



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104220555 B

(45)授权公告日 2017.03.08

(21)申请号 201180063718.X

(22)申请日 2011.12.27

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104220555 A

(43)申请公布日 2014.12.17

(30)优先权数据
10-2010-0138130 2010.12.29 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.07.01

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2011/010183 2011.12.27

(87)PCT国际申请的公布数据
W02012/091428 KO 2012.07.05

(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 洪性佶 金渊焕 朴胎润
张惠荣 金公谦 金性昭

(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.
G09K 11/06(2006.01)
H01L 51/54(2006.01)

(56)对比文件
JP 2005071983 A,2005.03.17,
WO 2010002850 A1,2010.01.07,
CN 102858912 A,2013.01.02,
CN 1412864 A,2003.04.23,
JP 2005259472 A,2005.09.22,
WO 2010050779 A1,2010.05.06,
WO 2009145016 A1,2009.12.03,
US 2002064679 A1,2002.05.30,
JP 2009292760 A,2009.12.17,
DE 650058 C,1937.09.14,

审查员 张亚平

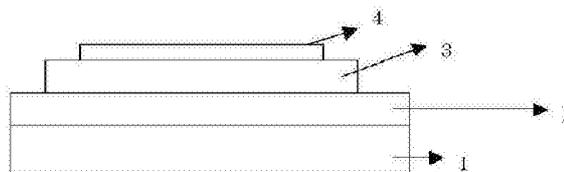
权利要求书4页 说明书21页 附图1页

(54)发明名称

新的化合物和使用其的有机发光器件

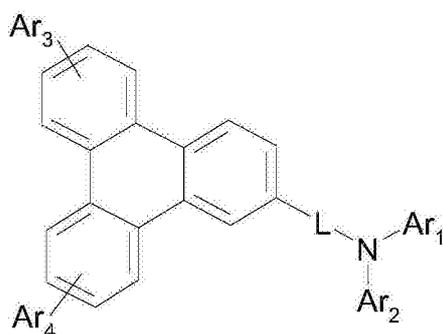
(57)摘要

本发明提供了新的包含苯并菲的化合物,其可显著提高有机发光器件的使用寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性,并且提供了含有包含所述化合物的有机层的有机发光器件。



1. 一种化合物,其如下式1所示:

[式1]



其中

Ar_1 选自未被取代的芳基和苄基,

当 Ar_1 为未被取代的芳基时,所述未被取代的芳基选自联苯基和三联苯基,

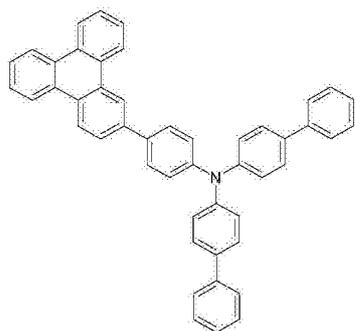
Ar_2 选自未被取代的芳基和苄基,

当 Ar_2 为未被取代的芳基时,所述未被取代的芳基选自苯基、联苯基和三联苯基,

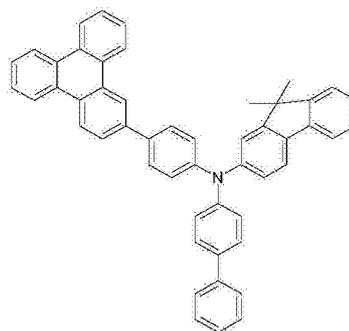
L 是直接连接键;或具有6到40个碳原子的亚芳基,

Ar_3 和 Ar_4 为氢,并且

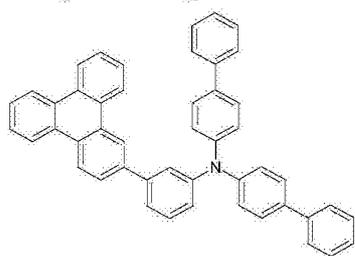
其中所述化合物选自下式:



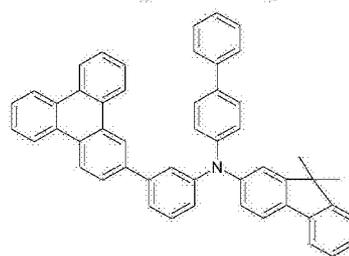
[式 1-1]



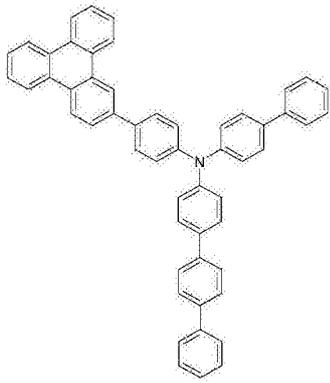
[式 1-2]



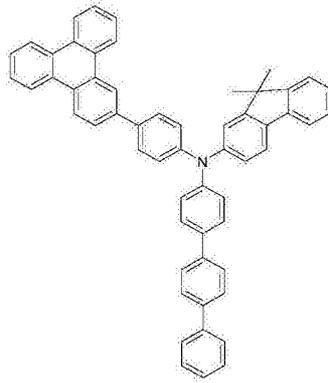
[式 1-3]



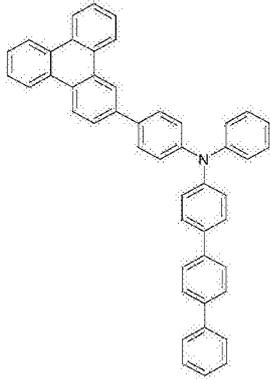
[式 1-4]



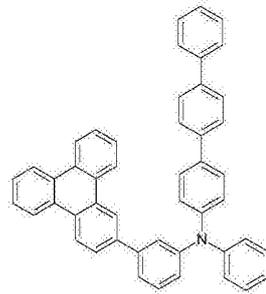
[式 1-5]



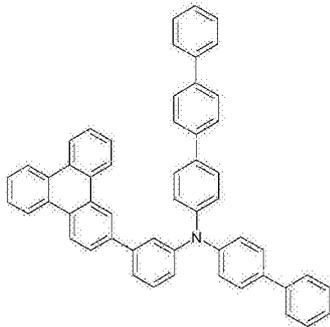
[式 1-6]



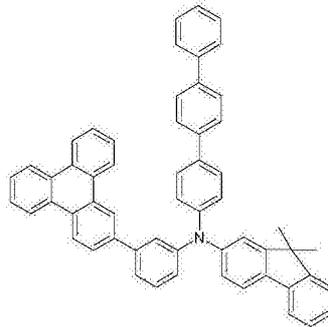
[式 1-7]



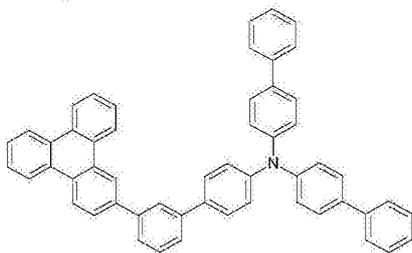
[式 1-8]



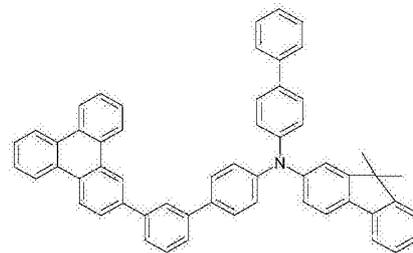
[式 1-9]



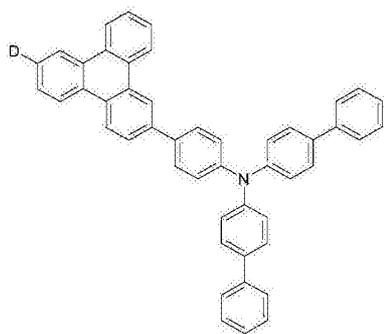
[式 1-10]



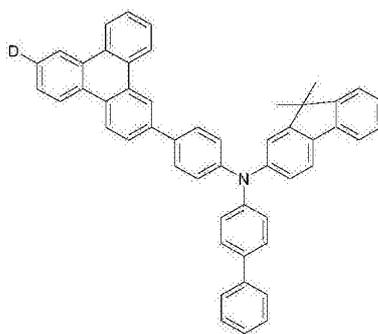
[式 1-11]



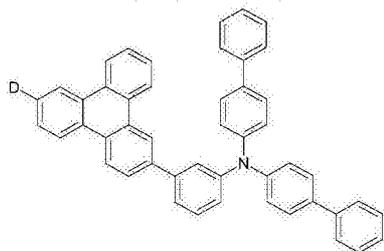
[式 1-12]



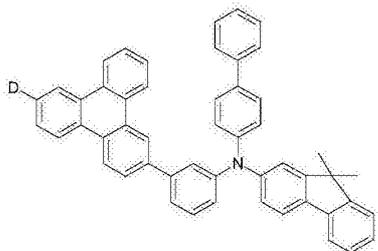
[式 1-13]



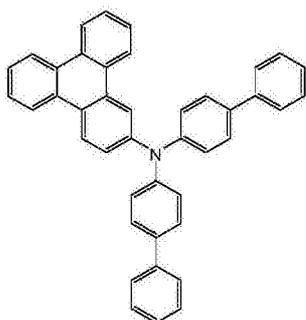
[式 1-14]



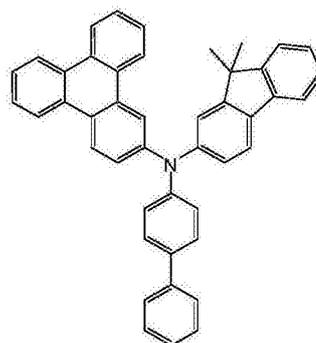
[式 1-15]



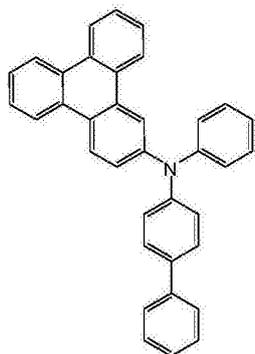
[式 1-16]



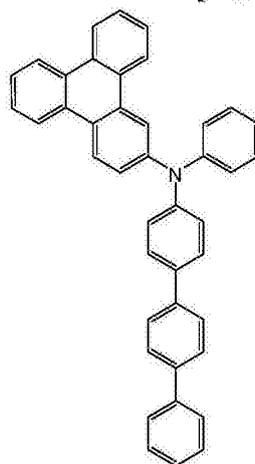
[式 1-47]



[式 1-48]



[式 1-49]



[式 1-50]

2. 一种有机发光器件,包括:

第一电极;

第二电极;和

置于所述第一电极和第二电极之间的具有一层或多层的有机材料层,

其中该有机材料层中的一层或多层包含权利要求1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,其中所述空穴传输层包含权利要求1的化合物。

