



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104203968 B

(45)授权公告日 2017.05.03

(21)申请号 201380014731.5

(22)申请日 2013.03.21

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104203968 A

(43)申请公布日 2014.12.10

(30)优先权数据
61/614,848 2012.03.23 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.09.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/033209 2013.03.21

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/142634 EN 2013.09.26

(73)专利权人 E.I.内穆尔杜邦公司
地址 美国特拉华州

(72)发明人 N·海隆 高卫英

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 江磊

(51)Int.Cl.

C07F 15/00(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件

US 2008/0211391 A1,2008.09.04,

US 2006/0008673 A1,2006.01.12,

US 7816016 B1,2010.10.19, (续)

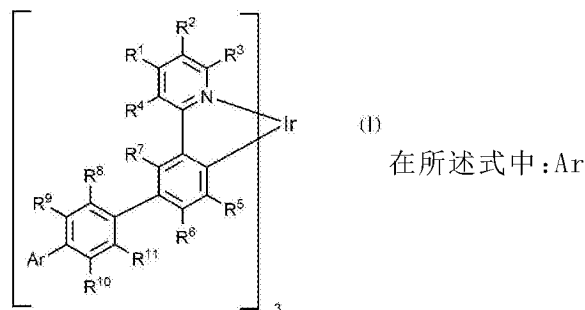
审查员 梁清刚

(54)发明名称

绿色发光材料

(57)摘要

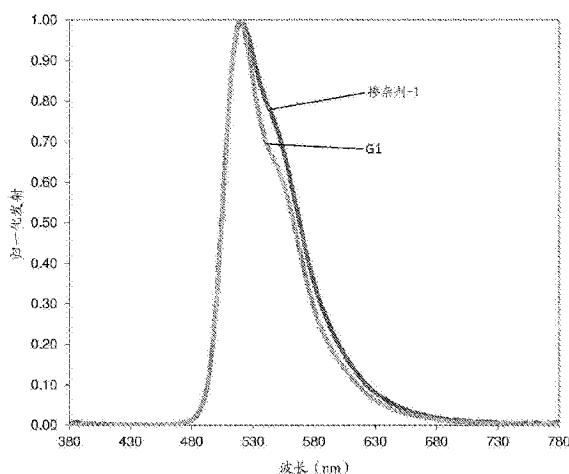
本发明提供了具有式I的化合物。



可为苯基、联苯基、或三苯基,并且可任选地具有一个或多个取代基,所述取代基可为D、烷基、甲硅烷基、氘代烷基、或氘代甲硅烷基;R¹可为烷基、甲硅烷基、芳基、杂芳基、氘代烷基、氘代甲硅

权利要求书3页 说明书28页 附图2页

烷基、氘代芳基、或氘代杂芳基;R²-R¹¹相同或不同,并且可为H、D、烷基、甲硅烷基、氘代烷基、或氘代甲硅烷基。



[转续页]

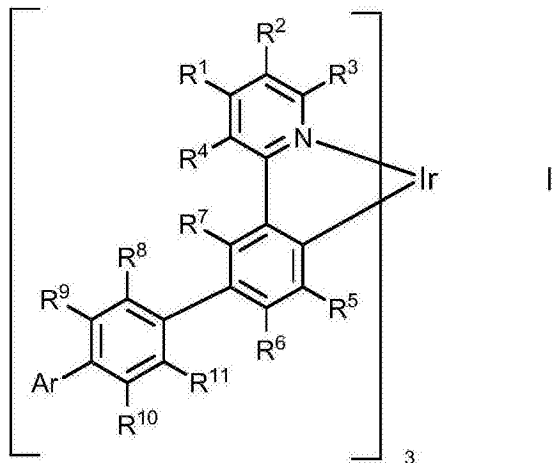
[接上页]

(56)对比文件

Chie Honda等,.Synthesis and Spectral Properties of Tris(Terphenylpyridine) Iridium and Tris(Tritylphenylpyridine) Iridium Complexes as Novel Electrophosphorescent Materials.《Molecular Crystals and Liquid Crystals》.2007,第373-379页,尤其是.

Tianshi Qin等,.A Divergent Synthesis of Very Large Polyphenylene Dendrimers with Iridium(III) Cores: Molecular Size Effect on the Performance of Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes.《J. Am. Chem. Soc.》.2009,第14329-14336页,尤其是第14332页方案3、第14335页表2.

1. 化合物, 所述化合物具有式I



其中:

Ar是苯基, 其中Ar任选地具有一个或多个取代基D;

R¹选自H、D、烷基和氘代烷基; 并且

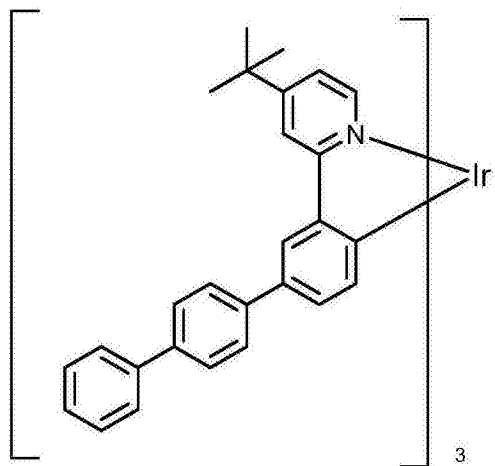
R²选自H、D、烷基和氘代烷基;

其中R¹和R²中的至少一者是烷基, 且R³-R¹¹是H。

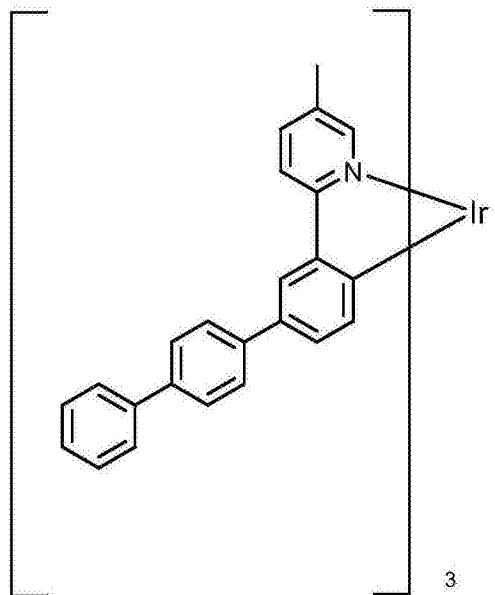
2. 根据权利要求1所述的化合物, 其中R¹选自具有1-20个碳的烷基、和具有1-20个碳的氘代烷基。

3. 根据权利要求1所述的化合物, 其中所述化合物选自化合物G1和G16

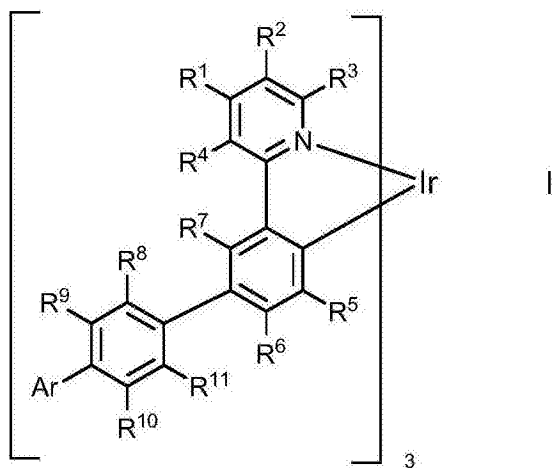
G1



G16



4. 有机电子装置, 包括第一电接触层、第二电接触层和两者间的光敏层, 所述光敏层包含具有式I的化合物



其中：

Ar是苯基，其中Ar任选地具有一个或多个取代基D；

R¹选自H、D、烷基和氘代烷基；并且

R²选自H、D、烷基和氘代烷基；

其中R¹和R²中的至少一者是烷基，且R³-R¹¹是H。

5. 根据权利要求4所述的装置，其中所述光敏层包含式I的化合物，并且还包括基质材料。

6. 根据权利要求5所述的装置，其中所述光敏层由式I的化合物和基质材料组成。

7. 根据权利要求4所述的装置，其中所述光敏层包含发光化合物、基质材料、和作为空穴捕集材料的具有式I的化合物。

8. 根据权利要求4所述的装置，其中所述光敏层包含发光化合物、基质材料、和作为电子捕集材料的具有式I的化合物。

绿色发光材料

[0001] 相关申请资料

[0002] 本申请根据35U.S.C. §119 (e) 要求2012年3月23日提交的美国临时申请61/614,848的优先权,该申请以全文引用的方式并入本文。

背景技术

技术领域

[0003] 一般来讲,本公开涉及绿色发光材料以及它们在电子装置中的用途。

[0004] 相关领域描述

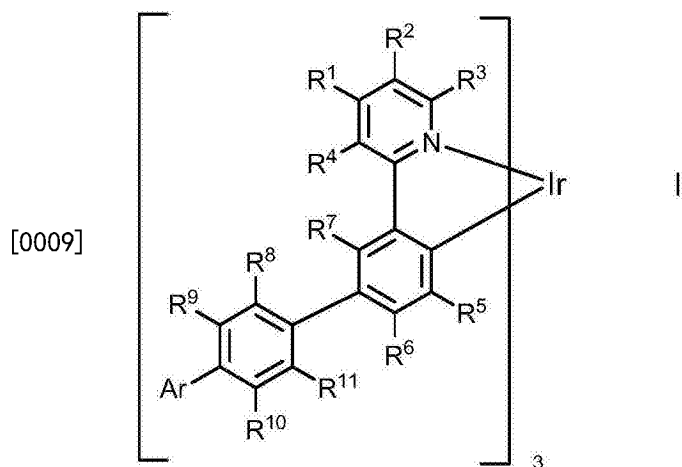
[0005] 发射光的有机电子装置例如构成显示器的发光二极管存在于许多不同种类的设备中在所有此类装置中,有机活性层均夹置在两个电接触层之间。电接触层中的至少一个是透光的,使得光可穿过电接触层。当在横跨电接触层施加电流时,有机活性层透过该透光的电接触层发射光。

[0006] 熟知在发光二极管中将有机电致发光化合物用作活性组分。已知简单的有机分子诸如蒽、噻二唑衍生物和香豆素衍生物显示电致发光性。金属络合物,尤其是铱和铂络合物,也已知显示电致发光性。在一些情况下,这些小分子材料作为掺杂剂存在于基质材料中,以改善加工性能和/或电子性能。

[0007] 对新发光材料的需求一直存在。

发明内容

[0008] 提供具有式I的材料:



[0010] 其中:

[0011] Ar选自苯基、联苯基、和三苯基,其中Ar任选地具有一个或多个取代基,所述取代基选自D、烷基、甲硅烷基、氘代烷基、和氘代甲硅烷基;

[0012] R¹选自H、D、烷基、甲硅烷基、芳基、杂芳基、氘代烷基、氘代甲硅烷基、氘代芳基、和氘代杂芳基;并且

[0013] R^2-R^{11} 相同或不同,并且选自H、D、烷基、甲硅烷基、氘代烷基、和氘代甲硅烷基。

[0014] 还提供了有机电子装置,所述有机电子装置包含第一电接触层、第二电接触层和两者间的光敏层,光敏层包含具有式I的材料。

[0015] 前面的综述和以下具体实施方式仅是示例性和说明性的,而不旨在限制本发明,如所附权利要求书中所限定。

附图说明

[0016] 附图中示出了实施例,以改善对如本文所提出的概念的理解。

[0017] 图1包括有机发光装置的例证。

[0018] 图2包括有机发光装置的另一个例证。

[0019] 图3包括两种发光络合物的发射光谱。

[0020] 技术人员理解,图中的物体是以简洁明了的方式示出的,并且不一定按比例绘制。例如,图中一些物体的尺寸相对于其它物体可能被放大,以帮助改善对实施例的理解。

具体实施方式

[0021] 上文已描述了许多方面和实施例,并且仅为示例性的而非限制性的。在阅读本说明书后,技术人员应认识到,在不脱离本发明范围的情况下,其它方面和实施例也是可能的。

[0022] 根据以下具体实施方式和权利要求书,任何一个或多个实施例的其它特征和有益效果将显而易见。具体实施方式首先提出了定义并阐明了术语,然后是具有式I的材料、合成、装置,并且最后是实例。

[0023] 1. 术语的定义和阐明

[0024] 在提出下述实施例的详情之前,定义或阐明一些术语。

[0025] 术语“烷氧基”旨在表示具有式-OR的基团,所述基团经由氧附接,其中R为烷基。

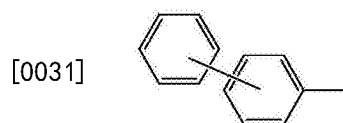
[0026] 术语“烷基”旨在表示衍生自脂族烃的基团,并且包括直链、支化或环状的基团。在一些实施例中,烷基具有1-20个碳原子。

