



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103597053 B

(45)授权公告日 2016.09.21

(21)申请号 201280029168.4

(22)申请日 2012.06.12

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103597053 A

(43)申请公布日 2014.02.19

(30)优先权数据
10-2011-0056777 2011.06.13 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.12.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2012/004629 2012.06.12

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/173371 KO 2012.12.20

(73)专利权人 株式会社LG化学
地址 韩国首尔

(72)发明人 申昌桓 金公谦 李东勋 张俊起
千民承

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 顾晋伟

(51)Int.Cl.
C09K 11/06(2006.01)
C07D 471/04(2006.01)
C07F 9/28(2006.01)
H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件
CN 101291935 A, 2008.10.22,
KR 20050037337 A, 2005.04.21,
WO 2011010842 A2, 2011.01.27,
WO 2010086089 A1, 2010.08.05,

审查员 周劼聪

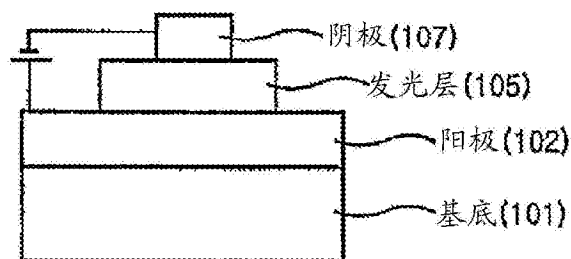
权利要求书4页 说明书19页 附图1页

(54)发明名称

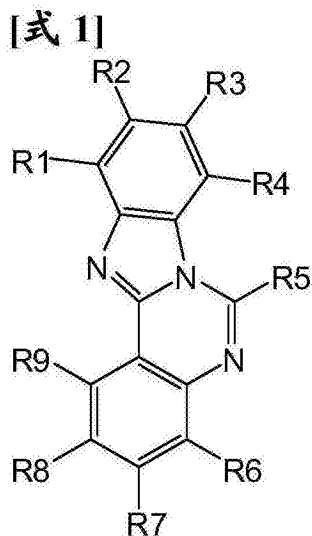
化合物和使用该化合物的有机电子器件

(57)摘要

本发明提供新的化合物和使用该化合物的有机电子器件。本发明的化合物在包括有机发光器件的有机电子器件中可发挥发光材料的作用,例如空穴注入、空穴传输、电子注入和传输等,且本发明的有机电子器件在效率、驱动电压和使用期限方面表现出优异的性能。

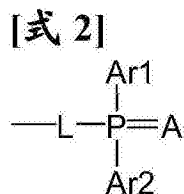


1. 一种由下式1表示的化合物：



其中

R1至R9中的至少一个由下式2表示且其余为氢；氘；具有1至12个碳原子的烷基；取代或未取代的芳基；具有6至40个碳原子的芳基；或取代或未取代的苄基；



L为直连键；具有1至12个碳原子的烷基；具有6至40个碳原子的亚芳基，所述亚芳基未取代或被具有6至40个碳原子的芳基取代；

Ar1和Ar2各自独立地为具有6至40个碳原子的芳基；且

A为0。

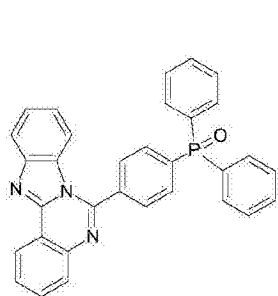
2. 权利要求1的化合物，其中，式1中的R5由式2表示。

3. 权利要求1的化合物，其中，由式1表示的化合物由下式的任一项表示：

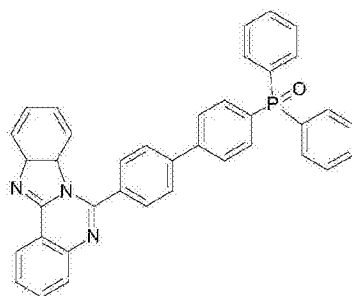
[式 1-1]

[式 1-2]

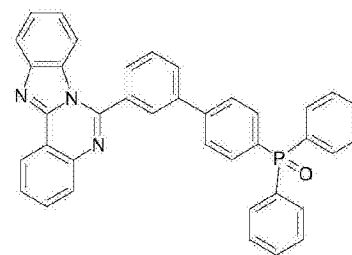
[式 1-3]



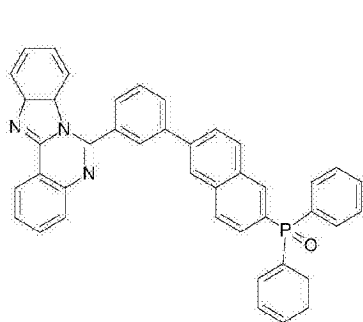
[式 1-4]



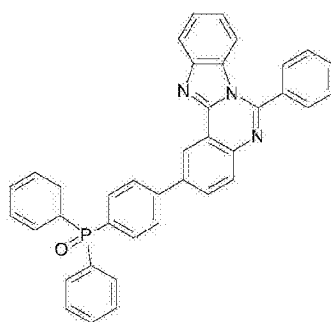
[式 1-5]



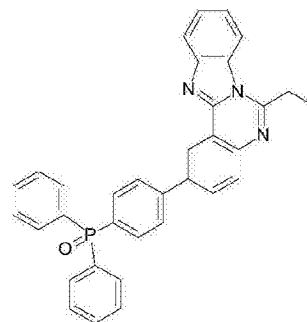
[式 1-6]



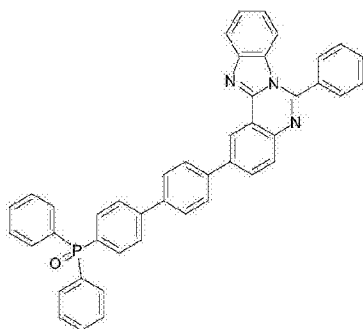
[式 1-7]



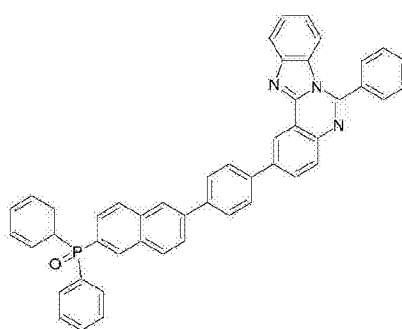
[式 1-8]



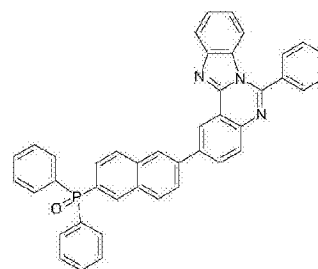
[式 1-9]



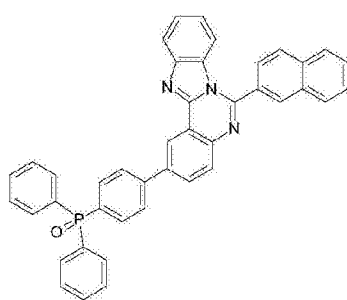
[式 1-10]



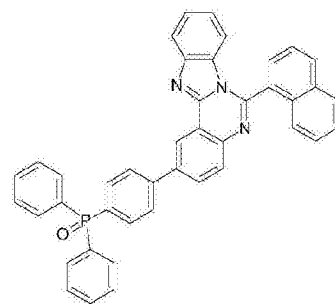
[式 1-11]



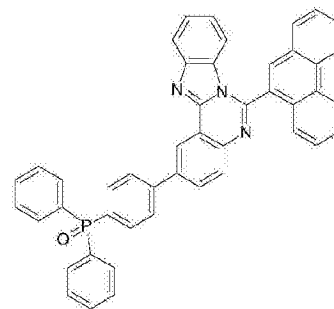
[式 1-12]



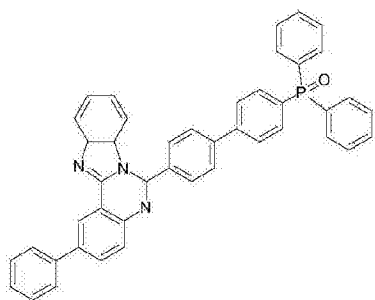
[式 1-13]



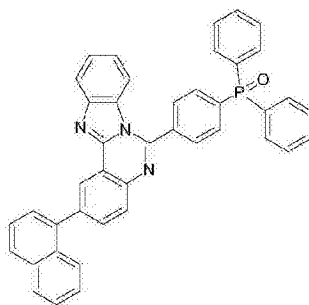
[式 1-14]



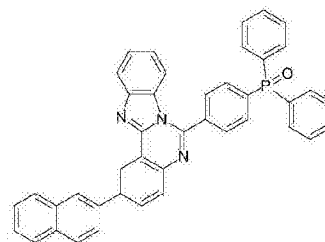
[式 1-15]



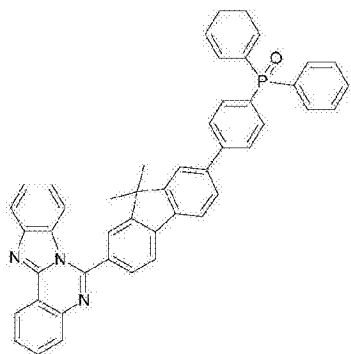
[式 1-16]



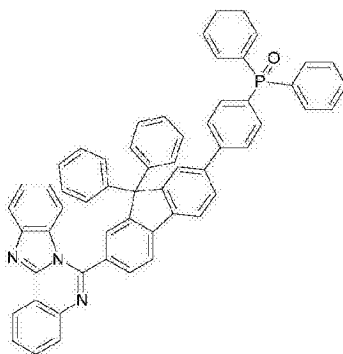
[式 1-17]



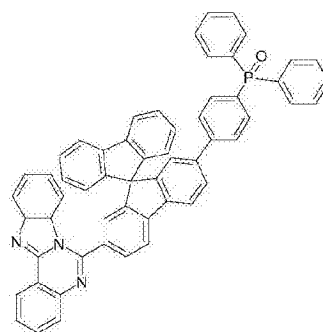
[式 1-18]



