



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101784635 A

(43) 申请公布日 2010.07.21

(21) 申请号 200880104151.4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008.09.05

G09K 11/06 (2006.01)

(30) 优先权数据

10-2007-0090015 2007.09.05 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.02.24

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/005263 2008.09.05

(87) PCT申请的公布数据

W02009/031855 EN 2009.03.12

(71) 申请人 第一毛织株式会社

地址 韩国庆尚北道

(72) 发明人 金南洙 柳银善 金永勋 蔡美荣

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司

11018

代理人 王琦 王珍仙

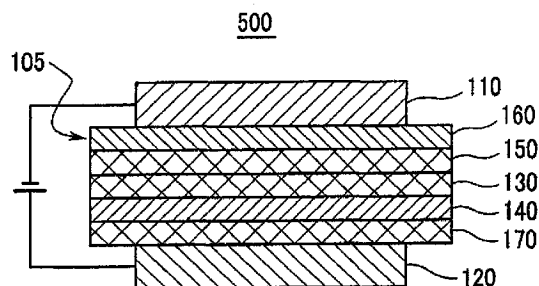
权利要求书 8 页 说明书 17 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于有机光电装置的材料及包括该材料的有机光电装置

(57) 摘要

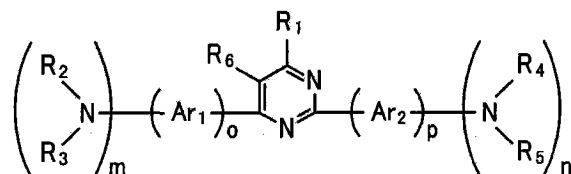
本发明提供了用于有机光电装置的磷光发光材料,所述材料因玻璃化转变温度 (T_g) 为 120°C 或更高且热分解温度 (T_d) 为 400°C 或更高而具有热稳定性,并能实现高效率的有机光电装置。所述材料可单独使用或作为主体材料与掺杂剂组合使用,并包括空穴传输单元和电子传输单元的对称或不对称的双极有机化合物。本发明还提供了包括所述材料的有机光电装置。所述用于有机光电装置的材料能在低驱动电压下提供具有高发光效率的有机光电装置。



1. 一种用于有机光电装置的材料,包括:

由以下通式 1 表示的化合物,所述化合物为包括空穴传输单元和电子传输单元的双极有机化合物:

[化学通式 1]



其中,在以上化学通式 1 中,

Ar_1 和 Ar_2 独立地选自由取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基或亚芳基、取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基或亚烷基、以及取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基或杂亚芳基组成的组中,

R_1 和 R_6 独立地选自由氢、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、以及取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基组成的组中,

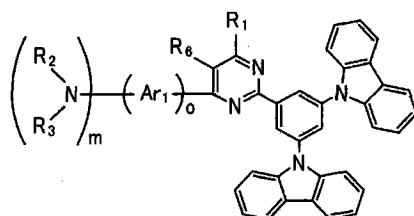
$R_2 \sim R_5$ 独立地选自由氢、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基或亚芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基或杂亚芳基、以及取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基或亚烷基组成的组中,

R_2 和 R_3 、以及 R_4 和 R_5 独立地为单独的取代基,或者稠合在一起形成环,

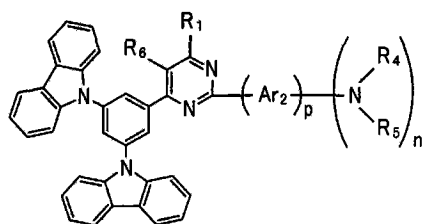
m 和 n 为 0 ~ 3 的整数,且 $m+n$ 为 1 ~ 6 的整数;以及 o 和 p 为 0 ~ 2 的整数,且 $o+p$ 为 1 ~ 4 的整数。

2. 如权利要求 1 所述的材料,其中由以上通式 1 表示的所述双极有机化合物选自由以下通式 2、通式 3 表示的不对称有机化合物和它们的混合物组成的组中:

[化学通式 2]



[化学通式 3]



其中,在以上化学通式 2 和 3 中,

Ar_1 和 Ar_2 独立地选自由取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基或亚芳基、取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基或亚烷基、以及取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基或杂亚芳基组成的组中,

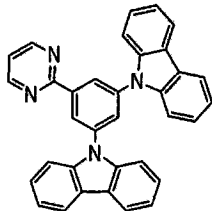
R_1 和 R_6 独立地选自由氢、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、以及取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基组成的组中,

$R_2 \sim R_5$ 独立地选自由氢、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基或亚芳基、取代或未取代的

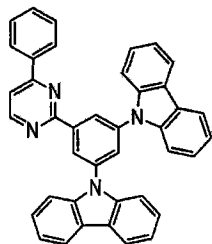
C2 ~ C30 杂芳基或杂亚芳基、以及取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基或亚烷基组成的组中,且 R_2 和 R_3 、以及 R_4 和 R_5 独立地为单独的取代基,或者稠合在一起形成环。

3. 如权利要求 1 所述的材料,其中以上通式 1 的所述双极有机化合物选自由下式 4 ~ 37 的化合物以及它们的混合物组成的组中:

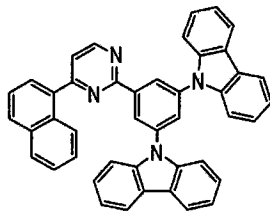
[化学式 4]



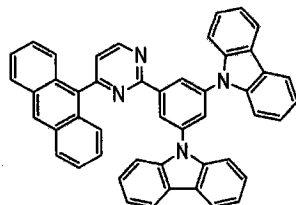
[化学式 5]



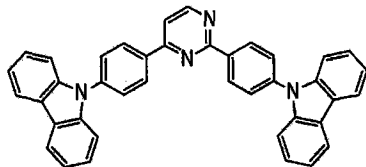
[化学式 6]



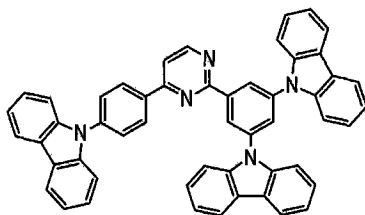
[化学式 7]



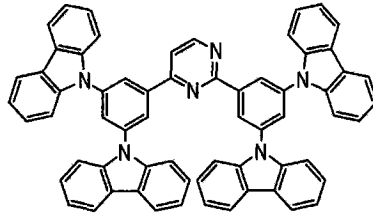
[化学式 8]



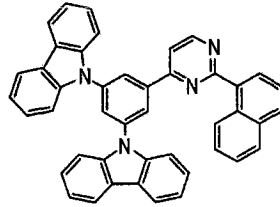
[化学式 9]



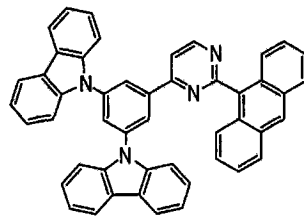
[化学式 10]



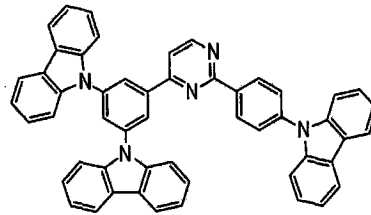
[化学式 11]



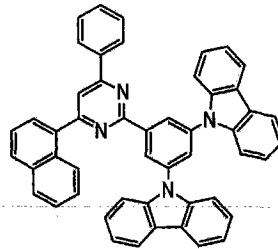
[化学式 12]



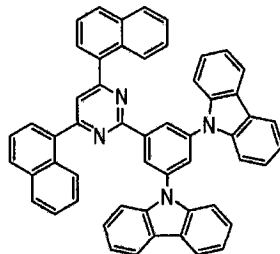
[化学式 13]



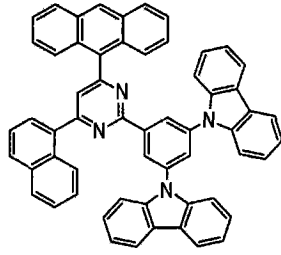
[化学式 14]



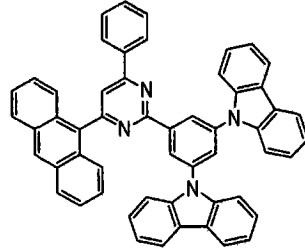
[化学式 15]



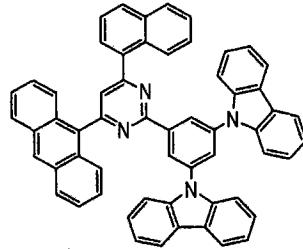
[化学式 16]