[0027] 术语“芳族化合物”旨在表示包含至少一个具有离域 π 电子的不饱和环状基团的有机化合物。

[0028] 术语“芳基”旨在表示衍生自具有一个附接点的芳族烃的基团。该术语包括具有单个环的基团以及具有多个可由单键接合或稠合在一起的环的那些。该术语旨在包括杂芳基。术语“亚芳基”旨在表示衍生自具有两个附接点的芳族烃的基团。在一些实施例中,芳基基团具有3-60个碳原子。

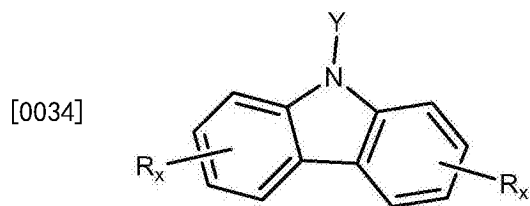
[0029] 术语“芳氧基”旨在表示具有式-OAr的基团,所述基团经由氧附接,其中Ar为芳基。

[0030] 术语“联苯基”旨在表示具有两个苯环的基团,如下所示。



[0032] 术语“支化的烷基”是指具有至少一个仲碳(直接键合到两个其它碳的碳)或叔碳(直接键合三个其它碳的碳)的烷基基团。支化的烷基可经由链中的任何碳附接。

[0033] 术语“咔唑基”是指包含以下单元的基团



[0035] 其中R在每次出现时相同或不同,并且选自D、烷基、芳基、或附接点,x相同或不同,并且为0-4,并且Y为附接点、烷基、芳基、具有附接点的烷基、或具有附接点的芳基。术语N-咔唑基是指其中Y为附接点的咔唑基基团。

[0036] 当涉及层、材料、构件、或结构时,术语“电荷传输”旨在表示此类层、材料、构件、或结构促进此类电荷以相对有效且小的电荷损失穿过此类层、材料、构件、或结构厚度的迁移。空穴传输材料促进正电荷;电子传输材料促进负电荷。尽管发光材料也可具有一些电荷传输性能,但术语“电荷传输层、材料、构件、或结构”不旨在包括其主要功能为发光的层、材料、构件、或结构。

[0037] 术语“氘代的”或“氘代类似物”旨在表示至少一个H已被D替换。术语“氘代类似物”是指其中一个或多个可用的氢已被氘替换的化合物或基团的结构类似物。在氘代化合物或氘代类似物中,氘以自然丰度水平的至少100倍存在。

[0038] 术语“掺杂剂”旨在表示包含基质材料的层内材料,与不存在此类材料的情况下所述层的辐射发射、接收、或过滤的一种或多种电特性或一种或多种波长相比,所述掺杂剂改变了所述层的辐射发射、接收、或过滤的一种或多种电特性或一种或多种指标波长。

[0039] 术语“电子捕集”或“电子捕集材料”旨在表示具有最低未占据分子轨道(LUMO)的化合物,其位于比存在于它嵌入其中的层中的任何其它材料的LUMO距真空能级更远的能级中。同样地,负电荷优选的位点驻留在该层中,并且如果存在的捕集材料低于逾渗体积(<~15%),此类负电荷变成位于捕集材料的分子上,在该层内对负电荷的移动性呈现阻碍。

[0040] 前缀“杂”表示一个或多个碳原子已被不同的原子替换。在一些实施例中,所述不同的原子为N、O、或S。

[0041] 术语“空穴捕集”或“空穴捕集材料”旨在表示具有最高占据分子轨道(HOMO)的化合物,其位于比存在于它嵌入其中的层中的任何其它材料的HOMO距真空能级更近的能级中。同样地,正电荷优选的位点驻留在该层中,并且如果存在的捕集材料低于逾渗体积(<~15%),此类正电荷变成位于捕集材料的分子上,在该层内对正电荷的移动性呈现阻碍。

[0042] 术语“基质材料”旨在表示通常为层形式的材料,可向所述基质材料加入掺杂剂。基质材料可或不具有发射、接收、或过滤辐射的一种或多种电子特性或能力。

[0043] 术语“发光材料”和“发射极”旨在表示当通过施加电压激活时发射光的材料(例如在发光二极管或发光电化学电池中)。术语“绿色发光材料”旨在表示能够发射在大约495-569nm范围内的波长下具有最大发射的辐射的材料。术语“橙色发光材料”旨在表示能够发射在大约590-619nm范围内的波长下具有最大发射的辐射的材料。术语“红色发光材料”旨在表示能够发射在大约620-750nm范围内的波长下具有最大发射的辐射的材料。术语“黄色发光材料”旨在表示能够发射在大约570-589nm范围内的波长下具有最大发射的辐射的材料。

[0044] 术语“层”与术语“膜”可互换使用,并且是指覆盖所期望区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可大如整个装置,或者小如例如实际视觉显示的特定功能区域,或者小如单个子像素。层和膜可由任何常规的沉积技术形成,包括气相沉积、液相沉积(连续和不连续的技术)、以及热转移。连续的沉积技术包括但不限于旋涂、凹面涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂、和连续喷涂或喷印。不连续的沉积技术包括但不限于喷墨印刷、凹版印刷、和丝网印刷。

[0045] 术语“有机电子装置”或有时仅“电子装置”旨在表示包括一个或多个有机半导体层或材料的装置。

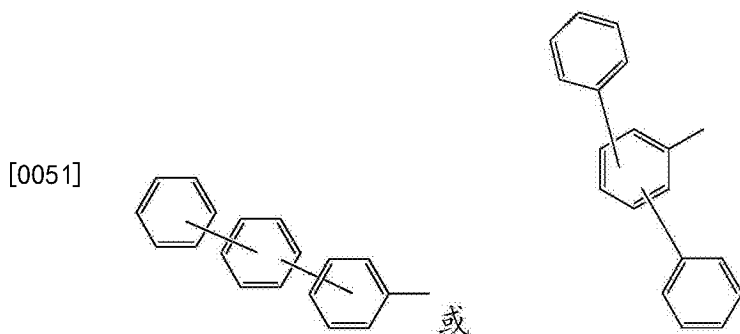
[0046] 术语“磷光”当涉及材料时,旨在表示在具有显著三重峰特征的激发态发射光的材料。

[0047] 术语“光敏”是指当通过所施加的电压激活时发射光(如在发光二极管或化学电池中),或者响应于辐射能并且在或不在所施加的偏压下生成信号(如在光电探测器或光伏电池中)的材料或层。

[0048] 术语“硅氧烷”是指基团 R_3SiO- ,其中R为H、D、C1-20烷基、氟代烷基、或芳基。在一些实施例中,R烷基基团中的一个或多个碳被Si替换。

[0049] 术语“甲硅烷基”是指基团 R_3Si- ,其中R为H、D、C1-20烷基、氟代烷基、或芳基。在一些实施例中,R烷基基团中的一个或多个碳被Si替换。

[0050] 术语“三苯基”是指具有三个苯环的基团,如下所示。



[0052] 所有基团可为未取代或取代的。在一些实施例中,取代基选自氘(“D”)、卤离子、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、甲硅烷基、硅氧烷、烷氨基、芳氨基、和氰基。

[0053] 在本说明书中,除非在使用的背景下另外明确指明或相反指示,在本文主题的实施例被阐述或描述为包含、包括、含有、具有某些特征或元素、由某些特征或元素组成或由某些特征或元素构成时,除了明确阐述或描述的那些之外,一个或多个特征或元素也可存在于实施例中。所公开的主题的一个可供选择的实施例被描述为基本上由某些特征或元素组成,其中将会实质上改变操作原理或实施例区分特性的实施例特征或元素不存在于其中。所述主题的另外可供选择的实施例被描述为基本上由某些特征或元素组成,在所述实施例或其非本质变型中,仅存在所具体阐述或描述的特征或元素。

[0054] 同样,采用“一个”或“一种”的使用来描述本文所描述的元素和组分。这样做仅是为了方便并且对本发明的范围给出一般意义。该描述应被理解为包括一个或至少一个,并且除非明显地另有所指,单数还包括复数。

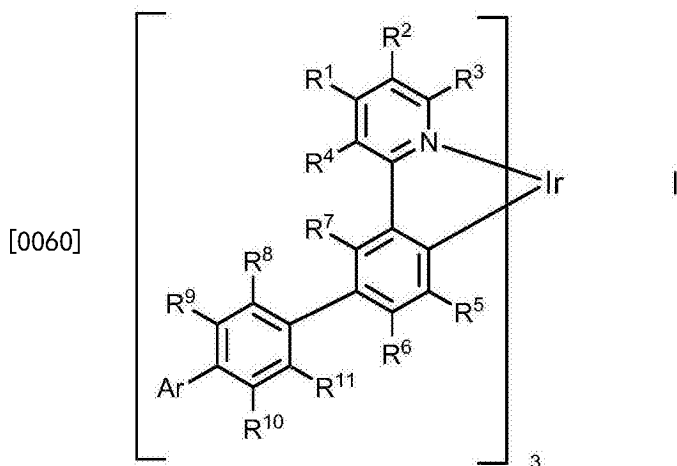
[0055] 对应于元素周期表内的列的族序号使用如“CRC Handbook of Chemistry and Physics”,第81版(2000-2001)中可见的“新命名法”公约。

[0056] 除非另有定义,本文所用的所有技术和科学术语具有与本发明所属领域中普通技术人员通常所理解的相同含义。尽管与本文所述的那些类似或等同的方法和材料可用于本发明实施例的实践或测试中,但合适的方法和材料描述于下文。除非引用具体段落,本文提及的所有出版物、专利申请、专利、和其它参考文献全文以引用方式并入本文。如发生矛盾,以本说明书及其所包括的定义为准。此外,材料、方法和实例仅是例证性的,并且不旨在为限制性的。

[0057] 本文未描述的有关具体材料、加工活动和电路的许多细节是常规的,并且可在有机发光二极管显示器、光电探测器、光伏和半导体构件领域内的教科书和其它来源中找到。

[0058] 2. 具有式I的材料

[0059] 本文所述的新材料具有式I



[0061] 其中:

[0062] Ar选自苯基、联苯基、和三苯基,其中Ar任选地具有一个或多个取代基,所述取代基选自D、烷基、甲硅烷基、氘代烷基、和氘代甲硅烷基;

[0063] R¹选自H、D、烷基、甲硅烷基、芳基、杂芳基、氘代烷基、氘代甲硅烷基、氘代芳基、和氘代杂芳基;并且

[0064] R²-R¹¹相同或不同,并且选自H、D、烷基、甲硅烷基、氘代烷基、和氘代甲硅烷基。

[0065] 在一些实施例中,具有式I的化合物可用作发光材料。在一些实施例中,化合物为绿色发光材料。

[0066] 在一些实施例中,具有式I的化合物单独用作发光材料。

[0067] 在一些实施例中,具有式I的化合物用作基质材料中的发光掺杂剂。

[0068] 在一些实施例中,具有式I的化合物为绿色发光材料,并且绿色射线根据C.I.E.色度标度(Commision Internationale de L'Eclairage,1931)具有x=0.20-0.35且y=0.55-0.72的颜色坐标。

[0069] 过去已显示具有附接到具有联苯基基团的吡啶的配体的化合物。意外地,在一些实施例中,相比于现有技术化合物,具有式I的化合物具有更窄的发射特征图。这对于用于产生更饱和绿色颜色的显示装置是有利的。

[0070] 意外地,在一些实施例中,相比于包含现有技术化合物的装置,包含具有式I的化合物的装置具有更高的效率。这对于用于减少能量消耗的显示装置和照明装置是有利的。

[0071] 意外地,在一些实施例中,相比于包括现有技术化合物的装置,包含具有式I的化

合物的装置具有更长的寿命。这对于显示和照明应用是有利的。

[0072] 在式I的一些实施例中,Ar选自苯基、3-联苯基、4-联苯基、4,4'-三苯基、4,3'-三苯基、3,4'-三苯基、3,3'-三苯基、3,5-三苯基、取代的苯基、取代的3-联苯基、取代的4-联苯基、取代的4,4'-三苯基、取代的4,3'-三苯基、取代的3,4'-三苯基、取代的3,3'-三苯基、取代的3,5-三苯基、和它们的氘代类似物。

