和酮基反应制备的叔醇加热，以形成六角环 (hexagonal cyclic) 结构，同时除去水，由此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。

在本发明的有机发光器件中，将热固性或者可光致交联官能团引入化学式 1 所示化合物而形成的化合物可以用于代替化学式 1 所示化合物。前者化合物具有化学式 1 所示化合物的基本物理性能，并且在

制备器件期间，利用溶液涂覆法可以用于形成薄膜，然后固化，从而形成有机材料层。

美国专利 No.2003-0044518 和欧洲专利 No.1146574 A2 公开了形成有机材料层的方法，该方法包括：在制备有机发光器件期间，将可固化官能团引入有机材料；利用溶液涂覆法形成有机薄膜；以及固化所得的膜。

上述文献陈述，如果利用含热固性或者可光致交联的乙烯基或丙烯酰基通过上述方法形成有机材料层从而制备有机发光器件，那么制备具有低电压和高亮度的有机发光器件以及利用溶液涂覆法制备具有多层结构的有机发光器件是可能的。这些操作机理可以应用于本发明的化合物。

在本发明中，热固性或者可光致交联官能团可以是乙烯基或者丙烯酰基。

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有机发光器件的至少一层包括本发明化合物，即化学式 1 所示化合物。

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，或者分层为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、电子传输层或者电子注入层作为有机材料层。虽然有机发光器件的结构不限于此，但是可以包括较少的有机材料层。

而且，本发明的有机发光器件可以通过例如依次在基板上设置第一电极、有机材料层和第二电极而制备。与此相关，可以使用例如溅

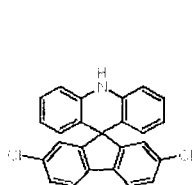
射法或者电子束蒸发法(e-beam evaporation method)的物理蒸汽淀积(PVD)法,但是所述方法不限于这些。

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。

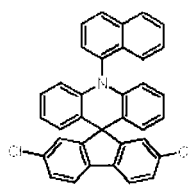
具体实施例

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的有机发光器件的制备的更好理解。

为了制备化学式 1 所示化合物,下列化学式 a 或 b 所示化合物可以用作起始材料。



【化学式 a】



【化学式 b】

制备实施例 1: 化学式 a 所示起始材料的制备

1)将 10g 二苯胺(59 mmol)和 8.04 ml 溴甲基甲基醚(88.6 mmol)溶解在 100 ml 四氢呋喃中后,向其中加入 12.4 ml(88.6 mmol)三乙胺。在氮气气氛中搅拌 5 小时,然后用蒸馏水萃取有机层。将萃取的

有机层以正己烷/四氢呋喃的比为 15:1 进行柱分离工序,接着真空干燥,以制备 12 g 叔胺 (产率 90%)。

2) 将 1) 中制得的胺化合物 (12.0 g, 56.3 mol) 溶解在 100 ml 纯化的 THF 中, 并冷却至 -78°C , 向其中缓慢滴加正丁基锂 (2.5 M 己烷溶液, 22.5 ml, 56.3 mmol)。在同样温度下搅拌 30 分钟, 并且向其加入 2,7-二氯-9-芴酮化合物 (14.0 g, 56.3 mmol)。在同样温度下搅拌 40 分钟后, 升高温度至常温, 另外搅拌 3 小时。在氯化铵水溶液中完成反应, 并用乙醚萃取。用无水硫酸镁从有机材料层中除去水, 然后从中除去有机溶剂。在乙醇中分散制得的固体, 搅拌 1 天, 过滤, 并真空干燥。在 100 ml 乙酸中分散中间材料后, 向其中加入 10 滴浓硫酸, 进行 4 小时回流。过滤所得到的固体, 用乙醇洗涤, 真空干燥制得 21.8g 胺 (产率 96.8%)。MS: $[\text{M}+\text{H}]^{+}=401$ 。

制备实施例 2: 化学式 b 所示起始材料的制备

在氮气气氛下, 将化学式 1 所示化合物 (9.00 g, 22.5 mmol)、1-碘代萘 (11.4 g, 45.0 mmol)、碳酸钾 (6.22 g, 45.0 mmol)、碘化铜 (214 mg, 1.13 mmol) 和二甲苯 (250 ml) 加热过夜。冷却至常温后, 用乙酸乙酯萃取产物, 用无水硫酸镁除去水, 并在减压下除去溶剂。将所得到的产物通过利用己烷作为溶剂的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化学式 b 所示化合物 (5.0 g, 产率 42%)。MS: $[\text{M}+\text{H}]^{+}=527$ 。

实施例 1: 化学式 3-1 所示化合物的制备

1) 合成芳基胺 (4-(N-苯基-N-苯基氨基) 苯基-1-苯胺) 以制备化学式 3-1 所示化合物: 将 13.5 g 4-溴苯基-N-苯基-N-苯胺 (41.6 mmol)