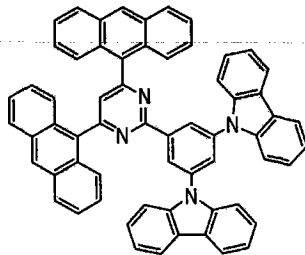
[化学式 17]



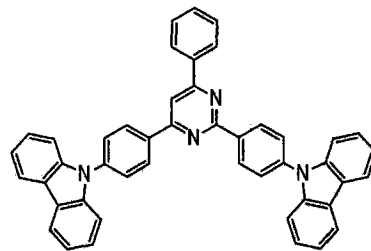
[化学式 18]



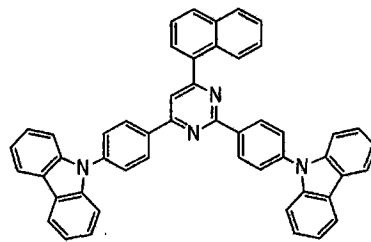
[化学式 19]



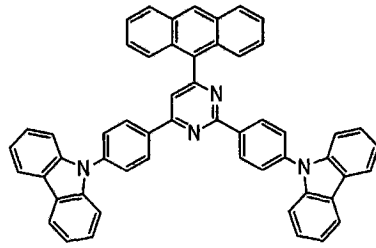
[化学式 20]



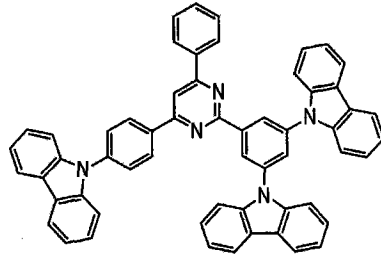
[化学式 21]



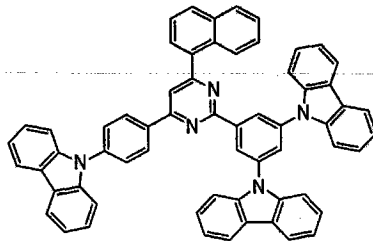
[化学式 22]



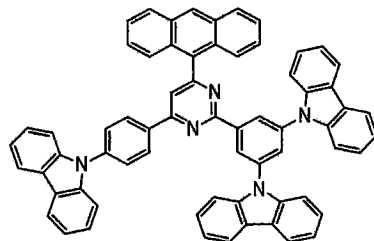
[化学式 23]



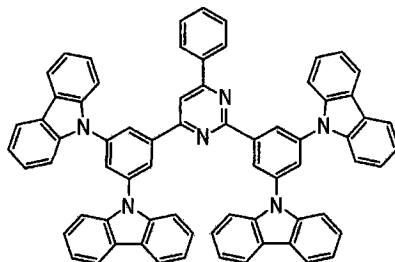
[化学式 24]



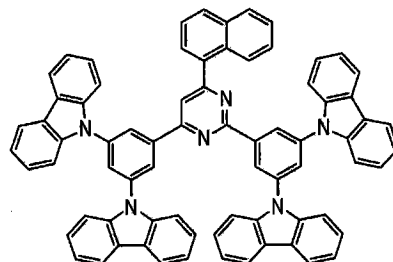
[化学式 25]



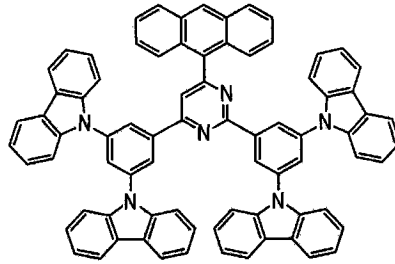
[化学式 26]



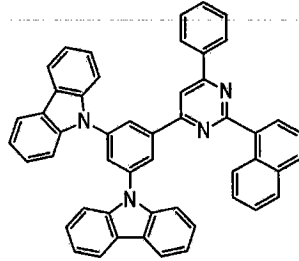
[化学式 27]



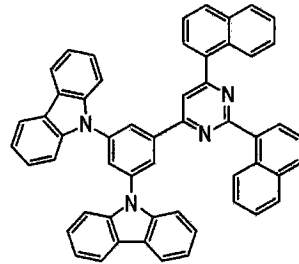
[化学式 28]



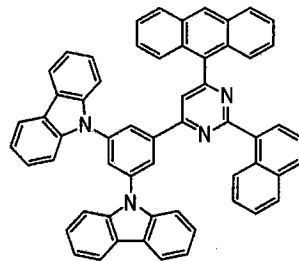
[化学式 29]



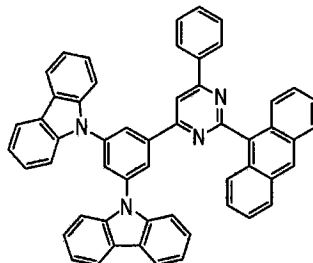
[化学式 30]



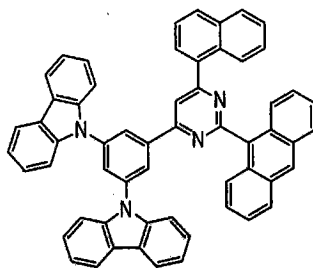
[化学式 31]



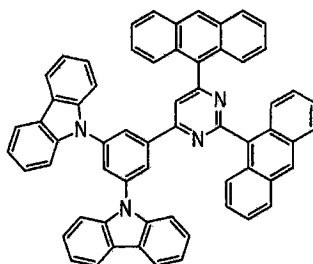
[化学式 32]



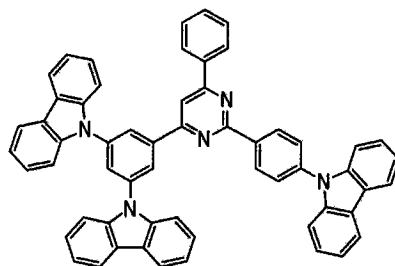
[化学式 33]



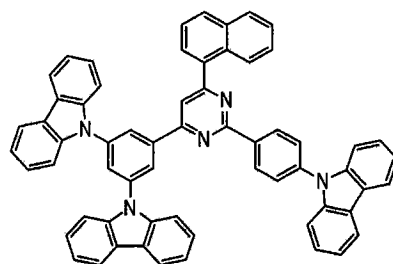
[化学式 34]



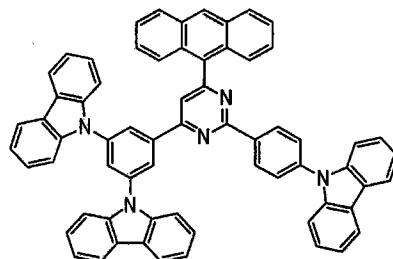
[化学式 35]



[化学式 36]



[化学式 37]



4. 如权利要求 1 所述的材料,其中以上通式 1 的所述双极有机化合物是玻璃化转变温度 (T_g) 为 120°C 或更高、热分解温度 (T_d) 为 400°C 或更高的化合物。

5. 一种有机光电装置,包括:

阳极、阴极和布置在所述阳极和阴极之间的有机薄层,

其中所述有机薄层包括权利要求 1 ~ 4 中任何一项所述的材料。

6. 如权利要求 5 所述的有机光电装置,其中所述有机薄层为发光层。

7. 如权利要求 6 所述的有机光电装置,其中以上通式 1 的所述双极有机化合物作为发光层的磷光或荧光主体存在。

8. 如权利要求 7 所述的有机光电装置,其中所述发光层包括含有以上通式 1 的所述双极有机化合物的磷光或荧光主体、以及磷光或荧光掺杂剂,所述磷光或荧光掺杂剂选自由红色、绿色、蓝色和白色发光掺杂剂组成的组中。

9. 如权利要求 7 所述的有机光电装置,其中以上通式 1 的所述双极有机化合物为所述发光层中的荧光蓝色掺杂剂。

10. 如权利要求 6 所述的有机光电装置,其中所述有机薄层选自由电子传输层 (ETL)、电子注入层 (EIL) 和它们的组合组成的组中。

11. 如权利要求 6 所述的有机光电装置,其中所述有机薄层选自由发光层、空穴传输层 (HTL)、空穴注入层 (HIL)、电子传输层 (ETL)、电子注入层 (EIL) 和它们的组合组成的组中。

用于有机光电装置的材料及包括该材料的有机光电装置

技术领域

[0001] 本发明涉及用于有机光电装置的材料和包括所述材料的有机光电装置。更具体地,本发明涉及具有热稳定性、具有良好的空穴和电子传输性能并能实现高效率有机光电装置的材料,以及包括所述材料的有机光电装置。

