



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101006158 B

(45) 授权公告日 2010.09.08

(21) 申请号 200580028352.7

C09K 11/06 (2006.01)

(22) 申请日 2005.09.23

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

10-2004-0077214 2004.09.24 KR

W0 9309074 A2, 1993.05.13, 全文.

US 06613454 B2, 2003.09.02, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.02.25

审查员 狄延鑫

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2005/003170 2005.09.23

(87) PCT申请的公布数据

W02006/080638 EN 2006.08.03

(73) 专利权人 LG 化学株式会社

地址 韩国首尔

(72) 发明人 赵昱东 金芝垠 全柄宣 张俊起

尹锡喜 文济民

(74) 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司 11225

代理人 朱梅 徐志明

(51) Int. Cl.

H01L 51/54 (2006.01)

权利要求书 11 页 说明书 20 页 附图 1 页

(54) 发明名称

新化合物和使用该化合物的有机发光器件

(7)

(57) 摘要

本发明公开了一种有机发光器件。该有机发光器件包括第一电极、包括发光层的有机材料层和第二电极。所述第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构,且有机材料层的至少一层包括化学式 1 的化合物或引入热固化或可光致交联官能团的化学式 1 的化合物。

1. 一种有机发光器件,包括:

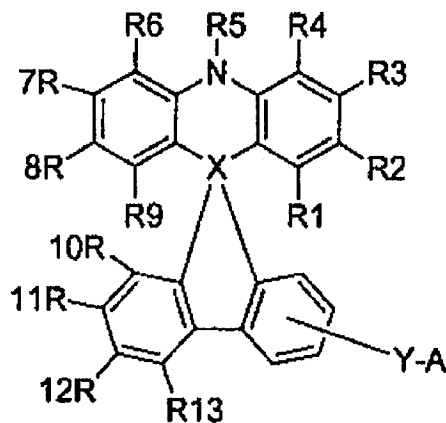
第一电极;

包括发光层的有机材料层,其中有机材料层的至少一层包括化学式 1 的化合物;以及

第二电极;

其中所述第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构;

[化学式 1]



其中, X 为 C;

A 为 NZ1Z2;

Y 为键;

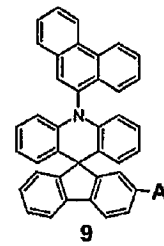
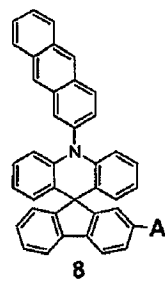
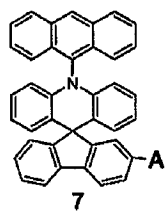
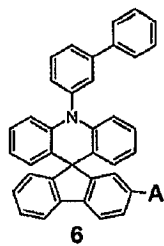
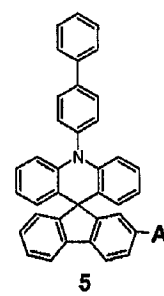
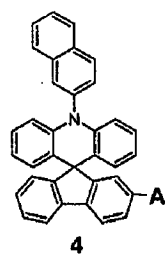
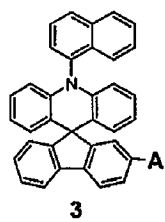
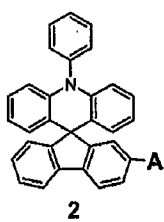
Z1 和 Z2 各自独立地为芳香烃;或用选自硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基组成的组中的至少一种取代基取代的芳香烃;

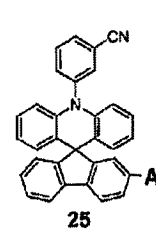
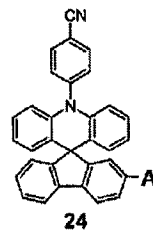
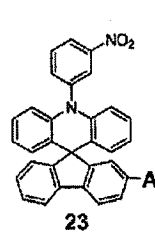
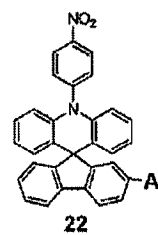
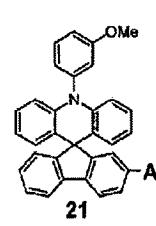
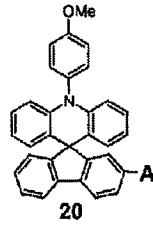
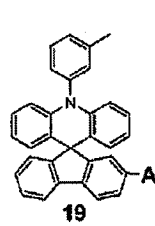
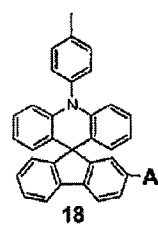
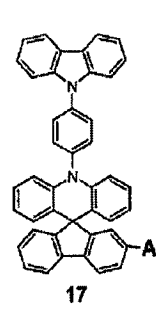
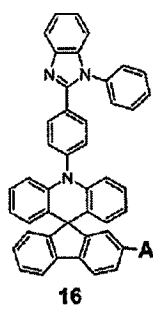
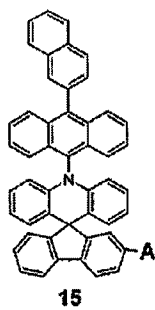
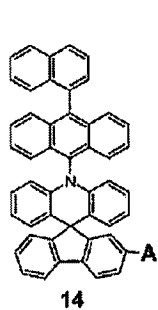
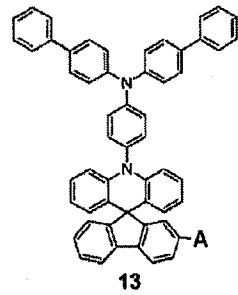
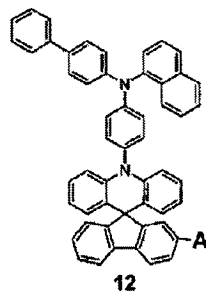
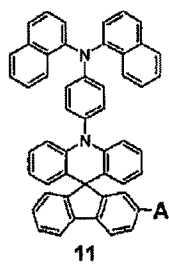
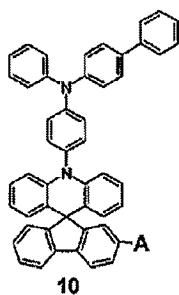
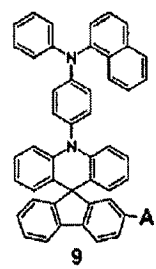
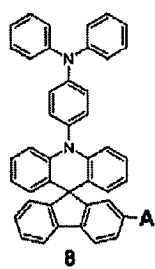
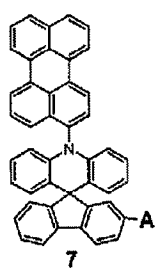
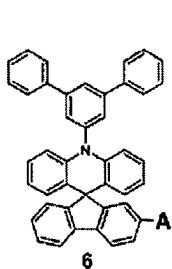
R1 ~ R4 和 R6 ~ R13 为氢;以及

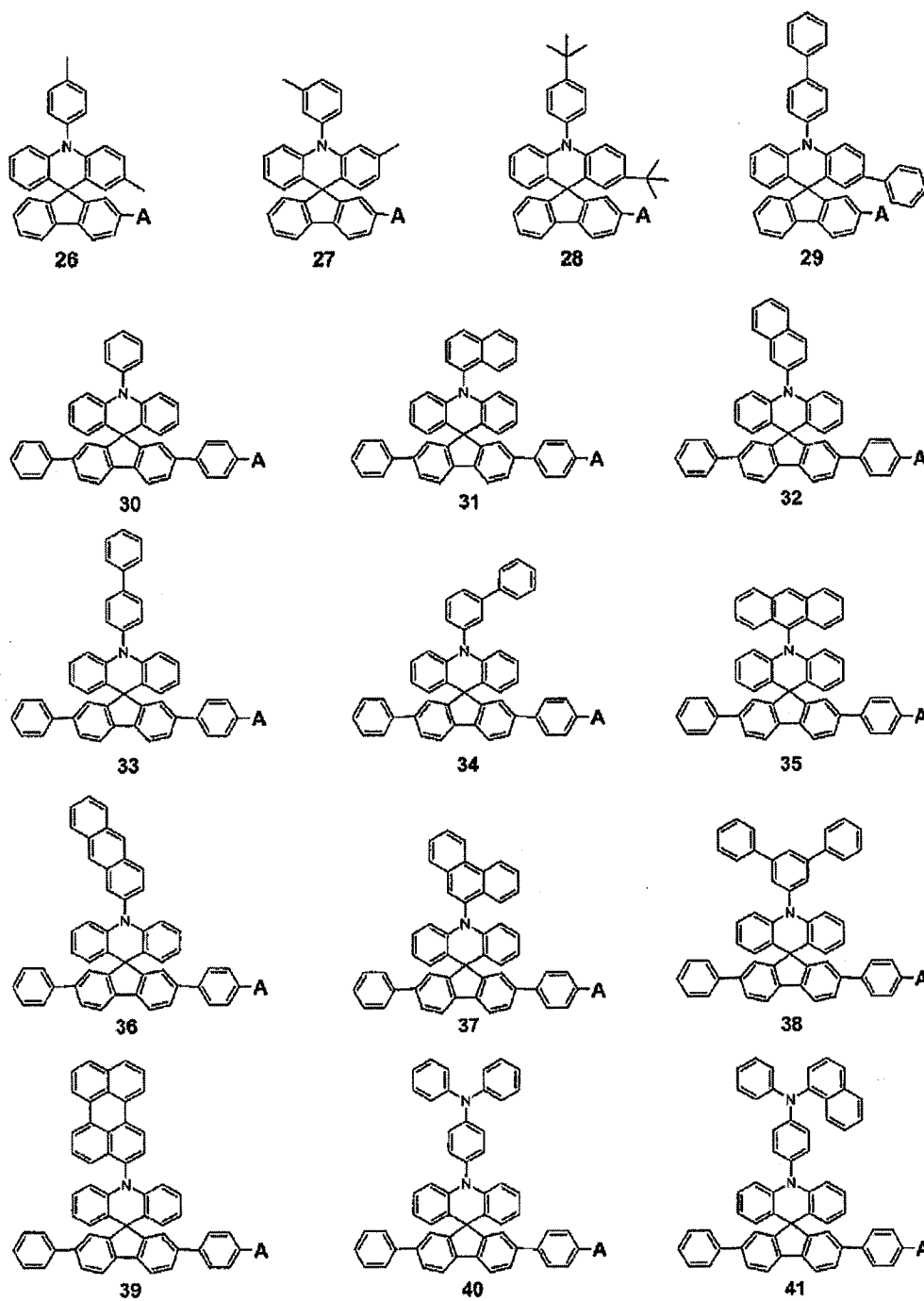
R5 为芳基。

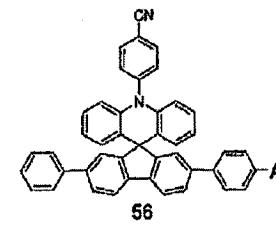
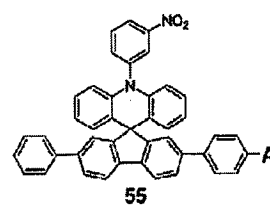
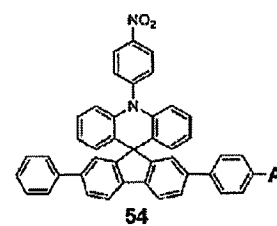
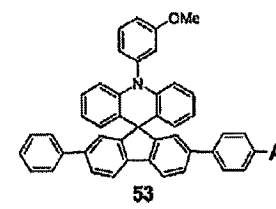
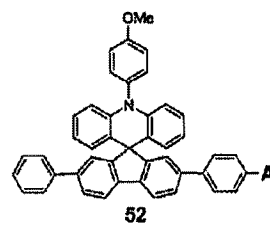
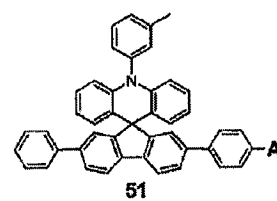
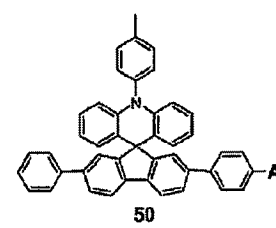
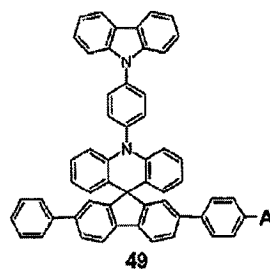
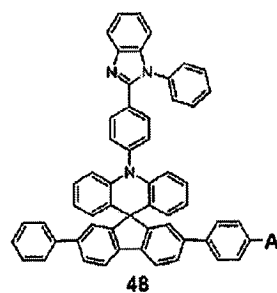
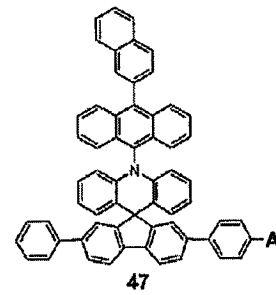
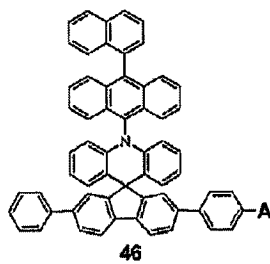
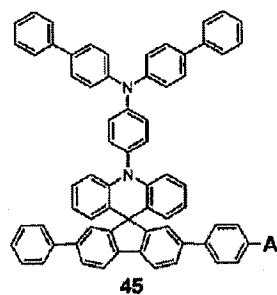
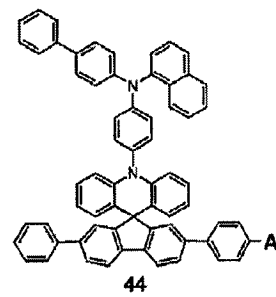
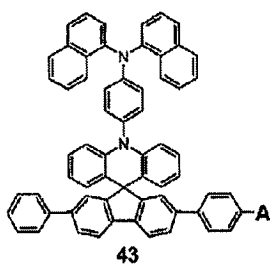
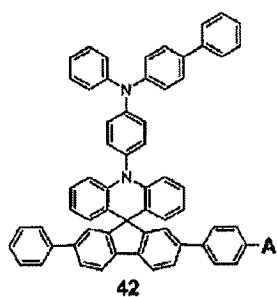
2. 如权利要求 1 所述的有机发光器件,其中化学式 1 的化合物为化学式 2 ~ 119 中任一种化合物;

