



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105579550 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 11

(21) 申请号 201480050831. 8

(22) 申请日 2014. 06. 17

(30) 优先权数据

10-2013-0121569 2013. 10. 11 KR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 03. 15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/KR2014/005306 2014. 06. 17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/053459 KO 2015. 04. 16

(71) 申请人 三星 SDI 株式会社

地址 韩国京畿道龙仁市器兴区贡税路
150-20 号

(72) 发明人 朴宣河 姜基煜 姜义洙 金勳

吴在鎭 柳东圭 李相信 李韩壹

闵修炫 朴民志 柳银善

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 陶敏 臧建明

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

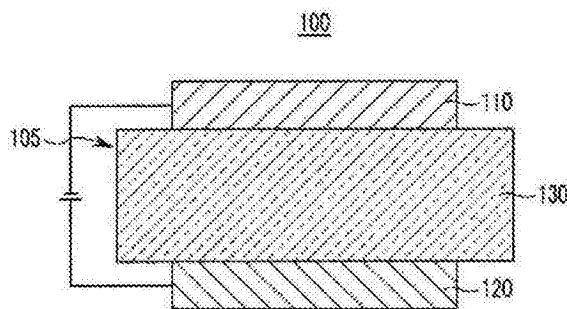
权利要求书5页 说明书37页 附图2页

(54) 发明名称

用于有机光电装置的有机合金、有机光电装置及显示装置

(57) 摘要

本发明涉及一种用于有机光电装置的有机合金 (organic alloy) 与包含所述有机合金的有机光电装置及显示装置, 所述有机合金为至少两类有机化合物的有机合金, 其中所述至少两类有机化合物包含第一有机化合物及第二有机化合物, 所述第一有机化合物与所述第二有机化合物的蒸镀温度之间的差异在小于或等于 10^{-3} 托下为小于或等于 20°C , 且所述有机合金的发光波长不同于所述第一有机化合物、所述第二有机化合物以及所述第一有机化合物与所述第二有机化合物的简单混合物的发光波长。



1. 一种用于有机光电装置的有机合金(organic alloy), 所述有机合金为至少两类有机化合物的有机合金,

所述至少两类有机化合物包含第一有机化合物及第二有机化合物,

所述第一有机化合物与所述第二有机化合物的蒸镀温度之间的差异在小于或等于 10^{-3} 托下为小于或等于 20°C , 以及

所述有机合金的发光波长不同于所述第一有机化合物、所述第二有机化合物以及所述第一有机化合物与所述第二有机化合物的简单混合物的发光波长。

2. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中所述第一有机化合物与所述第二有机化合物的蒸镀温度之间的差异在小于或等于 10^{-3} 托下为 0°C 至 10°C 。

3. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中与所述第一有机化合物与所述第二有机化合物的所述简单混合物的最大发光波长相比, 所述有机合金的最大发光波长偏移大于或等于20纳米。

4. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中与所述第一有机化合物、所述第二有机化合物以及所述第一有机化合物与所述第二有机化合物的所述简单混合物相比, 所述有机合金具有波长范围更长的颜色。

5. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中与所述第一有机化合物、所述第二有机化合物以及所述第一有机化合物与所述第二有机化合物的所述简单混合物相比, 所述有机合金具有不同的熔点(T_m)。

6. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中所述有机合金具有恒定的熔点(melting temperature, T_m)。

7. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中所述第一有机化合物及所述第二有机化合物在蒸镀温度下变为液体或蒸气。

8. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中所述有机合金是藉由在大于或等于其蒸镀温度下经由热处理使所述第一有机化合物及所述第二有机化合物液化或气化及经由冷却使其凝固而获得。

9. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中所述有机合金在室温下以固体(solide)或粉末(powder)形式存在。

10. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中以1:10至10:1的摩尔比率使用所述第一有机化合物及所述第二有机化合物。

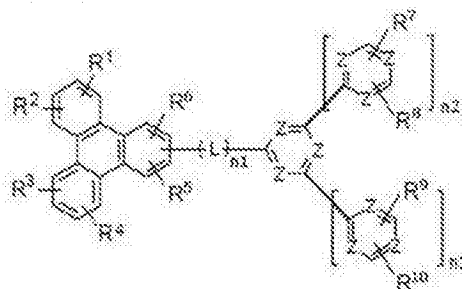
11. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中以1:1的摩尔比率使用所述第一有机化合物及所述第二有机化合物。

12. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中所述第一有机化合物具有电子特征, 且所述第二有机化合物具有空穴特征。

13. 根据权利要求1所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中所述第一有机化合物包括至少一种由以下化学式1表示的化合物, 且

所述第二有机化合物包括至少一种由以下化学式2表示的化合物:

[化学式 1]



其中在以上化学式1中，

Z独立地为N或CR^a，

至少一个Z为N，

R¹至R¹⁰及R^a独立地为氢、氘、经取代或未经取代的C1至C10烷基、经取代或未经取代的C6至C12芳基或其组合，

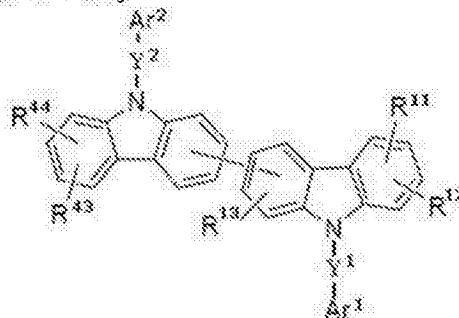
在化学式1中，取代联亚三苯基的6元环的总数小于或等于6，

L为经取代或未经取代的亚苯基、经取代或未经取代的联亚苯基或经取代或未经取代的联亚三苯基，

n1至n3独立地为0或1，以及

$n1+n2+n3 \geq 1$ ，

[化学式 2]



其中在以上化学式2中，

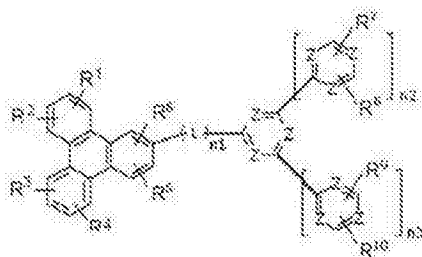
Y¹及Y²独立地为单键、经取代或未经取代的C6至C30亚芳基、经取代或未经取代的C2至C30杂环基或其组合，

Ar¹及Ar²独立地为经取代或未经取代的C6至C30芳基、经取代或未经取代的C2至C30杂环基或其组合，以及

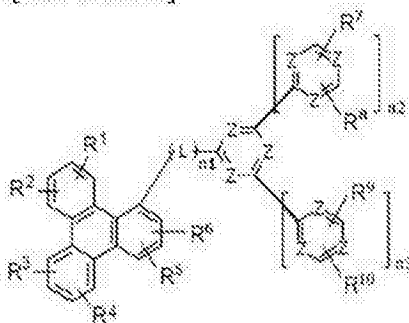
R¹¹至R¹³及R⁴³至R⁴⁴独立地为氢、氘、经取代或未经取代的C1至C20烷基、经取代或未经取代的C6至C50芳基、经取代或未经取代的C2至C50杂环基或其组合。

14. 根据权利要求13所述的用于有机光电装置的有机合金，其中所述第一有机化合物由以下化学式1-I或化学式1-II表示：

[化学式 1-I]



[化学式 1-II]



其中在以上化学式1-I或化学式1-II中，

Z独立地为N或CR^a，

至少一个Z为N，

R¹至R¹⁰及R^a独立地为氢、氘、经取代或未经取代的C1至C10烷基、经取代或未经取代的C6至C12芳基或其组合，

在以上化学式1-I及化学式1-II中，取代联亚三苯基的6元环的总数小于或等于6，

L为经取代或未经取代的亚苯基、经取代或未经取代的联亚苯基或经取代或未经取代的联亚三苯基，

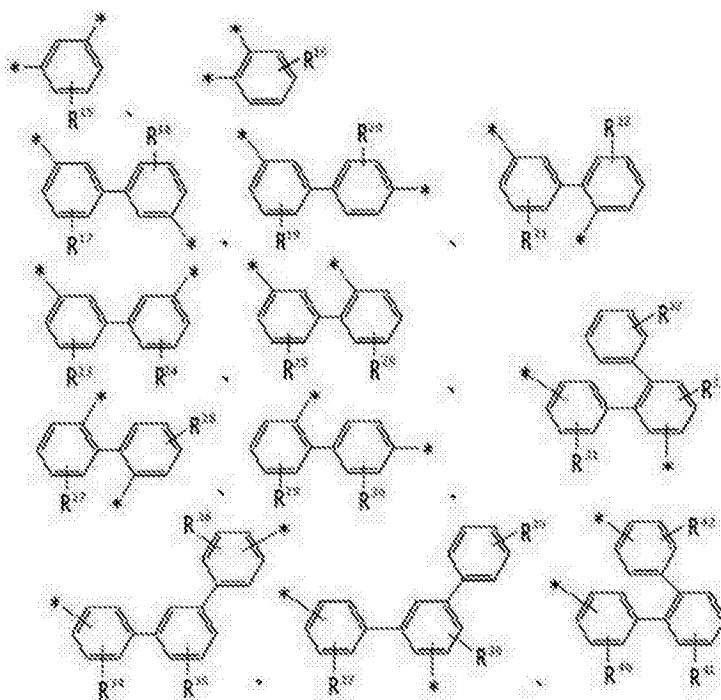
n1至n3独立地为0或1，以及

$n1+n2+n3 \geq 1$ 。

15. 根据权利要求13所述的用于有机光电装置的有机合金，其中以上化学式1的L为单键、具有扭接(kink)结构的经取代或未经取代的亚苯基、具有扭接结构的经取代或未经取代的联亚苯基或具有扭接结构的经取代或未经取代的联亚三苯基。

16. 根据权利要求13所述的用于有机光电装置的有机合金，其中以上化学式1的L为单键或由以下族群1中所列的经取代或未经取代的基团中选出：

[族群1]



其中在族群1中,

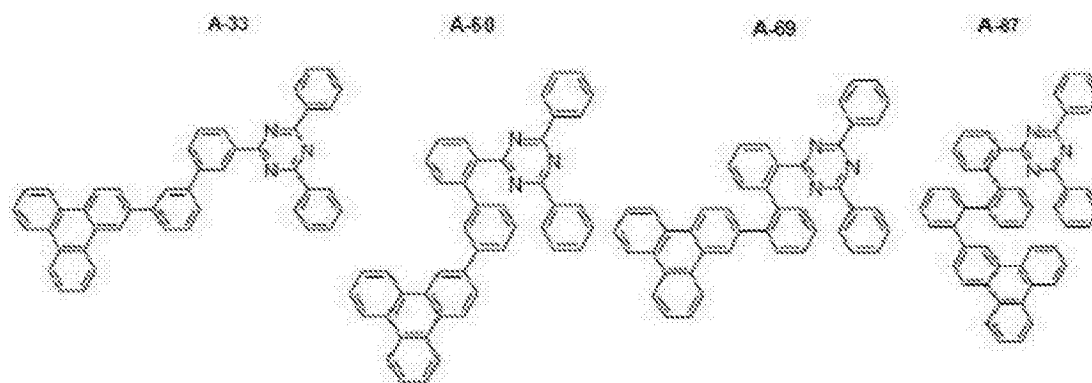
R^{15} 至 R^{42} 独立地为氢、氘、经取代或未经取代的C1至C10烷基、经取代或未经取代的C3至C30环烷基、经取代或未经取代的C2至C30杂环烷基、经取代或未经取代的C6至C30芳基、经取代或未经取代的C2至C30杂环基、经取代或未经取代的胺基、经取代或未经取代的C6至C30芳基胺基、经取代或未经取代的C6至C30杂环胺基、经取代或未经取代的C1至C30烷氧基、卤素、含卤素基团、氰基、羟基、氨基、硝基、羧基、二茂铁基或其组合。

17. 根据权利要求13所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中以上化学式2的 Ar^1 及 Ar^2 独立地为经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的联苯基、经取代或未经取代的联三苯基、经取代或未经取代的萘基、经取代或未经取代的蒽基、经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的苯并咪唑基、经取代或未经取代的苯并噁吩基、经取代或未经取代的茚基、经取代或未经取代的吡啶基、经取代或未经取代的嘧啶基、经取代或未经取代的吡嗪基、经取代或未经取代的三嗪基、经取代或未经取代的联亚三苯基、经取代或未经取代的二苯并咪唑基、经取代或未经取代的二苯并噁吩基或其组合。

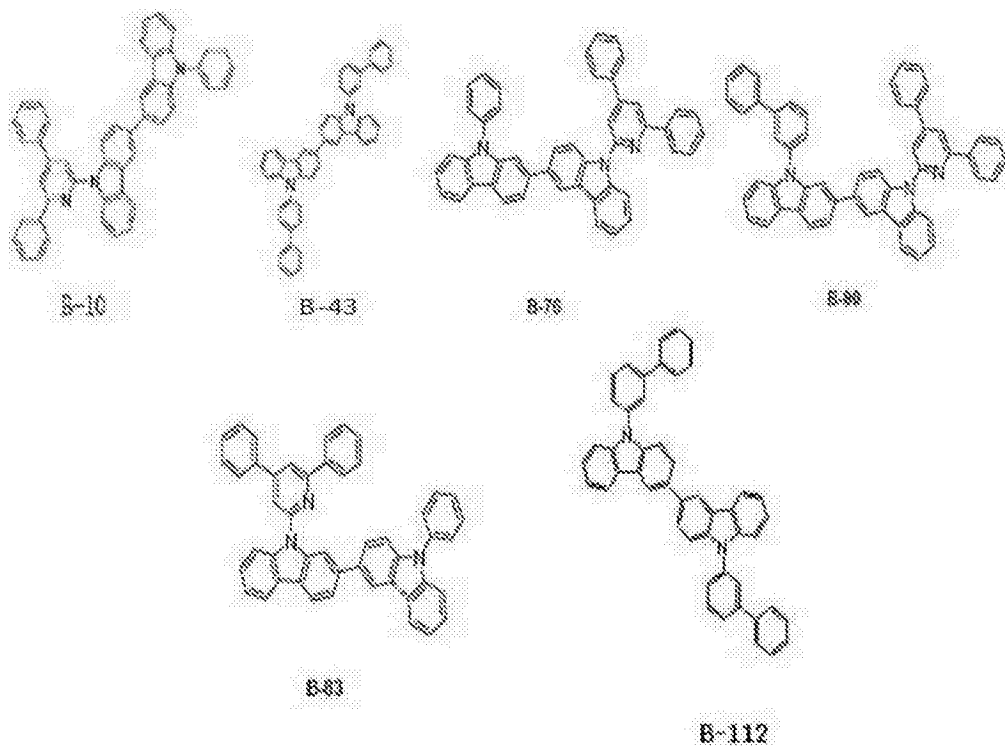
18. 根据权利要求13所述的用于有机光电装置的有机合金, 其中所述第一有机化合物为以下族群A中所列的化合物中的至少一个, 且

所述第二有机化合物为以下族群B中所列的化合物中的至少一个:

[族群A]



[族群B]



19. 一种有机光电装置, 包括
彼此面对的阳极及阴极,
至少一个插入所述阳极与所述阴极之间的有机层,
其中所述有机层包括根据权利要求1至18中任一项所述的用于有机光电装置的有机合
金。
20. 一种显示装置, 包括根据权利要求19所述的有机光电装置。

用于有机光电装置的有机合金、有机光电装置及显示装置

技术领域

[0001] 揭示一种用于有机光电装置的有机合金、一种有机光电装置以及一种显示装置。

背景技术

[0002] 有机光电装置(organic optoelectric diode)为将电能转化成光能亦可将光能转化成电能的装置。

[0003] 有机光电装置可根据其驱动原理进行如下分类。一种为将藉由光能产生的激子(exciton)分成电子及空穴且使电子及空穴分别转移至不同电极且产生电能的光电式装置,且另一种为藉由为电极提供电压或电流由电能产生光能的发光装置。

[0004] 有机光电装置的实例包含有机光电式装置、有机发光二极管、有机太阳能电池以及有机光导鼓(organic photo conductor drum)及其类似装置。

[0005] 其中,由于对平板显示器装置(flat panel display device)的需求增加,有机发光二极管(organic light emitting diode,OLED)近来已引起注意。有机发光二极管藉由将电流施加至有机发光材料使电能转化成光,且具有将有机层插入阳极(anode)与阴极(cathode)之间的结构。此处,有机层可包含发射层及视情况存在的辅助层,且辅助层可包含至少一个由例如空穴注入层、空穴传递层、电子阻挡层、电子传递层、电子注入层以及空穴阻挡层中选出的层以改良有机发光二极管的效率及稳定性。

[0006] 有机发光二极管的效能可受有机层的特征影响,且其中,主要可受有机层的有机材料影响。

[0007] 特定言之,需要研发能够增加空穴及电子迁移率且同时增加电化学稳定性的有机材料使得有机发光二极管可用于大型平板显示器。

发明内容

[0008] 技术问题

[0009] 一个实施例提供一种可适用于有机光电装置的有机合金。

[0010] 另一实施例提供包含有机合金的有机光电装置。

[0011] 又一实施例提供包含有机光电装置的显示装置。

[0012] 技术方案

[0013] 根据一个实施例,提供一种用于有机光电装置的有机合金(organic alloy),其为至少两类有机化合物的有机合金,所述至少两类有机化合物包含第一有机化合物及第二有机化合物,所述第一有机化合物与所述第二有机化合物的蒸镀温度之间的差异在小于或等于约 10^{-3} 托下小于或等于约 20°C ,且所述有机合金的发光波长不同于所述第一有机化合物、所述第二有机化合物以及所述第一有机化合物与所述第二有机化合物的简单混合物的发光波长。

[0014] 根据另一个实施例,提供一种有机光电装置,包含彼此面对的阳极及阴极、至少一个插入所述阳极与所述阴极之间的有机层,其中所述有机层包含有机合金。

[0015] 根据又一实施例,提供一种包含有机光电装置的显示装置。

[0016] 技术效果

[0017] 本发明可提供一种具有与已知单一有机化合物及其简单混合物不同的特征的有机合金,且藉由将有机合金涂覆于有机光电装置实现具有高效率及长寿命的有机光电装置。

附图说明

[0018] 图1及图2为展示根据本发明的各实施例的有机发光二极管的横截面图,

[0019] 图3为展示根据实例1的有机合金及根据比较实例1至比较实例3的有机材料视波长而定的发光特征的图,

[0020] 图4为展示根据实例2的有机合金及根据比较实例1、比较实例4及比较实例5的有机材料视波长而定的发光特征的图。

具体实施方式

[0021] 在下文中,详细描述本发明的实施例。然而,这些实施例为例示性的,且本揭示内容不限于这些实施例。

[0022] 如本文所用,当未另外提供定义时,术语“经取代”指经氬、卤素、羟基、氨基、经取代或未经取代的C1至C30胺基、硝基、经取代或未经取代的C1至C40硅烷基、C1至C30烷基、C1至C10烷基硅烷基、C3至C30环烷基、C2至C30杂环烷基、C6至C30芳基、C2至C30杂环基、C1至C20烷氧基、氟基、C1至C10三氟烷基或氰基取代,替代取代基或化合物的至少一个氢,其中三氟烷基诸如三氟甲基及其类似基团。

