

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101006160 B

(45) 授权公告日 2010. 11. 17

(21) 申请号 200580028398. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005. 09. 23

H01L 51/54 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

10-2004-0077214 2004. 09. 24 KR

审查员 狄延鑫

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 02. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2005/003178 2005. 09. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02006/080645 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 全相映

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

权利要求书 3 页 说明书 48 页 附图 1 页

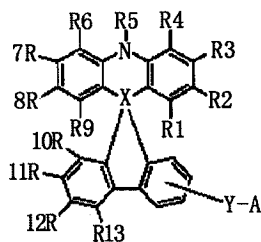
(54) 发明名称

新型化合物以及使用该化合物的有机发光器件 (9)

(57) 摘要

本发明披露了一种有机发光器件。所述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,并且该有机材料层的至少一层包含化学式 1 表示的化合物或者引入热固性或可光致交联的官能团的化学式 1 表示的化合物。

1. 一种有机发光器件,其包括:
- 第一电极;
- 包括发光层的有机材料层,其中该有机材料层的至少一层包含化学式 1 表示的化合物;和
- 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 $\begin{array}{c} \text{Z1} \quad \text{Z3} \\ | \quad | \\ -\text{N}-\text{Y2}-\text{N}-\text{Z4} \end{array}$;

Y 为键;

Y2 为二价芳香烃;或由选自由硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基和氨基组成的组中的至少一个取代基取代的二价芳香烃;

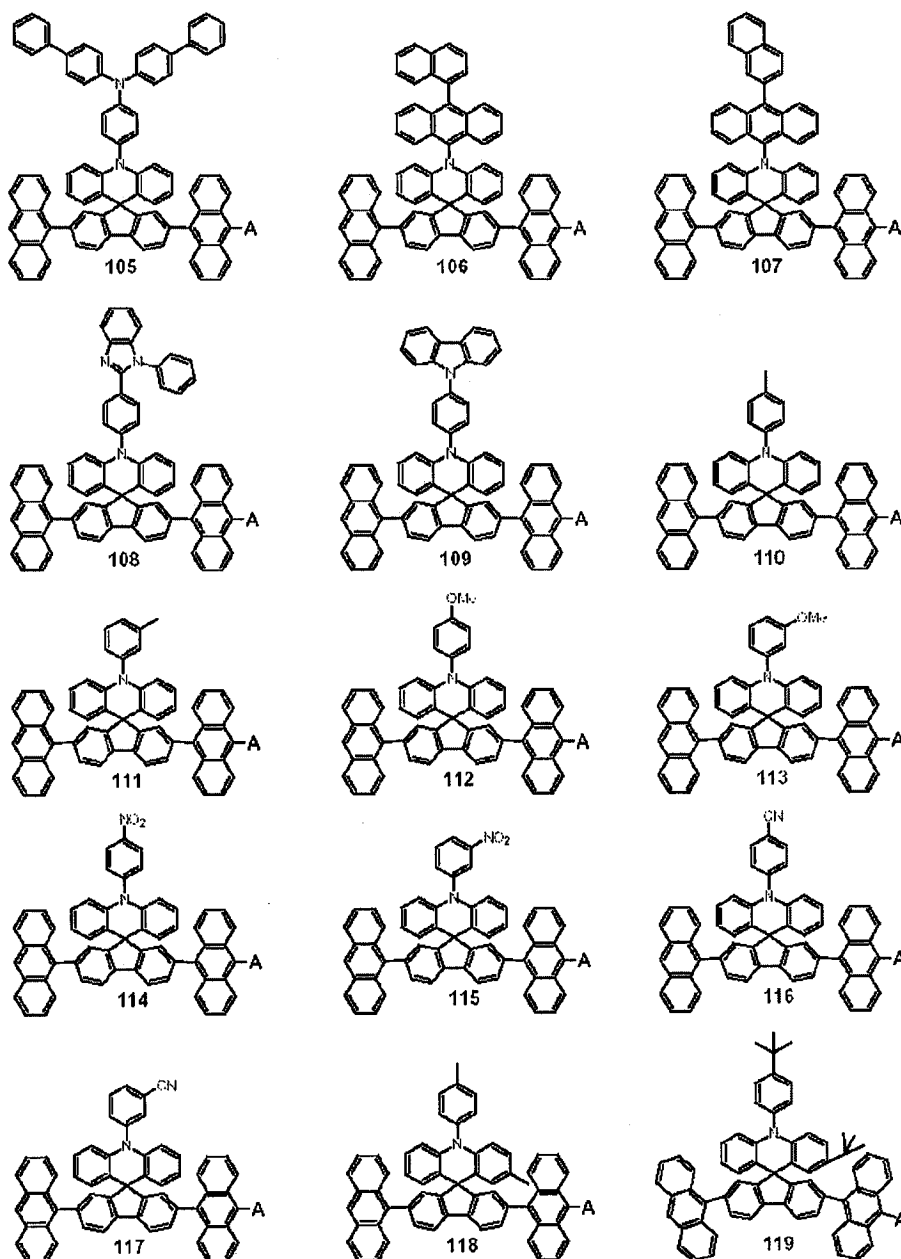
Z1、Z3 和 Z4 各自独立地为芳香烃;或由选自由硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基组成的组中的至少一个取代基取代的芳香烃;

R1 ~ R4 和 R6 ~ R13 为氢;以及

R5 为芳基。

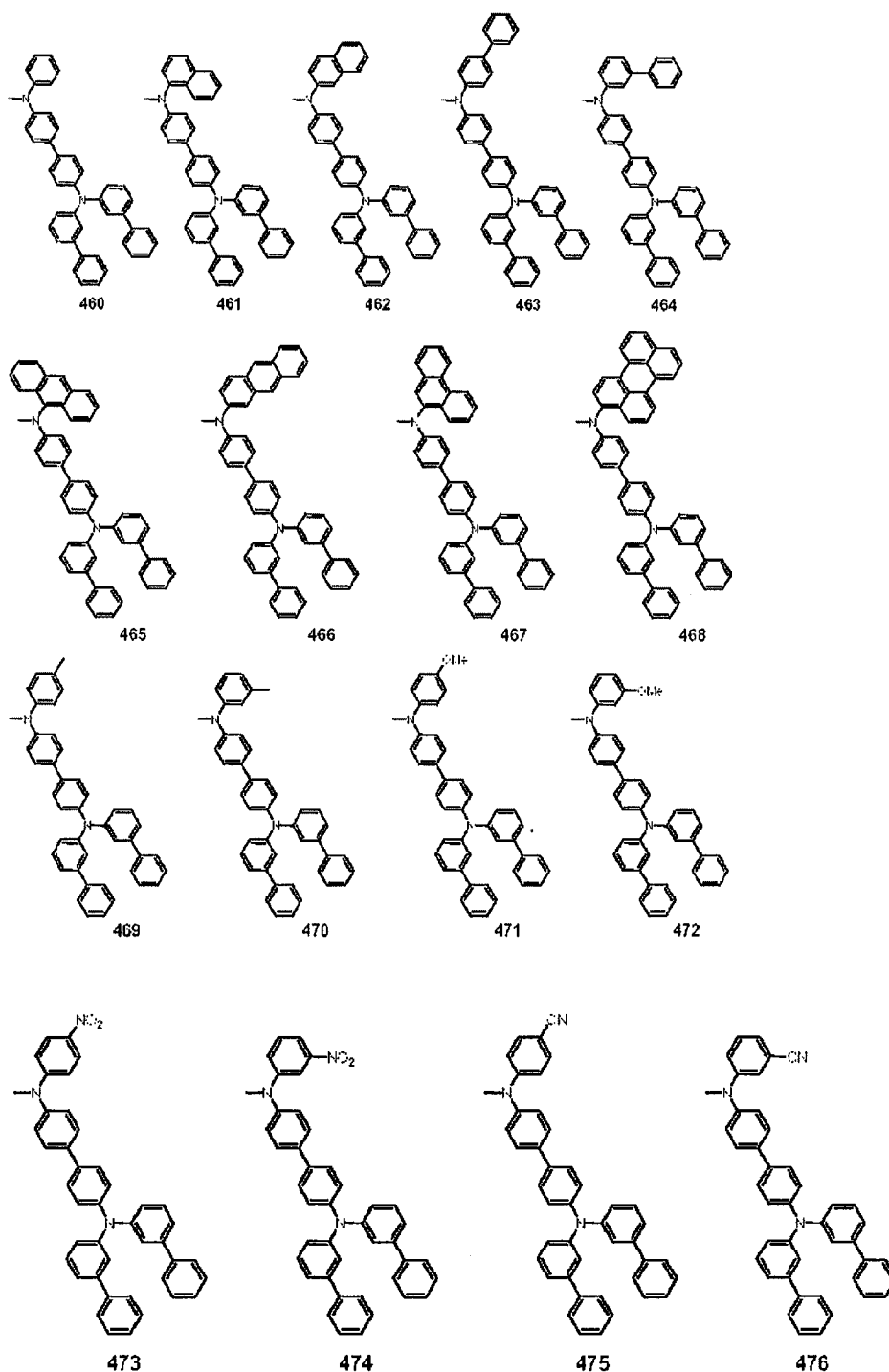
2. 如权利要求 1 所述的有机发光器件,其中,所述化学式 1 表示的化合物为化学式 2 ~ 119 表示的化合物中的任意一种:

[化学式 2 ~ 119]



在化学式 2 ~ 119 中, A 如权利要求 1 所定义。

3. 如权利要求 2 所述的有机发光器件, 其中, A 独立地为下面的基团中的任意一种:



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,并且该空穴传输层包含化学式 1 表示的化合物。

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,并且该空穴注入层包含化学式 1 表示的化合物。

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可注入又可传输空穴的层, 并且该层包含化学式 1 表示的化合物。

新型化合物以及使用该化合物的有机发光器件 (9)

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机化合物层包含能够显著提高有机发光器件的寿命、效率以及电化学稳定性和热稳定性的新型化合物的有机发光器件。

背景技术

[0002] 有机发光现象为通过特殊有机分子的内部作用将电流转化为可见光的实例。有机发光现象基于下述机理。当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,则电子和空穴从阴极和阳极注入有机材料层。注入有机材料层的电子和空穴复合形成激子,激子还原到基态发光。基于上述机理的有机发光器件通常包括阴极、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为纯有机材料或有机材料和金属的配合物。有机发光器件中使用的材料根据其用途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,主要使用易于被氧化且在其被氧化时电化学稳定的具有 p- 型特性的有机材料作为空穴注入材料或空穴传输材料。同时,使用易于被还原且在其被还原时电化学稳定的具有 n- 型特性的有机材料作为电子注入材料或电子传输材料。优选既具有 p- 型特性又具有 n- 型特性的有机材料作为发光层材料,其在被氧化或被还原时是稳定的。同样优选在形成激子时具有较高的将激子转化为光的发光效率的材料。

[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述特性。

[0005] 第一,优选的是,有机发光器件中使用的材料具有优异的热稳定性。其原因是由有机发光器件中电荷的运动产生焦耳热。最近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,因此其难于用于需要高电流的有机发光器件。

[0006] 第二,为了制备能够在低电压启动且具有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至发光层,并且不能被释放出该发光层。为此目的,有机发光器件中使用的材料必须具有适当的带隙以及 HOMO 或 LUMO 能级。现在用作使用溶液涂敷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,因此难于制备具有高效率 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异的化学稳定性、电荷迁移率以及与电极或相邻层的界面特性。换句话说,有机发光器件中使用的材料必须很少由于水汽或氧气而变形。此外,必须确保适当的空穴或电子迁移率,从而平衡有机发光器件的发光层中的空穴和电子的浓度,以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良好的界面,以确保所述器件的稳定性。

[0008] 因此,在本领域中需要开发出包含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

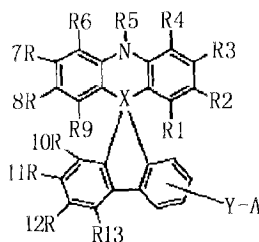
[0010] 因此,本发明的目的是提供一种有机发光器件,其能够满足用于有机发光器件的材料所需的条件,例如适当的能级、电化学稳定性和热稳定性,并且其包含具有能够根据取代基而发挥有机发光器件中所需各种功能的化学结构的衍生物。

[0011] 技术方案

[0012] 本发明提供了一种有机发光器件,其包括第一电极、包括发光层的有机材料层和第二电极,其中第一电极、有机材料层和第二电极形成分层结构,并且该有机材料层的至少一层包含下述化学式 1 表示的化合物或者引入热固性或可光致交联的官能团的化学式 1 表示的化合物。

[0013] [化学式 1]

[0014]



[0015] 在化学式 1 中, X 为 C 或 Si ;

[0016] A 为 $\begin{array}{c} Z1 \\ | \\ -N-(Y1-N)_a- \\ | \\ Z2 \end{array}$ $\begin{array}{c} Z3 \\ | \\ -Y2-N- \\ | \\ Z4 \end{array}$;以及

[0017] a 为 0 或正整数 ;

[0018] Y 为键 ;二价芳香烃 ;由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一个取代基取代的二价芳香烃 ;二价杂环基 ;或由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一个取代基取代的二价杂环基。

[0019] Y1 和 Y2 各自独立地为二价芳香烃 ;由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一个取代基取代的二价芳香烃 ;二价杂环基 ;或由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基和氨基的组的至少一个取代基取代的二价杂环基。

[0020] Z1 ~ Z4 各自独立地为氢 ;具有 1 ~ 20 碳数的脂族烃 ;芳香烃 ;由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基的组的至少一个取代基取代的芳香烃 ;由芳香烃取代的硅基团 ;杂环基 ;由选自包括硝基、腈基、卤素基团、烷基、烷氧基、氨基、芳香烃和杂环基的组的至少一个取代基取代的杂环基 ;由具有 1 ~ 20 碳数的烃或具有 6 ~ 20 碳数的芳香烃取代的噻吩基 ;或由芳香烃取代的硼基团。

[0021] R1 ~ R4 和 R6 ~ R13 各自独立地选自包括氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、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胺基、取代或未取代的杂环基、氨基、腈基、硝基、卤素基团、酰胺基和酯基的组。其可以与相邻的基团一起形成脂族稠环或杂稠环。

[0022] R5 选自包括氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的芳基和取代或未取代的杂环基的组。

[0023] 在 R5 为芳基或杂环基的条件下,芳基或杂环基邻位上的碳和 R4 或 R6 可以与选自包括 O、S、NR、PR、C = O、CRR' 和 SiRR' 的组的基团一起形成稠环。R 和 R' 各自独立地选自包括氢、取代或未取代的烷基、取代或未取代的烷氧基、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,并且 R 和 R' 可以形成稠环从而形成螺环化合物。

[0024] 将给出化学式 1 中的取代基的详细说明。

[0025] 在作为化学式 1 的取代基的 Z1 ~ Z4 中,芳香化合物的示例为:单环芳族环,如苯基、联苯和三联苯;和多环芳族环,如萘基、蒽基、苝基和菲基。芳香杂环化合物的示例为:噻吩、呋喃、吡咯、咪唑、噻唑、噁唑、噁二唑、噻二唑、三唑、吡啶基、哒嗪基、吡嗪、喹啉和异喹啉。

[0026] 具有 1 ~ 20 碳数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。其示例为:烷基,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;具有双键的链烯基,如苯乙烯基;和具有三键的炔基,如乙炔基。

[0027] 化学式 1 中的 R1 ~ R13 的烷基、烷氧基和链烯基的碳数没有限制,但优选为 1 ~ 20。

[0028] 所述化合物中包含的烷基的长度不影响该化合物的共轭长度,但可以影响向有机发光器件施加该化合物的方法,例如,真空沉积法或溶液涂敷法。

[0029] 化学式 1 中的 R1 ~ R13 的芳基的例证性但非限制性的例子包括:单环芳族环,如苯基、联苯基、三联苯基和苝基;和多环芳族环,如萘基、蒽基、菲基、苝基和菲基。

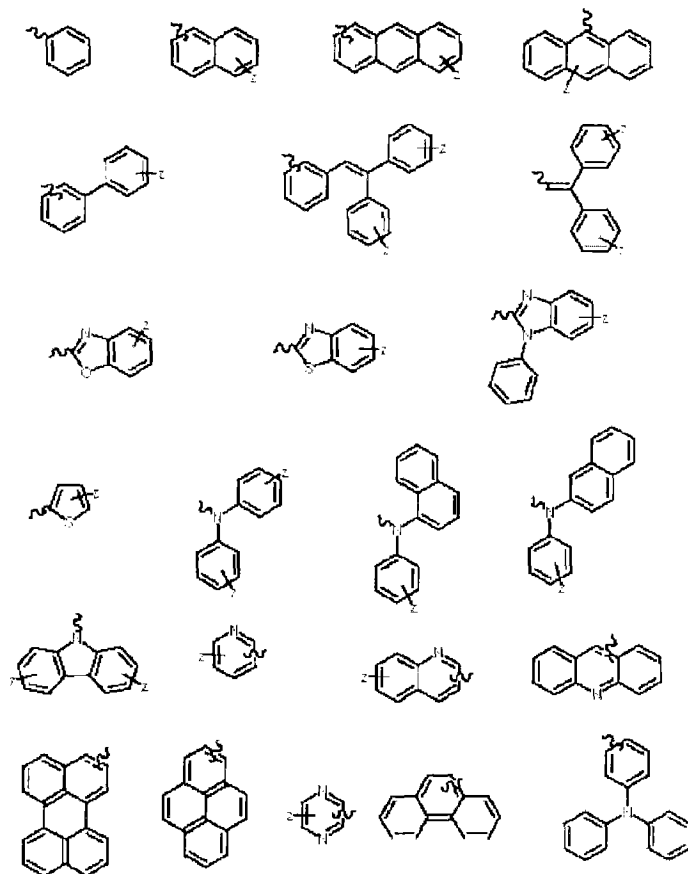
[0030] 化学式 1 中的 R1 ~ R13 的芳基氨基的例证性但非限制性的例子包括:二苯氨基、二萘氨基、二联苯氨基、苯基萘氨基、苯基二苯氨基、二甲苯氨基、苯基甲苯氨基、咔唑基和三苯氨基。

[0031] 化学式 1 中的 R1 ~ R13 的杂环基的例证性但非限制性的例子包括:噻吩基、呋喃基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基和吡啶基。

[0032] 化学式 1 中的 R1 ~ R13 的示例为:卤素基团、氰基和硝基。

[0033] 另外,化学式 1 中的 R1 ~ R13 的链烯基、芳基、芳基氨基和杂环基的例证性但非限制性的例子包括下面的化学式所示的化合物。

[0034]



[0035] 在上述化学式中, Z 为选自包括氢、具有 1 ~ 20 碳数的脂族烃、烷氧基、芳基胺基、芳基、杂环基、腈基和乙炔基的组的基团。Z 的芳基胺基、芳基和杂环基的例子如上述 R1 ~ R13 的取代基所示。

