



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113490672 A

(43) 申请公布日 2021. 10. 08

(21) 申请号 202080009718.0

(22) 申请日 2020.01.16

(30) 优先权数据

19152345.5 2019.01.17 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.07.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/051042 2020.01.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/148396 EN 2020.07.23

(71) 申请人 诺瓦尔德股份有限公司

地址 德国德累斯顿

(72) 发明人 本杰明·舒尔策

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郭国清 宫方斌

(51) Int.Cl.

C07F 9/53 (2006.01)

C07D 491/14 (2006.01)

C07D 495/14 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

权利要求书4页 说明书36页 附图2页

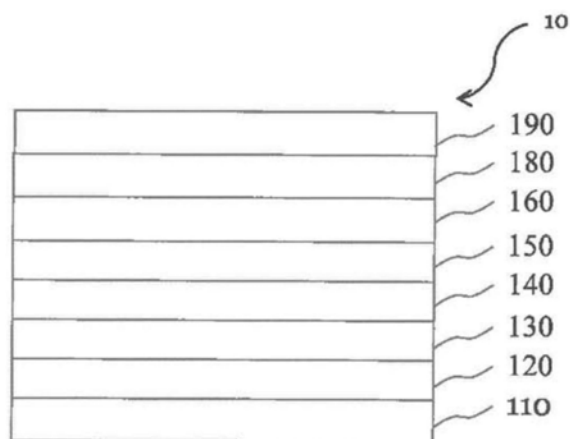
(54) 发明名称

化合物和包含该化合物的有机电子器件

(57) 摘要

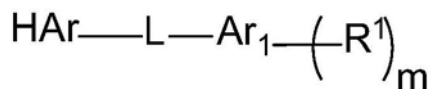
本发明涉及一种有机电子器件和包含在该有机电子器件中的化合物,其中所述化合物由式

(I) 表示: $\text{HAr-L-Ar}_1-(\text{-R}^1)_m$ 。



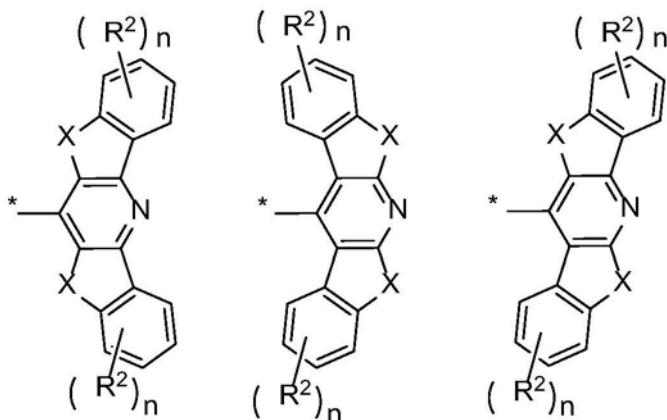
1. 一种有机电子器件, 所述有机电子器件包含阳极、阴极、光敏层和有机半导体层, 其中所述有机半导体层设置在所述光敏层和所述阴极之间,

其中所述有机半导体层包含由下式 (I) 表示的化合物:



(I)

- 其中HAr是由下式 (II至IV) 之一表示的基团



(II)

(III)

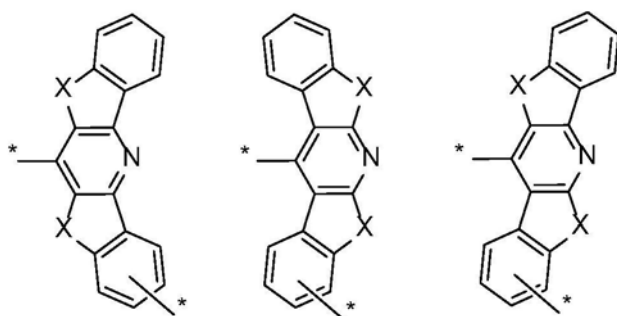
(IV)

其中星号“*”表示基团HAr与组成部分L的键合位置; 并且

其中X可以彼此相同或不同并且独立地选自O和S;

-L选自未取代或取代的 C_6 至 C_{24} 芳亚基和未取代或取代的 C_3 至 C_{24} 杂芳亚基, 其中如果存在一个或多个取代基, 则所述一个或多个取代基独立地选自氢、 C_6 至 C_{18} 芳基、 C_3 至 C_{25} 杂芳基、D、F、CN、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、 C_1 至 C_{17} 烷氧基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、腈基和 $-\text{PO}(\text{R}^3)_2$, 其中 R^3 独立地选自 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_6 至 C_{18} 芳基或 C_3 至 C_{25} 杂芳基;

- Ar_1 选自 C_6 至 C_{60} 芳亚基, 含有至少一个选自O、N、S、Si和P的杂原子的 C_3 至 C_{50} 杂芳亚基, 以及由式V至VII表示的以下基团;



(V)

(VI)

(VII)

并且一个或多个 R^1 和 R^2 独立地选自氢、 C_6 至 C_{18} 芳基、 C_3 至 C_{25} 杂芳基、D、F、CN、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、腈基和 $-\text{PO}(\text{R}^3)_2$, 其中基团 R^3 选自 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_6 至 C_{18} 芳基和 C_3 至 C_{25} 杂芳基; 其中

-m是0至5的整数；

-n独立地为0至4的整数；并且

其中如果HAr、Ar¹、L、R¹、R²和R³中的一个或多个以及在HAr、Ar¹和L中的一个或多个上的取代基是包含与至少一个氢原子直接连接的至少一个碳原子的含碳基团，则包含在所述含碳基团中的所述氢原子可以部分或完全被氘原子和/或氟原子代替。

2. 根据权利要求1所述的有机电子器件，其中所述有机半导体层是电子传输层和/或电子注入层。

3. 根据权利要求1或2所述的有机电子器件，其中所述有机半导体层还包含金属、金属盐、有机碱金属络合物或其混合物。

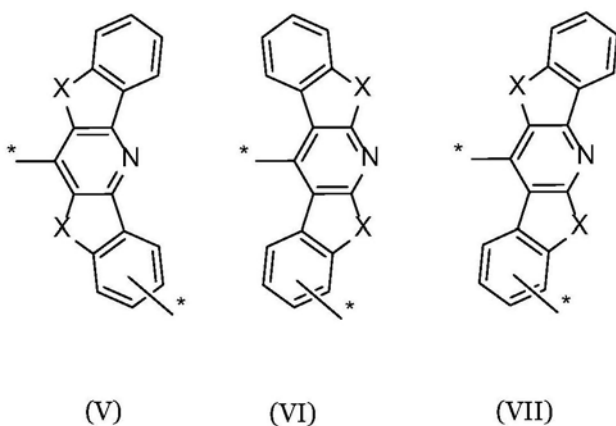
4. 根据前述权利要求中的任一项所述的有机电子器件，其中所述有机半导体层是不发光的。

5. 根据前述权利要求中的任一项所述的有机电子器件，其中所述有机半导体层是辅助电子传输层。

6. 根据前述权利要求中的任一项所述的有机电子器件，其中L选自未取代或取代的C₆至C₂₄芳亚基和未取代或取代的C₃至C₂₄杂芳亚基。

7. 根据前述权利要求中的任一项所述的有机电子器件，其中Ar₁独立地选自苯亚基、萘亚基、菲亚基、蒽亚基、荧蒽亚基、芘亚基、芴亚基、吡啶亚基、联吡啶亚基、三联吡啶亚基、菲咯啉亚基、嘧啶亚基、吡嗪亚基、三嗪亚基、喹啉亚基、苯并喹啉亚基、喹喔啉亚基、苯并喹喔啉亚基、吡啶亚基、苯并吡啶亚基、二苯并吡啶亚基、菲咯啉亚基、咔唑亚基、二苯并咪唑亚基、二苯并噻吩亚基、苯并咪唑并嘧啶亚基、苯并噻吩并嘧啶亚基。

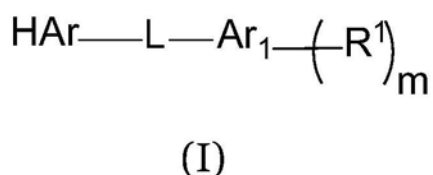
8. 根据权利要求1至6中的任一项所述的有机电子器件，其中Ar₁选自由式V至VII表示的化合物的基团：



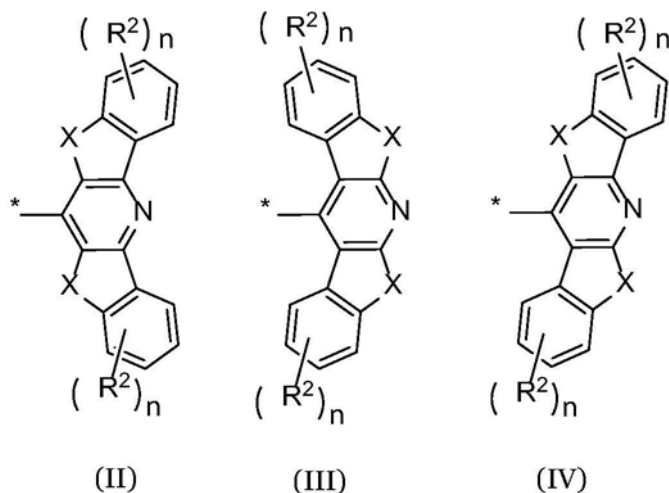
9. 根据前述权利要求中的任一项所述的有机电子器件，其中R¹独立地选自氢、C₆至C₁₈芳基、C₃至C₂₅杂芳基、F、CN和PO (R³)₂，其中R³选自C₁至C₁₆烷基、C₆至C₁₈芳基和C₃至C₂₅杂芳基。

10. 根据前述权利要求中的任一项所述的有机电子器件，其中m是1至4的整数。

11. 一种由下式 (I) 表示的化合物：



-其中HAr是由下式(II至IV)之一表示的基团

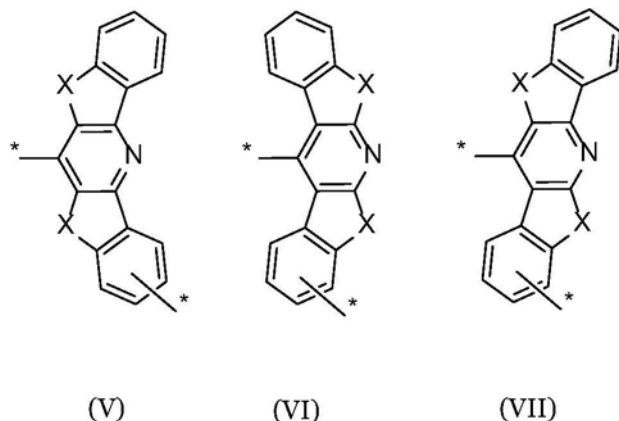


其中星号“*”表示基团HAr与组成部分L的键合位置；并且

其中X可以彼此相同或不同并且独立地选自O和S；

-L选自未取代或取代的 C_6 至 C_{24} 芳亚基和未取代或取代的 C_3 至 C_{24} 杂芳亚基，其中如果存在一个或多个取代基，则所述一个或多个取代基独立地选自氢、 C_6 至 C_{18} 芳基、 C_3 至 C_{25} 杂芳基、D、F、CN、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、部分或完全氧化的 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、 C_1 至 C_{17} 烷氧基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、腈基和 $-PO(R^3)_2$ ，其中 R^3 独立地选自 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_6 至 C_{18} 芳基或 C_3 至 C_{25} 杂芳基；

Ar_1 选自 C_6 至 C_{60} 芳亚基，含有至少一个选自O、N、S、Si和P的杂原子的 C_3 至 C_{50} 杂芳亚基，以及由式V至VII表示的以下基团；



并且一个或多个 R^1 和 R^2 独立地选自氢、 C_6 至 C_{18} 芳基、 C_3 至 C_{25} 杂芳基、D、F、CN、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、部分或完全氧化的 C_1 至 C_{16} 烷氧基、腈基和 $-PO(R^3)_2$ ，其中基团 R^3 选自 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_6 至 C_{18} 芳基和 C_3 至 C_{25} 杂芳基；

-m是0至5的整数；

-n独立地为0至4的整数；并且

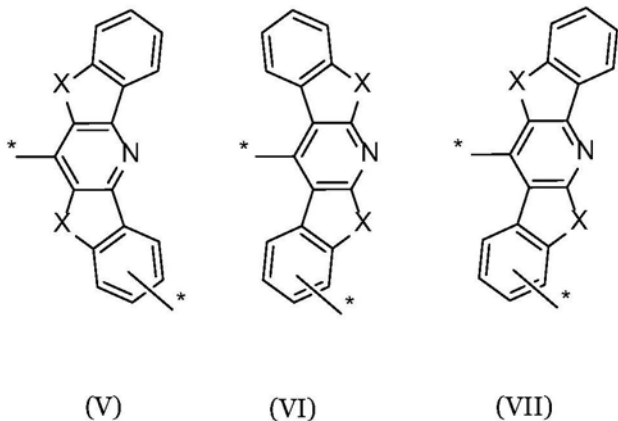
其中如果HAr、 Ar^1 、L、 R^1 、 R^2 和 R^3 中的一个或多个以及在HAr、 Ar^1 和L中的一个或多个上的取代基是包含与至少一个氢原子直接连接的至少一个碳原子的含碳基团，则包含在所述含碳基团中的氢原子可以部分或完全被氘原子和/或氟原子代替，

条件是如果L是三价基团，则式(I)化合物是不对称的；并且

条件是如果 Ar_1 是咪唑亚基,则L不是苯亚基。

12. 根据权利要求11所述的化合物,其中L选自未取代或取代的 C_6 至 C_{24} 芳亚基和未取代或取代的 C_3 至 C_{24} 杂芳亚基。

13. 根据权利要求11或12中的任一项所述的化合物,其中 Ar_1 选自由式V至VII表示的化合物的基团:



14. 根据权利要求11至13中的任一项所述的化合物,其中 R^1 和 R^2 独立地选自氢、 C_6 至 C_{18} 芳基、 C_3 至 C_{25} 杂芳基、F、CN和 $\text{PO}(\text{R}^3)_2$,其中 R^3 选自 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_6 至 C_{18} 芳基和 C_3 至 C_{25} 杂芳基。

15. 根据权利要求11至14中的任一项所述的化合物,其中m是1至4的整数。

化合物和包含该化合物的有机电子器件

技术领域

[0001] 本发明涉及化合物和包含该化合物的有机电子器件。本发明还涉及包含该有机电子器件的显示器件或照明器件。

背景技术

[0002] 有机发光二极管 (OLED) 是自发光器件, 具有宽视角、优异的对比度、迅速的响应、高亮度、优异的驱动电压特性、和色彩再现。典型的 OLED 包含阳极、空穴传输层 (HTL)、发光层 (EML)、电子传输层 (ETL) 和阴极, 它们依次层叠在基底上。在这方面, HTL、EML 和 ETL 基本上由有机化合物和/或有机金属化合物形成的薄膜。

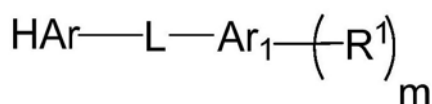
[0003] 当向阳极和阴极施加电压时, 从阳极电极注入的空穴经由 HTL 移动到 EML, 从阴极电极注入的电子经由 ETL 移动到 EML。空穴和电子主要在 EML 中复合而产生激子。当激子从激发态降到基态时, 发射出光。空穴和电子的注入和流动应该是平衡的, 以使具有上述结构的 OLED 具有优异的效率。

[0004] 本领域已知多种有机发光二极管及其制备材料。然而, 仍然需要改善用于有机电子器件的相应化合物的电子特性, 特别是提供适合于改善 OLED 性能, 特别是其寿命和效率方面性能的化合物。

