

[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 200580029230. X

[43] 公开日 2007 年 8 月 1 日

[11] 公开号 CN 101010410A

[22] 申请日 2005.9.23
[21] 申请号 200580029230. X
[30] 优先权
[32] 2004.9.24 [33] KR [31] 10-2004-0077245
[86] 国际申请 PCT/KR2005/003177 2005.9.23
[87] 国际公布 WO2006/080644 英 2006.8.3
[85] 进入国家阶段日期 2007.2.28
[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 张俊起
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 34 页 说明书 56 页 附图 1 页

[54] 发明名称

新化合物以及使用该化合物的有机发光器件
(5)

[57] 摘要

本发明公开了一种有机发光器件。所述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。所述第一电极、有机材料层和第二电极形成层叠式结构，并且有机材料层的至少一层包含化学式 1 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 的化合物。

1、一种有机发光器件，其包括：

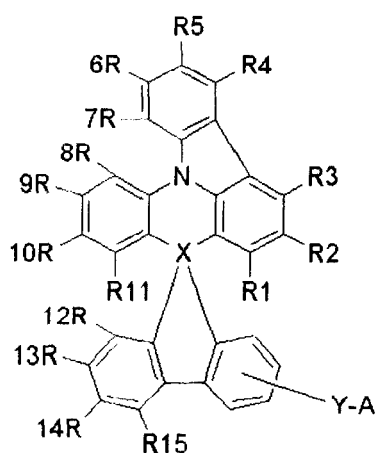
第一电极；

包括发光层的有机材料层，其中所述有机材料层的至少一层包含化学式 1 的化合物或引入热固性或可光致交联官能团的化学式 1 的化合物；以及

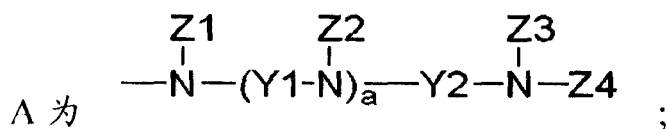
第二电极；

其中，所述第一电极、有机材料层和第二电极形成层叠式结构，

[化学式 1]



其中，X 为 C 或 Si；



a 为 0 或正整数；

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个取代基取代的二价芳香烃；二价杂环基；或

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；

Y1 和 Y2 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个取代基取代的二价芳香烃；二价杂环基；或由选自包括硝基、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 ~ Z4 各自独立地为氢；具有 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个取代基取代的杂环基；由具有 1 ~ 20 个碳的烃或具有 6 ~ 20 个碳的芳香烃取代的苯硫基；或由芳香烃取代的硼基团；

R1 ~ R11 各自独立地为氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、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、氨基、腈基、硝基、卤素基团、酰胺基或酯基，R1 ~ R11 可以与相邻的基团一起形成脂族或杂稠环；

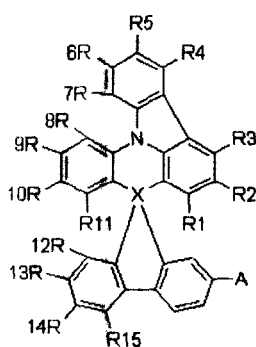
R12 ~ R15 各自独立地为氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、氨基、腈基、硝基、卤素基团、酰胺基或酯基，R12 ~ R15 可以与相邻的基团一起形成脂族或杂稠环；以及

R7 和 R8 可以直接彼此连接，或者可以与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR' 和 SiRR' 的组的基团一起形成稠环，其中，R 和 R' 独立地或共同地为氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、

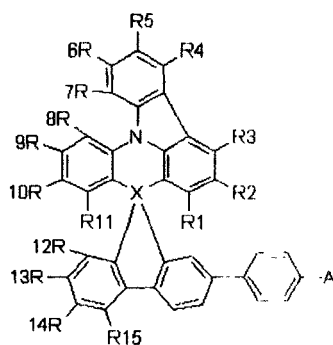
取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳基胺基、取代或未取代的杂环基、腈基、酰胺基或酯基，并且可以形成稠环以形成螺环化合物。

2、如权利要求1所述的有机发光器件，其中，所述化学式1中的R7和R8与选自包括O、S、NR、PR、C=O、CRR'和SiRR'的组的基团一起形成稠环，其中R和R'如化学式1中所定义。

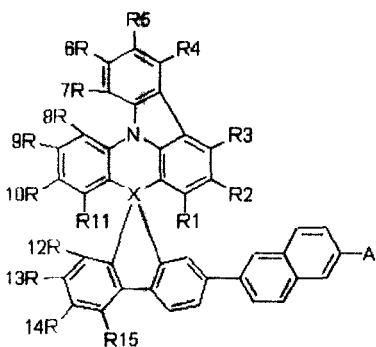
3、如权利要求1所述的有机发光器件，其中，所述化学式1的化合物为化学式2~5的化合物中的任意一种：



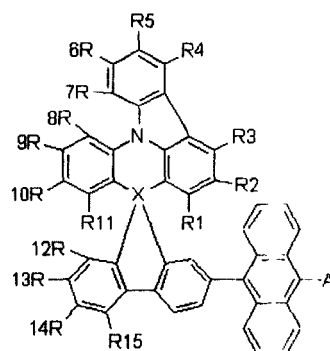
[化学式 2]



[化学式 3]



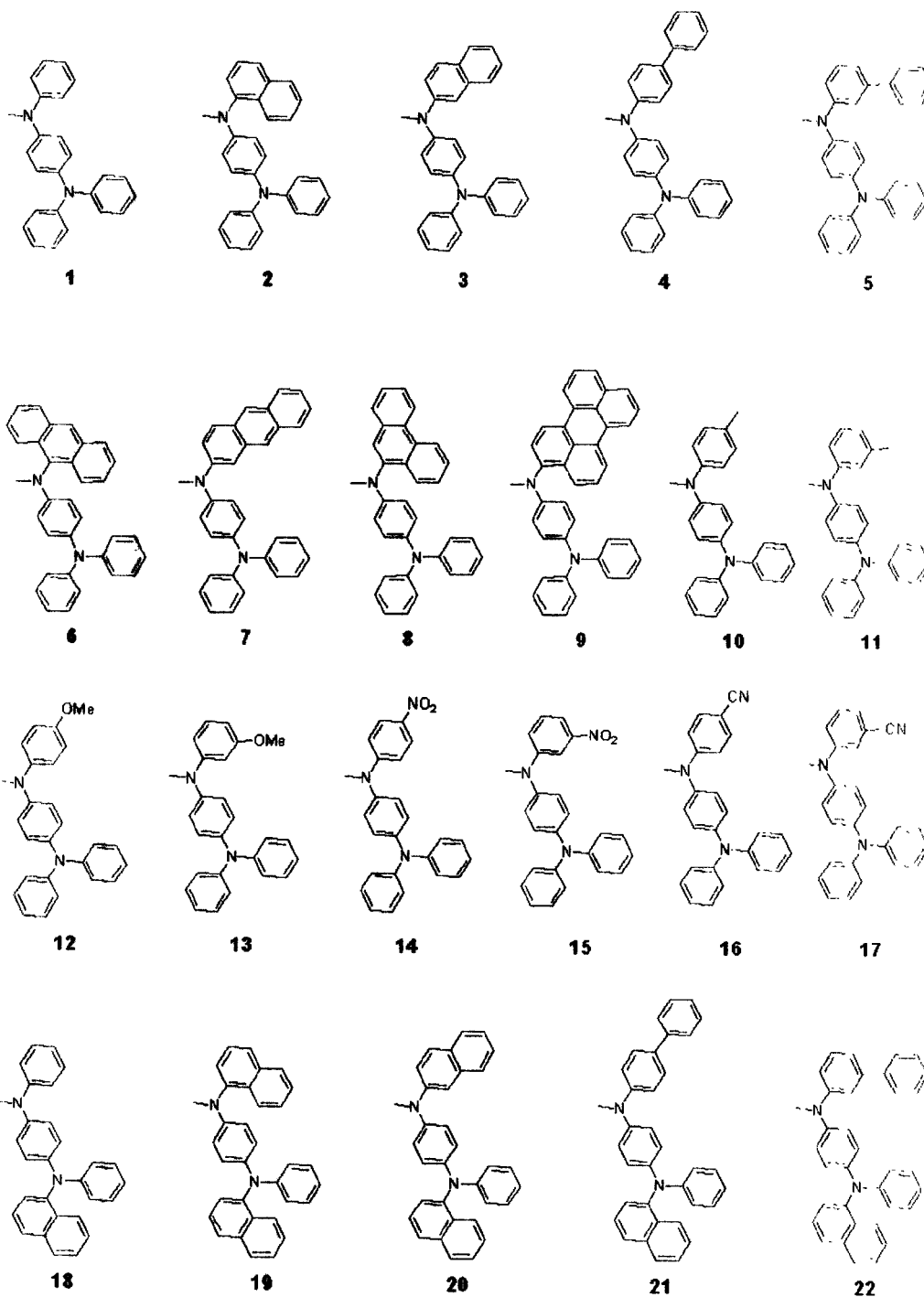
[化学式 4]

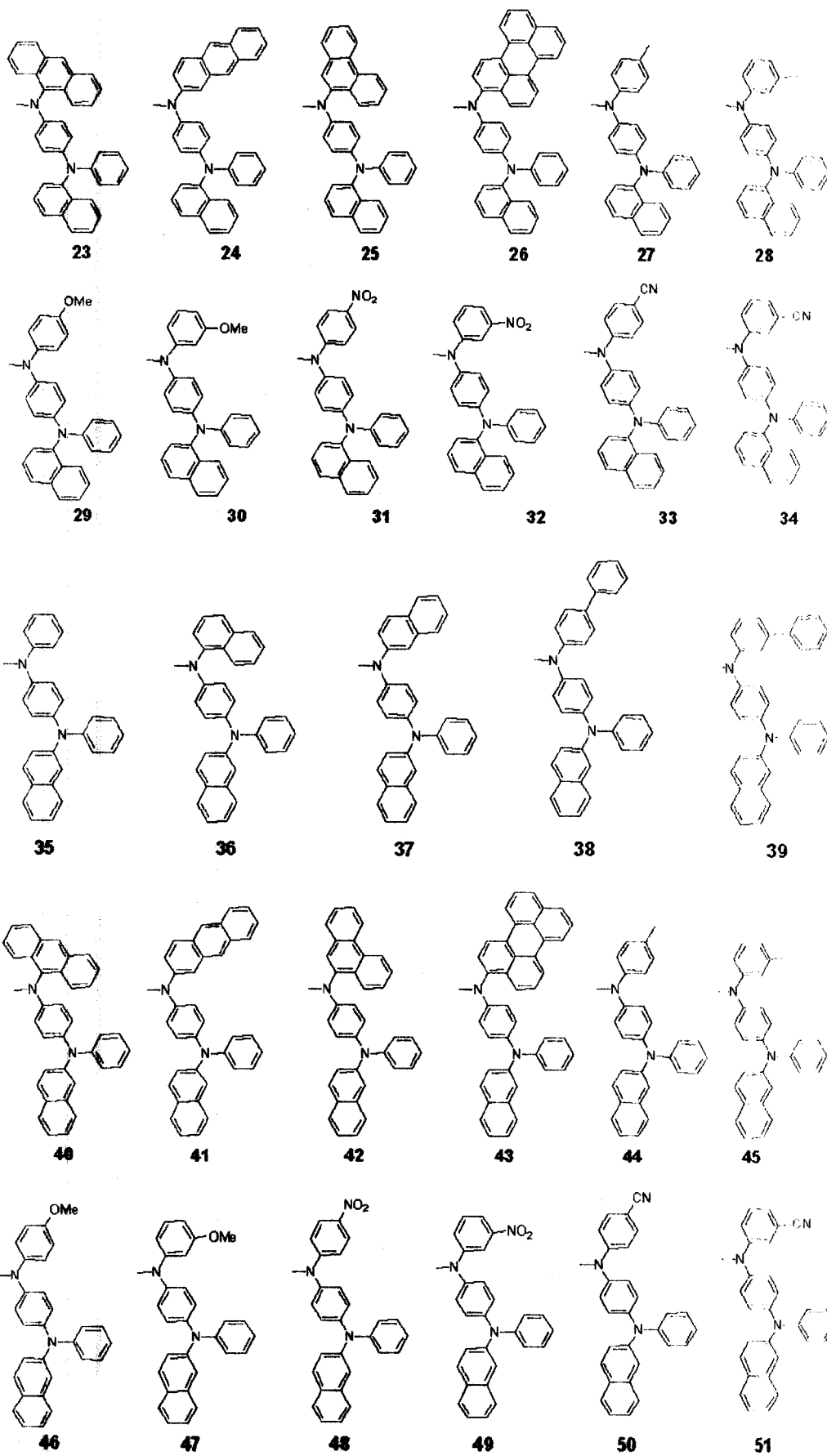


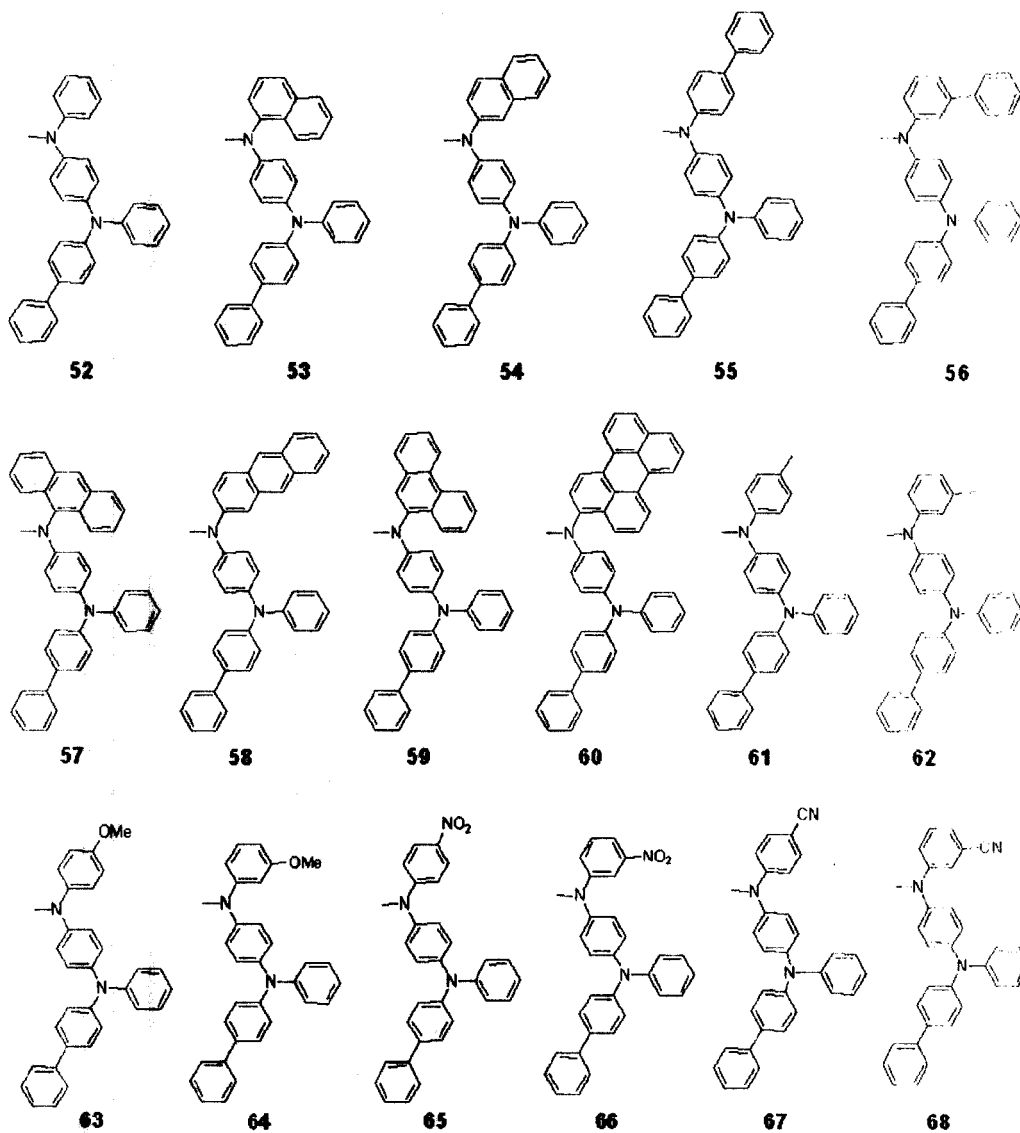
[化学式 5]

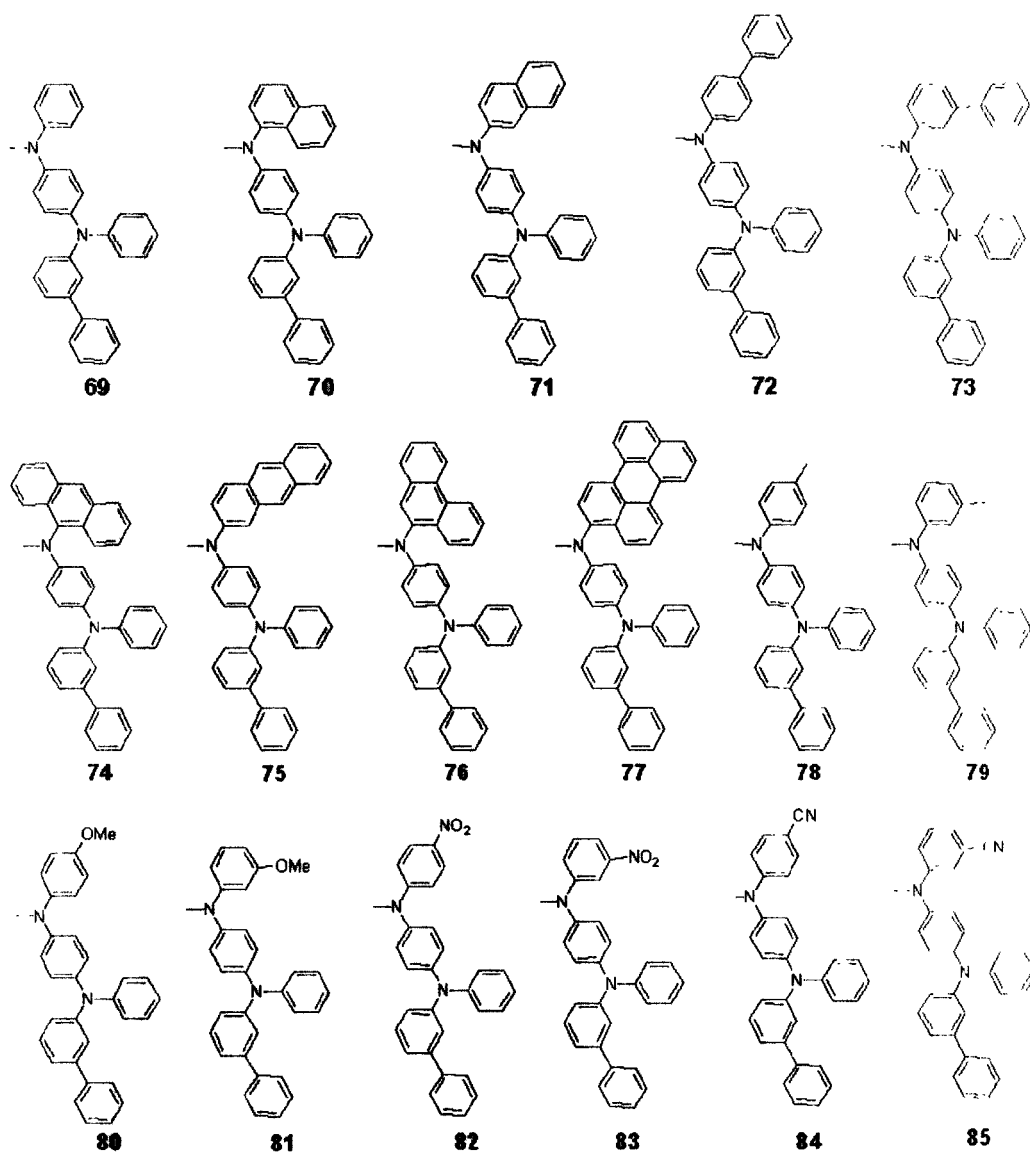
在化学式2~5中，A如权利要求1中定义。

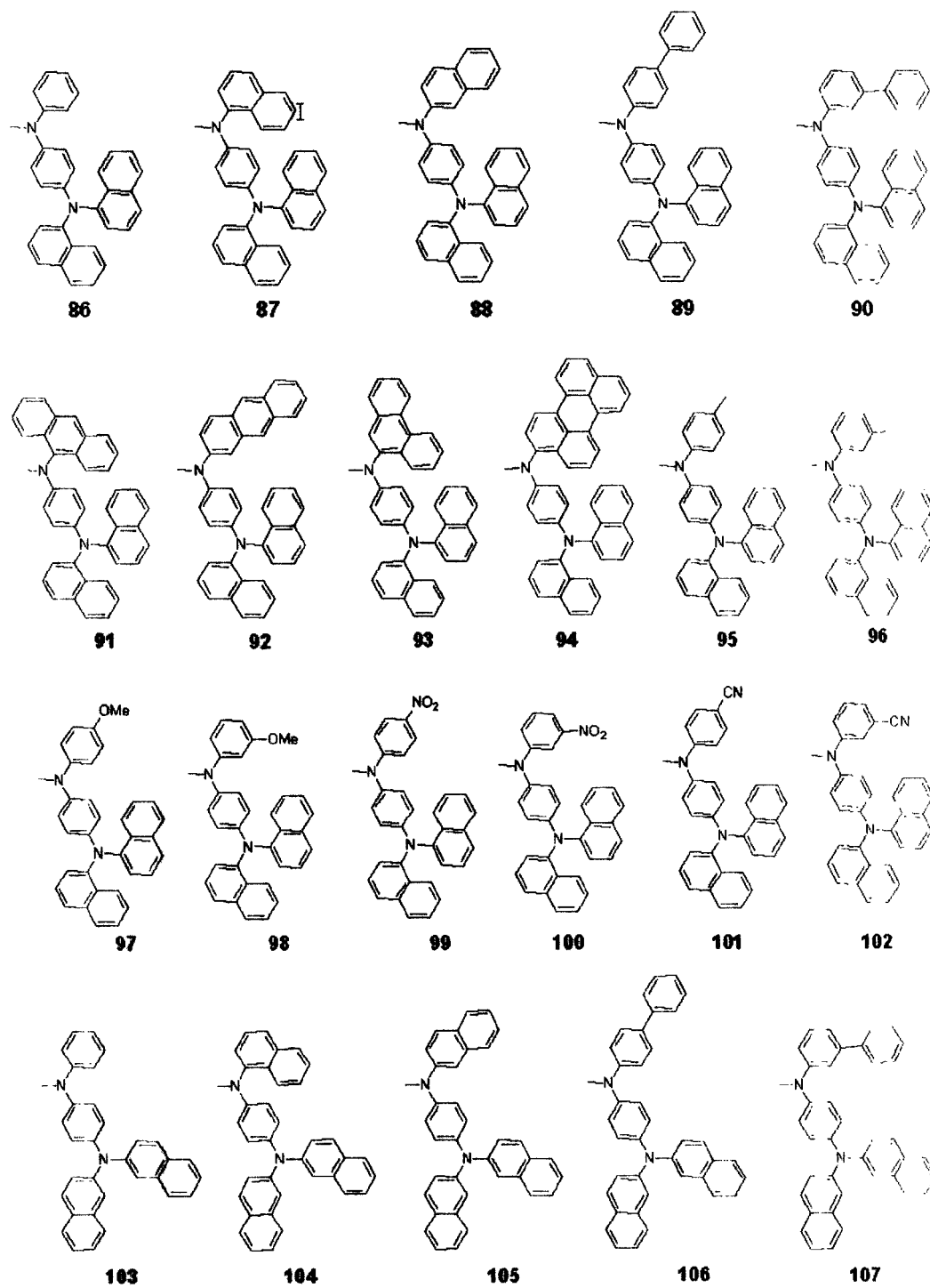
4、如权利要求1所述的有机发光器件，其中，所述化学式1中的
A 为下面基团中的任意一种：

