



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105934496 B

(45)授权公告日 2018.10.26

(21)申请号 201480073916.8

(22)申请日 2014.12.02

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105934496 A

(43)申请公布日 2016.09.07

(30)优先权数据
10-2013-0149439 2013.12.03 KR
10-2014-0168990 2014.11.28 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.07.22

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2014/011720 2014.12.02

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/084032 KO 2015.06.11

(73)专利权人 东进世美肯株式会社
地址 韩国仁川

(72)发明人 咸昊完 金奉记 安贤哲 金成勋
金东骏 韩政佑 金槿泰 李莹振
安慈恩

(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 苗堃 金世煜

(51)Int.Cl.
C09K 11/06(2006.01)
H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件
JP 2013102059 A,2013.05.23,
WO 2012016630 A1,2012.02.09,
KR 20130096666 A,2013.08.30,
张亚平.STN检索记录.《STN》.2017,
审查员 张亚平

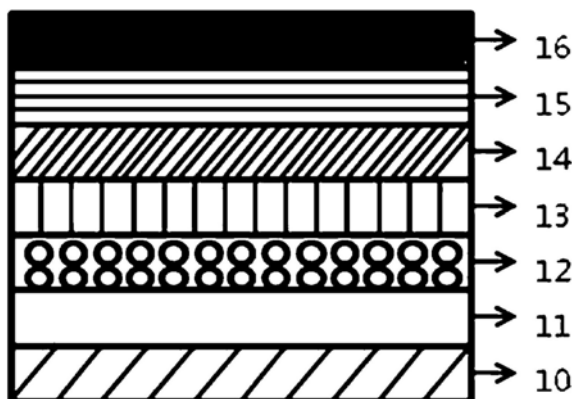
权利要求书14页 说明书33页 附图1页

(54)发明名称

新型空穴注入·空穴传输化合物以及包含
其的有机发光元件

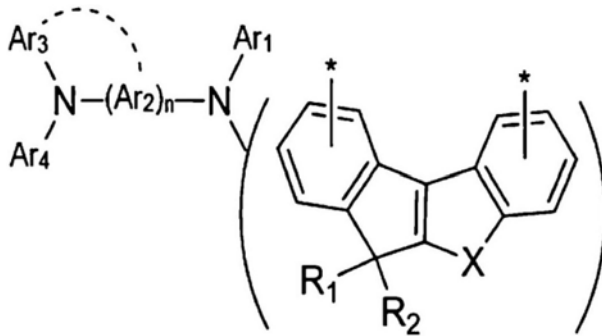
(57)摘要

本发明的空穴注入·空穴传输化合物具有
空穴注入容易的HOMO能级,具有能够阻挡电子的
高LUMO能级,空穴传输特性优异,且在应用于有
机发光元件的空穴注入层或空穴传输层时因优
异的低电压、高效率、高Tg而能够使其具有稳
定性和长寿命。



1. 一种空穴注入化合物或空穴传输化合物,其由下述化学式1表示:

化学式1



上述式中,

X各自独立地为O或S,

Ar₁、Ar₂、Ar₃和Ar₄各自独立地为被氘、卤素、氨基、氰基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₆₋₅₀的芳基;或者被氘、卤素、氨基、氰基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₂₋₅₀的杂芳基,上述Ar₂与Ar₃可以彼此连接,

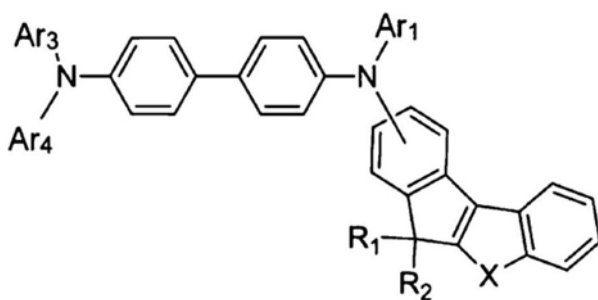
R₁和R₂各自独立地为氢;氘;被氘、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷基;被氘、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的烯基;被氘、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的炔基;被氘、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷氧基;被氘、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳氧基;被氘、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₆₋₅₀的芳基;或者被氘、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₂₋₅₀的杂芳基,

n为1或2,

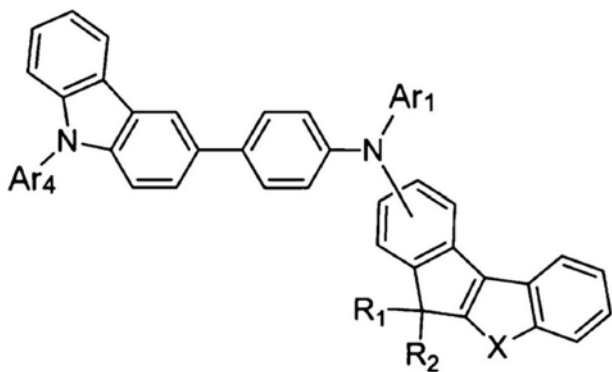
*-为结合部位。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于,由下述化学式2~4中的任一种表示:

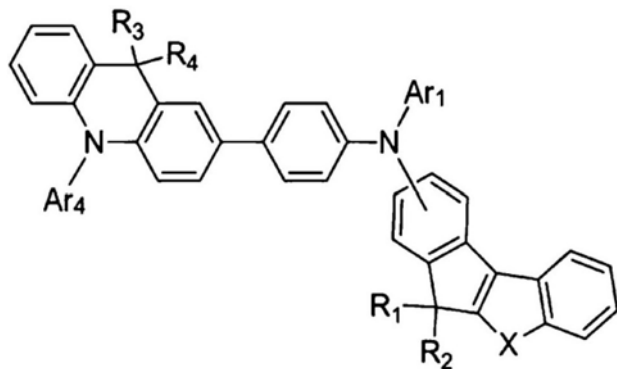
化学式2



化学式3

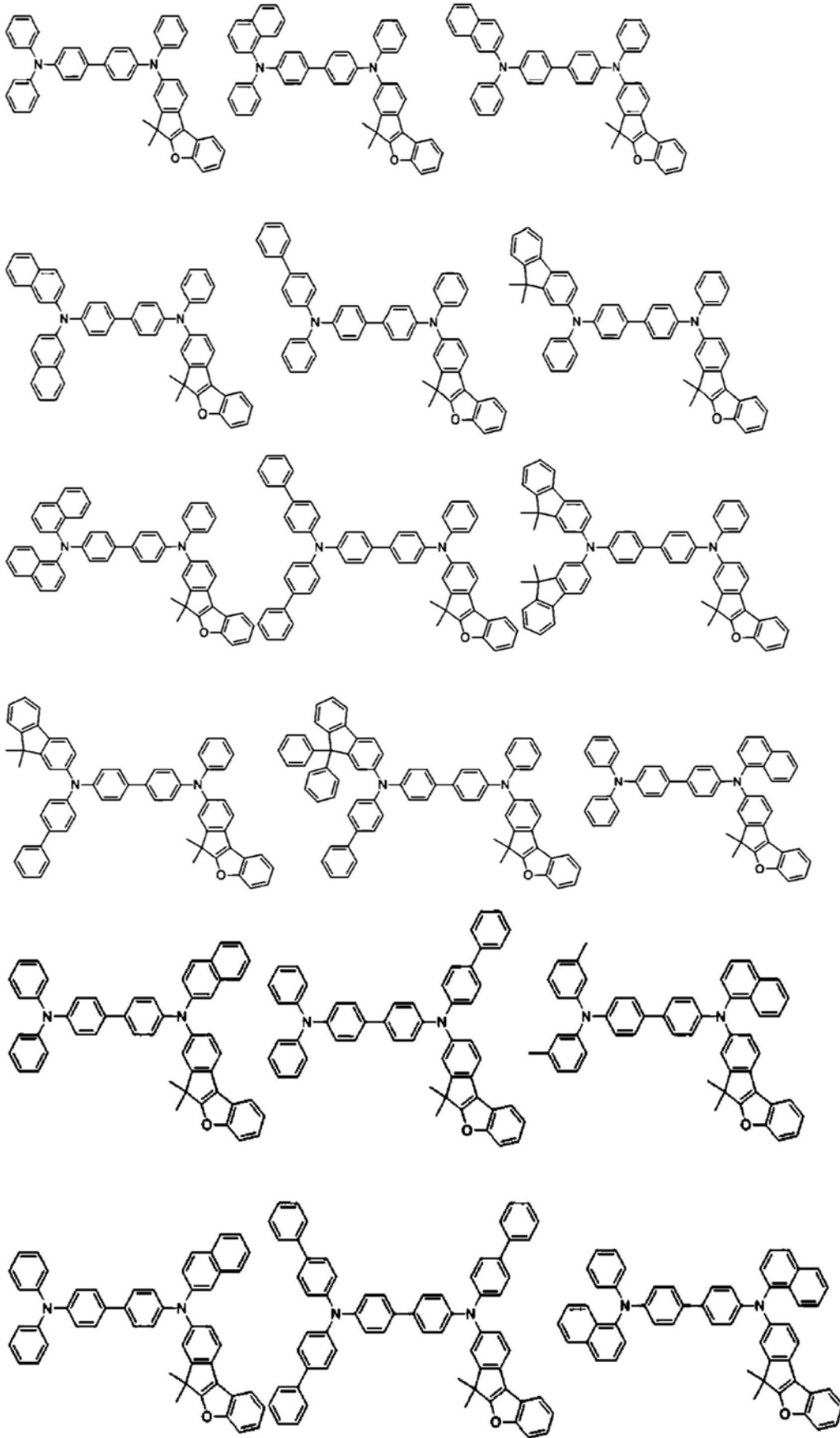


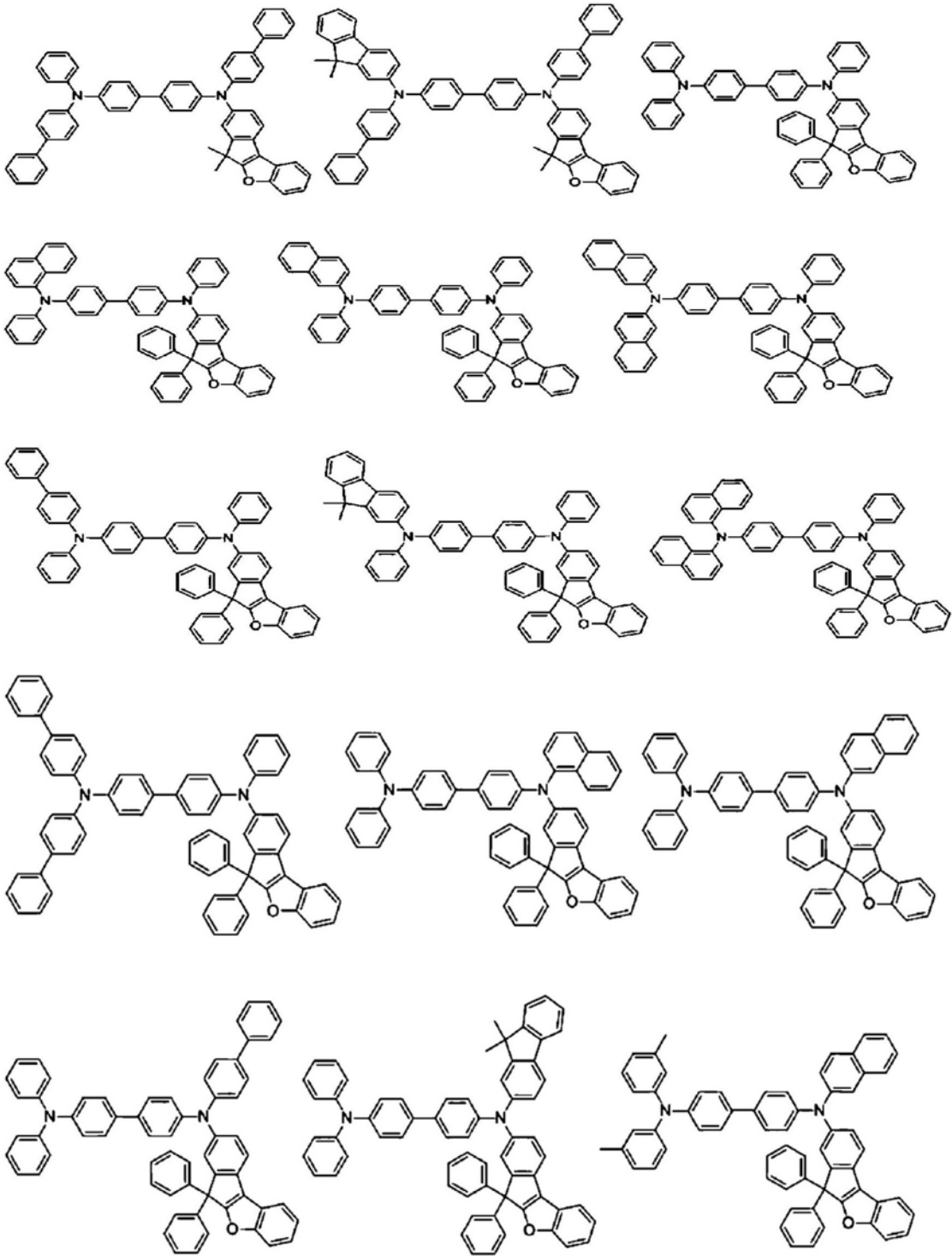
化学式4

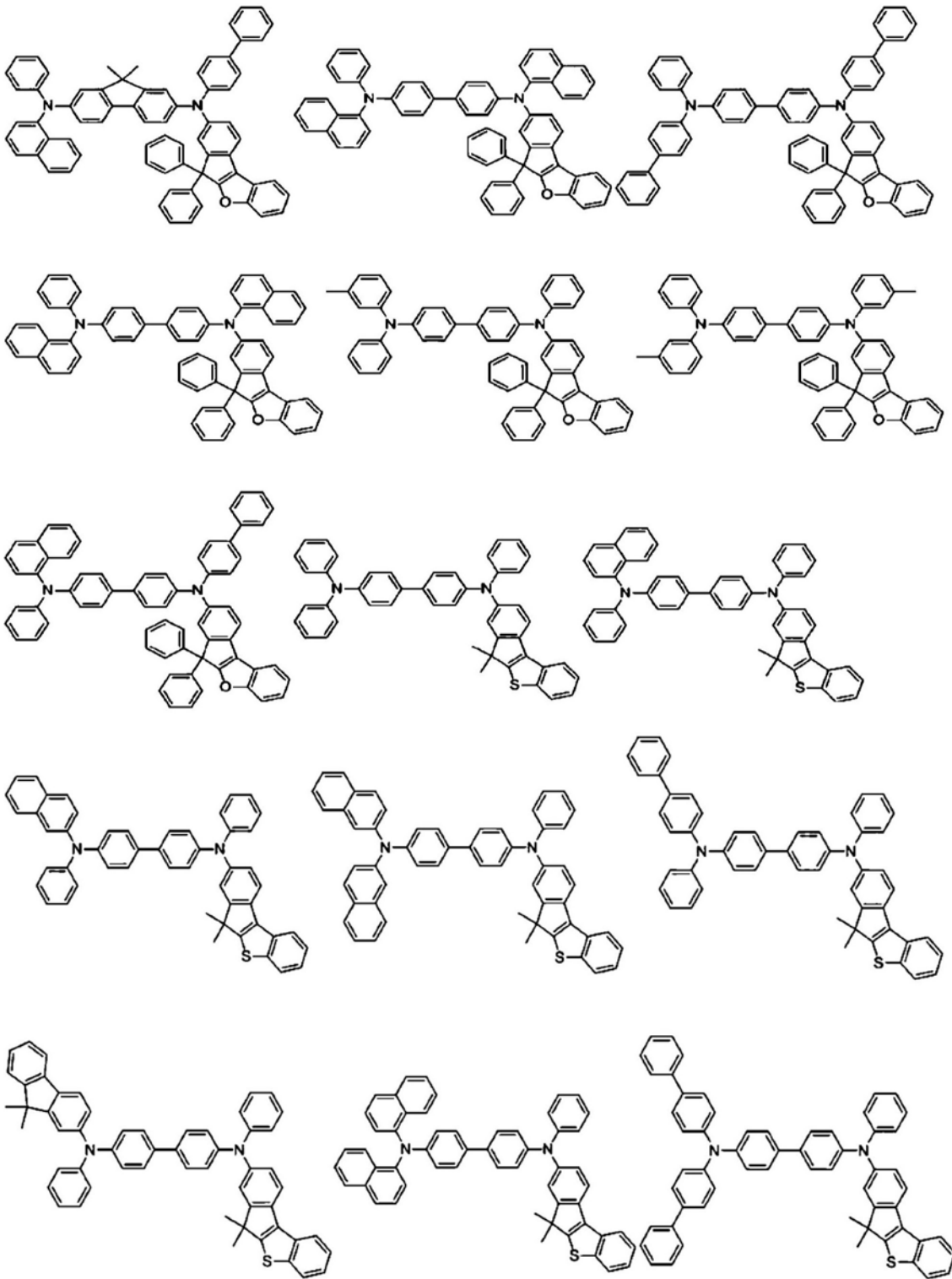


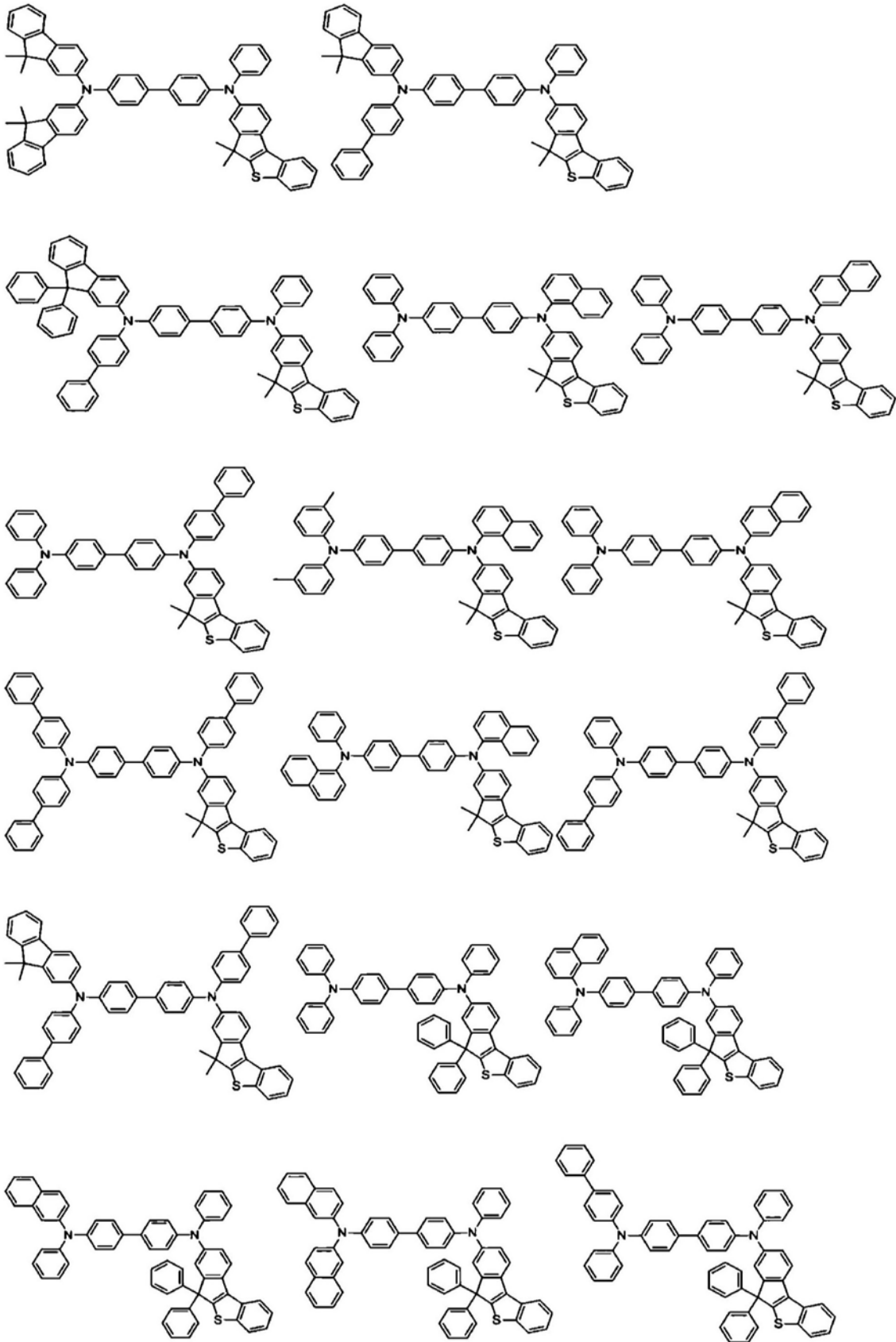
上述化学式2~4中, X、Ar₁、Ar₄、Ar₃、R₁和R₂与化学式1中的定义相同, R₃和R₄各自独立地与化学式1的R₁和R₂的定义相同。