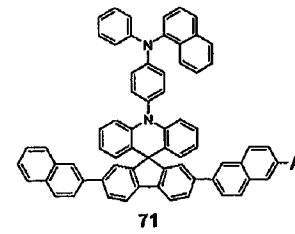
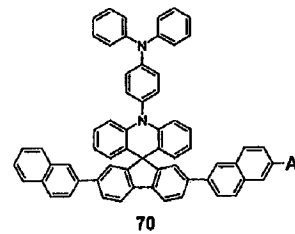
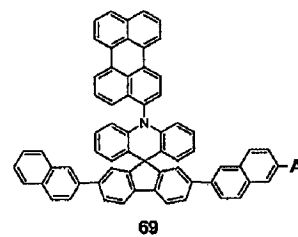
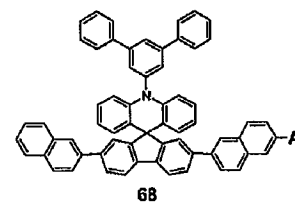
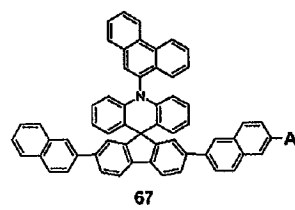
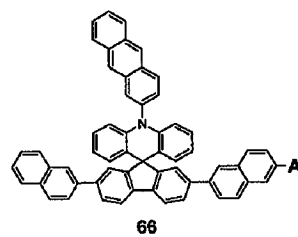
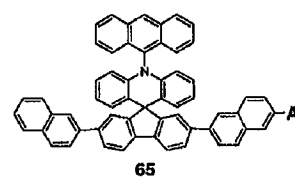
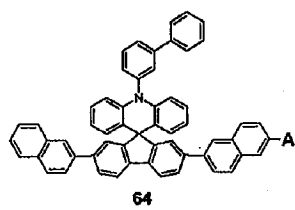
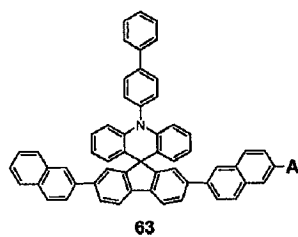
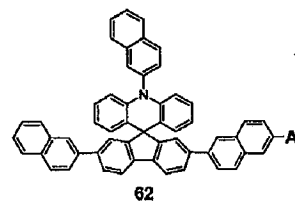
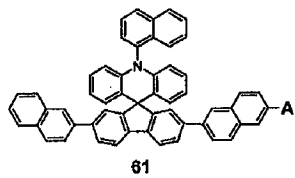
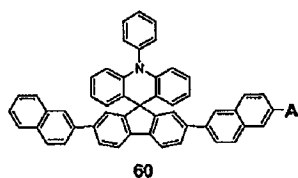
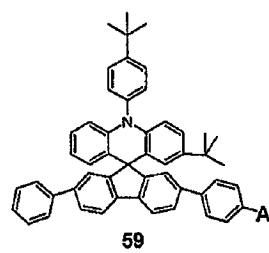
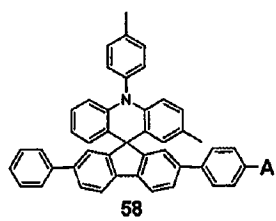
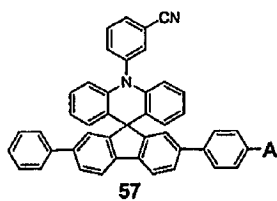
[化学式 2 ~ 119]

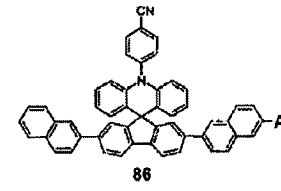
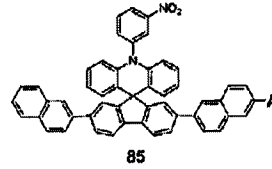
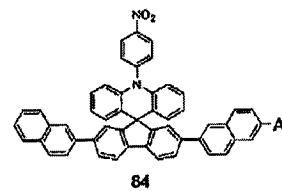
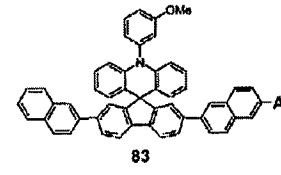
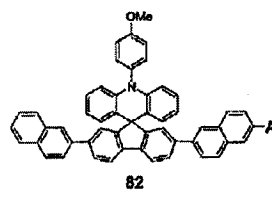
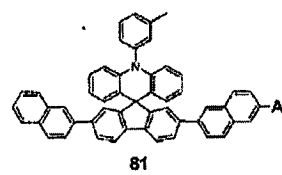
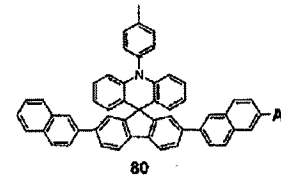
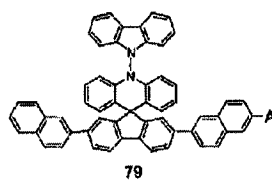
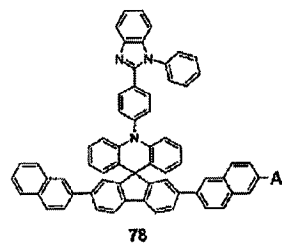
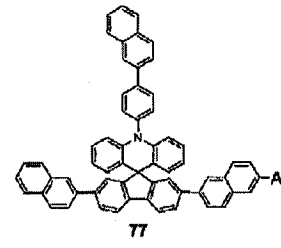
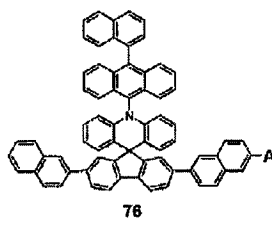
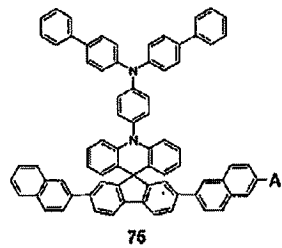
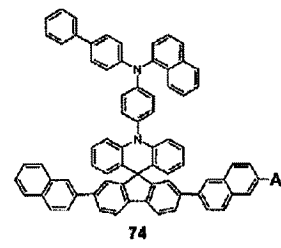
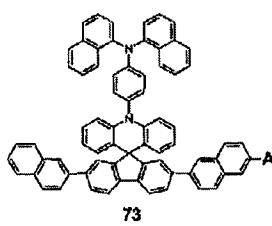
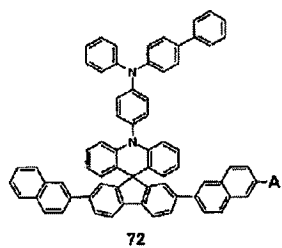