发明内容

[0005] 因此, 本发明的目的是提供用于克服现有技术缺点的有机电子器件的新型化合物, 特别是适合于改善有机电子器件在寿命和/或效率方面的性能性能的化合物。

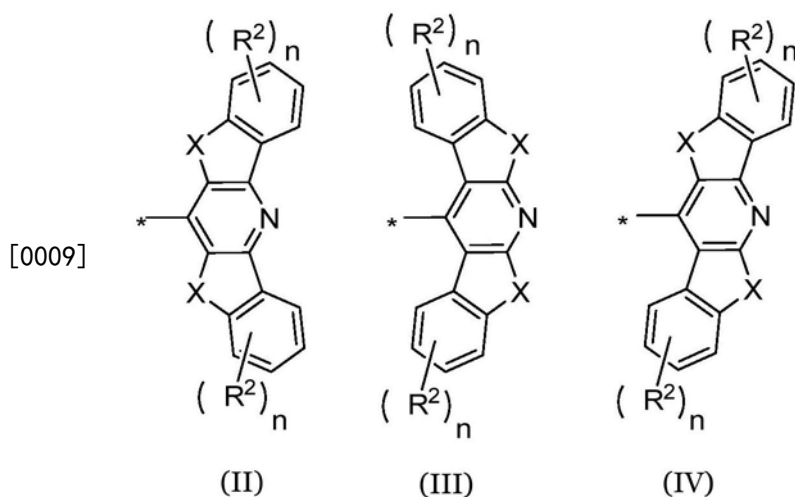
[0006] 上述目的是通过有机电子器件实现的, 该有机电子器件包含阳极、阴极、光敏层和有机半导体层, 其中有机半导体层设置在光敏层和阴极之间, 其中有机半导体层包含由下式 (I) 表示的化合物:



[0007]

(I)

[0008] - 其中 HAr 是由下式 (II 至 IV) 之一表示的基团

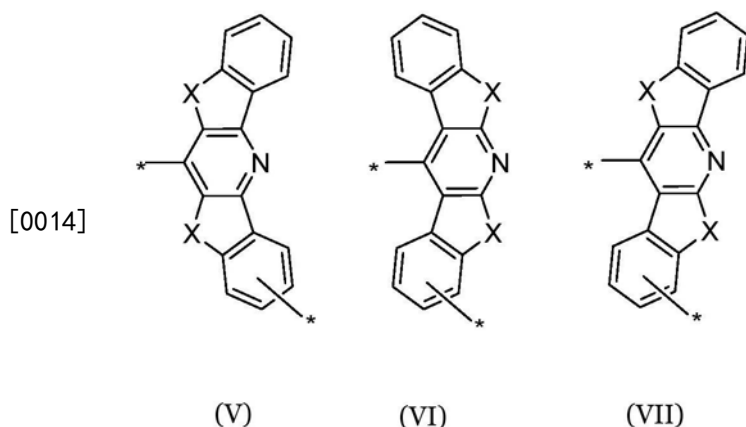


[0010] 其中星号“*”表示基团HAr与组成部分L的键合位置；并且

[0011] 其中X可以彼此相同或不同并且独立地选自O和S；

[0012] -L选自未取代或取代的C₆至C₂₄芳亚基和未取代或取代的C₃至C₂₄杂芳亚基，其中如果存在一个或多个取代基，则所述一个或多个取代基独立地选自氢、C₆至C₁₈芳基、C₃至C₂₅杂芳基、D、F、CN、C₁至C₁₆烷基、C₁至C₁₆烷基、C₁至C₁₆烷氧基、C₁至C₁₇烷氧基、C₁至C₁₆烷氧基、腈基和-PO(R³)₂，其中R³独立地选自C₁至C₁₆烷基、C₆至C₁₈芳基或C₃至C₂₅杂芳基；

[0013] -Ar₁选自C₆至C₆₀芳亚基，含有至少一个选自O、N、S、Si和P的杂原子的C₃至C₅₀杂芳亚基，以及由式V至VII表示的以下基团；



[0015] 并且一个或多个R¹和R²独立地选自氢、C₆至C₁₈芳基、C₃至C₂₅杂芳基、D、F、CN、C₁至C₁₆烷基、C₁至C₁₆烷基、C₁至C₁₆烷氧基、C₁至C₁₆烷氧基、C₁至C₁₆烷氧基、腈基和-PO(R³)₂，其中基团R³选自C₁至C₁₆烷基、C₆至C₁₈芳基和C₃至C₂₅杂芳基；其中

[0016] -m是0至5的整数；

[0017] -n独立地为0至4的整数；并且

[0018] 其中如果HAr、Ar¹、L、R¹、R²和R³中的一个或多个以及在HAr、Ar¹和L中的一个或多个上的取代基是包含与至少一个氢原子直接连接的至少一个碳原子的含碳基团，则包含在含碳基团中的所述氢原子可以部分或完全被氘原子和/或氟原子代替。

[0019] 发明人惊奇地发现，根据本公开的有机电子器件，即包含含有式(I)表示的化合物或由式(I)表示的化合物制成的有机半导体层的有机电子器件，适合于改善相应器件的寿命(LT97, 30mA/cm²)。此外，令人惊讶地发现，将根据上式(I)化合物与合适的掺杂剂例如

LiQ一起使用导致包含这种组合的有机电子器件的寿命和效率的改善。

[0020] 含有双苯并呋喃并吡啶或双苯并噻吩并吡啶单元的式(I)化合物提供了基质化合物,与本领域已知的材料相比,其具有改善的寿命(LT_{97} , $30\text{mA}/\text{cm}^2$)和相当的效率。

[0021] 有机电子器件可以是有机发光器件(OLED)。在这种情况下,光敏层可以是OLED的发光层。同样可以规定,有机电子器件是太阳能电池。在这种情况下,光敏层可以是太阳能电池的光吸收层。

[0022] 有机半导体层可以是电子传输层和/或电子注入层。以此方式,可以实现关于有机电子器件的寿命的特定优势。

[0023] 有机半导体层还可包含金属、金属盐、有机碱金属络合物或其混合物。以此方式,可以实现关于有机电子器件的寿命的特定优势。

[0024] 有机半导体层可以是不发光的。以此方式,可以实现关于有机电子器件的寿命的特定优势。

[0025] 有机半导体层可以是辅助电子传输层(a-ETL)。以此方式,可以实现关于有机电子器件的寿命的特定优势。

[0026] 在式II至IV中,两个X可以相同并且可以选自O或S。以这种方式,可以实现关于有机电子器件的寿命的特定优势。

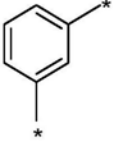
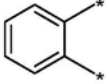
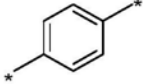
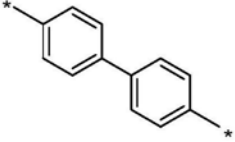
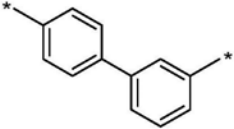
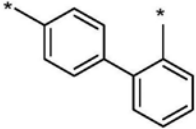
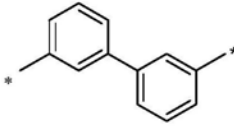
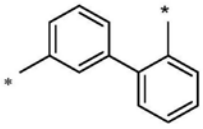
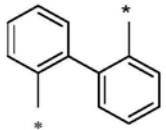
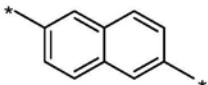
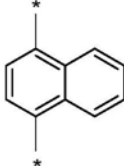
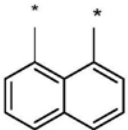
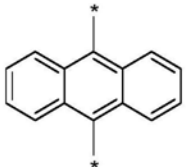
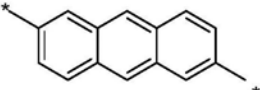
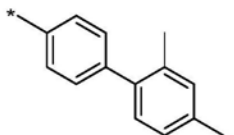
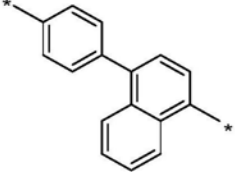
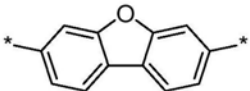
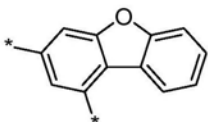
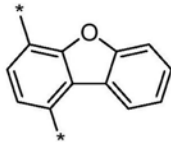
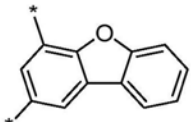
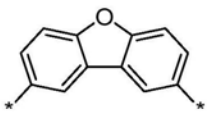
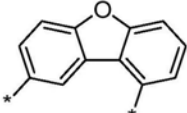
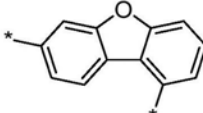
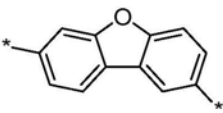
[0027] 在式II至IV中,两个X可以彼此不同并且一个X是O而另一个X是S。以此方式,可以实现关于有机电子器件的寿命的特定优势。

[0028] L可以选自未取代或取代的 C_6 至 C_{24} 芳亚基和未取代或取代的 C_3 至 C_{24} 杂芳亚基。以此方式,可以实现关于有机电子器件的寿命的特定优势。

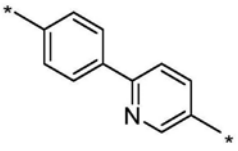
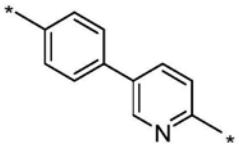
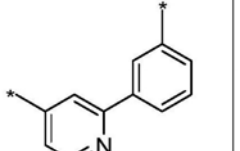
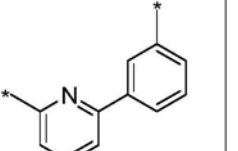
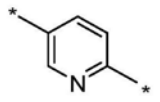
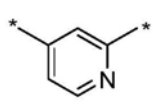
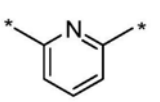
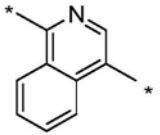
[0029] 可以规定,L选自取代或未取代的苯亚基、取代或未取代的联苯亚基、取代或未取代的三联苯亚基、取代或未取代的萘亚基、取代或未取代的菲亚基、取代或未取代的联三苯叉、取代或未取代的蒽亚基。以此方式,可以实现关于有机电子器件的寿命的特定优势。

[0030] 此外,可以规定,L选自下式之一:

[0031]

			
A-1	A-2	A-3	A-4
			
A-5	A-6	A-7	A-8
			
A-9	A-10	A-11	A-12
			
A-13	A-14	A-15	A-16
			
A-17	A-18	A-19	A-20
			
A-21	A-22	A-23	A-24

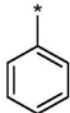
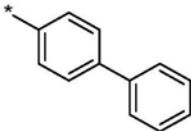
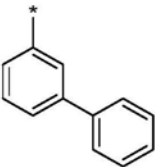
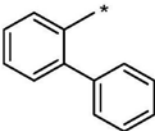
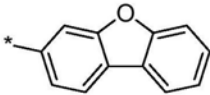
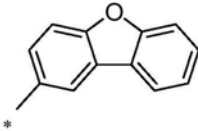
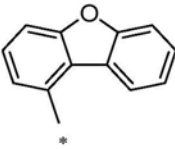
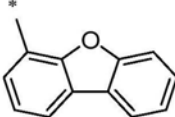
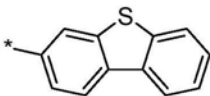
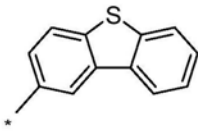
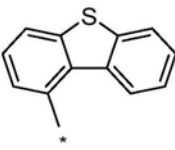
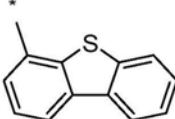
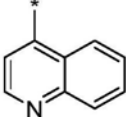
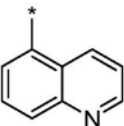
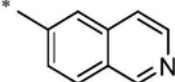
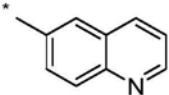
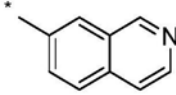
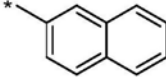
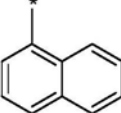
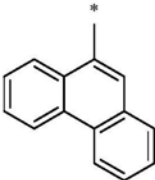
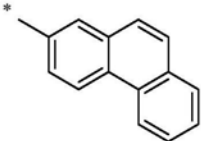
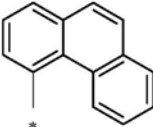
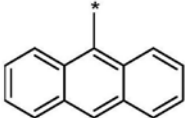
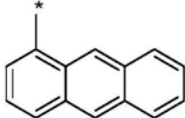
[0032]

			
A-25	A-26	A-27	A-28
			
A-29	A-30	A-31	A-32

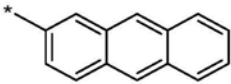
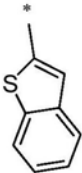
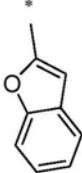
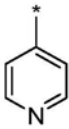
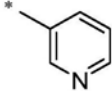
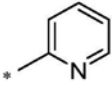
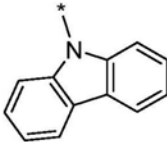
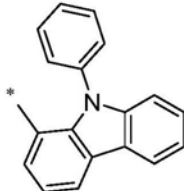
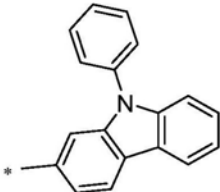
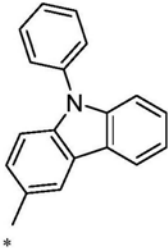
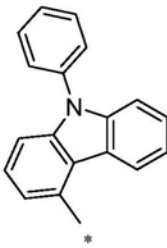
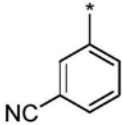
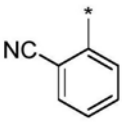
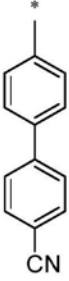
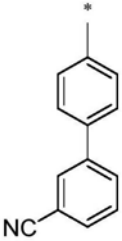
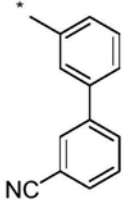
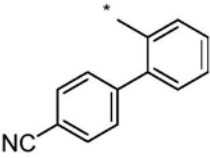
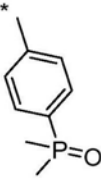
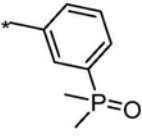
[0033] R^1 可以选自氢、 C_6 至 C_{18} 芳基、 C_3 至 C_{25} 杂芳基、F、CN和 $PO(R^3)_2$,其中 R^3 选自 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_6 至 C_{18} 芳基和 C_3 至 C_{25} 杂芳基。以此方式,可以实现关于有机电子器件的寿命的特定优势。

[0034] 可以规定,基团 R^1 选自氢、CN或以下结构之一。

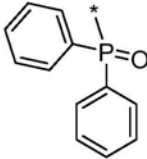
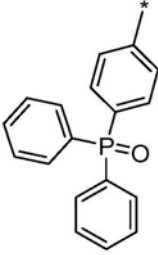
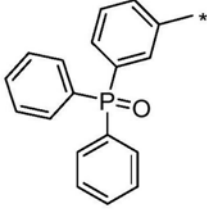
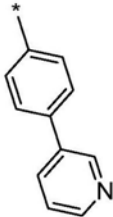
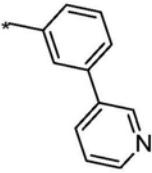
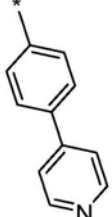
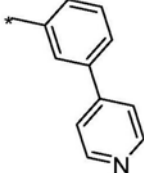
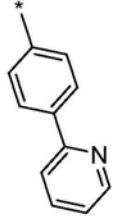
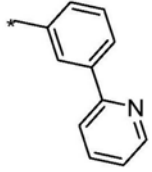
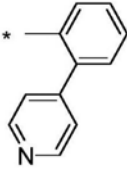
[0035]

			
B-1	B-2	B-3	B-4
			
B-5	B-6	B-7	B-8
			
B-9	B-10	B-11	B-12
			
B-13	B-14	B-15	B-16
			
B-17	B-18	B-19	B-20
			
B-21	B-22	B-23	B-24

[0036]

			
B-25	B-26	B-27	B-28
			
B-29	B-30	B-31	B-32
			
B-33	B-34	B-35	B-36
			
B-37	B-38	B-39	B-40
			
B-41	B-42	B-43	B-44

[0037]