背景技术

[0002] 广义上说,光电装置是将光能转化成电能并反过来将电能转化成光能的装置。光电装置可列举出有机发光二极管、太阳能电池、晶体管等等。

[0003] 特别是在这些光电装置中,由于对平板显示器的需求增大,近来采用有机发光二极管(OLED)的有机发光装置已引起人们关注。

[0004] 有机发光装置通过对有机发光材料施加电流而将电能转化成光。它具有功能性有机材料层插入在阳极和阴极之间的结构。

[0005] 有机发光二极管具有与发光二极管(LED)相似的电学特性,其中空穴从阳极注入,电子从阴极注入,然后空穴和电子移动到相反电极并再结合成具有高能量的激子。所形成的激子在转变成基态时产生一定波长的光。

[0006] 1987年,伊斯曼柯达公司首先开发出包括低分子芳族二胺和铝络合物作为形成发光层的材料的有机发光二极管(Applied Physics Letters, 51,913,1987)。C.W Tang等在1987年首先公开了作为有机发光二极管而能够运行的装置(Applied Physics Letters, 51,912,913-915,1987)。

[0007] 根据参考文献,有机层具有将二胺衍生物的薄膜(空穴传输层(HTL))和三(8-羟基-喹啉)铝(Alq_3)的薄膜层压的结构。 Alq_3 的薄膜用作传输电子的发光层。

[0008] 通常,有机发光二极管依次由透明电极阳极、发光区的有机薄层和形成在玻璃基板上的金属电极(阴极)构成。有机薄层可包括发光层、空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子传输层(ETL)或电子注入层(EIL)。由于发光层的发光特性可进一步包括电子阻挡层或空穴阻挡层。

[0009] 当对有机发光二极管施加电场时,分别由阳极和阴极注入空穴和电子。注入的空穴和电子穿过空穴传输层(HTL)和电子传输层(ETL)在发光层再结合以提供发光的激子。

[0010] 所提供的发光的激子通过跃迁成基态发光。

[0011] 发光材料可分类为包括单线态激子的荧光材料和包括三线态激子的磷光材料。

[0012] 近来,除荧光发光材料以外,磷光发光材料也能用作发光材料已为人们所知晓(D. F. O'Brien et al., Applied Physics Letters, 74,442-444,1999; M. A. Baldo et al., Applied Physics Letters, 75,4-6,1999)。这种磷光发光通过如下过程实现:将电子由基态跃迁为激发态,将单线态激子通过系统间跨越非辐射跃迁为三线态激子,将三线态激子跃迁为基态而发光。

[0013] 当使三线态激子跃迁时,不能直接跃迁成基态。因此,使电子自旋反转,然后将其跃迁成基态,从而它能提供寿命(发光持续时间)延长超出荧光的特性。

[0014] 换句话说, 荧光发光持续时间极短, 仅为几纳秒, 但磷光发光持续时间相对较长, 例如为几微秒, 从而它能提供寿命 (发光持续时间) 延长超出荧光的特性。

[0015] 此外, 评价量子力学, 当由阳极注入的空穴与由阴极注入的电子再结合以提供发光的激子时, 有机发光二极管中产生的单线态和三线态的比为 1 : 3, 其中产生的三线态的发光激子的量是单线态发光激子的量的三倍。

[0016] 因此, 在荧光材料的情况下, 单线激发态的百分比为 25% (三线激发态为 75%), 从而其发光效率有限。另一方面, 在磷光材料的情况下, 它能实现 75% 的三线激发态和 25% 的单线激发态, 因此, 理论内部量子效率可达 100%。当使用磷光发光材料时, 其具有发光效率约为荧光发光材料四倍的优点。

[0017] 在上述有机发光二极管中, 为了提高发光状态的效率和稳定性, 可在发光层 (主体) 中加入发光着色剂 (掺杂剂)。

[0018] 在此结构中, 发光二极管的效率和性能取决于发光层中的主体材料。根据对发光层 (主体) 的研究, 有机主体材料可列举出包括萘、蒽、菲、并四苯、芘、苯并芘、1,2-苯并菲、二萘品苯、咪唑、芴、联苯、联三苯、三亚苯基氧化物、二卤代联苯、反-茋和 1,4-二苯基丁二烯的材料。

[0019] 通常, 主体材料包括 4,4-N,N-二咪唑基联苯 (CBP), 其玻璃化转变温度为 110°C 或更低, 热分解温度为 400°C 或更低, 其中热稳定性低且对称性过高。由此, 根据装置的耐热性测试结果, 它易于结晶并导致如短路和像素缺陷等问题。

[0020] 此外, 大多数包括 CBP 的主体材料是空穴传输性能好于电子传输性能的材料。换句话说, 由于所注入的空穴传输比所注入的电子传输快, 激子不能在发光层中有效形成。因此, 所得装置的发光效率降低。

[0021] 因此, 为了实现高效率 and 长寿命的有机发光装置, 要求开发具有高电稳定性和热稳定性并能传输空穴和电子的磷光主体材料。

发明内容

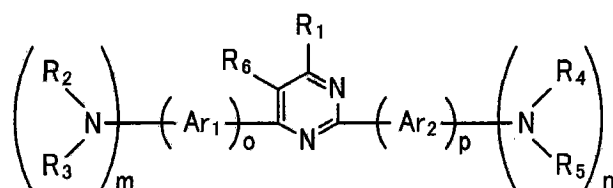
[0022] 本发明的一个实施方式提供了用于有机光电装置的材料, 所述材料因玻璃化转变温度 (T_g) 为 120°C 或更高且热分解温度 (T_d) 为 400°C 或更高而具有热稳定性, 因良好的空穴和电子传输性能而具有双极特性, 并能实现高效率的有机光电装置。

[0023] 本发明的实施方式不限于以上技术目的, 且本领域技术人员能理解其它技术目的。

[0024] 根据本发明的一个实施方式, 提供了一种用于有机光电装置的材料, 所述材料包括由以下通式 1 表示的化合物。所述材料为包括空穴传输单元和电子传输单元的双极有机化合物。

[0025] [化学通式 1]

[0026]



[0027] 在以上化学通式 1 中, Ar₁ 和 Ar₂ 独立地选自自由取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基或亚芳基、取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基或亚烷基、以及取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基或杂亚芳基组成的组中,

[0028] R₁ 和 R₆ 独立地选自自由氢、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、以及取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基组成的组中,

[0029] R₂ ~ R₅ 独立地选自自由氢、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基或亚芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基或杂亚芳基、以及取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基或亚烷基组成的组中,

[0030] R₂ 和 R₃、以及 R₄ 和 R₅ 独立地为单独的取代基, 或者稠合在一起形成环,

[0031] m 和 n 为 0 ~ 3 的整数, 且 m+n 为 1 ~ 6 的整数, 且

[0032] o 和 p 为 0 ~ 2 的整数, 且 o+p 为 1 ~ 4 的整数。

[0033] 根据本发明的另一个实施方式, 提供一种有机光电装置, 包括阳极、阴极和布置在阳极和阴极之间的有机薄层。所述有机薄层包括上述用于光电装置的材料。

[0034] 以下将详细说明本发明的其它实施方式。

[0035] 所述用于有机光电装置的材料能在低驱动电压下提供具有高发光效率的有机光电装置。

附图说明

[0036] 图 1 ~ 5 是表示根据本发明多种实施方式的包括有机化合物的有机光电装置的截面图。

[0037] < 图中表示主要元件的附图标记说明 >

| | |
|-------------------------|------------------|
| [0038] 100 :有机光电装置 | 110 :阴极 |
| [0039] 120 :阳极 | 105 :有机薄层 |
| [0040] 130 :发光层 | 140 :空穴传输层 |
| [0041] 150 :电子传输层 (ETL) | 160 :电子注入层 (EIL) |
| [0042] 170 :空穴注入层 | |

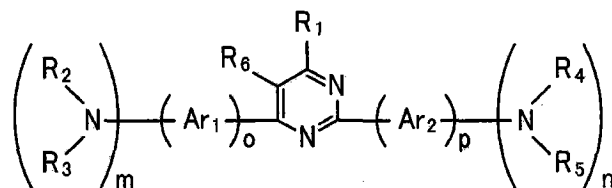
具体实施方式

[0043] 以下将详细说明本发明的示例性实施方式。然而, 这些实施方式仅是示例性的, 且本发明不限于此。

[0044] 根据本发明一个实施方式的用于有机光电装置的材料可单独使用或可作为主体材料与掺杂剂组合使用。所述材料为由以下通式 1 表示的对称或不对称化合物。所述材料为包括空穴传输单元和电子传输单元的双极有机化合物。

[0045] [化学通式 1]

[0046]



[0047] 在以上化学通式 1 中,

[0048] Ar_1 和 Ar_2 独立地选自由取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基或亚芳基、取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基或亚烷基、以及取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基或杂亚芳基组成的组中，