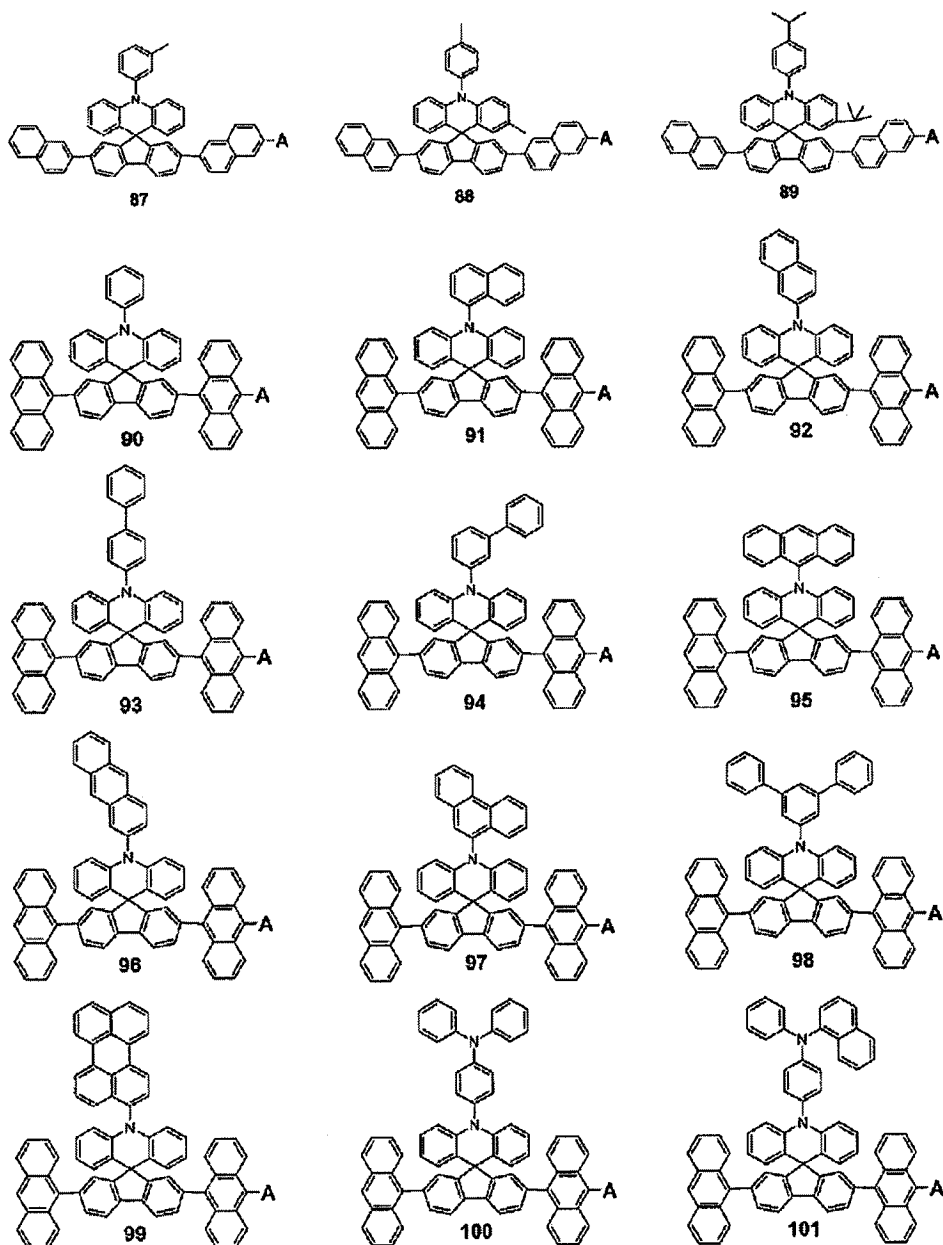


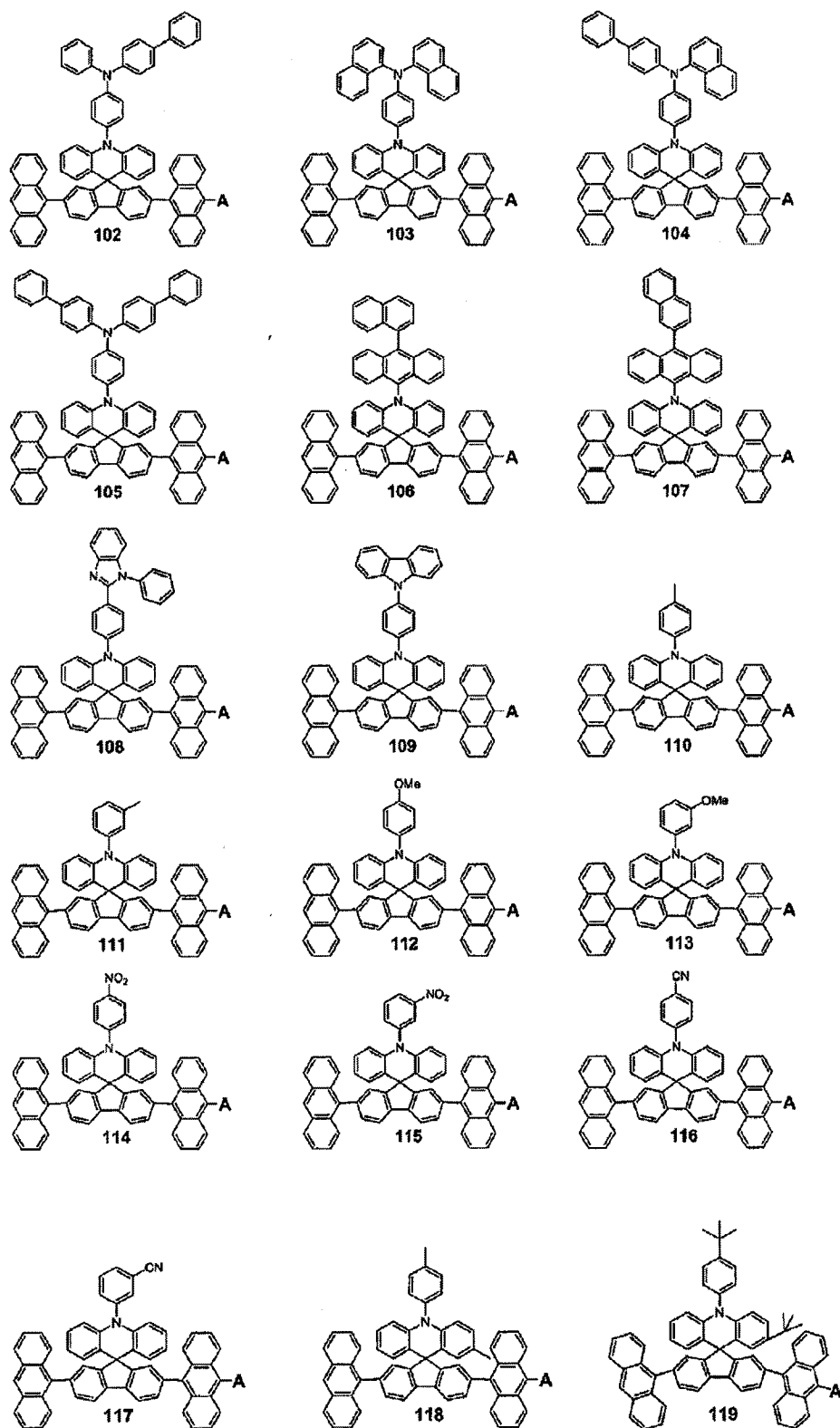






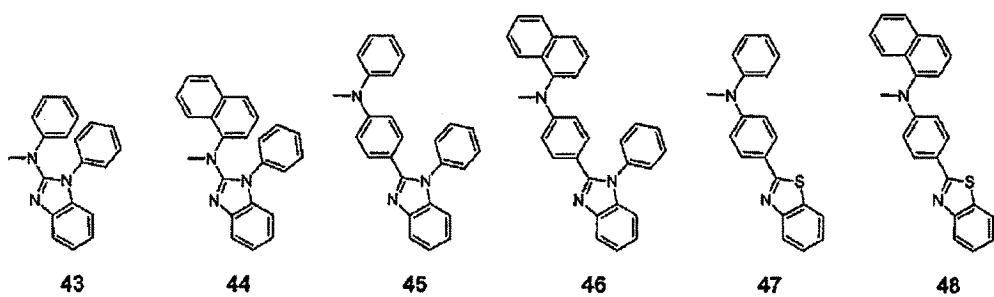
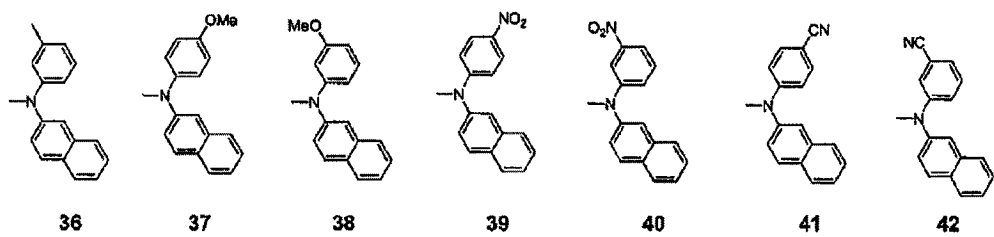
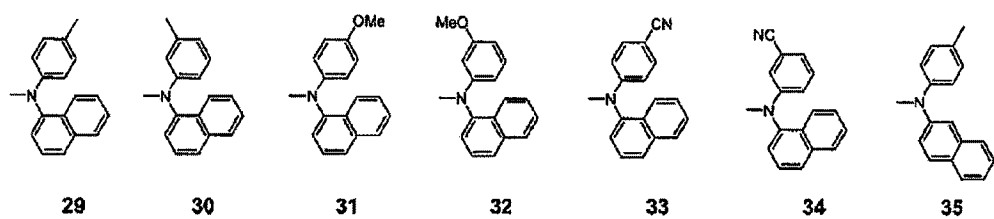
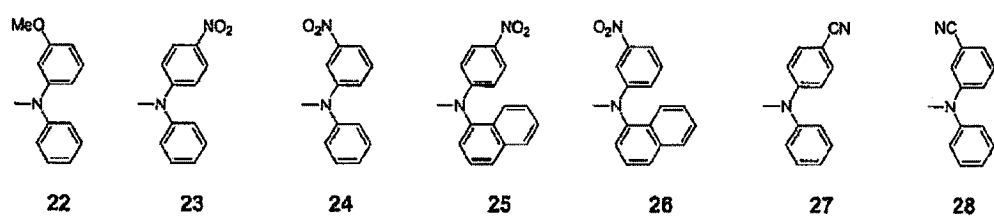
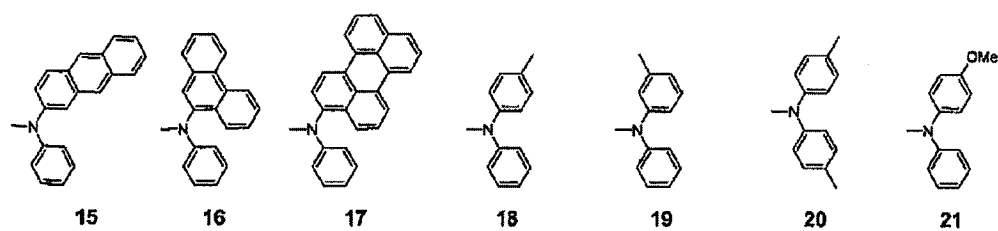
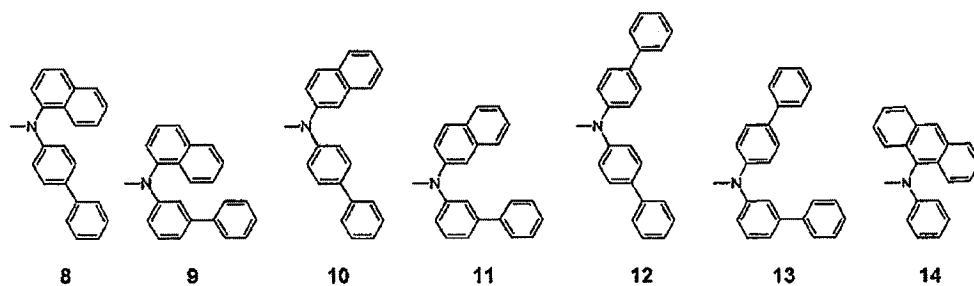
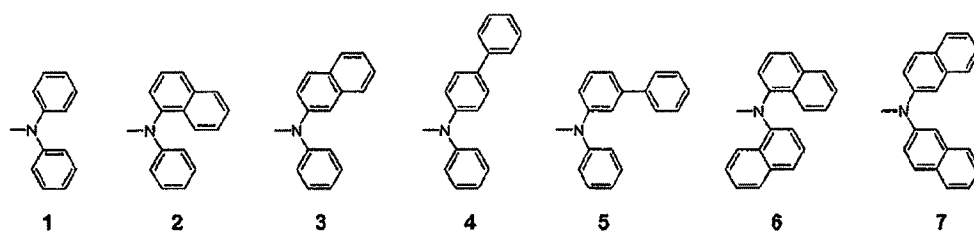


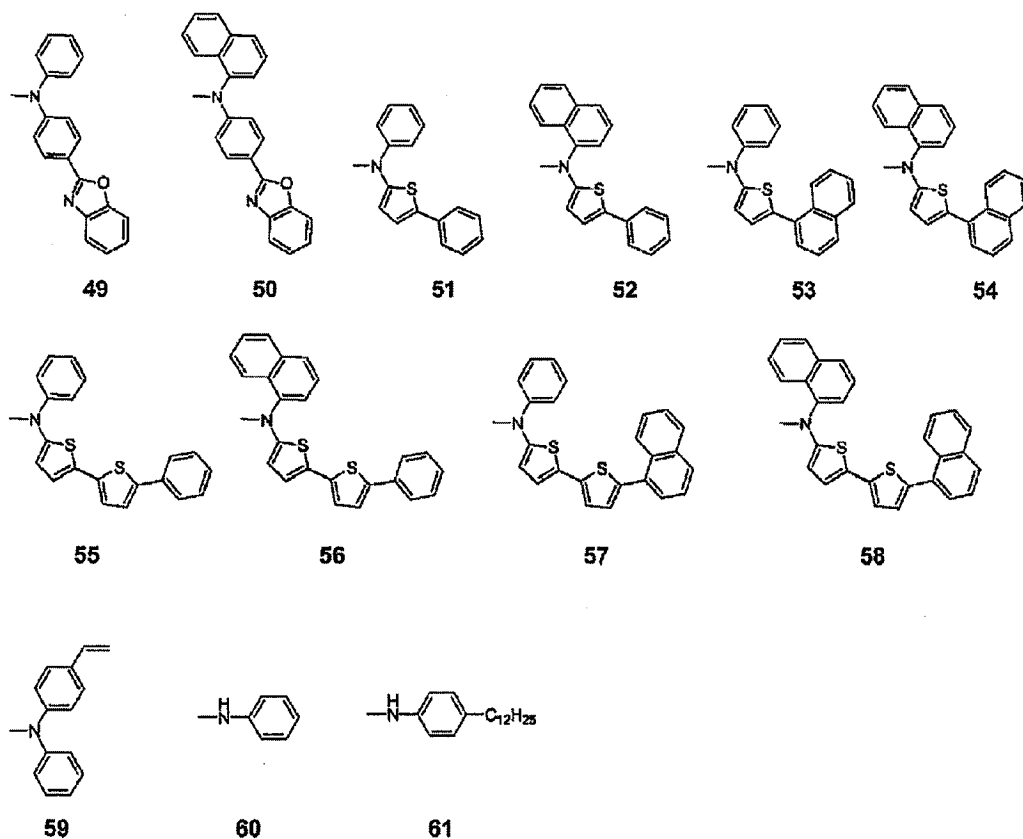




在化学式 2 ~ 119 中, A 如权利要求 1 中所定义。

3. 如权利要求 2 所述的有机发光器件, 其中 A 为下面基团的任一种:





4. 如权利要求 1 所述的有机发光器件,其中所述有机材料层包括空穴传输层,且所述空穴传输层包括化学式 1 的化合物。

5. 如权利要求 1 所述的有机发光器件,其中所述有机材料层包括空穴注入层,且所述空穴注入层包括化学式 1 的化合物。

6. 如权利要求 1 所述的有机发光器件,其中所述有机材料层包括既能注入也能传输空穴且包括化学式 1 的化合物的层。

新化合物和使用该化合物的有机发光器件 (7)

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机发光器件,在所述有机发光器件的有机化合物层包含一种能够显著提高有机发光器件的寿命、效率及电化学和热稳定性的新化合物。

背景技术

[0002] 有机发光现象是通过特殊有机分子的内部作用而将电流转化为可见光的实例。有机发光现象是基于下面的机理。在将有机材料层置于阳极和阴极之间时,如果在两个电极之间施加电压,电子和空穴由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再结合形成激子,且激子还原成基态时发出光。基于上述机理的有机发光器件一般包括阴极、阳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。

[0003] 有机发光器件中使用的材料主要是纯有机材料或有机材料与金属的络合物。根据其用途,有机发光器件中使用的材料可以分为空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料或电子注入材料。与此相关,主要使用具有 p- 型性质、易被氧化且被氧化时电化学稳定的有机材料作为空穴注入材料或空穴传输材料。同时,使用具有 n- 型性质、易被还原且被还原时电化学稳定的有机材料作为电子注入材料或电子传输材料。作为发光层材料,优选既具有 p- 型性质又具有 n- 型性质的在被氧化和被还原时稳定的有机材料。同样优选在形成激子时具有将激子转化为光的高发光效率的材料。

[0004] 另外,优选的是有机发光器件中使用的材料进一步具有下面的性能。

[0005] 首先,优选的是有机发光器件中使用的材料具有优良的热稳定性。原因在于有机发光器件中电荷的运动产生焦耳热。近来已被用作空穴传输层材料的 NPB 具有 100℃ 或更低的玻璃化转变温度,因此其很难被应用到需要高电流的有机发光器件。

[0006] 其次,为制备能够在低电压下驱动且具有较高效率的有机发光器件,注入有机发光器件的空穴和电子必须被平稳地传输到发光层,且其必须不能从发光层中释放出来。为此目的,有机发光器件中使用的材料必须具有合适的带隙和合适的 HOMO 或 LUMO 能级。目前用作通过使用溶液浸渍法制备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,因此很难制备具有高效率 and 长寿命的有机发光器件。