[0036] 根据本发明的一个优选实施方式, 化学式 1 中的 R5 为芳基或杂环基。

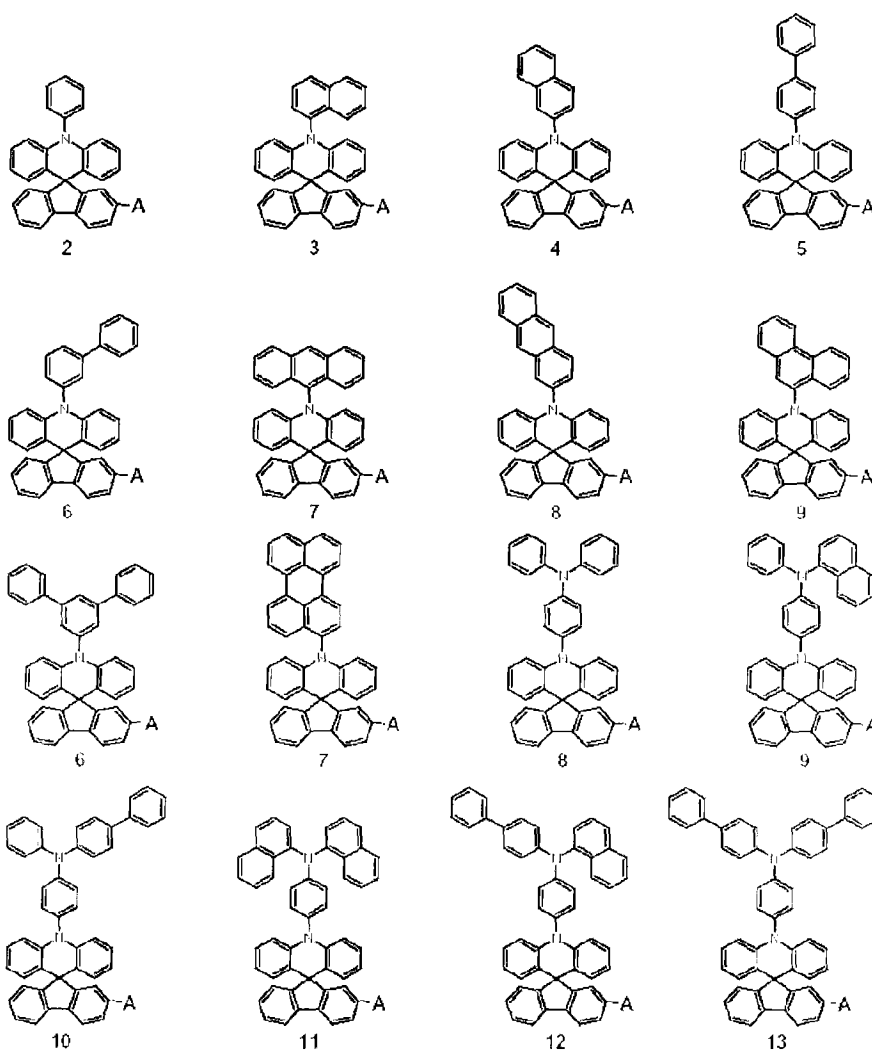
[0037] 根据本发明的另一个优选实施方式, 化学式 1 中的 R5 为芳基或杂环基, 并且该芳基或杂环基邻位上的碳和 R4 或 R6 与选自包括 O、S、NR、PR、C = O、CRR' 和 SiRR' (R 和 R' 如化学式 1 所定义) 的组的基团一起形成稠环。

[0038] 根据本发明的又一个优选实施方式, 化学式 1 中的 R5 为芳基或杂环基, 并且该芳基或杂环基邻位上的碳和 R4 以及芳基或杂环基邻位上的碳和 R6 与选自包括 O、S、NR、PR、C = O、CRR' 和 SiRR' (R 和 R' 如化学式 1 所定义) 的组的基团一起形成稠环。

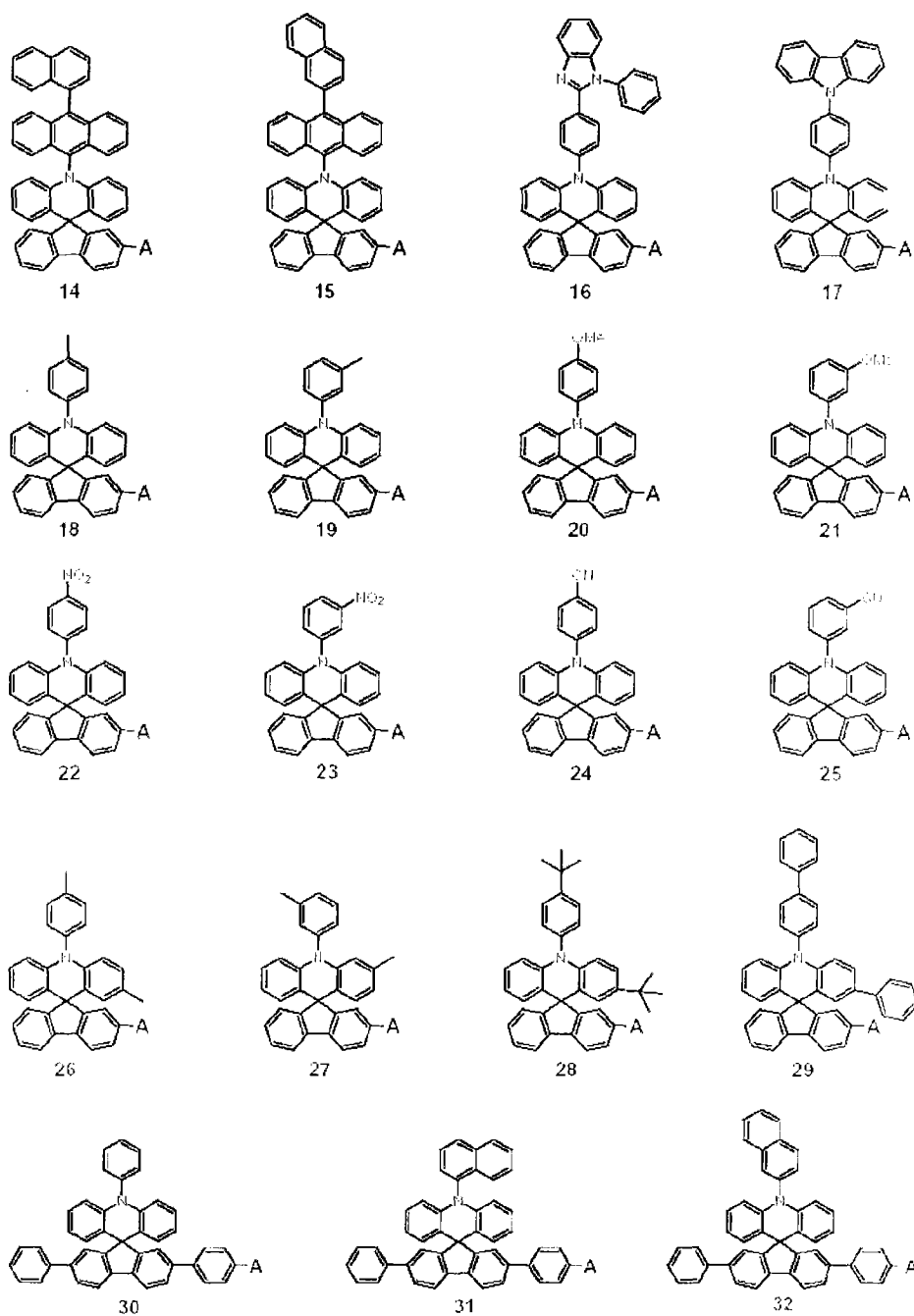
[0039] 根据本发明的优选实施方式, 化学式 1 表示的化合物的例证性但非限制性的例子包括下面的化学式 2 ~ 119 表示的化合物。

[0040] [化学式 2 ~ 119]

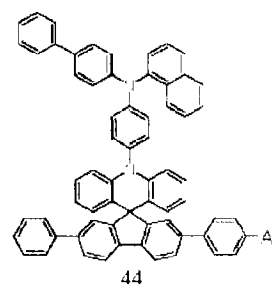
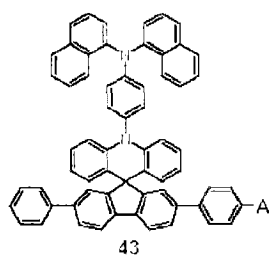
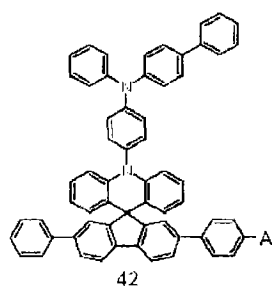
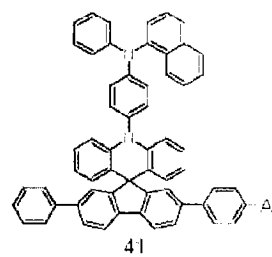
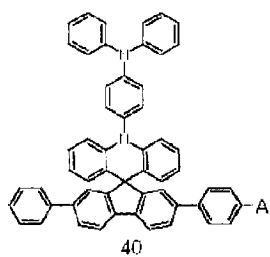
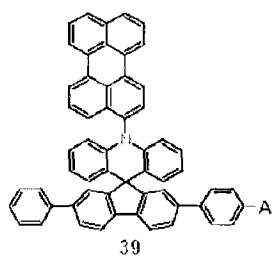
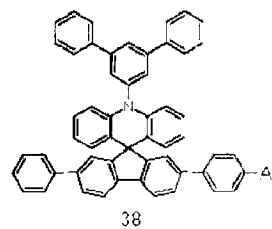
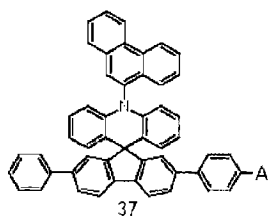
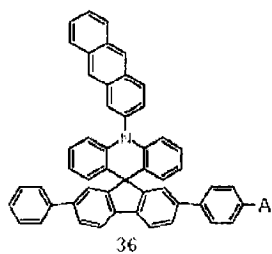
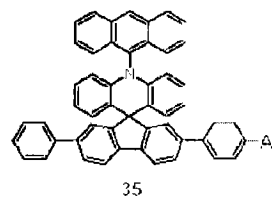
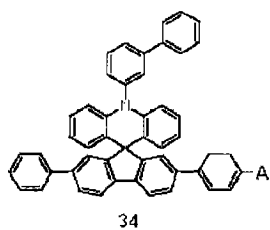
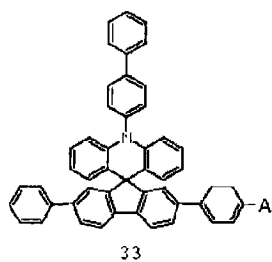
[0041]



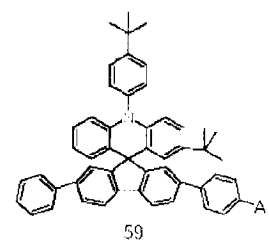
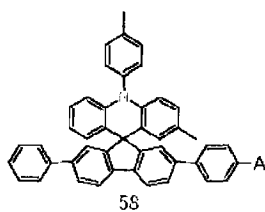
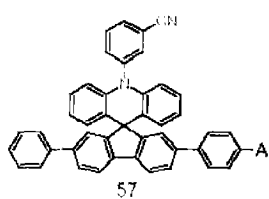
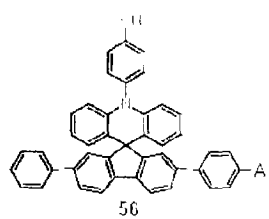
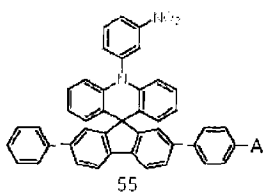
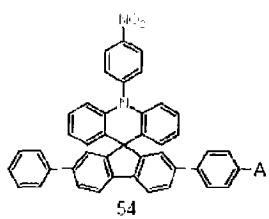
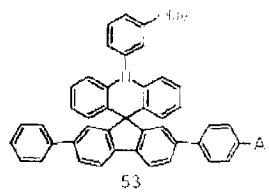
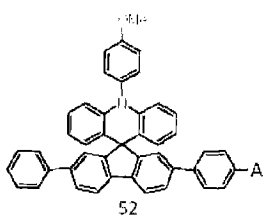
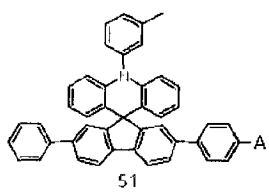
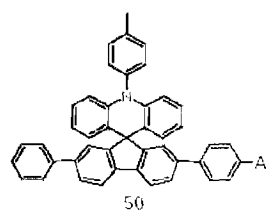
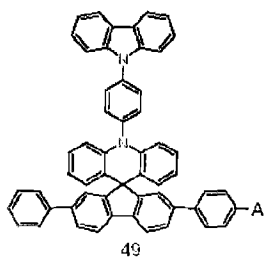
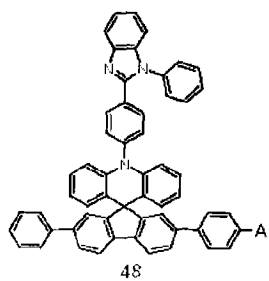
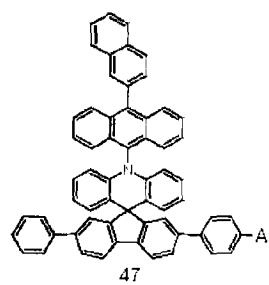
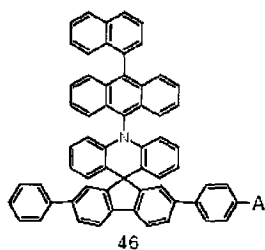
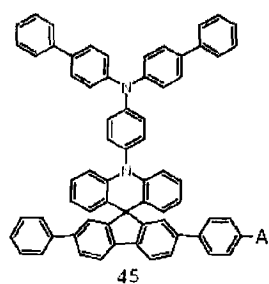
[0042]



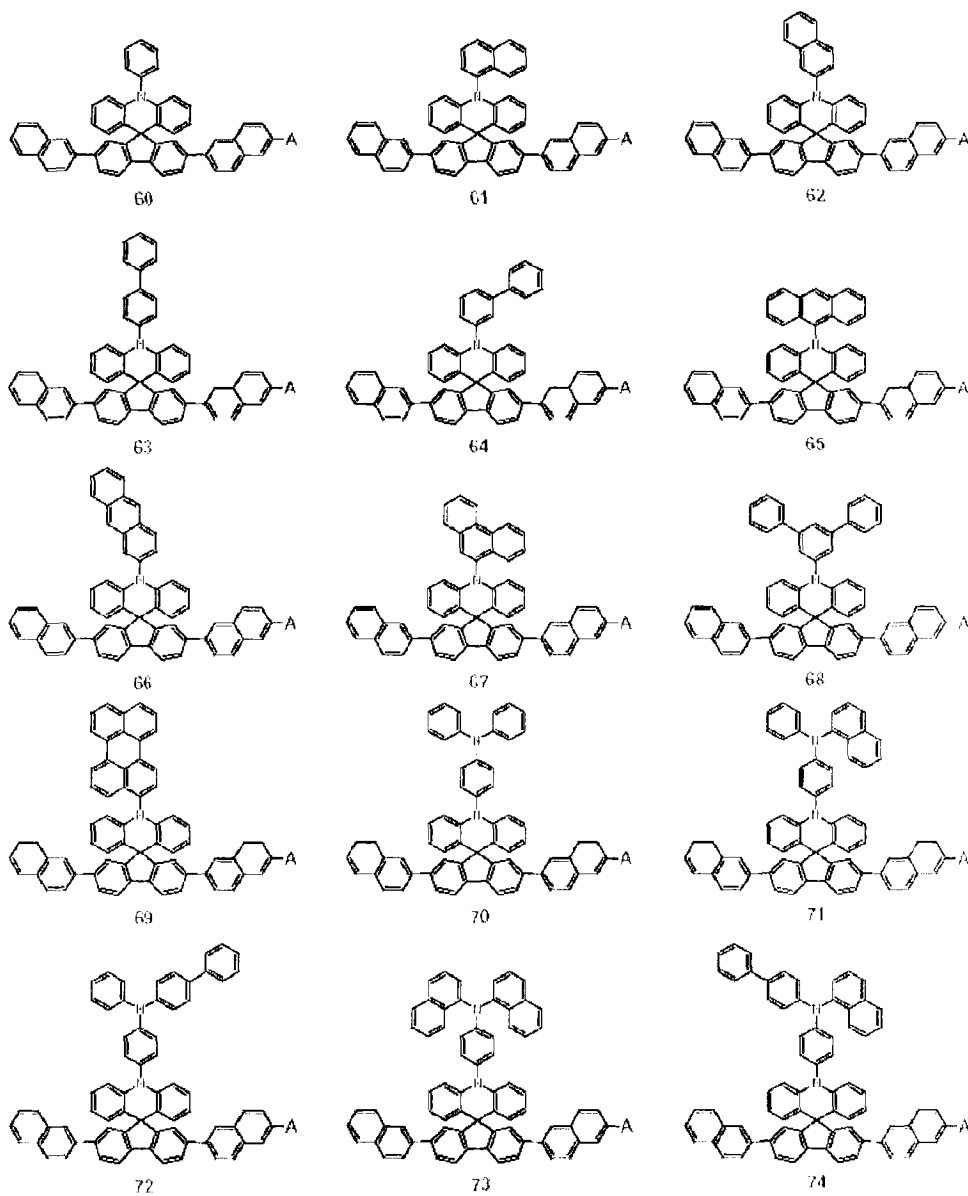
[0043]



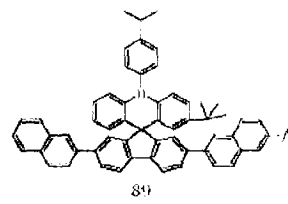
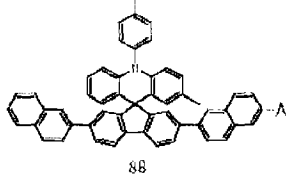
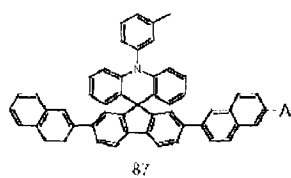
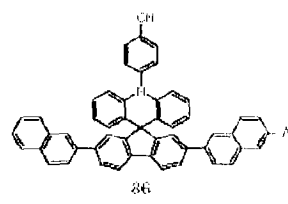
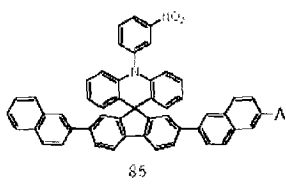
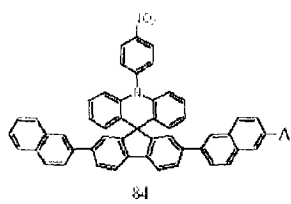
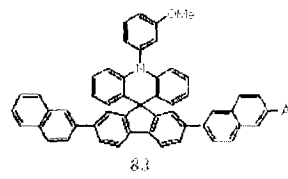
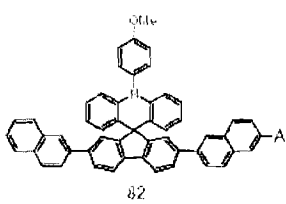
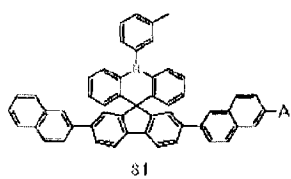
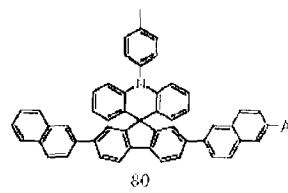
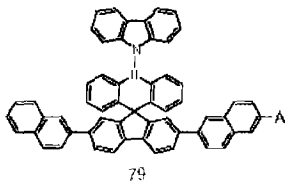
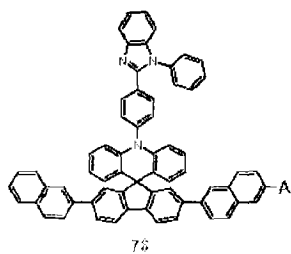
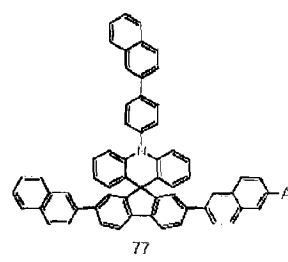
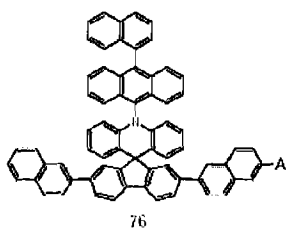
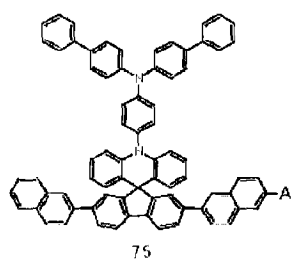
[0044]



