



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103155195 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180048583. X

(22) 申请日 2011. 10. 07

(30) 优先权数据

12/900, 925 2010. 10. 08 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 04. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/055438 2011. 10. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/048266 EN 2012. 04. 12

(73) 专利权人 通用显示公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 A·大金

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王海宁

(51) Int. Cl.

H01L 51/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 2009134784 A1, 2009. 05. 28, 说明书
第 16 段至第 19 段, 第 23 段至第 91 段, 附图 1-3.

US 2009153034 A1, 2009. 06. 18, 说明书
第 46-67 段附图 1-3.

审查员 杨永

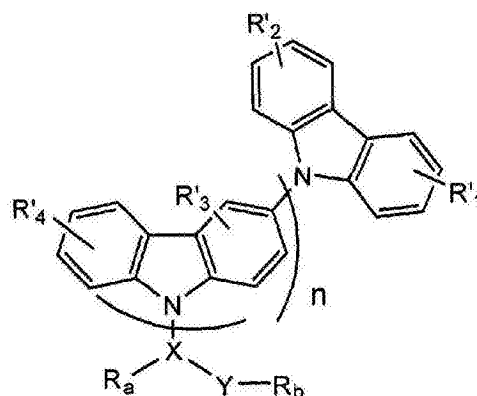
权利要求书7页 说明书70页 附图2页

(54) 发明名称

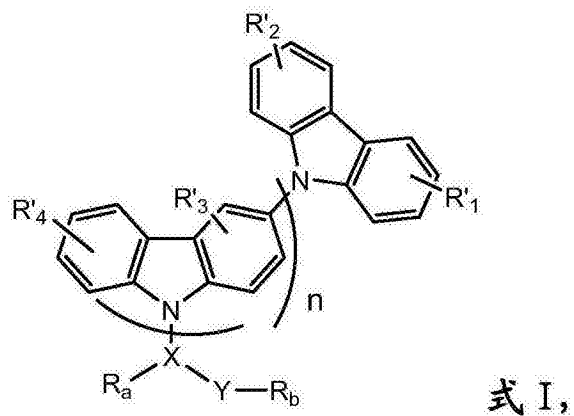
含有被芳族间隔基隔开的 DBT 和 DBF 片段的
基于 3, 9- 联接的低聚咔唑的新型主体

(57) 摘要

提供了包含 3, 9- 联接的低聚咔唑部分和二
苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、氮杂- 二苯
并噻吩、氮杂- 二苯并呋喃或氮杂- 二苯并硒吩的
化合物。所述 3, 9- 联接的低聚咔唑和二苯并或氮
杂- 二苯并部分被芳族间隔基隔开。所述化合物
可以用作磷光 OLED 的非发光材料以提供具有改
进性能的设计。



1. 一种化合物,具有下式:



其中, $n = 1$;

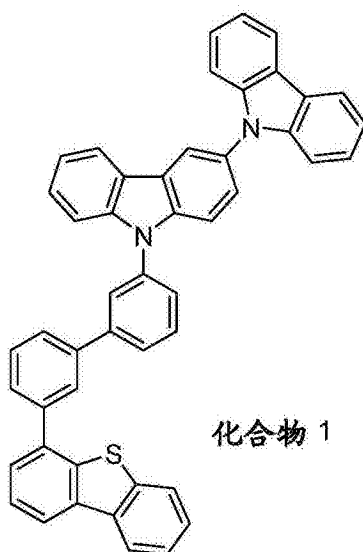
其中, R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 是氢;

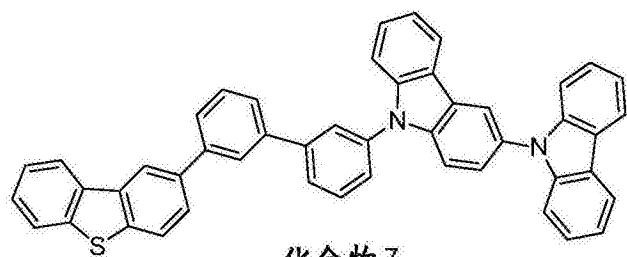
其中, R_a 和 R_b 是氢;

其中, X 为联苯基;以及

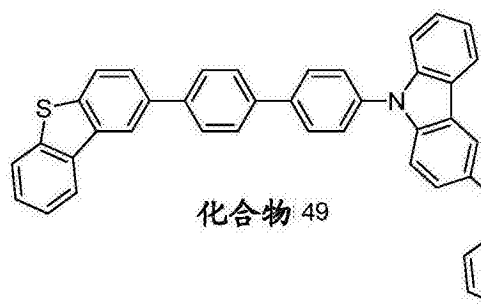
其中, Y 为二苯并噻吩。

2. 如权利要求 1 所述的化合物,其中,所述化合物选自于由以下构成的组:

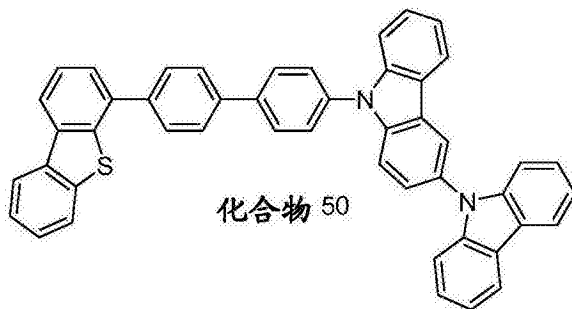




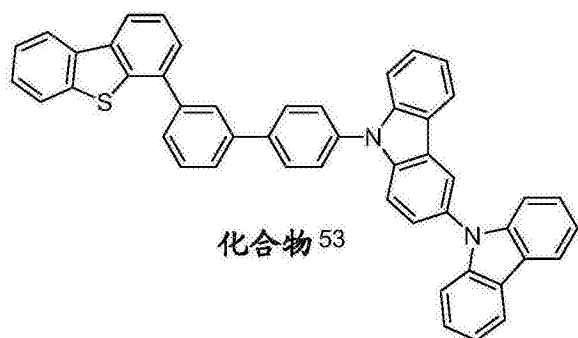
化合物 7



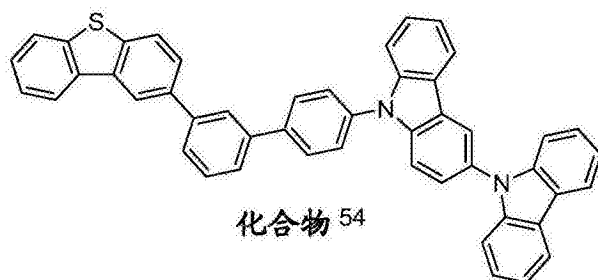
化合物 49



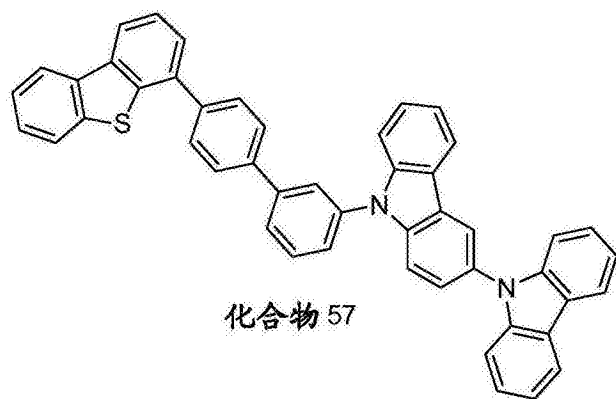
化合物 50



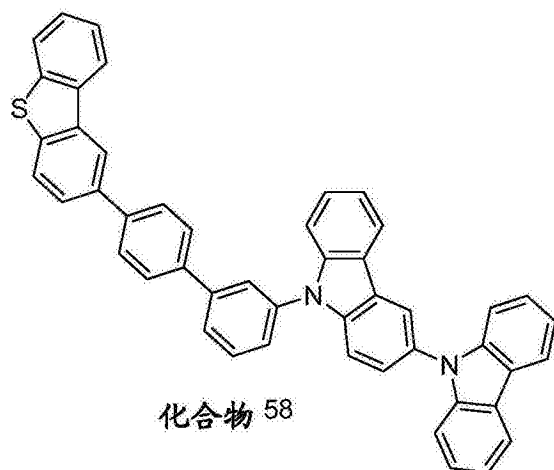
化合物 53



化合物 54



化合物 57



3. 如权利要求 1 所述的化合物, 其中该化合物具有下式:

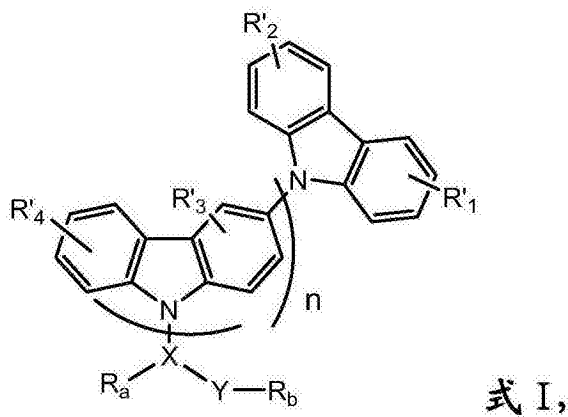


4. 第一器件,包括有机发光器件,所述有机发光器件包括:

阳极；

阴极;和

置于所述阳极与所述阴极之间的第一有机层,所述第一有机层包含具有下式的化合物:



其中, $n = 1$;

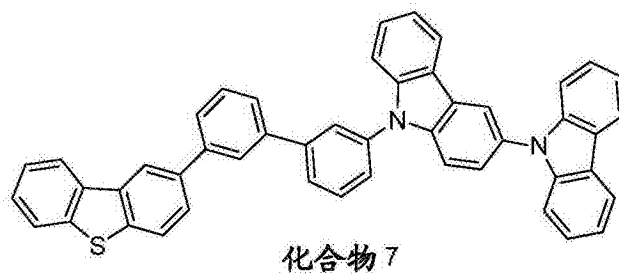
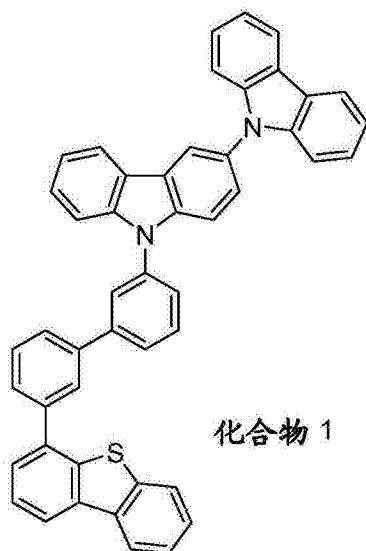
其中, R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 为氢;

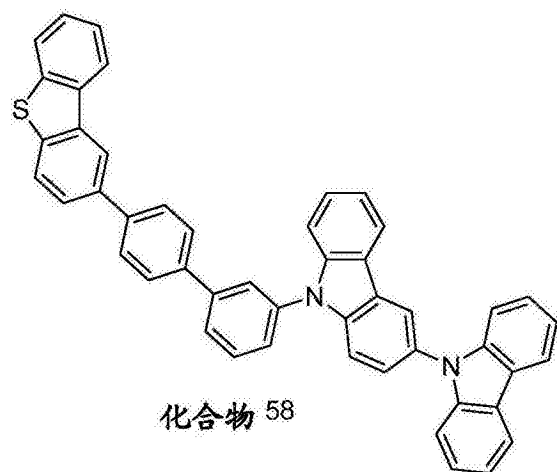
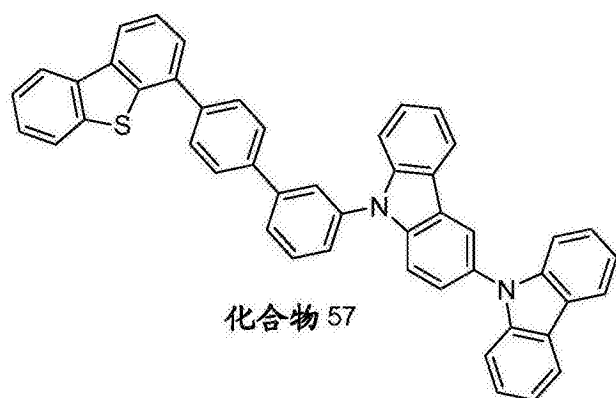
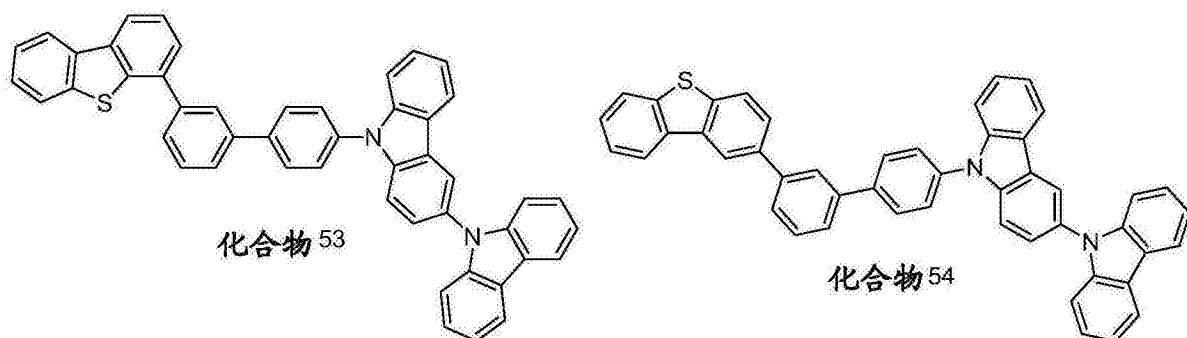
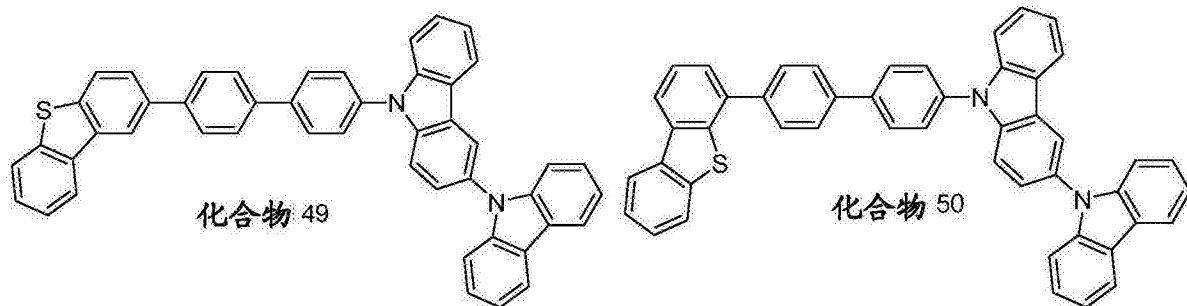
其中, R_a 和 R_b 为氢 ;

其中, X 为联苯基 ; 以及

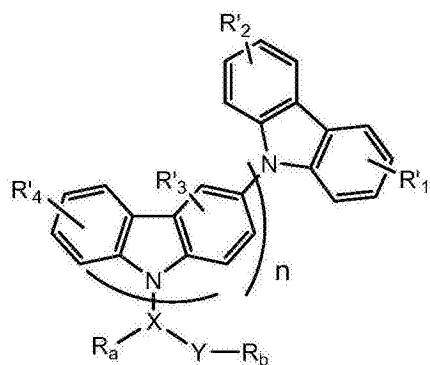
其中, Y 为二苯并噻吩。

5. 如权利要求 4 所述的第一器件, 其中, 所述化合物选自于由以下构成的组 :

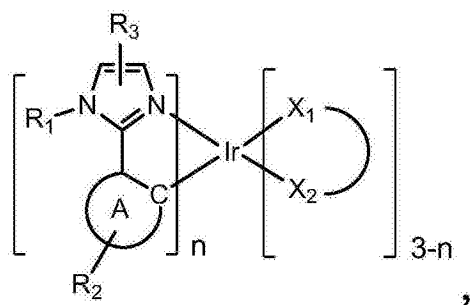




6. 如权利要求 4 所述的第一器件, 其中, 所述第一有机层为发光层, 并且所述具有下式 I 的化合物为主体



7. 如权利要求 6 所述的第一器件, 其中, 所述第一有机层还包含具有下式的发光掺杂剂,



其中, A 为 5 或 6 元碳环或杂环;

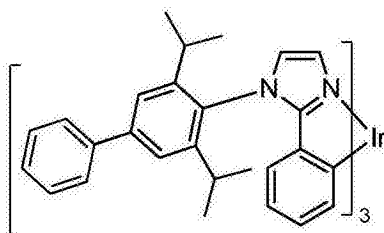
其中, R₁、R₂和 R₃独立地表示单、双、三或四取代;

其中, R₁、R₂和 R₃中的每一个独立地选自于由氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基构成的组;

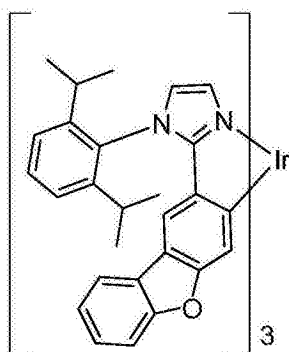
其中, n 为 1、2 或 3; 以及

其中, X-Y 为辅助配体。

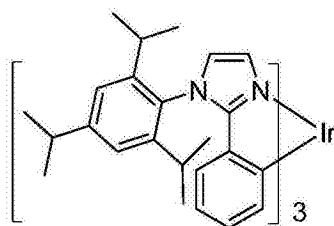
8. 如权利要求 7 所述的第一器件, 其中, 所述发光掺杂剂选自于由以下构成的组:



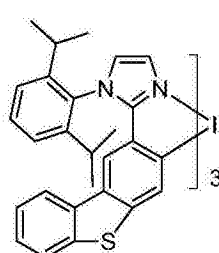
化合物 D



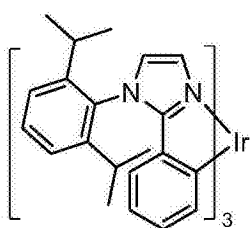
化合物 H



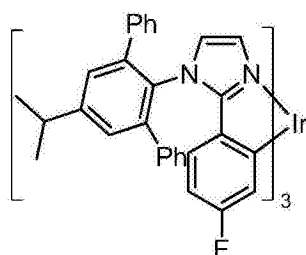
化合物 I



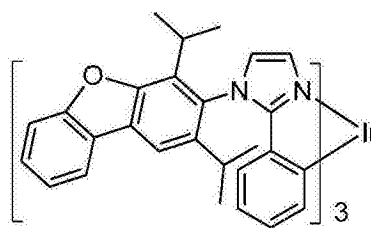
化合物 J



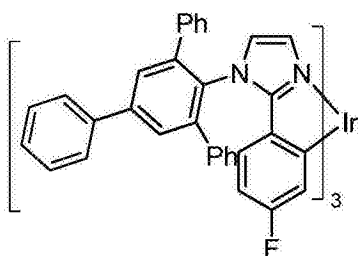
化合物 K



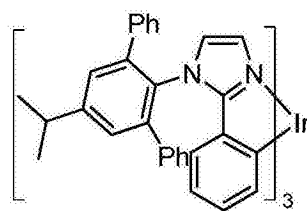
化合物 L



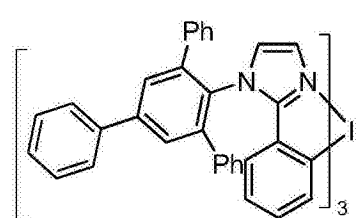
化合物 M



化合物 N



化合物 O



化合物 P

9. 如权利要求 4 所述的第一器件, 其中, 所述器件还包含第二有机层, 所述第二有机层是非发光层, 并且所述具有式 I 的化合物是所述第二有机层中的材料。

10. 如权利要求 9 所述的第一器件, 其中, 所述第二有机层为阻挡层, 并且所述具有式 I 的化合物是所述第二有机层中的阻挡材料。

11. 如权利要求 4 所述的第一器件, 其中, 使用溶液加工布置所述第一有机层。

12. 如权利要求 4 所述的第一器件, 其中, 所述器件是有机发光器件。

13. 如权利要求 4 所述的第一器件, 其中, 所述器件为消费产品。

含有被芳族间隔基隔开的 DBT 和 DBF 片段的基于 3, 9- 联接的低聚咔唑的新型主体

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2010 年 10 月 8 日提交的美国申请 12/900, 925 的优先权, 通过引用将该申请的公开内容整体直接并入本文。

[0003] 要求保护的发明由联合的大学 - 公司研究协议的一个或多个下列参与方做出, 代表其做出, 和 / 或与其相关地做出: 密歇根大学董事会、普林斯顿大学、南加利福尼亚大学和通用显示公司。该协议在要求保护的发明的做出之日或其之前有效, 并且要求保护的发明作为在该协议范围内进行的结果而做出。

发明领域

[0004] 本发明涉及有机发光器件 (OLED)。更具体地, 本发明涉及含有 3, 9- 联接的低聚咔唑和二苯并噻吩或二苯并呋喃的磷光材料。这些材料可以提供具有改进性能的器件。

背景技术

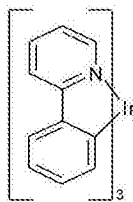
[0005] 由于很多原因, 利用有机材料的光电器件变得越来越受欢迎。用于制备这样的器件的很多材料比较廉价, 因此有机光电器件在相对于无机器件的成本优势方面具有潜力。此外, 有机材料的固有特性, 例如它们的柔性, 可以使得它们良好地适用于特定应用, 例如在柔性基材上制造。有机光电器件的实例包括有机发光器件 (OLED)、有机光电晶体管、有机光伏电池和有机光电探测器。对于 OLED, 有机材料可以具有优于常规材料的性能。例如, 有机发光层发射光的波长通常可以容易地用合适的掺杂剂进行调节。

[0006] OLED 利用当跨器件施加电压时发光的有机薄膜。OLED 正在成为用于诸如平板显示、照明和背光应用中的越来越有利的技术。多种 OLED 材料和构造记载于美国专利 No. 5, 844, 363、6, 303, 238 和 5, 707, 745 中, 它们全部通过引用纳入本文。

[0007] 发磷光分子的一种应用是全色显示器。这样的显示器的工业标准要求适于发射称为“饱和”色彩的特定色彩的像素。特别地, 这些标准要求饱和的红、绿和蓝色像素。色彩可以使用 CIE 坐标来度量, 该 CIE 坐标是现有技术中公知的。

[0008] 绿色发光分子的一个实例为三 (2- 苯基吡啶) 铱, 表示为 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, 其具有以下结构:

[0009]



[0010] 在此处以及后面的图中, 我们将从氮到金属 (此处为 Ir) 的配位键表示为直线。

[0011] 本文中使用的术语“有机”包括可以用于制备有机光电器件的聚合物材料和小分

子有机材料。“小分子”指的是非聚合物的任何有机材料，并且“小分子”实际上可以相当大。在某些情况下小分子可以包含重复单元。例如，使用长链烷基作为取代基并不会将该分子排除在“小分子”类别之外。小分子也可以纳入聚合物中，例如作为聚合物主链的侧基或者作为主链的一部分。小分子也可以充当树枝状化合物的核心结构部分，该化合物包括一系列构建在核心结构部分上的化学壳。树枝状化合物的核心结构部分可以是荧光或磷光小分子发光体。树枝状化合物可以是“小分子”，并且据认为目前在 OLED 领域使用的所有树枝状化合物都是小分子。

[0012] 本文中使用的“顶部”指的是离基材最远，而“底部”指的是离基材最近。在将第一层描述为“位于第二层上方”的情况下，第一层距离基材更远。在第一层和第二层之间可以存在其它层，除非明确指出第一层与第二层“接触”。例如，可以将阴极描述为“位于阳极上方”，即使其间存在多种有机层。

[0013] 本文中使用的“可溶液处理”指的是能够以溶液或悬浮液形式在液体介质中溶解、分散或输送和 / 或从液体介质中沉积。

[0014] 当认为配体直接有助于发光材料的光活性性质时，可以将该配体称为“光活性”的。当认为配体不有助于发光材料的光活性性质时，可以将该配体称为“辅助”的，尽管辅助配体可以改变光活性配体的性质。

[0015] 如本文中所使用，并且如本领域技术人员通常所理解，第一“最高已占分子轨道”(HOMO)或“最低未占分子轨道”(LUMO)能级“大于”或“高于”第二 HOMO 或 LUMO 能级，如果该第一能级更接近于真空能级。由于电离势(IP)作为相对于真空能级的负能量进行测量，因此更高的 HOMO 能级对应于具有更小的绝对值的 IP (负性较低的 IP)。类似地，更高的 LUMO 能级对应于具有更小的绝对值的电子亲和性(EA)(负性较低的 EA)。在常规的能级图上，真空能级位于顶部，材料的 LUMO 能级高于相同材料的 HOMO 能级。与“较低”的 HOMO 或 LUMO 能级相比，“较高”的 HOMO 或 LUMO 能级显得更接近该图的顶部。

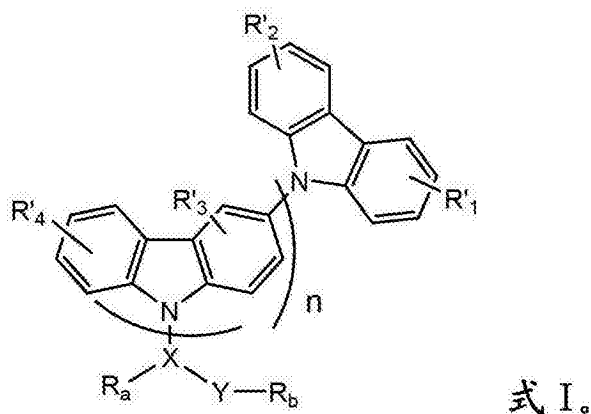
[0016] 如本文中所使用，并且如本领域技术人员通常所理解，第一功函数“大于”或“高于”第二功函数，如果该第一功函数具有更高的绝对值。因为功函数通常作为相对于真空能级的负数进行测量，这意味着“更高”的功函数更负。在常规的能级图上，真空能级位于顶部，“较高”的功函数表示为沿向下的方向更远离真空能级。因而，HOMO 和 LUMO 能级的定义采用与功函数不同的惯例。

[0017] 关于 OLED 以及上述定义的更多细节，可以参见美国专利 No. 7, 279, 704, 其全部公开内容通过引用纳入本文。

[0018] 发明概述

[0019] 提供了包含 3, 9- 联接的低聚咔唑和二苯并或氮杂 - 二苯并部分(moiety)的化合物。所述化合物具有下式：

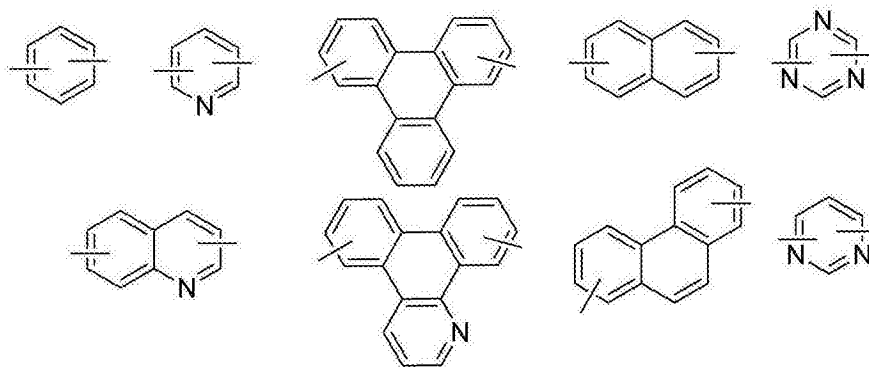
[0020]



[0021] n 为 1-20。优选地, n 为 1、2 或 3。最优选地, n 为 1。 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 中的每一个独立地代表单、双、三或四取代。 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 独立地选自于由氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基(arylky1)、芳基和杂芳基构成的组。 R_a 和 R_b 独立地代表单、双、三或四取代。 R_a 和 R_b 独立地选自于由氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基构成的组。 X 为进一步由 R_a 取代的芳基或杂芳基联接基。 Y 为进一步由 R_b 取代的二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、氮杂-二苯并噻吩、氮杂-二苯并呋喃、或氮杂-二苯并硒吩。优选地, Y 为 2-二苯并噻吩基、4-二苯并噻吩基、2-二苯并呋喃基、或 4-二苯并呋喃基。

[0022] 在一个方面, X 为 $(A)_p(B)_q(C)_r(D)_s$ 。A、B、C 和 D 独立地选自于由以下构成的组:

[0023]

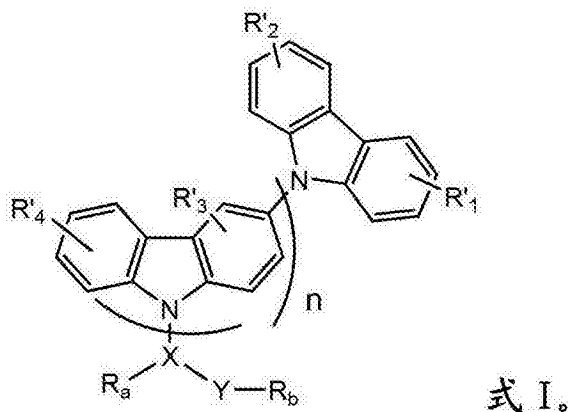


[0024] A、B、C 和 D 任选地进一步由 R_a 取代。 p 、 q 、 r 和 s 中的每一个为 0、1、2、3 或 4。 $p+q+r+s$ 至少为 1。

[0025] 提供了化合物的具体实例。在一个方面, 所述化合物选自于由化合物 1-化合物 83 构成的组。

[0026] 还提供了有机发光器件。所述器件包括阳极、阴极、和设置在所述阳极与阴极之间的第一有机层。所述有机层包含具有下式的化合物:

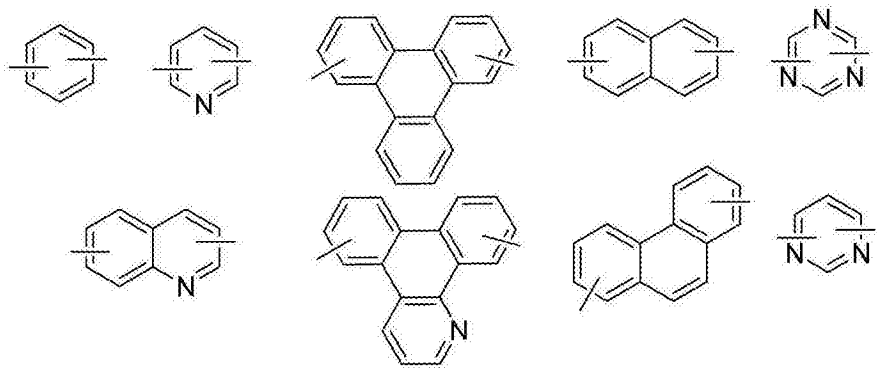
[0027]



[0028] n 为 1-20。优选地, n 为 1、2 或 3。最优选地, n 为 1。 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 中的每一个独立地代表单、双、三或四取代。 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 独立地选自于由氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基(arylky1)、芳基和杂芳基构成的组。 R_a 和 R_b 独立地代表单、双、三或四取代。 R_a 和 R_b 独立地选自于由氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基构成的组。 X 为进一步由 R_a 取代的芳基或杂芳基联接基。 Y 为进一步由 R_b 取代的二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、氮杂-二苯并噻吩、氮杂-二苯并呋喃、或氮杂-二苯并硒吩。优选地, Y 为 2-二苯并噻吩基、4-二苯并噻吩基、2-二苯并呋喃基、或 4-二苯并呋喃基。

[0029] 在一个方面, X 为 A、B、C 和 D 独立地选自于由以下构成的组:

[0030]

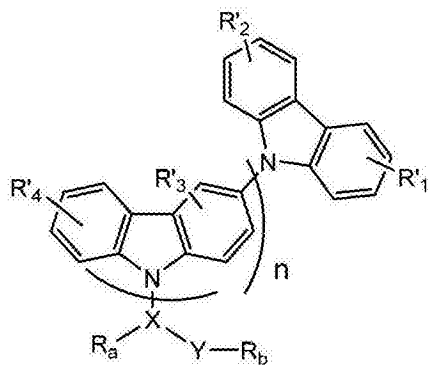


[0031] A、B、C 和 D 任选地进一步由 R_a 取代。 p 、 q 、 r 和 s 中的每一个为 0、1、2、3 或 4。 $p+q+r+s$ 至少为 1。

[0032] 提供了包括所述化合物的器件的具体实施例。在一个方面, 所述化合物选自于由化合物 1- 化合物 83 构成的组。

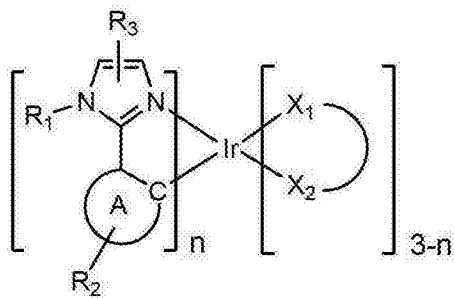
[0033] 在一个方面, 所述第一有机层为发光层, 并且具有下式 I 的化合物为主体(host):

