



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106414662 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201580026086.8

崔庆勳 赵英俊

(22)申请日 2015.05.22

(74)专利代理机构 北京泛华伟业知识产权代理有限公司 11280

(30)优先权数据

10-2014-0062376 2014.05.23 KR

10-2015-0070761 2015.05.21 KR

代理人 徐舒

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.11.15

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H01L 27/32(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2015/005194 2015.05.22

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/178732 EN 2015.11.26

(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 金侈植 李仙優 李琇炫 金荣光
安熙春 沈载勋 朴景泰 金南均

权利要求书18页 说明书28页

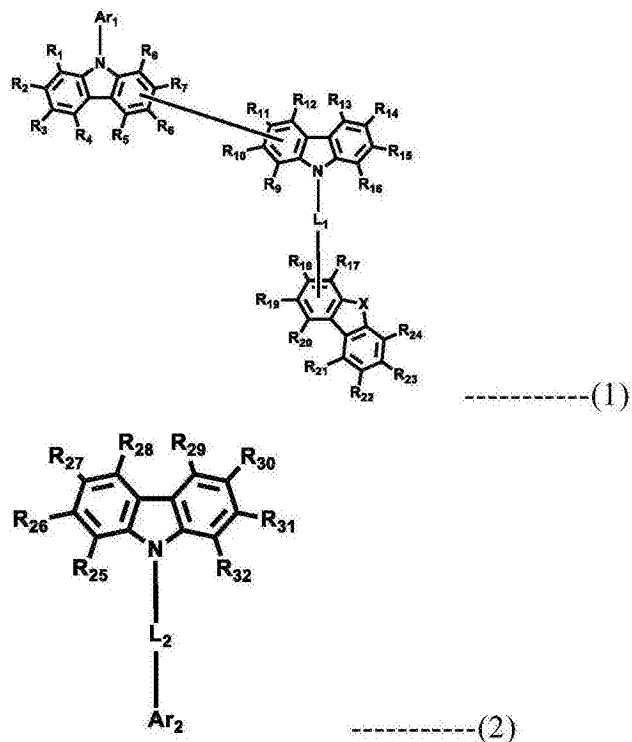
(54)发明名称

多组分主体材料和包含其的有机电致发光器件

(57)摘要

本发明涉及多组分主体材料和包含其的有机电致发光器件。通过包含多组分主体化合物的特定组合,根据本发明的有机电致发光器件可以提供高发光效率和优异的寿命特性。

1. 一种有机电致发光器件,其包含在阳极和阴极之间的至少一个发光层,其中所述发光层包含主体和磷光掺杂剂,所述主体由多组分主体化合物组成,所述多组分主体化合物的至少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

Ar₁表示取代或未取代的 (C6-C30) 芳基;

L₁和L₂各自独立地表示单键或者取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基;

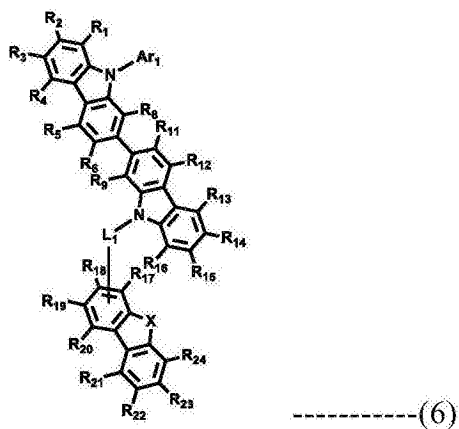
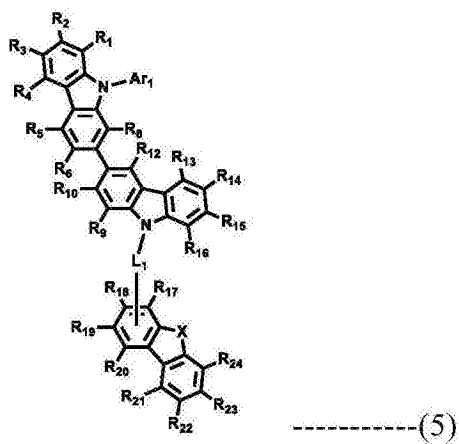
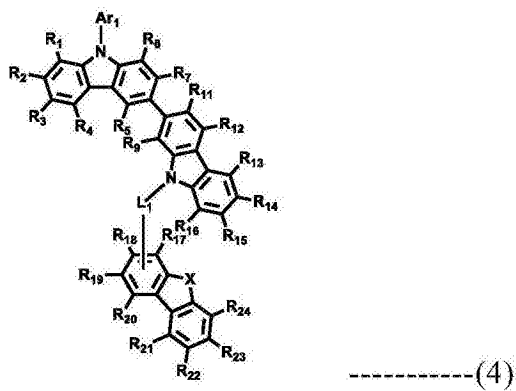
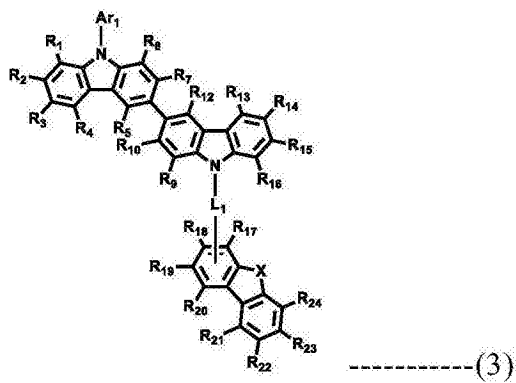
X表示O或S;

R₁至R₃₂各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C2-C30) 烯基、取代或未取代的 (C2-C30) 炔基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C6-C60) 芳基、取代或未取代的3-30元杂芳基、取代或未取代的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、取代或未取代的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、取代或未取代的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基,或者取代或未取代的单或二 (C6-C30) 芳基氨基;或者与相邻的取代基连接以形成取代或未取代的单环或多环 (C3-C30) 脂环族环或芳族环,其碳原子能够被选自氮、氧和硫的至少一个杂原子置换;

Ar₂表示取代或未取代的3-30元杂芳基;且

所述杂芳基含有选自B、N、O、S、Si和P的至少一个杂原子。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其中式1由下式3-6中的一个表示:

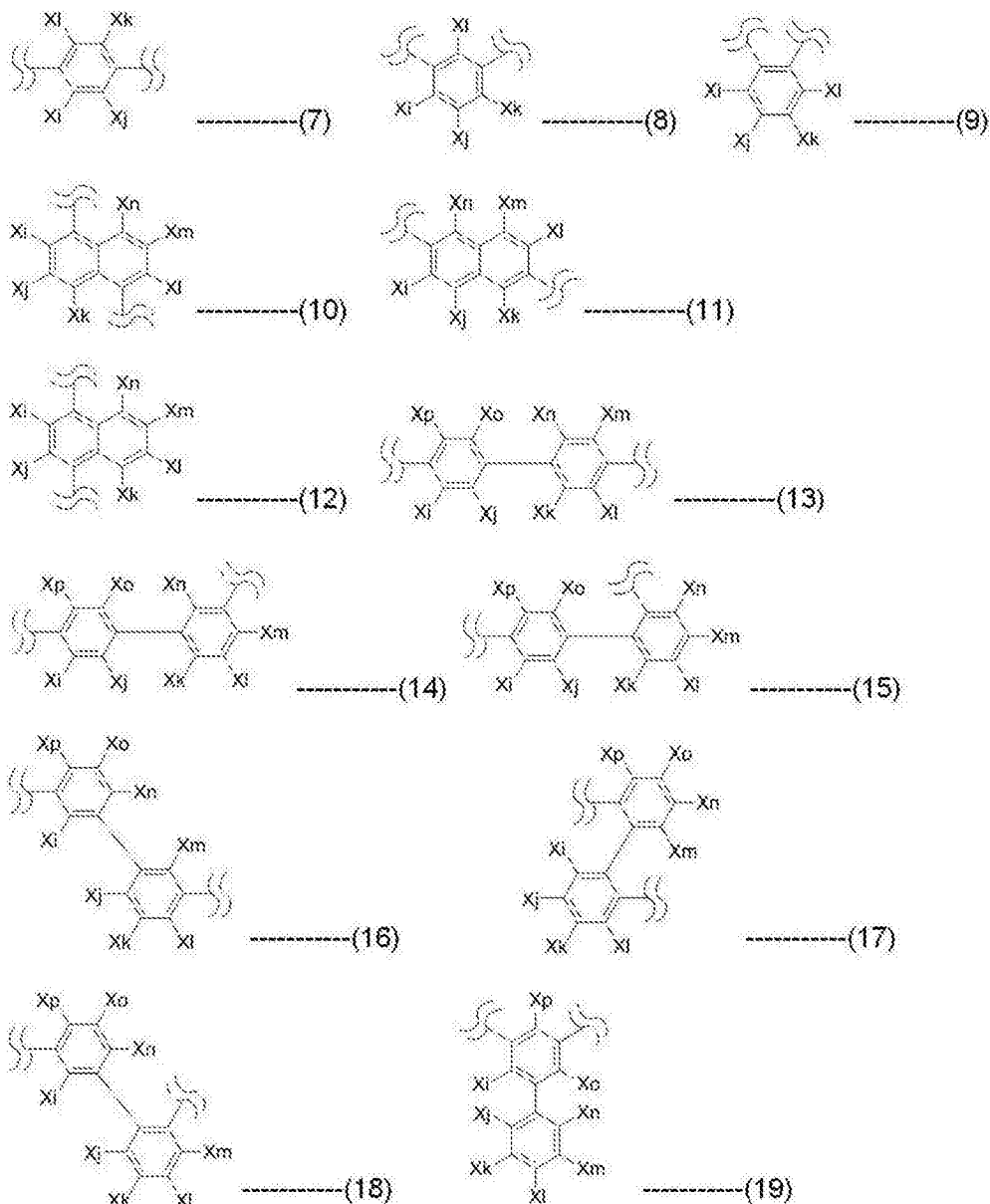


其中

Ar₁、L₁、X和R₁至R₂₄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器件, 其中在式1和式2中,

L₁和L₂各自独立地由下式7-19中的一个表示：



其中

Xi至Xp各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、取代或未取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C2-C30)烯基、取代或未取代的(C2-C30)炔基、取代或未取代的(C3-C30)环烷基、取代或未取代的(C6-C60)芳基、取代或未取代的3-30元杂芳基、取代或未取代的三(C1-C30)烷基甲硅烷基、取代或未取代的三(C6-C30)芳基甲硅烷基、取代或未取代的二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基甲硅烷基,或者取代或未取代的单或二(C6-C30)芳基氨基;或者与相邻的取代基连接以形成取代或未取代的单环或多环(C3-C30)脂环族环或芳族环,其碳原子能够被选自氮、氧和硫的至少一个杂原子置换。

4. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其中在式2中,

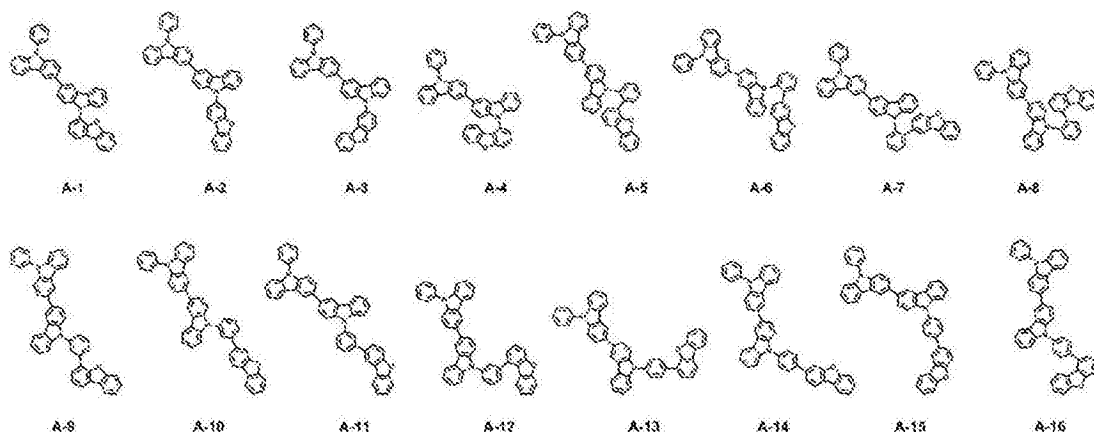
Ar₂表示选自由以下组成的群组的单环杂芳基:吡咯基、咪唑基、吡唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基和哒嗪基,或选自由以下组成的群组的稠合杂芳基:苯并咪唑基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、喹

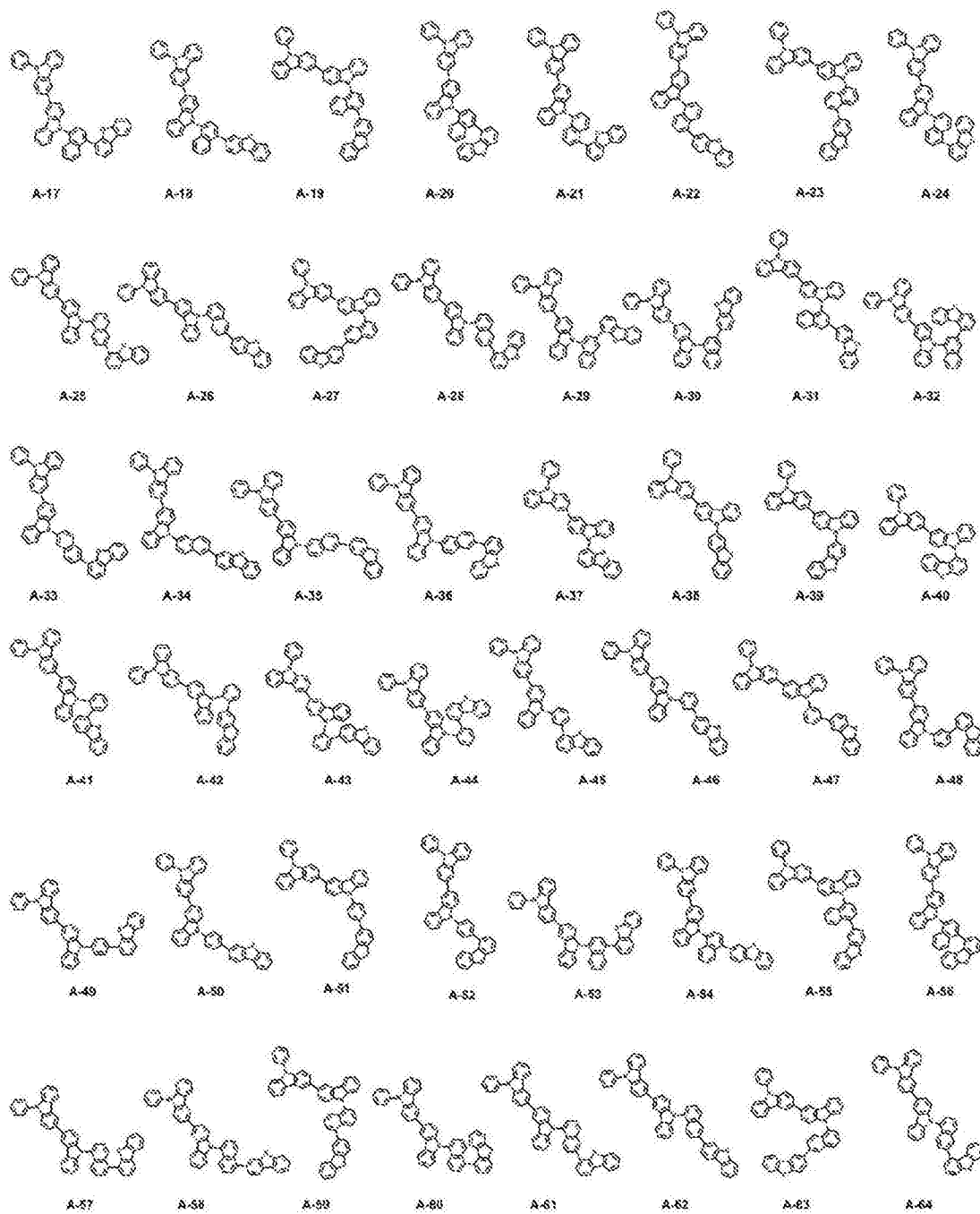
唑啉基、茶啉基、喹啉基、呋唑基和菲咯啉基。

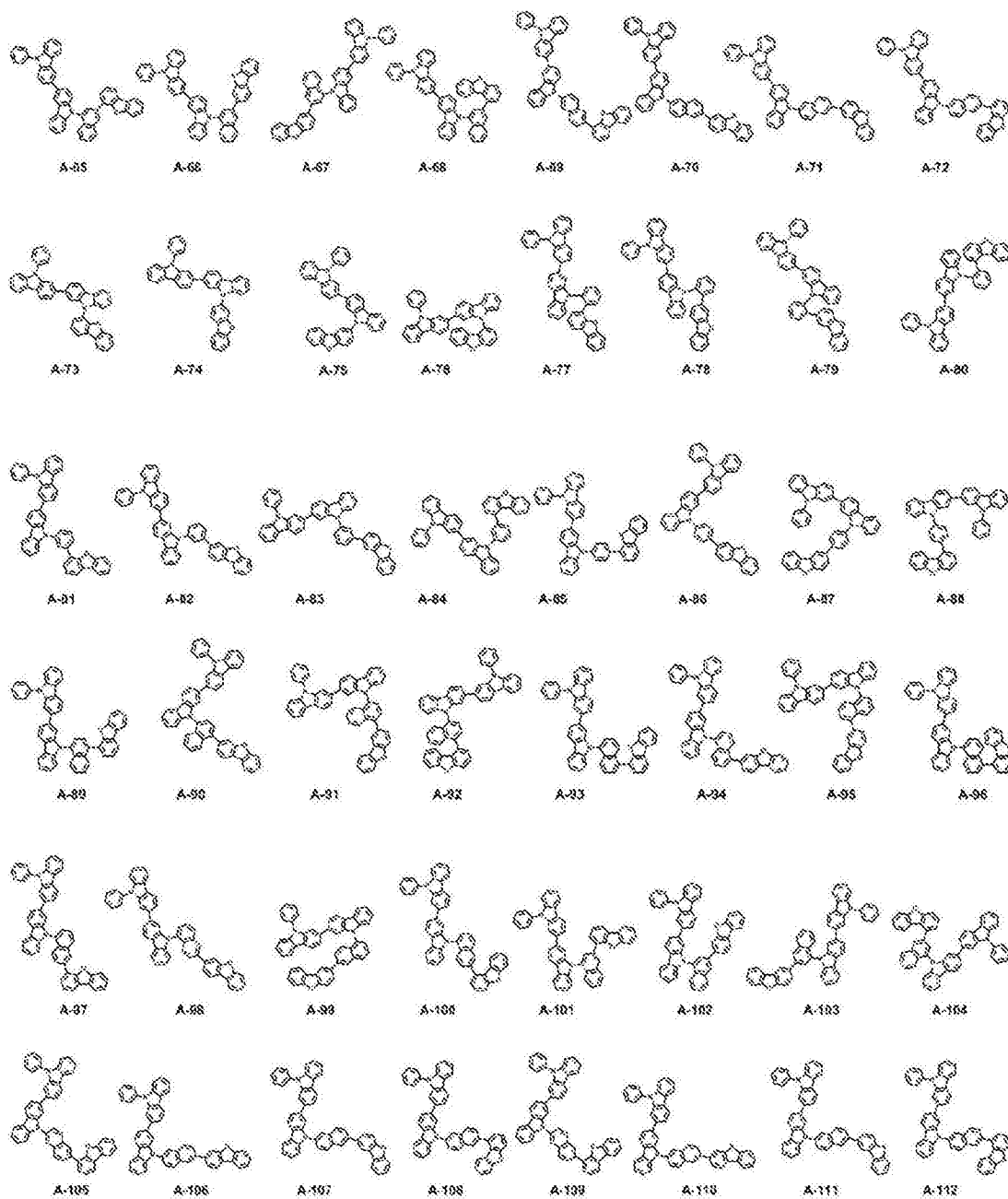
5. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件, 其中在式2中,

