



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103443240 B

(45) 授权公告日 2016.03.02

(21) 申请号 201180069327.9

(22) 申请日 2011.09.29

(30) 优先权数据

10-2011-0059835 2011.06.20 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013.09.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2011/007182 2011.09.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/176959 EN 2012.12.27

(73) 专利权人 第一毛织株式会社

地址 韩国庆尚北道

(72) 发明人 柳银善 姜义洙 李南宪 蔡美荣

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

11018

代理人 康泉 王珍仙

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

(56) 对比文件

WO 2011/022934 A2, 2011.05.12, 说明书第18页第151-152段, 权利要求11-12, 权利要求14, 说明书第21页第166-167段, .

审查员 张慧慧

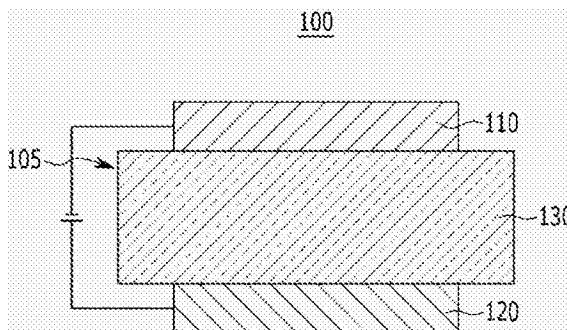
权利要求书10页 说明书29页 附图5页

(54) 发明名称

用于有机光电子装置的材料、包含它的有机发光二极管及包含该有机发光二极管的显示器

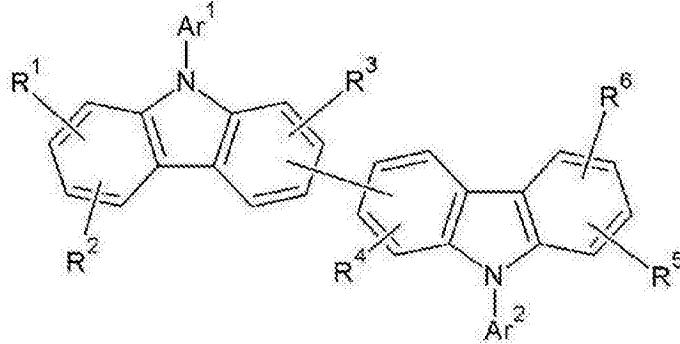
(57) 摘要

公开了用于有机光电子装置的材料、包含其的有机发光二极管及包含所述有机发光二极管的显示器。所述用于有机光电子装置的材料包含至少一个由以下化学通式 A-1 表示的化合物和至少一个由以下化学通式 B-1 表示的化合物。



1. 一种用于有机光电子装置的材料,所述用于有机光电子装置的材料包含至少一个由以下化学通式 A-1 表示的化合物;和至少一个由以下化学通式 B-1 表示的化合物:

[化学通式 A-1]



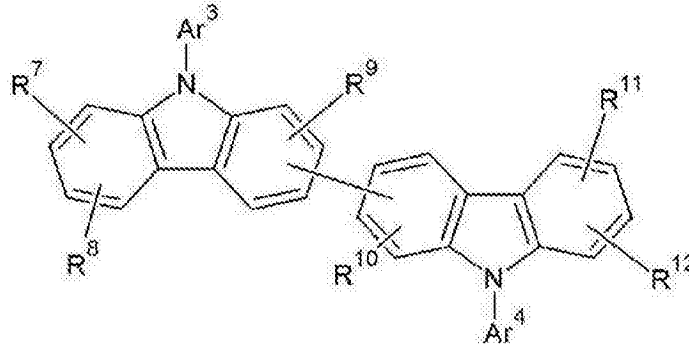
其中,在化学通式 A-1 中,

Ar¹为取代或未取代的吡啶基,

Ar²为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基,且

R¹至 R⁶相同或不同,且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基或它们的组合,

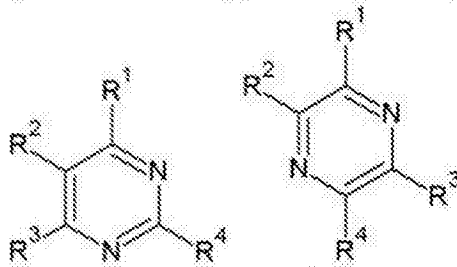
[化学通式 B-1]



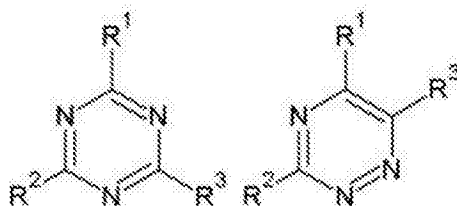
其中,在化学通式 B-1 中,

Ar³由选自由以下化学通式 B-3、B-4、B-5 和 B-6 组成的组中的化学通式表示:

[化学通式 B-3] [化学通式 B-4]



[化学通式 B-5] [化学通式 B-6]



其中,在化学通式 B-3、B-4、B-5 和 B-6 中,

R^1 至 R^4 相同或不同,且独立地为 C6 至 C30 芳基,

在化学通式 B-3 和 B-4 中,

R^1 至 R^4 中的一个为连接至所述化学通式 B-1 中的氮的单键,且

在化学通式 B-5 和 B-6 中,

R^1 至 R^3 中的一个为连接至所述化学通式 B-1 中的氮的单键,

Ar^4 为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基,

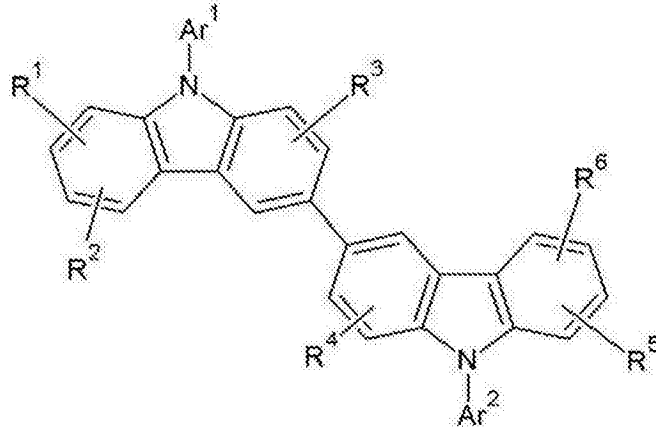
R^7 至 R^{12} 相同或不同,且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基或它们的组合;且

由所述化学通式 B-1 表示的化合物具有比由所述化学通式 A-1 表示的化合物的 LUMO 能级低 0.2eV 或更多的 LUMO 能级;

术语“取代的”是指用 C1 至 C30 烷基或 C6 至 C30 芳基取代。

2. 根据权利要求 1 所述的用于有机光电子装置的材料,其中,所述至少一个由以下化学通式 A-1 表示的化合物由以下化学通式 A-2 表示,且所述至少一个由以下化学通式 B-1 表示的化合物由以下化学通式 B-2 表示:

[化学通式 A-2]



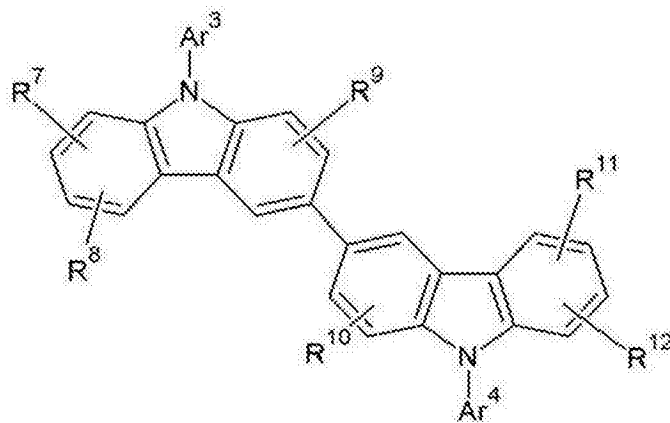
其中,在化学通式 A-2 中,

Ar^1 为取代或未取代的吡啶基,

Ar^2 为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基,且

R^1 至 R^6 相同或不同,且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基、或它们的组合,

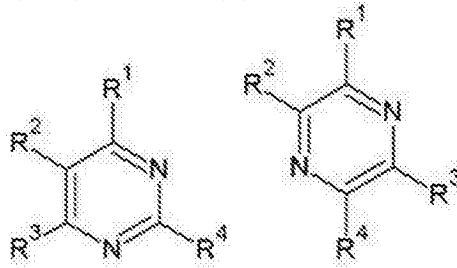
[化学通式 B-2]



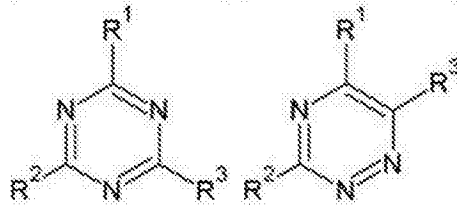
其中,在化学通式 B-2 中,

Ar³由选自以下化学通式 B-3、B-4、B-5 和 B-6 组成的组中的化学通式表示:

[化学通式 B-3] [化学通式 B-4]



[化学通式 B-5] [化学通式 B-6]



其中,在化学通式 B-3、B-4、B-5 和 B-6 中,

R¹至 R⁴相同或不同,且独立地为 C6 至 C30 芳基,

在化学通式 B-3 和 B-4 中,

R¹至 R⁴中的一个为连接至所述化学通式 B-1 中的氮的单键,且

在化学通式 B-5 和 B-6 中,

R¹至 R³中的一个为连接至所述化学通式 B-1 中的氮的单键,

Ar⁴为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基,且

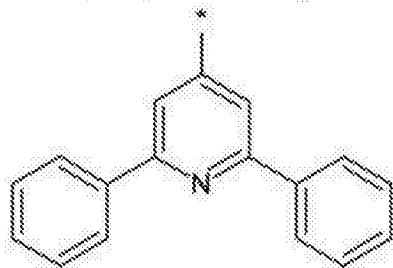
R⁷至 R¹²相同或不同,且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基、或它们的组合;

术语“取代的”是指用 C1 至 C30 烷基或 C6 至 C30 芳基取代。

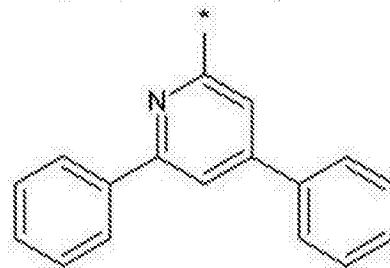
3. 根据权利要求 1 所述的用于有机光电子装置的材料,其中,所述 Ar²和 Ar⁴相同或不同,且独立地为取代的苯基,术语“取代的”是指用 C1 至 C30 烷基或 C6 至 C30 芳基取代。

4. 根据权利要求 1 所述的用于有机光电子装置的材料,其中,所述 Ar¹由以下化学通式 A-3 或化学通式 A-4 表示:

[化学通式 A-3]



[化学通式 A-4]



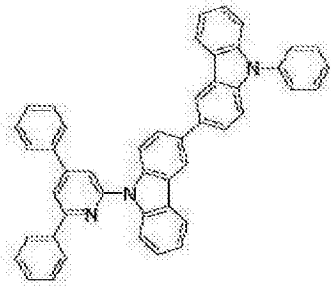
5. 根据权利要求 1 所述的用于有机光电子装置的材料,其中,所述化学通式 B-1 中的 Ar³为取代或未取代的三嗪基,术语“取代的”是指用 C1 至 C30 烷基或 C6 至 C30 芳基取代。

6. 根据权利要求 1 所述的用于有机光电子装置的材料,其中,所述化学通式 B-1 中的 Ar³为取代或未取代的嘧啶基,术语“取代的”是指用 C1 至 C30 烷基或 C6 至 C30 芳基取代。

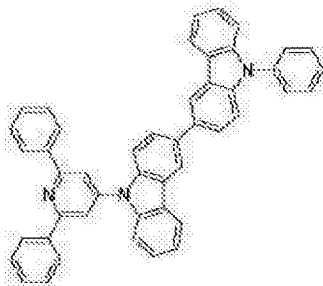
7. 一种用于有机光电子装置的材料,所述用于有机光电子装置的材料包含

至少一个由以下化学式 A-101 至 A-121 中的一个表示的化合物；和至少一个由以下化学通式 B-1 表示的化合物：

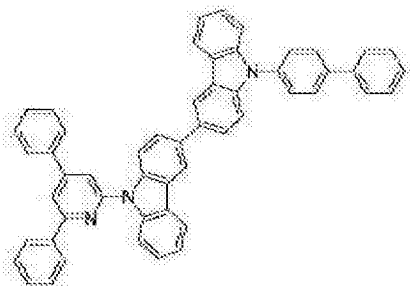
[化学式 A-101]



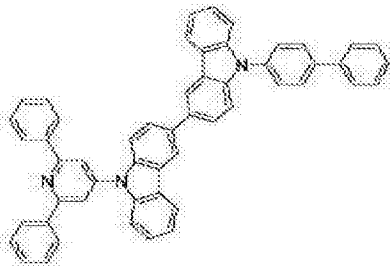
[化学式 A-102]



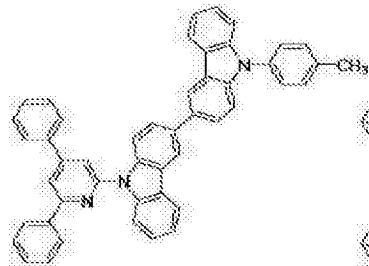
[化学式 A-103]



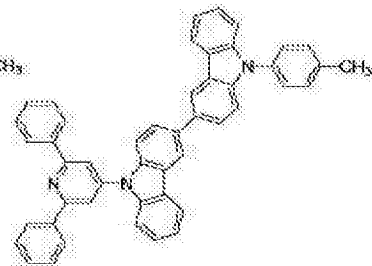
[化学式 A-104]



[化学式 A-105]



[化学式 A-106]



[化学式 A-107]

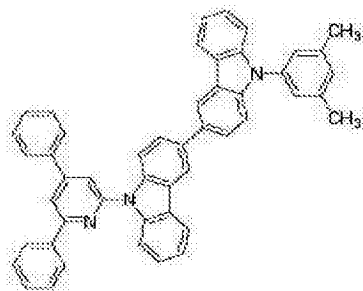


[化学式 A-108]

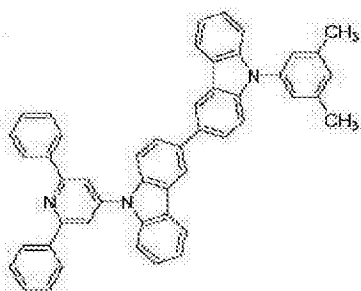


[化学式 A-109]

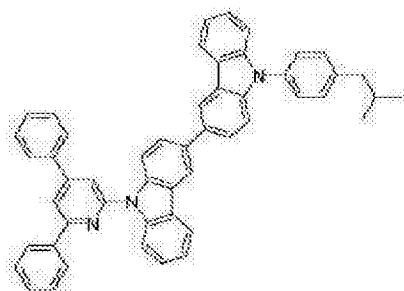




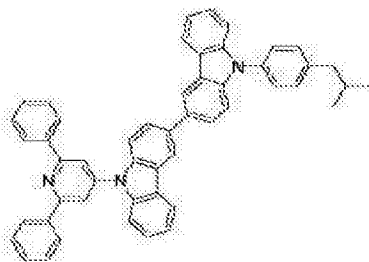
[化学式 A-110]



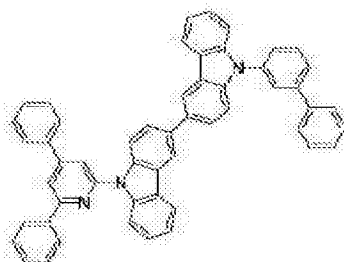
[化学式 A-111]



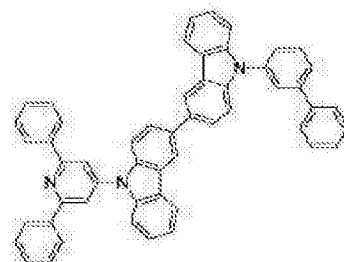
[化学式 A-112]



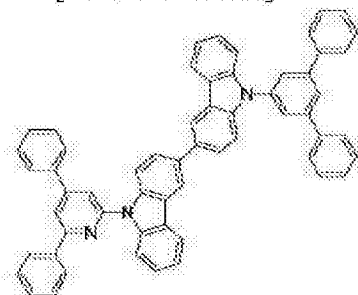
[化学式 A-113]



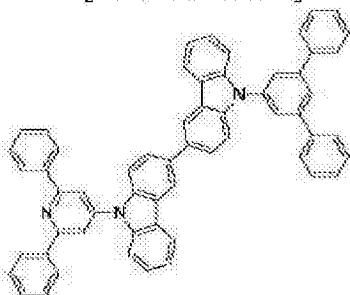
[化学式 A-114]



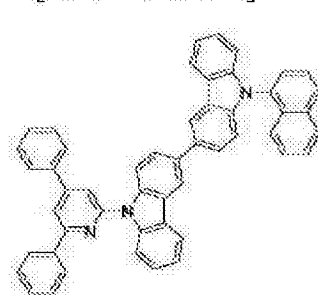
[化学式 A-115]



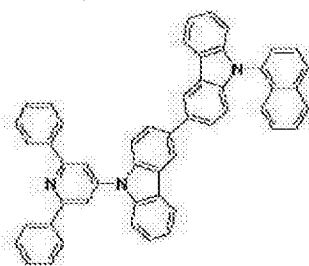
[化学式 A-116]



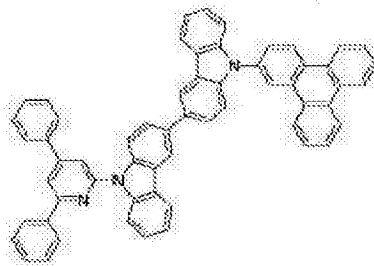
[化学式 A-117]



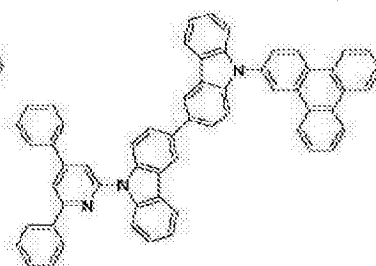
[化学式 A-118]



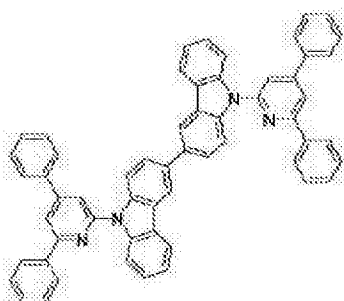
[化学式 A-119]



[化学式 A-120]

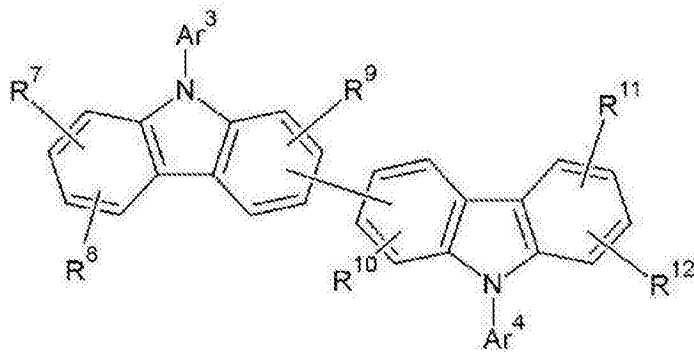


[化学式 A-121]



[化学通式 B-1]

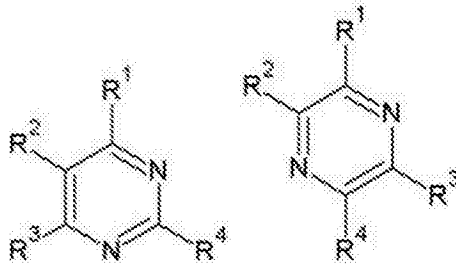
;



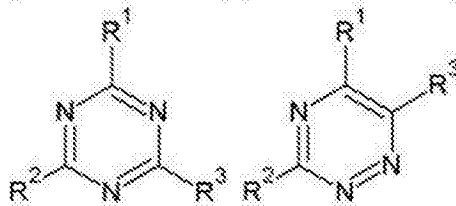
其中,在化学通式 B-1 中,

Ar³由选自由以下化学通式 B-3、B-4、B-5 和 B-6 组成的组中的化学通式表示:

[化学通式 B-3] [化学通式 B-4]



[化学通式 B-5] [化学通式 B-6]



