(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请



(10)申请公布号 CN 103782410 A (43)申请公布日 2014.05.07

(21)申请号 201280043968.1

(22)申请日 2012.09.06

(30) 优先权数据 10-2011-0091943 2011.09.09 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日 2014. 03. 10

(86) PCT国际申请的申请数据 PCT/KR2012/007185 2012.09.06

(87) PCT国际申请的公布数据 W02013/036045 KO 2013.03.14

(71) 申请人 株式会社 LG 化学 地址 韩国首尔

(72) 发明人 许瀞午 朴胎润 张俊起 洪性信

(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 侯婧 钟守期

(51) Int. CI.

H01L 51/54 (2006. 01) *H01L* 51/00 (2006. 01)

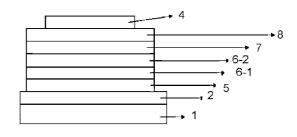
权利要求书6页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

有机发光器件的材料及使用所述材料的有机 发光器件

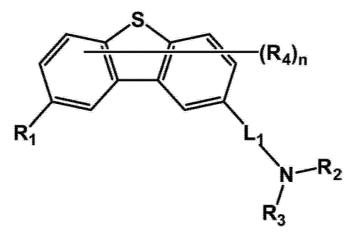
(57) 摘要

本申请提供一种有机发光器件,其包含:由包括化合物的至少一层形成的有机材料层、第一电极、第二电极以及置于第一电极和第二电极之间的发光层,其中在有机材料层内,至少一层包含由化学式(1)表示的化合物,或包含在上述化合物中引入具有热固性或光固性特性的官能团的化合物。



CN 103782410 A

1. 由以下式 1 表示的二苯并噻吩基化合物 [式 1]



其中,

L₁为具有6至40个碳原子的亚芳基;或被烷基取代的亚芴基,

 R_1 为氢;具有 1 至 20 个碳原子的烷基;具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基;或具有 6 至 12 个碳原子的芳基,所述芳基被具有 1 至 20 个碳原子的烷基或具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基取代或未被取代;

R₂和 R₃彼此不同;

R₂为被一个或多个选自以下的取代基团取代或未被取代的苯基:具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷氧基、芴基、腈基和硝基;或被一个或多个选自以下的取代基团取代或未被取代的联苯基:具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷氧基、芴基、腈基和硝基;

R₃为被一个或多个选自以下的取代基团取代或未被取代的三联苯基:具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷氧基、芴基、腈基和硝基;或被一个或多个选自以下的取代基取代或未被取代的四苯基:具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷氧基、芴基、腈基和硝基;或被一个或多个选自以下的取代基取代或未被取代的萘基:具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷基、,

 R_4 为氢;具有 $1 \le 20$ 个碳原子的烷基、或具有 $1 \le 20$ 个碳原子的烷氧基,且可以与毗邻基团形成脂族环、芳族环或稠合杂环,且

- n 是指取代基的数目, 且为 1 至 6 的整数。
- 2. 权利要求 1 的二苯并噻吩基化合物,其中 R_1 为氢 ;或者 R_1 为被具有 1 至 20 个碳原子的烷基取代或未被取代的芳基。
 - 3. 权利要求1的二苯并噻吩基化合物,其中R。为苯基;或联苯基。
 - 4. 权利要求 1 的二苯并噻吩基化合物,其中 R。为三联苯基或四苯基。
- 5. 权利要求 1 的二苯并噻吩基化合物,其中 L_1 为被烷基取代的亚苯基、亚联苯基或亚 芴基。
- 6. 权利要求 1 的二苯并噻吩基化合物,其中 R_2 和 R_3 彼此不同, R_2 为苯基,且 R_3 为三联苯基。

- 7. 权利要求 1 的二苯并噻吩基化合物,其中 R_2 和 R_3 彼此不同, R_2 为联苯基,且 R_3 为三联苯基。
- 8. 权利要求 1 的二苯并噻吩基化合物,其中 R_2 和 R_3 彼此不同, R_2 为苯基,且 R_3 为四苯基。
- 9. 权利要求 1 的二苯并噻吩基化合物,其中 R_2 和 R_3 彼此不同, R_2 为联苯基,且 R_3 为四苯基。
- 10. 权利要求 1 的二苯并噻吩基化合物,其中 L_1 为被烷基取代的亚苯基、亚联苯基或亚 芴基 ; R_1 为氢、或被具有 1 至 20 个碳原子的烷基取代或未被取代的苯基 ; R_2 和 R_3 彼此不同, R_2 为苯基或联苯基,且 R_3 为三联苯基或四苯基。
 - 11. 权利要求 1 的二苯并噻吩基化合物,其中式 1 为以下式 1-1 至 1-8 的任意一个: [式 1-1]

[式1-2]

[式1-3]

[式1-4]

[式1-5]

[式1-6]

[式1-7]

[式1-8]

12. 有机发光器件,其包含:

第一电极,

第二电极,以及

置于第一电极和第二电极之间的有机材料层,该有机材料层由包含发光层的一层或多层形成,

其中有机金属层的一层或多层包含权利要求 1 至 11 任一项的二苯并噻吩基化合物,或包含在所述二苯并噻吩基化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。

- 13. 权利要求 12 的有机发光器件,其中有机材料层包含空穴传输层,且空穴传输层包含所述二苯并噻吩基化合物,或包含在所述二苯并噻吩基化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。
- 14. 权利要求 12 的有机发光器件,其中有机材料层包含分为两层的空穴传输层,并且空穴传输层的至少一层或多层包含所述二苯并噻吩基化合物,或包含在所述二苯并噻吩基化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。
- 15. 权利要求 12 的有机发光器件,其中有机材料层包含第一空穴传输层和第二空穴传输层,第一空穴传输层包含所述二苯并噻吩基化合物,或包含在所述二苯并噻吩基化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物,且第二空穴传输层包含芳族胺化合物。
- 16. 权利要求 15 的有机发光器件,其中第一空穴传输层插入发光层和第二空穴传输层 之间。
 - 17. 权利要求 15 的有机发光器件,其中第一空穴传输层与发光层接触。
- 18. 权利要求 12 的有机发光器件,其中有机材料层包含空穴注入层,且空穴注入层包含所述二苯并噻吩基化合物,或包含在所述化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的二苯并噻吩基化合物。
 - 19. 权利要求 12 的有机发光器件,其中有机材料层包含同时注入和传输空穴的层,并

