



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106574179 B

(45)授权公告日 2019.03.29

(21)申请号 201480081069.X

(22)申请日 2014.12.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106574179 A

(43)申请公布日 2017.04.19

(30)优先权数据
10-2014-0105353 2014.08.13 KR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.02.08

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/KR2014/012217 2014.12.11

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/024675 KO 2016.02.18

(73)专利权人 三星SDI株式会社
地址 韩国京畿道

(72)发明人 李韩壹 金昌佑 柳东完 朴永盛
申昌主 柳银善 郑成显 韩秀真

(74)专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
代理人 张英 宫传芝

(51)Int.Cl.
C09K 11/06(2006.01)
H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件
CN 101952250 A, 2011.01.19,
CN 103797604 A, 2014.05.14,
US 2013241401 A1, 2013.09.19,
US 2014155601 A1, 2014.06.05,
KR 20140087803 A, 2014.07.09,
CN 103887444 A, 2014.06.25,

审查员 周劼聪

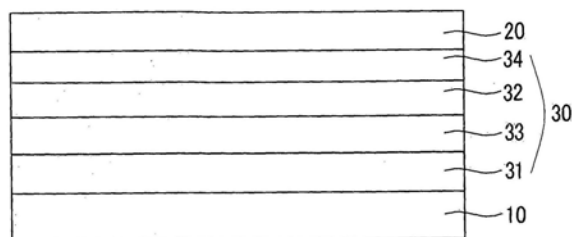
权利要求书26页 说明书43页 附图1页

(54)发明名称

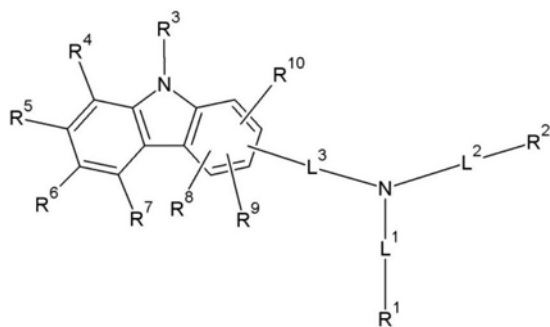
有机光电装置和显示装置

(57)摘要

本发明涉及有机光电装置和包括该有机光电装置的显示装置,该有机光电装置包括:阳极;面对阳极的阴极;插入阳极和阴极之间的发光层;插入阳极和发光层之间的空穴传输层;以及插入空穴传输层和发光层之间的辅助空穴传输层,其中,空穴传输层包含由化学式I表示的化合物,并且辅助空穴传输层包含由化学式II表示的化合物。化学式I和II与说明书中所阐述的相同。



1. 一种有机光电装置, 包括
彼此面对的阳极和阴极,
设置在所述阳极和所述阴极之间的发光层,
设置在所述阳极和所述发光层之间的空穴传输层, 和
设置在所述空穴传输层和所述发光层之间的辅助空穴传输层,
其中, 所述空穴传输层包含由化学式 I 表示的化合物, 并且
所述辅助空穴传输层包含由化学式 II 表示的化合物:
[化学式 I]



其中, 在化学式 I 中,

R^1 至 R^3 独立地是取代或未取代的 C6 至 C30 芳基基团、取代或未取代的 C2 至 C30 杂环基团或它们的组合,

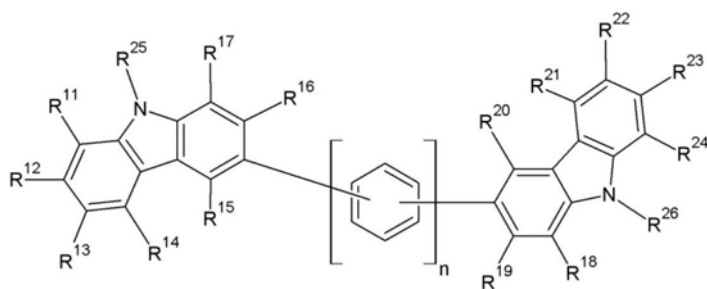
R^4 至 R^{10} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的 C1 至 C30 烷基基团、取代的或未取代的 C3 至 C30 环烷基基团、取代的或未取代的 C6 至 C30 芳基基团、取代的或未取代的 C2 至 C30 杂芳基基团、取代的或未取代的 C6 至 C30 芳胺基团、取代的或未取代的 C1 至 C30 烷氧基基团、取代的或未取代的 C3 至 C40 甲硅烷基基团、取代的或未取代的 C3 至 C40 甲硅烷氧基基团、取代的或未取代的 C1 至 C30 烷基硫醇基团、取代的或未取代的 C6 至 C30 芳基硫醇基团、卤素、氰基基团、羟基基团、氨基基团、硝基基团或它们的组合,

R^4 至 R^{10} 中相邻的两个任选地稠合以提供环, 并且

L^1 至 L^3 独立地是单键、取代或未取代的 C1 至 C30 亚烷基基团、取代或未取代的 C3 至 C30 亚环烷基基团、取代或未取代的 C6 至 C30 亚芳基基团、取代或未取代的 C2 至 C30 杂亚芳基基团、取代或未取代的 C2 至 C30 亚烯基基团、取代或未取代的 C2 至 C30 亚炔基基团或它们的组合,

其中, “取代的” 是指由以下替代至少一个氢: 氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C1 至 C30 胺基团、硝基基团、C1 至 C40 甲硅烷基基团、C1 至 C30 烷基基团、C1 至 C10 烷基甲硅烷基基团、C3 至 C30 环烷基基团、C2 至 C30 杂环烷基基团、C6 至 C30 芳基基团、C2 至 C30 杂芳基基团、C1 至 C20 烷氧基基团、C1 至 C10 三氟烷基基团或氰基基团,

[化学式 II]



其中,在化学式II中,

R^{11} 至 R^{24} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团或它们的组合,

R^{11} 至 R^{17} 和 R^{18} 至 R^{24} 中相邻的两个任选地稠合以提供环,

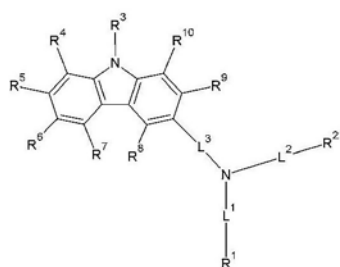
R^{25} 和 R^{26} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团、取代的或未取代的C3至C30环烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团、取代的或未取代的C6至C30芳胺基团、取代或未取代的C1至C30烷氧基基团、取代的或未取代的C3至C40甲硅烷基基团、取代或未取代的C1至C30烷基硫醇基团、取代或未取代的C6至C30芳基硫醇基团、卤素、氰基基团、羟基基团、氨基基团、硝基基团或它们的组合,并且

n 是1至4的整数,

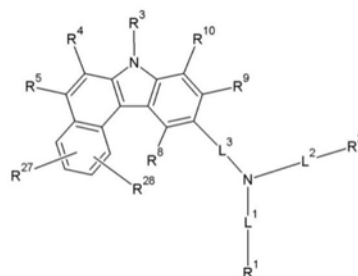
其中,“取代的”是指由以下替代至少一个氢:氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C1至C30胺基团、硝基基团、C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、C1至C10三氟烷基基团或氰基基团。

2. 根据权利要求1所述的有机光电装置,其中,所述由化学式I表示的化合物由化学式I-1至化学式I-5中的一种表示:

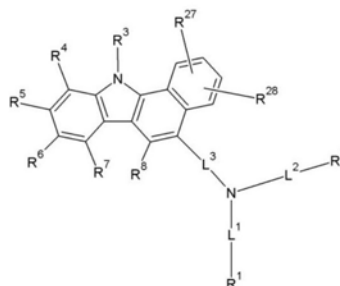
[化学式 I -1]



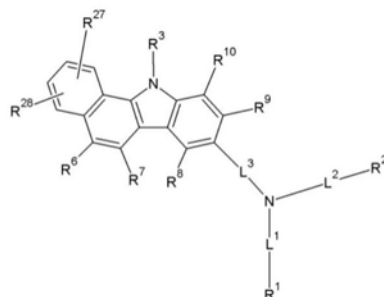
[化学式 I -2]



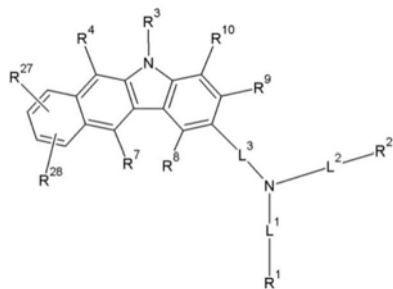
[化学式 I -3]



[化学式 I -4]



[化学式I-5]



其中,在化学式I-1至化学式I-5中,

R^1 至 R^3 独立地是取代或未取代的C6至C30芳基基团、取代或未取代的C2至C30杂环基团或它们的组合,

R^4 至 R^{10} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团、取代的或未取代的C3至C30环烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团、取代的或未取代的C6至C30芳胺基团、取代的或未取代的C1至C30烷氧基基团、取代的或未取代的C3至C40甲硅烷基基团、取代的或未取代的C3至C40甲硅烷氧基基团、取代的或未取代的C1至C30烷基硫醇基团、取代的或未取代的C6至C30芳基硫醇基团、卤素、氰基基团、羟基基团、氨基基团、硝基基团或它们的组合,

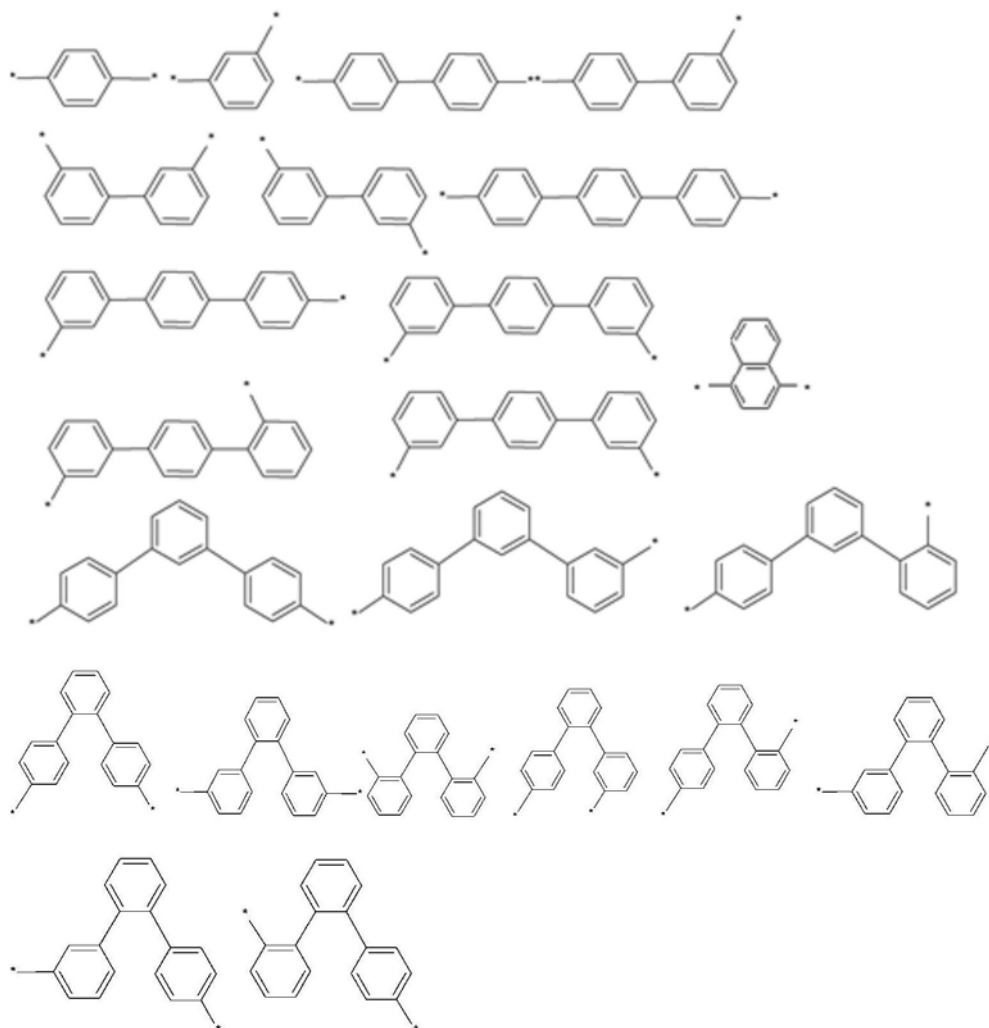
L^1 至 L^3 独立地是单键、取代的或未取代的C1至C30亚烷基基团、取代的或未取代的C3至C30亚环烷基基团、取代的或未取代的C6至C30亚芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂亚芳基基团、取代的或未取代的C6至C30亚芳胺基团、取代的或未取代的C1至C30亚烷氧基基团、取代的或未取代的C1至C30亚芳氧基基团、取代的或未取代的C2至C30亚烯基基团、取代的或未取代的C2至C30亚炔基基团或它们的组合,并且

R^{27} 和 R^{28} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或它们的组合,

其中,“取代的”是指由以下替代至少一个氢:氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C1至C30胺基团、硝基基团、C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、C1至C10三氟烷基基团或氰基基团。

3. 根据权利要求1所述的有机光电装置,其中,化学式I的 L^1 至 L^3 独立地是单键或选自取代的或未取代的组I的基团:

[组I]



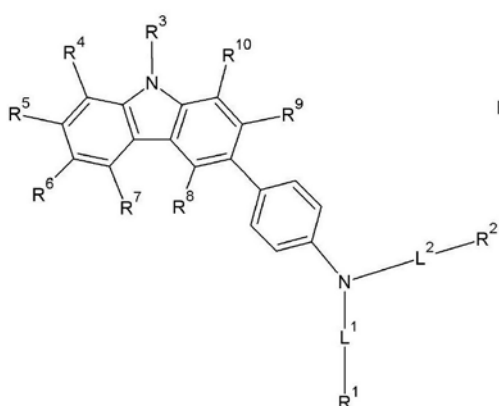
其中,在组I中,

*是连接点,

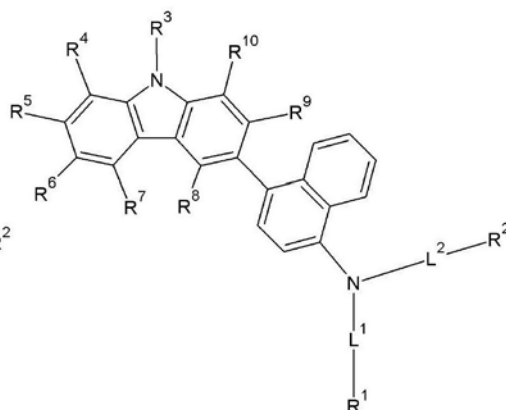
其中,“取代的”是指由以下替代至少一个氢:氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C1至C30胺基团、硝基基团、C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、C1至C10三氟烷基基团或氰基基团。

4. 根据权利要求1所述的有机光电装置,其中,所述由化学式I表示的化合物由化学式I-6或化学式I-7表示:

[化学式 I -6]



[化学式 I -7]



R^1 至 R^3 独立地是取代或未取代的C6至C30芳基基团、取代或未取代的C2至C30杂环基团或它们的组合，

R^4 至 R^{10} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团、取代的或未取代的C3至C30环烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团、取代的或未取代的C6至C30芳胺基团、取代的或未取代的C1至C30烷氧基基团、取代的或未取代的C3至C40甲硅烷基基团、取代的或未取代的C3至C40甲硅烷氧基基团、取代的或未取代的C1至C30烷基硫醇基团、取代的或未取代的C6至C30芳基硫醇基团、卤素、氰基基团、羟基基团、氨基基团、硝基基团或它们的组合，

R^4 至 R^{10} 中相邻的两个稠合以提供环，并且

L^1 和 L^2 独立地是单键、取代或未取代的C1至C30亚烷基基团、取代或未取代的C3至C30亚环烷基基团、取代或未取代的C6至C30亚芳基基团、取代或未取代的C2至C30杂亚芳基基团、取代的或未取代的C6至C30亚芳胺基团、取代的或未取代的C1至C30亚烷氧基基团、取代的或未取代的C1至C30亚芳氧基基团、取代的或未取代的C2至C30亚烯基基团、取代的或未取代的C2至C30亚炔基基团或它们的组合，

其中，“取代的”是指由以下替代至少一个氢：氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C1至C30胺基团、硝基基团、C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、C1至C10三氟烷基基团或氰基基团。

5. 根据权利要求1所述的有机光电装置，其中，化学式I的 R^4 至 R^{10} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团或取代的或未取代的C6至C30芳基基团。

6. 根据权利要求1所述的有机光电装置，其中，化学式I的 R^1 至 R^3 独立地是取代的或未取代的C6至C30芳基基团或取代的或未取代的C2至C30杂环基团，

所述取代的或未取代的C6至C30芳基基团是取代的或未取代的苯基基团、取代的或未取代的联苯基基团、取代的或未取代的三联苯基基团、取代的或未取代的四联苯基基团、取代的或未取代的萘基基团、取代的或未取代的蒽基基团、取代的或未取代的苝基基团、取代的或未取代的螺苝基基团、取代的或未取代的三亚苯基基团、它们的组合或它们的稠合形式，并且

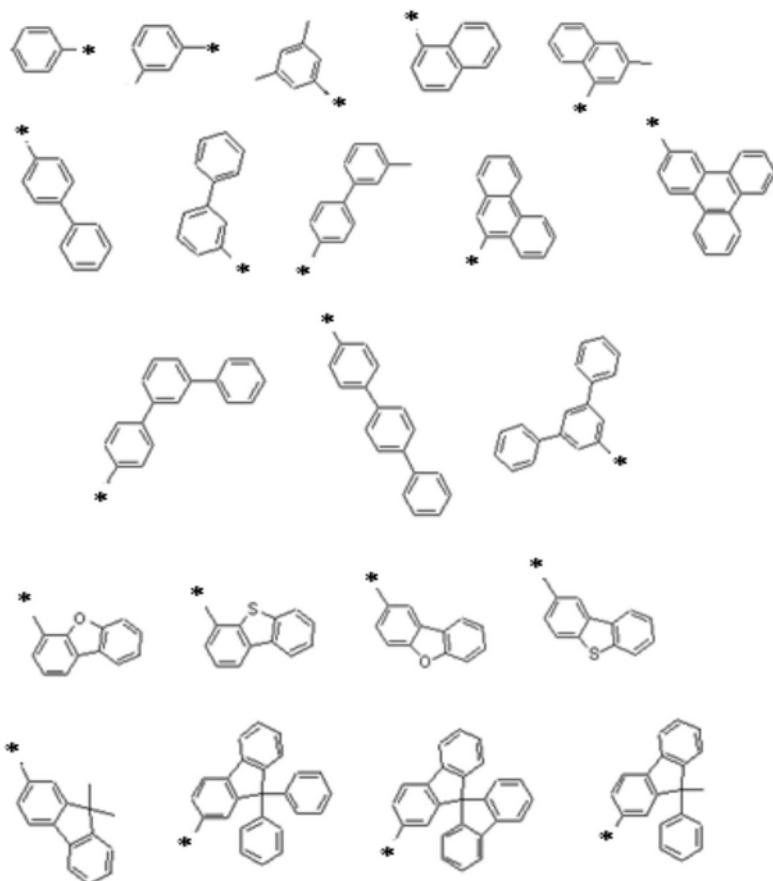
所述取代的或未取代的C2至C30杂环基团是取代的或未取代的咪唑基基团、取代的或

未取代的苯并呋喃基基团、取代的或未取代的苯并苯硫基基团、取代的或未取代的二苯并呋喃基基团、取代的或未取代的二苯并苯硫基基团或它们的组合。

7. 根据权利要求1所述的有机光电装置, 其中, 化学式I的R¹至R³独立地是取代的或未取代的C₆至C₃₀芳基基团或取代的或未取代的C₂至C₃₀杂环基团, 并且

所述取代的或未取代的C6至C30芳基基团和所述取代的或未取代的C2至C30杂环基团选自取代的或未取代的组II的基团：

[组 II]



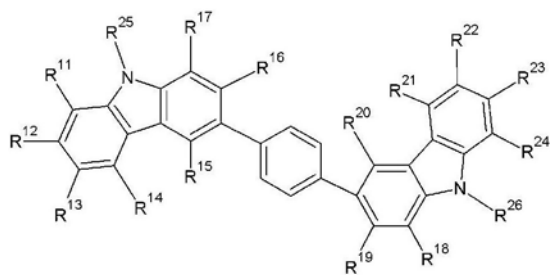
其中,在组II中,

*是连接点，

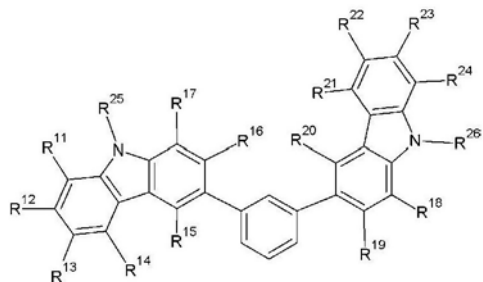
其中，“取代的”是指由以下替代至少一个氢：氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C1至C30胺基团、硝基基团、C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、C1至C10三氟烷基基团或氰基基团。

8. 根据权利要求1所述的有机光电装置, 其中, 所述由化学式II表示的化合物由化学式II-1至化学式II-16中的一种表示:

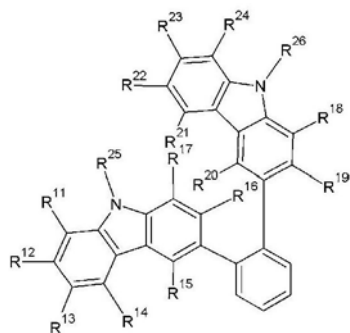
[化学式 II-1]



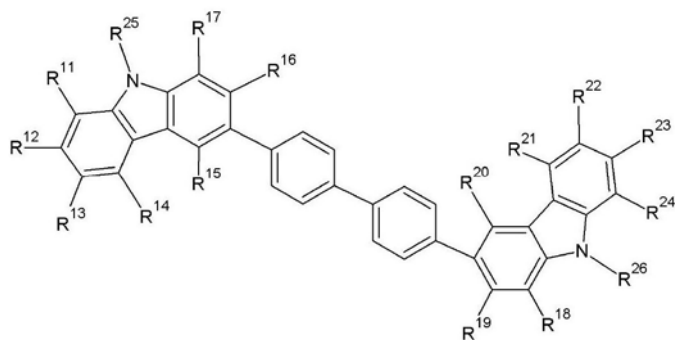
[化学式 II-2]



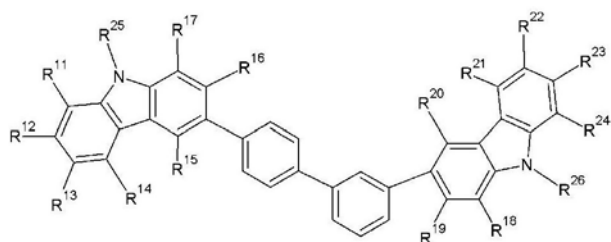
[化学式 II-3]



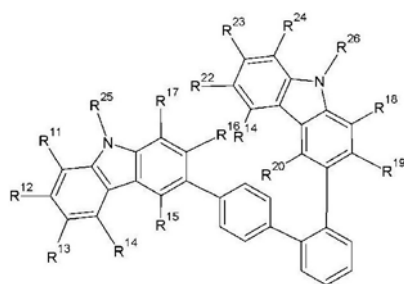
[化学式 II-4]



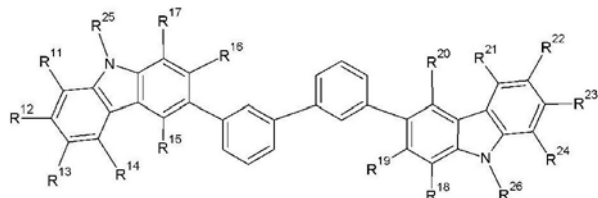
[化学式 II-5]



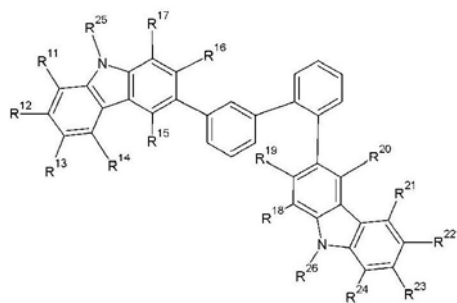
[化学式 II-6]



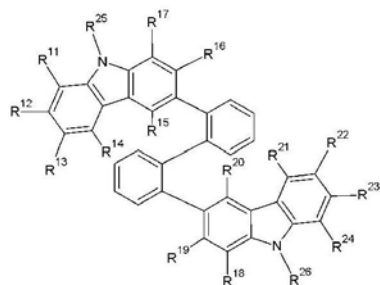
[化学式 II-7]



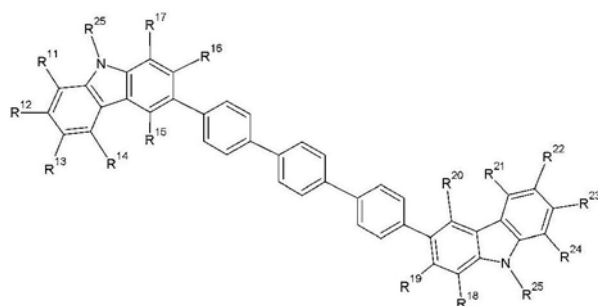
[化学式 II-8]



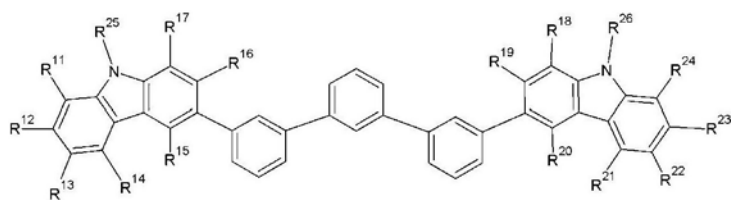
[化学式 II-9]



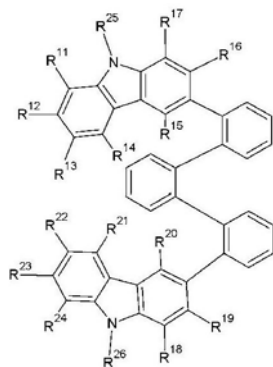
[化学式 II-10]



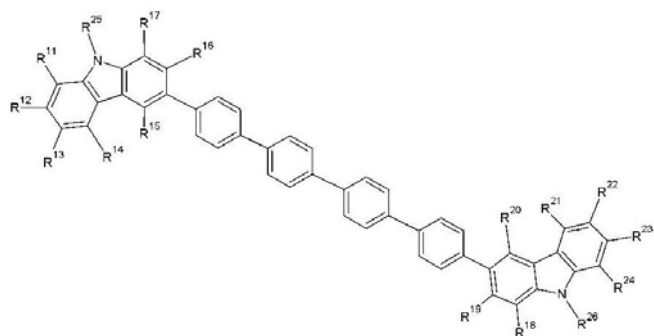
[化学式 II-11]



[化学式 II-12]

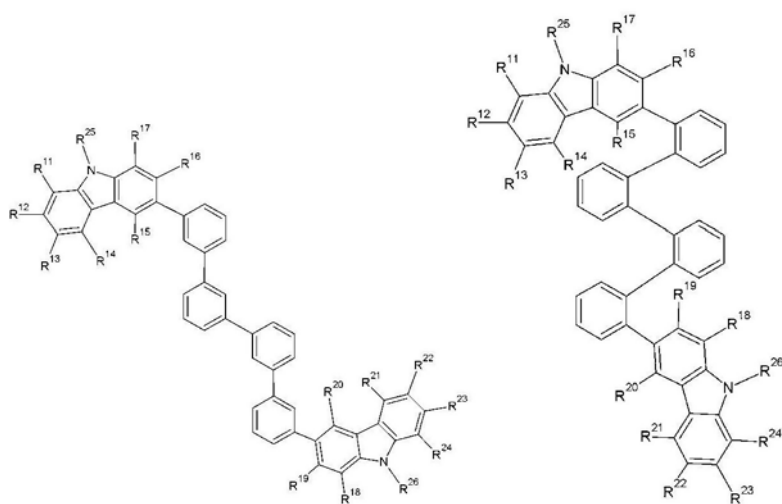


[化学式 II-13]

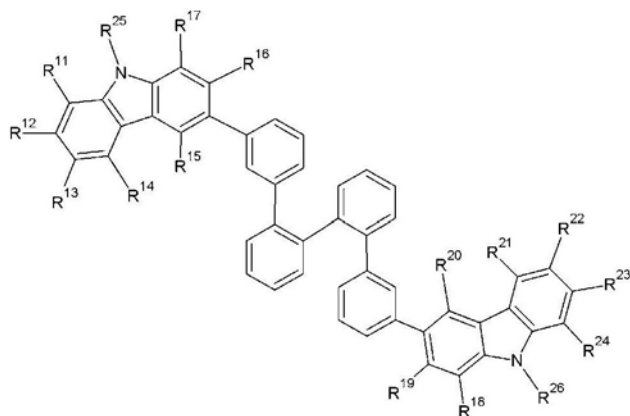


[化学式 II-14]

[化学式 II-15]



[化学式 II-16]



其中,在化学式II-1至化学式II-16中,

R^{11} 至 R^{24} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团或它们的组合,

R^{11} 至 R^{17} 和 R^{18} 至 R^{24} 中相邻的两个稠合以提供环,并且

R^{25} 和 R^{26} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团、取代的或未取代的C3至C30环烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团、取代的或未取代的C6至C30芳胺基团、取代或未取代的C1至C30烷氧基基团、取代的或未取代的C3至C40甲硅烷基基团、取代或未取代的C1至C30烷基硫醇基团、取代或未取代的C6至C30芳基硫醇基团、卤素、氰基基团、羟基基团、氨基基团、硝基基团或它们的组合,

其中,“取代的”是指由以下替代至少一个氢:氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C1至C30胺基团、硝基基团、C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、C1至C10三氟烷基基团或氰基基团。

9. 根据权利要求1所述的有机光电装置,其中,化学式II的 R^{25} 和 R^{26} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C6至C30芳基基团或取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团。

10. 根据权利要求9所述的有机光电装置,其中,所述取代的或未取代的C6至C30芳基基团是取代的或未取代的苯基基团、取代的或未取代的联苯基基团、取代的或未取代的三联苯基基团、取代的或未取代的萘基基团、取代的或未取代的蒽基基团、取代的或未取代的芴基基团、取代的或未取代的三亚苯基基团或它们的组合,并且

所述取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团是取代的或未取代的吡啶基基团、取代的或未取代的嘧啶基基团、取代的或未取代的三嗪基基团或它们的组合。

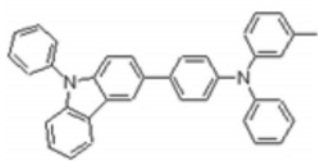
11. 根据权利要求9所述的有机光电装置,其中,所述取代的或未取代的C6至C30芳基基团和所述取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团中的至少一个氢由苯基基团、联苯基基团、萘基基团、吡啶基基团、嘧啶基基团或三嗪基基团替代或未替代。

12. 根据权利要求1所述的有机光电装置,其中,化学式II的 R^{11} 至 R^{24} 独立地是氢、氘或取代的或未取代的C6至C30芳基基团。

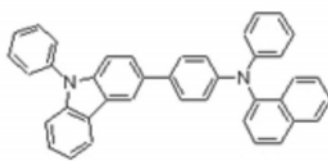
13. 根据权利要求1所述的有机光电装置,其中,所述由化学式I表示的化合物选自组III的化合物:

[组III]