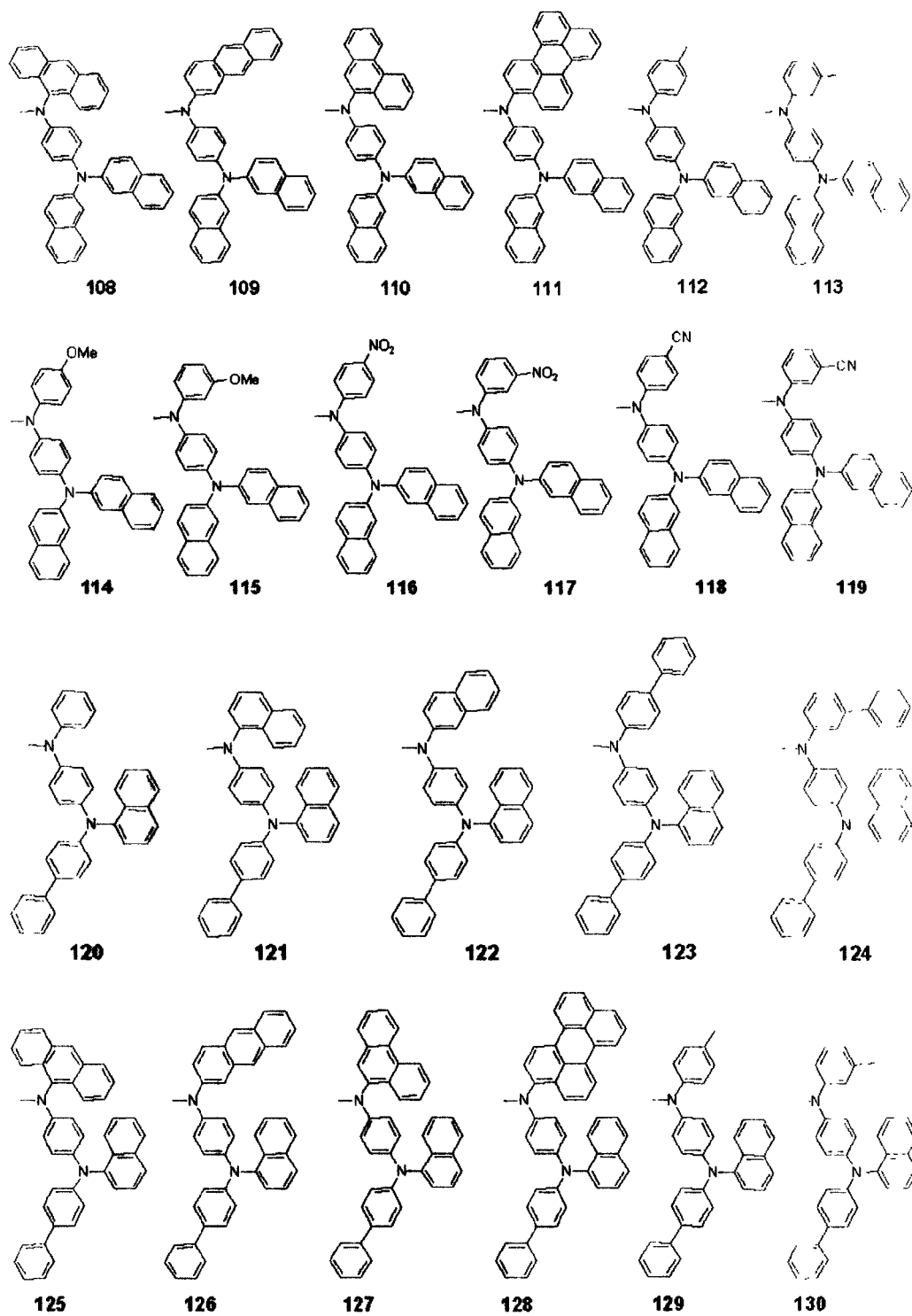


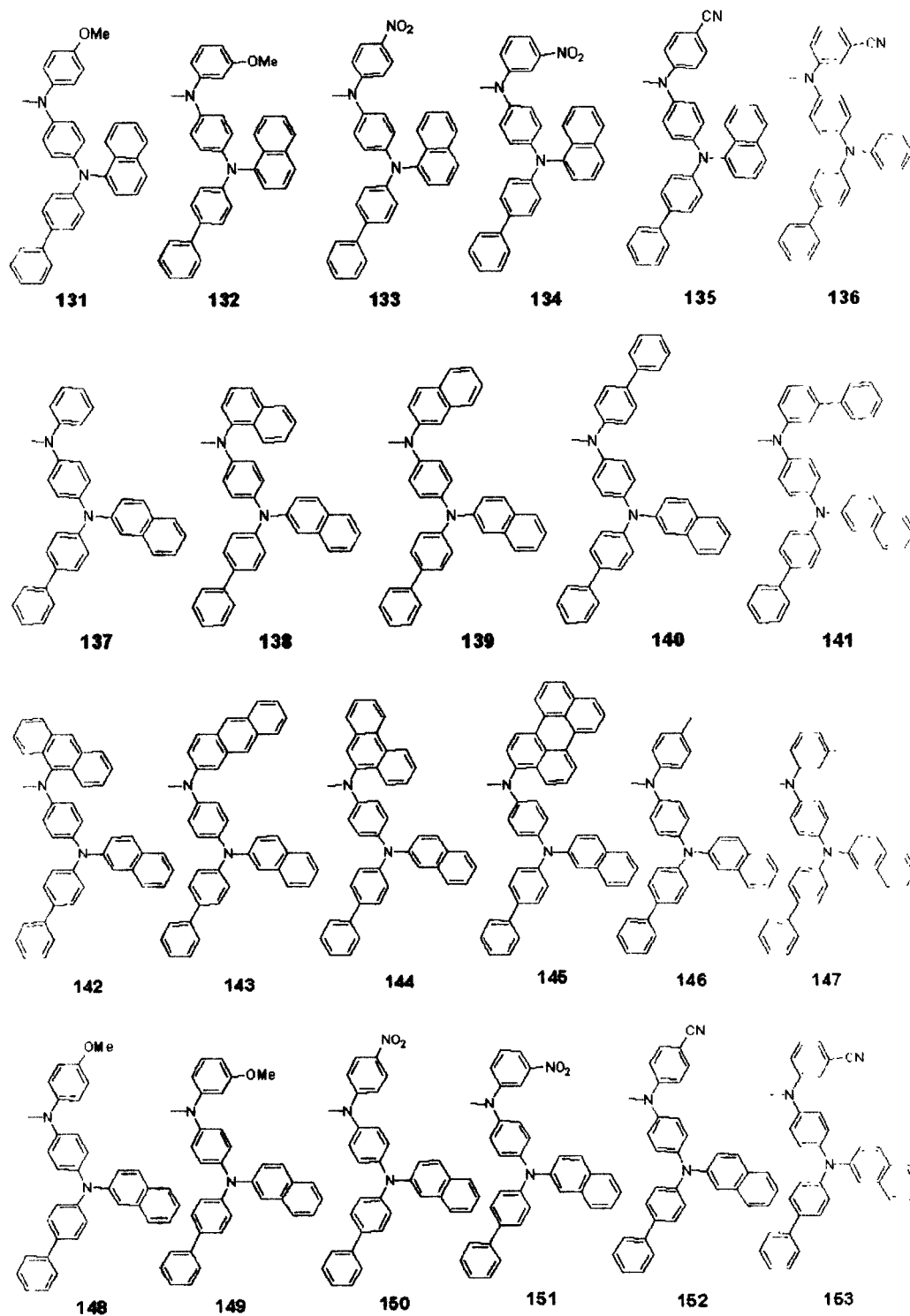


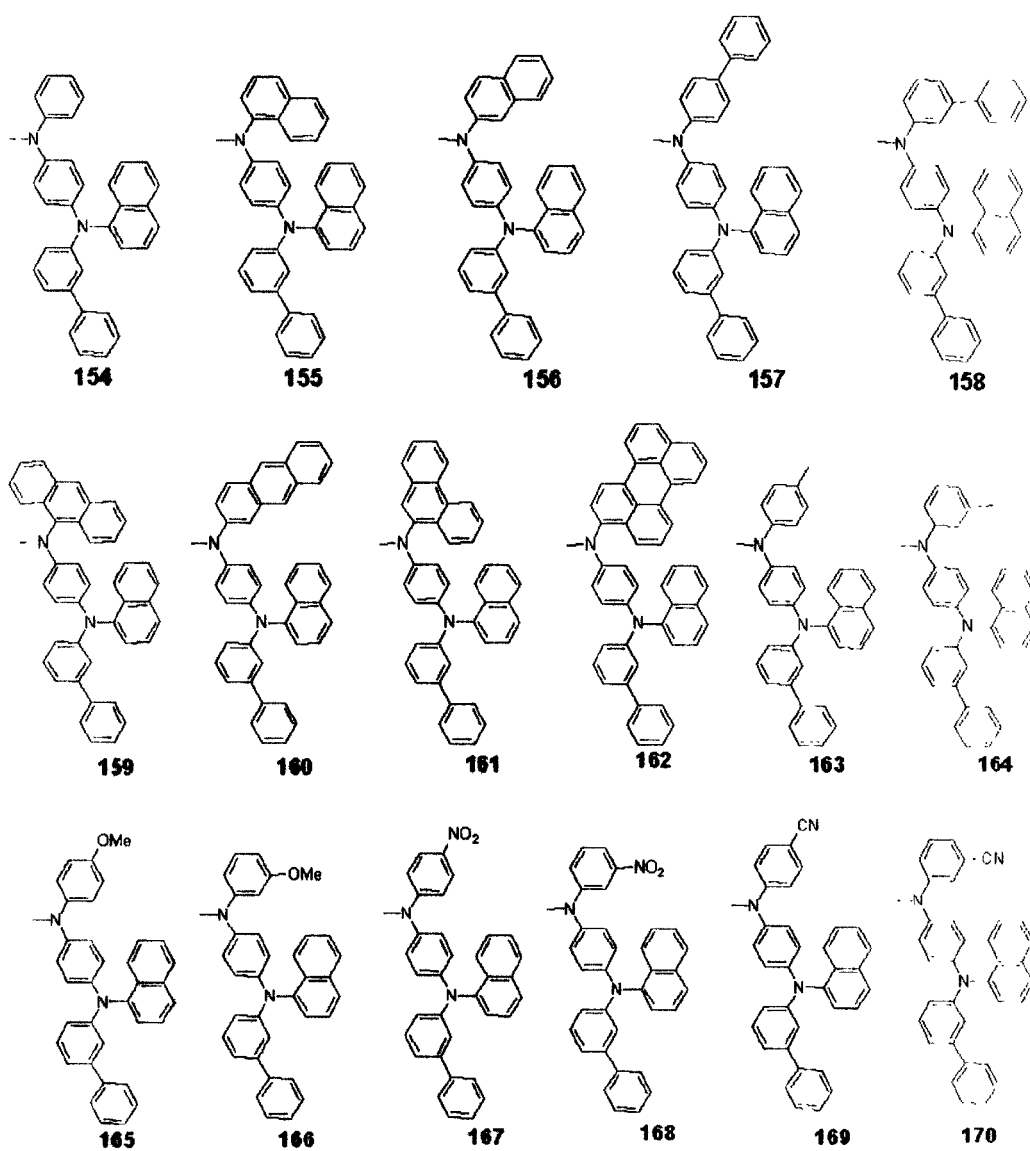


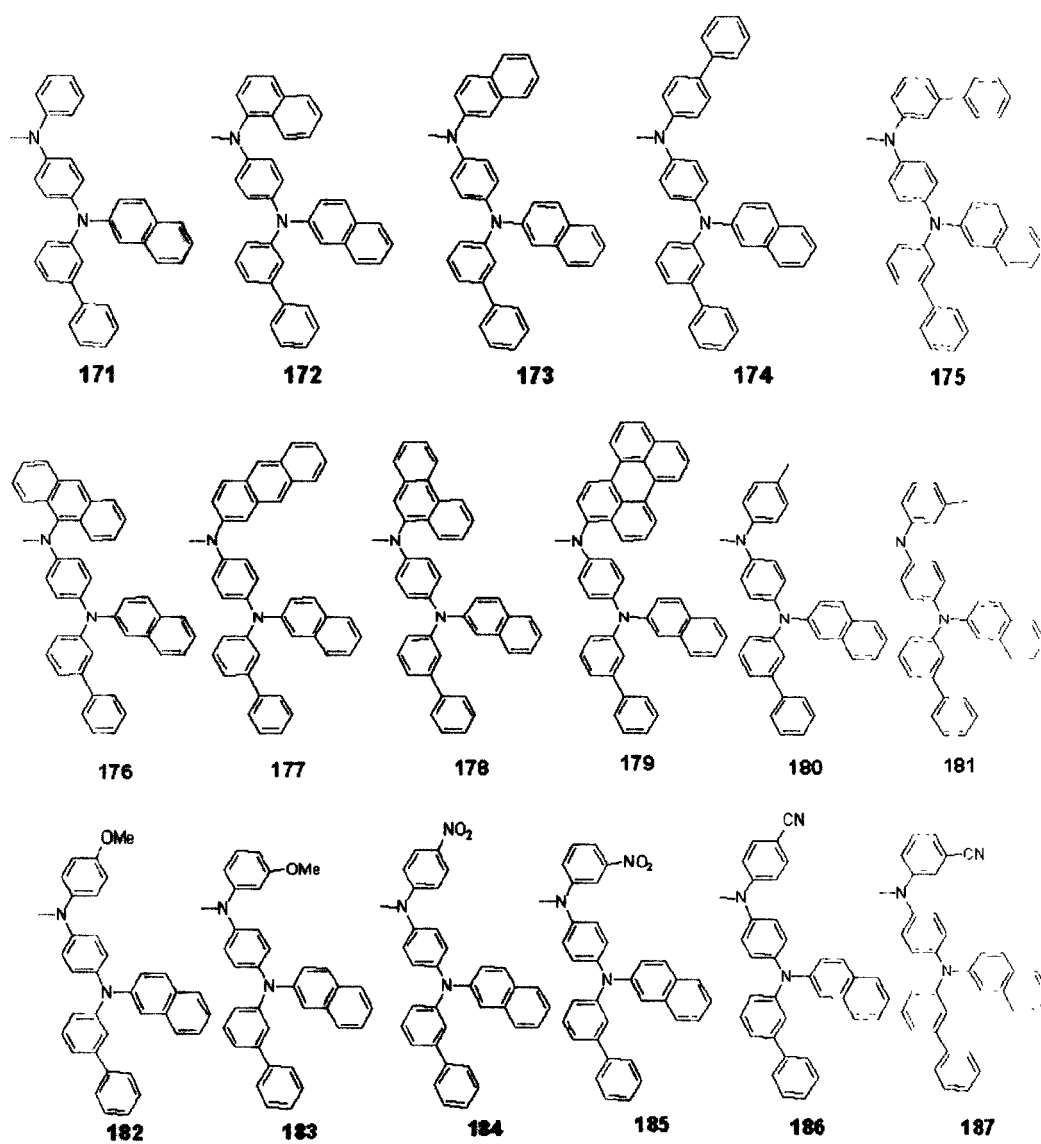


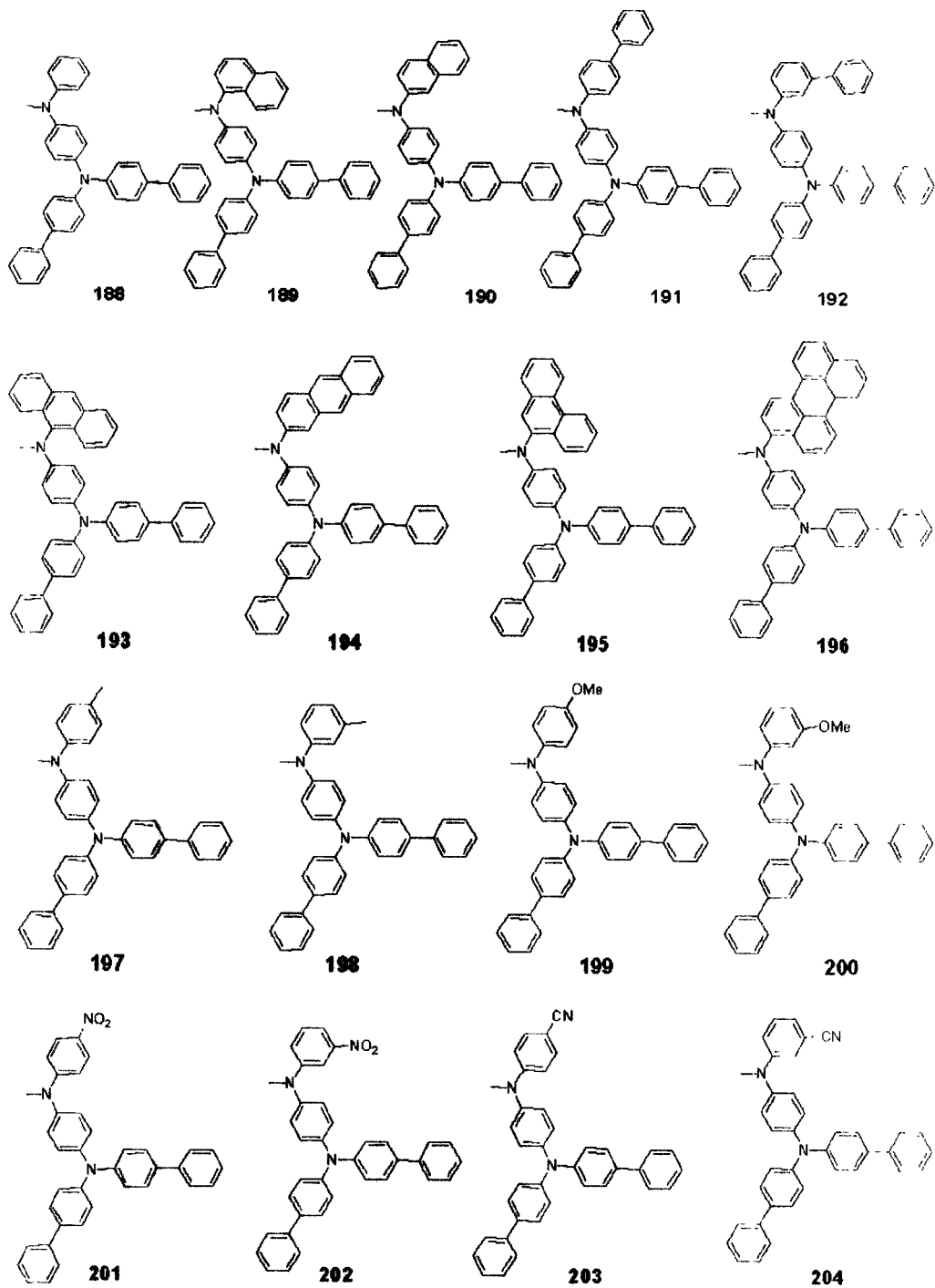


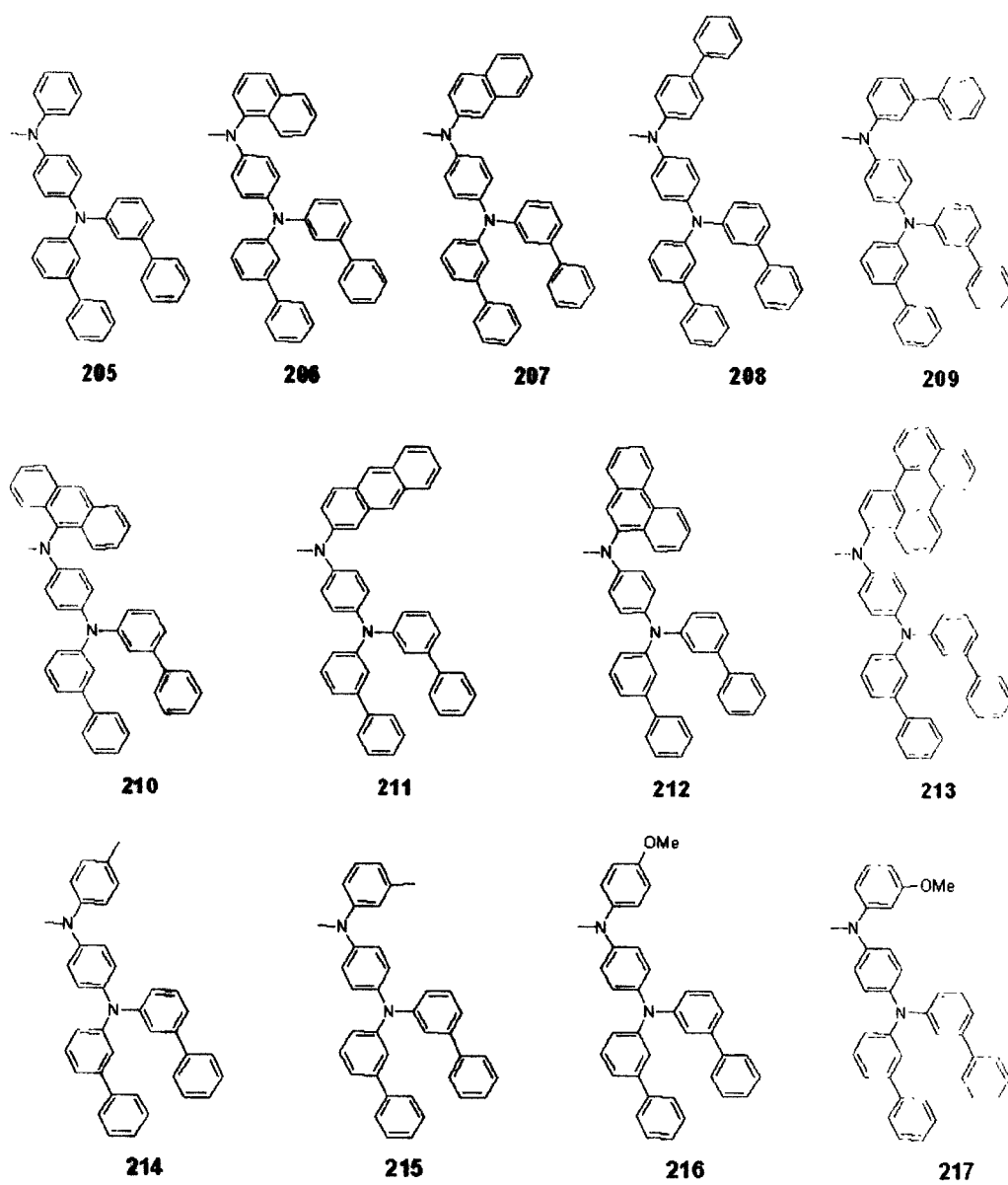


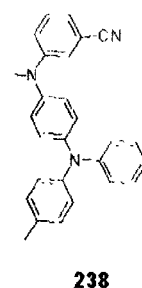
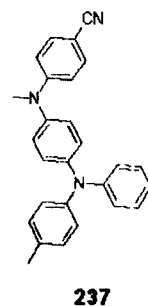
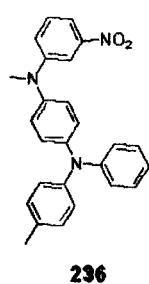
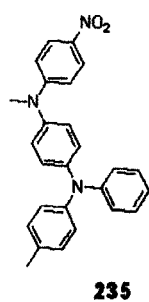
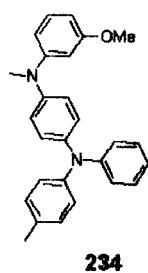
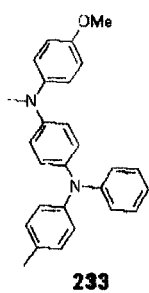
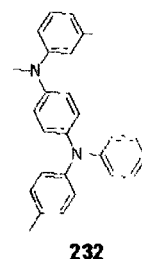
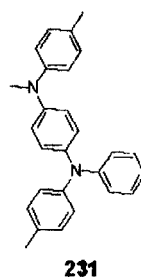
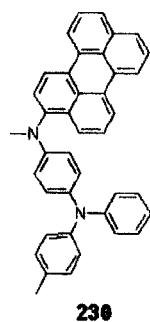
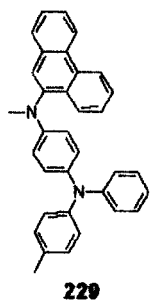
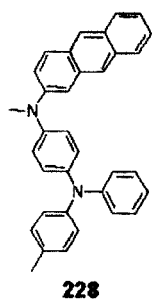
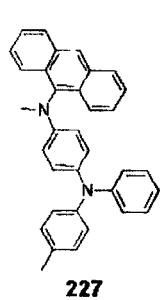
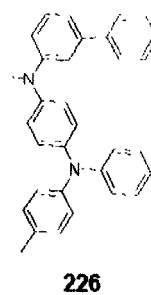
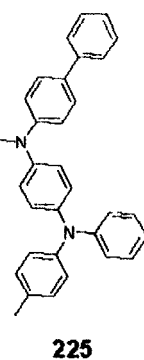
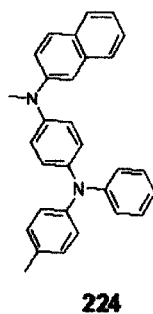
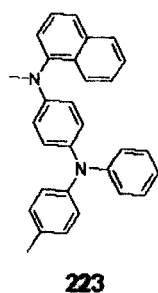
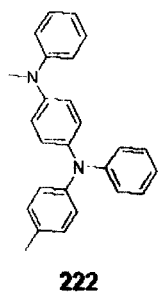
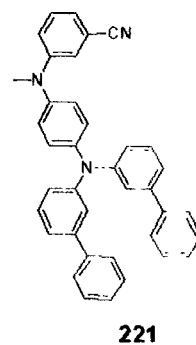
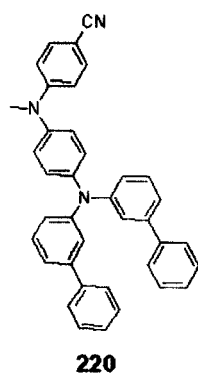
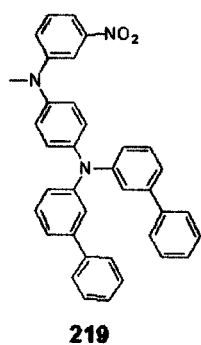
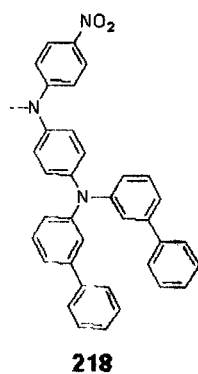


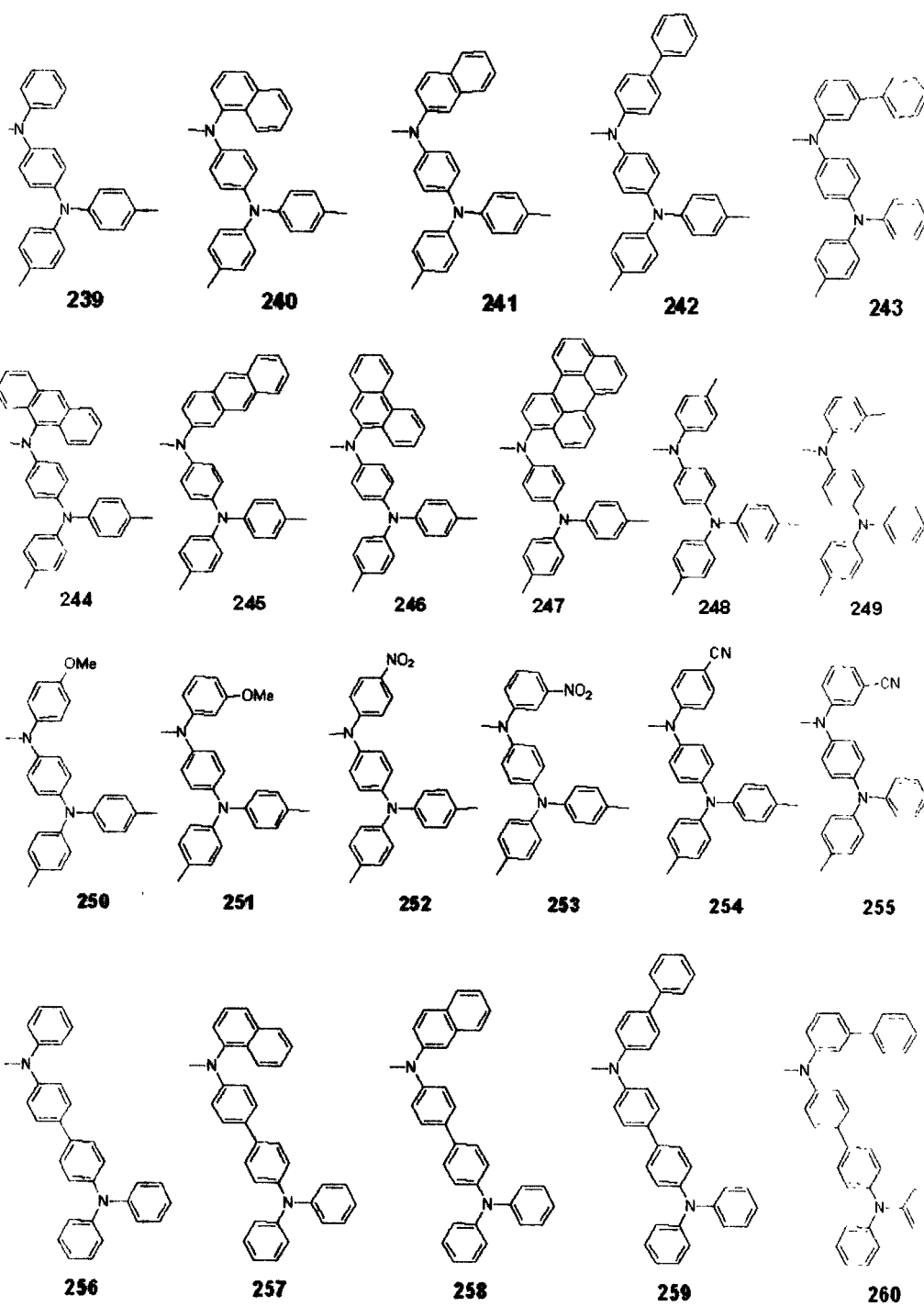


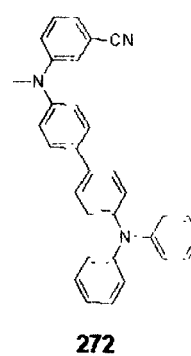
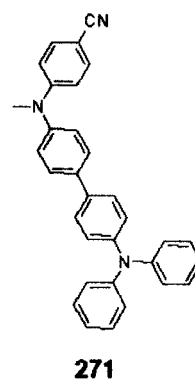
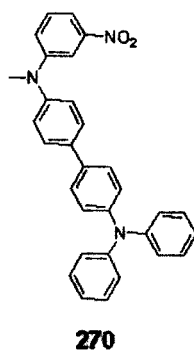
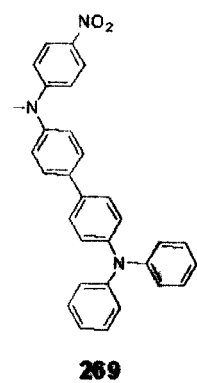
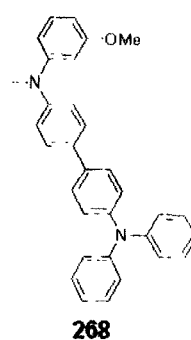
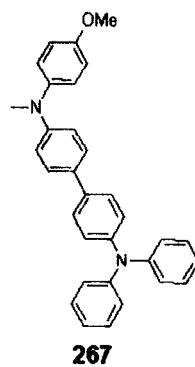
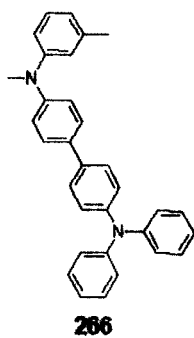
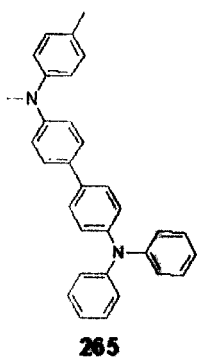
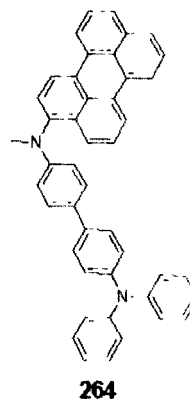
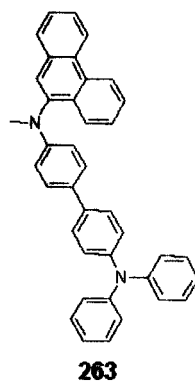
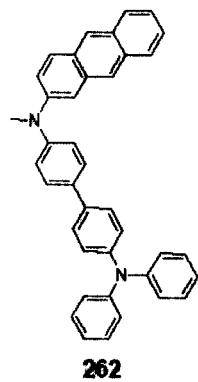
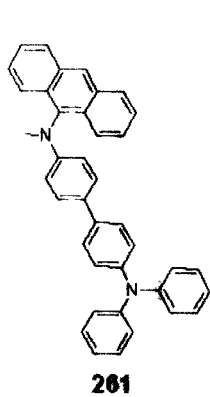


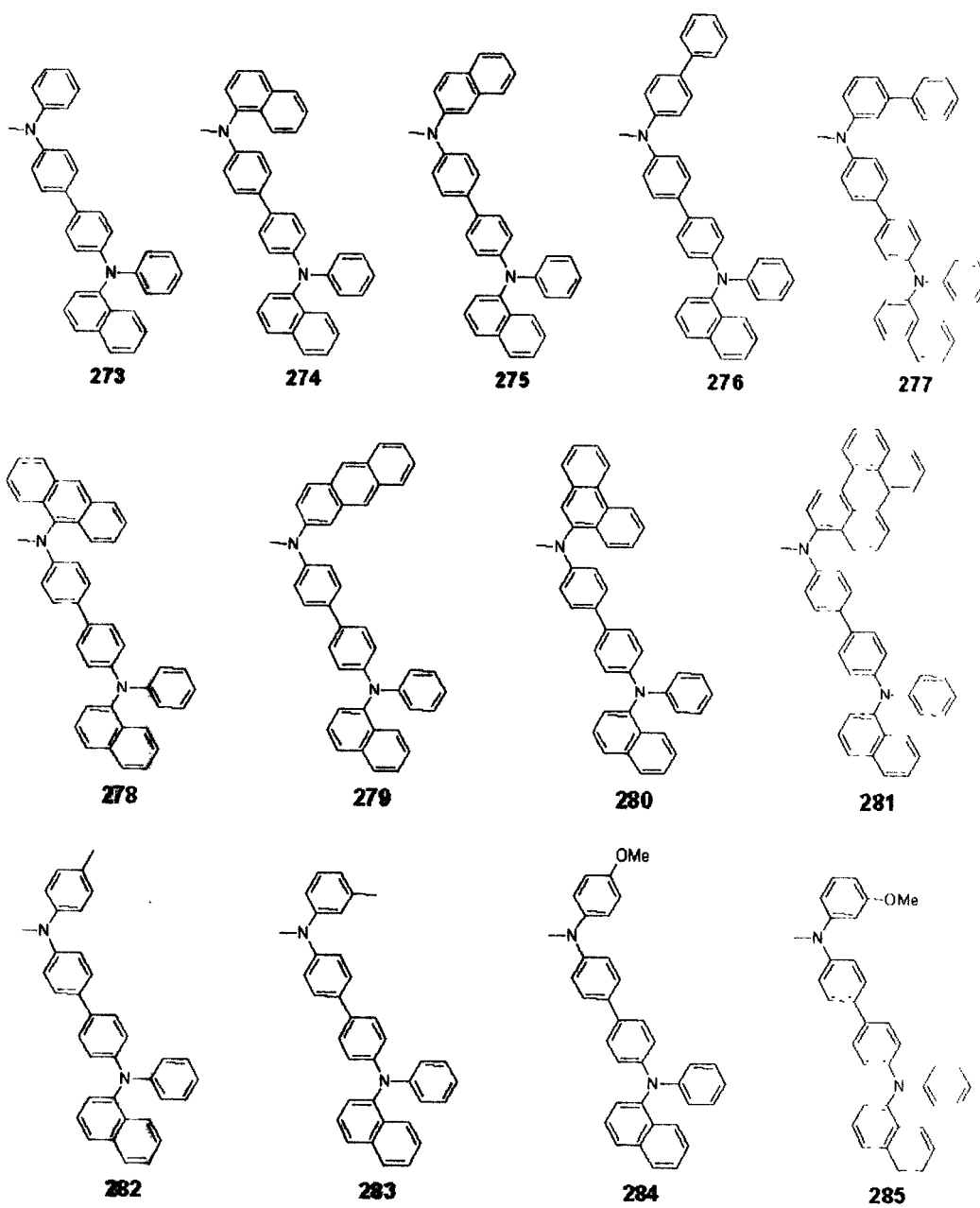


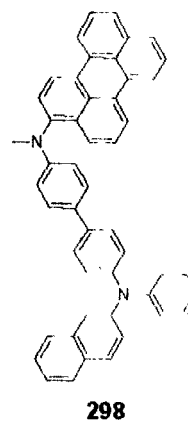
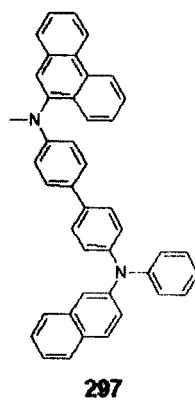
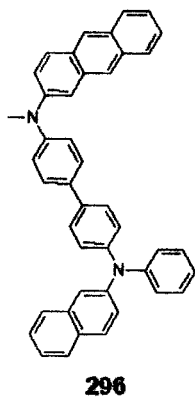
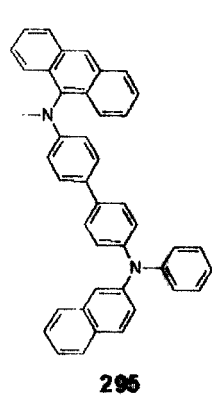
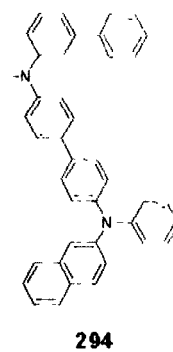
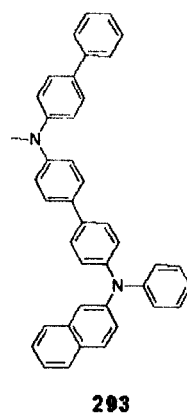
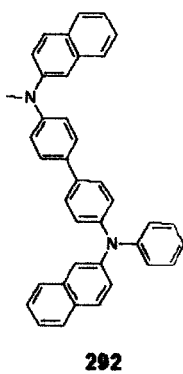
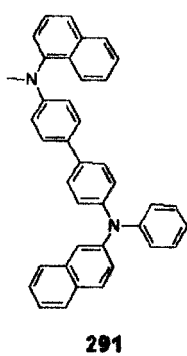
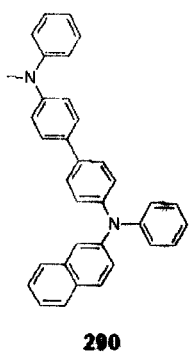
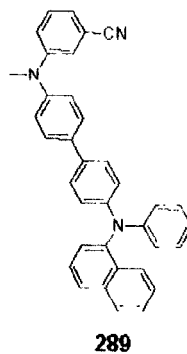
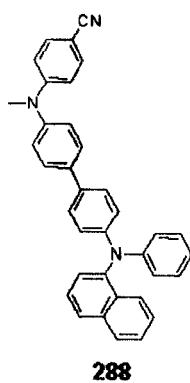
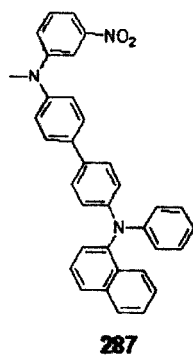
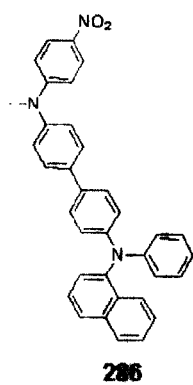


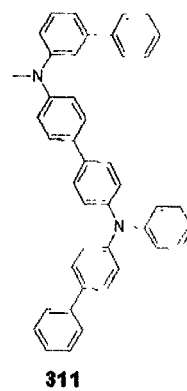
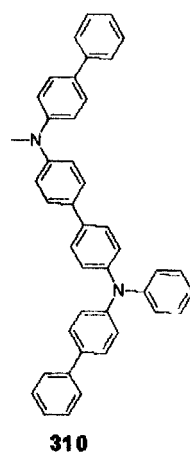
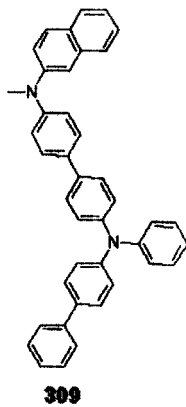
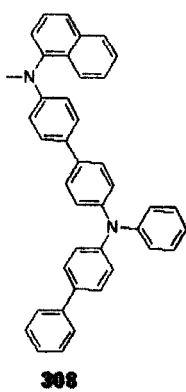
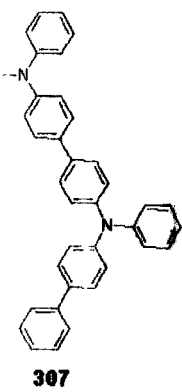
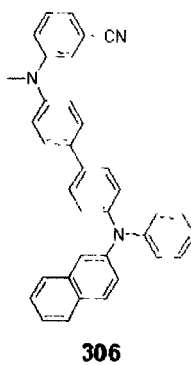
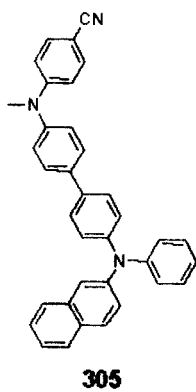
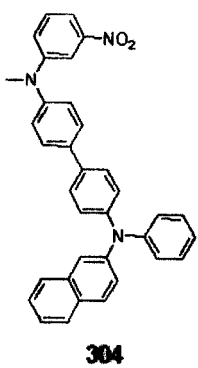
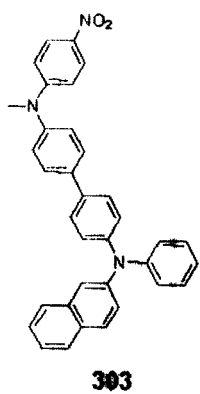
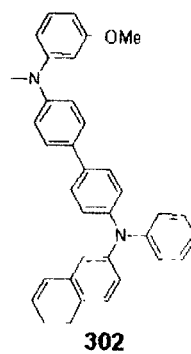
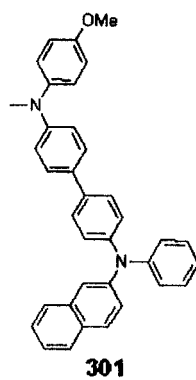
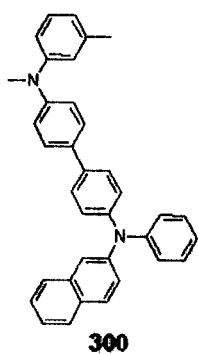
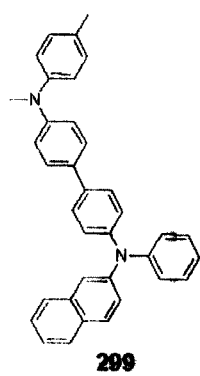