且该层包含所述二苯并噻吩基化合物,或包含在所述二苯并噻吩基化合物中引入了可热固 化或可光固化官能团的化合物。

- 20. 权利要求 12 的有机发光器件,其中有机材料层包含电子注入和电子传输层,并且该电子注入或电子传输层包含所述二苯并噻吩基化合物,或包含在所述二苯并噻吩基化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。
- 21. 权利要求 12 的有机发光器件,其中有机材料层包含发光层,且该发光层包含所述二苯并噻吩基化合物,或包含在所述二苯并噻吩基化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。
- 22. 权利要求 12 的有机发光器件,其中所述可热固化或可光固化官能团为乙烯基或丙烯酰基。

有机发光器件的材料及使用所述材料的有机发光器件

技术领域

[0001] 本申请要求 2011 年 9 月在韩国知识产权局(KIPO) 提交的第 10-2011-0091943 号韩国专利申请的优先权,其全部公开内容通过引用的方式纳入本说明书中。

[0002] 本发明涉及一种二苯并噻吩基化合物,该化合物能够显著地改善有机发光器件的使用寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性,以及涉及一种有机发光器件,其中所述二苯并噻吩基化合物包含在有机化合物层中。

背景技术

[0003] 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为可见光线的实例。有机发光现象基于以下原理。当有机材料层位于阳极和阴极之间时,如果在两个电极之间施加电压,则电子和空穴分别从阴极和阳极注入到有机材料层中。注入到有机材料层中的电子和空穴重组以形成激子,且激子回落至基态以发射出光。一般而言,利用该原理的有机发光器件可包括阴极、阳极和插入其间的有机材料层,例如,含有空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层。

[0004] 用于有机发光器件中的材料大部分为纯有机材料或有机材料和金属的络合物,且所述材料可根据其目的分类成空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料、电子注入材料等。在这种情况下,具有p型特性的有机材料,即易被氧化且在氧化过程中电化学稳定的有机材料,主要用作空穴注入材料或空穴传输材料。与此同时,具有n型特性的有机材料,即,易被还原且在还原过程中电化学稳定的有机材料,主要用作电子注入材料或电子传输材料。既具有p型又具有n型特性的材料,即在材料被氧化和还原时稳定的材料,优选作为发光层材料,并且具有在激子形成时将激子转化为光的高发光效率的材料是优选的。

[0005] 此外,优选的是,有机发光器件中使用的材料进一步具有以下特性。

[0006] 首先,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。这是由于在有机发光器件中通过电荷的运动产生了焦耳热。近来,由于主要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,故存在难以在需要高电流的有机发光器件中使用 NPB 的问题。

[0007] 其次,为了获得能够在低电压下驱动且具有高效率的有机发光器件,注入到有机发光器件中的空穴或电子应平稳地传输到发光层,并且注入的空穴和电子不应从发光层中释放出来。为此,有机发光器件中使用的材料应具有合适的带隙和合适的 HOMO 或 LUMO 能级。由于通过溶液涂布法 (solution coating method) 制备的目前用作有机发光器件中的空穴传输材料的 PEDOT: PSS的 LUMO 能级相比用作发光层材料的有机材料较低,故难以制造具有高效率和长使用寿命的有机发光器件。

[0008] 此外,有机发光器件中使用的材料具有优异的化学稳定性、电荷迁移率和与电极或毗邻层的界面特性。换言之,有机发光器件中使用的材料应较少因潮湿或氧气而变形。

[0009] 此外,应确保适当的空穴或电子迁移率以平衡有机发光器件中发光层中的空穴和

电子的密度,从而使激子的形成最大化。此外,与含有金属或金属氧化物的电极的界面应利于器件的稳定性。

[0010] 因此,本领域需要开发一种具有上述要求的有机材料。

发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 本发明的目的是提供一种杂环化合物衍生物,该杂环化合物衍生物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、热稳定性等,且具有可以根据取代基来实施有机发光器件中所需的不同角色的化学结构,以及提供一种包括上述杂环化合物衍生物的有机发光器件。

[0013] 技术方案

[0014] 本说明书的一个示例性实施方案提供一种由以下式 1 表示的二苯并噻吩基化合物:

[0015] [式1]

[0016]

$$R_1$$
 R_2
 R_3
 R_4
 R_4

[0017] 其中,

[0018] L₁ 为具有 6 至 40 个碳原子的亚芳基;或被烷基取代的亚芴基,

[0019] R_1 为氢 ;具有 1 至 20 个碳原子的烷基 ;具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基 ;或具有 6 至 12 个碳原子的芳基,所述芳基被具有 1 至 20 个碳原子的烷基或具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基取代或未被取代,

[0020] R。和 R。彼此不同,

[0023] R_4 为氢; 具有 $1 \subseteq 20$ 个碳原子的烷基、或具有 $1 \subseteq 20$ 个碳原子的烷氧基,且可以与毗邻基团形成脂族环、芳族环或稠合杂环,且

[0024] n 是指取代基的数目,且为1至6的整数。

[0025] 本说明书的另一个示例性实施方案提供一种有机发光器件,其包含:第一电极、第二电极以及置于第一电极和第二电极之间的有机材料层,该有机材料层由包含发光层的一层或多层形成,其中有机材料层的一层或多层包含式1的二苯并噻吩基化合物,或包含在所述二苯并噻吩基化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。

