(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103985822 A
(43)申请公布日 2014.08.13

(21)申请号 201410239365.X

(22)申请日 2014.05.30

(71)申请人 广州华睿光电材料有限公司
地址 510663 广东省广州市科丰路 31 号华南新材料创新园 G8 栋 602 号

(72)发明人 闫晓林
其他发明人请求不公开姓名

(74)专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事务所 44268
代理人 王永文 刘文求

(51)Int.Cl.
H01L 51/54(2006.01)

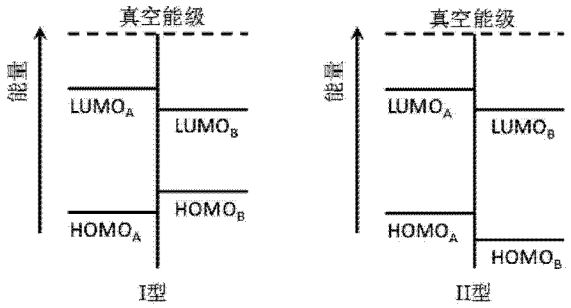
权利要求书3页 说明书23页 附图1页

(54)发明名称

有机混合物、包含其的组合物、有机电子器件及应用

(57)摘要

本发明公开一种有机混合物、包含其的组合物、有机电子器件及应用，其中，所述有机混合物包括第一主体材料 H1、用于与第一主体材料 H1 形成复合受激态的第二主体材料 H2 及一有机荧光发光材料 E1，所述 H1 和 H2 具有Ⅱ型的异质结结构，E1 的发光波长大于或等于 H1 和 H2 形成的复合受激态的发光波长。提供了一种制造成本低、效率高、寿命长、低滚降的发光器件的解决方案。



CN 103985822 A

1. 一种有机混合物，其特征在于，包括第一主体材料 H1、用于与第一主体材料 H1 形成复合受激态的第二主体材料 H2 及一有机荧光发光材料 E1，所述 H1 和 H2 具有Ⅱ型的异质结结构，E1 的发光波长大于或等于 H1 和 H2 形成的复合受激态的发光波长。

2. 根据权利要求 1 所述的有机混合物，其特征在于，

$\min(\Delta(LUMO_{H1}-HOMO_{H2}), \Delta(LUMO_{H2}-HOMO_{H1}))$ 小于或等于 H1 的三重激发态能级及 H2 的三重激发态能级。

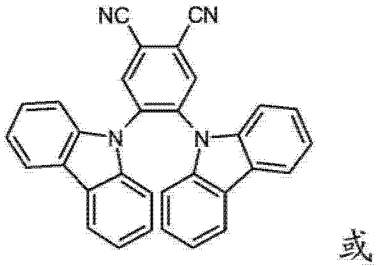
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机混合物，其特征在于，E1 的吸收光谱与 H1 和 H2 形成的复合受激态的发光光谱至少部分重叠。

4. 根据权利要求 3 所述的有机混合物，其特征在于，按照质量百分比计，E1 的含量 ≤ 15%。

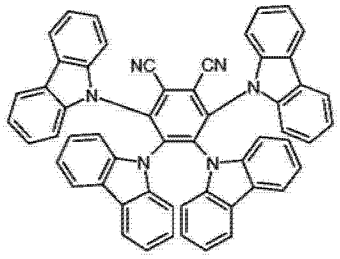
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机混合物，其特征在于，有机荧光发光材料 E1 选于基于胺的化合物，如一元苯乙烯胺、二元苯乙烯胺、三元苯乙烯胺、四元苯乙烯胺、苯乙烯膦、苯乙烯醚或芳胺，或基于多环芳烃的化合物。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机混合物，其特征在于，E1 为热激发延迟荧光发光材料，其中，E1 包含有至少一个供电子基 D 和至少一个吸电子基 A 的有机化合物，$\Delta(S1-T1) \leq 0.25eV$。

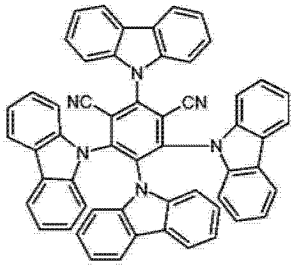
7. 根据权利要求 6 所述的有机混合物，其特征在于，E1 的结构式为



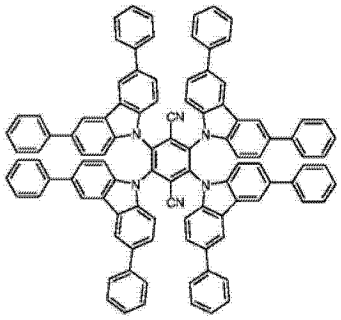
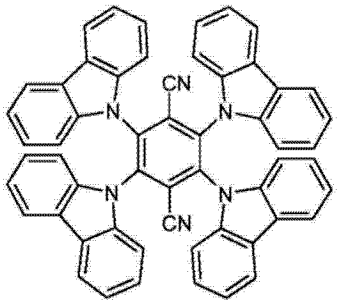
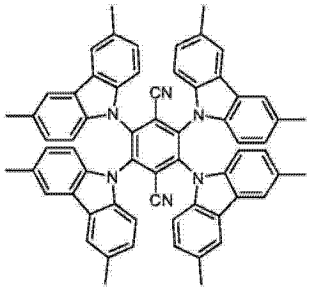
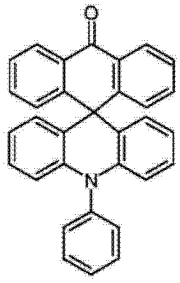
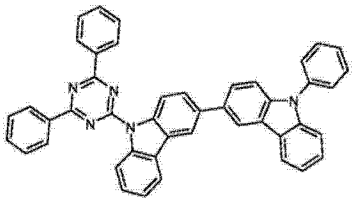
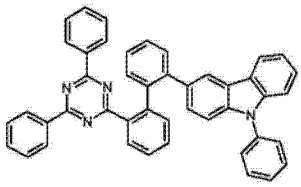
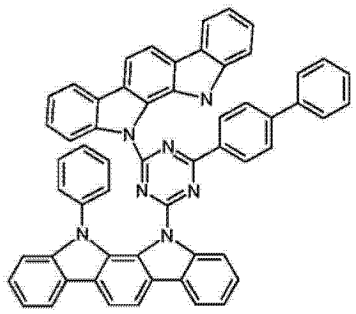
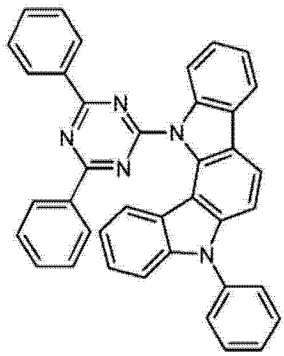
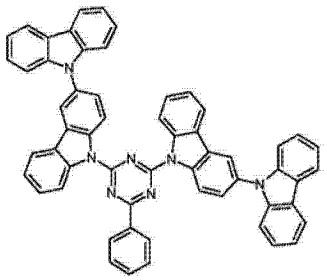
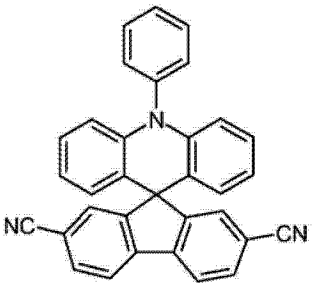
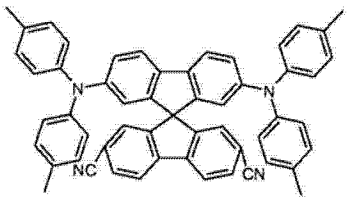
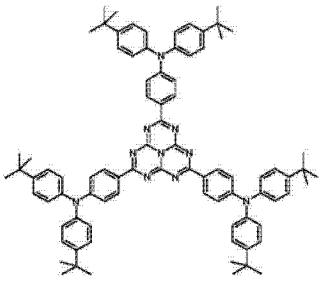
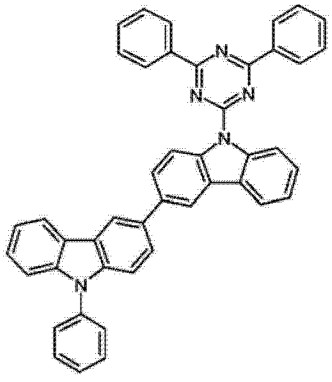
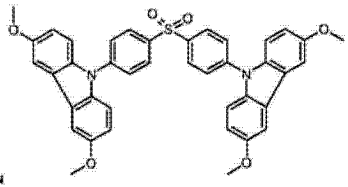
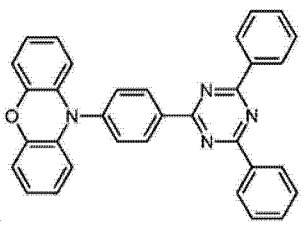
或