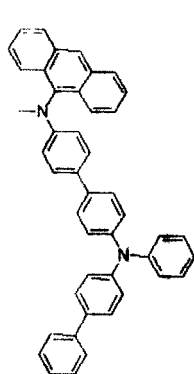
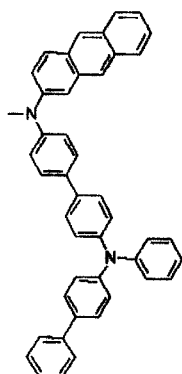
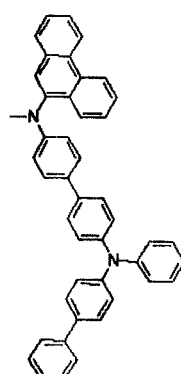
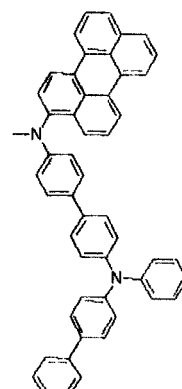
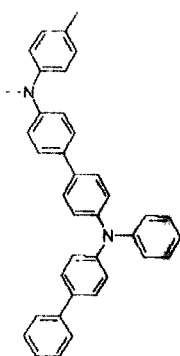
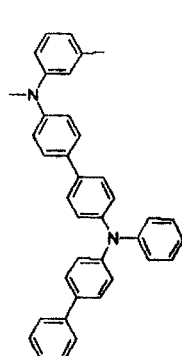
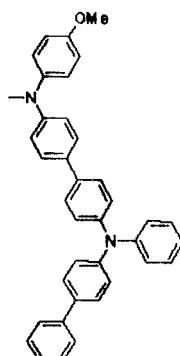
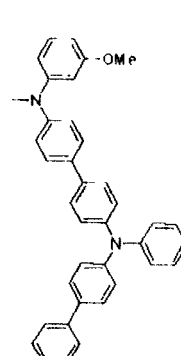
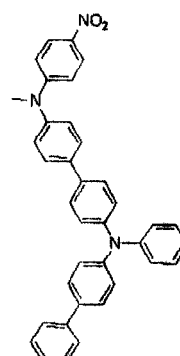
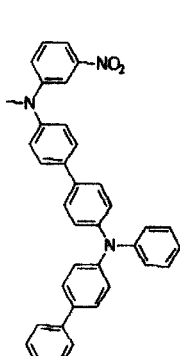
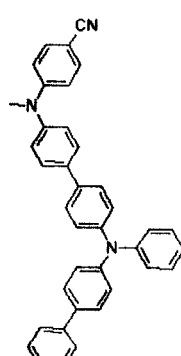
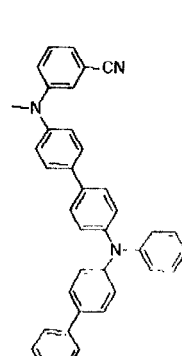


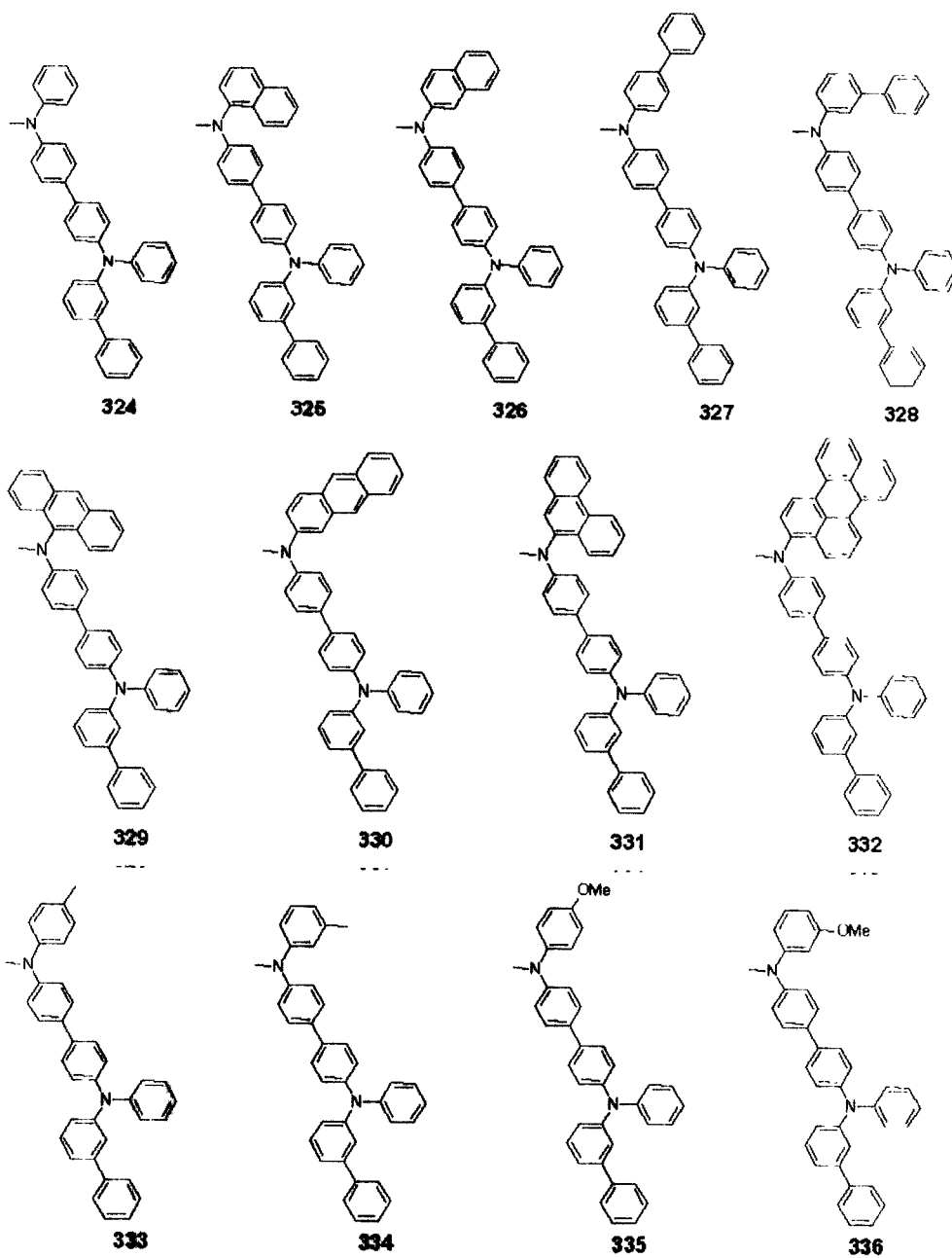


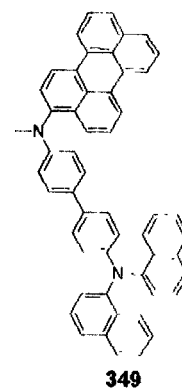
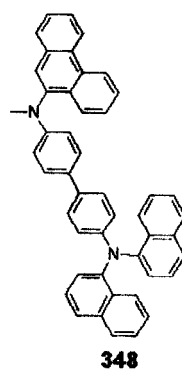
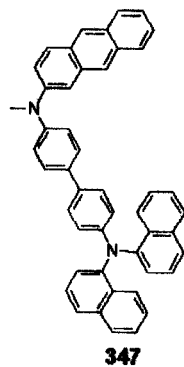
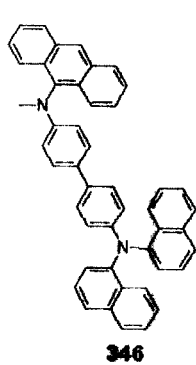
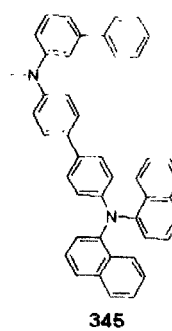
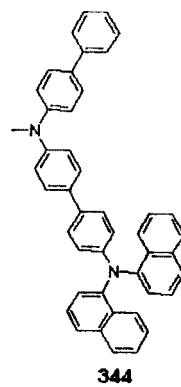
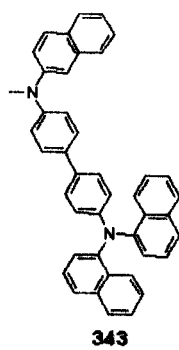
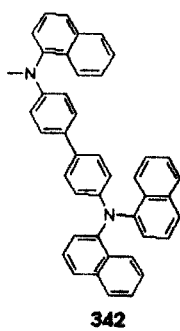
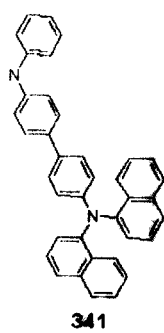
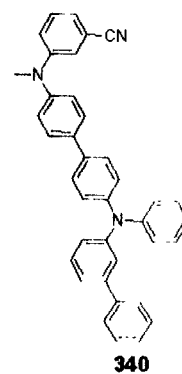
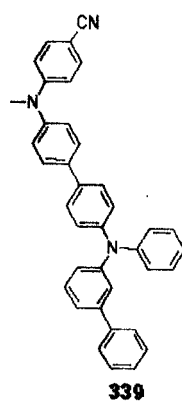
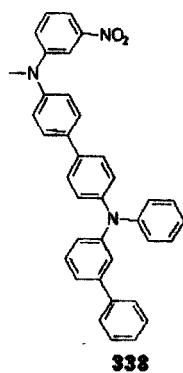
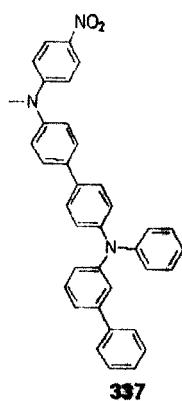


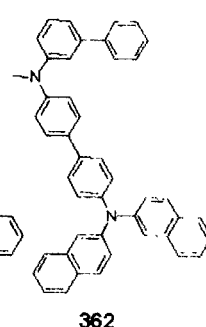
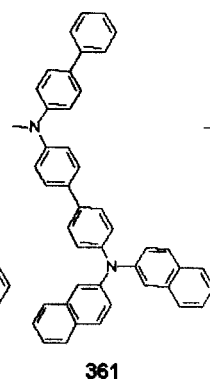
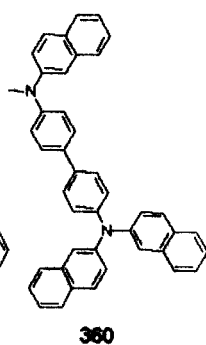
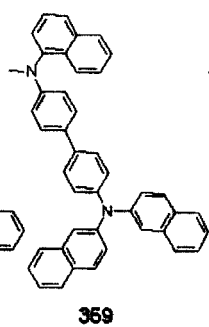
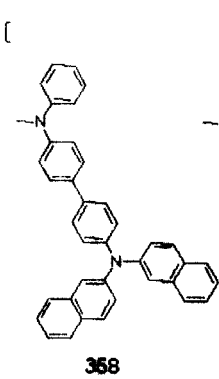
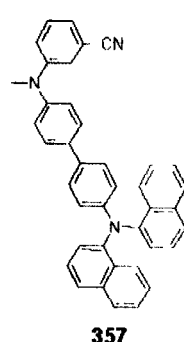
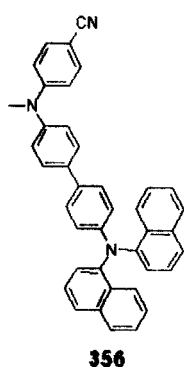
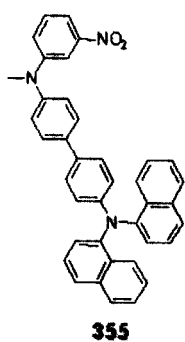
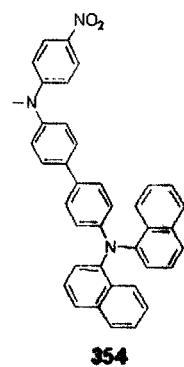
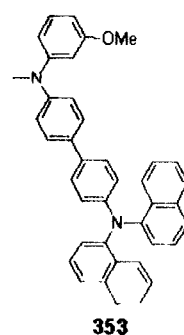
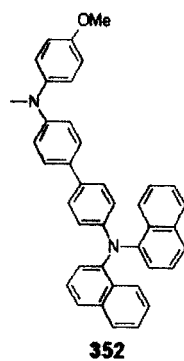
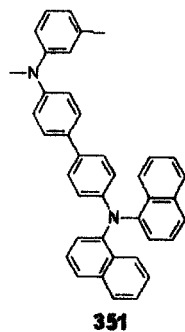
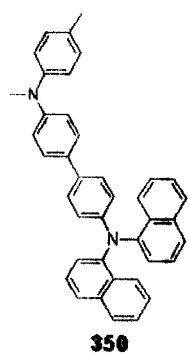


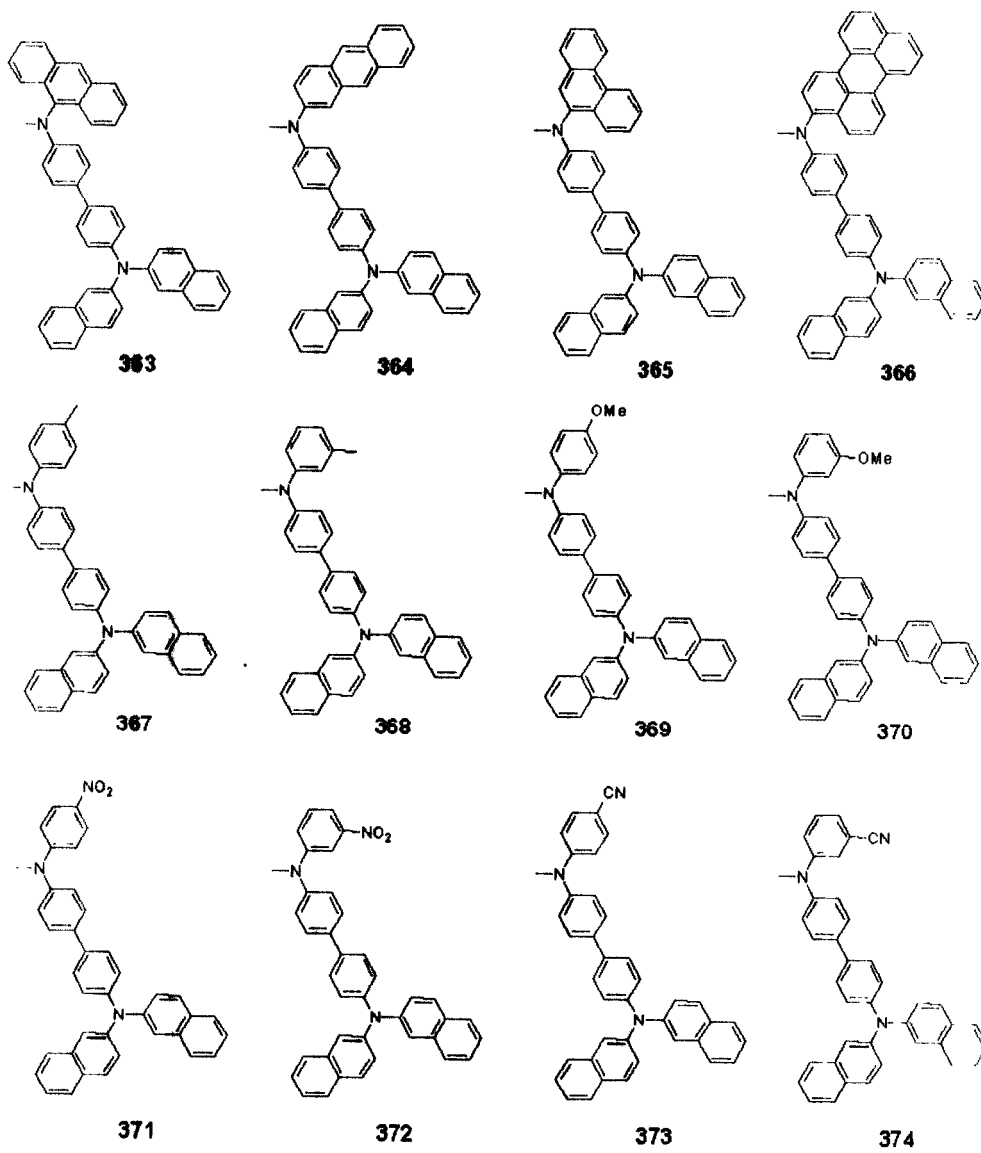


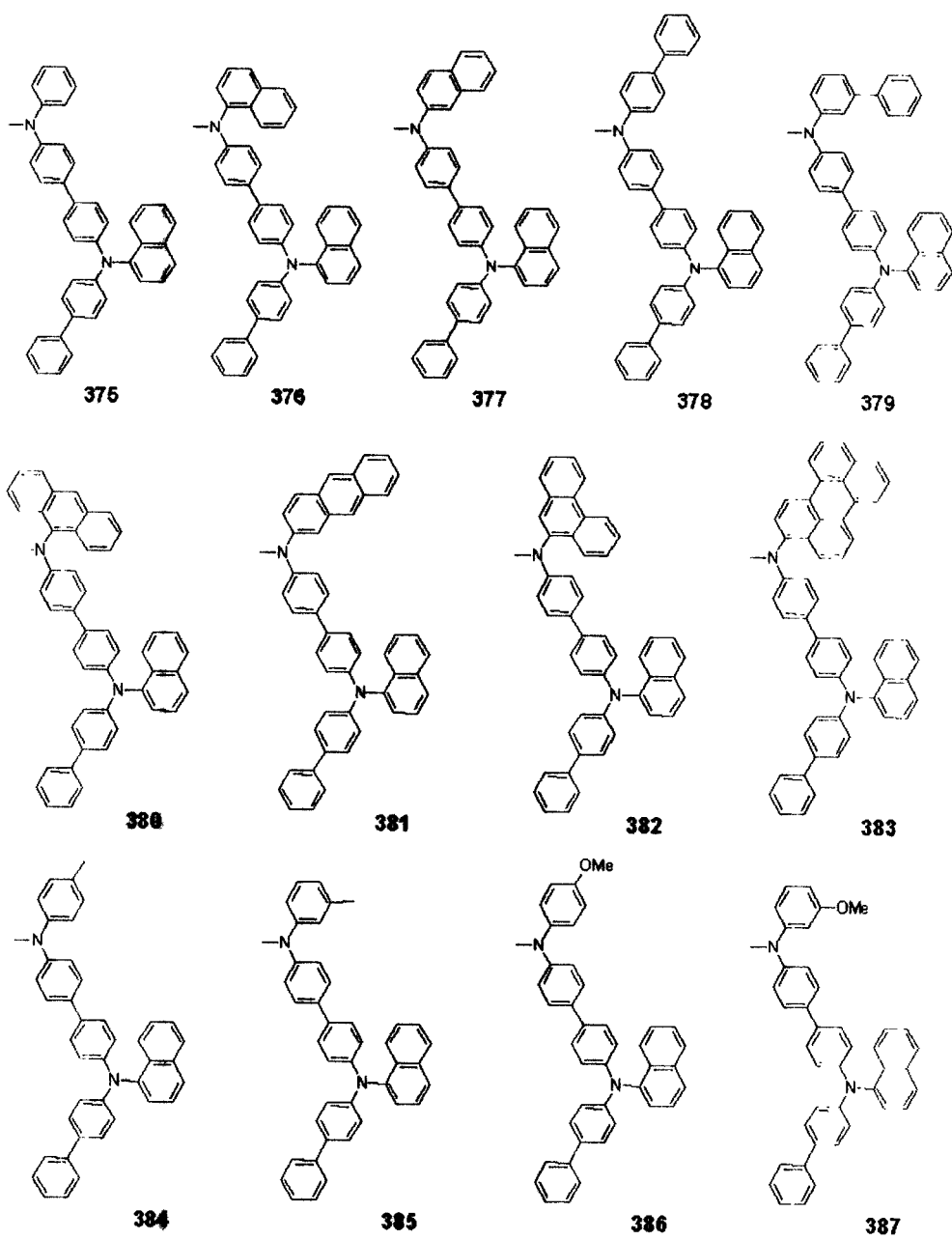
**312****313****314****315****316****317****318****319****320****321****322****323**

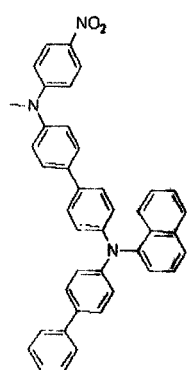
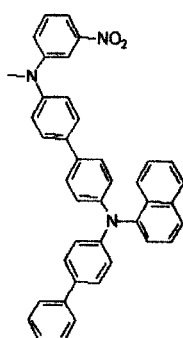
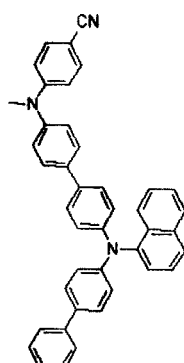
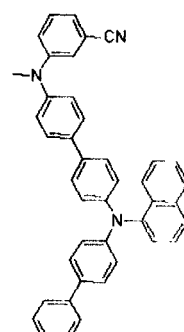
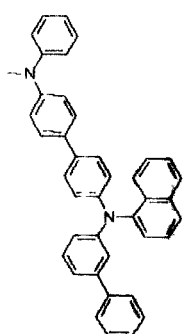
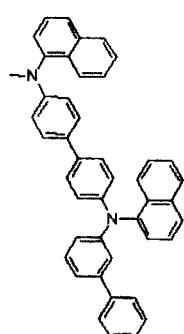
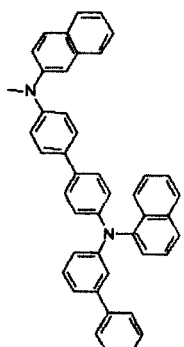
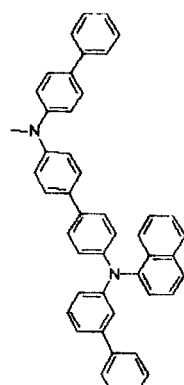
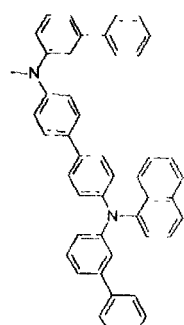
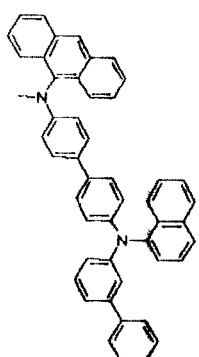
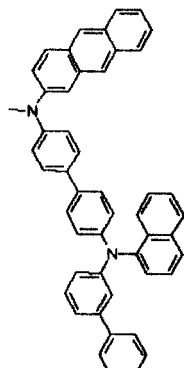
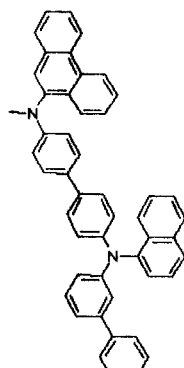
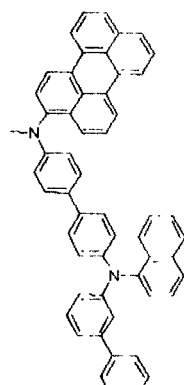


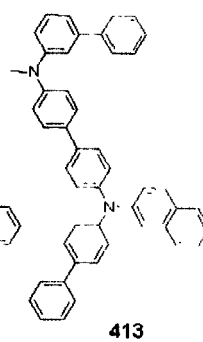
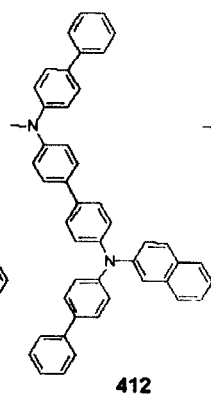
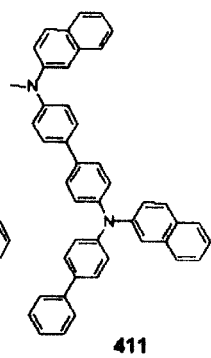
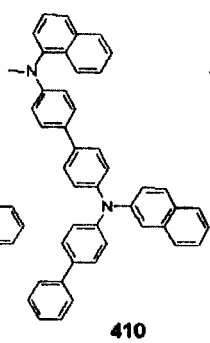
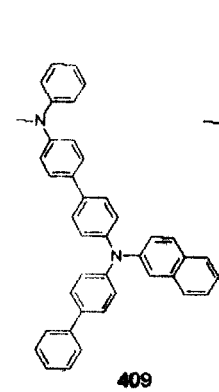
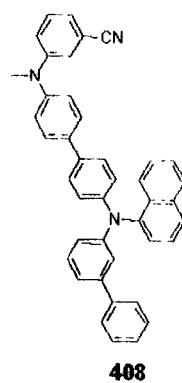
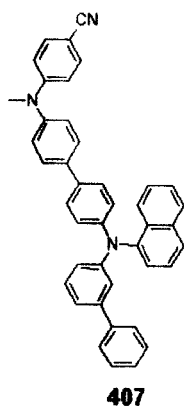
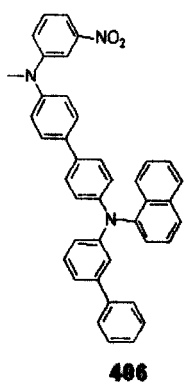
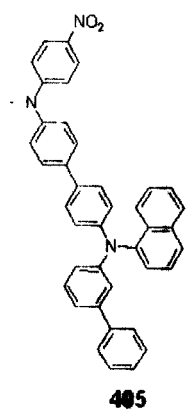
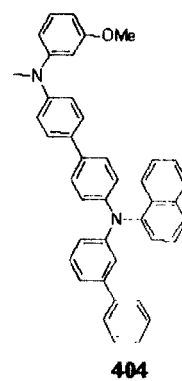
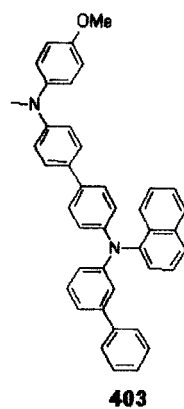
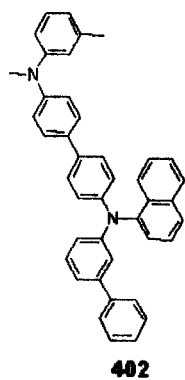
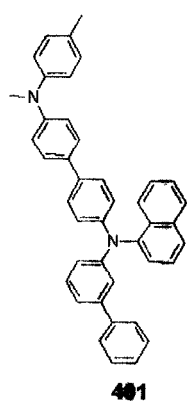


