



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103403125 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 23

(21) 申请号 201280010952. 0

(22) 申请日 2012. 01. 17

(30) 优先权数据

10-2011-0004715 2011. 01. 17 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 08. 29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2012/000396 2012. 01. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/099376 KO 2012. 07. 26

(73) 专利权人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 洪性佶 金渊焕 朴胎润 张惠荣

张焚在

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 王媛 钟守期

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2000-12229 A, 2000. 01. 14, 说明书第 12 页表格化合物, 权利要求 4, 5.

US 2009/0230852 A1, 2009. 09. 17, 说明书第 55 页、61、63 页表格化合物, 说明书第 151 页 59-60 段.

WO 2011/136484 A1, 2011. 11. 03, 说明书第 8-9 页表格化合物, 说明书第 11 页 73-74 段.

KR 2011-0047803 A, 2011. 05. 09, 说明书第 6 页, 权利要求 9, 11, 12.

审查员 张慧慧

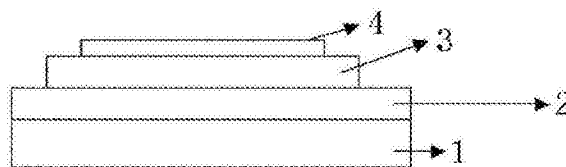
权利要求书14页 说明书31页 附图1页

(54) 发明名称

新化合物以及包含该新化合物的有机发光器件

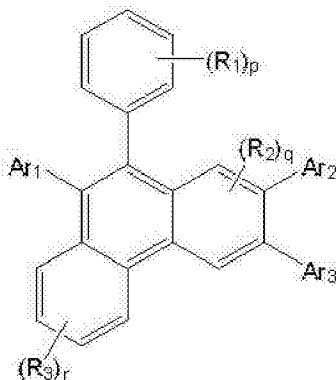
(57) 摘要

本发明涉及一种新化合物以及包含所述新化合物的有机发光器件。本发明的化合物可注入并传输空穴和电子, 并用作有机发光器件中的发光材料。本发明的发光器件在效率、所需的驱动电压和寿命方面呈现优异的性能。



1. 由以下化学式 1 代表的化合物：

[化学式 1]



其中

Ar₁选自：氢和未取代的苯基，

Ar₂至 Ar₃彼此相同或不同，并且各自独立地选自：氢；未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的烷基：卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、杂环基、腈基以及乙炔基；未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的烷氧基：卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、杂环基、腈基以及乙炔基；未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的芳基：卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、杂环基、腈基、乙炔基以及芳胺基团；未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的杂环基：卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、杂环基、腈基以及乙炔基；以及未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的胺基：烷基、烯基、芳基、芳基烷基、芳基烯基以及杂环基，

Ar₂和 Ar₃其中之一为未取代的或被芳基、杂环基或苄基取代的胺基；或被胺基取代的芳基，所述胺基未取代或被芳基、杂环基或苄基取代，且可被芳基、苄基，或芳胺基进一步取代，

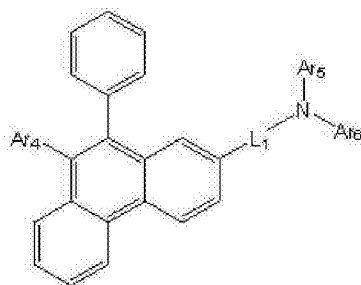
R₁和 R₂为氢；

R₃为氢；且

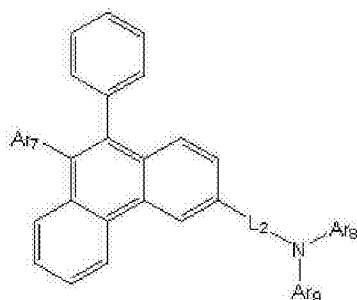
p 为 1-5 的整数，q 为整数 1 或 2，且 r 为 1-4 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中化学式 1 由以下化学式 2-5 代表：

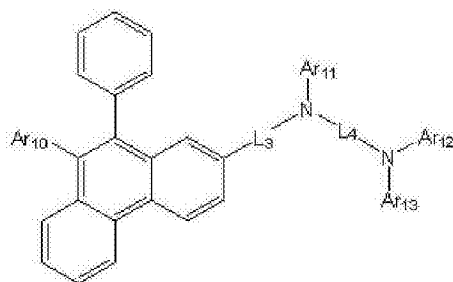
[化学式 2]



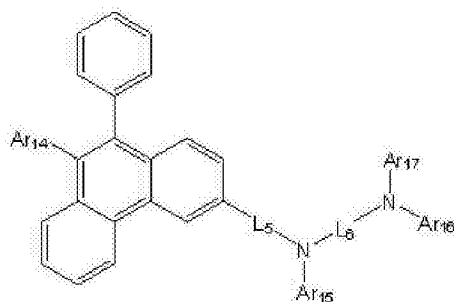
[化学式 3]



[化学式 4]



[化学式 5]



其中

Ar₄、Ar₇、Ar₁₀和 Ar₁₄各自独立地选自：氢和未取代的苯基；

Ar₅、Ar₆、Ar₈、Ar₉、Ar₁₁、Ar₁₂、Ar₁₃、Ar₁₅、Ar₁₆和 Ar₁₇各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、或取代或未取代的苄基，

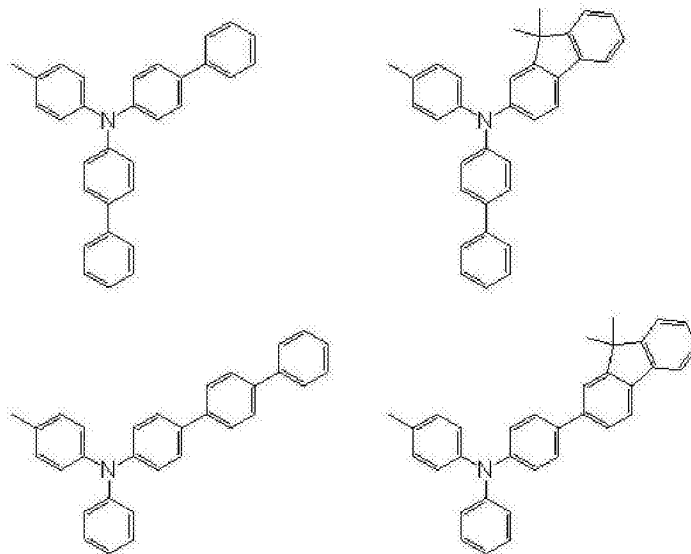
L₁、L₂、L₃和 L₅为直连键、亚芳基，或亚苄基，且

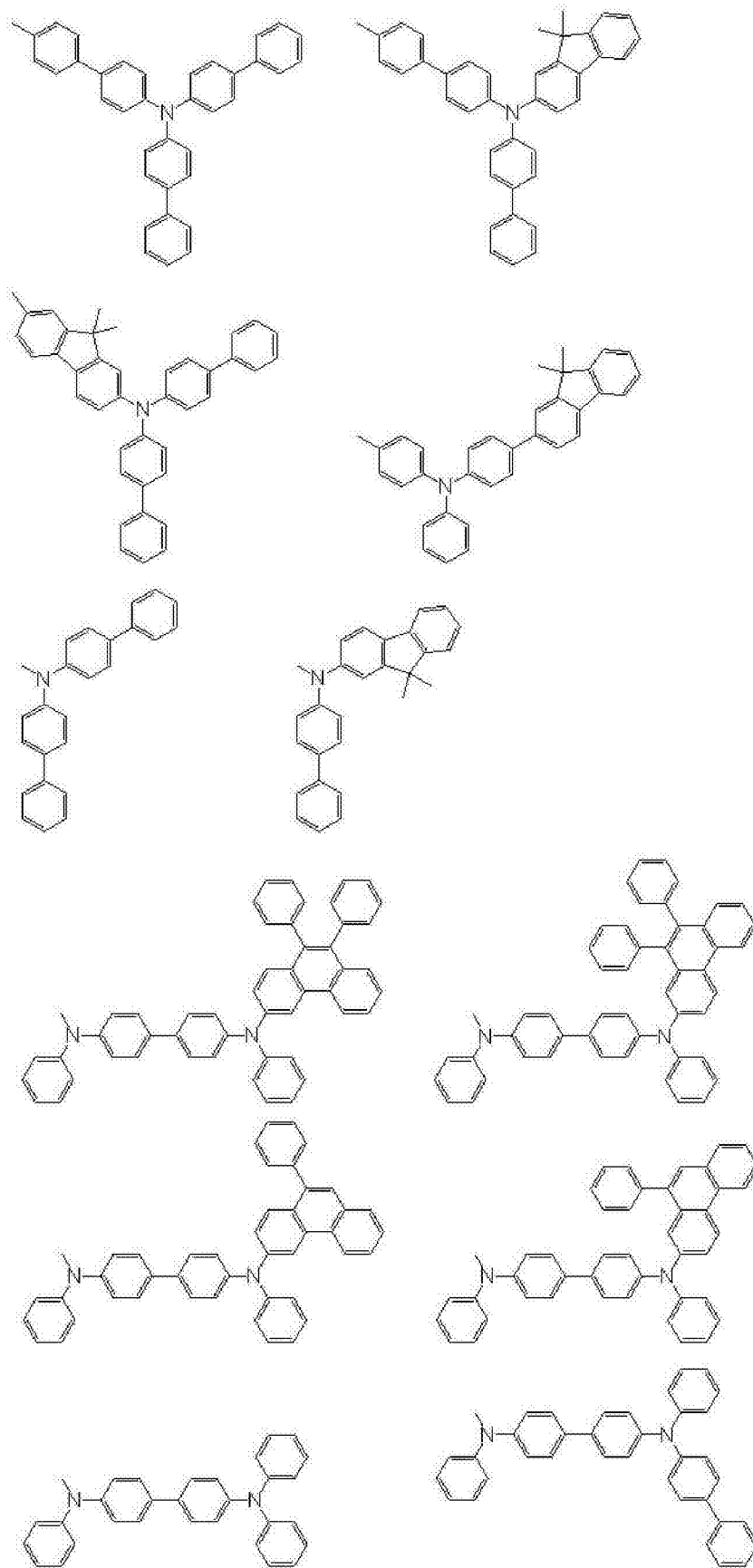
L₄和 L₆为亚芳基。

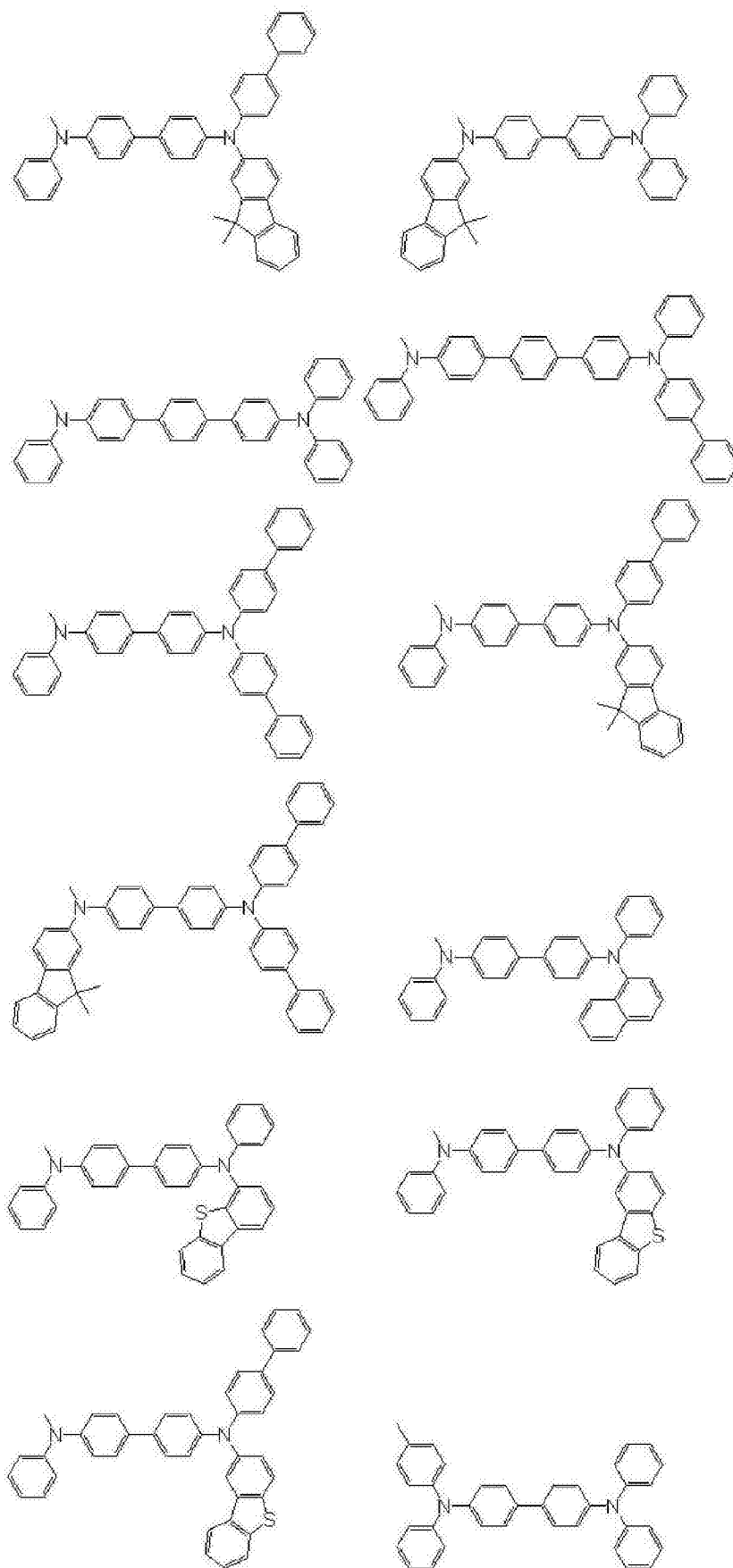
3. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中化学式 1 的 Ar₂和 Ar₃的至少其中之一为未取代的或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基或菲基取代的胺基。

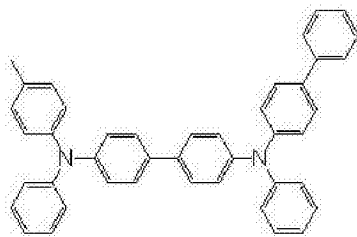
4. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中化学式 1 的 Ar_2 和 Ar_3 其中之一为被胺基取代的苯基, 所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基或菲基取代; 被胺基取代的联苯基, 所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基或菲基取代; 被胺基取代的苄基, 所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基或菲基取代; 或被胺基取代的萘基, 所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基或菲基取代。

5. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中化学式 1 的 Ar_2 和 Ar_3 的至少其中之一为以下的取代基团:









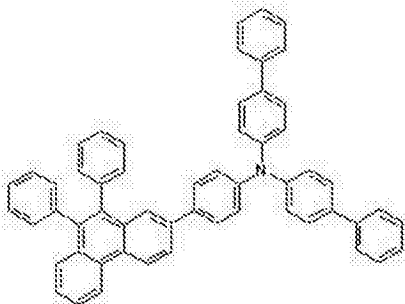
6. 根据权利要求 2 所述的化合物, 其中化学式 2 至 5 的 Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_8 、 Ar_9 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} 、 Ar_{13} 、 Ar_{15} 、 Ar_{16} 和 Ar_{17} 各自独立地为苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基或菲基。

7. 根据权利要求 2 所述的化合物, 其中化学式 2 至 5 的 L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_5 各自独立地为直连键、亚苯基、亚联苯基、亚萘基或亚苄基。

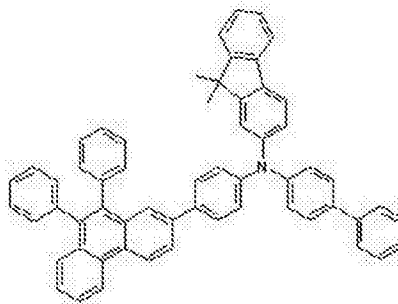
8. 根据权利要求 2 所述的化合物, 其中化学式 2 至 5 的 L_4 和 L_6 各自独立地为亚联苯基或亚三联苯基。

9. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中由化学式 1 代表的化合物选自以下化合物:

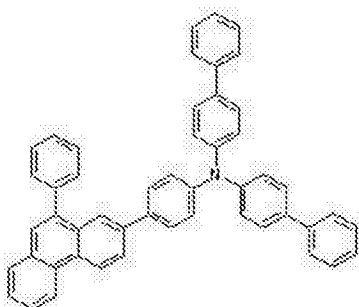
化学式 1-1



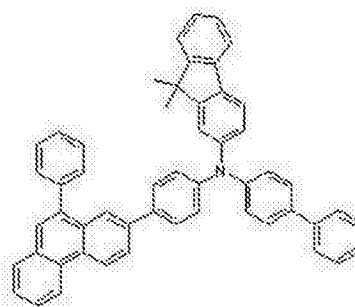
化学式 1-2



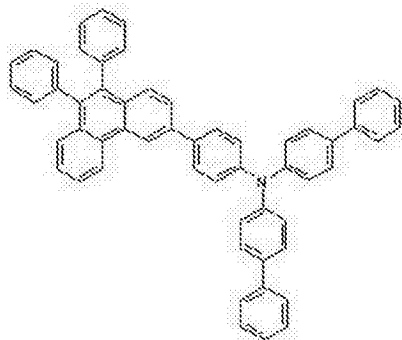
化学式 1-3



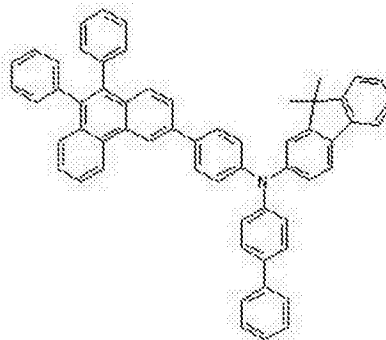
化学式 1-4



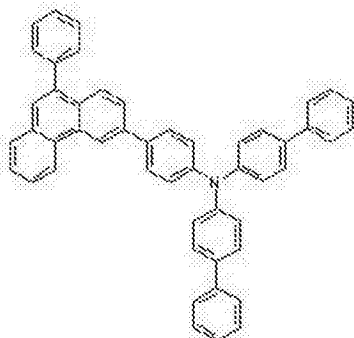
化学式 1-5



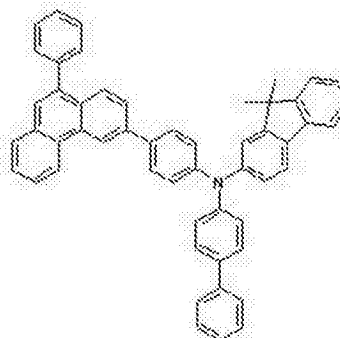
化学式 1-6



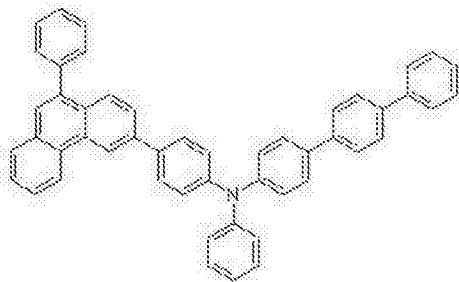
化学式 1-7



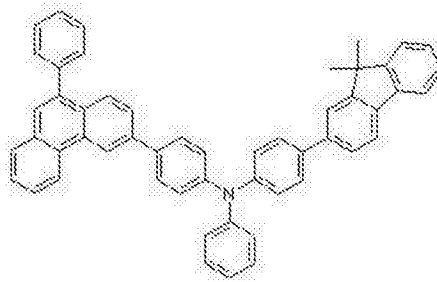
化学式 1-8



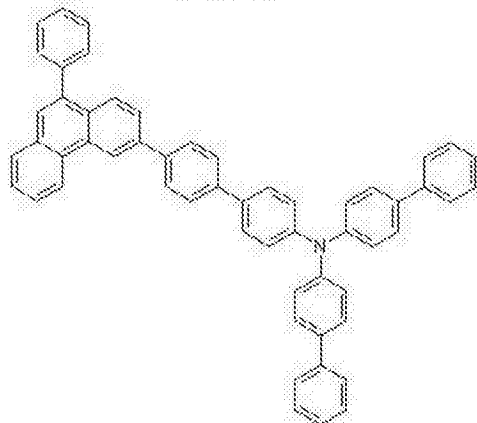
化学式 1-9



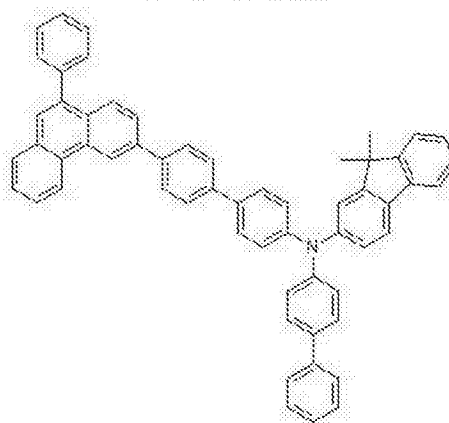
化学式 1-10



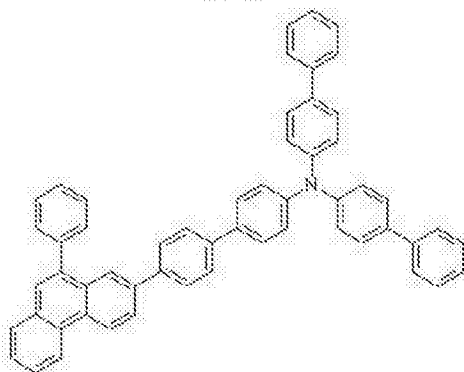
化学式 1-11



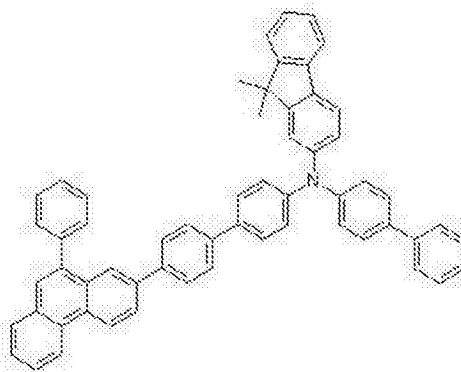
化学式 1-12



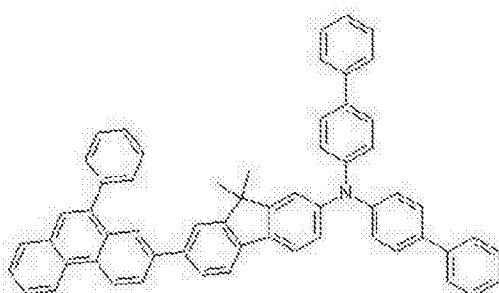
化学式 1-17



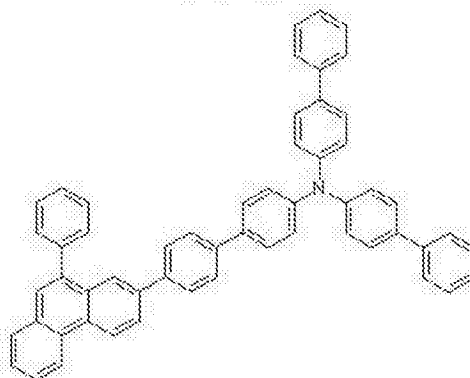
化学式 1-18



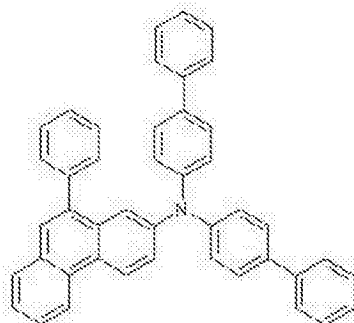
化学式 1-19



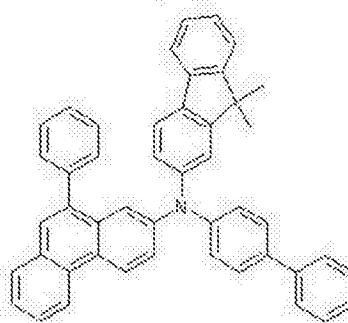
化学式 1-20



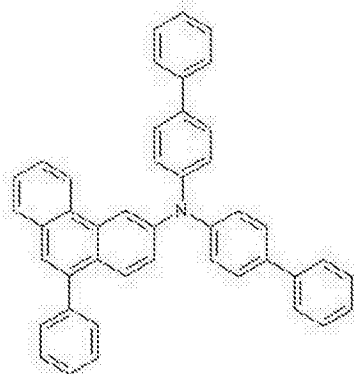
化学式 1-21



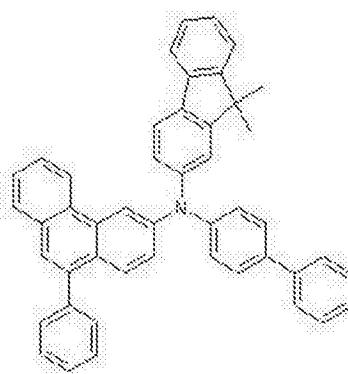
化学式 1-22



化学式 1-23

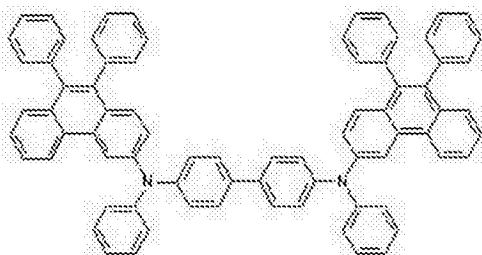


化学式 1-24

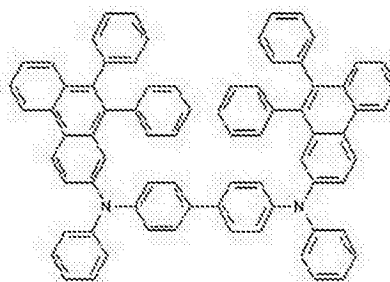


10. 根据权利要求 1 所述的化合物, 其中由化学式 1 代表的化合物选自以下化合物:

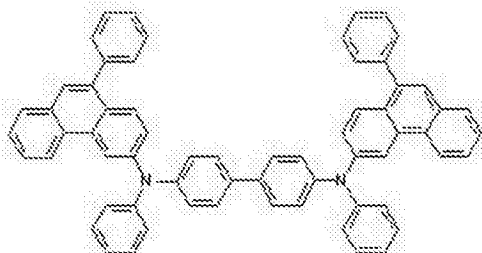
化学式 2-1



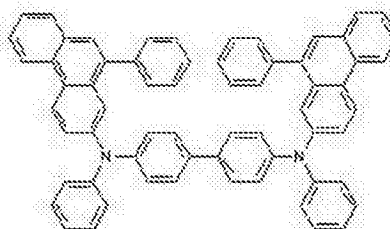
化学式 2-2



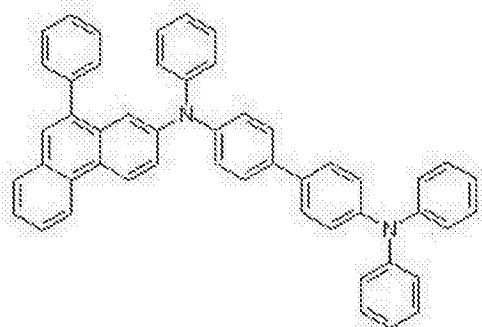
化学式 2-3



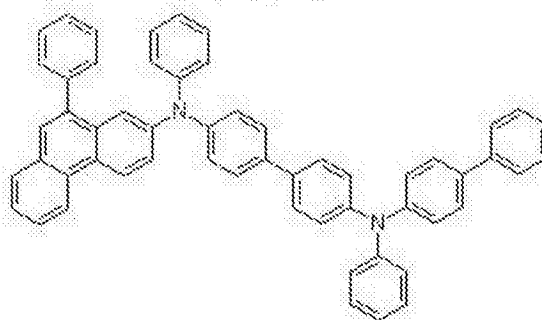
化学式 2-4



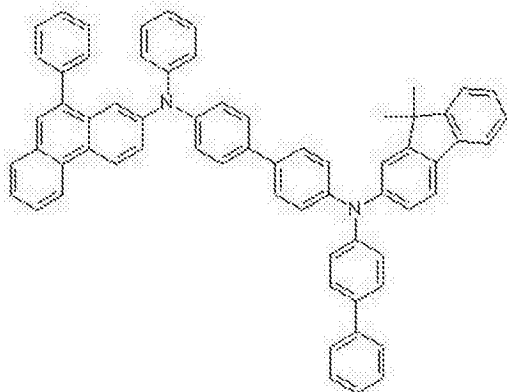
化学式 2-5



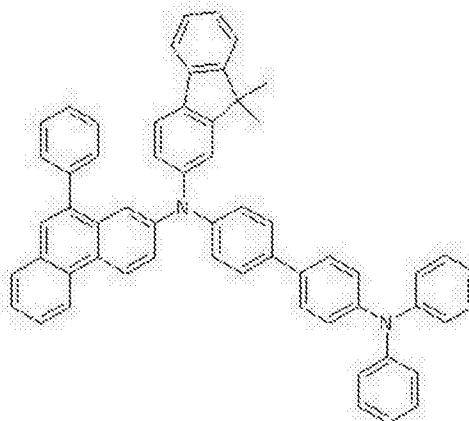
化学式 2-6



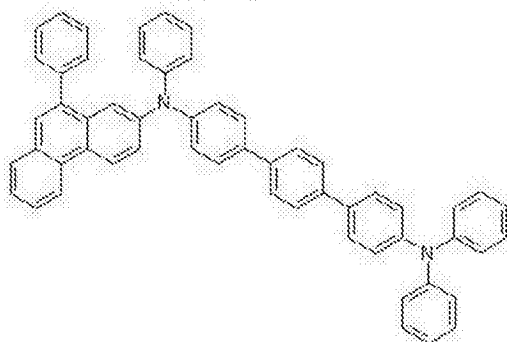
化学式 2-7



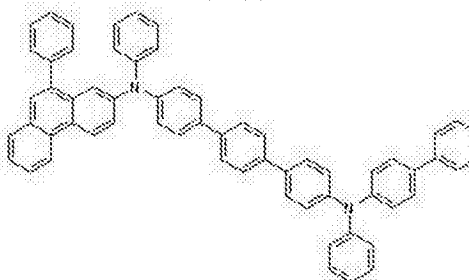
化学式 2-8



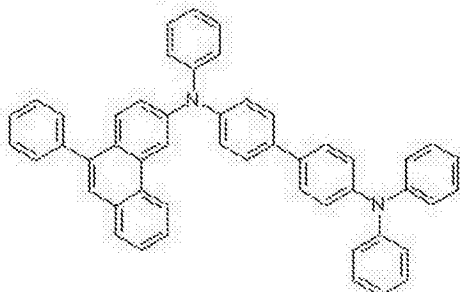
化学式 2-9



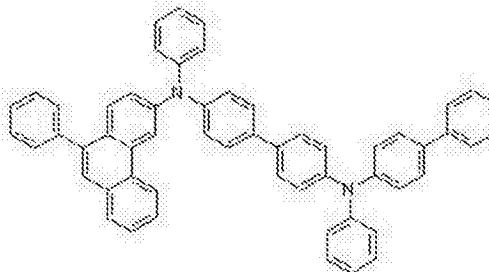
化学式 2-10



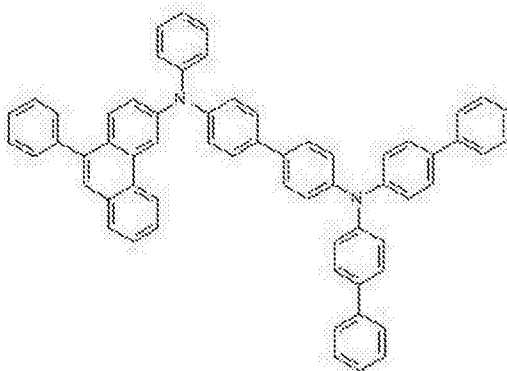
化学式 2-11



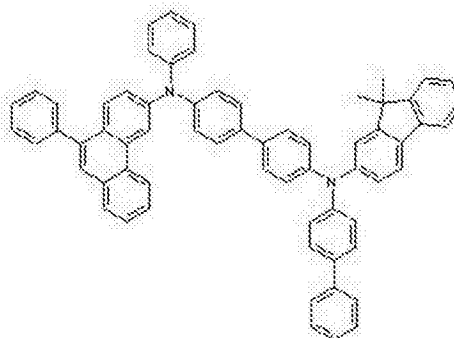
化学式 2-12



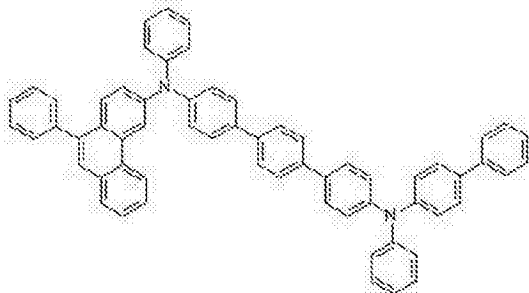
化学式 2-13



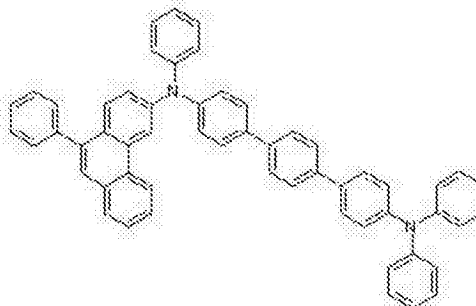
化学式 2-14



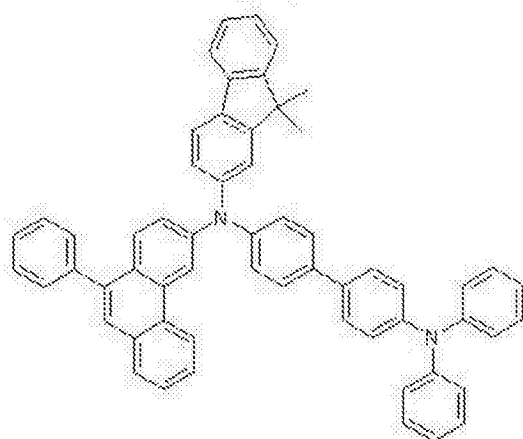
化学式 2-15



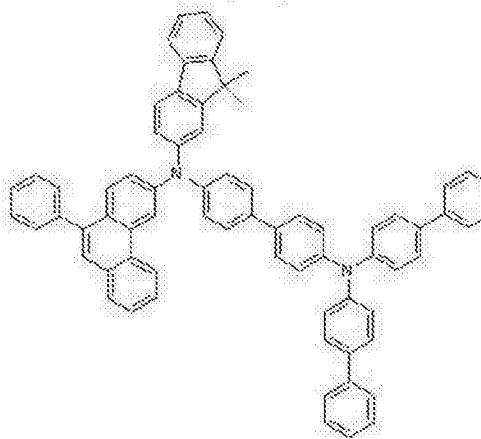
化学式 2-16



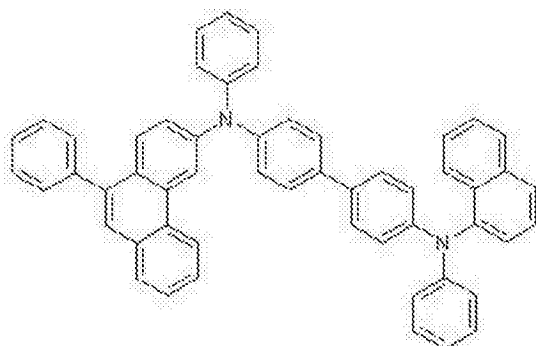
化学式 2-17



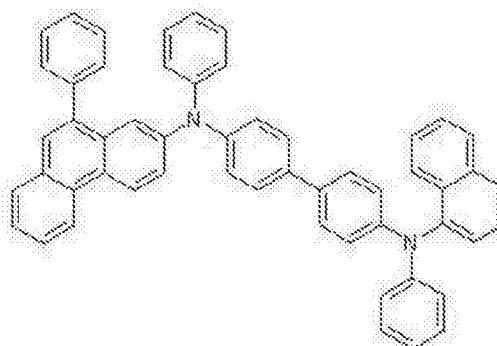
化学式 2-18



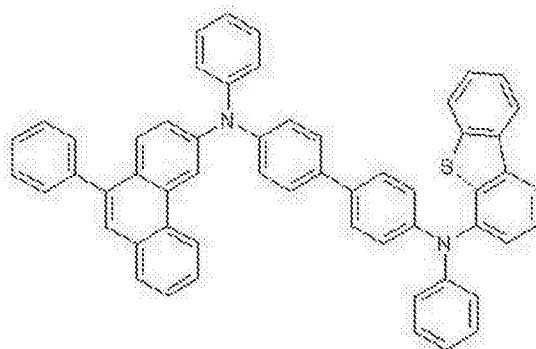
化学式 2-19



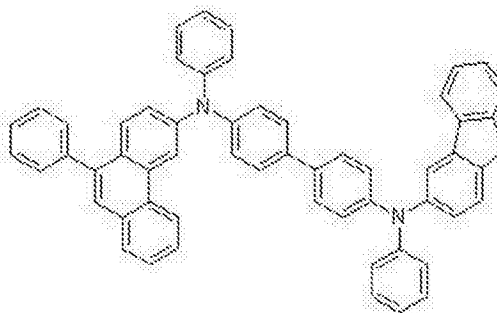
化学式 2-20



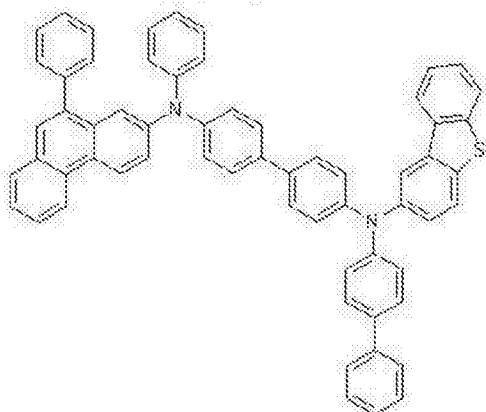
化学式 2-21



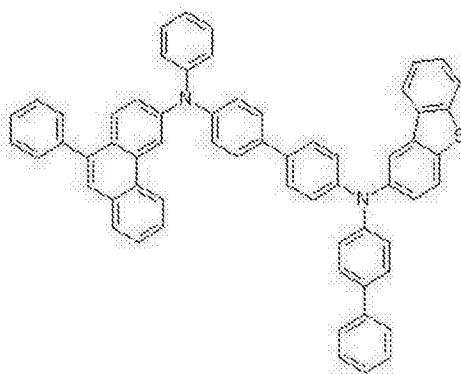
化学式 2-22



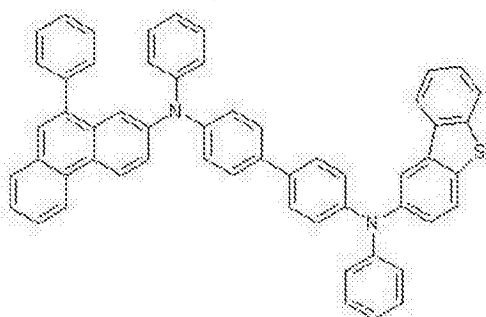
化学式 2-23



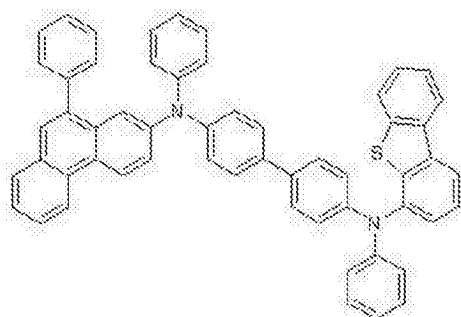
化学式 2-24



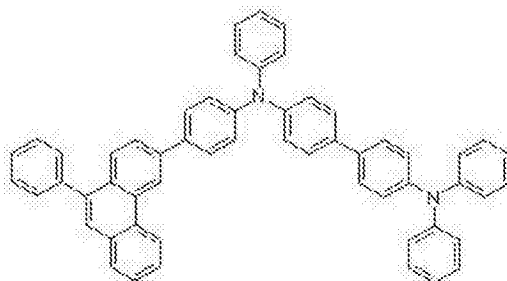
化学式 2-25



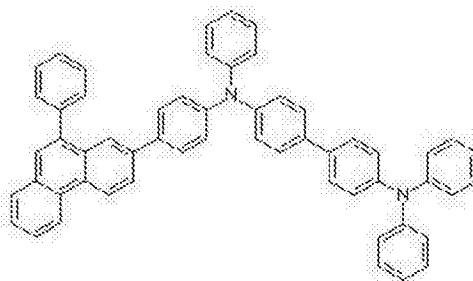
化学式 2-26



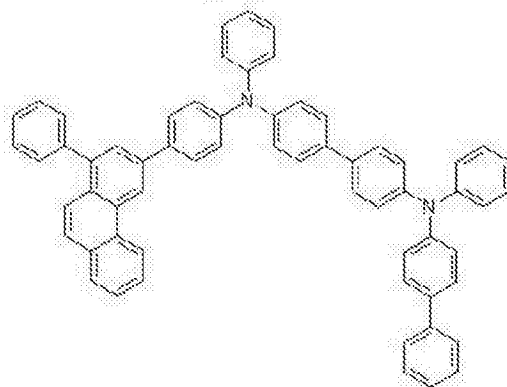
化学式 2-27



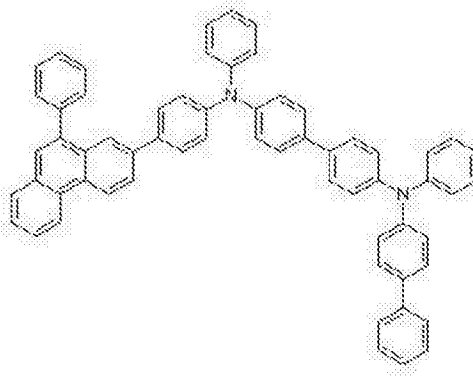
化学式 2-28



化学式 2-29



化学式 2-30



11. 一种有机发光器件,包含第一电极、第二电极和插入到第一电极和第二电极之间的一个或多个有机材料层,其中所述有机材料层的一层或多层包含根据权利要求 1-10 任一

项的化合物。

12. 根据权利要求 11 所述的有机发光器件,其中所述有机材料层包含空穴注入层、空穴传输层、以及同时注入和传输空穴的层中的一层或多层,并且一层或多层所述层包含由化学式 1 代表的化合物。

13. 根据权利要求 11 所述的有机发光器件,其中所述有机材料层包含发光层,并且所述发光层包含由化学式 1 代表的化合物。

14. 根据权利要求 11 所述的有机发光器件,其中所述有机材料层包含空穴传输层,并且所述空穴传输层包含由化学式 1 代表的化合物。

15. 根据权利要求 11 所述的有机发光器件,其中所述有机材料层包含电子传输层、电子注入层、以及同时注入和传输电子的层中的一层或多层,并且一层或多层所述层包含由化学式 1 代表的化合物。

16. 根据权利要求 11 所述的有机发光器件,其中所述有机发光器件为顶部发光型、底部发光型或双面发光型。

新化合物以及包含该新化合物的有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新化合物,其能够大大提高有机发光器件的寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性,以及涉及包含该新化合物的有机发光器件。本申请要求 2011 年 1 月 17 日在 KIP0 提交的申请号为 10-2011-0004715 的韩国专利申请的优先权,其公开文本的全文以引用的方式纳入本说明书。

背景技术

[0002] 有机发光现象是通过特定有机分子的内部过程将电流转化成可见光的一个实例。有机发光现象基于以下原理:当在阳极和阴极之间插入有机材料层时,如果在两个电极之间施加电压,则电子和空穴从阳极和阴极注入有机材料层。注入有机材料层的电子和空穴重组形成激子(exciton),然后所述激子降至基态而发射光。采用该原理的有机发光器件通常可由阴极、阳极和插入其间的有机材料层构成,所述有机材料层为例如包含空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层。

[0003] 在有机发光器件中使用的材料大多为纯有机材料或有机材料与金属的配合物,而且根据材料的用途其可被分成空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料、电子注入材料等。此处,具有 p 型性能的有机材料——即该有机材料易于氧化且当其被氧化时在电化学上稳定——主要用作空穴注入材料或空穴传输材料。同时,具有 n 型性能的有机材料——即该有机材料易于还原且当其被还原时在电化学上稳定——主要用于电子注入材料或电子传输材料。同时具有 p 型和 n 型性能的材料——即当该材料被氧化或还原时,其是稳定的——优选作为发光层材料,并且当激子形成时对于将激子转化为光具有高发光效率的材料是优选的。

[0004] 除上述情况外,在有机发光器件中使用的材料优选还具有以下性能。

[0005] 首先,在有机发光器件中使用的材料优选具有优异的热稳定性。其原因是因为在有机发光器件中通过电荷的移动而产生了焦耳热(joule heating)。近来已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,因此存在的问题在于难以将 NPB 用于需要高电流的有机发光器件中。

[0006] 其次,为了获得可在低电压下驱动的高效率有机发光器件,注入有机发光器件的空穴或电子应该被平稳地输送至发光层,而且注入的空穴或电子不应被释放到发光层的外部。为此,在有机发光器件中使用的材料应具有适合的带隙(band gap)和 HOMO 或 LUMO 能级。对于目前通过用溶液涂布法(solution coating method)制造的用作有机发光器件的空穴传输材料的 PEDOT:PSS,因为其 LUMO 能级低于用作发光层材料的有机材料的能级,因此难以制造具有高效率 and 长寿命的有机发光器件。

[0007] 此外,在有机发光器件中使用的材料应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。即,在有机发光器件中使用的材料须对湿气或氧气有较小的变形。此外,应确保适当的空穴或电子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,由此使激子的形成最大化。另外,为了器件的稳定性,应确保与含有金属或金

属氧化物的电极有优选的界面。

[0008] 因此,需要开发具有本领域的前述要求的有机材料。

发明内容

[0009] 技术问题

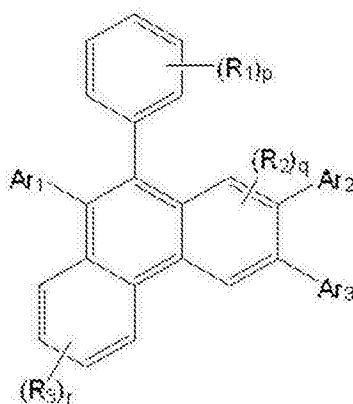
[0010] 本发明人旨在提供一种新化合物,其可满足能在有机发光器件中使用的材料所需的条件,例如,适当的能级、电化学稳定性、热稳定性等,而且其具有根据取代基能够在有机发光器件中发挥所需的各种作用的化学结构,以及包含所述新化合物的有机发光器件。

[0011] 技术方案

[0012] 本发明的一个示例性实施方案提供由以下化学式 1 代表的化合物。

[0013] [化学式 1]

[0014]



[0015] 在化学式 1 中,

[0016] Ar_1 至 Ar_3 彼此相同或不同,并且各自独立地选自:氢;未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的烷基:卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、杂环基、腈基以及乙炔基;未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的烷氧基:卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、杂环基、腈基以及乙炔基;未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的芳基:卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、杂环基、腈基、乙炔基以及芳基胺基团;未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的杂环基:卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、杂环基、腈基以及乙炔基;以及未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的胺基:烷基、烯基、芳基、芳基烷基、芳基烯基以及杂环基,

[0017] Ar_2 和 Ar_3 的至少其中之一为未取代或被芳基、杂环基或苄基取代的胺基;或被胺基取代的芳基,所述胺基未取代或被芳基、杂环基或苄基取代,且可被芳基、苄基,或芳基胺基团进一步取代,

[0018] R_1 、 R_2 和 R_3 彼此相同或不同,并且各自独立地选自:氢;卤素基团;烷基;烯基;烷氧基;芳基;杂环基;以及未取代或被烷基、芳基或杂环基取代的胺基,且

[0019] p 为 1-5 的整数, q 为整数 1 或 2,且 r 为 1-4 的整数。

[0020] 本发明另一个示例性的实施方案提供包括第一电极、第二电极以及插入第一电极和第二电极之间的一个或多个有机材料层的有机发光器件,其中所述有机材料层的一层或

多层包含由化学式 1 代表的化合物。

[0021] 有益效果

[0022] 根据本发明的示例性实施方案,新化合物可用作有机发光器件的有机材料层材料。在将本发明的由化学式 1 代表的化合物用于有机发光器件的情况下,可通过化合物的热稳定性降低器件的驱动电压、提高光效率、以及提高器件的寿命特性。

附图说明

[0023] 图 1 示出由基材 1、阳极 2、发光层 3 和阴极 4 形成的有机发光器件的一个实例。

具体实施方式

[0024] 下文将更详细地描述本发明。

[0025] 本发明的新化合物由化学式 1 代表。

[0026] 在本发明的化合物中,化学式 1 的取代基将在以下更详细地描述。

[0027] 卤素基团的实例可包括氟、氯、溴、碘等,但不限于此。

[0028] 烷基可为直链或支链,且碳原子数不具体限定而优选 1-6。其具体实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基等,但不限于此。

[0029] 烯基可为直链或支链,且碳原子数不具体限定而优选 2-6。

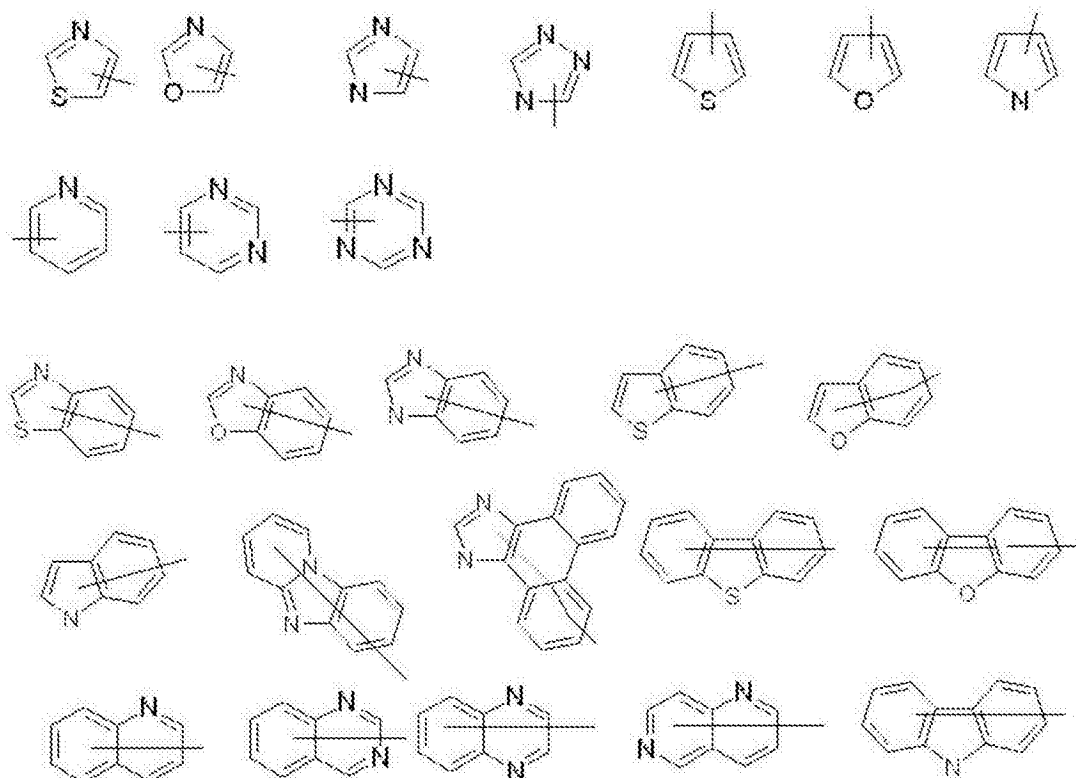
[0030] 环烷基优选具有 3-12 个碳原子且不提供位阻。其具体实例包括环戊基、环己基等,但不限于此。

[0031] 烷氧基优选具有 1-6 个碳原子,且其更具体的实例可包括甲氧基、乙氧基、异丙氧基等,但不限于此。

[0032] 芳基可为单环或多环的,且碳原子数不具体限定而优选 6-20。单环芳基的实例可包括苯基、联苯基、三联苯基、苊等,且多环芳基的实例可包括萘基、蒽基、菲基、芘基、花基(perylenyl)、蒽基(chrysenyl)等,但不限于此。

[0033] 杂环基为包含 O、N、S 或 P 的杂原子的环状基团,其碳原子数不具体限定而优选 2-20。杂环基的实例包括呋唑基、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(pyradazine group)、喹啉基(quinolynyl)、异喹啉基(isoquinolynyl)、acrydyl 等,且优选例如以下结构式的化合物,但是实例不限于此。

[0034]

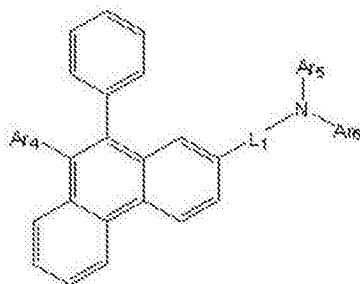


[0035] 胺基优选具有 1-30 个碳原子,且其更具体的实例可包括甲胺基、二甲胺基、乙胺基、二乙胺基、苯胺基、萘胺基、联苯胺基、蒽胺基、3- 甲基 - 苯胺基、4- 甲基 - 萘胺基、2- 甲基 - 联苯胺基、9- 甲基 - 蒽胺基、二苯胺基、苯基萘基胺基、二甲苯胺基、苯基甲苯基胺基、三苯基胺基等,但不限于此。

[0036] 由化学式 1 代表的化合物可优选为由以下化学式 2-5 代表的化合物。

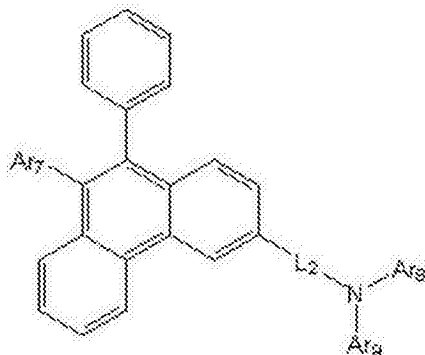
[0037] [化学式 2]

[0038]



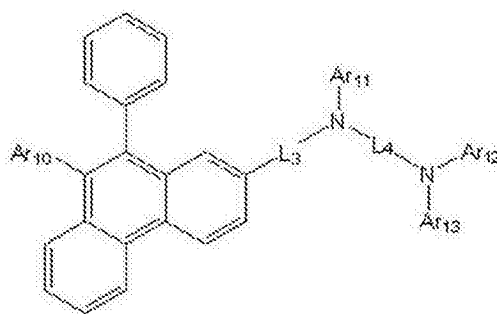
[0039] [化学式 3]

[0040]



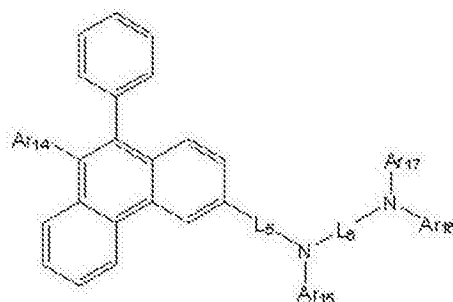
[0041] [化学式 4]

[0042]



[0043] [化学式 5]

[0044]



[0045] 在化学式 2-5 中,

[0046] Ar_4 、 Ar_7 、 Ar_{10} 和 Ar_{14} 各自独立地选自氢;未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的烷基:卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、杂环基、腈基以及乙炔基;未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的烷氧基:卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、杂环基、腈基以及乙炔基;未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的芳基:卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、杂环基、腈基、乙炔基以及芳基胺基团;未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的杂环基:卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、环烷基、芳基、芳基烷基、芳基烯基、杂环基、腈基以及乙炔基;以及未取代或被一个或多个选自以下的取代基团取代的胺基:烷基、烯基、芳基、芳基烷基、芳基烯基以及杂环基,

[0047] Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_8 、 Ar_9 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} 、 Ar_{13} 、 Ar_{15} 、 Ar_{16} 和 Ar_{17} 各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基、或取代或未取代的苄基,

[0048] L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_5 为直连键、亚芳基或亚苄基,且

[0049] L_4 和 L_6 为亚芳基。

[0050] 此外,在本发明的说明书中,术语“取代或未取代”意指通过一个或多个选自以下的取代基进行取代:重氢、卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、甲硅烷基、芳基烯基、芳基、杂环基、呋唑基、芳胺基,以及未取代或被烷基或芳基取代的苄基和腈基,或者不存在取代基。

[0051] 化学式 1-5 的 Ar_1 - Ar_{17} 的可进一步取代的取代基的实例可包括卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、甲硅烷基、芳基烯基、芳基、杂环基、呋唑基、芳胺基、未取代或被烷基或芳基取代的苄基、腈基等,但不限于此。

[0052] 在化学式 1 中, Ar_1 可为氢或苯基。

[0053] 在化学式 1 中, Ar_2 和 Ar_3 的至少其中之一可为未取代或被以下基团取代的胺基:

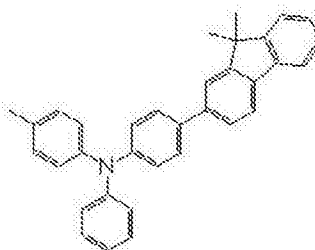
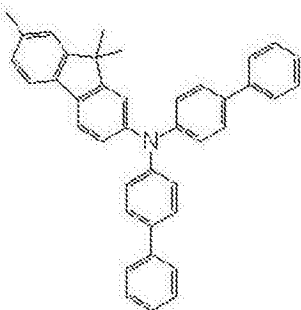
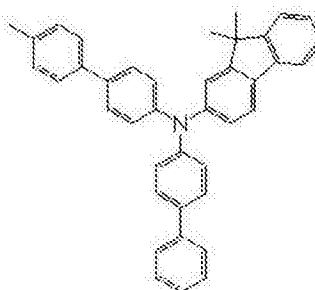
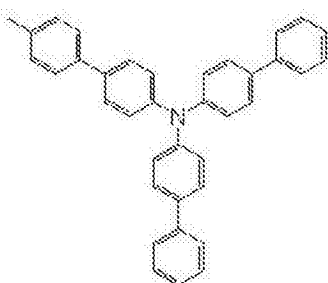
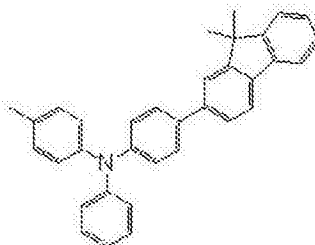
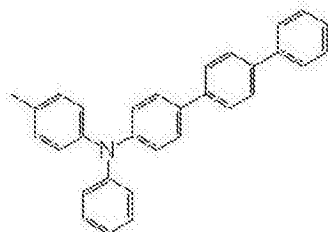
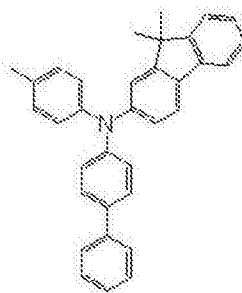
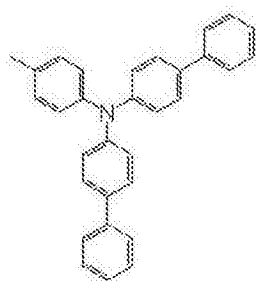
苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基,或菲基。

[0054] 在化学式 1 中, Ar_2 和 Ar_3 的至少其中之一可为被胺基取代的苯基, 所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基, 或菲基取代; 被胺基取代的联苯基, 所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基, 或菲基取代; 被胺基取代的苄基, 所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基, 或菲基取代; 或被胺基取代的萘基, 所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基, 或菲基取代。

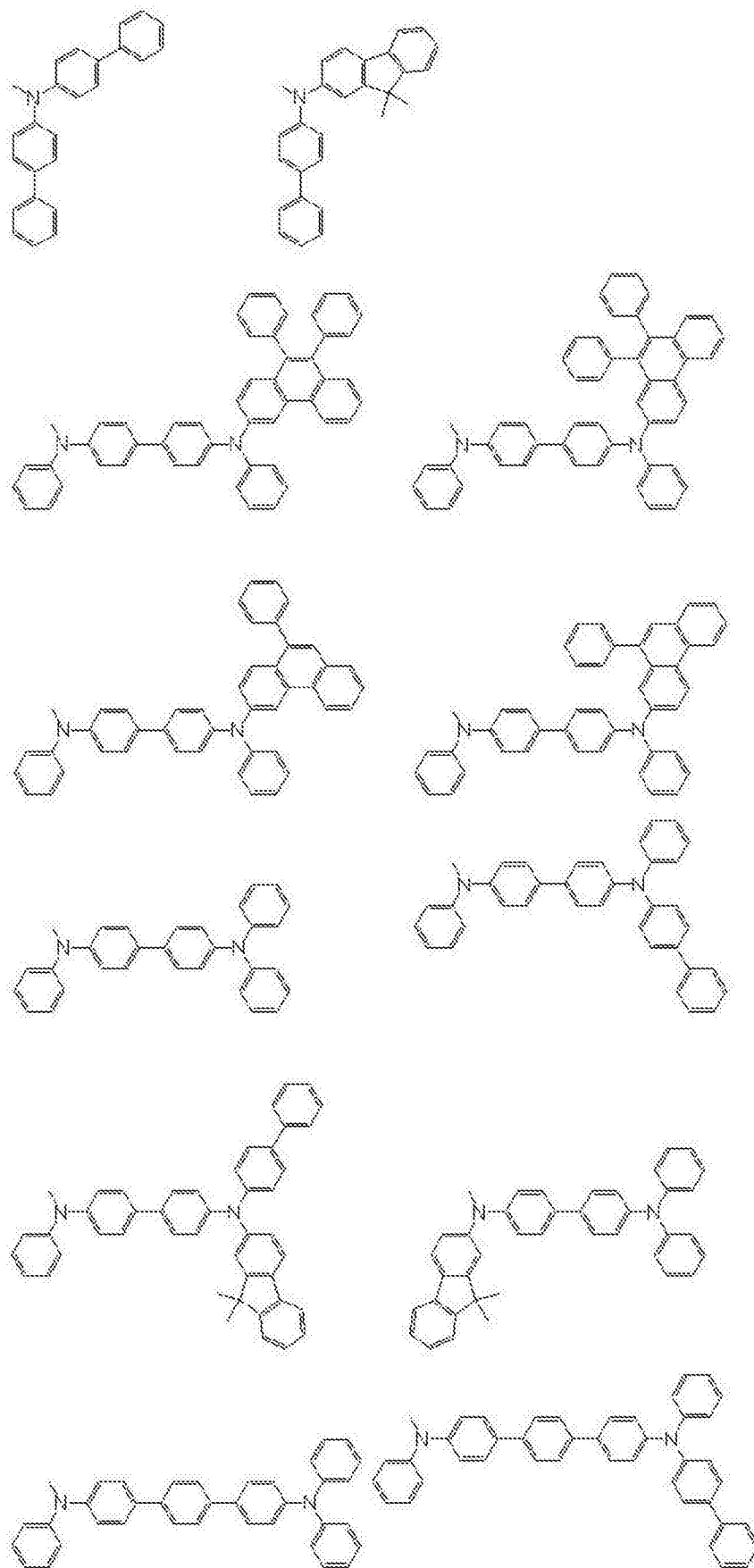
[0055] 在另一个示例性的实施方案中, Ar_2 和 Ar_3 的至少其中之一可为被胺基取代的苯基, 所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基, 或菲基取代; 被胺基取代的联苯基, 所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基, 或菲基取代; 或被胺基取代的苄基, 所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基, 或菲基取代。

[0056] 在化学式 1 中, Ar_2 和 Ar_3 的至少其中之一可为以下取代基。

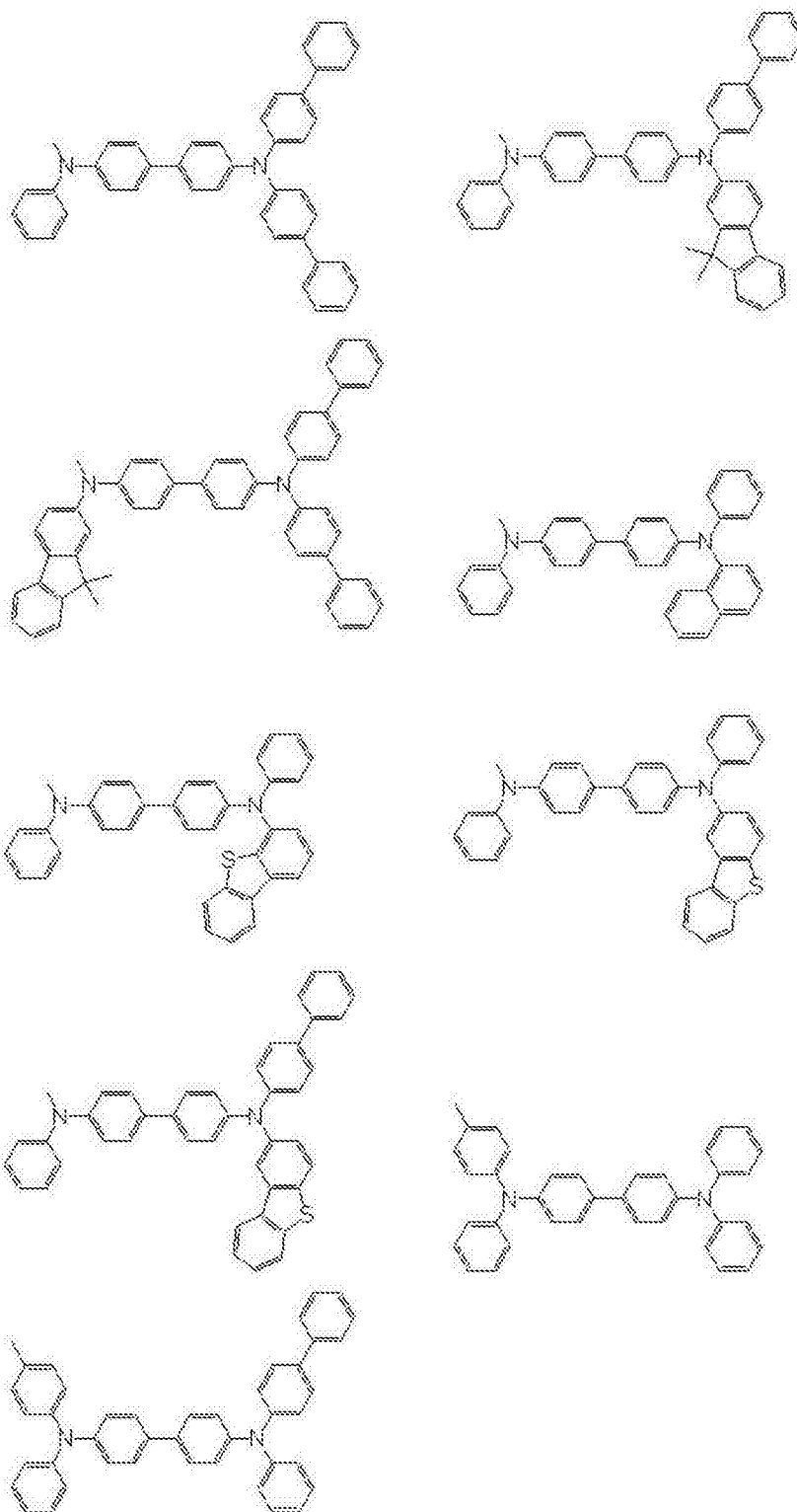
[0057]



[0058]



[0059]



[0060] 此外,在化学式 1 中,当 Ar_2 和 Ar_3 的至少其中之一为未取代的胺基,或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基或菲基取代的胺基; Ar_2 和 Ar_3 的至少其中之一为被胺基取代的苯基,所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基,或菲基取代; Ar_2 和 Ar_3 的至少其中之一为被胺基取代的联苯基,所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基取代的苯基、萘基、被烷基取代的苄基、二苯并噻吩基,或菲基取代;或 Ar_2 和 Ar_3 的至少其中之一为被胺基取代的苄基,所述胺基未取代或被苯基、联苯基、三联苯基、被苄基

取代的苯基、萘基、被烷基取代的茚基、二苯并噻吩基,或菲基取代时,另一个可为氢。

[0061] 在化学式 2-5 中, Ar_4 、 Ar_7 、 Ar_{10} 和 Ar_{14} 可为氢或苯基。

[0062] 在化学式 2-5 中, Ar_5 、 Ar_6 、 Ar_8 、 Ar_9 、 Ar_{11} 、 Ar_{12} 、 Ar_{13} 、 Ar_{15} 、 Ar_{16} 和 Ar_{17} 可各自独立地为苯基、联苯基、三联苯基、被茚基取代的苯基、萘基、被烷基取代的茚基、二苯并噻吩基,或菲基。

[0063] 在化学式 2-5 中, L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_5 可各自独立地为直连键、亚苯基、亚联苯基、亚萘基或亚茚基。

[0064] 在另一个示例性的实施方案中, L_1 、 L_2 、 L_3 和 L_5 可各自独立地为直连键、亚苯基、亚联苯基或亚茚基。

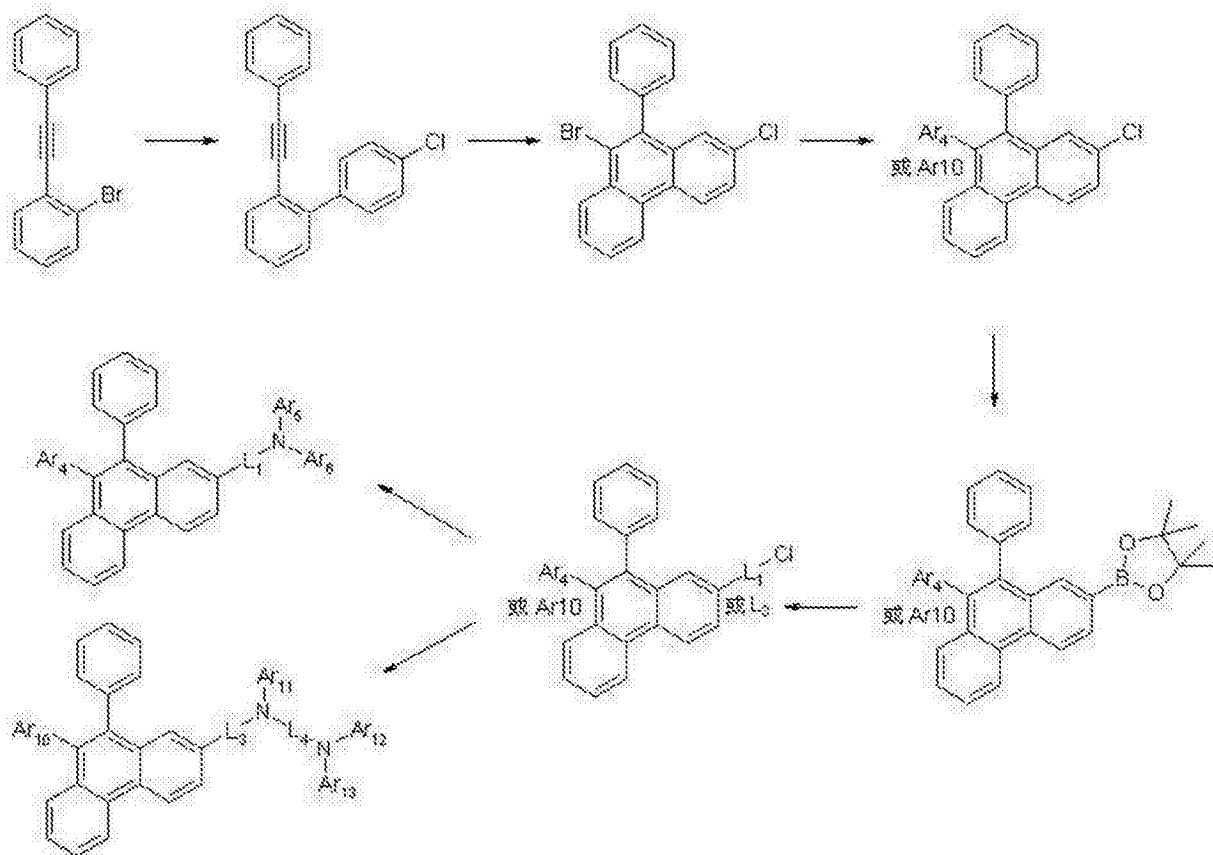
[0065] 在化学式 2-5 中, L_4 和 L_6 可各自独立地为亚苯基、亚联苯基、亚三联苯基或亚萘基。

[0066] 在另一个示例性的实施方案中, L_4 和 L_6 可各自独立地为亚联苯基或亚三联苯基。

[0067] 由化学式 2 或 4 代表的化合物可根据以下反应方程式 1 制备,且由化学式 3 或 5 代表的化合物可根据以下反应方程式 2 制备。

[0068] [反应方程式 1]

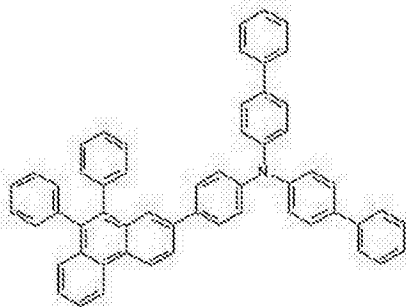
[0069]



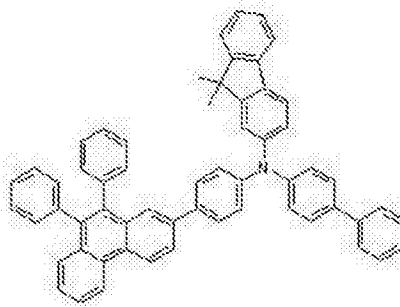
[0070] [反应方程式 2]

[0071]

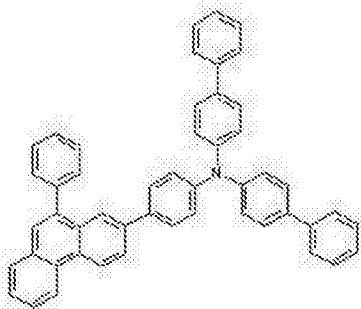
化学式 1-1



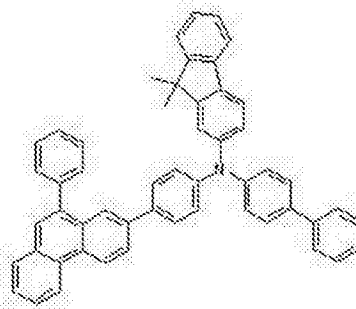
化学式 1-2



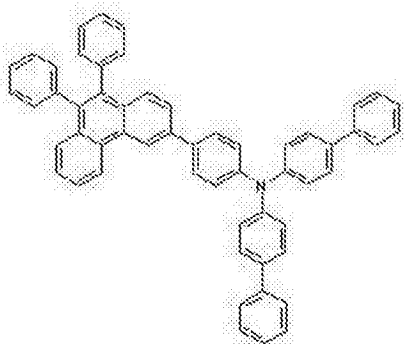
化学式 1-3



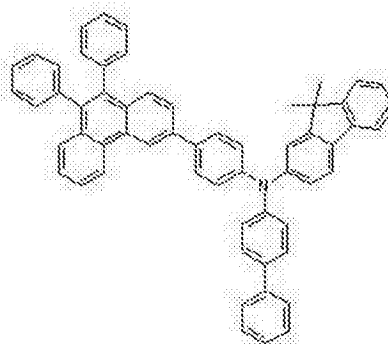
化学式 1-4



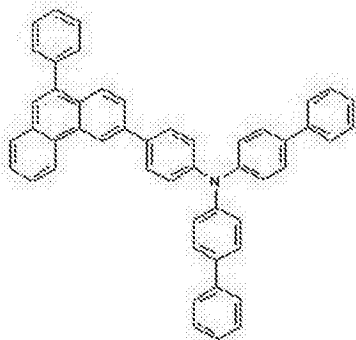
化学式 1-5



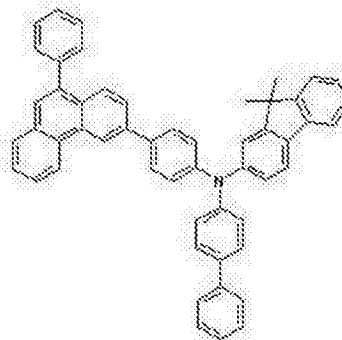
化学式 1-6



化学式 1-7

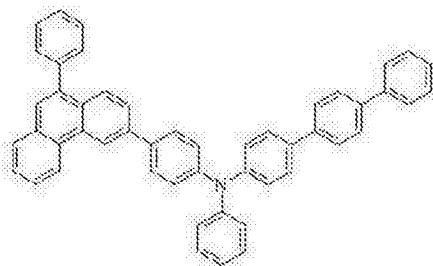


化学式 1-8

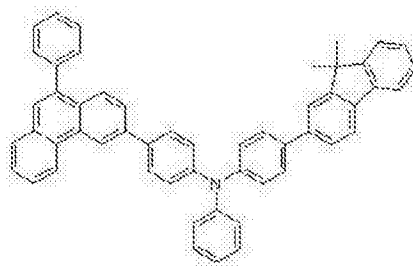


[0074]