4. 权利要求2和3中任一项的有机发光器件,其中所述有机材料层包括空穴注入层,其中所述空穴注入层包含权利要求1的化合物。

5. 权利要求2和3中任一项的有机发光器件,其中所述有机材料层包括同时包含空穴注入和空穴传输的层,其中所述层包含权利要求1的化合物。

6. 权利要求2和3中任一项的有机发光器件,其中所述有机材料层包括电子注入层和电子传输层,其中所述电子注入层和电子传输层包含权利要求1的化合物。

7. 权利要求2和3中任一项的有机发光器件,其中所述有机材料层包括发光层,其中所述发光层包含权利要求1的化合物。

新的化合物和使用其的有机发光器件

技术领域

[0001] 本申请要求2010年12月29日在韩国知识产权局提交的第10-2010-0138130号韩国专利申请的优先权,其全部内容以引用的方式纳入本文。

[0002] 本发明涉及在有机化合物层中包含新化合物的有机发光器件,该新化合物可显著提高所述有机发光器件的使用寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性。

背景技术

[0003] 有机发光现象是通过特定有机分子的内在过程将电流转化为可见射线的一个实例。有机发光现象的原理是基于以下机制。当有机材料层被置于正极和负极之间时,如果在所述两个电极之间施加电压,则电子和空穴分别从所述负极和正极注入所述有机材料层。注入所述有机材料层的电子和空穴再结合形成激子,所述激子还原为基态从而发光。使用该原理的有机发光器件通常可包括负极、正极和置于其间的有机材料层,例如包括空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层。

[0004] 所述用于有机发光器件的材料主要是纯的有机材料或者有机材料与金属的络合物,并且依据其用途可分为空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料或电子注入材料。在这一方面,具有p-型特性的有机材料易于被氧化并且当其被氧化时是电化学稳定的,其通常用作空穴注入材料或空穴传输材料。同时,具有n-型特性的有机材料易于被还原并且当其被还原时是电化学稳定的,其通常用作电子注入材料或电子传输材料。对于发光层材料,优选具有p-型和n-型两种特性的材料,当其被氧化和当其被还原时均是稳定的。当形成激子时,优选具有用于将所述激子转化为光的高发光效率的材料。

[0005] 此外,优选在有机发光器件中使用的材料还具有以下性质。

[0006] 首先,优选在有机发光器件中使用的材料具有优异的热稳定性。这是鉴于在有机发光器件中电荷运动产生的焦耳热。NPB目前被用作空穴传输层材料,其玻璃化转变温度为100°C以下,因此难以将NPB用于需要高电流的有机发光器件。

[0007] 第二,为获得能够在低电压下驱动并具有高效率的有机发光器件,注入有机发光器件的空穴或电子需要被平稳地传递到发光层,同时需要防止所注入的空穴和电子从所述发光层中溢出。为实现此目的,用于有机发光器件的材料需要具有适当的带隙和合适的HOMO和LUMO能级。目前用作通过使用溶液涂覆方法制造的有机发光器件的空穴传输材料的PEDOT:PSS的LUMO能级低于用作发光层材料的有机材料的LUMO能级,因此难以制造具有高效率 and 长使用寿命的有机发光器件。

[0008] 此外,用于有机发光器件的材料需要具有优异的化学稳定性、电荷迁移率以及与电极或邻层的界面性质。也就是说,用于所述有机发光器件的材料需要最低限度地受水分或氧的影响而变形。另外,需要确保合适的空穴或电子迁移率以平衡所述有机发光器件的发光层中空穴和电子的密度以使激子的形成最大化。另外,需要能够具有与含有金属或金属氧化物的电极的良好的界面以确保所述器件的稳定性。

[0009] 因此,需要开发具有本领域中上述需求的有机材料。

[0010] 发明详述

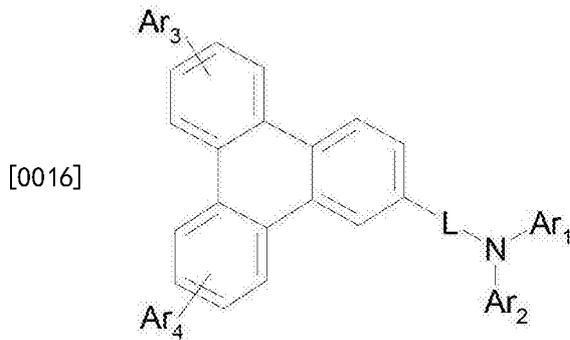
[0011] 技术问题

[0012] 本发明致力于提供一种有机发光器件,其包含一种化合物,该化合物可满足所述有机发光器件中可用材料所需条件(例如合适的能级、电化学稳定性、热稳定性等)并具有可依据取代基而满足所述有机发光器件所需的各种作用的化学结构。

[0013] 技术方案

[0014] 本发明的一个示例性实施方案提供一种由下式1所示的化合物。

[0015] [式1]



[0017] 其中

[0018] Ar₁和Ar₂彼此相同或不同,并且各自独立地选自氢;氘;未被取代或者被一个或多个取代基取代的烷基,所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的苄基、氰基和乙炔基(acetylene);未被取代或者被一个或多个取代基取代的烷氧基,所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的苄基、氰基和乙炔基;未被取代或者被一个或多个取代基取代的芳基,所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的苄基、氰基和乙炔基;未被取代或者被一个或多个取代基取代的杂环基(其包含O、N或S作为杂原子),所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的苄基、氰基和乙炔基;未被取代或者被一个或多个取代基取代的咪唑基,所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的苄基、氰基和乙炔基;未被取代或者被一个或多个取代基取代的苄基,所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的苄基、氰基和乙炔基;未被取代或者被一个或多个取代基取代的芳氧基,所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的

或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的茛基、氰基和乙炔基；未被取代或者被一个或多个取代基取代的芳硫基，所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的茛基、氰基和乙炔基；未被取代或者被一个或多个取代基取代的烷氧基羰基，所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的茛基、氰基和乙炔基，

[0019] L是直接连接键；具有6到40个碳原子的亚芳基，其未被取代或者被一个或多个取代基取代，所述取代基选自硝基、氰基、卤素、烷基和烷氧基；二价杂环基，其未被取代或者被一个或多个取代基取代，所述取代基选自硝基、氰基、卤素、烷基和烷氧基；或者亚茛基，其未被取代或者被一个或多个取代基取代，所述取代基选自硝基、氰基、卤素、烷基和烷氧基；排除L是直接连接键且Ar₁和Ar₂均是具有6个碳原子的苯基或具有7个碳原子的甲基苯基，

[0020] Ar₃和Ar₄彼此相同或不同，并且各自独立地选自氢；氘；氚；未被取代或者被一个或多个取代基取代的烯基，所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的茛基、氰基和乙炔基；未被取代或者被一个或多个取代基取代的芳基，所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的茛基、氰基和乙炔基；未被取代或者被一个或多个取代基取代的杂环基（其包含O、N或S作为杂原子），所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的茛基、氰基和乙炔基；未被取代或者被一个或多个取代基取代的咪唑基，所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的茛基、氰基和乙炔基；未被取代或者被一个或多个取代基取代的茛基，所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的茛基、氰基和乙炔基；和氰基。

[0021] 此外，本发明提供了一种有机发光器件，其包含：第一电极；第二电极；和置于所述第一电极和第二电极之间的具有一层或多层的有机材料层，其中所述有机材料层中的一层或多层包括下式1所示的化合物。

[0022] 有益效果

[0023] 本发明的化合物可以用作有机材料层材料，具体地，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，并且当所述化合物用于有机发光器件中时，所述器件的驱动电压可降低、光效率可提高、并且所述器件的使用寿命特性可以通过所述化合物的热稳定性而提高。

附图说明

[0024] 图1示出了有机发光器件的一个实例,其包括基底1、正极2、发光层3和负极4。

[0025] 图2示出了有机发光器件的一个实例,其包括基底1、正极2、空穴注入层5、空穴传输层6、发光层7、电子传输层和负极4。

[0026] 最佳实施方式

[0027] 在下文中,将详细描述本发明。

[0028] 本发明的一种新的化合物由下式1所示。

[0029] 在本发明的化合物中,如下将更详细地描述式1中的取代基。

[0030] 卤素基团的实例包括氟、氯、溴、碘等,但不限于此。

[0031] 烷基可以是直链的或支链的,并且碳原子的数目无特别限制,但是优选为1到12。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。

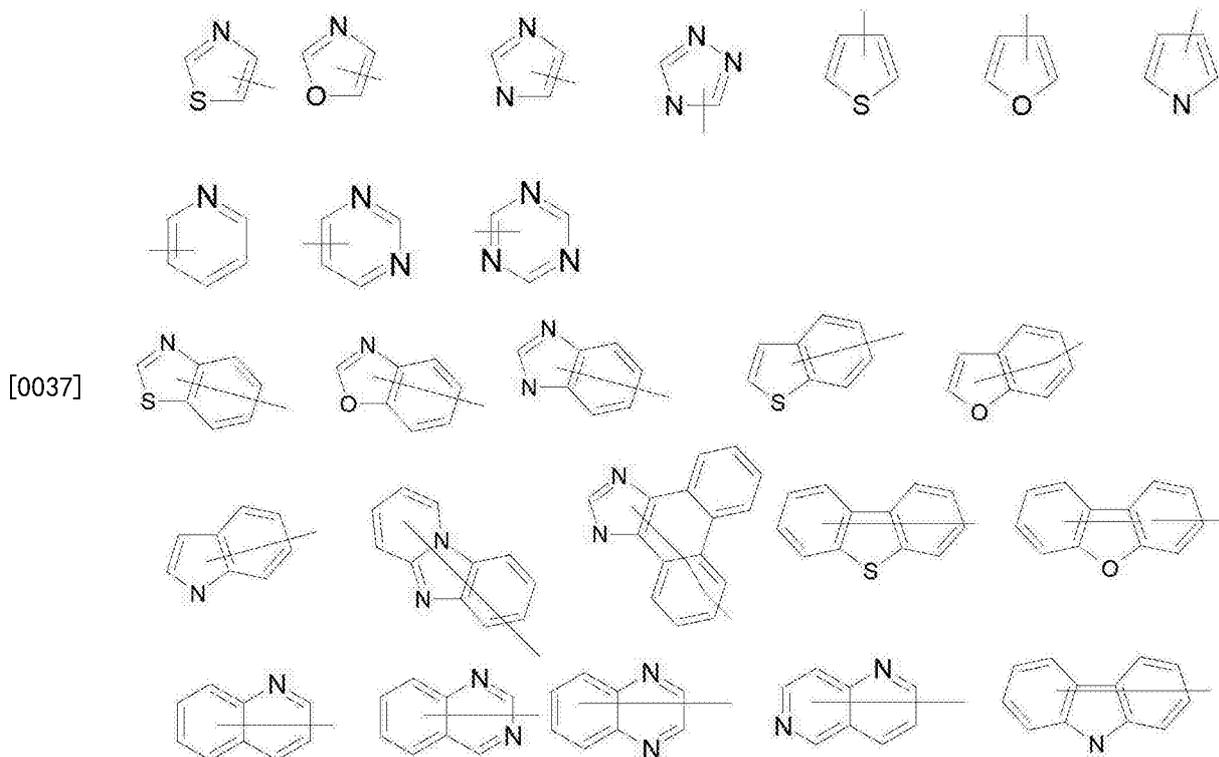
[0032] 烯基可以是直链的或支链的,并且碳原子的数目无特别限制,但是优选为2到12。其具体实例包括连接到芳基的烯基例如stylybenyl、苯乙烯基等,但不限于此。