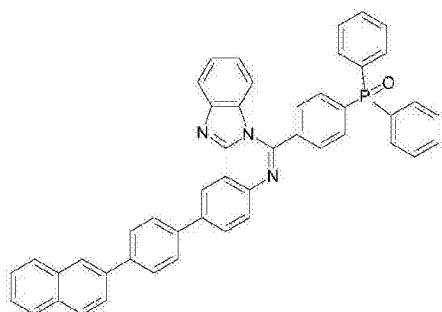
[式 1-19]



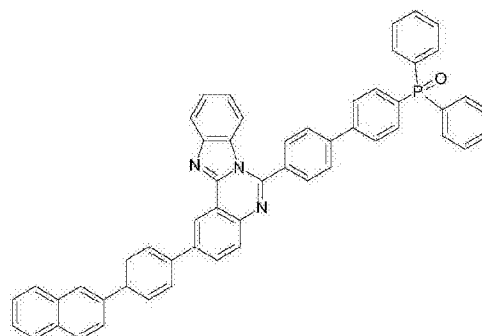
[式 1-20]



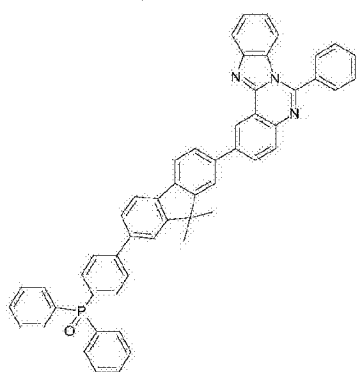
[式 1-21]



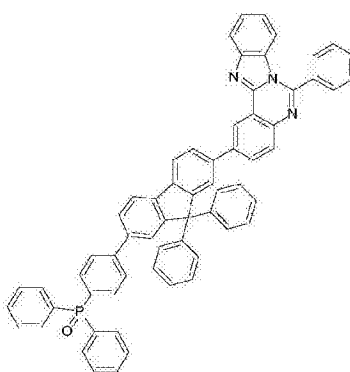
[式 1-22]



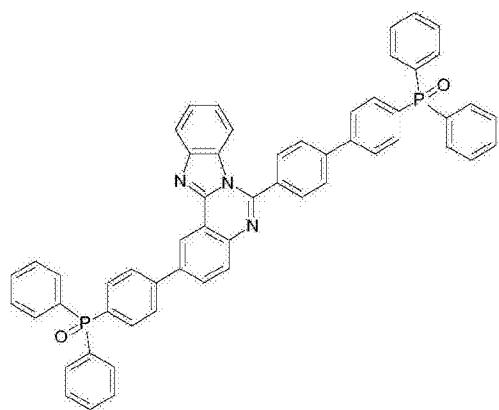
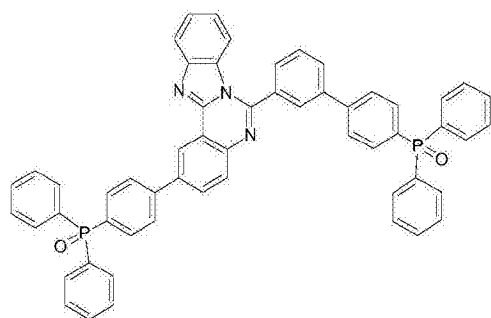
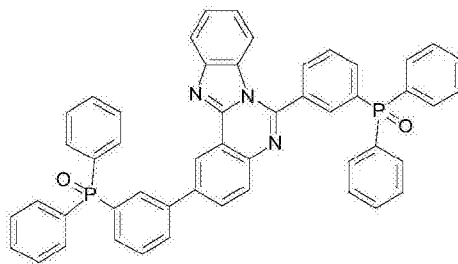
[式 1-23]



[式 1-24]



[式 1-25]

**[式 1-26]**

4. 一种有机电子器件,包括:

第一电极;

第二电极;

和一层或多层置于所述第一电极和所述第二电极之间的有机材料层,

其中,所述有机材料层中的一层或多层包含权利要求1-3中任一项的由式1表示的化合物。

5. 权利要求4的有机电子器件,其中,所述有机材料层包括一层或多层空穴注入层、空穴传输层和同时注入和传输空穴的层,且所述层中的一层或多层包含由式1表示的化合物。

6. 权利要求4的有机电子器件,其中,所述有机材料层包括发光层,且所述发光层包含由式1表示的化合物。

7. 权利要求4的有机电子器件,其中,所述有机材料层包括一层或多层电子传输层、电子注入层和同时传输和注入电子的层,且所述层中的一层或多层包含由式1表示的化合物。

8. 权利要求4的有机电子器件,其中,所述有机电子器件选自有机发光器件、有机太阳能电池、有机光电导体和有机晶体管。

化合物和使用该化合物的有机电子器件

[技术领域]

[0001] 本申请要求2011年6月13日在韩国专利局提交的韩国专利申请第10-2011-0056777号的优先权,其全部公开内容以引用的方式纳入本说明书。

[0002] 本发明涉及新的化合物及使用该化合物的有机电子器件。

[0003] [背景技术]

[0004] 在本说明书中,有机电子器件为使用有机半导体材料的电子器件,并且需要在电极和有机半导体材料之间交换空穴和/或电子。有机电子器件根据运行原理可大致分为以下两类。第一类,一种电子器件,其中激子在有机材料层由从外部光源流入器件的光子形成,所述激子被分离为电子和空穴,且所述电子和空穴分别转移至其他电极并被用作电流源(电压源)。第二类,一种电子器件,其中通过向两个或多个电极施加电压或电流将空穴和/或电子注入有机半导体材料层,与电极形成界面,且该设备通过注入的电子和空穴而运行。

[0005] 有机电子器件的实例包括有机发光器件、有机太阳能电池、有机光导(OPC)鼓、有机晶体管等,且需要电子/空穴注入材料、电子/空穴提取材料、电子/空穴传输材料或发光材料以驱动所有这些器件。下文,将主要详细描述有机发光器件。然而,在有机电子器件中,所有的电子/空穴注入材料、电子/空穴提取材料、电子/空穴传输材料和发光材料均基于相似的原理运行。

[0006] 一般而言,有机发光现象是指通过使用有机材料将电能转化为光能的现象。借助有机发光现象的有机发光器件具有通常包括阳极、阴极和置于其间的有机发料层的结构。本文中,有机材料层通常具有包括不同材料的多层结构,以提高有机发光器件的效率和稳定性,例如,可包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等。在有机发光器件的结构中,如果在两个电极之间施加电压,则空穴从阳极注入有机材料层且电子从阴极注入有机材料层,当注入的空穴和电极彼此相遇时,就会形成激子,且当激子降至基态时就会发出光。已知该有机发光器件具有如下性能:例如自发光性、高亮度、高效率、低驱动电压、宽视角、高对比度、高速响应性等。

[0007] 在有机发光器件中,用作有机材料层的材料根据其功能可分为发光材料和电荷传输材料,例如,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。发光材料的实例包括发蓝光材料、发绿光材料和发红光材料以及需要根据发光颜色来实现更好的天然颜色的发黄光材料和发橙光材料。此外,为了提高颜色纯度以及提高通过能量传递的发光效率,可将主体/掺杂体(host/dopant)体系用作发光材料。原则上,通过使少量能量带宽间隙比主要构成发光层的主体窄且具有优异发光效率的掺杂体与发光层混合,主体中产生的激子被转移至掺杂体以发出具有高效率的光。此时,由于主体的波长移向掺杂体的波长带宽,因此根据所用掺杂体的种类而得到所需波长的光。

[0008] 为了充分展现上述有机发光器件的优异性能,构成器件中的有机材料层的材料,例如空穴注入材料、空穴传送材料、发光材料、电子传输材料、电子注入材料等需要主要由稳定且有效的材料支撑,但用于有机发光器件的稳定且有效的有机材料层材料尚未实现充

分开发。因此,仍存在开发新材料的持续需求。

[发明内容]

[0009] [技术问题]

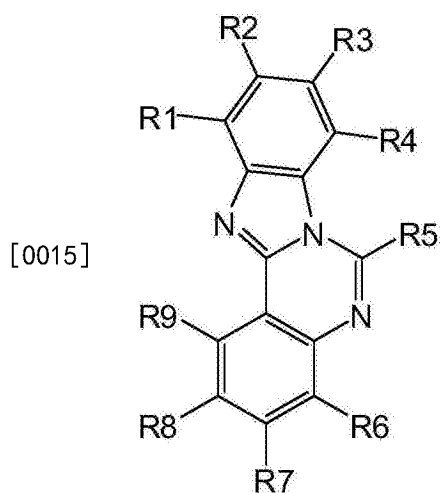
[0010] 本发明的发明人现已发现一种具有新的结构的化合物。此外,发明人还发现以下事实:当通过使用该新的化合物形成有机电子器件的有机材料层时,可获得例如器件效率提高、驱动电压降低、稳定性提高等效果。

[0011] 因此,本发明的目的在于提供一种新的化合物和使用该新的化合物的有机电子器件。

[0012] [技术方案]

[0013] 本发明提供一种由下式1表示的化合物。

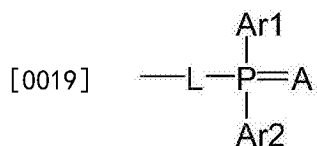
[0014] [式1]



[0016] 其中

[0017] R1至R9中的至少一个由下式2表示且其余为氢;氘;卤素基团;腈基;硝基;羟基;取代或未取代的环烷基;取代或未取代的烷氧基;取代或未取代的芳氧基;取代或未取代的烷基硫基(alkylthioxy group);取代或未取代的芳基硫基;取代或未取代的烷基亚磺酰基(alkylsulfoxy group);取代或未取代的芳基亚磺酰基;取代或未取代的烯基;取代或未取代的甲硅烷基;取代或未取代的硼基;取代或未取代的烷氨基;取代或未取代的芳烷氨基;取代或未取代的芳氨基;取代或未取代的杂芳氨基;取代或未取代的芳基;取代或未取代的苄基;取代或未取代的呋唑基;或取代或未取代的含一个或多个N、O和S原子的杂环基;且

[0018] [式2]



[0020] L为直连键(direct bond);取代或未取代的亚芳基;或取代或未取代的含一个或多个N、O和S原子的亚杂芳基,

[0021] Ar1和Ar2各自独立地为取代或未取代的芳基;或取代或未取代的含一个或多个N、O和S原子的杂环基,

[0022] A为O、S或Se。

[0023] 此外,本发明提供一种有机电子器件,其包括第一电极、第二电极和一层或多层置于所述第一电极和第二电极之间的有机材料层,其中所述一层或多层有机材料层包含由式1表示的化合物。