[0073] 在式I的一些实施例中,R¹选自具有1-20个碳的烷基、甲硅烷基、具有1-20个碳的氘代烷基、和氘代甲硅烷基。

[0074] 在式I的一些实施例中,R¹选自苯基、萘基、联苯基、三苯基、它们的取代衍生物、和它们的氘代类似物。

[0075] 在式I的一些实施例中,R¹选自咪唑基、苯基取代的咪唑基、烷基取代的咪唑基、和它们的氘代类似物。

[0076] 在式I的一些实施例中,R¹选自N-咪唑基、苯基取代的N-咪唑基、烷基取代的N-咪唑基、和它们的氘代类似物。

[0077] 在式I的一些实施例中,R²-R¹¹选自H和D。

[0078] 在式I的一些实施例中,R²-R¹¹中的至少一者选自烷基、甲硅烷基、氘代烷基、和氘代甲硅烷基。

[0079] 本发明的具体实施例包括但不限于以下实施例。

[0080] 实施例1.式I的化合物,其中化合物为氘代的。

[0081] 实施例2.式I的化合物,其中化合物为至少10%氘代的。“%氘代”或“氘代%”是指氘核与氢加氘核的总和的比率,以百分比表示。氘可在相同或不同的基团上。

[0082] 实施例3.式I的化合物,其中化合物为至少20%氘代的。

[0083] 实施例4.式I的化合物,其中化合物为至少30%氘代的。

[0084] 实施例5.式I的化合物,其中化合物为至少40%氘代的。

[0085] 实施例6.式I的化合物,其中化合物为至少50%氘代的。

[0086] 实施例7.式I的化合物,其中化合物为至少60%氘代的。

[0087] 实施例8.式I的化合物,其中化合物为至少70%氘代的。

[0088] 实施例9.式I的化合物,其中化合物为至少80%氘代的。

[0089] 实施例10.式I的化合物,其中化合物为至少90%氘代的。

[0090] 实施例11.式I的化合物,其中化合物为超过95%氘代的。

[0091] 实施例12.式I的化合物,其中Ar为苯基。

[0092] 实施例13.式I的化合物,其中Ar为3-联苯基。

[0093] 实施例14.式I的化合物,其中Ar为4-联苯基。

[0094] 实施例15.式I的化合物,其中Ar为4,4'-三苯基。

[0095] 实施例16.式I的化合物,其中Ar为4,3'-三苯基。

[0096] 实施例17.式I的化合物,其中Ar为3,4'-三苯基。

[0097] 实施例18.式I的化合物,其中Ar为3,3'-三苯基。

[0098] 实施例19.式I的化合物,其中Ar为3,5-三苯基。

[0099] 实施例20.式I的化合物,其中Ar具有至少一个取代基。

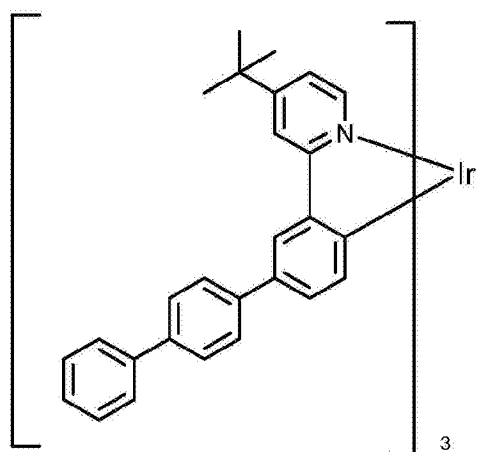
[0100] 实施例21.实施例12-19中任一项的化合物,其中Ar具有至少一个取代基。

- [0101] 实施例22. 实施例20或21的化合物, 其中取代基为D。
- [0102] 实施例23. 实施例20或21的化合物, 其中取代基为具有1-20个碳的烷基基团。
- [0103] 实施例24. 实施例20或21的化合物, 其中取代基为甲硅烷基基团。
- [0104] 实施例25. 实施例23或24的化合物, 其中取代基为氘代的。
- [0105] 实施例26. 式I的化合物, 其中 R^1 为具有1-20个碳的烷基基团。
- [0106] 实施例27. 式I的化合物, 其中 R^1 为具有1-20个碳的氘代烷基基团。
- [0107] 实施例28. 式I的化合物, 其中 R^1 为具有3-12个碳的支化烷基基团。
- [0108] 实施例29. 式I的化合物, 其中 R^1 为具有3-12个碳的氘代支化烷基基团。
- [0109] 实施例30. 式I的化合物, 其中 R^1 为具有式 R_3Si- 的甲硅烷基基团, 其中R在每次出现时相同或不同, 并且为具有1-12个碳的烷基基团。
- [0110] 实施例31. 式I的化合物, 其中 R^1 为具有式 R_3Si- 的氘代甲硅烷基基团, 其中R在每次出现时相同或不同, 并且为具有1-12个碳的氘代烷基基团。
- [0111] 实施例32. 式I的化合物, 其中 R^1 为芳基基团。
- [0112] 实施例33. 式I的化合物, 其中 R^1 为氘代芳基基团。
- [0113] 实施例34. 式I的化合物, 其中 R^1 为苯基。
- [0114] 实施例35. 式I的化合物, 其中 R^1 为萘基。
- [0115] 实施例36. 式I的化合物, 其中 R^1 为联苯基。
- [0116] 实施例37. 式I的化合物, 其中 R^1 为三苯基。
- [0117] 实施例38. 式I的化合物, 其中 R^1 为杂芳基。
- [0118] 实施例39. 式I的化合物, 其中 R^1 为氘代杂芳基。
- [0119] 实施例40. 实施例38或39的化合物, 其中杂芳基或氘代杂芳基基团为含氮基团。
- [0120] 实施例41. 式I的化合物, 其中 R^1 为咪唑基。
- [0121] 实施例42. 式I的化合物, 其中 R^1 为苯基取代的咪唑基。
- [0122] 实施例43. 式I的化合物, 其中 R^1 为烷基基团取代的咪唑基。
- [0123] 实施例44. 实施例41-43中任一项的化合物, 其中咪唑基为N-咪唑基。
- [0124] 实施例45. 实施例41-44中任一项的化合物, 其中 R^1 为氘代的。
- [0125] 实施例46. 实施例32-40中任一项的化合物, 其中 R^1 具有至少一个取代基。
- [0126] 实施例47. 实施例46的化合物, 其中取代基为具有1-20个碳的烷基基团。
- [0127] 实施例48. 实施例46的化合物, 其中取代基为甲硅烷基基团。
- [0128] 实施例49. 实施例46-48中任一项的化合物, 其中取代基为氘代的。
- [0129] 实施例50. 实施例34-48中任一项的化合物, 其中 R^1 具有至少一个取代基, 该取代基为D。
- [0130] 实施例51. 式I的化合物, 其中 R^2 为H。
- [0131] 实施例52. 式I的化合物, 其中 R^2 为D。
- [0132] 实施例53. 式I的化合物, 其中 R^2 为具有1-20个碳的烷基基团。
- [0133] 实施例54. 式I的化合物, 其中 R^2 为具有式 R_3Si- 的甲硅烷基基团, 其中R在每次出现时相同或不同, 并且为具有1-12个碳的烷基基团。
- [0134] 实施例55. 式I的化合物, 其中 R^3 为H。
- [0135] 实施例56. 式I的化合物, 其中 R^3 为D。

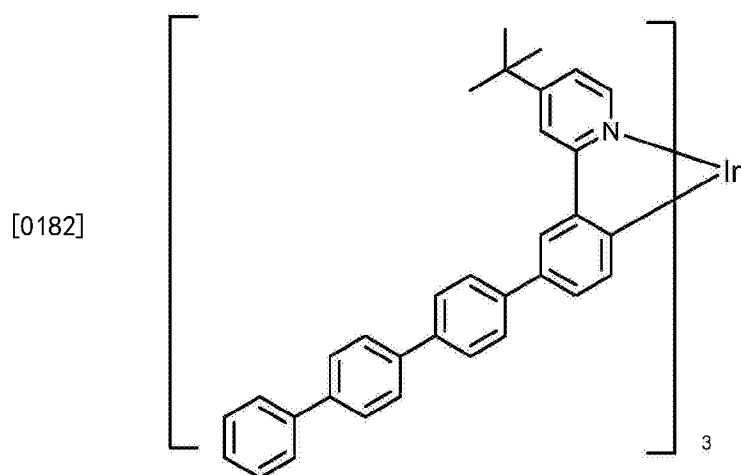
- [0136] 实施例57.式I的化合物,其中 R^3 为具有1-20个碳的烷基基团。
- [0137] 实施例58.式I的化合物,其中 R^3 为具有式 R_3Si- 的甲硅烷基基团,其中R在每次出现时相同或不同,并且为具有1-12个碳的烷基基团。
- [0138] 实施例59.式I的化合物,其中 R^4 为H。
- [0139] 实施例60.式I的化合物,其中 R^4 为D。
- [0140] 实施例61.式I的化合物,其中 R^4 为具有1-20个碳的烷基基团。
- [0141] 实施例62.式I的化合物,其中 R^4 为具有式 R_3Si- 的甲硅烷基基团,其中R在每次出现时相同或不同,并且为具有1-12个碳的烷基基团。
- [0142] 实施例63.式I的化合物,其中 R^5 为H。
- [0143] 实施例64.式I的化合物,其中 R^5 为D。
- [0144] 实施例65.式I的化合物,其中 R^5 为具有1-20个碳的烷基基团。
- [0145] 实施例66.式I的化合物,其中 R^5 为具有式 R_3Si- 的甲硅烷基基团,其中R在每次出现时相同或不同,并且为具有1-12个碳的烷基基团。
- [0146] 实施例67.式I的化合物,其中 R^6 为H。
- [0147] 实施例68.式I的化合物,其中 R^6 为D。
- [0148] 实施例69.式I的化合物,其中 R^6 为具有1-20个碳的烷基基团。
- [0149] 实施例70.式I的化合物,其中 R^6 为具有式 R_3Si- 的甲硅烷基基团,其中R在每次出现时相同或不同,并且为具有1-12个碳的烷基基团。
- [0150] 实施例71.式I的化合物,其中 R^7 为H。
- [0151] 实施例72.式I的化合物,其中 R^7 为D。
- [0152] 实施例73.式I的化合物,其中 R^7 为具有1-20个碳的烷基基团。
- [0153] 实施例74.式I的化合物,其中 R^7 为具有式 R_3Si- 的甲硅烷基基团,其中R在每次出现时相同或不同,并且为具有1-12个碳的烷基基团。
- [0154] 实施例75.式I的化合物,其中 R^8 为H。
- [0155] 实施例76.式I的化合物,其中 R^8 为D。
- [0156] 实施例77.式I的化合物,其中 R^8 为具有1-20个碳的烷基基团。
- [0157] 实施例78.式I的化合物,其中 R^8 为具有式 R_3Si- 的甲硅烷基基团,其中R在每次出现时相同或不同,并且为具有1-12个碳的烷基基团。
- [0158] 实施例79.式I的化合物,其中 R^9 为H。
- [0159] 实施例80.式I的化合物,其中 R^9 为D。
- [0160] 实施例81.式I的化合物,其中 R^9 为具有1-20个碳的烷基基团。
- [0161] 实施例82.式I的化合物,其中 R^9 为具有式 R_3Si- 的甲硅烷基基团,其中R在每次出现时相同或不同,并且为具有1-12个碳的烷基基团。
- [0162] 实施例83.式I的化合物,其中 R^{10} 为H。
- [0163] 实施例84.式I的化合物,其中 R^{10} 为D。
- [0164] 实施例85.式I的化合物,其中 R^{10} 为具有1-20个碳的烷基基团。
- [0165] 实施例86.式I的化合物,其中 R^{10} 为具有式 R_3Si- 的甲硅烷基基团,其中R在每次出现时相同或不同,并且为具有1-12个碳的烷基基团。
- [0166] 实施例87.式I的化合物,其中 R^{11} 为H。