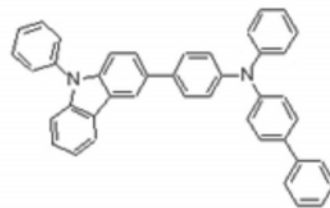
1



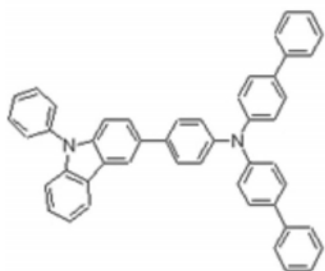
2



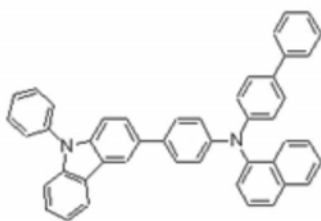
3



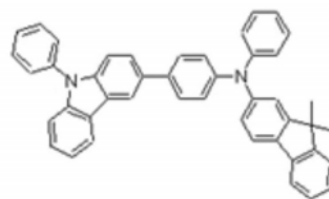
4



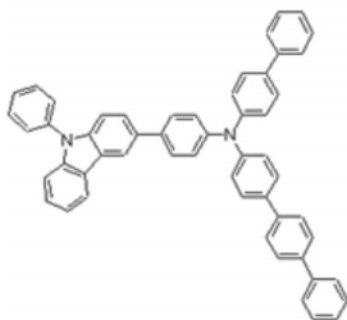
5



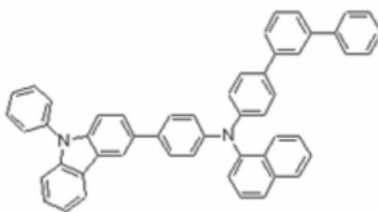
6



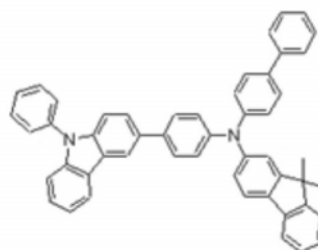
7



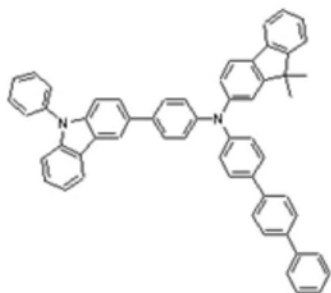
8



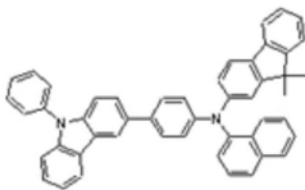
9



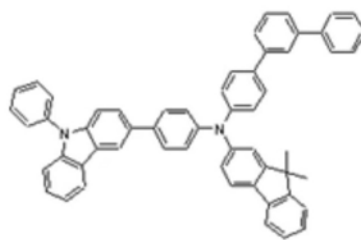
10



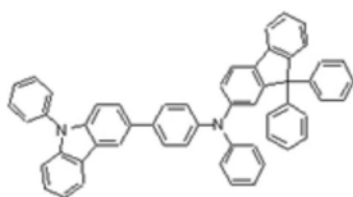
11



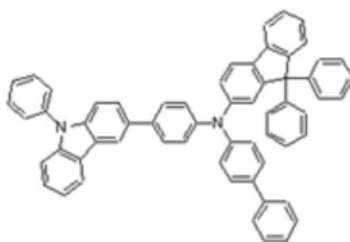
12



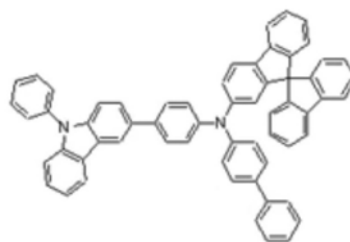
13



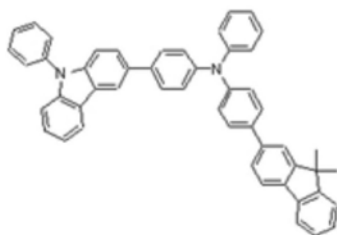
14



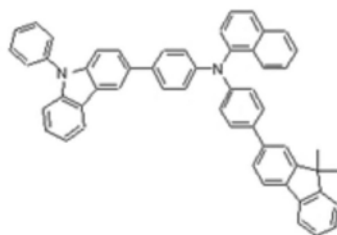
15



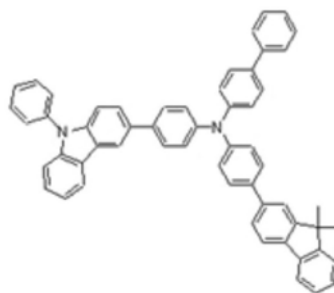
16



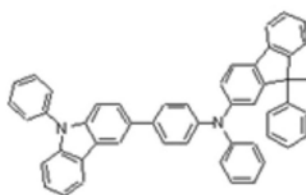
17



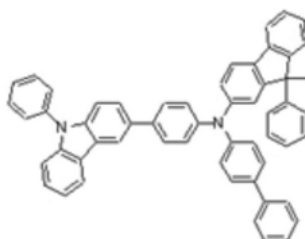
18



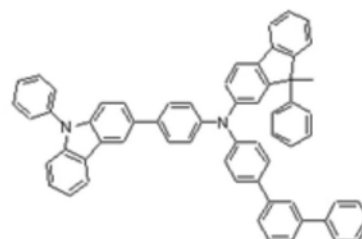
19



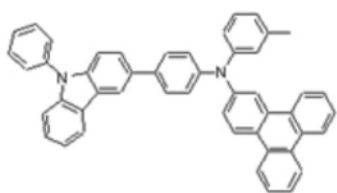
20



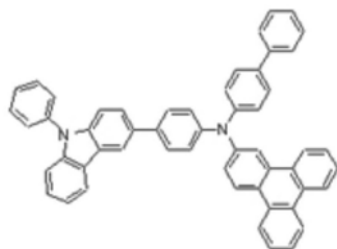
21



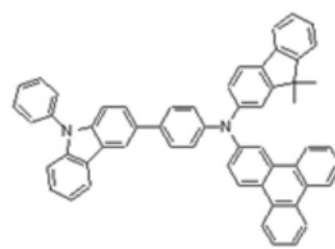
22



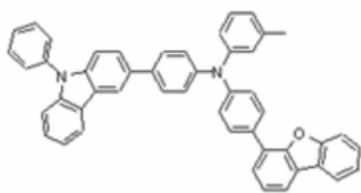
23



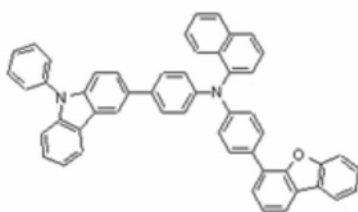
24



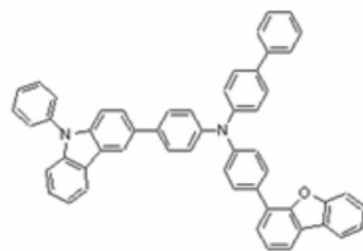
25



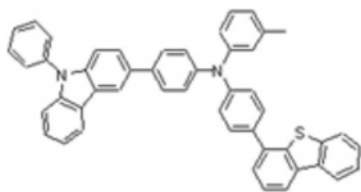
26



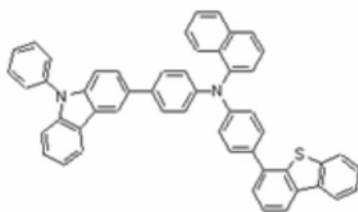
27



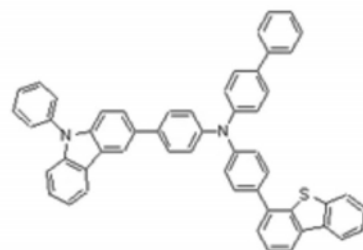
28



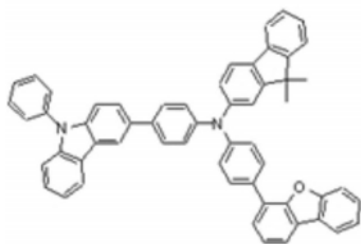
29



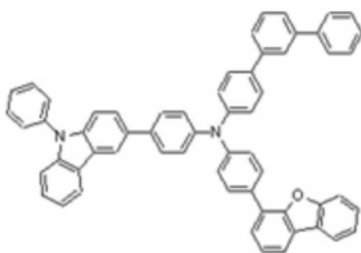
30



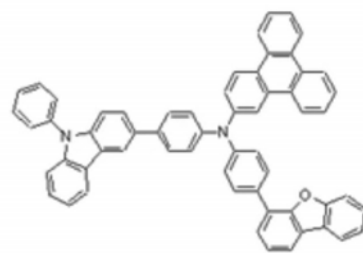
31



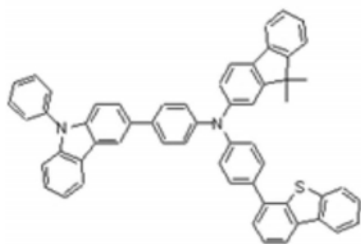
32



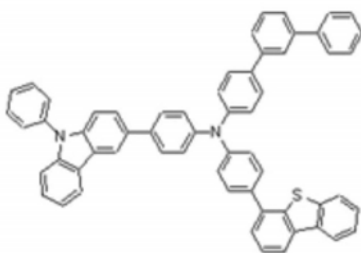
33



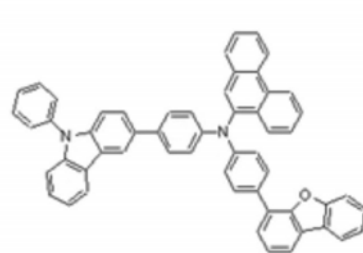
34



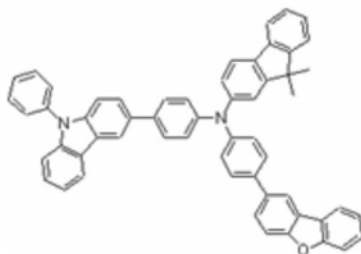
35



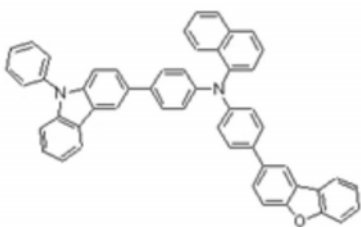
36



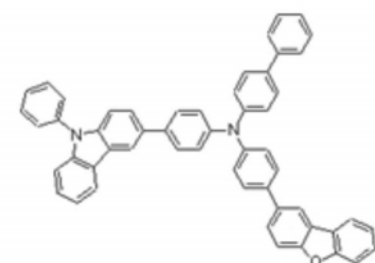
37



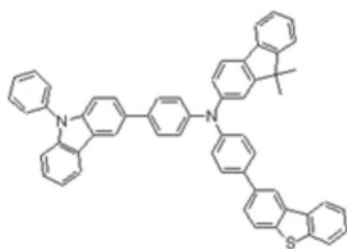
38



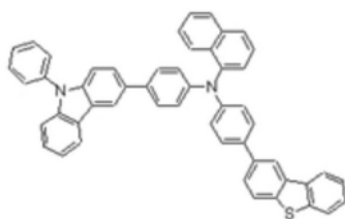
39



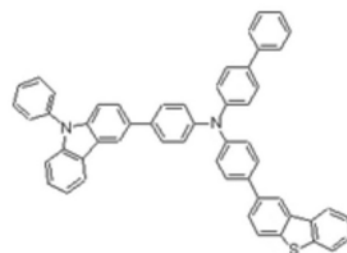
40



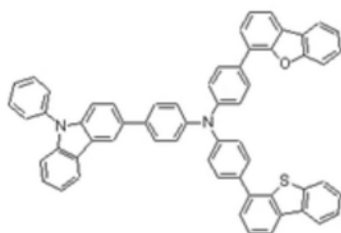
41



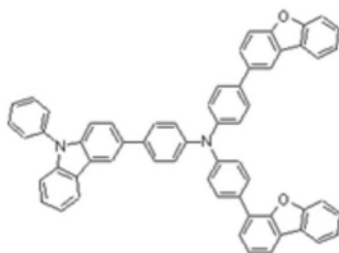
42



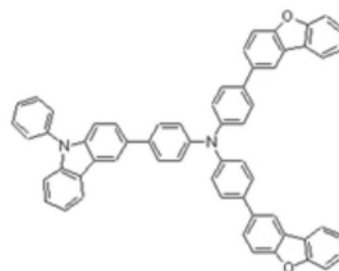
43



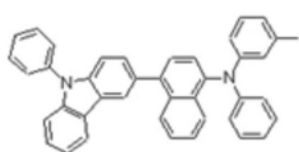
44



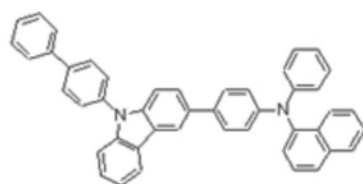
45



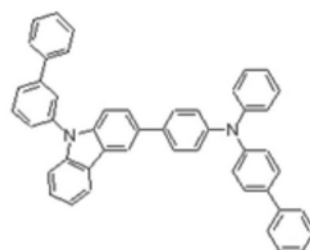
46



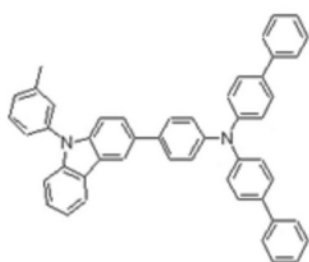
47



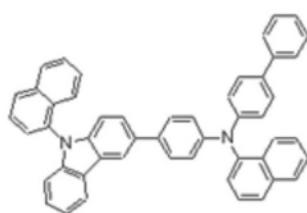
48



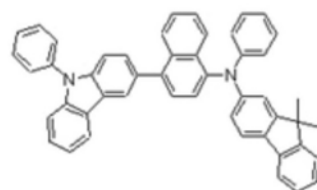
49



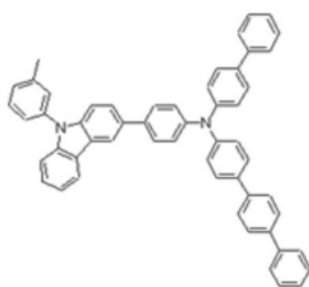
50



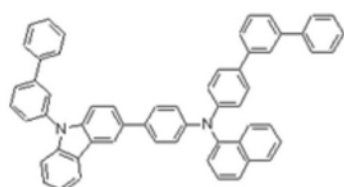
51



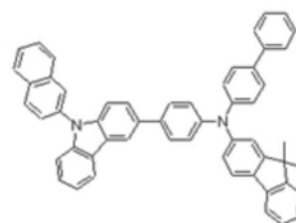
52



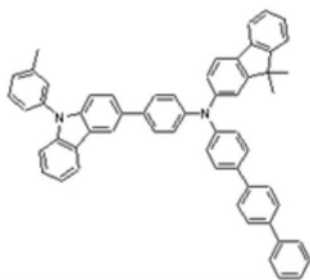
53



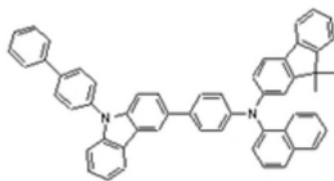
54



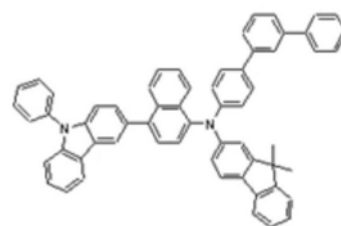
55



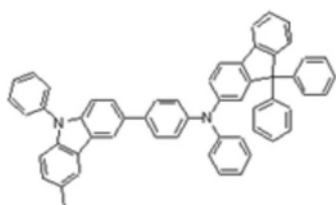
56



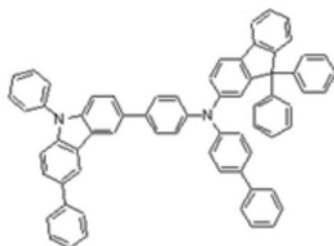
57



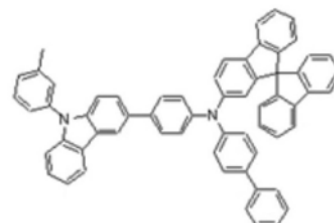
58



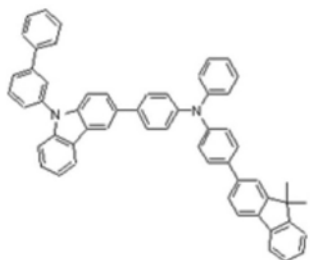
59



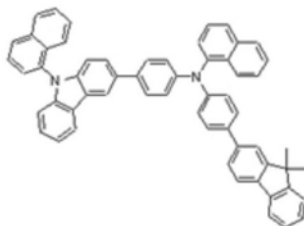
60



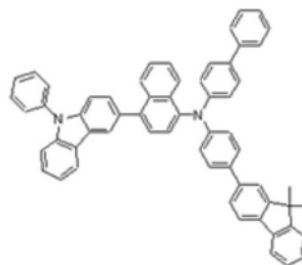
61



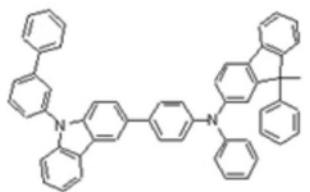
62



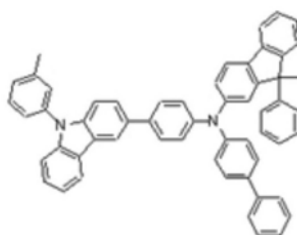
63



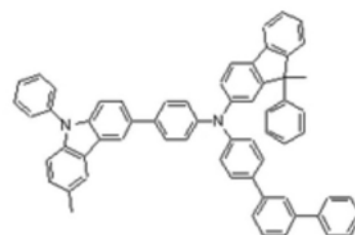
64



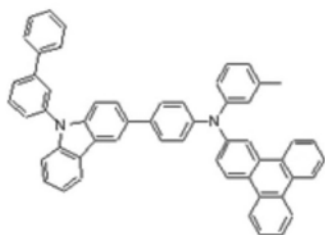
65



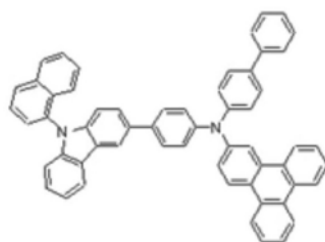
66



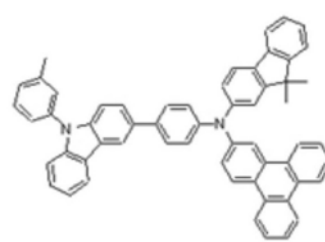
67



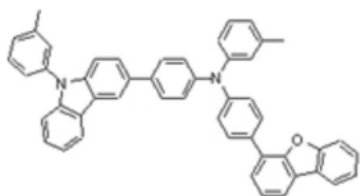
68



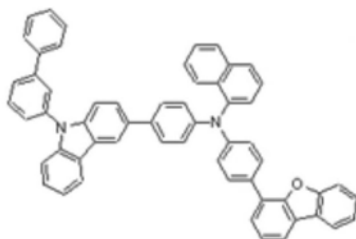
69



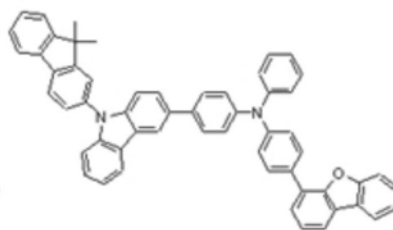
70



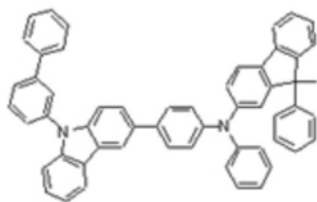
71



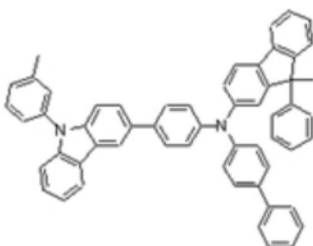
72



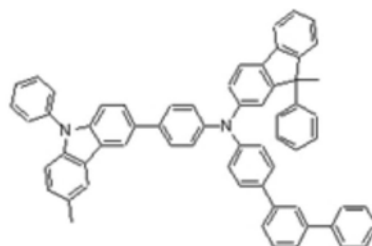
73



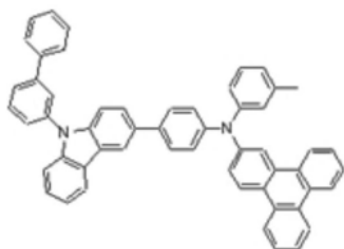
74



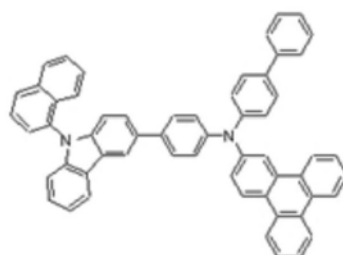
75



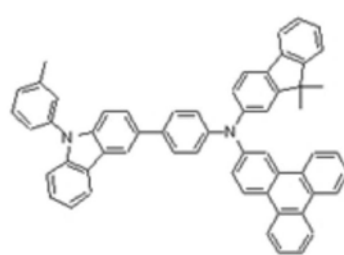
76



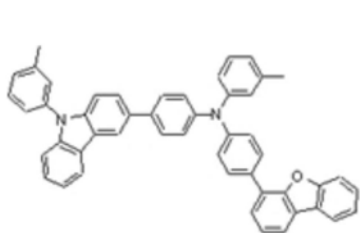
77



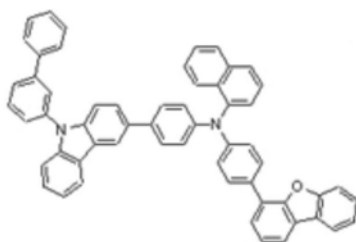
78



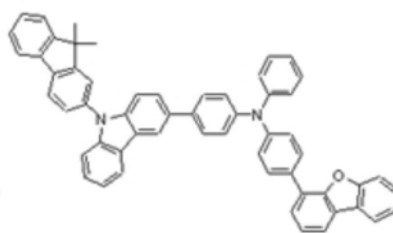
79



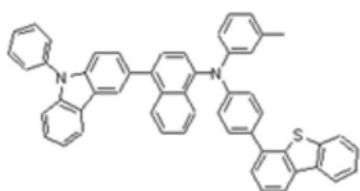
80



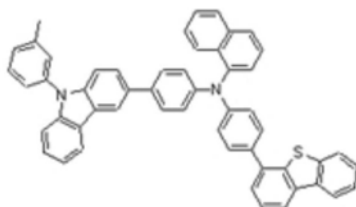
81



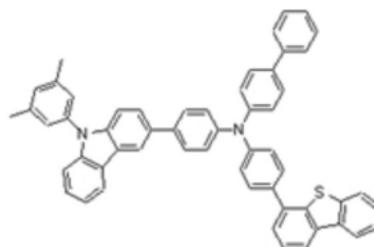
82



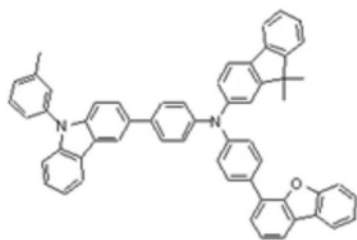
83



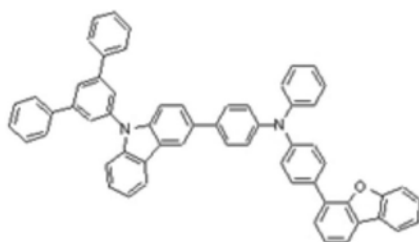
84



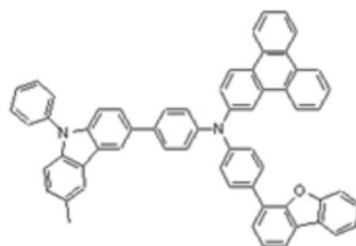
85



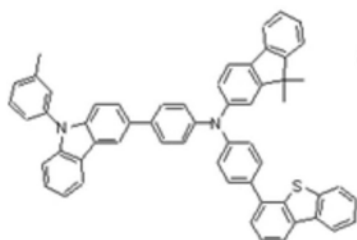
86



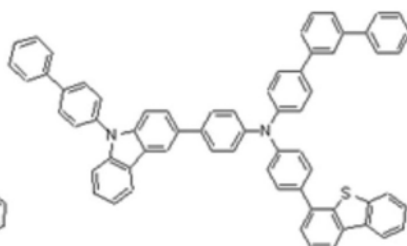
87



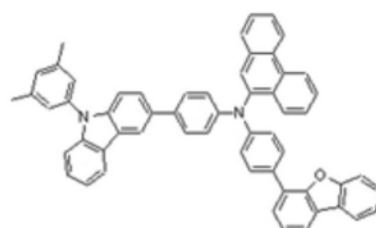
88



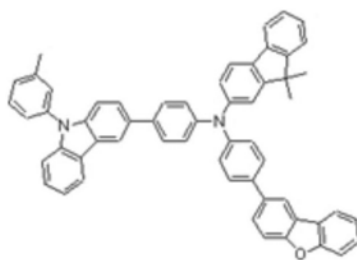
89