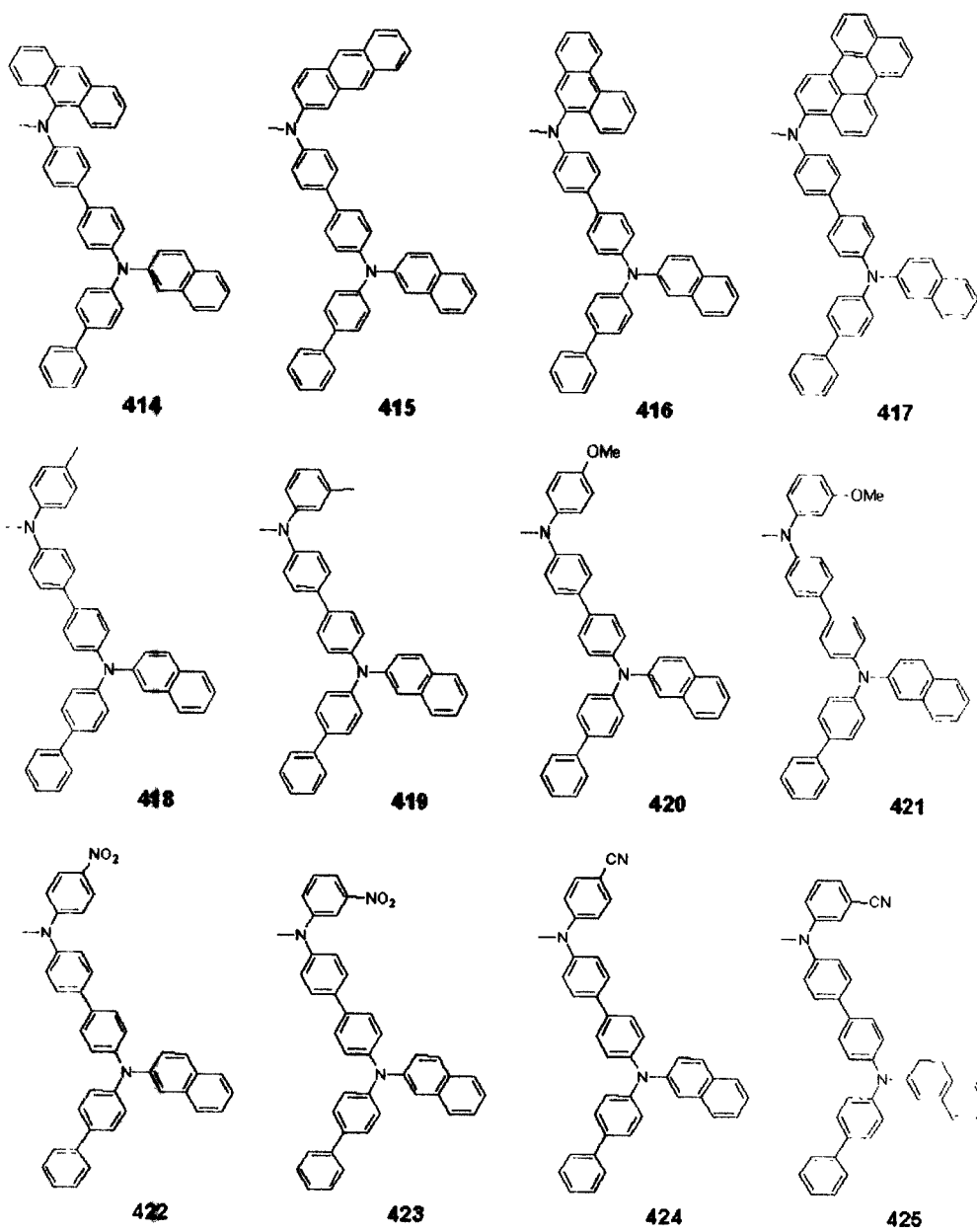


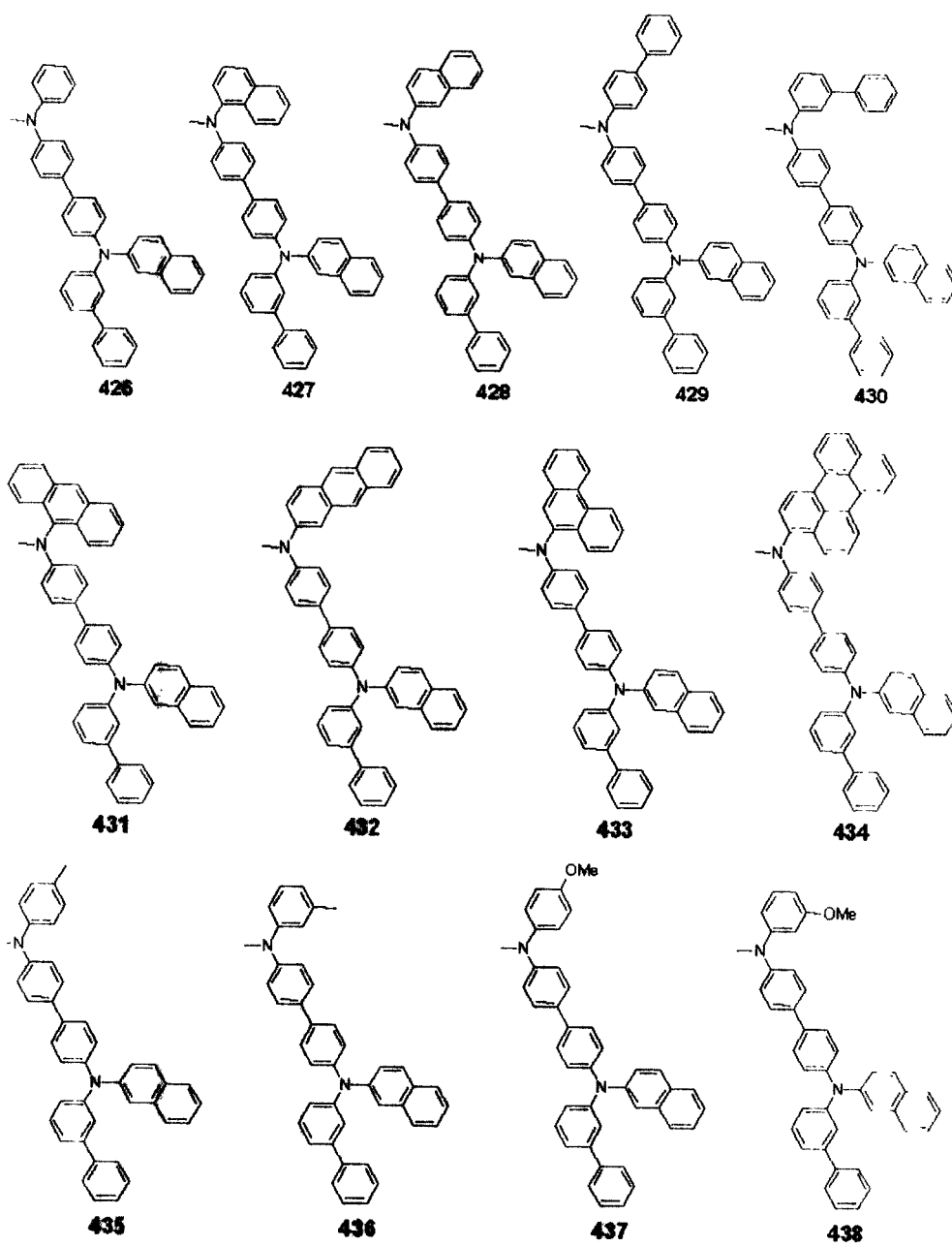


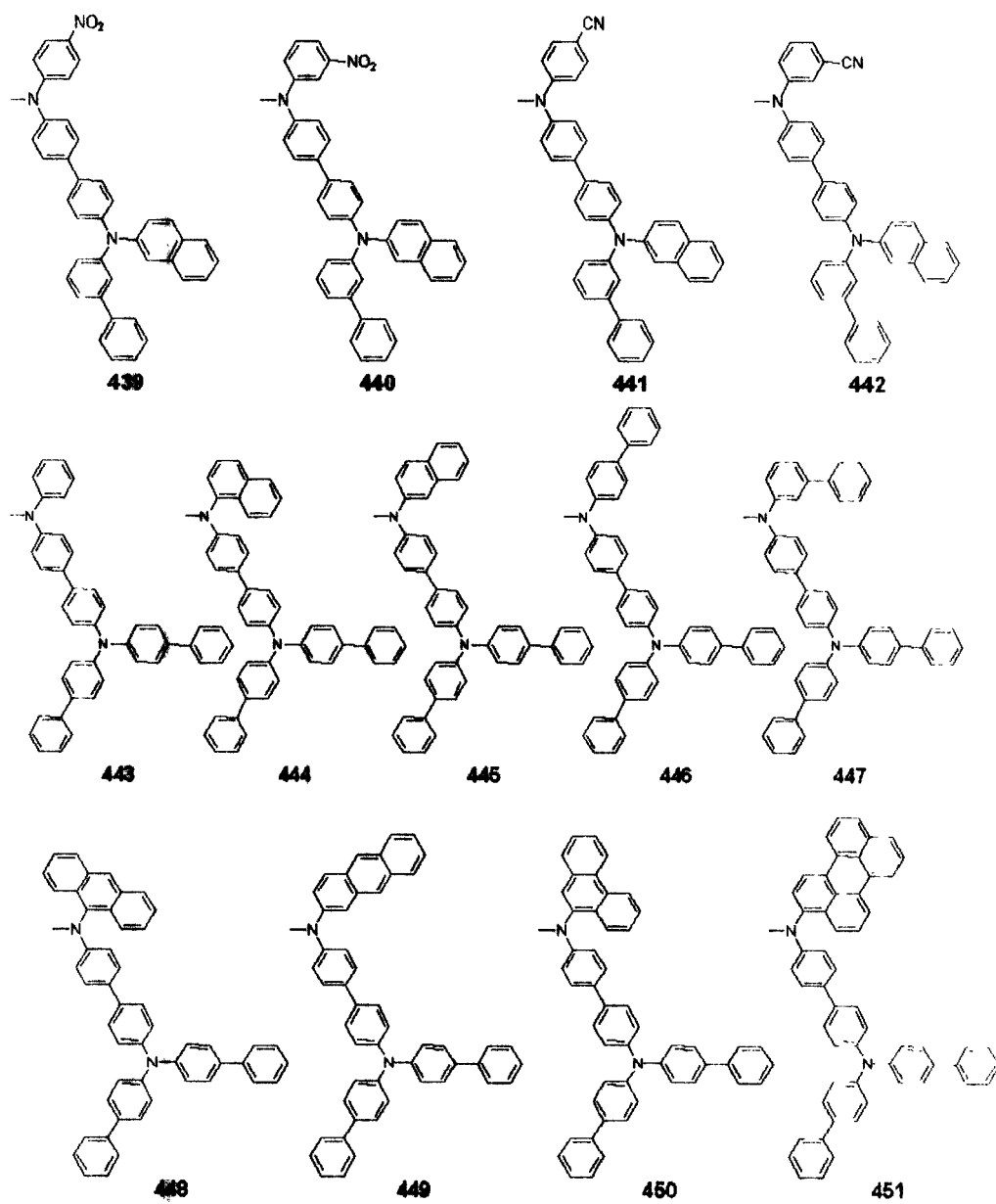


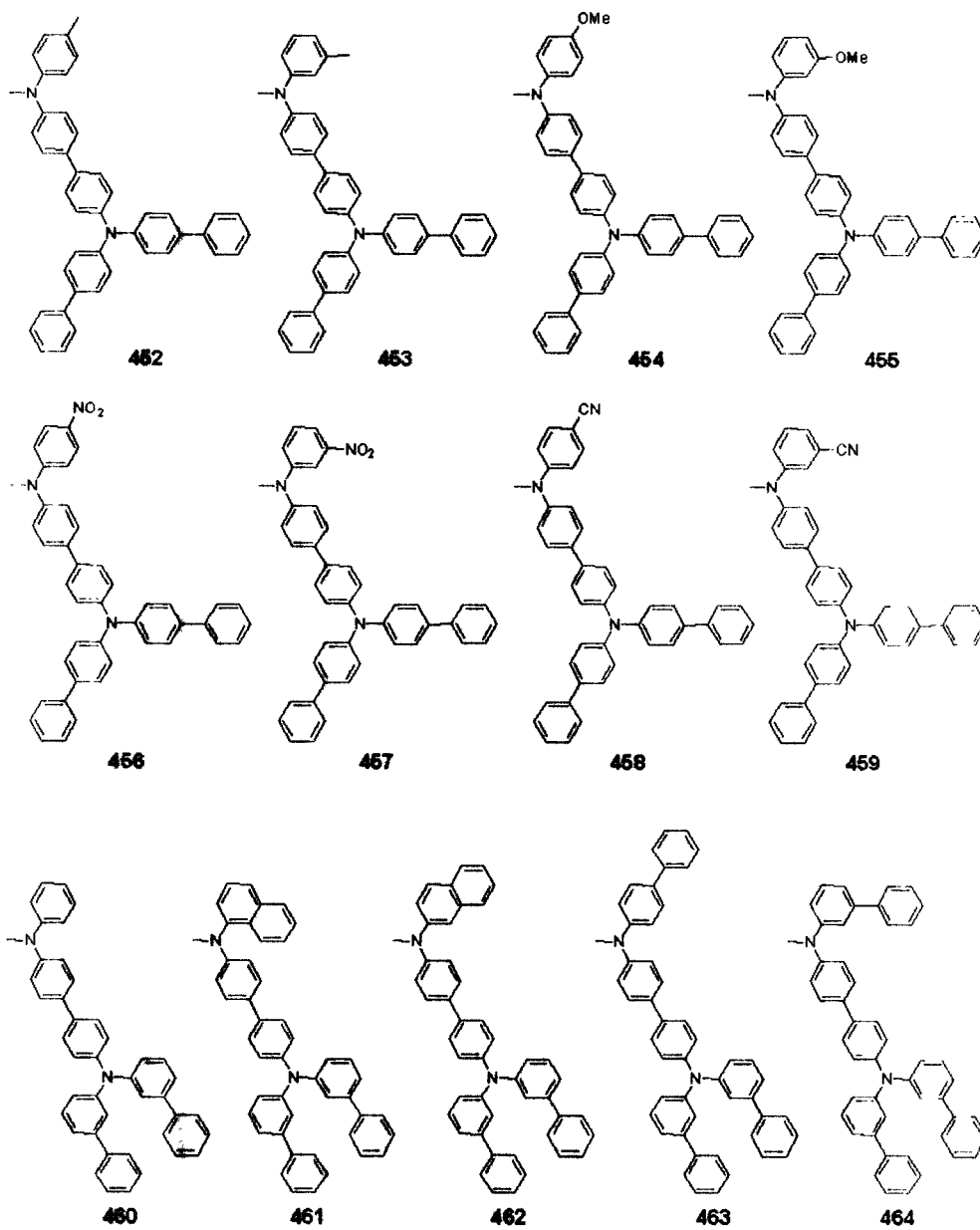
**388****389****390****391****392****393****394****395****396****397****398****399****400**

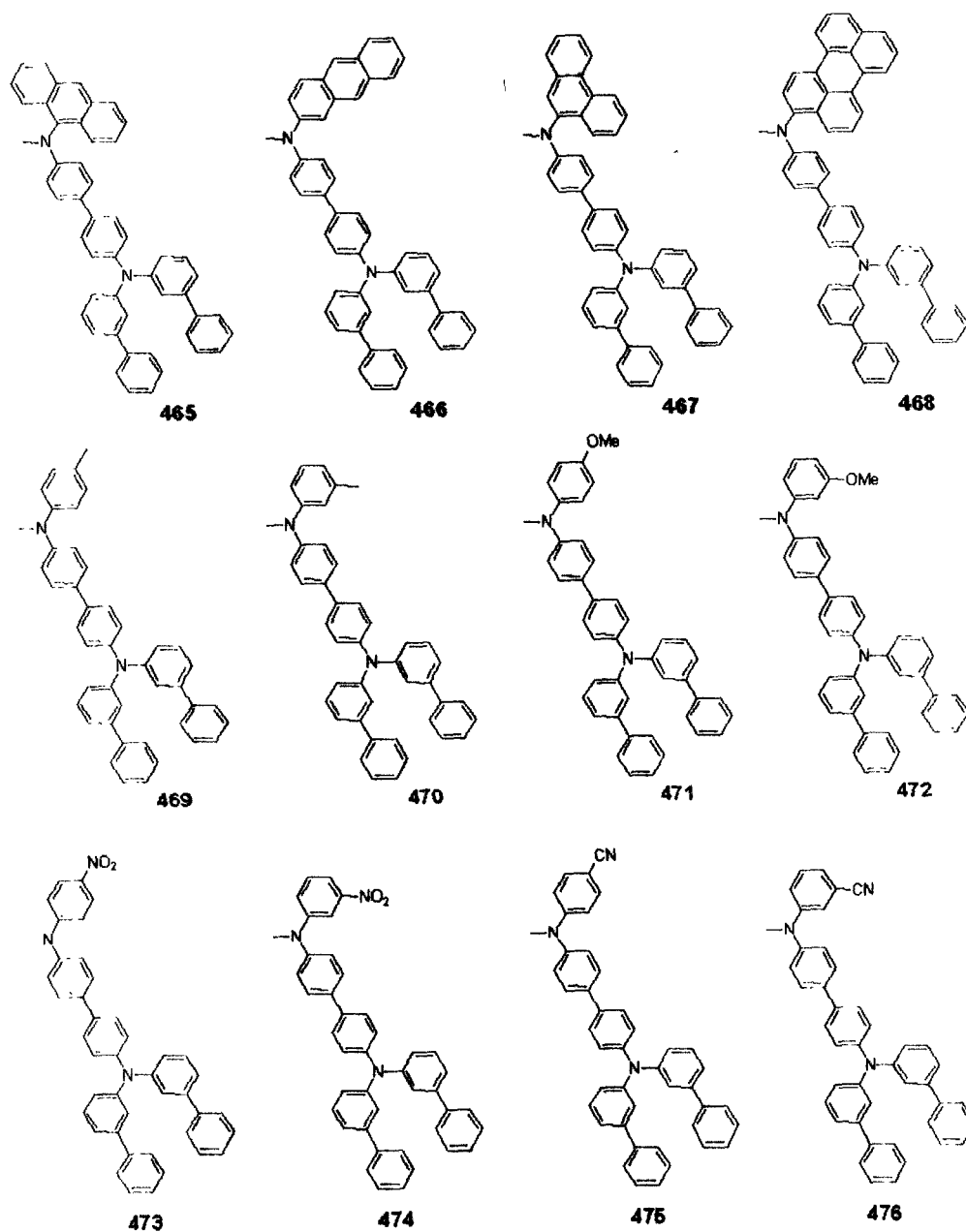












5、如权利要求 1 所述的有机发光器件，其中，所述有机材料层包括空穴传输层，且所述空穴传输层包含化学式 1 的化合物或者引入热固性或可光致交联官能团的化学式 1 的化合物。

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空穴注入层，且所述空穴注入层包含化学式 1 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 的化合物。

7、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输空穴的层，且该层包含化学式 1 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 的化合物。

新化合物以及使用该化合物的有机发光器件(5)

技术领域

本发明涉及一种包括能够显著提高有机发光器件的寿命、效率以及电化学和热稳定性的衍生物的有机发光器件。

背景技术

有机发光现象为通过特殊有机分子的内部过程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，则电子和空穴从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复合形成激子，且激子还原到基态发光。基于上述机理的有机发光器件通常包括阴极、阳极和置于其间的有机材料层，例如，包括空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层。

有机发光器件中使用的材料主要为纯有机材料或有机材料和金属的络合物。有机发光器件中使用的材料根据其用途可以分为空穴注入材料、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，主要使用易于被氧化且在其被氧化时电化学稳定的具有 p-型特性的有机材料作为空穴注入材料或空穴传输材料。同时，使用易于被还原且在其被还原时电化学稳定的具有 n-型特性的有机材料作为电子注入材料或电子传输材料。优选既具有 p-型特性又具有 n-型特性的有机材料作为发光层材料，其在被氧化或被还原时是稳定的。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述特性。

第一,优选的是,有机发光器件中使用的材料具有优异的热稳定性。其原因是通过有机发光器件中电荷的运动产生焦耳热。最近已被用作空穴传输层材料的NPB具有100℃或更低的玻璃化转变温度,因此其难于用于需要高电流的有机发光器件。

第二,为了制备能够在低电压驱动且具有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输至发光层,并且不能被释放出该发光层。为此目的,有机发光器件中使用的材料必须具有适当的带隙以及适当的HOMO和LUMO能级。现在用作使用溶液涂覆法制备的有机发光器件的空穴传输材料的PEDOT:PSS的LUMO能级低于用作发光层材料的有机材料的LUMO能级,因此难于制备具有高效率 and 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异的化学稳定性、电荷迁移率、以及与电极或相邻层的界面特性。换句话说,有机发光器件中使用的材料必须很少由湿气或氧气引起变形。此外,必须确保适当的空穴或电子迁移率,从而平衡有机发光器件的发光层中的空穴和电子的密度,以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良好的界面,以确保所述器件的稳定性。

因此,在本领域中需要开发出包含具有上述要求的有机材料的有机发光器件。

发明内容

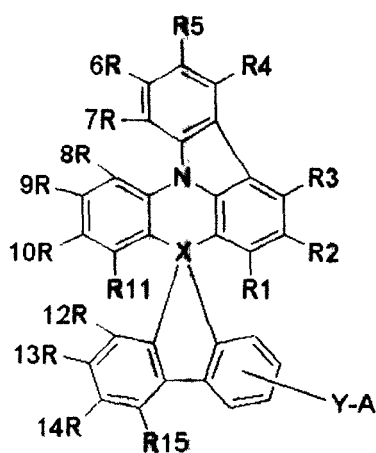
技术问题

因此,本发明的目的是提供一种有机发光器件,其能够满足用于有机发光器件的材料所需的条件,例如适当的能级、电化学稳定性和热稳定性,并且其包含具有能够根据取代基而发挥有机发光器件中所需各种功能的化学结构的衍生物。

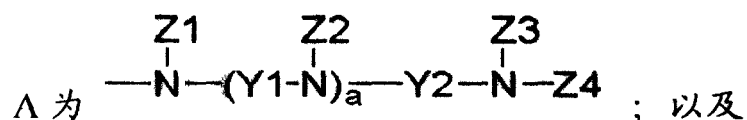
技术方案

本发明提供一种有机发光器件,其包括第一电极、包括发光层的有机材料层和第二电极,其中第一电极、有机材料层和第二电极形成层叠式结构,并且该有机材料层的至少一层包含下述化学式 1 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 的化合物。

[化学式 1]



在化学式 1 中, X 为 C 或 Si;



a 为 0 或正整数;

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个取代基取代的二价芳香烃；二价杂环基；或由选自包括硝基、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。

Y1 和 Y2 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个取代基取代的二价芳香烃；二价杂环基；或由选自包括硝基、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~Z4 各自独立地为氢；具有 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个取代基取代的杂环基；由具有 1~20 个碳的烃或具有 6~20 个碳的芳香烃取代的苯硫基；或由芳香烃取代的硼基团。

R1~R11 各自独立地为氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、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氨基、取代或未取代的杂环基、氨基、腈基、硝基、卤素基团、酰胺基或酯基。R1~R11 可以与相邻的基团一起形成脂族或杂稠环。

R12~R15 各自独立地为氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、氨基、腈基、硝基、卤素基团、酰胺基或酯基。R12~R15 可以与相邻的基团一起形成脂族或杂稠环。

R7 和 R8 可以直接彼此连接, 或者可以与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR' 和 SiRR' 的组的基团一起形成稠环, R 和 R' 独立地或共同地为氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、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。R7 和 R8 可以形成稠环, 从而形成螺环化合物。

下文将给出化学式 1 中的取代基的详细说明。

在作为化学式 1 的取代基的 Z1~Z4 中, 芳香烃的例子为: 单环芳族环, 如苯基、联苯基和三联苯基; 和多环芳族环, 如萘基、蒽基、芘基和花基。杂环基的例子为: 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。

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。其例子为: 烷基, 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; 具有双键的链烯基, 如苯乙烯基; 和具有三键的炔基, 如乙炔基。

化学式 1 中的 R1~R15 的烷基、烷氧基和链烯基的碳数没有限制, 但优选为 1~20。

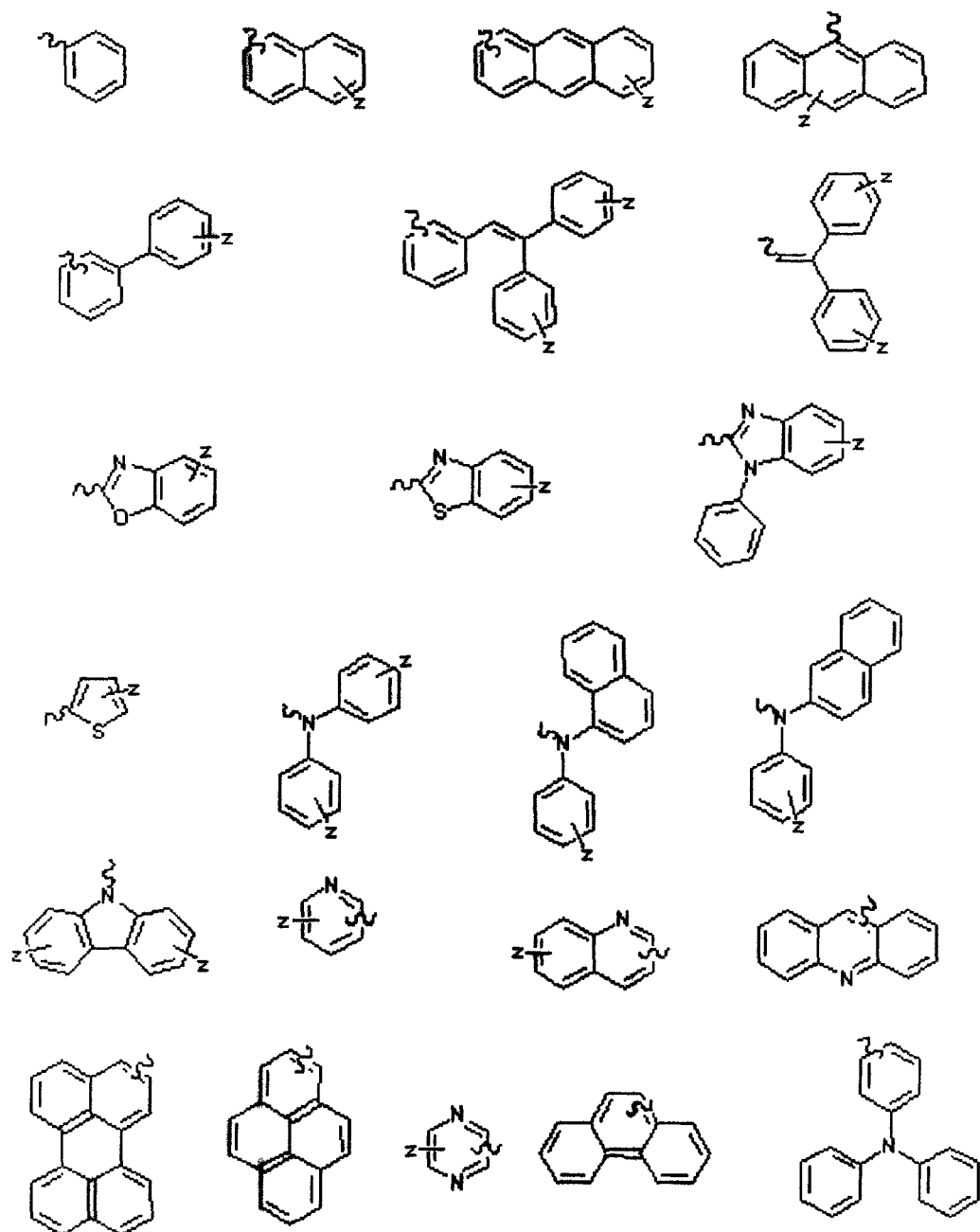
所述化合物中包含的烷基的长度不影响该化合物的共轭长度, 但可以影响将该化合物应用于有机发光器件的方法, 例如, 真空沉积法或溶液涂渍法。

化学式 1 中的 R1~R15 的芳基的例证性但非限制性例子包括：单环芳族环，如苯基、联苯基、三联苯基和茈基；和多环芳族环，如萘基、蒽基、菲基、芘基和花基。

化学式 1 中的 R1~R11 的芳基胺基的例证性但非限制性例子包括：二苯胺基、二萘胺基、二联苯胺基、苯基萘胺基、苯基二苯胺基 (phenyldiphenylamine group)、二甲苯胺基、苯基甲苯胺基、吡啶基和三苯胺基。

化学式 1 中的 R1~R15 的杂环基的例证性但非限制性例子包括：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(pyridazine group)、喹啉基、异喹啉基和吲哚基。

另外，化学式 1 中的 R1~R15 的链烯基、芳基、芳基胺基和杂环基的例证性但非限制性例子包括下面的化学式所示的化合物。

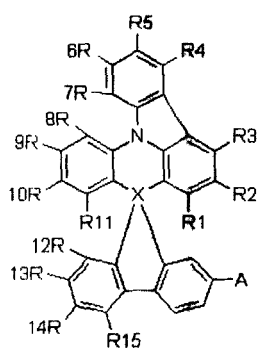


在上述化学式中，Z为选自包括氢、具有1~20个碳的脂族烃、烷氧基、芳基胺基、芳基、杂环基、腈基和乙炔基的组的基团。Z的芳基胺基、芳基和杂环基的例子如上述R1~R15的取代基所示。

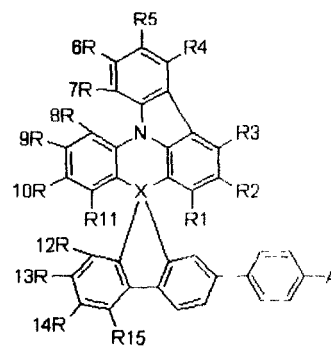
根据本发明的一个优选实施方式，化学式1的X为C，并且R7和R8直接彼此连接，或者与选自包括O、S、NR、PR、C=O、CRR'和SiRR'(R和R'如化学式1中所定义)的组的基团一起形成稠环。

根据本发明的另一个优选实施方式, 化学式 1 的 X 为 Si, 并且 R7 和 R8 直接彼此连接, 或者与选自包括 O、S、NR、PR、CRR' 和 SiRR'(R 和 R' 如化学式 1 中所定义) 的组的基团一起形成稠环。

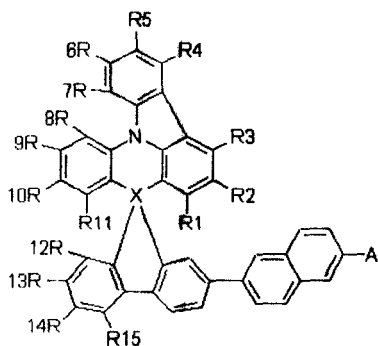
根据本发明的又一个优选实施方式, 化学式 1 的化合物为下面化学式 2~5 的化合物中的任意一种。



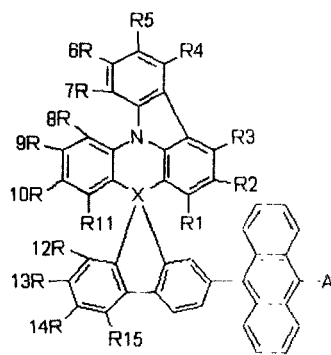
[化学式 2]



[化学式 3]



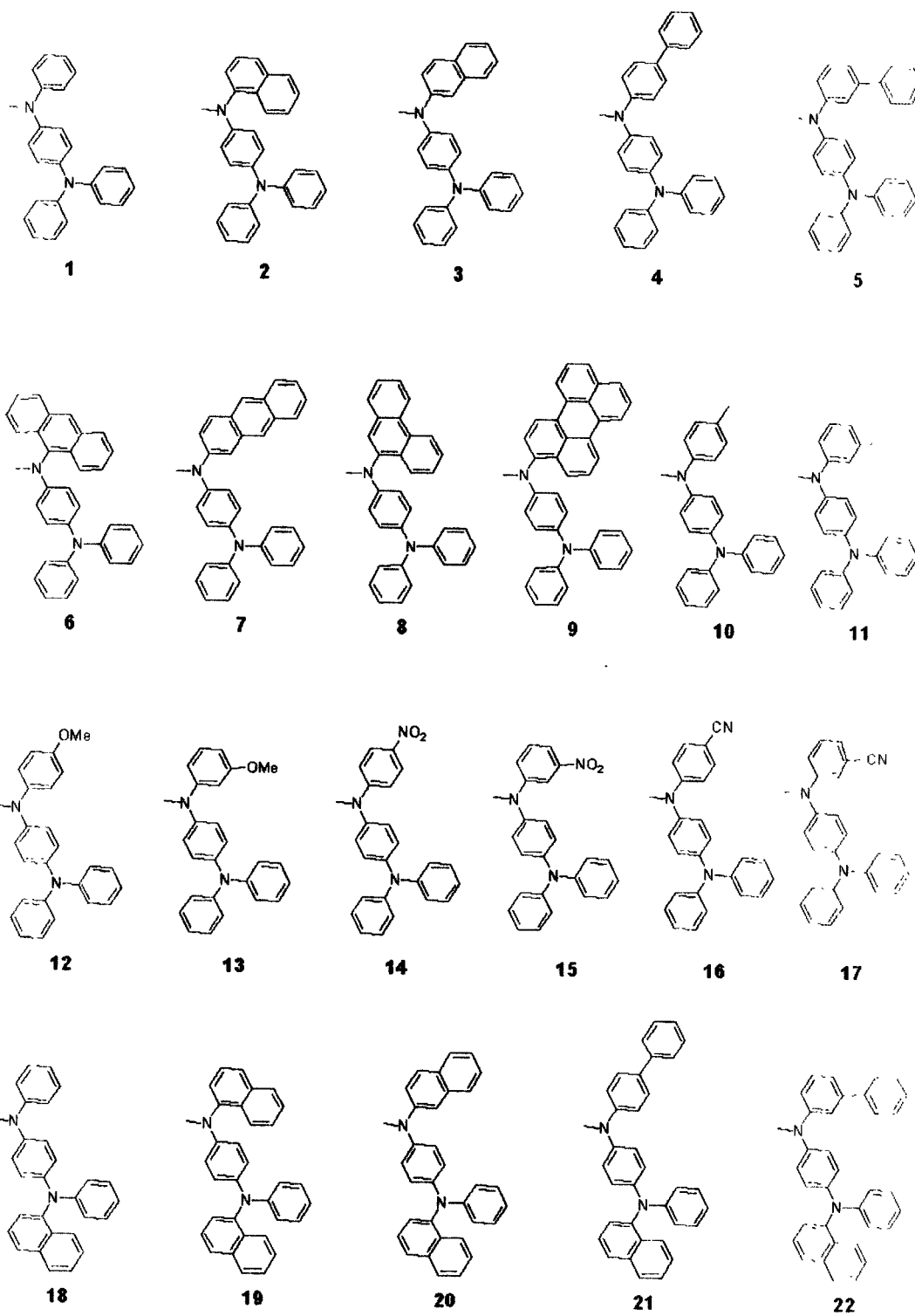
[化学式 4]

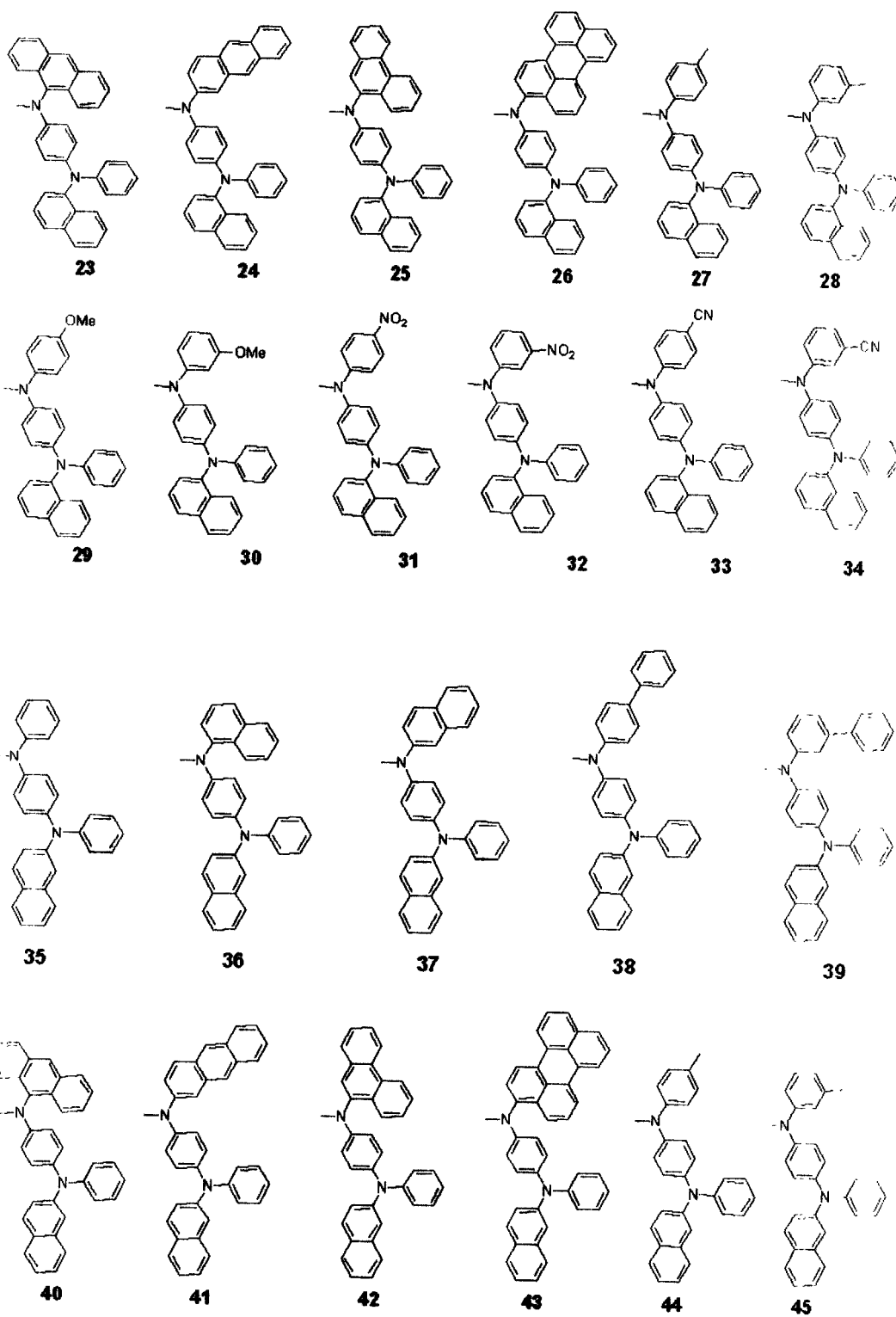


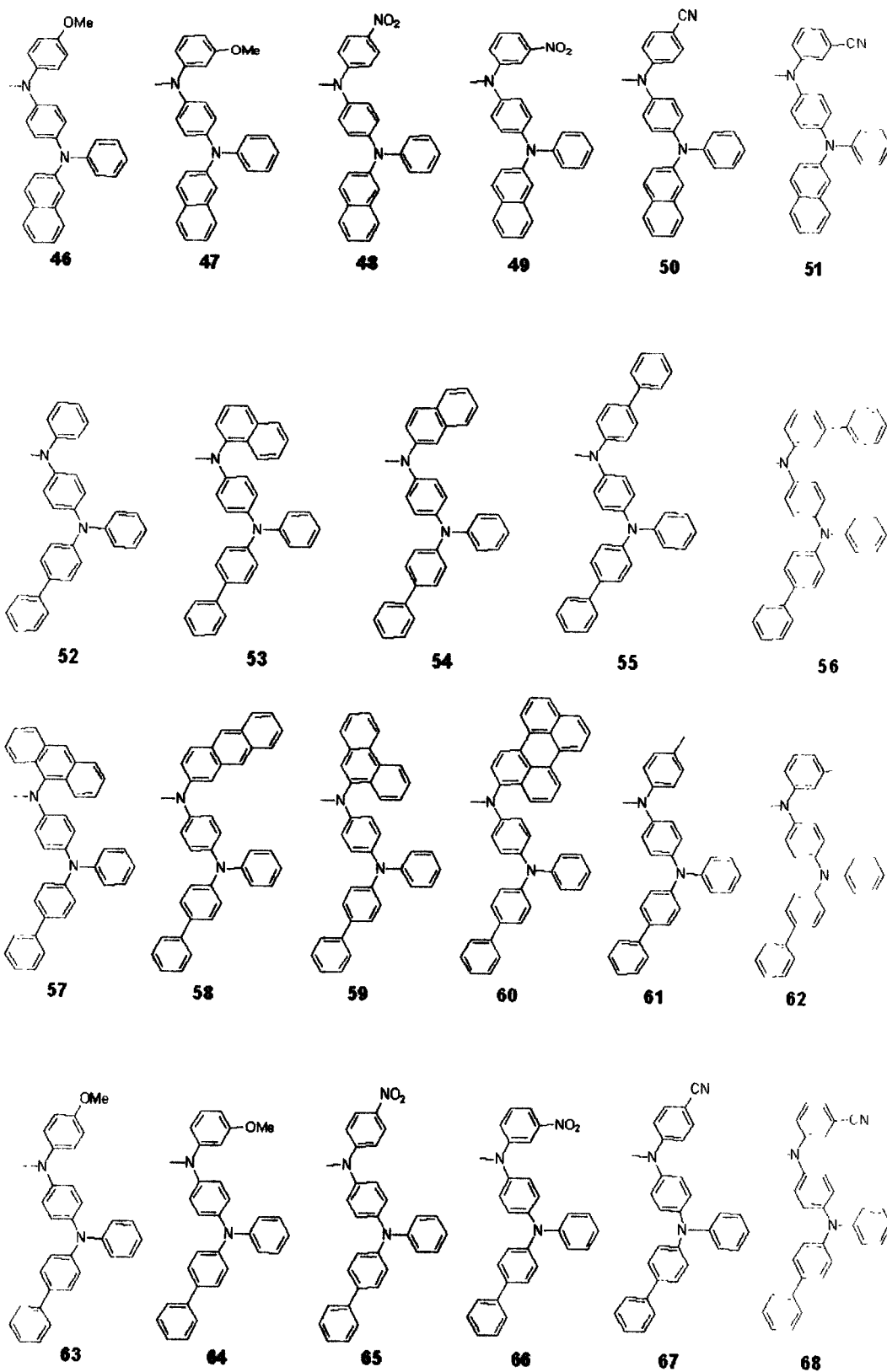
[化学式 5]

