



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103124711 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 29

(21) 申请号 201180039381. 9

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公  
司 31100

(22) 申请日 2011. 08. 01

代理人 朱黎明

(30) 优先权数据

61/372, 488 2010. 08. 11 US

(51) Int. Cl.

C07B 59/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C07C 15/24 (2006. 01)

2013. 02. 08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/046092 2011. 08. 01

(87) PCT申请的公布数据

W02012/021315 EN 2012. 02. 16

(71) 申请人 E · I · 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 高卫英 W · 吴 K · 多格拉

V · 罗斯托弗采夫 K · D · 多布斯

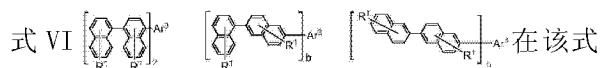
权利要求书5页 说明书28页 附图1页

## (54) 发明名称

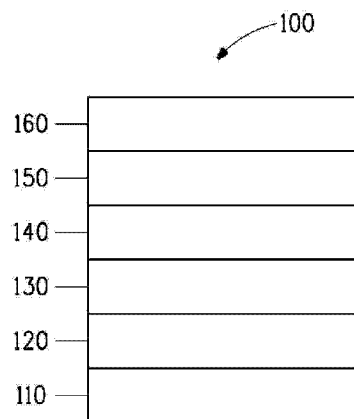
电话性化合物和组合物以及用该组合物制成的电子装置

## (57) 摘要

本发明提供了基质材料和掺杂剂材料, 其中所述基质材料是具有式 I-VI 中的一者的化合物: 式 I 式 II 式

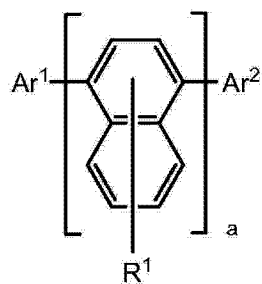


中, R<sup>1</sup>在每次出现时是相同的或不同的并且表示任选的取代基, 所述任选的取代基可存在于任何或全部有效位点处并且可以是 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、甲硅烷基、或硅氧烷; Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>和 Ar<sup>3</sup>在每次出现时是相同的或不同的并且是芳基基团; a 是 2-6 的整数; 并且 b 是 1-3 的整数。

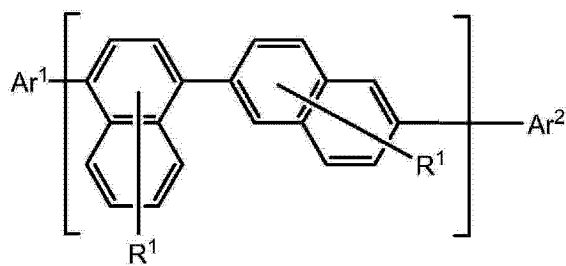


1. 具有式 I 至式 VI 中的一者的电活性化合物

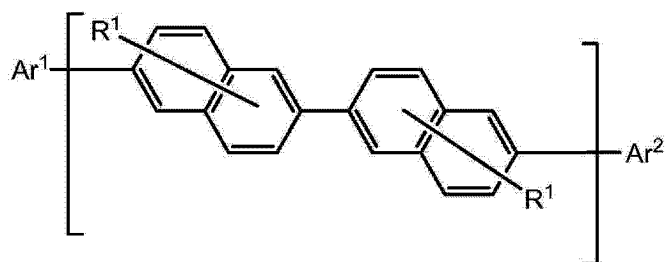
式 I



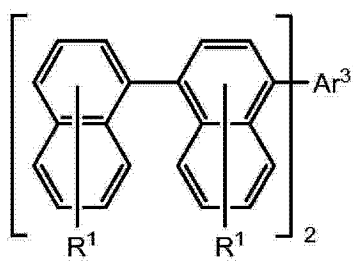
式 II



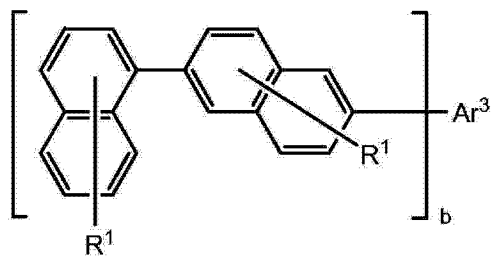
式 III



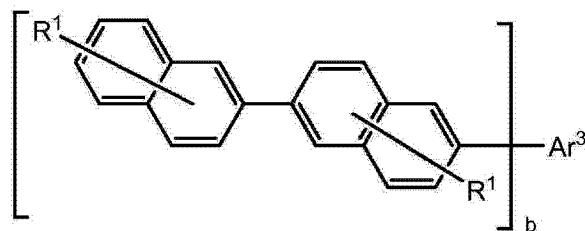
式 IV



式 V



式 VI



其中：

$R^1$  表示所述芳族基团上的 0-z 个取代基，其中 z 是有效取代位置的最大数目，并且  $R^1$  在每次出现时是相同的或不同的并且是 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、甲硅烷基、或硅氧烷；

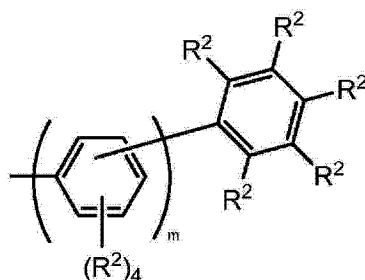
$Ar^1$ 、 $Ar^2$  和  $Ar^3$  在每次出现时是相同的或不同的并且是芳基基团；

a 是 2-6 的整数；并且

b 是 1-3 的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中所述化合物是至少 10% 氘代的。

3. 根据权利要求所述的化合物，所述化合物具有式 I 至式 III 中的一者，其中  $Ar^1$  和  $Ar^2$  是相同的或不同的并且具有式 a：



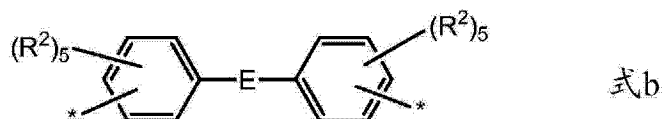
其中：

$R^2$  在每次出现时是相同的或不同的并且是 H、D、烷基、烷氧基、硅氧烷或甲硅烷基，或者相邻的  $R^2$  基团可接合在一起以形成芳族环；并且

m 在每次出现时是相同的或不同的并且是 1 至 6 的整数。

4. 根据权利要求 1 所述的化合物，所述化合物具有式 I 至式 III 中的一者，其中  $Ar^1$  和  $Ar^2$  是相同的或不同的并且是苯基、联苯、萘基苯基、萘基联苯基、三联苯基或四联苯基。

5. 根据权利要求 1 所述的化合物，所述化合物具有式 IV 至 VI 中的一者，其中  $Ar^3$  具有式 b：



其中：

$R^2$  在每次出现时是相同的或不同的并且是 H、D、烷基、烷氧基、硅氧烷或甲硅烷基，或者相邻的  $R^2$  基团可接合在一起以形成芳族环；

E 是单键、 $C(R^3)_2$ 、O、 $Si(R^3)_2$ 、或  $Ge(R^3)_2$ ；

$R^3$  是烷基或芳基，或者两个  $R^3$  基团能够接合在一起以形成非芳族环；并且

所述星号表示与所述化合物的其余部分的接合点。

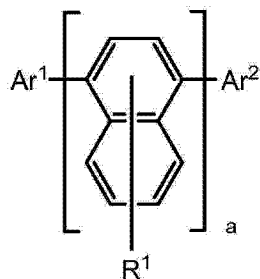
6. 根据权利要求 1 所述的化合物，其中在至少一个芳基环上存在至少一个取代基，并

且所述取代基是 D、烷基、烷氧基、硅氧烷或甲硅烷基。

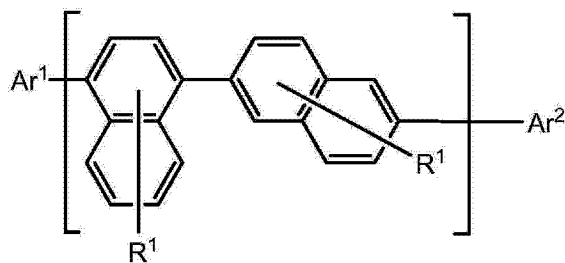
7. 根据权利要求 1 所述的化合物,其中所述化合物是化合物 A1 至化合物 A17 中的一者。

8. 电活性组合物,包含基质材料和掺杂剂材料,其中所述基质材料是具有式 I 至式 VI 中的一者的化合物

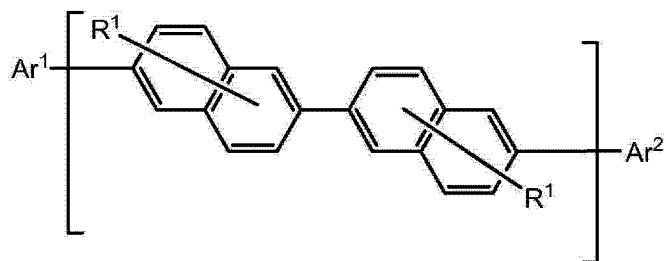
式 I



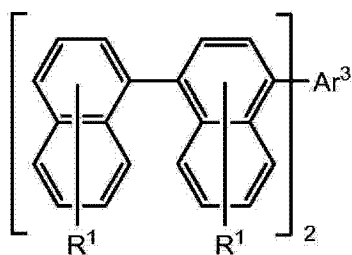
式 II



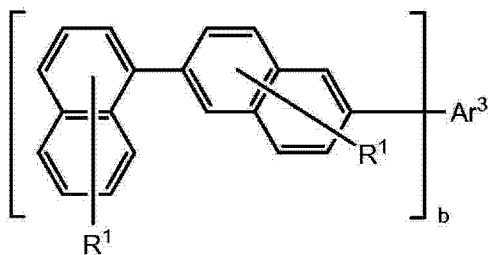
式 III



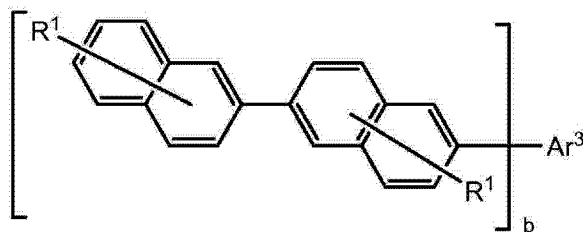
式 IV



式 V



式 VI



其中：

$R^1$  表示所述芳族基团上的 0-z 个取代基，其中 z 是有效取代位置的最大数目，并且  $R^1$  在每次出现时是相同的或不同的并且是 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、甲硅烷基、或硅氧烷；

$Ar^1$ 、 $Ar^2$  和  $Ar^3$  在每次出现时是相同的或不同的并且是芳基基团；

a 是 2-6 的整数；并且

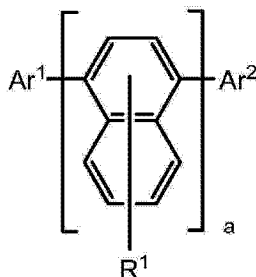
b 是 1-3 的整数。

9. 根据权利要求 8 所述的组合物，其中所述掺杂剂具有深蓝色发射。

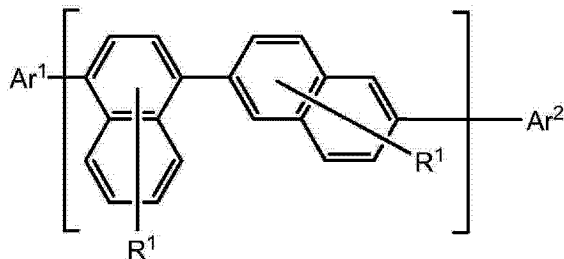
10. 根据权利要求 9 所述的组合物，其中所述掺杂剂是蒽衍生物。

11. 有机发光装置，包含两个电接触层，所述电接触层之间具有有机光敏层，其中所述光敏层包含基质材料和掺杂剂材料，其中所述基质材料是具有式 I 至式 VI 中的一者的化合物

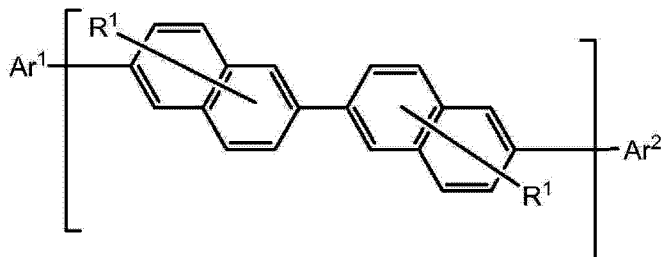
式 I



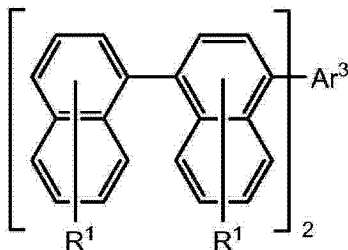
式 II



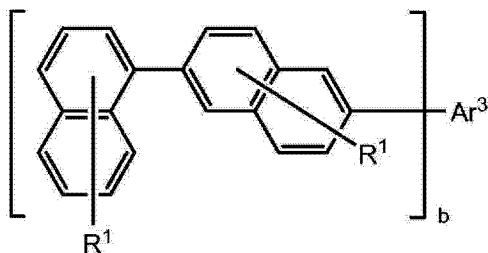
式 III



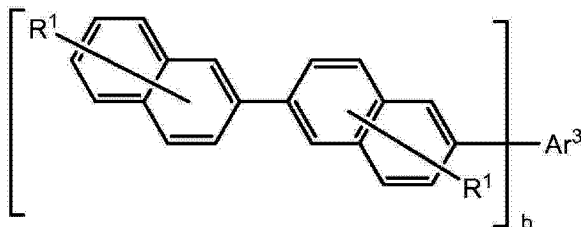
式 IV



式 V



式 VI



其中：

$R^1$  表示所述芳族基团上的 0-z 个取代基，其中 z 是有效取代位置的最大数目，并且  $R^1$  在每次出现时是相同的或不同的并且是 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、甲硅烷基、或硅氧烷；

