



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103137879 B

(45)授权公告日 2017.05.17

(21)申请号 201210395191.7

(22)申请日 2012.10.17

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 103137879 A

(43)申请公布日 2013.06.05

(30)优先权数据  
10-2011-0128526 2011.12.02 KR

(73)专利权人 三星显示有限公司  
地址 韩国京畿道

(72)发明人 高三一 朴美花 郑惠仁 郭允铉  
申大烨 李宽熙

(74)专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 康泉 王珍仙

(51)Int.Cl.  
H01L 51/50(2006.01)  
H01L 27/32(2006.01)

审查员 李纯菊

权利要求书7页 说明书25页 附图3页

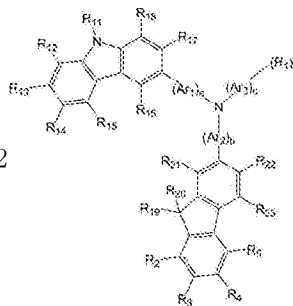
(54)发明名称

含有多层空穴传输层的有机发光二极管和平板显示装置

(57)摘要

一种有机发光二极管,包括:在发光层和第一电极之间且包含第一和第二化合物的第一混合层;在发光层和第一混合层之间且包含第三和第四化合物的第二混合层;在第一混合层和第一电极之间且包含第一和第二化合物以及第一电荷产生材料的第一电荷产生层;在第一混合层和第二混合层之间且包含第三和第四化合物以及第二电荷产生材料的第二电荷产生层;和在发光层和第二混合层之间的缓冲层,第一和第三化合物各自独立地为由下列通式1表示的化合物,第二化合物和第四化合物各自独立地为由下列通

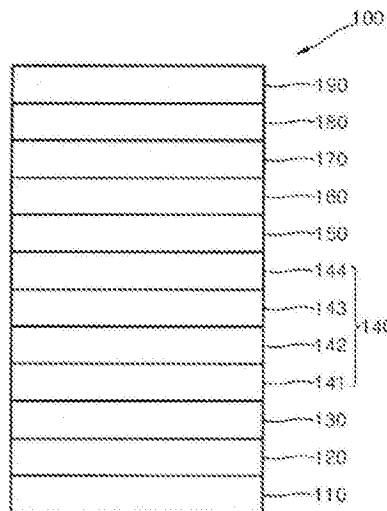
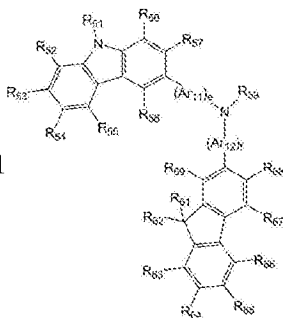
通式2



本发明还包括含

有所述有机发光二极管的平板显示装置。

式2表示的化合物:通式1



1. 一种有机发光二极管,包括:

第一电极;

面对所述第一电极的第二电极;

所述第一电极和所述第二电极之间的发光层;

第一混合层,所述第一混合层在所述发光层和所述第一电极之间且包含第一化合物和第二化合物;

第二混合层,所述第二混合层在所述发光层和所述第一混合层之间且包含第三化合物和第四化合物;

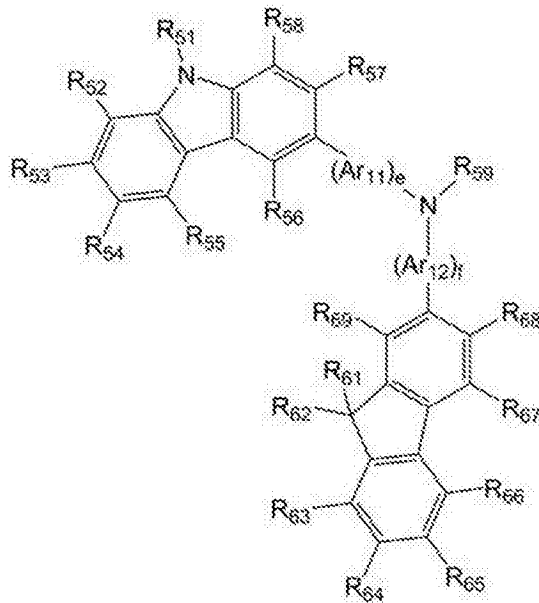
第一电荷产生层,所述第一电荷产生层在所述第一混合层和所述第一电极之间且包含所述第一化合物、所述第二化合物和第一电荷产生材料;

第二电荷产生层,所述第二电荷产生层在所述第一混合层和所述第二混合层之间且包含所述第三化合物、所述第四化合物和第二电荷产生材料;和

缓冲层,所述缓冲层在所述发光层和所述第二混合层之间,

其中所述第一化合物和所述第三化合物各自独立地为由下列通式1表示的化合物,所述第二化合物和所述第四化合物各自独立地为由下列通式2表示的化合物:

<通式1>



其中在通式1中,

Ar<sub>11</sub>和Ar<sub>12</sub>各自独立地为取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳基;

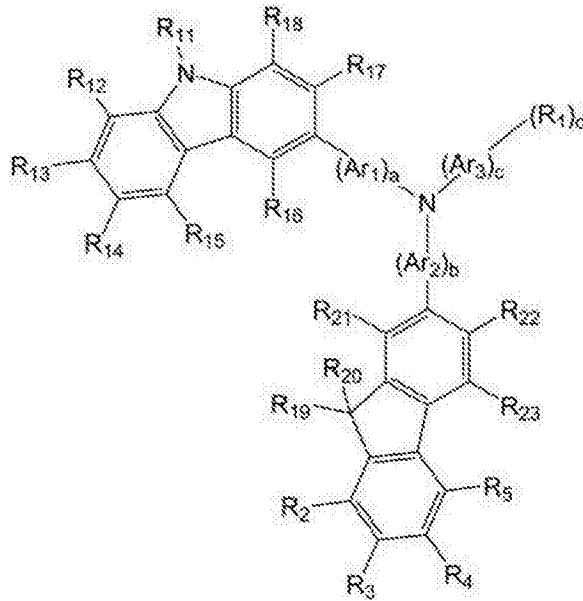
e和f各自独立地为0至5的整数;

R<sub>51</sub>至R<sub>58</sub>以及R<sub>61</sub>至R<sub>69</sub>各自独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、胛、胟、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>60</sub>环烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基或取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基;和

R<sub>59</sub>为苯基、萘基、蒽基、联苯基或吡啶基,或是其中至少一个氢原子被氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、胛、胟、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或

未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷基和取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷氧基中的至少一个取代了的苯基、萘基、蒽基、联苯基或吡啶基；和

<通式2>



其中在通式2中，

Ar<sub>1</sub>至Ar<sub>3</sub>各自独立地为取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳基；

a和b各自独立地为0至5的整数；

c是1至5的整数；

R<sub>1</sub>至R<sub>5</sub>是各自独立的氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>60</sub>环烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基、-Si (R<sub>31</sub>) (R<sub>32</sub>) (R<sub>33</sub>)、-N (R<sub>34</sub>) (R<sub>35</sub>) 或含氮原子基团，且R<sub>1</sub>至R<sub>5</sub>中的至少一个是含氮原子基团；

d是0至5的整数；

R<sub>11</sub>至R<sub>23</sub>是各自独立的氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>60</sub>环烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基、-Si (R<sub>36</sub>) (R<sub>37</sub>) (R<sub>38</sub>) 或 -N (R<sub>39</sub>) (R<sub>40</sub>)；和

R<sub>31</sub>至R<sub>40</sub>各自独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>60</sub>环烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基或取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基；

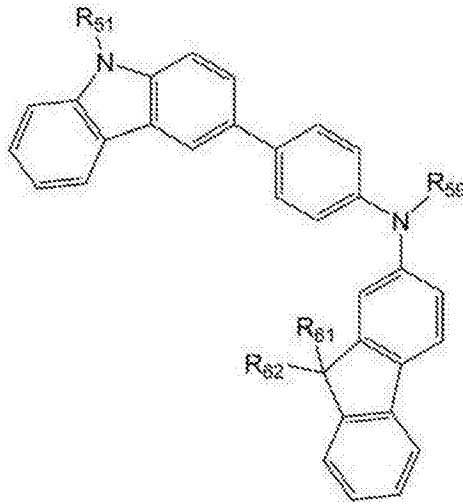
其中含氮原子基团是包含氮原子作为环原子的五元芳环基、包含氮原子作为环原子的六元芳环基或包含氮原子作为环原子且由五元芳基和六元芳基稠合形成的九元芳环基。

2. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述第二化合物的最高占据分子轨道能级比第一化合物的最高分子占据轨道能级低0.1eV至0.2eV,所述第二化合物的最低未占分子轨道能级比第一化合物的最低未占分子轨道能级低0.1eV至0.2eV。

3. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述第一化合物的空穴迁移率比所述第二化合物的空穴迁移率高。

4. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述第一化合物和所述第三化合物各自独立地为由通式1A表示的化合物:

<通式1A>

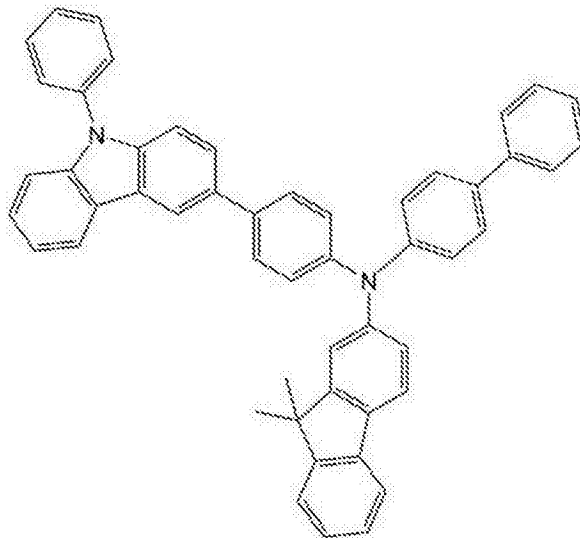


其中在通式1A中,

R<sub>51</sub>、R<sub>59</sub>、R<sub>61</sub>和R<sub>62</sub>与通式1中的相同。

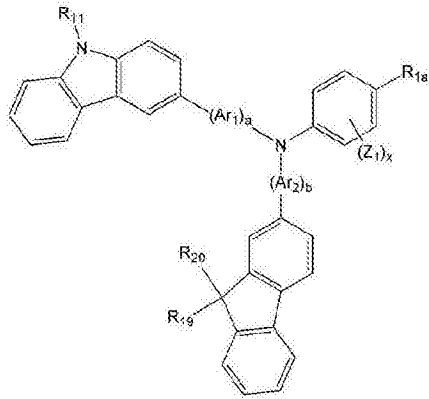
5. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述第一化合物和所述第三化合物各自独立地为下列化合物301:

<化合物301>

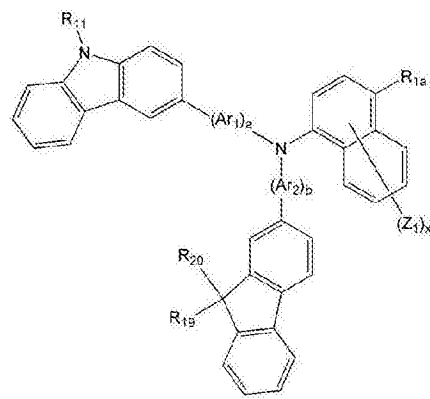


6. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述第二化合物和所述第四化合物各自独立地为由下列通式2A至2K表示的化合物中的一个:

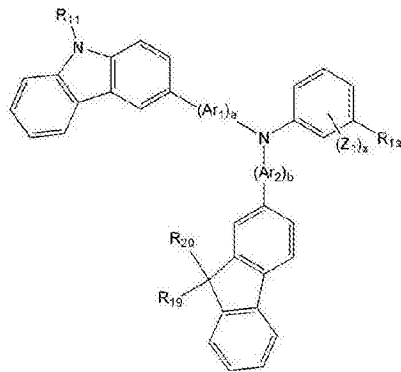
<通式 2A>



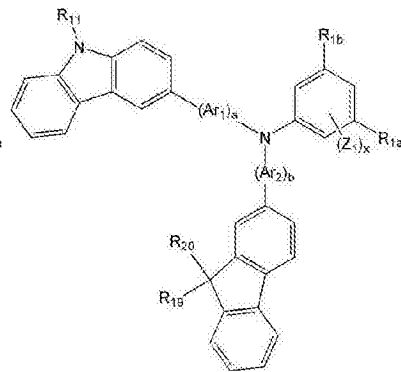
<通式 2B>



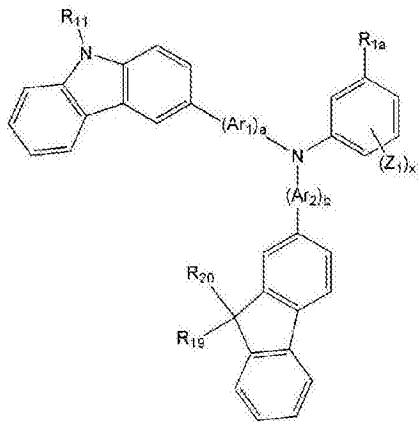
<通式 2C>



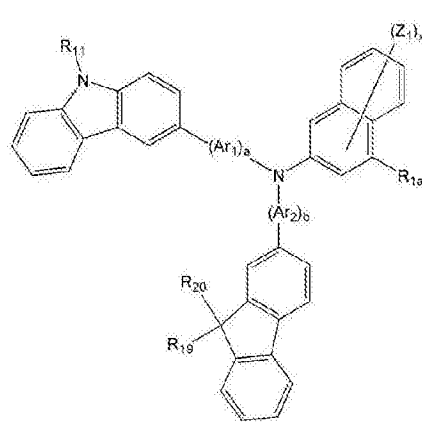
<通式 2D>



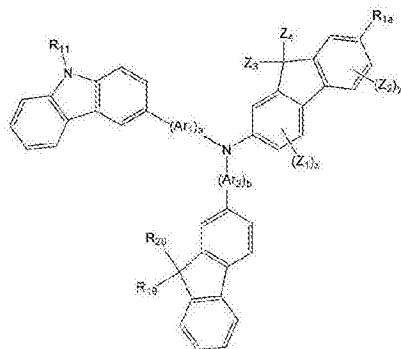
<通式 2E>



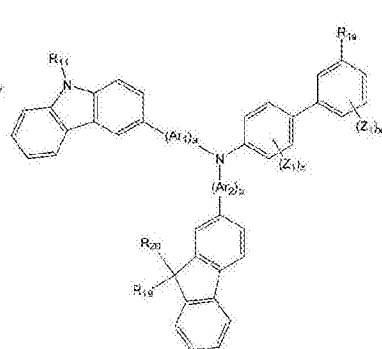
<通式 2F>



<通式 2G>



<通式 2H>

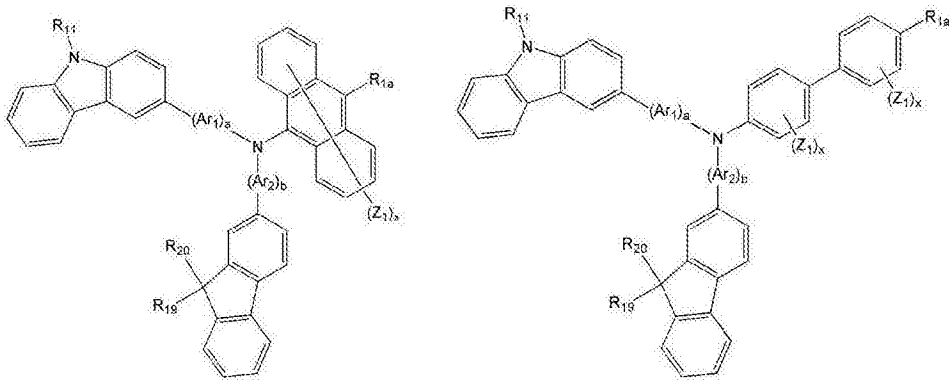


<通式 2I>

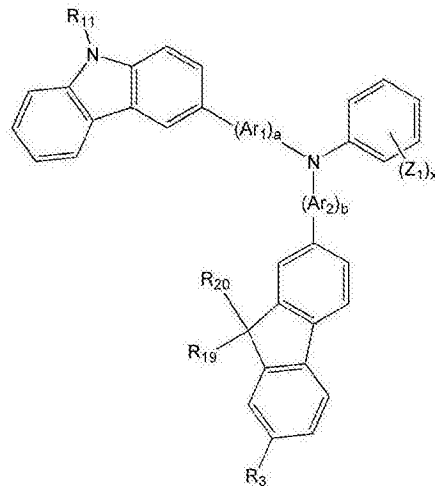


<通式 2J>





&lt;通式 2K&gt;



