



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103608429 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 26

(21) 申请号 201280028973. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 06. 12

G09K 11/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 51/50 (2006. 01)

10-2011-0056777 2011. 06. 13 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 12

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2012/004628 2012. 06. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/173370 KO 2012. 12. 20

(71) 申请人 株式会社 LG 化学

地址 韩国首尔

(72) 发明人 申昌桓 张俊起 李东勋 金公谦

李炯珍 李相彬

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 侯婧 钟守期

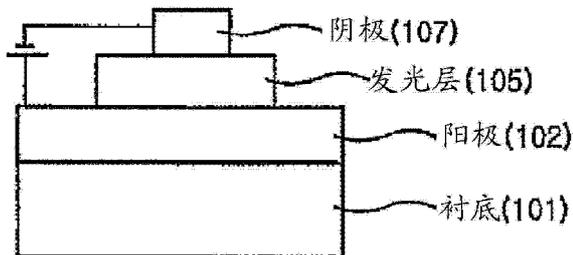
权利要求书5页 说明书19页 附图2页

(54) 发明名称

新化合物及使用所述化合物的有机电子器件

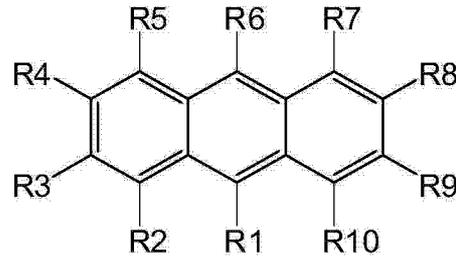
(57) 摘要

本发明提供新化合物以及使用所述化合物的有机电子器件。本发明的化合物在有机电子器件, 包括有机发光器件中, 可以起到发光材料的作用, 例如空穴注入、空穴传输、电子注入和传输等, 并且本发明的有机电子器件在效率、驱动电压和使用寿命方面显示出优异特性。



1. 一种由以下式 1 表示的化合物：

[式1]

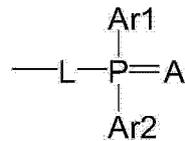


在式 1 中，

R1 为萘基或联苯基，并且

R2 至 R10 中的至少一个由以下式 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氧基；取代或未取代的芳基硫氧基；取代或未取代的烷基磺酰基；取代或未取代的芳基磺酰基；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；取代或未取代的烷基胺基；取代或未取代的芳烷基胺基；取代或未取代的芳基胺基；取代或未取代的杂芳基胺基；取代或未取代的芳基；取代或未取代的苄基；取代或未取代的咪唑基；或取代或未取代的含有一个或多个 N、O 和 S 原子的杂环基；

[式2]



在式 2 中，

L 为直连键；取代或未取代的亚芳基；或取代或未取代的含有一个或多个 N、O 和 S 原子的杂亚芳基，

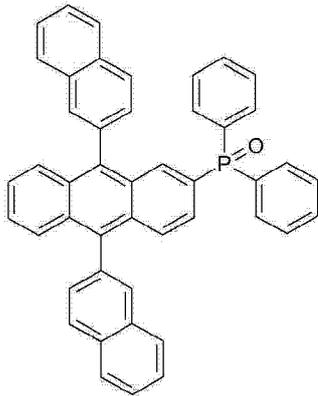
Ar1 和 Ar2 各自独立地为取代或未取代的芳基；或取代或未取代的含有一个或多个 N、O 和 S 原子的杂环基；并且

A 为 O、S 或 Se。

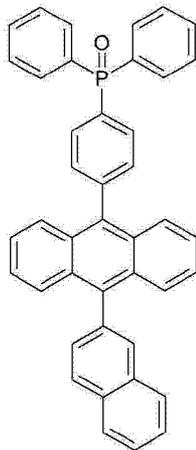
2. 权利要求 1 的化合物，其中式 1 中的 R6 至 R8 由式 2 表示。

3. 权利要求 1 的化合物，其中由式 1 表示的化合物由以下式中的任何一个表示：

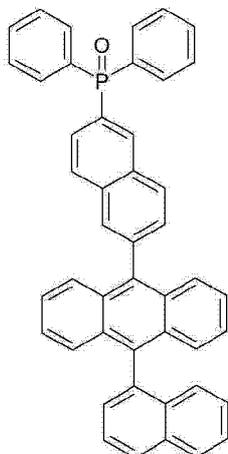
[式 1-1]



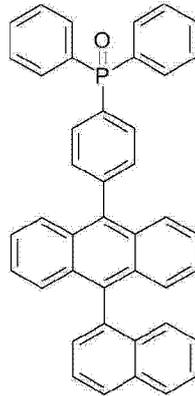
[式 1-4]



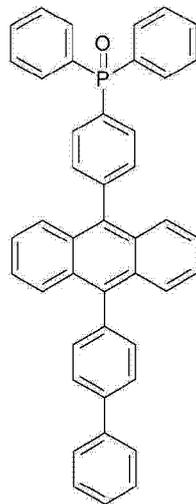
[式 1-7]



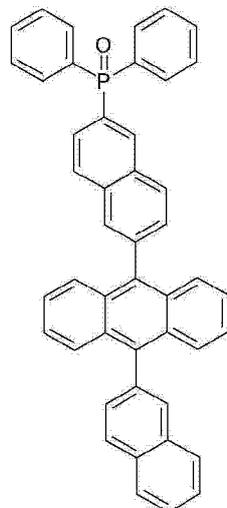
[式 1-2]



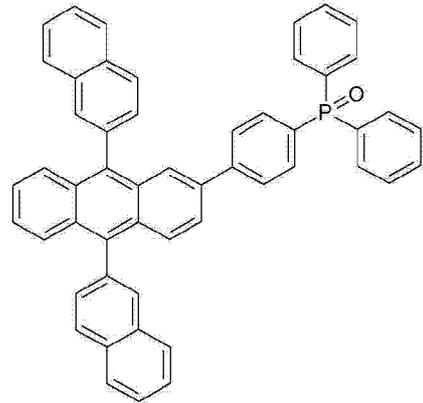
[式 1-5]



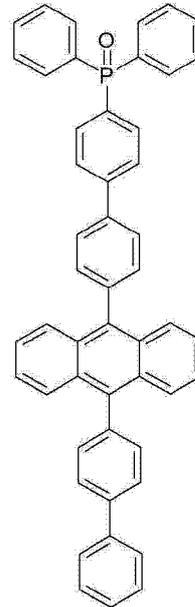
[式 1-8]



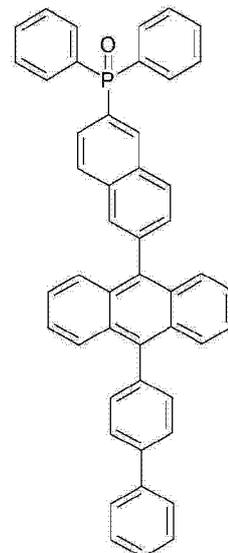
[式 1-3]



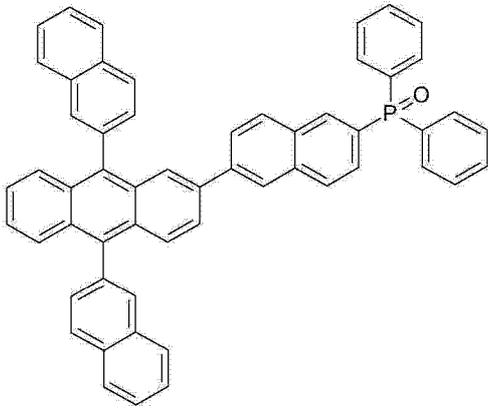
[式 1-6]



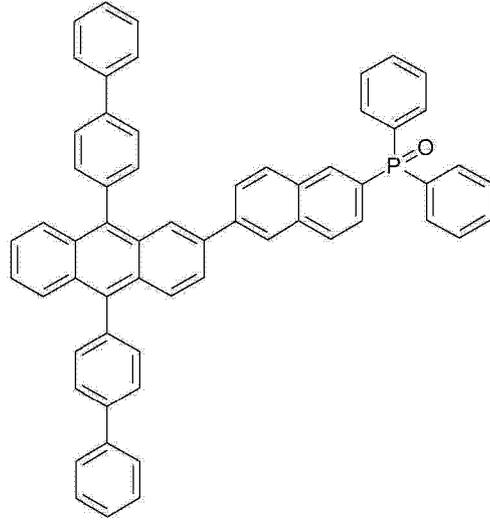
[式 1-9]



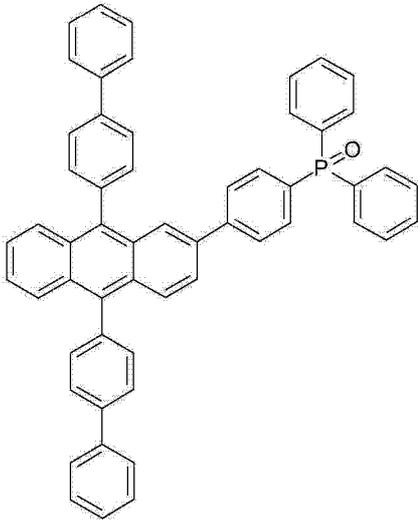
[式 1-10]



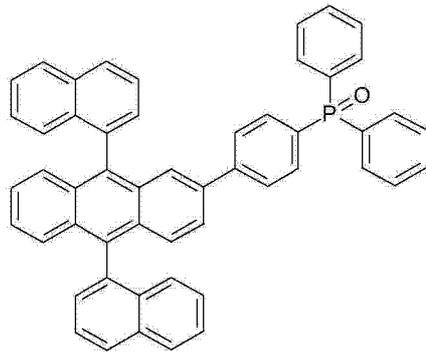
[式 1-11]



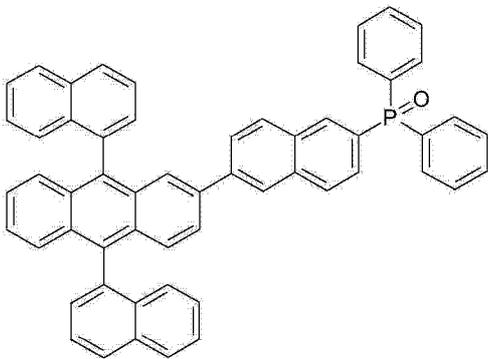
[式 1-12]