$Ar^1$ 、 $Ar^2$  和  $Ar^3$  在每次出现时是相同的或不同的并且是芳基基团；

a 是 2-6 的整数；并且

b 是 1-3 的整数。

12. 根据权利要求 11 所述的装置，其中所述掺杂剂具有深蓝色发射。

13. 根据权利要求 12 所述的装置，其中根据 C. I. E. 色度，所述发射颜色具有小于 0.10 的 y 坐标。

## 电活性化合物和组合物以及用该组合物制成的电子装置

### [0001] 相关专利申请资料

[0002] 本专利申请根据 35U. S. C. § 119(e) 要求 2010 年 8 月 11 日提交的美国临时申请 61/372488 的优先权,所述文献全文以引用方式并入本文。

### 背景技术

#### 技术领域

[0003] 本公开一般涉及可用于有机电子装置中的电活性组合物。

#### [0004] 相关领域说明

[0005] 在诸如构成 OLED 显示器的有机发光二极管 (“OLED”) 的有机电活性电子装置中,有机活性层夹置在 OLED 显示器的两个电接触层之间。在 OLED 中,当横跨电接触层施加电流时,有机电活性层透过所述透光的电接触层发射光。

[0006] 已知在发光二极管中将有机电致发光化合物用作活性组分。简单的有机分子、共轭聚合物、以及有机金属络合物已经得到应用。

[0007] 采用电活性材料的装置通常包括一层或多层电荷传输层,所述电荷传输层位于电活性(例如发光)层和接触层(空穴注入接触层)之间。装置可包含两个或更多个接触层。空穴传输层可被定位在电活性层和空穴注入接触层之间。空穴注入接触层也可称为阳极。电子传输层可被定位在电活性层和电子注入接触层之间。电子注入接触层也可称为阴极。电荷传输材料也可与电活性材料组合用作基质。

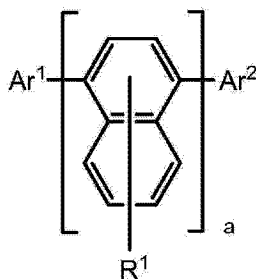
[0008] 持续需要用于电子装置的新型材料和组合物。

#### 发明内容

[0009] 本发明提供了具有式 I 至式 VI 中的一者的电活性化合物

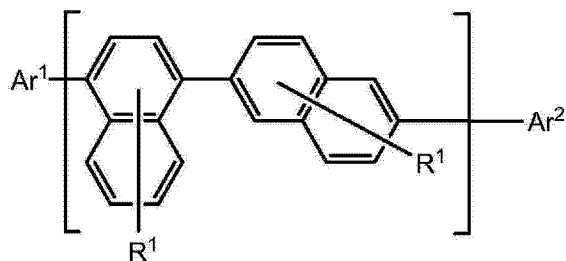
[0010] 式 I

[0011]



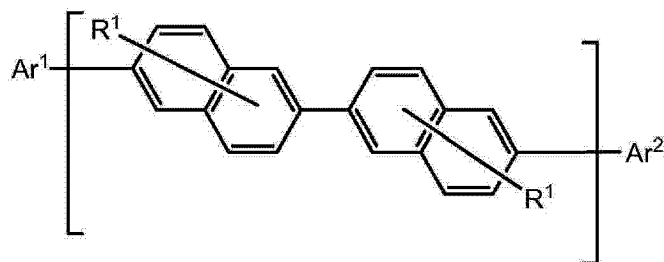
[0012] 式 II

[0013]



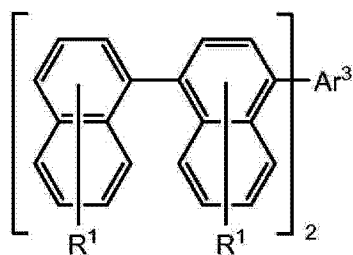
[0014] 式 III

[0015]



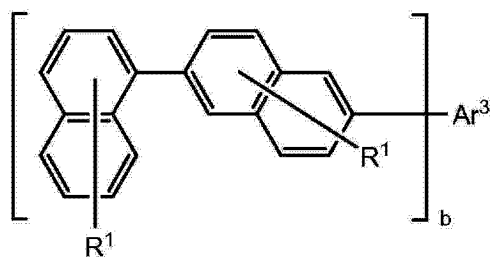
[0016] 式 IV

[0017]



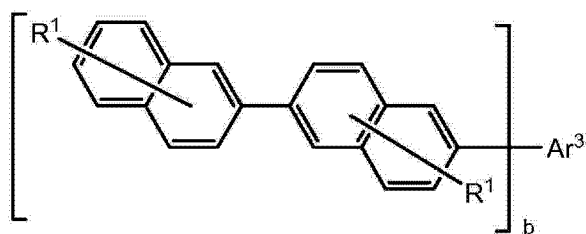
[0018] 式 V

[0019]



[0020] 式 VI

[0021]



[0022] 其中：

[0023] R¹ 表示所述芳族基团上的 0-z 个取代基，其中 z 是有效取代位置的最大数目，并且 R¹ 在每次出现时是相同的或不同的并且是 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、甲

硅烷基、或硅氧烷；

[0024]  $\text{Ar}^1$ 、 $\text{Ar}^2$  和  $\text{Ar}^3$  在每次出现时是相同的或不同的并且是芳基基团；

[0025] a 是 2-6 的整数；并且

[0026] b 是 1-3 的整数。

[0027] 还提供了电活性组合物，所述电活性组合物包含基质材料和电致发光掺杂剂材料，其中所述基质材料是上文示出的具有式 I-VI 中的一者的化合物。

[0028] 本发明还提供了有机电子装置，所述装置包括两个电接触层以及介于所述电接触层之间的有机电活性层，其中所述电活性层包含上述电活性组合物。

[0029] 以上综述和以下发明详述仅出于示例性和说明性目的而不是对本发明进行限制，本发明受所附权利要求的限定。

## 附图说明

[0030] 附图中示出了实施方案，以增进对本文所述概念的理解。

[0031] 图 1 包括示例性有机装置的图示。

[0032] 图 2 包括示例性有机装置的图示。

[0033] 技术人员理解，附图中的物体是以简洁明了的方式示出的，而不一定按比例绘制。例如，图中一些物体的尺寸相对于其它物体可能有所放大，以便于更好地理解实施方案。

## 具体实施方式

[0034] 上文已描述了许多方面和实施方案，并仅是示例性的而非限制性的。在阅读完本说明书后，技术人员应认识到，在不脱离本发明范围的情况下，其它方面和实施方案也是可能的。

[0035] 根据以下发明详述和权利要求，任何一个或多个实施方案的其它特征和有益效果将显而易见。发明详述首先提出了术语的定义和说明，接着是电活性化合物、电活性组合物、电子设备，最后是实施例。

### [0036] 1. 术语的定义和说明

[0037] 在提出下述实施方案详情之前，先定义或阐明一些术语。

[0038] 术语“烷基”旨在表示衍生自脂族烃的基团。在一些实施方案中，烷基具有 1-20 个碳原子。

[0039] 术语“芳基”旨在表示衍生自芳族烃的基团。术语“芳族化合物”旨在表示包含至少一个具有离域  $\pi$  电子的不饱和环状基团的有机化合物。术语旨在包括仅具有碳和氢原子的芳族化合物，以及其中环状基团中的一个或多个碳原子已被另一个原子如氮、氧、硫等取代的杂芳族化合物。在一些实施方案中，芳基具有 4-30 个碳原子。

[0040] 术语“电荷传输”当涉及层、材料、构件或结构时旨在表示此类层、材料、构件或结构促进所述电荷以相对高的效率和小的电荷损失穿过所述层、材料、构件或结构的厚度进行迁移。空穴传输材料促进正电荷；电子传输材料则促进负电荷。虽然发光材料也可具有某些电荷传输特性，但术语“电荷传输层、材料、构件或结构”并不旨在包括其主要功能是发光的层、材料、构件或结构。

[0041] 术语“氘代”旨在表示至少一个 H 已被 D 置换。术语“氘代类似物”是指其中一个

或多个可获得的氢已被氘置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,氘的含量是自然丰度的至少 100 倍。

[0042] 术语“掺杂剂”旨在表示包含基质材料的层内的材料,与缺乏此类材料时所述层辐射发射、接收或过滤的一种或多种电特性或一个或多个波长相比,所述掺杂剂改变了所述层辐射发射、接收或过滤的一种或多种电特性或一个或多个指标波长。

[0043] 当涉及层或材料时,术语“电活性”旨在表示电性促进装置运作的层或材料。电活性材料的实例包括但不限于传导、注入、传输或阻断电荷的材料,其中电荷可以是电子或空穴,或包括但不限于接受辐射时发射辐射或表现出电子-空穴对浓度变化的材料。非活性材料的实例包括但不限于平面化材料、绝缘材料、以及环境保护材料。

[0044] 术语“电致发光”是指材料响应于通过其的电流发光。“电致发光”是指能够电致发光的材料。

[0045] 术语“发射最大值”旨在表示发射的最高辐射强度。发射最大值具有相应的波长。

[0046] 术语“稠合芳基”是指具有两个或更多个稠合芳族环的芳基。

[0047] 前缀“杂”表示一个或多个碳原子被不同的原子置换。在一些实施方案中,杂原子是 O、N、S 或它们的组合。

[0048] 术语“基质材料”旨在表示通常是层形式的材料,可向所述基质材料中加入或不加入掺杂剂。基质材料可具有或可不具有发射、接收或过滤辐射的电子特性或能力。

[0049] 术语“层”与术语“膜”可互换使用,并且是指覆盖所需区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可大如整个装置,也可小如例如实际可视显示器的特定功能区,或者小如单个像素。层和膜可通过任何常规的沉积技术形成,包括气相沉积、液相沉积(连续和不连续技术)、以及热转移。连续沉积技术包括但不限于旋涂、凹版涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂、以及连续喷涂。不连续沉积技术包括但不限于喷墨印刷、凹版印刷、以及丝网印刷。

[0050] 术语“有机电子装置”或有时仅为“电子装置”旨在表示包含一个或多个有机半导体层或材料的装置。

[0051] 术语“光敏”是指被外加电压激活时可发射光线的材料(例如在发光二极管或化学电池中),或可响应辐射能并在有外加偏压或无外加偏压下产生信号的材料(例如在光电探测器中)。

[0052] 术语“硅氧烷”是指基团  $(\text{RO})_3\text{Si}-$ , 其中 R 是 H、D、 $\text{C}_{1-20}$  烷基或氟代烷基。

[0053] 术语“甲硅烷基”是指基团  $-\text{SiR}_3$ , 其中 R 在每次出现时是相同的或不同的并且是烷基基团或芳基基团。

[0054] 前缀“杂”表示一个或多个碳原子已被不同的原子置换。在一些实施方案中,所述不同的原子是 N、O 或 S。前缀“氟代”表示一个或多个氢原子已被氟原子取代。

[0055] 除非另外指明,所有基团可以是未取代的或取代的。除非另外指明,所有基团在可能的情况下可以是线性的、支化的或环状的。在一些实施方案中,所述取代基是 D、烷基、烷氧基、芳基、甲硅烷基、或硅氧烷。

[0056] 在本说明书中,除非在使用情形下另外明确指明或相反指明,其中本发明主题的实施方案被论述或描述为包含、包括、含有、具有、涵盖或包容一些特征或要素,除了明确论述或描述的那些以外的一种或多种特征或要素也可存在于实施方案中。所公开的本发明主

题的一个可供选择的实施方案被描述为基本上由某些特征或要素组成,则其中将会显著地改变操作原理或实施方案显著特性的实施方案特征或要素不存在于其中。本文描述的主题的另一个可供选择的实施方案被描述为由特定的特征或要素组成,在该实施方案中或在其非实质性变体中仅存在具体指明或描述的特征或要素。此外,除非明确指明相反的情况,否则“或”是指包含性的或非排它性的或。例如,以下任何一个均表示满足条件 A 或 B :A 是真的 (或存在的) 且 B 是假的 (或不存在的)、A 是假的 (或不存在的) 且 B 是真的 (或存在的)、以及 A 和 B 都是真的 (或存在的)。

[0057] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便并且对本发明的范围提供一般性的意义。该描述应理解为包括一个或至少一个,并且除非明显地另有所指,单数也包括复数。

