(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103797605 B
(45)授权公告日 2016.12.21

(21)申请号 201280044014.2

(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 103797605 A

(43)申请公布日 2014.05.14

(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/KR2012/007184 2012.09.06

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/036044 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 许瀞午 张俊起 洪性佶 朴胎润 千民承 赵圣美

(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 2010/074087 A1,2010.07.01,说明书第12-15、102、192、211-214段.
EP 2166583 A1,2010.03.24,说明书第45、47段,第16页化合物102、103.
WO 2010/061824 A1,2010.06.03,说明书第228段,化合物1-H11.
EP 2001064 A1,2008.12.10,全文.

审查员 朱继亦

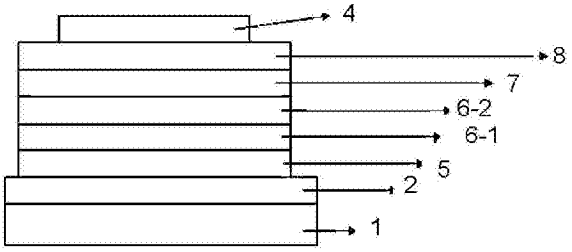
权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54)发明名称

用于有机发光器件的材料及使用该材料的有机发光器件

(57)摘要

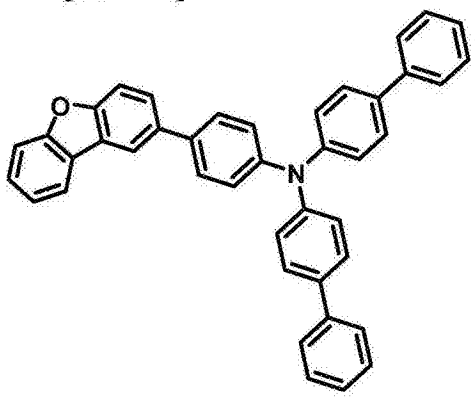
本申请提供含有一种化合物的有机发光器件,其包括第一电极、第二电极和由包括置于所述第一电极与第二电极之间的发光层在内的一层或多层组成的有机材料层,其中在有机材料层中至少一层包括化学式(1)所示的化合物或包括将具有热固化性能或光固化性能的官能团引入所述化合物所得的化合物。



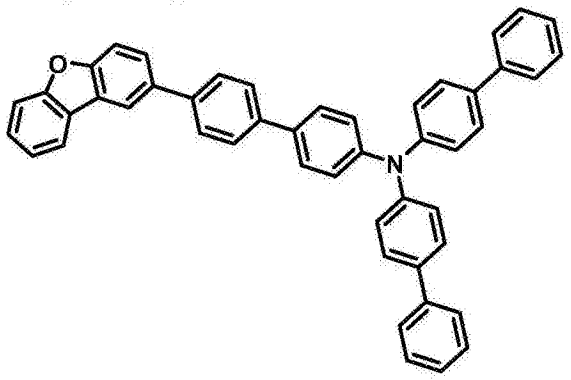
CN 103797605 B

1.下式1-1、1-2和1-4所示的二苯并呋喃类化合物：

[式 1-1]

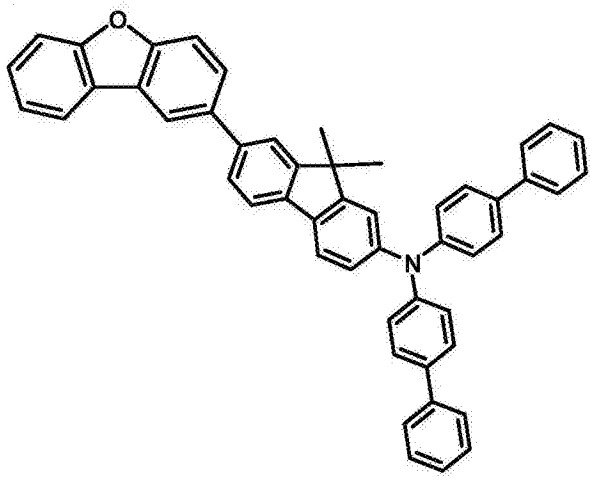


[式 1-2]



。

[式 1-4]



2.一种有机发光器件，其包括第一电极、第二电极和由包括置于所述第一电极与第二电极之间的发光层在内的一层或多层组成的有机材料层，

其中所述有机材料层中的一层或多层包括权利要求1的二苯并呋喃 类化合物或包括将热固化或光固化官能团引入所述二苯并呋喃类化合物所得的化合物。

3.权利要求2的有机发光器件，其中所述有机材料层包括空穴传输层，并且所述空穴传输层包括所述二苯并呋喃类化合物或包括将热固化或光固化官能团引入所述二苯并呋喃类化合物所得的化合物。

4.权利要求2的有机发光器件，其中所述有机材料层包括双层空穴传输层，并且所述空

穴传输层中的至少一层包括所述二苯并呋喃类化合物或包括将热固化或光固化官能团引入所述二苯并呋喃类化合物所得的化合物。

5.权利要求2的有机发光器件，其中所述有机材料层包括第一空穴传输层和第二空穴传输层，

所述第一空穴传输层包括所述二苯并呋喃类化合物或包括将热固化或光固化官能团引入所述二苯并呋喃类化合物所得的化合物，且

所述第二空穴传输层包括芳族胺化合物。

6.权利要求5的有机发光器件，其中所述第一空穴传输层置于发光层与所述第二空穴传输层之间。

7.权利要求5的有机发光器件，其中所述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，其中所述有机材料层包括空穴注入层，所述空穴注入层包括所述二苯并呋喃类化合物或包括将热固化或光固化官能团引入所述二苯并呋喃类化合物所得的化合物。

9.权利要求2的有机发光器件，其中所述有机材料层包括同时注入和传输空穴的层，并且该层包括所述二苯并呋喃类化合物或包括将热固化或光固化官能团引入所述二苯并呋喃类化合物所得的化合物。

10.权利要求2的有机发光器件，其中所述有机材料层包括电子注入和电子传输层，并且所述电子注入或电子传输层包括所述二苯并呋喃类化合物或包括将热固化或光固化官能团引入所述二苯并呋喃类化合物所得的化合物。

11.权利要求2的有机发光器件，其中所述有机材料层包括发光层，并且所述发光层包括所述二苯并呋喃类化合物或包括将热固化或光固化官能团引入所述二苯并呋喃类化合物所得的化合物。

12.权利要求2的有机发光器件，其中所述热固化或光固化官能团为乙烯基或丙烯酰基。

用于有机发光器件的材料及使用该材料的有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及新的二苯并呋喃类化合物，其可以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，并且涉及在有机化合物层中含有所述二苯并呋喃类化合物的有机发光器件。

[0002] 本申请要求于2011年9月9日在韩国知识产权局(KIPO)提交的第10-2011-0091943号韩国专利申请的优先权，其公开内容以引用方式全部纳入本文。

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而将电流转化为可见光的一个实例。所述有机发光现象基于以下原理。当有机材料层置于阳极和阴极之间时，若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有机材料层。注入有机材料层的电子和空穴重组产生激子(exciton)，所述激子降至基态而发光。利用这一原理的有机发光器件通常可由阴极、阳极、置于其中的有机材料层所组成，例如，所述有机材料层包括：空穴注入层、空穴传输层、发光层及电子传输层。

[0004] 在有机发光器件中使用的材料基本上为纯的有机材料或者有机材料与金属的络合物，并且根据用途可分类为空穴注入材料、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(即容易被氧化且当所述有机材料被氧化时为电化学稳定的有机材料)通常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(即容易被还原且当所述有机材料被还原时为电化学稳定的有机材料)通常用作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(当所述材料被氧化和还原时为稳定的材料)可优选地作为发光层材料。当产生激子时，对于激子向光的转化具有高发光效率的材料是优选的。

[0005] 除上文所述内容之外，优选地，用于有机发光器件中的材料还具有以下性能。

[0006] 首先，优选地，在有机发光器件中使用的材料具有优异的热稳定性。这是因为在有机发光器件中电荷的移动会产生焦耳热。目前主要用作空穴传输层材料的NPB具有100℃以下的玻璃化转变温度，因此难以将NPB应用到需要高电流的有机发光器件。

[0007] 其次，为了获得能够在低电压下驱动并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流畅地传输至发光层，且同时需要防止注入的空穴及电子从发光层逸出。为此，在有机发光器件中使用的材料应具有适当的带隙(band gap)以及适当的HOMO和LUMO能级。对于目前由溶液涂布法制造的用作有机发光器件的空穴传输材料的PEDOT:PSS，由于该材料的LUMO能级低于用作发光层材料的有机材料的LUMO能级，因此难以制造具有高效率及长使用寿命的有机发光器件。