[0034]



[0035] 在另一方面,所述第一有机层还包含具有下式的发光掺杂剂:

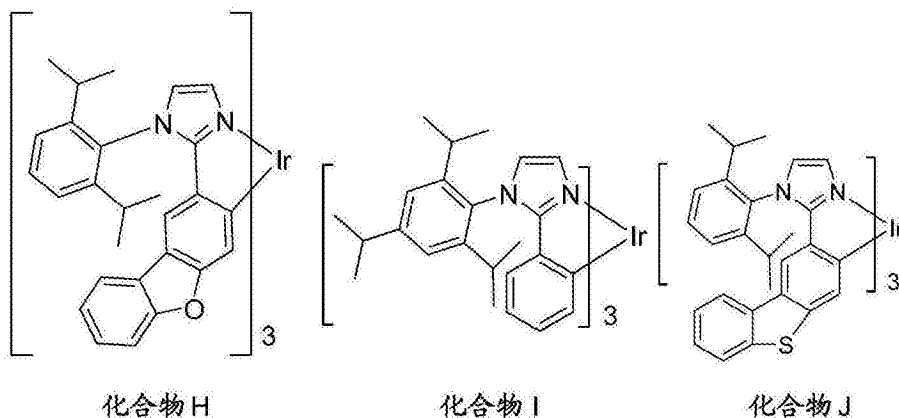
[0036]



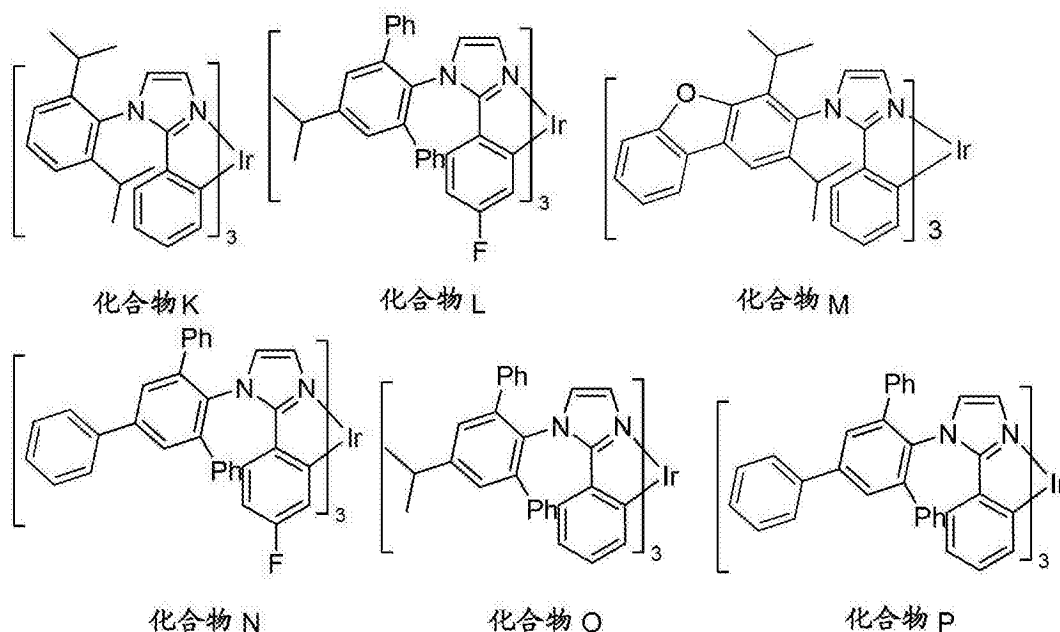
[0037] A 为 5 元或 6 元碳环或杂环的环。R₁、R₂ 和 R₃ 独立地表示单、双、三或四取代。R₁、R₂ 和 R₃ 中的每一个独立地选自于由氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基构成的组。n 为 1、2 或 3。X-Y 为辅助配体。

[0038] 在另一方面,发光掺杂剂选自于由以下构成的组:

[0039]



[0040]



[0041] 在又一方面,所述器件还包含第二有机层,该第二有机层为非发光层,并且所述具有式 I 的化合物是所述第二有机层中的材料。

[0042] 在一个方面,所述第二有机层为电子传输层,并且所述具有式 I 的化合物是所述第二有机层中的电子传输材料。

[0043] 在另一方面,所述第二有机层为阻挡层,并且所述具有式 I 的化合物是所述第二有机层中的阻挡材料。

[0044] 在一个方面,使用溶液加工设置所述第一有机层。

[0045] 在一个方面,所述器件为有机发光器件。在另一方面,所述器件为消费产品。

[0046] 附图简述

[0047] 图 1 示出了有机发光器件。

[0048] 图 2 示出了不具有独立的电子传输层的倒置式有机发光器件。

[0049] 图 3 示出了含有 3,9- 联接的低聚咔唑和二苯并或氮杂 - 二苯并基团的化合物。

[0050] 详细描述

[0051] 通常, OLED 包括位于阳极和阴极之间并且与阳极和阴极电连接的至少一个有机层。当施加电流时,阳极向有机层中注入空穴,阴极向有机层中注入电子。注入的空穴和电子各自向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴局限于同一分子中时,形成“激子”,它是具有激发能态的局域化的电子 - 空穴对。当激子通过发光机制弛豫时,发射出光。在一些情况下,激子可以局域化在激发体或激发复合体上。也可以发生非辐射机制,例如热弛豫,但是通常将其视为不合需要的。

[0052] 最初的 OLED 使用从其单线态发光(“荧光”)的发光分子,例如美国专利 No. 4,769,292 中所公开,其全部内容通过引用纳入本文中。荧光发射通常发生在小于 10 纳秒的时间范围内。

[0053] 最近,已展示了具有从三线态发光(“磷光”)的发光材料的 OLED。见 Baldo 等人的“Highly Efficient Phosphorescent Emission From Organic Electroluminescent Devices”(有机电致发光器件的高效磷光发射), Nature, 第 395 卷,151-154,1998;

(“Baldo-I”)和 Baldo 等人的“Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence”(基于电磷光的极高效绿色有机发光器件), Appl. Phys. Lett, 第 75 卷, 第 3 期, 4-6(1999)(“Baldo-II”), 它们全部通过引用纳入本文。磷光更详细地记载于美国专利 No. 7, 279, 704 的第 5-6 栏, 其通过引用纳入本文。

[0054] 图 1 显示了有机发光器件 100。这些图不一定按比例绘制。器件 100 可以包括基材 110、阳极 115、空穴注入层 120、空穴传输层 125、电子阻挡层 130、发光层 135、空穴阻挡层 140、电子传输层 145、电子注入层 150、保护层 155 和阴极 160。阴极 160 是具有第一导电层 162 和第二导电层 164 的复合阴极。可以通过将上述层按顺序沉积而制备器件 100。这些不同层的性质和功能以及材料实例更具体地记载于 US7, 279, 704 的第 6-10 栏中, 其通过引用纳入本文。

[0055] 可以获得这些层中每一个的更多实例。例如, 柔性且透明的基材-阳极组合公开于美国专利 No. 5, 844, 363 中, 其全部内容通过引用纳入本文。p 型掺杂的空穴传输层的一个实例是以 50:1 的摩尔比用 F_4 -TCNQ 掺杂的 m-MTDATA, 公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中, 其全部内容通过引用纳入本文。发光材料和主体材料的实例公开于 Thompson 等人的美国专利 No. 6, 303, 238 中, 其全部内容通过引用纳入本文。n 型掺杂的电子传输层的一个实例是以 1:1 的摩尔比用 Li 掺杂的 BPhen, 公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中, 其全部内容通过引用纳入本文。美国专利 No. 5, 703, 436 和 5, 707, 745 (其全部内容通过引用纳入本文) 公开了包括复合阴极的阴极的实例, 其具有金属如 Mg:Ag 的薄层, 具有覆盖的透明导电溅射沉积 ITO 层。阻挡层的理论和用途更详细地记载于美国专利 No. 6, 097, 147 和美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中, 其全部内容通过引用纳入本文中。注入层的实例提供于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中, 其全部内容通过引用纳入本文。关于保护层的说明可以见于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中, 其全部内容通过引用纳入本文。

[0056] 图 2 显示了倒置 OLED200。该器件包括基材 210、阴极 215、发光层 220、空穴传输层 225 和阳极 230。可以通过按顺序沉积所述层而制备器件 200。因为大多数常见 OLED 构造具有位于阳极上方的阴极, 而器件 200 具有位于阳极 230 下方的阴极 215, 因此可以将器件 200 称为“倒置”OLED。与针对器件 100 所述类似的材料可以用于器件 200 的相应的层中。图 2 提供了可以如何将某些层从器件 100 的结构中省略的实例。

[0057] 图 1 和 2 所示的简单分层结构以非限制性实例的方式提供, 并且应当理解, 本发明的实施方案可以与很多种其它结构结合使用。所述的具体材料和结构是示例性的, 并且可以使用其它材料和结构。基于设计、性能和成本因素, 可以通过以不同方式将上述多种层相结合或者将层完全省略而获得功能性 OLED。也可以包括未明确说明的其它层。可以使用明确说明的材料以外的材料。尽管本文中提供的很多实例将多种层描述成包含单一的材料, 但是应当理解, 可以使用材料的组合, 例如主体与掺杂剂的混合物或者更一般的混合物。另外, 所述层可以具有多个亚层。本文中给予各种层的名称并不打算进行严格地限制。例如在器件 200 中, 空穴传输层 225 传输空穴并向发光层 220 中注入空穴, 并且可以描述为空穴传输层或空穴注入层。在一种实施方案中, OLED 可以被描述为具有位于阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包含单一的层, 或者可以进一步包含如针对图 1 和 2 中所述的不同有机材料的多个层。

[0058] 也可以使用未明确说明的结构和材料,例如包括聚合物材料的 OLED (PLED),例如 Friend 等人的美国专利 No. 5, 247, 190 中所公开的,其全部内容通过引用纳入本文中。作为进一步的实例,可以使用具有单个有机层的 OLED。OLED 可以叠置,例如如 Forrest 等人的美国专利 No. 5, 707, 745 中所述,其全部内容通过引用纳入本文中。OLED 结构可以偏离图 1 和 2 中所示的简单的层状结构。例如,基材可以包括成角的反射表面以改善外耦合(out-coupling),例如 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 091, 195 中所记载的台面(mesa)结构和 / 或 Bulovic 等人的美国专利 No. 5, 834, 893 中所记载的凹坑(pit)结构,其全部内容通过引用纳入本文中。

[0059] 除非另外说明,各种实施方案的任何层可以通过任何合适的方法沉积。对于有机层,优选方法包括热蒸发、喷墨,例如如美国专利 No. 6, 013, 982 和 6, 087, 196 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;有机气相沉积(OVPD),例如如 Forrest 等人的美国专利 No. 6, 337, 102 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;以及通过有机气相喷涂(OVJP)的沉积,例如如美国专利申请 No. 10/233, 470 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中。其它合适的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的方法。基于溶液的方法优选在氮气或惰性气氛中进行。对于其它层,优选方法包括热蒸发。优选的图案化方法包括通过掩模沉积,冷焊,例如如美国专利 No. 6, 294, 398 和 6, 468, 819 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中,以及与某些沉积方法如喷墨和 OVJD 相关的图案化方法。也可以使用其它方法。可以对有待沉积的材料进行改性以使它们与特定的沉积方法相容。例如,可以在小分子中使用取代基例如支化或非支化的并优选含有至少 3 个碳的烷基和芳基,以增强它们进行溶液处理的能力。可以使用具有 20 个或更多个碳的取代基,3 至 20 个碳是优选范围。具有非对称结构的材料可以比具有对称结构的材料具有更好的可溶液处理性,因为非对称材料可以具有较低的重结晶倾向。树枝状化合物取代基可以用于提高小分子进行溶液处理的能力。

[0060] 根据本发明的实施方案制备的器件可以纳入很多种消费产品中,包括平板显示器、计算机监视器、电视、广告牌、室内或室外照明灯和 / 或信号灯、平视显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、移动电话、个人数字助理(PDA)、笔记本电脑、数码相机、可携式摄像机、取景器、微型显示器、交通工具、大面积墙、剧场或体育场屏幕、或标志。多种控制机制可以用于控制根据本发明制备的器件,包括无源矩阵和有源矩阵。很多器件拟用于对人体而言舒适的温度范围内,例如 18°C 至 30°C,更优选室温(20 至 25°C)。

[0061] 本文中记载的材料和结构可以应用于除 OLED 以外的器件中。例如,其它光电器件如有机太阳能电池和有机光电探测器可以使用这些材料和结构。更一般而言,有机器件例如有机晶体管可以使用这些材料和结构。

[0062] 术语卤、卤素、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳烷基(arylky1)、杂环基团、芳基、芳香基团和杂芳基是本领域已知的,并且定义于 US7, 279, 704 的第 31-32 栏中,该专利通过引用纳入本文中。

[0063] 提供了含有 3,9- 联接的低聚咔唑和二苯并或氮杂-二苯并基团的新型化合物(图 3 中所示)。具体地,所述化合物包含 3,9- 联接的低聚咔唑部分和二苯并噻吩(DBT)、二苯并呋喃(DBF)、二苯并硒吩、氮杂-二苯并噻吩(氮杂-DBT)、氮杂-二苯并呋喃(氮杂-DBF)、或氮杂-二苯并硒吩,使得 3,9- 联接的低聚咔唑部分和二苯并部分或氮杂-二苯并部分被芳香族间隔基隔开。所述化合物可以用作磷光 OLED 的非发光材料。例如,所述化合物可以

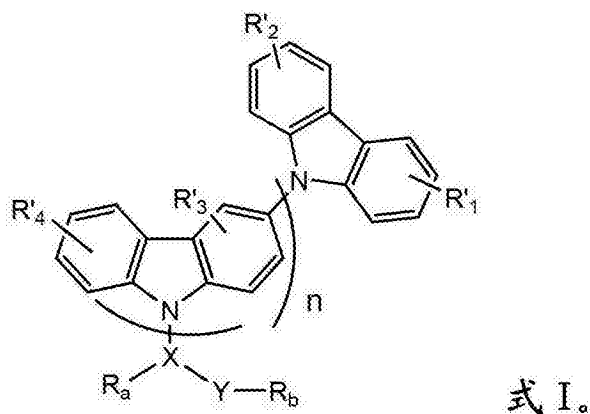
用作主体材料、电子传输材料和 / 或阻挡层中的材料。

[0064] 如上所述,所述化合物包含被芳香族间隔基隔开的 3,9- 联接的低聚咔唑和二苯并部分例如 DBT 或 DBF 片段,或者氮杂 - 二苯并部分例如氮杂 -DBT 或氮杂 -DBF。不受限于关于本发明的实施方案如何工作的任何理论,所述化合物的 HOMO 由 3,9- 联接的低聚咔唑部分控制,而 LUMO 由二苯并部分或氮杂 - 二苯并部分控制。可设计芳香族间隔基以便使共轭延伸。不受理论束缚,认为具有延伸共轭的化合物由于电荷在更大区域上离域从而具有改进的稳定性。所述化合物提供了 HOMO 和 LUMO 的良好可调节性。所述化合物在用作用于蓝光 PHOLED 的主体时显示出改进的器件性能(即,效率、电压和寿命)。据认为,选择 3,9- 联接的低聚咔唑和二苯或氮杂 - 二苯并部分以及它们经由芳香族间隔基的彼此连接可以保持这些化合物在光谱的蓝光部分中的三重线值。这些化合物不但能够用作主体,而且它们也能够作为电子传输材料或用作阻挡层中的材料。

[0065] 除了改进的电荷平衡和电荷稳定性以外,本文所提供的化合物也可以提供更好的成膜。具体地,具有不对称结构的材料可以提供改进的成膜。改进的成膜可能是如下的结果:由于所述化合物的不对称结构因而即使在升高的温度下也具有增加的保持无定形的趋势,正如由使用所述化合物作为主体的溶液加工器件的出乎预料的结果所证实的。

[0066] 提供了包含 3,9- 联接的低聚咔唑和二苯并或氮杂 - 二苯并部分的化合物。所述化合物具有下式:

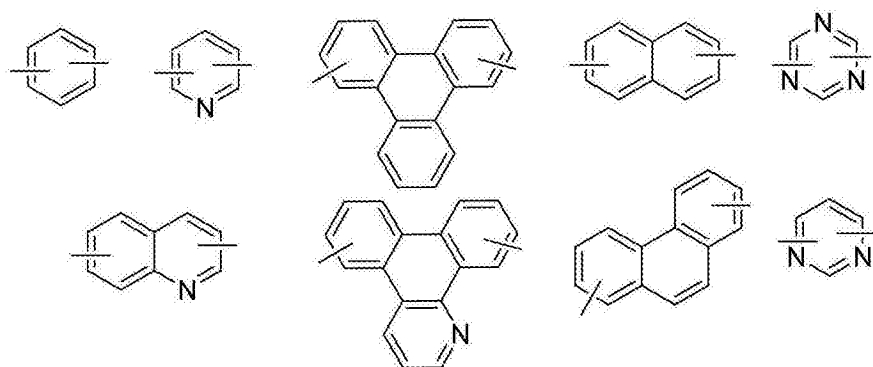
[0067]



[0068] n 为 1-20。优选地, n 为 1、2 或 3。最优选地, n 为 1。 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 中的每一个独立地代表单、双、三或四取代。 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 和 R'_4 独立地选自于由氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基(arylky1)、芳基和杂芳基构成的组。 R_a 和 R_b 独立地代表单、双、三或四取代。 R_a 和 R_b 独立地选自于由氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基构成的组。 X 为进一步由 R_a 取代的芳基或杂芳基联接基。 Y 为进一步由 R_b 取代的二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、氮杂 - 二苯并噻吩、氮杂 - 二苯并呋喃、或氮杂 - 二苯并硒吩。优选地, Y 为 2- 二苯并噻吩基、4- 二苯并噻吩基、2- 二苯并呋喃基、或 4- 二苯并呋喃基。

[0069] 在一个方面, X 为 A、B、C 和 D 独立地选自于由以下构成的组:

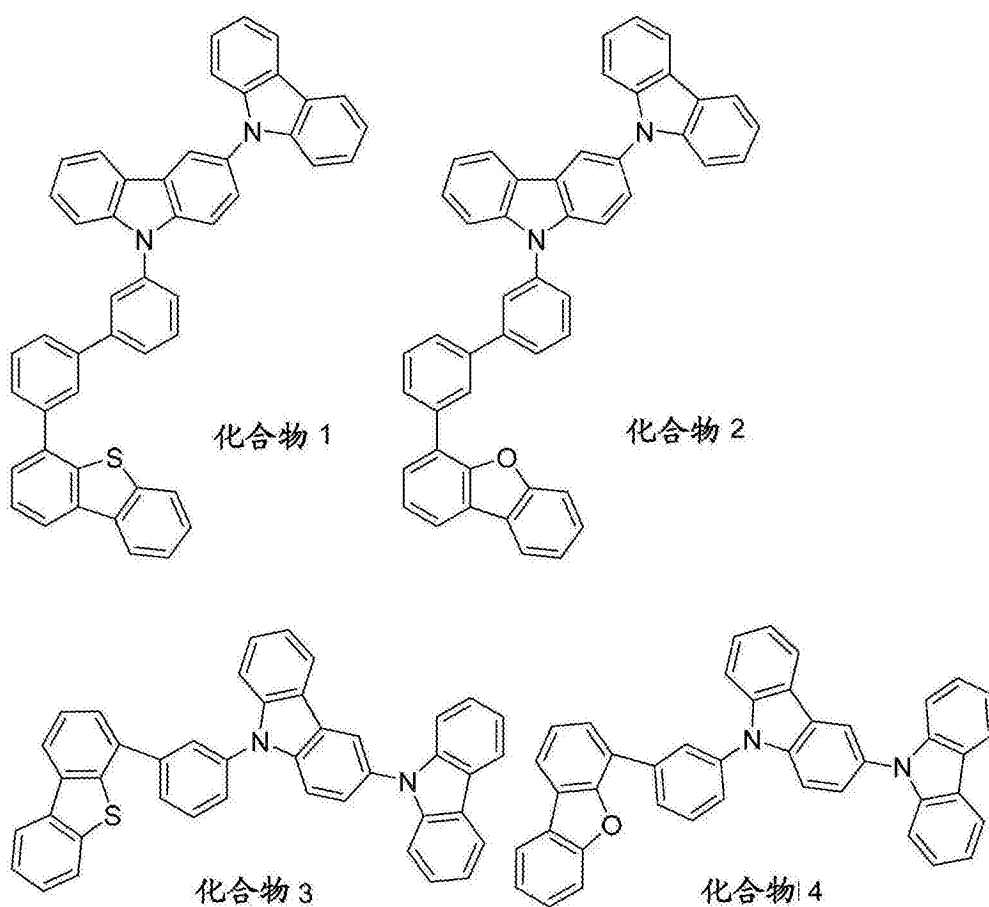
[0070]



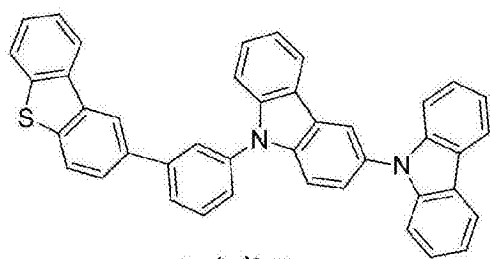
[0071] A、B、C 和 D 任选地进一步由 R_a 取代。p、q、r 和 s 中的每一个为 0、1、2、3 或 4。p+q+r+s 至少为 1。

[0072] 提供了化合物的具体实例。在一个方面,所述化合物选自于由以下构成的组:

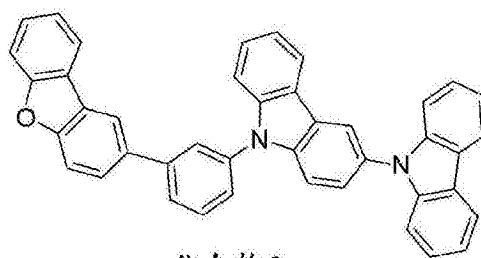
[0073]



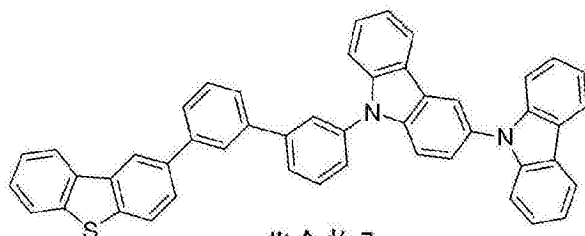
[0074]



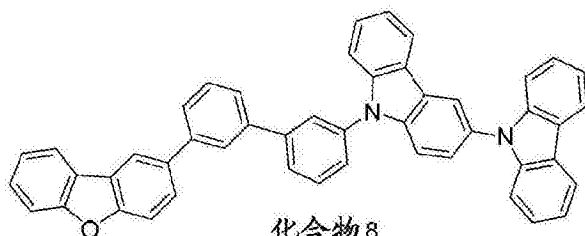
化合物 5



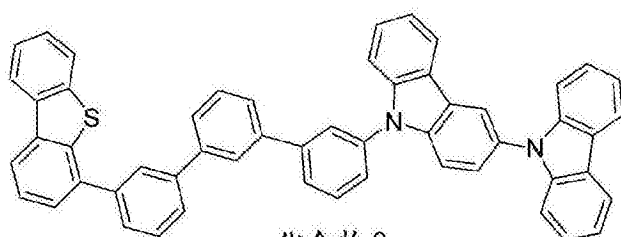
化合物 6



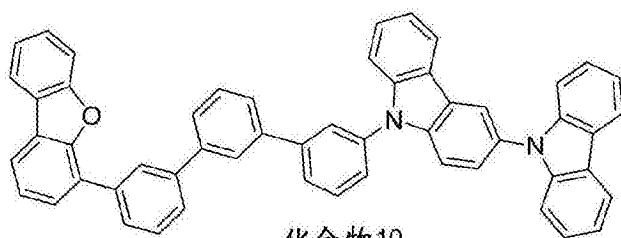
化合物 7



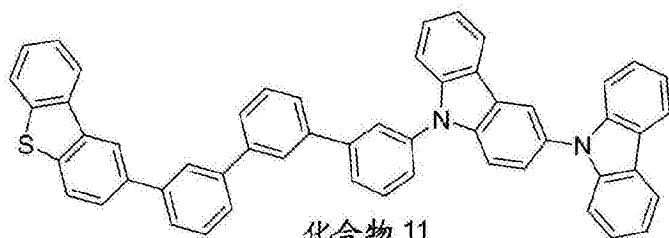
化合物 8



化合物 9

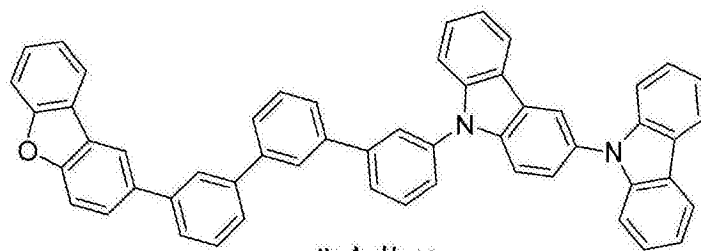


化合物 10

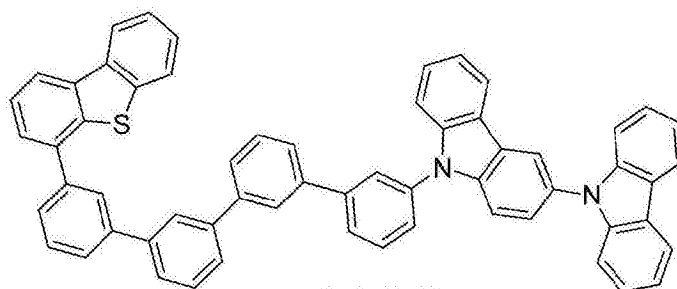


化合物 11

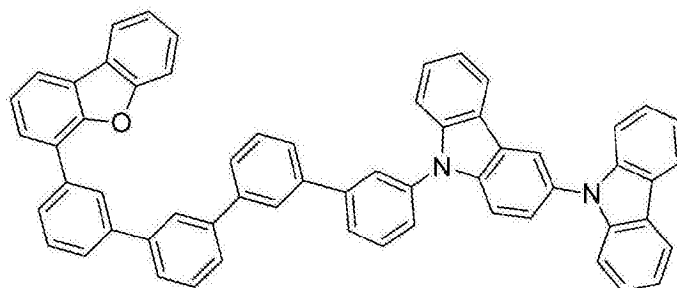
[0075]



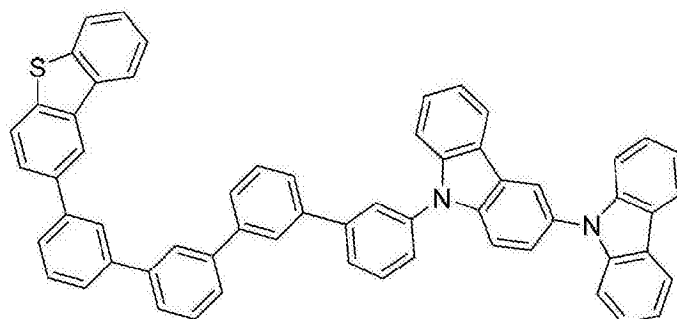
化合物 12



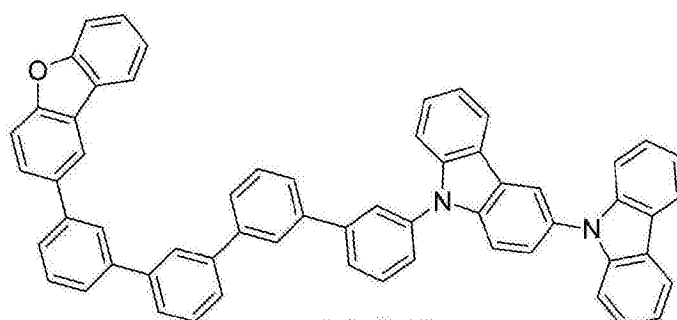
化合物 13



化合物 14

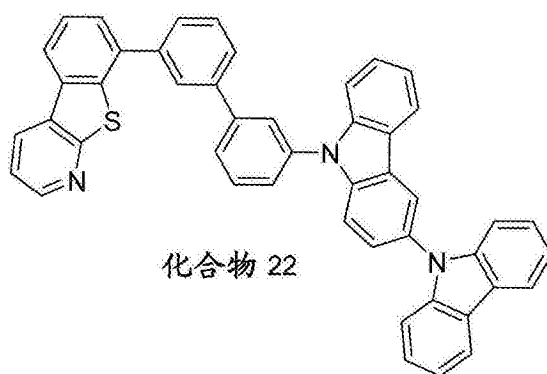
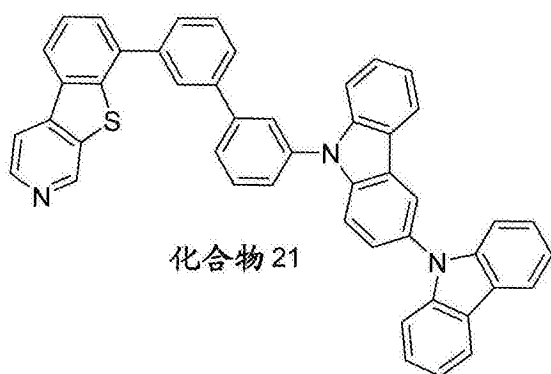
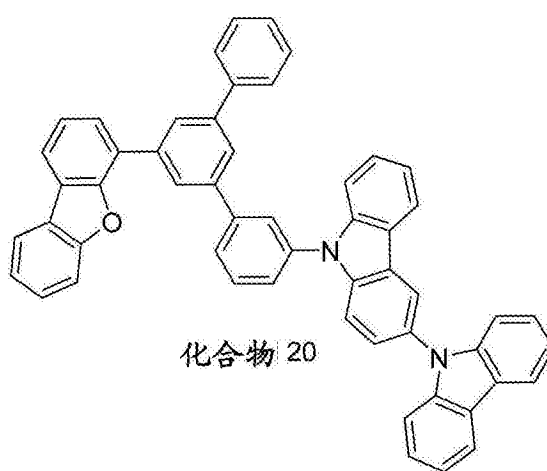
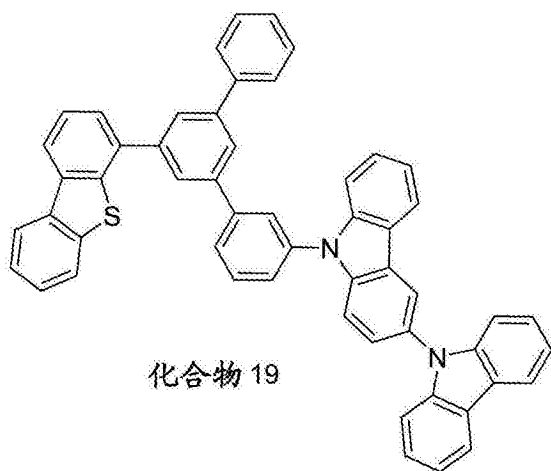
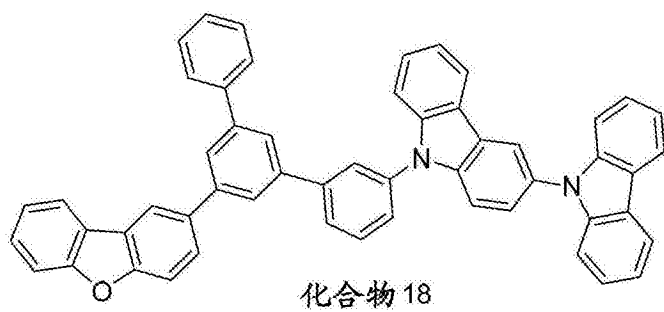
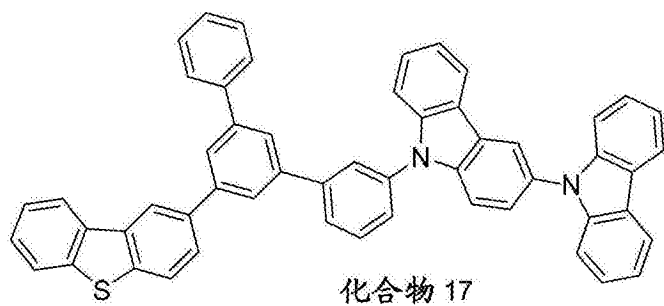