[0007] 此外,有机发光器件中使用的材料必须具有优良的化学稳定性、电荷迁移率 and 与电极或临近的层的界面特征。换句话说,有机发光器件中使用的材料必须因潮湿或氧气而较少变形。而且,必须确保适当的空穴或电子迁移率以平衡有机发光器件的发光层中空穴和电子的密度,从而使激子的形成最大化。另外,其与包含金属或金属氧化物的电极必须具有较好的界面以确保器件的稳定性。

[0008] 因此,在本领域中需要开发一种包括具有上述要求的有机材料的有机发光器件。

发明内容

[0009] 技术问题

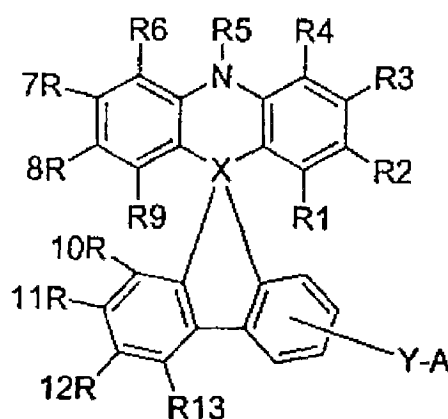
[0010] 因此,本发明的目的是提供一种有机发光器件,该有机发光器件能够满足可用于有机发光器件的材料所需条件,例如适当的能级、电化学稳定性和热稳定性,且该有机发光器件包括茈萘生物,所述茈萘生物具有能够根据取代基而发挥有机发光器件中所需的多种功能的化学结构。

[0011] 技术方案

[0012] 本发明提供一种包括第一电极、包括发光层的有机材料层和第二电极的有机发光器件,其中所述第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构,且有机材料层的至少一层包括下面化学式 1 的化合物或引入热固化或可光致交联官能团的化学式 1 的化合物:

[0013] [化学式 1]

[0014]



[0015] 在化学式 1 中, X 为 C 或 Si, 且 A 为 NZ1Z2。

[0016] Y 为键;二价芳香烃;用选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一种取代基取代的二价芳香烃;二价杂环基;或用选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一种取代基取代的二价杂环基。

[0017] Z1 和 Z2 各自独立地为氢;具有 1~20 个碳原子的脂族烃;芳香烃;用选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基的组的至少一种取代基取代的芳香烃;用芳香烃取代的硅基;杂环基;用选自包括硝基、腈、卤素、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基的组的至少一种取代基取代的杂环基;用具有 1~20 个碳原子的烃或具有 6~20 个碳原子的芳香烃取代的苯硫基;或用芳香烃取代的硼基。

[0018] R1~R4 和 R6~R13 各自独立地选自包括氢、取代或未取代的烷基、取代和未取代的烷氧基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的芳基氨基、取代或未取代的杂环基、氨基、腈基、硝基、卤素基、酰胺基或酯基的组,且可以与相邻的基团形成脂族或杂稠环(hetero condensation ring)。

[0019] R5 选自包括氢、取代或未取代的烷基、取代和未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环基的组。

[0020] 与此相关,如果 R5 为芳基或杂环基,芳基或杂环基邻位的碳与 R4 或 R6 可以与选自包括 O、S、NR、PR、C=O、CRR' 和 SiRR' 的组的基团形成稠环。R 和 R' 各独立地选自包括氢、取代或未取代的烷基、取代和未取代的烷氧基、取代或未取代的链烯基、取代或未取

代的芳基、取代或未取代的芳基氨基、取代或未取代的杂环基、腈基、酰胺基和酯基的组,且它们可以形成稠环而形成螺环化合物。

[0021] 将对化学式 1 的取代基进行详细描述。

[0022] 在作为化学式 1 的取代基的 Z1 和 Z2 中,芳香化合物以例如苯基、联苯和三苯基的单环芳香环和例如萘基、蒽基、茈基和茈基的多环芳香环为例。芳香杂环化合物以噻吩、呋喃、吡咯、咪唑、噻唑、唑、噁二唑、噻二唑、三唑、吡啶基、哒嗪基(pyridazyl)、吡嗪、喹啉和异喹啉为例。

[0023] 具有 1 ~ 20 个碳原子的脂族烃的例子包括直链脂族烃、支链脂族烃、饱和脂族烃和不饱和脂族烃。它们以例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、戊基和己基的烷基;例如苯乙烯基的具有双键的链烯基;例如乙炔基的具有三键的炔基为例。

[0024] 化学式 1 的 R1 ~ R13 的烷基、烷氧基和链烯基的碳数没有限制,但是优选为 1 ~ 20。

[0025] 包含于化合物中的烷基的长度不影响化合物的共轭长度,但是其影响将化合物应用到有机发光器件的方法,例如真空淀积法或溶液涂敷法。

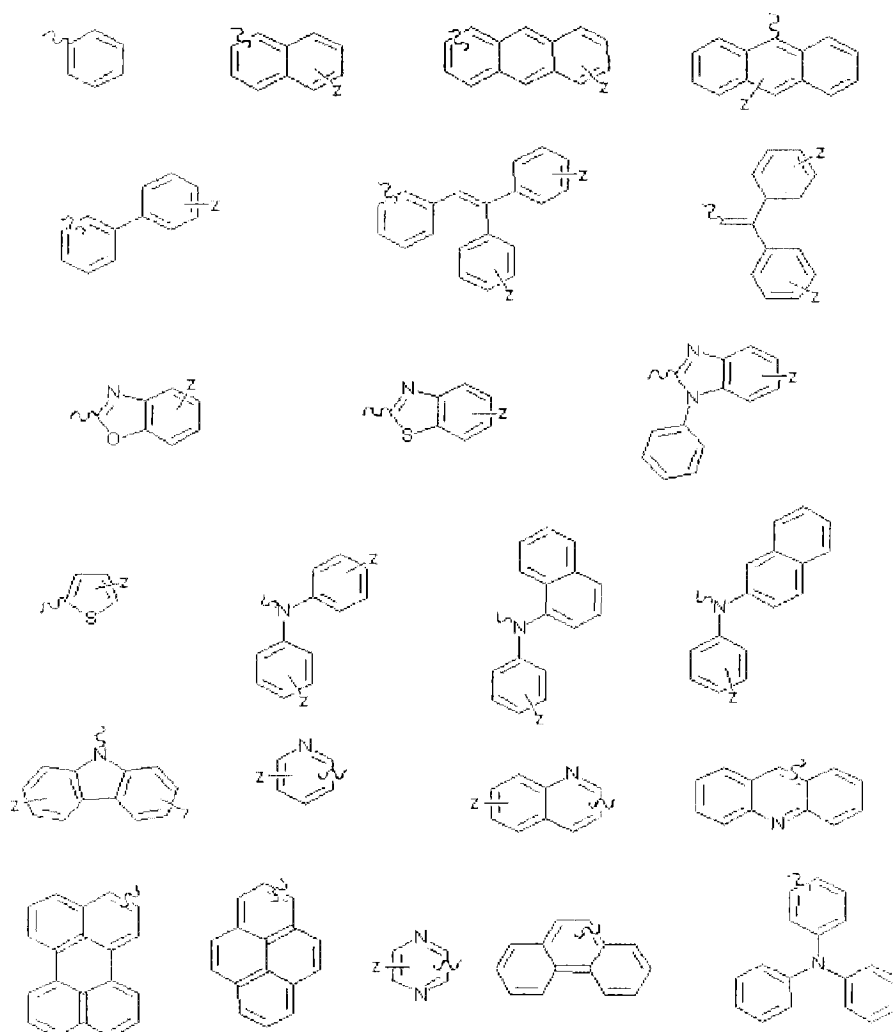
[0026] 化学式 1 的 R1 ~ R13 的芳基的说明性但非限制性的例子包括例如苯基、联苯、三苯基和茈基的单环芳香环和例如萘基、蒽基、菲基、茈基和茈基的多环芳香环。

[0027] 化学式 1 的 R1 ~ R13 的芳基氨基的说明性但非限制性的例子包括二苯氨基、二萘氨基、二联苯氨基、苯基萘氨基、苯基二苯氨基、二甲苯氨基、苯基甲苯氨基、咔唑基和三苯氨基。

[0028] 化学式 1 的 R1 ~ R13 的杂环基的说明性但非限制性的例子包括苯硫基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪(pyradazine)、喹啉基、异喹啉和吡啶基。

[0029] 另外,化学式 1 的 R1 ~ R13 的链烯基、芳基、芳基胺和杂环基的说明性但非限制性的例子包括下面化学式所示的化合物。

[0030]



[0031] 在上述化学式中, Z为选自包括氢、具有1~20个碳原子的脂族烃、烷氧基、芳基胺基、芳基、杂环基、腈基和乙炔基的组的基团。Z的芳基胺、芳基和杂环基的例子如上述R1~R13的取代基所示。

[0032] 根据本发明的一种优选实施方式, 化学式1的R5为芳基或杂环基。

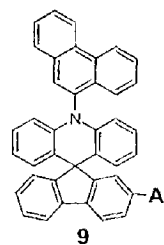
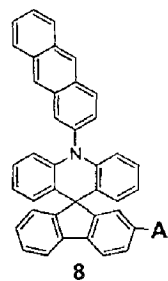
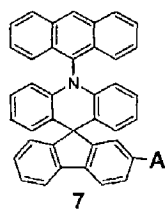
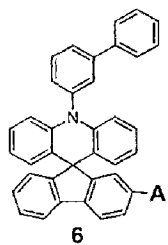
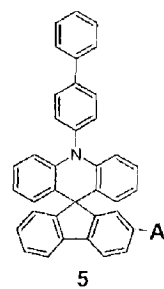
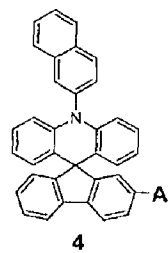
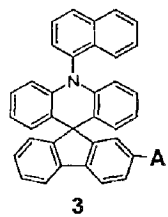
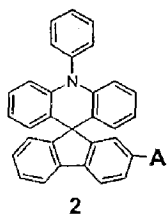
[0033] 根据本发明的另一种优选实施方式, 化学式1的R5为芳基或杂环基, 且芳基或杂环基的邻位的碳和R4或R6与选自包括O、S、NR、PR、C=O、CRR'和SiRR'(R和R'如化学式1中所定义)的组的基团形成稠环。

[0034] 根据本发明的又另一种优选实施方式, 化学式1的R5为芳基或杂环基, 且该芳基或杂环基的邻位的碳和R4、该芳基或杂环基的邻位的碳和R6与选自包括O、S、NR、PR、C=O、CRR'和SiRR'(R和R'如化学式1中所定义)的组的基团形成稠环。

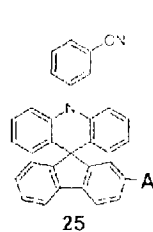
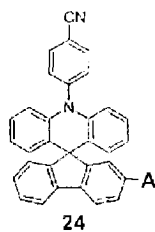
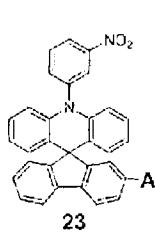
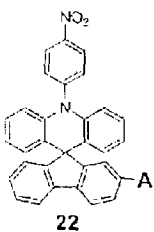
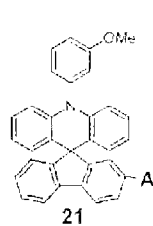
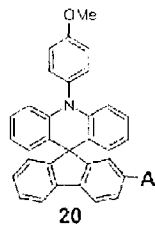
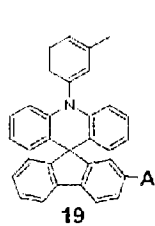
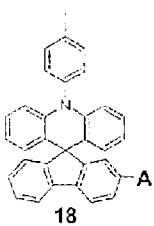
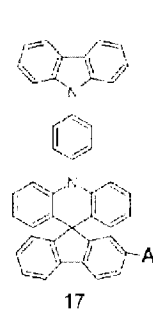
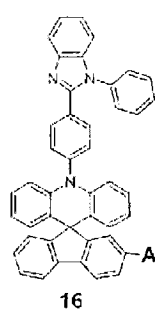
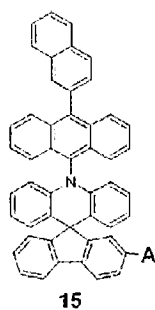
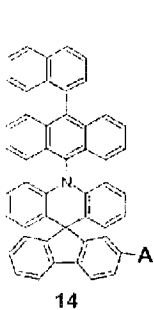
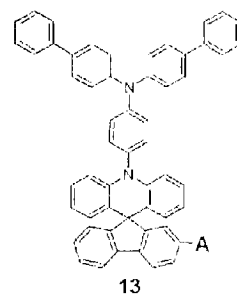
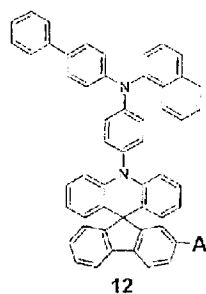
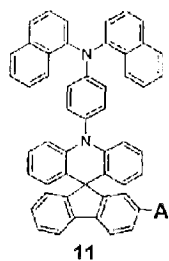
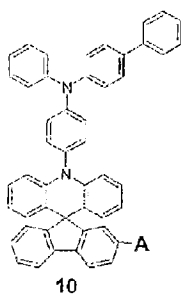
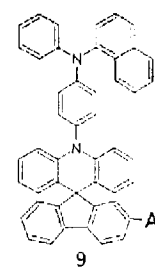
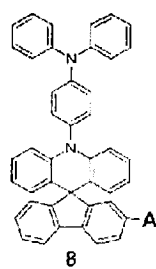
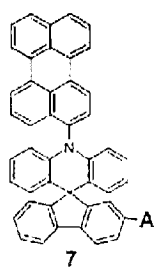
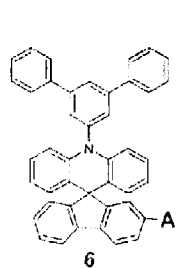
[0035] 根据本发明的优选实施方式, 化学式1的化合物的说明性但非限制性的例子包括下面化学式2~119的化合物。