[0008] 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、以及与电极或邻接层之间的界面特性。也即，在有机发光器件中使用的材料应当几乎不会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，以平衡在有机发光器件的发光层中的空

穴和电子密度，从而最大化地形成激子。此外，需要能够与包括金属或金属氧化物的电极之间具有良好的界面，以确保器件的稳定性。

[0010] 因此，在本领域中亟需开发具备上述要求的有机材料。

发明内容

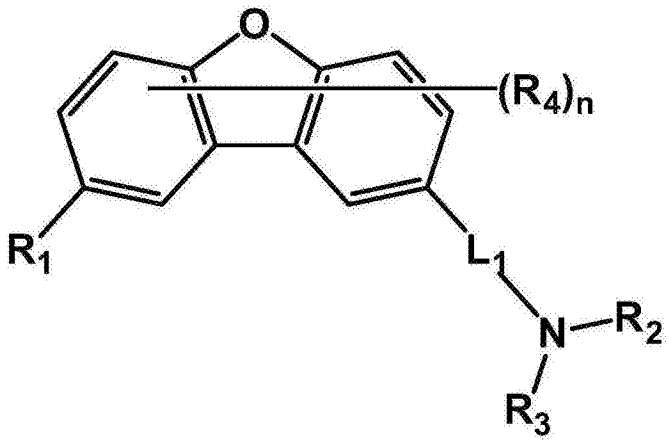
[0011] 技术问题

[0012] 本发明致力于提供一种杂环化合物衍生物，其可满足能够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）并且具有根据取代基而用于有机发光器件所需的各种用途的化学结构，以及提供含有该化合物的有机发光器件。

[0013] 技术方案

[0014] 本发明提供一种由下式1表示的二苯并呋喃类化合物。

[0015] [式1]

[0016] 

[0017] 在式1中，

[0018] L_1是具有6至40个碳原子的亚芳基；或被烷基取代的亚芴基（fluorenylene），

[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；或者具有6至12个碳原子的芳基，所述芳基为未取代的或被具有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，

[0020] R_2和R_3彼此相同，各自为具有10至16个环碳原子的芳基，其为未取代的或被一个或多个选自以下的取代基取代：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、咔唑基、腈基、未取代或被苯基取代的噻吩基、苯并噻吩基和硝基；未取代或被一个或多个选自以下的取代基取代的咔唑基：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、咔唑基、腈基、未取代或被苯基取代的噻吩基、苯并噻吩基和硝基；未取代或被一个或多个选自以下的取代基取代的苯硫基：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、咔唑基、腈基、未取代或被苯基取代的噻吩基、苯并噻吩基和硝基；或者含有一个或多个选自N、S和O的原子并具有5至12个环碳原子的杂环基，其未被取代或被一个或多个选自以下的取代基取代：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、咔唑基、腈基、未取代或被苯基取代的噻吩基、苯并噻吩基和硝基，

[0021] 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，并且可以与邻近基团形成脂族稠环、芳族稠环或杂稠环，并且

[0022] n代表取代基的数目，并且为1至6的整数。

[0023] 此外，本发明提供一种有机发光器件，其包括第一电极、第二电极和由包括置于所述第一电极与第二电极之间的发光层在内的一层或多层组成的有机材料层，其中所述有机材料层中的一层或多层包括式1的二苯并呋喃类化合物，或包括将热固化或光固化官能团引入所述二苯并呋喃类化合物所得的化合物。

[0024] 有益效果

[0025] 本发明的化合物可用作有机材料层的材料，尤其是，用作有机发光器件中的空穴注入材料和/或空穴传输材料；当该化合物在有机发光器件中使用时，由于该化合物的热稳定性，该器件的驱动电压降低、光效率提升、且器件的使用寿命性能提升。

附图说明

[0026] 图1示出了有机发光器件的实例，其包括基底1、阳极2、发光层3以及阴极4。

[0027] 图2示出了有机发光器件的实例，其包括基底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以及阴极4。

[0028] 图3示出了有机发光器件的实例，其中依序堆叠基底1、阳极2、空穴注入层5、不含由式1表示的化合物的空穴传输层6-1、含有由式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以及阴极4。

[0029] 最佳实施方式

[0030] 本发明提供由下式1表示的二苯并呋喃类化合物。

[0031] 在本发明中，环碳原子的数目指的是构成脂族环或芳族环的碳原子的数目，当所述环被取代时，上述数目包括所有的取代基的环碳原子的数目。

[0032] 此外，本发明提供一种有机发光器件，其包括第一电极、第二电极和由包括置于所述第一电极与第二电极之间的发光层在内的一层或多层组成的有机材料层，其中所述有机材料层中的一层或多层包括式1的二苯并呋喃类化合物，或包括将热固化或光固化官能团引入所述二苯并呋喃类化合物所得的化合物。

[0033] 取代基的实例将在下文中描述，但不限于此。

[0034] 在本发明中，烷基可以为直链或支链，并且碳的数目为1至20。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，但不限于此。

[0035] 在本发明中，烷氧基可以为直链或支链，并且碳原子的数目为1至20。

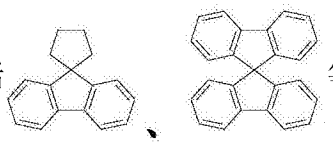
[0036] 在本发明中，烯基可以为直链或支链，碳的数目没有特别限制，但在本发明的实施方案中，烯基的碳原子数目为2至20。其具体实例包括被芳基取代的烯基，例如均二苯乙烯基(stylbenyl)、苯乙烯基等，但不限于此。

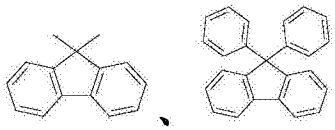
[0037] 在本发明中，式1中R_1的芳基可以为单环的或多环的，并且碳原子数目为6至12。芳基的具体实例包括单环芳族基团，例如苯基、联苯基、三苯基等，以及多环芳族基团，如萘基等，但不限于此。

[0038] 在本发明中，式1中L_1的亚芳基和亚芴基各自为芳基和芴基的二价基团。

[0039] 在本发明中，L_1的亚芳基中的芳基可以为单环的或多环的，碳原子的数目没有特

别限定，但优选为6至60。芳基的具体实施例包括单环芳族基团，例如苯基、联苯基、三苯基、三联苯基(terphenyl)、芪基(stilbene)等，以及多环芳族基团，例如萘基、联萘基、蒽基、菲基、芘基、苝基、并四苯基(tetracenyl)、䓛基(chrysenyl)、芴基、䓛基(acenaphthacenyl)、苯并菲基(triphenylene)、荧蒽基(fluoranthene)等，但不限于此。

[0040] 在本发明中，L_1的亚芴基中的芴基为两个环状有机化合物通过一个原子彼此相连接的结构，其实例包括  等。

[0041] 在本发明中，芴基包括开放式芴基的结构，本文所述开放式芴基具有的结构为，两个环状有机化合物通过一个原子彼此相连，且一个环状化合物的连接被断开，其实例包括  等。

[0042] 在本发明中，式1中R_2和R_3的芳基可以为单环或多环的，并且碳原子的数目为10至16。芳基的具体实例包括单环芳族基团，例如联苯基、芪基等；以及多环芳族基团，例如萘基、蒽基、菲基、芘基、芴基、荧蒽基等，但不限于此。

[0043] 在本发明中，式1中R_2和R_3的杂环基团为包括O、N或S作为杂原子的杂环基团，并且碳原子的数目优选为5至12。杂环基团的实例包括噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、联吡啶基、三嗪基、acrydyl、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基、吲哚基、咔唑基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并咔唑基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、苯并呋喃基、菲咯啉基(phenathroline)、二苯并呋喃基等，但不限于此。

[0044] 在本发明的一个实施方案中，L_1是亚芳基或被烷基取代的亚芴基。

[0045] 在一个实施方案中，L_1是亚苯基。

[0046] 在一个实施方案中，L_1是亚联苯基。

[0047] 在一个实施方案中，L_1是被甲基取代的亚芴基。

[0048] 在另一个实施方案中，R_1是氢、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、或未被取代或被具有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的芳基。