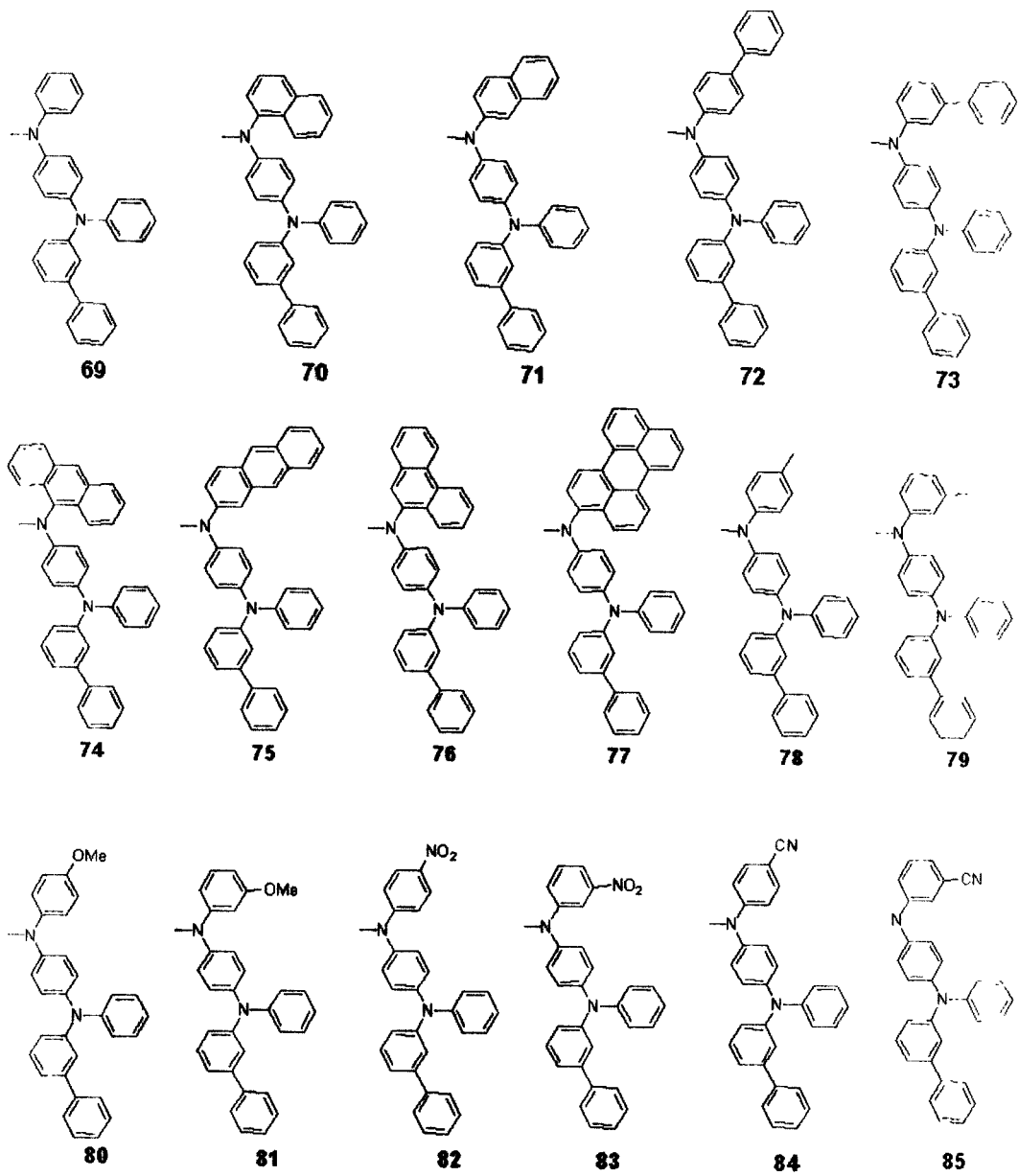
在上述化学式中, A 如化学式 1 中所定义。

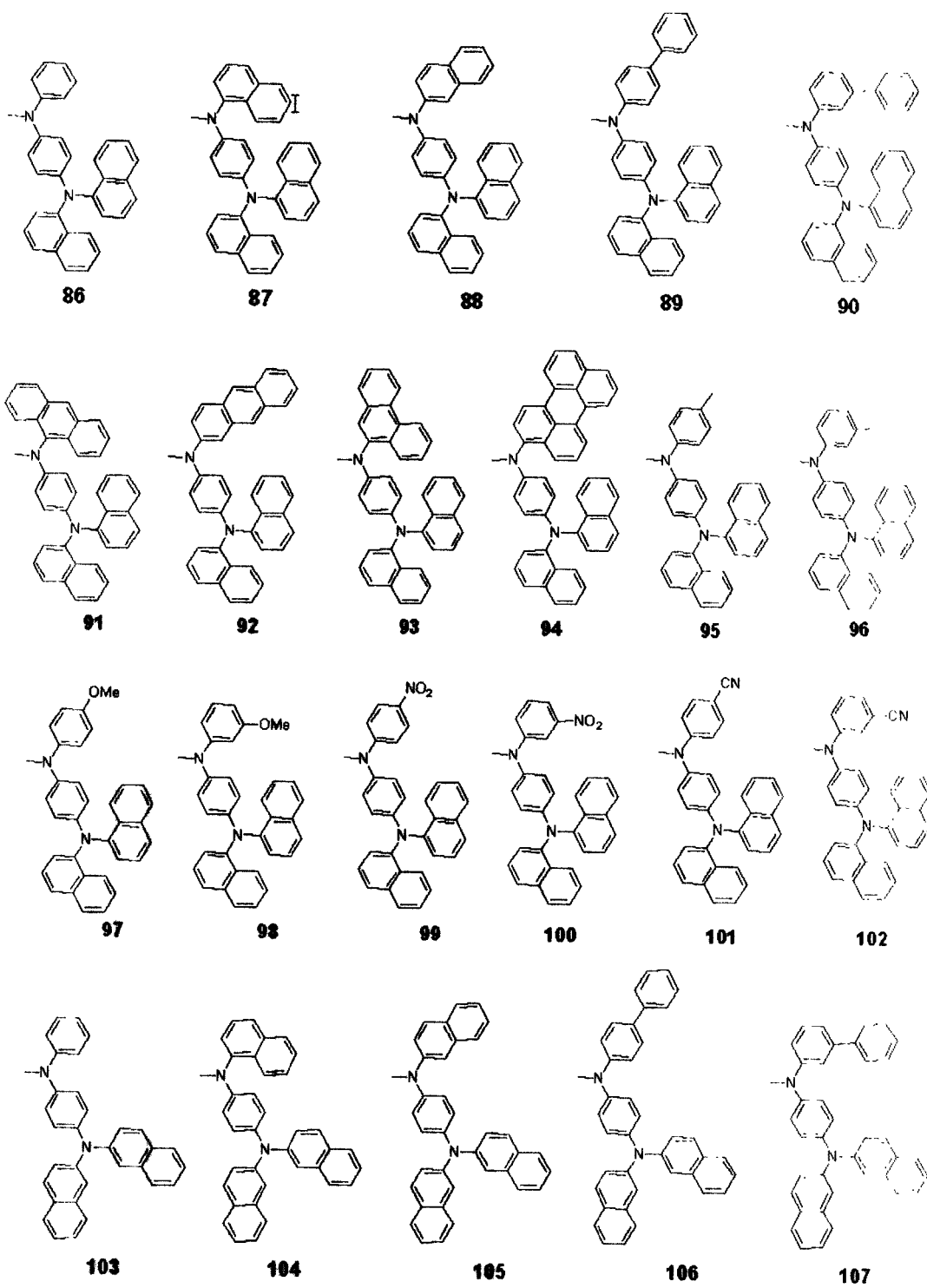
化学式 1 的基团 A 的例证性但非限制性例子如下。

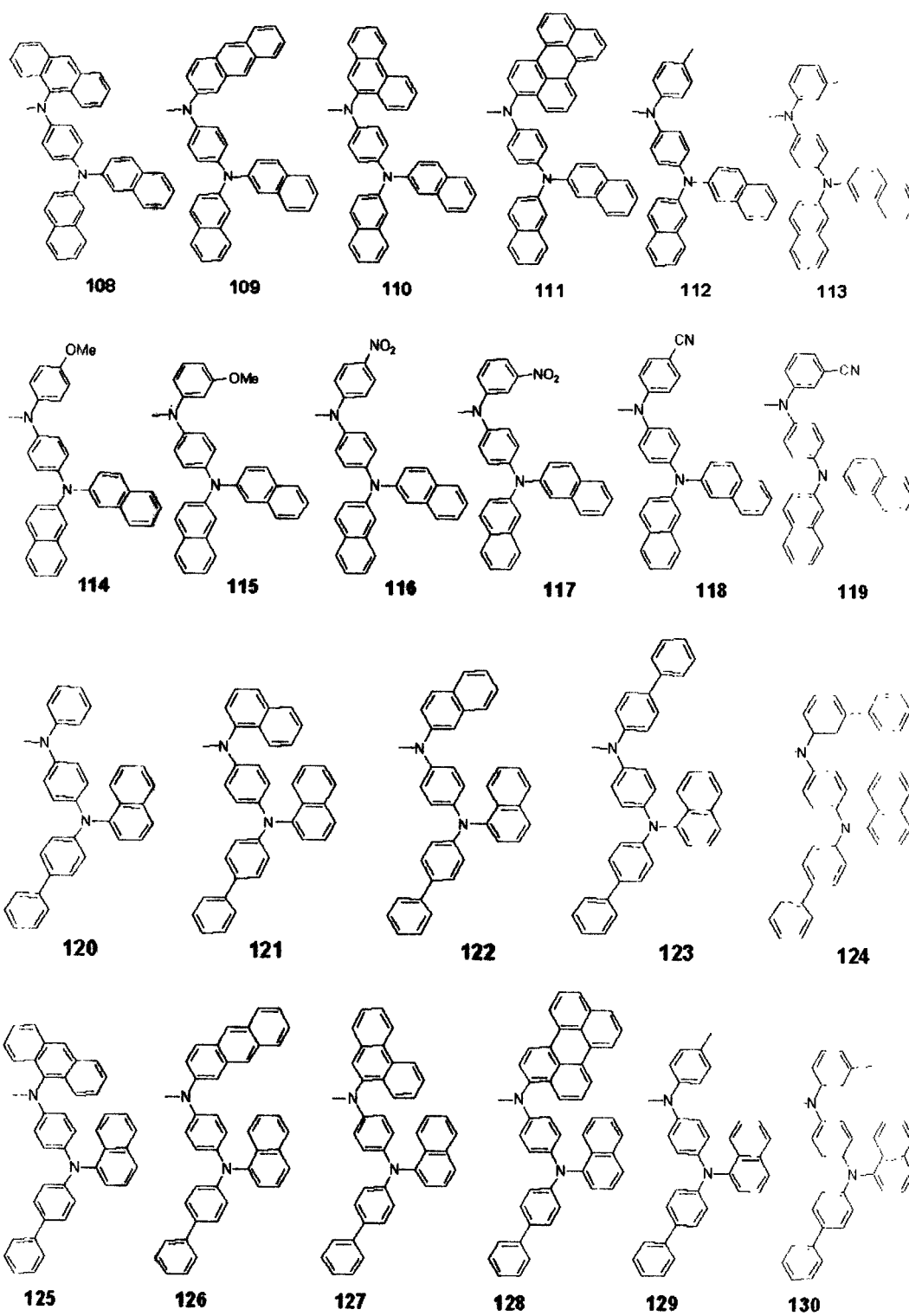


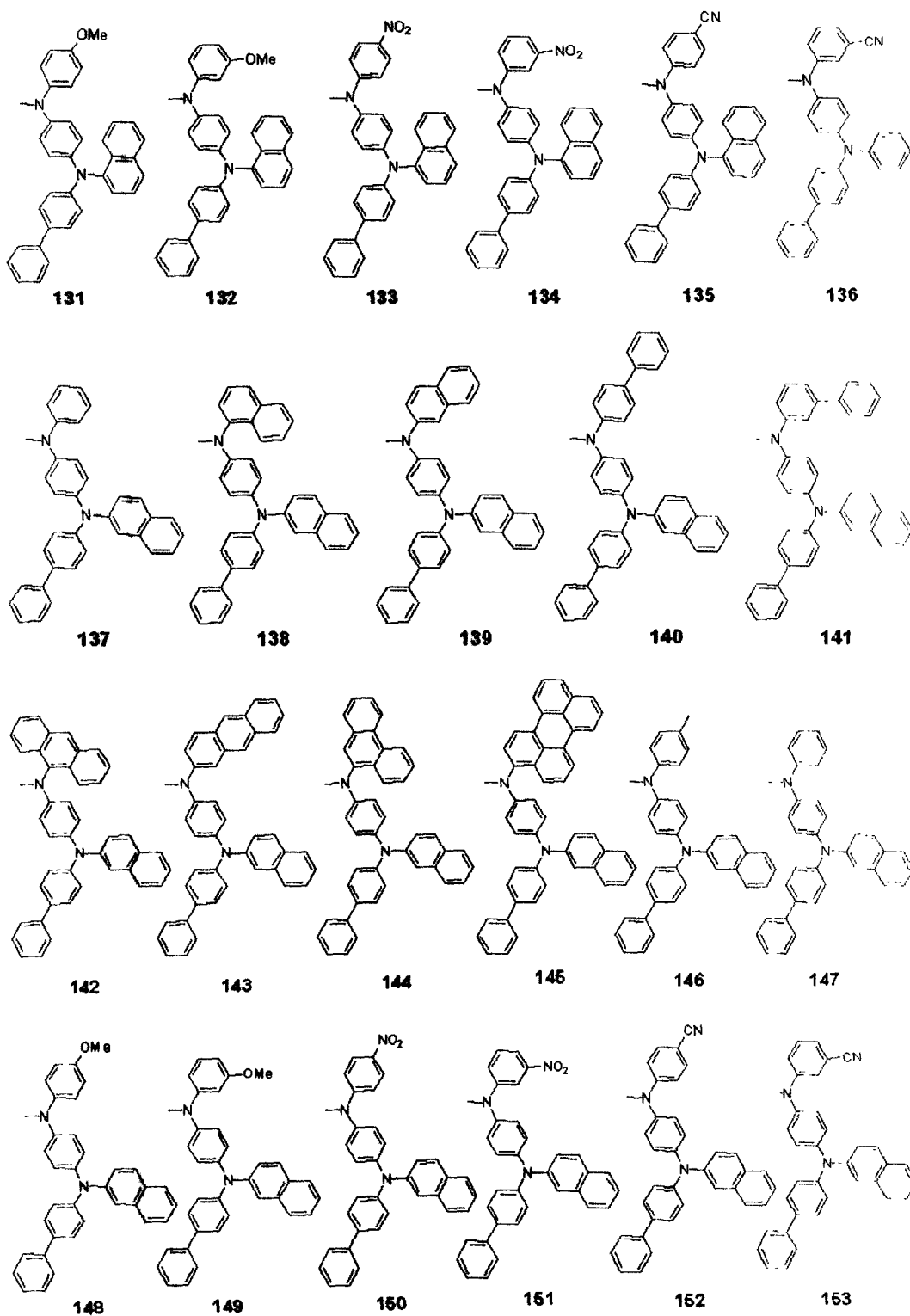


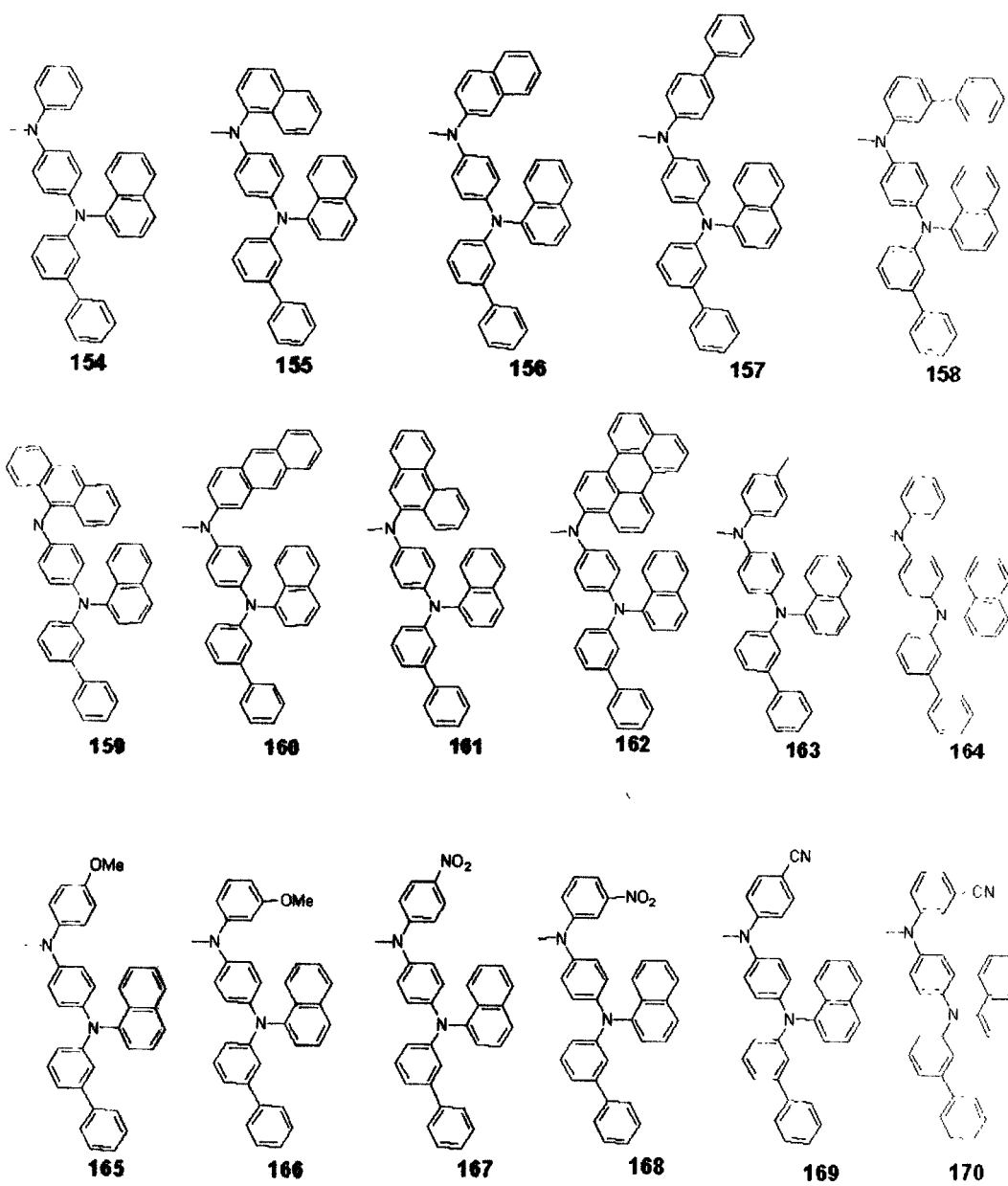


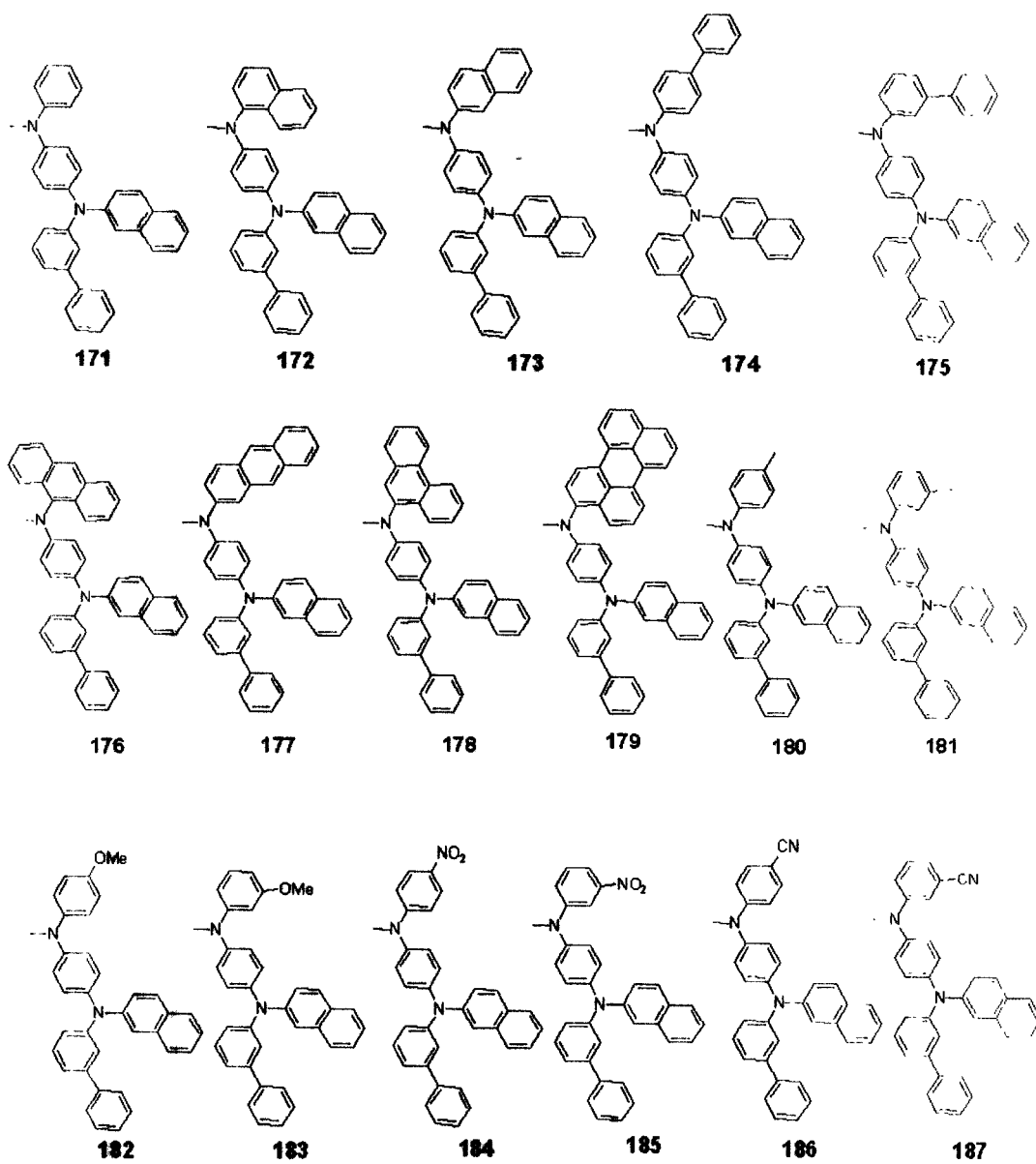


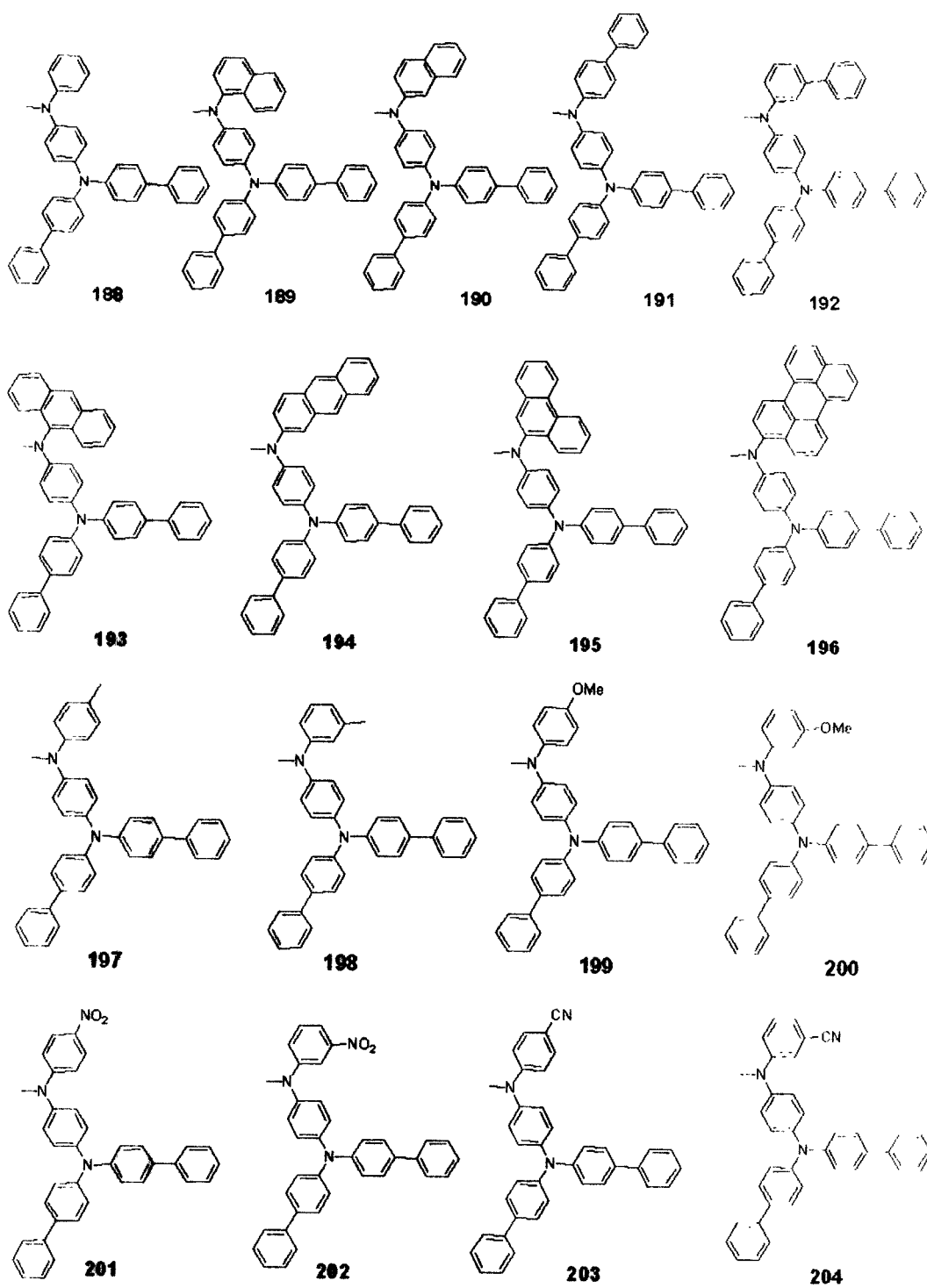


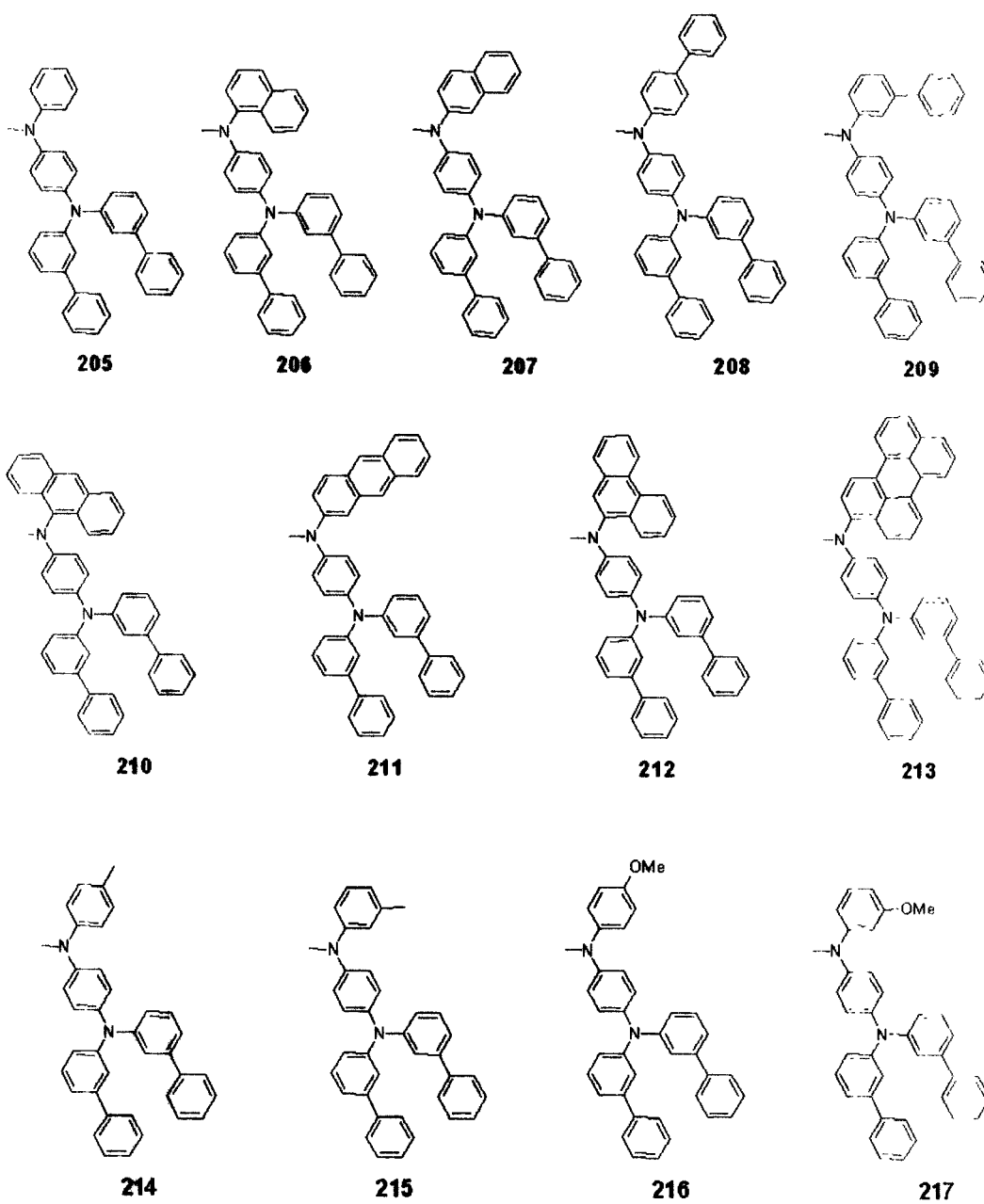


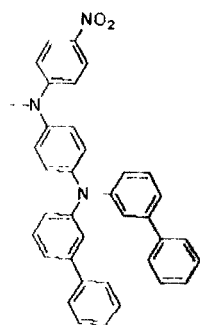
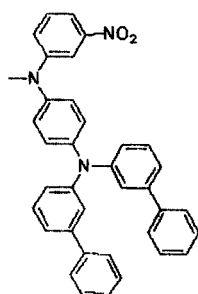
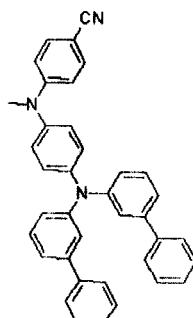
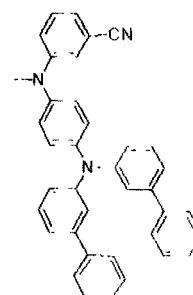
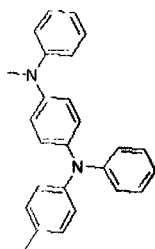
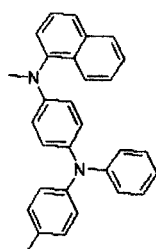
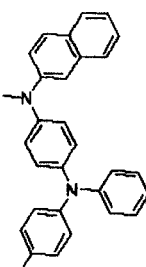
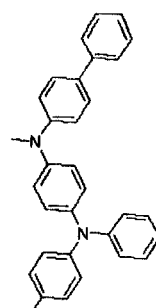
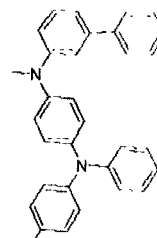
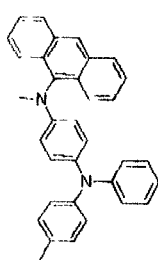
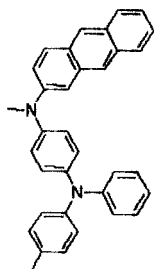
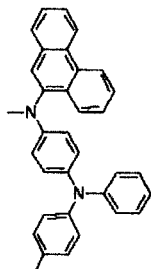
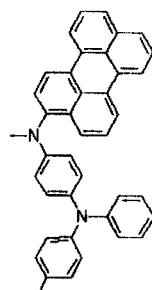
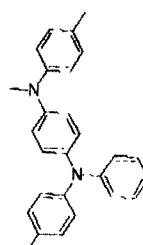
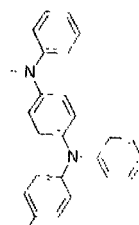
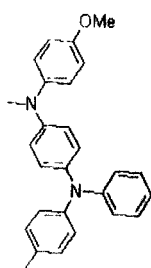
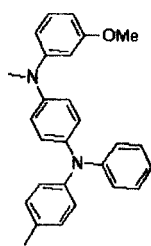
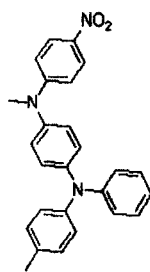
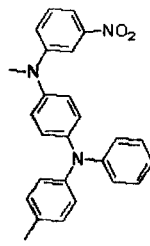
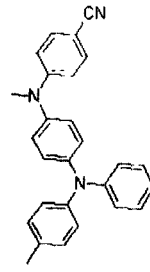
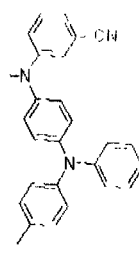