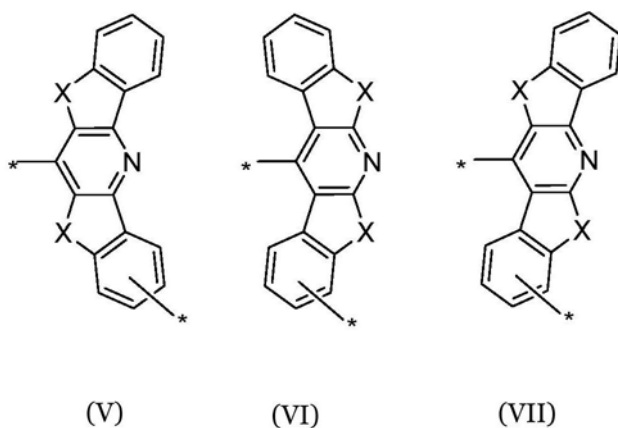
			
B-45	B-46	B-47	B-48
			
B-49	B-50	B-51	B-52
			
B-53	B-54	B-55	

[0038] 在这方面,还可以规定,Ar₁可以选自C₆至C₃₆芳亚基、包含至少一个选自O、N、S、Si和P的杂原子的C₃至C₃₀杂芳亚基。

[0039] 在这方面,还可以规定,Ar₁独立地选自苯亚基、萘亚基、菲亚基、蒽亚基、荧蒽亚基、芘亚基、芴亚基、吡啶亚基、联吡啶亚基、三联吡啶亚基、菲咯啉亚基、嘧啶亚基、吡嗪亚基、三嗪亚基、喹啉亚基、苯并喹啉亚基、喹喔啉亚基、苯并喹喔啉亚基、吡啶亚基、苯并吡啶亚基、二苯并吡啶亚基、菲咯啉亚基、呋唑亚基、二苯并呋喃亚基、二苯并噻吩亚基、苯并呋喃并嘧啶亚基、苯并噻吩并嘧啶亚基。

[0040] Ar₁可以选自由式V至VII表示的化合物的基团:

[0041]



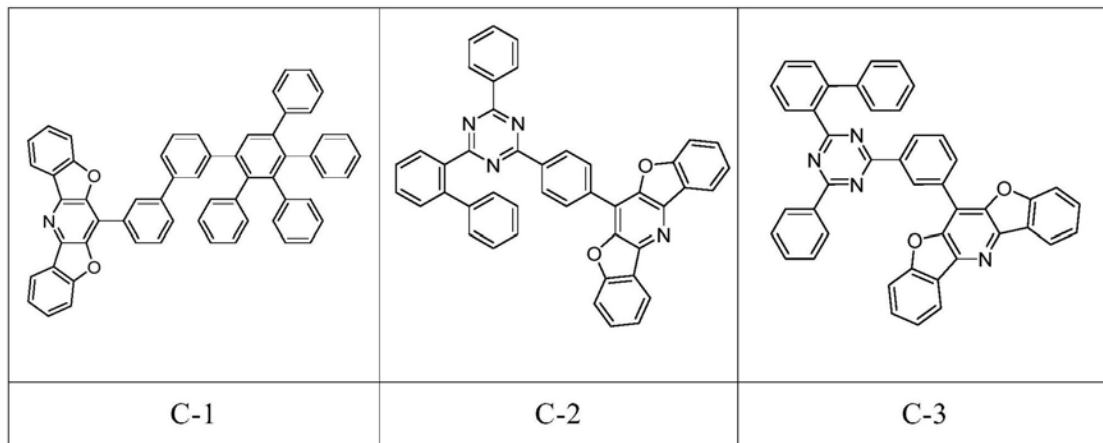
[0042] 其中星号“*”表示基团 Ar_1 与组成部分L和 R^1 的键合位置。

[0043] 以此方式,可以实现关于有机电子器件的寿命的特定优势。

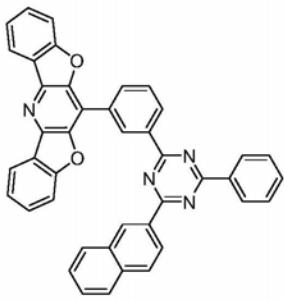
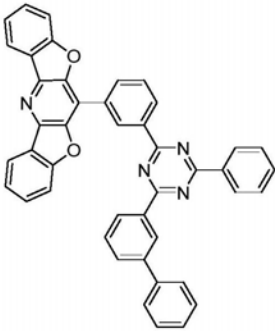
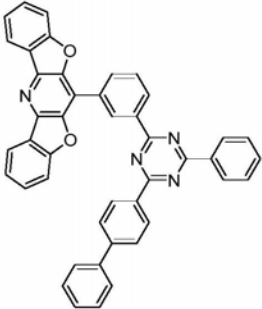
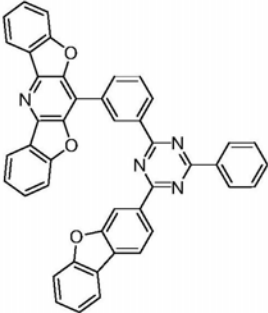
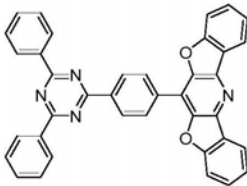
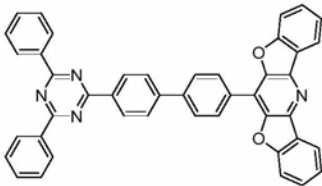
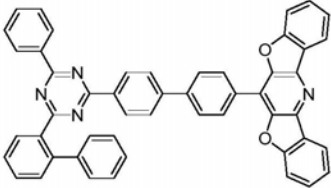
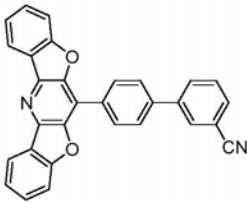
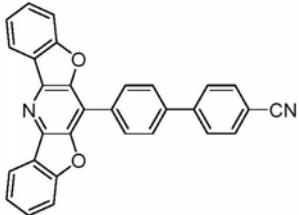
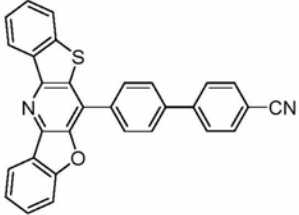
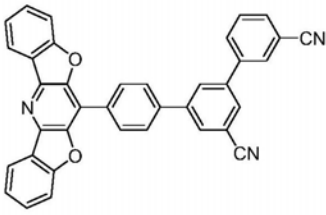
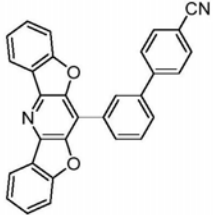
[0044] m可以是1至4的整数,或者m可以是1至3的整数。这样,可以实现关于有机电子器件的寿命的特定优势。

[0045] 可以规定,式(I)化合物选自以下结构:

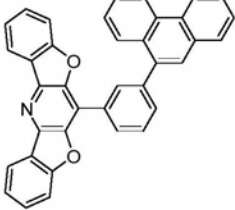
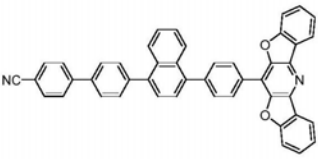
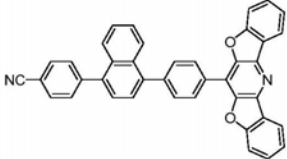
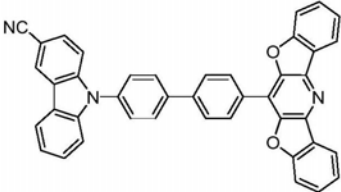
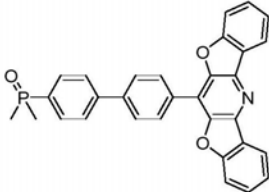
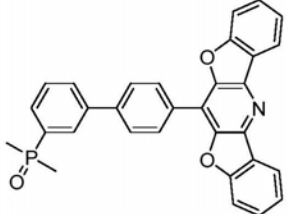
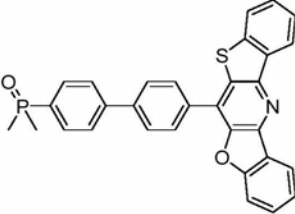
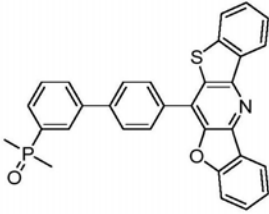
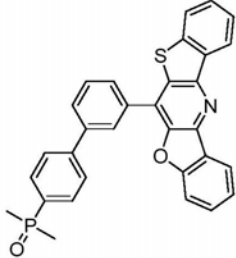
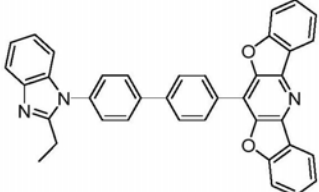
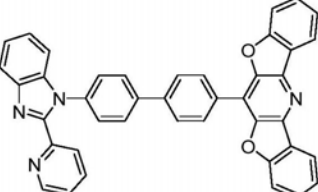
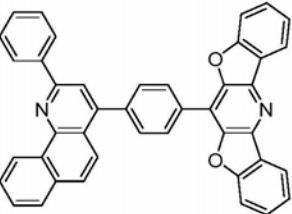
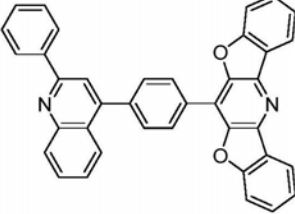
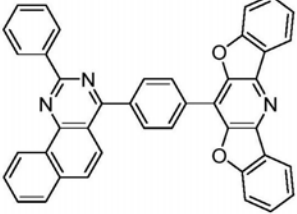
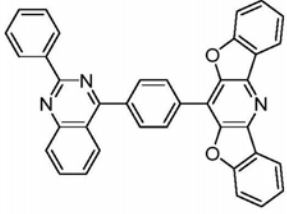
[0046]



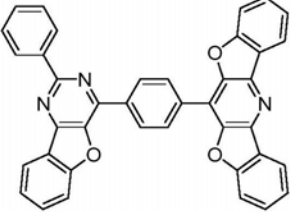
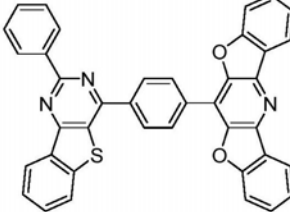
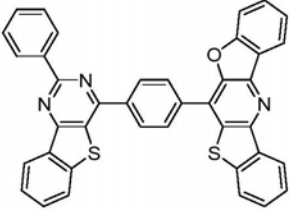
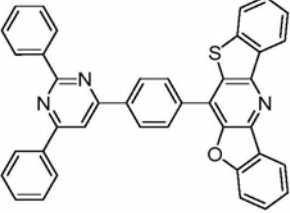
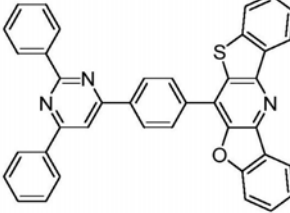
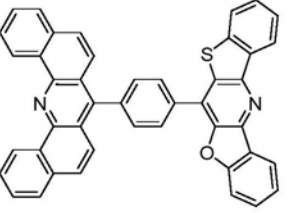
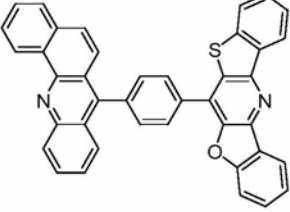
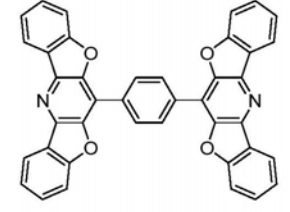
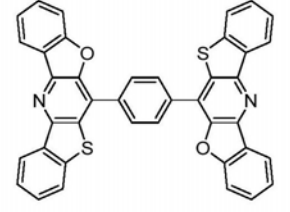
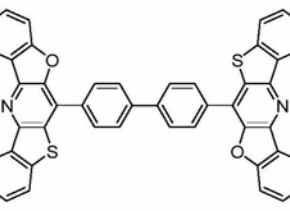
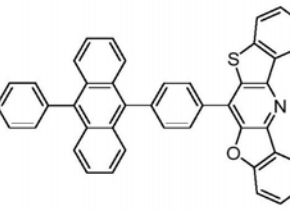
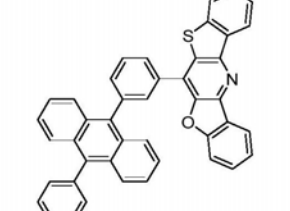
[0047]

		
C-4	C-5	C-6
		
C-7	C-8	C-9
		
C-10	C-11	C-12
		
C-13	C-14	C-15

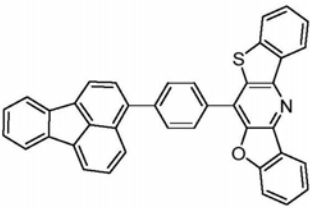
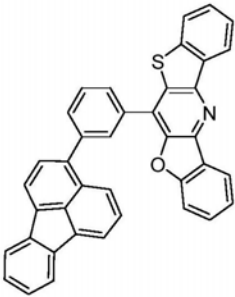
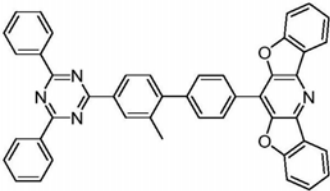
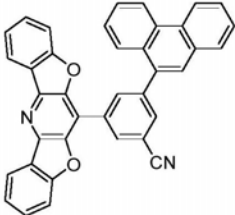
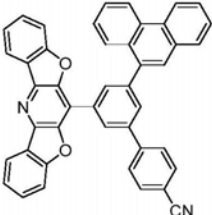
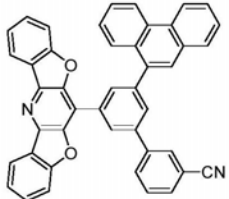
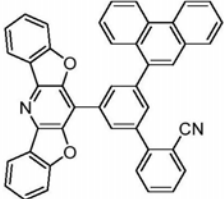
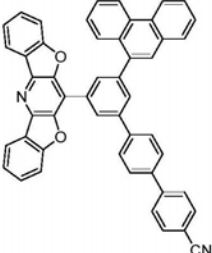
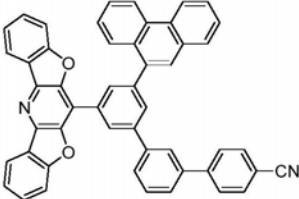
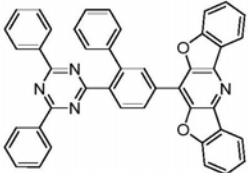
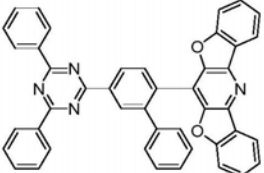
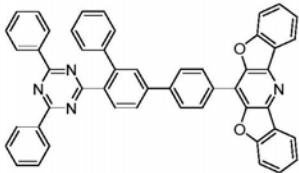
[0048]

		
C-16	C-17	C-18
		
C-19	C-20	C-21
		
C-22	C-23	C-24
		
C-25	C-26	C-27
		

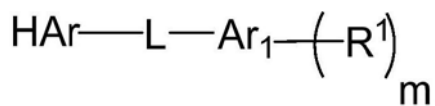
[0049]

C-28	C-29	C-30
		
C-31	C-32	C-33
		
C-34	C-35	C-36
		
C-37	C-38	C-39
		
C-40	C-41	C-42

[0050]

		
C-43	C-44	C-45
		
C-46	C-47	C-48
		
C-49	C-50	C-51
		
C-52	C-53	C-54

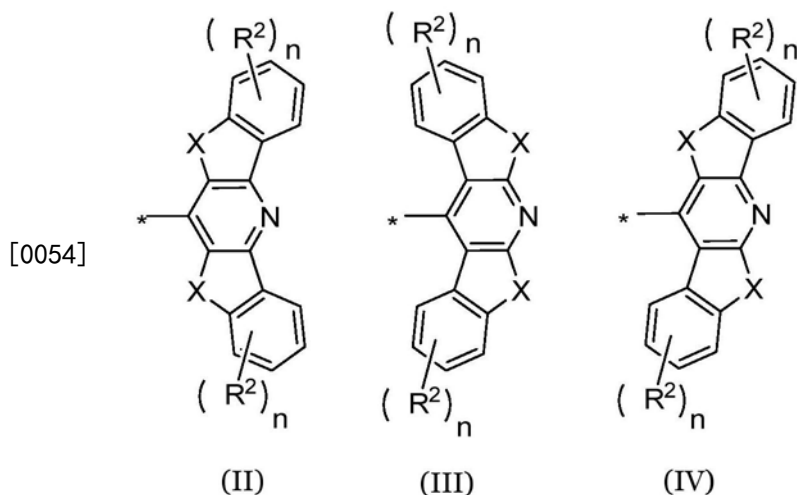
[0051] 本发明的目的还可以通过由下式 (I) 表示的化合物实现：



[0052]

(I)