[0049] R_1 和 R_6 独立地选自由氢、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、以及取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基组成的组中，

[0050] $R_2 \sim R_5$ 独立地选自由氢、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基或亚芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基或杂亚芳基、以及取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基或亚烷基组成的组中，

[0051] R_2 和 R_3 、以及 R_4 和 R_5 独立地为单独的取代基，或者稠合在一起形成环，

[0052] m 和 n 为 0 ~ 3 的整数，且 $m+n$ 为 1 ~ 6 的整数，且

[0053] o 和 p 为 0 ~ 2 的整数，且 $o+p$ 为 1 ~ 4 的整数。

[0054] 在本申请文件中，若未提供具体定义，取代的芳基、取代的亚芳基、取代的烷基、取代的亚烷基、取代的杂芳基，或取代的杂亚芳基分别指由 C1 ~ C30 烷基、卤素、C1 ~ C30 卤代烷基、C6 ~ C30 芳基或 C2 ~ C30 杂芳基取代的芳基、亚芳基、烷基、亚烷基、杂芳基或杂亚芳基。

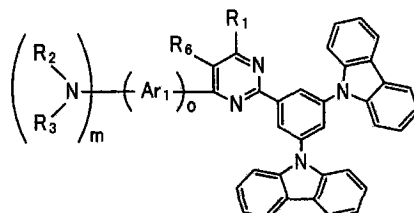
[0055] 在本发明中，杂芳基或杂亚芳基分别指包括选自由氮 (N)、氧 (O)、硫 (S) 和磷 (P) 组成的组中的 1 ~ 3 个杂原子，且其余为碳的芳基和亚芳基。

[0056] 在以上通式 1 中，嘧啶 ($C_6H_4N_2$) 用作电子传输单元，且与 Ar_1 和 Ar_2 连接的侧链用作电子传输单元。

[0057] 以上通式 1 的双极有机化合物可选自由以下通式 2、通式 3 的不对称有机化合物及它们的混合物组成的组中。

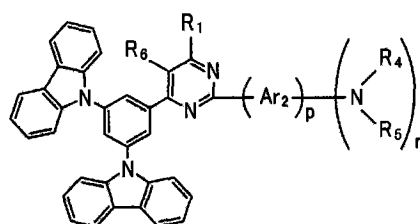
[0058] [化学通式 2]

[0059]



[0060] [化学通式 3]

[0061]



[0062] 在以上通式 2 和 3 中，

[0063] Ar_1 和 Ar_2 独立地选自由取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基或亚芳基、取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基或亚烷基、以及取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基或杂亚芳基组成的组中，

[0064] R_1 和 R_6 独立地选自由氢、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、以及取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基组成的组中，

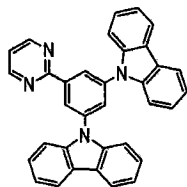
[0065] $R_2 \sim R_5$ 独立地选自由氢、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基或亚芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基或杂亚芳基、以及取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基或亚烷基组成的组中，

[0066] R_2 和 R_3 、以及 R_4 和 R_5 独立地为单独的取代基,或者稠合在一起形成环。

[0067] 具有以上通式 1 的双极有机化合物可选自由以下化学式 4 ~ 37 的化合物及它们的混合物组成的组中,但不限于此。

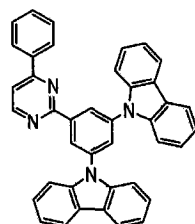
[0068] [化学式 4]

[0069]



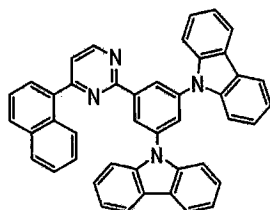
[0070] [化学式 5]

[0071]



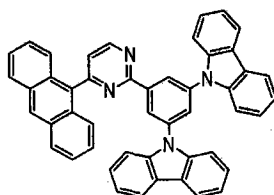
[0072] [化学式 6]

[0073]



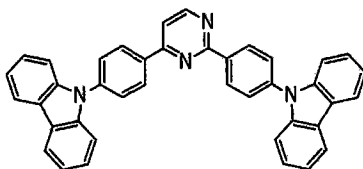
[0074] [化学式 7]

[0075]



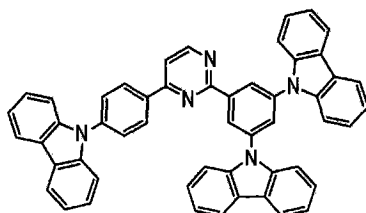
[0076] [化学式 8]

[0077]



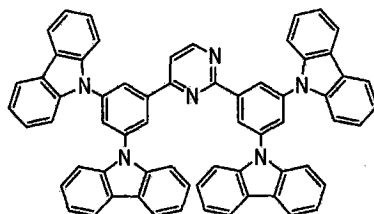
[0078] [化学式 9]

[0079]



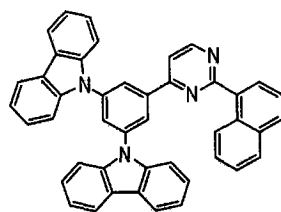
[0080] [化学式 10]

[0081]



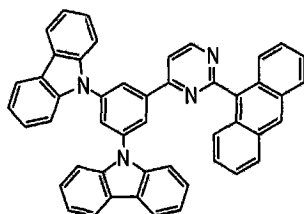
[0082] [化学式 11]

[0083]



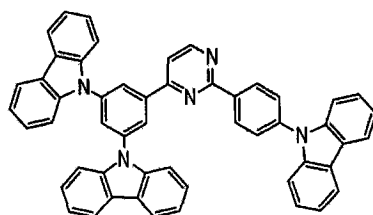
[0084] [化学式 12]

[0085]



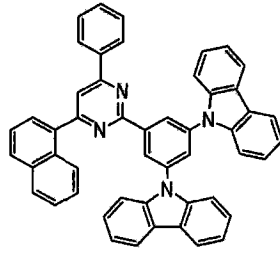
[0086] [化学式 13]

[0087]



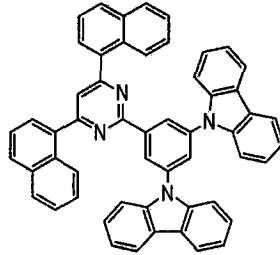
[0088] [化学式 14]

[0089]



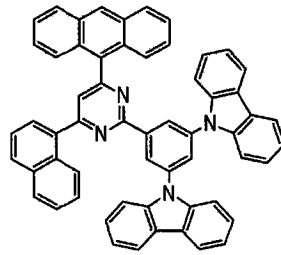
[0090] [化学式 15]

[0091]



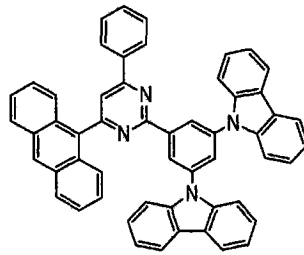
[0092] [化学式 16]

[0093]



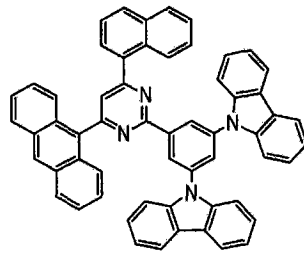
[0094] [化学式 17]

[0095]



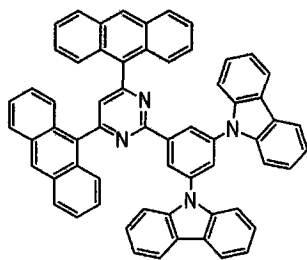
[0096] [化学式 18]

[0097]



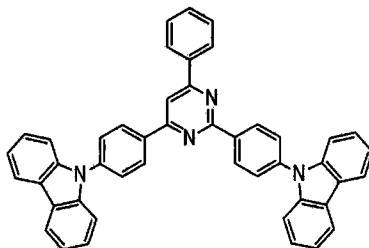
[0098] [化学式 19]

[0099]



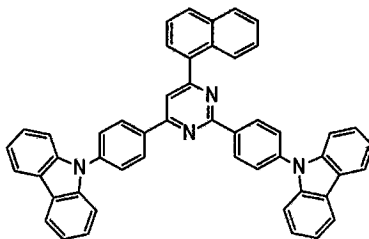
[0100] [化学式 20]

[0101]



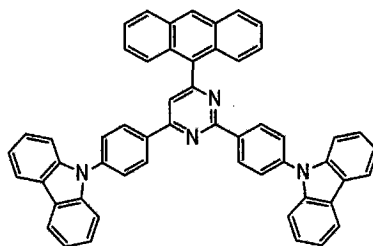
[0102] [化学式 21]

