



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103782410 B

(45)授权公告日 2017.08.18

(21)申请号 201280043968.1

(22)申请日 2012.09.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103782410 A

(43)申请公布日 2014.05.07

(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

(73)专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔

(72)发明人 许瀚午 朴胎润 张俊起 洪性佑

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 顾晋伟

(51)Int.Cl.
H01L 51/54(2006.01)
H01L 51/00(2006.01)

(56)对比文件
WO 2011059099 A1,2011.05.19,说明书第
[0072]-[0073]段,第[0121]段,第[0069]段[化
39]第12个式子为化合物“A”.

WO 2010074087 A1,2010.07.01,全文.
KR 20080104025 A,2008.11.28,全文.
EP 2166583 A1,2010.03.24,全文.
EP 1892776 A2,2008.02.27,全文.

审查员 吕莎莎

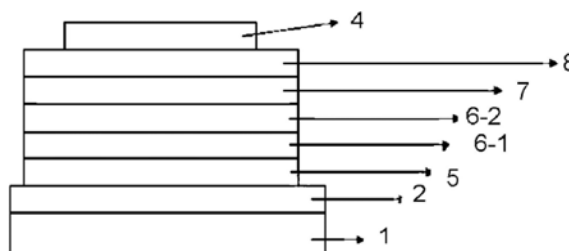
权利要求书4页 说明书20页 附图1页

(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

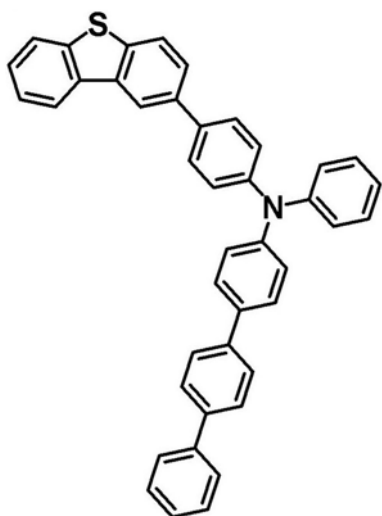
(57)摘要

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。

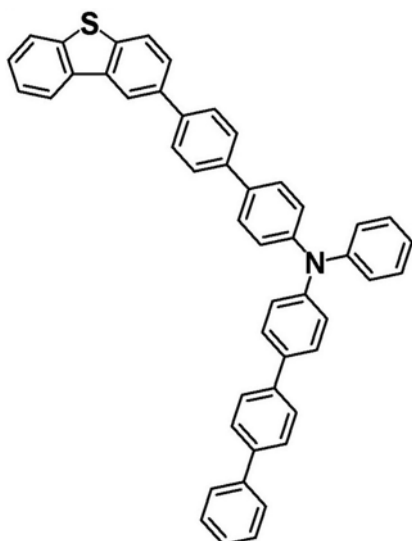


1. 由以下式1-1至1-8的任意一个表示的二苯并噻吩基化合物：

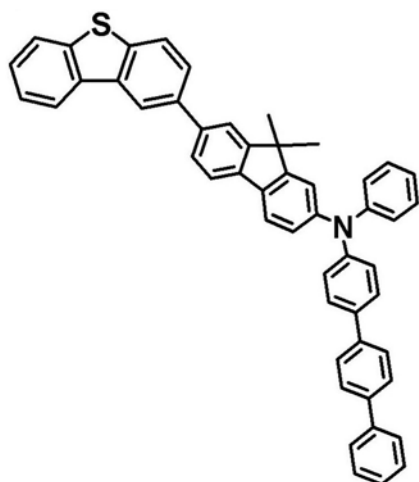
[式1-1]



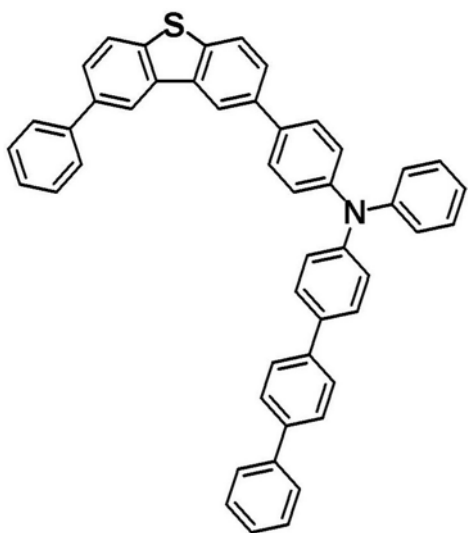
[式1-2]



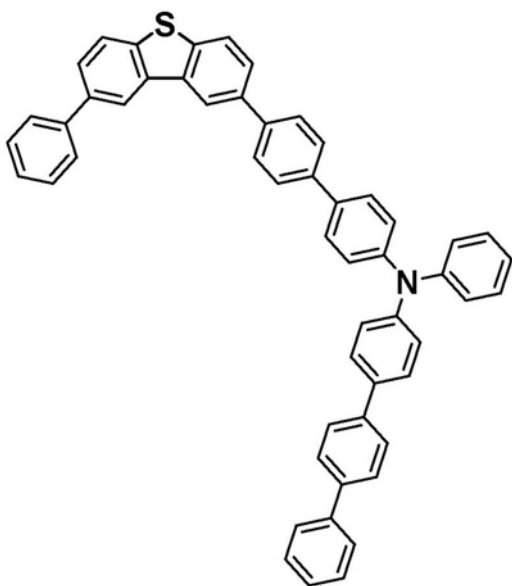
[式1-3]



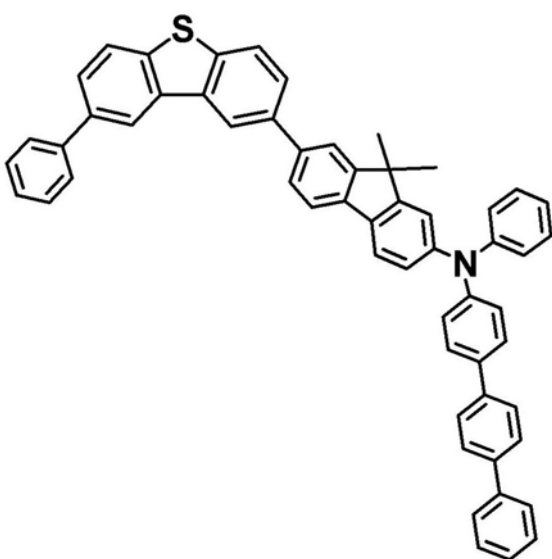
[式1-4]



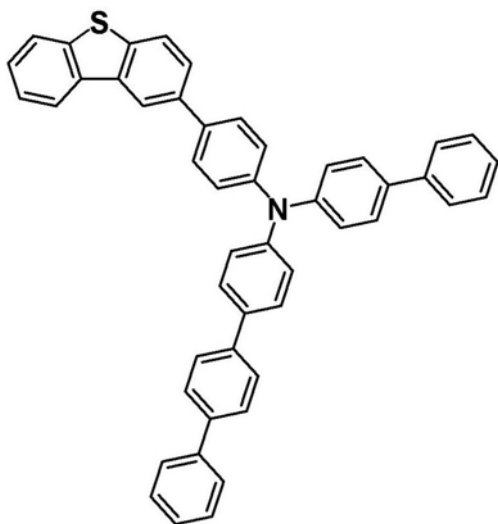
[式1-5]