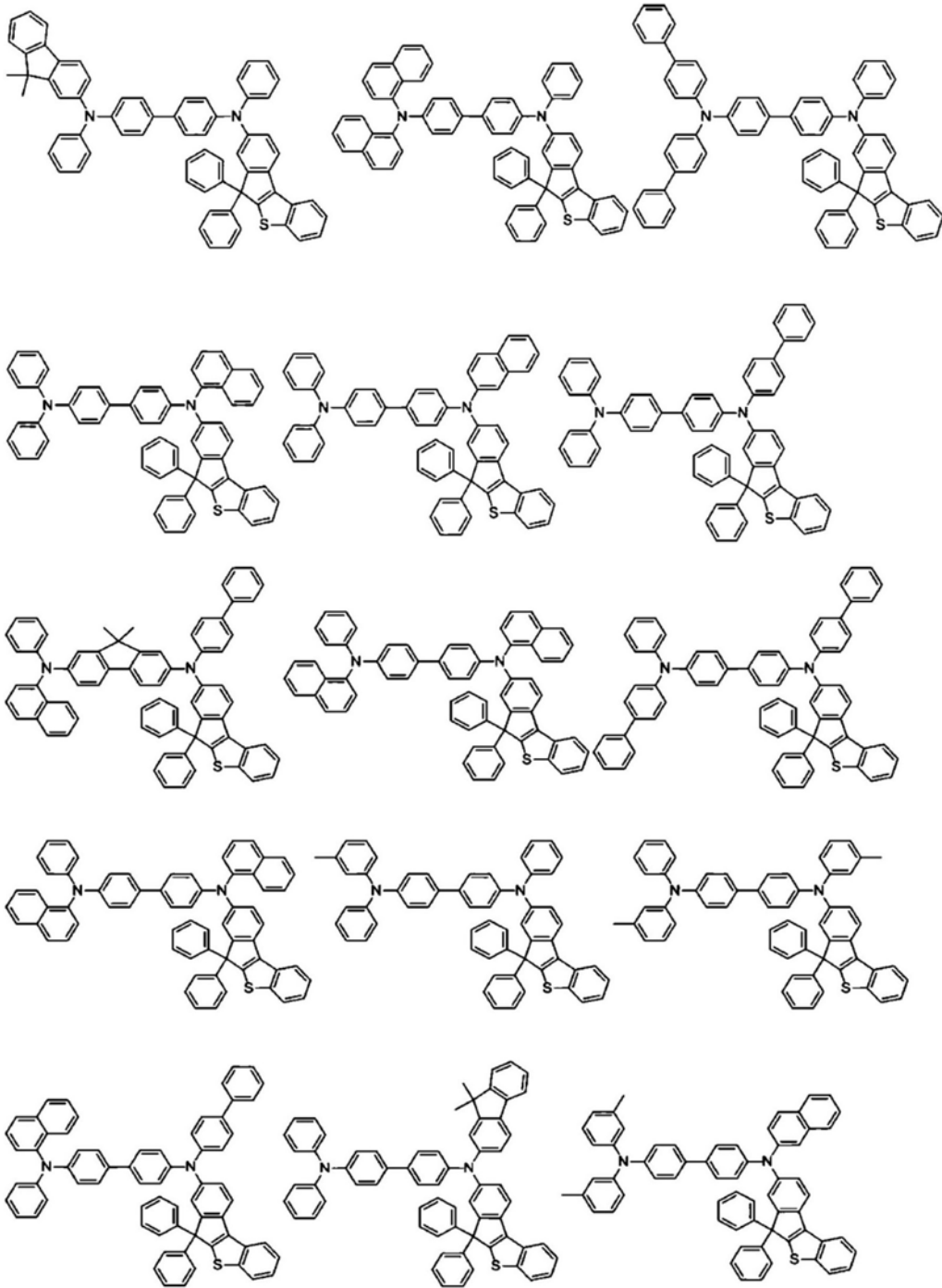
3. 根据权利要求1所述的化合物, 其特征在于, 由下述化学式中的任一种表示:

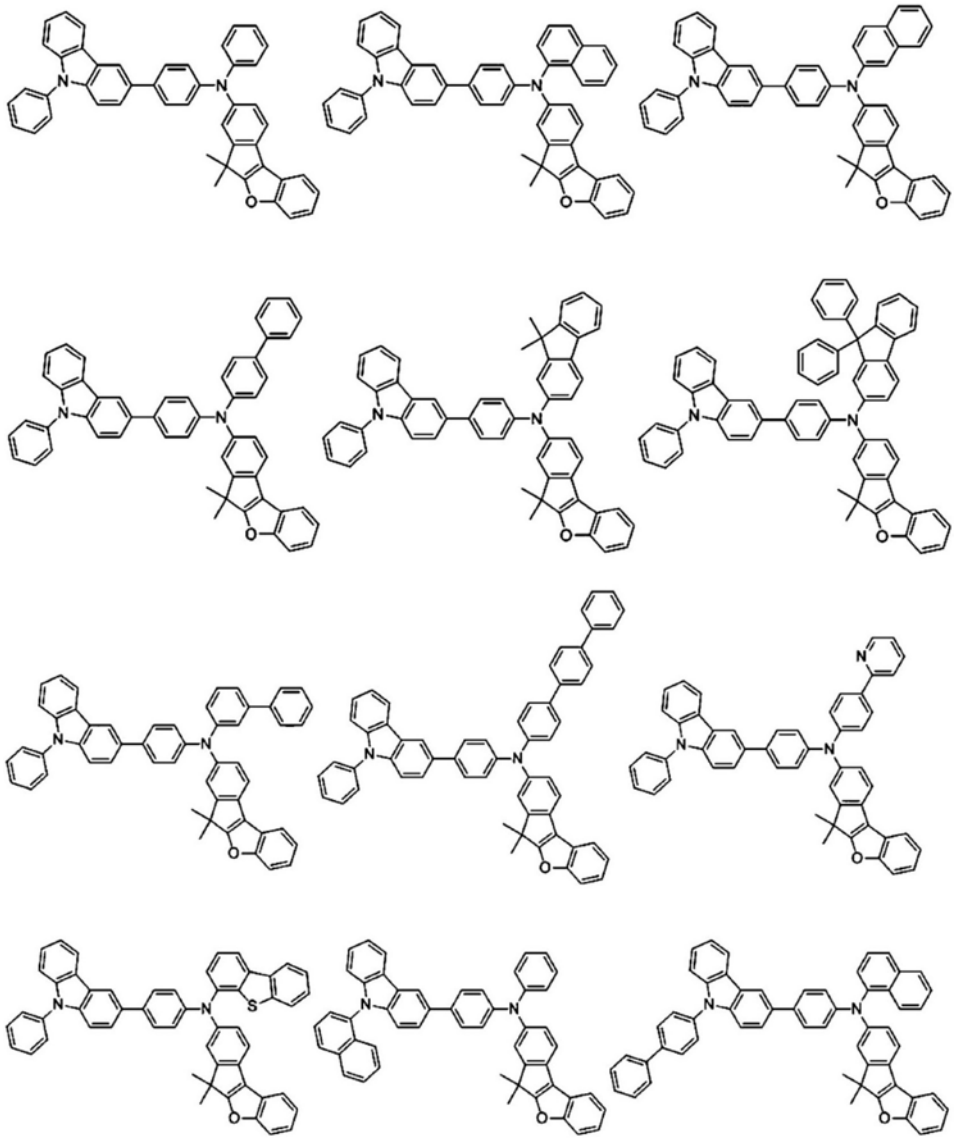


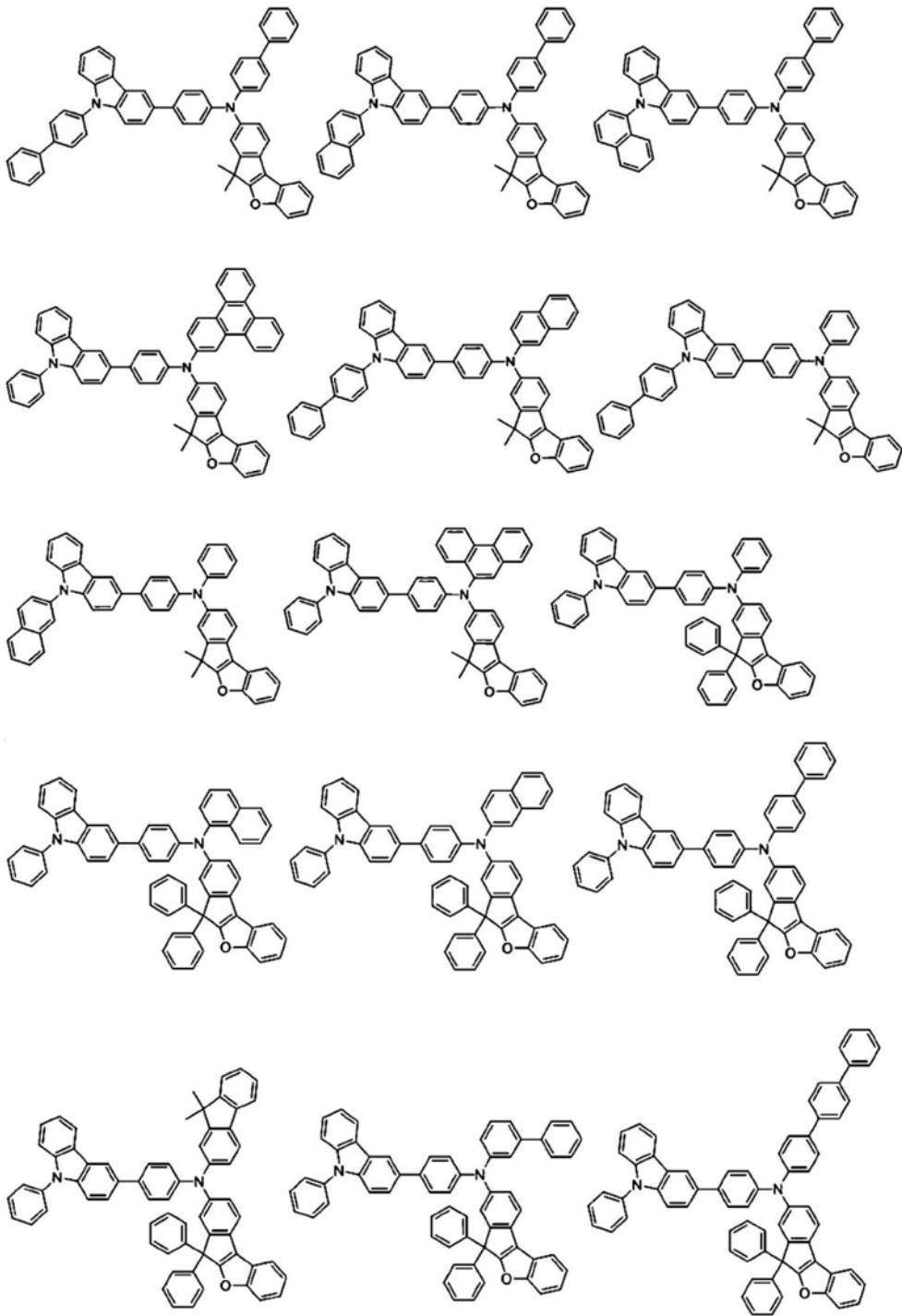


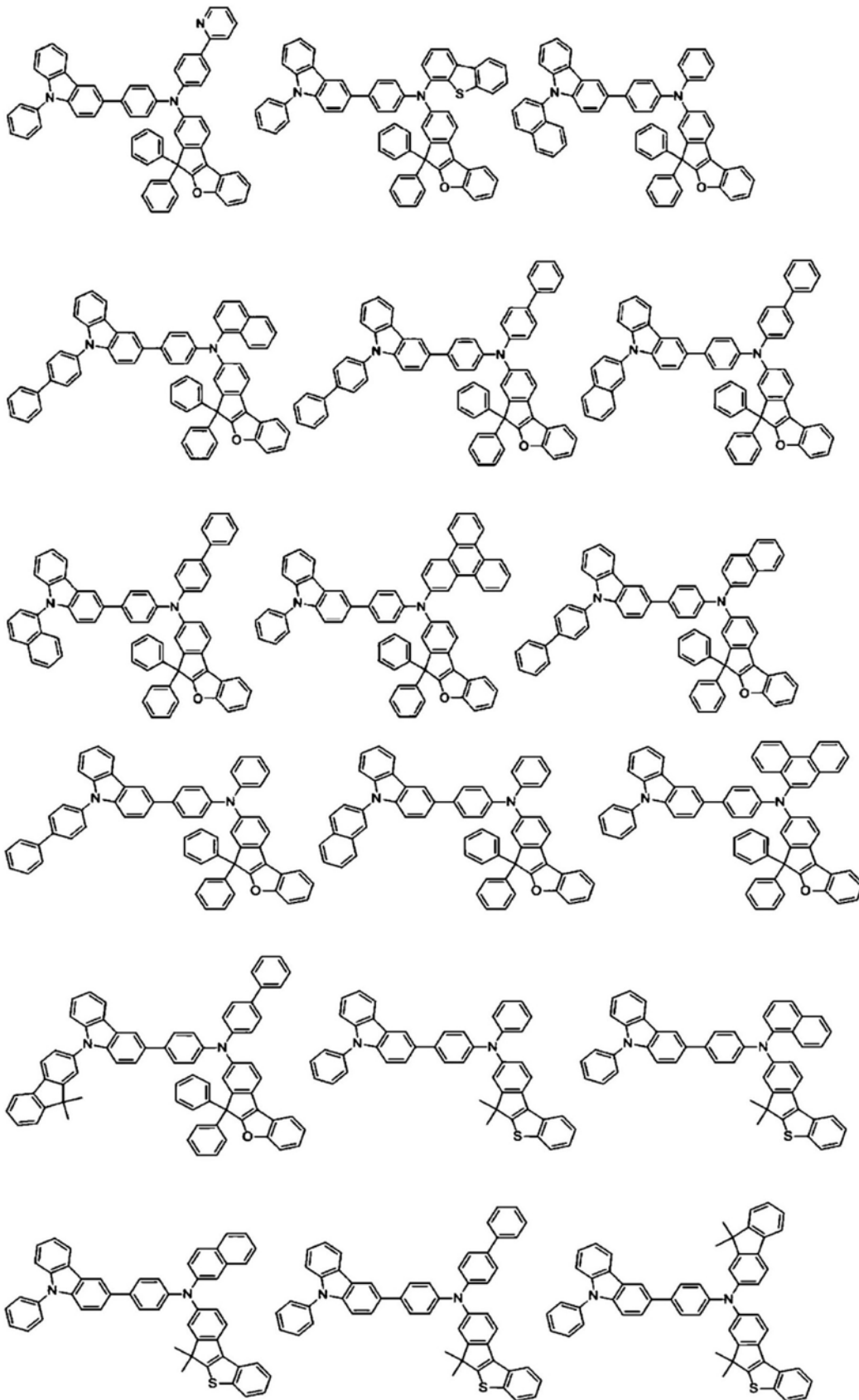


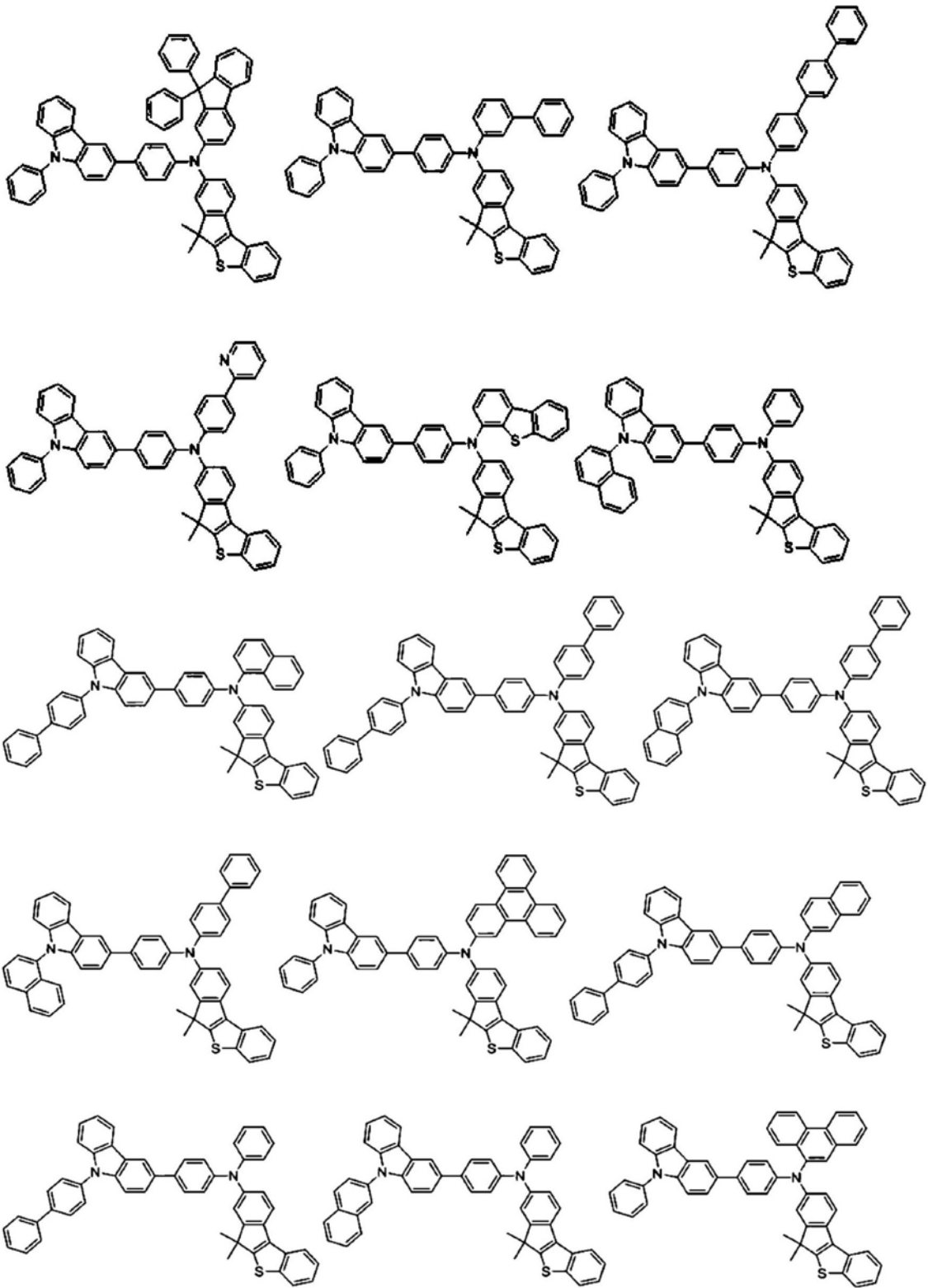


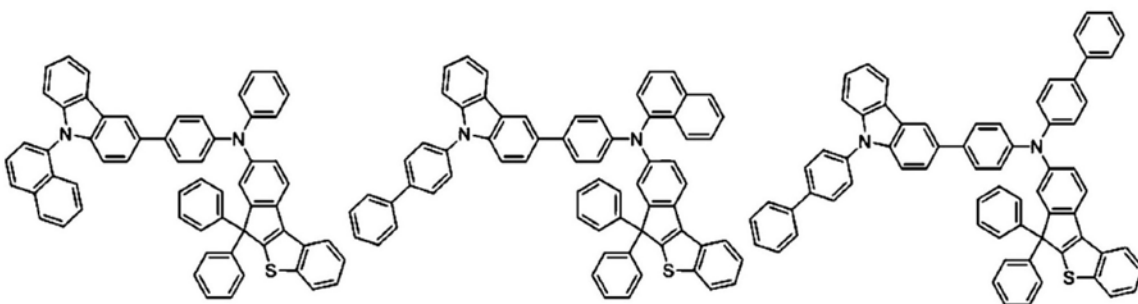
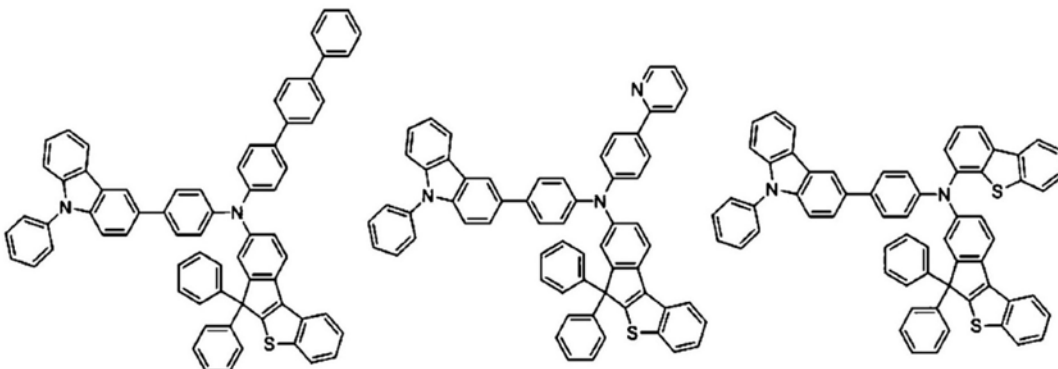
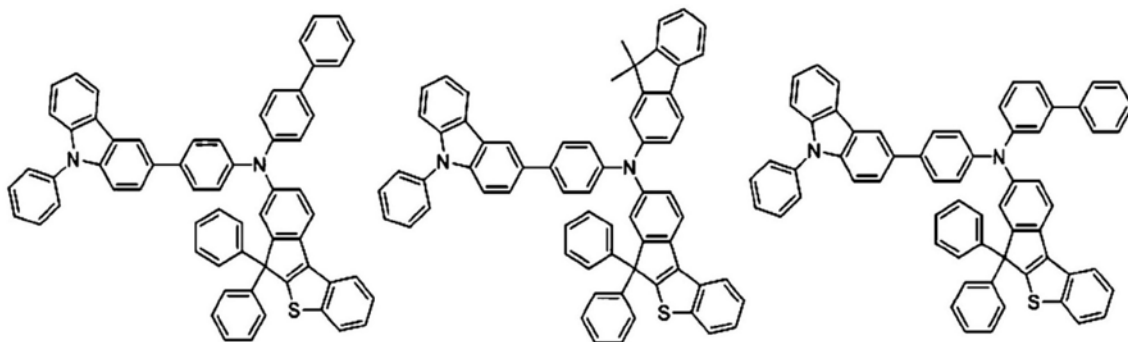
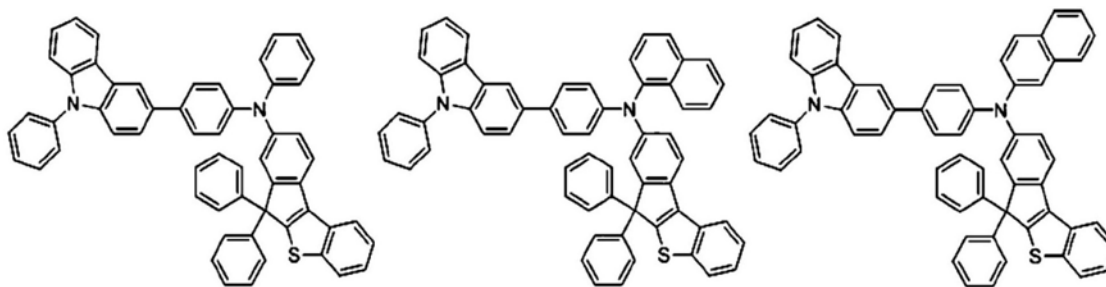