[0103]



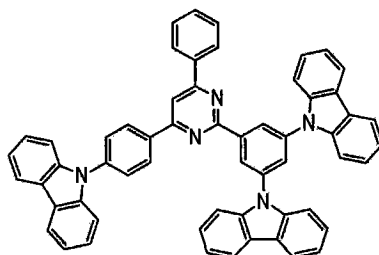
[0104] [化学式 22]

[0105]



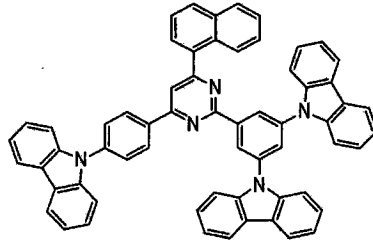
[0106] [化学式 23]

[0107]



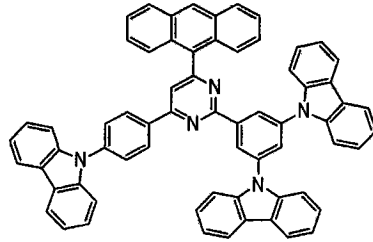
[0108] [化学式 24]

[0109]



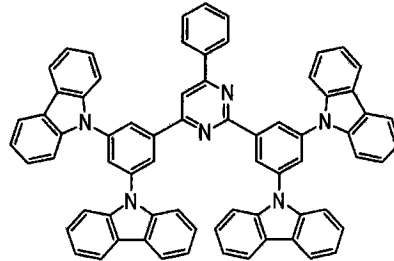
[0110] [化学式 25]

[0111]



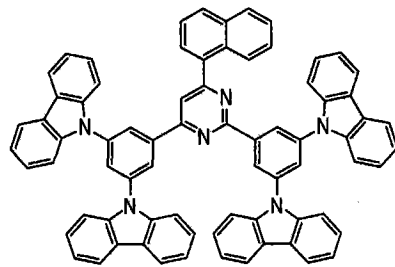
[0112] [化学式 26]

[0113]



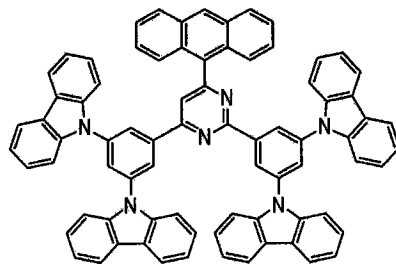
[0114] [化学式 27]

[0115]



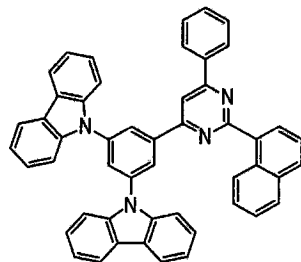
[0116] [化学式 28]

[0117]



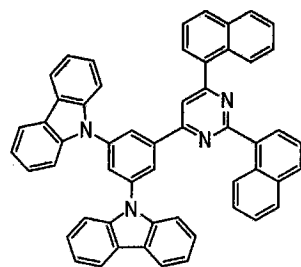
[0118] [化学式 29]

[0119]



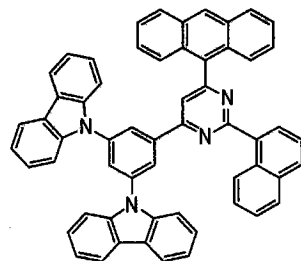
[0120] [化学式 30]

[0121]



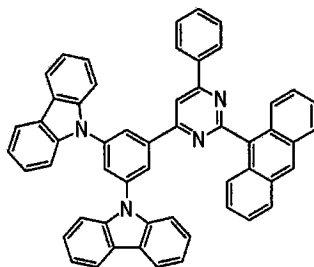
[0122] [化学式 31]

[0123]



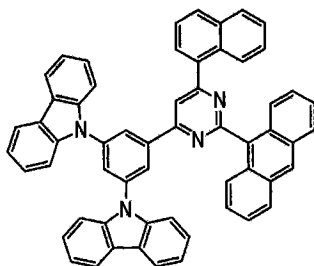
[0124] [化学式 32]

[0125]



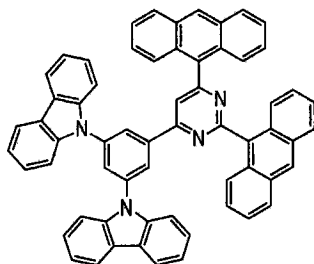
[0126] [化学式 33]

[0127]



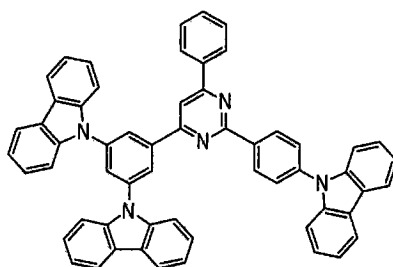
[0128] [化学式 34]

[0129]



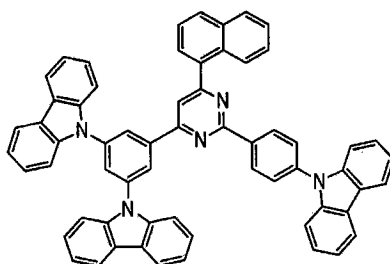
[0130] [化学式 35]

[0131]



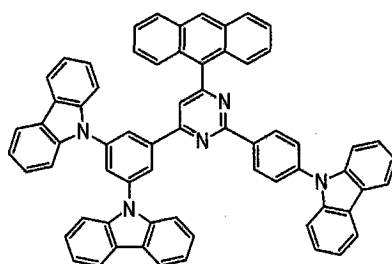
[0132] [化学式 36]

[0133]



[0134] [化学式 37]

[0135]



[0136] 以上通式 1 的双极有机化合物的玻璃化转变温度 (T_g) 为 120°C 或更高, 热分解温度 (T_d) 为 400°C 或更高, 表明其热稳定性高。

[0137] 以上通式 1 的双极有机化合物可包含在选自自由发光层、电子传输层 (ETL)、电子注入层 (EIL)、电子传输层 (HTL)、空穴注入层 (HIL)、空穴阻挡层及它们的组合组成的组中的至少一个层中。

[0138] 当将以上通式 1 的双极有机化合物用于电子传输层 (ETL)、电子注入层 (EIL)、电子传输层 (HTL)、空穴注入层 (HIL) 或空穴阻挡层时, 其本身就可使用。当将其用于发光层时, 可用作能与掺杂剂结合的主体材料。

[0139] 掺杂剂是自身具有高发光性能的化合物。然而, 通常将其微量加到主体中, 因而也称作客体或掺杂剂。

[0140] 换句话说,掺杂剂是掺入主体材料中发光的材料,通常包括因多线激发至三线态或更高态而发光的金属络合物。

[0141] 当由以上通式 1 ~ 5 表示的有机化合物用于发光主体材料时,所有红色 (R)、绿色 (G) 和蓝色 (B) 和白色 (W) 荧光或磷光掺杂材料可用作掺杂剂。根据一个实施方式,掺杂剂包括磷光掺杂材料。通常,所述材料应满足如下要求:发光量子效率高,聚集很少,并能在主体材料中均匀分布。

[0142] 磷光掺杂剂为包括选自 Ir、Pt、Os、Ti、Zr、Hf、Eu、Tb、Tm 及它们的组合组成的组中的至少一种元素的有机金属化合物。

[0143] 具体地,红色磷光掺杂剂可包括来自 UDC 的 PtOEP(八乙基卟吩合铂)、Ir(Piq)₂(acac) (Piq = 1-苯基异喹啉, acac = 戊烷-2,4-二酮)、Ir(Piq)₃ 和 RD 61; 绿色磷光掺杂剂可包括来自 UDC 的 Ir(PPy)₃ (PPy = 2-苯基吡啶)、Ir(PPy)₂(acac) 和 GD48; 以及蓝色磷光掺杂剂可包括 (4,6-F₂PPy)₂Irpic(参考文献:Appl. Phys. Lett., 79, 2082-2084, 2001)。

[0144] 本发明的另一个实施方式提供了一种有机光电装置,该有机光电装置包括在阳极和阴极之间含有上述材料的有机薄层。在一个实施方式中,所述有机光电装置可以是有机发光二极管。

[0145] 以下将参照附图详细说明本发明的实施方式。然而,本发明可以以多种不同方式实现,并不限于示例的实施方式。

[0146] 图 1 ~ 5 是表示包括根据本发明多种实施方式的有机化合物的有机光电装置的截面图。

[0147] 参照图 1 ~ 5, 根据一个实施方式的有机光电装置 100、200、300、400 和 500 包括插入在阳极 120 和阴极 110 之间的至少一个有机薄层 105。阳极 120 包括 ITO(氧化铟锡)透明电极,且阴极 110 包括诸如铝的金属电极。