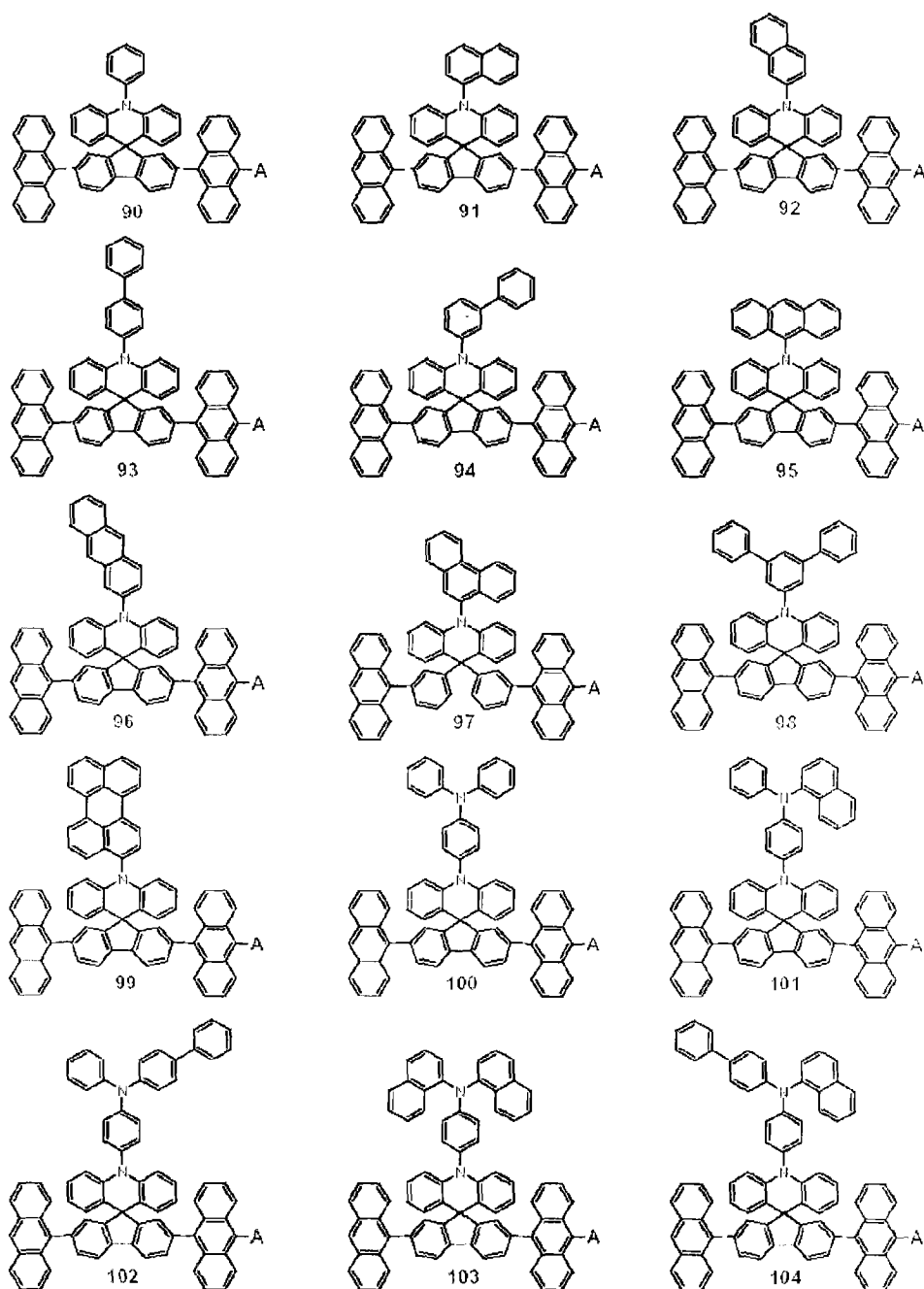
[0045]



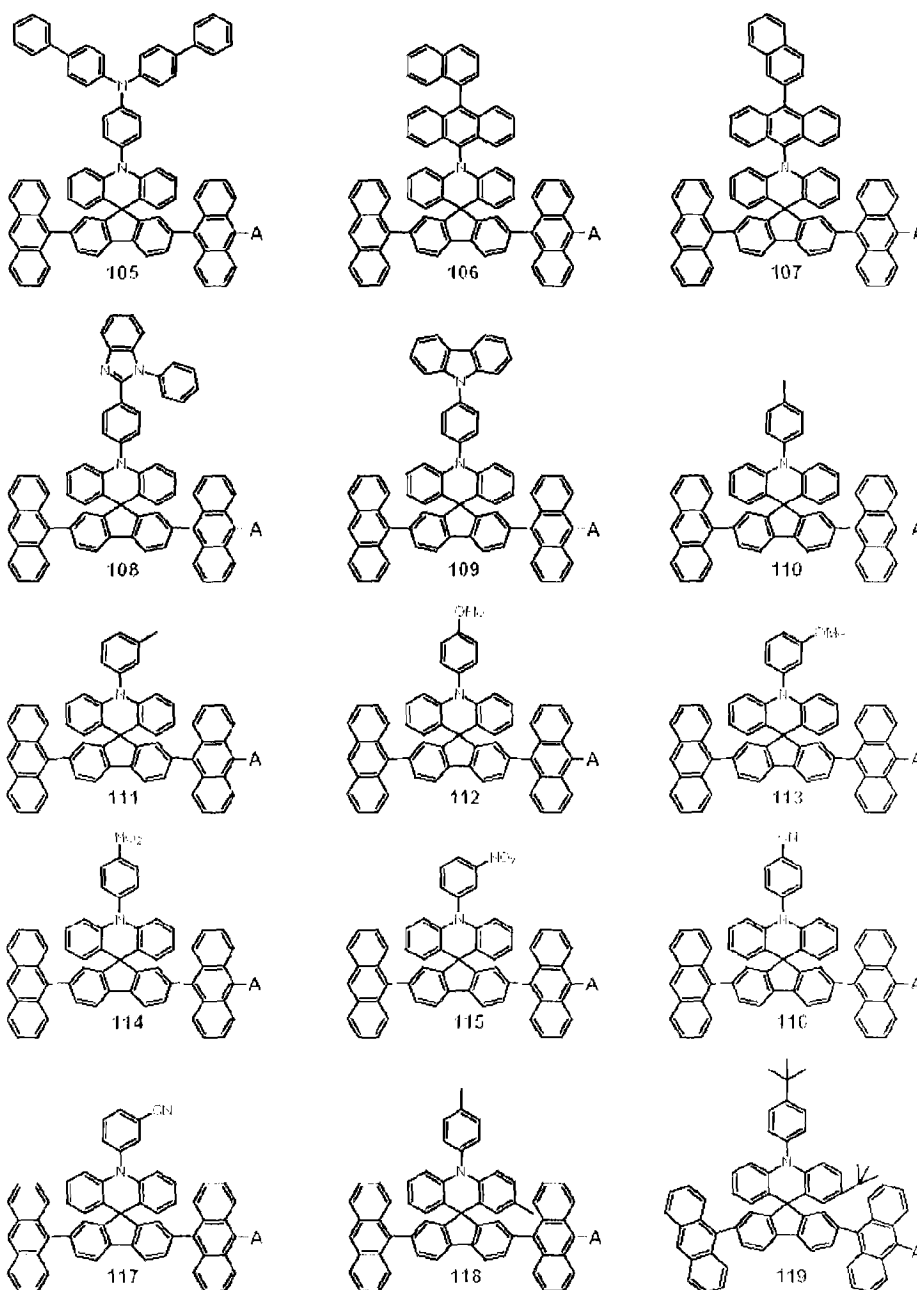
[0046]



[0047]



[0048]

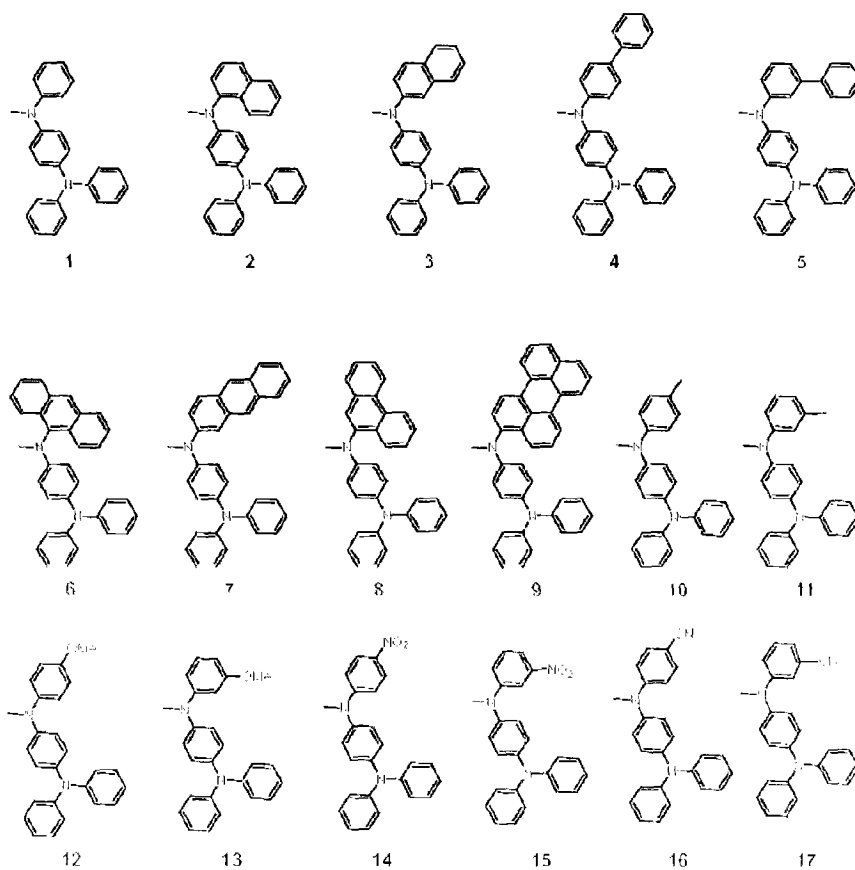


[0049] 在上述化学式中, A 如化学式 1 所定义。

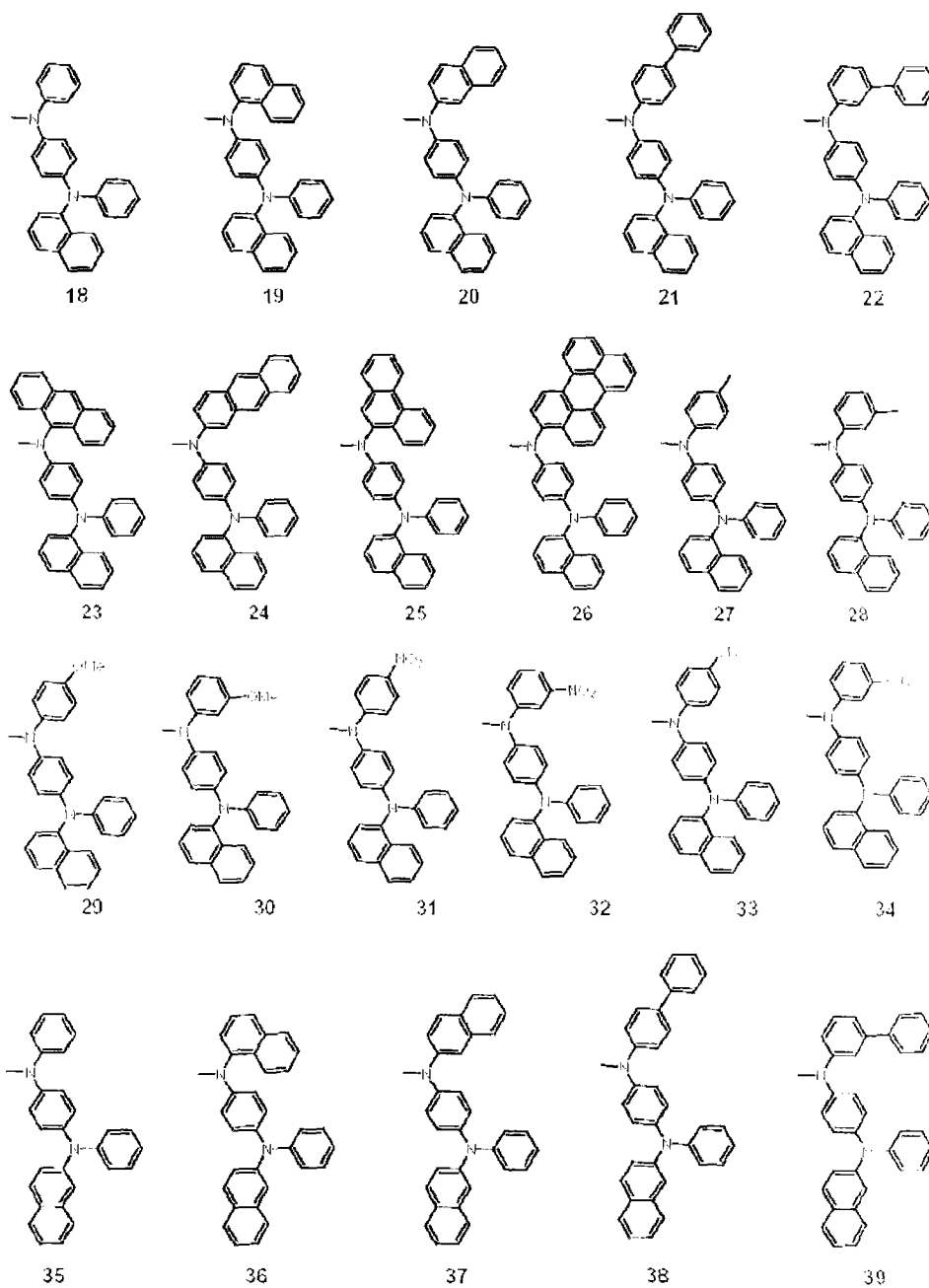
[0050] A 的例证性但非限制性的例子如下。化学式 2 ~ 119 表示的化合物与下面的取代基 A 的结合可以形成多种衍生物。例如, 如果化学式 2 表示的化合物与取代基 1 结合, 则将由化学式 2-1 表示的化合物表示所得到的产物。

[0051] [A 基团]

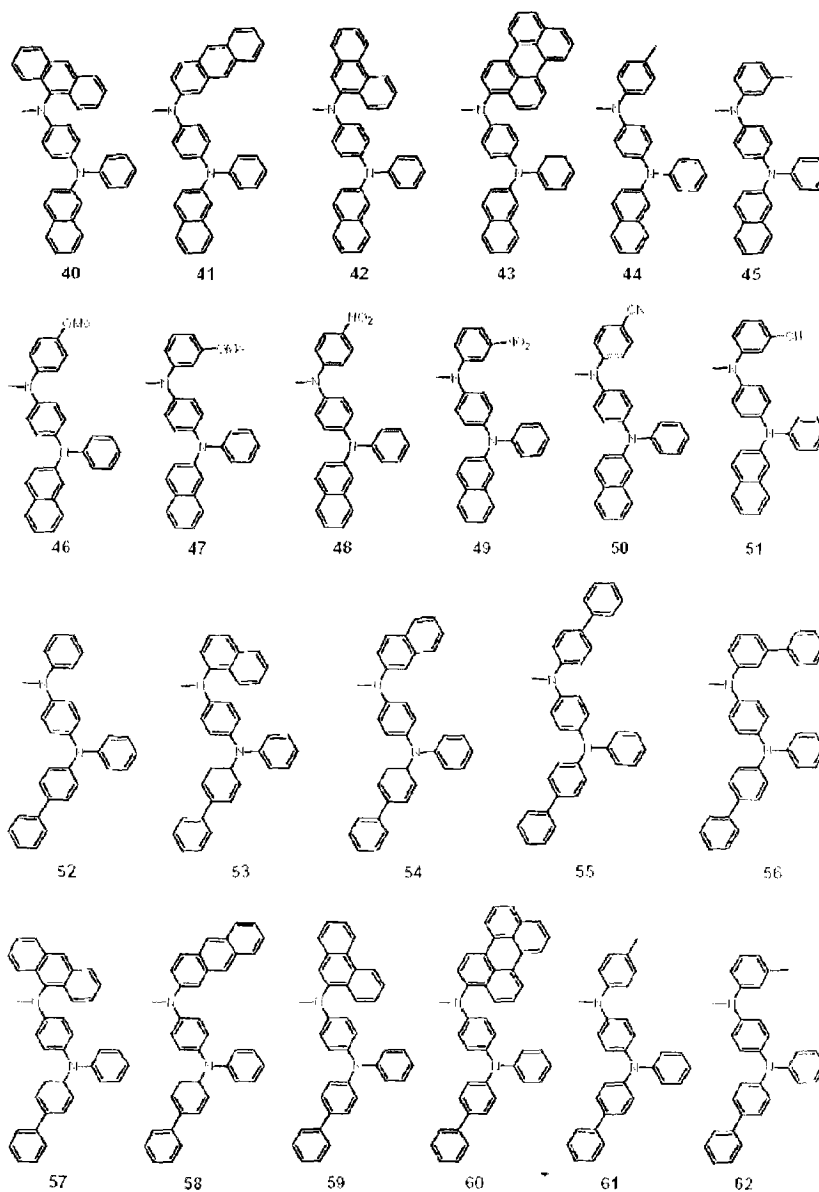
[0052]



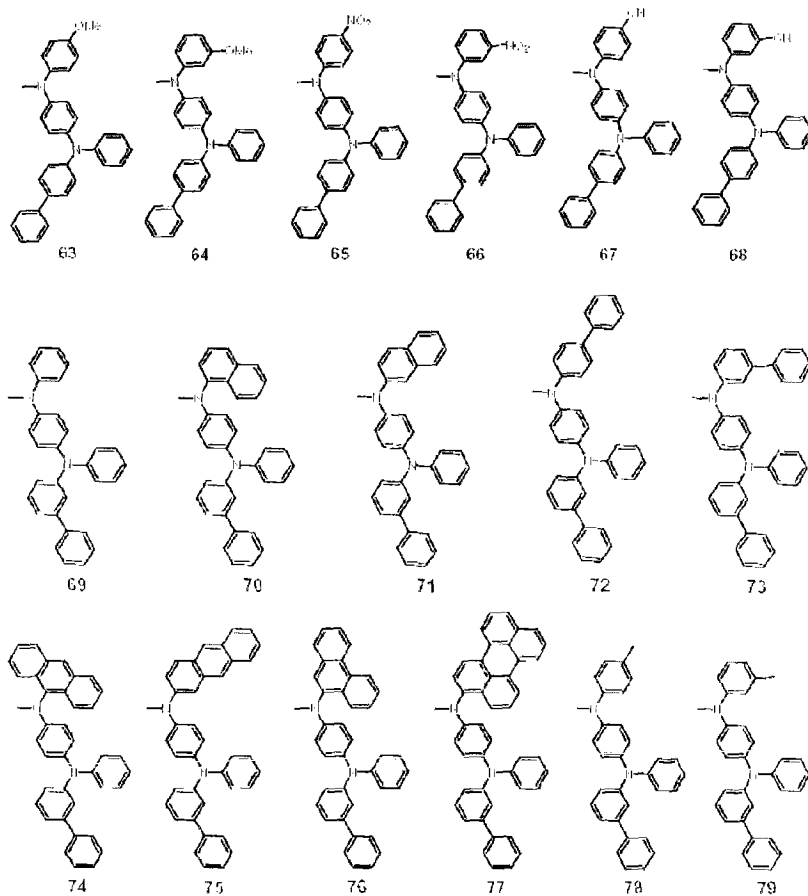
[0053]