[0026] 有利效果

[0027] 本说明书的化合物可用作有机材料层材料,特别是,可用作有机发光器件中的空穴注入材料和/或空穴传输材料,且在所述化合物用于有机发光器件中的情况下,器件的驱动电压降低、发光效率改善,并且器件的使用寿命特性由于所述化合物的热稳定性而得以改善。

附图说明

[0028] 图 1 示出了一个有机发光器件的实例,其包含:衬底 1、阳极 2、发光层 3 和阴极 4。 [0029] 图 2 示出了一个有机发光二极管的实例,其包含:衬底 1、阳极 2、空穴注入层 5、空穴传输层 6、发光层 7、电子传输层 8 和阴极 4。

[0030] 图 3 示出了一个有机发光器件的实例,其中依次层叠衬底 1、阳极 2、空穴注入层 5、空穴传输层 6-1(不包含由式 1 表示的化合物)、空穴传输层 6-2(包含由式 1 表示的化合物)、发光层 7、电子传输层 8 和阴极 4。

具体实施方式

[0031] 本说明书提供一种由下式 1 表示的二苯并噻吩基化合物。

[0032] 此外,本说明书提供一种有机发光器件,其包含:第一电极、第二电极以及置于第一电极和第二电极之间的有机材料层,该有机材料层由包含发光层的一层或多层形成,其中有机材料层的一层或多层包含式1的二苯并噻吩基化合物,或包含在所述二苯并噻吩基化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。

[0033] 以下将描述取代基的实例,但并不限于此。

[0034] 在本说明书中,烷基可为直链或支链,且具有1至20个碳原子。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、庚基等,但并不限于此。

[0035] 在本说明书中,烯基可为直链或支链,且具有2至20个碳原子。其具体实例优选包括被芳基取代的烯基,例如均二苯乙烯基(stylbenyl)和苯乙烯基,但并不限于此。

[0036] 在本说明书中,烷氧基可为直链或支链,且具有1至20个碳原子。

[0037] 在本说明书中,式 1 的芳基 R_1 可为单环型或多环型,且具有 6 至 12 个碳原子。芳基的具体实例包括单环芳族化合物,例如苯基、联苯基和三苯基,以及多环芳族化合物,例如萘基,但并不限于此。

[0038] 在本说明书中,式1的亚芳基和亚芴基L,分别为芳基和芴基的二价基团。

[0039] 在本说明书中,亚芳基 L₁ 的芳基可以为单环型或多环型,并且对其碳原子数目没有特别限制,但优选 6 至 60。芳基的具体实例包括单环芳族化合物,例如苯基、联苯基、三苯

基(triphenyl group)、三联苯基(terphenyl group)和芪基;多环芳族化合物,例如萘基、联萘基、蒽基、菲基、芘基、芘基、并四苯基、crycenyl、芴基、苊基(acenaphthacenyl)、三亚苯基(trihenylene)和荧蒽基(fluoranthene group)等,但并不限于此。

[0040] 在本说明书中, 芴基具有其中两个环状有机化合物通过一个原子连接的结构, 其实例包含

[0041] 等。

[0042] 在本说明书中, 芴基包含打开的芴基结构, 打开的芴基具有其中两个两个环状化合物通过一个原子相连且一个环状化合物的连接断裂的结构, 其实例包含

[0043] 等。

[0044] 在本说明书的一个示例性实施方案中, L, 为被烷基取代的亚芳基或亚芴基。

[0045] 在一个示例性实施方案中, L. 为被烷基取代的亚苯基、亚联苯基或亚芴基。

[0046] 在另一个示例性实施方案中, L, 为亚苯基基团。

[0047] 在另一个示例性实施方案中, L, 为亚联苯基基团。

[0048] 在另一个示例性实施方案中, L, 为被甲基取代的亚芴基。

[0049] 在另一个示例性实施方案中, R_1 为氢;具有 1 至 20 个碳原子的烷基;具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基;或被具有 1 至 20 个碳原子的烷基或具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基取代或未被取代的芳基。

[0050] 在一个示例性实施方案中, R_1 为氢,或被具有 $1 \le 20$ 个碳原子的烷基取代或未被取代的苯基。

[0051] 在另一个示例性实施方案中,R₁为氢。

[0052] 在一个示例性实施方案中,R₁为苯基或联苯基。

[0053] 在另一个实施例中, R, 为被烷基取代的苯基,或被烷基取代的联苯基。

[0054] 在另一个实施例中, R₁ 为被甲基取代的苯基,或被甲基取代的联苯基。

[0055] 在另一个实施例中,R,为苯基。

[0056] 在本说明书的示例性实施方案中, R_1 为被具有 1 至 20 个碳原子的烷基或具有 1 至 20 个碳原子的烷氧基取代或未被取代的芳基。在其中 R_1 为被芳胺基取代的芳基的情况中,化合物的总平面的表面特性过度降低而使结晶容易,因此,难以形成稳定的无定形层,且二苯并噻吩对所连接胺基的供电子效应由于所加入的胺基而减半。因此,难以预测向发光层有效地注入和 / 或传输空穴。

[0057] 在另一个示例性实施方案中, R₄ 为氢。

[0058] 在另一个示例性实施方案中, R₂和 R₃彼此不同。

[0059] 在另一个示例性实施方案中, R₂ 为被一个或多个选自以下的取代基团取代或未被取代的苯基:具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷氧基、芴基、腈基和硝基;或被一个或多个选自以下的取代基团取代或未被取代的联苯基:具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子

的烷氧基、芴基、腈基和硝基。

[0060] 在示例性实施方案中, R。为联苯基。

[0061] 在另一个示例性实施方案中, R。为苯基。

[0062] 在另一个示例性实施方案中, R₃ 为被一个或多个选自以下的取代基团取代或未被取代的三联苯基:具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷氧基、芴基、腈基和硝基;被一个或多个选自以下的取代基取代或未被取代的四苯基:具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷氧基、芴基、腈基和硝基;或被一个或多个选自以下的取代基取代或未被取代的萘基:具有1至20个碳原子的烷基、具有1至20个碳原子的烷氧基、芴基、腈基和硝基。