其中,在化学通式 B-3、B-4、B-5 和 B-6 中,

R¹至 R⁴相同或不同,且独立地为 C₆ 至 C₃₀ 芳基,

在化学通式 B-3 和 B-4 中,

R¹至 R⁴中的一个为连接至所述化学通式 B-1 中的氮的单键,且

在化学通式 B-5 和 B-6 中,

R¹至 R³中的一个为连接至所述化学通式 B-1 中的氮的单键,

Ar⁴为取代或未取代的 C₆ 至 C₃₀ 芳基,

R⁷至 R¹²相同或不同,且独立地为氢、氘、C₁ 至 C₃₀ 烷基或它们的组合;且

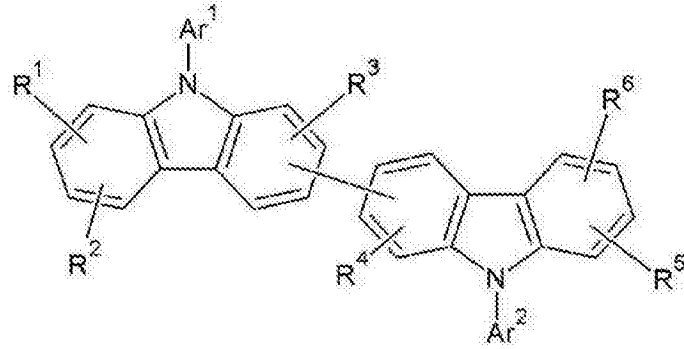
由所述化学通式 B-1 表示的化合物具有比由所述化学通式 A-1 表示的化合物的 LUMO 能级低 0.2eV 或更多的 LUMO 能级;

术语“取代的”是指用 C₁ 至 C₃₀ 烷基或 C₆ 至 C₃₀ 芳基取代。

8. 一种用于有机光电子装置的材料,所述用于有机光电子装置的材料包含:

至少一个由以下化学通式 A-1 表示的化合物;和至少一个由以下化学式 B-101 至 B-111 中的一个表示的化合物:

[化学通式 A-1]



其中,在化学通式 A-1 中,

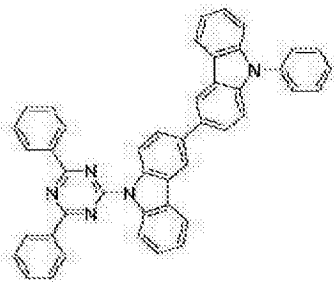
Ar¹为取代或未取代的吡啶基,

Ar²为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基,且

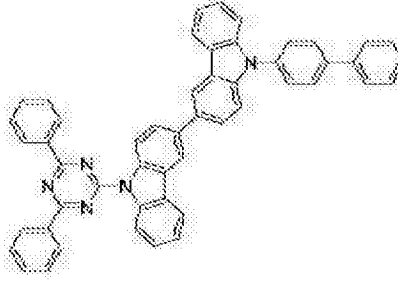
R¹至 R⁶相同或不同,且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基或它们的组合,

术语“取代的”是指用 C1 至 C30 烷基或 C6 至 C30 芳基取代;

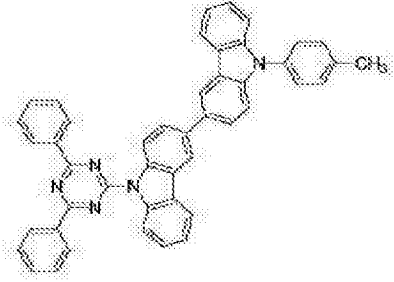
[化学式 B-101]



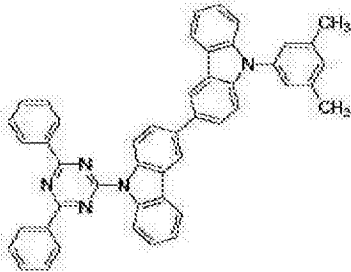
[化学式 B-102]



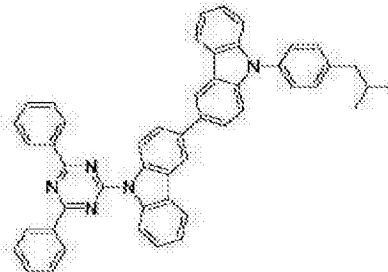
[化学式 B-103]



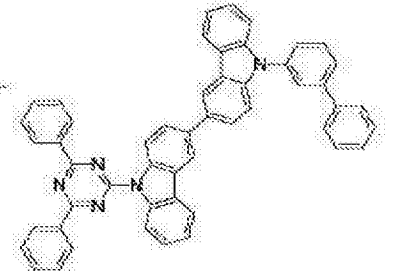
[化学式 B-104]



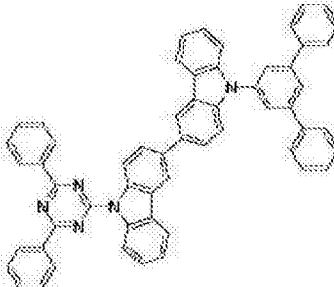
[化学式 B-105]



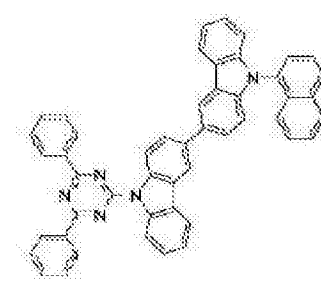
[化学式 B-106]



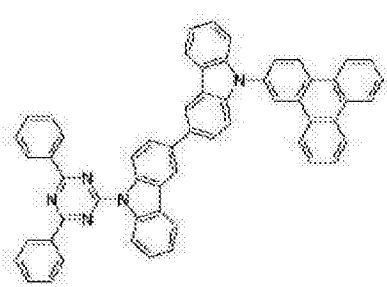
[化学式 B-107]



[化学式 B-108]



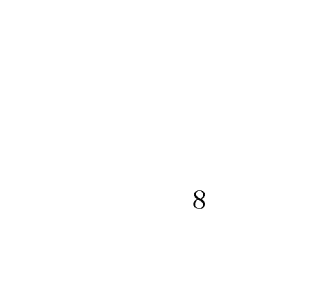
[化学式 B-109]

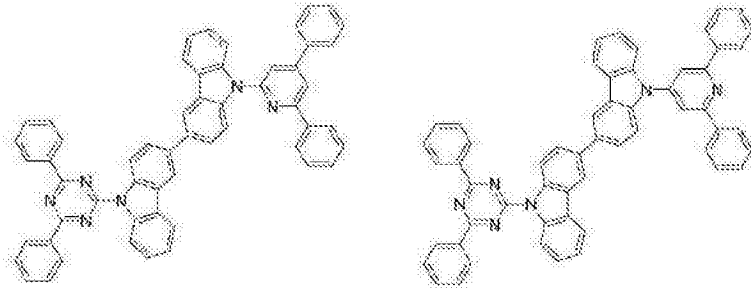


[化学式 B-110]



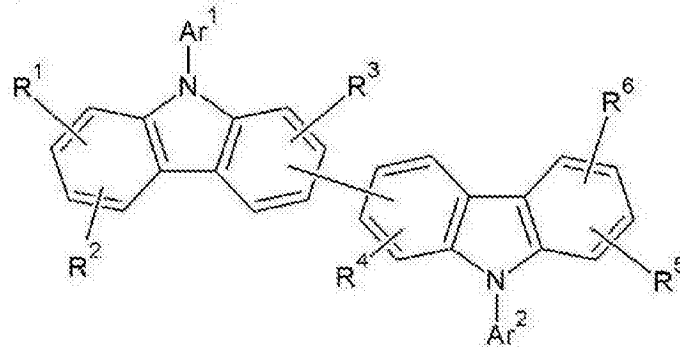
[化学式 B-111]





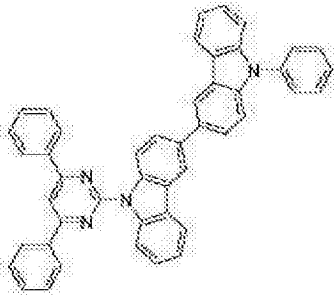
9. 一种用于有机光电子装置的材料,所述用于有机光电子装置的材料包含:
至少一个由以下化学通式 A-1 表示的化合物;和至少一个由以下化学式 B-201 至 B-221 中的一个表示的化合物:

[化学通式 A-1]

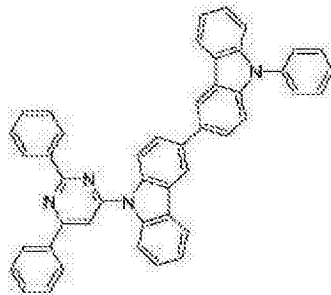


其中,在化学通式 A-1 中,
Ar¹为取代或未取代的吡啶基,
Ar²为取代或未取代的 C6 至 C30 芳基,且
R¹至 R⁶相同或不同,且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基或它们的组合,
术语“取代的”是指用 C1 至 C30 烷基或 C6 至 C30 芳基取代;

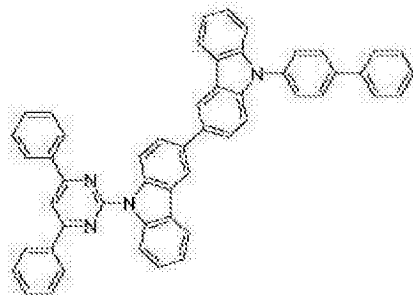
[化学式 B-201]



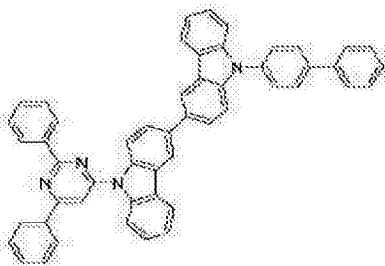
[化学式 B-202]



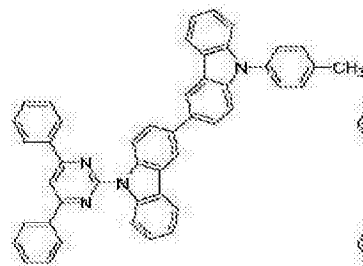
[化学式 B-203]



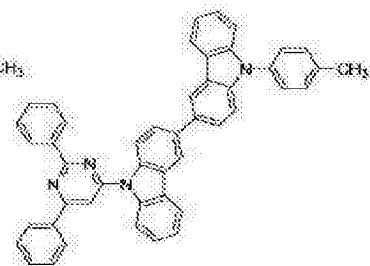
[化学式 B-204]



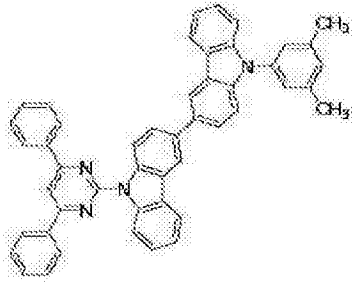
[化学式 B-205]



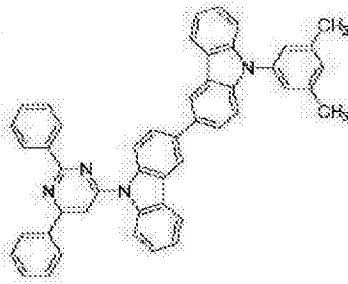
[化学式 B-206]



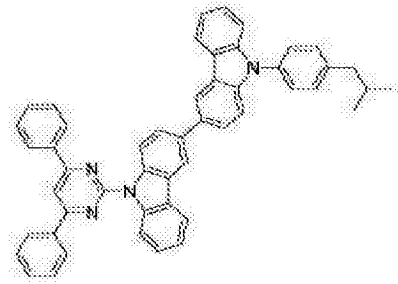
[化学式 B-207]



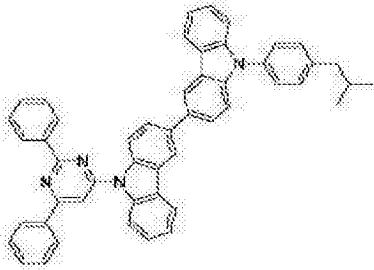
[化学式 B-208]



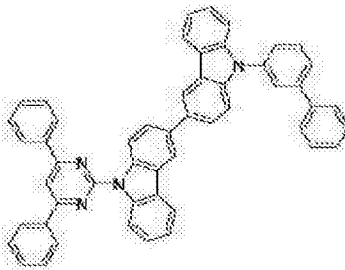
[化学式 B-209]



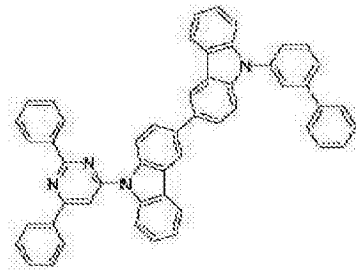
[化学式 B-210]



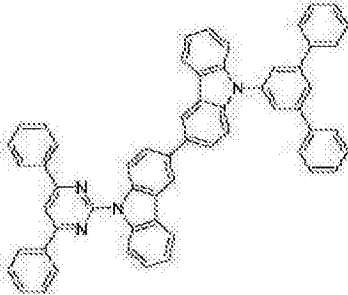
[化学式 B-211]



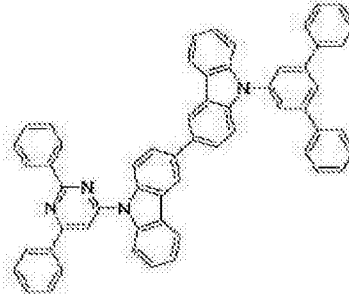
[化学式 B-212]



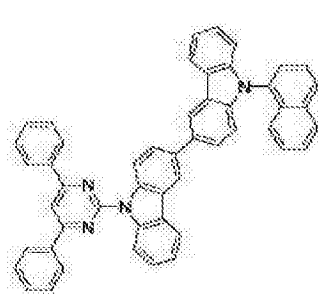
[化学式 B-213]



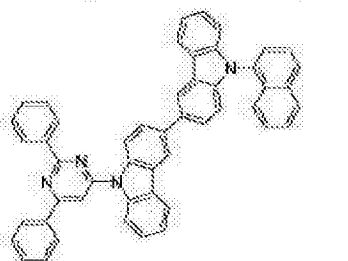
[化学式 B-214]



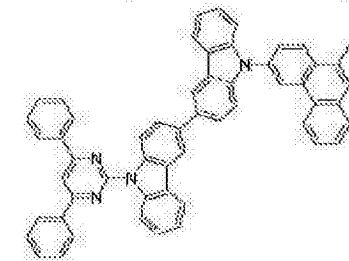
[化学式 B-215]



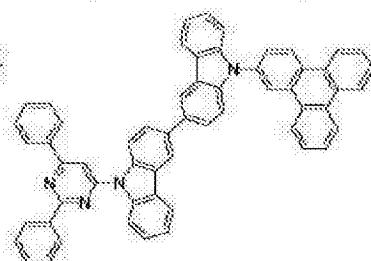
[化学式 B-216]



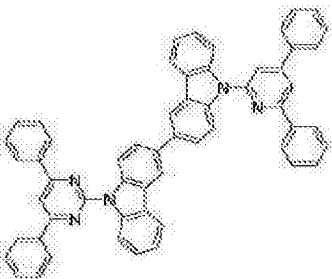
[化学式 B-217]



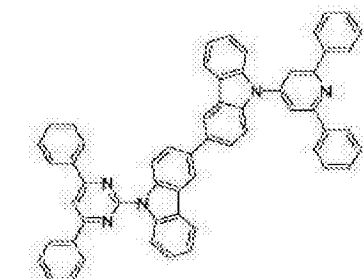
[化学式 B-218]



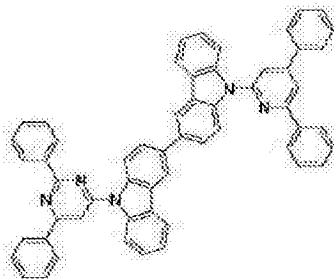
[化学式 B-219]



[化学式 B-220]



[化学式 B-221]



10. 根据权利要求 1 所述的用于有机光电子装置的材料,其中,所述有机光电子装置选自有机光电器件、有机发光二极管、有机太阳能电池、有机晶体管、有机光导鼓和有机存储装置。

11. 一种有机发光二极管,包括:

阳极、阴极及在所述阳极和所述阴极之间的至少一个有机薄层，

其中，所述有机薄层的发光层包含根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的用于有机光电子装置的材料。

12. 根据权利要求 11 所述的有机发光二极管，其中，所述用于有机光电子装置的材料用作发光层中的磷光主体材料或荧光主体材料。

13. 一种包含有机发光二极管的显示器，所述显示器包括根据权利要求 11 或 12 所述的有机发光二极管。

用于有机光电子装置的材料、包含它的有机发光二极管及包含该有机发光二极管的显示器

技术领域

[0001] 涉及用于有机光电子装置的材料、有机发光二极管和包含所述有机发光二极管的显示器,所述用于有机光电子装置的材料能够提供具有优异的寿命、效率、电化学稳定性和热稳定性的有机光电子装置。

背景技术

[0002] 有机光电子装置为需要通过使用空穴和电子在电极和有机材料之间交换电荷的装置。

[0003] 有机光电子装置根据其驱动原理可分类如下。第一种有机光电子装置为由以下驱动的电子设备:通过来自外部光源的光子在有机材料层内产生激子,该激子分离成电子和空穴,电子和空穴转移到不同的电极处作为电流源(电压源)。

[0004] 第二种有机光电子装置为由以下驱动的电子设备:施加电压或电流到至少两个电极,以注入空穴和/或电子到位于所述电极界面处的有机材料半导体;并通过注入的电子和空穴驱动所述装置。

[0005] 作为实例,所述有机光电子装置包括光电装置、有机发光二极管(OLED)、有机太阳能电池、有机光导鼓、有机晶体管、有机存储装置等,并且它需要空穴注入或传输材料、电子注入或传输材料、或发光材料。

[0006] 具体地,由于对平板显示器需求的增加,有机发光二极管(OLED)近来受到关注。通常,有机发光是指电能转换成光能。

[0007] 所述有机发光二极管通过施加电流到有机发光材料而将电能转换成光。它具有功能有机材料层插入在阳极和阴极之间的结构。所述有机材料层包含含有不同材料的多个层,例如空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光层、电子传输层(ETL)和电子注入层(EIL),以提高有机发光二极管的效率和稳定性。

[0008] 在这样的有机发光二极管中,当在阳极和阴极之间施加电压时,来自阳极的空穴和来自阴极的电子注入至有机材料层。产生的激子在跃迁至基态的同时产生具有特定波长的光。

[0009] 近来,已经知道除了荧光发光材料以外,磷光发光材料可用于有机发光二极管的发光材料。通过将电子从基态转移到激发态、通过系间跨越将单线态激子非辐射转移到三线态激子,再将三线态激子转移到基态以发光,从而使得这样的磷光材料发光。

[0010] 如上所述,在有机发光二极管中,有机材料层包含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。

[0011] 所述发光材料根据发出的颜色分为蓝色、绿色和红色发光材料,且黄色和橙色发光材料发出接近于天然色的颜色。

[0012] 当一种材料用作发光材料时,由于分子间的相互作用,最大发光波长转变为长的波长或者色纯度减小,或者由于发光猝灭效应,装置的效率下降。因此,为通过能量传递改

善色纯度以及提高发光效率和稳定性,包含作为发光材料的主体 / 掺杂剂系统。

[0013] 为了实现有机发光二极管优异的性能,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、电子注入材料及例如主体和 / 或掺杂剂的发光材料应是稳定的并具有良好的效率。然而,用于有机发光二极管的有机材料层形成材料的开发迄今不能令人满意,因而需要一种新材料。其它有机光电子装置也需要这种材料的开发。

[0014] 低分子量有机发光二极管在真空沉积方法中制造为薄膜,并可具有良好的效率和寿命性能。喷墨和旋涂方法中制造的聚合物有机发光二极管具有低的初始成本和大尺寸的优点。

[0015] 低分子量有机发光二极管和聚合物有机发光二极管具有自发光、高速响应、宽视角、超薄、高图像质量、耐久性、大的驱动温度范围等优点。具体地,与常规 LCD (液晶显示器) 相比,由于自发光特性,它们具有良好可见度,并且因为它们不需要背光,所以具有减小达到三分之一的 LCD 的厚度和重量的优点。

[0016] 此外,由于它们具有比 LCD 快 1000 倍的微秒响应速度,它们可实现完美的移动图像而没有残像。基于这些优点,自上世纪八十年代后期它们首次出现以来显著地发展成具有 80 倍的效率和超过 100 倍的寿命。近来,它们持续快速变大,例如 40 英尺的有机发光二极管面板。

[0017] 为了更大,同时它们需要具有改善的发光效率和寿命。这里,它们的发光效率需要空穴和电子在发光层中的平稳结合。然而,由于有机材料通常具有比空穴迁移率慢的电子迁移率,它具有在空穴和电子之间无效结合的缺点。因此,在提高电子从阴极的注入和迁移率的同时,需要防止空穴的移动。

[0018] 为了改善寿命,需要防止在装置操作过程中产生的焦耳热引起的材料结晶。因此,强烈需要具有优异的电子注入和迁移率及高电化学稳定性的有机化合物。

发明内容

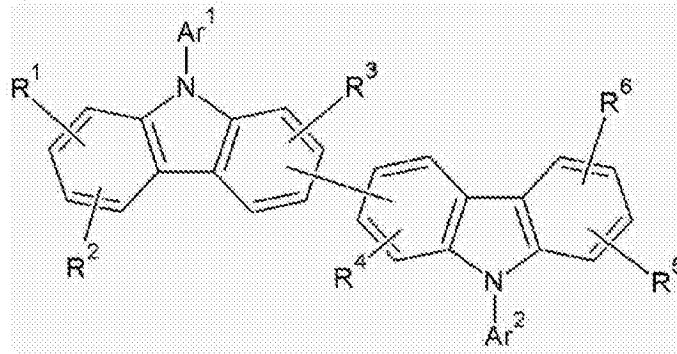
[0019] 提供一种可作为空穴注入和空穴传输、或电子注入和电子传输,还可作为发光主体及合适的掺杂剂的用于有机光电子装置的材料。