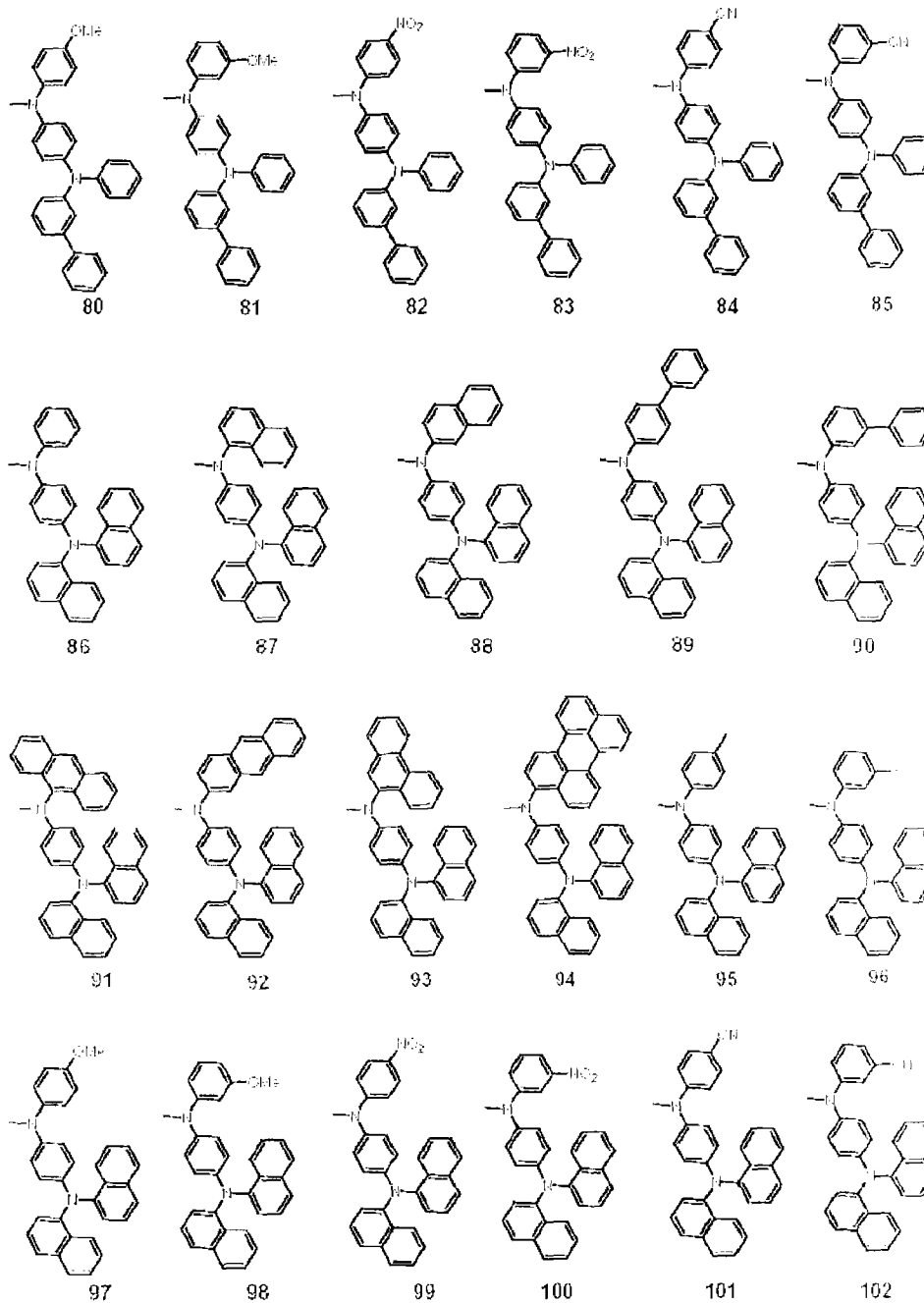
[0054]



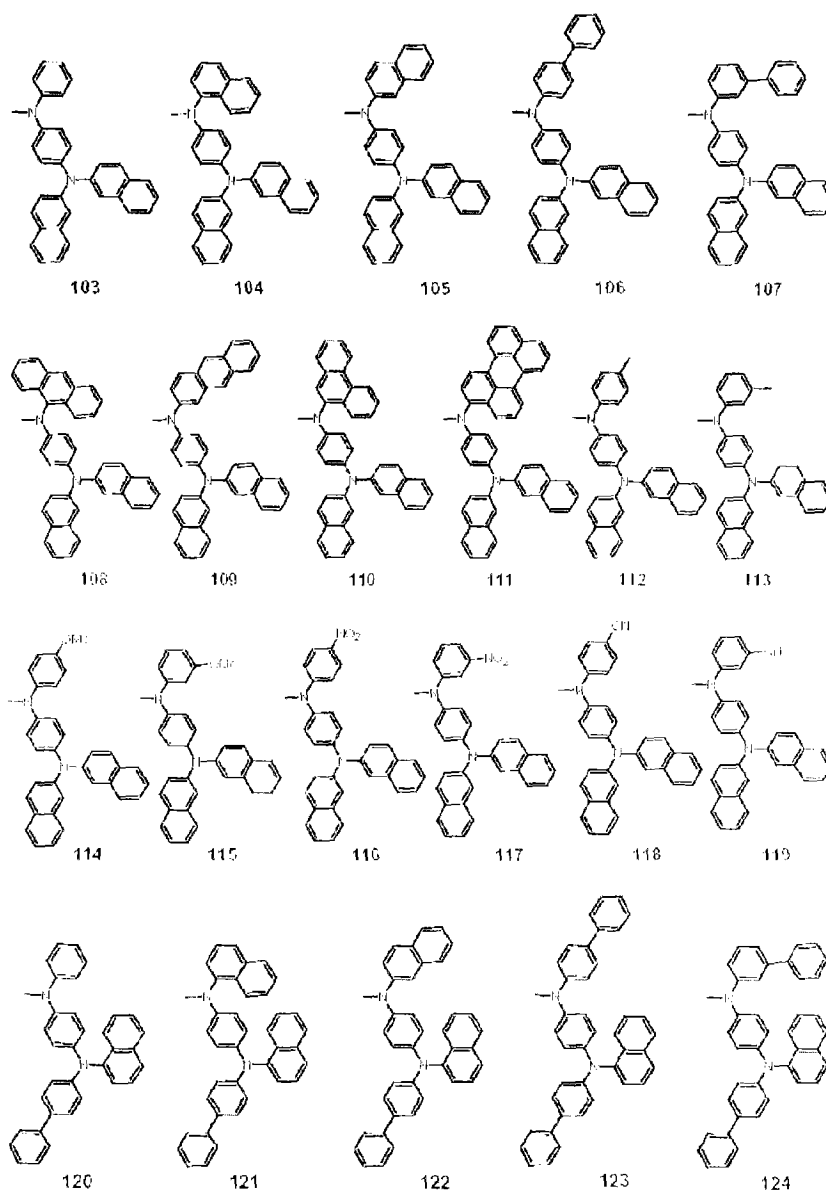
[0055]



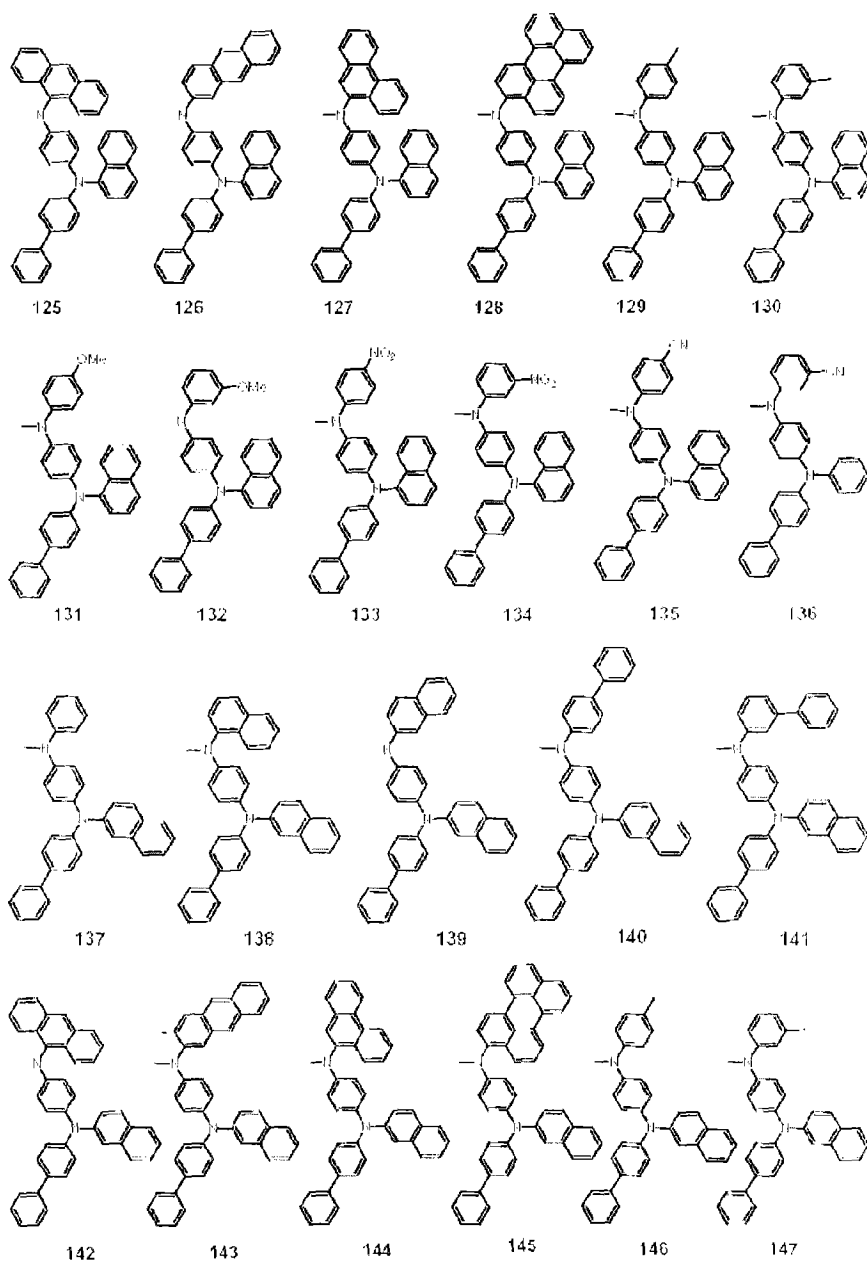
[0056]



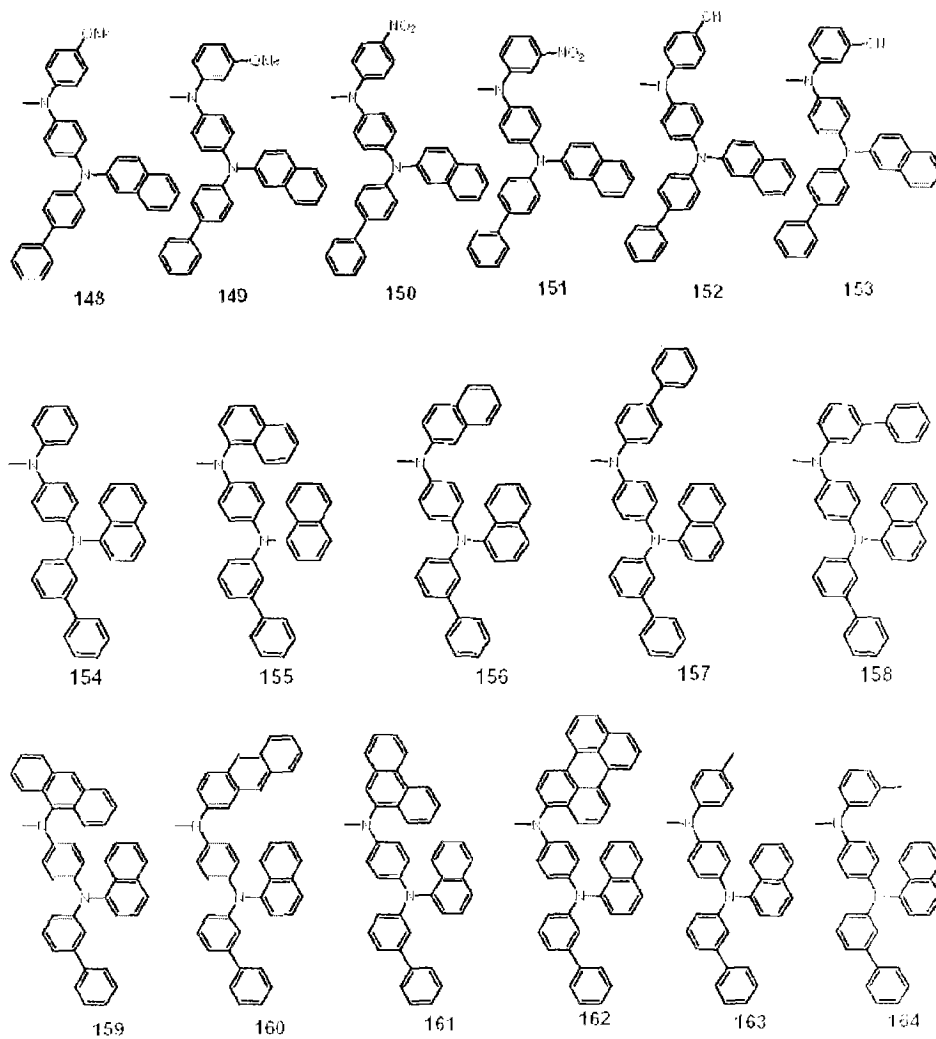
[0057]



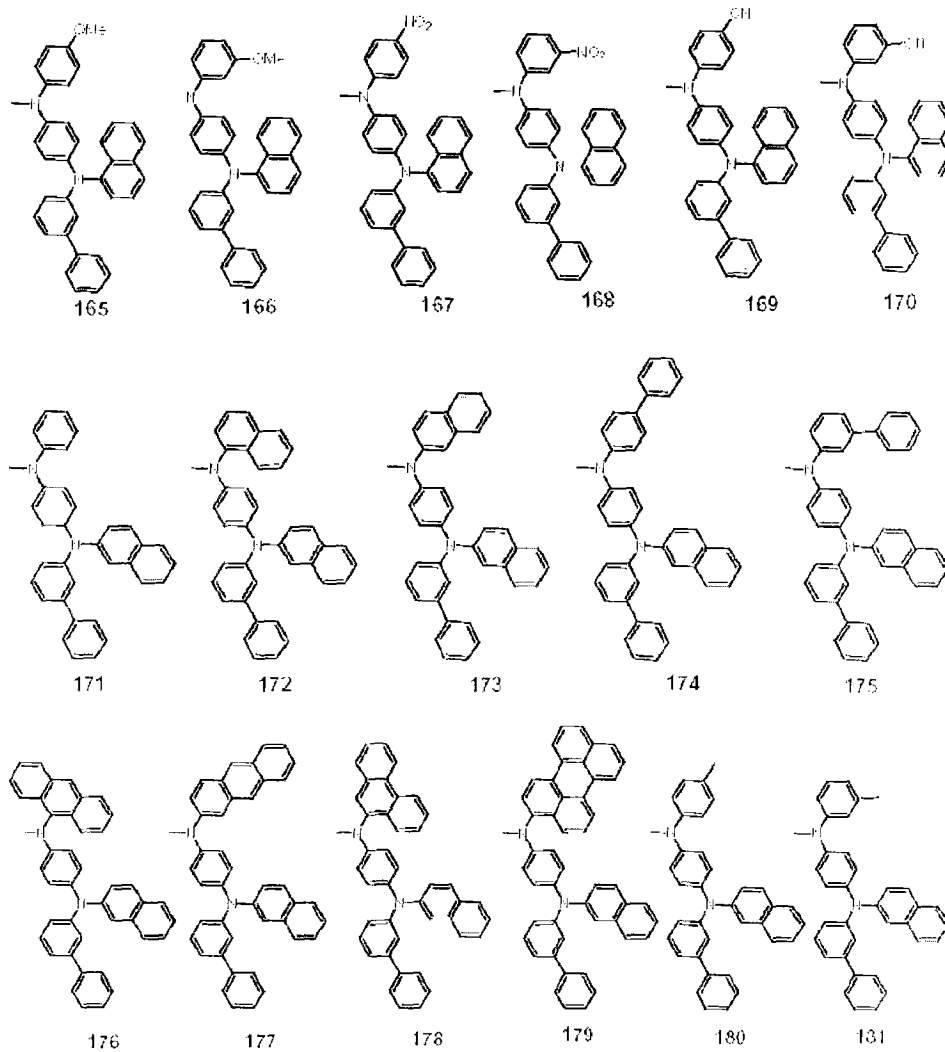
[0058]



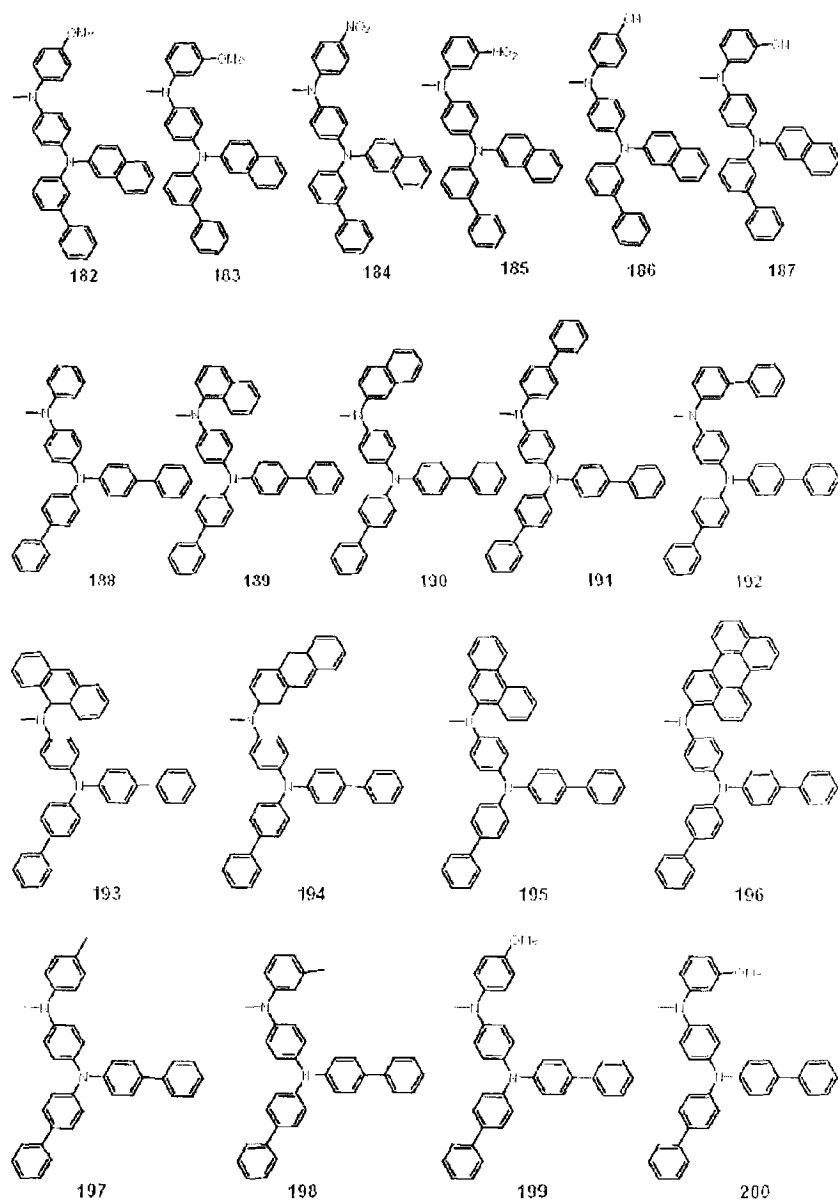
[0059]