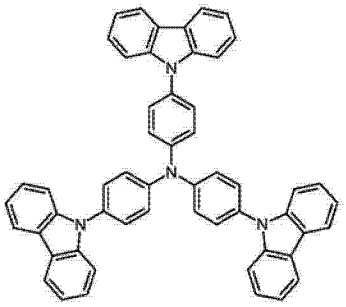
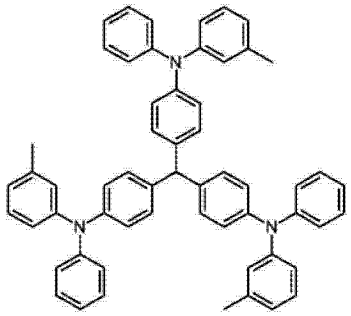
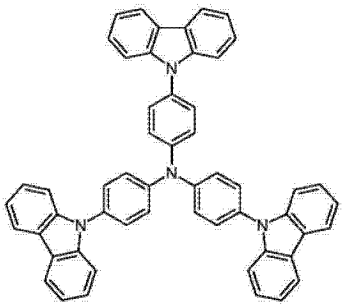
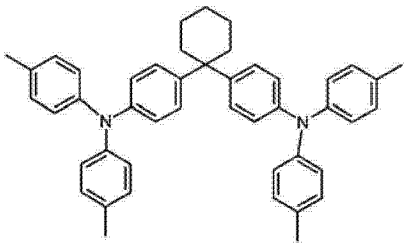
或

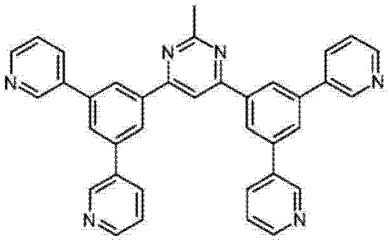
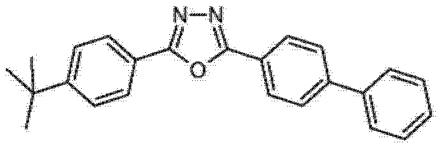
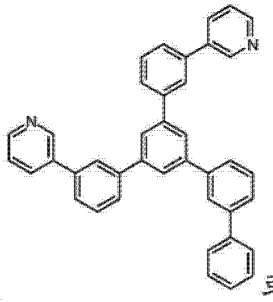
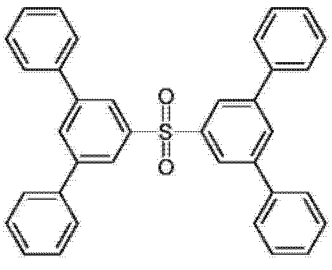


或


或

或

或

或

或

或

或

或

或

或

或

或

或

或

。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机混合物，其特征在于，H1 和 H2 相互独立地选于空穴传输材料、电子传输材料及主体材料，其中一个具有空穴传输性能，另一个具有电子传输性能。

9. 根据权利要求 8 所述的有机混合物，其特征在于，所述第一主体材料 H1 的结构式为  或  或  或 ；

所述第二主体材料 H2 的结构式为  或  或  或 。

10. 一种组合物，包括如权利要求 1 至 9 任一项所述的有机混合物，及至少一种有机溶剂。

11. 一种根据权利要求 1 至 9 任一项所述的有机混合物在有机电子器件中的应用。

12. 一种有机电子器件，其特征在于，至少包括如权利要求 1 至 9 任一项所述的有机混合物。

13. 根据权利要求 12 所述的有机电子器件，其特征在于，所述的有机电子器件为有机发光二极管、有机光伏电池、有机发光电池、有机场效应管、有机发光场效应管、有机传感器及有机等离激元发射二极管。

有机混合物、包含其的组合物、有机电子器件及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电致发光材料领域，尤其涉及一种有机混合物，包含其的组合物、有机电子器件，及有机混合物在有机电子器件中的应用，特别是在有机电致发光器件中的应用。

背景技术

[0002] 由于有机半导体材料在合成上具有多样性、制造成本相对较低和优良的光学与电学性能，有机发光二极管 (OLED) 在光电器件（例如平板显示器和照明）的应用方面具有很大的潜力。

[0003] 为了提高有机发光二极管的发光效率，各种基于荧光和磷光的发光材料体系已被开发出来，使用荧光材料的有机发光二极管具有可靠性高的特点，但其在电气激发下其内部电致发光量子效率被限制为 25%，这是因为激子的单重激发态和三重激发态的分支比为 1:3。与此相反，使用磷光材料的有机发光二极管已经取得了几乎 100% 的内部电致发光量子效率。但磷光 OLED 有一显著的问题，就是 Roll-off 效应，即发光效率随电流或电压的增加而迅速降低，这对高亮度的应用尤为不利。为了解决磷光 OLED 高滚降 (Roll-off) 效应的问题，Kim 等（参见 Kim 等 Adv. Func. Mater. 2013DOI:10.1002/adfm.201300547, 及 Kim 等 Adv. Func. Mater. 2013,DOI:10.1002/adfm.201300187) 通过利用能形成复合受激态 (exciplex) 的共主体 (Co-host)，另加一金属配合物作为磷光发光体，实现了低 Roll-off、很高效率的 OLEDs。

[0004] 另外，迄今为止，有实际使用价值的磷光材料是铱和铂配合物，这种原材料稀有而昂贵，配合物的合成很复杂，因此成本也相当高。为了克服铱和铂配合物的原材料稀有和昂贵，及其合成复杂的问题，Adachi 提出反向内部转换 (reverse intersystem crossing) 的概念，这样可以利用有机化合物，即不利用金属配合物，实现了可与磷光 OLED 相比的高效率。此概念已经通过各种材料组合得以实现，如 :1) 利用复合受激态 (exciplex)，参见 Adachi 等，Nature Photonics, Vol6, p253(2012) ;2) 利用热激发延迟荧光材料 TADF，参见 Adachi et al., Nature Vol492, 234, (2012)。

[0005] 但此类 OLED 器件的寿命尚需提高。因此，现有技术，特别是材料解决方案还有待于改进和发展。

发明内容

[0006] 鉴于上述现有技术的不足，本发明的目的在于提供一种有机混合物、包含其的组合物、有机电子器件及应用，旨在解决现有的电致磷光发光材料成本高、滚降效应显著、寿命低的问题。

[0007] 本发明的技术方案如下：

[0008] 一种有机混合物，其中，包括第一主体材料 H1、用于与第一主体材料 H1 形成复合受激态的第二主体材料 H2 及一有机荧光发光材料 E1，所述 H1 和 H2 具有 II 型的半导体异质结结构，E1 的发光波长大于或等于 H1 和 H2 形成的复合受激态的发光波长。

[0009] 一种组合物，包括如上所述的有机混合物，及至少一种有机溶剂。

[0010] 一种根据如上所述的有机混合物在有机电子器件中的应用。

[0011] 一种有机电子器件，至少包括如上所述的有机混合物。

[0012] 有益效果：本发明的有机混合物包括能形成复合受激态的共主体和一有机荧光发光材料，且 H1 和 H2 具有Ⅱ型的半导体异质结结构，E1 的发光波长大于 H1 和 H2 形成的复合受激态的发光波长，通过三者配合，能提高其作为电致发光器件的发光效率及寿命，提供了一种制造成本低、效率高、寿命长、低滚降的发光器件的解决方案。

附图说明

[0013] 图 1 为半导体异质节结构的图示，显示当两种有机半导体材料 A 和 B 接触时，按照最高被占据分子轨道 (HOMO) 和最低未被占据分子轨道 (LUMO) 的能级的相对位置可能的两种类型，其中，II 型是本发明中第一主体材料和第二主体材料的一种优选的异质节结构。

具体实施方式

[0014] 本发明提供一种有机混合物及其在有机电致发光器件中的应用，为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确，以下对本发明进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0015] 本发明所提供的有机混合物的较佳实施例，其包括第一主体材料 H1、第二主体材料 H2 及一有机荧光发光材料 E1，其中的 H1 和 H2 具有Ⅱ型的异质结结构且 H1 和 H2 可形成复合受激态，E1 的发光波长大于或等于 H1 和 H2 形成的复合受激态的发光波长。

[0016] 其中，异质结是指两种不同的半导体相接触形成的界面区域，按照异质结中两种材料导带 (LUMO) 和价带 (HOMO) 的对准情况，可将异质结分为Ⅰ型异质结和Ⅱ型异质结，Ⅱ型异质结的基本特性是在交界面附近电子和空穴空间的分隔和在自洽量子阱中的局域化。由于在界面附近波函数的交叠，导致光学矩阵元的减少，从而使辐射寿命加长，激子束缚能减少。