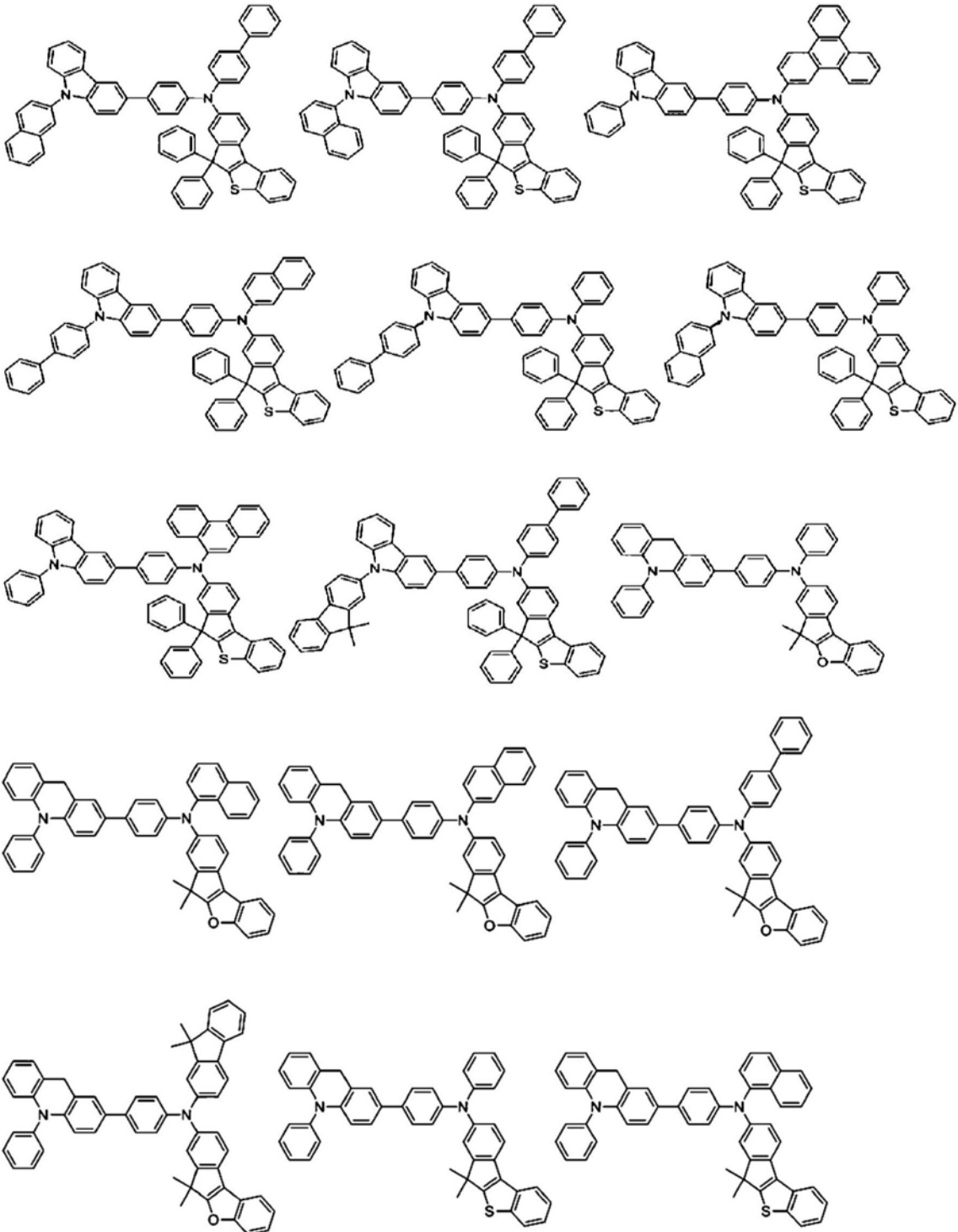


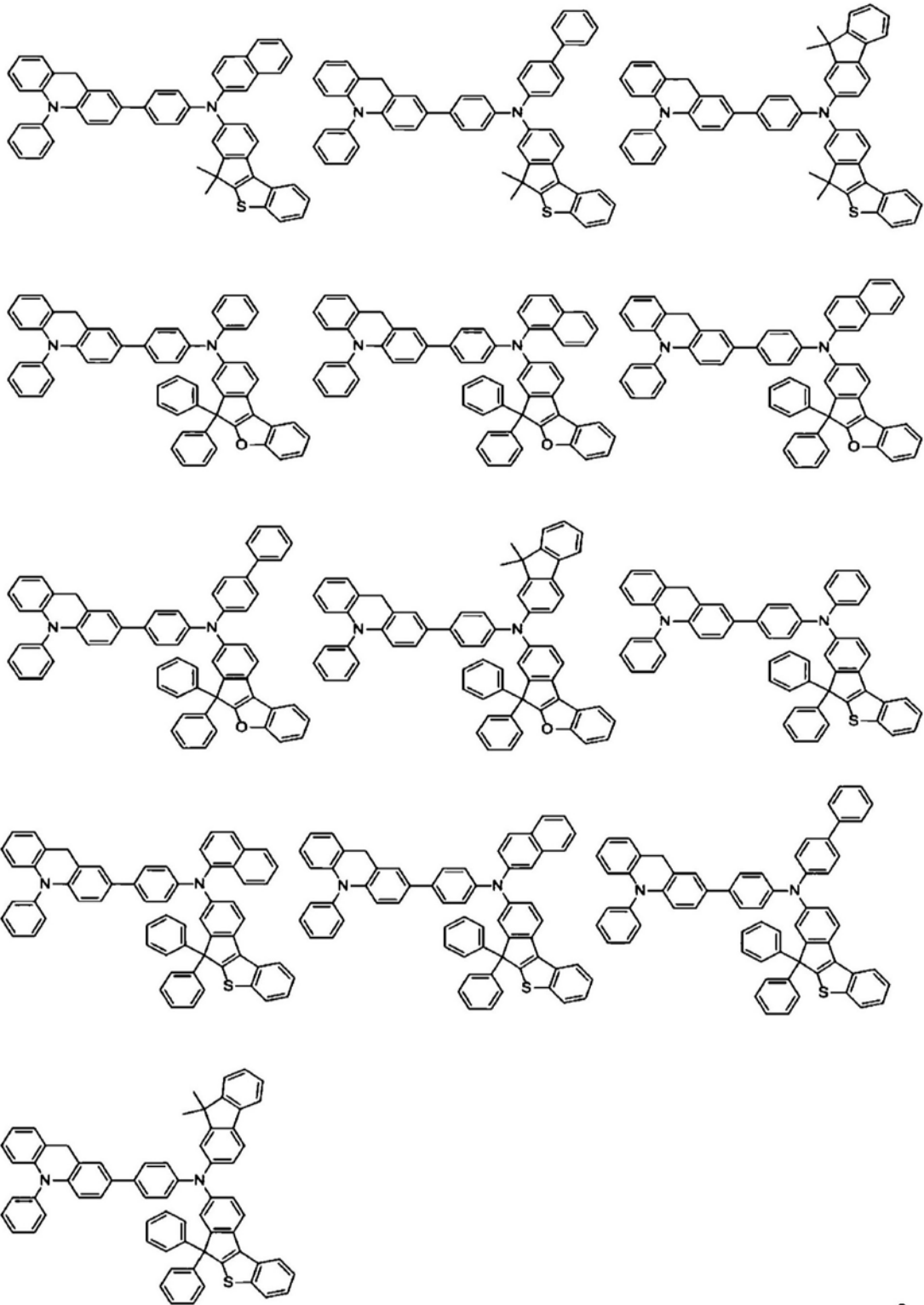












4. 一种有机发光元件,其包含阳极、阴极以及在两个电极之间的含有权利要求1所述的化合物的一层以上的有机物层。

5. 根据权利要求4所述的有机发光元件,其特征在于,所述有机物层为空穴注入层或空穴传输层。

新型空穴注入·空穴传输化合物以及包含其的有机发光元件

技术领域

[0001] 本发明涉及新型空穴注入·空穴传输化合物以及包含其的有机发光元件。

背景技术

[0002] 最近,自发光型的可低电压驱动的有机发光元件与作为平板显示元件的主流液晶显示器(LCD,liquid crystal display)相比,视场角、对比度等更优异,不需要背光,可实现轻量及薄型,在耗电方面上也有利,颜色再现范围宽,从而作为下一代显示元件受到关注。

[0003] 有机发光元件中用作有机物层的材料按功能大致可分为发光材料、空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料等。

[0004] 目前为止,关于用于这样的有机发光元件的空穴注入·空穴传输材料,大量研究了具有咪唑骨架的胺衍生物,但由于高驱动电压、低效率、以及短寿命而在实用化方面存在许多困难。因此,为了利用具有优异特性的物质来开发出具有低电压驱动、高亮度及长寿命的有机发光元件而不断努力。

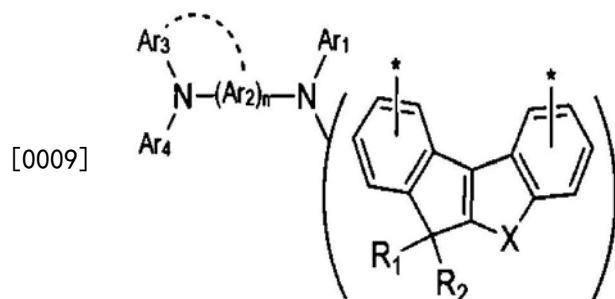
发明内容

[0005] 为了解决如上所述问题,本发明的目的在于,提供一种新型化合物,该化合物具有空穴注入容易的HOMO能级,具有能够阻挡电子的高LUMO能级,空穴传输特性优异,且在应用于有机发光元件的空穴注入层或空穴传输层时因优异的低电压、高效率、高Tg而能够使其具有稳定性和长寿命。

[0006] 本发明的目的还在于提供一种有机发光元件,该有机发光元件包含上述化合物而空穴注入及空穴传输特性提高,同时具有电子阻挡特性,且因低电压、高效率、高Tg而具有稳定性和长寿命。

[0007] 为了实现上述目的,本发明提供一种空穴注入·空穴传输化合物,其由下述化学式1表示:

[0008] [化学式1]



[0010] 上述式中,

[0011] X各自独立地为O、S、Se或Te,

[0012] Ar₁、Ar₂、Ar₃和Ar₄各自独立地为被氘、卤素、氨基、氰基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代

的C₆₋₅₀的芳基；或者被氬、卤素、氨基、氰基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₂₋₅₀的杂芳基，上述Ar₂与Ar₃可以彼此连接，

[0013] R₁和R₂各自独立地为氢；氬；被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷基；被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的烯基；被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的炔基；被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷氧基；被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳氧基；被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₆₋₅₀的芳基；或者被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₂₋₅₀的杂芳基，

[0014] n为1或2，

[0015] *-为结合部位。

[0016] 此外，本发明提供包含上述化学式1所表示的化合物的有机发光元件。

[0017] 本发明的空穴注入·空穴传输化合物具有空穴注入容易的HOMO能级，具有能够阻挡电子的高LUMO能级，空穴传输特性优异，且在应用于有机发光元件的空穴注入层或空穴传输层时因优异的低电压、高效率、高T_g而能够使其具有稳定性和长寿命。

附图说明

[0018] 图1示意性地示出根据本发明的一个实施例的OLED的截面。

[0019] 附图符号

[0020] 10:基板

[0021] 11:阳极(양극)

[0022] 12:空穴注入层

[0023] 13:空穴传输层

[0024] 14:发光层

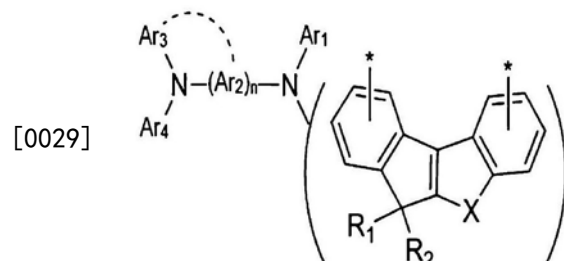
[0025] 15:电子传输层

[0026] 16:阴极(음극)

具体实施方式

[0027] 本发明的化合物的特征在于，由下述化学式1表示。

[0028] [化学式1]



[0030] 上述式中，

[0031] X各自独立地为O、S、Se或Te，

[0032] Ar₁、Ar₂、Ar₃和Ar₄各自独立地为被氬、卤素、氨基、氰基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的

烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₆₋₅₀的芳基；或者被氬、卤素、氨基、氰基、硝基、C₁₋₃₀的烷基、C₂₋₃₀的烯基、C₂₋₃₀的炔基、C₁₋₃₀的烷氧基、C₆₋₃₀的芳氧基、C₆₋₃₀的芳基或C₂₋₃₀的杂芳基取代或未取代的C₂₋₅₀的杂芳基，上述Ar₂与Ar₃可以彼此连接，

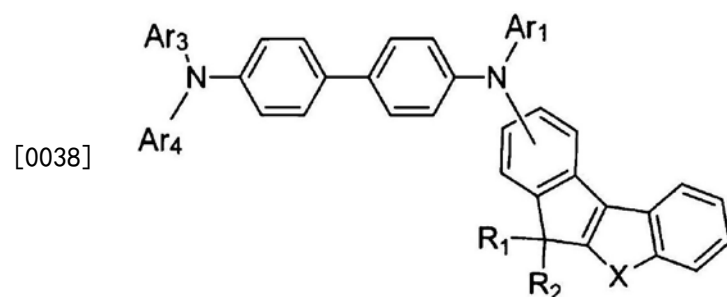
[0033] R₁和R₂各自独立地为氢；氬；被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷基；被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的烯基；被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₂₋₃₀的炔基；被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₁₋₃₀的烷氧基；被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₆₋₃₀的芳氧基；被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₆₋₅₀的芳基；或者被氬、卤素、氨基、氰基、硝基取代或未取代的C₂₋₅₀的杂芳基，

[0034] n为1或2，

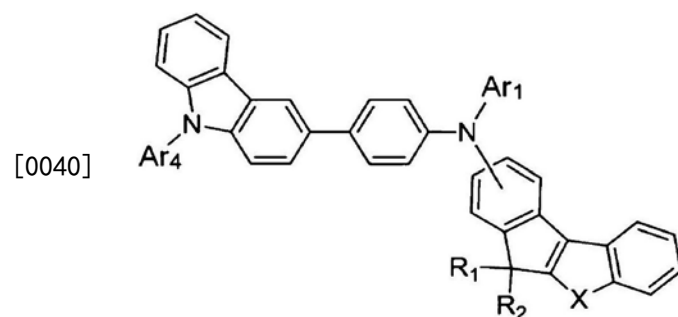
[0035] *-为结合部位。

[0036] 本发明中，上述化学式1所表示的化合物可以为下述化学式2~4所表示的化合物中的一种。

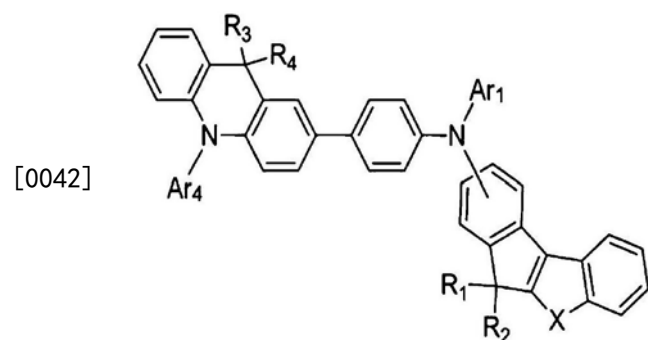
[0037] [化学式2]



[0039] [化学式3]

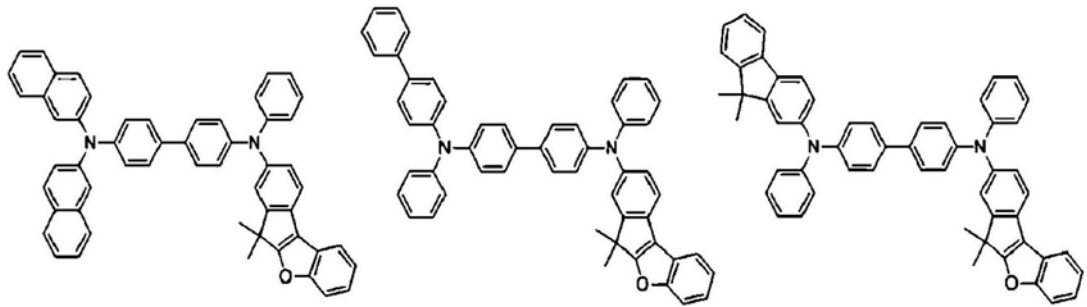
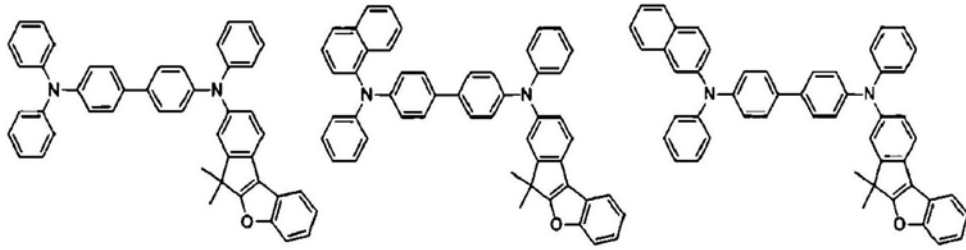


[0041] [化学式4]

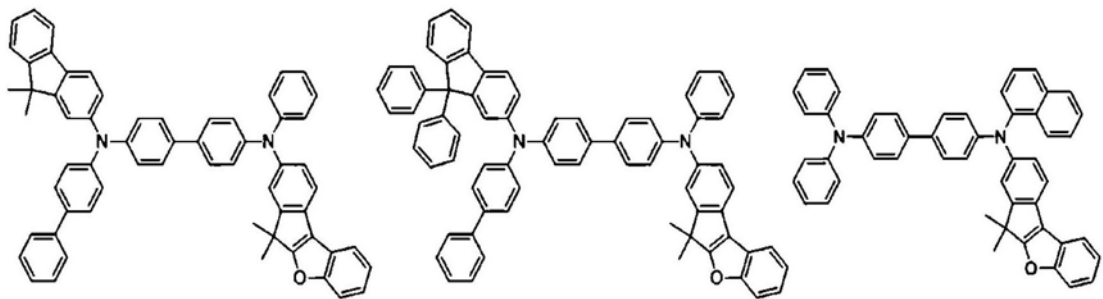
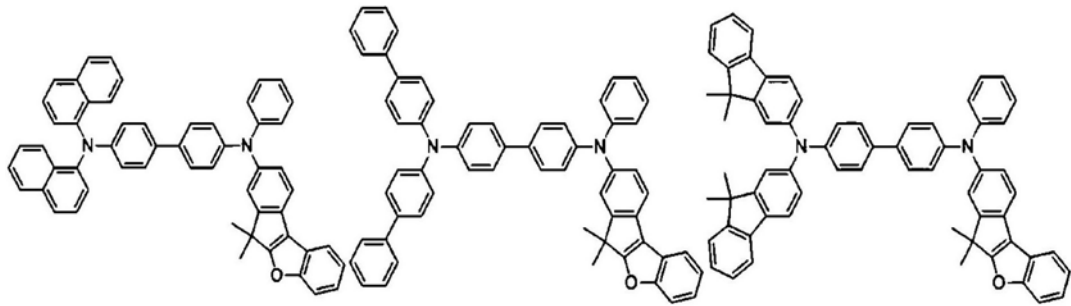


[0043] 上述化学式2~4中，X、Ar₁、Ar₃、Ar₄、R₁和R₂与化学式1中的定义相同，R₃和R₄各自独立地与化学式1的R₁和R₂的定义相同。

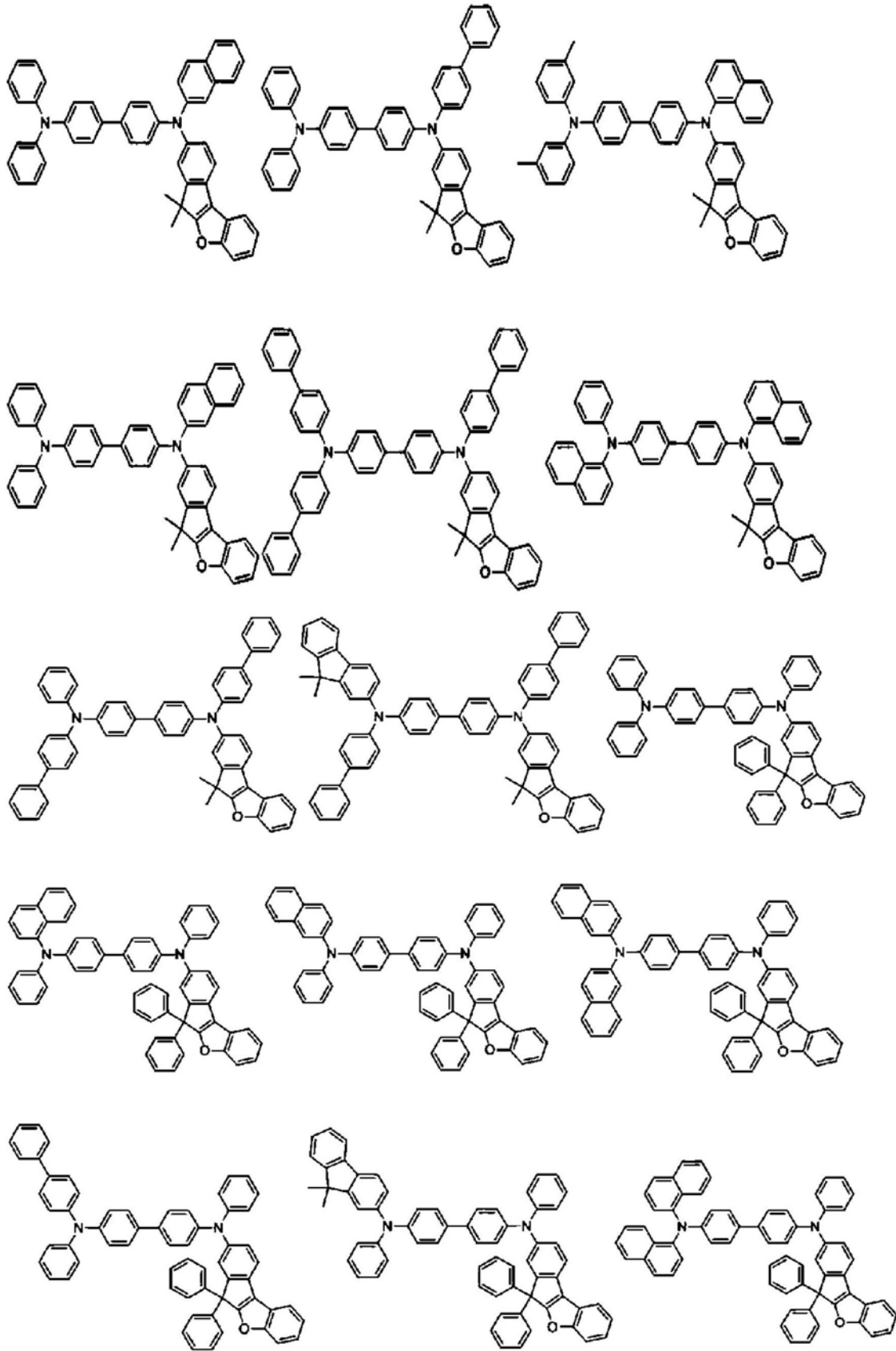
[0044] 本发明中,上述化学式1所表示的化合物的优选例如下:

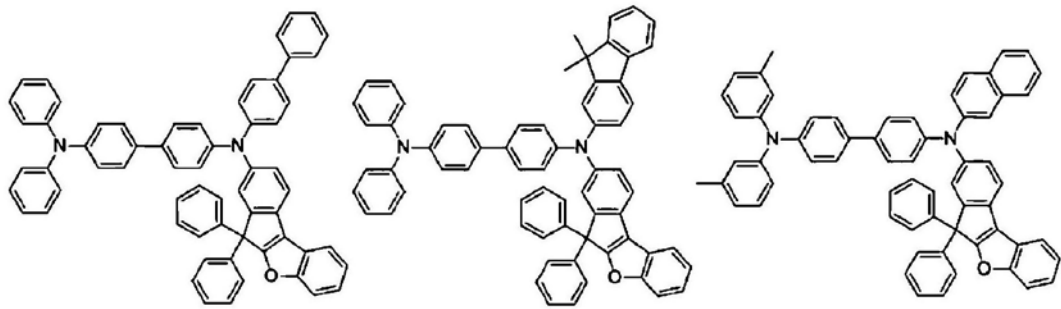
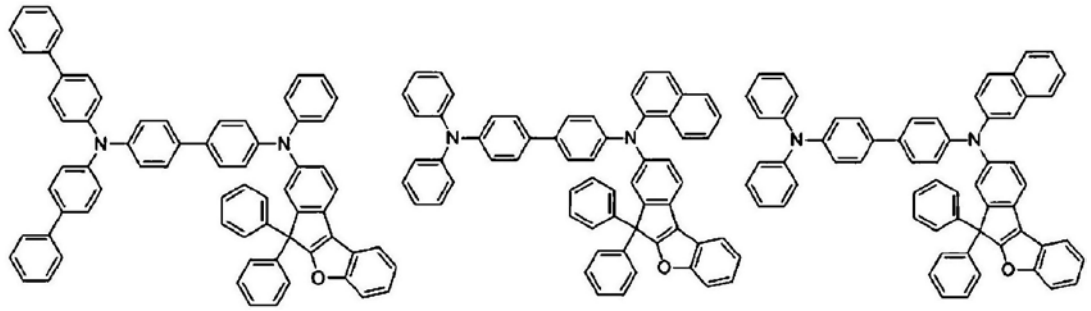


[0045]

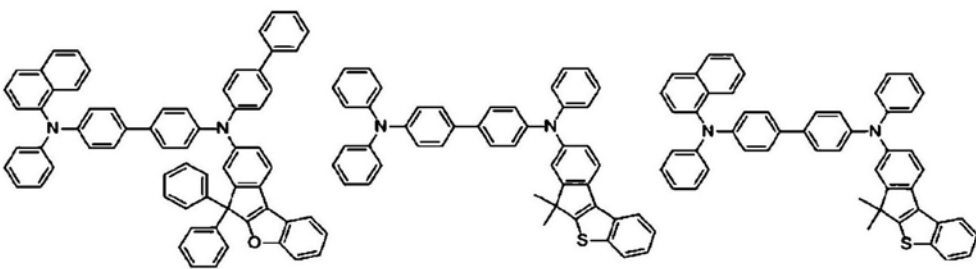
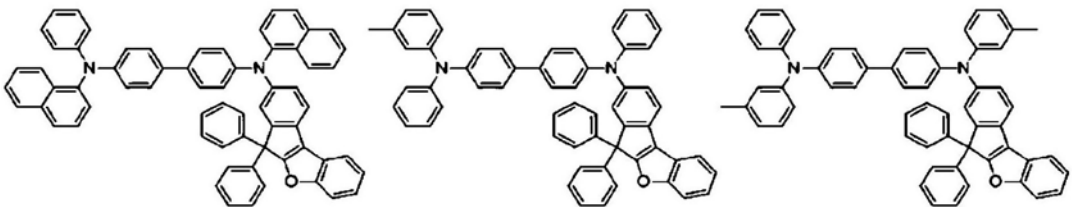
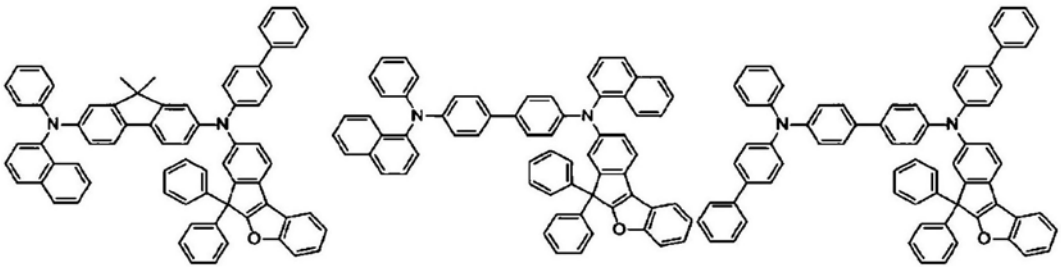


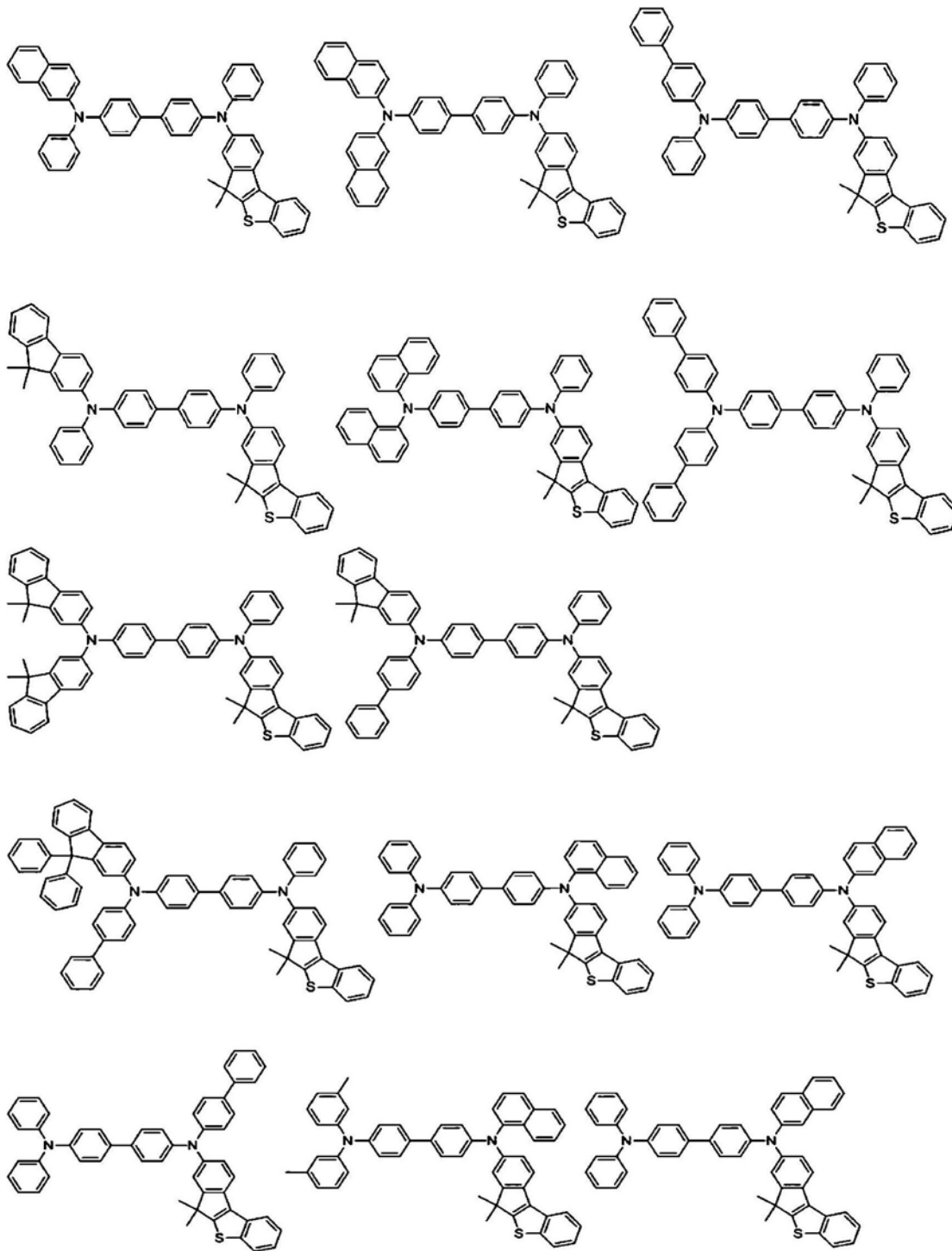
[0046]



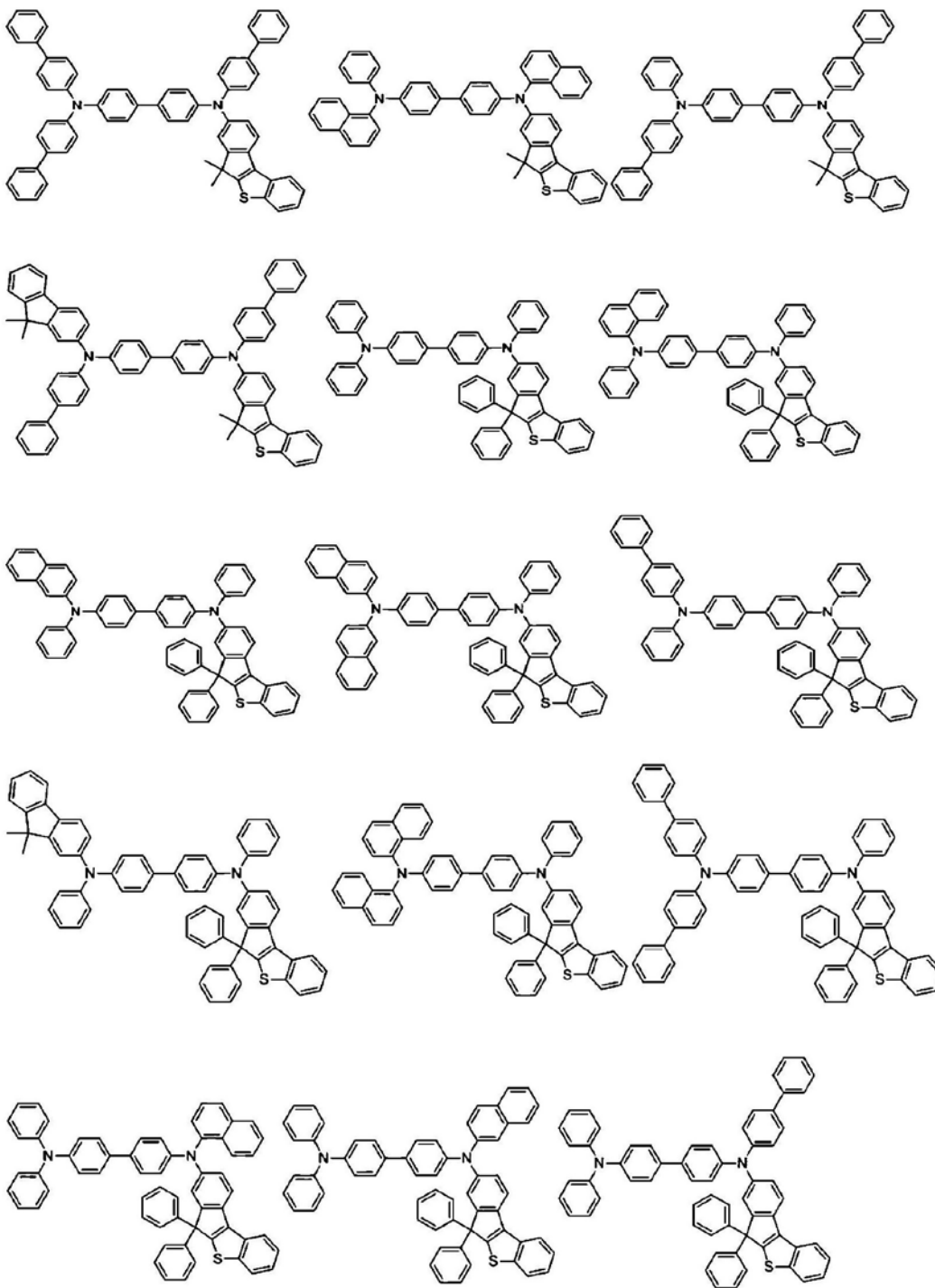


[0047]

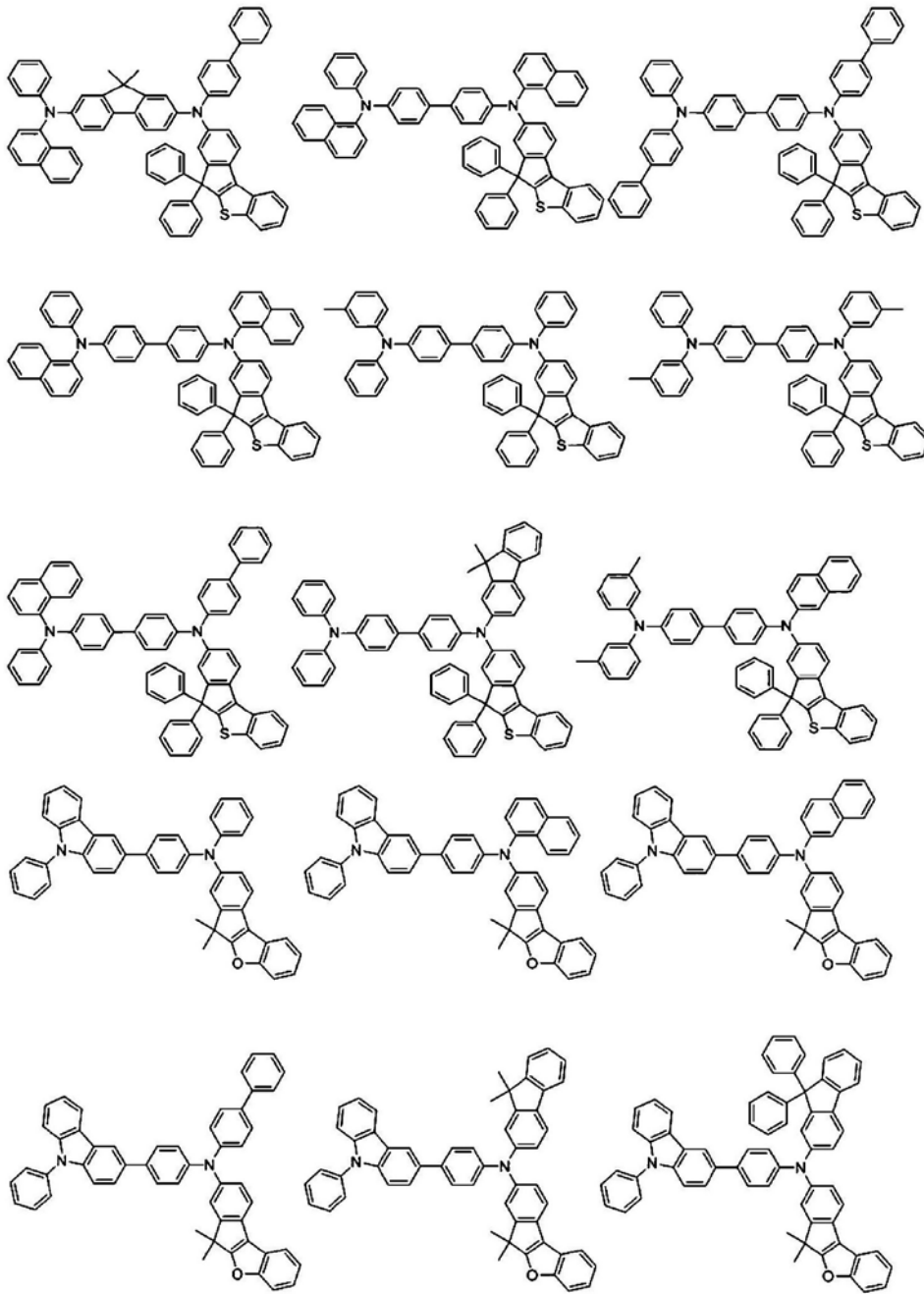


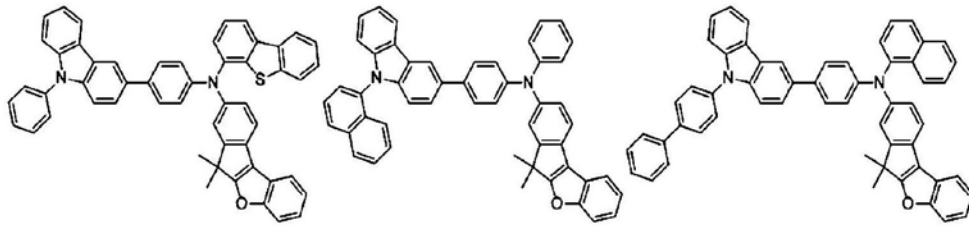
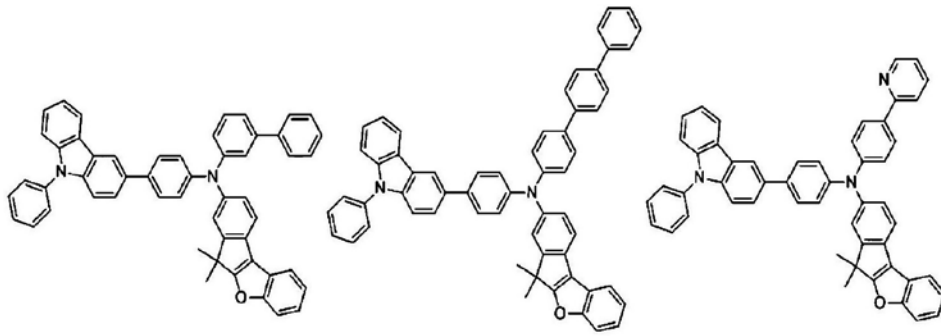


[0049]

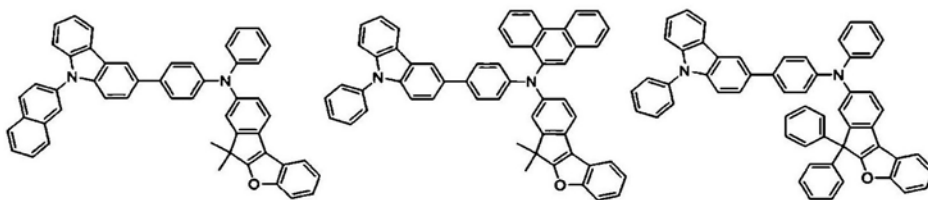
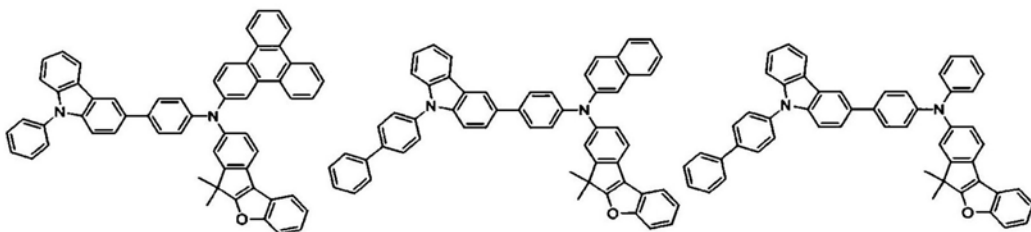
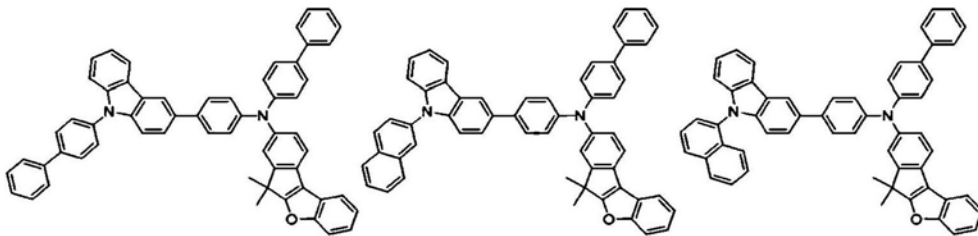


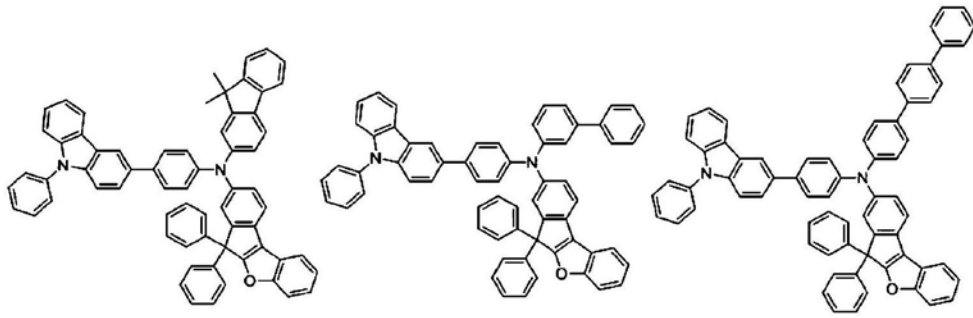
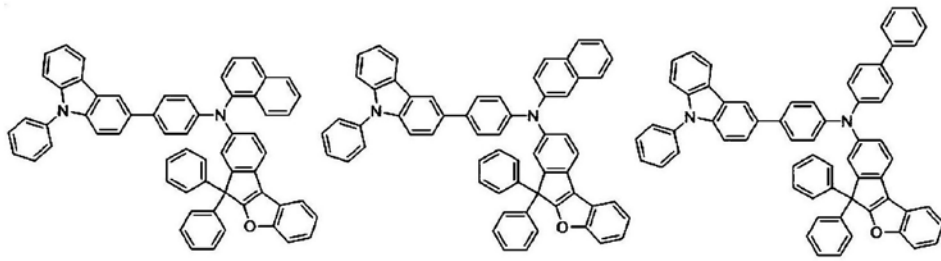
[0050]