[0023] 另外,经取代的卤素、羟基、氨基、经取代或未经取代的C1至C20胺基、硝基、经取代或未经取代的C3至C40硅烷基、C1至C30烷基、C1至C10烷基硅烷基、C3至C30环烷基、C2至C30杂环烷基、C6至C30芳基、C2至C30杂环基、C1至C20烷氧基、氟基、C1至C10三氟烷基或氰基中的两个相邻取代基可彼此耦合形成环,其中三氟烷基诸如三氟甲基及其类似基团。举例而言,经取代的C6至C30芳基可与另一相邻的经取代的C6至C30芳基耦合形成经取代或未经取代的萘环。

[0024] 在本说明书中,当未另外提供特定定义时,术语“杂”指一种化合物或取代基中包含1至3个由N、O、S、P以及Si中选出的杂原子且其余为碳。

[0025] 在本说明书中,当未另外提供定义时,术语“烷基(alkyl)”可指脂族烃基。烷基可指无任何双键或三键的“饱和烷基(saturated alkyl)”。

[0026] 烷基可为C1至C30烷基。更特定言之,烷基可为C1至C20烷基或C1至C10烷基。举例而言,C1至C4烷基在烷基链中包含1至4个碳,且可由甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、第二丁基以及第三丁基中选出。

[0027] 烷基的特定实例可为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、第三丁基、戊基、己基、环丙基、环丁基、环戊基、环己基及其类似基团。

[0028] 在本说明书中,术语“芳基(aryl)”指包含具有形成共轭(conjugation)的p轨道的环的所有元素的取代基,且可为单环或稠环多环(亦即共享相邻碳原子对的环)官能基。

[0029] 如本文所用,术语“杂芳基(heteroaryl)”可指在芳基中包含1至3个由N、O、S、P以

及Si中选出的杂原子且其余为碳的芳基。杂芳基可为稠环,其中各环可包含1至3个杂原子。

[0030] 更特定言之,经取代或未经取代的C6至C30芳基和/或经取代或未经取代的C2至C30杂环基可为经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的萘基、经取代或未经取代的蒽基、经取代或未经取代的菲基、经取代或未经取代的稠四苯基、经取代或未经取代的茈萘基、经取代或未经取代的联苯基、经取代或未经取代的对联三苯基、经取代或未经取代间联三苯基、经取代或未经取代的蒽基、经取代或未经取代的联亚三苯基、经取代或未经取代的茈萘基、经取代或未经取代的茚基、经取代或未经取代的呋喃基、经取代或未经取代的噻吩基、经取代或未经取代的吡咯基、经取代或未经取代的吡啶基、经取代或未经取代的咪唑基、经取代或未经取代的三唑基、经取代或未经取代的恶唑基、经取代或未经取代的噻唑基、经取代或未经取代的恶二唑基、经取代或未经取代的噻二唑基、经取代或未经取代的吡啶基、经取代或未经取代的嘧啶基、经取代或未经取代的吡嗪基、经取代或未经取代的三嗪基、经取代或未经取代的苯并呋喃基、经取代或未经取代的苯并噻吩基、经取代或未经取代的苯并咪唑基、经取代或未经取代的吡啶基、经取代或未经取代的喹啉基、经取代或未经取代的异喹啉基、经取代或未经取代的喹唑啉基、经取代或未经取代的喹喏啉基、经取代或未经取代的萘啶基、经取代或未经取代的苯并恶嗪基、经取代或未经取代的苯并噻嗪基、经取代或未经取代的吡啶基、经取代或未经取代的啡嗪基、经取代或未经取代的啡噻嗪基、经取代或未经取代的啡恶嗪基、经取代或未经取代的茈萘基、经取代或未经取代的二苯并呋喃基、经取代或未经取代的二苯并噻吩基、经取代或未经取代的呋喃基、其组合、或组合的稠合基团,但不限于此。

[0031] 在说明书中,空穴特征指施加电场(electric field)时能够推电子以形成空穴的特征,且由于根据HOMO能阶的导电特征,空穴特征指在阳极形成的空穴易于注入发射层中而在发射层中传递的特征。

[0032] 另外,电子特征指施加电场时能够拉电子的特征,且由于根据LUMO能阶的导电特征,电子特征指在阴极形成的电子易于注入发射层中且在发射层中传递的特征。

[0033] 在下文中,描述根据一个实施例的用于有机光电装置的有机合金(organic alloy)。

[0034] 有机合金(organic alloy)为藉由预处理大于两种单一有机化合物获得的材料,且由于预处理(pre-treatment)故可提供单一有机化合物间的化学相互作用(chemical interaction)。预处理可为热处理,诸如加热及升华(sublimation),之后冷却,但不限于此。

[0035] 当大于两种单一有机化合物包含第一及第二有机化合物时,第一及第二有机化合物可具有相同或预定范围内的蒸镀温度(evaporation temperature)。此处,蒸镀温度指在小于或等于约 10^{-3} 托的高真空下第一及第二有机化合物可以预定速率沉积于基板上时所处的温度,例如,第一及第二有机化合物在小于或等于约 10^{-3} 托的高真空下以约0.5埃/秒至约2埃/秒的速率热蒸镀(thermal evaporation)成约300纳米至约800纳米厚时的平均温度。

[0036] 举例而言,第一有机化合物与第二有机化合物的蒸镀温度之间的差异在小于或等于约 10^{-3} 托下可小于或等于约20℃。在所述范围内,第一有机化合物与第二有机化合物的蒸镀温度之间的差异可为约0℃至10℃且特定言之约为0℃至约5℃。

[0037] 有机合金(organic alloy)具有如上所述大于两种单一有机化合物间的化学相互

作用,且因此具有与单一有机化合物及大于两种单一有机化合物的简单混合物(mixture)不同的固有特征,其中所述大于两种单一有机化合物的简单混合物不具有单一有机化合物间的化学相互作用。此处,简单混合物藉由在无任何预处理的情况下以物理方式混合单一有机化合物获得。换言之,当大于两种单一有机化合物包含第一及第二有机化合物时,第一及第二有机化合物的有机合金可具有与第一有机化合物、第二有机化合物及其简单混合物不同的固有特征,而第一及第二有机化合物的单一混合物展示第一有机化合物、第二有机化合物或其组合的特征。

[0038] 举例而言,有机合金的发光波长可能不同于第一有机化合物、第二有机化合物以及其简单混合物的发光波长。

[0039] 有机合金可释放新能量且由于两种有机化合物的分子间供体-授体系统(inter-molecular donor-acceptor system)而藉由第一及第二有机化合物的高HOMO能阶与低LUMO能阶之间的新能带隙(energy bandgap)发光。举例而言,有机合金的能带隙可为第一有机化合物的LUMO能阶与第二有机化合物的HOMO能阶之间或第二有机化合物的LUMO能阶与第一有机化合物的HOMO能阶之间的能量差。另一方面,第一及第二有机化合物的简单混合物可具有第一有机化合物的LUMO能量与HOMO能量之间的能带隙或第二有机化合物的LUMO能量与HOMO能量之间的带隙。此处,有机合金可具有相比于第一有机化合物、第二有机化合物以及其简单混合物较小或较大的带隙。因此,有机合金的发光波长可能不同于第一有机化合物、第二有机化合物以及其简单混合物的发光波长。

[0040] 与第一及第二有机化合物的简单混合物的最大发光波长相比,有机合金的最大发光波长($\lambda_{\max}$)可偏移大于或等于约20纳米,例如,向长波长区域偏移大于或等于约20纳米。

[0041] 另外,有机合金可具有与第一有机化合物、第二有机化合物以及其简单混合物不同的颜色(color)。

[0042] 此外,有机合金可具有与第一有机化合物、第二有机化合物以及其简单混合物的玻璃转化温度(T_g)不同的玻璃转化温度(T_g)。另外,有机合金可具有与第一有机化合物、第二有机化合物以及其简单混合物不同的结晶温度(T_c)。另外,有机合金可具有与第一有机化合物、第二有机化合物以及其简单混合物不同的熔点(T_m)。因为玻璃转化温度(T_g)、结晶温度(T_c)以及熔点(T_m)展示分子的固有热力学特征,所以具有不同玻璃转化温度(T_g)、不同结晶温度(T_c)以及不同熔点(T_m)的化合物可为不同化合物。

[0043] 有机合金可具有固有热力学特征,诸如玻璃转化温度(T_g)、结晶温度(T_c)以及熔点(T_m),其可为在误差范围内实质上恒定的。误差范围可视量测条件而改变,例如可在约 $\pm 5^\circ\text{C}$ 内,且特定言之在约 $\pm 2^\circ\text{C}$ 内。这些热力学特征可能不同于无固有热力学特征的第一及第二有机化合物的简单混合物的热力学特征。

[0044] 有机合金可以多种方法进行预处理,例如以在大于或等于蒸镀温度下对第一及第二有机化合物进行热处理,及液化或气化第一及第二有机化合物以及接着冷却并凝固经热处理的化合物的方法。在蒸镀温度下第一及第二有机化合物可为熔融液体或气化蒸气,且预处理的有机合金可为固体(mass),如块状物(solid)或粉末(powder)。另外,以固体块形式获得的有机合金可另外用掺合器及其类似物以物理方式研磨。

[0045] 有机合金为经由前述预处理获得的所得材料,且可使用一个来源提供以形成薄膜。因此,当分别使用各别来源(source)提供大于两种有机化合物时,在无需控制过程的

情况下沉积过程可变得简单。

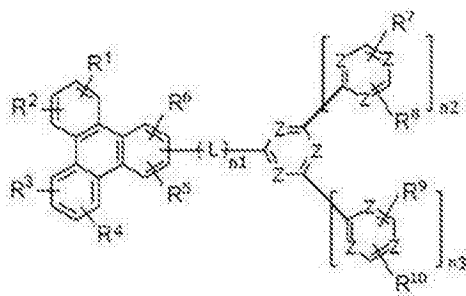
[0046] 另外,有机合金为经由前述预处理获得的所得材料,且因此与使用大于两种各别来源提供的大于两种单一有机化合物或使用一个单一来源提供的其简单混合物相比可保证沉积均一性及一致性。因此,当经由连续过程形成多个薄膜时,可使用有机合金连续产生包含实质上相等比率的组分的薄膜,且因此增加薄膜的再现性及可靠性。

[0047] 第一及第二有机化合物可包含用于预处理的蒸镀温度处于预定温度而无特定限制的任何材料,例如具有电子特征的化合物及具有空穴特征的化合物,以改良电子及空穴的迁移率。举例而言,第一有机化合物可为具有相对强的电子特征的化合物,且第二有机化合物可为具有相对强的空穴特征的化合物,且因此,具有相对强的电子特征的第一有机化合物与具有相对强的空穴特征的第二有机化合物的有机合金可具有双极(bipolar)特征。

[0048] 第一有机化合物为具有相对强的电子特征的化合物,例如由以下化学式1表示的化合物。

[0049] [化学式1]

[0050]



[0051] 在以上化学式1中,

[0052] Z独立地为N或CR^a,

[0053] 至少一个Z为N,

[0054] R¹至R¹⁰及R^a独立地为氢、氘、经取代或未经取代的C1至C10烷基、经取代或未经取代的C6至C12芳基或其组合,

[0055] 在以上化学式1中,取代联亚三苯基的6元环的总数小于或等于6,

[0056] L为经取代或未经取代的亚苯基、经取代或未经取代的联亚苯基或经取代或未经取代的联亚三苯基,

[0057] n₁至n₃独立地为0或1,且n₁+n₂+n₃ ≥ 1。

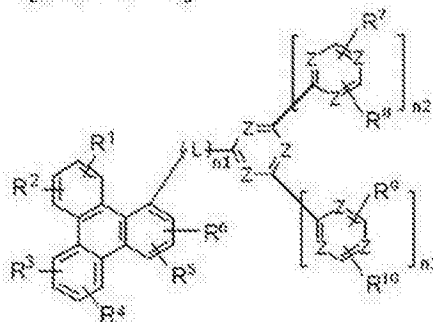
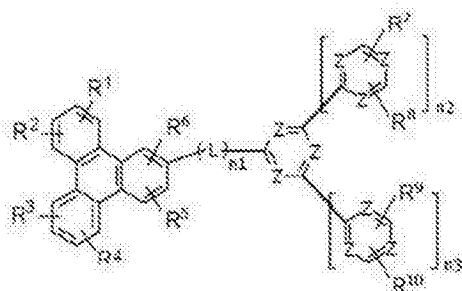
[0058] 此处,取代联亚三苯基的6元环指直接或间接连接至联亚三苯基的所有6元环,且包含含有碳原子、氮原子或其组合的6元环。

[0059] 视联亚三苯基的键结位置而定,第一有机化合物可由例如以下化学式1-I或化学式1-II表示。

[化学式 1-I]

[化学式 1-II]

[0060]



[0061] 在以上化学式1-I或化学式1-II中,Z、R¹至R¹⁰、L以及n1至n3与上文所述相同。

[0062] 第一有机化合物包含联亚三苯基及至少一个含氮杂环基。

[0063] 第一有机化合物包含至少一个含氮环,且由此可具有当对其施加电场时易拉电子的结构,且因此降低包含第一有机化合物的有机光电装置的驱动电压。

[0064] 另外,第一有机化合物藉由包含易拉空穴的联亚三苯结构与易拉电子的含氮环部分而具有双极(bipolar)结构,且可适当地平衡空穴及电子的流动,且因此,改良涂覆其的有机光电装置的效率。

[0065] 由以上化学式1表示的第一有机化合物具有至少一个扭接结构(kink)作为亚芳基和/或杂环基的中心。

[0066] 扭接结构为亚芳基和/或杂环基的连接部分不为直链结构的结构。举例而言,关于亚苯基、邻亚苯基(o-phenylene)以及间亚苯基(m-phenylene)具有扭接结构,其中连接部分不形成直链结构,而因为对亚苯基的连接部分形成直链结构,所以对亚苯基(p-phenylene)并无扭接结构。

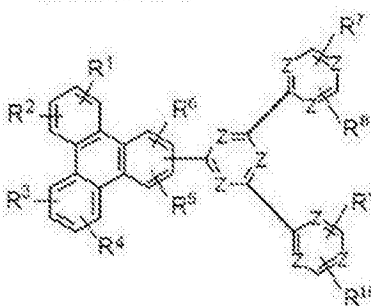
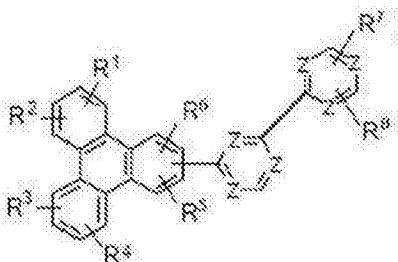
[0067] 在以上化学式1中,可形成扭接结构作为连接基团(L)和/或亚芳基/杂环基的中心。

[0068] 举例而言,当以上化学式1中的n1为0,亦即无连接基团(L)时,可形成扭接结构作为亚芳基/杂环基的中心,且例如,化合物可由以下化学式1a或化学式1b表示。

[化学式 1a]

[化学式 1b]

[0069]

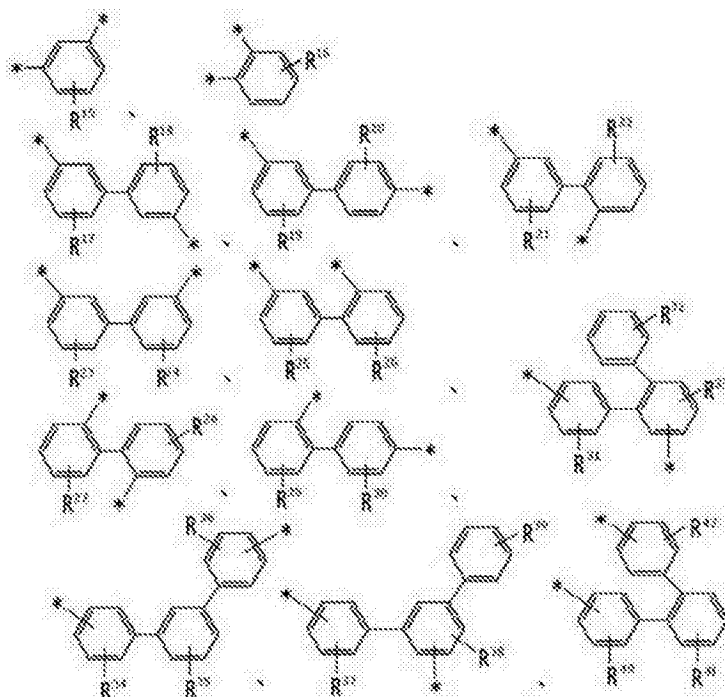


[0070] 在以上化学式1a或化学式1b中,Z、R¹至R¹⁰以及L与上文所述相同。

[0071] 举例而言,当以上化学式1中的n1为1时,形成扭接结构作为连接基团(L)的中心,且例如,L可为具有扭接结构的经取代或未经取代的亚苯基、具有扭接结构的经取代或未经取代的联亚苯基或具有扭接结构的经取代或未经取代的联亚三苯基。L可由例如以下族群1中所列的经取代或未经取代的基团中选出。

[0072] [族群1]

[0073]



[0074] 在族群1中，

[0075] R¹⁵至R⁴²独立地为氢、氘、经取代或未经取代的C1至C10烷基、经取代或未经取代的C3至C30环烷基、经取代或未经取代的C2至C30杂环烷基、经取代或未经取代的C6至C30芳基、经取代或未经取代的C2至C30杂环基、经取代或未经取代的胺基、经取代或未经取代的C6至C30芳基胺基、经取代或未经取代的C6至C30杂芳基胺基、经取代或未经取代的C1至C30烷氧基、卤素、含卤素基团、氰基、羟基、氨基、硝基、羧基、二茂铁基或其组合。

[0076] 第一有机化合物可具有至少两个扭接结构且例如两个至四个扭接结构。

[0077] 第一有机化合物可因以上扭接结构而适当地使电荷限于局部(localization)且控制共轭系统流动,且因此改良涂覆组合物的有机光电装置的寿命。

[0078] 另外,在化学式1中,将R¹至R⁶的数目,亦即取代联亚三苯基的6元环的总数限制于小于或等于6,且由此沉积过程中藉由高温实现的化合物的热分解可减少。

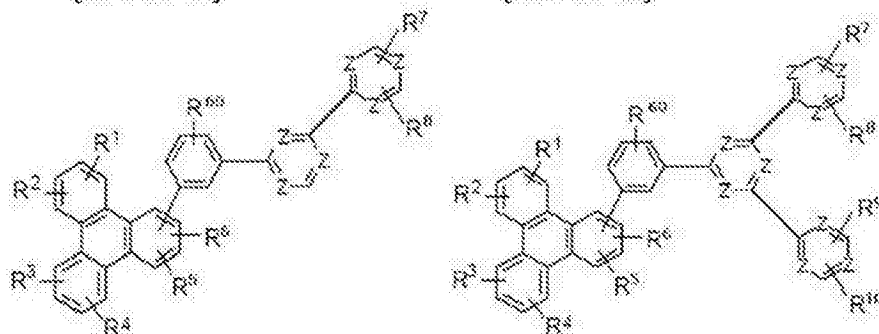
[0079] 另外,第一有机化合物视结构而定可有效预防堆栈(stack),且降低过程稳定性并同时降低沉积温度。当化合物包含以上化学式1的连接基团(L)时,可进一步增加此堆栈预防作用。

