



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107771206 A

(43)申请公布日 2018.03.06

(21)申请号 201680034175.1

林永默 李琇炫 金侈植

(22)申请日 2016.05.13

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

(30)优先权数据

10-2015-0091223 2015.06.26 KR

10-2016-0002171 2016.01.07 KR

10-2016-0048912 2016.04.21 KR

代理人 陈哲锋 胡嘉倩

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.12.11

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 27/32(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2016/005098 2016.05.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/208873 EN 2016.12.29

(71)申请人 罗门哈斯电子材料韩国有限公司

地址 韩国忠清南道

(72)发明人 朴景泰 金宾瑞 都成真 姜炫周

权利要求书12页 说明书24页

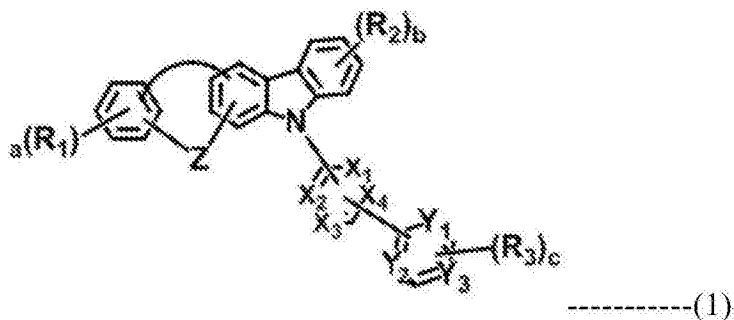
(54)发明名称

多组分主体材料和包括此材料的有机电致发光装置

(57)摘要

本发明涉及一种在阳极与阴极之间包括至少一个发光层的有机电致发光装置,其中所述发光层包括主体和磷光掺杂剂;所述主体包括多种主体化合物;所述多种主体化合物中的至少一种第一主体化合物具有键结到吡啶-咔唑、茚-咔唑、苯并呋喃-咔唑或苯并噻吩-咔唑残基的咔唑的氮原子的含氮杂环连接子的结构;且第二主体化合物具有咔唑-芳基-咔唑或咔唑-咔唑结构。根据本发明,通过使用不同于常规有机电致发光装置的特定多组分主体而提供使用寿命显著延长的有机电致发光装置。

1. 一种在阳极与阴极之间包括至少一个发光层的有机电致发光装置, 其中所述发光层包括主体和磷光掺杂剂; 所述主体包括多种主体化合物; 所述多种主体化合物中的至少一种第一主体化合物由下式1表示; 且第二主体化合物由下式2表示:



其中

Z表示NR₄、CR₅R₆、O或S;

X₁到X₄各自独立地表示N或C(R₇), X₁到X₄中的一或多个是N;

Y₁到Y₃各自独立地表示N或C(R₈), Y₁到Y₃中的两个或更多个是N;

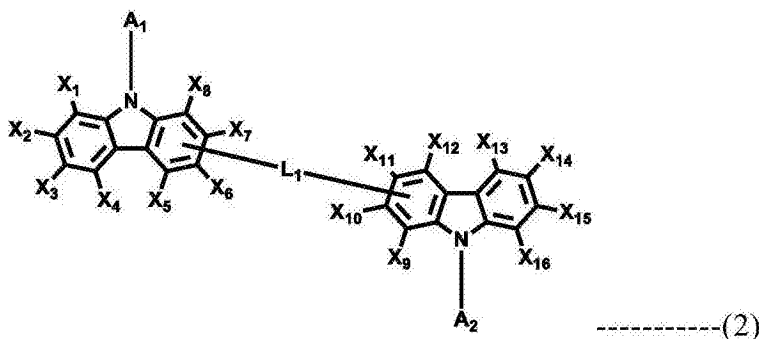
R₁到R₈各自独立地表示氢、氘、卤基、氰基、经取代或未经取代的(C₁-C₃₀)烷基、经取代或未经取代的(C₆-C₃₀)芳基、经取代或未经取代的3元到30元杂芳基、经取代或未经取代的(C₃-C₃₀)环烷基、经取代或未经取代的(C₁-C₃₀)烷氧基、经取代或未经取代的三(C₁-C₃₀)烷基硅烷基、经取代或未经取代的二(C₁-C₃₀)烷基(C₆-C₃₀)芳基硅烷基、经取代或未经取代的(C₁-C₃₀)烷基二(C₆-C₃₀)芳基硅烷基、经取代或未经取代的三(C₆-C₃₀)芳基硅烷基、经取代或未经取代的单或二(C₁-C₃₀)烷氨基、经取代或未经取代的单或二(C₆-C₃₀)芳氨基或经取代或未经取代的(C₁-C₃₀)烷基(C₆-C₃₀)芳氨基; 或可以连接到相邻取代基以形成经取代或未经取代的单环或多环、(C₃-C₃₀)脂环或芳香族环, 其碳原子可以被选自氮、氧和硫的至少一种杂原子置换;

a和b各自独立地表示1到4的整数;

c表示1或2;

其中a、b或c为2或更大的整数, R₁中的每一个、R₂中的每一个或R₃中的每一个可相同或不同; 以及

所述杂芳基含有选自B、N、O、S、Si和P的至少一种杂原子;



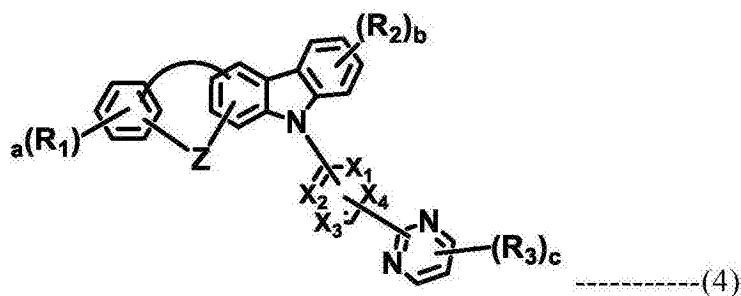
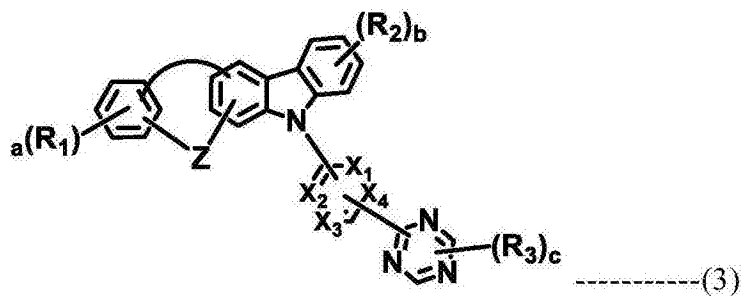
其中

A₁和A₂各自独立地表示经取代或未经取代的(C₆-C₃₀)芳基;

L₁表示单键或经取代或未经取代的(C₆-C₃₀)亚芳基; 以及

X₁到X₁₆各自独立地表示氢、氘、卤基、氰基、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C2-C30)烯基、经取代或未经取代的(C2-C30)炔基、经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基、经取代或未经取代的(C6-C60)芳基、经取代或未经取代的3元到30元杂芳基、经取代或未经取代的三(C1-C30)烷基硅烷基、经取代或未经取代的三(C6-C30)芳基硅烷基、经取代或未经取代的二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硅烷基或经取代或未经取代的单或二(C6-C30)芳氨基;或相邻取代基可彼此连接以形成经取代或未经取代的单环或多环、(C3-C30)脂环或芳香族环,其碳原子可被选自氮、氧和硫的至少一种杂原子置换。

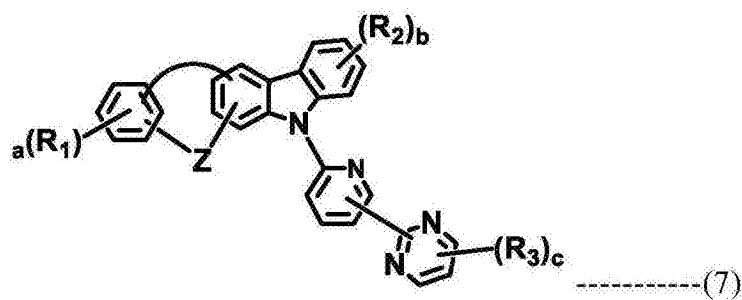
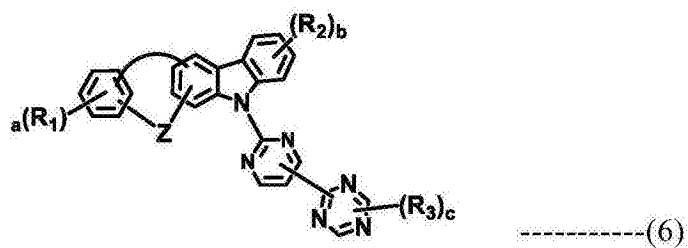
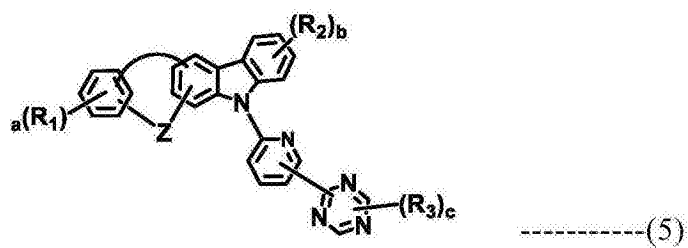
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光装置,其中式1由下式3和4中的一个表示:



其中

R₁到R₃、X₁到X₄、Z以及a到c如权利要求1中所定义。

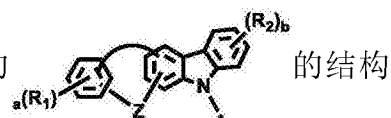
3. 根据权利要求1所述的有机电致发光装置,其中式1由下式5到7中的一个表示:



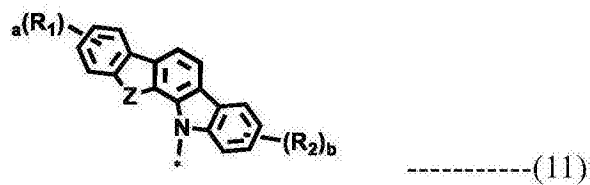
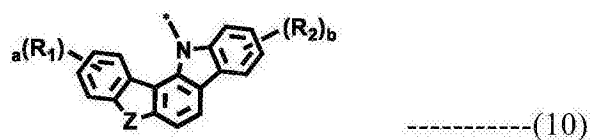
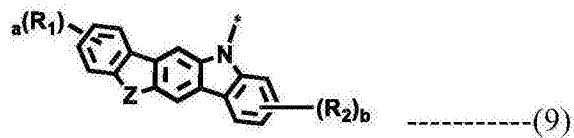
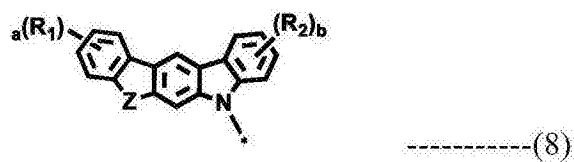
其中

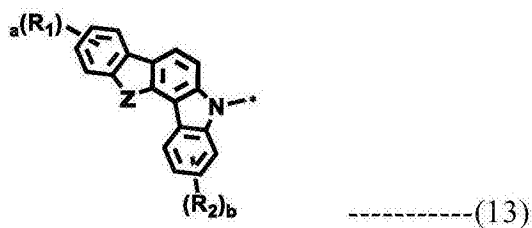
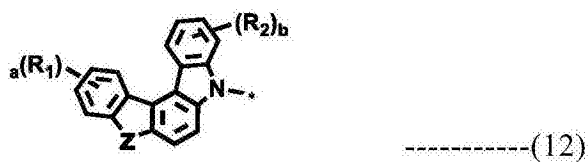
R₁到R₃、Z以及a到c如权利要求1中所定义。

4. 根据权利要求1所述的有机电致发光装置,其中式1中的



由下式8到13中的一个表示:

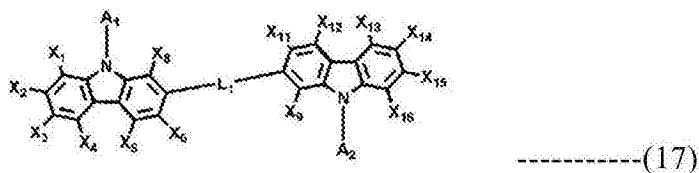
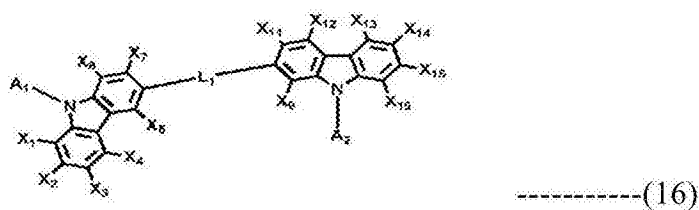
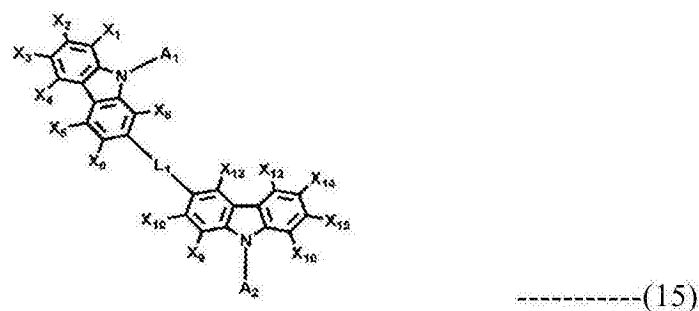
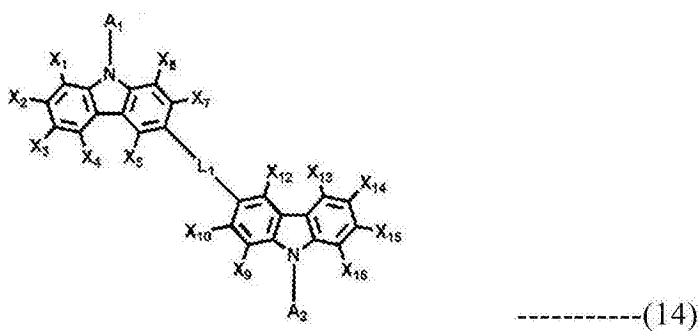




其中

R₁、R₂、Z、a和b如权利要求1中所定义。

5. 根据权利要求1所述的有机电致发光装置,其中式2由下式14到17中的一个表示:



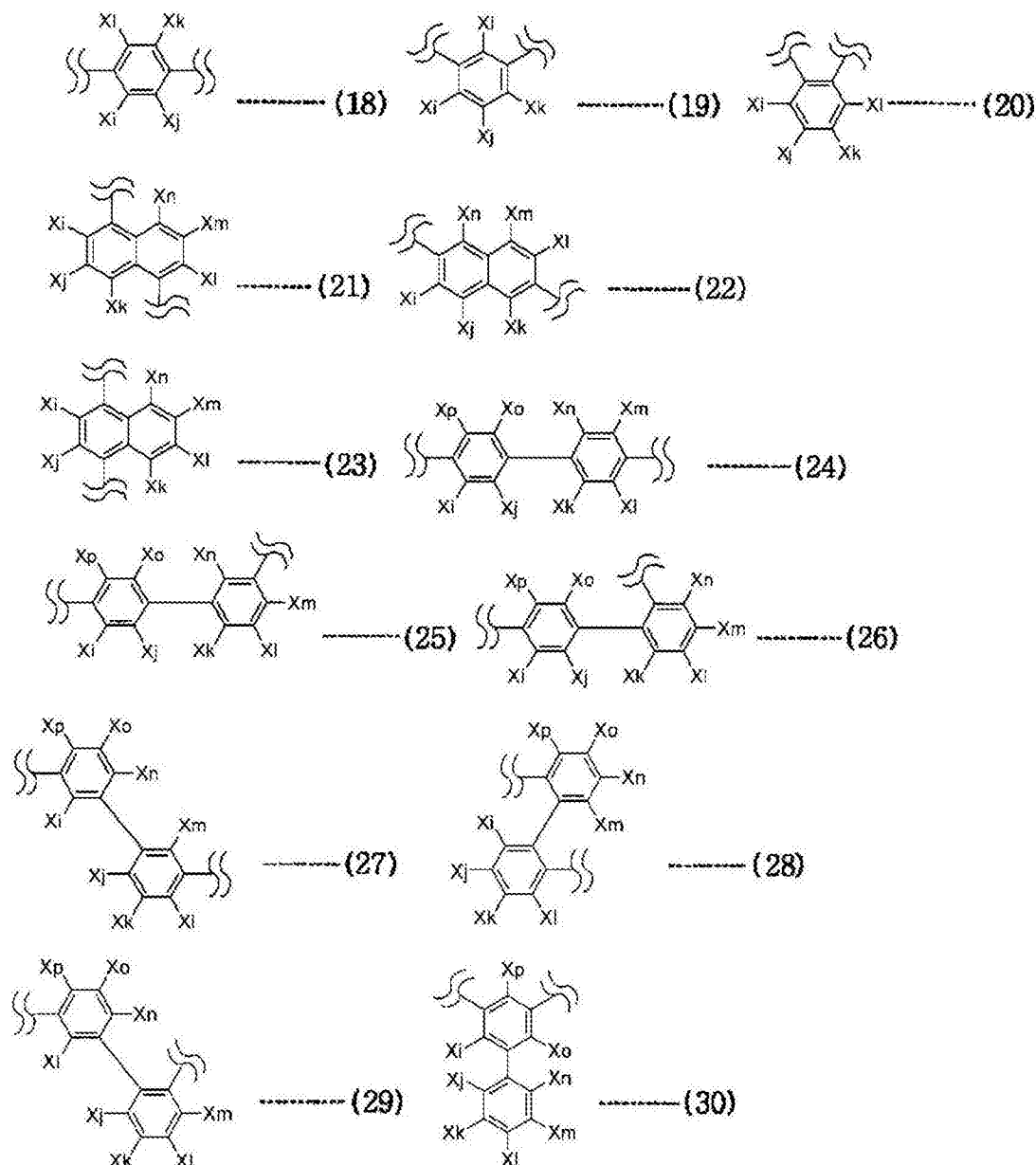
其中

A₁、A₂、L₁以及X₁到X₁₆如权利要求1中所定义。

6. 根据权利要求1所述的有机电致发光装置,其中在式2中,

A₁和A₂各自独立地选自由以下组成的群组:苯基、联苯基、联三苯基、萘基、苝基、苯并苝基、菲基、蒽基、茚基、三亚苯基、芘基、并四苯基、花基、屈基以及荧蒽基。

7. 根据权利要求1所述的有机电致发光装置, 其中在式2中,
L₁表示单键或下式18到30中的一个:



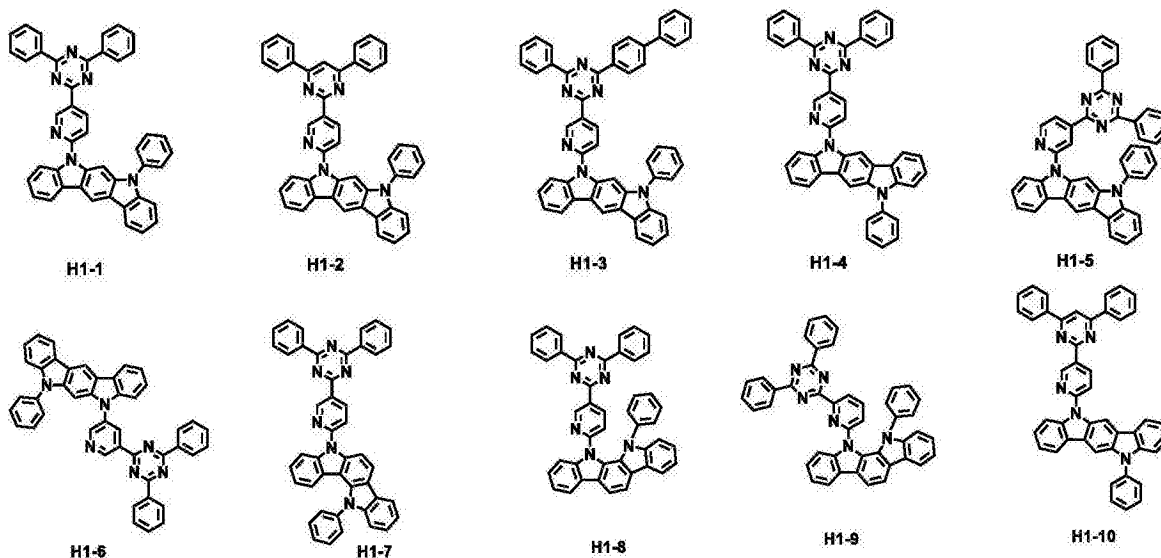
其中

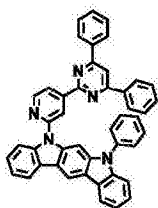
X_i到X_p各自独立地表示氢、氘、卤基、氰基、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C2-C30)烯基、经取代或未经取代的(C2-C30)炔基、经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基、经取代或未经取代的(C6-C60)芳基、经取代或未经取代的3元到30元杂芳基、经取代或未经取代的三(C1-C30)烷基硅烷基、经取代或未经取代的三(C6-C30)芳基硅烷基、经取代或未经取代的二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硅烷基或经取代或未经取代的单或二(C6-C30)芳氨基;或相邻取代基可彼此连接以形成经取代或未经取代的单环或多环、(C3-C30)脂环或芳香族环,其碳原子可被选自氮、氧和硫的至少一种杂原子置换。

8. 根据权利要求1所述的有机电致发光装置, 其中在所述式1和所述式2中, R₁到R₈、A₁、A₂、L₁以及X₁到X₁₆中的所述经取代的烷基、所述经取代的烯基、所述经取代的炔基、所述经取代的烷氧基、所述经取代的环烷基、所述经取代的三烷基硅烷基、所述经取代的二烷基芳基

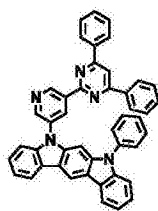
硅烷基、所述经取代的烷基二芳基硅烷基、所述经取代的三芳基硅烷基、所述经取代的单或二烷基氨基、所述经取代的单或二芳氨基、所述经取代的烷基芳氨基、所述经取代的(亚)芳基、所述经取代的杂芳基以及所述经取代的单环或多环、(C3-C30)脂环或芳香族环的所述取代基各自独立地为选自以下组成的群组中的至少一个:氘、卤基、氰基、羧基、硝基、羟基、(C1-C30)烷基、卤基(C1-C30)烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、(C1-C30)烷氧基、(C1-C30)烷硫基、(C3-C30)环烷基、(C3-C30)环烯基、3元到7元杂环烷基、(C6-C30)芳氧基、(C6-C30)芳硫基、未经取代或经(C6-C30)芳基取代的3元到30元杂芳基、未经取代或经3元到30元杂芳基取代的(C6-C30)芳基、三(C1-C30)烷基硅烷基、三(C6-C30)芳基硅烷基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硅烷基、(C1-C30)烷基二(C6-C30)芳基硅烷基、氨基、单或二(C1-C30)烷基氨基、单或二(C6-C30)芳基氨基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳氨基、(C1-C30)烷基羰基、(C1-C30)烷氧基羰基、(C6-C30)芳基羰基、二(C6-C30)芳基硼基、二(C1-C30)烷基硼基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硼基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基以及(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基。

9. 根据权利要求1所述的有机电致发光装置,其中由式1表示的所述第一主体化合物选自自由以下组成的群组:

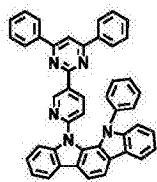




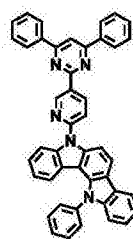
H1-11



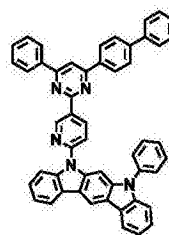
H1-12



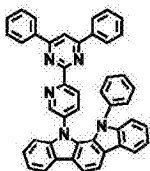
H1-13



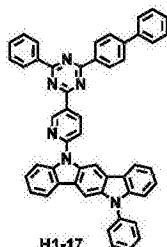
H1-14



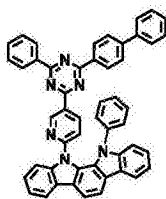
H1-15



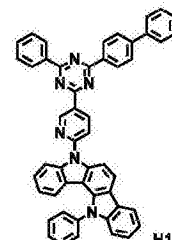
H1-16



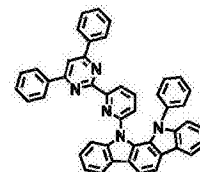
H1-17



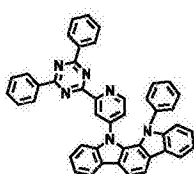
H1-18



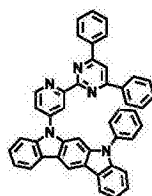
H1-19



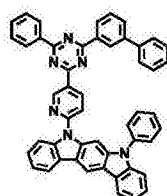
H1-20



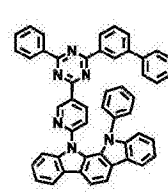
H1-21



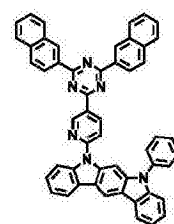
H1-22



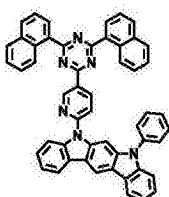
H1-23



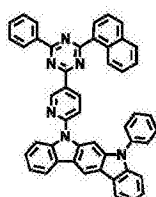
H1-24



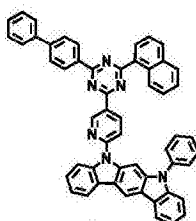
H1-25



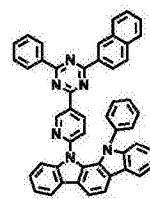
H1-26



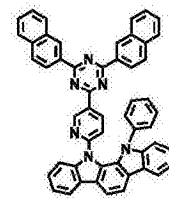
H1-27



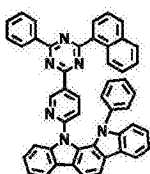
H1-28



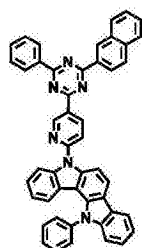
H1-29



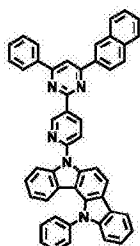
H1-30



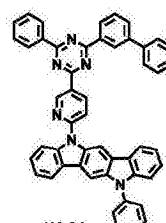
H1-31



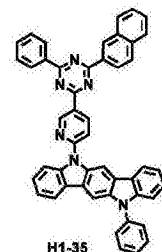
H1-32



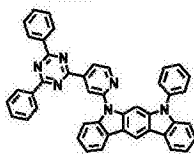
H1-33



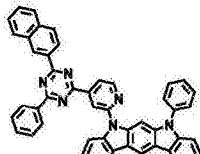
H1-34



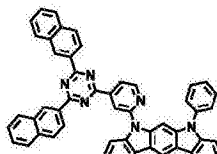
H1-35



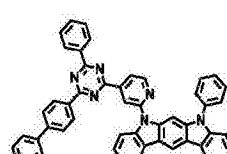
H1-36



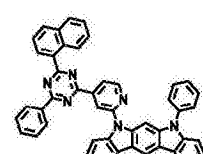
H1-37



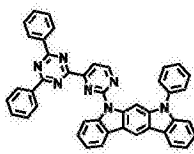
H1-38



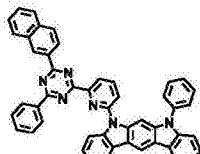
H1-39



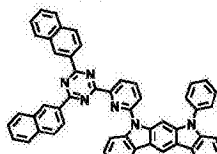
H1-40



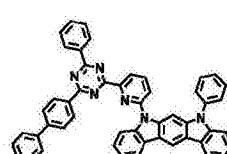
H1-41



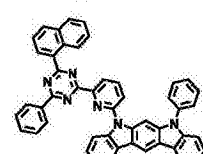
H1-42



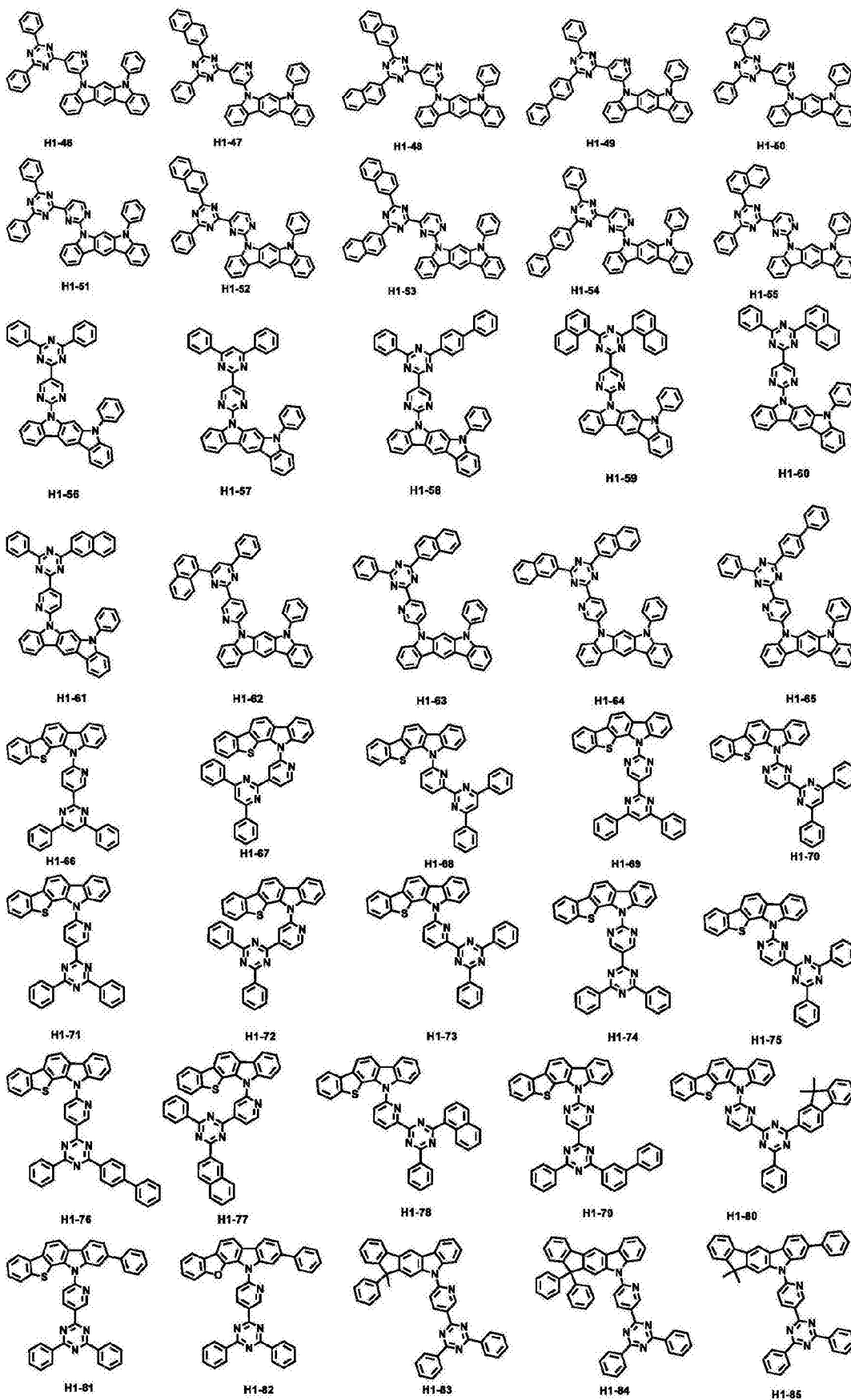
H1-43

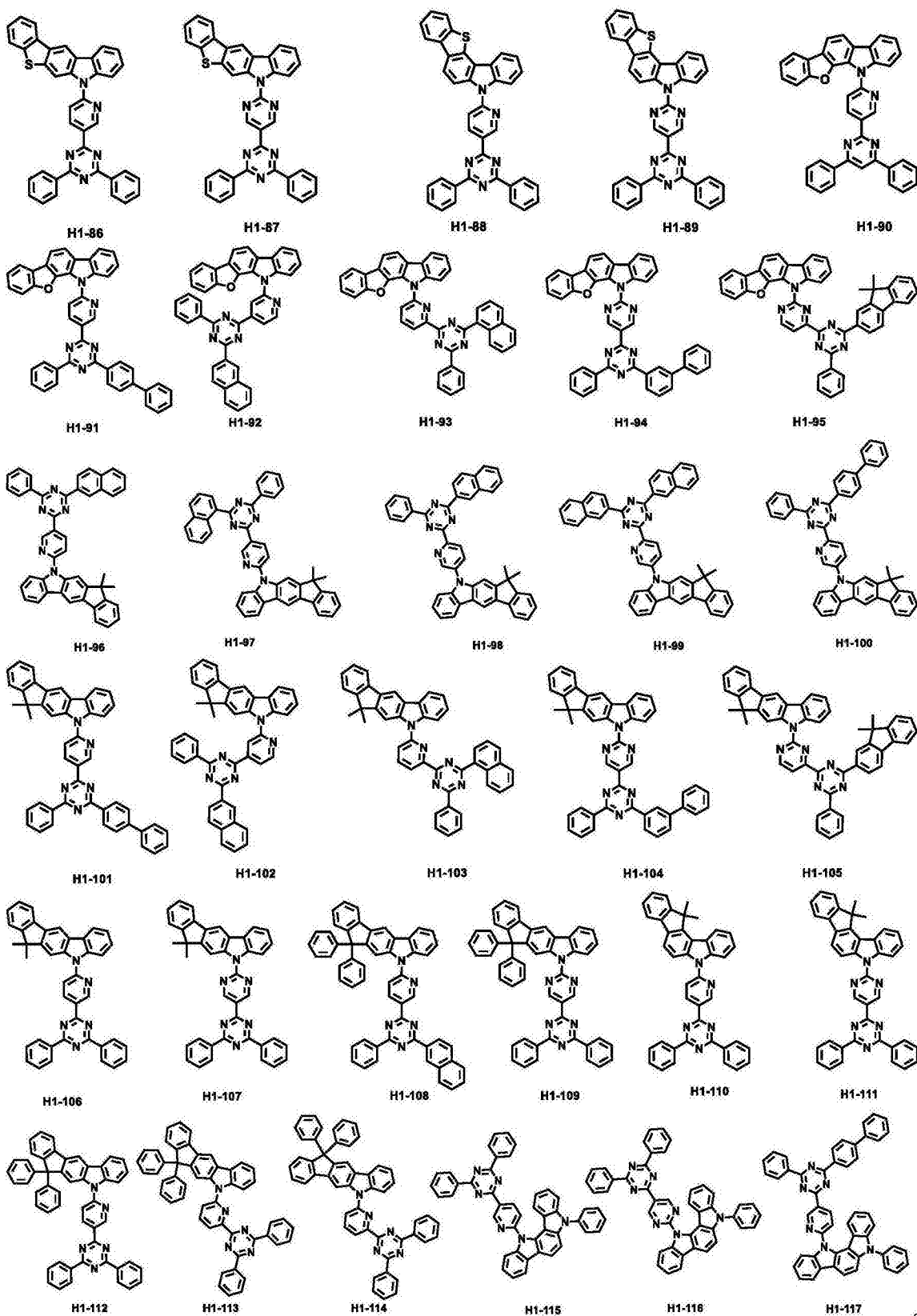


H1-44

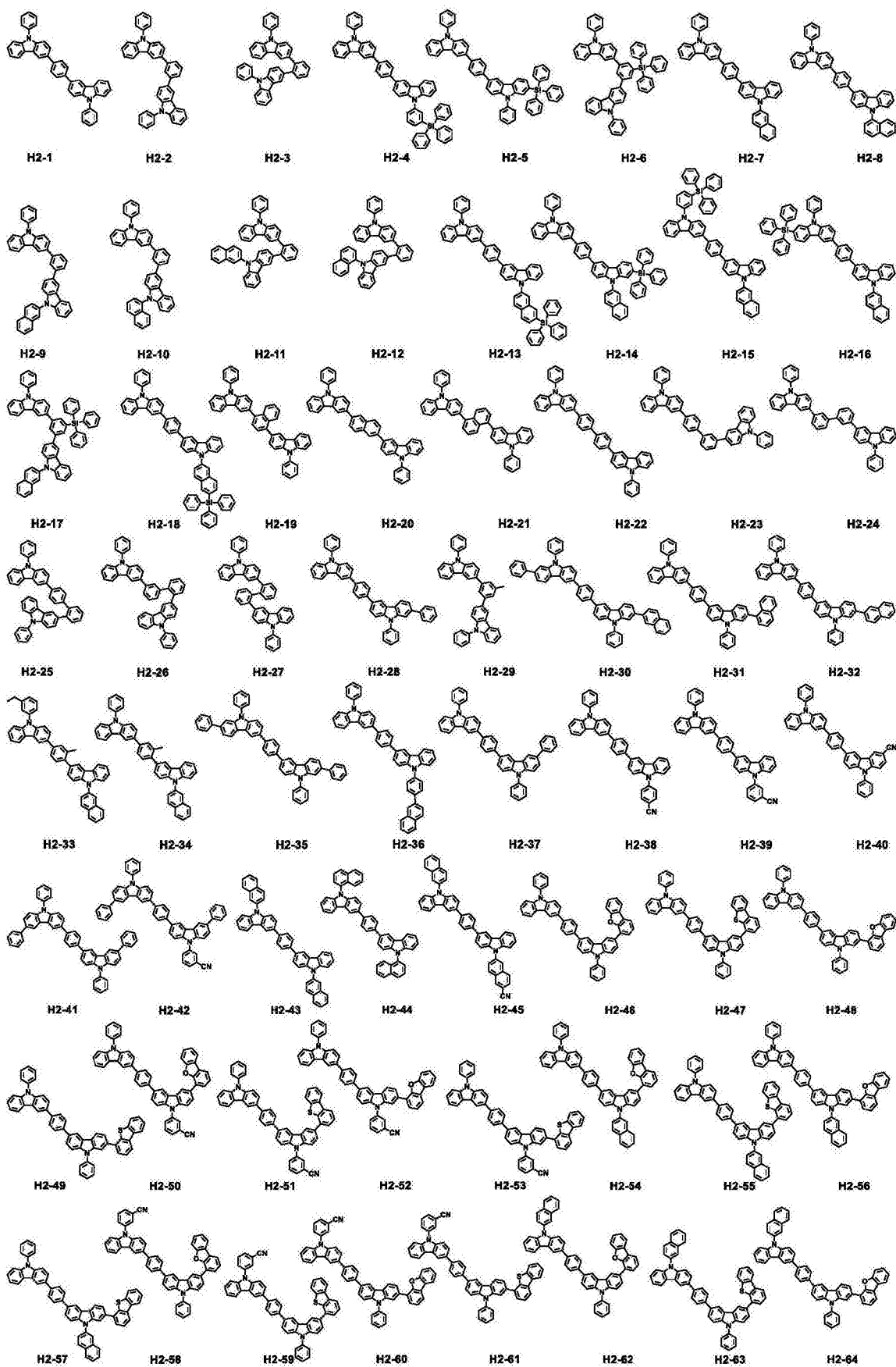


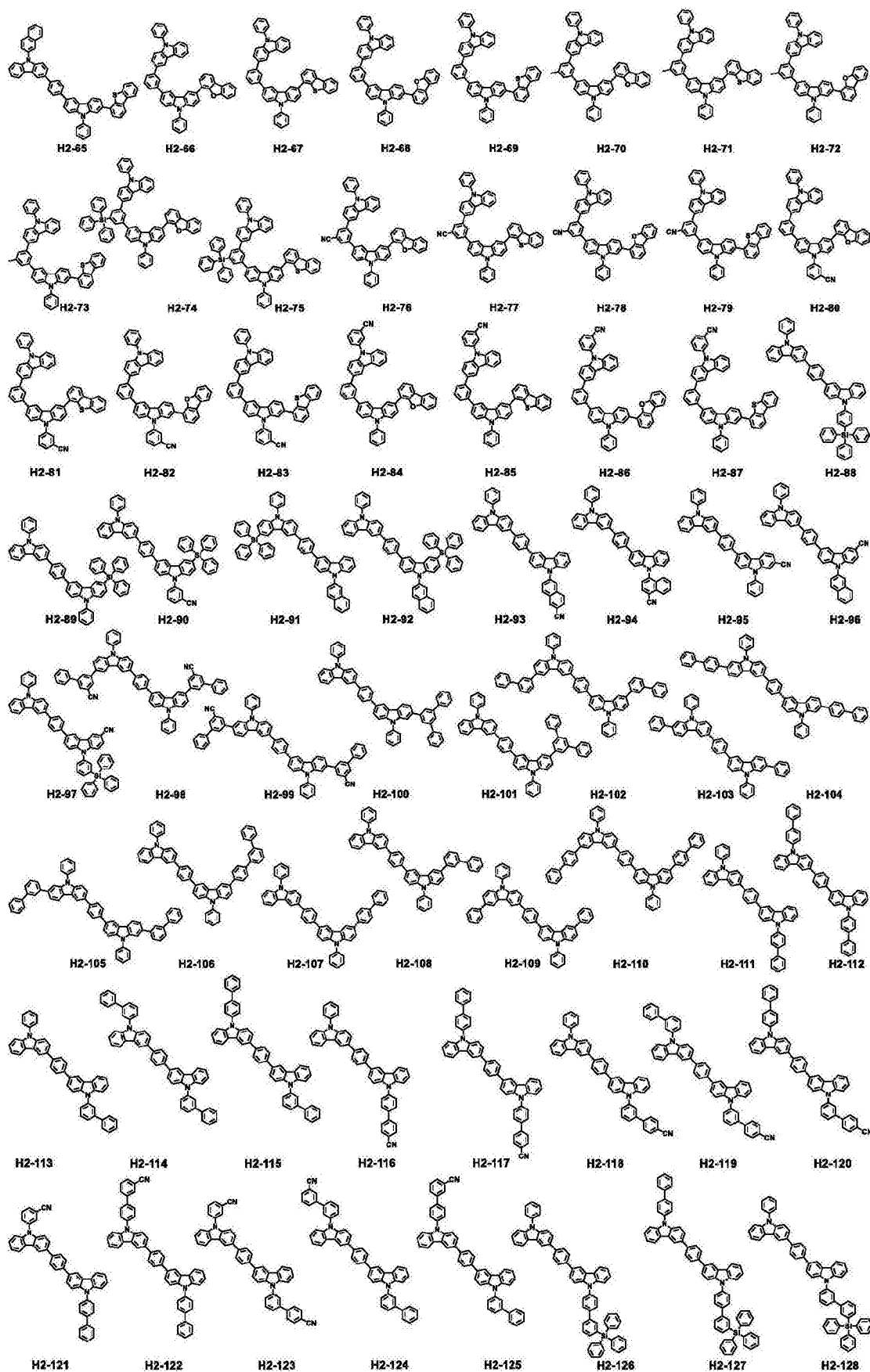
H1-45

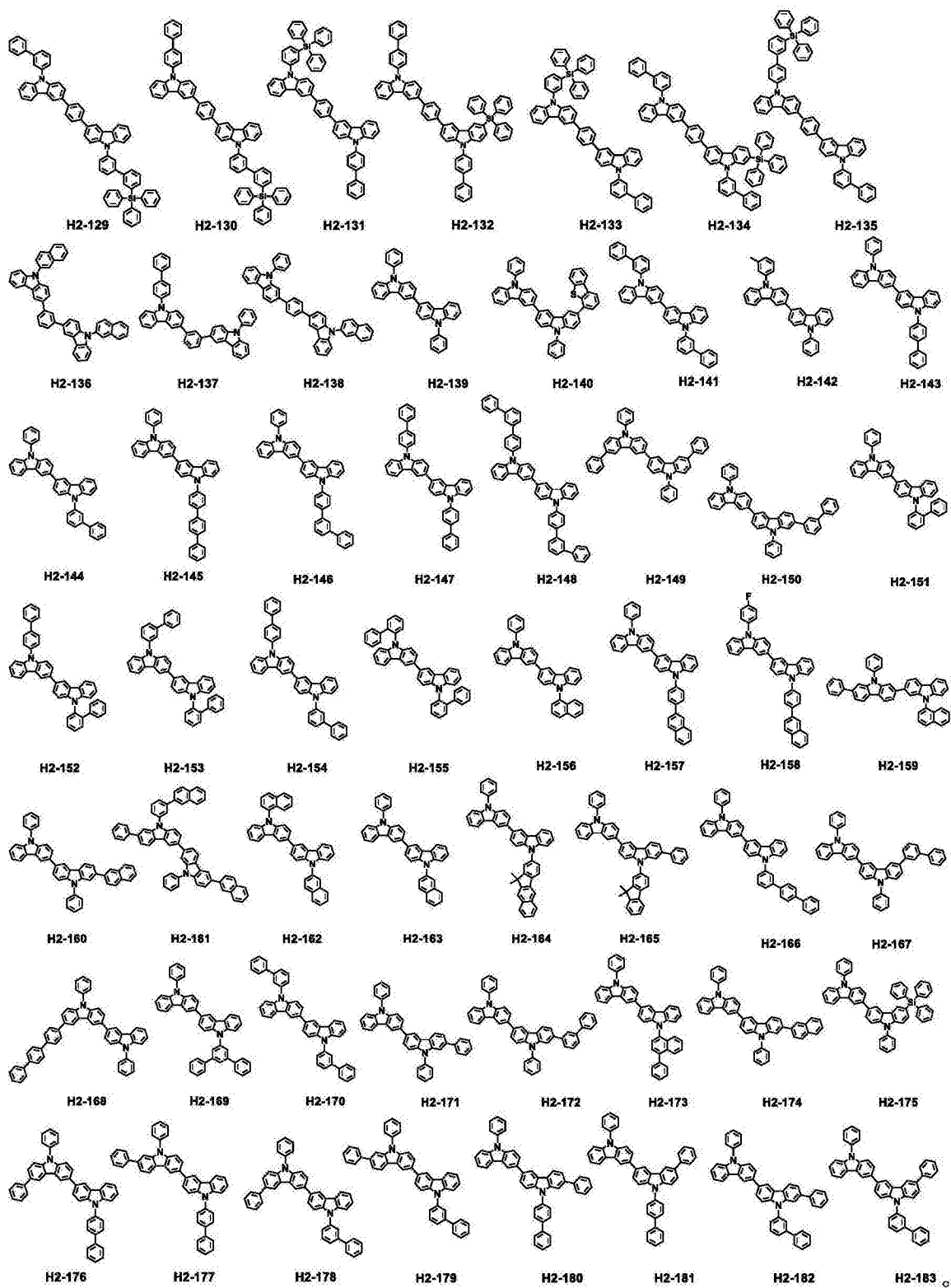




10. 根据权利要求1所述的有机电致发光装置,其中由式2表示的所述第二主体化合物选自由以下组成的群组:







多组分主体材料和包括此材料的有机电致发光装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多组分主体材料和一种包括此材料的有机电致发光装置。

背景技术

[0002] 电致发光装置(EL装置)是自动发光装置,其优点在于其提供较宽的视角、较大的对比率和较快的响应时间。第一有机EL装置由伊士曼柯达(Eastman Kodak)通过使用小芳族二胺分子和铝络合物作为用于形成发光层的材料而加以开发[《应用物理学报(Appl.Phys.Lett.)》51,913,1987]。

[0003] 有机电致发光装置是通过将电力施加到有机电致发光材料来将电能转变为光的装置,并且大体上具有包括阳极、阴极以及在阳极与阴极之间的有机层的结构。有机EL装置的有机层可以由空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层(其包括主体材料和掺杂材料)、电子缓冲层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层等组成,并且用于有机层的材料根据它们的功能分类为空穴注入材料、空穴传输材料、电子阻挡材料、发光材料、电子缓冲材料、空穴阻挡材料、电子传输材料、电子注入材料等。在有机EL装置中,由于电压的施加,空穴从阳极注入到发光层,电子从阴极注入到发光层,并且通过空穴和电子的再结合形成高能量的激子。通过此能量,发光有机化合物达到激发态,且通过由于发光有机化合物的激发态回到基态产生的能量发射光而进行发光。

[0004] 决定有机EL装置中发光效率的最重要因素是发光材料。发光材料必须具有高量子效率、高电子和空穴迁移率,并且所形成的发光材料层必须均匀且稳定。发光材料根据发光的颜色分类为发蓝光材料、发绿光材料和发红光材料,和额外地发黄光材料或发橙光材料。另外,发光材料还可根据它们的功能分类为主体材料和掺杂材料。近来,开发具有较高效率和较长使用寿命的有机EL装置是一紧迫问题。具体地说,考虑到用于中等或较大尺寸的OLED面板的EL特征要求,必须迫切地开发展现比常规材料更好特征的材料。充当固态状态的溶剂并且传递能量的主体材料需要具有高纯度和适于真空沉积的分子量。此外,主体材料需要具有实现热稳定性的高玻璃化转变温度和高热分解温度、实现较长使用寿命的高电-化学稳定性、容易形成非晶形薄膜、与相邻层的材料良好粘合且不迁移到其它层。

[0005] 发光材料可以主体和掺杂剂的组合形式使用来改进色彩纯度、发光效率和稳定性。一般来说,具有优异特性的EL装置具有包括发光层的结构,所述发光层是通过将掺杂剂掺杂到主体而形成。因为当使用掺杂剂/主体材料系统作为发光材料时,主体材料极大地影响EL装置的效率和使用寿命,所以它们的选择是至关重要的。

[0006] 韩国专利申请特许公开第10-2015-0003658号公开使用多组分主体的有机光电装置和显示装置,其中杂芳基键结至吡啶-咪唑残基中的每一氮原子(其中直接连接到氮原子的6元杂芳基环具有连接到间位中的每一个的6员环取代基)的结构的化合物用作第一主体化合物,并且咪唑-咪唑衍生物用作主体组合的第二主体化合物。另外,韩国专利第10-1502316号是本发明的申请人的专利,所述专利涉及一种多组分主体和一种包括所述多组分主体的有机电致发光装置,所述有机电致发光装置将咪唑-芳基-咪唑衍生物用作第一主

体化合物和具有含氮杂芳基键结至咪唑的氮原子(通过芳基)的结构化合物。

[0007] 本发明人发现通过使用具有键结到咪唑-咪唑、茚-咪唑、苯并呋喃-咪唑或苯并噻吩-咪唑残基中的咪唑的氮原子的含氮杂环连接子的结构的第一主体化合物和咪唑-芳基-咪唑或咪唑-咪唑衍生物的第二主体化合物,包括主体组合的有机电致发光装置可提供相较于使用常规主体材料的装置的使用寿命延长的效果。

