



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102695777 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201080057992. 1

S · 谢诺伊

(22) 申请日 2010. 12. 21

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(30) 优先权数据

12/643, 381 2009. 12. 21 US

代理人 朱黎明

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 19

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/061672 2010. 12. 21

(56) 对比文件

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/087811 EN 2011. 07. 21

CN 101308905 A, 2008. 11. 19, 第 1 页倒数第 3 行-第 2 页第 2 行、第 46 页第 2-4 段、第 56 页第 1-2 行、.

(73) 专利权人 E · I · 内穆尔杜邦公司

EP 2085450 A1, 2009. 08. 05, 说明书第 3 页第 7 段、第 13-14 页第 29-30 段、第 23 页第 37 段、第 43 页第 3 和 5 排.

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M · H · 小霍华德 N · S · 拉杜 W · 吴

WO 2006112582 A1, 2006. 10. 26, 全文.

高卫英 N · 海隆 E · M · 史密斯

WO 2009069790 A1, 2009. 06. 04, 全文.

C · M · 欧德 A · 费尼莫尔 Y · 王

D · D · 莱克洛克斯 K · 多格拉

审查员 邹少瑜

V · 罗斯托弗采夫 J · 菲尔德曼

权利要求书2页 说明书38页 附图1页

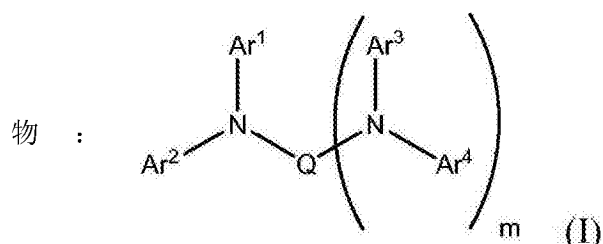
(54) 发明名称

电话性组合物和用该组合物制得的电子器件

不同并且选自 H、D 或烷基 ; a 为 1-6 的整数 ; 并且 m 为 0-6 的整数。

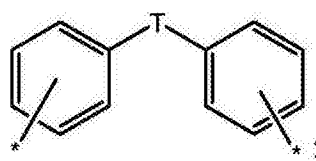
(57) 摘要

本发明提供了电话性组合物, 其包含: 氘代第一基质材料和电致发光掺杂剂材料。所述第一基质为具有式 I 的化合物:

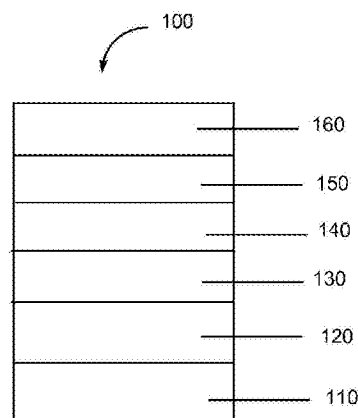


式 I 的化合物为氘代的。在式 I 中: Ar¹至 Ar⁴相同或不同并且为芳基; Q 为多价芳基或

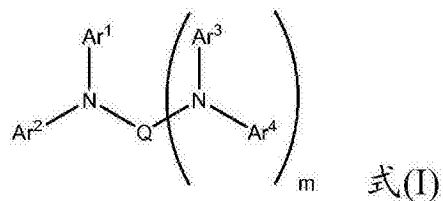
CN 102695777 B

其中 T 为 (CR')_a、SiR₂、

S、SO₂、PR、PO、PO₂、BR 或 R; R 在每次出现时相同或不同并且为烷基或芳基; R' 在每次出现时相同或



1. 电活性组合物, 包含 : 氘代第一基质材料和电致发光掺杂剂材料, 其中所述第一基质为具有式 I 的化合物或者具有式 IV 的菲咯啉 :

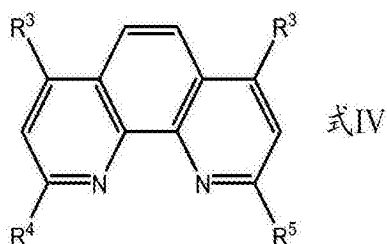


其中 :

Ar¹至 Ar⁴相同或不同并且各自选自苯基、联苯基、三联苯基和四联苯基 ;

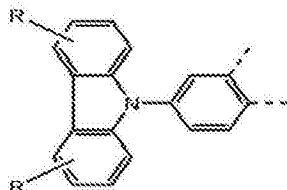
Q 是 ,

m 为 0 ;



其中, R³各自是苯基或萘基 ;

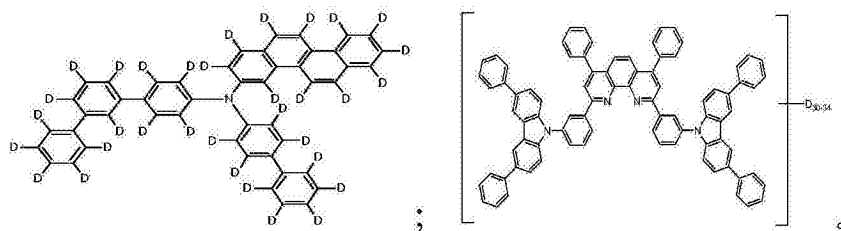
R⁴和 R⁵各自是具有下式的咪唑基苯基 :



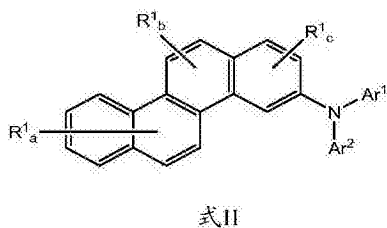
其中 R 是具有 4-30 个碳原子的芳基 ;

其中所述化合物为氘代的。

2. 权利要求 1 的组合物, 其中所述第一基质选自下列化合物 :



3. 权利要求 1 的组合物, 其中所述第一基质材料具有式 II



其中 :

R^1 在每次出现时相同或不同并且选自 D,

Ar^1 和 Ar^2 相同或不同并且选自苯基、联苯基、三联苯基和四联苯基,

a 为 0 至 6 的整数;

b 为 0 至 2 的整数;并且

c 为 0 至 3 的整数。

4. 权利要求 1 的组合物,还包含 (c) 第二基质材料。

5. 权利要求 4 的组合物,其中所述第二基质材料选自菲咯啉、喹喔啉、苯基吡啶、苯并二呋喃、二呋喃并苯、吡啶并呋喃、苯并咪唑、三唑并吡啶、二杂芳基苯基、喹啉酸金属络合物、它们的取代衍生物、它们的氘代类似物、以及它们的组合。

6. 权利要求 4 的组合物,其中所述第一基质材料与所述第二基质材料的重量比在 99:1 至 1.5:1 的范围内。

7. 权利要求 4 的组合物,其中所述第一基质和所述第二基质在甲苯中各自具有至少 0.6 重量%的溶解度。

8. 权利要求 1 的组合物,其中所述掺杂剂材料为有机金属络合物。

9. 权利要求 8 的组合物,其中所述掺杂剂材料为环金属 Ir 的络合物。

10. 有机发光器件,包括介于其间的具有有机电活性层的两个电接触层,其中所述电活性层包含:氘代第一基质材料和电致发光掺杂剂材料,其中所述第一基质为任一项前述权利要求的化合物,并且任选地所述电活性层还包含第二基质材料,所述第二基质材料选自菲咯啉、喹喔啉、苯基吡啶、苯并二呋喃、二呋喃并苯、吡啶并呋喃、苯并咪唑、三唑并吡啶、二杂芳基苯基、喹啉酸金属络合物、它们的取代衍生物、它们的氘代类似物、以及它们的组合。

电活性组合物和用该组合物制得的电子器件

[0001] 发明背景

发明领域

[0002] 总的来说,本公开涉及可用于有机电子器件中的电活性组合物。

[0003] 相关领域说明

[0004] 在诸如构成 OLED 显示器的有机发光二极管 (“OLED”) 的有机电活性电子器件中,有机活性层夹置在 OLED 显示器的两个电接触层之间。在 OLED 中,当横跨电接触层施加电流时,有机电活性层透过所述透光的电接触层发射光。

[0005] 熟知在发光二极管中将有机电致发光化合物用作活性组分。简单有机分子、共轭聚合物、以及有机金属络合物已经得到应用。

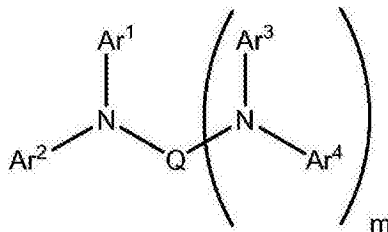
[0006] 采用电活性材料的器件通常包括一层或多层电荷传输层,所述电荷传输层位于电活性(例如发光)层和接触层(空穴注入接触层)之间。器件可包含两个或更多个接触层。空穴传输层可被定位在电活性层和空穴注入接触层之间。空穴注入接触层也可以称为阳极。电子传输层可被定位在电活性层和电子注入接触层之间。电子注入接触层也可以称为阴极。电荷传输材料也可与电活性材料组合用作基质。

[0007] 持续需要用于电子器件的新型材料和组合物。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明提供了包含氙代第一基质材料和电致发光掺杂剂材料的电活性组合物,其中氙代第一基质材料为具有式 I 的化合物:

[0010]

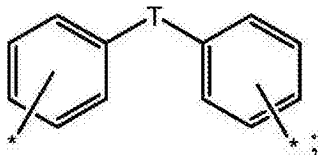


[0011] 其中:

[0012] Ar^1 至 Ar^4 相同或不同并且为芳基;

[0013] Q 选自多价芳基,并且

[0014]



[0015] T 选自 $(\text{CR}')_a$ 、 SiR_2 、S、 SO_2 、PR、PO、 PO_2 、BR 和 R;

[0016] R 在每次出现时相同或不同并且选自烷基和芳基;

[0017] R' 在每次出现时相同或不同并且选自 H、D 和烷基;

[0018] a 为 1-6 的整数;并且

[0019] m 为 0-6 的整数；

[0020] 其中化合物为氘代的。

[0021] 本发明还提供上述电话性组合物，所述组合物还包含第二基质材料。

[0022] 本发明还提供了有机电子器件，所述器件包括两个电接触层以及介于所述两个电接触层之间的有机电话性层，其中所述电话性层包含上述电话性组合物。

[0023] 以上综述和以下发明详述仅出于示例性和说明性目的而不是对本发明进行限制，本发明受所附权利要求的限定。

[0024] 附图简述

[0025] 附图中示出了实施方案，以增进对本文所述概念的理解。

[0026] 图 1 包括示例性有机器件的图示。

[0027] 图 2 包括示例性有机器件的图示。

[0028] 技术人员理解，附图中的物体是以简洁明了的方式示出的并且不一定按比例绘制。例如，图中一些物体的尺寸相对于其它物体可能有所放大，以便于更好地理解实施方案。

[0029] 发明详述

[0030] 上文已描述了许多方面和实施方案，并仅为示例性的而非限制性的。在阅读完本说明书后，技术人员应认识到，在不脱离本发明范围的情况下，其它方面和实施方案也是可能的。

[0031] 根据以下发明详述和权利要求，任何一个或更多个实施方案的其它特征和有益效果将显而易见。发明详述首先定义和阐明术语，接着描述电话性组合物、电子器件，并且最后描述实施例。

[0032] 1. 术语的定义和说明

[0033] 在提出下述实施方案详情之前，先定义或阐明一些术语。

[0034] 术语“烷基”旨在表示衍生自脂族烃的基团。在一些实施方案中，烷基具有 1-20 个碳原子。

[0035] 术语“芳基”旨在表示衍生自芳族烃的基团。术语“芳族化合物”旨在表示包含至少一个具有离域 π 电子的不饱和环状基团的有机化合物。术语旨在包括仅具有碳和氢原子的芳族化合物，和其中环状基团中的一个或更多个碳原子已被另一个原子如氮、氧、硫等取代的杂芳族化合物。在一些实施方案中，芳基具有 4-30 个碳原子。

[0036] 术语“电荷传输”当涉及层、材料、构件、或结构时旨在表示此类层、材料、构件、或结构促进所述电荷以相对高的效率和小的电荷损失穿过所述层、材料、构件、或结构的厚度进行迁移。空穴传输材料促进正电荷的迁移；电子传输材料则促进负电荷的迁移。虽然发光材料也可具有某些电荷传输特性，但术语“电荷传输层、材料、构件、或结构”并不旨在包括其主要功能为发光的层、材料、构件、或结构。

[0037] 术语“氘代”旨在表示至少一个 H 被 D 取代。术语“氘代类似物”是指其中一种或更多种可用氢已被氘取代的化合物或基团的结构类似物。在氘代化合物或氘代类似物中，氘的含量为自然丰度的至少 100 倍。

[0038] 术语“掺杂剂”旨在表示包含基质材料的层内的材料，与缺乏此类材料时所述层辐射发射、接收或过滤的一种或更多种电特性或一个或更多个波长相比，所述掺杂剂改变了

所述层辐射发射、接收或过滤的一种或更多种电特性或一个或更多个指标波长。

[0039] 当涉及层或材料时,术语“电活性”旨在表示电性促进器件运作的层或材料。电活性材料的实例包括但不限于传导、注入、传输或阻断电荷的材料,其中电荷可为电子或空穴,或包括但不限于接受辐射时发射辐射或表现出电子-空穴对浓度变化的材料。非活性材料的实例包括但不限于平面化材料、绝缘材料、以及环境保护材料。

[0040] 术语“电致发光”是指材料响应于通过其的电流发光。“电致发光”是指能够电致发光的材料。

[0041] 术语“发射最大值”旨在表示发射的最高辐射强度。发射最大值具有相应的波长。

[0042] 术语“稠合芳基”是指具有两个或更多个稠合芳环的芳基。

[0043] 术语“HOMO”是指最高分子占据轨道。如图 1A 中所示,HOMO 能级是相对于真空能级测定的。按照惯例,HOMO 作为负值被提供,即真空度被设定为零,并且束缚电子能级比这更深。“更浅”是指能级更接近真空能级。这示于图 1B 中,其中 HOMO B 浅于 HOMO A。

[0044] 术语“基质材料”旨在表示通常为层形式的材料,可向所述基质材料中加入或不加入掺杂剂。基质材料可或不具有发射、接收或过滤辐射的电子特性或能力。

[0045] 术语“层”与术语“薄膜”可互换使用,并且是指覆盖所需区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可以大如整个器件,也可以小如例如实际可视显示器的特定功能区,或小如单个子像素。层和膜可由任何常规的沉积技术形成加工,包括气相沉积、液相沉积(连续和不连续技术)、以及热转移。连续沉积技术包括但不限于旋涂、凹版涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂、以及连续喷涂。不连续沉积技术包括但不限于喷墨印刷、凹版印刷、以及丝网印刷。

[0046] 术语“LUMO”是指最低分子空轨道。如图 1A 中所示,LUMO 能级是相对于真空能级测定的,其以 eV 为单位。按照惯例,LUMO 为负值,即真空度被设定为零,并且束缚电子能级比这更深。“越深”的能级距离真空能级越远。这示于图 1B 中,其中 LUMO B 深于 LUMO A。

[0047] 术语“有机电子器件”或有时仅为“电子器件”旨在表示包含一个或更多个有机半导体层或材料的器件。

[0048] 术语“甲硅烷基”是指基团 $-\text{SiR}_3$,其中 R 在每次出现时相同或不同并且选自烷基和芳基。

[0049] 术语“T_g”是指材料的玻璃化转变温度。

[0050] 术语“三重态能量”是指材料的最低激发三重态,以 eV 为单位。三重态能量作为正数报导,并且表示三重态能量高于基态,所述基态通常为单重态。

[0051] 除非另外指明,所有基团可以是未取代的或取代的。除非另外指明,所有基团在可能的情况下可以是直链、支链或环状的。在一些实施方案中,所述取代基选自烷基、烷氧基、芳基和甲硅烷基。

[0052] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的方法、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该方法、方法、制品或设备所固有的其它要素。此外,除非另有相反的说明,“或”是指包含性的或而不是指排他性的或。例如,状况 A 或 B 满足于以下中的任何一种:A 为真实(或存在)的且 B 为虚假(或不存在)的、A 为虚假(或不存在)的且 B 为真实(或存在)的、以及 A 和 B 均为真实(或存在)的。

[0053] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便,并且对本发明的范围提供一般性的意义。该描述应理解为包括一个或至少一个,并且除非明显地另有所指,单数也包括复数。

[0054] 与元素周期表内的列相对应的族序号使用如在“CRC Handbook of Chemistry and Physics”,第 81 版 (2000-2001) 中所述的“新命名法”公约。

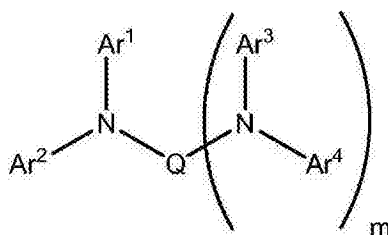
[0055] 除非另外定义,本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所述的那些方法和材料的类似者或等同者均可用于本发明实施方案的实践或检验,但合适的方法和材料是如下文所述的那些。本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其它参考文献均全文以引用方式并入本文,除非引用具体的段落。如发生矛盾,以本说明书及其所包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是例证性的,并且不旨在进行限制。

[0056] 本文未描述的有关特定材料、加工方法和电路的许多细节均是常规的,并且可以在有机发光二极管显示器、光电探测器、光伏和半导体构件领域的教科书和其它来源中找到。