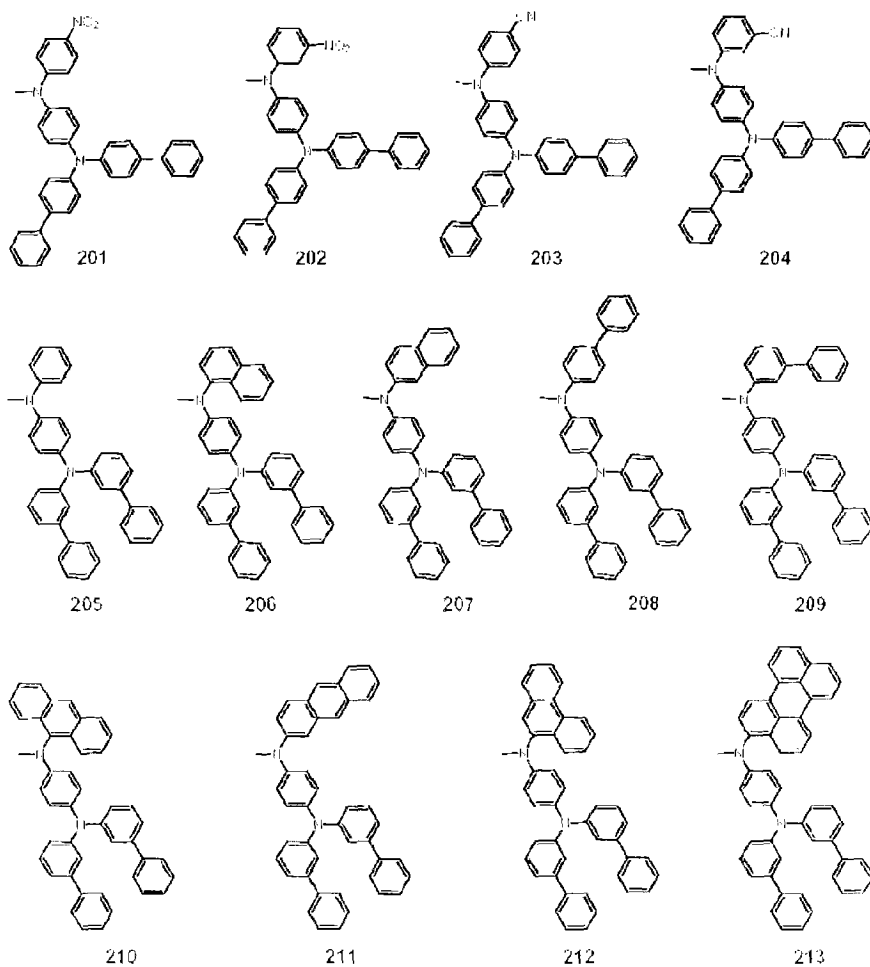
[0060]



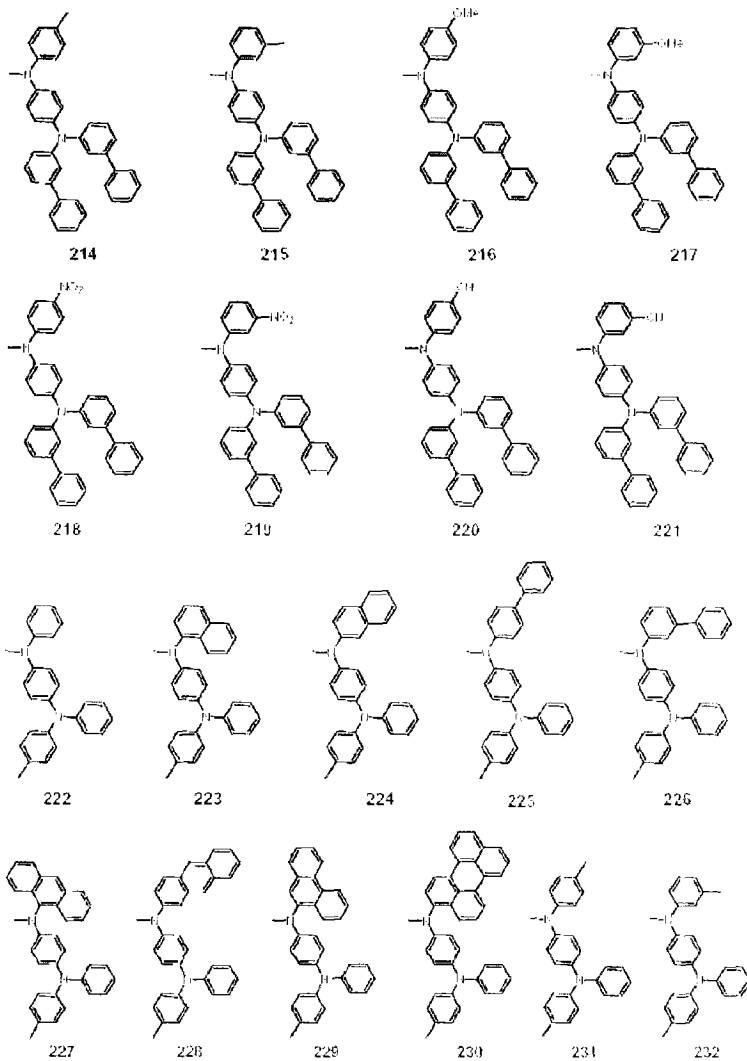
[0061]



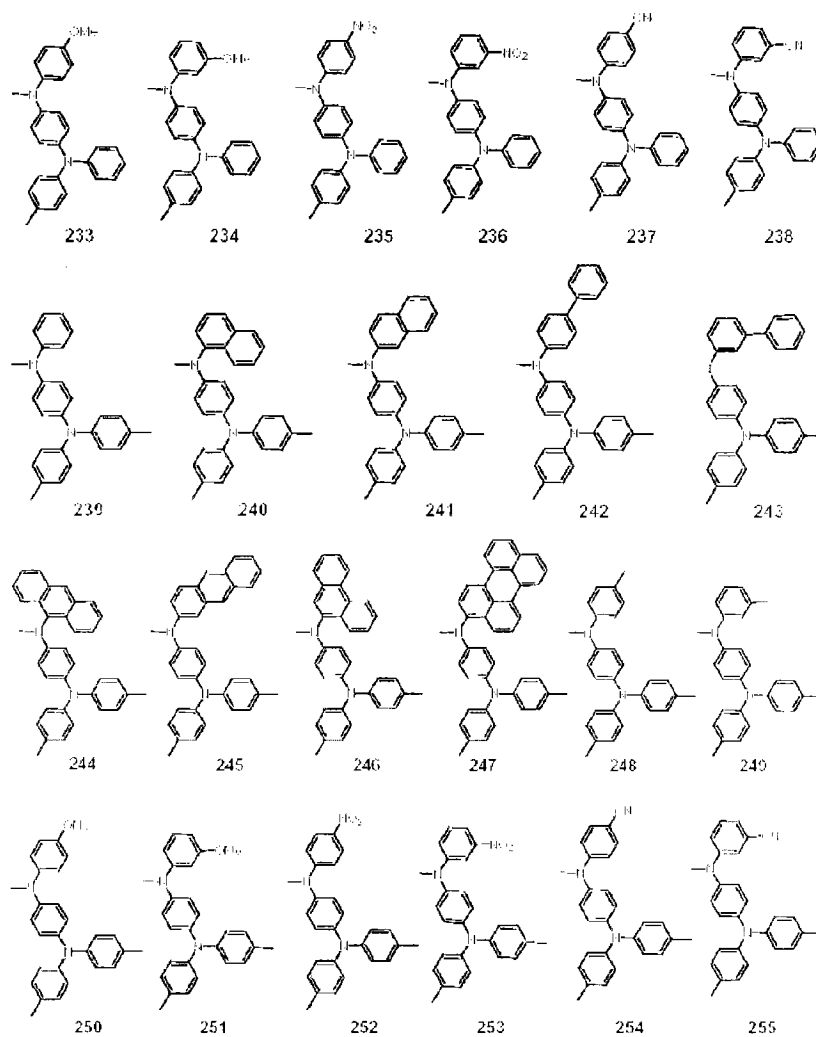
[0062]



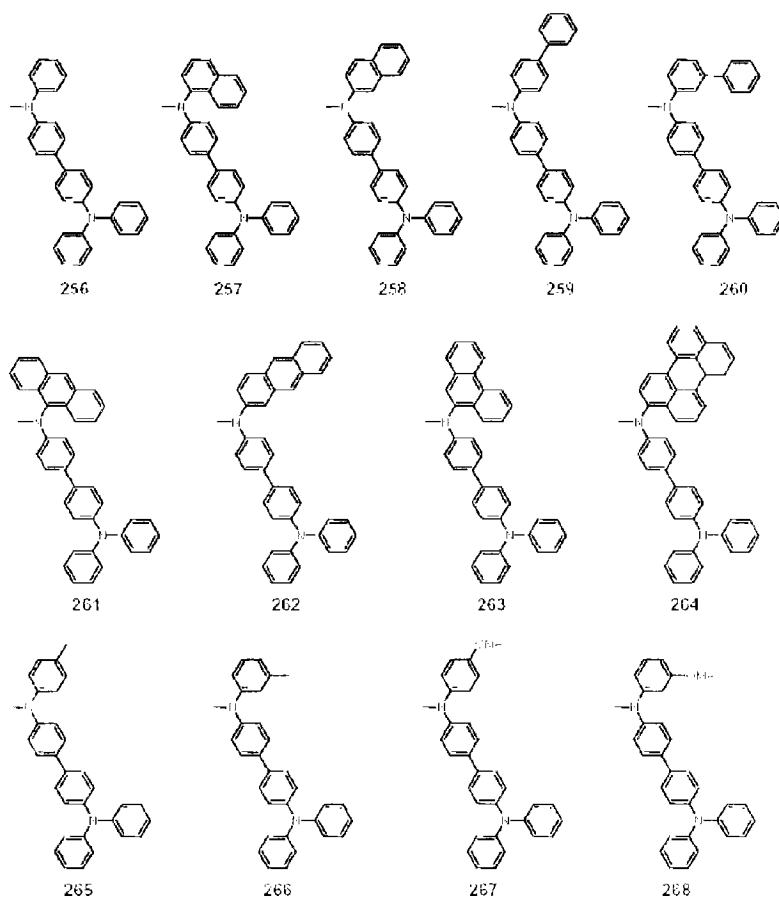
[0063]



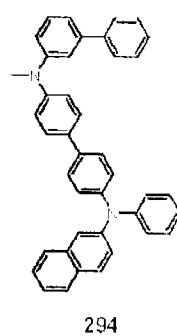
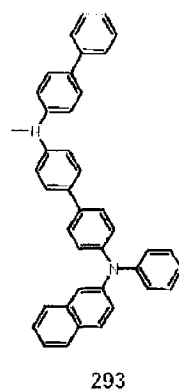
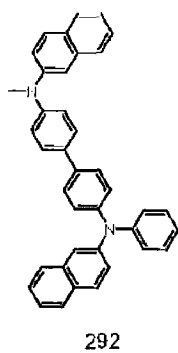
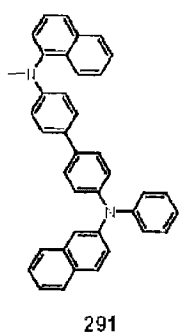
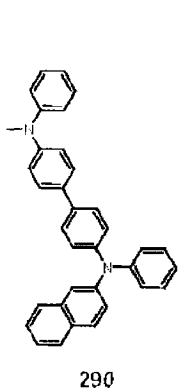
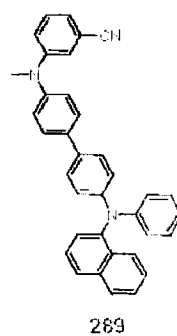
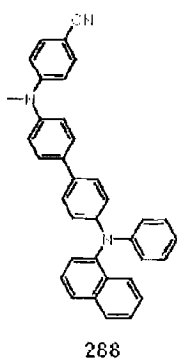
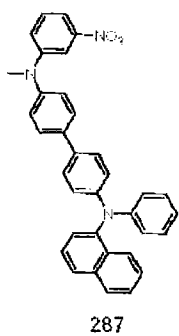
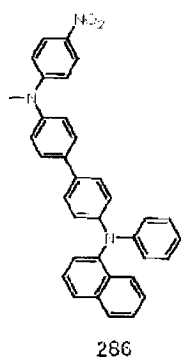
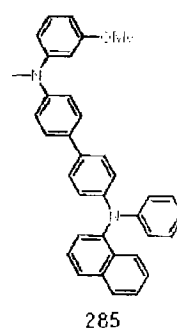
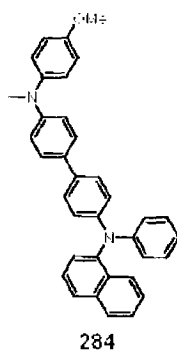
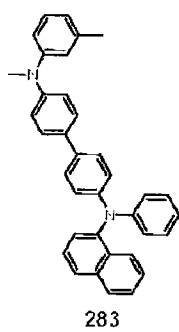
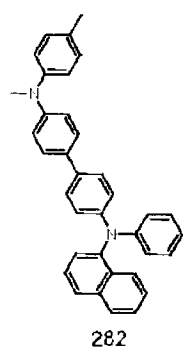
[0064]



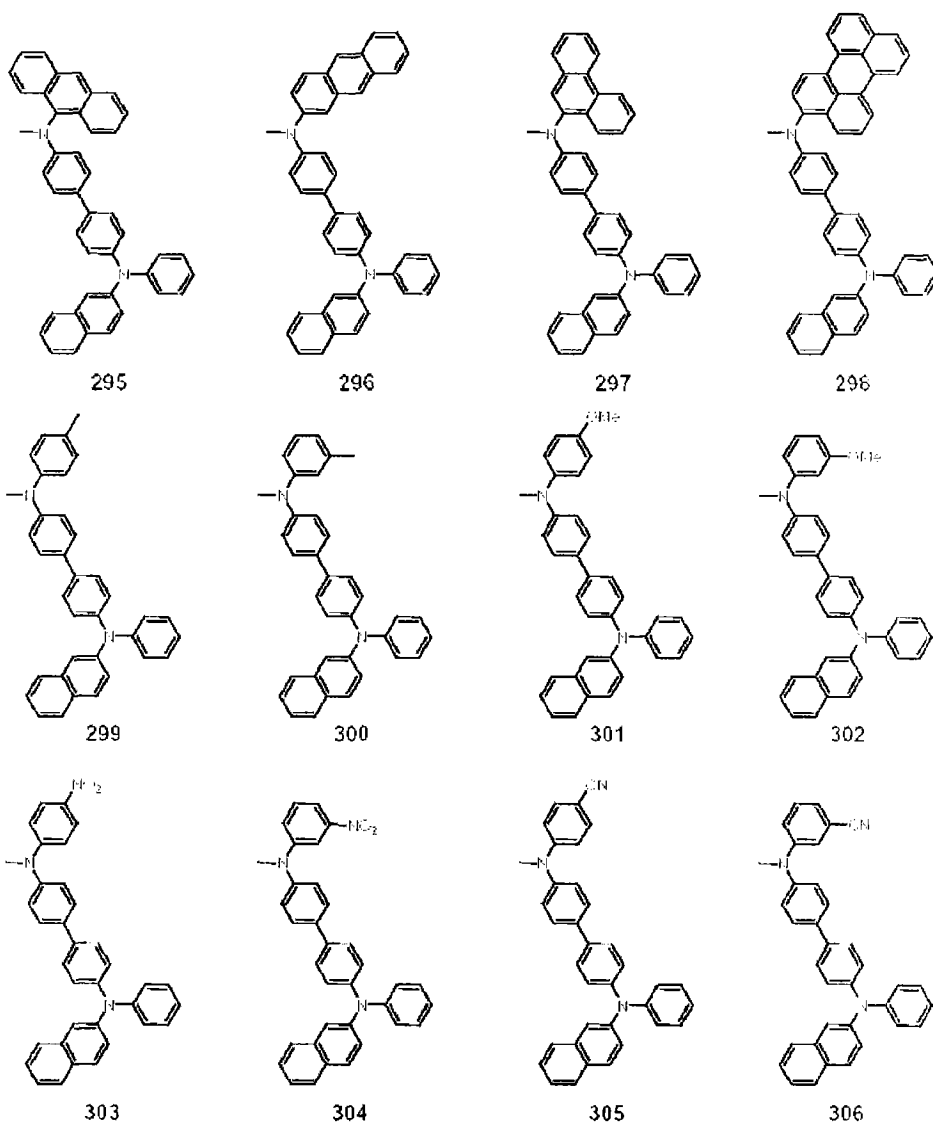
[0065]



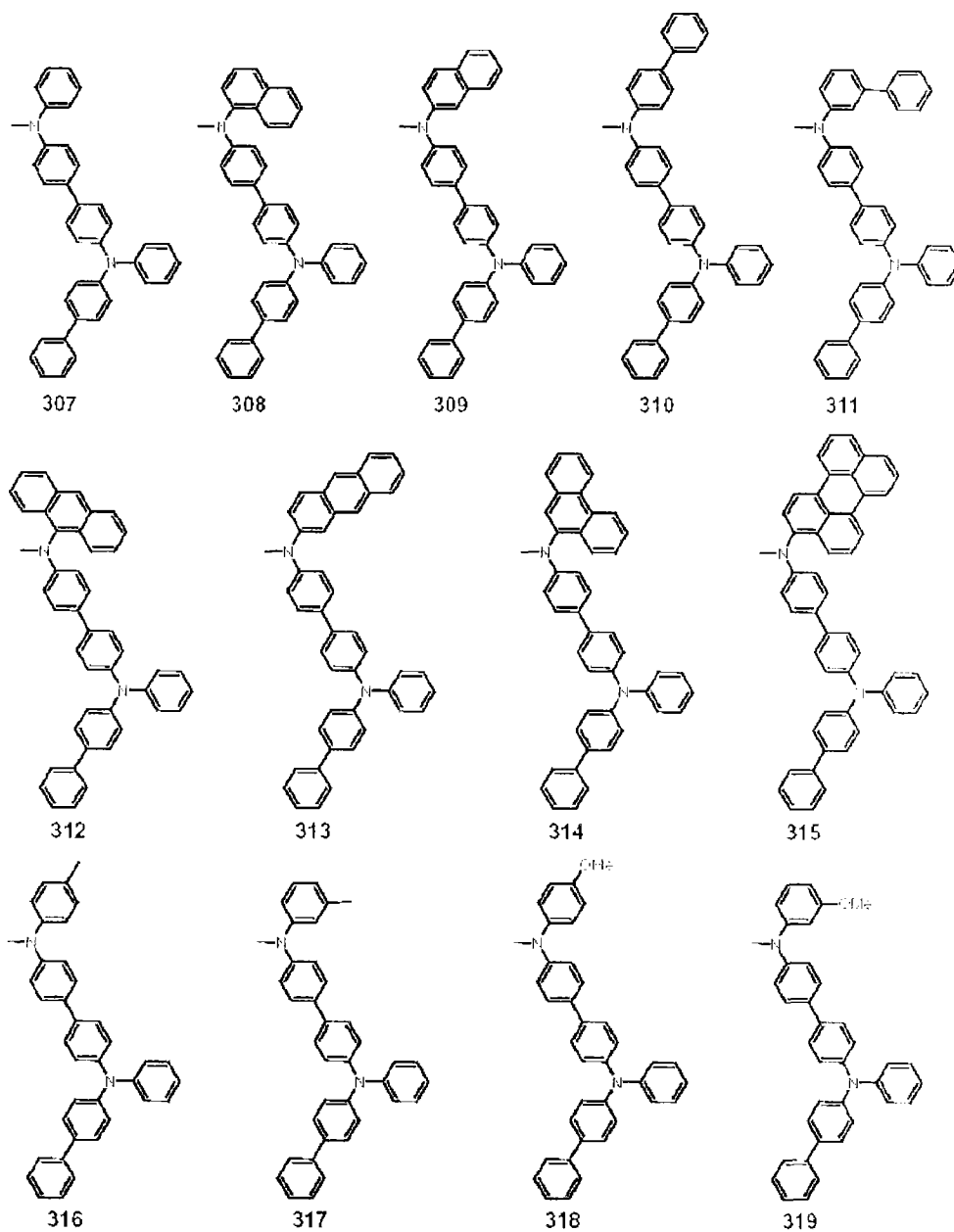
[0066]