[0058] 对应于元素周期表内所列的族序号的使用参见“CRC Handbook of Chemistry and Physics”,第 81 版 (2000-2001) 中所述的“新命名法”公约。

[0059] 除非另外定义,本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所述的那些方法和材料的类似者或等同者均可用于本发明实施方案的实践或检验,但合适的方法和材料是如下文所述的那些。除非引用具体段落,本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其它参考文献全文均以引用方式并入本文。如发生矛盾,以本说明书及其包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是例证性的,并且不旨在进行限制。

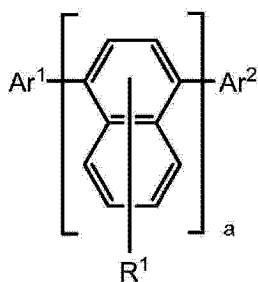
[0060] 本文未描述的特定材料、加工方法和电路的许多细节均是常规的,并且可在有机发光二极管显示器、光电探测器、光伏和半导体构件领域的教科书和其它来源中找到。

## [0061] 2. 电活性化合物

[0062] 所述电活性化合物具有式 I 至式 VI 中的一者：

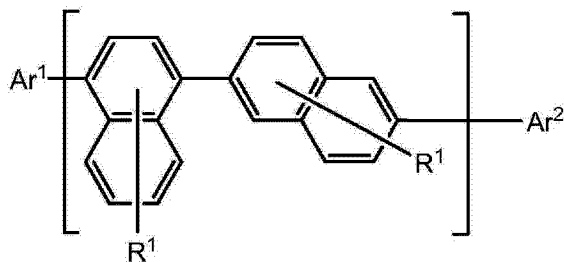
[0063] 式 I

[0064]



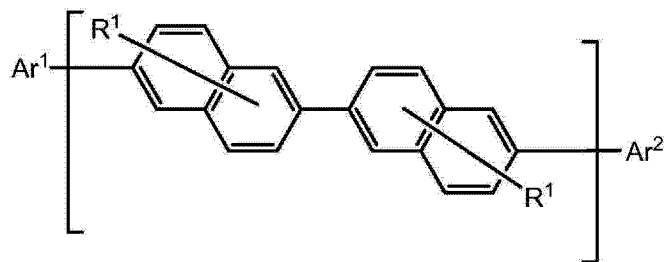
[0065] 式 II

[0066]



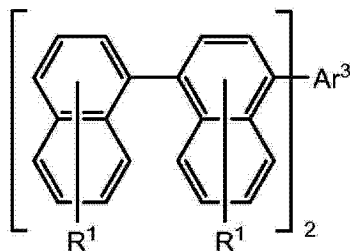
[0067] 式 III

[0068]



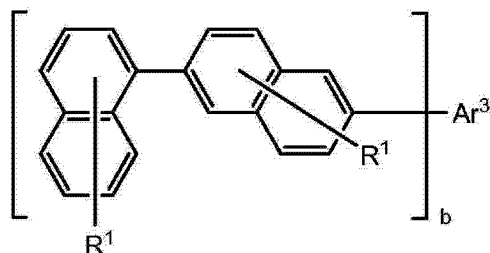
[0069] 式 IV

[0070]



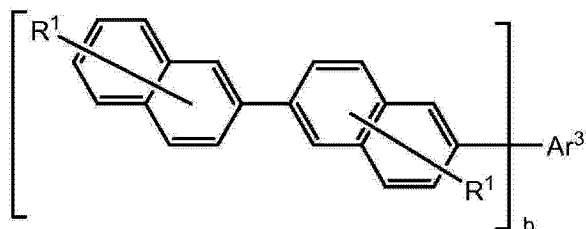
[0071] 式 V

[0072]



[0073] 式 VI

[0074]



[0075] 其中：

[0076]  $R^1$  表示所述芳族基团上的 0- $z$  个取代基，其中  $z$  是有效取代位置的最大数目，并且  $R^1$  在每次出现时是相同的或不同的并且是 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、甲基硅烷基、或硅氧烷；

[0077]  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  和  $Ar^3$  在每次出现时是相同的或不同的并且是芳基基团；

[0078]  $a$  是 2-6 的整数；并且

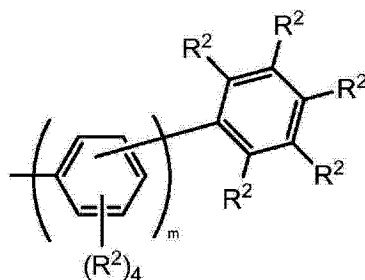
[0079]  $b$  是 1-3 的整数。

[0080] 在式 I-VI 的一些实施方案中，芳基基团  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  和  $Ar^3$  以及任何芳基取代基具有不超过两个稠合环。在一些实施方案中，芳基基团具有一个或多个苯基或萘基的环。所述芳基基团可以是未取代的或取代的。在一些实施方案中，所述取代的芳基基团具有一个或

多个取代基,所述取代基是 D、烷基、烷氧基、苯基、萘基、甲硅烷基、硅氧烷、或它们的组合。

[0081] 在式 I-III 的一些实施方案中,  $\text{Ar}^1$  和  $\text{Ar}^2$  是相同的或不同的,并且具有以下式 a:

[0082]



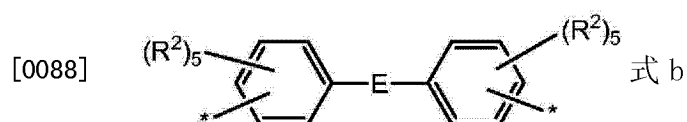
[0083] 其中:

[0084]  $\text{R}^2$  在每次出现时是相同的或不同的并且是 H、D、烷基、烷氧基、硅氧烷或甲硅烷基,或者相邻的  $\text{R}^2$  基团可接合在一起以形成芳族环;并且

[0085]  $m$  在每次出现时是相同的或不同的并且是 1 至 6 的整数。

[0086] 在一些实施方案中,  $\text{Ar}^1$  和  $\text{Ar}^2$  是相同的或不同的并且是苯基、联苯、萘基苯基、萘基联苯基、三联苯基或四联苯基。所述三联苯基和四联苯基基团可以线性排列(对位成键)或非线性排列键合在一起。

[0087] 在式 IV-VI 的一些实施方案中,  $\text{Ar}^3$  具有式 b:



[0089] 其中:

[0090]  $\text{R}^2$  在每次出现时是相同的或不同的并且是 H、D、烷基、烷氧基、硅氧烷或甲硅烷基,或者相邻的  $\text{R}^2$  基团可接合在一起以形成芳族环;

[0091]  $E$  是单键、 $\text{C}(\text{R}^3)_2$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{Si}(\text{R}^3)_2$ 、或  $\text{Ge}(\text{R}^3)_2$ ;并且

[0092]  $\text{R}^3$  是烷基或芳基,或者两个  $\text{R}^3$  基团能够接合在一起以形成非芳族环。

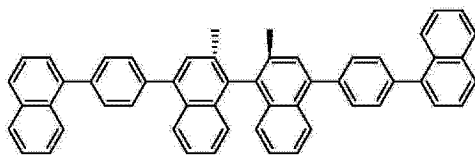
[0093] 在式 I-VI 的一些实施方案中,在至少一个芳基环上存在至少一个取代基。在一些实施方案中,所述取代基是 D、烷基、烷氧基、硅氧烷、甲硅烷基。

[0094] 在一些实施方案中,具有式 I-VI 中的一者的电话性化合物是氘代的。在一些实施方案中,所述电话性化合物是至少 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。氘可在相同的或不同的芳基基团上。在一些实施方案中,所述电话性化合物是至少 20% 氘代的。在一些实施方案中,是至少 30% 氘代的;在一些实施方案中,是至少 40% 氘代的;在一些实施方案中,是至少 50% 氘代的;在一些实施方案中,是至少 60% 氘代的;在一些实施方案中,是至少 70% 氘代的;在一些实施方案中,是至少 80% 氘代的;在一些实施方案中,是至少 90% 氘代的;在一些实施方案中,是 100% 氘代的。

[0095] 本文所述的电话性化合物的一些实例包括但不限于下文示出的化合物 A1 至 A17。

[0096] 化合物 A1:

[0097]



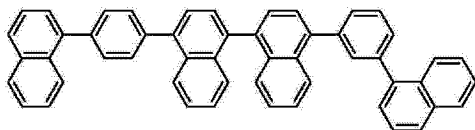
[0098] 化合物 A2 :

[0099]



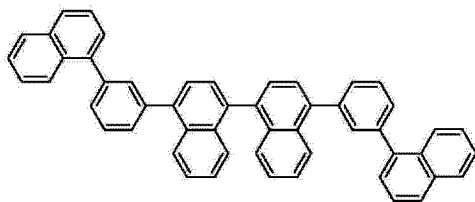
[0100] 化合物 A3 :

[0101]



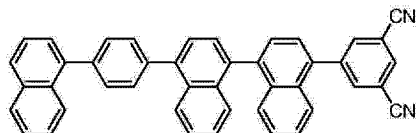
[0102] 化合物 A4 :

[0103]



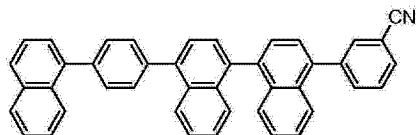
[0104] 化合物 A5 :

[0105]



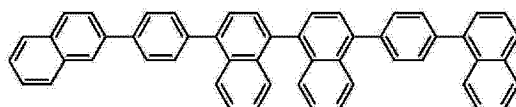
[0106] 化合物 A6 :

[0107]



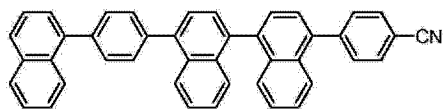
[0108] 化合物 A7 :

[0109]



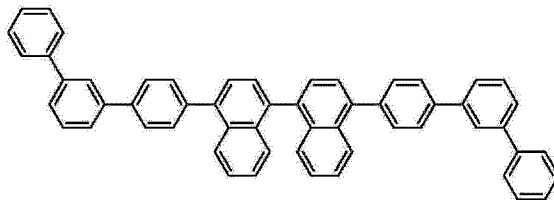
[0110] 化合物 A8 :

[0111]



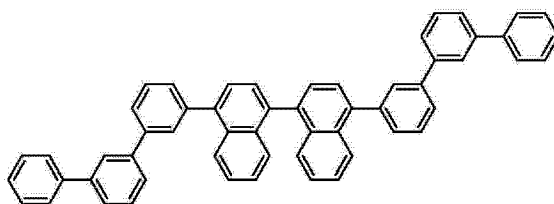
[0112] 化合物 A9 :

[0113]



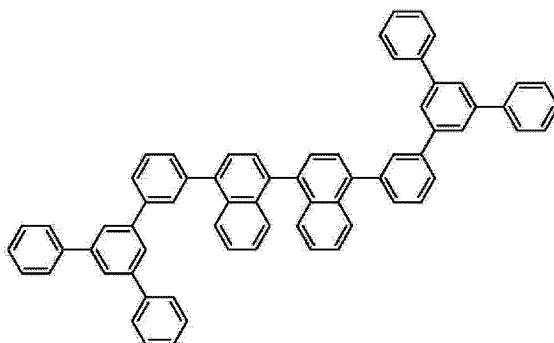
[0114] 化合物 A10 :

[0115]



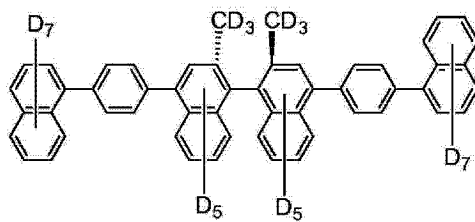
[0116] 化合物 A11 :

[0117]



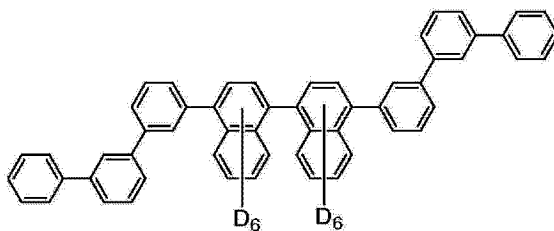
[0118] 化合物 A12 :

[0119]



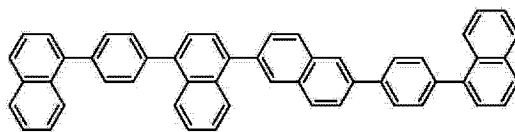
[0120] 化合物 A13 :

[0121]



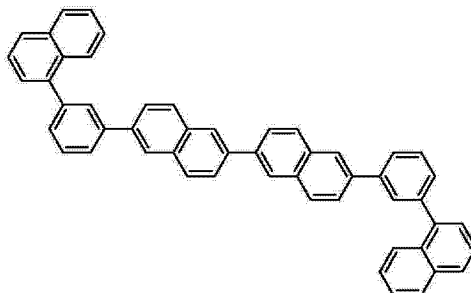
[0122] 化合物 A14 :

[0123]



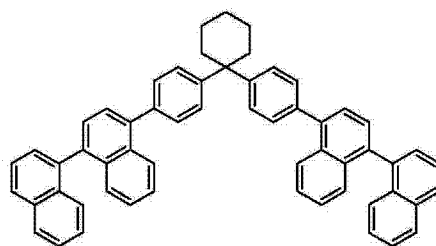
[0124] 化合物 A15 :