[0020] 提供一种具有优异的使用寿命、效率、驱动电压、电化学稳定性和热稳定性的发光二极管及包含所述发光二极管的显示器。

[0021] 根据本发明的一个实施方式,提供一种用于有机光电子装置的材料,所述用于有机光电子装置的材料包含至少一个由以下化学通式 A-1 表示的化合物;和至少一个由以下化学通式 B-1 表示的化合物:

[0022]

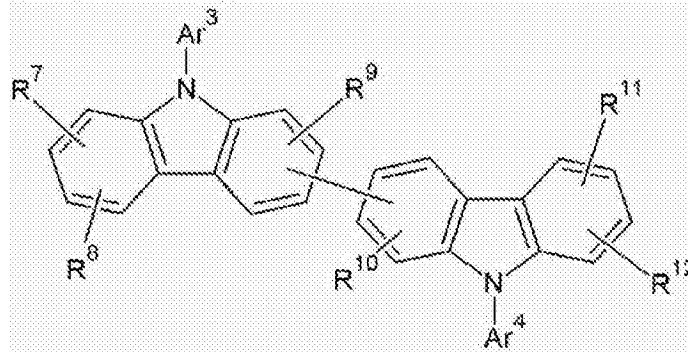
[化学通式 A-1]



[0023] 在化学通式 A-1 中, Ar¹ 为取代或未取代的吡啶基, Ar² 为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或取代或未取代的嘧啶基, 并且 R¹ 至 R⁶ 相同或不同, 且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基或它们的组合,

[0024]

[化学通式 B-1]

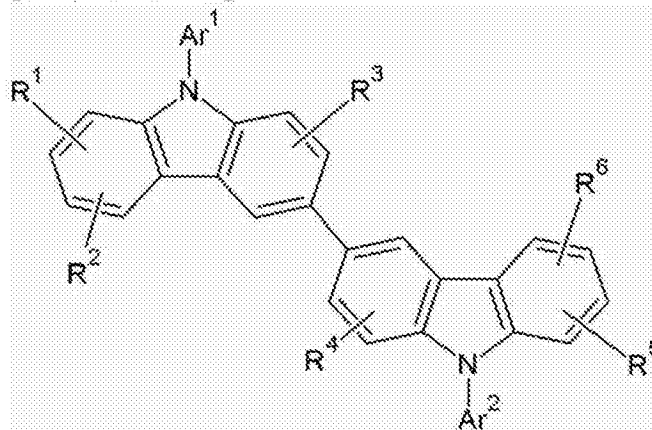


[0025] 在化学通式 B-1 中, Ar³ 为包含至少两个氮的取代或未取代的杂芳基, Ar⁴ 为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或包含至少两个氮的取代或未取代的杂芳基, 和 R⁷ 至 R¹² 相同或不同, 且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基或它们的组合。

[0026] 所述至少一个由以下化学通式 A-1 表示的化合物可由以下化学通式 A-2 表示, 且所述至少一个由以下化学通式 B-1 表示的化合物可由以下化学通式 B-2 表示。

[0027]

[化学通式 A-2]

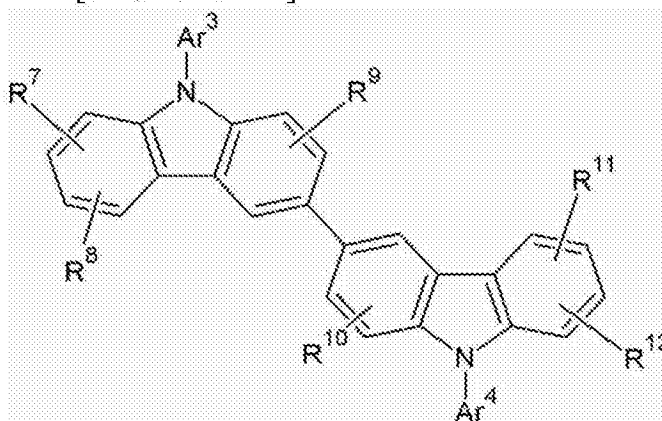


[0028] 在化学通式 A-2 中, Ar¹ 为取代或未取代的吡啶基, Ar² 为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或取代或未取代的嘧啶基, 和 R¹ 至 R⁶ 相同或不同, 且独立地为氢、氘、C1 至

C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或它们的组合，

[0029]

[化学通式 B-2]

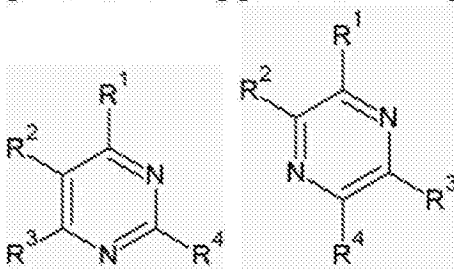


[0030] 在化学通式 B-2 中, Ar³ 为包含至少两个氮的取代或未取代的杂芳基, Ar⁴ 为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或包含至少两个氮的取代或未取代的杂芳基, 和 R⁷ 至 R¹² 相同或不同, 且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或它们的组合。

[0031] 所述 Ar³ 可由选自由以下化学通式 B-3、B-4、B-5 和 B-6 组成的组中的化学通式表示：

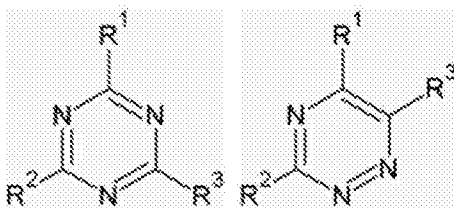
[0032]

[化学通式 B-3] [化学通式 B-4]



[化学通式 B-5] [化学通式 B-6]

[0033]



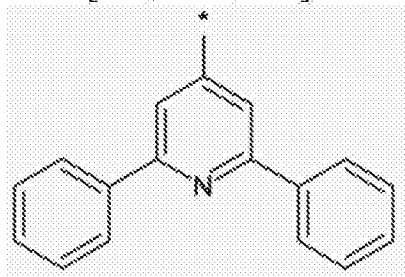
[0034] 在化学通式 B-3、B-4、B-5 和 B-6 中, R¹ 至 R⁴ 相同或不同, 且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或它们的组合, 在化学通式 B-3 和 B-4 中, R¹ 至 R⁴ 中的一个为连接至以上化学通式 B-1 中的氮的单键, 且在化学通式 B-5 和 B-6 中, R¹ 至 R³ 中的一个为连接至以上化学通式 B-1 中的氮的单键。

[0035] 所述 Ar² 和 Ar⁴ 可相同或不同, 且独立地为取代的苯基。

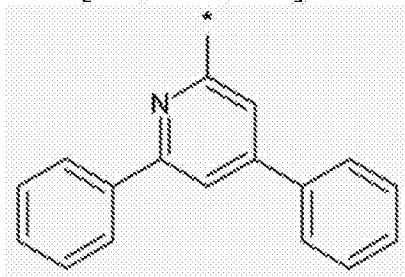
[0036] 所述 Ar¹ 可由以下化学通式 A-3 或化学通式 A-4 表示：

[0037]

[化学通式 A-3]



[化学通式 A-4]



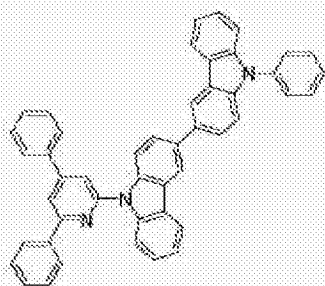
[0038] 上述化学通式 B-1 中的 Ar^3 可为取代或未取代的三嗪基。

[0039] 上述化学通式 B-1 中的 Ar^3 可为取代或未取代的嘧啶基。

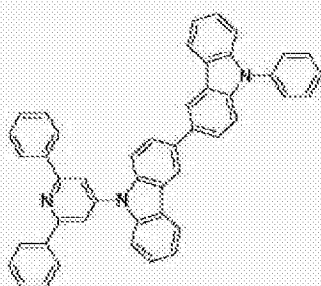
[0040] 由上述化学通式 A-1 表示的化合物可由以下化学式 A-101 至 A-121 中的一个表示：

[0041]

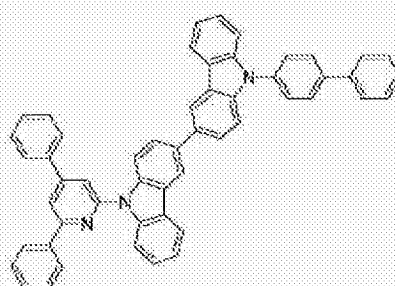
[化学式 A-101]



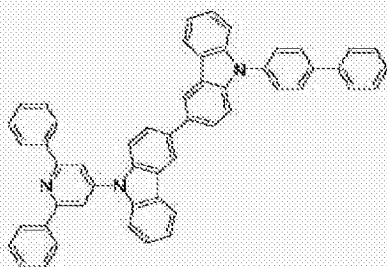
[化学式 A-102]



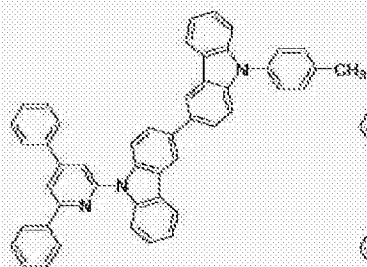
[化学式 A-103]



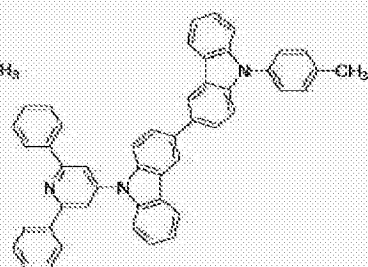
[化学式 A-104]



[化学式 A-105]



[化学式 A-106]



[化学式 A-107]



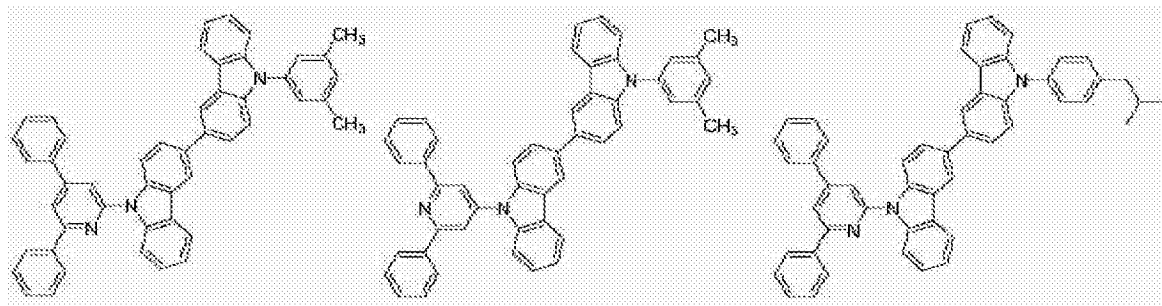
[化学式 A-108]



[化学式 A-109]



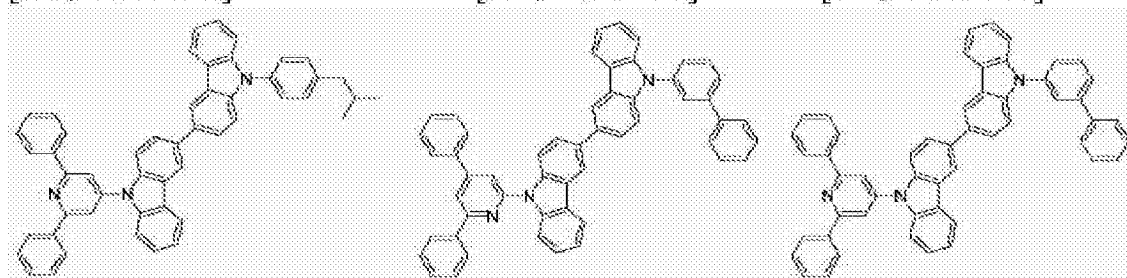
[0042]



[化学式 A-110]

[化学式 A-111]

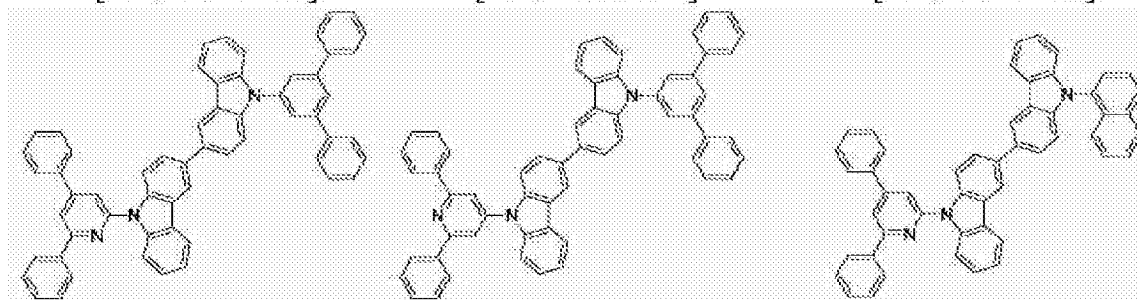
[化学式 A-112]



[化学式 A-113]

[化学式 A-114]

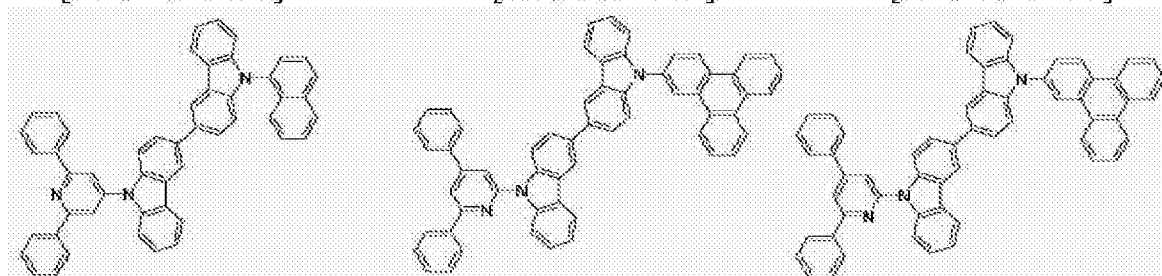
[化学式 A-115]



[化学式 A-116]

[化学式 A-117]

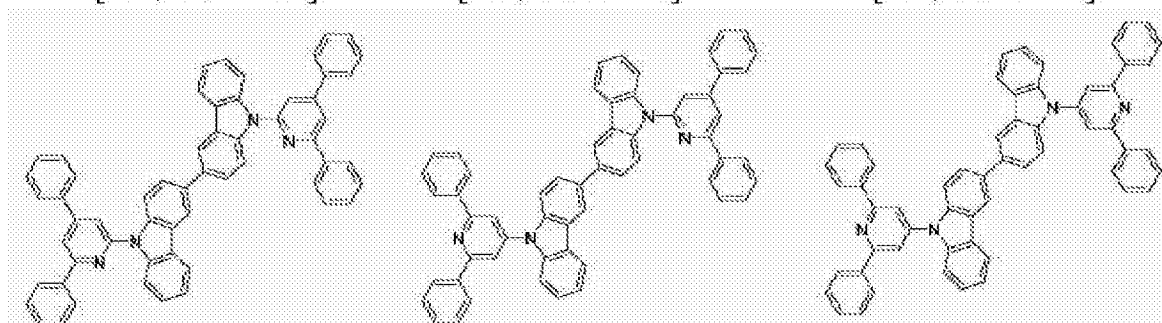
[化学式 A-118]



[化学式 A-119]

[化学式 A-120]

[化学式 A-121]



[0043] 由上述化学通式 B-1 表示的化合物可由以下化学式 B-101 至 B-111 中的一个表示：

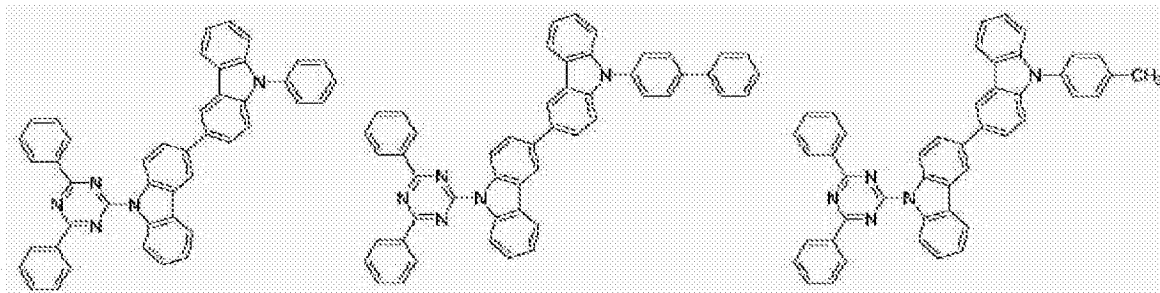
[0044]

[化学式 B-101]

[化学式 B-102]

[化学式 B-103]

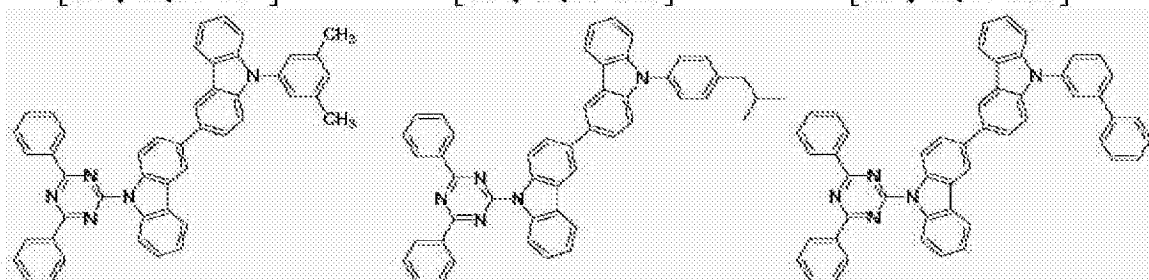
[0045]



[化学式 B-104]

[化学式 B-105]

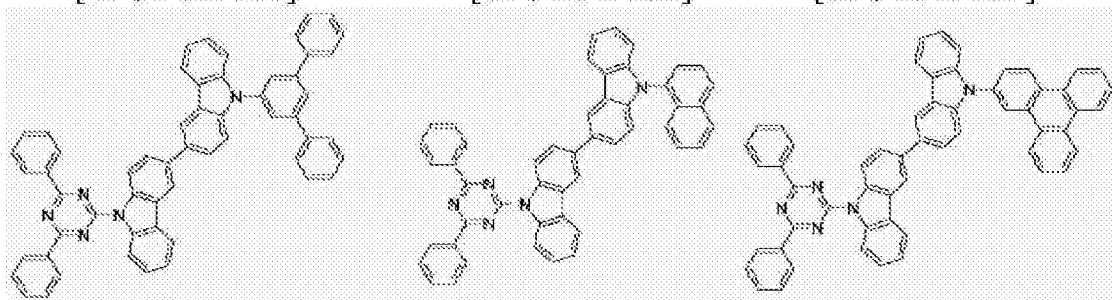
[化学式 B-106]



[化学式 B-107]

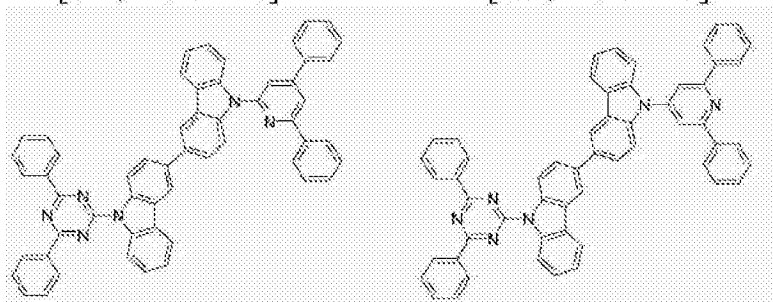
[化学式 B-108]

[化学式 B-109]



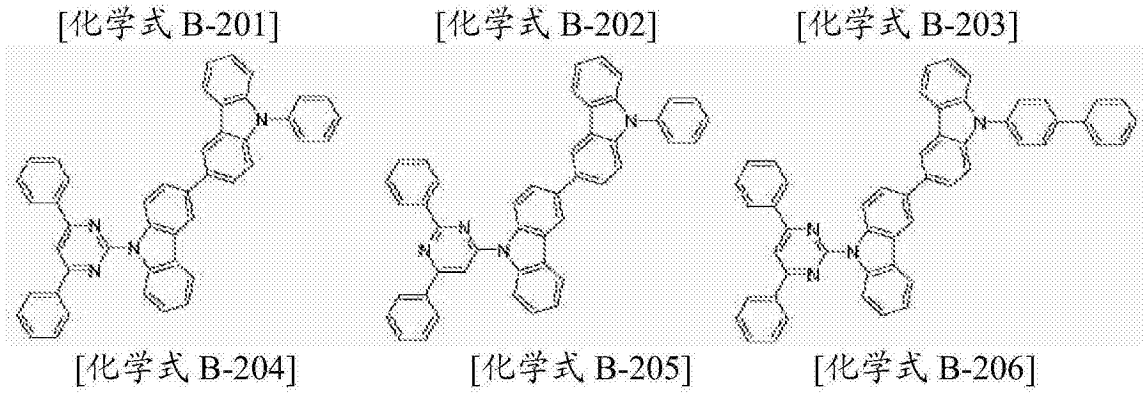
[化学式 B-110]