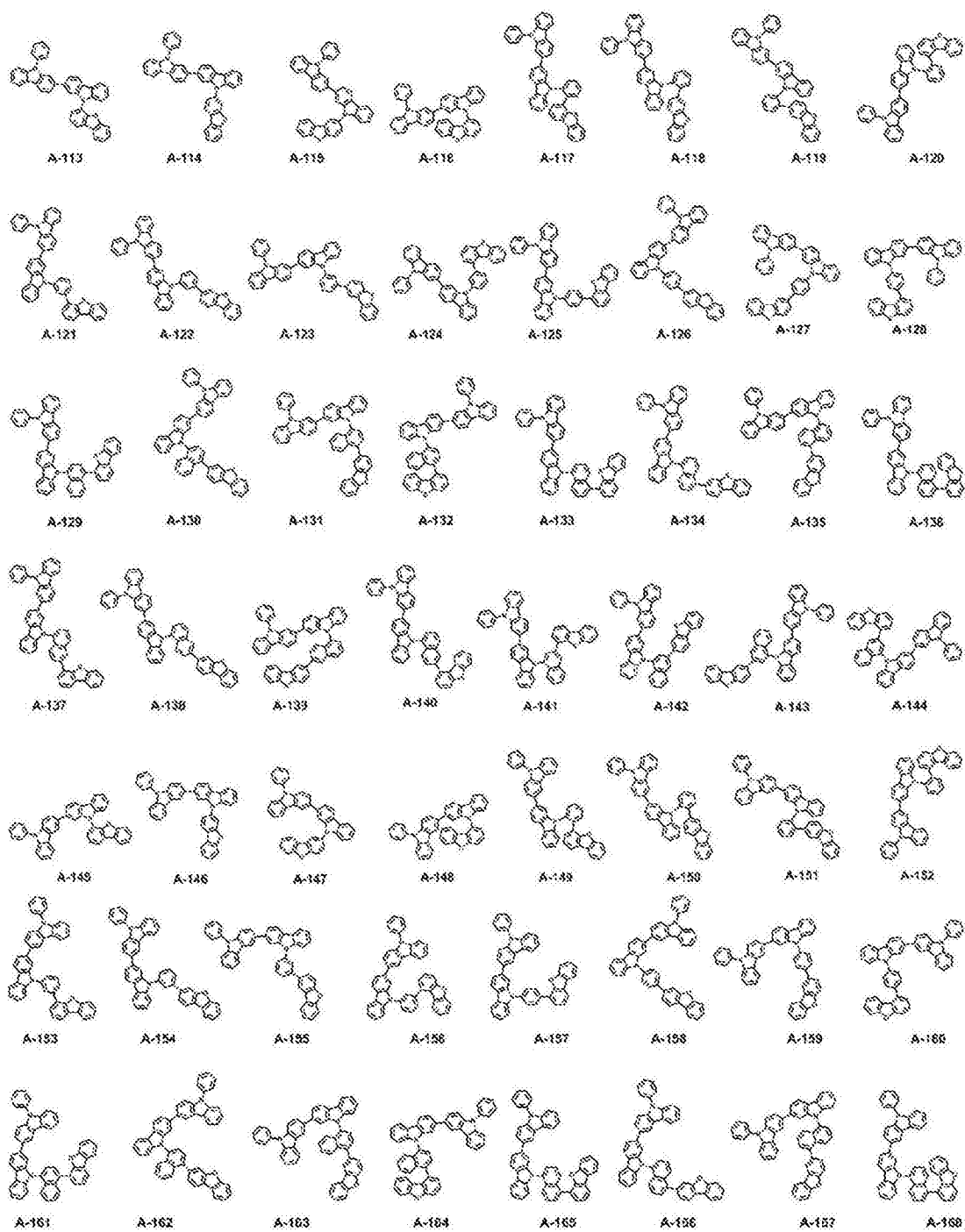
R₂₅至R₃₂各自独立地表示氢、氰基、未取代的或被三(C6-C10)芳基甲硅烷基取代的(C6-C15)芳基、未取代的或被(C6-C12)芳基取代的10-20元杂芳基, 或者未取代的三(C6-C10)芳基甲硅烷基; 或者与相邻的取代基连接以形成取代或未取代的苯、取代或未取代的吡啶、取代或未取代的苯并吡啶、取代或未取代的茚、取代或未取代的苯并呋喃, 或者取代或未取代的苯并噻吩。

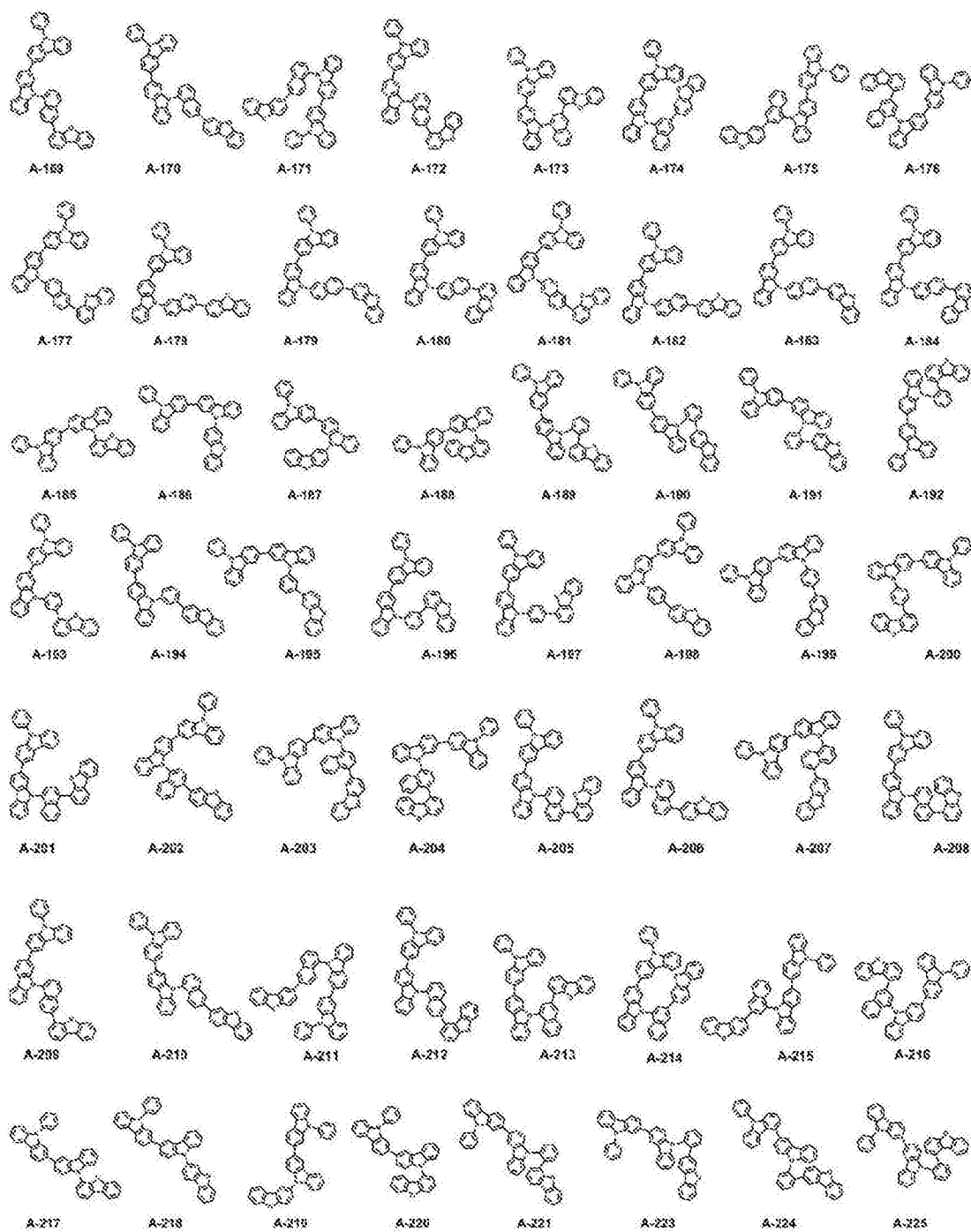
6. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件, 其中由式1表示的所述化合物选自由以下组成的群组:

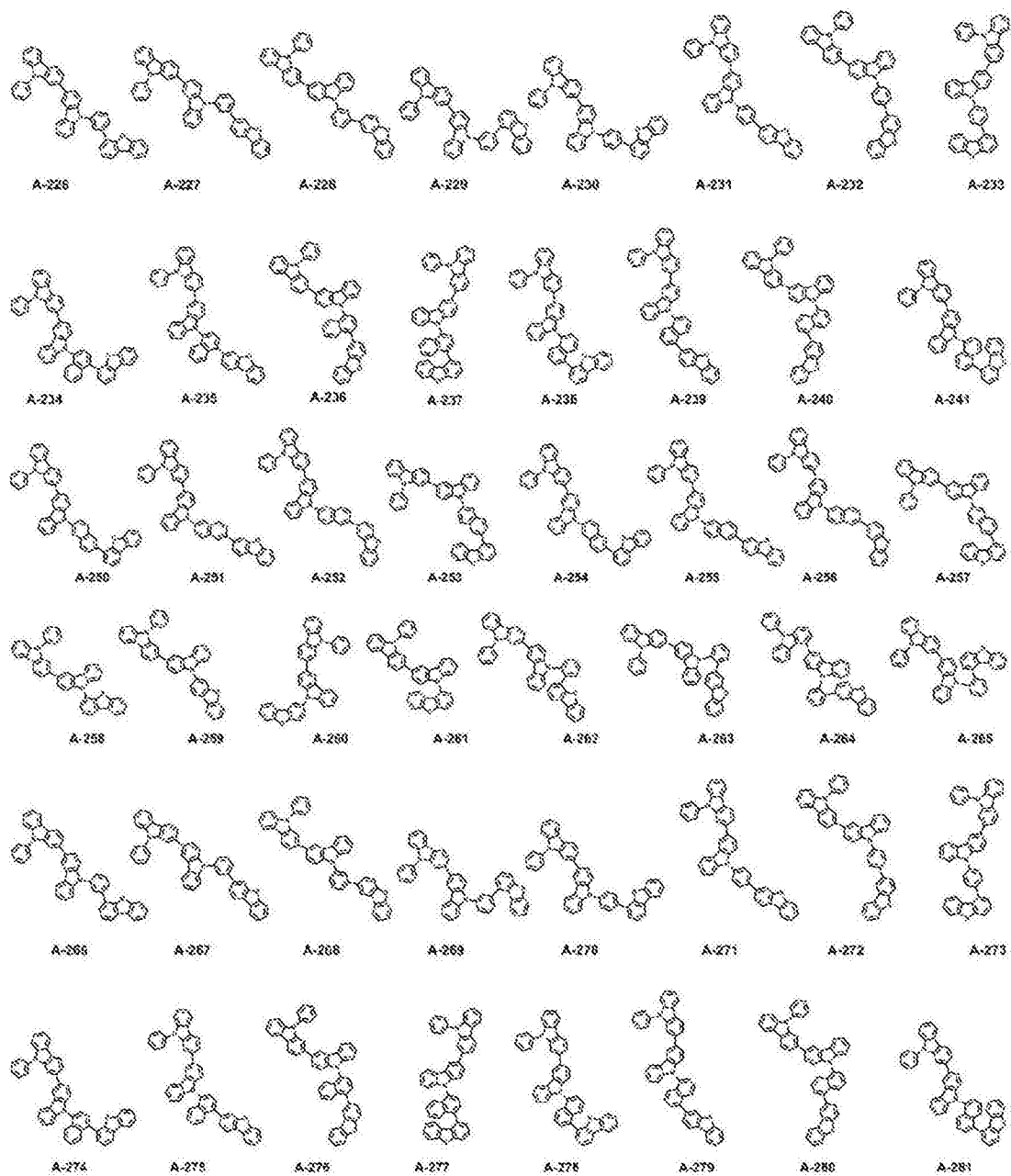


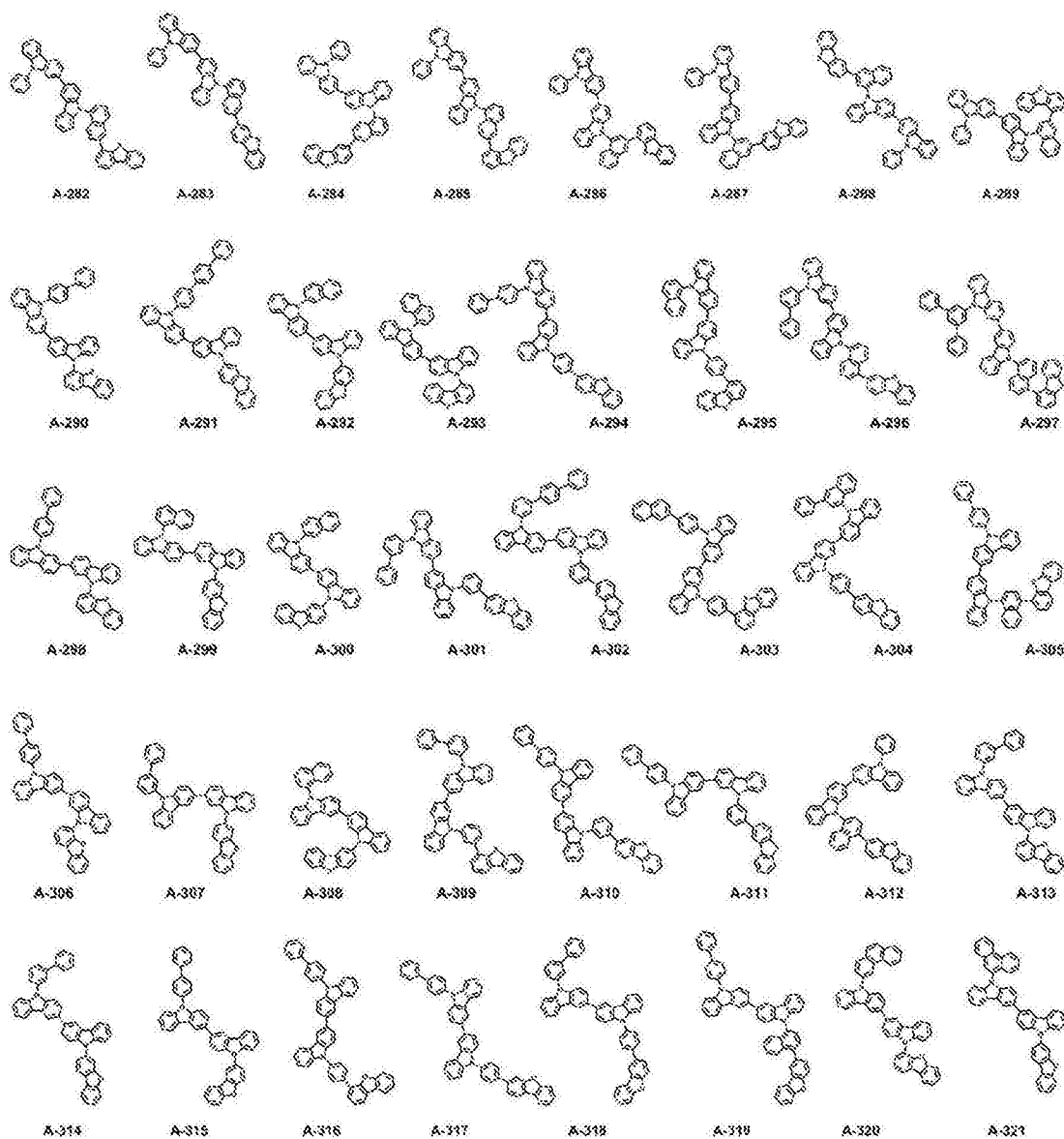




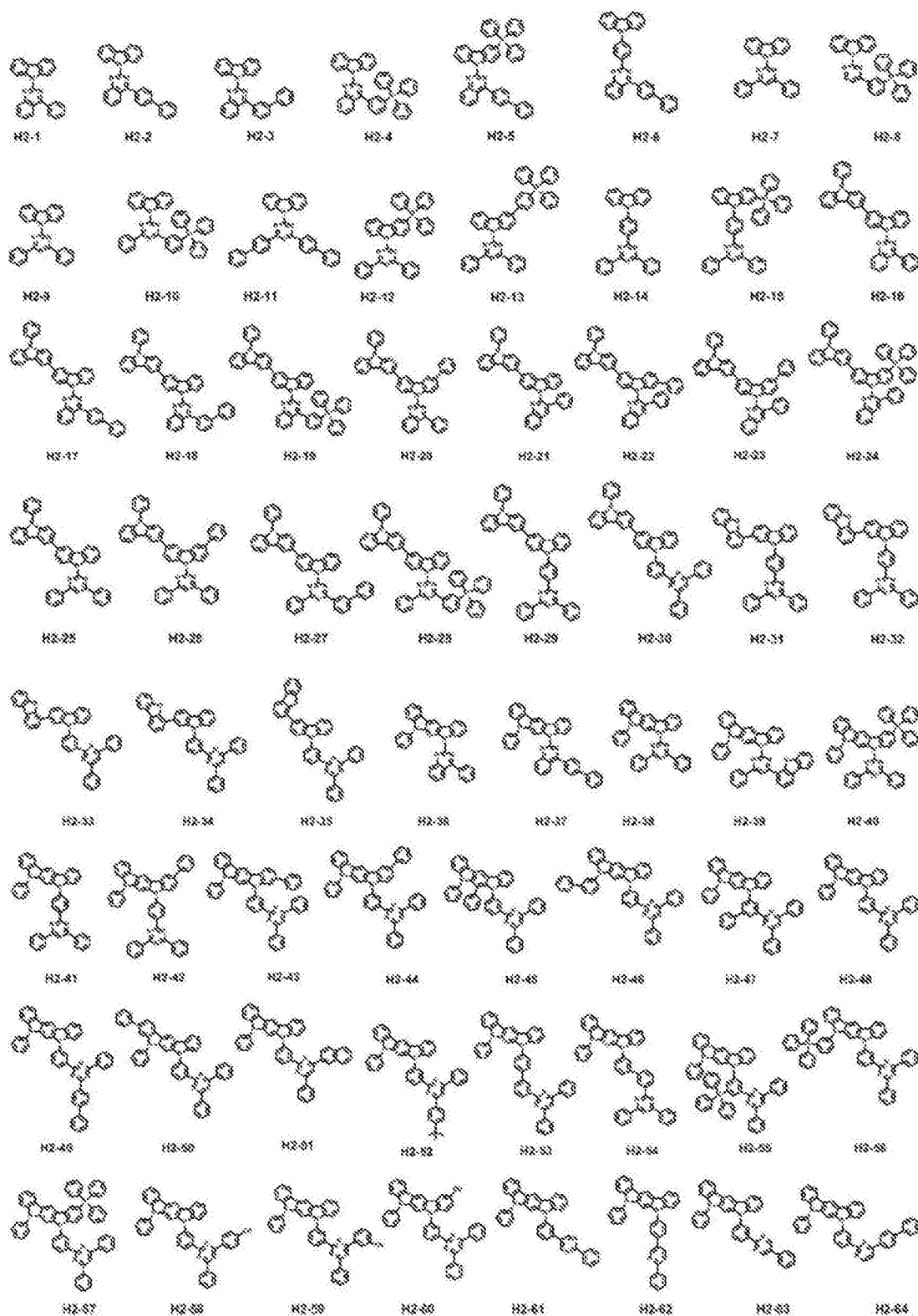


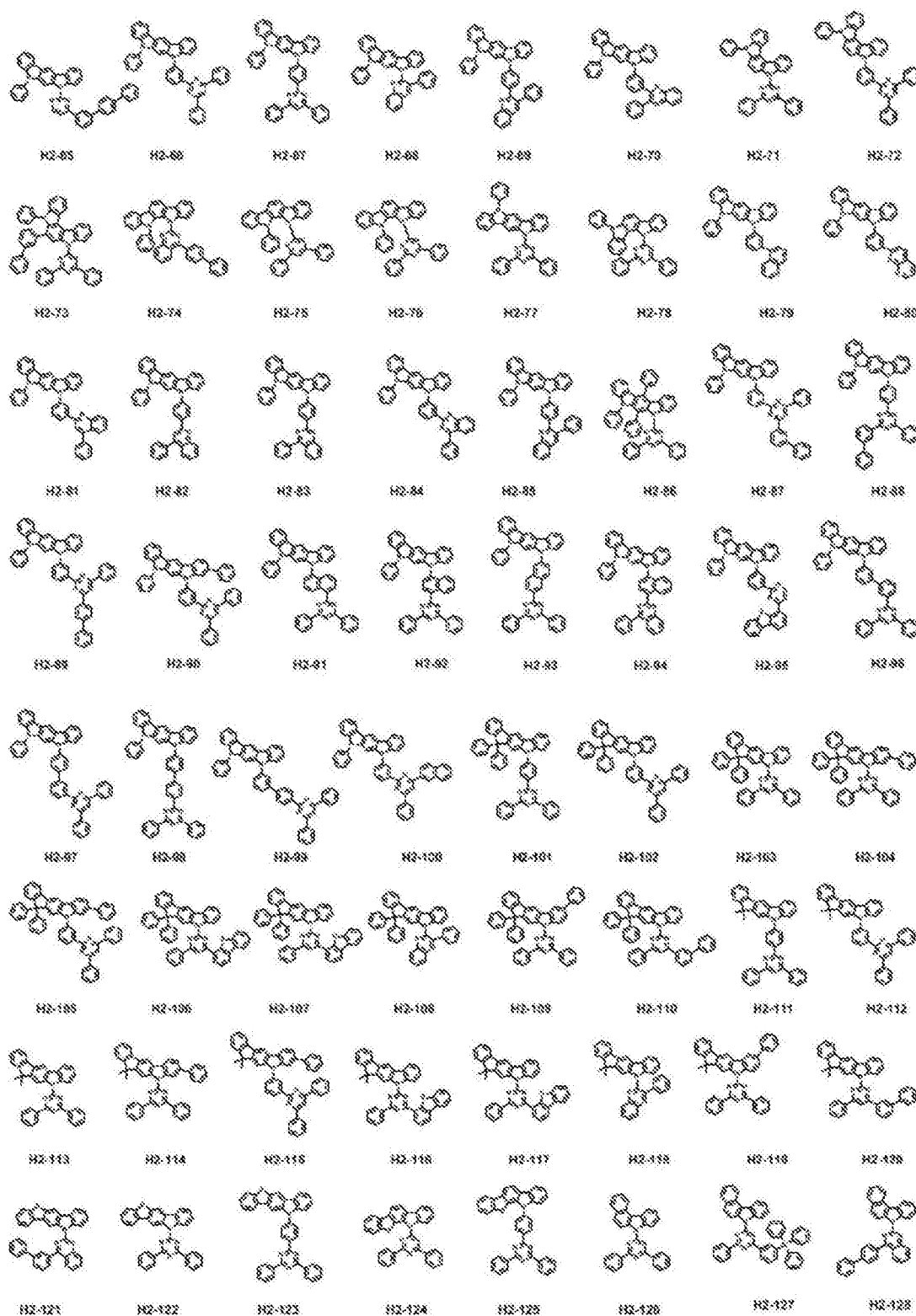


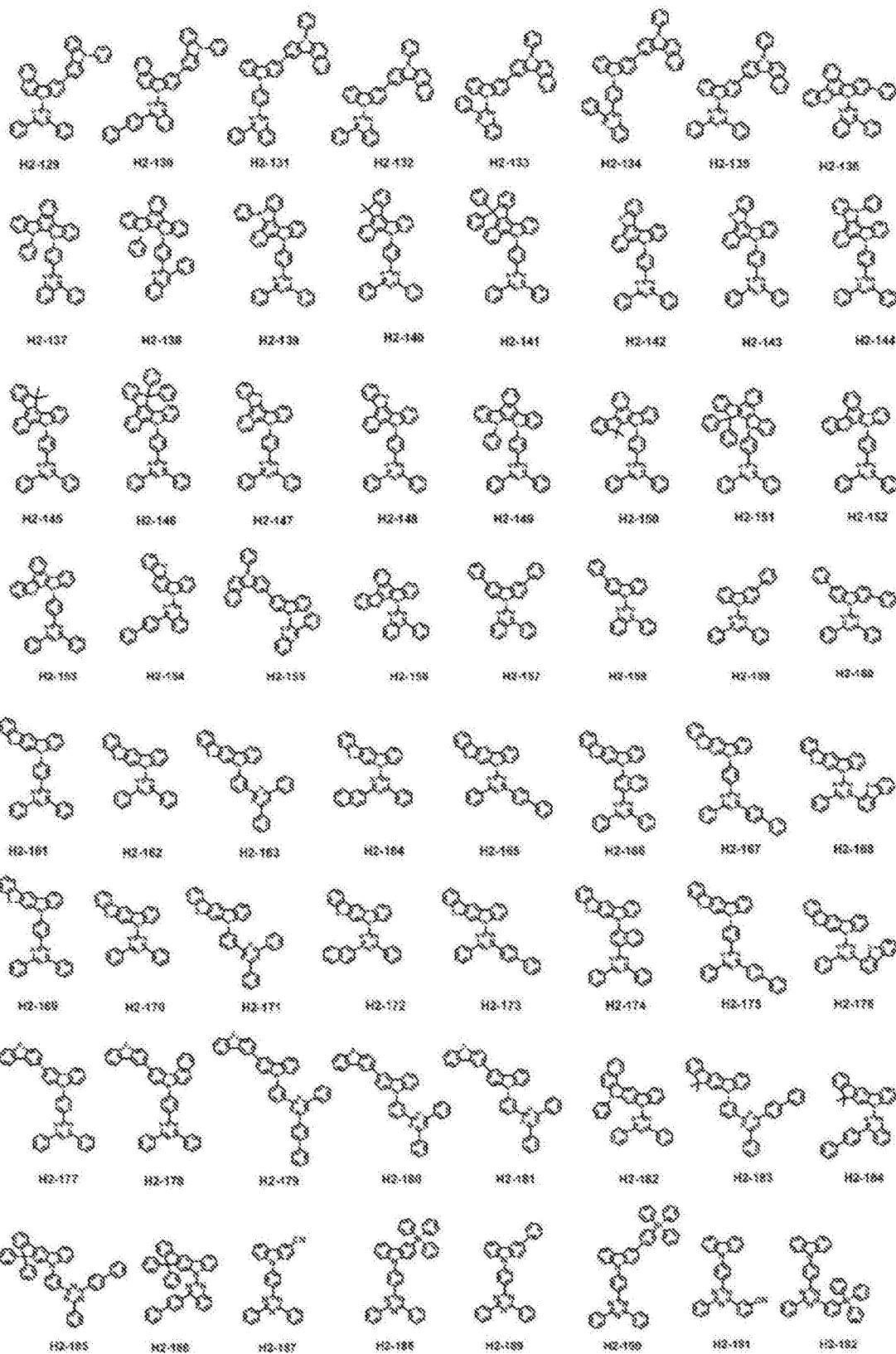


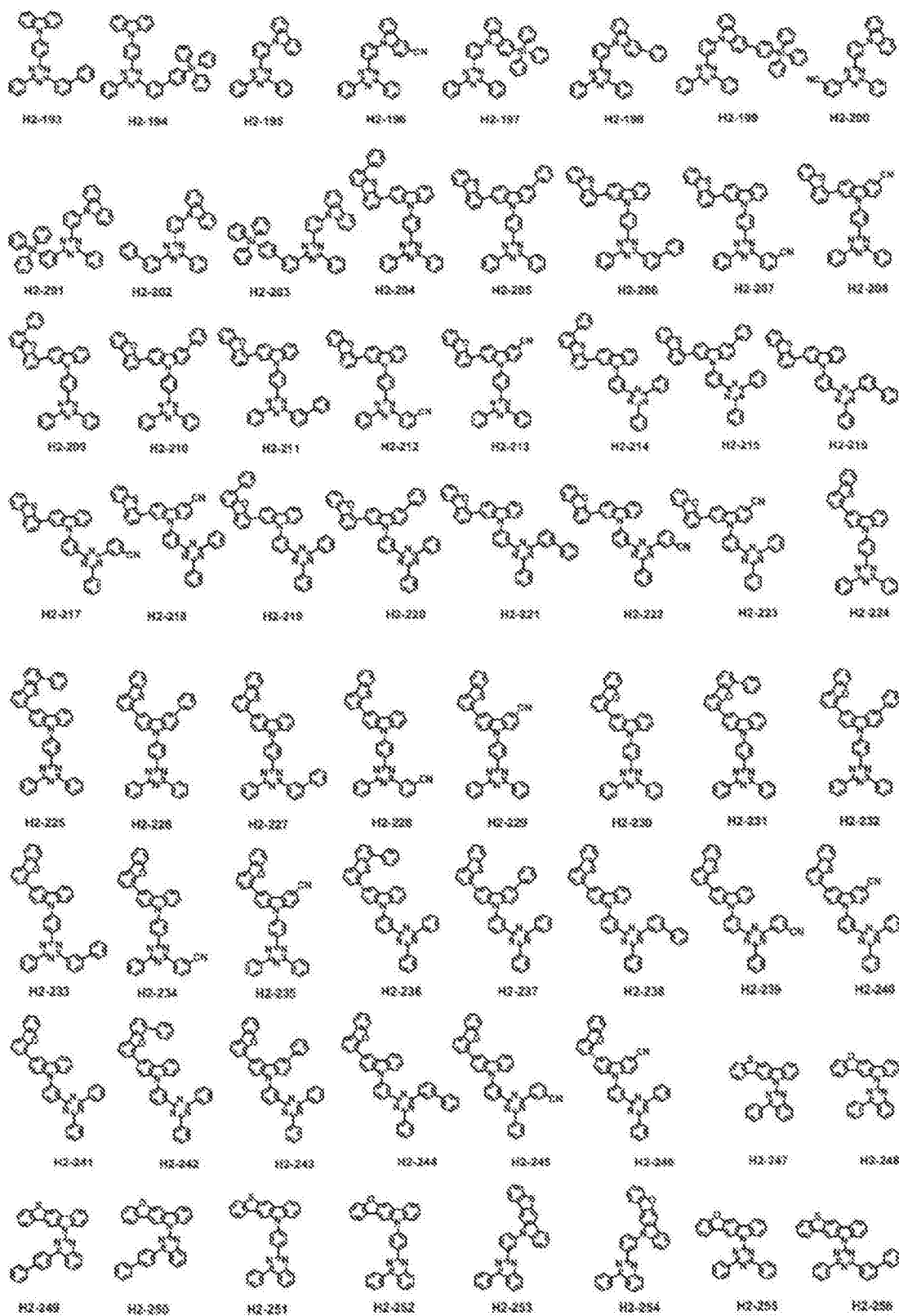


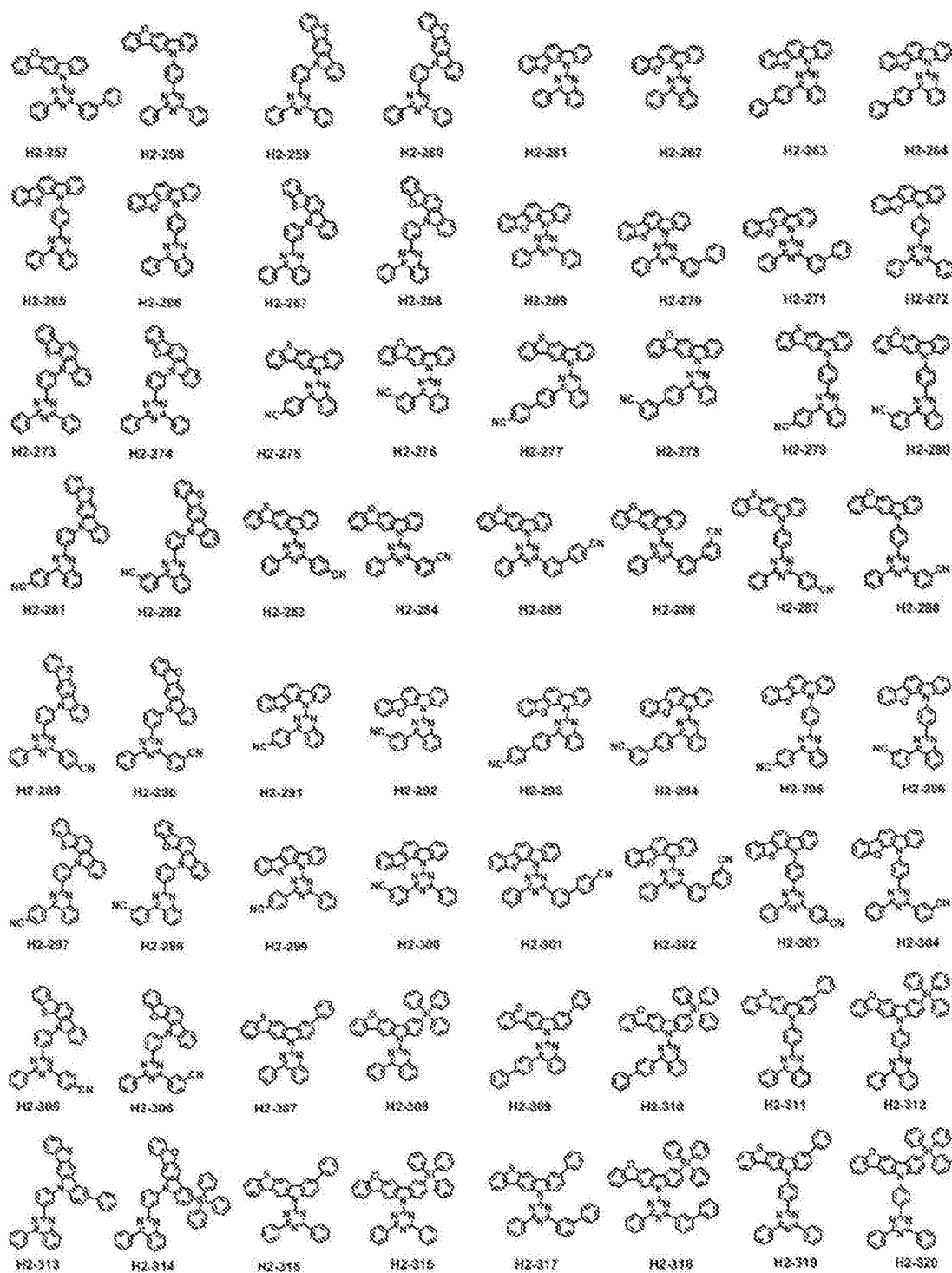
7. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其中由式2表示的所述化合物选自由以下组成的群组:

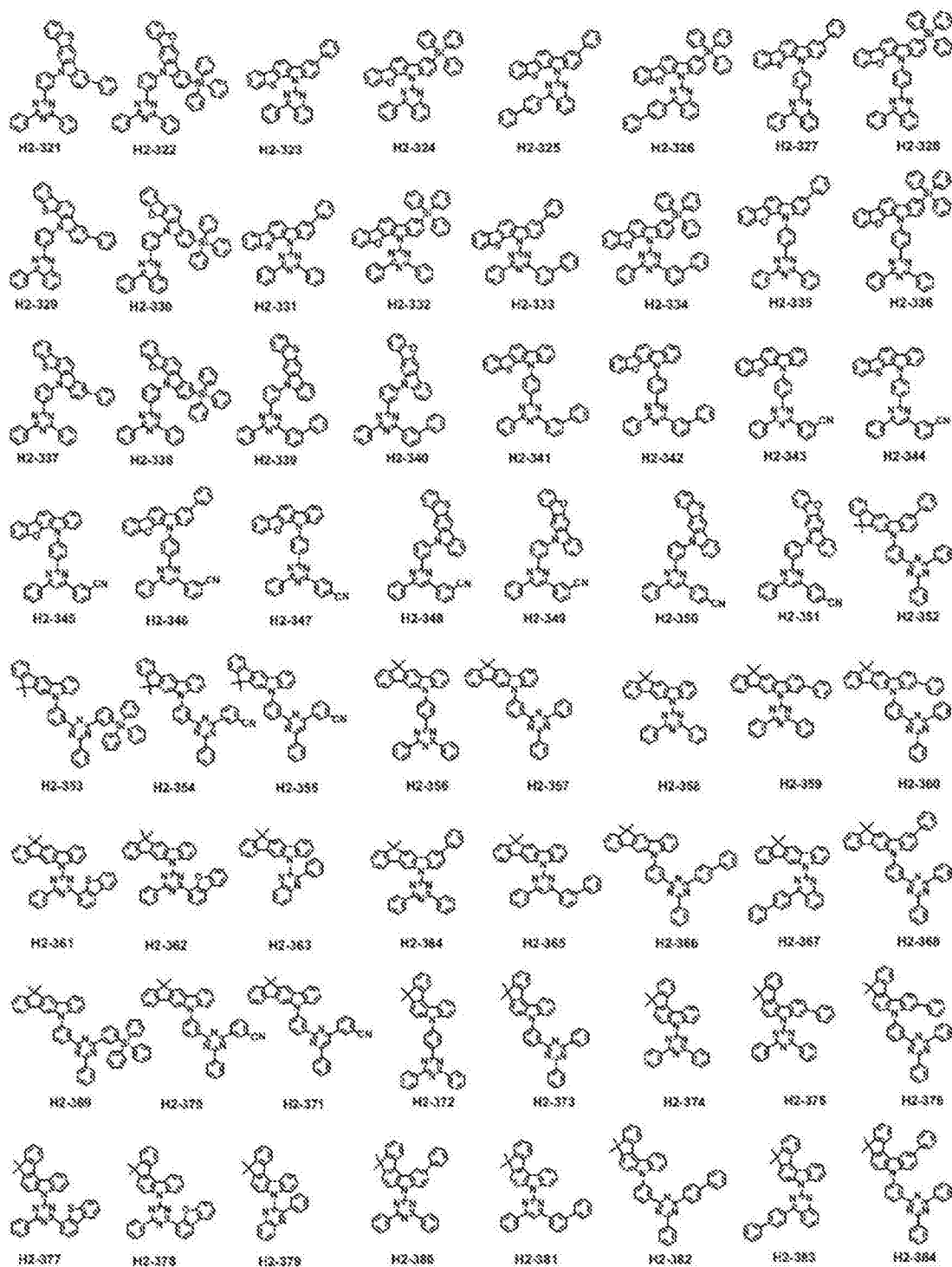


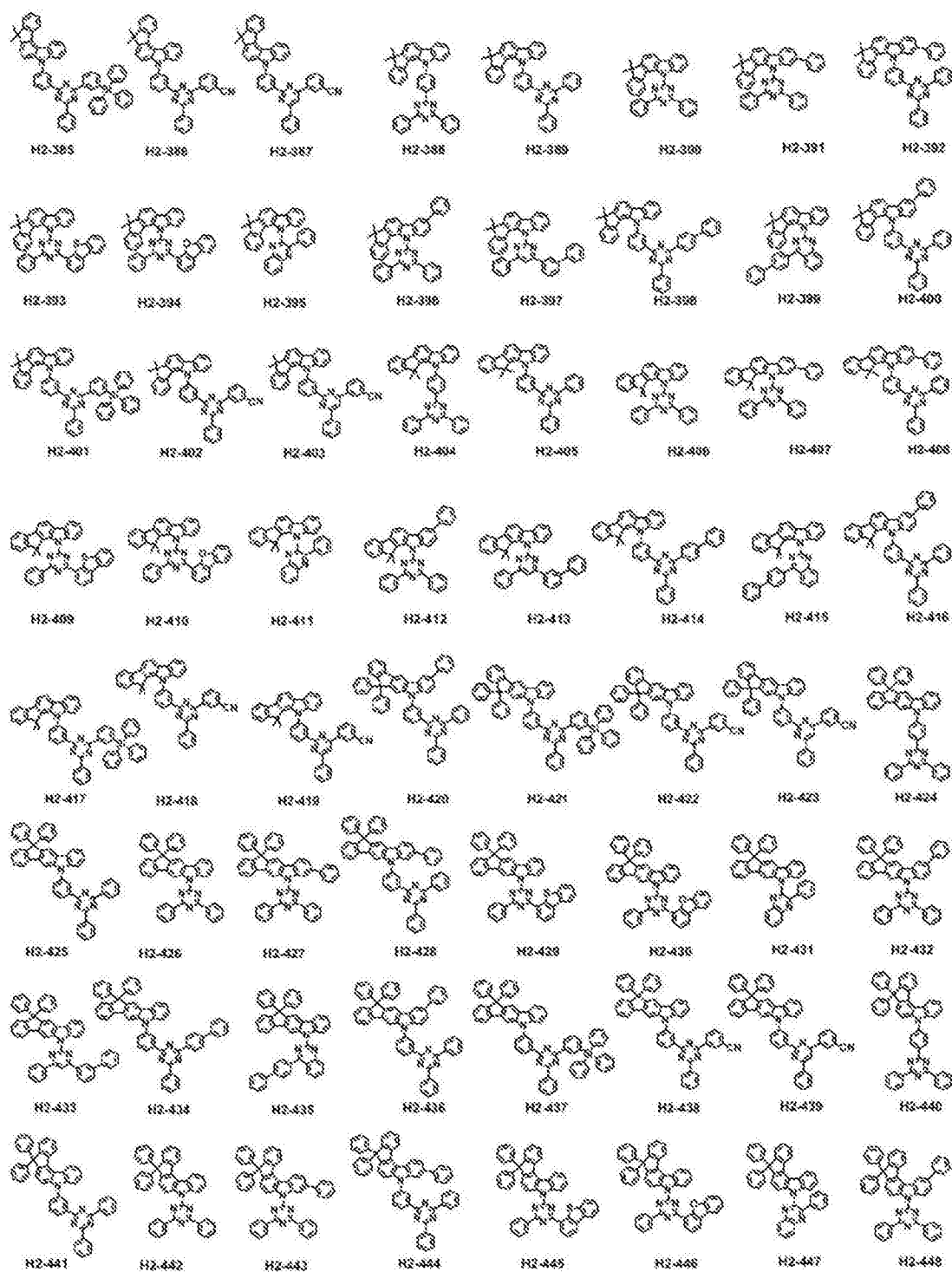


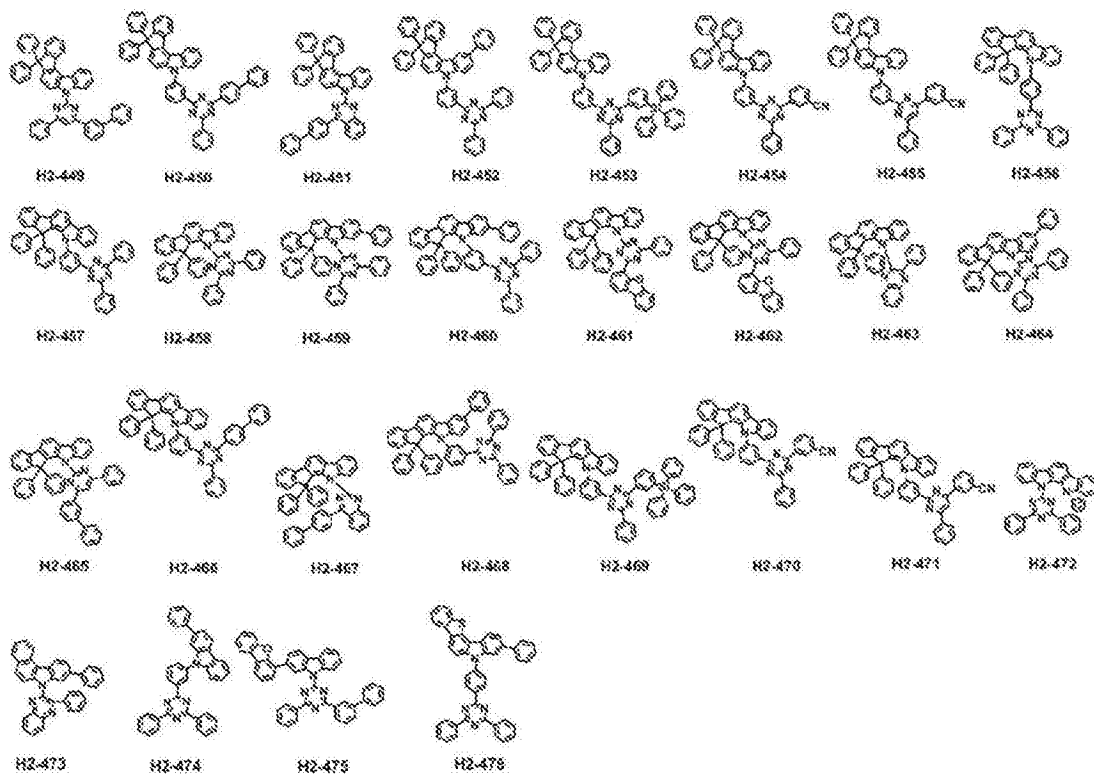












多组分主体材料和包含其的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及多组分主体材料和包含所述多组分主体材料的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 电致发光器件(EL器件)是一种自发光器件,其优点在于它提供了更宽的视角,更大的对比度和更快的响应时间。第一有机EL器件由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开发[Appl.Phys.Lett.51,913,1987]。