[0033] 所述环烷基优选地具有3到12个碳原子,并且不产生位阻。其具体的实例包括环戊基、环己基等,但不限于此。

[0034] 所述烷氧基优选地具有1到12个碳原子,并且更具体而言,其实例包括甲氧基、乙氧基、异丙氧基等,但不限于此。

[0035] 所述芳基可以是单环的或者多环的,并且碳原子的数目无特别限制,但是优选为6到40。单环芳基的实例包括苯基、联苯基、三联苯基、苈基等,多环芳基的实例包括萘基、蒽基、菲基、芘基、花基、蒹基等,但不限于此。

[0036] 所述杂芳基是包含O、N、S或P作为杂原子的环基,且碳原子的数目无特别限制,但是优选为3到30。杂环基的实例包括呋唑基、噁吩基、咪唑基、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、喹啉基、异喹啉基、吡啶基等,优选具有以下结构式的化合物,但不限于此。



[0038] 此外,如本文所使用,术语“取代的或未被取代的”意指被一个或多个取代基取代的基团,所述取代基选自氘、卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、甲硅烷基、芳基烯基、芳基、杂芳基、咪唑基、未被取代的或被芳基取代的苧基、以及氰基,或者不含任何取代基的基团。

[0039] 式1中Ar₁到Ar₄和L中可另外被取代的取代基的实例包括卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、甲硅烷基、芳基烯基、芳基、杂芳基、咪唑基、未被取代的或被芳基取代的苧基、氰基等,但不限于此。

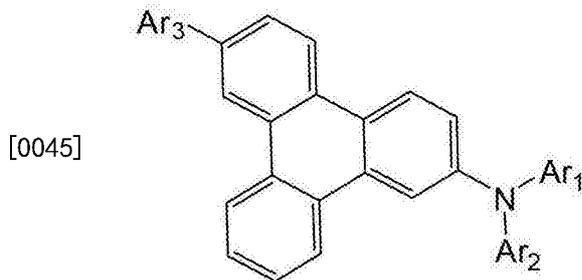
[0040] 优选式1中的Ar₁和Ar₂彼此相同或不同,并且各自独立地选自:未被取代或者被一个或多个取代基取代的芳基,所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的苧基、氰基和乙炔基;未被取代或者被一个或多个取代基取代的杂环基(其包含O、N或S作为杂原子),所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的苧基、氰基和乙炔基;未被取代或者被一个或多个取代基取代的咪唑基,所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的苧基、氰基和乙炔基;以及未被取代或者被一个或多个取代基取代的苧基,所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的苧基、氰基和乙炔基。

[0041] 式1中L优选为直接连接键;或者具有6到40个碳原子的亚芳基,其未被取代或者被一个或多个取代基取代,所述取代基选自硝基、氰基、卤素、烷基和烷氧基。但是,排除L是直接连接键且Ar₁和Ar₂均是具有6个碳原子的苯基或具有7个碳原子的甲苯基这种情况。

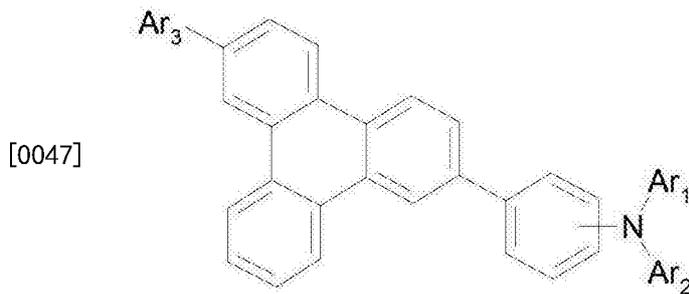
[0042] 优选式1中Ar₃和Ar₄彼此相同或不同,并且各自独立地选自氢;氘;未被取代或者被一个或多个取代基取代的芳基,所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的茚基、氰基和乙炔基;未被取代或者被一个或多个取代基取代的杂环基(其包含O、N或S作为杂原子),所述取代基选自卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、取代的或未被取代的芳基、取代的或未被取代的芳烷基、取代的或未被取代的芳基烯基、取代的或未被取代的杂环基、取代的或未被取代的咪唑基、取代的或未被取代的茚基、氰基和乙炔基。

[0043] 式1可由下式2或3表示,但不限于此。

[0044] [式2]

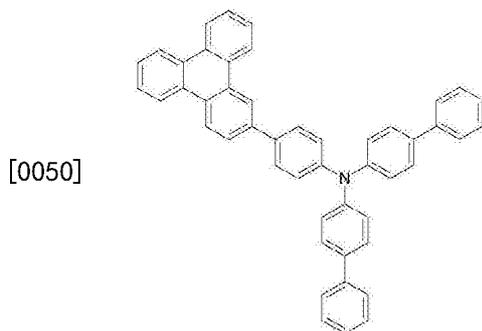


[0046] [式3]

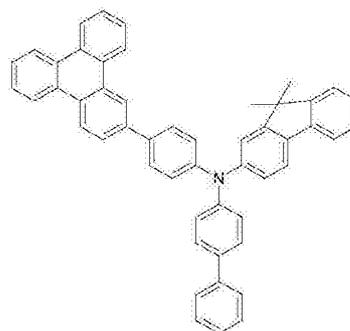


[0048] 其中,Ar₁至Ar与式1中所定义的那些相同。

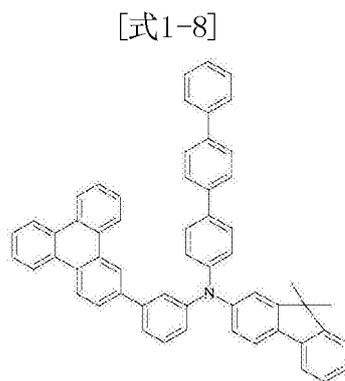
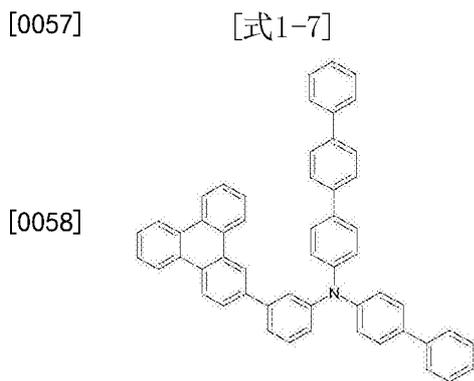
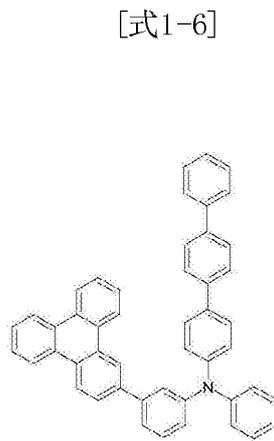
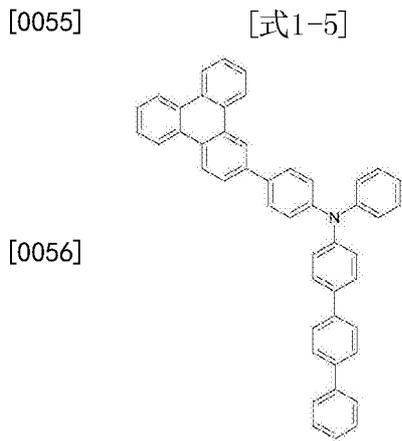
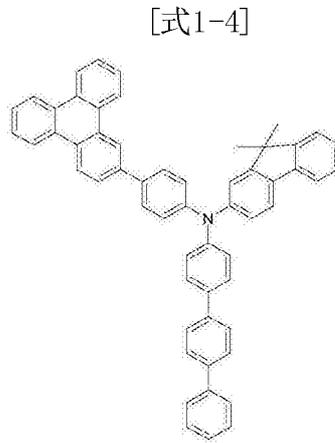
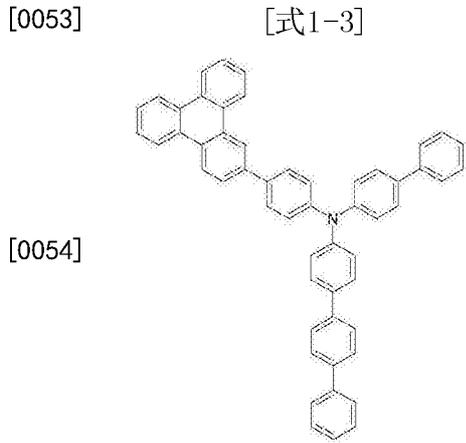
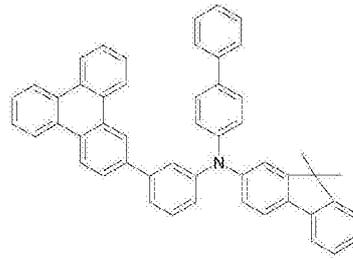
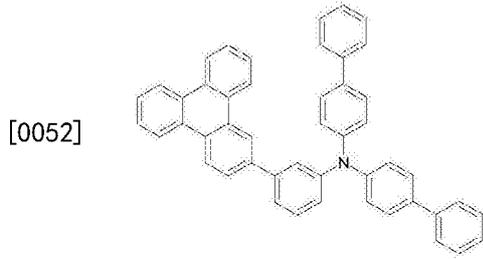
[0049] 可通过以下化合物更具体地示例本发明的化合物,但是本发明不限于此。

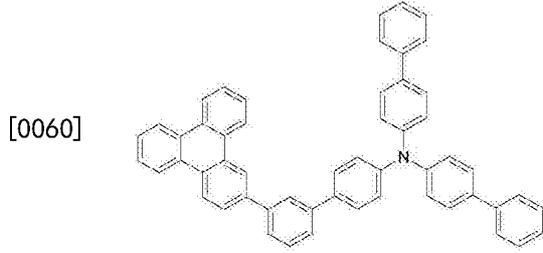


[0051] [式1-1]

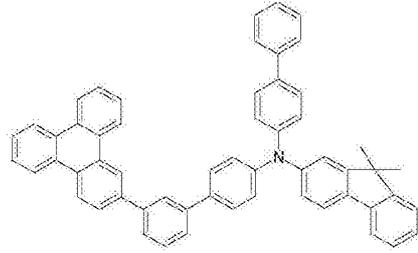


[式1-2]