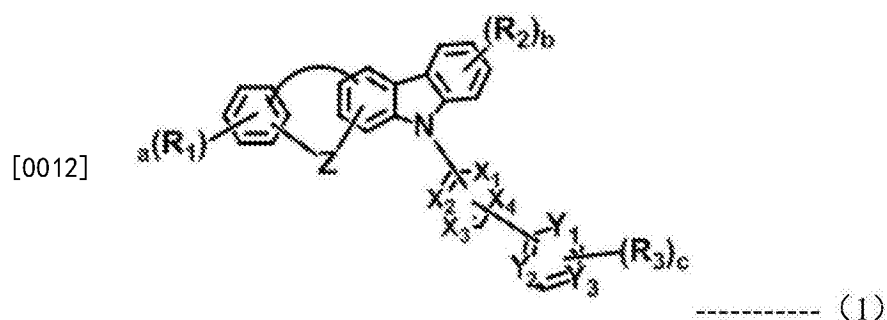
发明内容

[0008] 待解决的问题

[0009] 本发明的目标是提供一种具有高效率和较长使用寿命的有机电致发光装置。

[0010] 问题的解决方案

[0011] 本发明人发现上述目标可通过一种有机电致发光装置来实现,所述有机电致发光装置在阳极与阴极之间包括至少一个发光层,其中所述发光层包括主体和磷光掺杂剂;所述主体包括多种主体化合物;所述多种主体化合物中的至少一种第一主体化合物由下式1表示且第二主体化合物由下式2表示:



[0013] 其中

[0014] Z表示NR₄、CR₅R₆、O或S;

[0015] X₁到X₄各自独立地表示N或C(R₇), X₁到X₄中的一或多个是N;

[0016] Y₁到Y₃各自独立地表示N或C(R₈), Y₁到Y₃中的两个或更多个是N;

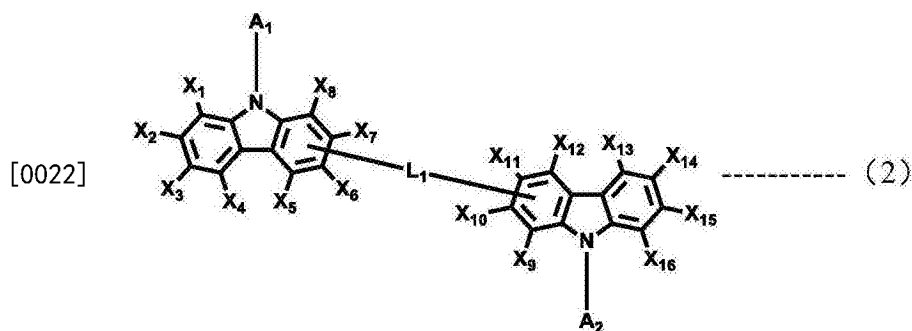
[0017] R₁到R₈各自独立地表示氢、氘、卤基、氰基、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C6-C30)芳基、经取代或未经取代的3元到30元杂芳基、经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基、经取代或未经取代的(C1-C30)烷氧基、经取代或未经取代的三(C1-C30)烷基硅烷基、经取代或未经取代的二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硅烷基、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基二(C6-C30)芳基硅烷基、经取代或未经取代的三(C6-C30)芳基硅烷基、经取代或未经取代的单或二(C1-C30)烷氨基、经取代或未经取代的单或二(C6-C30)芳氨基或经取代或未经取代的(C1-C30)烷基(C6-C30)芳氨基;或可连接到相邻取代基以形成经取代或未经取代的单环或多环、(C3-C30)脂环或芳香族环,其碳原子可被选自氮、氧和硫的至少一种杂原子置换;

[0018] a和b各自独立地表示1到4的整数;

[0019] c表示1或2;

[0020] 其中a、b或c是2或更大的整数, R₁中的每一个、R₂中的每一个或R₃中的每一个可相同或不同;以及

[0021] 杂芳基含有选自B、N、O、S、Si和P的至少一种杂原子。



[0023] 其中

[0024] A_1 和 A_2 各自独立地表示经取代或未经取代的(C6-C30)芳基；

[0025] L_1 表示单键或经取代或未经取代的(C6-C30)亚芳基；以及

[0026] X_1 到 X_{16} 各自独立地表示氢、氘、卤基、氰基、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C2-C30)烯基、经取代或未经取代的(C2-C30)炔基、经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基、经取代或未经取代的(C6-C60)芳基、经取代或未经取代的3元到30元杂芳基、经取代或未经取代的三(C1-C30)烷基硅烷基、经取代或未经取代的三(C6-C30)芳基硅烷基、经取代或未经取代的二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硅烷基或经取代或未经取代的单或二(C6-C30)芳氨基；或相邻取代基可以彼此连接以形成经取代或未经取代的单环或多环、(C3-C30)脂环或芳香族环，其碳原子可被选自氮、氧和硫的至少一种杂原子置换。

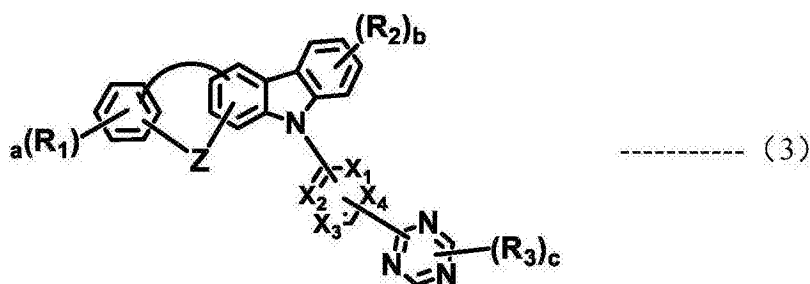
[0027] 本发明的影响

[0028] 根据本发明，提供了一种具有高效率 and 长使用寿命的有机电致发光装置，且可制造使用有机电致发光装置的显示装置或照明装置。

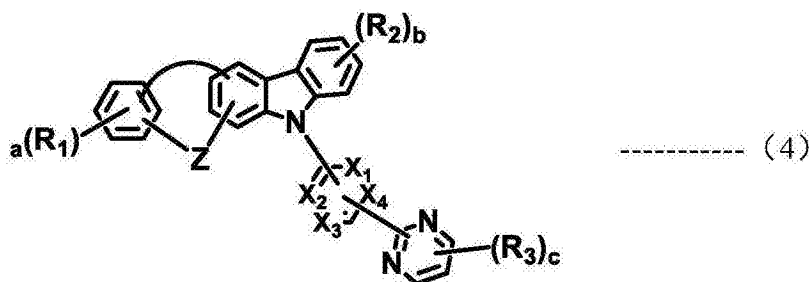
具体实施方式

[0029] 在下文中，将对本发明进行详细描述。然而，以下描述旨在解释本发明，并且不打算以任何方式限制本发明的范围。

[0030] 式1化合物可由下列式3和式4中的一个表示：



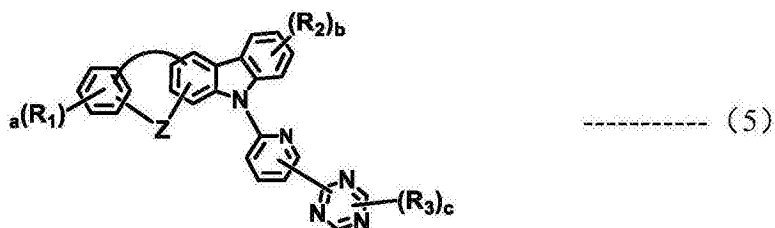
[0031]



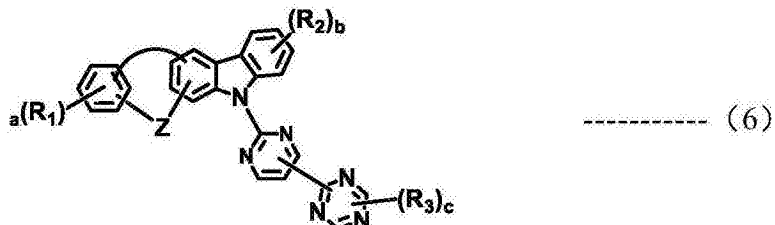
[0032] 其中

[0033] R_1 到 R_3 、 X_1 到 X_4 、 Z 以及 a 到 c 如式1中所定义。

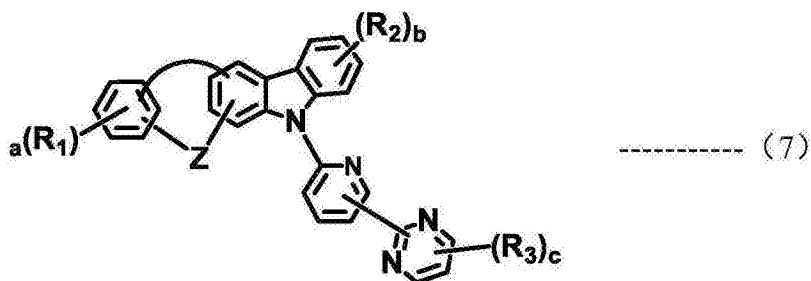
[0034] 具体来说,式1化合物可由下列式5到式7中的一个表示:



[0035]



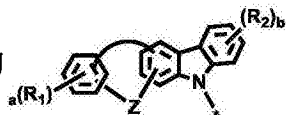
[0036]



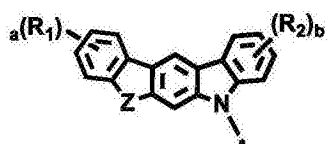
[0037] 其中

[0038] R_1 到 R_3 、 Z 以及 a 到 c 如式1中所定义。

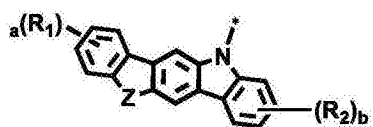
[0039] 另外,式1中的



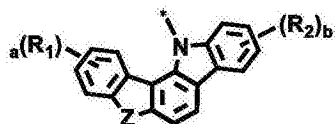
的结构可由下式8到13中的一个表示:



----- (8)

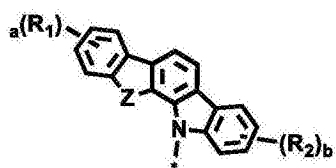


----- (9)

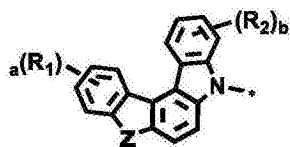


----- (10)

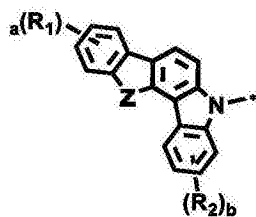
[0040]



----- (11)



----- (12)

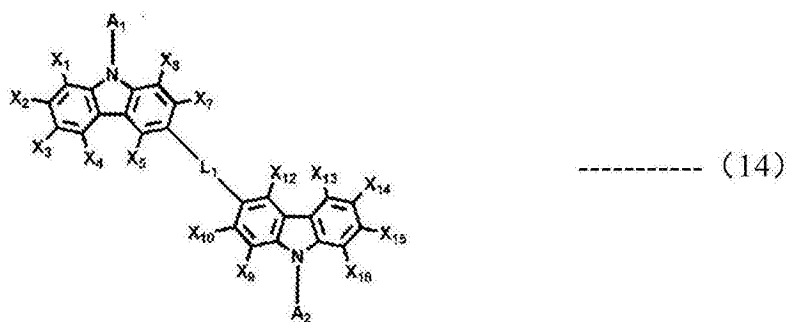


----- (13)

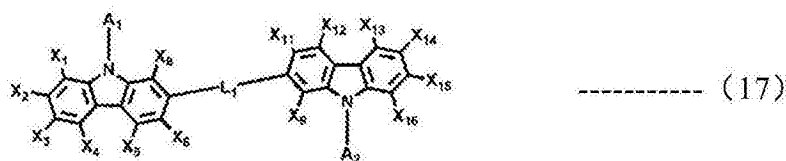
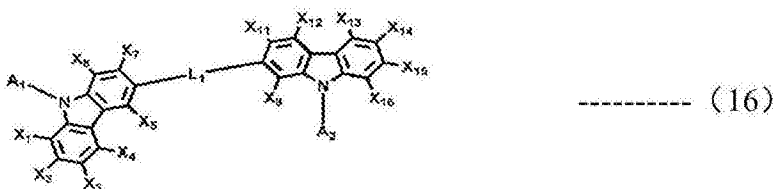
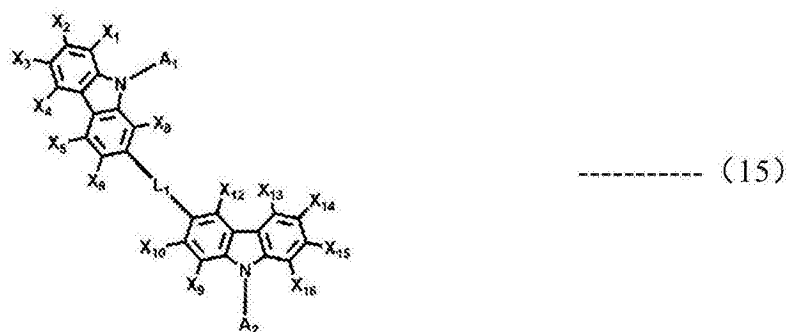
[0041] 其中

[0042] R_1 、 R_2 、 Z 、 a 以及 b 如式1中所定义。

[0043] 在另一实施例中,本发明的式2可由下式14到17中的一个表示:



[0044]



[0045] 其中

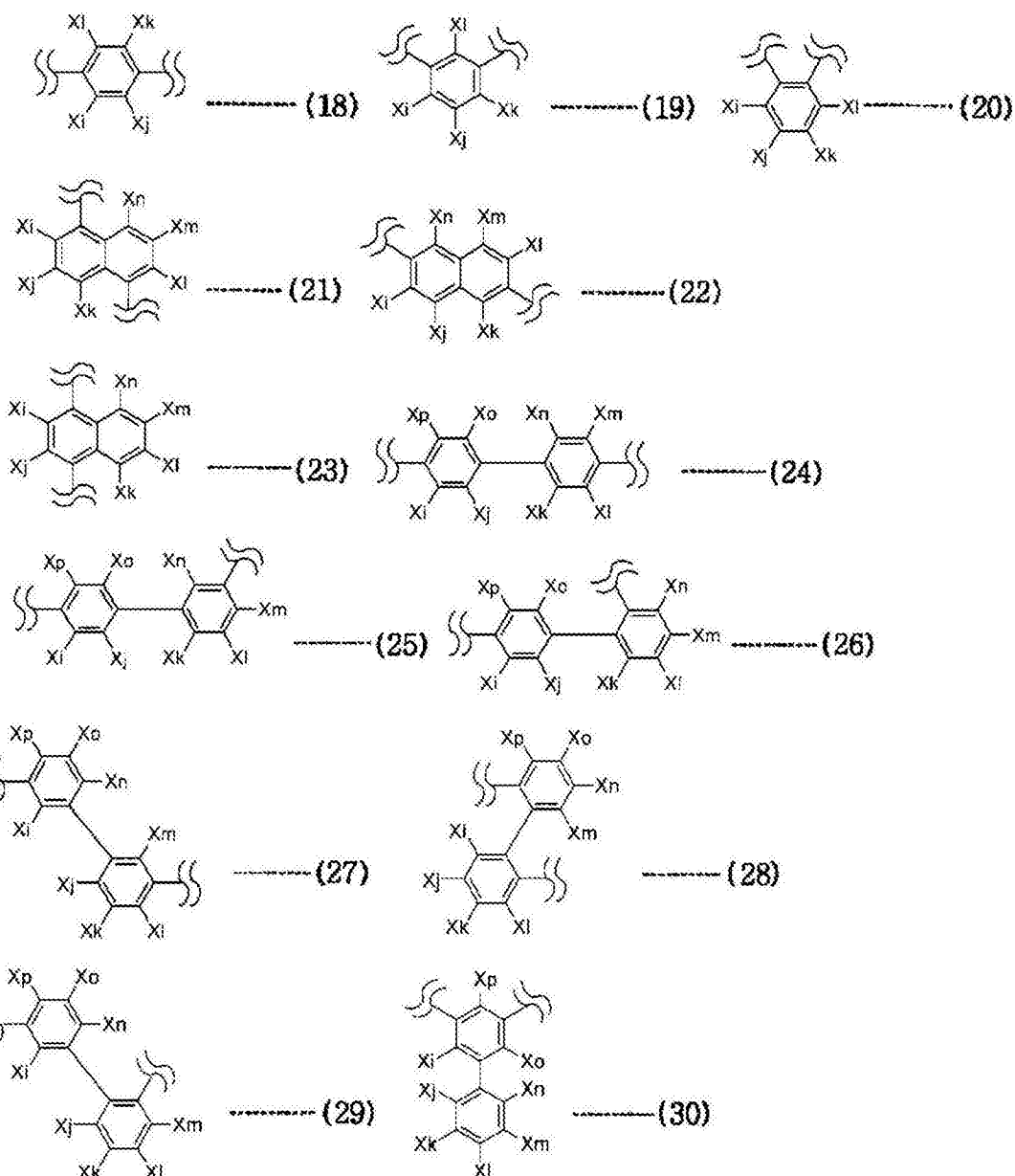
[0046] A₁、A₂、L₁以及X₁到X₁₆如式2中所定义。

[0047] 在上文式1中, R₁到R₈优选地各自独立地表示氢、氘、经取代或未经取代的(C1-C20)烷基、经取代或未经取代的(C6-C20)芳基、经取代或未经取代的3元到20元杂芳基、经取代或未经取代的(C3-C20)环烷基、经取代或未经取代的(C1-C20)烷氧基、经取代或未经取代的三(C1-C20)烷基硅烷基、经取代或未经取代的二(C1-C20)烷基(C6-C20)芳基硅烷基、经取代或未经取代的(C1-C20)烷基二(C6-C20)芳基硅烷基、经取代或未经取代的三(C6-C20)芳基硅烷基、经取代或未经取代的单或二(C1-C20)烷氨基、经取代或未经取代的单或二(C6-C20)芳氨基或经取代或未经取代的(C1-C20)烷基(C6-C20)芳氨基;或可连接到相邻取代基以形成经取代或未经取代的单环或多环、(C3-C20)脂环或芳香族环,其碳原子可被选自氮、氧和硫的至少一种杂原子置换;且更优选地各自独立地表示氢、氘、经取代或未经取代的(C1-C10)烷基、经取代或未经取代的(C6-C15)芳基、经取代或未经取代的3元到15元杂芳基、经取代或未经取代的(C3-C15)环烷基、经取代或未经取代的(C1-C10)烷氧基、经取代或未经取代的三(C1-C10)烷基硅烷基、经取代或未经取代的二(C1-C10)烷基(C6-C15)芳基硅烷基、经取代或未经取代的(C1-C10)烷基二(C6-C15)芳基硅烷基、经取代或未经取代的三(C6-C15)芳基硅烷基、经取代或未经取代的单或二(C1-C10)烷氨基、经取代或未经取代