[0057] 2. 电活性组合物

[0058] 本文所述的电活性组合物包含:氘代第一基质材料和电致发光掺杂剂材料,其中氘代第一基质材料为具有式 I 的化合物:

[0059]

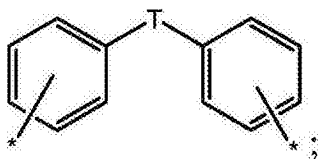


[0060] 其中:

[0061] Ar^1 至 Ar^4 相同或不同并且为芳基;

[0062] Q 选自多价芳基,并且

[0063]



[0064] T 选自 $(\text{CR}')_a$ 、 SiR_2 、S、 SO_2 、PR、PO、 PO_2 、BR 和 R;

[0065] R 在每次出现时相同或不同并且选自烷基和芳基;

[0066] R' 在每次出现时相同或不同并且选自 H、D 和烷基;

[0067] a 为 1-6 的整数;并且

[0068] m 为 0-6 的整数;

[0069] 其中化合物为氘代的。

[0070] 在一些实施方案中,氘代的基质材料具有在甲苯中至少 0.6 重量%的溶解度。在一些实施方案中,在甲苯中的溶解度为至少 1 重量%。

[0071] 在一些实施方案中,氘代第一基质材料具有大于 95°C 的 T_g 。

[0072] 在一些实施方案中,所述电活性组合物还包含第二基质材料。在一些实施方案中,基质材料中的一个为空穴传输材料,并且另一个基质材料为电子传输材料。在一些实施方案中,第一氘代基质为空穴传输材料。在一些实施方案中,第一氘代基质为电子传输材料。在一些实施方案中,第二基质材料为氘代的。

[0073] 在一些实施方案中,基质材料中的一个具有浅于或等于 -5.6eV 的 HOMO 能级,并且其它基质材料具有深于 -2.0eV 的 LUMO。在一些实施方案中,第一氘代基质材料具有浅于或等于 -5.6eV 的 HOMO 能级。在一些实施方案中,第一氘代基质材料具有深于 -2.0eV 的 LUMO。测定 HOMO 能级的方法是熟知并且充分理解的。在一些实施方案中,由紫外光电子能谱(“UPS”)测定能级。在一些实施方案中,HOMO 介于 -5.0 和 -5.6eV 之间。所述 LUMO 可采用逆光电光谱法(“IPES”)测定。

[0074] 在一些实施方案中,第一基质材料与第二基质材料的重量比在 99:1 至 1:99 的范围内。在一些实施方案中,所述比率在 99:1 至 1.5:1;在一些实施方案中,19:1 至 2:1;在一些实施方案中,9:1 至 2.3:1 的范围内。第一基质材料不同于第二基质材料。

[0075] 在一些实施方案中,所述第一和第二基质材料在甲苯中各自具有至少 0.6 重量%的溶解度。在一些实施方案中,溶解度为至少 1 重量%。

[0076] 在一些实施方案中,所有基质材料(第一基质+第二基质,当存在时)与掺杂剂的重量比在 5:1 至 25:1;在一些实施方案中,范围为 10:1 至 20:1。

[0077] 在一些实施方案中,所述电活性组合物包含两种或更多种电致发光掺杂剂材料。在一些实施方案中,所述组合物包含三种掺杂剂。

[0078] 在一些实施方案中,电活性组合物基本上由第一基质材料和一种或更多种掺杂剂材料组成。在一些实施方案中,所述电活性组合物基本上由如上所述定义并且比率如上所述的第一基质材料、第二基质材料、以及一种或更多种电致发光掺杂剂材料组成。

[0079] 组合物可用作可以溶液形式加工的电活性组合物以用于 OLED 器件。所得器件具有高效率 and 长寿命。在一些实施方案中,所述材料可用于任何印刷电子器件应用中,包括光电应用和 TFT。

[0080] a. 氘代第一基质材料

[0081] 第一基质材料具有式 I 并且为氘代材料。在一些实施方案中,第一基质为至少 10% 氘代的。这是指,至少 10% 的 H 被 D 取代。在一些实施方案中,第一基质为至少 20% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 30% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 40% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 50% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 60% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 70% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 80% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 90% 氘代的。在一些实施方案中,所述基质为 100% 氘代的。

[0082] 氘能够存在于芯的 Q 部分上, Ar^1 至 Ar^4 的芳基上,芳基的取代基上,或它们的任何组合。

[0083] 在式 I 的一些实施方案中,至少一个 D 存在于芳环上的取代基上。在一些实施方案中,取代基选自烷基和芳基。

[0084] 在式 I 的一些实施方案中, Ar^1 至 Ar^4 中的至少一者为氘代芳基。

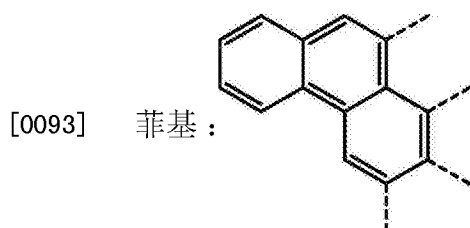
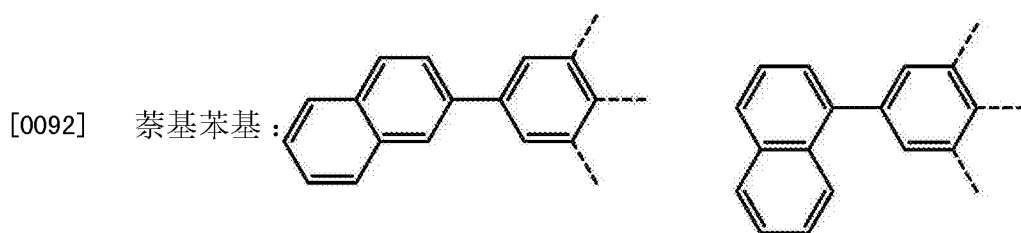
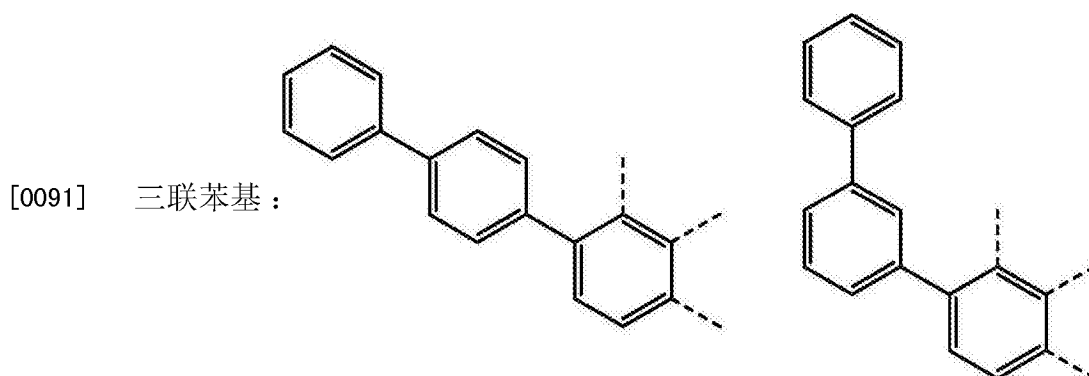
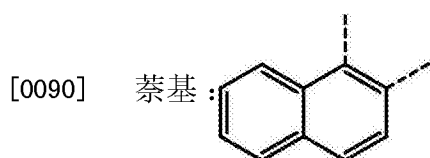
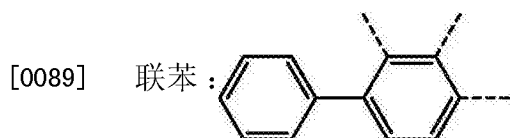
[0085] 在式 I 的一些实施方案中, Ar^1 至 Ar^4 为至少 10% 氘代的。“% 氘代”或“氘代 %”是指氘核与氢加氘核的总和的比率,以百分比表示。氘可在相同或不同的 Ar 基团上。在式 I

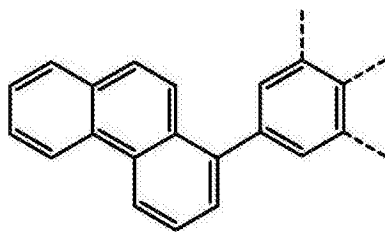
的一些实施方案中, Ar^1 至 Ar^4 为至少 20% 氘代的。在一些实施方案中, 为至少 30% 氘代的; 在一些实施方案中, 为至少 40% 氘代的; 在一些实施方案中, 为至少 50% 氘代的; 在一些实施方案中, 为至少 60% 氘代的; 在一些实施方案中, 为至少 70% 氘代的; 在一些实施方案中, 为至少 80% 氘代的; 在一些实施方案中, 为至少 90% 氘代的; 在一些实施方案中, 其为 100% 氘代的。

[0086] 在式 I 的一些实施方案中, 相邻的 Ar 基团合在一起形成环如咔唑。在式 I 中, “相邻” 是指 Ar 基团键合相同的 N。

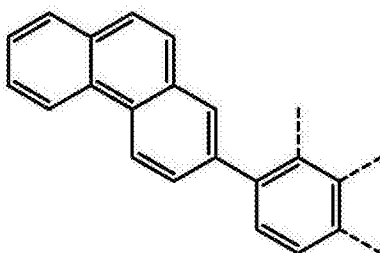
[0087] 在一些实施方案中, Ar^1 至 Ar^4 独立地选自苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、萘基、菲基、萘基苯基、菲基苯基、以及它们的氘代类似物。还可使用比四联苯更高的、具有 5 至 10 个苯环或氘代苯环的类似物。

[0088] 上文涉及的基团如下定义, 其中, 虚线表示可能的连接点。





[0094] 菲基苯基：



[0095] 在一些实施方案中, Ar^1 至 Ar^4 中的至少一个具有至少一个不是 D 的取代基。可存在取代基以改变基质材料的物理或电特性。在一些实施方案中, 所述取代基改善了基质材料的可加工性。在一些实施方案中, 所述取代基提高了基质材料的溶解度和 / 或提高了基质材料的 T_g 。在一些实施方案中, 所述取代基选自烷基、烷氧基、甲硅烷基、它们的氘代类似物、以及它们的组合。

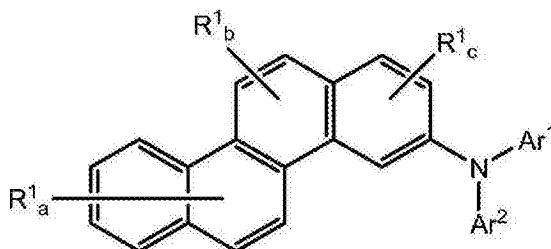
[0096] 在一些实施方案中, Q 为具有至少两个稠合环的芳基。在一些实施方案中, Q 具有 3-5 个稠合芳环。在一些实施方案中, Q 选自蒽、薹、芘、菲、苯并菲、菲咯啉、蔡、蒽、喹啉、异喹啉、喹喔啉、苯基吡啶、二苯并呋喃、二呋喃并苯、吡啶并呋喃、它们的取代衍生物、以及它们的氘代类似物。

[0097] 虽然 m 可具有 0-6 的值, 但是应当理解, 对于某些 Q 基团而言, m 的值受基团化学性质的限制。在一些实施方案中, m 为 0 或 1。

[0098] 在式 I 的一些实施方案中, R' 为氟化烷基。在一些实施方案中, R' 为具有 1-5 个碳的全氟化烷基。

[0099] 在一些实施方案中, 氘代第一基质材料具有式 II

[0100]



[0101] 式 II

[0102] 其中：

[0103] R^1 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、甲硅烷基和硅氧烷, 或相邻的 R^1 基团可被接合在一起以形成 5 元或 6 元脂环,

[0104] Ar^1 和 Ar^2 相同或不同并且为芳基,

[0105] a 为 0 至 6 的整数；

[0106] b 为 0 至 2 的整数 ; 并且

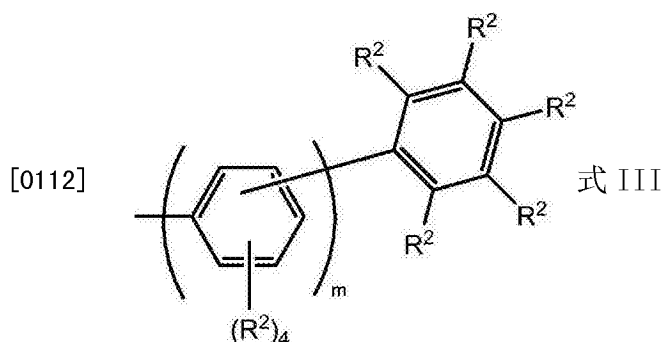
[0107] c 为 0 至 3 的整数。

[0108] 在一些实施方案中, R^1 为 D, 并且 a、b 和 c 中的至少一个大于 0。在一些实施方案中, R^1 为 D, 并且 a、b 和 c 均大于 0。在一些实施方案中, R^1 为 D, $a=5-6$, $b=1-2$, 并且 $c=2-3$ 。

[0109] 在一些实施方案中, 至少一个 R^1 为支链烷基。在一些实施方案中, 支链的烷基选自 2- 丙基、叔丁基和它们的氘代类似物。

[0110] 在一些实施方案中, Ar^1 和 Ar^2 为具有一个或更多个取代基的苯基, 所述取代基选自 D、烷基、甲硅烷基、苯基、萘基、N- 唑基、苄基和它们的氘代类似物。

[0111] 在一些实施方案中, Ar^1 和 Ar^2 选自苯基、联苯基、萘基、菲基、蒽基、4- 萘基苯基、4- 菲基苯基, 其中前述基团中的任何一个可进一步被一个或更多个取代基取代, 所述取代基选自 D、烷基、甲硅烷基和苯基、以及具有式 III 的基团 :

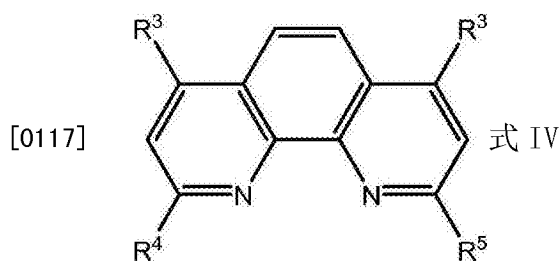


[0113] 其中 :

[0114] R^2 在每次出现时相同或不同并且选自 H、D、烷基、烷氧基、硅氧烷和甲硅烷基, 或相邻的 R^2 基团可结合在一起以形成芳环 ; 并且

[0115] m 在每次出现时相同或不同并且为 1 至 6 的整数。

[0116] 在一些实施方案中, 氘代第一基质材料为具有式 IV 的菲咯啉化合物 :



[0118] 其中 :

[0119] R^3 相同或不同并且选自苯基、萘基、萘基苯基、三苯基氨基、唑基苯基、以及它们的氘代类似物 ;

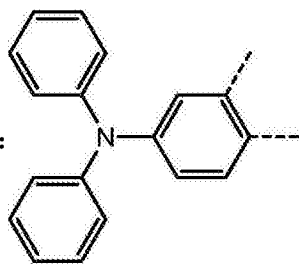
[0120] R^4 和 R^5 相同或不同并且选自苯基、联苯、萘基、萘基苯基、菲基、三苯基氨基、唑基苯基、以及它们的氘代类似物。

[0121] 在式 IV 的一些实施方案中, R^3 至 R^5 选自苯基、取代的苯基、以及它们的氘代类似物。

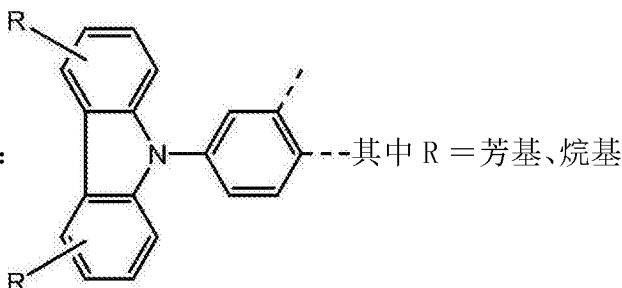
[0122] 在式 IV 的一些实施方案中, R^3 均为苯基且 R^4 和 R^5 选自 2- 萘基、萘基苯基、菲基、三苯基氨基、间唑基苯基、以及它们的氘代类似物。

[0123] 上文没有提及的基团如下定义, 其中虚线表示可能的连接点。

[0124] 三苯基氨基：



[0125] 咔唑基苯基：



[0126] 在一些实施方案中,菲咯啉化合物是对称的,其中两个 R^3 相同并且 $R^4=R^5$ 。在一些实施方案中, $R^3=R^4=R^5$ 。在一些实施方案中,菲咯啉化合物是非对称的,其中两个 R^3 基团相同,但是 $R^4 \neq R^5$;两个 R^3 基团不同并且 $R^4=R^5$;或两个 R^3 基团不同并且 $R^4 \neq R^5$ 。

[0127] 在一些实施方案中, R^3 基团相同并且选自苯基、三苯基氨基、咔唑基苯基、以及它们的氘代类似物。在一些实施方案中, R^3 基团选自对三苯基氨基(其中连接点对位于氮)、间咔唑基苯基(其中连接点间位于氮)、以及它们的氘代类似物。