[0024] [有益效果]

[0025] 本发明的新的化合物可通过引入多种取代基等而用作包括有机发光器件的有机电子器件的有机材料层的材料。使用由本发明的式1表示的化合物作为有机材料层的材料的包括有机发光器件的有机电子器件在效率、驱动电压、寿命等方面表现出优异的性能。

[附图说明]

[0026] 图1示出有机发光器件的一种结构,其中,阳极102、发光层105和阴极107依次堆叠在基底101上。

[0027] 图2示出有机发光器件的一种结构,其中,阳极102、空穴注入/空穴传输和发光层105、电子传输层106和阴极107依次堆叠在基底101上。

[0028] 图3示出有机发光器件的一种结构,其中,基底101、阳极102、空穴注入层103、空穴传输和发光层105、电子传输层106和阴极107依次堆叠。

[0029] 图4示出有机发光器件的一种结构,其中,基底101、阳极102、空穴注入层103、空穴传输层104、电子传输和发光层105和阴极107依次堆叠。

[0030] [最佳实施方式]

[0031] 下文,将更详细地描述本发明。

[0032] 本发明的新的化合物由式1表示。

[0033] 在式1中,R5可由式2表示,但不限于此。

[0034] 在本发明的化合物中,式1中的取代基将更详细地描述如下。

[0035] 烷基可为直链或支链的,且不具体限定其碳原子的个数,但优选1至12个。其具体实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基等,但不限于此。

[0036] 烯基可为直链或支链的,且不具体限定其碳原子的个数,但优选2至12个。其具体实例包括与芳基相连的烯基例如均二苯乙烯基(stylybenyl)、苯乙烯基(styrenyl)等,但不限于此。

[0037] 炔基可为直链或支链的,且不具体限定其碳原子的个数,但优选2至12个。其具体实例包括乙炔基、丙炔基等,但不限于此。

[0038] 环烷基优选为具有3至12个碳原子的基团,其不产生空间位阻。其具体实例包括环戊基、环己基等,但不限于此。

[0039] 环烯基优选具有3至12个碳原子,且其更具体的实例包括在五元环或六元环中具有亚乙烯基的环状化合物等,但不限于此。

[0040] 烷氧基优选具有1至12个碳原子,且其更具体的实例包括甲氧基、乙氧基、异丙氧基等,但不限于此。

[0041] 芳氧基优选具有6至20个碳原子,且其更具体的实例包括苯氧基、环己氧基、萘氧基、联苯氧基等,但不限于此。

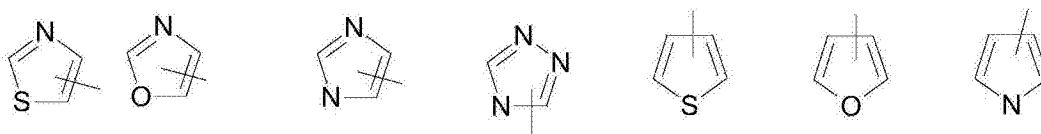
[0042] 烷氨基优选具有1至30个碳原子,且其更具体实例包括甲氨基、二甲氨基、乙氨基、

二乙氨基等,但不限于此。

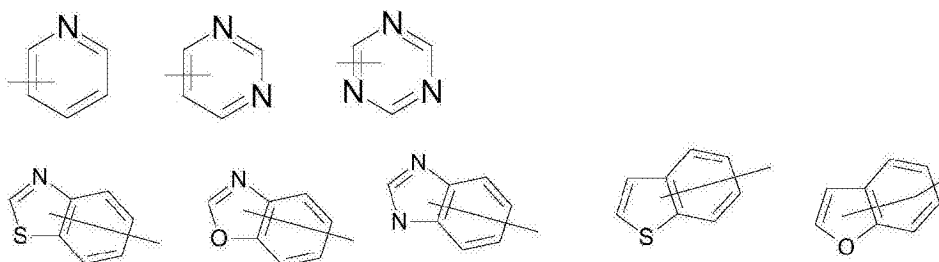
[0043] 芳氨基优选具有5至30个碳原子,且其更具体的实例包括苯基氨基、萘基氨基、联苯基氨基、蒽基氨基、3-甲基-苯基氨基、4-甲基-萘基氨基、2-甲基-联苯基氨基、9-甲基-蒽基氨基、二苯基氨基、苯基萘基氨基、二甲苯基氨基、苯基甲苯基氨基、三苯基氨基等,但不限于此。

[0044] 芳基可为单环或多环的,且不具体限定其碳原子的个数,但优选6至40个。单环芳基的实例包括苯基、联苯基、三联苯基(terphenyl)、茈基等,且多环芳基的实例包括萘基、蒽基、菲基、芘基、花基、**蒽**基、茈基等,但不限于此。

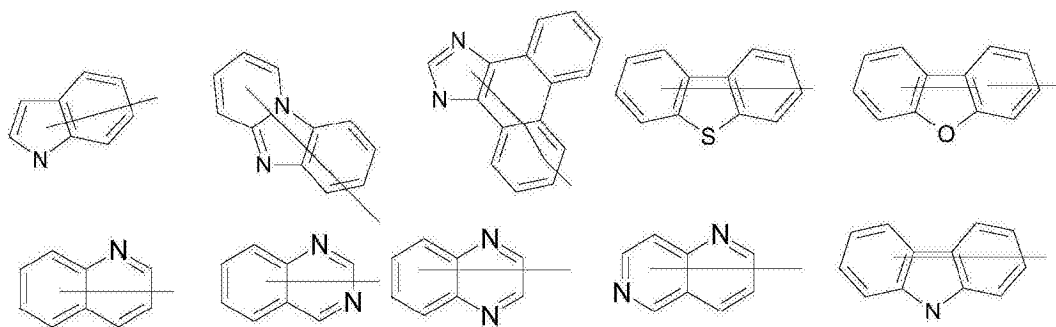
[0045] 杂芳基为包含O、N、S或P作为杂原子的环基,且不具体限定碳原子的个数,但优选3至30个。杂环基团的实例包括呋唑基、噻吩基、咪唑基、吡咯基、咪唑基、噻唑基、噁唑基、噁二唑基、三唑基、吡啶基、哒嗪基、喹啉基、异喹啉基、吡啶基等,且优选具有以下结构式的化合物,但不限于此。



[0046]



[0047]



[0048] 卤素基团的实例包括氟、氯、溴、碘等,但不限于此。

[0049] 亚芳基的具体实例包括亚苯基、亚联苯基、亚萘基、亚联萘基、亚蒽基、亚茈基、亚**蒽**基(chrysenylene)、亚菲基等,但不限于此。

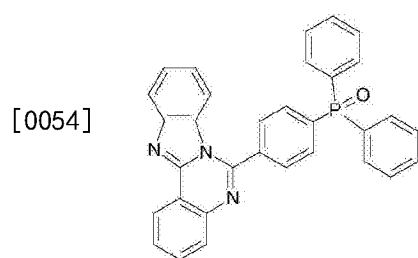
[0050] 杂环烷基的实例包括含杂原子例如N、S或O的环状基团。

[0051] 此外,如本文所使用的,术语“取代或未取代”意指基团被一个或多个取代基取代,所述取代基选自氘、卤素、烷基、烯基、烷氧基、甲硅烷基、芳基烯基、芳基、杂芳基、呋唑基、芳基氨基、被芳基取代或未被取代的茈基、以及腈基,或者不具有取代基。

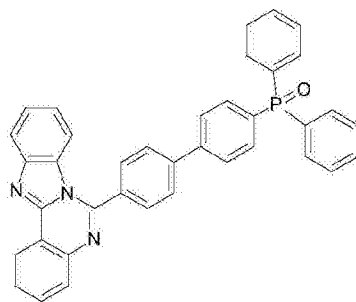
[0052] 式1中的R1至R9、L、Ar1、Ar2和A可被其他取代基进一步取代,所述其他取代基的实例包括卤素基团、烷基、烯基、烷氧基、甲硅烷基、芳基烯基、芳基、杂芳基、呋唑基、芳基氨基、被芳基取代或未被取代的茈基、腈基等,但不限于此。

[0053] 式1所表示的化合物的优选的具体实例包括以下化合物,但不限于此。

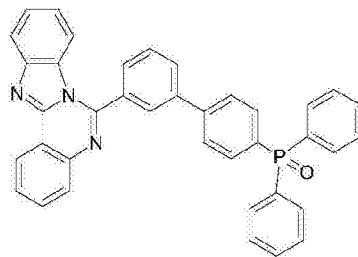
[式 1-1]



[式 1-2]



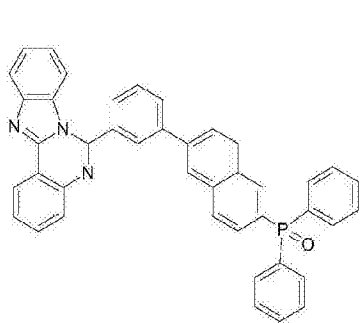
[式 1-3]



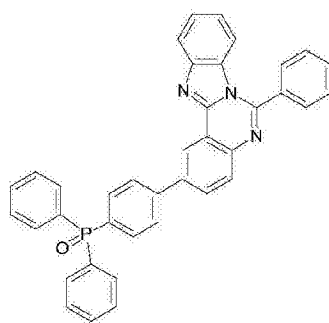
[式 1-4]

[式 1-5]

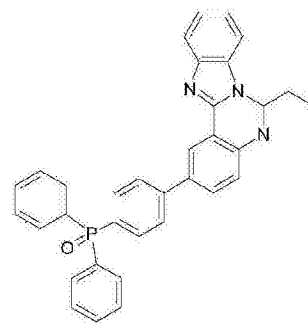
[式 1-6]



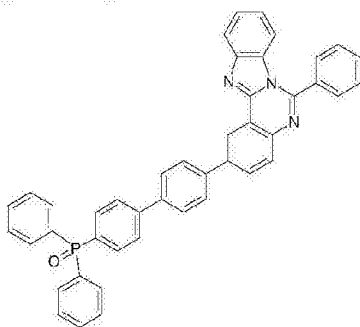
[式 1-7]