[0036] [化学式2~119]

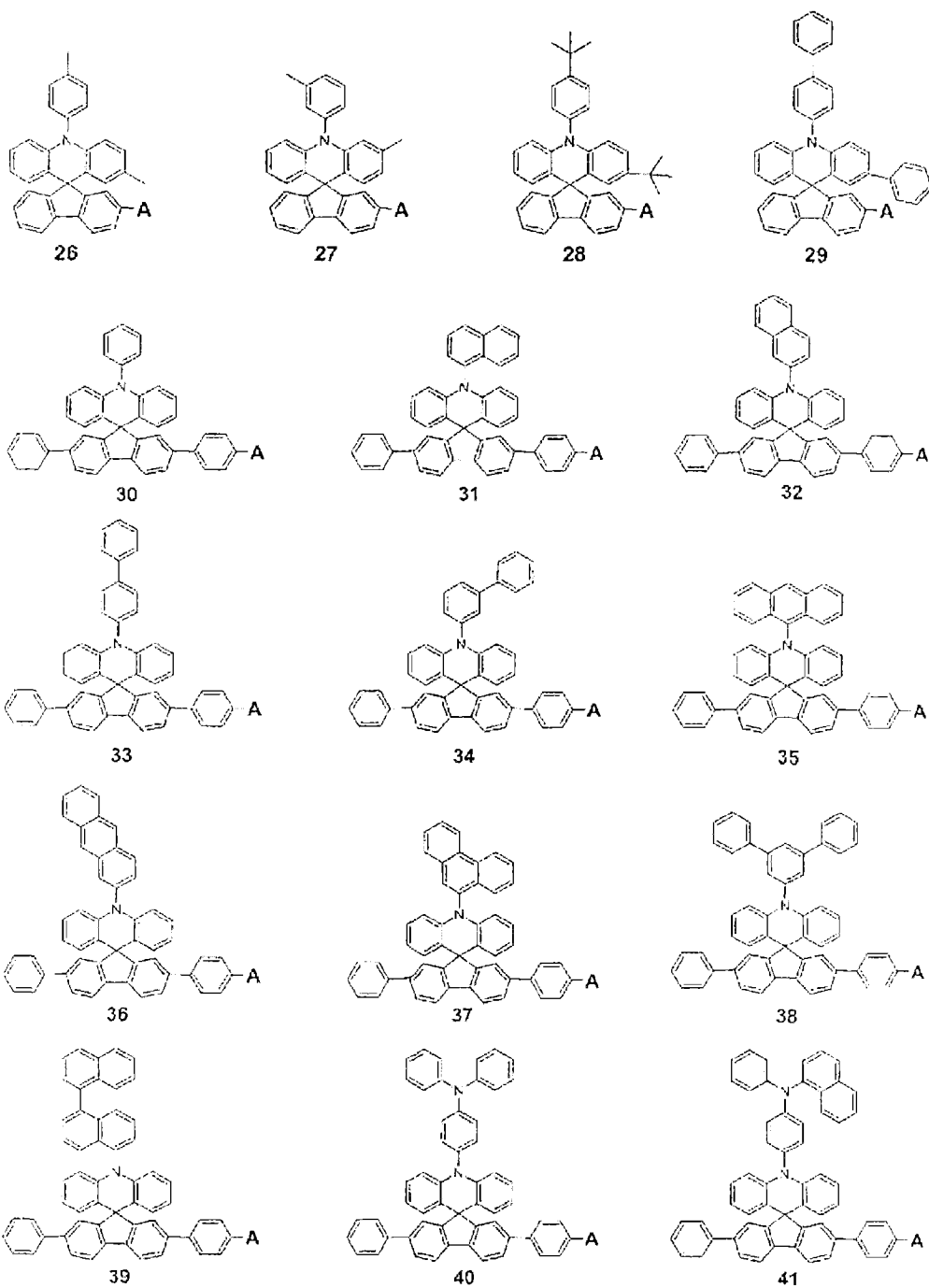
[0037]



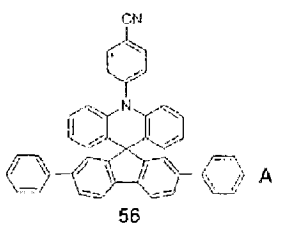
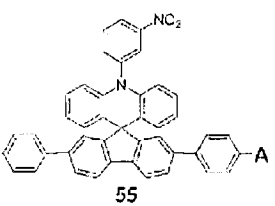
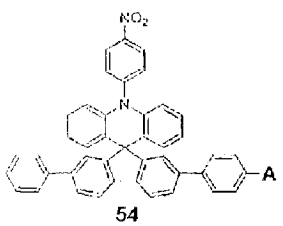
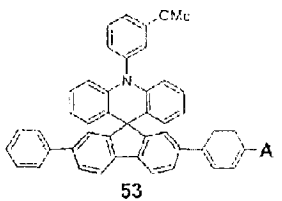
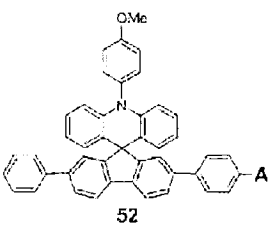
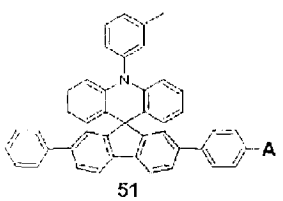
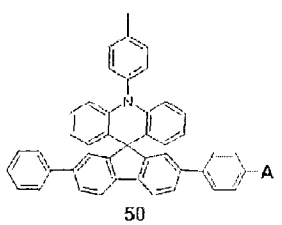
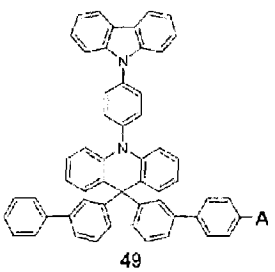
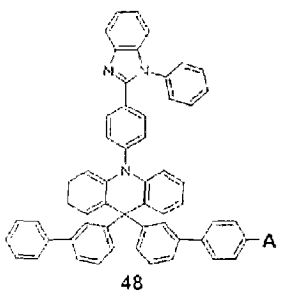
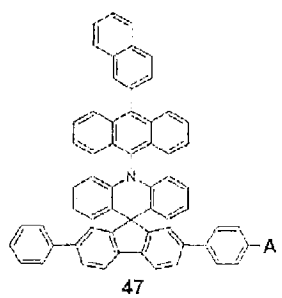
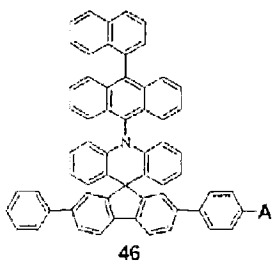
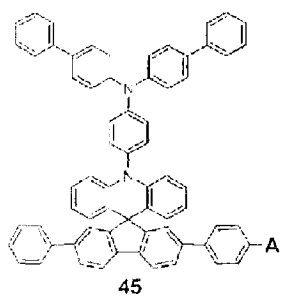
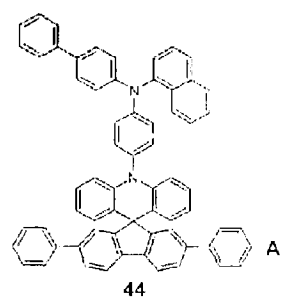
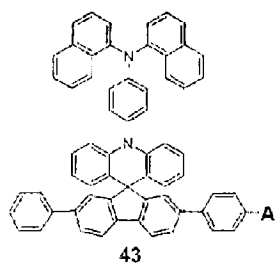
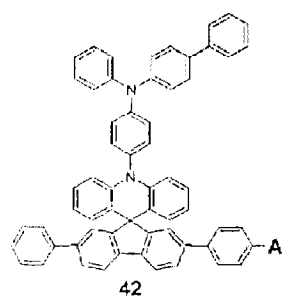
[0038]



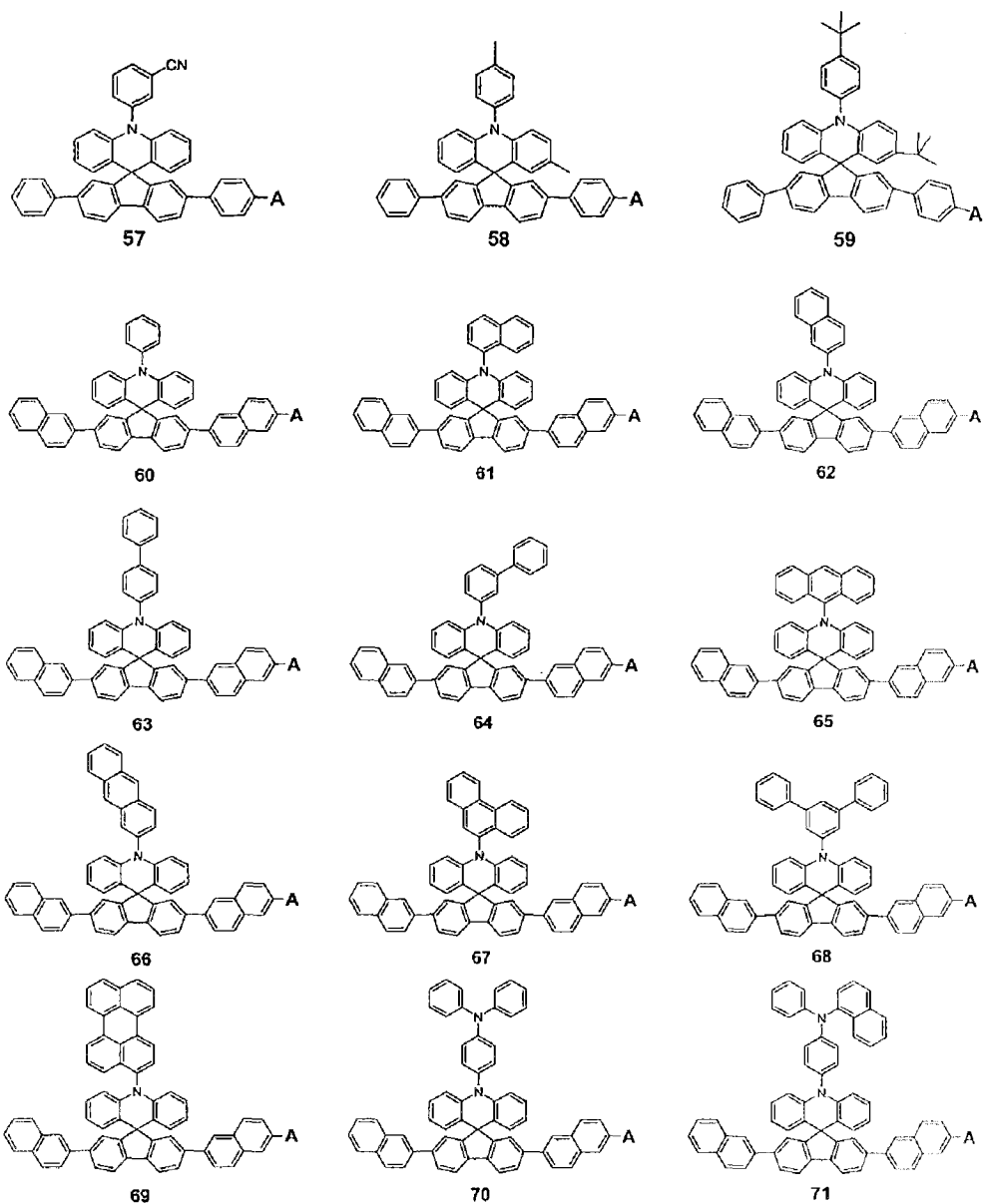
[0039]