的单或二 (C6-C15) 芳氨基或经取代或未经取代的 (C1-C10) 烷基 (C6-C15) 芳氨基; 或可连接到相邻取代基以形成经取代或未经取代的单环或多环、(C3-C15) 脂环或芳环, 其碳原子可被选自氮、氧和硫的至少一种杂原子置换。

[0048] 在上文式2中, A₁和A₂优选地各自独立地表示经取代或未经取代的 (C6-C20) 芳基, 且更优选地各自独立地表示经取代或未经取代的苯基、联苯基、联三苯基、萘基、蒽基、苯并蒽基、菲基、蒽基、茚基、三亚苯基、芘基、并四苯基、花基、屈基以及荧蒽基。

[0049] 另外, 在上文式2中, L₁优选地表示单键或经取代或未经取代的 (C6-C20) 亚芳基, 例如下式18到30中的一个:



[0050]

[0051] 其中

[0052] Xi到Xp各自独立地表示氢、氘、卤基、氰基、经取代或未经取代的 (C1-C30) 烷基、经取代或未经取代的 (C2-C30) 烯基、经取代或未经取代的 (C2-C30) 炔基、经取代或未经取代的 (C3-C30) 环烷基、经取代或未经取代的 (C6-C60) 芳基、经取代或未经取代的3元到30元杂芳基、经取代或未经取代的三 (C1-C30) 烷基硅烷基、经取代或未经取代的三 (C6-C30) 芳基

硅烷基、经取代或未经取代的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基硅烷基或经取代或未经取代的单或二 (C6-C30) 芳氨基;或相邻取代基可彼此连接以形成经取代或未经取代的单环或多环、(C3-C30) 脂环或芳香族环,其碳原子可被选自氮、氧和硫的至少一种杂原子置换。

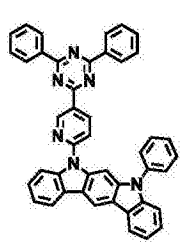
[0053] 优选的是,在式18到30中,Xi到Xp优选地各自独立地表示氢、氘、经取代或未经取代的 (C1-C20) 烷基、经取代或未经取代的 (C2-C20) 烯基、经取代或未经取代的 (C2-C20) 炔基、经取代或未经取代的 (C3-C20) 环烷基、经取代或未经取代的 (C6-C20) 芳基、经取代或未经取代的3元到20元杂芳基、经取代或未经取代的三 (C1-C20) 烷基硅烷基、经取代或未经取代的三 (C6-C20) 芳基硅烷基、经取代或未经取代的二 (C1-C20) 烷基 (C6-C20) 芳基硅烷基或经取代或未经取代的单或二 (C6-C20) 芳氨基;或相邻取代基可彼此连接以形成经取代或未经取代的单环或多环、(C3-C20) 脂环或芳香族环,其碳原子可被选自氮、氧和硫的至少一种杂原子置换。

[0054] 本文中,“(C1-C30) 烷基”意味着具有构成链的1个到30个碳原子的线性或支链烷基,其中碳原子的数目优选地为1到20,更优选地为1到10,且包含甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等;“(C2-C30) 烯基”意味着具有构成链的2个到30个碳原子的线性或支链烯基,其中碳原子的数目优选地为2到20,更优选地为2到10,且包含乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、2-甲基丁-2-烯基等;“(C2-C30) 炔基”意味着具有构成链的2个到30个碳原子的线性或支链炔基,其中碳原子的数目优选地为2到20,更优选地为2到10,且包含乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基戊-2-炔基等;“(C1-C30) 烷氧基”意味着具有构成链的1个到30个碳原子的线性或支链烷基,其中碳原子的数目优选地为1到20,更优选地为1到10,且包含甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、1-乙基丙氧基等,“(C3-C30) 环烷基”是具有3个到30个环主链碳原子的单环或多环烃,其中碳原子的数目优选地为3到20,更优选地为3到7,且包含环丙基、环丁基、环戊基、环己基等;“3元到7元杂环烷基”是具有3个到7个环主链原子的环烷基,优选地为5个到7个(包含选自B、N、O、S、Si以及P的至少一种杂原子,优选地为O、S和N),且包含四氢呋喃、吡咯啉、硫杂环戊烷、四氢吡喃等;“(C6-C30) (亚) 芳基”为衍生自具有6个到30个环主链碳原子的芳香族烃的单环或稠环,其中碳原子的数目优选地为6到20,更优选地为6到15,且包含苯基、联苯基、联三苯基、萘基、蒽基、菲基、蒽基、茚基、三亚苯基、芘基、并四苯基、花基、屈基、稠四苯基、荧蒽基等;“3元到30元 (亚) 杂芳基”为具有3个到30个环主链原子,优选地为3个到20个环主链原子,且更优选为3个到15个环主链原子,包含选自由B、N、O、S、Si以及P组成之群组中的至少一种(优选地1个到4个) 杂原子的芳基;是单环环或与至少一个苯环缩合的稠环;可以是部分饱和的;可通过经由单键将至少一个杂芳基或芳基连接到杂芳基而形成;且包含单环环型杂芳基和稠环型杂芳基,所述单环环型杂芳基包含呋喃基、噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异恶唑基、恶唑基、恶二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋口占基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等,所述稠环型杂芳基包含苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、苯并异噻唑基、苯并异恶唑基、苯并恶唑基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、口辛啉基、喹啉基、喹啉基、喹啉基、喹啉基、啡恶嗪基、啡啶基、苯并间二氧杂环戊烯基等。另外,“卤基”包含F、Cl、Br和I。

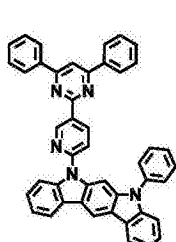
[0055] 本文中,表述“经取代或未经取代的”中的“经取代的”意味着某一官能基中的氢原

子被另一个原子或基团(即取代基)置换。在式1和式2中, R_1 到 R_8 、 A_1 、 A_2 、 L_1 以及 X_1 到 X_{16} 中的经取代的烷基、经取代的烯基、经取代的炔基、经取代的烷氧基、经取代的环烷基、经取代的三烷基硅烷基、经取代的二烷基芳基硅烷基、经取代的烷基二芳基硅烷基、经取代的三芳基硅烷基、经取代的单或二烷基氨基、经取代的单或二芳氨基、经取代的烷基芳氨基、经取代的(亚)芳基、经取代的杂芳基以及经取代的单环或多环、(C3-C30)脂环或芳香族环的取代基各自独立地为选自以下组成的群组中的至少一种: 氘、卤基、氰基、羧基、硝基、羟基、(C1-C30)烷基、卤基(C1-C30)烷基、(C2-C30)烯基、(C2-C30)炔基、(C1-C30)烷氧基、(C1-C30)烷硫基、(C3-C30)环烷基、(C3-C30)环烯基、3元到7元杂环烷基、(C6-C30)芳氧基、(C6-C30)芳硫基、未经取代或经(C6-C30)芳基取代的3元到30元杂芳基、未经取代或经3元到30元杂芳基取代的(C6-C30)芳基、三(C1-C30)烷基硅烷基、三(C6-C30)芳基硅烷基、二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硅烷基、(C1-C30)烷基二(C6-C30)芳基硅烷基、氨基、单或二(C1-C30)烷基氨基、单或二(C6-C30)芳氨基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳氨基、(C1-C30)烷基羰基、(C1-C30)烷氧基羰基、(C6-C30)芳基羰基、二(C6-C30)芳基硼基、二(C1-C30)烷基硼基、(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基硼基、(C6-C30)芳基(C1-C30)烷基以及(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基。由式1表示的第一主体化合物包含(但不限于)以下化合物:

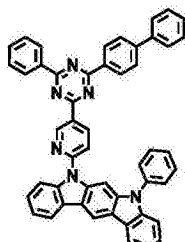
[0056]