化合物 15

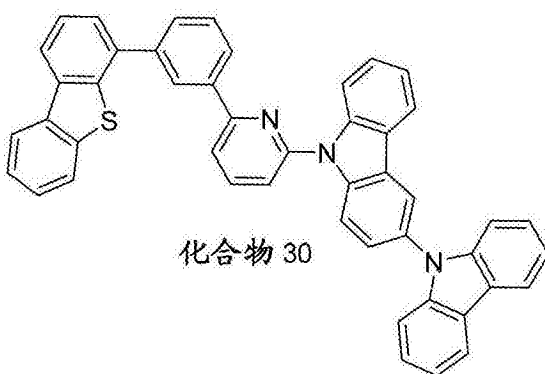
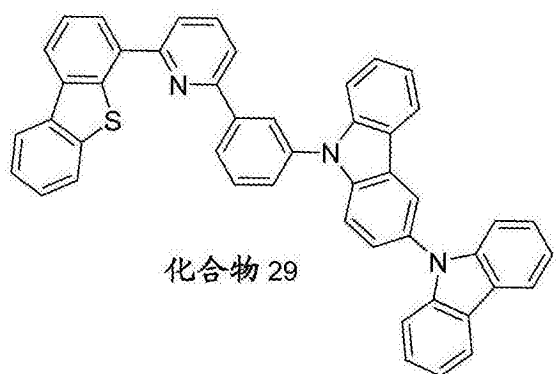
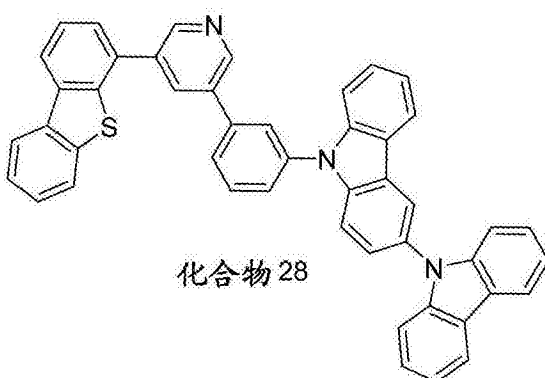
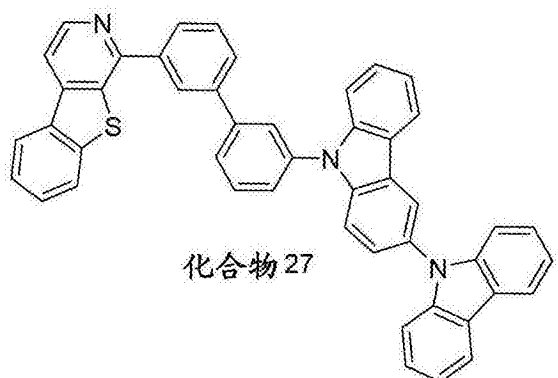
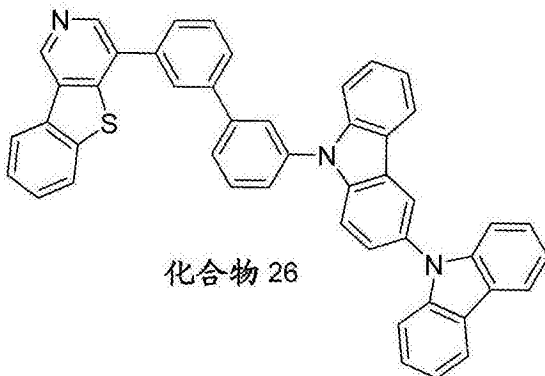
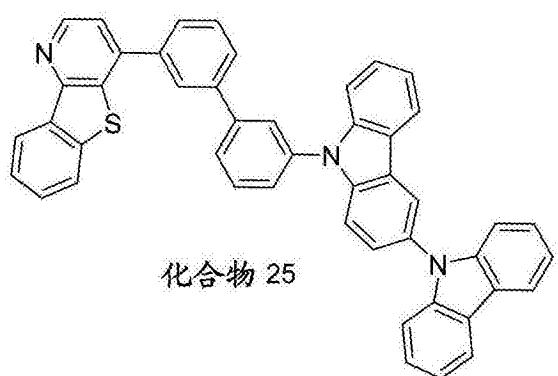
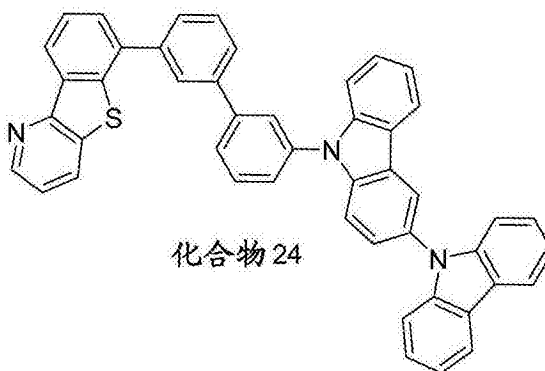
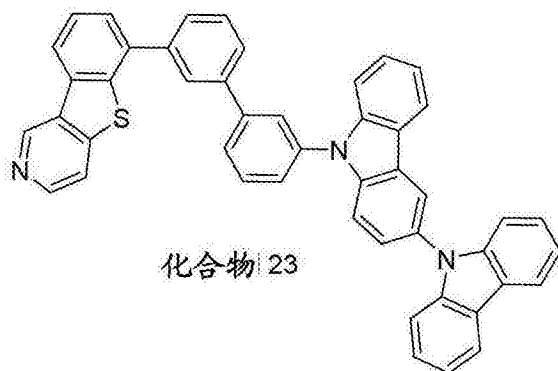


化合物 16

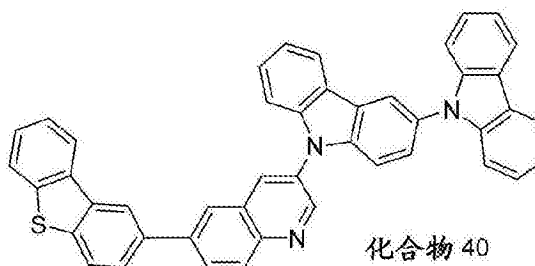
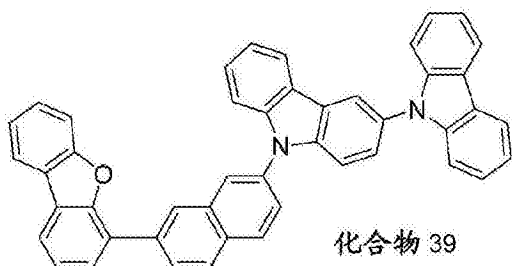
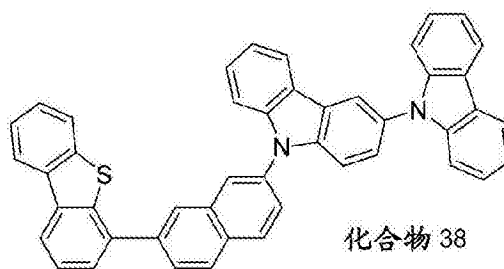
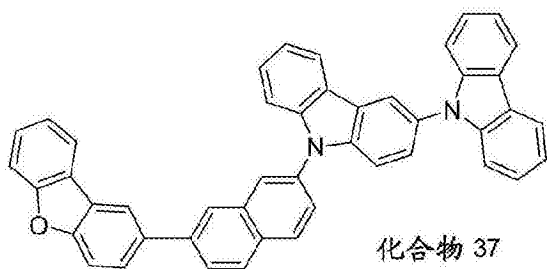
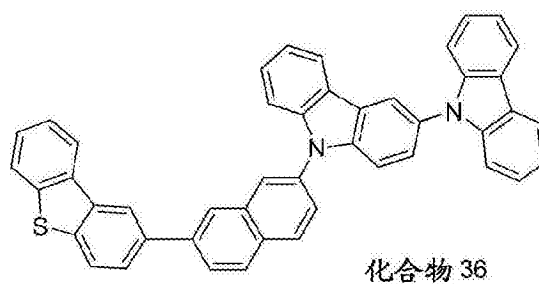
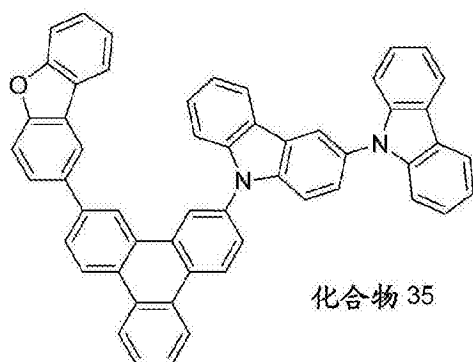
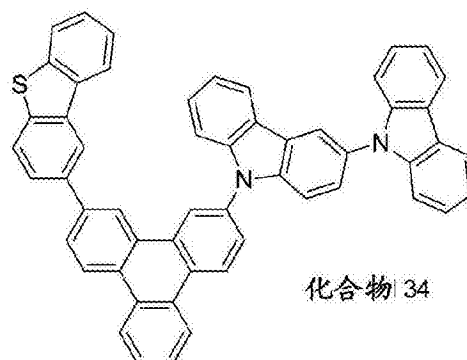
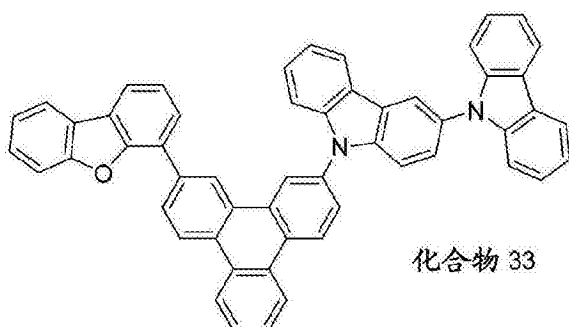
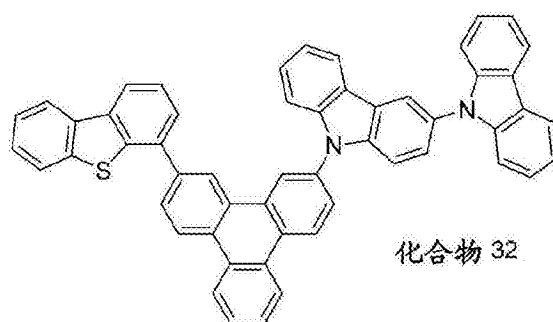
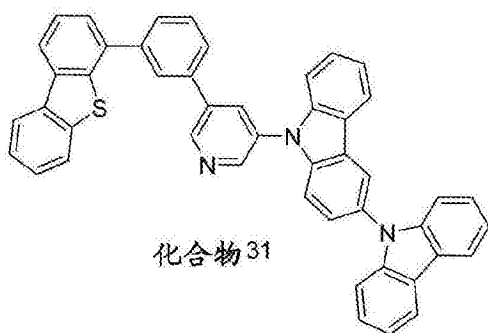
[0076]



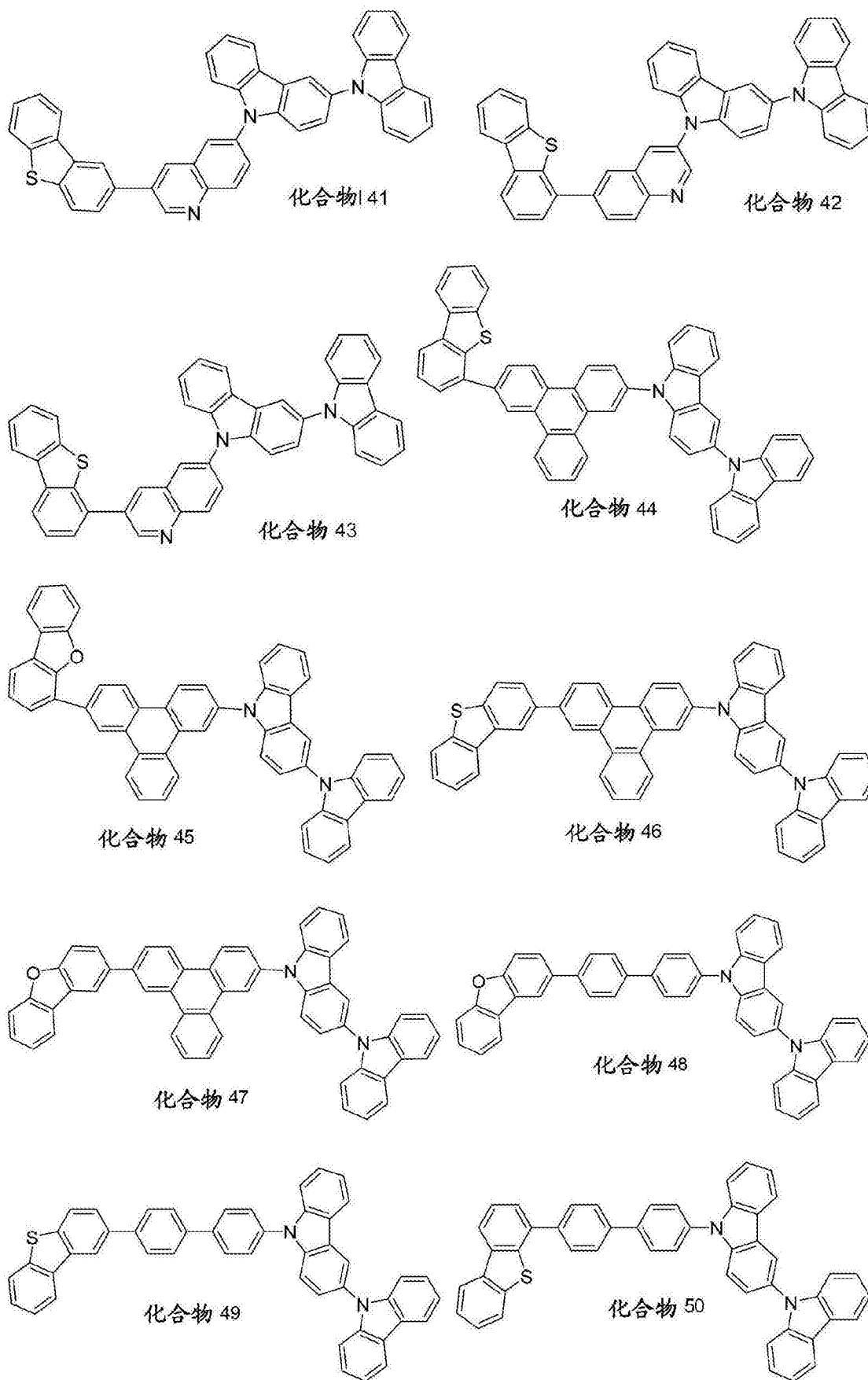
[0077]



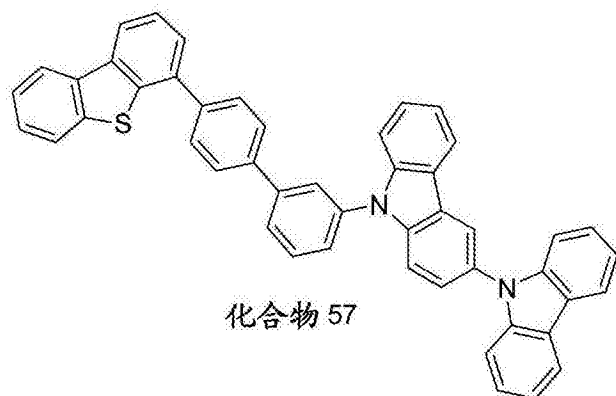
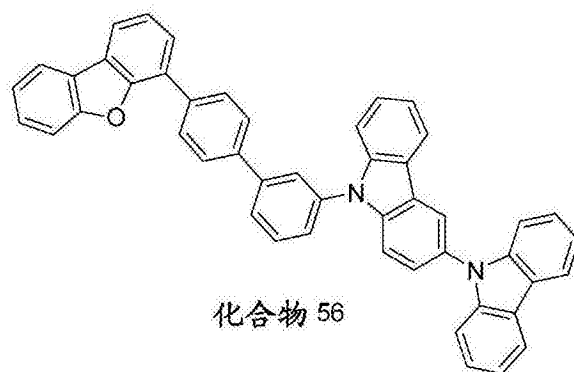
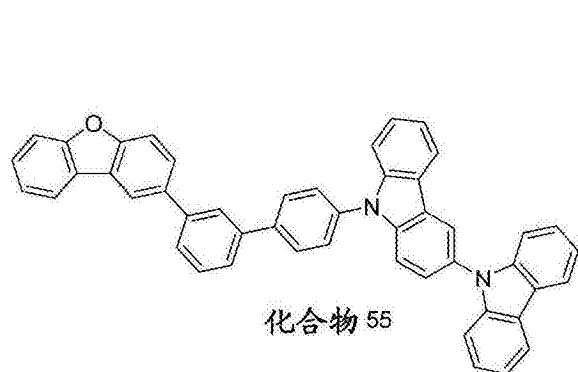
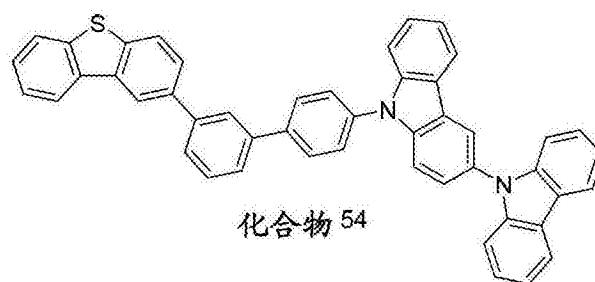
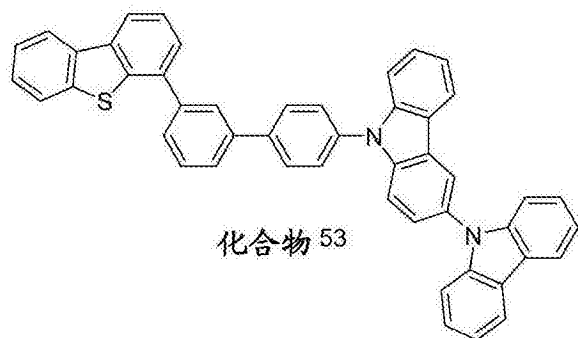
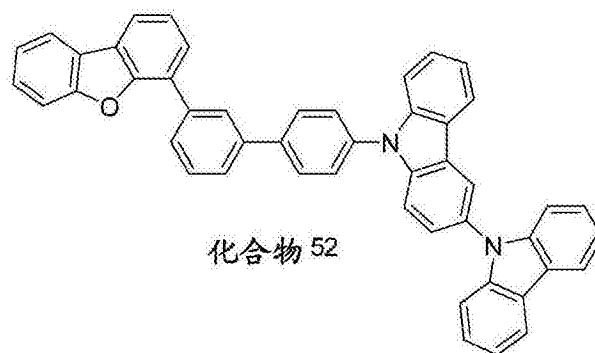
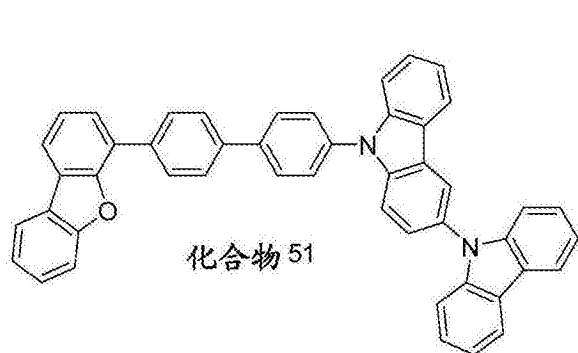
[0078]



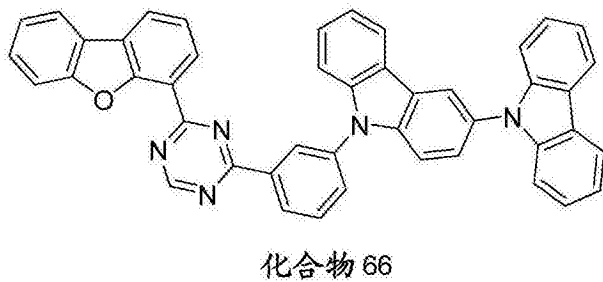
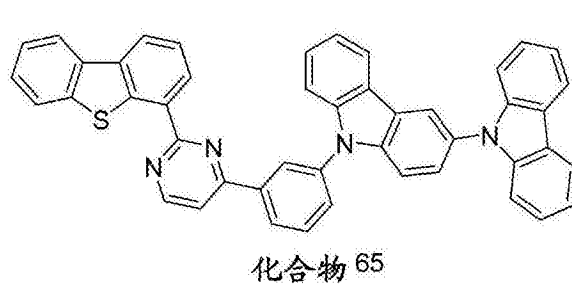
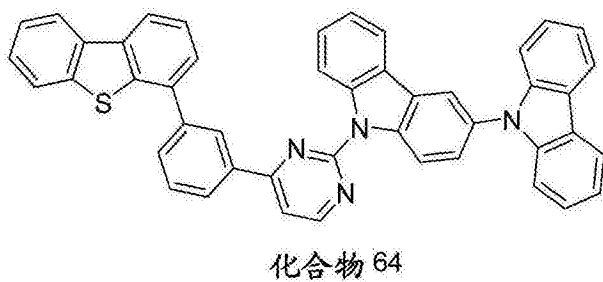
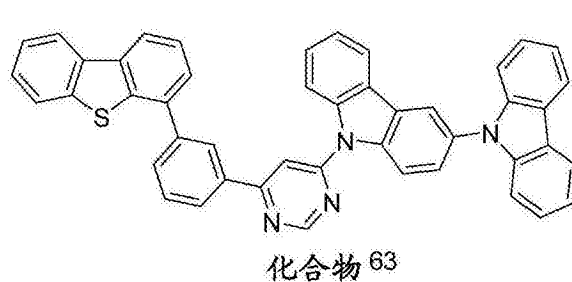
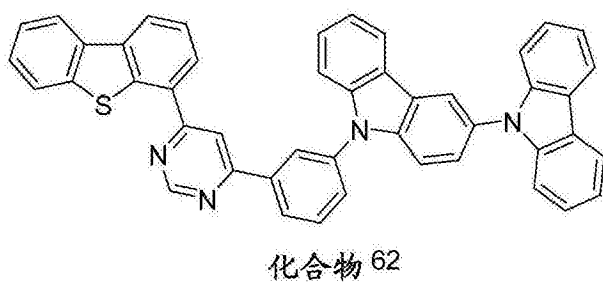
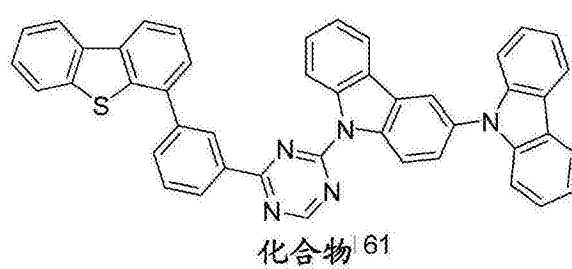
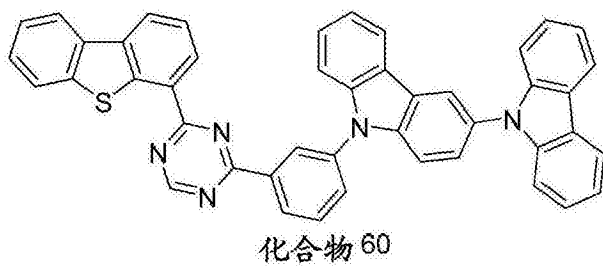
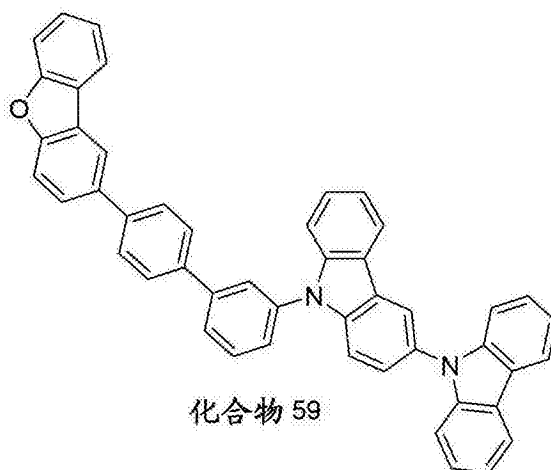
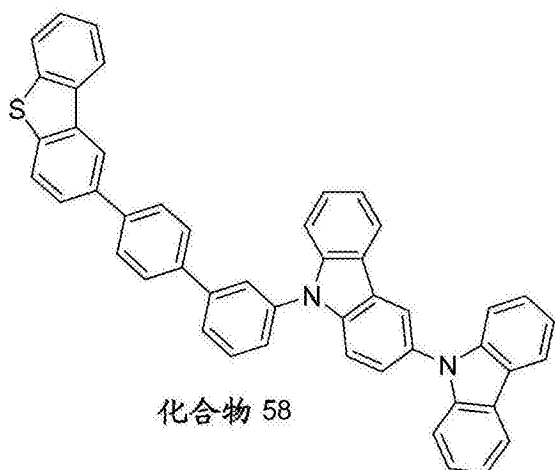
[0079]



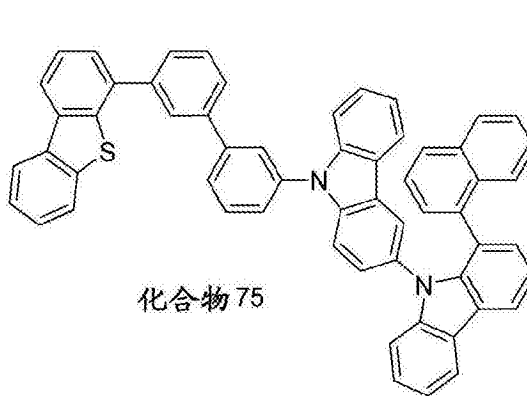
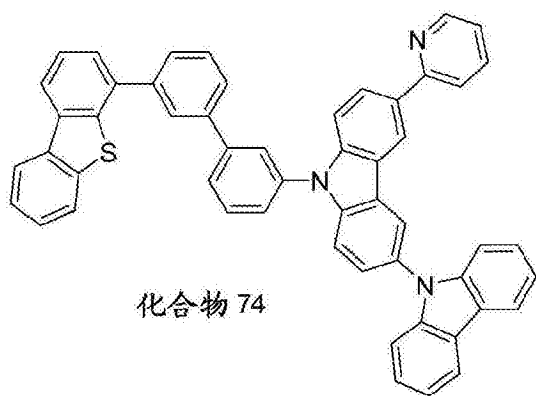
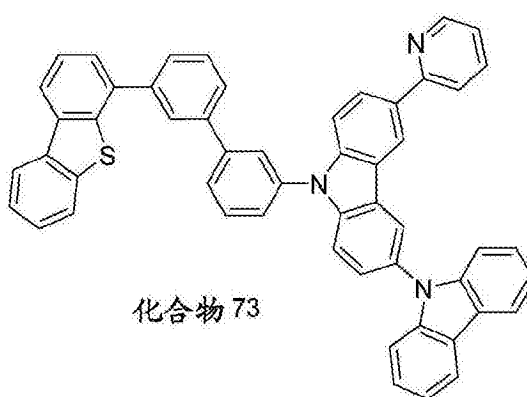
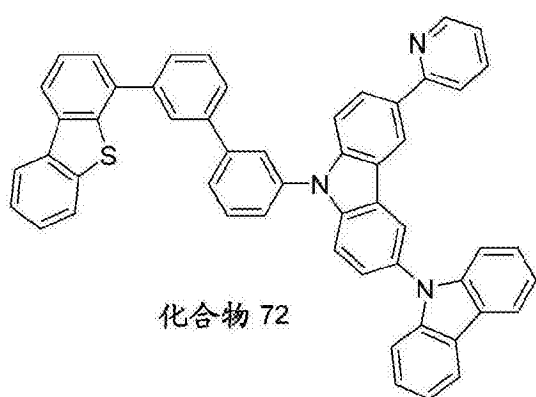
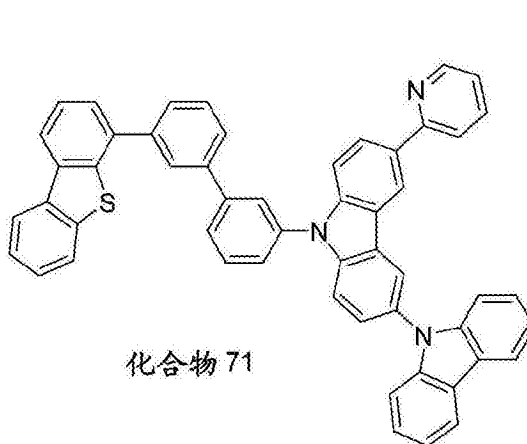
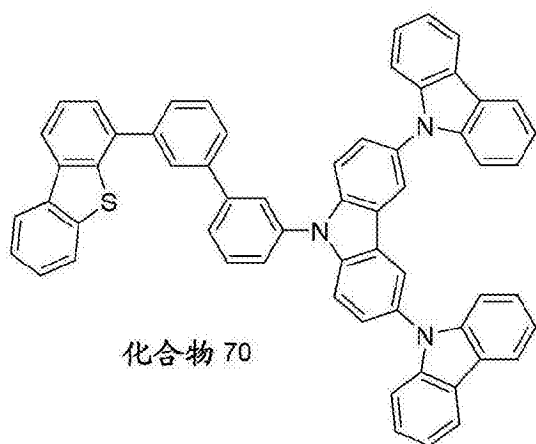
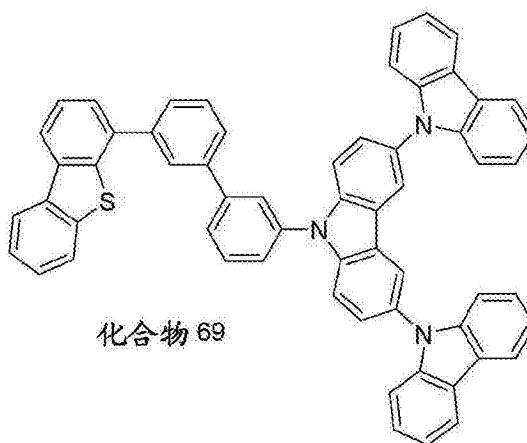
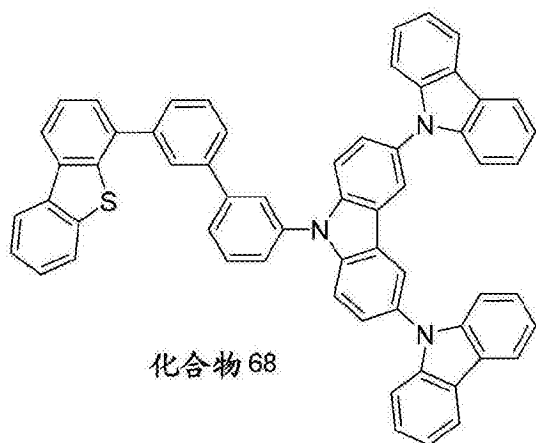
[0080]



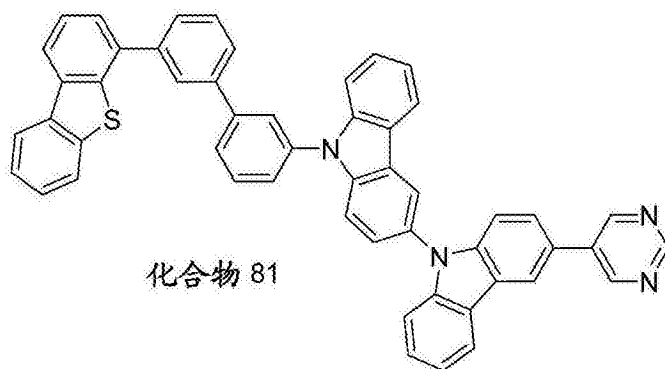
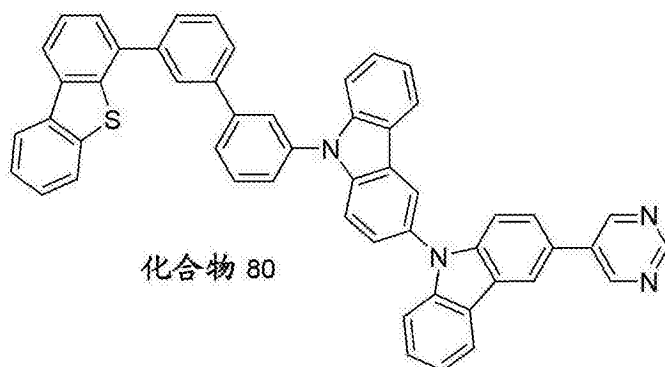
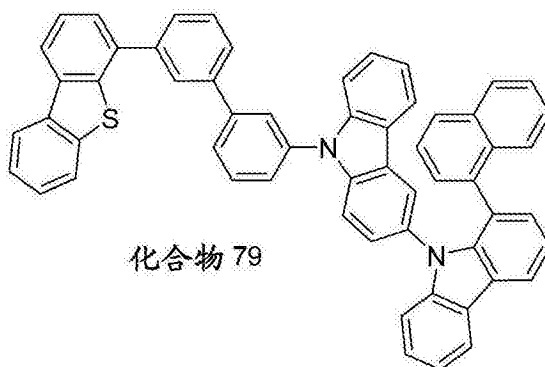
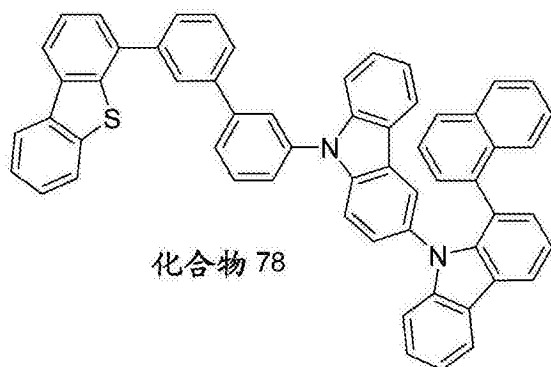
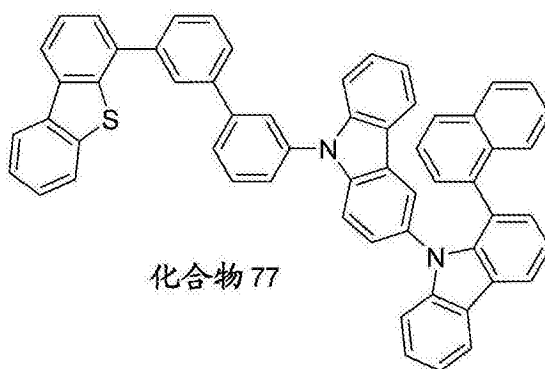
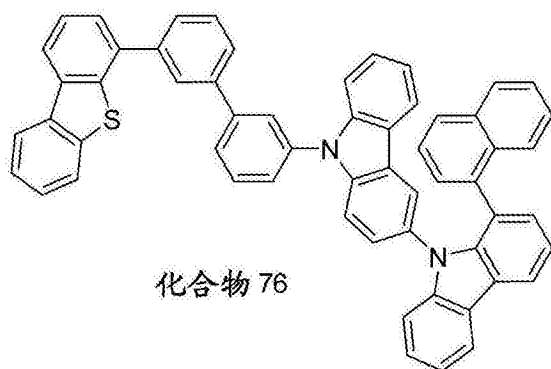
[0081]