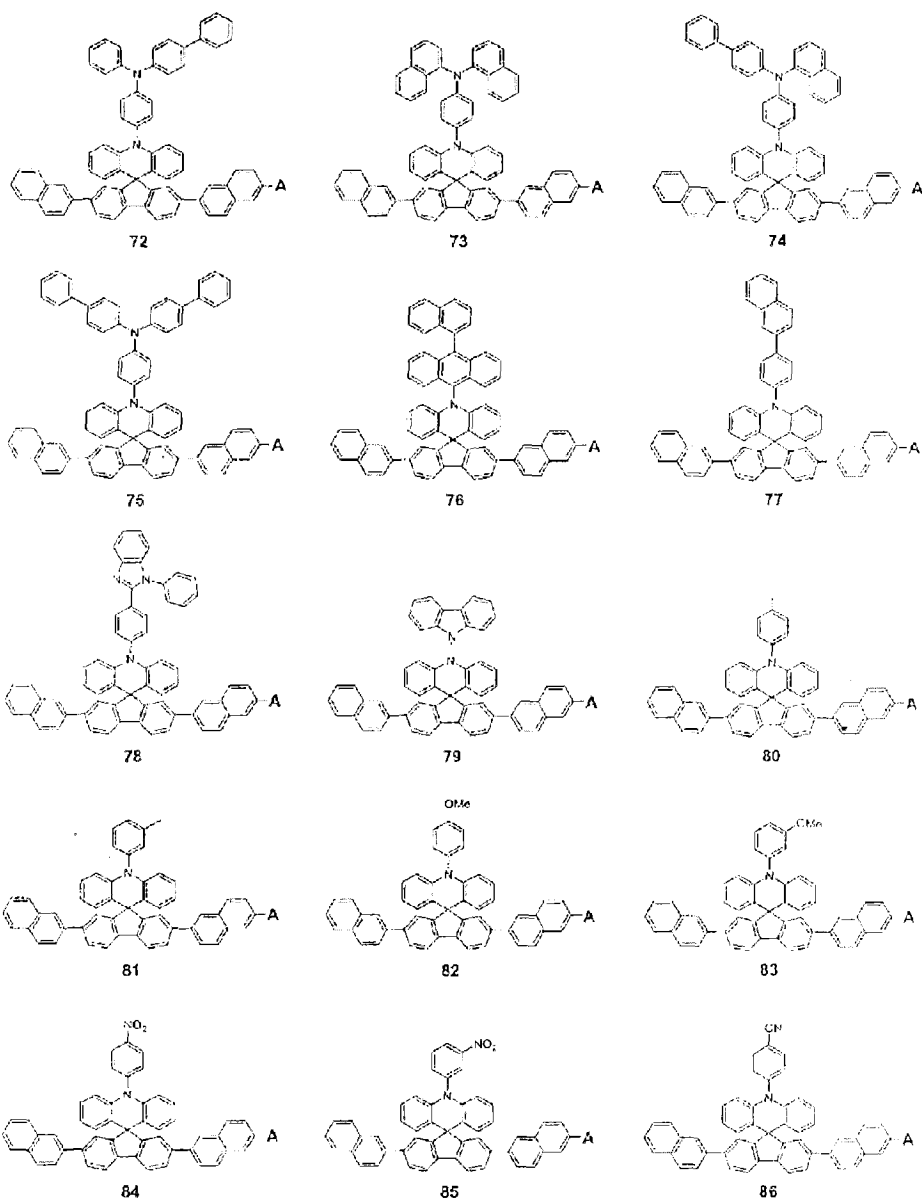
[0040]



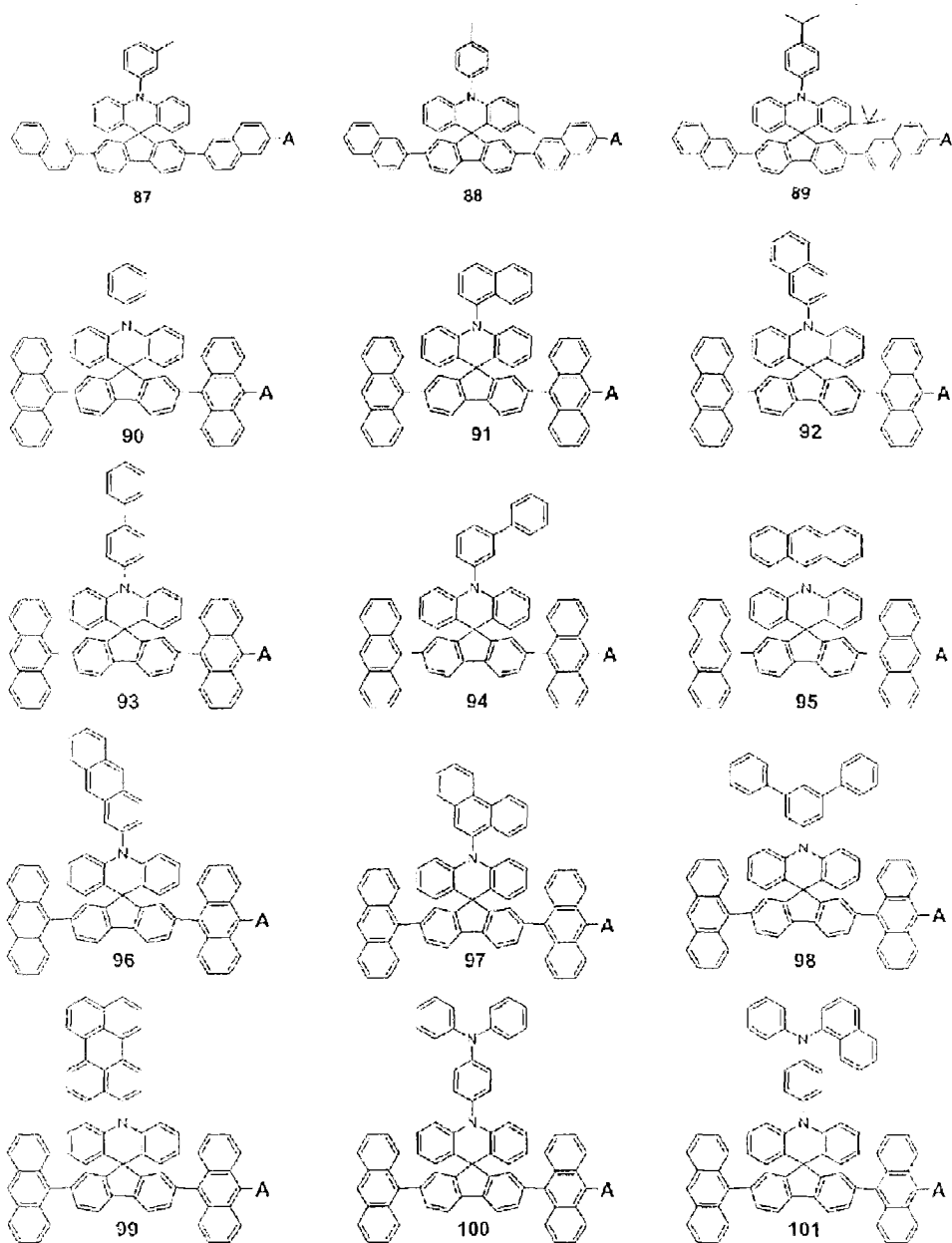
[0041]



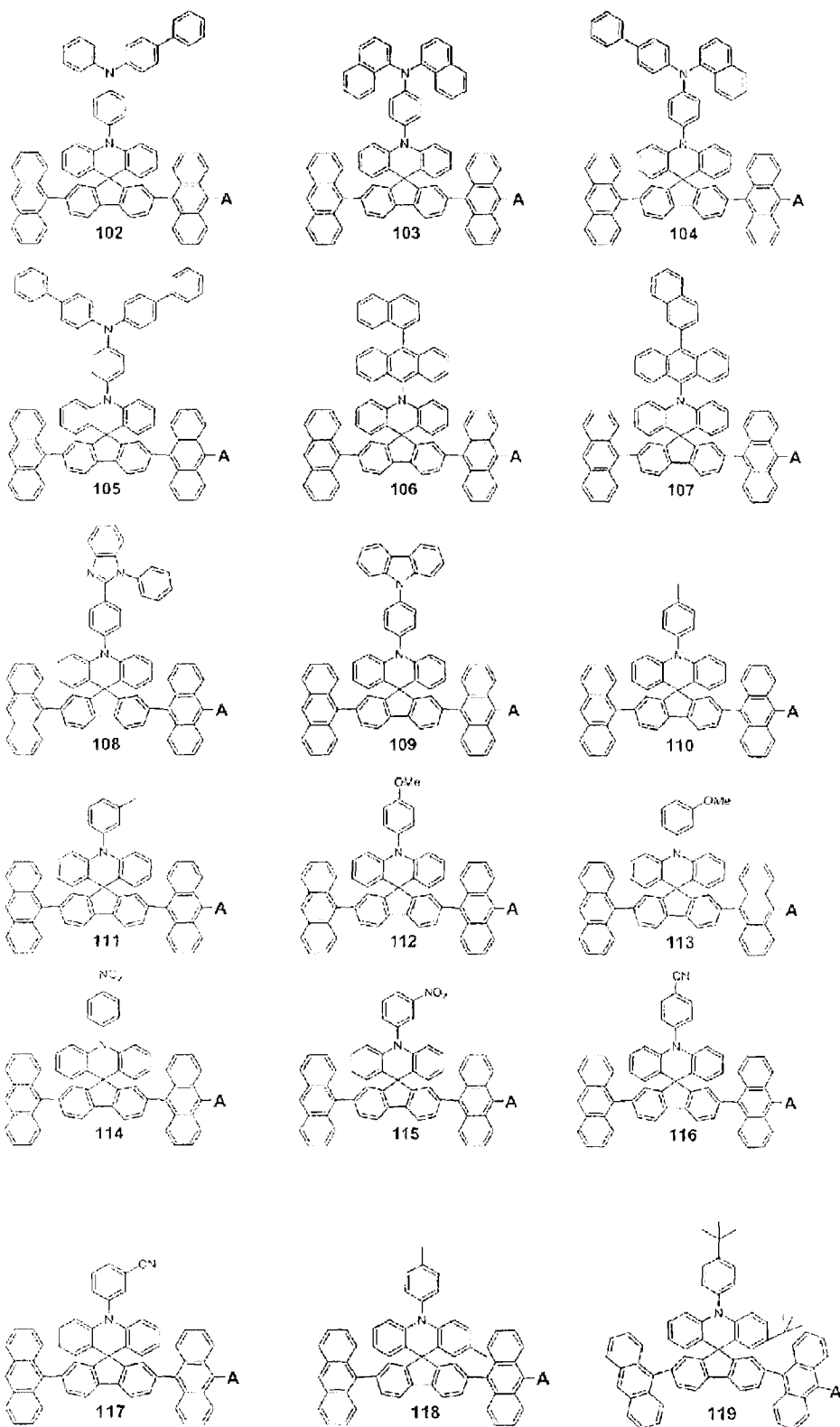
[0042]



[0043]



[0044]