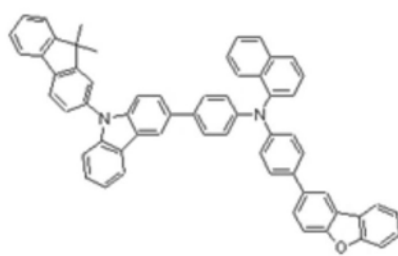
90



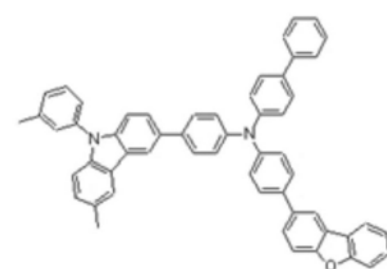
91



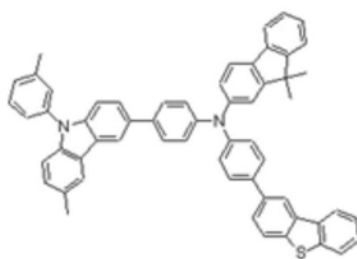
92



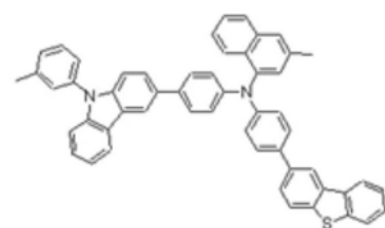
93



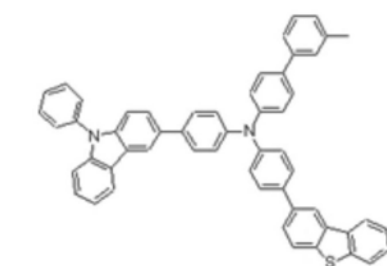
94



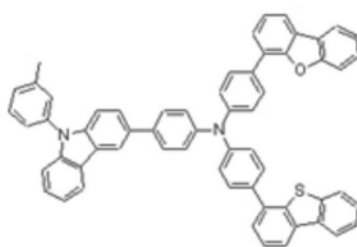
95



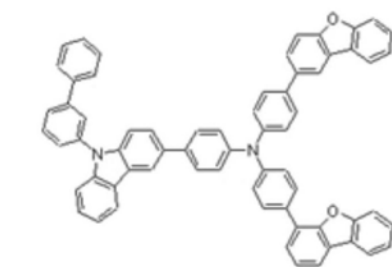
96



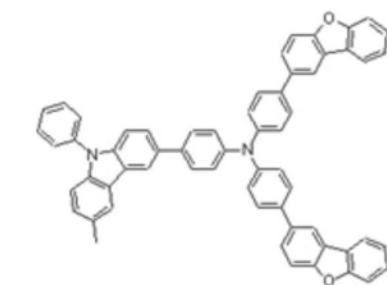
97



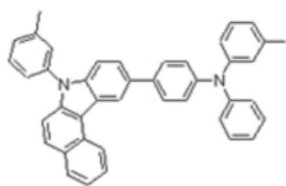
98



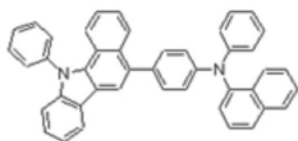
99



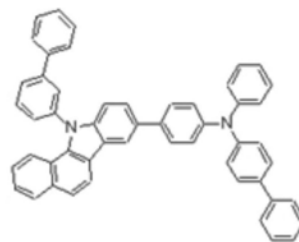
100



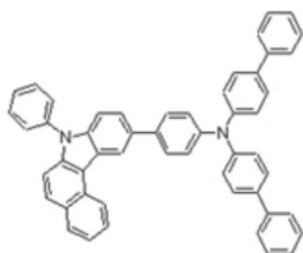
101



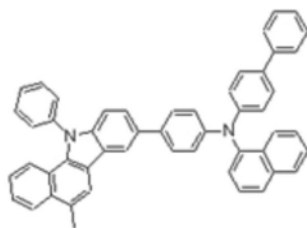
102



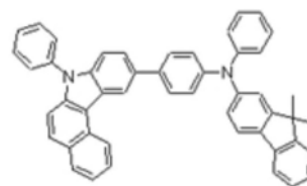
103



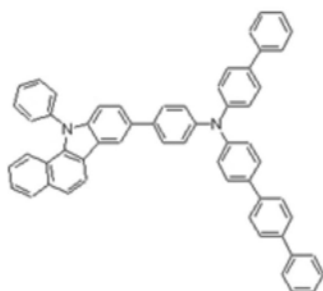
104



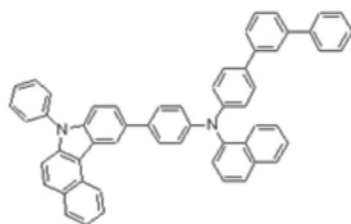
105



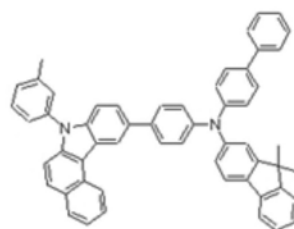
106



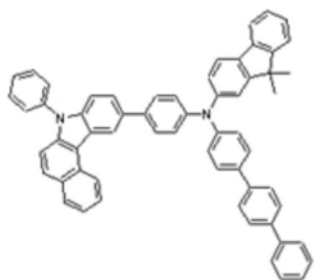
107



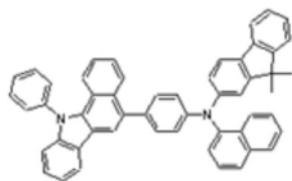
108



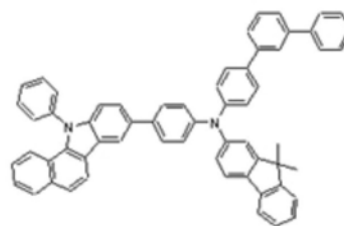
109



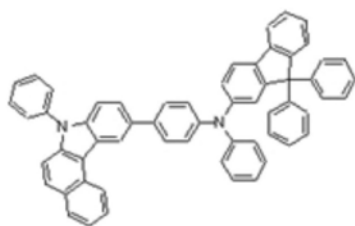
110



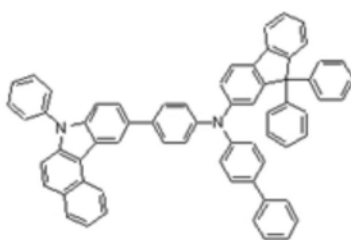
111



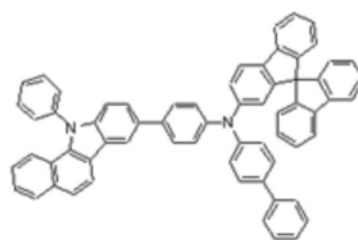
112



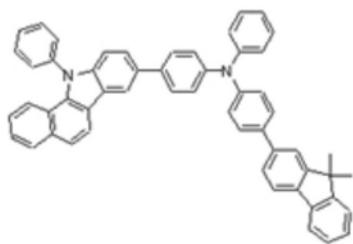
113



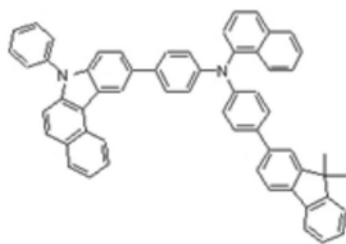
114



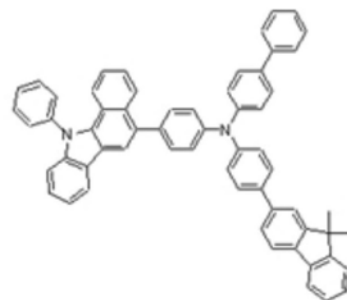
115



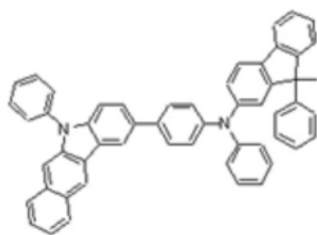
116



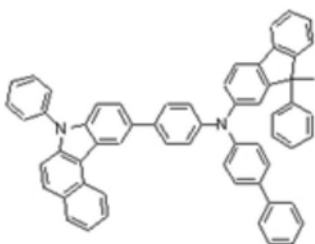
117



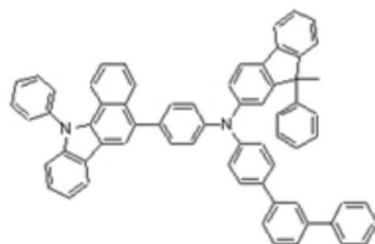
118



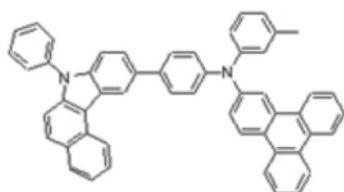
119



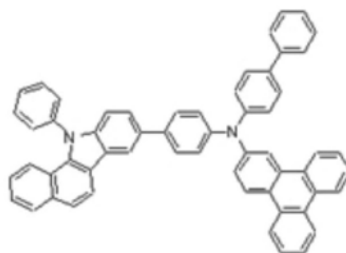
120



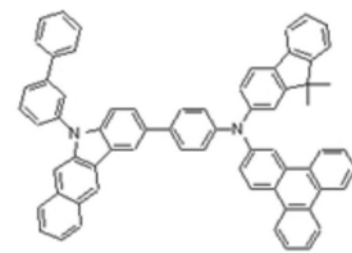
121



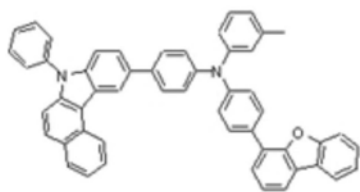
122



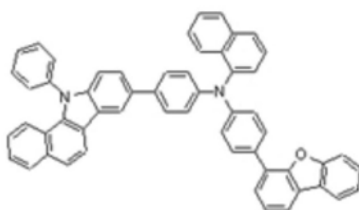
123



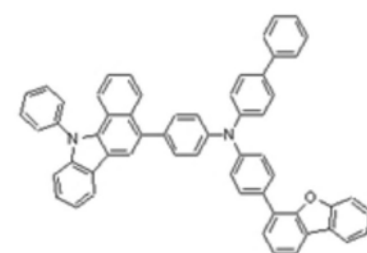
124



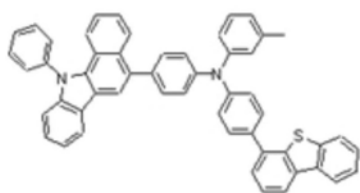
125



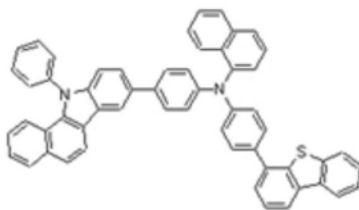
126



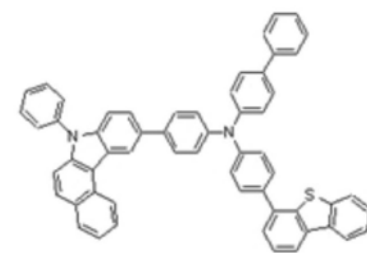
127



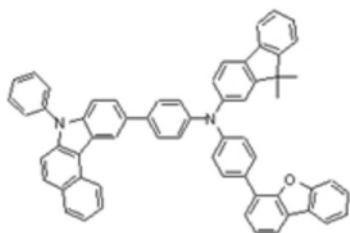
128



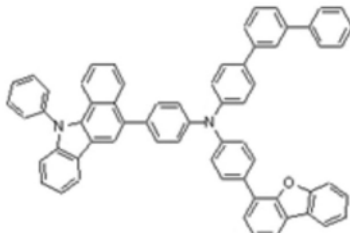
129



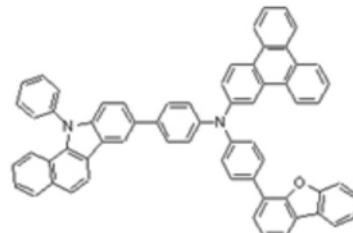
130



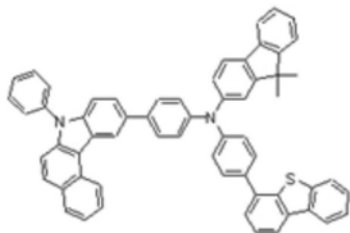
131



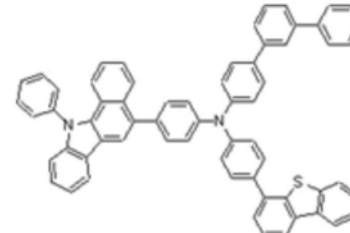
132



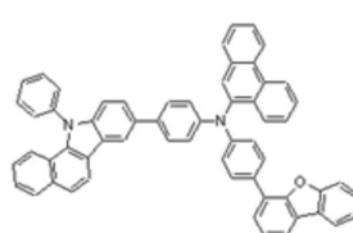
133



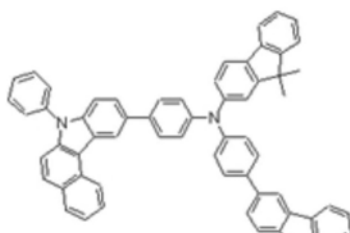
134



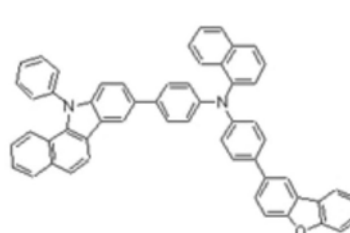
135



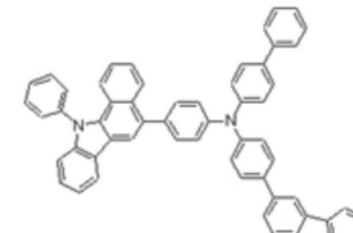
136



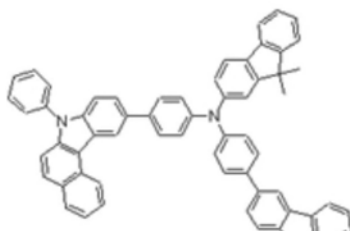
137



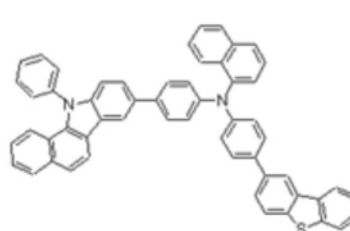
138



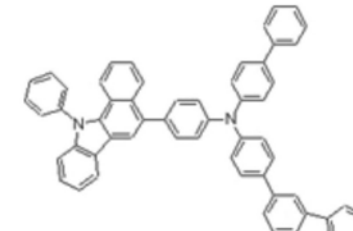
139



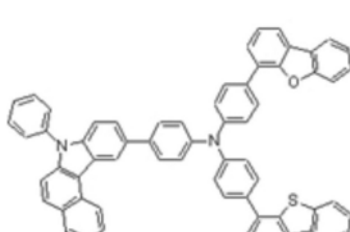
140



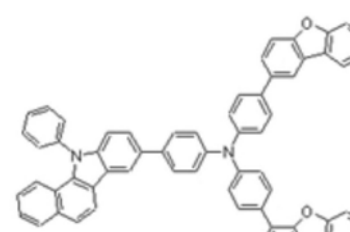
141



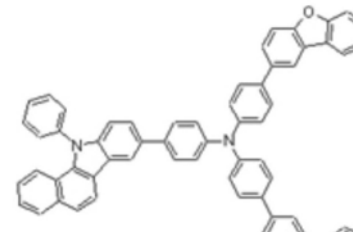
142



143

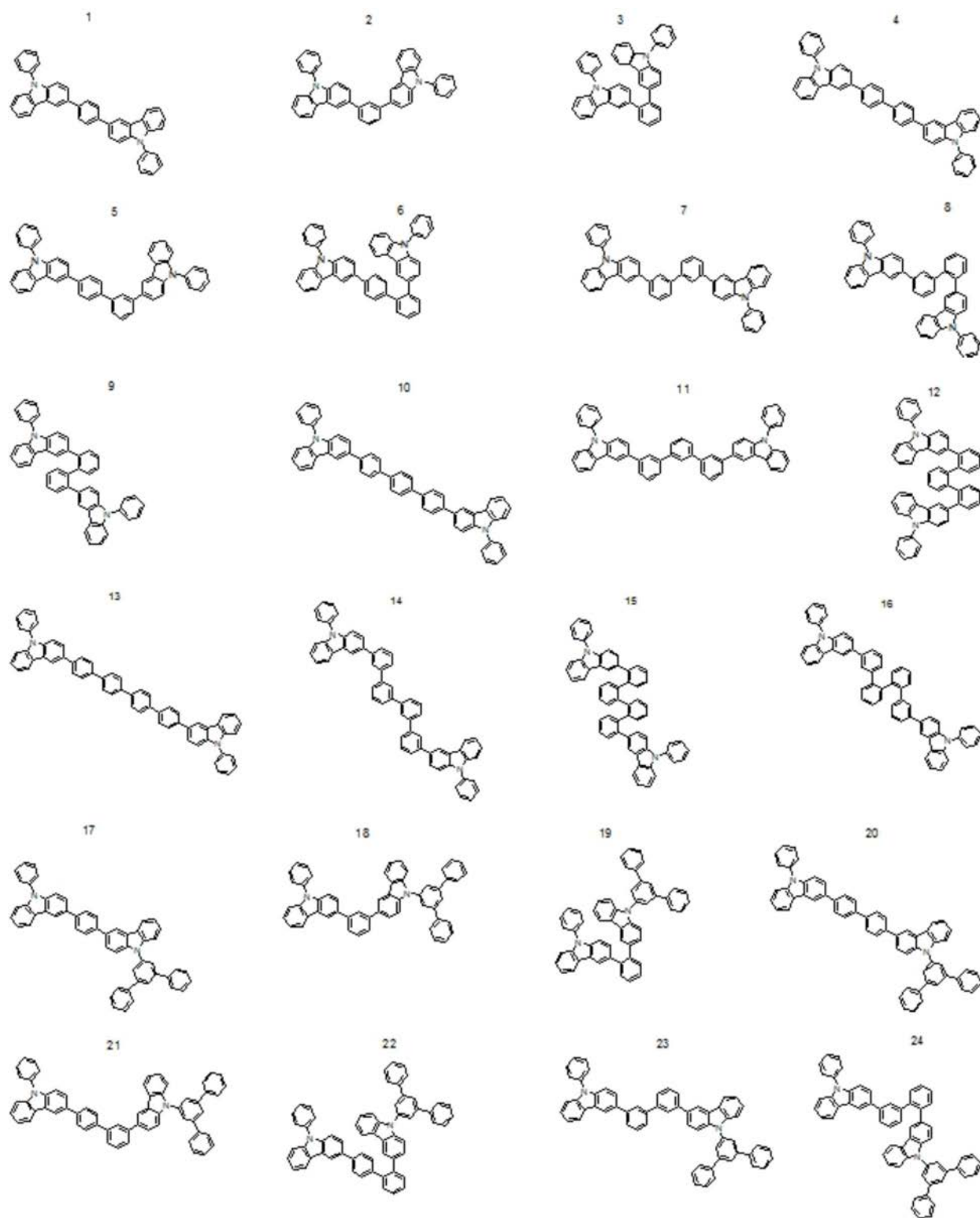


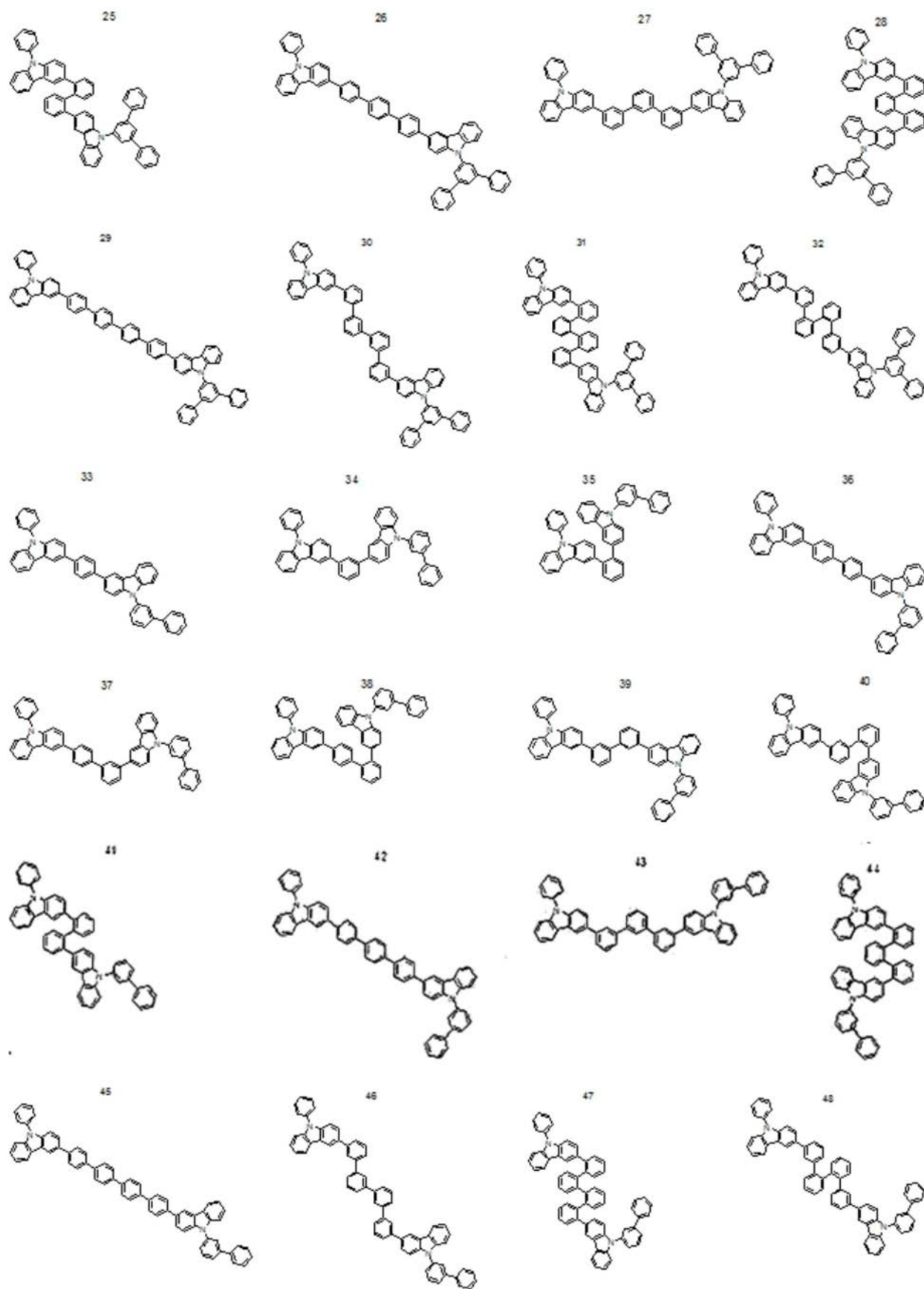
144

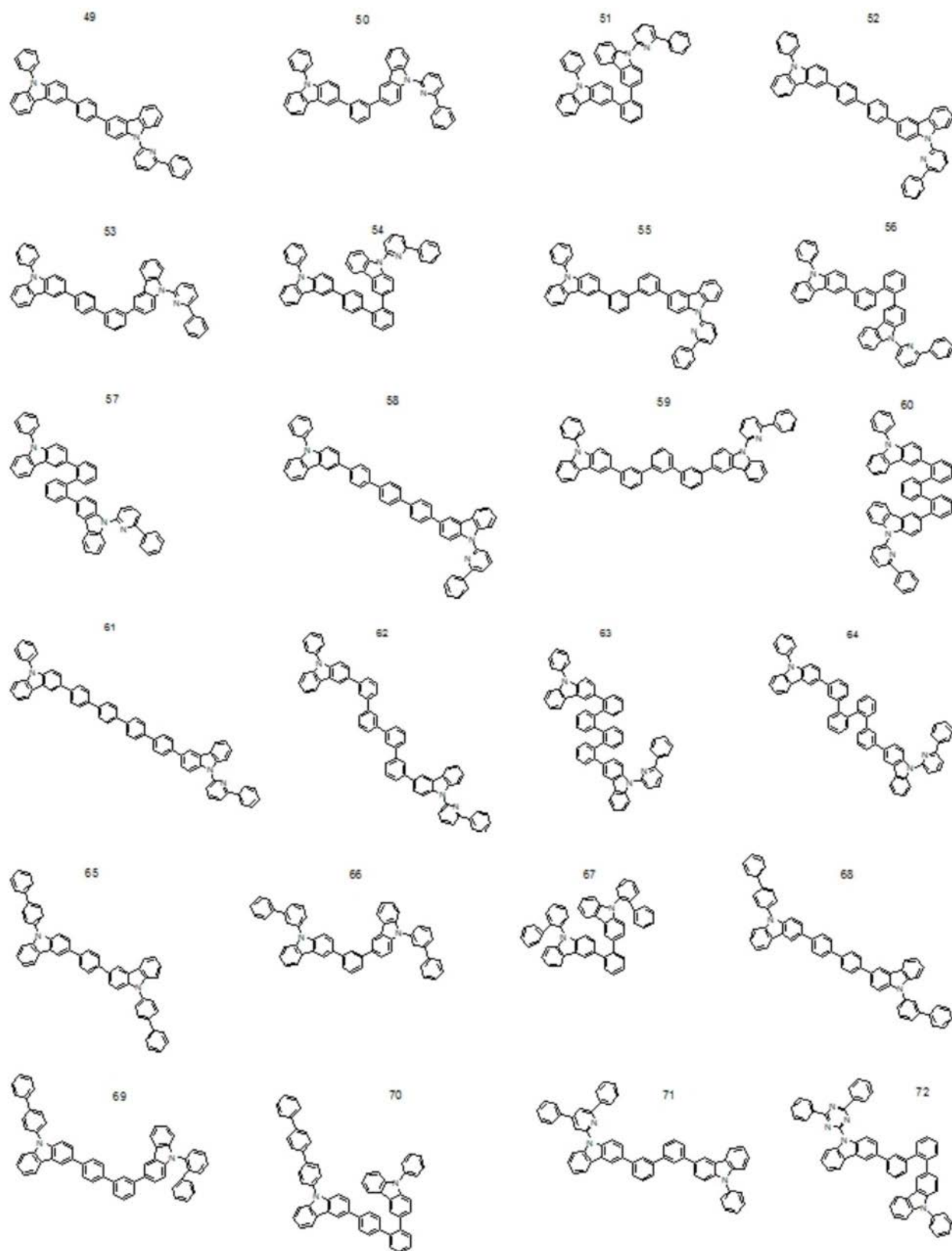


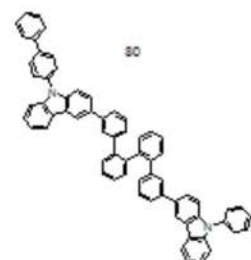
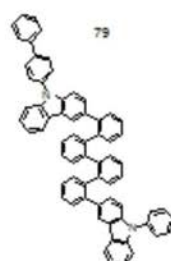
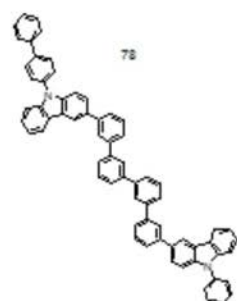
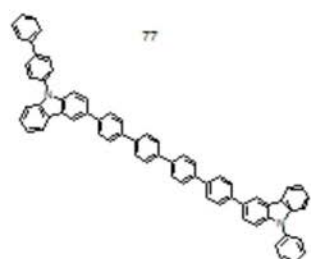
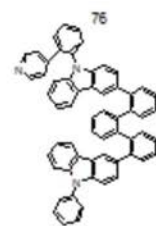
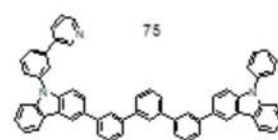
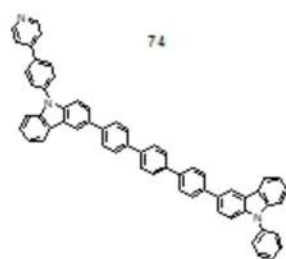
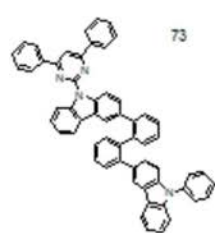
14. 根据权利要求1所述的有机光电装置,其中,所述由化学式II表示的化合物是选自组IV的化合物的一种:

[组IV]

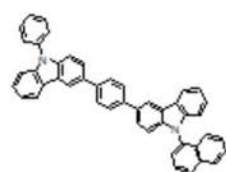




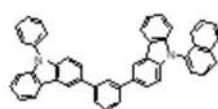




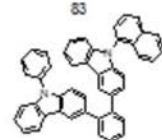
81



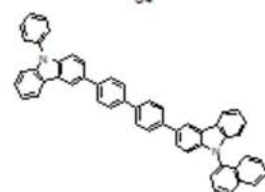
82



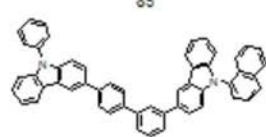
83



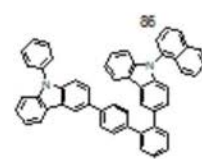
84



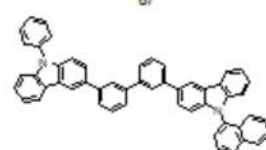
85



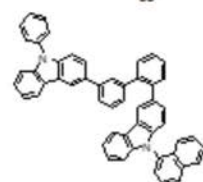
86



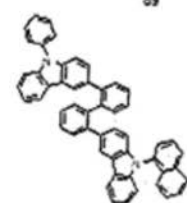
87



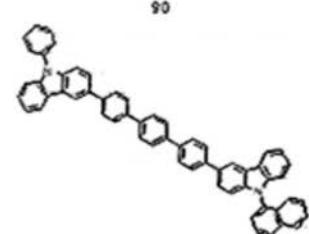
88



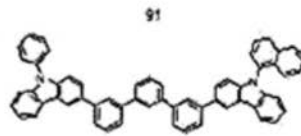
89



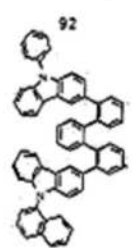
90



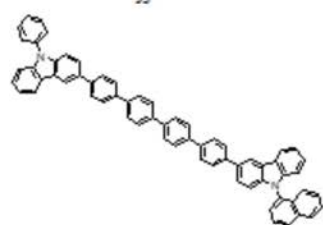
91



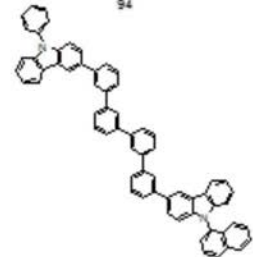
92



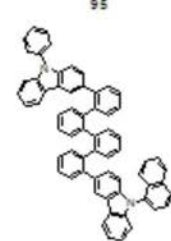
93



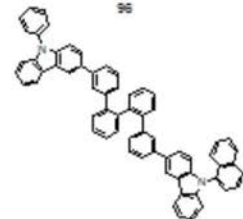
94

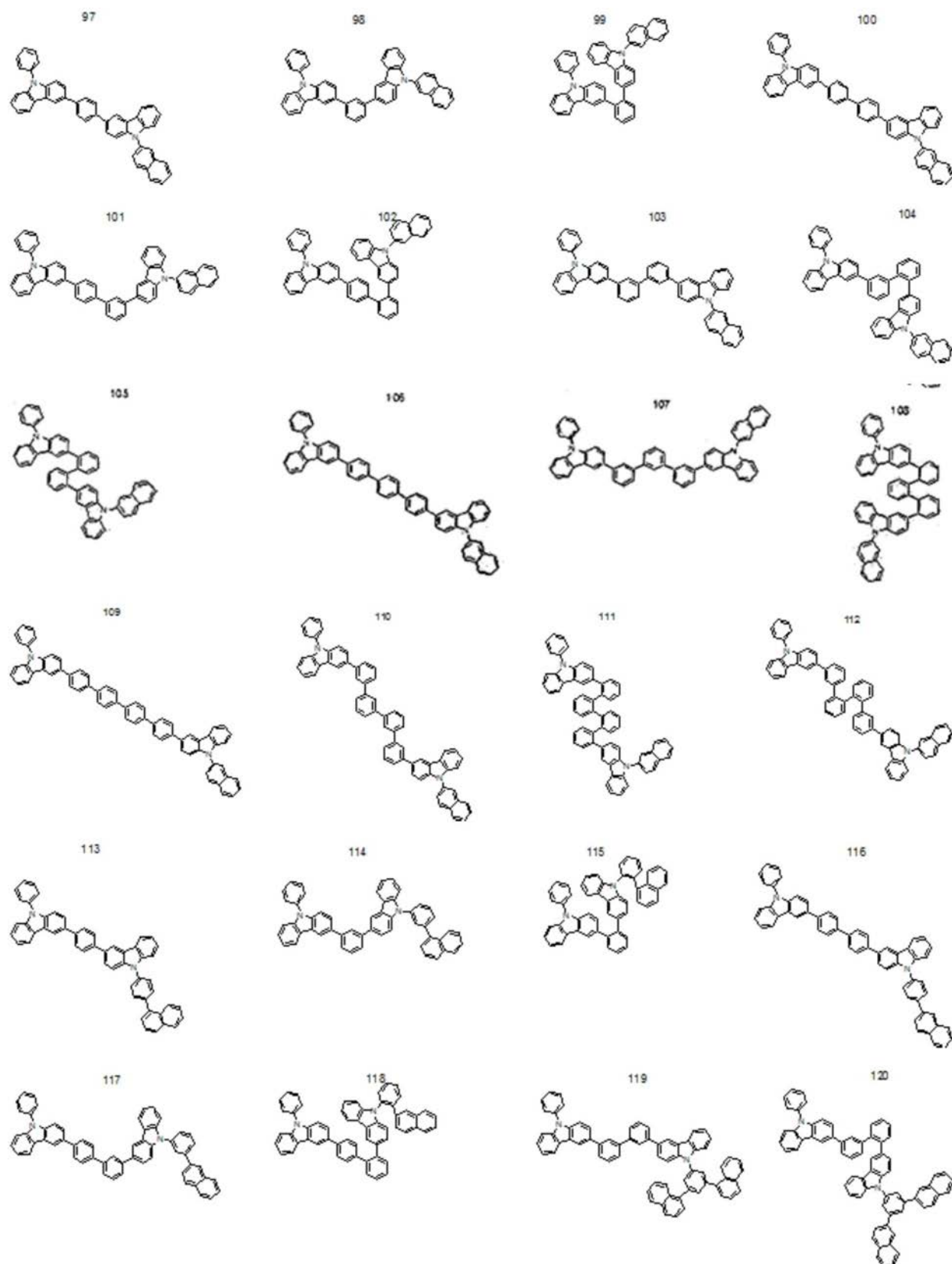


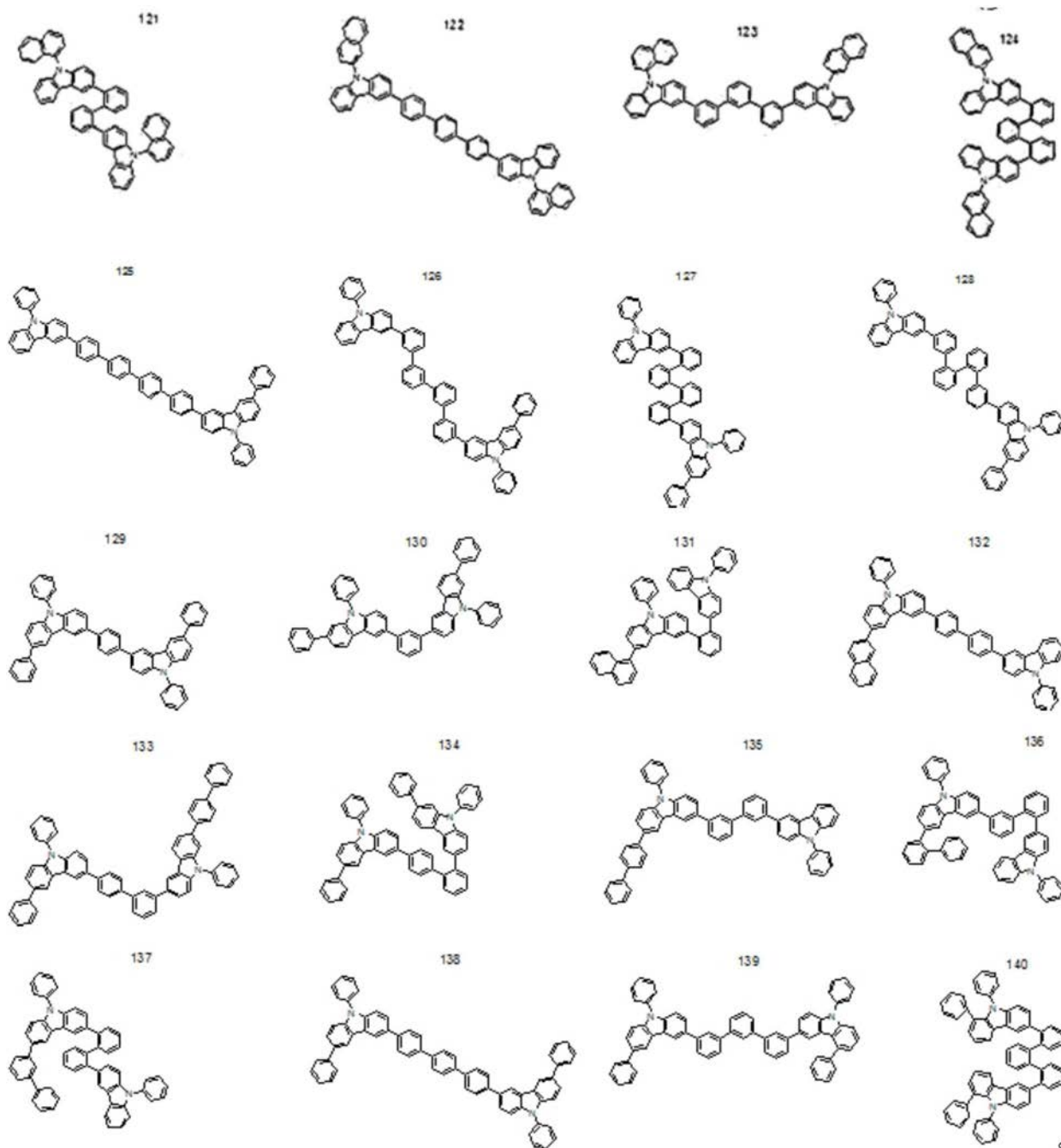
95



96







15. 根据权利要求1所述的有机光电装置, 其中, 所述辅助空穴传输层分别接触所述空穴传输层和所述发光层。

16. 一种包括权利要求1至15中任一项所述的有机光电装置的显示装置。

有机光电装置和显示装置

【技术领域】

[0001] 公开了有机光电装置和显示装置。

【背景技术】

[0002] 有机光电装置是将电能转换为光能,反之亦然装置。

[0003] 可以根据其驱动原理将有机光电装置分类如下。一种是光电二极管,其中由光能产生激子,分离为电子和空穴,并且将其传输至不同的电极以产生电能,以及另一种是发光装置,在其中供给电压或电流至电极以由电能产生光能。

