

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102159668 A

(43) 申请公布日 2011. 08. 17

(21) 申请号 200980136365. 4
(22) 申请日 2009. 10. 14
(30) 优先权数据
10-2008-0100726 2008. 10. 14 KR

(51) Int. Cl.
C09K 19/04 (2006. 01)
C09K 19/32 (2006. 01)
C09K 19/34 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日
2011. 03. 16
(86) PCT申请的申请数据
PCT/KR2009/005911 2009. 10. 14
(87) PCT申请的公布数据
W02010/044607 EN 2010. 04. 22

(71) 申请人 第一毛织株式会社
地址 韩国庆尚北道
(72) 发明人 郑成显 金亨宣 金永勋 李镐在
李承暻 柳银善 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 陈万青 王珍仙

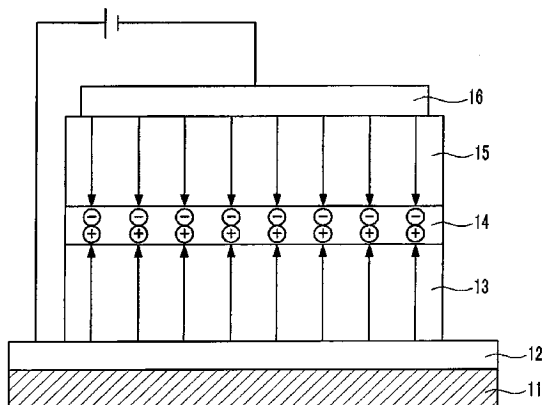
权利要求书 5 页 说明书 30 页 附图 7 页

(54) 发明名称

苯并咪唑化合物和含有该苯并咪唑化合物的有机光电装置

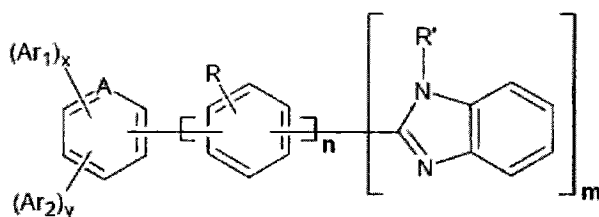
(57) 摘要

本发明公开了一种苯并咪唑化合物和包括该苯并咪唑化合物的有机光电装置。新的苯并咪唑化合物在有机溶剂中具有高溶解性，并且由于它们在红色波长至蓝色波长内发出荧光和磷光，从而可用作有机光电装置的发光层主体材料、电子传输材料或空穴阻挡材料，以及包括该苯并咪唑化合物的有机光电装置。



1. 一种苯并咪唑化合物,所述苯并咪唑化合物由以下化学通式 1 表示:

[化学通式 1]



其中,在以上化学通式 1 中,

A 为 C 或 N,

Ar₁ 至 Ar₂ 相同或不同,且独立地选自由取代或未取代的 C₆ ~ C₃₀ 芳基、取代或未取代的 C₂ ~ C₃₀ 杂芳基、取代或未取代的 C₆ ~ C₃₀ 芳胺、取代或未取代的 C₂ ~ C₃₀ 杂芳胺、取代或未取代的咪唑,以及取代或未取代的茱组成的组,

x 和 y 相同或不同,且独立地为 0 至 5 的整数,前提是 $1 \leq x+y \leq 5$,

R 为氢或 C₁ ~ C₇ 低级烷基,

n 为 0 至 3 的整数,

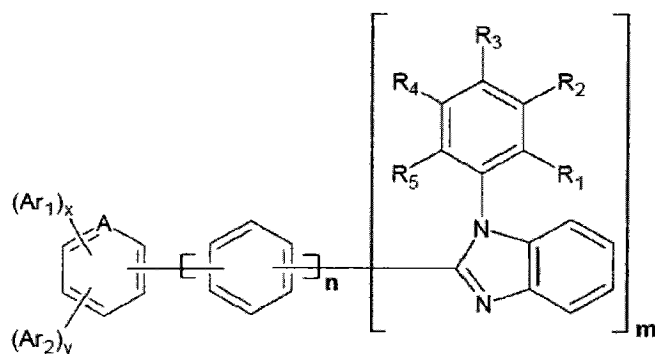
R' 选自由取代或未取代的 C₁ ~ C₅₀ 烷基以及取代或未取代的 C₆ ~ C₅₀ 芳基组成的组,且

m 为 1 或 2。

2. 如权利要求 1 所述的苯并咪唑化合物,其中在以上化学通式 1 中的 R' 为取代或未取代的 C₆ ~ C₅₀ 芳基。

3. 如权利要求 1 所述的苯并咪唑化合物,其中所述苯并咪唑化合物由以下化学通式 2 表示:

[化学通式 2]



其中,在以上化学通式 2 中,

A 为 C 或 N,

Ar₁ 至 Ar₂ 相同或不同,且独立地选自由取代或未取代的 C₆ ~ C₃₀ 芳基、取代或未取代的 C₂ ~ C₃₀ 杂芳基、取代或未取代的 C₆ ~ C₃₀ 芳胺、取代或未取代的 C₂ ~ C₃₀ 杂芳胺、取代或未取代的咪唑,以及取代或未取代的茱组成的组,

x 和 y 相同或不同,且独立地为 0 至 5 的整数,前提是 $1 \leq x+y \leq 5$,

n 为 0 至 3 的整数,

R₁ 至 R₅ 相同或不同,且独立地选自由氢、卤素、氰基、羟基、氨基、硝基、羧基、取代或未

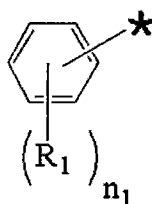
取代的 C1 ~ C30 烷基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烯基、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷氧基、取代或未取代的 C6 ~ C20 芳氧基、取代或未取代的 C3 ~ C40 甲硅烷氧基、取代或未取代的 C1 ~ C20 酰基、取代或未取代的 C2 ~ C20 烷氧羰基、取代或未取代的 C2 ~ C20 酰氧基、取代或未取代的 C2 ~ C20 杂芳氧基、取代或未取代的 C7 ~ C20 芳氧羰基氨基、取代或未取代的 C1 ~ C20 氨磺酰基氨基、取代或未取代的 C1 ~ C20 磺酰基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷硫基、取代或未取代的 C6 ~ C20 芳硫基、取代或未取代的 C1 ~ C20 杂环硫基、取代或未取代的 C1 ~ C20 脲基、取代或未取代的 C1 ~ C20 磷酸酰胺基以及取代或未取代的 C3 ~ C40 甲硅烷基组成的组,且

m 为 1 或 2。

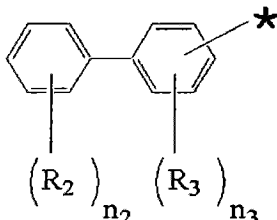
4. 如权利要求 1 所述的苯并咪唑化合物,其中 Ar₁ 至 Ar₂ 相同或不同,且独立地选自由取代或未取代的 C6 ~ C30 芳胺以及取代或未取代的咪唑组成的组。

5. 如权利要求 1 所述的苯并咪唑化合物,其中 Ar₁ 至 Ar₂ 相同或不同,且独立地选自由以下化学通式 3 至 33 组成的组:

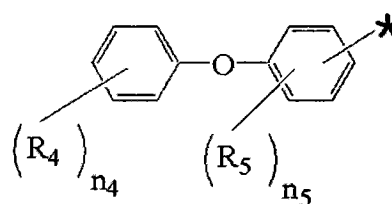
[化学通式 3]



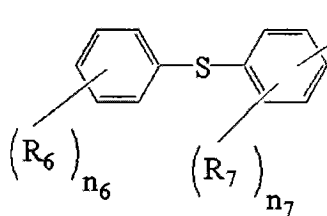
[化学通式 4]



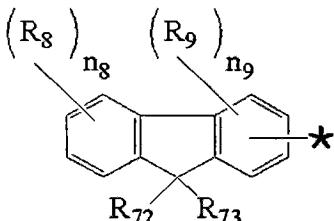
[化学通式 5]



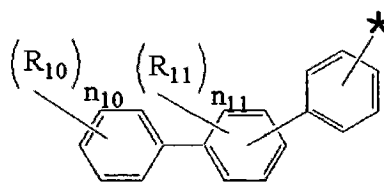
[化学通式 6]



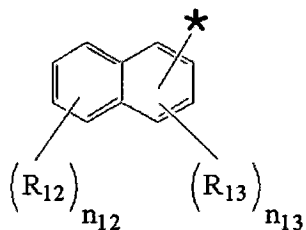
[化学通式 7]



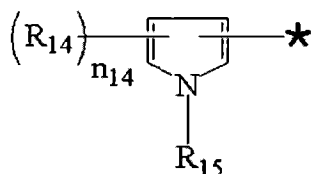
[化学通式 8]



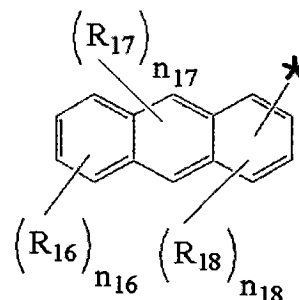
[化学通式 9]



[化学通式 10]



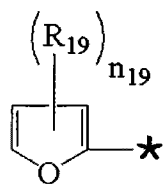
[化学通式 11]



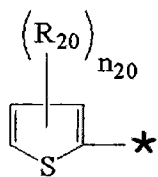
[化学通式 12]

[化学通式 13]

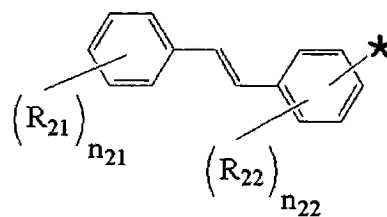
[化学通式 14]



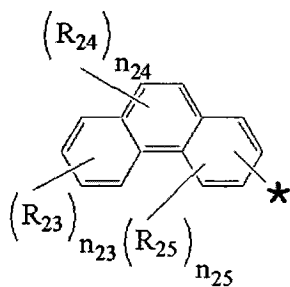
[化学通式 15]



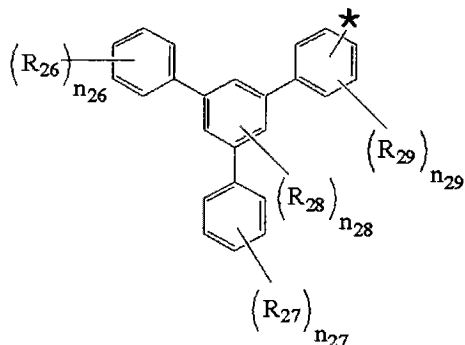
[化学通式 16]



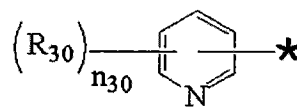
[化学通式 17]



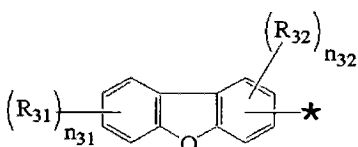
[化学通式 18]



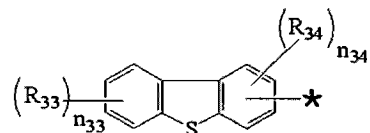
[化学通式 19]



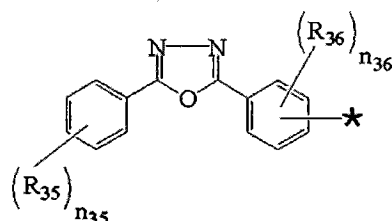
[化学通式 20]



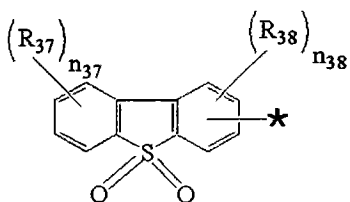
[化学通式 21]



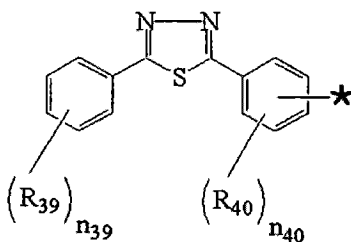
[化学通式 22]



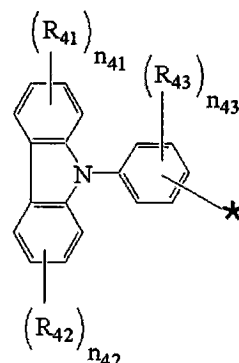
[化学通式 23]



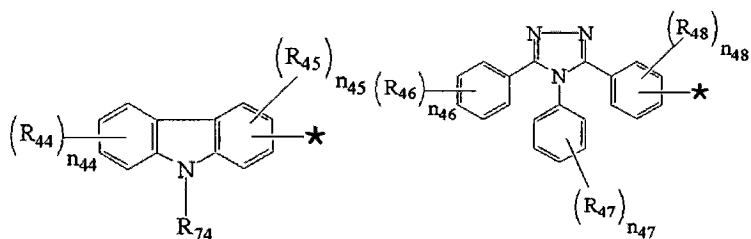
[化学通式 24]



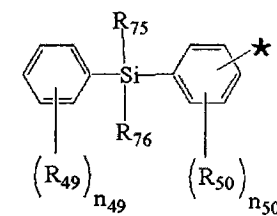
[化学通式 25]



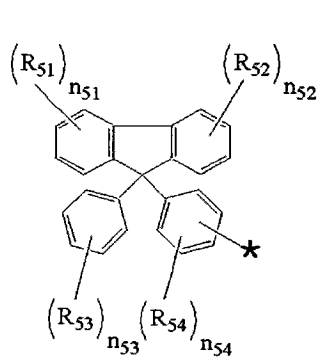
[化学通式 26]



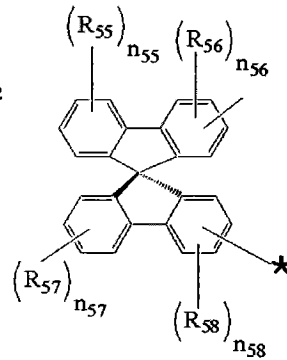
[化学通式 27]



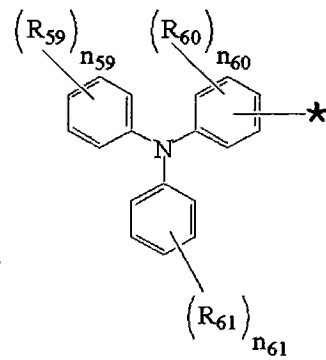
[化学通式 29]



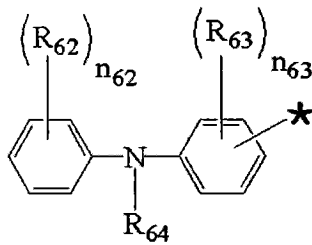
[化学通式 30]



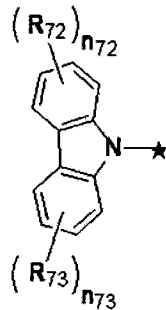
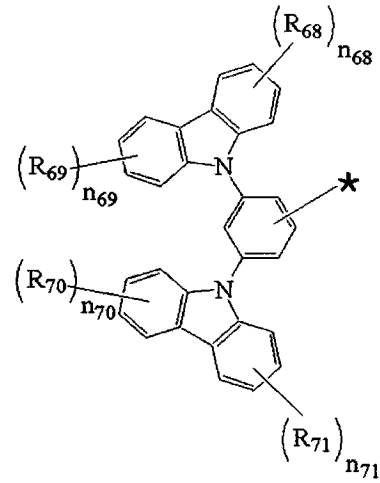
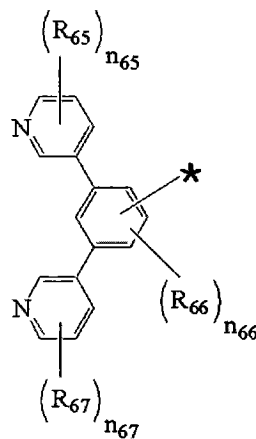
[化学通式 31]



[化学通式 32]



[化学通式 33]



其中在以上化学通式 3 至 33 中，

R_1 至 R_{76} 相同或不同，且独立地为卤素、氰基、羟基、氨基、硝基、羧基、取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烯基、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷氧基、取代或未取代的 C6 ~ C20 芳氧基、取代或未取代的 C3 ~ C40 甲硅烷氧基、取代或未取代的 C1 ~ C20 酰基、取代或未取代的 C2 ~ C20 烷氧羰基、取代或未取代的 C2 ~ C20 酰氧基、取代或未取代的 C2 ~ C20 杂芳氧基、取代或未取代的 C7 ~ C20 芳氧羰基氨基、取代或未取代的 C1 ~ C20 氨磺酰基氨基、取代或未取代的 C1 ~ C20 磺酰基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷硫基、取代或未取代的 C6 ~ C20 芳硫基、取代或未取代的 C1 ~ C20 杂环硫基、取代或未取代的 C1 ~ C20 酰脲基、取代或未取代的 C1 ~ C20 磷酸酰胺基以及取代或未取代的 C3 ~ C40 甲硅烷基，

n_1 、 n_2 、 n_4 、 n_6 、 n_{10} 、 n_{21} 、 n_{26} 、 n_{27} 、 n_{35} 、 n_{39} 、 n_{46} 、 n_{47} 、 n_{49} 、 n_{53} 、 n_{59} 、 n_{61} 和 n_{62} 独立地为 0 至 5 的整数，

n_3 、 n_5 、 n_7 、 n_8 、 n_{11} 、 n_{12} 、 n_{16} 、 n_{22} 、 n_{23} 、 n_{29} 、 n_{30} 、 n_{31} 、 n_{33} 、 n_{36} 、 n_{37} 、 n_{40} 、 n_{41} 至 n_{44} 、 n_{48} 、 n_{50} 至 n_{52} 、 n_{54} 、 n_{55} 、 n_{57} 、 n_{60} 、 n_{63} 、 n_{65} 以及 n_{67} 至 n_{73} 独立地为 0 至 4 的整数，

n_9 、 n_{13} 、 n_{14} 、 n_{18} 、 n_{19} 、 n_{20} 、 n_{25} 、 n_{28} 、 n_{32} 、 n_{34} 、 n_{38} 、 n_{45} 、 n_{56} 、 n_{58} 和 n_{66} 独立地为 0 至 3 的整数，
且

n_{17} 和 n_{24} 独立地为 0 至 2 的整数。

6. 一种苯并咪唑化合物，其中权利要求 1 至 5 中任何一项所述的苯并咪唑化合物被用于有机光电装置的电荷传输材料或主体材料。

7. 一种有机光电装置，包括阳极、阴极和布置在所述阳极和所述阴极之间的至少一层有机薄层，其中所述至少一层有机薄层包括权利要求 1 至 5 中任何一项所述的苯并咪唑化合物。

8. 如权利要求 7 所述的有机光电装置，其中所述有机薄层为发光层。

9. 如权利要求 7 所述的有机光电装置，其中所述有机薄层选自由电子注入层 (EIL)、电子传输层 (ETL)、空穴阻挡层和它们的组合组成的组。

10. 一种显示器元件，包括权利要求 7 所述的有机光电装置。

苯并咪唑化合物和含有该苯并咪唑化合物的有机光电装置

技术领域

[0001] 本发明涉及苯并咪唑化合物和包括该苯并咪唑化合物的有机光电装置。更具体地,本发明涉及新的苯并咪唑化合物和包括该苯并咪唑化合物的有机光电装置,所述新的苯并咪唑化合物在有机溶剂中具有高溶解度,并且由于其在红色波长至蓝色波长内发出荧光和磷光,可用作有机光电装置的发光层主体材料、电子传输材料或空穴阻挡材料。