[0125]



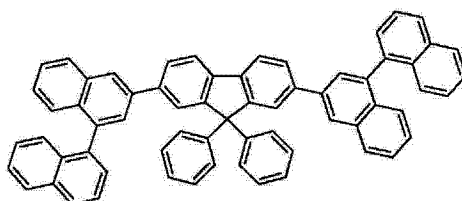
[0126] 化合物 A16 :

[0127]



[0128] 化合物 A17 :

[0129]



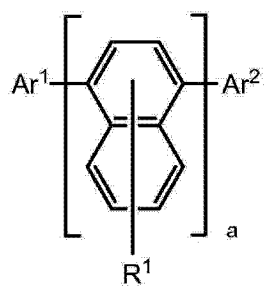
[0130] 所述新型电活性化合物可通过已知的偶合反应和取代反应来制备。然后通过使用氙代前体材料以类似的方式,或更一般地通过在路易斯酸 H/D 交换催化剂如三氯化铝或氯化乙基铝,或酸如  $\text{CF}_3\text{COOD}$ 、 $\text{DCl}$  等的存在下用氙代溶剂如 d6- 苯处理未氙代化合物来制得氙代的类似化合物。示例性的制备示于实施例中。氙代度可通过 NMR 分析和质谱仪如大气固体分析探测质谱仪 (ASAP-MS) 测得。

[0131] 3. 电活性组合物

[0132] 本文所述的电活性组合物包含:基质材料和掺杂剂材料,其中所述基质材料是具有式 I 至式 VI 中的一者的化合物:

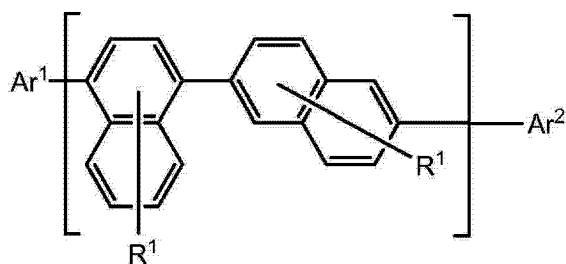
[0133] 式 I

[0134]



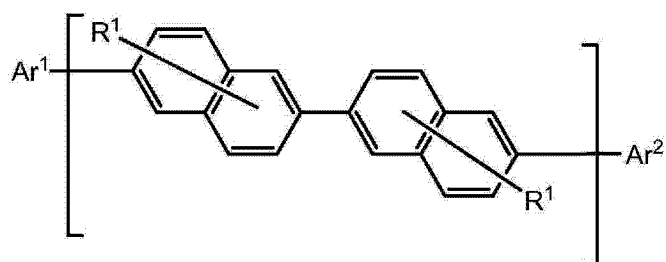
[0135] 式 II

[0136]



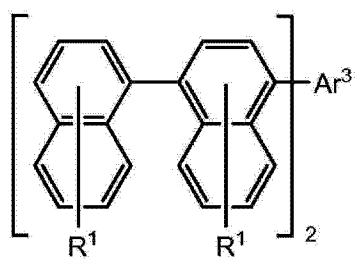
[0137] 式 III

[0138]



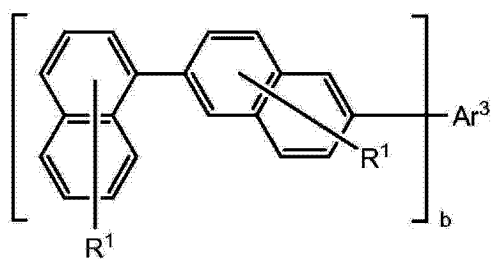
[0139] 式 IV

[0140]



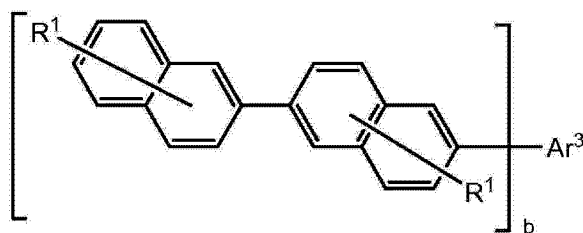
[0141] 式 V

[0142]



[0143] 式 VI

[0144]



[0145] 其中：

[0146]  $R^1$  表示所述芳族基团上的 0-z 个取代基，其中 z 是有效取代位置的最大数目，并且  $R^1$  在每次出现时是相同的或不同的并且是 D、烷基、芳基、烷氧基、芳氧基、氧烷基、烯基、甲基硅烷基、或硅氧烷；

[0147]  $Ar^1$ 、 $Ar^2$  和  $Ar^3$  在每次出现时是相同的或不同的并且是芳基基团；

[0148] a 是 2-6 的整数；并且

[0149] b 是 1-3 的整数；

[0150] 在一些实施方案中，所述电活性组合物基本上由基质材料和掺杂剂材料组成，其中所述基质材料是具有上述式 I 至式 VI 中的一者的化合物。

[0151] 在一些实施方案中，具有式 I 至式 VI 中的一者的基质材料在甲苯中具有至少 0.6 重量 % 的溶解度。在一些实施方案中，在甲苯中的溶解度是至少 1 重量 %。

[0152] 在一些实施方案中，所述基质材料具有大于 95°C 的  $T_g$ 。

[0153] 在一些实施方案中，基质材料与掺杂剂材料的重量比在 5:1 至 25:1 的范围内。在一些实施方案中，范围是 10:1 至 20:1。

[0154] 在一些实施方案中，所述电活性组合物还包含第二基质材料。在一些实施方案中，第一基质材料与第二基质材料的重量比在 99:1 至 1:99 的范围内。在一些实施方案中，所述比率在 99:1 至 1.5:1；在一些实施方案中，19:1 至 2:1；在一些实施方案中，9:1 至 2.3:1 的范围内。第一基质材料不同于第二基质材料。在一些实施方案中，第二基质材料是氘代的。在一些实施方案中，第一基质材料和第二基质材料是氘代的。在一些实施方案中，所述第二基质材料是菲咯啉、喹啉、苯基吡啶、苯并二呋喃、二呋喃苯、吡啶并咪唑、苯并咪唑、三唑吡啶、二杂芳基苯、金属喹啉络合物、它们的取代衍生物、它们的氘代类似物、或它们的组合。

[0155] 在一些实施方案中，所述电活性组合物包含两种或更多种电致发光掺杂剂材料。在一些实施方案中，所述组合物包含三种掺杂剂。

[0156] 组合物可用作可以溶液形式加工的电活性组合物，以用于 OLED 装置。所得装置具有高效率 and 长寿命。在一些实施方案中，所述材料可用于任何印刷电子装置应用中，包括光电应用和 TFT。

[0157] 可采用液相沉积技术来使本文所述化合物形成膜。

[0158] 掺杂剂是能够电致发光的电活性材料，其具有介于 380nm 和 750nm 之间的最大发射。在一些实施方案中，掺杂剂发射红光、绿光或蓝光。在一些实施方案中，掺杂剂也是氘代的。

[0159] 在一些实施方案中，掺杂剂是至少 10% 氘代的；在一些实施方案中，是至少 20% 氘代的；在一些实施方案中，是至少 30% 氘代的；在一些实施方案中，是至少 40% 氘代的；在一些实施方案中，是至少 50% 氘代的；在一些实施方案中，是至少 60% 氘代的；在一些实施方案中，是至少 70% 氘代的；在一些实施方案中，是至少 80% 氘代的；在一些实施方案中，是至少 90% 氘代的；在一些实施方案中，是至少 95% 氘代的；在一些实施方案中，是至少 99% 氘代的；在一些实施方案中，是 100% 氘代的。

案中,是至少 70% 氘代的;在一些实施方案中,是至少 80% 氘代的;在一些实施方案中,是至少 90% 氘代的;在一些实施方案中,是 100% 氘代的。

[0160] 电致发光掺杂剂材料包括小分子有机发光化合物、发光金属络合物、以及它们的组合。小分子发光化合物的实例包括但不限于茈、茈类、红荧烯、香豆素、它们的衍生物、以及它们的混合物。金属配合物的实例包括但不限于金属螯合的 8-羟基喹啉酮化合物,如三(8-羟基喹啉)铝 (AlQ)<sub>3</sub>;环金属化铱和铂电致发光化合物,如铱与苯基吡啶、苯基喹啉、苯基异喹啉或苯基嘧啶配体的络合物。

[0161] 发射红光的材料的实例包括但不限于具有苯基喹啉或苯基异喹啉配体的环金属铱配合物、二茈并 (1, 2, 3-CD:1, 2, 3-LM) 茈、茈蒽和茈。发射红光材料已公开于例如美国专利 6,875,524 和公布的美国专利申请 2005-0158577 中。

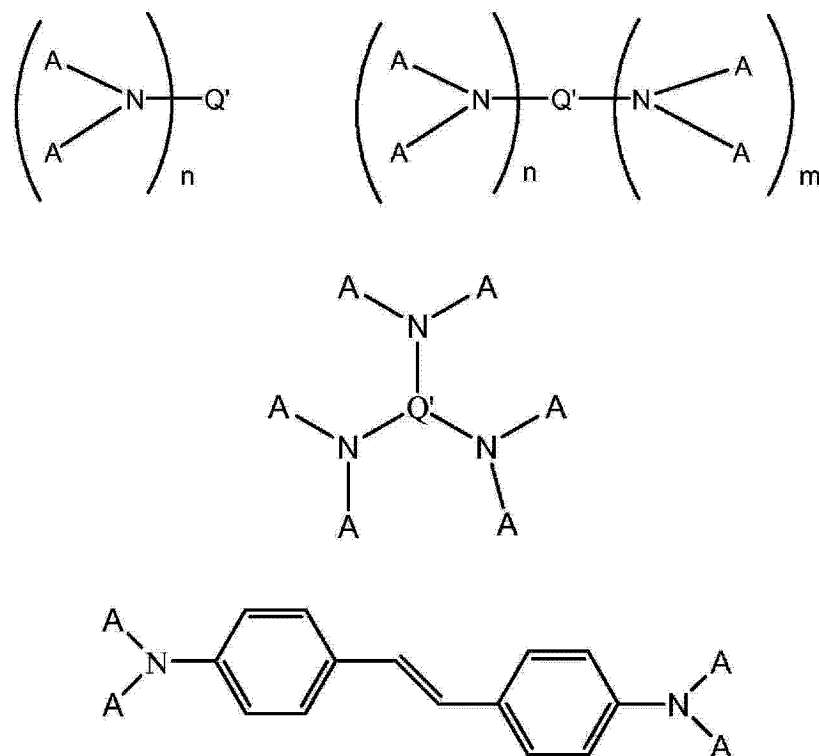
[0162] 发射绿光的材料的实例包括但不限于双(二芳基氨基)蒽和聚苯乙炔聚合物。发射绿光的材料已公开于例如公布的 PCT 专利申请 W02007/021117 中。

[0163] 发射蓝光的材料的实例包括但不限于二芳基蒽、二氨基蒽、二氨基茈和聚茈聚合物。发射蓝光的材料已公开于例如美国专利 6,875,524 和公布的美国专利申请 2007-0292713 和 2007-0063638 中。

[0164] 在一些实施方案中,电活性掺杂剂选自非聚合螺二茈化合物、茈蒽化合物、以及它们的氘代类似物。

[0165] 在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂是具有芳胺基团的化合物。在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂选自下式:

[0166]



[0167] 其中:

[0168] A 在每次出现时是相同的或不同的并且是具有 3-60 个碳原子的芳族基团;

[0169] Q' 是单键或具有 3-60 个碳原子的芳基;

[0170] n 和 m 独立地为 1-6 的整数。

[0171] 在上式中, n 和 m 可受到芯 Q' 基团有效位点的限制。

[0172] 在上式的一些实施方案中, 每个式中的至少一个 A 和 Q' 具有至少三个缩合环。在一些实施方案中, m 和 n 等于 1。

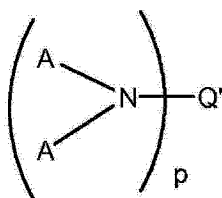
[0173] 在一些实施方案中, Q' 是苯乙烯基或苯乙烯基苯基。

[0174] 在一些实施方案中, Q' 是具有至少两个缩合环的芳基。在一些实施方案中, Q' 选自萘、蒽、苯并[a]蒽、二苯并[a, h]蒽、荧蒽、芴、螺芴、并四苯、蒎、芘、并四苯、氧杂蒽、花、香豆素、玫瑰精、喹吖啶酮、红荧烯、它们的取代衍生物、以及它们的氘代类似物。