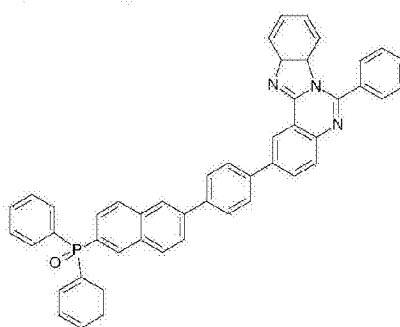
[式 1-8]



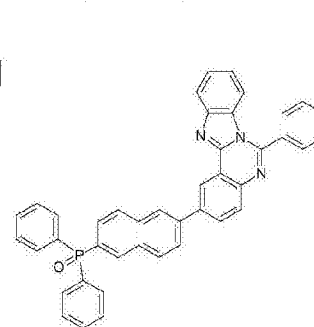
[式 1-9]



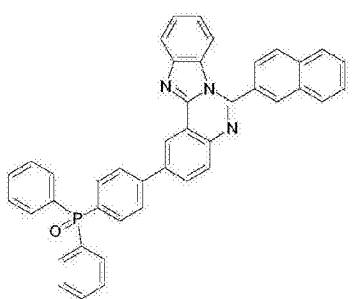
[0055] [式 1-10]



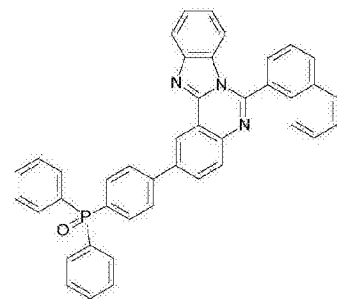
[式 1-11]



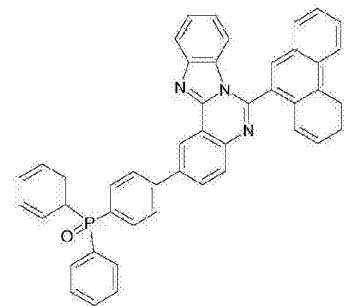
[式 1-12]



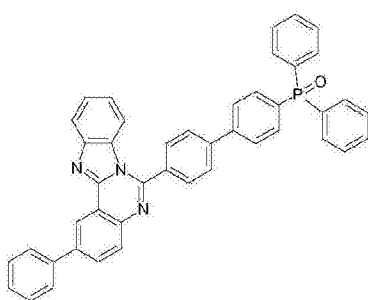
[式 1-13]



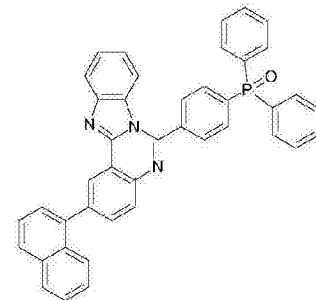
[式 1-14]



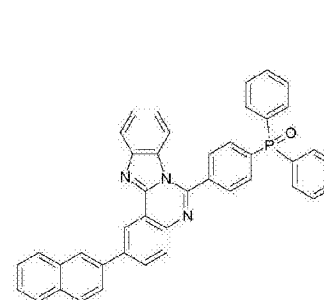
[式 1-15]



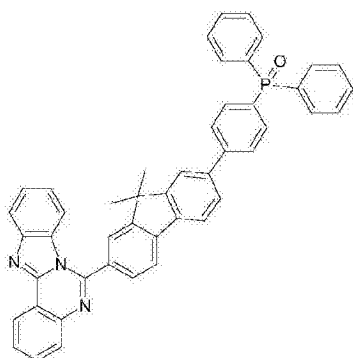
[式 1-16]



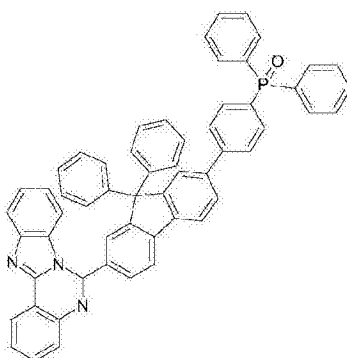
[式 1-17]



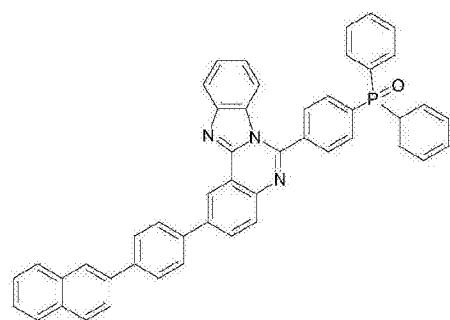
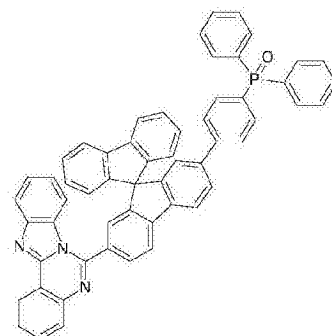
[式 1-18]



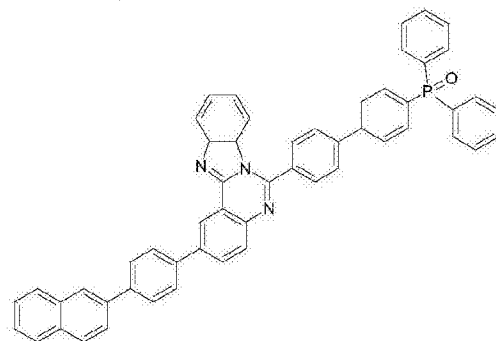
[式 1-19]



[式 1-20]



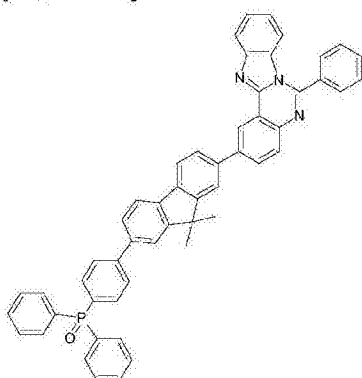
[式 1-21]



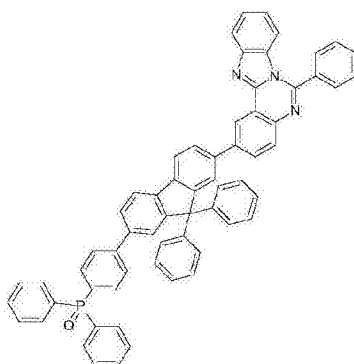
[式 1-22]

[式 1-23]

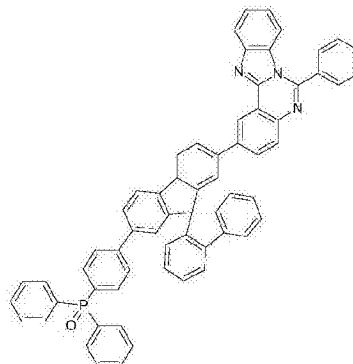
[0056]



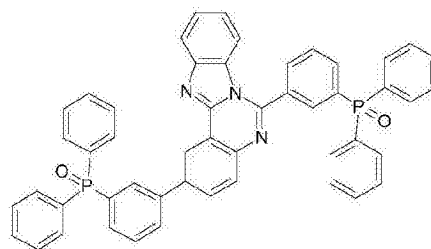
[式 1-24]



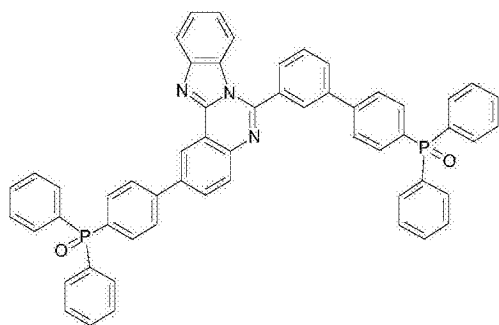
[式 1-25]



[式 1-26]



[0057]



[0058] 下文,将描述由式1表示的化合物的制备方法。

[0059] 由式1表示的化合物可通过使用本领域已知的常规方法制备,例如使用缩合反应和Suzuki偶联反应等制备。

[0060] 通过向所述式所表示的核心结构引入多种取代基,由式1表示的化合物可具有适于用作有机发光器件中使用的有机材料层的特性。由式1表示的化合物可表现出用在有机发光器件的任一层中的特性,但特别是可表现出以下特性。

[0061] 引入取代或未取代的芳基氨基的化合物适于作为发光层及空穴注入和空穴传输层的材料,并且引入含N的杂环基的化合物适于作为电子注入层、电子传输层及空穴阻挡层的材料。

[0062] 化合物的共轭长度与能带间隙密切相关。具体而言,能带间隙随着化合物共轭长度的增加而减小。如上所述,由式1所表示的化合物的核心部分包含有限的共轭,并因此具有小能带间隙至大能带间隙的特性。

[0063] 此外,具有所引入的取代基团的固有特性的化合物可通过将多种取代基引入上述核心结构而合成。例如,在有机发光器件的制造过程中所用的空穴注入层材料和空穴传输层材料具有足以沿着HOMO传输空穴的能级,并且可成为能够具有足以阻止电子从发光层沿着LUMO流动的运动的能级的化合物。特别地,本发明化合物的核心结构表现出对电子的稳定性能,因此,有助于提高器件使用期限。可制备通过引入取代基而制成以用于发光层和电子传输层的衍生物,从而使各种基于芳基胺的掺杂体、基于芳基的掺杂体以及含有金属的掺杂体等具有合适的能带间隙。

[0064] 此外,通过向核心结构引入多种取代基,可精确控制能带间隙,并改善有机材料之间的界面处的性能,由此使所述材料可用于各个领域。

[0065] 同时,由式1表示的化合物具有高的玻璃化转变温度(T_g),故其具有优异的热稳定性。热稳定性的提高是向一个器件提供驱动稳定性的重要因素。

[0066] 此外,本发明的有机电子器件为包括第一电极、第二电极和一层或多层置于所述第一电极和第二电极之间的有机材料层的有机电子器件,并且所述一层或多层有机材料层包含由式1表示的化合物。