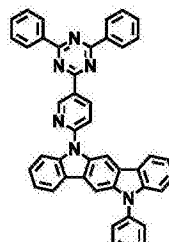
H1-1



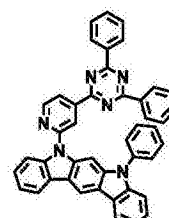
H1-2



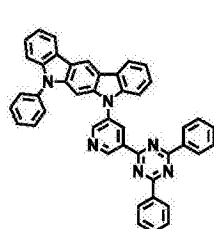
H1-3



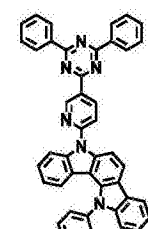
H1-4



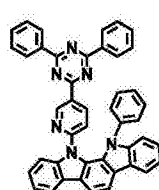
H1-5



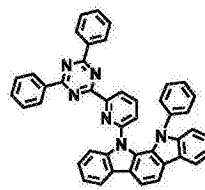
H1-6



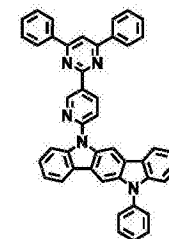
H1-7



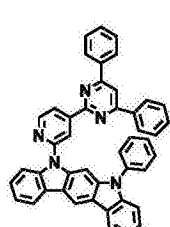
H1-8



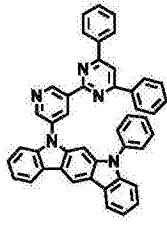
H1-9



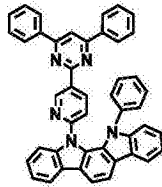
H1-10



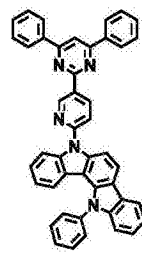
H1-11



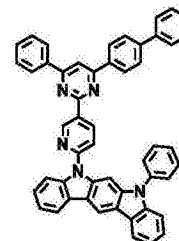
H1-12



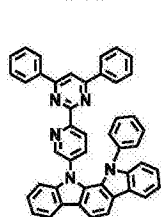
H1-13



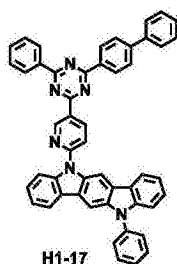
H1-14



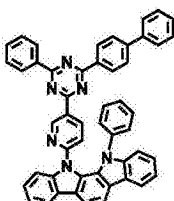
H1-15



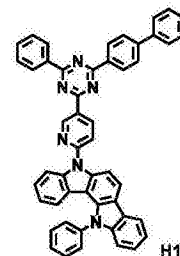
H1-16



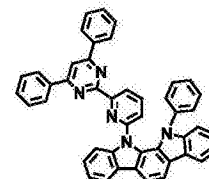
H1-17



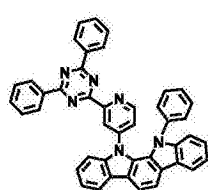
H1-18



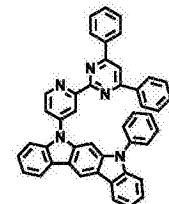
H1-19



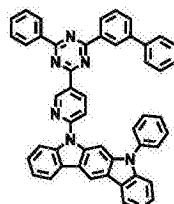
H1-20



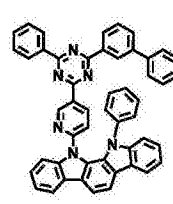
H1-21



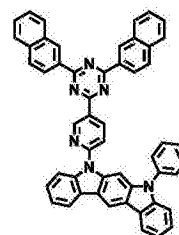
H1-22



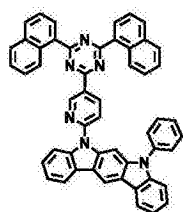
H1-23



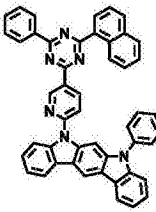
H1-24



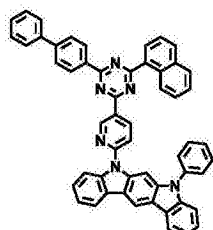
H1-25



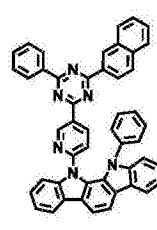
H1-26



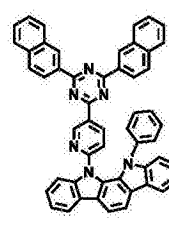
H1-27



H1-28

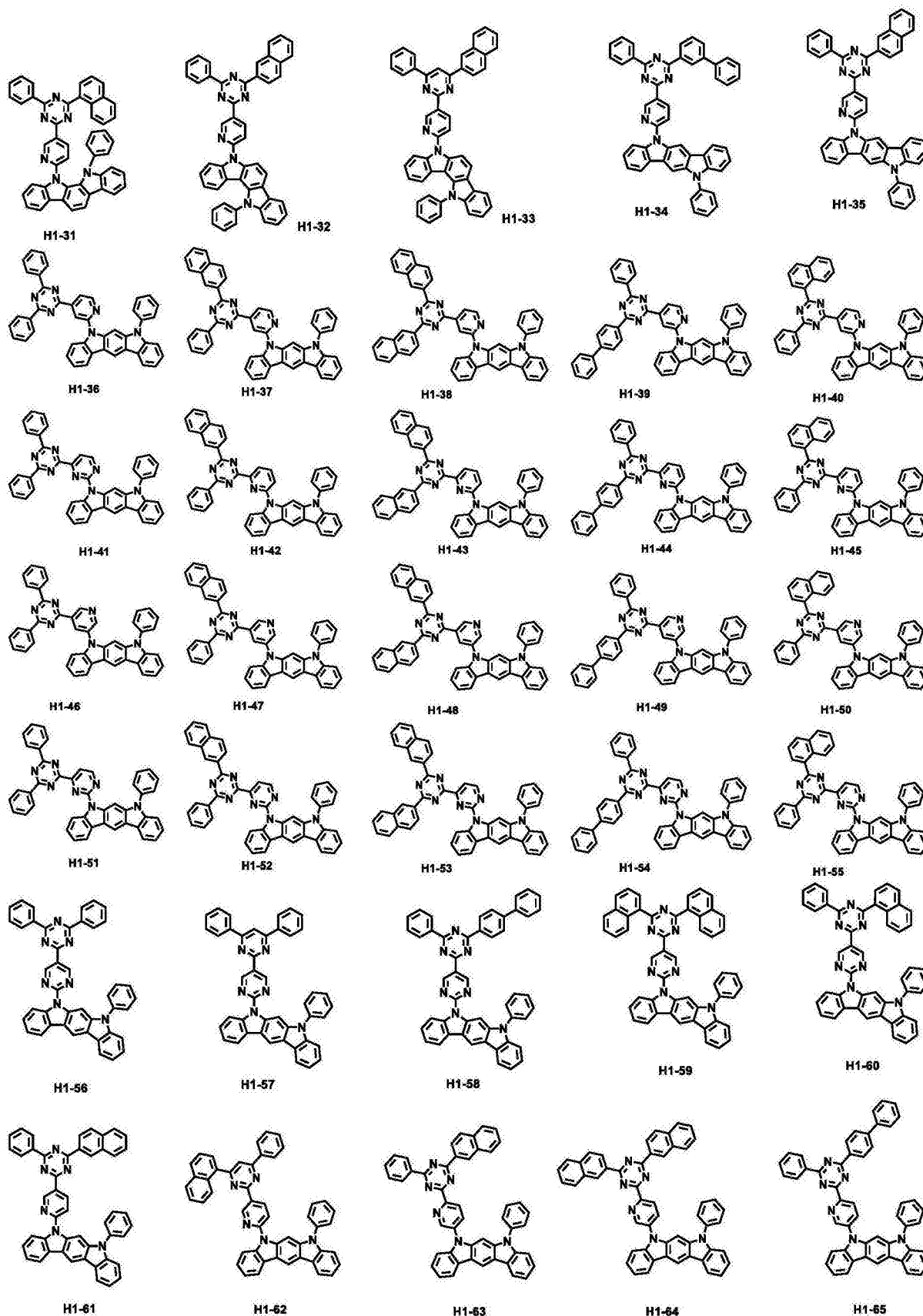


H1-29

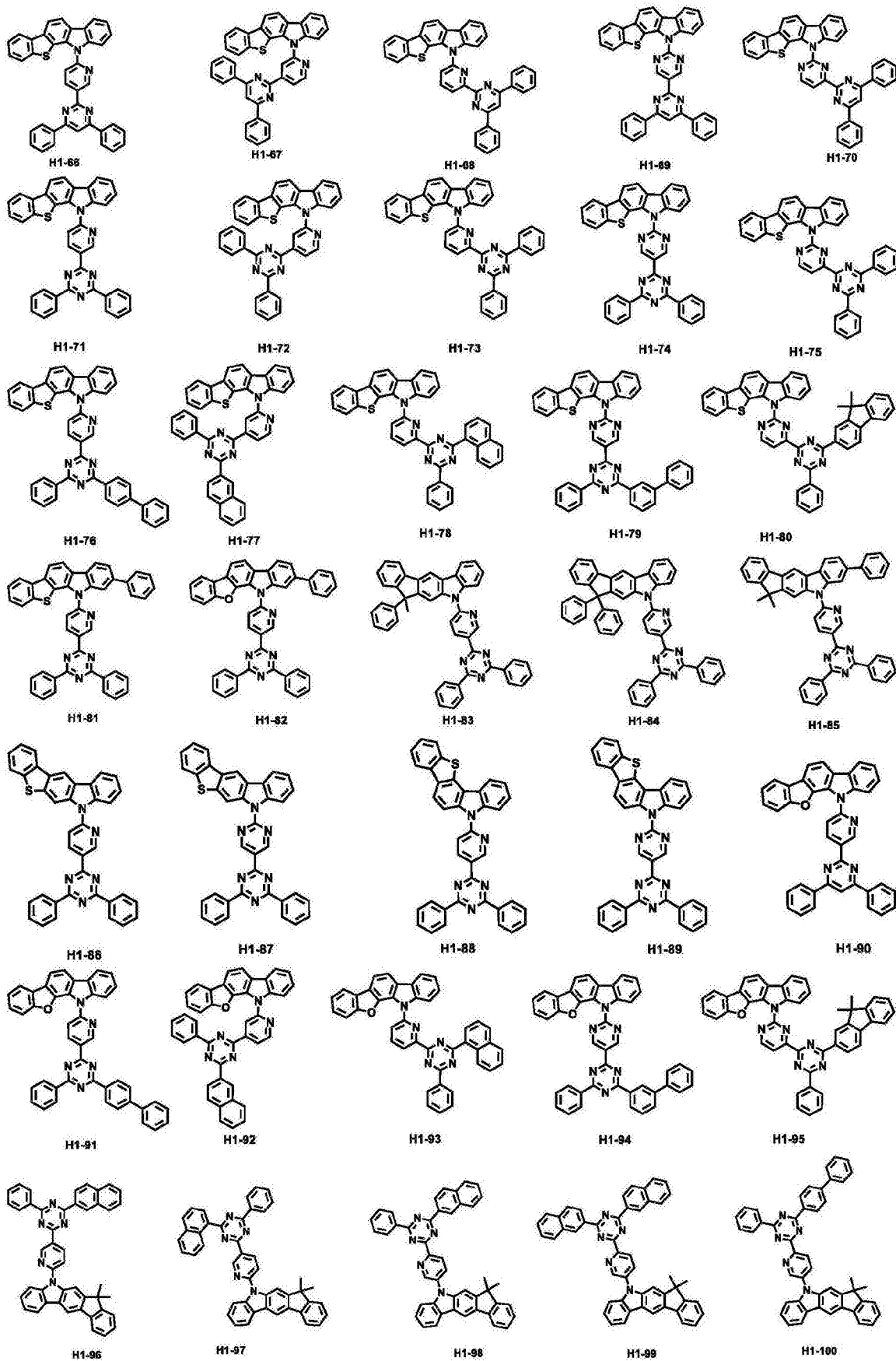


H1-30

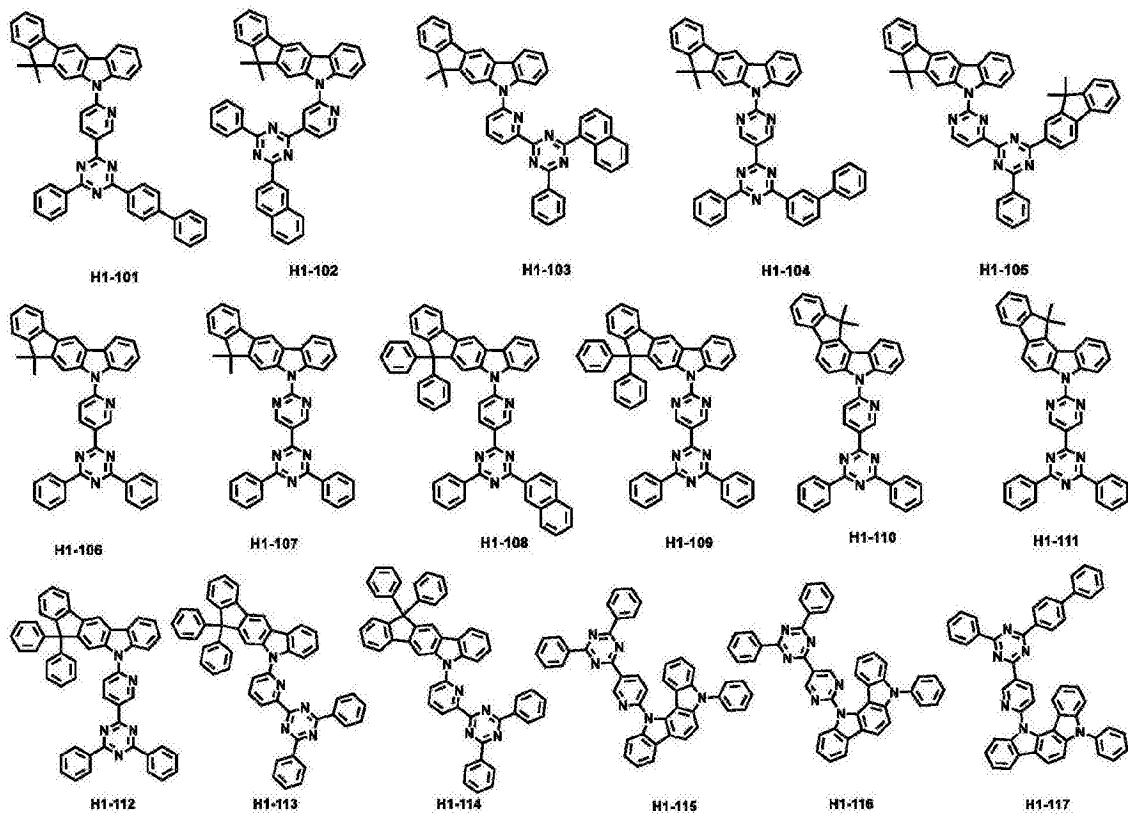
[0057]



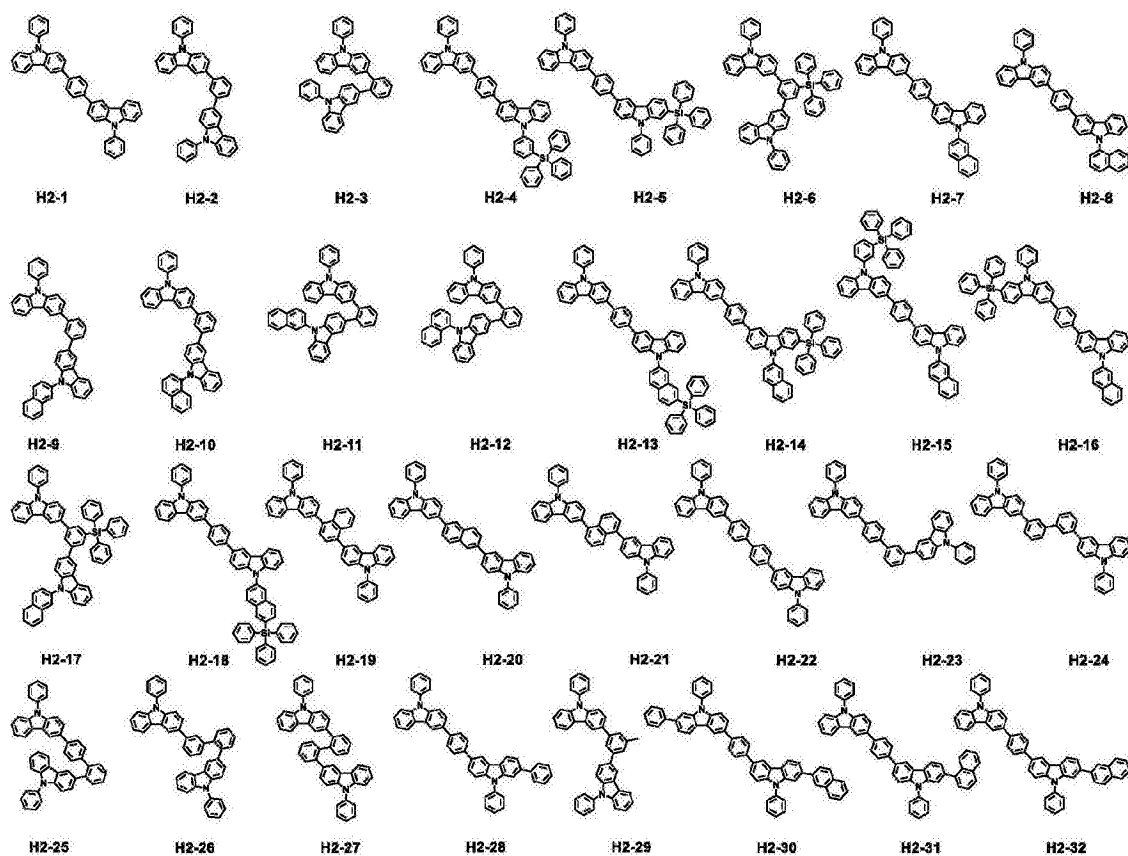
[0058]



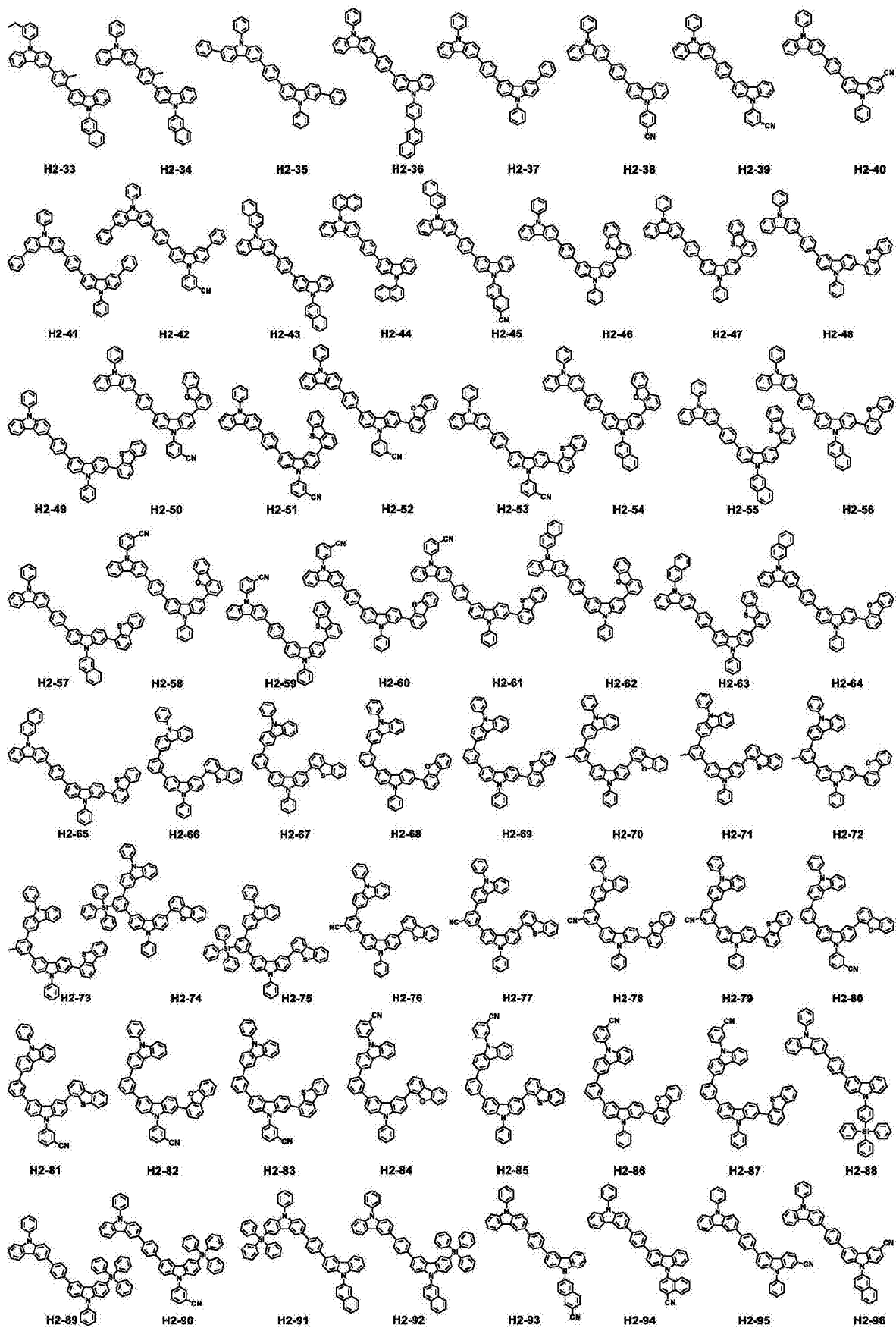
[0059]