背景技术

[0002] 有机光电装置作为下一代显示器装置显得非常重要。有机光电装置可在低电压下运行,并且能解决薄膜晶体管-液晶显示器(TFT-LCD)的多种问题,例如难以制得更薄,并具有宽视角、快速的响应速度。此外,与其他显示器相比,中型或更小尺寸的有机光电装置还能够具有与TFT-LCD相当或者比TFT-LCD好的图像质量,且其制造工艺非常简单。由此认为,有机光电装置将来在成本上是有利的。

[0003] 有机光电装置包括在背板和上板之间的有机发光材料,背板包括在透明玻璃基板上作为阳极的ITO透明电极图案,上板包括在基板上作为阴极的金属电极。在对透明电极和金属电极之间施加预定电压时,电流流过有机发光材料而发光。

[0004] 1987年,伊斯曼柯达公司首先开发出这种用于有机光电装置的有机发光材料。它包括低分子芳族二胺和铝络合物作为发光层形成材料(Applied Physics Letters, 51, 913, 1987)。C. W Tang 等人在1987年首先公开了作为有机光电装置而能够实施的装置(Applied Physics Letters, 51, 12, 913-915, 1987)。

[0005] 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 薄膜用作传输电子的发光层。

[0006] 通常,有机光电装置依次由依次形成在玻璃基板上的透明电极阳极、发光区域的有机薄层和金属电极(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,它可进一步包括电子阻挡层或空穴阻挡层。

[0007] 当对有机光电装置施加电场时,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激子。提供的发光激子通过跃迁至基态发光。

[0008] 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。

[0009] 近来,除荧光发光材料以外,磷光发光材料也能用作有机光电装置的发光材料已为人们所知晓(D. F. O'Brien et al., Applied Physics Letters, 74, 3, 442-444, 1999; M. A. Baldo et al., Applied Physics Letters, 75, 1, 4-6, 1999)。这种磷光材料发光通过如下过程实现:将电子由基态跃迁为激发态,在将单线态激子通过系统间跨越非辐射跃迁为三线态激子并将三线态激子跃迁至基态后而发光。

[0010] 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,然后将其跃迁至基态,从而它能提供寿命(发光持续时间)延长超出荧光发光的特性。

[0011] 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。

[0012] 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激子时,有机光电装置中产生的单线态和三线态的比为 1 : 3,其中在有机光电装置中以单线态发光激子三倍的量产生三线态的发光激子。

[0013] 因此,在为荧光材料时,单线激发态的百分比为 25% (三线态为 75%),从而其发光效率有限。另一方面,在为磷光材料时,能利用 75% 的三线激发态和 25% 的单线激发态,因此,理论上内部量子效率能够达到 100%。因此,在使用磷光发光材料时,具有增加发光效率约为荧光发光材料四倍的优点。

[0014] 在上述有机发光二极管中,为了提高发光态的效率和稳定性,可在发光层(主体)中加入发光着色剂(掺杂剂)。

[0015] 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、苝(pycene)、喹啉、芴、联苯、联三苯、三亚苯基氧化物、二卤代联苯、反-苝和 1,4-二苯基丁二烯的材料。

[0016] 通常,主体材料包括 4,4-N,N-二喹啉基联苯(CBP),其玻璃化转变温度为 110°C 或更低,且具有过高的对称性。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。

[0017] 此外,大多数包括 CBP 的主体材料为空穴传输性能优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。

[0018] 因此,需要开发具有较高的热稳定性和三线态 T_1 能的主体材料或电荷传输材料如电子传输材料、空穴阻挡材料等。

发明内容

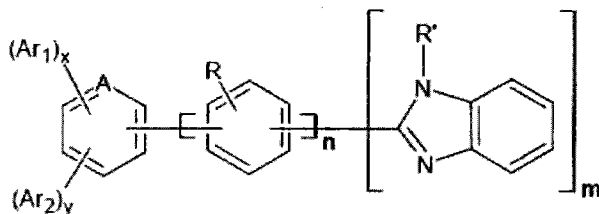
[0019] 本发明的一个实施方式提供了一种具有较高的电荷传输性能、良好的薄膜稳定性和高三线态 T_1 能的新的苯并咪唑化合物,因而能应用于主体材料或电荷传输材料如电子传输材料、空穴阻挡材料等。

[0020] 本发明的另一个实施方式提供了一种包括所述苯并咪唑化合物的有机光电装置。

[0021] 根据本发明的一个实施方式,提供了一种由以下化学通式 1 表示的苯并咪唑化合物。

[0022] [化学通式 1]

[0023]



[0024] 在以上化学通式 1 中,

- [0025] A 为 C 或 N,
- [0026] Ar_1 至 Ar_2 相同或不同,且独立地选自自由取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳胺、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳胺、取代或未取代的咪唑,以及取代或未取代的茚组成的组中,
- [0027] x 和 y 相同或不同,且独立地为 0 至 5 的整数,前提是 $1 \leq x+y \leq 5$,
- [0028] R 为氢或 C 1 ~ C7 低级烷基,
- [0029] n 为 1 至 3 的整数,
- [0030] R' 选自自由取代或未取代的 C1 ~ C50 烷基以及取代或未取代的 C6 ~ C50 芳基组成的组中,且
- [0031] m 为 1 或 2。
- [0032] 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、阴极和布置在所述阳极和所述阴极之间的有机薄层。所述有机薄层包括上述苯并咪唑化合物。
- [0033] 根据本发明的又一个实施方式,提供一种包括所述有机光电装置的显示器元件。
- [0034] 以下将详细说明本发明的其它实施方式。
- [0035] 上述苯并咪唑化合物可用作主体材料、电子传输材料或空穴阻挡材料,从而能应用于有机光电装置的有机薄层,例如有机发光层、电子传输层 (ETL)、空穴阻挡层等。

附图说明

- [0036] 图 1 为表示根据本发明一个实施方式的有机光电装置的截面图。
- [0037] 图 2 示出了根据本发明实施例 4 制备的化合物 M-6 的 LC-MS 数据。
- [0038] 图 3 为表示根据实施例 4 制备的化合物 M-6 的光致发光 (PL) 波长图。
- [0039] 图 4 为表示根据本发明实施例 8 和对比例 1 使用溶液工艺制作的有机光电装置的电流密度与电压的关系图。
- [0040] 图 5 为表示根据本发明实施例 9 和对比例 2 使用溶液工艺制作的有机光电装置的电流密度与电压的关系图。
- [0041] 图 6 为表示根据本发明实施例 8 和对比例 1 使用溶液工艺制作的有机光电装置的亮度与电压的关系图。
- [0042] 图 7 为表示根据本发明实施例 9 和对比例 2 使用溶液工艺制作的有机光电装置的亮度与电压的关系图。
- [0043] 图 8 为表示根据本发明实施例 8 和对比例 1 使用溶液工艺制作的有机光电装置的发光效率与亮度的关系图。
- [0044] 图 9 为表示根据本发明实施例 9 和对比例 2 使用溶液工艺制作的有机光电装置的发光效率与亮度的关系图。
- [0045] < 图中表示主要元件的附图标记说明 >
- [0046] 11 :基板 12 :阳极
- [0047] 13 :空穴传输层 (HTL) 14 :有机发光层
- [0048] 15 :电子传输层 (ETL) 16 :阴极

具体实施方式

[0049] 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。

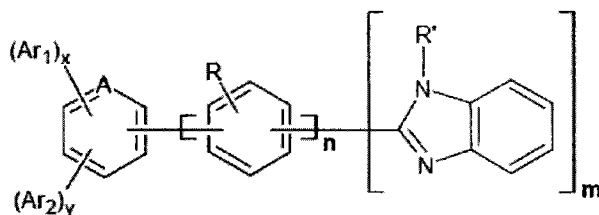
[0050] 若未提供具体定义,在本文中使用的术语“取代的”是指被选自由卤素、氰基、羟基、氨基、硝基、羧基、偶氮、铁、取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烯基、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷氧基、取代或未取代的 C6 ~ C20 芳氧基、取代或未取代的 C3 ~ C40 甲硅烷氧基、取代或未取代的 C1 ~ C20 酰基、取代或未取代的 C2 ~ C20 烷氧羰基、取代或未取代的 C2 ~ C20 酰氧基、取代或未取代的 C2 ~ C20 杂芳氧基、取代或未取代的 C7 ~ C20 芳氧羰基氨基、取代或未取代的 C1 ~ C20 氨磺酰基氨基、取代或未取代的 C1 ~ C20 磺酰基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷硫基、取代或未取代的 C6 ~ C20 芳硫基、取代或未取代的 C1 ~ C20 杂环硫基、取代或未取代的 C1 ~ C20 脲基、取代或未取代的 C1 ~ C20 磷酸酰胺基以及取代或未取代的 C3 ~ C40 甲硅烷基组成的组中的取代基取代。

[0051] 若未提供具体定义,在本文中使用的术语“杂”是指在一个环中包括 1 ~ 3 个选自由 N、O、S 和 P 组成的组中的杂原子。

[0052] 根据本发明一个实施方式,提供一种由以下化学通式 1 表示的苯并咪唑化合物。

[0053] [化学通式 1]

[0054]



[0055] 在以上化学通式 1 中,

[0056] A 为 C 或 N,

[0057] Ar₁ 至 Ar₂ 相同或不同,且独立地选自由取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳胺、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳胺、取代或未取代的咪唑,以及取代或未取代的茚组成的组中,

[0058] x 和 y 相同或不同,且独立地为 0 至 5 的整数,前提是 1 ≤ x+y ≤ 5,

[0059] R 为氢或 C1 ~ C7 低级烷基,

[0060] n 为 1 至 3 的整数,

[0061] R' 选自由取代或未取代的 C1 ~ C50 烷基以及取代或未取代的 C6 ~ C50 芳基组成的组中,且

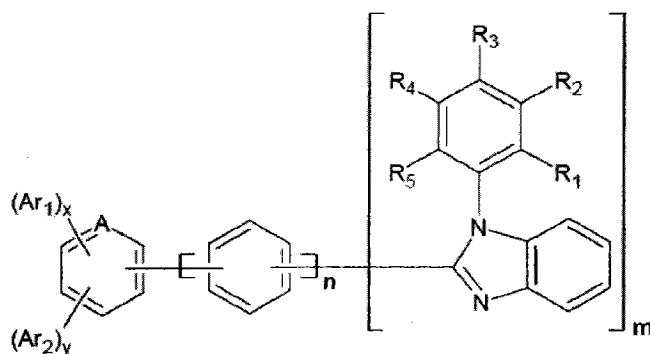
[0062] m 为 1 或 2。

[0063] 在以上化学通式 1 中, R' 优选为取代或未取代的 C6 ~ C50 芳基。该芳基可优选选自由取代或未取代的苯基以及取代或未取代的萘基组成的组中。

[0064] 上述苯并咪唑化合物优选由以下化学通式 2 表示。

[0065] [化学通式 2]

[0066]



[0067] 在以上化学通式 2 中,

[0068] A 为 C 或 N,

[0069] Ar_1 至 Ar_2 相同或不同,且独立地选自由取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳胺、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳胺、取代或未取代的咪唑,以及取代或未取代的茱组成的组中,

[0070] x 和 y 相同或不同,且独立地为 0 至 5 的整数,前提是 $1 \leq x+y \leq 5$,

[0071] n 为 1 至 3 的整数,

[0072] R_1 至 R_5 相同或不同,且独立地选自由氢、卤素、氰基、羟基、氨基、硝基、羧基、取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烯基、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷氧基、取代或未取代的 C6 ~ C20 芳氧基、取代或未取代的 C3 ~ C40 甲硅烷氧基、取代或未取代的 C1 ~ C20 酰基、取代或未取代的 C2 ~ C20 烷氧羰基、取代或未取代的 C2 ~ C20 酰氧基、取代或未取代的 C2 ~ C20 杂芳氧基、取代或未取代的 C7 ~ C20 芳氧羰基氨基、取代或未取代的 C1 ~ C20 氨基磺酰基氨基、取代或未取代的 C1 ~ C20 磺酰基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷硫基、取代或未取代的 C6 ~ C20 芳硫基、取代或未取代的 C1 ~ C20 杂环硫基、取代或未取代的 C1 ~ C20 酰脲基、取代或未取代的 C1 ~ C20 磷酸酰胺基、以及取代或未取代的 C3 ~ C40 甲硅烷基组成的组中,且

[0073] m 为 1 或 2。

[0074] 在以上根据本发明一个实施方式表示苯并咪唑化合物的通式中, Ar_1 至 Ar_2 相同或不同,且独立地选自由取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳胺、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳胺、取代或未取代的咪唑,以及取代或未取代的茱组成的组中。

[0075] 上述芳基的优选实例包括选自由取代或未取代的苯基、取代或未取代的甲苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的三联苯基、取代或未取代的茈萘基、取代或未取代的二苯基蒽基、取代或未取代的二萘基蒽基、取代或未取代的并五苯基、取代或未取代的溴苯基、取代或未取代的羟苯基、取代或未取代的茈、取代或未取代的偶氮次苯基以及取代或未取代的二茂铁基组成的组中的一种。上述杂芳基的优选实例包括选自由取代或未取代的噻吩基以及取代或未取代的吡啶基组成的组中的一种。

[0076] 具体地,当 Ar_1 至 Ar_2 相同或不同,且独立地选自由取代或未取代的 C6 ~ C30 芳胺以及取代或未取代的咪唑组成的组中时,该化合物具有电子和空穴传输特性之间的平衡。

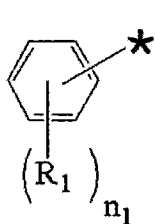
[0077] Ar_1 至 Ar_2 优选相同或不同,且独立地由以下化学通式 3 至 33 表示。

[0078] [化学通式 3]

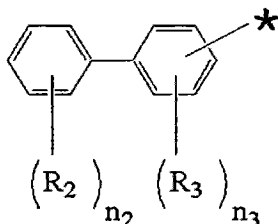
[化学通式 4]

[化学通式 5]

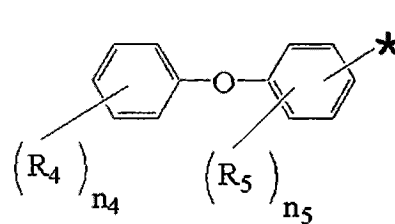
[0079]



[0080] [化学通式 6]

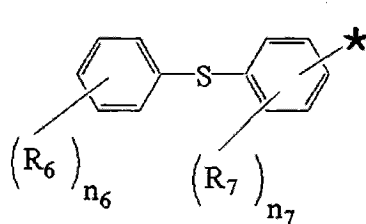


化学通式 7

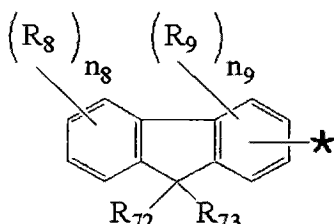


[化学通式 8]

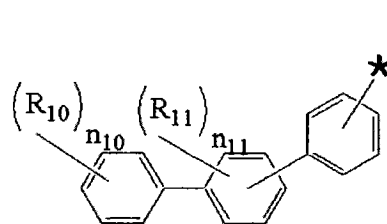
[0081]



[0082] [化学通式 9]

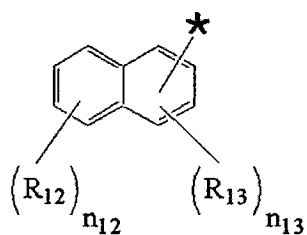


[化学通式 10]

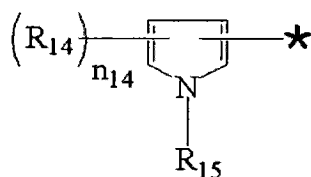


[化学通式 11]

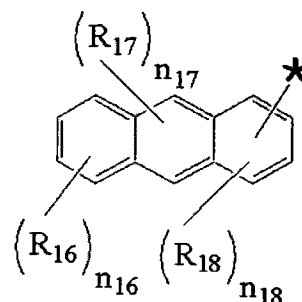
[0083]



[0084] [化学通式 12]

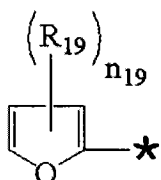


[化学通式 13]

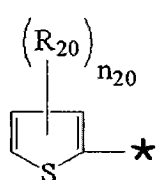


[化学通式 14]

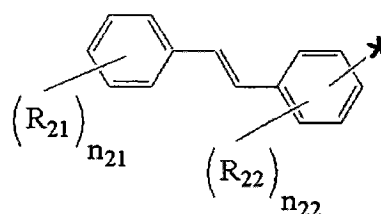
[0085]



[0086] [化学通式 15]

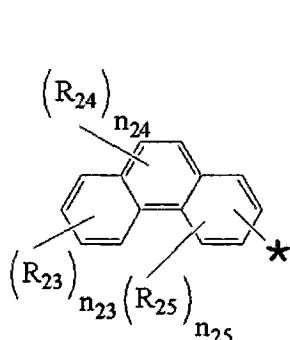


[化学通式 16]

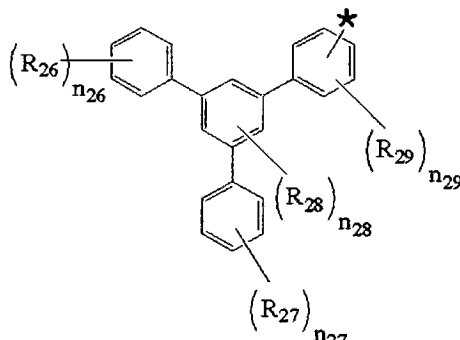


[化学通式 17]

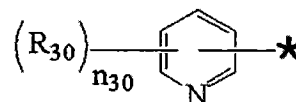
[0087]



[0088] [化学通式 18]

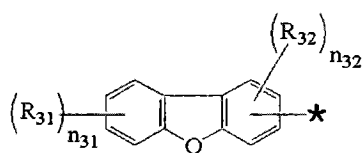


[化学通式 19]



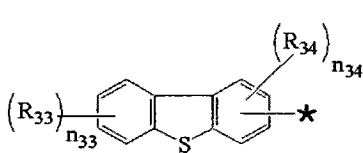
[化学通式 20]

[0089]

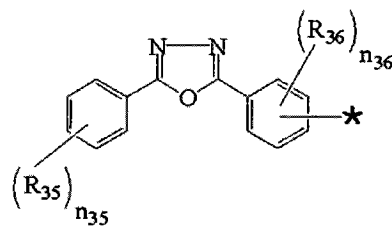


[0090] [化学通式 21]

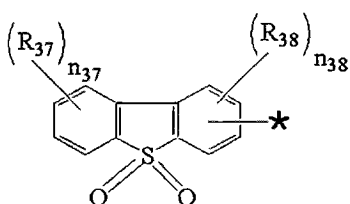
[0091]