[0004] 有机光电装置的实例可以是有机光电子装置、有机发光二极管、有机太阳能电池和有机感光鼓。

[0005] 由于对于平板显示器的需求增加,这些中的有机发光二极管(OLED)最近引起了关注。有机发光二极管通过施加电流至有机发光材料将电能转变成光,并且具有其中有机层设置在阳极和阴极之间的结构。

【发明内容】

[0006] 【技术问题】

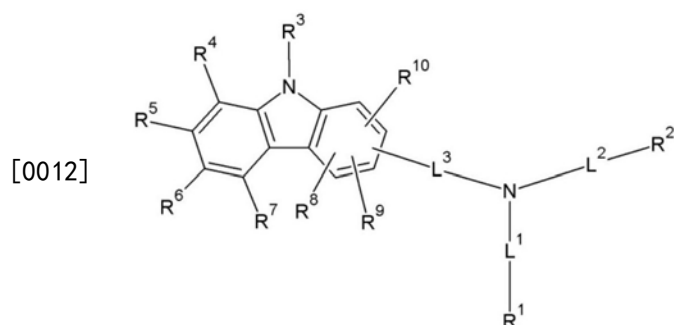
[0007] 一个实施方式提供了能够实现长寿命和高效率特性的有机光电装置。

[0008] 另一个实施方式提供了包括该有机光电装置的显示装置。

[0009] 【技术方案】

[0010] 根据一个实施方式,有机光电装置包括彼此面对的阳极和阴极,设置在阳极和阴极之间的发光层,设置在阳极和发光层之间的空穴传输层和设置在空穴传输层和发光层之间的辅助空穴传输层,空穴传输层包含由化学式I表示的化合物,且辅助空穴传输层包含由化学式II表示的化合物。

[0011] [化学式I]



[0013] 在化学式I中,

[0014] R^1 至 R^3 独立地是取代或未取代的C6至C30芳基基团、取代或未取代的C2至C30杂环基团或它们的组合,

[0015] R^4 至 R^{10} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团、取代的或未取代的C3至C30环烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂芳

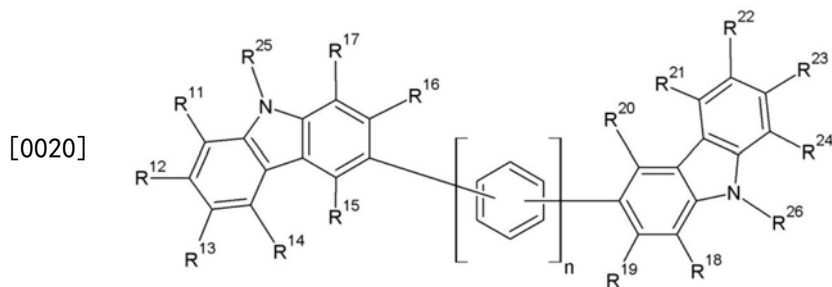
基基团、取代的或未取代的C6至C30芳胺基团、取代的或未取代的C1至C30烷氧基基团、取代的或未取代的C3至C40甲硅烷基基团、取代的或未取代的C3至C40甲硅烷氧基基团、取代的或未取代的C1至C30烷基硫醇基团、取代的或未取代的C6至C30芳基硫醇基团、卤素、含卤素基团、氰基基团、羟基基团、氨基基团、硝基基团或它们的组合，

[0016] R^4 至 R^{10} 中相邻的两个稠合以提供环，并且

[0017] L^1 至 L^3 独立地是单键、取代或未取代的C1至C30亚烷基基团、取代或未取代的C3至C30亚环烷基基团、取代或未取代的C6至C30亚芳基基团、取代或未取代的C2至C30杂亚芳基基团、取代的或未取代的C6至C30亚芳胺基团、取代的或未取代的C1至C30亚烷氧基基团、取代的或未取代的C1至C30亚芳氧基基团、取代的或未取代的C2至C30亚烯基基团、取代的或未取代的C2至C30亚炔基基团或它们的组合，

[0018] 其中，“取代的”是指通过以下取代至少一个氢：氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C1至C30胺基团、硝基基团、C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、氟基团、C1至C10三氟烷基基团或氰基基团，

[0019] [化学式 II]



[0021] 其中，在化学式II中，

[0022] R^{11} 至 R^{24} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团或它们的组合，

[0023] R^{11} 至 R^{17} 和 R^{18} 至 R^{24} 中相邻的两个稠合以提供环，

[0024] R^{25} 和 R^{26} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团、取代的或未取代的C3至C30环烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基氨基基团、取代或未取代的C1至C30烷氧基基团、取代的或未取代的C3至C40甲硅烷基基团、取代或未取代的C1至C30烷基硫醇基团、取代或未取代的C6至C30芳基硫醇基团、卤素、含卤素基团、氰基基团、羟基基团、氨基基团、硝基基团或它们的组合，并且

[0025] n 是从1至4的整数，

[0026] 其中，“取代的”是指由以下取代至少一个氢：氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C1至C30胺基团、硝基基团、C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、氟基团、C1至C10三氟烷基基团或氰基基团。

[0027] 根据另一个实施方式，提供了包括有机光电装置的显示装置。

[0028] 【有益效果】

[0029] 可以实现具有长寿命和高效率的有机光电装置。

【附图说明】

[0030] 图1是示出根据一个实施方式的有机光电装置的示意性截面图。

[0031] <符号说明>

[0032] 10:阳极 20:阴极

[0033] 30:有机层 31:空穴传输层

[0034] 32:发光层 33:辅助空穴传输层

[0035] 34:电子传输层 (ETL)

【具体实施方式】

[0036] 在下文中,详细描述本发明的实施方式。然而,这些实施方式是示例性的,本发明不限于此且本发明由权利要求的范围限定。

[0037] 在本说明书中,当不另外提供定义时,“取代的”是指由以下取代:氘、卤素、羟基基团、氨基基团、取代的或未取代的C1至C30胺基团、硝基基团、取代的或未取代的C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、氟基团、C1至C10三氟烷基基团如三氟甲基基团等或氰基基团,代替取代基或化合物中的至少一个氢。

[0038] 另外,取代的卤素、羟基基团、氨基基团、取代的或未取代的C1至C20胺基团、硝基基团、取代的或未取代的C3至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、氟基团、C1至C10三氟烷基基团如三氟甲基基团等或氰基基团中的两个相邻的取代基可以彼此稠合以形成环。例如,取代的C6至C30芳基基团与另一个相邻的取代的C6至C30芳基基团可以稠合以形成取代的或未取代的茚环。

[0039] 在本说明书中,当没有另外提供特定的定义时,“杂”是指包含选自由N、O、S、P和Si组成的组中的至少一个杂原子以及官能团中剩余碳的一种。

[0040] 在本说明书中,当不另外提供定义时,“烷基基团”是指脂肪族烃基团。在没有任何双键或三键的情况下,烷基基团可以是“饱和烷基基团”。

[0041] 烷基基团可以是C1至C30烷基基团。更具体地,烷基基团可以是C1至C20烷基基团或C1至C10烷基基团。例如,C1至C4烷基基团在烷基链中可以具有1至4个碳原子,其可以选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。

[0042] 烷基基团的具体实例可以是甲基基团、乙基基团、丙基基团、异丙基基团、丁基基团、异丁基基团、叔丁基基团、戊基基团、己基基团、环丙基基团、环丁基基团、环戊基基团、环己基基团等。

[0043] 在本说明书中,“芳基基团”是指包含具有形成共轭的p轨道的环的所有元素的取代基,并且可以是单环、多环或稠环多环(即,环共享一对相邻的碳原子)官能团。

[0044] 在本说明书中,“杂环基团”可以在如芳基基团、环烷基基团、它们的稠环或它们的组合的环状化合物中包含选自N、O、S、P和Si中的至少一个杂原子和剩余的碳。当杂环基团是稠合环时,杂环基团的全部环或每个环可以包含一个或多个杂原子。因此,杂环基团是杂芳基基团的一般概念。

[0045] 更具体地,取代的或未取代的C6至C30芳基基团和/或取代的或未取代的C2至C30

杂环基团可以是取代的或未取代的苯基基团、取代的或未取代的萘基基团、取代的或未取代的蒽基基团、取代的或未取代的亚菲基基团、取代的或未取代的并四苯基基团、取代或未取代的苝基基团、取代的或未取代的联苯基基团、取代的或未取代的对三联苯基基团、取代的或未取代的间三联苯基基团、取代的或未取代的屈基基团、取代的或未取代的三亚苯基基团、取代的或未取代的花基基团、取代的或未取代的芴基基团、取代的或未取代的茛基基团、取代的或未取代的呋喃基基团、取代的或未取代的苯硫基基团、取代的或未取代的吡咯基基团、取代的或未取代的吡唑基基团、取代的或未取代的咪唑基基团、取代的或未取代的三唑基基团、取代的或未取代的噁唑基基团、取代的或未取代的噻唑基基团、取代的或未取代的噁二唑基基团、取代的或未取代的噻二唑基基团、取代的或未取代的吡啶基基团、取代的或未取代的嘧啶基基团、取代的或未取代的吡嗪基基团、取代的或未取代的三嗪基基团、取代的或未取代的苯并呋喃基基团、取代的或未取代的苯并苯硫基基团、取代的或未取代的苯并咪唑基基团、取代的或未取代的吡啶基基团、取代的或未取代的喹啉基基团、取代的或未取代的异喹啉基基团、取代的或未取代的喹唑啉基基团、取代的或未取代的喹喔啉基基团、取代的或未取代的萘啶基基团、取代的或未取代的苯并噁唑基基团、取代的或未取代的苯并噻唑基基团、取代的或未取代的吡啶基基团、取代的或未取代的吩噻唑基基团、取代的或未取代的吩噁唑基基团、取代的或未取代的二苯并呋喃基基团、取代的或未取代的二苯并苯硫基基团、取代的或未取代的呋唑基基团、它们的组合或它们的组合的稠合形式,但不限于此。

[0046] 在本说明书中,单键是指不通过碳或除碳以外的杂原子的直接键合,以及具体地,L是单键的含义是指与L连接的取代基与中心核直接键合。即,在本说明书中,单键不是指经由碳键合的亚甲基。

[0047] 在说明书中,空穴特性是指当施加电场时给出电子以形成空穴,并且由于根据最高已占分子轨道(HOMO)水平的传导特性,在阳极中形成的空穴可以容易地注入发光层中,且在发光层中形成的空穴可以容易地传输至阳极中且在发光层中传输的能力。

[0048] 此外,电子特性是指当施加电场时接收电子,并且由于根据最低未占分子轨道(LUMO)水平的传导性特征,在阴极中形成的电子可以容易地注入发光层中,且在发光层中形成的电子可以容易地传输至阴极中且在发光层中传输的能力。

[0049] 在下文中,描述了根据一个实施方式的有机光电装置。

[0050] 有机光电装置可以是转换电能为光能,反之亦然任何装置,没有特别限制,并且可以是例如有机光电子装置、有机发光二极管、有机太阳能电池和有机感光鼓。

[0051] 本文中,描述了作为有机光电装置的一个实例的有机发光二极管,但是本发明可以以同样的方式应用于其他的有机光电装置。

[0052] 在附图中,为了清楚,将层、膜、面板、区域等的厚度放大。贯穿本说明书,相同标号代表相同元件。应理解的是,当元件如层、膜、区域或基板被称为另一元件“上”时,其可以是直接地或其他元件上或也可以存在中间元件。相反,当元件被称为是“直接”在另一元件“上”时,不存在中间元件。

[0053] 图1是示出根据一个实施方式的有机光电装置的示意性截面图。

[0054] 参考图1,根据一个实施方式的有机光电装置包括彼此面对的阳极10和阴极20以及阳极10和阴极20之间的有机层30。

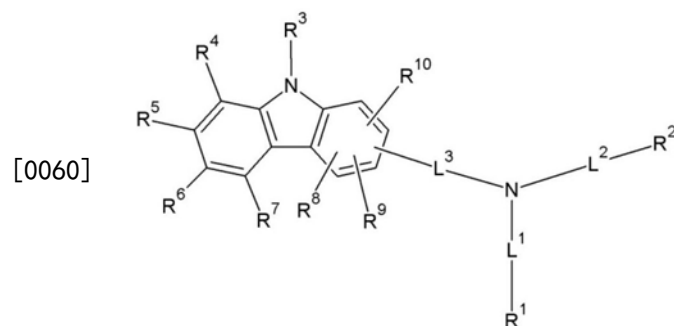
[0055] 阳极10可以由具有较大功函数的导体制成以帮助空穴注入,并且可以是例如金属、金属氧化物和/或导电聚合物。阳极10可以是例如金属如镍、铂、钒、铬、铜、锌和金或它们的合金;金属氧化物如氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)等;金属和氧化物的组合如ZnO和Al或SnO₂和Sb;导电聚合物如聚(3-甲基噻吩)、聚(3,4-(亚乙基-1,2-二氧基)噻吩)(PEDT)、聚吡咯和聚苯胺,但不限于此。

[0056] 阴极20可以由具有较小功函数的导体制成以帮助电子注入,并且可以是例如金属、金属氧化物和/或导电聚合物。阴极20可以是例如金属或它们的合金如镁,钙,钠,钾,钛,铟,钇,锂,钆,铝、银、锡、铅、铯、钡等;多层结构材料如LiF/Al、LiO₂/Al、LiF/Ca、LiF/Al、和BaF₂/Ca,但不限于此。

[0057] 有机层30包括空穴传输层31、发光层32以及空穴传输层31和发光层32之间的辅助空穴传输层33。

[0058] 空穴传输层31促进空穴从阳极10传输至发光层32,并且根据一个实施方式的空穴传输层包含由化学式I表示的化合物。

[0059] [化学式I]



[0061] 在化学式I中,

[0062] R¹至R³独立地是取代或未取代的C₆至C₃₀芳基基团、取代或未取代的C₂至C₃₀杂环基团或它们的组合,

[0063] R⁴至R¹⁰独立地是氢、氘、取代的或未取代的C₁至C₃₀烷基基团、取代的或未取代的C₃至C₃₀环烷基基团、取代的或未取代的C₆至C₃₀芳基基团、取代的或未取代的C₂至C₃₀杂芳基基团、取代的或未取代的C₆至C₃₀芳胺基团、取代的或未取代的C₁至C₃₀烷氧基基团、取代的或未取代的C₃至C₄₀甲硅烷基基团、取代的或未取代的C₃至C₄₀甲硅烷氧基基团、取代的或未取代的C₁至C₃₀烷基硫醇基团、取代的或未取代的C₆至C₃₀芳基硫醇基团、卤素、含卤素基团、氰基基团、羟基基团、氨基基团、硝基基团或它们的组合,且

[0064] R⁴至R¹⁰中相邻的两个稠合以提供环,并且

[0065] L¹至L³独立地是单键、取代的或未取代的C₁至C₃₀亚烷基基团、取代的或未取代的C₃至C₃₀亚环烷基基团、取代的或未取代的C₆至C₃₀亚芳基基团、取代的或未取代的C₂至C₃₀杂亚芳基基团、取代的或未取代的C₆至C₃₀亚芳胺基团、取代的或未取代的C₁至C₃₀亚烷氧基基团、取代的或未取代的C₁至C₃₀亚芳氧基基团、取代的或未取代的C₂至C₃₀亚烯基基团、取代的或未取代的C₂至C₃₀亚炔基基团或它们的组合,

[0066] 其中,“取代的”是指由以下代替至少一个氢:氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C₁至C₃₀胺基团、硝基基团、C₁至C₄₀甲硅烷基基团、C₁至C₃₀烷基基团、C₁至C₁₀烷基甲硅烷基基团、C₃至C₃₀环烷基基团、C₂至C₃₀杂环烷基基团、C₆至C₃₀芳基基团、C₂至C₃₀杂芳基基团、C₁

至C20烷氧基基团、氟基团、C1至C10三氟烷基基团或氰基基团。

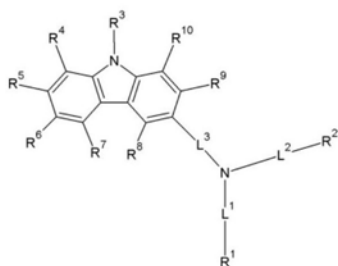
[0067] 由化学式I表示的化合物同时包含咪唑基团和胺基团,并从而具有调节为-4.5eV至-5.0eV范围内的HOMO能级。

[0068] 具有该范围内的HOMO能级的化合物可以具有优异的空穴特性,并因此在空穴传输层中有效地传输空穴。

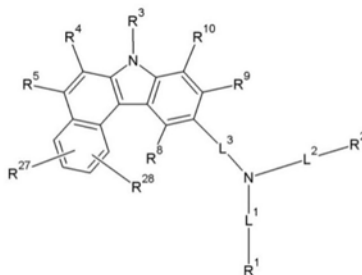
[0069] 另外,由化学式II表示的化合物包含两个咪唑基团,并因此可以具有调节为-4.9eV至-5.5eV范围内的HOMO能级。

[0070] 根据咪唑基团的取代基是否存在,以及咪唑的取代基是否稠合,由化学式I表示的化合物可以由化学式I-1至化学式I-5中的一个表示。

[化学式 I -1]

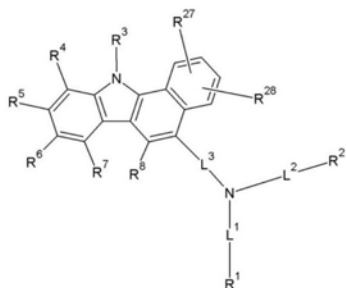


[化学式 I -2]

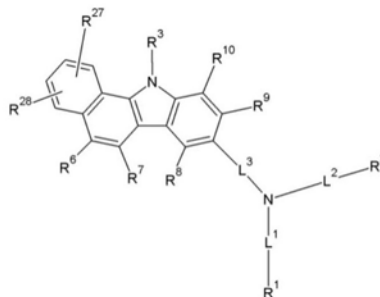


[0071]

[化学式 I -3]

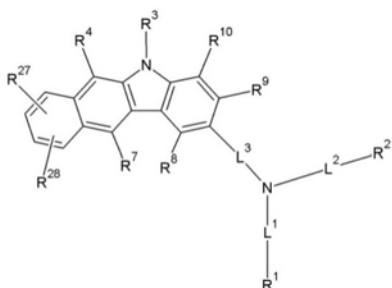


[化学式 I -4]



[0072]

[化学式I-5]



[0073]

[0074] 在化学式I-1至化学式I-5中, R^1 至 R^{10} 和 L^1 至 L^3 与以上定义的相同,并且

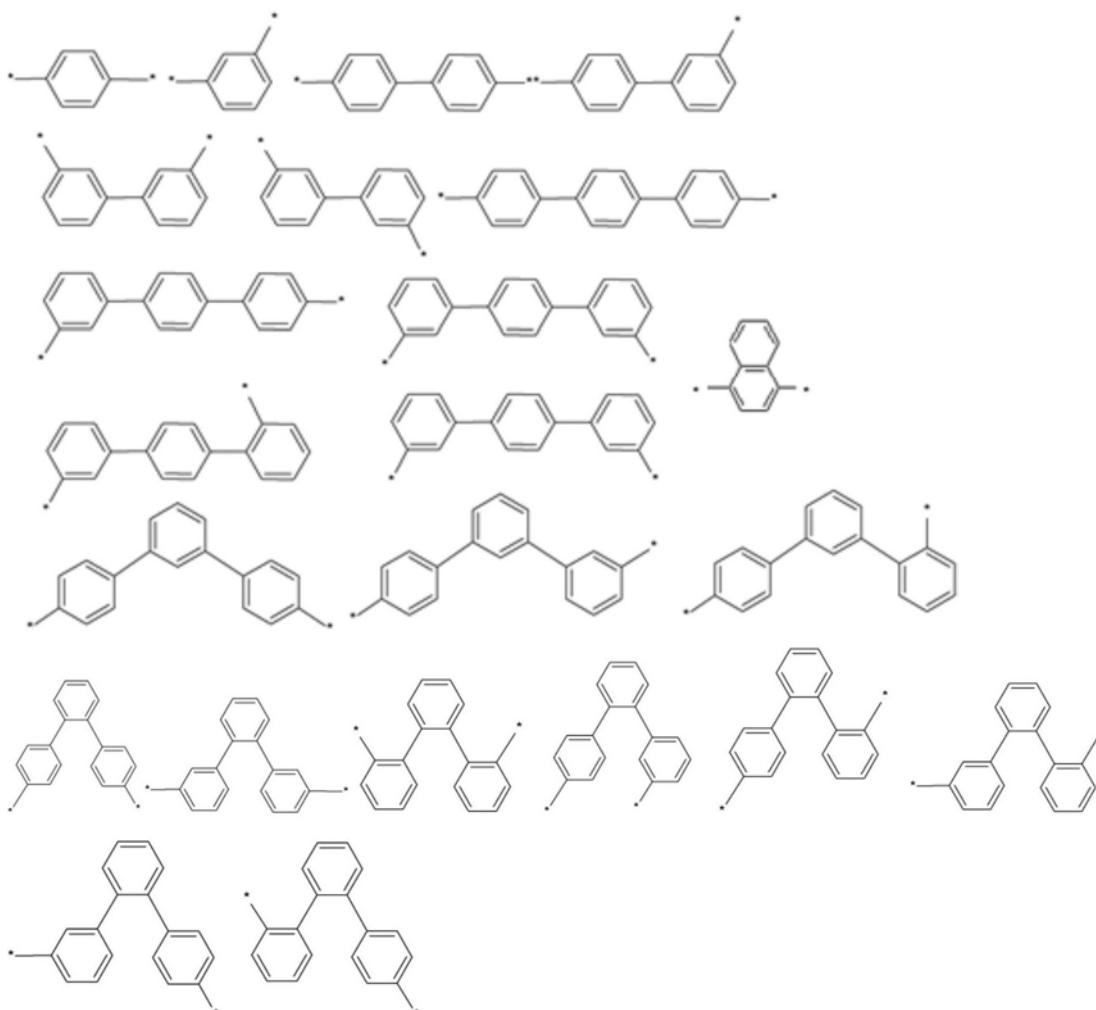
[0075] R^{27} 和 R^{28} 独立地是氢、氘、取代或未取代的C1至C30烷基基团、取代或未取代的C6至C30芳基基团或它们的组合,

[0076] 其中,“取代的”是指由以下代替至少一个氢:氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C1至C30胺基团、硝基基团、C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、氟基团、C1至C10三氟烷基基团或氰基基团。

[0077] 化学式I中的 L^1 至 L^3 可以独立地是单键或取代的或未取代的选自组I的基团。

[0078] [组I]

[0079]



[0080]

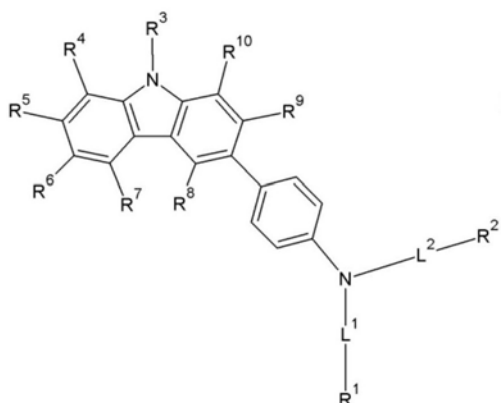
[0081] 在组I中,*是连接点,

[0082] “取代的”是指用氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C1至C30胺基团、硝基基团、C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、氟基团、C1至C10三氟烷基基团或氰基基团代替至少一个氢。

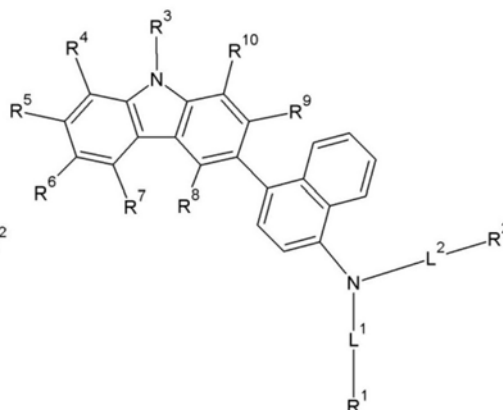
[0083] 另外,当将选自组I的最特定的 L^3 应用至其时,由化学式I表示的化合物可以由化学式I-6或I-7表示。

[化学式 I -6]

[0084]



[化学式 I -7]



[0085] R^1 至 R^{10} 、 L^1 和 L^2 与以上描述的相同。

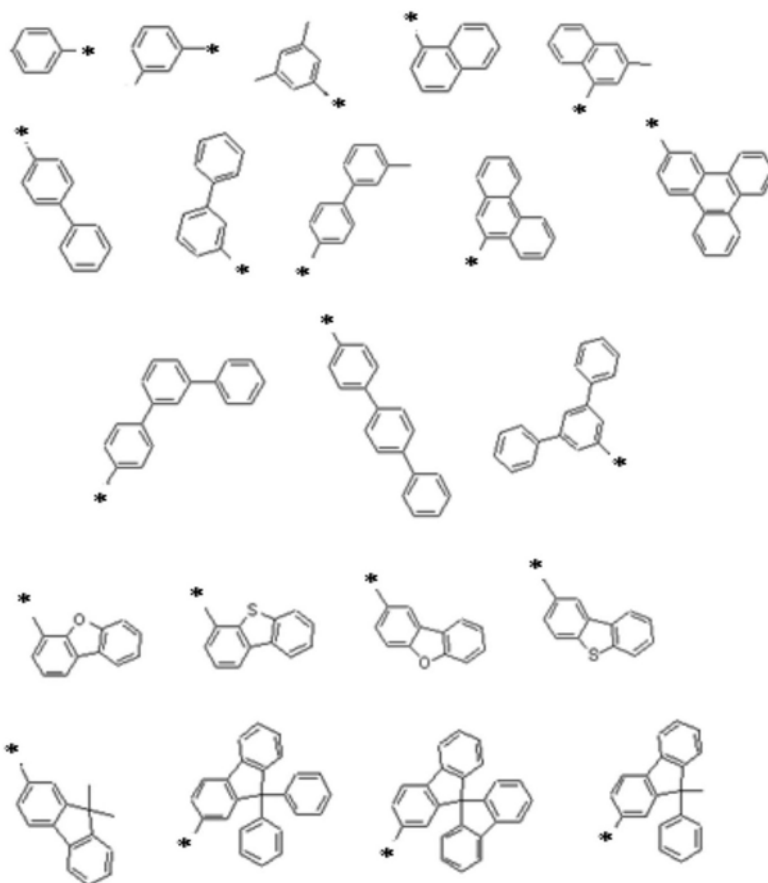
[0086] 具体地,化学式I中的 R^4 至 R^{10} 可以独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团或取代的或未取代的C6至C30芳基基团。

[0087] 作为特定的实例,化学式I中的 R^1 至 R^3 可以独立地是取代的或未取代的C6至C30芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂环基团或它们的组合,例如,取代的或未取代的C6至C30芳基基团可以是取代的或未取代的苯基基团、取代的或未取代的联苯基基团、取代的或未取代的三联苯基基团、取代的或未取代的四联苯基基团、取代的或未取代的萘基基团、取代的或未取代的蒽基基团、取代的或未取代的茚基基团、取代的或未取代的三亚苯基基团、它们的组合或它们的稠合形式,并且取代的或未取代的C2至C30杂环基团可以是取代的或未取代的咪唑基基团、取代的或未取代的苯并咪唑基基团、取代的或未取代的苯并苯硫基基团、取代的或未取代的二苯并咪唑基基团、取代的或未取代的二苯并苯硫基基团或它们的组合。

[0088] 另一方面,作为更具体的实例,取代的或未取代的C6至C30芳基基团和取代的或未取代的C2至C30杂环基团可以取代的或未取代的选自组II的基团。

[0089] [组 II]

[0090]



[0091] 在组II中,*是连接点,

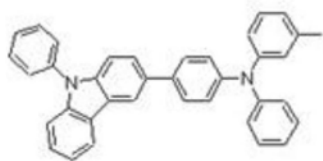
[0092] 其中,“取代的”是指由以下代替至少一个氢:氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C1至C30胺基团、硝基基团、C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、氟基团、C1至C10三氟烷基基团或氰基基团。

[0093] 由化学式I表示表示的化合物可以选自组III的化合物,但不限于此。

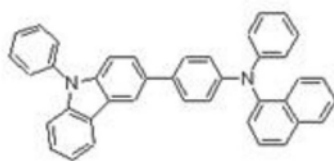
[0094] [组III]

[0095]

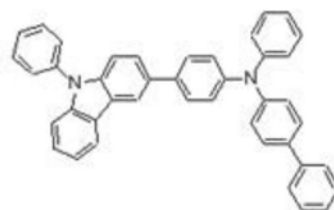
1



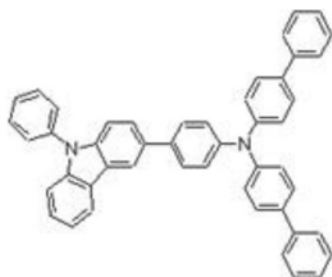
2



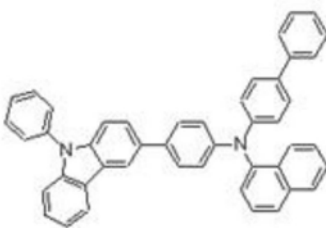
3



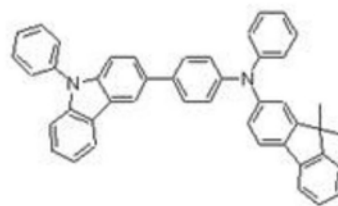
4



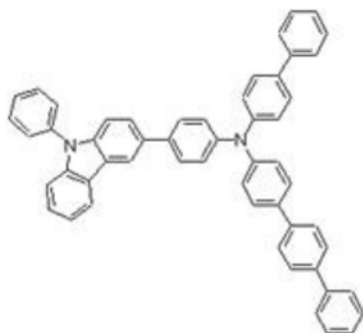
5



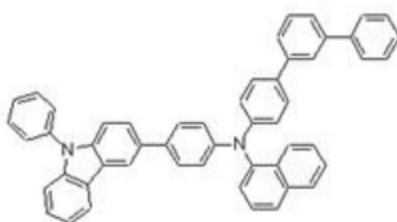
6



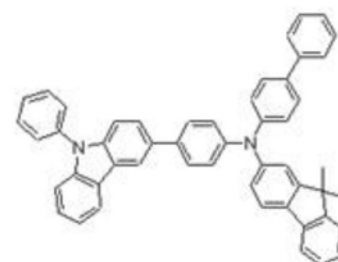
7



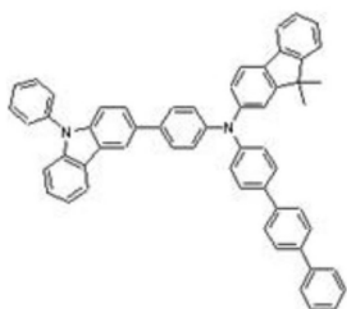
8



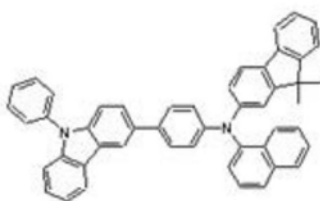
9



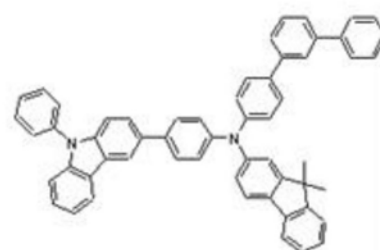
10



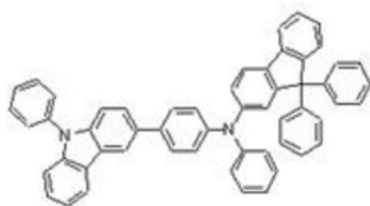
11



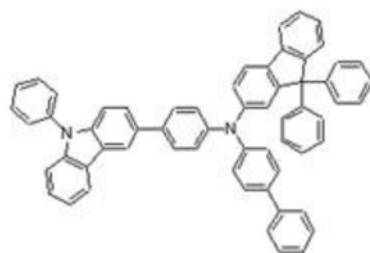
12



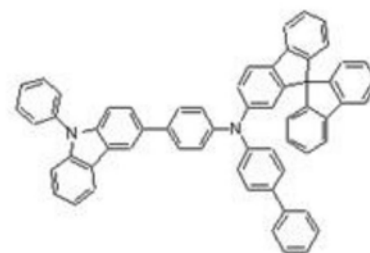
13



14

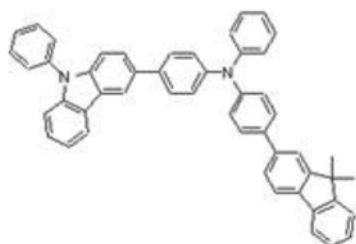


15

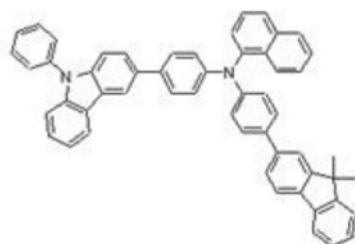


[0096]