[0067] 本发明的有机电子器件可通过有机电子器件和材料的常规制造方法制造,不同之处在于,一层或多层有机材料层通过使用上述化合物形成。

[0068] 式1的化合物可在有机电子器件的制造过程中通过使用真空沉积法以及溶液涂布法而形成有机材料层。本文中,溶液涂布法意指旋涂法、浸涂法、喷墨印刷法、丝网印刷法、喷雾法、辊涂法等,但不限于此。

[0069] 本发明的有机电子器件的有机材料层可由单层结构组成,还可由多层结构组成,

在多层结构中,堆叠两层或多层有机材料层。例如,本发明的有机电子器件可具有如下结构:包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等作为有机材料层。然而,有机电子器件的结构不限于此,且可包括更少层数的有机材料层。

[0070] 因此,在本发明的有机电子器件中,有机材料层可包括一层或多层空穴注入层、空穴传输层、以及一层同时注入和传输空穴的层以及一层或多层可包括由式1表示的化合物的层。

[0071] 此外,有机材料层可包括一层发光层,且所述发光层可包含由式1表示的化合物。

[0072] 此外,有机材料层可包括一层或多层电子传输层、电子注入层和一层同时传输和注入电子的层以及一层或多层可包括由式1表示的化合物的层。

[0073] 在具有多层结构的有机材料层中,式1的化合物可包含在发光层、同时注入/传输空穴且发光的层、同时传输空穴且发光的层或同时传输电子且发光的层中。

[0074] 例如,本发明的有机发光器件的结构具有如图1至4中所示的结构相同的结构,但不限于此。

[0075] 图1示出有机发光器件的一种结构,其中,阳极102、发光层105和阴极107依次堆叠在基底101上。在所述结构中,式1的化合物可包含在发光层105中。

[0076] 图2示出有机发光器件的一种结构,其中,阳极102、空穴注入/空穴传输和发光层105、电子传输层106和阴极107依次堆叠在基底101上。在所述结构中,式1的化合物可包含在空穴注入/空穴传输和发光层105中。

[0077] 图3示出有机发光器件的一种结构,其中,基底101、阳极102、空穴注入层103、空穴传输和发光层105、电子传输层106和阴极107依次堆叠。在所述结构中,式1的化合物可包含在空穴传输和发光层105中。

[0078] 图4示出有机发光器件的一种结构,其中,基底101、阳极102、空穴注入层103、空穴传输层104、电子传输和发光层105和阴极107依次堆叠。在所述结构中,式1的化合物可包含在电子传输和发光层105中。

[0079] 在本发明的有机电子器件中,由式1表示的化合物更优选地包含在电子传输层、同时传输和注入电子的层或发光层中。

[0080] 例如,本发明的有机发光器件可通过以下方式制造:通过物理气相沉积(PVD)法例如溅射法或电子束蒸发法使具有导电性的金属或金属氧化物或其合金沉积在基底上形成阳极,在基底上形成包括空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层,然后将可用作阴极的材料沉积于其上。除了这些方法外,有机发光器件可通过使阴极材料、有机材料层和阳极材料依次沉积在基底上而制造。

[0081] 有机材料层可为多层结构,所述多层结构包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层等,还可为单层结构,但不限于此。此外,具有更少层数的有机材料层可使用多种聚合物材料通过除沉积法外的溶剂法例如旋涂法、浸涂法、刮涂法、丝网印刷法、喷墨印刷法、热转移法等制备。

[0082] 对于阳极材料,优选通常使用具有高功函的材料,以促使空穴注入有机材料层。可用于本发明的阳极材料的具体实例包括金属,例如钪、铬、铜、锌和金或其合金;金属氧化物,例如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO);金属和氧化物的结合物,例如ZnO:Al或SnO₂:Sb;以及导电聚合物,例如聚(3-甲基化合物)、聚[3,4-(亚乙基-1,2-二氧

基)化合物](PEDT)、聚吡咯、聚苯胺等,但不限于此。

[0083] 对于阴极材料,优选通常使用具有低功函的材料,以促使电子注入有机材料层。阴极材料的具体实例包括金属,例如镁、钙、钠、钾、钛、锆、铪、锂、钽、铝、银、锡和铅,或其合金;多层结构材料例如LiF/Al或LiO₂/Al等,但不限于此。

[0084] 空穴注入材料为在低电压下促使来自阳极的空穴注入的材料。空穴注入材料的最高占有分子轨道(HOMO)优选介于阳极材料的功函和周围有机材料层的HOMO之间。空穴注入材料的具体实例包括金属卟啉、低聚噻吩、基于芳胺的有机材料、基于六腈六氮杂苯并菲(hexanitride hexaazatriphenylene)的有机材料、基于喹吡啉酮的有机材料、基于茈的有机材料、蒽醌、以及基于聚苯胺的导电聚合物和基于聚化合物的导电聚合物等,但不限于此。

[0085] 空穴传输材料合适地为空穴迁移率高的材料,其可接收来自阳极或空穴注入层的空穴并将其传输至发光层。其具体的实例包括基于芳胺的有机材料、导电聚合物、具有共轭部分和非共轭部分的嵌段共聚物等,但不限于此。

[0086] 发光材料为通过接收和重组分别来自空穴传输层的空穴和来自电子传输层电子而能够在可见光区发光的材料,且优选对荧光和磷光具有高量子效率的材料。其具体的实例包括8-羟基-喹啉铝络合物(Alq₃);基于咔唑的化合物;二聚苯乙烯化合物;BA1q;10-羟基苯并喹啉-金属化合物;基于苯并噻唑的化合物、基于苯并噻唑的化合物和基于苯并咪唑的化合物;基于聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)的聚合物;螺环化合物;聚芴、红荧烯(rubrene)等,但不限于此。

[0087] 电子传输材料合适地为电子迁移率高的材料,其可接收来自阴极的电子并将其传输至发光层。其具体的实例包括8-羟基喹啉的Al络合物、包含Alq₃的络合物、有机基团化合物、羟基黄酮金属络合物等,但不限于此。

[0088] 本发明的有机发光器件根据所使用的材料可为顶发光型、底发光型或双侧发光型。

[0089] 本发明的化合物可以与应用于有机发光器件的原理类似的原理运行,甚至在包括有机太阳能电池、有机光电导体和有机晶体管等的有机电子器件中运行。

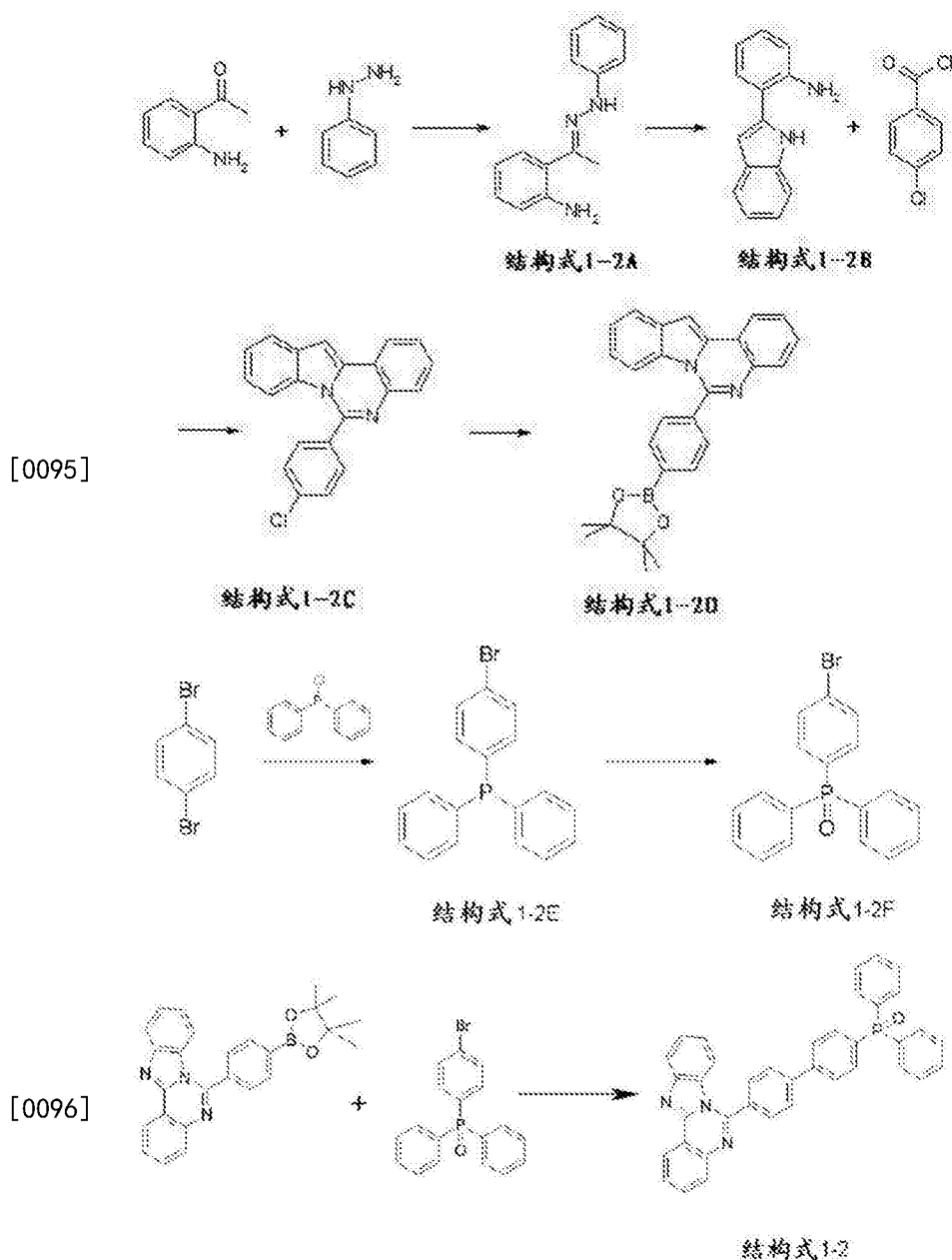
[0090] 因此,所述有机电子器件可选自有机发光器件、有机磷光器件、有机太阳能电池、有机光电导体(OPC)和有机晶体管。

[0091] [最佳实施方式]