[化学通式 22]

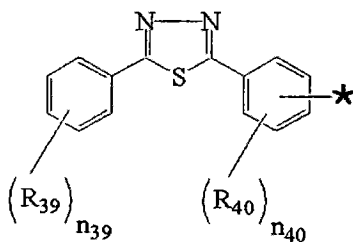


[化学通式 23]

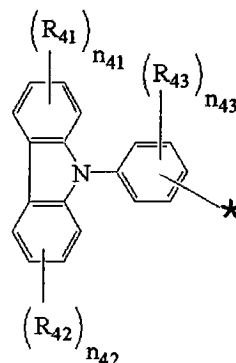


[0092] [化学通式 24]

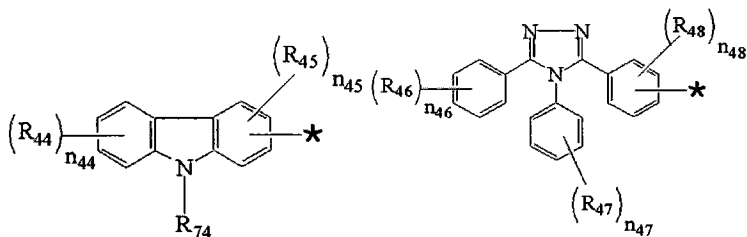
[0093]



[化学通式 25]

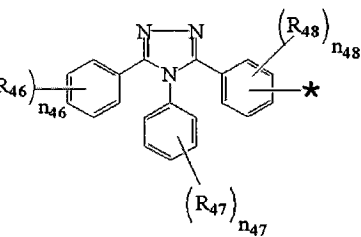


[化学通式 26]

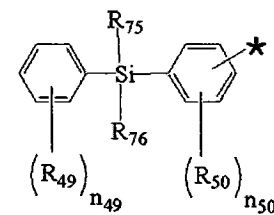


[0094] [化学通式 27]

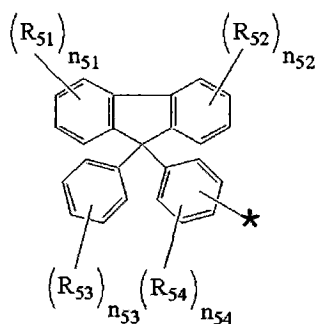
[0095]



[化学通式 28]

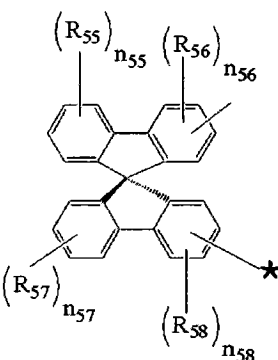


[化学通式 29]

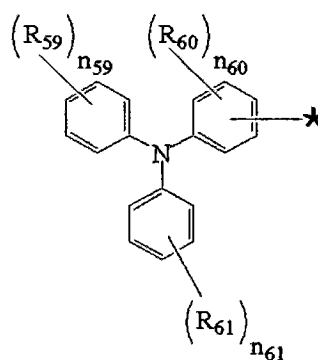


[0096] [化学通式 30]

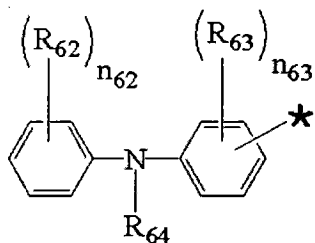
[0097]



[化学通式 31]

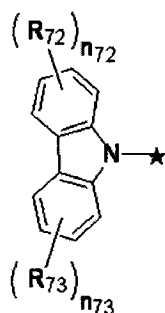
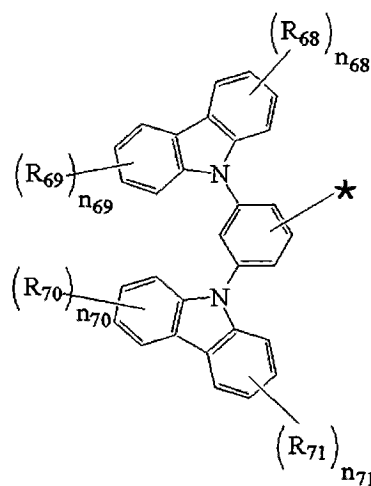
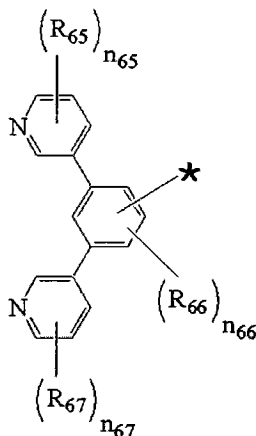


[化学通式 32]



[0098] [化学通式 33]

[0099]



[0100] 在以上化学通式 3 至 33 中,

[0101] R_1 至 R_{76} 相同或不同,且独立地为卤素、氰基、羟基、氨基、硝基、羧基、取代或未取代的 C1 ~ C30 烷基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烯基、取代或未取代的 C6 ~ C30 芳基、取代或未取代的 C2 ~ C30 杂芳基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷氧基、取代或未取代的 C6 ~ C20 芳氧基、取代或未取代的 C3 ~ C40 甲硅烷氧基、取代或未取代的 C1 ~ C20 酰基、取代或未取代的 C2 ~ C20 烷氧羰基、取代或未取代的 C2 ~ C20 酰氧基、取代或未取代的 C2 ~ C20 杂芳氧基、取代或未取代的 C7 ~ C20 芳氧羰基氨基、取代或未取代的 C1 ~ C20 氨基磺酰基氨基、取代或未取代的 C1 ~ C20 磺酰基、取代或未取代的 C1 ~ C20 烷硫基、取代或未取代的 C6 ~ C20 芳硫基、取代或未取代的 C1 ~ C20 杂环硫基、取代或未取代的 C1 ~ C20 酰脲基、取代或未取代的 C1 ~ C20 磷酸酰胺基以及取代或未取代的 C3 ~ C40 甲硅烷基,

[0102] n_1 、 n_2 、 n_4 、 n_6 、 n_{10} 、 n_{21} 、 n_{26} 、 n_{27} 、 n_{35} 、 n_{39} 、 n_{46} 、 n_{47} 、 n_{49} 、 n_{53} 、 n_{59} 、 n_{61} 和 n_{62} 独立地为 0 至 5 的整数,

[0103] n_3 、 n_5 、 n_7 、 n_8 、 n_{11} 、 n_{12} 、 n_{16} 、 n_{22} 、 n_{23} 、 n_{29} 、 n_{30} 、 n_{31} 、 n_{33} 、 n_{36} 、 n_{37} 、 n_{40} 、 n_{41} 至 n_{44} 、 n_{48} 、 n_{50} 至 n_{52} 、 n_{54} 、 n_{55} 、 n_{57} 、 n_{60} 、 n_{63} 、 n_{65} 以及 n_{67} 至 n_{73} 独立地为 0 至 4 的整数,

[0104] n_9 、 n_{13} 、 n_{14} 、 n_{18} 、 n_{19} 、 n_{20} 、 n_{25} 、 n_{28} 、 n_{32} 、 n_{34} 、 n_{38} 、 n_{45} 、 n_{56} 、 n_{58} 和 n_{66} 独立地为 0 至 3 的整数,且

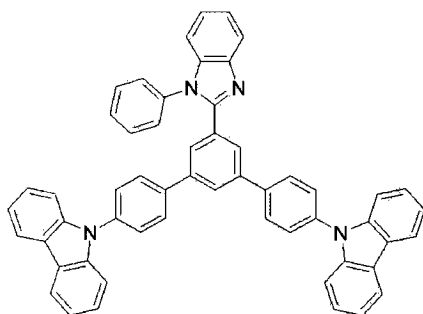
[0105] n_{17} 和 n_{24} 独立地为 0 至 2 的整数。

[0106] 根据本发明一个实施方式的苯并咪唑化合物的优选实例包括由以下化学式 34 至 131 表示的化合物。

[0107] [化学式 34]

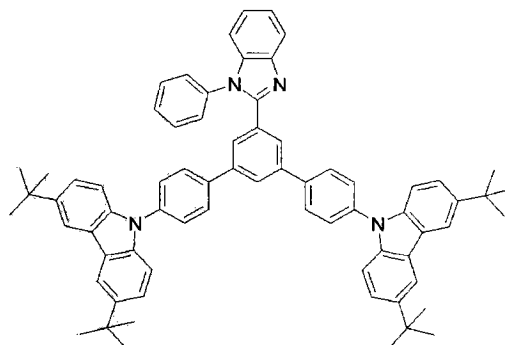
[化学式 35]

[0108]

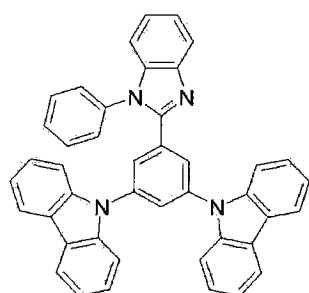


[0109] [化学式 36]

[0110]

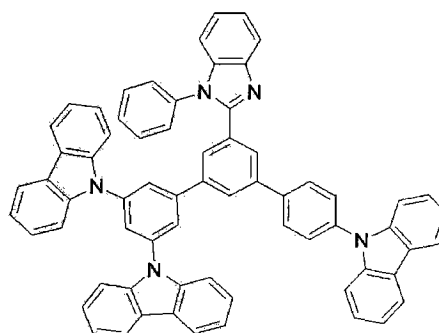


[化学式 37]

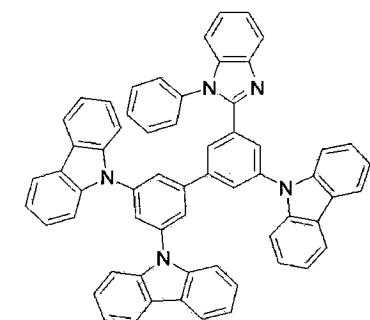


[0111] [化学式 38]

[0112]

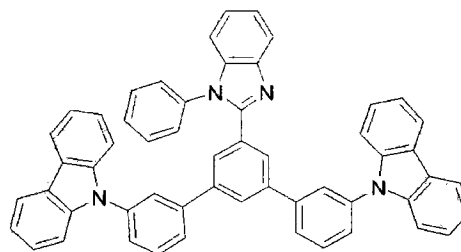


[化学式 39]

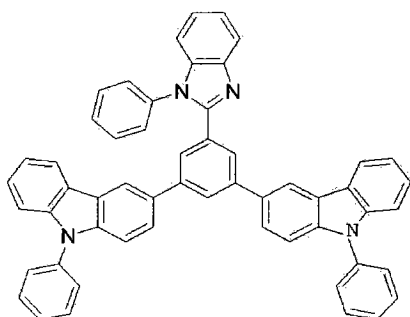


[0113] [化学式 40]

[0114]

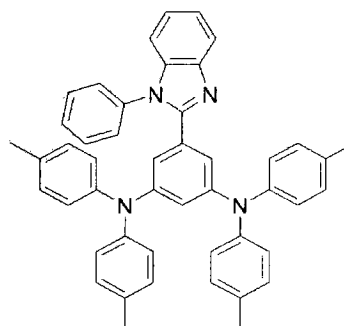


[化学式 41]

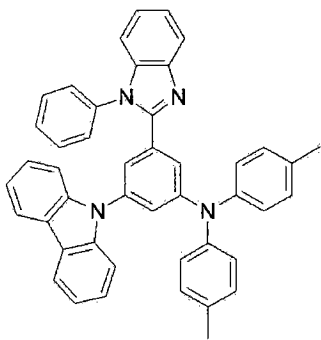


[0115] [化学式 42]

[0116]

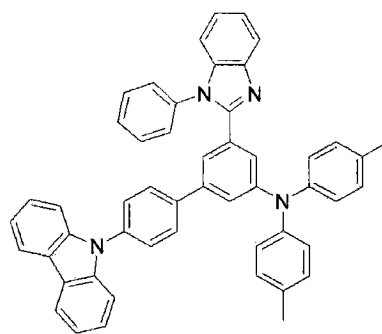


[化学式 43]

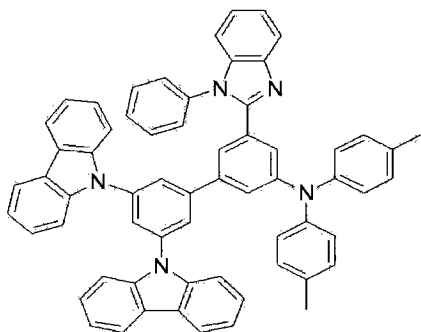


[0117] [化学式 44]

[0118]

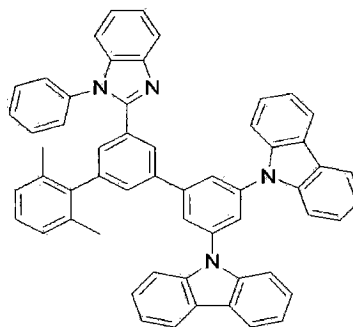


[化学式 45]

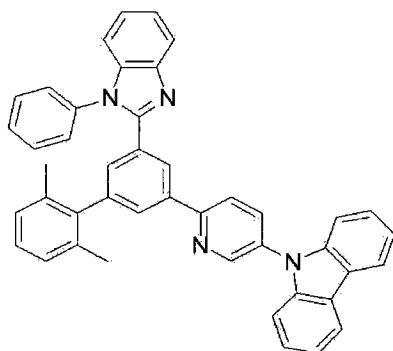


[0119] [化学式 46]

[0120]

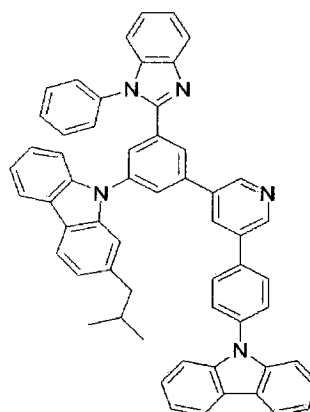


[化学式 47]

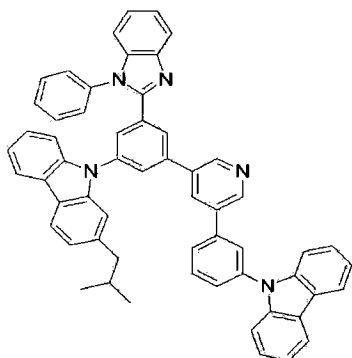


[0121] [化学式 48]

[0122]

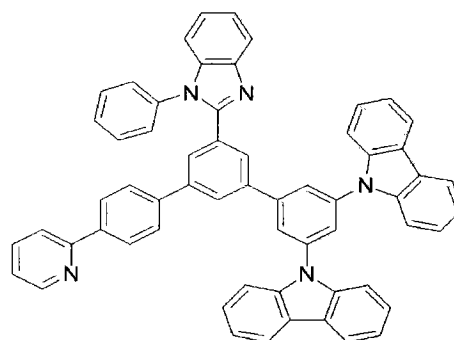


[化学式 49]

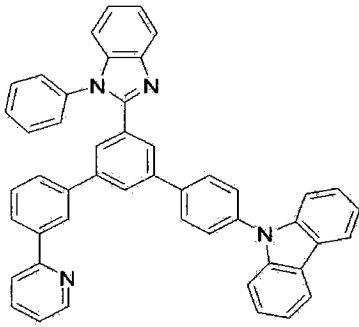


[0123] [化学式 50]

[0124]

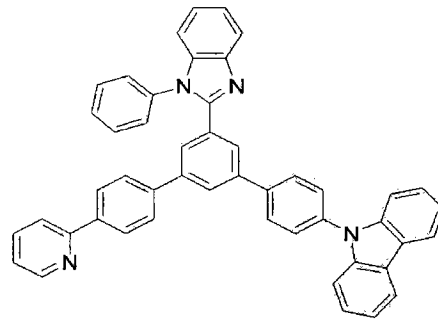


[化学式 51]

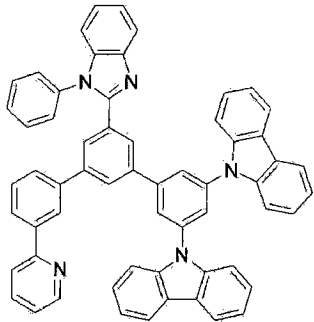


[0125] [化学式 52]

[0126]

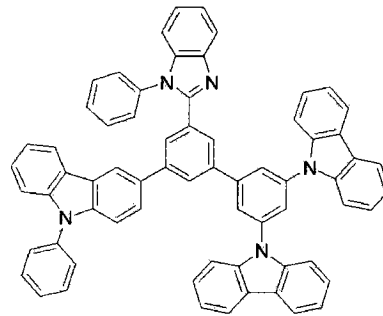


[化学式 53]

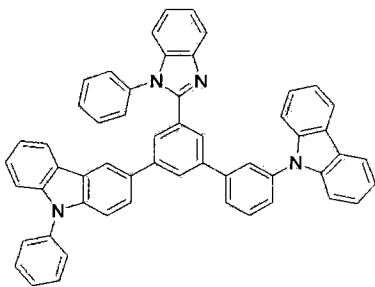


[0127] [化学式 54]

[0128]

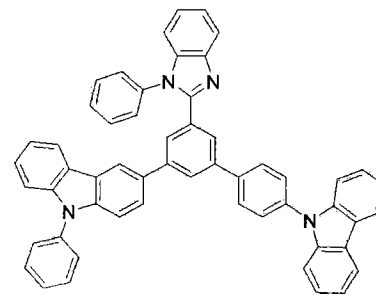


[化学式 55]

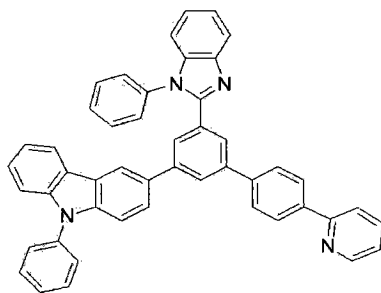


[0129] [化学式 56]

[0130]

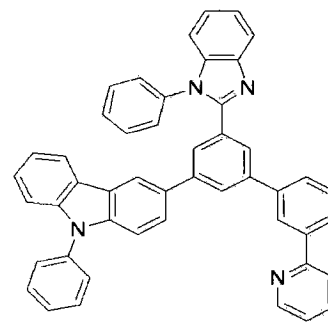


[化学式 57]

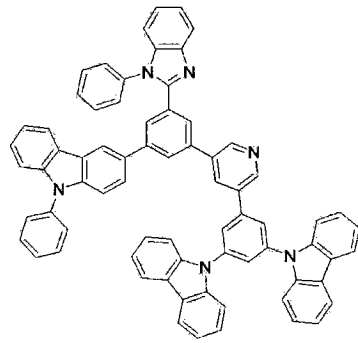


[0131] [化学式 58]

[0132]

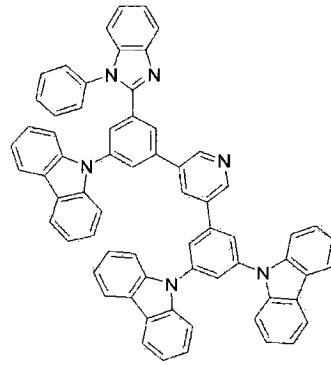


[化学式 59]