[0128] 在一些实施方案中, $R^4=R^5$ 并且选自三苯基氨基、萘基苯基、三苯基氨基、间咔唑基苯基、以及它们的氘代类似物。

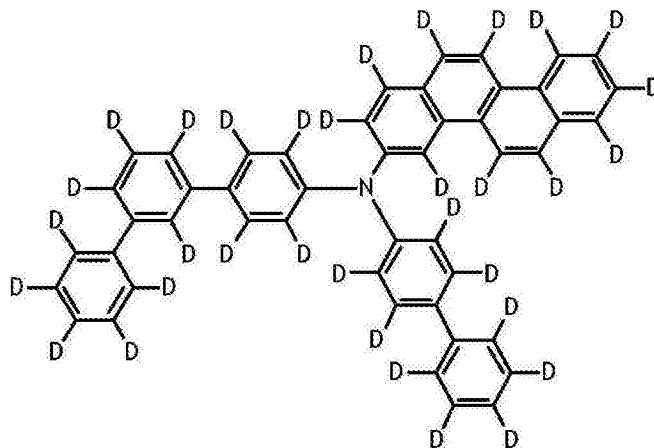
[0129] 在一些实施方案中,第一基质材料具有大于 95°C 的 T_g 。高 T_g 允许形成光滑并且牢固的薄膜。有两种常规测定 T_g 的主要方法:差示扫描量热法(“DSC”)和热力学分析(“TMA”)。在一些实施方案中,由 DSC 测定 T_g 。在一些实施方案中,所述 T_g 介于 100 和 150°C 之间。

[0130] 在一些实施方案中,所述第一基质材料具有大于 2.0eV 的三重态能级。当掺杂剂为有机金属材料时,为了防止发光淬灭,这是尤其有用的。三重态能量可由演绎法计算出来,或可采用脉冲射解或低温发光光谱研究来测定。

[0131] 氘代第一基质材料的实例包括但不限于下列化合物 A1 至 A19。

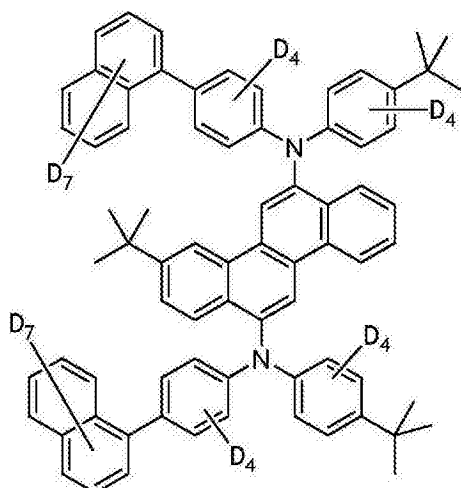
[0132] A1：

[0133]



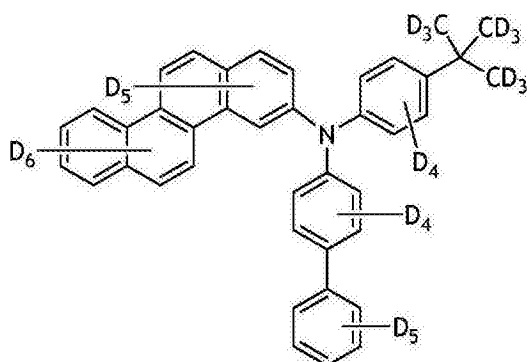
[0134] A2 :

[0135]



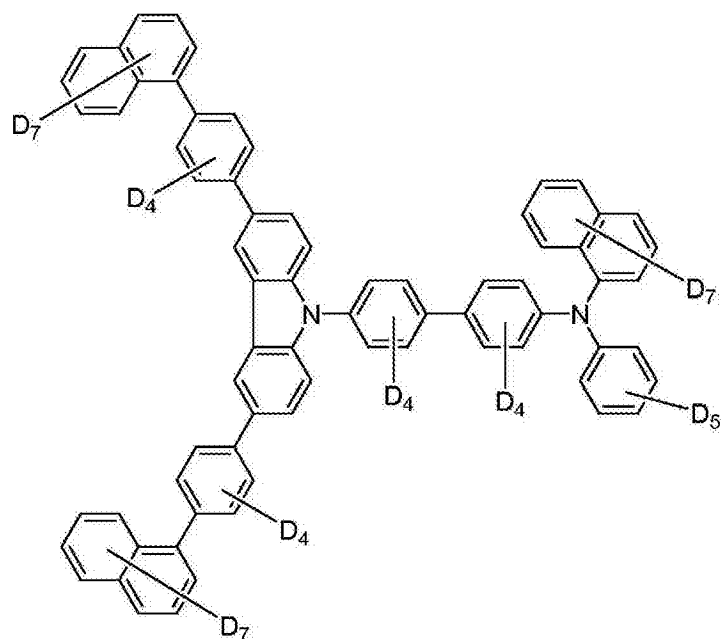
[0136] A3 :

[0137]



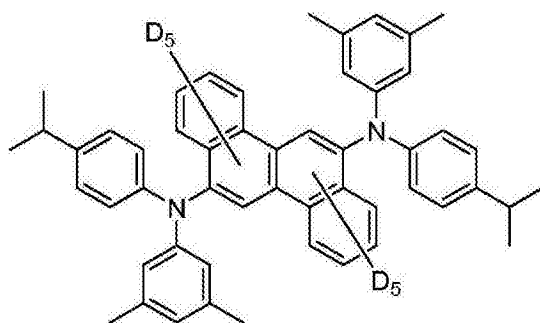
[0138] A4 :

[0139]



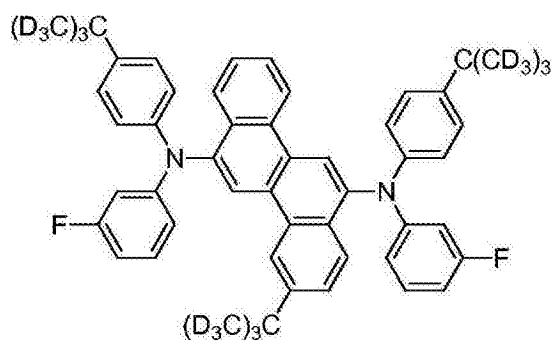
[0140] A5 :

[0141]



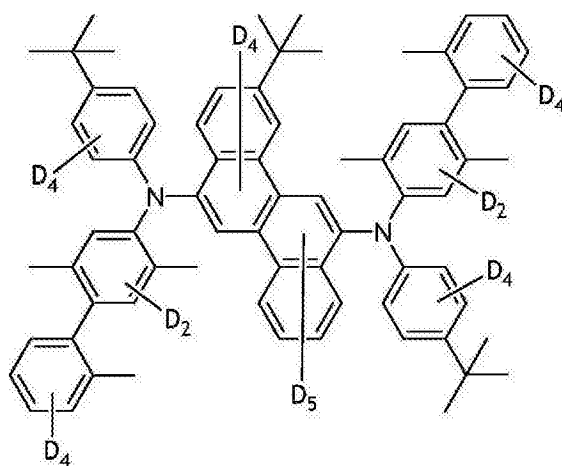
[0142] A6 :

[0143]



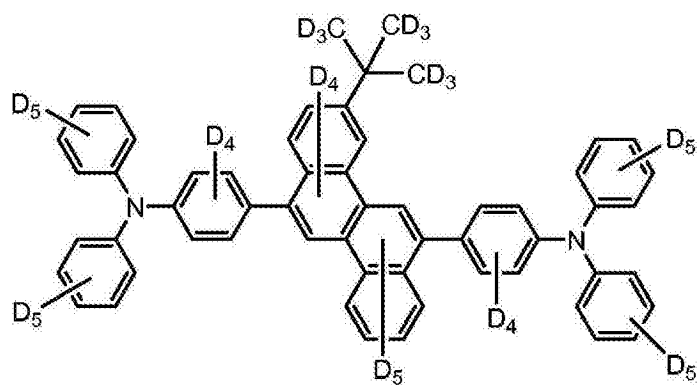
[0144] A7 :

[0145]



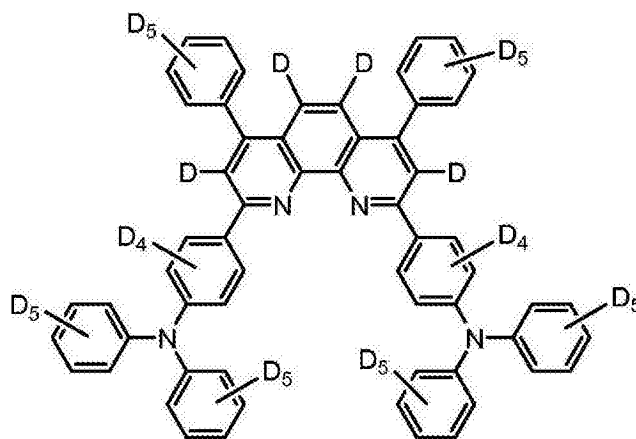
[0146] A8 :

[0147]



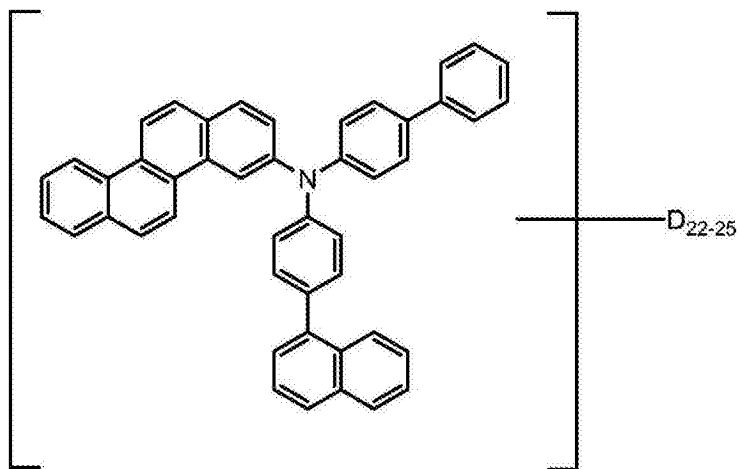
[0148] A9 :

[0149]



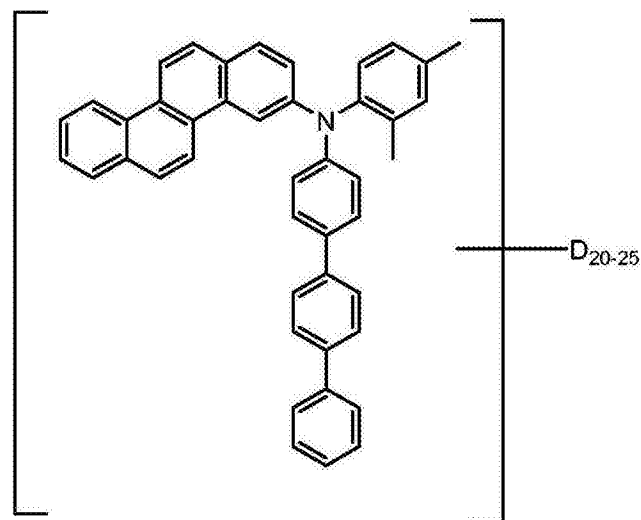
[0150] A10 :

[0151]



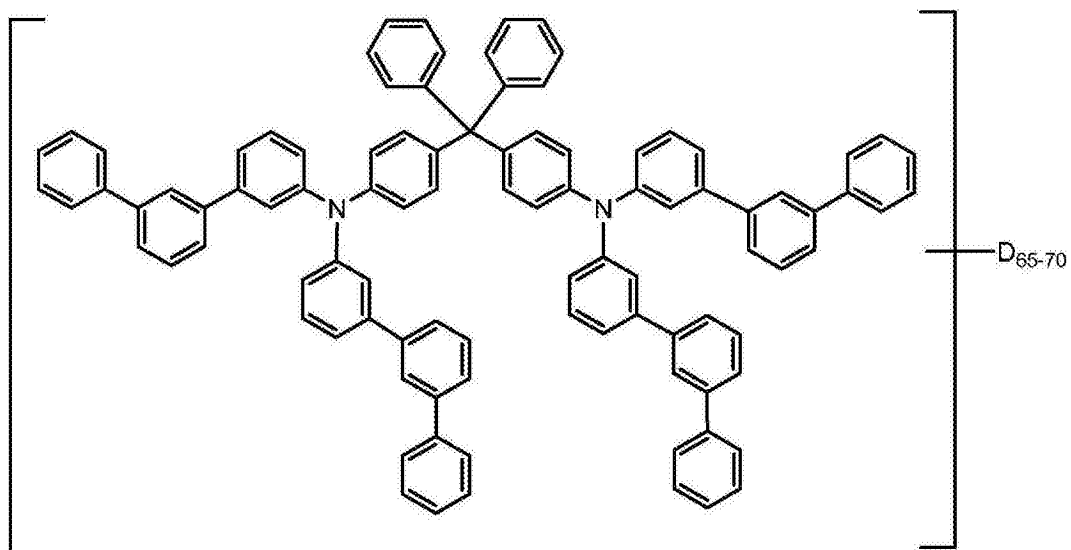
[0152] A11 :

[0153]



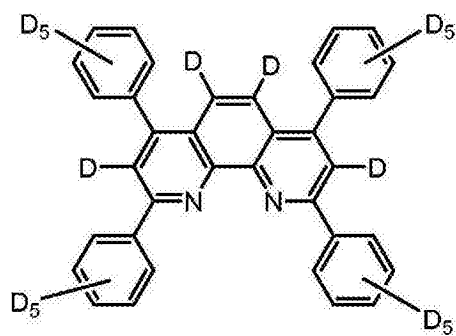
[0154] A12 :

[0155]



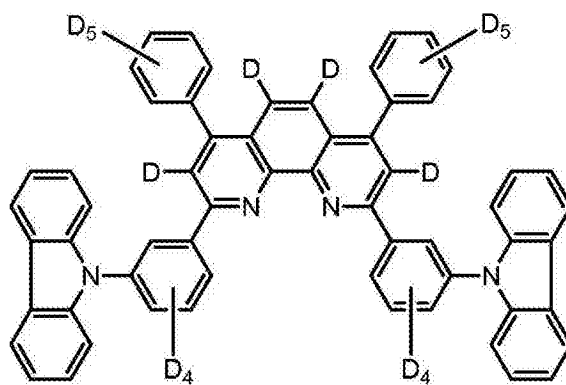
[0156] A13 :

[0157]



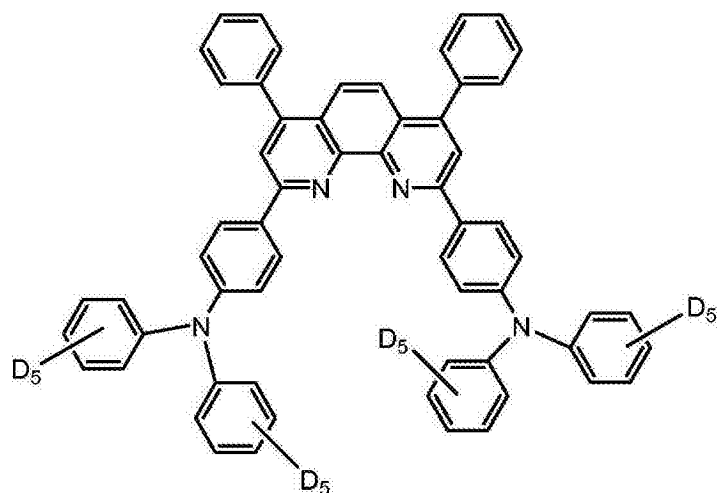
[0158] A14 :

[0159]



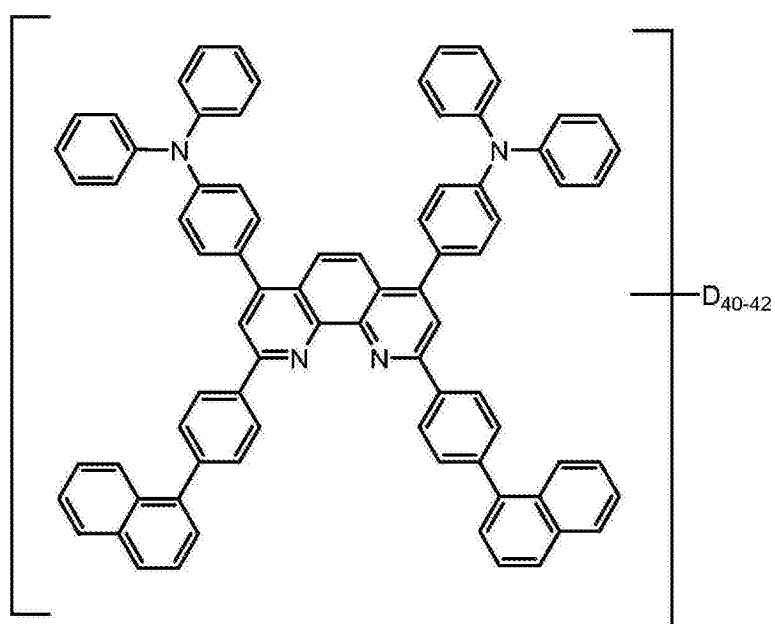
[0160] A15 :

[0161]