[0175] 在一些实施方案中, A 选自苯基、联苯基、甲苯基、萘基、萘基苯基、蒽基、以及它们的氘代类似物。

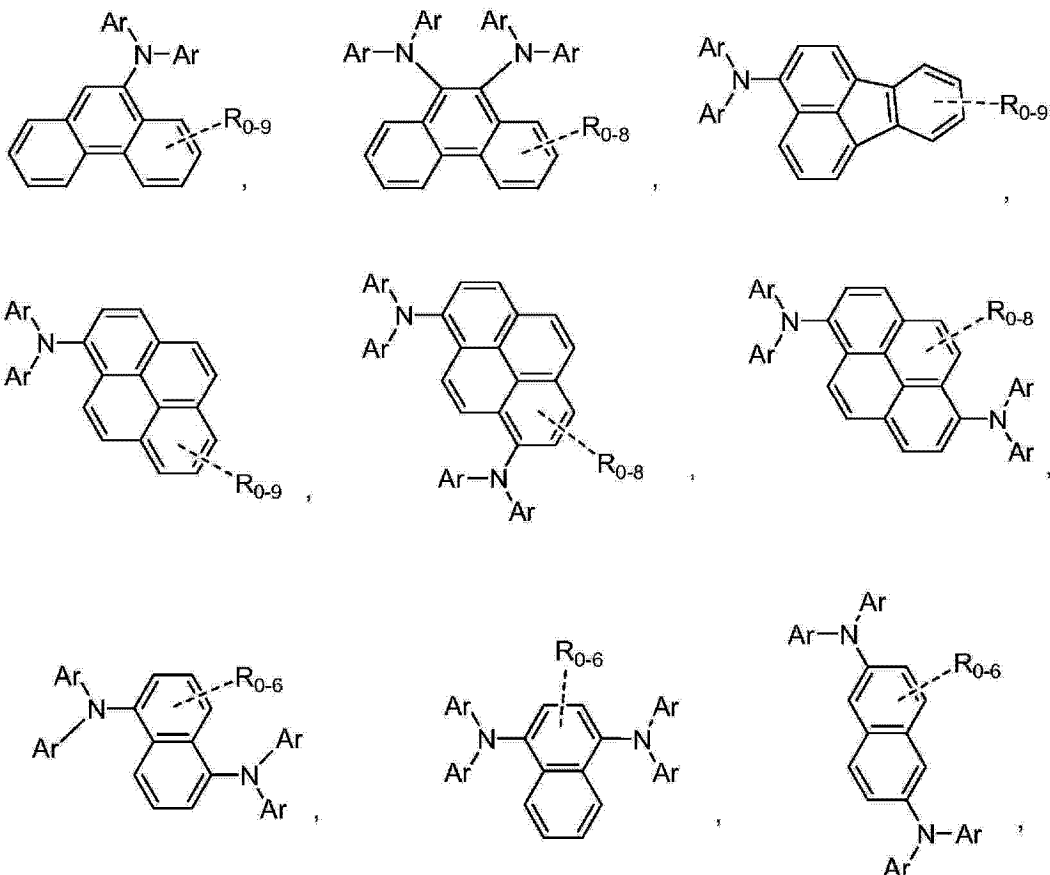
[0176] 在一些实施方案中, 电致发光材料具有以下结构

[0177]

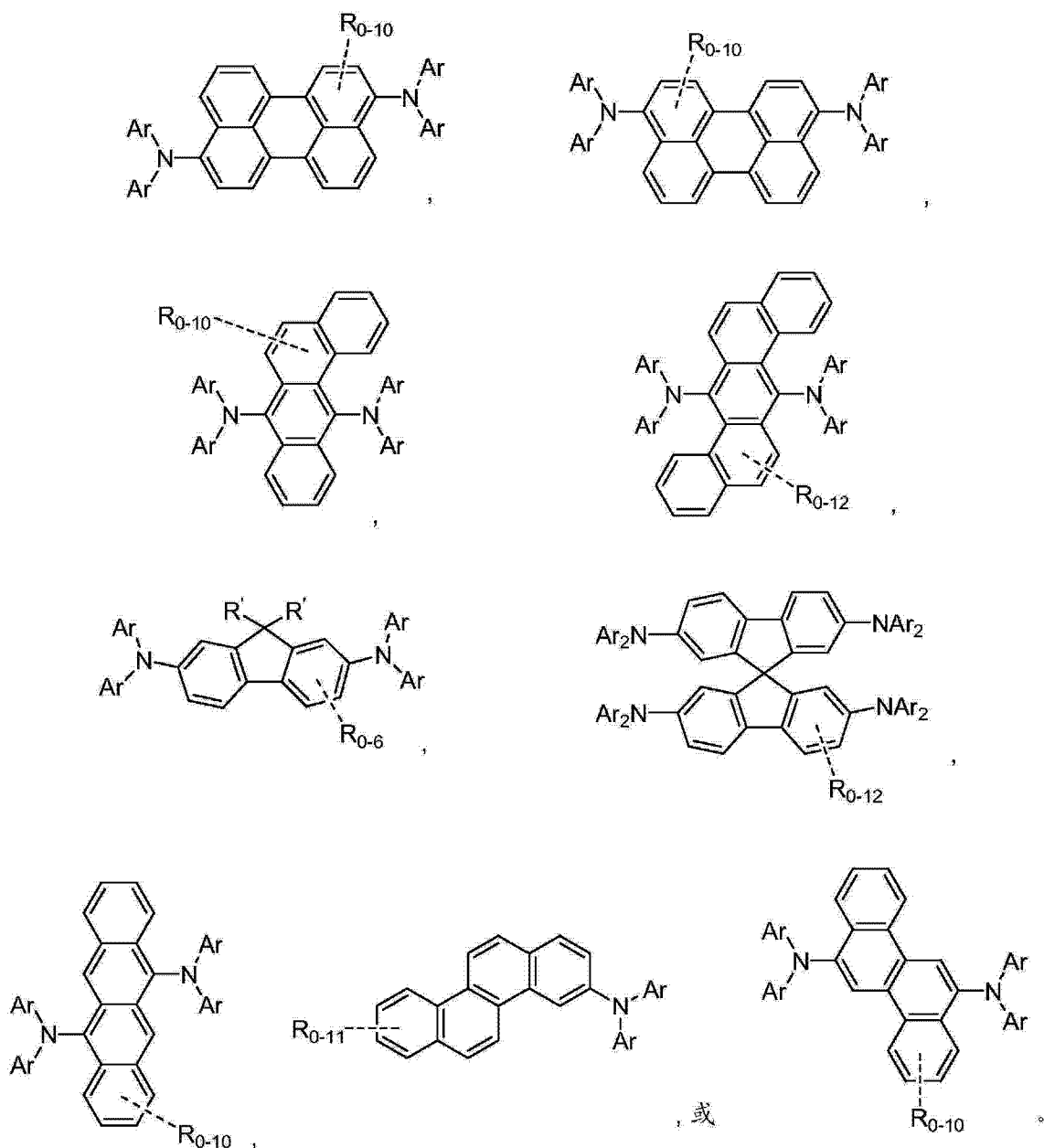


[0178] 其中 A 是芳族基团, p 是 1 或 2, 并且 Q' 是

[0179]



[0180]



[0181] 其中：

[0182] R 在每次出现时是相同的或不同的并且是 D、烷基、烷氧基或芳基，

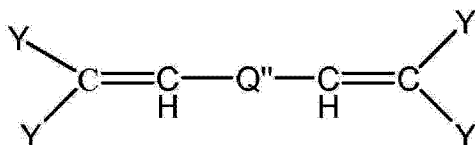
[0183] 其中相邻的 R 基团可接合在一起以形成 5 元或 6 元脂环；

[0184] Ar 是相同的或不同的并且选自芳基。

[0185] 式中虚线旨在表示当存在时，R 基团可位于核心 Q' 基团的任何位点上。

[0186] 在一些实施方案中，所述电活性掺杂剂具有下式：

[0187]



[0188] 其中：

[0189] Y 在每次出现时是相同的或不同的并且是具有 3-60 个碳原子的芳族基团；

[0190] Q'' 是芳基、二价三苯胺残基或单键。

[0191] 在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂是芳基并苯。在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂是非对称的芳基并苯。

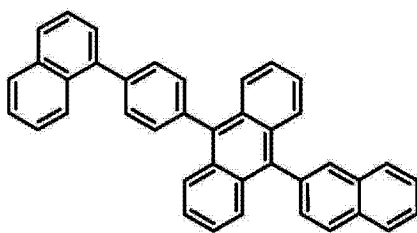
[0192] 在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂是蒽衍生物。术语“蒽”旨在表示 1,2- 苯并菲。在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂是具有芳基取代基的蒽。在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂是具有芳氨基取代基的蒽。在一些实施方案中,所述电活性掺杂剂是具有两种不同芳氨基取代基的蒽。在一些实施方案中,所述蒽衍生物发射深蓝色的光。

[0193] 在一些实施方案中,使用具有不同掺杂剂的不同电活性组合物来提供不同的颜色。在一些实施方案中,选择掺杂剂以发射红光、绿光和蓝光。如本文所用,红光是指最大波长在 580-700nm 范围内的光;绿光是指最大波长在 480-580nm 范围内的光;而蓝光是指最大波长在 400-480nm 范围内的光。

[0194] 小分子有机掺杂剂材料的实例包括但不限于下文的化合物 D1 至 D9。

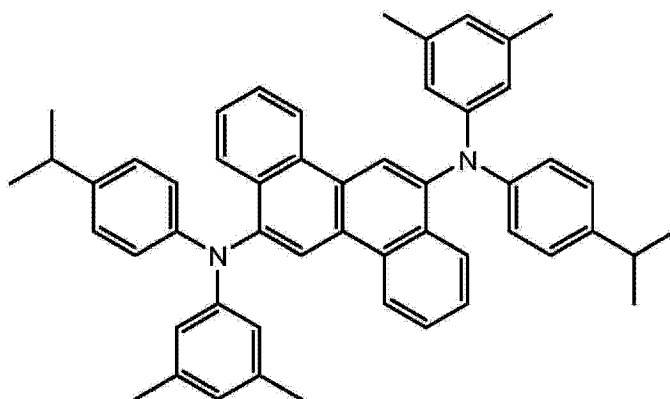
[0195] D1

[0196]



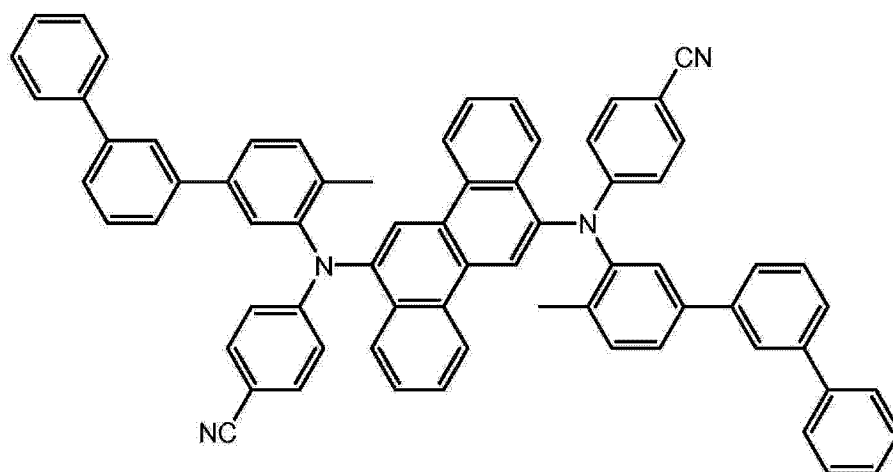
[0197] D2

[0198]



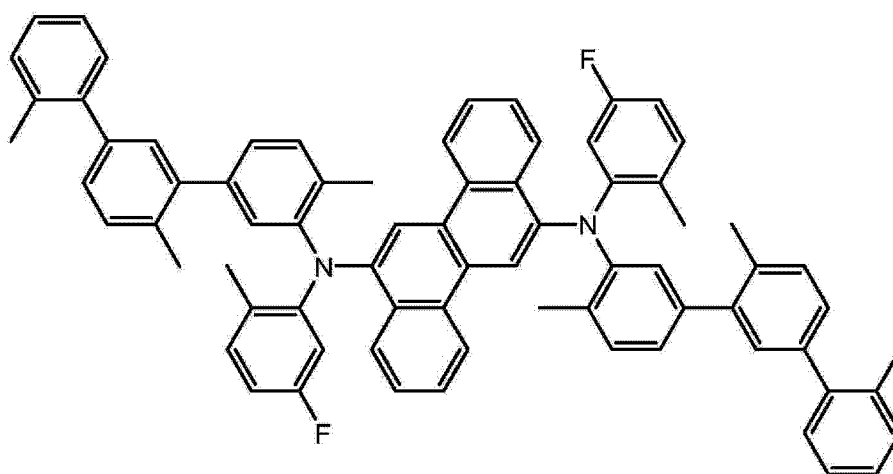
[0199] D3

[0200]



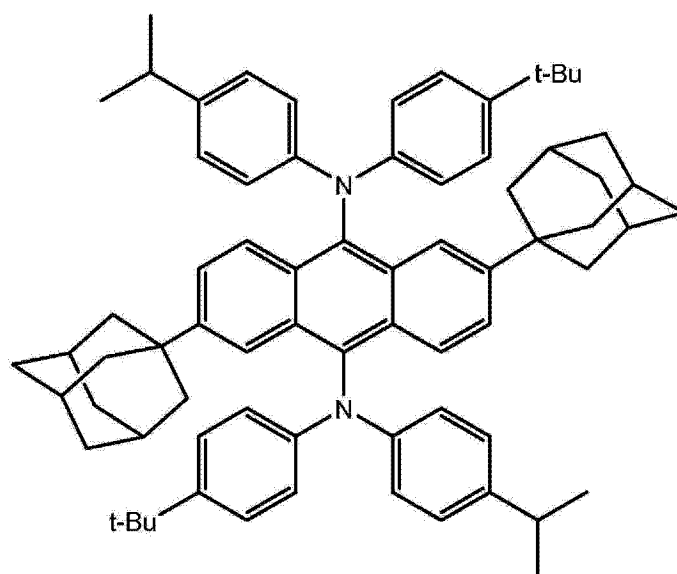
[0201] D4

[0202]