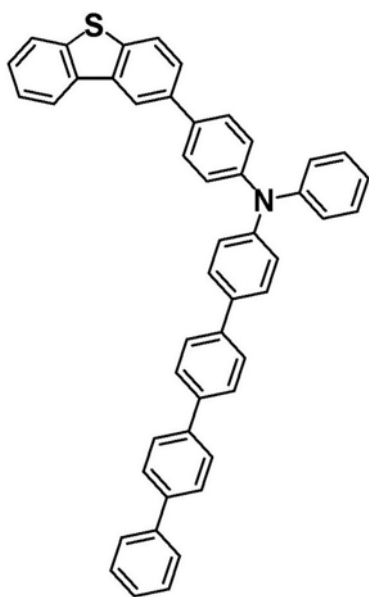
[式1-6]



[式1-7]



[式1-8]



2. 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权利要求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。

3. 权利要求2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。

4. 权利要求2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。

5. 权利要求2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。

6. 权利要求5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。

7. 权利要求5的有机发光器件,其中第一空穴传输层与发光层接触。

8. 权利要求2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。

9. 权利要求2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,并且该同时注入和传输空穴的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。

10. 权利要求2的有机发光器件,其中有机材料层包含电子注入层或电子传输层,并且该电子注入层或该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。

11. 权利要求2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。

12. 权利要求2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 and 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

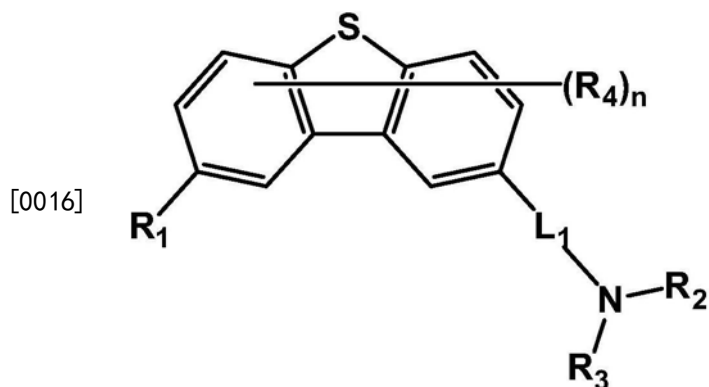
[0011] 技术问题

[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]**



[0017] 其中,

[0018] L_1 为具有6至40个碳原子的亚芳基;或被烷基取代的亚芳基,

[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_2 和 R_3 彼此不同,

[0021] R_2 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、苄基、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、苄基、腈基和硝基,

[0022] R_3 为被一个或多个选自以下的取代基团取代或未被取代的对三联苯基: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、苄基、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对四苯基: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、苄基、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个碳原子的烷氧基、苄基、腈基和硝基,

[0023] R_4 为氢;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,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(stylybenyl)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。

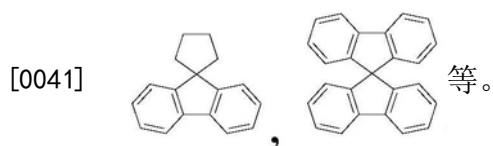
[0037] 在本说明书中,式1的芳基R₁可为单环型或多环型,且具有6至12个碳原子。芳基的具体实例包括单环芳族化合物,例如苯基、联苯基和三苯基,以及多环芳族化合物,例如萘基,但并不限于此。

[0038] 在本说明书中,式1的亚芳基和亚苄基L₁分别为芳基和苄基的二价基团。

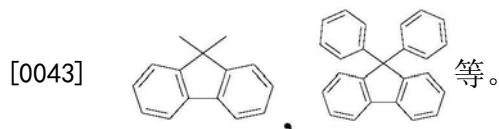
[0039] 在本说明书中,亚芳基L₁的芳基可以为单环型或多环型,并且对其碳原子数目没有特别限制,但优选6至60。芳基的具体实例包括单环芳族化合物,例如苯基、联苯基、三苯基(triphenyl group)、三联苯基(terphenyl group)和茈基;多环芳族化合物,例如萘基、

联萘基、蒽基、菲基、芘基、花基、并四苯基、crycenyl、茚基、茈基 (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,茚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



[0042] 在本说明书中,茚基包含打开的茚基结构,打开的茚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



[0044] 在本说明书的一个示例性实施方案中, L_1 为被烷基取代的亚芳基或亚茚基。

[0045] 在一个示例性实施方案中, L_1 为被烷基取代的亚苯基、亚联苯基或亚茚基。

[0046] 在另一个示例性实施方案中, L_1 为亚苯基基团。

[0047] 在另一个示例性实施方案中, L_1 为亚联苯基基团。

[0048] 在另一个示例性实施方案中, L_1 为被甲基取代的亚茚基。

[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至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, R_1 为氢。

[0052] 在一个示例性实施方案中, R_1 为苯基或联苯基。

[0053] 在另一个实施例中, R_1 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, R_1 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_1 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, R_4 为氢。

[0058] 在另一个示例性实施方案中, R_2 和 R_3 彼此不同。

[0059] 在另一个示例性实施方案中, R_2 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、茚基、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、茚基、腈基和硝基。

[0060] 在示例性实施方案中, R_2 为联苯基。

[0061] 在另一个示例性实施方案中, R_2 为苯基。

[0062] 在另一个示例性实施方案中, R_3 为被一个或多个选自以下的取代基团取代或未被取代的对三联苯基: 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、苄基、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对四苯基: 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、苄基、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个碳原子的烷氧基、苄基、腈基和硝基。

[0063] 在另一个示例性实施方案中, R_3 为对三联苯基。

[0064] 在另一个示例性实施方案中, R_3 为对四苯基。

[0065] 在另一个示例性实施方案中, R_2 和 R_3 彼此不同, R_2 为苯基, 且 R_3 为对三联苯基。

[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 为对三联苯基。

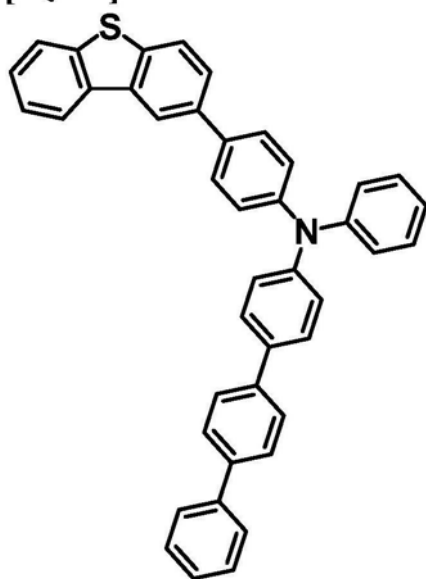
[0067] 在另一个示例性实施方案中, R_2 和 R_3 彼此不同, R_2 为苯基, 且 R_3 为对四苯基。