[0080] 第一有机化合物可由例如以下化学式1c至化学式1t中的一个表示。

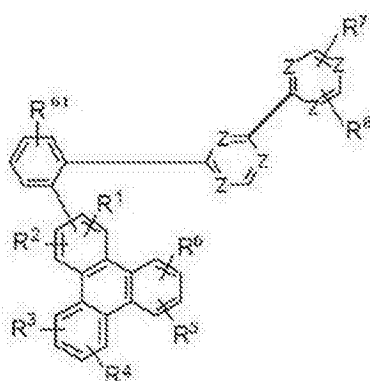
[化学式 1c]

[化学式 1d]

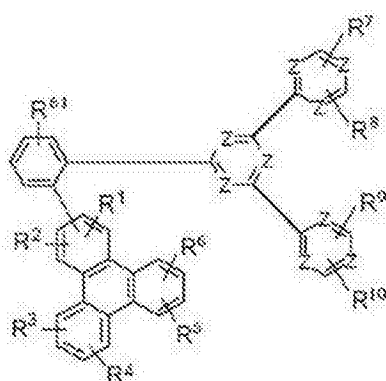
[0081]



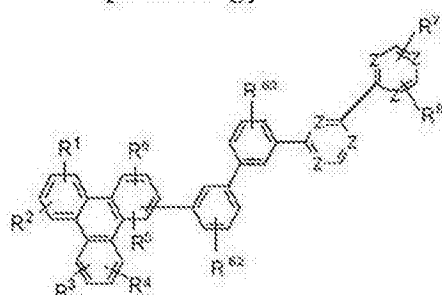
[化学式 1e]



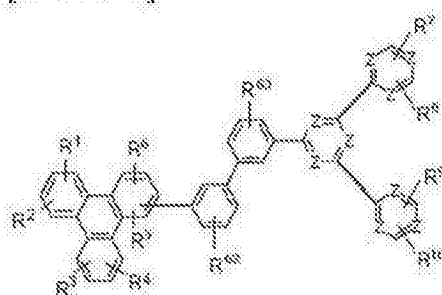
[化学式 1f]



[化学式 1g]

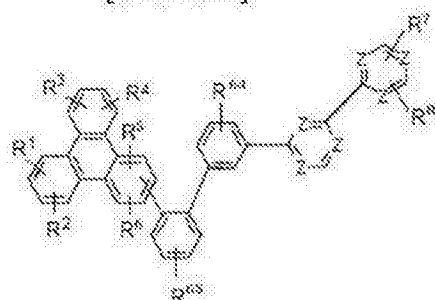


[化学式 1h]

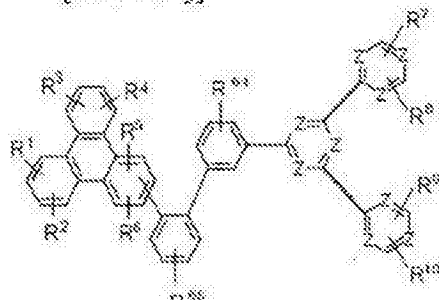


[0082]

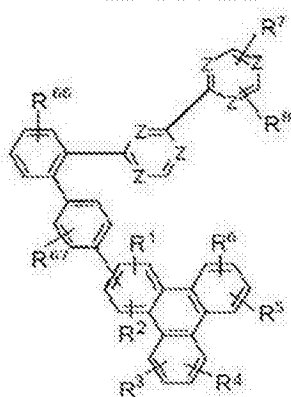
[化学式 1i]



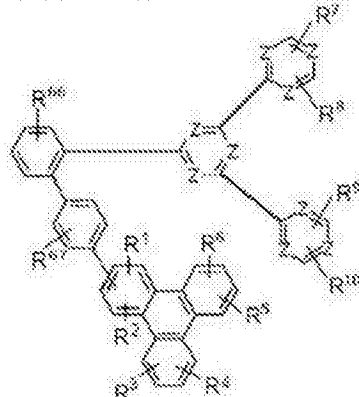
[化学式 1j]



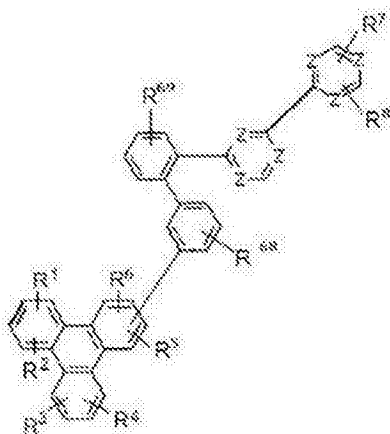
[化学式 1k]



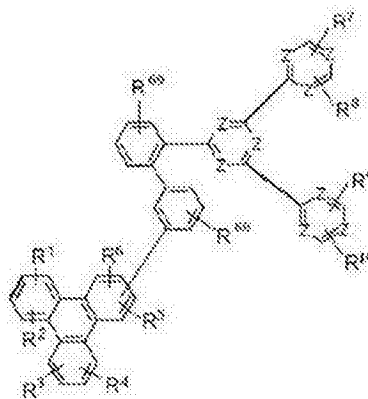
[化学式 1l]



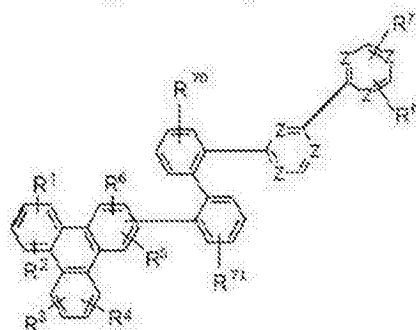
[化学式 1m]



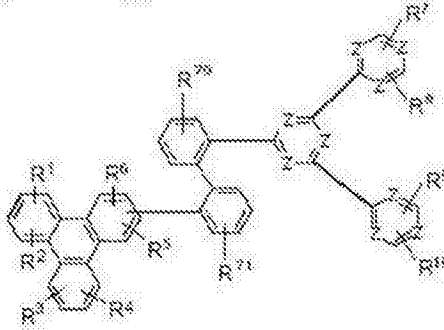
[化学式 1n]



[化学式 1o]

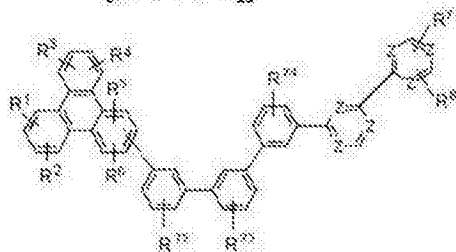


[化学式 1p]

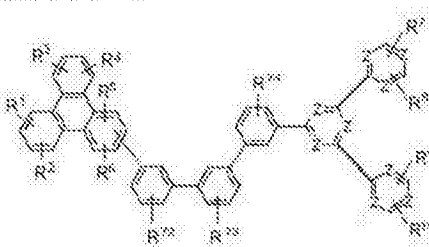


[0083]

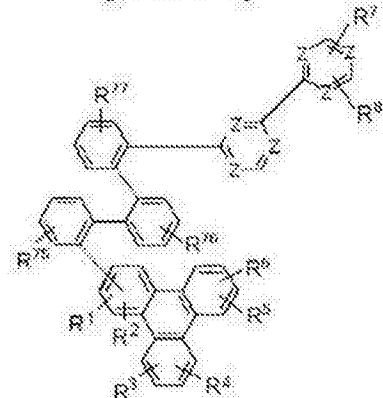
[化学式 1q]



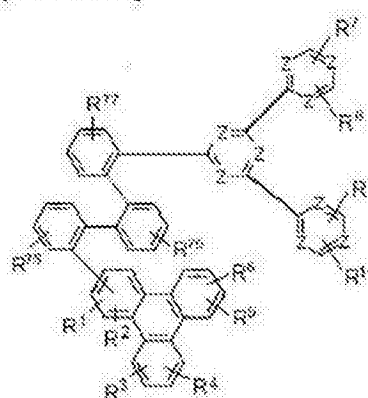
[化学式 1r]



[化学式 1s]



[化学式 1t]



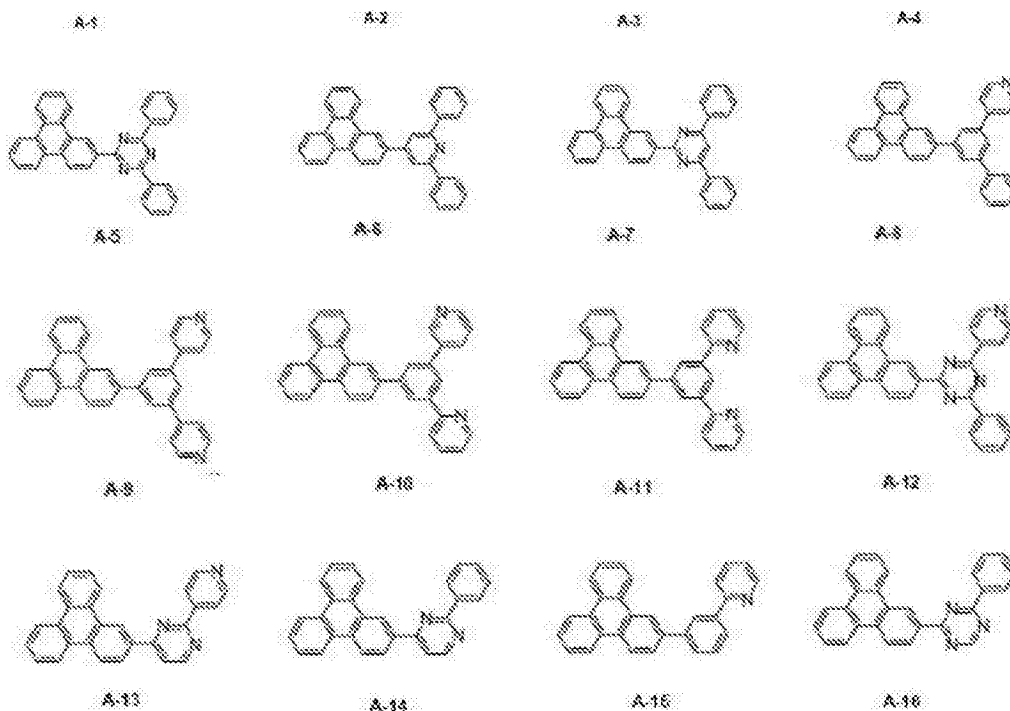
[0084] 在以上化学式1c至化学式1t中，

[0085] Z及R¹至R¹⁰独立地与上文所述相同，以及

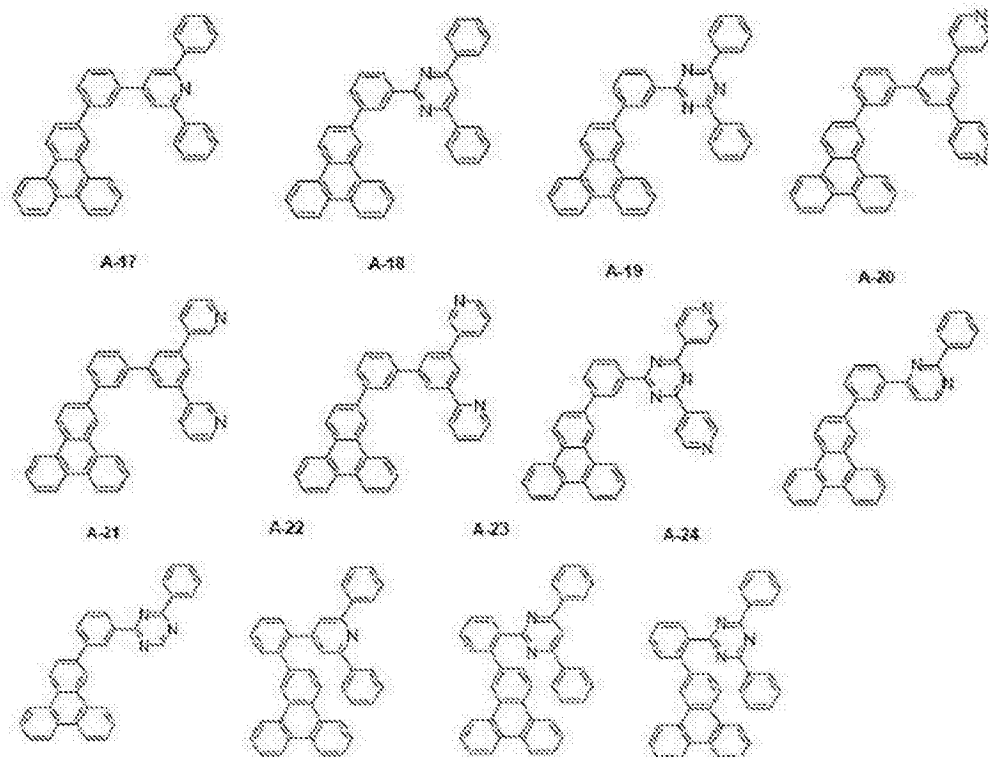
[0086] R^{60} 至 R^{77} 独立地为氢、氘、经取代或未经取代的C1至C10烷基、经取代或未经取代的C3至C30环烷基、经取代或未经取代的C2至C30杂环烷基、经取代或未经取代的C6至C30芳基、经取代或未经取代的C2至C30杂环基、经取代或未经取代的胺基、经取代或未经取代的C6至C30芳基胺基、经取代或未经取代的C6至C30杂芳基胺基、经取代或未经取代的C1至C30烷氧基、卤素、含卤素基团、氰基、羟基、氨基、硝基、羧基、二茂铁基或其组合。

[0087] 第一有机化合物可为例如列于以下族群2中的化合物,但不限于此。

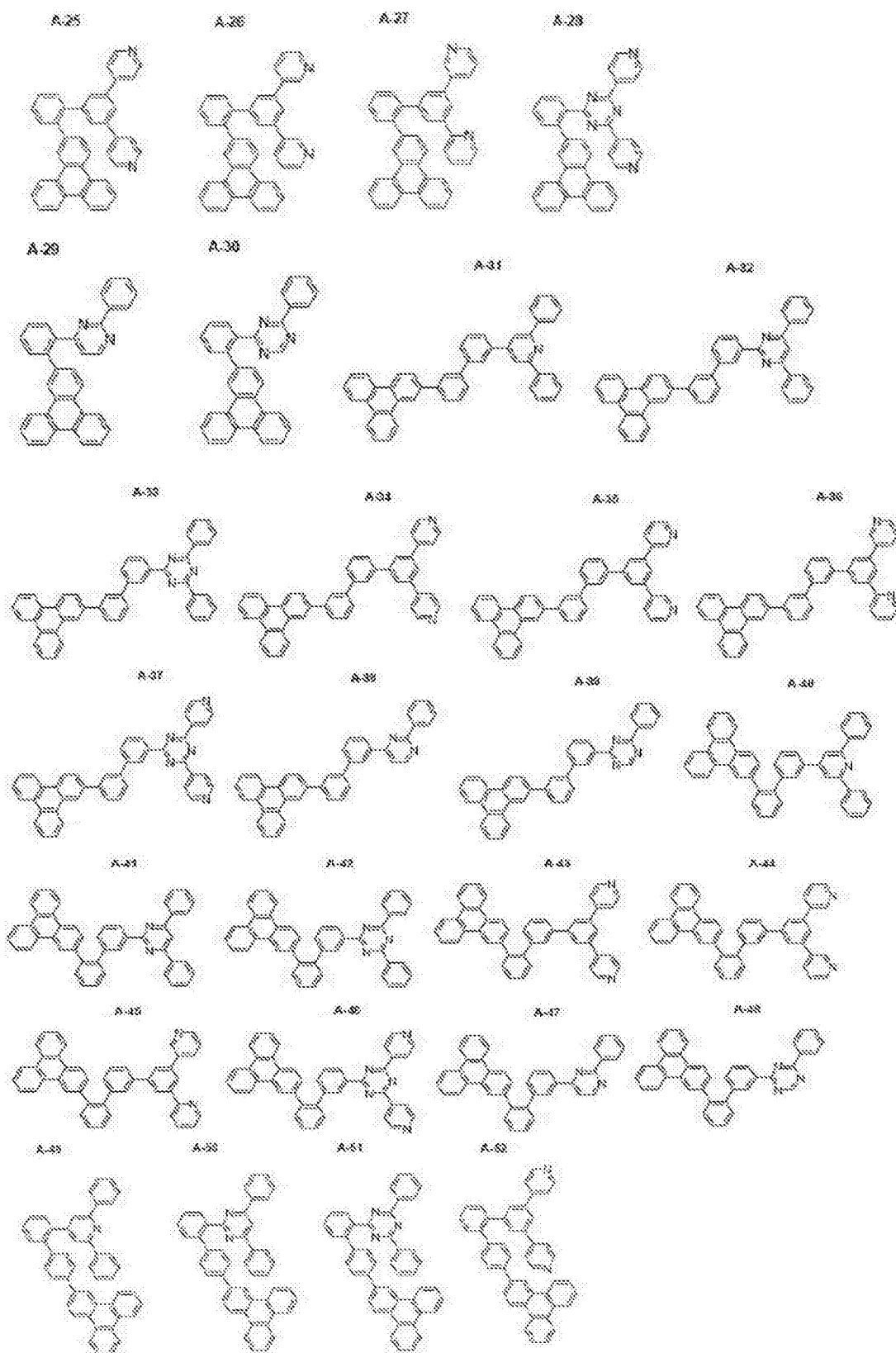
[0088] [族群2]