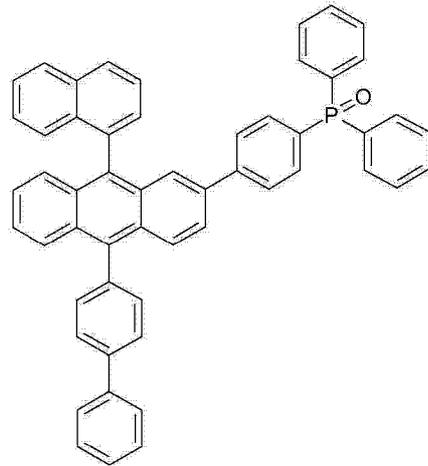
[式 1-13]



[式 1-14]

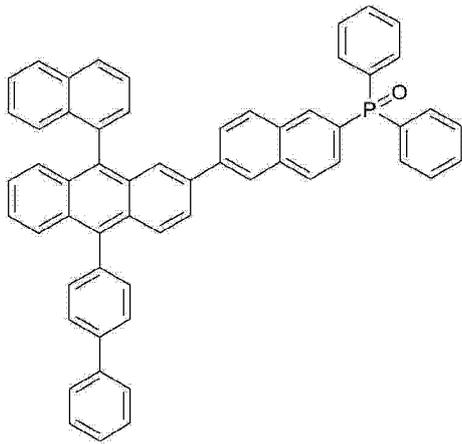


[式 1-15]

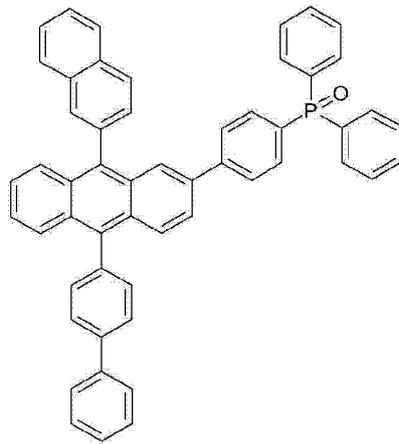


[式 1-16]

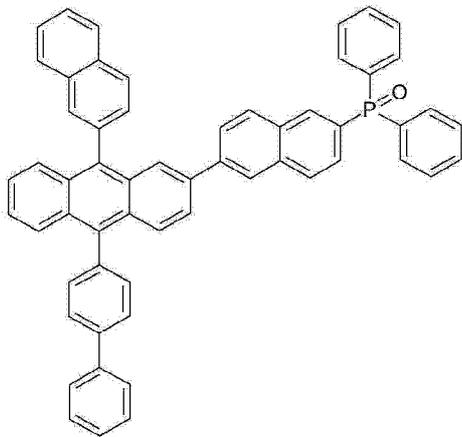
[式 1-17]



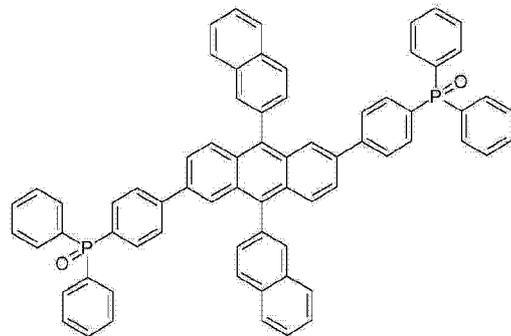
[式 1-18]



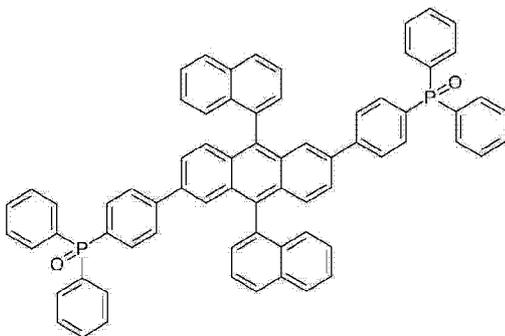
[式 1-19]



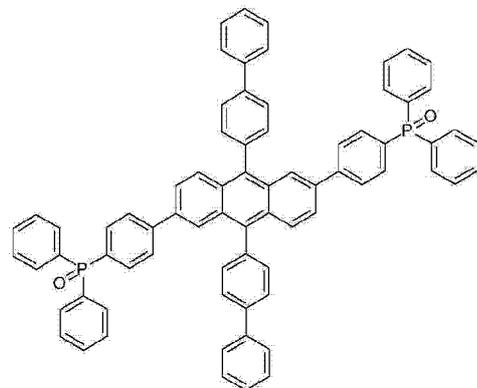
[式 1-20]



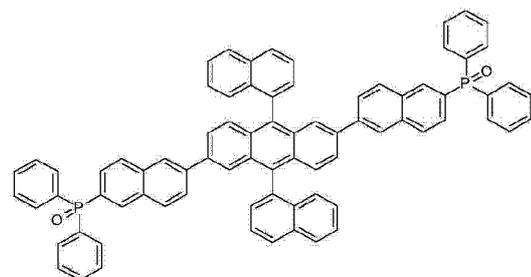
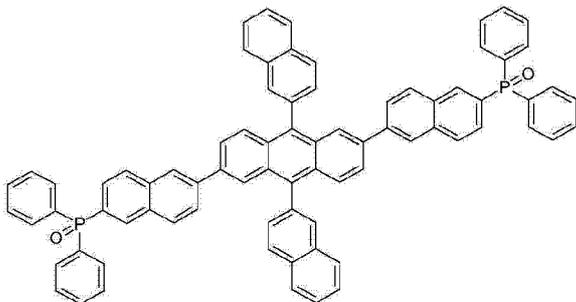
[式 1-21]



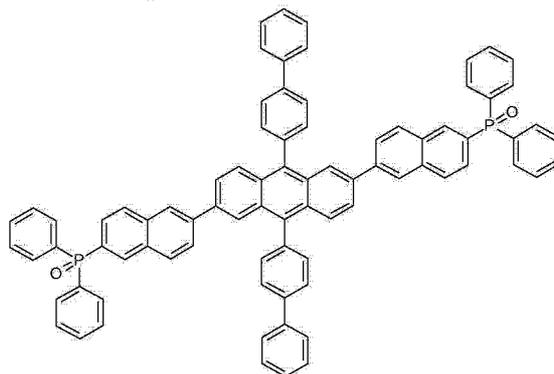
[式 1-22]



[式 1-23]



[式 1-24]



4. 一种有机电子器件,其包含:

第一电极;

第二电极;以及

一层或多层置于第一电极和第二电极之间的有机材料层,

其中,有机材料层中的一层或多层包含权利要求 1 至 3 任一项中式 1 表示的化合物。

5. 权利要求 4 的有机电子器件,其中有机材料层包含空穴注入层、空穴传输层以及同时注入和传输空穴的层中的一层或多层,并且所述层中的一层或多层包含式 1 表示的化合物。

6. 权利要求 4 的有机电子器件,其中有机材料层包含发光层,并且发光层包含式 1 表示的化合物。

7. 权利要求 4 的有机电子器件,其中有机材料层包含电子传输层、电子注入层以及同时传输和注入电子的层中的一层或多层,并且所述层中的一层或多层包含式 1 表示的化合物。

8. 权利要求 4 的有机电子器件,其中有机电子器件选自有机发光器件、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。

新化合物及使用所述化合物的有机电子器件

技术领域

[0001] 本发明要求 2011 年 6 月 13 日在韩国知识产权局 (KIPO) 提交的第 10-2011-0056777 号韩国专利申请的优先权,其公开内容通过引用的方式全文纳入本说明书中。

[0002] 本发明涉及一种新化合物以及使用所述化合物的有机电子器件。

背景技术

[0003] 在本说明书中,有机电子器件为一种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。根据工作原理可以将有机电子器件主要分为以下两类。第一类,在电子器件中,通过光子由外部光源流入器件而在有机材料层中形成激子,激子被分离成电子和空穴,并且电子和空穴分别转移至其他电极用作电流源 (电压源)。第二类,在电子器件中,通过向两个以上的电极施加电压或电流,空穴和 / 或电子注入到与电极形成界面的有机半导体材料层中,并且该器件通过注入的电子和空穴工作。

[0004] 有机电子器件的实例有有机发光器件、有机太阳能电池、有机光电导体 (OPC) 鼓、有机晶体管等,并且为了驱动所有器件需要电子 / 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。在下文中,将主要具体描述有机发光器件。然而,在有机发光器件中,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都基于类似原理工作。

[0005] 通常,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。使用有机发光现象的有机发光器件的结构通常包含阳极、阴极及置于其间的有机材料层。在此,有机材料层通常具有包含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,其可以包含空穴注入层、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,则空穴从阳极注入到有机材料层中并且电子从阴极注入到有机材料层中,当注入的空穴和电子彼此相遇,则形成激子,激子落至基态时发射出光。已知这种有机发光器件具有诸如自发光、高亮度、高效率、低驱动电压、宽视角、高对比度、高响应速度等特性。

[0006] 在有机发光器件中,用作有机材料层的材料根据其功能可以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。根据发光颜色,发光材料的实例包括实现更佳自然颜色所需的蓝色、绿色和红色发光材料,以及黄色和橙色发光材料。此外,为了提高颜色纯度且提高通过能量转移的发光效率,主体 / 掺杂剂体系可以用作发光材料。原则上,通过向发光层混入少量与主要构成发光层的主体相比具有更低能量带隙且具有优异发光效率的掺杂剂,主体中产生的激子传输至掺杂剂以产生具有高效率的光。此时,由于主体波长移动至掺杂剂的波长带宽,根据所用的掺杂剂种类可获得所需波长的光。

[0007] 为了充分显示出上述有机发光器件的优异性能,在器件中构成有机材料层的材

料,例如,空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料、电子注入材料等,需要主要受到稳定且高效的材料的支持,但用于有机发光器件的稳定且高效的有机材料层的开发尚未得到充分实现。因此,持续需要开发新材料。

发明内容

[0008] [技术问题]