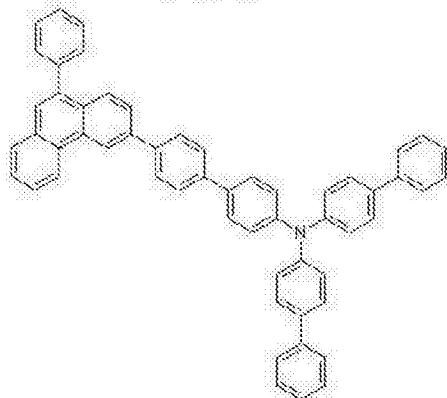
化学式 1-9



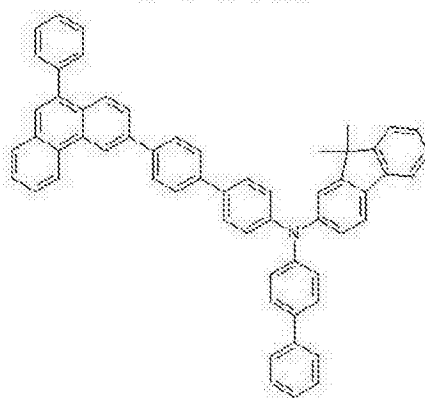
化学式 1-10



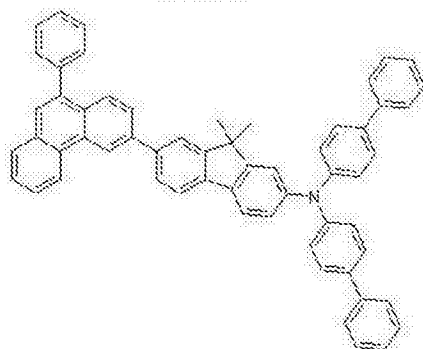
化学式 1-11



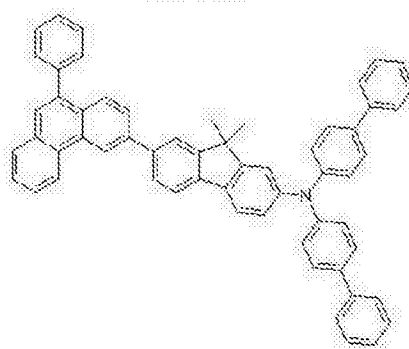
化学式 1-12



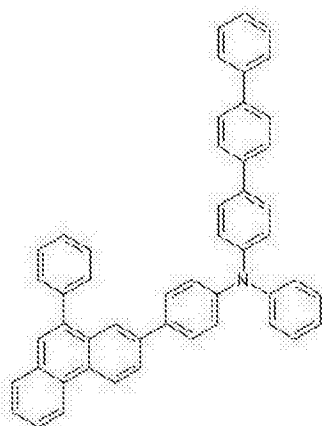
化学式 1-13



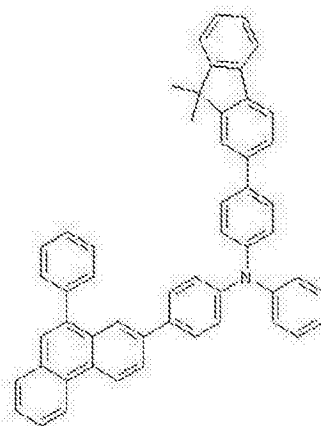
化学式 1-14



化学式 1-15

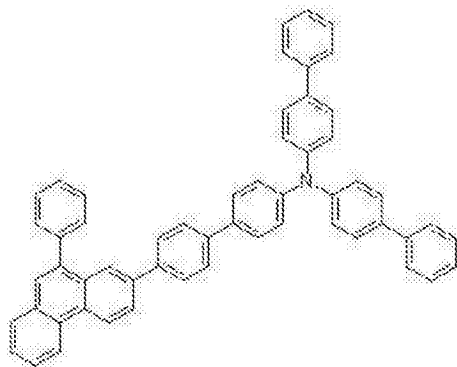


化学式 1-16

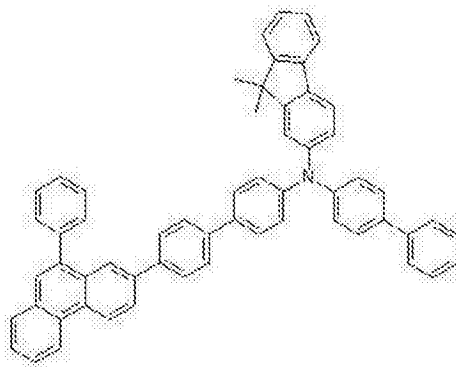


[0075]

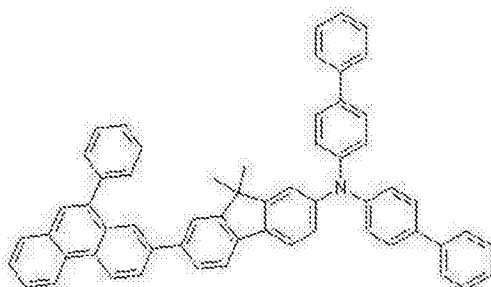
化学式 1-17



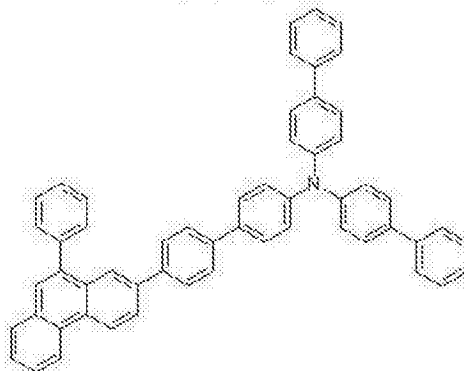
化学式 1-18



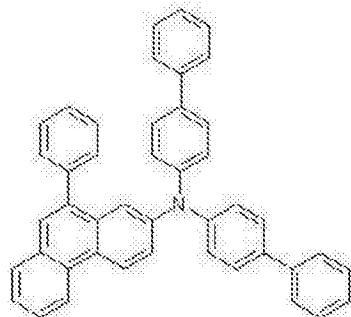
化学式 1-19



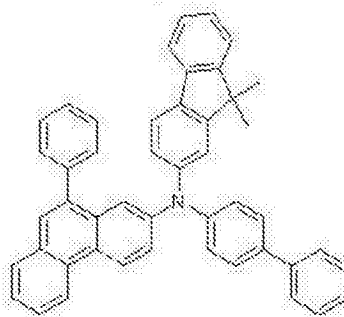
化学式 1-20



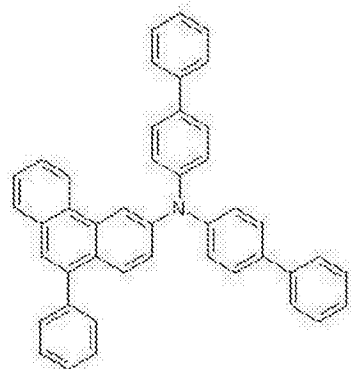
化学式 1-21



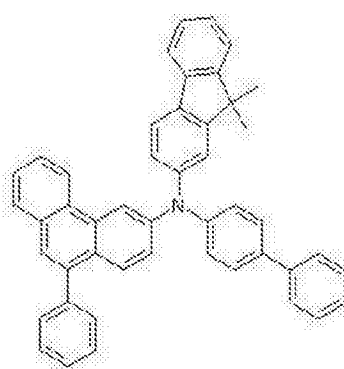
化学式 1-22



化学式 1-23



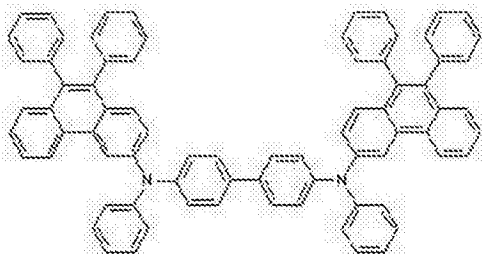
化学式 1-24



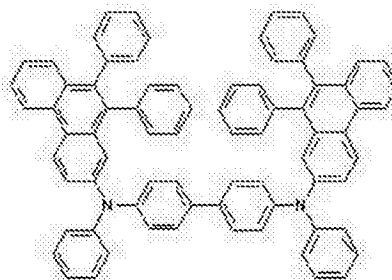
[0076] 由化学式 1 代表的化合物的优选的具体实例包括以下化合物,但并不限于此。

[0077]

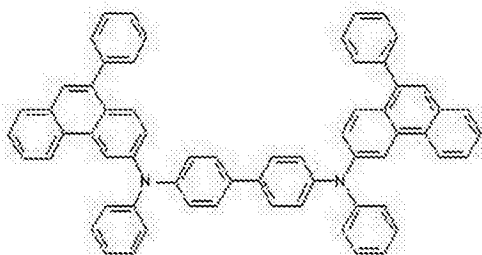
化学式 2-1



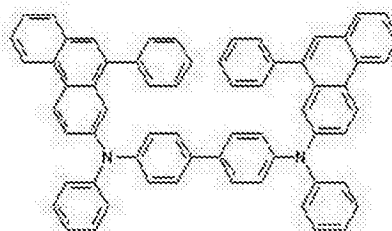
化学式 2-2



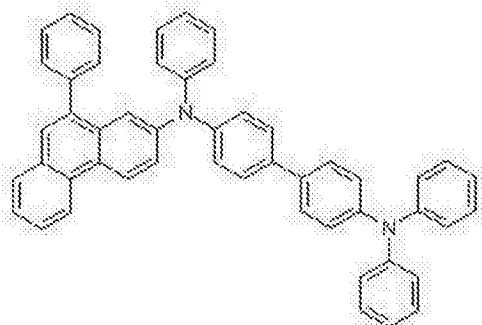
化学式 2-3



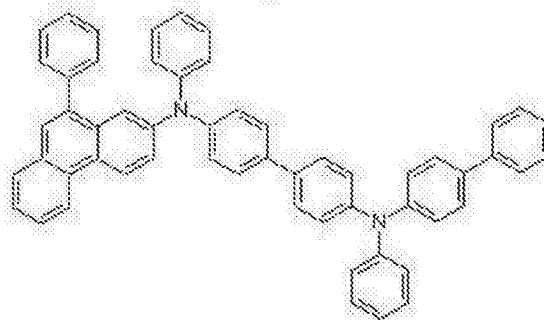
化学式 2-4



化学式 2-5

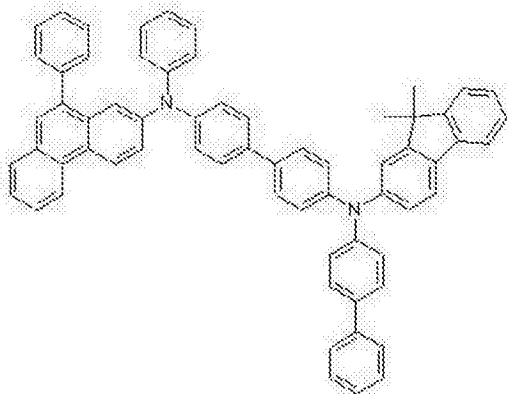


化学式 2-6

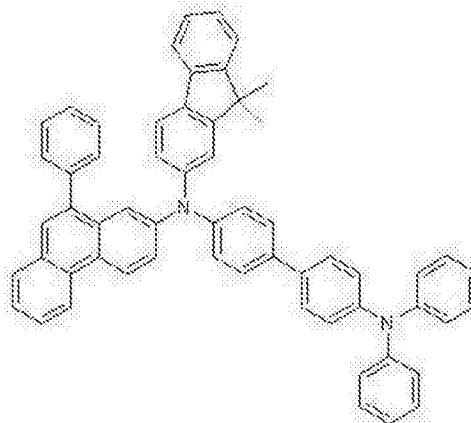


[0078]

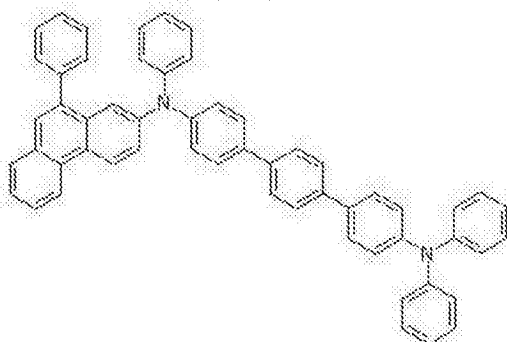
化学式 2-7



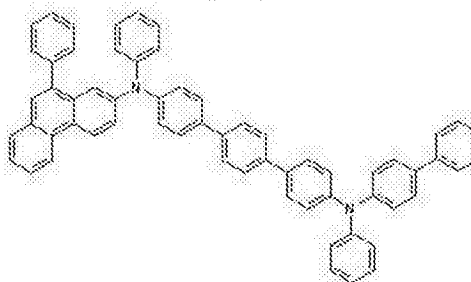
化学式 2-8



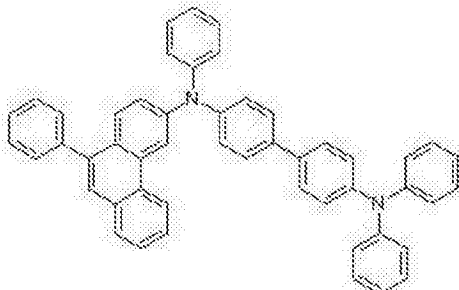
化学式 2-9



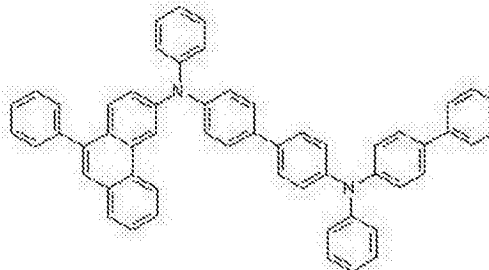
化学式 2-10



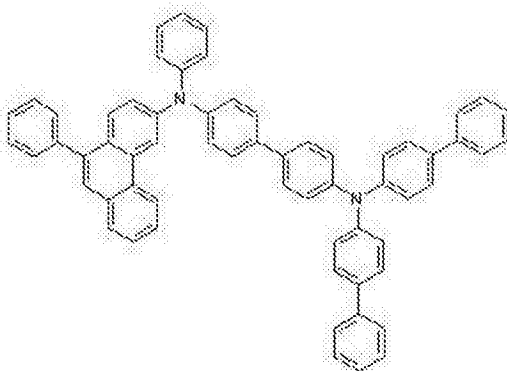
化学式 2-11



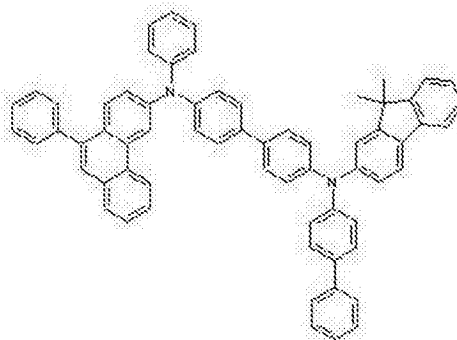
化学式 2-12



化学式 2-13

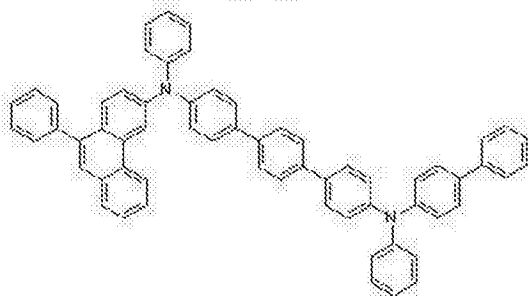


化学式 2-14

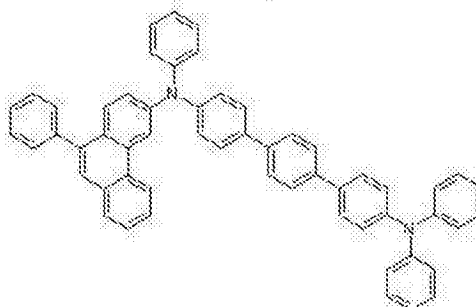


[0079]