[0063] 在另一个示例性实施方案中, R。为三联苯基。

[0064] 在另一个示例性实施方案中, R₃ 为四苯基。

[0065] 在另一个示例性实施方案中, R₂和 R₃彼此不同, R₂为苯基, 且 R₃为三联苯基。

[0066] 在另一个示例性实施方案中, R_2 和 R_3 彼此不同, R_2 为联苯基,且 R_3 为三联苯基。

[0067] 在另一个示例性实施方案中, R₂和 R₃彼此不同, R₂为苯基, 且 R₃为四苯基。

[0068] 在另一个示例性实施方案中, R₂和 R₃彼此不同, R₂为联苯基, 且 R₃为四苯基。

[0069] 在另一个示例性实施方案中, L_1 为被烷基取代的亚苯基、亚联苯基或亚芴基, R_1 为氢、或被具有 1 至 20 个碳原子的烷基取代或未被取代的苯基, R_2 和 R_3 彼此不同, R_2 为苯基或联苯基,且 R_3 为三联苯基或四苯基。

[0070] 在二苯并噻吩基化合物中,式1为以下式1-1至1-8中的任意一个。

[0071] 「式 1-1]

[0072]

[0073] [式 1-2]

[0074]

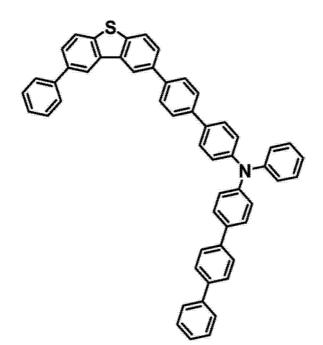
[0075] [式1-3]

[0076]

[0077] [式1-4]

[0078]

[0079] [式 1-5] [0080]



[0081] [式 1-6] [0082]

[0083] [式1-7]

[0084]

[0085] [式1-8]

[0086]

[0087] 在下文中,将具体地阐述本说明书。

[0088] 式1的二苯并噻吩基化合物通过在取代或未取代的二苯并噻吩上取代 L₁ 来产生中间体。此后,通过在该中间体上取代 -NR₂R₂的方法制备所述化合物。

[0089] 化合物的共轭长度与能量带隙具有密切的关系。具体而言,能量带隙随着化合物的共轭长度增加而降低。如上所述,由于式1化合物的核包含有限的共轭,则核具有高能量带隙。

[0091] 此外,通过将多种取代基引入上述核心结构可合成出具有所引入取代基的固有特性的化合物。例如,通过将用于制造有机发光器件的空穴注入层材料、空穴传输层材料、发光层材料和电子传输层材料中使用的取代基引入核心结构,可合成出满足各个有机材料层所需条件的材料。

[0092] 由于式1的化合物包含通过亚芳基连接至核心结构的胺结构,则化合物可具有适当的能级作为有机发光器件中的空穴注入和/或空穴传输材料。在本说明书中,通过根据式1化合物中的取代基选择具有适当能级的化合物并在有机发光器件中使用该化合物来实现具有低驱动电压和高发光效率的器件。

[0093] 此外,可以精确地控制能量带隙,可以改进有机材料之间的界面特性,并且通过将 多种取代基引入核心结构可以使材料应用于多种目的。

[0094] 此外,可以精确地控制 HOMO 和 LUMO 能级以及能量带隙,可以改进有机材料之间的界面特性,并且可将材料应用于多种目的。

[0095] 与此同时,由于式1的化合物具有高的玻璃化转变温度(Tg),故热稳定性优异。热

稳定性的提高是提供给器件驱动稳定性和长使用寿命的重要参数。

[0096] 此外,在式 1 中,在下述二苯并噻吩结构中 L_1 连接至二苯并噻吩第 11 位置的情况中,对连接的胺基团的供电子效应高于其中 L_1 连接至靠近二苯并噻吩硫元素的第 13 位置的情况,以使可以提高在发光层中的空穴注入和传输效率,从而确保在电压和效率方面更好的性能。

[0097]

[0098] 此外,在式 1 中,如果 R_2 和 R_3 彼此不同,则分子的不对称性较其中 R_2 和 R_3 彼此相同的情况最大化,从而提高分子的极性。无论 HOMO 能级大小,分子极性的增加都提高了对发光层的空穴注入效率,因此可制备出低电压器件。由分子电负性的计算可确定出极性的增加。

[0099] 此外,本说明书的示例性实施方案提供一种有机发光器件,其包含:第一电极、第二电极以及置于第一电极和第二电极之间的有机材料层,该有机材料层由包含发光层的一层或多层形成,其中有机材料层的一层或多层包含式1的化合物,或包含在该化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。

[0100] 本说明书的化合物可用作空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料、电子注入材料等,且更优选的是,所述化合物可用作本说明书中有机发光器件中的空穴传输材料。

[0101] 本说明书的有机发光器件的有机材料层可具有单层结构,或其中两个以上有机材料层层叠的多层结构。例如,本说明书的有机发光器件可具有这样一种结构,其包含: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。然而,有机发光器件的结构并不限于此,但可包含较少数量的有机材料层。

[0102] 在本说明书的有机发光器件的示例性实施方案中,有机发光器件可具有图 1 和 2 中的所示结构,但并不限于此。

[0103] 图 1 说明了一种有机发光器件的结构,其中在衬底 1 上依次层叠阳极 2、发光层 3 和阴极 4。在上述结构中,发光层 3 可包含所述化合物。

[0104] 图 2 说明了一种有机发光器件的结构,其中依次层叠衬底 1、阳极 2、空穴注入层 5、空穴传输层 6、发光层 7、电子传输层 8 和阴极 4。在上述结构中,所述化合物可包含在空穴注入层 5、空穴传输层 6、发光层 7 和电子传输层 8 的一层或多层中。

[0105] 本说明书的示例性实施方案提供一种有机发光器件,其中有机材料层包含空穴传输层,且空穴传输层包含二苯并噻吩基化合物,或包含在二苯并噻吩基化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。