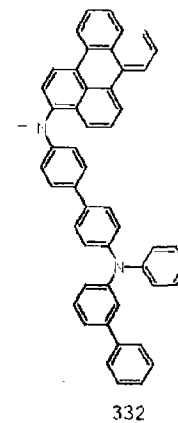
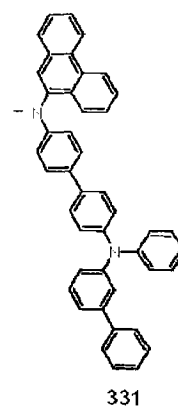
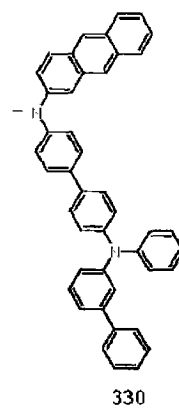
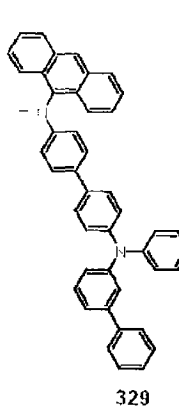
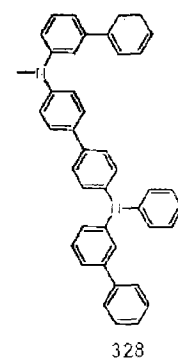
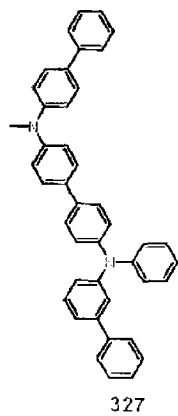
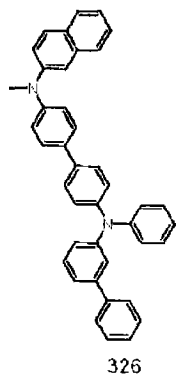
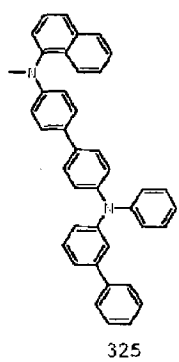
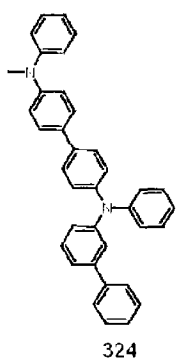
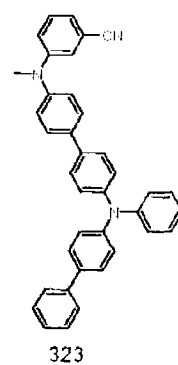
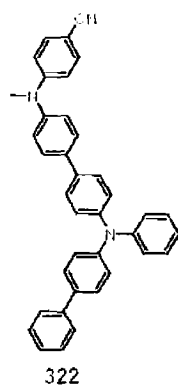
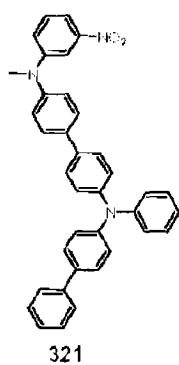
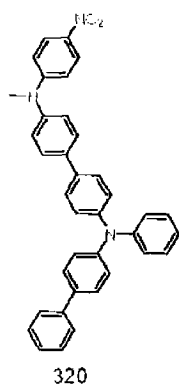
[0068]



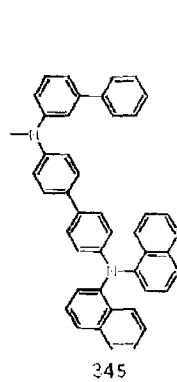
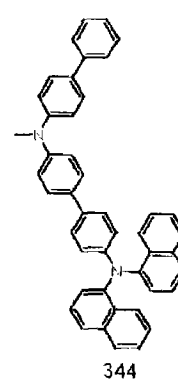
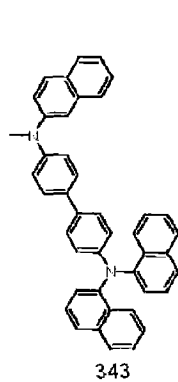
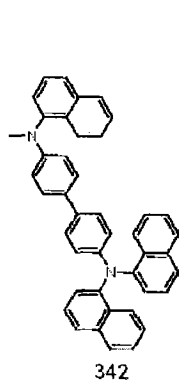
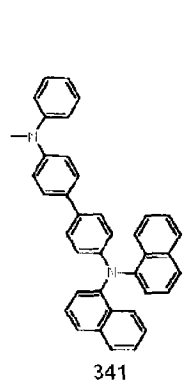
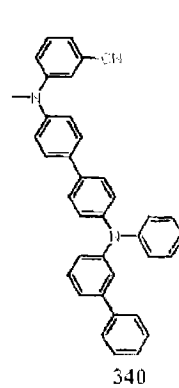
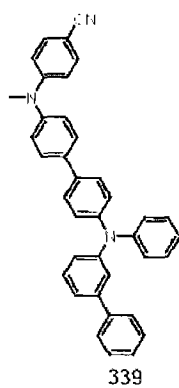
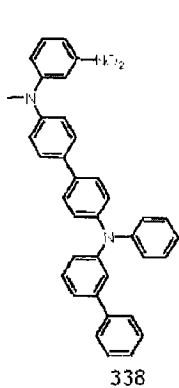
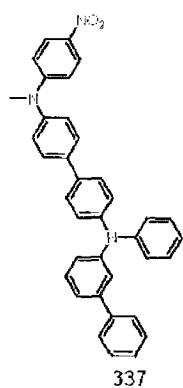
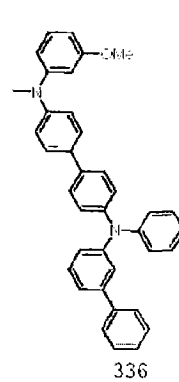
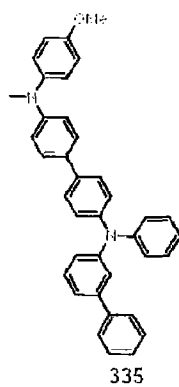
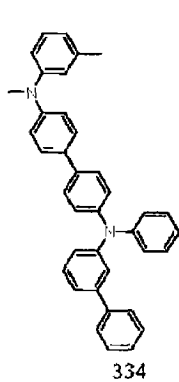
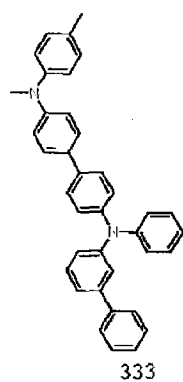
[0069]



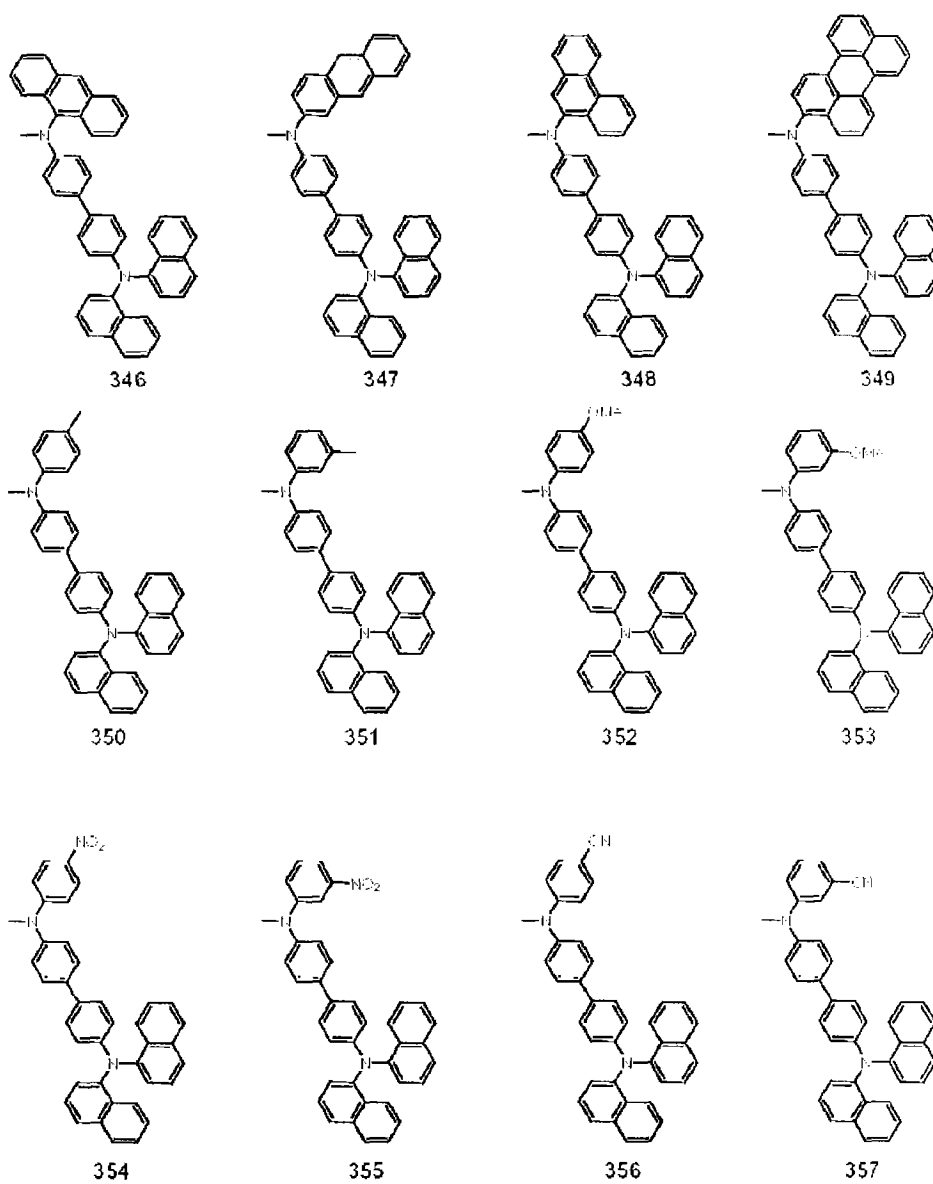
[0070]



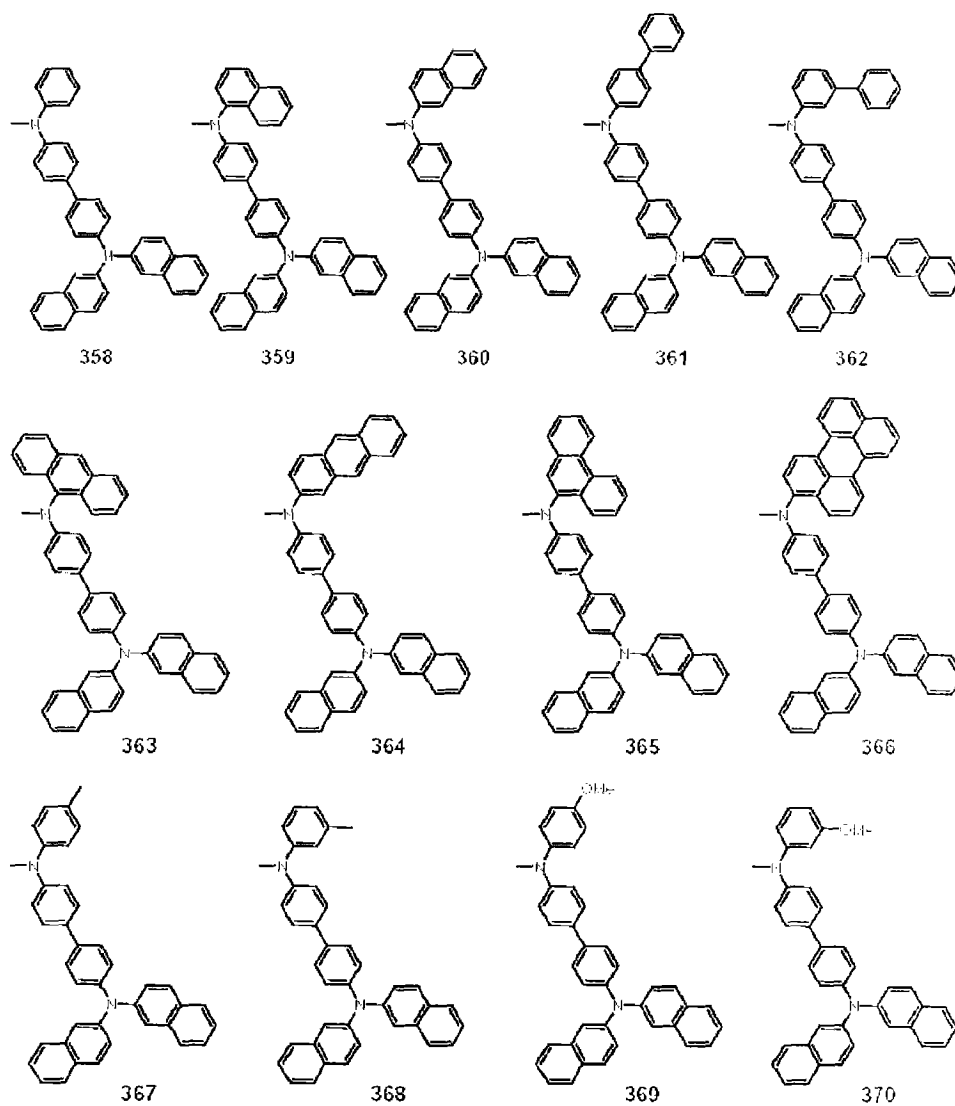
[0071]



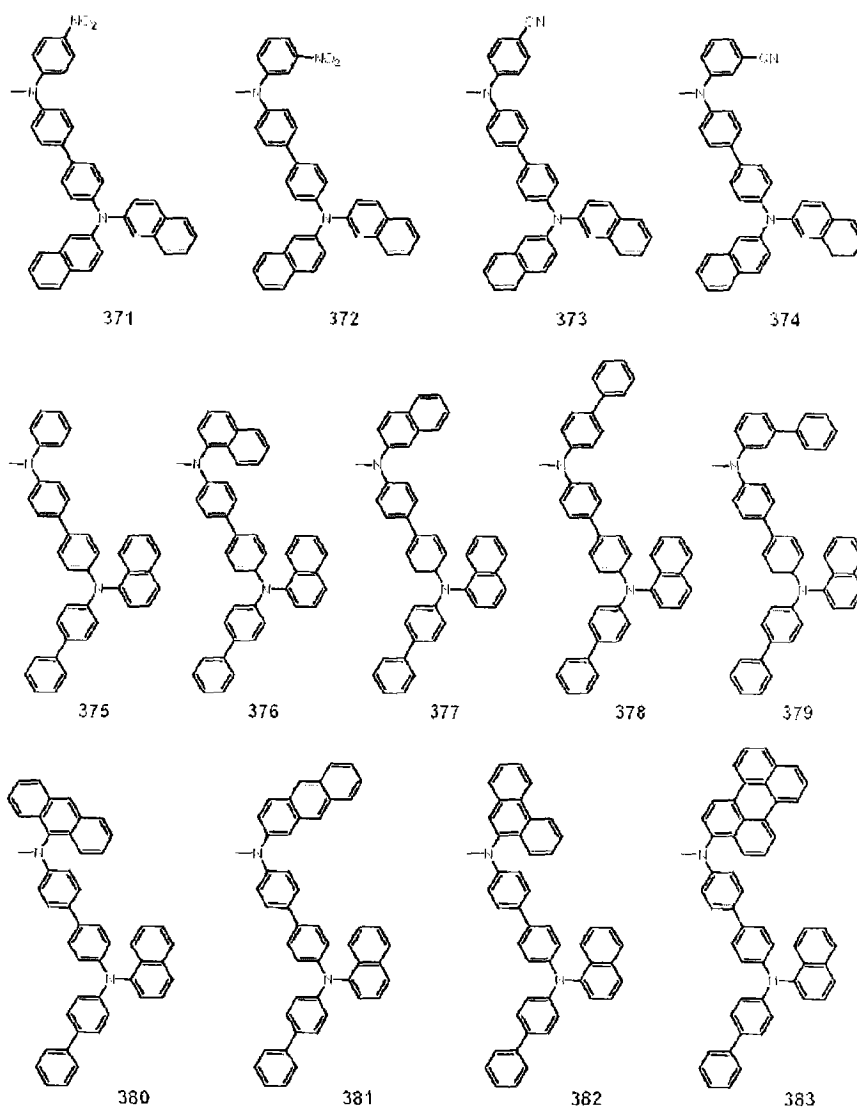
[0072]



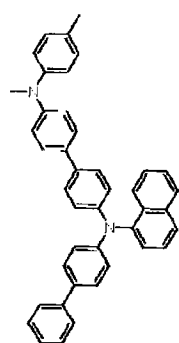
[0073]



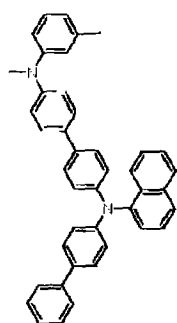
[0074]



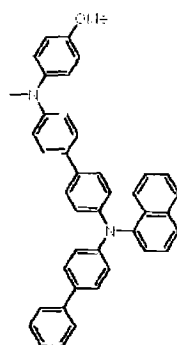
[0075]