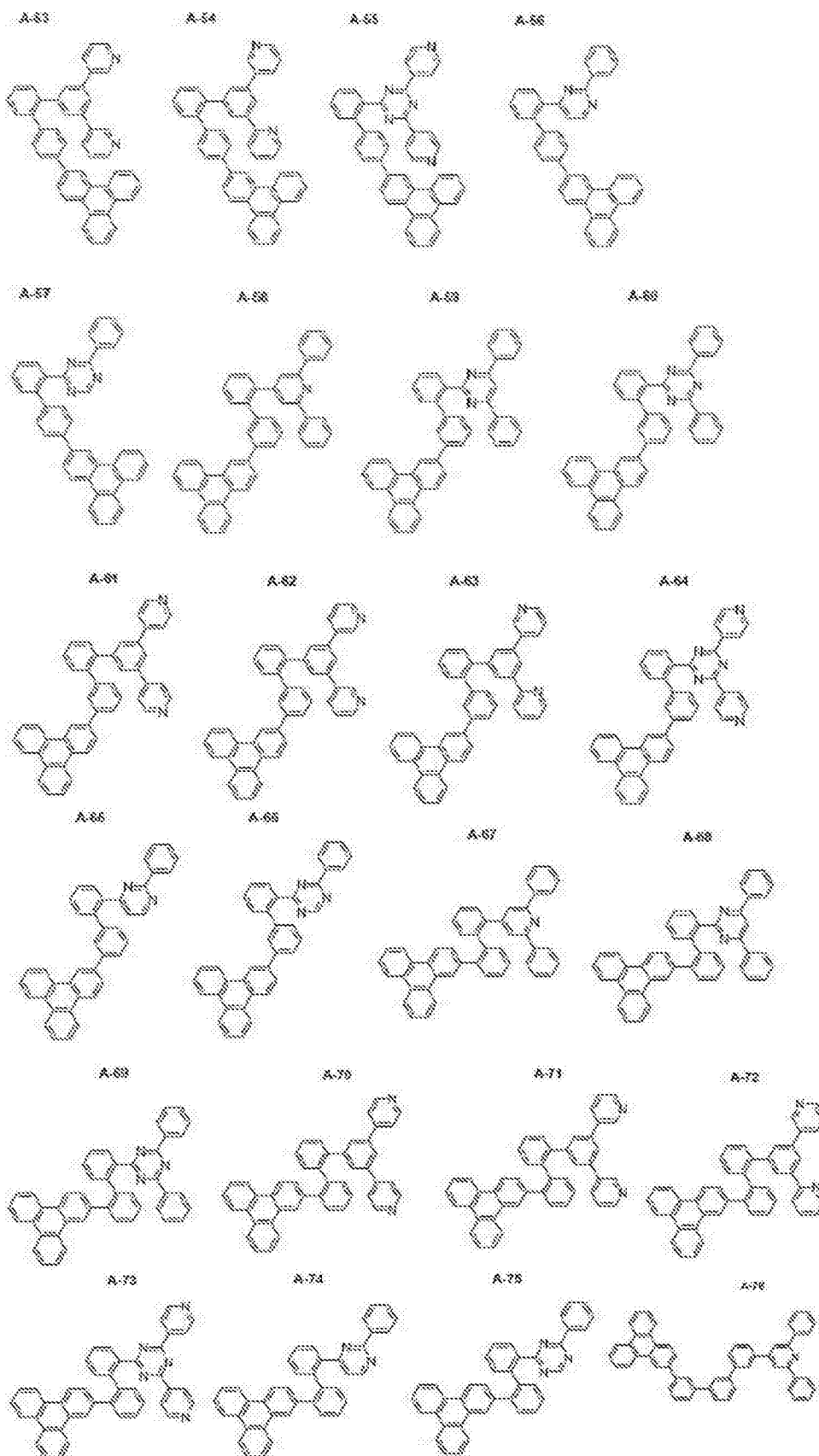
[0089]

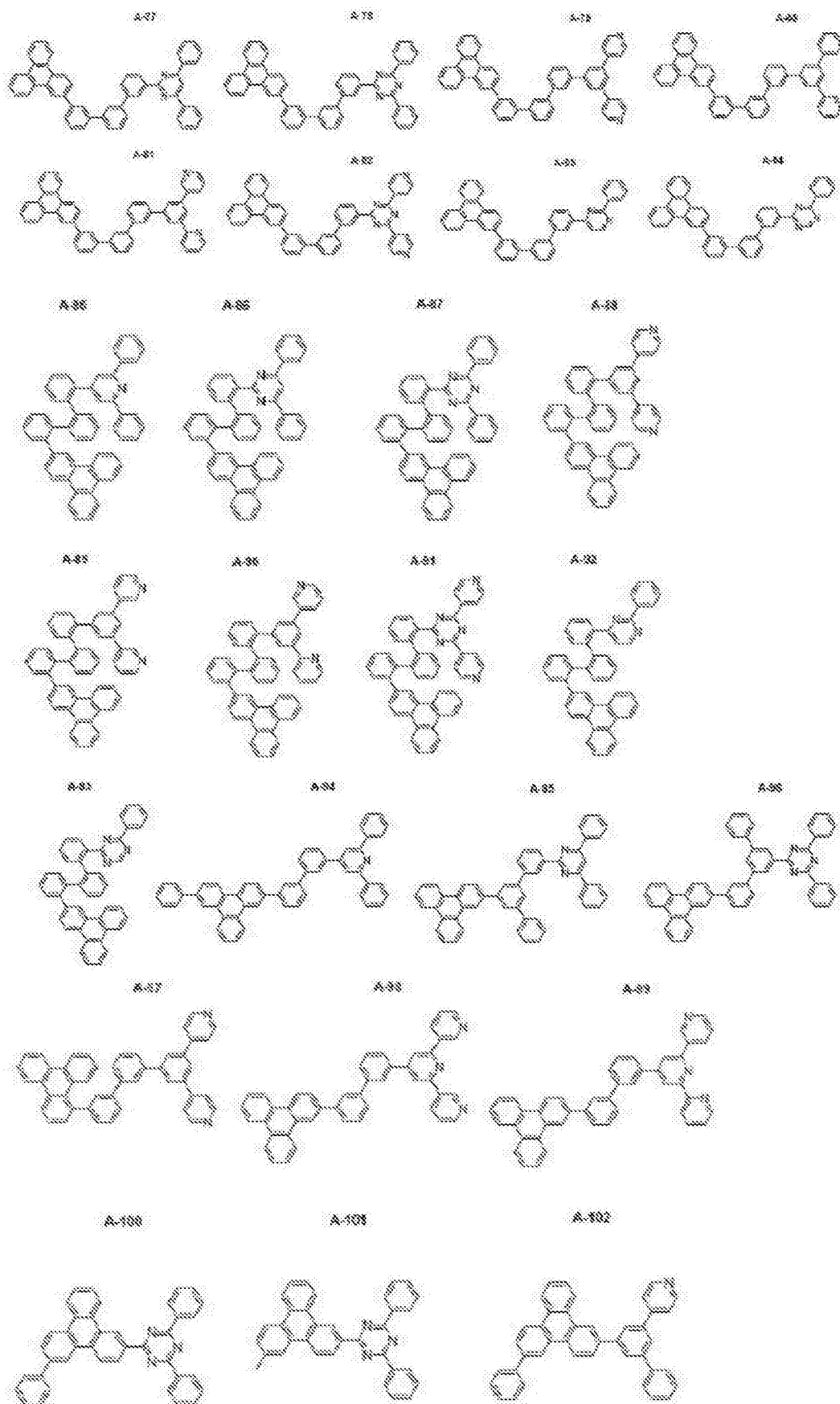


[0090]

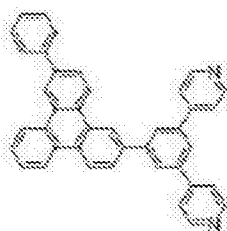


[0091]

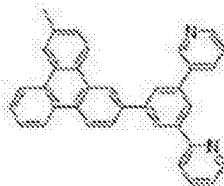




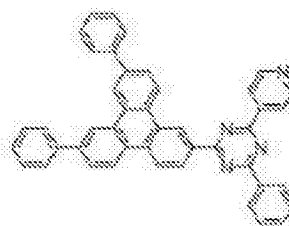
A-103



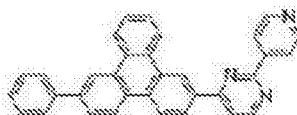
A-104



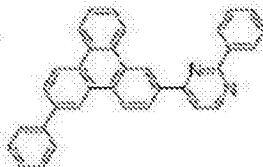
A-105



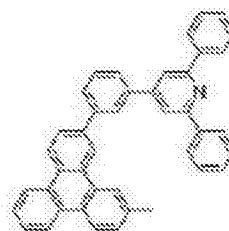
A-106



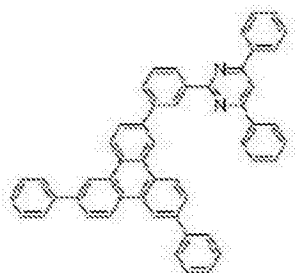
A-107



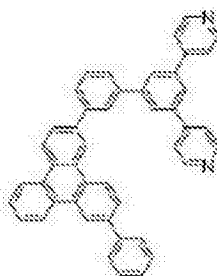
A-108



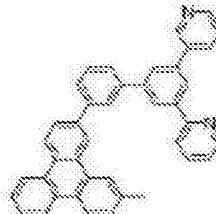
A-109



A-110

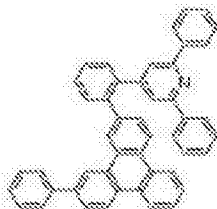


A-111

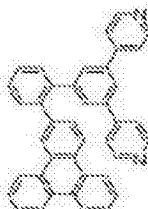


[0093]

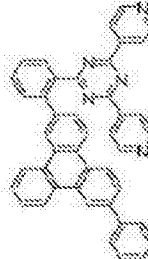
A-112



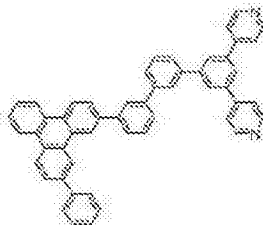
A-113



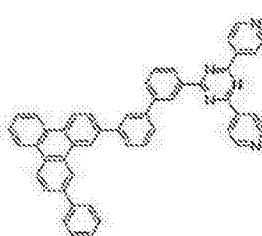
A-114



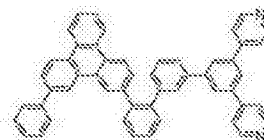
A-115



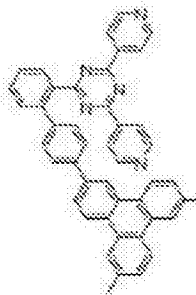
A-116



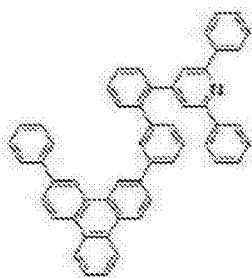
A-117



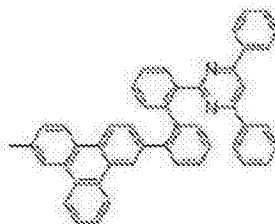
A-118



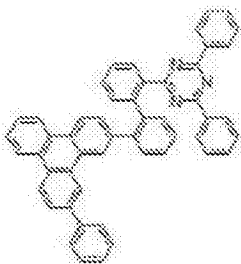
A-119



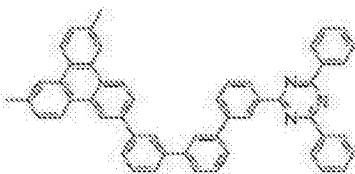
A-120



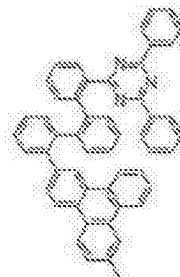
A-121



A-122

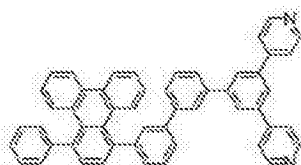


A-123

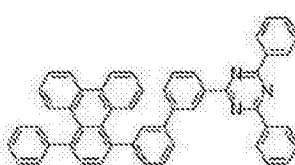


[0094]

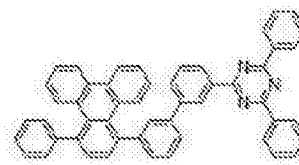
A-124



A-125



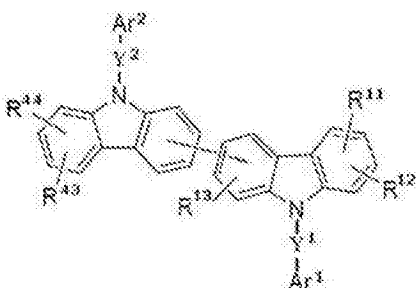
A-126



[0095] 可使用一种或多种的第一有机化合物。

[0096] 第二有机化合物可为具有相对强的空穴特征的化合物,例如由以下化学式2表示的化合物。

[0097] [化学式2]



[0098]

[0099] 在以上化学式2中,

[0100] Y^1 及 Y^2 独立地为单键、经取代或未经取代的C1至C20亚烷基、经取代或未经取代的C2至C20亚烯基、经取代或未经取代的C6至C30亚芳基、经取代或未经取代的C2至C30杂环基或其组合,[0101] Ar^1 及 Ar^2 为经取代或未经取代的C6至C30芳基、经取代或未经取代的C2至C30杂环基或其组合,以及[0102] R^{11} 至 R^{13} 、 R^{43} 及 R^{44} 独立地为氢、氘、经取代或未经取代的C1至C20烷基、经取代或未经取代的C6至C50芳基、经取代或未经取代的C2至C50杂环基或其组合。

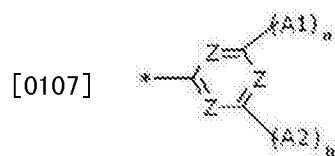
[0103] 第二有机化合物为具有双极(bipolar)特征的化合物,其中空穴特征相对强于电

子特征,且因此,藉由与第一有机化合物形成有机合金增加电荷迁移率及稳定性,且因此可改良发光效率及寿命特征。

[0104] 以上化学式2的 Ar^1 及 Ar^2 为具有空穴或电子特征的取代基,且可独立地为例如经取代或未经取代的苯基、经取代或未经取代的联苯基、经取代或未经取代的联三苯基、经取代或未经取代的萘基、经取代或未经取代的蒽基、经取代或未经取代的联亚三苯基、经取代或未经取代的呋唑基、经取代或未经取代的苯并呋喃基、经取代或未经取代的苯并噻吩基、经取代或未经取代的茚基、经取代或未经取代的吡啶基、经取代或未经取代的嘧啶基、经取代或未经取代的吡嗪基、经取代或未经取代的三嗪基、经取代或未经取代的二苯并呋喃基、经取代或未经取代的二苯并噻吩基或其组合。

[0105] 以上化学式2的 Ar^1 及 Ar^2 中的至少一个可为例如具有电子特征的取代基,且可为例如由以下化学式A表示的取代基。

[0106] [化学式A]



[0108] 在以上化学式A中,

[0109] Z独立地为N或CR^b,

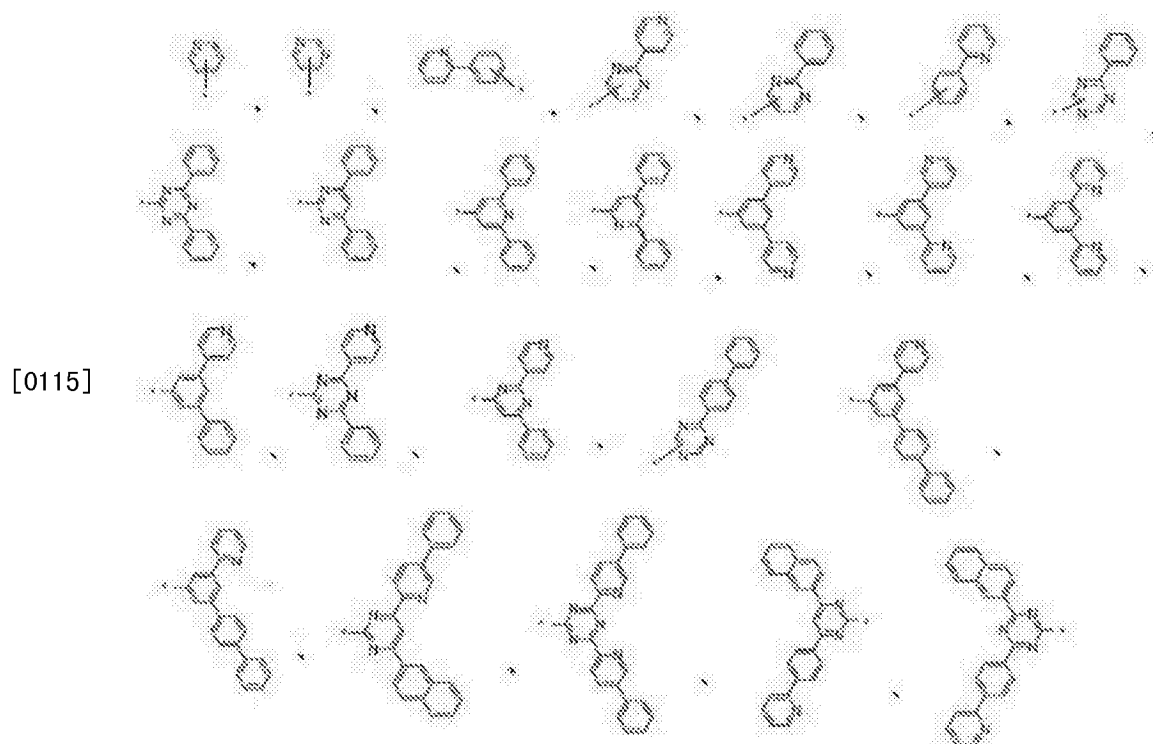
[0110] A1及A2独立地为经取代或未经取代的C6至C30芳基、经取代或未经取代的C2至C30杂环基或其组合,

[0111] Z、A1以及A2中的至少一个包含N,以及

[0112] a及b独立地为0或1。

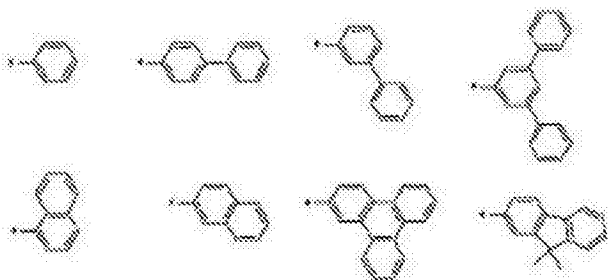
[0113] 由以上化学式A表示的取代基可为例如以下族群3中所列的官能基中的一个。

[0114] [族群3]

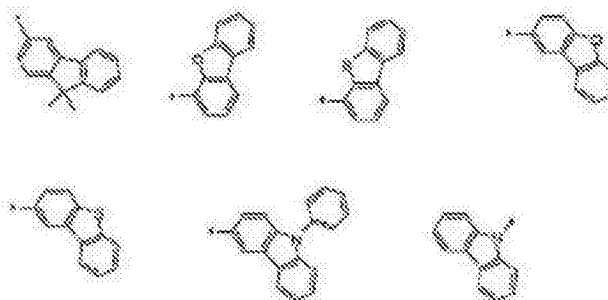


[0116] 另外,以上化学式2的Ar¹及Ar²中的至少一个可为例如具有空穴特征的取代基,且可为例如列于以下族群4中的取代基。

[0117] [族群4]



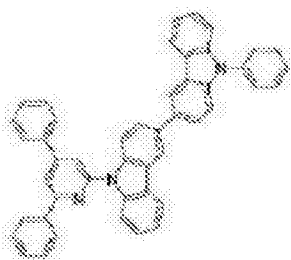
[0118]