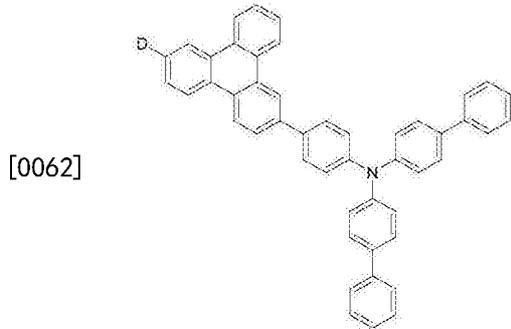




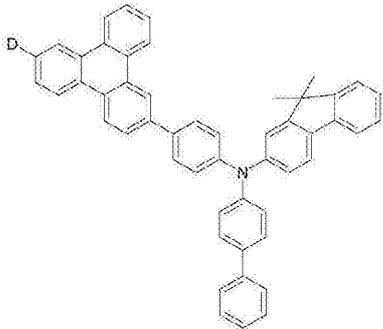
[式1-11]



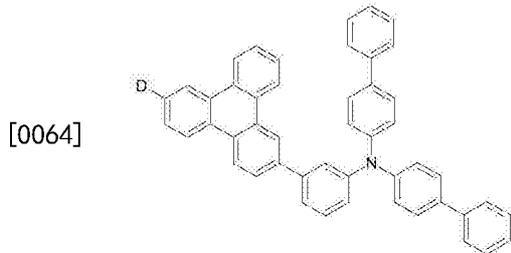
[式1-12]



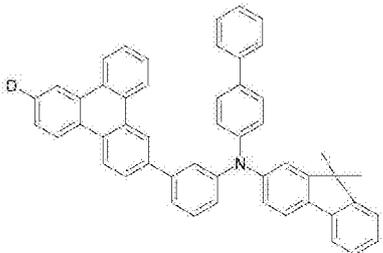
[式1-13]



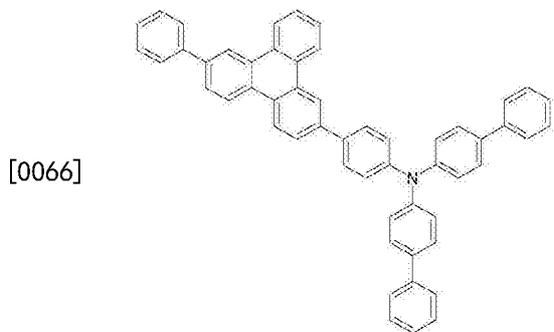
[式1-14]



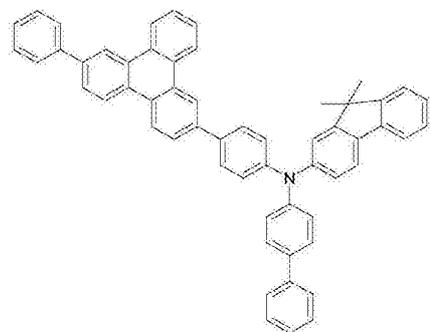
[式1-15]



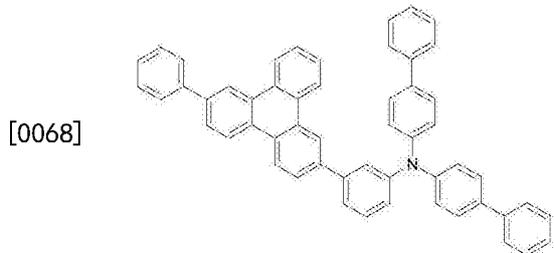
[式1-16]



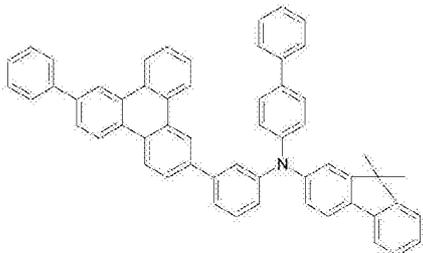
[式1-17]



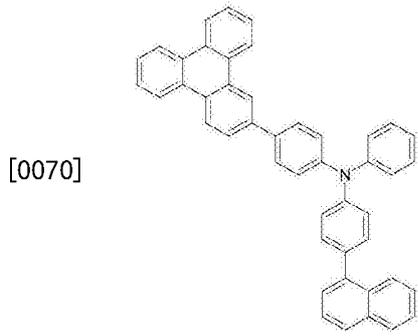
[式1-18]



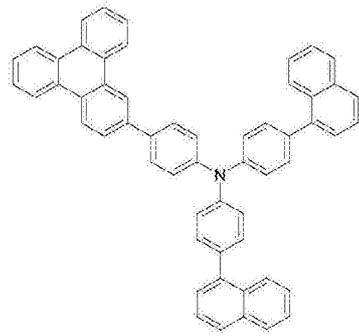
[式1-19]



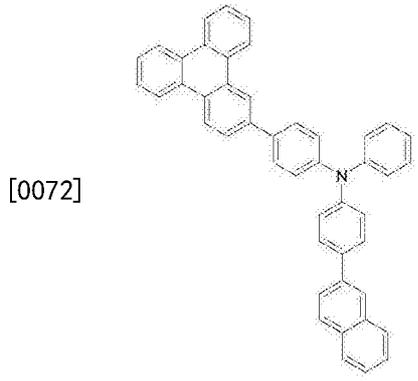
[式1-20]



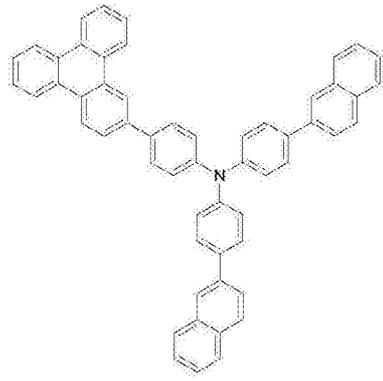
[0071] [式1-21]



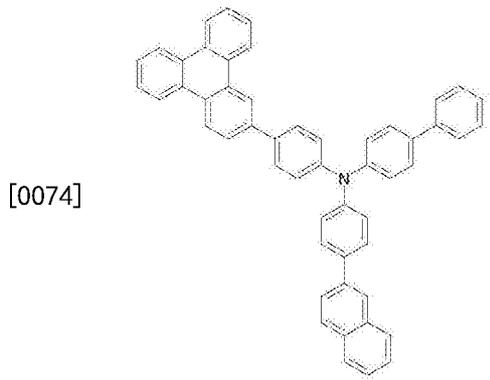
[式1-22]



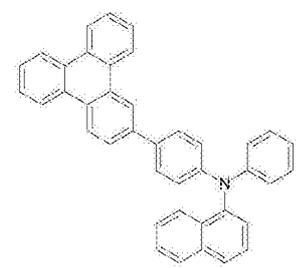
[0073] [式1-23]



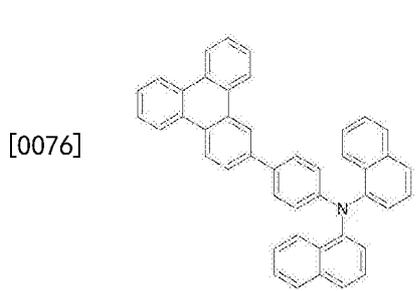
[式1-24]



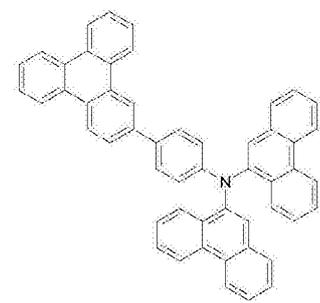
[0075] [式1-25]



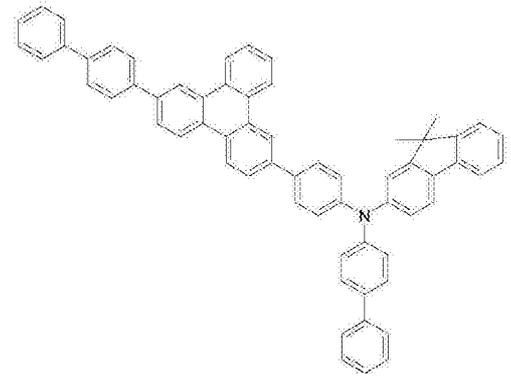
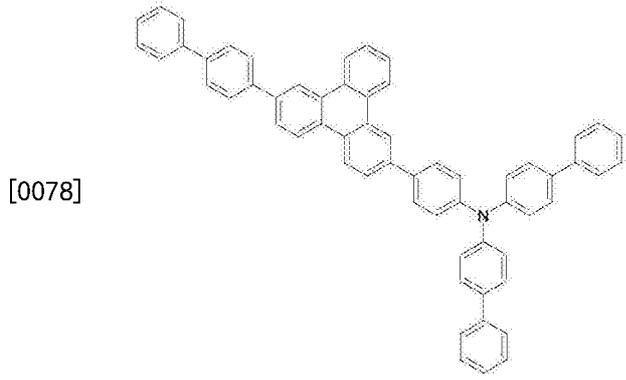
[式1-26]



[0077] [式1-27]

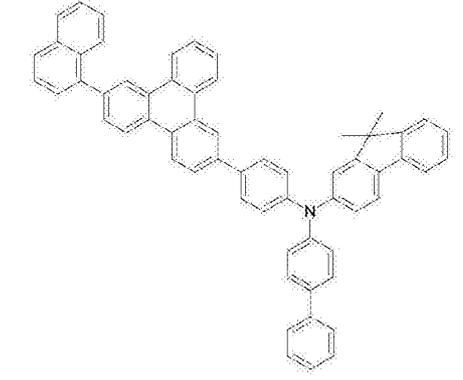
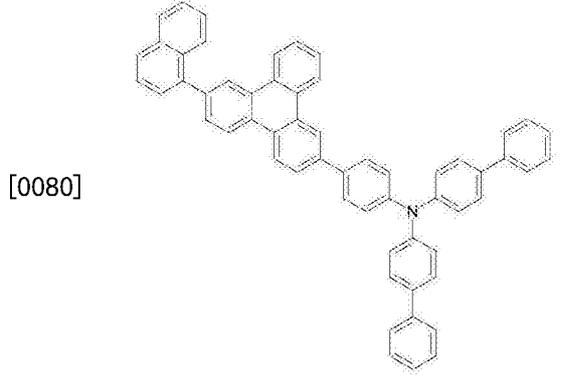


[式1-28]



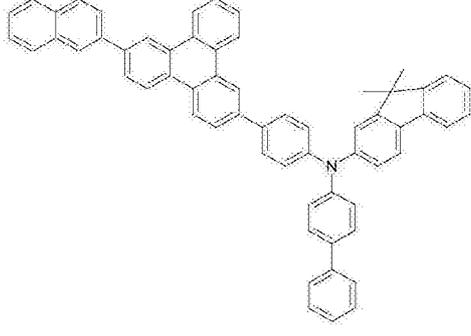
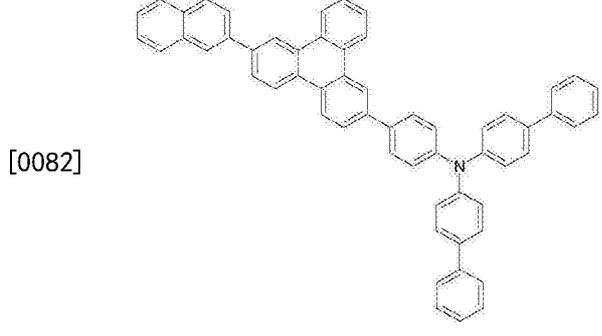
[0079] [式1-29]