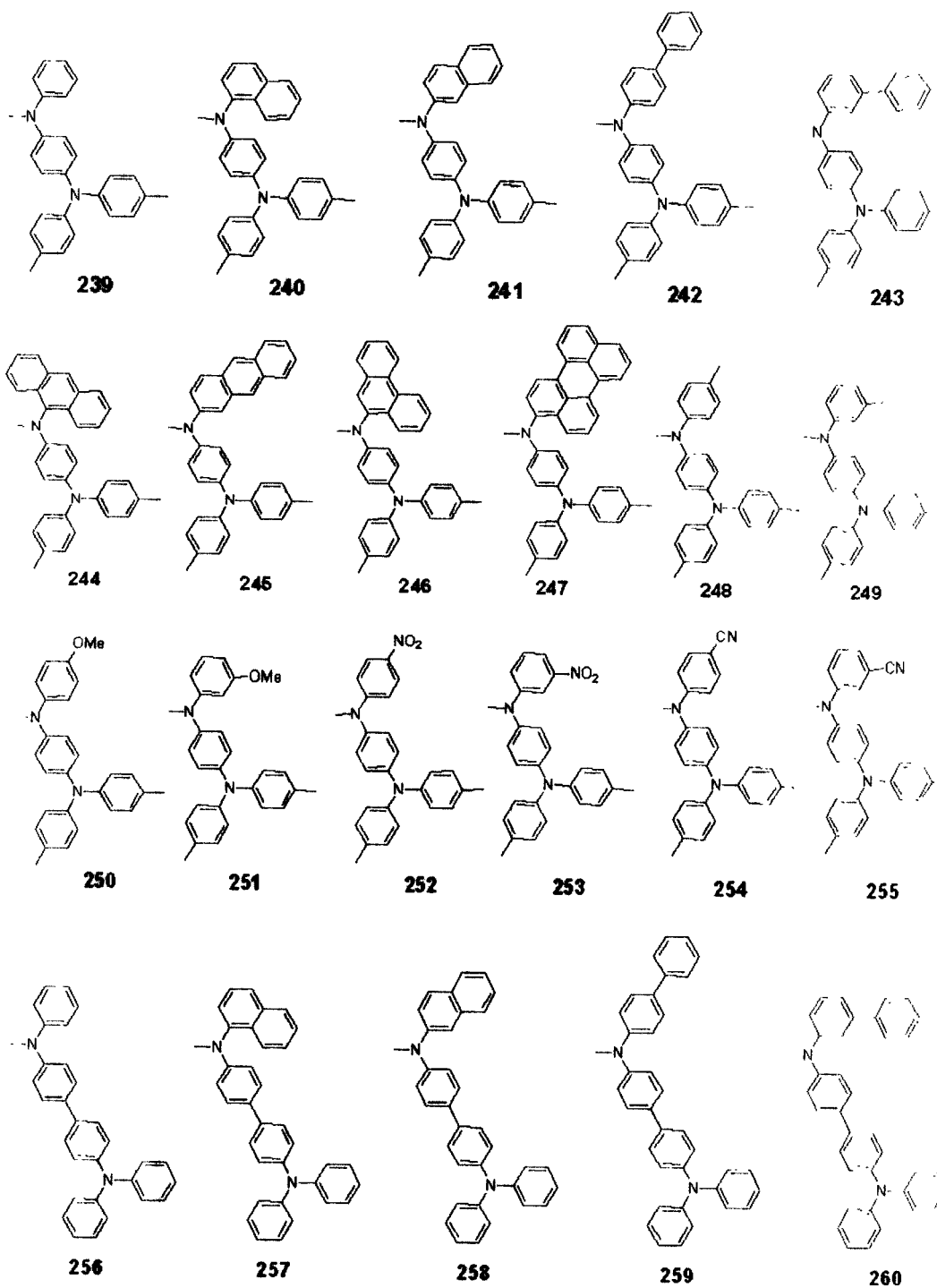


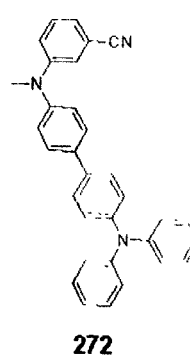
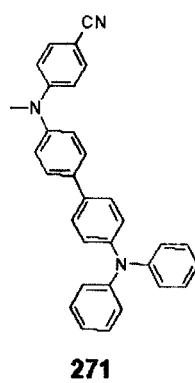
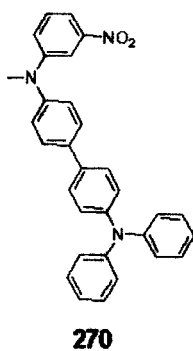
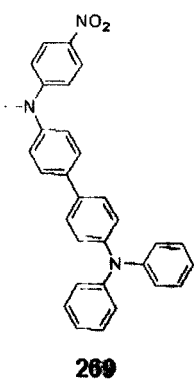
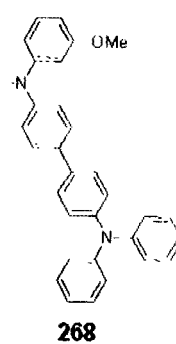
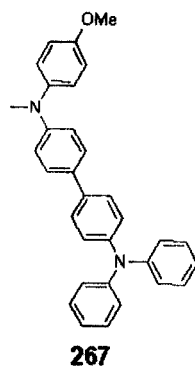
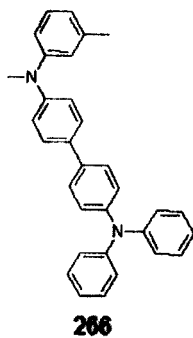
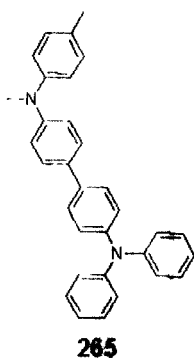
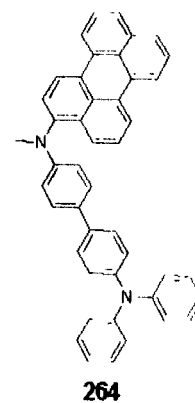
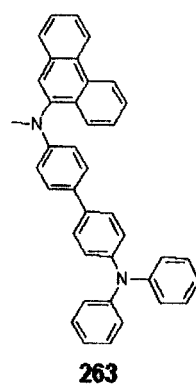
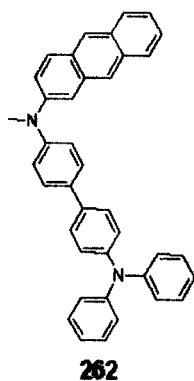
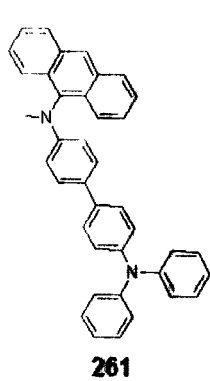


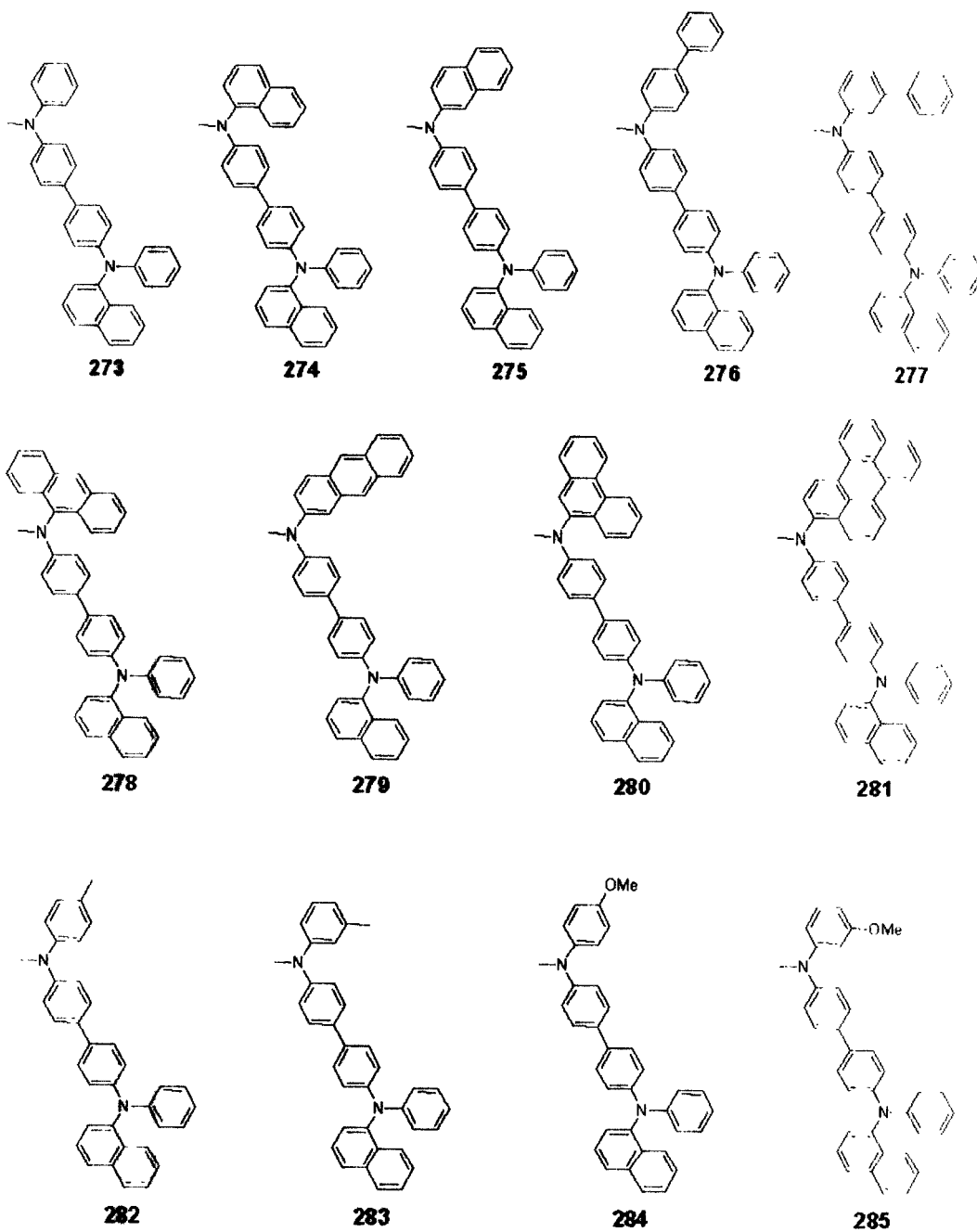


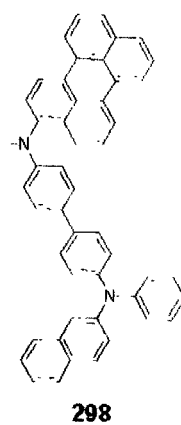
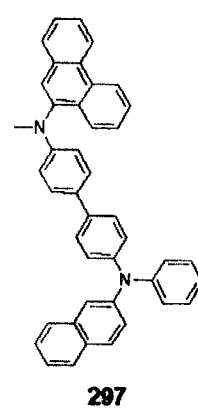
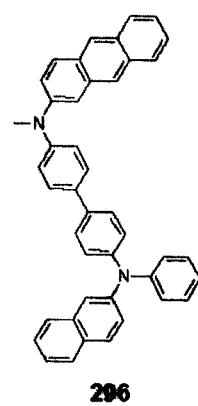
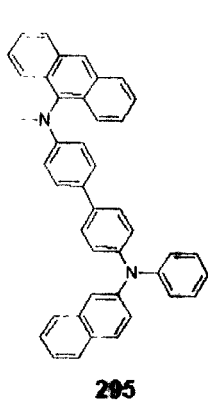
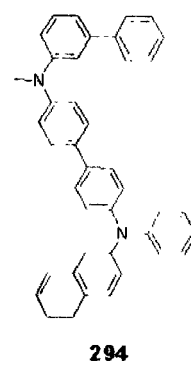
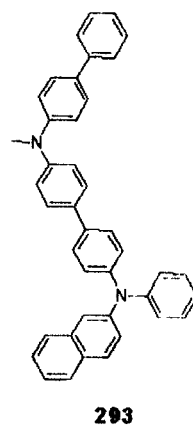
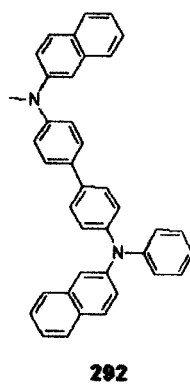
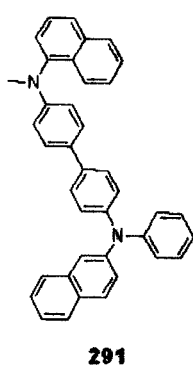
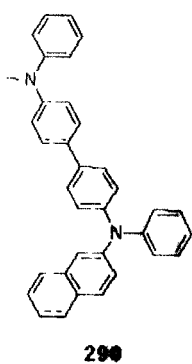
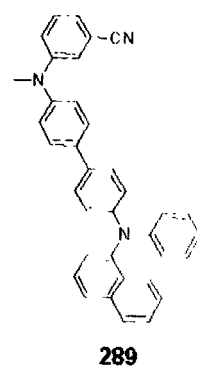
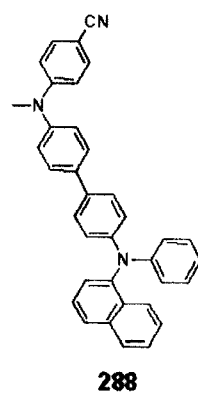
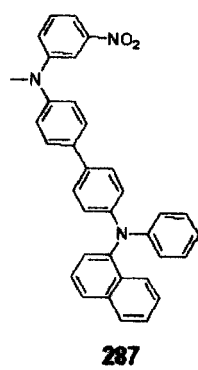
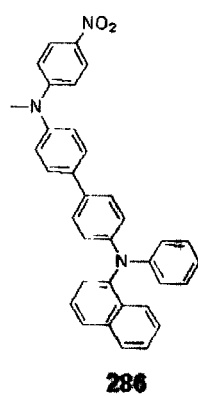


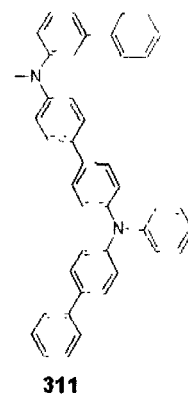
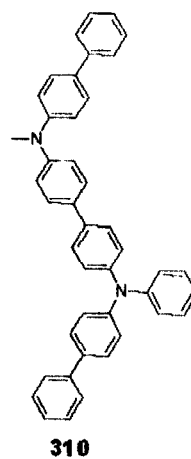
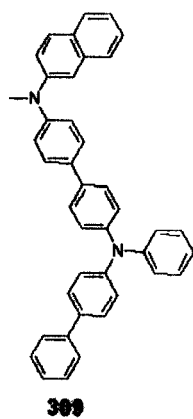
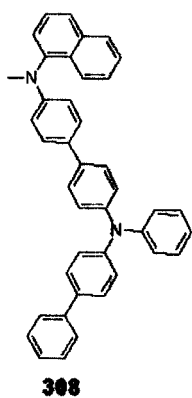
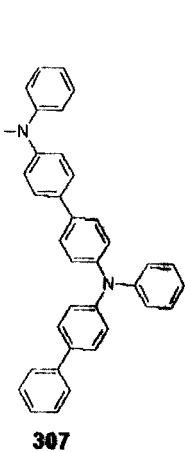
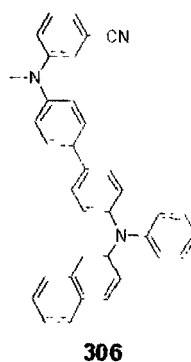
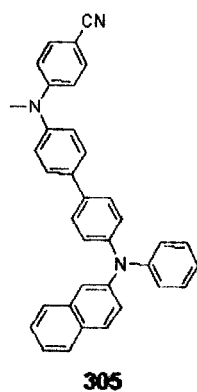
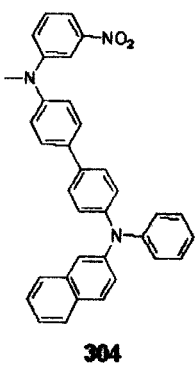
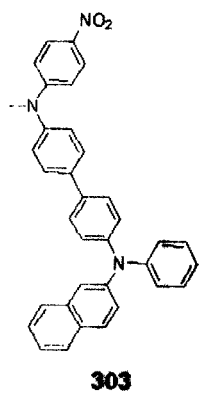
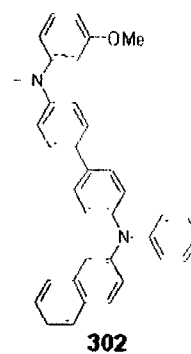
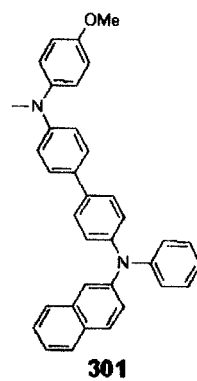
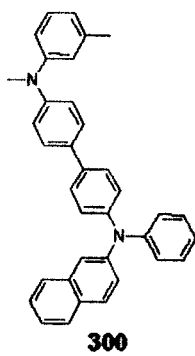
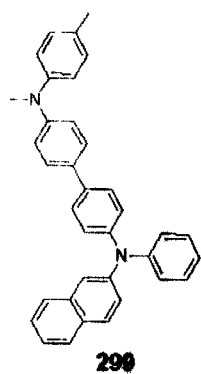
**218****219****220****221****222****223****224****225****226****227****228****229****230****231****232****233****234****235****236****237****238**

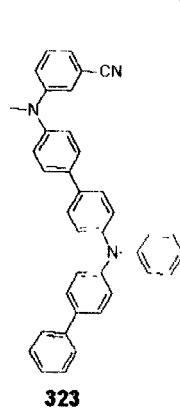
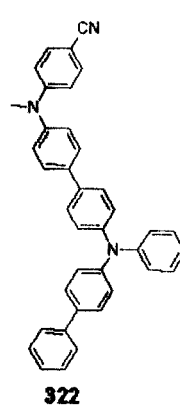
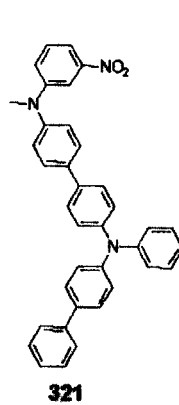
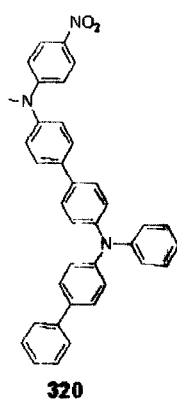
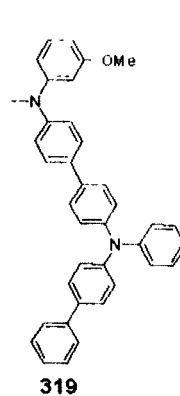
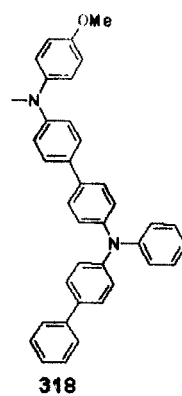
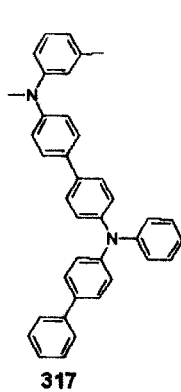
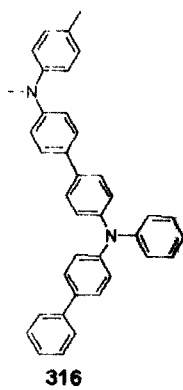
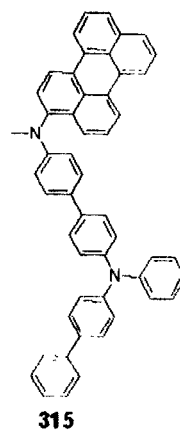
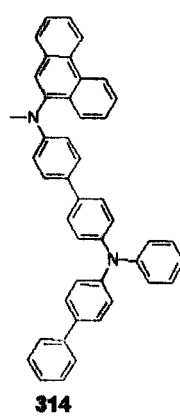
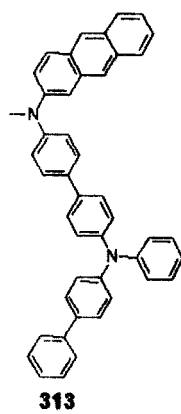
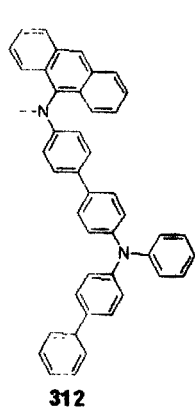


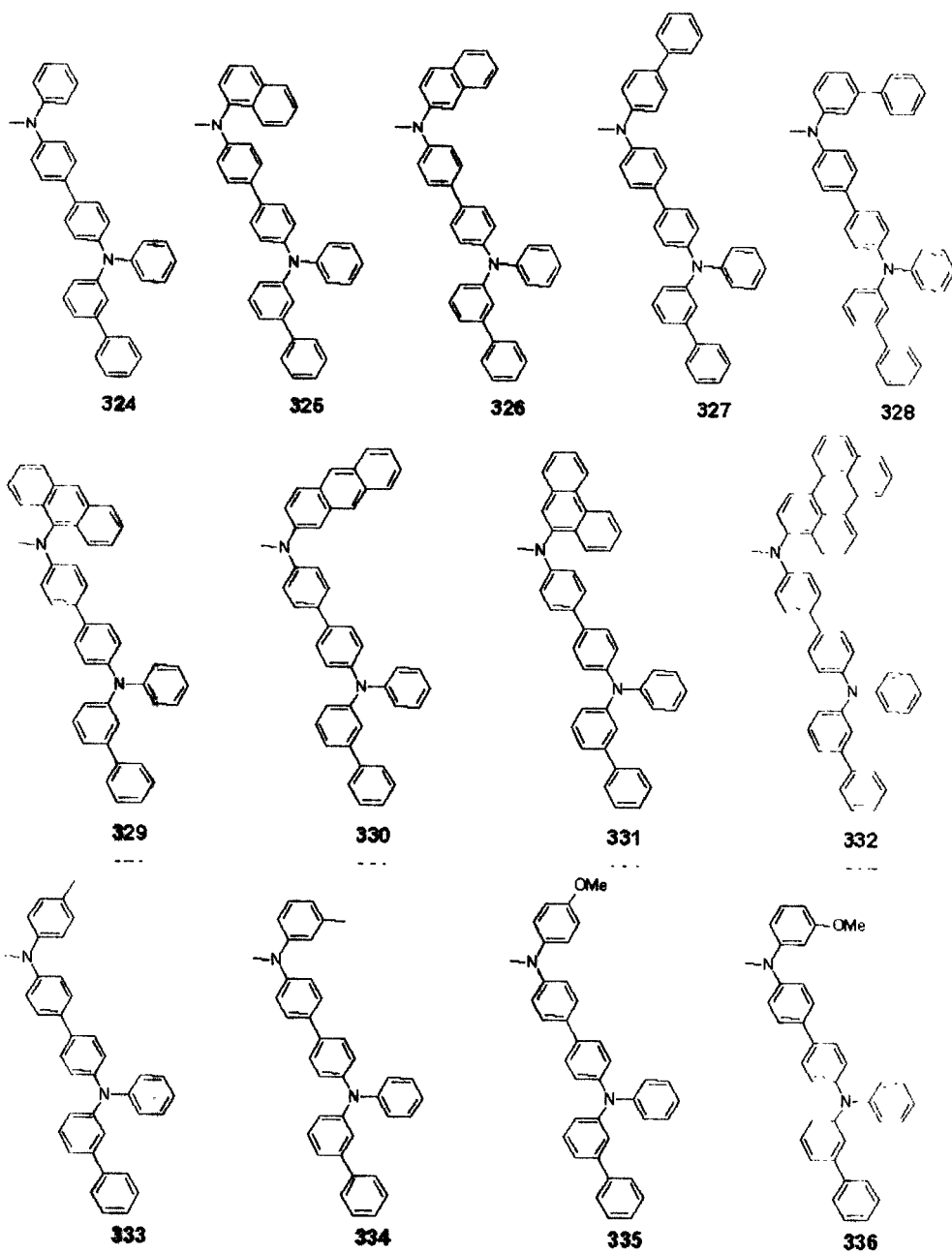


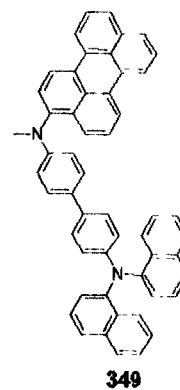
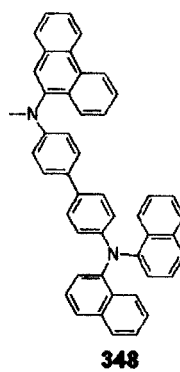
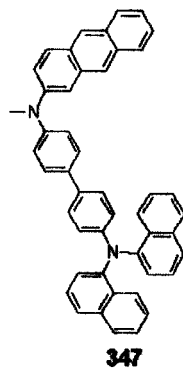
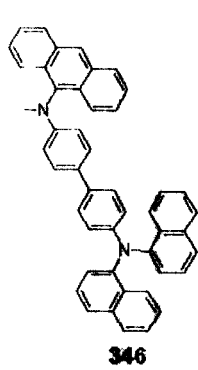
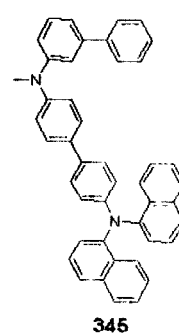
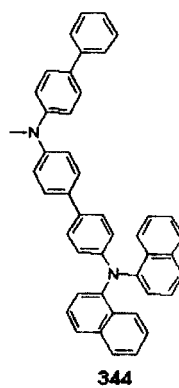
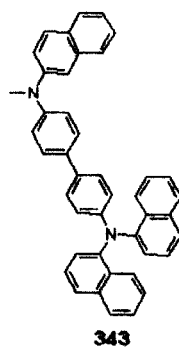
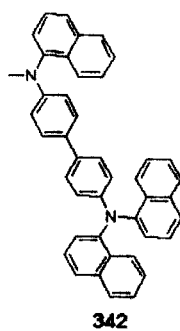
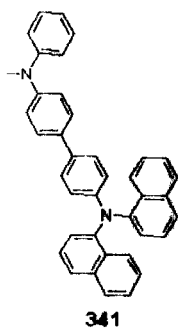
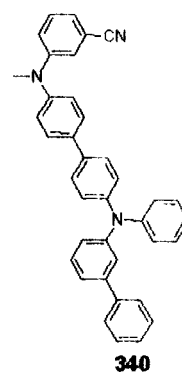
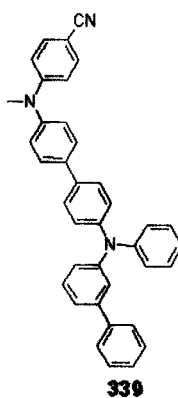
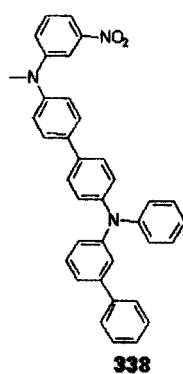
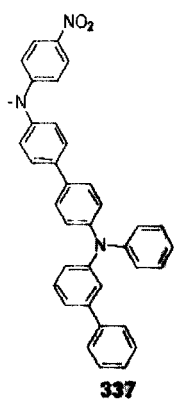


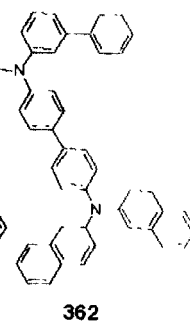
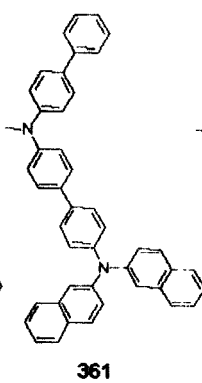
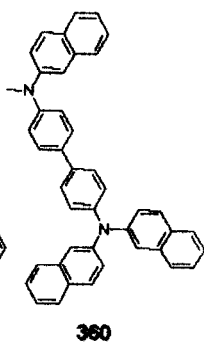
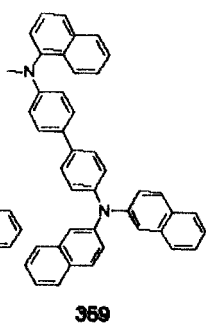
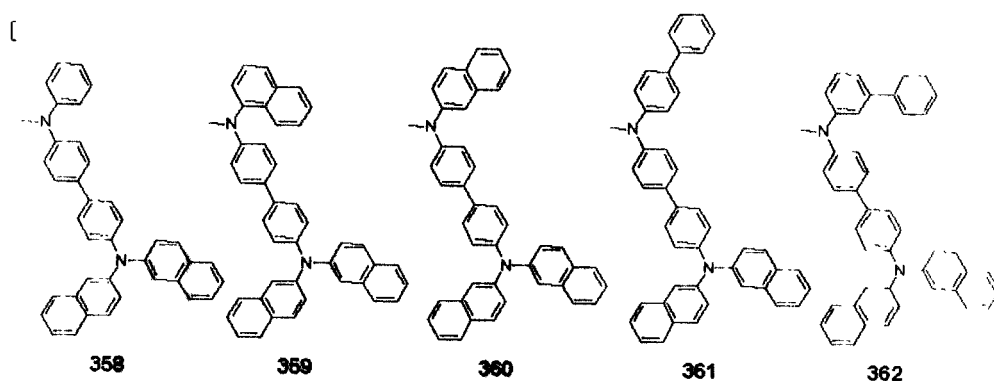
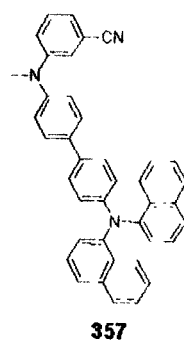
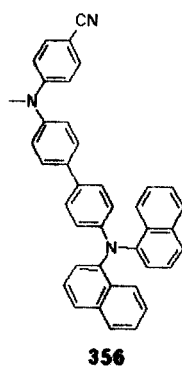
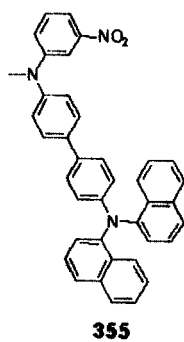
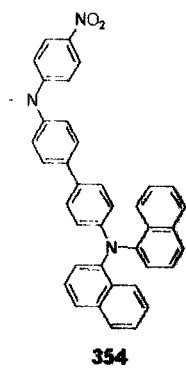
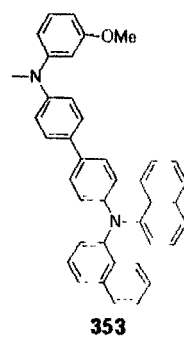
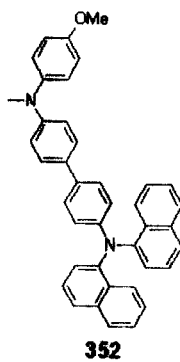
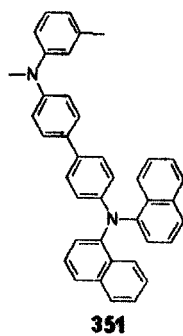
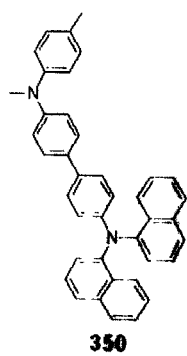