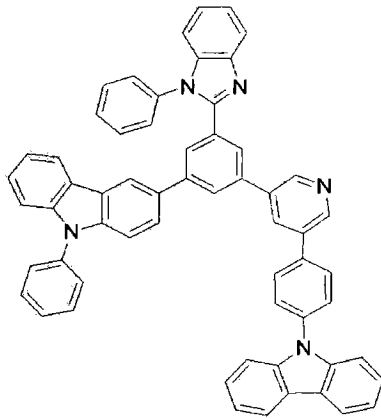


[0133] [化学式 60]

[0134]

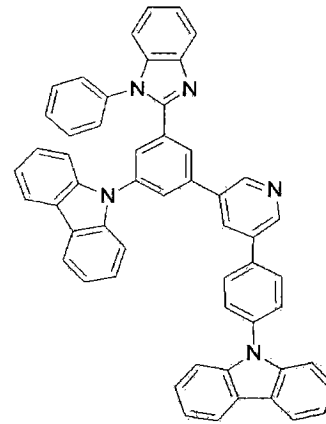


[化学式 61]

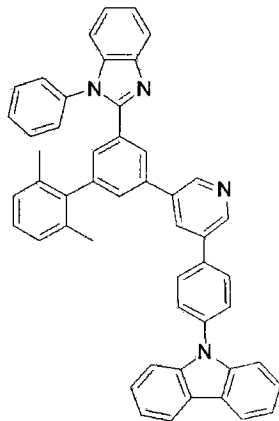


[0135] [化学式 62]

[0136]

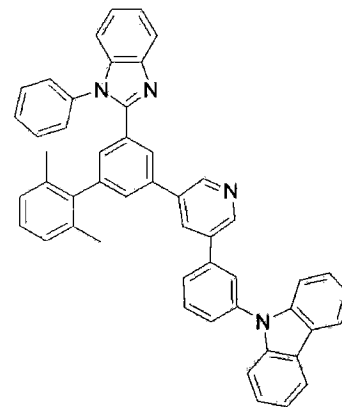


[化学式 63]

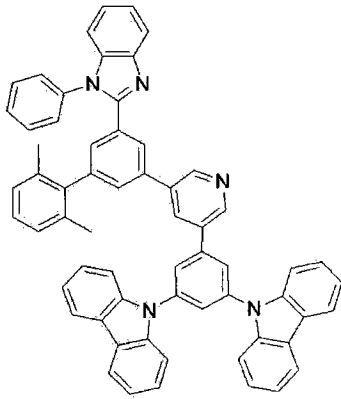


[0137] [化学式 64]

[0138]

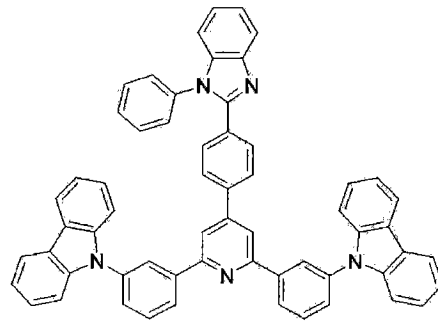


[化学式 65]

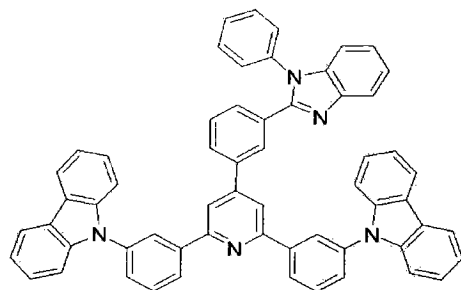


[0139] [化学式 66]

[0140]

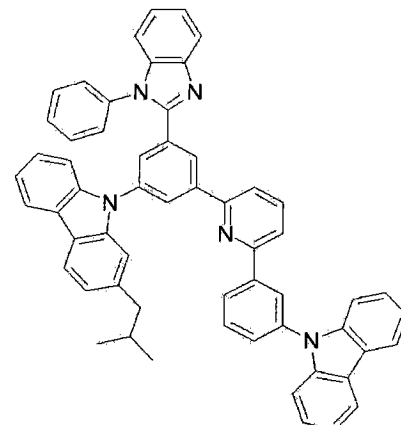


[化学式 67]

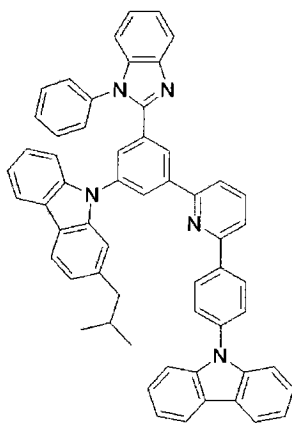


[0141] [化学式 68]

[0142]

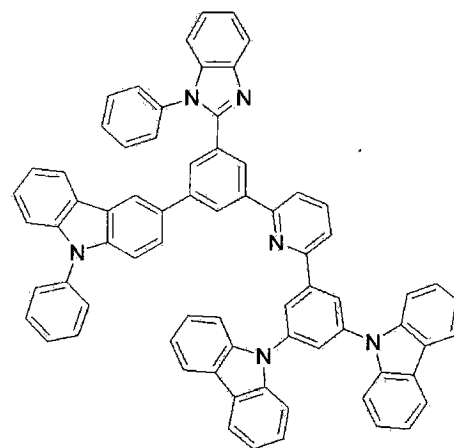


[化学式 69]

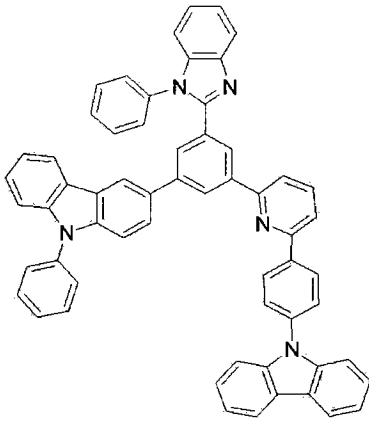


[0143] [化学式 70]

[0144]

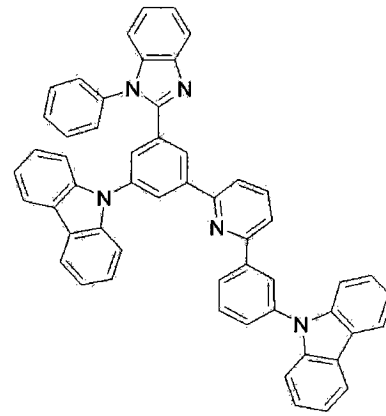


[化学式 71]

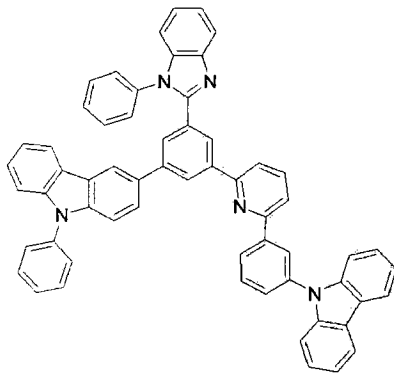


[0145] [化学式 72]

[0146]

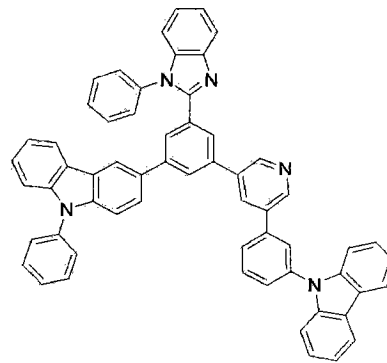


[化学式 73]

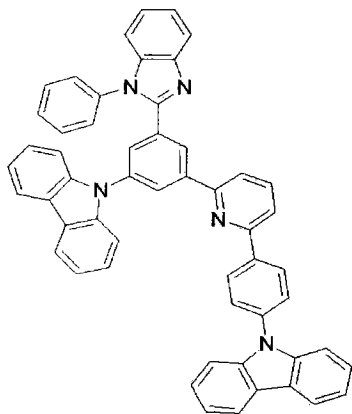


[0147] [化学式 74]

[0148]

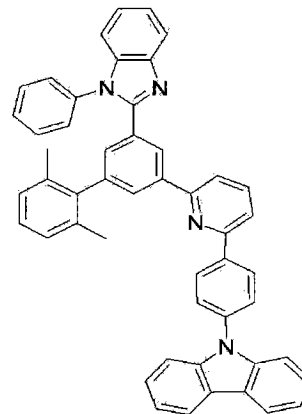


[化学式 75]

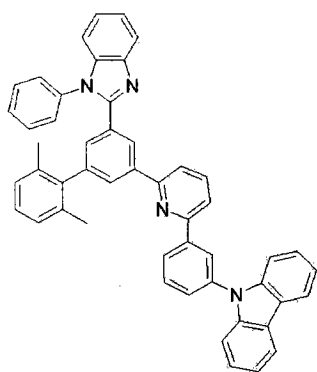


[0149] [化学式 76]

[0150]

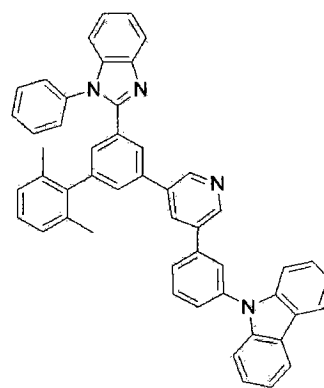


[化学式 77]

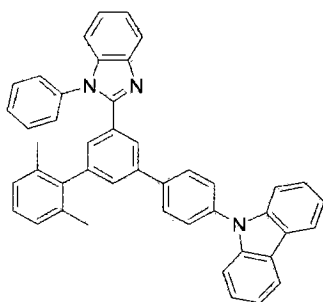


[0151] [化学式 78]

[0152]

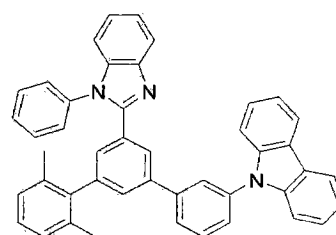


[化学式 79]

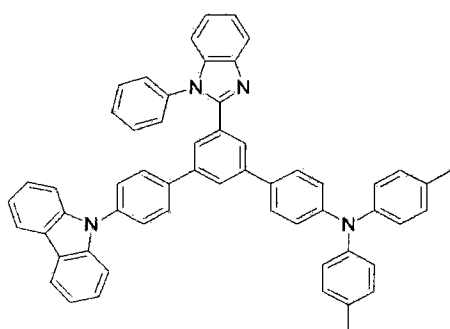


[0153] [化学式 80]

[0154]

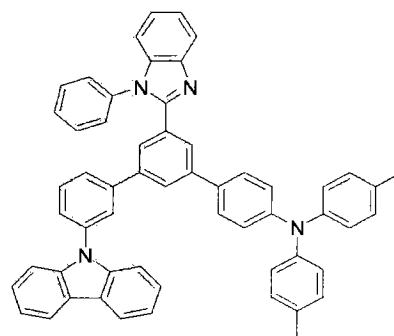


[化学式 81]

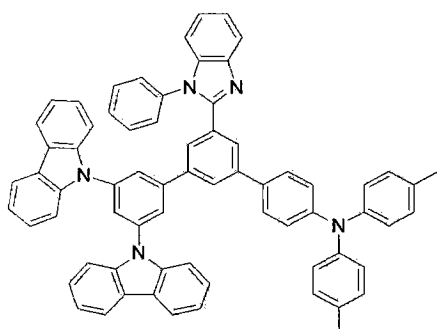


[0155] [化学式 82]

[0156]

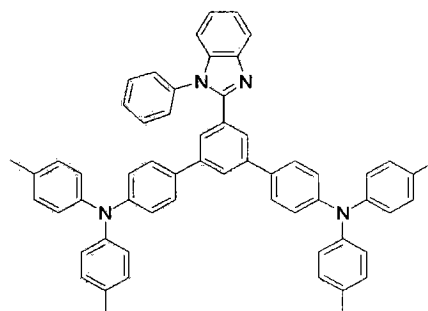


[化学式 83]

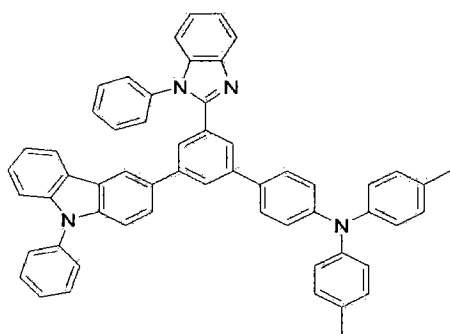


[0157] [化学式 84]

[0158]

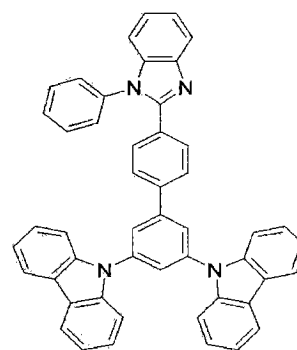


[化学式 85]

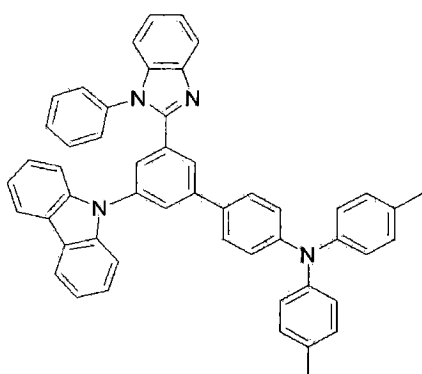


[0159] [化学式 86]

[0160]

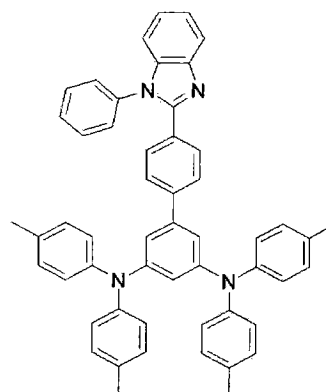


[化学式 87]

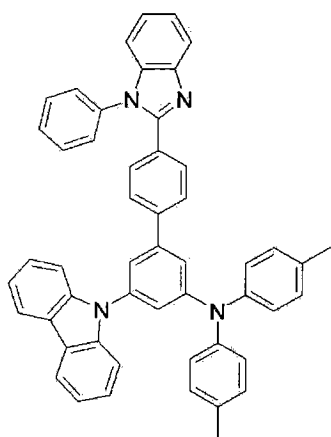


[0161] [化学式 88]

[0162]

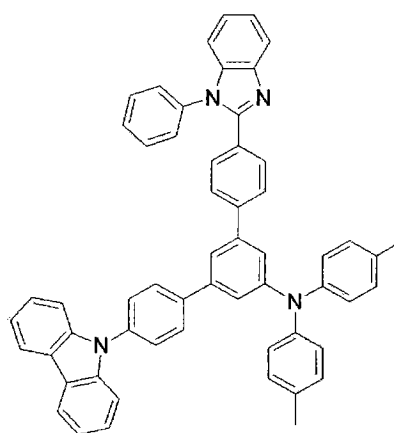


[化学式 89]

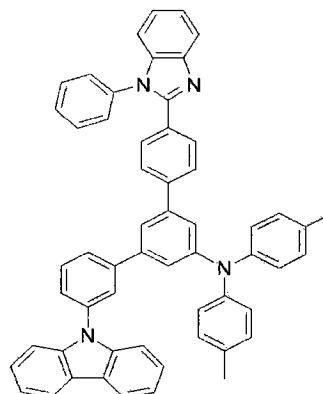
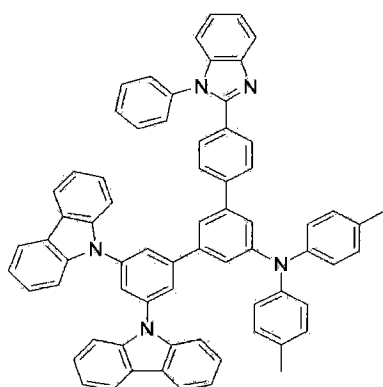


[0163] [化学式 90]

[0164]

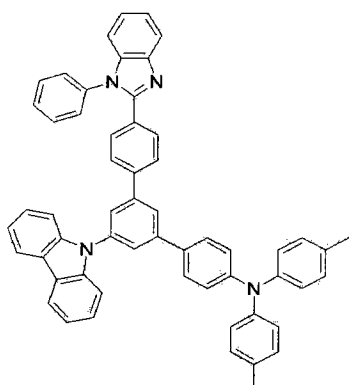


[化学式 91]

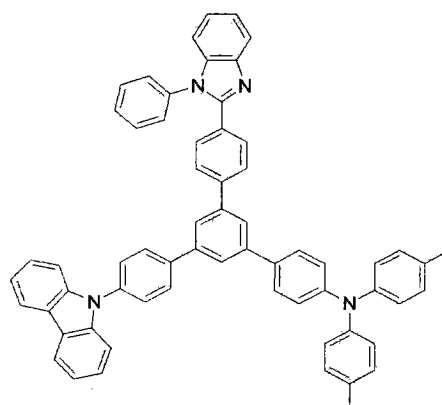


[0165] [化学式 92]

[0166]

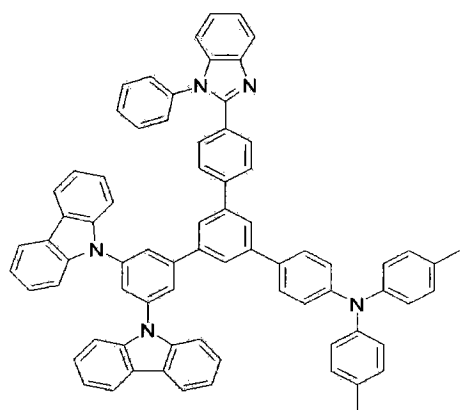


[化学式 93]

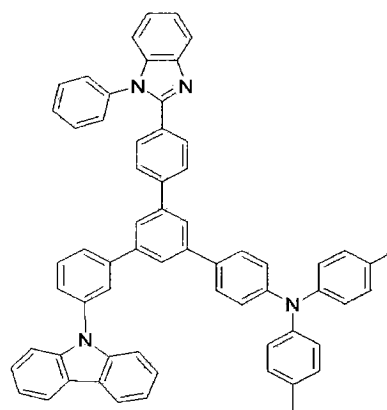


[0167] [化学式 94]

[0168]

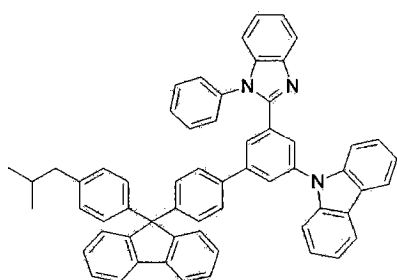


[化学式 95]

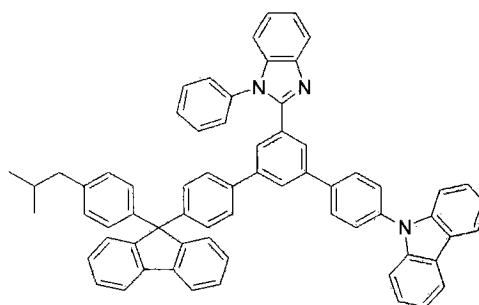


[0169] [化学式 96]