- [0167] 实施例88.式I的化合物,其中 R^{11} 为D。
- [0168] 实施例89.式I的化合物,其中 R^{11} 为具有1-20个碳的烷基基团。
- [0169] 实施例90.式I的化合物,其中 R^{11} 为具有式 R_3Si- 的甲硅烷基基团,其中R在每次出现时相同或不同,并且为具有1-12个碳的烷基基团。
- [0170] 实施例91.实施例53、54、57、58、61、62、65、66、69、70、73、74、77、78、81、82、85、86、89或90中任一项的化合物,其中基团为氘代的。
- [0171] 实施例92.式I的化合物,其中 R^2-R^{11} 为H。
- [0172] 实施例93.式I的化合物,其中 R^2-R^{11} 为H或D。
- [0173] 实施例94.式I的化合物,其中 R^2-R^{11} 中的至少一者不为H。
- [0174] 实施例95.式I的化合物,其中 R^2-R^{11} 中的至少一者为烷基基团。
- [0175] 实施例96.式I的化合物,其中 R^2-R^{11} 中的至少一者为甲硅烷基基团。
- [0176] 实施例97.实施例94或95的化合物,其中基团为氘代的。
- [0177] 实施例98.式I的化合物,其中Ar选自苯基、3-联苯基、4-联苯基、4,4'-三苯基、4,3'-三苯基、3,4'-三苯基、3,3'-三苯基、3,5-三苯基、取代的苯基、取代的3-联苯基、取代的4-联苯基、取代的4,4'-三苯基、取代的4,3'-三苯基、取代的3,4'-三苯基、取代的3,3'-三苯基、取代的3,5-三苯基、和它们的氘代类似物,并且 R^1 为支化的烷基。
- [0178] 实施例99.式I的化合物,其中Ar选自苯基、3-联苯基、4-联苯基、4,4'-三苯基、4,3'-三苯基、3,4'-三苯基、3,3'-三苯基、3,5-三苯基、取代的苯基、取代的3-联苯基、取代的4-联苯基、取代的4,4'-三苯基、取代的4,3'-三苯基、取代的3,4'-三苯基、取代的3,3'-三苯基、取代的3,5-三苯基、和它们的氘代类似物,并且 R^1 选自苯基、萘基、联苯基、三苯基、咪唑基、它们的取代衍生物、和它们的氘代类似物。
- [0179] 实施例100.实施例98或99的化合物,其中 R^2-R^{11} 选自H和D。
- [0180] 上文实施例中任一项可与其它实施例中的一个或多个组合,只要它们不是互相排斥的。例如,其中Ar为苯基的实施例可与其中 R^1 为具有3-12个碳的支化烷基的实施例组合。对于上文所论述的其它非相互排斥的实施例而言同样适用。技术人员将理解哪些实施例互相排斥,并将因此能够容易地确定由本发明所预期的实施例的组合。
- [0181] 具有式I的材料例子包括但不限于下文所示的化合物G1至G17。

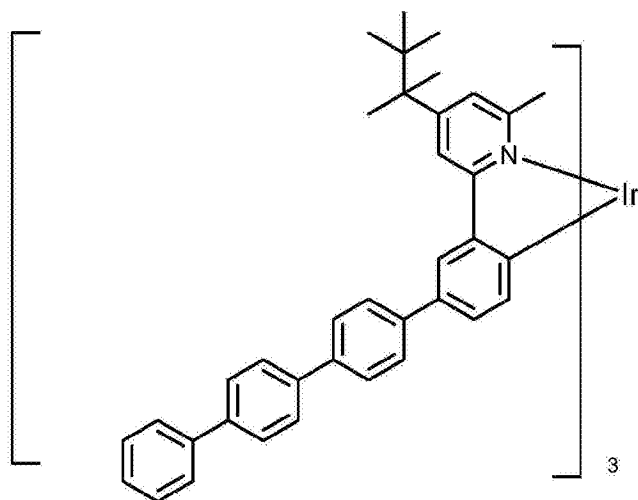
G1



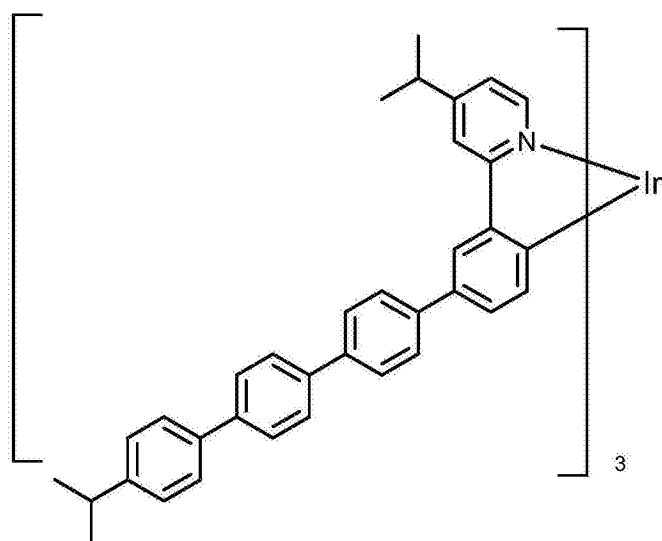
G2



G3

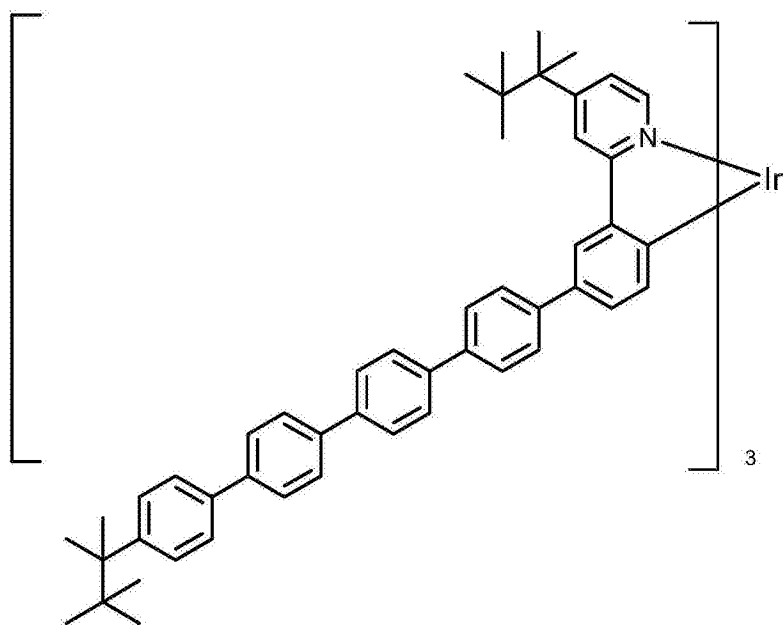


G4

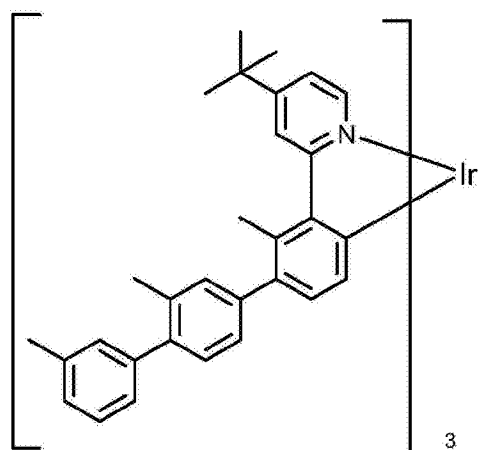


[0183]

G5

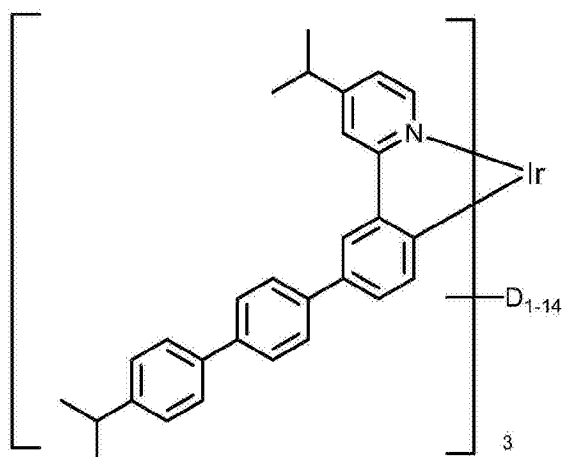


G6

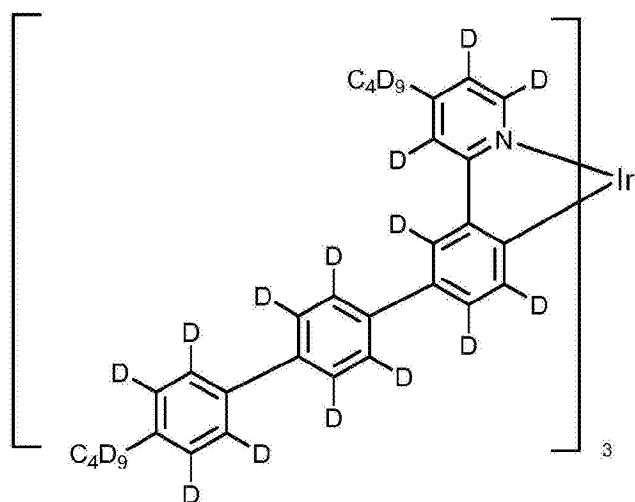


G7

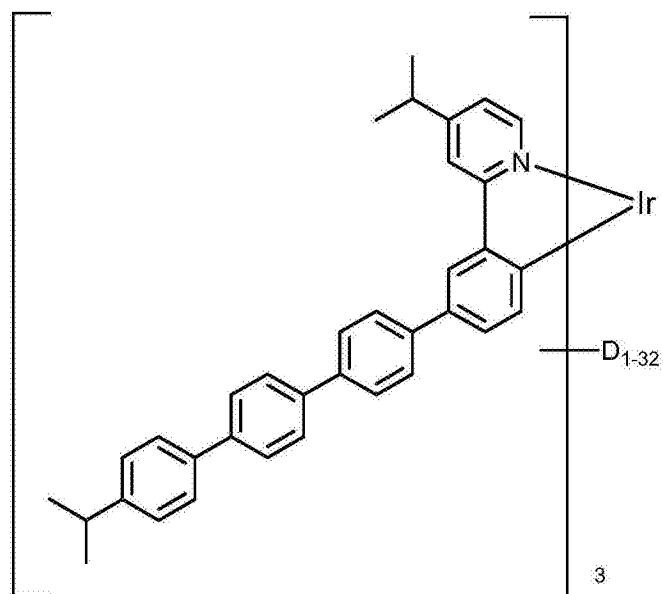
[0184]



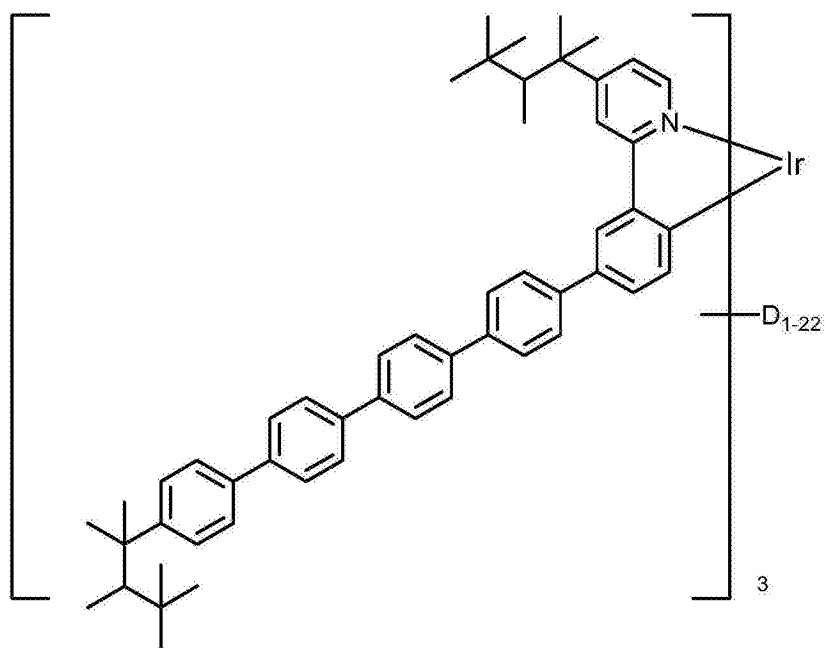
G8



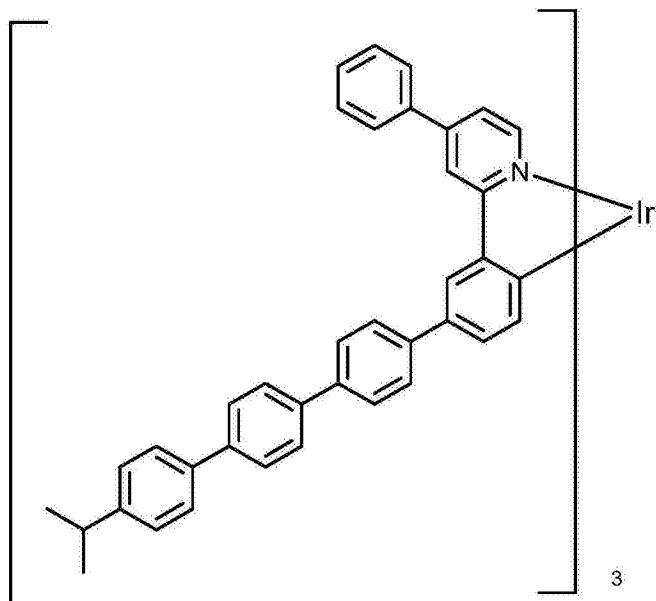
G9



[0185] G10

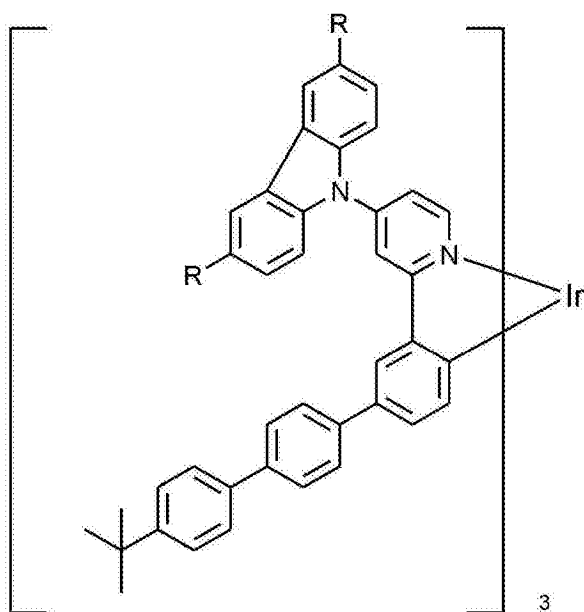


G11



[0186]