[0053] -其中HAr是由下式(II至IV)之一表示的基团

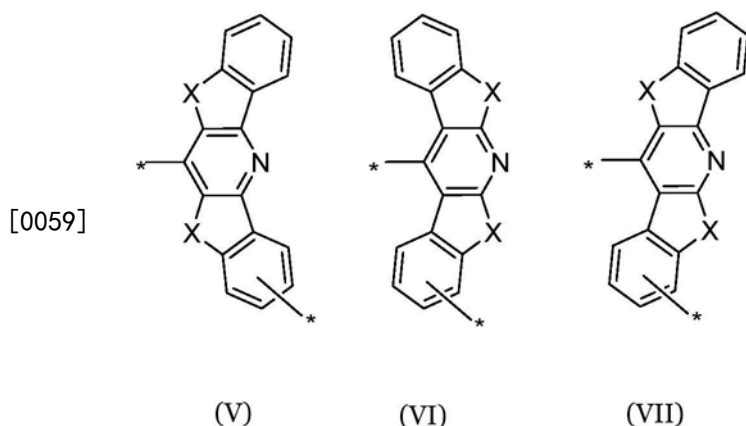


[0055] 其中星号“*”表示基团HAr与组成部分L的键合位置；并且

[0056] 其中X可以彼此相同或不同并且独立地选自O和S；

[0057] -L选自未取代或取代的 C_6 至 C_{24} 芳亚基和未取代或取代的 C_3 至 C_{24} 杂芳亚基，其中如果存在一个或多个取代基，则所述一个或多个取代基独立地选自氢、 C_6 至 C_{18} 芳基、 C_3 至 C_{25} 杂芳基、D、F、CN、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、 C_1 至 C_{17} 烷氧基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、腈基和 $-PO(R^3)_2$ ，其中 R^3 独立地选自 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_6 至 C_{18} 芳基或 C_3 至 C_{25} 杂芳基；

[0058] Ar_1 选自 C_6 至 C_{60} 芳亚基，含有至少一个选自O、N、S、Si和P的杂原子的 C_3 至 C_{50} 杂芳亚基，以及由式V至VII表示的以下基团；



[0060] 并且一个或多个 R^1 和 R^2 独立地选自氢、 C_6 至 C_{18} 芳基、 C_3 至 C_{25} 杂芳基、D、F、CN、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、 C_1 至 C_{16} 烷氧基、腈基和 $-PO(R^3)_2$ ，其中基团 R^3 选自 C_1 至 C_{16} 烷基、 C_6 至 C_{18} 芳基和 C_3 至 C_{25} 杂芳基；

[0061] -m是0至5的整数；

[0062] -n独立地为0至4的整数；并且

[0063] 其中如果HAr、 Ar^1 、L、 R^1 、 R^2 和 R^3 中的一个或多个以及在HAr、 Ar^1 和L中的一个或多个上的取代基是包含与至少一个氢原子直接连接的至少一个碳原子的含碳基团，则包含在含碳基团中的氢原子可以部分或完全被氘原子和/或氟原子代替，

[0064] 条件是如果L是三价基团，则式(I)化合物是不对称的；并且

[0065] 条件是如果 Ar_1 是咪唑亚基，则L不是苯亚基。

[0066] 在这方面，可以规定，在式II至IV中两个X相同并且选自O或S。

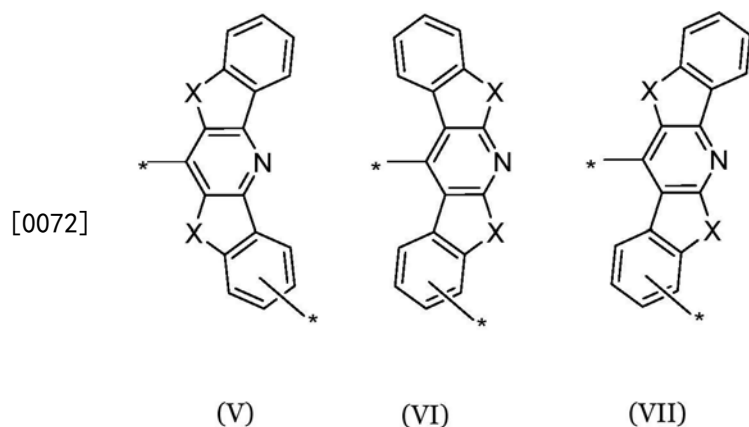
[0067] 还可以规定,在式II至IV中两个X彼此不同并且一个X是O而另一个X是S。

[0068] 在这方面,还可以规定,L选自未取代或取代的 C_6 至 C_{24} 芳亚基和未取代或取代的 C_3 至 C_{24} 杂芳亚基。

[0069] 在这方面,还可以规定, Ar_1 可以选自 C_6 至 C_{36} 芳亚基,含有至少一个选自O、N、S、Si和P的杂原子的 C_3 至 C_{30} 杂芳亚基。

[0070] 在这方面,还可以规定, Ar_1 独立地选自苯亚基、萘亚基、菲亚基、蒽亚基、荧蒽亚基、芘亚基、茚亚基、吡啶亚基、联吡啶亚基、三联吡啶亚基、菲咯啉亚基、嘧啶亚基、吡嗪亚基、三嗪亚基、喹啉亚基、苯并喹啉亚基、喹喔啉亚基、苯并喹喔啉亚基、吡啶亚基、苯并吡啶亚基、二苯并吡啶亚基、菲咯啉亚基、咔唑亚基、二苯并呋喃亚基、二苯并噻吩亚基、苯并呋喃并嘧啶亚基、苯并噻吩并嘧啶亚基。

[0071] 在这方面,还可以规定, Ar_1 可以选自由式V至VII表示的化合物的基团:



[0073] 此外,m可以是1至4的整数,或者n可以是1至3的整数。

[0074] 其它层

[0075] 根据本发明,除了上面已经提到过的层之外,所述有机电子器件还可包含其它层。下面描述相应的层的示例性实施方式:

[0076] 基底

[0077] 基底可以是在制造电子器件,例如有机发光二极管中通常使用的任何基底。如果要透过基底发射光,则基底应该是透明或半透明的材料,例如玻璃基底或透明塑料基底。如果要透过顶面发射光,则基底可以是透明的以及不透明的材料,例如玻璃基底、塑料基底、金属基底或硅基底。

[0078] 阳极电极

[0079] 本发明的有机电子器件中包含的第一电极或第二电极的任一个可以是阳极电极。阳极电极可通过沉积或溅射用于形成阳极电极的材料来形成。用于形成阳极电极的材料可以是高逸出功的材料,以便促进空穴注入。阳极材料也可选自低逸出功材料(即铝)。阳极电极可以是透明或反射电极。透明导电氧化物,例如氧化锡铟(ITO)、氧化铟锌(IZO)、二氧化锡(SnO_2)、氧化锌铝($AlZO$)和氧化锌(ZnO),可用于形成阳极电极。也可使用金属,通常是银(Ag)、金(Au)或金属合金,来形成阳极电极。

[0080] 空穴注入层

[0081] 空穴注入层(HIL)可通过真空沉积、旋涂、印刷、浇铸、狭缝式模具涂布、Langmuir-Blodgett (LB) 沉积等在阳极电极上形成。当使用真空沉积来形成HIL时,沉积条件可根据用

于形成HIL的化合物以及期望的HIL结构和热性质而变化。然而,一般而言,真空沉积的条件可包括沉积温度为100℃至500℃,压力为 10^{-8} 至 10^{-3} 托(1托等于133.322Pa)以及沉积速率为0.1至10nm/秒。

[0082] 当使用旋涂或印刷来形成HIL时,涂覆条件可根据用于形成HIL的化合物以及期望的HIL结构和热性质而变化。例如,涂覆条件可包括涂覆速度为约2000rpm至约5000rpm,以及热处理温度为约80℃至约200℃。进行涂覆后,进行热处理以除去溶剂。

[0083] HIL可由通常用于形成HIL的任何化合物形成。可用于形成HIL的化合物的实例包括:酞菁化合物,例如酞菁铜(CuPc),4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺(m-MTDATA),TDATA,2T-NATA,聚苯胺/十二烷基苯磺酸(Pani/DBSA),聚(3,4-乙叉二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯)(PEDOT/PSS),聚苯胺/樟脑磺酸(Pani/CSA),和聚苯胺/聚(4-苯乙烯磺酸酯)(PANI/PSS)。

[0084] HIL可包含p型掺杂剂或由p型掺杂剂组成,p型掺杂剂可选自四氟-四氰基醌二甲烷(F4TCNQ)、2,2'-(全氟萘-2,6-二亚基)二丙二腈或2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(对氰基四氟苯基)乙腈),但不限于此。HIL可选自掺杂有p型掺杂剂的空穴传输基质化合物。已知的掺杂的空穴传输材料的典型实例是:HOMO能级为约-5.2eV的酞菁铜(CuPc),其掺杂有LUMO能级为约-5.2eV的四氟-四氰基醌二甲烷(F4TCNQ);掺杂有F4TCNQ的酞菁锌(ZnPc)(HOMO=-5.2eV);掺杂有F4TCNQ的 α -NPD(N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺),掺杂有2,2'-(全氟萘-2,6-二亚基)二丙二腈的 α -NPD。p型掺杂剂浓度可选自1至20重量%,更优选选自3重量%至10重量%。

[0085] HIL的厚度可在约1nm至约100nm的范围内,例如约1nm至约25nm。当HIL的厚度在该范围内时,HIL可具有优异的空穴注入特性,而对驱动电压没有显著损害。

[0086] 空穴传输层

[0087] 空穴传输层(HTL)可通过真空沉积、旋涂、狭缝式模具涂布、印刷、浇铸、Langmuir-Blodgett(LB)沉积等在HIL上形成。当通过真空沉积或旋涂形成HTL时,沉积和涂覆的条件可与形成HIL的条件相似。然而,真空或溶液沉积的条件可根据用于形成HTL的化合物而变化。

[0088] HTL可由通常用于形成HTL的任何化合物形成。可以适合使用的化合物公开于例如Yasuhiko Shirota和Hiroshi Kageyama,Chem.Rev.2007,107,953-1010中并通过引用并入本文。可用于形成HTL的化合物的实例是:咪唑衍生物,例如N-苯基咪唑或聚乙炔基咪唑;联苯胺衍生物,例如N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD),或N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基联苯胺(α -NPD);和基于三苯基胺的化合物,例如4,4',4''-三(N-咪唑基)三苯基胺(TCTA)。在这些化合物之中,TCTA可以传输空穴并抑制激子扩散到EML中。

[0089] HTL的厚度可在约5nm至约250nm的范围内,优选约10nm至约200nm,进一步优选约20nm至约190nm,进一步优选约40nm至约180nm,进一步优选约60nm至约170nm,进一步优选约80nm至约160nm,进一步优选约100nm至约160nm,进一步优选约120nm至约140nm。

[0090] 当HTL的厚度在该范围内时,HTL可具有优异的空穴传输特性,而对驱动电压没有显著损害。

[0091] 电子阻挡层

[0092] 电子阻挡层 (EBL) 的功能是防止电子从发光层转移到空穴传输层,从而将电子禁锢在发光层。从而,改善了效率、工作电压和/或寿命。通常,电子阻挡层包含三芳基胺化合物。三芳基胺化合物可具有比空穴传输层的LUMO能级更接近真空能级的LUMO能级。与空穴传输层的HOMO能级相比,电子阻挡层可具有更远离真空能级的HOMO能级。电子阻挡层的厚度可在2和20nm之间选择。

[0093] 如果电子阻挡层的三重态能级高,则它也可被称为三重态控制层。

[0094] 如果使用绿色磷光或蓝色磷光发光层,则三重态控制层的功能是减少三重态的猝灭。从而,可以实现磷光发光层的更高发光效率。三重态控制层选自三重态能级高于相邻发光层中的磷光发光体的三重态能级的化合物。EP 2 722 908 A1中描述了用于三重态控制层的合适的化合物,特别是三芳基胺化合物。

[0095] 发光层 (EML)

[0096] EML可通过真空沉积、旋涂、狭缝式模具涂布、印刷、浇铸、LB沉积等在HTL上形成。当利用真空沉积或旋涂形成EML时,沉积和涂覆的条件可与形成HIL的条件相似。然而,沉积和涂覆的条件可根据用于形成EML的化合物而变化。

[0097] EML可由主体材料和发光体掺杂剂的组合形成。EML可包含单种主体材料或多种主体材料。EML可包含单种发光体掺杂剂或多种发光体掺杂剂。主体材料的实例是:Alq₃, 4,4'-N,N'-二咔唑联苯(CBP),聚(n-乙炔基咔唑)(PVK),9,10-二(萘-2-基)蒽(ADN),4,4',4''-三(咔唑-9-基)-三苯基胺(TCTA),1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBI),3-叔丁基-9,10-二-2-萘基蒽(TBADN),二苯乙烯基芳亚基(DSA),和双(2-(2-羟基苯基)苯并噻唑)锌(Zn(BTZ)₂)或式(I)化合物。

[0098] 如果EML包含多种主体材料以形成主体混合物,则所述主体材料混合物中的各主体材料的量可在0.01至99.99重量份之间变化。

[0099] 发光体掺杂剂可以是磷光或荧光发光体。磷光发光体和经由热活化延迟荧光(TADF)机制发射光的发光体,由于它们较高的效率而可以是优选的。发光体可以是小分子或聚合物。

[0100] 红色发光体掺杂剂的实例是PtOEP、Ir(piq)₃和Btp₂Ir(acac),但不限于此。这些化合物是磷光发光体,然而,也可以使用红色荧光发光体掺杂剂。

[0101] 绿色磷光发光体掺杂剂的实例是Ir(ppy)₃(ppy=苯基吡啶)、Ir(ppy)₂(acac)、Ir(mppp)₃。

[0102] 蓝色磷光发光体掺杂剂的实例是F₂Irpic、(F₂ppy)₂Ir(tmd)和Ir(dfppz)₃和三联芴。蓝色荧光发光体掺杂剂的实例是4,4'-双(4-二苯基氨基苯乙烯基)联苯(DPAVBi)、2,5,8,11-四叔丁基芘(TBPe)。

[0103] 基于100重量份的主体或主体混合物,发光体掺杂剂的量可在约0.01至约50重量份的范围内。或者,发光层可由发光聚合物组成。EML的厚度可以为约10nm至约100nm,例如,约20nm至约60nm。当EML的厚度在该范围内时,EML可具有优异的发光,而对驱动电压没有显著损害。

[0104] 空穴阻挡层 (HBL)

[0105] 空穴阻挡层(HBL)(=辅助层)可通过利用真空沉积、旋涂、狭缝式模具涂布、印刷、浇铸、LB沉积等在EML上形成,以防止空穴扩散到ETL中。当EML包含磷光掺杂剂时,HBL也可

具有三重态激子阻挡功能。空穴阻挡层可以是包含如上定义的由通式 (I) 表示的本发明化合物或由所述化合物组成的本发明有机半导体层。

[0106] HBL可以是包含式 (I) 化合物的层(或多个层之一)。

[0107] HBL也可称为辅助ETL、a-ETL或电子传输层1 (ETL-1)。

[0108] 当利用真空沉积或旋涂形成HBL时,沉积和涂覆的条件可与形成HIL的条件相似。然而,沉积和涂覆的条件可根据用于形成HBL的化合物而变化。通常用于形成HBL的任何化合物均可使用。用于形成HBL的化合物的实例包括噻二唑衍生物、三嗪衍生物、三唑衍生物和菲咯啉衍生物。

[0109] HBL的厚度可在约5nm至约100nm的范围内,例如,约10nm至约30nm。当HBL的厚度在该范围内时,HBL可具有优异的空穴阻挡性质,而对驱动电压没有显著损害。

[0110] 电子传输层 (ETL)

[0111] 本发明的OLED可包含电子传输层 (ETL)。根据本发明,电子传输层可以是包含如上定义的由通式 (I) 表示的本发明化合物的本发明有机半导体层。

[0112] 电子传输层也可称为电子传输层2 (ETL-2)。

[0113] 根据多种实施方式,所述OLED可包含电子传输层或电子传输层叠层结构,所述叠层结构包含至少一个第一电子传输层和至少一个第二电子传输层。

[0114] 通过适当调节ETL特定层的能级,可控制电子的注入和传输,并且可有效地阻挡空穴。因此,OLED可具有长寿命。

[0115] 所述有机电子器件的电子传输层可以包含如上定义的由通式 (I) 表示的化合物作为有机电子传输基质 (ETM) 材料。除了由通式 (I) 表示的化合物之外,所述电子传输层可包含本领域已知的其它ETM材料。同样,电子传输层可包含由通式 (I) 表示的化合物作为仅有的电子传输基质材料。如果本发明的有机电子器件包含多于一个电子传输层,则所述由通式 (I) 表示的化合物可包含在仅一个电子传输层中、包含在多于一个的电子传输层中或包含在所有的电子传输层中。根据本发明,除上述ETM材料外,电子传输层还可包含至少一种如本文定义的添加剂。