[0049] 在一个实施方案中，R_1是氢、或未被取代或被具有1至20个碳原子的烷基取代的苯基。

[0050] 在另一个实施方案中，R_1是氢。

[0051] 在一个实施方案中，R_1是未被取代或被具有1至20个碳原子的烷基取代的芳基。

[0052] 在一个实施方案中，R_1是苯基。

[0053] 在本说明书的一个实施方案中，R_1是未被取代或被具有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的芳基。当R_1为被芳基胺基团取代的芳基时，整个化合物的平面性极度降低，从而使化合物易于结晶，因此难以形成稳定的无定型薄膜，并且由于加入的胺基的缘故，二苯并呋喃在连接的胺基上的给电子效应减半，其结果是，难以期望空穴被有效地注入和/或传输至发光层。

[0054] 在另一个实施方案中，R_4是氢。

[0055] 在一个实施方案中，R_2和R_3彼此相同，各自为具有10至16个环碳原子的芳基。

[0056] 在另一个实施方案中，R_2和R_3彼此相同，各自为具有10至16个环碳原子的芳基，所述芳基未被取代或被一个或多个选自下列的取代基取代：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、咔唑基、腈基、未取代或被苯基取代的噻吩基、苯并噻吩基和硝基。

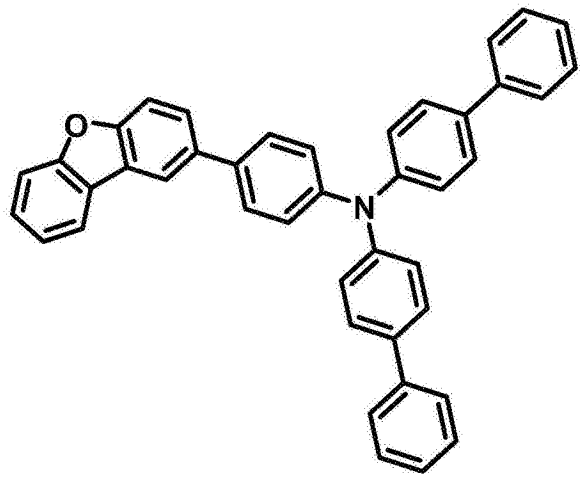
[0057] 在另一个实施方案中，R_2和R_3彼此相同，各自为联苯基，其未被取代或被一个或多个选自下列的取代基取代：具有1至20个碳原子的烷基、具有2至20个碳原子的烯基、具有1至20个碳原子的烷氧基、腈基和硝基；或各自为苯基，其被一个或多个选自下列的取代基取代：未取代或被苯基取代的噻吩基，和苯并噻吩基。

[0058] 在另一个实施方案中，R_2和R_3彼此相同，为联苯基。

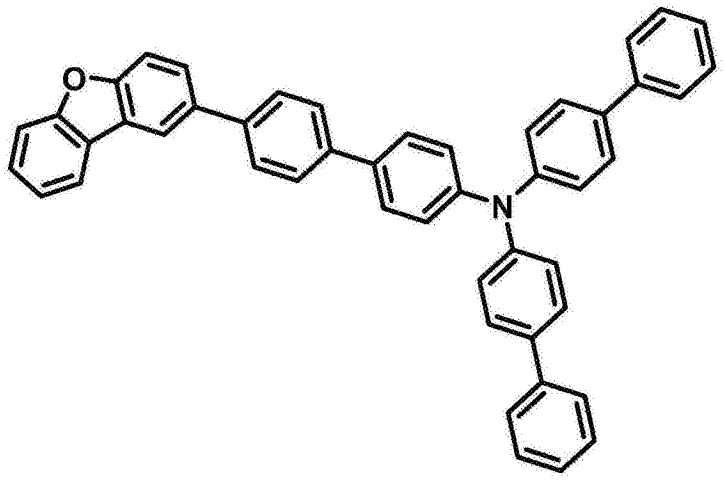
[0059] 在本发明的一个实施方案中，L_1是亚苯基、亚联苯基或被烷基取代的亚芴基，R_1是氢、或未被取代或被具有1至20个碳原子的烷基取代的苯基，R_2和R_3彼此相同，各自为联苯基、被噻吩基取代的苯基(所述噻吩基未被取代或被苯基取代)、或被苯并噻吩基取代的苯基。

[0060] 式1的二苯并呋喃类化合物可以为由下式1-1至1-4表示的二苯并呋喃类化合物，但不限于此。

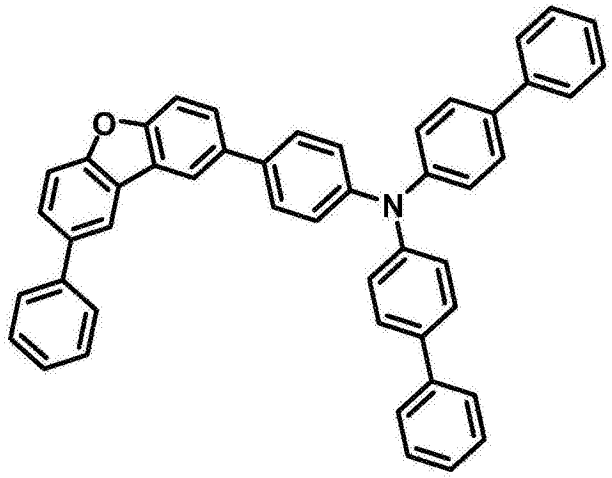
[0061] [式1-1]

[0062] 

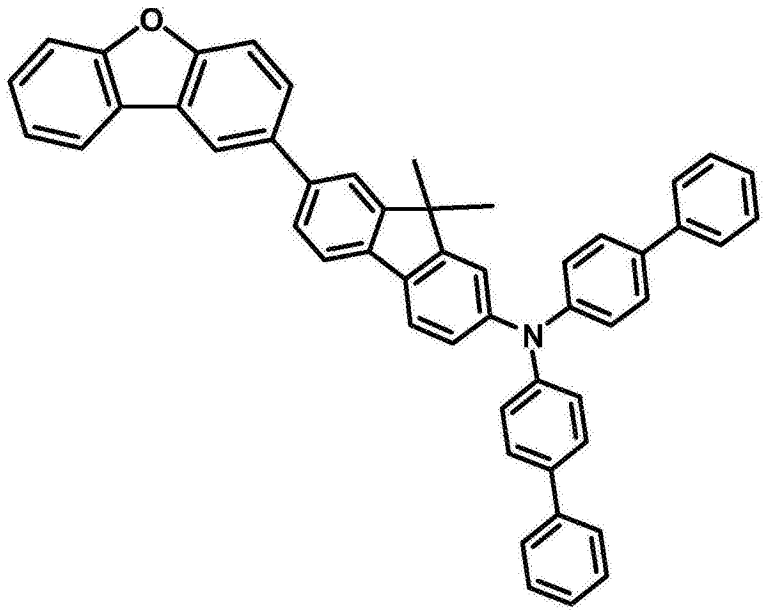
[0063] [式1-2]

[0064] 

[0065] [式1-3]

[0066] 

[0067] [式1-4]

[0068] 

[0069] 下文中,将详细阐述本发明。

[0070] 对于式中的二苯并呋喃类化合物,取代的或未取代的二苯并呋喃被L_1所取代,以制备中间体。随后,用$-NR_2R_3$取代该中间体的方法制备所述化合物。

[0071] 所述化合物的共轭长度(conjugation length)与能带间隙有着密切的关系。具体而言,随着化合物的共轭长度增加,其能带间隙下降。如上文所述,式1化合物的中心包含有限的共轭,因此该中心具有大的能带间隙的特征。

[0072] 在本发明中,可以通过向具有如上所述的大能带间隙的中心结构的R_1至R_4位置引入多种取代基来合成具有多种能带间隙的化合物。一般而言,通过向具有大能带间隙的中心结构引入取代基可容易地控制能带间隙,但在中心结构具有小能带间隙的情况下,难以通过引入取代基来增加和控制能带间隙。此外,在本发明中,可以通过向上述中心结构的R_1至R_4位置引入多种取代基,来控制化合物的HOMO及LUMO能级。

[0073] 此外,可通过向上述中心结构引入多种取代基来合成具有所引入的取代基的固有特性的化合物。例如,可通过将制造有机发光器件所使用的空穴注入层材料、空穴传输层材料、发光层材料及电子传输层材料的取代基引入中心结构来合成满足各有机材料层中所需条件的材料。

[0074] 式1化合物包含胺结构,其通过亚芳基连接至中心结构,因此有机发光器件可以具有作为空穴注入和/或空穴传输材料的合适能级。在本发明中,通过在式1化合物中根据取代基来选择具有合适能级的化合物,并且在有机发光器件中使用该化合物,可实现具有低驱动电压及高光效率的器件。