[0148] 参照图 1, 有机光电装置 100 包括仅包含发光层 130 的有机薄层 105。

[0149] 参照图 2, 双层有机光电装置 200 包括有机薄层 105, 有机薄层 105 包括含有电子传输层 (ETL) (未示出) 的发光层 230 和空穴传输层 (HTL) 140。空穴传输层 (HTL) 140 是与如 ITO 等透明电极具有优异的结合性能的单层, 或具有优异的空穴传输性能。

[0150] 参照图 3, 三层有机光电装置 300 包括有机薄层 105, 有机薄层 105 包括电子传输层 (ETL) 150、发光层 130 和空穴传输层 (HTL) 140。发光层 130 独立安装, 并将具有优异的电子传输性能或优异的空穴传输性能的单层单独堆叠。

[0151] 如图 4 所示, 四层有机光电装置 400 包括有机薄层 105, 有机薄层 105 包括电子注入层 (EIL) 160、发光层 130、空穴传输层 (HTL) 140 和用于与 ITO 阴极粘结的空穴注入层 (HIL) 170。

[0152] 如图 5 所示, 五层有机光电装置 500 包括有机薄层 105, 有机薄层 105 包括电子传输层 (ETL) 150、发光层 130、空穴传输层 (HTL) 140 和空穴注入层 (HIL) 170, 并进一步包括电子注入层 (EIL) 160 以实现低电压。

[0153] 为了形成具有一至五层的有机薄层 105, 此方法可采取诸如蒸镀、溅射、等离子镀和离子镀等干涂法, 或者诸如旋涂、浸渍和流涂等湿涂法。

[0154] 在本发明的一个实施方式中, 选自由发光层、电子传输层 (ETL)、电子注入层

(EIL)、空穴传输层 (HTL)、空穴注入层 (HIL)、空穴阻挡层及它们的组合组成的组中的至少一个层包括用于有机光电装置的材料。

[0155] 所述有机薄层包括磷光发光化合物,例如因多重激发至三线态或更高态而发光的金属络合物。

[0156] 下文中,在以下实施例和对比例中,已合成了根据本发明实施方式的用于有机光电装置的材料,并制造了采用所述用于有机光电装置的材料有机光电装置以显示出对发光效率的改进和驱动电压的降低。本领域普通技术人员能充分理解本发明未具体说明的部分内容。

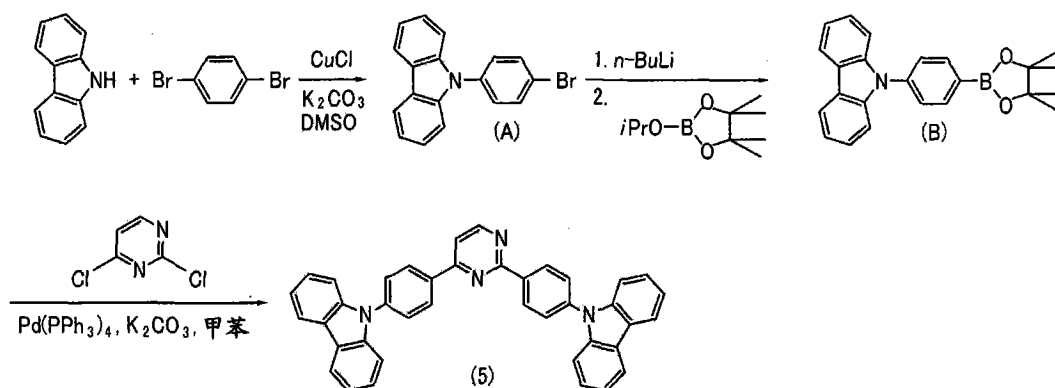
[0157] (用于有机光电装置的材料合成)

[0158] (实施例 1-1:有机化合物 (5) 的合成)

[0159] 作为用于有机光电装置材料的双极有机化合物 (5) 根据以下所示的反应示意图合成。

[0160] [反应示意图 1]

[0161]



[0162] 步骤 1:第一中间体 (A) 的合成

[0163] 将 50.8g (304mmol) 的吡唑、71.6g (304mmol) 的 1,4-二溴苯、3.76g (38mmol) 的氯化亚铜和 83.9g (607mmol) 的碳酸钾悬浮在 322ml 的二甲亚砜中,在氮气气氛中回流并加热 8 小时。将回流后的反应液体冷却至室温并用甲醇重结晶。

[0164] 通过过滤分离沉淀的晶体,并用硅胶柱色谱提纯所得残留物,从而提供 59.9g 第一结晶中间体 (A) (产率 61.3%)。

[0165] 步骤 2:第二中间体 (B) 的合成

[0166] 将 37.8g (117mmol) 的第一中间体产物 (A) 溶解在 378ml 的四氢呋喃中,然后在 -70℃ 的氩气氛中将 100.5ml (161mmol) 的正丁基锂己烷溶液 (1.6M) 加入其中。将所得溶液在 -70℃ ~ 40℃ 下搅拌 1 小时。将搅拌后的反应液体冷冻至 -70℃,并将 47.9ml (235mmol) 的异丙基四甲基二氧硼烷缓慢地滴入其中。将所得溶液在 -70℃ 搅拌 1 小时并加热至室温,然后搅拌 6 小时。将 200ml 的水加入所得反应溶液中并搅拌 20 分钟。

[0167] 搅拌后的反应溶液分成两个液体层,且其中的有机层用无水硫酸钠干燥。在减压干燥除去有机溶剂后,用硅胶柱色谱提纯所得残留物以提供 28.9g 第二结晶中间体 (B) (产率 66.7%)。

[0168] 步骤 3:化合物 (5) 的合成

[0169] 将 11.5g (31mmol) 的第二中间体 (B)、2.1g (14mmol) 的 2,4-二氯嘧啶和

0.81g(0.7mmol) 的四-(三苯基膦)合钯悬浮在 63ml 的四氢呋喃和 42ml 的甲苯中,然后将 7.8g(56mmol) 的碳酸钠溶于 42ml 的水中的溶液加入其中。将所得混合物加热并回流 12 小时。

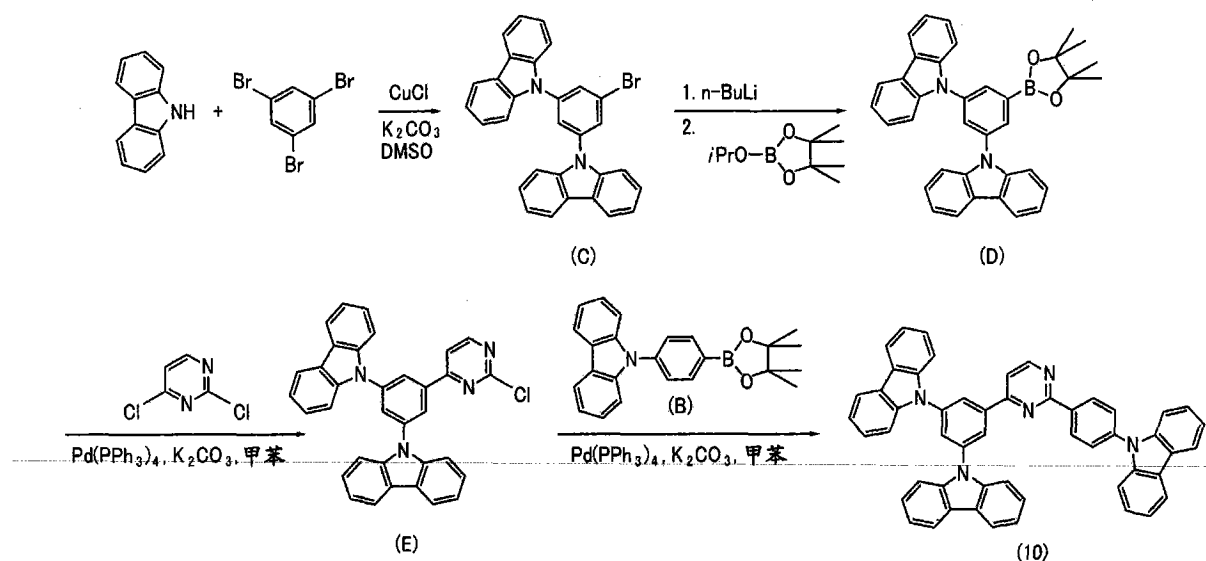
[0170] 回流后的反应液体分成两个层,其中的有机层用氯化钠饱和水溶液清洗并用无水硫酸钠干燥。随后,通过减压蒸馏除去有机溶剂,并用甲苯重结晶残留物。通过过滤分离沉淀的晶体并用甲苯清洗以提供 5.5g(69.3%) 的结晶有机化合物 (5)。