[0009] 本发明已经发现了一种具有新结构的化合物。此外,发明人已经发现,当使用新化合物形成有机电子器件的有机材料层时,可获得诸如器件效率提高、驱动电压降低、稳定性提高等效果。

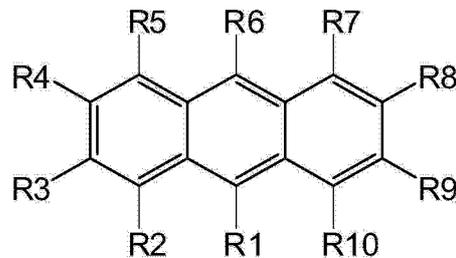
[0010] 因此,本发明的一个目的是提供一种新化合物以及使用所述化合物的有机电子器件。

[0011] [技术方案]

[0012] 本发明提供一种由以下式 1 表示的化合物。

[0013]

[式1]



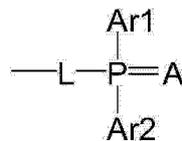
[0014] 在式 1 中,

[0015] R1 为萘基或联苯基,并且

[0016] R2 至 R10 中的至少一个由以下式 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氧基;取代或未取代的芳基硫氧基;取代或未取代的烷基磺酰基;取代或未取代的芳基磺酰基;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;取代或未取代的烷基胺基;取代或未取代的芳烷基胺基;取代或未取代的芳基胺基;取代或未取代的杂芳基胺基;取代或未取代的芳基;取代或未取代的苄基;取代或未取代的咪唑基;或取代或未取代的含有一个或多个 N、O 和 S 原子的杂环基;

[0017]

[式2]



[0018] 在式 2 中,

[0019] L 为直连键;取代或未取代的亚芳基;或取代或未取代的含有一个或多个 N、O 和 S 原子的杂亚芳基,

[0020] 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有一个或多个 N、O 和 S 原子的杂环基;并且

[0021] A 为 O、S 或 Se。

[0022] 此外,本发明提供一种有机电子器件,该器件含有第一电极、第二电极以及一层或多层置于第一电极和第二电极之间的有机材料层,其中有机材料层中的一层或多层包含由式 1 表示的化合物。

[0023] [有益效果]

[0024] 通过引入各种不同的官能基团,本发明的新化合物可用作有机电子器件,包括有机发光器件的有机材料层材料。使用由本发明式 1 表示的化合物作为有机材料层材料的有机电子器件,包括有机发光器件在效率、驱动电压、使用寿命等方面显示出优异的性能。

附图说明

[0025] 图 1 示出了一种有机发光器件的结构,其中,在衬底 101 上依次堆叠阳极 102、发光层 105、和阴极 107。

[0026] 图 2 示出了一种有机发光器件的结构,其中在衬底 101 上依次堆叠阳极 102、空穴注入/空穴传输和发光层 105、电子传输层 106 以及阴极 107。

[0027] 图 3 示出了一种有机发光器件的结构,其中依次堆叠衬底 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 以及阴极 107。

[0028] 图 4 示出了一种有机发光器件的结构,其中依次堆叠衬底 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 以及阴极 107。

具体实施方式

[0029] 在下文中,将更具体地阐述本发明。

[0030] 本发明的新化合物由式 1 表示。

[0031] 在式 1 中, R6 或 R8 可由式 2 表示,但并不限于此。

[0032] 在本发明的化合物中,以下将更具体地描述式 1 中的取代基团。

[0033] 烷基可以为直链或支链,并且对其碳原子数没有特别限制,但优选 1 至 12。其具体实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、庚基等,但并不限于此。

[0034] 烯基可以为直链或支链,并且对其碳原子数没有特别限制,但优选 2 至 12。其具体实例包括与芳基连接的烯基,例如均二苯乙炔基(stylybenyl)、苯乙烯基,但并不限于此。

[0035] 炔基可以为直链或支链,并且对其碳原子数没有特别限制,但优选 2 至 12。其具体实例包括乙炔基、丙炔基等,但并不限于此。

[0036] 环烷基优选为具有 3 至 12 个碳原子的基团,所述环烷基不产生空间位阻。其具体实例包括环戊基、环己基等,但并不限于此。

[0037] 环烯基优选具有 3 至 12 个碳原子,并且其更具体的实例包括在五边形或六边形的环中具有亚乙烯基的环化合物等,但并不限于此。

[0038] 烷氧基优选具有 1 至 12 个碳原子,并且其更具体的实例包括甲氧基、乙氧基、异丙氧基等,但并不限于此。

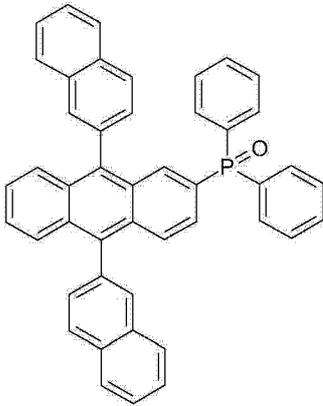
[0039] 芳氧基优选具有 6 至 20 个碳原子,其更具体的实例包括苯氧基、环己氧基、萘氧基、联苯基氧等,但并不限于此。

[0040] 烷基胺基优选具有 1 至 30 个碳原子,并且其更具体的实例包括甲胺基、二甲胺基、

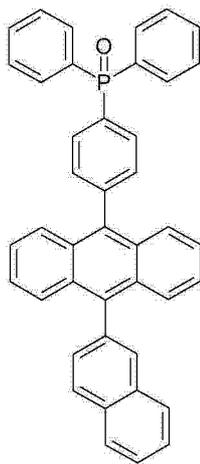
[0050] 由式 1 表示的化合物的优选具体实例包括以下化合物,但并不限于此。

[0051]

[式 1-1]

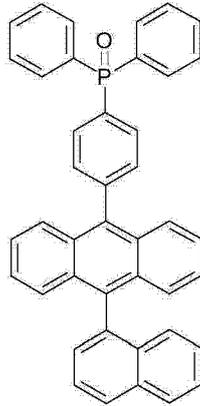


[式 1-4]

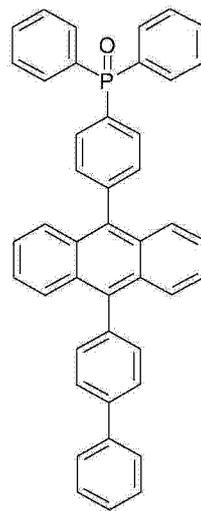


[式 1-7]

[式 1-2]

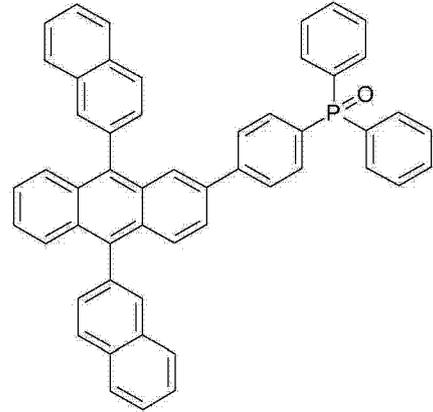


[式 1-5]

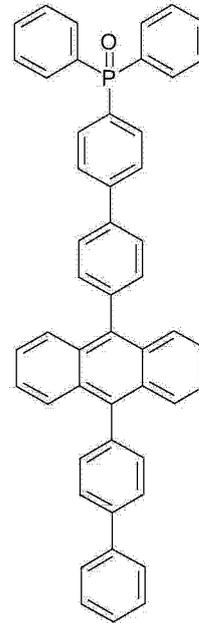


[式 1-8]

[式 1-3]

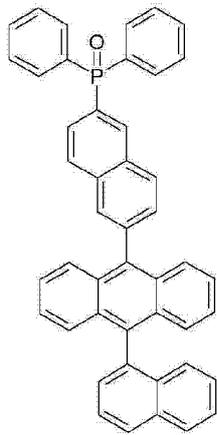


[式 1-6]

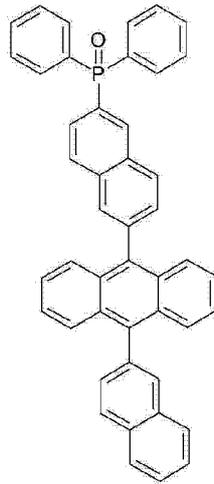


[式 1-9]

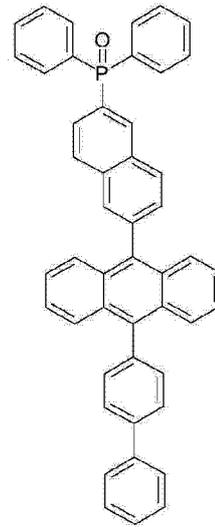
[0052]



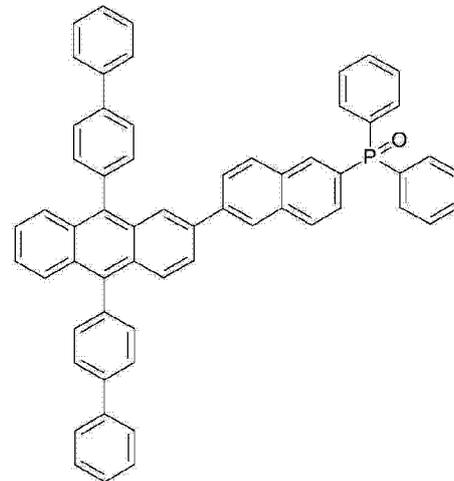
[式 1-10]



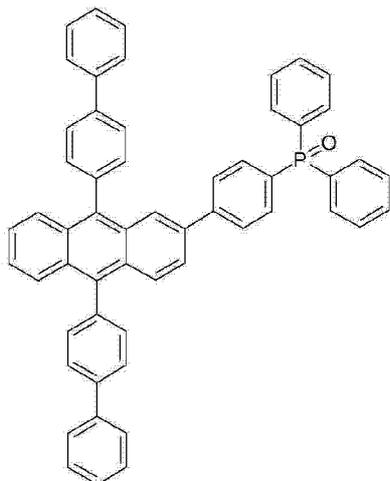
[式 1-11]