[0003] 有机EL器件(OLED)是通过向有机电致发光材料施加电而将电子能量改变为光的器件,并且通常具有包括阳极、阴极和在阳极和阴极之间的有机层的结构。有机EL器件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剂材料)、电子缓冲层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层等,并且用于有机层的材料根据其在空穴注入材料、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、电子注入材料等中的功能而分类。在有机EL器件中,由于施加电压,由阳极向发光层注入空穴,电子从阴极注入发光层,并且通过空穴和电子的组合形成高能量的激子。通过所述能量,发光有机化合物达到激发态,并且通过由发光有机化合物的激发态返回到基态的能量发射光而发生发光。

[0004] 在有机EL器件中决定发光效率的最重要的因素是发光材料。发光材料必须具有高量子效率、高电子和空穴迁移率,并且形成的发光材料层必须是均匀和稳定的。发光材料根据发光的颜色分为蓝色、绿色和红色发光材料,另外为黄色或橙色发光材料。此外,发光材料也可根据其功能分为主体材料和掺杂剂材料。最近,开发提供高效率 and 长寿命的有机EL器件是迫切的问题。特别地,考虑到对于中型或大型OLED面板的EL特性要求,急需开发显示比常规的更好特性的材料。作为固体状态的溶剂并传递能量的主体材料需要具有适合于真空沉积的高纯度和分子量。此外,主体材料需要具有高玻璃化转变温度和高热降解温度以实现热稳定性,高电化学稳定性以实现长寿命,易于形成非晶薄膜,对相邻层的材料的良好粘合性,并且不迁移到其它层。

[0005] 发光材料可以作为主体和掺杂剂的组合来使用,以提高颜色纯度、发光效率和稳定性。通常,具有优异特性的EL器件具有包括通过向主体掺杂掺杂剂形成的发光层的结构。当使用掺杂剂/主体材料体系作为发光材料时,由于主体材料极大地影响EL器件的效率和寿命,因此它们的选择是重要的。

[0006] 韩国专利申请公开第10-2008-0080306号公开了使用其中两个咔唑经由亚芳基连接的化合物作为主体材料的有机电致发光器件,且国际公布第W0 2013/112557 A1号公开了使用其中双咔唑经由亚芳基与咔唑连接的化合物的有机电致发光器件。然而,所述参考文献没有公开使用其中包含芳基的双咔唑直接或经由亚芳基与二苯并噻吩或二苯并呋喃连接的化合物,以及其中咔唑直接或通过亚芳基与杂芳基连接的化合物作为多组分主体的有机电致发光器件。

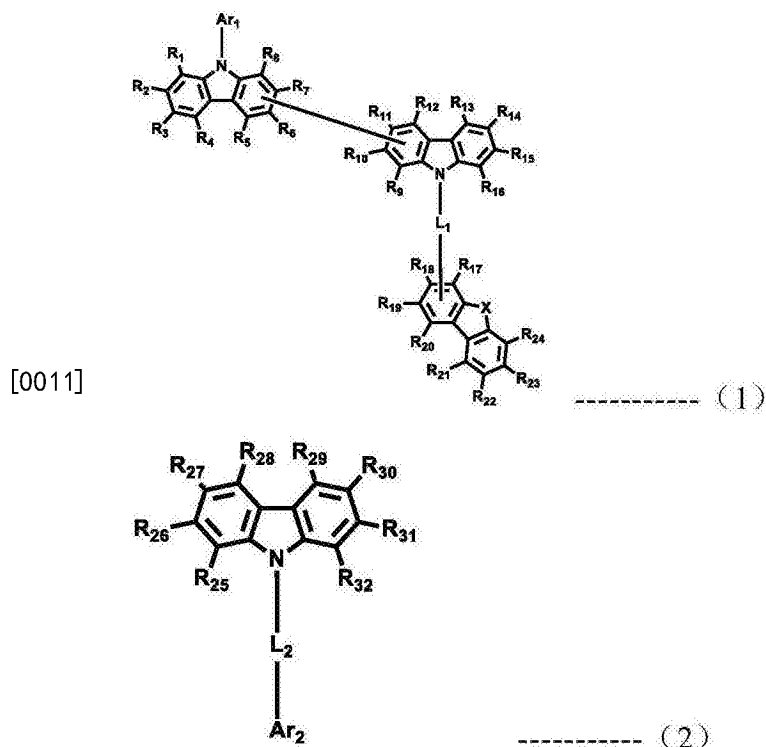
发明内容

[0007] 技术问题

[0008] 本发明的目的是提供具有改善的寿命特性的有机电致发光器件。

[0009] 解决问题的技术方案

[0010] 本发明人发现,上述目的可通过在阳极和阴极之间包含至少一个发光层的有机电致发光器件来实现,其中发光层包含主体和磷光掺杂剂,主体由多组分主体化合物组成,多组分主体化合物中的至少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:



[0012] 其中

[0013] Ar₁表示取代或未取代的(C6-C30)芳基;

[0014] L₁和L₂各自独立地表示单键或取代或未取代的(C6-C30)亚芳基;

[0015] X表示O或S;

[0016] R₁至R₃₂各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、取代或未取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C2-C30)烯基、取代或未取代的取代或未取代的(C3-C30)炔基、取代或未取代的(C3-C30)环烷基、取代或未取代的(C6-C60)芳基、取代或未取代的3-30元杂芳基、取代或未取代的三(C1-C30)烷基甲硅烷基、取代或未取代的三(C6-C30)芳基甲硅烷基、取代或未取代的二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基甲硅烷基或者取代或未取代的单或二(C6-C30)芳基氨基;或者与相邻的取代基连接以形成取代或未取代的单环或多环(C3-C30)脂环族环或芳族环,其碳原子可以被选自氮、氧和硫的至少一个杂原子置换;

[0017] Ar₂表示取代或未取代的3-30元杂芳基;且

[0018] 杂芳基含有选自B、N、O、S、Si和P的至少一个杂原子。

[0019] 本发明的技术效果

[0020] 根据本发明,提供具有高效率 and 长寿命的有机电致发光器件,并且可以制造使用

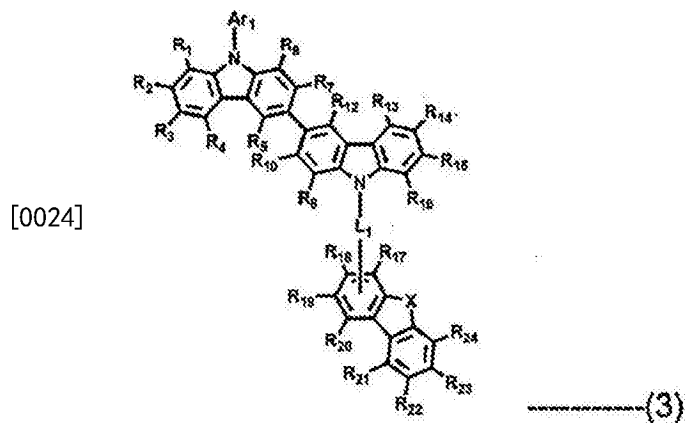
所述有机电致发光器件的显示器件或照明器件。

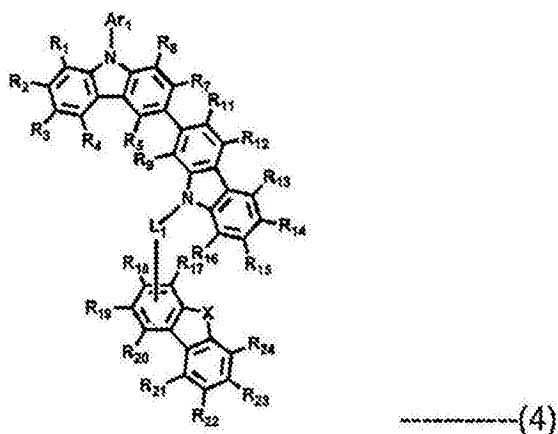
具体实施方式

[0021] 在下文中,将详细描述本发明。然而,以下描述旨在解释本发明,并且不意味着以任何方式限制本发明的范围。

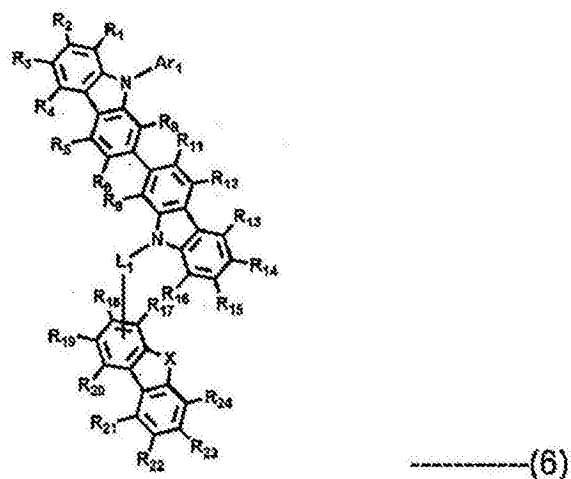
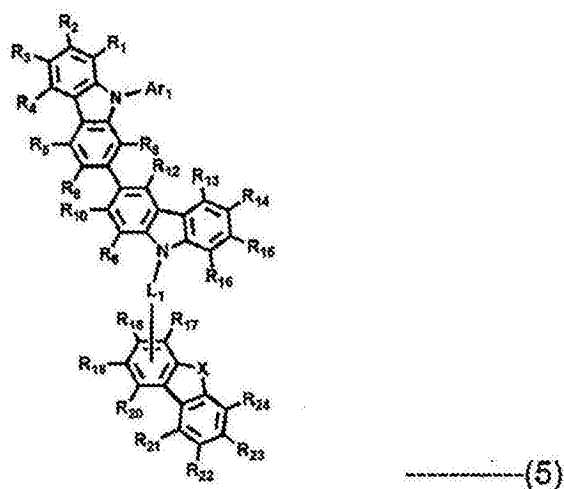
[0022] 在下文中,将详细描述包含式1和2的有机电致发光化合物的有机电致发光器件。

[0023] 由式1表示的化合物可以由式3、4、5或6表示:





[0025]



[0026] 其中

[0027] Ar_1 、 L_1 、 X 和 R_1 至 R_{24} 如式1中所定义。[0028] 在上式1中, L_1 表示单键或者取代或未取代的(C6-C30)亚芳基,优选表示单键或者取代或未取代的(C6-C15)亚芳基,并更优选表示单键或未取代的(C6-C15)亚芳基。[0029] 在上式1中, X 表示O或S。[0030] 在上式1中, Ar_1 表示取代或未取代的(C6-C30)芳基,优选表示取代或未取代的(C6-C20)芳基,并更优选表示未取代或被(C6-C20)芳基取代的(C6-C20)芳基。[0031] 在上式1中, R_1 至 R_{24} 各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、取代或未取代的(C1-C30)

烷基、取代或未取代的 (C2-C30) 烯基、取代或未取代的 (C2-C30) 炔基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C6-C60) 芳基、取代或未取代的 3-30 元杂芳基、取代或未取代的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、取代或未取代的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、取代或未取代的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 芳基甲硅烷基或者取代或未取代的单或二 (C6-C30) 芳基氨基; 或者与相邻的取代基连接以形成取代或未取代的单环或多环 (C3-C30) 脂环族环或芳族环, 其碳原子可以被选自氮、氧和硫的至少一个杂原子所置换, 并且优选各自独立地表示氢。

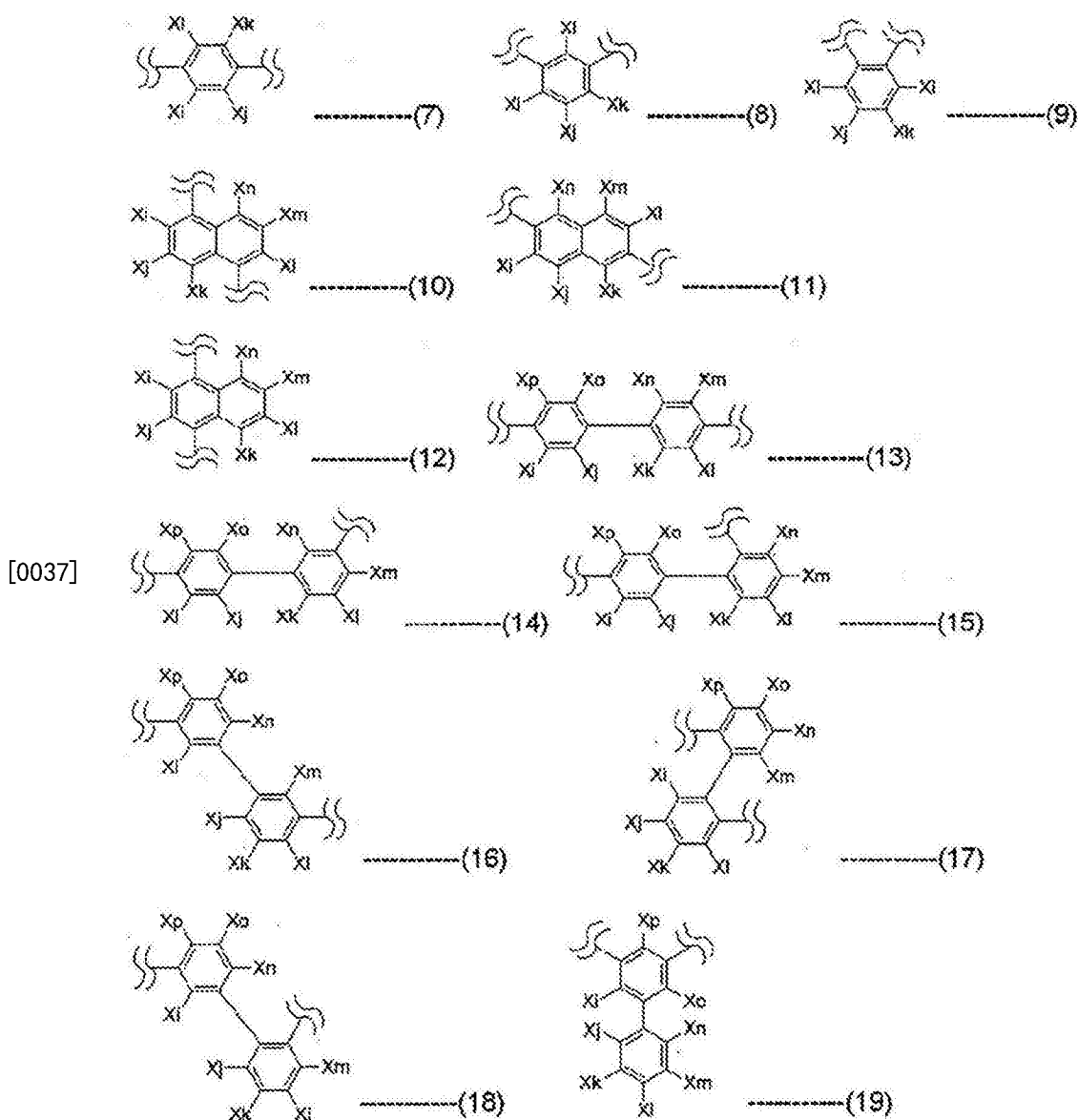
[0032] 在上式2中, L_2 表示单键或者取代或未取代的 (C6-C30) 亚芳基, 优选表示单键或者取代或未取代的 (C6-C15) 亚芳基, 并更优选表示单键或者未取代的或被三 (C6-C15) 芳基甲硅烷基取代的 (C6-C15) 亚芳基。

[0033] 在上式2中, Ar_2 表示取代或未取代的 3-30 元杂芳基, 优选表示取代或未取代的 5-11 元含氮杂芳基, 并更优选表示未取代的或被未取代的 (C6-C18) 芳基取代的 6-10 元含氮杂芳基、被氰基取代的 (C6-C12) 芳基、被 (C1-C6) 烷基取代的 (C6-C12) 芳基、被三 (C6-C12) 芳基甲硅烷基取代的 (C6-C12) 芳基或 6 至 15 元杂芳基。

[0034] 另外, Ar_2 可以表示选自以下组成的群组的单环杂芳基: 吡咯基、咪唑基、吡唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基和哒嗪基或选自以下组成的群组的稠合杂芳基: 苯并咪唑基、异吲哚基、吲哚基、吲唑基、苯并噁二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、喹啉基、萘啶基、喹喔啉基、呋唑基和菲咯啉基, 并优选可以表示三嗪基、嘧啶基、喹啉、异喹啉、喹啉基、萘啶基或喹喔啉基。

[0035] 在上式2中, R_{25} 至 R_{32} 各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、取代或未取代的 (C1-C30) 烷基、取代或未取代的 (C2-C30) 烯基、取代或未取代的 (C2-C30) 炔基、取代或未取代的 (C3-C30) 环烷基、取代或未取代的 (C6-C60) 芳基、取代或未取代的 3-30 元杂芳基、取代或未取代的三 (C1-C30) 烷基甲硅烷基、取代或未取代的三 (C6-C30) 芳基甲硅烷基、取代或未取代的二 (C1-C30) 烷基 (C6-C30) 烷基甲硅烷基或者取代或未取代的单或二 (C6-C30) 芳基氨基; 或者与相邻的取代基连接以形成取代或未取代的单环或多环 (C3-C30) 脂环族环或芳族环, 其碳原子可以被选自氮、氧和硫的至少一个杂原子所置换, 并且优选各自独立地表示氢、氰基、取代或未取代的 (C6-C15) 芳基、取代或未取代的 10-20 元杂芳基或者取代或未取代的三 (C6-C10) 芳基甲硅烷基; 或者与相邻的取代基连接以形成取代或未取代的单环或多环 (C6-C20) 芳环, 并更优选各自独立地表示氢、氰基、未取代的芳基未取代的三 (C6-C10)、未取代或被 (C6-C12) 芳基取代的 10-20 元杂芳基或者未取代的三 (C6-C10) 芳基甲硅烷基; 或者连接到相邻的取代基以形成取代或未取代的苯、取代或未取代的吲哚、取代或未取代的苯并吲哚、取代或未取代的茚、取代或未取代的苯并呋喃或者取代或未取代的苯并噻吩。

[0036] 另外, L_1 和 L_2 各自独立地可以由下式7-19中的一个表示:



[0038] 其中

[0039] Xi至Xp各自独立地表示氢、氘、卤素、氰基、取代或未取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C2-C30)烯基、取代或未取代的(C2-C30)炔基、取代或未取代的(C3-C30)环烷基、取代或未取代的(C6-C60)芳基、取代或未取代的3-30元杂芳基、取代或未取代的三(C1-C30)烷基甲硅烷基、取代或未取代的三(C6-C30)芳基甲硅烷基、取代或未取代的二(C1-C30)烷基(C6-C30)芳基甲硅烷基或者取代或未取代的单或二(C6-C30)芳基氨基；或者与相邻的取代基连接以形成取代或未取代的单环或多环的(C3-C30)脂环族环或芳族环，其碳原子可以被选自氮、氧和硫的至少一个杂原子所置换。

[0040] 在本文中，“(C1-C30)烷基”是指具有1至30个碳原子的直链或支链烷基，其中碳原子数优选为1至20，更优选为1至10，并且包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基等；“(C2-C30)烯基”是指具有2至30个碳原子的直链或支链烯基，其中碳原子数优选为2至20，更优选2至10，并且包括乙烯基、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”是指具有2至30个碳原子的直链或支链炔基，其中碳原子数优选为2至20，更优选2至10，并且包括乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-