[0017] 在本实施例中第一主体材料 H1 和第二主体材料 H2 能够形成复合受激态的共主体 (Co-host)，其配合有机荧光发光材料 E1，能够实现提高发光效率，以及降低 Roll-off，延长寿命。并且有机荧光发光材料 E1 的发光波长大于 H1 和 H2 形成的复合受激态的发光波长。另外，E1 的吸收光谱与 H1 和 H2 形成的复合受激态的发光光谱至少部分重叠。这样安排的一个可能的好处是复合受激态的能量可以通过所谓的共振能量转移，即 Foerster 转移，转移到发光体 E1 上。在本发明实施例中，在所述的有机混合物中，按照质量百分比计，E1 的含量≤ 15%，较好是≤ 10%，更好是≤ 8%，最好是≤ 7%。

[0018] 在本发明实施例中，主体材料、基质材料、Host 材料和 Matrix 材料具有相同的含义，可以互换。

[0019] 在一个优选的实施例中，所述的有机混合物，其中，min(Δ (LUMO$_{H1}$-HOMO$_{H2}$), Δ (LUMO$_{H2}$-HOMO$_{H1}$)) 小于或等于 H1 的三重激发态能级及 H2 的三重激发态能级。第一主体材料 H1 与第二主体材料 H2 形成复合受激态的能量取决于 min(Δ (LUMO$_{H1}$-HOMO$_{H2}$), Δ (LUMO$_{H2}$-HOMO$_{H1}$))，这样安排的一个可能的好处是系统的激发态将优先占据能量最低的复合受激态或便于 H1 或 H2 上的三重激发态的能量向复合受激态转移，从而提高复合受激态的浓度。

[0020] 在本发明实施例中，对于有机材料的能级结构，HOMO、LUMO、三线态能级（T1）及单线态能级（S1）起着关键的作用。以下对这些能级的决定作一介绍。

[0021] HOMO 和 LUMO 能级可以通过光电效应进行测量，例如 XPS（X 射线光电子光谱法）和 UPS（紫外光电子能谱）或通过循环伏安法（以下简称 CV）。最近，量子化学方法，例如密度泛函理论（以下简称 DFT），也成为行之有效的计算分子轨道能级的方法。

[0022] 有机材料的三线态能级 T1 可通过低温时间分辨发光光谱来测量，或通过量子模拟计算（如通过 Time-dependent DFT）得到，如通过商业软件 Gaussian03W（Gaussian Inc.），具体的模拟方法可参见 WO2011141110。

[0023] 有机材料的单线态能级 S1，可通过吸收光谱，或发射光谱来确定，也可通过量子模拟计算（如 Time-dependent DFT）得到。

[0024] 应该注意，HOMO、LUMO、T1 及 S1 的绝对值取决于所用的测量方法或计算方法，甚至对于相同的方法，不同评价的方法，例如在 CV 曲线上起始点和峰点可给出不同的 HOMO/LUMO 值。因此，合理有意义的比较应该用相同的测量方法和相同的评价方法进行。本发明实施例的描述中，HOMO、LUMO、T1 及 S1 的值是基于 Time-dependent DFT 的模拟，但不影响其他测量或计算方法的应用。

[0025] 在某些实施例中，$abs(LUMO_{E1}-min(LUMO_{H1},LUMO_{H2}))$ ≤ 0.3eV，较好的是≤ 0.25eV，最好的是≤ 0.2eV。

[0026] 在某些实施例中，$abs(HOMO_{E1}-max(HOMO_{H1},HOMO_{H2}))$ ≤ 0.3eV，较好的是≤ 0.25eV，最好的是≤ 0.2eV。

[0027] 在一个优先的实施方案中，$LUMO_{E1}>min(LUMO_{H1},LUMO_{H2})$。

[0028] 在另一个优先的实施方案中，$HOMO_{E1}<max(HOMO_{H1},HOMO_{H2})$。

[0029] 下面对合适的 H1，H2 和 E1 作一介绍，但不仅限于此。

[0030] H1 和 H2 可以各自独立的选自小分子材料或高聚物材料。

[0031] 本文中所定义的术语“小分子”是指不是聚合物，低聚物，树枝状聚合物，或共混物的分子。特别是，小分子中没有重复结构。小分子的分子量≤ 3000 克 / 摩尔，较好是≤ 2000 克 / 摩尔，最好是≤ 1500 克 / 摩尔。

[0032] 高聚物，即 Polymer，包括均聚物（homopolymer），共聚物（copolymer），镶嵌共聚物（block copolymer）。另外在本发明中，高聚物也包括树状物（dendrimer），有关树状物的合成及应用请参见【Dendrimers and Dendrons, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, 2002, Ed. George R. Newkome, Charles N. Moorefield, Fritz Vogtle.】。

[0033] 共轭高聚物（conjugated polymer）是一高聚物，它的主链 backbone 主要是由 C 原子的 sp2 杂化轨道构成，著名的例子有：聚乙炔 polyacetylene 和 poly（phenylene vinylene），其主链上的 C 原子的也可以被其他非 C 原子取代，而且当主链上的 sp2 杂化被一些自然的缺陷打断时，仍然被认为是共轭高聚物。另外在本发明中共轭高聚物也包括主链上包含有芳基胺（aryl amine）、芳基磷化氢（aryl phosphine）及其他杂环芳烃（heteroarmotics）、有机金属络合物（organometallic complexes）等。

[0034] 在一个优选的实施例中，H1 和 H2 选于小分子材料。

[0035] 合适作为 H1，H2 的材料可以各自独立的选于空穴（也称电洞）传输材料（HTM）、电子传输材料（ETM）、三重态主体材料和单重态主体材料。例如在 WO2010135519A1、

US20090134784A1 和 WO2011110277A1 中对这些有机功能材料有详细的描述，特此将此 3 篇专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

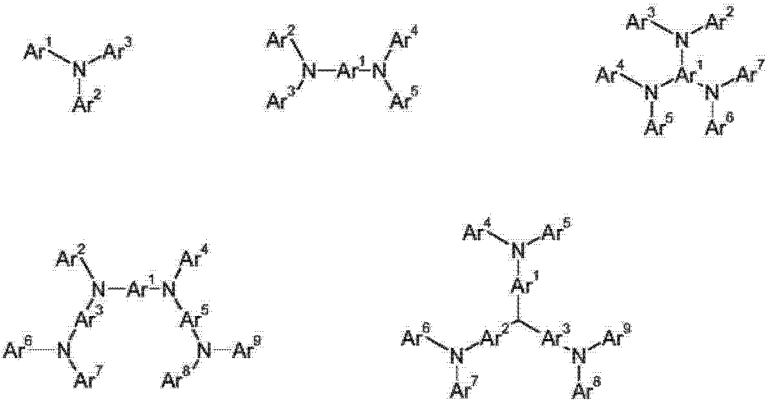
[0036] 在一个优选的实施例中，H1、H2 选于有机小分子材料。下面对这些功能材料作一些较详细的描述（但不限于此）。

[0037] 1.HTM

[0038] HTM 有时也称 p 型有机半导体材料。合适的有机 HTM 材料可选包含有如下结构单元的化合物：酞菁 (phthlocyanine)、卟啉 (porphyrine)、胺 (amine)、芳香胺、联苯类三芳胺 (triarylamine)、噻吩 (thiophene)、并噻吩 (fused thiophene)（如二噻吩并噻吩 (dithienothiophene) 和并噻吩 (dibenzothiphene)）、吡咯 (pyrrole)、苯胺 (aniline)、咔唑 (carbazole)、氮茚并氮芴 (indolocarbazole)，及它们的衍生物。