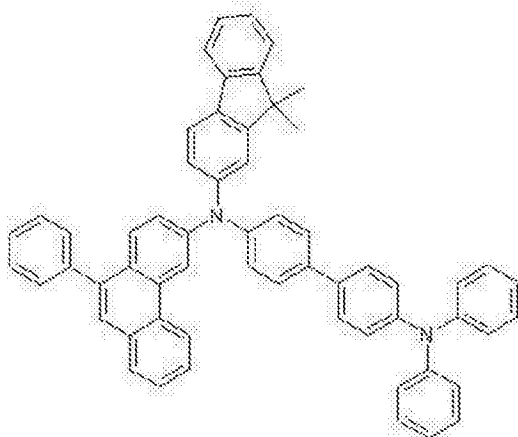
化学式 2-15



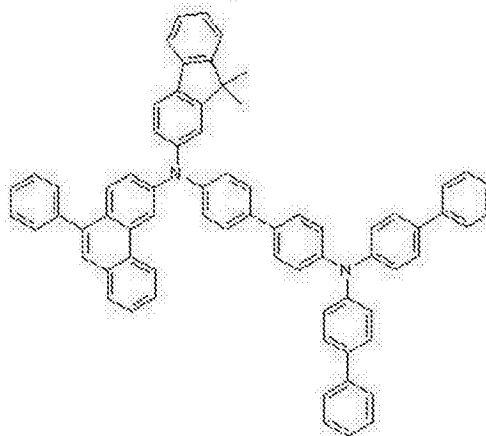
化学式 2-16



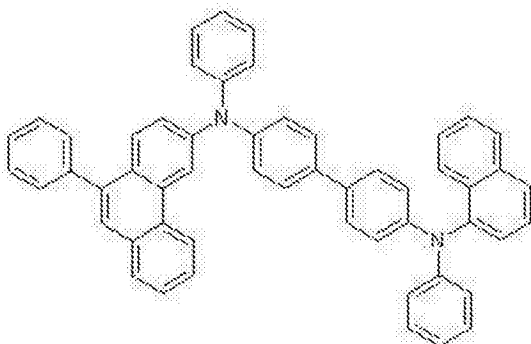
化学式 2-17



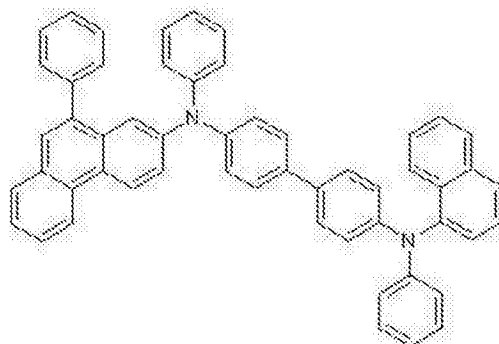
化学式 2-18



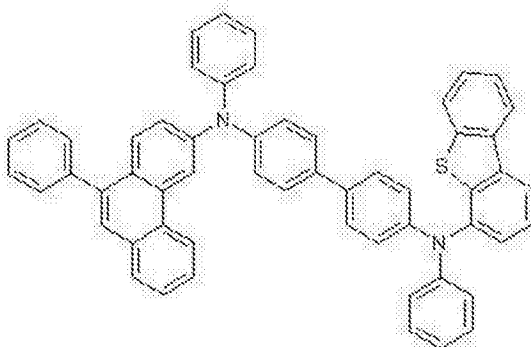
化学式 2-19



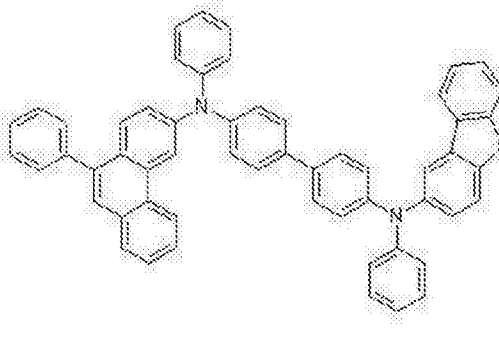
化学式 2-20



化学式 2-21

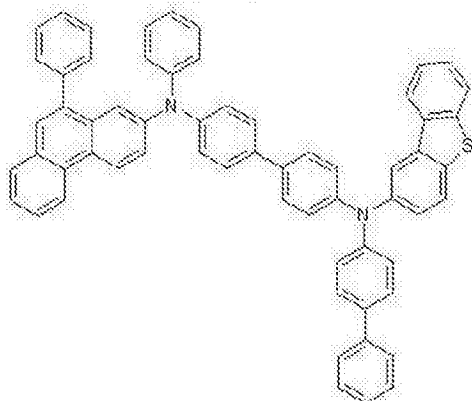


化学式 2-22

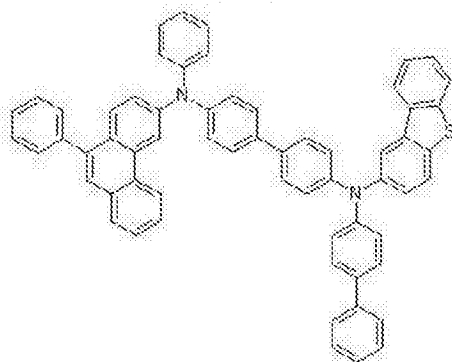


[0080]

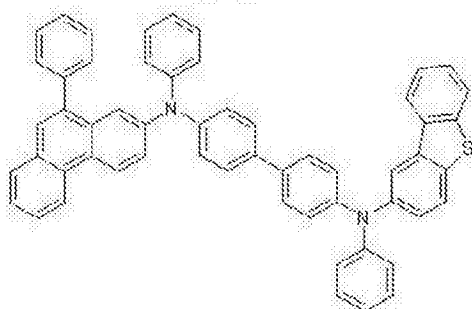
化学式 2-23



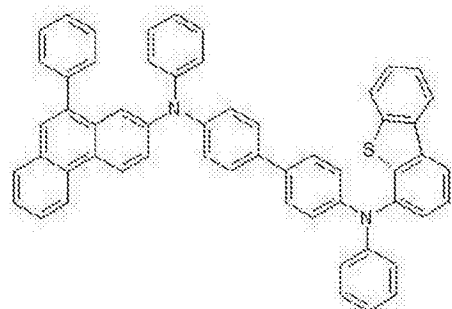
化学式 2-24



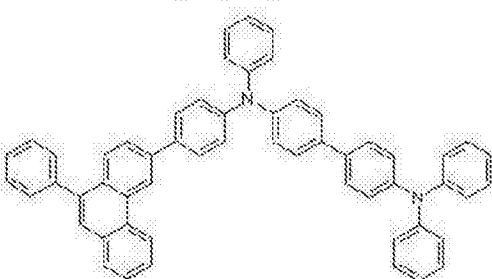
化学式 2-25



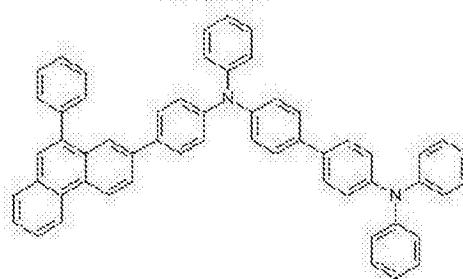
化学式 2-26



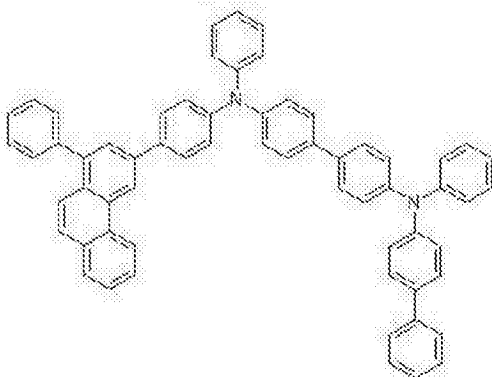
化学式 2-27



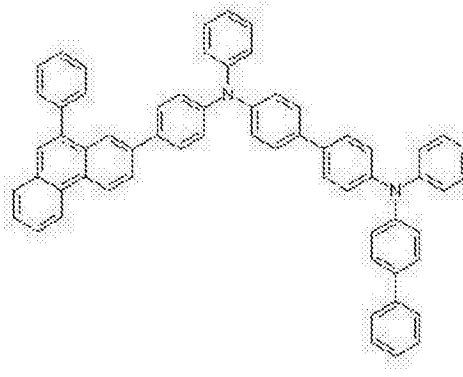
化学式 2-28



化学式 2-29



化学式 2-30



[0081] 由化学式 1 代表的化合物优选施用于有机发光器件的有机材料层的空穴传输层，但是该化合物并不限于此。

[0082] 同时,由化学式 1 代表的化合物具有较高的玻璃化转变温度(T_g),因此热稳定性优异。所述热稳定性的增加成为了为器件提供驱动稳定性的一个重要因素。

[0083] 此外,本发明的有机发光器件为如下的有机发光器件:其包含第一电极、第二电极和插入到第一电极和第二电极之间的一个或多个有机材料层,且所述有机材料层的一层或多层包含由化学式 1 代表的化合物。

[0084] 除了使用上述化合物形成一个或多个有机材料层外,本发明的有机发光器件可通过常见的有机发光器件的制造方法和材料来制造。

[0085] 当制造有机发光器件时,化学式 1 的化合物可通过真空沉积法和溶液涂布法形成有机材料层。此处,溶液涂布法意指旋涂、浸涂、喷墨印刷、丝网印刷、喷射法、辊式涂布等,但是并不限于此。

[0086] 本发明有机发光器件的有机材料层可具有单层结构,或具有其中两个或多个有机材料层压的多层结构。例如,本发明的有机发光器件可具有包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等作为有机材料层的结构。然而,有机发光器件的结构不限于此,而可包含更少数量的有机材料层。

[0087] 本发明的有机发光器件中,有机材料层可包含空穴注入层、空穴传输层、以及同时注入和传输空穴的层中的一层或多层,并且一层或多层所述层可包含由化学式 1 代表的化合物。

[0088] 此外,有机材料层可包括发光层,且所述发光层可包含由化学式 1 代表的化合物。

[0089] 此外,有机材料层可包括空穴传输层,且所述空穴传输层可包含由化学式 1 代表的化合物。

[0090] 此外,有机材料层可包含电子传输层、电子注入层、以及同时注入和传输电子的层中的一层或多层,并且一层或多层所述层可包含由化学式 1 代表的化合物。

[0091] 在具有多层结构的有机材料层中,化学式 1 的化合物可包含在发光层、同时注入和传输空穴以及发光的层、同时传输空穴和发光的层、同时传输电子和发光的层等中。

[0092] 例如,本发明有机发光器件的结构具有图 1 所示的结构,但是并不限于此。

[0093] 图 1 示出了有机发光器件的一种结构,其中阳极 2、发光层 3 和阴极 4 依次层压在基材 1 上。在上述结构中,化学式 1 代表的化合物可包含在发光层 3 中。

[0094] 例如,本发明的有机发光器件可通过以下方法来制造:使用 PVD (物理气相沉积, physical vapor deposition) 法(例如溅射(sputtering)或电子束蒸发(e-beam evaporation))将金属、具有导电性的金属氧化物、或其合金沉积在基材上以形成阳极,在阳极上形成包含空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层,然后在有机材料层上沉积能够用作阴极的材料。除上述的方法外,有机发光器件可通过依次在基材上沉积阴极材料、有机材料层和阳极材料来制造。

[0095] 有机材料层可具有包含空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层等的多层结构,但是并不限于此并且可具有单层结构。此外,有机材料层可通过使用各种聚合物材料且不使用沉积法而使用溶剂法(solvent process)以更少的层数来制备,所述溶剂法为例如,旋涂、浸涂、刮刀涂布、丝网印刷、喷墨印刷以及传热法。

[0096] 阳极材料优选为通常具有较大逸出功的材料以平稳地进行向有机材料层的空穴注入。可用于本发明的阳极材料的具体实例包括金属或其合金例如钪、铬、铜、锌和金;金

属氧化物例如氧化锌、氧化铟、铟锡氧化物(ITO)、以及铟锌氧化物(IZO);金属和氧化物的结合物例如 ZnO:Al 或 SnO₂:Sb;导电性聚合物例如聚(3-甲基化合物)、聚[3,4-(亚乙基-1,2-二氧基)化合物](PEDT)、聚吡咯、以及聚苯胺等,但是并不限于此。

[0097] 阴极材料优选为通常具有较小逸出功的材料以平稳地进行向有机材料层的电子注入。阴极材料的具体实例包括金属例如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钪、铝、银、锡和铅、或其合金;多层结构材料例如 LiF/Al 或 LiO₂/Al 等,但是并不限于此。

[0098] 空穴注入材料是一种在低压下可良好地接收来自阳极的空穴的材料,且空穴注入材料的 HOMO(最高占据分子轨道)优选为位于阳极材料的逸出功与在其周围的有机材料层的 HOMO 之间的值。空穴注入材料的具体实例包括金属卟啉(porphyrine)、低聚噻吩、芳胺系列的有机材料、六腈六氮杂三亚苯基系列的有机材料、喹吖啶酮(quinacridone)系列的有机材料、茈(perylen)系列的有机材料、蒽醌和聚苯胺以及多组分化合物系列的导电聚合物等,但是并不限于此。

[0099] 空穴传输材料为一种可接收来自阳极或空穴注入层的空穴并且将空穴传输给发光层的材料,并且其优选为具有较大空穴迁移率的材料。其具体实例包括芳胺系列的有机材料、导电聚合物、一并包括共轭部分和非共轭部分的嵌段共聚物等,但是并不限于此。

[0100] 发光材料为一种可接收分别来自空穴传输层和电子传输层的空穴和电子并结合空穴和电子以在可见光区发光的材料,而且其优选为具有良好荧光或磷光的量子效应的材料。其具体实例包括 8-羟基-喹啉铝络合物(Alq₃);咔唑系列的化合物;二聚苯乙烯(dimerized styryl)化合物;BAIq;10-羟基苯并喹啉-金属化合物;苯并噻唑、苯并噻唑、以及苯并咪唑系列的化合物;聚对苯撑乙炔(PPV)系列的聚合物;螺环(spiro)化合物;聚芴、lubrene 等,但是并不限于此。

[0101] 电子传输材料为一种可良好地接收来自阴极的电子且将电子传输至发光层的材料,而且其优选为具有较大电子迁移率的材料。其具体实例包括 8-羟基喹啉 Al 络合物;包含 Alq₃的络合物;有机基团化合物;羟基黄酮-金属络合物等,但是并不限于此。

[0102] 本发明的有机发光器件根据所用的材料可为顶部发光型、底部发光型或两面发光型。

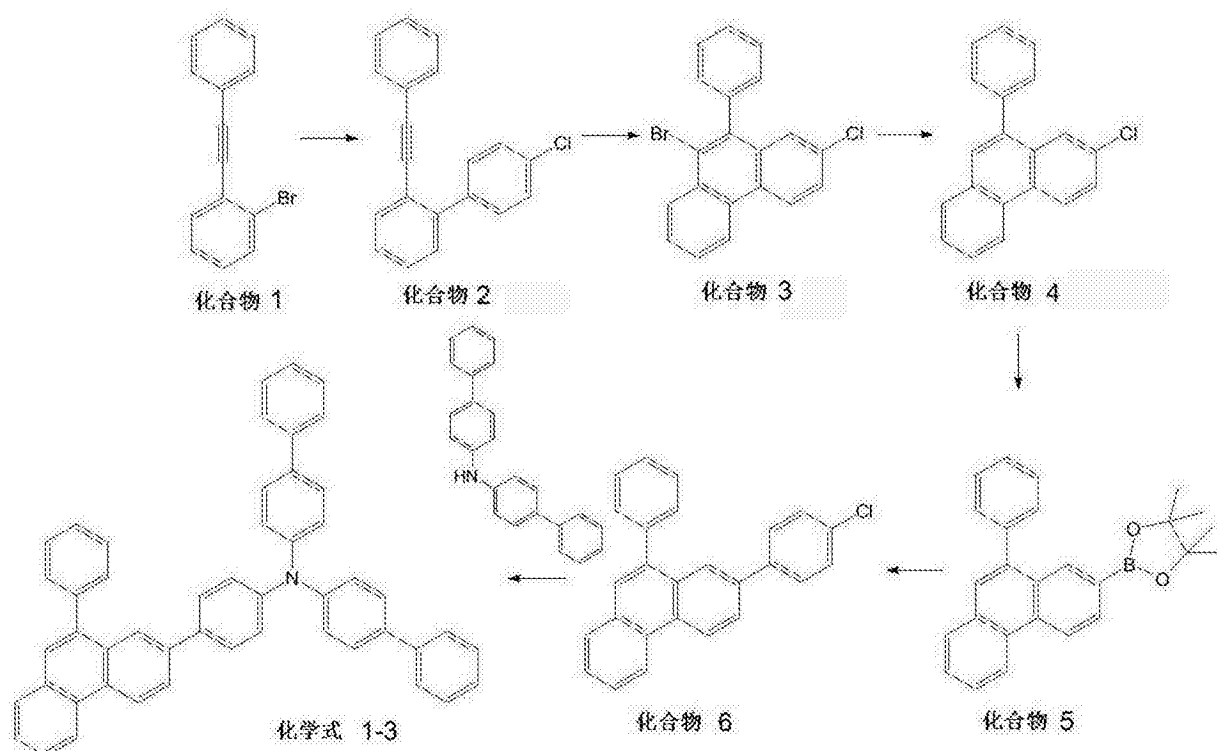
[0103] 最佳实施方案

[0104] 为了有助于理解本发明,在下文中将描述优选的实施例。然而,阐述以下实施例是为了说明本发明,而本发明的范围不限于此。

[0105] < 实施例 >

[0106] < 制备实施例 1>:合成化学式 1-3 的化合物

[0107]



[0108] < 制备化合物 1>

[0109] 将 1-溴-2-碘苯(50g, 176.7mmol)、苯乙炔(21.7g, 212.5mmol), 和 800ml 三乙基胺放入 2L 圆底烧瓶中并搅拌。加入双(三苯基膦)二氯化钯(2.48g, 3.54mmol) 和碘化亚砷(0.34g, 1.79mmol), 并且在 60℃ 下搅拌 5 小时。冷却至常温, 并且滤出生成的固体。将滤液在减压下蒸馏浓缩, 并进行柱纯化以得到化合物 1 (28.2g, 109.7mmol), 收率为 62.1%。MS: $[M+H]^+ = 258$ 。

[0110] < 制备化合物 2>

[0111] 将化合物 1 (25g, 97.2mmol)、4-氯苯基硼酸(16.7g, 107mmol)、碳酸钾(53.7g, 388.8mmol)、四(三苯基膦)钯(2.3g, 2mmol)、400ml 四氢呋喃、和 200ml 水放入 1L 圆底烧瓶中并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温, 并且分离有机层。将生成的物料在减压下蒸馏浓缩, 并进行柱纯化以得到化合物 2 (19.8g, 68.7mmol), 收率为 70.7%。MS: $[M+H]^+ = 289$ 。

[0112] < 制备化合物 3>

[0113] 将化合物 2 (15g, 51.9mmol) 溶解在 500ml 二氯甲烷中并将 N-溴代琥珀酰亚胺(11g, 61.8mmol) 和 9g 硅胶放入 1L 圆底烧瓶中, 并且搅拌 18 小时。反应结束后, 加入 100ml 硫代硫酸钠水溶液并搅拌 20 分钟, 然后分离有机层。用 200ml 氯化钠水溶液洗涤分离的有机层然后用无水硫酸镁干燥。将溶液过滤、在减压下浓缩, 然后进行柱纯化以得到化合物 3 (15.2g, 41.3mmol), 收率为 79.7%。MS: $[M+H]^+ = 368$ 。

[0114] < 制备化合物 4>

[0115] 将氮气线连接至在烘箱中干燥的 500ml 圆底烧瓶, 并将化合物 3 (15g, 40.8mmol) 和 300ml 无水四氢呋喃放入其中。在冷却到 -78℃ 后, 缓慢加入正丁基锂(2.5M 己烷溶液; 18ml, 45mmol) 并搅拌 30 分钟。加入 20ml 水并搅拌 30 分钟, 然后将温度升高至常温。分离有机层, 用无水硫酸镁干燥并过滤。将生成的物料在减压下蒸馏浓缩, 并进行柱纯化以得到化合物 4 (9.6g, 33.2mmol), 收率为 81.5%。MS: $[M+H]^+ = 289$ 。

[0116] <制备化合物 5>

[0117] 将化合物 4 (9.6g, 33.2mmol)、联硼酸频哪醇酯(10.1g, 39.8mmol)、醋酸钾(9.77g, 99.6mmol), 和 100ml 二氧杂环己烷放入 250ml 圆底烧瓶中, 并在加热的同时搅拌。在回流状态下加入双(二次苄基丙酮) 钯(0.38g, 0.66mmol) 和三环己基膦(0.37g, 1.33mmol) 并搅拌 6 小时。冷却至常温后, 加入 50ml 水并搅拌。分离有机层, 并用无水硫酸镁干燥。将生成的物料在减压下蒸馏浓缩, 并进行柱纯化以得到化合物 5(8.7g, 22.9mmol), 收率为 69.9%。MS: $[M+H]^+ = 381$ 。