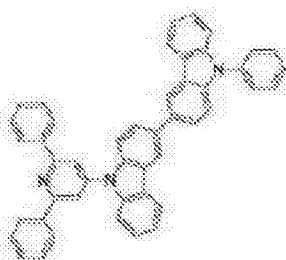
[0119] 由以上化学式2表示的化合物可例如由以下族群5中所列的化合物中选出,但不限于此。

[0120] [族群5]

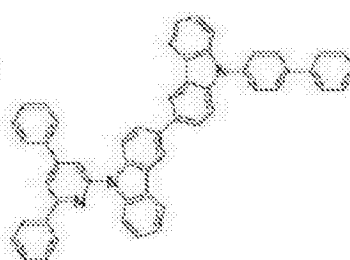
[0121]



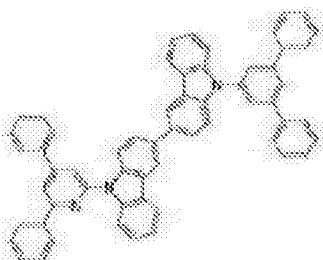
B-10



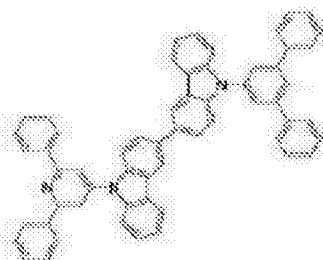
B-11



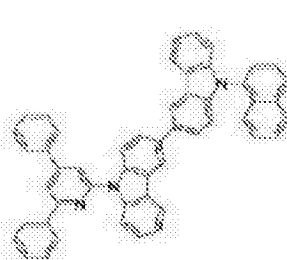
B-12



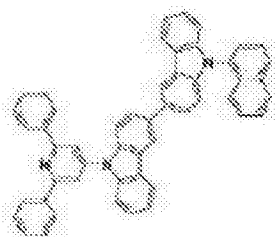
B-13



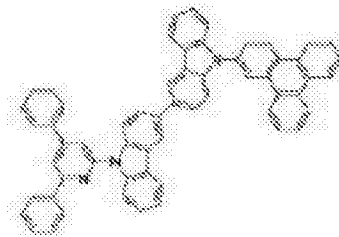
B-14



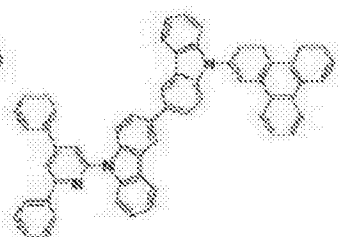
B-15



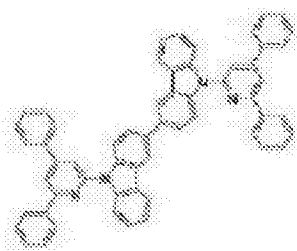
B-16



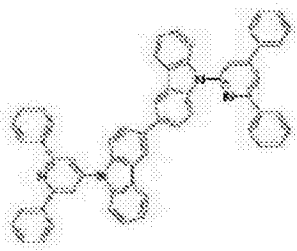
B-17



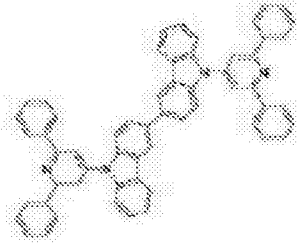
B-18



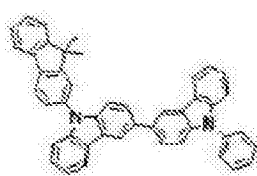
B-19



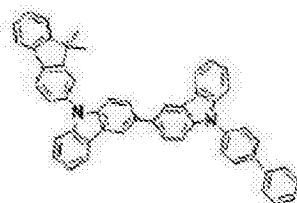
B-20



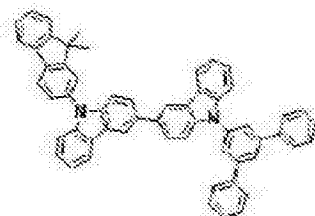
B-21



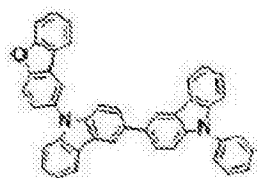
B-22



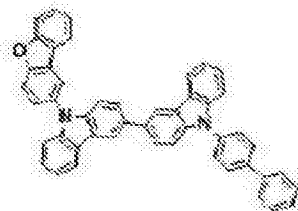
B-23



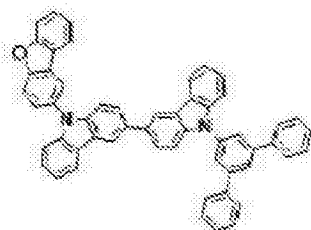
B-24



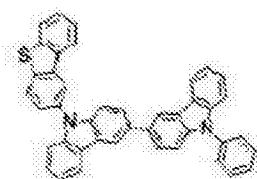
B-25



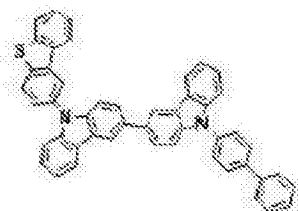
B-26



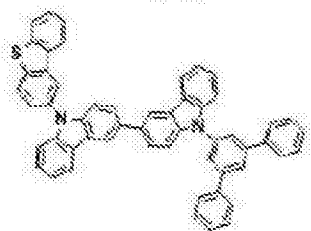
B-27



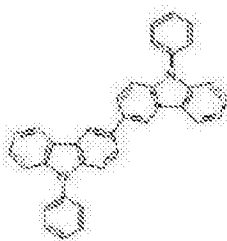
B-28



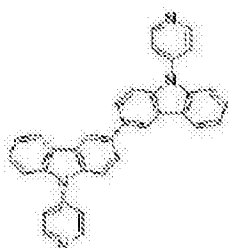
B-29



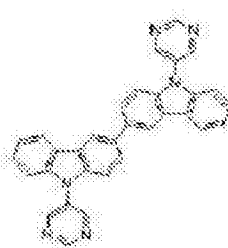
B-30



B-31



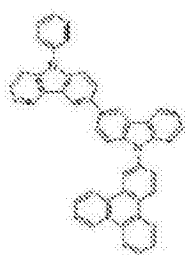
B-32



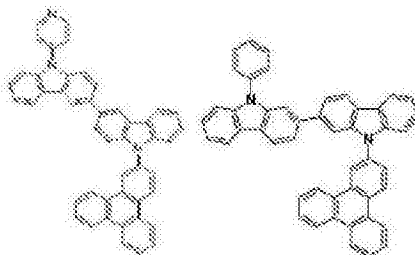
B-33

[0122]

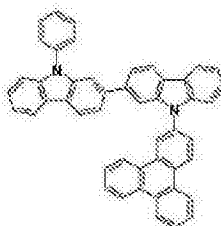
[0123]



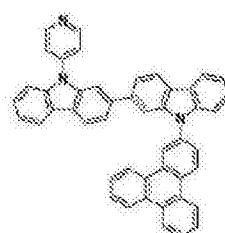
B-34



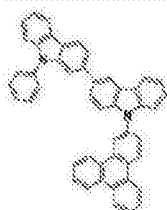
B-35



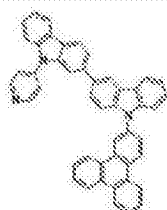
B-37



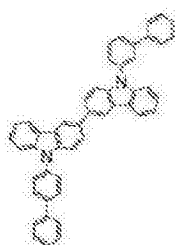
B-38



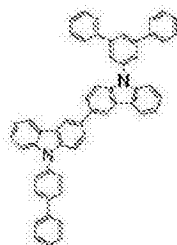
B-39



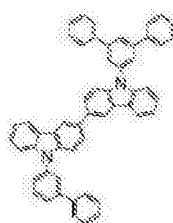
B-40



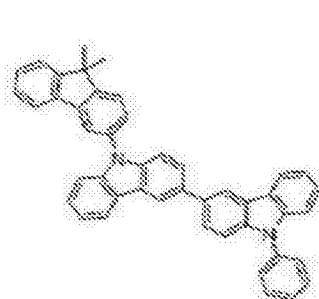
B-42



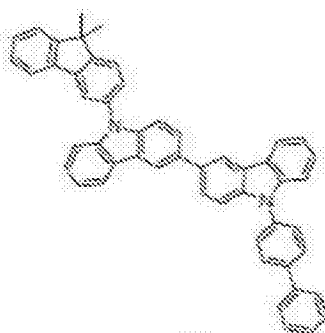
B-44



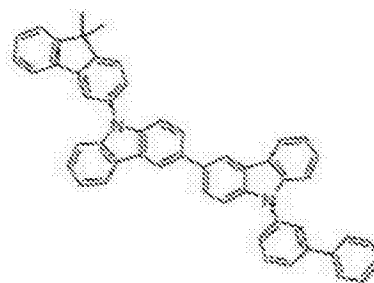
B-45



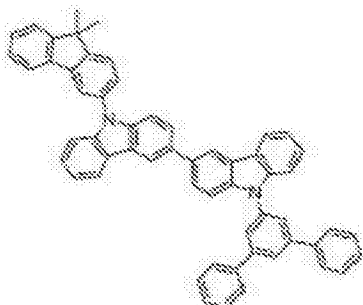
B-46



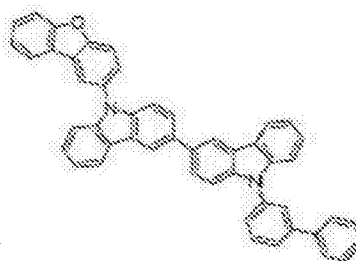
B-47



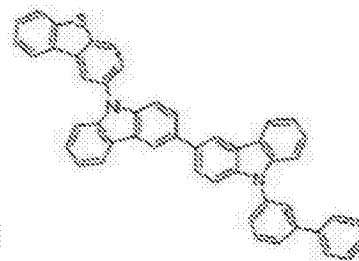
B-48



B-49

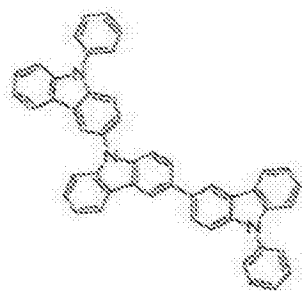


B-50

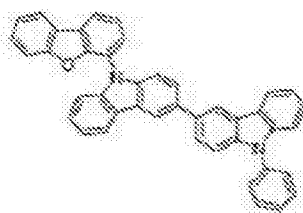


B-51

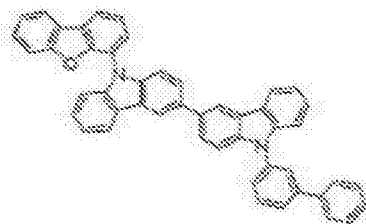
[0124]



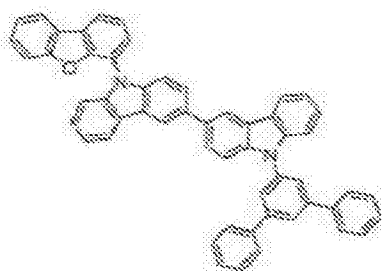
S-52



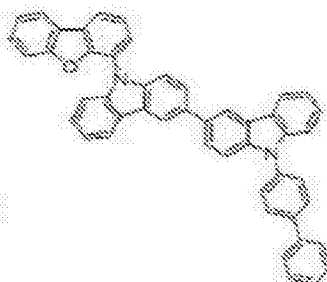
S-53



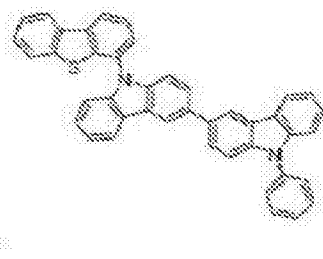
S-54



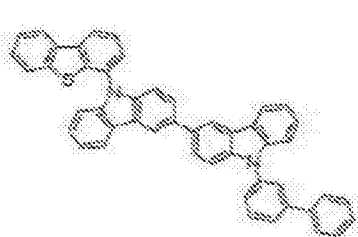
S-55



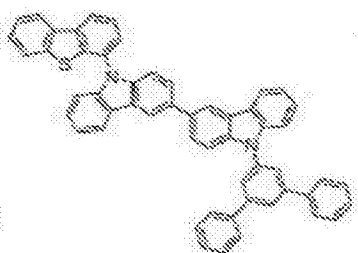
S-56



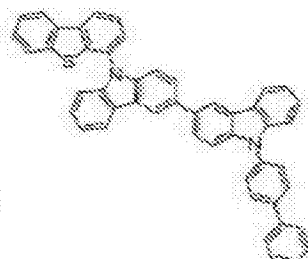
S-57



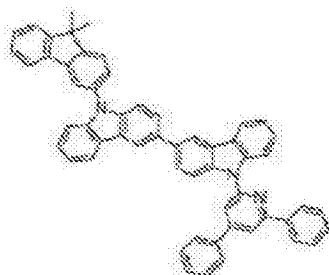
S-58



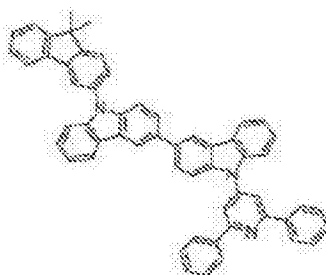
S-59



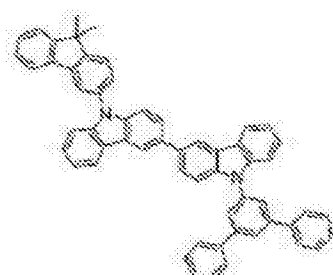
S-60



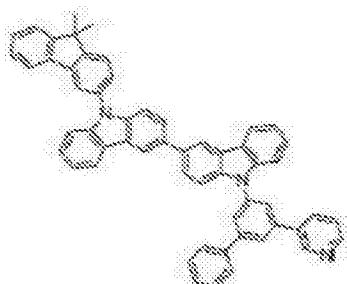
S-61



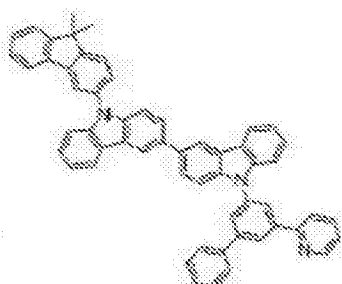
S-62



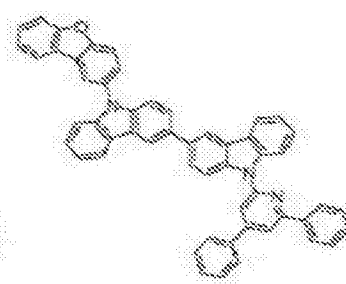
S-63



S-64

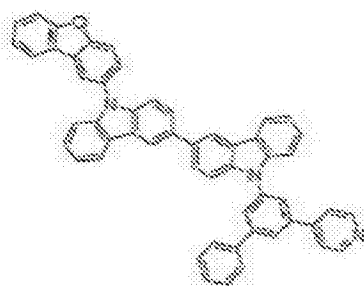


S-65

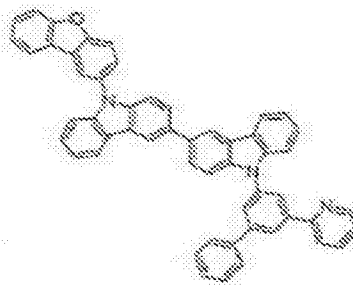


S-66

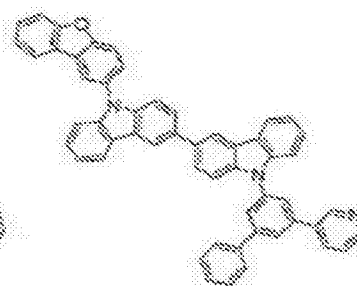
[0125]