[0068] 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 为对四苯基。

[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、亚联苯基或亚苄基, 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 为对三联苯基或对四苯基。

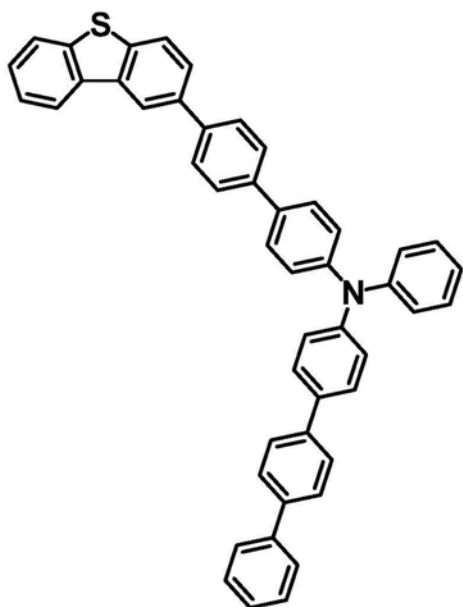
[0070] 在二苯并噻吩基化合物中, 式1为以下式1-1至1-8中的任意一个。

[式1-1]

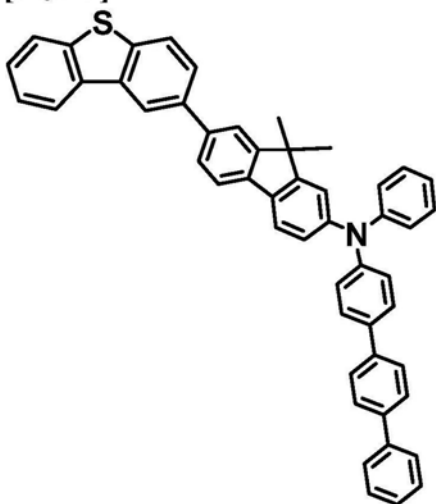


[0071]

[式1-2]

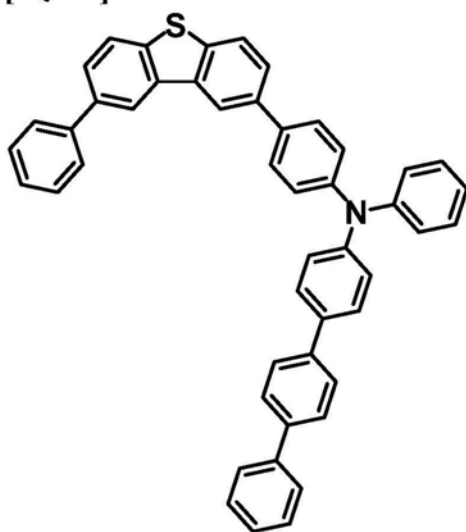


[式1-3]

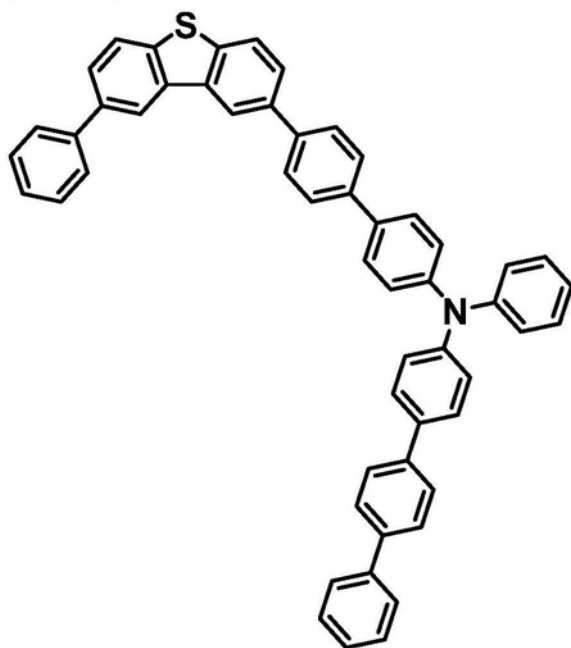


[0072]

[式1-4]

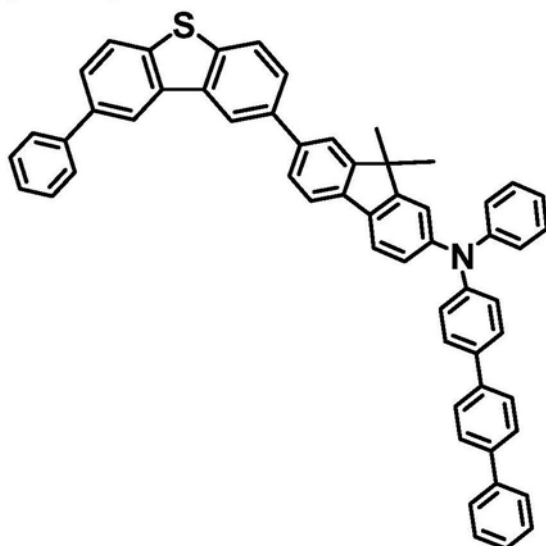


[式1-5]

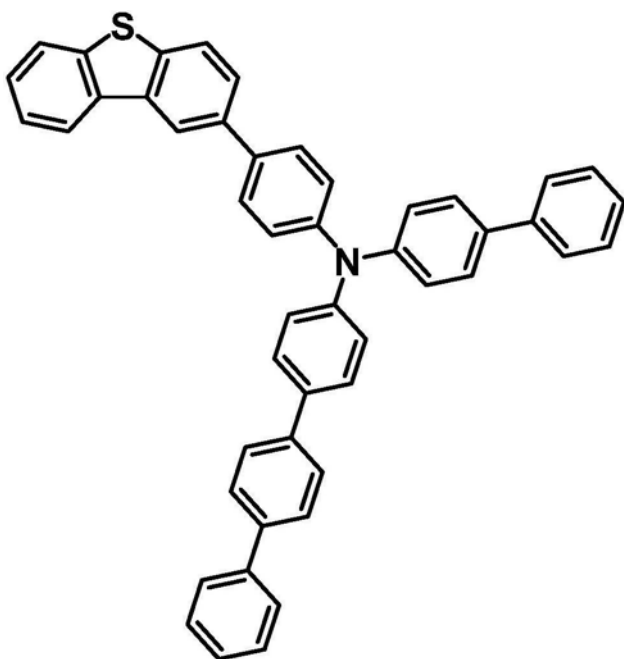


[0073]

[式1-6]