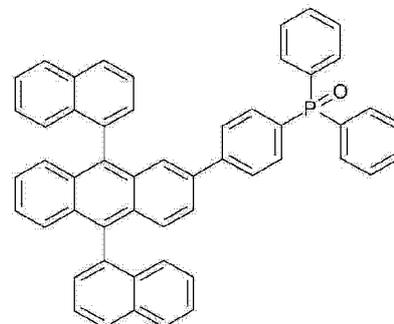
[式 1-12]



[式 1-13]

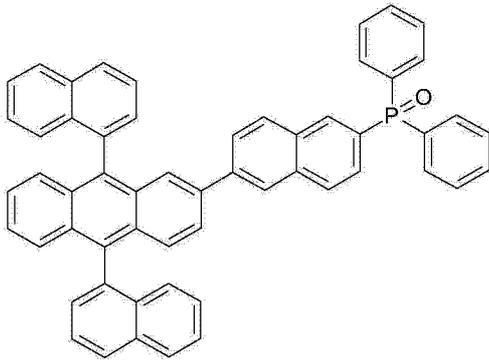


[式 1-14]

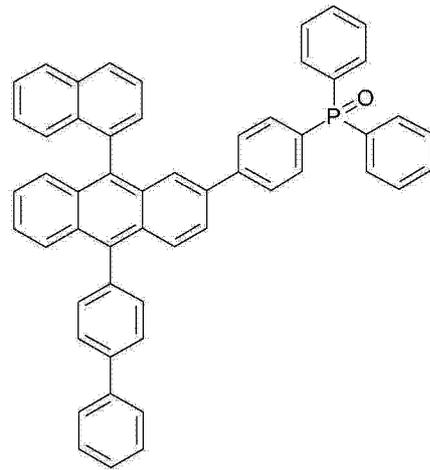


[式 1-15]

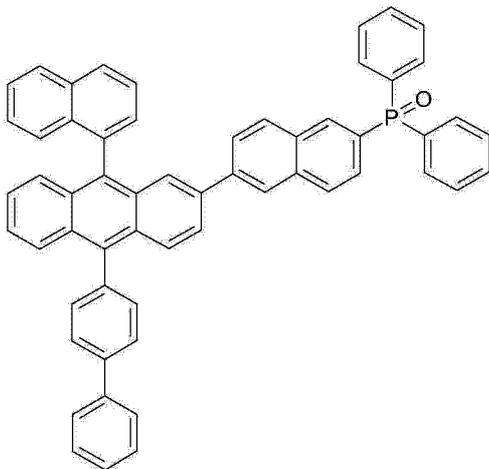
[0053]



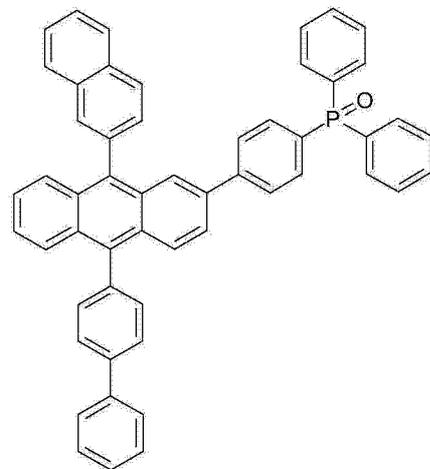
[式 1-16]



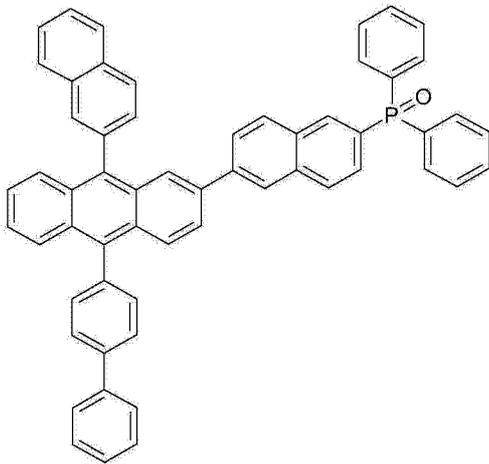
[式 1-17]



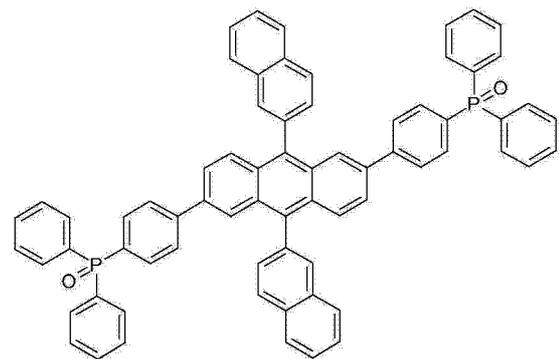
[式 1-18]



[式 1-19]

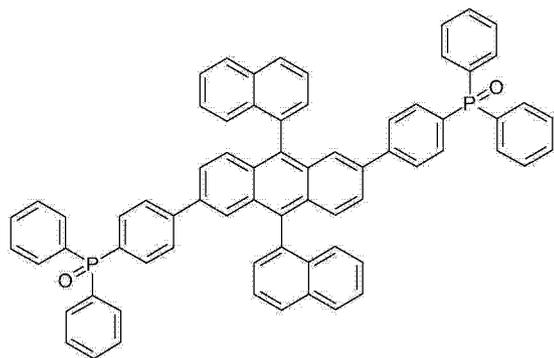


[式 1-20]

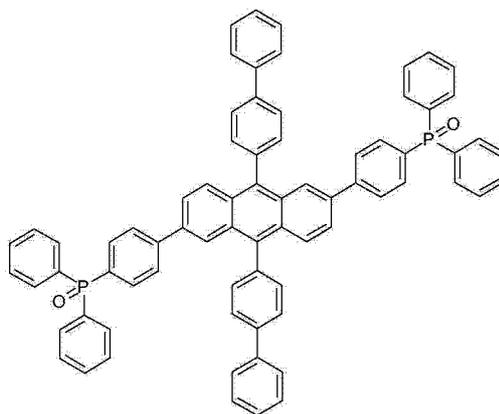


[式 1-21]

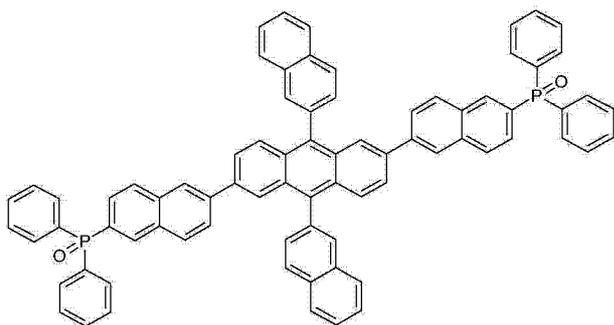
[0054]



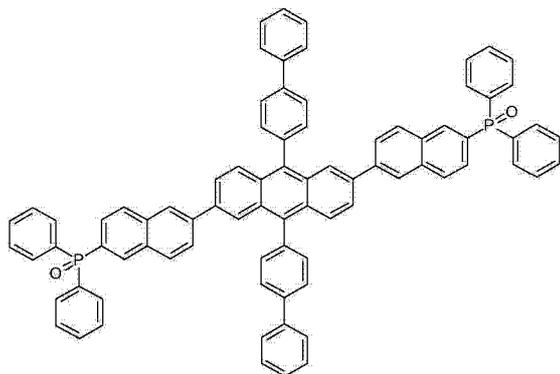
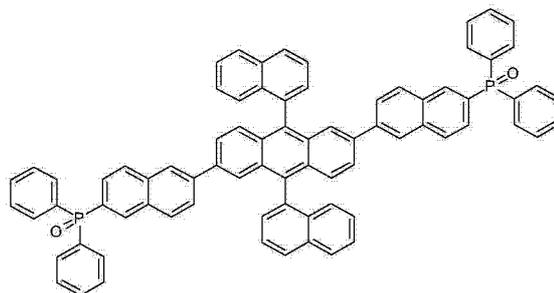
[式 1-22]



[式 1-23]



[式 1-24]



[0055] 在下文中,将描述一种制备由式 1 表示的化合物的方法。

[0056] 由式 1 表示的化合物可以使用本领域已知的通用方法进行制备,例如缩合反应、Suzuki 偶联反应等。

[0057] 通过将各种不同取代基引入式 1 中所表示的核心结构,由式 1 表示的化合物可以具有适合用作有机发光器件中使用的有机材料层的特性。由式 1 表示的化合物可以显示出特性,即使其用于有机发光器件中的任意层,但特别是,可以呈现出以下特征。

[0058] 引入有取代或未取代的芳胺基的化合物适合用作发光层和空穴注入层和空穴传输层的材料,并且引入有含 N 的杂环基的化合物适合用作电子注入层、电子转移层和空穴阻挡层的材料。

[0059] 化合物的共轭长度与能量带隙有密切关系。具体而言,能量带隙随化合物共轭长度增加而降低。如上所述,由式 1 表示的化合物的核心包含限定的共轭结构,因此具有小能量带隙到大能量带隙的特性。

[0060] 此外,可以通过将各种不同的取代基引入核心结构而合成出具有所引入取代基的

固有特性的化合物。例如,在制造有机发光器件的过程中使用的空穴注入层材料和空穴传输层材料具有足以使空穴沿 HOMO 转移的能量水平,并且可以形成能够具有足够能量水平以防止电子由发光层沿 LUMO 流动而运动的化合物。特别地,本发明化合物的核心结构表现出对于电子而言的稳定特性,从而有助于改善器件的使用寿命。通过引入取代基而产生以用于发光层和电子传输层材料的衍生物可制备为使得各种不同的芳胺基掺杂剂、芳基系掺杂剂、含有金属的掺杂剂等具有合适的能量带隙。

[0061] 此外,可通过将各种不同取代基引入核心结构中而精确地控制能量带隙,并且改善有机材料之间界面处的特性,从而可以在不同领域内使用所述材料。

[0062] 同时,由式 1 表示的化合物具有高玻璃化转变温度 (T_g),并因此具有优异的热稳定性。热稳定性上的改进为提供器件驱动稳定性的一个重要因素。

[0063] 此外,本发明的有机电子器件为含有以下部件的有机电子器件:第一电极、第二电极、以及一层或多层置于第一电极和第二电极之间的有机材料层,并且有机材料层中的一层或多层包含由式 1 表示的化合物。