[0106] 本说明书的示例性实施方案体提供一种有机发光器件,其中有机材料层包含分为两层的空穴传输层,并且空穴传输层的至少一层或多层包含由式1表示的化合物,或包含在由式1表示的化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。

[0107] 在另一个示例性实施方案中,有机材料层包含第一空穴传输层和第二空穴传输

层,第一空穴传输层包含二苯并噻吩基化合物,或包含在二苯并噻吩基化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物,且第二空穴传输层采用芳族胺化合物。一元胺、二元胺、三元胺和四元胺作为芳族胺化合物使用。芳族胺化合物的具体实例包括 4,4'- 双 $[N-(1- 萘基)-N- 苯基- 氨基]- 联苯基 <math>(\alpha-NPD)$ 、4,4'- 双)[N-(3- 甲基苯基)-N- 苯基- 氨基]- 联苯基 (TPD)、4,4',4''- = [N-(3- 甲基苯基)-N- 苯基- 氨基]- 三苯胺 <math>(TDATA)、4,4',4''- = [N-(3- 甲基苯基)-N- 苯基- 氨基]- 三苯胺 <math>(MTDATA) 等,但并不限于此。

[0108] 在本说明书中,在其中有机发光器件包含两层以上空穴传输层的情况下,通过使用具有宽能隙的主体材料来形成发光层,主体材料的电离势(IP)和空穴注入和空穴传输层之间的电离势(IP)之间的差值增大,使得难以向发光层注入和传输空穴,从而提高驱动电压来获得足够亮度。在该情况下,通过使用式1化合物而邻近发光层引入空穴传输辅助层,即第一空穴传输层,空穴可容易地传输至发光层,从而降低驱动电压。此外,由于包含式1化合物的第一空穴传输层可被设计成具有高于主体材料的LUMO和三重态能量值,故第一空穴传输层阻止由发光层提供空穴和激子,从而改善器件效率和使用寿命的特性。

[0109] 另一个示例性实施方案提供有机发光器件,其中第二空穴传输层插入阳极和第一空穴传输层之间。

[0110] 另一个示例性实施方案提供有机发光器件,其中第一空穴传输层插入发光层和第二空穴传输层之间。

[0111] 另一个示例性实施方案提供有机发光器件,其中第一空穴传输层与发光层接触。

[0112] 在其中第一空穴传输层——包含由式1表示的二苯并噻吩基化合物或包含在二苯并噻吩基化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物——与发光层接触的情况中,由第一电极提供的空穴有效地迁移至发光层,如果控制空穴传输层中二苯并噻吩基化合物的比例,则可提高激子在发光层中产生的概率,并且可控制激子使得产生的激子均匀散布于整个发光层。在该情况下,激子不会促成发光,而是提供给毗邻的电子传输层以降低发光消失(extinction)的概率,从而改善发光效率,并且由于激子向一侧的偏置,可以起到防止发光层中预定部分加速老化的作用,从而实现具有改进的使用寿命的有机发光器件。

[0113] 图 3 说明了一种有机发光器件的结构,其中依次层叠衬底 1、阳极 2、空穴注入层 5、未包含由式 1 表示的化合物的空穴传输层 6-1、包含由式 1 表示的化合物的空穴传输层 6-2、发光层 7、电子传输层 8 和阴极 4。

[0114] 另一个示例性实施方案提供有机发光器件,其中有机材料层包含空穴注入层,且空穴注入层包含所述化合物,或包含在所述化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。

[0115] 另一个示例性实施方案提供有机发光器件,其中有机材料层包含同时注入和传输空穴的层,并且该层包含所述化合物,或包含在所述化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。

[0116] 另一个示例性实施方案提供有机发光器件,其中有机材料层包含电子注入和电子传输层,并且该电子注入或电子传输层包含所述化合物,或包含在所述化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。

[0117] 另一个示例性实施方案提供有机发光器件,其中有机材料层包含发光层,且该发

光层包含所述化合物,或包含在所述化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物。

[0118] 此外,在制备有机发光器件时,式1的化合物可通过真空沉积法(vacuum deposition method)和溶液涂布法而形成有机材料层。本文中,溶液涂布法是指旋涂、浸涂、喷墨印刷、丝网印刷、喷雾法、辊涂法等,但并不限于此。

[0119] 在本说明书的有机发光器件中,可将在式1化合物中引入了可热固化或可光固化官能团的化合物代替式1化合物使用。所述化合物可通过以下方法形成有机材料层:当制造器件时通过溶液涂布法形成薄膜,并随后在保持式1化合物的基本物理特性的同时固化该薄膜。

[0120] 如上所述,公开号为 2003-0044518 的美国专利申请、公开号为 1146574A2 的欧洲 专利申请等记载了,在制备有机发光器件的过程中通过将可固化官能团引入有机材料而形成有机材料层、通过溶液涂布法形成有机材料薄膜以及固化薄膜的方法。

[0121] 上述文件记载了在通过上述方法使用具有可热固化或可光固化乙烯基或丙烯酰基材料形成有机材料层而制备有机发光器件的情况中,通过溶液涂布法可制备出具有多层结构的有机发光器件,并且可制备出具有低电压和高亮度的有机发光器件。上述工作原理同样可适用于本说明书的化合物。

[0122] 在本说明书中,可热固化或可光固化官能团可以为乙烯基、丙烯酰基等。

[0123] 本说明书的有机发光器件可以通过本领域已知的材料和方法制备,除了有机材料层的一层或多层包含本说明书的化合物,即式1的化合物。

[0124] 例如,本说明书的有机发光器件可通过在衬底上依次层叠第一电极、有机材料层和第二电极来制备。在此情况下,有机发光器件可通过以下方法制备:通过使用 PVD(物理气相沉积)法例如溅射法(sputtering method)或电子束蒸发(e-beam evaporation),在衬底上沉积金属或具有导电性的金属氧化物或其合金而形成阳极;在阳极上形成有机材料层,其包含空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层;并随后在有机材料层上沉积能够用作阴极的材料。除了该方法之外,有机发光器件还可通过在衬底上依次沉积阴极材料、有机材料层和阳极材料而制备。