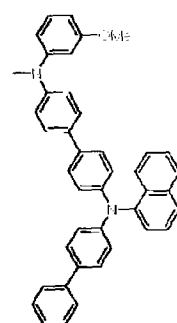
384



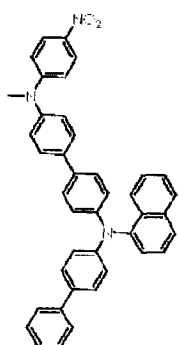
385



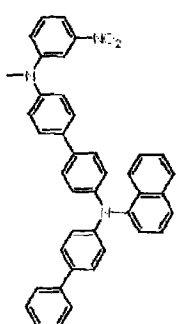
386



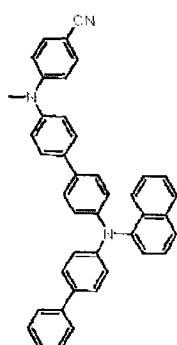
387



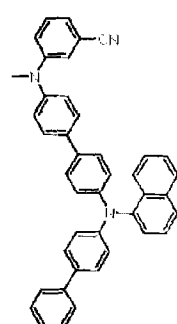
388



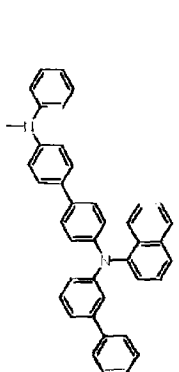
389



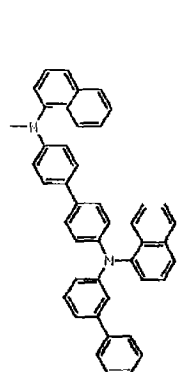
390



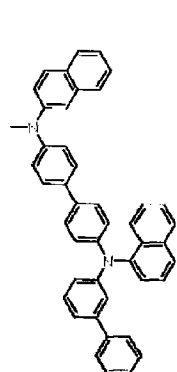
391



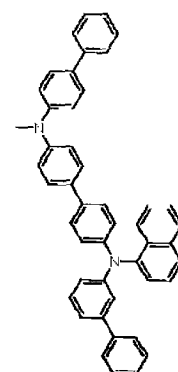
392



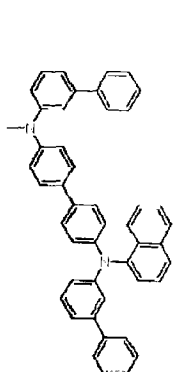
393



394

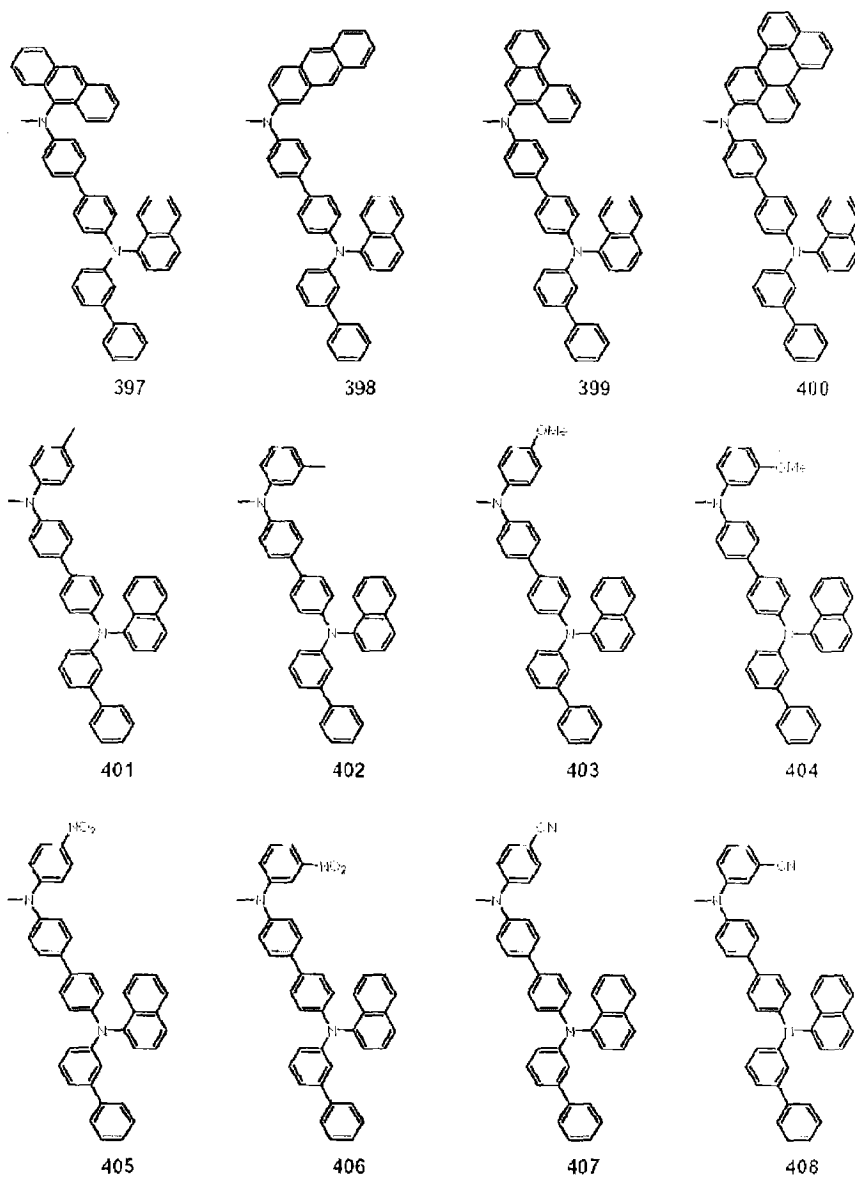


395

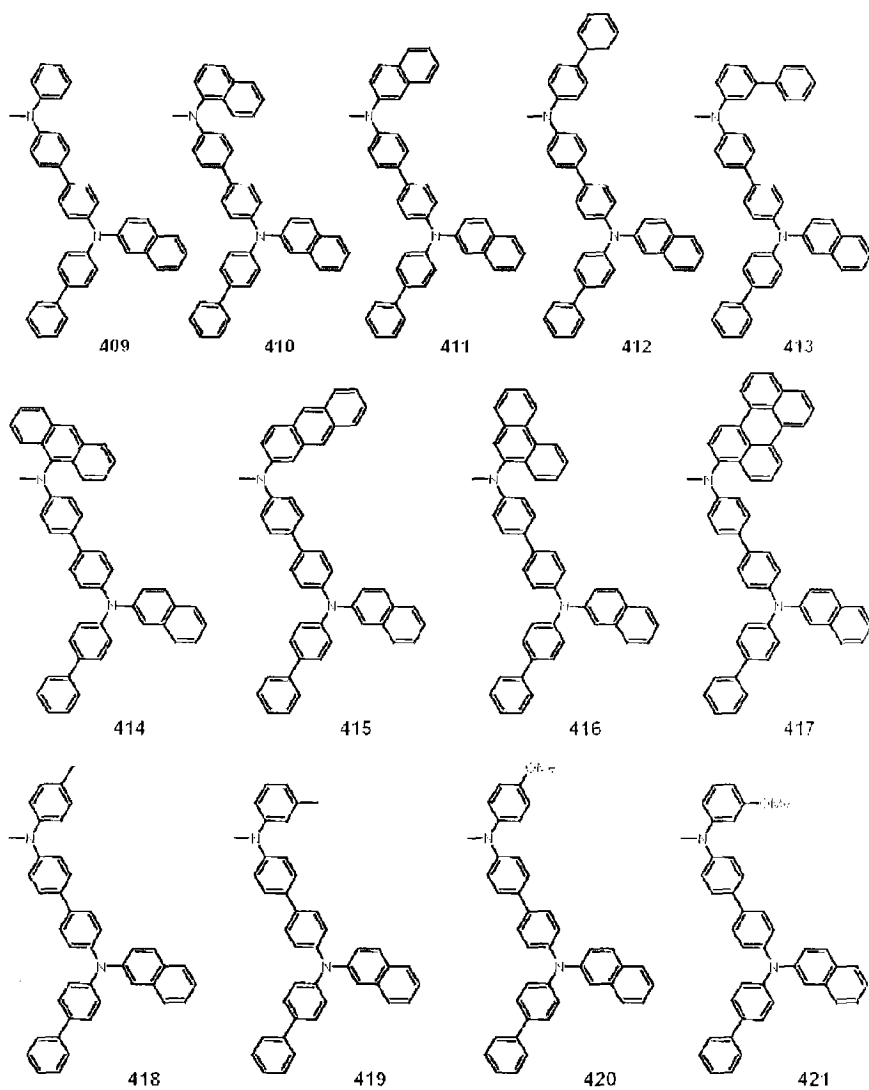


396

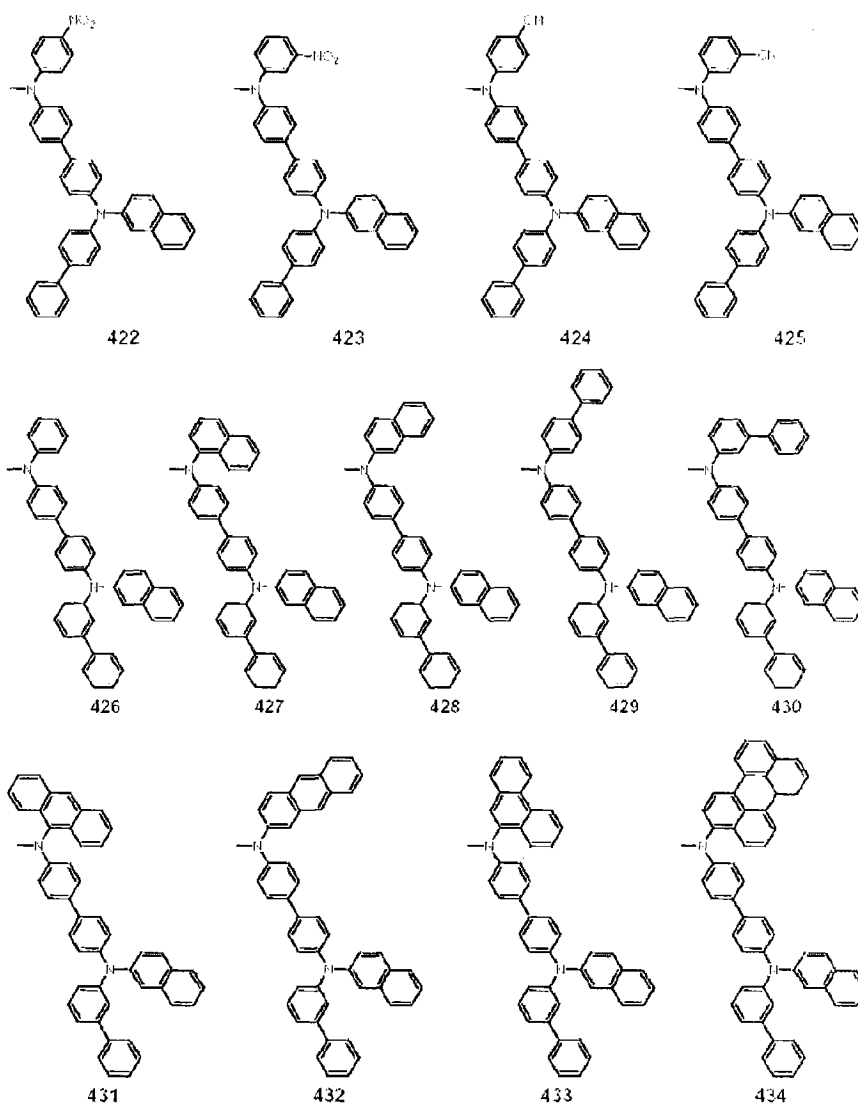
[0076]



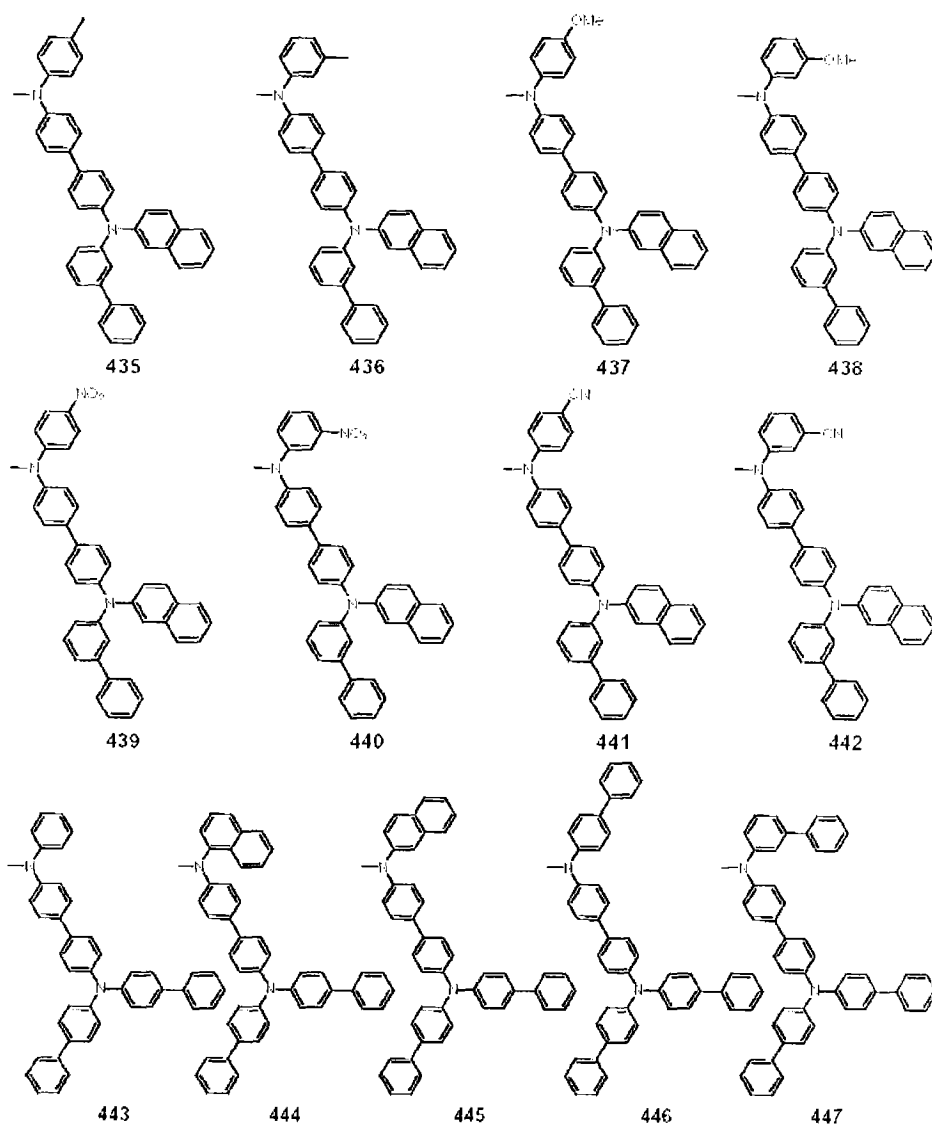
[0077]



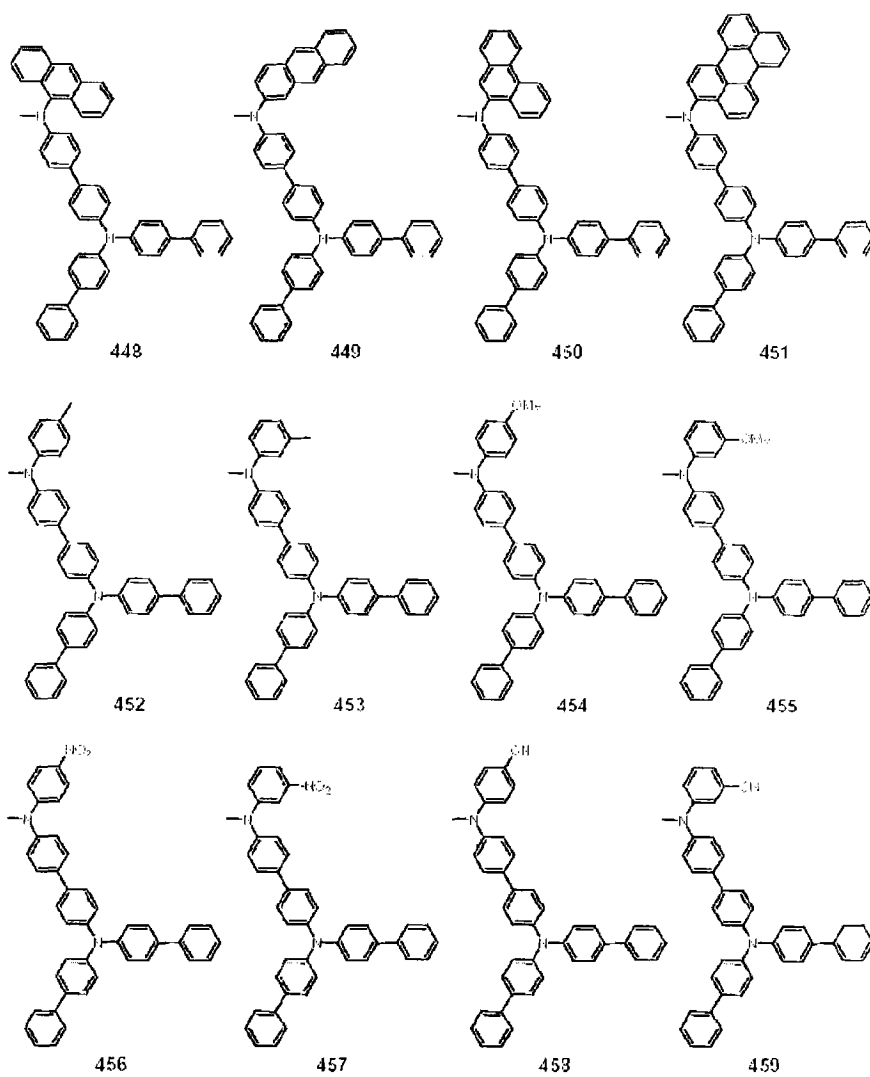
[0078]



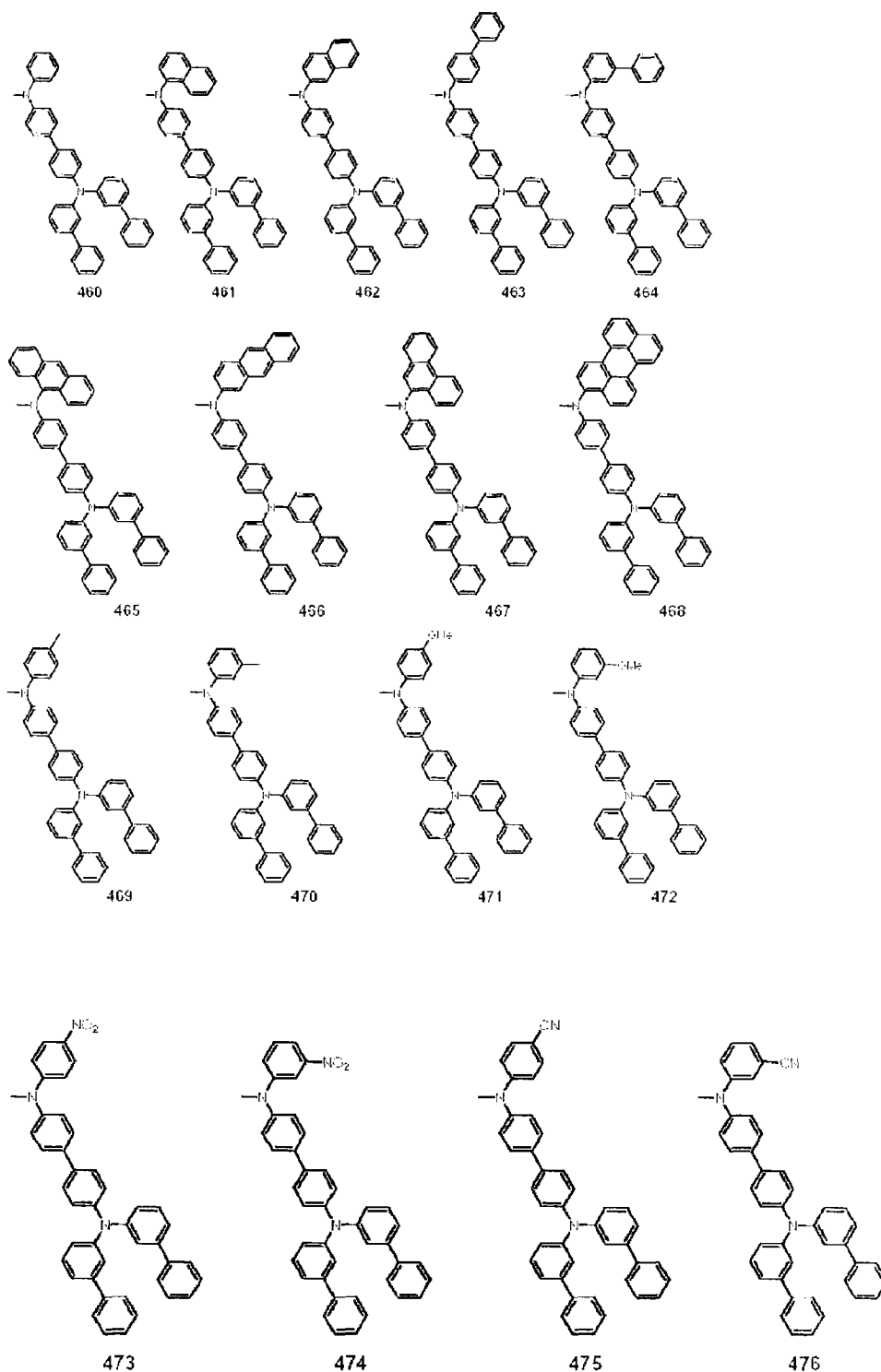
[0079]



[0080]



[0081]



附图说明

[0082] 图1图示了包括基板1、阳极2、发光层3和阴极4的有机发光器件；以及

[0083] 图2图示了包括基板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。

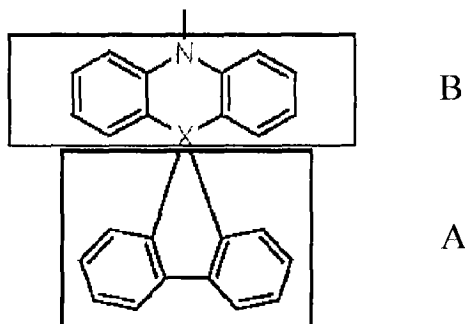
具体实施方式

[0084] 下文,将对本发明进行详细描述。

[0085] 向化学式 1 所示的核心结构,具体为其中茈基与吡啶基和呋唑基的组合键合而形成螺环结构的核心结构,引入多种取代基,从而使化学式 1 表示的化合物具有适用于有机发光器件中使用的有机材料层的特性。这将在下文进行详细的描述。

[0086] 为了说明的方便,可以将化学式 1 表示的化合物的空间核心结构分为如下面的化学式所示的 A 和 B 两部分。

[0087]



[0088] 化学式 1 表示的化合物具有平面 A 与平面 B 在 X 处以直角相交的空间核心结构,并且 X 附近的 A 和 B 部分之间不存在共轭作用。此外,由于有一个氮原子位于平面 B 中的三个芳基中,所以共轭作用限于平面 B 中。

[0089] 所述化合物的共轭长度与能带隙密切相关。具体地说,能带隙随着该化合物共轭长度的增加而降低。如上所述,由于共轭结构限于化学式 1 表示的化合物的核心结构中,所以该核心结构具有较大的能带隙。

[0090] 如上所述,在本发明中,将多种取代基引入具有较大能带隙的核心结构的 R1 ~ R13 位置和 Z1 ~ Z4 位置,以制备具有多种能带隙的化合物。通常,通过向具有较大能带隙的核心结构引入取代基易于控制能带隙,但是通过向具有较小能带隙的核心结构引入取代基难于显著控制能带隙。此外,在本发明中,通过向所述核心结构的 R1 ~ R13 和 Z1 ~ Z4 引入多种取代基可以控制所述化合物的 HOMO 和 LUMO 能级。