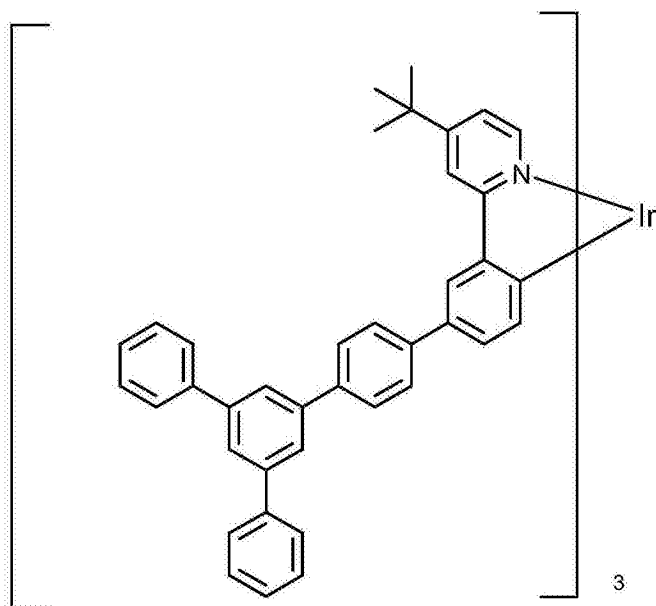
G12



12a: R=苯基

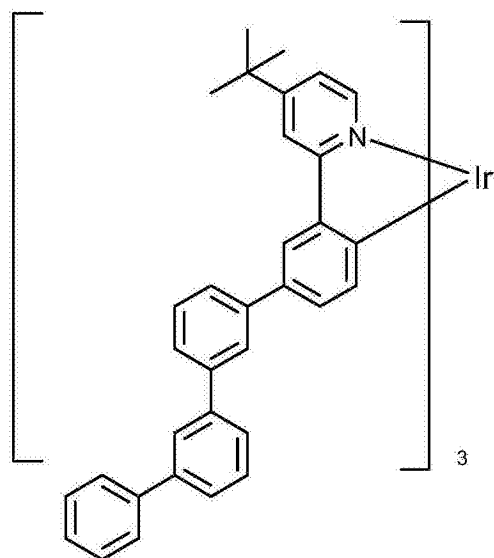
12b: R=2-丙基

G13

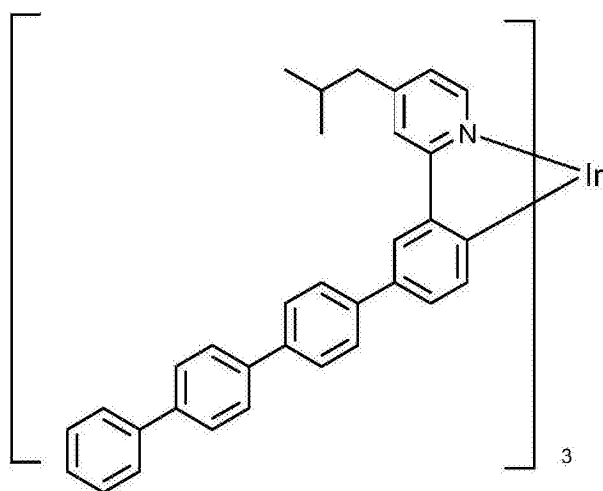


[0187]

G14

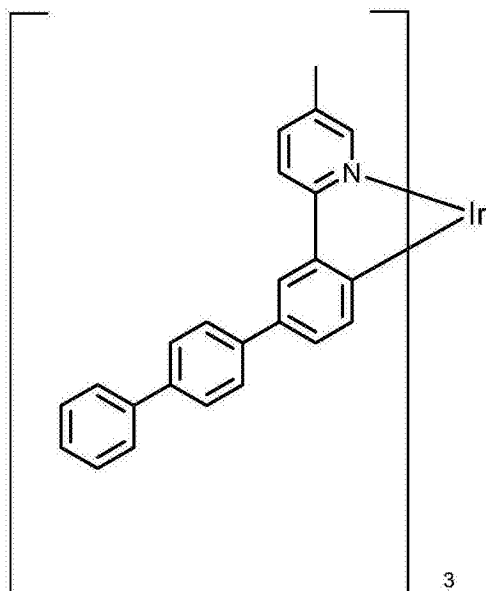


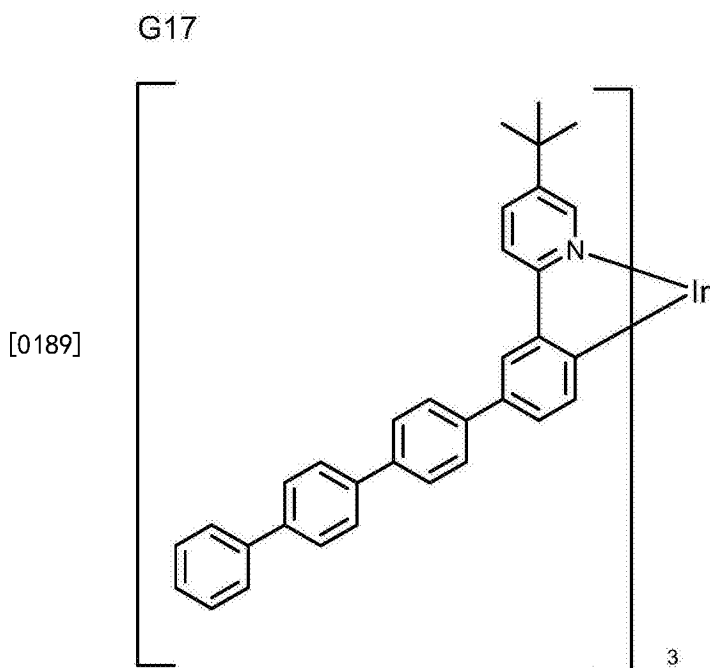
G15



[0188]

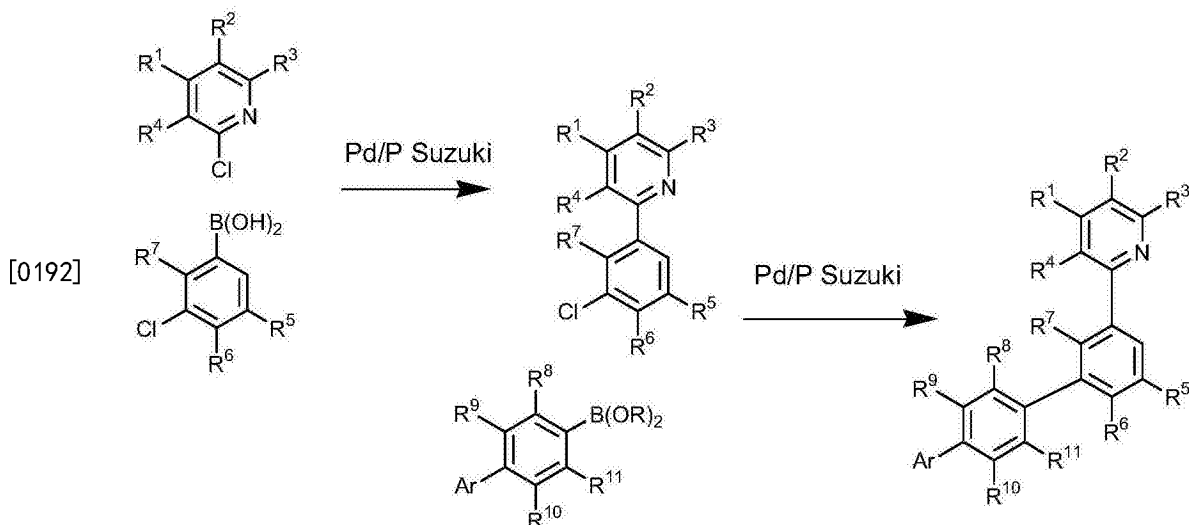
G16





[0190] 3. 合成

[0191] 本文所述的材料一般通过如下程序来制备。配体可最通常通过Pd催化的在适当2-氯吡啶和适当3-氯苯基硼酸或酯之间的Suzuki耦合,随后该结构的聚苯基部分进一步的Suzuki型耦合来制备,如下所示:



[0193] 然后该配体在回流下使用2-乙氧基乙醇中的三氯化铱环金属化到Ir上,以形成氯代二聚体中间体。该步骤后,在醇溶剂中使用银盐进行第三环金属化以从铱的配位层中去除剩余的氯离子。分离的三环金属化材料可使用色谱法纯化,用甲苯或二氯甲烷洗脱液洗脱,并且最后通过加入乙腈通过重结晶与甲苯或二氯甲烷分离。在高真空中干燥最终的黄色结晶材料,并且随后在装置构造中分离使用。各个细节在下文对于具体化合物G1和G2呈现。

[0194] 4. 装置

[0195] 通过具有一个或多个包含本文所述材料的层而可获益的有机电子装置包括但不限于:(1)将电能转换为辐射的装置(例如发光二极管、发光二极管显示器、照明装置、发光

设备、或二极管激光器)，(2)通过电子方法探测信号的装置(例如光电探测器、光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管、光电管、IR探测器、生物传感器)，(3)将辐射转换为电能的装置(例如光伏装置或太阳能电池)，和(4)包括具有一个或多个有机半导体层的一个或多个电子元件的装置(例如晶体管或二极管)。

[0196] 有机电子装置结构的一个例证示于图1中。装置100具有第一电接触层阳极层110和第二电接触层阴极层160、以及它们之间的光敏层140。与阳极相邻的是空穴注入层120。与空穴注入层相邻的是包含空穴传输材料的空穴传输层130。与阴极相邻的可为包含电子传输材料的电子传输层150。作为选项，装置可使用一个或多个邻近阳极110的附加的空穴注入层或空穴传输层(未示出)，和/或一个或多个邻近阴极160的附加电子注入层或电子传输层(未示出)。

[0197] 层120至150单独或统称为活性层。

[0198] 在一些实施例中，所述光敏层如图2中所示为像素化的。在装置200中，层140被分成在所述层之上重复的像素或子像素单元141、142和143。像素或子像素单元中的每一个表示不同的颜色。在一些实施例中，所述子像素单元为红色、绿色、和蓝色。尽管三个子像素单元在图中示出，但可使用两个或多于三个。

[0199] 在一些实施例中，不同的层具有以下厚度范围：阳极110，500-5000Å，在一些实施例中，1000-2000Å；空穴注入层120，50-2000Å，在一些实施例中，200-1000Å；空穴传输层120，50-2000Å，在一些实施例中，200-1000Å；光敏层130，10-2000Å，在一些实施例中，100-1000Å；层140，50-2000Å，在一些实施例中，100-1000Å；阴极150，200-10000Å，在一些实施例中300-5000Å。在装置中电子-空穴重组区域的位置，并且因此装置的发射光谱能够被每层的相对厚度所影响。所需的层厚度的比率将取决于所用材料的确切性质。