[0078] [式1-30]



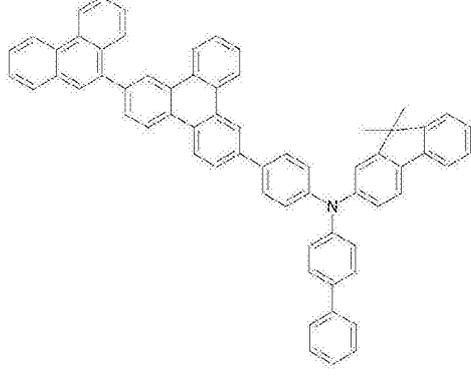
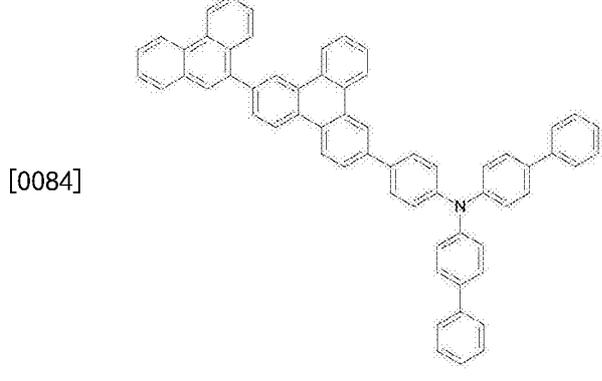
[0081] [式1-31]

[0080] [式1-32]



[0083] [式1-33]

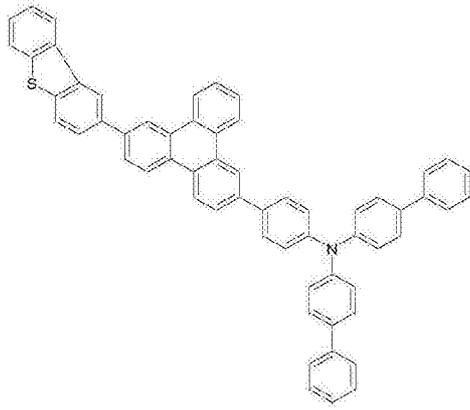
[0082] [式1-34]



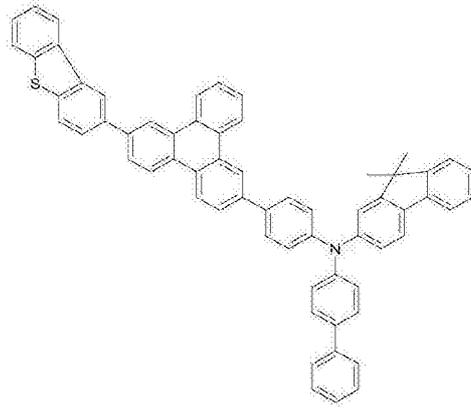
[0085] [式1-35]

[0084] [式1-36]

[0086]

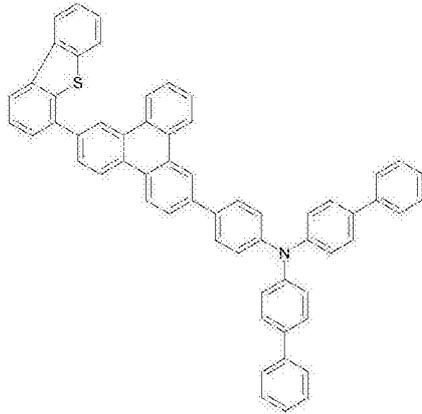


[式1-37]

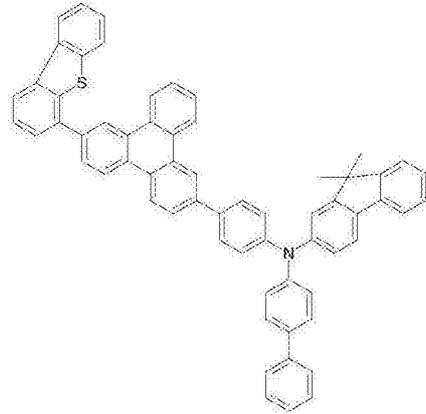


[式1-38]

[0087]



[式1-39]



[式1-40]

[0088]

[0089]

[0090]

[0091]

[0092]

[0093]

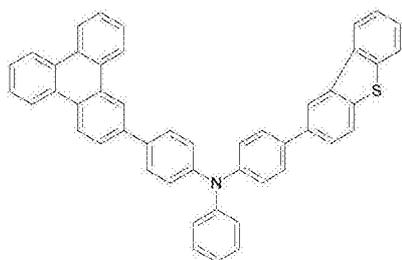
[式1-41]

[式1-42]

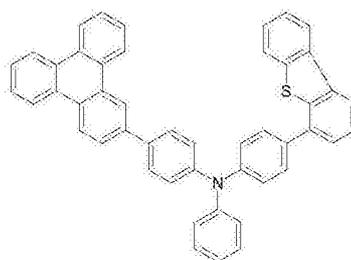
[式1-43]

[式1-44]

[0094]



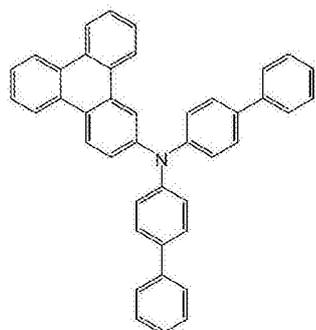
[式1-45]



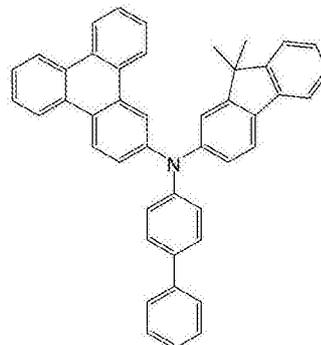
[式1-46]

[0095]

[0096]



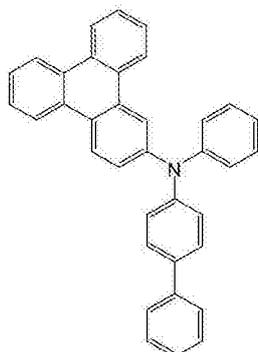
[式1-47]



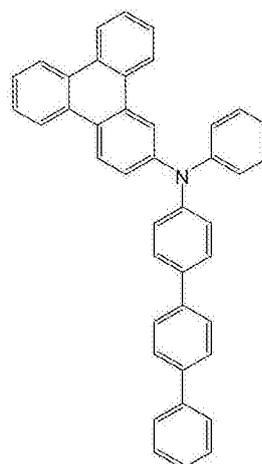
[式1-48]

[0097]

[0098]



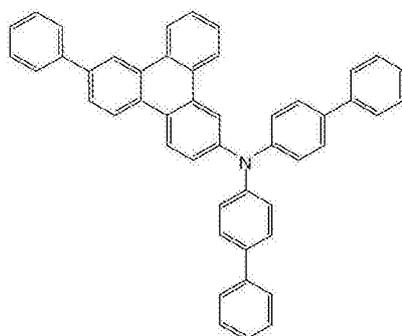
[式1-49]



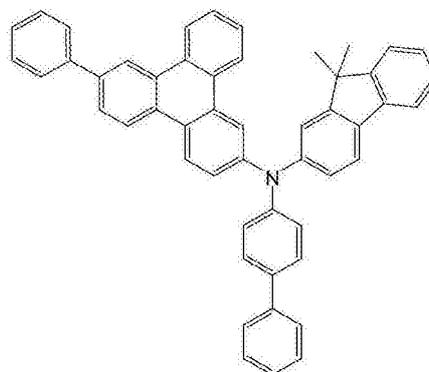
[式1-50]

[0099]

[0100]



[式1-51]

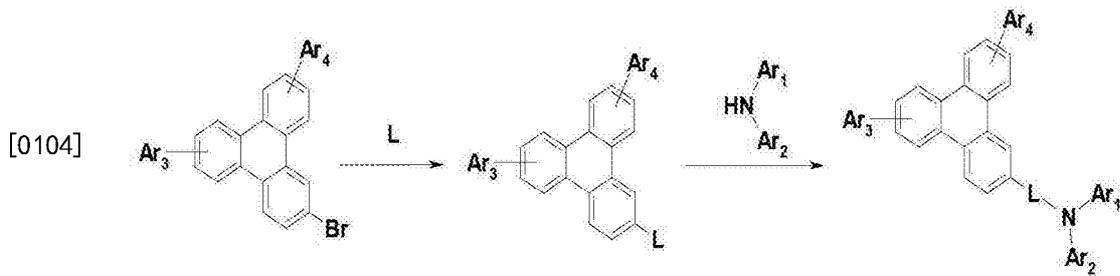


[式1-52]

[0101]

[0102] 此外,本发明提供了上式1所示的衍生物的制备方法。式1所示的化合物可通过本领域已知的常规方法制备,所述方法例如缩合反应、Suzuki偶联反应等。

[0103] [反应式1]



[0105] 在反应式1中,L和Ar₁到Ar₄与式1中所定义的那些相同。

[0106] 本发明式1的化合物可在多步骤化学反应中制备。以下制备实施例中描述了所述化合物的制备。如制备实施例中所示,首先制备某些中间体化合物,并从所述中间体化合物制备式1的化合物。

[0107] 通过向所述式中所示的核心结构中引入各种取代基,而使式1所示的化合物可具有适合用作可用于有机发光器件中的有机材料层的特征。

[0108] 式1所示的化合物具有高的玻璃化转变温度(T_g),并且因此具有优异的热稳定性。热稳定性提高是使器件具有驱动稳定性的重要因素。

[0109] 此外,本发明的有机发光器件包括这样的有机发光器件:其包含第一电极、第二电极和置于所述第一电极和第二电极之间的具有一层或多层的有机材料层,其中所述有机材料层中的一层或多层包括上式1所示的化合物。

[0110] 本发明的有机发光器件可通过使用用于制造有机发光器件的常规方法和材料而制备,除了通过使用上述化合物来形成具有一层或多层的有机材料层外。

[0111] 在制造有机发光器件的过程中,式1所示的化合物可以用于通过使用溶液涂覆法以及真空沉积法而形成有机材料层。如本文所使用,所述溶液涂覆法是指旋涂法、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。