[0116] 此外,电子传输层可包含一种或多种n型掺杂剂。所述添加剂可以是n型掺杂剂。所述添加剂可以是碱金属、碱金属化合物、碱土金属、碱土金属化合物、过渡金属、过渡金属化合物或稀土金属。在另一个实施方式中,所述金属可以是选自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy和Yb中的一种。在另一个实施方式中,所述n型掺杂剂可以是选自Cs、K、Rb、Mg、Na、Ca、Sr、Eu和Yb中的一种。在一个实施方式中,所述碱金属化合物可以是8-羟基喹啉锂 (LiQ)、四 (1H-吡唑-1-基) 硼酸锂或2- (二苯基磷酰基) 酚锂。对ETM合适的化合物(除如上定义的由通式 (I) 表示的本发明化合物之外也可以使用的) 没有特别限制。在一个实施方式中,电子传输基质化合物由共价键合的原子组成。优选地,电子传输基质化合物包含至少6个、更优选至少10个离域电子的共轭体系。在一个实施方式中,所述离域电子的共轭体系可包含在芳族或杂芳族结构组成部分中,例如,如文献EP 1 970 371 A1或W0 2013/079217 A1中公开的。

[0117] 电子注入层 (EIL)

[0118] 可促进从阴极注入电子的任意的EIL可在ETL上形成,优选直接在电子传输层上形成。用于形成EIL的材料的实例包括8-羟基喹啉锂 (LiQ)、LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaO、Ca、Ba、

Yb、Mg,它们都是本领域已知的。形成EIL的沉积和涂覆条件与形成HIL的条件相似,但是所述沉积和涂覆条件可根据用于形成EIL的材料而变化。EIL可以是包含式(I)化合物的有机半导体层。

[0119] EIL的厚度可在约0.1nm至约10nm的范围内,例如,在约0.5nm至约9nm的范围内。当EIL的厚度在该范围内时,EIL可具有令人满意的电子注入性质,而对驱动电压没有显著损害。

[0120] 阴极电极

[0121] 如果EIL存在的话,阴极电极在EIL上形成。阴极电极可由金属、合金、导电化合物或其混合物形成。阴极电极可具有低逸出功。例如,阴极电极可由锂(Li)、镁(Mg)、铝(Al)、铝(Al)-锂(Li)、钙(Ca)、钡(Ba)、镱(Yb)、镁(Mg)-铟(In)、镁(Mg)-银(Ag)等形成。或者,阴极电极可由透明导电氧化物例如ITO或IZO形成。

[0122] 阴极电极的厚度可在约5nm至约1000nm的范围内,例如,在约10nm至约100nm的范围内。当阴极电极的厚度在约5nm至约50nm的范围内时,该阴极电极即使由金属或金属合金形成,也可能是透明或半透明的。

[0123] 应理解,阴极电极不是电子注入层或电子传输层的一部分。

[0124] 电荷产生层

[0125] 电荷产生层(CGL)可包含p型层和n型层。在p型层和n型层之间可布置中间层。CGL可以包含由通式(I)表示的化合物。

[0126] 通常,电荷产生层是连接n型电荷产生层(电子产生层)和空穴产生层的pn结。pn结的n侧产生电子,并将其注入到在阳极的方向上相邻的层中。类似地,pn结的p侧产生空穴,并将其注入到在阴极的方向上相邻的层中。

[0127] 电荷产生层可用于串联式器件中,例如,用于包含在两个电极之间的两个或更多个发光层的串联式OLED中。在包含两个发光层的串联式OLED中,n型电荷产生层为布置在阳极附近的第一发光层提供电子,同时空穴产生层为布置在第一发光层和阴极之间的第二发光层提供空穴。

[0128] 用于空穴产生层的合适的基质材料可以是常规用作空穴注入和/或空穴传输基质材料的材料。用于空穴产生层的p型掺杂剂也可以采用常规的材料。例如,p型掺杂剂可以是选自四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(F4-TCNQ)、四氰基醌二甲烷的衍生物、轴烯衍生物、碘、FeCl₃、FeF₃和SbCl₅中的一种。另外,主体可以是选自N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基-联苯胺(NPB)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)和N,N',N'-四萘基-联苯胺(TNB)中的一种。p型电荷产生层可由CNHAT组成。

[0129] n型电荷产生层可以是包含式(I)化合物的层。n型电荷产生层可以是纯净n型掺杂剂、例如正电性金属的层,或可以由掺杂有n型掺杂剂的有机基质材料组成。在一个实施方式中,n型掺杂剂可以是碱金属、碱金属化合物、碱土金属、碱土金属化合物、过渡金属、过渡金属化合物或稀土金属。在另一个实施方式中,所述金属可以是选自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy和Yb中的一种。更具体地,所述n型掺杂剂可以是选自Cs、K、Rb、Mg、Na、Ca、Sr、Eu和Yb中的一种。用于电子产生层的合适的基质材料可以是常规用作电子注入或电子传输层的基质材料的材料。所述基质材料可以是例如选自三嗪化合物、羟基喹啉衍生物如三(8-羟基喹啉)铝、苯并唑类衍生物和硅杂环戊烯衍生物中的一种。

[0130] 空穴产生层被布置成与n型电荷产生层直接接触。

[0131] 有机发光二极管(OLED)

[0132] 根据本发明的有机电子器件可以是有机发光器件。

[0133] 根据本发明的一个方面,提供了一种有机发光二极管(OLED),其包含:基底;在所述基底上形成的阳极电极;空穴注入层,空穴传输层,发光层,包含式(I)化合物或由式(I)化合物组成的有机半导体层,和阴极电极。

[0134] 根据本发明的另一个方面,提供了一种OLED,其包含:基底;在所述基底上形成的阳极电极;空穴注入层,空穴传输层,电子阻挡层,发光层,空穴阻挡层,包含式(I)化合物或由式(I)化合物组成的有机半导体层,和阴极电极。

[0135] 根据本发明的另一个方面,提供了一种OLED,其包含:基底;在所述基底上形成的阳极电极;空穴注入层,空穴传输层,电子阻挡层,发光层,空穴阻挡层,包含式(I)化合物或由式(I)化合物组成的有机半导体层,电子注入层,和阴极电极。

[0136] 根据本发明的多种实施方式,可以提供在上述层之间、在基底上或在顶部电极上布置的OLED层。

[0137] 根据一个方面,所述OLED可以包含下述的层结构:基底与阳极电极相邻布置,阳极电极与第一空穴注入层相邻布置,第一空穴注入层与第一空穴传输层相邻布置,第一空穴传输层与第一电子阻挡层相邻布置,第一电子阻挡层与第一发光层相邻布置,第一发光层与第一电子传输层相邻布置,第一电子传输层与n型电荷产生层相邻布置,n型电荷产生层与空穴产生层相邻布置,空穴产生层与第二空穴传输层相邻布置,第二空穴传输层与第二电子阻挡层相邻布置,第二电子阻挡层与第二发光层相邻布置,在第二发光层和阴极电极之间布置任选的电子传输层和/或任选的注入层。

[0138] 本发明的有机半导体层可以是发光层、空穴阻挡层、电子传输层、第一电子传输层、n型电荷产生层和/或第二电子传输层。

[0139] 例如,根据图2的OLED(10)可通过下述方法形成,其中在基底(110)上,依次顺序地形成阳极(120)、空穴注入层(130)、空穴传输层(140)、电子阻挡层(145)、发光层(150)、空穴阻挡层(155)、电子传输层(160)、电子注入层(180)和阴极电极(190)。

[0140] 有机电子器件

[0141] 本发明的有机电子器件包含含有式(I)化合物或由式(I)化合物组成的有机半导体层。

[0142] 根据一个实施方式的有机电子器件可包括基底、阳极层、包含式(I)化合物或由式(I)化合物组成的有机半导体层和阴极层。

[0143] 根据一个实施方式的有机电子器件包含至少一个包含至少一种式(I)化合物或由式(I)化合物组成的有机半导体层、至少一个阳极层、至少一个阴极层和至少一个发光层,其中所述有机半导体层优选布置在发光层和阴极层之间。

[0144] 本发明的有机发光二极管(OLED)可包含阳极、空穴传输层(HTL)、发光层(EML)、包含至少一种式(I)化合物的电子传输层(ETL)、和阴极,它们依次层叠在基底上。在这方面,HTL、EML和ETL是由有机化合物形成的薄膜。

[0145] 根据一个实施方式的有机电子器件可以是发光器件、薄膜晶体管、电池、显示器件或光伏电池,并且优选发光器件。

- [0146] 根据本发明的另一个方面,提供了一种制造有机电子器件的方法,所述方法使用:
- [0147] -至少一个沉积源,优选两个沉积源,更优选至少三个沉积源。
- [0148] 可以合适的沉积方法包括:
- [0149] -通过真空热蒸发进行沉积;
- [0150] -通过溶液加工进行沉积,优选所述加工选自旋涂、印刷、浇铸;和/或
- [0151] -狭缝式模具涂布。
- [0152] 根据本发明的多种实施方式,提供了一种方法,该方法使用:
- [0153] -第一沉积源,以释放本发明的式(I)化合物,和
- [0154] -第二沉积源,以释放金属、金属络合物、有机金属化合物、金属盐、或碱金属或碱土金属络合物;或者有机碱金属或碱土金属络合物;或者8-羟基喹啉锂或碱金属硼酸盐;
- [0155] 该方法包括形成有机半导体层的步骤;从而对于有机发光二极管(OLED)而言:
- [0156] -通过从第一沉积源释放本发明的式(I)化合物,并且从第二沉积源释放金属、金属络合物、有机金属化合物、金属盐、或碱金属或碱土金属络合物;或者有机碱金属或碱土金属络合物;或者8-羟基喹啉锂或碱金属硼酸盐,来形成有机半导体层。
- [0157] 根据本发明的多种实施方式,所述方法还可包括在阳极电极上形成发光层和至少一个选自在阳极电极和第一电子传输层之间形成空穴注入层、形成空穴传输层或形成空穴阻挡层中的层。
- [0158] 根据本发明的多种实施方式,所述方法还可包括形成有机发光二极管(OLED)的步骤,其中
- [0159] -在基底上形成第一阳极电极,
- [0160] -在第一阳极电极上形成发光层,
- [0161] -在发光层上形成电子传输层叠层结构,任选在发光层上形成空穴阻挡层,以及形成有机半导体层,
- [0162] -最后形成阴极电极,
- [0163] -在第一阳极电极和发光层之间依次形成任选的空穴注入层、空穴传输层和空穴阻挡层,
- [0164] -在有机半导体层和阴极电极之间形成任选的电子注入层。
- [0165] 根据本发明的多种实施方式,所述方法还可包括在有机半导体层上形成电子注入层。然而,根据本发明的OLED的多种实施方式,所述OLED可不包含电子注入层。
- [0166] 根据多种实施方式,所述OLED可具有以下层结构,其中所述层具有以下次序:
- [0167] 阳极,空穴注入层,第一空穴传输层,第二空穴传输层,发光层,任选的空穴阻挡层,包含本发明的式(I)化合物的有机半导体层,任选的电子注入层,和阴极,或
- [0168] 阳极,空穴注入层,第一空穴传输层,第二空穴传输层,包含本发明的式(I)化合物的有机半导体层,任选的空穴阻挡层,第一电子传输层,任选的电子注入层,和阴极,或
- [0169] 阳极,空穴注入层,第一空穴传输层,第二空穴传输层,发光层,包含本发明的式(I)化合物的有机半导体层,第一电子传输层,任选的电子注入层,和阴极。
- [0170] 根据本发明的另一方面,提供了一种电子器件,其包含至少一个根据整个本申请中所述的任何实施方式的有机发光器件,优选地,所述电子器件包含整个本申请中所述的实施方式之一中的有机发光二极管。更优选地,所述电子器件是显示器件。

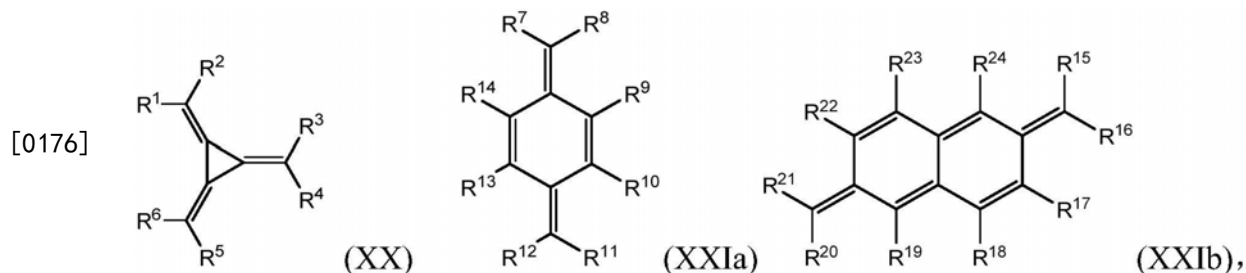
[0171] 在一个实施方式中,本发明的包含含有式(I)化合物或由式(I)化合物组成的有机半导体层的有机电子器件,还可包含含有轴烯化合物和/或醌二甲烷化合物的层。

[0172] 在一个实施方式中,所述轴烯化合物和/或醌二甲烷化合物可被一个或多个卤素原子和/或被一个或多个吸电子基团取代。吸电子基团可以选自腈基团、卤化烷基基团,或者选自全卤化烷基基团,或者选自全氟化烷基基团。吸电子基团的其它实例可以是酰基、磺酰基基团或磷酰基基团。

[0173] 或者,酰基基团、磺酰基基团和/或磷酰基基团可包含卤化和/或全卤化烃基。在一个实施方式中,全卤化烃基可以是全氟化烃基。全氟化烃基的实例可以是全氟甲基、全氟乙基、全氟丙基、全氟异丙基、全氟丁基、全氟苯基、全氟甲基苯基;包含卤化烃基的磺酰基基团的实例可以是三氟甲基磺酰基、五氟乙基磺酰基、五氟苯基磺酰基、七氟丙基磺酰基、九氟丁基磺酰基等。

[0174] 在一个实施方式中,所述轴烯和/或醌二甲烷化合物可包含在空穴注入、空穴传输和/或空穴产生层中。

[0175] 在一个实施方式中,所述轴烯化合物可具有式(XX)和/或所述醌二甲烷化合物可具有式(XXIa)或(XXIb):



[0177] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{20} 、 R^{21} 独立地选自上述吸电子基团并且 R^9 、 R^{10} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{22} 、 R^{23} 和 R^{24} 独立地选自H、卤素和上述吸电子基团。

[0178] 以下,将参考实施例更详细地说明所述实施方式。然而,本公开不限于后面的实施例。现在将详细参考示例性的方面。

[0179] 本发明的细节和定义

[0180] 在本说明书中,当没有另外提供定义时,“烷基基团”可以指脂族烃基团。烷基基团可以指没有任何双键或三键的“饱和烷基基团”。如本文所用的术语“烷基”应涵盖直链以及支链和环状的烷基。例如, C_3 -烷基可选自正丙基和异丙基。同样, C_4 -烷基涵盖正丁基、仲丁基和叔丁基。同样, C_6 -烷基涵盖正己基和环己基。

[0181] C_n 中的下标数字n与相应的烷基、芳亚基、杂芳亚基或芳基基团中碳原子的总数相关。

[0182] 如本文所用的术语“芳基”或“芳亚基”应涵盖苯基(C_6 -芳基)、稠合的芳族化合物例如萘、蒽、菲、并四苯等。还涵盖联苯和低聚苯或多聚苯,例如三联苯等。还应该涵盖任何其它芳族烃取代基,例如苄基等。“芳亚基”、相应的“杂芳亚基”,是指两个其它组成部分与之相连的基团。在本说明书中,术语“芳基基团”或“芳亚基基团”可以指包含至少一个烃芳族组成部分的基团,并且该烃芳族组成部分的所有元素可具有形成共轭的p-轨道,例如苯基基团、萘基基团、蒽基基团、菲基基团、苊基基团、苄基基团等。芳基或芳亚基基团可包括单环或稠环多环(即,共享相邻碳原子对的环)官能团。