和 3.98 ml 苯胺(43.7 mmol)溶解于 120 ml 甲苯中, 向其加入 10.00 g 叔丁醇钠 (104.1 mmol)、0.48 g 双(二亚苄基丙酮)钪(0) (0.83 mmol) 和 0.58 ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液 (1.25 mmol), 并在氮气气氛下回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。利用正己烷与四氢呋喃的比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥以制得芳基胺连接基 (9.6 g, 产量 69%)。

MS:[M+H]⁺=336。

2)将 4.68 g 化学式 b 所示化合物(8.88 mmol)和 6.86 g 4-(N-苄基-N-苄基氨基)苄基-1-苯胺 (20.4 mmol) 溶解于 120 ml 甲苯中, 向其加入 5.89 g 叔丁醇钠 (61.3 mmol)、0.24 g 三(二亚苄基丙酮)二钪(0) (0.41 mmol) 和 0.25 ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液 (0.61 mmol), 在氮气气氛下回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。利用正己烷与四氢呋喃的比为 4:1 的溶剂进行柱分离工序, 用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥以制得化学式 3-1 所示化合物 (5.2g, 产率 52%)。MS:[M+H]⁺=1127。

实施例 2: 化学式 3-2 所示化合物的制备

1)合成芳基胺 (4-(N-苄基-N-苄基氨基)苄基-1-苯胺) 以制备化学式 3-2 所示化合物: 将 15.0 g 4-溴苄基-N-苄基-N-苯胺 (46.3 mmol) 和 7.29 g 1-苯胺(50.9 mmol)溶解于 200 ml 甲苯中, 向其加入 13.34 g 叔丁醇钠 (138.8 mmol)、0.53 g 双(二亚苄基丙酮)钪(0) (0.93 mmol) 和 0.56 ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液 (1.39 mmol), 在氮气气氛下回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成反应, 萃取有机层。利用正己烷与四氢呋喃的比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 用石油醚进行搅

拌, 并进行真空干燥以制得芳基胺连接基 (13 g, 产率 73%)。

MS:[M+H]⁺=386。

2)将 4.68 g 化学式 b 所示化合物(8.88 mmol)和 7.88 g 4-(N-苯基-N-苯基氨基)苯基-1-萘胺 (20.4 mmol) 溶解于 120 ml 甲苯中, 向其加入 5.89 g 叔丁醇钠 (61.3 mmol)、0.24 g 三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (0.41 mmol) 和 0.25 ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液 (0.61 mmol), 在氮气气氛下回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成反应, 萃取有机层。利用正己烷与四氢呋喃的比为 4:1 的溶剂进行柱分离工序, 用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥以制得化学式 3-2 所示化合物 (5.4g, 产率 50%)。MS:[M+H]⁺=1227。

实施例 3: 化学式 3-4 所示化合物的制备

1)合成芳基胺 (4-(N-苯基-N-苯基氨基)苯基-1-联苯胺)以制备化学式 3-4 所示化合物: 将 17.4 g 4-溴苯基-N-苯基-N-苯胺(53.7 mmol) 和 9.99 g 4-氨基联苯(59.0 mmol)溶解于 250 ml 甲苯中, 向其加入 17.02 g 叔丁醇钠 (177.1 mmol)、0.68 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (1.2 mmol) 和 0.72 ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液 (1.8 mmol), 在氮气气氛下回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。利用正己烷与四氢呋喃的比为 10:1 的溶剂进行柱分离工序, 用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥以制得芳基胺连接基 (16 g, 产率 73%)。MS:[M+H]⁺=412。

2)将 4.68 g 化学式 b 所示化合物(8.88 mmol)和 8.42 g 4-(N,N-二苯基氨基)苯基-4-联苯胺 (20.4 mmol) 溶解于 120 ml 甲苯中, 向其加入 5.89 g 叔丁醇钠 (61.3 mmol)、0.24 g 三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (0.41

mmol) 和 0.25 ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液 (0.61 mmol), 在氮气气氛下回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。利用正己烷与四氢呋喃的比为 4:1 的溶剂进行柱分离工序, 用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥以制得化学式 3-4 所示化合物 (5.2g, 产率 45.8%)。MS:[M+H]⁺=1279。

实施例 4: 化学式 3-21 所示化合物的制备

1)合成芳基胺 (4-(N-苯基-N-萘基氨基)苯基-1-联苯胺)以制备化学式 3-21 所示化合物: 将 14.0 g 4-溴苯基-N-苯基-N-萘胺 (37.4 mmol) 和 6.96 g 4-氨基联苯(41.2 mmol)溶解于 200 ml 甲苯中, 向其加入 0.47 g 双(二亚苄基丙酮)钪(0) (0.82 mmol)、0.50 ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液 (1.2 mmol) 和 11.86 g 叔丁醇钠 (123.4 mmol)。在氮气气氛下回流 2 小时后, 向反应溶液加入蒸馏水以完成反应。萃取有机层, 利用正己烷与四氢呋喃的比为 10:1 的展开剂进行柱分离工序, 用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥以制得芳基胺连接基 (7.5 g, 产率 43%)。MS:[M+H]⁺=462。