[0039] 可用作 HTM 的环芳香胺衍生化合物的例子包括（但不限于）如下的一般结构：

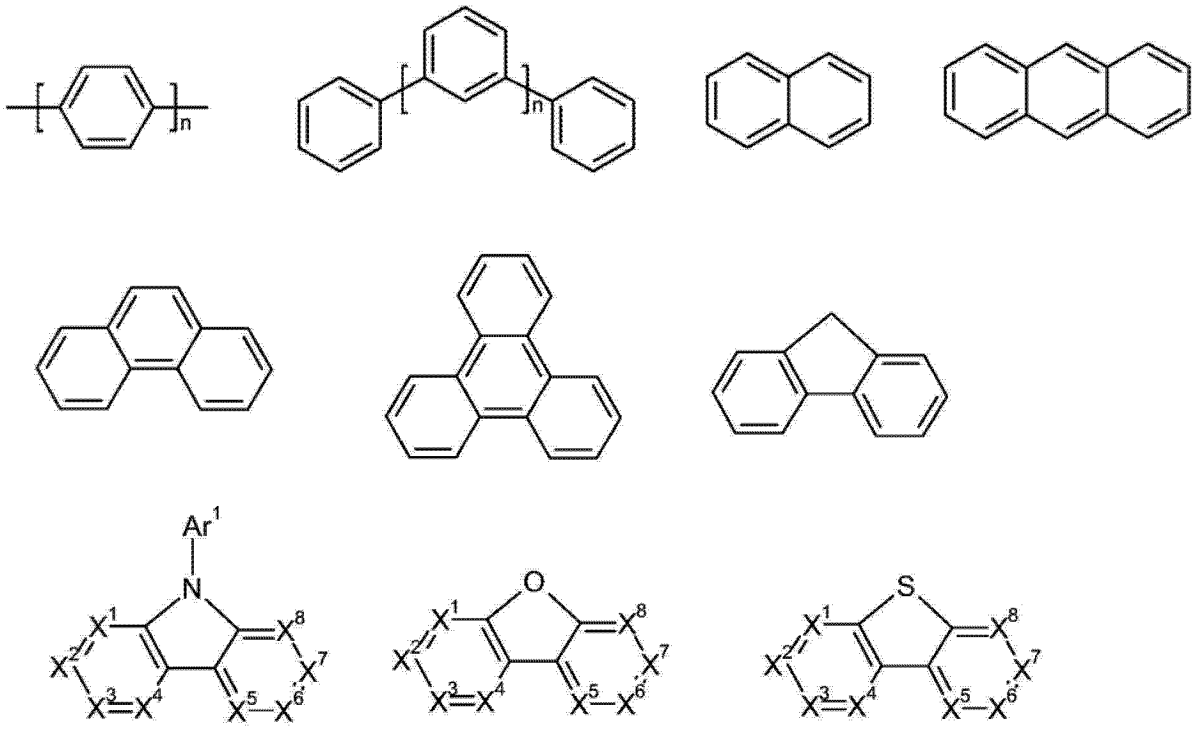
[0040]



[0041] 其中，每个 Ar^1 到 Ar^9 可独立选自环芳香烃基团，如苯、联苯、三苯基、苯并、萘、蒽、phenalene、菲、芴、芘、屈、苉、蒽；芳香杂环基团，如二苯并噻吩、二苯并呋喃、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、咔唑、吡唑、咪唑、三氮唑、异恶唑、噻唑、恶二唑、oxatriazole、二恶唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、恶嗪、oxathiazine、oxadiazine、吲哚、苯并咪唑、吲唑、indoxazine、苯并恶唑、benzisoxazole、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、邻二氮（杂）萘、喹唑啉、喹喔啉、萘、酞、蝶啶、氧杂蒽、吖啶、吩嗪、吩噻嗪、吩恶嗪、dibenzoselenophene、benzoselenophene、benzofuropyridine、indolocarbazole、pyridylindole、pyrrolodipyridine、furodipyridine、benzothienopyridine、thienodipyridine、benzoselenophenopyridine 和 selenophenodipyridine；包含有 2 至 10 环结构的基团，它们可以是相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团，并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起，如氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪环基团。其中，每个 Ar 可以进一步被取代，取代基可选为氢、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0042] 在一个方面，Ar^1 到 Ar^9 可独立选自包含如下组的基团：

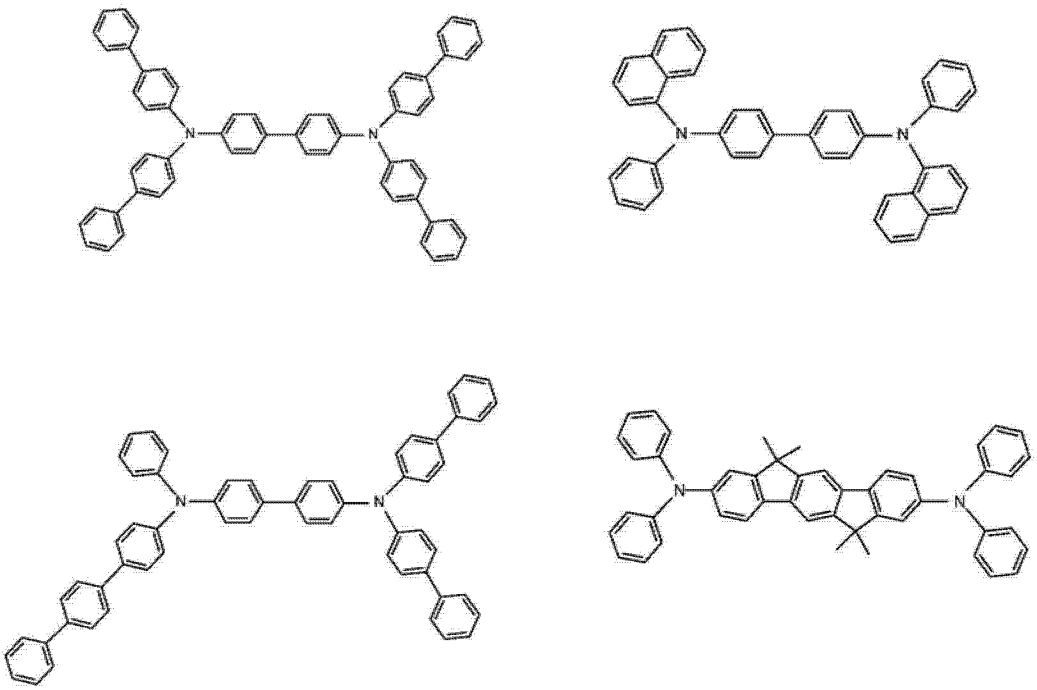
[0043]



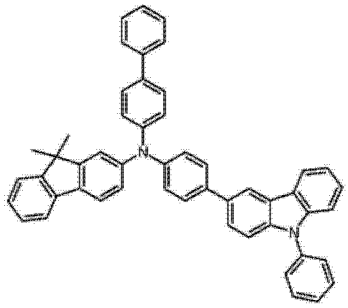
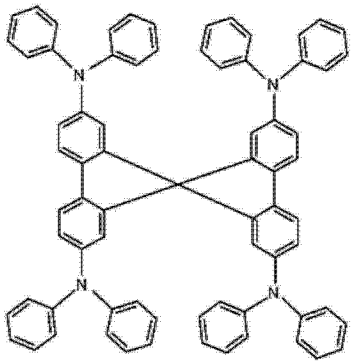
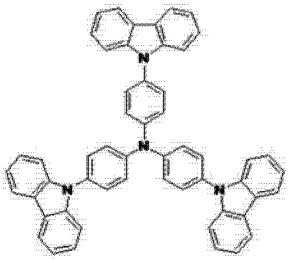
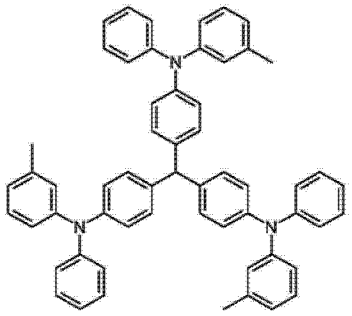
[0044] 其中，n 是 1 到 20 的整数；X^1 到 X^8 是 CH 或 N；Ar^1 如以上所定义。环芳香胺衍生化合物的另外的例子可参见 US3567450、US4720432、US5061569、US3615404 和 US5061569。

[0045] 在下面的表中列出合适的可作为 HTM 化合物的例子：

[0046]



[0047]