[0170]

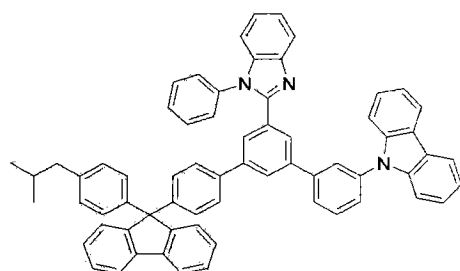


[化学式 97]

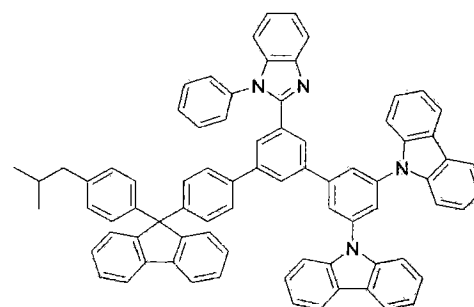


[0171] [化学式 98]

[0172]



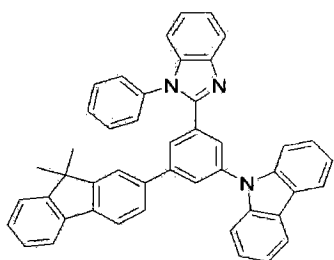
[化学式 99]



[0173] [化学式 100]

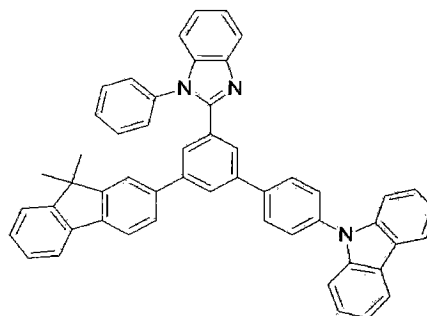
[化学式 101]

[0174]

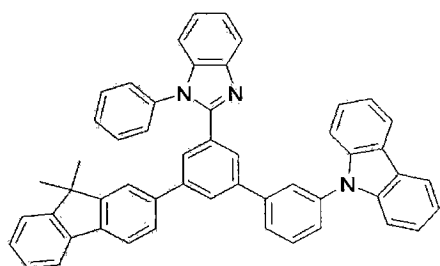


[0175] [化学式 102]

[0176]

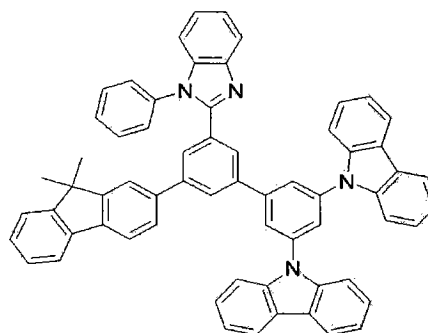


[化学式 103]

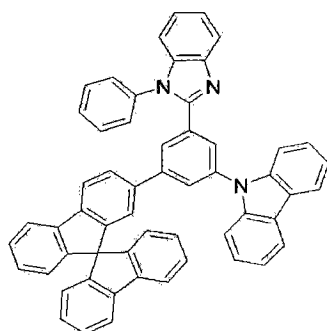


[0177] [化学式 104]

[0178]

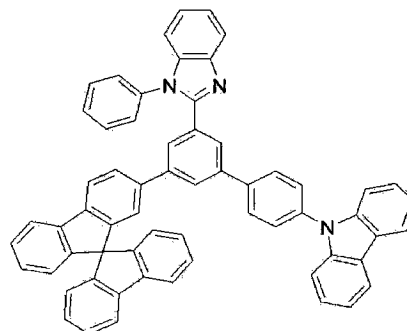


[化学式 105]

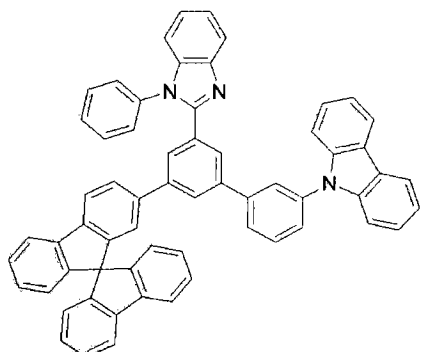


[0179] [化学式 106]

[0180]

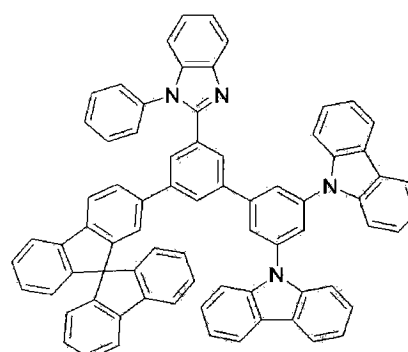


[化学式 107]

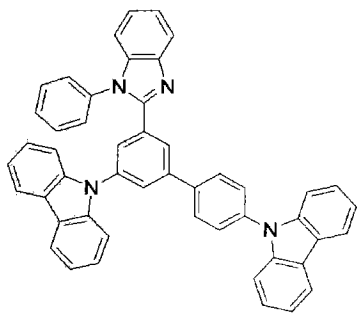


[0181] [化学式 108]

[0182]

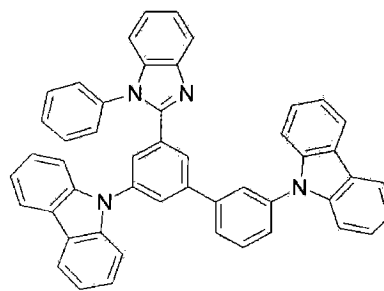


[化学式 109]

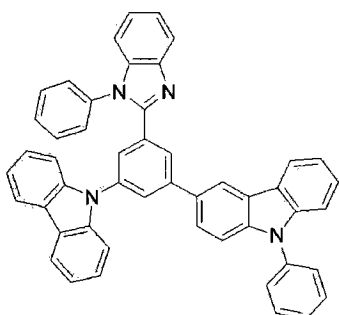


[0183] [化学式 110]

[0184]

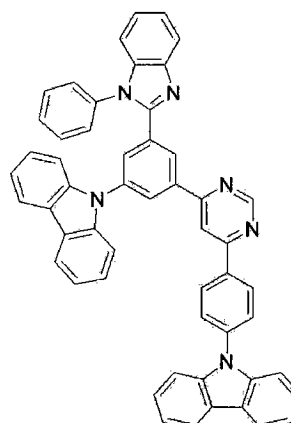


[化学式 111]

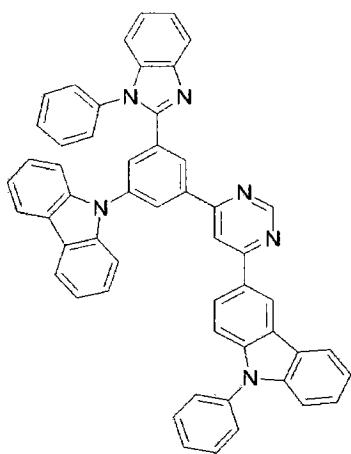


[0185] [化学式 112]

[0186]

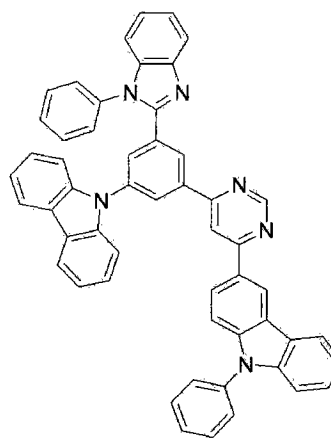


[化学式 113]

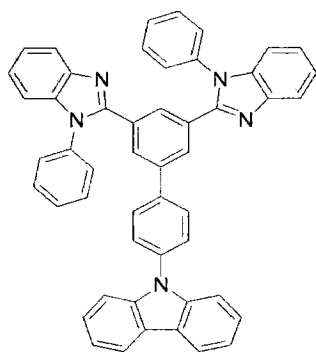


[0187] [化学式 114]

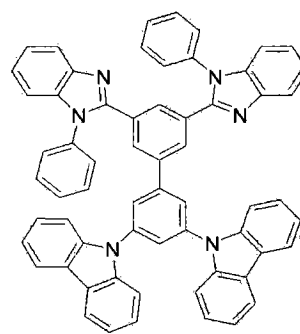
[0188]



[化学式 115]

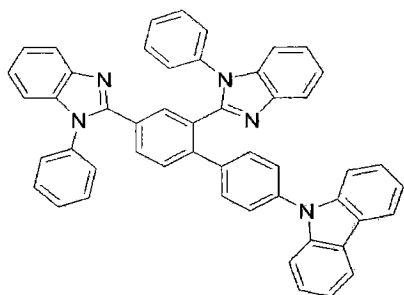


[0189] [化学式 116]

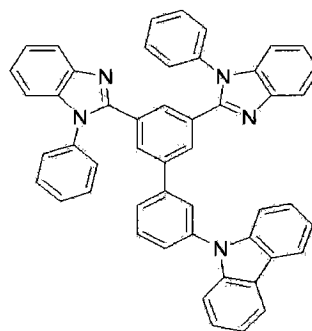


[化学式 117]

[0190]

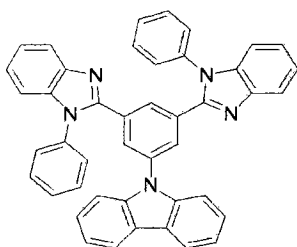


[0191] [化学式 118]

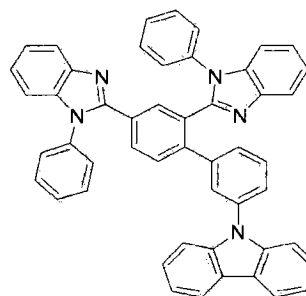


[化学式 119]

[0192]

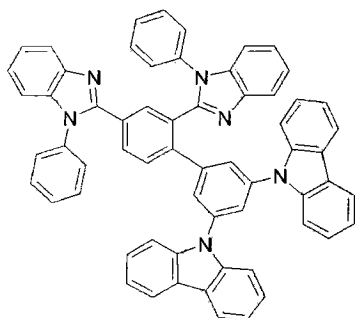


[0193] [化学式 120]

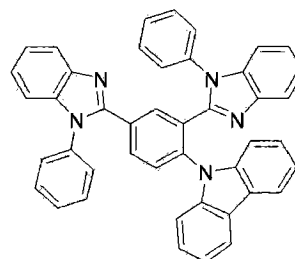


[化学式 121]

[0194]

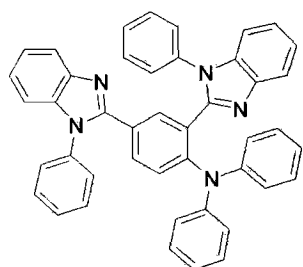


[0195] [化学式 122]

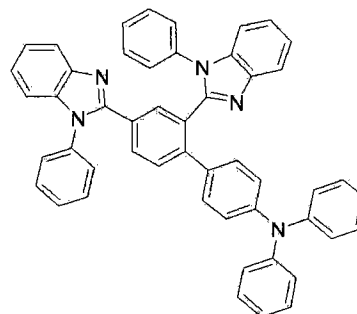


[化学式 123]

[0196]

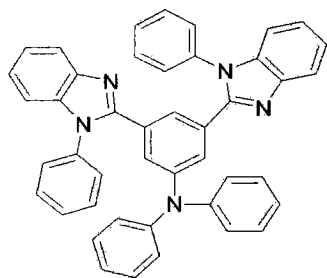


[0197] [化学式 124]



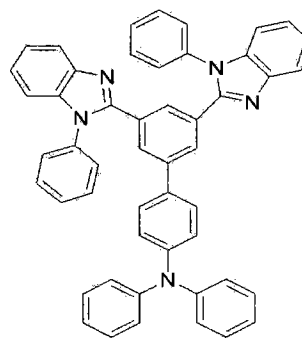
[化学式 125]

[0198]

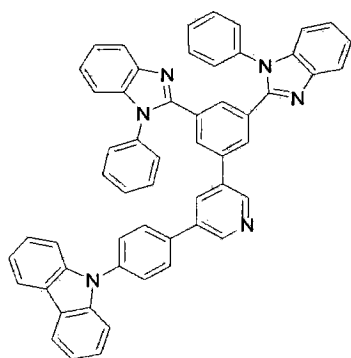


[0199] [化学式 126]

[0200]

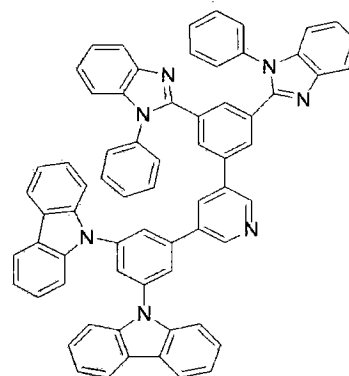


[化学式 127]

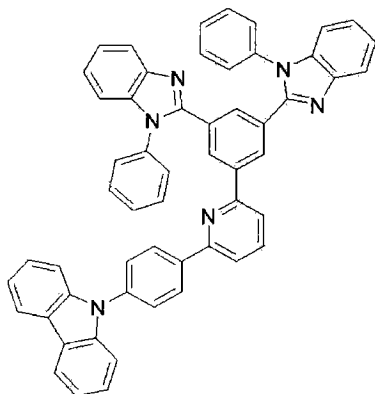


[0201] [化学式 128]

[0202]

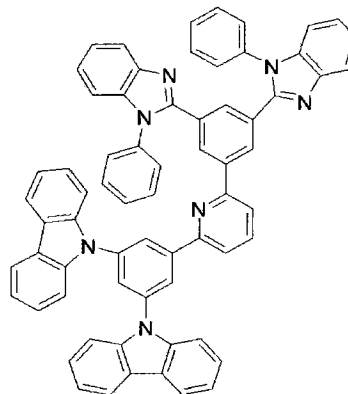


[化学式 129]

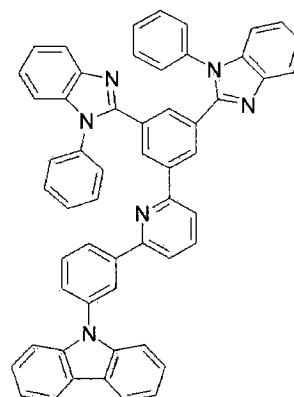
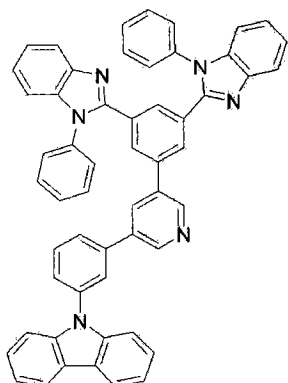


[0203] [化学式 130]

[0204]



[化学式 131]



[0205] 根据一个实施方式的苯并咪唑化合物可用于有机光电装置用的主体材料或电荷传输材料。该苯并咪唑化合物由于其光学性能和电性能还可用作非线性光学材料、电极材料、铬材料,并可作为可应用于光学开关、传感器、模块、波导、有机晶体管、激光、光吸收剂、介电材料和膜的材料。

[0206] 当上述苯并咪唑化合物被用于发光二极管的空穴阻挡层和电子传输层 (ETL) 时,其空穴阻挡性能会因空穴传输主链 (backbone) 而降低。因此,当该化合物应用于空穴阻挡层时,优选不包括空穴传输主链。这种空穴传输主链包括咪唑类、芳胺类、吩嗪类等。然而,当该化合物需要具有电子传输和空穴传输性能时,空穴传输主链的导入可改善发光二极管的寿命并降低其驱动电压。

[0207] 在根据本发明另一个实施方式的有机光电装置中,包括阳极、阴极和插入在阳极和阴极之间的至少一层有机薄层。这些有机薄层中的至少一层包括上述苯并咪唑化合物。有机光电装置包括有机发光二极管、有机太阳能电池、有机晶体管、有机光导鼓、有机存储装置等。特别是有机光电装置可优选为有机发光二极管。

[0208] 该苯并咪唑化合物可用于有机薄层的发光层。它还用于选自由电子注入层 (EIL)、电子传输层 (ETL)、空穴阻挡层及它们的组合组成的组中的有机薄层。

[0209] 包括阳极、阴极和布置在阳极和阴极之间的有机薄层的有机光电装置可包括具有阳极、发光层和阴极的普通装置结构。有机光电装置的有机薄层可进一步包括夹层、空穴传输层 (HTL) 和电子传输层 (ETL)。夹层是指缓冲层,例如空穴注入层 (HIL)、空穴阻挡层、电子注入层 (EIL) 或电子阻挡层。

[0210] 图 1 为根据一个实施方式的有机光电装置 1 的截面示意图。图 1 示出了包括基板 11、阳极 12、空穴传输层 (HTL) 13、发光层 14、电子传输层 (ETL) 15 和阴极 16 的有机光电装置。

[0211] 参照图 1,有机光电装置可使用上述化合物制造。

[0212] 首先,将阳极 12 的材料涂布在基板 11 的上面。

[0213] 基板 11 为具有优异的总体透明度、表面平滑度、易加工性及防水性的玻璃基板或透明塑料基板。

[0214] 阳极 12 的材料可包括透明且高导电的氧化铟锡 (ITO)、氧化锡 (SnO_2)、氧化锌 (ZnO) 等。

[0215] 然后,用真空沉积、溅射或旋涂将空穴传输层 (HTL) 13 布置在阳极 12 上,并用真空沉积法或诸如旋涂、喷墨印刷等溶液涂布法将发光层 14 布置在空穴传输层 (HTL) 13 上。

[0216] 将电子传输层 (ETL) 15 布置在发光层 14 和阴极 16 之间。

[0217] 发光层 14、空穴传输层 (HTL) 13 和电子传输层 (ETL) 15 可具有预定厚度,但无特别限定。发光层 14 具有 5nm 至 $1\ \mu\text{m}$ 的厚度,优选 10 至 500nm,且空穴传输层 (HTL) 13 和电子传输层 (ETL) 15 分别具有 10 至 10000 的厚度。

[0218] 电子传输层 (ETL) 15 通过用常用的电子传输层 (ETL) 15 的材料真空沉积、溅射或旋涂形成。

[0219] 空穴传输层 (HTL) 13 和电子传输层 (ETL) 15 起到将载流子有效地传输至发光层 14 以提高发光层 14 内的发光的再结合的作用。

[0220] 空穴传输层 (HTL) 13 的材料包括但不限于掺杂有聚(苯乙烯磺酸) (PSS) 的聚(3,

4-亚乙二氧基-噻吩)(PEDOT)和N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD)。

[0221] 电子传输层(ETL)15的材料包括但不限于三羟基喹啉铝(Alq_3)、诸如2-(4-联苯基-5-苯基-1,3,4-噁二唑)(PBD)的1,3,4-噁二唑衍生物、诸如1,3,4-三[(3-苯基-6-三氟甲基)喹啉-2-基]苯(TPQ)的喹啉衍生物和三唑衍生物。