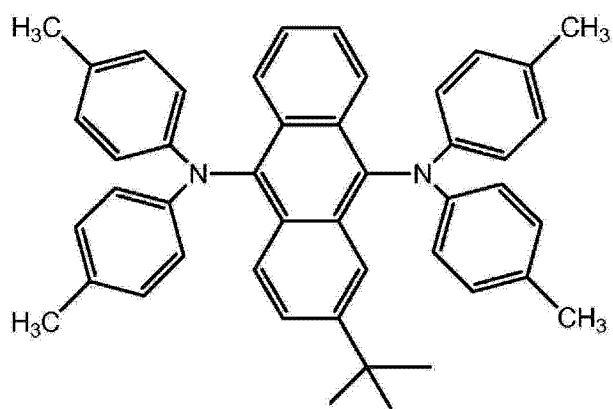
[0203] D5

[0204]



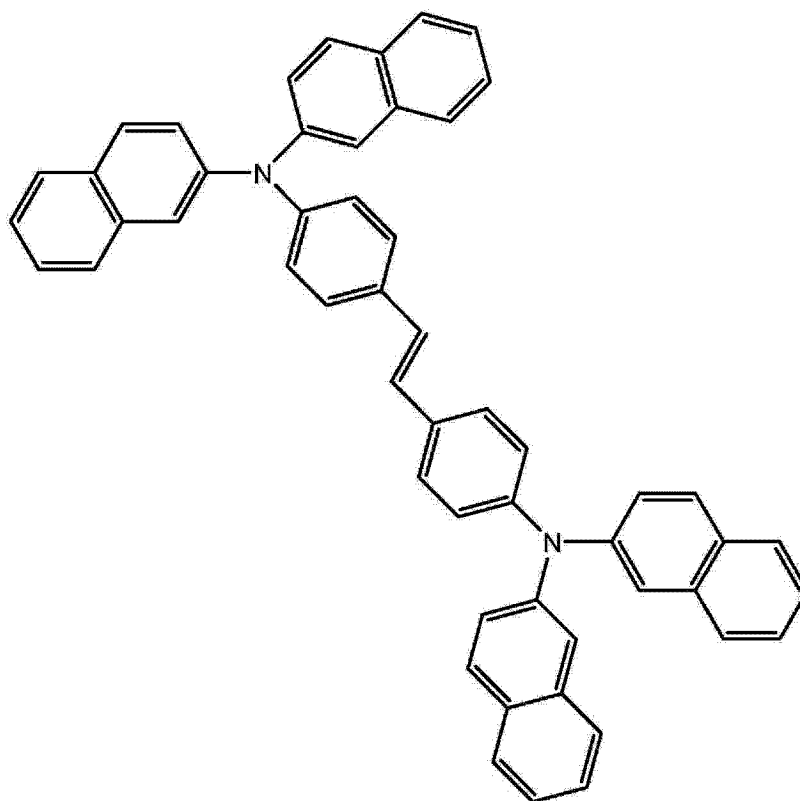
[0205] D6

[0206]



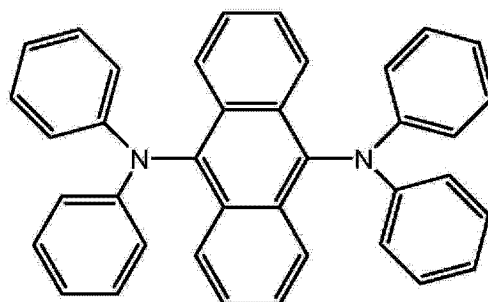
[0207] D7

[0208]



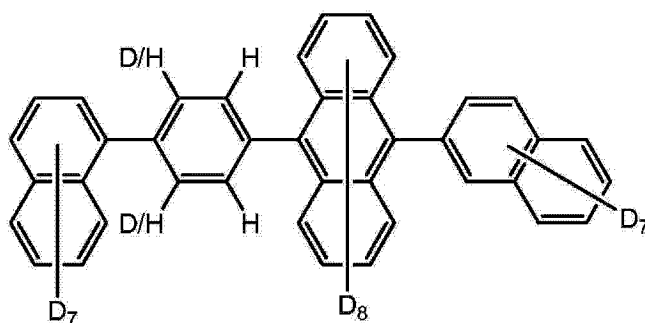
[0209] D8

[0210]



[0211] D9

[0212]



[0213] 其中“D/H”示出 H 或 D 在该原子位置处的大约相等的概率。

#### [0214] 4. 电子装置

[0215] 因具有本文所述电活性组合物而受益的有机电子装置包括但不限于：(1) 将电能转换成辐射的装置（例如，发光二极管、发光二极管显示器或二极管激光器），(2) 使用电子方法探测信号的装置（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、红外探测器、生物传感器），(3) 将辐射转换成电能的装置（例如，光伏装置或太阳能电池），和 (4) 包括一个或多个电子元件的装置（例如，晶体管或二极管），所述电子元件包括一个或多个有机半导体层。

[0216] 在一些实施方案中，有机发光装置包括：

[0217] 阳极；

[0218] 空穴传输层；

[0219] 光敏层；

[0220] 电子传输层，和

[0221] 阴极；

[0222] 其中所述光敏层包含上述电活性组合物。

[0223] 有机电子装置结构的一个示例在图 1 中示出。装置 100 具有第一电接触层即阳极层 110 和第二电接触层即阴极层 160、以及介于它们之间的光敏层 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。与阴极相邻的可以是包含电子传输材料的电子传输层 150。作为选择，该装置可使用一个或多个紧邻阳极 110 的附加的空穴注入层或空穴传输层（未示出），和 / 或一个或多个紧邻阴极 160 的附加的电子注入层或电子传输层（未示出）。

[0224] 层 120 至 150 单独或统称为活性层。

[0225] 在一些实施方案中，所述光敏层如图 2 所示是像素化的。在装置 200 中，层 140 被分成在所述层上重复的像素或子像素单元 141、142 和 143。每个像素或子像素单元表示不同的颜色。在一些实施方案中，所述子像素单元是红色、绿色、蓝色。尽管三个子像素单元在图中示出，但可使用两个或多于三个。

[0226] 在一个实施方案中，不同的层具有下列厚度范围：阳极 110，500–5000 Å，在一个实施方案中是 1000–2000 Å；空穴注入层 120，50–3000 Å，在一个实施方案中是 200–1000 Å；空穴传输层 130，50–2000 Å，在一个实施方案中是 200–1000 Å；光敏层 140，10–2000 Å，在一个实施方案中是 100–1000 Å；层 150，50–2000 Å，在一个实施方案中是 100–1000 Å；阴极

160,200–10000 Å, 在一个实施方案中是 300–5000 Å。在装置中电子–空穴重组区域的位置, 因此装置的发射光谱能够被每层的相对厚度所影响。所需的各层厚度的比率将取决于所用材料的确切性质。

[0227] 根据装置 100 的应用, 光敏层 140 可以是由施加的电压激活的发光层 (诸如在发光二极管或发光电化学电池单元中), 或者是响应辐射能并且在有或无施加的偏压下产生信号的材料的层 (诸如在光电探测器中)。光电探测器的实例包括光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管和光电管、以及光伏电池, 这些术语在 Markus, John, “Electronics and Nucleonics Dictionary”, 第 470 和 476 页 (McGraw-Hill, Inc. 1966) 中有所描述。

[0228] a. 光敏层

[0229] 所述光敏层包含上述电活性组合物。

[0230] 在一些实施方案中, 所述光敏层包含具有式 I–VI 中的一者的基质材料和具有深蓝色发射的掺杂剂。“深蓝色”是指 420–475nm 的发射波长。已经发现具有式 I–VI 中的一者的基质化合物可在 HOMO 和 LUMO 能级之间具有宽能隙。当所述掺杂剂具有深蓝色发射时是有益处的, 并且实现了深饱和蓝色的发射。

[0231] 在一些实施方案中, 所述光敏层包含具有式 I–VI 中的一者的基质材料和具有深蓝色发射的 蒽 掺杂剂。在一些实施方案中, 所述 蒽 掺杂剂是双 (二芳基氨基) 苯。在一些实施方案中, 所述光敏层由具有式 I–VI 中的一者的基质材料和具有深蓝色发射的 蒽 掺杂剂组成。在一些实施方案中, 根据 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L’Eclairage, 1931), 所述光敏层具有小于 0.10 的 y 坐标发射颜色。在一些实施方案中, 所述 y 坐标小于 0.7。所述 x 坐标在 0.135–0.165 的范围内。

[0232] 所述光敏层可通过如下所述的液体组合物液相沉积而形成。在一些实施方案中, 所述光敏层通过气相沉积形成。

[0233] 在一些实施方案中, 通过液相沉积施加三种不同的光敏组合物以形成红、绿和蓝亚像素。在一些实施方案中, 使用如本文所述的电活性组合物形成每一种有色亚像素。在一些实施方案中, 对于所有颜色, 基质材料是相同的。在一些实施方案中, 不同的基质材料用于不同的颜色。

[0234] b. 其它装置层

[0235] 装置中的其它层可由已知用于此类层的任何材料制成。

[0236] 阳极 110 是用于注入正电荷载体的尤其有效的电极。它可由例如包含金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物的材料制成, 或者它可以是导电聚合物、或它们的混合物。适宜的金属包括第 11 族金属、第 4–6 族中的金属和第 8–10 族的过渡金属。如果使阳极具有透光性, 则一般使用 12、13 和 14 族金属的混合金属氧化物, 例如氧化铟锡。阳极 110 还可包含有机材料如聚苯胺, 如 “Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer,” Nature 第 357 卷, 第 477–479 页 (1992 年 6 月 11 日) 中所述。所述阳极和阴极中的至少一个理想地至少是部分透明的, 以使得所产生的光被观察到。

[0237] 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, 包括但不限于下层平坦化, 电荷传输和 / 或电荷注入特性, 清除杂质如氧气或金属离

子,以及其它有利于或改善有机电子装置性能的方面。空穴注入材料可以是聚合物、低聚物或小分子。它们可蒸汽沉积或由液体沉积,所述液体可以是溶液、分散体、悬浮液、乳液、胶态混合物或其它组合物的形式。

[0238] 空穴注入层可由聚合物材料形成,如聚苯胺(PANI)或聚乙烯二氧噻吩(PEDOT),所述聚合材料通常掺有质子酸。质子酸可以是例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)等。

[0239] 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)。

[0240] 在一些实施方案中,空穴注入层包含至少一种导电聚合物和至少一种氟化酸聚合物。此类物质已描述于例如公布的美国专利申请 US2004/0102577、US2004/0127637、US2005/0205860 和公布的 PCT 专利申请 W02009/018009 中。

[0241] 用于层 130 的空穴传输材料的实例概述于例如 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均可使用。常用的空穴传输分子是:N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-双[(二-4-甲基氨基)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]-4,4'-二胺(ETPD)、四(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)、 $\alpha$ -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对(二乙基氨基)苯甲醛二苯基脒(DEH)、三苯基胺(TPA)、双[4-(N,N-二乙氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[对(二乙氨基)苯乙基]-5-[对(二乙氨基)苯基]吡啶啉(PPR 或 DEASP)、1,2-反式双(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TTB)、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)对二氨基联苯( $\alpha$ -NPB)和卟啉化合物,诸如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物是聚乙烯吡啶、(苯基甲基)聚硅烷、以及聚苯胺。还可通过将空穴传输分子诸如上述那些掺入聚合物诸如聚苯乙烯和聚碳酸酯中来获得空穴传输聚合物。在一些情况下,使用三芳基胺聚合物,尤其是三芳基胺-苄共聚物。在一些情况下,所述聚合物和共聚物是可交联的。在一些实施方案中,所述空穴传输层还包含 p 型掺杂剂。在一些实施方案中,所述空穴传输层掺杂有 p 型掺杂剂。p 型掺杂剂的实例包括但不限于四氟四氰基对苯二醌二甲烷(F4-TCNQ)和茈-3,4,9,10-四甲酸-3,4,9,10-二酸酐(PTCDA)。

[0242] 可用于层 150 的电子传输材料的实例包括但不限于金属螯合的 8-羟基喹啉酮化合物,包括金属喹啉衍生物,如三(8-羟基喹啉)铝(AlQ)、双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对-苯基酚氧基)铝(BAlq)、四-(8-羟基喹啉)钪(HfQ)和四-(8-羟基喹啉)锆(ZrQ);以及唑化合物,例如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑(PBD)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)和 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI);喹啉衍生物,例如 2,3-双(4-氟代苯基)喹啉;菲咯啉,例如 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)和 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA);以及它们的混合物。在一些实施方案中,所述电子传输层还包含 n 型掺杂剂。N 型掺杂剂材料是熟知的。n 型掺杂剂包括但不限于第 1 族和第 2 族金属;第 1 族和第 2 族金属盐,如 LiF、CsF 和 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;第 1 族和第 2 族金属有机化合物,如锂喹啉;以及分子 n 型掺杂剂,如无色染料、