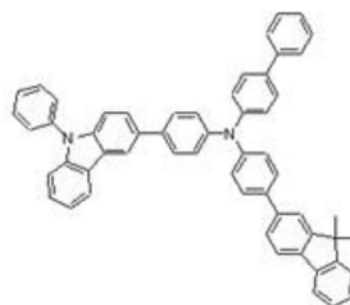
16



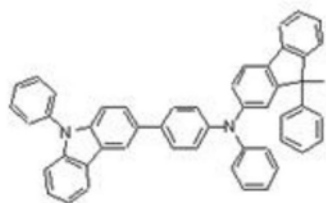
17



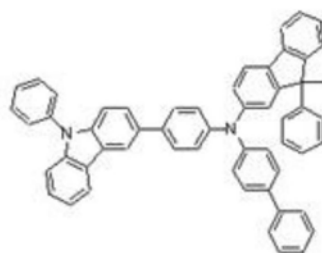
18



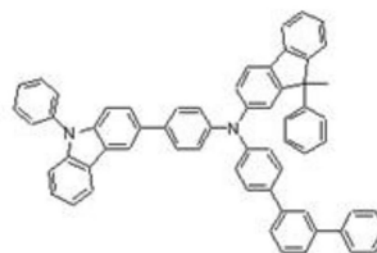
19



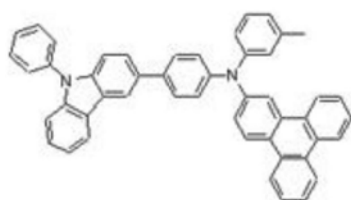
20



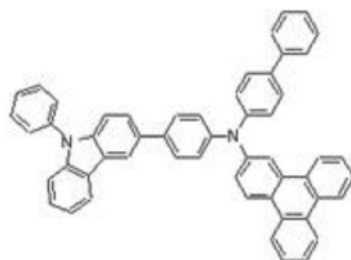
21



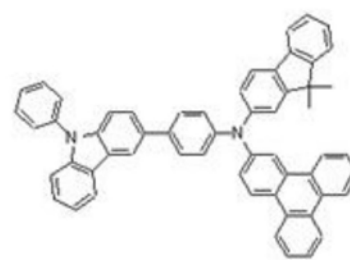
22



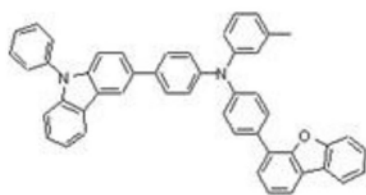
23



24



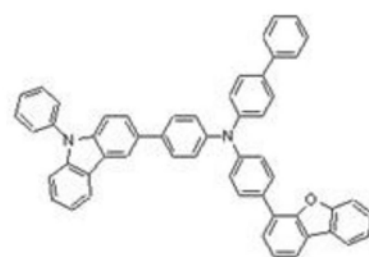
25



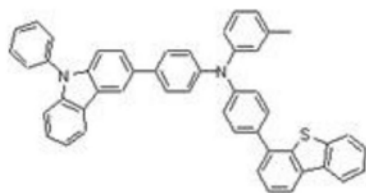
26



27



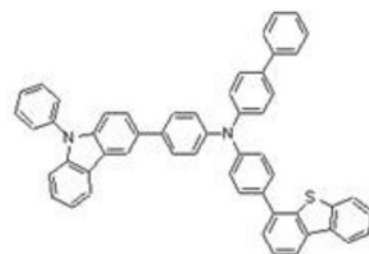
28



29



30

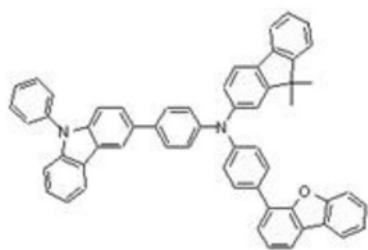


31

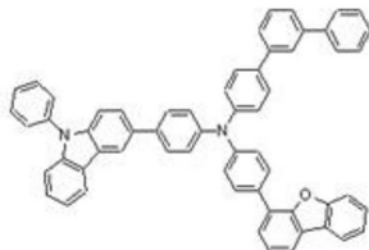
32

33

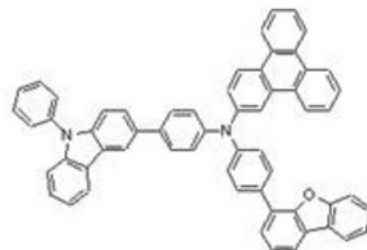
[0097]



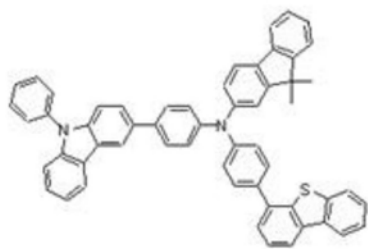
34



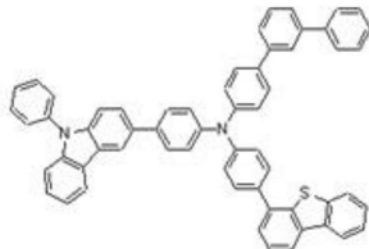
35



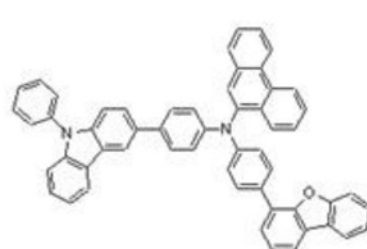
36



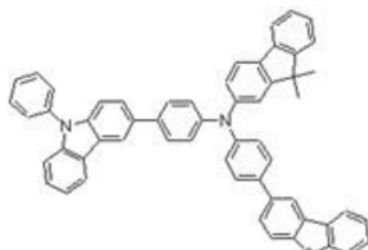
37



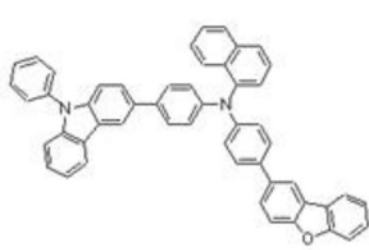
38



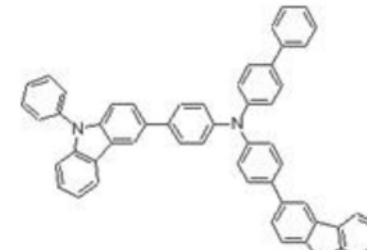
39



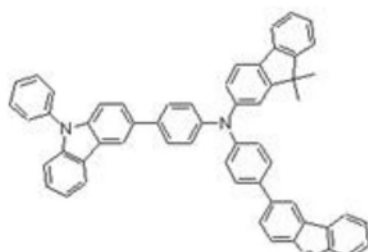
40



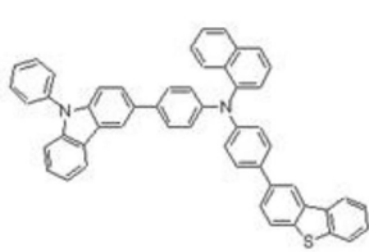
41



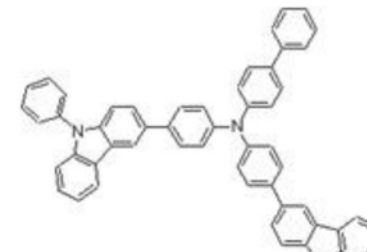
42



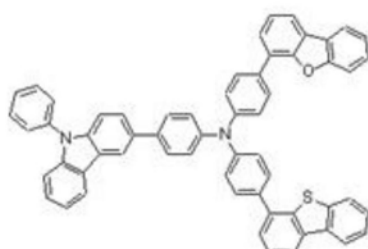
43



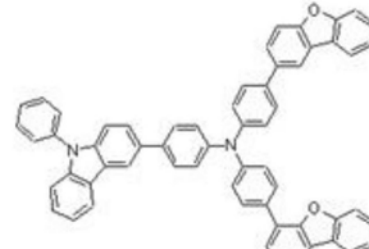
44



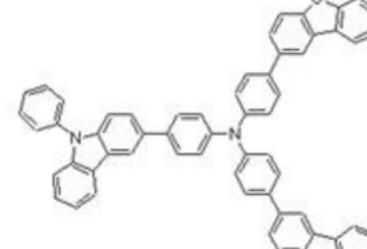
45



46

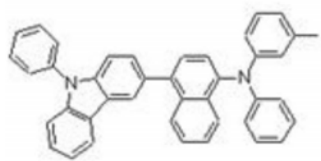


47

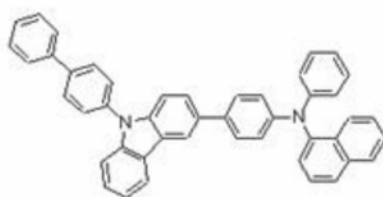


48

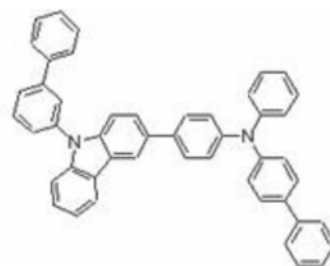
[0098]



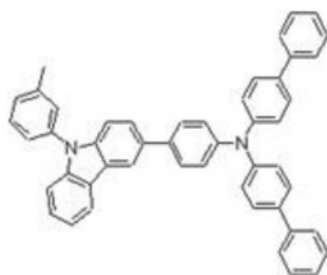
49



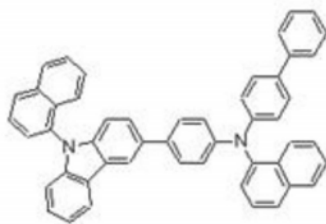
50



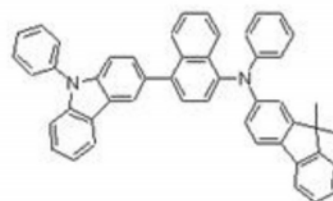
51



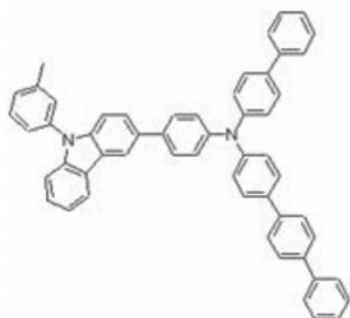
52



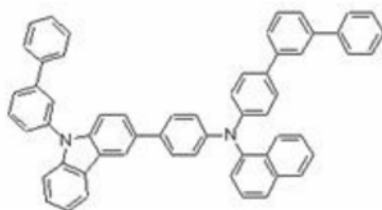
53



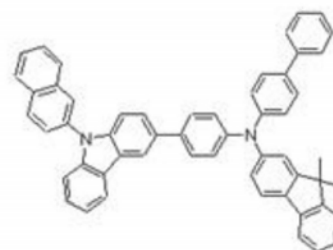
54



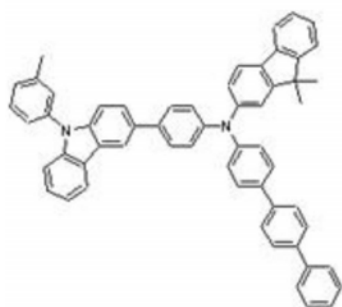
55



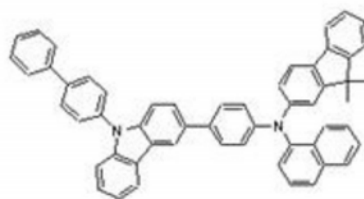
56



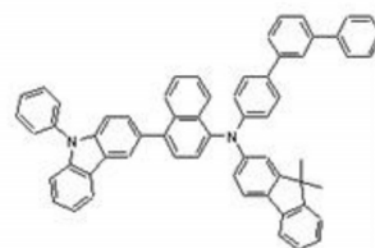
57



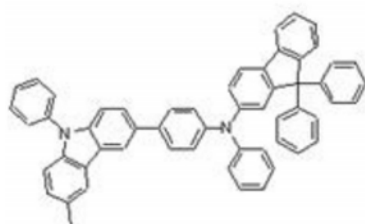
58



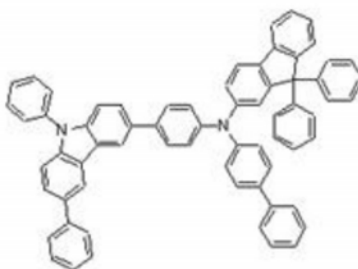
59



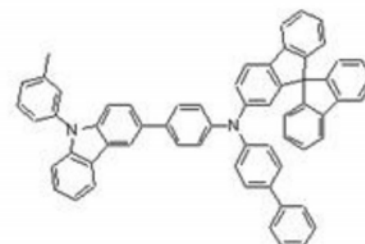
60



61

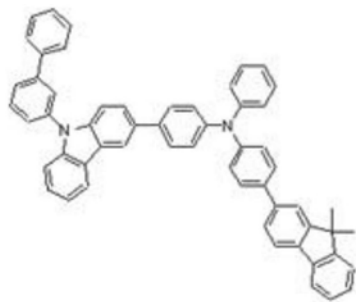


62

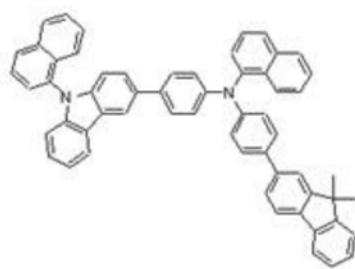


63

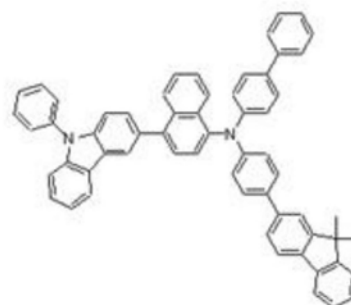
[0099]



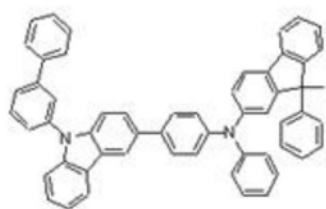
64



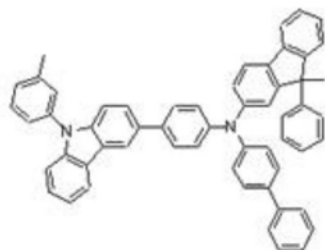
65



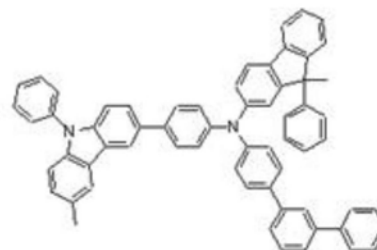
66



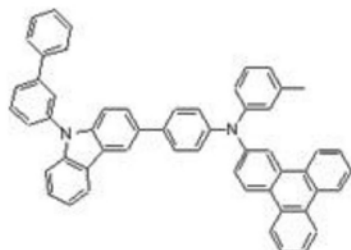
67



68



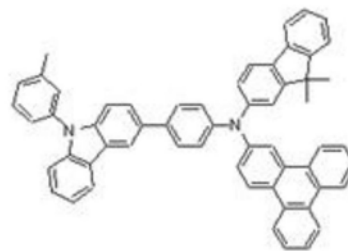
69



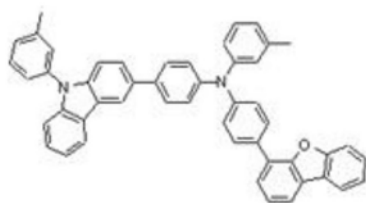
70



71



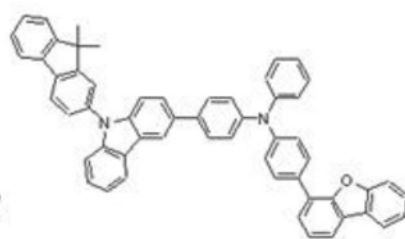
72



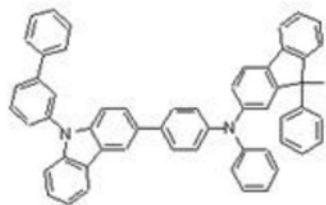
73



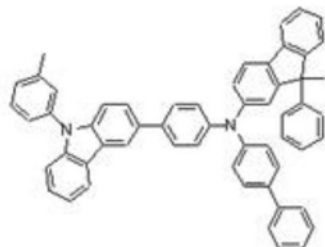
74



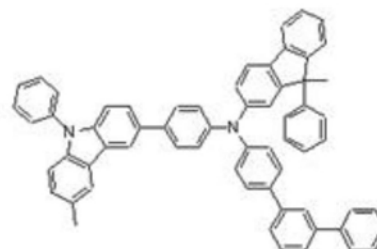
75



76

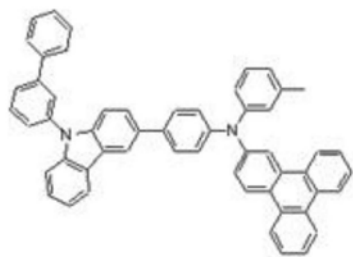


77

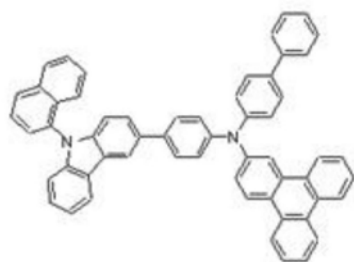


78

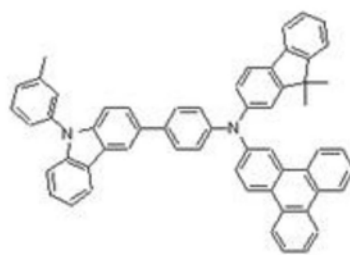
[0100]



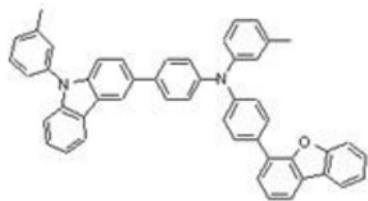
79



80



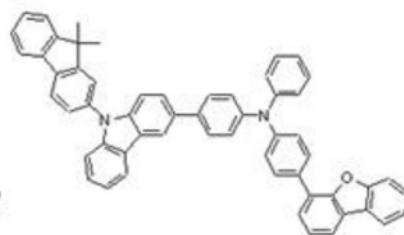
81



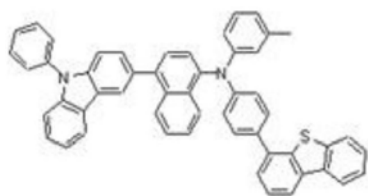
82



83



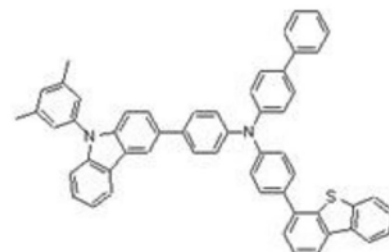
84



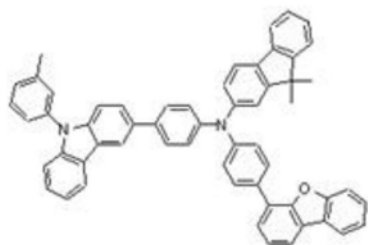
85



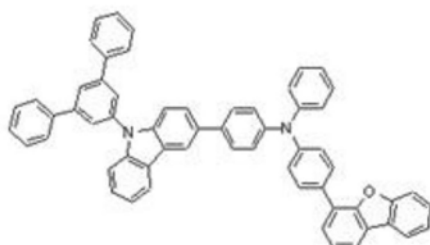
86



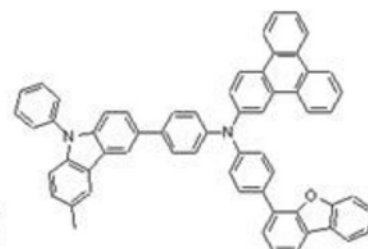
87



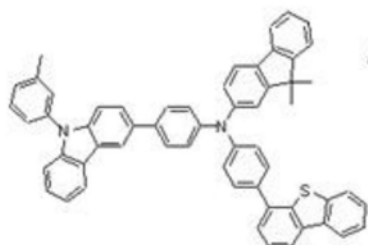
88



89



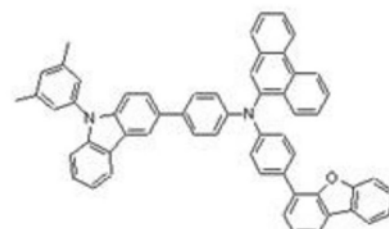
90



91

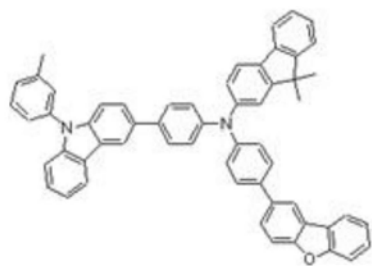


92

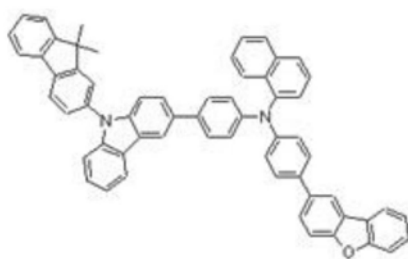


93

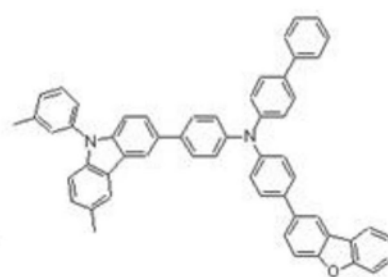
[0101]



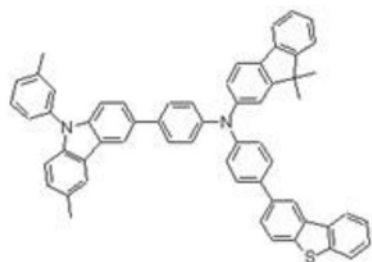
94



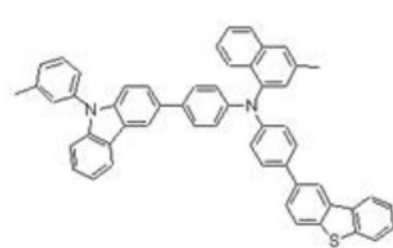
95



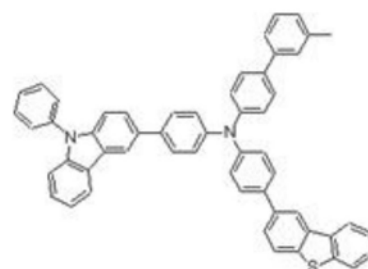
96



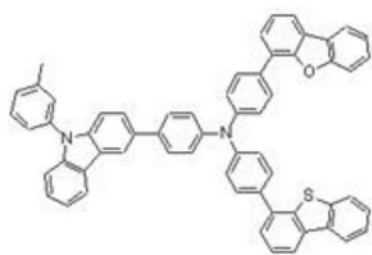
97



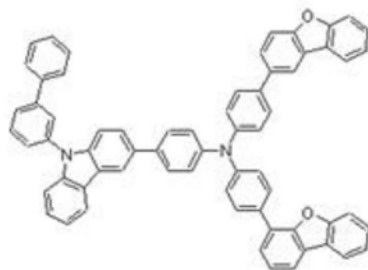
98



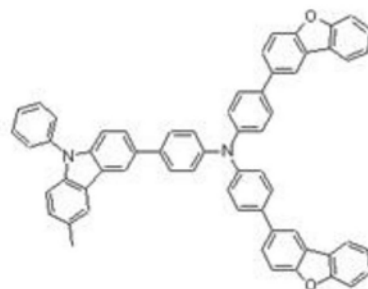
99



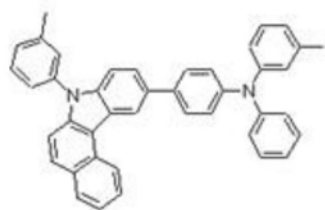
100



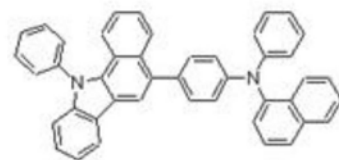
101



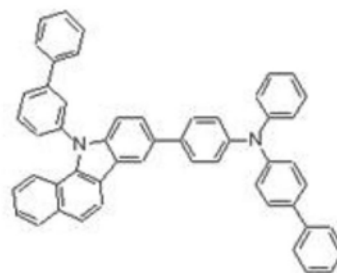
102



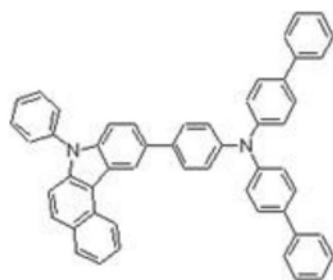
103



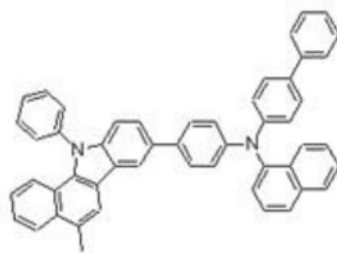
104



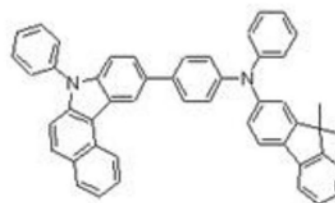
105



106

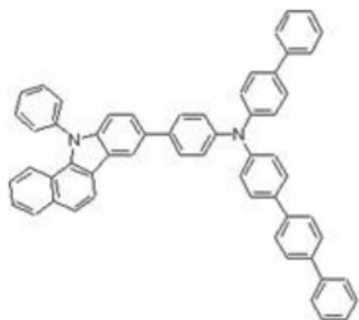


107

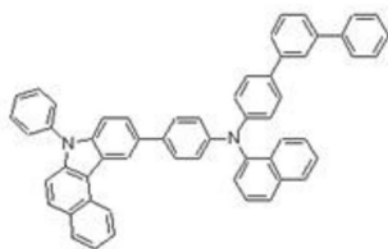


108

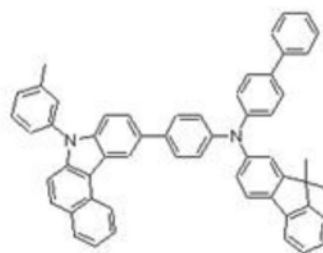
[0102]



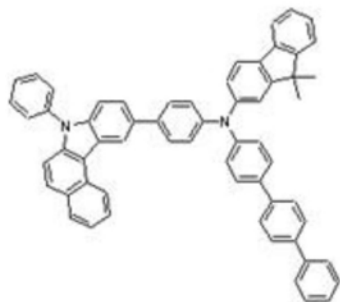
109



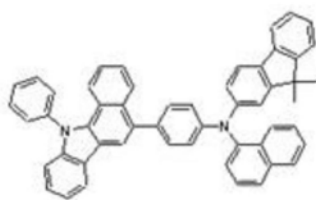
110



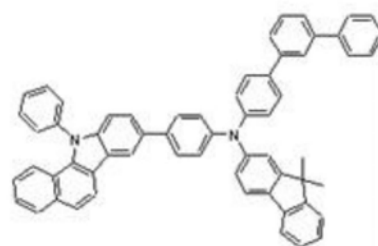
111



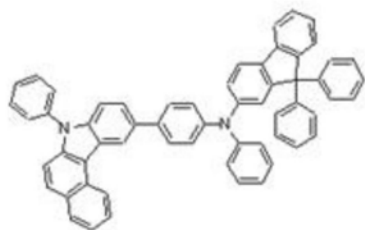
112



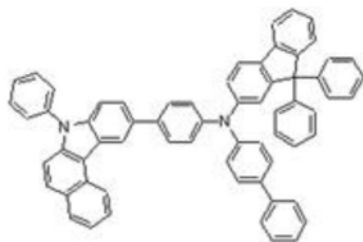
113



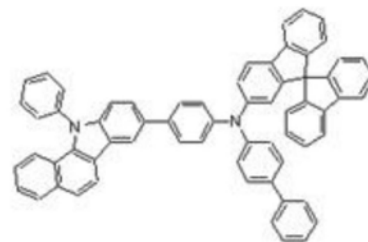
114



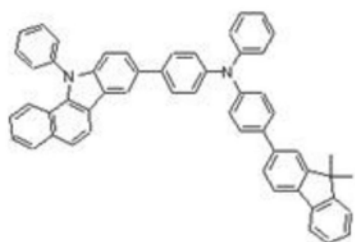
115



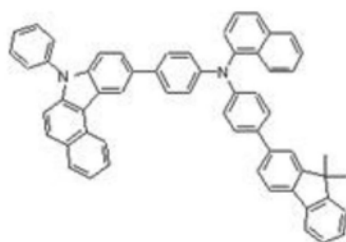
116



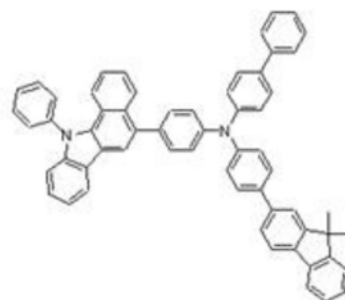
117



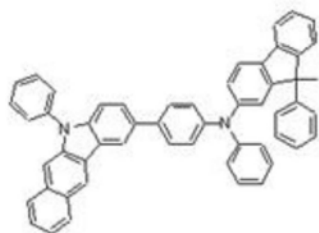
118



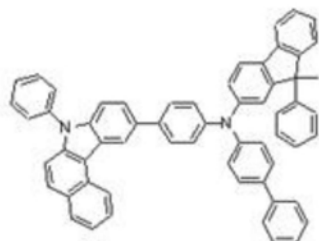
119



120



121

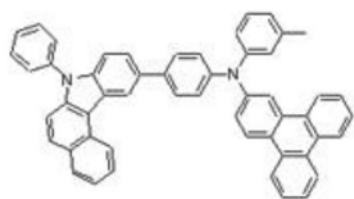


122



123

[0103]