[0118] <制备化合物 6>

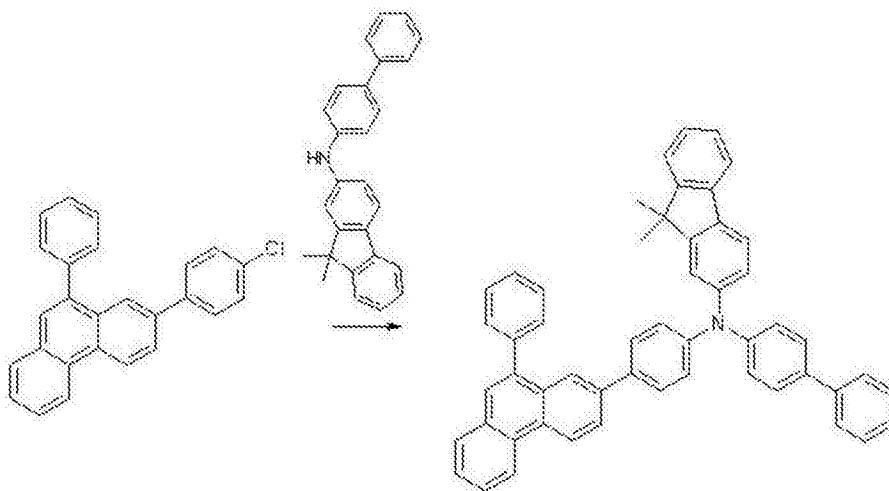
[0119] 将化合物 5 (8.7g, 22.9mmol)、1-溴-4-氯苯(4.38g, 22.9mmol)、碳酸钾(12.7g, 91.6mmol)、四(三苯基膦)钯(0.53g, 0.46mmol)、100ml 四氢呋喃和 50ml 水放入 250ml 圆底烧瓶中, 且在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温, 分离有机层。将生成的物料在减压下蒸馏浓缩, 并进行柱纯化以得到化合物 6 (5.9g, 16.2mmol), 收率为 70.6%。MS: $[M+H]^+ = 365$ 。

[0120] <制备化学式 1-3 的化合物>

[0121] 将化合物 6(5g, 13.7mmol)、双(4-联苯基)胺(4.8g, 14.9mmol)、叔丁醇钠(1.71g, 17.8mmol)、双(三叔丁基膦)钯(0.1g, 0.2mmol) 和 80ml 二甲苯放入 250ml 圆底烧瓶中, 并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温, 在其中加入 5g Cellite545 并搅拌 30 分钟。将反应溶液过滤, 并在减压下蒸馏浓缩。进行柱纯化以得到化学式 1-3 的化合物(5.4g, 8.3mmol), 收率为 60.6%。MS: $[M+H]^+ = 650$ 。

[0122] <制备实施例 2>: 合成化学式 1-4 的化合物

[0123]



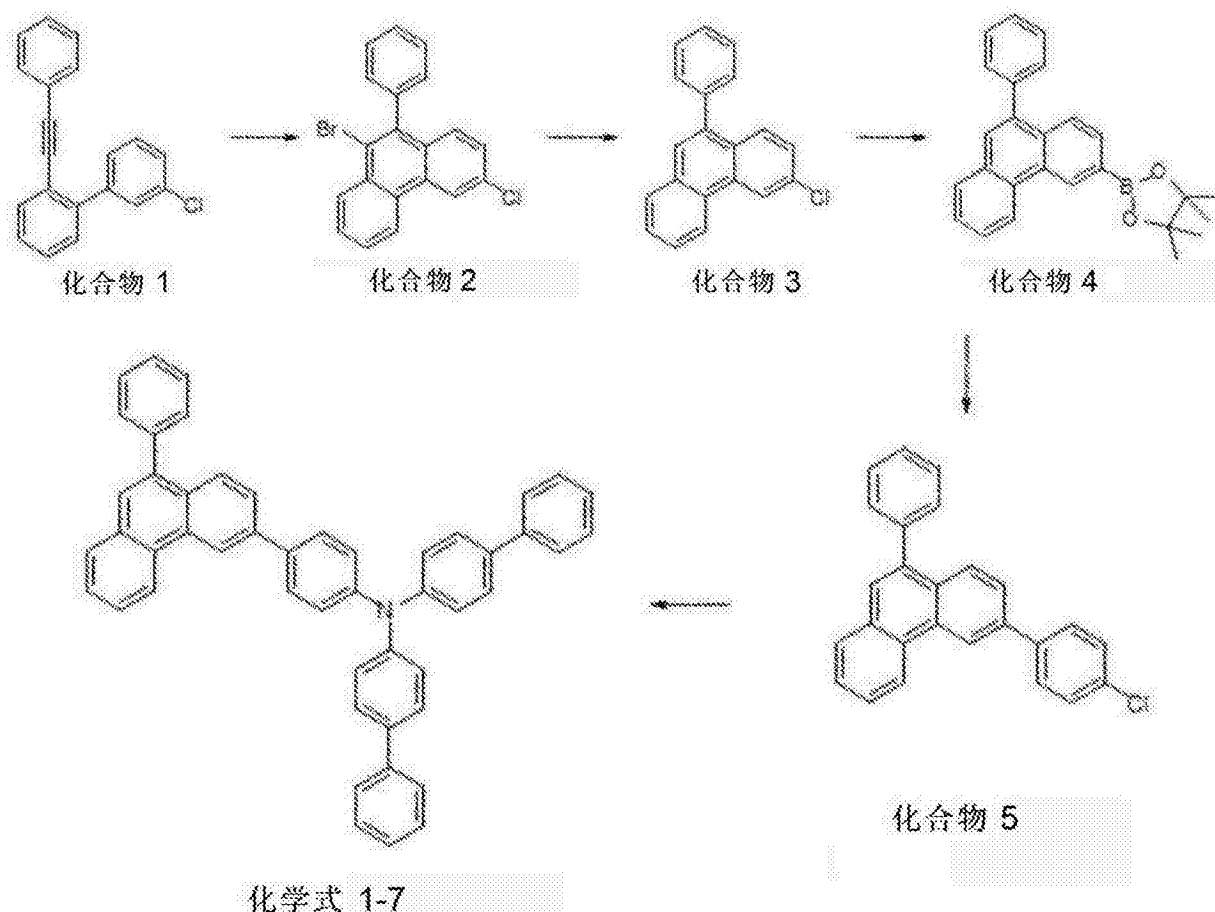
化学式 1-4

[0124] <制备化学式 1-4 的化合物>

[0125] 将制备实施例 1 的化合物 6 (8g, 21.9mmol)、N-(4-联苯基)-(9,9-二甲基丙烯-2-基)胺(8.7g, 24.1mmol)、叔丁醇钠(2.74g, 28.5mmol)、双(三叔丁基膦)钯(0.22g, 0.43mmol) 和 80ml 二甲苯放入 250ml 圆底烧瓶中, 并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温, 在其中加入 5g Cellite545 并搅拌 30 分钟。将反应溶液过滤, 并在减压下蒸馏浓缩。进行柱纯化以得到化学式 1-4 (9.8g, 14.2mmol), 收率为 64.9%。MS: $[M+H]^+ = 690$ 。

[0126] <制备实施例 3>: 合成化学式 1-7 的化合物

[0127]



[0128] < 制备化合物 1>

[0129] 将化合物 1 (30g, 116.7mmol)、3-氯苯基硼酸(20g, 128mmol)、碳酸钾(64.5g, 466.8mmol)、四(三苯基膦)钯(2.3g, 2mmol)、450ml 四氢呋喃和 250ml 水放入 1L 圆底烧瓶中,并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温,且分离有机层。将生成的物料在减压下蒸馏浓缩,并进行柱纯化以得到化合物 1 (24.7g, 85.5mmol),收率为 73.3%。MS: $[M+H]^+=289$ 。

[0130] < 制备化合物 2>

[0131] 将化合物 1 (24.7 g, 85.5mmol) 溶解在 600ml 二氯甲烷中并将 N-溴代琥珀酰亚胺(18g, 101.1mmol)和 11g 硅胶放入 1L 圆底烧瓶中,并且搅拌 21 小时。反应结束后,加入 150ml 硫代硫酸钠水溶液并搅拌 20 分钟,然后分离有机层。用 200ml 氯化钠水溶液洗涤分离的有机层然后用无水硫酸镁干燥。将该溶液过滤、减压下浓缩,然后进行柱纯化以得到化合物 2 (12.1g, 32.9mmol),收率为 38.5%。MS: $[M+H]^+=368$ 。

[0132] < 制备化合物 3>

[0133] 将氮气线连接至在烘箱中干燥的 500ml 圆底烧瓶,并将化合物 2 (12.1g, 32.9mmol) 和 300ml 无水四氢呋喃放入其中。在冷却到 -78°C 后,缓慢加入正丁基锂(2.5M 己烷溶液; 14.5ml, 36.3mmol)并搅拌 30 分钟。加入 20ml 水并搅拌 30 分钟,然后将温度升高至常温。分离有机层,用无水硫酸镁干燥并过滤。将生成的物料在减压下蒸馏浓缩,并进行柱纯化以得到化合物 3 (7.1g, 24.6mmol),收率为 74.7%。MS: $[M+H]^+=289$ 。

[0134] < 制备化合物 4>

[0135] 将化合物 3 (7g, 24.2mmol)、联硼酸频哪醇酯(7.3g, 28.7mmol)、醋酸钾(7.1g, 72.3mmol)和 90ml 二氧杂环己烷放入 250ml 圆底烧瓶中,并在加热的同时搅拌。在回流状

态下加入双(二次苄基丙酮) 钯(0.28g, 0.49mmol) 和三环己基膦(0.27g, 0.97mmol) 并搅拌 6 小时。冷却至常温, 加入 50ml 水并搅拌。分离有机层, 并用无水硫酸镁干燥。将生成的物料在减压下蒸馏浓缩, 并进行柱纯化以得到化合物 4 (6.9g, 18.1mmol), 收率为 75%。MS: $[M+H]^+ = 381$ 。

[0136] < 制备化合物 5>

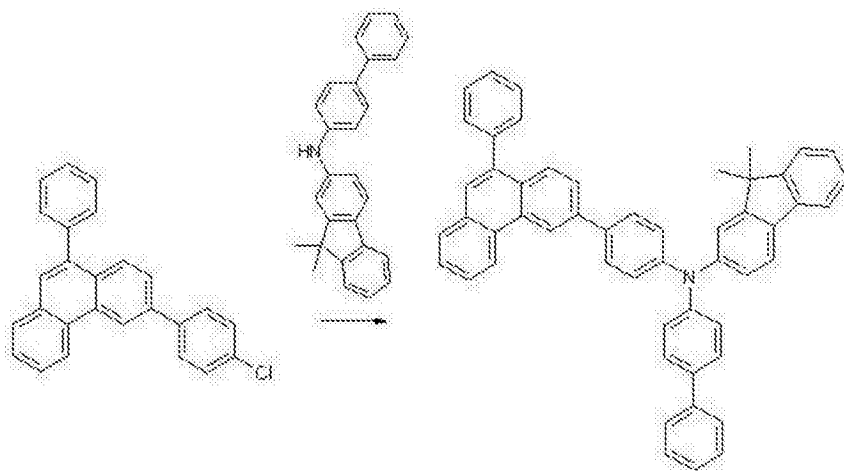
[0137] 将化合物 4 (6.9g, 18.1mmol)、1- 溴 -4- 氯苯(3.47g, 18.1mmol)、碳酸钾(10g, 72.4mmol)、四(三苯基膦) 钯(0.42g, 0.36mmol)、100ml 四氢呋喃和 50ml 水放入 250ml 圆底烧瓶中, 并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温, 分离有机层。将生成的物料在减压下蒸馏浓缩, 并进行柱纯化以得到化合物 5 (4.8g, 13.2mmol), 收率为 72.7%。MS: $[M+H]^+ = 365$ 。

[0138] < 制备化学式 1-7 的化合物>

[0139] 将化合物 5 (4.8g, 13.2mmol)、双(4- 联苯) 胺(4.66g, 14.5mmol)、叔丁醇钠(1.65g, 17.2mmol)、双(三叔丁基膦) 钯(0.13g, 0.26mmol) 和 80ml 二甲苯放入 250ml 圆底烧瓶中, 并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温, 在其中加入 5g Cellite545 并搅拌 30 分钟。过滤反应溶液, 并在减压下蒸馏浓缩。进行柱纯化以得到化学式 1-7 的化合物(5.6 g, 8.6 mmol), 收率为 65.2%。MS: $[M+H]^+ = 650$ 。

[0140] < 制备实施例 4>: 合成化学式 1-8 的化合物

[0141]



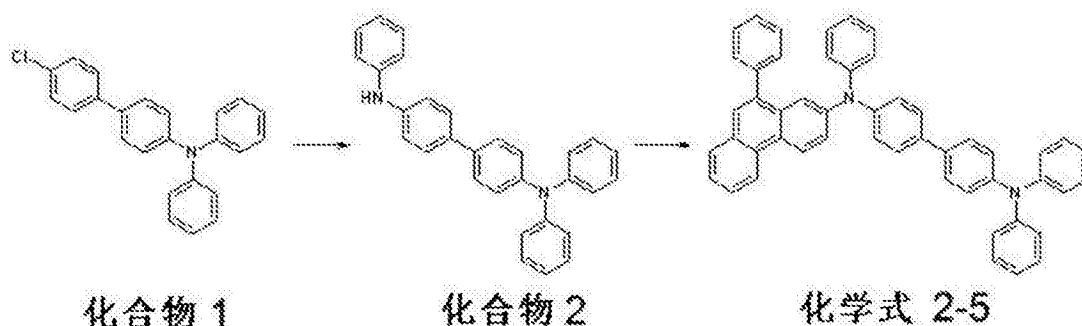
化学式 1-8

[0142] < 制备化学式 1-8 的化合物>

[0143] 将制备实施例 3 的化合物 5 (5g, 13.7mmol)、N- (4- 联苯基) - (9,9- 二甲基丙烯 -2- 基) 胺(5.4g, 14.9mmol)、叔丁醇钠(1.71g, 17.8mmol)、双(三叔丁基膦) 钯(0.14g, 0.27mmol) 和 60ml 二甲苯 100ml 放入 100ml 圆底烧瓶中, 并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温, 在其中加入 5g Cellite545 并搅拌 30 分钟。过滤反应溶液, 并在减压下蒸馏浓缩。进行柱纯化以得到化学式 1-8 的化合物(5.6g, 8.6mmol), 收率为 62.8%。MS: $[M+H]^+ = 690$ 。

[0144] < 制备实施例 5>: 合成化学式 2-5 的化合物

[0145]



[0146] <制备化合物 1>

[0147] 将 4-溴三苯基胺(30g, 92.5mmol)、4-氯苯基硼酸(15.8g, 101mmol)、碳酸钾(51.1g, 370mmol)、四(三苯基膦)钯(2.3g, 2mmol)、200ml 四氢呋喃和 100ml 水放入 500ml 圆底烧瓶中,并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温,分离有机层。将生成的物料在减压下蒸馏浓缩,并用四氢呋喃和乙醇重结晶以得到化合物 1 (26.7g, 75mmol),收率为 81.1%。MS: $[M+H]^+=356$ 。

[0148] <制备化合物 2>

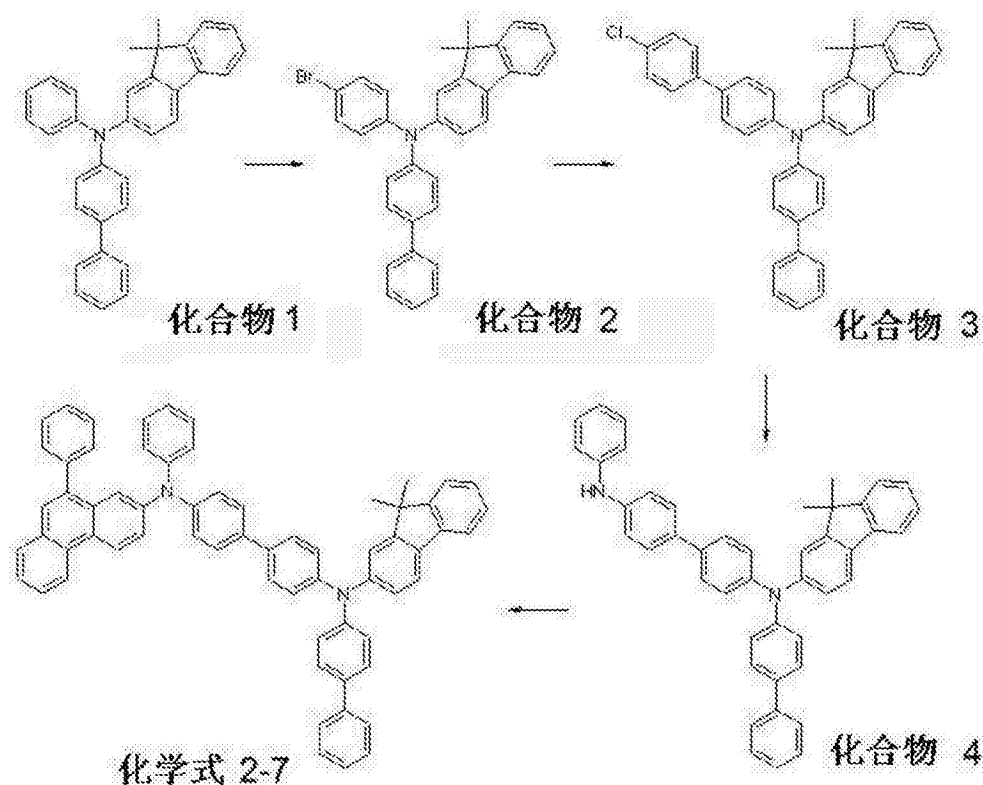
[0149] 将化合物 1 (25g, 70.3mmol)、苯胺(7.2g, 77.3mmol)、叔丁醇钠(8.78g, 91.4mmol)、双(三叔丁基膦)钯(0.72g, 1.41mmol)和 300ml 二甲苯放入 500ml 圆底烧瓶中,并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温,在其中加入 5g Cellite 545 并搅拌 30 分钟。过滤反应溶液,并在减压下蒸馏浓缩。用四氢呋喃和乙醇进行重结晶以得到化合物 2(21.6g, 52.3mmol),收率为 74.5%。MS: $[M+H]^+=413$ 。

[0150] <制备化学式 2-5 的化合物>

[0151] 将化合物 2(10g, 24.2mmol)、制备实施例 1 的化合物 4(6.6g, 22.9mmol)、叔丁醇钠(2.86g, 29.8mmol)、双(三叔丁基膦)钯(0.24g, 0.47mmol)和 120ml 二甲苯放入 250ml 圆底烧瓶中,并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温,在其中加入 7g Cellite 545 并搅拌 30 分钟。过滤反应溶液,并在减压下蒸馏浓缩。进行柱纯化以得到化学式 2-5(9.2g, 13.8mmol),收率为 60.3%。MS: $[M+H]^+=665$ 。

[0152] <制备实施例 6>:合成化学式 2-7 化合物

[0153]



[0154] < 制备化合物 1>

[0155] 将 N-(4-联苯基)-(9,9-二甲基丙烯-2-基)胺(50g, 138.3mmol)、溴苯(23g, 146.5mmol)、叔丁醇钠(17.2g, 179mmol)、双(三叔丁基膦)钯(1.4g, 2.74mmol)和 600ml 二甲苯放入 1L 圆底烧瓶中,并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温,在其中加入 50g Cellite545 并搅拌 30 分钟。过滤反应溶液,并在减压下蒸馏浓缩。用四氢呋喃和乙醇进行重结晶以得到化合物 1 (43.1g, 98.5mmol),收率为 71.2%。MS: $[M+H]^+=438$ 。