[0112] 本发明的有机发光器件的有机材料层可由单层结构组成,也可由多层结构组成,其中具有两层或多层的有机材料层是叠加的。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。但是所述有机发光器件的结构不限于此,并且可以包括更少数量的有机材料层。

[0113] 因此,本发明的有机发光器件中,所述有机材料层可包括一层或多层空穴注入层、空穴传输层和同时注入和传输空穴的层,并且所述层的一层或多层可包含式1所示的化合物。

[0114] 此外,所述有机材料层可包含发光层,所述发光层可包含式1所示的化合物。

[0115] 此外,所述有机材料层可包含一层或多层电子传输层、电子注入层和同时传输和注入电子的层,并且所述层的一层或多层可包含式1所示的化合物。

[0116] 在具有多层结构的有机材料层中,式1所示的化合物可包含在发光层、注入/传输空穴并同时发光的层、传输空穴并同时发光的层,或者传输电子并同时发光的层中。

[0117] 例如,本发明的有机发光器件可具有图1和图2所示的结构,但不限于此。

[0118] 图1示出了有机发光器件的结构,其中正极2、发光层3和负极4依次叠加在基底1上。所述结构中,式1所示的化合物可包含在发光层3中。

[0119] 图2示出了有机发光器件的结构,其中正极2、空穴注入层5、空穴传输层6、发光层7、电子传输层和负极4依次叠加在基底1上。所述结构中,式1所示的化合物可包含在空穴注

入层5、空穴传输层6、发光层7或电子传输层8中。

[0120] 例如,本发明的有机发光器件可通过以下方法制造:将具有导电性的金属或金属氧化物或其合金沉积到基底上以形成正极,在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,然后通过物理气相沉积(PVD)法(如溅射法或电子束蒸发法)在其上沉积可用作负极的材料。除这些方法外,可通过将负极材料、有机材料层和正极材料依次沉积到基底上而制造有机发光器件。

[0121] 所述有机材料层可以是多层结构,其包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层等,其也可以是单层结构,但不限于此。此外,可使用各种聚合物材料通过非沉积法的溶剂法制造具有更少层的有机材料层,所述方法例如旋涂法、浸涂法、刮涂法、丝网印刷法、喷墨印刷法或者热转移法等。

[0122] 所述正极材料优选具有通常利于将空穴注入所述有机材料层的大功函的材料。本发明中可以使用的正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)、氧化铟锌(IZO);金属和氧化物的结合物例如ZnO:Al或SnO₂:Sb;以及导电聚合物如聚(3-甲基化合物)、聚[3,4-(亚乙基-1,2-二氧)化合物](PEDT)、聚吡咯和聚苯胺等,但不限于此。

[0123] 所述负极材料优选具有通常利于将电子注入所述有机材料层的小功函的材料。负极材料的具体实例包括金属如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钷、铝、银、锡和铅或其合金;多层结构材料例如LiF/Al或LiO₂/Al等,但不限于此。

[0124] 所述空穴注入材料是利于低电压下从所述正极注入空穴的材料。所述空穴注入材料的HOMO(最高占有分子轨道)优选地位于所述正极材料的功函和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、低聚噻吩、基于芳胺的有机材料、基于六氰基六氮杂苯并菲的有机材料、基于喹吡啉酮的有机材料、基于茈的有机材料、葱醌、基于聚苯胺和多聚化合物的导电性聚合物,但不限于此。

[0125] 所述空穴传输材料适合地是具有高空穴迁移率的材料,其可从所述正极或所述空穴注入层接收空穴并将所述空穴转移至所述发光层。其具体的实例包括基于芳胺的有机材料、导电性聚合物、具有共轭部分和非共轭部分的嵌段共聚物等,但不限于此。

[0126] 所述发光材料是能够通过接收并重新结合分别来自所述空穴传输层的空穴和来自所述电子传输层的电子而在可见光区发光的材料,并且优选具有高荧光或磷光量子效率的材料。其具体实例包括8-羟基喹啉-铝络合物(Alq₃)、基于咪唑的化合物、二聚苯乙烯基化合物、BA1q、10-羟基苯并喹啉-金属化合物、基于苯并噻唑的化合物、基于苯并咪唑的化合物和基于苯并咪唑的化合物、基于聚(对苯乙炔)(PPV)的聚合物、螺环化合物和聚茈、红荧烯等,但不限于此。

[0127] 所述电子传输材料适合地是具有高电子迁移率的材料,其可从负极接收电子并将所述电子转移到所述发光层。其具体实例包括8-羟基喹啉的铝络合物、含Alq₃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。

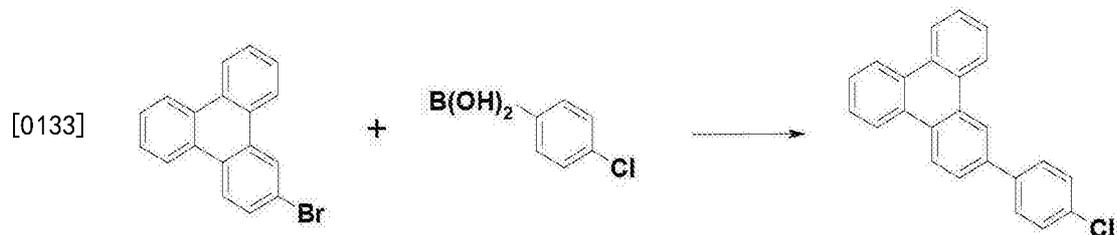
[0128] 依据所用的材料,本发明的有机发光器件可以是顶部发射型、底部发射型或者顶部和底部发射型。

[0129] 在本发明的化合物中,应用于有机发光器件的原理也可以类似的方式用于有机电子器件,其包括有机太阳能电池、有机光电导体、有机晶体管等。

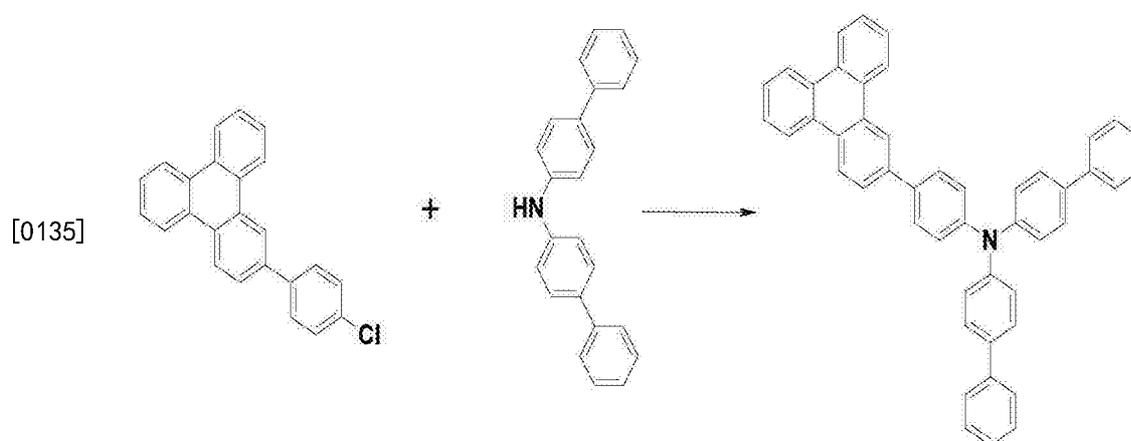
[0130] 式1的化合物的制备方法和使用其的有机发光器件的制造将在以下制备实施例和实施例中详细描述。但是,提供下述制备实施例和实施例仅用于说明目的,本发明的范围不应受其限制。

[0131] <实施例>

[0132] <合成实施例1>式1-1所示的化合物的制备



[0134] [式1A]



[0136] [式1-1]

[0137] 1) 式1A的制备

[0138] 将2-溴苯并菲(30g, 97.7mmol)和4-氯苯基硼酸(16.7g, 107mmol)溶于四氢呋喃(150ml),将碳酸钾(K₂CO₃, 40.4g, 292.8mmol)和水加入至所得的反应溶液,然后在氮气环境中搅拌并加热1小时。搅拌并加热1小时后,加入四(三苯基膦)钯(2.3g, 1.95mmol),然后搅拌并加热4小时。反应完成后,将温度降低至常温,并通过减压蒸馏移除四氢呋喃,溶于氯仿中,并通过无水硫酸镁干燥。将溶液在减压下蒸馏,并用四氢呋喃和乙醇重结晶以获得式1A的化合物(27g, 收率82%)。

[0139] MS: [M+H]⁺=339

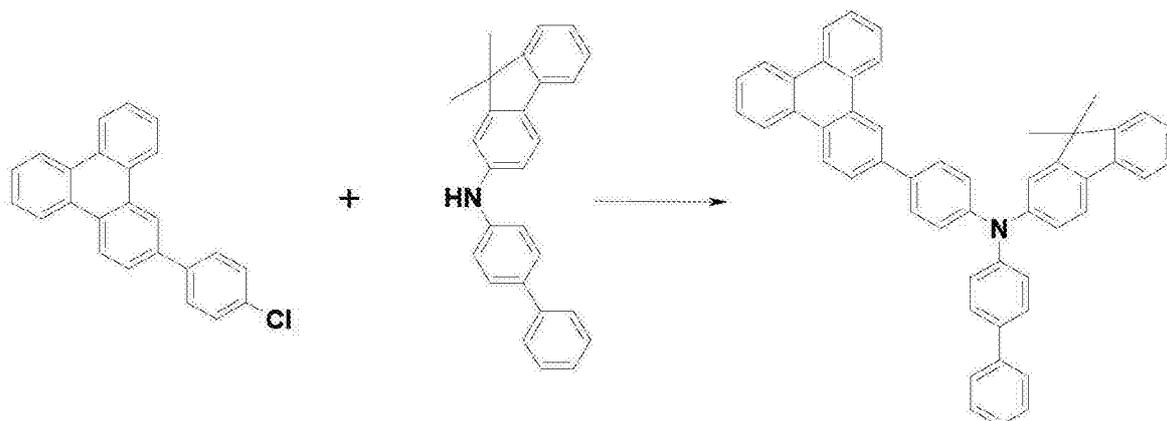
[0140] 2) 式1-1的制备

[0141] 将式1A的化合物(10g, 29.5mmol)和双联苯胺(bisdiphenylamine)(9.96g, 31mmol)溶解于150ml二甲苯中,向其中加入叔丁醇钠(5.67g, 59mmol)和双[(三-叔丁基)膦]钯(Pd[P(t-Bu)₃]₂)(0.45g, 0.89mmol),然后在氮气气氛下回流3小时。反应完成后,降至常温并将产生的固体过滤。将过滤得到的固体溶于氯仿中,在减压下蒸馏,并用四氢呋喃和乙醇重结晶以获得式1-1的化合物(8g, 44%)。

[0142] MS: [M+H]⁺=624

[0143] <合成实施例2>式1-2所示的化合物的制备

[0144]



[0145] [式1A]