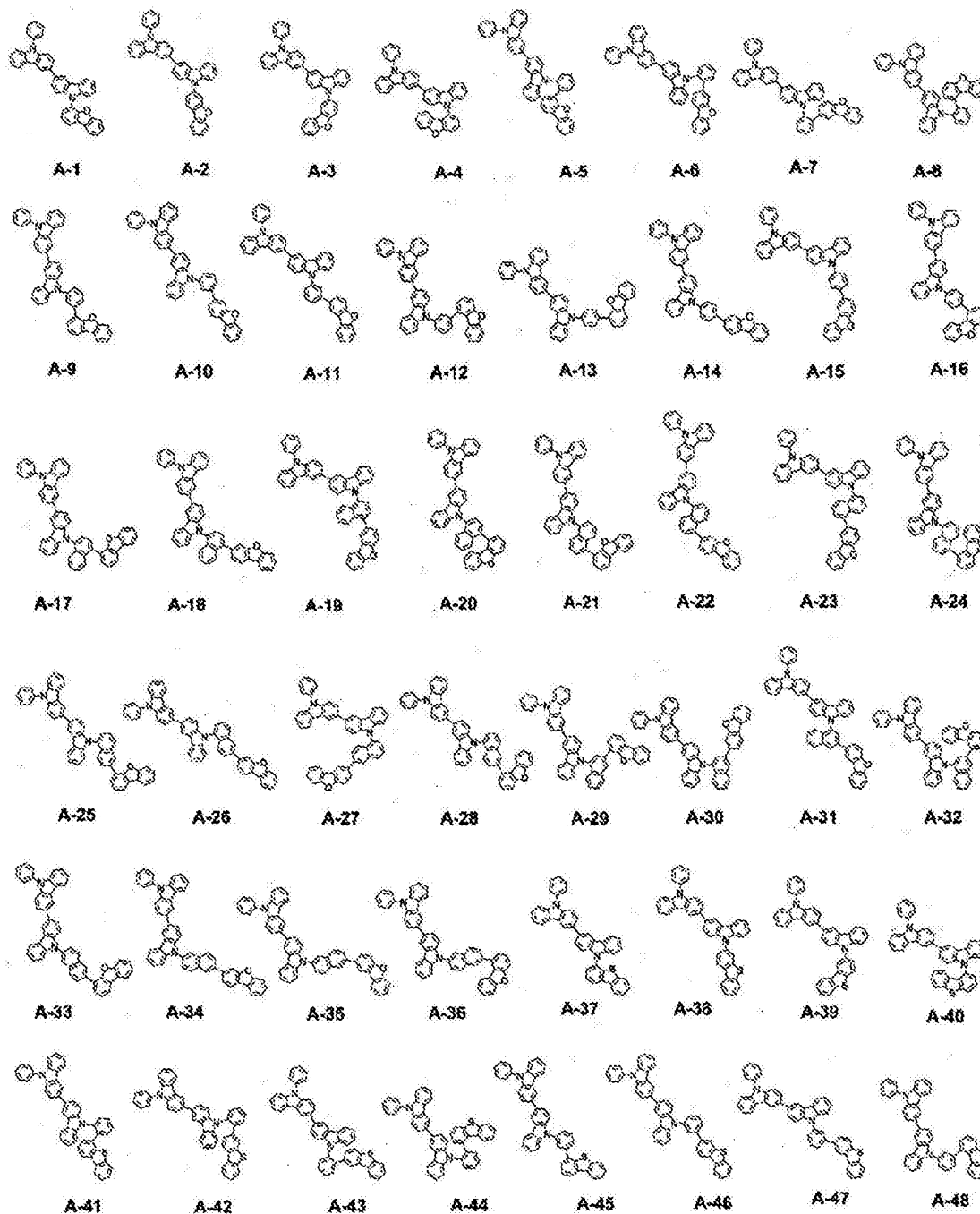
丁炔基、3-丁炔基、1-甲基戊-2-炔基等；“C3-C30) 环烷基”是具有3至30个碳原子的单环或多环烃，其中碳原子数优选为3至20，更优选3至7，并且包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基等；“3-7元杂环烷基”是具有3至7个环骨架原子，优选5至7个，包括选自B、N、O、S、Si和P，优选O、S、和N的至少一个杂原子的环烷基，并且包括四氢呋喃、吡咯烷、硫醇、四氢吡喃等；“(C6-C30) 芳基(烯)”是由碳原子数为6-30的芳族烃衍生的单环或稠环，其中碳原子数优选为6-20，更优选为6-15，并且包括苯基、联苯基、三联苯基、萘基、联萘基、苯基萘基、萘基苯基、茚基、苯基茚基、苯并茚基、二苯并茚基、菲基、苯基菲基、蒽基、茚基、三苯基、茈基、并四苯基、茈基、屈基、萘并苯基、荧蒽基等，“3-30元杂芳基”是具有3至30个环骨架原子，包括选自B、N、O、S、Si和P组成的群组的至少一个，优选1至4个杂原子的芳基；是单环或与至少一个苯环缩合的稠环；可以部分饱和；可以通过经由单键将至少一个杂芳基或芳基与杂芳基连接而形成；并且包括单环型杂芳基，包括呋喃基、硫代苯基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、噻二唑基、异噻唑基、异噁唑基、噁唑基、噁二唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、呋咱基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等，以及稠合环型杂芳基，包括苯并呋喃基、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、苯并异噁唑基、苯并噁唑基、异吡啶基、吡啶基、苯并吡啶基、吡唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、呋唑基、吩噻嗪基、菲啶基、苯并间二氧杂环戊烯基等；“含氮5至30元杂芳基”是具有5至30个环骨架原子，优选5至20个，并更优选5至15个，包括至少一个杂原子N的芳基；是单环或与至少一个苯环缩合的稠环；可以部分饱和；可以通过经由单键将至少一个杂芳基或芳基与杂芳基连接而形成；并包括单环型杂芳基，包括吡咯基、咪唑基、吡唑基、三嗪基、四嗪基、三唑基、四唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基等，和稠合环型杂芳基，包括苯并咪唑基、异吡啶基、吡啶基、吡唑基、苯并噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、噌啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、呋唑基、吩噻嗪基、菲啶基等。此外，“卤素”包括F、Cl、Br和I。

[0041] 在本文中，表述“取代或未取代的”中的“取代”是指某个官能团中的氢原子被另一个原子或基团，即取代基置换。取代的烷基、取代的烯基、取代的炔基、取代的环烷基、取代的芳基(烯)、取代的杂芳基、取代的三烷基甲硅烷基、取代的三芳基甲硅烷基、取代的二烷基芳基甲硅烷基、取代的单或二芳基氨基和式1和2中的Ar₁、Ar₂、L₁、L₂以及R₁至R₃₂中的取代的单环或多环脂环族环或芳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之一：氘、卤素、氰基、羧基、硝基、羟基、(C1-C30) 烷基、卤代(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至7元杂环烷基、(C6-C30) 芳氧基、(C6-C30) 芳硫基、未取代的或被(C6-C30) 芳基取代的3-30元杂芳基、未取代的或被氰基、3-30元杂芳基或三(C6-C30) 取代的(C6-C30) 芳基、三(C6-C30) 烷基甲硅烷基、三(C6-C30) 芳基甲硅烷基、二(C1-C30) 烷基(C6-C30) 芳基甲硅烷基、(C1-C30) 烷基二(C6-C30) 芳基甲硅烷基、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) 芳基氨基、(C1-C30) 烷基羰基、(C1-C30) 烷基羰基、(C6-C30) 芳基羰基、二(C6-C30) 芳基硼酰基、二(C1-C30) 烷基硼酰基、(C1-C30) 烷基(C6-C30) 芳基硼酰基、(C6-C30) 芳基(C1-C30) 烷基和(C1-C30) 烷基(C6-C30) 芳基，优选为选自氰基、(C1-C6) 烷基、5至15元杂芳基、(C6-C18) 芳基、被氰基取代的(C6-C18) 芳基、被三(C6-C12) 芳基甲硅烷基取代的(C6-C18) 芳基、三(C6-C12) 芳基甲硅烷基和(C1-C6) 烷基(C6-C18) 芳基组

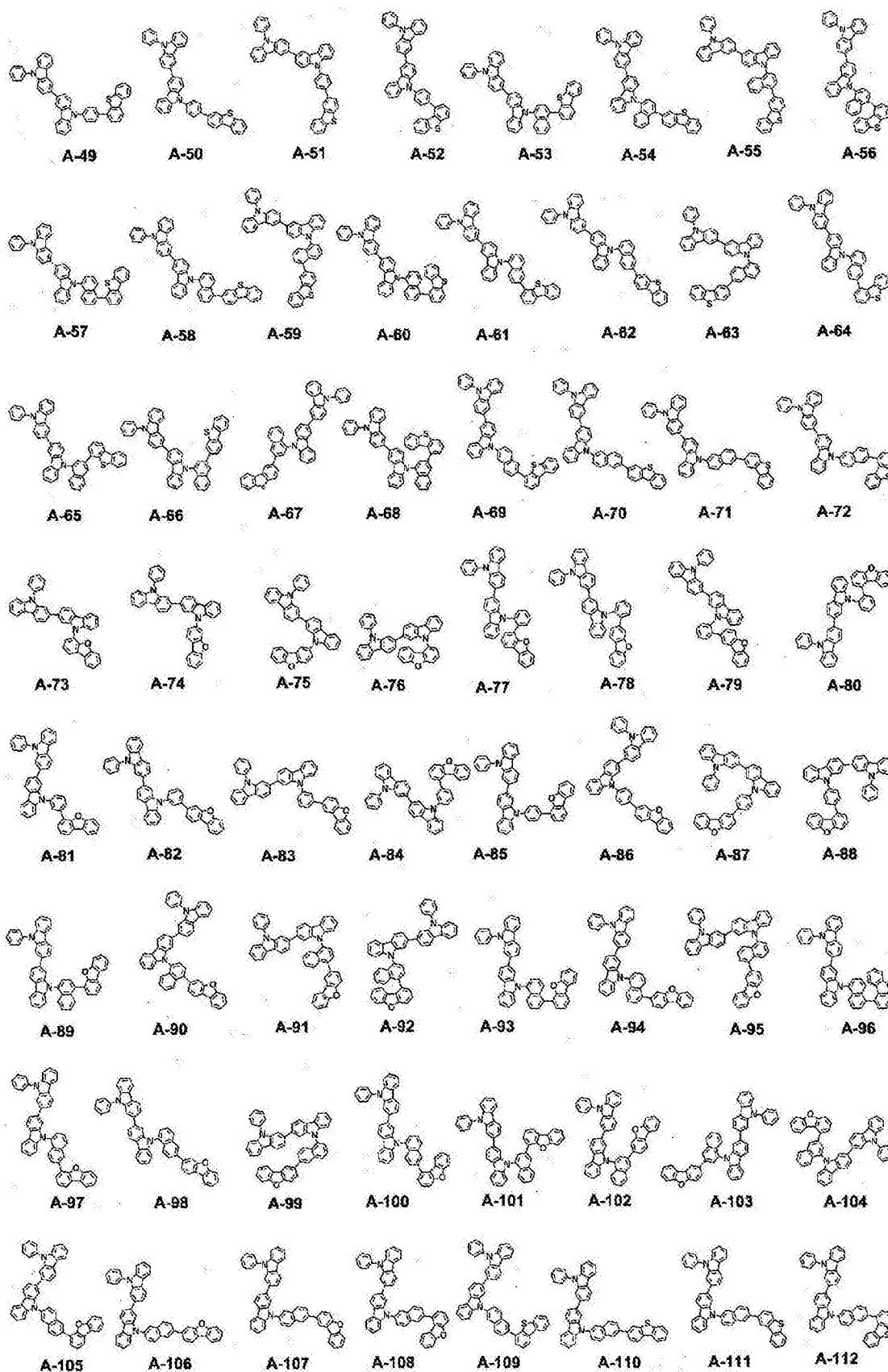
成的群组中的至少之一。

[0042] 在式1和2中,三芳基甲硅烷基优选为三苯基甲硅烷基。

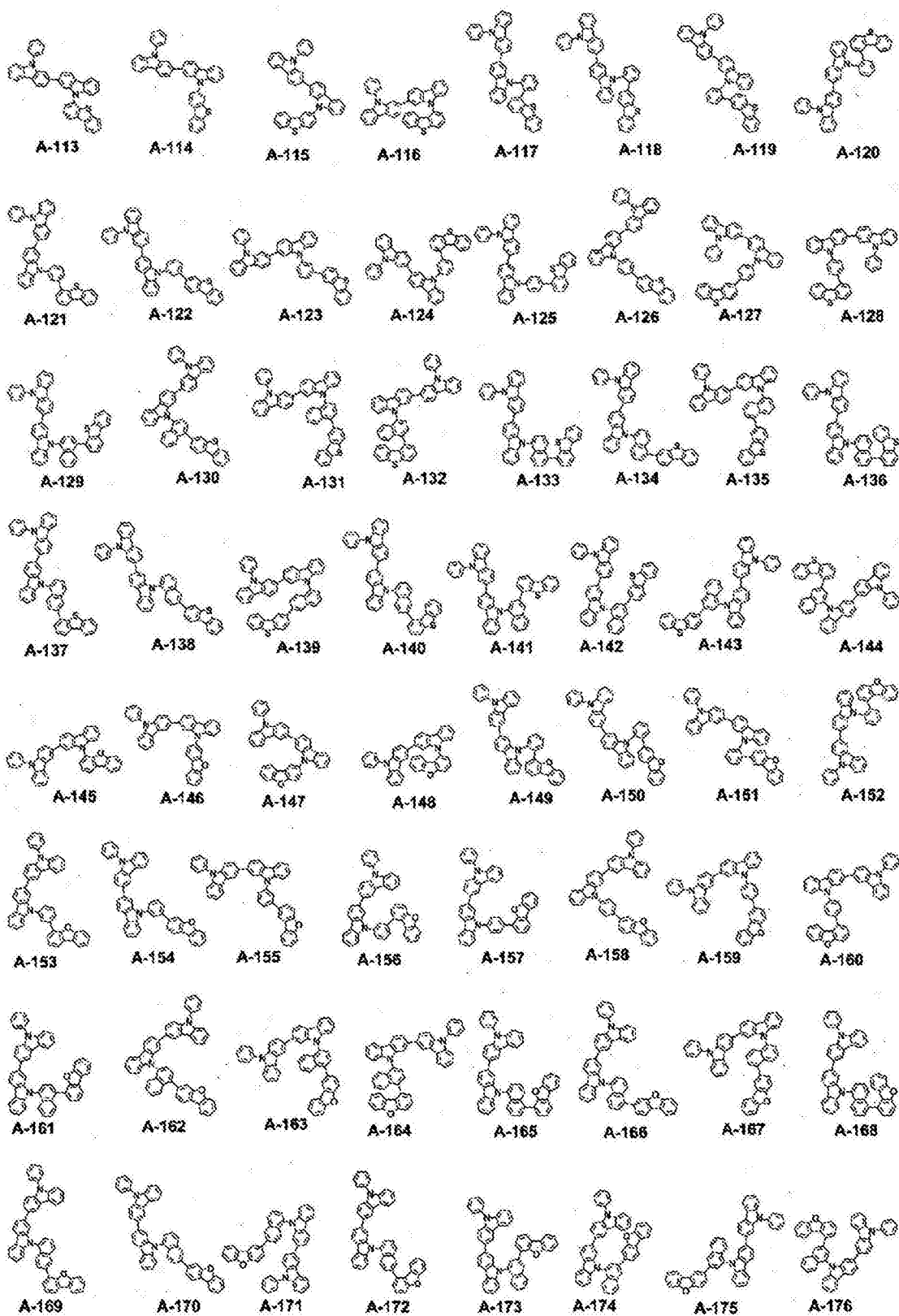
[0043] 由式1表示的第一主体化合物包括以下化合物,但不限于此:

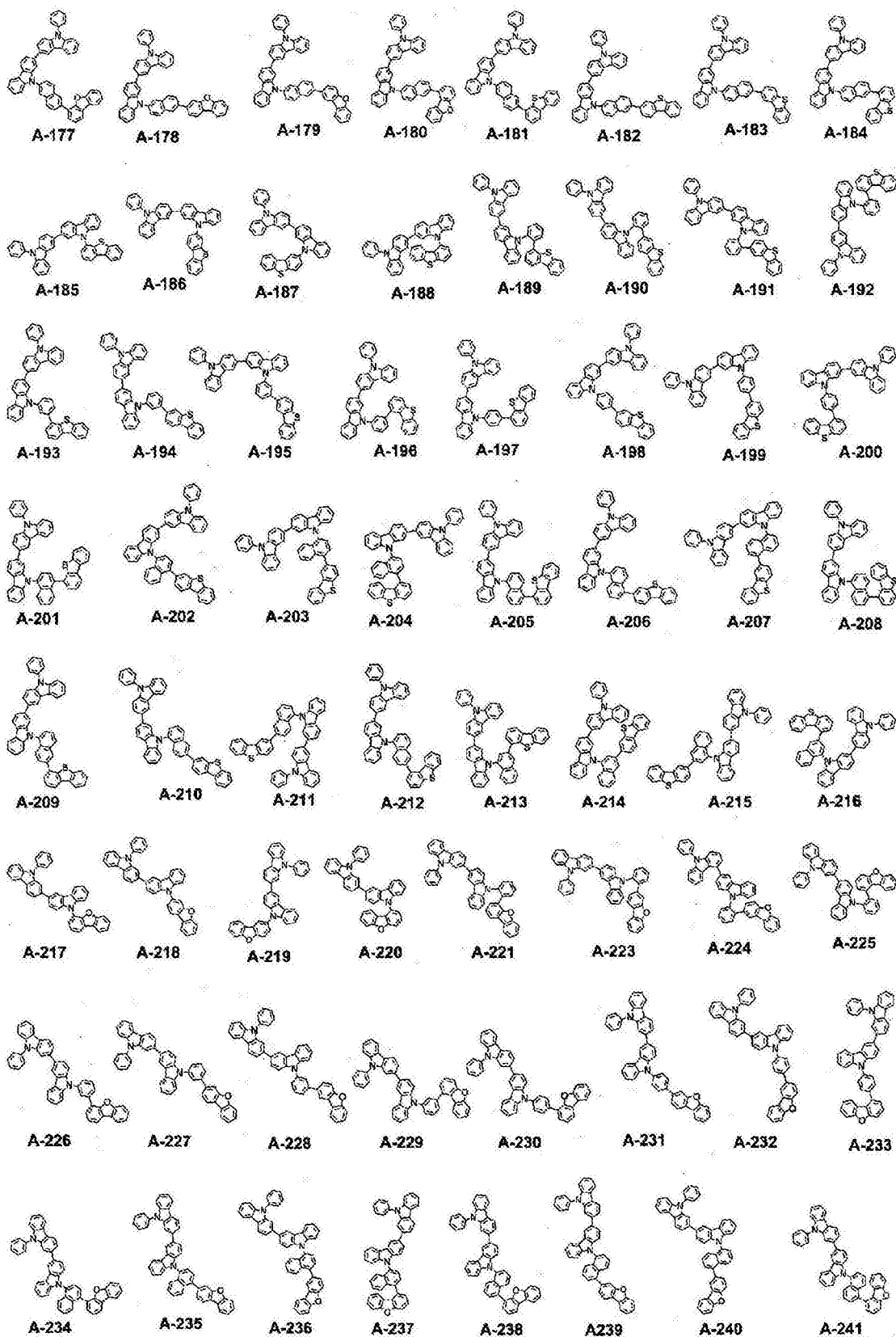


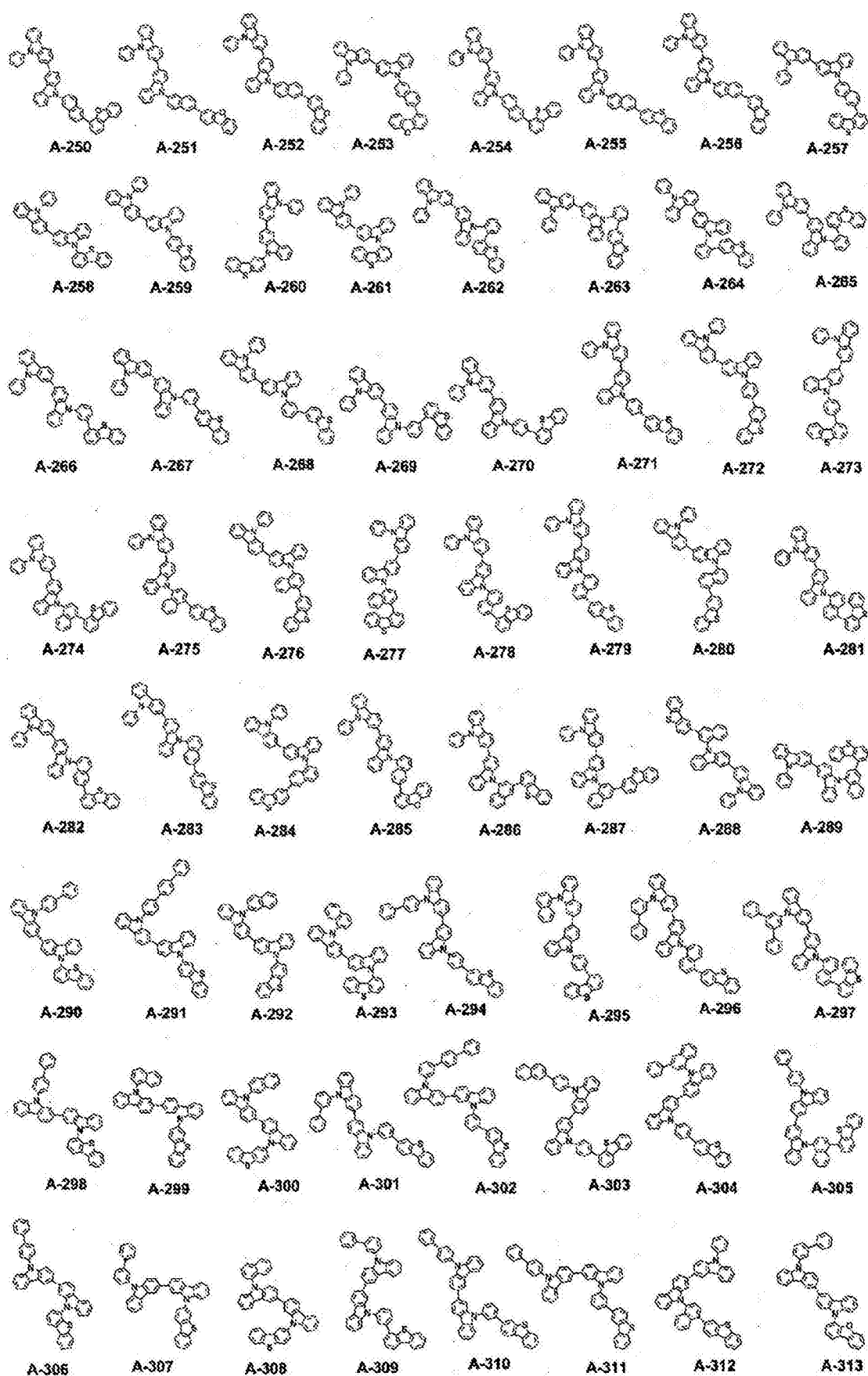
[0045]