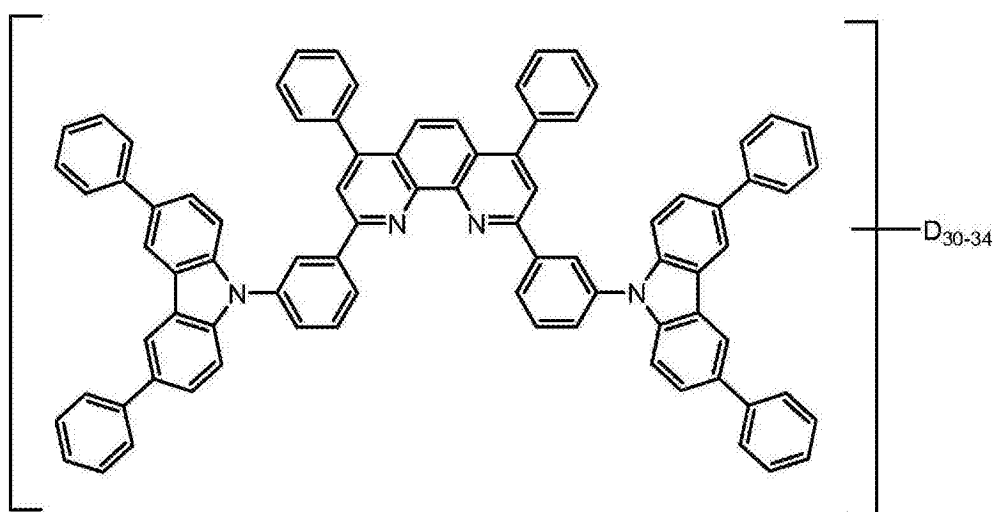
[0162] A16 :

[0163]



[0164] A17 :

[0165]



[0166] 第一基质化合物的非氘代类似物能够通过已知的偶联和取代反应制备。在一些

实施方案中,菲咯啉基质化合物通过二氯菲咯啉与具有所需取代基的硼酸类似物的 Suzuki 偶联反应制得。然后通过使用氘代前体材料以类似的方式,或更一般通过在路易斯酸 H/D 交换催化剂如三氯化铝或氯化乙基铝,或酸如 CF_3COOD 、 DCl 等的存在下,用氘代溶剂如 d_6 -苯处理未氘代化合物,制得新的氘代化合物。示例性制备示于实施例中。氘代的水平可通过 NMR 分析和质谱仪如大气固体分析探测质谱仪(ASAP-MS)测定。

[0167] 全氘代或部分氘代的芳族化合物或烷基化合物的原料可购自商业来源,或可采用已知方法获得。此类方法的一些实例可见于 a) “Efficient H/D Exchange Reactions of Alkyl-Substituted Benzene Derivatives by Means of the Pd/C-H₂-D₂O System”, Hiroyoshi Esaki, Fumiyo Aoki, Miho Umemura, Masatsugu Kato, Tomohiro Maegawa, Yasunari Monguchi, 和 Hironao Sajiki, “Chem. Eur. J.” 2007, 13, 4052-4063 ; b) “Aromatic H/D Exchange Reaction Catalyzed by Groups 5 and 6 Metal Chlorides”, GUO, Qiao-Xia, SHEN, Bao-Jian, GUO, Hai-Qing TAKAHASHI, Tamotsu Chinese Journal of Chemistry, 2005, 23, 341-344 ; c) “A novel deuterium effect on dual charge-transfer and ligand-field emission of the cis-dichlorobis(2,2'-bipyridine)iridium(III) ion” Richard J. Watts, Shlomo Efrima, 和 Horia Metiu (“J. Am. Chem. Soc.”, 1979, 101(10), 2742-2743 ; d) “Efficient H-D Exchange of Aromatic Compounds in Near-Critical D₂O Catalysed by a Polymer-Supported Sulphonic Acid” Carmen Boix and Martyn Poliakoff Tetrahedron Letters, 40 (1999) 4433-4436 ; e) US3849458 ; f) “Efficient C-H/C-D Exchange Reaction on the Alkyl Side Chain of Aromatic Compounds Using Heterogeneous Pd/C in D₂O” Hironao Sajiki, Fumiyo Aoki, Hiroyoshi Esaki, Tomohiro Maegawa 和 Kosaku Hirota “Org. Lett.”, 2004, 6 (9), 1485-1487) 中。

[0168] 示例性制备方法在实施例中给出。

[0169] 可采用液相沉积技术,使本文所述化合物形成膜。令人惊奇并且出乎意料的是,当与同类非氘代化合物比较时,这些化合物能够具有大幅度改善的特性。包括具有本文所述化合物的活性层的电子器件具有大幅度改善的寿命。此外,寿命增加的实现没有在其它器件特性上有任何显著的有害效应。在一些实施方案中,寿命增加与高量子效率和优良的着色饱和度组合。此外,本文所述氘代化合物具有比非氘代类似物更大的空气容受度。这可致使材料的制备和纯化具有更大的加工容受度,并且致使采用所述材料制造电子器件具有更大的加工容受度。

[0170] b. 掺杂剂材料

[0171] 掺杂剂是能够电致发光的电活性材料,其具有介于 380nm 和 750nm 之间的最大发射。在一些实施方案中,掺杂剂发出红光、绿光或蓝光。在一些实施方案中,掺杂剂也是氘代的。

[0172] 在一些实施方案中,掺杂剂为至少 10% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 20% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 30% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 40% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 50% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 60% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 70% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 80% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 90% 氘代的;在一些实施方案中,为 100% 氘代的。

[0173] 电致发光掺杂剂材料包括小分子有机发光化合物、发光金属络合物、以及它们的

组合。小分子发光化合物的实例包括但不限于茈、茈类、红荧烯、香豆素、它们的衍生物、以及它们的混合物。金属络合物的实例包括但不限于金属螯合的 8-羟基喹啉酮化合物,如三(8-羟基喹啉)铝(A1Q);环金属化铱和铂电致发光化合物,如铱与苯基吡啶、苯基喹啉、苯基异喹啉或苯基嘧啶配体的络合物。

[0174] 发出红光的材料的实例包括但不限于具有苯基喹啉或苯基异喹啉配体的环金属铱络合物、二茈并(1,2,3-CD:1,2,3-LM)茈、茈蒽和茈。发出红光的材料已公开于例如美国专利 6,875,524 和公布的美国专利申请 2005-0158577 中。

[0175] 发绿光的材料的实例包括但不限于双(二芳基胺基)蒽和聚苯乙炔聚合物。发出绿光的材料已公开于例如公布的 PCT 专利申请 WO 2007/021117 中。

[0176] 发蓝光的材料的实例包括但不限于二芳基蒽、二氨基蒽、二氨基茈和聚茈聚合物。发出蓝光的材料已公开于例如美国专利 6,875,524 和公布的美国专利申请 2007-0292713 和 2007-0063638 中。

[0177] 在一些实施方案中,掺杂剂为有机金属络合物。在一些实施方案中,掺杂剂为铱或铂的环金属化络合物。此类材料已公开于例如美国专利公开 6,670,645 和公布的 PCT 专利申请 WO 03/063555、WO 2004/016710 和 W003/040257 中。

[0178] 在一些实施方案中,掺杂剂为具有式 $\text{Ir}(\text{L1})_a(\text{L2})_b(\text{L3})_c$ 的有机金属络合物;其中

[0179] L1 为通过碳和氮配位的单阴离子二齿环金属配体;

[0180] L2 为不通过碳配位的单阴离子二齿配体;

[0181] L3 为单齿配体;

[0182] a 为 1-3;

[0183] b 和 c 独立地为 0-2;并且

[0184] 选择 a、b 和 c,使得铱为六配位,并且所述络合物是电中性的。

[0185] 式的一些实例包括但不限于 $\text{Ir}(\text{L1})_3$; $\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{L2})$; 和 $\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{L3})(\text{L3}')$, 其中 L3 为阴离子并且 L3' 为非离子。

[0186] L1 配体的实例包括但不限于苯基吡啶、苯基喹啉、苯基嘧啶、苯基吡唑、噻吩吡啶、噻吩喹啉、噻吩嘧啶、以及它们的氘代类似物。如本文所用,除非另外指明,术语“喹啉”包括“异喹啉”。氟化衍生物可具有一个或更多个氟取代基。在一些实施方案中,配体非氮环上存在 1-3 个氟取代基。

[0187] 单阴离子二齿配体 L2 是金属配位化学领域所熟知的。一般来讲,这些配体具有 N、O、P 或 S 作为配位原子,并且当与铱配位时形成 5 元或 6 元环。适宜的配位基团包括氨基、亚氨基、酰氨基、醇盐、羧酸酯、膦基、硫醇盐等。这些配体的适宜母体化合物的实例包括 β -二羰基(β -烯醇配体)、以及它们的 N 和 S 类似物;氨基酸(氨基酸盐配体);吡啶羧酸(亚氨基羧酸盐配体);水杨酸衍生物(水杨酸盐配体);羟基喹啉(羟基喹啉配体)以及它们的 S 类似物;膦基烷醇(膦基烷氧化物配体);以及它们的氘代类似物。

[0188] 单齿配体 L3 可为阴离子或非离子。阴离子配体包括但不限于 H^- (“氢化物”)以及具有 C、O 或 S 作为配位原子的配体。配位基团包括但不限于烷氧根、羧酸根、硫代羧酸根、二硫代羧酸根、磺酸根、硫醇根、氨基甲酸根、二硫代氨基甲酸根、硫卡巴腓阴离子、磺酰胺阴离子、它们的氘代类似物等等。在一些情况下,上文列为 L2 的配体如 β -烯醇根和膦烷氧根可用作单齿配体。单齿配体也可作为配位阴离子,如卤离子、氰化物、异氰化物、硝酸根、

硫酸根、六卤锑酸根等。这些配体一般是可商购获得的。

[0189] 单齿 L3 配体还可为非离子配体如 C0 或单齿膦配体。

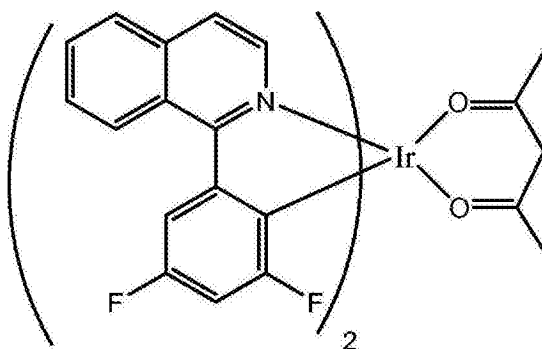
[0190] 在一些实施方案中,一种或更多种配体具有至少一个取代基,所述取代基选自 F 和氟化烷基。

[0191] 可采用例如美国专利 6,670,645 中所述的标准合成技术,来制备铱络合物掺杂剂。

[0192] 在一些实施方案中,掺杂剂为发射红光的有机金属化合物。红光掺杂剂的一些非限制性实例为下文的 D1 至 D7。

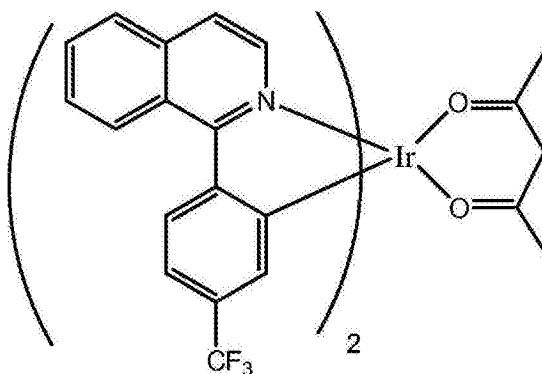
[0193] D1 :

[0194]



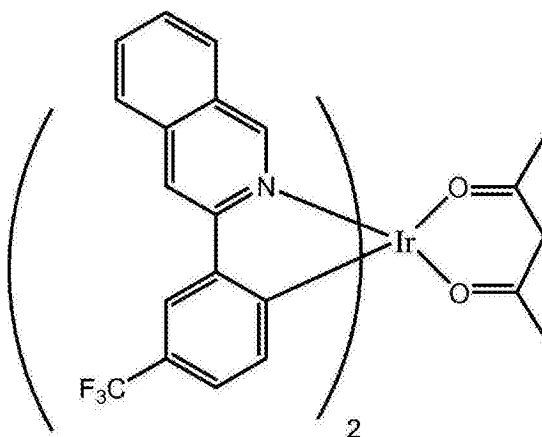
[0195] D2 :

[0196]



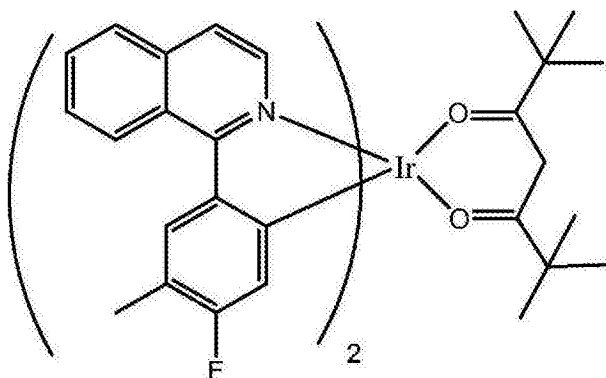
[0197] D3 :

[0198]



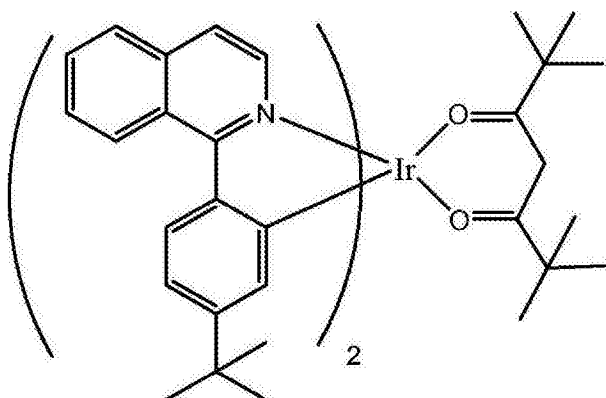
[0199] D4 :

[0200]



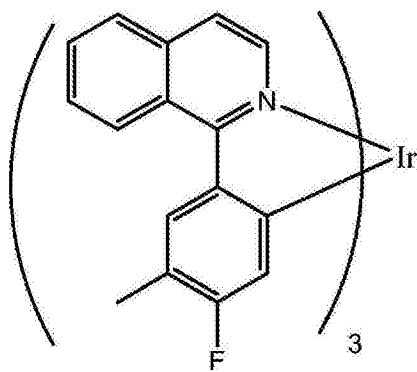
[0201] D4 :

[0202]



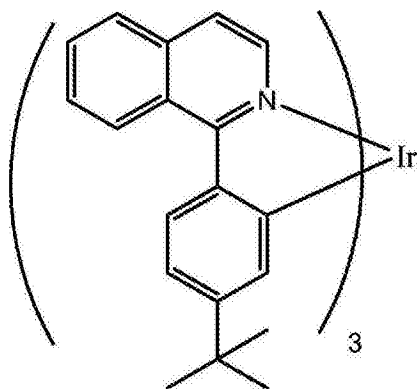
[0203] D6 :

[0204]



[0205] D7 :

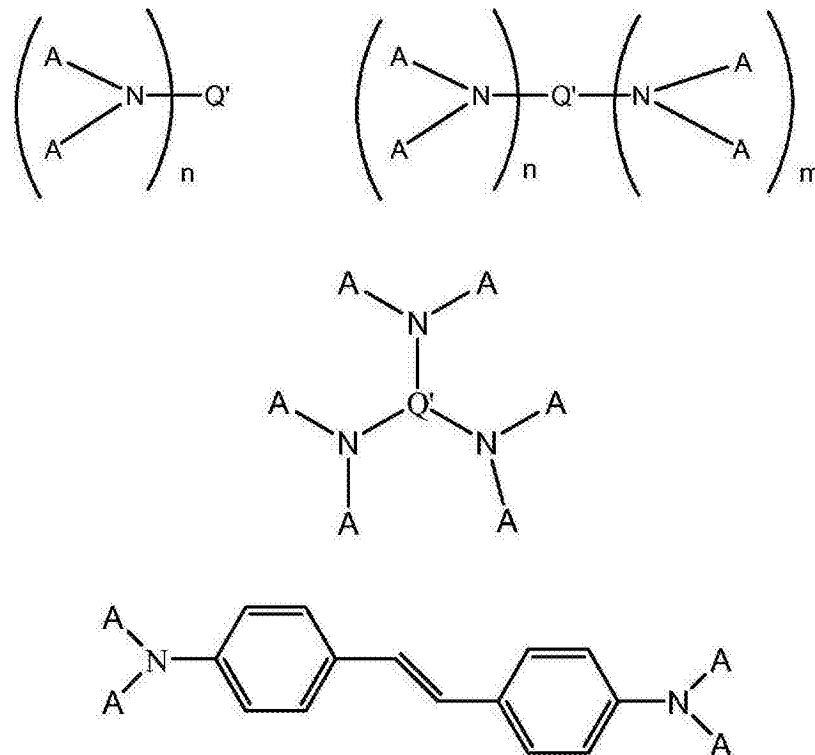
[0206]



[0207] 在一些实施方案中,电活性掺杂剂选自非聚合的螺二茆化合物、茆蒽化合物、以及它们的氘代类似物。

[0208] 在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂为具有芳胺基团的化合物。在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂选自下式:

[0209]



[0210] 其中:

[0211] A 在每种情况下相同或不同并且为具有 3-60 个碳原子的芳基;

[0212] Q' 为单键或具有 3-60 个碳原子的芳基;