[0075] 此外,可以通过向中心结构引入多种取代基来精细控制能带间隙,同时可提升有机材料之间的界面性质,从而可在多种领域中使用所述材料。

[0076] 此外,可以精细控制HOMO和LUMO能级以及能带间隙,同时可提升有机材料之间的界面性质,从而可在多种领域中使用所述材料。

[0077] 同时,式1化合物具有高的玻璃化转变温度(Tg),使其具有优异的热稳定性。所述热稳定性的增加是为器件提供驱动稳定性及长的使用寿命的一个重要因素。

[0078] 此外,当式1中的R_2和R_3具有相同取代基时,LUMO分布并不是遍及分子进行分布,也不在R_2和R_3(其为连接至氮原子的取代基,由于其相对的对称性)处分布,而是局部集中在二苯并呋喃。其结果是,可以获得能带间隙变宽且三重态能量(triplet energy)T_1升高的效果。

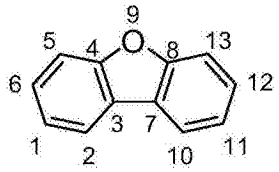
[0079] 根据本发明的一个实施方案,当具有宽的能级间隙以及高的三重态能量的化合物被用作空穴传输层或主体材料(host material)时,发光层中产生的单重态激子和三重态激子被封锁在发光层中,从而可以获得改善电流效率的效果。

[0080] 在本发明的一个实施方案中,式1的R_2和R_3为具有10至16个环碳原子的芳基。

[0081] 当环碳原子的数目少于10时,由于基于低分子量的玻璃化转变温度(Tg)的缘故,存在热稳定性的问题。

[0082] 在本发明的一个实施方案中,当环碳原子的数目为10至16时,可以获得合适的HOMO能级而增加发光层的空穴注入效率,并且整个化合物的分子量是合适的,从而可以形成稳定的难以结晶的无定型薄膜。

[0083] 此外,在式1中,当以下二苯并呋喃结构中的L_1连接至二苯并呋喃的11位置时,与L_1连接至13位置(其接近二苯并呋喃的氧元素)相比,二苯并呋喃对连接的胺基的给电子效应会增加,从而可以增加空穴注入发光层的效率和其传输效率,从而在电压和效率方面具有更佳的特性。

[0084] 

[0085] 此外，在制造有机发光器件的过程中，可以通过真空沉积法以及溶液涂布法形成含式1化合物的有机材料层。此处，溶液涂布法意指旋涂法、浸涂法、喷墨印刷法、丝网印刷法、喷雾法、辊涂法等，但不限于此。

[0086] 此外，本发明的一个示例性实施方案提供了一种有机发光器件，其包括第一电极、第二电极和由包括置于所述第一电极与第二电极之间的发光层在内的一层或多层组成的有机材料层，其中所述有机材料层中的一层或多层包括式1的化合物，或包括将热固化或光固化官能团引入所述化合物所得的化合物。

[0087] 在本发明的有机发光器件中，本发明的化合物可以用作空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料、电子注入材料等，更优选地用作空穴传输材料。

[0088] 本发明的有机发光器件的有机材料层可具有单层结构，但也可具有多层结构，其中层叠具有二层以上的有机材料层。例如，本发明的有机发光器件可具有一种结构，其中包括空穴注入层、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。然而，有机发光器件的结构不限于此，而是可包括更少数目的有机材料层。

[0089] 本发明的有机发光器件的结构可以如图1和图2所示，但不限于此。

[0090] 图1示出了一种有机发光器件的结构，其中依序层叠基底1、阳极2、发光层3及阴极4。在上述结构中，所述化合物可包含于发光层3中。

[0091] 图2示出了一种有机发光器件的结构，其中依序层叠基底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及阴极4。在上述结构中，所述化合物可包含于空穴注入层5、空穴传输层6、发光层7和电子传输层8中的一层或多层中。

[0092] 本发明的一个实施方案提供一种有机发光器件，其中有机材料层包括空穴传输层，并且该空穴传输层包括式1表示的化合物或包括将热固化或光固化官能团引入式1表示化合物所得的化合物。

[0093] 本发明的一个实施方案提供一种有机发光器件，其中有机材料层包括双层空穴传输层，并且该空穴传输层中的至少一层包括式1表示的化合物或包括将热固化或光固化官能团引入式1表示化合物所得的化合物。

[0094] 在另一个实施方案中，所述有机材料层包括第一空穴传输层和第二空穴传输层，并且第一空穴传输层包括二苯并呋喃类化合物或包括将热固化或光固化官能团引入二苯并呋喃类化合物所得的化合物；并且在第二空穴传输层中，使用芳族胺化合物。使用一元胺、二胺、三胺和四胺作为所述芳族胺化合物。所述芳族胺化合物的具体实例包括4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]-联苯(α-NPD)、4,4'-二[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-联苯(TPD)、4,4',4"-三(N,N-二苯基-氨基)-三苯基胺(TDATA)、4,4',4"-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基-氨基]-三苯基胺(MTDATA)等，但不限于此。

[0095] 在本发明中，当在包括两层或多层空穴传输层的有机发光器件中使用具有宽能带间隙的主体材料来形成发光层时，主体材料的电离势(ionization potential，IP)与空穴注入和空穴传输层的电离势(IP)之间的差异增大，从而使得难以向发光层注入和传输空

穴，因此存在为获得足够发光强度的驱动电压会增加的问题。即便在这个情况下，也可以使用式1化合物引入具有空穴传输性能的辅助层(assist layer)，其与发光层接触，也就是第一空穴传输层，从而促进空穴传输入发光层而降低驱动电压。此外，含有式1化合物的第一空穴传输层可以被设计为具有比主体材料高的LUMO和三重态能量值，从而阻挡电子和激子从发光层中逸出，从而改善器件效率和使用寿命性能。

[0096] 另一个实施方案提供一种有机发光器件，其中第二空穴传输层置于阳极与第一空穴传输层之间。

[0097] 另一个实施方案提供一种有机发光器件，其中第一空穴传输层置于发光层与第二空穴传输层之间。

[0098] 另一个实施方案提供一种有机发光器件，其中第一空穴传输层与发光层接触。

[0099] 当第一空穴传输层(其包含式1表示的二苯并呋喃类化合物或将热固化或光固化官能团引入二苯并呋喃类化合物所得的化合物)与发光层接触时，从第一电极注入的空穴有效地移动至发光层，并且如果控制二苯并呋喃类化合物在空穴传输层中的比例，则在发光层中产生激子的可能性会增加，并且可以控制产生的激子均匀地在整个发光层中产生。在这个情况下，激子并不有助于发光，而是被注入临近的电子传输层，将激子不发光而淬灭的可能性减少，从而增加发光效率，并且激子集中在一侧，从而抑制发光层特定部分老化加速的影响，从而实现了使用寿命增加的有机发光器件。

[0100] 图3示出了一种有机发光器件的结构，其中依序层叠基底1、阳极2、空穴注入层5、不含有式1表示化合物的空穴传输层6-1、含有式1表示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。

[0101] 另一个实施方案提供一种有机发光器件，其中有机材料层包括空穴注入层，并且所述空穴注入层包含上文所述的化合物或将热固化或光固化官能团引入该化合物所得的化合物。

[0102] 另一个实施方案提供一种有机发光器件，其中有机材料层包括一个同时注入和传输空穴的层，并且该层包含上文所述的化合物或将热固化或光固化官能团引入该化合物所得的化合物。

[0103] 另一个实施方案提供一种有机发光器件，其中有机材料层包括电子注入和电子传输层，并且所述电子注入或电子传输层包含上文所述的化合物或将热固化或光固化官能团引入该化合物所得的化合物。

[0104] 另一个实施方案提供一种有机发光器件，其中有机材料层包括发光层，并且所述发光层包含上文所述的化合物或将热固化或光固化官能团引入该化合物所得的化合物。

[0105] 此外，可以在制造有机发光器件的过程中通过真空沉积法以及溶液涂布法形成含式1化合物的有机材料层。此处，溶液涂布法意指旋涂法、浸涂法、喷墨印刷法、丝网印刷法、喷雾法、辊涂法等，但不限于此。

[0106] 在本发明的有机发光器件中，可以使用将热固化或光固化官能团引入式1化合物所得的化合物来代替式1化合物。这类化合物保留了上述式1化合物的基本物理性质，并同时可以在制造器件的过程中以溶液涂布法形成薄膜随后固化该薄膜的方法形成含这类化合物的有机材料层。