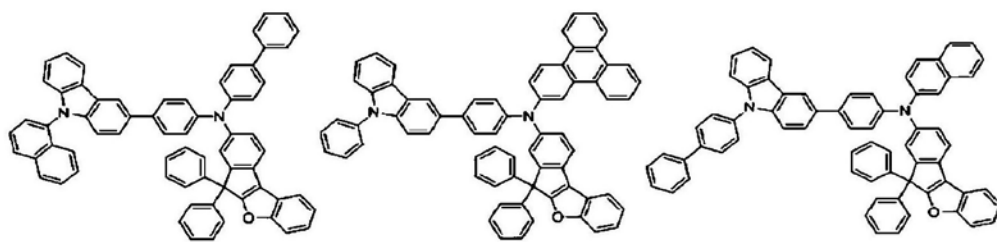
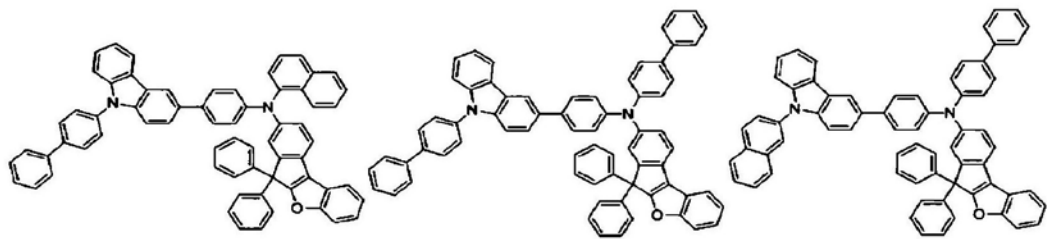
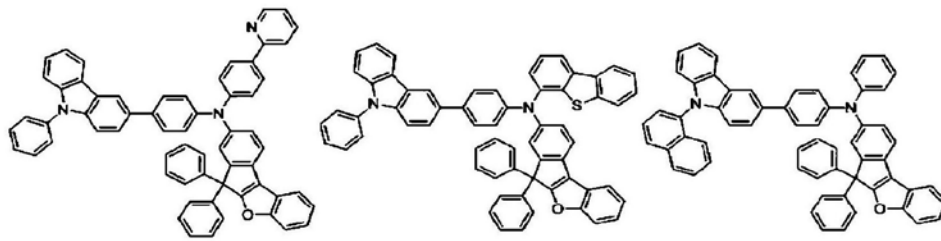


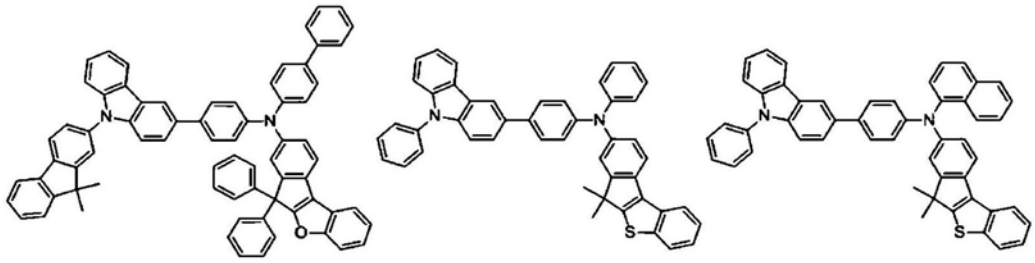
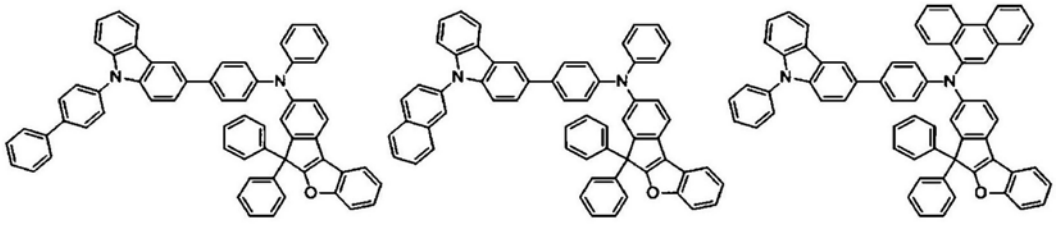
[0051]



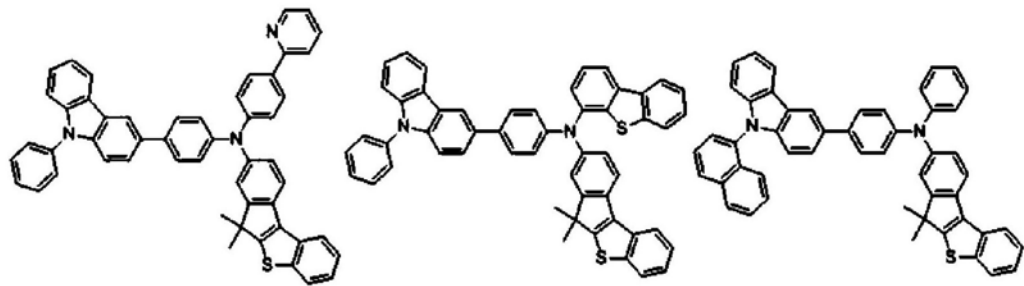
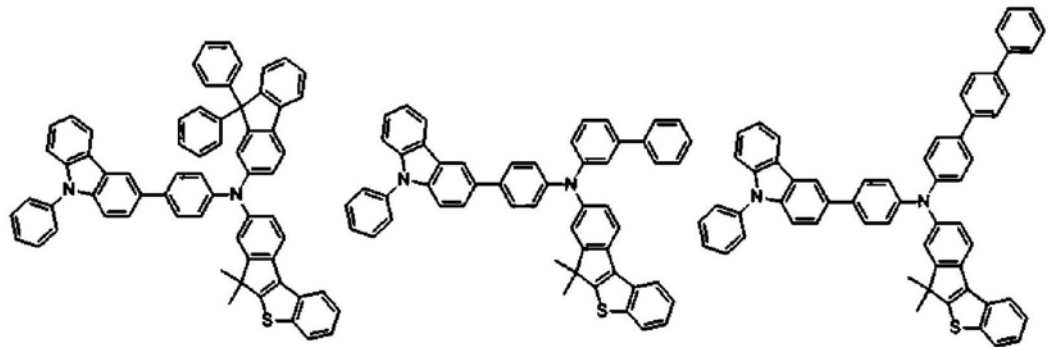
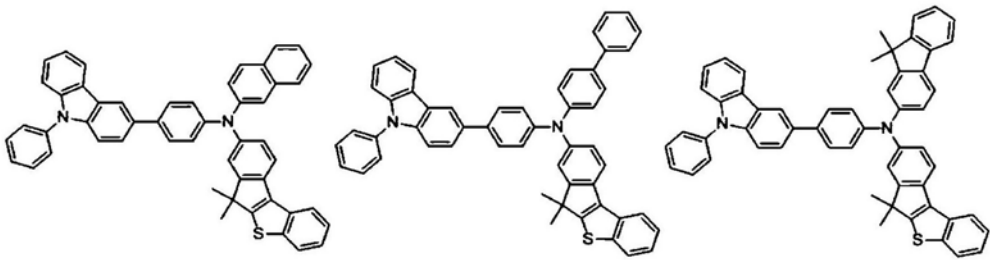


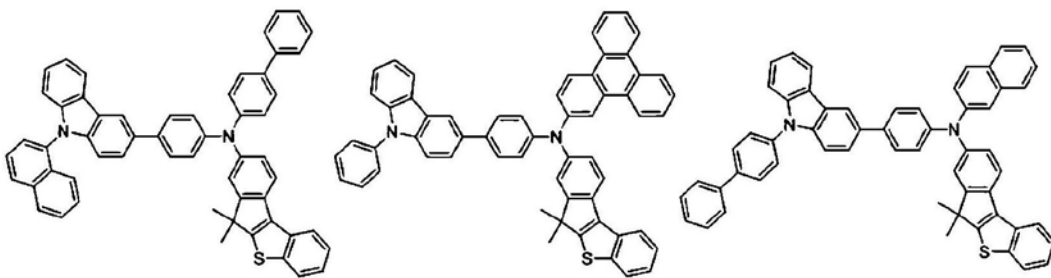
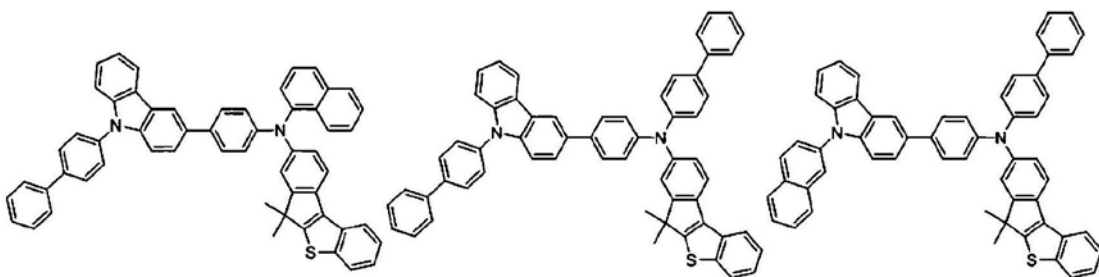
[0052]



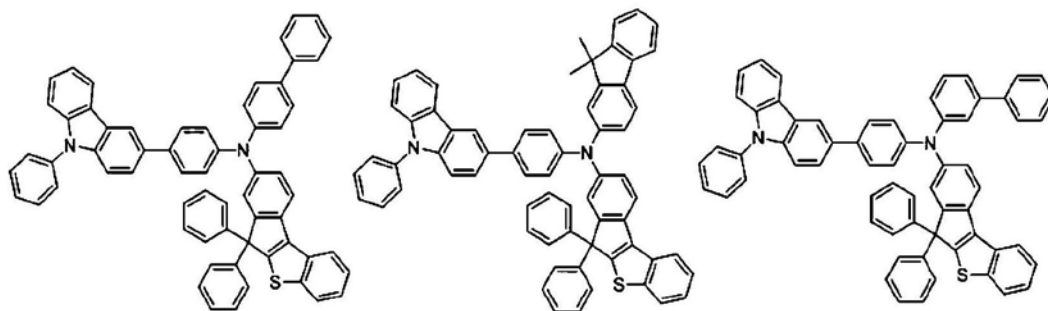
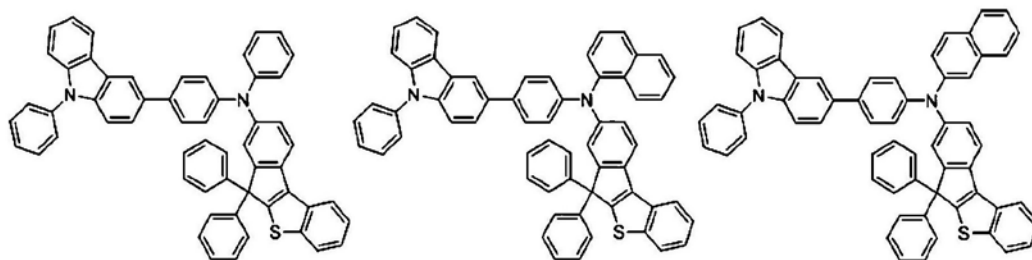
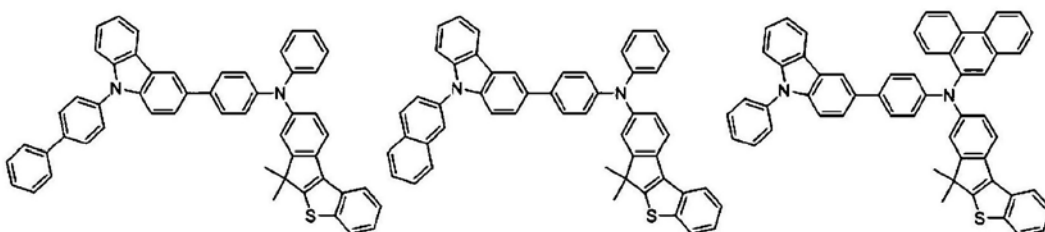


[0053]

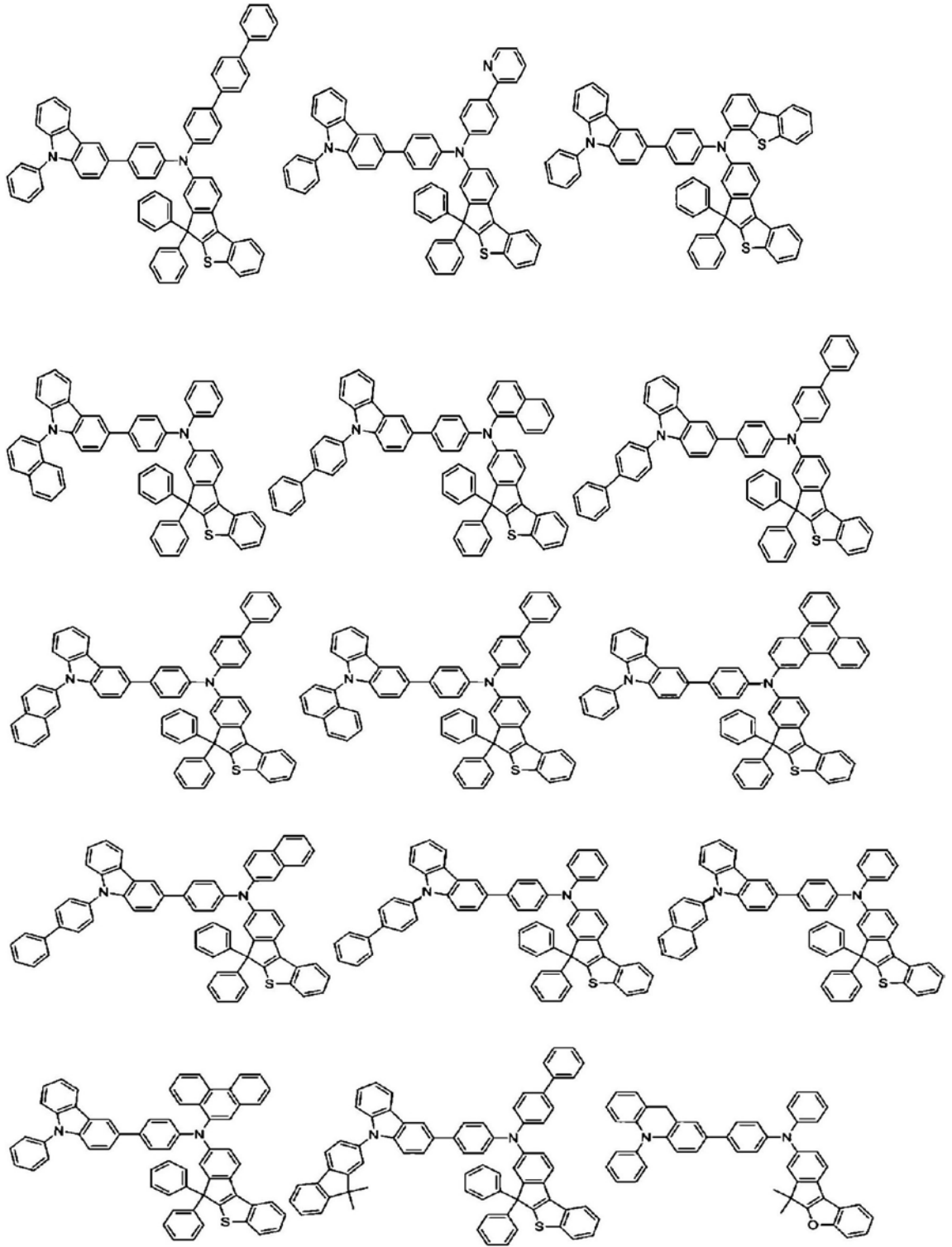




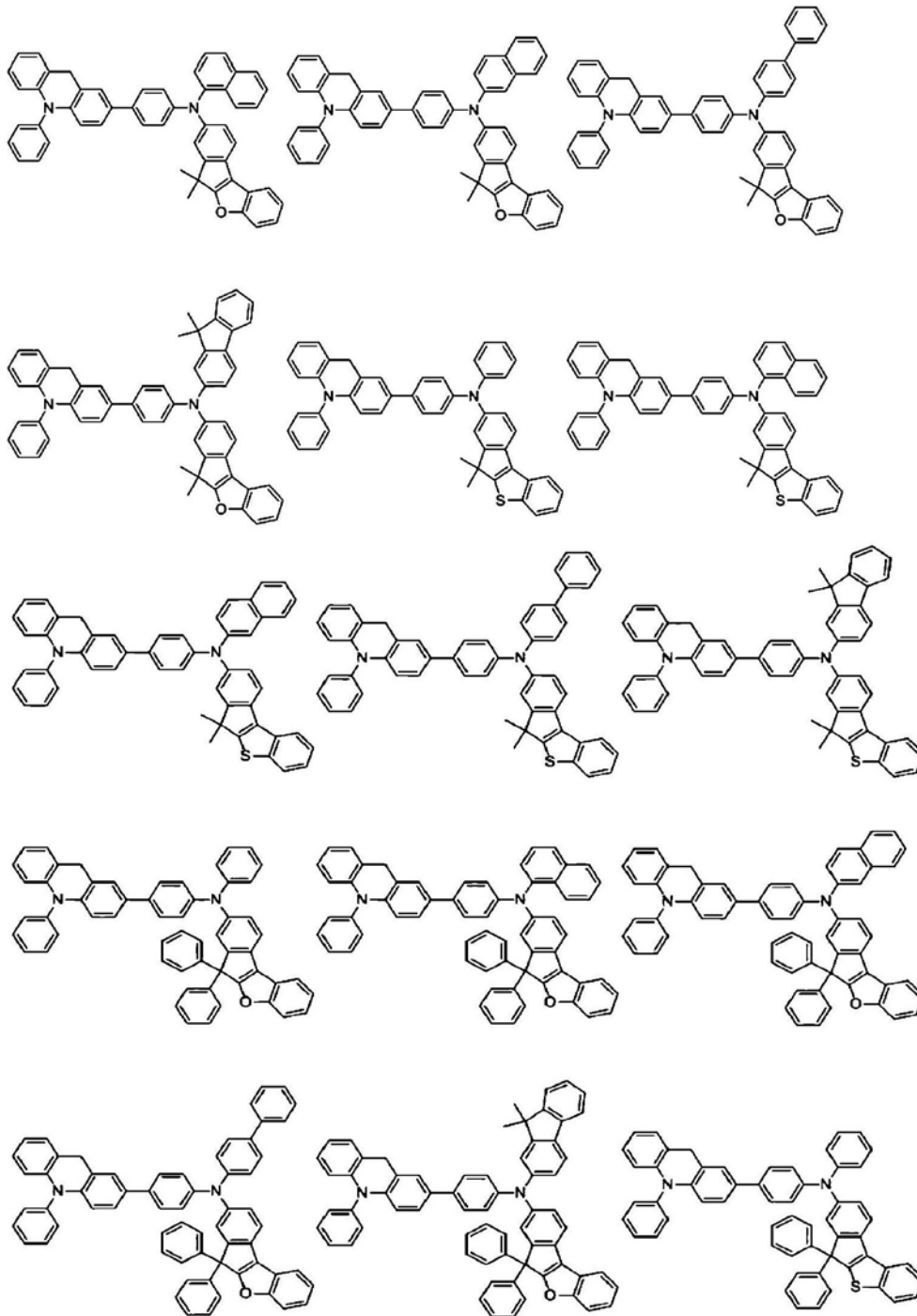
[0054]

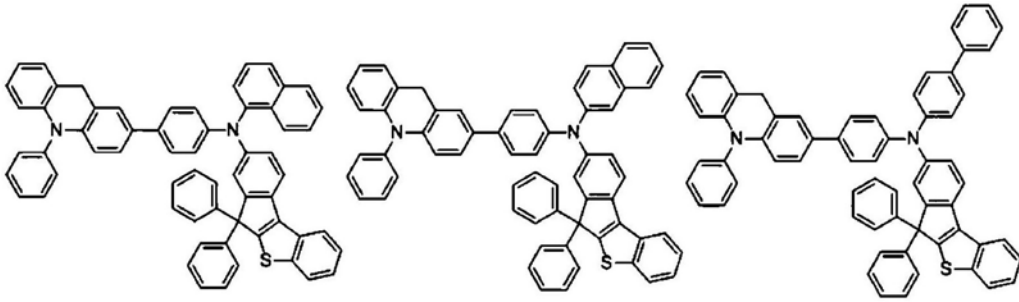


[0055]

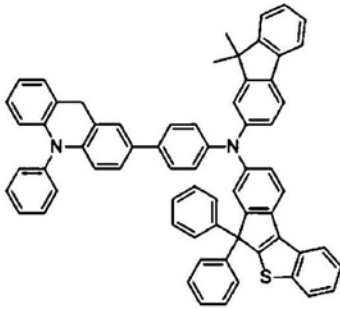


[0056]





[0057]



[0058] 根据本发明的化学式1的化合物具有空穴注入容易的HOMO能级,具有能够阻挡电子的高LUMO能级,空穴传输特性优异,且在应用于有机发光元件的空穴传输层时因优异的低电压、高效率、高Tg而能够使其具有稳定性和长寿命。

[0059] 此外,本发明的化合物可以通过下述反应式1所表示的反应式来制造:

[0060] [反应式1]

[0061]



[0062] 上述反应式中,X、Ar₁、Ar₂、Ar₃、Ar₄、R₁、R₂和n与化学式1中的定义相同,R为上述R₁或R₂。

[0063] 此外,本发明提供在有机物层中包含上述化学式1所表示的化合物的有机发光元件。此时,本发明的化合物优选作为空穴注入物质或空穴传输物质单独使用或者与公知的空穴注入物质或空穴传输化合物一起使用。

[0064] 此外,本发明的有机发光元件包含含有上述化学式1所表示的化合物的一层以上的有机物层,对上述有机发光元件的制造方法如下进行说明。

[0065] 上述有机发光元件可以在阳极(anode)与阴极(cathode)之间包含空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光层(EML)、电子传输层(ETL)、电子注入层(EIL)等有机物层一层以上。