[化学式 B-111]

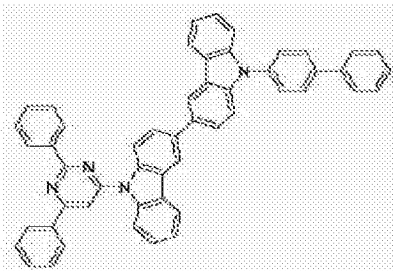


[0046] 由上述化学通式 B-1 表示的化合物可由以下化学式 B-201 至 B-221 中的一个表示。

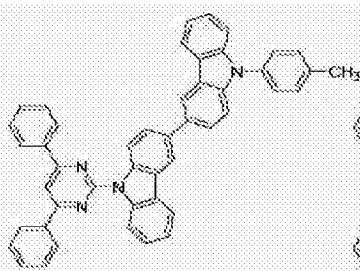
[0047]



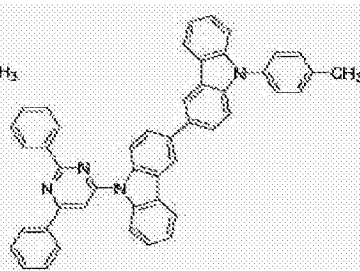
[0048]



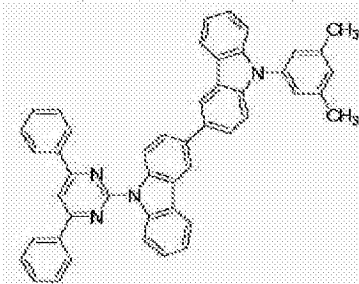
[化学式 B-207]



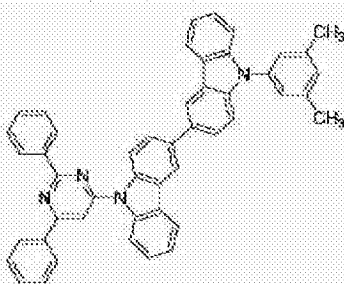
[化学式 B-208]



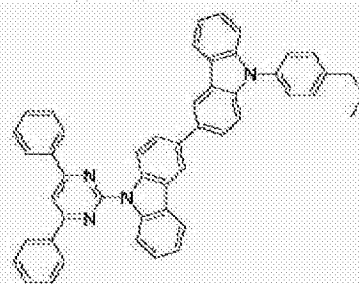
[化学式 B-209]



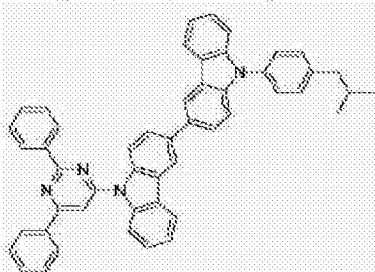
[化学式 B-210]



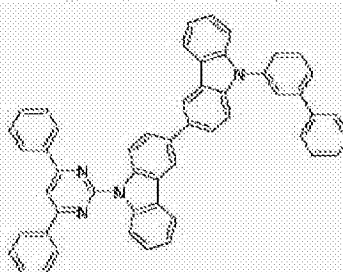
[化学式 B-211]



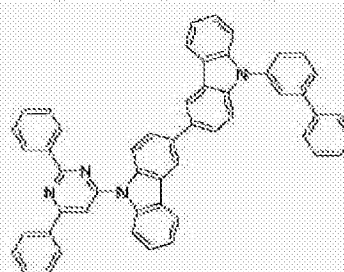
[化学式 B-212]



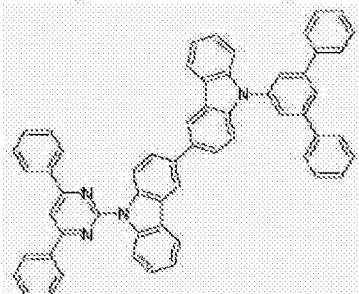
[化学式 B-213]



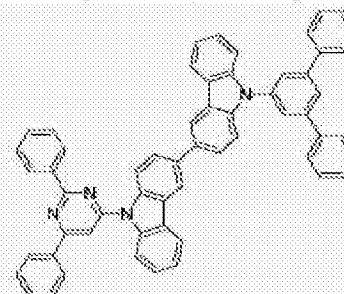
[化学式 B-214]



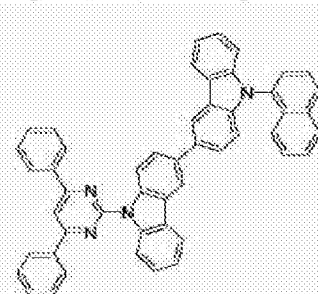
[化学式 B-215]



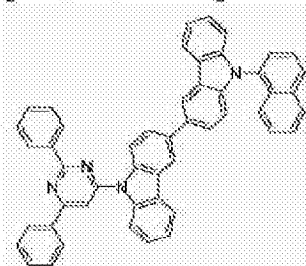
[化学式 B-216]



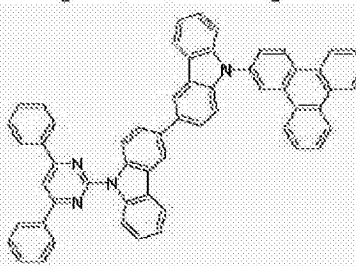
[化学式 B-217]



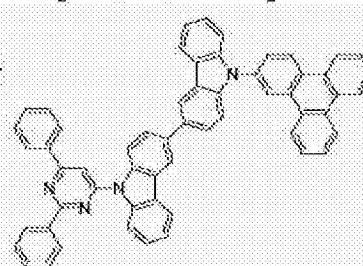
[化学式 B-218]



[化学式 B-219]

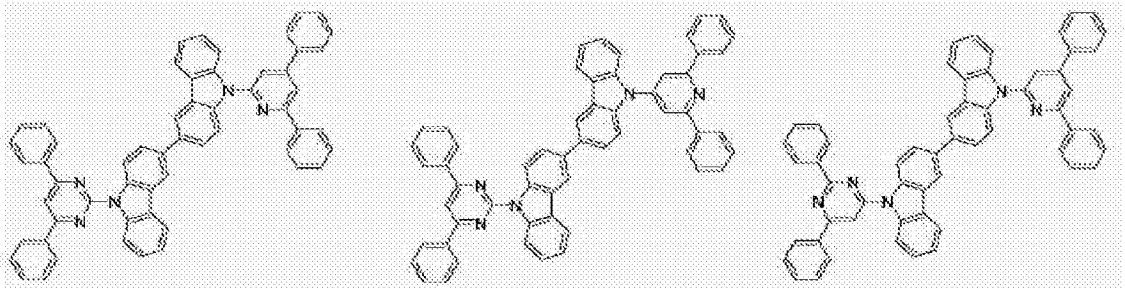


[化学式 B-220]



[化学式 B-221]

[0049]



[0050] 由上述化学通式B-1表示的化合物可具有比由上述化学通式A-1表示的化合物的LUMO能级低0.2eV或更多的LUMO能级。

[0051] 所述有机光电子装置可选自有机光电器件、有机发光二极管、有机太阳能电池、有机晶体管、有机光导鼓和有机存储装置。

[0052] 根据本发明的另一个实施方式,提供一种有机发光二极管,所述有机发光二极管包括:阳极、阴极及在所述阳极和所述阴极之间的至少一个有机薄层,其中,所述有机薄层中的至少一个包含所述用于有机光电子装置的材料。

[0053] 所述有机薄层可包括发光层、空穴传输层(HTL)、空穴注入层(HIL)、电子传输层(ETL)、电子注入层(EIL)、空穴阻挡层或它们的组合。

[0054] 所述用于有机光电子装置的材料可包含在空穴传输层(HTL)或空穴注入层(HIL)中。

[0055] 所述用于有机光电子装置的材料可包含在发光层中。

[0056] 所述用于有机光电子装置的材料可用作发光层中的磷光主体材料或荧光主体材料。

[0057] 根据本发明的另一个实施方式,提供一种包含所述有机发光二极管的显示器。

[0058] 所述用于有机光电子装置的化合物具有优异的空穴或电子传输性能、高的膜稳定性、热稳定性和三线态激发能。

[0059] 所述材料可用作发光层的空穴注入/传输材料、主体材料或电子注入/传输材料。所述有机光电子装置具有优异的电化学稳定性和热稳定性,因而可提供具有优异的使用寿命特性及在低驱动电压下具有高发光效率的有机发光二极管。

附图说明

[0060] 图1至5为显示根据本发明的各个实施方式的包含用于有机光电子装置的材料有机发光二极管的截面视图。

[0061] 图6提供了评价根据实施例1至4及对比例1至5的有机发光二极管的使用寿命特性的数据。

[0062] 图7显示了评价根据实施例5及对比例6的有机发光二极管的使用寿命特性的数据。

[0063] 图8显示了化合物A-101的100%的液相色谱法结果。

[0064] 图9显示了化合物B-103的99.98%的液相色谱法结果。

[0065] 图10显示了用在根据实施例1的有机发光二极管的发光层中的材料的液相色谱法结果。

具体实施方式

[0066] 下文将详细说明本发明的示例性实施方式。然而,这些实施方式仅为示例性的,且本发明不限于此,而是由所附权利要求书的范围限定。

[0067] 如此处所用,在未另外提供具体定义时,术语“取代的”是指用氘、卤素、羟基、氨基、取代或未取代的 C1 至 C20 胺基、硝基、取代或未取代的 C3 至 C40 甲硅烷基、C1 至 C30 烷基、C1 至 C10 烷基甲硅烷基、C3 至 C30 环烷基、C6 至 C30 芳基、C1 至 C20 烷氧基、氟基、C1 至 C10 三氟烷基例如三氟甲基、或氰基取代氢的一个取代。

[0068] 羟基、氨基、取代或未取代的 C1 至 C20 胺基、硝基、取代或未取代的 C3 至 C40 甲硅烷基、C1 至 C30 烷基、C1 至 C10 烷基甲硅烷基、C3 至 C30 环烷基、C6 至 C30 芳基、C1 至 C20 烷氧基、C1 至 C10 三氟烷基例如三氟甲基、或氰基中的两个相邻的取代基彼此连接以提供稠环。

[0069] 如此处所用,在未另外提供具体定义时,术语“杂”是指在一个环中包含 N、O、S 和 P 中的 1 至 3 个,而其余为碳的一种。

[0070] 如此处所用,在未另外提供定义时,术语“它们的组合”是指通过连接体彼此结合的至少两个取代基,或彼此稠合的至少两个取代基。

[0071] 如此处所用,在未另外提供定义时,术语“烷基”是指脂肪烃基。所述烷基可为不包含任何双键或三键的饱和烷基。

[0072] 或者,所述烷基可为包含至少一个双键或三键的不饱和烷基。

[0073] 术语“亚烯基”可指至少两个碳原子在至少一个碳碳双键中结合的基团,且术语“亚炔基”可指至少两个碳原子在至少一个碳碳三键中结合的基团。不考虑是饱和或不饱和,所述烷基可为支链、直链或环状。

[0074] 所述烷基可为 C1 至 C20 烷基。更具体地,所述烷基可为 C1 至 C10 的烷基或 C1 至 C6 烷基。

[0075] 例如,C1 至 C4 烷基可具有 1 至 4 个碳原子,且可选自由甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基组成的组中。

[0076] 所述烷基的实例可为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、己基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基等。

[0077] 术语“芳族基”可指环状官能团,其中所有元素具有共轭的 p 轨道。所述芳族基的实例包括芳基和杂芳基。

[0078] 术语“芳基”可指包含碳环芳基的芳基(例如苯基),该碳环芳基具有至少一个有共轭 pi 电子系统的环。

[0079] 术语“杂芳基”可指选自 N、O、S 和 P 中的 1 至 3 个杂原子且其余为碳的芳基。所述杂芳基可为稠环时,每个环可包含 1 至 3 个杂原子。

[0080] 如此处所用,空穴性质是指由于根据 HOMO 能级的传导性质,在阳极产生的空穴易于注入发光层并在其中移动。

[0081] 电子性质是指由于根据 LUMO 能级的传导性质,在阴极产生的电子易于注入发光层并在其中移动。

[0082] 根据本发明的一个实施方式,用于有机光电子装置的材料可包含两种以上的不同的均具有作为核的联吡啶基的化合物。

[0083] 因此,所述有机光电子装置可具有所述两种化合物的特性。

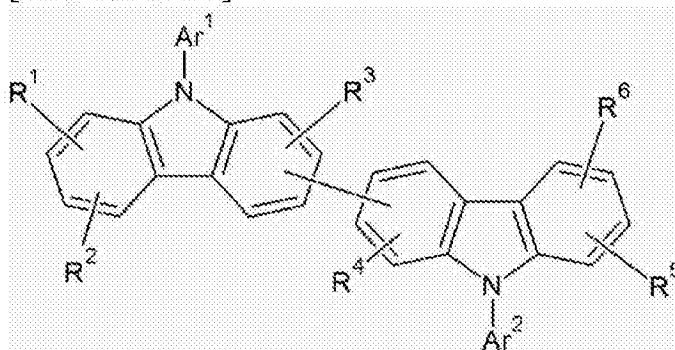
[0084] 例如,用于有机光电子装置的发光层运送电子和空穴,因而需要具有优异空穴和电子性质的两性材料。然而,难于开发具有两性性质的有机低分子化合物。通常,有机低分子化合物趋于具有电子性质或空穴性质。

[0085] 因此,本发明的一个实施方式可通过混合两种以上的化合物以满足两性性质,而提供用于有机光电子装置的材料。

[0086] 根据本发明的一个实施方式,用于有机光电子装置的有机材料包含至少一个由以下化学通式 A-1 表示的化合物和至少一个由以下化学通式 B-1 表示的化合物:

[0087]

[化学通式 A-1]

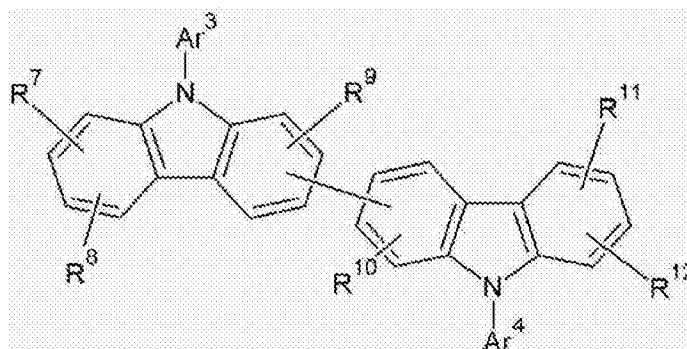


[0088] 在化学通式 A-1 中, Ar¹为取代或未取代的吡啶基, Ar²为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或取代或未取代的嘧啶基,和 R¹至 R⁶相同或不同,且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基或它们的组合,

[0089]

[化学通式 B-1]

[0090]



[0091] 在化学通式 B-1 中, Ar³为包含至少两个氮的取代或未取代的杂芳基, Ar⁴为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或包含至少两个氮的取代或未取代的杂芳基,和 R⁷至 R¹²相同或不同,且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基或它们的组合。

[0092] 由上述化学通式 A-1 表示的化合物为被吡啶基取代并具有相对优异性质的联咪唑类化合物。

[0093] 由上述化学通式 B-1 表示的化合物可具有比由上述化学通式 A-1 表示的化合物的 LUMO 能级低 0.2eV 或更多的 LUMO 能级。更具体地,由上述化学通式 B-1 表示的化合物可具有比由上述化学通式 A-1 表示的化合物的 LUMO 能级低 0.3eV 或更多的 LUMO 能级

[0094] 由上述化学通式 A-1 表示的包含吡啶基的化合物具有比电子传输层 (ETL) 材料的 LUMO 能级相对更高的 LUMO 能级,并可改善装置的驱动电压。

[0095] 因此,所述化合物与具有低 LUMO 能级的材料混合,并可克服所述问题。此处,所述材料可具有与电子传输层 (ETL) 材料的 LUMO 能级相同的 LUMO 能级,或者比电子传输层 (ETL) 材料的 LUMO 能级高一点的 LUMO 能级。所述材料可为由上述化学通式 B-1 表示的包含嘧啶基或三嗪基的化合物。

[0096] 所述化合物可具有核部分及用于取代所述核部分中的取代基的另一个取代基,并可具有各种能带隙。

[0097] 此外,当具有取决于取代基的合适的能级的化合物用于制造有机光电子装置时,所述有机光电子装置可具有优异的效率 and 驱动电压,及优异的电化学和热稳定性,因而具有优异的寿命。

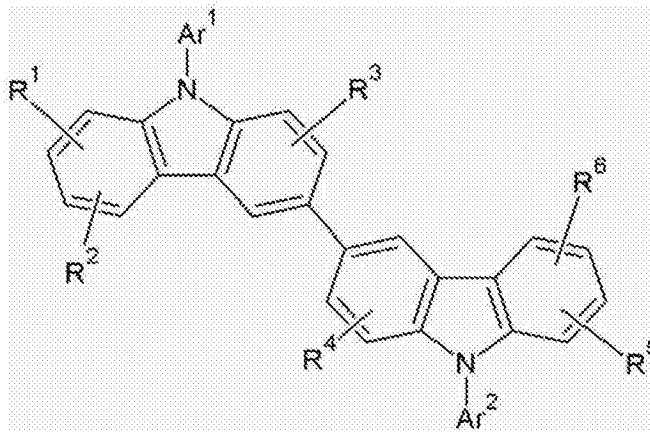
[0098] 将所述两种不同的化合物混合以制备用于有机光电子装置的有机材料,它具有亮度、空穴或电子性质、膜稳定性、热稳定性或高的三线态激发能 (T1)。

[0099] 所述至少一个由以下化学通式 A-1 表示的化合物可由以下化学通式 A-2 表示,且所述至少一个由以下化学通式 B-1 表示的化合物可由以下化学通式 B-2 表示。

[0100]

[化学通式 A-2]

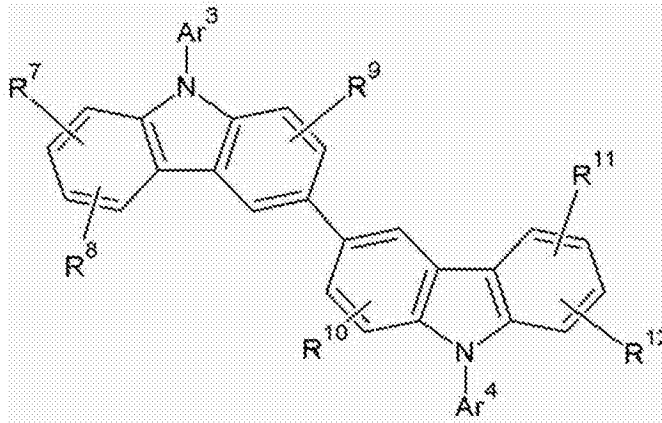
[0101]



[0102] 在化学通式 A-2 中, Ar¹为取代或未取代的吡啶基, Ar²为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或取代或未取代的嘧啶基,和 R¹至 R⁶相同或不同,且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或它们的组合,

[0103]

[化学通式 B-2]



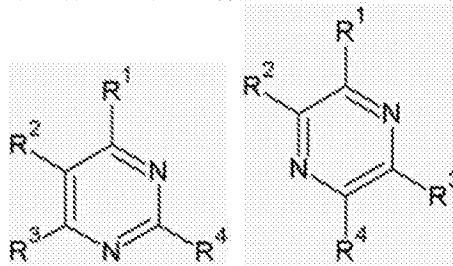
[0104] 在化学通式 B-2 中, Ar^3 为包含至少两个氮的取代或未取代的杂芳基, Ar^4 为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或包含至少两个氮的取代或未取代的杂芳基, 和 R^7 至 R^{12} 相同或不同, 且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或它们的组合。

[0105] 如上述化学通式 A-2 和 B-2 中所示, 当联咪唑基在每个咪唑基的位点 3 结合时, 可易于合成由上述化学通式 A-2 和化学通式 B-2 表示的化合物。

[0106] 所述 Ar^3 可由选自由以下化学通式 B-3、B-4、B-5 和 B-6 组成的组中的化学通式表示:

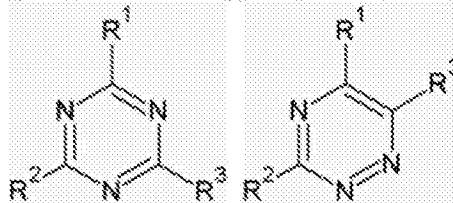
[0107]

[化学通式 B-3] [化学通式 B-4]



[0108]