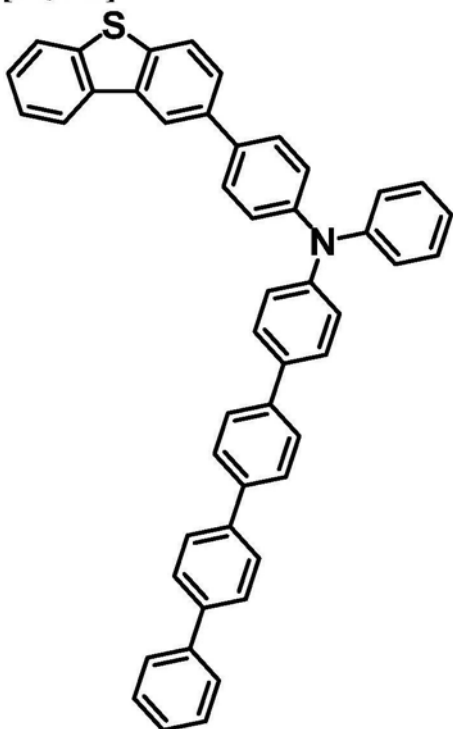


[式1-7]



[式1-8]

[0074]



[0075] 在下文中,将具体地阐述本说明书。

[0076] 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-NR₂R₃的方法制备所述化合物。

[0077] 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。

[0078] 在本说明书中,如上所述,将多种取代基引入具有高能量带隙的核心结构的R₁至R₄位置可合成出具有多种能量带隙的化合物。一般来说,通过将取代基引入具有高能量带隙

的核心结构来控制能量带隙是容易的,但通过将取代基引入具有低能量带隙的核心结构来显著地控制能量带隙是困难的。此外,在本说明书中,可以通过将多种取代基引入上述核心结构的R₁至R₄位置而控制化合物的HOMO和LUMO能级。

[0079] 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。

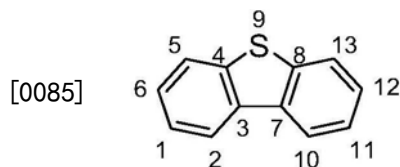
[0080] 由于式1的化合物包含通过亚芳基连接至核心结构的胺结构,则化合物可具有适当的能级作为有机发光器件中的空穴注入和/或空穴传输材料。在本说明书中,通过根据式1化合物中的取代基选择具有适当能级的化合物并在有机发光器件中使用该化合物来实现具有低驱动电压和高发光效率的器件。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 与此同时,由于式1的化合物具有高的玻璃化转变温度(T_g),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。

[0084] 此外,在式1中,在下述二苯并噻吩结构中L₁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L₁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。



[0086] 此外,在式1中,如果R₂和R₃彼此不同,则分子的不对称性较其中R₂和R₃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。

[0087] 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。

[0088] 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。

[0089] 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。

[0090] 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。

[0091] 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。

[0092] 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。

[0093] 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。

[0094] 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。

[0095] 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(α -NPD)、4,4'-双[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-联苯基(TPD)、4,4',4''-三(N,N-联苯基-氨基)-三苯胺(TDATA)、4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-三苯胺(MTDATA)等,但并不限于此。

[0096] 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。

[0097] 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。

[0098] 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。

[0099] 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。

[0100] 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下,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。

[0101] 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。

[0102] 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。

[0103] 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。

[0104] 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。

[0105] 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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 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。

[0109] 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。

[0110] 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。

[0111] 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。

[0112] 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。

[0113] 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。

[0114] 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。

[0115] 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。

[0116] 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,例如钪、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:Al或SnO₂: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。

[0117] 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、钪、铝、银、锡和铅、或它们的合金;多层结构材料,例如LiF/Al或LiO₂/Al等,但并不限于此。

[0118] 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、茈系有机材料、蒽醌、聚苯胺、聚噻吩基导电聚合物等,但并不限于此。

[0119] 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。

[0120] 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;BAIq;10-羟基苯并喹啉-金属化合物;苯并唑、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。

[0121] 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Alq₃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。

[0122] 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。

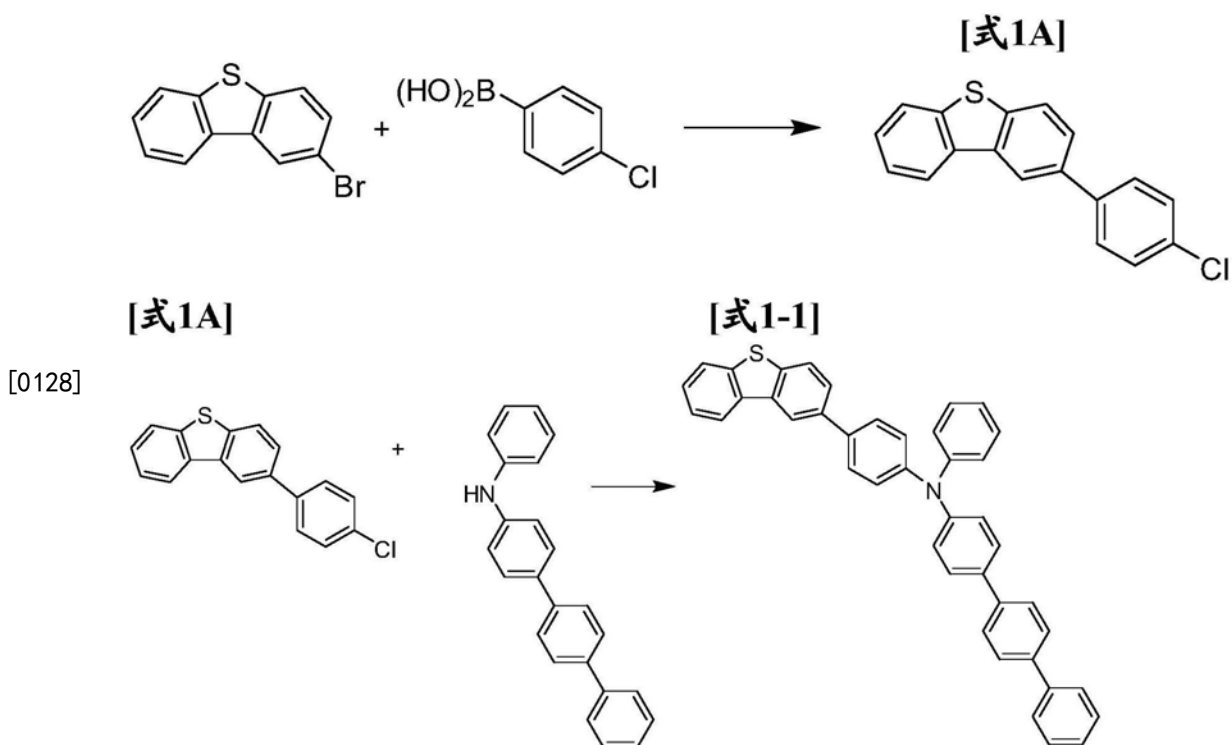
[0123] 本说明书的化合物可以通过类似于应用于有机发光器件的原理而应用于有机电子器件,例如有机太阳能电池、有机光电导体和有机晶体管。