[0222] 该聚合物可与发磷光的有机化合物混合。磷光有机化合物可为由其三线态发磷光的有机金属络合物,优选为根据格里哥·孟德尔的周期表的至少一种VIII族金属离子的金属络合物。VIII族金属离子包括选自Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Os、Ir和Pt组成的组中的金属离子,且优选Ir或Pt。

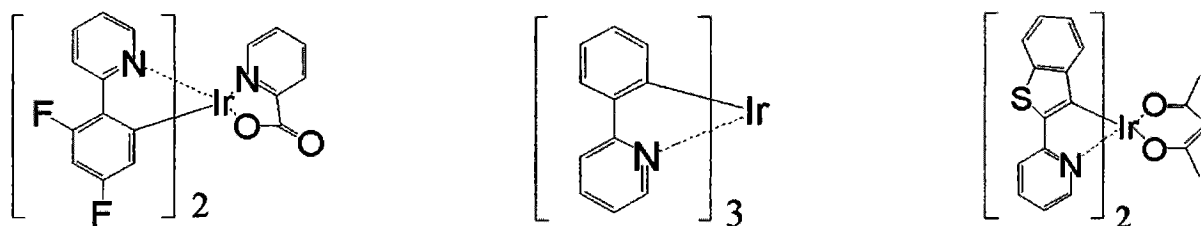
[0223] 金属络合物的实例可由以下化学式132至134表示,但不限于此。

[0224] [化学式132]

[化学式133]

[化学式134]

[0225]

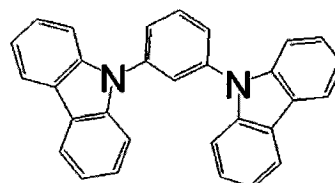
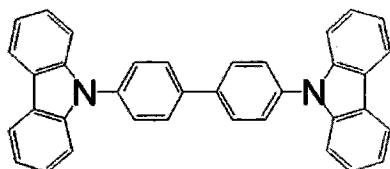


[0226] 当用溶液涂布法形成包括该有机化合物的有机层时,连同该有机化合物可包括另一种低分子主体材料。低分子主体材料的实例包括以下化学式135至138的化合物,但不限于此。

[0227] [化学式135]

[化学式136]

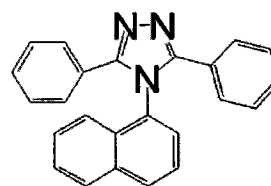
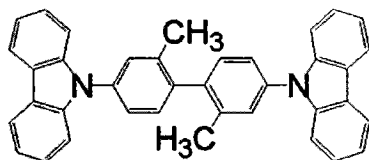
[0228]



[0229] [化学式137]

[化学通138]

[0230]



[0231] 该苯并咪唑化合物可通过与具有共轭双键的聚合物如含氟聚合物、聚亚苯基亚乙烯基类聚合物和聚对亚苯基类聚合物混合使用,还可与粘结剂树脂混合使用。

[0232] 粘结剂树脂可包括聚乙烯基吡啶(PVK)、聚碳酸酯、聚酯、聚丙烯酸酯(polyanarylate)、聚苯乙烯、丙烯酸类聚合物、甲基丙烯酸类聚合物、聚丁缩醛、聚乙烯醇缩乙醛、邻苯二甲酸二烯丙酯聚合物、酚醛树脂、环氧树脂、硅树脂、聚砜树脂或脲醛树脂,且这些树脂可单独使用及组合使用。

[0233] 可选择地,可用真空沉积法布置空穴阻挡层以限制空穴传输到发光层14的速度,

从而增加电子和空穴再结合的可能性。

[0234] 将阴极 16 的材料涂布在电子传输层 (ETL) 上。

[0235] 阴极材料可为具有低功函的锂 (Li)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、铝 (Al)、Al : Li、Ba : Li 或 Ca : Li。

[0236] 以下实施例更详细地说明了本发明。但应理解的是,本发明不受这些实施例限制。

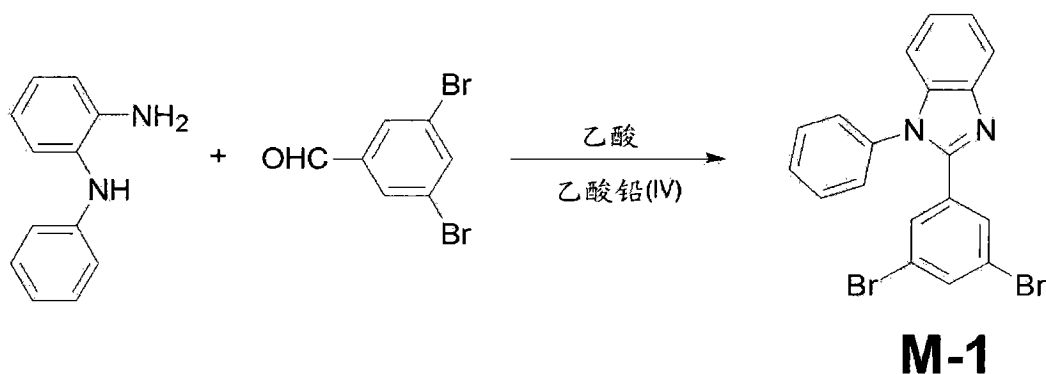
[0237] 本领域普通技术人员能充分理解本发明未具体说明的部分。

[0238] 在以下实施例 1 至 6 中,如反应示意图 1 至 9 所示,分别制备根据本发明一个实施方式用于制备聚合物的单体 M-1 至 M-9。

[0239] 合成例 1 :M-1 的合成

[0240] [反应示意图 1]

[0241]

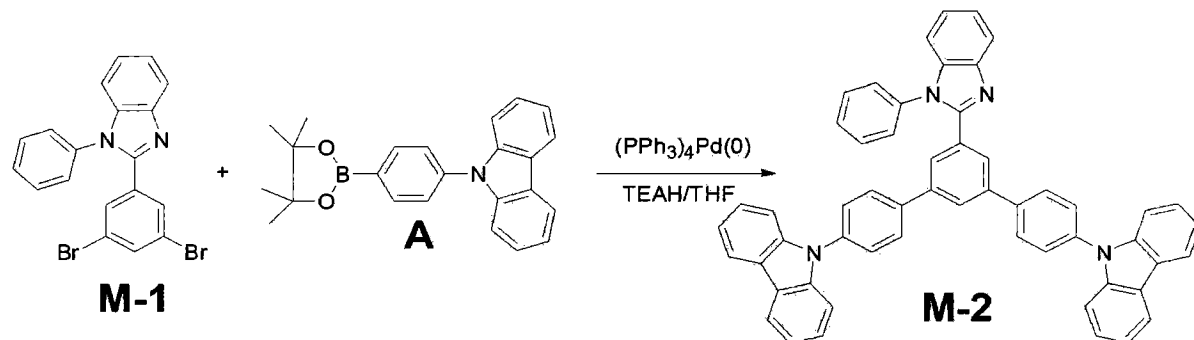


[0242] 将 50g (189mmol) 的 3,5-二溴苯甲醛和 38.3g (208mmol) 的 N-苯基-邻苯二胺放入 500ml 圆底烧瓶中,并对其加入 200ml 的乙酸。在室温下搅拌所得混合物 30 分钟,并对其加入 100g (227mmol) 的乙酸铅 (铅, IV)。在室温下搅拌所得产物 12 小时。在反应结束时,在减压下除去乙酸。将反应物溶解在二氯甲烷中,并用水洗涤 5 次。用无水硫酸镁干燥该有机溶液以除去溶剂。然后,用硅胶柱在二氯甲烷溶剂中提纯制得的固体。将所得产物在比例为 1 : 6 的二氯甲烷 / 己烷的混合溶剂中重结晶,得到 34g 在反应示意图 1 中表示为 M-1 的固体 (产率 :42%)。

[0243] 实施例 1 :M-2 的合成

[0244] [反应示意图 2]

[0245]



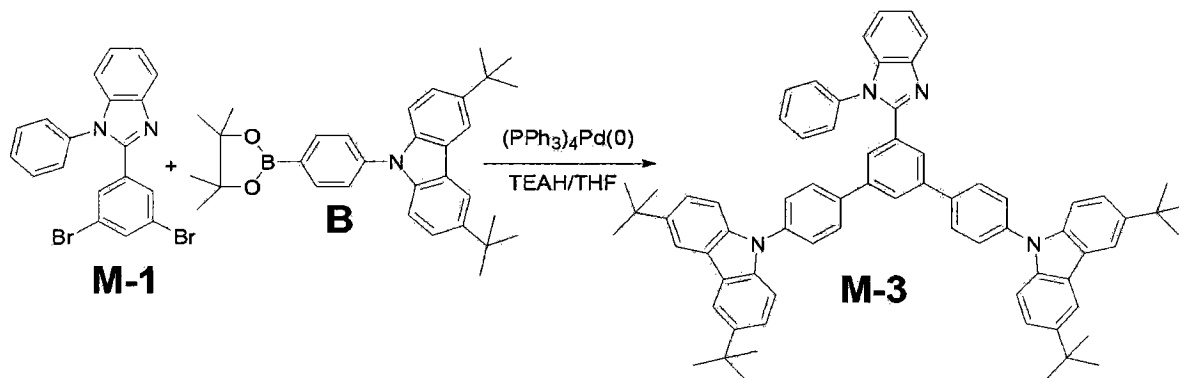
[0246] 在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中,在氩气氛下将 1.0g (2.3mmol) 的 M-1、1.89g (5.1mmol) 的材料 A 和 0.23g (0.19mmol) 的四 (三苯基膦) 合钯溶解在 30ml 四氢呋喃 (THF) 中。然后,对其加入 15ml 的 20% 的四 (三乙基氢氧化铵)

(tetratriethylammonium hydroxide)。将所得产物在 75°C 下搅拌 24 小时。反应完成后，将反应物冷却至室温，然后用二氯甲烷萃取若干次，并用水洗涤。用无水硫酸镁处理洗涤过的反应物以从中除去水分。将所得反应物过滤以除去溶剂。除去溶剂后，用比例为 1 : 6 的二氯甲烷 / 己烷的混合溶剂重结晶制得的固体，制备 1.2g 的白色 M-2 (产率 :68.4%)。该产物经精炼提纯以制得 0.79g 白色晶体。当将该晶体制成薄膜时，它具有 383nm 的最大发光波长。它具有 $C_{55}H_{36}N_4[MH]^+$ 753.2940 的 LC-Mass 理论值和 753.2978 的测量值。

[0247] 实施例 2 :M-3 的合成

[0248] [反应示意图 3]

[0249]

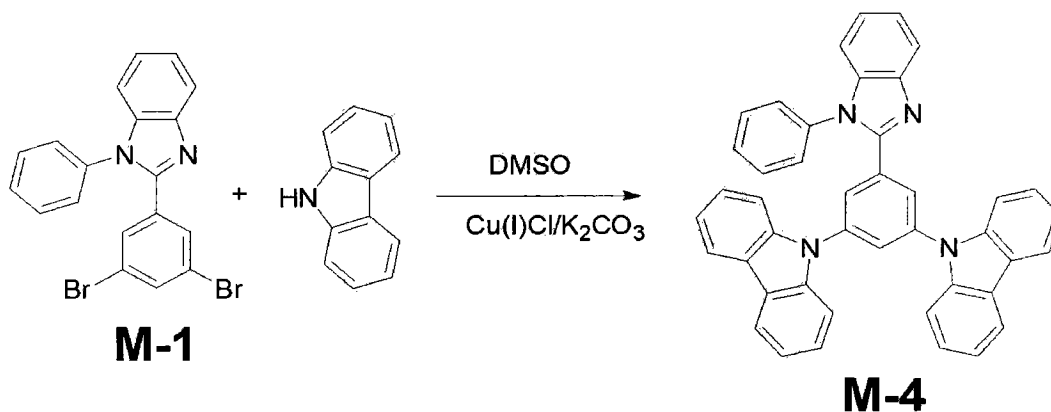


[0250] 在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中，在氩气氛下将 1.0g (2.3mmol) 的 M-1、2.37g (4.9mmol) 的材料 B 和 0.23g (0.19mmol) 的四(三苯基膦)合钯溶解在 30ml THF 中，并对其加入 15ml 的 20% 的四(三乙基氢氧化铵)。将所得混合物在 75°C 下搅拌 24 小时。反应完成后，将反应物冷却至室温，然后用二氯甲烷萃取若干次，并用水洗涤。然后，用无水硫酸镁处理洗涤过的反应物以从中除去水分，并过滤以除去溶剂。通过硅胶柱用二氯甲烷溶剂提纯所得产物，制备 1.78g 的白色 M-3 (产率 :78.1%)。当将 M-3 制成薄膜时，它具有 388nm 的最大发光波长。它具有 $C_{71}H_{68}N_4[MH]^+$ 977.5444 的 LC-Mass 理论值和 977.5442 的测量值。

[0251] 实施例 3 :M-4 的合成

[0252] [反应示意图 4]

[0253]



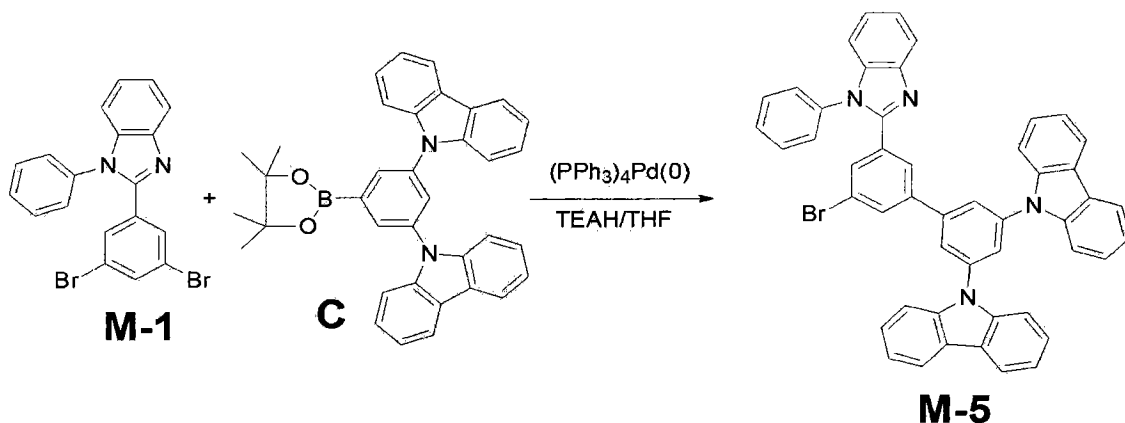
[0254] 在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 圆底烧瓶中，在氩气氛下将 6g (14mmol) 的 M-1、5.8g (35mmol) 的喹唑啉、1.5g (15.1mmol) 的氯化铜和 6g (43mmol) 的碳酸

钾溶解在 100ml N, N-二甲亚砜 (DMSO) 中。将所得溶液在 150℃ 下搅拌 48 小时并冷却至室温。然后,在减压下从中除去 DMSO。将剩余的固体溶解在二氯甲烷中。用水洗涤该溶液若干次,用无水硫酸镁除去水分。将所得产物过滤以除去溶剂。通过硅胶柱用二氯甲烷溶剂提纯所得固体,得到 5.5g 的白色 M-4 (产率 :65.4%)。当将白色 M-4 制成薄膜时,它具有 394nm 的最大发光波长。它具有 $C_{43}H_{28}N_4[MH]^+601.2314$ 的 LC-Mass 理论值和 601.2384 的测量值。

[0255] 合成例 2 :M-5 的合成

[0256] [反应示意图 5]

[0257]



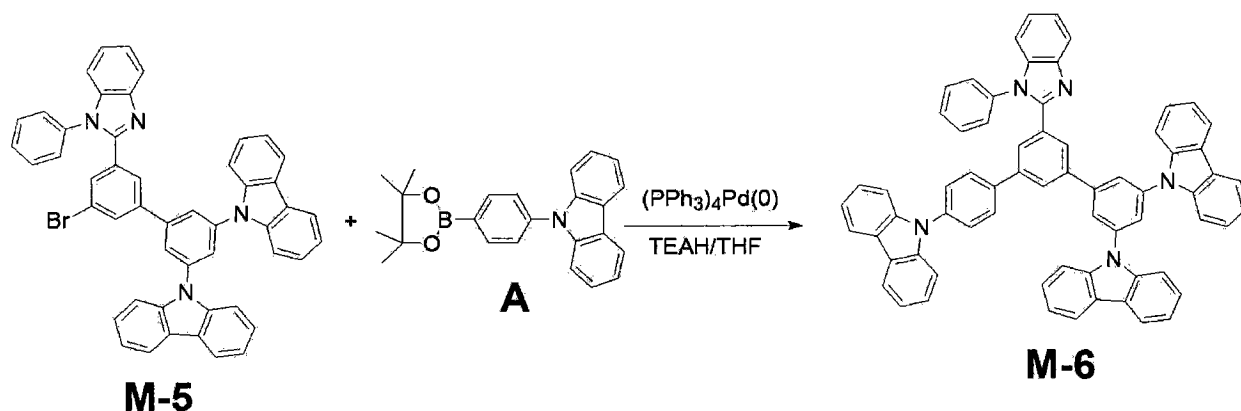
[0258] 在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中,在氩气氛下将 3.0g (7.0mmol) 的 M-1、3.74g (7.0mmol) 的材料 C 和 0.16g (0.14mmol) 的四(三苯基膦)合钯溶解在 50ml 四氢呋喃 (THF) 中。然后,对其加入 20ml 的 20% 的四(三乙基氢氧化铵)。将所得混合物在 75℃ 下搅拌 24 小时。

[0259] 反应完成后,将反应物冷却至室温,用二氯甲烷萃取若干次,并用水洗涤。用无水硫酸镁处理洗涤过的反应物以除去水分。将剩余的固体过滤以除去溶剂。通过硅胶柱用二氯甲烷溶剂提纯所得产物,得到 3.0g 的白色 M-5 (产率 :56.8%)。

[0260] 实施例 4 :M-6 的合成

[0261] [反应示意图 6]

[0262]



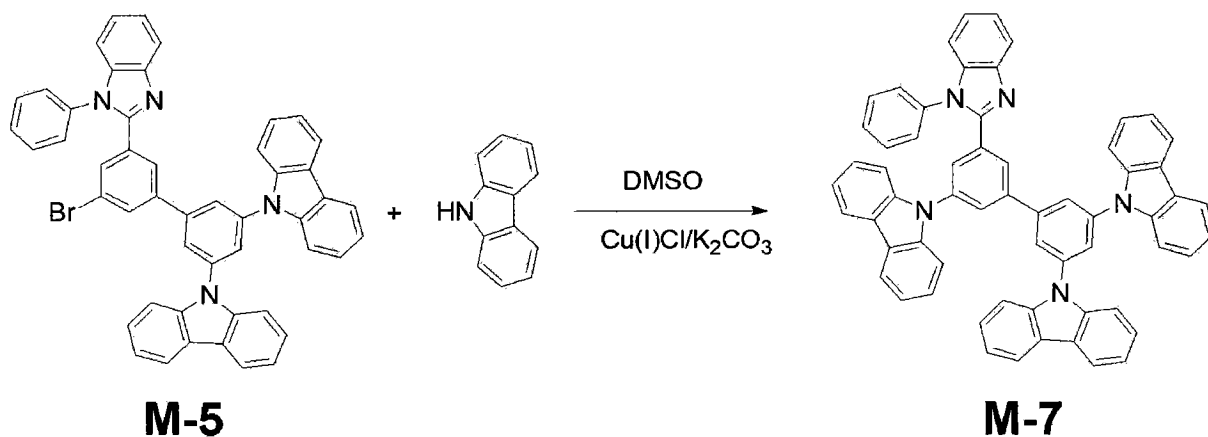
[0263] 在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中,在氩气氛下将 1.0g (1.3mmol) 的 M-5、0.53g (1.4mmol) 的材料 A 和 0.15g (0.16mmol) 的四(三苯基膦)合钯溶解在 30ml THF 中,并对其加入 15ml 的 20% 的四(三乙基氢氧化铵)。将所得混合物在