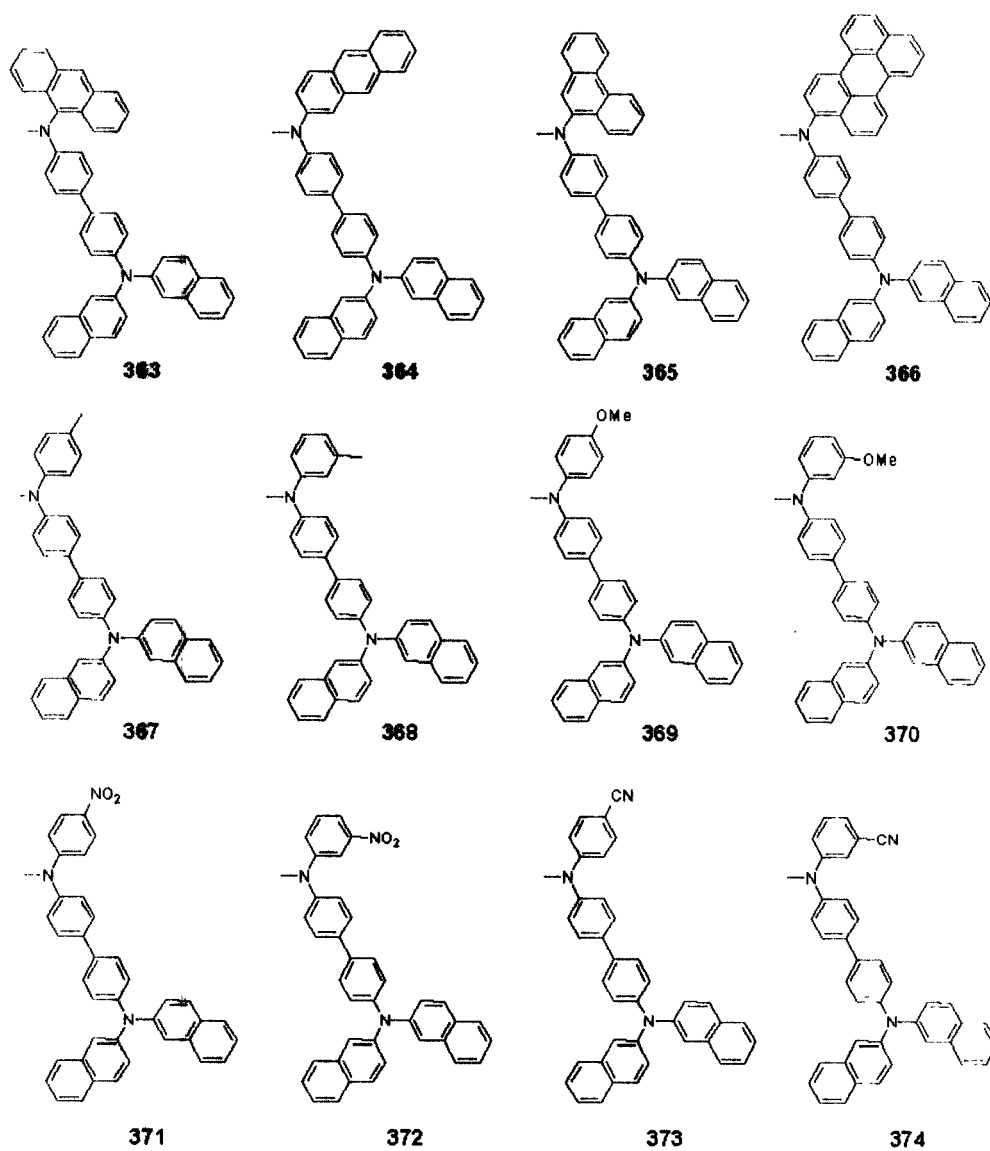


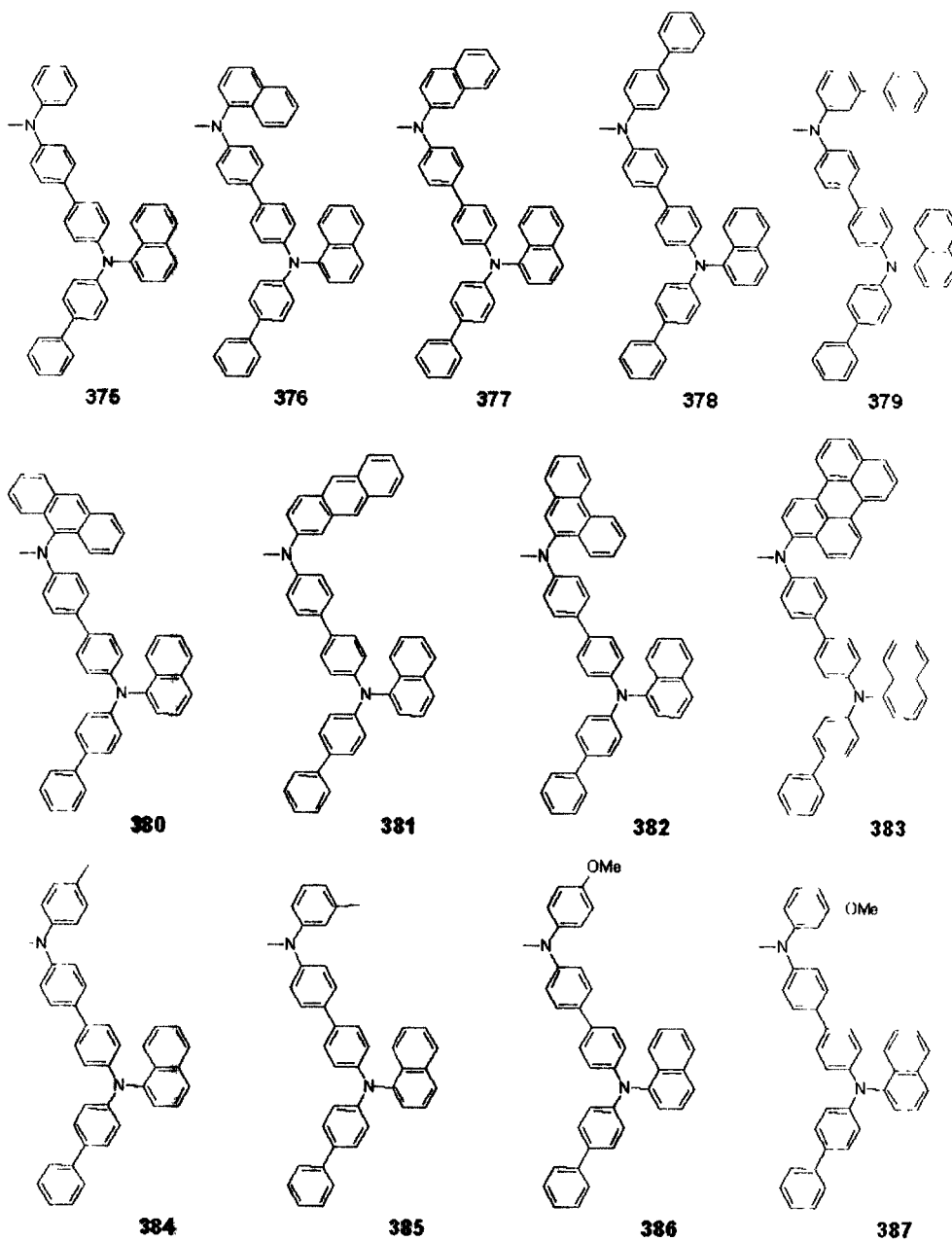


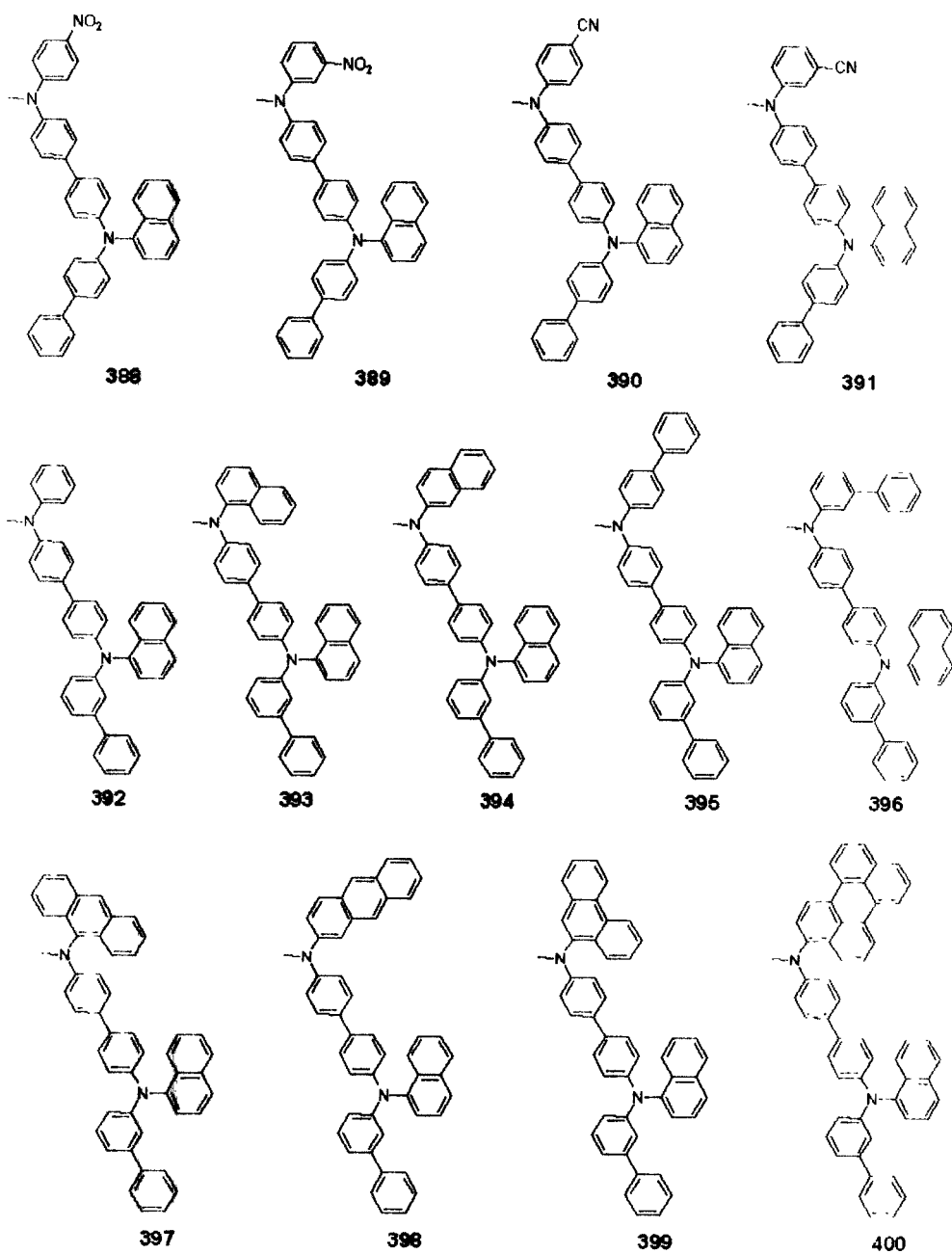


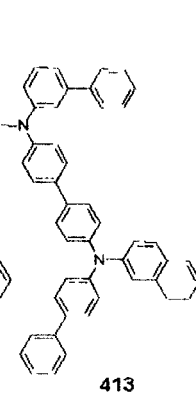
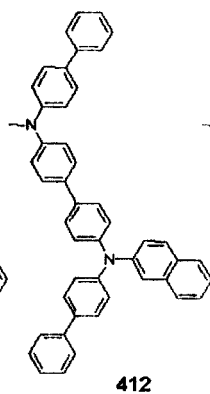
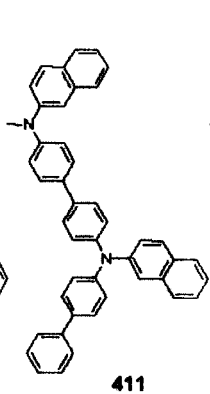
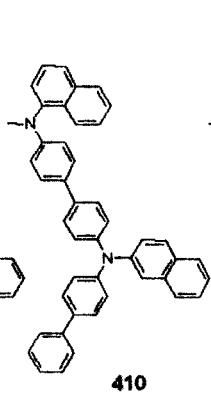
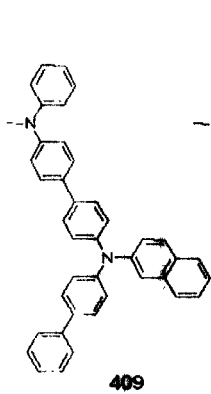
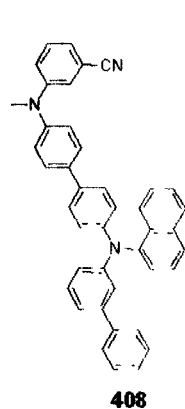
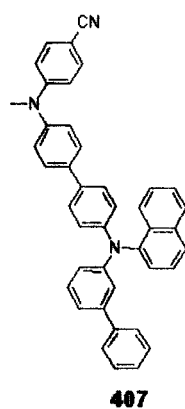
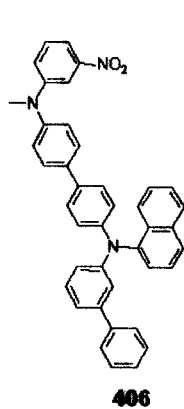
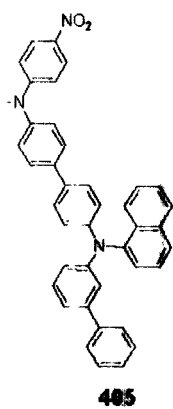
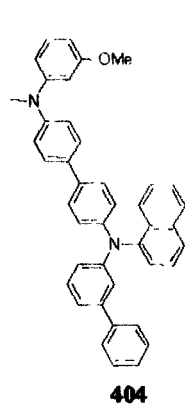
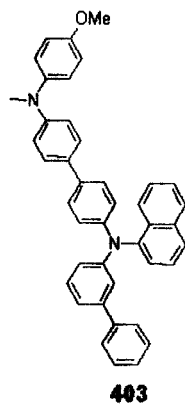
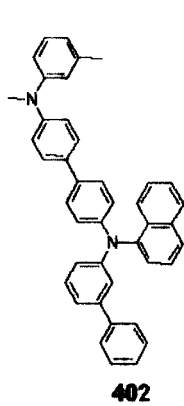
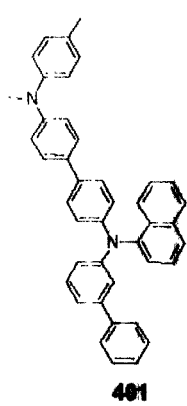


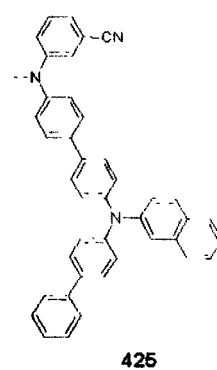
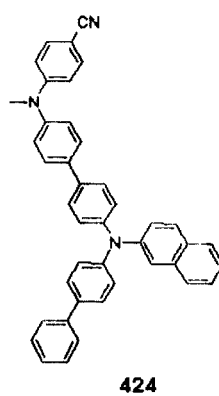
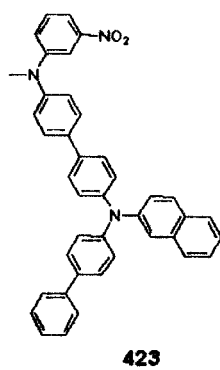
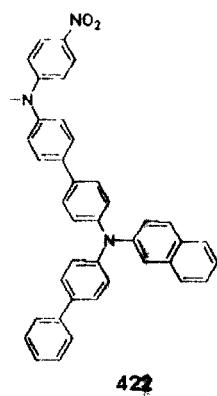
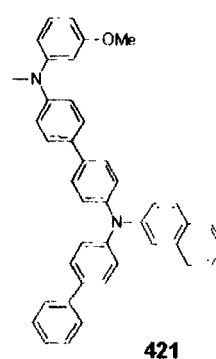
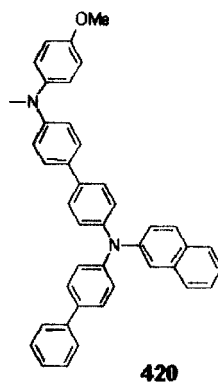
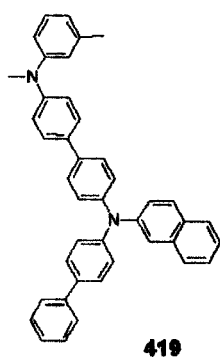
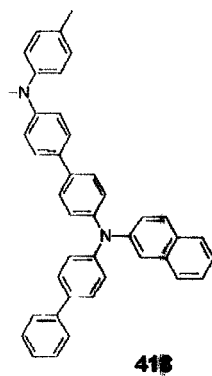
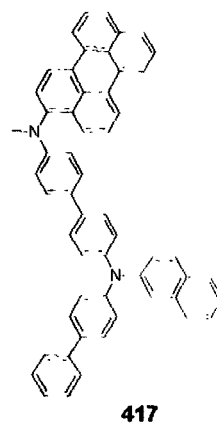
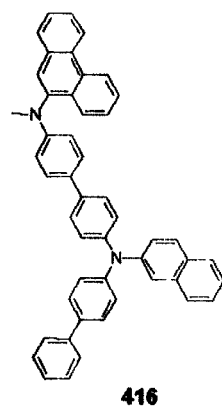
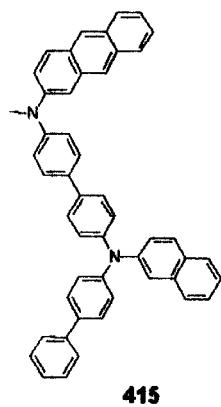
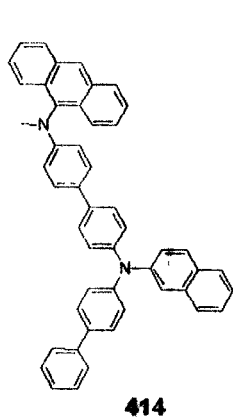


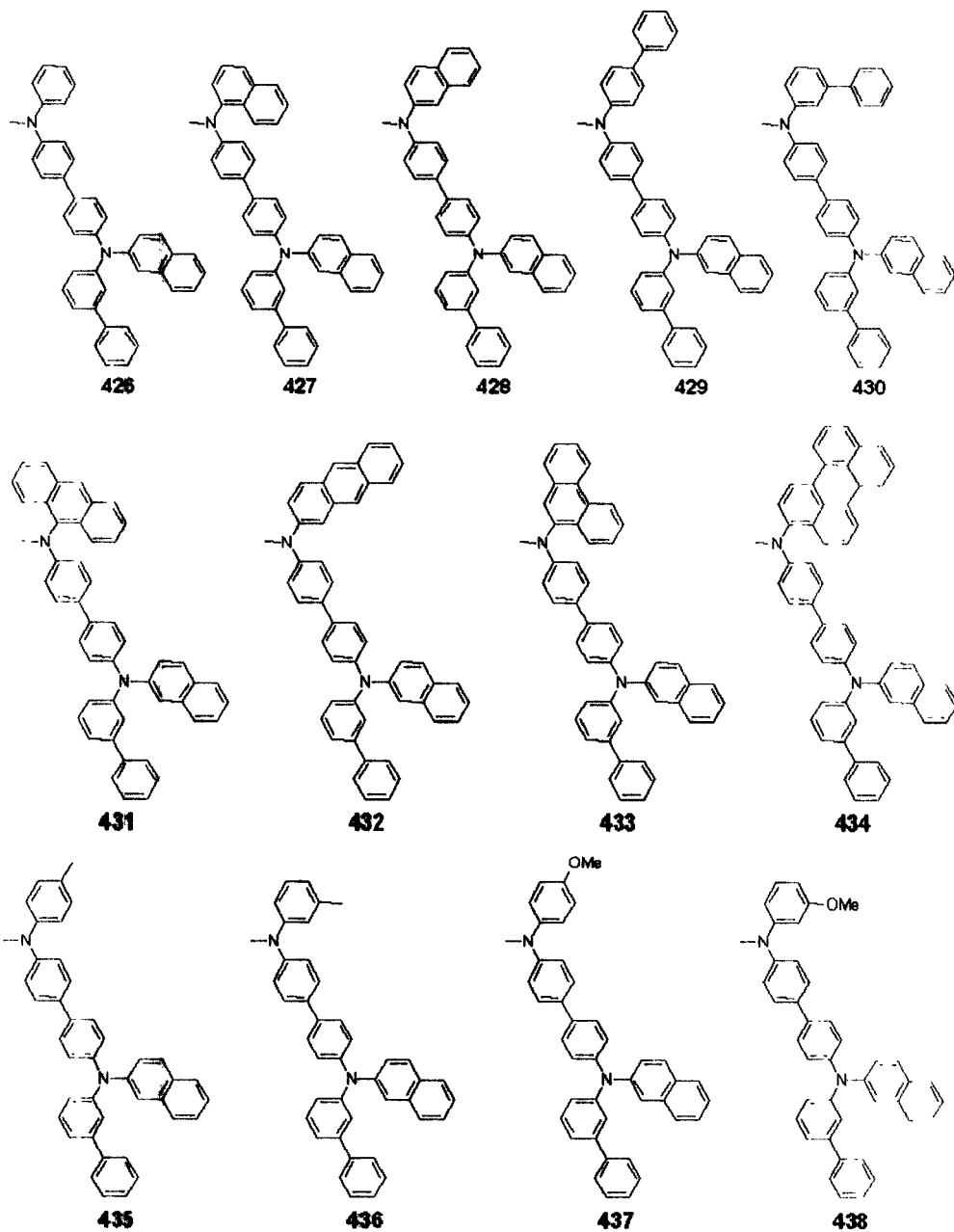


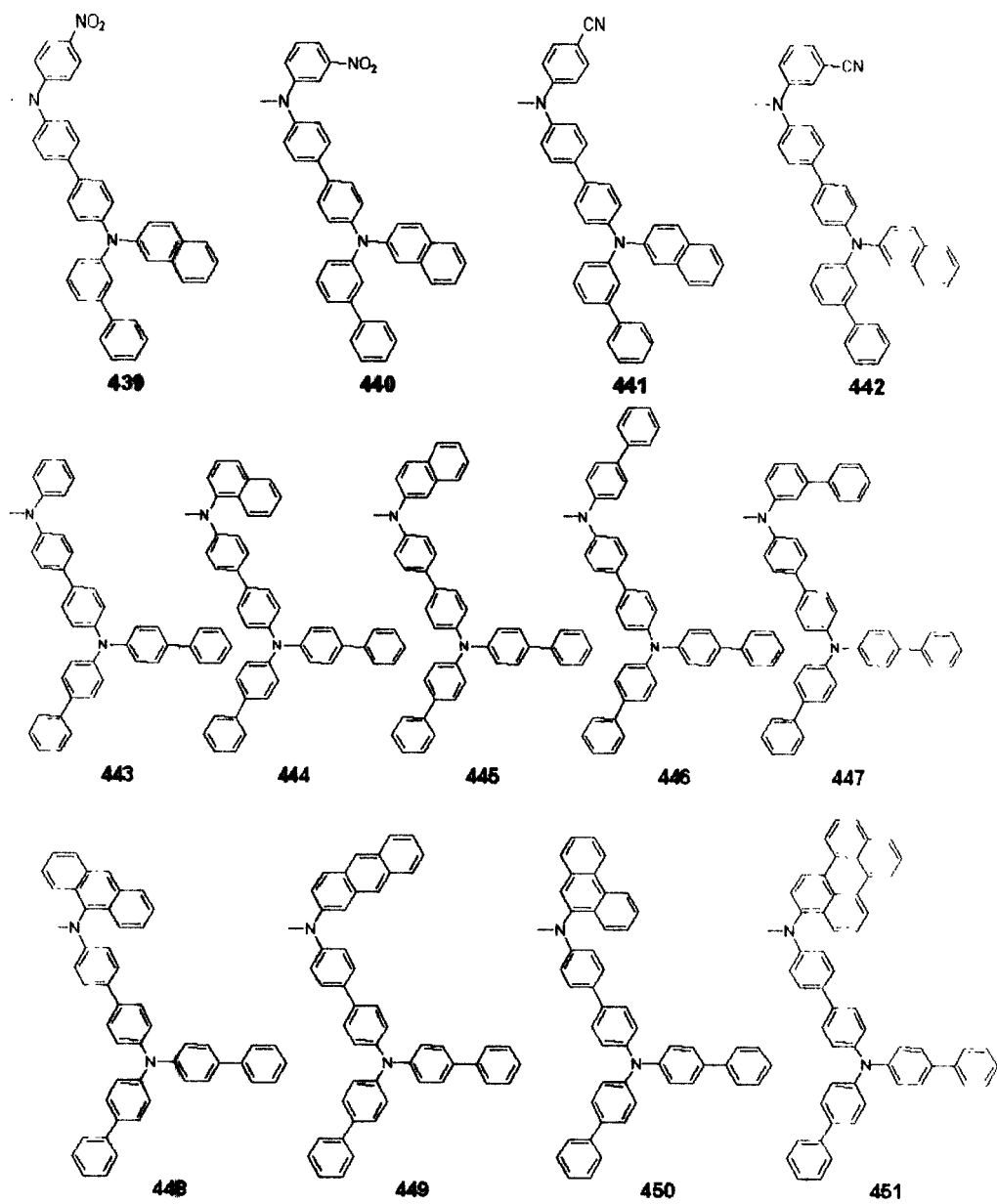


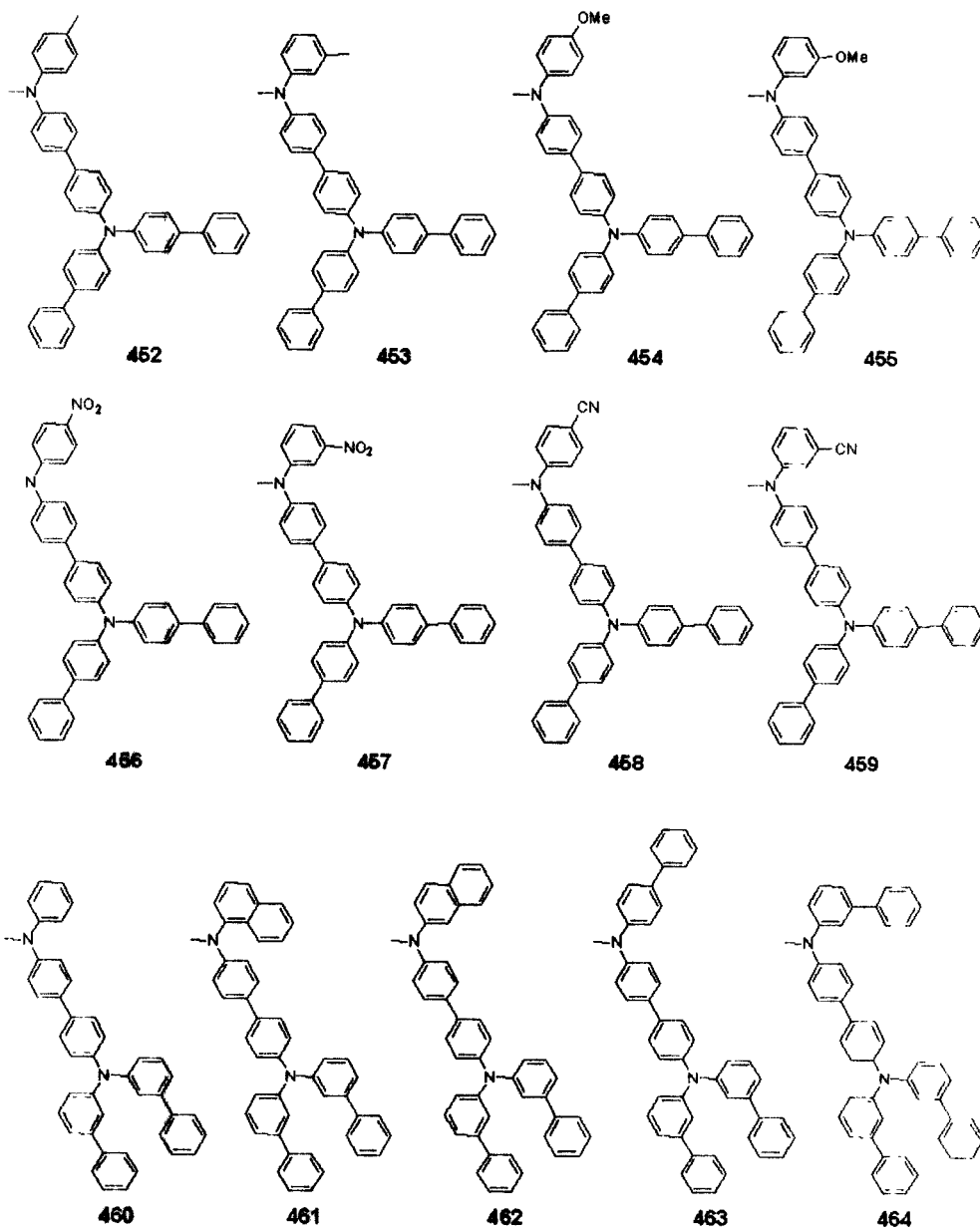


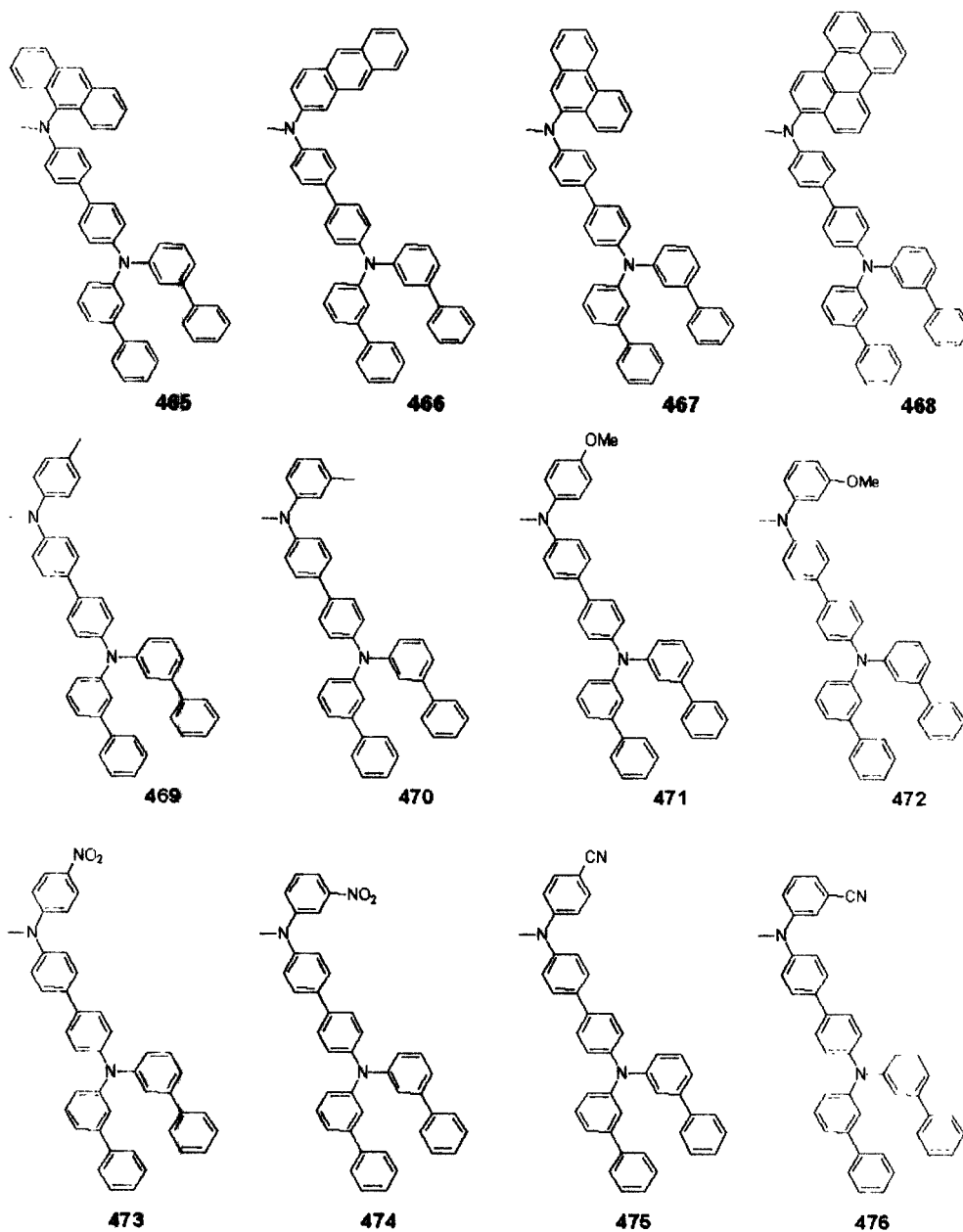












附图说明

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

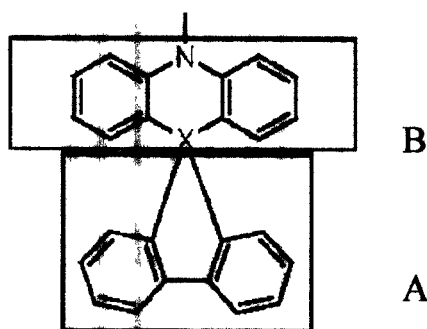
图 2 图示了包括基板 1、阳极 2、空穴注入层 5、空穴传输层 6、发光层 7、电子传输层 8 和阴极 4 的有机发光器件。