[0064] 本发明的有机电子器件可以通过有机电子器件和材料的通用制造方法进行制造,除了通过使用上述化合物形成一层或多层有机材料层。

[0065] 在制造有机电子器件的过程中,可以通过使用真空沉积法和溶液涂布法将式 1 的化合物形成为有机材料层。这里,溶液涂布法意指旋涂、浸涂、喷墨印刷、丝网印刷、喷雾法、辊涂等,但并不限于此。

[0066] 本发明的有机电子器件的有机材料层可以由单层结构组成,但也可以由堆叠两层以上的有机材料层的多层结构组成。例如,本发明的有机电子器件可以具有含有以下部件作为有机材料层的结构:空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层等。然而,有机电子器件的结构并不限于此,也可以包含更少数量的有机材料层。

[0067] 因此,在本发明的有机电子器件中,有机材料层可以包含空穴注入层、空穴传输层以及同时注入和传输空穴的层中的一层或多层,并且所述层中的一层或多层可以包含由式 1 表示的化合物。

[0068] 此外,有机材料层可以包含发光层,并且所述发光层可包含由式 1 表示的化合物。

[0069] 此外,有机材料层可以包含电子传输层、电子注入层以及同时传输和注入电子的层中的一层或多层,并且所述层中的一层或多层可以包含由式 1 表示的化合物。

[0070] 在具有多层结构的有机材料层中,式 1 的化合物可以包含于发光层、同时注入/传输空穴和发光的层、同时传输空穴和发光的层,或同时传输电子和发光的层中。

[0071] 例如,本发明的有机发光器件的结构可以具有如图 1 至 4 中所示结构相同的结构,但并不限于此。

[0072] 图 1 示出了一种有机发光器件的结构,其中在衬底 101 上依次堆叠阳极 102、发光层 105 和阴极 107。在该结构中,式 1 的化合物可以包含于发光层 105 中。

[0073] 图 2 示出了一种有机发光器件的结构,其中在衬底 101 上依次堆叠阳极 102、空穴注入/空穴传输和发光层 105、电子传输层 106 以及阴极 107。在该结构中,式 1 的化合物可以包含于空穴注入/空穴传输和发光层 105 中。

[0074] 图 3 示出了一种有机发光器件的结构,其中依次堆叠衬底 101、阳极 102、空穴注入层 103、空穴传输层和发光层 105、电子传输层 106 以及阴极 107。在该结构中,式 1 的化合

物可以包含于空穴注入 / 空穴传输和发光层 105 中。

[0075] 图 4 示出了一种有机发光器件的结构,其中依次堆叠衬底 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 以及阴极 107。在该结构中,式 1 的化合物可以包含于电子传输和发光层 105 中。

[0076] 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于电子传输层或同时传输和注入电子的层中。

[0077] 例如,本发明的有机发光器件可以通过以下方法制造:通过物理气相沉积法(PVD)(例如溅射或电子束蒸发法)在衬底上沉积具有导电性的金属或金属氧化物或其合金以形成阳极,在其上形成包含空穴注入层,空穴传输层、发光层和电子传输层的有机材料层,然后在其上沉积可用作阴极的材料。除了这些方法,有机发光器件还可以通过在衬底上依次沉积阴极材料、有机材料层和阳极材料而制造。

[0078] 有机材料层可以为包含空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层等的多层结构,也可以为单层结构,但并不限制本发明。此外,除了沉积法,有机材料层还可用较少层使用不同的聚合物材料通过溶剂法而制造,所述溶剂法例如旋涂法、浸涂法、刮刀涂布法、丝网印刷法、喷墨打印法、热转移法等。

[0079] 优选地,通常使用具有高功函的材料作为阳极材料以促进空穴注入有机材料层。可用于本发明中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,例如 $ZnO:Al$ 或 $SnO_2:Sb$;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)、聚吡咯和聚苯胺等,但并不限于此。

[0080] 优选地,通常使用具有低功函的材料作为阴极材料以促进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、铟、钇、锂、钆、铝、银、锡和铅或其合金;多层结构材料例如 LiF/Al 或 LiO_2/Al 等,但并不限于此。

[0081] 空穴注入材料为低电压下促进来自阳极的空穴的注入的材料。空穴注入材料的最高占据分子轨道(HOMO)优选在阳极材料的功函和相邻有机材料层的HOMO之间。空穴注入材料的具体实例包括金属卟啉、低聚噻吩、芳基胺系有机材料、六膦六氮杂三亚苯基系有机材料、喹吡啶酮系有机材料、茈系有机材料、葱醌、以及聚苯胺系和聚化合物系导电聚合物等,但并不限于此。

[0082] 空穴传输材料合适地作为一种具有高空穴迁移率的材料,所述材料可以接受来自阳极或空穴注入层的空穴并将其转移至发光层。其具体实例包括芳基胺系有机材料、导电聚合物、同时具有共轭部分和非共轭部分的嵌段共聚物等,但并不限于此。

[0083] 发光材料为能够通过接受并重组分别来自空穴传输层的空穴以及来自电子传输层的电子而在可见光区域中发射光的材料,并且优选为具有荧光和磷光的高量子效率的材料。其具体实例包括,8-羟基喹啉铝(Alq_3)络合物;咔唑系化合物;二聚苯乙烯基化合物; $BAlq$;10-羟基苯并喹啉-金属化合物;苯并噻唑系、苯并噻唑系和苯并咪唑系化合物;聚(对亚苯基亚乙烯基)(PPV)系聚合物;螺环化合物;以及聚芴、红荧烯等,但并不限于此。

[0084] 电子传输材料合适地作为一种具有高电子迁移率的材料,所述材料可以接受来自阴极的电子并将其传输至发光层。其具体实例包括8-羟基喹啉的铝络合物;含有 Alq_3 的络合物;有机自由基化合物;羟基黄酮-金属络合物等,但并不限于此。

[0085] 根据所用材料,本发明的有机发光器件可以为顶部发光类型、底部发光类型或两侧发光类型。

[0086] 本发明的化合物可以通过与有机发光器件,甚至有机电子器件(包括有机太阳能电池、有机光电导体、有机晶体管等)所应用的原理类似的原理工作。

[0087] 因此,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。

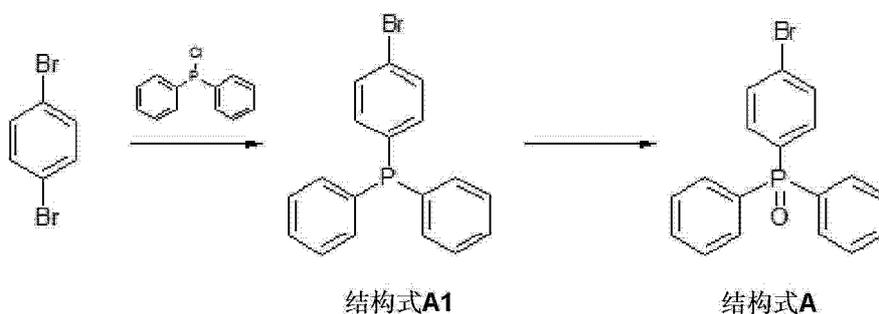
[0088] [最佳方案]

[0089] 在下文中,为更好地理解本发明,将提供优选的实施例。然而,以下实施例仅用于说明性目的,而本发明的范围不以任何方式限于此。

[0090] < 实施例 >

[0091] < 制备实施例 1 > 具有以下结构式 A 的化合物的合成

[0092]



[0093] 结构式 A1 的制备

[0094] 将二溴苯(20g, 85mmol)溶解于四氢呋喃(100ml)中,并随后将混合物冷却至78°C。缓慢地向其中逐滴加入正丁基锂(2.5M, 37ml, 93mmol),并随后将所得混合物搅拌30分钟。缓慢地向其中逐滴加入二苯基氯化磷(17g, 76mmol),将混合物搅拌3小时并加热至常温,然后向其中加入水(100ml)并用四氢呋喃萃取所得混合物。将有机层浓缩并用己烷重结晶以得到结构式A1(20g, 产率70%)。

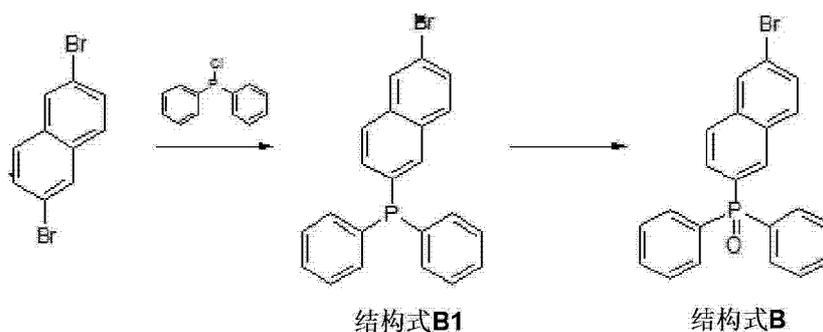
[0095] MS: $[M+H]^+ = 342$

[0096] 结构式 A 的制备

[0097] 将式A1(20g, 58mmol)溶解于三氯甲烷(200ml)中,向其中加入过氧化氢溶液(20ml),并随后搅拌所得混合物12小时。向其中加入MgSO₄并搅拌混合物以除去水,将所得混合物过滤、浓缩并用己烷重结晶以得到结构式A(18g, 产率85%)。

[0098] < 制备实施例 2 > 具有以下结构式 B 的化合物的合成

[0099]