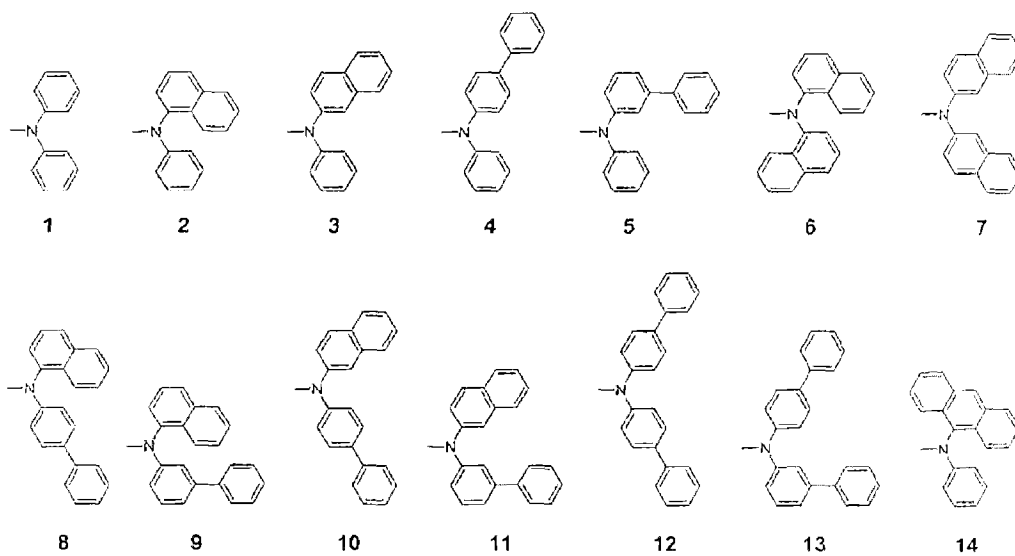


[0045] 在上述化学式中, A 如化学式 1 中所定义。

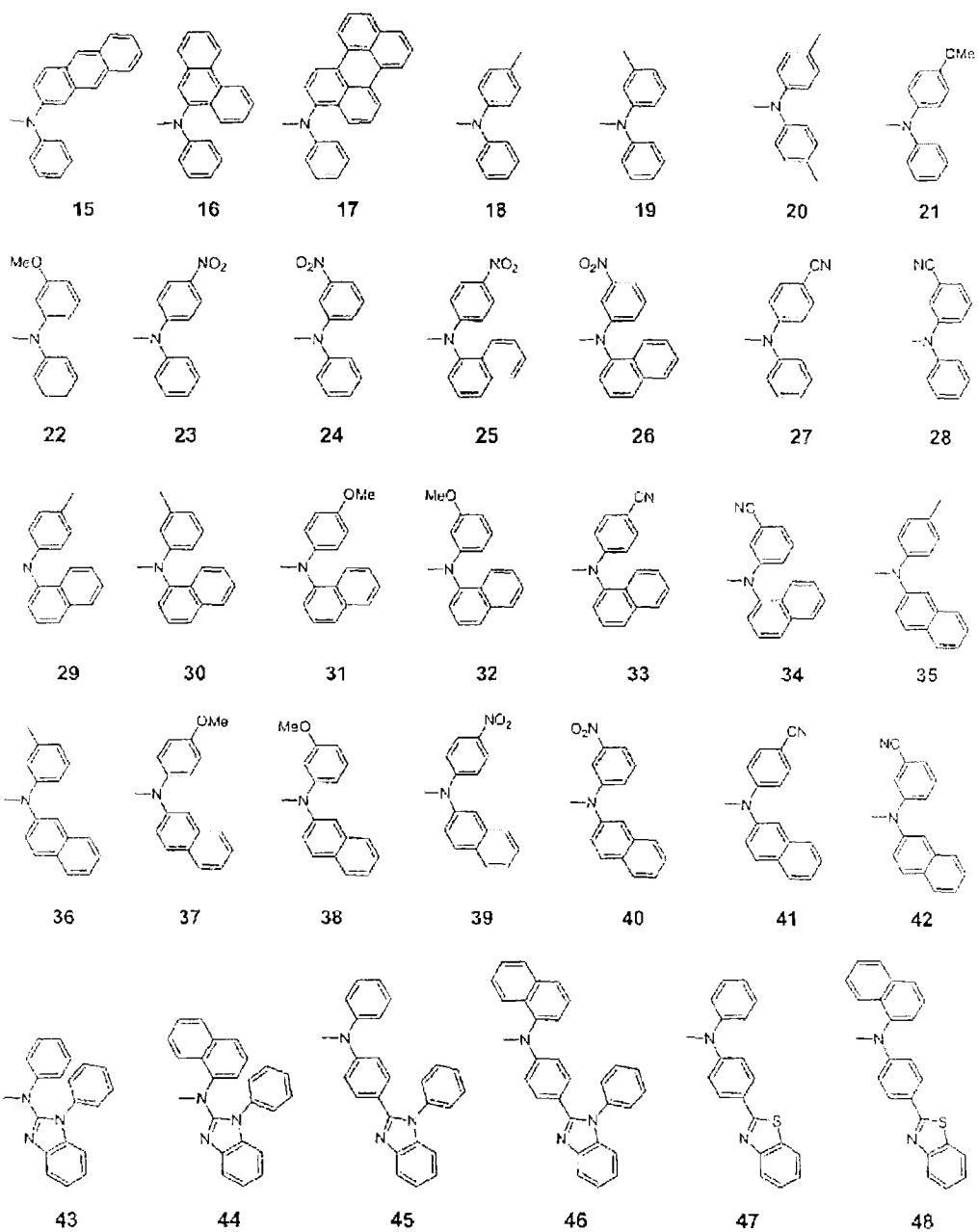
[0046] A 的说明性但非限制性的例子如下。化学式 2 ~ 119 的化合物与下面的取代基 A 结合可以形成多种衍生物。例如, 如果化学式 2 的化合物与取代基 1 结合, 制得的产物将称为化学式 2-1 的化合物。

[0047] [基团 A]

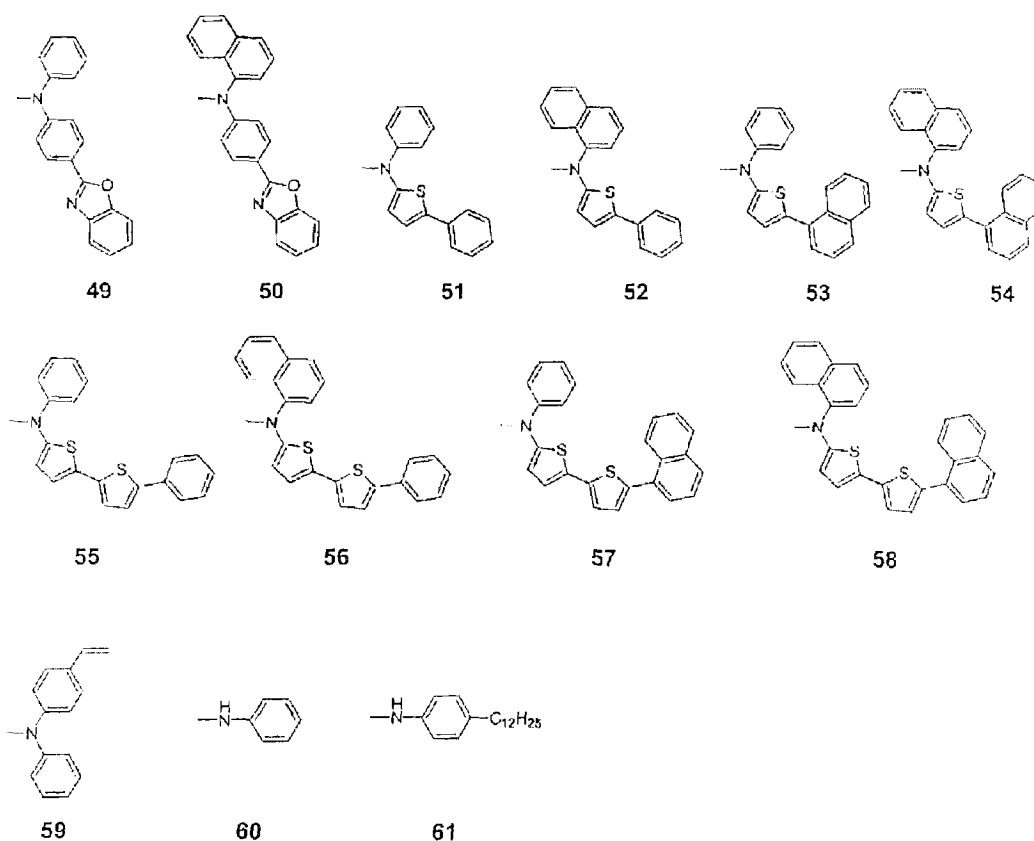
[0048]



[0049]



[0050]



附图说明

[0051] 图 1 说明包括基板 1、阳极 2、发光层 3 和阴极 4 的有机发光器件；以及

[0052] 图 2 说明包括基板 1、阳极 2、空穴注入层 5、空穴传输层 6、发光层 7、电子传输层 8 和阴极 4 的有机发光器件。

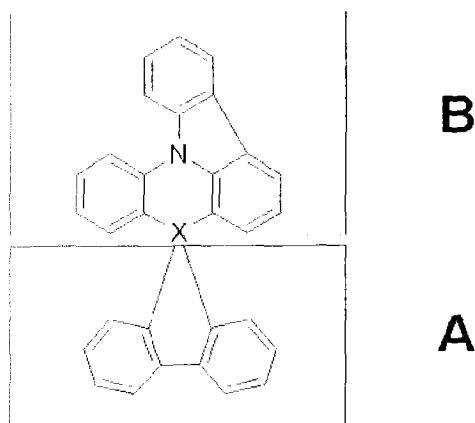
具体实施方式

[0053] 下文将详细地描述本发明。

[0054] 将多种取代基引入化学式 1 中的核心结构，具体而言，苄基结合到吡啶基与咪唑基的结合的核心结构上以形成螺环结构，因此化学式 1 的化合物具有适于应用于有机发光器件中使用的有机材料层的特征。下文将详细地描述。

[0055] 为便于理解，可以将化学式 1 的化合物的空间核心结构分为两部分 A 和 B，如下图所示。

[0056]



[0057] 化学式 1 的化合物具有平面 A 和平面 B 在 X 附近以直角相接的空间核心结构,且共轭作用不会在 X 附近的 A 与 B 部分之间发生。而且,因为平面 B 中有一个氮原子位于三个芳基之中,所以在平面 B 中共轭作用有限。

[0058] 化合物的共轭长度与能带隙有密切的关系。具体而言,随化合物共轭长度的增加能带隙降低。如上所述,因为化学式 1 的化合物的核心结构中的共轭结构有限,所以该核心结构具有大的能带隙。

[0059] 如上所述,在本发明中,将多种取代基引入具有大的能带隙的核心结构的 R1 ~ R13 位置和 Z1 ~ Z2 位置,以制备具有多种能带隙的化合物。通常,通过将取代基引入具有大的能带隙的核心结构容易控制能带隙,但是通过将取代基引入具有小的能带隙的核心结构难于显著控制能带隙。而且,在本发明中,可以通过将多种取代基引入核心结构的 R1 ~ R13 位置和 Z1 ~ Z2 位置来控制化合物的 HOMO 和 LUMO 能级。

[0060] 另外,将多种取代基引入核心结构从而合成具有取代基的固有特征的化合物。例如,将经常应用到在有机发光器件的制备过程中使用的空穴注入层材料、空穴传输层材料、发光层材料和电子传输层材料的取代基引入核心结构,以制备能够满足各有机材料层的要求的物质。具体而言,因为化学式 1 的化合物的核心结构包括芳基胺结构,所以其具有适合于有机发光器件中的空穴注入和 / 空穴传输材料的能级。在本发明中,根据将被用于有机发光器件中的由化学式 1 表示的化合物中的取代基来选择具有适当能级的化合物,因此可以制备具有低驱动电压和高发光效率的器件。

[0061] 此外,将多种取代基团不对称地引入核心结构(A 部分位于核心结构的一侧)以精确地控制能带隙、提高与有机材料的界面特征并将所述化合物应用到多种领域。

[0062] 而且,如果包含于取代基 A 中的氮的数目设为 1(如果 Z1 和 Z2 为芳香胺化合物,不计算其中包含的氮数目),可以精确地控制 HOMO 和 LUMO 能级以及能带隙,且另一方面,提高与有机材料的界面特征,因此可以将所述化合物应用到多种领域。

[0063] 另外,利用螺环键合(spiro bonding)将多种取代基团引入化学式 1 的化合物的空间结构以控制有机材料的三维结构,以便使有机材料中的 $\pi-\pi$ 相互作用最小化,因而防止激基缔合物的形成。

[0064] 同时,因为化学式 1 的化合物具有高的玻璃化转变温度(T_g),所以其具有优良的热稳定性。例如,化学式 3-2 表示的化合物的玻璃化转变温度为 143°C ,其依然比常规使用的 NPB($T_g:96^{\circ}\text{C}$)的玻璃化转变温度高。这种热稳定性的提高是向所述器件提供驱动稳定性的重要因素。

[0065] 此外,在有机发光器件的制备过程中,通过真空淀积法或溶液涂敷法,可以使用化学式 1 的化合物形成有机材料层。与此相关,溶液涂敷法的说明性但非限制性的例子包括旋涂法、浸涂法、喷墨印刷法、丝网印刷法、喷涂法和辊涂法。

[0066] 例如,化学式 1 的化合物对在制备器件的过程中使用的如二甲苯、二氯乙烷或 NMP 的极性溶剂具有优良的溶解性,并通过使用溶液的方法很好地形成薄膜,因此该溶液涂敷法可用于制备器件。

[0067] 由锂酸盐化芳基 (lithiated aryl) 与酮基的反应制备的叔醇在酸催化剂的存在下加热以在水被除去时形成六角环状结构,因此制备根据本发明的具有螺环结构的化合物。上述用于制备化合物的方法在本领域是众所周知的,且本领域的技术人员可以在制备化学式 1 的化合物的过程中改变制备条件。该制备过程将在下面的制备实施例中详细地描述。

[0068] 在本发明的有机发光器件中,可以使用将热固性或可光致交联官能团引入到化学式 1 的化合物的代替化学式 1 的化合物。前者的化合物具有化学式 1 的化合物的基本物理性质,且可以用于通过溶液涂敷法形成薄膜然后固化从而在器件的制备过程中形成有机材料层。

[0069] 美国专利号 2003-0044518 和欧洲专利号 1146574 A2 中公开了形成有机材料层的方法,所述方法包括在制备有机发光器件过程中向有机材料导入可固化官能团,使用溶液涂敷法形成有机薄膜并将制得的薄膜固化。

[0070] 上述文件阐明,如果使用具有热固性或可光致交联乙烯或丙烯醛基、通过上述方法形成有机材料层以制备有机发光器件,可以使用溶液涂敷法制备具有低电压和高亮度的有机发光器件以及具有多层结构的有机发光器件。该操作机制可以用于本发明的化合物。

[0071] 在本发明中,热固性或可光致交联官能团可以是乙烯或丙烯醛基。

[0072] 本发明的有机发光器件可以使用已知材料通过已知方法来制备,修改只在于:有机材料层的至少一层包括本发明的化合物,即由化学式 1 表示的化合物。

[0073] 根据本发明的有机发光器件的有机材料层可以具有单层结构,或选择性地具有两个或多个有机材料层分层的多层结构。例如,本发明的有机发光器件可以包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层作为有机材料层。然而,有机发光器件的结构不限于此,其可以包括更少数目的有机材料层。

[0074] 而且,例如,本发明的有机发光器件可以通过在基板上依次层压第一电极、有机材料层和第二电极来制备。与此相关,可以使用例如溅射法或电子束蒸发法的物理蒸汽淀积法 (PVD),但方法不限于这些。

[0075] 在下面的制备实施例和实施例中详细地描述制备化学式 1 的化合物的方法以及使用该化合物的有机发光器件的制备。然而,陈述下面的制备实施例和实施例以说明本发明,而不构成对本发明的限制。

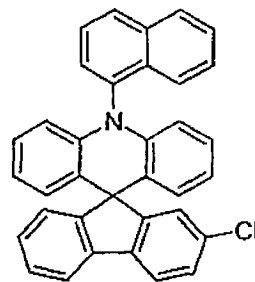
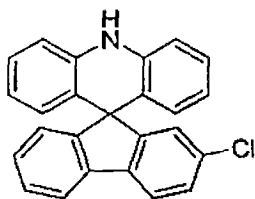
[0076] 实施方式