[0092] 下文,提供优选的实施例以更好地理解本发明。但是,以下实施例仅用于解释目的,本发明的保护范围不以任何方式限于此。

[0093] <实施例>

[0094] <制备实施例1>制备由式1-2表示的化合物



[0097] 制备结构式1-2A

[0098] 将2'-氨基苯乙酮(9.6mL,80mmol)和苯肼(15g,103.7mmol)投入乙醇(100mL)和冰乙酸(30mL)中并将混合物边搅拌边加热5小时。将混合物冷却至常温,过滤制得的固体并用乙醇(30mL)洗涤,然后真空干燥以得到结构式1-2A(14g,收率83%)。

[0099] MS:[M+H]⁺=226

[0100] 制备结构式1-2B

[0101] 将五氧化二磷(8.4g,58.7mmol)投入甲烷磺酸(100mL)中并将混合物在80℃下搅拌至五氧化二磷完全溶解。将结构式1-2A(6.3g,28mmol)缓慢加入其中,然后将混合物在90℃下搅拌3小时并冷却至常温。将反应溶液在0℃下投入氢氧化钠水溶液中,将混合物搅拌10分钟,然后过滤制得的固体。固体用蒸馏水洗涤并真空干燥以得到结构式1-2B(4g,收率69%)。

[0102] MS:[M+H]⁺=209

[0103] 制备结构式1-2C

[0104] 将结构式1-2B(4g, 19.2mmol)和4-氯苯甲酰氯(2.4mL, 19.2mmol)投入对甲苯磺酸(50mL)中并将混合物边搅拌边加热5小时。将混合物冷却至50℃, 然后将2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌(DDQ)(4.8g, 21.1mmol)缓慢加入其中。将混合物边搅拌边加热2小时, 然后冷却至常温, 并将碳酸钾水溶液缓慢加入其中。将混合物搅拌30min, 移除水层, 过滤得到的固体。经过滤的固体在三氯甲烷中重结晶以得到结构式1-2C(5g, 79%)。

[0105] MS: [M+H]⁺=328

[0106] 制备结构式1-2D

[0107] 将结构式1-2C(13g, 40mmol)、联硼酸频那醇酯(bis(pinacolato)diboron)(12g, 47mmol)和乙酸钾(12g, 118mmol)溶于二氧六环(150mL)中, 将混合物加热至50℃, 将Pd(DBA)₂(0.23g, 0.4mmol)和P(Cy)₃(0.22g, 0.8mmol)加入其中, 并将得到的混合物边搅拌边加热12小时。将反应溶液冷却至室温, 将蒸馏水(100mL)加入其中, 并用二氯甲烷(100mL×3)萃取混合物。将有机层浓缩并用乙醇重结晶以得到结构式1-2D(14g, 收率90%)。

[0108] MS: [M+H]⁺=420

[0109] 制备结构式1-2E

[0110] 将二溴苯(20g, 85mmol)溶于四氢呋喃(100mL)中, 然后将混合物冷却至78℃。将n-BuLi(2.5M, 37mL, 93mmol)缓慢滴入其中, 然后将得到的混合物搅拌30分钟。将氯代二苯基膦(17g, 76mmol)缓慢滴入其中, 将混合物搅拌3小时并加热至常温, 然后将水(100mL)加入其中并以四氢呋喃萃取得到的混合物。将有机层浓缩并用己烷重结晶以得到结构式1-2E(20g, 收率70%)。

[0111] MS: [M+H]⁺=342

[0112] 制备结构式1-2F

[0113] 将结构式1-2E(20g, 58mmol)溶于三氯甲烷(200mL)中, 将过氧化氢溶液(20mL)加入其中, 然后将得到的混合物搅拌12小时。向其中加入MgSO₄并搅拌混合物以除去水, 对得到的混合物进行过滤、浓缩并以己烷重结晶以得到结构式1-2F(18g, 收率85%)。

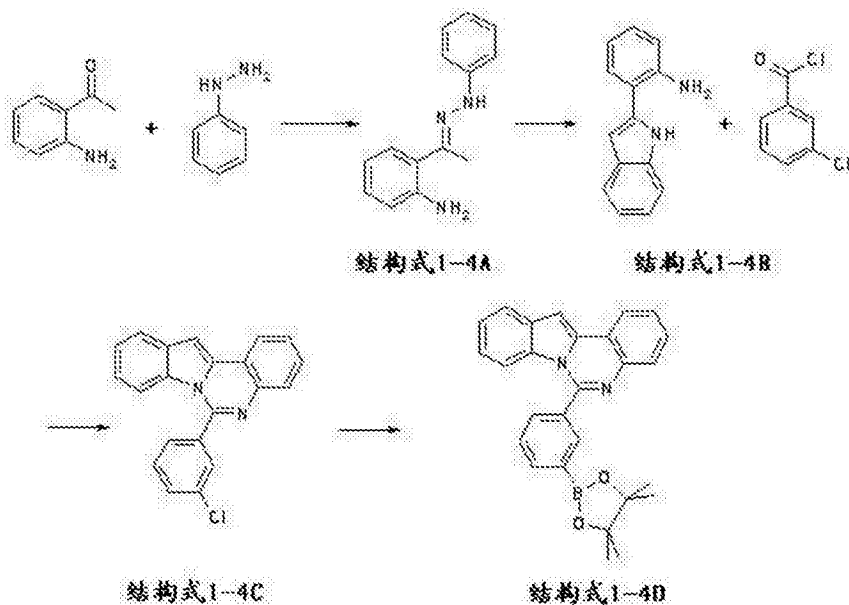
[0114] MS: [M+H]⁺=358

[0115] 制备式1-2

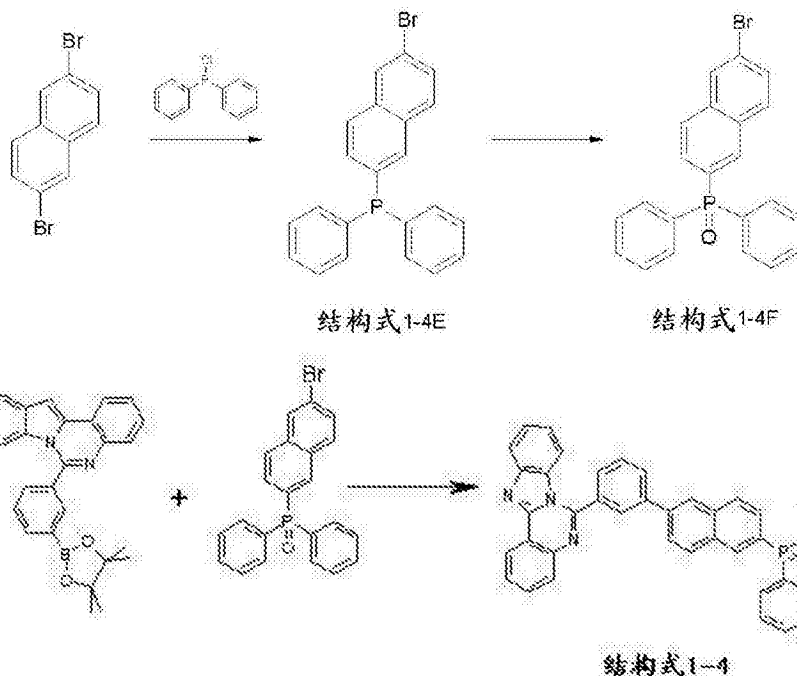
[0116] 将结构式1-2D(9.4g, 22.4mmol)和结构式1-2F(8g, 22.4mmol)加热至完全溶于四氢呋喃(200mL)中, 然后将100mL 2M的碳酸钾水溶液加入所述溶液中, 向其中加入Pd(PPh₃)₄(0.26g, 0.22mmol), 并将混合物搅拌12小时。将混合物冷却至常温, 移除水层, 并过滤制得的固体。经过滤的固体用四氢呋喃和丙酮重结晶以得到式1-2(8g, 收率62%)。

[0117] MS: [M+H]⁺=572

[0118] <制备实施例2>制备由式1-4表示的化合物



[0119]