[0171] (实施例 1-2:有机化合物 (10) 的合成)

[0172] 具有上述通式 13 的双极有机化合物 (10) 作为用于有机光电装置的材料根据以下反应示意图 2 合成。

[0173] [反应示意图 2]

[0174]



[0175] 步骤 1:第一中间体 (C) 的合成

[0176] 将 40.4g(241mmol) 的咪唑、38.0g(121mmol) 的 1,3,5-三溴苯、2.99g(30mmol) 的氯化亚铜和 66.7g(483mmol) 的碳酸钾悬浮在 171ml 的二甲亚砜中,并在氮气氛中加热回流 8 小时。

[0177] 将回流后的反应液体冷却至室温并用甲醇重结晶。通过过滤分离沉淀的晶体,并用硅胶柱色谱提纯所得残留物,从而提供 59.9g 第一结晶中间体 (C) (产率 62.4%)。

[0178] 步骤 2:第二中间体 (D) 的合成

[0179] 将 35.0g(72mmol) 的第一中间体 (C) 溶解在 350ml 的四氢呋喃中,然后在 -70℃ 的氩气氛中将 61.5ml(98mmol) 的正丁基锂己烷溶液 (1.6M) 加入其中。将所得溶液在 -70℃ ~ 40℃ 搅拌 1 小时。将反应液体冷冻至 -70℃,并将 29.3ml(144mmol) 的异丙基四甲基二氧硼烷缓慢滴入其中。将所得溶液在 -70℃ 搅拌 1 小时并加热至室温,然后搅拌 6 小时。将 200ml 的水加入所得反应溶液中并搅拌 20 分钟。

[0180] 所得反应溶液分成两个液体层,且其中的有机层用无水硫酸钠干燥。在减压除去有机溶剂后,用硅胶柱色谱提纯所得残留物以提供 28.9g 第二结晶中间体 (D) (产率 65.4%)。

[0181] 步骤 3:第三中间体 (E) 的合成

[0182] 将 71.7g(134mmol) 的第二中间体 (D)、20.0g(134mmol) 的 2,4-二氯嘧啶和 3.88g(25mmol) 的四-(三苯基膦)合钯悬浮在 600ml 的四氢呋喃和 400ml 的甲苯中,然后将 37.1g(268mmol) 的碳酸钠溶于 400ml 的水中的溶液加入其中。将所得混合物加热并回流 9 小时。回流后的反应液体分成两个层,其中的有机层用氯化钠饱和水溶液清洗并用无水硫酸钠干燥。

[0183] 随后,通过减压蒸馏除去有机溶剂,并用甲苯重结晶残留物。通过过滤分离沉淀的晶体并用甲苯清洗以提供 42.5g(60.8%) 的结晶第三中间体 (E)。

[0184] 步骤 4:有机化合物 (10) 的合成

[0185] 将 7.84g(21mmol) 实施例 1-1 中的第二中间体 (B)、10.06g(19mmol) 的第三中间体 (E),和 0.67g(0.3mmol) 的四-(三苯基膦)合钯悬浮在 300ml 的四氢呋喃和 200ml 的甲苯中,然后将 5.34g(39mmol) 的碳酸钠溶于 200ml 的水中的溶液加入其中。将所得混合物加热并回流 9 小时。

[0186] 回流后的反应液体分成两个层,其中的有机层用氯化钠饱和水溶液清洗并用无水硫酸钠干燥。随后,通过减压蒸馏除去有机溶剂,并用甲苯重结晶残留物。通过过滤分离沉淀的晶体并用甲苯清洗以提供 11.3g(80.4%) 的结晶有机化合物 (10)。

[0187] (有机光电装置的制作)

[0188] (实施例 2-1)

[0189] 将由实施例 1-1 制得的有机化合物 (5) 用作主体,并将 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 用作掺杂剂以提供有机光电装置。

[0190] 以 1000 \AA 的厚度提供 ITO 作为阳极,并以 1000 \AA 的厚度提供铝 (Al) 作为阴极。

[0191] 制作有机光电装置的方法可详细说明如下:将表面电阻为 $15 \Psi/\text{cm}^2$ 的 ITO 玻璃基板切成 $50\text{mm} \times 50\text{mm} \times 0.7\text{mm}$ 的大小用作阴极;分别在丙酮、异丙醇和纯水中清洗 15 分钟;并用紫外线臭氧清洗 30 分钟。

[0192] 在真空度为 $650 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ 、沉积速度为 $0.1 \sim 0.3 \text{ nm/s}$ 的条件下将 N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基联苯胺 (NPD) 沉积到基板的上表面上以提供 300 \AA 厚的空穴传输层 (HTL)。

[0193] 随后,在相同的真空沉积条件下,同时沉积有机化合物 (5) 和磷光掺杂剂 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 以提供厚度为 300 \AA 的发光层。

[0194] 在该工艺期间,同时沉积磷光掺杂剂,并基于发光层的总重量将磷光掺杂剂的加入量调节至 5wt%。

[0195] 在相同的真空沉积条件下将双(2-甲基-8-羟基喹啉)-4-(苯基苯酚)铝 (BA1q) 沉积在发光层的上表面上以提供厚度为 50 \AA 的空穴阻挡层。随后,在相同的真空沉积条件下沉积 Alq_3 以提供厚度为 200 \AA 的电子传输层。在电子传输层的上表面,依次沉积 LiF 和 Al 以提供有机光电装置。

[0196] 所得有机光电装置具有以下五层结构:ITO/NPD 300 \AA /有机化合物 5+ $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ (5wt%, 300 \AA) / BA1q 50 \AA / Alq_3 200 \AA /LiF 5 \AA /Al 1000 \AA 。

[0197] (实施例 2-2)

[0198] 根据与实施例 2-1 相同的方法制作有机光电装置,区别在于用有机化合物 (10) 代替实施例 2-1 的有机化合物 (5) 作为主体。所得有机光电装置具有以下结构:ITO/

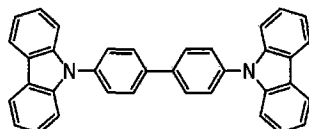
NPD 300\AA / 有机化合物 10+Ir(piq)₂(acac) (5wt %, 300\AA) / BA1q 50\AA / Alq₃ 200\AA / LiF 5\AA / Al 1000\AA 。

[0199] (对比例 1)

[0200] 根据与实施例 2-1 相同的方法制作有机光电装置, 区别在于用具有下式 38 的 4, 4-N, N-二咔唑联苯 (CBP) 代替实施例 2-1 的有机化合物 (5) 作为主体。所得有机光电装置具有以下结构: ITO/NPD 300\AA / CBP+Ir(piq)₂(acac) (5wt %, 300\AA) / BA1q 50\AA / Alq₃ 200\AA / LiF 5\AA / Al 1000\AA 。

[0201] [化学式 38]

[0202]



[0203] (有机化合物的核磁共振和质谱分析)

[0204] 用 200MHz ¹H-NMR (H-核磁共振) 和 LC-MS (液相色谱-质谱) 分析根据实施例 1-1 的具有以上化学式 8 的有机化合物。

[0205] ¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ 7.25-7.60 (m, 12H), 7.75 (m, 5H), 8.20 (d, 4H), 8.55 (d, 2H), 8.80 (d, 2H), 9.00 (d, 1H) ppm。

[0206] LC-MS 计算: C₄₀H₂₆N₄ = 562.7; 测定: m/z = 563。

[0207] 用 200MHz ¹H-NMR (H-核磁共振) 和 LC-MS (液相色谱-质谱) 分析根据实施例 1-2 的具有以上化学式 13 的有机化合物。

[0208] ¹H NMR (200MHz, CDCl₃) δ 7.21-7.55 (m, 14H), 7.60-7.76 (m, 6H), 7.82-7.98 (m, 4H), 8.36 (s, 2H), 8.40-8.70 (m, 6H), 9.02 (d, 1H) ppm。

[0209] LC-MS 计算: C₅₂H₃₃N₅ = 727.9; 测定: m/z = 728.3。

[0210] (有机化合物的热分析结果)

[0211] 用差示扫描量热法 (DSC) 和热重分析 (TGA) 测试根据实施例 1-1 和实施例 1-2 的有机化合物以及对比例 1 的 CBP 的玻璃化转变温度和热分解温度。热分析测定结果示于以下表 2 中。