[0200] 在一些实施例中，具有式I的化合物可用作光敏层140中的发光材料，具有绿色发射颜色。它们可单独使用或在基质材料中用作掺杂剂。

[0201] 在一些实施例中，具有式I的化合物可用作光敏层140中的空穴捕集材料。

[0202] 在一些实施例中，具有式I的化合物可用作光敏层140中的电子捕集材料。

[0203] 可将由上文所论述的实施例、具体实施例和实施例的组合表示的式I的化合物中的任一种用于装置中。

[0204] a. 光敏层

[0205] 在一些实施例中，光敏层基本上由具有式I的化合物组成。

[0206] 在一些实施例中，光敏层包含基质材料和作为掺杂剂的具有式I的化合物。

[0207] 在一些实施例中，光敏层包含基质材料、作为掺杂剂的具有式I的化合物、和第二基质材料。

[0208] 在一些实施例中，光敏层基本上由基质材料和作为掺杂剂的具有式I的化合物组成。

[0209] 在一些实施例中，光敏层基本上由第一基质材料、第二基质材料、和作为掺杂剂的具有式I的化合物组成。

[0210] 在一些实施例中,具有式I的掺杂剂与总基质材料的重量比在1:99至40:60的范围内;在一些实施例中,在5:95至30:70的范围内;在一些实施例中,在10:90至20:80的范围内。

[0211] 在一些实施例中,基质具有高于掺杂剂能级的三重峰能级,使得它不淬灭发射。在一些实施例中,基质选自咪唑、吡啶并咪唑、三嗪、芳基酮、苯基吡啶、噻吩、菲、三芳基胺、三亚苯基、噻吩、它们的呋喃氧代类似物、它们的组合、以及它们的混合物。

[0212] 在一些实施例中,光敏层包含发光化合物、基质材料、和作为空穴捕集材料的具有式I的化合物。

[0213] 在一些实施例中,光敏层包含磷光化合物、基质材料、和作为空穴捕集材料的具有式I的化合物。

[0214] 在一些实施例中,光敏层包含磷光环金属络合物、基质材料、和作为空穴捕集材料的具有式I的化合物。

[0215] 在一些实施例中,光敏层包含发光化合物、基质材料、和作为空穴捕集材料的具有式I的化合物、以及具有红色、橙色或黄色发射颜色的发光化合物。

[0216] 在一些实施例中,光敏层包含发光化合物、基质材料、作为空穴捕集材料的具有式I的化合物、和第二基质材料。

[0217] 在一些实施例中,光敏层基本上由发光化合物、基质材料、和作为空穴捕集材料的具有式I的化合物组成。

[0218] 在一些实施例中,光敏层基本上由红色发光化合物、基质材料、和作为空穴捕集材料的具有式I的化合物组成。

[0219] 在一些实施例中,光敏层基本上由发光化合物、第一基质材料、第二基质材料、和作为空穴捕集材料的具有式I的化合物组成。

[0220] 在一些实施例中,光敏层基本上由红色发光化合物、第一基质材料、第二基质材料、和作为空穴捕集材料的具有式I的化合物组成。

[0221] 式I的空穴捕集材料可以基于层的总重量计1-10重量%的量存在;在一些实施例中,2-5重量%。

[0222] 具有式I的化合物可用作任何种类的电致发光(“EL”)层的空穴捕集材料,其任何组分HOMO能级相比于式I的化合物的HOMO能级距真空能级更远。此外,对于荧光发光材料,发光单峰能级相比于式I的化合物的单峰能级应更低。这在上文定义部分中进行了讨论。

[0223] EL材料包括但不限于小分子有机荧光化合物、发光金属络合物、共轭聚合物、以及它们的混合物。荧光化合物的例子包括但不限于羰基、茈、茈、红荧烯、香豆素、葱、噻二唑、它们的衍生物、它们的芳氨基衍生物、以及它们的混合物。金属络合物的例子包括但不限于金属螯合的8-羟基喹啉化合物,例如三(8-羟基喹啉)铝(Alq3);环金属化的铱和铂电致发光化合物,例如在Petrov等人的美国专利6,670,645以及公布的PCT申请W003/063555和W02004/016710中所公开的铱与苯基吡啶、苯基喹啉、或苯基噻吩配体的络合物,以及在例如公布的PCT申请W003/008424、W003/091688、和W003/040257中所述的有机金属络合物,以及它们的混合物。共轭聚合物的例子包括但不限于聚(苯撑乙烯)、聚茈、聚(螺二茈)、聚噻吩、聚(对亚苯基)、它们的共聚物、以及它们的混合物。

[0224] 发出红光、橙光和黄光的材料的例子包括但不限于具有苯基喹啉或苯基异喹啉配

体的铱的络合物、二萘并芘、荧蒹和芘。发出红光的材料已公开于例如美国专利6,875,524和公布的美国申请2005-0158577中。

[0225] 在一些实施例中,光敏层包含发光化合物、基质材料、和作为电子捕集材料的具有式I的化合物。

[0226] 在一些实施例中,光敏层包含磷光化合物、基质材料、和作为电子捕集材料的具有式I的化合物。

[0227] 在一些实施例中,光敏层包含磷光环金属化络合物、基质材料、和作为电子捕集材料的具有式I的化合物。

[0228] 在一些实施例中,光敏层包含发光化合物、基质材料、和作为电子捕集材料的具有式I的化合物、以及具有红色、橙色或黄色发射颜色的发光化合物。

[0229] 在一些实施例中,光敏层包含发光化合物、基质材料、作为电子捕集材料的具有式I的化合物、和第二基质材料。

[0230] 在一些实施例中,光敏层基本上由发光化合物、基质材料、和作为电子捕集材料的具有式I的化合物组成。

[0231] 在一些实施例中,光敏层基本上由红色发光化合物、基质材料、和作为电子捕集材料的具有式I的化合物组成。

[0232] 在一些实施例中,光敏层基本上由发光化合物、第一基质材料、第二基质材料、和作为电子捕集材料的具有式I的化合物组成。

[0233] 在一些实施例中,光敏层基本上由红色发光化合物、第一基质材料、第二基质材料、和作为电子捕集材料的具有式I的化合物组成。

[0234] 式I的电子捕集材料可以基于层的总重量计1-10重量%的量存在;在一些实施例中,2-5重量%。

[0235] 具有式I的化合物可用作任何种类的电致发光(“EL”)层的电子捕集材料,其任何组分LUMO能级相比于式I的化合物的LUMO能级距真空能级更近。此外,对于荧光发光材料,发光单峰能级应相比于式I的化合物的单峰能级更低。这在上文定义部分中进行了论述。上文论述了不同类型的EL材料。

[0236] b. 其它装置层

[0237] 装置中的其它层可由已知可用于此类层中的任何材料制成。

[0238] 阳极110为用于注入正电荷载体的尤其有效的电极。它可由例如包含金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物的材料制成,或者它可为导电聚合物,或它们的混合物。合适的金属包括第11族金属,第4、5和6族中的金属,以及第8-10族过渡金属。如果阳极为透光的,则一般使用第12、13和14族金属的混合金属氧化物,例如氧化铟锡。阳极还可包含有机材料如聚苯胺,如“由可溶解的导电聚合物制成的柔性发光二极管,”Nature第357卷,第477-479页(1992年6月11日)中所述。阳极和阴极中的至少一者应为至少部分透明的,以允许生成的光被观察到。

[0239] 空穴注入层120包含空穴注入材料,并且可具有有机电子装置中的一种或多种功能,包括但不限于下面层的平面化,电荷传输和/或电荷注入性能,杂质如氧或金属离子的清除,以及其它有利于或改善有机电子装置性能的方面。空穴注入层可用聚合物材料形成,如聚苯胺(PANI)或聚乙烯二氧噻吩(PEDOT),所述聚合物材料常常掺杂有质子酸。质子酸可

为例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)等。

[0240] 空穴注入层可包含电荷转移化合物等,如铜酞菁和四硫富瓦烯-四氰基苯醌二甲烷体系(TTF-TCNQ)。

[0241] 在一些实施例中,空穴注入层包含至少一种导电聚合物和至少一种氟化酸聚合物。

[0242] 在一些实施例中,空穴注入层由掺杂有成胶聚合酸的导电聚合物的含水分散体制成。此类材料已描述于例如公布的美国专利申请US2004/0102577、US2004/0127637、US2005/0205860和公布的PCT申请W02009/018009中。

[0243] 用于层130的空穴传输材料的例子已概述于例如Y.Wang的《Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology》(1996年第四版第18卷)第837-860页中。空穴传输分子和空穴传输聚合物二者均可使用。常用的空穴传输分子为:N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-双[(2-4-甲基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯基]-4,4'-二胺(ETPD)、四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对(二乙基氨基)苯甲醛二苯基腙(DEH)、三苯基胺(TPA)、双[4-(N,N-二乙氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[对(二乙氨基)苯乙烯基]-5-[对(二乙氨基)苯基]吡啶(PPR或DEASP)、1,2-反式-双(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(TTB)、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(α -NPB)和卟啉化合物,如铜酞菁。在一些实施例中,所述空穴传输层包含空穴传输聚合物。在一些实施例中,空穴传输聚合物为二苯乙烯基芳基化合物。在一些实施例中,芳基基团具有两个或更多个稠合的芳族环。在一些实施例中,芳基基团为并苯。如本文所用,术语“并苯”是指含两个或更多个以直线排列的邻位稠合苯环的烃母组分。其它常用的空穴传输聚合物为聚乙烯基咔唑、(苯基甲基)聚硅烷、以及聚苯胺。还可通过将空穴传输分子诸如上文提及的那些掺杂到聚合物诸如聚苯乙烯和聚碳酸酯中,来获得空穴传输聚合物。在一些情况下,使用三芳基胺聚合物,尤其是三芳基胺-苄共聚物。在一些情况下,所述聚合物和共聚物为可交联的。

[0244] 在一些实施例中,所述空穴传输层还包含p-掺杂剂。在一些实施例中,所述空穴传输层掺杂有p-掺杂剂。p-掺杂剂的例子包括但不限于四氟四氰基苯醌二甲烷(F4-TCNQ)和茈-3,4,9,10-四羧酸-3,4,9,10-二酸酐(PTCDA)。

[0245] 可用于层150的电子传输材料的例子包括但不限于金属螯合的8-羟基喹啉化合物,包括金属喹啉衍生物,如三(8-羟基喹啉)铝(AlQ)、双(2-甲基-8-喹啉)(对-苯基酚氧基)铝(BAlq)、四-(8-羟基喹啉)钪(HfQ)和四-(8-羟基喹啉)锆(ZrQ);以及唑化合物,例如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑(PBD)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)和1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI);喹喔啉衍生物,例如2,3-双(4-氟苯基)喹喔啉;菲咯啉,例如4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)和2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA);以及它们的混合物。在一些实施例中,所述电子传输层还包含n-掺杂剂。n-掺杂剂材料为熟知的。n-掺杂剂包括但不限于第1族和第2族金属;第1族和第2族金属盐,诸如LiF、CsF和Cs₂CO₃;第1族和第2族金属有机化合物,诸如锂喹啉;以及分子n-掺杂剂,诸如无色染料、金属络合物,如W₂(hpp)₄(其中hpp=1,3,4,6,7,8-六氢-2H-噻

啉并-[1,2-a]-嘧啶)和二茂钴、四硫杂萘并萘、双(亚乙基二硫基)四硫富瓦烯、杂环基团或杂环二基、以及杂环基团或杂环二基的二聚体、低聚物、聚合物、二螺化合物和多环物。

[0246] 阴极160为用于注入电子或负电荷载体尤其有效的电极。阴极可为具有比阳极的功函更低的任何金属或非金属。用于阴极的材料可选自第1族的碱金属(例如Li、Cs)、第2族(碱土)金属、第12族金属,包括稀土元素和镧系、以及锕系。可使用诸如铝、镟、钙、钡、钐和镁、以及组合的材料。

[0247] 还可将含碱金属的无机化合物例如LiF、CsF、Cs₂O和Li₂O、或含Li的有机金属化合物或配位化合物沉积在有机层150和阴极层160之间,以降低操作电压。未示出的该层可称为电子注入层。

[0248] 已知在有机电子装置中具有其它层。例如,在阳极110和空穴注入层120之间存在层(未示出),以控制注入的正电荷的量和/或提供层的带隙匹配,或用作保护层。可使用本领域中已知的层,如铜酞菁、氮氧化硅、氟碳化合物、硅烷或超薄金属层如Pt。作为另外一种选择,阳极层110、活性层120、130、140和150、或阴极层160中的一些或全部可被表面处理,以增加电荷负载传输效率。优选通过平衡发射极层中的正电荷和负电荷来确定组件层中每一个的材料选择,以提供具有高电致发光效率的装置。