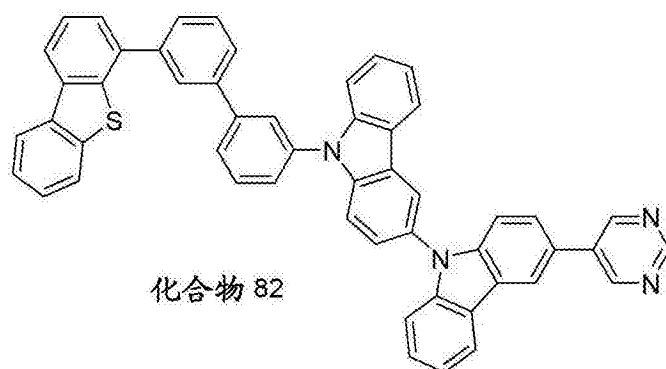
[0082]



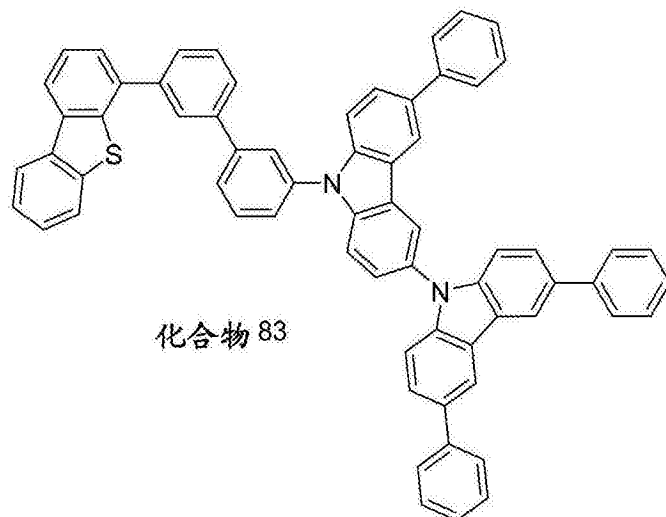
[0083]



[0084]



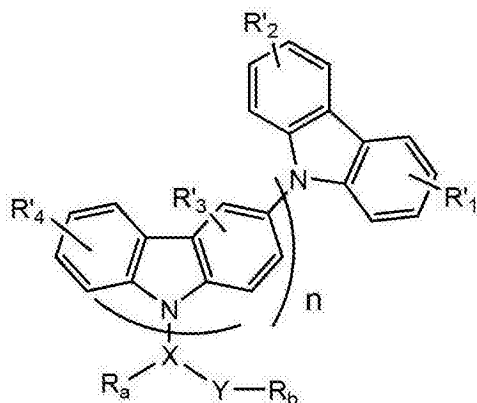
化合物 82



化合物 83

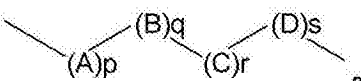
[0085] 还提供了包含有机发光器件的第一器件。所述有机发光器件包含阳极、阴极、和设置在所述阳极与所述阴极之间的第一有机层。所述有机层包含具有下式的化合物：

[0086]

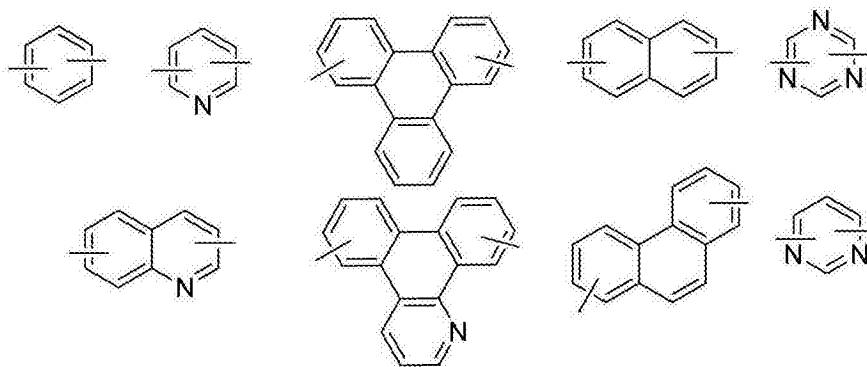


式 I.

[0087] n 为 1-20。优选地, n 为 1、2 或 3。最优选地, n 为 1。R'₁、R'₂、R'₃ 和 R'₄ 中的每一个独立地代表单、双、三或四取代。R'₁、R'₂、R'₃ 和 R'₄ 独立地选自于由氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基(arylky1)、芳基和杂芳基构成的组。R_a 和 R_b 独立地代表单、双、三或四取代。R_a 和 R_b 独立地选自于由氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基构成的组。X 为进一步由 R_a 取代的芳基或杂芳基联接基。Y 为进一步由 R_b 取代的二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、氮杂-二苯并噻吩、氮杂-二苯并呋喃、或氮杂-二苯并硒吩。优选地, Y 为 2-二苯并噻吩基、4-二苯并噻吩基、2-二苯并呋喃基、或 4-二苯并呋喃基。

[0088] 在一个方面, X 为  A、B、C 和 D 独立地选自由以下构成的组:

[0089]

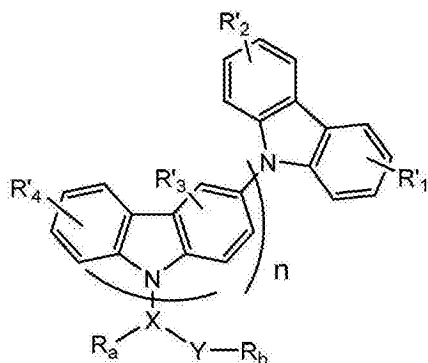


[0090] A、B、C 和 D 任选地进一步由 R_a 取代。p、q、r 和 s 中的每一个为 0、1、2、3 或 4。p+q+r+s 至少为 1。

[0091] 提供了包含所述化合物的器件的具体实施例。在一个方面, 所述化合物选自由化合物 1- 化合物 83 构成的组。

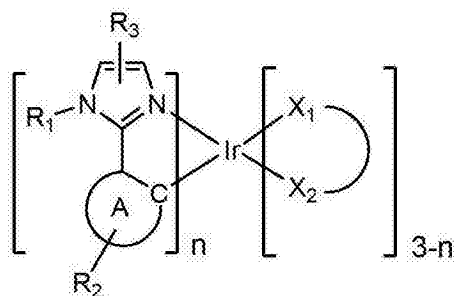
[0092] 在一个方面, 所述第一有机层为发光层, 并且具有下式 I 的化合物为主体:

[0093]



[0094] 在另一方面, 所述第一有机层还包含具有下式的发光掺杂剂:

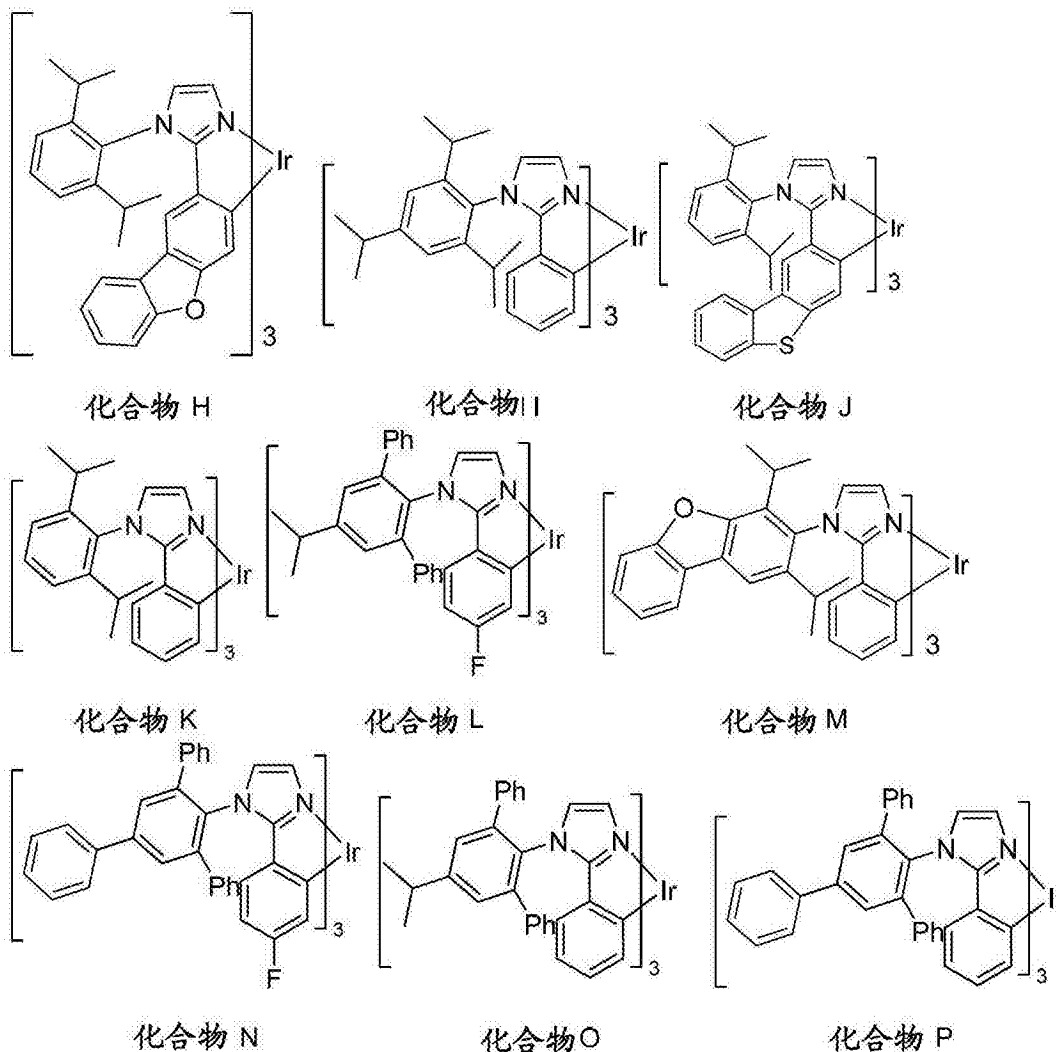
[0095]



[0096] A 为 5 或 6 元碳环或杂环。R₁、R₂ 和 R₃ 独立地表示单、双、三或四取代。R₁、R₂ 和 R₃ 中的每一个独立地选自由氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、芳基和杂芳基构成的组。n 为 1、2 或 3。X-Y 为辅助配体。

[0097] 在另外的方面, 发光掺杂剂选自由以下构成的组:

[0098]



[0099] 在又一方面,所述第一器件还包含第二有机层,所述第二有机层为非发光层,并且所述具有式 I 的化合物是所述第二有机层中的材料。

[0100] 在一个方面,所述第二有机层为电子传输层,并且所述具有式 I 的化合物是所述第二有机层中的电子传输材料。

[0101] 在另一方面,所述第二有机层为阻挡层,并且所述具有式 I 的化合物是所述第二有机层中的阻挡材料。

[0102] 在一个方面,使用溶液加工设置所述第一有机层。

[0103] 在一个方面,所述第一器件为有机发光器件。在另一方面,所述第一器件为消费产品。

[0104] 另外,还有其它一些实施方案;但是,这些另外的实施方案是不太优选的。

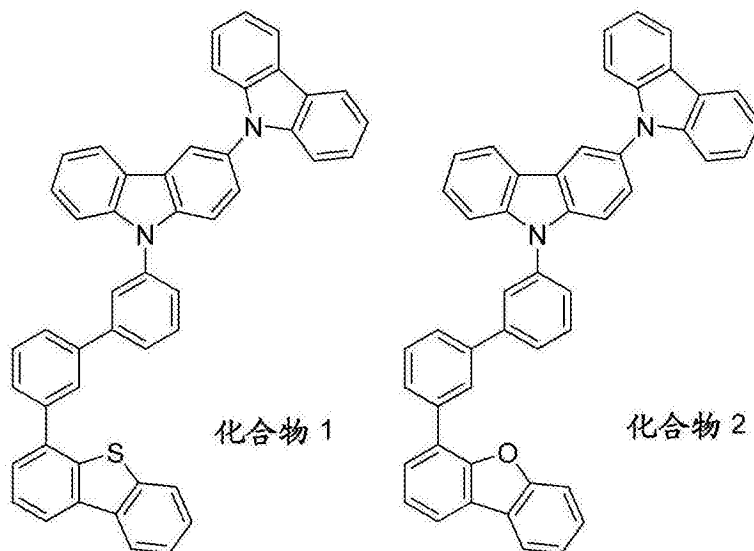
[0105] 提供了包含咪唑或 3,9- 联接的低聚咪唑和二苯并或氮杂-二苯并部分的化合物。所述化合物具有下式:

[0106]

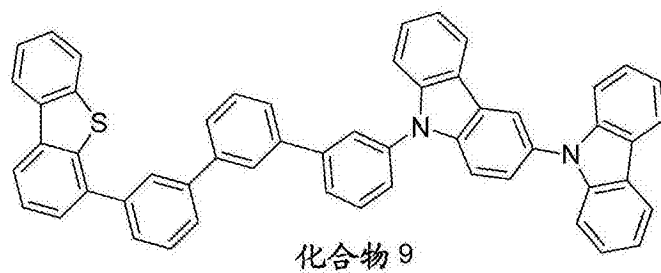
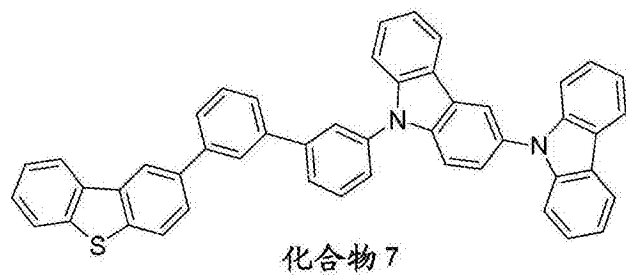
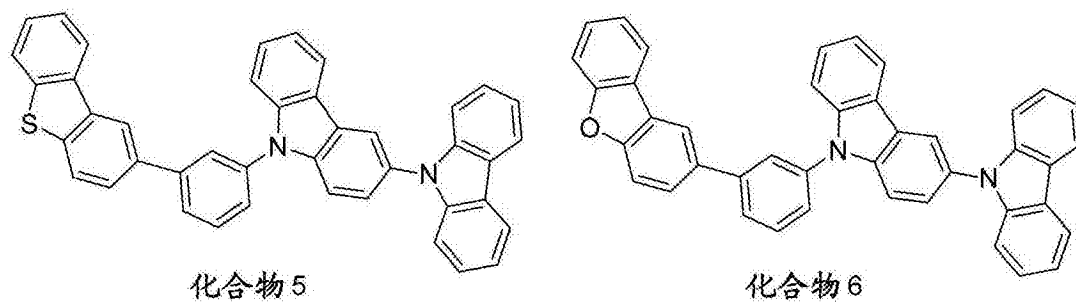
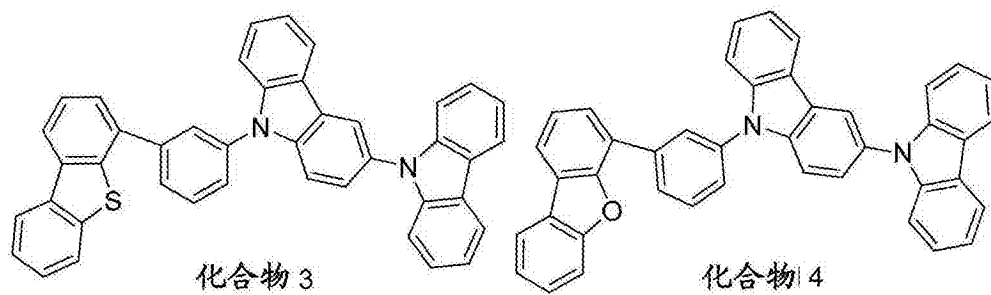
唑和 4-二苯并噻吩的化合物可以用在器件中的各个有机层中以提供改进的器件寿命。例如,被两个亚苯基环隔开的咪唑和 4-二苯并噻吩可以为主体材料,而被三个亚苯基环隔开的咪唑和 4-二苯并噻吩可以为阻挡材料。

[0114] 提供所述化合物的具体实例。在一个方面,所述化合物选自于由以下构成的组:

[0115]



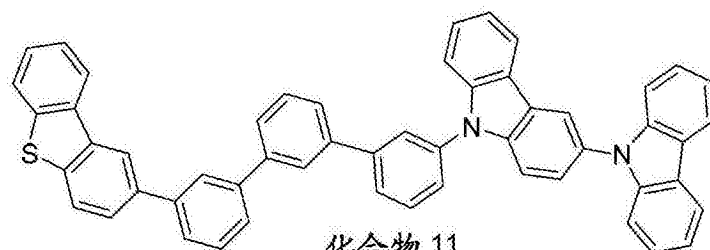
[0116]



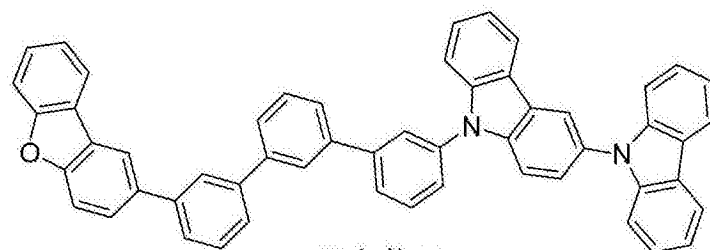
[0117]



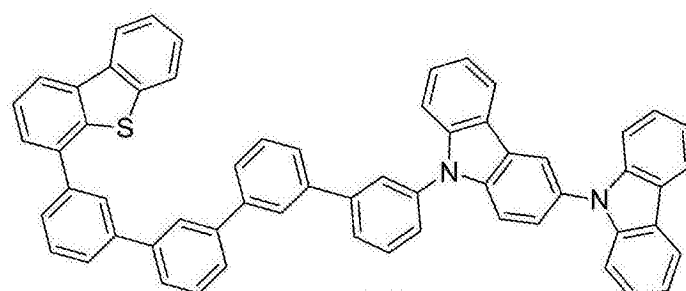
化合物 10



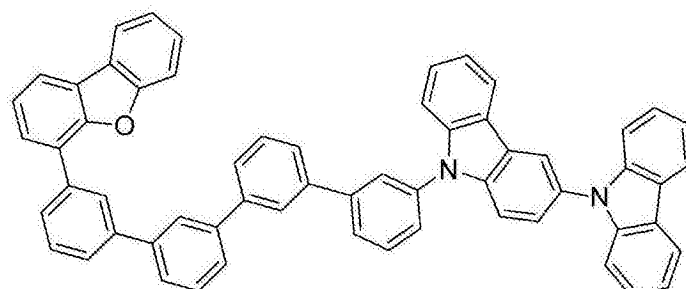
化合物 11



化合物 12

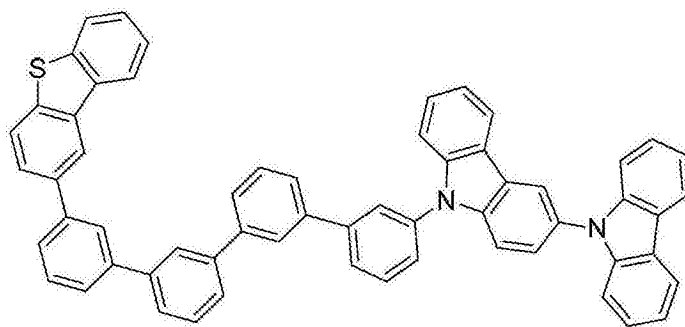


化合物 13

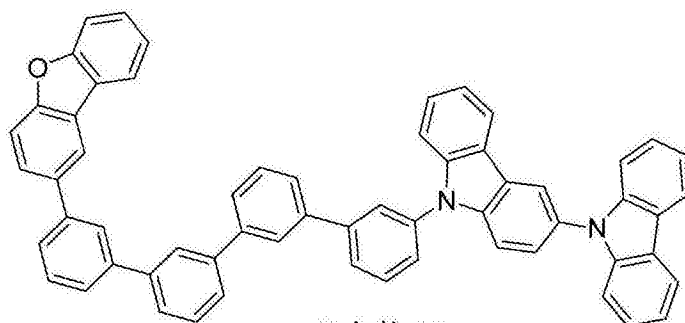


化合物 14

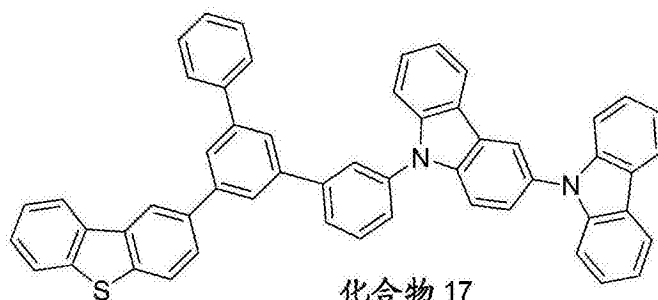
[0118]



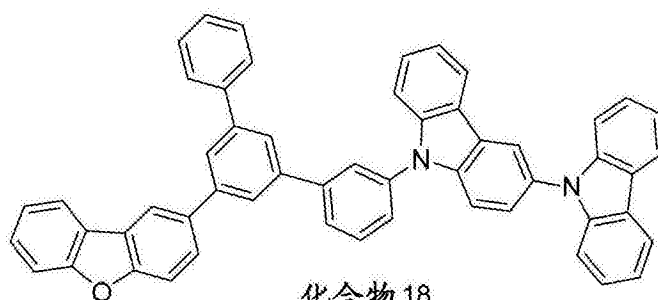
化合物 15



化合物 16

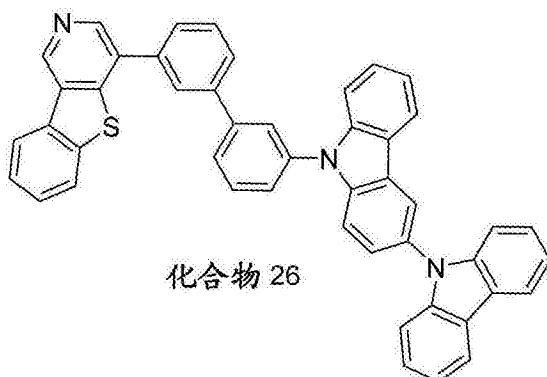
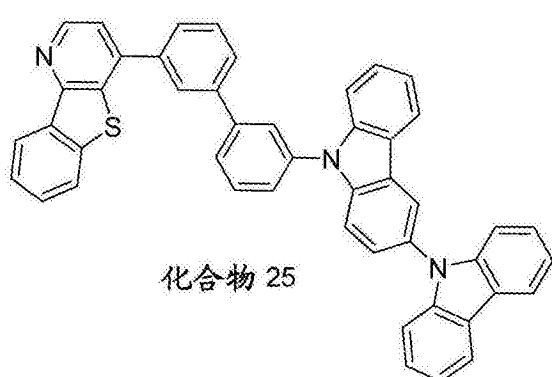
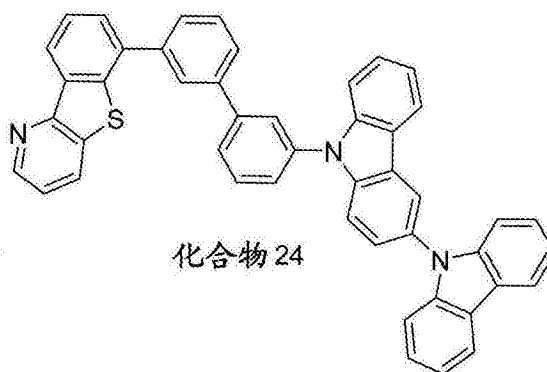
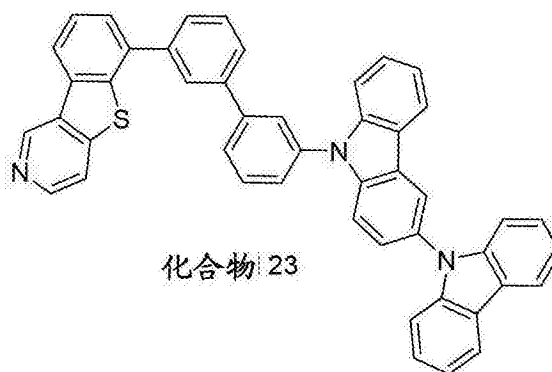
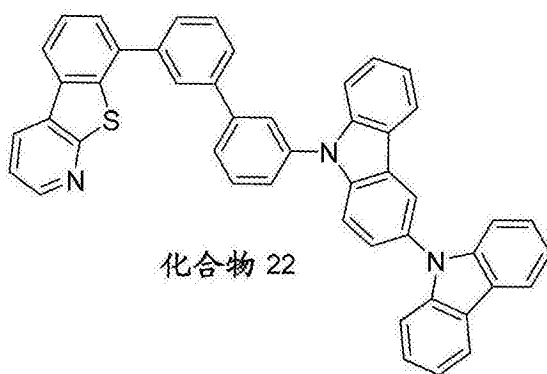
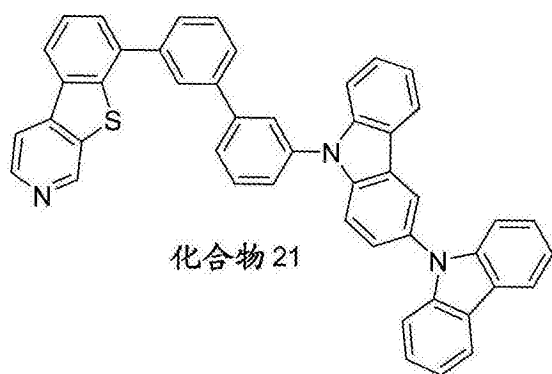
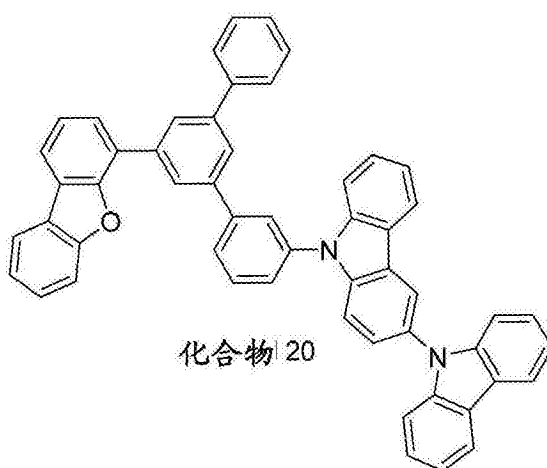
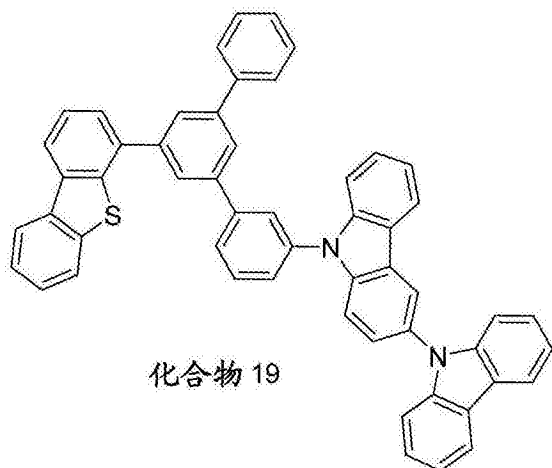


化合物 17

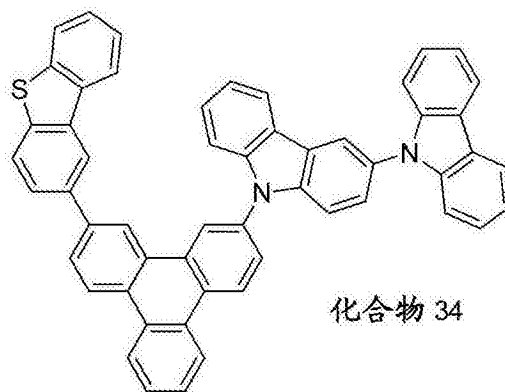
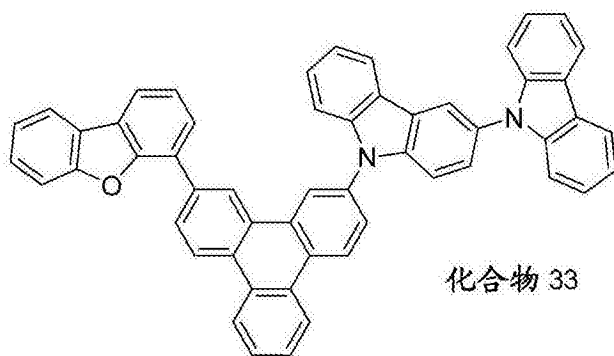
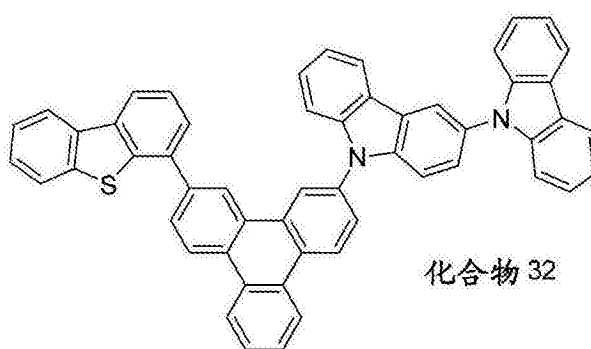
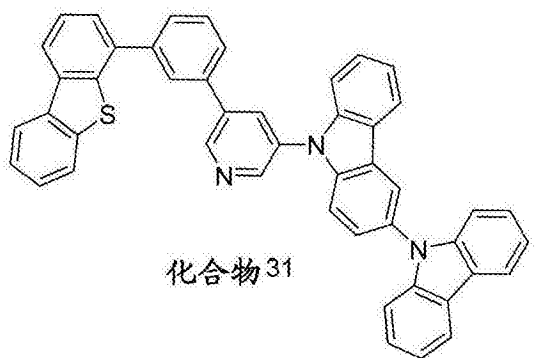
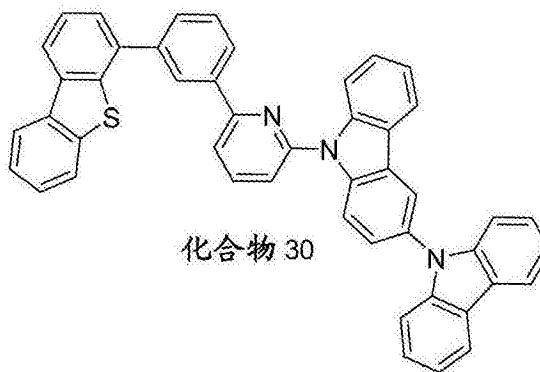
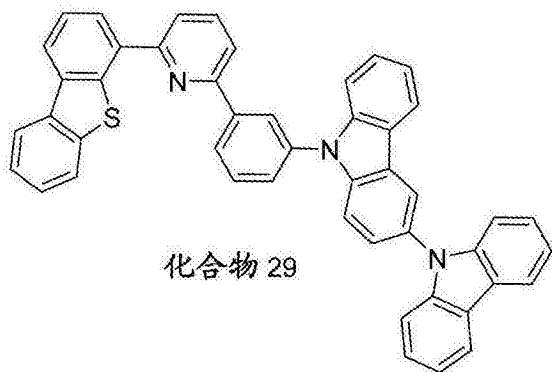
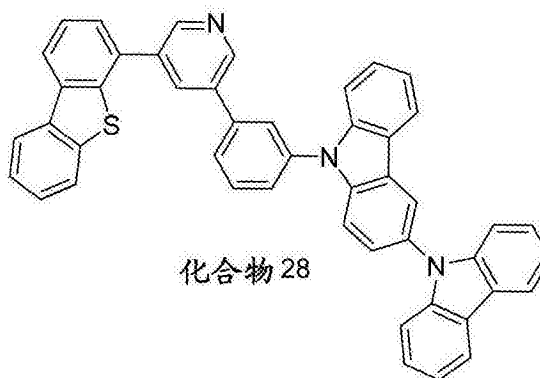
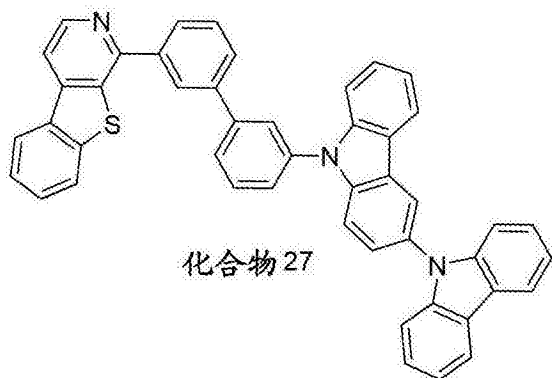