[0066] 首先,在基板上部蒸镀具有高功函数的阳极电极用物质而形成阳极。此时,上述基板可以使用通常的有机发光元件中所使用的基板,特别是使用机械强度、热稳定性、透明

性、表面平滑性、操作容易性以及防水性优异的玻璃基板或透明塑料基板为佳。此外,作为阳极电极用物质,可以使用透明且导电性优异的氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化锡(SnO₂)、氧化锌(ZnO)等。上述阳极电极用物质可以通过通常的阳极形成方法来蒸镀,具体可以通过蒸镀法或溅射法来蒸镀。

[0067] 其次,可以通过真空蒸镀法、旋涂法、浇注法、LB(Langmuir-Blodgett,朗格缪尔布洛杰特)法等方法,在上述阳极电极上部形成空穴注入层物质,但从容易获得均匀的膜质、并且不易产生针孔(핀정공)等的方面考虑,优选通过真空蒸镀法来形成。在通过上述真空蒸镀法来形成空穴注入层的情况下,其蒸镀条件虽然根据用作空穴注入层的材料的化合物、目标空穴注入层的结构和热特性等而不同,但通常优选在50-500℃的蒸镀温度、10⁻⁸~10⁻³托(torr)的真空度、**0.01~100Å/sec**的蒸镀速度、**10Å~5μm**的层厚范围内适当选择。

[0068] 上述空穴注入层物质可以单独使用本发明的化学式1所表示的化合物,或者可以使用公知的空穴注入层物质,例如可以使用美国专利第4,356,429号中所公开的酞菁铜等酞菁化合物或星型胺(스타머스트형아민)衍生物类即TCTA(4,4',4''-三(N-咪唑基)三苯基胺)、m-MTDATA(4,4',4''-三(3-甲基苯基氨基)三苯基胺)、m-MTDAPB(4,4',4''-三(3-甲基苯基氨基)苯氧基苯)、HI-406(N¹,N^{1'}-(联苯-4,4'-二基)双(N¹-(萘-1-基)-N⁴,N^{4'}-二苯基苯-1,4-二胺)等作为空穴注入层物质。

[0069] 其次,可以通过真空蒸镀法、旋涂法、浇注法、LB法等方法,在上述空穴注入层上部形成空穴传输层物质,但从容易获得均匀的膜质、并且不易产生针孔等的方面考虑,优选通过真空蒸镀法来形成。在通过上述真空蒸镀法来形成空穴传输层的情况下,其蒸镀条件虽然根据所使用的化合物而不同,但一般在与空穴注入层的形成几乎相同的条件范围内选择为佳。

[0070] 此外,上述空穴传输层物质可以单独使用本发明的化学式1所表示的化合物,或者可以与公知的空穴传输层物质混合使用。具体地说,作为上述公知的空穴传输层物质,可以使用N-苯基咪唑、聚乙烯咪唑等咪唑衍生物,N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)、N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺(α-NPD)等具有芳香族稠环的通常的胺衍生物等。

[0071] 之后,可以通过真空蒸镀法、旋涂法、浇注法、LB法等方法,在上述空穴传输层上部形成发光层物质,但从容易获得均匀的膜质、并且不易产生针孔等的方面考虑,优选通过真空蒸镀法来形成。在通过上述真空蒸镀法来形成发光层的情况下,其蒸镀条件虽然根据所使用的化合物而不同,但一般在与空穴注入层的形成几乎相同的条件范围内选择为佳。此外,上述发光层材料可以使用公知的主体或掺杂剂。例如,作为荧光掺杂剂,可以使用从出光兴产公司(Idemitsu公司)可购入的IDE102、IDE105或BD142(N⁶,N¹²-双(3,4-二甲基苯基)-N⁶,N¹²-二**菜基蒽**-6,12-二胺),作为磷光掺杂剂,可以共同真空蒸镀(掺杂)有绿色磷光掺杂剂Ir(ppy)₃(三(2-苯基吡啶)合铱)、作为蓝色磷光掺杂剂的F2Irpic(双[4,6-二氟苯基吡啶-N,C2']吡啶甲酰合铱(III),iridium(III)bis[4,6-di-fluorophenyl-pyridinato-N,C2']picolinate)、UDC公司的红色磷光掺杂剂RD61等。掺杂剂的掺杂浓度没有特别限制,但相对于主体100重量份,优选以0.01~15重量份掺杂有掺杂剂。

[0072] 此外,在发光层中并用磷光掺杂剂的情况下,为了防止三重态激子或空穴扩散到电子传输层的现象,优选通过真空蒸镀法或旋涂法,进一步层叠空穴阻挡材料(HBL)。此时可使用的空穴阻挡物质没有特别限制,可以从用作空穴阻挡材料的公知的材料中选择任一种来使用。例如可以举出噁二唑衍生物、三唑衍生物、菲咯啉衍生物或日本特开平11-329734(A1)中所记载的空穴阻挡材料等,可以代表性地使用Balq(双(8-羟基-2-甲基喹啉)-联苯酚铝)、菲咯啉(phenanthrolines)系化合物(例如,UDC公司的BCP(Bathocuproine,浴铜灵))等。

[0073] 在如上形成的发光层上部,形成电子传输层,此时,上述电子传输层通过真空蒸镀法、旋涂法、浇注法等方法来形成,特别优选通过真空蒸镀法来形成。

[0074] 上述电子传输层材料发挥将从电子注入电极注入的电子稳定地传输的作用,其种类没有特别限制,例如可以使用喹啉衍生物,特别是三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)、或ET4(6,6'-3,4-二噻基-1,1-二甲基-1H-噻咯-2,5-二基)二-2,2'-联吡啶(6,6'-3,4-디메시틸-1,1-디메틸-1H-실올-2,5-디일)디-2,2'-비피리딘))。此外,在电子传输层上部,可以层叠具有容易使电子从阴极注入的作用的物质、即电子注入层(EIL),作为电子注入层物质,可以利用LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaO等物质。

[0075] 此外,上述电子传输层的蒸镀条件根据所使用的化合物而不同,但一般在与空穴注入层的形成几乎相同的条件范围内选择为佳。

[0076] 之后,在上述电子传输层上部,可以形成电子注入层物质,此时,关于上述电子传输层,可以通过真空蒸镀法、旋涂法、浇注法等方法来形成通常的电子注入层物质,特别优选通过真空蒸镀法来形成。

[0077] 最后,通过真空蒸镀法或溅射法等方法,在电子注入层上部形成阴极形成用金属,从而用作阴极。在此,作为阴极形成用金属,可以使用具有低功函数的金属、合金、导电性化合物以及它们的混合物。作为具体例,有锂(Li)、镁(Mg)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镁-铟(Mg-In)、镁-银(Mg-Ag)等。此外,为了得到顶部发光元件(전면발광소자),也可以采用使用ITO、IZO的透射型阴极。

[0078] 本发明的有机发光元件不仅能够实现阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极结构的有机发光元件,而且能够实现多种结构的有机发光元件的结构,也可以根据需要进一步形成一层或两层的中间层。

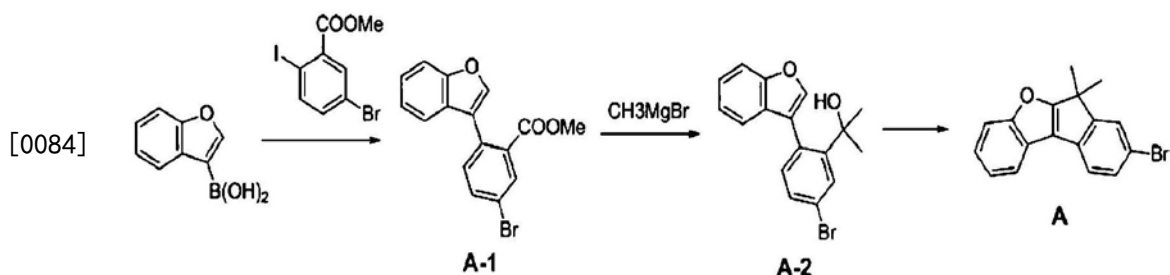
[0079] 如上所述,根据本发明形成的各有机物层的厚度可以根据所要求的程度来调节,优选为10~1000nm,更优选为20~150nm。

[0080] 此外,本发明的包含上述化学式1所表示的化合物的有机物层由于能够以分子单位调节有机物层的厚度,因此存在表面均匀、形态稳定性优异的优点。

[0081] 本发明的有机发光元件的空穴注入及空穴传输特性提高,同时具有电子阻挡特性,且因低电压、高效率、高Tg而具有稳定性和长寿命等优异的元件特性。

[0082] 以下,为了有助于理解本发明,公开优选的实施例,但下述实施例只不过例示本发明,本发明的范围并不限于下述实施例。

[0083] 中间体A的合成



[0085] [A-1的合成]

[0086] 在圆底烧瓶中,将苯并呋喃-3-基硼酸28.5g、5-溴-2-碘苯甲酸甲酯50g溶解于甲苯600ml,加入220ml的K₂CO₃ (2M)和5.1g的Pd(PPh₃)₄,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到35.8g的中间体A-1(收率72%)。

[0087] [A-2的合成]

[0088] 将35g的上述A-1溶解于THF 800ml,然后将温度降低至0℃。缓慢添加105ml的CH₃MgBr,缓慢提升至常温并搅拌1小时,然后进行回流搅拌。将有机层用MC提取并减压过滤,然后上柱精制,得到25.2g的中间体A-2(收率70%)。

[0089] [A的合成]

[0090] 在25g的上述A-2中加入乙酸250ml和盐酸1ml后,回流搅拌24小时,然后将温度降低至常温。将析出的固体过滤后,上柱精制,得到14.2g的中间体A(收率60%)。

[0091] 中间体B的合成

[0092] 

[0093] [B-1的合成]

[0094] 在圆底烧瓶中,将苯并呋喃-3-基硼酸28.5g、5-溴-2-碘苯甲酸甲酯50g溶解于甲苯600ml,加入220ml的K₂CO₃ (2M)和5.1g的Pd(PPh₃)₄,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到35.8g的中间体B-1(收率72%)。

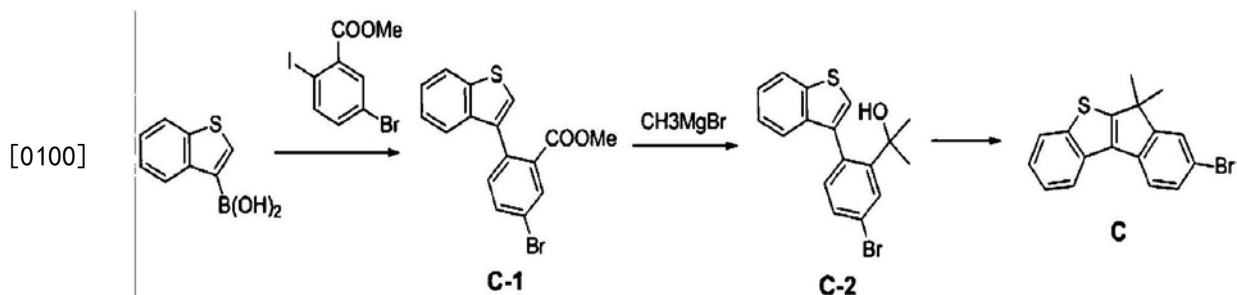
[0095] [B-2的合成]

[0096] 将35g的上述B-1溶解于THF 850ml,然后将温度降低至0℃。缓慢添加105ml的PhMgBr,缓慢提升至常温并搅拌1小时,然后进行回流搅拌。将有机层用MC提取并减压过滤,然后上柱精制,得到33.7g的中间体B-2(收率70%)。

[0097] [B的合成]

[0098] 在33g的上述B-2中加入乙酸330ml和盐酸1.3ml后,回流搅拌24小时,然后将温度降低至常温。将析出的固体过滤后,上柱精制,得到20.6g的中间体B(收率65%)。

[0099] 中间体C的合成



[0101] [C-1的合成]

[0102] 在圆底烧瓶中,将苯并[b]噻吩-3-基硼酸31.3g、5-溴-2-碘苯甲酸甲酯50g溶解于甲苯600ml,加入220ml的 K_2CO_3 (2M) 和5.1g的 $Pd(PPh_3)_4$,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到38.2g的中间体C-1 (收率75%)。

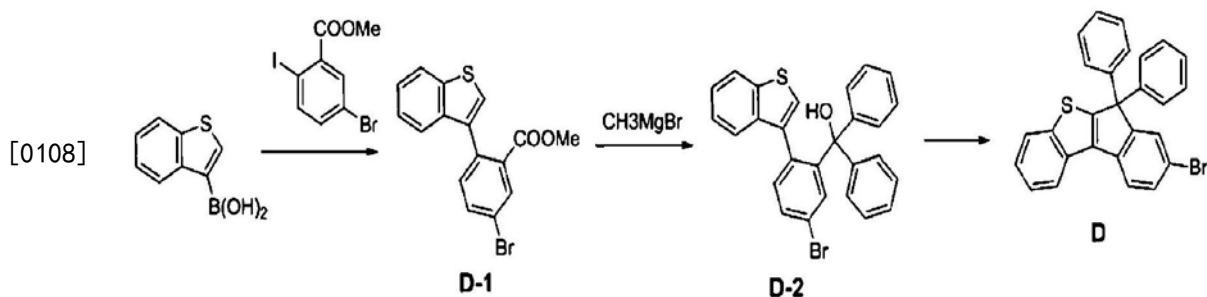
[0103] [C-2的合成]

[0104] 将38g的上述C-1溶解于THF 900ml,然后将温度降低至 $0^\circ C$ 。缓慢添加110ml的 CH_3MgBr ,缓慢提升至常温并搅拌1小时,然后进行回流搅拌。将有机层用MC提取并减压过滤,然后上柱精制,得到26.6g的中间体C-2 (收率70%)。

[0105] [C的合成]

[0106] 在26g的上述C-2中加入乙酸260ml和盐酸1ml后,回流搅拌24小时,然后将温度降低至常温。将析出的固体过滤后,上柱精制,得到14.8g的中间体C (收率60%)。

[0107] 中间体D的合成



[0109] [D-1的合成]

[0110] 在圆底烧瓶中,将苯并[b]噻吩-3-基硼酸31.3g、5-溴-2-碘苯甲酸甲酯50g溶解于甲苯600ml,加入220ml的 K_2CO_3 (2M) 和5.1g的 $Pd(PPh_3)_4$,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到38.2g的中间体D-1 (收率75%)。

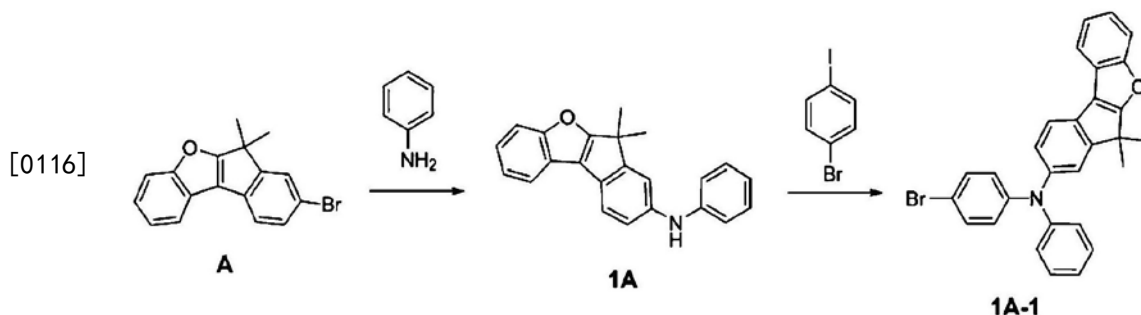
[0111] [D-2的合成]

[0112] 将38g的上述D-1溶解于THF 900ml,然后将温度降低至 $0^\circ C$ 。缓慢添加110ml的 $PhMgBr$,缓慢提升至常温并搅拌1小时,然后进行回流搅拌。将有机层用MC提取并减压过滤,然后上柱精制,得到36.6g的中间体D-2 (收率71%)。

[0113] [D的合成]

[0114] 在36g的上述D-2中加入乙酸360ml和盐酸1.5ml后,回流搅拌24小时,然后将温度降低至常温。将析出的固体过滤后,上柱精制,得到23.2g的中间体D (收率67%)。

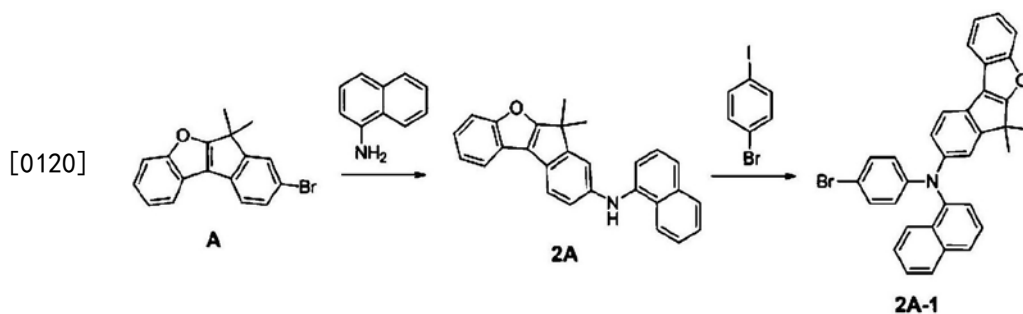
[0115] 1A-1的合成



[0117] 将20g的中间体A、7.14g的苯胺、9.21g的t-BuONa、2.34g的Pd₂(dba)₃、3.1ml的(t-Bu)₃P溶解于甲苯270ml, 然后进行回流搅拌。如果反应结束, 则添加水后, 将有机层用EA提取并减压过滤, 然后上柱精制, 得到12.4g的中间体1A (收率60%)。

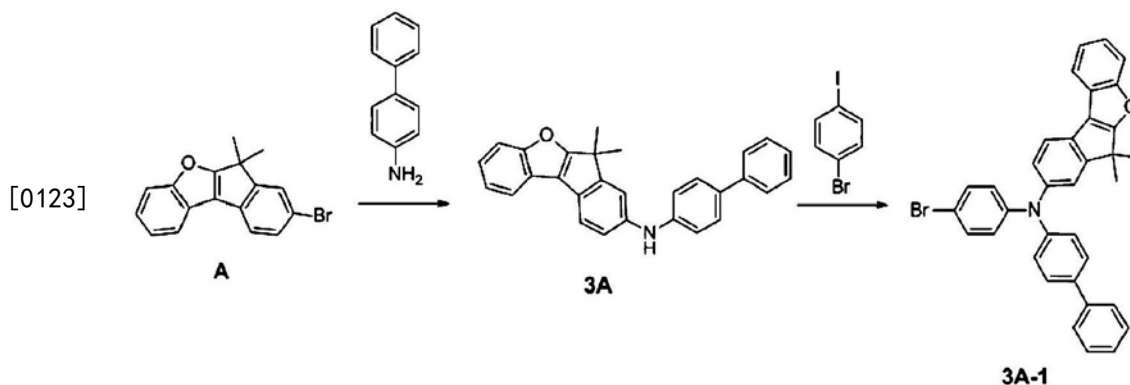
[0118] 将7g的上述中间体1A、8.8g的1-溴-4-碘苯、3.2g的t-BuONa、0.8g的Pd₂(dba)₃、1.1ml的(t-Bu)₃P溶解于甲苯140ml, 然后以60℃搅拌。如果反应结束, 则添加水后, 将有机层用EA提取并减压过滤, 然后上柱精制, 得到4.4g的中间体1A-1 (收率41%)。

[0119] 2A-1的合成



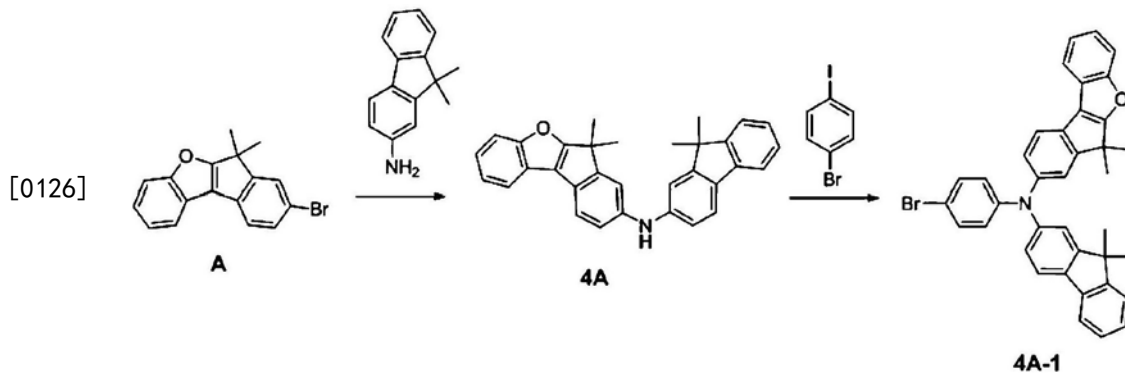
[0121] 用萘-1-胺来代替苯胺进行反应, 除此之外, 通过与上述中间体1A-1相同的方法来合成2A和2A-1 (收率44%)。

[0122] 3A-1的合成



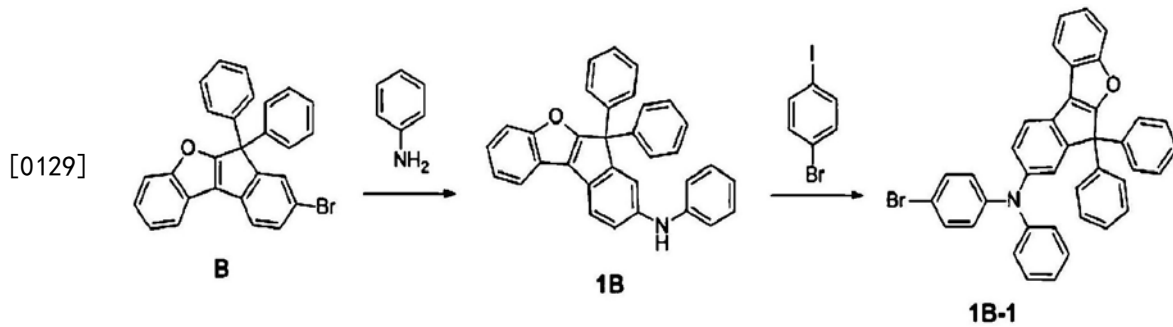
[0124] 用[1,1'-联苯]-4-胺来代替苯胺进行反应, 除此之外, 通过与上述中间体1A-1相同的方法来合成3A和3A-1 (收率40%)。