[0156] < 制备化合物 2>

[0157] 将化合物 1 (40g, 91.4mmol) 溶解在 500ml 氯仿中并将 N-溴代琥珀酰亚胺(17g, 95.5mmol)在 10 分钟内缓慢加入 1L 圆底烧瓶中并搅拌 4 小时。在加入 100ml 硫代硫酸钠水溶液并搅拌 20 分钟后,分离有机层。分离的有机层用 50ml 氯化钠水溶液洗涤然后用无水硫酸镁干燥。过滤溶液,在减压下浓缩,并用氯仿和乙醇重结晶以得到化合物 2 (35.4g, 68.5mmol),收率为 74.9%。MS: $[M+H]^+=517$ 。

[0158] < 制备化合物 3>

[0159] 将化合物 2 (30g, 58.1mmol)、4-氯苯基硼酸(10g, 63.9mmol)、碳酸钾(32.1g, 232.4mmol)、四(三苯基膦)钯(1.4g, 1.2mmol)、300ml 四氢呋喃和 140ml 水放入 500ml 圆底烧瓶中,并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温,分离有机层。将生成的物料在减压下蒸馏浓缩、用四氢呋喃和乙醇重结晶以得到化合物 3 (24.7g, 45.1mmol),收率为 77.6%。MS: $[M+H]^+=548$ 。

[0160] < 制备化合物 4>

[0161] 将化合物 3 (24.7g, 45.1mmol)、苯胺(4.6g, 49.4mmol)、叔丁醇钠(5.6g, 5.83mmol)、双(三叔丁基膦)钯(0.46g, 0.9mmol),和 300ml 二甲苯放入 500ml 圆底烧瓶中,并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温,在其中加入 20g Cellite545 并搅拌 30 分钟。过

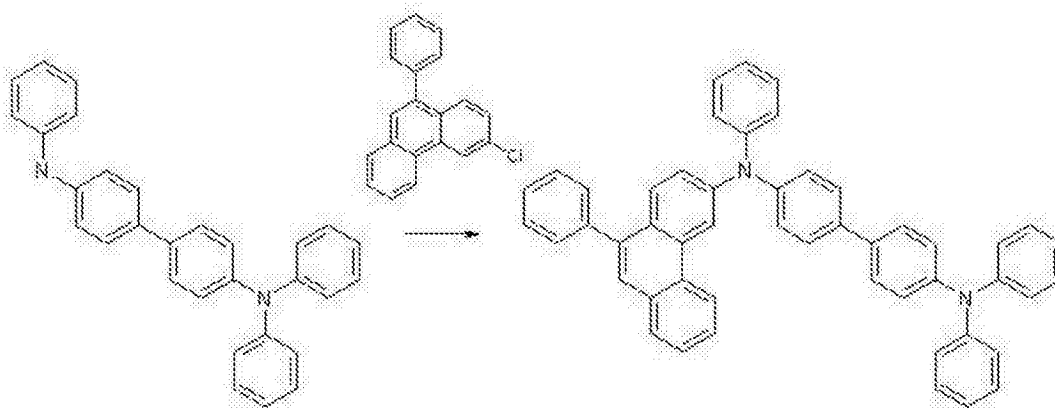
滤反应溶液,并在减压下蒸馏浓缩。用四氢呋喃和乙醇进行重结晶以得到化合物 4(21.8g, 36mmol),收率为 79.9%。MS: $[M+H]^+=605$ 。

[0162] < 制备化学式 2-7 的化合物 >

[0163] 将化合物 4 (10g, 16.5mmol)、制备实施例 1 的化合物 4 (4.8g, 16.6mmol)、叔丁醇钠(2.06g, 21.4mmol)、双(三叔丁基膦)钯(0.17g, 0.33mmol)和 120ml 二甲苯放入 250ml 圆底烧瓶中,并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温,在其中加入 7g Cellite545 并搅拌 30 分钟。过滤反应溶液,并在减压下蒸馏浓缩。进行柱纯化以得到化学式 2-7 (8.3g, 9.7mmol),收率为 58.7%。MS: $[M+H]^+=857$ 。

[0164] < 制备实施例 7>:合成化学式 2-11 的化合物

[0165]



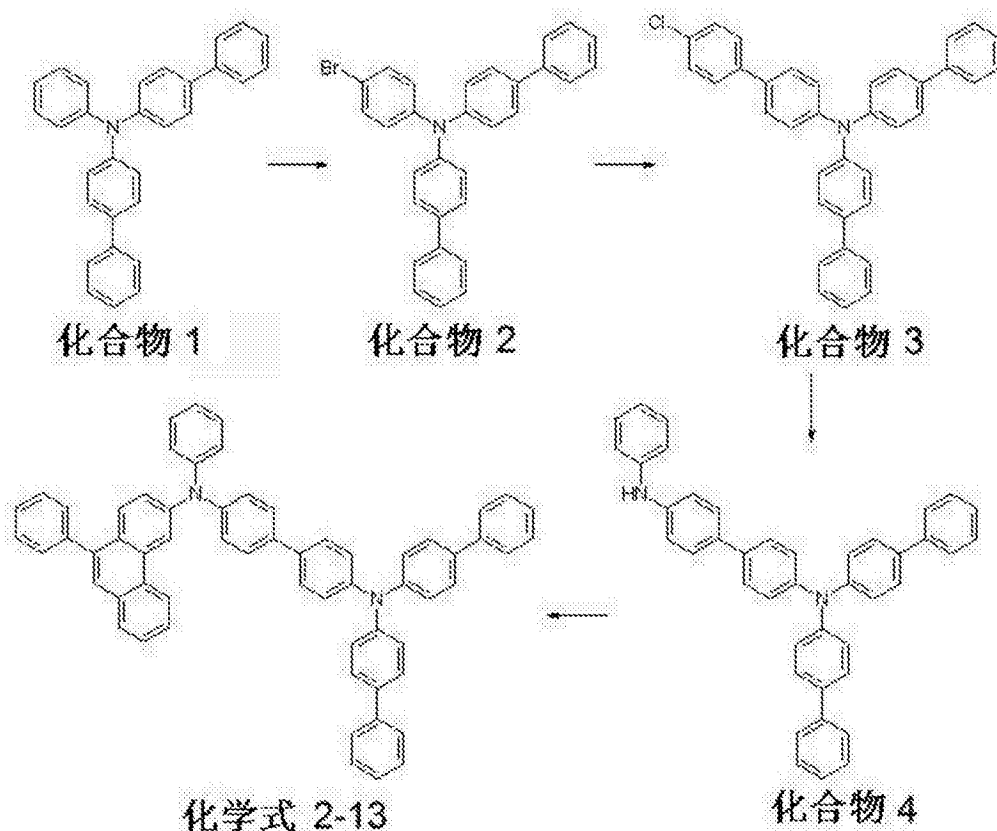
化学式 2-11

[0166] < 制备化学式 2-11 的化合物 >

[0167] 将制备实施例 5 的化合物 2 (10g, 24.2mmol)、制备实施例 3 的化合物 3 (6.6g, 22.9mmol)、叔丁醇钠(2.86g, 29.8mmol),双(三叔丁基膦)钯(0.24g, 0.47mmol)和 120ml 二甲苯放入 250ml 圆底烧瓶中,并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温,在其中加入 7g Cellite545 并搅拌 30 分钟。过滤反应溶液,并在减压下蒸馏浓缩。进行柱纯化以得到化学式 2-11 (8.8g, 13.2mmol),收率为 57.8%。MS: $[M+H]^+=665$ 。

[0168] < 制备实施例 8>:合成化学式 2-13 的化合物

[0169]



[0170] < 制备化合物 1>

[0171] 将苯胺(20g, 214.8mmol)、4-溴联苯(110g, 471.9mmol), 叔丁醇钠(53g, 551.5mmol)、双(三叔基膦)钯(2.2g, 4.3mmol), 和 1400ml 甲苯放入 2L 圆底烧瓶中, 并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温, 在其中加入 100g Cellite545 并搅拌 30 分钟。过滤反应溶液, 并在减压下蒸馏浓缩。用四氢呋喃和乙醇进行重结晶以得到化合物 1 (69.6g, 175.1mmol), 收率为 81.5%。MS: $[M+H]^+=398$ 。

[0172] < 制备化合物 2>

[0173] 将化合物 1 (60g, 150.9mmol) 溶解在 800ml 氯仿中并将 N-溴代琥珀酰亚胺(29g, 162.9mmol)在 10 分钟内缓慢放入 1L 圆底烧瓶中并搅拌 4 小时。在加入 100ml 硫代硫酸钠水溶液并搅拌 20 分钟后, 分离有机层。分离的有机层用 50ml 氯化钠水溶液洗涤然后用无水硫酸镁干燥。过滤溶液, 在减压下浓缩, 并用氯仿和乙醇重结晶以得到化合物 2 (54.4g, 114.2mmol), 收率为 75.7%。MS: $[M+H]^+=477$ 。

[0174] < 制备化合物 3>

[0175] 将化合物 2 (40g, 84mmol)、4-氯苯基硼酸(14.4g, 92.1mmol)、碳酸钾(46.4g, 335.8mmol)、四(三苯基膦)钯(2g, 1.73mmol)、400ml 四氢呋喃和 200ml 水放入 1L 圆底烧瓶中, 并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温, 过滤生成的固体, 依次用 400ml 水和 400ml 乙醇洗涤。过滤出的固体用四氢呋喃和乙醇重结晶以得到化合物 3 (27.7g, 54.5mmol), 收率为 64.9%。MS: $[M+H]^+=508$ 。

[0176] < 制备化合物 4>

[0177] 将化合物 3 (20g, 39.4mmol)、苯胺(4g, 43mmol)、叔丁醇钠(4.9g, 51mmol)、双(三叔基膦)钯(0.4g, 0.78mmol), 和 300ml 二甲苯放入 500ml 圆底烧瓶中, 并在搅拌的同时

回流 8 小时。冷却至常温,在其中加入 20g Cellite545 并搅拌 30 分钟。过滤反应溶液,并在减压下蒸馏浓缩。用四氢呋喃和乙醇进行重结晶以得到化合物 4 (18.6g, 32.9mmol),收率为 83.7%。MS: $[M+H]^+ = 565$ 。

[0178] < 制备化学式 2-13 的化合物 >

[0179] 将化合物 4 (10g, 17.7mmol)、制备实施例 3 的化合物 3 (5.2g, 18mmol)、叔丁醇钠 (2.21g, 23mmol)、双(三叔丁基磷)钯 (0.18g, 0.35mmol) 和 100ml 二甲苯放入 250ml 圆底烧瓶中,并在搅拌的同时回流 8 小时。冷却至常温,过滤生成的固体。将滤出的固体进行柱纯化以得到化学式 2-13 (9.2g, 11.3mmol),收率为 63.6%。MS: $[M+H]^+ = 817$ 。

[0180] < 试验实施例 1>:制备有机发光器件

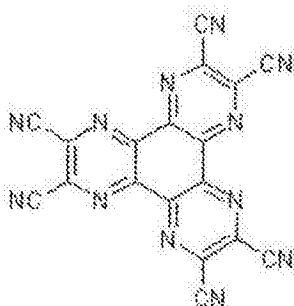
[0181] 将其上施加以有 **800 Å** 厚的 ITO(铟锡氧化物)薄膜的玻璃基材(康宁(corning)7059 玻璃)浸入溶解有洗涤剂的蒸馏水中,并用超声波洗涤。在该情况下,此处所用的洗涤剂为 Fisher Co. 市售的产品而且蒸馏水为通过使用 Millipore Co. 市售的过滤器(Filter)过滤两次的蒸馏水。将 ITO 洗涤 30 分钟,然后用蒸馏水将采用超声波的洗涤重复 2 次,共 10 分钟。用蒸馏水洗涤结束后,使用溶剂(例如异丙醇、丙酮和甲醇)进行超声波洗涤,然后干燥生成的产物并将其输送至等离子清洗机。此外,使用氧等离子来干洗基材 5 分钟,然后将其输送至真空沉积机。

[0182] 以下化学式的化合物六腈六氮杂三亚苯(hexanitride hexaazatriphenylene,下文称作“HAT”)在热真空下以 **50 Å** 的厚度沉积在制成的 ITO 透明电极上以形成薄膜。通过所述薄膜可改善基材与空穴注入层之间的界面性能。随后,在 NPB 以 **850 Å** 的厚度沉积在所述薄膜上以形成空穴传输层后,将化学式 1-3 的化合物以 **350 Å** 的厚度在其上沉积以形成空穴传输和电子阻挡层。随后,通过在 CBP 上掺杂 10wt% 的 Ir (ppy)₃ 来形成 **250 Å** 厚的发光层。在其上形成的 BCP 以 **50 Å** 的厚度作为空穴阻挡层,并且随后,将以下化学式的电子传输层材料以 **300 Å** 的厚度沉积以形成电子传输层。接着,将 **12 Å** 厚的氟化锂(LiF)和 **2000 Å** 厚的铝沉积在电子传输层上以形成阴极。

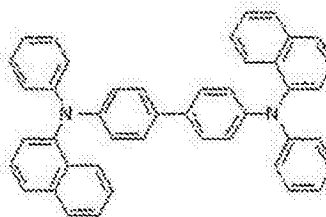
[0183] 在上述过程中,有机材料的沉积速率保持在 **0.3-0.8 Å/秒**。此外,阴极的氟化锂的沉积速率保持在 **0.3 Å/秒**,且铝的沉积速率保持在 **1.5-2.5 Å/秒**。沉积过程中的真空度保持在 1 至 3×10^{-7} 。

[0184]

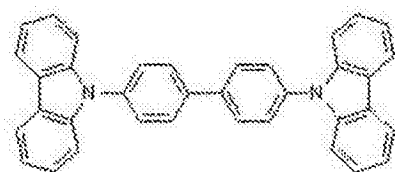
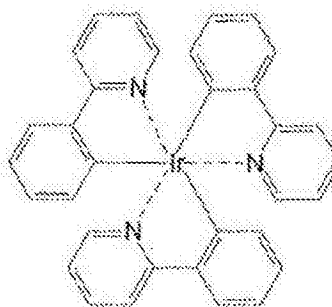
[HAT]



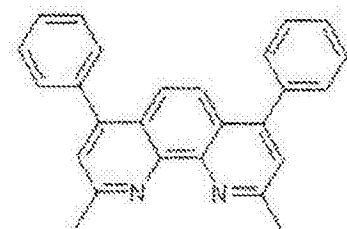
[NPB]



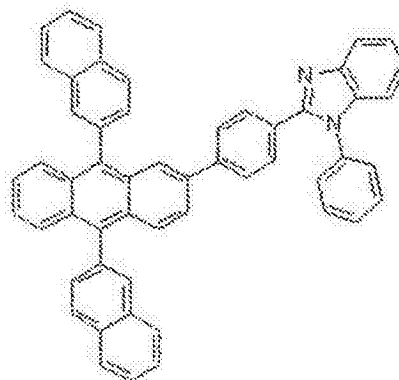
[CBP]

[Ir(ppy)₃]

[BCP]



[电子传输层材料]



[0185] 在制备的器件中,在正向电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的电场为 5.75V ,并且观察到电流效率为 $58.8\text{cd}/\text{A}$ 的谱。如上所述,上述器件的电流效率意指化学式 1-3 的化合物同时用来传输空穴和阻挡电子。

[0186] < 试验实施例 2>:制备有机发光器件

[0187] 制备相同的器件,除了用化学式 1-4 的化合物替代在实施例 1 中用作空穴传输和电子阻挡层的化学式 1-3 的化合物。

[0188] 在制备的器件中,在正向电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的电场为 5.51V ,并且观察到电流效率为 $58.2\text{cd}/\text{A}$ 的谱。

[0189] < 试验实施例 3>:制备有机发光器件

[0190] 制备相同的器件,除了用化学式 1-7 的化合物替代在实施例 1 中用作空穴传输和

电子阻挡层的化学式 1-3 的化合物。

[0191] 在制备的器件中,在正向电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的电场为 5.71V ,并且观察到电流效率为 $59.1\text{cd}/\text{A}$ 的谱。

[0192] < 试验实施例 4> :制备有机发光器件

[0193] 制备相同的器件,除了用化学式 1-8 的化合物替代在实施例 1 中用作空穴传输和电子阻挡层的化学式 1-3 的化合物。

[0194] 在制备的器件中,在正向电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的电场为 5.54V ,并且观察到电流效率为 $57.9\text{cd}/\text{A}$ 的谱。

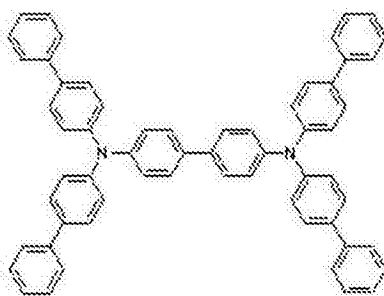
[0195] < 对比实施例 > :制备有机发光器件

[0196] 制备相同的器件,除了用以下化学式 HT1 替代在实施例 1 中用作空穴传输和电子阻挡层的化学式 1-3 的化合物。

[0197] 在制备的器件中,在正向电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 时的电场为 5.41V ,并且观察到电流效率为 $50.8\text{cd}/\text{A}$ 的谱。

[0198]

[HT1]



[0199] 在使用本发明的由化学式 1 代表的化合物制备器件的情况下,可确定表现出了较高的电流效率,这是因为在器件中化学式 1 的化合物同时用来传输空穴和阻挡电子。

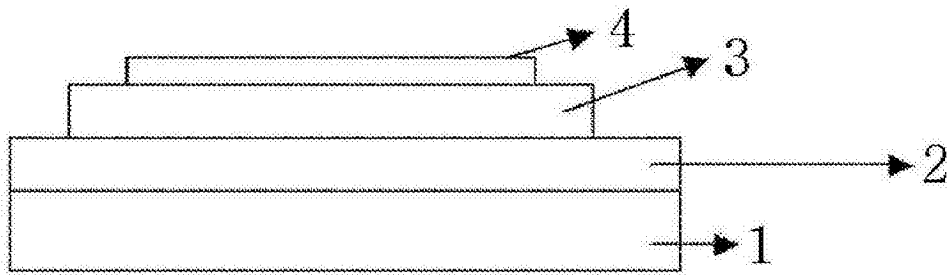


图 1

专利名称(译)	新化合物以及包含该新化合物的有机发光器件		
公开(公告)号	CN103403125B	公开(公告)日	2016-03-23
申请号	CN201280010952.0	申请日	2012-01-17
[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)	株式会社LG化学		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社LG化学		
[标]发明人	洪性佶 金渊焕 朴胎润 张惠荣 张焚在		
发明人	洪性佶 金渊焕 朴胎润 张惠荣 张焚在		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/006 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 H01L51/0051 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/0061 H01L51/0072 H01L51/0074 H01L51/0085 H01L51/5016 H01L51/5056 H05B33/14		
代理人(译)	王媛		
审查员(译)	张慧慧		
优先权	1020110004715 2011-01-17 KR		
其他公开文献	CN103403125A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种新化合物以及包含所述新化合物的有机发光器件。本发明的化合物可注入并传输空穴和电子，并用作有机发光器件中的发光材料。本发明的发光器件在效率、所需的驱动电压和寿命方面呈现优异的性能。