化合物 18

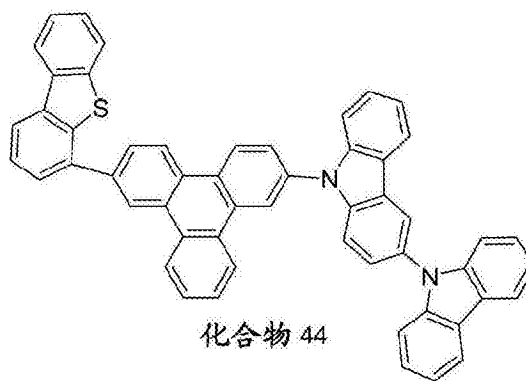
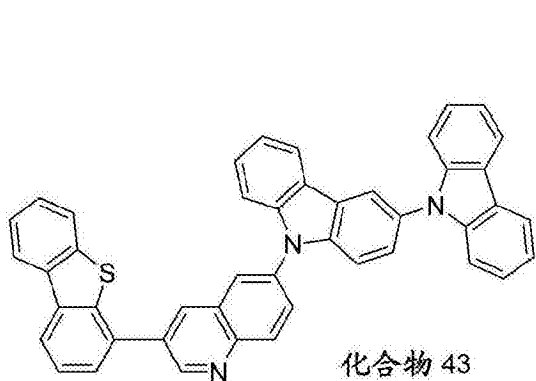
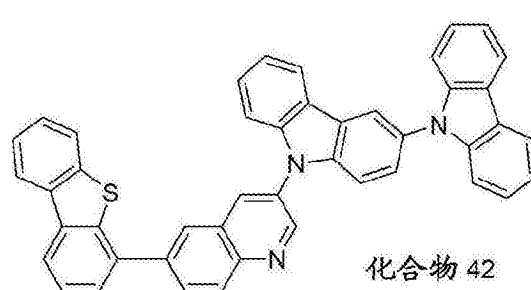
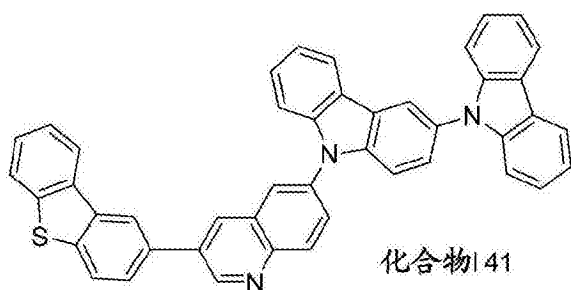
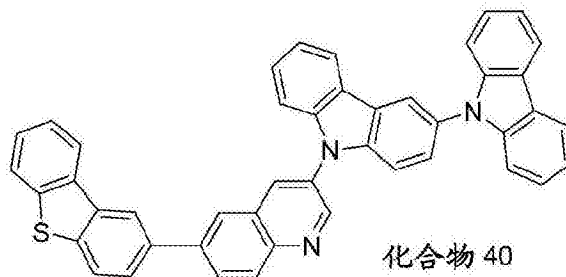
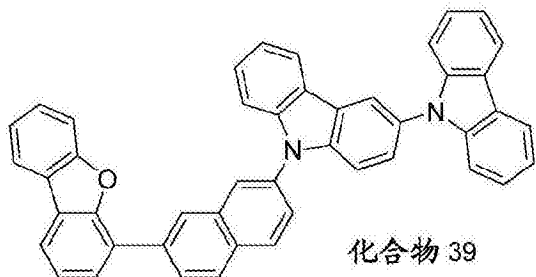
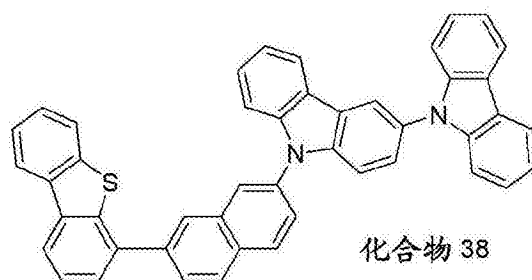
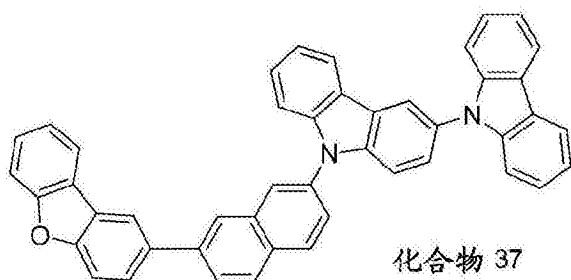
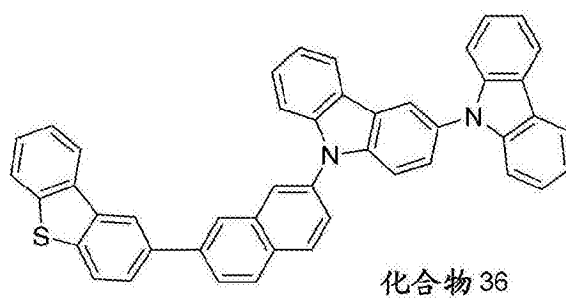
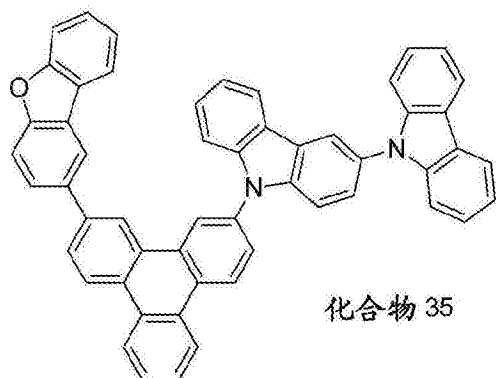
[0119]



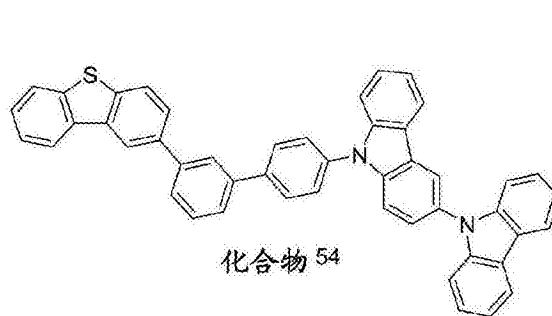
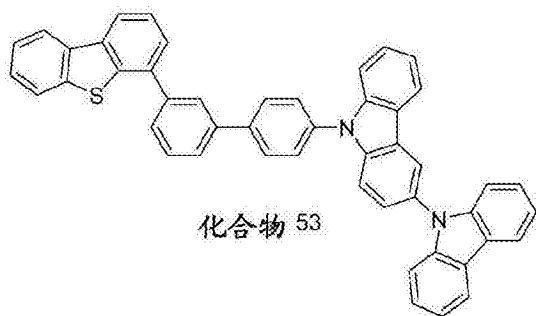
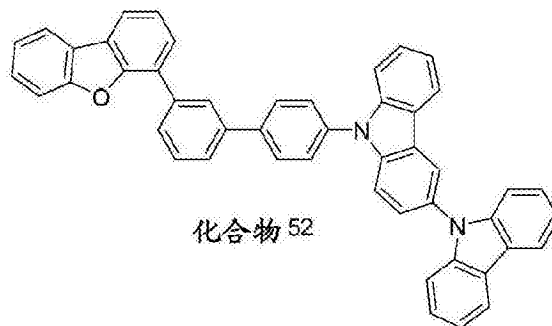
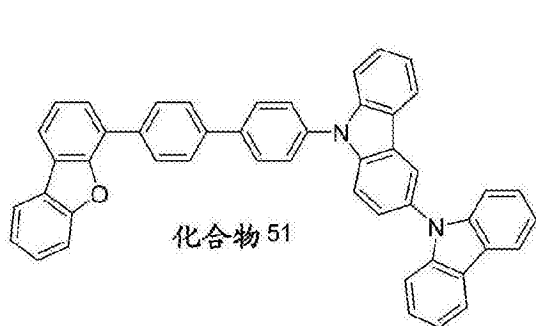
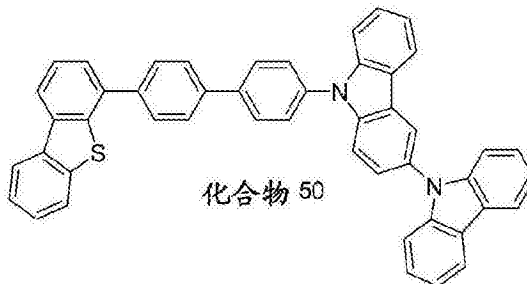
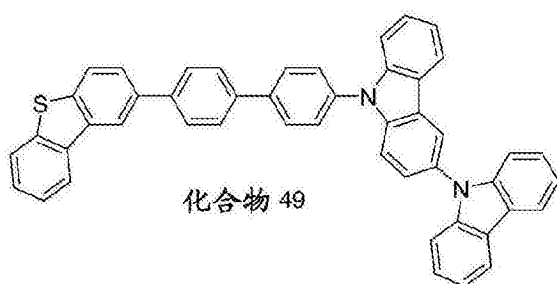
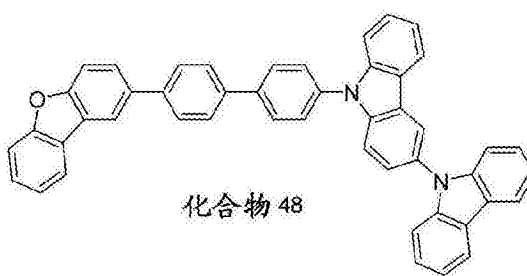
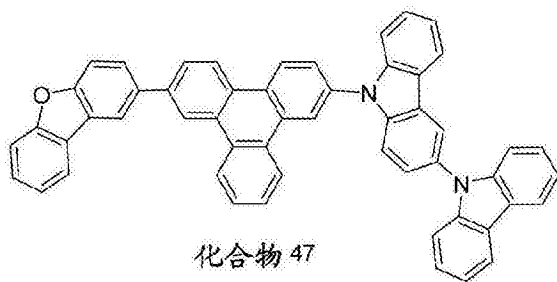
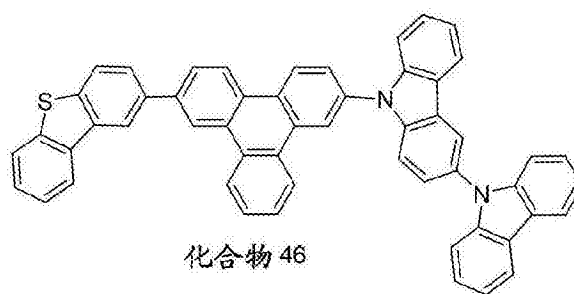
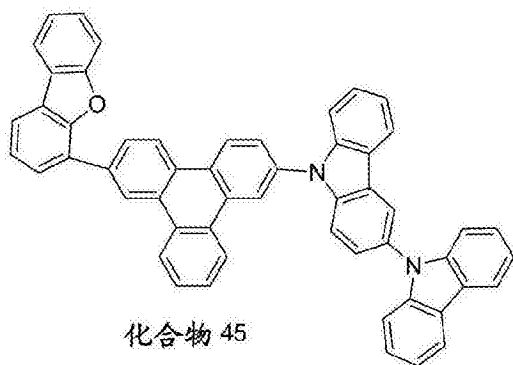
[0120]



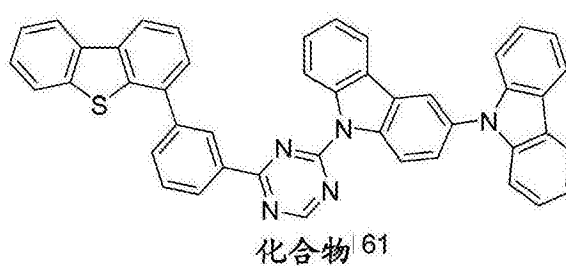
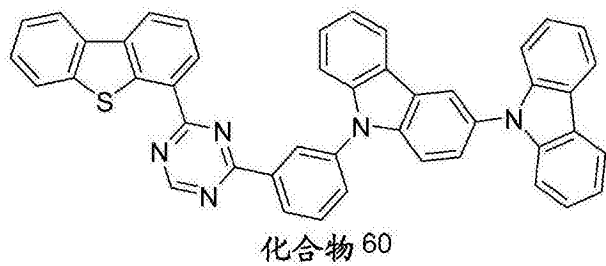
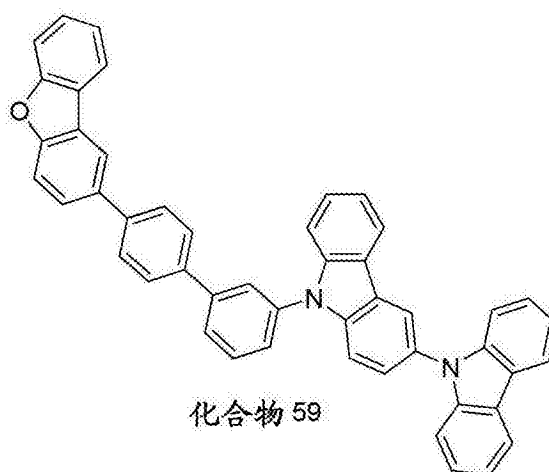
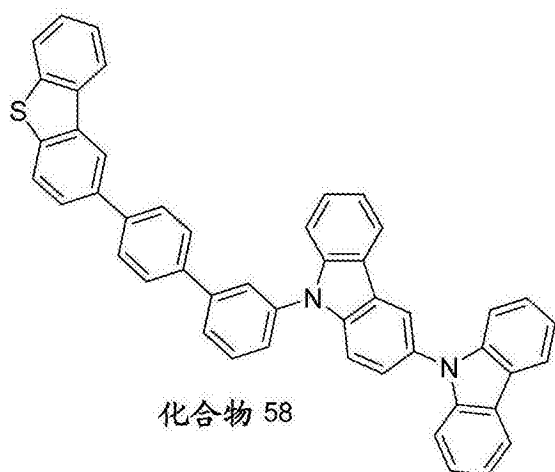
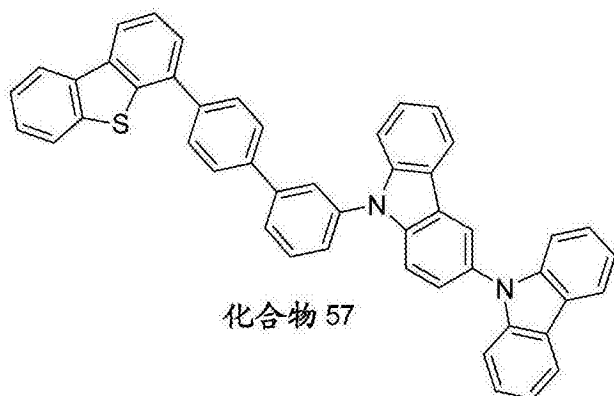
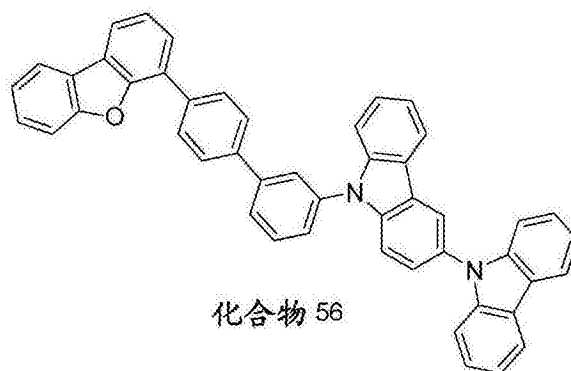
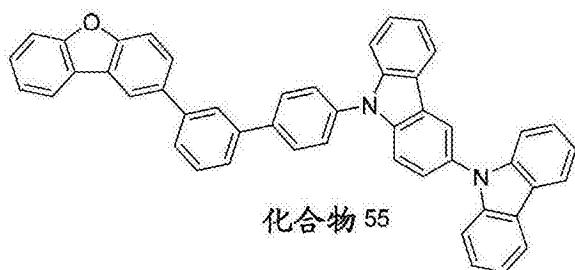
[0121]



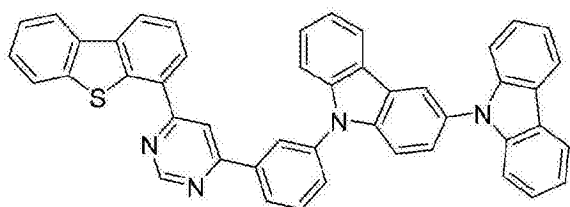
[0122]



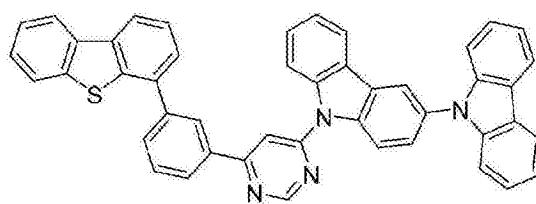
[0123]



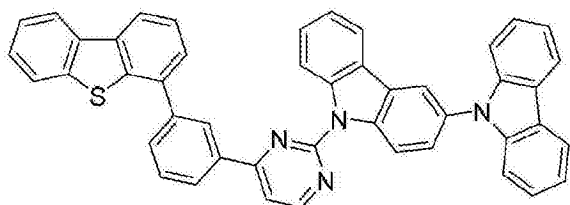
[0124]



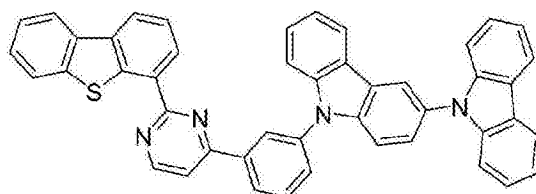
化合物 62



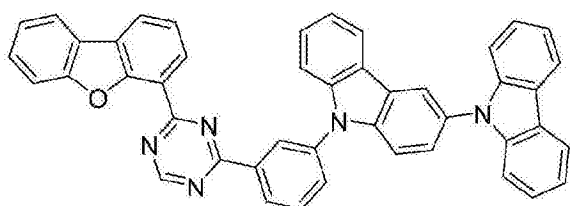
化合物 63



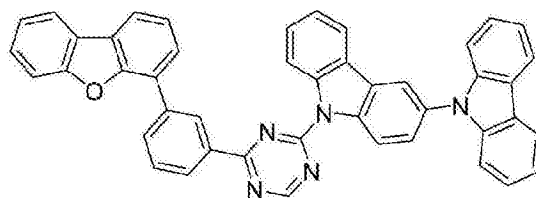
化合物 64



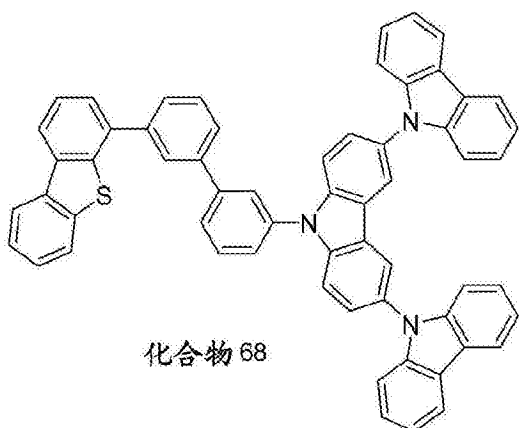
化合物 65



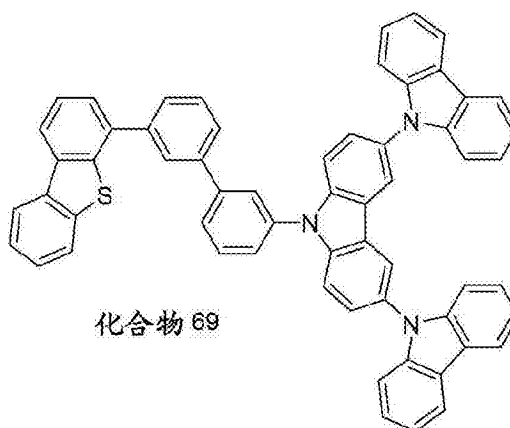
化合物 66



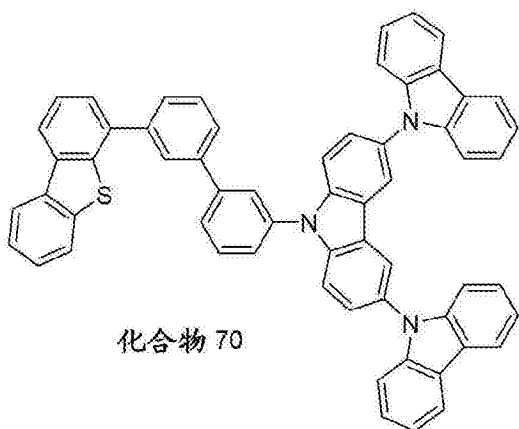
化合物 67



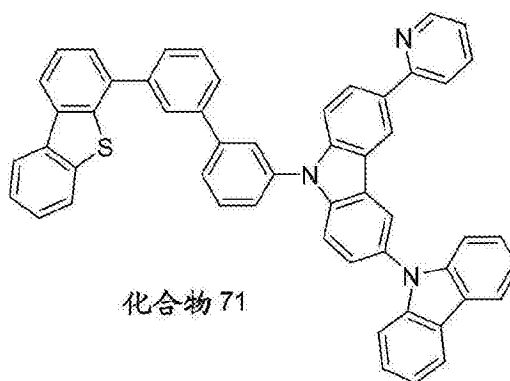
化合物 68



化合物 69

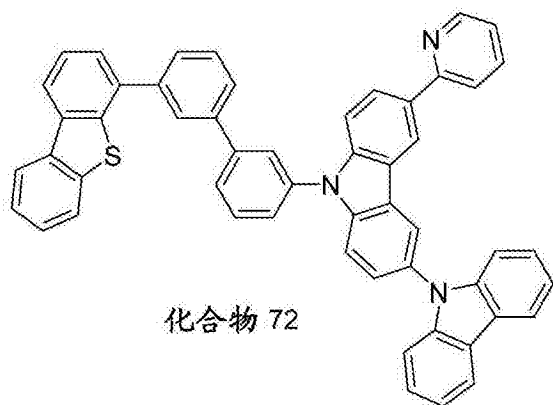


化合物 70

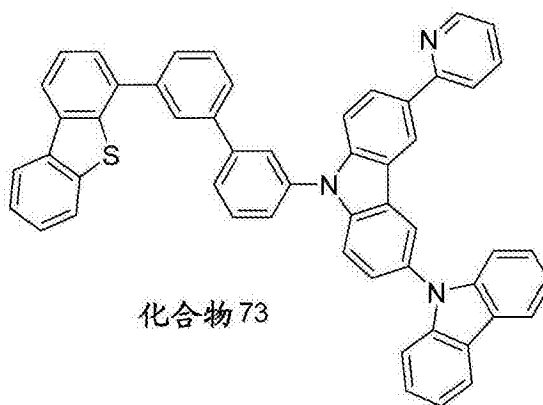


化合物 71

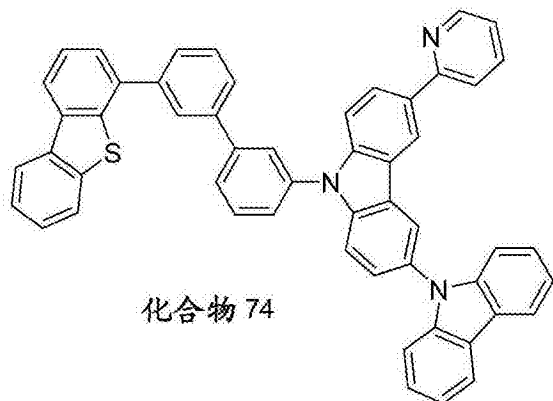
[0125]



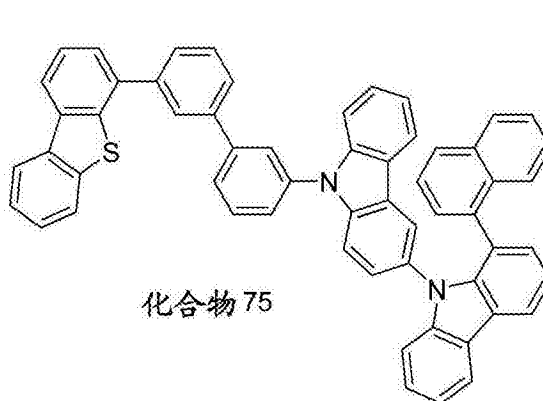
化合物 72



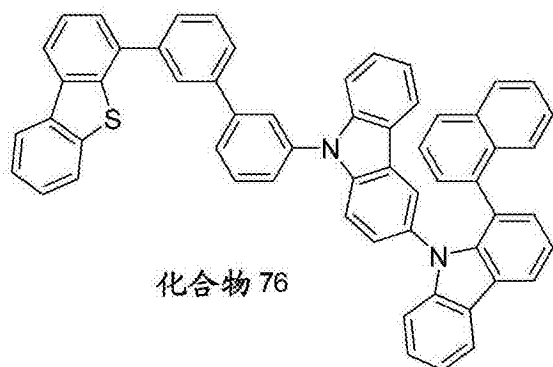
化合物 73



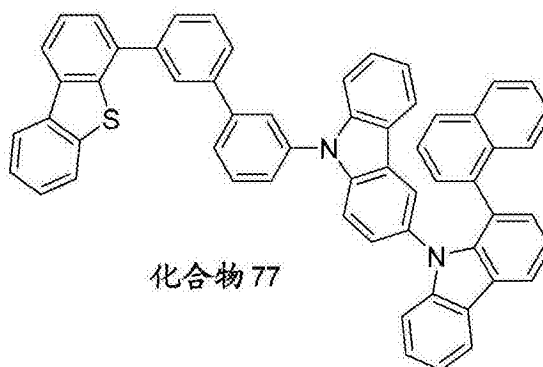
化合物 74



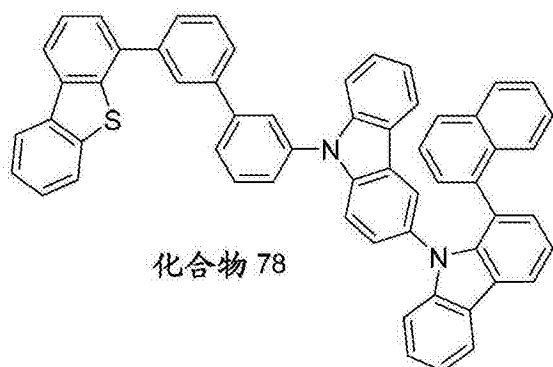
化合物 75



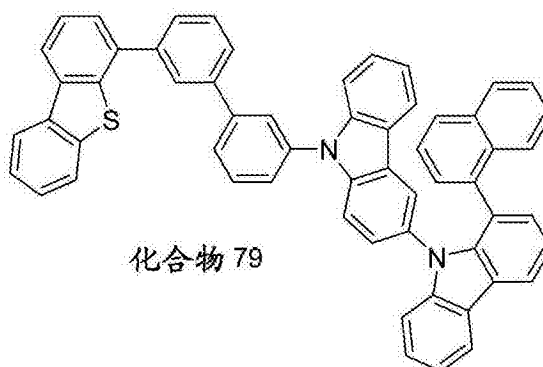
化合物 76



化合物 77

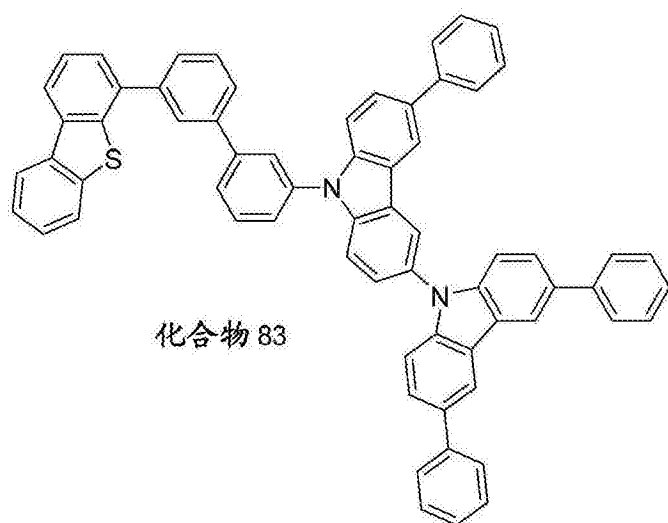
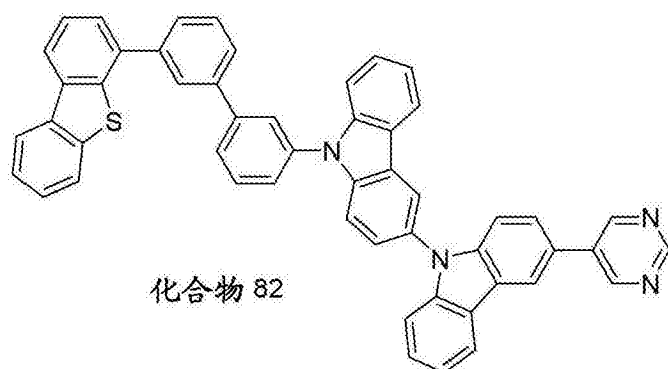
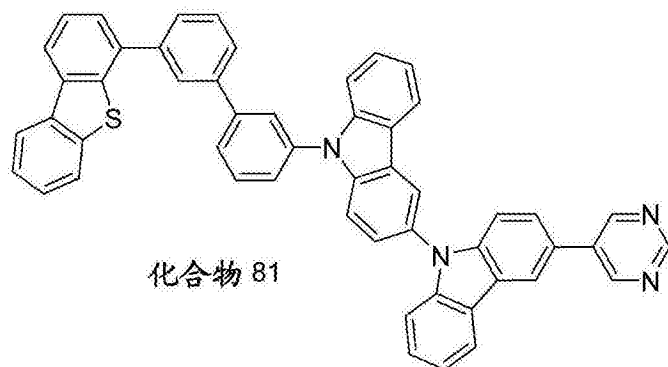
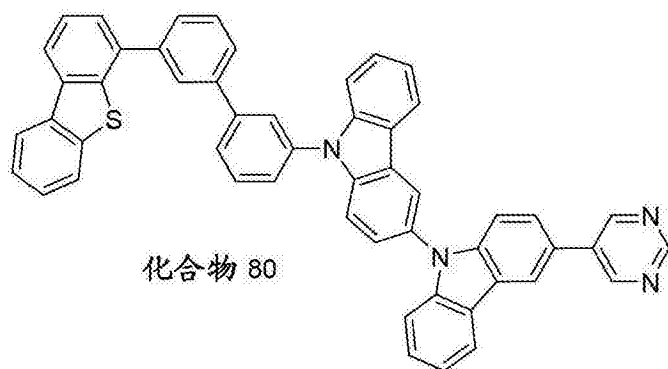