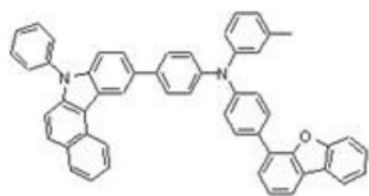
124



125



126



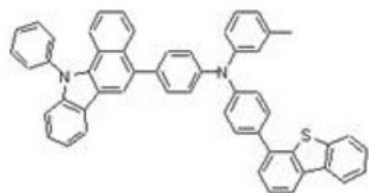
127



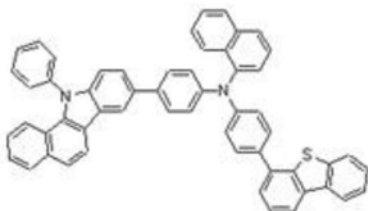
128



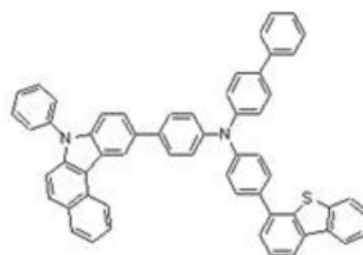
129



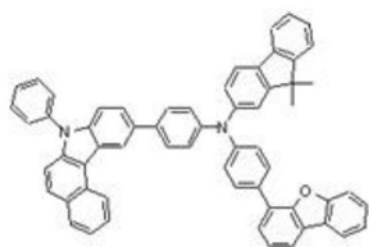
130



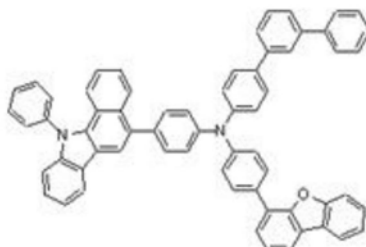
131



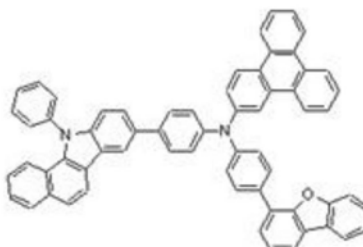
132



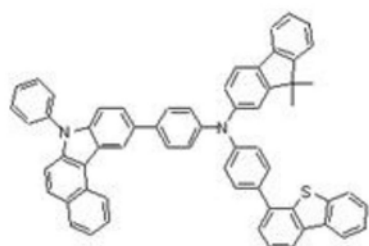
133



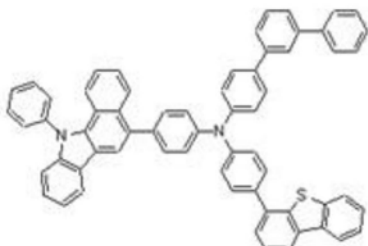
134



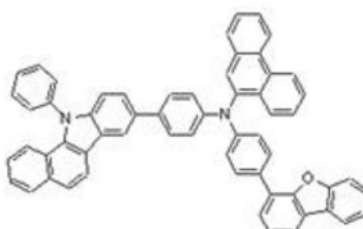
135



136

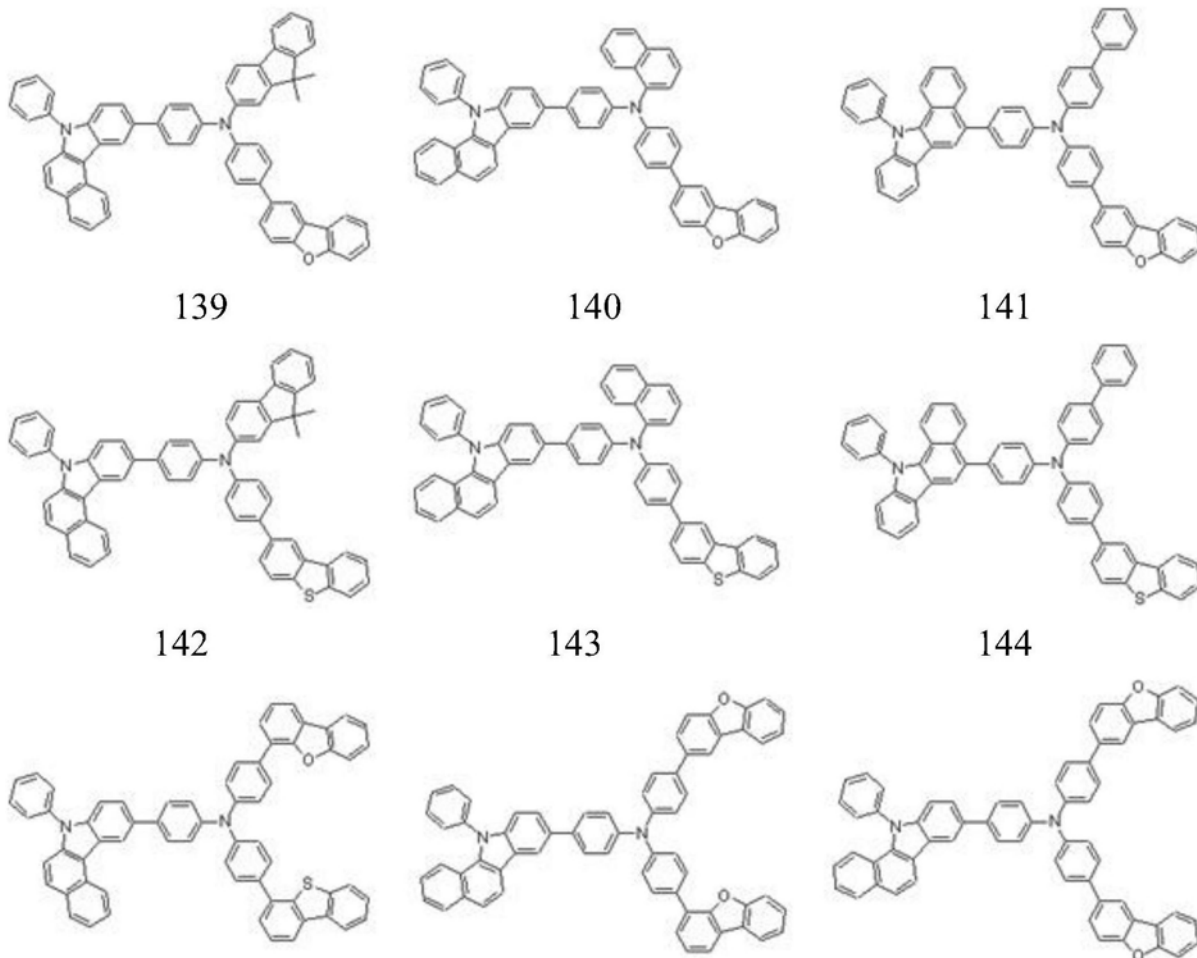


137



138

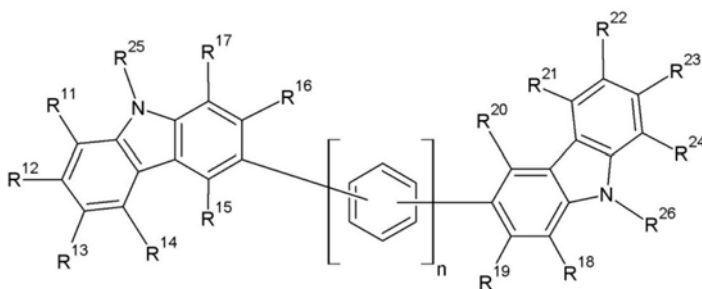
[0104]



[0105] 辅助空穴传输层33可以包含由化学式II表示的化合物。

[0106] [化学式 II]

[0107]



[0108] 在化学式II中，

[0109] R^{11} 至 R^{24} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团或它们的组合，[0110] R^{11} 至 R^{17} 和 R^{18} 至 R^{24} 中相邻的两个稠合以提供环，[0111] R^{25} 和 R^{26} 独立地是氢、氘、取代的或未取代的C1至C30烷基基团、取代的或未取代的C3至C30环烷基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基基团、取代的或未取代的C2至C30杂芳基基团、取代的或未取代的C6至C30芳基氨基基团、取代或未取代的C1至C30烷氧基基团、取代的或未取代的C3至C40甲硅烷基基团、取代或未取代的C1至C30烷基硫醇基团、取代或未取代的C6至C30芳基硫醇基团、卤素、含卤素基团、氰基基团、羟基基团、氨基基团、硝基基团

或它们的组合,并且

[0112] n是从1至4的整数,

[0113] 其中,“取代的”是指由以下代替至少一个氢:氘、卤素、羟基基团、氨基基团、C1至C30胺基团、硝基基团、C1至C40甲硅烷基基团、C1至C30烷基基团、C1至C10烷基甲硅烷基基团、C3至C30环烷基基团、C2至C30杂环烷基基团、C6至C30芳基基团、C2至C30杂芳基基团、C1至C20烷氧基基团、氟基团、C1至C10三氟烷基基团或氰基基团。

[0114] 由化学式II表示的化合物包含连接有一个或四个亚苯基的连接基团,并因此与无连接基团而直接连接的双咔唑相比具有柔性的分子结构,其中,该柔性分子结构可以有效防止化合物堆叠,并因此改善薄膜特性且因而增加加工稳定性并同时降低沉积温度。

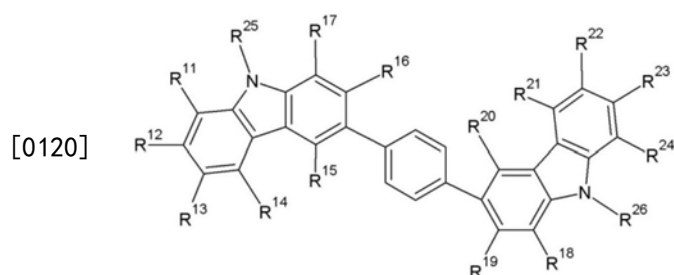
[0115] 然而,由化学式II表示的化合物由于双咔唑特性具有约-4.9eV至-5.5eV范围内的HOMO能级,并因此与已知的空穴传输材料相比可以具有较深的能量。

[0116] 具有HOMO能级的化合物与已知的空穴传输材料相比可以具有显著劣化的空穴迁移率,并因此当将单独的由化学式II表示的化合物用于空穴传输层时,空穴难以从空穴注入层(HIL)传输。

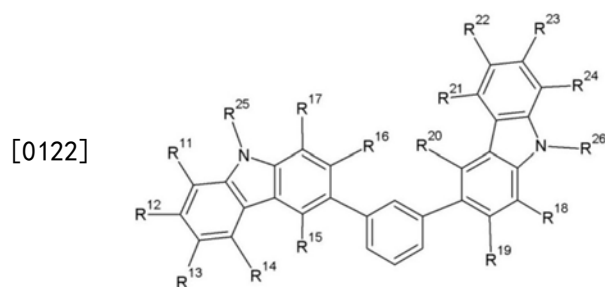
[0117] 因此,可以将用于辅助空穴传输层的由化学式II表示的化合物和用于空穴传输层的由化学式I表示的化合物用于补充空穴特性,并因此实现具有高效率 and 长寿命的有机光电装置。

[0118] 根据中间连接基团的类型,由化学式II表示的化合物可以由化学式II-1至II-16中的一种表示。

[0119] [化学式 II-1]

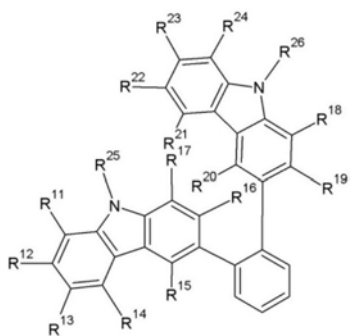


[0121] [化学式 II-2]



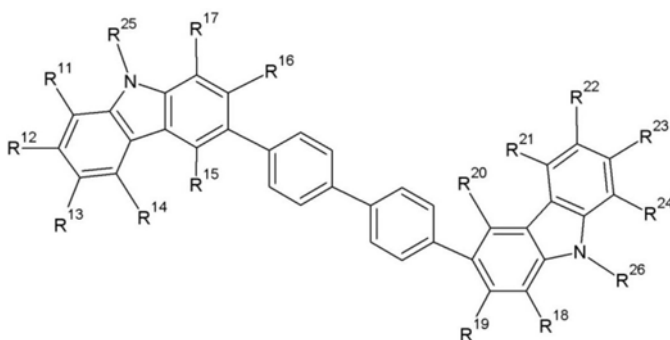
[0123] [化学式 II-3]

[0124]



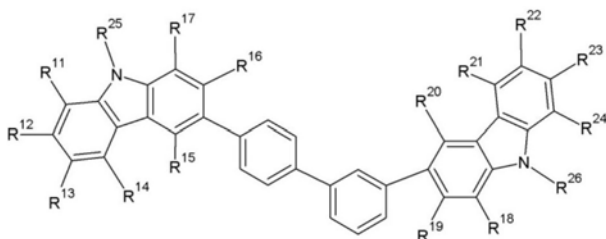
[0125] [化学式 II-4]

[0126]



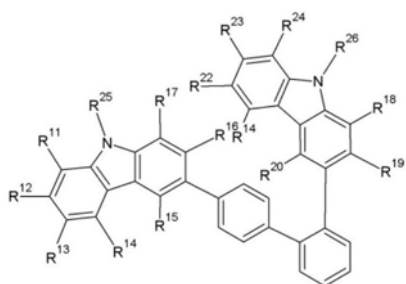
[0127] [化学式 II-5]

[0128]



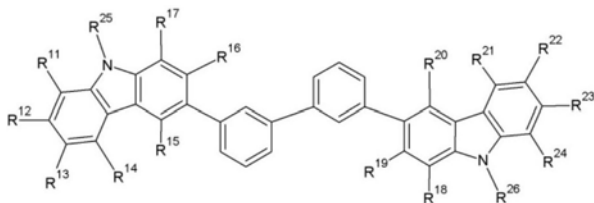
[0129] [化学式 II-6]

[0130]



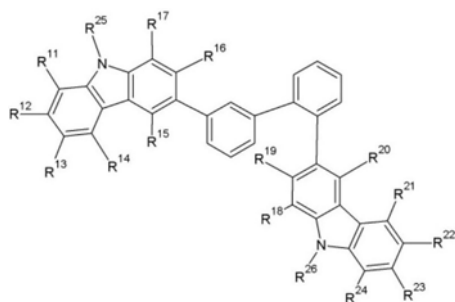
[0131] [化学式 II-7]

[0132]



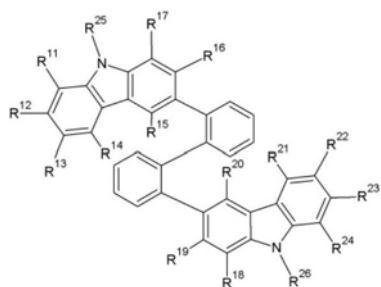
[0133] [化学式 II-8]

[0134]



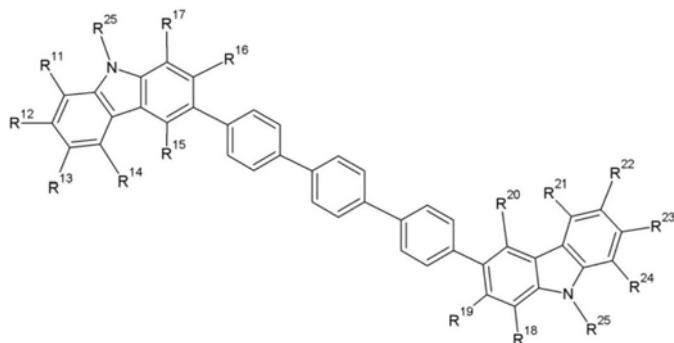
[0135] [化学式 II-9]

[0136]



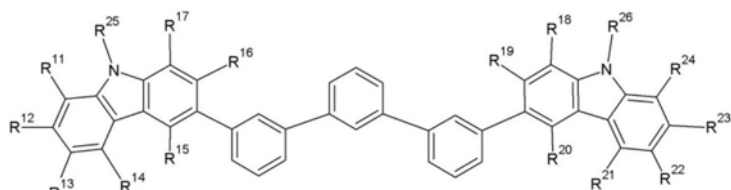
[0137] [化学式 II-10]

[0138]



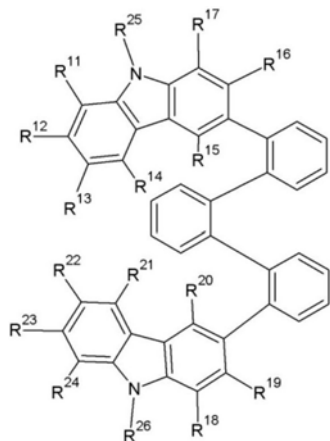
[0139] [化学式 II-11]

[0140]



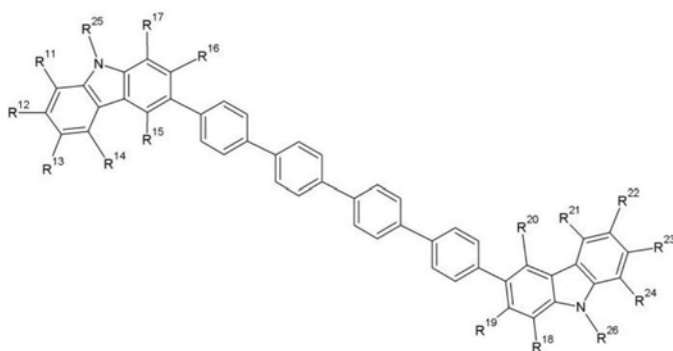
[0141] [化学式 II-12]

[0142]



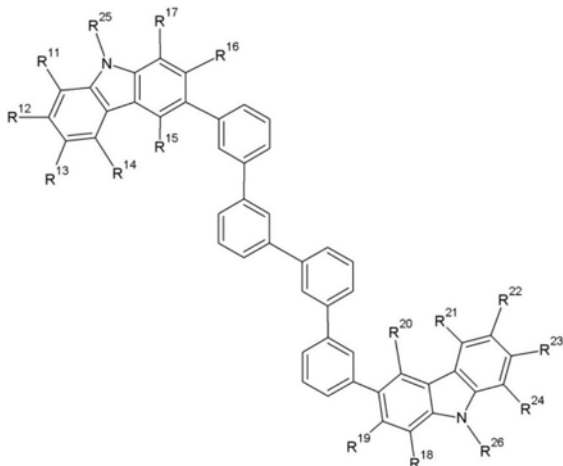
[0143] [化学式 II-13]

[0144]



[0145] [化学式 II-14]

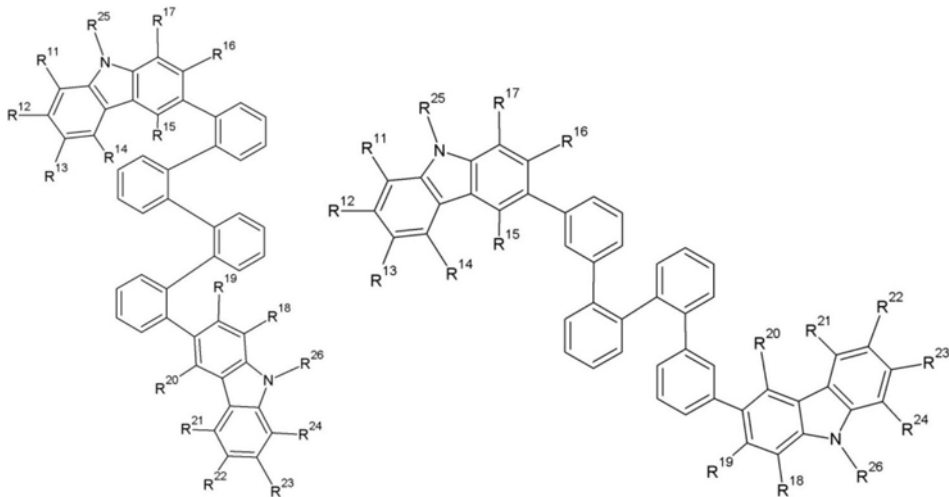
[0146]



[0147] [化学式 II-15]

[化学式 II-16]

[0148]

[0149] 在化学式II-1至化学式II-16中, R¹¹至R²⁶与以上描述的相同。

[0150] 由化学式II-1至II-16表示的化合物包含连接有一至四个亚苯基的连接基团, 并因此具有柔性的分子结构, 其可以有效防止化合物的堆叠并促进其沉积。

[0151] R²⁵和R²⁶可以独立地是氢、氘、取代的或未取代的C₆至C₃₀芳基基团或取代的或未取代的C₂至C₃₀杂芳基基团, 并且更具体地, 取代的或未取代的C₆至C₃₀芳基基团可以是取代的或未取代的苯基基团、取代的或未取代的联苯基基团、取代的或未取代的三联苯基基团、取代的或未取代的萘基基团、取代的或未取代的蒽基基团、取代的或未取代的苝基基团、取代的或未取代的三亚苯基基团、或它们的组合、取代的或未取代的C₂至C₃₀杂芳基基团。

团、取代的或未取代的吡啶基基团、取代的或未取代的嘧啶基基团、取代的或未取代的三嗪基基团或它们的组合。

[0152] 另外,在由化学式II表示的化合物中, R^{25} 和 R^{26} 中的至少一个氢可以被苯基基团、联苯基基团、萘基基团、吡啶基基团、嘧啶基基团或三嗪基基团取代或未取代。

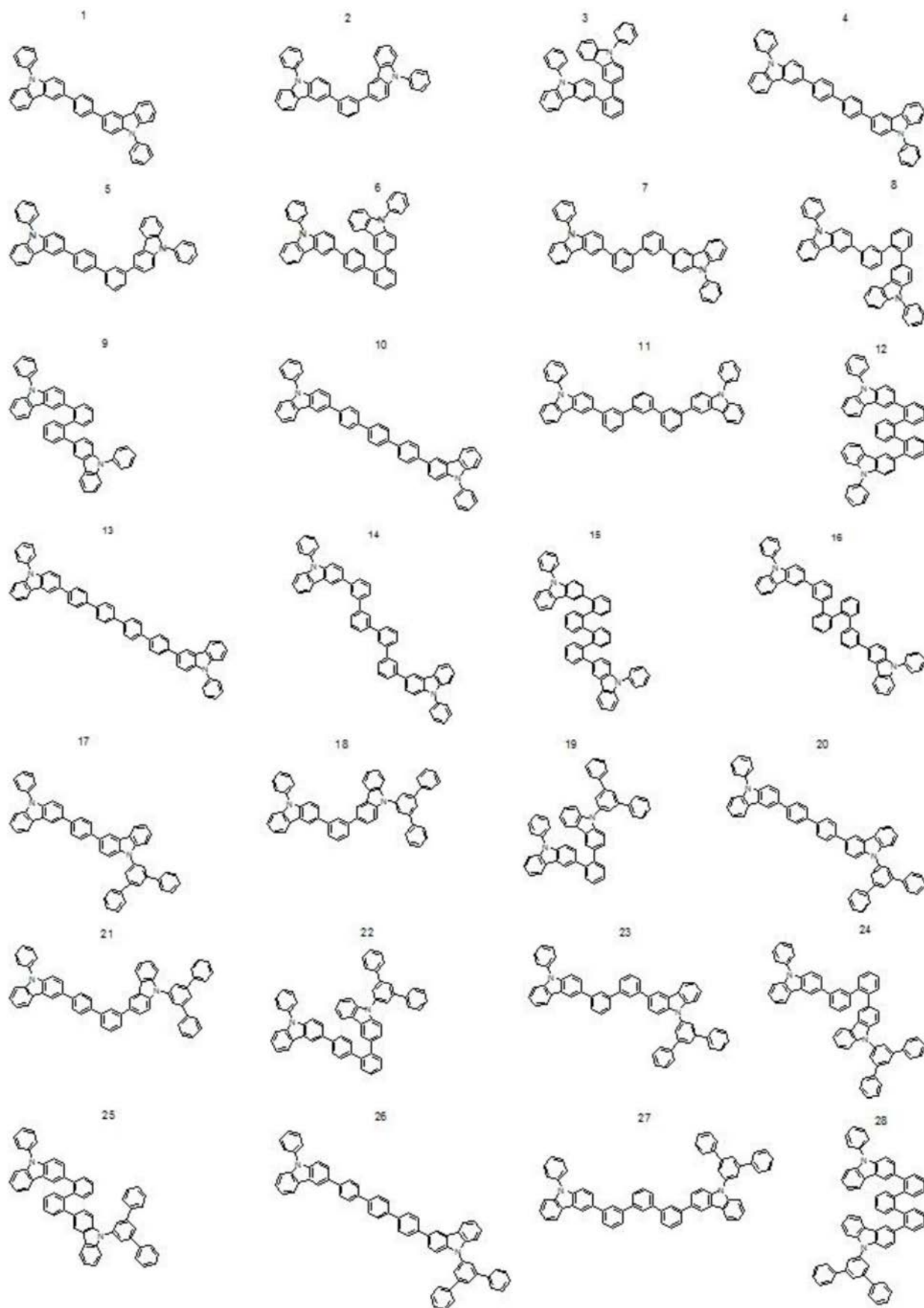
[0153] 化学式II中的 R^{11} 至 R^{24} 可以独立地是氢、氘或取代的或未取代的C6至C30芳基基团。

[0154] 具体地,取代的或未取代的C6至C30芳基基团可以是取代的或未取代的苯基基团、取代的或未取代的联苯基基团、取代的或未取代的邻三联苯基基团、取代的或未取代的对三联苯基基团、取代的或未取代的间三联苯基基团、取代的或未取代的萘基基团或它们的组合,但不限于此。

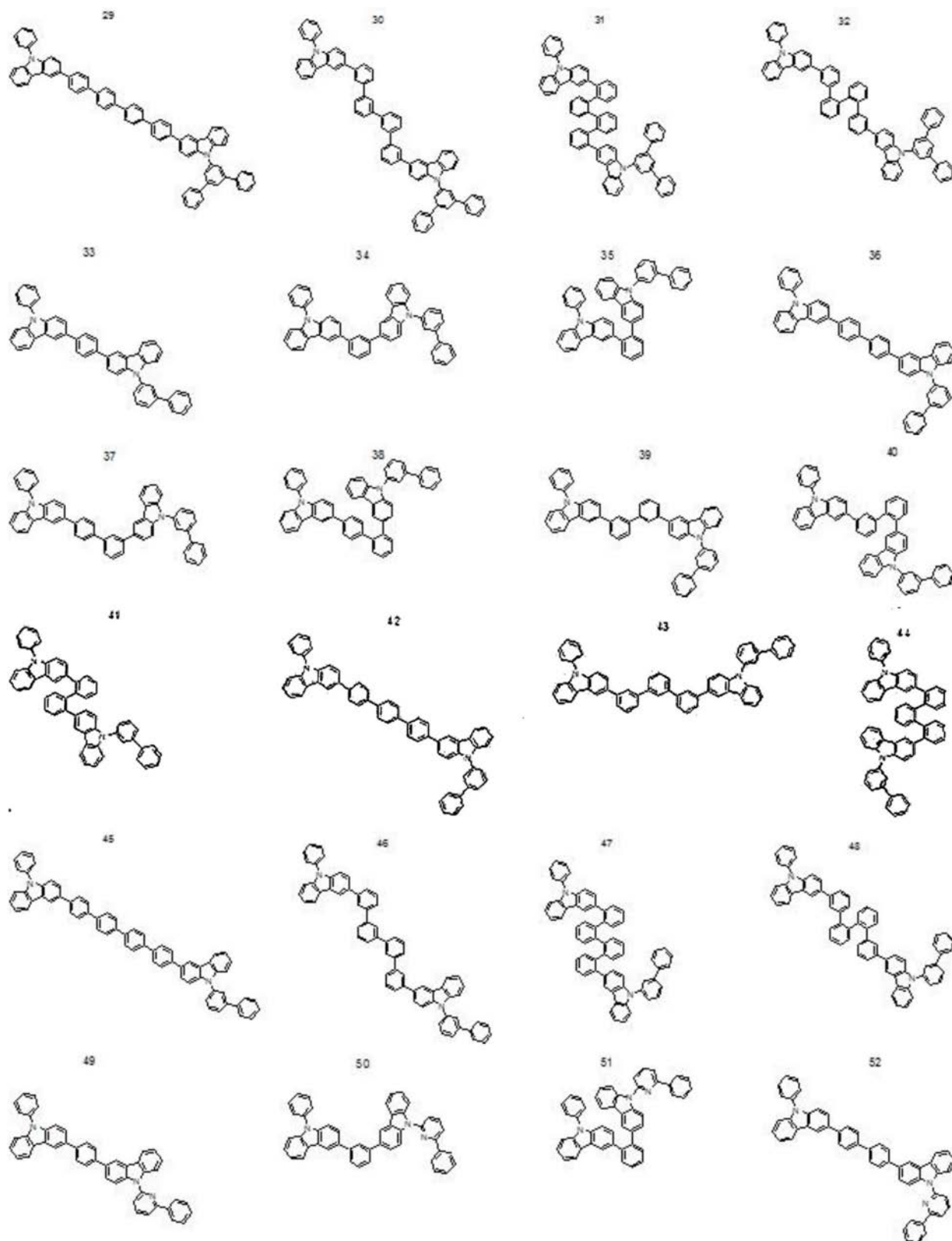
[0155] 由化学式II表示的化合物可以例如选自组IV的化合物,但不限于此。

[0156] [组IV]

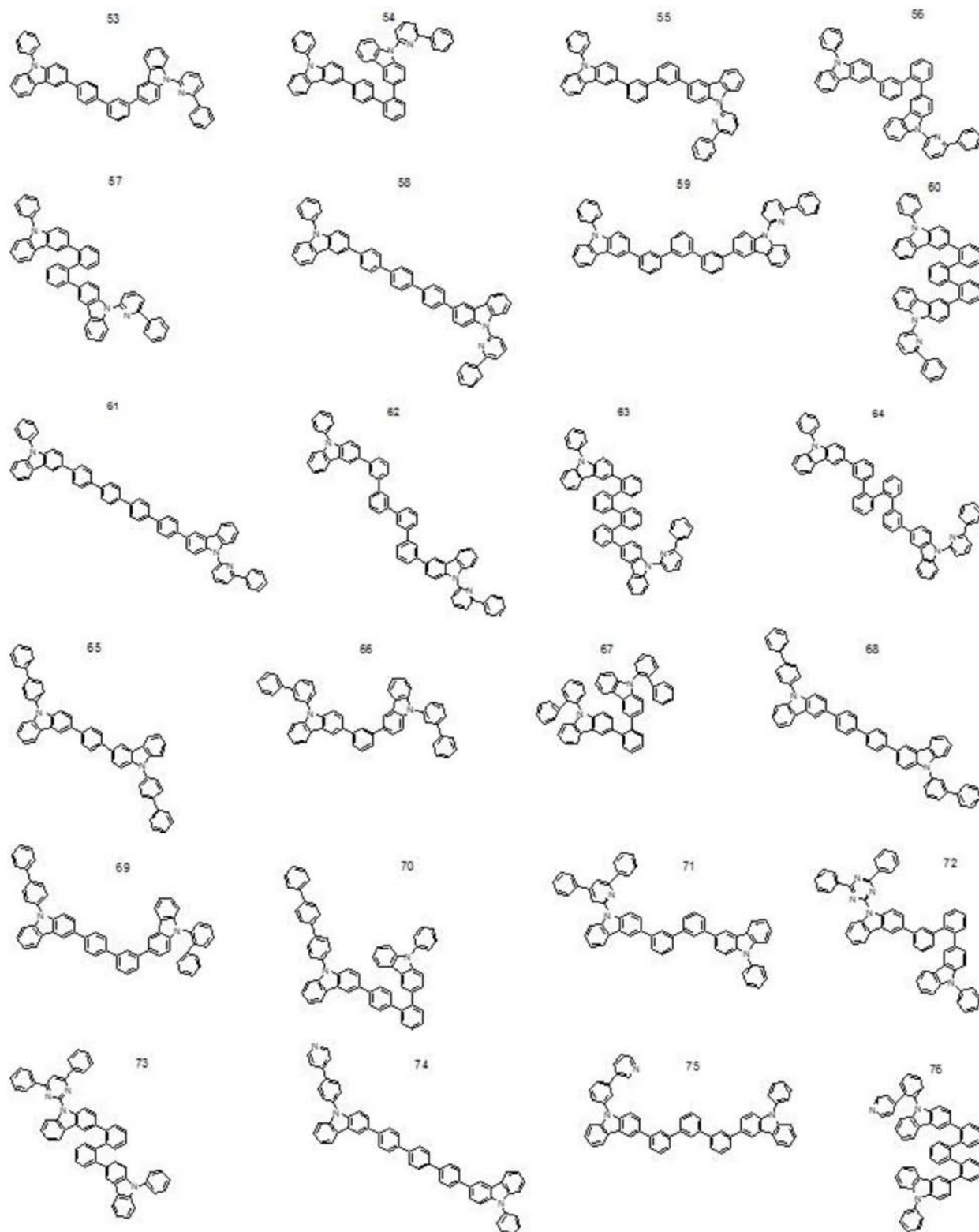
[0157]