其中在通式2A至2K中，

Ar<sub>1</sub>和Ar<sub>2</sub>各自独立地为取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳基；

a和b各自独立地为0至5的整数；

R<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>和R<sub>3</sub>各自独立地为含氮原子基团；

R<sub>11</sub>、R<sub>19</sub>和R<sub>20</sub>各自独立地为取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基和取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基；

Z<sub>1</sub>至Z<sub>4</sub>各自独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>60</sub>环烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基、-Si(Q<sub>1</sub>)(Q<sub>2</sub>)(Q<sub>3</sub>)或-N(Q<sub>4</sub>)(Q<sub>5</sub>)，如果x或y为2或更大，多个Z<sub>1</sub>或Z<sub>2</sub>彼此相同或不同；

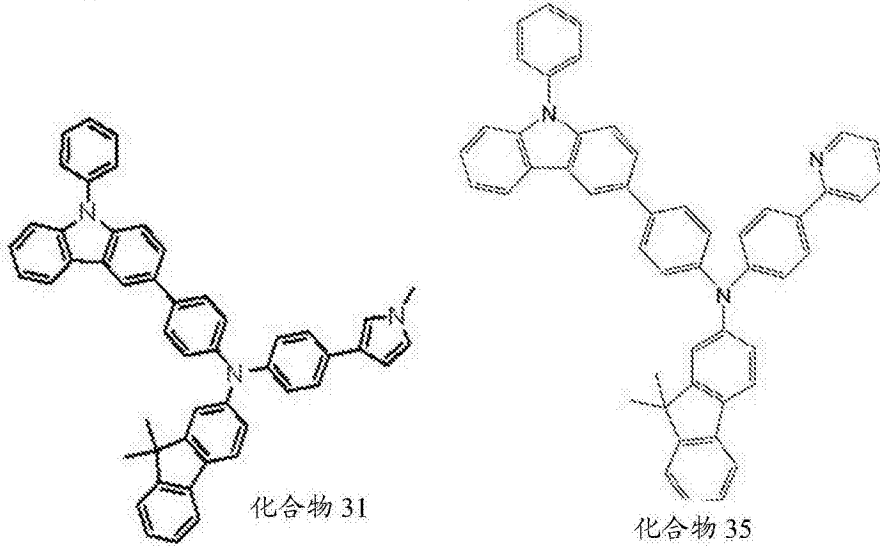
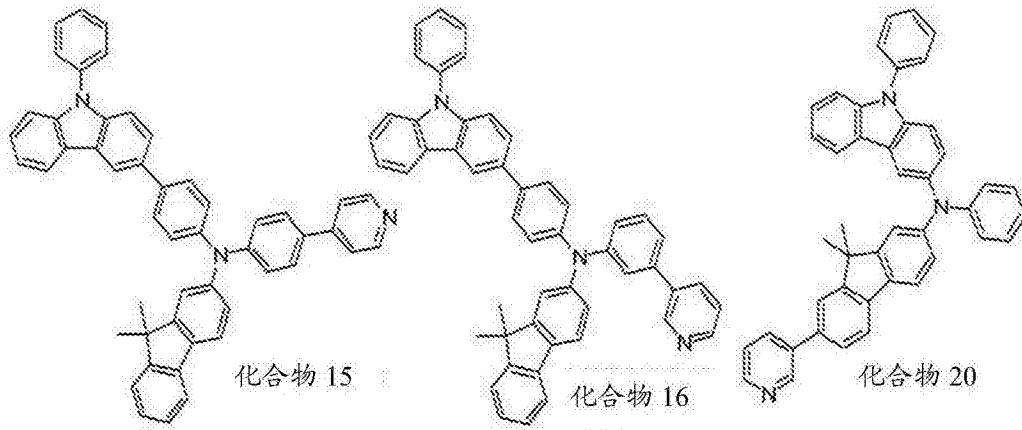
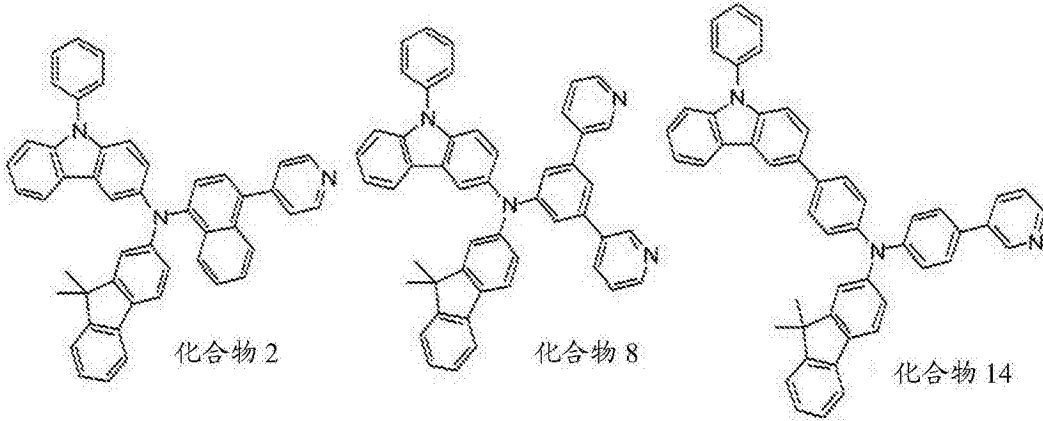
Q<sub>1</sub>至Q<sub>5</sub>各自独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>60</sub>环烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基或取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基；

x是1至8的整数；和

y是1至3的整数。

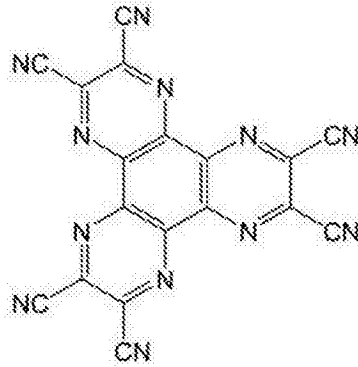
7. 如权利要求1所述的有机发光二极管，其中所述第二化合物和所述第四化合物各自

独立地为下列化合物2、8、14、15、16、20、31和35中的一个：

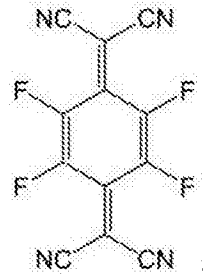


8. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述第一电荷产生材料和所述第二电荷产生材料各自独立地为下列化合物501和502中的一个:

&lt;化合物 501&gt;



&lt;化合物 502&gt;



9. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述第一化合物和所述第二化合物的混合重量比在6:4至8:2的范围内。

10. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述第三化合物和所述第四化合物的混合重量比在6:4至8:2的范围内。

11. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中每个所述第一混合层和所述第二混合层的厚度在40nm至60nm的范围内。

12. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中基于100重量份的所述第一电荷产生层,所述第一电荷产生材料的含量在1至3重量份的范围内。

13. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中基于100重量份的所述第二电荷产生层,所述第二电荷产生材料的含量在1至3重量份的范围内。

14. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述第一电荷产生层和所述第二电荷产生层中每个的厚度在10nm至20nm的范围内。

15. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述缓冲层包含所述由通式1表示的化合物。

16. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述缓冲层的厚度在0.1nm至30nm的范围内。

17. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述第一混合层接触所述第一电荷产生层。

18. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述第二混合层接触所述第二电荷产生层。

19. 如权利要求1所述的有机发光二极管,其中所述有机发光二极管包括空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和具有电子传输功能和电子注入功能的功能层中的至少一个层,所述至少一层在所述发光层和所述第二电极之间。

20. 一种平板显示装置,包括:包含源极、漏极、栅极和有源层的晶体管;和如权利要求1至19中任一项所述的有机发光二极管,

其中所述有机发光二极管的第一电极电连接到所述源极或漏极上。

## 含有多层空穴传输层的有机发光二极管和平板显示装置

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本申请要求韩国专利申请No.10-2011-0128526的优先权和权益,其在韩国知识产权局的申请日为2011年12月2日,其全部公开内容通过引用合并于此。

### 背景技术

[0003] 1. 技术领域

[0004] 以下描述涉及包含多层空穴传输层的有机发光二极管和包含所述有机发光二极管的平板显示装置。

[0005] 2. 相关技术说明

[0006] 有机发光二极管是自发光装置,能够生成彩色图像。此外,有机发光二极管具有宽视角、高对比度、短响应时间以及优异的亮度、驱动电压和响应速度特性。

[0007] 在典型的有机发光二极管中,在基底上形成正极,并在正极上依次形成空穴传输层、发光层、电子传输层和负极。在这方面,空穴传输层、发光层和电子传输层是包含有机化合物的有机膜。当在正极和负极间施加电压时,从正极注入的空穴流经空穴传输层并向发光层移动,且从负极注入的电子流经电子传输层并向发光层移动。作为载流子的空穴和电子在发光层重新结合产生激子,然后激子从激发态转变为基态,从而产生光。

[0008] 用于空穴传输层的空穴传输材料通常具有优异的空穴注入功能或空穴传输功能,从而形成具有低驱动电压的装置。即,如果在空穴传输层中使用具有高空穴迁移率的空穴传输材料,所形成装置的驱动电压会大幅降低。但是,电荷被过度地注入,从而所形成的装置会具有低效率和短的使用寿命。为解决这些问题,已经做出了许多努力。

[0009] 发明概述

[0010] 本发明实施方式的一个方面是涉及包含多层空穴传输层的有机发光二极管,所述空穴传输层包括两种不同的空穴传输化合物以改善所形成装置的效率和使用寿命(寿命)。

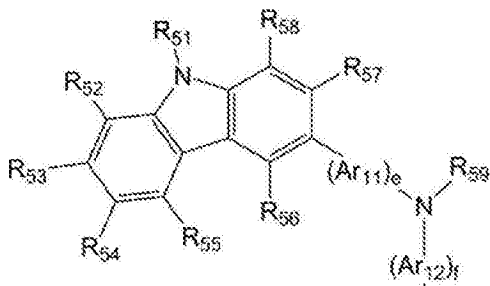
[0011] 本发明实施方式的一个方面是涉及包含所述有机发光二极管的平板显示装置。

[0012] 本发明实施方式的各方面是涉及有机发光二极管和包含所述有机发光二极管的平板显示装置,所述有机发光二极管包括:含有多个包含了具有不同空穴注入特性、电稳定特性和/或电荷产生特性的材料组合的层的空穴传输层。这里,所述有机发光二极管由于改善的电荷平衡而具有高稳定性。

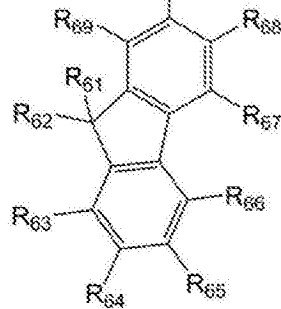
[0013] 根据本发明的实施方式,提供有机发光二极管,包括:第一电极;面对所述第一电极的第二电极;插入在所述第一电极和所述第二电极之间的发光层;置于所述发光层和所述第一电极之间且包含第一化合物和第二化合物的第一混合层;置于所述发光层和所述第一混合层之间且包含第三化合物和第四化合物的第二混合层;置于所述第一混合层和所述第一电极之间且包含所述第一化合物、所述第二化合物和第一电荷产生材料的第一电荷产生层;置于所述第一混合层和所述第二混合层之间且含有所述第三化合物、所述第四化合物和第二电荷产生材料的第二电荷产生层;和置于所述发光层和所述第二混合层之间的缓冲层,其中所述第一化合物和所述第三化合物是各自独立的由下列通式1表示的化合物,且

所述第二化合物和第四化合物是各自独立的由下列通式2表示的化合物：

[0014] 通式1

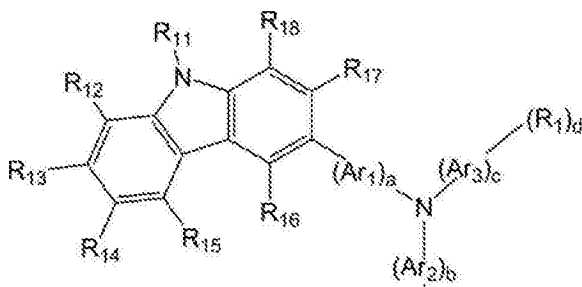


[0015]

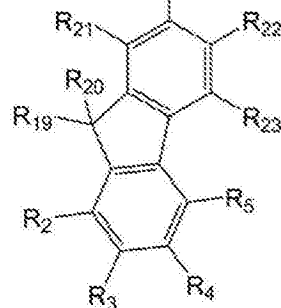


[0016] 其中在通式1中, Ar<sub>11</sub>和Ar<sub>12</sub>各自独立为取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳基; e和f各自独立为0至5的整数; R<sub>51</sub>至R<sub>58</sub>以及R<sub>61</sub>至R<sub>69</sub>各自独立为氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脞基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>60</sub>环烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基或取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基; 且R<sub>59</sub>是苯基、萘基、蒽基、联苯基或吡啶基, 或是其中至少一个氢原子被氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脞基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷基和取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷氧基中的至少一个取代了的苯基、萘基、蒽基、联苯基或吡啶基; 以及

[0017] 通式2



[0018]



[0019] 其中在通式2中, Ar<sub>1</sub>至Ar<sub>3</sub>各自独立为取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳基; a和b各自独

立为0至5的整数；c是1至5的整数；R<sub>1</sub>至R<sub>5</sub>各自独立为氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脞基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>60</sub>环烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基、-Si (R<sub>31</sub>) (R<sub>32</sub>) (R<sub>33</sub>)、-N (R<sub>34</sub>) (R<sub>35</sub>) 或含氮原子基团，且R<sub>1</sub>至R<sub>5</sub>中的至少一个是含氮原子基团；d是0至5的整数；R<sub>11</sub>至R<sub>23</sub>各自独立为氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脞基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>60</sub>环烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基、-Si (R<sub>36</sub>) (R<sub>37</sub>) (R<sub>38</sub>) 或-N (R<sub>39</sub>) (R<sub>40</sub>)；且R<sub>31</sub>至R<sub>40</sub>各自独立为氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脞基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>60</sub>环烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基或取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基，其中所述含氮原子基团是包含氮原子作为环原子的五元芳环基、包含氮原子作为环原子的六元芳环基或包含氮原子作为环原子且由五元芳基和六元芳基稠合形成的九元芳环基。

[0020] 所述第二化合物的最高占有分子轨道(HOMO)能级可以比所述第一化合物的HOMO能级低0.1eV至0.2eV，所述第二化合物的最低未占分子轨道(LUMO)能级可以比所述第一化合物的LUMO能级低0.1eV至0.2eV。

[0021] 所述第一化合物的空穴迁移率可以高于所述第二化合物的空穴迁移率。

[0022] 所述第一化合物相对于所述第二化合物的混合重量比可以在6:4至8:2的范围内。

[0023] 所述第三化合物相对于所述第四化合物的混合重量比可以在6:4至8:2的范围内。

[0024] 所述第一混合层和所述第二混合层的厚度可以各自独立地在40nm至60nm的范围内。

[0025] 基于100重量份的所述第一电荷产生层，所述第一电荷产生材料的含量可以为1至3重量份。

[0026] 基于100重量份的所述第二电荷产生层，所述第二电荷产生材料的含量可以为1至3重量份。

[0027] 所述第一电荷产生层和所述第二电荷产生层的厚度可以各自独立地在10nm至20nm的范围内。

[0028] 所述缓冲层可以包含由通式1表示的化合物。

[0029] 所述缓冲层的厚度可以在0.1nm至30nm的范围内。

[0030] 所述第一混合层和所述第一电荷产生层可以彼此接触。

[0031] 所述第二混合层和所述第二电荷产生层可以彼此接触。

[0032] 所述有机发光二极管可以包含空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和具有电子传输功能和电子注入功能的功能层中的至少一个层，其中所述至少一层插入所述发光层和所述第二电极之间。