[0100] 结构式 B1 的制备

[0101] 结构式 B1 以与结构式 A1 的制备方法相同的方式制得,除了使用 2,6-二溴萘替代 1,4-二溴苯。

[0102] MS : [M+H]⁺ = 392

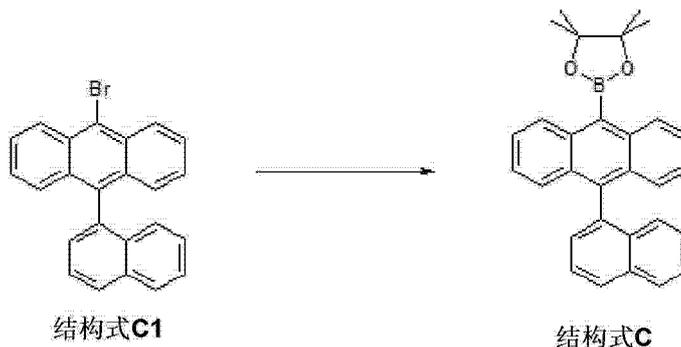
[0103] 结构式 B 的制备

[0104] 结构式 B 以与结构式 A 的制备方法相同的方式制得,除了使用结构式 B1 替代结构式 A1。

[0105] MS : [M+H]⁺ = 408

[0106] < 制备实施例 3 > 具有以下结构式 C 的化合物的合成

[0107]



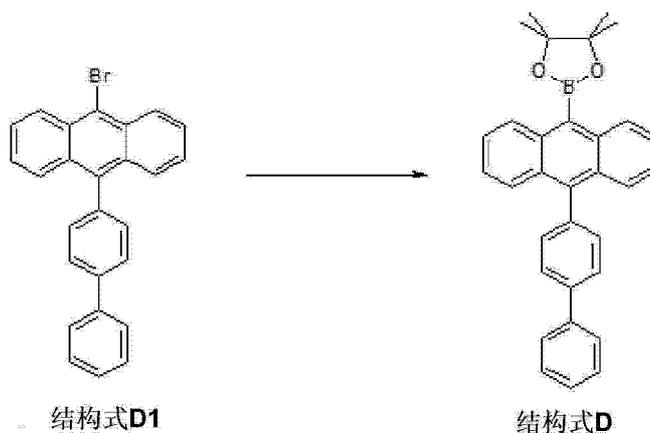
[0108] 结构式 C 的制备

[0109] 将结构式 C1 (4.1g, 10.8mmol)、双(频哪醇合)二硼 (2.75g, 10.8mmol) 和乙酸钾 (2.89g, 29.4mmol) 悬浮于二噁烷 (50mL) 中。将(二苯基膦二茂铁)氯化钯 (0.24g, 0.3mmol) 加入液体悬浮液中。将所得混合物在 80℃ 下搅拌约 6 小时并冷却至室温。将混合物用水 (50mL) 稀释并用二氯甲烷 (3x50mL) 萃取。将有机萃取物经硫酸镁干燥并在真空下浓缩。将产物用乙醇洗涤并在真空下干燥以制备式 C 的化合物 (3.7g, 产率 67%), C 为硼酸酯。

[0110] MS : [M+H]⁺ = 431

[0111] < 制备实施例 4 > 具有以下结构式 D 的化合物的合成

[0112]



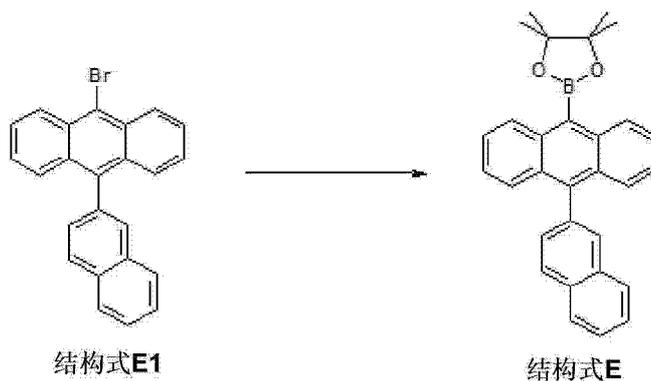
[0113] 结构式 D 的制备

[0114] 结构式 D 以与结构式 C 的制备方法相同的方式制得,除了使用结构式 D1 替代结构式 C1。

[0115] MS : [M+H]⁺ = 457

[0116] < 制备实施例 5> 具有以下结构式 E 的化合物的合成

[0117]



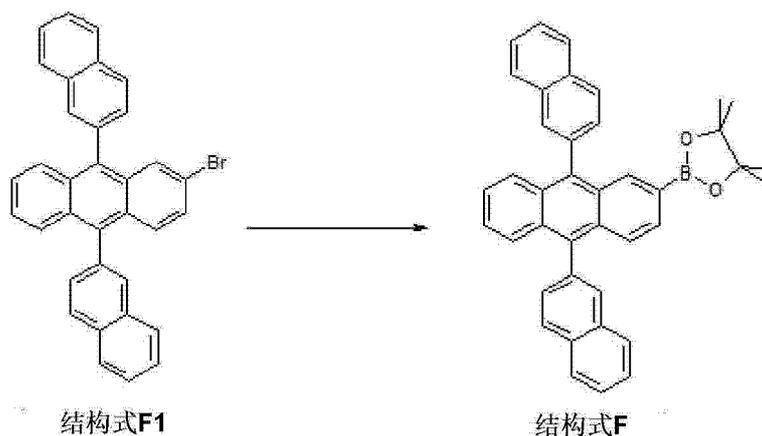
[0118] 结构式 E 的制备

[0119] 结构式 E 以与结构式 C 的制备方法相同的方式制得, 除了使用结构式 E1 替代结构式 C1。

[0120] MS : $[M+H]^+ = 431$

[0121] < 制备实施例 6> 具有以下结构式 F 的化合物的合成

[0122]



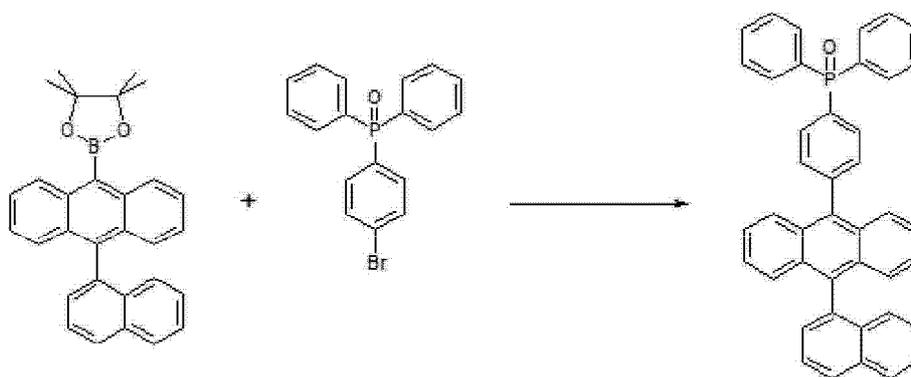
[0123] 结构式 F 的制备

[0124] 结构式 F 以与结构式 C 的制备方法相同的方式制得, 除了使用结构式 F1 替代结构式 C1。

[0125] MS : $[M+H]^+ = 557$

[0126] < 制备实施例 7> 具有以下结构式 1-2 的化合物的合成

[0127]



结构式1-2

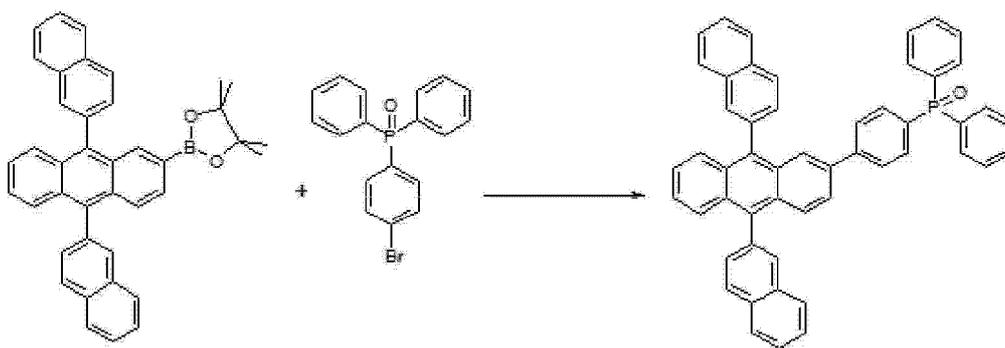
[0128] 结构式 1-2 的制备

[0129] 将结构式 A(9.6g, 22.4mmol) 和结构式 C(8g, 22.4mmol) 加热直至其完全溶解于四氢呋喃 (200ml) 中, 随后将 100ml 碳酸钾水溶液 (2M) 加入溶液中, 向其中加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.26g, 0.22mmol), 并搅拌混合物 12 小时。将混合物冷却至常温, 除去水层, 并过滤所得固体。将过滤的固体用四氢呋喃和丙酮重结晶以获得式 1-2(8g, 产率 62%)。

[0130] MS : $[\text{M}+\text{H}]^+ = 581$

[0131] < 制备实施例 8> 具有以下结构式 1-3 的化合物的合成

[0132]



结构式1-3

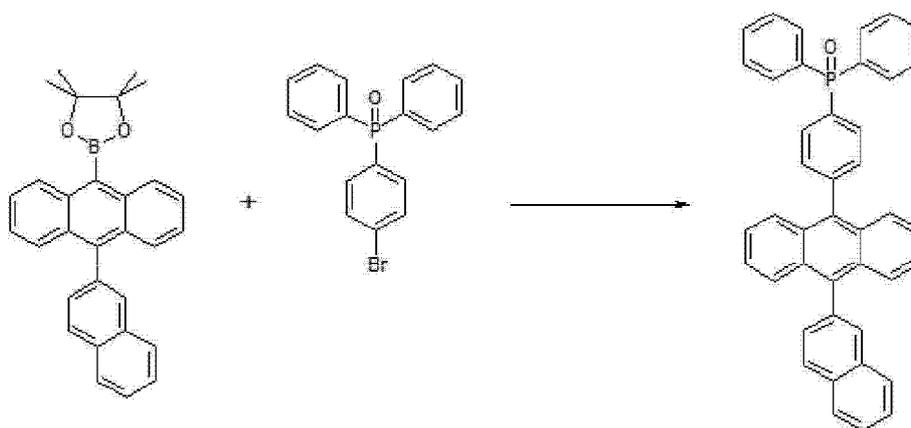
[0133] 结构式 1-3 的制备

[0134] 结构式 1-3 以与结构式 1-2 的制备方法相同的方式制得, 除了使用结构式 F 替代结构式 C。

[0135] MS : $[\text{M}+\text{H}]^+ = 707$

[0136] < 制备实施例 9> 具有以下结构式 1-4 的化合物的合成

[0137]