[0107] 形成有机材料层的方法包括：在制造有机发光器件的过程中将固化官能团引入有

机材料，以溶液涂布法形成该有机材料的薄膜，并且固化该薄膜。该方法记载于第2003-0044518号美国专利申请、第1146574A2号欧洲专利申请等。

[0108] 在所述公开内容中，已经记载，具有乙烯基或丙烯酰基的材料——其可以热固化或光固化——被用于以上述方法形成有机材料层时，可以通过溶液涂布法制造具有多层结构的有机发光器件，并且可以制造具有低电压和高亮度的有机发光器件。上述原理也可适用于本发明的化合物。

[0109] 在本发明中，所述热固化或光固化官能团可以为乙烯基、丙烯酰基等。

[0110] 本发明的有机发光器件可以通过本领域已知的材料和方法制造，不同之处在于有机材料层中的一层或多层含有本发明的化合物，即式1化合物。

[0111] 例如，本发明的有机发光器件可以通过在基底上依序层叠第一电极、有机材料层和第二电极而制造。此时，有机发光器件可通过以下方法制造：用物理气相沉积(PVD)法(例如溅射法或电子束蒸镀法)在基底上沉积具有导电性的金属或金属氧化物或其合金，以形成阳极；于其上形成包括空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层；并且于其上沉积能够用作阴极的材料。除此方法外，可在基底上依序沉积阴极材料、有机材料层及阳极材料来制造有机发光器件。

[0112] 此外，可以在制造有机发光器件的过程中通过真空沉积法以及溶液涂布法形成含式1化合物的有机材料层。此处，溶液涂布法意指旋涂法、浸涂法、刮涂法、喷墨印刷法、丝网印刷法、喷雾法、辊涂法等，但不限于此。

[0113] 在本发明的一个实施方案中，第一电极可以为阳极，第二电极可以为阴极。

[0114] 在本发明的另一个实施方案中，第一电极可以为阴极，第二电极可以为阳极。

[0115] 一般而言，阳极材料优选为功函(work function)大的材料，以促进空穴注入有机材料层。能够用于本发明的阳极材料的具体实例包括：金属，如钒、铬、铜、锌和金，或其合金；金属氧化物，如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO)；金属和氧化物的结合，如ZnO:AI或SnO_2:Sb；导电聚合物，如聚(3-甲基噻吩)、聚[3,4-(亚乙基-1,2-二氧基)噻吩](PEDOT)、聚吡咯及聚苯胺等，但不限于此。

[0116] 一般而言，阴极材料优选为功函小的材料，以促进电子注入有机材料层。阴极材料的具体实例包括金属，如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钆、铝、银、锡和铅，或其合金；多层结构材料，如LiF/AI或LiO_2/AI等，但不限于此。

[0117] 空穴注入材料是在低电压下促进空穴从阳极注入的材料，且所述空穴注入材料的最高占据分子轨道(HOMO)优选介于阳极材料的功函与其相邻有机材料层的HOMO之间。所述空穴注入材料的具体实例包括：金属卟啉、寡聚噻吩、基于芳胺的有机材料、基于六腈六氮杂苯并菲(hexanitrile hexaazatriphenylene)的有机材料、基于喹吖啶酮的有机材料、基于芘的有机材料、蒽醌、基于聚苯胺和基于聚噻吩的导电聚合物等，但不限于此。

[0118] 空穴传输材料适宜地为一种具有较大空穴迁移率的材料，其可以接收来自阳极或空穴注入层的空穴，并将该空穴传输至发光层。其具体实例包括基于芳胺的有机材料、导电聚合物、同时存在共轭部分和非共轭部分的嵌段共聚物等，但不限于此。

[0119] 发光材料是通过分别从空穴传输层接收空穴并从电子传输层接收电子，并使空穴和电子重新结合以发出在可见光区域中的光的材料，且其优选为对于荧光和磷光具有高的量子效率的材料。其具体实例包括：8-羟基喹啉铝络合物(AIq_3)；基于咔唑的化合物；二聚

苯乙烯基化合物;BAIq;10-羟基苯并喹啉-金属化合物;基于苯并噁唑、苯并噻唑及苯并咪唑的化合物;基于聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)的聚合物;螺环化合物;聚芴、红萤烯(rubrene)等,但不限于此。

[0120] 电子传输材料适宜地为一种具有较大电子迁移率的材料,其能够由阴极接收电子,且将该电子传输至发光层。其具体实例包括:8-羟基喹啉铝络合物;包含AIq_3的络合物;有机基团化合物;羟基黄酮金属络合物等,但不限于此。

[0121] 根据使用的材料,本发明的有机发光器件可为顶部发光型、底部发光型或双侧发光型。

[0122] 本发明的化合物可通过与应用于有机发光器件类似的原理应用于有机电子器件如有机太阳能电池、有机光电导体和有机晶体管等中。

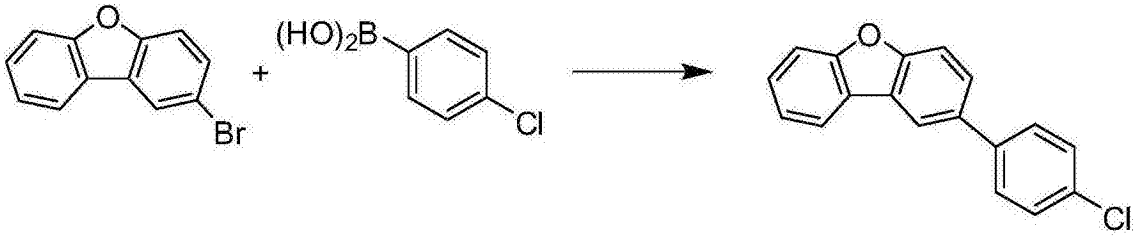
[0123] 合成式1表示的有机化合物及使用所述化合物制造有机发光器件的方法,将参照以下实施例和对比实施例更详细地描述。然而,以下实施例仅用于说明目的,本发明的范围不限于此。

[0124] <实施例>

[0125] <合成实施例1>式1-1表示的化合物的制备

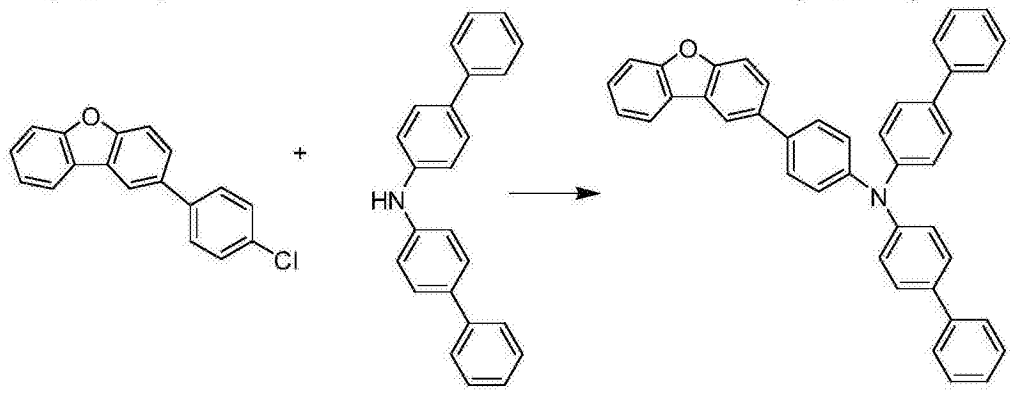
[0126]

[式 1A]



[0127]

[式 1A] [式 1-1]



[0128] (1)式1A的制备

[0129] 将2-溴二苯并呋喃(30g,121mmol)、4-氯苯基硼酸(20.9g,134mmol)和碳酸钾(K_2CO_3)(39.4g,285mmol)溶解在四氢呋喃(THF)(300ml)和H_2O(100ml)中,然后将该溶液在50℃下加热。向其中加入四(三苯基膦)钯($Pd(PPh_3)_4$)(2.8g,2.42mmol),之后将该混合物回流12小时。将该混合物冷却至常温,之后除去水层。将硫酸镁($MgSO_4$)加入有机层中,并将混合物过滤。将混合物浓缩,以柱色谱法提纯,得到式1A的化合物(25g,产率74%)。