[0033] 根据本发明的另一个实施方式，提供平板显示装置，包括：含有源极、漏极、栅极和

有源层的晶体管；和上述有机发光二极管，其中所述有机发光二极管的第一电极电连接到所述源极或所述漏极上。

[0034] 附图简述

[0035] 通过参考附图来对示例性实施方式进行详细描述，将使本发明的上述和其它特征和优点更为清楚：

[0036] 图1是根据本发明的实施方式的有机发光二极管的示意图；

[0037] 图2显示了根据本发明的实施方式的有机发光二极管的能级；以及

[0038] 图3是根据实施例1至4制造的有机发光二极管和对比例1至2制造的有机发光二极管的寿命特性曲线图。

[0039] 图4是包括根据本发明的实施方式的有机发光二极管的平面显示装置的示意图。

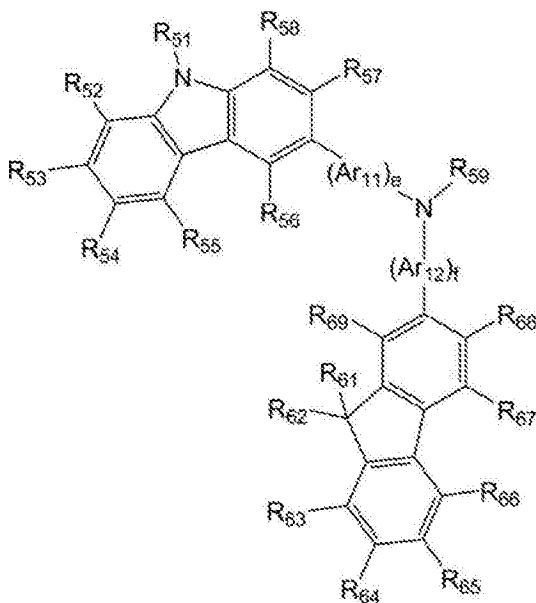
[0040] 发明详述

[0041] 当表达例如“的至少一个”在一列项目之后时，其修饰项目列表的整体，而不修饰列表中的单个项目。

[0042] 根据本发明的实施方式，提供一种有机发光二极管，包括：第一电极；面对第一电极的第二电极；插入第一电极和第二电极之间的发光层；置于发光层和第一电极之间且含有第一化合物和第二化合物的第一混合层；置于发光层和第一混合层之间且含有第三化合物和第四化合物的第二混合层；置于第一混合层和第一电极之间且含有第一化合物、第二化合物和第一电荷产生材料的第一电荷产生层；置于第一混合层和第二混合层之间且含有第三化合物、第四化合物和第二电荷产生材料的第二电荷产生层；和置于发光层和第二混合层之间的缓冲层，其中第一化合物和第三化合物可以各自独立地是由下列通式1表示的化合物，第二化合物和第四化合物可以各自独立地是由下列通式2表示的化合物。

[0043] 即，在一个实施方式中，第一化合物和第三化合物是各自独立的由通式1表示的化合物：

[0044] 通式1



[0045]

[0046] 其中在通式1中，Ar<sub>11</sub>和Ar<sub>12</sub>可以各自独立地是取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳基。

[0047] 例如，Ar<sub>11</sub>和Ar<sub>12</sub>可以各自独立地是取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的亚戊

搭烯基 (pentalenylene)、取代或未取代的亚茛基、取代或未取代的亚萘基、取代或未取代的亚蒽基、取代或未取代的亚庚搭烯基 (heptalenylene)、取代或未取代的亚引达省基、取代或未取代的亚茛基、取代或未取代的亚茛基、取代或未取代的亚非那烯基、取代或未取代的亚菲基、取代或未取代的亚蒽基、取代或未取代的亚荧蒽基、取代或未取代的亚三亚苯基、取代或未取代的亚茛基、取代或未取代的亚薹基、取代或未取代的亚并四苯基、取代或未取代的亚茛基、取代或未取代的亚茛基、取代或未取代的亚戊芬基或取代或未取代的亚并六苯基。

[0048] 在通式1中, e和f可以各自独立地是0至5的整数。

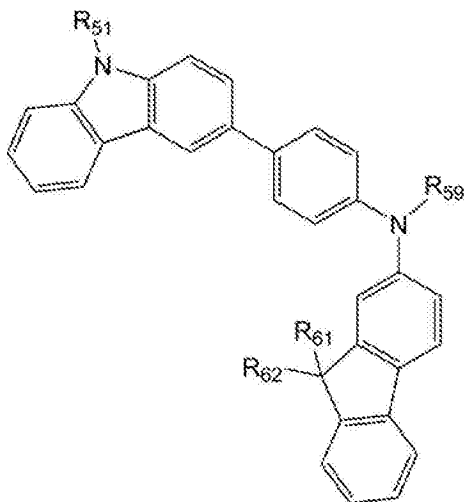
[0049] 如果e和/或f为0, 通式1的唑啉环和/或茛环可直接连接到位于由通式1表示的化学结构中央的氮原子上。例如, e和f可以各自为0、1或2, 但不限于于此。如果e为2或更大, 两个或更多个Ar<sub>11</sub>可以彼此相同或不同。同样, 如果f为2或更大, 两个或更多个Ar<sub>12</sub>可以彼此相同或不同。

[0050] 在通式1中, R<sub>51</sub>至R<sub>58</sub>以及R<sub>61</sub>至R<sub>69</sub>可以各自独立地是氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>60</sub>环烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基或取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基。

[0051] 在通式1中, R<sub>59</sub>可以是苯基; 萘基; 蒽基; 联苯基; 吡啶基; 或其中至少一个氢原子被氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷基和取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>20</sub>烷氧基中的至少一个取代了的苯基、萘基、蒽基、联苯基或吡啶基中的至少一个。

[0052] 根据本发明的一个实施方式, 第一化合物和第三化合物可以各自独立地由下列通式1A表示:

[0053] 通式1A

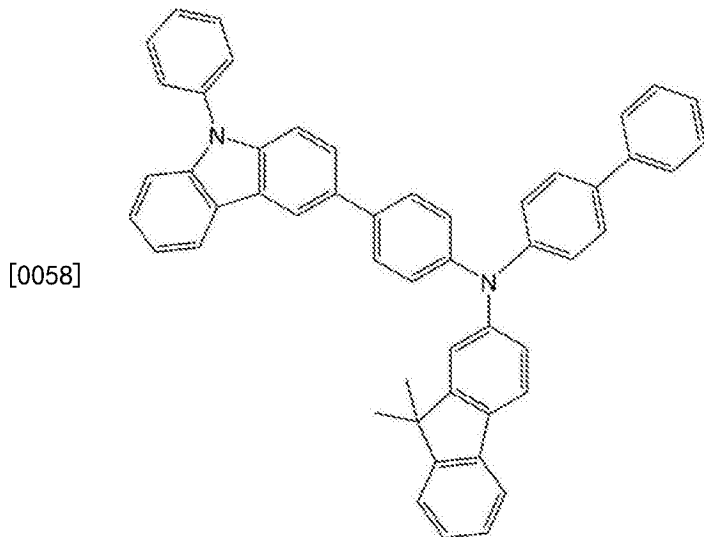


[0054]

[0055] 其中在通式1A中, R<sub>51</sub>、R<sub>59</sub>、R<sub>61</sub>和R<sub>62</sub>与通式1中所述的相同。

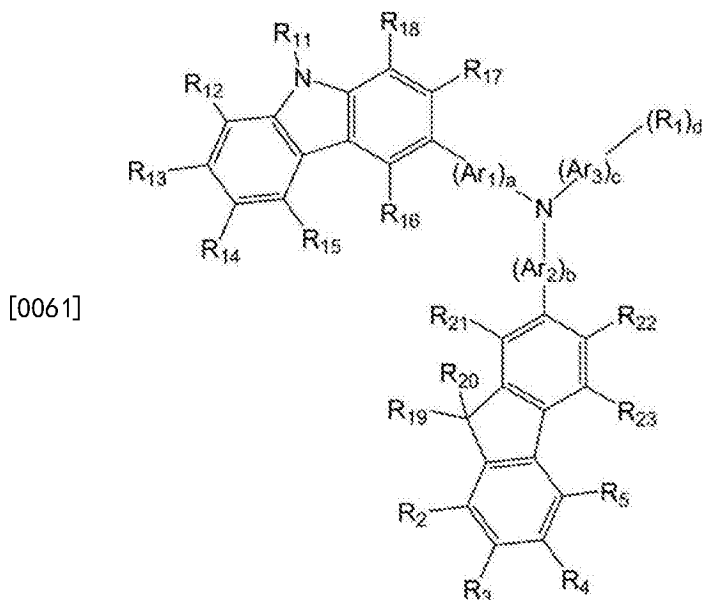
[0056] 例如, 第一化合物和第三化合物可以各自为下列化合物301, 但不限于于此:

[0057] 化合物301



[0059] 在一个实施方式中,第二化合物和第四化合物各自独立地由通式2表示:

[0060] 通式2



[0062] 其中在通式2中,Ar<sub>1</sub>至Ar<sub>3</sub>可以各自独立地是取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳基。

[0063] 例如,Ar<sub>1</sub>至Ar<sub>3</sub>可以各自独立地是取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的亚戊搭烯基(pentalenylene)、取代或未取代的亚茛基、取代或未取代的亚萘基、取代或未取代的亚蒽基、取代或未取代的亚庚搭烯基(heptalenylene)、取代或未取代的亚引达省基、取代或未取代的亚蒎基、取代或未取代的亚芴基、取代或未取代的亚非那烯基、取代或未取代的亚菲基、取代或未取代的亚蒽基、取代或未取代的亚荧蒽基、取代或未取代的亚三亚苯基、取代或未取代的亚芘基、取代或未取代的亚薹基、取代或未取代的亚并四苯基、取代或未取代的亚蒽基、取代或未取代的亚芘基、取代或未取代的亚戊芬基或取代或未取代的亚并六苯基。

[0064] 在通式2中,a和b可以各自独立地是0至5的整数。如果a和/或b为0,通式2的咪唑环和/或茱环将直接连接到位于由通式2表示的化学结构中央的氮原子上。例如,a和b可以各自为0、1或2,但限于于此。如果a为2或更大,两个或更多个Ar<sub>1</sub>可以彼此相同或不同。同样,如果b为2或更大,两个或更多个Ar<sub>2</sub>可以彼此相同或不同。

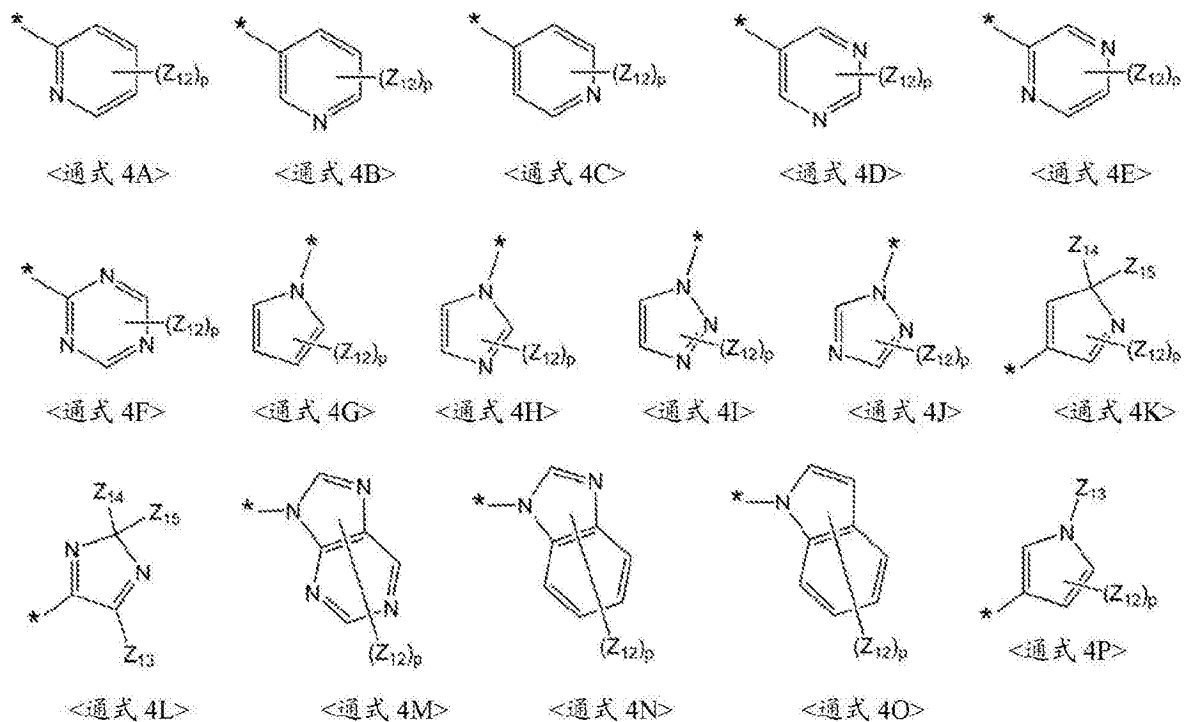
[0065] 在通式2中,  $c$  为1至5的整数。因为  $c$  是1至5的整数, 所以  $Ar_3$  一定存在于通式2中。例如,  $c$  可以为1或2, 但不限于于此。如果  $c$  为2或更大, 两个或更多个  $Ar_3$  可以彼此相同或不同。

[0066] 在通式2中,  $R_1$  至  $R_5$  可以各自独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、胼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的  $C_1$  至  $C_{60}$  烷基、取代或未取代的  $C_2$  至  $C_{60}$  烯基、取代或未取代的  $C_2$  至  $C_{60}$  炔基、取代或未取代的  $C_1$  至  $C_{60}$  烷氧基、取代或未取代的  $C_3$  至  $C_{60}$  环烷基、取代或未取代的  $C_5$  至  $C_{60}$  芳基、取代或未取代的  $C_5$  至  $C_{60}$  芳氧基、取代或未取代的  $C_5$  至  $C_{60}$  芳硫基、 $-Si(R_{31})(R_{32})(R_{33})$ 、 $-N(R_{34})(R_{35})$  或含氮原子基团, 其中  $R_1$  至  $R_5$  中的至少一个是含氮原子基团 ( $R_{31}$  至  $R_{35}$  在下面表示)。

[0067] 例如,  $R_1$  至  $R_5$  可以各自独立地是氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、胼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的  $C_1$  至  $C_{10}$  烷基、取代或未取代的  $C_1$  至  $C_{10}$  烷氧基、取代或未取代的  $C_5$  至  $C_{20}$  芳基或含氮原子基团, 且  $R_1$  至  $R_5$  中的至少一个可以为含氮原子基团。

[0068] 这里, 所述含氮原子基团是包含氮原子作为环原子的五元芳环基、包含氮原子作为环原子的六元芳环基或包含氮原子作为环原子且由五元芳环基和六元芳环基稠合形成的九元芳环基。例如, 所述含氮原子基团可以由下列通式4A至4P之一表示:

[0069]



[0070] 在通式4A至4P中,  $Z_{12}$ 、 $Z_{13}$ 、 $Z_{14}$ 和 $Z_{15}$ 可以各自是氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、胼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、甲基、乙基、丙基或丁基。例如, 在通式4A至4P中,  $Z_{12}$ 、 $Z_{13}$ 、 $Z_{14}$ 和 $Z_{15}$ 可以全部是氢原子。在通式4A至4P中,  $p$  是1至6的整数。这里,  $p$  可以根据通式4A至4P的结构在这个范围内适当地确定。如果  $p$  为2或更大, 两个或更多个  $Z_{12}$  可以彼此相同或不同。