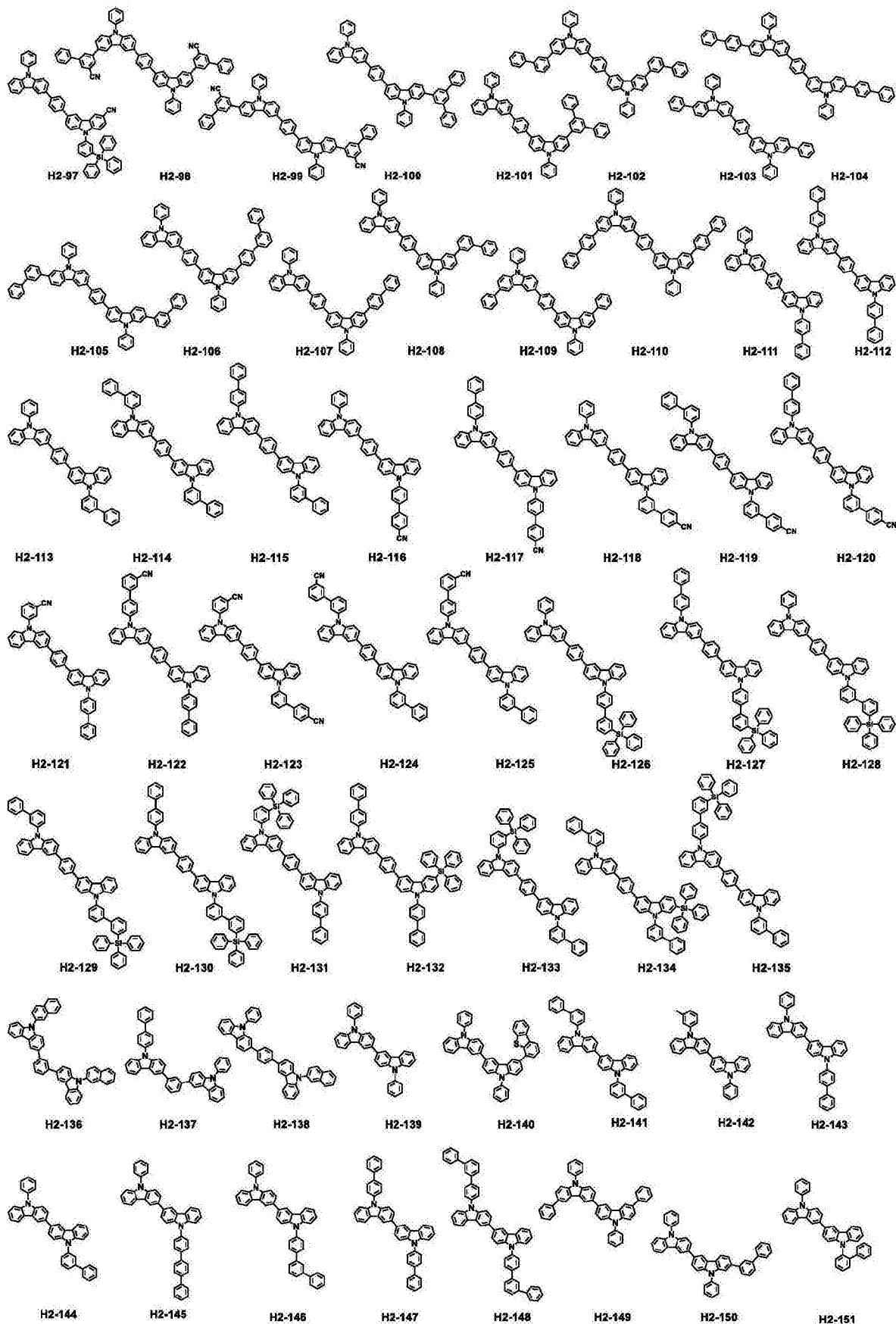
由式 2 表示的第二主体化合物包含（但不限于）以下化合物：



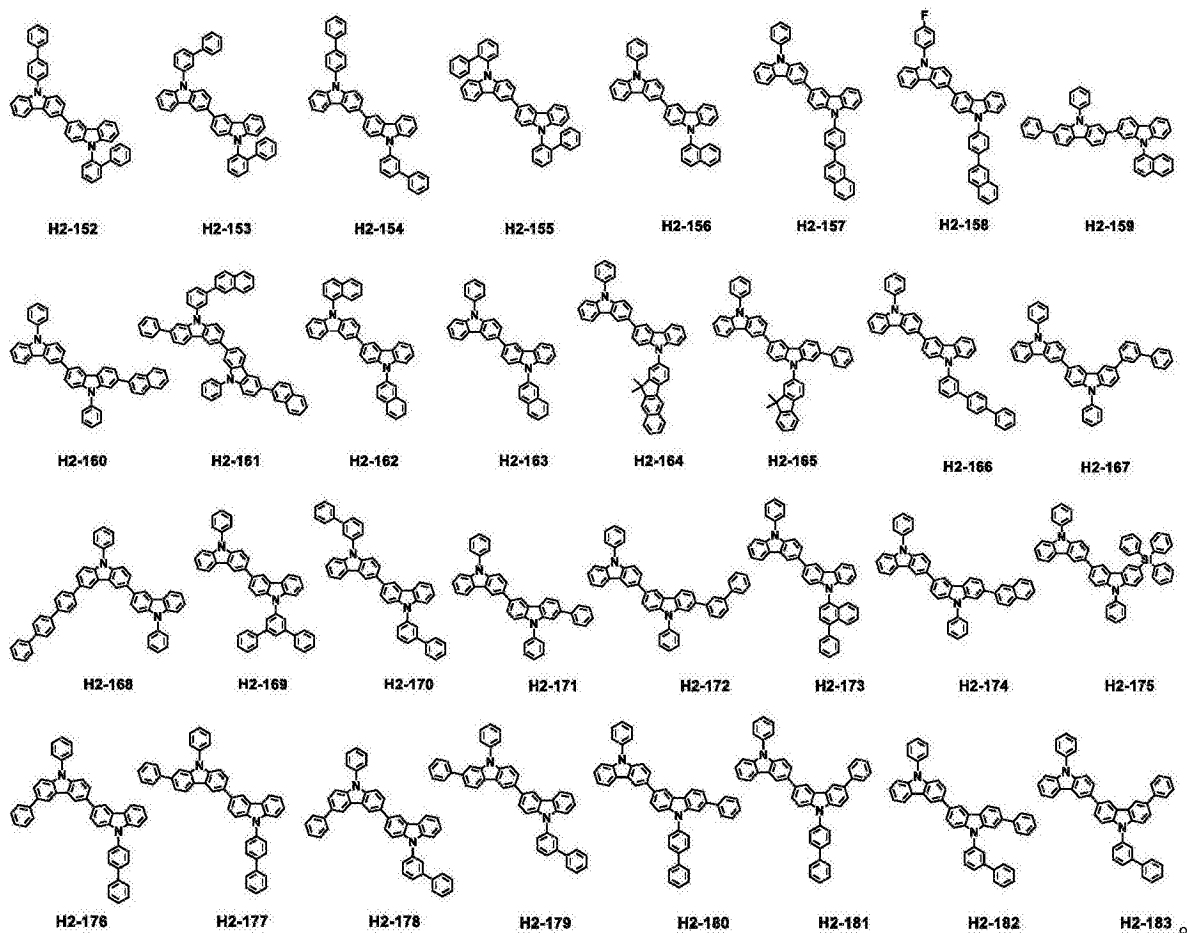
[0060]



[0061]



[0062]

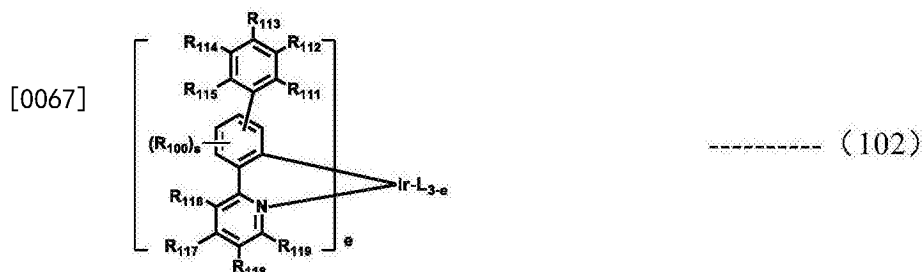
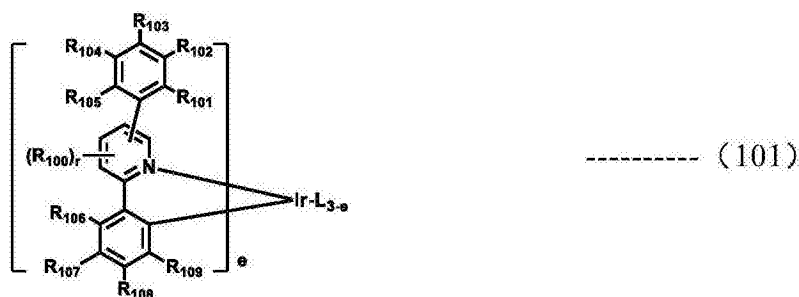


[0063] 根据本发明的有机电致发光装置包括阳极、阴极、以及在阳极与阴极之间的至少一个发光层。发光层包括主体和磷光掺杂剂。主体材料包括多种主体化合物,所述多种主体化合物的至少一种第一主体化合物由式1表示,所述式1具有键结到吡啶-咔唑、茚-咔唑、苯并呋喃-咔唑或苯并噻吩-咔唑残基的咔唑的氮原子的含氮杂环连接子的结构,且第二主体化合物由式2表示,所述式2具有咔唑-芳基-咔唑或咔唑-咔唑结构。

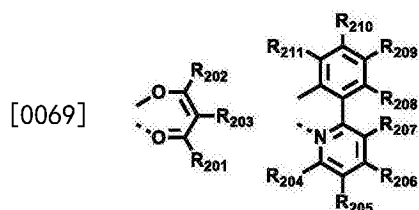
[0064] 发光层是发射光的层,并且可为单层或由两层或更多层堆叠的多层。在发光层中,优选的是掺杂化合物的掺杂浓度以主体化合物计小于20wt%。

[0065] 包括于根据本发明的有机电致发光装置中的磷光掺杂剂材料不受限,但优选地可以选自铱、钕、铜以及铂的金属化络合化合物,更优选地选自铱、钕、铜以及铂的邻位金属化络合化合物,并且甚至更优选地为邻位金属化铱络合化合物。

[0066] 磷光掺杂剂优选地选自由下式101到103表示的化合物。



[0068] 其中L选自以下结构：



[0070] R₁₀₀表示氢或经取代或未经取代的(C1-C30)烷基；

[0071] R₁₀₁到R₁₀₉和R₁₁₁到R₁₂₃各自独立地表示氢、氘、卤基、未经取代或经卤基、氰基取代的(C1-C30)烷基、经取代或未经取代的(C1-C30)烷氧基、经取代或未经取代的(C3-C30)环烷基或经取代或未经取代的(C6-C30)芳基；R₁₂₀到R₁₂₃可连接到相邻取代基以形成经取代或未经取代的单环或多环、(C3-C30)脂环或芳香族环，例如喹啉；

[0072] R₁₂₄到R₁₂₇各自独立地表示氢、氘、卤基、经取代或未经取代的(C1-C30)烷基或经取代或未经取代的(C6-C30)芳基；且当R₁₂₄到R₁₂₇为芳基时，R₁₂₄到R₁₂₇可连接到相邻取代基以形成经取代或未经取代的单环或多环、(C3-C30)脂环或(异)芳香族环，例如萘、二苯并噻吩或二苯并呋喃；

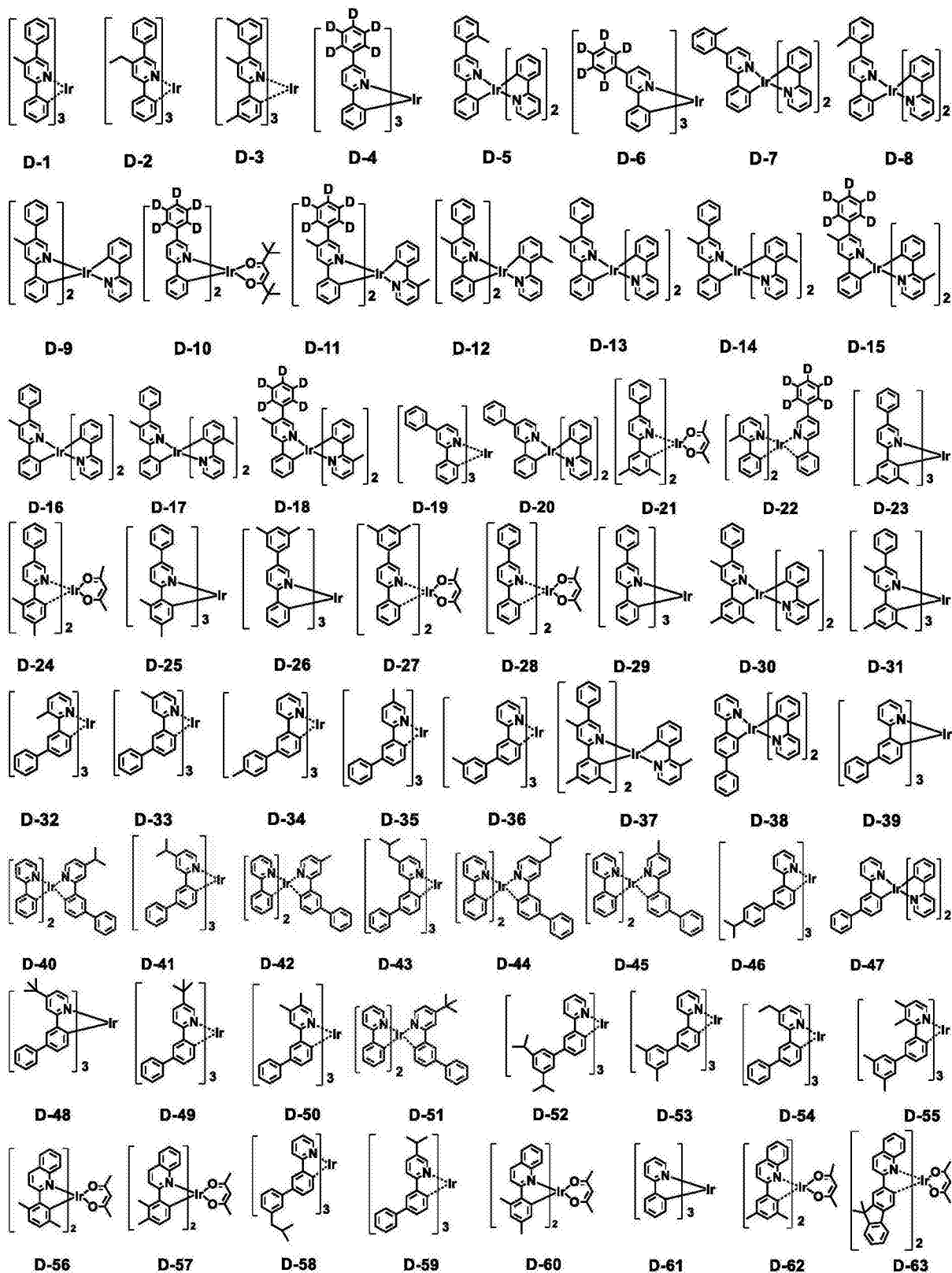
[0073] R₂₀₁到R₂₁₁各自独立地表示氢、氘、卤基或未经取代或经卤基取代的(C1-C30)烷基；R₂₀₈到R₂₁₁可连接到相邻取代基以形成经取代或未经取代的单环或多环、(C3-C30)脂环、芳香族环或杂芳香族环(例如，萘、二苯并噻吩或二苯并呋喃)；

[0074] r和s各自独立地表示1到3的整数，当r或s为2或更大的整数时，R₁₀₀中的每一个可相同或不同；且

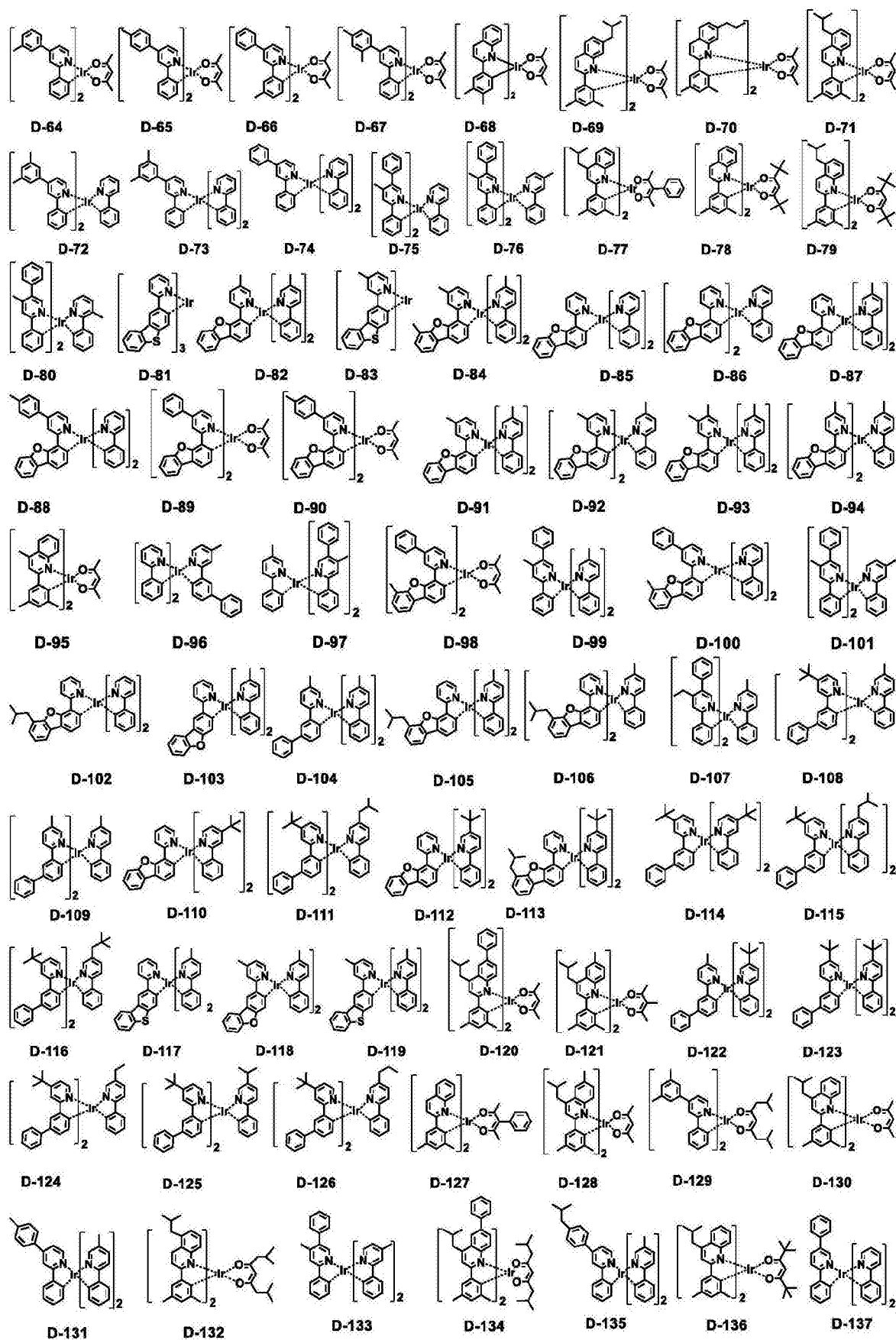
[0075] e表示1到3的整数。

[0076] 具体来说，磷光掺杂剂材料包含以下：

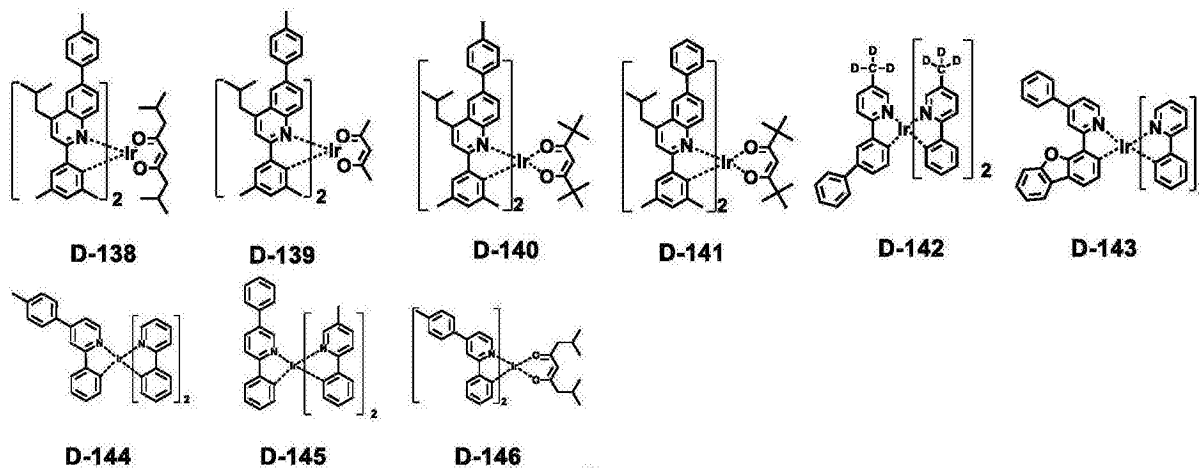
[0077]