[化学通式 B-5] [化学通式 B-6]



[0109] 在化学通式 B-3、B-4、B-5 和 B-6 中, R^1 至 R^4 相同或不同, 且独立地为氢、氘、C1 至 C30 烷基、C6 至 C30 芳基、或它们的组合, 在化学通式 B-3 和 B-4 中, R^1 至 R^4 中的一个为连接至上述化学通式 B-1 中的氮的单键, 且在化学通式 B-5 和 B-6 中, R^1 至 R^3 中的一个为连接至上述化学通式 B-1 中的氮的单键。

[0110] 当所述 Ar^3 为上述化学通式 B-3、B-4、B-5 或 B-6 中的一个时, 由上述化学通式 B-1 表示的化合物与由上述化学通式 A-1 表示的化合物混合, 制备具有合适能级的用于有机光电子装置的材料。

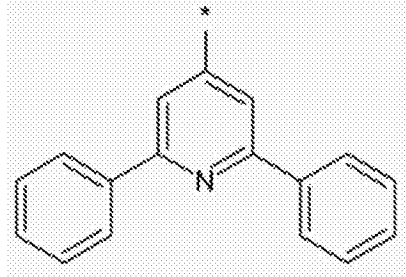
[0111] 所述 Ar^3 和 Ar^4 可相同或不同, 且可独立地为取代的苯基。此处, 可制备化合物以

具有庞大的结构(bulky structure),因而具有较低的结晶度。所述具有低的结晶度的化合物可延长装置的寿命。

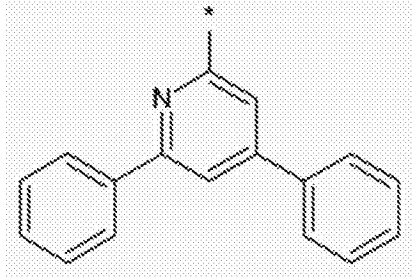
[0112] 所述 Ar¹可由以下化学通式 A-3 或化学通式 A-4 表示,但不限于此。

[0113]

[化学通式 A-3]



[化学通式 A-4]



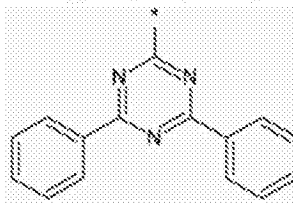
[0114] 上述化学通式 B-1 中的 Ar³可为取代或未取代的三嗪基。

[0115] 上述化学通式 B-1 中的 Ar³可为取代或未取代的嘧啶基。

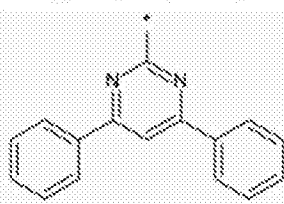
[0116] 上述化学通式 B-1 中的 Ar³可为以下化学式 B-7、B-8 或 B-9,但不限于此。

[0117]

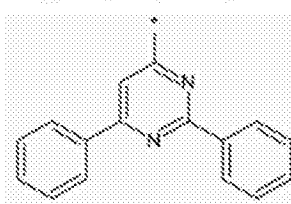
[化学式 B-7]



[化学式 B-8]



[化学式 B-9]

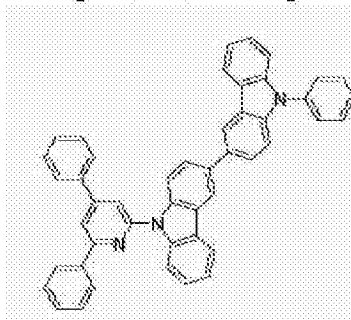


[0118] 可以 1:9 至 9:1,具体地 2:8 至 8:2,更具体地 3:7 至 7:3 或 1:1 的范围的比例混合由上述化学通式 A-1 和 B-1 表示的化合物。取决于有机光电子装置所期望的性质选择性地控制所述化合物的混合比例。

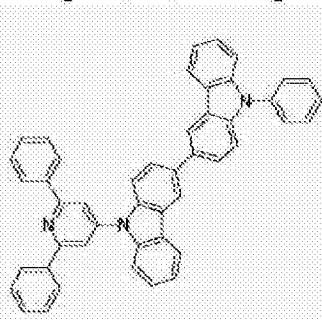
[0119] 由上述化学通式 A-1 表示的化合物可由以下化学式 A-101 至 A-121 中的一个表示,但不限于此:

[0120]

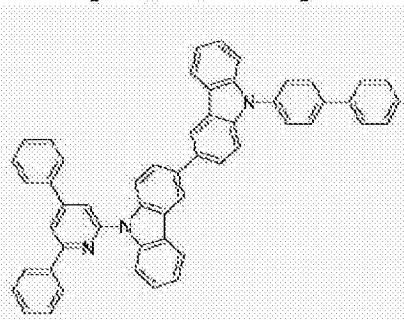
[化学式 A-101]



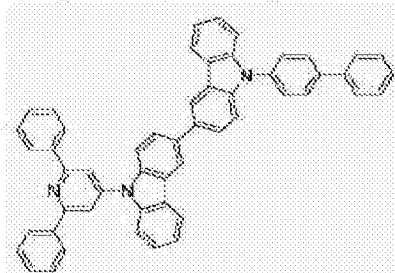
[化学式 A-102]



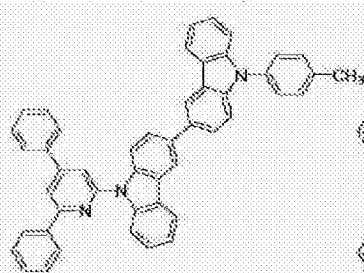
[化学式 A-103]



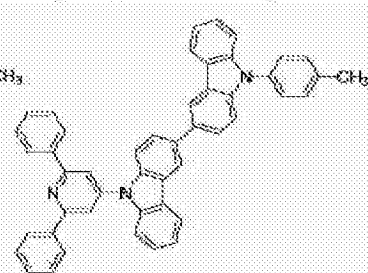
[化学式 A-104]



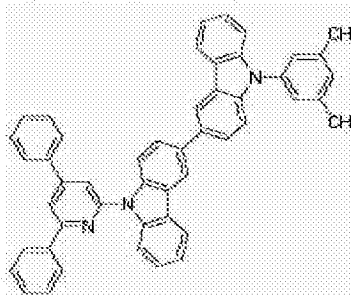
[化学式 A-105]



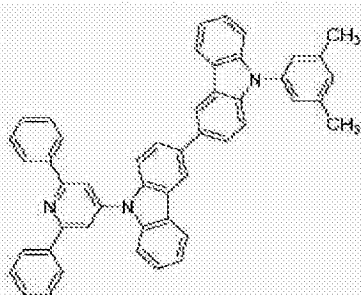
[化学式 A-106]



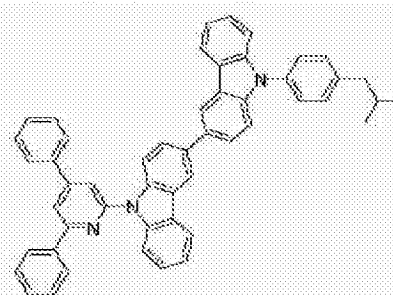
[化学式 A-107]



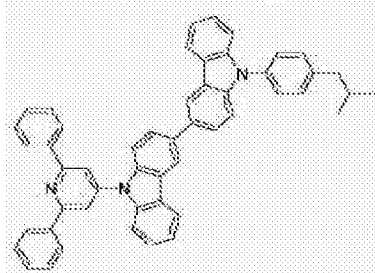
[化学式 A-108]



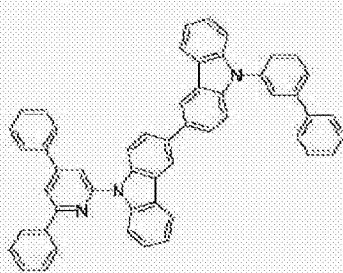
[化学式 A-109]



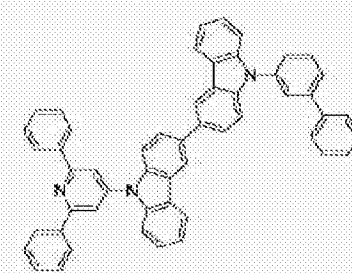
[化学式 A-110]



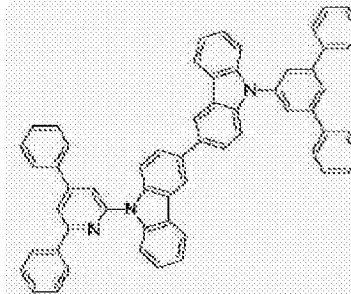
[化学式 A-111]



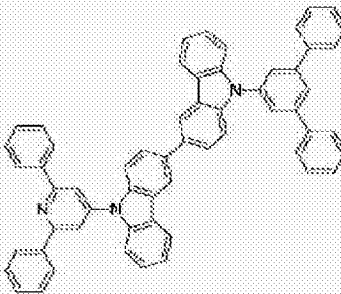
[化学式 A-112]



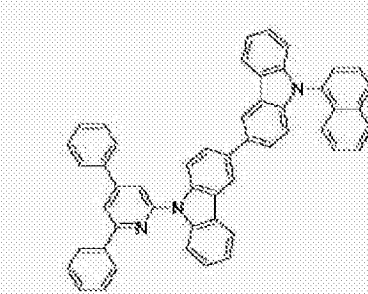
[化学式 A-113]



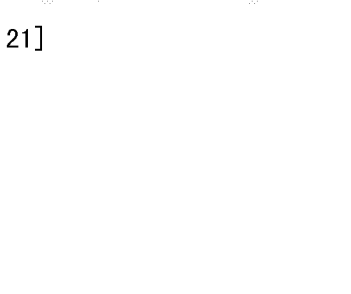
[化学式 A-114]



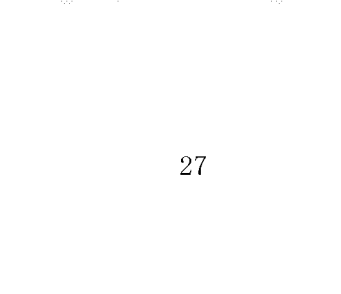
[化学式 A-115]



[化学式 A-116]



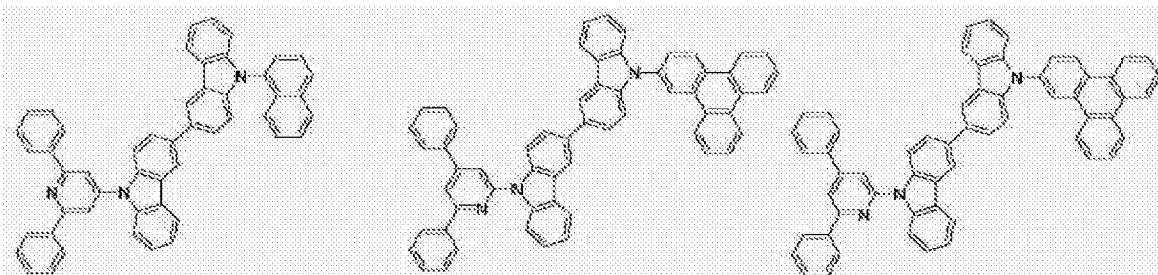
[化学式 A-117]



[化学式 A-118]



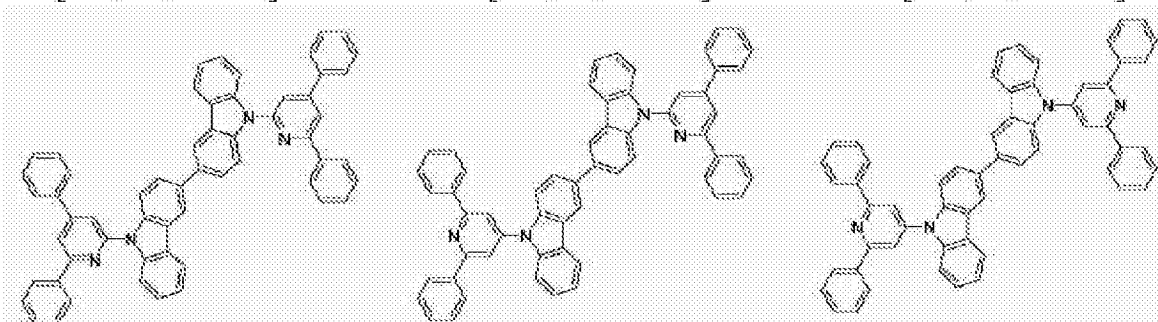
[0121]



[化学式 A-119]

[化学式 A-120]

[化学式 A-121]



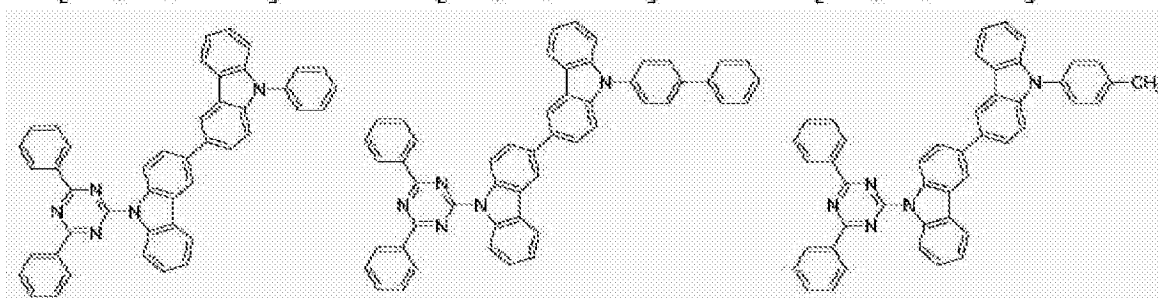
[0122] 由上述化学通式 B-1 表示的化合物可由以下化学式 B-101 至 B-111 中的一个表示,但不限于此:

[0123]

[化学式 B-101]

[化学式 B-102]

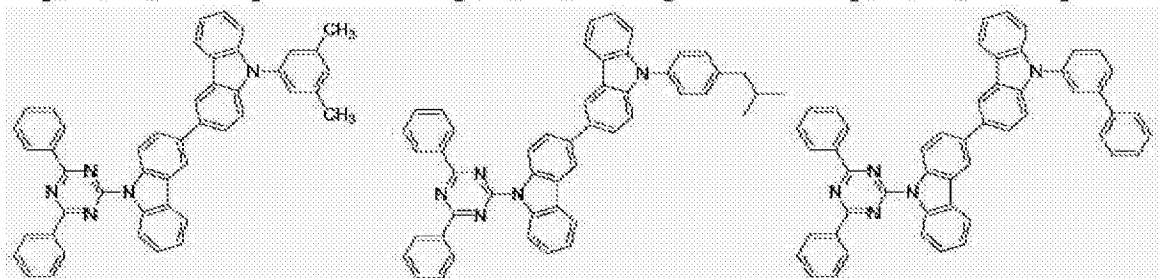
[化学式 B-103]



[化学式 B-104]

[化学式 B-105]

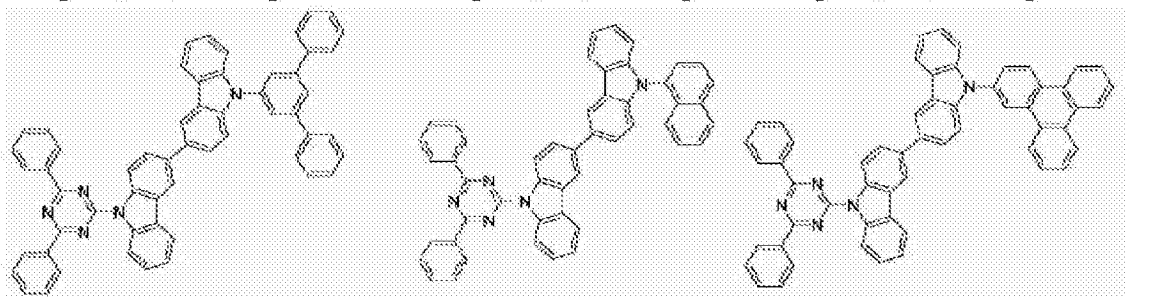
[化学式 B-106]



[化学式 B-107]

[化学式 B-108]

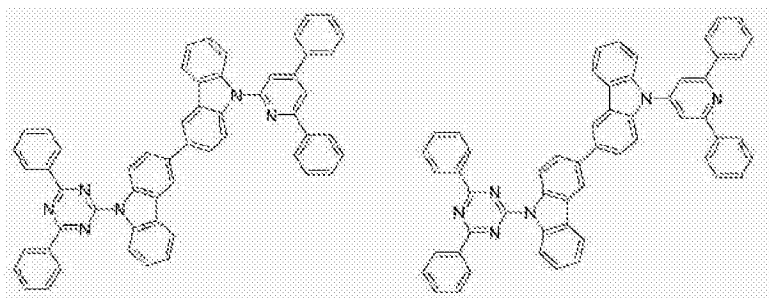
[化学式 B-109]



[化学式 B-110]

[化学式 B-111]

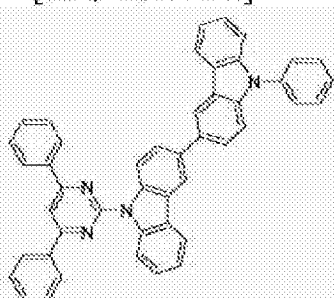
[0124]



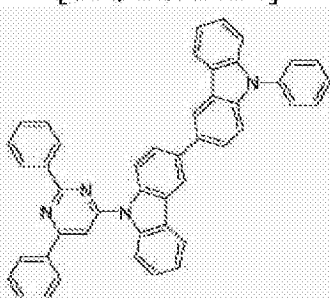
[0125] 由上述化学通式 B-1 表示的化合物可由以下化学式 B-201 至 B-221 中的一个表示,但不限于此。

[0126]

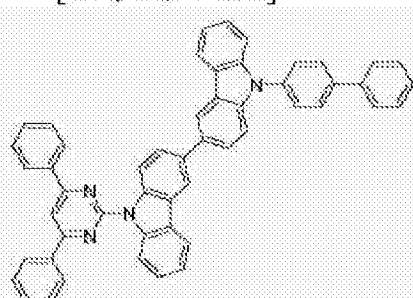
[化学式 B-201]



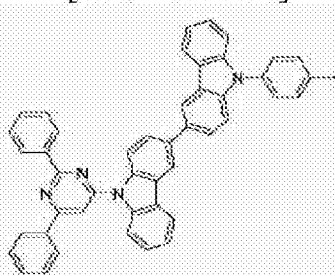
[化学式 B-202]



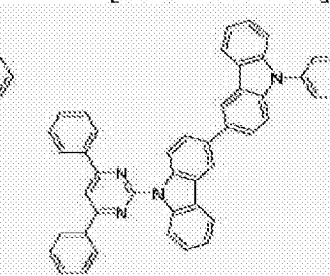
[化学式 B-203]



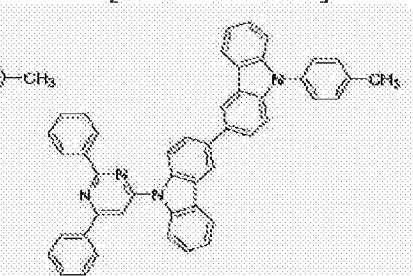
[化学式 B-204]



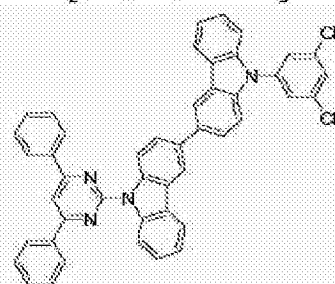
[化学式 B-205]



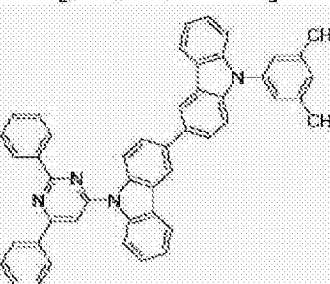
[化学式 B-206]



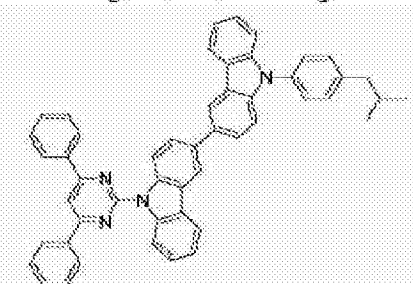
[化学式 B-207]



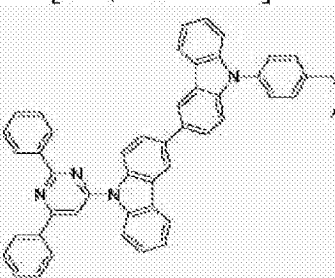
[化学式 B-208]



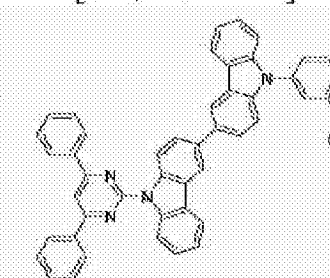
[化学式 B-209]