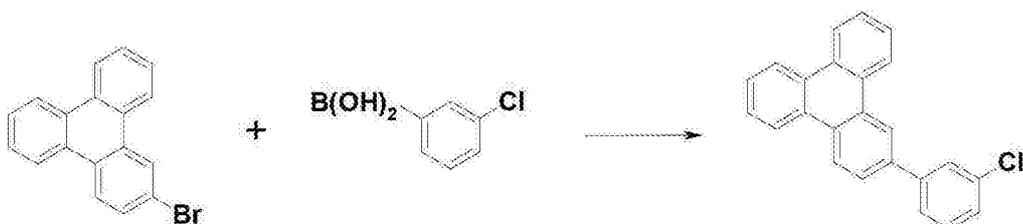
[式1-2]

[0146] 以与合成实施例1中化合物1-1的制备相同的方式获得化合物1-2 (9g, 46%), 但是使用化合物联苯-苄胺 (11.2g, 31mmol) 代替化合物双联苯胺。

[0147] MS: $[M+H]^+ = 664$

[0148] <合成实施例3>式1-3所示的化合物的制备

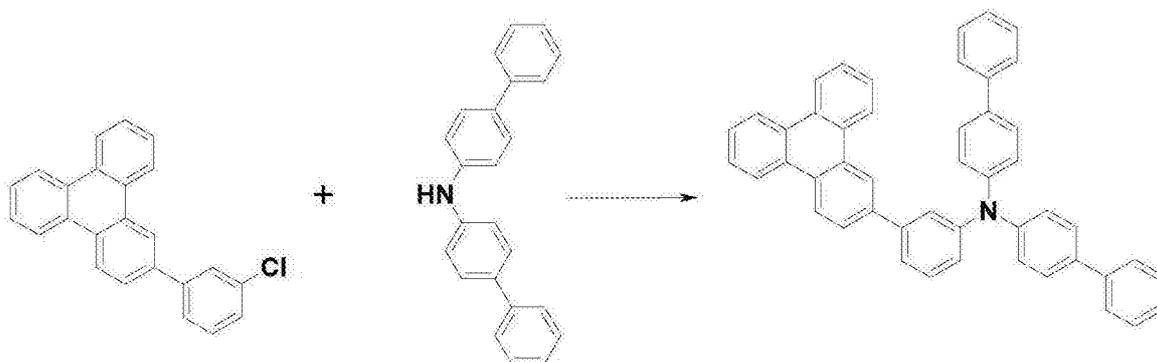
[0149]



[0150]

[式1B]

[0151]



[0152]

[式1-3]

[0153] 1) 式1B的制备

[0154] 以与合成实施例1中化合物1A的制备相同的方式获得化合物1B (25g, 收率76%), 但是使用化合物3-氯苯基硼酸 (16.7g, 107mmol) 代替化合物4-氯苯基硼酸。

[0155] MS: $[M+H]^+ = 339$

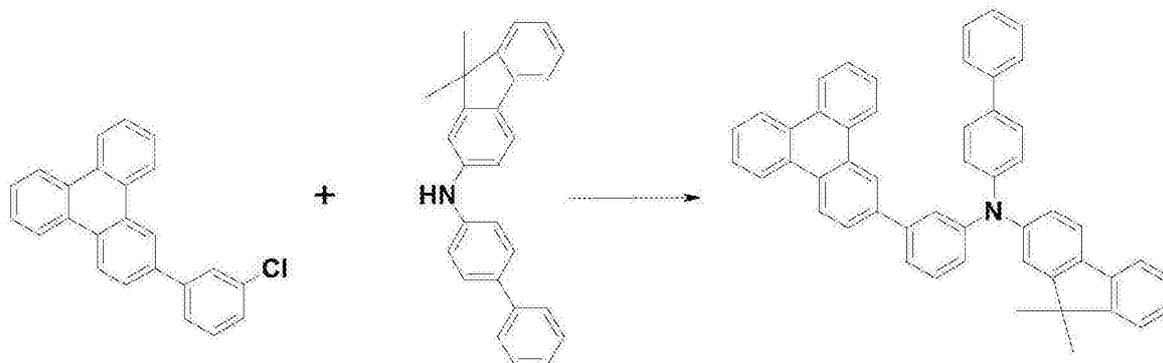
[0156] 2) 式1-3的制备

[0157] 以与合成实施例1中化合物1-1的制备相同的方式获得化合物1-3 (7.9g, 收率43%), 但是使用化合物1B (10g, 29.5mmol) 代替化合物1A。

[0158] MS: $[M+H]^+ = 624$

[0159] <合成实施例4>式1-4所示的化合物的制备

[0160]



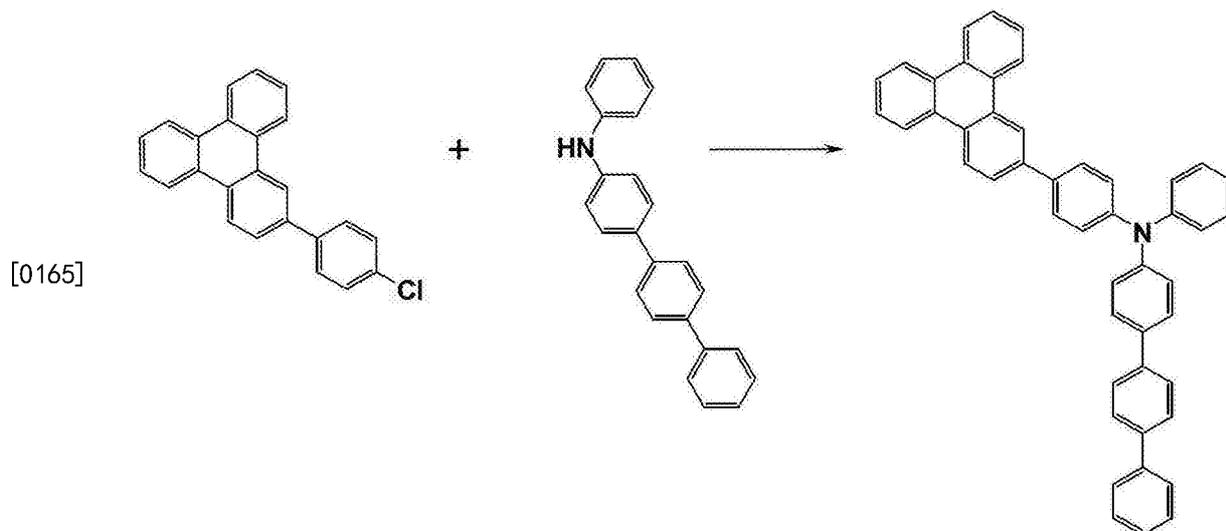
[0161] [式1B]

[式1-4]

[0162] 以与合成实施例3中化合物1-3的制备相同的方式获得化合物1-4 (12g, 61%), 但是使用化合物联苯-苄胺 (11.2g, 31mmol) 代替化合物双联苯胺。

[0163] MS: $[M+H]^+ = 664$

[0164] <合成实施例5>式1-7所示的化合物的制备



[0166] [式1A]

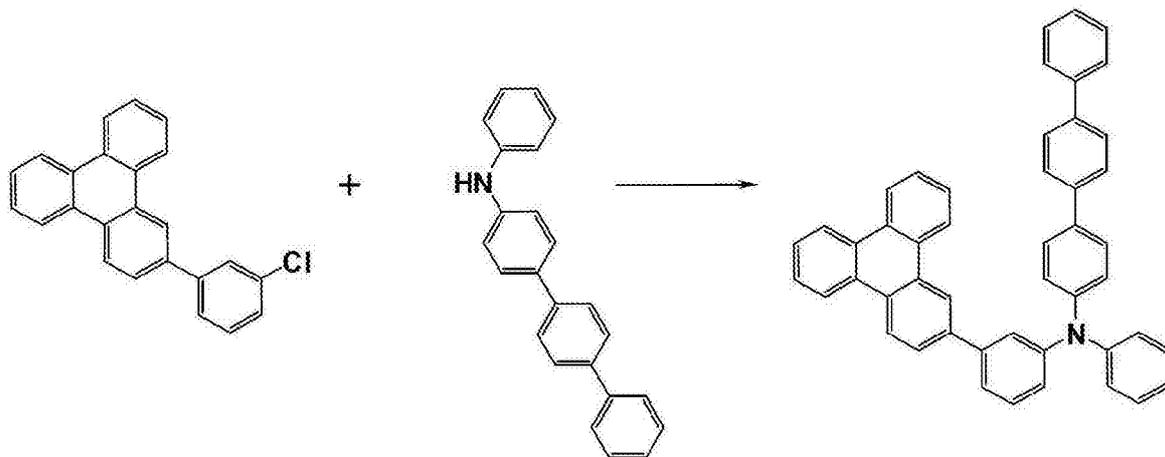
[式1-7]

[0167] 以与合成实施例1中化合物1-1的制备相同的方式获得化合物1-7 (13g, 70.6%), 但是使用化合物三联苯基苯胺 (9.96g, 31mmol) 代替化合物双联苯胺。

[0168] MS: $[M+H]^+ = 624$

[0169] <合成实施例6>式1-8所示的化合物的制备

[0170]



[0171] [式1B]

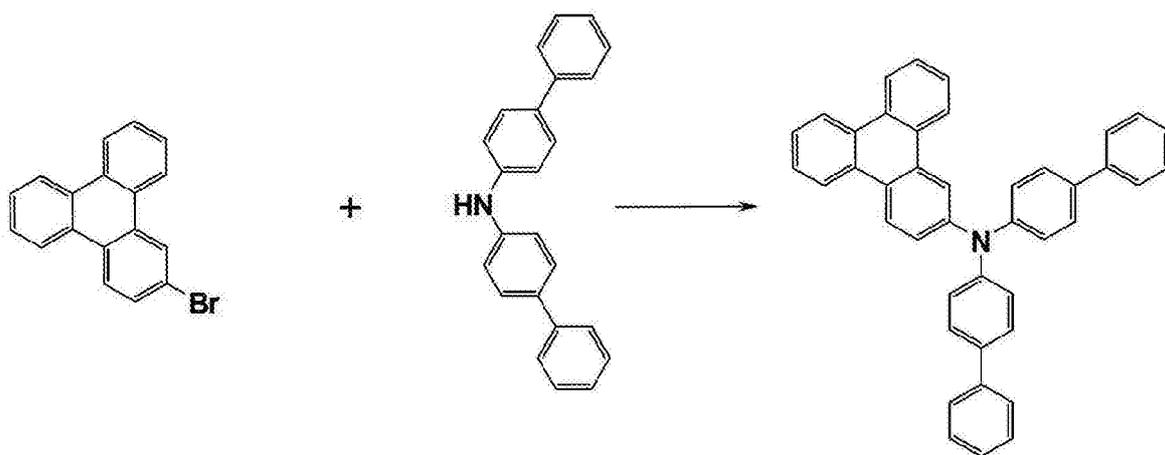
[式1-8]