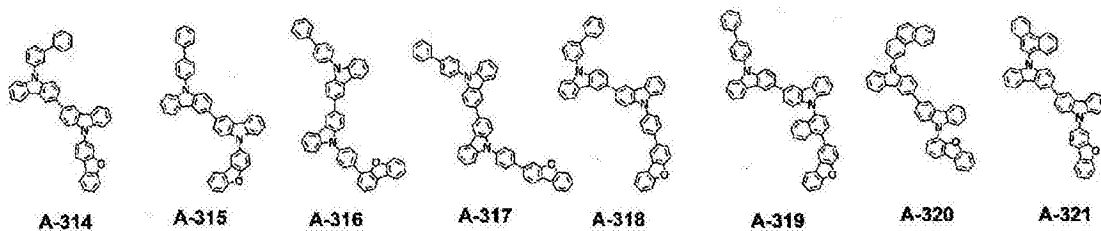
[0046]





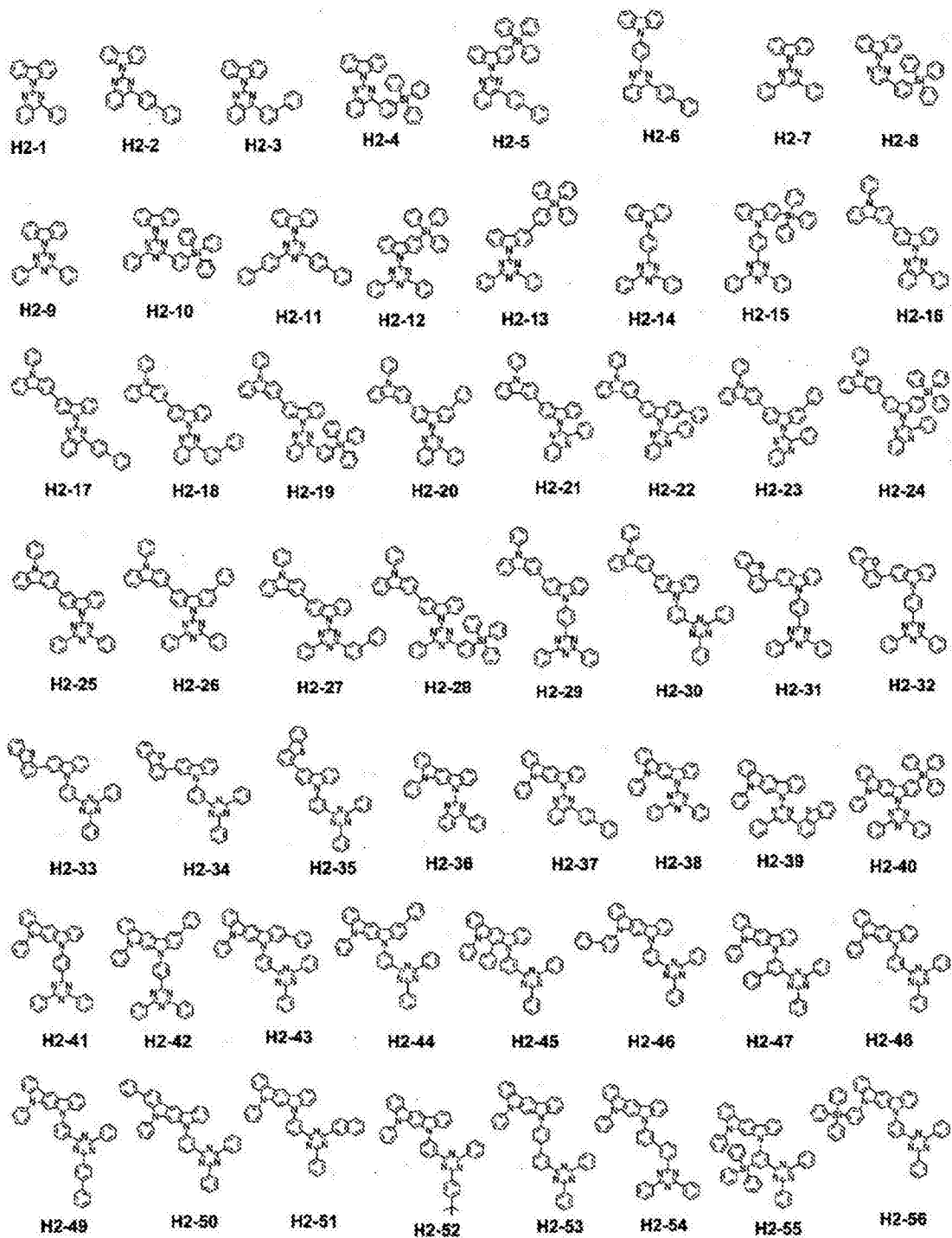


[0049]

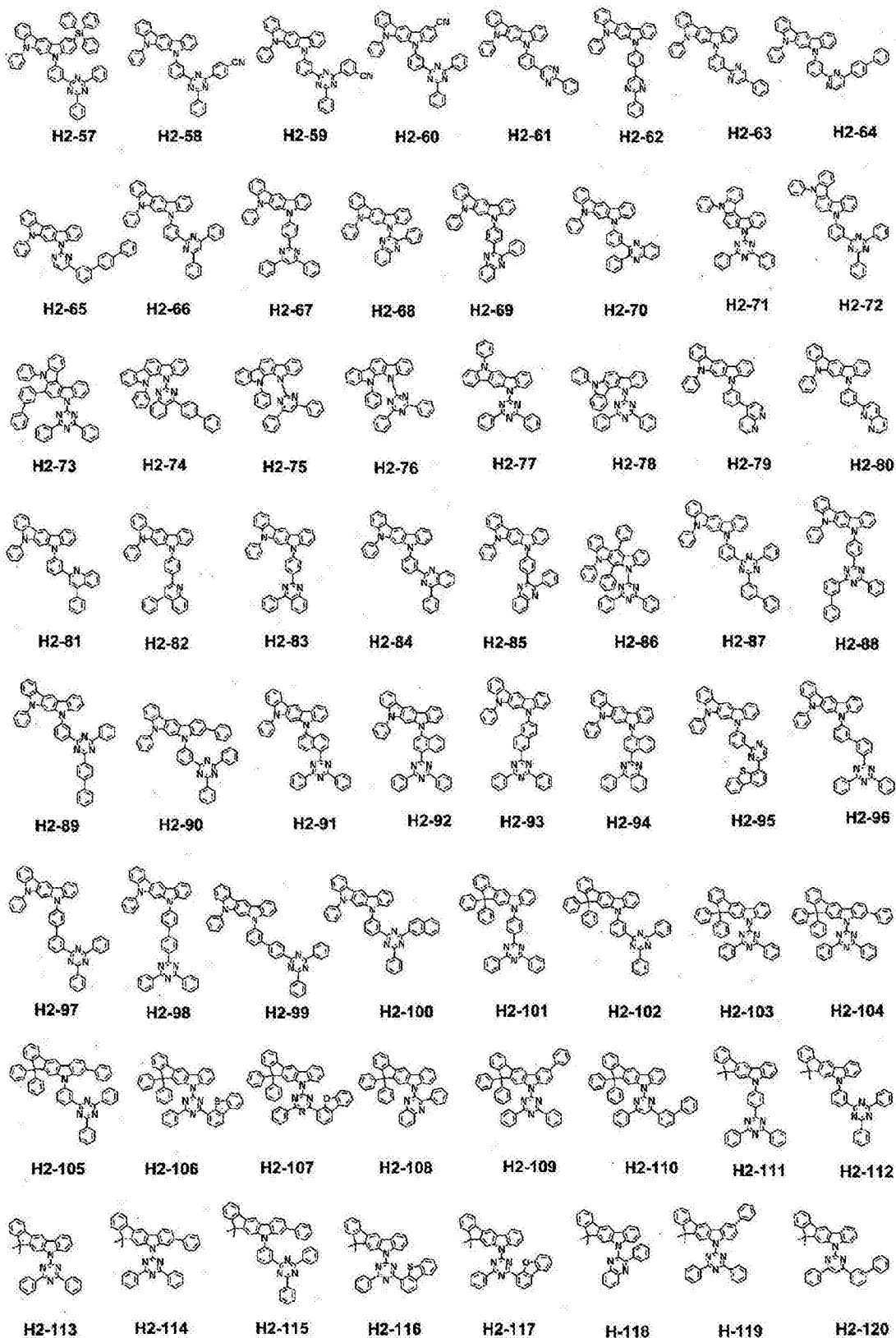


[0050]

由式2表示的第二主体化合物包括以下化合物,但不限于此:

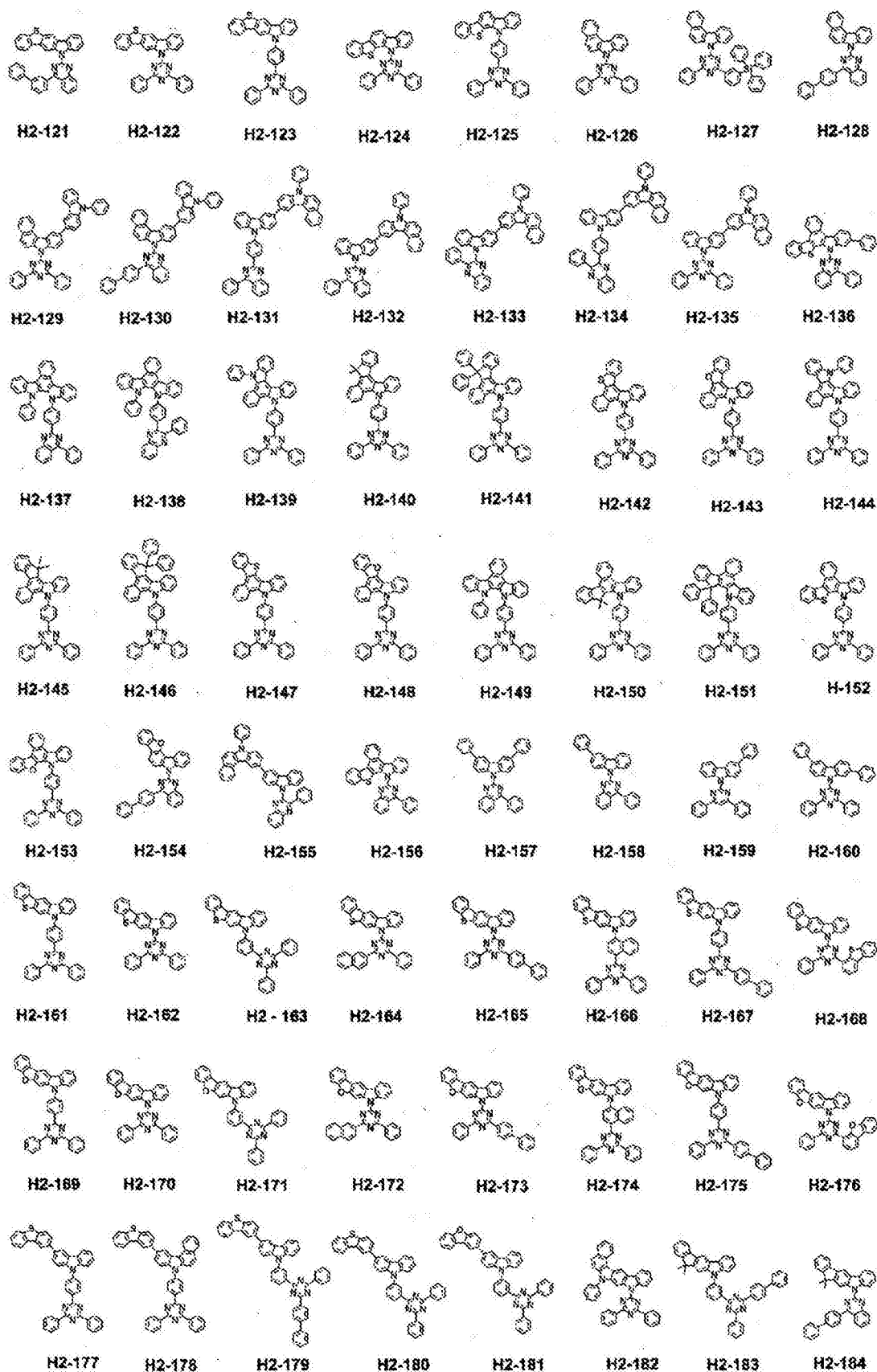


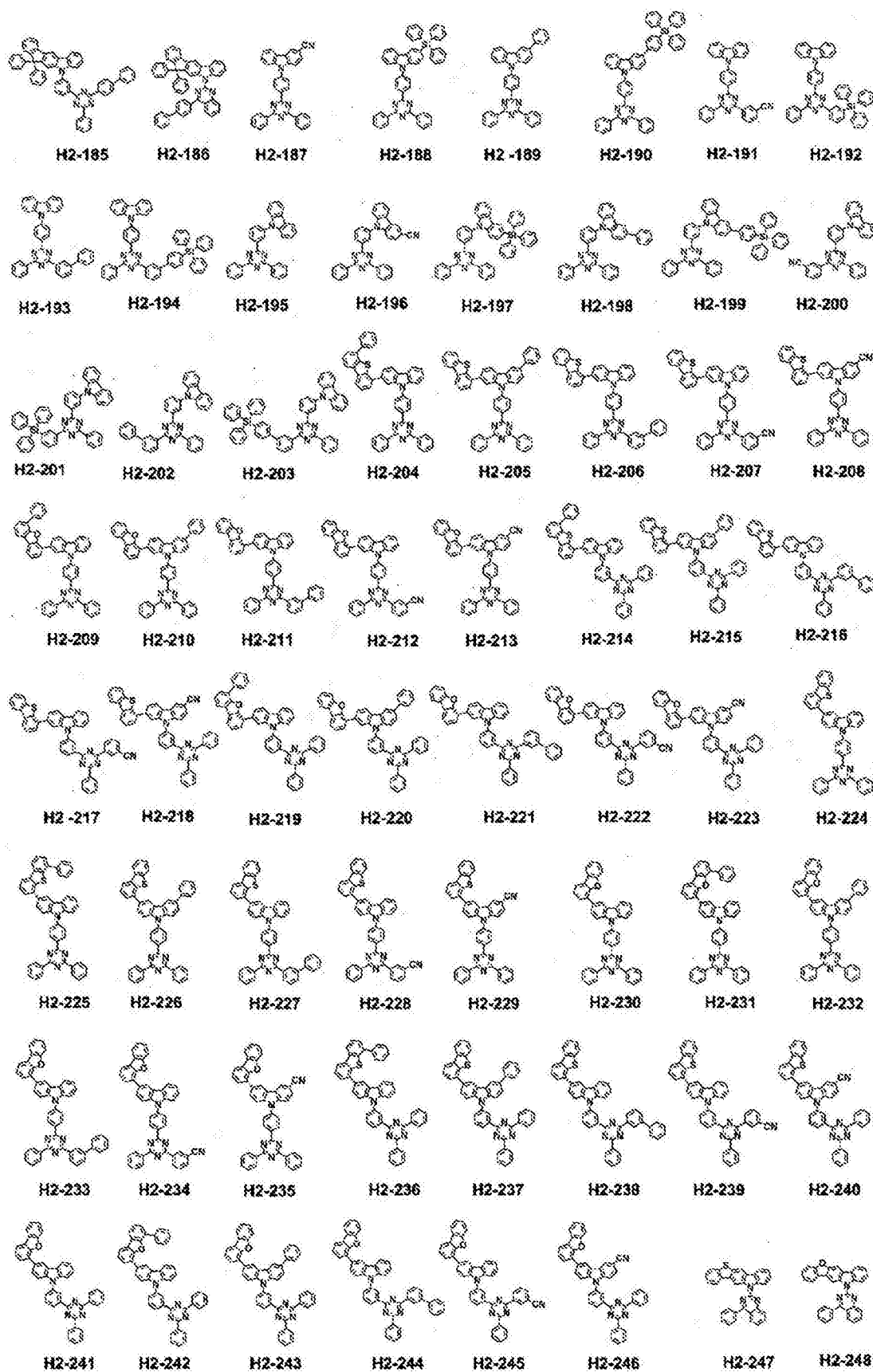
[0051]



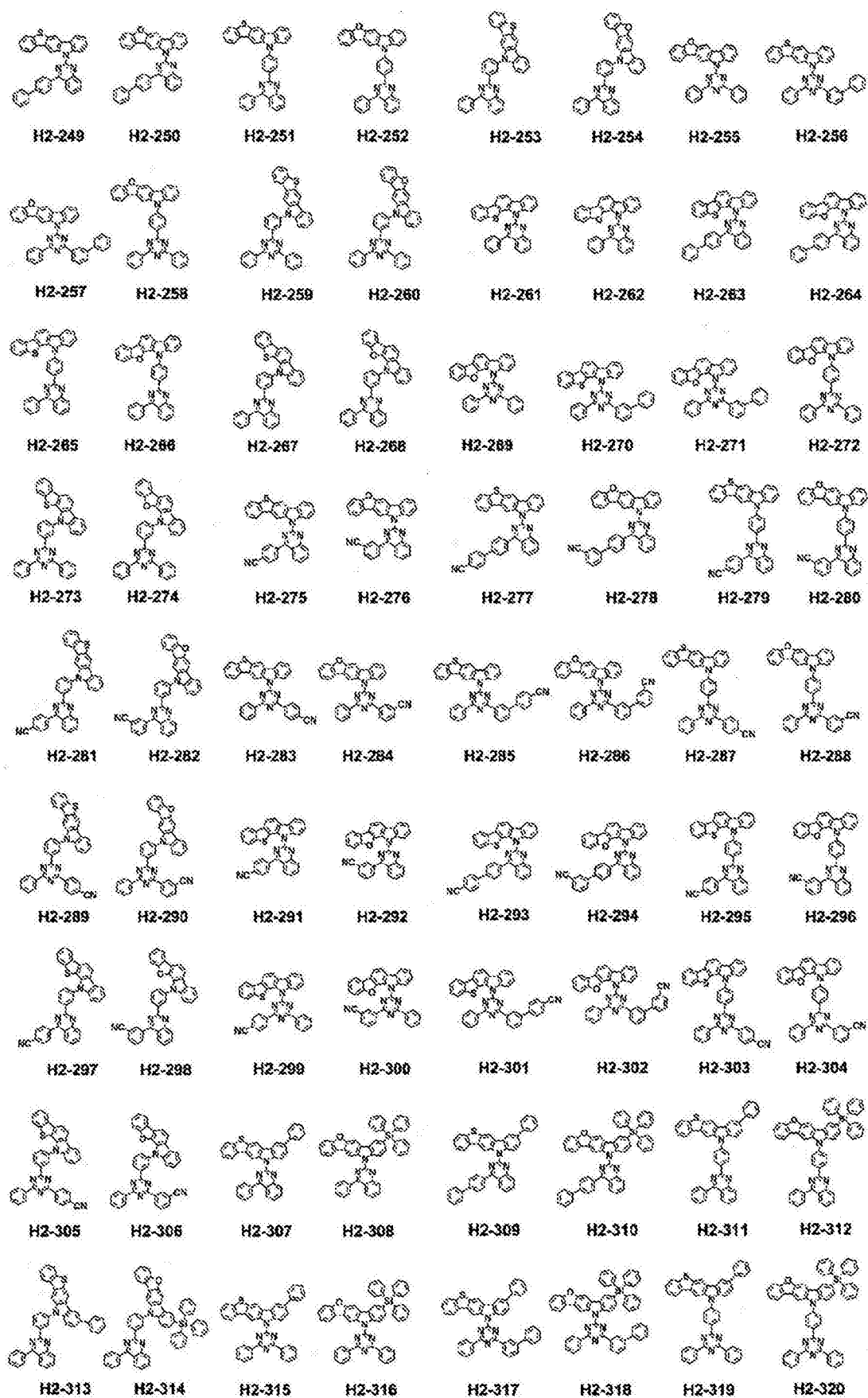
[0052]