[0125] 4A-1的合成



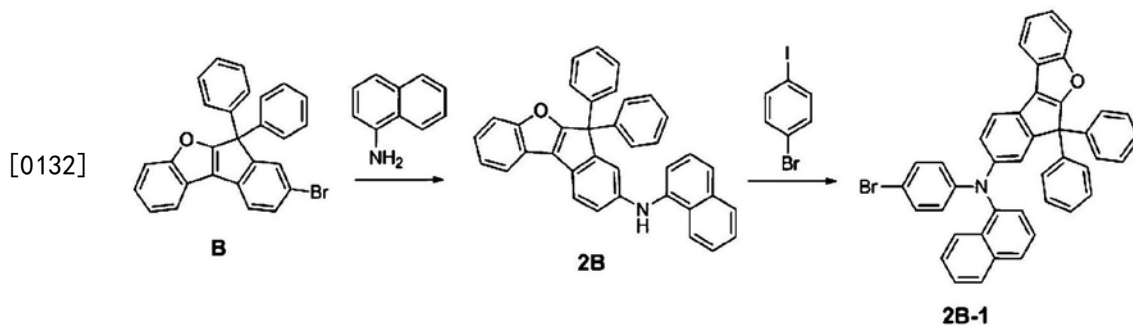
[0127] 用9,9-二甲基-9H-芴-2-胺来代替苯胺进行反应,除此之外,通过与上述中间体1A-1相同的方法来合成4A和4A-1(收率44%)。

[0128] 1B-1的合成



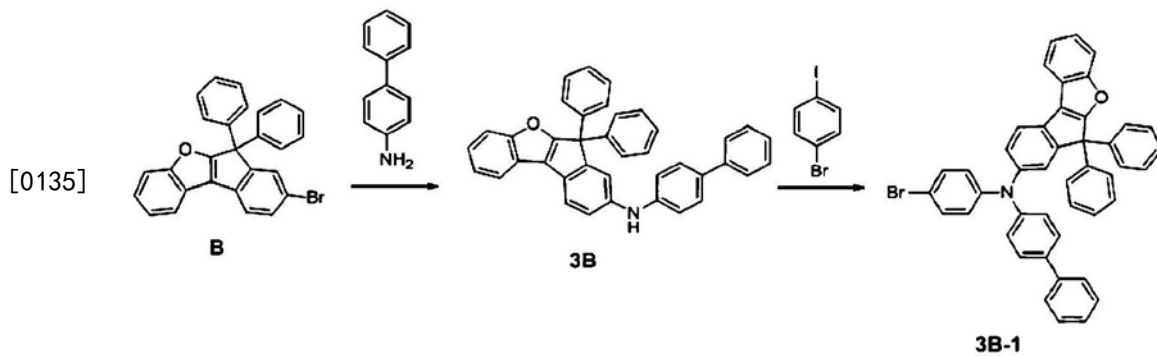
[0130] 用中间体B来代替中间体A进行反应,除此之外,通过与上述中间体1A-1相同的方法来合成1B和1B-1(收率45%)。

[0131] 2B-1的合成



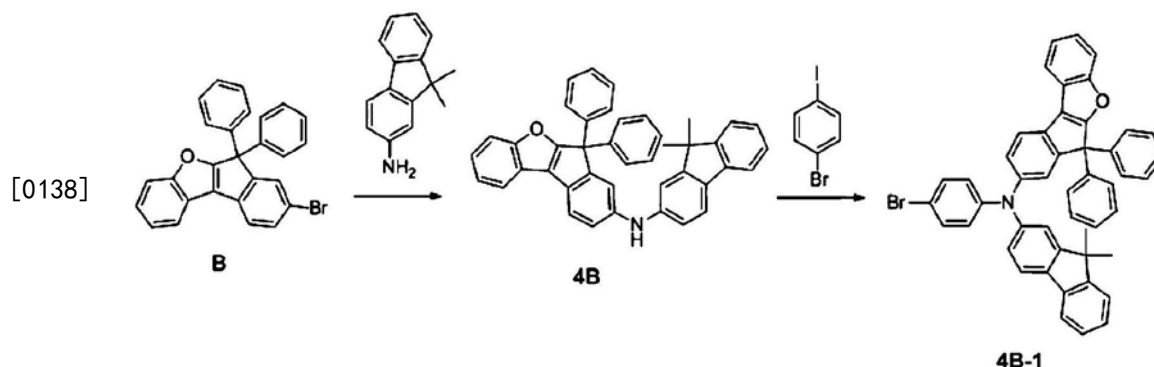
[0133] 用萘-1-胺来代替苯胺进行反应,除此之外,通过与上述中间体1B-1相同的方法来合成2B和2B-1(收率38%)。

[0134] 3B-1的合成



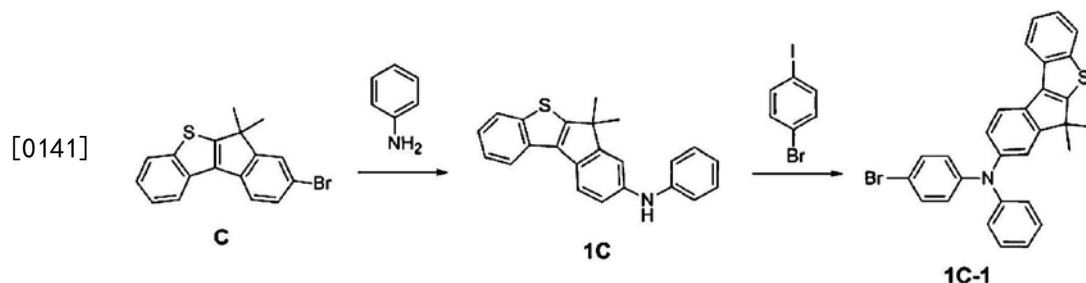
[0136] 用[1,1'-联苯]-4-胺来代替苯胺进行反应,除此之外,通过与上述中间体1B-1相同的方法来合成3B和3B-1(收率40%)。

[0137] 4B-1的合成



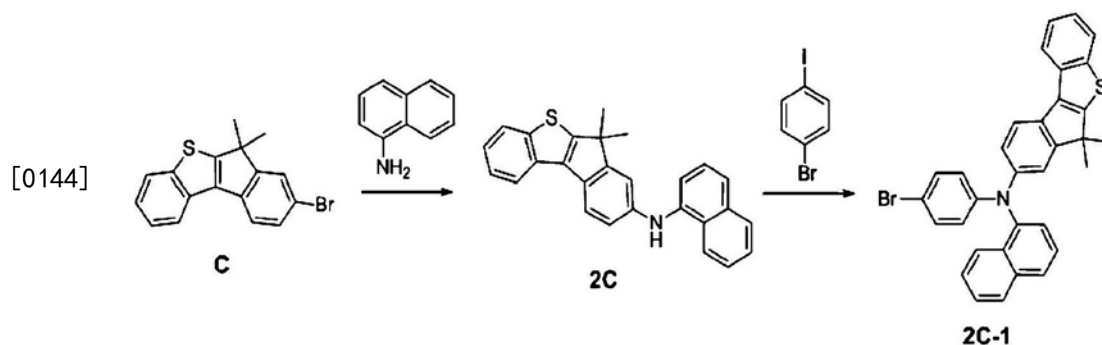
[0139] 用9,9-二甲基-9H-芴-2-胺来代替苯胺进行反应,除此之外,通过与上述中间体1B-1相同的方法来合成4B和4B-1(收率37%)。

[0140] 1C-1的合成



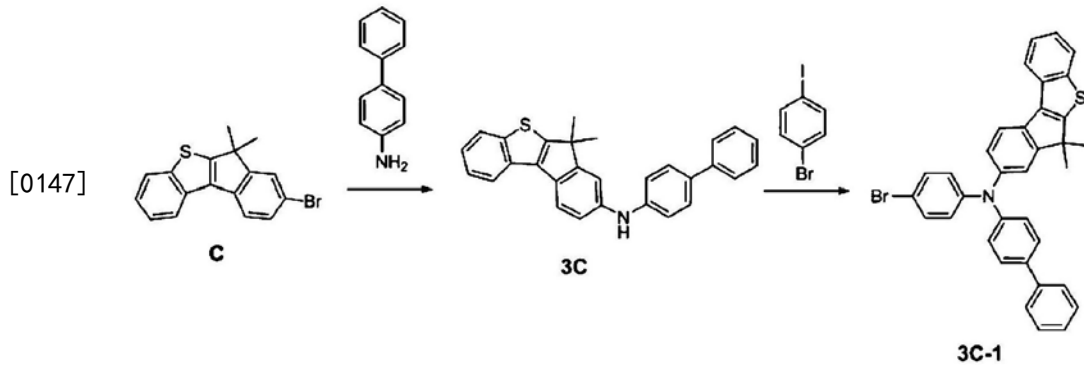
[0142] 用中间体C来代替中间体A进行反应,除此之外,通过与上述中间体1A-1相同的方法来合成1C和1C-1(收率40%)。

[0143] 2C-1的合成



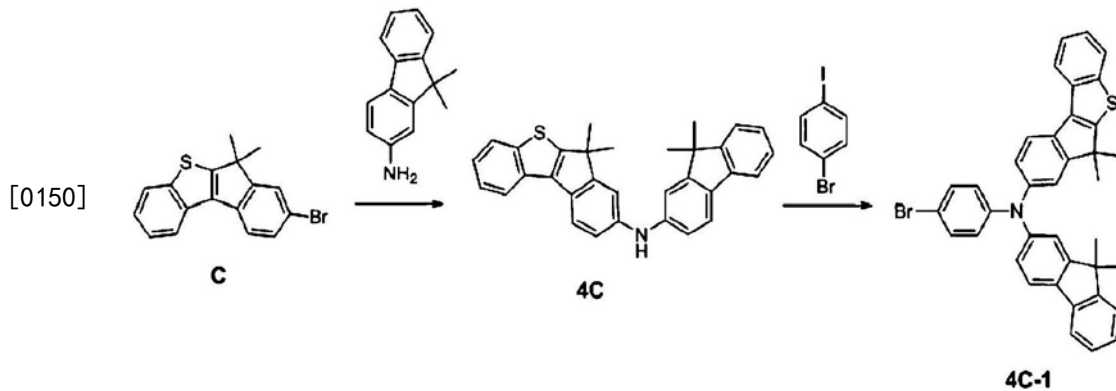
[0145] 用萘-1-胺来代替苯胺进行反应,除此之外,通过与上述中间体1C-1相同的方法来合成2C和2C-1(收率39%)。

[0146] 3C-1的合成



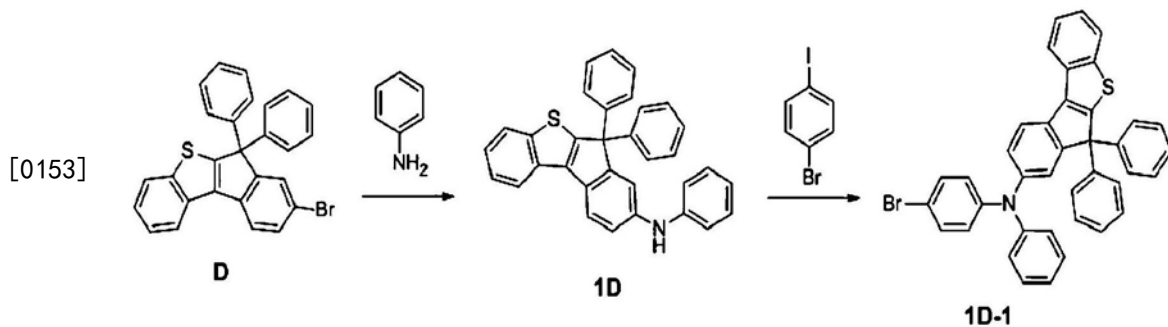
[0148] 用[1,1'-联苯]-4-胺来代替苯胺进行反应,除此之外,通过与上述中间体1C-1相同的方法来合成3C和3C-1(收率45%)。

[0149] 4C-1的合成



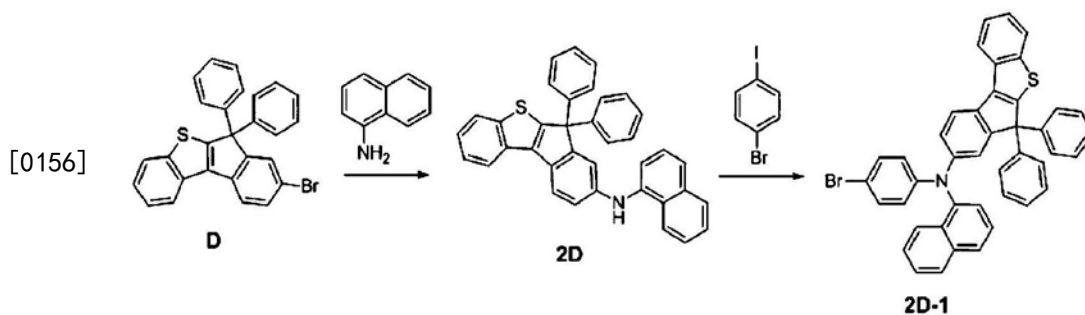
[0151] 用9,9-二甲基-9H-芴-2-胺来代替苯胺进行反应,除此之外,通过与上述中间体1C-1相同的方法来合成4C和4C-1(收率42%)。

[0152] 1D-1的合成



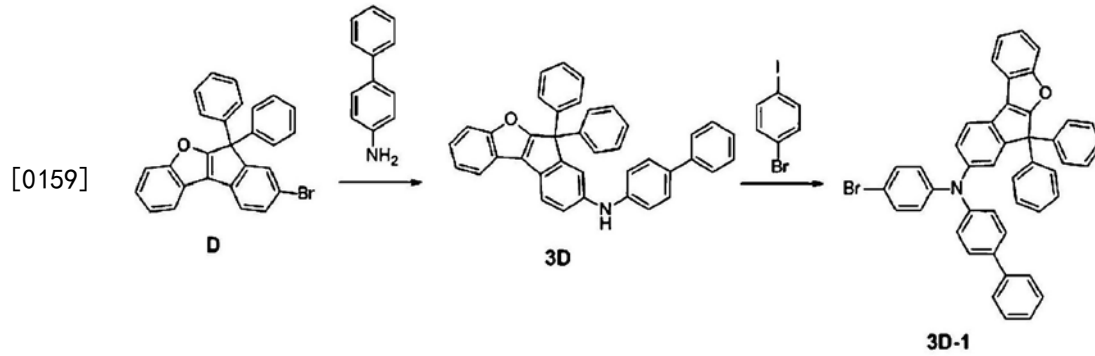
[0154] 用中间体D来代替中间体A进行反应,除此之外,通过与上述中间体1A-1相同的方法来合成1D和1D-1(收率40%)。

[0155] 2D-1的合成



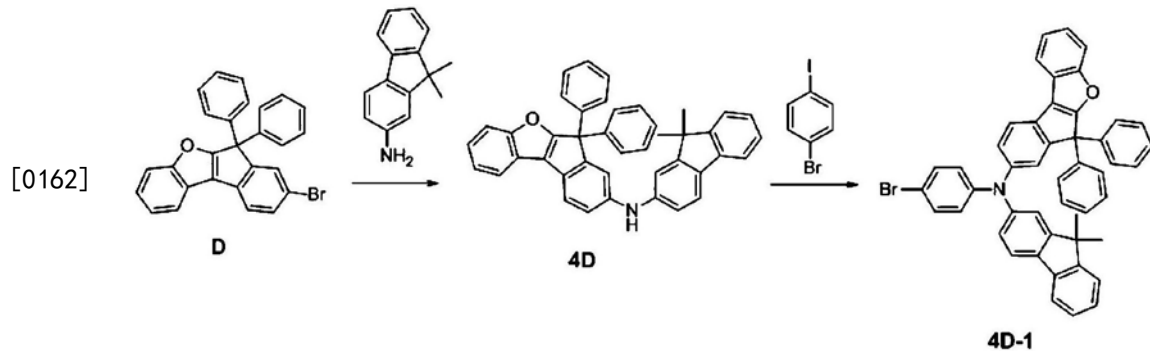
[0157] 用萘-1-胺来代替苯胺进行反应,除此之外,通过与上述中间体1D-1相同的方法来合成2D和2D-1(收率35%)。

[0158] 3D-1的合成



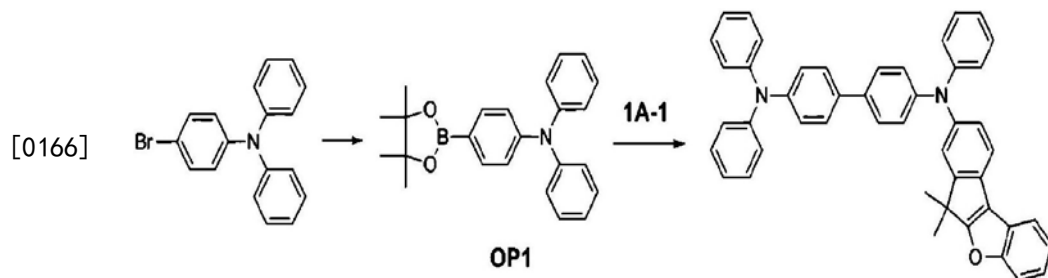
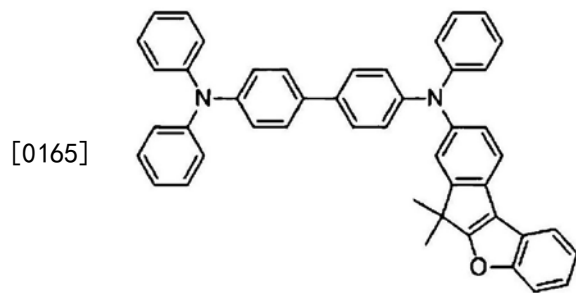
[0160] 用[1,1'-联苯]-4-胺来代替苯胺进行反应,除此之外,通过与上述中间体1D-1相同的方法来合成3D和3D-1(收率44%)。

[0161] 4D-1的合成



[0163] 用9,9-二甲基-9H-芴-2-胺来代替苯胺进行反应,除此之外,通过与上述中间体1D-1相同的方法来合成4D和4D-1(收率37%)。

[0164] 实施例1:化合物1的合成



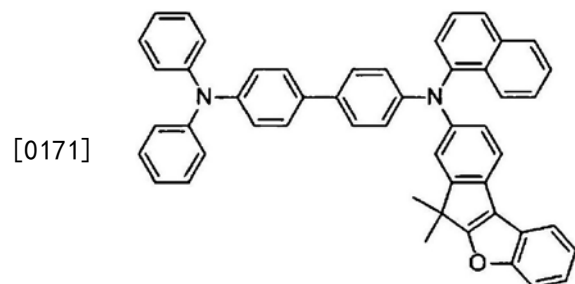
[0167] 将20.0g的4-溴-N,N-二苯基苯胺、20.36g的双(频哪醇合)二硼、0.2g的Pd(dppf)Cl₂、18.1g的KOAc溶解于甲苯400ml,然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后

终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到19.5g的中间体OP1(收率85%)。

[0168] 在圆底烧瓶中,将4.0g的上述中间体1A-1、3.7g的OP1溶解于甲苯70ml,加入12ml的 K_2CO_3 (2M) 和0.3g的 $Pd(PPh_3)_4$, 然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应,并添加水,然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后,上柱精制,得到2.0g的化合物1(收率72%)。

[0169] m/z : 644.28 (100.0%), 645.29 (51.3%), 646.29 (13.1%), 647.29 (2.3%)

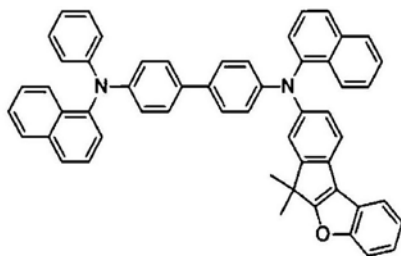
[0170] 实施例2:化合物2的合成



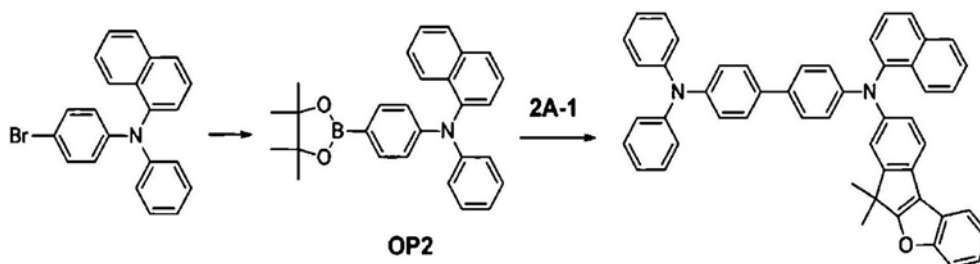
[0172] 用中间体2A-1来代替中间体1A-1进行反应,除此之外,通过与化合物1相同的方法来合成化合物2(收率64%)。

[0173] m/z : 694.30 (100.0%), 695.30 (56.4%), 696.31 (15.2%), 697.31 (2.8%)

[0174] 实施例3:化合物3的合成



[0175]



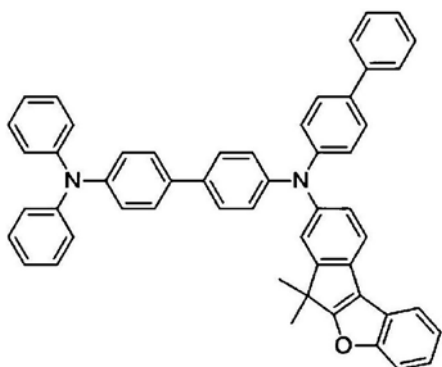
[0176] 用N-(4-溴苯基)-N-苯基萘-1-胺来代替4-溴-N,N-二苯基苯胺进行反应,除此之外,通过与OP1相同的方法来合成OP2(收率60%)。

[0177] 用中间体2A-1和OP2进行反应,除此之外,通过与化合物1相同的方法来合成化合物3(收率68%)。

[0178] m/z : 744.31 (100.0%), 745.32 (60.0%), 746.32 (17.9%), 747.32 (3.6%)

[0179] 实施例4:化合物4的合成

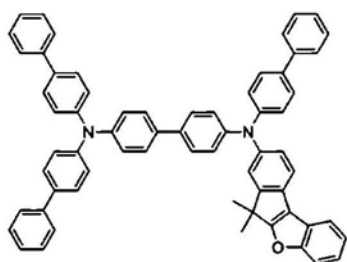
[0180]