[0125] 此外,在制备有机发光器件时,式1的化合物可通过真空沉积法和溶液涂布法而形成有机材料层。在本文中,溶液涂布法意指旋涂、浸涂、刮刀涂布、喷墨印刷、丝网印刷、喷雾法、辊涂法等,但并不限于此。

[0126] 在本说明书的示例性实施方案中,第一电极可以是阳极,且第二电极可以是阴极。

[0127] 在另一个示例性实施方案中,第一电极可以是阴极,且第二电极可以是阳极。

[0128] 优选的是,一般而言,阳极材料为一种具有大的功函数从而顺利地进行空穴注入至有机材料层的材料。能够用于本说明书的阳极材料的具体实例包含金属,例如钒、铬、铜、锌和金,或其合金;金属氧化物,例如氧化锌、氧化铟、铟锡氧化物(ITO)和铟锌氧化物(IZO);金属和氧化物的结合物,例如 ZnO:A1 或 $SnO_2:Sb$; 导电聚合物,例如,聚(3-甲基噻吩)、聚[3,4-(亚乙基-1,2-二氧基)噻吩](PEDOT)、聚吡咯和聚苯胺等,但并不限于此。

[0129] 优选的是,一般而言,阴极材料为一种具有小的功函数从而顺利地进行电子注入至有机材料层的材料。阴极材料的具体实例包括,金属,例如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、银、银、银和铅、或它们的合金;

[0130] 多层结构材料,例如 LiF / Al 或 LiO₂ / Al 等,但并不限于此。

[0131] 空穴注入材料是一种能够在低电压下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)优选为介于阳极材料的功函数与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、低聚噻吩、芳基胺系有机材料、六氮杂三亚苯基六腈系有机材料、喹吖啶酮系有机材料、花系有机材料、蒽醌、聚苯胺、聚噻吩基导电聚合物等,但并不限于此。

[0132] 空穴传输材料是一种能够接收来自阳极或空穴注入层的空穴并将空穴传输至发光层的材料,且优选为具有较大的空穴迁移率的材料。其具体实例包括芳基胺系有机材料、导电聚合物,其中同时存在共轭部分和非共轭部分的嵌段共聚物等,但并不限于此。

[0133] 发光材料是一种能够接收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域内发光的材料,且优选为具有优异的荧光或磷光的光子效率的材料。其具体的实例包含 8- 羟基 - 喹啉铝络合物 (Alq₃);咔唑系化合物;二聚苯乙烯基化合物;BAlq;10- 羟基苯并喹啉 - 金属化合物;苯并噁唑、苯并噻唑和苯并咪唑系化合物;聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)系聚合物;螺环化合物;聚芴、lubrene等,但并不限于此。

[0134] 电子传输材料是一种能够良好地接收来自阴极的电子并将电子传输至发光层的材料,且优选为具有较大的电子迁移率的材料。其具体实例包括,8-羟基喹啉铝络合物;含有 Alq。的络合物;有机自由基化合物;羟基黄酮金属络合物等,但并不限于此。

[0135] 本说明书的有机发光器件根据所用材料可以为顶部发光型、底部发光型或双面发光型。

[0136] 本说明书的化合物可以通过类似于应用于有机发光器件的原理而应用于有机电子器件,例如有机太阳能电池、有机光电导体和有机晶体管。

[0137] 本发明的实施方式

[0138] 将通过以下实施例和对比实施例更详细地阐述合成式 1 表示的有机化合物的方法和使用所述有机化合物制造有机发光器件的方法。然而,这些实施例旨在说明本发明而不解释为限制本发明。

[0139] 〈实施例〉

[0140] 〈合成实施例 1〉制备式 1-1 表示的化合物

[0141] [式 1A]

[0142]

[0143] [式 1A] [式 1-1]

[0144]

[0145] (1) 制备式 1A

[0146] 将 2- 溴二苯并噻吩(30g,114mmo1)、4- 氯苯基硼酸(19. 6g,125mmo1)、和碳酸钾 (K_2CO_3) (39. 4g,285mmo1)溶解在四氢呋喃(THF)(300mL)和 $H_2O(100m1)$ 中并加热至 $50 \, ^{\circ} \! ^{\circ} \! ^{\circ}$ 向其中加入四(三苯基膦)钯($Pd(PPh_3)_4$)(1. 3g,1. 14mmo1),并随后回流 12 小时。冷却至常温后,移除水层。向有机层加入硫酸镁 $(MgSO_4)$ 后,进行过滤。浓缩后,通过柱色谱进行提纯以获得式 1A(20g,产率为 $60 \, ^{\circ} \! ^{\circ}$)。

[0147] $MS : [M+H]^+=294$

[0148] (3)制备式 1-1

[0149] 将式 1A(10g, 33.9 mmo1)、苯基-三联苯胺 $(N-\overline{X}) = -[1,1]':4',1''-==$ 联苯基]-4- 胺)(11.4g, 35.6 mmmo1)、NaOtBu(4.2g, 44.1 mmo1) 和二甲苯 (100 ml) 混合,并随后加热至 100 C。向其中加入二 [=-叔丁基) 膦] 钯 $(Pd(p-t-Bu_3)_2)(170 \text{mg}, 0.34 \text{mmo1})$,并随后回流 48 小时。冷却至常温后,通过柱色谱进行提纯。干燥后,获得式 1-1(6g, 31%)。

[0150] $MS : [M+H]^+=580$

[0151] 〈合成实施例 2〉制备式 1-2 表示的化合物

[0152] [式 1B]

[0153]

[0155]