75℃下搅拌 24 小时。反应完成后,将反应物冷却至室温,然后用二氯甲烷萃取若干次,并用水洗涤。用无水硫酸镁处理洗涤过的反应物以除去水分,然后过滤以除去溶剂。通过硅胶柱用二氯甲烷溶剂提纯所得产物,得到 1.0g 的白色 M-6 (产率:82.6%)。当将白色 M-6 制成薄膜时,它具有 390nm 的最大发光波长。它具有 $C_{67}H_{43}N_5[MH]^+$ 918.3518 的 LC-Mass 理论值和 918.3604 的测量值。

[0264] 实施例 5 :M-7 的合成

[0265] [反应示意图 7]

[0266]

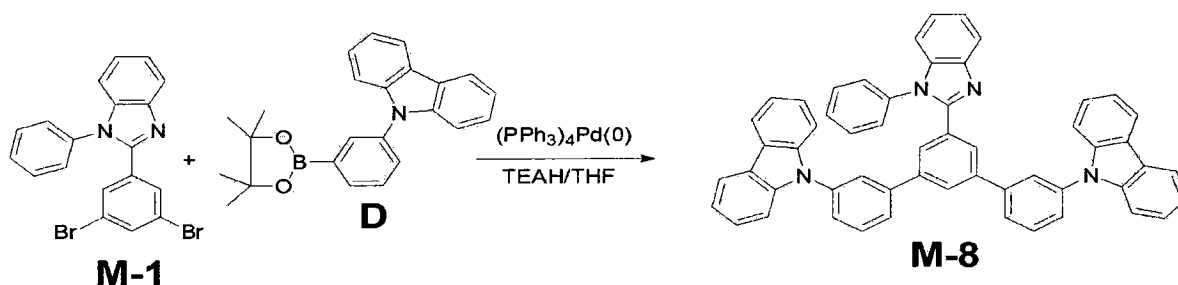


[0267] 在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 250ml 圆底烧瓶中,在氩气氛下将 1.3g(1.7mmol) 的 M-5、0.57g(3.4mmol) 的 咪唑、0.08g(0.86mmol) 的氯化铜和 5.46g(39mmol) 的碳酸钾溶解在 30ml 的 DMSO 中。将所得溶液在 150℃下搅拌 48 小时,然后冷却至室温,并在减压下处理以除去 DMSO。将剩余的固体溶解在二氯甲烷中,用水洗涤若干次,用无水硫酸镁处理以除去水分,然后过滤以除去溶剂。通过硅胶柱用二氯甲烷溶剂提纯所得产物,得到 0.66g 的白色 M-7 (产率:45.5%)。当将白色 M-7 制成薄膜时,它具有 404nm 的最大发光波长。它具有 $C_{61}H_{39}N_5[MH]^+$ 842.3205 的 LC-Mass 理论值和 842.3331 的测量值。

[0268] 实施例 6 :M-8 的合成

[0269] [反应示意图 8]

[0270]



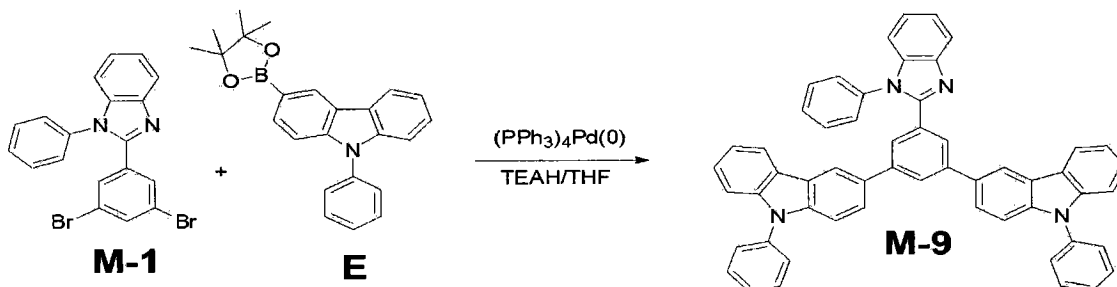
[0271] 在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中,在氩气氛下将 1.9g(4.4mmol) 的 M-1、3.44g(9.3mmol) 的材料 D 和 0.4g(0.34mmol) 的四(三苯基膦)合钯溶解在 30ml 的 THF 中,并对其加入 15ml 的 20% 的四(三乙基氢氧化铵)。将所得溶液在 75℃下搅拌 24 小时。反应完成后,将反应物冷却至室温,然后用二氯甲烷萃取若干次,并用水洗涤。用无水硫酸镁处理洗涤过的反应物以除去水分,并过滤以除去溶剂。通

过硅胶柱用二氯甲烷溶剂提纯所得产物,得到 1.5g 的白色 M-8(产率:44.9%)。它具有 $C_{55}H_{36}N_4[MH]^+$ 753.2940 的 LC-Mass 理论值和 753.2949 的测量值。

[0272] 实施例 7:M-9 的合成

[0273] [反应示意图 9]

[0274]



[0275] 在具有温度计、回流冷凝器和搅拌器的 100ml 圆底烧瓶中,在氩气氛下将 2.0g(4.6mmol) 的 M-1、3.62g(9.8mmol) 的材料 E 和 0.4g(0.34mmol) 的四(三苯基膦)合钯溶解在 30ml 的 THF 中,并对其加入 15ml 的 20% 的四(三乙基氢氧化铵)。将所得溶液在 75°C 下搅拌 24 小时。反应完成后,将反应物冷却至室温,然后用二氯甲烷萃取若干次,并用水洗涤。用无水硫酸镁处理洗涤过的反应物以除去水分,并过滤以除去溶剂。通过硅胶柱用二氯甲烷溶剂提纯剩余的固体,得到 1.6g 的白色 M-8(产率:47.9%)。它具有 $C_{55}H_{36}N_4[MH]^+$ 753.2940 的 LC-Mass 理论值和 753.2980 的测量值。

[0276] 上述化合物的分析和特性测定

[0277] 用液相色谱-质谱分析(LC-MS、液相色谱-质谱联用仪)测定实施例 1 至 7 的化合物(M-2 至 M-4 以及 M-6 至 M-9) 的分子量以分析结构。实施例 4 中制备的化合物 M-6 的 LC-MS 数据示于图 2 中。

[0278] 将实施例 1 至 7 的化合物(M-2 至 M-4 以及 M-6 至 M-9) 在玻璃基板上形成薄膜,用 HITACHI F-4500 仪器测定光致发光(PL) 波长以测定荧光特性。图 3 示出了根据实施例 4 的 M-6 的 PL 波长结果。参照图 3,在 M-6 制成薄膜时,其具有 390nm 的最大发光波长。

[0279] 有机光电装置的制作

[0280] 实施例 8:使用溶液工艺的装置制作

[0281] 将 ITO 基板用作阳极。旋涂阳极以在其上形成聚(3,4-亚乙二氧基-噻吩)(PEDOT)。接着,通过掺杂作为主体的实施例 4 的 M-6 和作为掺杂剂的约 13wt% 的 Ir(mppy)₃ 在 PEDOT 的表面上旋涂发光层 400。在发光层上,将 BA1q 真空沉积至 50 厚,以形成空穴阻挡层。接着,在发光层上将 Alq₃ 真空沉积至 200 厚,以形成电子传输层(ETL)。在电子传输层(ETL) 上,依次真空沉积 10 的 LiF 和 1000 的 Al,以制作阴极。然后,该阳极和阴极被用于制作有机光电装置。

[0282] 有机光电装置具有五层有机薄层,具体地,它为 ITO 1500Å / PEDOT 600Å / EML(M-6: Ir(mppy)₃) 400Å / BA1q 50Å / Alq₃ 200Å / LiF 10Å / Al 1000Å。

[0283] 对比例 1:使用溶液工艺的装置制作

[0284] 根据对比例,该装置包括 ITO 1500Å / PEDOT 600Å / EML(TCTA : TPBI 1 : 1, Ir(mppy)₃) 400Å / BA1q 50Å / Alq₃ 200Å / LiF 10Å / Al 1000Å。

[0285] 在此,发光层通过掺杂作为主体的以 1 : 1 的重量比制备的 4,4',4''-三(N-咔

唑基) 三苯胺 (TCTA) 和 2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三(1-苯基-1H-苯并咪唑)(TPBI) 的混合物以及作为掺杂剂的约 13wt% 的 $\text{Ir}(\text{mppy})_3$ 被旋涂至 400 厚。

[0286] 除以上外,用与实施例 8 相同的方法制作使用溶液工艺的装置。

[0287] 实施例 9:使用沉积工艺的装置制作

[0288] 将 ITO 基板用作阳极,并通过在其上沉积层来制作装置。

[0289] ITO/DNTPD **600Å** /NPB **200Å** /M-4: $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, 7wt% **300Å** /BCP **50Å** / Alq_3 **250Å** /LiF **10Å** /Al **1000Å**

[0290] 实施例 9 的装置包括分别真空沉积 4,4'-双[N-[4-(N,N-二-间甲苯基氨基)苯基]-N-苯基氨基]联苯(DNTPD)和 N-(1-萘基)-N-苯基-氨基]联苯(NPB)至**600Å**和**200Å**厚而形成的空穴传输层(HTL)。

[0291] 此外,使用**50Å**厚的 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BCP)形成空穴阻挡层。还包括真空沉积作为主体的实施例 3 的 M-4 和作为掺杂剂的约 7wt% 的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 至 300 厚形成的发光层。

[0292] 用与实施例 8 相同的方法制作使用沉积工艺的装置。

[0293] 对比例 2:使用沉积工艺的装置制作

[0294] ITO/DNTPD **600Å** /NPB **200Å** /CBP: $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, 7wt% **300Å** /CBP **50Å** / Alq_3 **250Å** /LiF **10Å** /Al **1000Å**

[0295] 根据对比例 2,通过真空沉积作为主体的 4,4'-二咪唑-联苯(CBP)和作为掺杂剂的 7wt% 的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 至**300Å**厚形成包括发光层的装置。

[0296] 除以上外,用与实施例 9 相同的方法制作使用沉积工艺的装置。

[0297] 有机发光二极管的性能测定

[0298] 对根据实施例 8 至 9 以及对比例 1 和 2 的有机发光二极管测定电流密度和亮度随电压的变化,以及发光效率随亮度的变化。具体地,进行测定如下。

[0299] 1) 电流密度随电压变化的变化测定

[0300] 在将各有机发光二极管的电压从 0V 升高时,用电流-电压计(Keithley2400)分别对它们测定电流值。将电流值除以面积来计算电流密度。结果示于图 4 和 5 中。

[0301] 2) 亮度随电压变化的变化测定

[0302] 在将有机发光二极管的电压从 0V 升高时,用亮度计(Minolta Cs-1000A)对其测定亮度。结果示于图 6 和 7 中。

[0303] 3) 发光效率随亮度变化的测定

[0304] 对有机发光二极管测定随亮度变化的电流效率变化。结果示于图 8 和 9 中。

[0305] 表 1 和表 2 全面地示出了所有结果。具体地,表 1 示出了根据对比例 1 和实施例 8 的溶液工艺装置的性能评价结果。

[0306] [表 1]

[0307]

	发光层材料	在 1000 cd/m ²			阈值电压 V _开	最大发光效率	
		驱动电压	发光效率			(V)	(cd/A)
		(V)	(cd/A)	(lm/w)	(V)		(cd/A)
对比例 1	TCTA:TPBI (1:1)	9.8	13.9	4.45	4.8	16.5	4.71
实施例 8	M-6	8.2	21.7	8.3	4	22.8	10.4

[0308] 参照表 1 以及图 4、6 和 8, 根据本发明一个实施方式的苯并咪唑化合物证实了作为主体材料降低了有机发光二极管的驱动电压, 并改善了亮度和效率。

[0309] 表 2 示出了根据对比例 2 和实施例 9 的沉积工艺装置的性能评价结果。

[0310] [表 2]

[0311]

	发光层材料	在 1000 cd/m ²			阈值电压 V _开	最大发光效率	
		驱动电压	发光效率			(V)	(cd/A)
		(V)	(cd/A)	(lm/w)	(V)		(cd/A)
对比例 2	CBP	8.8	17.8	7.6	5	19.7	11.3
实施例 9	M-4	7	35.4	19.3	3.5	43.5	43.2

[0312] 参照表 2 以及图 5、7 和 9, 根据本发明一个实施方式的苯并咪唑化合物证实了作为主体材料降低了有机发光二极管的驱动电压, 并改善了亮度和效率。

[0313] 本发明不限于以上实施方式, 本领域普通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效替换。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。