[0213] n 和 m 独立地为 1-6 的整数。

[0214] 在上式中, n 和 m 可受到芯 Q' 基团有效位点的限制。

[0215] 在上式的一些实施方案中,每个式中至少一个 A 和 Q' 具有至少三个缩合环。在一些实施方案中, m 和 n 等于 1。

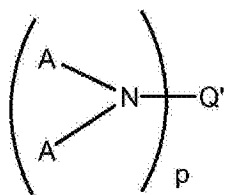
[0216] 在一些实施方案中, Q' 为苯乙烯基或苯乙烯基苯基。

[0217] 在一些实施方案中, Q' 为具有至少两个缩合环的芳基。在一些实施方案中, Q' 选自萘、蒽、苯并[a]蒽、二苯并[a, h]蒽、茆蒽、茆、螺茆、并四苯、䷀、茆、并四苯、氧杂蒽、茆、香豆素、玫瑰精、喹吖啶酮、红茆烯、它们的取代衍生物、以及它们的氘代类似物。

[0218] 在一些实施方案中, A 选自苯基、联苯基、甲苯基、萘基、萘基苯基、蒽基、以及它们的氘代类似物。

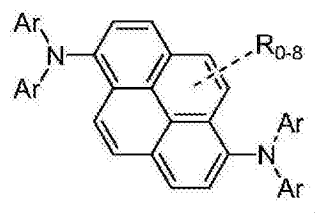
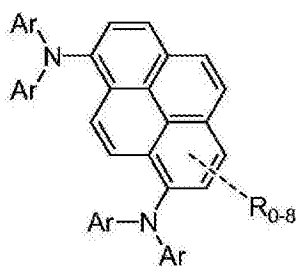
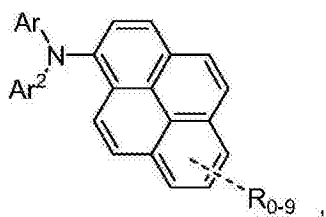
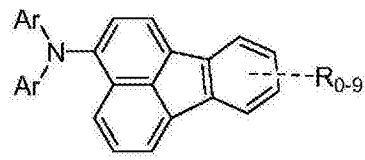
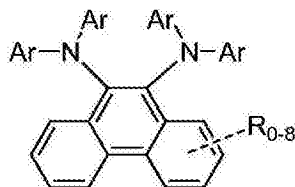
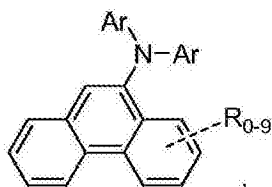
[0219] 在一些实施方案中,电致发光材料具有结构

[0220]

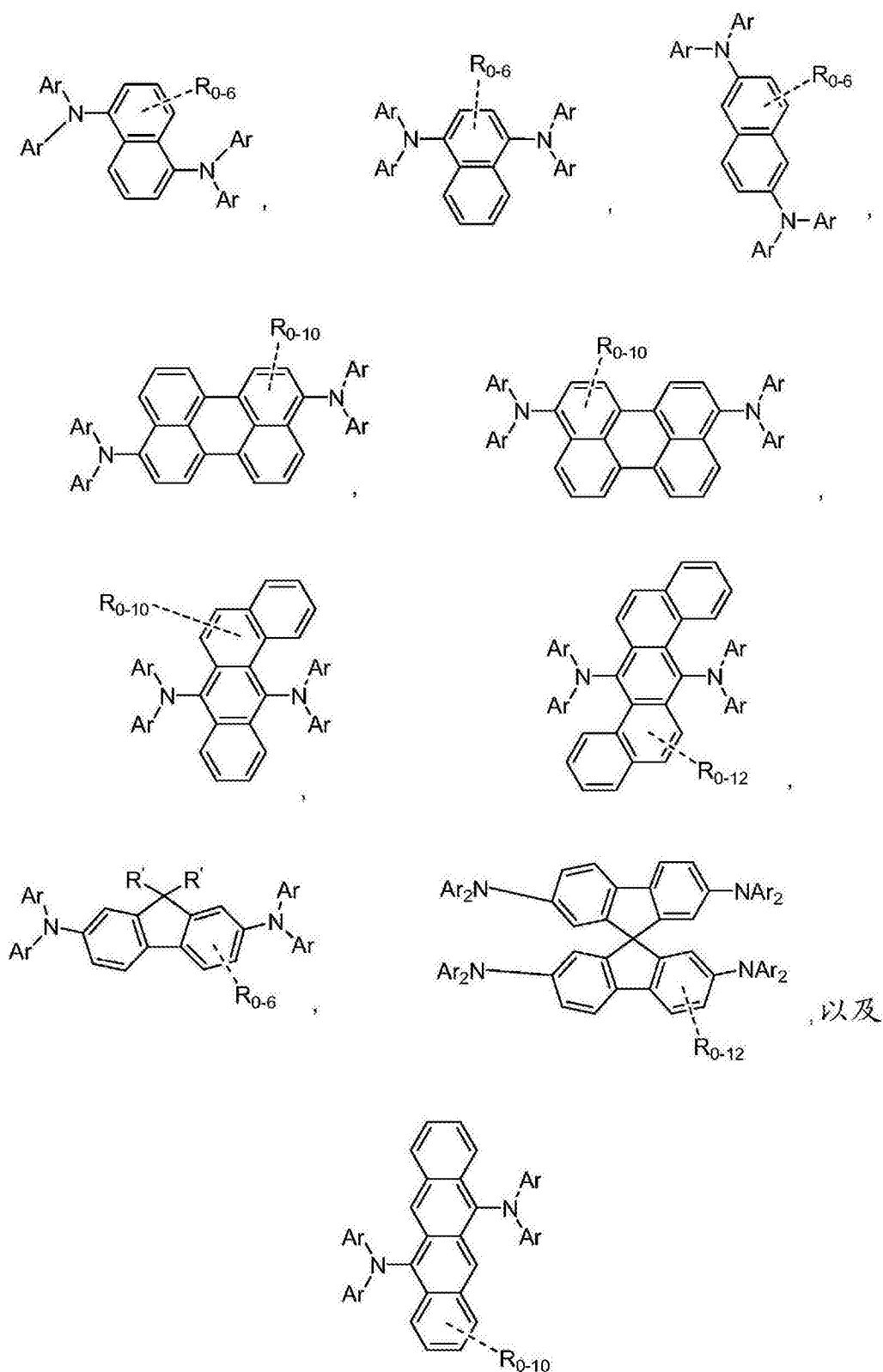


[0221] 其中 A 为芳基, p 为 1 或 2, 并且 Q' 选自

[0222]



[0223]



[0224] 其中：

[0225] R 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基和芳基，其中

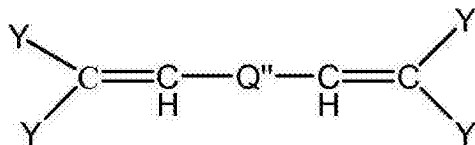
[0226] 相邻的 R 基团可结合在一起形成 5 元或 6 元脂环；

[0227] Ar 相同或不同并且选自芳基。

[0228] 式中虚线旨在表示当存在时，R 基团可位于核心 Q' 基团的任何位点上。

[0229] 在一些实施方案中，所述电活性掺杂剂具有下式：

[0230]



[0231] 其中：

[0232] Y 在各种情况下相同或不同并且为具有 3-60 个碳原子的芳基；

[0233] Q'' 为芳基、二价三苯胺残基、或单键。

[0234] 在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂为芳基并苯。在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂为非对称的芳基并苯。

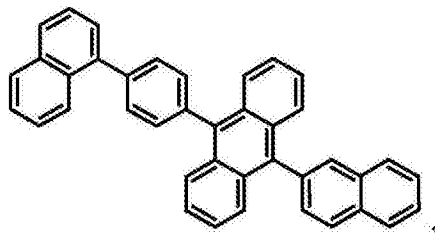
[0235] 在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂为蒽衍生物。术语“蒽”旨在表示 1,2- 苯并菲。在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂为具有芳基取代基的蒽。在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂为具有芳氨基取代基的蒽。在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂为具有两种不同芳氨基取代基的蒽。在一些实施方案中,所述蒽衍生物发出深蓝色的光。

[0236] 在一些实施方案中,使用具有不同掺杂剂的不同电活性组合物来提供不同的颜色。在一些实施方案中,选择掺杂剂以发出红光、绿光和蓝光。如本文所用,红色是指最大波长在 600-700nm 范围内的光;绿光是指最大波长在 500-600nm 范围内的光;而蓝光是指最大波长在 400-500nm 范围内的光。

[0237] 小分子有机掺杂剂材料的实例包括但不限于下文 D8 至 D13 化合物。

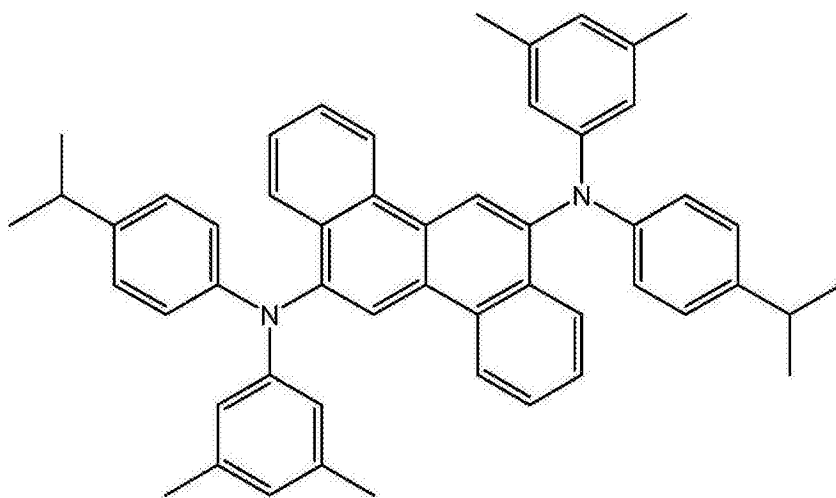
[0238] D8

[0239]



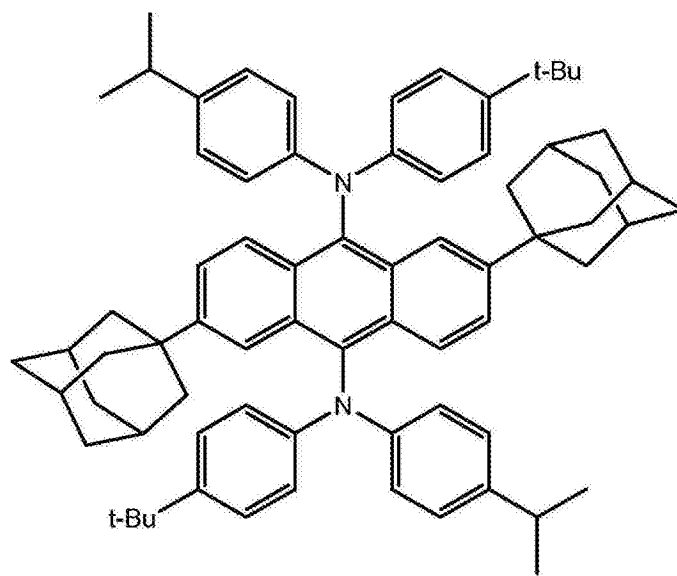
[0240] D9

[0241]



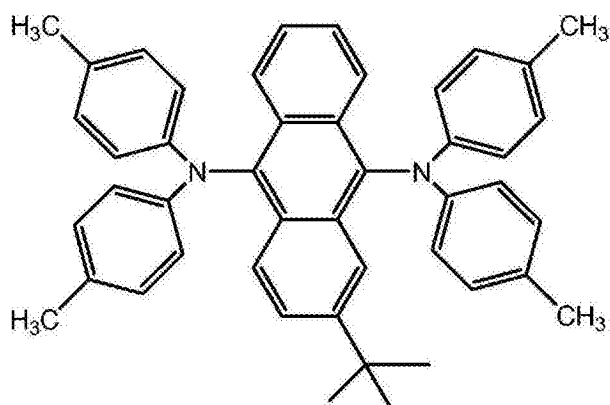
[0242] D10

[0243]



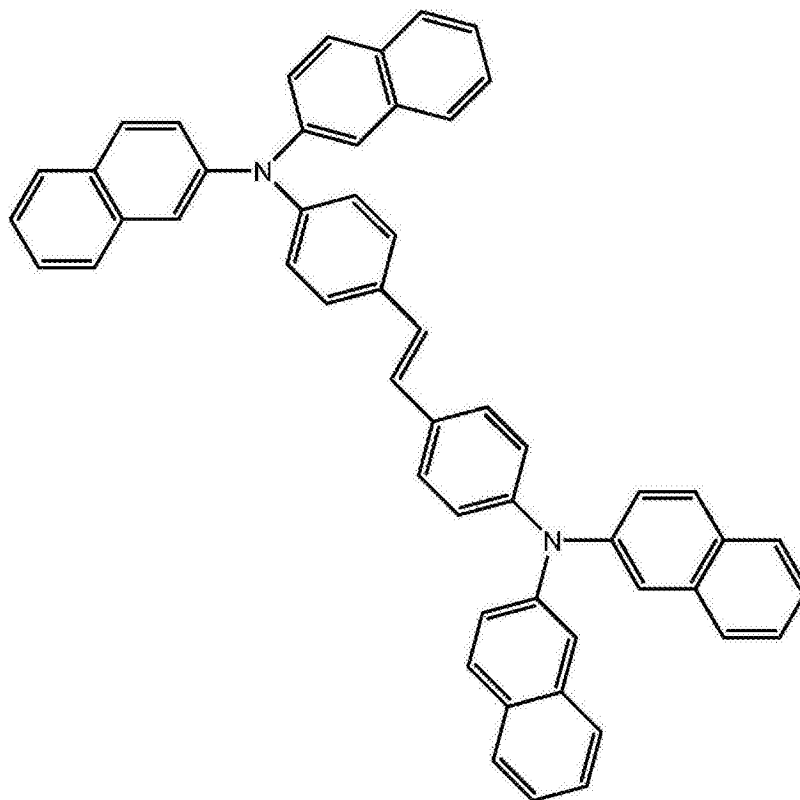
[0244] D11

[0245]



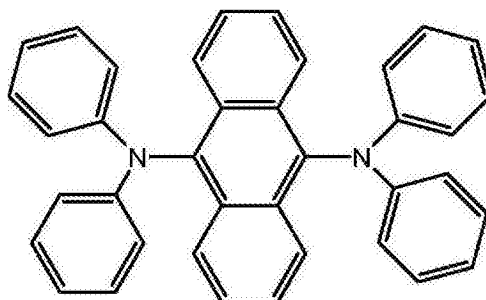
[0246] D12

[0247]



[0248] D13

[0249]



[0250] c. 任选的第二基质材料

[0251] 在一些实施方案中,第二基质材料存在于电活性组合物中。第二基质材料为任选的组分。

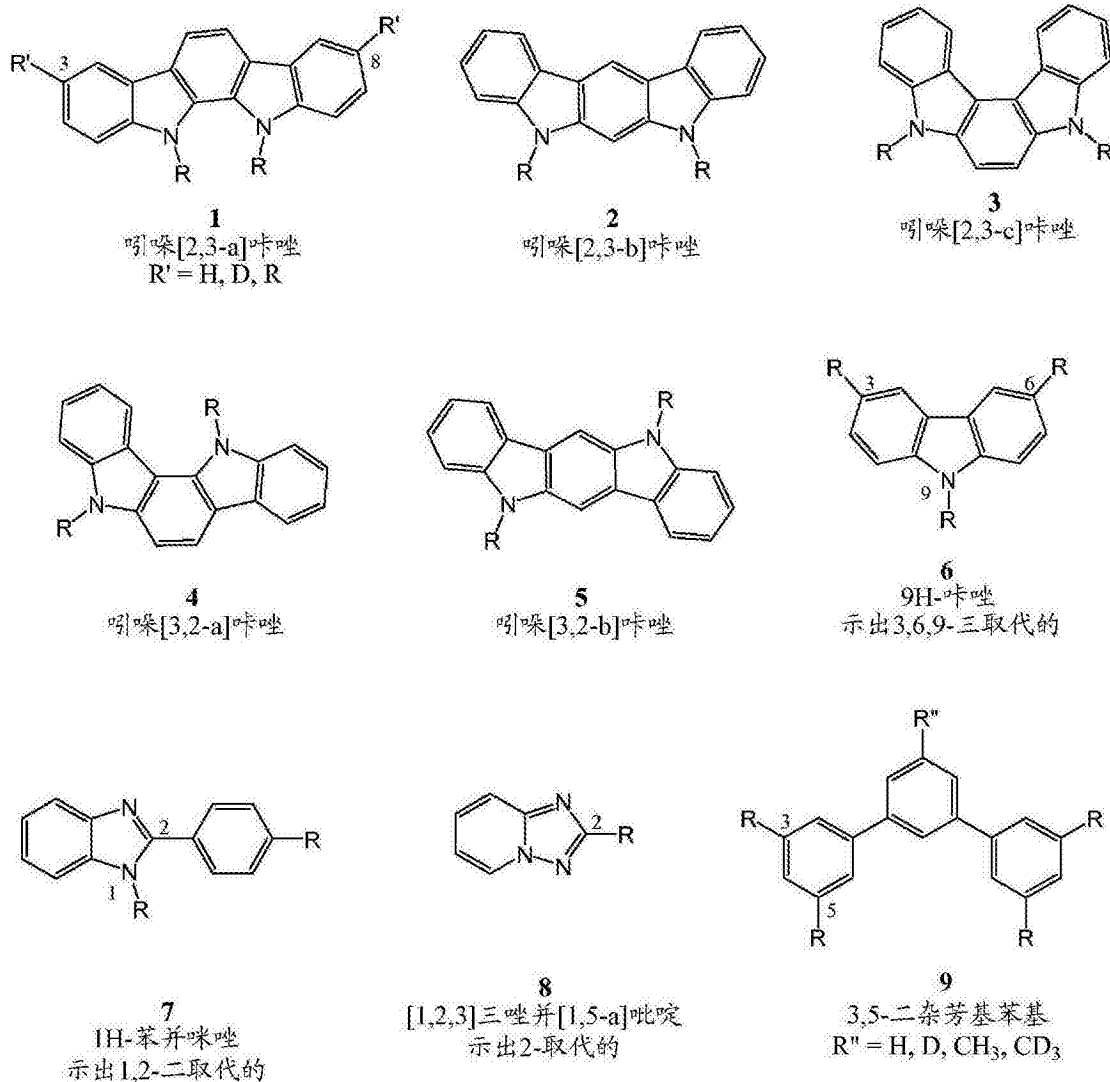
[0252] 在一些实施方案中,第二基质为至少 10% 氘代的。这是指,至少 10% 的 H 被 D 取代。在一些实施方案中,第二基质为至少 20% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 30% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 40% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 50% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 60% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 70% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 80% 氘代的;在一些实施方案中,为至少 90% 氘代的。在一些实施方案中,第二基质为 100% 氘代的。