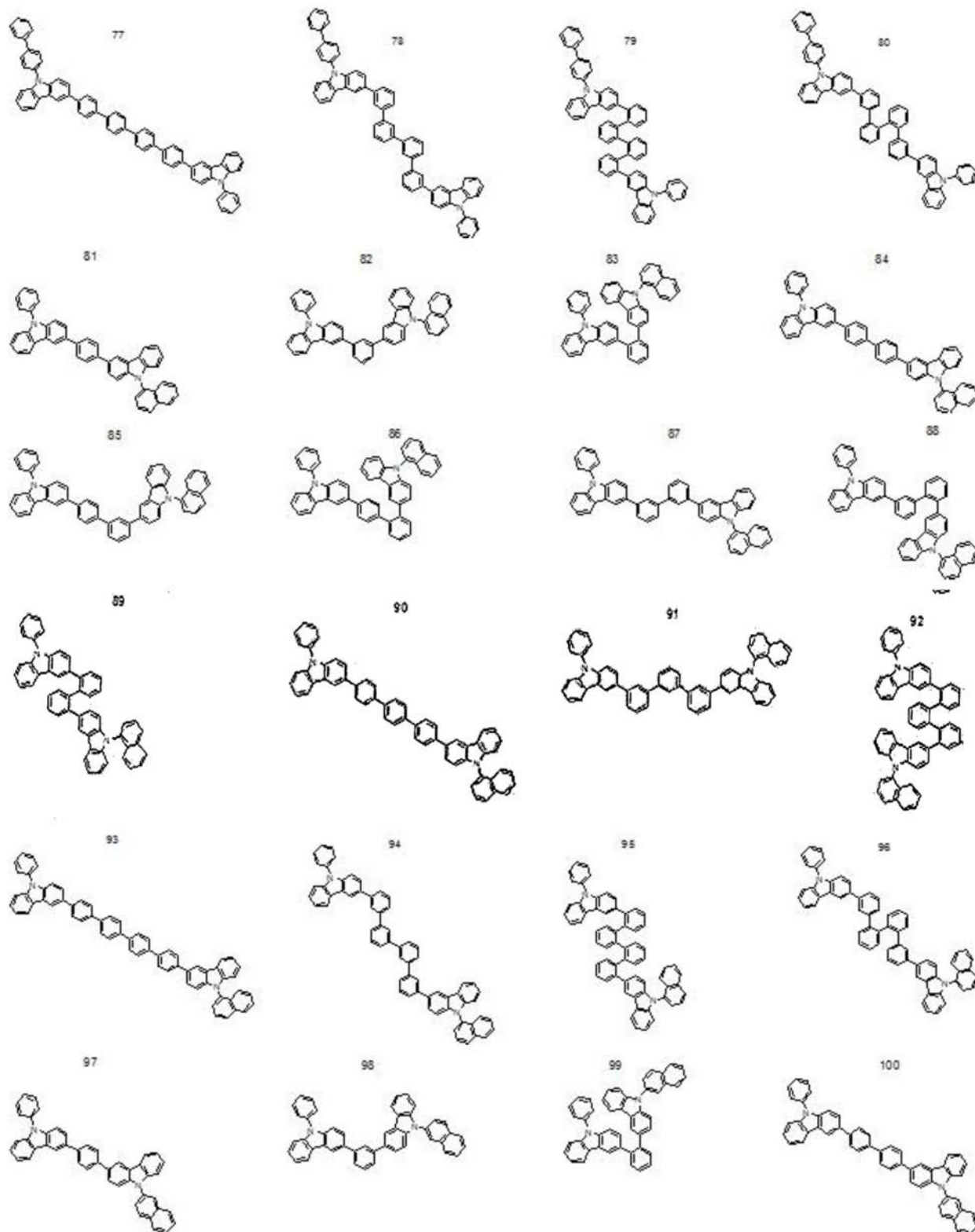
[0158]



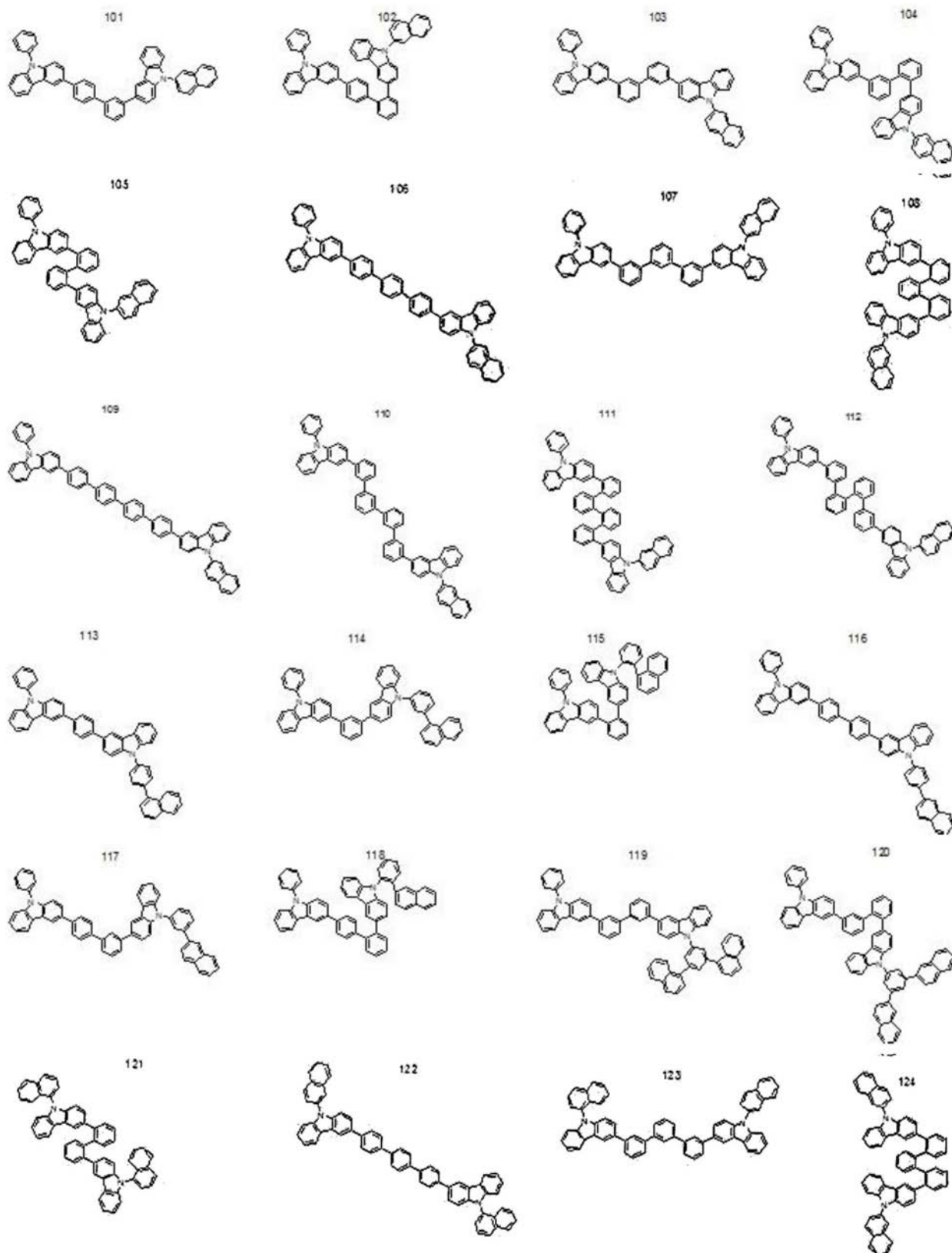
[0159]



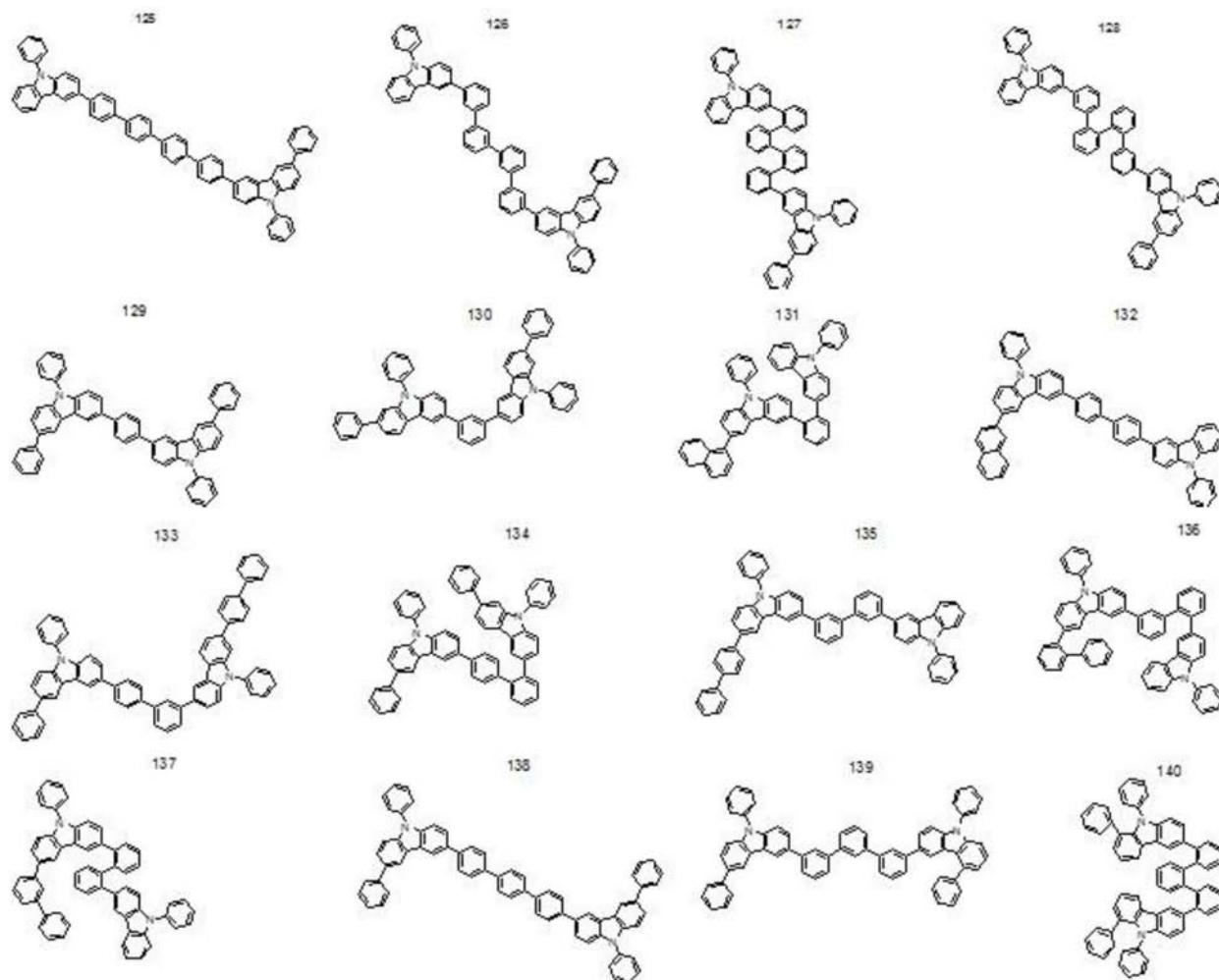
[0160]



[0161]



[0162]



[0163] 如以上描述的,可以将对沉积有利的由化学式II表示的化合物用于辅助空穴传输层,同时将由化学式I表示并具有改善的空穴迁移率的化合物用于空穴传输层,可以显著地改善可加工性以及装置的寿命和效率。

[0164] 在空穴传输层和辅助空穴传输层的每个中,可以以多种组合应用由化学式I表示的化合物和由化学式II表示的化合物。

[0165] 发光层32包含主体和掺杂剂。

[0166] 主体是具有较低的自发光能力但较高的膜形成能力和较高的发光能力的基体材料。

[0167] 用作主体的材料可以具有电子或空穴注入性能、符合要求的膜形成、高耐热性、高激子能级和优异的电荷迁移率,其中,发光光谱与掺杂物吸收光谱重叠,并且Homo和Lumo之间的能级距离应该较宽。

[0168] 满足这些性能的化合物可以是芳香族单环化合物、芳香族稠环化合物、杂单环化合物、杂稠环化合物、金属络合物、 π 共轭的聚合物化合物、 σ 共轭的聚合物化合物、金属络合物、胺衍生物、芪类化合物、腙类化合物等。

[0169] 在本发明中,可以使用已知的主体材料。例如,主体材料可以选自CBP(咔唑联苯)、mCP(1,3-双(咔唑-9-基)、4,4'-双(9-咔唑-基)-2,2'-二甲基-联苯(CDBP)、4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺(TCTA)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-菲咯啉(BCP)、9,10-双(4-(N-咔唑基)苯

基) 蒽 (BCPA)、3-(联苯基-4-基)-4-苯基-5(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑 (TAZ)、1,1-双(4-双(4-甲基苯基)-氨基苯基)-环己烷 (TAPC)、三-(8-羟基喹诺酮) 铝 (Alq_3)、金属酞菁、4-联苯基草酸铝 (III)、双(2-甲基-8-喹啉基) 4-苯基酚酸酯 (BAIq)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基联苯胺 (TPD)、4,4'-双{N-(1-萘基)-N-苯基-氨基} 联苯基 ($\alpha\text{-NPD}$)、N-(4-(1E-2-(10-(4-(二苯基氨基) 苯乙烯基) 蒽-9-基) 乙烯基) 苯基)-N-苯基苯胺 (BSA-2)、4,4'-双(2,2'-二苯基乙烯基)-1,1'-联苯 (DPVBi)、2-叔丁基苯基-5-联苯基-1,3,4-噁二唑 (PBD)、聚(乙烯基咔唑) (PVK) 和它们的衍生物、咔唑取代的聚乙炔 (PAC)、聚(对亚苯基乙烯撑) (PPV) 和它们的衍生物、聚[2-甲氧基-5-(2'-乙基己氧基)-1,4-亚苯基乙烯撑-共聚-4,4'-联亚苯基乙烯撑] (MEH-BP-PPV)、聚(噻吩) (PAT) 和它们的衍生物、聚(9,9'-二烷基芴) 和它们的衍生物、聚(对亚苯基) (PPP) 和它们的衍生物、聚(1,4-萘乙烯撑) (PNV) 和它们的衍生物、聚苯乙烯 (PS) 和它们的衍生物、聚硅烷和它们的衍生物、聚(亚芳基乙烯撑) (PAV) 和它们的衍生物,但不限于此。

[0170] 将掺杂剂以较小的量与主体混合以引起发光,并且掺杂剂通常可以通过多次激发成三重态或更高态而发光的材料如金属络合物。掺杂剂可以是例如无机、有机或有机/无机化合物,并且可以使用它们中的一种或多种。

[0171] 掺杂剂可以是红色、绿色或蓝色掺杂剂,例如磷光掺杂剂。磷光掺杂剂可以是包含 Ir、Pt、Os、Ti、Zr、Hf、Eu、Tb、Tm、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd 或它们的组合的有机金属化合物。磷光掺杂剂可以是例如由化学式 Z 表示的化合物,但不限于此。

[0172] [化学式 Z]

[0173] L_2MX

[0174] 在化学式 Z 中, M 是金属, 并且 L 和 X 相同或不同, 且是与 M 形成络合化合物的配体。

[0175] M 可以是例如 Ir、Pt、Os、Ti、Zr、Hf、Eu、Tb、Tm、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd 或它们的组合, 并且 L 和 X 可以是例如二齿配体 (bidentate ligand)。

[0176] 发光层 32 可以包含发红色、绿色、以及蓝色和白色光的材料, 并且例如, 当发光层 32 发红光时, 其包含 CBP (咔唑联苯基) 或 mCP (1,3-双(咔唑-9-基) 的主体材料以及含有选自以下中的一种或多种的掺杂剂的磷光材料: $\text{PIrIr}(\text{acac})$ (双-(1-苯基异喹啉) 乙酰丙酮酸铱)、 $\text{PQIr}(\text{acac})$ (双(1-苯基喹啉) 乙酰丙酮酸铱)、 PQIr (三(1-苯基喹啉) 铱) 和 PtOEP (八乙基卟啉铂), 或包含 $\text{PBD:Eu}(\text{DBM})_3(\text{Phen})$ 或花的荧光材料, 但不限于此。当发光层 32 发绿光时, 其包含含有 CBP 或 mCP 的主体材料、和包含含有 $\text{Ir}(\text{ppy})_3(\text{fac-三(苯基吡啶) 铱})$ 的掺杂剂的磷光材料或包含 Alq_3 (三(8-羟基喹啉) 铝) 的荧光材料, 但不限于此。当发光层 32 发蓝光时, 其包含含有 CBP 或 mCP 的主体材料和包含含有 $(4,6\text{-F}_2\text{ppy})_2\text{Irpic}$ 的掺杂剂的磷光材料。相反, 发光层 32 可以由包含选自螺-DPVBi、螺-6P、二苯乙烯基苯 (DSB)、二苯乙烯基亚芳基 (DSA)、PFO 类聚合物和 PPV 类聚合物中的任一种的荧光材料制成, 但不限于此。

[0177] 特别地, 当将空穴传输层 31 和辅助空穴传输层 33 与发蓝光材料使用时, 可以降低驱动电压并可以进一步最大化长寿命特征。

[0178] 另一方面, 辅助空穴传输层 33 可以接触空穴传输层 31 和发光层 32。

[0179] 有机层 30 可以进一步包括电子传输层 34。电子传输层 34 是帮助电子从阴极 20 传输至发光层 32 的层, 并且根据需要可以将其省去。

[0180] 有机层 30 可以进一步可选地包括阳极 10 和空穴传输层 31 之间的空穴注入层 (未示

出)和/或阴极20和电子传输层34之间的电子注入层(未示出)。

[0181] 可以将有机发光二极管应用于有机发光显示装置。

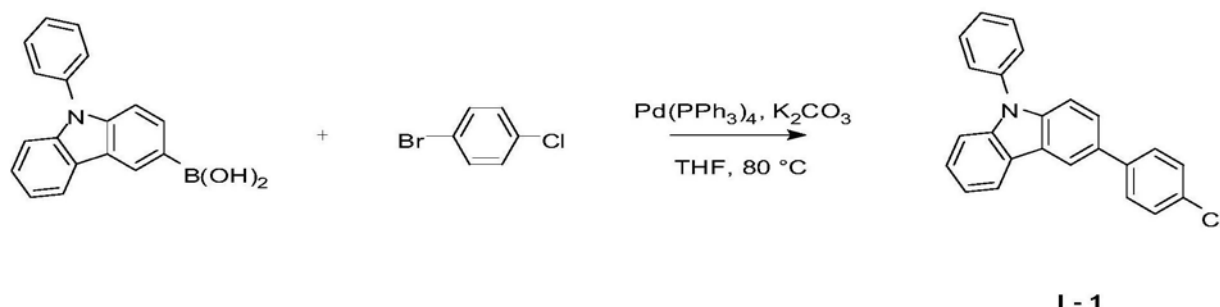
[0182] 【最佳模式】

[0183] 在下文中,将参考实施例更详细地说明实施方式。然而,在任何情况下,这些实施例不被解释为限制本发明的范围。

[0184] 空穴传输层:由化学式I表示的化合物的合成

[0185] 合成实施例1:中间体I-1的合成

[0186]



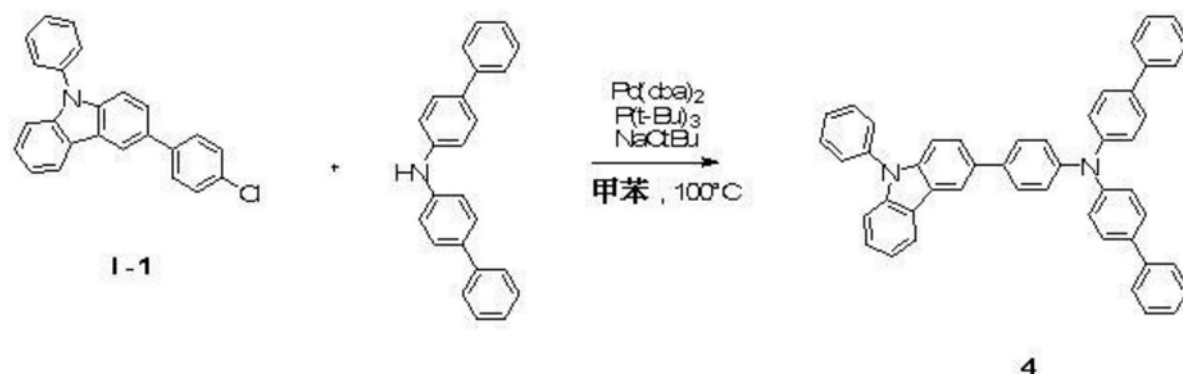
[0187] 在氮气环境下将9-苯基-9H-咔唑-3-基硼酸(100g,348mmol)溶解在0.9L四氢呋喃(THF)中,并向其中添加1-溴-4-氯苯(73.3g,383mmol)和四(三苯基膦)钯(4.02g,3.48mmol),并搅拌混合物。向其中添加在水中饱和的碳酸钾(128g,870mmol),并在80℃下加热并回流得到的混合物8小时。当完成反应时,将水添加至反应溶液,使用二氯甲烷(DCM)萃取且将由此的萃取物在用无水MgSO₄除去水分之后过滤,然后在降低的压力下浓缩。通过快速柱层析法分离并纯化该获得的残余物以得到中间产物I-1(119g,97%)。

[0188] HRMS (70eV, EI⁺): 针对C₂₄H₁₆ClN计算的m/z: 353.0971, 测量值: 353。

[0189] 元素分析: C, 81%; H, 5%

[0190] 合成实施例2:化学式I的化合物4的合成

[0191]



[0192] 在氮气环境下将中间体I-1(20g,56.5mmol)溶解在0.2L的甲苯中,向其中依次添加由Shenzhen Gre-syn Chemical Technology Co.,Ltd. (<http://www.gre-syn.com/>) 制造的二联苯-4-基胺(18.2g,56.5mmol)、双(二苯亚甲基丙酮)钯(0)(0.33g,0.57mmol)、三叔丁基膦(0.58g,2.83mmol)和叔丁醇钠(6.52g,67.8mmol),并在100℃下加热并回流混合物15小时。当完成反应时,将水添加至反应溶液,使用二氯甲烷(DCM)萃取且将由此的萃取物在用无水MgSO₄除去水分之后过滤,然后在降低的压力下浓缩。通过快速柱层析法分离并

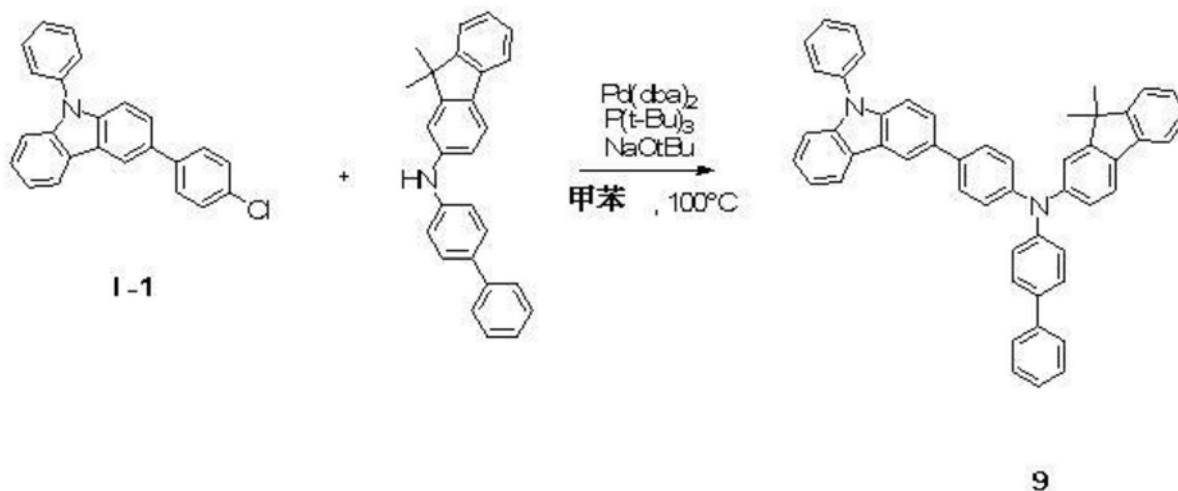
纯化该获得的残余物以得到化学式I的化合物4 (32.5g, 90%)。

[0193] HRMS (70eV, EI⁺): 针对C₄₈H₃₄N₂计算的m/z: 638.2722, 测量数据: 638。

[0194] 元素分析: C, 90%; H, 5%

[0195] 合成实施例3: 化学式I的化合物9的合成

[0196]



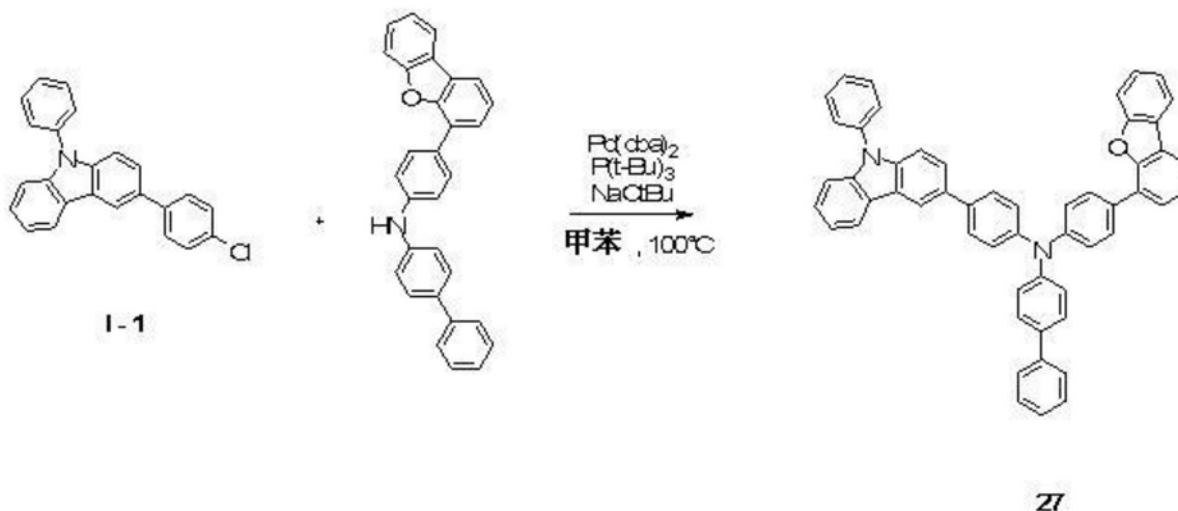
[0197] 在氮气环境下将中间体I-1 (20g, 56.5mmol) 溶解在0.2L的甲苯中, 向其中依次添加由Shenzhen Gre-syn Chemical Technology Co., Ltd. (<http://www.gre-syn.com/>) 制造的N-(联苯-4-基)-9,9-二甲基-9H-芴-2-胺 (20.4g, 56.5mmol)、双(二苯亚甲基丙酮)钯(0) (0.33g, 0.57mmol)、三-叔丁基膦 (0.58g, 2.83mmol) 和叔丁醇钠 (6.52g, 67.8mmol), 并在100℃下加热并回流混合物13小时。当完成反应时, 将水添加至反应溶液, 使用二氯甲烷 (DCM) 萃取且将由此的萃取物在用无水MgSO₄除去水分之后过滤, 然后在降低的压力下浓缩。通过快速柱层析法分离并纯化该获得的残余物以得到化学式I的化合物9 (33.8g, 88%)。

[0198] HRMS (70eV, EI⁺): 针对C₄₈H₃₄N₂计算的m/z: 678.3045, 测量值: 678。

[0199] 元素分析: C, 90%; H, 6%

[0200] 合成实施例4: 化学式I的化合物27的合成

[0201]



[0202] 在氮气环境下将中间体I-1 (20g, 56.5mmol) 溶解在0.2L甲苯中, 向其中依次添加由Shenzhen Gre-syn Chemical Technology (<http://www.gre-syn.com/>) 制造的N-(4-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)苯基)联苯基-4-胺 (23.2g, 56.5mmol)、双(二苯亚甲基丙酮)钯(0) (0.33g, 0.57mmol)、三叔丁基膦 (0.58g, 2.83mmol) 和叔丁醇钠 (6.52g, 67.8mmol), 在100℃下加热并回流混合物18小时。当完成反应时, 将水添加至反应溶液, 使用二氯甲烷 (DCM) 萃取且将由此的萃取物在用无水MgSO₄除去水分之后过滤, 然后在降低的压力下浓缩。通过快速柱层析法分离并纯化该获得的残余物以得到化学式I的化合物27 (37.5g, 91%)。

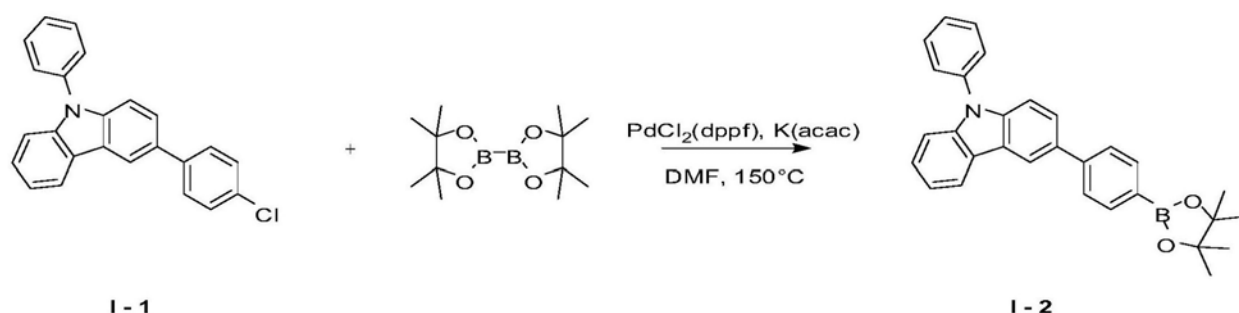
[0203] HRMS (70eV, EI⁺): 针对C₅₄H₃₆N₂O计算的m/z: 728.2828, 测量值: 728。

[0204] 元素分析: C, 89%; H, 5%

[0205] 辅助空穴传输层: 由化学式II表示的化合物的合成

[0206] 合成实施例5: 中间体I-2的合成

[0207]



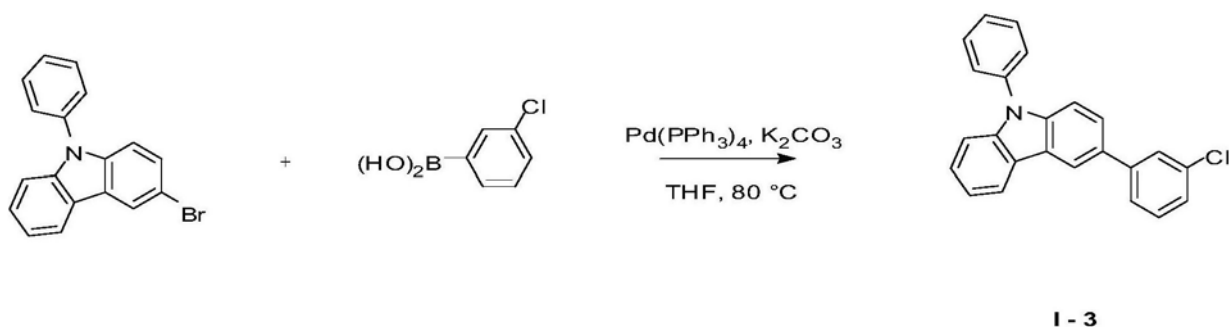
[0208] 在氮气环境下将中间体I-1 (90g, 254mmol) 溶解在0.8L二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 向其中添加双(频哪醇合)二硼 (77.5g, 305mmol)、(1,1'-双(二苯基膦)二茂铁)二氯钯(II) (2.70g, 2.54mmol) 和乙酸钾 (74.8g, 762mmol), 并在150℃下加热并回流混合物20小时。当反应完成时, 添加水至反应溶液, 且过滤混合物并在真空烘箱中干燥。通过快速柱层析法分离并纯化该获得的残余物以得到中间体I-2 (75.8g, 67%)。