[0130] MS:$[M+H]^+$=278

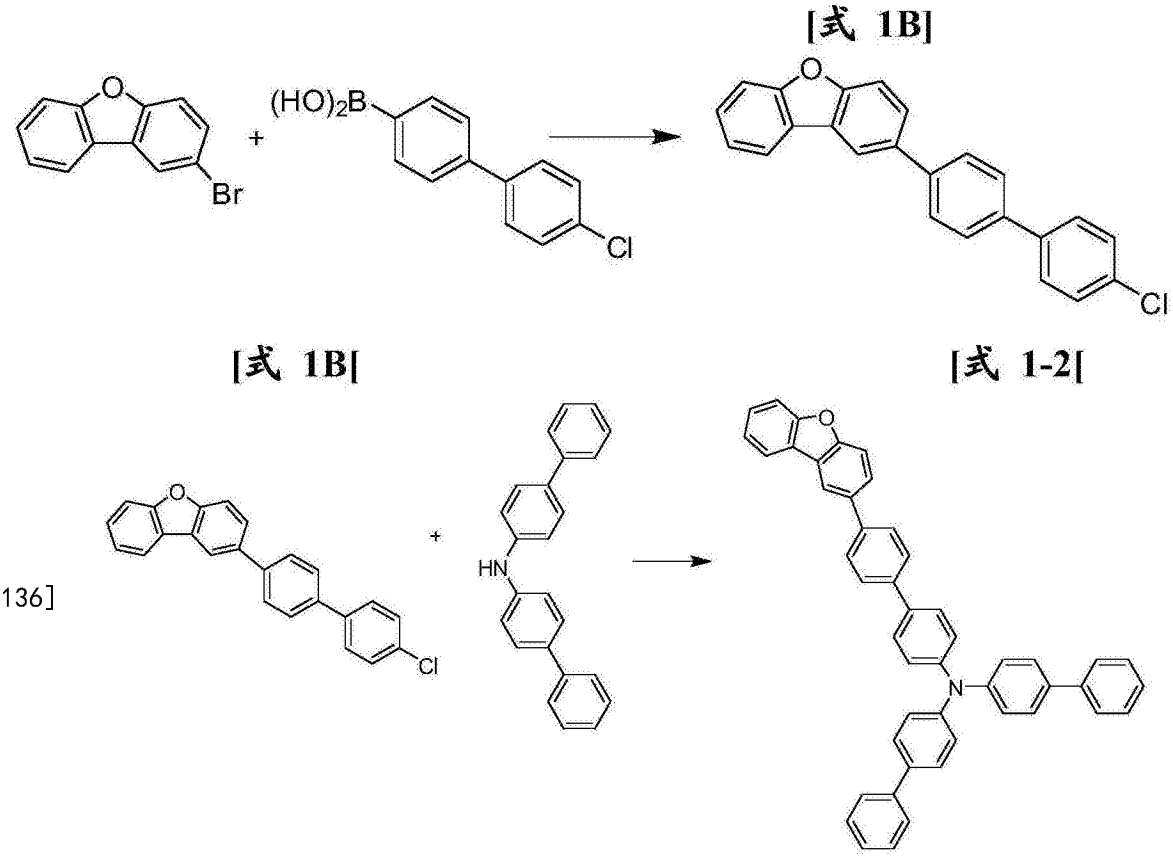
[0131] (2)式1-1的制备

[0132] 将式1A的化合物(10g,36mmol)、二联苯胺(11.6g,36mmol)、NaOtBu(4.2g,44.1mmol)和二甲苯(100ml)混合,之后将该混合物加热至100℃。向其中加入双[(三-叔丁基)膦]钯(Pd(p-t-Bu$_3$)$_2$)(170mg,0.34mmol),之后将该混合物回流48小时。将该混合物冷却至常温,之后以柱色谱法提纯。将该混合物干燥,获得式1-1的化合物(13g,产率64%)。

[0133] MS:[M+H]$^+$=563

[0134] <合成实施例2>式1-2表示的化合物的制备

[0135]

[0136] 

[0137] (1)式1B的制备

[0138] 以与合成实施例1中制备化合物1A相同的方法制得式1B的化合物(30g,产率70%),不同在于使用化合物4-氯联苯基硼酸(32g,134mmol)代替化合物4-氯苯基硼酸。

[0139] MS:[M+H]$^+$=354

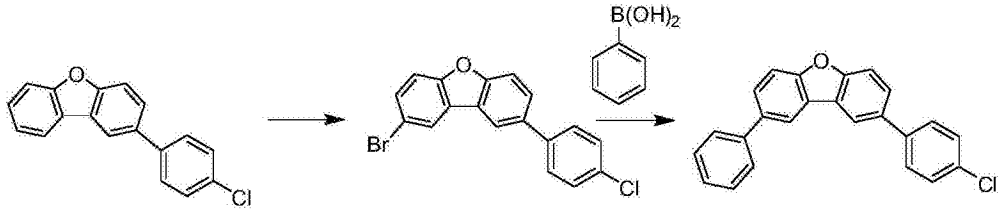
[0140] (2)式1-2的制备

[0141] 将式1B的化合物(10g,28.2mmol)、二联苯胺(9.1g,28.2mmol)、NaOtBu(3.4g,35.1mmol)和二甲苯(100ml)混合,然后将该混合物在100℃下加热。向其中加入双[(三-叔丁基)膦]钯(Pd(p-t-Bu$_3$)$_2$)(138mg,0.27mmol),之后将该混合物回流48小时。将该混合物冷却至常温,之后以柱色谱法提纯。将该混合物干燥,获得式1-2的化合物(15g,产率83%)。

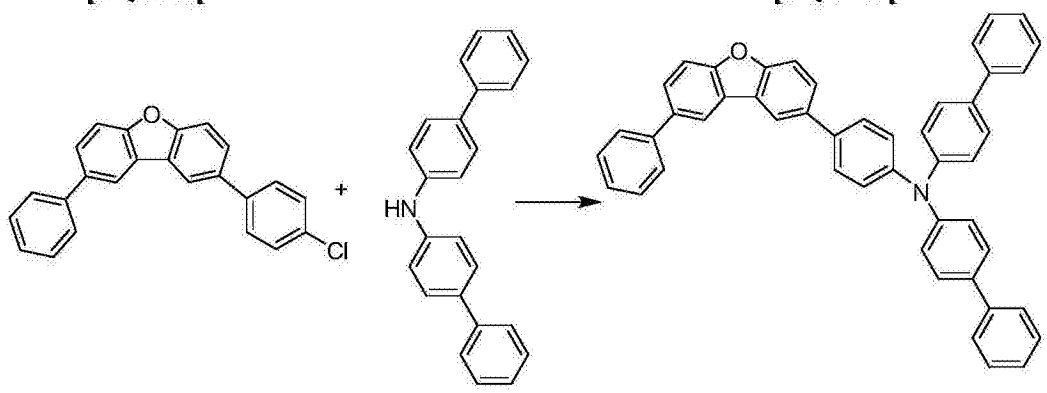
[0142] MS:[M+H]$^+$=639

[0143] <合成实施例3>式1-3表示的化合物的制备

[0144] [式 1A] [式 1C]



[0145] [式 1C] [式 1-3]



[0146] (1)式1C的制备

[0147] 将化合物1A(30g,102mmol)置于含有1L二氯甲烷的烧瓶中,溶解化合物1A,之后将用400ml二氯甲烷稀释溴(5.30ml,108mmol)的溶液缓慢地逐滴加入烧瓶,随后将该混合物搅拌12小时。在反应完成后,以碳酸氢钠饱和水溶液洗涤烧瓶中所含的反应溶液,之后从烧瓶中分离有机层,以无水硫酸镁干燥,然后过滤。浓缩滤液并用二氯甲烷和乙醇重结晶,得到白色固体化合物(15g,39%)。

[0148] 将该化合物与苯基硼酸(5.63g,46.2mmol)和碳酸钾(K_2CO_3)(19.1g,138mmol)溶解在四氢呋喃(THF)(400ml)和水(150ml)中,并将该溶液在90℃下加热。向其中加入四(三苯基膦)钯($Pd(PPh_3)_4$)(1.06g,0.92mmol),之后将该混合物回流12小时。将该混合物冷却至常温,之后去除水层。将硫酸镁($MgSO_4$)加入有机层,然后将混合物过滤。将混合物浓缩,以柱色谱法提纯,得到式1C的化合物(10g,产率67%)。