[0053]

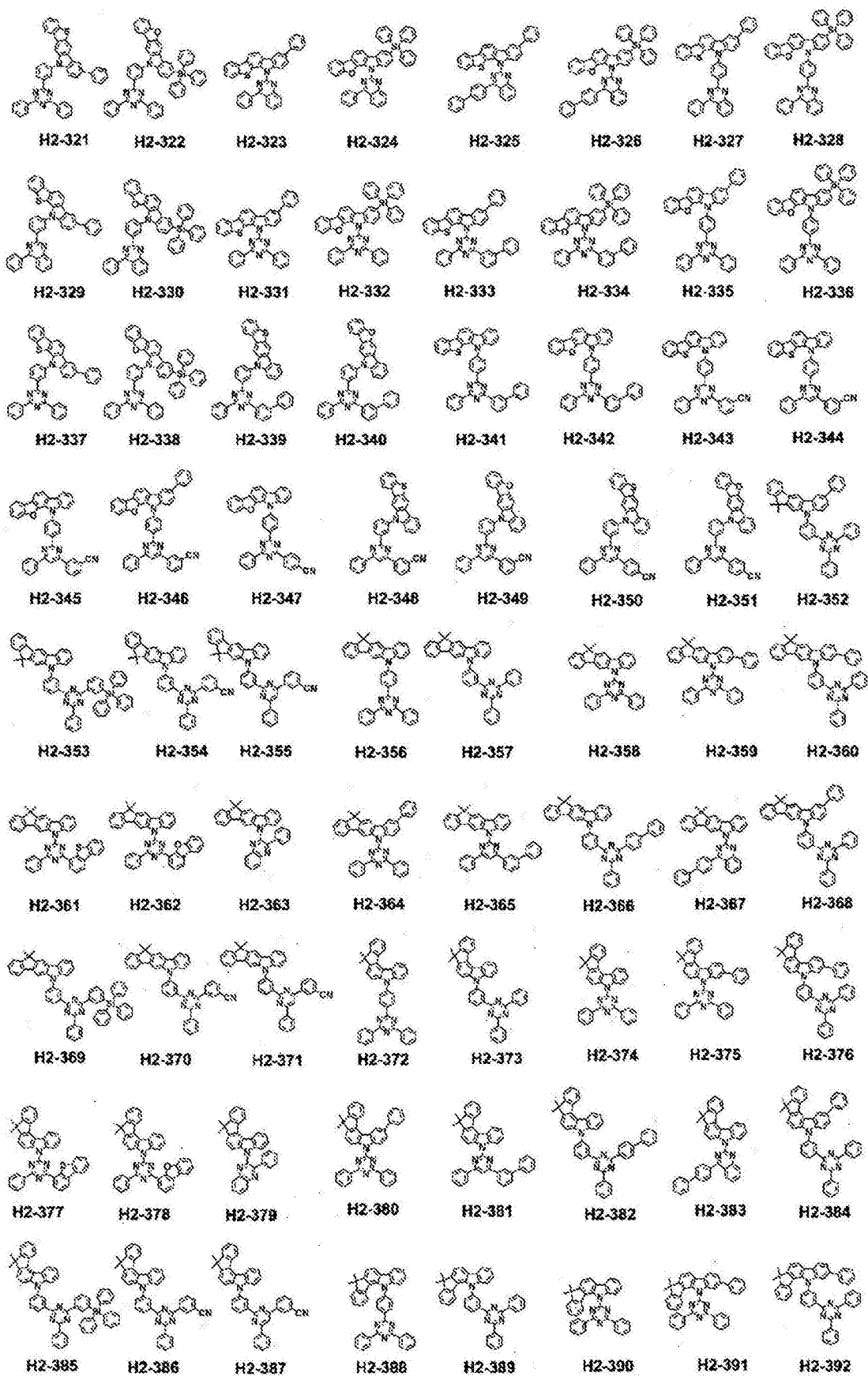




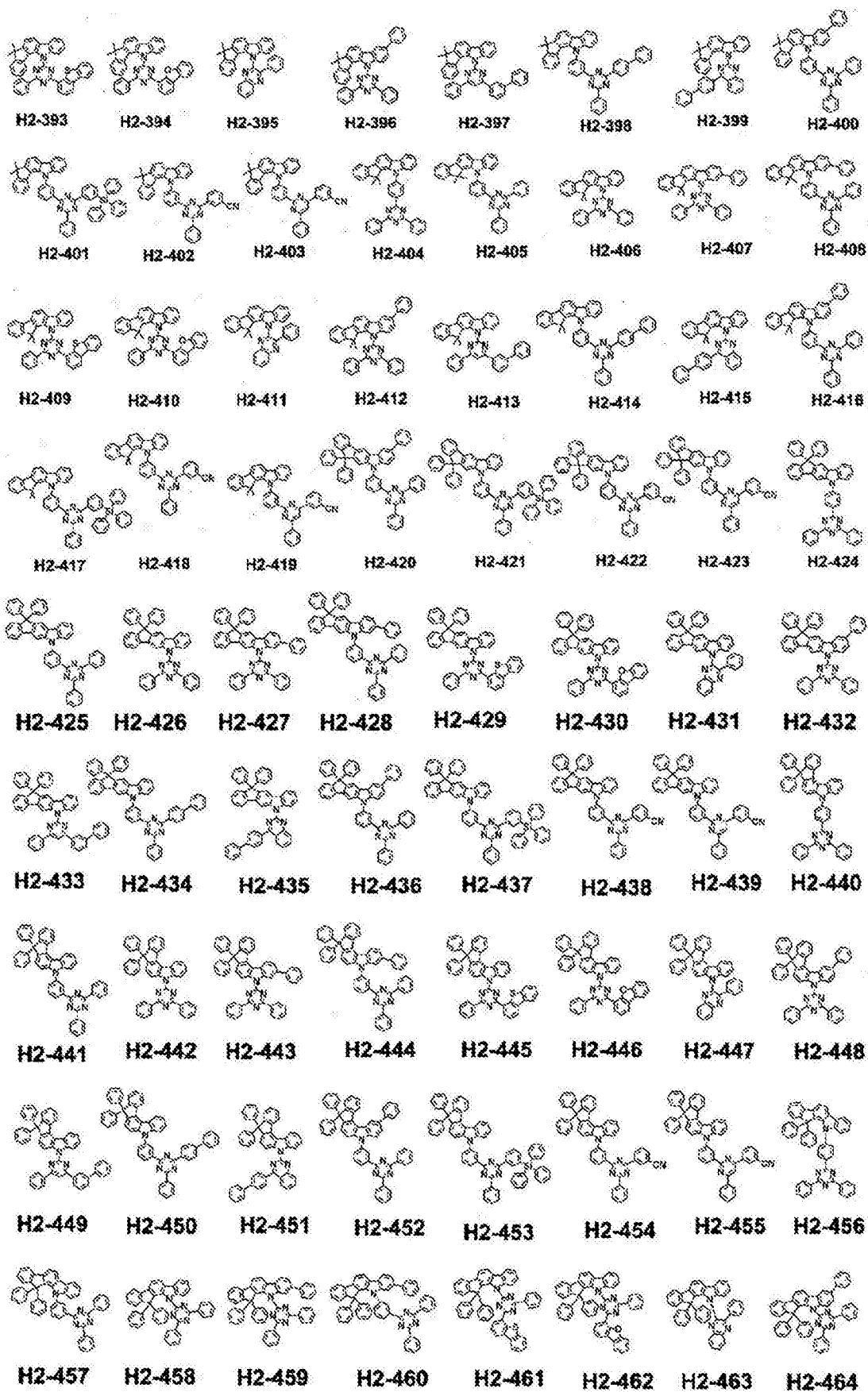
[0055]

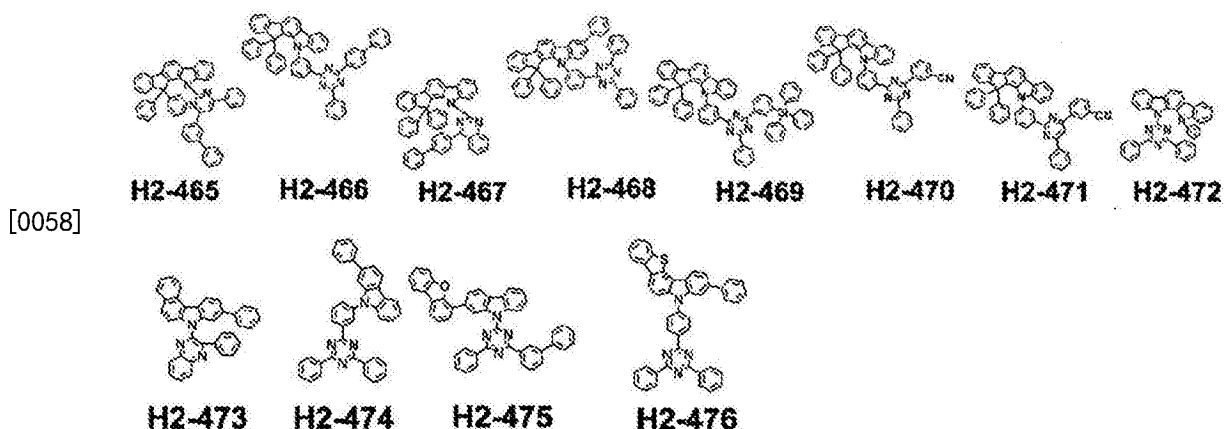


[0056]



[0057]





[0059] 根据本发明的有机电致发光器件包括阳极；阴极；以及在阳极和阴极之间的至少一个有机层。有机层包括发光层，并且发光层包括主体和磷光掺杂剂。主体由多组分主体化合物组成，多组分主体化合物中的至少第一主体化合物由式1表示，且第二主体化合物由式2表示。

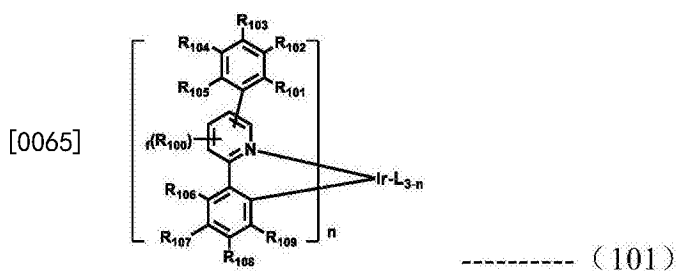
[0060] 发光层是发射光的层，并且可以是单层或层叠有两层或更多层的多层。在发光层中，优选基于主体化合物掺杂剂化合物的掺杂浓度小于20wt%。

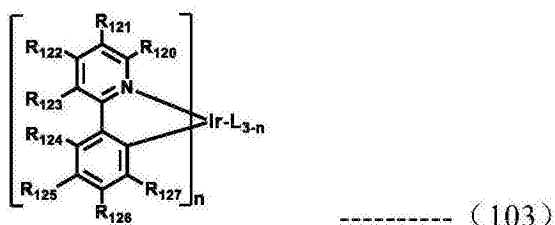
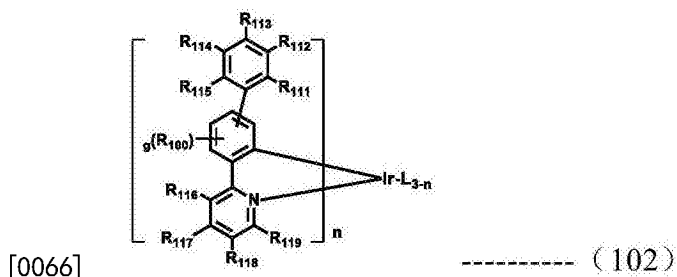
[0061] 有机层包括发光层，并且还可以包括选自由空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层、中间层、空穴阻挡层和电子阻挡层组成的群组的至少一层。

[0062] 根据本发明的有机电致发光器件，第一主体材料与第二主体材料的重量比在1:99至99:1的范围内。

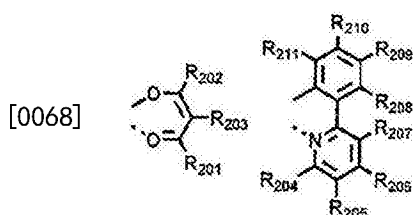
[0063] 掺杂剂优选为至少一种磷光掺杂剂。施加到根据本发明的有机电致发光器件的掺杂剂材料不受限制，但可以优选选自铱、钕、铜和铂的金属化络合化合物，更优选选自铱、钕、铜和铂的邻位金属化络合化合物，并甚至更优选为邻位金属化的铱络合化合物。

[0064] 磷光掺杂剂优选选自由式101-103表示的化合物。





[0067] 其中L选自下述结构：



[0069] R₁₀₀表示氢、取代或未取代的(C1-C30)烷基或取代或未取代的(C3-C30)环烷基；

[0070] R₁₀₁至R₁₀₉和R₁₁₁至R₁₂₃各自独立地表示氢、氘、卤素、未取代或被氘或卤素取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C3-C30)环烷基、取代的或未取代的(C6-C30)芳基、氰基或取代或未取代的(C1-C30)烷氧基；R₁₀₆至R₁₀₉的相邻取代基可以彼此连接以形成取代或未取代的单环或多环3至30元脂环族环或(杂)芳环，例如未取代或被烷基取代的茚、未取代或被烷基取代二苯并噻吩或者未取代或被烷基取代的二苯并呋喃；并且R₁₂₀至R₁₂₃的相邻取代基可以彼此连接以形成取代或未取代的单环或多环3至30元脂环族环或(杂)芳环，例如未取代的或被卤素、烷基、或芳基取代的喹啉；

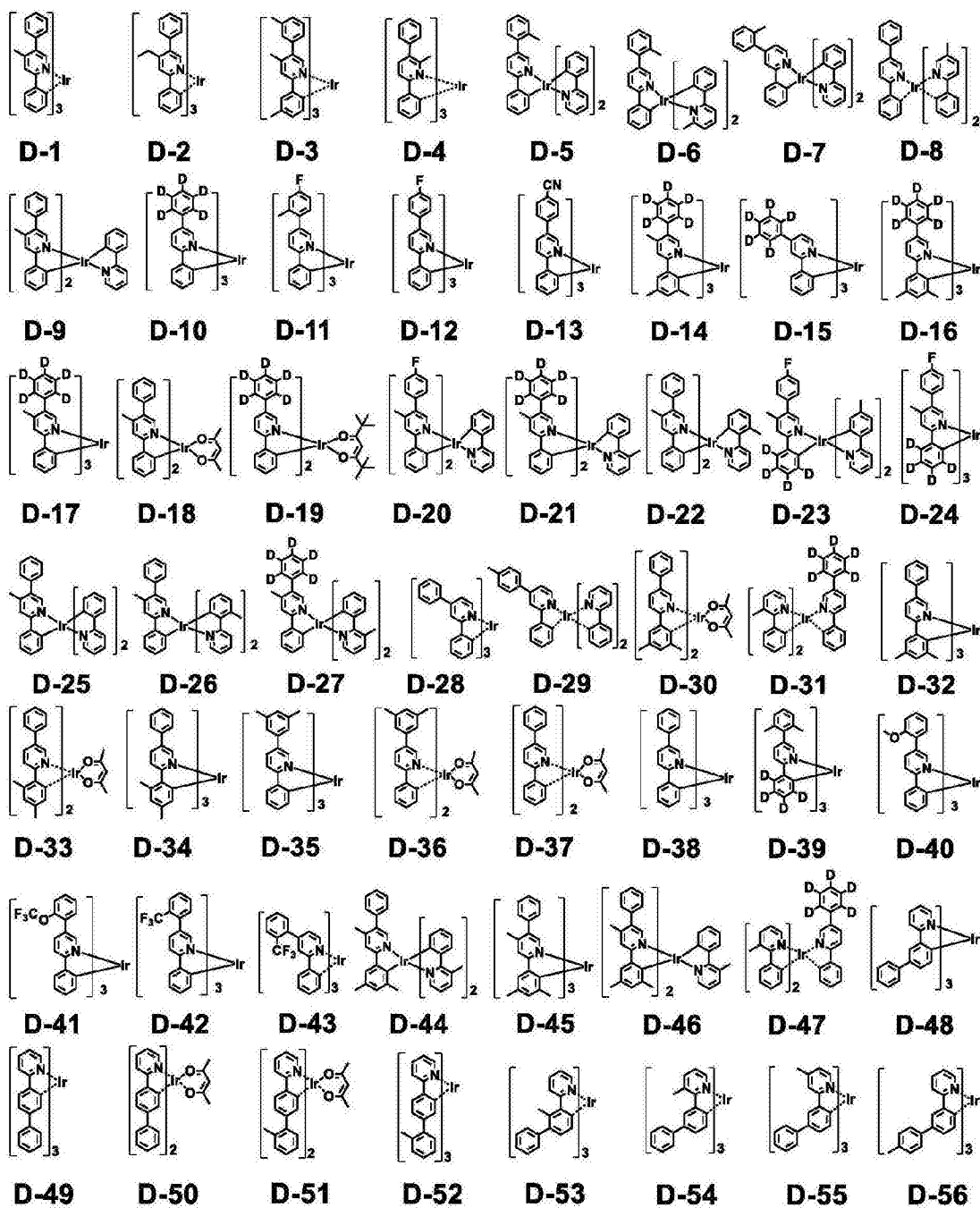
[0071] R₁₂₄至R₁₂₇各自独立地表示氢、氘、卤素、取代或未取代的(C1-C30)烷基或者取代或未取代的(C6-C30)芳基；并且R₁₂₄至R₁₂₇的相邻取代基可以彼此连接以形成取代或未取代的单环或多环3至30元脂环族环或(杂)芳环，例如未取代的或被烷基取代的茚、未取代的或被烷基取代的二苯并噻吩或者未取代的或被烷基取代的二苯并呋喃；

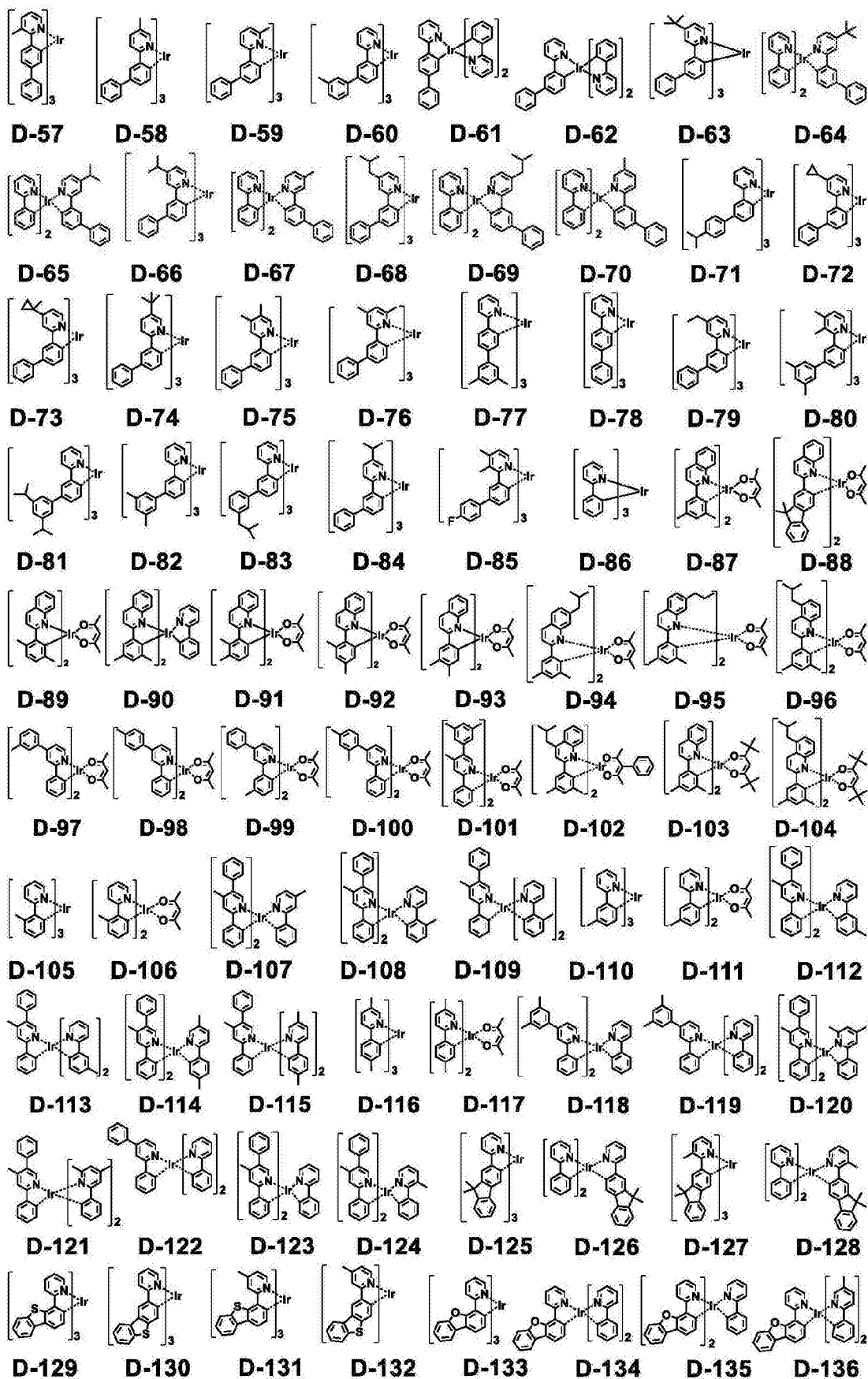
[0072] R₂₀₁至R₂₁₁各自独立地表示氢、氘、卤素、未取代或被氘或卤素取代的(C1-C30)烷基、取代或未取代的(C3-C30)环烷基或取代或未取代的(C30)芳基；并且R₂₀₈至R₂₁₁的相邻取代基可以彼此连接以形成取代或未取代的单环或多环3至30元脂环族环或(杂)芳环，例如未取代的或被烷基取代的茚、未取代的或被烷基取代的二苯并噻吩或者未取代的或被烷基取代的二苯并呋喃；