[0120] 制备结构式1-4C

[0121] 结构式1-4C以与结构式1-2C的制备方法相同的方式得到,不同之处在于,用3-氯苯甲酰氯代替4-氯苯甲酰氯。

[0122] MS:[M+H]⁺=328

[0123] 制备结构式1-4D

[0124] 结构式1-4D以与结构式1-2D的制备方法相同的方式得到,不同之处在于,用结构式1-4C代替结构式1-2C。

[0125] MS:[M+H]⁺=420

[0126] 制备结构式1-4E

[0127] 结构式1-4E以与结构式1-2E的制备方法相同的方式得到,不同之处在于,用2,6-二溴萘代替1,4-二溴苯。

[0128] MS: $[M+H]^+ = 392$

[0129] 制备结构式1-4F

[0130] 结构式1-4F以与结构式1-2F的制备方法相同的方式得到,不同之处在于,用结构式1-4E代替结构式1-2E。

[0131] MS: $[M+H]^+ = 408$

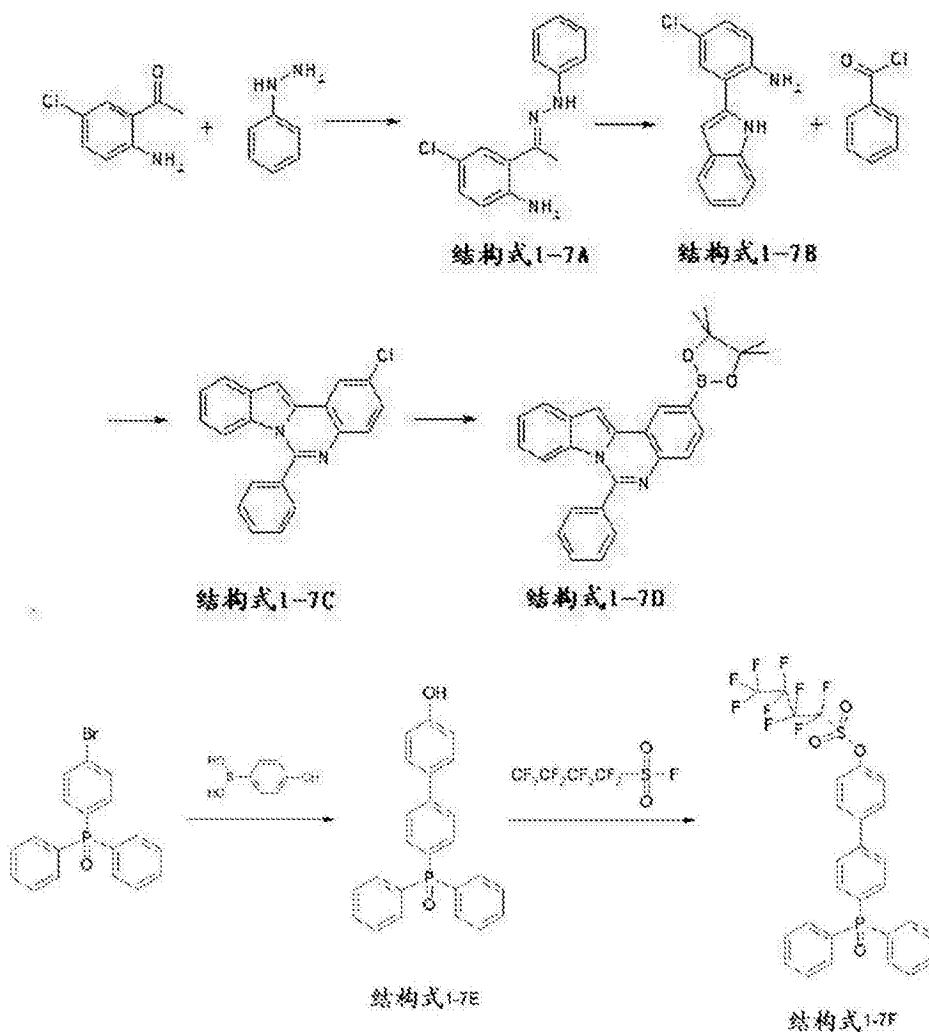
[0132] 制备式1-4

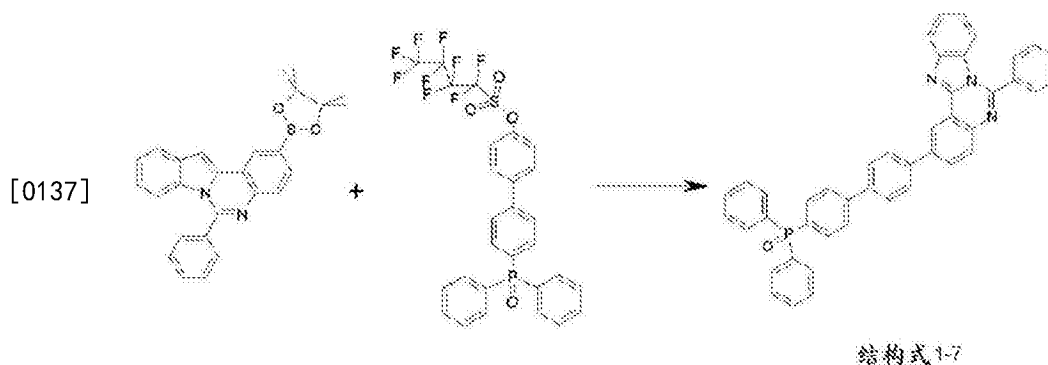
[0133] 式1-4以与式1-2的制备方法相同的方式得到,不同之处在于,分别用结构式1-4D和结构式1-4F代替结构式1-2D和结构式1-2F。

[0134] MS: $[M+H]^+ = 622$

[0135] <制备实施例3>制备由式1-7表示的化合物

[0136]





[0138] 制备结构式1-7A

[0139] 结构式1-7A以与结构式1-2A的制备方法相同的方式得到,不同之处在于,用2'-氨基-5-氯苯乙酮代替2'-氨基苯乙酮。

[0140] MS:[M+H]⁺=260

[0141] 制备结构式1-7B

[0142] 结构式1-7B以与结构式1-2B的制备方法相同的方式得到,不同之处在于,用结构式1-7A代替结构式1-2A。

[0143] MS:[M+H]⁺=243

[0144] 制备结构式1-7C

[0145] 结构式1-7C以与结构式1-2C的制备方法相同的方式得到,不同之处在于,用苯甲酰氯代替4-氯苯甲酰氯。

[0146] MS:[M+H]⁺=329

[0147] 制备结构式1-7D

[0148] 结构式1-7D以与结构式1-2D的制备方法相同的方式得到,不同之处在于,用结构式1-7C代替结构式1-2C。

[0149] MS:[M+H]⁺=421

[0150] 制备结构式1-7E

[0151] 将结构式1-2F(8g, 22.4mmol)和4-羟基苯基硼酸(3.1g, 22.4mmol)加热至其完全溶于四氢呋喃(200ml)中,然后将100ml 2M的碳酸钾水溶液加入所述溶液中,向其中加入Pd(PPh₃)₄(0.26g, 0.22mmol),并将混合物搅拌12小时。将混合物冷却至常温,萃取有机层,然后将通过蒸除溶剂而制得的固体过滤。经过滤的固体用四氢呋喃和己烷重结晶以得到结构式1-7E(7g, 收率84%)。

[0152] MS:[M+H]⁺=371

[0153] 制备结构式1-7F

[0154] 将结构式1-7E(7g, 18.9mmol)溶于乙腈(200ml)中,将过氯丁烷磺酰氯(2.9g, 20.8mmol)和100ml 2M的碳酸钾水溶液加入其中并加热,然后将混合物搅拌12小时。将混合物冷却至常温,萃取有机层,然后将通过蒸除溶剂而制得的固体过滤。经过滤的固体用三氯甲烷和己烷重结晶以得到结构式1-7F(9.5g, 收率75%)。

[0155] MS:[M+H]⁺=653

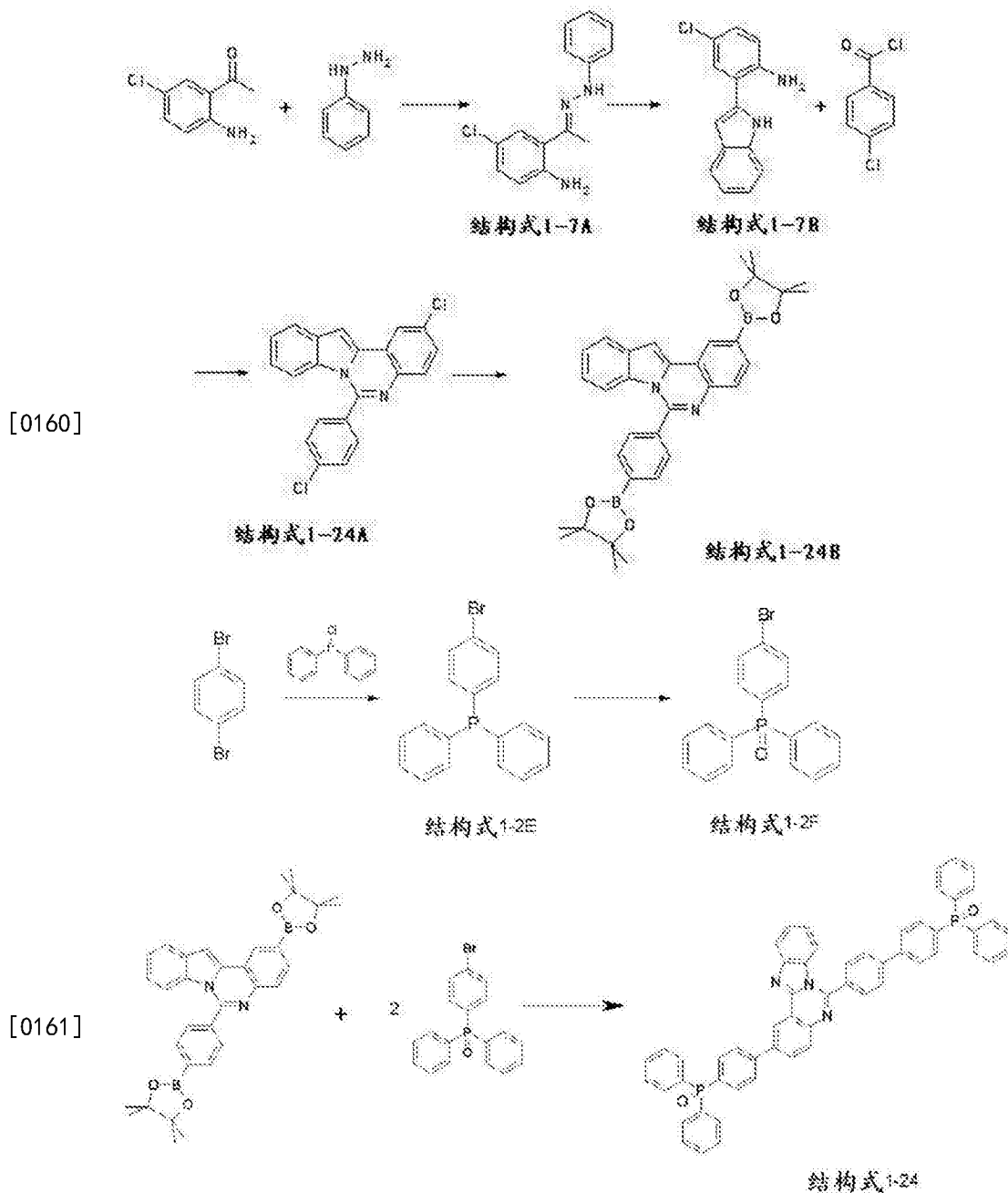
[0156] 制备式1-7

[0157] 式1-7以与式1-2的制备方法相同的方式得到,不同之处在于,分别用结构式1-7D

和结构式1-7F代替结构式1-2D和结构式1-2F。

[0158] MS: $[M+H]^+ = 648$

[0159] <制备实施例4>制备由式1-24表示的化合物



[0162] 制备结构式1-24A

[0163] 结构式1-24A以与结构式1-7C的制备方法相同的方式得到,不同之处在于,用4-氯苯甲酰氯代替苯甲酰氯。

[0164] MS: $[M+H]^+ = 363$

[0165] 制备结构式1-24B

[0166] 结构式1-24B以与结构式1-7D的制备方法相同的方式得到,不同之处在于,用结构式1-24A代替结构式1-7C。

[0167] MS: $[M+H]^+ = 547$

[0168] 制备式1-24

[0169] 式1-24以与式1-2的制备方法相同的方式得到,不同之处在于,用结构式1-24B代替结构式1-2D。

[0170] MS: $[M+H]^+ = 848$

[0171] <实施例1>

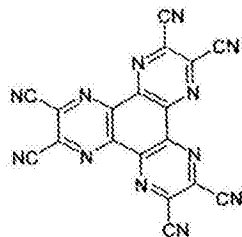
[0172] 将玻璃基底(康宁(corning)7059玻璃)——其上涂布有一层 **1,000 Å** 厚的ITO(氧化铟锡)以形成一层薄膜——放入溶解有分散剂的蒸馏水中,然后用超声波洗涤。将由Fischer Co.生产的产品用作洗涤剂,将通过Millipore Co.生产的过滤器过滤两次的蒸馏水用作蒸馏水。对ITO洗涤30分钟后,使用蒸馏水进行两次超声洗涤,共10分钟。使用蒸馏水洗涤完成后,依次用异丙醇、丙酮和甲醇溶剂进行超声洗涤,然后进行干燥。