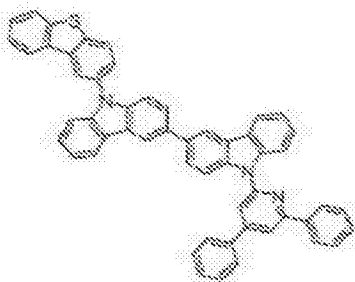
S-67



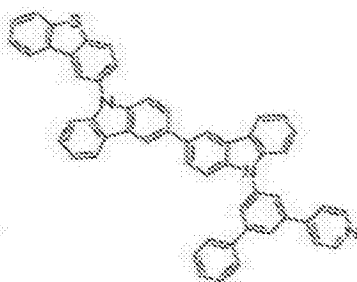
S-68



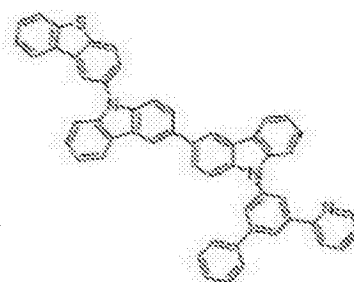
S-69



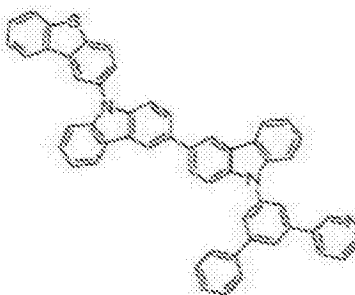
S-70



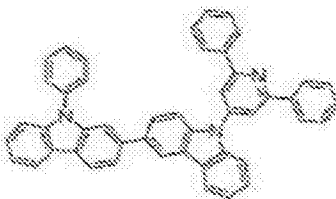
S-71



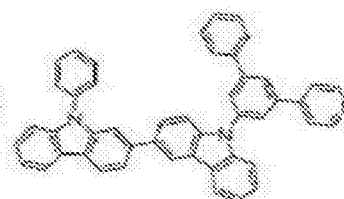
S-72



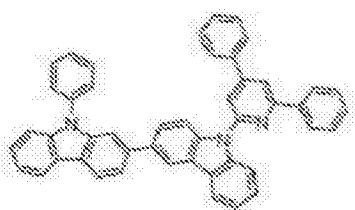
S-73



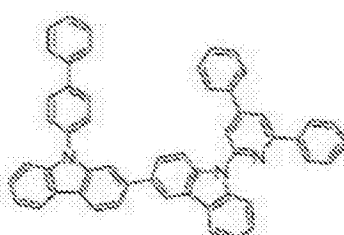
S-74



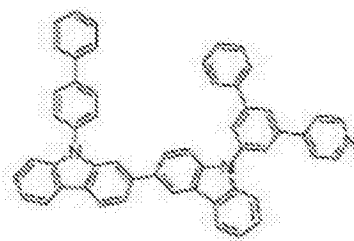
S-75



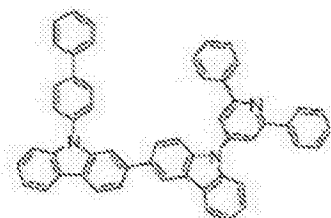
S-76



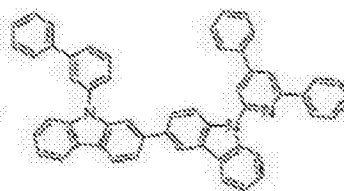
S-77



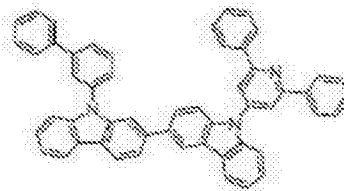
S-78



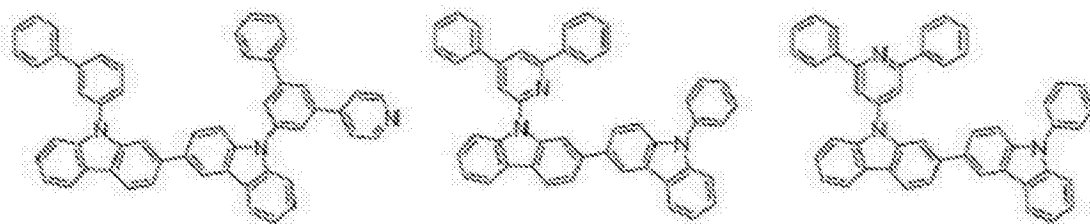
S-79



S-80



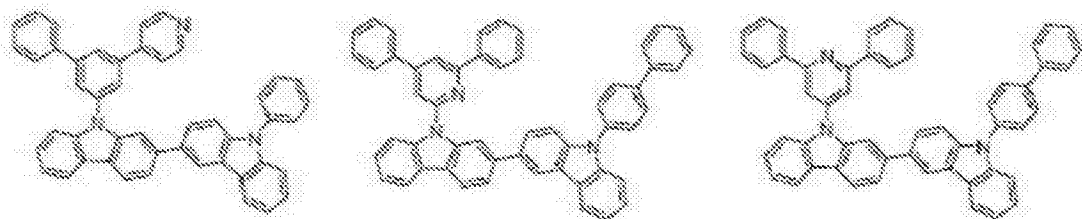
S-81



B-62

B-63

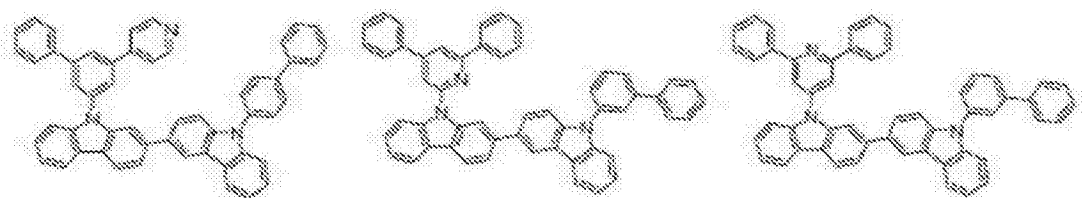
B-64



B-65

B-66

B-67

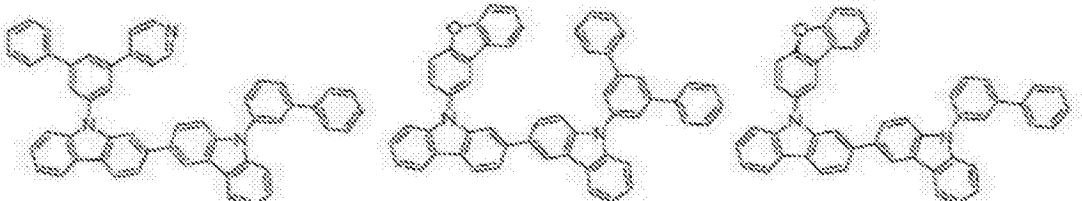


B-68

B-69

B-70

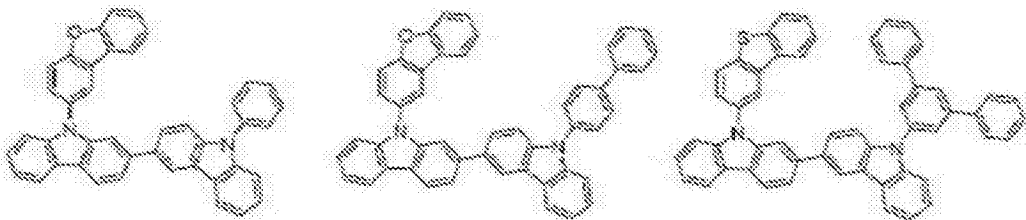
[0126]



B-71

B-72

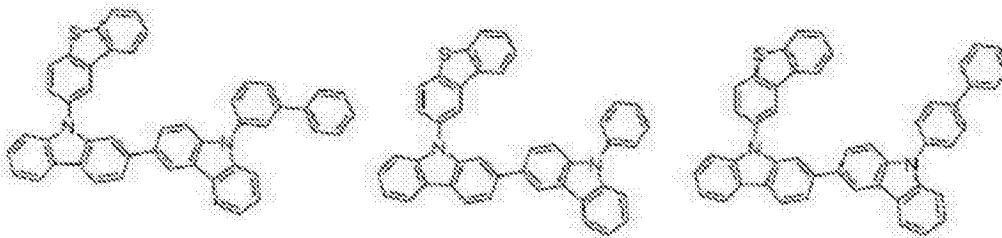
B-73



B-74

B-75

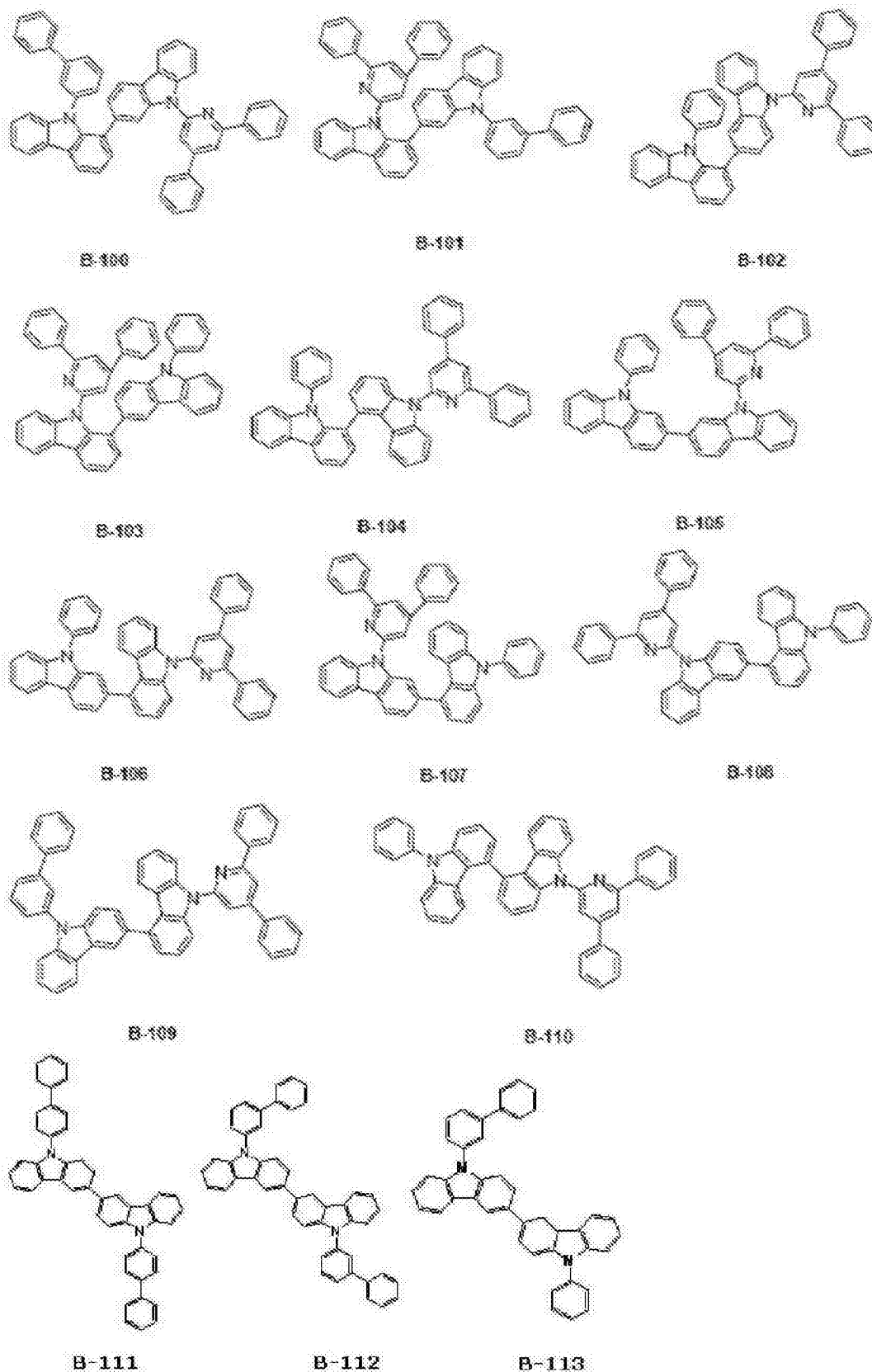
B-76



B-77

B-78

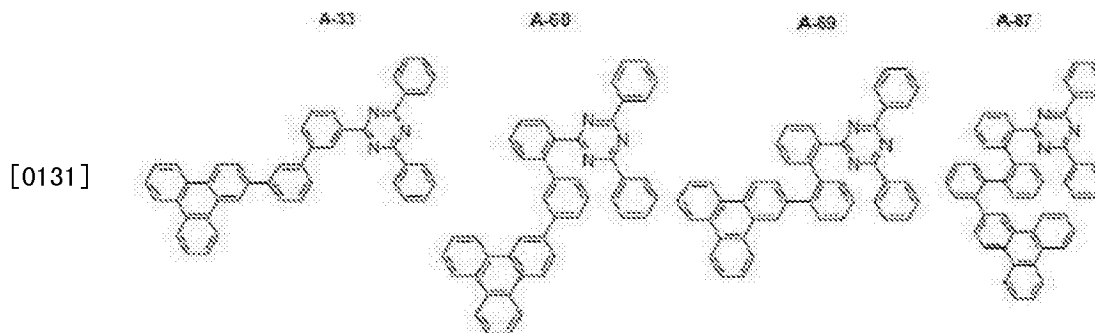
B-79



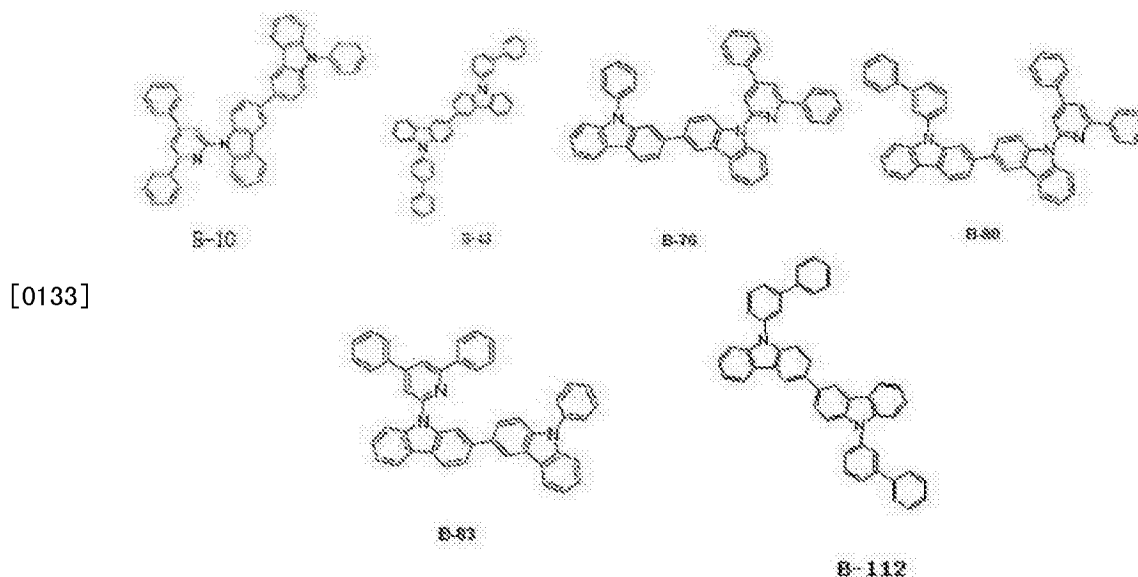
[0128] 可使用一种或多种的第二有机化合物。

[0129] 以上第一及第二有机化合物可以不同方式组合以制备多种有机合金。举例而言，第一有机化合物可为以下族群A中所列的化合物中的至少一个，且第二有机化合物可为以下族群B中所列的化合物中的至少一个，但不限于此。

[0130] [族群A]



[0132] [族群B]



[0134] 如上所述,第一有机化合物为具有相对强的电子特征的化合物,第二有机化合物为具有相对强的空穴特征的化合物,且其经预处理形成有机合金以增加电子及空穴的迁移率,且因此与单独使用第一化合物或第二化合物时相比显著改良发光效率。

[0135] 当使用偏向于电子特征或偏向于空穴特征的单一材料形成发射层时,可相对较多地在发射层及电子传递层或空穴传递层的界面形成激子。因此,发射层中的激子可在电子传递层或空穴传递层的界面与电荷相互作用,且因此使劣化效率急剧衰减(roll-off),且亦使发光寿命特征急剧劣化。为解决此问题,将第一有机化合物及第二有机化合物的有机合金引入发射层中以在发射层中制造平衡装置的载体,使得发光区域可不偏向于电子传递层或空穴传递层,且因此显著改良衰减且同时改良寿命特征。

[0136] 可使用摩尔比率为例如约1:10至约10:1的第一有机化合物及第二有机化合物获得有机合金。作为另一实例,可使用摩尔比率为约1:4至约4:1或摩尔比率为约1:1的第一有机化合物及第二有机化合物获得有机合金。

[0137] 在所述范围内,可更有效地获得双极特征且可改良效率及寿命。

[0138] 有机合金可藉由预处理以上第一有机化合物及第二有机化合物来获得,或可藉由除以上第一有机化合物及第二有机化合物外预处理至少一类有机化合物来获得。

[0139] 有机合金可用作用于有机光电装置的有机材料,且可用作例如发光材料、吸光材料、电荷传递材料、电荷注入材料、电荷阻挡材料或其组合。

[0140] 举例而言,有机合金可用作用于有机光电装置的发光材料。此处,有机合金可用作主体(host),且可进一步包含至少一类掺杂剂(dopant)。掺杂剂可为红色、绿色或蓝色掺杂剂,例如磷光掺杂剂。

[0141] 使少量掺杂剂与有机合金混合以产生光发射,且其一般可为藉由多次激发(multiple excitation)达三重态或大于三重态而发光的材料,诸如金属络合物(metal complex)。掺杂剂可为例如无机、有机或有机/无机化合物,且可使用其中一种或多种。

[0142] 磷光掺杂剂的实例可为有机金属化合物,包含Ir、Pt、Os、Ti、Zr、Hf、Eu、Tb、Tm、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd或其组合。磷光掺杂剂可为例如由以下化学式Z表示的化合物,但不限于此。

[0143] [化学式Z]

[0144] L_2MX

[0145] 在以上化学式Z中,M为金属,且L及X相同或不同,且为与M形成络合化合物的配位体。

[0146] M可为例如Ir、Pt、Os、Ti、Zr、Hf、Eu、Tb、Tm、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd或其组合,且L及X可为例如双牙配位体。

[0147] 有机材料可使用诸如化学气相沉积或溶液法的干膜形成方法来形成膜。

[0148] 在下文中,描述涂覆有机材料的有机光电装置。

[0149] 有机光电装置可为将电能转化成光能亦可将光能转化成电能而无特定限制的任何装置,且可为例如有机光电式装置、有机发光二极管、有机太阳能电池以及有机光导鼓。

[0150] 有机光电装置包含彼此面对的阳极及阴极以及至少一个插入所述阳极与所述阴极之间的有机层,其中所述有机层包含以上有机材料。

[0151] 此处,参考图式描述作为有机光电装置的一个实例的有机发光二极管。

[0152] 图1及图2为根据一个实施例的各有机发光二极管的横截面图。

[0153] 参考图1,根据一个实施例的有机发光二极管(100)包含彼此面对的阳极(120)及阴极(110)以及插入所述阳极(120)与所述阴极(110)之间的有机层(105)。

[0154] 阳极(120)可由具有大功函数的导体制成以有助于空穴注入,且可为例如金属、金属氧化物和/或导电高分子。阳极(120)可为:金属,诸如镍、铂、钒、铬、铜、锌、金及其类似金属或其合金;金属氧化物,诸如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)及其类似金属氧化物;金属与氧化物的组合,诸如ZnO与Al或SnO₂与Sb;导电高分子,诸如聚(3-甲基噻吩)、聚(3,4-(亚乙基-1,2-二氧基)噻吩)(polyethylenedioxythiophene, PEDOT)、聚吡咯以及聚苯胺,但不限于此。

[0155] 阴极(110)可由具有小功函数的导体制成以有助于电子注入,且可为例如金属、金属氧化物和/或导电高分子。阴极(110)可为例如:金属或其合金,诸如镁、钙、钠、钾、钛、铟、钇、锂、钼、铝、银、锡、铅、铯、钡及其类似金属;多层结构材料,诸如LiF/Al、LiO₂/Al、LiF/Ca、LiF/Al以及BaF₂/Ca,但不限于此。

[0156] 有机层(105)可包含含有以上有机材料的发射层(130)。

[0157] 发射层(130)可包含例如以上有机材料。

[0158] 参考图2,有机发光二极管(200)还包含空穴辅助层(140)以及发射层(130)。空穴辅助层(140)可进一步增加阳极(120)与发射层(130)之间的空穴注入和/或空穴迁移率且

阻挡电子。空穴辅助层(140)可为例如空穴传递层、空穴注入层和/或电子阻挡层,且可包含至少一个层。

[0159] 在本发明的一个实施例中,在图1或图2中,有机发光二极管可在有机层(105)中进一步包含电子传递层、电子注入层、空穴注入层及其类似层。

[0160] 有机发光二极管(100,200)可藉由在基板上形成阳极或阴极来制造,其根据干式涂布法,诸如蒸镀(evaporation)、溅镀(sputtering)、等离子体电镀以及离子电镀形成有机层;以及在其上形成阴极或阳极。

[0161] 可将有机发光二极管应用于有机发光二极管显示器。发明的实施方式

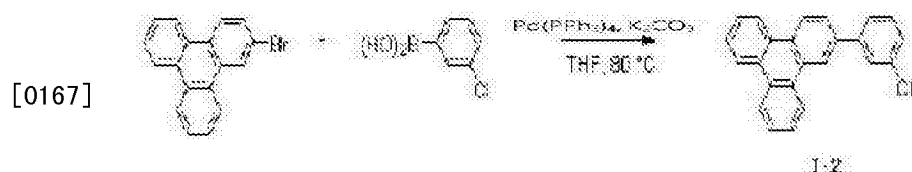
[0162] 在下文中,参考实例对实施例进行更详细说明。然而,在任何情况下均不认为这些实例限制本发明的范畴。