化合物 78

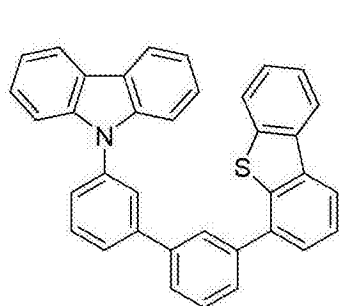


化合物 79

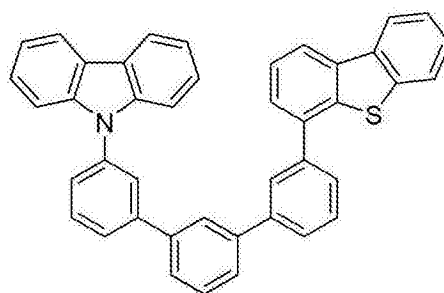
[0126]



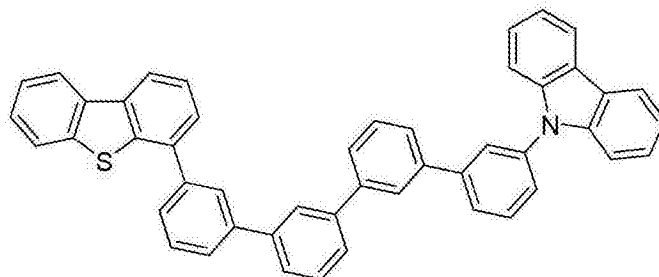
[0127]



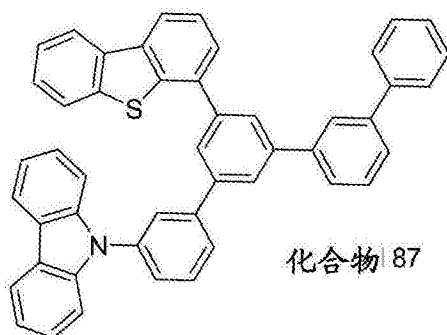
化合物 84



化合物 85



化合物 86



化合物 87

[0128] 与其它材料的组合

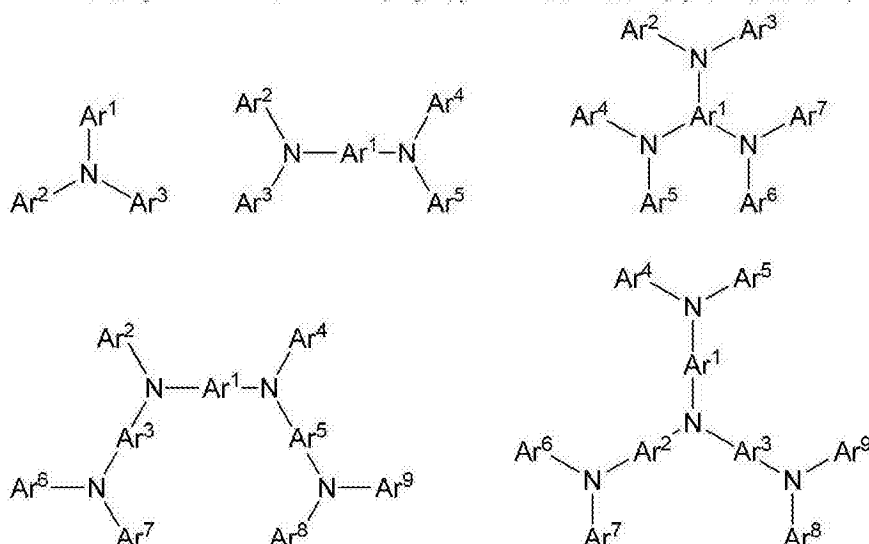
[0129] 在本文中描述为对于有机发光器件中的特定层有用的材料可以与器件中存在的多种其它材料组合使用。例如,本文公开的发光掺杂剂可以与多种主体、传输层、阻挡层、注入层、电极和可能存在的其它层结合使用。下文描述或提及的材料是可以与本文公开的化合物相组合使用的材料的非限制性实例,并且本领域的技术人员能够容易地参照文献从而确定可以组合使用的其它材料。

[0130] HIL/HTL :

[0131] 有待用于本发明的实施方案中的空穴注入 / 传输材料没有特别限定,并且可以使用任意化合物,只要该化合物通常被用作空穴注入 / 传输材料。材料的实例包括但不限于: 酞菁或卟啉(porphyrin) 衍生物;芳香胺衍生物;吡啶并咪唑衍生物;含氟代烃的聚合物;具有导电性掺杂剂的聚合物;导电聚合物,例如 PEDOT/PSS;源自于诸如膦酸和硅烷衍生物的化合物的自组装单体;金属氧化物的衍生物,例如 MoO_x ;p- 型半导体有机化合物,例如 1, 4, 5, 8, 9, 12- 六氮杂三亚苯六腈;金属络合物,以及可交联化合物。

[0132] 用于 HIL 或 HTL 的芳香胺衍生物的实例包括但不限于以下一般结构:

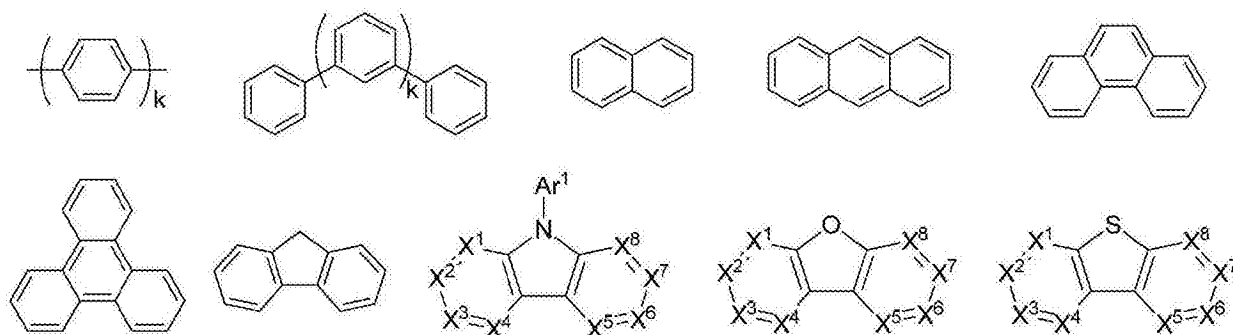
[0133]



[0134] Ar¹至 Ar⁹中的每一个选自如下:由芳香烃的环状化合物构成的组,例如苯、联苯基、三苯基、三亚苯、萘、蒽、菲、芴、苝、屈(chrysene)、苳、苝(azulene);由芳香族杂环化合物构成的组,例如二苯并噁吩、二苯并呋喃、二苯并噻吩、呋喃、噁吩、苯并呋喃、苯并噁吩、苯并噻吩、吡唑、吲哚并吡唑、吡啶基吲哚(pyridylindole)、吡咯并二吡啶(pyrrolodipyridine)、吡唑、咪唑、三唑、噁唑、噻唑、噁二唑、噻二唑、二噁唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁噻嗪(oxathiazine)、噻二嗪、吲哚、苯并咪唑、吲唑、吲哚噁嗪(indoxazine)、苯并噁唑、苯并异噁唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹唑啉、喹喔啉、茶啉、酞嗪、蝶啶、咕吨、吡啶、吩嗪、吩噻嗪、吩噁嗪、苯并呋喃吡啶、呋喃联吡啶、苯并噁吩并吡啶、噻吩联吡啶、苯并噻吩并吡啶、和噻吩联吡啶;以及由2至10环结构单元构成的组,所述结构单元是具有选自于芳香烃环状基团和芳族杂环基团的相同类型或不同类型的基团并且彼此直接键合或者经由氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪族环状基团中的至少一个彼此键合。其中每个Ar进一步由选自于由下述构成的组中的取代基取代:氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、杂烷基(heteroalkyl)、芳基和杂芳基。

[0135] 在一个方面, Ar¹到 Ar⁹独立地选自于由以下构成的组:

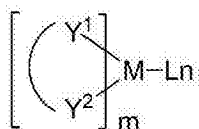
[0136]



[0137] k 为从 1 至 20 的整数;X¹至 X⁸为 CH 或 N;Ar¹具有上面定义的不同基团。

[0138] 在 HIL 或 HTL 中使用的金属络合物的实例包括但不限于以下通式：

[0139]



[0140] M 为金属,具有大于 40 的原子量;(Y¹-Y²)为二齿配体,Y¹和 Y²独立地选自于 C、N、O、P 和 S;L 为辅助配体;m 为从 1 至可以连接到金属的配体的最大数目的整数值;而 m+n 为可以连接到金属的配体的最大数目。

[0141] 在一个方面, (Y^1-Y^2) 为 2- 苯基吡啶衍生物。

[0142] 在另一方面, (Y^1-Y^2) 为卡宾配体。

[0143] 在另一方面, M 选自 Ir、Pt、Os 和 Zn。

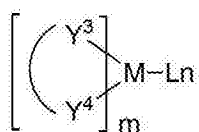
[0144] 在另外的方面,金属络合物在溶液中相对于 Fe^+/Fe 对的最小氧化电势小于约 0.6V。

[0145] 主体：

[0146] 本发明实施方案的有机 EL 器件的发光层优选地至少含有作为发光材料的金属络合物,并且可以含有主体材料,所述主体材料利用所述金属络合物作为掺杂剂材料。主体材料的实例没有特别限定,并且可以使用任何金属络合物或有机化合物,只要主体的三线态能量大于掺杂剂的三线态能量。

[0147] 用作主体的金属络合物的实例优选地具有以下通式：

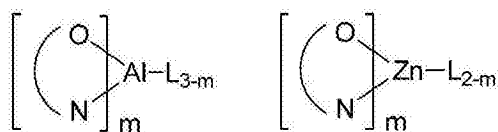
[0148]



[0149] M 为金属 ;(Y^3-Y^4) 为二齿配体, Y^3 和 Y^4 独立地选自 C、N、O、P 和 S ;L 为辅助配体 ; m 为从 1 至可以连接到金属的配体的最大数目的整数值 ;并且 m+n 为可以连接到金属的配体的最大数目。

[0150] 在一个方面,所述金属络合物为:

[0151]



[0152] (O-N) 是二齿配体, 具有配位到原子 O 和 N 的金属。

[0153] 在另一方面, M选自于 Ir 和 Pt。

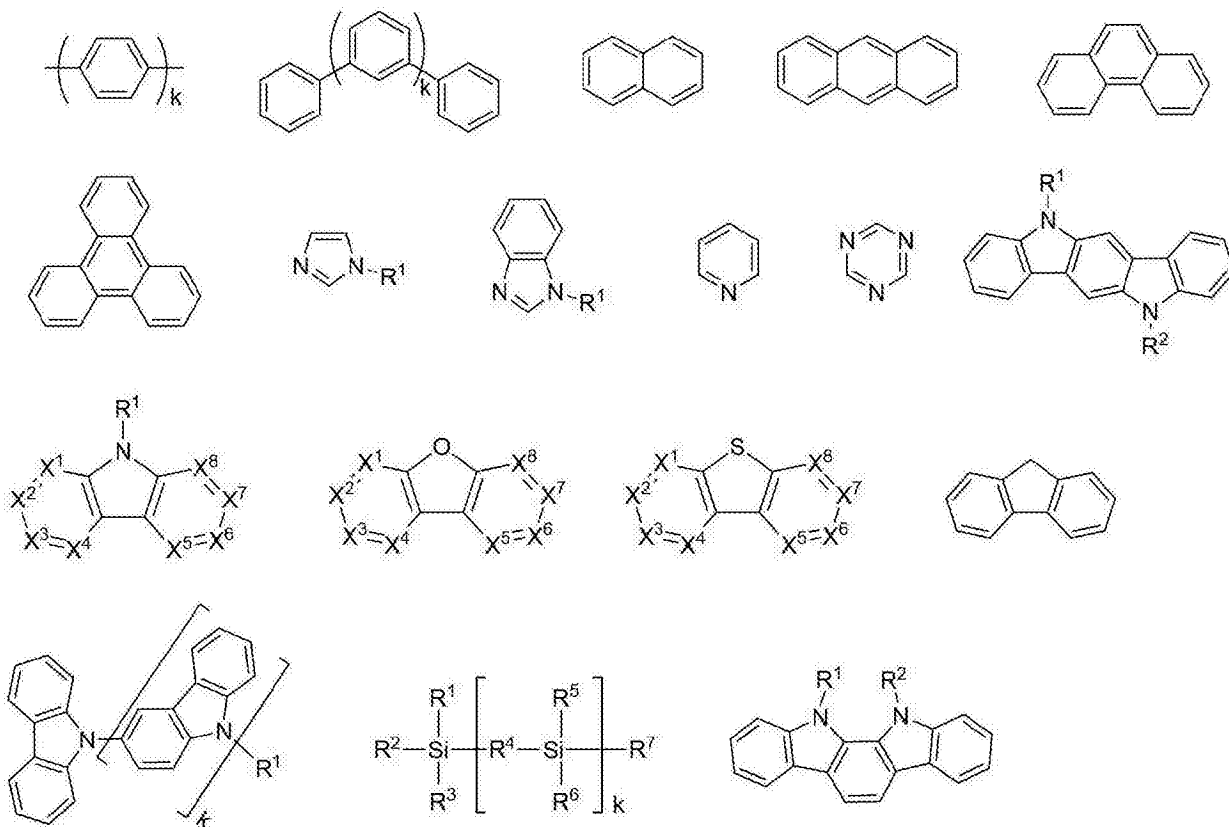
[0154] 在另外的方面, (Y^3-Y^4) 为卡宾配体。

[0155] 用作主体的有机化合物的实例选自如下：由芳香烃的环状化合物构成的组，例如苯、联苯基、三苯基、三亚苯、蔡、蒽、非那烯(phenalene)、菲、芴、苝、屈(chrysene)、花、萸(azulene)；由芳香族杂环化合物构成的组，例如二苯并噻吩、二苯并呋喃、二苯并硒吩、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、苯并硒吩、吡啶、吲哚并吡啶、吡啶基吲哚(pyridylindole)、吡咯并二吡啶(pyrrolodipyridine)、吡啶、咪唑、三唑、噁唑、噻唑、噁二唑、噁三唑、二噁唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、噁嗪、噁噻嗪(oxathiazine)、噁二嗪、吲哚、

苯并咪唑、吡唑、吡啶、吡嗪(indoxazine)、苯并噻唑、苯并异噻唑、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、噌啉、喹唑啉、喹喔啉、茶啉、酞嗪、蝶啶、咕吨、吡啶、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、苯并呋喃吡啶、呋喃联吡啶、苯并噻吩并吡啶、噻吩联吡啶、苯并硒酚并吡啶、和硒酚联吡啶；以及由 2 至 10 环结构单元构成的组，所述结构单元是具有选自于芳香烃环状基团和芳族杂环基团的相同类型或不同类型的基团并且彼此直接键合或者经由氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪族环状基团中的至少一个彼此键合。其中每个基团进一步由选自于由下述构成的组中的取代基取代：氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、杂烷基(heteroalkyl)、芳基和杂芳基。。

[0156] 在一个方面,主体化合物在分子中含有以下基团中的至少一种:

[0157]



[0158] R^1 至 R^7 独立地选自由氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基构成的组,当其为芳基或杂芳基时,其具有与上述Ar相似的定义。

[0159] k 为从 0 至 20 的整数。

[0160] X^1 至 X^8 选自于CH或N。

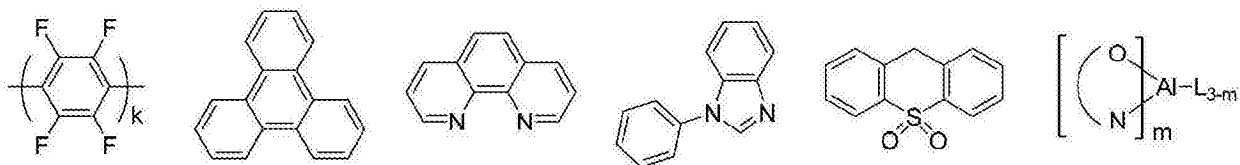
[0161] HBL :

[0162] 也可以使用空穴阻挡层(HBL)来减小离开发光层的空穴和 / 或激子的数量。与缺少阻挡层的相似器件比较时,这种阻挡层在器件中的存在可以导致显著更高的效率。此外,阻挡层可以用来将发射限制到 OLED 的期望区域。

[0163] 在一个方面,在 HBL 中使用的化合物含有上述用作主体的相同分子。

[0164] 在另一方面,在 HBL 中使用的化合物在分子中含有以下基团中的至少一种:

[0165]



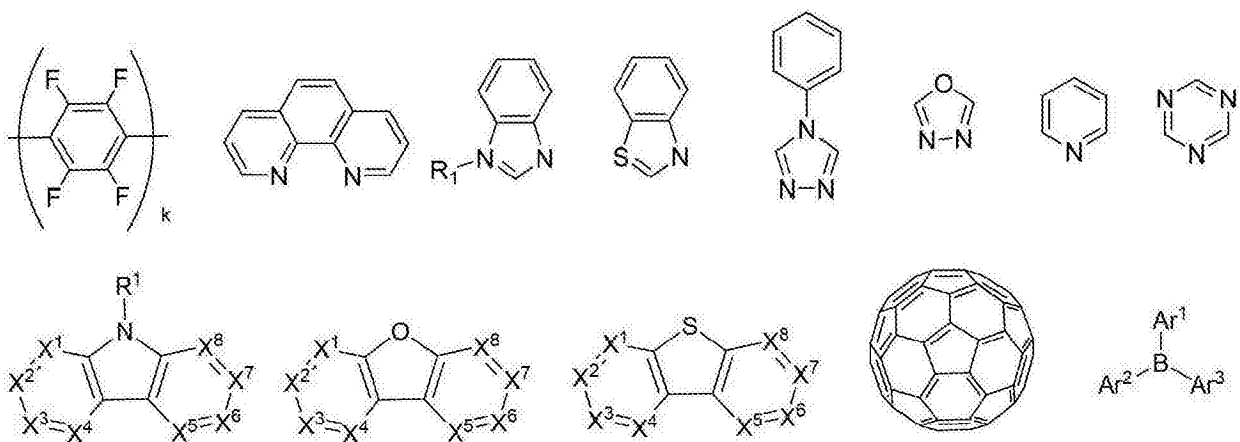
[0166] k 为从 0 至 20 的整数; L 为辅助配体, m 为从 1 至 3 的整数。

[0167] ETL:

[0168] 电子传输层(ETL)可以包含能够传输电子的材料。电子传输层可以为本征的(未掺杂的)或掺杂的。掺杂可以用来提高导电性。ETL 材料的实例没有特别的限制,并且可以使用任何金属络合物或有机化合物,只要它们通常被用来传输电子。

[0169] 在一个方面,在 ETL 中使用的化合物在分子中含有以下基团中的至少一种:

[0170]



[0171] R^1 选自于由氢、氘、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基构成的组,当其为芳基或杂芳基时,其具有与上述 Ar 相似的定义。

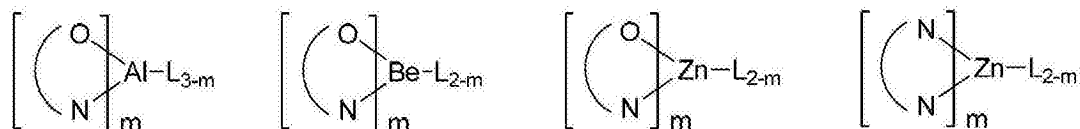
[0172] Ar^1 至 Ar^3 具有与上述 Ar 相似的定义。

[0173] k 为从 0 至 20 的整数。

[0174] X^1 至 X^8 选自于 CH 或 N。

[0175] 在另一方面,在 ETL 中使用的金属络合物含有但不限于以下通式:

[0176]



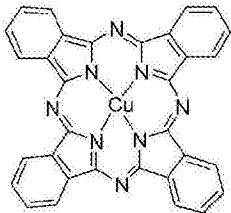
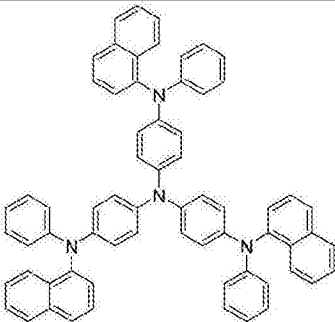
[0177] (O-N) 或 (N-N) 为二齿配体,具有配位到原子 O、N 或 N, N 的金属; L 为辅助配体; m 为从 1 至可连接到金属的配体的最大数目的整数。

[0178] 在 OLED 器件的每个层中使用的任何上述化合物中,氢原子可以部分或完全氘化。

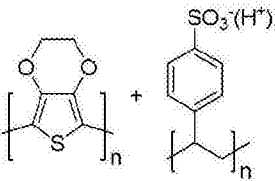
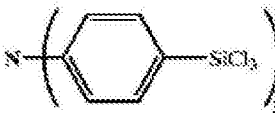
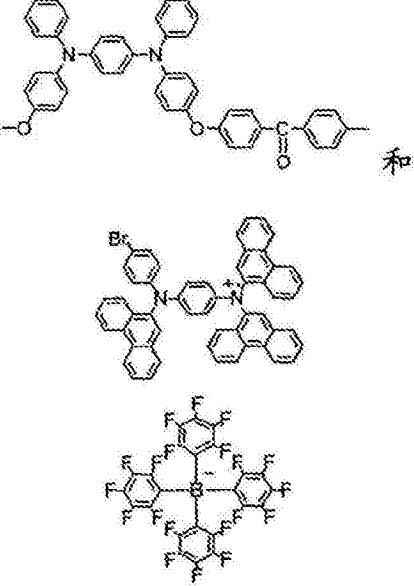
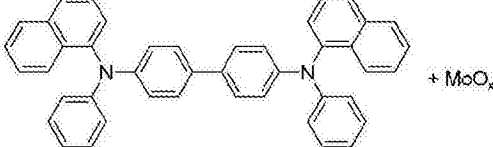
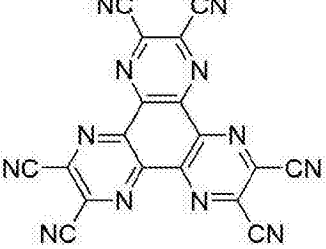
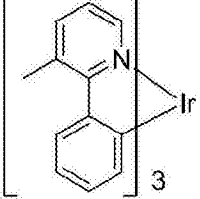
[0179] 除本文中公开的材料之外和/或与本文中公开的材料组合,可以在 OLED 中使用许多空穴注入材料、空穴传输材料、主体材料、掺杂剂材料、激子/空穴阻挡层材料、电子传输和电子注入材料。可以在 OLED 中与本文中公开的材料组合使用的材料的非限制性实例列于下表 1 中。表 1 列举了非限制性的材料类别、每一类化合物的非限制性实例和公开这些材料的文献。

[0180] 表 1

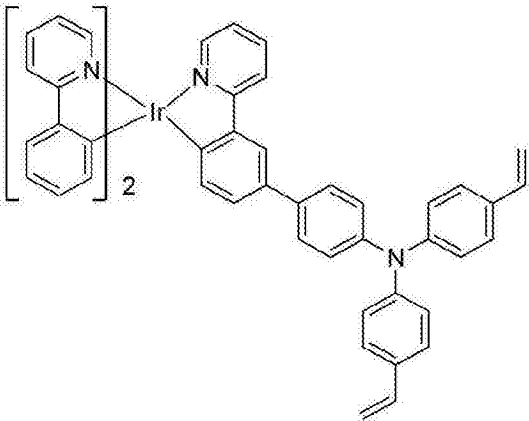
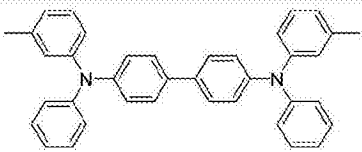
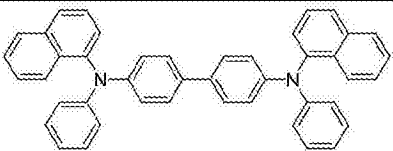
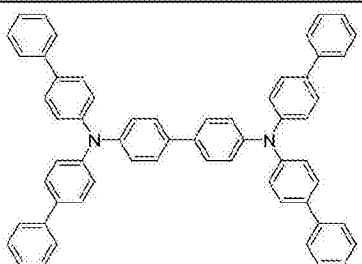
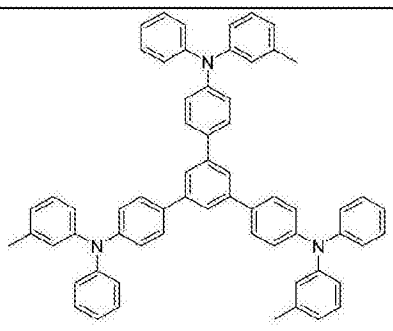
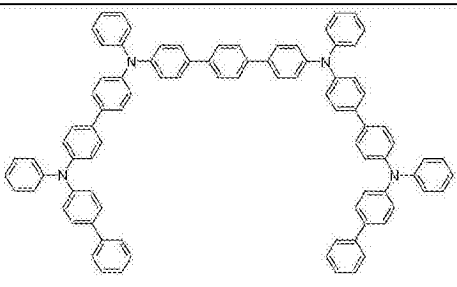
[0181]

材料	材料的实例	文献
空穴注入材料		
酞菁和卟啉化合物		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)
星状三芳胺		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF ₃ 氟代烃聚合物	$\left[\text{CH}_2\text{F}_y \right]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)

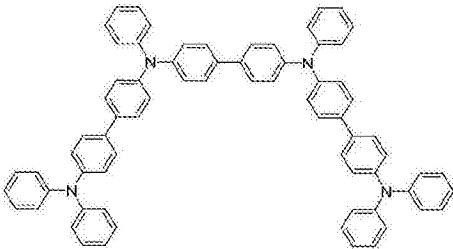
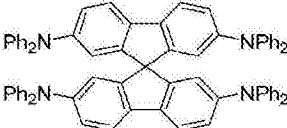
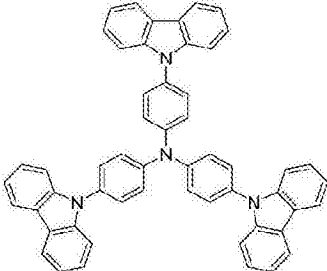
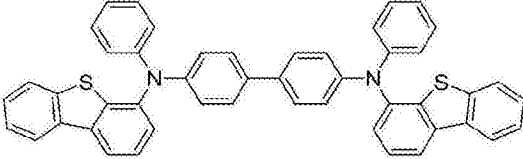
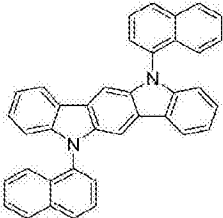
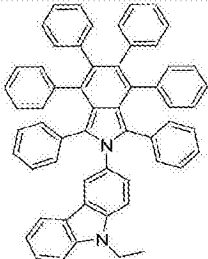
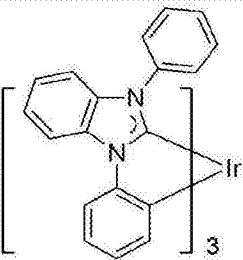
[0182]

导电聚合物 (例如 PEDOT:PSS、聚苯胺、聚噻吩)		Synth. Met. 87, 171 (1997) WO2007002683
膦酸和硅烷 SAMs		US20030162053
具有导电掺杂剂的三芳胺或聚噻吩聚合物		EA01725079A1
与金属氧化物络合的芳胺，例如钼和钨的氧化物		SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009
p 型半导体有机络合物		US20020158242
金属有机金属络合物		US20060240279

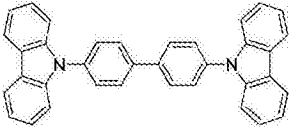
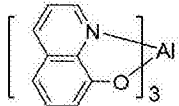
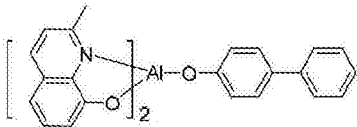
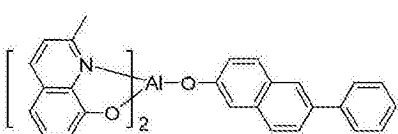
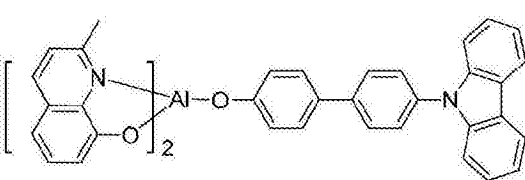
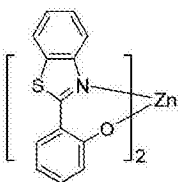
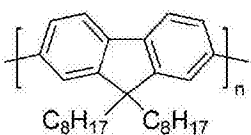
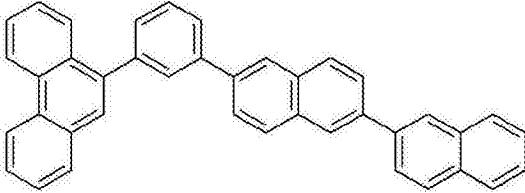
[0183]

可交联聚合物		US20080220265
空穴传输材料		
三芳胺 (例如 TPD, α -NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US5061569
		EP650955
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)

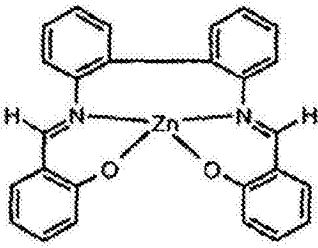
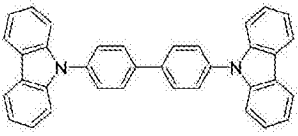
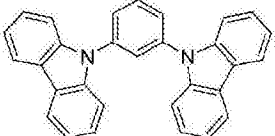
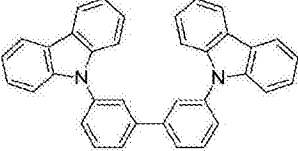
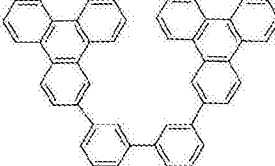
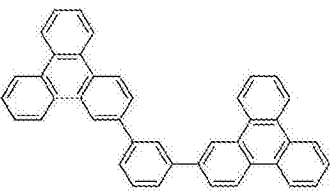
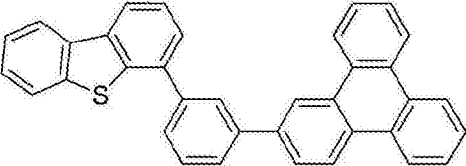
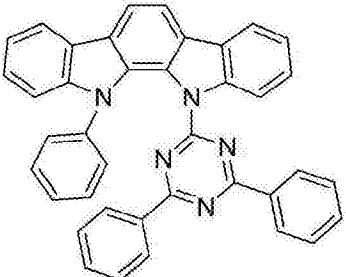
[0184]

		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
螺芴核上的三芳胺		Synth. Met. 91, 209 (1997)
芳胺咔唑化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994), US20080124572
具有(二)苯并噻吩/ (二)苯并呋喃的三芳胺		US20070278938, US20080106190
吲哚并咔唑		Synth. Met. 111, 421 (2000)
异吲哚化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
金属卡宾络合物		US20080018221

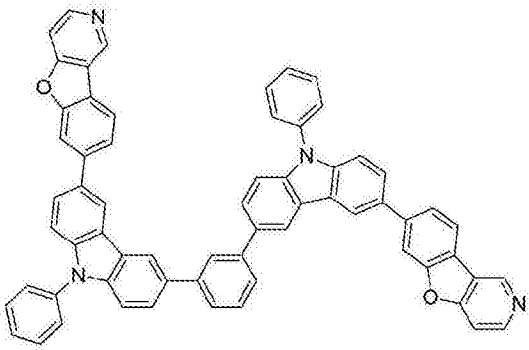
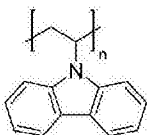
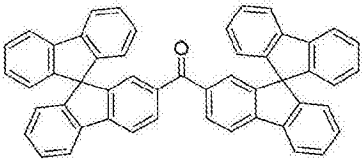
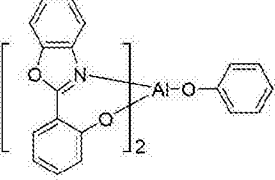
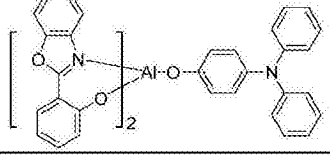
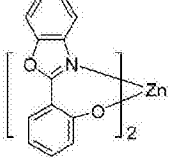
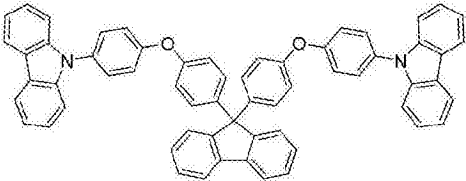
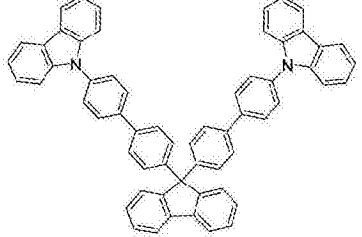
[0185]