结构式1-4

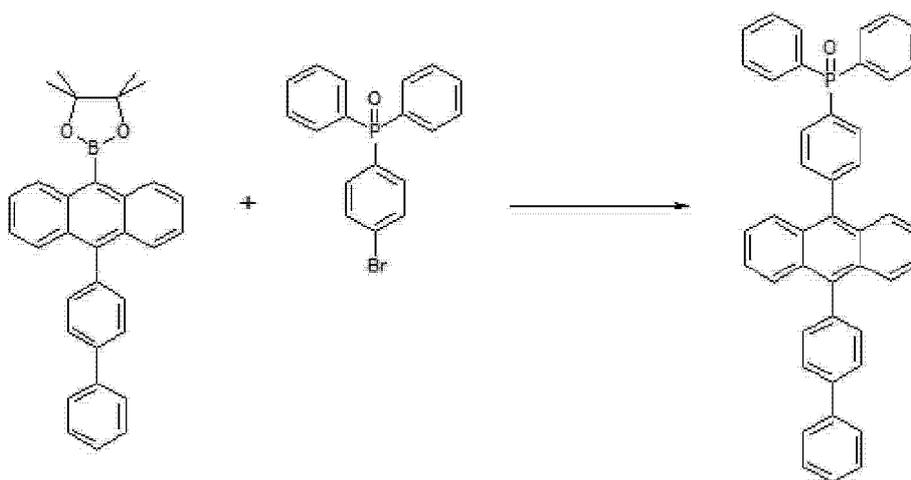
[0138] 结构式 1-4 的制备

[0139] 结构式 1-4 以与结构式 1-2 的制备方法相同的方式制得,除了使用结构式 E 替代结构式 C。

[0140] MS : $[M+H]^+ = 581$

[0141] < 制备实施例 10 > 具有以下结构式 1-5 的化合物的合成

[0142]



结构式1-5

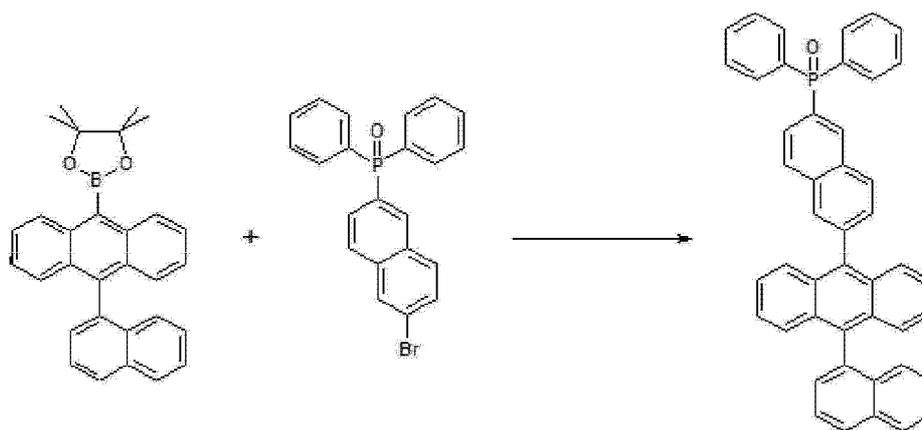
[0143] 结构式 1-5 的制备

[0144] 结构式 1-5 以与结构式 1-2 的制备方法相同的方式制得,除了使用结构式 D 替代结构式 C。

[0145] MS : $[M+H]^+ = 607$

[0146] < 制备实施例 11 > 具有以下结构式 1-7 的化合物的合成

[0147]



结构式1-7

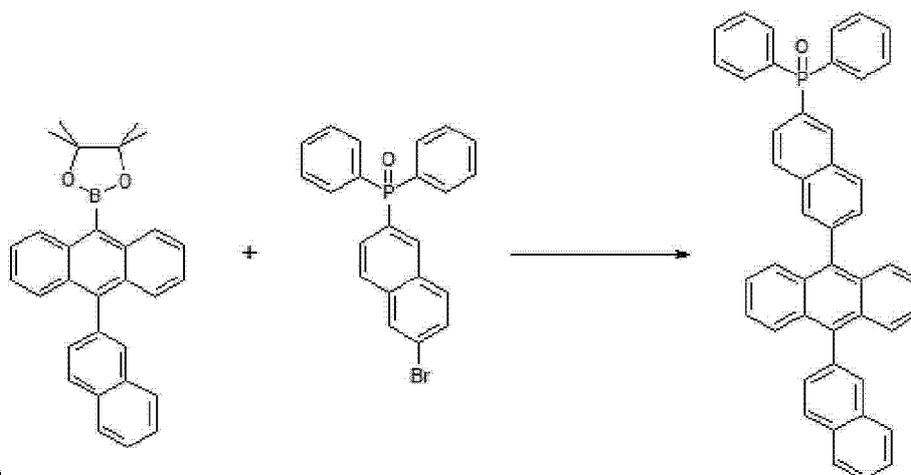
[0148] 结构式 1-7 的制备

[0149] 将结构式 A (9.6g, 22.4mmol) 和结构式 B (9.1g, 22.4mmol) 加热直至其完全溶解于四氢呋喃 (200ml) 中, 随后将 100ml 碳酸钾水溶液 (2M) 加入溶液中, 向其中加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.26g, 0.22mmol), 并搅拌混合物 12 小时。将混合物冷却至常温, 除去水层, 并过滤所得固体。将过滤的固体用四氢呋喃和丙酮重结晶以获得式 1-7 (9g, 产率 62%)。

[0150] MS : $[\text{M}+\text{H}]^+ = 631$

[0151] < 制备实施例 12 > 具有以下结构式 1-8 的化合物的合成

[0152]



结构式1-8

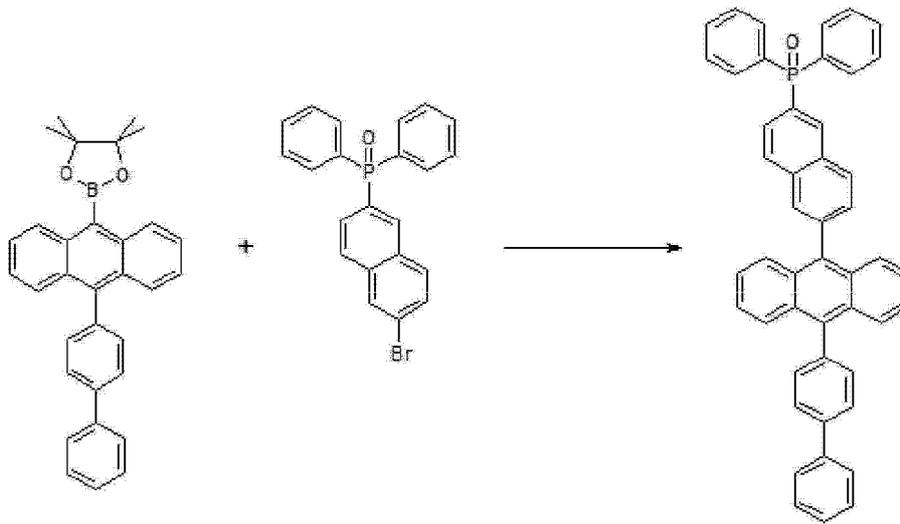
[0153] 结构式 1-8 的制备

[0154] 结构式 1-8 以与结构式 1-7 的制备方法相同的方式制得, 除了使用结构式 E 替代结构式 C。

[0155] MS : $[\text{M}+\text{H}]^+ = 631$

[0156] < 制备实施例 13 > 具有以下结构式 1-9 的化合物的合成

[0157]



结构式1-9

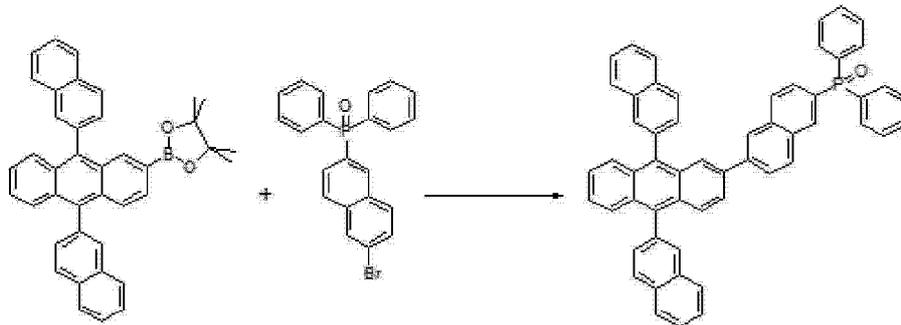
[0158] 结构式 1-9 的制备

[0159] 结构式 1-9 以与结构式 1-7 的制备方法相同的方式制得,除了使用结构式 D 替代结构式 C。

[0160] MS : $[M+H]^+ = 657$

[0161] < 制备实施例 14 > 具有结构式 1-10 的化合物的合成

[0162]



结构式1-10

[0163] 结构式 1-10 的制备

[0164] 结构式 1-10 以与结构式 1-7 的制备方法相同的方式制得,除了使用结构式 F 替代结构式 C。

[0165] MS : $[M+H]^+ = 757$

[0166] < 实施例 1 >

[0167] 在玻璃衬底 (corning7059 玻璃) 上涂布厚度为 **1000 Å** 的 ITO (氧化铟锡) 以形成薄膜,将其置入其中溶有分散剂的蒸馏水中,并随后使用超声波洗涤。洗涤剂使用由 Fischer Co. 生产的产品,蒸馏水使用经 Millipore Co. 生产的过滤器过滤两次的蒸馏水。在将 ITO 清洗 30 分钟后,使用蒸馏水进行两次超声波洗涤 10 分钟。在完成蒸馏水洗涤后,依次使用异丙醇、丙酮和甲醇溶剂进行超声波洗涤,并随后进行干燥。

[0168] 在由此制备的透明 ITO 电极上通过加热而真空沉积厚度为 **500 Å** 的六腈六氮杂三亚苯,以形成空穴注入层。在其上真空沉积传输空穴的材料——NPB (**400 Å**),并将主体