[0071] 在通式2中,  $d$  可以是0至5的整数。例如  $d$  可以是0、1或2, 但不限于于此。  $d$  可以根据  $Ar_3$  的结构在此范围内适当地 (合适地) 确定。如果  $d$  为2或更大, 两个或更多个  $R_1$  可以彼此相同或不同。

[0072] 在通式2中,  $R_{11}$ 至 $R_{23}$ 可以各自独立地是氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的 $C_1$ 至 $C_{60}$ 烷基、取代或未取代的 $C_2$ 至 $C_{60}$ 烯基、取代或未取代的 $C_2$ 至 $C_{60}$ 炔基、取代或未取代的 $C_1$ 至 $C_{60}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_3$ 至 $C_{60}$ 环烷基、取代或未取代的 $C_5$ 至 $C_{60}$ 芳基、取代或未取代的 $C_5$ 至 $C_{60}$ 芳氧基、取代或未取代的 $C_5$ 至 $C_{60}$ 芳硫基、 $-Si(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 或 $-N(R_{39})(R_{40})$ 。

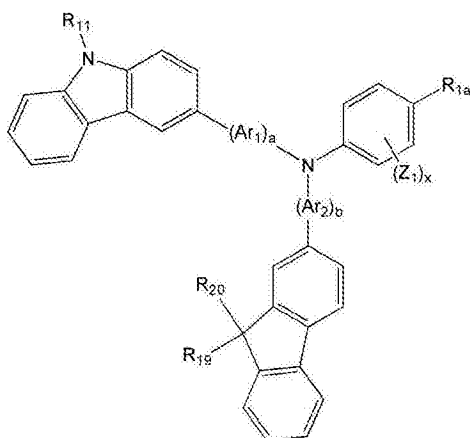
[0073] 例如,  $R_{12}$ 至 $R_{18}$ 和 $R_{21}$ 至 $R_{23}$ 可以各自独立地是氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐,  $R_{11}$ 、 $R_{19}$ 和 $R_{20}$ 可以各自独立地是氢原子、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、苯基、萘基、蒽基、芴基或茚基, 但不限于于此。

[0074] 对于 $-Si(R_{31})(R_{32})(R_{33})$ 、 $-N(R_{34})(R_{35})$ 、 $-Si(R_{36})(R_{37})(R_{38})$ 和 $-N(R_{39})(R_{40})$ ,  $R_{31}$ 至 $R_{40}$ 可以各自独立地是氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的 $C_1$ 至 $C_{60}$ 烷基、取代或未取代的 $C_2$ 至 $C_{60}$ 烯基、取代或未取代的 $C_2$ 至 $C_{60}$ 炔基、取代或未取代的 $C_1$ 至 $C_{60}$ 烷氧基、取代或未取代的 $C_3$ 至 $C_{60}$ 环烷基、取代或未取代的 $C_5$ 至 $C_{60}$ 芳基、取代或未取代的 $C_5$ 至 $C_{60}$ 芳氧基、取代或未取代的 $C_5$ 至 $C_{60}$ 芳硫基或取代或未取代的 $C_2$ 至 $C_{60}$ 杂芳基。例如,  $R_{31}$ – $R_{40}$ 可以各自独立地是氢原子; 氘原子; 卤素原子; 羟基; 氰基; 硝基; 氨基; 脒基; 肼; 脞; 羧基或其盐; 磺酸基或其盐; 磷酸基或其盐;  $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或己基);  $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷氧基(例如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基或戊氧基);  $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基; 其中至少一个氢原子被氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐和磷酸基或其盐中的至少一个取代了的 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷氧基; 苯基; 萘基; 蒽基; 芴基; 茚基; 或其中至少一个氢原子被氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、肼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷基和 $C_1$ 至 $C_{10}$ 烷氧基中的至少一个取代了的苯基、萘基、蒽基、芴基或茚基, 但不限于于此。

[0075] 在通式2中,  $R_1$ 可以是含氮原子基团,  $c$ 和 $d$ 可以各自独立地是1或2。在一些实施方式中, 在通式2中,  $R_2$ 至 $R_5$ 中的至少一个可以为含氮原子基团。

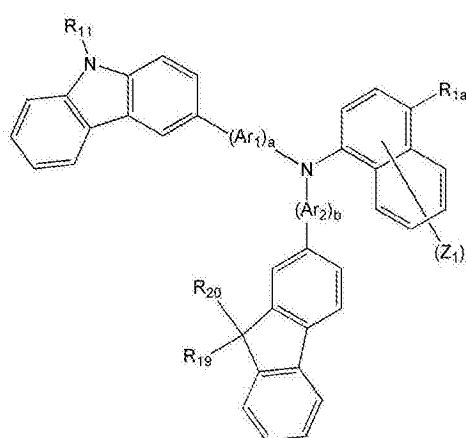
[0076] 根据本发明的一个实施方式, 第二化合物和第四化合物可以各自独立地是由通式2A至2K之一表示的化合物:

[0077] <通式2A>



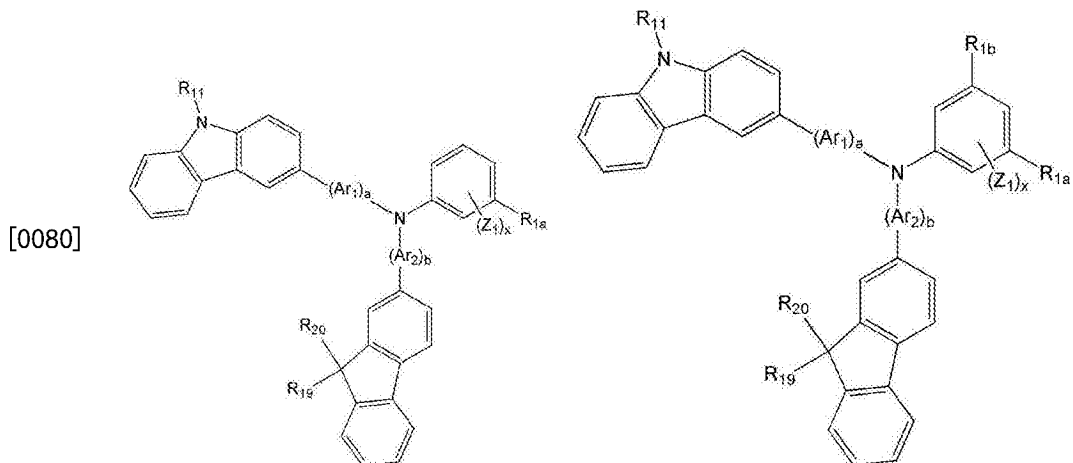
[0078]

<通式2B>



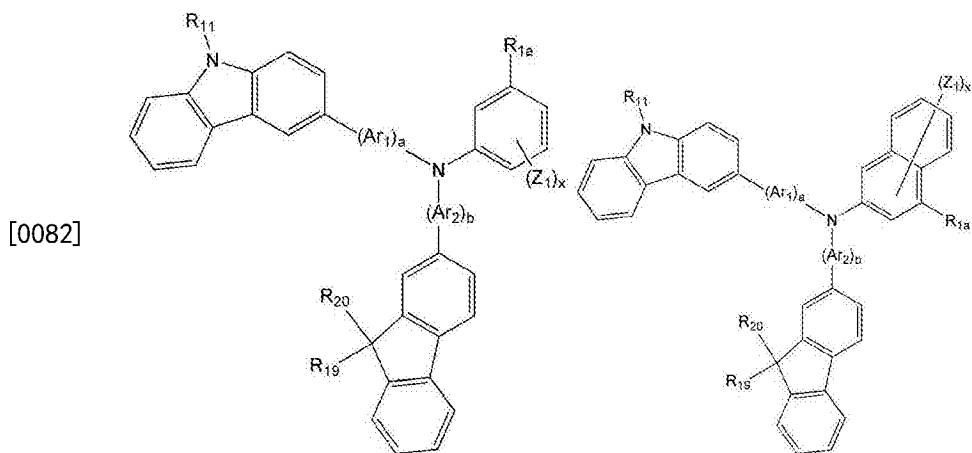
[0079] <通式2C>

<通式2D>



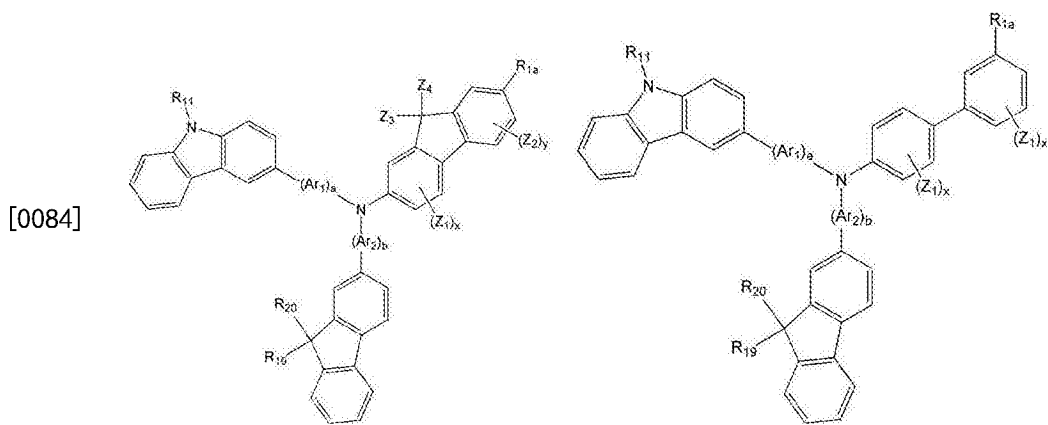
[0081] <通式2E>

<通式2F>



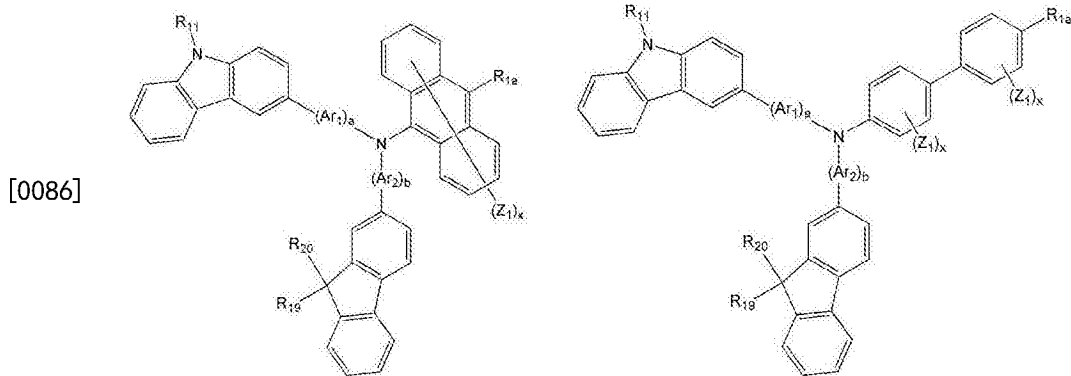
[0083] <通式2G>

<通式2H>

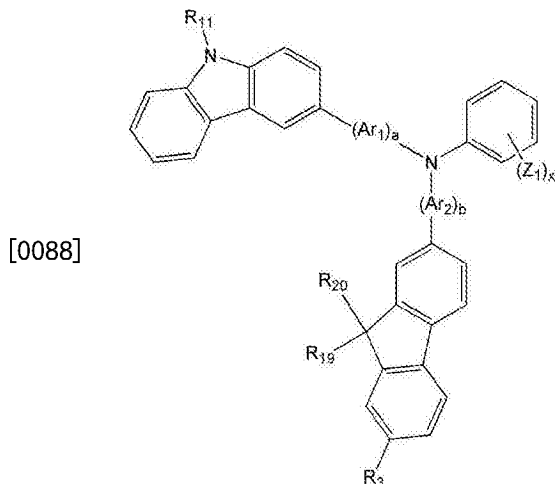


[0085] <通式2I>

<通式2J>



[0087] <通式2K>



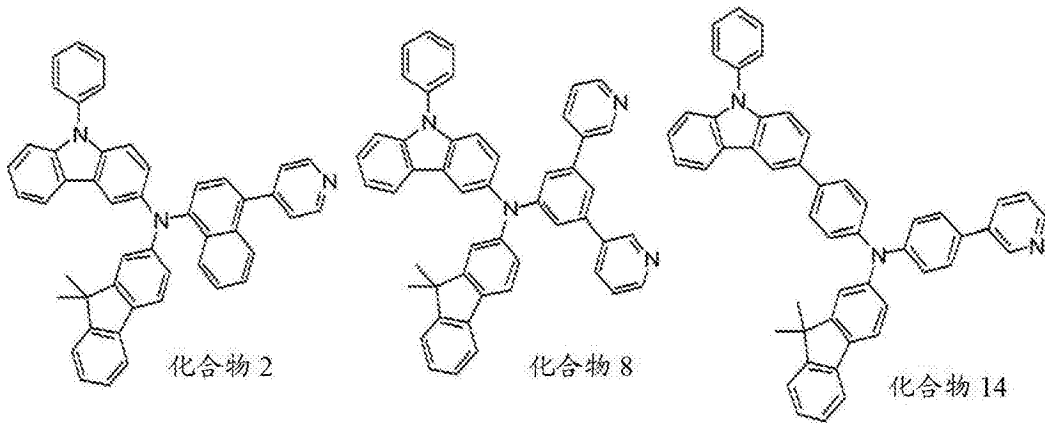
[0089] 在通式2A至2K中, Ar<sub>1</sub>, Ar<sub>2</sub>, a和b与通式2中的相同, R<sub>1a</sub>、R<sub>1b</sub>和R<sub>3</sub>可以各自独立地是含氮原子基团。所述含氮原子基团如上所述。

[0090] 在通式2A至2K中, R<sub>11</sub>、R<sub>19</sub>和R<sub>20</sub>可以各自独立地是取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基或取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基。

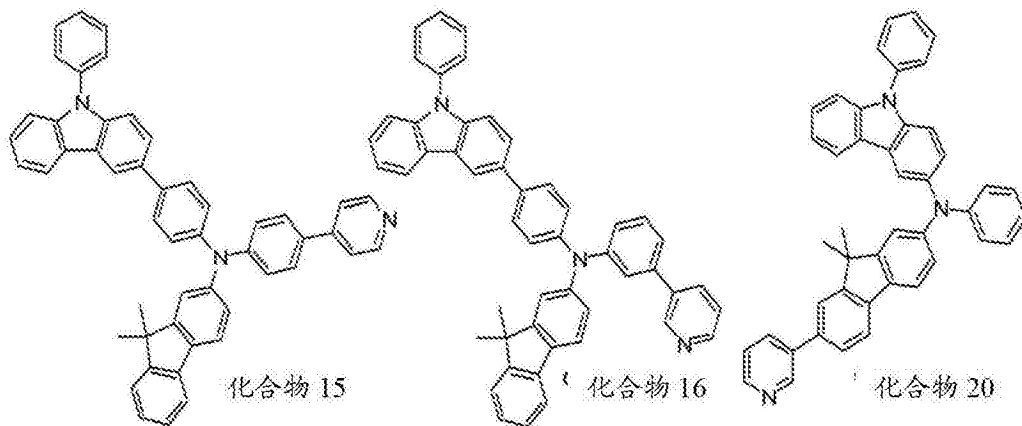
[0091] 在通式2A至2K中, Z<sub>1</sub>至Z<sub>4</sub>可以各自独立地是氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、胼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>60</sub>环烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基、-Si(Q<sub>1</sub>)(Q<sub>2</sub>)(Q<sub>3</sub>)或-N(Q<sub>4</sub>)(Q<sub>5</sub>), 如果x或y为2或更大, 多个Z<sub>1</sub>或Z<sub>2</sub>可以彼此相同或不同。并且, x可以是1至8的整数, y可以是1至3的整数。

[0092] 这里, Q<sub>1</sub>至Q<sub>5</sub>可以各自独立地是氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、胼、脞、羧基或其盐、磺酸基或其盐、磷酸基或其盐、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>烯基、取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>炔基、取代或未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>60</sub>烷氧基、取代或未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>60</sub>环烷基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基、取代或未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基或取代或未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基。