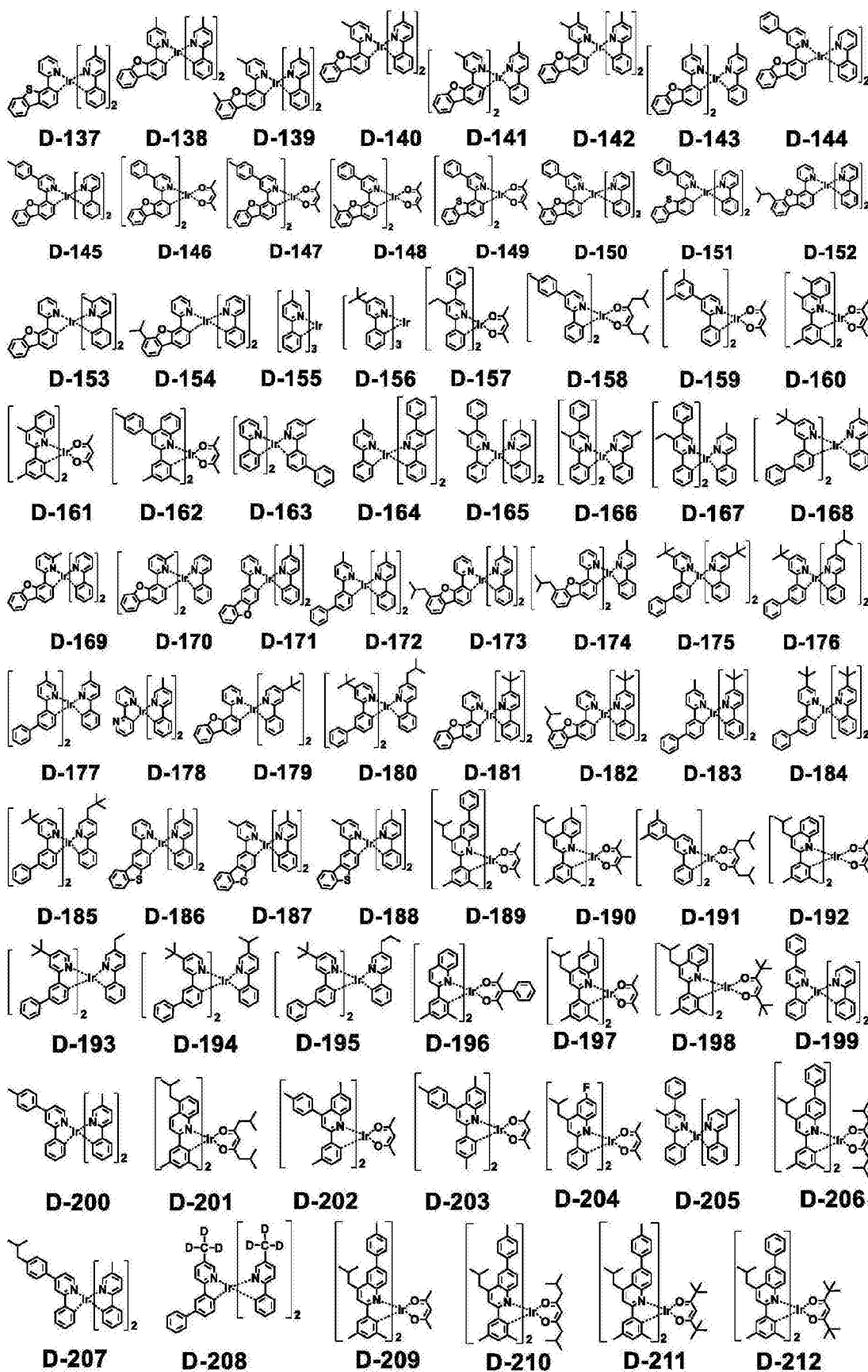
[0073] f和g各自独立地表示1-3的整数；其中f或g为2以上的整数，各R₁₀₀可以相同或不同；且

[0074] n表示1-3的整数。

[0075] 具体地，磷光掺杂剂材料包括以下：







[0078]

[0079] 根据本发明的有机电致发光器件还可以在有机层中包含选自由芳基胺类化合物和苯乙烯基芳基胺类化合物组成的群组中的至少一种化合物。

[0080] 另外,在根据本发明的有机电致发光器件中,有机层还可以包含选自第1族金属、第2族金属、第4周期的过渡金属、第5周期的过渡金属、镧系元素、元素周期表的d-过渡元素的有机金属组成的群组的至少一种金属,或至少一种包含所述金属的配合化合物。

[0081] 根据本发明,至少一层(以下称为“表面层”)优选设置在一个或两个电极的内表面上,选自硫族化物层、金属卤化物层和金属氧化物层。具体地,优选将硅或铝的硫族化物(包括氧化物)层设置在电致发光介质层的阳极表面上,并且金属卤化物层或金属氧化物层优选设置在电致发光介质层的阴极表面上。所述表面层为有机电致发光器件提供操作稳定性。优选地,所述硫族化物包括 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)、 AlO_x ($1 \leq x \leq 1.5$)、 SiON 、 SiAlON 等;所述金属卤化物包括 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、稀土金属氟化物等;且所述金属氧化物包括 Cs_2O 、 Li_2O 、 MgO 、 SrO 、 BaO 、 CaO 等。

[0082] 在阳极和发光层之间,可以使用选自空穴注入层、空穴传输层或电子阻挡层或通过其组合形成的层。对于空穴注入层可以使用多层,以便降低从阳极到空穴传输层或电子阻挡层的空穴注入势垒(或空穴注入电压)。在每层中可以同时使用两种化合物。空穴传输层和电子阻挡层也可以由多层形成。

[0083] 在发光层和阴极之间,可以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通过其组合形成的层。对于电子缓冲层可以使用多层,以控制电子的注入并增强发光层和电子注入层之间的界面特性。在每层中可以同时使用两种化合物。空穴阻挡层和电子传输层也可以由多层形成,并且每层可以包含两种或更多种化合物。

[0084] 在根据本发明的有机电致发光器件中,优选将电子传输化合物和还原性掺杂剂的混合区域或空穴传输化合物和氧化性掺杂剂的混合区域设置在一对电极的至少一个表面上。在这种情况下,电子传输化合物被还原成阴离子,且因此更容易将电子从混合区域注入和传输到电致发光介质。此外,空穴传输化合物被氧化成阳离子,因此更容易将空穴从混合区域注入和传输到电致发光介质。优选地,氧化性掺杂剂包括各种路易斯酸和受体化合物;并且还原性掺杂剂包括碱金属、碱金属化合物、碱土金属、稀土金属及其混合物。可以使用还原性掺杂剂层作为电荷产生层,以制备具有两个或更多个电致发光层并发射白光的电致发光器件。

[0085] 为了形成本发明的有机电致发光器件的各层,可以使用干法成膜方法如真空蒸发、溅射、等离子体和离子镀膜或湿法成膜法如旋涂、浸涂和流动涂布方法。本发明的第一和第二主体化合物可以被共蒸发或混合蒸发。

[0086] 当使用湿法成膜方法时,可以通过将形成各层的材料溶解或扩散到任何合适的溶剂如乙醇、氯仿、四氢呋喃、二噁烷等中来形成薄膜。溶剂可以是其中可以溶解或扩散形成各层的材料,并且其中膜形成能力没有问题的任何溶剂。

[0087] 可以通过混合物-蒸发工艺的共蒸发使用本发明的第一和第二主体化合物来形成膜。

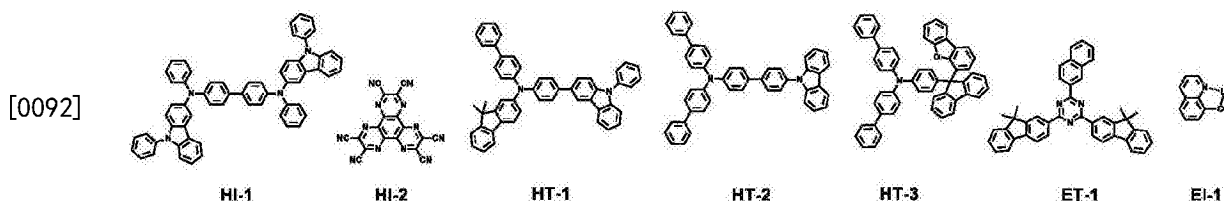
[0088] 通过使用本发明的有机电致发光器件,可以生产显示系统或照明系统。

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

[0090] 器件实例1-1:通过共蒸发本发明的第一主体化合物和第二主体化合物制备OLED器件

[0091] 使用根据本发明的有机电致发光化合物生产OLED器件。在用于有机发光二极管

(OLED) 器件 (Geomatec) 的玻璃衬底上的透明电极氧化铟锡 (ITO) 薄膜 ($10 \Omega/\text{sq}$) 依序用三氯乙烯、丙酮、乙醇和蒸馏水进行超声洗涤, 然后储存在异丙醇中。然后将 ITO 衬底安装在真空气相沉积设备的衬底保持器上。将 $\text{N}^4, \text{N}^{4'}$ -二苯基- $\text{N}^4, \text{N}^{4'}$ -双(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺 (化合物 HI-1) 引入所述真空气相沉积设备的单元中, 然后将所述设备的室中的压力控制为 10^{-6} 托。此后, 对单元施加电流以蒸发上述引入的材料, 从而在 ITO 衬底上形成厚度为 80nm 的第一空穴注入层。接下来, 将 1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲-六腈 (化合物 HI-2) 引入所述真空气相沉积设备的另一个室单元中, 并通过对单元施加电流而蒸发, 由此在第一空穴注入层上形成厚度为 5nm 的第二空穴注入层。然后将 N -([1,1'-联苯]-4-基)-9,9-二甲基- N -(4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基)-9H-芴-2-胺 (化合物 HT-1) 引入所述真空气相沉积设备的另一个室单元中, 并通过对所述室单元施加电流而蒸发, 从而在第二空穴注入上形成厚度为 70nm 的第一空穴传输层。将作为主体材料的第一主体化合物和第二主体化合物分别引入真空气相沉积设备的两个单元中。将掺杂剂化合物 D-96 引入另一个单元中。以 1:1 的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剂, 使得掺杂剂以按主体和掺杂剂的总量计 3wt% 的掺杂量沉积以在空穴传输层上形成厚度为 40nm 的发光层。然后将 2,4-双(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-6-(萘-2-基)-1,3,5-三嗪 (化合物 ET-1) 和喹啉锂 (化合物 EI-1) 分别引入真空气相沉积设备的两个单元中, 并以 1:1 的速率蒸发, 以在发光层上形成厚度为 30nm 的电子传输层。在电子传输层上沉积作为电子注入层的厚度为 2nm 的喹啉锂 (化合物 EI-1) 之后, 通过另一真空气相沉积装置沉积厚度为 80nm 的 Al 阴极。由此, 生产 OLED 器件。



[0093] 器件实例2-1至2-3:通过共蒸发本发明的第一主体化合物和第二主体化合物制备 OLED 器件

[0094] 除了蒸发 10nm 厚的第一空穴传输层 (化合物 HT-1), 引入 N, N -二([1,1'-联苯]-4-基)-4'-(9H-咔唑-9-基)-[1,1'-联苯]-4-胺 (化合物 HT-2) 至所述真空气相沉积设备的另一个单元中, 通过对单元施加电流来蒸发, 由此在第一空穴层上形成厚度为 60nm 的第二空穴传输层, 以及使用表 1 所列第一和第二主体化合物作为主体之外, 以与器件实例 1-1 相同的方式生产 OLED 器件。

[0095] 比较例1-1:仅使用第一主体化合物作为主体制备 OLED 器件

[0096] 除了仅使用表 1 所列的第一主体化合物作为发光层的主体之外, 以与器件实例 1-1 相同的方式生产 OLED 器件。

[0097] 比较例2-1-2-3:仅使用第二主体化合物作为主体制备 OLED 器件

[0098] 除了仅使用表 1 所列的第二主体化合物作为发光层的主体之外, 以与器件实例 2-1 至 2-3 相同的方式生产 OLED 器件。

[0099] 测量 1000nit 下的驱动电压、发光效率、CIE 色坐标和在如上生产的 OLED 的恒定电流下 5000nit 亮度从 100% 降低到 90% 所用的时间。

[0100] 下表 1 示出了如在器件实例 1-1、比较例 1-1、器件实例 2-1 至 2-3 和比较例 2-1 至 2-3

中生产的有机电致发光器件的发光特性。

[0101] [表1]

器件编号	HTL	主体	掺杂剂	电压 [V]	效率 [cd/A]	色坐标 (x,y)	寿命 [hr]
器件实例 1-1	HT-1	A-49:H2-31	D-96	4	27.8	0.667,0.332	70
器件实例 2-1	HT-1/HT-2	A-49:H2-473	D-96	4.4	28.6	0.655,0.334	215
器件实例 2-2	HT-1/HT-2	A-49:H2-2	D-96	4.3	27.6	0.664,0.335	300
器件实例 2-3	HT-1/HT-2	A-49:H2-155	D-96	4.6	27.1	0.663,0.336	250
比较例 1-1	HT-1	A-49	D-96	8.1	3.7	0.651,0.338	2
比较例 2-1	HT-1/HT-2	H2-473	D-96	3.9	29.2	0.664,0.335	42
比较例 2-2	HT-1/HT-2	H2-2	D-96	4.1	28.2	0.662,0.337	100
	2						
比较例 2-3	HT-1/HT-2	H2-155	D-96	4.4	28.3	0.666,0.334	195

[0104] 器件实例3-1至3-13:通过共蒸发本发明的第一主体化合物和第二主体化合物制备OLED器件

[0105] 除了蒸发3nm厚的第二空穴注入层,蒸发40nm厚的第一空穴传输层,不蒸发第二空穴传输层,对于发光层的掺杂剂使用化合物D-1或D-25,以4:6的速率蒸发35nm厚的电子传输层,并使用表2所列的第一和第二主体化合物组合作为发光层的主体之外,以与器件实例1-1相同的方式制造OLED器件。

[0106] 器件实例4-1:通过共蒸发本发明的第一主体化合物和第二主体化合物制备OLED器件

[0107] 除了蒸发10nm厚的第一空穴传输层,蒸发通过使用化合物HT-3的30nm厚的第二空穴传输层,对于发光层的掺杂剂使用化合物D-136,并使用表2所列的第一和第二主体化合物组合作为发光层的主体之外,以与器件实例3-1至3-13相同的方式生产OLED器件。

[0108] 比较例3-1:仅使用第一主体化合物作为主体制备OLED器件

[0109] 除了仅使用表2所列的第一主体化合物作为发光层的主体之外,以与器件实例3-1至3-13相同的方式生产OLED器件。

[0110] 比较例4-1-4-12:仅使用第二主体化合物作为主体制备OLED器件

[0111] 除了仅使用表2所列的第二主体化合物作为发光层的主体之外,以与器件实例3-1至3-13相同的方式生产OLED器件。

[0112] 比较例5-1:仅使用第二主体化合物作为主体制备OLED器件

[0113] 除了仅使用表2所列的第二主体化合物作为发光层的主体之外,以与器件实例4-1相同的方式生产OLED器件。

[0114] 测量1000nit下的驱动电压、发光效率、CIE色坐标和在如上制备的OLED的恒定电流下15,000nit的亮度从100%降低至90%所用的时间。

[0115] 下表2示出了如在器件实例3-1至3-13、器件实例4-1、比较例3-1、比较例4-1至4-12和比较例5-1中生产的有机电致发光器件的发光特性。

[0116] [表2]

[0117]

器件编号	HTL	主体	掺杂剂	电压 [V]	效率 [cd/A]	色坐标 (x,y)	寿命 [hr]
------	-----	----	-----	-----------	--------------	--------------	------------

[0118]

器件实例 3-1	HT-1	A-49:H2-474	D-25	2.9	56	0.309,0.652	97
器件实例 3-2	HT-1	A-49:H2-101	D-25	2.9	52.1	0.311,0.652	42
器件实例 3-3	HT-1	A-49:H2-475	D-25	3.1	48.4	0.302,0.659	52
器件实例 3-4	HT-1	A-49:H2-472	D-25	2.8	54.3	0.304,0.657	89
器件实例 3-5	HT-1	A-49:H2-48	D-25	2.8	53.4	0.307,0.656	121
器件实例 3-6	HT-1	A-49:H2-25	D-25	3.2	47.9	0.299,0.659	98
器件实例 3-7	HT-1	A-49:H2-125	D-25	2.9	54	0.310,0.653	158
器件实例 3-8	HT-1	A-49:H2-31	D-25	2.9	51.7	0.302,0.657	144
器件实例 3-9	HT-1	A-49:H2-101	D-1	2.7	51.7	0.320,0.655	211
器件实例 3-10	HT-1	A-49:H2-32	D-1	2.8	51.6	0.322,0.655	359
器件实例 3-11	HT-1	A-49:H2-474	D-1	2.8	54.2	0.320,0.656	260
器件实例 3-12	HT-1	A-49:H2-31	D-1	2.9	52.5	0.322,0.655	205
器件实例 3-13	HT-1	A-49:H2-48	D-1	2.7	54.2	0.322,0.655	199

[0119]

器件实例 4-1	HT-1/HT-3	A-49:H2-31	D-136	3.1	68.4	0.329,0.656	270
比较例 3-1	HT-1	A-49	D-25	5.7	3.6	0.302,0.653	X
比较例 4-1	HT-1	H2-474	D-25	2.7	56.3	0.310,0.651	22
比较例 4-2	HT-1	H2-101	D-25	2.8	50.3	0.315,0.651	24
比较例 4-3	HT-1	H2-475	D-25	3.2	58.8	0.307,0.656	32
比较例 4-4	HT-1	H2-472	D-25	2.6	38.8	0.305,0.653	53
比较例 4-5	HT-1	H2-48	D-25	2.6	49.6	0.314,0.652	67
比较例 4-6	HT-1	H2-25	D-25	3.1	54.2	0.308,0.655	45
比较例 4-7	HT-1	H2-31	D-25	2.9	42.8	0.314,0.652	39
比较例 4-8	HT-1	H2-101	D-1	2.8	38	0.330,0.650	18
比较例 4-9	HT-1	H2-32	D-1	3.1	30.1	0.328,0.651	119
比较例 4-10	HT-1	H2-474	D-1	2.6	45.7	0.332,0.635	105
比较例 4-11	HT-1	H2-31	D-1	2.9	33.5	0.323,0.653	130
比较例 4-12	HT-1	H2-48	D-1	2.6	41.2	0.325,0.653	124
比较例 5-1	HT-1/HT-3	H2-125	D-136	3	64.9	0.337,0.649	124

[0120] 本发明的有机电致发光器件包括含有主体和磷掺杂剂的发光层,并且主体由多组分主体化合物的特定组合组成。本发明的器件提供优于传统器件的寿命特性。

专利名称(译)	多组分主体材料和包含其的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN106414662A	公开(公告)日	2017-02-15
申请号	CN201580026086.8	申请日	2015-05-22
[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	金侈植 李仙優 李琇炫 金荣光 安熙春 沈载勋 朴景泰 金南均 崔庆勳 赵英俊		
发明人	金侈植 李仙優 李琇炫 金荣光 安熙春 沈载勋 朴景泰 金南均 崔庆勳 赵英俊		
IPC分类号	C09K11/06 H01L27/32 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0072 C09K11/025 H01L51/0052 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/0085 H01L51/0094 H01L51/5012 H01L51/5016 H01L2251/5384		
代理人(译)	徐舒		
优先权	1020140062376 2014-05-23 KR 1020150070761 2015-05-21 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及多组分主体材料和包含其的有机电致发光器件。通过包含多组分主体化合物的特定组合，根据本发明的有机电致发光器件可以提供高发光效率和优异的使用寿命特性。