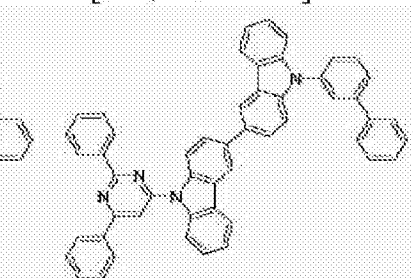
[化学式 B-210]



[化学式 B-211]



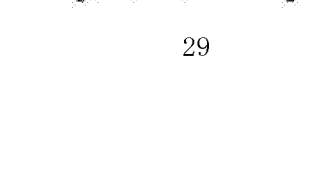
[化学式 B-212]



[化学式 B-213]



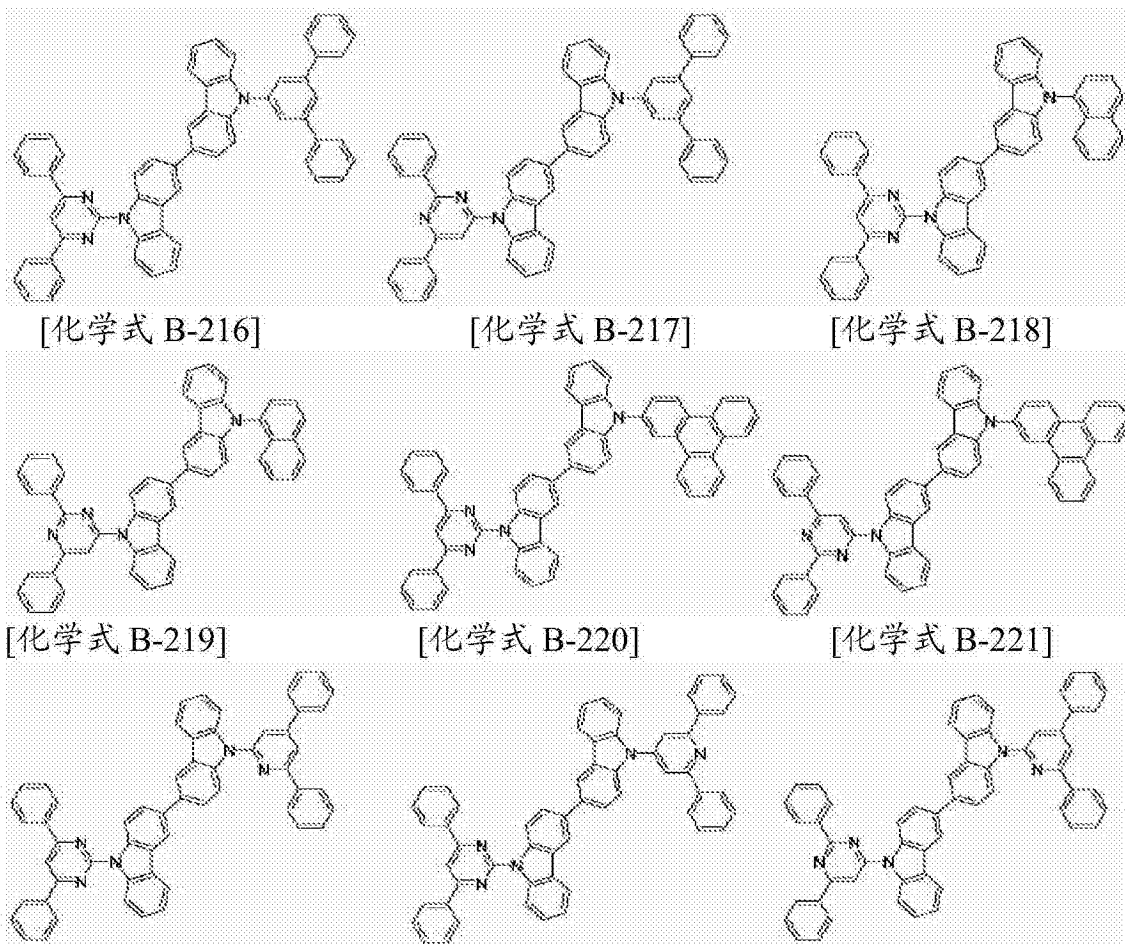
[化学式 B-214]



[化学式 B-215]



[0127]



[0128] 根据本发明的实施方式,所述用于有机光电子装置的材料具有 320 至 500nm 范围内的最大发光波长,及 2.0eV 或更大、更具体地 2.0 至 4.0eV 范围内的三线态激发能 (T1)。当它具有这个高的激发能时,它可很好地传输电荷到掺杂剂,并改善所述掺杂剂的发光效率,还可通过自由地调节 HOMO 和 LUMO 能级减小驱动电压。因此,它可有用地用作主体材料或电荷传输材料。

[0129] 由于它的光学和电性质,所述用于有机光电子装置的材料还可用作非线性光材料,电极材料,变色材料,及可应用于光学开关、传感器、模块、波导管、有机晶体管、激光、光学吸收器、电介体和膜的材料。

[0130] 包含上述化合物的用于有机光电子装置的材料具有 90°C 或更高的玻璃化转变温度和 400°C 或更高的热分解温度,以提供热稳定性。因此,就可生产具有高效率的有机发光装置。

[0131] 包含上述化合物的用于有机光电子装置的材料可在发光或注入和 / 或传输电子中起作用,并可作为发光主体及合适的掺杂剂。换句话说,所述用于有机光电子装置的材料可用作磷光主体材料或荧光主体材料、发蓝光的掺杂材料或电子传输材料。

[0132] 由于根据一个实施方式的用于有机光电子装置的材料用于有机薄层,它可改善有机光电子装置的寿命特性、效率特性、电化学稳定性和热稳定性,并减小所述驱动电压。

[0133] 因此,根据另一个实施方式,提供包含所述用于有机光电子装置的材料有机光电子装置。所述有机光电子装置可指有机光电器件、有机发光二极管、有机太阳能电池、有

机晶体管、有机光导鼓、有机存储装置等。例如,根据一个实施方式的所述用于有机光电子装置的材料可包含在所述有机太阳能电池的电极或电极缓冲层中,以改善量子效率,并且它可用作用于有机晶体管中的栅极、源-漏极等的电极材料。

[0134] 下文,提供了关于所述有机发光二极管的详细说明。

[0135] 根据本发明的另一个实施方式,有机发光二极管包含阳极、阴极和插入在所述阳极和所述阴极之间的至少一个有机薄层,其中,所述至少一个有机薄层可提供包含根据一个实施方式的所述用于有机光电子装置的材料有机光电子装置。

[0136] 可包含所述用于有机光电子装置的材料有机薄层可包含选自自由发光层、空穴传输层 (HTL)、空穴注入层 (HIL)、电子传输层 (ETL)、电子注入层 (EIL)、空穴阻挡或它们的组合组成的组中的层。至少一个层包含根据一个实施方式的所述用于有机光电子装置的材料。具体地,所述电子传输层 (ETL) 或所述电子注入层 (EIL) 可包含根据一个实施方式的所述用于有机光电子装置的材料。此外,当所述用于有机光电子装置的材料包含在所述发光层中时,可包含作为磷光主体或荧光主体,且具体地作为荧光蓝色掺杂剂材料的所述用于有机光电子装置的材料。

[0137] 图 1 至 5 为显示根据本发明的各个实施方式的包含所述用于有机光电子装置的材料有机发光二极管的截面视图。

[0138] 参照图 1 至图 5,根据一个实施方式的有机发光二极管 100、200、300、400 和 500 包含插入在阳极 120 和阴极 110 之间的至少一个有机薄层 105。

[0139] 所述阳极 120 包含具有大功函以帮助空穴注入有机薄层的阳极材料。所述阳极材料包括:金属,例如镍、铂、钒、铬、铜、锌和铜、或它们的合金;金属氧化物,例如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡 (ITO) 和氧化铟锌 (IZO);金属和氧化物的组合,例如 $ZnO:Al$ 或 $SnO_2:Sb$;或导电聚合物,例如聚(3-甲基噻吩)、聚[3,4-(乙烯基-1,2-二氧)噻吩](PEDT)、聚吡咯和聚苯胺,但不限于此。在一个实施方式中,优选包含作为阳极的含有氧化铟 (ITO) 的透明电极。

[0140] 所述阴极 110 包含具有小功函以帮助电子注入有机薄层的阴极材料。所述阴极材料包含:金属,例如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钆、铝、银、锡、铅、铯、钡等,或它们的合金、或多元材料,例如 LiF/Al 、 LiO_2/Al 、 LiF/Ca 、 LiF/Al 和 BaF_2/Ca ,但不限于此。在一个实施方式中,优选包含作为阴极的含有铝的金属电极。

[0141] 参照图 1,有机发光二极管 100 包含有机薄层 105,有机薄层 105 仅包含发光层 130。

[0142] 参照图 2,双层的有机发光二极管 200 包含有机薄层 105,所述有机薄层 105 包含含有电子传输层 (ETL) 的发光层 230 和空穴传输层 (HTL) 140。所述发光层 130 还可起电子传输层 (ETL) 的作用,且所述空穴传输层 (HTL) 140 具有与例如 ITO 的透明电极的优异的结合性质及优异的空穴传输性质。

[0143] 参照图 3,三层的有机发光二极管 300 包含含有电子传输层 (ETL) 150、发光层 130 和空穴传输层 (HTL) 140 的有机薄层 105。所述发光层 130 独立地安装,并分别堆叠具有优异的电子传输性质或优异的空穴传输性质的层。

[0144] 如图 4 所示,四层的有机发光二极管 400 包含含有电子注入层 (EIL) 160、发光层 130、空穴传输层 (HTL) 140 和空穴注入层 (HIL) 170 的有机薄层 105,有机薄层 105 用于与

ITO 阴极结合。

[0145] 如图 5 所示,五层的有机发光二极管 500 包含含有电子传输层 (ETL) 150、发光层 130、空穴传输层 (HTL) 140 和空穴注入层 (HIL) 170,并进一步包含电子注入层 (EIL) 160 的有机薄层 105,以实现低电压。

[0146] 在图 1 至图 5 中,所述有机薄层 105 包含所述用于有机光电子装置的材料,所述有机薄层 105 包括选自自由电子传输层 (ETL) 150、电子注入层 (EIL) 160、发光层 130 和 230、空穴传输层 (HTL) 140、空穴注入层 (HIL) 170 和它们的组合组成的组中的至少一个。当所述用于有机光电子装置的材料包含在发光层 130 和 230 中时,可包含作为磷光主体或荧光主体或荧光蓝色掺杂剂的用于有机光电子装置的材料。

[0147] 所述有机发光二极管可通过以下方法制造:在基板上形成阳极;根据干涂布法例如蒸发、溅射、等离子体电镀和离子电镀,或湿涂布法例如旋涂、浸渍和流涂而形成有机薄层;以及在该有机薄层上提供阴极。

[0148] 可用各种方法形成有机薄层。这里,根据本发明一个实施方式的两种不同的化合物可同时或顺序地形成有机薄层。

[0149] 例如,混合由上述化学通式 A-1 和 B-1 表示的化合物以制备混合物,沉积所述混合物而在阳极上形成有机薄层。

[0150] 此外,分别制备由上述化学通式 A-1 和 B-1 表示的化合物,然后同时或顺序地沉积在阳极上。

[0151] 沉积可取决于所期望的效果而变化,但不限于此。

[0152] 本发明另一个实施方式提供了显示器,所述显示器包含根据以上实施方式的有机发光二极管。

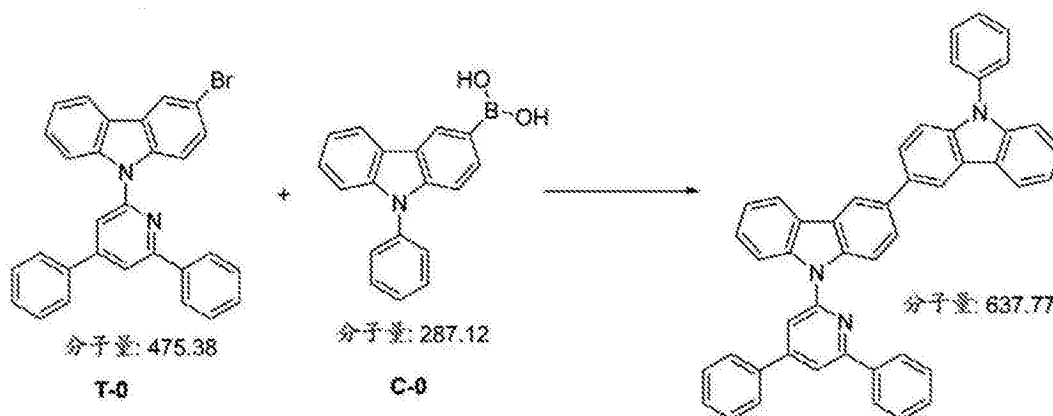
[0153] 下文,参照实施例更详细地说明实施方式。然而,以下为示例性实施方式,而非限制性。

[0154] (用于有机光电子装置的化合物的制备)

[0155] 合成例 1:化合物 A-101 的制备

[0156] [反应示意图 1]

[0157]



[0158] 将 9.5g 的中间体化合物 T-0 和 6.9g 的中间体化合物 C-0 于氮气气氛下在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 的圆底烧瓶中溶解于 100ml 的四氢呋喃中,其中加入 80ml 的 2M 碳酸钾水溶液。接着,将 1.2g 的四(三苯基膦)合钯加到所述混合物中,并且回

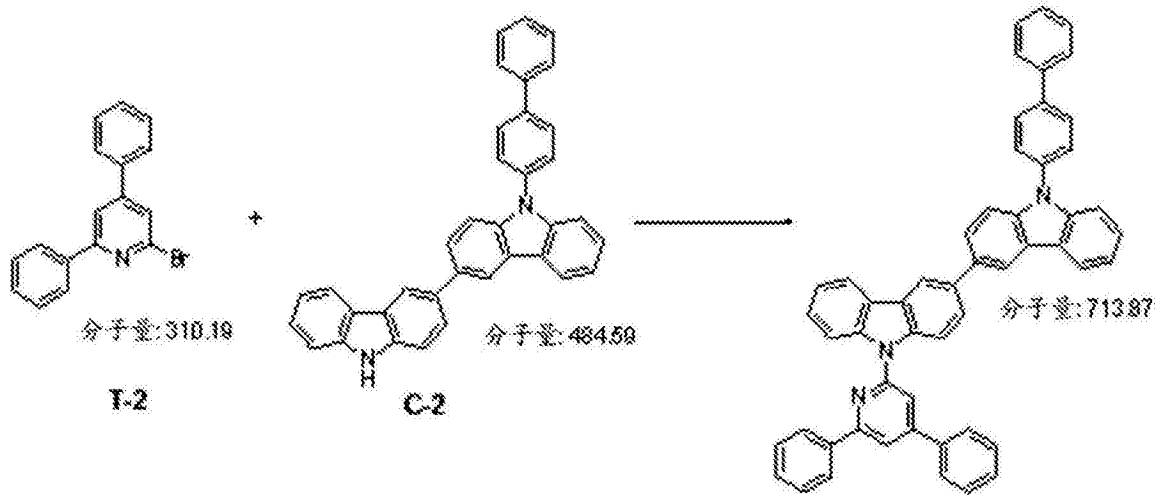
流 12 小时。当反应完成时,反应物用二氯甲烷萃取数次,并用无水硫酸镁处理以去除水分,然后过滤从中去除溶剂。

[0159] 通过进行柱色谱法和重结晶提纯所得的反应物,获得 10.2g 的化合物 A-101。

[0160] 合成例 2:化合物 A-103 的制备

[0161] [反应示意图 2]

[0162]



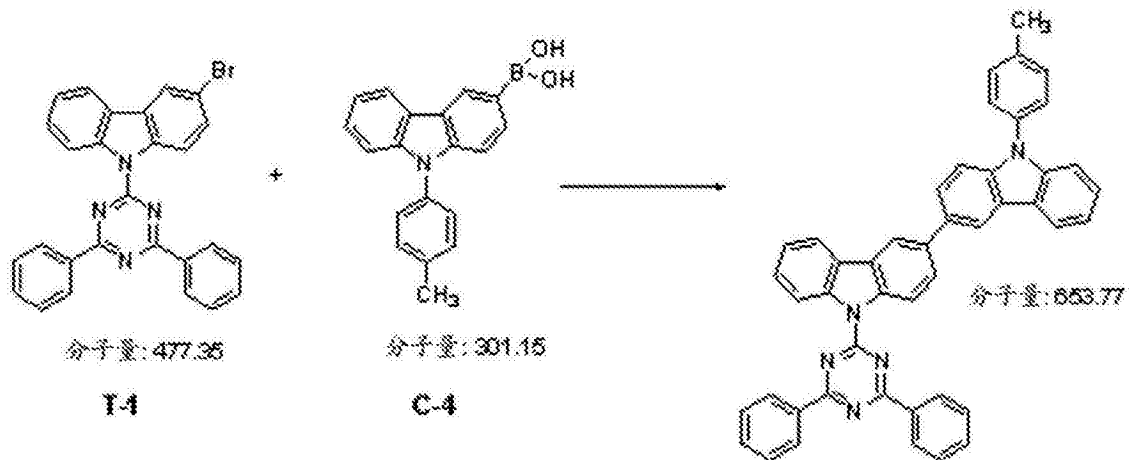
[0163] 将 7.4g 的中间体化合物 T-2 和 9.7g 的中间体化合物 C-2 于氮气气氛下在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 的圆底烧瓶中溶解于 100ml 的甲苯中,其中加入 0.3g 的叔丁醇钠、0.9g 的二亚苄基胺合钯及 0.4g 的叔丁基磷。所述混合物回流 12 小时。当反应完成时,反应物用二氯甲烷萃取数次,并用无水硫酸镁处理以去除水分,然后过滤从中去除溶剂。

[0164] 通过重结晶提纯反应物,获得 10.7g 的化合物 A-103。合成的化合物 A-103 用高压液相层析-质谱仪(LC-Mass)鉴定具有 715.31 的 $[M+H]^+$ 分子量。

[0165] 合成例 3:化合物 B-103 的制备

[0166] [反应示意图 3]

[0167]



[0168] 将 9.5g 的中间体化合物 T-3 和 7.2g 的中间体化合物 C-4 于氮气气氛下在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 的圆底烧瓶中溶解于 100ml 的四氢呋喃中,其中加入

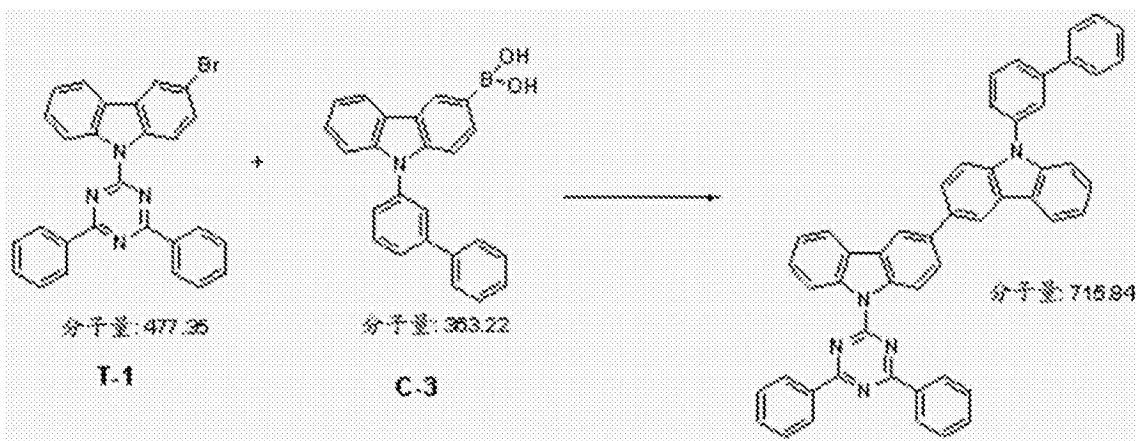
80ml 的 2M 碳酸钾水溶液。接着, 1. 2g 的四(三苯基膦)合钯加到所述混合物中。回流所得混合物 12 小时。当反应完成时, 反应物用二氯甲烷萃取数次, 并用无水硫酸镁处理以去除水分, 然后过滤从中去除溶剂。

[0169] 通过进行柱色谱法和重结晶提纯所得的反应物, 获得 8. 5g 的化合物 B-103。合成的化合物 B-103 用 LC-Mass 鉴定具有 654. 74 的 $[M+H]^+$ 分子量。

[0170] 合成例 4: 化合物 B-106 的制备

[0171] [反应示意图 4]

[0172]