[0253] 第二基质能够为上文关于第一基质材料论述的任何材料。在一些实施方案中,第二基质材料选自菲咯啉、喹啉、苯基吡啶、苯并二呋喃、二呋喃并苯、吲哚并呋喃、苯并咪唑、三唑并吡啶、二杂芳基苯基、喹啉酸金属络合物、它们的取代衍生物、它们的氘代类似物、以及它们的组合。在一些实施方案中,上述第二基质化合物具有取代基,所述取代基选自芳基、烷基、以及它们的氘代类似物。在一些实施方案中,杂芳基选自吡啶、吡嗪、噻吩、

哒嗪、三嗪、四嗪、喹唑啉、喹喔啉、蔡基吡啶、它们的杂二芳基类似物、它们的杂三芳基类似物、以及它们的氘代类似物。

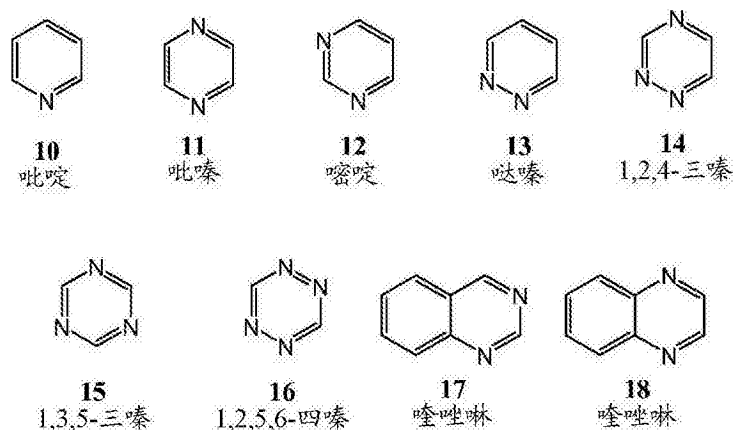
[0254] 在一些实施方案中,第二基质选自下文的结构 1 至 9,或它们的氘代类似物。

[0255]

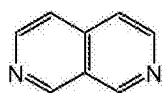


[0256] 其中R选自芳基、杂芳基和烷基。在一些实施方案中,杂芳基选自下文结构 10-20、或它们的氘代类似物。

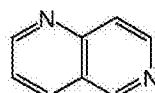
[0257]



[0258]



19
2,7-萘啶

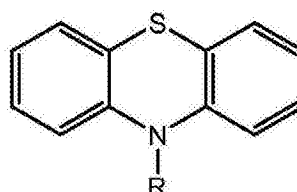
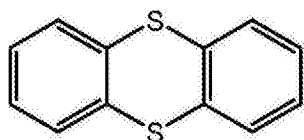


20
1,6-萘啶

[0259] 在一些实施方案中,所述基团为杂二芳基衍生物或杂三芳基衍生物。

[0260] 在一些实施方案中,第二基质材料具有下示结构中的一种

[0261]



[0262] 其中 R 选自芳基、杂芳基和烷基。在一些实施方案中,上述结构进一步被芳基或杂芳基取代。在一些实施方案中,杂芳基选自上文结构 10-20,或它们的氘代类似物。

[0263] 在一些实施方案中,所述第二基质材料也具有大于 2.0eV 的三重态能级。当掺杂剂为有机金属材料时,为了防止发光淬灭,这是尤其有用的。在一些实施方案中,所述第一基质材料和所述第二基质材料均具有大于 2.0eV 的三重态能级。

[0264] 所述第二基质化合物可由已知的合成工艺制得。

[0265] 3. 电子器件

[0266] 因具有本文所述电活性组合物而受益的有机电子器件包括但不限于:(1) 将电能转换成辐射的器件(例如,发光二极管、发光二极管显示器、或二极管激光器),(2) 使用电子方法探测信号的器件(例如,光电探测器、光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管、光电管、红外探测器、生物传感器),(3) 将辐射转换成电能的器件(例如,光伏器件或太阳能电池),和(4) 包括一个或更多个电子元件的器件(例如,晶体管或二极管),所述电子元件包括一个或更多个有机半导体层。

[0267] 在一些实施方案中,有机发光器件包括:

[0268] 阳极;

[0269] 空穴传输层;

[0270] 电活性层;

[0271] 电子传输层,和

[0272] 阴极;

[0273] 其中所述电活性层包含上述组合物。

[0274] 有机电子器件结构的一个示例在图 1 中示出。器件 100 具有第一电接触层即阳极层 110 和第二电接触层即阴极层 160、以及介于它们之间的电活性层 140。与阳极相邻的是空穴注入层 120。与空穴注入层相邻的是包含空穴传输材料的空穴传输层 130。与阴极相邻的可以是包含电子传输材料的电子传输层 150。作为选择,该器件可以使用一个或更多个紧邻阳极 110 的附加的空穴注入层或空穴传输层(未示出),和 / 或一个或更多个紧邻阴极 160 的附加的电子注入层或电子传输层(未示出)。

[0275] 层 120 至 150 单独或统称为活性层。

[0276] 在一些实施方案中,电活性层 140 为滤镜化的,如图 2 所示。层 140 被分成在所述层上重复的像素或子像素单元 141、142 和 143。每一个像素或子像素单元代表不同的颜色。在一些实施方案中,所述子像素单元为红色、绿色、蓝色。尽管三个子像素单元在图中示出,但可使用两个或多于三个。

[0277] 在一个实施方案中,不同的层具有下列厚度范围:阳极 110, 500-5000Å,在一个实施方案中为1000-2000Å;空穴注入层 120, 50-3000Å,在一个实施方案中200-1000Å;空穴传输层 130, 50-2000Å,在一个实施方案中为200-1000Å;电活性层 140, 10-2000Å,在一个实施方案中100-1000Å;层 150, 50-2000Å,在一个实施方案中为100-1000Å;阴极 160, 200-10000Å,在一个实施方案中300-5000Å。在器件中电子-空穴重组区域的位置,因此器件的发射光谱能够被每层的相对厚度所影响。所需的各层厚度的比率将取决于所用材料的确切性质。

[0278] 根据器件 100 的应用,电活性层 140 可以是由施加的电压激活的发光层(如在发光二极管或发光电化学电池中),或是响应辐射能并且在有或无施加的偏压下产生信号的材料层(如在光电探测器中)。光电探测器的实例包括光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管和光电管、以及光伏电池,这些术语描述于 Markus, John 的“Electronics and Nucleonics Dictionary”第 470 和 476 页(McGraw-Hill, Inc., 1966) 中。

[0279] a. 电活性层

[0280] 电活性层包含上述电活性组合物。

[0281] 所述电活性层可通过如下所述的液体组合物液相沉积而形成。在一些实施方案中,所述电活性层通过气相沉积形成。

[0282] 在一些实施方案中,通过液相沉积施加三种不同的电活性组合物以形成红、绿和蓝亚像素。在一些实施方案中,使用如本文所述的电活性组合物形成每一种有色亚像素。在一些实施方案中,就所有颜色而言,基质材料是相同的。在一些实施方案中,不同的基质材料被用于不同的颜色。

[0283] b. 其它器件层

[0284] 器件中的其它层可由已知用于此类层的任何材料制成。

[0285] 阳极 110 是用于注入正电荷载体的尤其有效的电极。它可由例如包含金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物的材料制成,或它可以是导电聚合物,或它们的混合物。适宜的金属包括第 11 族金属、第 4-6 族中的金属和第 8-10 族的过渡金属。如果使阳极具有透光性,则一般使用 12、13 和 14 族金属的混合金属氧化物,例如氧化铟锡。阳极 110 还可包含有机材料,如“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer”(Nature, 第 357 卷,第 477 至 479 页,1992 年 6 月 11 日)中所述的聚苯胺。阳极和阴极中有至少一个适宜为至少部分透明的,以允许观察到所产生的光。

[0286] 空穴注入层 120 包含空穴注入材料,并且可具有有机电子器件中的一种或更多种功能,包括但不限于下层平坦化,电荷传输和/或电荷注入特性,清除杂质如氧气或金属离子,以及其它有利于或改善有机电子器件性能的方面。空穴注入材料可为聚合物、低聚物、或小分子。它们可蒸汽沉积或由液体沉积,所述液体可为溶液、分散体、悬浮液、乳液、胶态混合物或其它组合物形式。

[0287] 空穴注入层可由聚合物材料所形成,如聚苯胺(PANI)或聚乙烯二氧噻吩

(PEDOT),所述聚合材料通常掺有质子酸。质子酸可以是例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)等。

[0288] 空穴注入层可包含电荷转移化合物等,如铜酞菁和四硫富瓦烯-四氰基苯醌二甲烷体系(TTF-TCNQ)。

[0289] 在一些实施方案中,空穴注入层包含至少一种导电聚合物和至少一种氟化酸聚合物。此类物质已描述于例如公布的美国专利申请 US2004/0102577、US 2004/0127637、US 2005/0205860 和公布的 PCT 专利申请 W02009/018009 中。

[0290] 层 130 的空穴传输材料的实例已总结于例如 Y. Wang 的 1996 年“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”第四版第 18 卷第 837 至 860 页中。Wang) 中。空穴传输分子和空穴传输聚合物均可被使用。常用的空穴传输分子为:N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-双[(二-4-甲苯氨基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯]-4,4'-二胺(ETPD)、四(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对(二乙基氨基)苯甲醛二苯基胺(DEH)、三苯基胺(TPA)、双[4-(N,N-二乙氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[对(二乙氨基)苯乙基]-5-[对(二乙氨基)苯基]吡啶啉(PPR 或 DEASP)、1,2-反式双(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TTB)、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)对二氨基联苯(α -NPB)和卟啉化合物,如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物为聚乙烯吡咯、(苯基甲基)聚硅烷、以及聚苯胺。还可通过将空穴传输分子诸如上述那些掺入聚合物诸如聚苯乙烯和聚碳酸酯中来获得空穴传输聚合物。在一些情况下,使用三芳基胺聚合物,尤其是三芳基胺-苄共聚物。在一些情况下,所述聚合物和共聚物是可交联的。在一些实施方案中,所述空穴传输层还包含 p 型掺杂剂。在一些实施方案中,所述空穴传输层掺入有 p 型掺杂剂。p 型掺杂剂的实例包括但不限于四氟四氰基对苯二醌二甲烷(F4-TCNQ)和萘-3,4,9,10-四甲酸-3,4,9,10-二酸酐(PTCDA)。

[0291] 可用于层 150 的电子传输材料的实例包括但不限于金属螯合的 8-羟基喹啉酮化合物,包括金属喹啉衍生物,如三(8-羟基喹啉)铝(AlQ)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对-苯基酚氧基)铝(BAlq)、四(8-羟基喹啉)钪(HfQ)和四(8-羟基喹啉)锆(ZrQ);以及唑化合物,例如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑(PBD)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)和 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI);喹啉衍生物,例如 2,3-双(4-氟代苯基)喹啉;菲咯啉,例如 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)和 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA);以及它们的混合物。在一些实施方案中,所述电子传输层还包含 n 型掺杂剂。N 型掺杂剂材料是熟知的。n 型掺杂剂包括但不限于第 1 族和第 2 族金属;第 1 族和第 2 族金属盐,如 LiF、CsF 和 Cs₂CO₃;第 1 族和第 2 族金属有机化合物如锂喹啉;以及分子 n 型掺杂剂,如无色染料、金属络合物,如 W₂(hpp)₄ (其中 hpp=1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并-[1,2-a]-嘧啶)和二茂钴、四硫杂萘并萘、双(亚乙基二硫基)四硫富瓦烯、杂环基团或二价基团、以及杂环基团或二价基团的二聚体、低聚物、聚合物、二螺化合物和多环化合物。

[0292] 阴极 160 是用于注入电子或负电荷载体尤其有效的电极。阴极可以是功函低于阳

极的任何金属或非金属。用于阴极的材料可选自 1 族的碱金属(例如锂、铯)、第 2 族(碱土)金属、第 12 族金属,包括稀土元素和镧系元素、以及铜系元素。可使用诸如铝、铟、钙、钡、钕和镁、以及它们的组合的材料。还可将含锂有机金属化合物 LiF 和 Li_2O 沉积在有机层和阴极层之间,以降低操作电压。

[0293] 已知在有机电子器件中存在其它层。例如,在阳极 110 和空穴注入层 120 之间存在层(未示出),以控制注入的正电荷量和 / 或提供层的带隙匹配,或用作保护层。可使用本领域已知的层,如铜酞菁、氮氧化硅、碳氟化合物、硅烷或超薄金属层如 Pt。作为另外一种选择,阳极层 110、活性层 120、130、140 和 150、或阴极层 160 中的一些或所有可被表面处理,以增加电荷负载传输效率。优选通过平衡发射极层中的正电荷和负电荷来确定每个组件层的材料的选择,以提供具有高电致发光效率的器件。

[0294] 应当理解,每个功能层可由一个以上的层构成。

[0295] c. 器件制造

[0296] 器件层可以通过任何沉积技术或技术的组合形成,这些技术包括气相沉积、液相沉积和热转移。可使用诸如玻璃、塑料、以及金属的基板。可使用常规的蒸汽沉积技术诸如热蒸发、化学气相沉积等。可使用常规的涂布或印刷技术,包括但不限于旋涂、浸涂、卷对卷技术、喷墨印刷、连续喷印、丝网印刷、照相凹版印刷等,由适宜溶剂中的溶液或分散体来施加有机层。

[0297] 在一些实施方案中,用于制备有机发光器件的方法包括:

[0298] 提供其上具有图案化阳极的基底;

[0299] 通过沉积第一液体组合物形成电活性层,所述第一液体组合物包含

[0300] (a) 氙代第一基质材料,(b) 电致发光掺杂剂材料,和(c) 液体介质;以及

[0301] 形成整个阴极。

[0302] 术语“液体组合物”旨在包括其中溶解一种或更多种材料以形成溶液的液体介质、其中分散一种或更多种材料以形成分散体的液体介质、或其中悬浮一种或更多种材料以形成悬浮液或乳液的液体介质。

[0303] 在一些实施方案中,所述方法还包括:

[0304] 在形成电活性层之前以形成空穴传输层,其中所述空穴传输层通过沉积第二液体组合物形成,所述组合物在第二液体介质中包含空穴传输材料。

[0305] 在一些实施方案中,所述方法还包括:

[0306] 在形成电活性层之后以形成电子传输层,其中电子传输层通过沉积第三液体组合物形成,所述组合物在第三液体介质中包含电子传输材料。

[0307] 可使用任何已知的液相沉积技术或技术的组合,包括连续和非连续技术。连续液相沉积技术的实例包括但不限于旋涂、凹版涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂和连续喷印。非连续沉积技术的实例包括但不限于喷墨印刷、照相凹版印刷和丝网印刷。在一些实施方案中,由选自连续喷涂和喷墨印刷的方法形成图案形式的电活性层。虽然喷印可被认为是连续技术,但是通过将喷嘴仅放置在所期望的成层区域上,就能够形成图案。例如,能够形成连续带图案。

[0308] 本领域技术人员能够易于确定具体待沉积组合物的适宜液体介质。就某些应用而言,期望所述化合物可溶解于非水性溶剂中。此类非水性溶剂可以是相对极性的,如 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$

醇、醚和酸酯,或可以是相对非极性的,如 C_1 - C_{12} 烷烃或芳烃如甲苯、二甲苯、三氟甲苯等。另一种适用于制备如本文所述的包含新型化合物的溶液或分散体形式的液体组合物的液体包括但不限于氯化烃(如二氯甲烷、氯仿、氯苯)、芳烃(如取代或未取代的甲苯或二甲苯,包括三氟甲苯)、极性溶剂(如四氢呋喃(THF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP))、酯(如乙酸乙酯)、醇(如异丙醇)、酮(如环戊酮)、或它们的任何混合物。发光材料的溶剂混合物的实例已描述于例如公布的美国专利申请 2008-0067473 中。