[0124] 本发明的实施方式

[0125] 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。

[0126] <实施例>

[0127] <合成实施例1>制备式1-1表示的化合物



[0129] (1) 制备式1A

[0130] 将2-溴二苯并噻吩(30g, 114mmol)、4-氯苯基硼酸(19.6g, 125mmol)、和碳酸钾(K_2CO_3) (39.4g, 285mmol) 溶解在四氢呋喃(THF) (300mL) 和 H_2O (100mL) 中并加热至 $50^\circ C$ 。向其中加入四(三苯基膦) 钯($Pd(PPh_3)_4$) (1.3g, 1.14mmol), 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%)。

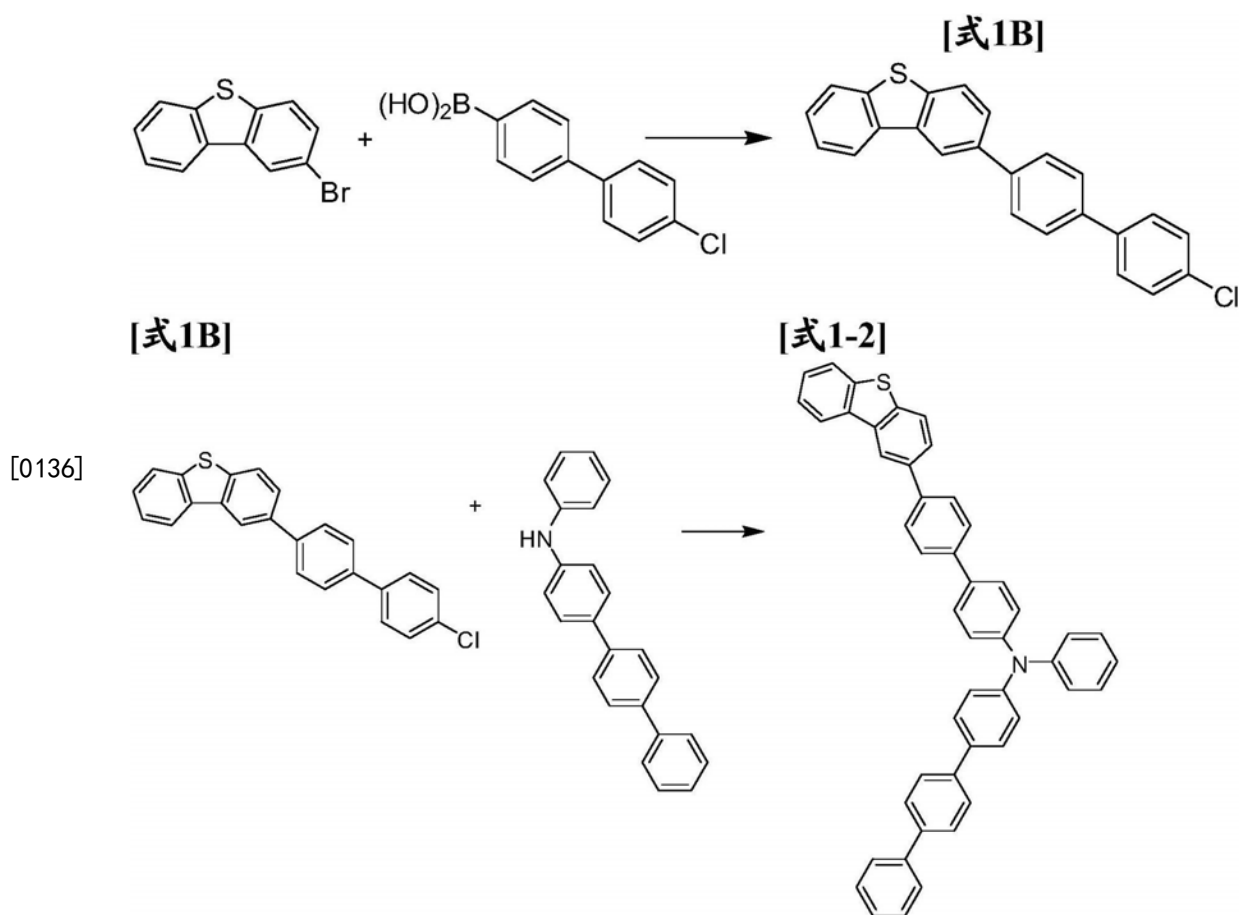
[0131] MS: $[M+H]^+ = 294$

[0132] (3) 制备式1-1

[0133] 将式1A (10g, 33.9mmol)、苯基-三联苯胺(N-苯基-[1,1':4',1''-三联苯基]-4-胺) (11.4g, 35.6mmol)、 $NaOtBu$ (4.2g, 44.1mmol) 和二甲苯(100mL) 混合, 并随后加热至 $100^\circ C$ 。向其中加入二[三-叔丁基] 膦] 钯($Pd(p-t-Bu_3)_2$) (170mg, 0.34mmol), 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%)。

[0134] MS: $[M+H]^+ = 580$

[0135] <合成实施例2>制备式1-2表示的化合物



[0137] (1) 制备式1B

[0138] 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, 125mmol) 替代化合物4-氯苯基硼酸。