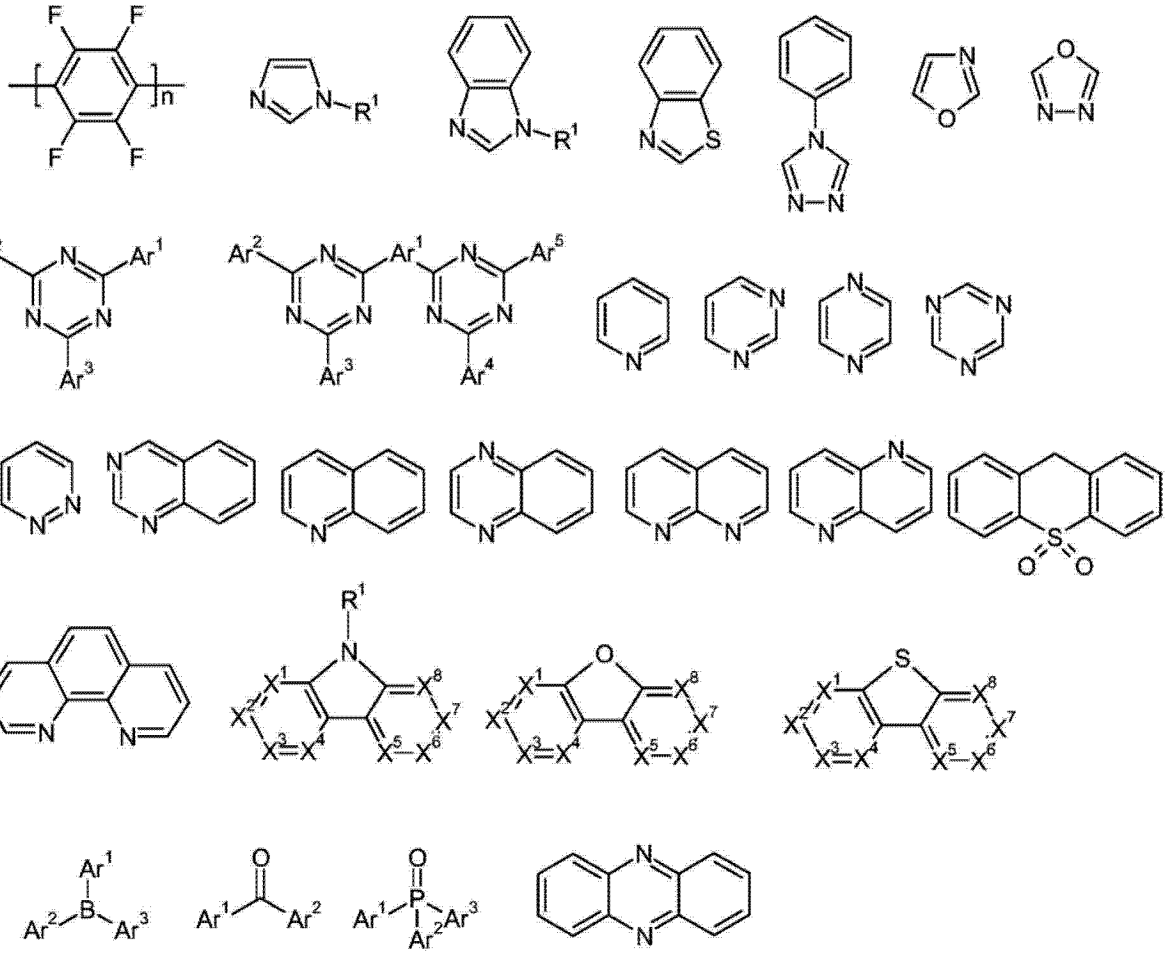





[0048] 2.ETM

[0049] ETM有时也称n型有机半导体材料。原则上,合适的ETM材料的例子并不受特别的限制,任何金属络合物或有机化合物都可能被用作为ETM,只要它们可以传输电子。优选的有机ETM材料可选自三(8-羟基喹啉)铝(AlQ3)、吩嗪(Phenazine)、菲罗啉(Phenanthroline)、蒽(Anthracene)、菲(Phenanthrene)、芴(Fluorene)、二芴(Bifluorene)、螺二芴(Spiro-bifluorene)、对苯乙炔(Phenylene-vinylene)、三嗪(triazine)、三唑(triazole)、咪唑(imidazole)、芘(Pyrene)、苝(Perylene)、反茚并芴(trans-Indenofluorene)、顺茚并(cis-Indenonfluorene)、二苯并-茚并芴(Dibenzol-indenofluorene)、茚并萘(Indenonaphthalene)、苯并蒽(benzanthracene)及它们的衍生物。

[0050] 另一方面,可用作ETM的化合物是至少包含一个以下基团的分子:

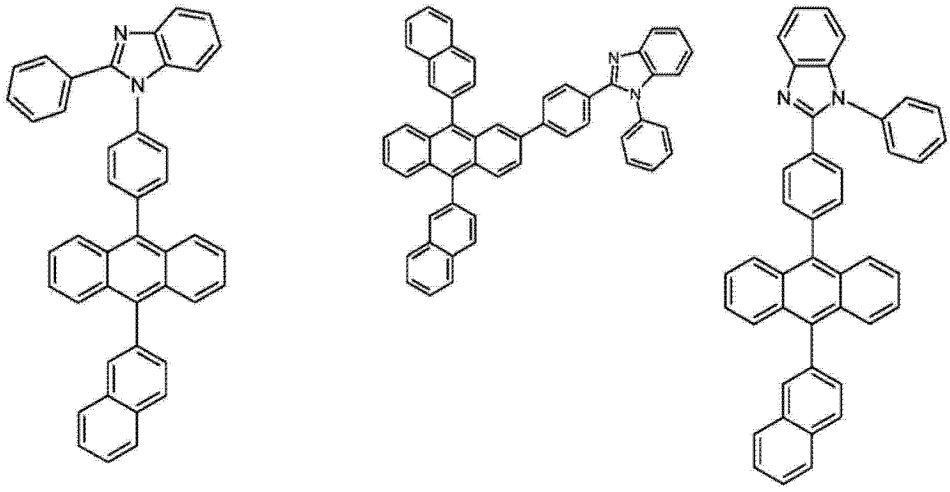
[0051]



[0052] 其中，R^1 可选于如下的基团：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基，当它们是芳基或杂芳基时，它们与上述 HTM 中的 Ar^1 意义相同，Ar^1-Ar^5 与在 HTM 中所描述的 Ar^1 意义相同，n 是一个从 0 到 20 的整数，X^1-X^8 选于 CR^1 或 N。

[0053] 在下面的表中列出合适的可作 ETM 化合物的例子：

[0054]



[0055] 3. 三重态基质材料 (Triplet Host)：

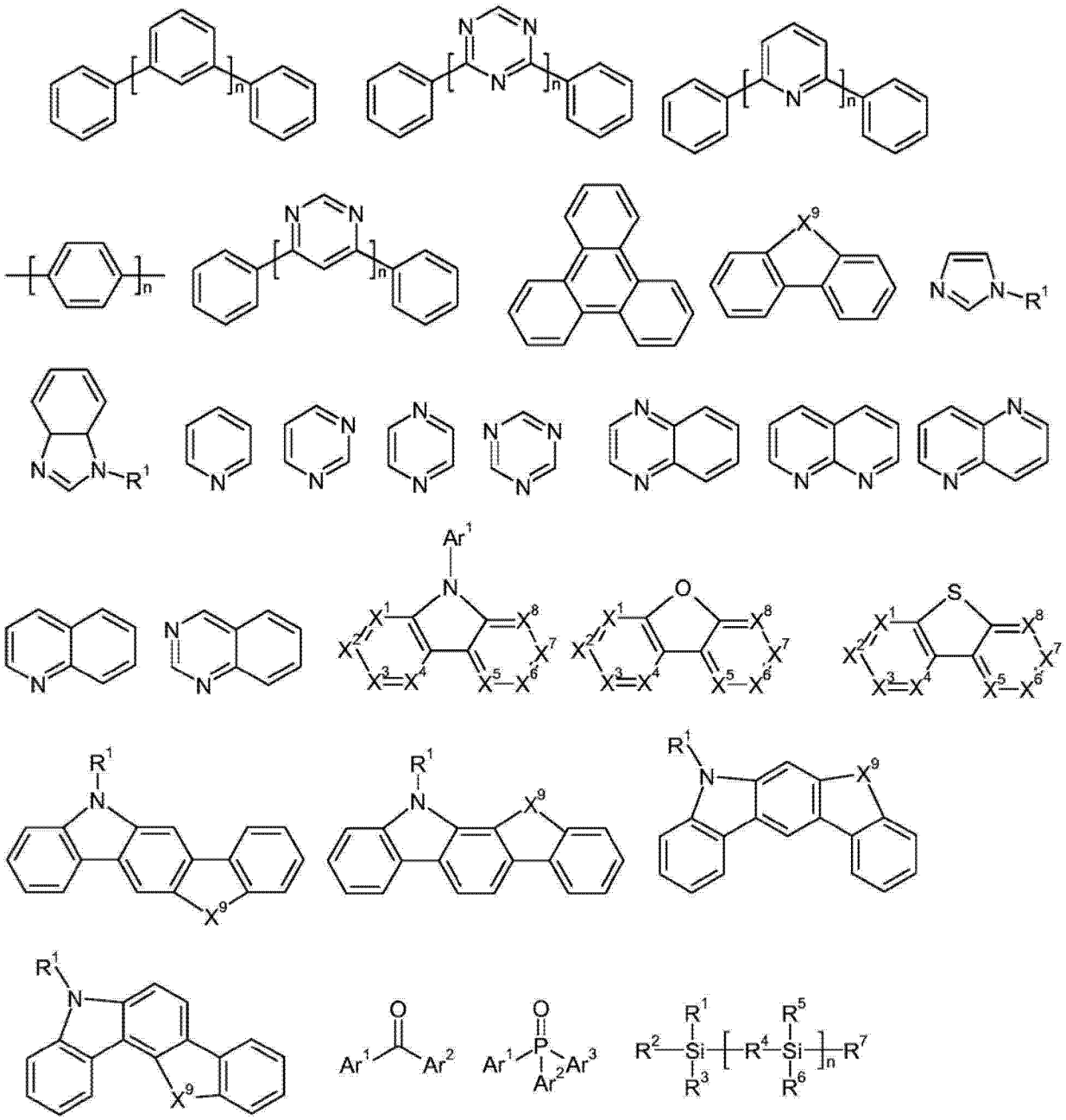
[0056] 可作为三重态基质的有机化合物的例子选自包含有环芳香烃基的化合物，如苯、联苯、三苯基、苯并、芴；包含有芳香杂环基的化合物，如二苯并噻吩、二苯并呋