金属配合物,如  $W_2(hpp)_4$  (其中  $hpp=1, 3, 4, 6, 7, 8$ -六氢-2H-嘧啶并-[1,2-a]-嘧啶)和二茂钴、四硫杂萘并萘、双(亚乙基二硫基)四硫富瓦烯、杂环基团或二价基团、以及杂环基团或二价基团的二聚体、低聚物、聚合物、二螺化合物和多环化物。

[0243] 阴极 160 是用于注入电子或负电荷载体尤其有效的电极。阴极可以是功函低于阳极的任何金属或非金属。用于阴极的材料可选自第 1 族碱金属(例如锂、铯)、第 2 族(碱土)金属、第 12 族金属,包括稀土元素和镧系元素、以及铜系元素。可使用诸如铝、铟、钙、钡、钕和镁、以及它们的组合的材料。还可将含锂有机金属化合物  $LiF$  和  $Li_2O$  沉积在有机层和阴极层之间,以降低操作电压。

[0244] 已知在有机电子装置中存在其它层。例如,在阳极 110 和空穴注入层 120 之间存在层(未示出),以控制注入的正电荷量和/或提供层的带隙匹配,或用作保护层。可使用本领域已知的层,如铜酞菁、氮氧化硅、碳氟化合物、硅烷或超薄金属层如 Pt。作为另外一种选择,阳极层 110、活性层 120、130、140 和 150 或阴极层 160 中的一些或所有可被表面处理,以增加电荷负载传输效率。优选通过平衡发射极层中的正电荷和负电荷来确定每个组件层的材料的选择,以提供具有高电致发光效率的装置。

[0245] 应当理解,每个功能层可由一个以上的层构成。

#### [0246] c. 装置制造

[0247] 装置层可通过任何沉积技术或技术的组合形成,这些技术包括气相沉积、液相沉积和热转移。可使用诸如玻璃、塑料、以及金属的基板。可使用常规的蒸汽沉积技术诸如热蒸发、化学气相沉积等。可使用常规的涂布或印刷技术,包括但不限于旋涂、浸涂、卷对卷技术、喷墨印刷、连续喷印、丝网印刷、照相凹版印刷等,由适宜溶剂中的溶液或分散体来施加有机层。

[0248] 在一些实施方案中,用于制备有机发光装置的方法包括:

[0249] 提供其上具有图案化阳极的基底;

[0250] 通过沉积第一液体组合物形成光敏层,所述第一液体组合物包含 (a) 氘

[0251] 代第一基质材料, (b) 电致发光掺杂剂材料,和 (c) 液体介质;以及

[0252] 形成整个阴极。

[0253] 术语“液体组合物”旨在包括其中溶解一种或多种材料以形成溶液的液体介质、其中分散有一种或多种材料以形成分散体的液体介质或其中悬浮一种或多种材料以形成悬浮液或乳液的液体介质。

[0254] 在一些实施方案中,所述方法还包括:

[0255] 在形成所述光敏层之前形成空穴传输层,其中所述空穴传输层通过沉积第二液体组合物形成,所述组合物在第二液体介质中包含空穴传输材料。

[0256] 在一些实施方案中,所述方法还包括:

[0257] 在形成所述光敏层之后形成电子传输层,其中电子传输层通过沉积第

[0258] 三液体组合物形成,所述第三液体组合物在第三液体介质中包含电子传输材料。

[0259] 可使用任何已知的液相沉积技术或技术的组合,包括连续和非连续技术。连续液相沉积技术的实例包括但不限于旋涂、凹版涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂和连续喷印。非连续沉积技术的实例包括但不限于喷墨印刷、照相凹版印刷和丝网印刷。在一些实施方案中,通过选自连续喷涂和喷墨印刷的方法形成图案形式的光敏层。虽然喷印可被认

为是连续技术,但是通过将喷嘴仅放置在所期望的成层区域上,就能够形成图案。例如,能够形成连续带图案。

[0260] 本领域技术人员能够易于确定具体待沉积组合物的适宜液体介质。对于某些应用,期望所述化合物可溶解于非水性溶剂中。此类非水性溶剂可以是相对极性的,如  $C_1$ - $C_{20}$  醇、醚和酸酯,或者可以是相对非极性的,如  $C_1$ - $C_{12}$  烷烃或芳烃如甲苯、二甲苯、三氟甲苯等。另一种适用于制备如本文所述的包含新型化合物的溶液或分散体形式的液体组合物的液体包括但不限于氯化烃(如二氯甲烷、氯仿、氯苯)、芳烃(如取代的或未取代的甲苯或二甲苯,包括三氟甲苯)、极性溶剂(如四氢呋喃(THF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP))、酯(如乙酸乙酯)、醇(如异丙醇)、酮(如环戊酮)或它们的任何混合物。发光材料的溶剂混合物的实例已描述于例如公布的美国专利申请 2008-0067473 中。

[0261] 在一些实施方案中,总基质材料(第一基质连同第二基质,当存在时)与掺杂剂的重量比在 5:1 至 25:1 的范围内。

[0262] 沉积后,使材料干燥形成层。可采用任何常规的干燥技术,包括加热、抽真空、以及它们的组合。

[0263] 在一些实施方案中,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。

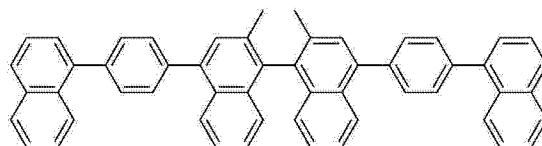
#### [0264] 实施例

[0265] 本文所描述的概念将在下列实施例中进一步描述,所述实施例不限制权利要求中描述的本发明的范围。

#### [0266] 合成实施例 1

[0267] 本实施例示出了化合物 A1 的制备。

[0268]

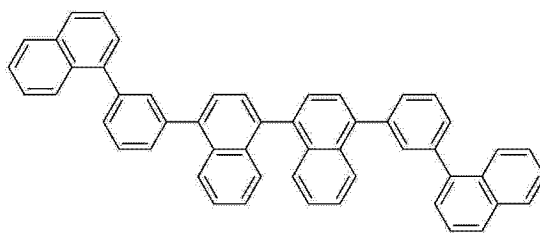


[0269] 向 500mL 圆底烧瓶中加入 4,4'-二溴-2,2'-二甲基-1,1'-联萘(4.40g, 10mmol)、4-(萘-1-基)苯硼酸(5.21g, mmol)、碳酸钠(2M, 30mL, 60mmol)、甲苯(120mL)和 Aliquat336(0.5g)。在氮气下将所述混合物体系搅拌 20 分钟。此后加入 Tetrakis(三苯基膦)(462mg, 0.4mmol)并在氮气下将该混合物体系另行搅拌 15 分钟。随后在 95℃ 油浴中将该反应加热 18 小时。冷却后,将所述混合物通过硅藻土垫进行过滤以除去不溶物质。所述溶液用稀 HCl(10%, 80mL)、水(80mL)和饱和盐水(50mL)洗涤。通过旋转蒸发除去所述溶剂。将所述粗产物通过硅胶柱,从而用甲苯洗脱。将包含产物的级分合并,并且通过旋转蒸发除去溶剂。通过亚甲基氯和乙腈的重结晶产生白色结晶物质的产物。收率是 2.6g(38%)。NMR 谱与结构相一致。

#### [0270] 合成实施例 2

[0271] 本实施例示出了化合物 A4 的制备。

[0272]

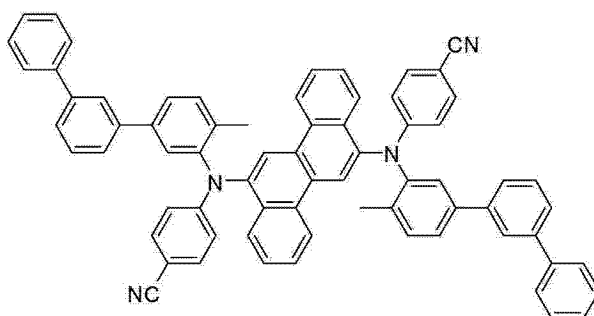


[0273] 向 500mL 圆底烧瓶中加入 4,4'-二溴-1,1'-联苯 (4.12g, 10mmol)、3-(萘-1-基)苯硼酸 (5.21g, mmol)、碳酸钠 (2M, 30mL, 60mmol)、甲苯 (120mL) 和 Aliquat336 (0.5g)。在氮气下将所述混合物体系搅拌 20 分钟。此后加入 Tetrakis(三苯基膦) (462mg, 0.4mmol) 并在氮气下将该混合物体系另行搅拌 15 分钟。将反应混合物在 95℃ 的油浴中在氮气下搅拌和回流 18 小时。冷却至常温后, 可见一些固体形成, 并通过过滤将其收集。分离该有机相, 使用水 (60mL)、稀 HCl (10%, 60mL) 和饱和盐水 (60mL) 洗涤并以  $\text{MgSO}_4$  进行干燥。通过硅胶滤塞过滤该溶液, 并通过旋转蒸发除去溶剂。使用己烷研磨先前收集的固体, 将其过滤并且与液体部分的残余物混合。将所述物质重新溶于 DCM/己烷中并且通过硅胶柱, 从而用 DCM/己烷洗脱。收集包含产物的级分, 并且通过旋转蒸发除去溶剂。通过甲苯/EtOH 对所述产物进行两次结晶以产生白色结晶物质。收率是 2.60g (39.52%)。NMR 谱与结构相一致。

#### [0274] 合成实施例 3

[0275] 本实施例示出了掺杂剂 D3 的制备。

[0276]



[0277] 向 50mL 的圆底烧瓶中加入乙酸钯 (49mg, 0.22mmol)、S-Phos (267mg, 0.65mmol)、水 (150mg, 0.87mmol) 和二噁烷 (5mL)。将所述混合物加热至 80℃ 并在氮气下搅拌 15 分钟。在该期间所述溶液由橙色变为深红色。

[0278] 向另外的 500mL 圆底烧瓶中加入 3-氯-3'-苯基-4-甲基联苯 (6.44g, 21.71mmol)、4-氨基苄腈 (3.14g, 26.06mmol) 和二噁烷 (200mL)。在氮气下进行的搅拌中加入上述催化剂溶液, 随后加入叔丁醇钠 (2.71g, 28.23mmol)。随后在 95℃ 下在氮气下将所述反应加热 18 小时。冷却至常温后, 将所述混合物通过硅藻土滤塞, 以氯仿洗脱并通过旋转蒸发除去溶剂。将残余物溶于氯仿 (10mL) 和己烷 (20mL) 中并且在短硅胶柱上分离, 用氯仿/己烷 (1/2) 洗脱。收集包含产物的级分并且通过旋转蒸发除去溶剂, 以产生 7.28g 的 4-(3'-苯基-4-甲基联苯基-3-基胺) 苄腈, 根据 HPLC 分析纯度是 99%。NMR 谱与结构相一致。

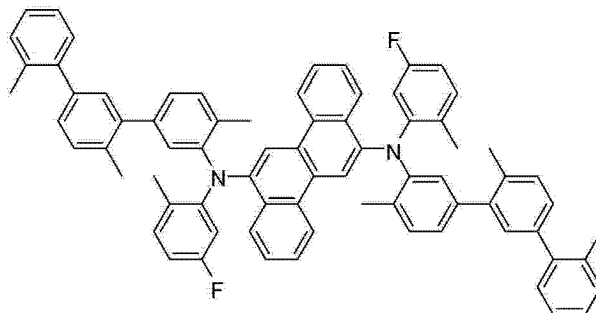
[0279] 向 250mL 的圆底烧瓶中加入 4-(3'-苯基-4-甲基联苯基-3-基胺) 苄腈 (3.60g, 9.9mmol)、6,12-二溴蒽 (1.85g, 4.71mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (86mg, 0.094mmol)、三叔丁

基磷 (38.10mg, 0.19mmol) 和甲苯 (47mL)。在氮气下将所述混合物搅拌 1 分钟, 随后加入叔丁醇钠 (1.00g, 10.36mmol)。在氮气下搅拌并在 80℃ 下将所述反应加热 18 小时。冷却至常温后, 将所述混合物通过硅藻土层和硅胶层, 用氯仿洗脱。通过旋转蒸发除去溶剂, 并且通过在硅胶柱上的色谱分离该残余物, 用氯仿 / 己烷梯度洗脱。收集包含产物的级分, 并且通过旋转蒸发除去溶剂。通过甲苯 / EtOH 重结晶所述残余物以产生白色晶体物质的产物。收率是 >99% 纯度下 0.25g, 以及 >97% 纯度下 1.59g。NMR 谱与结构相一致。

[0280] 合成实施例 4

[0281] 本实施例示出了掺杂剂 D4 的制备。

[0282]



[0283] 向 50mL 的圆底烧瓶中加入乙酸钯 (28mg, 0.12mmol)、S-Phos (154mg, 0.38mmol)、水 (90mg, 0.50mmol) 和二噁烷 (2mL)。将所述混合物加热至 80℃ 并在氮气下搅拌 15 分钟。在该期间所述溶液由浅橙色变为深红色。