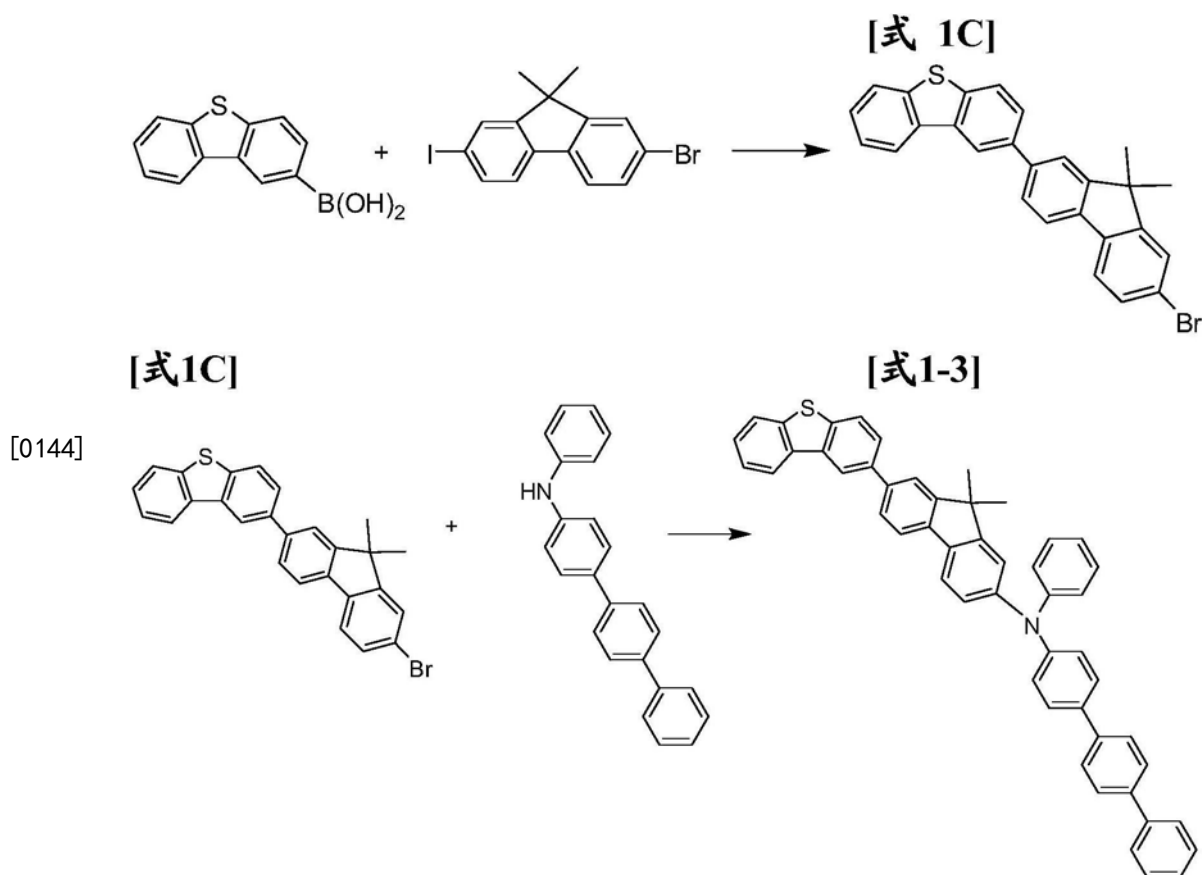
[0139] MS: $[M+H]^+ = 371$

[0140] (2) 制备式1-2

[0141] 将式1B (10g, 27mmol)、苯基-三联苯胺 (N-苯基-[1,1':4',1''-三联苯基]-4-胺) (9.1g, 28.4mmol)、NaOtBu (3.4g, 35.1mmol) 和二甲苯 (100ml) 混合, 并随后加热至100℃。向其中加入二[(三-叔丁基)膦]钯 ($Pd(p-t-Bu_3)_2$) (138mg, 0.27mmol), 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%)。

[0142] MS: $[M+H]^+ = 656$

[0143] <合成实施例3>制备式1-3表示的化合物



[0145] (1) 制备式1C

[0146] 将2-二苯并噻吩硼酸(10g, 43.9mmol)、2-溴-7-碘-9,9-二甲基-9H-芴(17.5g, 43.9mmol)、和碳酸钾(K_2CO_3) (18.2g, 132mmol) 溶解在四氢呋喃(THF) (300mL) 和 H_2O (100mL) 中并加热至 $50^{\circ}C$ 。向其中加入四(三苯基膦)钯($Pd(PPh_3)_4$) (1.0g, 0.88mmol), 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1C (15g, 产率为75%)。

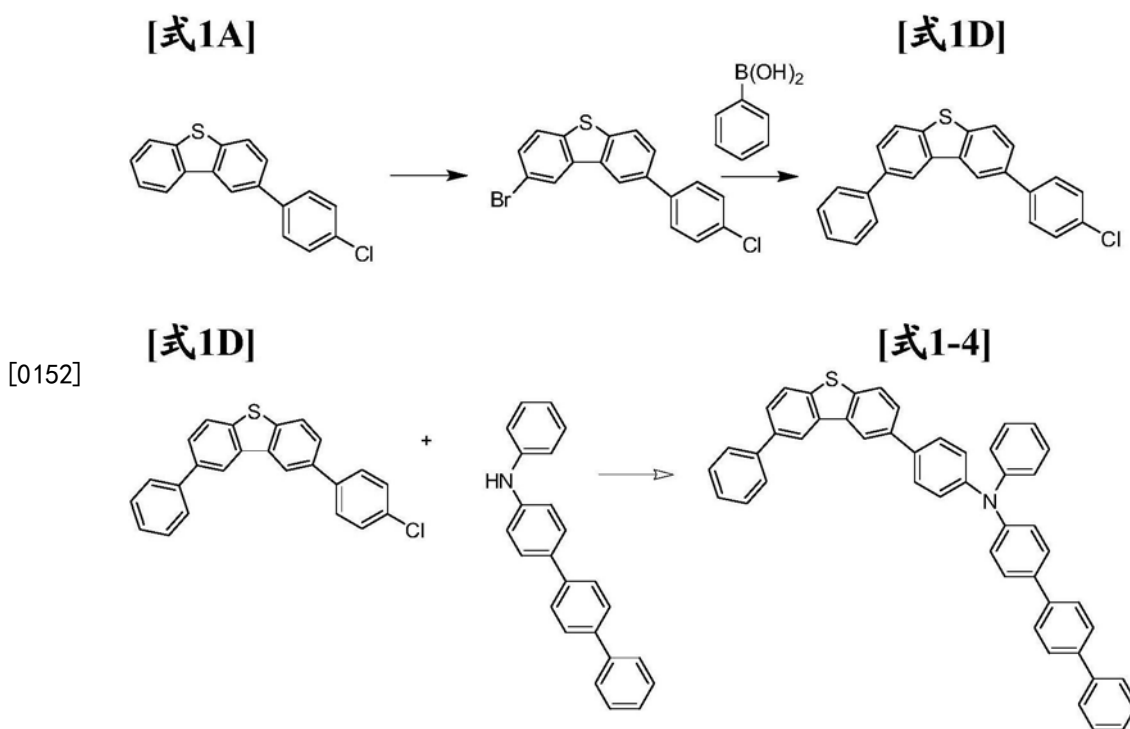
[0147] MS: $[M+H]^+ = 455$

[0148] (2) 制备式1-3

[0149] 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, 22mmol) 替代化合物1A。

[0150] MS: $[M+H]^+ = 695$

[0151] <合成实施例4>制备式1-4表示的化合物



[0153] (1) 制备式1D

[0154] 将化合物1A (30g, 102mmol) 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 (5.26ml, 102mmol) 稀释在400ml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%)。

[0155] 将该化合物与苯基硼酸 (5.5g, 44.8mmol) 和碳酸钾 (K_2CO_3) (16.9g, 122mmol) 一起溶解于四氢呋喃 (THF) (400ml) 和150ml水中, 并加热至90℃。向其中加入四(三苯基膦)钯 ($Pd(PPh_3)_4$) (0.94g, 0.81mmol), 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1D (8g, 产率51%)。