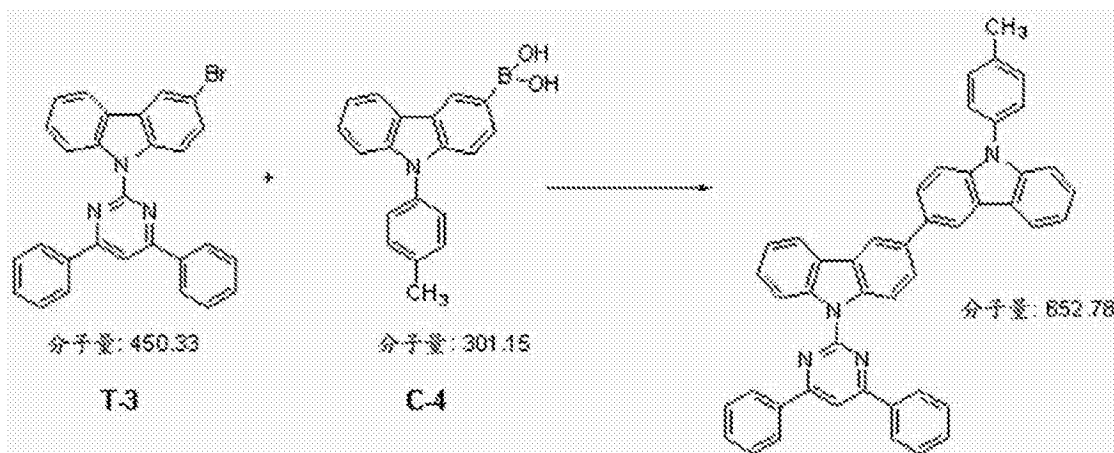
[0173] 将 9. 6g 的中间体化合物 T-1 和 8. 7g 的中间体化合物 C-3 于氮气气氛下在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 的圆底烧瓶中溶解于 100ml 的四氢呋喃和 80ml 的 2M 碳酸钾水溶液中。然后, 将 1. 2g 的四(三苯基膦)合钯加到所述混合物中。回流所得混合物 12 小时。当反应完成时, 反应物用二氯甲烷萃取数次, 并用无水硫酸镁处理以去除水分, 然后过滤从中去除溶剂。

[0174] 通过重结晶提纯反应物, 获得 10. 7g 的化合物 B-106。合成的化合物 B-106 用 LC-Mass 鉴定具有 717. 42 的 $[M+H]^+$ 分子量。

[0175] 合成例 5: 化合物 B-205 的制备

[0176] [反应示意图 5]

[0177]



[0178] 将 9. 0g 的中间体化合物 T-3 和 7. 2g 的中间体化合物 C-4 于氮气气氛下在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 的圆底烧瓶中溶解于 100ml 的四氢呋喃中, 其中加入

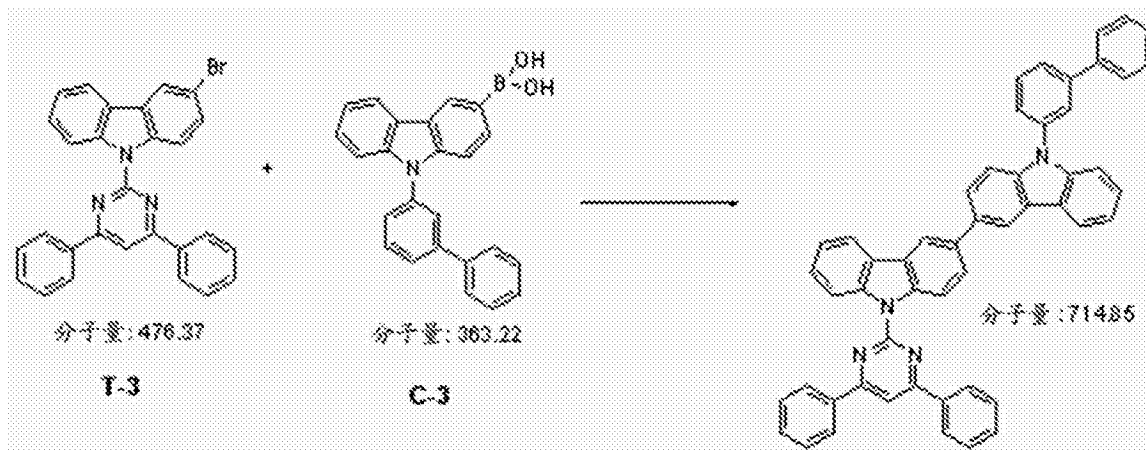
80ml 的 2M 碳酸钾水溶液。然后,将 1.2g 的四(三苯基膦)合钯加到所述混合物中。回流所得混合物 12 小时。当反应完成时,反应物用二氯甲烷萃取数次,并用无水硫酸镁处理以去除水分,然后过滤并从中去除溶剂。

[0179] 通过进行柱色谱法和重结晶提纯所得的反应物,获得 9.2g 的化合物 B-205。合成的化合物 B-205 用 LC-Mass 鉴定具有 654.74 的 $[M+H]^+$ 分子量。

[0180] 合成例 6: 化合物 B-211 的制备

[0181] [反应示意图 6]

[0182]



[0183] 将 9.5g 的中间体化合物 T-3 和 8.7g 的中间体化合物 C-3 于氮气气氛下在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 的圆底烧瓶中溶解于 100ml 的四氢呋喃中,其中加入 80ml 的 2M 碳酸钾水溶液。然后,将 1.2g 的四(三苯基膦)合钯加到所述混合物中,回流所得的混合物 12 小时。当反应完成时,反应物用二氯甲烷萃取数次,并用无水硫酸镁处理以去除水分,然后过滤从中去除溶剂。

[0184] 通过重结晶提纯所得的反应物,获得 12.1g 的化合物 B-211。合成的化合物 B-211 用 LC-Mass 鉴定具有 715.86 的 $[M+H]^+$ 分子量。

[0185] (有机发光二极管的制备)

[0186] 实施例 1: 以 1:1 混合化合物 A-101 和 B-103

[0187] 使用蒸馏水用超声波清洗涂布有 1500Å 厚的 ITO (氧化铟锡) 的玻璃基板。

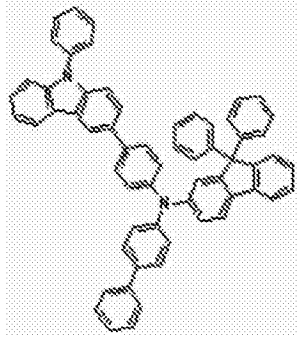
[0188] 接着,用溶剂例如异丙醇、丙酮、甲醇等超声波清洗所述基板。

[0189] 然后,将所述基板移动到等离子体清洁器中,并用氧等离子体清洗 5 分钟,然后移动到真空沉积器中。

[0190] 这种 ITO 透明电极用作阳极,并在其上真空沉积以下的 HTM 化合物以形成 1200Å 厚的空穴注入层 (HIL)。

[0191]

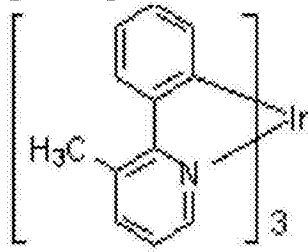
[HTM]



[0192] 在所述空穴传输层 (HTL) 上, 通过以 1:1 混合化合物 A-101 和化合物 B-103 而制备的混合物用作主体, 同时作为绿色磷光掺杂剂的以下 PhGD 化合物以 7wt% 的量以真空沉积掺杂到上面, 以形成 300Å 厚的发光层。

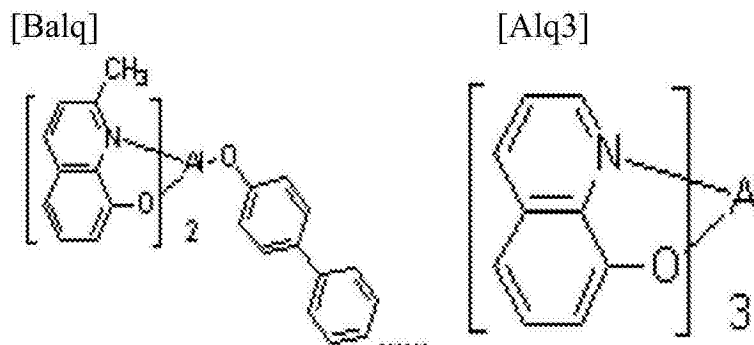
[0193]

[PhGD]



[0194] 在发光层上, 顺序地层压以下的 BA1q[双(2-甲基-8-羟基喹啉-N1,08)-(1,1'-联苯基-4-羟连(olato))铝]化合物和以下的 Alq₃[三(8-羟基喹啉)铝]化合物至 50Å 和 250Å 的厚度, 以形成电子传输层 (ETL)。在所述电子传输层 (ETL) 上, 顺序地真空沉积 5Å - 厚的 LiF 和 1000Å 厚的 Al, 以制造阴极。所述阴极用于制造有机发光二极管。

[0195]



[0196] 实施例 2: 以 1:1 混合化合物 A-101 和 B-205

[0197] 除了使用以 1:1 的比例混合的化合物 A-101 和 B-205 的混合物代替以 1:1 的比例混合的化合物 A-101 和 B-103 的混合物以外, 根据与实施例 1 相同的方法制造有机发光二极管。

[0198] 实施例 3: 以 1:1 混合化合物 A-101 和 B-106

[0199] 除了使用以 1:1 的比例混合的化合物 A-101 和 B-106 的混合物代替以 1:1 的比例

混合的化合物 A-101 和 B-103 的混合物以外,根据与实施例 1 相同的方法制造有机发光二极管。

[0200] 实施例 4:以 1:1 混合化合物 A-101 和 B-211

[0201] 除了使用以 1:1 的比例混合的化合物 A-101 和 B-211 的混合物代替以 1:1 的比例混合的化合物 A-101 和 B-103 的混合物以外,根据与实施例 1 相同的方法制造有机发光二极管。

[0202] 实施例 5:以 1:1 混合化合物 A-103 和 B-103

[0203] 除了使用以 1:1 的比例混合的化合物 A-103 和 B-211 的混合物代替以 1:1 的比例混合的化合物 A-101 和 B-103 的混合物以外,根据与实施例 1 相同的方法制造有机发光二极管。

[0204] 对比例 1:化合物 A-101

[0205] 除了使用化合物 A-101 代替以 1:1 的比例混合的化合物 A-101 和 B-103 的混合物以外,根据与实施例 1 相同的方法制造有机发光二极管。

[0206] 对比例 2: 化合物 B-103

[0207] 除了使用化合物 B-103 代替以 1:1 的比例混合的化合物 A-101 和 B-103 的混合物以外,根据与实施例 1 相同的方法制造有机发光二极管。

[0208] 对比例 3: 化合物 B-205

[0209] 除了使用化合物 B-205 代替以 1:1 的比例混合的化合物 A-101 和 B-103 的混合物以外,根据与实施例 1 相同的方法制造有机发光二极管。

[0210] 对比例 4: 化合物 B-106

[0211] 除了使用化合物 B-106 代替以 1:1 的比例混合的化合物 A-101 和 B-103 的混合物以外,根据与实施例 1 相同的方法制造有机发光二极管。

[0212] 对比例 5: 化合物 B-211

[0213] 除了使用化合物 B-211 代替以 1:1 的比例混合的化合物 A-101 和 B-103 的混合物以外,根据与实施例 1 相同的方法制造有机发光二极管。

[0214] 对比例 6: 化合物 A-103

[0215] 除了使用化合物 A-103 代替以 1:1 的比例混合的化合物 A-101 和 B-103 的混合物以外,根据与实施例 1 相同的方法制造有机发光二极管。

[0216] 有机发光二极管的性能评价

[0217] 测量根据实施例 1 至 5 与对比例 1 至 6 的每个有机发光二极管有关、取决于电压电流密度变化和亮度变化以及发光效率。测量方法具体如下。

[0218] (1) 取决于电压变化的电流密度变化

[0219] 在电压从 0V 增加至 10V 的同时,用电流电压测量计 (Keithley2400) 测量有机发光二极管在单元装置中的有关电流。用测量的电流除以面积以计算电流密度。

[0220] (2) 取决于电压变化的亮度变化

[0221] 在电压从 0V 增加至 10V 的同时,用亮度计 (Minolta Cs-1000A) 测量有机发光二极管的有关亮度。

[0222] (3) 发光效率

[0223] 在相同的电流密度 ($10\text{mA}/\text{cm}^2$) 使用上述 (1) 和 (2) 中获得的亮度和电流密度以

及电压计算发光效率 (cd/A)。

[0224] (4) 寿命特性的评价

[0225] 测量有机发光二极管从它们的初始亮度 3000cd/m^2 下降 3% 到 2910cd/m^2 的时间 (小时)。

[0226] 下表 1 显示了根据实施例 1 以及对比例 1 和 2 的有机发光二极管的评价结果。

[0227] (表 1)

[0228]

	Vd(V)	Cd/A	lm/W	Cd/m ²	CIE _x	CIE _y	寿命 (小时)
对比例 1	5.14	58.4	35.7	3000	0.335	0.624	20
对比例 2	5.11	62.4	38.4	3000	0.337	0.624	130
实施例 1	4.92	63.7	40.7	3000	0.334	0.626	151

[0229] 与根据对比例 1 和 2 的装置相比,根据实施例 1 的使用两种化合物的装置具有优异的效率 and 特性。

[0230] 下表 2 显示了根据实施例 2 和对比例 1 和 3 的装置的评价结果。

[0231] (表 2)

[0232]

	Vd(V)	Cd/A	lm/W	Cd/m ²	CIE _x	CIE _y	寿命 (小时)
对比例 1	5.14	58.4	35.7	3000	0.335	0.624	20
对比例 3	4.91	66.3	42.5	3000	0.339	0.623	36
实施例 2	4.84	65.0	42.2	3000	0.331	0.628	63

[0233] 根据实施例 2 的使用两种化合物的装置具有与对比例 1 和 3 的装置相等的效率,但是具有显著改善的寿命特性。

[0234] 下表 3 显示了根据实施例 3 以及对比例 1 和 4 的装置的评价结果。

[0235] (表 3)

[0236]

	Vd(V)	Cd/A	lm/W	Cd/m ²	CIE _x	CIE _y	寿命 (小时)
对比例 1	5.14	58.4	35.7	3000	0.335	0.624	20
对比例 4	5.32	64.9	38.4	3000	0.340	0.621	100
实施例 3	5.02	65.3	40.9	3000	0.341	0.621	123

[0237] 与对比例 1 和 4 的装置相比,根据实施例 3 的使用两种化合物的装置具有优异的装置效率和特性。

[0238] 下表 4 显示了根据实施例 4 以及对比例 1 和 5 的装置的评价结果。

[0239] (表 4)

[0240]

	Vd(V)	Cd/A	lm/W	Cd/m ²	CIE _x	CIE _y	寿命(小时)
对比例 1	5.14	58.4	35.7	3000	0.335	0.624	20
对比例 5	4.84	66.6	43.3	3000	0.340	0.621	78
实施例 4	4.85	65.7	42.7	3000	0.338	0.623	108

[0241] 与对比例 1 和 5 的装置相比,根据实施例 4 的使用两种化合物的装置具有相等的效率,但是具有大大改善的寿命特性。

[0242] 下表 5 显示了根据实施例 5 以及对比例 2 和 6 的装置的评价结果。

[0243] (表 5)

[0244]

	Vd(V)	Cd/A	lm/W	Cd/m ²	CIE _x	CIE _y	寿命(小时)
对比例 6	5.02	58.4	35.7	3000	0.335	0.624	36
对比例 2	5.11	62.4	38.4	3000	0.337	0.624	130
实施例 5	4.87	64.2	41.5	3000	0.333	0.627	194

[0245] 与对比例 2 和 6 的装置相比,根据实施例 5 的使用两种化合物的装置具有优异的效率 and 特性。

[0246] 图 6 提供了评价根据实施例 1 至 4 及对比例 1 至 5 的有机发光二极管的寿命特性的评价数据。

[0247] 图 7 显示了评价根据实施例 5 及对比例 6 的有机发光二极管的寿命特性的评价数据。

[0248] 如表 1 至 5 及图 6 和图 7 所示,根据本发明的示例性实施方式的使用两种化合物的有机发光二极管具有优异的特性,例如效率、寿命等。

[0249] (化合物的能级)

[0250] 测量化合物 A-101、A-103、B-205、B-211、B-103 和 B-106 的有关能级。

[0251] 使用 Gaussian03 程序包的 B3LYP/6-31G 组计算所述化合物的能级,并且结果提供于下表 6 中。

[0252] (表 6)

[0253]

材料	HOMO(eV)	LUMO(eV)	$\Delta E(T1)$	$\Delta E(S1)$
B-101	-5.16	-1.89	2.83	2.90
B-102	-5.14	-1.89	2.83	2.89

B-106	-5.15	-1.89	2.82	2.89
B-103	-5.12	-1.88	2.82	2.88
B-201	-5.05	-1.72	2.78	2.93
B-211	-5.03	-1.77	2.71	2.84
B-205	-5.00	-1.76	2.71	2.84
A-101	-4.97	-1.45	2.91	3.09
A-103	-4.97	-1.46	2.91	3.08

[0254] 所述化合物具有在约 -5.0 至 -5.1eV 范围内的 HOMO 能级,因而具有相似的空穴性质位于电子传输层 (ETL) 材料和空穴传输层 (HTL) 材料之间,并显示合适的能级。

[0255] 所述化合物具有取决于取代基的各种 LUMO 能级。包含嘧啶基的化合物和包含三嗪基的化合物具有比包含吡啶基的化合物大于 0.3eV 的较低 LUMO 能级。

[0256] 因此,包含嘧啶基和三嗪基的化合物分别具有非常优异的电性质。

[0257] (实施例 1 的化合物的混合比例)

[0258] 测量用在根据实施例 1 的有机发光二极管中的两种化合物的混合比例。通过液相色谱法(高效液相色谱法, HPLC) 确定混合比例。

[0259] 图 8 显示了化合物 A-101 的 100% 的液相色谱法结果。所述化合物 A-101 在约 19 分钟的保留时间具有峰值。

[0260] 图 9 显示了化合物 B-103 的 99.98% 的液相色谱法结果。所述化合物 B-103 在约 27 分钟的保留时间具有峰值。

[0261] 图 10 显示了基于用在有机发光二极管的发光层中材料的液相色谱法结果,在 19 和 27 分钟的峰区域具有 1:1 的比。

[0262] 尽管已结合目前认为可实施的示例性实施方式说明了本发明,但应理解的是,本发明不限于已公开的实施方式,相反,旨在覆盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和等效布置。因此,前述实施方式应理解为示例性的,而不应理解为以任何方式限制本发明。

[0263] < 附图标记说明 >

[0264] 100 :有机发光二极管 110 :阴极

[0265] 120 :阳极 105 :有机薄层

[0266] 130 :发光层 140 :空穴传输层 (HTL)

[0267] 150 :电子传输层 (ETL) 160 :电子注入层 (EIL)

[0268] 170 :空穴注入层 (HIL) 230 :发光层+电子传输层 (ETL)