[0078]



[0079]



[0080] 根据本发明的有机电致发光装置可另外包括选自由有机层中的芳氨基化合物和苯乙烯基芳氨基化合物组成的群组中的至少一种化合物。

[0081] 另外,在根据本发明的有机电致发光装置中,所述有机层可另外包括选自由以下组成的群组中的至少一种金属:周期表中的第1族金属、第2族金属、第4周期过渡金属、第5周期过渡金属、镧系元素和d-过渡元素的有机金属,或包括所述金属的至少一种络合化合物。

[0082] 根据本发明,至少一层(下文中,“表面层”)优选地放置于选自硫族化物层、金属卤化物层以及金属氧化物层的一个或两个电极的内表面上。具体来说,硅或铝的硫族化物(包含氧化物)层优选地放置于电致发光中间层的阳极表面上,且金属卤化物层或金属氧化物优选地放置于电致发光中间层的阴极表面上。这类表面层为有机电致发光装置提供操作稳定性。优选地,所述硫族化合物包含 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等;所述金属卤化物包含 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金属氟化物等;且所述金属氧化物包含 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

[0083] 在阳极与发光层之间,可使用空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层或其组合。多层可用于空穴注入层以便降低从阳极到空穴传输层或电子阻挡层的空穴注入屏障(或空穴注入电压)。两种化合物可同时用于每一层中。空穴传输层和电子阻挡层还可由多层形成。

[0084] 在发光层与阴极之间,可使用选自电子缓冲层、空穴阻挡层、电子传输层或电子注入层或由其组合形成的层。多层可用于电子缓冲层以便控制电子的注入且提升发光层与电子注入层之间的界面特征。两种化合物可同时用于每一层中。空穴阻挡层和电子传输层还可由多层形成,且每一层可包括两种或更多种化合物。

[0085] 在根据本发明的有机电致发光装置中,电子传输化合物和还原性掺杂剂的混合区或空穴传输化合物和氧化性掺杂剂的混合区优选地放置于一对电极的至少一个表面上。在这种情况下,电子传输化合物还原为阴离子,并且因此使得将电子从混合区注入且传输到电致发光介质更容易。另外,将空穴传输化合物氧化为阳离子,并且因此使得将空穴从混合区注入且传输到电致发光介质更加容易。优选地,氧化性掺杂剂包含各种路易斯酸(Lewis acid)和受体化合物;且还原性掺杂剂包含碱金属、碱金属化合物、碱土金属、稀土金属以及其混合物。还原性掺杂剂层可用作电荷产生层以制备具有两个或更多个电致发光层并且发出白光的电致发光装置。

[0086] 为了形成本发明的有机电致发光装置的每一层,可以使用干式成膜方法,例如真空蒸发、溅镀、等离子电镀法和离子电镀方法;或湿式成膜方法,例如旋涂、浸涂和流涂方法。本发明的第一主体化合物和第二主体化合物可以共蒸发或混合蒸发。

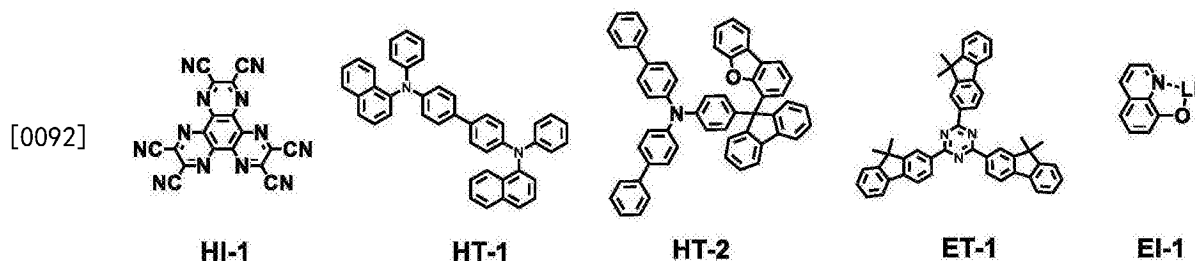
[0087] 当使用湿式成膜方法时,可通过将形成每一层的材料溶解或扩散到任何合适的溶剂(例如,乙醇、氯仿、四氢呋喃、二恶烷等)中来形成薄膜。溶剂可以是形成每一层的材料可溶解或扩散于其中并且不存在成膜能力问题的任何溶剂。

[0088] 通过使用本发明的有机电致发光装置,可制造显示系统或照明系统。

[0089] 在下文中,将参考以下实例详细说明包括本发明的主体化合物的装置的发光性质。

[0090] 装置实例1-1:制备其中本发明的第一主体化合物和第二主体化合物共蒸发的OLED装置

[0091] 使用根据本发明的有机电致发光化合物制造OLED装置。依次用丙酮、乙醇和蒸馏水对在有机发光二极管(OLED)装置(Geomatec)的玻璃衬底上的透明电极氧化铟锡(ITO)薄膜($10\ \Omega/\text{sq}$)进行超声波洗涤,且接着将其存储于异丙醇中。随后将ITO衬底安装于真空气相沉积设备的衬底固持器上。将化合物HI-1引入到所述真空气相沉积设备的单元中,并且随后将所述设备的腔室中的压力控制在 10^{-6} 托。之后,将电流施加到所述单元以蒸发上述引入的材料,由此在ITO衬底上形成厚度为5nm的空穴注入层。接着,将化合物HT-1引入到所述真空气相沉积设备的另一单元中,且通过将电流施加到所述单元而蒸发,由此在所述空穴注入层上形成厚度为95nm的第一空穴传输层。随后将化合物HT-2引入到所述真空气相沉积设备的另一单元中,并且通过向所述单元施加电流而蒸发,由此在所述第一空穴传输层上形成厚度为20nm的第二空穴传输层。将表1中的装置实例1-1的第一主体化合物和第二主体化合物作为主体引入到所述真空气相沉积设备的两个单元中,且将化合物D-74作为掺杂剂引入到另一单元中。以1:1的相同速率蒸发两种主体材料,同时以与主体材料不同的速率蒸发掺杂材料,使得掺杂剂以按主体和掺杂剂的总量计的12wt%的掺杂量来沉积以蒸发并且在第二空穴传输层上形成厚度为30nm的发光层。随后将化合物ET-1引入到真空气相沉积设备的另一单元中且蒸发以在所述发光层上形成厚度为35nm的电子传输层。在将化合物E1-1沉积为电子传输层上的厚度为2nm的电子注入层后,利用另一真空气相沉积设备来沉积厚度为80nm的Al阴极。由此,制造OLED装置。



[0093] 装置实例1-2到1-9:制备其中本发明的第一主体化合物和第二主体化合物共蒸发的OLED装置

[0094] 除使用表1中的装置实例1-2到1-9的发光层的主体和掺杂剂外,以与装置实例1-1中的相同方式制造OLED装置。

[0095] 比较实例1-1到1-6:制备仅包括作为主体的本发明的第二主体化合物的OLED装置

[0096] 除使用表1中的比较实例1-1到1-6的发光层的主体外,以与装置实例1-1中的相同方式制造OLED装置。

[0097] 比较实例1-7:制备仅包括作为主体的本发明的第一主体化合物的OLED装置

[0098] 除使用表1中的比较实例1-7的发光层的主体外,以与装置实例1-1中的相同方式制造OLED装置。

[0099] 比较实例2-1:制备包括作为主体的本发明的第二主体化合物和不根据本发明的主体化合物的OLED装置

[0100] 除使用表1中的比较实例2-1的发光层的主体外,以与装置实例1-1中的相同方式制造OLED装置。

[0101] 下文表1中展示装置实例1-1到1-9、比较实例1-1到1-7以及比较实例2-1中制造的OLED在10,000尼特和恒定电流下亮度从100%降低到97%的10mA/cm²的驱动电压和消耗时间。

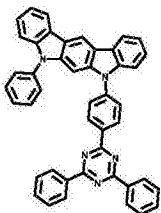
[0102] [表1]

[0103]

	主体	掺杂剂	驱动电压 (V)	使用寿命 T97 (小时)
装置实例 1-1	H2-1: H1-1	D-74	3.7	82
装置实例 1-2	H2-37: H1-1	D-74	3.6	85
装置实例 1-3	H2-43: H1-1	D-74	3.6	75
装置实例 1-4	H2-138: H1-1	D-74	3.5	56

[0104]

装置实例 1-5	H2-7: H1-1	D-74	3.6	84
装置实例 1-6	H2-36: H1-1	D-74	3.5	72
装置实例 1-7	H2-1: H1-1	D-144	3.8	82
装置实例 1-8	H2-1: H1-1	D-88	3.8	86
装置实例 1-9	H2-1: H1-1	D-137	3.6	82
比较实例 1-1	H2-1	D-74	4.5	21
比较实例 1-2	H2-37	D-74	5	16
比较实例 1-3	H2-43	D-74	4.6	14
比较实例 1-4	H2-138	D-74	5.2	1
比较实例 1-5	H2-7	D-74	4.7	19
比较实例 1-6	H2-36	D-74	4.7	20
比较实例 1-7	H1-1	D-74	3.9	55
比较实例 2-1	H2-1: H3	D-74	3.7	51



[0105]

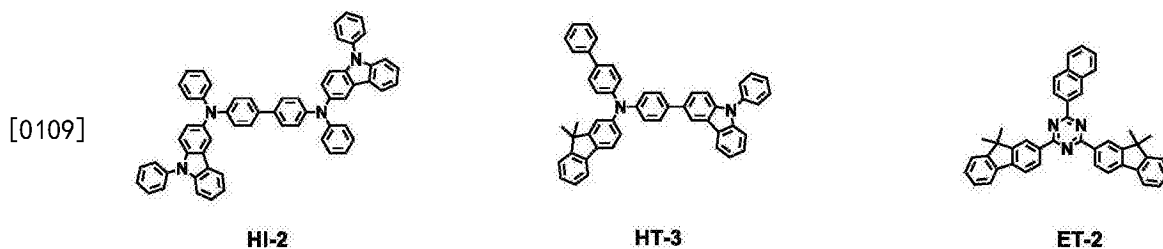
H3

[0106] 装置实例2:制备其中本发明的发磷光主体材料和第二主体化合物共蒸发的OLED

装置

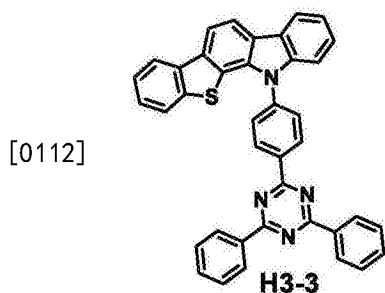
[0107] 使用根据本发明的有机电致发光化合物制造OLED装置。依次用丙酮、乙醇和蒸馏水对在有机发光二极管(OLED)装置(Geomatec)的玻璃衬底上的透明电极氧化铟锡(ITO)薄膜($10\ \Omega/\text{sq}$)进行超声波洗涤,且接着将其存储于异丙醇中。随后将ITO衬底安装于真空气相沉积设备的衬底固持器上。将化合物H1-2引入到所述真空气相沉积设备的单元中,并且随后将所述设备的腔室中的压力控制在 10^{-6} 托。之后,将电流施加到所述单元来蒸发上文引入的材料,由此在ITO衬底上形成厚度为80nm的第一空穴注入层。接着,将化合物H1-1引入到所述真空气相沉积设备的另一单元中,且通过将电流施加到所述单元来蒸发,由此在所述第一空穴注入层上形成厚度为5nm的第二空穴注入层。接着,将化合物HT-3引入到所述真空气相沉积设备的另一单元中,且通过将电流施加到所述单元来蒸发,由此在所述第二空穴注入层上形成厚度为10nm的第一空穴传输层。随后将化合物HT-2引入到所述真空气相沉积设备的另一单元中,且通过将电流施加到所述单元来蒸发,由此在所述第一空穴传输层上形成厚度为30nm的第二空穴传输层。将化合物H1-71和H2-141作为主体引入到所述真空气相沉积设备的两个单元中,且将化合物D-102作为掺杂剂引入到另一单元中。以1:1的相同速率蒸发两种主体材料,同时以与主体材料不同的速率来蒸发掺杂材料,使得掺杂剂以按主体和掺杂剂的总量计的10wt%的掺杂量来沉积以蒸发并且在第二空穴传输层上形成厚度为40nm的发光层。随后将化合物ET-2和E1-1分别引入到真空气相沉积设备的两个单元中,且以4:6的速率蒸发以在所述发光层上形成厚度为35nm的电子传输层。在将化合物E1-1沉积为电子传输层上的厚度为2nm的电子注入层后,利用另一真空气相沉积设备来沉积厚度为80nm的Al阴极。由此,制造OLED装置。用于制造OLED装置的所有材料是通过在 10^{-6} 托下真空升华而纯化的材料。

[0108] 下文表2中展示OLED在15,000尼特和恒定电流下亮度从100%降低到97%消耗的时间。



[0110] 比较实例3:制备包括常规发磷光的主体材料的OLED装置

[0111] 除使用化合物H3-3代替化合物H1-71作为发光层的主体外,以与装置实例2中的相同方式制造OLED装置。



[0113] 下文表2中展示OLED在15,000尼特和恒定电流下亮度从100%降低到97%消耗的

时间。
[0114] [表2]
[0115]

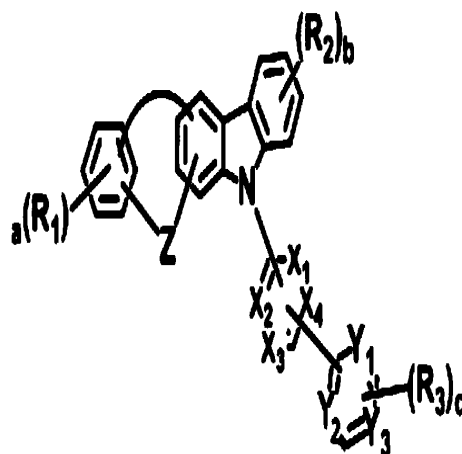
	主体	掺杂剂	使用寿命
			T97 [小时]
装置实例 2	H1-71:H2-141	D-102	41
比较实例 3	H3-3:H2-141	D-102	25

[0116] 本发明的有机电致发光装置包括发光层,所述发光层包括多种主体化合物和磷光掺杂剂。多种主体化合物中的至少一种第一主体化合物具有键结到吡啶-咔唑、茚-咔唑、苯并咪唑-咔唑或苯并噻吩-咔唑残基的咔唑的氮原子的含氮杂环连接子的结构,且第二主体化合物具有咔唑-芳基-咔唑或咔唑-咔唑结构。已证实,相较于常规装置,本发明的有机电致发光装置具有使用寿命显著延长的效果。

专利名称(译)	多组分主体材料和包括此材料的有机电致发光装置		
公开(公告)号	CN107771206A	公开(公告)日	2018-03-06
申请号	CN201680034175.1	申请日	2016-05-13
[标]申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料韩国有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	罗门哈斯电子材料韩国有限公司		
[标]发明人	朴景泰 金宾瑞 都成真 姜炫周 林永默 李琇炫 金多植		
发明人	朴景泰 金宾瑞 都成真 姜炫周 林永默 李琇炫 金多植		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54 H01L27/32		
CPC分类号	C09K11/025 C09K11/06 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0085 H01L51/0094 H01L51/5016 H01L2251/5384 C09K2211/1029 C09K2211/185		
代理人(译)	陈哲峰		
优先权	1020150091223 2015-06-26 KR 1020160002171 2016-01-07 KR 1020160048912 2016-04-21 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种在阳极与阴极之间包括至少一个发光层的有机电致发光装置，其中所述发光层包括主体和磷光掺杂剂；所述主体包括多种主体化合物；所述多种主体化合物中的至少一种第一主体化合物具有键结到吡啶-咔唑、茚-咔唑、苯并呋喃-咔唑或苯并噻吩-咔唑残基的咔唑的氮原子的含氮杂环连接子的结构；且第二主体化合物具有咔唑-芳基-咔唑或咔唑-咔唑结构。根据本发明，通过使用不同于常规有机电致发光装置的特定多组分主体而提供使用寿命显著延长的有机电致发光装置。



----- (1)