[0156] (1) 制备式 1B

[0157] 进行与制备合成实施例 1 的化合物 1A 的相同方法获得式 1B(25g, 产率为 59%),除了使用化合物 4- 氯联苯基硼酸 (25g, 125mmo1) 替代化合物 4- 氯苯基硼酸。

[0158] $MS : [M+H]^+=371$

[0159] (2) 制备式 1-2

[0160] 将式 1B(10g, 27mmo1)、苯基-三联苯胺 (N- 苯基-[1,1 ':4 ',1 "-三联苯基]-4- 胺)(9. 1g, 28. 4mmmo1)、NaOtBu (3. 4g, 35. 1mmo1) 和二甲苯 (100m1) 混合,并随后加热至 $100 \, \mathbb{C}$ 。向其中加入二 [(三-叔丁基)膦] 钯 ($Pd(p-t-Bu_3)_2$) (138mg,0. 27mmo1),并随后回流 48 小时。冷却至常温后,通过柱色谱进行提纯。干燥后,获得式 1-2 (7. 3g, 41%)。

[0161] $MS : [M+H]^+=656$

[0162] 〈合成实施例 3〉制备式 1-3 表示的化合物

[0163]

[式1C]

[0164]

[0165] [式1C]

[式1-3]

[0166]

[0167] (1)制备式 1C

[0169] $MS : [M+H]^+=455$

[0170] (2) 制备式 1-3

[0171] 进行与制备合成实施例 1 的化合物 1-1 的相同方法获得式 1-3(7g, 46%),除了使用化合物 1C(10g, 22mmo1) 替代化合物 1A。

[0172] $MS : [M+H]^+=695$

[0173] 〈合成实施例 4〉制备式 1-4 表示的化合物

[0174] [式 1A]

[式1D]

[0175]

$$[\pm 1D]$$

B(OH)₂

B(OH)₂

CI

 $[\pm 1-4]$

[0176] [0177]

[0178] (1) 制备式 1D

[0179] 将化合物 1A(30g,102mmo1) 加入包括 1L 二氯甲烷的烧瓶并随后在其中溶解,之后,将其中溴(5.26m1,102mmo1) 稀释在 400m1 二氯甲烷中的溶液缓慢滴加入烧瓶中并搅拌 12小时。在完成反应后,用饱和的碳酸氢钠水溶液洗涤烧瓶中含有的反应溶液,并从烧瓶中分离有机层,经无水硫酸镁干燥,并过滤。浓缩滤液,通过二氯甲烷和乙醇重结晶以获得白色固体化合物(15.2g,40%)。

[0180] 将该化合物与苯基硼酸 (5.5g,44.8mmo1) 和碳酸钾 (K2CO₃) (16.9g,122mmo1) 一起溶解于四氢呋喃 (THF) (400m1) 和 150ml 水中,并加热至 90 °C。向其中加入四 (三苯基膦) 钯 (Pd (PPh₃)₄) (0.94g,0.81mmo1),并随后回流 12 小时。冷却至常温后,移除水层。向有机层加入硫酸镁 (MgSO₄) 后,进行过滤。浓缩后,通过柱色谱进行提纯以获得式 1D (8g,产率 51%)。

[0181] MS: $[M+H]^+=371$

[0182] (2) 制备式 1-4

[0183] 进行与制备合成实施例 1 的化合物 1-1 的相同方法获得式 1-4(9.75g,55%),除了使用化合物 1D(10g,27mmo1) 替代化合物 1A。

[0184] $MS : [M+H]^+=656$

[0185] 〈合成实施例 5〉制备式 1-7 表示的化合物

[0186] [式 1A]

[式1-7]

[0187]

[0188] (1) 制备式 1-7

[0189] 进行与制备合成实施例 1 的化合物 1-1 的相同方法获得式 1-7 (8. 9g, 40%),除了使用化合物联苯基 - 三联苯胺 (N- 联苯基 -[1,1':4',1"- 三联苯基]-4- 胺) (14. <math>1g, 35. 6mmo1) 替代化合物苯基 - 三联苯胺 (N- 苯基 -[1,1':4',1"- 三联苯基]-4- 胺)。

[0190] $MS : [M+H]^+=656$

[0191] 〈合成实施例 6〉制备式 1-8 表示的化合物

[0192] [式 1A]

[式1-8]

[0193]

[0194] (1) 制备式 1-8

[0195] 进行与制备合成实施例 1 的化合物 1-1 的相同方法获得式化合物 1-8(10g, 45%),除了使用化合物苯基-四苯胺 (N-苯基-[1,1':4',1''-四苯基]-4-胺)(14.1g, 35.6mmo1)替代化合物苯基-三联苯胺 (N-苯基-[1,1':4',1''-三联苯基]-4-胺)。

[0196] MS: $[M+H]^+=656$

[0197] 〈实施例 1〉

[0198] 将其上施有**1000 Å**厚的薄膜 ITO(氧化铟锡)的玻璃衬底(康宁(Coring)7059 玻璃)加入其中溶解有分散剂的蒸馏水中,并用超声波洗涤。这里使用的洗涤剂为由 Fisher Co. 商购的产品,且蒸馏水为通过使用由 Millipore Co. 商购的过滤器过滤两次的蒸馏水。将 ITO 洗涤 30 分钟,然后使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,依次使用异丙醇、丙酮和甲醇溶剂进行超声波洗涤,再进行干燥。

[0199] 通过加热将六氮杂三亚苯基六腈以**500 Å**的厚度真空沉积在制成的 ITO 透明电极上以形成空穴注入层。在其上真空沉积式 1-1 **(400 Å)**,其为传输空穴且在合成实施例 1 中合成的材料,然后,将主体材料 H1 和掺杂剂 D1 化合物以**300 Å**的厚度真空沉积成发光层。此后,通过加热将 E1 化合物**(300 Å)**依次真空沉积成电子注入层和传输层。随后将 **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,从而制备有机发光器件。

[0200] 在上述过程中,有机材料的沉积速度保持在1 \AA / 秒,氟化锂的沉积速度保持在0.2 Å / 秒,且铝的沉积速度保持在 $3 \Xi 7 \AA$ / 秒。