[0212] [表 2]

[0213]

| | 发光层的主体材料 | T _g (°C) | T _d (°C) |
|---------|------------|---------------------|---------------------|
| 实施例 1-1 | 有机化合物 (5) | 127 | 487 |
| 实施例 1-2 | 有机化合物 (10) | 124 | 474 |
| 对比例 1 | CBP | 110 | 392 |

[0214] 参照表 2, 在 DSC 和 TGA 分析中, 根据实施例 1-1 和实施例 1-2 的有机化合物表现出 120°C 或更高的玻璃化转变温度 (T_g), 以及 400°C 或更高的热分解温度 (T_d), 表明与对比例 1 的有机化合物相比, 它们的热稳定性高。

[0215] (有机光电装置的性能测试)

[0216] 根据以下电压对实施例 2-1、实施例 2-2 和对比例 1 的各有机光电装置进行相关发光效率测试。

[0217] 1) 电流密度随电压的变化

[0218] 在将电压由 0V 提高至 14V 时,用电流 - 电压计 (Keithley 2400) 对根据实施例 2-1、实施例 2-2 和对比例 1 的各有机光电装置进行流过单元装置的电流值测试。结果通过将测得的电流值除以面积计算。

[0219] 2) 亮度随电压的变化

[0220] 在将电压由 0V 提高至 14V 时,用亮度计 (Minolta Cs-1000A) 对根据实施例 2-1、实施例 2-2 和对比例 1 的各有机光电装置进行亮度测试。

[0221] 3) 发光效率

[0222] 发光效率由以上 1) 和 2) 测得的亮度、电流密度和电压计算。其结果示于表 3 中。

[0223] [表 3]

[0224]

| | 驱动电压 (V) | 发光效率 (lm/W) | 色坐标 (x, y) |
|---------|----------|-------------|------------|
| 实施例 2-1 | 9 | 2.9 | 0.68, 0.31 |
| 实施例 2-2 | 7 | 2.8 | 0.68, 0.32 |
| 对比例 1 | 9.3 | 2.5 | 0.68, 0.32 |

[0225] 在 500nit 亮度时,包括实施例 2-1 或实施例 2-2 的有机光电装置表现出 9V 或更小的驱动电压,这比对比例 1 的驱动电压 9.3V 小了约 2V,且与对比例 1 相比显著地改善了发光效率。

[0226] 因此,作为评价结果,根据本发明一个实施方式的有机化合物的热稳定性高、驱动电压低且发光效率高,表明了这些有机化合物能改善有机光电装置的寿命。

[0227] 本发明不限于附图和表中所示的实施方式,且本领域技术人员可进行多种包含在所附权利要求书的精神和范围内的更改和等价替换。因此,前述实施方式应理解为示例性,而不应以任何方式限制本发明。

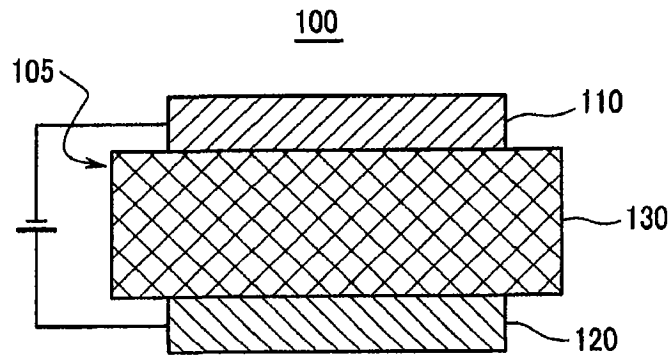


图 1

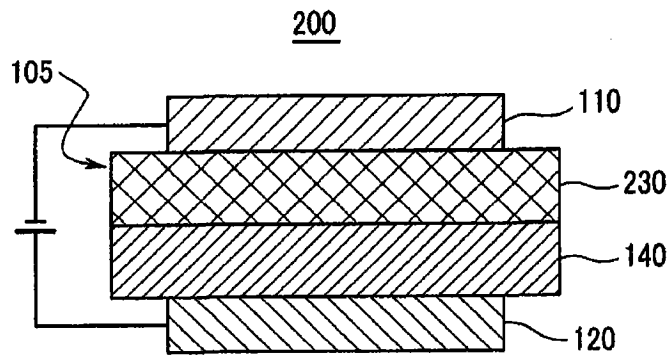


图 2

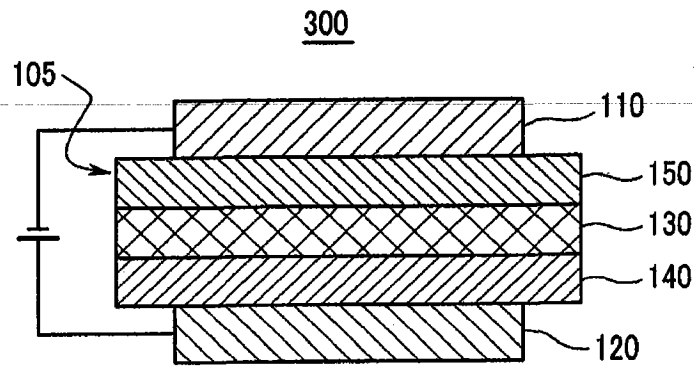


图 3

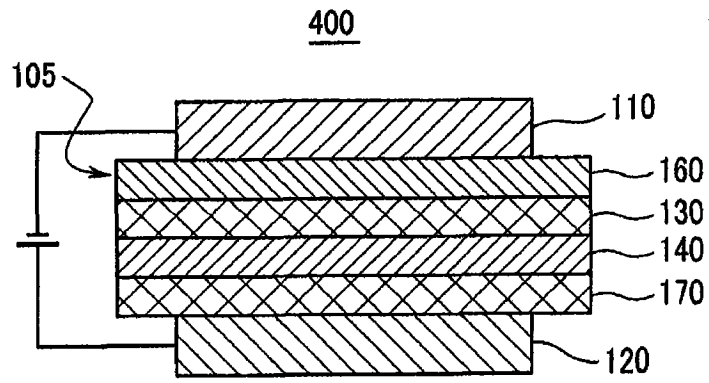


图 4

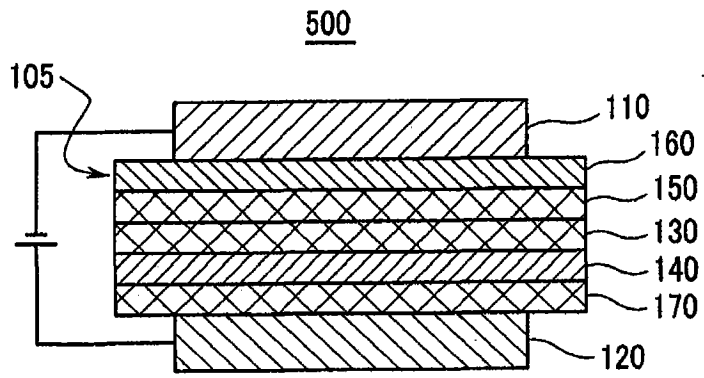


图 5

| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 用于有机光电装置的材料及包括该材料的有机光电装置 | | |
| 公开(公告)号 | CN101784635A | 公开(公告)日 | 2010-07-21 |
| 申请号 | CN200880104151.4 | 申请日 | 2008-09-05 |
| [标]申请(专利权)人(译) | 第一毛织株式会社 | | |
| 申请(专利权)人(译) | 第一毛织株式会社 | | |
| 当前申请(专利权)人(译) | 第一毛织株式会社 | | |
| [标]发明人 | 金南洙 柳银善 金永勋 蔡美荣 | | |
| 发明人 | 金南洙 柳银善 金永勋 蔡美荣 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 | | |
| CPC分类号 | H01L51/0067 H01L51/0072 C09B57/00 C09B1/00 H01L51/005 C07D403/14 H01L51/5016 C09K11/06 | | |
| 代理人(译) | 王琦 | | |
| 优先权 | 1020070090015 2007-09-05 KR | | |
| 其他公开文献 | CN101784635B | | |
| 外部链接 | Espacenet SIPO | | |

摘要(译)

本发明提供了用于有机光电装置的磷光发光材料，所述材料因玻璃化转变温度(Tg)为120°C或更高且热分解温度(Td)为400°C或更高而具有热稳定性，并能实现高效率的有机光电装置。所述材料可单独使用或作为主体材料与掺杂剂组合使用，并包括空穴传输单元和电子传输单元的对称或不对称的双极有机化合物。本发明还提供了包括所述材料的有机光电装置。所述用于有机光电装置的材料能在低驱动电压下提供具有高发光效率的有机光电装置。