[0183] 如本文所用的术语“杂芳基”是指其中至少一个碳原子被杂原子取代的芳基基团，所述杂原子优选选自N、O、S、B或Si。

[0184] C_n -杂芳基中的下标数字n仅指除杂原子数以外的碳原子数。在上下文中，显然 C_3 杂芳亚基基团是包含三个碳原子的芳族化合物，例如吡唑、咪唑、噁唑、噻唑等。

[0185] 术语“杂芳基”可指具有至少一个杂原子的芳族杂环，并且杂芳族烃部分的所有元素可具有形成共轭的p-轨道。杂原子可选自N、O、S、B、Si、P、Se，优选选自N、O和S。杂芳亚基环可包含至少1至3个杂原子。优选地，杂芳亚基环可包含至少1至3个分别选自N、S和/或O的杂原子。

[0186] 在此所用的术语“杂芳基”应涵盖吡啶、喹啉、喹唑啉、吡啶、三嗪、苯并咪唑、苯并噻唑、苯并[4,5]噻吩并[3,2-d]嘧啶、呋唑、咕吨、吩噻嗪、苯并吡啶、二苯并吡啶等。

[0187] 在本说明书中，单键是指直接键。

[0188] 如本文所用的术语“氟化”是指至少一个包含在烃基团中的氢原子被氟原子取代的烃基团。其中所有氢原子均被氟原子取代的氟化基团被称为全氟化基团，并特别用术语“氟化”来称呼。

[0189] 就本发明而言，如果基团中包含的氢原子之一被另一个基团代替，则该基团就被另一个基团“取代”，其中该另一个基团是取代基。

[0190] 就本发明而言，关于一个层在两个其它层之间的表述“在...之间”并不排除另外层的存在，所述另外层可布置在所述一个层与所述两个其它层之一之间。就本发明而言，关于两个层彼此直接接触的表述“直接接触”是指在这两个层之间没有布置另外的层。一个层沉积在另一个层的顶部被认为与该层直接接触。

[0191] 关于本发明的有机半导体层以及关于本发明的化合物，在实验部分中提到的化合物是最优选的。

[0192] 本发明的有机电子器件可以是有机电致发光器件(OLED)、有机光伏器件(OPV)、照明器件、或有机场效应晶体管(OFET)。照明器件可以是用于光照、辐照、发信号或投影的任何器件。它们相应地分类为光照、辐照、发信号或投影的器件。照明器件通常由光辐射源、将辐射通量按需要的方向发送到空间中的器件器件、以及将部件接合成单个器件并保护照射源和光学传输系统免受损坏和周围环境影响的外壳组成。

[0193] 根据另一个方面，本发明的有机电致发光器件可包含多于一个发光层，优选两个或三个发光层。包含多于一个发光层的OLED也被描述为串联式OLED或层叠式OLED。

[0194] 有机电致发光器件(OLED)可以是底部或顶部发光型器件。

[0195] 另一个方面涉及一种包含至少一个有机电致发光器件(OLED)的器件。

[0196] 一种包含有机发光二极管的器件例如是显示器或照明面板。

[0197] 在本发明中，除非在权利要求书中或在本说明书的其它地方中给出了不同的定义，否则以下定义的术语应该适用这些定义。

[0198] 在本说明书的上下文中，与基质材料关联的术语“不同”或“不相同”是指基质材料在它们的结构式上不同。

[0199] 术语“OLED”和“有机发光二极管”同时使用并具有相同的含义。如本文所用的术语“有机电致发光器件”可包括有机发光二极管以及有机发光晶体管(OLET)二者。

[0200] 如本文所用的“重量百分比”、“重量%”、“百分比重量”、“%重量”、重量份及其变

体是将组合物、组分、物质或试剂表示为相应的电子传输层的组分、物质或试剂的重量除以其相应的电子传输层的总重量,并乘以100。要理解,选择相应的电子传输层和电子注入层的所有组分、物质和试剂的总重量百分比的量,使其不超过100重量%。

[0201] 如本文所用的“体积百分比”、“体积%”、“百分比体积”、“%体积”及其变体是将组合物、组分、物质或试剂表示为相应的电子传输层的组分、物质或试剂的体积除以其相应的电子传输层的总体积,并乘以100。要理解,选择阴极层的所有组分、物质和试剂的总体积百分比的量,使其不超过100体积%。

[0202] 不论是否明确指出,本文中的所有数值均假定被术语“约”修饰。如本文所用的术语“约”是指可发生的数量变化。不管是否被术语“约”修饰,权利要求均包括该量的等同量。

[0203] 应当注意,除非内容中另有明确规定,否则如本说明书和权利要求书中所用的单数形式“一个”、“一种”、“该”和“所述”包括复数个指称物。

[0204] 术语“没有”、“不含”、“不包含”不排除杂质。杂质对于本发明实现的目的没有技术影响。

[0205] 在本说明书的上下文中,术语“基本上不发光的”或“不发光的”是指化合物或层对来自所述器件的可见发光光谱的贡献相对于该可见发光光谱小于10%,优选小于5%。可见发光光谱是波长约 $\geq 380\text{nm}$ 至约 $\leq 780\text{nm}$ 的发光光谱。

[0206] 优选地,包含所述式(I)的化合物的有机半导体层是基本上不发光的或不发光的。

[0207] 工作电压,也称为U,在10毫安/平方厘米(mA/cm^2)下以伏特(V)度量。

[0208] 坎德拉/安培效率,也称为 cd/A 效率,在10毫安/平方厘米(mA/cm^2)下以坎德拉/安培度量。

[0209] 外量子效率,也称为EQE,以百分比(%)度量。

[0210] 颜色空间由坐标CIE-x和CIE-y(国际照明委员会1931)描述。对于蓝色发光,CIE-y特别重要。CIE-y越小表示蓝色越深。

[0211] 最高占有分子轨道、也称为HOMO,和最低未占分子轨道、也称为LUMO,以电子伏特(eV)测量。

[0212] 术语“OLED”、“有机发光二极管”、“有机发光器件”和“有机光电子器件”同时使用并具有相同的含义。

[0213] 术语“使用寿命”和“寿命”同时使用并具有相同的含义。

[0214] 阳极电极和阴极电极可被描述为阳极电极/阴极电极或阳极/阴极或阳极电极层/阴极电极层。

[0215] 室温,也称为环境温度,是 23°C 。

附图说明

[0216] 从以下的结合附图对示例性实施方式的描述中,本发明的这些和/或其它方面和优点将变得清楚并更容易领会,所述附图中:

[0217] 图1是根据本发明的一个示例性实施方式的有机发光二极管(OLED)的示意性截面图;

[0218] 图2是根据本发明的一个示例性实施方式的OLED的示意性截面图;

[0219] 图3是根据本发明的一个示例性实施方式的包含电荷产生层的串联式OLED的示意

性截面图。

具体实施方式

[0220] 现在将详细参考本发明的示例性实施方式,其示例在附图中示出,其中同样的附图标记始终是指同样的元件。下面通过参考附图描述示例性实施方式,以解释本发明的方面。

[0221] 在本文中,当第一元件被称为在第二元件“上”或“之上”形成或设置时,所述第一元件可以直接设置在第二元件上,或可在其间设置一个或多个其它元件。当第一元件被称为“在第二元件上直接形成或设置”、或“直接形成或设置到第二元件上”时,其间没有其它元件。

[0222] 图1是根据本发明的一个示例性实施方式的有机发光二极管(OLED) 100的示意性截面图。OLED 100包括基底110、阳极120、空穴注入层(HIL) 130、空穴传输层(HTL) 140、发光层(EML) 150、电子传输层(ETL) 160。电子传输层(ETL) 160在EML 150上形成。在电子传输层(ETL) 160上设置电子注入层(EIL) 180。阴极190直接设置在电子注入层(EIL) 180上。

[0223] 任选可以使用电子传输层叠层结构(ETL)代替单个电子传输层160。

[0224] 图2是根据本发明另一个示例性实施方式的OLED 100的示意性截面图。图2与图1的不同之处在于,图2的OLED 100包含电子阻挡层(EBL) 145和空穴阻挡层(HBL) 155。

[0225] 参考图2,OLED 100包括基底110、阳极120、空穴注入层(HIL) 130、空穴传输层(HTL) 140、电子阻挡层(EBL) 145、发光层(EML) 150、空穴阻挡层(HBL) 155、电子传输层(ETL) 160、电子注入层(EIL) 180和阴极电极190。

[0226] 优选地,包含式(I)化合物或由式(I)化合物组成的有机半导体层可以是HBL或ETL。

[0227] 图3是根据本发明另一个示例性实施方式的串联式OLED 200的示意性截面图。图3与图2的不同之处在于,图3的OLED 100还包含电荷产生层(CGL)和第二发光层(151)。

[0228] 参考图3,OLED 200包括:基底110,阳极120,第一空穴注入层(HIL) 130,第一空穴传输层(HTL) 140,第一电子阻挡层(EBL) 145,第一发光层(EML) 150,第一空穴阻挡层(HBL) 155,第一电子传输层(ETL) 160,n型电荷产生层(n型CGL) 185,空穴产生层(p型电荷产生层;p型GCL) 135,第二空穴传输层(HTL) 141,第二电子阻挡层(EBL) 146,第二发光层(EML) 151,第二空穴阻挡层(EBL) 156,第二电子传输层(ETL) 161,第二电子注入层(EIL) 181,和阴极190。

[0229] 优选地,本发明的包含式(I)化合物或由式(I)化合物组成的有机半导体层可以是第一HBL、第一ETL、n型CGL和/或第二HBL、第二ETL。

[0230] 虽然在图1、图2和图3中未显示,但是还可在阴极电极190上形成密封层,以密封OLED 100和200。另外,可以对其施行多种其它修改。

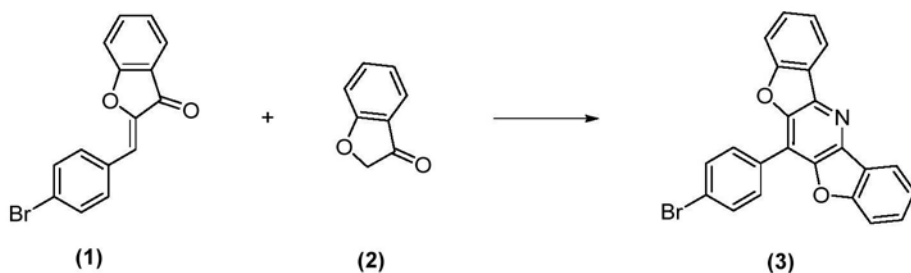
[0231] 以下,将参考下面的实施例详细描述本发明的一个或多个示例性实施方式。然而,这些实施例并不旨在限制本发明的所述一个或多个示例性实施方式的目的和范围。

[0232] 实验数据

[0233] 式(I)化合物的制备

[0234] 6-(4-溴苯基)双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶(3)的合成

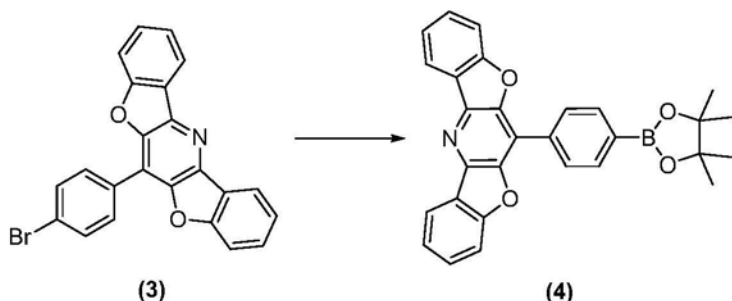
[0235]



[0236] 用氮气吹扫烧瓶并装入 (Z)-2-(4-溴苄亚基) 苯并呋喃-3(2H)-酮 (1) (13g, 43.2mmol)、苯并呋喃-3(2H)-酮 (2) (5.8g, 43.2mmol)、乙酸铵 (30g, 389mmol) 和冰醋酸 (195mL)。将混合物在氮气气氛下加热至 120℃, 保持 17 小时。使用冰浴冷却至 5℃ 后, 通过抽滤收集形成的沉淀物, 并用乙酸、水 (直至 pH 中性) 和甲醇洗涤。所得固体通过从 DMF 中重结晶进一步纯化。干燥后, 得到 9g 的 6-(4-溴苯基) 双 (苯并呋喃并) [3,2-b:2',3'-e] 吡啶 (3)。

[0237] 6-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基) 苯基) 双 (苯并呋喃并) [3,2-b:2',3'-e] 吡啶 (4) 的合成

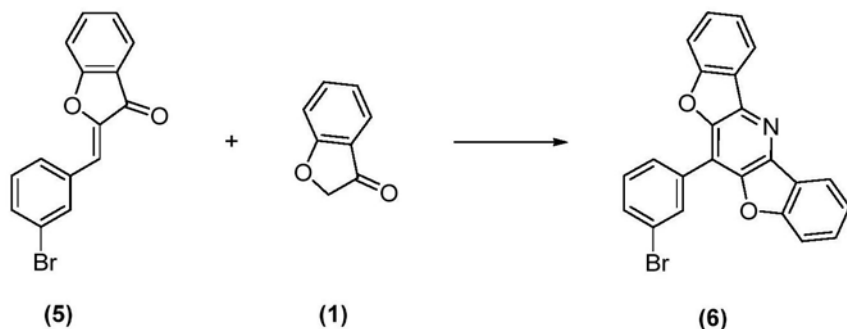
[0238]



[0239] 用氮气吹扫烧瓶并装入 6-(4-溴苯基) 双 (苯并呋喃并) [3,2-b:2',3'-e] 吡啶 (6.9g, 16.7mmol)、4,4,4',4',5,5,5',5'-八甲基-2,2'-二(1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷) (3) (4.65g, 18.3mmol)、Pd(dppf)Cl₂ (0.37g, 0.5mmol) 和乙酸钾 (4.9g, 50mmol)。加入干燥且脱气的 DMF (60mL), 并将反应混合物在氮气气氛下加热至 90℃ 持续 21 小时。使用冰浴冷却至 5℃ 后, 通过抽滤收集形成的沉淀物并用 DMF 洗涤。将固体溶于二氯甲烷, 有机相用水洗涤 3 次。用 MgSO₄ 干燥后, 有机相通过弗罗里硅土垫过滤。用另外的二氯甲烷冲洗后, 将滤液浓缩至最少量并加入正己烷。通过抽滤分离形成的沉淀并用正己烷洗涤。通过从 DMF 中重结晶实现进一步纯化。干燥后, 获得 6g 的 6-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基) 苯基) 双 (苯并呋喃并) [3,2-b:2',3'-e] 吡啶 (4)。

[0240] 6-(3-溴苯基) 双 (苯并呋喃并) [3,2-b:2',3'-e] 吡啶 (6) 的合成

[0241]

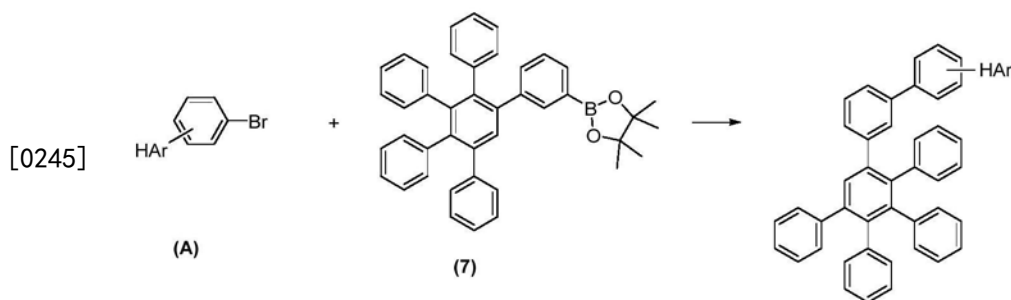


[0242] 使用 (Z)-2-(3-溴苄亚基) 苯并呋喃-3(2H)-酮 (20g, 66.4mmol) 并按照合成 6-(4-溴苯基) 双 (苯并呋喃并) [3,2-b:2',3'-e] 吡啶 (3) 的步骤来合成 6-(3-溴苯基) 双 (苯并呋喃并) [3,2-b:2',3'-e] 吡啶 (6)。

喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶(6)。

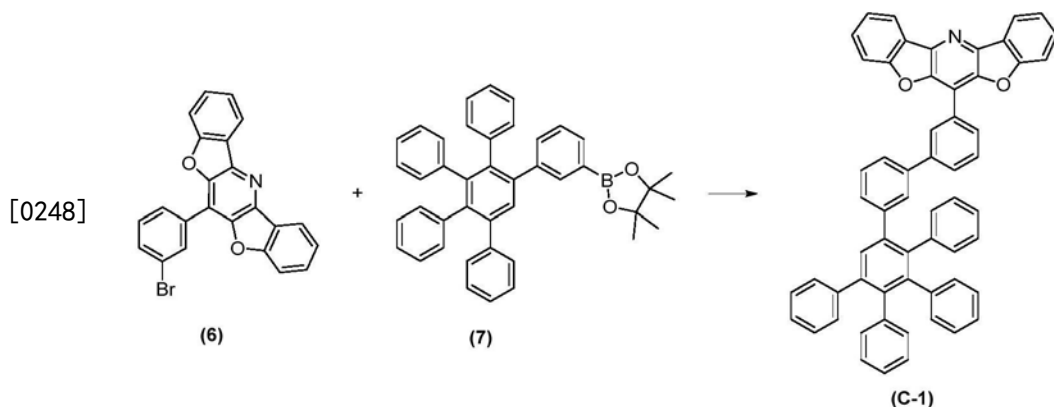
[0243] 式1化合物可以如下所述制备。

[0244] 合成式(I)化合物的通用步骤1



[0246] 用氮气吹扫烧瓶并装入化合物A(10.9mmol)、4,4,5,5-四甲基-2-(3',4',5'-三苯基-[1,1':2',1''-三联苯]-3-基)-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(7)(7.6g,13mmol)、Pd(PPh₃)₄(0.25g,0.22mmol)和K₂CO₃(3g,21.7mmol)。添加脱气的THF/水(4:1,75mL)的混合物并将反应混合物在氮气气氛下加热回流24小时。随后,加入另外的4,4,5,5-四甲基-2-(3',4',5'-三苯基-[1,1':2',1''-三联苯]-3-基)-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(1.3g,2.2mmol)和Pd(dppf)Cl₂(0.04g,0.05mmol),并将混合物再回流8小时。冷却至室温后,将反应混合物减压浓缩并通过抽滤收集形成的沉淀物并用正己烷洗涤。将所得固体溶于二氯甲烷,有机相用水洗涤3次。用MgSO₄干燥后,有机相通过硅胶垫过滤。用另外的二氯甲烷冲洗后,将滤液浓缩至最小量并加入正己烷。通过抽滤分离形成的沉淀并用正己烷洗涤。通过添加环己烷从浓缩的二氯甲烷溶液中沉淀产物来实现进一步纯化。搅拌2小时后,通过抽滤分离所得沉淀并用环己烷洗涤。干燥后,获得式(I)化合物。通过升华实现最终纯化。

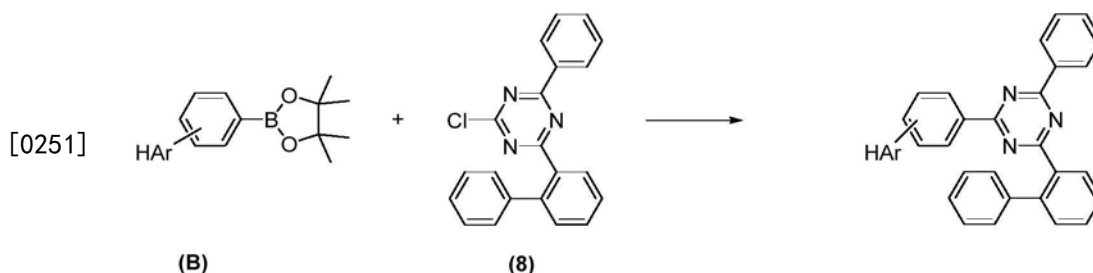
[0247] 6-(4',5',6'-三苯基-[1,1':2',1'':3'',1'''-四联苯]-3'''-基)双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶(C1)的合成



[0249] 按照步骤1合成化合物C-1。用氮气吹扫烧瓶并装入6-(3-溴苯基)双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶(6)(4.5g,10.9mmol)、4,4,5,5-四甲基-2-(3',4',5'-三苯基-[1,1':2',1''-三联苯]-3-基)-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(7)(7.6g,13mmol)、Pd(PPh₃)₄(0.25g,0.22mmol)和K₂CO₃(3g,21.7mmol)。添加脱气的THF/水(4:1,75mL)的混合物并将反应混合物在氮气气氛下加热回流24小时。随后,加入另外的4,4,5,5-四甲基-2-(3',4',5'-三苯基-[1,1':2',1''-三联苯]-3-基)-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(1.3g,2.2mmol)和Pd(dppf)Cl₂(0.04g,0.05mmol),并将混合物再回流8小时。冷却至室温后,将反应混合物减压浓缩并通

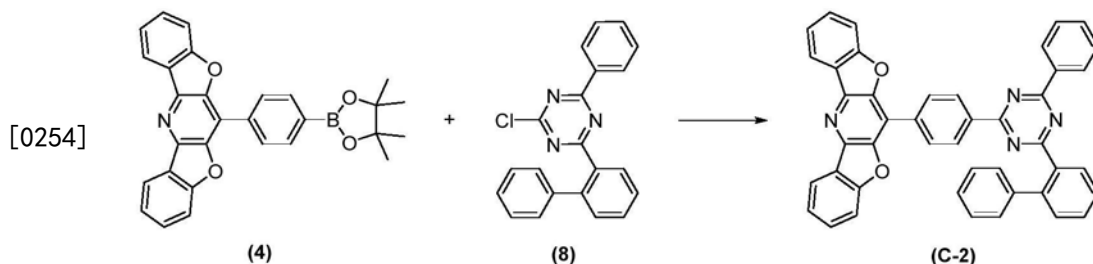
过抽滤收集形成的沉淀物并用正己烷洗涤。将所得固体溶于二氯甲烷,有机相用水洗涤3次。用 MgSO_4 干燥后,有机相通过硅胶垫过滤。用另外的二氯甲烷冲洗后,将滤液浓缩至最少量并加入正己烷。通过抽滤分离形成的沉淀并用正己烷洗涤。通过添加环己烷从浓缩的二氯甲烷溶液中沉淀产物来实现进一步纯化。搅拌2小时后,通过抽滤分离所得沉淀并用环己烷洗涤。干燥后,获得6.3g的6-(4',5',6'-三苯基-[1,1':2',1'':3'',1'''-四联苯]-3'''-基)双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶(C1)。通过升华实现最终纯化。HPLC/ESI-MS: $m/z=792$ ($[M+H]^+$)。

[0250] 合成式(I)化合物的通用步骤2



[0252] 用氮气吹扫烧瓶并装入化合物B(12.8mmol)、2-([1,1'-联苯]-2-基)-4-氯-6-苯基-1,3,5-三嗪(8)(4.6g,13.4mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.3g,0.26mmol)和 K_2CO_3 (3.5g,25.6mmol)。添加脱气的THF/水(4:1,50mL)的混合物并将反应混合物在氮气气氛下加热回流21小时。使用冰浴冷却至5℃后,通过抽滤收集形成的沉淀物,并用THF、水(直至pH中性)和甲醇洗涤。将所得固体溶解在热氯苯中并通过硅胶垫过滤。用另外的热氯苯冲洗后,将滤液减压浓缩并通过抽滤收集所得沉淀并用最少量的氯苯洗涤。干燥后,获得式(I)化合物。通过升华实现纯化。

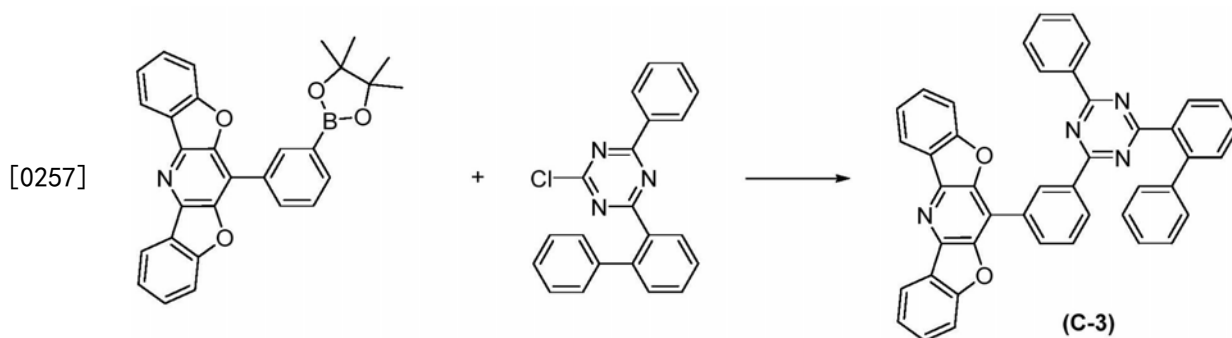
[0253] 6-(4-(4-([1,1'-联苯]-2-基)-6-苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶(C-2)的合成



[0255] 按照通用步骤2合成化合物C2。用氮气吹扫烧瓶并装入6-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷-2-基)苯基)双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶(4)(5.9g,12.8mmol)、2-([1,1'-联苯]-2-基)-4-氯-6-苯基-1,3,5-三嗪(8)(4.6g,13.4mmol)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.3g,0.26mmol)和 K_2CO_3 (3.5g,25.6mmol)。添加脱气的THF/水(4:1,50mL)的混合物并将反应混合物在氮气气氛下加热回流21小时。使用冰浴冷却至5℃后,通过抽滤收集形成的沉淀物,并用THF、水(直至pH中性)和甲醇洗涤。将所得固体溶解在热氯苯中并通过硅胶垫过滤。用另外的热氯苯冲洗后,将滤液减压浓缩并通过抽滤收集所得沉淀并用最少量的氯苯洗涤。干燥后,获得8g的6-(4-(4-([1,1'-联苯]-2-基)-6-苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶(C-2)。通过升华实现纯化。 $m/z=643$ ($[M+H]^+$)。

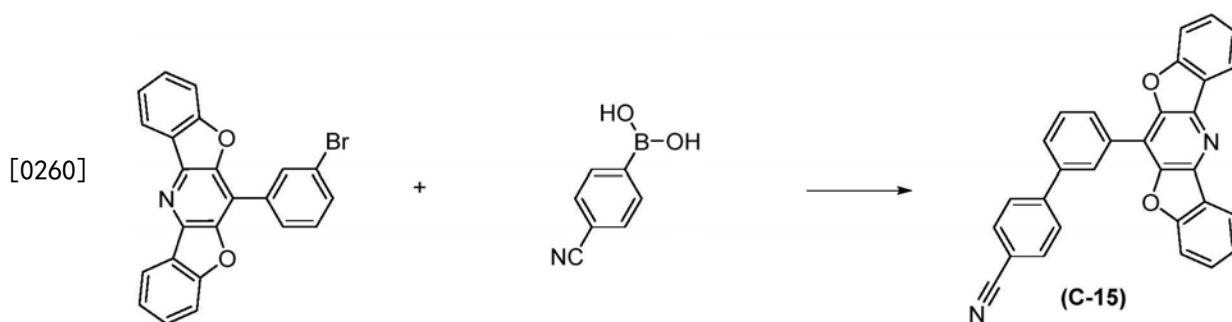
[0256] 6-(3-(4-([1,1'-联苯]-2-基)-6-苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)双(苯并呋喃并)

[3,2-b:2',3'-e]吡啶 (C-3) 的合成



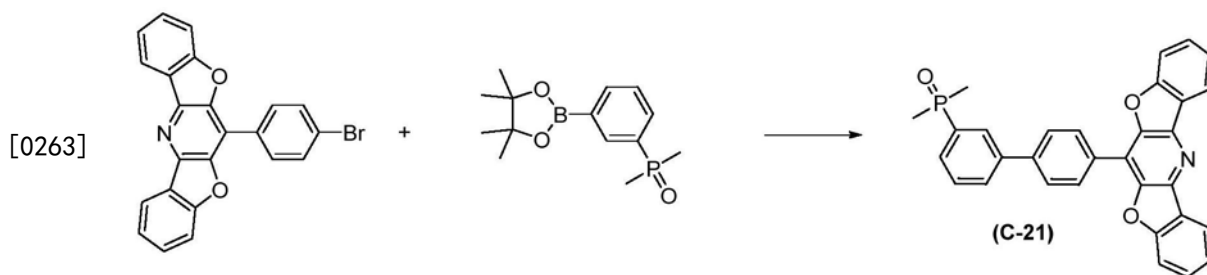
[0258] 按照通用步骤2得到4.8g (93%收率) 的6-(3-(4-([1,1'-联苯]-2-基)-6-苯基-1,3,5-三嗪)-2-基)苯基)双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶 (C-3)。通过升华实现纯化。 $m/z=643 ([M+H]^+)$ 。

[0259] 3'-(双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶-6-基)-[1,1'-联苯]-4-甲腈 (C-15) 的合成



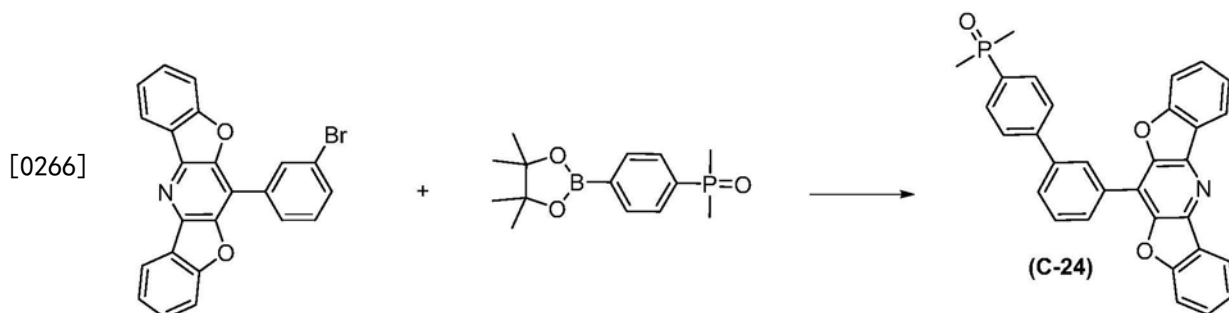
[0261] 按照通用步骤2得到5.5g (64%收率) 的3'-(双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶-6-基)-[1,1'-联苯]-4-甲腈 (C-15)。通过升华实现纯化。 $m/z=437 ([M+H]^+)$ 。

[0262] (4'-(双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶-6-基)-[1,1'-联苯]-3-基)二甲基氧化膦 (C-21) 的合成



[0264] 按照通用步骤2获得5.5g (82%收率) 的(4'-(双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶-6-基)-[1,1'-联苯]-3-基)二甲基氧化膦 (C-21)。通过升华实现纯化。 $m/z=488 ([M+H]^+)$ 。

[0265] (3'-(双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶-6-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二甲基氧化膦 (C-24) 的合成



[0267] 按照通用步骤2得到4.1g (77%收率)的(4'-(双(苯并呋喃并)[3,2-b:2',3'-e]吡啶-6-基-[1,1'-联苯]-3-基)二甲基氧化膦(C-24)。通过升华实现纯化。 $m/z=488$ ($[M+H]^+$)。

[0268] 熔点

[0269] 熔点(mp)确定为来自上述TGA-DSC测量或通过单独的DSC测量(Mettler Toledo DSC822e,以10K/分钟的加热速率在纯氮气流中将样品从室温加热到完全融化。4至6mg量的样品被放置在有盖的40 μ L Mettler Toledo铝盘中,在盖上穿一个<1mm的孔)的DSC曲线中的峰值温度。

[0270] 玻璃化转变温度

[0271] 如发表于2010年三月的DIN EN ISO 11357所描述,玻璃化转变温度(T_g)是在氮气下在Mettler Toledo DSC 822e差示扫描量热仪中以10K/分钟的加热速率进行测量。

[0272] 还原电位

[0273] 还原电位是在室温下用恒电位装置Metrohm PGSTAT30和软件Metrohm Autolab GPES通过循环伏安法确定的。在特定化合物下给出的氧化还原电位是在经氩气脱气的干燥的0.1M待测物质THF溶液中,在氩气气氛下,用在铂工作电极之间的0.1M六氟磷酸四丁基铵支持电解质,并用由氯化银覆盖的银线组成并直接浸入被测溶液中的Ag/AgCl假标准电极(Metrohm银棒电极),以扫描速率100mV/s进行测量的。第一次运行是在所述工作电极上设定的最宽电位范围内进行的,然后在随后的运行中适当调整该范围。最后三次运行是在添加二茂铁(浓度为0.1M)作为标准下进行的。与所研究化合物的阴极和阳极峰值相对应的电位平均值,在减去对标准Fc⁺/Fc氧化还原对观察到的阴极和阳极电位平均值后,最终提供上述报告的值。所有研究的化合物以及所报告的比较化合物均显示出明确的可逆电化学反应。