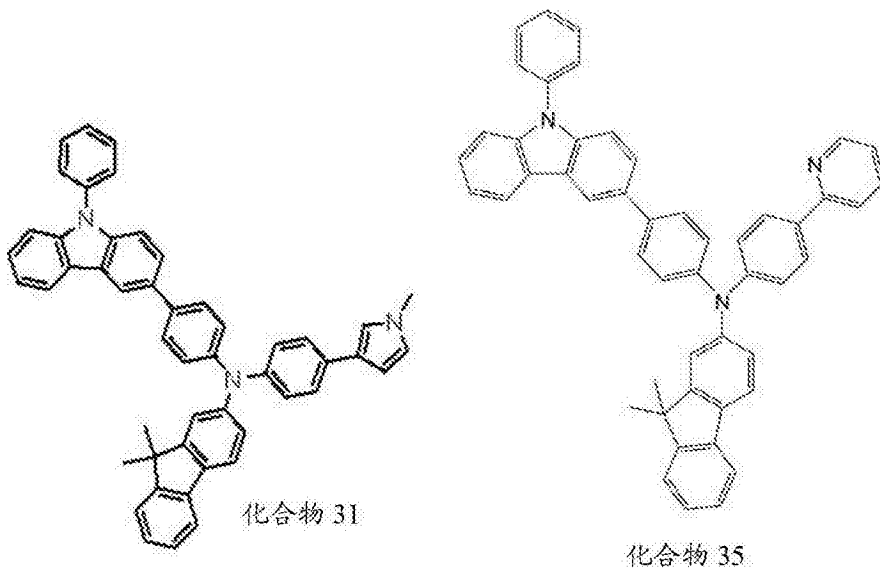
[0093] 例如, 第二化合物和第四化合物可以各自独立地是化合物2、8、14、15、16、20、31和35, 但不限于于此:



[0094]



[0095]



[0096] 第一化合物具有高空穴迁移率,且由于其高空穴迁移率有助于空穴的传输。第二化合物是比第一化合物具有更强电子俘获功能的材料。

[0097] 如果第一化合物与具有比第一化合物低0.1eV至0.2eV的最低未占分子轨道(LUMO)能级的第二化合物混合,可增强第一化合物的电子俘获功能。从而可减少激子的猝灭且所形成的装置可以具有延长的使用寿命(寿命)。

[0098] 例如,第二化合物的最高占据分子轨道(HOMO)能级可比第一化合物的HOMO能级低0.1eV至0.2eV,且第二化合物的LUMO能级可比第一化合物的LUMO能级低0.1eV至0.2eV。如果第一和第二化合物之间的HOMO和LUMO能级差异在这些范围之内,电子可以被俘获而不会

大幅增加驱动电压,从而注入的电荷可以顺利地迁移并可以容易地实现能量转换,所形成的装置可以具有改善的使用寿命(寿命)特性。

[0099] 基于第一和第二化合物的总量,第二化合物的含量可以在20至40重量%的范围内。如果第二化合物的含量在此范围之内,由添加第二化合物引起的电子俘获特性和防止驱动电压增加特性可以到达令人满意的水平。

[0100] 第一化合物的空穴迁移率可以高于第二化合物的空穴迁移率。即,第二化合物俘获电子以减少激子的猝灭,第一化合物提供高空穴迁移率。

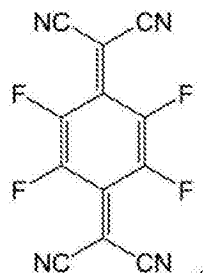
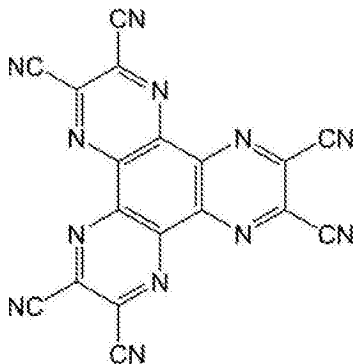
[0101] 第一电荷产生材料和第二电荷产生材料可以各自是,例如具有至少一个氰基的化合物。第一电荷产生材料和第二电荷产生材料可以各自作为电荷产生材料。第一电荷产生材料和第二电荷产生材料的非限定性实例是醌衍生物,例如四氰代二甲基苯醌(TCNQ)和2,3,5,6-四氟-四氰-1,4-二甲基苯醌(F4-CTNQ),但不限于于此。

[0102] 第一电荷产生材料和第二电荷产生材料可以各自独立地包含下列化合物501和502中的至少一个。

[0103] <化合物501>

<化合物502>

[0104]



[0105] 这里使用的术语“取代的或未取代的A(其中A是任意取代物)”中的术语“取代的A”是指一种情况,其中A的一个或多个氢原子被氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、羧基、甲硅烷基或其衍生盐、磺酸基或其衍生盐、磷酸基或其衍生盐、C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>烷基、C<sub>2</sub>至C<sub>50</sub>烯基、C<sub>2</sub>至C<sub>50</sub>炔基、C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>烷氧基、C<sub>3</sub>至C<sub>50</sub>环烷基、C<sub>3</sub>至C<sub>50</sub>环烯基、C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基、C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基、C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基、C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>稠合多环基、由N(Q<sub>101</sub>)(Q<sub>102</sub>)表示的基团和由Si(Q<sub>103</sub>)(Q<sub>104</sub>)(Q<sub>105</sub>)表示的基团取代,其中Q<sub>101</sub>至Q<sub>105</sub>可以各自独立地为氢原子、氘原子、卤素原子、羟基、氰基、氨基、硝基、腈基、羧基、甲硅烷基、C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>烷基、C<sub>2</sub>至C<sub>50</sub>烯基、C<sub>2</sub>至C<sub>50</sub>炔基、C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>烷氧基、C<sub>3</sub>至C<sub>50</sub>环烷基、C<sub>3</sub>至C<sub>50</sub>环烯基、C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基、C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基、C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基、C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基或C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>稠合多环基。

[0106] 例如,术语“取代的A”是指一种情况,其中A的一个或多个氢原子被氘原子、卤素原子、羟基、氰基、硝基、腈基、羧基、甲硅烷基、甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、戊基、苯基、非苯基、并环戊二烯基、茛基、萘基、萘基、庚搭烯基、引达省基、苄基、苄基、螺苄基、非那烯基、菲基、蒽基、蒽基、三亚苯基、蒽基、蒽基、并四苯基、苝基、苝基、戊芬基、并六苯基、吡咯基、咪唑基、苯并咪唑基、苯基苯并咪唑基、吡唑基、吡啶基、苯基吡啶基、苯基咪唑吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、苯基咪唑并嘧啶基、哒嗪基、吡啶基、异吡啶基、吡啶基、嘌呤基、喹啉基、苯并喹啉基、酞嗪基、萘啶基、喹啉基、喹啉基、喹啉基、喹啉基、喹啉基、菲啶基、吡啶基、菲啶基、吩嗪基、呋喃基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、噻唑

基、异噻唑基、苯并噻唑基、噻唑基、异噻唑基、苯并噻唑基、异噻唑并三唑基、苯基三唑基、四唑基、噁二唑基、苯基噁二唑基、三嗪基、苯基三嗪基、由N(Q<sub>101</sub>)(Q<sub>102</sub>)表示的基团或由Si(Q<sub>103</sub>)(Q<sub>104</sub>)(Q<sub>105</sub>)表示的基团取代。

[0107] 所述未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>烷基是指缺少一个氢原子的烷烃的直链或支链饱和烃基。未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>烷基的实例是甲基、乙基、丙基、异丁基、仲丁基、戊基、异戊基、己基等。所述取代的C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>烷基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0108] 这里使用的未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>50</sub>烯基是指在取代和未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>50</sub>烷基的中央或端部具有至少一个碳-碳双键的端基。未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>50</sub>烯基的非限定性实例是乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、丙二烯基、异戊二烯基和烯丙基。所述取代的C<sub>2</sub>至C<sub>50</sub>烯基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0109] 这里使用的未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>50</sub>炔基是指在取代和未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>50</sub>烷基的中央或端部具有至少一个碳-碳三键的端基。未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>50</sub>炔基的非限定性实例是乙炔基等。所述取代的C<sub>2</sub>至C<sub>50</sub>炔基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0110] 这里使用的未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>烷氧基具有由-OY表示的通式，其中Y是如上所述的未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>烷基。未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>烷氧基的非限定性实例是甲氧基、乙氧基、异丙氧基、丁氧基、戊氧基等。所述取代的C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>烷氧基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0111] 这里使用的未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>50</sub>环烷基是指环状饱和烃基。未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>50</sub>环烷基的非限定性实例是环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环辛基等。所述取代的C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>环烷基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0112] 这里使用的未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>50</sub>环烯基是指具有一个或多个碳双键但并非芳环的环状不饱和烃基。未取代的C<sub>3</sub>至C<sub>50</sub>环烯基的非限定性实例是环丙烯基、环丁烯基、环戊烯基、环己烯基、环庚烯基、1,3-环己二烯基、1,4-环己二烯基、2,4-环庚二烯基、1,5-环十八二烯基等。所述取代的C<sub>3</sub>至C<sub>50</sub>环烯基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0113] 这里使用的未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基是指具有碳原子数目为5至60且可以是单环基团或多环基团的碳环芳族体系的单价基团。如果所述未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基是多环基团，未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基中两个或更多个环可以稠合。未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基的非限定性实例为苯基、并环戊二烯基、茛基、萘基、萘基、庚搭烯基、引达省基、茚基、茚基、螺茚基、非那烯基、菲基、蒽基、荧蒽基、三亚苯基、芘基、薹基、蒽基、蒽基、蒽基、蒽基、戊芬基和并六苯基。所述取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0114] 这里使用的未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基是指C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基中的一个碳原子通过氧连接基团(-O-)连接的单价基团。所述取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳氧基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0115] 这里使用的未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基是指C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基中的一个碳原子通过硫连接

基团(-S-)连接的单价基团。未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基的实例是硫代苯基、硫代萘基、硫代二氢茛基和硫代茛基。所述取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳硫基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0116] 这里使用的未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基是指具有至少一个含有一个或多个选自氮(N)、氧(O)、磷(P)和硫(S)组成的组的杂原子的环且具有2至60个碳原子、可以是单环或多环基团的单价基团。如果未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基是多环基团,则未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基所含的两个或更多个环可以稠合。所述未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基的实例为吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、异吡啶基、吡啶基、吡唑基、嘌呤基、喹啉基、苯并喹啉基、酞嗪基、萘啶基、喹啉基、喹唑啉基、噌啉基、咪唑基、菲啶基、吡啶基、菲咯啉基、吩嗪基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、呋喃基、苯并呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、噻唑基、异噻唑基、苯并噻唑基、异噻唑基、噻唑基、三唑基、四唑基、噁二唑基、三嗪基、苯并噁唑基等。所述取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0117] 这里使用的未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>稠合多环基是指包含两个或更多个稠环和2至60个碳原子的单价基团。所述未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>稠合多环基可以是多环基团等。所述取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>稠合多环基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0118] 这里使用的未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>亚烷基是其中缺少两个氢原子的烷烃的直链或支链二价基团。所述未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>亚烷基的实例可以参照上述未取代的C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>烷基的实例理解。所述取代的C<sub>1</sub>至C<sub>50</sub>亚烷基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0119] 这里使用的未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳基是指具有含5至60个碳原子的碳环芳族体系的二价基团,所述二价基团可以是单环或多环基团。所述未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳基的实例可以参照未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>芳基的实例理解。所述取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0120] 所述未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳氧基是指C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳基中的一个碳原子通过氧连接基团(-O-)连接的二价基团。所述取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0121] 所述未取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳硫基是指C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳基中的一个碳原子通过硫连接基团(-S-)连接的二价基团。所述取代的C<sub>5</sub>至C<sub>60</sub>亚芳硫基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0122] 这里使用的未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂亚芳基是指具有至少一个含有一个或多个选自氮(N)、氧(O)、磷(P)和硫(S)组成的组中的杂原子的环且具有2至60个碳原子、可以是单环或多环基团的二价基团。如果未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基是多环基团,则未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基所含的两个或更多个环可以稠合。未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂亚芳基的实例可以参照未取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂芳基的实例理解。所述取代的C<sub>2</sub>至C<sub>60</sub>杂亚芳基的取代基可以是上面对术语“取代的A”进行详细说明时出现的取代基中的任何一个。

[0123] 所述包含多层结构空穴传输层的有机发光二极管可以包括具有下列顺序的结构:第一电荷产生层,其中将具有不同能级的第一和第二化合物掺入具有电荷产生能力的第一

电荷产生材料/包含第一和第二化合物的第一混合层/第二电荷产生层,其中将具有不同能级的第三和第四化合物掺入具有电荷产生能力的第二电荷产生材料/包含第三和第四化合物的第二混合层/缓冲层/发光层。

[0124] 在这方面,第一化合物(或第三化合物)和第二化合物(或第四化合物)可以各自独立地具有三芳胺结构、咪唑结构和茚结构,由于包含这种结构,这些化合物具有高玻璃转变温度和/或熔点以及对于电子注入的稳定性。由此,当有机发光二极管被驱动且包括第一化合物(或第三化合物)和第二化合物(或第四化合物)的空穴相关层插入有机发光二极管的一对电极之间时,所述空穴相关层对于在一对电极之间或在有机层和电极之间设置的有机层中产生的焦耳热显示出强耐热性。而且,第一化合物(或第三化合物)和第二化合物(或第四化合物)各自实质上具有氟环,因此,包括所述化合物的层可以具有高平面化性能,且包括所述层的有机发光二极管可以具有优异的电特性。例如,如果包括第一化合物(或第三化合物)和第二化合物(或第四化合物)的混合物插入发光层和正极之间,由于通过发光层的电子迁移而造成的有机发光二极管的老化问题可能实质上不会发生。

[0125] 并且,在第二化合物(或第四化合物)中, $R_1$ 至 $R_5$ 中的至少一个是实质上含氮原子基团,由于所述含氮原子基团,可以容易地控制空穴迁移率。因此,在包含第二化合物(或第四化合物)的有机发光二极管中,由于所述含氮原子基团,电子和空穴之间的平衡得到增加或最大化,从而可以增加发光层的发光效率。通常,空穴迁移速度比电子迁移速度相对要快。由此,相对于由负极到达发光层的电子,由正极到达发光层的空穴太多,由于过多的空穴,发光层中激子形成区域会偏向于负极,或者会损坏有机层例如发光层,从而可能降低有机发光二极管的寿命。但是,第二化合物(或第四化合物)含有作为含氮原子基团的 $R_1$ 至 $R_5$ 中的至少一个,由于包含所述含氮原子基团,空穴迁移率得到控制。因此,到达发光层的空穴和电子之间的平衡可以增加或最大化,从而形成的有机发光二极管可以具有长寿命。并且,由于第二化合物(或第四化合物)中的含氮原子基团稳定了从发光层扩散的电子的缘故,所形成的有机发光二极管可以具有长寿命。

[0126] 并且,第二化合物(或第四化合物)的含氮原子基团不直接连接到位于由通式2表示的化学结构中央的氮上,而是通过茚环或 $Ar_3$ 连接到位于由通式2表示的化学结构中央的氮上。通过这样做,可以是 $R_1$ 至 $R_5$ 中至少一个的含氮原子基团可以不直接连接到氮上,从而可降低或防止空穴相关特性例如空穴迁移率特性的变化,由此可以改善所形成的有机发光二极管的效率。

[0127] 因此,包括含有第二化合物(或第四化合物)和第一化合物(或第三化合物)的混合物的第一混合层(或第二混合层)具有优良的电特性,而且在第一混合层(或第二混合层)中,由于第二化合物(或第四化合物),空穴迁移率得到控制且降低了在发光层和与发光层相邻的层之间的界面附近出现的非发射猝灭,从而可以增加所形成的有机发光二极管的效率和寿命。

[0128] 例如,所述有机发光二极管可以具有下列顺序的结构:第一电极/第一电荷产生层/第一混合层/第二电荷产生层/第二混合层/缓冲层/发光层/电子传输层/第二电极。