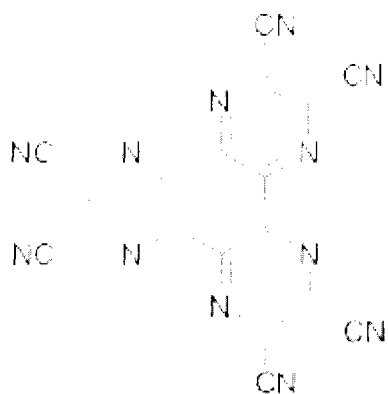
2)将 4.68 g 化学式 b 所示化合物(8.88 mmol)和 9.44 g 4-(N-苯基-1-萘基氨基)苯基-4-联苯胺 (20.4 mmol) 溶解于 120 ml 甲苯中, 向其加入 5.89 g 叔丁醇钠 (61.3 mmol)、0.24 g 三(二亚苄基丙酮)二钪(0) (0.41 mmol) 和 0.25 ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液 (0.61 mmol), 在氮气气氛下回流 2 小时。向反应溶液加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。利用正己烷与四氢呋喃的比为 4:1 的溶剂进行柱分离工序, 用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥以制得化学式 3-21 所示化合物(5.5g, 产率 45%)。MS:[M+H]⁺=1379。

实施例 5: 有机发光器件的制备

将具有 1000 Å 厚度的 ITO (氧化铟锡) 形成薄膜的玻璃基板 (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。与此相关, 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 10 分钟 2 次的超声洗涤。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基板 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) 真空沉积至厚度为 80 Å, 从而形成包含 ITO 传导层和 N 型有机材料的阳极。

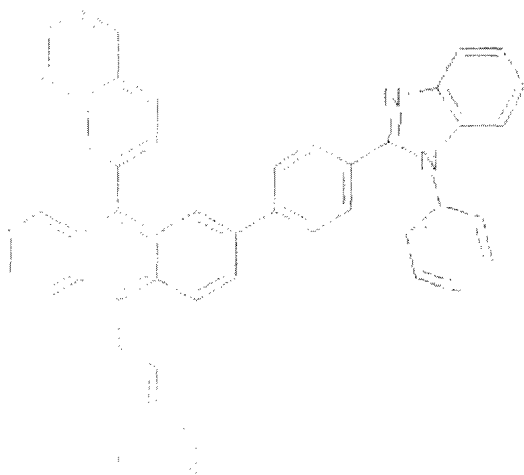
【HAT】



利用该薄膜能够使基板和空穴注入层间的界面特性得到改善。随后, 在该薄膜上将化学式 3-1 所示化合物沉积至厚度为 800 Å 以形成空

穴注入层。在空穴注入层上将 NPB 淀积至厚度 300Å 用以形成空穴传输层，并在空穴传输层上将 Alq3 淀积至厚度 300 Å 形成发光层。在发光层上将下列化学式所示电子传输层材料淀积至厚度 200Å 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上形成阴极。

在上述步骤中，有机材料淀积速度保持在 0.3-0.8Å/sec。而且，分别以 0.3Å/sec 和 1.5~2.5Å/sec 的速度将氟化锂和铝沉积在阴极上。在淀积过程中，真空保持在 $1\sim 3 \times 10^{-7}$ 。

正向电流密度为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时，所得到的器件的电场为 4.76V，并且光谱光效率为 1.93 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于基板上的薄膜和空穴传输层之间的层的化学式 3-1 所示化合物起注入空穴的作用。

实施例 6: 有机发光器件的制备

除用化学式 3-2 所示化合物代替化学式 3-1 所示化合物作为空穴注入层以外，重复实施例 5 所述步骤制备器件。

正向电流密度为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时，所得到的器件的电场为 4.72V ，光谱光效率为 $1.94\text{lm}/\text{W}$ 。在上述起动电压下，该器件的运行和光发射意味着形成于基板上的薄膜和空穴传输层之间的层的化学式 3-2 所示化合物起注入空穴的作用。

实施例 7: 有机发光器件的制备

除用化学式 3-4 所示化合物代替化学式 3-1 所示化合物作为空穴注入层以外，重复实施例 5 所述步骤制备器件。

正向电流密度为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时，所得到的器件的电场为 4.65V ，光谱光效率为 $1.92\text{lm}/\text{W}$ 。在上述起动电压下，该器件的运行和光发射意味着形成于基板上的薄膜和空穴传输层之间的层的化学式 3-4 所示化合物起注入空穴的作用。