磷光 OLED 主体材料		
红光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃ , BAlq)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194
		WO2005014551
		WO2006072002
苯氧基苯并噻唑金属化合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
共轭低聚物和聚合物 (例如聚芴)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
芳族稠合环		WO2009066779, WO2009066778, WO2009063833, US20090045731, US20090045730, WO2009008311, US20090008605, US20090009065

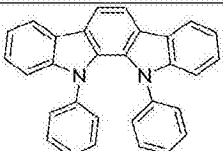
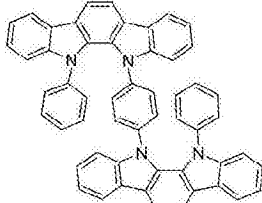
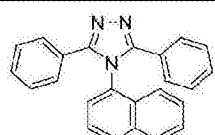
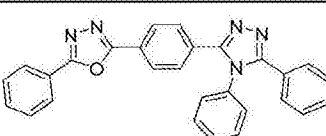
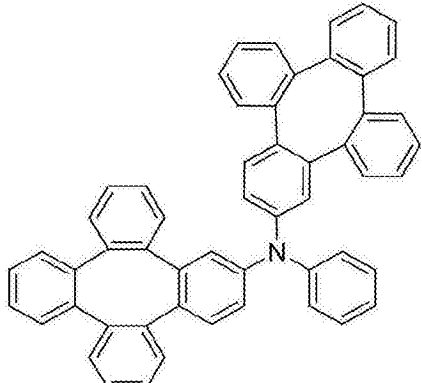
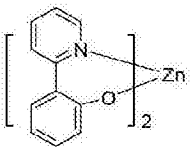
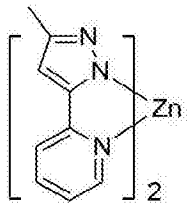
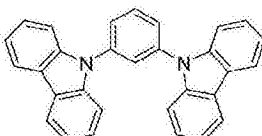
[0186]

锌络合物		WO2009062578
绿光主体 芳基吡唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US20030175553
		WO2001039234
芳基三亚苯化合物		US20060280965
		US20060280965
		WO2009021126
施主受主型分子		WO2008056746

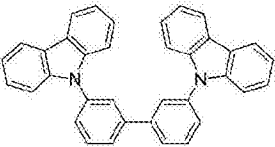
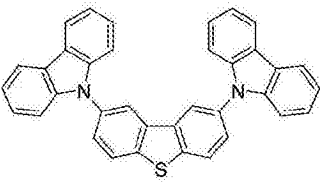
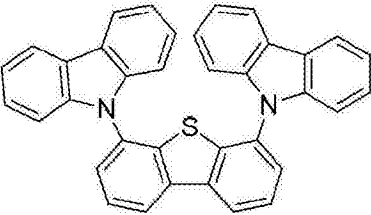
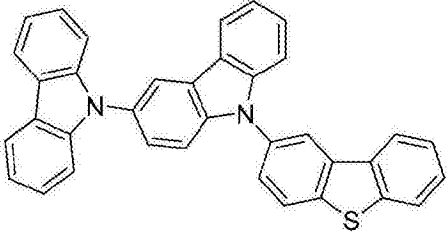
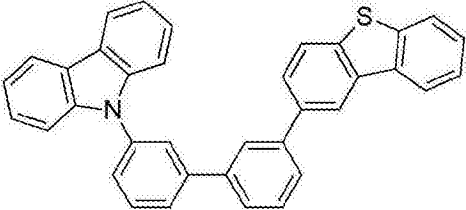
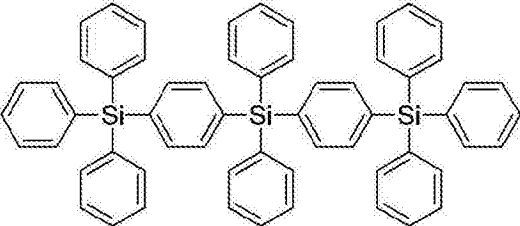
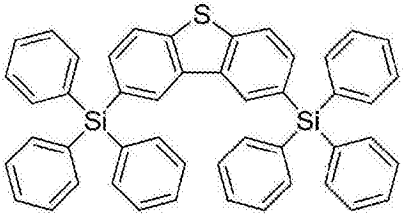
[0187]

氮杂-咔唑/DBT/DBF		JP2008074939
聚合物 (例如 PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
螺芴化合物		WO2004093207
苯氧基苯并噁唑金属化合物		WO2005089025
		WO2006132173
		JP200511610
螺芴-咔唑化合物		JP2007254297
		JP2007254297

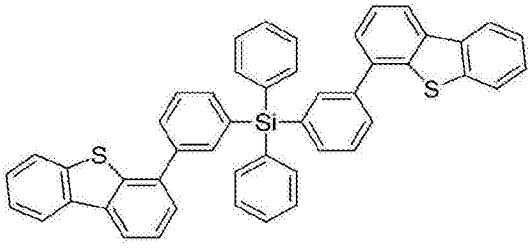
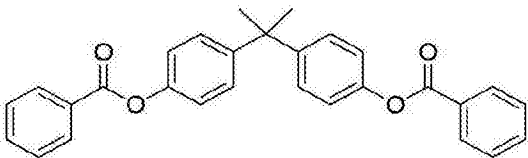
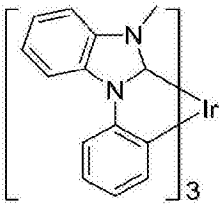
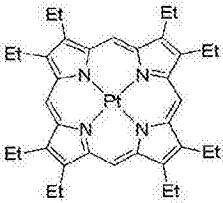
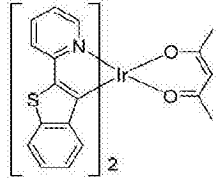
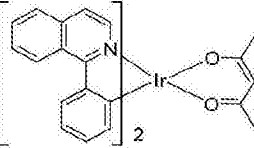
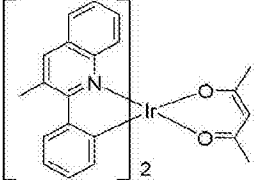
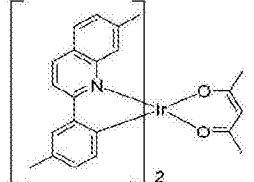
[0188]

吡啶并咔唑		WO2007063796
		WO2007063754
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO2004107822
四亚苯基络合物		US20050112407
苯氧基吡啶金属化合物		WO2005030900
金属配位络合物 (例如, 具有 N^N 配体的 Zn, Al)		US20040137268, US20040137267
蓝光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett., 82, 2422 (2003)

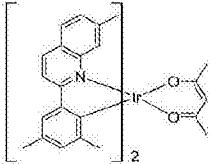
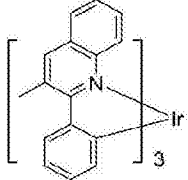
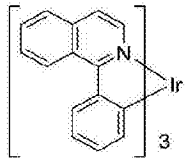
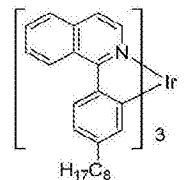
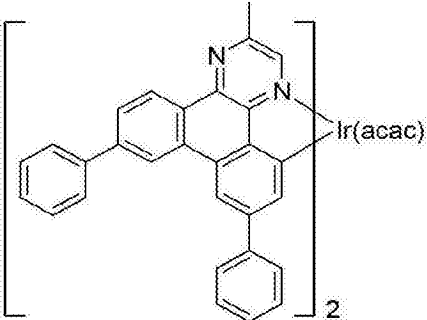
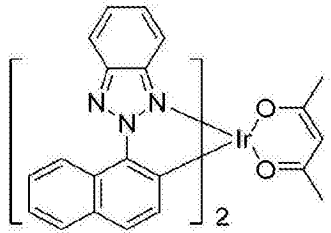
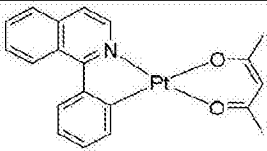
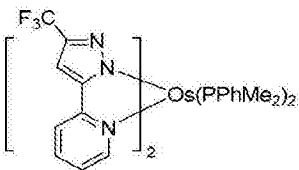
[0189]

		US20070190359
二苯并噻吩/二苯并呋喃-咔唑化合物		WO2006114966, US20090167162
		US20090167162
		WO2009086028
		US20090030202, US20090017330
硅芳基化合物		US20050238919
		WO2009003898

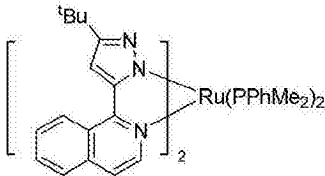
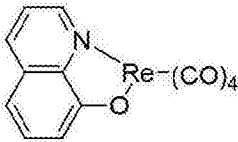
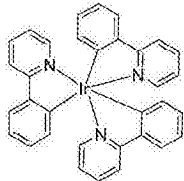
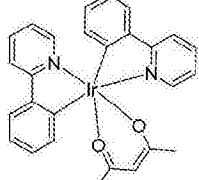
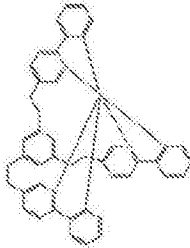
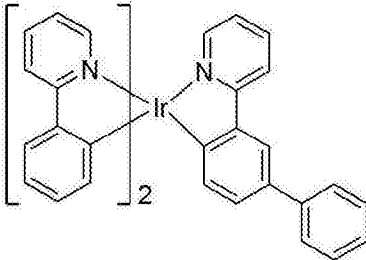
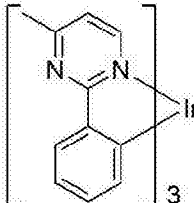
[0190]

硅/锗芳基化合物		EP2034538A
芳基苯甲酰酯		WO2006100298
高三线态金属有机金属络合物		US7154114
磷光掺杂剂		
红光掺杂剂		
重金属卟啉 (例如 PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
铱(III)有机金属络合物		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2006835469
		US2006835469
		US20060202194

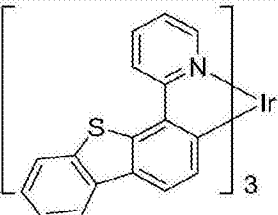
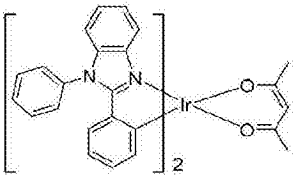
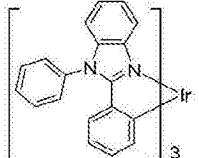
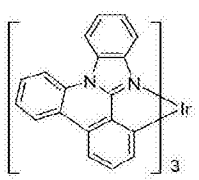
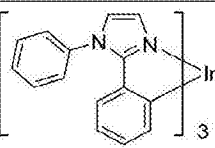
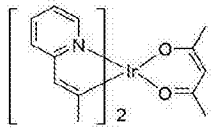
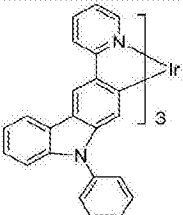
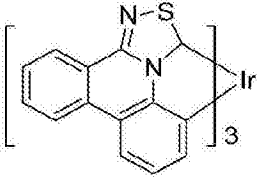
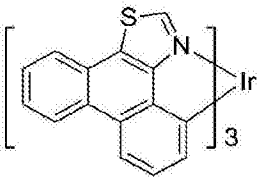
[0191]

		US20060202194
		US20070087321
		US20070087321
		Adv. Mater. 19, 739 (2007)
		WO2009100991
		WO2008101842
铂(II)有机金属络合物		WO2003040257
铱(III)络合物		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)

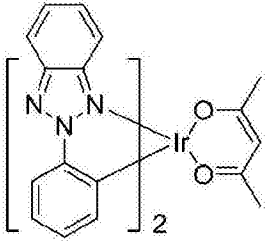
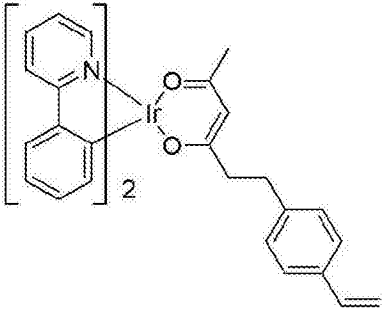
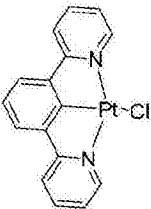
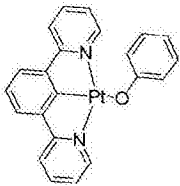
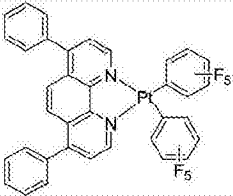
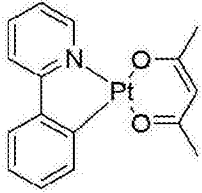
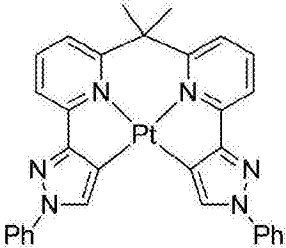
[0192]

钌(II)络合物		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
铼(I), (II), 和 (III) 络合物		US20050244673
绿光掺杂剂		
铱(III)有机金属络合物	 及其衍生物	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US20020034656
		US7332232
		US20090108737
		US20090039776

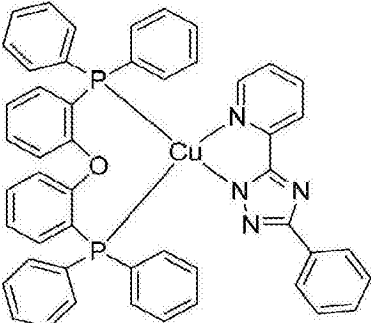
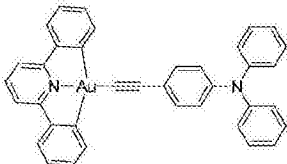
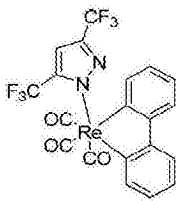
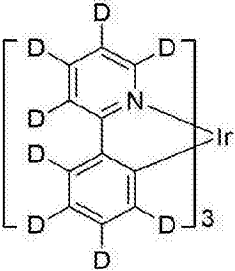
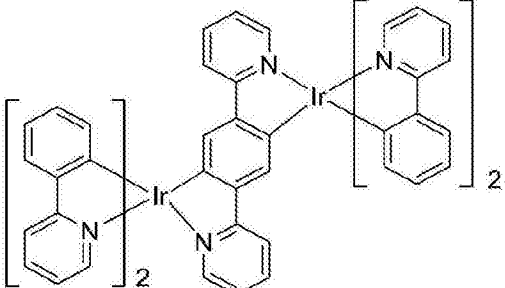
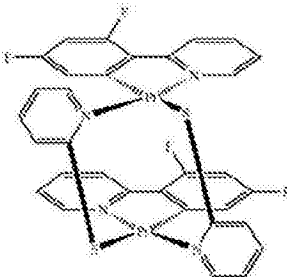
[0193]

		US6921915
		US6687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US20070190359
		US 20060008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
		WO2009050290
		US20090165846

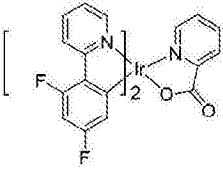
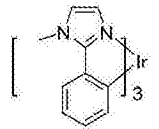
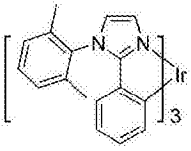
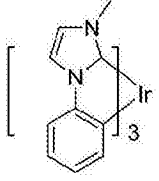
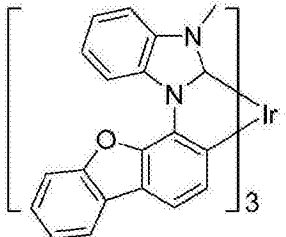
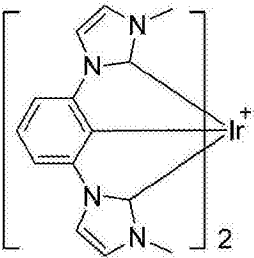
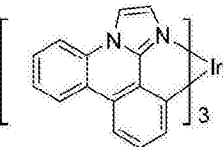
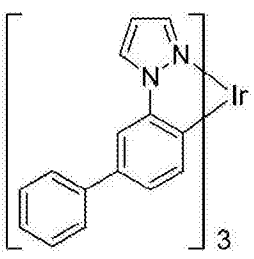
[0194]

		US20080015355
聚合金属有机金属化合物的单体		US7250226, US7396598
Pt(II) 有机金属络合物, 包括多齿配体		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)
		WO2002015645
		US20060263635

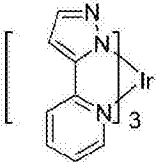
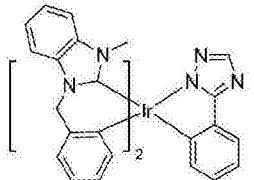
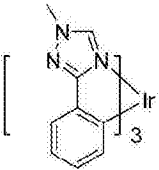
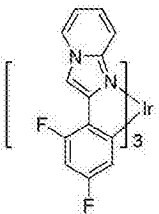
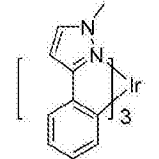
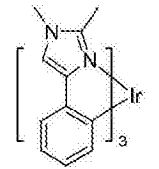
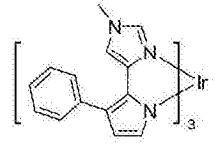
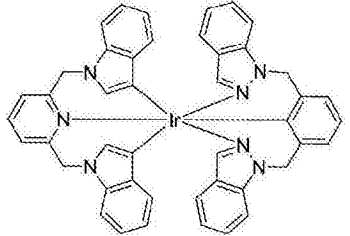
[0195]

Cu 络合物		WO2009000673
金络合物		Chem. Commun. 2906 (2005)
铼(III)络合物		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
氘化有机金属络合物		US20030138657
具有两个以上金属中心的有机金属络合物		US20030152802
		US7090928
蓝光掺杂剂		

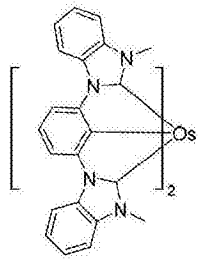
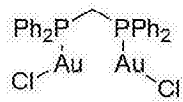
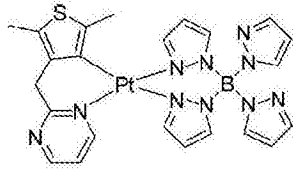
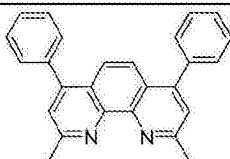
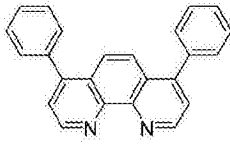
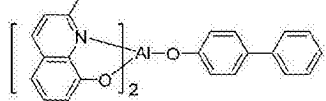
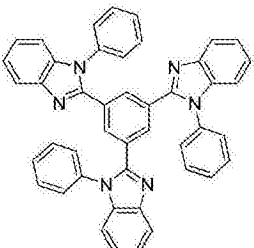
[0196]

铱(III)有机金属络合物		WO2002002714
		WO2006009024
		US20060251923
		US7393599, WO2006056418, US20050260441, WO2005019373
		US7534505
		US7445855
		US20070190359, US20080297033
		US7338722

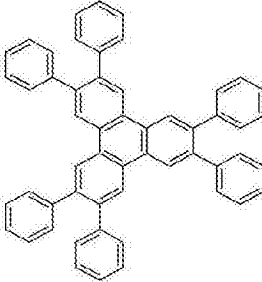
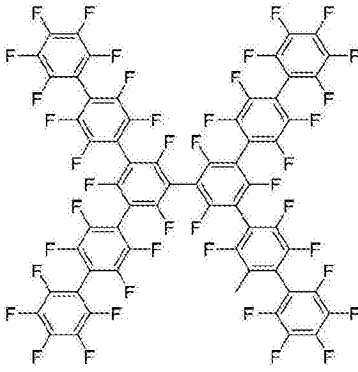
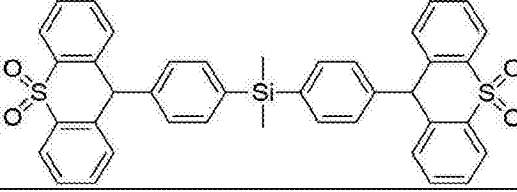
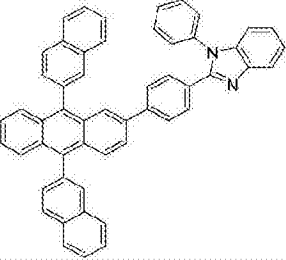
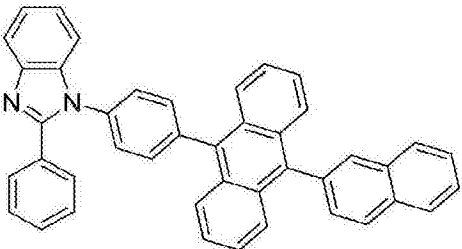
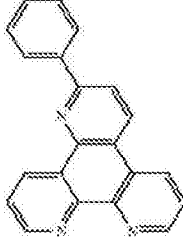
[0197]

		US20020134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO2005123873
		WO2005123873
		WO2007004380
		WO2006082742

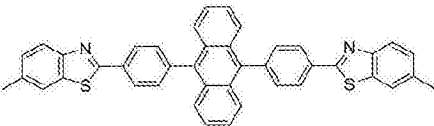
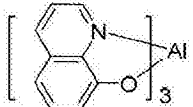
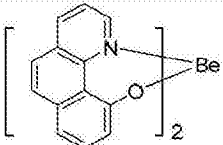
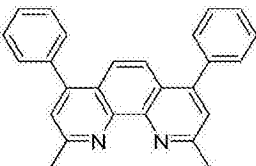
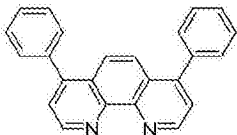
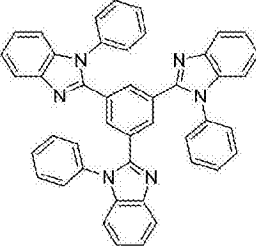
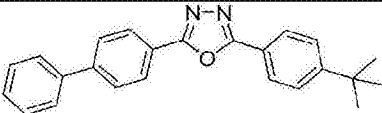
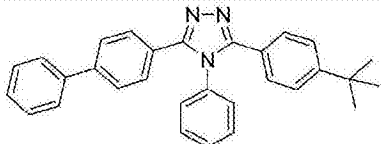
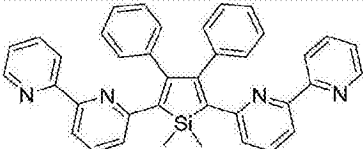
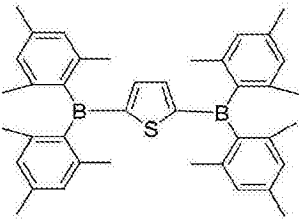
[0198]

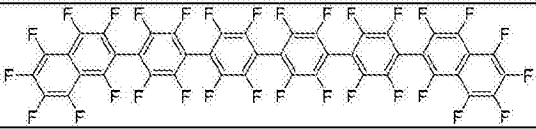
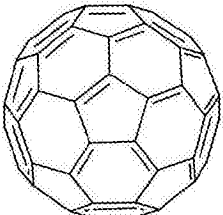
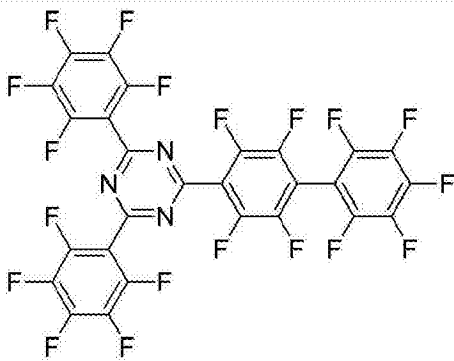
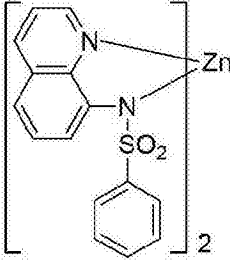
铁(III)络合物		US7279704
		Organometallics 23, 3745 (2004)
金络合物		Appl. Phys. Lett. 74, 1361 (1999)
铂(II)络合物		WO2006098120, WO2006103874
激子/空穴阻挡层材料		
Bathocuprine 化合物 (例如 BCP、BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 BA1q)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
5 元环缺电子杂环, 例如 三唑、噁二唑、咪唑、 苯并咪唑		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)

[0199]

三苯化合物		US20050025993
氟化芳族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
吩噻嗪-S-氧化物		WO2008132085
电子传输材料		
蒽-苯并咪唑化合物		WO2003060956
		US20090179554
氮杂三苯衍生物		US20090115316

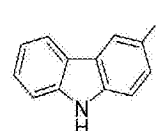
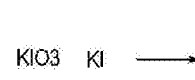
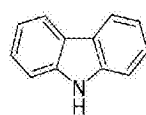
[0200]

蒽-苯并噻唑化合物		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq_3 , Zrq_4)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107
羟基苯并喹啉根合金属		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
Bathocuprine 化合物例如 BCP、BPhen 等		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑、咪唑、苯并咪唑)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)
噻咯化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)
芳基硼烷化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)

氟化芳族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)
富勒烯 (例如 C60)		US20090101870
三嗪络合物		US20040036077
Zn (N^N) 络合物		US6528187

步骤1

实验化合物实施例化合物 1 的合成

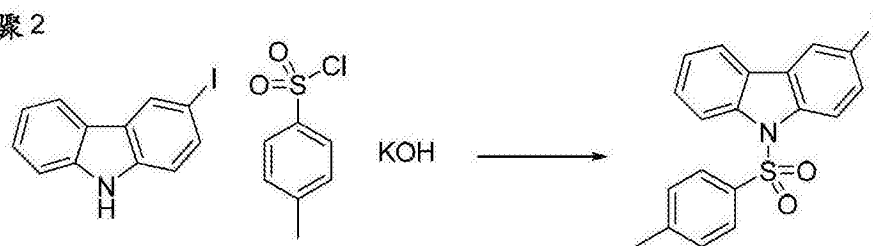


步骤 1。将

吡啶和碘化钾在 550mL 乙酸中的溶液加热至 120℃以溶解反应物,并且随后使溶液冷却回到 100℃。在该温度下缓慢地加入碘酸钾,并且将反应物(reaction)在 100℃下搅拌 2 小时。该反应物随后被冷却到 60℃并且加入 500mL 水,从而导致灰色沉淀物的形成。将固体物质过滤并且用热水洗涤。随后将其溶解在 CH₂Cl₂中;利用 NaHCO₃水溶液、NaHSO₃水溶液、盐水仔细地洗涤该溶液,随后通过硫酸钠干燥。减少体积以形成浆料混合物,随后冷却并且在室温下保持至少 30 分钟,将固体物质过滤,利用最小量的 CH₂Cl₂快速洗涤一次并干燥。将其放置在 500mL 的烧瓶中,添加 100mL 乙酸乙酯 (EtOAc),在旋转蒸发器(rotavap)中在无真空的情况下在 60℃下旋转 20 分钟,随后开始抽出溶剂以形成浆料混合物,然后添加 200mL 己烷并且在无真空的情况下在 55℃下保持 15 分钟。随后冷却至室温,保持 30 分钟,简短地超声处理 3 分钟,过滤固体物质并且利用大量己烷将其洗涤。将材料在真空中干燥,从而提供 24g (40%产率) 纯物质。

[0201]

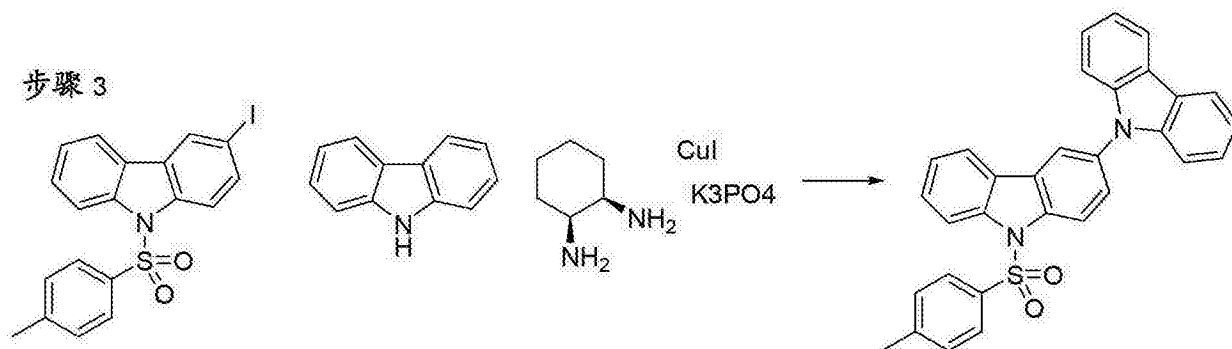
步骤 2



[0202] 步骤 2。将 2-碘咔唑(29.2g, 0.1mol) 溶解在 200mL 的无水丙酮中, 随后加入氢氧化钾(7.84g, 0.14mol) 并且搅拌直到完全溶解; 随后缓慢加入甲苯磺酰氯(22.8g, 0.12mol)。将反应物加热以便回流 3 小时。将反应混合物冷却至 60-70℃, 并且在以恒定速度搅拌的同时倒入水中; 在倒入所有量之后继续搅拌一段时间。产物沉淀在玻璃壁上; 在 30 分钟后, 滗去水, 用水洗涤沉淀物, 随后用乙醇(EtOH) 洗涤两次。将剩余物质溶解在 CH_2Cl_2 中, 并且部分蒸发以见到固体形成, 加入大量 EtOH, 并且继续蒸发所有 CH_2Cl_2 (重复几次)。在 60℃ 下搅拌 10 分钟并且随后冷却, 保持在 20℃ 并且过滤, 利用 EtOH 洗涤沉淀物并且干燥, 提供 40g (90% 产率) 的纯 3-碘-9-甲苯磺酰基-9H-咔唑。

[0203]

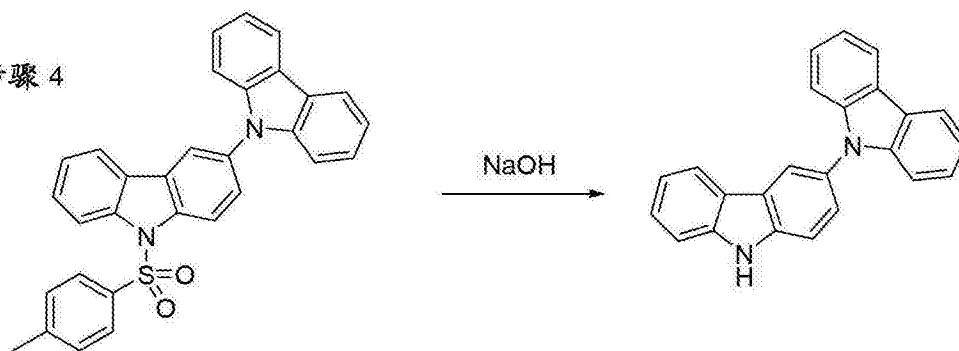
步骤 3



[0204] 步骤 3。将 3-碘-9-甲苯磺酰基-9H-咔唑(31.29g, 0.07mol)、Cu(I) 碘化物(1.33g, 0.007mol)、磷酸钾(29.7g, 0.14mol) 和咔唑(14.03g, 0.084mol) 合并到三颈烧瓶中, 脱气 4 次并且加入在 400mL 无水甲苯中的环己烷-1,3-二胺(1.14g, 0.01 摩尔)。再次脱气, 利用 N_2 填充反应烧瓶并且加热至回流过夜(20h)。将反应物冷却到 20℃, 通过富含硅藻土的硅胶塞过滤, 利用甲苯洗涤; 利用 CH_2Cl_2 洗涤所述塞, 结合的有机成分被蒸发。残余物溶解在 100mL CH_2Cl_2 中, 并且加入 300mL EtOH; 随后 CH_2Cl_2 被蒸发。EtOH 中的残留物在 70℃ 下持续 20 分钟, 随后冷却至 20℃, 保持 2 小时并且过滤。利用乙醇洗涤固体物质并且干燥, 提供 30g (88% 产率) 的产物。

[0205]

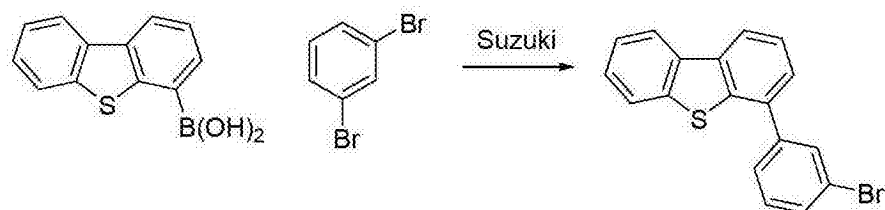
步骤 4



[0206] 步骤4。在150mL水中的氢氧化钠(27.4g)溶液被加入到溶解在300mL THF和150mL甲醇中的32g9- 甲苯磺酰基-9H-3,9'-二吡唑中。使反应物回流过夜。随后使有机溶剂蒸发,加入100mL盐水并且利用3×200mL乙酸乙酯萃取,合并有机层,通过Na₂SO₄干燥并且蒸发。残余物溶解在200mL CH₂Cl₂中,并且吸收在硅胶上。通过柱层析法纯化,利用10:90至15:85的乙酸乙酯:己烷的梯度混合物洗脱。从乙酸乙酯/己烷混合物中结晶出固体,提供17g(78%产率)的纯物质。