喃、dibenzoselenophene、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、benzoselenophene、咔唑、indolocarbazole、pyridylindole、pyrrolodipyridine、吡唑、咪唑、三唑类、恶唑、噻唑、恶二唑、oxatriazole、二恶唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪类、oxazines、oxathiazines、oxadiazines、吲哚、苯并咪唑、吲唑、indoxazine、bisbenzoxazoles、benzisoxazole、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、cinnoline、喹唑啉、喹喔啉、萘、酞、蝶啶、氧杂蒽、吖啶、吩嗪、吩噻嗪、phenoxazines、benzofuropyridine、furodipyridine、benzothienopyridine、thienodipyridine、benzoselenophenopyridine 和 selenophenodipyridine；包含有 2 至 10 环结构的基团，它们可以是相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团，并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起，如氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪环基团。其中，每个 Ar 可以进一步被取代，取代基可选为氢、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0057] 三重态基质材料可以有空穴和 / 或电子传输性能。

[0058] 在一个优先的实施方案中，三重态基质材料可选于包含至少一个以下基团的化合物：

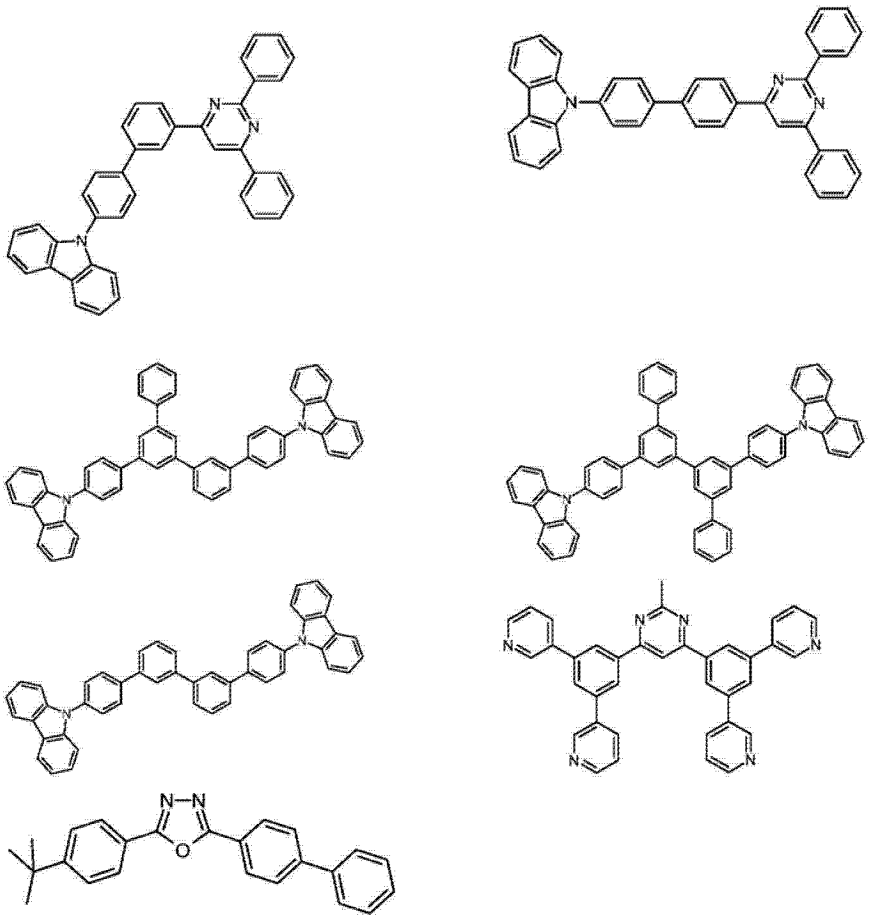
[0059]



[0060] 其中，R^1 可相互独立地选于如下的基团：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基，当它们是芳基或杂芳基时，它们与上述 HTM 中定义的 Ar^1 和 Ar^2 意义相同；n 是一个从 0 到 20 的整数，X^1-X^8 选于 CH 或 N，X^9 选于 CR^1R^2 或 NR^1。

[0061] 在下面的表中列出一些三重态基质材料的具体例子：

[0062]