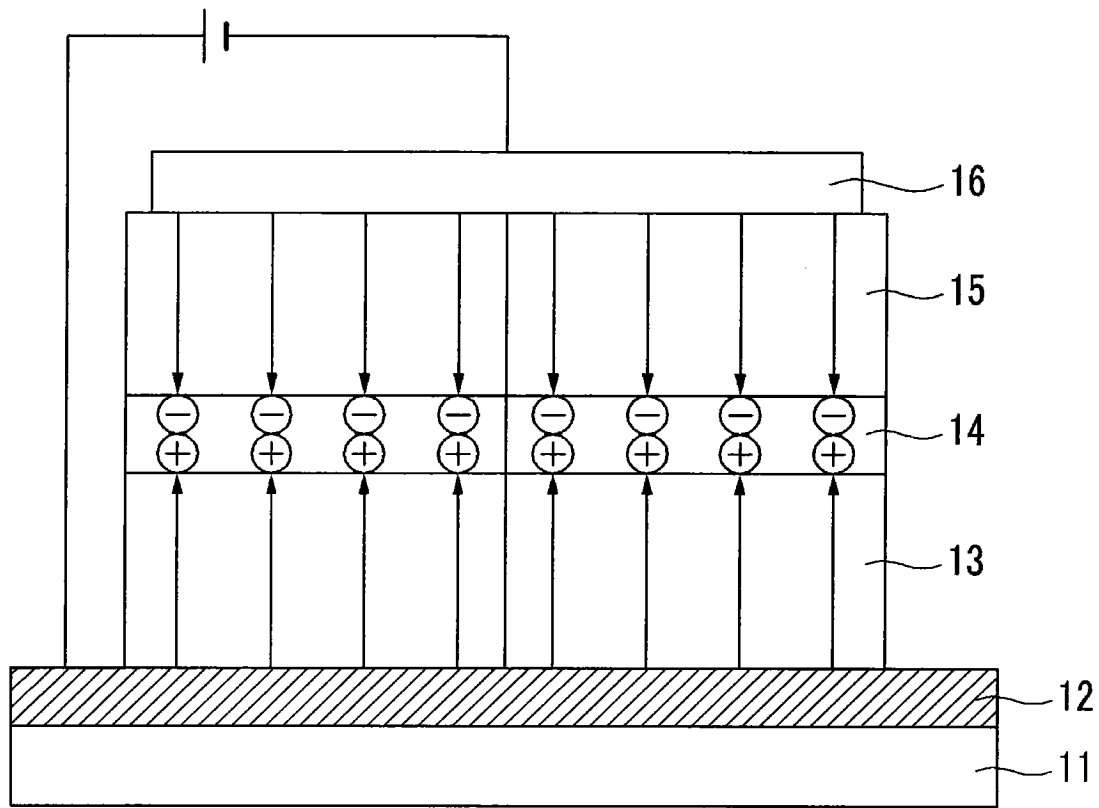


图 1

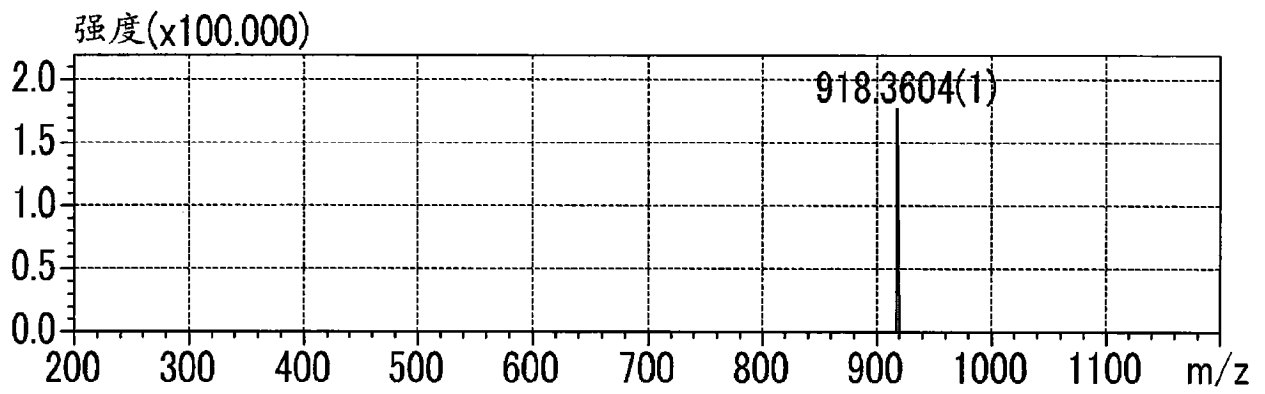


图 2

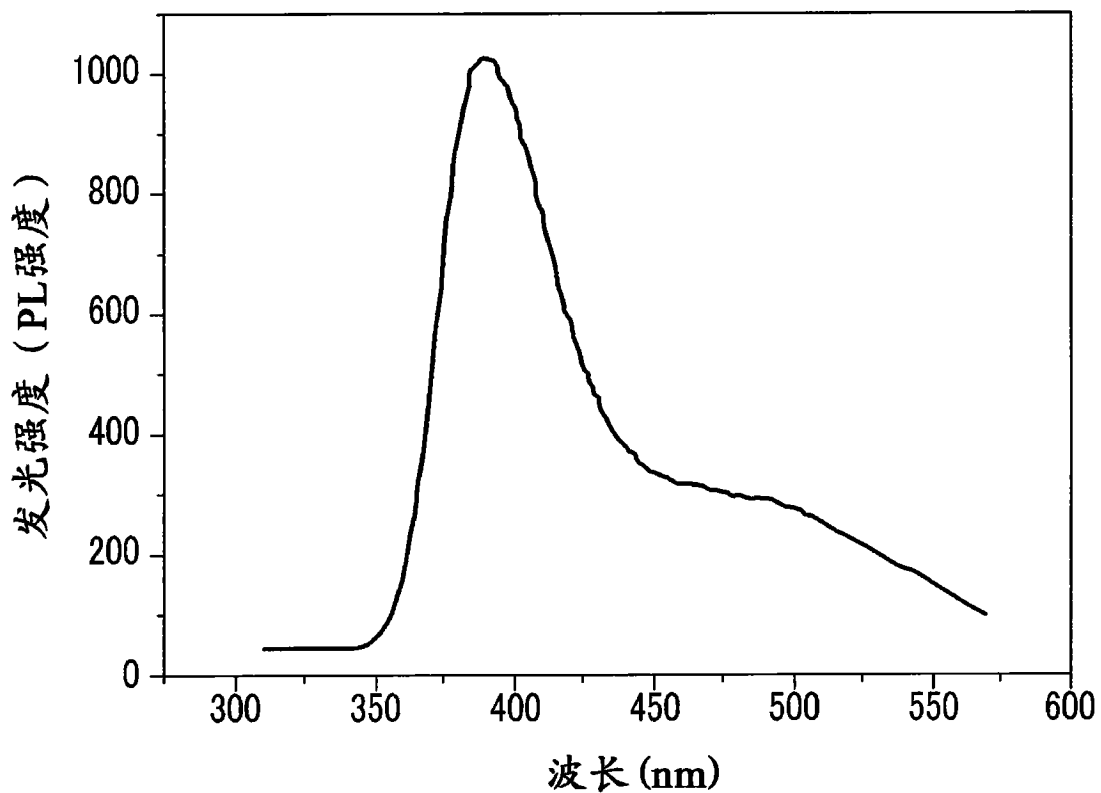


图 3

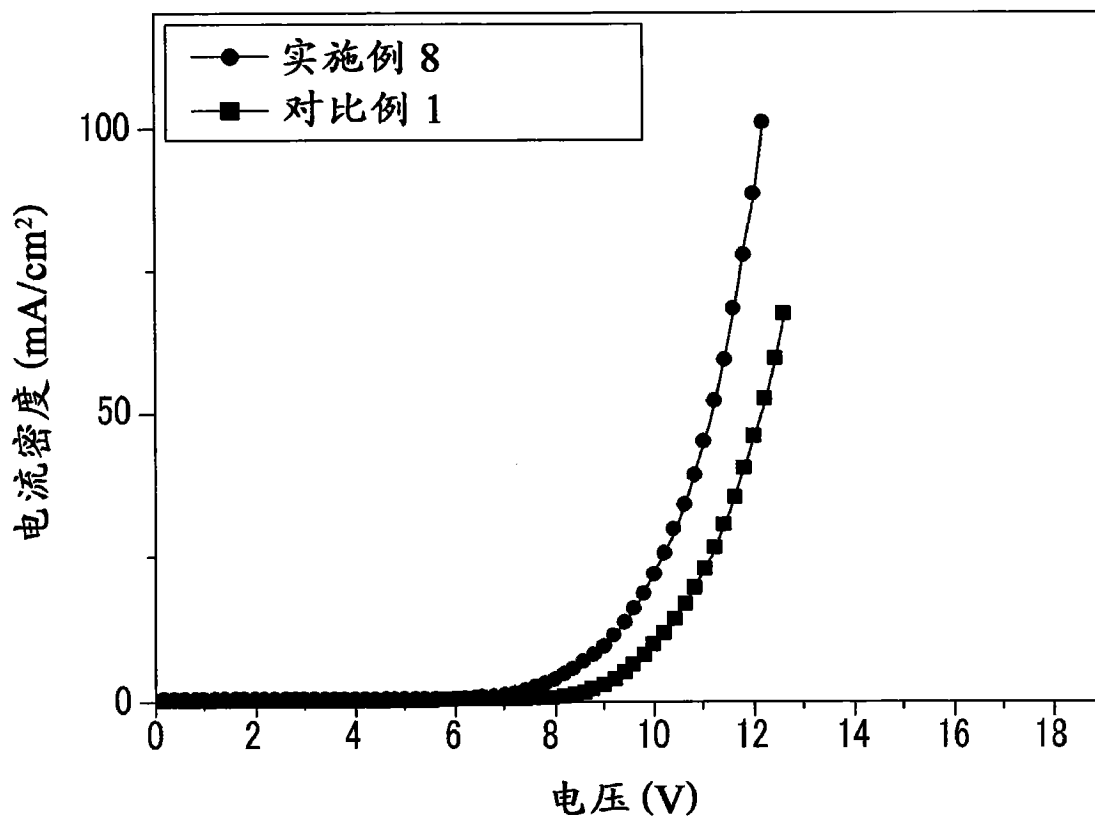


图 4

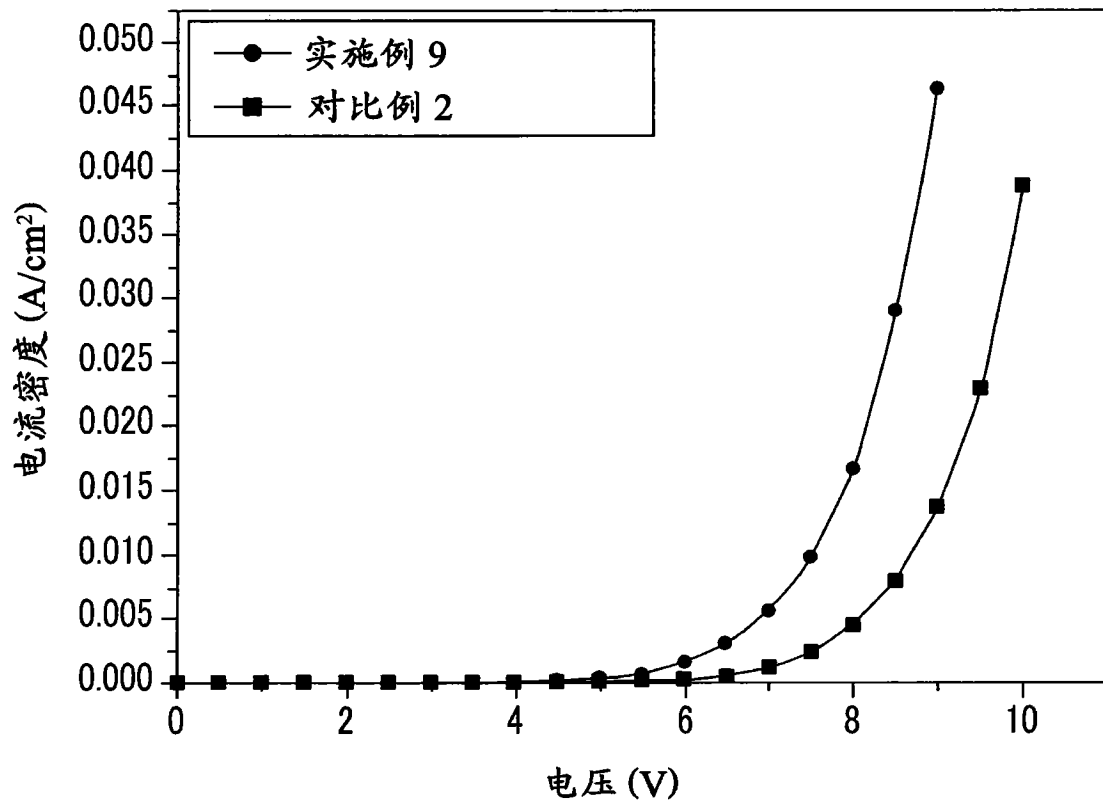


图 5

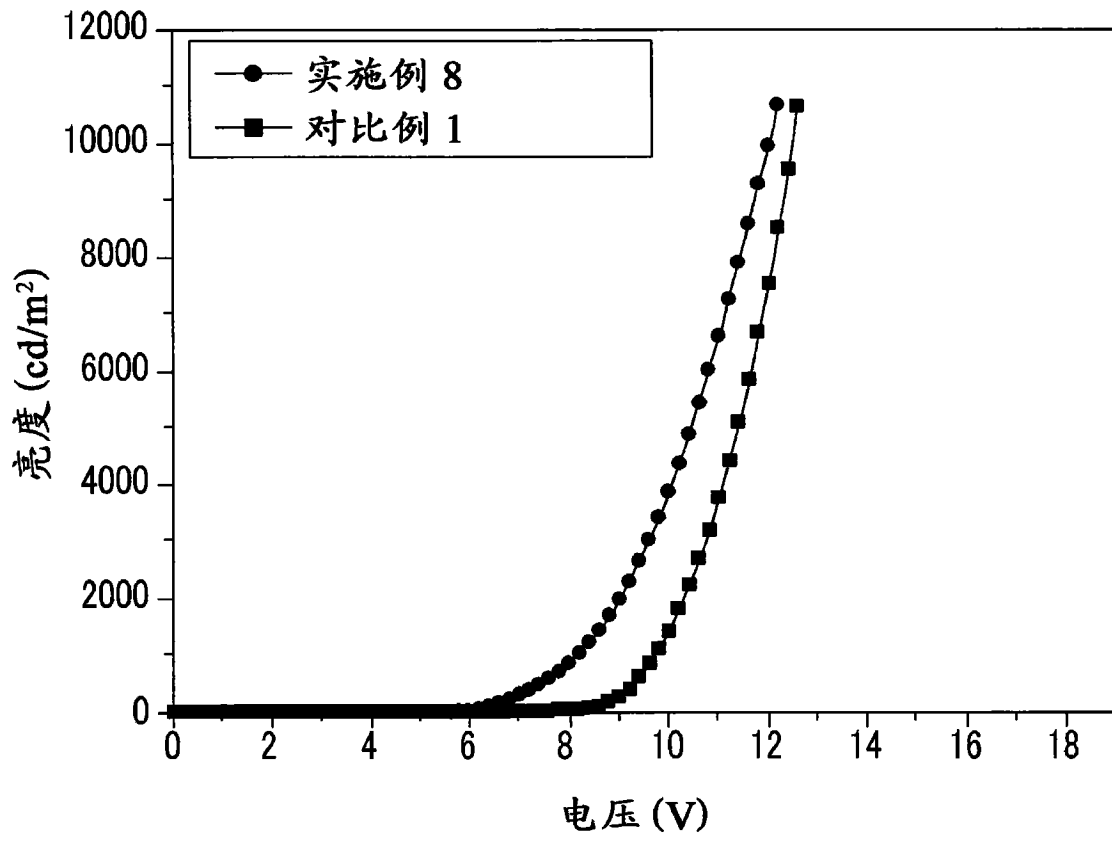


图 6

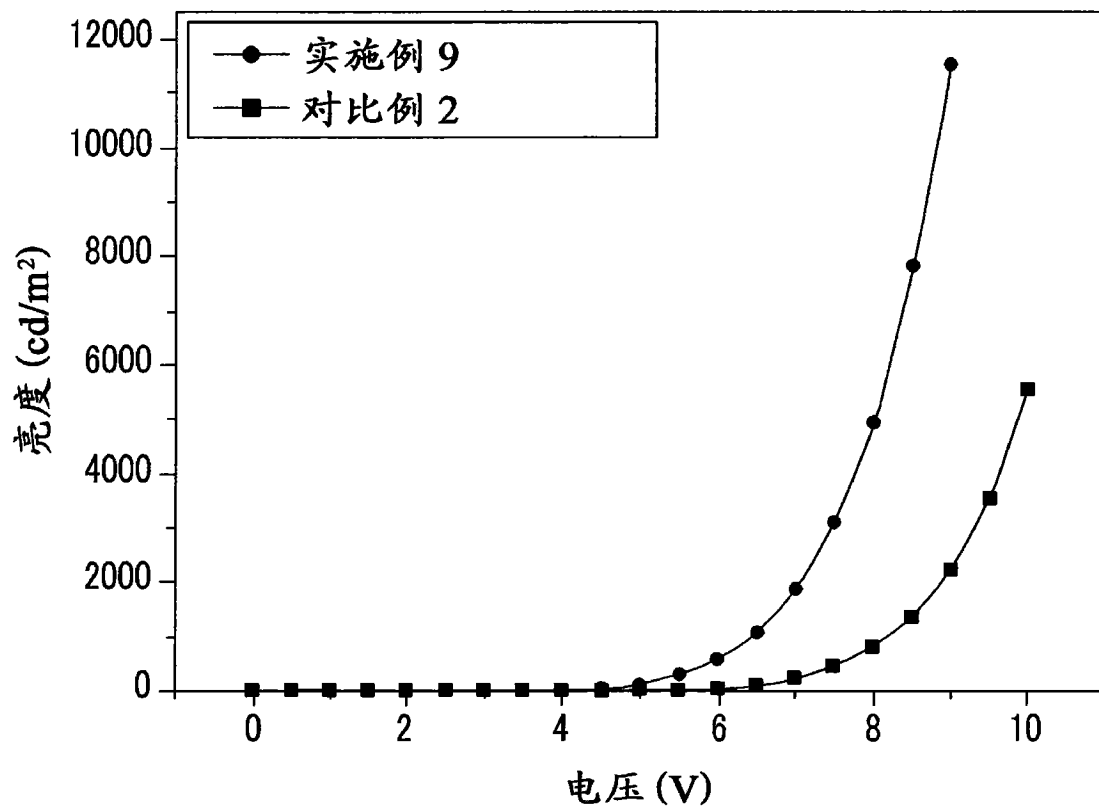


图 7

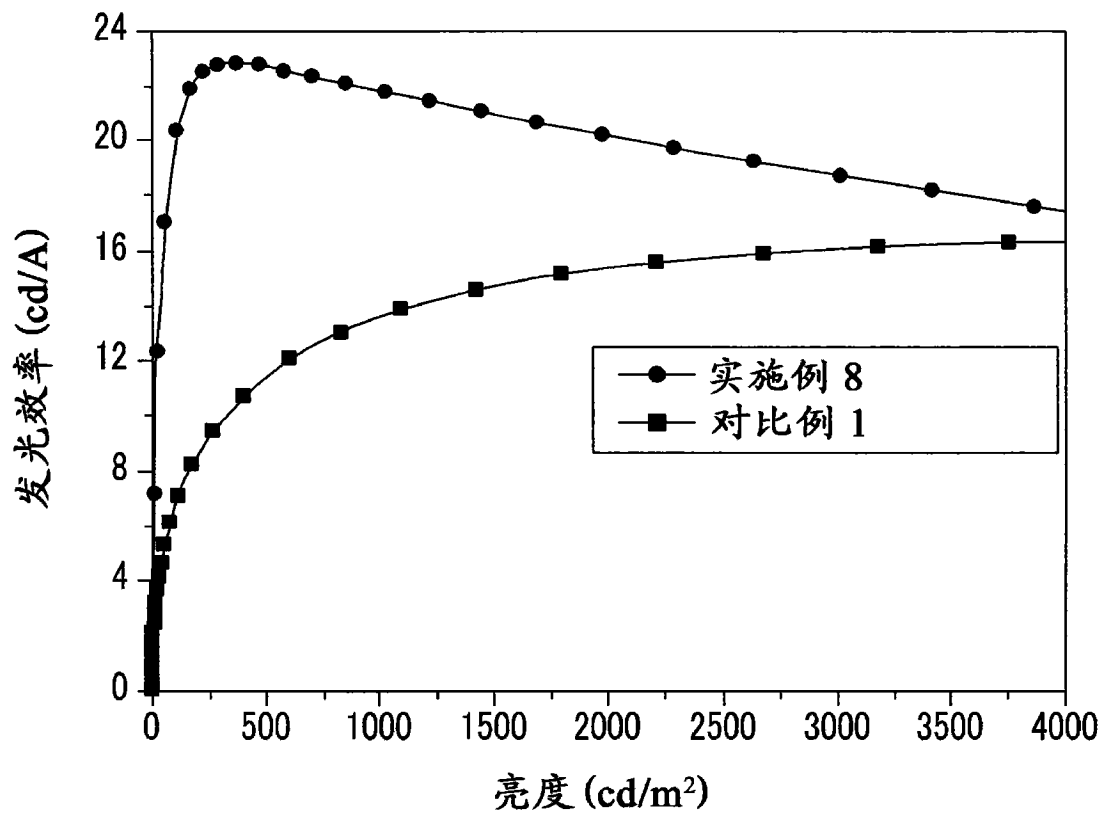


图 8

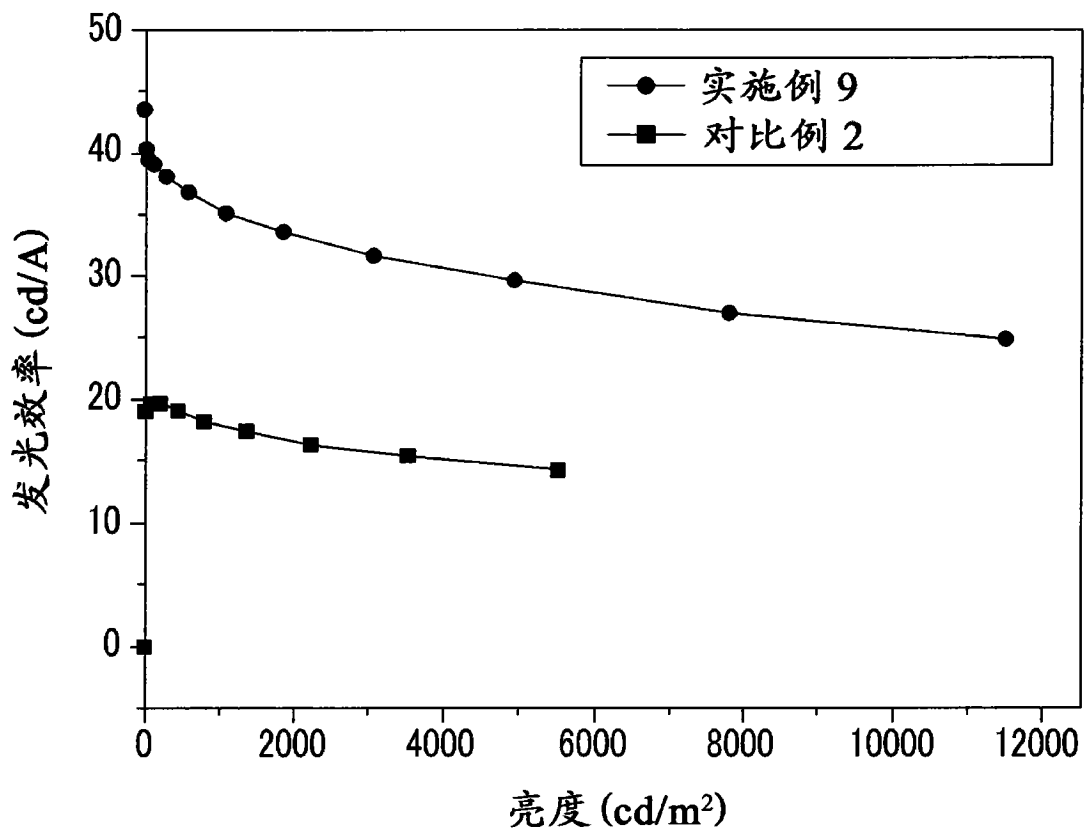


图 9