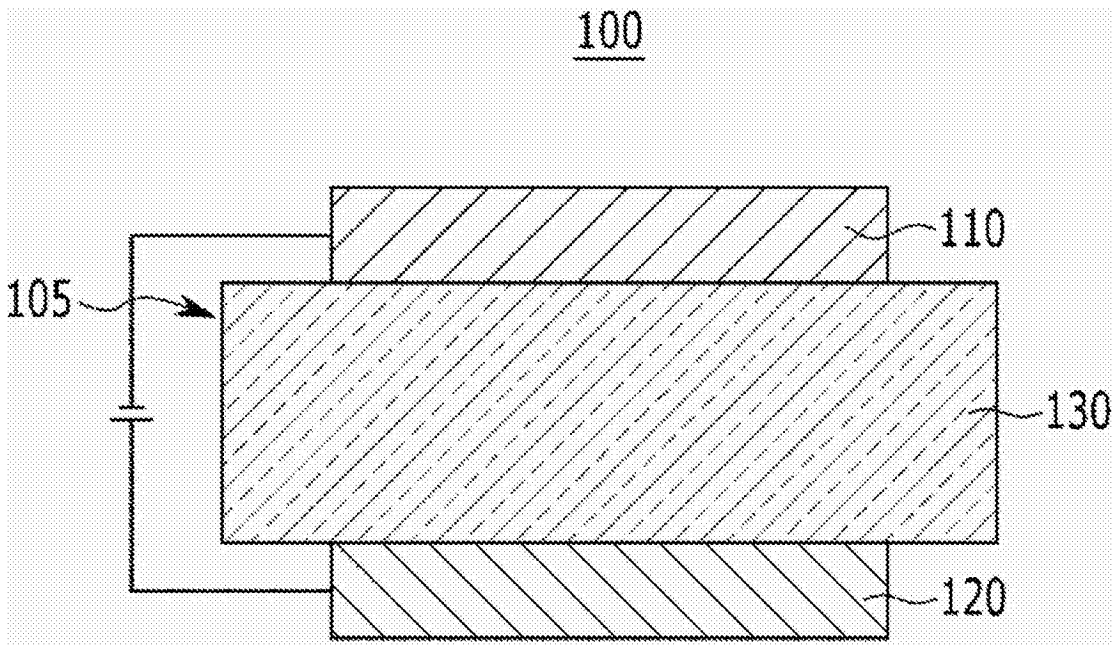


图 1

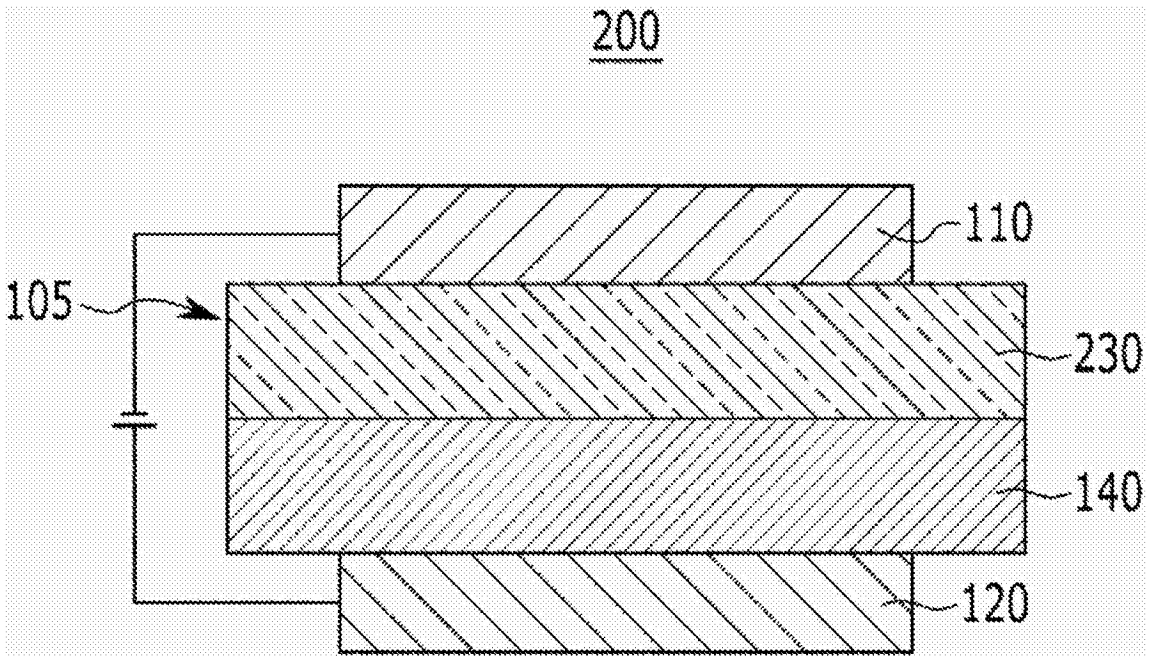


图 2

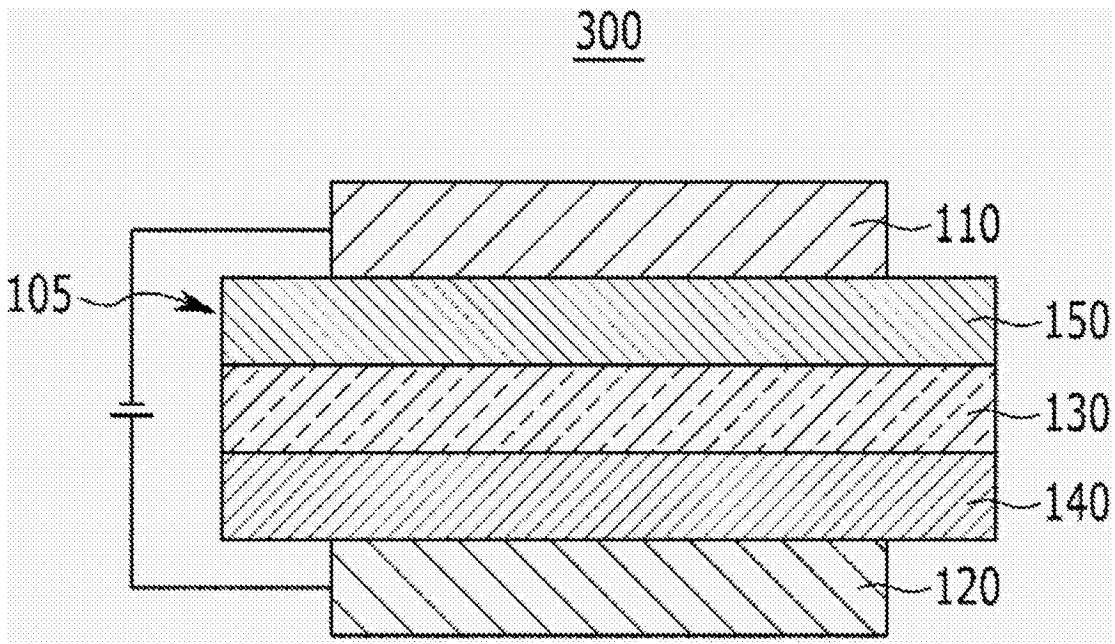


图 3

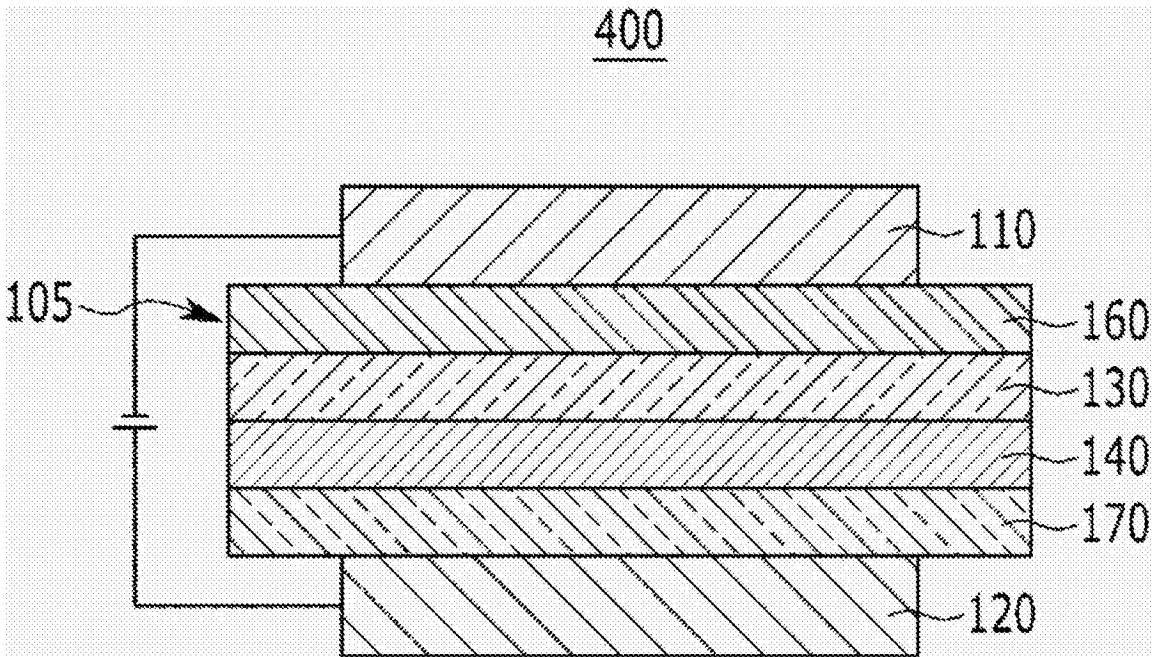


图 4

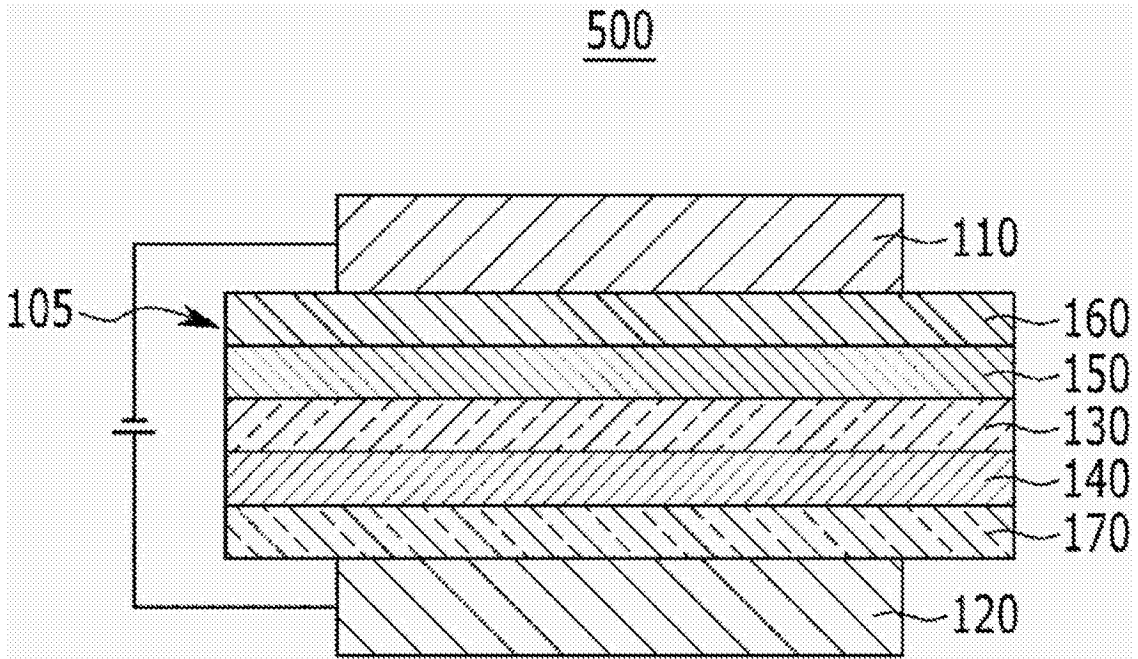


图 5

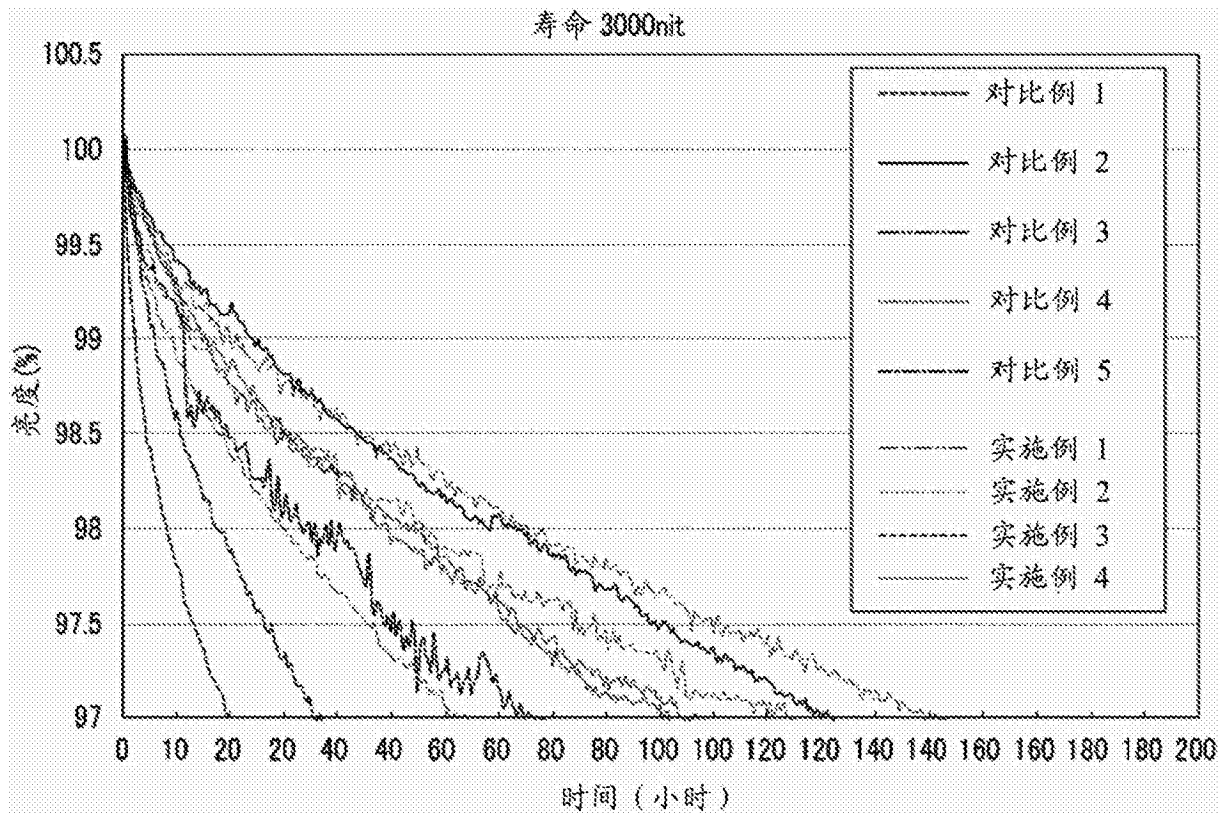


图 6

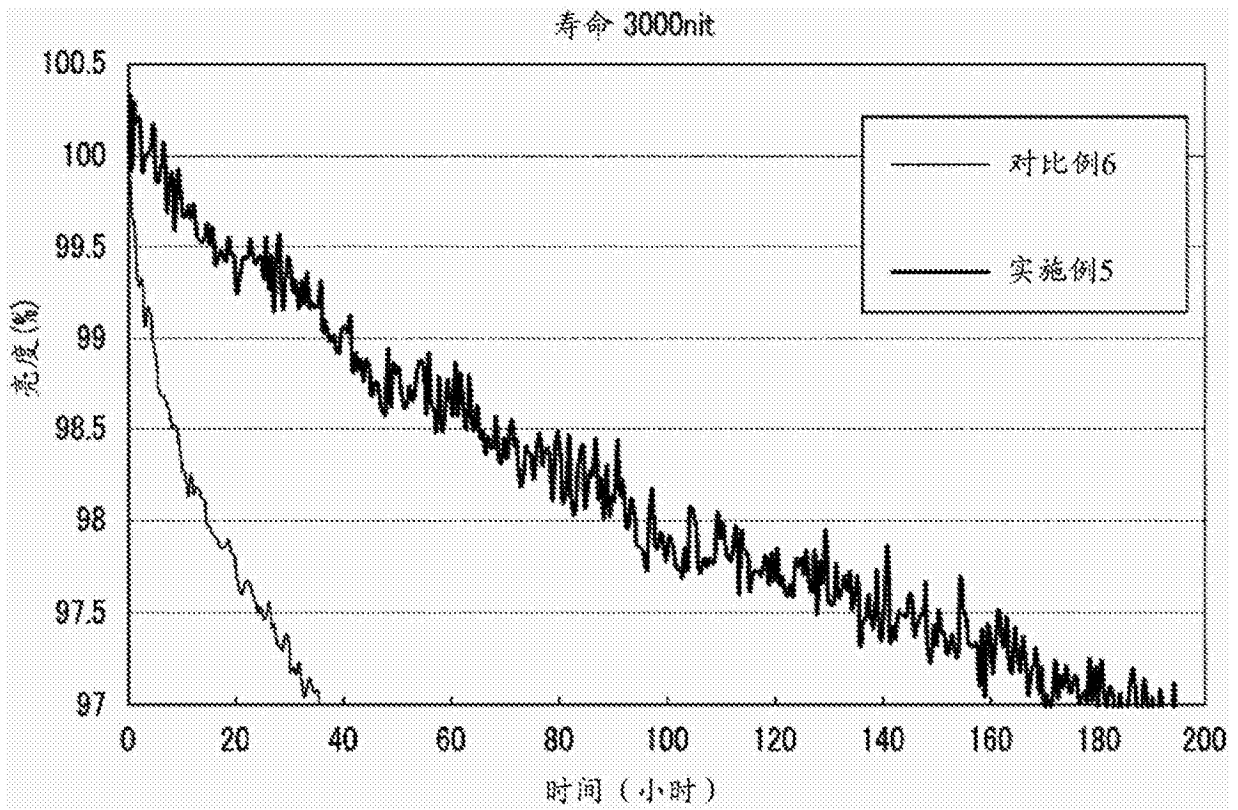


图 7

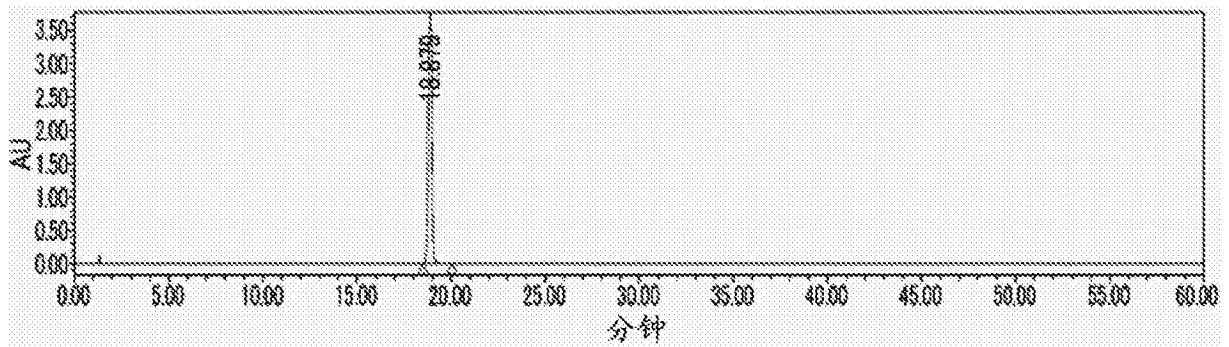


图 8

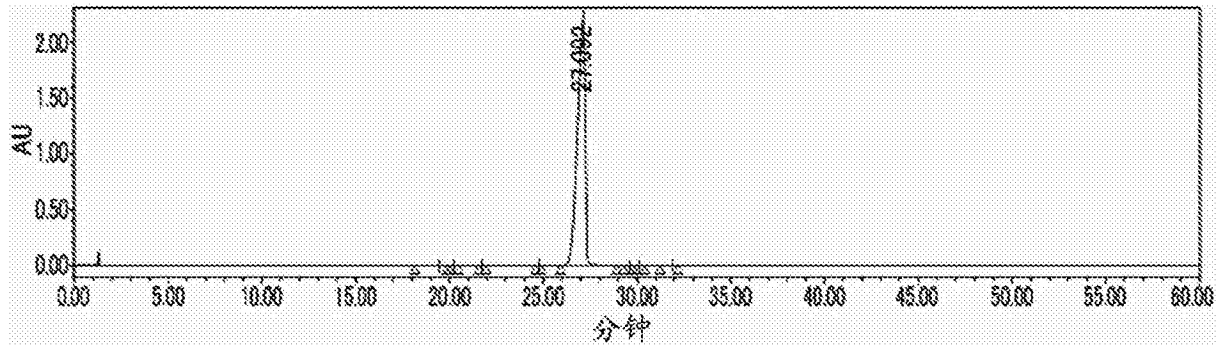


图 9

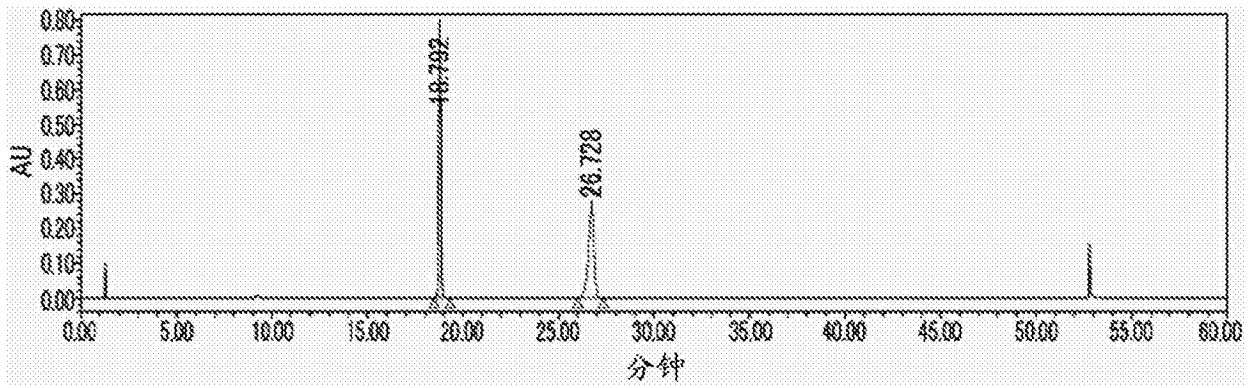


图 10

专利名称(译)	用于有机光电子装置的材料、包含它的有机发光二极管及包含该有机发光二极管的显示器		
公开(公告)号	CN103443240B	公开(公告)日	2016-03-02
申请号	CN201180069327.9	申请日	2011-09-29
[标]申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	第一毛织株式会社		
[标]发明人	柳银善 姜义洙 李南宪 蔡美荣		
发明人	柳银善 姜义洙 李南宪 蔡美荣		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C09B57/00 C09B57/008 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1014 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 H01L51/006 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0081 H01L51/0085 H01L51/5016 H01L2251/5384 H05B33/14 Y02E10/549 H01L51/5012		
审查员(译)	张慧慧		
优先权	1020110059835 2011-06-20 KR		
其他公开文献	CN103443240A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

公开了用于有机光电子装置的材料、包含其的有机发光二极管及包含所述有机发光二极管的显示器。所述用于有机光电子装置的材料包含至少一个由以下化学通式A-1表示的化合物和至少一个由以下化学通式B-1表示的化合物。