[0173] 将六腈六氮杂苯并菲通过在透明ITO电极上加热而真空沉积为 **500 Å** 厚度,如此制备电极以形成空穴注入层。将NPB(**400 Å**)——其作为一种传输空穴的材料——真空沉积于其上,并将主体H1的化合物和掺杂体D1的化合物真空沉积为 **300 Å** 厚度作为发光层。然后,将制备实施例1中合成的式1-2的化合物和L1Q通过加热而真空沉积(至 **200 Å** 厚度)为电子注入和传输层。有机发光器件通过使具有 **12 Å** 厚度的喹啉锂(LiQ)和具有 **2,000 Å** 厚度的铝依次沉积在电子传输层上以形成阴极而制造。

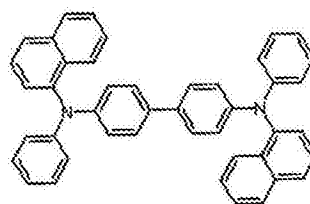
[0174] 将E1用作电子传输层的对比实施例。

[0175] 在上述步骤中,有机材料的沉积速率保持在 **1 Å/秒**,且喹啉锂和铝的沉积速率分别保持在 **0.2 Å/秒** 和 **3 Å/秒** 至 **7 Å/秒**。

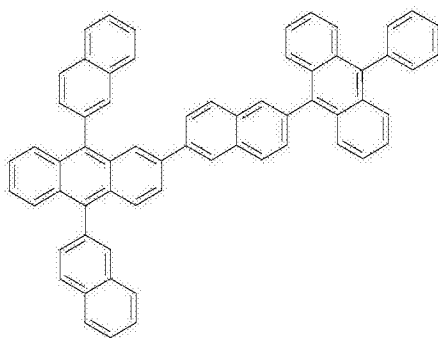
[六腈六氮杂苯并菲]



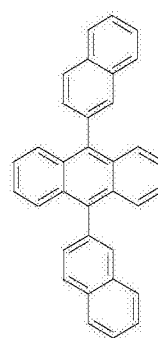
[NPB]



[H1]

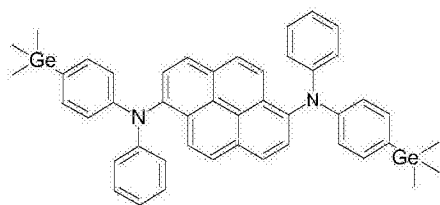


[H2]

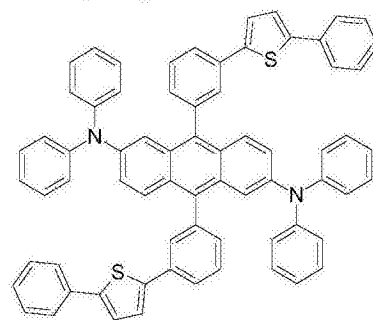


[0176]

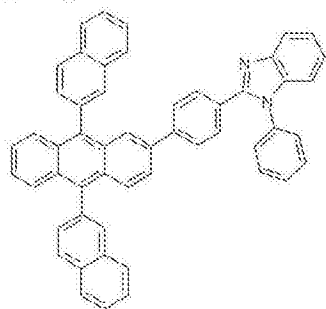
[D1]



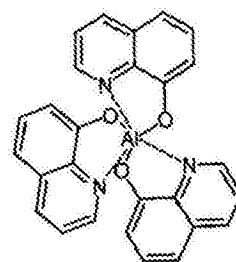
[D2]



[E1]



[Alq3]



[0177] <实施例2>

[0178] 以与实施例1相同的方式进行实验,不同之处在于,用式1-4代替式1-2作为电子传输层。

[0179] <实施例3>

[0180] 以与实施例1相同的方式进行实验,不同之处在于,用式1-7代替式1-2作为电子传输层。

[0181] <实施例4>

[0182] 以与实施例1相同的方式进行实验,不同之处在于,用式1-24代替式1-2作为电子

传输层。

[0183] <对比实施例1>

[0184] 以与实施例1相同的方式进行实验,不同之处在于,用E1代替式1-2作为电子传输层。

[0185] 如该实施例中,在通过将各化合物用作空穴传输层材料而制备的有机发光器件上进行实验所得到的结果示于表1。

[0186] [表1]

[0187]

实例实施例 (5 mA/cm ²)	ETL 材料	电压 (V)	效率 (cd/A)	色坐标 (x, y)	使用期限 (Td5) (小时)
对比实施例 1	E1	4.11	19.05	(0.314, 0.650)	94
实施例 1	式 1-2	6.28	17.09	(0.315, 0.650)	590
实施例 2	式 1-4	5.01	19.24	(0.314, 0.655)	256
实施例 3	式 1-7	4.90	17.88	(0.311, 0.654)	183
实施例 4	式 1-24	5.07	15.63	(0.315, 0.655)	309

[0188] 如结果所示,本发明的新的化合物可通过引入多种取代基等而用作包括有机发光器件的有机电子器件的有机材料层的材料。由本发明的式1表示的化合物作为有机材料层的材料的包括有机发光器件的有机电子器件在效率、驱动电压、使用期限等方面表现出优异的性能。

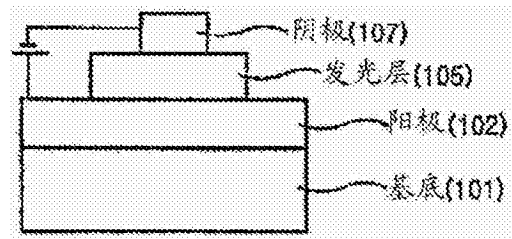


图1

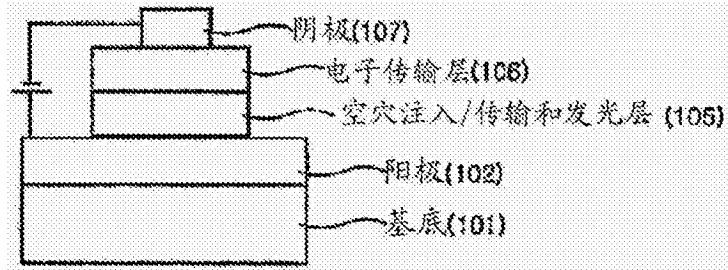


图2

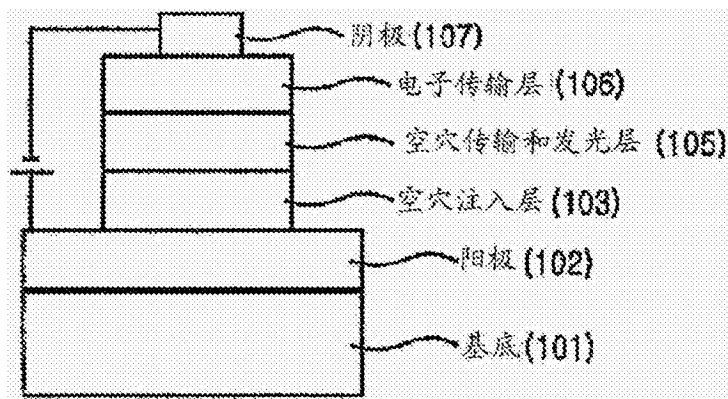


图3

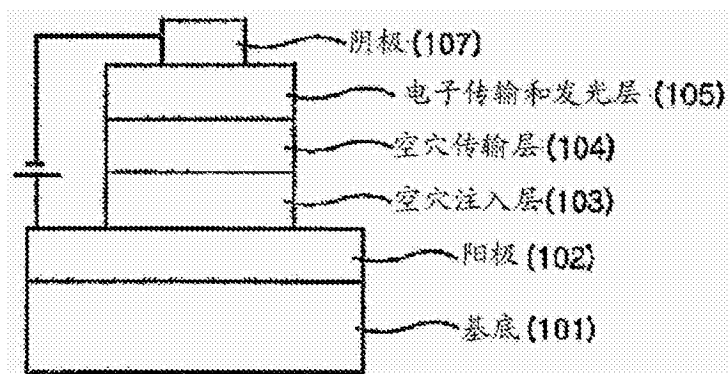


图4

专利名称(译)	化合物和使用该化合物的有机电子器件		
公开(公告)号	CN103597053B	公开(公告)日	2016-09-21
申请号	CN201280029168.4	申请日	2012-06-12
[标]申请(专利权)人(译)	乐金化学股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	株式会社LG化学		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社LG化学		
[标]发明人	申昌桓 金公谦 李东勋 张俊起 千民承		
发明人	申昌桓 金公谦 李东勋 张俊起 千民承		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/04 C07F9/28 H01L51/50		
CPC分类号	C07D487/04 C07F9/6561 C09B57/00 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1044 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0068 H01L51/0072 H01L51/0077 H01L51/0081 H01L51/5072 H05B33/10 Y02E10/549 Y10S428/917 H01L51/0062 H01L51/5056 H01L51/5088 H01L51/5092		
优先权	1020110056777 2011-06-13 KR		
其他公开文献	CN103597053A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供新的化合物和使用该化合物的有机电子器件。本发明的化合物在包括有机发光器件的有机电子器件中可发挥发光材料的作用，例如空穴注入、空穴传输、电子注入和传输等，且本发明的有机电子器件在效率、驱动电压和使用期限方面表现出优异的性能。