[0163] 制备单一有机化合物

[0164] 合成第一有机化合物:化合物A-33

[0165] 合成实例1:合成中间物I-2

[0166] [反应流程1]



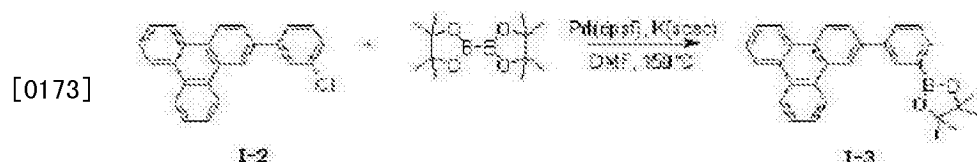
[0168] 在氮气氛围下将32.7克(107毫摩尔)2-溴联亚三苯(2-bromotriphenylene)溶解于0.3升四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)中,向其中添加3-氯苯基硼酸(3-chlorophenylboronic acid)(20克,128毫摩尔)及1.23克(1.07毫摩尔)四(三苯基膦)钯(tetrakis(triphenylphosphine)palladium),且搅动混合物。随后,向其中添加在水中饱和的36.8克(267毫摩尔)碳酸钾,且加热混合物并在80℃下回流24小时。当反应完成时,将水添加至反应溶液中,且用二氯甲烷(dichloromethane, DCM)处理混合物以进行萃取且用无水MgSO₄处理以移除水分,且接着过滤并在减压下浓缩。分离获得的残余物且经由急骤管柱层析纯化,获得22.6克(63%)化合物I-2。

[0169] HRMS(70eV, EI⁺):m/z C₂₄H₁₅Cl的计算值:338.0862,实验值:338。

[0170] 元素分析:C,85%;H,5%

[0171] 合成实例2:合成中间物I-3

[0172] [反应流程2]



[0174] 在氮气氛围下将22.6克(66.7毫摩尔)化合物I-2溶解于0.3升二甲基甲酰胺(dimethylformamide, DMF)中,向其中添加25.4克(100毫摩尔)双(频哪醇根基)二硼(bis(pinacolato)diboron)、0.54克(0.67毫摩尔)(1,1'-双(二苯基膦)二茂铁)二氯钯(II)((1,1'-bis(diphenylphosphine)ferrocene)dichloropalladium(II))以及16.4克(167毫摩尔)乙酸钾(potassium acetate),且加热混合物并在150℃下回流48小时。当反应完成时,将水添加至反应溶液中,且过滤混合物并在真空烘箱中干燥。分离获得的残余物且经由

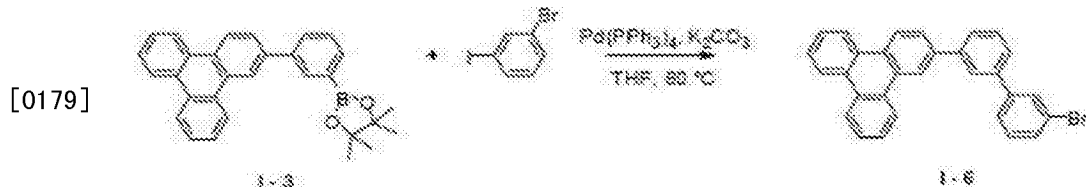
急骤管柱层析纯化, 获得18.6克(65%)化合物I-3。

[0175] HRMS(70eV, EI+): m/z C₃₀H₂₇B₀O₂的计算值: 430.2104, 实验值: 430。

[0176] 元素分析: C, 84%; H, 6%

[0177] 合成实例3:合成中间物I-6

[0178] [反应流程3]



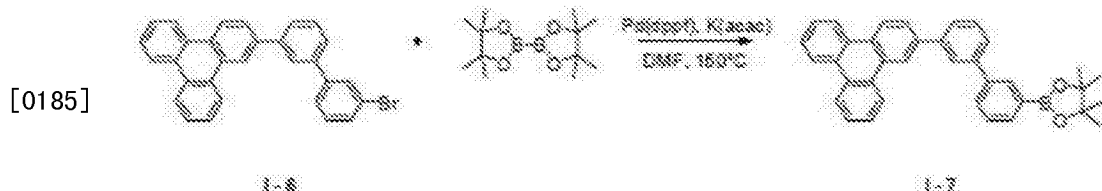
[0180] 在氮气氛围下将50克(116毫摩尔)化合物I-3溶解于0.5升四氢呋喃(THF)中,向其添加39.4克(139毫摩尔)1-溴-3-碘苯(1-bromo-3-iodobenzene)及1.34克(1.16毫摩尔)四(三苯基膦)钯(tetrakis(triphenylphosphine)palladium),且搅动混合物。随后,向其添加在水中饱和的40.1克(290毫摩尔)碳酸钾,且加热混合物并在80℃下回流12小时。当反应完成时,将水添加至反应溶液中,且用二氯甲烷(DCM)处理混合物以进行萃取且用无水MgSO₄处理以移除水分,且接着过滤并在减压下浓缩。分离获得的残余物且经由急骤管柱层析纯化,获得42.6克(80%)化合物I-6。

[0181] HRMS(70eV, EI+): m/z C₃₀H₁₉Br的计算值: 458.0670, 实验值: 458.0669.

[0182] 元素分析: C, 78%; H, 4%

[0183] 合成实例4:合成中间物I-7

[0184] [反应流程4]



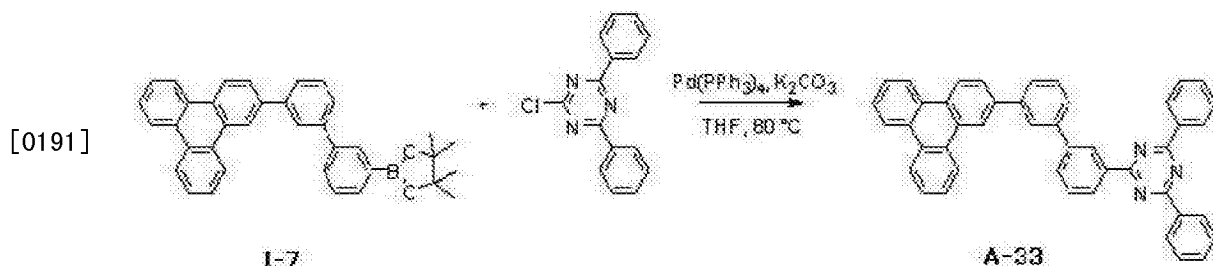
[0186] 在氮气氛围下将40克(87.1毫摩尔)化合物I-6溶解于0.3升二甲基甲酰胺(DMF)中,向其中添加26.5克(104毫摩尔)双(频哪醇根基)二硼(bis(pinacolato)diboron)、0.71克(0.87毫摩尔)(1,1'-双(二苯基膦)二茂铁)二氯钯(II)((1,1'-bis(diphenylphosphine)ferrocene)dichloropalladium(II))以及21.4克(218毫摩尔)乙酸钾,且加热混合物并在150℃下回流26小时。当反应完成时,将水添加至反应溶液中,且过滤混合物并在真空烘箱中干燥。分离获得的残余物且经由急骤管柱层析纯化,获得34克(77%)化合物I-7。

[0187] HRMS(70eV, EI+): m/z C₃₆H₃₁B₂O₂的计算值: 506.2417, 实验值: 506.

[0188] 元素分析: C, 85% ; H, 6%

[0189] 合成实例5:合成化合物A-33

[0190] [反应流程5]



[0192] 在氮气氛围下将20克(39.5毫摩尔)化合物I-7溶解于0.2升四氢呋喃(THF)中,向其中添加10.6克(39.5毫摩尔)2-氯-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine)及0.46克(0.4毫摩尔)四(三苯基膦)钯(tetrakis(triphenylphosphine) palladium),且搅动混合物。随后,向其中添加在水中饱和的13.6克(98.8毫摩尔)碳酸钾,且加热混合物并在80℃下回流23小时。当反应完成时,将水添加至反应溶液中,且用二氯甲烷(DCM)处理混合物以进行萃取且用无水MgSO₄处理以移除水分,且接着过滤并在减压下浓缩。分离获得的残余物且经由急骤管柱层析纯化,获得化合物A-33(17.9克,74%)。

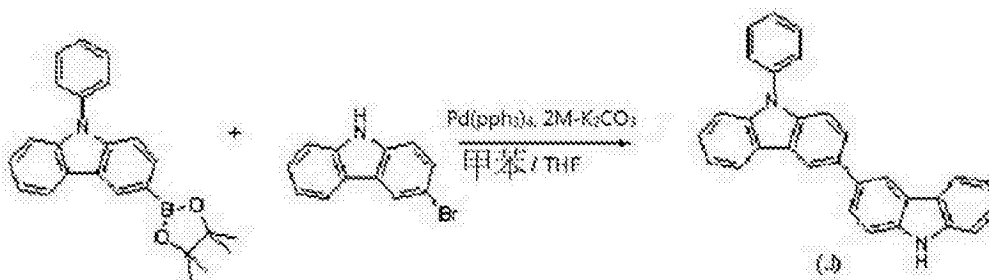
[0193] HRMS(70eV, EI⁺): m/z C₄₅H₂₉N₃的计算值: 611.2361, 实验值: 611。

[0194] 元素分析: C, 88%; H, 5%

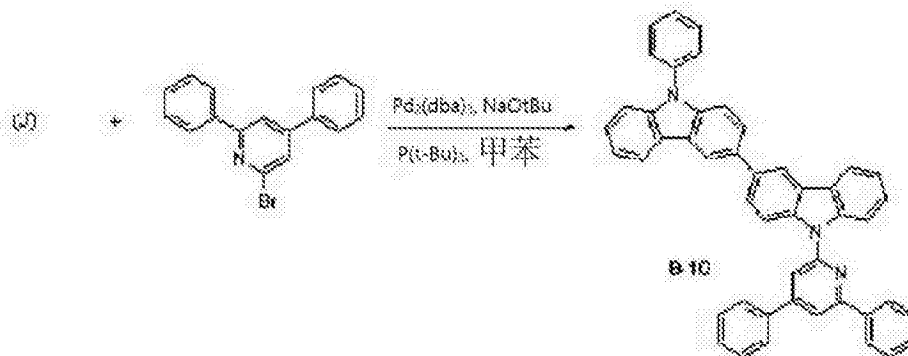
[0195] 化合物A-33在小于或等于10⁻³托下具有约226±10℃的蒸镀温度。

[0196] 第二有机化合物的合成实例1: 化合物B-10

[0197] [反应流程6]



[0198]



[0199] 第一步: 合成化合物J

[0200] 使26.96克(81.4毫摩尔)咪唑-3-硼酸频哪醇N-苯酯、23.96克(97.36毫摩尔)3-溴基咪唑以及230毫升四氢呋喃与100毫升2M碳酸钾水溶液混合,且加热混合物并在氮气流下回流12小时。当反应完成时,过滤藉由将甲醇倾倒入反应物中所产生的固体且再溶解于氯苯中,向其中添加活性碳及无水硫酸镁,且搅动混合物。过滤溶液且使用氯苯及甲醇再结晶,获得22.6克化合物J(产率: 68%)。

[0201] HRMS(70eV, EI⁺): m/z C₃₀H₂₀N₂的计算值: 408.16, 实验值: 408

[0202] 元素分析:C,88%;H,5%

[0203] 第二步:合成化合物B-10

[0204] 将22.42克(54.88毫摩尔)化合物J、20.43克(65.85毫摩尔)2-溴-4,6-二苯基吡啶以及7.92克(82.32毫摩尔)第三丁氧基钠溶解于400毫升甲苯中,且以逐滴方式添加1.65克(1.65毫摩尔)二亚苄基胺钯及1.78克(4.39毫摩尔)三(第三丁基)膦($P(t-Bu)_3$)。加热反应溶液至110度且在氮气流下搅动12小时。当反应完成时,过滤藉由将甲醇倾倒入反应物中所产生的固体且再溶解于氯苯中,向其中添加活性碳及无水硫酸镁,且搅动混合物。过滤溶液且使用氯苯及甲醇再结晶,获得28.10克化合物B-10(产率:80%)。

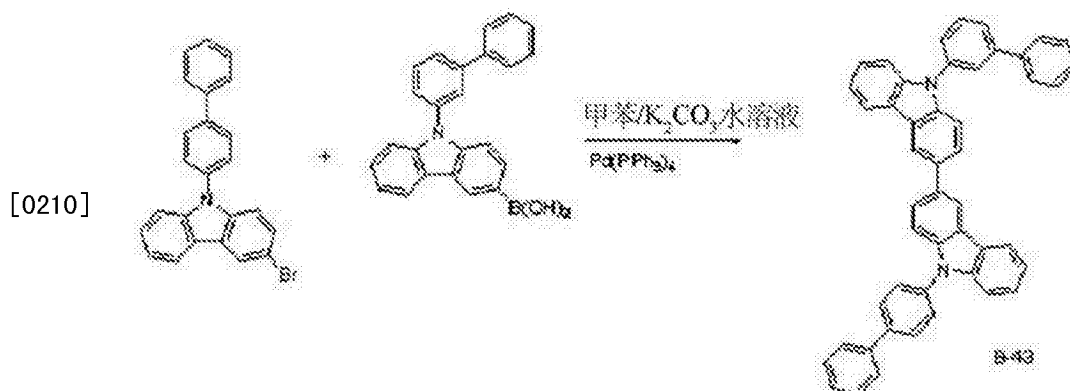
[0205] HRMS(70eV, EI+):m/z C₄₇H₃₁N₃的计算值:637.25,实验值:637

[0206] 元素分析:C,89%;H,5%

[0207] 化合物B-10在小于或等于 10^{-3} 托下具有约 $225 \pm 10^\circ\text{C}$ 的蒸镀温度。

[0208] 第二有机化合物的合成实例2:化合物B-43

[0209] [反应流程7]



[0211] 使12.33克(30.95毫摩尔)溴化联苯咔唑(biphenylcarbazolyl bromide)、12.37克(34.05毫摩尔)联苯咔唑基硼酸(biphenylcarbazolylboronic acid)以及12.83克(92.86毫摩尔)碳酸钾以及1.07克(0.93毫摩尔)四(三苯基膦)钯(0)悬浮于120毫升甲苯及50毫升蒸馏水中,且回流悬浮溶液且搅动12小时。随后,用二氯甲烷及蒸馏水萃取反应物,且用硅胶过滤由此获得的有机层。随后,移除其中的有机溶液,且用二氯甲烷及正己烷自其中再结晶固体产物,获得化合物B-43 18.7克(产率:92%)。

[0212] HRMS(70eV, EI+):m/z C₄₈H₃₂N₂的计算值:636.26,实验值:636

[0213] 元素分析:C,91%;H,5%

[0214] 化合物B-43在小于或等于 10^{-3} 托下具有约 $232 \pm 10^\circ\text{C}$ 的蒸镀温度。

[0215] 实例:制备有机合金

[0216] 实例1:化合物A-33及化合物B-10的有机合金

[0217] 如下获得粉末型有机合金:将摩尔比率为1:1的化合物A-33及化合物B-10置于小于或等于 10^{-3} 托的真空室中,藉由升高真空室的温度使化合物A-33与化合物B-10熔融,藉由冷却至室温(25°C)使其凝固以及用掺合器研磨固体。

[0218] 实例2:化合物A-33及化合物B-43的有机合金

[0219] 如下获得粉末型有机合金:将摩尔比率为1:1的化合物A-33及化合物B-43置于小于或等于 10^{-3} 托的真空室中,藉由升高真空室的温度使化合物A-33与化合物B-43熔融,藉由

冷却至室温(25℃)使其凝固以及用掺合器研磨固体。

[0220] 比较实例:制备单一化合物及简单混合物

[0221] 比较实例1:单一化合物A-33

[0222] 藉由在室温(25℃)下用掺合器研磨根据合成实例5的化合物A-33制备粉末型化合物A-33。

[0223] 比较实例2:单一化合物B-10

[0224] 藉由在温度(25℃)下用掺合器研磨根据第二有机化合物的合成实例1的化合物B-10制备粉末型化合物B-10。

[0225] 比较实例3:化合物A-33及化合物B-10的简单混合物

[0226] 用掺合器以物理方式研磨摩尔比率为1:1的根据合成实例5的化合物A-33及根据第二有机化合物的合成实例1的化合物B-10,获得简单混合物。

[0227] 比较实例4:单一化合物B-43

[0228] 藉由在室温(25℃)下用掺合器研磨根据第二有机化合物的合成实例2的化合物B-43获得粉末型化合物B-43。

[0229] 比较实例5:化合物A-33及化合物B-43的简单混合物

[0230] 在室温(25℃)下用掺合器以物理方式研磨摩尔比率为1:1的根据合成实例5的化合物A-33及根据第二有机化合物的合成实例1的化合物B-43,制备简单混合物。

[0231] 评估

[0232] 评估1

[0233] 评估根据实例1、实例2的有机合金及根据比较实例1至比较实例5的有机材料的光学特性。藉由用荧光分光亮度计(F-4500,日立(Hitachi))量测根据实例1、实例2的有机合金及根据比较实例1至比较实例5的有机材料的粉末的光致发光(photoluminescence, PL)光谱来评估光学特性。使用粉末作为样品,且此处,使用650-0161(日立)的固体样品固持器作为PL固持器。

[0234] 参考图3及图4以及以下表1及表2对结果进行说明。

[0235] 图3为展示根据实例1的有机合金及根据比较实例1至比较实例3的有机材料视波长而定的发光特征的图,且图4为展示根据实例2的有机合金及根据比较实例1、比较实例4以及比较实例5的有机材料视波长而定的发光特征的图。

[0236] (表1)

[0237]

	最大发光波长	
	$\lambda_{\max}$ (纳米)	eV
实例 1	483	2.57
比较实例 1	411	3.02
比较实例 2	449	2.76
比较实例 3	463	2.78

[0238] (表2)

[0239]

	最大发光波长	
	$\lambda_{\max}$ (纳米)	eV
实例 2	488	2.55
比较实例 1	411	3.02
比较实例 4	420	2.95
比较实例 5	421	2.95

[0240] 参考图3及图4以及表1及表2,实例1的有机合金展示与根据比较实例1至比较实例3的有机材料不同的光学特性,且实例2的有机合金展示与根据比较实例1、比较实例4以及比较实例5的有机材料不同的光学特性。

[0241] 详言之,实例1的有机合金展示不同于第一有机化合物(A-33)及第二有机化合物(B-10)的固有光学特性的固有光学特性,例如最大发光波长移向长波长大于或等于约20纳米,而比较实例3的有机材料,亦即第一有机化合物(A-33)及第二有机化合物(B-10)的简单混合物展示第一有机化合物(A-33)、第二有机化合物(B-10)或其组合的光学特性。

[0242] 同样地,实例2的有机合金展示不同于第一有机化合物(A-33)及第二有机化合物(B-43)的固有光学特性,例如最大发光波长移向长波长大于或等于约20纳米,而比较实例5的有机材料,亦即第一有机化合物(A-33)及第二有机化合物(B-43)的简单混合物展示第一有机化合物(A-33)、第二有机化合物(B-43)或其组合的光学特性。