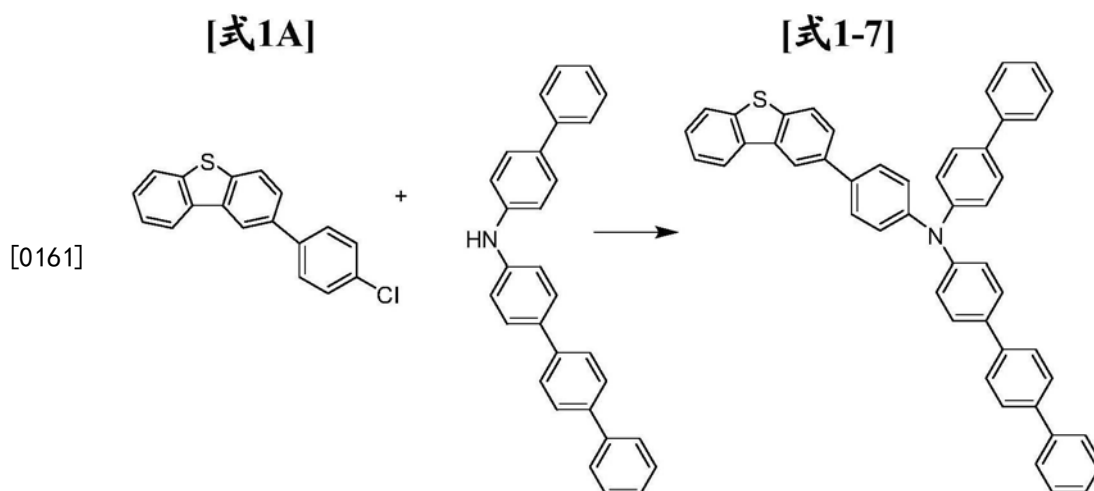
[0156] MS: $[M+H]^+ = 371$

[0157] (2) 制备式1-4

[0158] 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, 27mmol) 替代化合物1A。

[0159] MS: $[M+H]^+ = 656$

[0160] <合成实施例5>制备式1-7表示的化合物

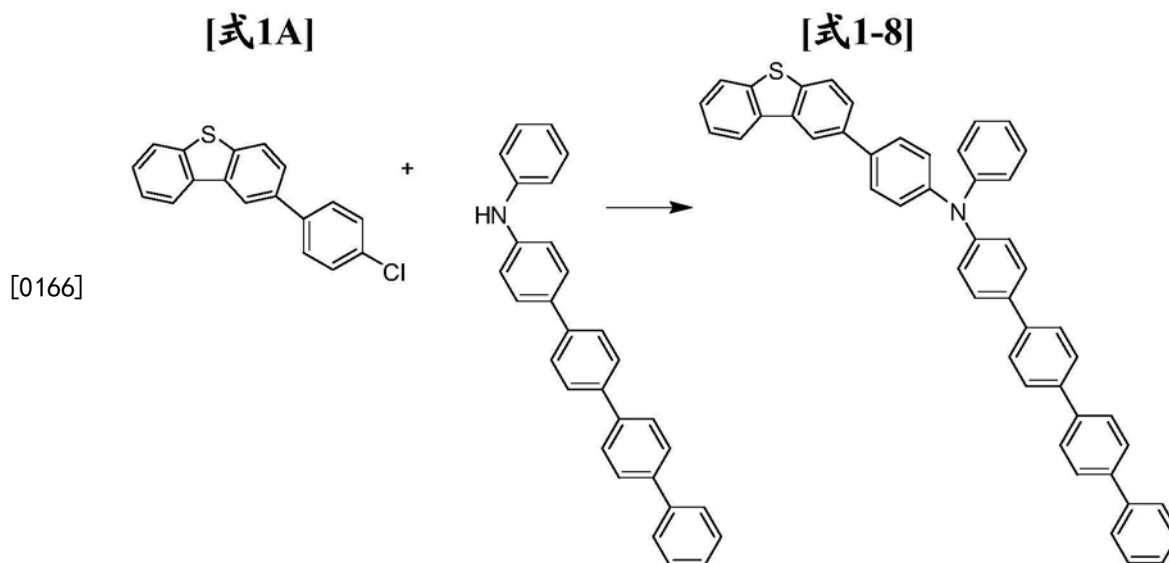


[0162] (1) 制备式1-7

[0163] 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) (14.1g, 35.6mmol) 替代化合物苯基-三联苯胺 (N-苯基-[1,1':4',1''-三联苯基]-4-胺)。

[0164] MS: $[M+H]^+ = 656$

[0165] <合成实施例6>制备式1-8表示的化合物



[0167] (1) 制备式1-8

[0168] 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, 35.6mmol) 替代化合物苯基-三联苯胺 (N-苯基-[1,1':4',1''-三联苯基]-4-胺)。

[0169] MS: $[M+H]^+ = 656$

[0170] <实施例1>

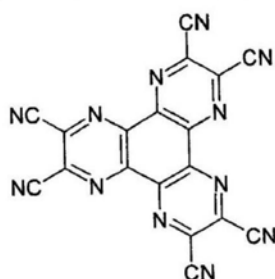
[0171] 将其上施有 **1000 Å** 厚的薄膜ITO (氧化铟锡) 的玻璃衬底 (康宁 (Corning) 7059玻璃) 加入其中溶解有分散剂的蒸馏水中, 并用超声波洗涤。这里使用的洗涤剂为由Fisher Co. 商购的产品, 且蒸馏水为通过使用由Millipore Co. 商购的过滤器过滤两次的蒸馏水。将ITO洗涤30分钟, 然后使用蒸馏水将采用超声波的洗涤重复2次, 共10分钟。用蒸馏水洗涤

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。

[0172] 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。

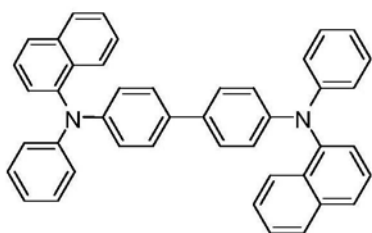
[0173] 在上述过程中, 有机材料的沉积速度保持在 **1 Å/秒**, 氟化锂的沉积速度保持在 **0.2 Å/秒**, 且铝的沉积速度保持在3至**7 Å/秒**。

[六氮杂三亚苯基六腈]

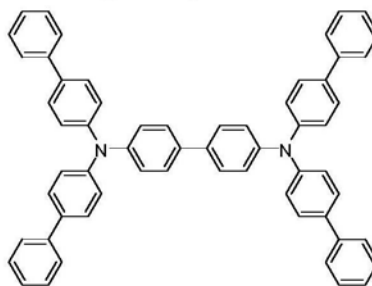


[0174]

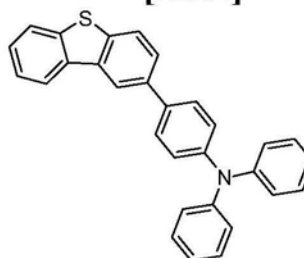
[NPB]