实施例 8: 有机发光器件的制备

除用化学式 3-21 所示化合物代替化学式 3-1 所示化合物作为空穴注入层以外，重复实施例 5 所述步骤制备器件。

正向电流密度为 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 时，所得到的器件的电场为 4.60V ，光谱光效率为 $1.97\text{lm}/\text{W}$ 。在上述起动电压下，该器件的运行和光发射意味着形成于基板上的薄膜和空穴传输层之间的层的化学式 3-21 所示化合物起注入空穴的作用。

工业应用性

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，并且当将其应用于有机发光器件时，可能降低器件的起动电压，以改善其光效率，并且通过该化合物的热稳定性，以提高器件的寿命。

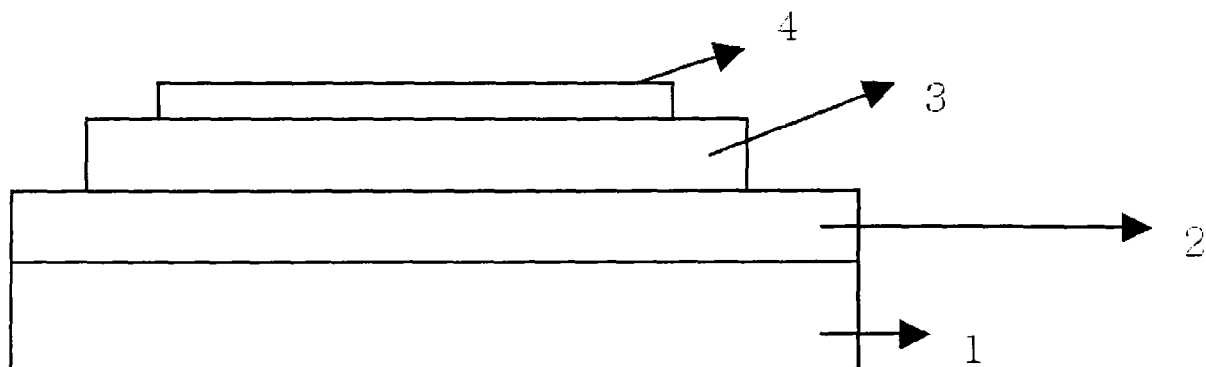


图 1

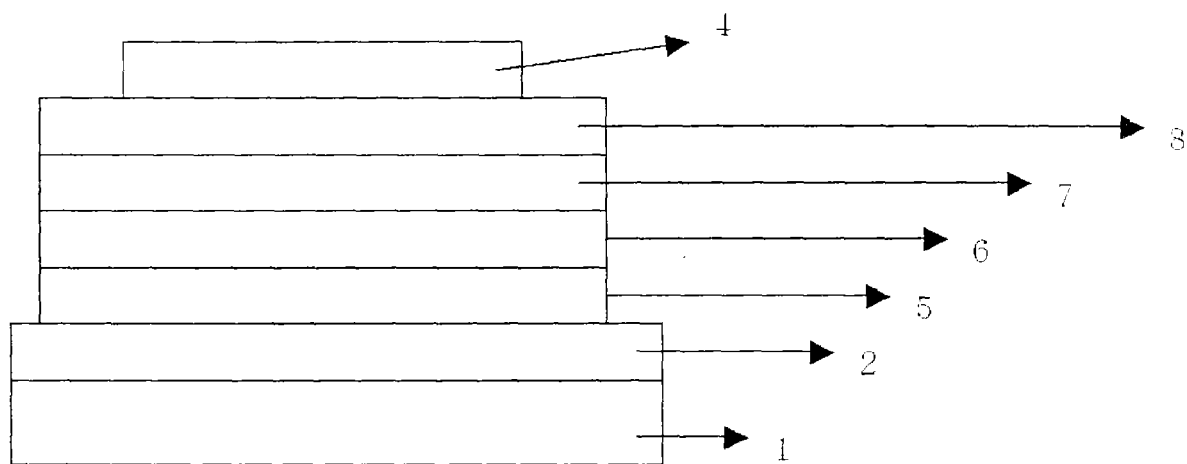


图 2

专利名称(译)	新型化合物和使用该化合物的有机发光器件 (8)		
公开(公告)号	CN101010405A	公开(公告)日	2007-08-01
申请号	CN200580028861.X	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	C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 C07D221/20 C09K2211/1011 C09K2211/1029 H01L51/0039 H01L51/006 H01L51/5048 H01L51/5088 H05B33/14 Y10S428/917		
代理人(译)	朱梅 徐志明		
优先权	1020040077214 2004-09-24 KR		
其他公开文献	CN101010405B		
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、包含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状结构，并且有机材料层中至少一层包含化学式1的化合物或者引入了热固性或可光致交联官能团的化学式1的化合物。