[0129] 第一化合物的HOMO能级可以比第二化合物的HOMO能级高出0.1eV至0.2eV,且第一化合物的LUMO能级可以比第二化合物的LUMO能级高出0.1eV至0.2eV。如果第一和第二化合物之间的HOMO和LUMO能级差在这些范围之内,电子可以被俘获而不会大幅增加驱动电压,

从而注入的电荷可以容易地迁移并可以容易地实现能量转换,且所形成的装置可以具有提高的寿命特性。

[0130] 例如,第一化合物的HOMO能级和LUMO能级可以分别为-4.7至-4.8eV和-0.9至-1.0eV,第二化合物的HOMO能级和LUMO能级可以分别为-4.8至-4.9eV和-1.0至-1.1eV。

[0131] 第一化合物的空穴迁移率可以高于第二化合物的空穴迁移率。由于具有相对高空穴迁移率的第一化合物和具有相对低空穴迁移率的第二化合物的混合,空穴迁移率得到控制,可降低或防止过量电荷注入,因此所形成的装置可以具有延长的使用寿命(寿命)。

[0132] 第一化合物相对于第二化合物的混合重量比可以在6:4至8:2的范围内。如果所述第一化合物相对于第二化合物的混合重量比在此范围内,可以控制空穴迁移率且可以增加所形成的装置的效率和寿命。第三化合物相对于第四化合物的混合重量比可以在6:4至8:2的范围内。如果所述第三化合物相对于第四化合物的混合重量比在此范围内,可以控制空穴迁移率且可以增加所形成的装置的效率和寿命。

[0133] 每个第一混合层和第二混合层的厚度可以在40nm至60nm的范围内。如果第一混合层和第二混合层的厚度在此范围内,空穴迁移率可以得到适当地(合适地)控制而不致大幅增加驱动电压。

[0134] 基于100重量份的第一电荷产生层,第一电荷产生材料的含量可以在1至3重量份的范围内。第一电荷产生材料是用于产生电荷的材料,可以均匀地分散或不均匀地分布在第一电荷产生层中。但是,第一电荷产生层中第一电荷产生材料的分布可以不受限于上述公开。如果第一电荷产生材料的含量在此范围内,可在第一电荷产生层中产生适当(适合)量的电荷。

[0135] 基于100重量份的第二电荷产生层,第二电荷产生材料的含量可以在1至3重量份的范围内。第二电荷产生材料可以均匀地分散或不均匀地分布在第二电荷产生层中。但是,第二电荷产生层中第二电荷产生材料的分布可以不受限于上述公开。如果第二电荷产生材料的含量在此范围内,可在第二电荷产生层中产生适当(适合)量的电荷。

[0136] 每个第一电荷产生层和第二电荷产生层的厚度可以在10nm至20nm的范围内。如果第一电荷产生层和第二电荷产生层的厚度在此范围内,可以产生适当(适合)量的电荷而不致大幅增加驱动电压。

[0137] 可以在发光层和第二混合层之间插入缓冲层。如果发光层直接接触第二混合层,第二混合层可能会吸引电子,从而可能降低发光层的寿命。因此,在发光层和第二混合层之间插入的缓冲层可以防止或降低电子的吸引,从而有助于改善寿命。并且,缓冲层可以根据发光层射出的光的波长校正光学共振距离,从而改善形成的有机发光二极管的效率。

[0138] 缓冲层可以包含具有优异空穴迁移率的由通式1表示的化合物,但不限于此。例如,作为形成缓冲层的材料,可以使用包含第一化合物和光发射主体材料的混合材料。在这种情况下,缓冲层的HOMO能级可以在第二混合层的HOMO能级和发光层的HOMO能级之间,从而可以容易地传输空穴。

[0139] 缓冲层的厚度可以在0.1nm至30nm的范围内。如果缓冲层的厚度在此范围内,由于根据发光层射出的光的波长对光学共振距离的校正可以增加所形成的有机发光二极管的效率而不致大幅增加驱动电压。

[0140] 第一混合层可以接触第一电荷产生层。如果第一混合层接触第一电荷产生层,可

以改善电荷平衡。

[0141] 第二混合层可以接触第二电荷产生层。如果第二混合层接触第二电荷产生层,可以改善电荷平衡。

[0142] 根据本发明的一个实施方式的有机发光二极管可以包含空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和具有电子传输功能和电子注入功能的功能层中的至少一个层,且该层插入发光层和第二电极之间。

[0143] 例如,所述有机发光二极管可以具有下列顺序的结构:第一电极/第一电荷产生层,其中具有不同能级的第一和第二化合物掺入第一电荷产生材料/包含第一和第二化合物的第一混合层/第二电荷产生层,其中具有不同能级的第三和第四化合物掺入第二电荷产生材料/具有第三和第四化合物的第二混合层/缓冲层/发光层/电子传输层/电子注入层/第二电极。

[0144] 图1是根据本发明的一个实施方式的有机发光二极管100的示意图。在下文中,参考图1,将更详细地说明根据本发明一个实施方式的有机发光二极管的结构和根据本发明一个实施方式的有机发光二极管的制造方法。

[0145] 有机发光二极管100按下列顺序依次包含基底110、第一电极120、空穴注入层130、第一电荷产生层141、第一混合层142、第二电荷产生层143、第二混合层144、缓冲层150、发光层160、电子传输层170、电子注入层180和第二电极190。

[0146] 基底110可以是用于有机发光装置的各种适合基底的任何一种,可以是具有优异机械强度、热稳定性、透光度、表面平整度、操作便利性和防水性的玻璃基底或透明塑料基底。

[0147] 可以在基底上通过沉积或溅射提供第一电极材料来形成第一电极120。如果第一电极120是正极,为了使空穴顺利地注入其中,第一电极材料可以选自具有高功函数的材料。并且,第一电极120可以是反射电极或透射电极。第一电极材料可以是透明和高导电材料,例如氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化锡( $\text{SnO}_2$ )、氧化锌( $\text{ZnO}$ )等。做为选择,如果使用镁(Mg)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镁-铟(Mg-In)、镁-银(Mg-Ag)等作为第一电极材料,第一电极120可以形成为反射电极。第一电极120可以包含两种不同的材料。例如,第一电极120可以具有包含两种不同的材料的双层结构。但是,第一电极120的结构不限于于此。

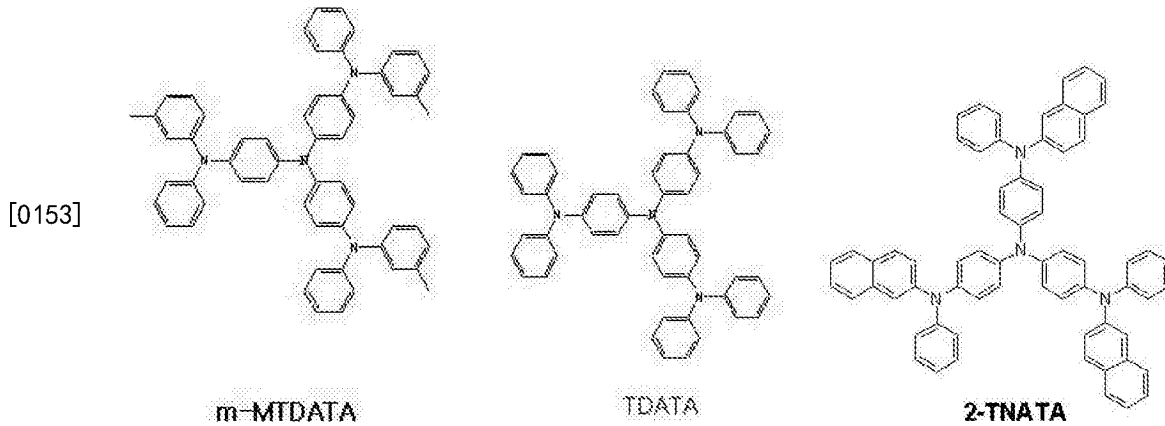
[0148] 在第一电极120上形成空穴注入层130。根据实际要求,可以不形成空穴注入层130。

[0149] 可以在第一电极120上通过各种适合的方法形成空穴注入层130,例如上述真空沉积法、湿法、激光转印法等。

[0150] 当由真空沉积形成空穴注入层130时,沉淀条件可以根据用于形成空穴注入层130的材料和空穴注入层130的结构和热特性进行改变。例如,沉淀条件可以包括约 $100^\circ\text{C}$ 至约 $500^\circ\text{C}$ 的沉积温度、约 $10^{-8}$ 至约 $10^{-3}$ 托的真空压力和约 $0.01\text{ \AA}/\text{秒}$ —约 $100\text{ \AA}/\text{秒}$ 的沉积速率。但是,沉淀条件不限于于此。

[0151] 当使用作为湿法的旋涂形成空穴注入层130时,涂覆条件可以根据用于形成空穴注入层130的材料和空穴注入层130的结构和热性质进行改变。例如,涂覆速度可以为约2000rpm至约5000rpm,用于涂覆之后去除溶剂而进行的热处理的温度可以为约 $80^\circ\text{C}$ 至约 $200^\circ\text{C}$ 。但是,涂覆条件不限于于此。

[0152] 空穴注入层材料可以是任何一种已知的空穴注入材料。空穴注入层材料的非限定性实例是例如酞菁铜的酞菁化合物、*m*-MTDATA (下面例举其结构)、TDATA (下面例举其结构)、2-TNATA (下面例举其结构)、聚苯胺/十二烷基苯磺酸 (Pani/DBSA)、聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐) (PEDOT/PSS)、聚苯胺/樟脑磺酸 (Pani/CSA)、聚苯胺/聚(4-苯乙烯磺酸盐) (Pani/PSS) 等。



[0154] 空穴注入层130可以具有约100 Å至约10000 Å的厚度,例如约100 Å至约1000 Å的厚度。当空穴注入层130的厚度在这些范围内时,空穴注入层130可以具有令人满意的空穴注入特性而不会增加驱动电压。

[0155] 然后,可以在空穴注入层130上形成空穴传输层140。空穴传输层140可以包括以下列顺序依次沉积的第一电荷产生层141、第一混合层142、第二电荷产生层143和第二混合层144。

[0156] 首先,可以在空穴注入层130上通过真空沉积法、湿法、激光转印法等形成第一电荷产生层141。当由真空沉积或旋涂形成第一电荷产生层141时,沉积或涂覆条件可以与形成空穴注入层130的条件相似,但可以根据用于形成第一电荷产生层141的材料改变沉积或涂覆条件。

[0157] 作为形成第一电荷产生层141的材料,可以使用包括第一化合物和第二化合物且掺入第一电荷产生材料的混合物。在这方面,第一化合物和第二化合物的重量比可以为6:4至8:2,且基于100重量份的第一电荷产生层141,第一电荷产生材料的含量可以为1至3重量份。

[0158] 第一电荷产生层141的厚度可以为10nm至20nm。如果第一电荷产生层141的厚度在此范围内,第一电荷产生层141可以具有令人满意的空穴传输特性和足够量的电荷而不会显著增加驱动电压。

[0159] 可以在第一电荷产生层141上通过例如真空沉积法、湿法或激光转印法形成第一混合层142。当由真空沉积或旋涂形成第一混合层142时,沉积或涂覆条件可以与形成空穴注入层130的条件相似,但可以根据用于形成第一混合层142的材料改变沉积或涂覆条件。

[0160] 作为形成第一混合层142的材料,可以使用包含第一化合物和第二化合物的混合物。在这方面,第一化合物相对于第二化合物的重量比可以为6:4至8:2。

[0161] 第一混合层142的厚度可以为40nm至60nm。如果第一混合层142的厚度在此范围内,第一混合层142可以具有令人满意的空穴传输特性和空穴迁移率而不会显著增加驱动电压。

[0162] 可以在第一混合层142上通过例如真空沉积法、湿法或激光转印法形成第二电荷产生层143。当由真空沉积或旋涂形成第二电荷产生层143时,沉积或涂覆条件可以与形成空穴注入层130的条件相似,但可以根据用于形成第二电荷产生层143的材料改变沉积或涂覆条件。

[0163] 作为形成第二电荷产生层143的材料,可以使用包含第三化合物和第四化合物且掺入第二电荷产生材料的混合物。在这方面,第三化合物相对于第四化合物的重量比可以为6:4至8:2,且基于100重量份的第二电荷产生层,第二电荷产生材料的含量可以为1至3重量份。

[0164] 第二电荷产生层143的厚度可以为10nm至20nm。如果第二电荷产生层143的含量在此范围内,第二电荷产生层143可以具有令人满意的空穴传输特性和足够量的电荷而不会显著增加驱动电压。

[0165] 可以在第二电荷产生层143上通过例如真空沉积法、湿法或激光转印法形成第二混合层144。当由真空沉积或旋涂形成第二混合层144时,沉积或涂覆条件可以与形成空穴注入层130的条件相似,但可以根据用于形成第二混合层144的材料改变沉积或涂覆条件。

[0166] 作为形成第二混合层144的材料,在这方面,第三化合物相对于第四化合物的重量比可以为6:4至8:2。

[0167] 第二混合层144的厚度可以为40nm至80nm。如果第二混合层144的厚度在此范围内,第二混合层144可以具有令人满意的空穴传输特性和空穴迁移率而不会显著增加驱动电压。

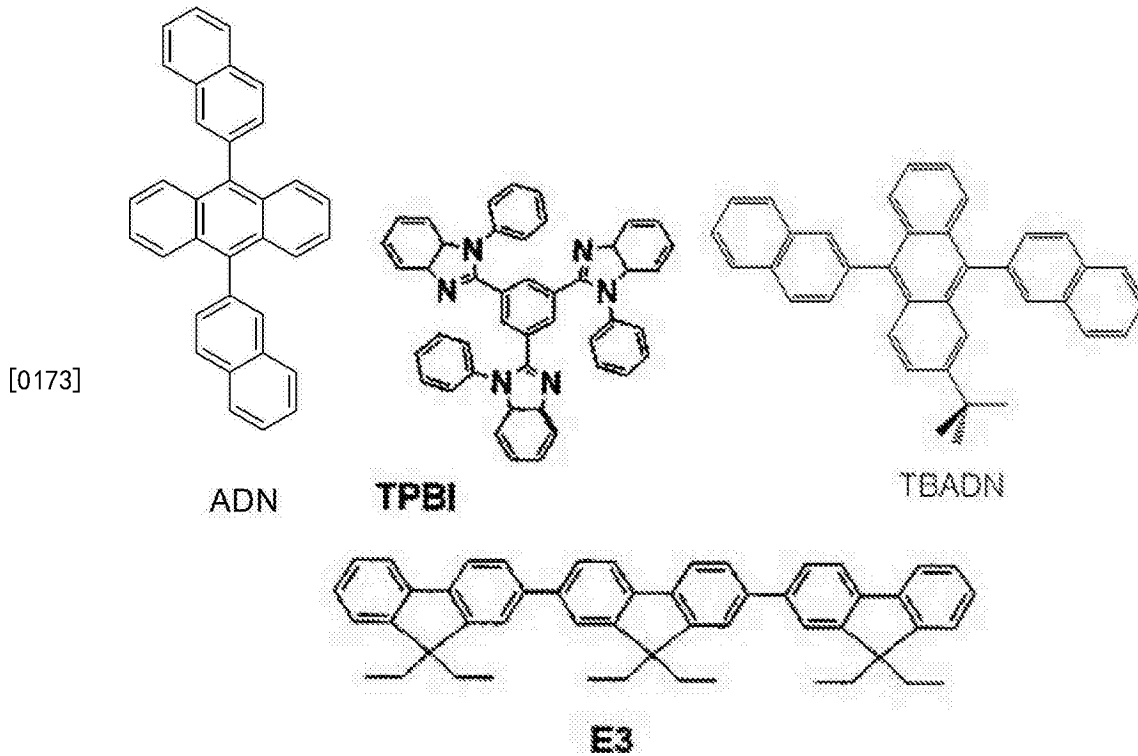
[0168] 可以在第二混合层144上通过例如真空沉积法、湿法或激光转印法形成缓冲层150。当由真空沉积或旋涂形成缓冲层150时,沉积或涂覆条件可以与形成空穴注入层130的条件相似,但可以根据用于形成缓冲层150的材料改变沉积或涂覆条件。