[0149] MS:$[M+H]^+$=354

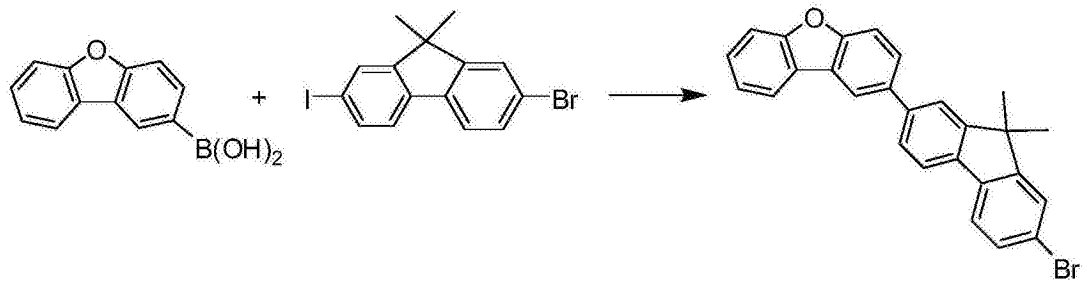
[0150] (2)式1-3的制备

[0151] 以与合成实施例1中制备化合物1-1相同的方法制得式1-3的化合物(12g,67%),不同在于使用化合物1C(10g,28mmol)代替化合物1A。

[0152] MS:$[M+H]^+$=639

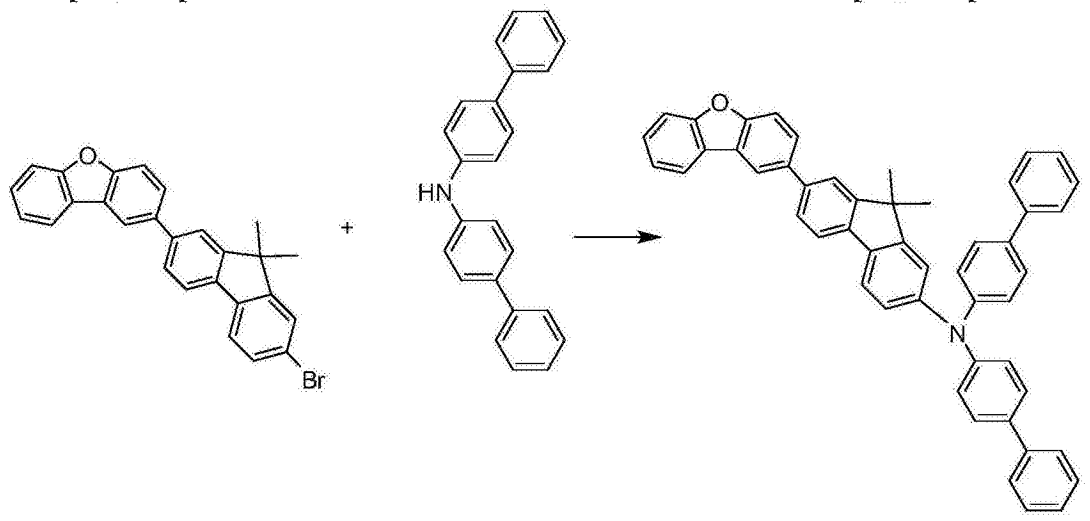
[0153] <合成实施例4>式1-4表示的化合物的制备

[式 1D[



[式 1D] [式 1-4[

[0154]



[0155] (1)式1D的制备

[0156] 将2-二苯并呋喃硼酸(10g,47mmol)、2-溴-7-碘-9,9-二甲基-9H-芴(18.7g,47mmol)和碳酸钾(K_2CO_3)(18.2g,132mmol)溶解在四氢呋喃(THF)(300ml)和水(100ml)中,之后将该混合物在50℃加热。向其中加入四(三苯基膦)钯($Pd(PPh_3)_4$)(1.0g,0.88mmol),之后将该混合物回流12小时。将该混合物冷却至常温,之后去除水层。将硫酸镁($MgSO_4$)加入有机层,然后将混合物过滤。将该混合物浓缩,以柱色谱法提纯,得到式1D的化合物(15g,产率73%)。

[0157] MS:$[M+H]^+$=439

[0158] (2)式1-4的制备

[0159] 以与合成实施例1中制备化合物1-1相同的方法制得式1-4的化合物(9g,58%),不同在于使用化合物1D(10g,22.7mmol)代替化合物1A。

[0160] MS:$[M+H]^+$=679

[0161] <实施例1>

[0162] 将其上涂覆有**1000 Å**厚度的ITO(氧化铟锡)薄膜的玻璃基底(康宁(corning)7059玻璃)置于溶有分散剂的蒸馏水中,使用超声波清洗。所使用的洗涤剂是购自Fisher公司的产品,且所述蒸馏水是使用购自Millipore公司的过滤器进行两次过滤的蒸馏水。将ITO清洗30分钟,且随后使用蒸馏水进行两次共10分钟的超声波清洗。用蒸馏水清洗完成后,依次使用异丙醇、丙酮及甲醇溶剂进行超声波清洗,然后进行干燥。

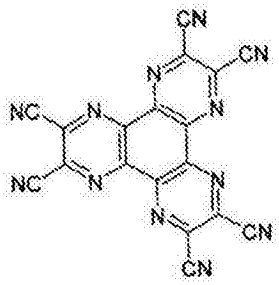
[0163] 通过加热,将六腈六氮杂苯并菲真空沉积到所制成的ITO透明电极上,厚度为

500Å，形成空穴注入层。在以上合成实施例1中合成的式1-1的化合物(400 Å)作为传输空穴的材料真空沉积到其上，然后将主体H1和掺杂剂D1化合物以300 Å的厚度真空沉积，作为发光层。之后，通过加热将E1化合物(300 Å)真空沉积，作为电子注入和传输层。在电子传输层上依序沉积厚度为12 Å的氟化锂(LiF)及厚度为2000 Å的铝，形成阴极，从而制备有机发光器件。

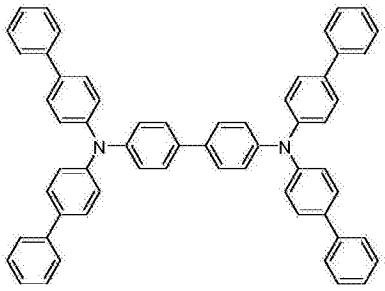
[0164] 在上述过程中，有机材料的沉积速率维持在1Å/秒，而氟化锂和铝的沉积速率分别维持在0.2 Å/秒和3至7 Å/秒。

[0165]

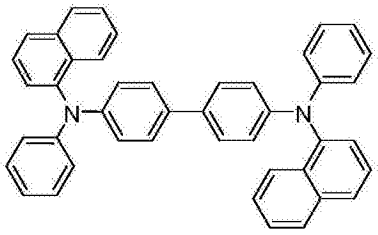
[六腈六氮杂苯并菲[



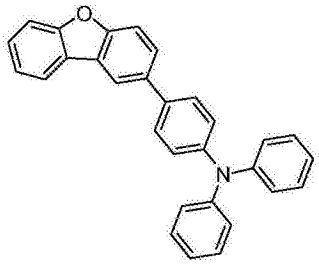
[HT1[



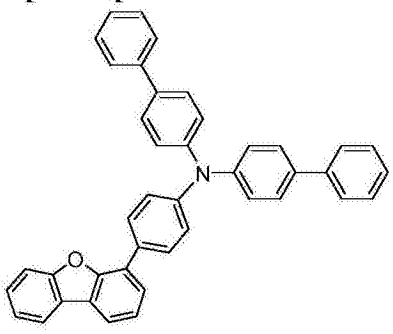
[NPB]



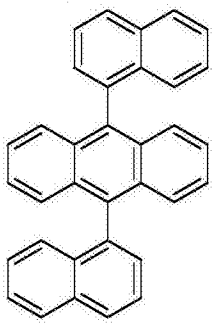
[HT2[



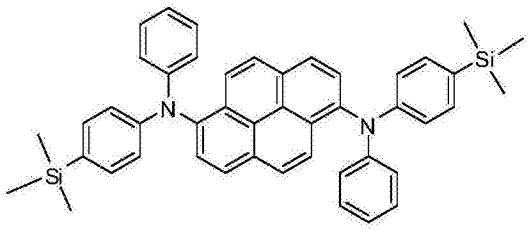
[HT3[



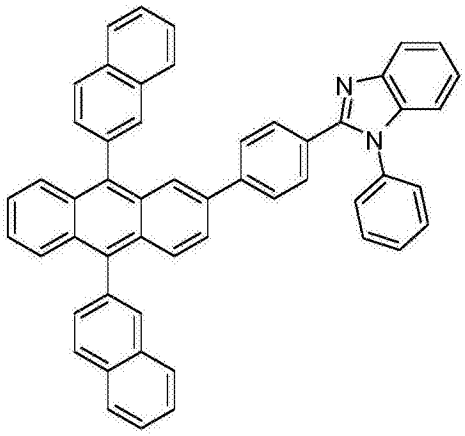
[H1[



[D1[



[E1[



[0166]