[0172] 以与合成实施例3中化合物1-3的制备相同的方式获得化合物1-8(11g,60%),但是使用化合物三联苯胺(9.96g,31mmol)代替化合物双联苯胺。

[0173] MS: $[M+H]^+=624$

[0174] <合成实施例7>式1-47所示的化合物的制备

[0175]



[0176]

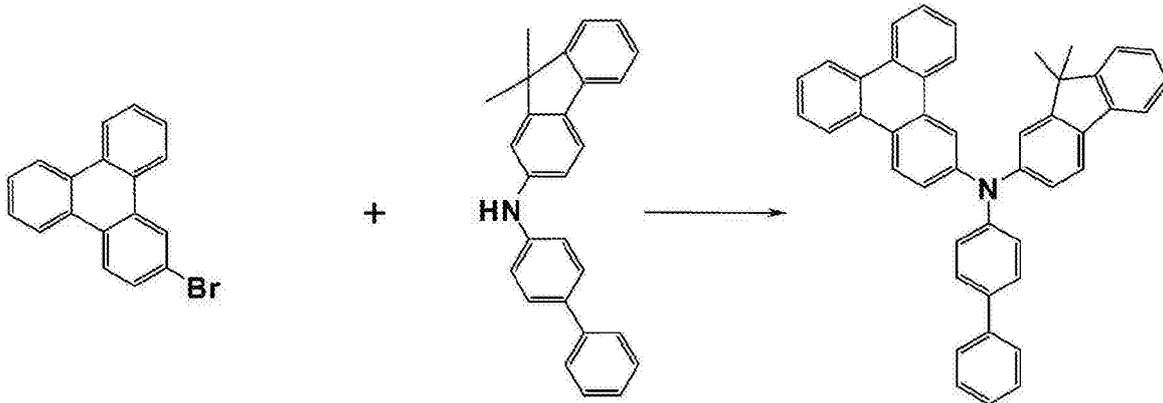
[式1-47]

[0177] 将2-溴苯并菲(10g,32.6mmol)和双联苯胺(11g,34.2mmol)溶于150ml甲苯中,向其中加入叔丁醇钠(6.26g,65.2mmol)和双[(三-叔丁基)膦]钯($Pd[P(t-Bu)_3]_2$)(0.5g,0.98mmol),然后在氮气气氛下回流3小时。反应完成后,降至常温并将产生的固体过滤。将过滤得到的固体溶于氯仿中,在减压下蒸馏,并用四氢呋喃和乙醇重结晶以获得式1-47的化合物(12g,67%)。

[0178] MS: $[M+H]^+=547$

[0179] <合成实施例8>式1-48所示的化合物的制备

[0180]



[0181]

[式1-48]

[0182] 以与合成实施例7中化合物1-47的制备相同的方式获得化合物1-48(11g, 57%), 但是使用化合物联苯-苄胺(11.8g, 34.2mmol)代替化合物双联苯胺。

[0183] MS: $[M+H]^+ = 587$

[0184] <实施例1>

[0185] 将氧化铟锡(ITO)涂覆在玻璃基底上至厚度为 **1000 Å** 以形成薄膜, 将其放入溶有分散剂的蒸馏水中, 然后用超声波清洗。Fischer Co. 制造的产品用作洗涤剂, 并且使用通过使用Millipore Co. 制造的过滤器过滤2次的蒸馏水。ITO清洗30min后, 通过使用蒸馏水进行两次超声清洗10min。使用蒸馏水清洗完成后, 顺次使用异丙醇、丙酮和甲醇溶剂进行超声清洗, 然后进行干燥。

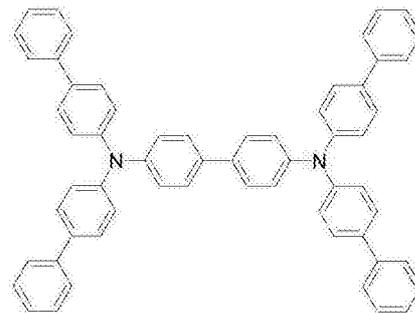
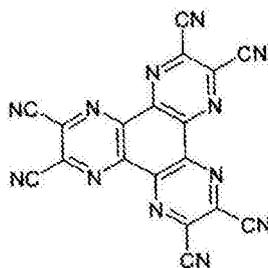
[0186] 通过加热将六氰基六氮杂苯并菲真空沉积到如此制备的透明的ITO电极上至厚度为 **500 Å**, 以形成空穴注入层。将上述制备实施例1中合成的用作传输空穴材料的式1-1的化合物(**400 Å**)真空沉积于其上, 将主体(host)H1和掺杂剂D1化合物真空沉积至厚度为 **300 Å** 作为发光层。然后, 通过加热将E1化合物(**300 Å**)按顺序真空沉积作为电子注入和传输层。然后, 在所述电子传输层上按顺序沉积氟化锂(LiF)至厚度为 **12 Å** 和沉积铝至厚度为 **2,000 Å** 以形成负极而制造有机发光器件。

[0187] 在上述步骤中, 有机材料的沉积速率保持在 **1 Å/sec**, 而氟化锂和铝的沉积速率分别保持在 **0.2 Å/sec** 和3到 **7 Å/sec**。

[0188] [六氰基六氮杂苯并菲]

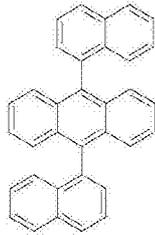
[HT1]

[0189]



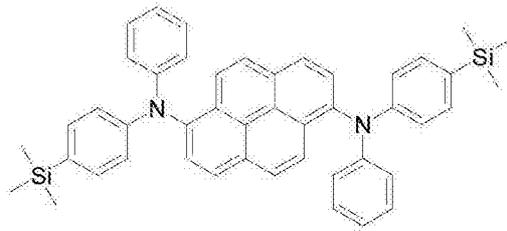
[0190]

[H1]



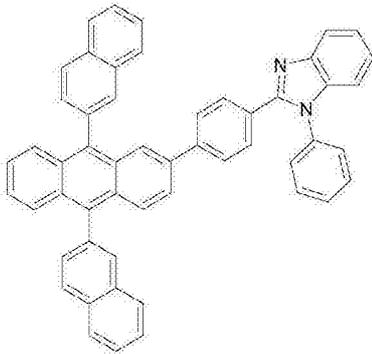
[0191]

[D1]



[0192]

[E1]



[0193]

[0194] <实施例2>

[0195] 以与实施例1相同的方式进行实验,但是使用式1-2的化合物代替制备实施例1中合成的式1-1的化合物作为空穴传输层。

[0196] <实施例3>

[0197] 以与实施例1相同的方式进行实验,但是使用式1-3的化合物代替制备实施例1中合成的式1-1的化合物作为空穴传输层。

[0198] <实施例4>

[0199] 以与实施例1相同的方式进行实验,但是使用式1-4的化合物代替制备实施例1中合成的式1-1的化合物作为空穴传输层。

[0200] <实施例5>

[0201] 以与实施例1相同的方式进行实验,但是使用式1-7的化合物代替制备实施例1中合成的式1-1的化合物作为空穴传输层。

[0202] <实施例6>

[0203] 以与实施例1相同的方式进行实验,但是使用式1-8的化合物代替制备实施例1中合成的式1-1的化合物作为空穴传输层。

[0204] <实施例7>

[0205] 以与实施例1相同的方式进行实验,但是使用式1-47的化合物代替制备实施例1中合成的式1-1的化合物作为空穴传输层。

[0206] <实施例8>

[0207] 以与实施例1相同的方式进行实验,但是使用式1-48的化合物代替制备实施例1中合成的式1-1的化合物作为空穴传输层。

[0208] <对比实施例1>

[0209] 以与实施例1相同的方式进行实验,但是使用HT1代替制备实施例1中合成的式1-1的化合物作为空穴传输层。

[0210] 如实施例1到8和对比实施例1,使用各化合物作为空穴传输层材料以制造有机发光器件,进行试验,结果示于表1。

[0211] [表1]

[0212]

实验实施例 50 mA/cm ²	HTL 材料	电压 (V)	电流效率
对比实施例 1	HT1	6.14	5.87
实施例 1	式 1-1	6.25	6.46

[0213]

实施例 2	式 1-2	6.14	6.75
实施例 3	式 1-3	6.28	6.62
实施例 4	式 1-4	6.16	6.91
实施例 5	式 1-7	6.23	7.12
实施例 6	式 1-8	6.23	7.20
实施例 7	式 1-47	6.15	7.02
实施例 8	式 1-48	6.10	7.12

[0214] 本发明所述式的化合物衍生物可以在含有有机发光器件的有机电子器件中用于注入和传输空穴,并且本发明的器件显示出在效率、驱动电压和稳定性方面优异的性质。

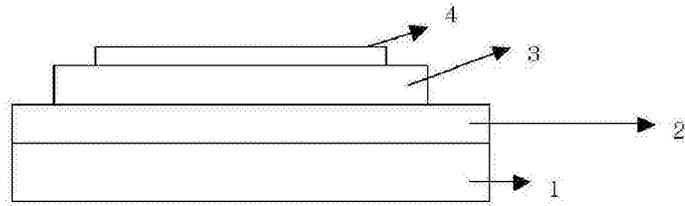


图1

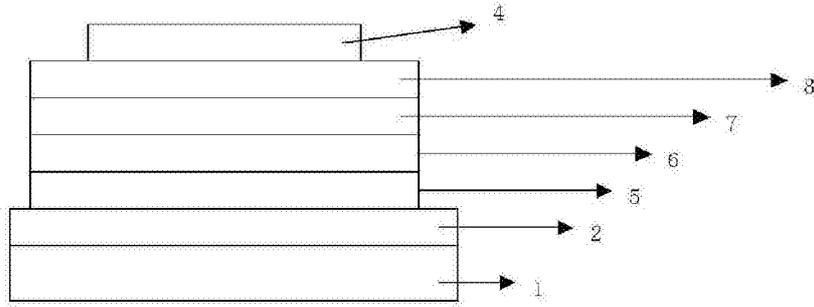


图2

专利名称(译)	新的化合物和使用其的有机发光器件		
公开(公告)号	CN104220555B	公开(公告)日	2017-03-08
申请号	CN201180063718.X	申请日	2011-12-27
[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	许瀚午 洪性佶 金渊焕 朴胎润 张惠荣 金公谦 金性昭		
发明人	许瀚午 洪性佶 金渊焕 朴胎润 张惠荣 金公谦 金性昭		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C07C211/54 C07C211/58 C07C211/61 C07C2603/18 C07C2603/42 C07D333/76 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1092 H01L51/0054 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0072 H01L51/5056		
审查员(译)	张亚平		
优先权	1020100138130 2010-12-29 KR		
其他公开文献	CN104220555A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了新的包含苯并菲的化合物，其可显著提高有机发光器件的使用寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性，并且提供了含有包含所述化合物的有机层的有机发光器件。