[0091] 另外,将多种取代基引入所述核心结构,以制备具有该取代基固有特性的化合物。例如,将在有机发光器件的制备过程中经常应用于空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层材料的取代基引入该核心结构,以制备能够满足各有机材料层需要的物质。特别是,由于化学式 1 表示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 / 或空穴传输材料的能级。在本发明中,根据用于有机发光器件中由化学式 1 表示的化合物中的取代基选择具有适当能级的化合物,从而可以制备具有低启动电压和高发光效率的器件。

[0092] 此外,将多种取代基不对称地引入所述核心结构(A 部分位于该核心结构的一侧),以精确地控制能带隙,改善与有机材料的界面特性,并将所述化合物应用于多种领域。

[0093] 同样,如果将取代基 A 中含有氮的数量设定为 2 或更大(如果 Y1 和 Y2 及 Z1 ~ Z4 为芳香胺杂环化合物,则其含有氮的数量不计算在内),则可以精确地控制 HOMO 和 LUMO 能级以及能带隙,并在另一方面改善与有机材料的界面特性,从而可以将所述化合物应用于多种领域。

[0094] 另外,使用螺环结合(spiro bonding)将多种取代基引入化学式 1 表示的化合物的空间结构以控制有机材料的空间结构,以使有机材料中的 $\pi-\pi$ 相互作用最小化,从而

防止激基缔合物的形成。

[0095] 同时,由于化学式 1 表示的化合物具有较高的玻璃化转变温度 (T_g),所以其具有优异的热稳定性。例如,化学式 3 ~ 256 表示的化合物的玻璃化转变温度为 167°C ,这依然高于常规使用的 NPB 的玻璃化转变温度 ($T_g:96^{\circ}\text{C}$)。热稳定性的提高是向器件提供启动稳定性的重要因素。

[0096] 此外,在有机发光器件的制备过程中,可以通过真空沉积法或溶液涂敷法使用化学式 1 表示的化合物形成有机材料层。与此相关,溶液涂敷法的例证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。

[0097] 例如,化学式 1 表示的化合物对如二甲苯、二氯乙烷或 NMP 的在所述器件的制备过程中使用的极性溶剂具有优异的溶解性,并且能够通过使用溶液的方法很好地形成薄膜,因此可以使用溶液涂敷法制备该器件。

[0098] 在酸催化剂的存在下,加热由锂化的芳基 (lithiated aryl) 与酮基 (ketogroup) 的反应制备的叔醇,以在除去水时形成六角环状结构 (hexagonalcyclic structure),从而制备根据本发明的具有螺环结构的化合物。上述制备该化合物的方法在本领域中是众所周知的,本领域的技术人员在化学式 1 表示的化合物的制备过程中可以改变制备条件。将在下面的制备例中对该制备方法进行详细的描述。

[0099] 在本发明的有机发光器件中,可以使用向化学式 1 表示的化合物引入热固性或可光致交联的官能团的化合物代替化学式 1 表示的化合物。前者化合物具有化学式 1 表示的化合物的基本物理性质,并且可以在该器件的制备过程中使用溶液涂敷法形成薄膜,然后固化以形成有机材料层。

[0100] 美国专利号 2003-0044518 和欧洲专利号 1146574A2 中披露了形成有机材料层的方法,在有机发光器件的制备过程中其包括:向有机材料引入可固化的官能团,使用溶液涂敷法形成有机薄膜,以及使所制得的膜固化。

[0101] 上述文献中指明,如果通过上述方法使用含有热固性或可光致交联的乙烯基或丙烯酰基的材料形成有机材料层以制备有机发光器件,则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。该操作机理可以应用于本发明的化合物。

[0102] 在本发明中,热固性或可光致交联的官能团可以为乙烯基或丙烯酰基。

[0103] 本发明的有机发光器件可以使用已知材料通过已知方法制备,仅可以在有机材料层的至少一层包含本发明的化合物,即化学式 1 表示的化合物的情况下进行修改。

[0104] 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,或可选择性地具有其中两层或更多层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、电子传输层或电子注入层作为有机材料层。然而,该有机发光器件的结构不限于此,但可以包括较少数量的有机材料层。

[0105] 此外,本发明的有机发光器件可以通过,例如,在基板上依次层叠第一电极、有机材料层和第二电极而制备。与此相关,可以使用物理气相沉积 (PVD) 法,如溅射法或电子束蒸发法,但所述方法不限于这些。

[0106] 在下面的制备例和实施例中将制备化学式 1 表示的化合物以及制备使用该化合物的有机发光器件的方法进行详细的描述。然而,提出下面的制备例和实施例以举例说

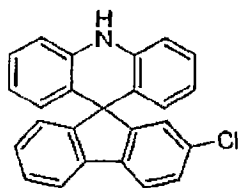
明本发明,而不理解为对本发明的限制。

[0107] 实施方式

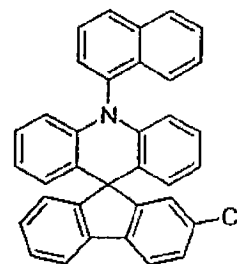
[0108] 根据下面的提出以举例说明本发明但不理解为对本发明的限制的制备例和实施例,可以获得对制备由化学式 1 表示的有机化合物以及制备使用该化合物的有机发光器件的方法的更好的理解。

[0109] 为了制备由化学式 1 表示的化合物,可以使用下面的化学式 a 或 b 表示的化合物作为原材料。

[0110]



[0111] [化学式 a]



[化学式 b]

[0112] 制备例 1:由化学式 a 表示的原材料的制备

[0113] 1) 将 10g 二苯胺 (59mmol) 和 8.04ml 溴甲基甲醚 (88.6mmol) 溶于 100ml 四氢呋喃中之后,向其加入 12.4ml 三乙胺 (88.6mmol)。在氮气氛围中搅拌 5 小时,然后使用蒸馏水萃取有机层。在正己烷/四氢呋喃的比率为 15:1 下对萃取的有机层进行柱分离处理,并对其进行真空干燥,从而制得 12g 叔胺 (收率 90%)。

[0114] 2) 将 1) 中制得的胺化合物 (12.0g, 56.3mmol) 溶于 100ml 纯化的 THF 中,并冷却至 -78°C ,并向其中缓慢地滴加正丁基锂 (2.5M 己烷溶液, 22.5ml, 56.3mmol)。在相同的温度下搅拌 30 分钟,并向其加入 2-氯-9-芴酮化合物 (12.1g, 56.3mmol)。在相同的温度下搅拌 40 分钟之后,将温度升至常温,并再搅拌 3 小时。在氯化铵水溶液中完成所述反应,并用乙醚进行萃取。使用无水硫酸镁从有机材料层中除去水,然后从其中除去有机溶剂。将制得的固体分散在乙醇中,搅拌 1 天,过滤,并进行真空干燥。将中间产物分散在 100ml 乙酸中后,向其加入 10 滴浓硫酸,并回流 4 小时。将制得的固体过滤,用乙醇洗涤,并真空干燥,从而制得 20g 胺 (97% 收率)。MS: $[\text{M}+\text{H}]^{+} = 366$ 。

[0115] 制备例 2:由化学式 b 表示的原材料的制备

[0116] 在氮气氛围中,加热化学式 a 表示的化合物 (8.23g, 22.5mmol)、碘代萘 (11.4g, 45.0mmol)、碳酸钾 (6.22g, 45.0mmol)、碘化铜 (214mg, 1.13mmol) 和二甲苯 (250ml) 过夜。冷却至常温之后,用乙酸乙酯萃取产物,用无水硫酸镁除去水,并在减压下除去该溶剂。使用己烷溶剂使所制得的产物通过硅胶柱以制备化合物,在减压下除去该溶剂,并进行真空干燥,从而制得化学式 b 所示的化合物 (5.2g, 47% 收率)。M: $[\text{M}+\text{H}]^{+} = 493$ 。

[0117] 实施例 1:由化学式 3-256 表示的化合物的制备

[0118] 1) 用以制备由化学式 3-256 表示的化合物的芳基胺 (4-(N,N-二苯氨基)-联苯基-N-苯胺) 的合成:将 4.00g 4-氯联苯基-N,N-二苯胺 (11.2mmol) 和 1.13ml 苯胺 (12.4mmol) 溶于 100ml 甲苯中,向其加入 2.70g 叔丁醇钠 (28.1mmol)、0.13g 双(二亚苄基丙酮)钯(0) (0.23mmol) 和 0.17ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.34mmol),并在氮

气氛中回流 5 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并对有机层进行萃取。以 10 : 1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,从而制得芳基胺连接基团 (3.8g, 收率 81%)。MS : $[M+H]^+ = 413$ 。

[0119] 2) 将 4.369g 化学式 b 表示的化合物 (8.88mmol) 和 4.414g 4-(N, N-二苯氨基)-联苯基-N-苯胺 (10.7mmol) 溶于 120ml 甲苯中,向其加入 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% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.32mmol),并在氮气气氛中回流 2 小时。向该反应溶液加入蒸馏水以完成该反应,并对有机层进行萃取。以 9 : 1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,从而制得化学式 3-256 表示的化合物 (5.2g, 收率 65%)。MS : $[M+H]^+ = 869$ 。

[0120] 实施例 2 :由化学式 3-259 表示的化合物的制备

[0121] 1) 用以制备化学式 3-259 表示的化合物的芳基胺 (4-(N, N-二苯氨基)-联苯基-N-联苯胺) 的制备 :将 8.80g 4-氯联苯基-N, N-二苯胺 (24.7mmol) 和 6.28g 4-氨基联苯 (37.1mmol) 溶于 200ml 甲苯中,向其加入 5.94g 叔丁醇钠 (61.8mmol)、0.43g 双(二亚苄基丙酮)钼(0) (0.74mmol) 和 0.61ml 50wt% 三叔丁基膦的甲苯溶液 (1.24mmol),并在氮气气氛中回流 5 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并对有机层进行萃取。以 10 : 1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,从而制得芳基胺连接基团 (7.0g, 收率 58%)。MS : $[M+H]^+ = 489$ 。

[0122] 2) 将 4.37g 化学式 b 表示的化合物 (8.88mmol) 和 5.23g 4-(N, N-二苯氨基)-联苯基-N-联苯胺 (10.7mmol) 溶于 120ml 甲苯中,向其加入 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% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.32mmol),并在氮气气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并对有机层进行萃取。以 9 : 1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,从而制得化学式 3-259 表示的化合物 (5.4g, 收率 64%)。MS : $[M+H]^+ = 943$ 。

[0123] 实施例 3 :由化学式表示的化合物的制备 3-276

[0124] 1) 用以制备由化学式 3-276 表示的化合物的芳基胺 (4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-N-联苯胺) 的合成 :将 4.08g 4-氯联苯基-N-苯基-N-萘胺 (10.1mmol) 和 2.55g 4-氨基联苯 (15.1mmol) 溶于 100ml 甲苯中,向其加入 2.90g 叔丁醇钠 (30.2mmol)、0.17g 双(二亚苄基丙酮)钼(0) (0.30mmol) 和 0.26ml 50wt% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.53mmol),并在氮气气氛中回流 7 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并对有机层进行萃取。以 10 : 1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离处理,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,从而制得芳基胺连接基团 (3.8g, 收率 70%)。MS : $[M+H]^+ = 539$ 。

[0125] 2) 将 4.369g 化学式 b 表示的化合物 (8.88mmol) 和 5.76g 4-(N-苯基-N-萘氨基)-联苯基-N-联苯胺 (10.7mmol) 溶于 120ml 甲苯中,向其加入 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% 的三叔丁基膦的甲苯溶液 (0.32mmol),并在氮气气氛中回流 2 小时。向该反应溶液中加入蒸馏水以完成该反应,并对有机层进行萃取。以 9 : 1 的比率使用正己烷和四氢呋喃的溶剂进行柱分离处

理,使用石油醚进行搅拌,并进行真空干燥,从而制得化学式 3-276 表示的化合物(4.9g,收率 56%)。MS: $[M+H]^+ = 995$ 。

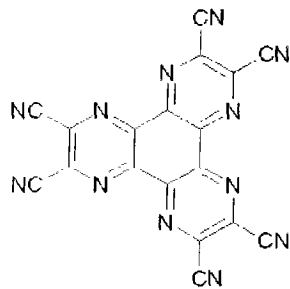
[0126] 实施例 4:有机发光器件的制备

[0127] 将其上施加有以形成薄膜的 $1000 \text{ \AA}$ 厚度的 ITO(氧化铟锡)的玻璃基板(康宁 7059 玻璃)放入其中溶有洗涤剂的蒸馏水中,并使用超声波进行洗涤。与此相关,使用由 Fischer 公司生产的产品作为洗涤剂,并且通过使用由 Millipore 公司制造的过滤器过滤两次而制备蒸馏水。洗涤 ITO 30 分钟之后,用 10 分钟使用蒸馏水进行两次超声波洗涤。完成使用蒸馏水的洗涤之后,使用异丙醇、丙酮和甲醇溶剂进行超声波洗涤,然后进行干燥。接着,将其送入等离子洗涤机。使用氧等离子体对该基板进行干洗 5 分钟,然后将其送入真空蒸发器。

[0128] 在通过上述方法制备的透明 ITO 电极上,通过加热将六腈六氮杂苯并菲(Hexanitride hexaazatriphenylene)(下文,称为“HAT”)真空沉积至 $500 \text{ \AA}$ 的厚度,从而形成包括 ITO 导电层和 N-型有机材料的阳极。

[0129] [HAT]

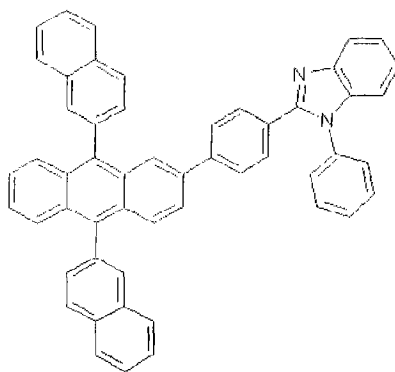
[0130]



[0131] 将化学式 3-256 表示的化合物($400 \text{ \AA}$)真空沉积于其上形成空穴传输层。在该空穴传输层上真空沉积 Alq₃ 至 $300 \text{ \AA}$ 的厚度,从而形成发光层。在该发光层上沉积下面的化学式表示的电子传输层材料至 $200 \text{ \AA}$ 的厚度,从而形成电子传输层。

[0132] 电子传输层材料

[0133]



[0134] 将具有 $12 \text{ \AA}$ 厚度的氟化锂 (LiF) 和具有 $2000 \text{ \AA}$ 厚度的铝依次沉积在该电子传输层上形成阴极。

[0135] 在上述步骤中,将有机材料的沉积速率保持在 $0.3 \sim 0.8 \text{ \AA/sec}$ 之间。此外,在该阴极上,分别以 $0.3 \text{ \AA/sec}$ 和 $1.5 \sim 2.5 \text{ \AA/sec}$ 的速率沉积氟化锂和铝。在沉积过程中,将真空度保持在 $1 \sim 3 \times 10^{-7}$ 之间。

[0136] 所制得的器件在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的正向电流密度下具有 4.54V 的电场, 和具有发光效率为 $1.891\text{lm}/\text{W}$ 的光谱。该器件在上述启动电压下的操作和发光表明, 在空穴注入层与发光层之间形成层的化学式 3-256 表示的化合物起到传输空穴的作用。

[0137] 实施例 5 : 有机发光器件的制备

[0138] 除了用化学式 3-259 表示的化合物代替用作空穴传输层的化学式 3-256 表示的化合物之外, 重复实施例 4 的步骤以制备器件。

[0139] 所制得的器件在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的正向电流密度下具有 4.52V 的电场, 和具有发光效率为 $1.911\text{lm}/\text{W}$ 的光谱。该器件在上述启动电压下的操作和发光表明, 在基板上的薄膜与空穴传输层之间形成层的化学式 3-259 表示的化合物起到传输空穴的作用。

[0140] 实施例 6 : 有机发光器件的制备

[0141] 除了用化学式 3-276 表示的化合物代替用作空穴传输层的化学式 3-256 表示的化合物之外, 重复实施例 4 的步骤以制备器件。

[0142] 所制得的器件在 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 的正向电流密度下具有 4.31V 的电场, 和具有发光效率为 $1.961\text{lm}/\text{W}$ 的光谱。该器件在上述启动电压下的操作和发光表明, 在基板上的薄膜与空穴传输层之间形成层的化学式 3-276 表示的化合物起到传输空穴的作用。

[0143] 工业实用性

[0144] 本发明的化合物可以用作有机材料层的材料, 具体为有机发光器件中的空穴注入和 / 或传输材料, 并且当其用于有机发光器件时, 可以降低该器件的启动电压, 提高其发光效率, 并由于该化合物的热稳定性而提高该器件的寿命。

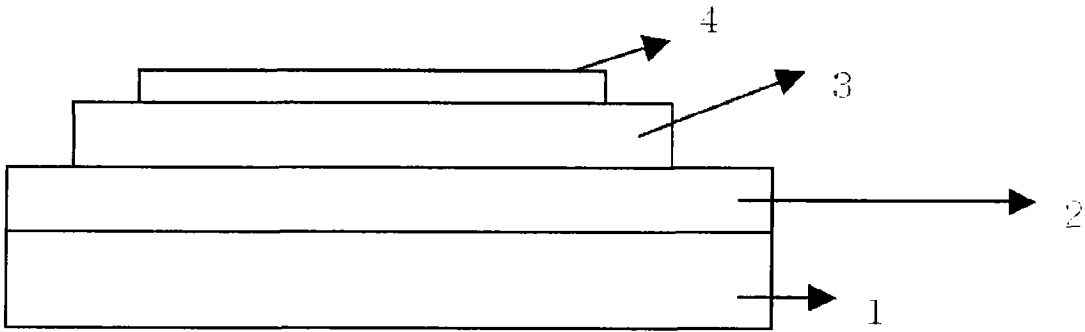


图 1

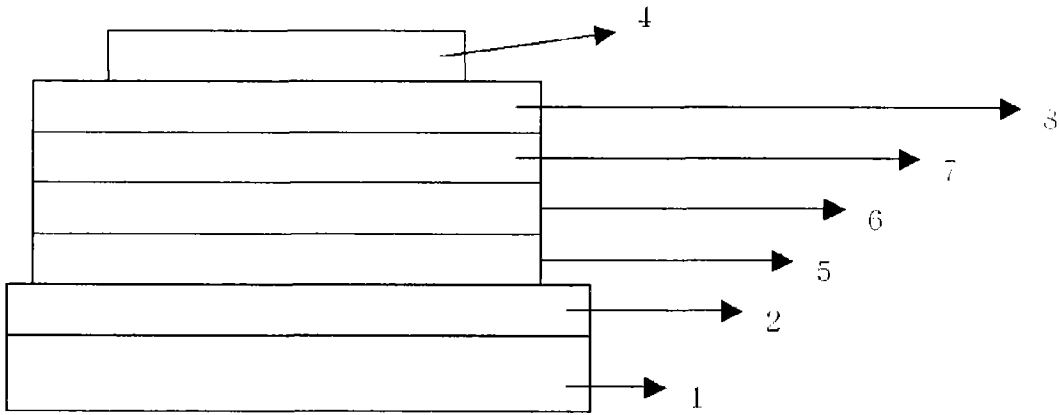


图 2

专利名称(译)	新型化合物以及使用该化合物的有机发光器件(9)		
公开(公告)号	CN101006160B	公开(公告)日	2010-11-17
申请号	CN200580028398.9	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 全相映 尹锡喜 文济民		
发明人	赵昱东 金芝垠 全柄宣 全相映 尹锡喜 文济民		
IPC分类号	H01L51/54 C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 C07D221/20 H05B33/14 H01L51/0039 C09K2211/1029 H01L51/5088 C09K11/06 H01L51/5048 H01L51/006 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	CN101006160A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明披露了一种有机发光器件。所述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，并且该有机材料层的至少一层包含化学式1表示的化合物或者引入热固性或可光致交联的官能团的化学式1表示的化合物。