[0077] 根据用以说明本发明但不构成对本发明的限制的下面的制备实施例和实施例可以获得对由化学式 1 表示的有机化合物的制备方法以及使用该化合物的有机发光器件的制备的更好理解。

[0078] 为制备由化学式 1 表示的化合物,可以使用由下面化学式 a 或 b 表示的化合物作

为原材料。

[0079]



[0080] [化学式 a]

[化学式 b]

[0081] 制备实施例 1:由化学式 a 表示的原材料的制备

[0082] 1) 将 10g 二苯胺 (59mmol) 和 8.04ml 溴甲基甲醚 (88.6mmol) 溶于溶于 100ml 四氢呋喃后,向其加入 12.4ml 三乙胺 (88.6mmol)。在氮气氛下进行搅拌 5 小时,然后用蒸馏水萃取有机层。将萃取的有机层以正己烷/四氢呋喃的比为 15 : 1 进行柱分离,并真空干燥以制得 12g 的叔胺 (产率 90%)。

[0083] 2) 将 1) 制得的胺化合物 (12.0g, 56.3mmol) 溶于 100ml 纯化的 THF 并冷却至 -78°C ,且向其中慢慢逐滴加入正丁基锂 (己烷溶液中 2.5M, 22.5ml, 56.3mmol)。在相同温度下搅拌 30 分钟,并向其中加入 2-氯-9-芴酮化合物 (12.1g, 56.3mmol)。在相同温度下搅拌 40 分钟后,温度升高到常温并再搅拌 3 小时。在氯化氨水溶液中完成所述反应,且用乙醚进行萃取。使用无水硫酸镁将水从有机材料层除去,然后将有机溶剂从其中除去。制得的固体分散于乙醇中,搅拌一天,过滤,并且真空干燥。将该中间材料分散于 100ml 乙酸,向其中加入 10 滴浓硫酸,并回流 4 小时。将得到的固体过滤,用乙醇冲洗,并真空干燥以制备 20g 胺 (产率 97%)。MS: $[\text{M}+\text{H}]^{+} = 366$ 。

[0084] 制备实施例 2:由化学式 b 表示的原材料的制备

[0085] 将化学式 a 的化合物 (8.23g, 22.5mmol)、碘苯 (9.18g, 45mmol)、碳酸钾 (6.22g, 45mmol)、碘化铜 (214mg, 1.13mmol) 和二甲苯 (250ml) 在氮气氛中加热。冷却至常温后,将产物用乙酸乙酯萃取,用无水硫酸镁将水除去,然后将有机溶剂在减压下除去。制得的产物使用己烷溶剂通过硅胶柱从而制得产物,将溶剂在减压下除去,并进行真空干燥以制备化学式 b 的化合物 (5.2g, 产率 47%)。M: $[\text{M}+\text{H}]^{+} = 493$ 。

[0086] 实施例 1:化学式 3-2 表示的化合物的制备

[0087] 将 4.37g 的化学式 b 的化合物 (8.88mmol) 和 2.34g 的 N-苯基-1-萘胺 (10.7mmol) 溶于 120ml 甲苯,向其中加入 2.90g 叔丁醇钠 (30.2mmol)、0.12g 双(二亚苄基丙酮)钼(0) (0.21mmol) 和 0.16ml 50wt% 三叔丁基膦甲苯溶液 (0.32mmol),并在氮气氛中进行回流 2 小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成反应,并萃取有机层。使用正己烷和四氢呋喃的比为 9 : 1 的溶剂进行柱分离,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥以制备化学式 3-2 的化合物 (5.2g, 产率 86.8%)。MS: $[\text{M}+\text{H}]^{+} = 675$ 。

[0088] 实施例 2:化学式 3-8 表示的化合物的制备

[0089] 1) 用以制备化学式 3-8 表示的化合物的芳基胺 (1,4-萘基联苯胺) 的合成:1-氨基萘 (7.4g, 51.48mmol) 和 4-溴联苯 (12g, 51.48mmol) 溶于 200ml 甲苯中,并向其中加

入双(二亚苄基丙酮)钯(0) ($\text{Pd}(\text{dba})_2$, 0.89g, 1.54mmol)、50wt%三叔丁基膦(0.60ml, 1.54mmol)和叔丁醇钠(9.90g, 103.0mmol)。在氮气氛围中进行回流2小时后,向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并对有机层萃取。以正己烷与四氢呋喃的溶剂(正己烷/THF = 15/1)进行柱分离,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥以制备芳基胺(6.3g,产率42%)。MS: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 295$ 。

[0090] 2) 将4.37g化学式b的化合物(8.88mmol)和3.16g蔡基联苯胺(10.7mmol)溶于120ml甲苯,向其中加入2.90g叔丁醇钠(30.2mmol)、0.12g双(二亚苄基丙酮)钯(0)(0.21mmol)和0.16ml 50wt%三叔丁基膦甲苯溶液(0.32mmol),并在氮气氛围中回流2小时。向反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并对有机层萃取。使用正己烷与四氢呋喃的比为9:1的溶剂进行柱分离,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥以制备化学式3-8的化合物(4.5g,产率67.5%)。MS: $[\text{M}+\text{H}]^+ = 751$ 。

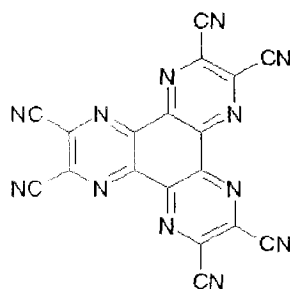
[0091] 实施例3:有机发光器件的制备

[0092] 将其上面施用厚度为1000Å以形成薄膜的ITO(氧化铟锡)的玻璃基板(康宁7059玻璃)放入其中溶解有洗涤剂的蒸馏水中,使用超声波洗涤。与此相关,使用一种由Fischer公司制造的产品作为洗涤剂,蒸馏水通过使用由Millipore公司制造的过滤器过滤两次而制备。将ITO洗涤30分钟后,10分钟内使用蒸馏水进行两次超声洗涤。使用蒸馏水洗涤完成后,使用异丙醇、丙酮和甲醇溶剂进行超声洗涤,然后进行干燥。接着将其放入等离子清洗机。而且,使用氧等离子体将基板干洗5分钟,然后将其放入真空蒸发器。

[0093] 通过加热将由下面化学式表示的六腈六氮三苯(Hexanitrihexaazatriphenylene)(下文称作“HAT”)以500Å的厚度真空沉积到通过上述步骤制备的透明ITO电极上,以形成包括ITO导电层和N型有机材料的阳极。

[0094]

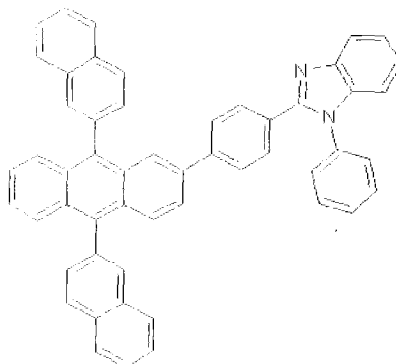
[HAT]



[0095] 在其上将化学式3-2的化合物(400Å)真空沉积而形成空穴传输层,然后在空穴传输层上将 Alq_3 以300Å的厚度真空沉积而形成发光层。下述化学式的电子传输层材料以200Å的厚度沉积于发光层上而形成电子传输层。

[0096] 电子传输层材料

[0097]



[0098] 将具有12Å厚度的氟化锂 (LiF) 和具有2000Å厚度的铝依次沉积于电子传输层上面而形成阴极。

[0099] 在上述步骤中,有机材料的沉积速度保持在0.3~0.8Å/sec。而且氟化锂和铝分别以0.3Å/sec和1.5~2.5Å/sec的速度沉积于阴极上面。沉积过程中,将真空保持在 $1 \sim 3 \times 10^{-7}$ 。

[0100] 制备的器件在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的正向电流密度下具有 4.53V 的电场,并具有发光效率为 1.91lm/W 的光谱。所述器件在上述驱动电压下的操作和发光意味着在空穴注入层和发光层之间形成的化学式 3-2 的化合物起到传输空穴的作用。

[0101] 实施例 4 :有机发光器件的制备

[0102] 除了化学式 3-8 的化合物用作实施例 3 的空穴传输层代替化学式 3-2 的化合物之外,重复实施例 3 的步骤来制备器件。

[0103] 所述制备的器件在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的正向电流密度下具有 4.33V 的电场,并具有发光效率为 1.93lm/W 的光谱。所述器件在上述驱动电压下的操作和发光意味着在空穴注入层和发光层之间形成的化学式 3-8 的化合物起到传输空穴的作用。

[0104] 工业实用性

[0105] 本发明的化合物可以用作有机材料层材料,尤其是有机发光器件中的空穴注入和/或传输材料,在应用到有机发光器件时,可以降低该器件的驱动电压、提高其发光效率并通过该化合物的热稳定性而提高该器件的寿命。

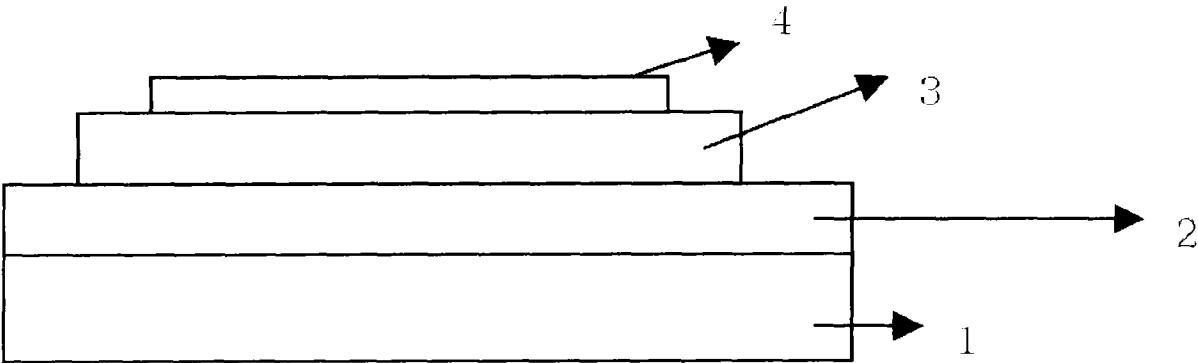


图 1

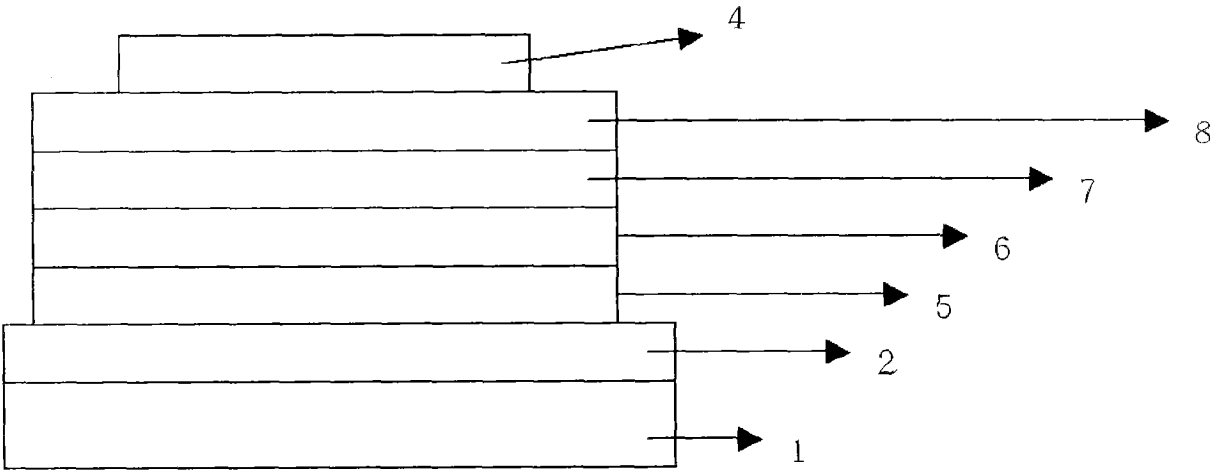


图 2

专利名称(译)	新化合物和使用该化合物的有机发光器件(7)		
公开(公告)号	CN101006158B	公开(公告)日	2010-09-08
申请号	CN200580028352.7	申请日	2005-09-23
[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)	LG化学株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	LG化学株式会社		
[标]发明人	赵昱东 金芝垠 全柄宣 张俊起 尹锡喜 文济民		
发明人	赵昱东 金芝垠 全柄宣 张俊起 尹锡喜 文济民		
IPC分类号	H01L51/54 C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 C09K2211/1029 H05B33/14 H01L51/006 H01L51/5048 H01L51/0039 C07D221/20 H01L51/5088 C09K11/06 Y10S428/917		
代理人(译)	朱梅 徐志明		
优先权	1020040077214 2004-09-24 KR		
其他公开文献	CN101006158A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种有机发光器件。该有机发光器件包括第一电极、包括发光层的有机材料层和第二电极。所述第一电极、有机材料层和第二电极形成层结构，且有机材料层的至少一层包括化学式1的化合物或引入热固化或可光致交联官能团的化学式1的化合物。