[0207]

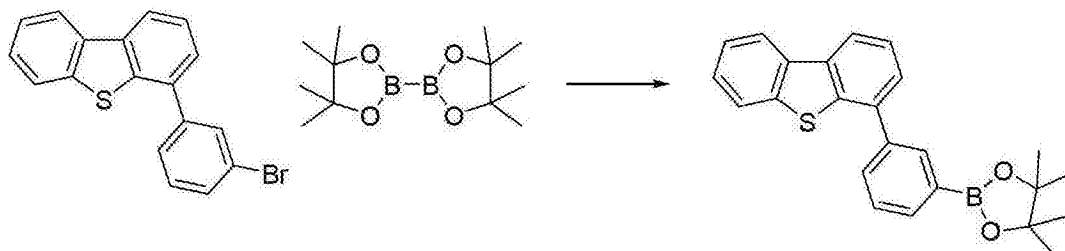
步骤5



[0208] 步骤5。将碳酸钾(18.18g,132mmol)溶解在水(75mL)中,超声处理,并将溶液加入到二苯并[b,d]噻吩-4-基硼酸(10.00g,43.8mmol)和1,3-二溴苯(13.79mL,114mmol)在甲苯(200mL)中的溶液中。添加催化剂(1.013g,0.877mmol),脱气,在N₂气氛下加热回流24小时。冷却,蒸发,在硅胶上(250g)通过层析法纯化,利用己烷/CH₂Cl₂(99/1)洗脱。层析的物质随后从己烷中结晶,提供白色固体,10.5g(67%产率)。

[0209]

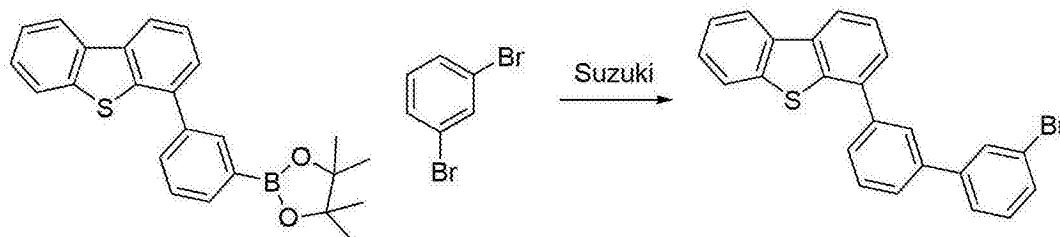
步骤6



[0210] 步骤6。将4-(3-溴苯基)二苯并[b,d]噻吩(14.14g,41.7mmol)溶解到二氧杂环己烷(200mL)中以得到无色溶液。4,4,4',4'',5,5,5',5''-八甲基-2,2'-双(1,3,2-二氧杂环戊硼烷)(12.70g,50.0mmol)作为一部分加入,随后加入乙酸钾(8.18g,83mmol)、Pd₂(dba)₃(0.382g,0.417mmol)和1,1'-双(二苯基膦基)二茂铁(dppf,0.254g,0.834mmol),随后对反应混合物进行脱气。在N₂下回流过夜,冷却,利用乙酸乙酯(150mL)稀释,利用盐水、NaHSO₃和LiCl的10%水溶液洗涤。过滤,蒸发,通过柱层析法(氧化硅250g,hex/dcm9:1)对残余物进行纯化,提供白色固体形式的2-(3-(二苯并[b,d]噻吩-4-基)苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷,12.8g(80%产率)。

[0211]

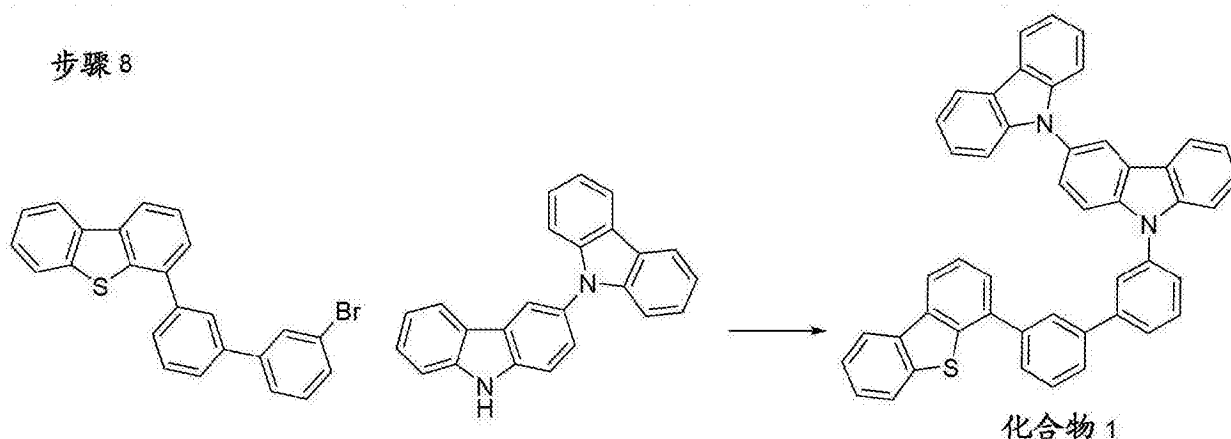
步骤 7



[0212] 步骤 7。将 2-(3-(二苯并[b,d]噻吩-4-基)苯基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(14.50g, 37.5mmol)、1,3-二溴苯(26.6g, 113mmol)溶解在 200mL 甲苯中, 加入 K_2CO_3 水溶液(16g 在 100mL 中), 随后加入四(三苯基膦)钯(0)(0.434g)。将反应物脱气, 填充 N_2 , 在 N_2 气氛下回流过夜。分离有机层, 利用硫酸钠干燥, 过滤并蒸发。通过柱层析法在硅胶柱(200g, 利用 95:5 的己烷/ CH_2Cl_2 洗脱)上对残余物进行纯化, 随后从己烷中结晶, 提供白色固体, 10.1g (65%产率)。

[0213]

步骤 8



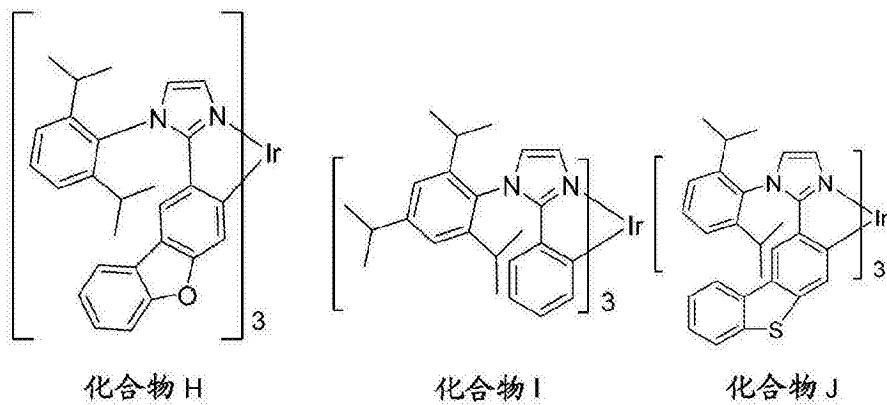
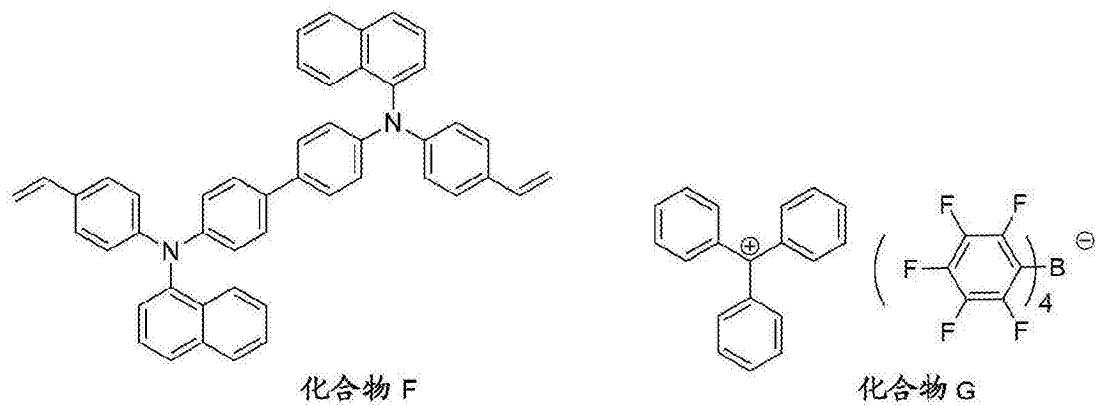
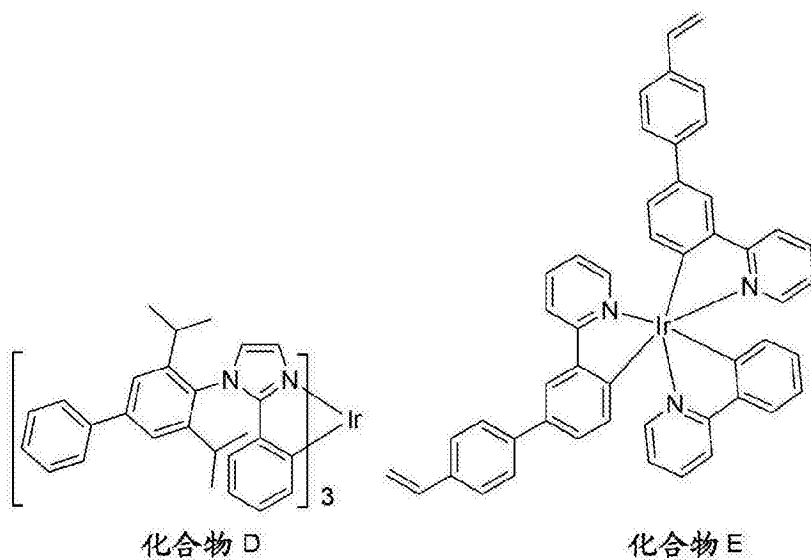
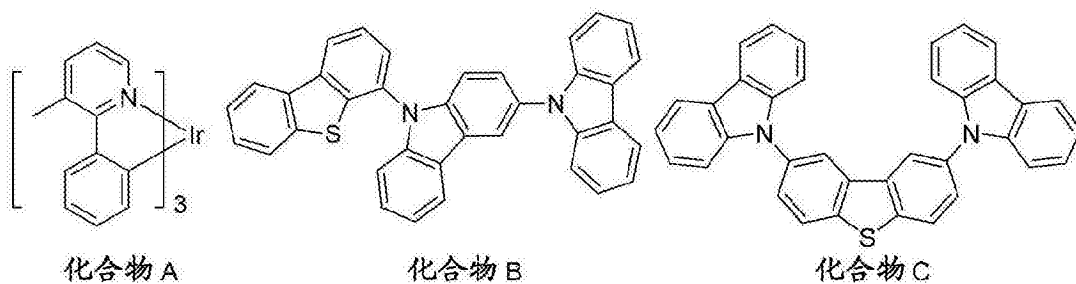
[0214] 步骤 8。将 4-(3'-溴-[1,1'-联苯]-3-基)-2,3-二苯并[b,d]噻吩(6.20g, 14.93mmol)、9H-3,9'-二咪唑(4.96g, 14.93mmol)悬浮在二甲苯(干燥, 200mL)中, 加入 Pd_2dba_3 (0.273g, 0.299mmol)、二环己基(2',6'-二甲氧基-[1,1'-联苯]-3-基)膦(0.245g, 0.597mmol)和叔丁醇钠(2.87g, 29.9mmol), 脱气, 在 N_2 气氛下剧烈搅拌的同时加热回流 24 小时。通过硅藻土塞过滤热的反应混合物, 浓缩并且加载到硅胶柱(250g)上。利用 4:1 的己烷/ CH_2Cl_2 洗脱, 浓缩馏分, 通过 TLC 和 HPLC 纯化。沉淀出白色固体, 利用己烷将其洗涤, 并且从乙酸乙酯中结晶, 提供白色固体形式的化合物 1 (8.5g, 85%产率)。

[0215] 器件实施例

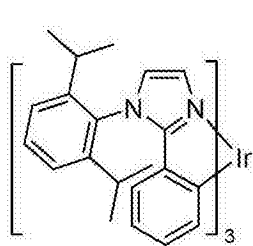
[0216] 制造包含本发明化合物的若干器件。阳极电极为约 800 埃的氧化铟锡(ITO)。阴极有 10 埃的 LiF 随后是 1000 埃的 Al 组成。所有器件在氮气手套箱(<1ppm 的 H_2O 和 O_2)中用玻璃盖包封并用环氧树脂密封, 并且将水分吸收剂纳入封装体的内部。

[0217] 如本文所用, 以下化合物具有以下结构:

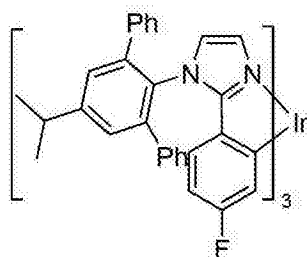
[0218]



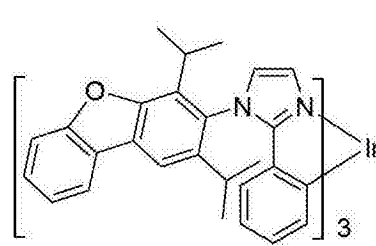
[0219]



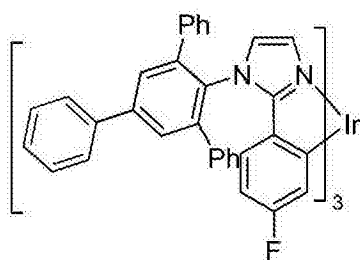
化合物 K



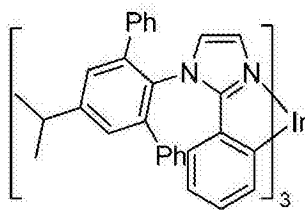
化合物 L



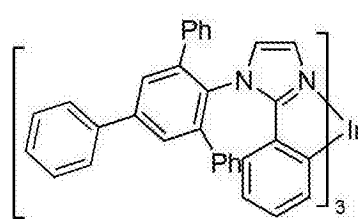
化合物 M



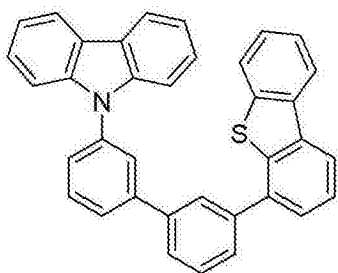
化合物 N



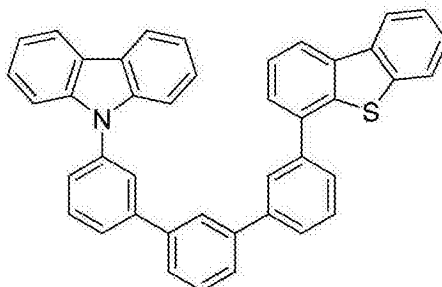
化合物 O



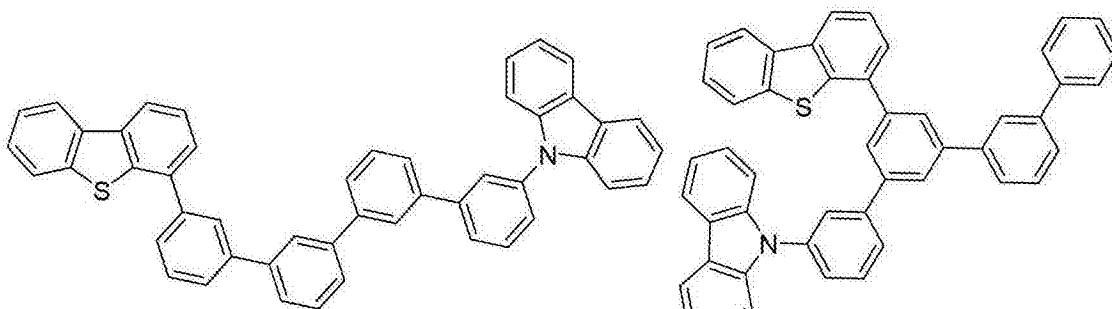
化合物 P



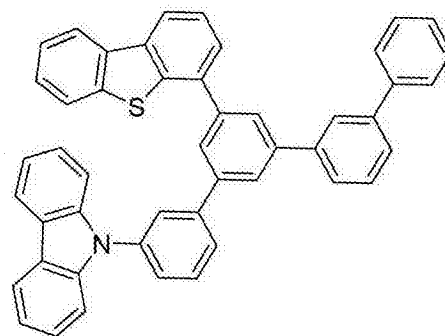
化合物 I



化合物 II



化合物 III



化合物 IV

[0220] 溶液加工的器件：

[0221] 如下所述制造器件实施例 1。将化合物 E 和化合物 G 溶解在环己酮中。相对于 HIL-1, 化合物 G 在溶液中的量为 10 重量%。化合物 E 和化合物 G 在环己酮中的总浓度为 0.5 重量%。为了形成空穴注入层 (HIL), 将该溶液以 4000rpm 持续 60 秒旋涂到图案化的氧化铟锡 (ITO) 电极上。所得膜在 250℃ 下烘烤 30 分钟。所述膜在烘烤之后变为不可溶。在 HIL 的顶部, 也通过旋涂形成空穴传输层 (HTL) 以及随后形成发光层 (EML)。通过以 4000rpm 持续 60 秒旋涂化合物 F 在甲苯中的 0.5 重量% 溶液而形成 HTL。将 HTL 膜在 200℃ 下烘烤 30 分钟。在烘烤之后, HTL 变为不可溶性膜。为了形成 EML, 将含有 80% 的化合物 1 和 20%

的化合物 D 的甲苯溶液(在甲苯中的净浓度为 1 重量%)以 1000rpm 持续 60 秒旋涂在不可溶性 HTL 的顶部,并且随后在 80°C 下焙烤 60 分钟以除去溶剂残留物。随后,通过真空热蒸发沉积 50 埃厚的化合物 C 层作为阻挡层(BL)。随后,通过真空热蒸发沉积 200 埃厚的 Alq_3 层而作为电子传输层(ETL)。

[0222] 类似地制造对比器件实施例 1,不同之处在于主体为化合物 C 而非化合物 1。表 2 中示出了器件数据。

[0223] 表 2

[0224]

实施例	主体	掺杂剂 (浓度)	ETL2	在 10 mA/cm ²			在 L ₀ =2000 cd/m ²
				1931 CIE	电压 (V)	LE (cd/A)	LT ₈₀ (h)
器件实施例 1	化合物 1	20%	化合物 C	(0.18, 0.38)	10	14.4	153
对比器件实施例 1	化合物 C	20%	化合物 C	(0.18, 0.38)	9.5	19.1	39

[0225] 真空热蒸发器件：

[0226] 通过高真空(<10⁻⁷托)热蒸发制造器件实施例 2 和 3 以及对比器件实施例 2-9。表 3 中的器件实施例 2 和 3 以及对比器件实施例 2-9 的有机叠层依次由以下组成：从 ITO 表面,100 埃的化合物 D 作为空穴注入层(HIL),300 埃的 α -NPD 作为空穴传输层(HTL),掺杂有 15 重量%化合物 D 的 300 埃的化合物 1、化合物 B 或化合物 C 作为发光层(EML),50 埃的化合物 1、化合物 B、化合物 C、化合物 III 或化合物 IV 作为阻挡层(BL),以及 400 埃的 Alq_3 作为电子传输层(ETL)。表 3 中示出了器件结构和结果。

[0227] 表 2 总结了溶液加工的器件的数据。器件实施例 1 具有的操作稳定性显著高于对比器件实施例 1。器件实施例 1 的 LT₈₀ (定义为在室温下于恒定电流密度下初始亮度 L₀ 从 100% 降至 90% 所需的时间) 为 153 小时,而对比器件实施例 1 的 LT₈₀ 为 39 小时。尽管对比器件实施例 1 在 J=10mA/cm² 下的亮度效率(LE) 更高(19.1cd/A),但是器件实施例 1 仍然相当有效(14.4cd/A)。

[0228] 表 3

[0229]

实施例	主体	掺杂剂 (浓度)	BL	1931 CIE		λ_{max} (nm)	在 1000 cd/m ²				$L_0=2000$ cd/m ² LT ₈₀ (h)
				x	y		LT ₈₀ (h)	LE (cd/A)	EQE (%)	PE (lm/W)	
器件实施例 2	化合物 1	15%	化合物 C	0.183	0.407	474	7.2	38	16.2	16.6	1063*
器件实施例 3	化合物 1	15%	化合物 1	0.183	0.409	474	7.8	36.6	15.6	14.8	861*
对比器件实施例 2	化合物 C	15%	化合物 C	0.180	0.397	474	7.1	36.6	15.9	16.3	600*
对比器件实施例 3	化合物 B	15%	化合物 B	0.180	0.387	474	6.8	35.7	15.8	16.5	604
对比器件实施例 4	化合物 I	15%	化合物 C	0.181	0.397	474	7.5	33.8	14.7	14.1	530*
对比器件实施例 5	化合物 II	15%	化合物 C	0.181	0.407	474	7.7	35	14.9	14.4	750
对比器件实施例 6	化合物 III	15%	化合物 C	0.183	0.409	474	7.5	37.1	15.8	15.5	596*
对比器件实施例 7	化合物 III	15%	化合物 III	0.183	0.409	474	8.1	36	15.4	13.9	532*
对比器件实施例 8	化合物 IV	15%	化合物 C	0.185	0.411	474	7.6	36	15.4	14	457*
对比器件实施例 9	化合物 IV	15%	化合物 IV	0.185	0.414	474	8	35.5	15	14.8	407*

[0230] * 基于 $J=20\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的寿命试验计算

[0231] 表 3 总结了真空热蒸发器件的数据。器件实施例 2 和对比器件实施例 2 具有相同的结构,区别在于器件实施例 2 具有化合物 1 作为主体,而对比器件实施例 2 具有化合物 C 作为主体。这两种器件具有相似的效率(约 16% 的 EQE)。但是,与对比器件实施例 2 相比,器件实施例 2 显著更稳定。器件实施例 2 的 LT₈₀ 为 1063 小时,而对比器件实施例 2 的 LT₈₀ 为 600 小时。器件实施例 3 和对比器件实施例 3 具有相同的结构,区别在于器件实施例 3 具有化合物 1 作为主体和 BL,而对比器件实施例 3 具有化合物 B 作为主体和 BL。这两种器件具有相似的效率(约 16% 的 EQE)。但是,与对比器件实施例 3 相比,器件实施例 3 显著更稳定。器件实施例 3 的 LT₈₀ 为 861 小时,而对比器件实施例 1 的 LT₈₀ 为 604 小时。器件实施例 2 和对比器件实施例 4 具有相同的结构,区别在于器件实施例 2 具有化合物 1 作为主体,而对比器件实施例 4 具有化合物 I 作为主体。与对比器件实施例 4 相比,器件实施例 2 不仅具有更高的效率,而且其显著更稳定。器件实施例 2 的 LT₈₀ 为 1063 小时,而对比器件实施例 4 的 LT₈₀ 为 530 小时。

[0232] 该数据表明了具有式 1 的化合物的两个优异特征。首先,与 3,9- 联接的低聚咔唑部分和二苯并噻吩部分直接相连的化合物相比,3,9- 联接的低聚咔唑部分和二苯并噻吩基部分通过芳族基团联接的化合物 1 导致高的器件稳定性。据认为,芳族联接基的存在对共轭具有影响,从而改善了器件稳定性。其次,具有咔唑和二苯并噻吩部分的化合物 1 差于具有 3,9- 联接的低聚咔唑和二苯并噻吩部分的化合物,即使具有芳族联接基。3,9- 联接的低聚

咪唑(本文提供的化合物中的主要 HOMO 贡献体)比咪唑更富含电子。化合物 1 的氧化和还原电位分别为 0.74V 和 -2.73V(相对于 Fc/Fc^+)。化合物 C 的氧化和还原电位分别为 0.91V 和 -2.84V。化合物 1 的较高的 HOMO 能级可以增加从 HTL 的空穴注入以及在 EML 中的空穴传输。这可导致更好的器件电荷平衡和 / 或电荷复合的位置,从而导致改善的器件寿命。

[0233] 化合物 B 的氧化和还原电位分别为 0.74V 和 -2.78V。尽管化合物 1 和化合物 B 的 HOMO 能级相似,但是化合物 1 的 LUMO 能级略低,据推测这是由于由联苯联接基所提供的额外 π -体系。通常,在含有具有芳族联接基的 3,9-联接的低聚咪唑部分和二苯并噻吩部分的化合物中,通过取代基对 π -共轭、热性能和另外的结构 / 电子性能改变的控制比不具有芳族联接基的对应化合物中的更好。除了电子性能中的差异,据认为,化合物 1 提供的形态和形态稳定性好于化合物 B 和化合物 C,从而导致改进的器件寿命。特别地,具有不对称结构例如 3,9-联接的低聚咪唑结构的材料可以提供改进的成膜。改进的成膜据认为是由于化合物的不对称结构而导致的减小的结晶的结果。这已被通过使用所述化合物作为主体材料的溶液加工器件的出乎预料的结果所证实。

[0234] 应当理解的是,本文所述的各种实施方案仅作为示例,而并不意图限制本发明的范围。例如,本文所述的材料和结构中的很多可以用其它材料和结构进行替代而不背离本发明的精神。本领域的技术人员将清楚,要求保护的本发明因此可以包括本文所述的具体实施例和优选实施方案的变型。应当理解的是,关于本发明为何工作的各种理论并不意图进行限制。

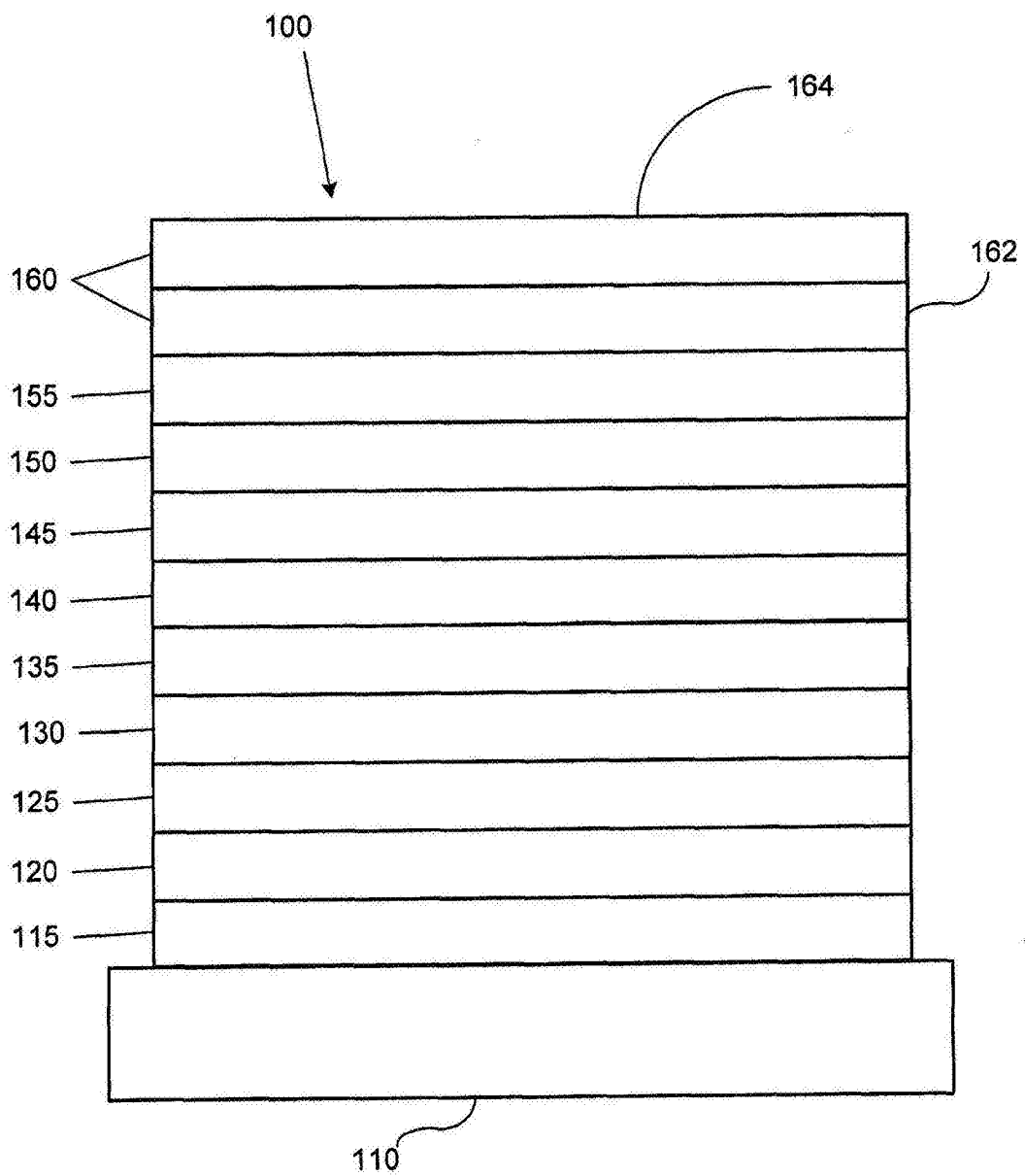


图 1

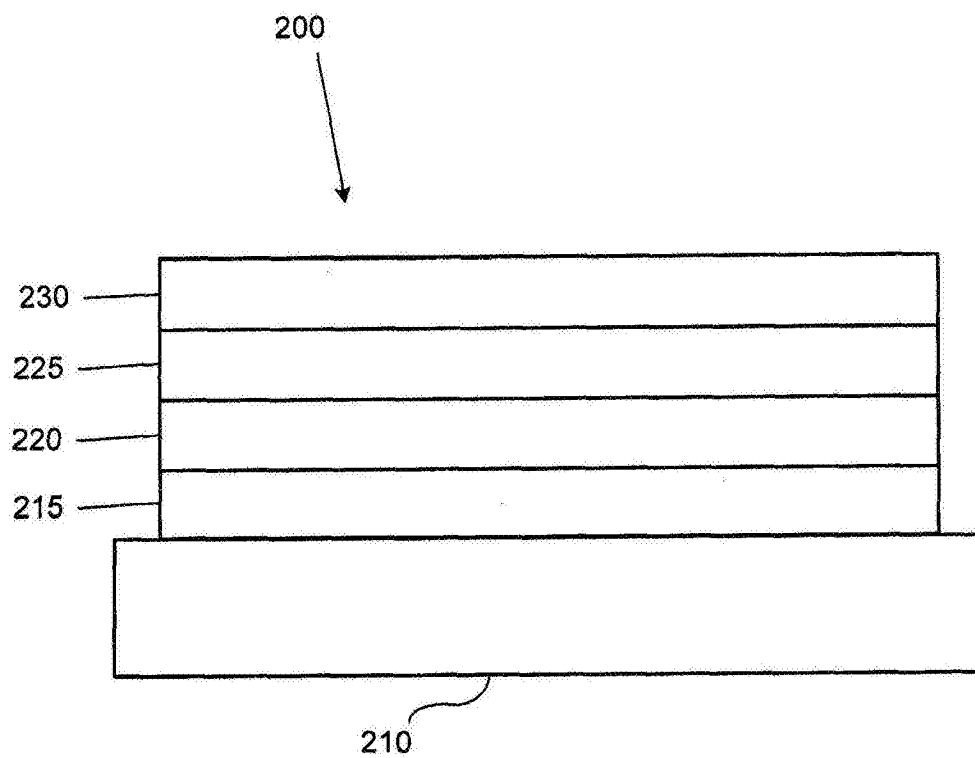


图 2

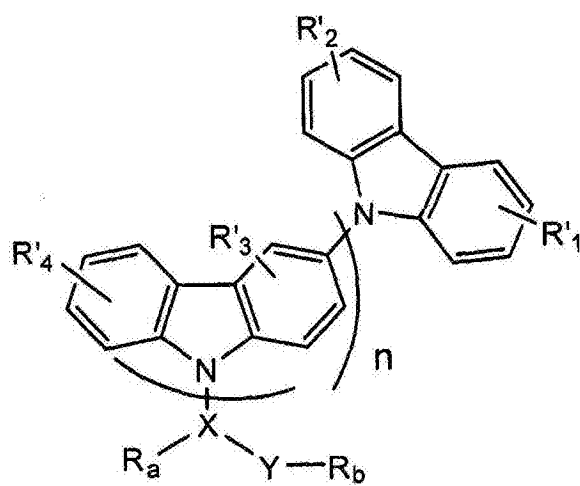


图 3