[0274] 偶极矩

[0275] 含有N个原子的分子的偶极矩 $\vec{\mu}$ 由下式给出:

[0276]
$$\vec{\mu} = \sum_i^N q_i \vec{r}_i$$

[0277]
$$|\vec{\mu}| = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$$

[0278] 其中 q_i 和 $\vec{r}_i$ 是原子i在分子中的局部电荷和位置。

[0279] 偶极矩通过半经验分子轨道法确定。

[0280] 分子结构的几何形态使用杂化泛函B3LYP与6-31G*基组在气相中进行优化,如在

程序包TURBOMOLE V6.5中实现的。如果多于一种构象是可行的,则选择具有最低总能量的构象来确定该分子的键长。

[0281] 计算的HOMO和LUMO

[0282] HOMO和LUMO用程序包TURBOMOLE V6.5计算。分子结构的优化几何形态以及HOMO和LUMO能级是通过应用杂化泛函B3LYP与6-31G*基组在气相中确定的。如果多于一种构象是可行的,则选择具有最低总能量的构象。

[0283] 制造OLED的通用步骤1

[0284] 对于顶部发光器件,对于表2中的实施例1和比较例,玻璃基底被切成50mm×50mm×0.7mm的尺寸,用异丙醇超声清洁5分钟并且随后用纯水超声清洁5分钟,然后再用UV臭氧清洁30分钟。将100nm Ag在 10^{-5} 至 10^{-7} 毫巴的压力下沉积在该玻璃基底上以形成阳极。

[0285] 然后,92体积%联苯-4-基(9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基]-胺(CAS 1242056-42-3)和8体积%2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(对氰基四氟苯基)乙腈)被真空沉积在阳极上,以形成厚度为10nm的HIL。然后联苯-4-基(9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基]-胺被真空沉积在HIL上,以形成厚度为118nm的HTL。

[0286] 然后,N,N-双(4-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)苯基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4-胺(CAS 1198399-61-9)被真空沉积在HTL上,以形成厚度为5nm的电子阻挡层(EBL)。

[0287] 然后,97体积%H09(Sun Fine Chemicals)作为EML主体并且3体积%BD200(Sun Fine Chemicals)作为蓝色荧光掺杂剂被沉积在EBL上,以形成厚度为20nm的蓝色发光EML。

[0288] 然后,在发光层(EML)上沉积根据本发明实施例1的化合物C-2和沉积根据比较例1的化合物1,以形成厚度为5nm的辅助ETL。

[0289] 然后,在辅助电子传输层上通过沉积厚度为31nm的2-([1,1'-联苯]-4-基)-4-(9,9-二苯基-9H-芴-4-基)-6-苯基-1,3,5-三嗪(ETM-1),以形成电子传输层。该电子传输层包含50重量%的基质化合物和50重量%的LiQ,参见表2。

[0290] 然后,在电子传输层上沉积厚度为2nm的Yb,以形成电子注入层。

[0291] 在 10^{-7} 毫巴下,Ag以0.01 Å/s至1 Å/s的速率蒸发,以形成厚度为11nm的阴极。

[0292] 在阴极上形成厚度为75nm的联苯-4-基(9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基]-胺的覆盖层。

[0293] 通过将器件用玻片封装来保护OLED叠层结构免受环境条件影响。从而,形成空腔,其包括用于进一步保护的吸气材料。

[0294] 制造OLED的通用步骤2

[0295] 对于顶部发光器件,对于表3中的实施例2,玻璃基底被切成50mm×50mm×0.7mm的尺寸,用异丙醇超声清洁5分钟并且随后用纯水超声清洁5分钟,然后再用UV臭氧清洁30分钟。将100nm Ag在 10^{-5} 至 10^{-7} 毫巴的压力下沉积在该玻璃基底上以形成阳极。

[0296] 然后,92体积%联苯-4-基(9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基]-胺(CAS 1242056-42-3)和8体积%2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(对氰基四氟苯基)乙腈)被真空沉积在阳极上,以形成厚度为10nm的HIL。然后联苯-4-基(9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基]-胺被真空沉积在HIL上,以形成厚度为118nm的HTL。

[0297] 然后,N,N-双(4-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)苯基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4-胺(CAS 1198399-61-9)被真空沉积在HTL上,以形成厚度为5nm的电子阻挡层(EBL)。

[0298] 然后,97体积%H09(Sun Fine Chemicals)作为EML主体并且3体积%BD200(Sun Fine Chemicals)作为蓝色荧光掺杂剂沉积在EBL上,以形成厚度为20nm的蓝色发光EML。

[0299] 然后,在发光层(EML)上沉积化合物1,以形成厚度为5nm的辅助ETL。

[0300] 然后,在辅助电子传输层上沉积厚度为31nm的化合物C-2,以形成电子传输层。该电子传输层包含50重量%的基质化合物和50重量%的LiQ,参见表3。

[0301] 然后,在电子传输层上沉积厚度为2nm的Yb,以形成电子注入层。

[0302] 在 10^{-7} 毫巴下,Ag以 0.01 Å/s 至 1 Å/s 的速率蒸发,以形成厚度为11nm的阴极。

[0303] 在阴极上形成厚度为75nm的联苯-4-基(9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基]-胺的覆盖层。

[0304] 通过将器件用玻片封装来保护OLED叠层结构免受环境条件影响。从而,形成空腔,其包括用于进一步保护的吸气材料。

[0305] 为了评估本发明的实施例与现有技术相比的性能,在 20°C 下测量当电流效率。使用Keithley 2635源测量单元,通过输入以V计的电压并测量流过被测器件的以mA计的电流来确定电流-电压特性。施加于器件的电压在0V至10V之间的范围内以0.1V的步长变化。同样,通过使用Instrument Systems CAS-140CT阵列光谱仪测量各电压值下以 cd/m^2 计的亮度,来确定亮度-电压特性和CIE坐标。 10mA/cm^2 下的 cd/A 效率通过分别内插亮度-电压和电流-电压特性来确定。

[0306] 器件的寿命LT在环境条件(20°C)和 30mA/cm^2 下使用Keithley2400源表测量,并以小时记录。

[0307] 器件的亮度用已校准的光电二极管测量。寿命LT被定义为直到器件的亮度降低到其初始值的97%为止的时间。

[0308] 对于顶部发光器件,外量子效率EQE和功率效率(lm/W 效率)的光输出在 10mA/cm^2 下确定。

[0309] 为了确定以%计的效率EQE,使用校准的光电二极管测量器件的光输出。

[0310] 为了确定以 lm/W 计的功率效率,在第一步,使用出自Instrument Systems的阵列光谱仪CAS140 CT测量以坎德拉/平方米(cd/m^2)计的亮度,该阵列光谱仪已由Deutsche Akkreditierungsstelle (DAkkS)校准。在第二步,然后将亮度乘以 π 并除以电压和电流密度。

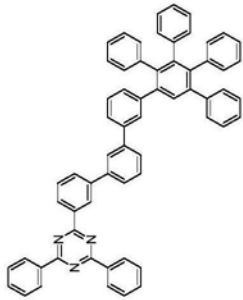
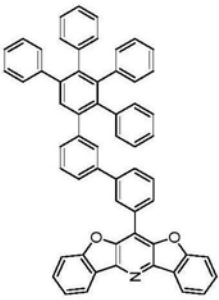
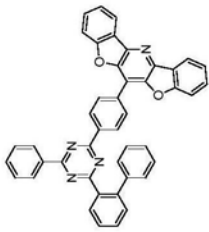
[0311] 本发明的技术效果

[0312] 式(I)化合物和包含含有式(I)化合物或由式(I)化合物制成的有机半导体层的有机电子器件解决了本发明的基础问题,它们优于本领域已知的有机电致发光器件和化合物,特别是在改善相应器件的寿命($\text{LT}_{97, 30\text{mA/cm}^2}$)方面。

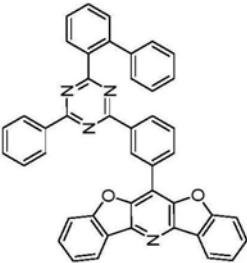
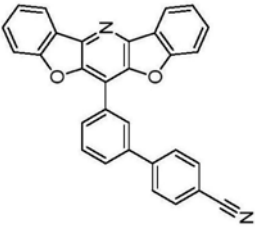
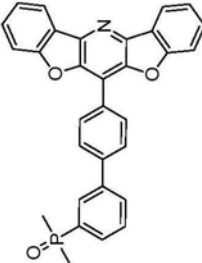
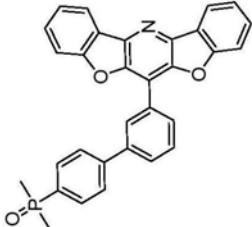
[0313] 本发明对有机电子器件性能的有益效果可见于表2和表3。如表2所示,本发明实施例1的有机电子器件在寿命($\text{LT}_{97, 30\text{mA/cm}^2}$)方面与比较例1相比有所改善。

[0314]

表 1：比较例 1 和式(I)化合物的性质

被称作	结构	mp (°C)	Tg (°C)	T _{Ro} (°C)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	偶极矩 (德拜)
比较例 1 化合物 1		--	141	267	-5.72	-1.82	0.30
实施例 1 C1		289	159	256	-5.82	-1.63	1.61
实施例 2 C2		331	129	266	-6.01	-2.08	0.73

[0315]

C-3		322	117	259	-5.87	-1.87	0.93
C-15		305	94	208	-6.01	-1.89	5.04
C-21		294	115	226	-5.84	-2.76	4.42
C-24		302	118	234	-5.95	-1.78	3.68

[0316]

表 2：包含含有式(I)化合物的电子传输层 1 的有机电致发光器件的性能

	电子传输层 1 中的化合物	ETL-1 厚度 (nm)	基质化合物	ETL-2 中的基质化合物的浓度(体积%)	碱金属有机络合物的浓度(体积%)	电子传输层 2 的厚度 (nm)	在 10mA/cm ² 下的工作电压(V)	在 10mA/cm ² 下的 cd/A 效率 (cd/A)	在 30mA/cm ² 下的 LT97 (小时)
比较例 1	化合物 1-1	5	ETM-1	50	LiQ	31	3.5	8.4	42
实施例 1	C-1	5	ETM-1	50	LiQ	31	3.7	7.6	61

在前述说明书和从属权利要求中公开的特征既可单独地又可以其任何组合地作为材料，以其多样化的形式来实现独立权利要求中做出的公开内容的方面。

[0317]

表 3：包含有式 1 化合物的电子传输层 2 的有机电致发光器件的性能

	基质化合物	ETL-2 中的 基质化合物的 浓度(体 积%)	碱金属 有机络 合物	碱金属有机 络合物的浓 度(体积%)	ETL-2 厚度 (nm)	在 10mA/cm ² 下的工作 电压(V)	在 10mA/cm ² 下的 cd/A 效率 (cd/A)	在 30mA/cm ² 下的 LT97 (小时)
实施例 2	C-2	50	LiQ	50	31	3.7	6.05	96
实施例 3	C-3	50	LiQ	50	31	3.6	7.6	100
实施例 4	C-15	50	LiQ	50	31	3.6	7.2	65

在前述说明书和从属权利要求中公开的特征既可单独地又可以其任何组合地作为材料，以其多样化的形式来实现独立权利要求中做出的公开内容的方面。

[0318] 在前述说明书和从属权利要求中公开的特征既可单独地又可以其任何组合地作为材料，以其多样化的形式来实现独立权利要求中做出的公开内容的方面。

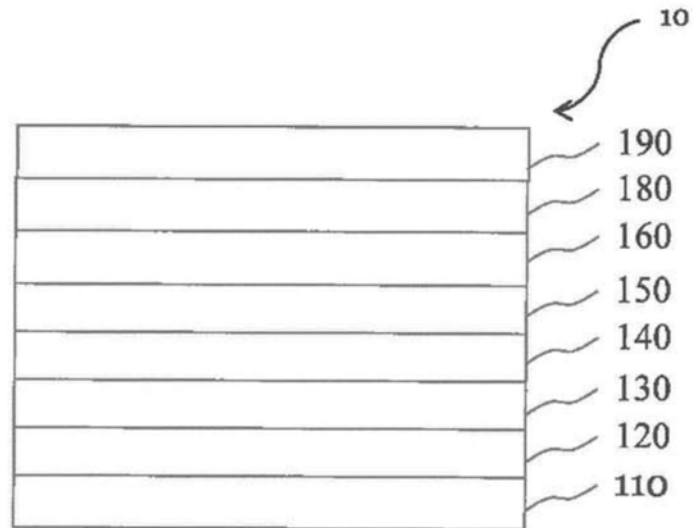


图1

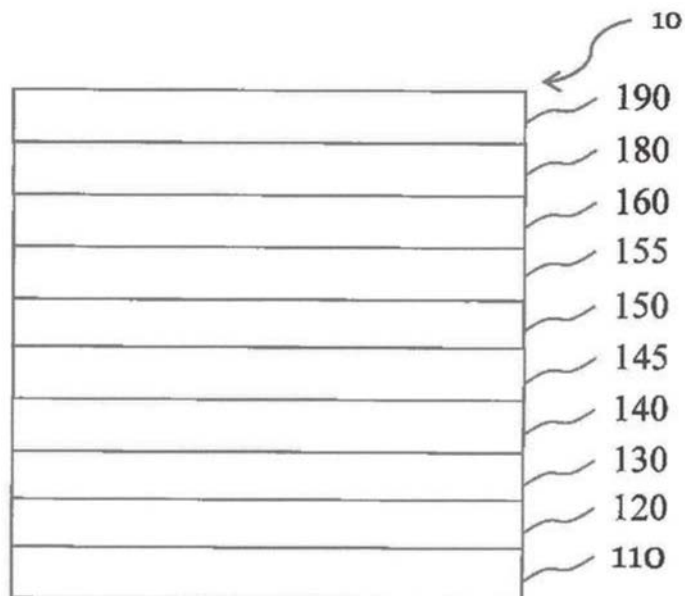


图2

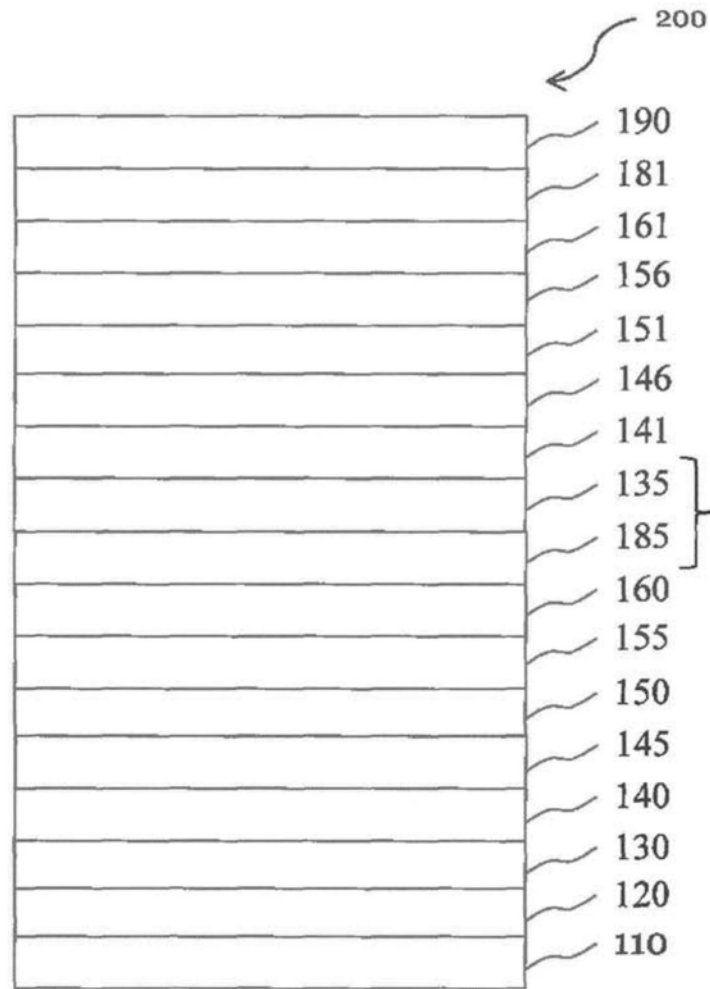


图3