[0249] 应当理解,每个功能层可由多于一个层构成。

[0250] c. 装置制造

[0251] 装置层可通过任何沉积技术或技术的组合形成,包括气相沉积、液相沉积和热转移。

[0252] 在一些实施例中,所述装置由空穴注入层、空穴传输层和光敏层的液相沉积以及阳极、电子传输层、电子注入层和阴极的气相沉积制成。

[0253] 空穴注入层可由其中溶解或分散空穴传输材料并且空穴传输材料将由其形成膜的任何液体介质沉积而成。在一些实施例中,液体介质基本上由一种或多种有机溶剂组成。在一些实施例中,液体介质基本上由水或水与有机溶剂组成。空穴注入材料可以按重量计0.5至10%的量存在于液体介质中。可通过任何连续或不连续的液相沉积技术来施加空穴注入层。在一些实施例中,空穴注入层通过旋涂施加。在一些实施例中,空穴注入层通过喷墨印刷施加。在一些实施例中,空穴注入层通过连续喷印施加。在一些实施例中,空穴注入层通过槽模涂布施加。液相沉积之后,液体介质可在室温下或在加热下,在空气中、在惰性气氛中、或通过真空去除。

[0254] 空穴传输层可由其中溶解或分散空穴传输材料并且空穴传输材料将由其形成膜的任何液体介质沉积而成。在一些实施例中,液体介质基本上由一种或多种有机溶剂组成。在一些实施例中,液体介质基本上由水或水与有机溶剂组成。在一些实施例中,有机溶剂为芳族溶剂。在一些实施例中,有机液体选自氯仿、二氯甲烷、氯苯、二氯苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、苯甲醚、以及它们的混合物。空穴传输材料可以按重量计0.2至2%的浓度存在于液体介质中。空穴传输层可通过任何连续或不连续的液相沉积技术来施加。在一些实施例中,空穴传输层通过旋涂施加。在一些实施例中,空穴传输层通过喷墨印刷施加。在一些实施例中,空穴传输层通过连续喷印施加。在一些实施例中,空穴传输层通过槽模涂布施加。液相沉积之后,液体介质可在室温下或在加热下,在空气中、在惰性气氛中、或通过真空去除。

[0255] 光敏层可由其中溶解或分散光敏材料并且光敏材料将由其形成膜的任何液体介

质沉积而成。在一些实施例中，液体介质基本上由一种或多种有机溶剂组成。在一些实施例中，液体介质基本上由水或水与有机溶剂组成。在一些实施例中，有机溶剂为芳族溶剂。在一些实施例中，所述有机溶剂选自氯仿、二氯甲烷、甲苯、苯甲醚、2-丁酮、3-戊酮、乙酸丁酯、丙酮、二甲苯、三甲苯、氯苯、四氢呋喃、乙醚、三氟甲苯、以及它们的混合物。光敏材料可以按重量计0.2至2%的浓度存在于液体介质中。根据液体介质，可使用其它重量百分比的光敏材料。光敏层可通过任何连续或不连续的液相沉积技术来施加。在一些实施例中，光敏层通过旋涂施加。在一些实施例中，光敏层通过喷墨印刷施加。在一些实施例中，光敏层通过连续喷印施加。在一些实施例中，光敏层通过槽模涂布施加。液相沉积之后，所述液体介质可在室温下或在加热下，在空气中、在惰性气氛中、或通过真空去除。

[0256] 所述电子传输层可通过任何气相沉积方法来沉积。在一些实施例中，通过在真空下热蒸发来沉积。

[0257] 所述电子注入层可通过任何气相沉积方法来沉积。在一些实施例中，通过在真空下热蒸发来沉积。

[0258] 所述阴极可通过任何气相沉积方法来沉积。在一些实施例中，通过在真空下热蒸发来沉积。

[0259] 实例

[0260] 本文所描述的概念将在以下实例中进一步描述，所述实例不限制权利要求书中描述的本发明的范围。

[0261] 实例1.

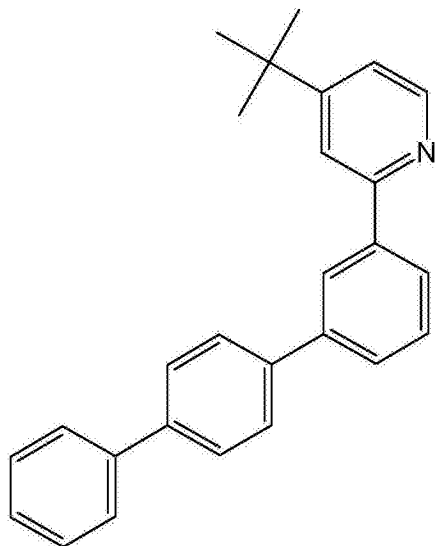
[0262] 该实例示出了化合物G1的制备。

[0263] (a) 2-(3-氯苯基)-4-叔丁基吡啶

[0264] 将2-氯-4-叔丁基吡啶(19.92克, 0.1174mol)、3-氯苯基硼酸(20.17克, 0.1290mol)、水(332mL)、碳酸钾(45.65克, 0.3303mol)、和单甘醇二甲醚(332mL)组合并用氮气喷射45分钟。快速加入四三苯基磷钨(0)(4.98克, 5.746mmol), 并且加热混合物以回流过夜。通过旋转蒸发使混合物浓缩以去除单甘醇二甲醚。加入二氯甲烷("DCM")并用水提取几次, 然后预吸收到固体介质中。使用具有DCM和己烷的二氧化硅色谱法以纯化浓缩至27克黄色油的产物。

[0265] (b) 2-[3-(4-联苯基)苯基]-4-叔丁基吡啶配体

[0266]



[0267] 将2-(3-氯苯基)-4-叔丁基吡啶(20克,0.0814mol)、4-联苯基硼酸(20克,0.1010mol)、水溶液(250mL)和磷酸三钾(54克,0.2544mol)、以及500mL的1,4-二氧戊环用氮气喷射50分钟。快速加入三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(5.576克,6.089mmol)和三-叔丁基膦(3.415克,16.879mmol),并且使混合物回流过夜。通过旋转蒸发去除1,4-二氧戊环,并且加入二氯甲烷。在水洗几次后,将有机物预吸收到固体介质中并通过具有DCM和己烷的二氧化硅柱层析纯化。产物通过旋转蒸发浓缩至25.27克黄色油,其部分地硬化过夜。

[0268] (c) 化合物G1

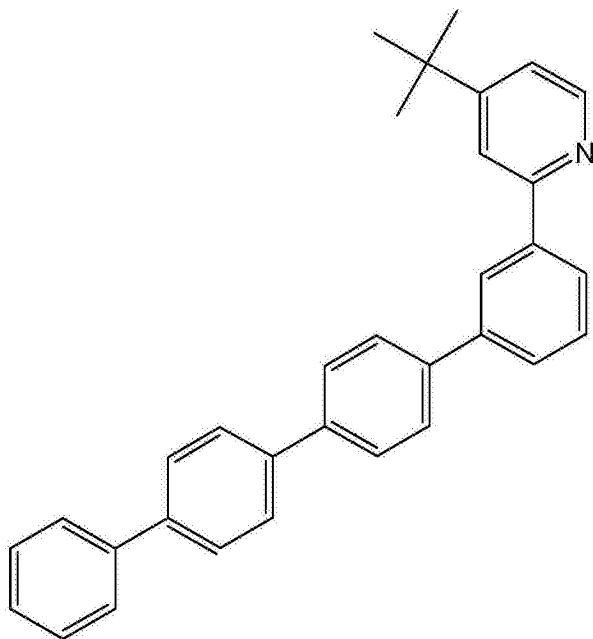
[0269] 将来自部分(b)的15g配体与7.5g氯化铯在20mL2-乙氧基乙醇和2mL水中混合。使混合物在氮气下回流过夜,冷却并用20mL水稀释。过滤亮黄橙色固体,用水和甲醇良好洗涤,并且抽吸干燥。将固体提取到二氯甲烷中,过滤并干燥。将该固体加入150mL二氯甲烷和10mL甲醇中,并且加入5g三氟甲磺酸银。将其良好搅拌并回流4小时。在冷却后,蒸发混合物,提取到甲醇中并过滤。将差不多4g的固体放入具有来自步骤(b)的7g配体的正-丙醇(~80mL)中并回流过夜。通过过滤分离黄色固体并用甲醇洗涤。在回流下进一步加热正-丙醇滤液以驱动进一步反应,并且然后蒸发至干燥。然后将回收的黄色固体与第一分离级分组合并溶解于干燥甲苯中。通过使用甲苯洗脱液的色谱法纯化材料。蒸发来自其中的最终黄色洗脱液至低体积并加入乙腈至按体积计~50%,并且在生成黄色晶体时允许所得溶液静置。过滤黄色产物并在高真空下干燥。产生大约9.7g产物G1,其通过¹H核磁共振光谱学识别为面式异构体,并且通过超高压液相色谱判断具有>99%的纯度。

[0270] 实例2.

[0271] 该实例示出了化合物G2的制备。

[0272] (b) 2-[3-(4-三苯基)苯基]-4-叔丁基吡啶配体

[0273]



[0274] 将来自上文实例1的2-(3-氯苯基)-4-叔丁基吡啶(10克,0.0407mol)、4,4'-三苯基硼酸(13.7克,0.05mol)、水溶液(125mL)和磷酸三钾(27克,0.1272mol)、以及250mL的1,4-二氧戊环用氮气喷射50分钟。快速加入三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(2.288克,3.044mmol)和三-叔丁基膦(1.708克,8.44mmol),并且使混合物回流过夜。通过旋转蒸发去除1,4-二氧戊环,并且加入二氯甲烷。在水洗几次后,将有机物预吸收到固体介质中并通过具有DCM和己烷的二氧化硅柱层析纯化。产物通过旋转蒸发浓缩至8克非常淡的黄色固体。

[0275] (c) 化合物G2

[0276] 将来自部分(b)的2.65g配体与1.1g氯化铯在20mL2-乙氧基乙醇和2mL水中混合。使混合物在氮气下回流过夜,冷却并用20mL水稀释。过滤亮黄色固体,用水和甲醇良好洗涤,并且抽吸干燥。将固体提取到二氯甲烷中,过滤并干燥。将该固体加入150mL DCM和10mL甲醇中,并且加入2.5g三氟甲磺酸银。将其良好搅拌并轻轻地回流4小时。在冷却后,蒸发混合物,提取到50/50二氯甲烷/甲醇中并过滤。蒸发回收的橙色溶液至干燥并连同来自步骤(b)的2g配体重新溶解到50mL2-乙氧基乙醇中,并且回流过夜。将1g碳酸钠加入所得冷却溶液中,生成大量黄色固体,其进一步回流2小时,并且然后通过过滤分离并用甲醇洗涤,并且抽吸来干燥。将材料提取到二氯甲烷中并通过色谱法使用二氯甲烷洗脱液纯化。蒸发最终的黄色洗脱液至低体积并加入乙腈至按体积计~50%,并且在生成黄色针状晶体时允许所得溶液静置。过滤黄色产物并在高真空下干燥。产生大约2.4g产物G2,其通过¹H核磁共振光谱学识别为面式异构体,并且通过超高压液相色谱判断为具有>99%的纯度。

[0277] 实例3

[0278] 化合物G16以类似于实例1的方式制成,起始于2-氯-5-甲基吡啶。

[0279] 装置实例

[0280] 这些实例展示了OLED装置的制造和性能。

[0281] (1) 材料

[0282] HIJ-1为掺杂有聚合物氟化磺酸的导电聚合物。此类材料已描述于例如公布的美国专利申请US2004/0102577、US2004/0127637、US2005/0205860和公布的PCT申请W02009/

018009中。

[0283] HT-1为含三芳基胺的聚合物。此类材料已描述于例如公布的PCT申请W02009/067419中。

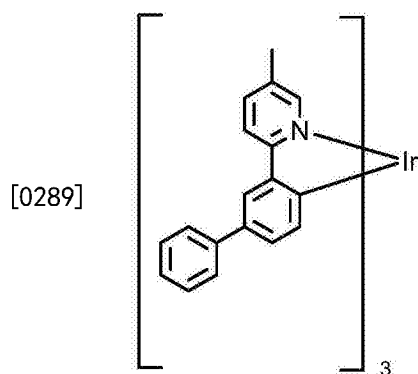
[0284] 基质-1为吡啶咔唑。此类材料已描述于共同待决的专利申请[UC1006]中。

[0285] 基质-2为吡啶咔唑。此类材料已描述于例如公布的PCT申请W02010/099534和W02011/059463中。

[0286] 基质-3为吡啶咔唑。此类材料已描述于例如公布的PCT申请W02010/099534和W02011/059463中。

[0287] ET-1为金属喹啉络合物。

[0288] 掺杂剂-1具有下式,并且可如美国专利公布2006/0008673中所述制成。



[0290] 所述装置在玻璃基板上具有以下结构:

[0291] 阳极=氧化铟锡(ITO), 50nm

[0292] 空穴注入层=HIJ-1 (50nm)