[0201] [六氮杂三亚苯基六腈] [HT1]

[0202]

[0209] 〈实施例 2>

[0210] 进行与实施例 1 相同的实验,除了使用式 1-2 替代合成实施例 1 中合成的式 1-1 作为空穴传输层。

[0211] 〈实施例 3>

[0212] 进行与实施例 1 相同的实验,除了使用式 1-3 替代合成实施例 1 中合成的式 1-1

作为空穴传输层。

[0213] 〈实施例 4〉

[0214] 进行与实施例 1 相同的实验,除了使用式 1-5 替代合成实施例 1 中合成的式 1-1 作为空穴传输层。

[0215] 〈实施例 5>

[0216] 进行与实施例 1 相同的实验,除了使用式 1-7 替代合成实施例 1 中合成的式 1-1 作为空穴传输层。

[0217] 〈实施例 6>

[0218] 进行与实施例 1 相同的实验,除了使用式 1-8 替代合成实施例 1 中合成的式 1-1 作为空穴传输层。

[0219] 〈对比实施例 1〉

[0220] 进行与实施例 1 相同的实验,除了使用 HT1 替代合成实施例中合成的式 1-1 作为空穴传输层。

[0221] 〈对比实施例 2〉

[0222] 进行与实施例 1 相同的实验,除了使用 NPB 替代合成实施例中合成的式 1-1 作为空穴传输层。

[0223] 〈对比实施例 3〉

[0224] 进行与实施例 1 相同的实验,除了使用 HT2 替代合成实施例中合成的式 1-1 作为空穴传输层。

[0225] 〈对比实施例 4〉

[0226] 进行与实施例 1 相同的实验,除了使用 HT3 替代合成实施例中合成的式 1-1 作为空穴传输层。

[0227] 如实施例 $1 \subseteq 6$ 和对比实施例 $1 \subseteq 4$,通过使用各个化合物作为空穴传输层材料制备的有机发光器件的测试结果列于表 1 中。

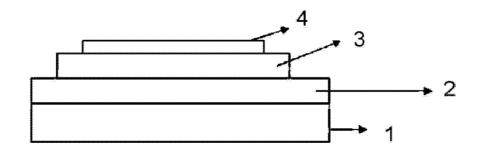
[0228] 「表 1]

	实验实施例 50 mA/cm ²	HTL 材料	电压 (V)	电流效率 (cd/A)
1 1 1 2 2 2 2 2 2 1	对比实施例1	HT1	6.25	5.98
	对比实施例2	NPB	6.21	5.87
	对比实施例3	НТ2	6.42	6.07
[0229]	对比实施例4	НТ3	7.11	6.53
	实施例1	式1-1	6.02	7.02
	实施例2	式1-2	6.10	7.05
	实施例3	式1-3	6.01	7.05
	实施例4	式1-5	6.04	7.02
	实施例5	式1-7	6.05	7.06
	实施例6	式1-8	6.02	7.01

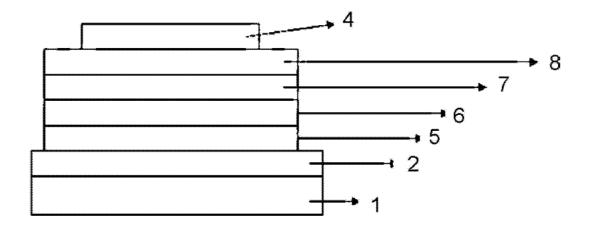
[0230] 如表 1 中所示,在通过使用本说明书的化合物作为空穴传输层材料制备的有机发光器件的情况下,效率、驱动电压和稳定性与其中使用己知材料的情况相比是优异的。

[0231] 此外,如表 1 中所示,在通过使用本说明书的化合物作为空穴传输层材料制备的有机发光器件的情况下,可提高对发光层的空穴注入效率,使得低电压是可行的,且效率较其中 R2 和 R3 相同的情况是优异的。

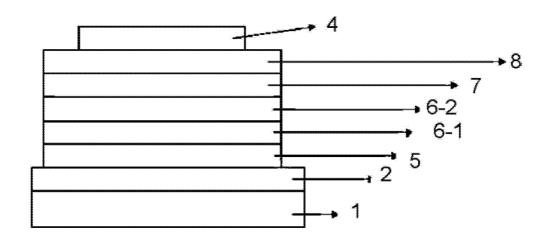
[0232] 此外,如表 1 中所示,在通过使用本说明书的化合物作为空穴传输层材料制备的有机发光器件的情况下,可确保 S 对连接的胺基团的供电子效应以提高空穴对发光层的注入和传输效率,因此,电压和效率与对比实施例 4——其中胺取代在二苯并噻吩的 13 位置上——的情况相比是优异的。



[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



专利名称(译)	有机发光器件的材料及使用所述材料的有机发光器件			
公开(公告)号	CN103782410A	公开(公告)日	2014-05-07	
申请号	CN201280043968.1	申请日	2012-09-06	
[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	许瀞午 朴胎润 张俊起 洪性佶			
发明人	许瀞午 朴胎润 张俊起 洪性佶			
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/00			
CPC分类号	H01L51/0061 H01L51/0068 H01L51/0074 H01L51/5012 C07D307/91 C09B57/00 C09B57/008 C09K11 /06 H01L51/0073 H01L51/5056 H01L51/5064 H01L51/5072 H01L51/5088 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/50			
代理人(译)	侯婧			
优先权	1020110091943 2011-09-09	9 KR		
其他公开文献	CN103782410B			
外部链接	Espacenet SIPO			

摘要(译)

本申请提供一种有机发光器件,其包含:由包括化合物的至少一层形成的有机材料层、第一电极、第二电极以及置于第一电极和第二电极之间的发光层,其中在有机材料层内,至少一层包含由化学式(1)表示的化合物,或包含在上述化合物中引入具有热固性或光固性特性的官能团的化合物。