[0169] 用于形成缓冲层150的材料可以为第一化合物。根据本发明的一个实施方式,包含第一化合物和发光基质材料的混合物可以用作缓冲层形成材料。

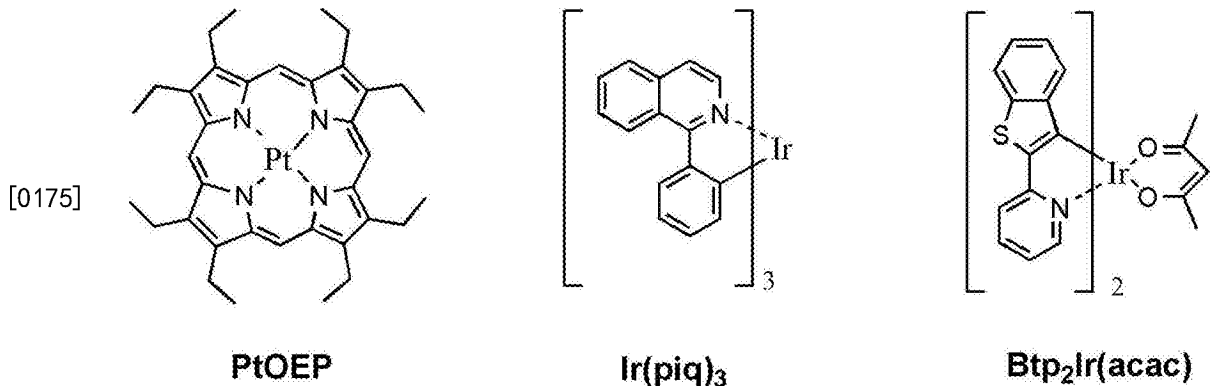
[0170] 缓冲层150的厚度可以为0.1nm至30nm。如果缓冲层150的厚度在此范围内,可以不必过度增加驱动电压,且根据发光层160射出的光的波长对光学共振距离进行校正,可以提高所形成的有机发光二极管的效率。

[0171] 可以在缓冲层150上通过例如真空沉积法、湿法或激光转印法形成发光层160。当由真空沉积或旋涂形成发光层160时,沉积或涂覆条件可以与形成空穴注入层130的条件相似,但可以根据用于形成发光层160的材料改变沉积或涂覆条件。

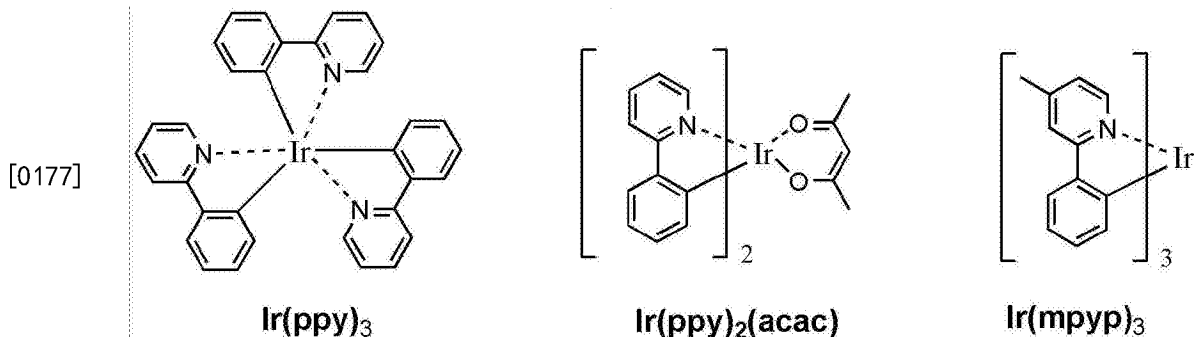
[0172] 发光层160可以包括已知的磷光性主体、荧光性主体、磷光性掺杂剂或荧光性掺杂剂。作为已知的主体,可以使用4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)、9,10-二-萘-2-基-蒽(ADN,下面例举其结构)、TPBI(下面例举其结构)、TBADN(下面例举其结构)、E3(下面例举其结构)等,但不限于于此。



[0174] 作为红光掺杂剂,可以使用PtOEP(下面例举其结构)、Ir(piq)<sub>3</sub>(下面例举其结构)、Btp<sub>2</sub>Ir(acac)(下面例举其结构)等,但不限于于此。

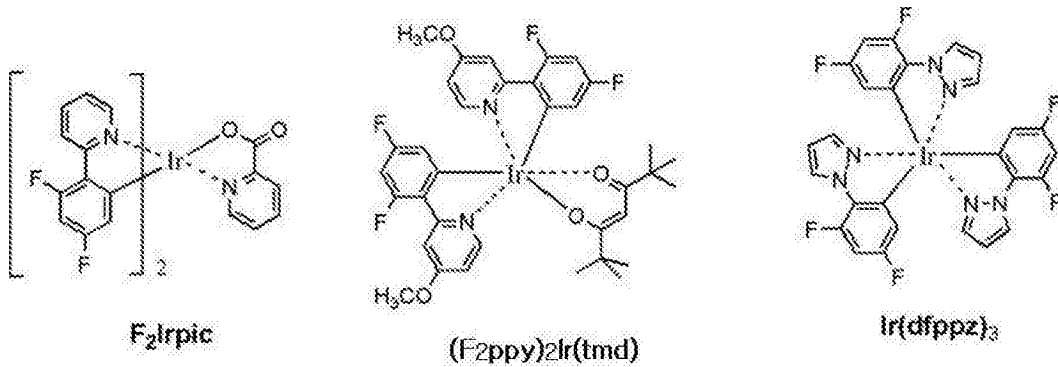


[0176] 同时,作为绿光掺杂剂,可以使用Ir(ppy)<sub>3</sub>(ppy=苯基吡啶,下面例举其结构)、Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac)(下面例举其结构)、Ir(mpyp)<sub>3</sub>(下面例举其结构)等,但不限于于此。

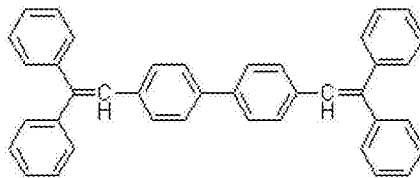


[0178] 作为蓝光掺杂剂,可以使用F<sub>2</sub>Irpic(下面例举其结构)、(F<sub>2</sub>ppy)<sub>2</sub>Ir(tmd)(下面例举其结构)、Ir(dfppz)<sub>3</sub>(下面例举其结构)、DPVBi(下面例举其结构)、4,4'-双(4-联苯氨基苯乙烯基(aminostaryl))联苯(DPAVBi,下面例举其结构)、2,5,8,11-四-叔丁基二萘嵌苯

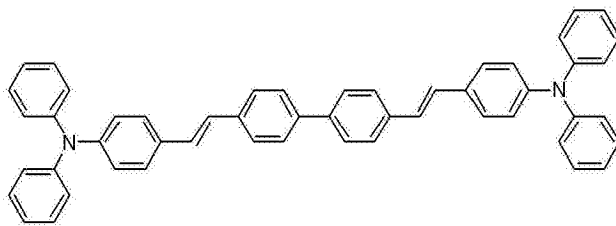
(TBPe, 下面例举其结构) 等, 但不限于于此。



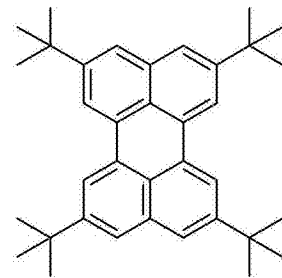
[0179]



DPVBi



DPAVBi



TBPe

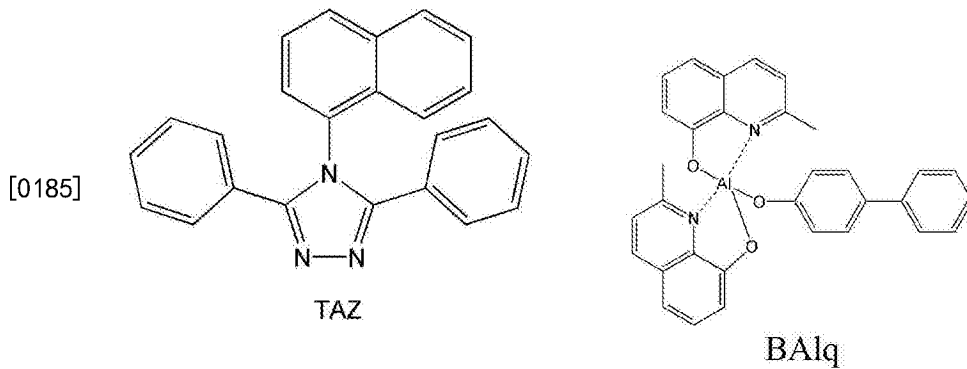
[0180] 如果发光层160包括主体和掺杂剂, 基于约100重量份的主体, 掺杂剂的含量可以为约0.01至约15重量份, 但不限于于此。

[0181] 发光层160的厚度可以为约100 Å至约1000 Å, 例如约200 Å至约600 Å。如果发光层160的厚度在这些范围内, 可以获得优异的发光特性而不会显著增加驱动电压。

[0182] 如果发光层160包括磷光性掺杂剂, 为防止三重激子或空穴扩散进入电子传输层170, 可以在电子传输层170和发光层160之间通过真空沉积法、湿法或激光转印法形成空穴阻挡层(HBL, 未在图1中示出)。如果由真空沉积或旋涂形成HBL, 沉积或涂覆条件可以与形成空穴注入层130的条件相似, 但可以根据用于形成HBL的材料改变沉积或涂覆条件。作为HBL材料, 可以使用任何一种已知的空穴阻挡材料, 其实例为噁二唑衍生物、三唑衍生物、菲咯啉衍生物等。

[0183] HBL的厚度可以为约50 Å至约1000 Å, 例如约100 Å至约300 Å。如果HBL的厚度在上述范围内, 可以获得优异的空穴阻挡特性而不会显著增加驱动电压。

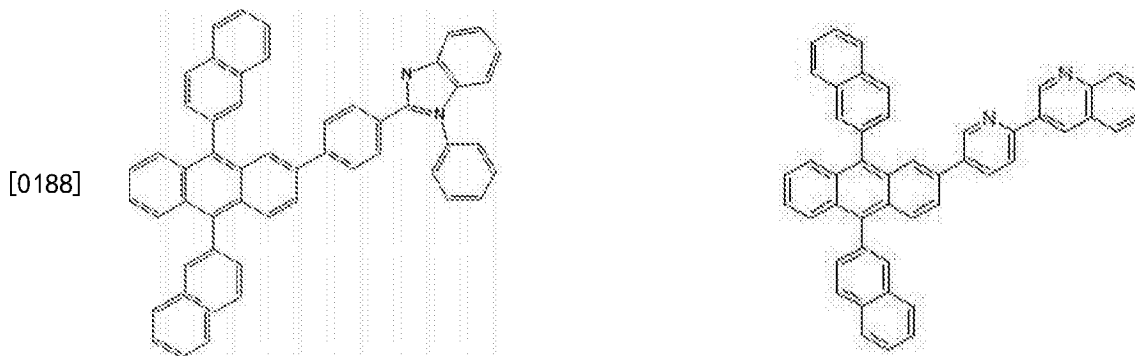
[0184] 然后, 可以使用各种方法例如上述真空沉积法、湿法、激光转印法等形成电子传输层170。电子传输层可以包括已知的电子传输材料。已知的电子传输材料的非限定性实例为喹啉衍生物, 例如三-(8-羟基喹啉盐) 铝 (Alq<sub>3</sub>)、TAZ (下面例举其结构)、BAIq (下面例举其结构) 和铍双(苯并喹啉-10-醇盐) (Bebq<sub>2</sub>)。



[0186] 电子传输层170可以包含可传输电子的有机化合物。可传输电子的有机化合物的非限定性实例为9,10-二(萘-2-基)蒽(ADN)；和蒽基化合物,例如下面的化合物601和602:

[0187] <化合物601>

<化合物602>



[0189] 电子传输层170的厚度可以为约100 Å至约1000 Å,例如约150 Å至约500 Å。如果电子传输层170的厚度在上述范围内,可以获得优异的电子传输特性而不会显著增加驱动电压。如果由真空沉积或旋涂形成电子传输层170,沉积或涂覆条件可以与形成空穴注入层130的条件相似,但可以根据用于形成电子传输层170的材料改变沉积或涂覆条件。

[0190] 可以使用允许电子容易从正极注入的材料在电子传输层170上沉积形成电子注入层180。作为形成电子注入层180的材料,可以使用任何一种已知的电子注入层材料,例如LiF、NaCl、CsF、Li<sub>2</sub>O、BaO或LIQ。另外,也可以使用通式1的杂环化合物。电子注入层180的沉积条件可以与形成空穴注入层130的条件相似,但可以根据用于形成电子注入层180的材料改变沉积或涂覆条件。

[0191] 电子注入层180的厚度可以为约1 Å至约100 Å,例如约3 Å至约90 Å。如果电子注入层180的厚度在上述范围内,可以获得优异的电子注入特性而不会显著增加驱动电压。

[0192] 第二电极190作为反射电极形成于电子注入层180上。第二电极190可以是作为电子注入电极的负极,在这种情况下,可以使用低功函数金属、合金、导电性化合物及其混合物作为第二电极金属。确切地说,可以将锂(Li)、镁(Mg)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镁-铟(Mg-In)、镁-银(Mg-Ag)等形成薄膜用作反射电极。并且,如果有机发光二极管用于顶发射发光装置,可以使用ITO或IZO形成透射电极。

[0193] 在上文中,已经参照图1对所述有机发光二极管进行了详细的描述。但是,所述有机发光二极管的结构不限于图1中例举的结构。

[0194] 图2显示了根据本发明一个实施方式的有机发光二极管200的能级。

[0195] 所述有机发光二极管可以包括第一电荷产生层241、第一混合层242、第二电荷产

生层243、第二混合层244、缓冲层250、发光层260、电子传输层270和电子注入层280。因为第一电荷产生层241包含第一化合物、第二化合物和第一电荷产生材料，第二电荷产生层243包含第三化合物、第四化合物和第二电荷产生材料，第一和第二电荷产生层241和243可以具有类似水平的HOMO能量和LUMO能量。第一和第二电荷产生层241和243分别包括第一电荷产生材料和第二电荷产生材料，其HOMO能级和LUMO能级通过虚线表示。第一和第二电荷产生材料每个的HOMO和LUMO能级都相对非常低，第一和第二电荷产生材料可有助于减少第一电荷产生层241和第二电荷产生层243的驱动电压。

[0196] 第一混合层242包括第一化合物和第二化合物，第二混合层244包括第三化合物和第四化合物，第一和第二混合层242和244具有类似水平的HOMO能量和LUMO能量。

[0197] 所述有机发光二极管可以用于包含晶体管的平板显示装置。由此，本发明的另一个方面提供了一种平板显示装置，包括：包含源极、漏极、栅极和有源层的晶体管；和所述有机发光二极管（包含所述多层结构的空穴传输层），其中有机发光二极管的第一电极电气连接到所述源极或漏极。

[0198] 根据本发明的实施方式，如图4所示，平板显示装置包括电连接到基底411上的像素单元的驱动电路420。可以在基底411上形成绝缘层412例如阻挡层和/或缓冲层以平整基底的表面并实质上防止杂质的扩散和外部水分及空气的渗透。在绝缘层412上形成作为驱动电路420的晶体管。根据一些实施方式，可以使用顶栅TFT。但是，应了解也可以使用各种其它类型的晶体管。所述晶体管的有源层421包括半导体材料并置于绝缘层412上。栅极绝缘层413覆盖在有源层421上。有源层421可以包括无机半导体材料（例如非晶硅或多晶硅）或有机半导体材料，并可以具有源区、漏区以及源区和漏区之间的沟道区。栅极422置于栅极绝缘层413上，层间绝缘层414覆盖在栅极422上。源极和漏极423置于层间绝缘层414上并通过接触孔424接触有源层。平面化层415覆盖在源极和漏极423上。应了解晶体管的栈结构不局限于此种组成，而是可以具有任何一种适合的结构。所述有机发光装置的第一电极431形成于平面化层415上且通过通孔430电连接到源极和漏极423上。像素定义层（未示出）是形成在第一电极431上的薄无机层。在像素定义层中形成开口以通过该开口露出第一电极431。