[0293] 空穴传输层=HT-1 (20nm)

[0294] 下述光敏层=35:49:16 (重量比) 基质-1:基质-2:掺杂剂 (60nm);

[0295] 电子传输层=ET-1 (10nm)

[0296] 电子注入层/阴极=CsF/Al (0.7/100nm)

[0297] (2) 装置制造

[0298] 通过溶液工艺和热蒸发技术的组合来制造OLED装置。使用得自Thin Film Devices, Inc的图案化氧化铟锡(ITO)镀膜玻璃基板。这些ITO基板基于涂覆有ITO的Corning1737玻璃,其具有30欧/平方的薄层电阻和80%的透光率。在含水洗涤剂溶液中超声清洁图案化的ITO基板,并且用蒸馏水漂洗。随后在丙酮中超声清洁图案化的ITO,用异丙醇漂洗并且在氮气流中干燥。

[0299] 在即将制造装置之前,用UV臭氧将清洁的图案化ITO基板处理10分钟。在冷却后立即在ITO表面之上旋涂HIJ-1的含水分散体,并且加热以去除溶剂。冷却后,然后用HT-1的溶液旋涂所述基板,并且然后加热以去除溶剂。冷却后,用所述光敏层材料的苯甲酸甲酯溶液旋涂所述基板,并且加热以去除溶剂。将所述基板用掩模遮盖并且置于真空室中。通过热蒸发来沉积电子传输层,然后沉积CsF层。然后在真空下改变掩模并通过热蒸发来沉积Al层。将室排气,并使用玻璃封盖、干燥剂和UV可固化环氧树脂来封装所述装置。

[0300] (3) 装置表征

[0301] 通过测量它们的(1) 电流-电压(I-V) 曲线, (2) 相对于电压的电致发光辐射, 和(3)

相对于电压的电致发光光谱,来表征OLED样本。所有三个测量均同时执行并且由计算机控制。通过将LED的电致发光辐射除以运行装置所需的电流密度来确定某一电压下装置的电流效率。单位为cd/A。使用Minolta CS-100色度计或Photoresearch PR-705色度计确定颜色坐标。

[0302] 实例4和比较例A

[0303] 该实例示出具有式I的化合物用作装置中的发光材料的用途。

[0304] 在实例4中,光敏层包含化合物G1作为发光材料。

[0305] 在比较例A中,光敏层包含掺杂剂-1作为发光材料。

[0306] 结果示于下表1中。

[0307] 表1.装置结果

[0308]

实例	C.E. (cd/A)	E.Q.E. (%)	CIE (x, y)	T50 (小时)	ADT50 显示亮度 (小时)	显示亮度 (尼特)
比较例 A	67.7	18.3	0.316, 0.636	150347	57421	1707
实例 4	66.5	18.0	0.302, 0.644	181079	71402	1677

[0309] 所有数据@1000尼特,除非另外指明;CE=电流效率;E.Q.E为外部量子效率;CIE_x和CIE_y为根据C.I.E.色度标度(Commission Internationale de L'Eclairage,1931)的x和y颜色坐标;T50为在1000尼特下达到50%的初始亮度的时间;ADT50为在显示亮度下达到50%亮度的调节时间。

[0310] 从表1可看出,尽管效率几乎相同,具有化合物G1的装置具有更好的颜色并且寿命增加了超过20%。

[0311] 在图3中,显示化合物G1和掺杂剂-1的发射光谱。化合物G1的光谱比掺杂剂-1更窄。

[0312] 实例5和比较例B

[0313] 装置如上所述来制备,不同的是光敏层。光敏层为60nm的84:16(重量比)基质-3:掺杂剂。

[0314] 在实例5中,掺杂剂为化合物G16。

[0315] 在比较例B中,掺杂剂为掺杂剂-1。

[0316] 结果示于下表2中。

[0317] 表2.装置结果

[0318]

实例	C.E. (cd/A)	E.Q.E. (%)	CIE (x, y)	T50 (小时)	ADT50 显示亮度 (小时)	显示亮度 (尼特)
比较例 B	71.8	19.5	0.321, 0.632	89,491	33,716	1720
实例 5	72.9	19.5	0.322, 0.635	111,188	41,077	1718

[0319] 所有数据@1000尼特,除非另外指明;CE=电流效率;E.Q.E为外部量子效率;CIE_x和CIE_y为根据C.I.E.色度标度(Commission Internationale de L'Eclairage,1931)的x

和y颜色坐标;T50为在1000尼特下达到50%的初始亮度的时间;ADT50为在显示亮度下达到50%亮度的调节时间。

[0320] 可看出化合物G16的颜色非常类似于比较掺杂剂,然而寿命增加了20%。

[0321] 应注意的是,并不是所有的上文一般性描述或实例中所描述的活动都是必需的,一部分具体活动不是必需的,并且除了所描述的那些以外,还可执行一个或多个另外的活动。此外,所列活动的顺序不必为它们执行的顺序。

[0322] 在前述说明书中,已参考具体的实例描述了概念。然而,本领域中普通技术人员认识到,在不脱离下文权利要求书中所示出的本发明范围的情况下可作出各种修改和变型。因此,说明书和图应被认为是例证性而非限制性意义的,并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0323] 上文已针对具体的实例描述了有益效果、其它优点和问题的解决方案。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何一个或多个特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0324] 应当认识到,为清楚起见,本文单独实施例的上下文中所描述的某些特征也可在单个实施例中组合提供。反之,为简明起见,在单个实施例的上下文中所描述的各种特征也可单独或以任何子组合提供。此外,范围内提出的相关值包括所述范围内的每个值。

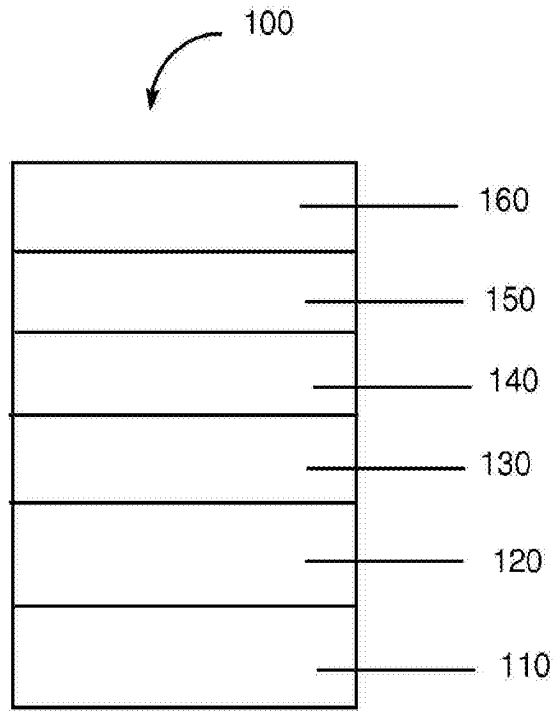


图1

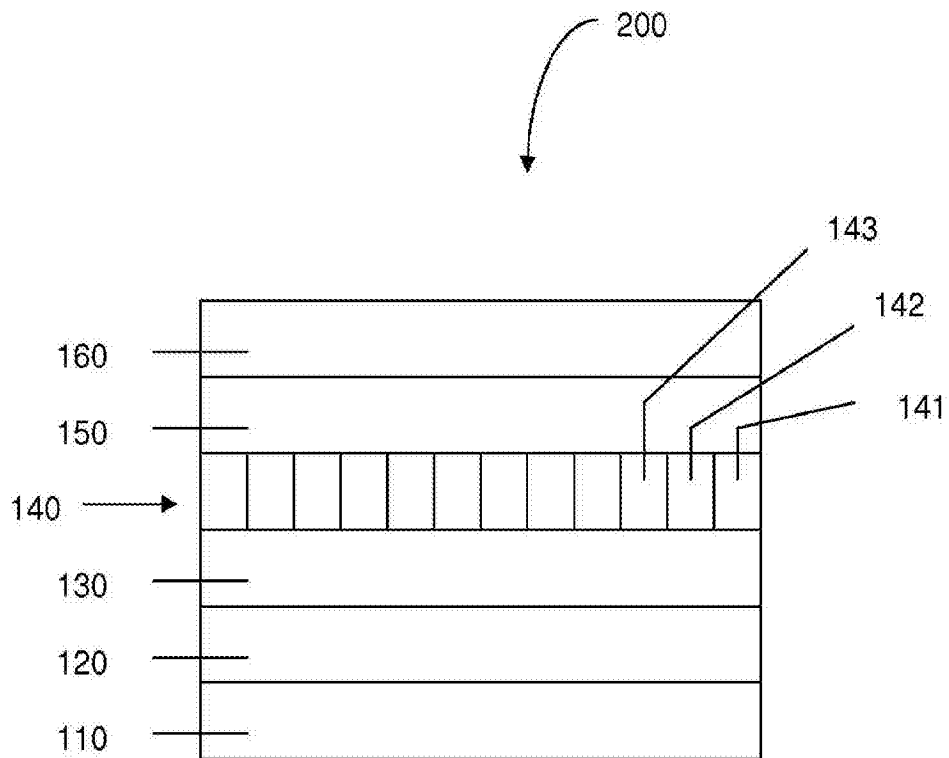


图2

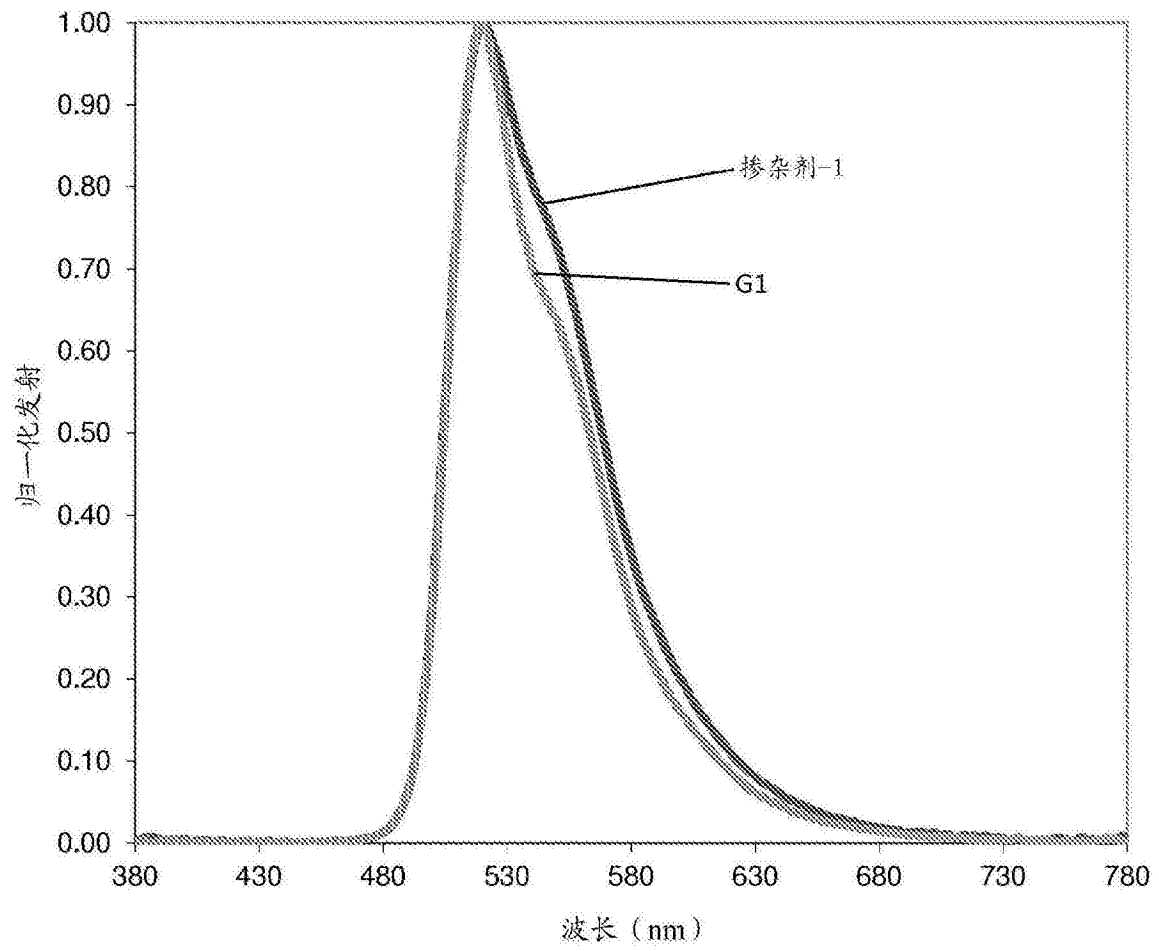


图3