具体实施方式

下文,将对本发明进行详细描述。

向化学式 1 中所示的核心结构,具体为其中茈基键合到吡啶基与呋唑基的结合上以形成螺环结构的核心结构中引入多种取代基,从而使化学式 1 的化合物具有适用于有机发光器件中使用的有机材料层的特性。这将在下文进行详细描述。

为了说明的方便,可以将化学式 1 的化合物的空间核心结构分为如下面的化学式所示的 A 和 B 两部分。



化学式 1 的化合物具有平面 A 与平面 B 环绕 X 以直角结合的空间核心结构,并且环绕 X 的 A 和 B 部分之间不存在共轭。此外,由于一个氮原子位于平面 B 中的三个芳基中,所以共轭限于平面 B 中。

化合物的共轭长度与能带隙密切相关。具体地说,能带隙随着化合物共轭长度的增加而降低。如上所述,由于共轭结构限于化学式 1 的化合物的核心结构中,所以该核心结构具有较大的能带隙。

如上所述,在本发明中,将不同的取代基引入具有较大能带隙的核心结构的 R1~R15 位置和 Z1~Z2 位置,以制备具有不同的能带隙的化合物。通常,通过向具有较大能带隙的核心结构引入取代基易于控制能带隙,但是通过向具有较小能带隙的核心结构引入取代基难以有

效控制能带隙。此外，在本发明中，通过向所述核心结构的 R1~R15 位置和 Z1~Z4 位置引入不同的取代基可以控制所述化合物的 HOMO 和 LUMO 能级。

另外，将不同的取代基引入所述核心结构，可以制备具有该取代基固有特性的化合物。例如，将在有机发光器件的制备过程中所使用的经常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，以制备能够满足各有机材料层需要的物质。例如，由于化学式 1 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/或空穴传输材料的能级。在本发明中，根据用于有机发光器件中由化学式 1 表示的化合物中的取代基选择具有适当能级的化合物，从而可以获得具有低驱动电压和高发光效率的器件。

此外，将不同的取代基不对称地引入所述核心结构(A 位于该核心结构的一侧)，以精确地控制能带隙，改善与有机材料的界面特性，并将所述化合物应用于多种领域。

同样，如果将取代基 A 中含有胺的数量设定为 2 或更大(如果 Z1 和 Z2 为芳香胺杂环化合物(hetero aromatic amine compounds)，则其含有氮的数量不计算在内)，则可以精确地控制 HOMO 和 LUMO 能级以及能带隙，并在另一方面改善与有机材料的界面特性，从而可以将所述化合物应用于多种领域。

另外，使用螺旋键合(spiro bonding)将不同的取代基引入化学式 1 的化合物的空间结构以控制有机材料的三维结构，以使有机材料中的 π - π 相互作用最小化，从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 的结构空穴传输材料或空穴注入材料的化学式 2-2 的化合物具有 5.31eV 的 HOMO,所以其具有适合于空穴注入层或空穴传输层的能级。同时,化学式 2-1 的化合物具有 2.99eV 的带隙,其比一般被用作空穴传输层材料的 NPB 的带隙还要大,因此其具有被认为很高的 2.32 eV 的 LUMO 值。如果将具有高 LUMO 值的化合物用作空穴传输层,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输层的移动。因此,上述化合物提高了有机发光器件的发光效率,使得其效率高于常规使用的 NPB(HOMO 5.4eV, LUMO 2.3eV, 且能带隙 3.1eV)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,化学式 1 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,如果向化学式 2-1 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异的氧化稳定性。

同时,由于化学式 1 的化合物具有较高的玻璃化转变温度(Tg),所以其具有优异的热稳定性。例如,化学式 2-1 的化合物的玻璃化转变温度为 150 °C,这比常规使用的 NPB 的玻璃化转变温度(Tg: 96 °C)还要高。这种热稳定性的提高是向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,化学式 1 表示的化合物可以使用真空淀积法或溶液涂渍法用于形成有机材料层。与此相关,溶液涂渍法的例证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。

在酸催化剂的存在下,加热由锂酸盐化芳基(lithiated aryl)与酮基的反应制备的叔醇,以形成六角环状(hexagonal cyclic)结构,同时除去水,从而制备根据本发明的具有螺环结构的化合物。上述制备化合物的方法在本领域中是众所周知的,本领域的技术人员在化学式 1 的化合物的制备过程中可以改变制备条件。将在随后的制备例中对该制备方法进行详细的描述。

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,即化学式 1 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,或选择性地具有两层或更多层有机材料层被层叠的多层结构。例如,本发明的有机发光器件可以包括作为有机材料层的空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层或电子注入层。然而,该有机发光器件的结构不限于此,而是可以包括较少数量的有机材料层。

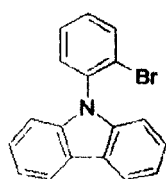
此外,例如,本发明的有机发光器件可以通过在基板上依次层叠第一电极、有机材料层和第二电极而制备。与此相关,可以使用物理气相沉积(PVD)法,如溅射法或电子束蒸发法,但所述方法不限于这些。

在下面的制备例和实施例中将制备化学式 1 的化合物以及制备使用该化合物的有机发光器件的方法进行详细的描述。然而,提出下面的制备例和实施例以说明本发明,而不构成对本发明的限制。

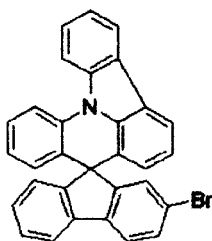
具体实施方式

根据下面的提出以说明本发明，但不构成对本发明的限制的制备例和实施例，可以获得对制备由化学式 1 表示的有机化合物以及制备使用该化合物的有机发光器件的方法的更好的理解。

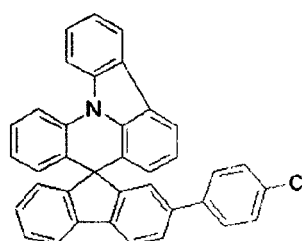
为了制备由化学式 1 表示的化合物，可以使用下面的化学式 a~c 的任一化合物作为原材料。



[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，产物用乙酸乙酯萃取，用无水硫酸镁($MgSO_4$)除水，且在减压下除去溶剂。使用己烷溶剂使制得的产物通过硅胶柱以制备化合物，溶剂在减压下除去，且进行真空干燥，从而制备所需的白色固体化合物(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 4.19g 由化学式 a 表示的原材料(13mmol)溶于 50ml 纯化 THF 中，在 $-78^\circ C$ 下向其中慢慢滴加 4.8ml 正丁基锂(己烷中 2.5M, 12mmol)。在相同温度下搅拌 45 分钟，并向其中加入 2.59g 2-溴-9-芴酮(10.0mmol)。在相同温度下搅拌 1 小时后，温度升高到常温，并再搅拌 2 小时，在 NH_4Cl 水溶液中完成反应。用乙醚萃取有机材料，从其中除去水，并且除去有机溶剂以制备黄色固体。制得的固体分散于乙醇中，搅拌，

过滤，并且真空干燥以制得 4.5g 中间材料。该中间固体分散于 40ml 乙酸，向其中加入 12 滴浓硫酸，并回流 3 小时。冷却至常温后，将得到的固体过滤，用乙醇洗涤，并真空干燥，从而制备 3.98g 产物(产率 82.2%)。MS: $[M+H]^+=484$ 。

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 c 表示的原材料(5.0g, 10.32mmol)完全溶于 40ml THF，向其中加入 4-氯-苯基硼酸(2.42g, 15.48mmol)、2M 碳酸钾溶液、四(三苯基膦)钯(0) (0.31mmol, 0.36g)和 10ml 乙醇，回流 24 小时。反应完成后，冷却到常温并进行过滤。用水和乙醇洗涤几次。用乙醇进行重结晶，并进行真空干燥以制备所述化合物(4.97g, 产率 93%)。MS: $[M+H]^+=515$ 。

实施例 1: 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 的 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反应，并萃取有机层。以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂来进行柱分离步骤，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而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(10.3mmol)和 4.78g 4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-萘胺(12.4mmol)溶于 50ml 甲苯，向其中加入 5.89g 叔丁醇钠(61.3mmol)、0.12g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.21mmol)和 0.15ml 的 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.31mmol)，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反应，并萃取有机层。以 4:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂来进行柱分离步骤，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而制得由化学式 2-2 表示的化合物(4.3g, 产率 53%)。MS: $[M+H]^+ = 789$ 。

实施例 2: 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)-联苯基-N-苯胺)的合成: 将 4.00 g 4-氯联苯基-N,N-二苯胺(11.2 mmol)和 1.13 ml 苯胺(12.4 mmol)溶于 100 ml 甲苯中，向其加入 2.70 g 叔丁醇钠(28.1 mmol)、0.13 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.23 mmol)和 0.17 ml 的 50 wt%的三叔丁基膦甲苯溶液(0.34 mmol)，并在氮气中回流 5 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成反应，并萃取有机层。以 10:1 的比使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而制得芳基胺结合基团(3.8 g, 产率 81%)。MS: $[M+H]^+ = 413$ 。

2) 将 3.62 g 化学式 b 的化合物(7.47 mmol)和 3.4 g 4-(N,N-二苯氨基)-联苯基-N-苯胺(8.2 mmol)溶于 40 ml 甲苯中，向其加入 1.94 g 叔丁醇钠(22.4 mmol)、0.09 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.16 mmol)和 0.11 ml 50 wt%的三叔丁基膦甲苯溶液(0.22 mmol)，并在氮气中回流 2 小时。向该反应溶液加入蒸馏水以完成反应，并对有机层进行萃取。以 8:1 的比使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而制得化学式 2-256 的化合物(3.5 g, 产率 53%)。MS: $[M+H]^+ = 817$ 。

实施例 3: 由化学式 2-257 表示的化合物的制备

1) 用以制备由化学式 2-257 表示的化合物的芳基胺(4-(N,N-二苯氨基)-联苯基-N-苯胺)的合成: 将 4.00 g 4-氯联苯基-N,N-二苯胺(11.2 mmol)和 1.13 ml 苯胺(12.4 mmol)溶于 100 ml 甲苯中，向其加入 2.70 g 叔丁醇钠(28.1 mmol)、0.13 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.23 mmol)和 0.17 ml 的 50 wt%的三叔丁基膦甲苯溶液(0.34 mmol)，并在氮气中回流 5 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成反应，并萃取有机层。以 10:1 的比使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而制得芳基胺结合基团(3.8 g, 产率 81%)。MS: $[M+H]^+ = 413$ 。

基)-联苯基-N-萘胺)的合成: 将 8.80g 4-氯联苯基-N,N-二苯胺(24.7mmol)和 5.31g 1-萘胺(37.1mmol)溶于 200ml 甲苯中, 向其中加入 5.94g 叔丁醇钠(61.8mmol)、0.43g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.74mmol)和 0.61ml 的 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(1.24mmol), 并在氮气氛围中回流 5 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂来进行柱步骤后, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制得芳基胺结合基团(7.0g, 产率 61%)。MS: $[M+H]^+=413$ 。

2) 将 3.62g 化学式 b 的化合物(7.47mmol)和 3.8g 4-(N,N-二苯氨基)-联苯基-N-萘胺(8.2mmol)溶于 40ml 甲苯, 向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4mmol)、0.09g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.16mmol)和 0.11ml 的 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.22mmol), 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反应, 并萃取有机层。以 8:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂来进行柱分离步骤后, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制得化学式 2-257 的化合物(3.5g, 产率 54%)。MS: $[M+H]^+=867$ 。

实施例 4: 由化学式 2-259 表示的化合物的制备

1) 用以制备化学式 2-259 表示的化合物的芳基胺(4-(N,N-二苯氨基)-联苯基-N-萘胺)的制备: 将 8.80 g 4-氯联苯基-N,N-二苯胺(24.7 mmol)和 6.28 g 4-氨基联苯(37.1 mmol)溶于 200 ml 甲苯中, 向其加入 5.94 g 叔丁醇钠(61.8 mmol)、0.43 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.74 mmol)和 0.61 ml 的 50 wt% 三叔丁基膦甲苯溶液(1.24 mmol), 并在氮气氛围中回流 5 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。以 10:1 的比使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后, 使用石

油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制得芳基胺结合基团(7.0 g, 产率 58 %)。MS: $[M+H]^+ = 489$ 。

2) 将 3.62g 化学式 b 的化合物(7.47mmol)和 4.0 g 4-(N,N-二苯氨基)-联苯基-N-联苯胺(8.2 mmol)溶于 40ml 甲苯中, 向其加入 1.94 g 叔丁醇钠(22.4 mmol)、0.09 g 双(二亚苄基丙酮)钨(0)(0.16 mmol)和 0.11 ml 50 wt%的三叔丁基膦甲苯溶液(0.22 mmol), 并在氮气气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。以 8:1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制得化学式 2-259 的化合物(3.5 g, 产率 53%)。MS: $[M+H]^+ = 893$ 。

实施例 5: 由化学式 2-273 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 2-273 表示的化合物的芳基胺(4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-N-苯胺)的合成: 将 4.08g 4-氯联苯基-N-苯基-N-萘胺(10.1mmol)和 1.38ml 苯胺(15.1mmol)溶于 100ml 甲苯中, 向其中加入 2.90 g 叔丁醇钠(30.2 mmol)、0.17 g 双(二亚苄基丙酮)钨(0)(0.30 mmol)和 0.26 ml 的 50 wt% 三叔丁基膦甲苯溶液(0.53 mmol), 并在氮气气氛中回流 7 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制得芳基胺结合基团(3.8g, 产率 82%)。MS: $[M+H]^+ = 463$ 。

2)将 3.13g 化学式 b 的化合物(6.47mmol)和 3.3g 4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-N-苯胺(7.1mmol)溶于 40ml 甲苯, 向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4mmol)、0.08g 双(二亚苄基丙酮)钨(0) (0.14mmol)和 0.11ml 的 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.22mmol), 并在氮气气氛中回流 2 小时。向

反应溶液中加入蒸馏水以完成反应，并萃取有机层。以 8:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而制得化学式 2-273 的化合物(2.5g, 产率 45%)。MS: $[M+H]^+=867$ 。

实施例 6: 由化学式 2-274 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 274 表示的化合物的芳基胺(4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-N-萘胺)的合成: 将 4.08g 4-氯联苯基-N-苯基-N-萘胺(10.1mmol)和 2.16g 1-萘胺(15.1mmol)溶于 100ml 甲苯中，向其中加入 2.90 g 叔丁醇钠(30.2 mmol)、0.17 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.30 mmol)和 0.26 ml 的 50 wt% 三叔丁基膦甲苯溶液(0.53 mmol)，并在氮气氛中回流 7 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成反应，并萃取有机层。以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而制得芳基胺结合基团(3.8g, 产率 74%)。MS: $[M+H]^+=513$ 。

2)将 3.62g 化学式 b 的化合物(7.47mmol)和 3.8g 4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-N-萘胺(7.4mmol)溶于 40ml 甲苯，向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4mmol)、0.089g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.16mmol)和 0.11ml 的 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.22mmol)，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反应，并萃取有机层。以 8:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后，使用石油醚进行搅拌，并进行真空干燥，从而制得化学式 2-274 的化合物(3.0g, 产率 44%)。MS: $[M+H]^+=917$ 。

实施例 7: 由化学式 2-276 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 2-276 表示的化合物的芳基胺(4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-N'-联苯胺)的合成: 将 4.08g 4-氯联苯基-N-苯基-N-萘

胺(10.1mmol)和 2.55g 4-氨基联苯 (15.1mmol)溶于 100ml 甲苯中, 向其中加入 2.90 g 叔丁醇钠(30.2 mmol)、0.17 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.30 mmol)和 0.26 ml 的 50wt% 三叔丁基膦甲苯溶液(0.53 mmol), 并在氮气气氛中回流 7 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制得芳基胺结合基团(3.8g, 产率 70%)。MS: $[M+H]^+=539$ 。

2)将 3.13g 化学式 b 的化合物(6.47mmol)和 3.8g 4-(N-苄基-N-苄氨基)-联苯基-N'-联苯胺(7.1mmol)溶于 40ml 甲苯, 向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4mmol)、0.081g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.14mmol)和 0.11ml 的 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.22mmol), 并在氮气气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。以 8:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制得化学式 2-276 的化合物(2.5g, 产率 41%)。MS: $[M+H]^+=943$ 。

实施例 8: 由化学式 2-307 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 307 表示的化合物的芳基胺(4-(N-苄基-N-联苯氨基)-联苯基-N'-苄胺)的合成: 将 4.86g 4-氯联苯基-N-苄基-N-联苯胺(11.2mmol)和 1.13ml 苄胺(12.4mmol)溶于 100ml 甲苯中, 向其中加入 2.70 g 叔丁醇钠(28.1mmol)、0.13 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.23 mmol)和 0.17 ml 的 50 wt% 三叔丁基膦甲苯溶液(0.34 mmol), 并在氮气气氛中回流 7 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制得芳基胺结合基团(3.8g, 产率 69%)。MS: $[M+H]^+=489$ 。

2)将 3.13g 化学式 b 的化合物(6.47mmol)和 3.5g 4-(N-苯基-N-联苯氨基)-联苯基-N'-萘胺(7.1mmol)溶于 40ml 甲苯,向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4mmol)、0.081g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.14mmol)和 0.11ml 的 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.22mmol),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反应,并萃取有机层。以 8:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,从而制得化学式 2-307 的化合物(2.6g, 产率 45%)。MS: $[M+H]^+=893$ 。

实施例 9: 由化学式 2-308 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 308 表示的化合物的芳基胺(4-(N-苯基-N-联苯氨基)-联苯基-N'-萘胺)的合成: 将 4.86g 4-氯联苯基-N-苯基-N-联苯胺(11.2mmol)和 1.78ml 1-萘胺(12.4mmol)溶于 100ml 甲苯中,向其中加入 2.70 g 叔丁醇钠(28.1 mmol)、0.13 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.23 mmol)和 0.17 ml 的 50 wt% 三叔丁基膦甲苯溶液(0.34 mmol),并在氮气氛中回流 7 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成反应,并萃取有机层。以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,从而制得芳基胺结合基团(4.0g, 产率 69%)。MS: $[M+H]^+=539$ 。

2)将 3.13g 化学式 b 的化合物(6.47mmol)和 3.8g 4-(N-苯基-N-联苯氨基)-联苯基-N'-萘胺(7.1mmol)溶于 40ml 甲苯,向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4mmol)、0.081g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.14mmol)和 0.11ml 的 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.22mmol),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反应,并萃取有机层。以 8:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,从而制得化学式 2-308 的化合物(3.1g, 产率 51%)。

MS: $[M+H]^+=943$.

实施例 10: 由化学式 2-310 表示的化合物的制备

1)用以制备由化学式 310 表示的化合物的芳基胺(4-(N-苯基-N-联苯氨基)-联苯基-N'-联苯胺)的合成: 将 4.86g 4-氯联苯基-N-苯基-N-联苯胺(11.2mmol)和 2.09ml 4-氨基联苯(12.4mmol)溶于 100ml 甲苯中, 向其中加入 2.70g 叔丁醇钠(28.1mmol)、0.13 g 双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.23 mmol)和 0.17 ml 的 50 wt% 三叔丁基膦甲苯溶液(0.34 mmol), 并在氮气气氛中回流 5 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。以 10:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制得芳基胺结合基团(3.6g, 产率 56%)。MS: $[M+H]^+=565$ 。

2) 将 2.92g 化学式 b 的化合物(6.02mmol)和 3.57g 4-(N-苯基-N-联苯氨基)-联苯基-N'-联苯胺(6.32mmol)溶于 40ml 甲苯, 向其中加入 1.94g 叔丁醇钠(22.4mmol)、0.073g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.13mmol)和 0.10ml 的 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.19mmol), 并在氮气气氛中回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成反应, 并萃取有机层。以 8:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶剂进行柱分离步骤后, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制得化学式 2-310 的化合物(2.5g, 产率 43%)。MS: $[M+H]^+=969$ 。

实施例 11: 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: 以与化学式 2-2 的芳基胺结合基团的合成中相同的步骤进行合成。

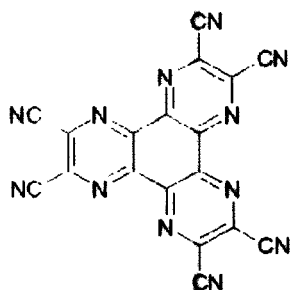
2)将 4.97g 化学式 c 的化合物(9.63mmol)和 5.58g 4-(N-苯基-N-苯氨基)苯基-1-萘胺(12.4mmol)溶于 50ml 甲苯, 向其中加入 1.85g 叔丁醇钠

(19.3mmol)、0.11g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.19mmol)和 0.14ml 的 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.29mmol), 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反应, 并萃取有机层。以 4:1 的比使用正己烷与四氢呋喃的溶来进行柱分离步骤, 使用石油醚进行搅拌, 并进行真空干燥, 从而制得化学式 3-2 的化合物(4.5g, 产率 54%)。MS: $[M+H]^+=865$ 。

实施例 12: 有机发光器件的制备

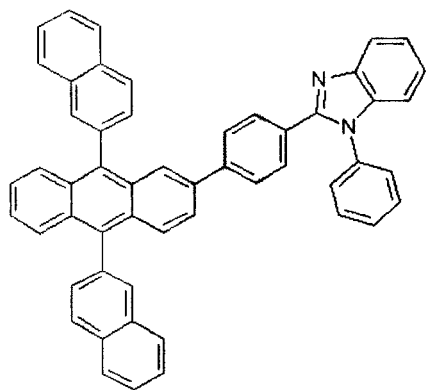
通过加热将下面化学式的六腈六氮杂苯并菲 (Hexanitric hexaazatriphenylene)(下文称作“HAT”)真空沉积到通过上述步骤制备的透明 ITO 电极上达 500Å 的厚度, 从而形成包括 ITO 导电层和 N-型有机材料的阳极。

[HAT]



将化学式 2-2 的化合物(400 Å)真空沉积于其上, 以形成空穴传输层。在空穴传输层上真空沉积 Alq3 至 300 Å 的厚度, 从而形成发光层。在发光层上沉积下面化学式的电子传输层材料至 200 Å 的厚度, 从而形成电子传输层。

电子传输层材料



将具有 12 Å 厚度的氟化锂(LiF)和具有 2000 Å 厚度的铝依次沉积在电子传输层上,从而形成阴极。

在上述步骤中,将有机材料的沉积速度保持在 0.3 ~ 0.8 Å/sec。此外,氟化锂和铝分别以 0.3 Å/sec 和 1.5 ~ 2.5 Å/sec 的速度沉积到阴极上。在沉积过程中,将真空度保持在 $1 \sim 3 \times 10^{-7}$ 。

所制得的器件在 100 mA/cm² 的正向电流密度下具有 7.44 V 的电场,和具有发光效率为 1.69 lm/W 的光谱。该器件在上述驱动电压下的操作和发光表明,在空穴注入层与发光层之间形成层的化学式 2-2 的化合物起到传输空穴的作用。

实施例 13: 有机发光器件的制备

在通过实施例 12 的方法制备的 ITO 基板上沉积 HAT 至 80 Å 的厚度,以形成薄膜。该薄膜可以提高基板与空穴注入层的界面特征。接着,在该薄膜上沉积化学式 2-2 的化合物至 800 Å 的厚度,从而形成空穴注入层。

在空穴注入层上沉积 NPB 至 300 Å 的厚度,从而形成空穴传输层,然后在其上面沉积 Alq3 至 300 Å 的厚度,从而形成发光层。通过与实施例 14 相同的方法在发光层上形成电子传输层以及阴极。

在本实施例中,有机材料和阴极的沉积速度与实施例 12 中的相同。

所制得的器件在 100 mA/cm^2 的正向电流密度下具有 9.36 V 的电场,和具有发光效率为 2.38 lm/W 的光谱。该器件在上述驱动电压下的操作和发光表明,在基板上的薄膜与空穴传输层之间形成层的化学式 2-2 的化合物起到注入空穴的作用。

实施例 14: 有机发光器件的制备

除了使用化学式 2-256 的化合物代替化学式 2-2 的化合物作为空穴传输层外,重复实施例 12 的步骤制备所述器件。

所制得的器件在 100 mA/cm^2 的正向电流密度下具有 8.05 V 的电场,和具有发光效率为 2.01 lm/W 的光谱。

实施例 15: 有机发光器件的制备

除了使用化学式 2-257 的化合物代替化学式 2-2 的化合物作为空穴传输层外,重复实施例 12 的步骤制备所述器件。

所制得的器件在 100 mA/cm^2 的正向电流密度下具有 8.08 V 的电场,和具有发光效率为 2.37 lm/W 的光谱。

实施例 16: 有机发光器件的制备

除了使用化学式 2-259 的化合物代替化学式 2-2 的化合物作为空穴传输层外,重复实施例 12 的步骤制备所述器件。

所制得的器件在 100 mA/cm^2 的正向电流密度下具有 8.00 V 的电场,和具有发光效率为 2.23 lm/W 的光谱。

实施例 17: 有机发光器件的制备

除了使用化学式 2-273 的化合物代替化学式 2-2 的化合物作为空穴传输层外, 重复实施例 12 的步骤制备所述器件。

所制得的器件在 100 mA/cm^2 的正向电流密度下具有 8.02V 的电场, 和具有发光效率为 2.16 lm/W 的光谱。

实施例 18: 有机发光器件的制备

除了使用化学式 2-274 的化合物代替化学式 2-2 的化合物作为空穴传输层外, 重复实施例 12 的步骤制备所述器件。

所制得的器件在 100 mA/cm^2 的正向电流密度下具有 4.43V 的电场, 和具有发光效率为 2.24 lm/W 的光谱。

实施例 19: 有机发光器件的制备

除了使用化学式 2-276 的化合物代替化学式 2-2 的化合物作为空穴传输层外, 重复实施例 12 的步骤制备所述器件。

所制得的器件在 100 mA/cm^2 的正向电流密度下具有 8.13V 的电场, 和具有发光效率为 2.32 lm/W 的光谱。

实施例 20: 有机发光器件的制备

除了使用由化学式 2-307 的化合物代替化学式 2-2 的化合物作为空穴传输层外, 重复实施例 12 的步骤制备所述器件。

所制得的器件在 100 mA/cm^2 的正向电流密度下具有 8.05V 的电场, 和具有发光效率为 2.03 lm/W 的光谱。

实施例 21: 有机发光器件的制备

除了使用化学式 2-308 的化合物代替化学式 2-2 的化合物作为空穴传输层外，重复实施例 12 的步骤制备所述器件。

所制得的器件在 100 mA/cm^2 的正向电流密度下具有 8.07V 的电场，和具有发光效率为 2.23 lm/W 的光谱。

实施例 22：有机发光器件的制备

除了使用化学式 2-310 的化合物代替化学式 2-2 表的化合物作为空穴传输层外，重复实施例 12 的步骤制备所述器件。

所制得的器件在 100 mA/cm^2 的正向电流密度下具有 8.01V 的电场，和具有发光效率为 2.19 lm/W 的光谱。

实施例 23：有机发光器件的制备

除了使用化学式 3-2 的化合物代替化学式 2-2 的化合物作为空穴传输层外，重复实施例 12 的步骤制备所述器件。

所制得的器件在 100 mA/cm^2 的正向电流密度下具有 7.34V 的电场，和具有发光效率为 1.73 lm/W 的光谱。

工业实用性

本发明的化合物可以用作有机材料层材料，特别为有机发光器件中的空穴注入和/或传输材料，并且当其用于有机发光器件时，可以降低该器件的驱动电压，提高其发光效率，并由于该化合物的热稳定性而提高该器件的寿命。

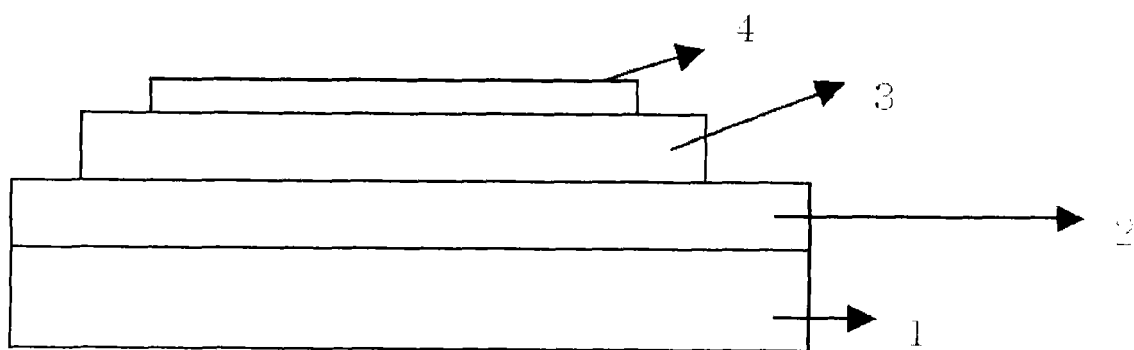


图 1

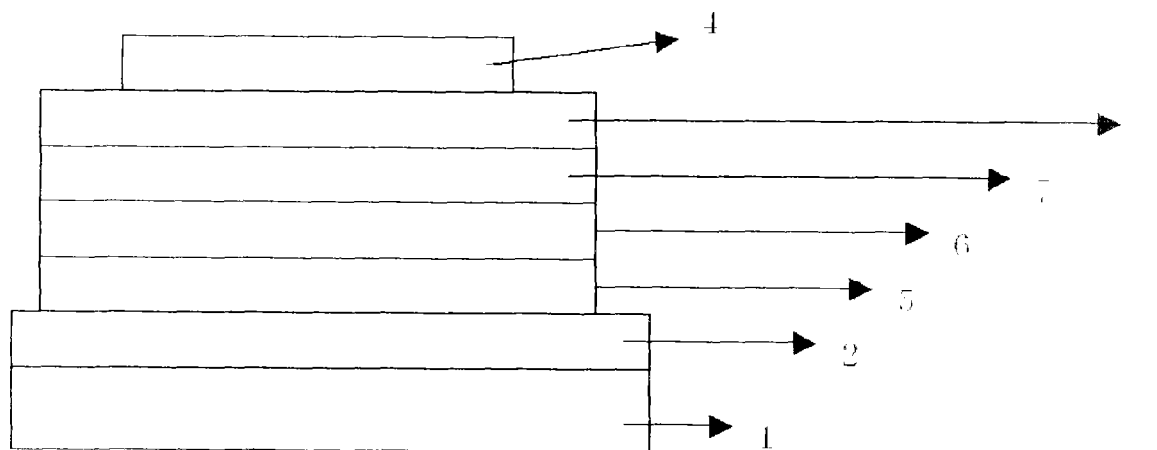


图 2

专利名称(译)	新化合物以及使用该化合物的有机发光器件(5)		
公开(公告)号	CN101010410A	公开(公告)日	2007-08-01
申请号	CN200580029230.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 张俊起 尹锡喜 文济民		
发明人	赵昱东 金芝垠 全柄宣 张俊起 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	CN101010410B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种有机发光器件。所述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。所述第一电极、有机材料层和第二电极形成层叠式结构，并且有机材料层的至少一层包含化学式1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的化合物。