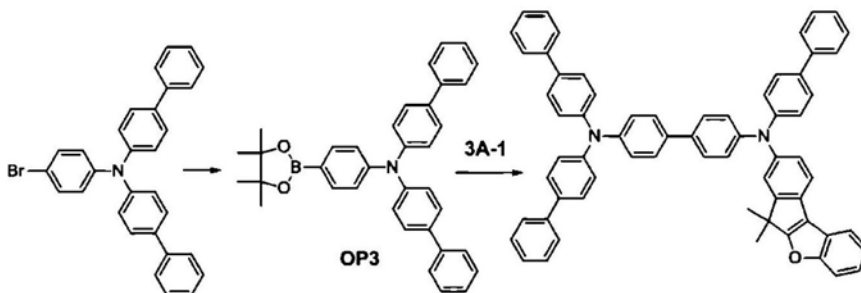
[0181] 用中间体3A-1来代替中间体1A-1进行反应,除此之外,通过与化合物1相同的方法来合成化合物4(收率60%)。

[0182] m/z : 720.31 (100.0%), 721.32 (57.8%), 722.32 (16.6%), 723.32 (3.2%)

[0183] 实施例5:化合物5的合成



[0184]

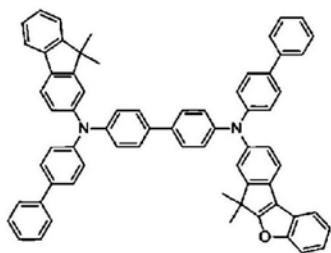


[0185] 用N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(4-溴苯基)-[1,1'-联苯]-4-胺来代替4-溴-N,N-二苯基苯胺进行反应,除此之外,通过与OP1相同的方法来合成OP3(收率81%)。

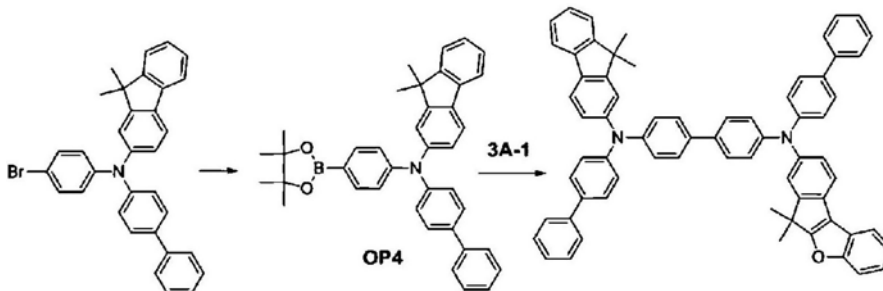
[0186] 用中间体3A-1和OP3进行反应,除此之外,通过与化合物1相同的方法来合成化合物5(收率60%)。

[0187] m/z : 872.38 (100.0%), 873.38 (70.9%), 874.38 (25.1%), 875.39 (5.7%), 876.39 (1.0%)

[0188] 实施例6:化合物6的合成



[0189]

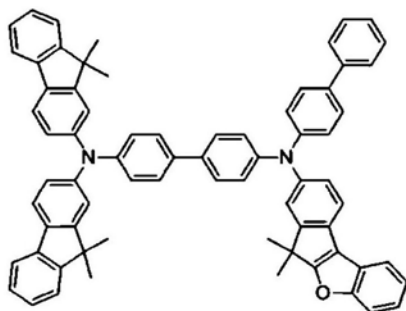


[0190] 用N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-(4-溴苯基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺来代替4-溴-N,N-二苯基苯胺进行反应,除此之外,通过与OP1相同的方法来合成OP4(收率79%)。

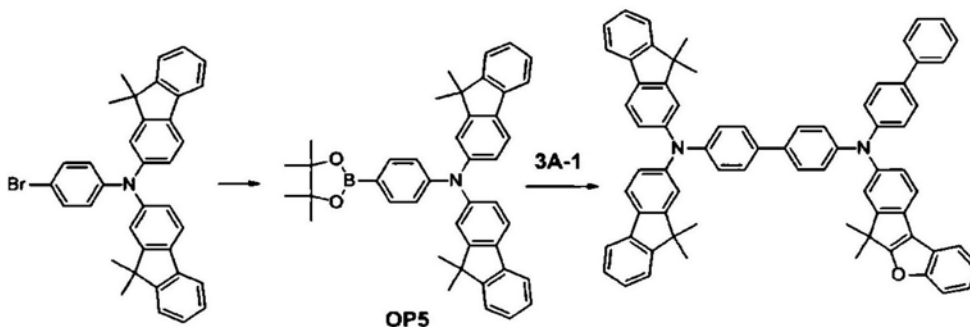
[0191] 用中间体3A-1和OP4进行反应,除此之外,通过与化合物1相同的方法来合成化合物6(收率67%)。

[0192] m/z: 912.41 (100.0%), 913.41 (74.2%), 914.41 (27.4%), 915.42 (6.7%), 916.42 (1.3%)

[0193] 实施例7: 化合物7的合成



[0194]

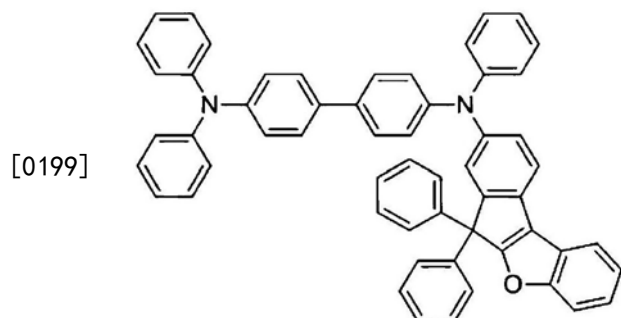


[0195] 用N-(4-溴苯基)-N-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺来代替4-溴-N,N-二苯基苯胺进行反应,除此之外,通过与OP1相同的方法来合成OP5(收率75%)。

[0196] 用中间体3A-1和OP5进行反应,除此之外,通过与化合物1相同的方法来合成化合物7(收率60%)。

[0197] m/z: 952.44 (100.0%), 953.44 (77.6%), 954.45 (29.6%), 955.45 (7.6%), 956.45 (1.4%)

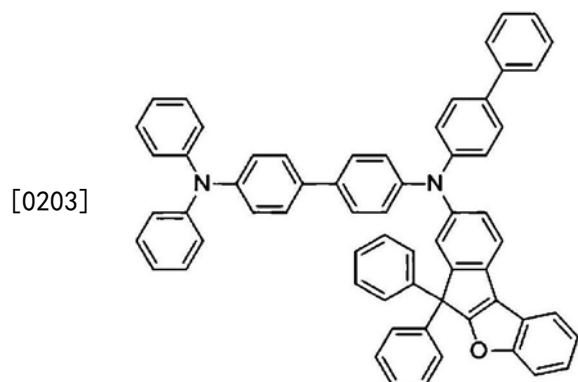
[0198] 实施例8: 化合物8的合成



[0200] 用中间体1B-1来代替中间体1A-1进行反应, 除此之外, 通过与化合物1相同的方法来合成化合物8 (收率60%)。

[0201] m/z: 768.31 (100.0%), 769.32 (62.1%), 770.32 (19.2%), 771.32 (4.0%)

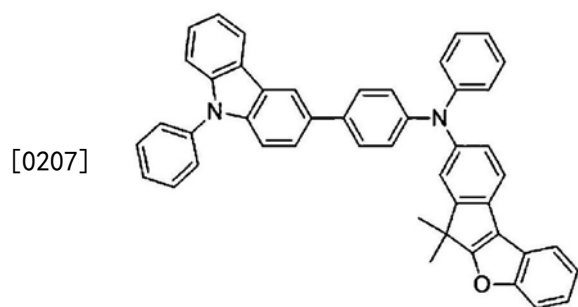
[0202] 实施例9: 化合物9的合成



[0204] 用中间体3B-1来代替中间体1A-1进行反应, 除此之外, 通过与化合物1相同的方法来合成化合物9 (收率58%)。

[0205] m/z: 844.35 (100.0%), 845.35 (68.7%), 846.35 (23.9%), 847.36 (5.1%)

[0206] 实施例10: 化合物10的合成

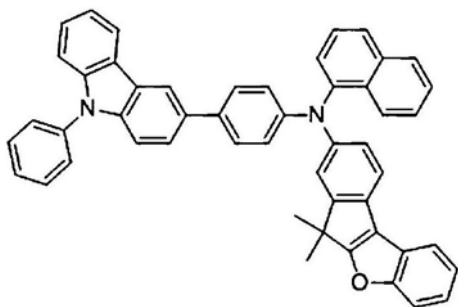


[0208] 在圆底烧瓶中, 将3.0g的上述中间体1A-1、2.2g的(9-苯基-9H-吡啶-3-基)硼酸溶解于甲苯70ml, 加入9.5ml的K₂CO₃ (2M) 和0.2g的Pd(PPh₃)₄, 然后进行回流搅拌。通过TLC确认反应, 并添加水, 然后终止反应。将有机层用EA提取并减压过滤后, 上柱精制, 得到2.4g的化合物10 (收率60%)。

[0209] m/z: 642.27 (100.0%), 643.27 (51.3%), 644.27 (13.2%), 645.28 (2.1%)

[0210] 实施例11: 化合物11的合成

[0211]

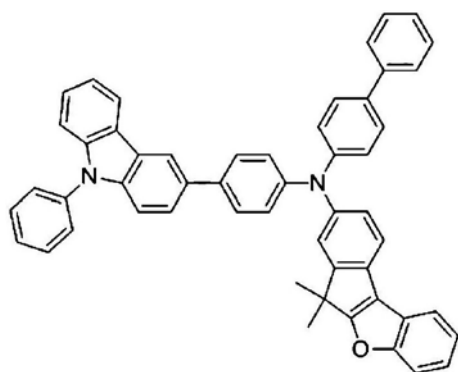


[0212] 用中间体2A-1来代替中间体1A-1进行反应,除此之外,通过与化合物10相同的方法来合成化合物11(收率62%)。

[0213] m/z: 692.28 (100.0%), 693.29 (55.6%), 694.29 (15.4%), 695.29 (2.9%)

[0214] 实施例12: 化合物12的合成

[0215]

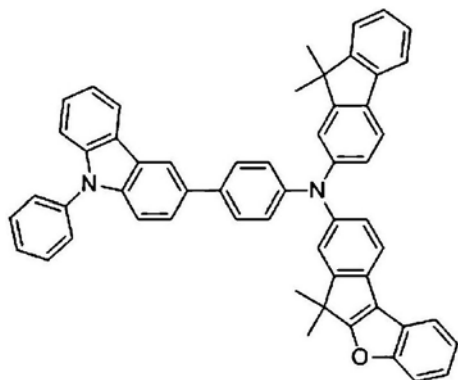


[0216] 用中间体3A-1来代替中间体1A-1进行反应,除此之外,通过与化合物10相同的方法来合成化合物12(收率65%)。

[0217] m/z: 718.30 (100.0%), 719.30 (58.5%), 720.31 (16.4%), 721.31 (3.2%)

[0218] 实施例13: 化合物13的合成

[0219]

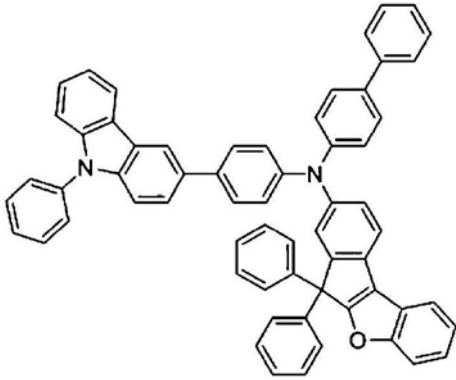


[0220] 用中间体4A-1来代替中间体1A-1进行反应,除此之外,通过与化合物10相同的方法来合成化合物13(收率64%)。

[0221] m/z: 758.33 (100.0%), 759.33 (61.3%), 760.34 (18.3%), 761.34 (3.7%)

[0222] 实施例14: 化合物14的合成

[0223]

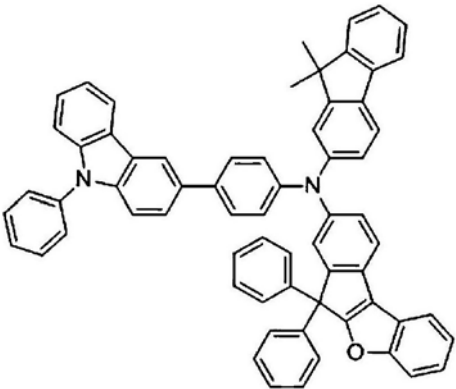


[0224] 用中间体3B-1来代替中间体1A-1进行反应,除此之外,通过与化合物10相同的方法来合成化合物14(收率55%)。

[0225] m/z : 842.33 (100.0%), 843.33 (68.9%), 844.34 (23.2%), 845.34 (5.3%)

[0226] 实施例15:化合物15的合成

[0227]



[0228] 用中间体4B-1来代替中间体1A-1进行反应,除此之外,通过与化合物10相同的方法来合成化合物15(收率51%)。

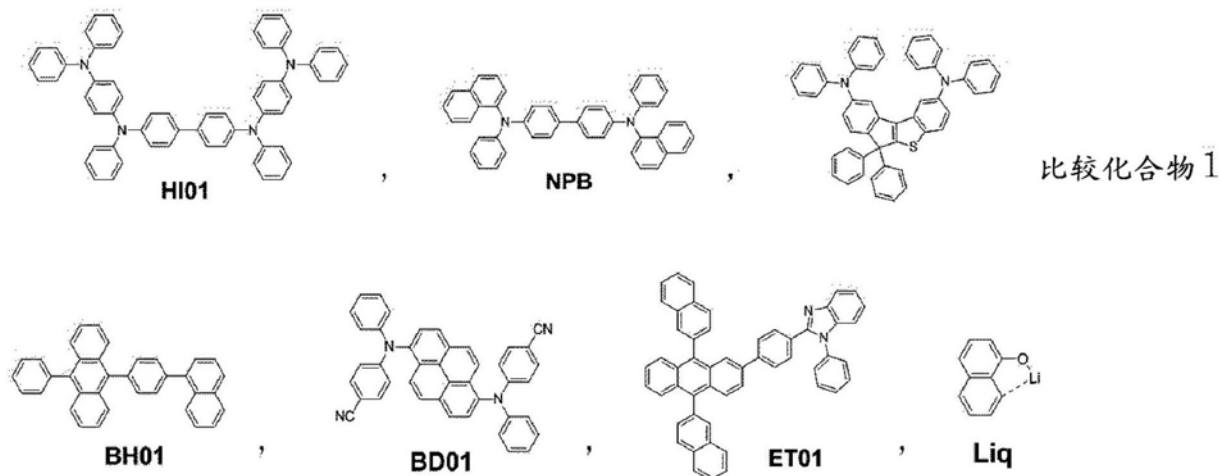
[0229] m/z : 882.36 (100.0%), 883.36 (72.1%), 884.37 (25.7%), 885.37 (6.1%), 886.37 (1.1%)

[0230] 有机发光元件的制造

[0231] 按照图1中所记载的结构,制造有机发光元件。关于有机发光元件,从下依次层叠阳极(양극)(空穴注入电极11)/空穴注入层12/空穴传输层13/发光层14/电子传输层15/阴极(음극)(电子注入电极16)。

[0232] 实施例和比较例的空穴注入层12、空穴传输层13、发光层14、电子传输层15使用了如下物质。

[0233]



[0234] 实施例16

[0235] 将以**1500Å**厚度薄膜涂布有氧化铟锡 (ITO) 的玻璃基板用蒸馏水超声波清洗。蒸馏水清洗结束后,用异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂进行超声波清洗并干燥,然后移送至等离子清洗机后,利用氧等离子体,将上述基板清洗5分钟后,利用热真空镀膜机 (thermal evaporator),在ITO基板上部,制造空穴注入层HT01**600Å**、作为空穴传输层的化合物1**250Å**的膜。然后,作为上述发光层,掺杂BH01:BD01 5%,制造**250Å**的膜。然后,作为电子传输层,以ET01:Li_q (1:1) 制造**300Å**的膜后,制造LiF**10Å**的膜、铝 (Al) **1000Å**的膜,将该元件在手套箱中密封 (Encapsulation),从而制作有机发光元件。

[0236] 实施例17~实施例30

[0237] 通过与实施例16相同的方法,制作分别使用上述化合物2~15来制造空穴传输层的有机发光元件。

[0238] 比较例1

[0239] 使用NPB来代替上述实施例1的作为空穴传输层的化合物1,除此之外,通过相同的方法来制作元件。

[0240] 比较例2

[0241] 使用比较化合物1来代替上述实施例1的作为空穴传输层的化合物1,除此之外,通过相同的方法来制作元件。

[0242] 有机发光元件的性能评价

[0243] 通过吉时利2400数字源表 (Keithley 2400source measurement unit) 施加电压,注入电子和空穴,利用柯尼卡美能达 (Konica Minolta) 分光辐射计 (CS-2000),测定发出光时的亮度,从而在大气压条件下测定针对施加电压的电流密度和亮度,评价实施例和比较例的有机发光元件的性能,将其结果示于表1。

[0244] 表1

[0245] [表1]

[0246]

	Op.V	mA/cm ²	Cd/A	lm/w	CIE _x	CIE _y	寿命
实施例1	4.131	10	6.09	3.80	0.141	0.121	30

实施例2	4.122	10	6.25	3.79	0.141	0.120	31
实施例3	4.130	10	5.98	3.91	0.142	0.120	30
实施例4	4.053	10	5.95	3.89	0.139	0.119	33
实施例5	4.100	10	6.10	3.90	0.138	0.119	31
实施例6	4.112	10	5.94	3.88	0.140	0.117	31
实施例7	4.094	10	6.17	3.91	0.140	0.118	34
实施例8	4.077	10	6.10	3.92	0.140	0.117	41
实施例9	4.012	10	6.13	3.87	0.138	0.118	42
实施例10	4.101	10	5.99	3.89	0.141	0.119	37
实施例11	4.008	10	6.00	3.90	0.142	0.116	39
实施例12	4.001	10	6.27	3.93	0.141	0.115	45
实施例13	4.091	10	6.03	3.88	0.142	0.115	40
实施例14	4.101	10	6.17	3.90	0.141	0.116	40
实施例15	4.112	10	5.98	3.85	0.141	0.114	32
比较例1	5.032	10	4.67	3.26	0.143	0.128	12
比较例2	4.737	10	4.78	3.54	0.141	0.122	15

[0247] 如上述表1所示可确认到,本发明的实施例与比较例1和比较例2相比,物性在所有方面上均优异,特别是寿命优异。由此可知,本发明的化合物因空穴注入容易且空穴传输能力优异而具有低电压驱动、高效率 and 长寿命。

[0248] 产业上可利用性

[0249] 本发明的空穴注入·空穴传输化合物具有空穴注入容易的HOMO能级,具有能够阻挡电子的高LUMO能级,空穴传输特性优异,且在应用于有机发光元件的空穴注入层或空穴传输层时因优异的低电压、高效率、高T_g而能够使其具有稳定性和长寿命。

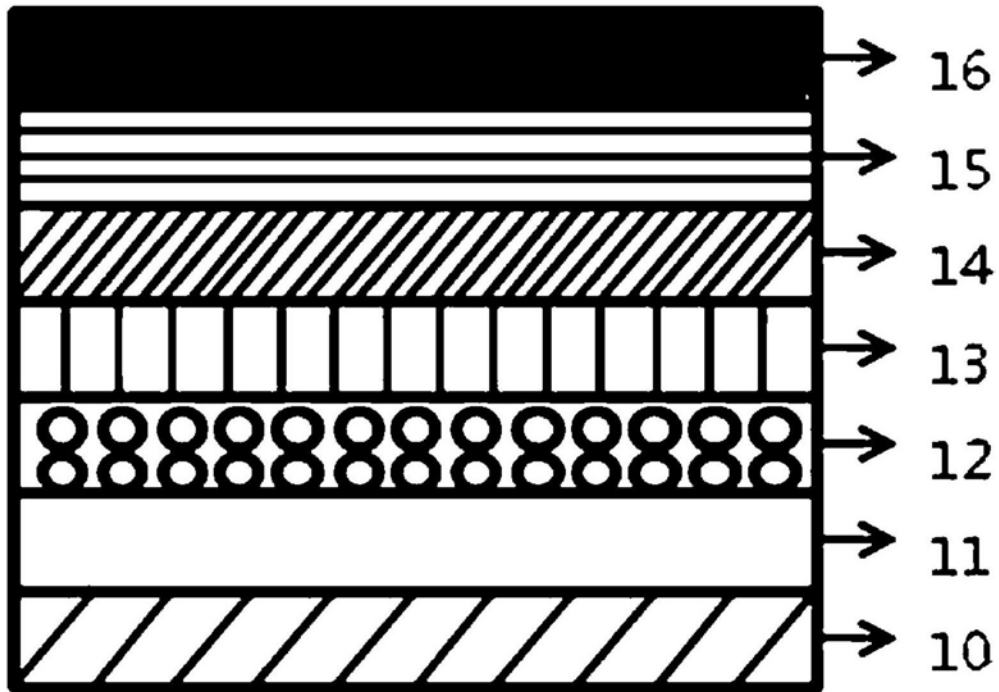


图1

专利名称(译)	新型空穴注入·空穴传输化合物以及包含其的有机发光元件		
公开(公告)号	CN105934496B	公开(公告)日	2018-10-26
申请号	CN201480073916.8	申请日	2014-12-02
[标]申请(专利权)人(译)	株式会社东进世美肯		
申请(专利权)人(译)	东进世美肯株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	东进世美肯株式会社		
[标]发明人	咸昊完 金奉记 安贤哲 金成勋 金东骏 韩政佑 金槿泰 李莹振 安慈恩		
发明人	咸昊完 金奉记 安贤哲 金成勋 金东骏 韩政佑 金槿泰 李莹振 安慈恩		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07D307/91 C09K11/06 H01L51/5012 H01L51/5056 H01L51/5072 H01L51/5092 Y10S428/917		
代理人(译)	苗堃		
审查员(译)	张亚平		
优先权	1020130149439 2013-12-03 KR 1020140168990 2014-11-28 KR		
其他公开文献	CN105934496A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的空穴注入·空穴传输化合物具有空穴注入容易的HOMO能级，具有能够阻挡电子的高LUMO能级，空穴传输特性优异，且应用于有机发光元件的空穴注入层或空穴传输层时因优异的低电压、高效率、高Tg而能够使其具有稳定性和长寿命。