[0284] 向另外的 500mL 圆底烧瓶中加入 3'-氯-5-邻-甲苯基-2,4'-二甲基联苯 (4.00g, 96%, 12.52mmol)、5-氟-2-甲基苯胺 (1.90g, 15.02mmol) 和二噁烷 (200mL)。在氮气下进行的搅拌中加入上述催化剂溶液, 随后加入叔丁醇钠 (1.56g, 16.27mmol)。随后在 90℃ 下在氮气下将所述反应加热 18 小时。冷却至常温后, 将所述混合物通过硅藻土滤塞, 用氯仿洗脱并通过旋转蒸发除去溶剂。将所述残余物溶于二氯甲烷 / 己烷中 (1/1, 20mL) 并且在短硅胶柱上进行分离, 先用己烷洗脱并随后用氯仿 / 己烷 (1/1) 洗脱。收集包含产物的级分并通过旋转蒸发除去溶剂, 以产生 4.95g 的 5'-邻-甲苯基-N-(5-氟-2-甲基苯基)-2',4-二甲基苯并-3-胺, 根据 HPLC 分析纯度是 99%。NMR 谱与结构相一致。

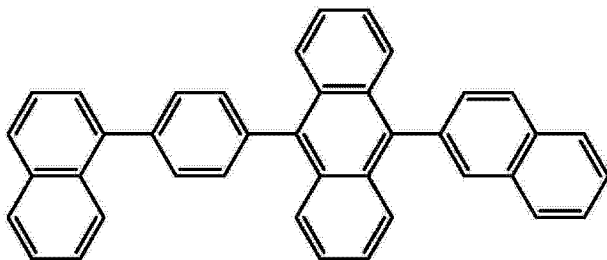
[0285] 向 250mL 圆底烧瓶中加入 5'-邻-甲苯基-N-(5-氟-2-甲基苯基)-2',4-二甲基苯并-3-胺 (2.47g, 6.209mmol)、6,12-二溴蒽 (1.11g, 2.80mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (56mg, 0.062mmol)、三叔丁基磷 (23mg, 0.11mmol) 和甲苯 (62mL)。在氮气下将所述混合物搅拌 1 分钟, 随后加入叔丁醇钠 (0.60g, 6.20mmol)。在氮气下搅拌并在 80℃ 下将所述反应加热 18 小时。在冷却至常温后, 将所述混合物通过硅藻土层和硅胶层, 用氯仿洗脱。通过旋转蒸发除去溶剂, 并且通过在硅胶柱上的色谱分离该残余物, 用氯仿 / 己烷梯度洗脱。收集包含产物的部分, 并且通过旋转蒸发除去溶剂。通过氯仿 / EtOH 重结晶所述残余物, 以产生白色晶体物质的产物。收率是 >99% 纯度下 0.26g。NMR 谱与结构相一致。

[0286] 合成实施例 5

[0287] 本实施例示出了掺杂剂 D9 的制备。

[0288] (a) 中间体 1 的合成

[0289]



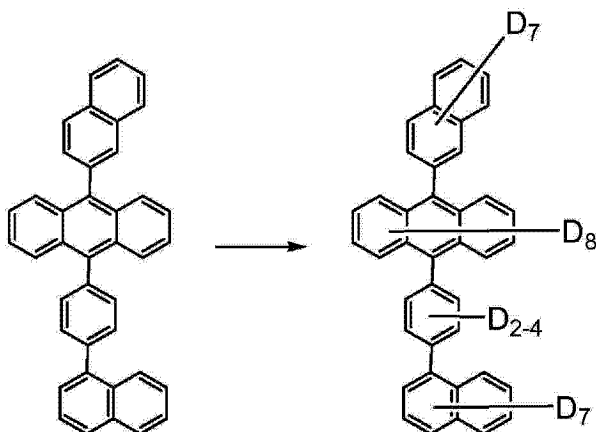
[0290] 中间体 1

[0291] 向手套箱内的 250mL 烧瓶中, 加入 (2.00g, 5.23mmol)、4,4,5,5-四甲基-2-(4-(萘-4-基)苯基)-1,3,2-二杂氧戊硼烷 (1.90g, 5.74mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (0.24g, 0.26mmol) 和甲苯 (50mL)。从干箱操作手套箱中取出反应烧瓶, 并且配备冷凝器和氮气入口。经由注射器加入脱气碳酸钠水溶液 (2M, 20mL)。将反应搅拌, 并且在 90℃ 下加热过夜。通过 HPLC 监测反应。冷却至室温后, 分离出有机层。用 DCM 将水层洗涤两次, 并且经由旋转蒸发浓缩合并的有机层, 从而获得灰色粉末。通过在中性氧化铝上过滤、己烷沉淀以及在硅胶上柱层析纯化, 获得 2.28g 白色粉末 (86%)。

[0292] 如公布的美国专利申请 2008-0138655 中所述进一步纯化产物, 使其 HPLC 纯度是至少 99.9%, 并且杂质吸光度不大于 0.01。

[0293] (b) 掺杂剂 D9 的合成

[0294]



[0295] 中间体 1D94

[0296] 在氮气氛围下, 将  $\text{AlCl}_3$  (0.48g, 3.6mmol) 加入中间体 1 (5g, 9.87mmol) 的全氘苯或苯- $\text{D}_6$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ) (100mL) 溶液中。将所得混合物在室温下搅拌六小时, 之后加入  $\text{D}_2\text{O}$  (50mL)。分层, 然后用  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 30\text{mL}$ ) 洗涤水层。在硫酸镁上干燥合并的有机层, 并且通过旋转蒸发除去挥发性物质。经由柱层析纯化粗产物。获得白色粉末状氘代产物 D9 ( $x+y+n+m=21-23$ ) (4.5g)。

[0297] 如公布的美国专利申请 2008-0138655 中所述进一步纯化产物, 使其 HPLC 纯度是至少 99.9%, 并且杂质吸光度不大于 0.01。确定所述材料具有与上文中间物 1 相同的纯度水平。结构由  $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR、 $^2\text{D}$  NMR 和  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC (杂核单一量子同调) 证实。

[0298] 装置实施例 1-3 和比较实施例 A-B

[0299] 这些实施例示出了 OLED 装置的制造和性能。对于所述比较实施例, D9 作为基质

使用。这些材料的非氘代类似物此前已经作为蓝色基质材料公开于例如公布的美国专利申请 US2007-0088185 中。

[0300] 所述装置在玻璃基板上具有以下结构：

[0301] 阳极 = 氧化铟锡 (ITO), 50nm

[0302] 空穴注入层 =HIJ-1 (50nm), 其为掺有聚合氟化磺酸的导电聚合物。此类物质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 专利申请 W02009/018009 中。

[0303] 空穴传输层 =HT-1 (20nm), 其为包含三芳基胺的共聚物。此类材料已描述于例如公布的 PCT 专利申请 W02009/067419 中。

[0304] 表 1 中示出了光敏层 (20nm)。

[0305] 电子传输层 =ET-1 (10nm), 其为菲咯啉衍生物

[0306] 电子注入层 / 阴极 =CsF/Al (0.7/100nm)

[0307] 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 ThinFilm Devices, Inc 的图案化氧化铟锡 (ITO) 镀膜玻璃基板。这些 ITO 基板基于涂覆有 ITO 的 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 ITO 基板并且用蒸馏水漂洗。随后在丙酮中超声清洁图案化 ITO, 用异丙醇漂洗并且在氮气流中干燥。

[0308] 在即将制造装置之前, 用紫外臭氧将洁净的图案化 ITO 基板处理 10 分钟。在冷却后立即在 ITO 表面上旋涂 HIJ-1 的含水分散体并且加热除去溶剂。冷却后, 接着用空穴传输材料的溶液旋涂所述基板, 然后加热除去溶剂。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, 并且加热以除去溶剂。将所述基板用掩模遮盖并且放置于真空室中。通过热蒸发沉积电子传输层, 然后沉积 CsF 层。然后在真空下更换掩模并通过热蒸发来沉积铝层。将室排气, 并且使用玻璃封盖、干燥剂和紫外可固化环氧化物来封装所述装置。

[0309] 通过测量它们的 (1) 电流 - 电压 (I-V) 曲线, (2) 相对于电压的电致发光辐射, 和 (3) 相对于电压的电致发光光谱, 来表征 OLED 样本。所有三个测试均同时进行并且由计算机控制。通过将 LED 的电致发光辐射除以运行装置所需的电流密度来确定某一电压下装置的电流效率。单位是 cd/A。表 2 中给出了该结果。

[0310] 表 1: 光敏层

| [0311] | 装置实施例   | 基质 | 掺杂剂 | 基质: 掺杂剂<br>重量比 |
|--------|---------|----|-----|----------------|
|        | 1       | A1 | D3  | 77:23          |
|        | 2       | A1 | D4  | 77:23          |
|        | 3       | A4 | D9  | 90:10          |
|        | 比较实施例 A | D9 | D3  | 86:14          |
|        | 比较实施例 B | D9 | D4  | 86:14          |

[0312] 表 2: 装置结果

| [0313] | 装置实施例   | 基质 | 掺杂剂 | E.Q.E (%) | C.E. (cd/A) | C.I.E. x, y  |
|--------|---------|----|-----|-----------|-------------|--------------|
|        | 1       | A1 | D3  | 2.9       | 1.5         | 0.151, 0.052 |
|        | 比较实施例 A | D9 | D3  | 3.6       | 3.4         | 0.147, 0.110 |
|        | 2       | A1 | D4  | 2.9       | 1.5         | 0.151, 0.053 |
|        | 比较实施例 B | D9 | D4  | 3.8       | 3.7         | 0.146, 0.111 |
|        | 3       | A4 | D9  | 2.0       | 1.0         | 0.152, 0.055 |

[0314] 所有数据 @1000 尼特 ;E. Q. E 是外量子效率 ;C. E. = 电流效率 ;CIE<sub>x</sub> 和 CIE<sub>y</sub> 是根据 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L'Eclairage, 1931) 的 x 和 y 颜色坐标。

[0315] 如表中所见, 在具有本文所述的基质材料的装置中获得了具有较低 CIE<sub>y</sub> 值的更深的蓝色。

[0316] 应注意的是, 并不是所有的上文一般性描述或实施例中所描述的行为都是必须的, 一部分具体行为不是必需的, 并且除了所描述的那些以外, 还可实施一个或多个其它行为。此外, 所列行为的顺序不必是它们实施的顺序。

[0317] 在上述说明书中, 已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而, 本领域的普通技术人员认识到在不脱离以下权利要求中所示出的本发明范围的情况下可作出多种修改和变型。因此, 说明书和附图应被认为是示例性而非限制性的, 并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0318] 以上已针对具体的实施方案描述了有益效果、其它优点及问题的解决方案。然而, 有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0319] 应当认识到, 为清楚起见, 本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之, 为简化起见, 在单个实施方案上下文中所描述的多个特征也可以分别提供, 或以任何子组合的方式提供。此外, 范围内提出的相关数值包括所述范围内的每个值。

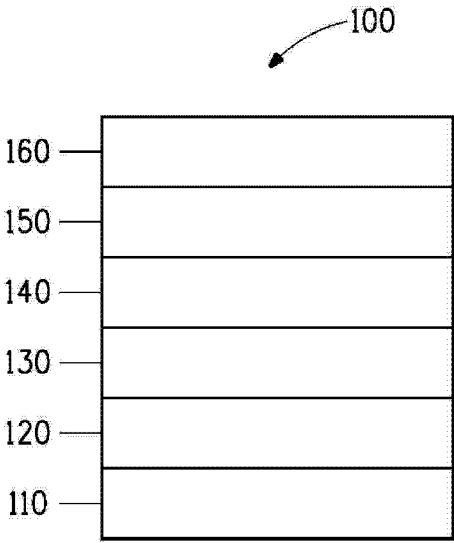


图 1

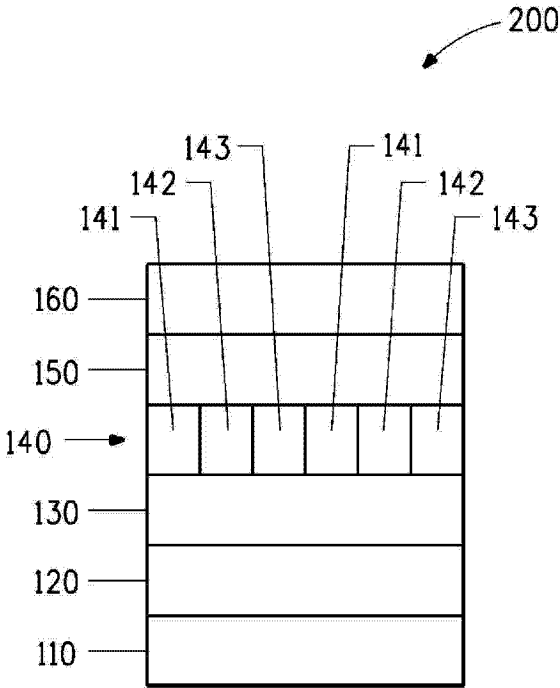


图 2