[0167] <实施例2>

[0168] 以与实施例1相同的方法进行实验，不同在于使用式1-2的化合物作为空穴传输层代替合成实施例1所合成的式1-1的化合物。

[0169] <实施例3>

[0170] 以与实施例1相同的方法进行实验，不同在于使用式1-3的化合物作为空穴传输层代替合成实施例1所合成的式1-1的化合物。

[0171] <实施例4>

[0172] 以与实施例1相同的方法进行实验，不同在于使用式1-4的化合物作为空穴传输层代替合成实施例1所合成的式1-1的化合物。

[0173] <对比实施例1>

[0174] 以与实施例1相同的方法进行实验，不同在于使用HT1作为空穴传输层代替合成实施例1所合成的式1-1的化合物。

[0175] <对比实施例2>

[0176] 以与实施例1相同的方法进行实验，不同在于使用NPB作为空穴传输层代替合成实施例1所合成的式1-1的化合物。

[0177] <对比实施例3>

[0178] 以与实施例1相同的方法进行实验，不同在于使用HT2作为空穴传输层代替合成实施例1所合成的式1-1的化合物。

[0179] <对比实施例4>

[0180] 以与实施例1相同的方法进行实验，不同在于使用HT3作为空穴传输层代替合成实施例1所合成的式1-1的化合物。

[0181] 如实施例1至4和对比实施例1-4所示，各个化合物被用作空穴传输层材料来制造有机发光器件，对其进行实验，结果示于表1中。

[0182] [表1]

[0183]

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	6.10	7.13
实施例 2	式 1-2	6.13	7.10
实施例 3	式 1-3	6.10	7.12
实施例 4	式 1-4	6.12	7.13

[0184] 如表1所示，使用本发明的化合物作为空穴传输层材料所制造的有机发光器件，与使用本领域现有材料所制造的有机发光器件相比，在效率、驱动电压和稳定性方面展现出优异的性能。

[0185] 此外，如表1所示，使用本发明的化合物作为空穴传输层材料所制造的有机发光器件具有合适的HOMO能级，从而可以增加发光层的空穴注入效率，可以在低电压下驱动，并且与R_2和R_3为具有少于10个环碳原子的芳基的情况相比，在效率方面展现出优异的性能。

[0186] 此外，使用本发明的化合物作为空穴传输层材料所制造的有机发光器件具有S与相连胺基的给电子效应，并且可以增加发光层的空穴注入和传输效率，从而与对比实施例4中二苯并呋喃的13位置被胺取代的情况相比，在电压和效率方面展现出优异的性能。

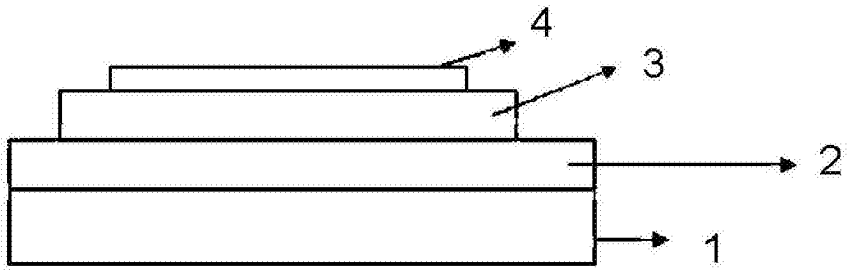


图1

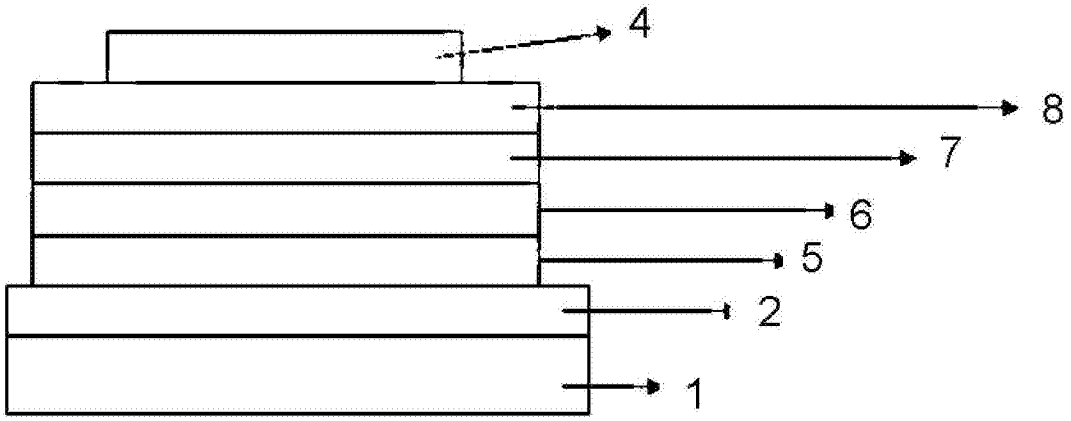


图2

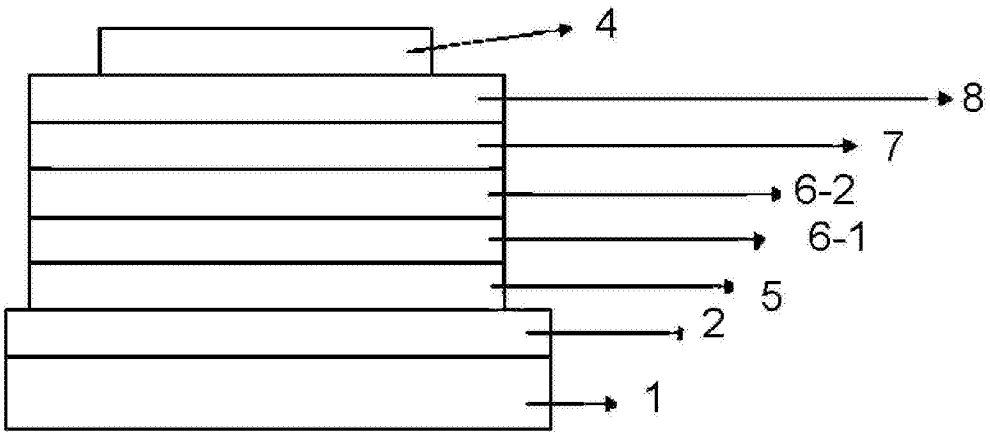
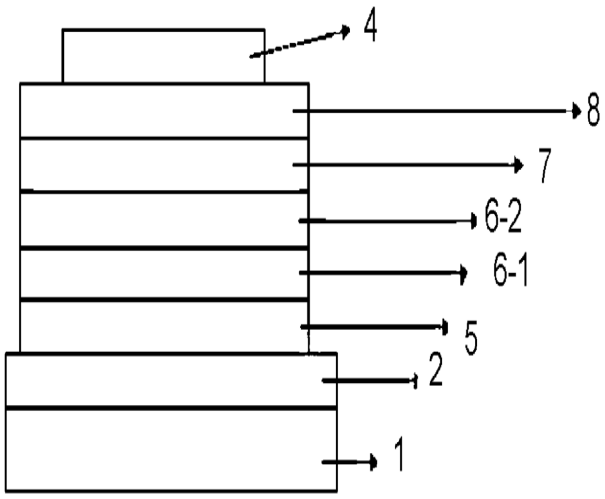


图3

专利名称(译)	用于有机发光器件的材料及使用该材料的有机发光器件		
公开(公告)号	CN103797605B	公开(公告)日	2016-12-21
申请号	CN201280044014.2	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 张俊起 洪性佶 朴胎润 千民承 赵圣美		
发明人	许瀞午 张俊起 洪性佶 朴胎润 千民承 赵圣美		
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		
优先权	1020110091943 2011-09-09 KR		
其他公开文献	CN103797605A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本申请提供含有一种化合物的有机发光器件，其包括第一电极、第二电极和由包括置于所述第一电极与第二电极之间的发光层在内的一层或多层组成的有机材料层，其中在有机材料层中至少一层包括化学式（1）所示的化合物或包括将具有热固化性能或光固化性能的官能团引入所述化合物所得的化合物。