[0199] 所述晶体管的有源层可以为例如非晶硅层、晶体硅层、有机半导体层、氧化物半导体层等。

[0200] 在下文中，将根据实施例对本发明一个实施方式的有机发光二极管进行详细描述。但是，本发明不局限于下列实施例。

[0201] 实施例1

[0202] 作为正极，Corning Co., Ltd制造的 $15 \Omega / \text{cm}^2$  (1200 Å)的ITO玻璃基板被切割成 $50 \text{mm} \times 5 \text{mm} \times 0.7 \text{mm}$ 的尺寸并用异丙醇和纯水各自超声处理5分钟，然后用紫外线对其照射30分钟，随后暴露于臭氧中。然后，所得到的ITO玻璃基板被安装在真空沉积装置中。

[0203] 将化合物301、化合物35和化合物502以60:40:1的重量比真空共沉积于ITO玻璃基板上以形成具有100 Å厚度的第一电荷产生层，然后将化合物301和化合物35以60:40的重量比真空共沉积于第一电荷产生层上以形成具有400 Å厚度的第一混合层。然后，将化合物301、化合物35和化合物502以60:40:1的重量比真空共沉积于第一混合层上以形成具有100 Å厚度的第二电荷产生层，然后将化合物301和化合物35以60:40的重量比真空共沉积

于第二电荷产生层上以形成具有400 Å厚度的第二混合层。

[0204] 化合物301被真空沉积到第二混合层上以形成具有230 Å厚度的缓冲层。

[0205] 将ADN和DPVBi以98:2的重量比真空共沉积于缓冲层上以形成有300 Å厚度的发光层。

[0206] 然后,Alq<sub>3</sub>被真空沉积于发光层上以形成具有300 Å厚度的电子传输层。

[0207] 作为卤化碱金属的LiF被真空沉积于电子传输层上以形成具有10 Å厚度的电子注入层,随后在其上真空沉积铝至3000 Å(负极)的厚度以形成LiF/Al电极,由此完成有机发光二极管的制造。

[0208] 实施例2

[0209] 按照与实施例1相同的方法制造有机发光二极管,只是当形成第一电荷产生层和第二电荷产生层时,化合物301、化合物35和化合物502以70:30:1的重量比使用,且当形成第一混合层和第二混合层时,化合物301和化合物35以70:30的重量比使用。

[0210] 实施例3

[0211] 按照与实施例1相同的方法制造有机发光二极管,只是当形成第一电荷产生层和第二电荷产生层时,化合物301、化合物35和化合物502以70:30:3的重量比使用,且当形成第一混合层和第二混合层时,化合物301和化合物35以70:30的重量比使用。

[0212] 实施例4

[0213] 按照与实施例1相同的方法制造有机发光二极管,只是当形成第一电荷产生层和第二电荷产生层时,化合物301、化合物35和化合物502以80:20:1的重量比使用,且当形成第一混合层和第二混合层时,化合物301和化合物35以80:20的重量比使用。

[0214] 对比例1

[0215] 按照与实施例2相同的方法制造有机发光二极管,只是不形成缓冲层。

[0216] 对比例2

[0217] 按照与实施例1相同的方法制造有机发光二极管,只是不形成第一电荷产生层、第一混合层、第二电荷产生层和第二混合层,而是在ITO玻璃基板上真空沉积2至TNATA以形成具有600 Å厚度的单层空穴注入层。

[0218] 测评例

[0219] 使用PR650 (Spectroscan) 源极测量仪 (PhotoResearch公司产品) 测定根据实施例1至4和对比例1至2制造的有机发光二极管的驱动电压、CIE色度图的y值、发光效率和使用寿命(寿命),其结果示于下列表1中。

[0220] 表1

[0221]

	驱动电压(V)	CIE_y	效率/γ	半寿命期 (hr@100mA/cm <sup>2</sup> )
实施例1	5.9	0.062	106.1	59.0
实施例2	5.6	0.057	95.3	68.0
实施例3	5.2	0.050	97.9	76.0
实施例4	5.3	0.050	100.4	56.0
对比例1	5.2	0.057	98.0	6.0
对比例2	5.2	0.052	72.8	26.0

[0222] 参照表1,根据本发明一个实施方式(实施例1至4)的有机发光二极管具有比包括空穴传输层且空穴传输层中没有缓冲层或不具有多层结构的有机发光二极管(对比例1至2)更长的寿命。

[0223] 图3是根据实施例1至4和对比例1至2制造的有机发光二极管的寿命特性曲线图。参见图3,可以证实根据本发明一个实施方式(实施例1至4)的有机发光二极管具有比包括空穴传输层且空穴传输层中没有缓冲层或不具有多层结构的有机发光二极管(对比例1至2)长约3至12倍的寿命。

[0224] 参照表1,可以证实根据本发明一个实施方式(实施例1至4)的有机发光二极管具有比包括空穴传输层且空穴传输层不具有多层结构的有机发光二极管(对比例2)高约30%的发光效率。

[0225] 根据本发明一个实施方式的有机发光二极管由于含有包括空穴传输化合物和不同能级电荷产生材料的组合的多层结构空穴传输层而具有提高的电荷平衡、高效率和长寿命特性。

[0226] 本发明已通过其示例性的实施方式进行了详细地展示和说明,对于本领域普通技术人员可以理解的是,在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以在形式和细节上作出各种改变,本发明的范围通过下列权利要求及其等效内容限定。

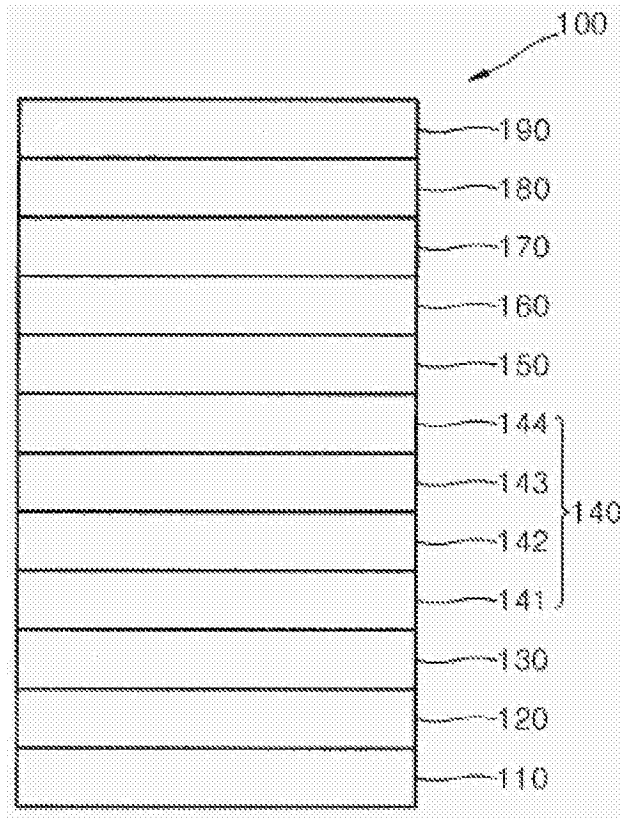


图1

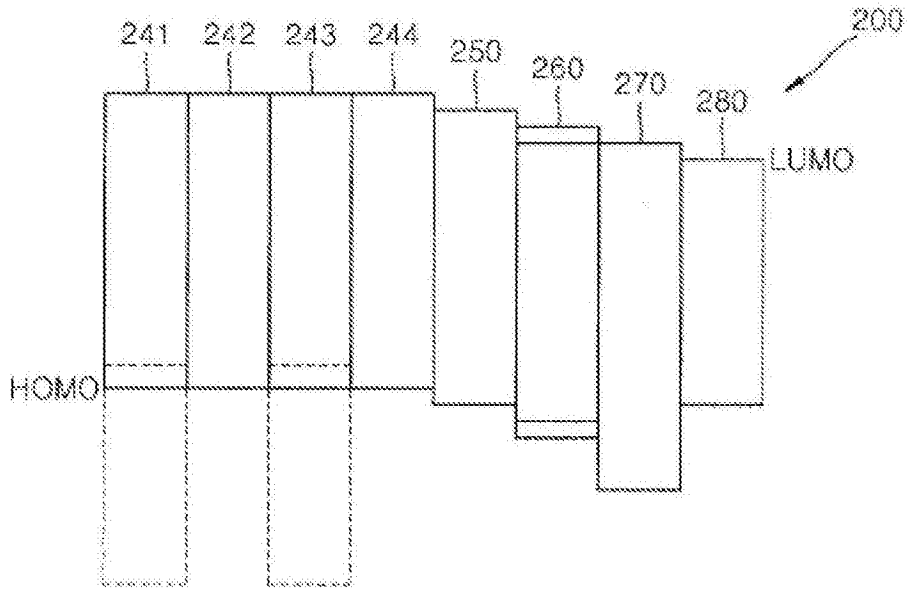


图2

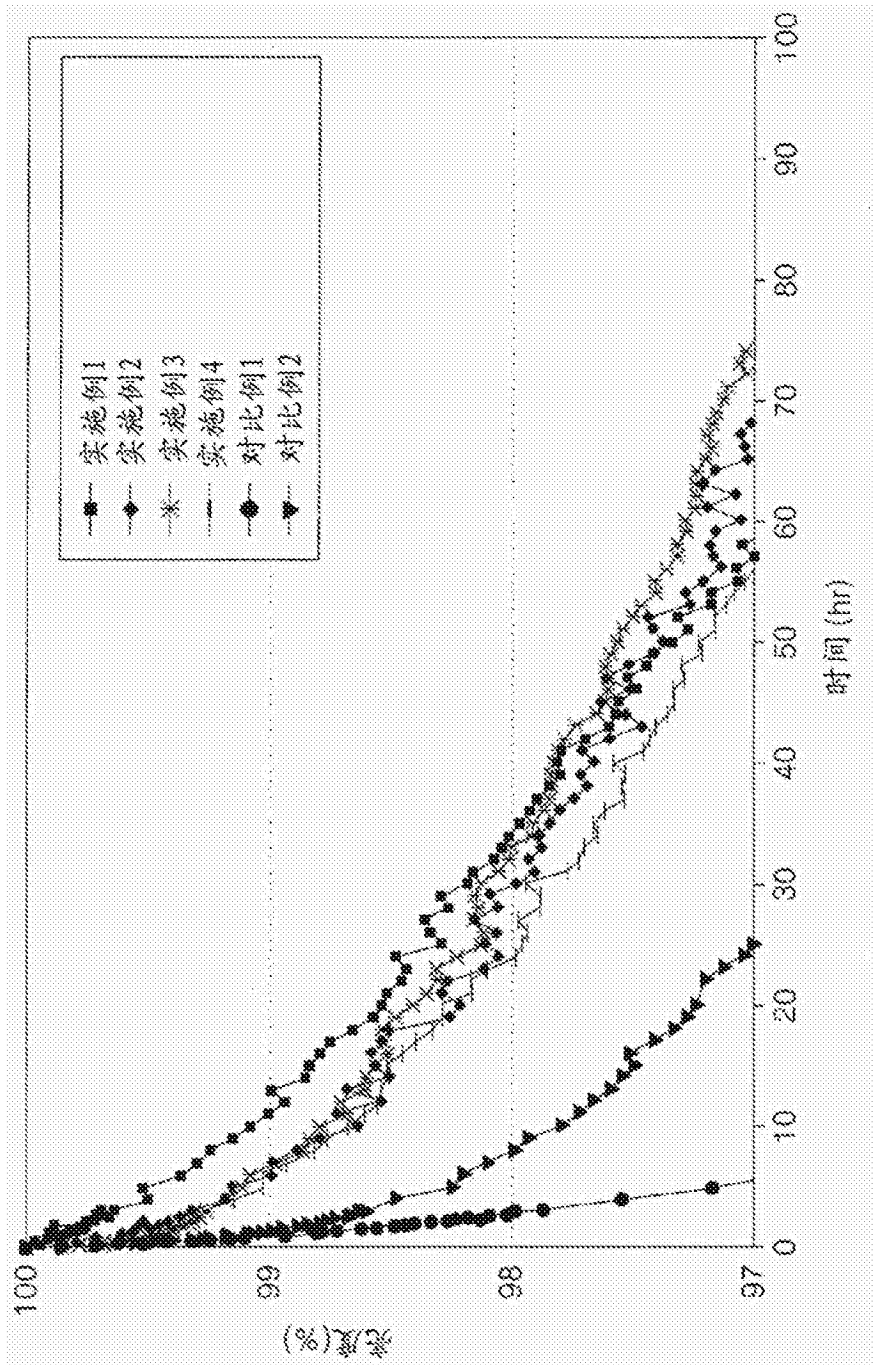


图3

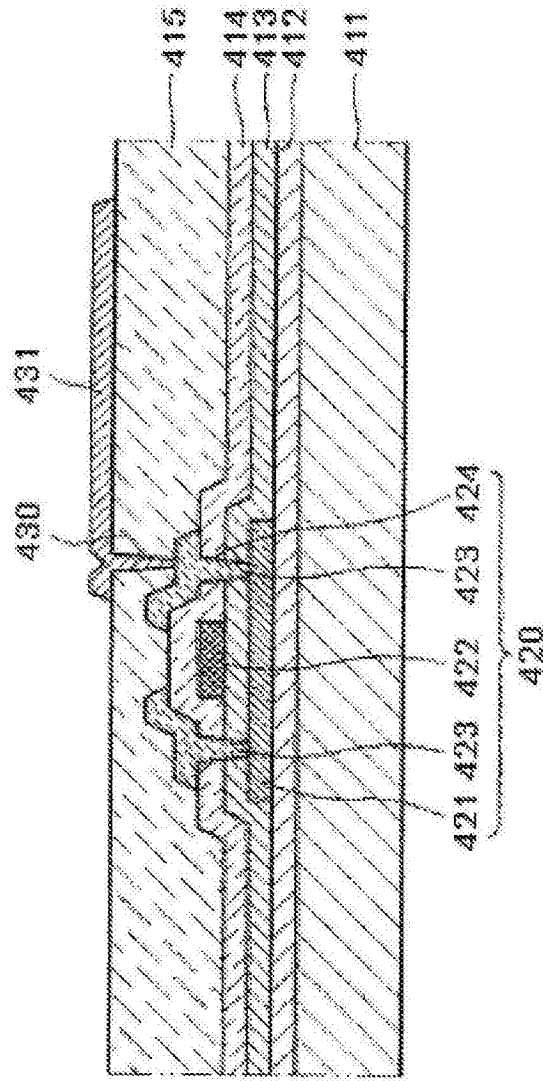


图4

专利名称(译)	含有多层空穴传输层的有机发光二极管和平板显示装置		
公开(公告)号	<a href="#">CN103137879B</a>	公开(公告)日	2017-05-17
申请号	CN201210395191.7	申请日	2012-10-17
[标]申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	三星显示有限公司		
[标]发明人	高三一 朴美花 郑惠仁 郭允铉 申大烨 李宽熙		
发明人	高三一 朴美花 郑惠仁 郭允铉 申大烨 李宽熙		
IPC分类号	H01L51/50 H01L27/32		
CPC分类号	H01L51/0067 C07D209/86 C07D401/12 C07D401/14 C07D403/12 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/5064		
优先权	1020110128526 2011-12-02 KR		
其他公开文献	CN103137879A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

一种有机发光二极管，包括：在发光层和第一电极之间且包含第一和第二化合物的第一混合层；在发光层和第一混合层之间且包含第三和第四化合物的第二混合层；在第一混合层和第一电极之间且包含第一和第二化合物以及第一电荷产生材料的第一电荷产生层；在第一混合层和第二混合层之间且包含第三和第四化合物以及第二电荷产生材料的第二电荷产生层；和在发光层和第二混合层之间的缓冲层，第一和第三化合物各自独立地为由下列通式1表示的化合物，第二化合物和第四化合物各自独立地为由下列通式2表示的化合物：通式1通式2本发明还包括含有所述有机发光二极管的平板显示装置。