[0309] 在一些实施方案中,总基质材料(第一基质连同第二基质,当存在时)与掺杂剂的重量比在 5:1 至 25:1 的范围内。

[0310] 沉积后,使材料干燥形成层。可采用任何常规的干燥技术,包括加热、抽真空、以及它们的组合。

[0311] 在一些实施方案中,通过空穴注入层、空穴传输层和电活性层的液相沉积,以及通过阳极、电子传输层、电子注入层和阴极的气相沉积,制得器件。

实施例

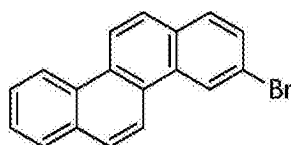
[0312] 本文所描述的概念将在下列实施例中进一步描述,所述实施例不限制权利要求中描述的本发明的范围。

[0313] 实施例 1

[0314] 该实施例示出了氘代基质化合物 A1 的制备。

[0315] a. 3-溴蒽的制备。

[0316]



[0317] (i) 1-(4-溴苯乙烯基)萘的制备

[0318] 烘箱干燥的两升四颈圆底烧瓶配备磁力搅拌棒、加料漏斗、温度计适配器和氮气入口,并且加入(1-萘甲基)三苯基氯化磷(49.87g, 113.6mmol)和无水 THF (970mL)。将浆液冷却至 -5°C , 并且在 25 分钟内,将 n-BuLi (50mL, 125mmol, 2.5M 溶液) 通过加料漏斗加入。用 10mL THF 洗去加料漏斗中残留的 n-BuLi。形成深红色溶液,并且保持搅拌 15 分钟。然后将反应混合物冷却至 -75°C , 并且在 30 分钟内滴加溶解于无水 THF (约 75mL) 中的 4-溴苯甲醛(21.0g, 113.6mmol), 将温度保持在 -75°C 。用 20mL THF 洗去加料漏斗中残留的醛。将反应混合物放在冷浴中以逐渐升至室温,同时搅拌过夜。第二天,用水(30mL)淬灭反应,并且在旋转蒸发仪上移除挥发物。在 500mL 己烷中搅拌残留物,然后过滤。用己烷洗涤固体。将滤液浓缩以获得粗产物,通过柱层析(0-100% CH_2Cl_2 的己烷溶液)纯化。产量 17.7g (50%)。由 ^1H NMR 光谱证实结构。

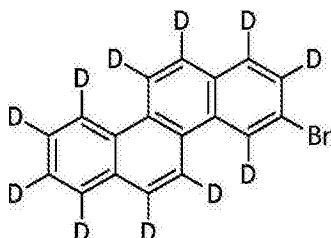
[0319] (ii) 3-溴蒽的制备

[0320] 在配备有氮气入口和搅拌棒的一升光化学器皿中,将 1-(4-溴苯乙烯基)萘(5.0g, 16.2mmol)溶解于无水甲苯(11)中。将一瓶干燥的环氧丙烷在冰水中冷却,然后使用注射器从中抽取 100mL 并加入反应混合物中。最后加入碘(4.2g, 16.5mmol)。将冷凝器

连接在光化学容器的顶部并打开卤素灯 (Hanovia, 450W)。当反应混合物中不再存在碘时 (由其颜色消失作为证据), 通过熄灭灯使反应停止。反应在两小时内完成。在减压下除去甲苯和过量的环氧丙烷, 得到深黄色固体。用乙醚洗涤粗产物以获得 3.4g (68%) 灰白色固体状 3-溴𬝰。由 ^1H NMR 光谱证实结构。

[0321] b. 全氘代 3-溴𬝰的制备。

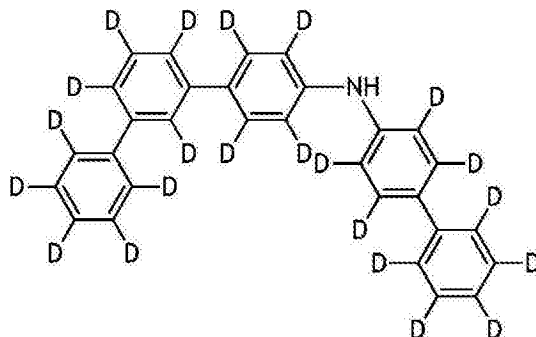
[0322]



[0323] 在手套箱中, 将 3-溴𬝰 (2g, 6.5mmol) 放入烧瓶中, 并且溶解于 100mL 的无水 C_6D_6 中。然后加入三氯化铝 (0.26g, 1.95mmol), 接着加入 20mL 附加的 C_6D_6 。反应混合物在五分钟内变深, 并且保持搅拌 30 分钟。混合物用 D_2O (20mL) 淬灭, 搅拌 25 分钟 (深色消失), 并且转移至分液漏斗。移出有机层, 并且用水 (两次) 和盐水 (三次) 洗涤。在 MgSO_4 上干燥有机相, 然后浓缩以获得粗产物, 所述粗产物用乙醚粉化。产量为 1.8g (87%) 白色固体。由 ^1H NMR 光谱相对于内标测定, 产物是 95.4% 氘代的。由质谱和液相色谱来确定产物本体和纯度。

[0324] c. 全氘代 -N-([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1':3',1''-三联苯基]-4-胺的制备。

[0325]



[0326] 如上文全氘代 3-溴𬝰所述, 完成 4-溴联苯和 4-溴 -1,1':3',1''-三联苯的氘代。由 ^1H NMR 光谱、质谱和液相色谱来确定产物本体和纯度。

[0327] (i) 全氘代 -4-氨基联苯的制备。

[0328] 在干燥箱中, 将 [1,1'-联苯]-2-基二环己基膦 (34.7mg, 0.099mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (37.8mg, 0.041mmol) 和六甲基二硅胺化锂 (1.66g, 9.91mmol) 放置到厚壁玻璃管中。将全氘代 4-溴联苯溶解于 19mL 甲苯中, 并且加入所述混合物中。将管密封, 从干燥箱中取出, 并且在 80°C 下加热 16 小时。使反应混合物冷却至室温, 并且用 80mL 的 1M 含水的 HCl 淬灭。将混合物搅拌五分钟, 然后用 2M 含水的 NaOH 中和至 pH=11。用 CH_2Cl_2 ($2 \times 40\text{mL}$) 萃取有机物, 然后用盐水 (150mL) 和 Na_2SO_4 干燥。在旋转蒸发仪上移除挥发物。通过快速柱层析 (70 至 85% CH_2Cl_2 的己烷溶液) 纯化粗产物。收率为 820mg (56%)。由 ^1H NMR 光谱相对于内标测得, 产物保持其氘代度。由 ^1H NMR 光谱、质谱和液相色谱确定产物本

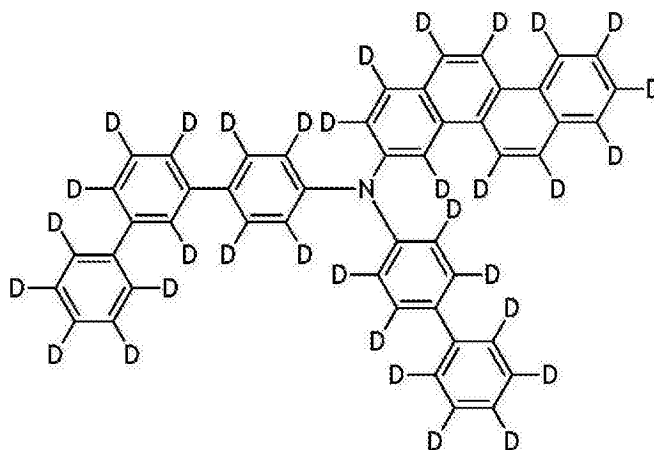
体和纯度。

[0329] (ii) 全氘代-N-([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1':3',1''-三联苯基]-4-胺的制备。

[0330] 在干燥箱中,将全氘代-4-氨基联苯(0.542g,3.04mmol)和全氘代-4-溴-1,1':3',1''-三联苯(0.89g,2.76mmol)混合于圆底烧瓶中,并且溶解于10mL无水甲苯中。将三(叔丁基)膦(0.022g,0.11mmol)和三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(0.05g,0.055mmol)溶解于10mL无水甲苯中,并且搅拌5分钟。将该催化剂溶液加入反应混合物中,搅拌2分钟,接着加入叔丁醇钠(0.32g,3.3mmol)。将烧瓶盖封,并且使其在干燥箱中室温搅拌过夜。第二天,将反应混合物从干燥箱中取出,并且通过顶部覆盖硅藻土的一英寸硅胶滤塞过滤,用500mL二氯甲烷洗涤。在减压下除去挥发物之后得到黄色固体。用乙醚粉化纯化粗产物以获得0.85g(73%)的白色固体。由¹H NMR光谱相对于内标测定,产物是80%氘代的。由质谱和液相色谱来确定产物本体和纯度。

[0331] d. 全氘代-N-([1,1'-联苯]-4-基)-N-([1,1':3',1''-三联苯基]-4-基)-3-胺,化合物A1的制备。

[0332]



[0333] 在干燥箱中,将全氘代N-([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1':3',1''-三联苯基]-4-胺(0.849g,2.02mmol)和全氘代-3-溴苯(0.59g,1.85mmol)混合于厚壁玻璃管中,并且溶解于20mL无水甲苯中。将三(叔丁基)膦(7.5mg,0.037mmol)和三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(17mg,0.019mmol)溶解于10mL无水甲苯中,并且搅拌10分钟。将催化剂溶液加入反应混合物中,搅拌5分钟,然后加入叔丁醇钠(0.194g,2.02mmol)和20mL无水甲苯。另一个10分钟后,将反应烧瓶从干燥箱中取出,并且放置于80℃浴液中,搅拌过夜。第二天,将反应混合物冷却至室温,并且通过顶部覆盖半英寸硅藻土的三英寸硅胶滤塞过滤,用400mL氯仿洗涤。在减压下除去挥发物之后得到黄色固体。用氯仿的己烷溶液,通过柱层析纯化粗产物。产量为1.05g(87.5%)的白色固体。由质谱和液相色谱来确定产物本体和纯度。

[0334] 化合物A1具有约110℃的T_g。在甲苯和茴香醚两者中的溶解度大于20mg/ml。

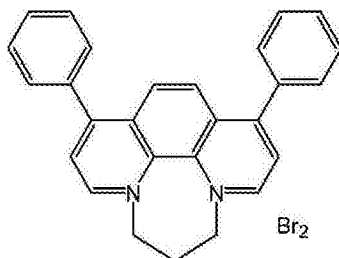
[0335] 实施例2

[0336] 该实施例示出了氘代基质化合物A17的制备。

[0337] a) 如下采用Yamada等人在“Bull Chem Soc Jpn”(63,2710,1990)中的方法来制备三亚甲基桥联的红菲绕啉:将2g红菲绕啉加入20g 1,3-二溴丙烷中,并且在空气下回

流。约 30 分钟后冷却浓稠的橙色浆液。加入甲醇以溶解固体,然后加入丙酮以沉淀出橙黄色固体。将其过滤,并且用甲苯和二氯甲烷(“DCM”)洗涤,从而获得橙色粉末,产量为 2.8g。

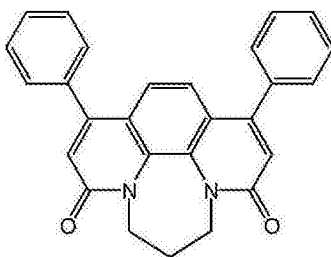
[0338]



$C_{27}H_{22}Br_2N_2$
精确质量: 532.01
摩尔质量: 534.29
C, 60.70; H, 4.15; Br, 29.91; N, 5.24

[0339] b) 将得自上文的 2.8g 产物溶解于 12mL 水中,并且在约 30 分钟期间内滴到冰冷冷却的 21g 铁氰化钾和 10g 氢氧化钠的 30mL 水溶液中,然后搅拌 90 分钟。这被再次冰冻并用 60mL 的 4M HCl 中和至 pH 约 8。滤出浅棕褐色 / 黄色固体并抽干。将滤出的固体放入索氏抽提器中,并且用氯仿提取,以提取出褐色溶液。将它蒸发至褐色油状固体,然后用少量甲醇洗涤,获得浅褐色固体(~1.0g, 47%)。可通过将氯仿从混合物中蒸出,使所述产物以金黄色片状物从氯仿 / 甲醇中重结晶出来。由 NMR 鉴定结构为下面的二酮。

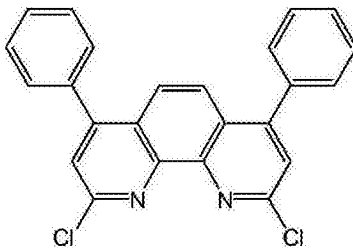
[0340]



$C_{27}H_{20}N_2O_2$
精确质量: 404.15
摩尔质量: 404.46
C, 80.18; H, 4.98; N, 6.93; O, 7.91

[0341] c) 将得自上文步骤(b)的共 5.5g (13.6mM) 合并二酮部分悬浮在 39mL $POCl_3$ 中,并且加入 5.4g PCl_5 。将它脱气,并且在氮气下回流 8 小时。通过蒸发移除过量的 $POCl_3$ 。加入冰分解剩余氯化物,并且用氨溶液中和所述混合物。收集褐色沉淀并且真空干燥,同时用二氯甲烷萃取母液。合并所有褐色物质,蒸发至褐色胶状物,并且加入甲醇。振荡并且搅拌后,分离出浅黄色固体,所述固体以灰白色针状物从 $CHCl_3$ 和甲醇(1:10)中重结晶出来。NMR 分析显示,结构为下式 2,9-二氯-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉。

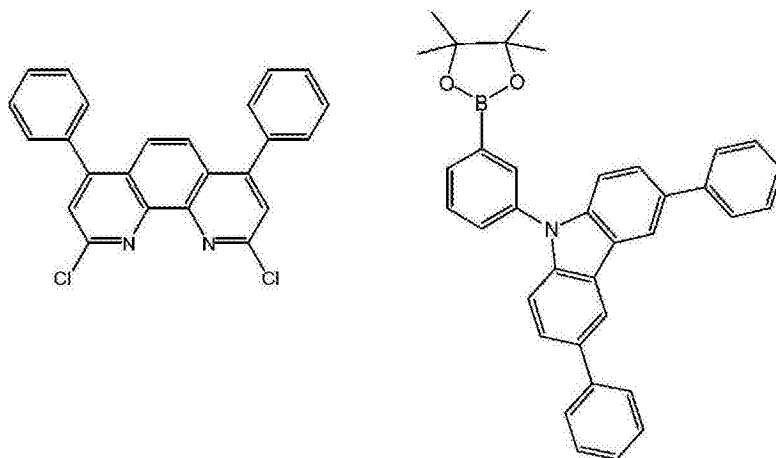
[0342]



$C_{24}H_{14}Cl_2N_2$
精确质量: 400.05
摩尔质量: 401.29
C, 71.83; H, 3.52; Cl, 17.67; N, 6.98

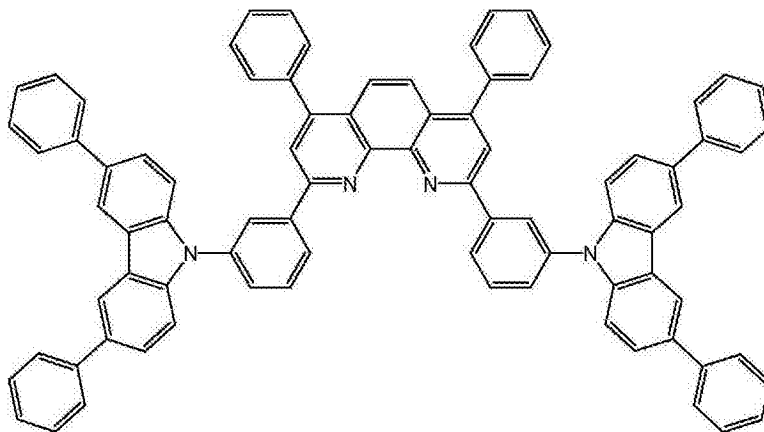
[0343] d) 采用 2, 9-二氯-4, 7-二苯基-1, 10-菲咯啉与下示硼酸酯的铃木偶联反应来制备非氘代类似化合物。

[0344]



[0345] 在手套箱中,取出 1.0g 二氯苯酚(2.5mM)并且加入 3.12g (6mM) 硼酸酯。加入 0.15g Pd_2DBA_3 (DBA= 二亚苄基丙酮) (0.15mM)、0.1g 三环己基膦(0.35mM)和 2.0g 磷酸钾(9mM),并且将所有物质溶于 30mL 二氧杂环己烷和 15mL 水中。在手套箱中混合并且在 100°C 加热套内加热 1hr,然后在氮气氛下温和加热(最低变阻器设定)过夜。溶液立即为深紫色,但是达到 ~80°C 时,它为棕褐色浆液,其缓慢变为具有浓厚沉淀的澄清褐色。随着溶液回流(空气冷凝管)以形成褐色胶状物质。通过从手套箱中取出并且加入水,将其冷却并且处理。在 DCM 中萃取,并且在硫酸镁上干燥。通过用 DCM,然后用 DCM/ 甲醇 2:1 洗脱,进行经由色谱法的纯化。收集浅黄色溶液,所述溶液被蒸发,并在加入甲醇时产生白色 / 浅黄色固体。由 NMR 分析证实结构为下示化合物 B-1。