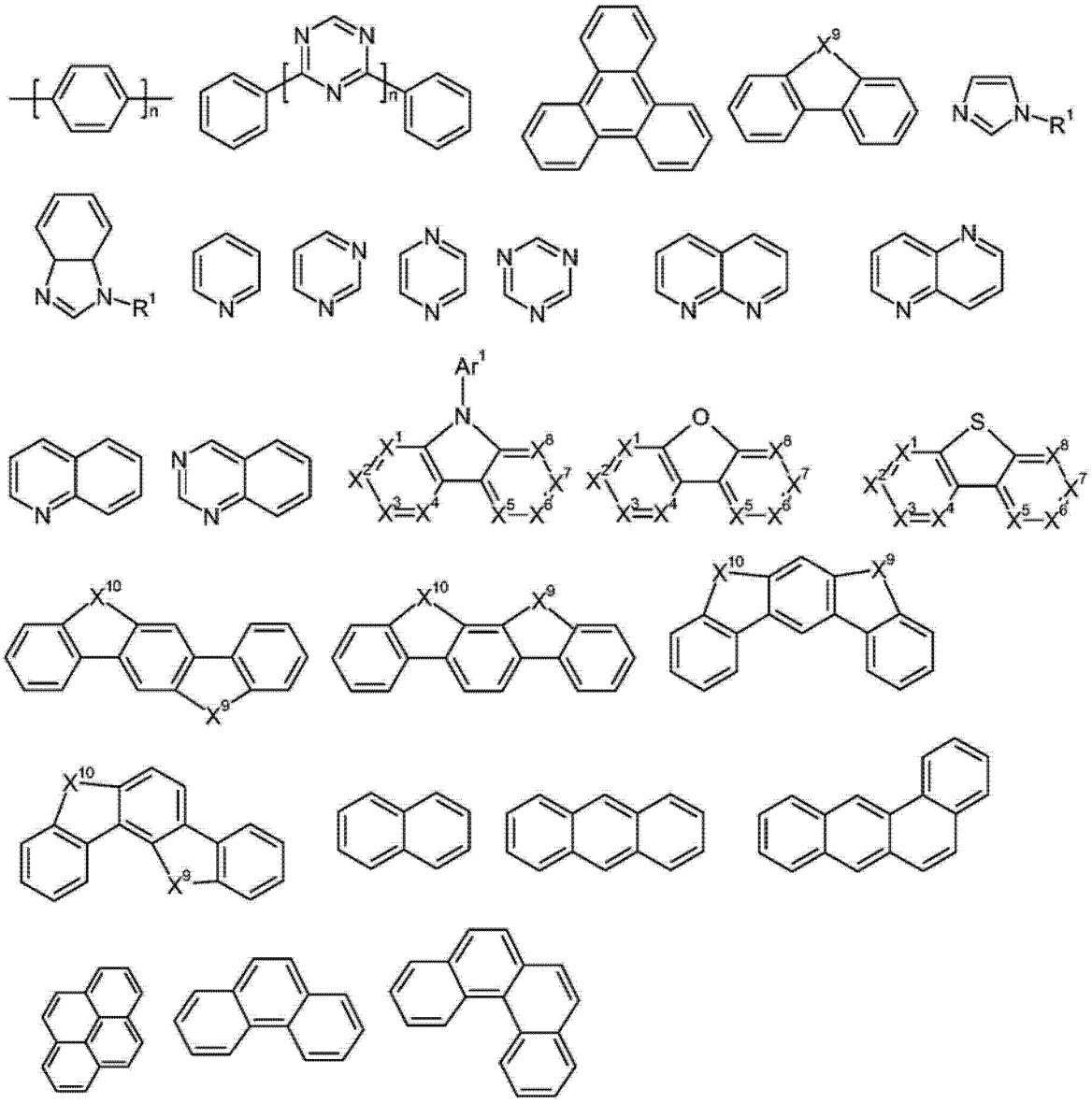


[0063] 4. 单重态基质材料 (Singlet Host)：

[0064] 作为单重态基质材料使用的有机化合物的例子可选自含有环芳香烃化合物，如苯、联苯、三苯基、苯并、萘、蒽、phenalene、菲、芴、芘、屈、苉、荚；芳香杂环化合物，如二苯并噻吩、二苯并呋喃、dibenzoselenophene、呋喃、噻吩、苯并呋喃、苯并噻吩、benzoselenophene、咔唑、indolocarbazole、pyridylindole、Pyrrolodipyridine、吡唑、咪唑、三氮唑、异恶唑、噻唑、恶二唑、oxatriazole、二恶唑、噻二唑、吡啶、哒嗪、嘧啶、吡嗪、三嗪、恶嗪、oxathiazine、oxadiazine、吲哚、苯并咪唑、吲唑、indoxazine、苯并恶唑、benzisoxazole、苯并噻唑、喹啉、异喹啉、cinnoline、喹唑啉、喹喔啉、萘、酞、蝶啶、氧杂蒽、吖啶、吩嗪、吩噻嗪、吩恶嗪、benzofuropyridine、furodipyridine、benzothienopyridine、thienodipyridine、enzoselenophenopyridine 和 selenophenodipyridine；包含有 2 至 10 环结构的基团，它们可以是相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团，并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起，如氧原子、氮原子、硫原子、硅原子、磷原子、硼原子、链结构单元和脂肪环基团。

[0065] 在一个优先的实施方案中，单重态基质材料可选于包含至少一个以下基团的化合物：

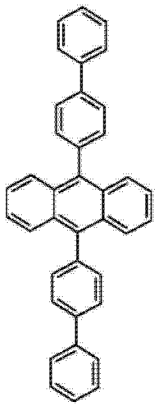
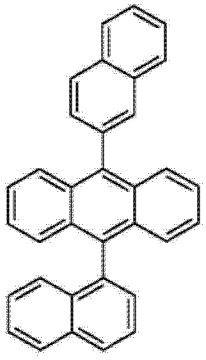
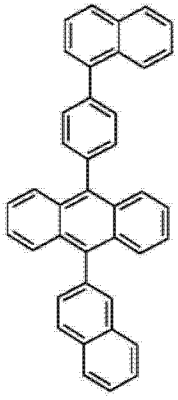
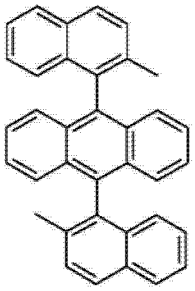
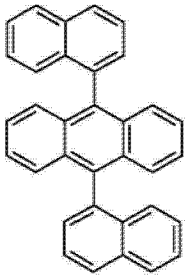
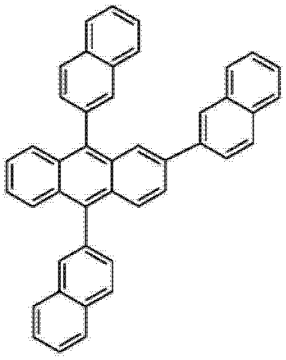
[0066]



[0067] 其中，R^1 可相互独立地选于如下的基团：氢、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基；Ar^1 是芳基或杂芳基，它与上述的 HTM 中定义的 Ar^1 意义相同；n 是一个从 0 到 20 的整数；X^1-X^8 选于 CH 或 N；X^9 和 X^{10} 选于 CR^1R^2 或 NR^1。

[0068] 在下面的表中列出一些蒽基单重态基质材料的例子，由于其 T1 能级较低，可能适合于红光或红外的发光器件：

[0069]

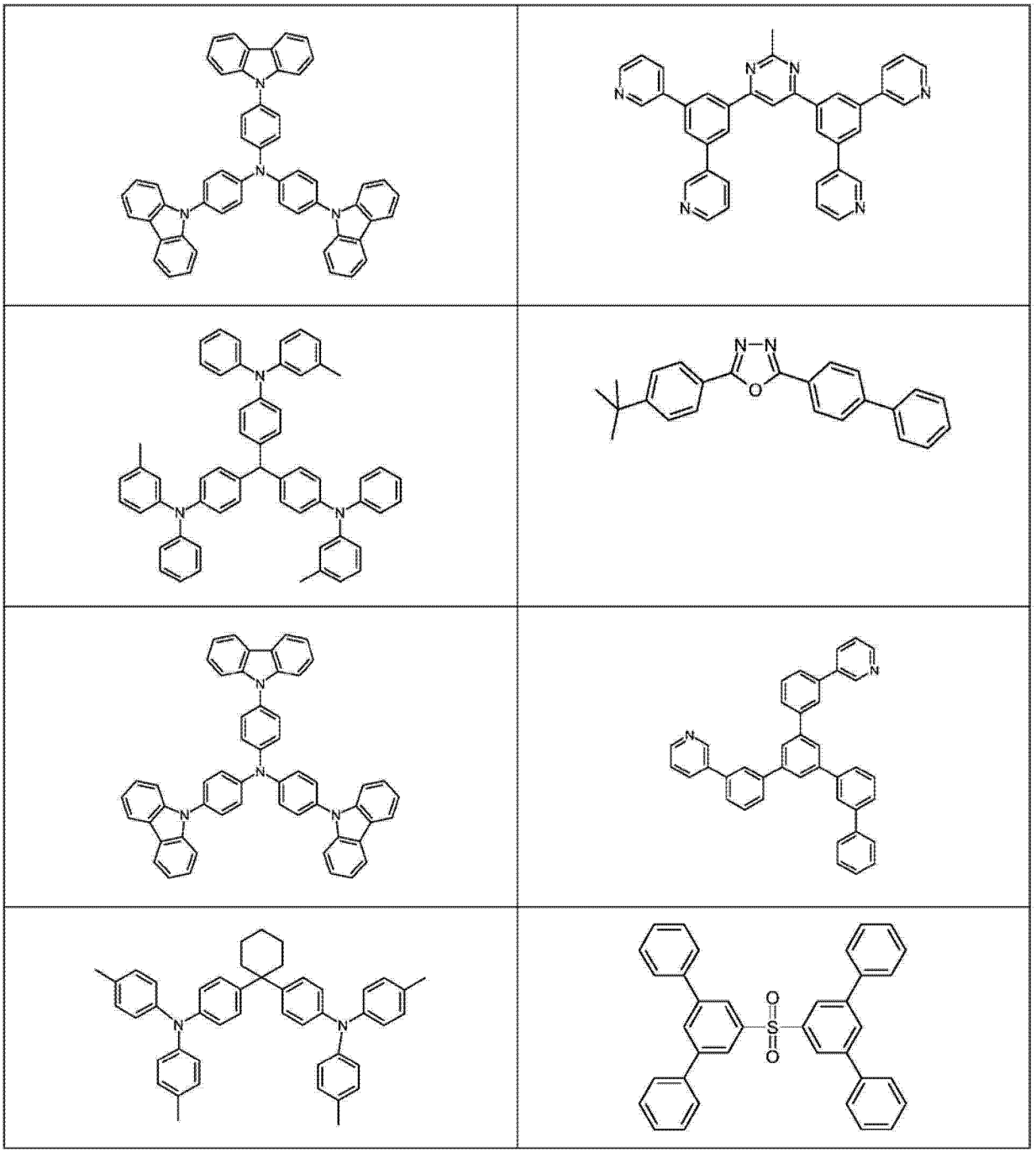
[0070] 在一个优选的实施方案中，所述的有机混合物，其中，H1 和 H2 可分别选于具有电子传输性能和空穴传输性能的化合物，特别优选的组合是：

[0071] 1)HTM+ 有电子传输性能的有机主体材料；2)ETM+ 有空穴传输性能的有机主体材料；及 3)HTM+ETM。下面列出一些优先组合的例子：

[0072]

H1	H2

[0073]



[0074] 在某些实施例中，H1 或 / 和 H2 是高分子材料，其中至少有一个重复单元包含有以上所述的 HTM，ETM 及主体材料的结构。

[0075] 在本发明实施例中，E1 是荧光发光体。荧光发光体有时也叫单重态发光体。荧光发光体往往有较长的共轭 π 电子系统。迄今，已有许多例子，例如在 JP2913116B 和 WO2001021729A1 中公开的苯乙烯胺 (styrylamine) 及其衍生物，和在 WO2008/006449 和 WO2007/140847 中公开的茚并芴 (indenofluorene) 及其衍生物 .