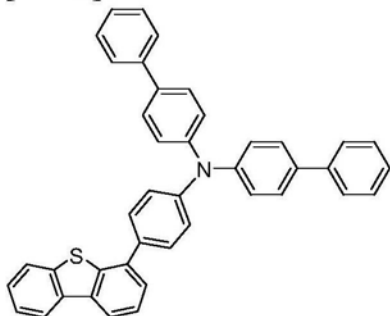
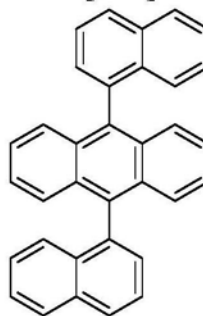
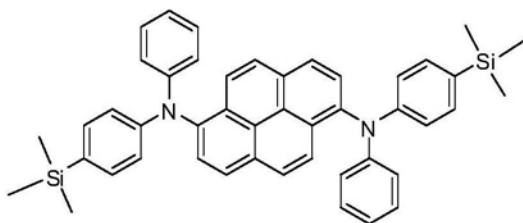
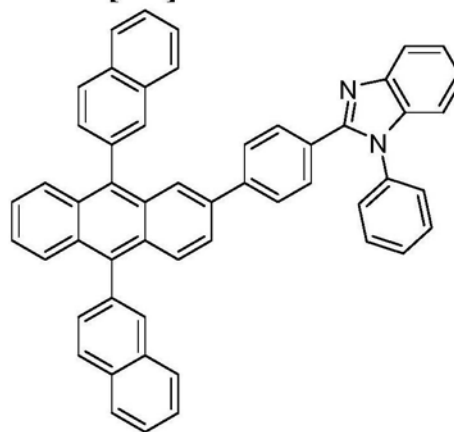


[HT1]



[HT2]



[HT3]**[H1]****[D1]****[E1]**

[0176] <实施例2>

[0177] 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。

[0178] <实施例3>

[0179] 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。

[0180] <实施例4>

[0181] 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。

[0182] <实施例5>

[0183] 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。

[0184] <实施例6>

[0185] 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。

[0186] <对比实施例1>

[0187] 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。

[0188] <对比实施例2>

[0189] 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。

[0190] <对比实施例3>

[0191] 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。

[0192] <对比实施例4>

[0193] 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。

[0194] 如实施例1至6和对比实施例1至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。

[0195] [表1]

[0196]

实验实施例 50 mA/cm ²	HTL 材料	电压 (V)	电流效率 (cd/A)
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	HT2	6.42	6.07
对比实施例4	HT3	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

[0197] 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已知材料的情况相比是优异的。

[0198] 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。

[0199] 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。

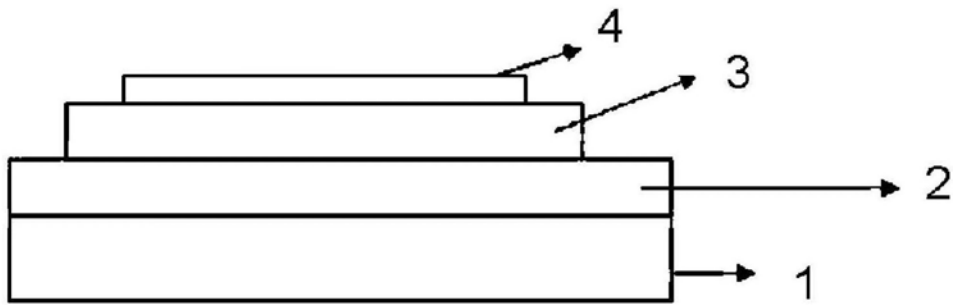


图1

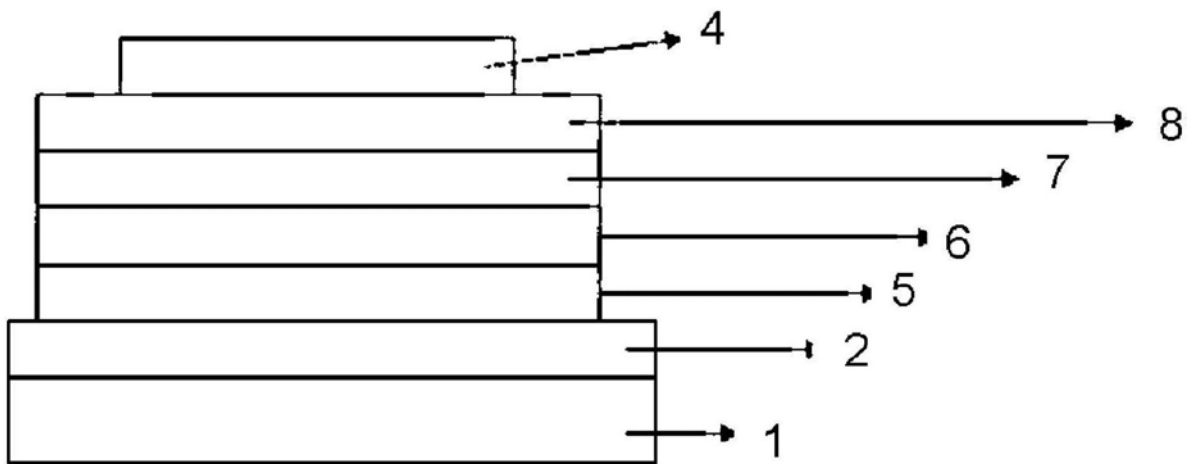


图2

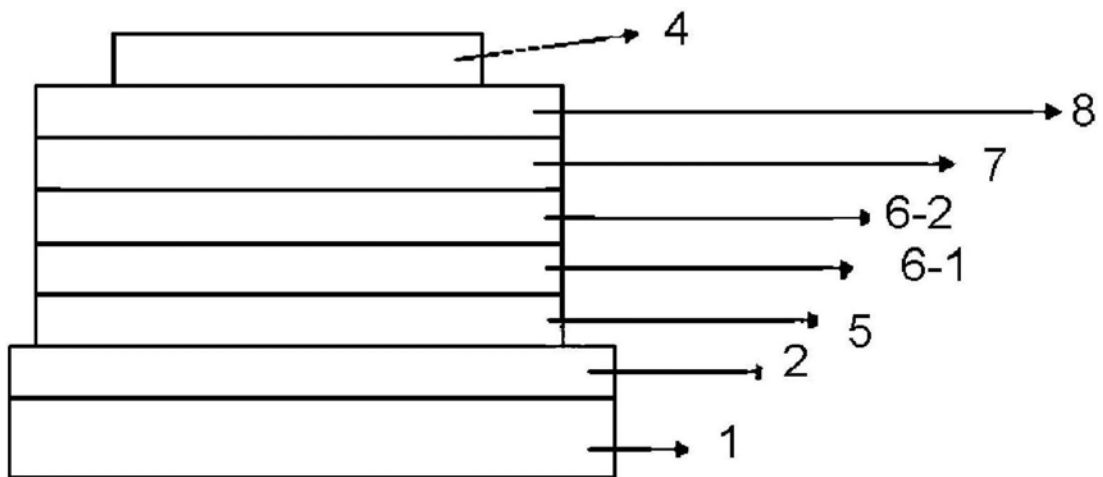


图3

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	CN103782410B	公开(公告)日	2017-08-18
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	许瀟午 朴胎润 张俊起 洪性佶		
发明人	许瀟午 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		
审查员(译)	吕莎莎		
优先权	1020110091943 2011-09-09 KR		
其他公开文献	CN103782410A		
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。