[0346]

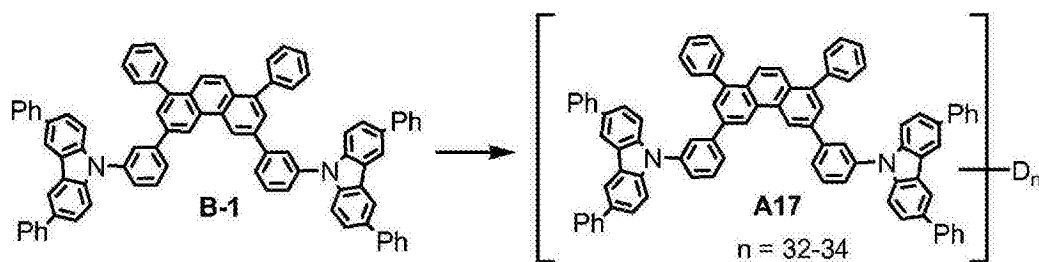


B-1

[0347] 化合物 B-1 具有约 220°C 的 T_g 。在甲苯中的溶解度为 24.7mg/mL。在茴香醚中的溶解度为 23.3mg/mL。

[0348] e) 由非氘代类似化合物 B-1 制备化合物 A17。

[0349]



[0350] 在氮气氛围下,将得自上文步骤(d)的化合物(1.925g)溶于 C_6D_6 (200mL) 中,向其中滴加 CF_3OSO_2D (13.2mL)。使反应混合物在室温下搅拌过夜,然后用饱和 Na_2CO_3/D_2O 终止反应。分离出有机层,并且通过 $MgSO_4$ 干燥。使用二氧化硅层析(CH_2Cl_2 :己烷)纯化产物,获得 1.70g 物质。分离出的物质的 NMR 波谱证实结构为 A17,具有 32-34 个取代 H 的 D。

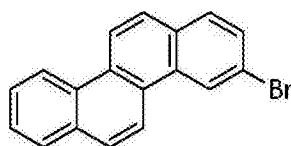
[0351] 化合物 A17 具有约 $220^{\circ}C$ 的 T_g 。在甲苯中的溶解度为 24.7mg/mL。在茴香醚中的溶解度为 23.3mg/mL。

[0352] 实施例 3

[0353] 该实施例示出了非氘代第二基质化合物,化合物 B-2 的制备。

[0354] a. 3-溴蒽的制备。

[0355]



[0356] (i) 1-(4-溴苯乙烯基)萘的制备

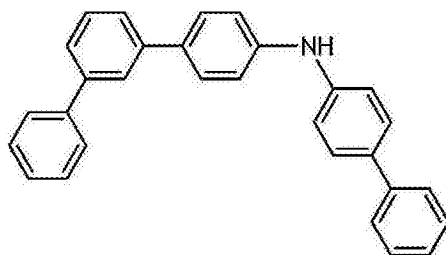
[0357] 烘箱干燥的两升四颈圆底烧瓶配备磁力搅拌棒、加料漏斗、温度计适配器和氮气入口,并且加入(1-萘甲基)三苯基氯化磷(49.87g, 113.6mmol)和无水 THF (970mL)。将浆液冷却至 $-5^{\circ}C$,并且在 25 分钟内,将 $n-BuLi$ (50mL, 125mmol, 2.5M 溶液) 通过加料漏斗加入。用 10mL THF 洗去加料漏斗中残留的 $n-BuLi$ 。形成深红色溶液,并且保持搅拌 15 分钟。然后将反应混合物冷却至 $-75^{\circ}C$,并且在 30 分钟内滴加溶解于无水 THF (约 75mL) 中的 4-溴苯甲醛(21.0g, 113.6mmol),保持温度在 $-75^{\circ}C$ 。用 20mL THF 洗去加料漏斗中残留的醛。将反应混合物放在冷浴中以逐渐升至室温,同时搅拌过夜。第二天,用水(30mL)淬灭反应,并且在旋转蒸发仪上移除挥发物。在 500mL 己烷中搅拌残留物,然后过滤。用己烷洗涤固体。将滤液浓缩以获得粗产物,通过柱层析(0-100% CH_2Cl_2 的己烷溶液)纯化。产量 17.7g (50%)。由 1H NMR 光谱证实结构。

[0358] (ii) 3-溴蒽的制备

[0359] 在配备有氮气入口和搅拌棒的一升光化学器皿中,将 1-(4-溴苯乙烯基)萘(5.0g, 16.2mmol)溶解于无水甲苯(11)中。将一瓶干燥的环氧丙烷在冰水中冷却,然后使用注射器从中抽取 100mL 并加入反应混合物中。最后加入碘(4.2g, 16.5mmol)。将冷凝器连接在光化学容器的顶部并打开卤素灯(Hanovia, 450W)。当反应混合物中不再存在碘时(由其颜色消失作为证据),通过熄灭灯使反应停止。反应在两小时内完成。在减压下除去甲苯和过量的环氧丙烷,得到深黄色固体。用乙醚洗涤粗产物以获得 3.4g (68%)灰白色固体状 3-溴蒽。由 1H NMR 光谱证实结构。

[0360] b. N-([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1':3',1''-三联苯基]-4-胺的制备。

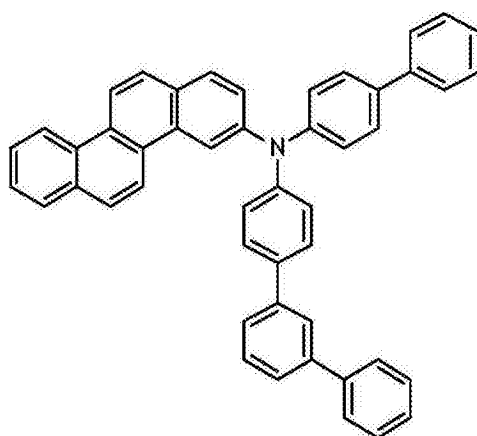
[0361]



[0362] 在干燥箱中,将 4-氨基联苯(0.542g)和 4-溴-1,1':3',1''-三联苯(0.89g)混合于圆底烧瓶中,并且溶解于 10mL 无水甲苯中。将三(叔丁基)膦(0.022g,0.11mmol)和三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(0.05g,0.055mmol)溶解于 10mL 无水甲苯中,并且搅拌 5 分钟。将该催化剂溶液加入反应混合物中,搅拌 2 分钟,接着加入叔丁醇钠(0.32g,3.3mmol)。将烧瓶盖封,并且使其在干燥箱中室温搅拌过夜。第二天,将反应混合物从干燥箱中取出,并且通过顶部覆盖硅藻土的一英寸硅胶滤塞过滤,用 500mL 二氯甲烷洗涤。在减压下除去挥发物之后得到黄色固体。用乙醚粉化纯化粗产物以获得 0.85g (73%) 的白色固体。由 ^1H NMR 光谱证实结构。

[0363] c. 化合物 B-2 的制备

[0364]



[0365] 在干燥箱中,将 N-([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1':3',1''-三联苯基]-4-胺(2.02mmol)和 3-溴蒽(1.85mmol)混合于厚壁玻璃管中,并且溶解于 20mL 无水甲苯中。将三(叔丁基)膦(7.5mg,0.037mmol)和三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(17mg,0.019mmol)溶解于 10mL 无水甲苯中,并且搅拌 10 分钟。将催化剂溶液加入反应混合物中,搅拌 5 分钟,然后加入叔丁醇钠(0.194g,2.02mmol)和 20mL 无水甲苯。另一个 10 分钟后,将反应烧瓶从干燥箱中取出,并且放置于 80℃ 浴液中,搅拌过夜。第二天,将反应混合物冷却至室温,并且通过顶部覆盖半英寸硅藻土的三英寸硅胶滤塞过滤,用 400mL 氯仿洗涤。在减压下除去挥发物之后得到黄色固体。用氯仿的己烷溶液,通过柱层析纯化粗产物。产量为 1.05g(87.5%) 的白色固体。由 ^1H NMR、质谱和液相色谱来确定产物本体和纯度。

[0366] 化合物 B-2 具有约 216℃ 的 T_g 。在甲苯中的溶解度为 22.8mg/mL。在茴香醚中的溶解度为 22.2mg/mL。

[0367] 实施例 4-6 和比较实施例 A-C

[0368] 这些实施例示出了 OLED 器件的制造和性能。

[0369] 所述器件在玻璃基板上具有以下结构：

[0370] 氧化铟锡 (ITO) :50nm

[0371] 空穴注入层 =HIJ1 (50nm), 其为导电聚合物和聚合的氟化磺酸的含水分散体。此类物质已描述于例如公布的美国专利申请 US2004/0102577、US 2004/0127637、US 2005/0205860 和公布的 PCT 专利申请 W02009/018009 中。

[0372] 空穴传输层 =HT-1 (20nm), 其为包含三芳基胺的共聚物。此类材料已描述于例如公布的 PCT 专利申请 W0 2009/067419 中。

[0373] 电致发光层示于表 1 中。在所有的情况下, 掺杂剂为 D7。

[0374] 电子传输层 = 化合物 B-1 (10nm)

[0375] 电子注入层 / 阴极 =CsF/Al (0.7/100nm)

[0376] 通过溶液工艺和热蒸发技术的组合来制造 OLED 器件。使用得自 ThinFilm Devices, Inc 的图案化氧化铟锡 (ITO) 镀膜玻璃基板。这些 ITO 基板基于涂覆有 ITO 的 Corning 1737 玻璃, 其具有 30 欧 / 平方的薄膜电阻和 80% 的透光率。在含水洗涤剂溶液中超声清洁图案化 ITO 基板并且用蒸馏水漂洗。随后在丙酮中超声清洁图案化 ITO, 用异丙醇漂洗并且在氮气流中干燥。

[0377] 在即将制造器件之前, 用紫外臭氧清洗机将洁净的图案化 ITO 基板处理 10 分钟。在冷却后立即在 ITO 表面上旋涂 HIJ-1 的含水分散体并且加热去除溶剂。冷却后, 接着用空穴传输材料的溶液旋涂所述基板, 然后加热移除溶剂。冷却后, 用电子传输层材料的甲苯溶液旋涂所述基板, 并且加热以移除溶剂。将所述基板用掩模遮盖并且放置于真空室中。通过热蒸发沉积电子传输层, 然后沉积 CsF 层。然后在真空下更换掩模并通过热蒸发来沉积铝层。将室排气, 并且使用玻璃封盖、干燥剂和紫外可固化环氧化物来封装所述器件。

[0378] 通过测量它们的 (1) 电流 - 电压 (I-V) 曲线, (2) 相对于电压的电致发光辐射, 和 (3) 相对于电压的电致发光光谱, 来表征 OLED 样本。所有三个测试均同时进行并且由计算机控制。通过将 LED 的电致发光辐射除以运行器件所需的电流密度来确定某一电压下器件的电流效率。单位是 cd/A。结果给出在表 2 中。

[0379] 表 1 :电致发光层

[0380]

实施例	第一基质	第二基质	重量比 第 1 基质: 第 2 基质: 掺杂剂	厚度 (nm)
实施例 4	A1	B-1	67:25:8	73
比较实施例 A	B-2	B-1	67:25:8	79
实施例 5	A1	B-1	67:25:8	70
比较实施例 B	B-2	B-1	67:25:8	70
实施例 6	A17	B-2	25:67:8	76
比较实施例 C	B-1	B-2	25:67:8	77

[0381] 表 2 :器件性能

[0382]

实施例	CIE (x, y)	电压 (V)	C.E. (cd/A)	E.Q.E. (%)	P.E. (lm/W)	寿命测试 电流密度 (mA/cm ²)	寿命测试 发光性 (尼特)	原 T50 (h)	在 1000 尼特下的 预期寿命 T50
4	0.680, 0.318	5.6	13.8	17.2	7.7	123	8366	2450	112,119
A	0.680, 0.318	5.9	13.6	17.1	7.3	129	8698	1130	55,464
5	0.680, 0.318	5.8	13.0	16.9	7.0	127	8300	3000	135,341
B	0.680, 0.318	5.8	12.3	15.8	6.7	125	7692	1442	56,736
6	0.681, 0.317	5.8	12.7	16.6	6.9	125	8222	1741	77,231
C	0.681, 0.317	6.0	12.8	17.2	6.7	125	8055	1350	57,707

[0383] * 所有数据均在 1000 尼特下获得, C. E. = 电流效率; CIE_x 和 CIE_y 是根据 C. I. E 色度 (Commission Internationale de L'Eclairage, 1931) 的 x 和 y 颜色坐标。E. Q. E 为外量子效率; P. E 为功率效率。原 T50 为指定寿命测试发光性下器件达到最初发光性一半的时间, 以小时为单位。预期 T50 为在 1000 尼特下使用加速因子 1.8 的预期寿命。

[0384] 应注意到的是, 并不是所有的上文一般性描述或实施例中所描述的行为都是必须的, 一部分具体行为不是必需的, 并且除了所描述的那些以外, 还可实施一种或更多种其它行为。此外, 所列行为的顺序不必是它们实施的顺序。

[0385] 在上述说明书中, 已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而, 本领域的普通技术人员认识到在不脱离以下权利要求中所示出的本发明范围的情况下可作出多种修改和变型。因此, 说明书和附图应被认为是示例性而非限制性的, 并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0386] 以上已针对具体的实施方案描述了有益效果、其它优点及问题的解决方案。然而, 有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0387] 应当认识到, 为清楚起见, 本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之, 为简化起见, 在单个实施方案上下文中所描述的多个特征也可以分别提供, 或以任何子组合的方式提供。此外, 范围内提出的相关数值包括所述范围内的每个值。

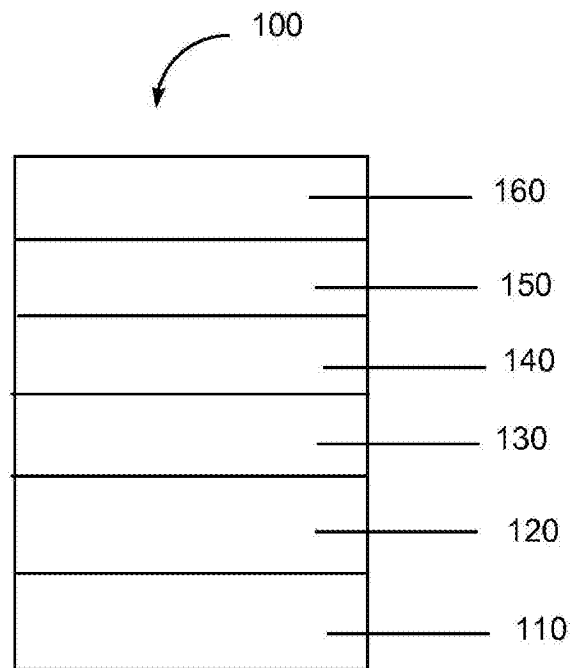


图 1

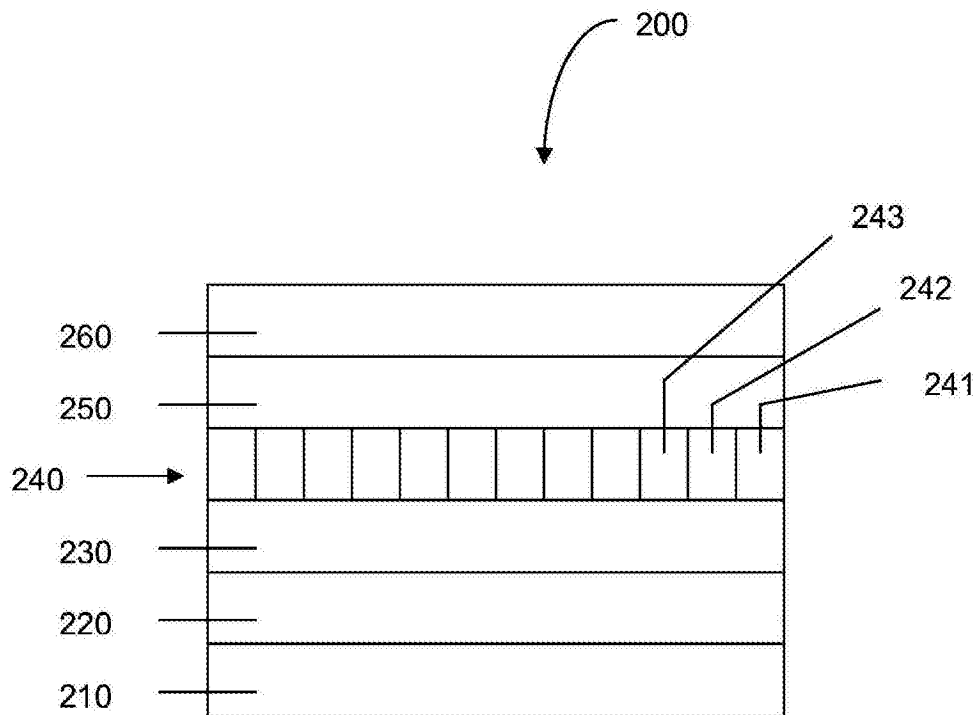


图 2