[0243] 另外,根据实例1的有机合金展示不同于第一有机化合物(A-33)及第二有机化合物(B-10)的固有能阶,而比较实例3的有机材料,亦即第一有机化合物(A-33)及第二有机化合物(B-10)的混合物展示与第一有机化合物(A-33)或第二有机化合物(B-10)实质上类似的能阶。

[0244] 同样地,实例2的有机合金展示不同于第一有机化合物(A-33)及第二有机化合物(B-43)的固有能阶,而比较实例5的有机材料,亦即第一有机化合物(A-33)及第二有机化合物(B-43)的简单混合物展示与第一有机化合物(A-33)或第二有机化合物(B-43)实质上类似的能阶。

[0245] 评估2

[0246] 评估实例1、实例2的有机合金及比较实例1至比较实例5的有机材料的热力学特征。使用DSC1(梅特勒-托莱多公司(Mettler-Toledo Inc.))经由差示扫描热量(differential scanning calorimetry)测定量测实例1及实例2的有机合金及比较实例1至比较实例5的有机材料的热力学特征。

[0247] 结果提供于表3及表4中。

[0248] (表3)

[0249]

	热力学特征		
	玻璃转化温度 (T _g , °C)	结晶温度 (T _c , °C)	熔点 (T _m , °C)
实例 1	122	215	261
比较实例 1	-	-	287
比较实例 2	133	-	-
比较实例 3	133	-	255

[0250] (表4)

[0251]

	热力学特征		
	玻璃转化温度 (T _g , °C)	结晶温度 (T _c , °C)	熔点 (T _m , °C)
实例 2	116	184	260
比较实例 1	-	-	287
比较实例 4	122	-	-
比较实例 5	124	-	252

[0252] 参考表3及表4,实例1的有机合金展示与比较实例1至比较实例3的有机材料不同的热力学特征,且实例2的有机合金展示与根据比较实例1、比较实例4及比较实例5的有机材料不同的热力学特征。

[0253] 详言之,实例1的有机合金展示不同于第一有机化合物(A-33)、第二有机化合物(B-10)及其简单混合物的固有热力学特征,而比较实例3的有机材料,亦即第一有机化合物(A-33)及第二有机化合物(B-10)的简单混合物展示与比较实例2的有机材料实质上类似的热力学特征。

[0254] 同样地,实例2的有机合金展示与第一有机化合物(A-33)、第二有机化合物(B-43)以及第一有机化合物(A-33)及第二有机化合物(B-43)的简单混合物不同的热力学特征,而比较实例5的有机材料,第一有机化合物(A-33)及第二有机化合物(B-43)的简单混合物展示与比较实例4的有机材料,亦即第二有机化合物(B-43)实质上类似的热力学特征。

[0255] 评估3

[0256] 评估实例1及实例2的有机合金及比较实例3及比较实例5的有机材料的热力学特征的一致性。藉由不止一次地量测评估2的热力学特征及观察量测值是否恒定来评估热力学特征的一致性。

[0257] 参考表5及表6对结果进行说明。

[0258] (表5)

[0259]

	比较实例 3			实例 1				
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#4	#5
熔点 (T _m , °C)	259.9	255.2	280.1	260.7	261.4	260.1	261.3	261.3

[0260] (表6)

[0261]

	比较实例 5			实例 2				
	#1	#2	#3	#1	#2	#3	#4	#5
熔点 (T _m , °C)	259.9	280.3	276.3	260.3	261.5	260.2	262.1	261.9

[0262] 参考表5及表6,实例1及实例2的有机合金在大于一次量测内展示±5℃的误差范围内、尤其±2℃的误差范围内的恒定熔点,而比较实例3及比较实例5的有机材料主要在量测内展示例如约20℃的误差范围内的不同熔点。因此,实例1及实例2的有机合金展示与单一有机化合物或其简单混合物相比更为恒定的有机热力学特征。

[0263] 评估4

[0264] 评估连续过程期间根据实例1及实例2的有机合金随时间的变化。

[0265] 如下评估连续过程期间随时间的变化:使实例1及实例2的有机合金及比较实例3及比较实例5的有机材料连续沉积于玻璃基板上以形成多个膜,及经由高效液相层析(high performance liquid chromatography, HPLC)分析法检查各膜中单一有机化合物是否恒定维持一定比率。可藉由观察控制连续过程中形成膜的组分间的比率的恒定程度来评估连续过程期间随时间的变化。

[0266] 结果提供于表7及表8中。

[0267] 在以下表7中,制备根据实例1的有机合金的三个样品且使用所述样品藉由重复连续过程三次来形成各薄膜,且将薄膜分别标记为实例1-1、实例1-2以及实例1-3,且在以下表8中,制备根据实例2的有机合金的两个样品且使用所述样品藉由重复连续过程三次或五次来形成各薄膜,且将膜分别标记为实例2-1及实例2-2。

[0268] (表7)

[0269]

		连续过程期间随时间的变化			
		A-33 (摩尔%)	B-10 (摩尔%)	A-33/B-10	随时间的变化 (%)
实例 1-1	1	52.2	47.8	1.09	2.67
	2	52.6	47.4	1.11	
	3	52.8	47.2	1.12	
实例 1-2	1	53.3	46.7	1.14	1.90
	2	53.5	46.5	1.15	
	3	53.8	46.2	1.16	
实例 1-3	1	53.1	46.9	1.13	2.90
	2	53.7	46.3	1.16	
	3	53.8	46.2	1.16	
比较实例 3	1	50.7	49.3	1.03	11.02
	2	53.4	46.6	1.14	
	3	53.6	46.4	1.16	

[0270] (表8)

[0271]

		连续过程期间随时间的变化			
		样品编号	A-33 (摩尔%)	B-43 (摩尔%)	A-33/B-43 随时间的变化 (%)
实例 2-1	1	53.6	46.4	1.16	1.36
	2	53.7	46.3	1.16	
	3	54.0	46.0	1.17	
实例 2-2	1	54.3	46.7	1.19	0.79
	2	54.5	45.5	1.20	
	3	54.5	45.5	1.20	
	4	54.5	45.5	1.20	
	5	54.5	45.5	1.20	
比较实例 5	1	49.6	50.4	0.98	22.01
	2	53.5	46.5	1.15	
	3	55.7	44.3	1.26	

[0272] 参考表7及表8,与根据比较实例3及比较实例5的有机材料所形成的薄膜相比,根据实例1及实例2的有机合金所形成的膜展示几乎恒定的单一有机化合物间的比率,亦即A-33/B-10或A-33/B-43。因此,与简单混合物所形成的薄膜相比,有机合金所形成的薄膜可经由连续过程再现。

[0273] 制造有机发光二极管

[0274] 实例3

[0275] 用蒸馏水及超声波清洁涂有1500埃厚的ITO(氧化铟锡Indium tin oxide)的玻璃基板。当用蒸馏水清洁玻璃基板时,用诸如异丙醇、丙酮、甲醇及其类似物的溶剂超声波清洁玻璃基板且干燥,且接着移至等离子体清洁器中,使用氧等离子体清洁10分钟且移至真空沉积器中。使用此ITO透明电极作为阳极,在ITO基板上藉由真空沉积N4,N4'-二苯基-N4,N4'-双(9-苯基-9H-咔唑-3-基)联苯-4,4'-二胺(N4,N4'-diphenyl-N4,N4'-bis(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)biphenyl-4,4'-diamine)(化合物A)形成700埃厚空穴注入层,且由在注入层上沉积1,4,5,8,9,11-六氮杂联亚三苯-六甲腈(1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylene-hexacarbonitrile,HAT-CN)(化合物B)达50埃厚,且接着沉积N-(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(N-(biphenyl-4-yl)-9,9-dimethyl-N-(4-(9-phenyl-9H-carbazol-3-yl)phenyl)-9H-fluoren-2-amine)(化合物C)达1020埃厚形成空穴传递层。在空穴传递层上,由真空沉积掺杂有作为掺杂剂的10重量%的三(4-甲基-2,5-二苯基吡啶)铱(III)(化合物D)的作为主体的实例1的有机合金来形成400埃厚发射层。

[0276] 随后,在发射层上藉由以1:1的比率同时真空沉积8-(4-(4-(萘-2-基)-6-(萘-3-基)-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)喹啉(8-(4-(4-(naphthalen-2-yl)-6-(naphthalen-3-yl)-1,3,5-triazin-2-yl)phenyl)quinoline)(化合物E)及8-羟基喹啉锂(8-hydroxyquinolinolate)lithium,Liq)来形成300埃厚电子传递层,且在电子传递层上藉由

依序真空沉积Liq达15埃厚及真空沉积Al达1200埃厚形成阴极,制造有机发光二极管。

[0277] 有机发光二极管具有五层有机薄膜的结构,且特定言之,

[0278] ITO/A(700埃)/B(50埃)/C(1020埃)/EML[有机合金:D=X:10%](400埃)/E:Liq(300埃)/Liq(15埃)/Al(1200埃)的结构。

[0279] (X=重量比)

[0280] 实例4

[0281] 根据与实例3相同的方法制造有机发光二极管,其中改用实例2的有机合金替代实例1的有机合金。

[0282] 比较实例6

[0283] 根据与实例3相同的方法制造有机发光二极管,其中改用比较实例1的有机材料,亦即作为单一主体的化合物A-33替代实例1的有机合金。

[0284] 比较实例7

[0285] 根据与实例3相同的方法制造有机发光二极管,其中改用比较实例2的有机材料,亦即作为单一主体的化合物B-10替代实例1的有机合金。

[0286] 比较实例8

[0287] 根据与实例3相同的方法制造有机发光二极管,其中改用比较实例3的有机材料,亦即化合物A-33及化合物B-10的简单混合物替代实例1的有机合金。

[0288] 比较实例9

[0289] 根据与实例3相同的方法制造有机发光二极管,其中改用比较实例4的有机材料,亦即作为单一主体的化合物B-43替代实例1的有机合金。

[0290] 比较实例10

[0291] 根据与实例3相同的方法制造有机发光二极管,其中改用比较实例5的有机材料,亦即化合物A-33及化合物B-43的简单混合物替代实例1的有机合金。

[0292] 评估4

[0293] 评估根据实例3及实例4以及比较实例6至比较实例10的有机发光二极管的发光效率及寿命特征。

[0294] 特定言之按以下方法执行量测,且结果提供于以下表9及表10中。

[0295] (1)量测视电压变化而定的电流密度变化

[0296] 在使电压由0伏特升至10伏特的同时使用电流-电压计(吉时利(Keithley)2400)量测流入所制造的有机发光二极管的单元装置中的电流值,且将所量测的电流值除以面积以得到结果。

[0297] (2)量测视电压变化而定的亮度变化

[0298] 在使电压由0伏特升至10伏特的同时使用亮度计(美能达(Minolta)Cs-1000A)量测所制造的有机发光二极管的亮度。

[0299] (3)量测发光效率

[0300] 使用获自条目(1)及条目(2)的亮度、电流密度及电压计算相同电流密度(10mA/cm²)下的电流效率(cd/A)。

[0301] (4)量测寿命

[0302] 使亮度(cd/m²)维持在6000cd/m²,且量测电流效率(cd/A)降至97%的时间。

[0303] (表9)

[0304]

	主体	发光效率 (cd/A)	寿命 T97 (小时)
实例 3	A-33+B-10 有机合金	47.7	450
比较实例 6	A-33	31.1	150
比较实例 7	B-10	34.8	10
比较实例 8	A-33+B-10 简单混合物	45.1	350

[0305] (表10)

[0306]

	主体	发光效率 (cd/A)	寿命 T97 (小时)
实例 4	A-33+B-43 有机合金	47.8	900
比较实例 6	A-33	31.1	150
比较实例 9	B-43	2.6	10
比较实例 10	A-33+B-43 简单混合物	44.0	720

[0307] 参考图9及图10,与比较实例6至比较实例8的有机发光二极管相比,实例3的有机发光二极管展示相等或改良的发光效率及寿命特征,且与比较实例6、比较实例9以及比较实例10的有机发光二极管相比,实例4的有机发光二极管展示相等或改良的发光效率及寿命特征。因此,与使用单一有机化合物或其简单混合物的有机发光二极管相比,使用有机合金的有机发光二极管具有相等或改良的效能。

[0308] 尽管已结合目前视为实际例示性实施例的实施例描述本发明,但应了解,本发明不限于所揭示的实施例,但相反,意欲涵盖随附权利要求的精神及范畴内所包含的多种修改及相同配置。因此,前述实施例应理解为例示性的,而非以任何方式限制本发明。

[0309] 【符号说明】

[0310] 100、200:有机发光二极管

[0311] 105:有机层

[0312] 110:阴极

[0313] 120:阳极

[0314] 130:发射层

[0315] 140:空穴辅助层

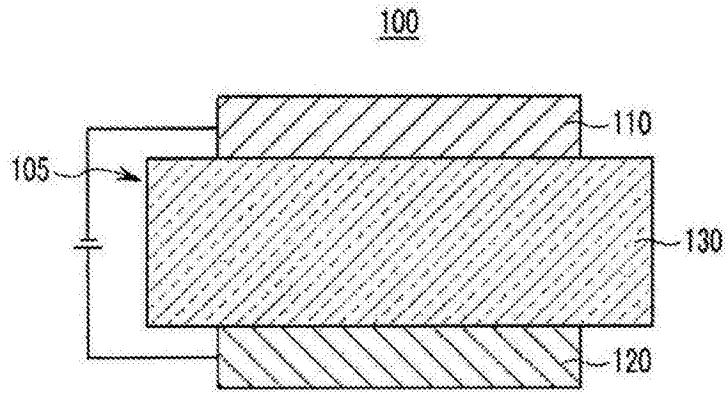


图1

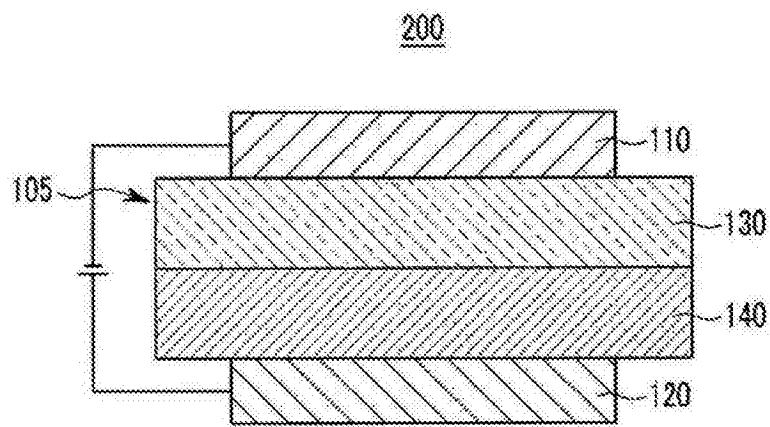


图2

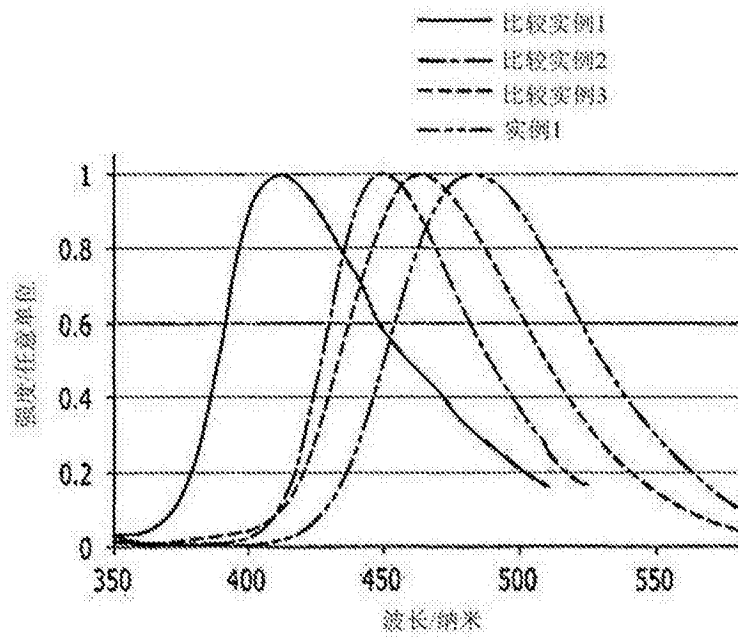


图3

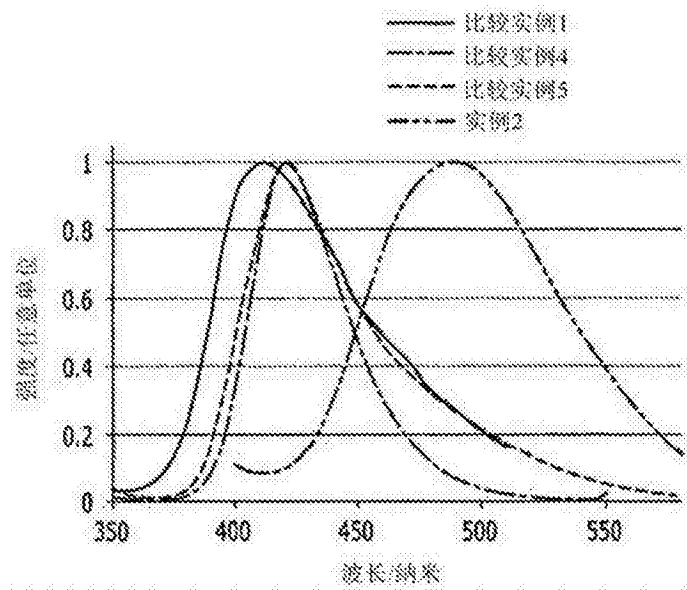


图4

专利名称(译)	用于有机光电装置的有机合金、有机光电装置及显示装置		
公开(公告)号	CN105579550A	公开(公告)日	2016-05-11
申请号	CN201480050831.8	申请日	2014-06-17
[标]申请(专利权)人(译)	三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	三星SDI株式会社		
[标]发明人	朴宣河 姜基煜 姜义洙 金勳 吴在鎭 柳东圭 李相信 李韩壹 闵修炫 朴民志 柳银善		
发明人	朴宣河 姜基煜 姜义洙 金勳 吴在鎭 柳东圭 李相信 李韩壹 闵修炫 朴民志 柳银善		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0054 C09K11/02 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0052 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L51/5016 Y02E10/549		
代理人(译)	陶敏		
优先权	1020130121569 2013-10-11 KR		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种用于有机光电装置的有机合金(organic ? alloy)与包含所述有机合金的有机光电装置及显示装置，所述有机合金为至少两类有机化合物的有机合金，其中所述至少两类有机化合物包含第一有机化合物及第二有机化合物，所述第一有机化合物与所述第二有机化合物的蒸镀温度之间的差异在小于或等于10-3托下为小于或等于20℃，且所述有机合金的发光波长不同于所述第一有机化合物、所述第二有机化合物以及所述第一有机化合物与所述第二有机化合物的简单混合物的发光波长。

100