[0209] HRMS (70eV, EI⁺): 针对C₃₀H₂₈BN₂O计算的m/z: 445.2213, 测量值: 445。

[0210] 元素分析: C, 81%; H, 6%

[0211] 合成实施例6: 中间体I-3的合成

[0212]



[0213] 在氮气环境下将3-溴-9-苯基-9H-咔唑 (100g, 310mmol) 溶解在0.8L四氢呋喃 (THF) 中, 向其中添加3-氯苯基硼酸 (53.4g, 341mmol) 和四(三苯基膦)钯 (3.58g, 3.10mmol), 并搅拌混合物。向其中添加在水中饱和的碳酸钾 (114g, 775mmol), 并在80℃下加热并回流得到的混合物16小时。当完成反应时, 将水添加至反应溶液, 使用二氯甲烷

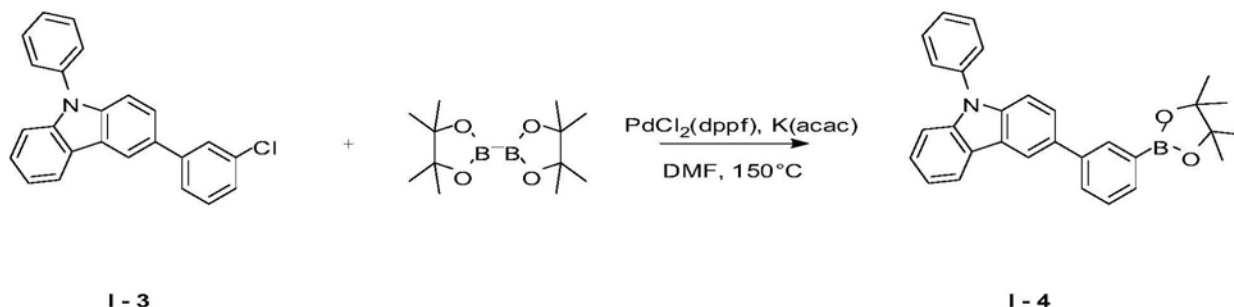
(DCM) 萃取且将由此的萃取物在用无水MgSO₄除去水分之后过滤,然后在降低的压力下浓缩。通过快速柱层析法分离并纯化该获得的残余物以得到中间体I-3 (91.0g,83%)。

[0214] HRMS (70eV, EI⁺): 针对C₂₄H₁₆ClN计算的m/z:353.0971,测量值:353。

[0215] 元素分析:C,81%;H,5%

[0216] 合成实施例7:中间体I-4的合成

[0217]



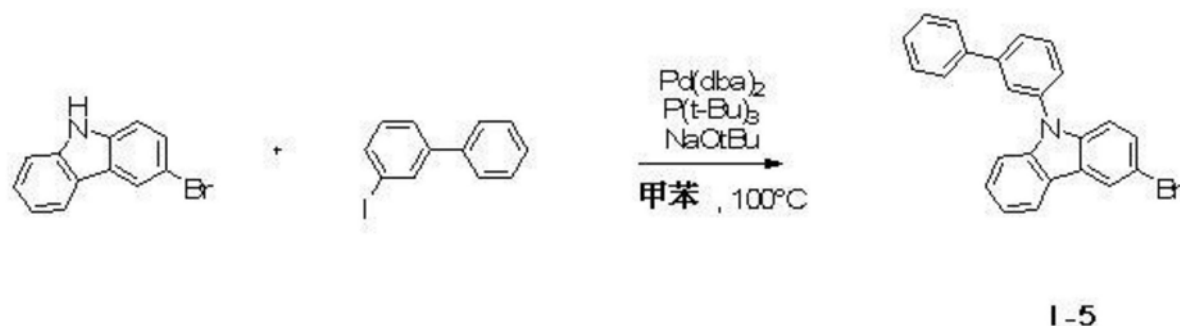
[0218] 在氮气环境下将中间体I-3 (90g,254mmol) 溶解在0.8L二甲基甲酰胺(DMF)中,向其中添加双(频哪醇合)二硼(77.5g,305mmol)、(1,1'-双(二苯基膦)二茂铁)二氯钯(II) (2.70g,2.54mmol) 和乙酸钾(74.8g,762mmol),并在150℃下加热并回流混合物25小时。当反应完成时,添加水至反应溶液,且过滤得到的混合物并在真空烘箱中干燥。通过快速柱层析法分离并纯化该获得的残余物以得到中间体I-4 (67.9g,60%)。

[0219] HRMS (70eV, EI⁺): 针对C₃₀H₂₈BN₂O₂计算的m/z:445.2213,测量值:445。

[0220] 元素分析:C,81%;H,6%

[0221] 合成实施例8:中间体I-5的合成

[0222]



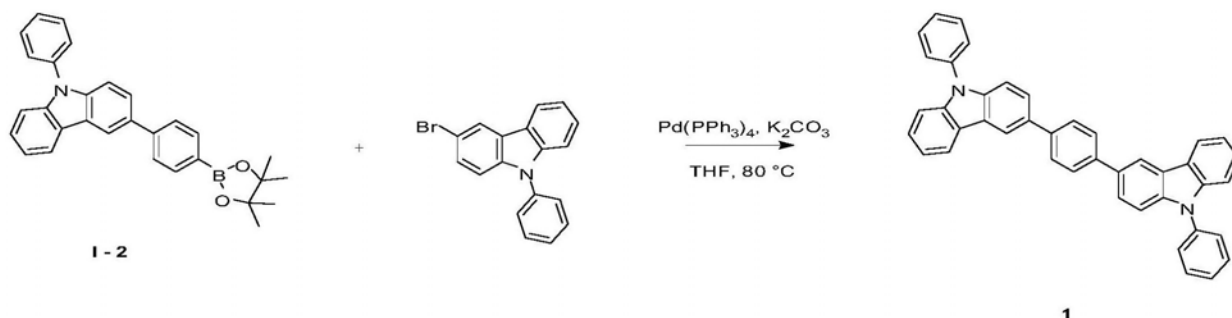
[0223] 在氮气环境下将3-溴-9H-吡唑(100g,406mmol) 溶解在1.2L的甲苯中,向其中依次添加3-碘代联苯(137g,488mmol)、双(二苯亚甲基丙酮) 钯(0) (2.33g,4.06mmol)、三叔丁基膦(4.11g,20.3mmol) 和叔丁醇钠(46.8g,487mmol),并在100℃下加热并回流混合物10小时。当完成反应时,将水添加至反应溶液,使用二氯甲烷(DCM) 萃取且将由此的萃取物在用无水MgSO₄除去水分之后过滤,然后在降低的压力下浓缩。通过快速柱层析法分离并纯化该获得的残余物以得到中间体I-5 (82.5g,51%)。

[0224] HRMS (70eV, EI⁺): 针对C₂₄H₁₆BrN计算的m/z:397.0466,测量值:397。

[0225] 元素分析:C,72%;H,4%

[0226] 合成实施例9:化学式II的化合物1的合成

[0227]



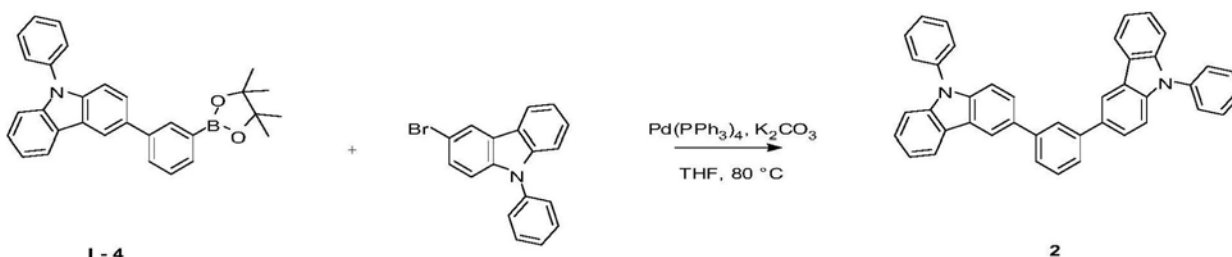
[0228] 在氮气环境下将中间体I-2 (20g, 44.9mmol) 溶解在0.2L的四氢呋喃 (THF) 中, 向其中添加3-溴-9-苯基-9H-咔唑 (14.5g, 44.9mmol) 和四(三苯基膦) 钯 (0.52g, 0.45mmol), 并搅拌混合物。向其中添加在水中饱和的碳酸钾 (16.5g, 112mmol), 并在80℃下加热并回流得到的混合物15小时。当完成反应时, 将水添加至反应溶液, 使用二氯甲烷 (DCM) 萃取且将由此的萃取物在用无水MgSO₄除去水分之后过滤, 然后在降低的压力下浓缩。通过快速柱层析法分离并纯化该获得的残余物以得到化学式II的化合物1 (22.7g, 90%)。

[0229] HRMS (70eV, EI⁺): 针对C₄₂H₂₈N₂计算的m/z: 560.2252, 测量值: 560。

[0230] 元素分析: C, 90%; H, 5%

[0231] 合成实施例10: 化学式II的化合物2的合成

[0232]



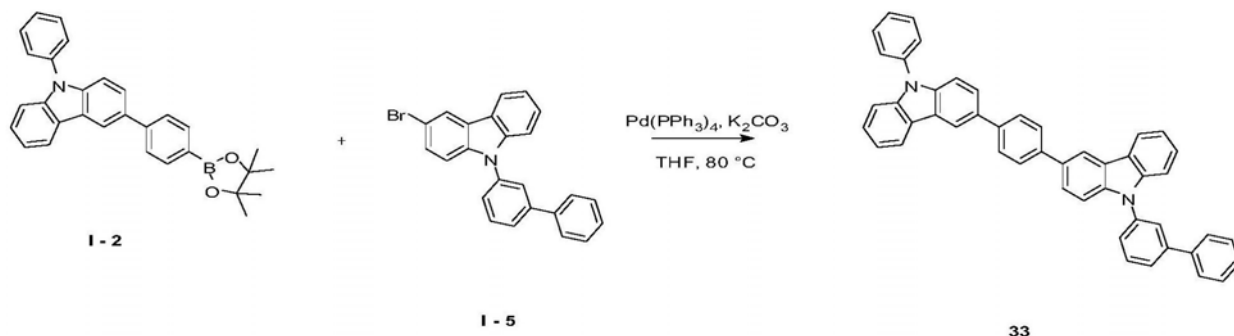
[0233] 在氮气环境下将中间体I-4 (20g, 44.9mmol) 溶解在0.2L的四氢呋喃 (THF) 中, 向其中添加3-溴-9-苯基-9H-咔唑 (14.5g, 44.9mmol) 和四(三苯基膦) 钯 (0.52g, 0.45mmol), 并搅拌混合物。向其中添加在水中饱和的碳酸钾 (16.5g, 112mmol), 并在80℃下加热并回流得到的混合物17小时。当完成反应时, 将水添加至反应溶液, 使用二氯甲烷 (DCM) 萃取且将由此的萃取物在用无水MgSO₄除去水分之后过滤, 然后在降低的压力下浓缩。通过快速柱层析法分离并纯化该获得的残余物以得到化学式II的化合物2 (21.4g, 85%)。

[0234] HRMS (70eV, EI⁺): 针对C₄₂H₂₈N₂计算的m/z: 560.2252, 测量值: 560。

[0235] 元素分析: C, 90%; H, 5%

[0236] 合成实施例11: 化学式II的化合物II-33的合成

[0237]



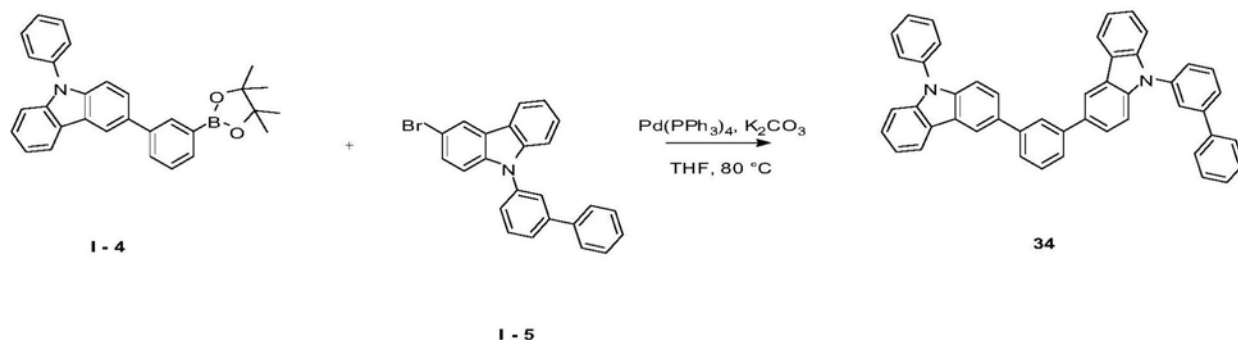
[0238] 在氮气环境下将中间体I-2 (20g, 44.9mmol) 溶解在0.2L的四氢呋喃 (THF) 中, 向其中添加中间体I-5 (17.9g, 44.9mmol) 和四(三苯基膦) 钯 (0.52g, 0.45mmol), 并搅拌混合物。向其中添加在水中饱和的碳酸钾 (16.5g, 112mmol), 并在80℃下加热并回流得到的混合物18小时。当完成反应时, 将水添加至反应溶液, 使用二氯甲烷 (DCM) 萃取且将由此的萃取物在用无水MgSO₄除去水分之后过滤, 然后在降低的压力下浓缩。通过快速柱层析法分离并纯化该获得的残余物以得到化学式II的化合物II-33 (24.6g, 86%)。

[0239] HRMS (70eV, EI⁺): 针对C₄₈H₃₂N₂计算的m/z: 636.2565, 测量值: 636。

[0240] 元素分析: C, 91%; H, 5%

[0241] 合成实施例12: 化学式II的化合物34的合成

[0242]



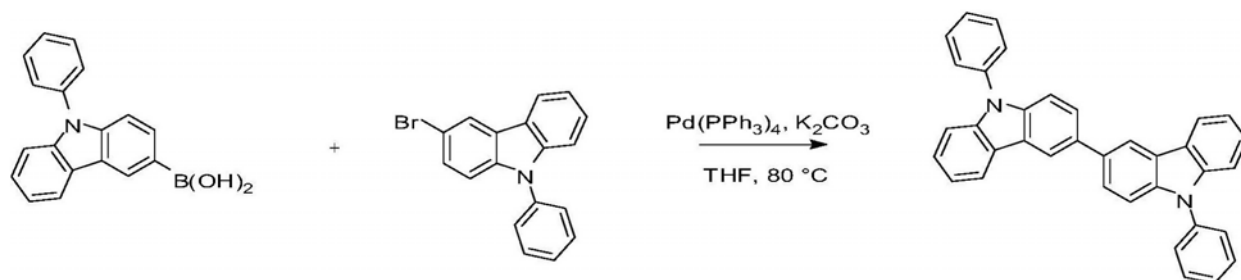
[0243] 在氮气环境下将中间体I-4 (20g, 44.9mmol) 溶解在0.2L的四氢呋喃 (THF) 中, 向其中添加中间体I-5 (17.9g, 44.9mmol) 和四(三苯基膦) 钯 (0.52g, 0.45mmol), 并搅拌混合物。向其中添加在水中饱和的碳酸钾 (16.5g, 112mmol), 并在80℃下加热并回流混合物18小时。当完成反应时, 将水添加至反应溶液, 使用二氯甲烷 (DCM) 萃取且将由此的萃取物在用无水MgSO₄除去水分之后过滤, 然后在降低的压力下浓缩。通过快速柱层析法分离并纯化该获得的残余物以得到化学式II的化合物34 (25.7g, 90%)。

[0244] HRMS (70eV, EI⁺): 针对C₄₂H₃₂N₂计算的m/z: 636.2565, 测量值: 636。

[0245] 元素分析: C, 91%; H, 5%

[0246] 合成实施例13: 化学式II的化合物HT-1的合成

[0247]



HT-1

[0248] 将9-苯基-9H-咔唑-3-基硼酸 (20g, 69.7mmol) 溶解在0.2L的四氢呋喃 (THF) 中, 向其中添加3-溴-9-苯基-9H-咔唑 (22.4g, 69.7mmol) 和四(三苯基膦) 钯 (0.81g, 0.70mmol), 并搅拌混合物。向其中添加在水中饱和的碳酸钾 (25.7g, 174mmol), 并在80℃下加热并回流得到的混合物16小时。当完成反应时, 将水添加至反应溶液, 使用二氯甲烷 (DCM) 萃取且将由的萃取物在用无水MgSO₄除去水分之后过滤, 然后在降低的压力下浓缩。通过快速柱层析法分离并纯化该获得的残余物以得到化学式II的化合物HT-1 (28.7g, 85%)。

[0249] HRMS (70eV, EI⁺): 针对C₃₆H₂₄N₂计算的m/z: 484.1939, 测量值: 484。

[0250] 元素分析: C, 89%; H, 5%

[0251] (使用Gaussian工具的能级)

[0252] 通过用超级计算机GAIA (IBM power 6) 使用程序Gaussian 09以B3LYP/6-31G**法测量每种材料的能级, 并且结果示于表1中。

[0253] [表1]

[0254]

材料	HOMO (eV)	LUMO (eV)
化合物I-4	-4.77	-0.87
化合物I-9	-4.70	-0.91
化合物I-27	-4.75	-1.10
化合物II-1	-5.04	-0.77
化合物II-2	-5.17	-0.73
化合物II-33	-5.04	-0.98
化合物II-34	-5.17	-0.97

[0255] 根据结果, 化合物II-1、化合物II-2、II-33和II-34具有比化合物I-4、I-9和I-27低的HOMO能级。从而, 空穴注入和流动使得更容易实现具有较低驱动电压、高效率 and 长寿命的装置。

[0256] (有机发光二极管的制造)

[0257] 实施例1: 有机发光二极管 (蓝色辅助层) 的制造

[0258] 将ITO (氧化铟锡) 在玻璃基板上涂覆为1500 Å厚, 并用蒸馏水超声洗涤涂覆的玻璃。随后, 用溶剂如异丙醇、丙酮、甲醇等超声波洗涤玻璃基板, 移至等离子清洗器, 通过使用氧等离子体清洗5分钟, 然后移至真空沉积器。将该ITO透明电极用作阳极, 通过真空沉积4,4'-双[N-[4-{N,N-双(3-甲基苯基)氨基}-苯基]-N-苯基氨基]联苯 (DNTPD) 来在其上

形成600Å厚的空穴注入层。随后,真空沉积在合成实施例2中合成的化学式I的化合物4以形成具有250 Å厚度的空穴传输层。真空沉积在合成实施例9中合成的化学式II的化合物1以形成具有50 Å厚度的空穴传输层的辅助层。在空穴传输层上,通过真空沉积9,10-二-(2-萘基)蒽(ADN)作为主体以及3wt%的2,5,8,11-四(叔丁基)茱(TBPe)作为掺杂剂来形成250 Å厚的发光层。在发光层上,真空沉积Alq3以形成具有250 Å厚度的电子传输层。通过在电子传输层上依次真空沉积Liq至10 Å厚以及Al至1000 Å厚来形成阴极,以制造有机发光二极管。

[0259] 有机发光二极管具有五层有机薄膜结构并且具体地,Al(1000 Å)/LiF(10 Å)/Alq3(250 Å)/EML[AND:TBPe=97:3](250 Å)/辅助空穴传输层(50 Å)/空穴传输层(250 Å)/DNTPD(600 Å)/ITO(1500 Å)。

[0260] 实施例2

[0261] 根据与实施例1相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例10中合成的化学式II的化合物2代替合成实施例9中合成的化合物1用于辅助空穴传输层。

[0262] 实施例3

[0263] 根据与实施例1相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例11中合成的化学式II的化合物33代替合成实施例9中合成的化合物1用于辅助空穴传输层。

[0264] 实施例4

[0265] 根据与实施例1相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例12中合成的化学式II的化合物34代替合成实施例9中合成的化合物1用于辅助空穴传输层。

[0266] 实施例5

[0267] 根据与实施例3相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例3中合成的化学式I的化合物9代替合成实施例2中合成的化合物4用于空穴传输层。

[0268] 实施例6

[0269] 根据与实施例3相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例4中合成的化学式I的化合物27代替合成实施例2中合成的化合物4用于空穴传输层。

[0270] 比较例1

[0271] 根据与实施例1相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例13中合成的化学式II的化合物HT-1代替合成实施例9中合成的化合物1用于辅助空穴传输层。

[0272] 比较例2

[0273] 根据与比较例1相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例3中合成的化学式I的化合物9代替合成实施例2中合成的化合物4用于空穴传输层。

[0274] 比较例3

[0275] 根据与比较例1相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例4中合成的化学式I的化合物27代替合成实施例2中合成的化合物4用于空穴传输层。

[0276] 比较例4

[0277] 根据与实施例1相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例2中合成的化学式I的化合物4代替合成实施例9中合成的化学式II的化合物1用于辅助空穴传输层。

[0278] 比较例5

[0279] 根据与实施例5相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例3中合成的化学式I的化合物9代替合成实施例11中合成的化学式II的化合物33用于辅助空穴传输层。

[0280] 比较例6

[0281] 根据与实施例6相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例4中合成的化学式I的化合物27代替合成实施例11中合成的化学式II的化合物33用于辅助空穴传输层。

[0282] 比较例7

[0283] 根据与实施例1相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例9中合成的化学式II的化合物1代替合成实施例2中合成的化学式I的化合物4用于空穴传输层。

[0284] 比较例8

[0285] 根据与实施例2相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例10中合成的化学式II的化合物2代替合成实施例2中合成的化学式I的化合物4用于空穴传输层。

[0286] 比较例9

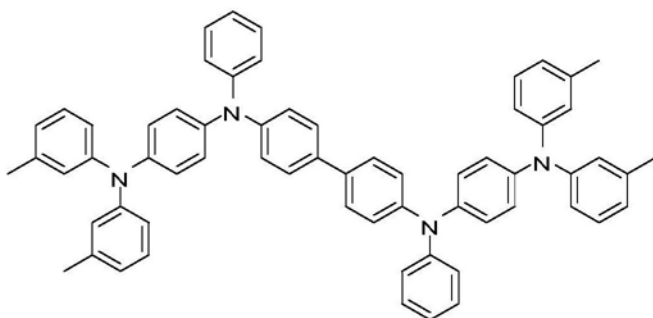
[0287] 根据与实施例3相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例11中合成的化学式II的化合物33代替合成实施例2中合成的化学式I的化合物4用于空穴传输层。

[0288] 比较例10

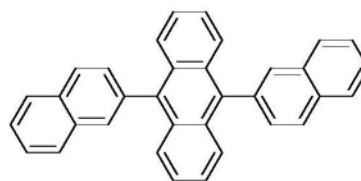
[0289] 根据与实施例4相同的方法制造有机发光二极管,除了将合成实施例12中合成的化学式II的化合物34代替合成实施例2中合成的化学式I的化合物4用于空穴传输层。

[0290] 用于制造有机发光二极管的DNTPD、ADN、NPB和TBP具有如下结构。

[DNTPD]

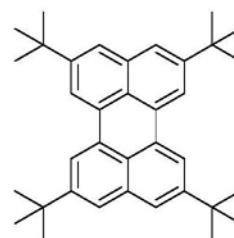


[ADN]

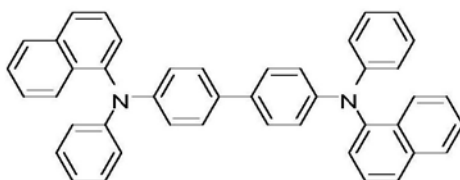


[0291]

[TBP]



[NPB]



[0292] (有机发光二极管的性能测量)

[0293] 测量根据实施例1至6和比较例1至10的每个有机发光二极管的取决于电压和发光效率的电流密度和亮度变化。以下方法具体进行测量,且结果示于表2中。

[0294] (1) 取决于电压变化的电流密度变化的测量

[0295] 在使电压从0V升高至10V的同时,通过使用电流-电压计(Keithley2400)测量在得到的有机发光二极管的单元装置中流动的电流值,并用测量的电流值除以面积以提供结果。

[0296] (2)取决于电压变化的亮度变化的测量

[0297] 在使有机发光二极管的电压从0V增加至10V的同时,通过使用亮度计(Minolta Cs-1000A)测量亮度。

[0298] (3)发光效率的测量

[0299] 通过使用来自项目(1)和(2)的亮度、电流密度和电压,计算在相同电流密度($10\text{mA}/\text{cm}^2$)下的电流效率(cd/A)。

[0300] (4)寿命的测量

[0301] 通过使用 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的有机发光二极管的初始亮度,测量其随时间推移的亮度降低,并测量直到相对于初始亮度,亮度降低50%所花费的时间。

[0302] [表2]

[0303]

装置	用于空穴传输层的化合物	用于辅助空穴传输层的化合物	电压 (V)	颜色 (EL颜色)	效率 (cd/A)	1000 cd/m ² 下的50 % 寿命 (h)
实施例1	化学式I的化合物4	化学式II的化合物1	6.3	蓝色	7.1	1,400
实施例2	化学式I的化合物4	化学式II的化合物2	6.5	蓝色	7.6	1,380
实施例3	化学式I的化合物4	化学式II的化合物33	6.4	蓝色	7.3	1,490
实施例4	化学式I的化合物4	化学式II的化合物34	6.6	蓝色	7.7	1,450
实施例5	化学式I的化合物9	化学式II的化合物33	6.2	蓝色	7.5	1,500
实施例6	化学式I的化合物27	化学式II的化合物33	6.5	蓝色	7.6	1,650
比较例1	化学式I的化合物4	HT-1	7.0	蓝色	6.3	710
比较例2	化学式I的化合物9	HT-1	6.8	蓝色	6.5	690
比较例3	化学式I的化合物27	HT-1	6.8	蓝色	6.5	850
比较例4	化学式I的化合物4	化学式I的化合物4	6.6	蓝色	5.7	1,340
比较例5	化学式I的	化学式I的	6.3	蓝色	6.1	1,450

[0304]

	化合物9	化合物9				
比较例6	化学式I的 化合物27	化学式I的 化合物27	6.5	蓝色	6.0	1,500
比较例7	化学式II的 化合物1	化学式II的 化合物1	6.9	蓝色	6.7	910
比较例8	化学式II的 化合物2	化学式II的 化合物2	7.1	蓝色	7.1	900
比较例9	化学式II的 化合物33	化学式II的 化合物33	6.7	蓝色	6.9	1,010
比较例 10	化学式II的 化合物34	化学式II的 化合物34	6.9	蓝色	7.2	980

[0305] 参考表2的结果,实施例1至6实现了比比较例1至10更低的驱动电压、更高的效率和更长的寿命。具体地,使用仅由化合物I形成的空穴传输层和辅助空穴传输层的比较例4、5和6实现了长寿命,但是效率比实施例1至6低大于或等于20%。

[0306] 考虑到蓝色荧光装置的效率增加大于或等于10%是困难的,实施例1至6实现了相对非常高的效率。另外,使用采用在它们本身之间不具有苯基连接基的双咔唑的辅助空穴传输层的比较例1、2和3实现了高效率但是非常低的寿命。原因是双咔唑具有刚性且沉积不均匀的固有问题,但是比较例7至10使用由不具有上述问题的材料形成的空穴传输层和辅助空穴传输层并因此与比较例1至3相比实现了高寿命。此外,将(用于比较例7至10的)该材料与具有高寿命的化学式I表示的化合物使用并因此有效实现了与实施例1至6类似的低驱动电压、高效率和长寿命。

[0307] 因此,可以提供基于优异的空穴注入和空穴传输能力的具有低电压、高效率、高亮度和长寿命的有机发光二极管。

[0308] 虽然已经结合目前被认为是实用的示例实施方式描述了本发明,但是应当理解,本发明不限于所公开的实施方式,而是相反地,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同布置。因此,上述实施方式应当被理解为是示例性的,而不以任何方式限制本发明。因此,应将上述实施方式理解为是示例性的且不得以任何方式限制本发明。

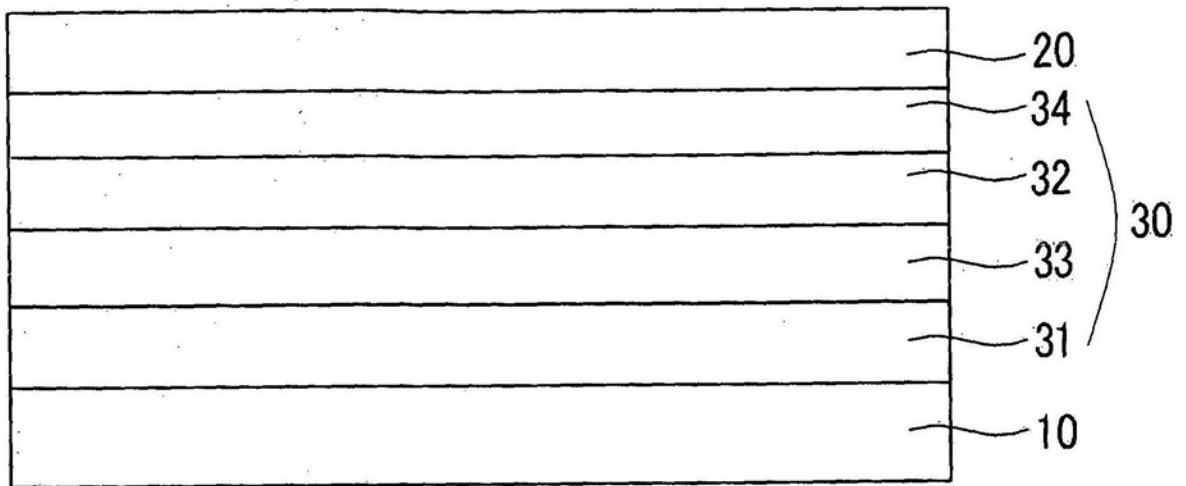


图1

专利名称(译)	有机光电装置和显示装置		
公开(公告)号	CN106574179B	公开(公告)日	2019-03-29
申请号	CN201480081069.X	申请日	2014-12-11
[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	李韩壹 金昌佑 柳东完 朴永盛 申昌主 柳银善 郑成显 韩秀真		
发明人	李韩壹 金昌佑 柳东完 朴永盛 申昌主 柳银善 郑成显 韩秀真		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	C07D209/86 C07D405/12 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0081 H01L51/5064 C09K11/06 H01L51/0067 H01L51/5056 H05B33/14 Y10S428/917 C09K11/025 C09K2211/1011 H01L51/0052 H01L51/0061 H01L2251/552		
代理人(译)	张英		
优先权	1020140105353 2014-08-13 KR		
其他公开文献	CN106574179A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机光电装置和包括该有机光电装置的显示装置，该有机光电装置包括：阳极；面对阳极的阴极；插入阳极和阴极之间的发光层；插入阳极和发光层之间的空穴传输层；以及插入空穴传输层和发光层之间的辅助空穴传输层，其中，空穴传输层包含由化学式I表示的化合物，并且辅助空穴传输层包含由化学式II表示的化合物。化学式I和II与说明书中所阐述的相同。