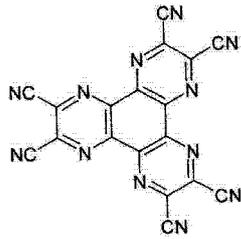
化合物 H1 和掺杂剂 D1 真空沉积成厚度为**300 Å**的发光层。随后,通过加热将制备实施例 7 中合成的式 1-2 化合物以及 LiQ 真空沉积成电子注入和传输层(厚度为**200 Å**)。通过在电子传输层上依次沉积厚度为**12 Å**的羟基喹啉锂(lithium quinolate, LiQ)以及厚度为**2,000 Å**的铝以形成阴极,从而制造有机发光器件。

[0169] 将 E1 用作电子传输层的对比实施例。

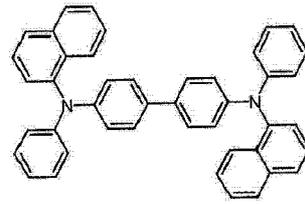
[0170] 在上述方法中,有机材料的沉积速率维持在**1 Å / 秒**,同时使羟基喹啉锂和铝的沉积速率分别维持在**0.2 Å / 秒**和**3 Å / 秒**至**7 Å / 秒**。

[0171] [六腈六氮杂三亚苯] [NPB]

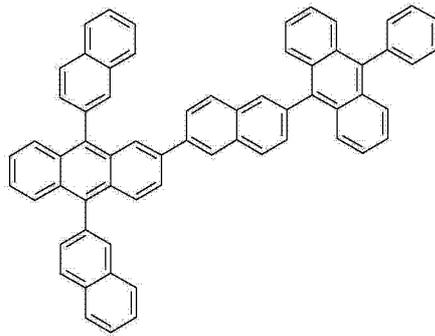
[0172]



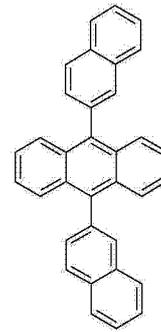
[H1]



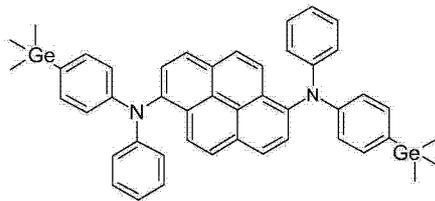
[H2]



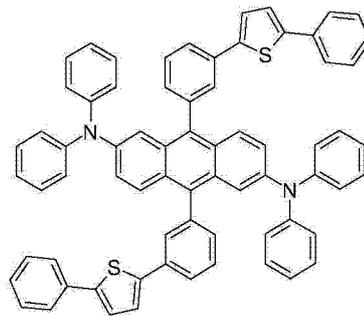
[D1]



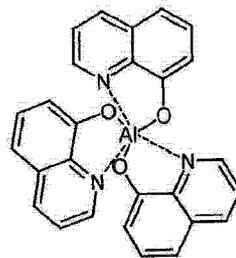
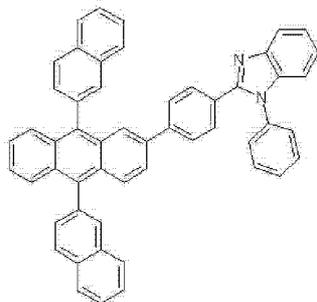
[D2]



[E1]



[Alq₃]

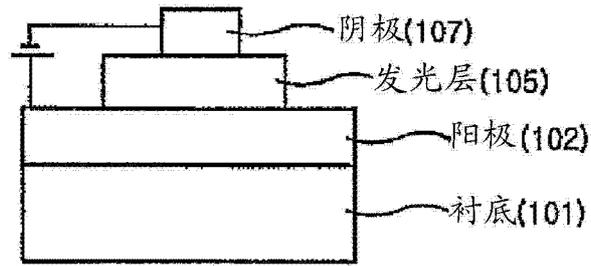


[0173] < 实施例 2 >

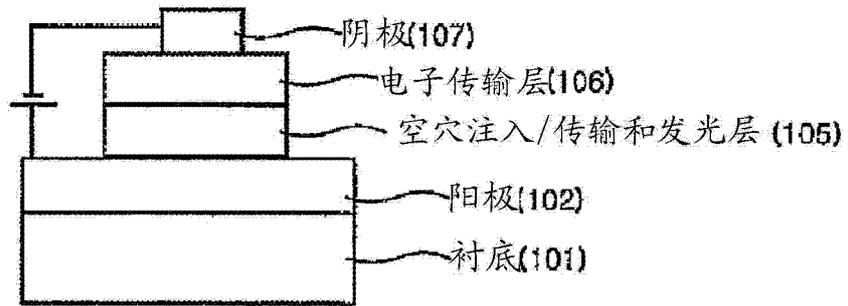
- [0174] 以与实施例 1 相同的方式进行实验,除了将式 1-3 用作电子传输层替代式 1-2。
 [0175] < 实施例 3>
 [0176] 以与实施例 1 相同的方式进行实验,除了将式 1-5 用作电子传输层替代式 1-2。
 [0177] < 实施例 4>
 [0178] 以与实施例 1 相同的方式进行实验,除了将式 1-6 用作电子传输层替代式 1-2。
 [0179] < 对比实施例 1>
 [0180] 以与实施例 1 相同的方式进行实验,除了将 E1 用作电子传输层替代式 1-2。
 [0181] 如在实施例中,通过在使用每种化合物作为空穴传输层而制造的有机发光器件上进行实验得到的结果示于表 1 中
 [0182] [表 1]
 [0183]

实验实施例 (5 mA/cm ²)	ETL 材料	电压 (V)	效率 (cd/A)	色坐标 (x, y)	使用寿命 (Td5) (hr)
对比实施例 1	E1	4.56	18.05	(0.314, 0.650)	87
实施例 1	式1-2	5.28	16.47	(0.315, 0.650)	190
实施例 2	式1-3	5.11	18.52	(0.314, 0.655)	156
实施例 3	式1-5	5.93	14.21	(0.311, 0.654)	289
实施例 4	式1-6	4.57	17.58	(0.315, 0.655)	356

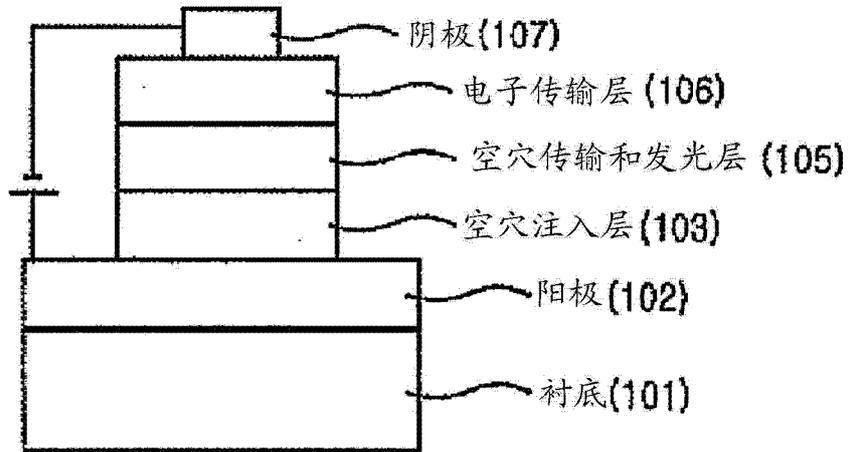
[0184] 如结果所示,可以通过引入不同取代基等,将本发明的新化合物用作有机电子器件,包括有机发光器件的有机材料层材料。使用本发明式 1 表示的化合物作为有机材料层的材料的有机发光器件,包括有机电子器件,在效率、驱动电压、使用寿命等方面显示出优异性能。



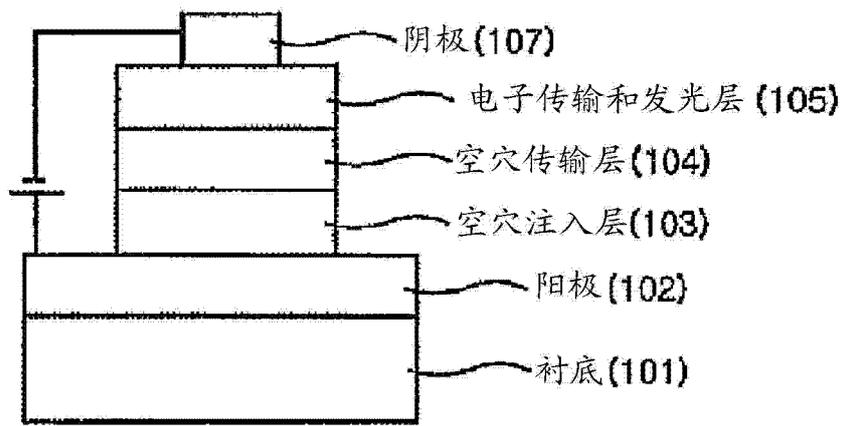
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

专利名称(译)	新化合物及使用所述化合物的有机电子器件		
公开(公告)号	CN103608429A	公开(公告)日	2014-02-26
申请号	CN201280028973.5	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 张俊起 李东勋 金公谦 李炯珍 李相彬		
发明人	申昌桓 张俊起 李东勋 金公谦 李炯珍 李相彬		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07D471/04 H01L51/006 C09K2211/1044 H01L51/0077 H01L51/0052 H01L51/0068 H01L51/0072 C09K2211/1007 H05B33/10 C09K2211/1014 H01L51/5072 C07D487/04 C09K11/06 C09K2211/1011 H01L51/0081 H01L51/0058 Y02E10/549 C07F9/6561 C09B57/00 Y10S428/917 H01L51/0062 H01L51/5056 H01L51/5088 H01L51/5092		
代理人(译)	侯婧		
优先权	1020110056777 2011-06-13 KR		
其他公开文献	CN103608429B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供新化合物以及使用所述化合物的有机电子器件。本发明的化合物在有机电子器件，包括有机发光器件中，可以起到发光材料的作用，例如空穴注入、空穴传输、电子注入和传输等，并且本发明的有机电子器件在效率、驱动电压和使用寿命方面显示出优异特性。