[0076] 在一个优选的实施例中，荧光发光体可选自一元苯乙烯胺 (monostyrylamines)、二元苯乙烯胺 (distyrylamines)、三元苯乙烯胺 (tristyrylamines)、四元苯乙烯胺 (tetrastyrylamines)、苯乙烯膦 (styrylphosphines)、苯乙烯醚 (styryl ethers) 和芳胺 (arylamines)。

[0077] 其中，一个一元苯乙烯胺是指一化合物，它包含一个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺，最好是芳香胺。一个二元苯乙烯胺是指一化合物，它包含二个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺，最好是芳香胺。一个三元苯乙烯胺是指一化合物，它包含三个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺，最好是芳香胺。一个四元苯乙烯胺是指一化合物，它包含四个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺，最好是芳香胺。一个优选的苯乙烯是二苯乙烯，其可能会进一步被取代。相应的膦类和醚类的定义与胺类相似。芳基胺或芳香胺是指一种化合物，包含三个直接联接氮的无取代或取代的芳香环或杂环系统。这些芳香族或杂环的环系统中至少有一个优先选于稠环系统，并最好有至少 14 个芳香环原子。其中优选的例子有芳香蒽胺，芳香蒽二胺，芳香芘胺，芳香芘二胺，芳香屈胺和芳香屈二胺。一个芳香蒽胺是指一化合物，其中一个二元芳基胺基团 (diarylamino) 直接联到蒽上，最好是在 9 的位置上。一个芳香蒽二胺是指一化合物，其中二个二元芳基胺基团 (diarylamino) 直接联到蒽上，最好是在 9,10 的位置上。芳香芘胺，芳香芘二胺，芳香屈胺和芳香屈二胺的定义类似，其中二元芳基胺基团最好联到芘的 1 或 1,6 位置上。

[0078] 其中，基于乙烯胺及芳胺的荧光发光体的例子，可在下述专利文件中找到：WO2006/000388、WO2006/058737、WO2006/000389、WO2007/065549、WO2007/115610、US7250532B2、DE102005058557A1、CN1583691A、JP08053397A、US6251531B1、US2006/210830A、EP1957606A1 和 US2008/0113101A1，特此上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0079] 其中，基于均二苯乙烯 (distyrylbenzene) 极其衍生物的荧光发光体的例子有 US5121029。

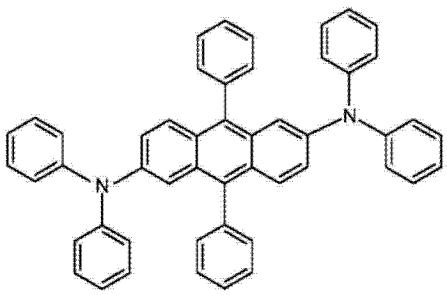
[0080] 进一步的优选的荧光发光体可选于茚并芴 - 胺和茚并芴 - 二胺，如 WO2006/122630 所公开的，苯并茚并芴 - 胺 (benzoindenofluorene-amine) 和苯并茚并芴 - 二胺 (benzoindenofluorene-diamine)，如 WO2008/006449 所公开的，二苯并茚并芴 - 胺 (dibenzoindenofluorene-amine) 和二苯并茚并芴 - 二胺 (dibenzoindenofluorene-diamine)，如 WO2007/140847 所公开的。

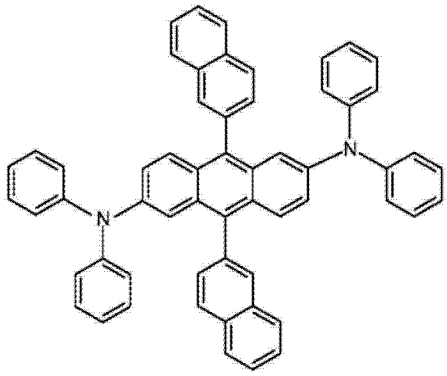
[0081] 其他可用作荧光发光体的材料有多环芳烃化合物，特别是如下化合物的衍生物：蒽如 9,10- 二 (2- 萘并蒽)(9,10-di(2-naphthylanthracene))、萘、四苯、氧杂蒽、菲 (phenanthrene)、芘 (perylene) 如 2,5,8,11-tetra-t-butylperylene、茚并芘 (indenoperylene)、苯撑 (phenylenes) 如 (4,4'-(bis(9-ethyl-3-carbazovinylene)-1,1'-biphenyl)、periflanthene、十环烯 (decacyclene)、六苯并苯 (coronene)、芴、螺二芴 (spirofluorene)、芳基芘 (arylpyrene)(如 US20060222886)、亚芳香基乙烯 (arylenevinylene)(如 US5121029，US5130603)、环戊二烯如四苯基环戊二烯 (tetraphenylcyclopentadiene)、红荧烯 (rubrene)、香豆素 (coumarine)、若丹明 (rhodamine)、喹吖啶酮 (quinacridone)、吡喃 (pyrane) 如 4(dicyanoethylene)-6-(4-dimethylaminostyryl-2-methyl)-4H-pyrane(DCM)、噻喃 (thiapyran)、bis(azinyl)imine-boron 化合物 (US2007/0092753A1)、bis(azinyl)methene 化合物、carbostyryl 化合物、噁嗪酮 (oxazone)、苯并恶唑 (benzoxazole)、苯并噻唑 (benzothiazole)、苯并咪唑 (benzimidazole) 及 diketopyrrolopyrrole。一些单重态发光体的材料可在下述专利文件中找到：US20070252517A1、US4769292、US6020078、US2007/0252517A1、US2007/0252517A1。

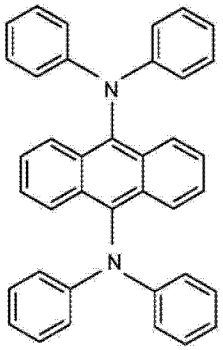
特此将上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

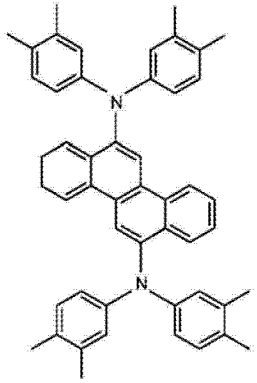
[0082] 在下面的表中列出一些荧光发光体的例子：

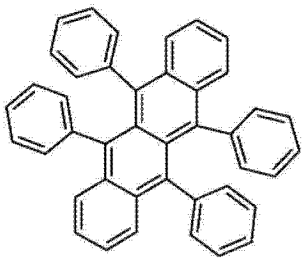
[0083]









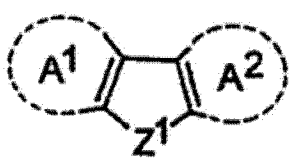


[0084] 在一个优选的实施例中，所述的有机混合物，其中，E1 为热激发延迟荧光发光材料(TADF 材料)。

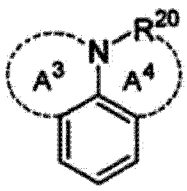
[0085] 在本发明实施例中，TADF 材料是 1) 包含有至少一个供电子基 D 和至少一个吸电子基 A 的有机化合物，2) Δ(S1-T1) ≤ 0.25eV，较好是≤ 0.20eV，更好是≤ 0.15eV，最好是≤ 0.10eV。

[0086] 合适的供电子基可选自具有以下通式 1-3 中任一骨架的基团：

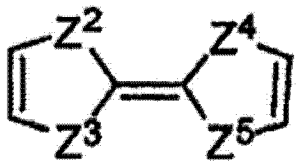
[0087]



通式 1



通式 2

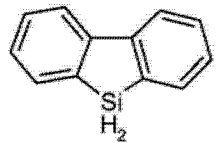
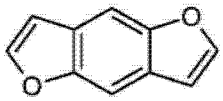
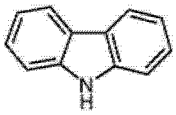
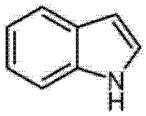
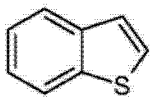
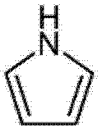
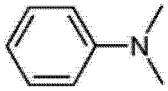
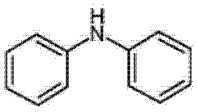
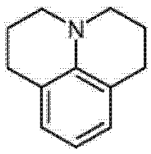
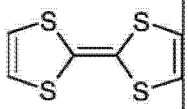


通式 3

[0088] 其中：Z^1 = H、O、S 或 Si，A^1 及 A^2 可分别独立形成芳香环、杂芳香环、脂肪环或非芳香族杂环；通式 2 中，R^{20} 表示 H、芳基、或形成 A^4 所示之环所必需的原子群，A^3 及 A^4 也可分别独立形成杂芳香环或非杂芳香环；通式 3 中，Z^2、Z^3、Z^4、Z^5 分别独立表示 O 或 S。

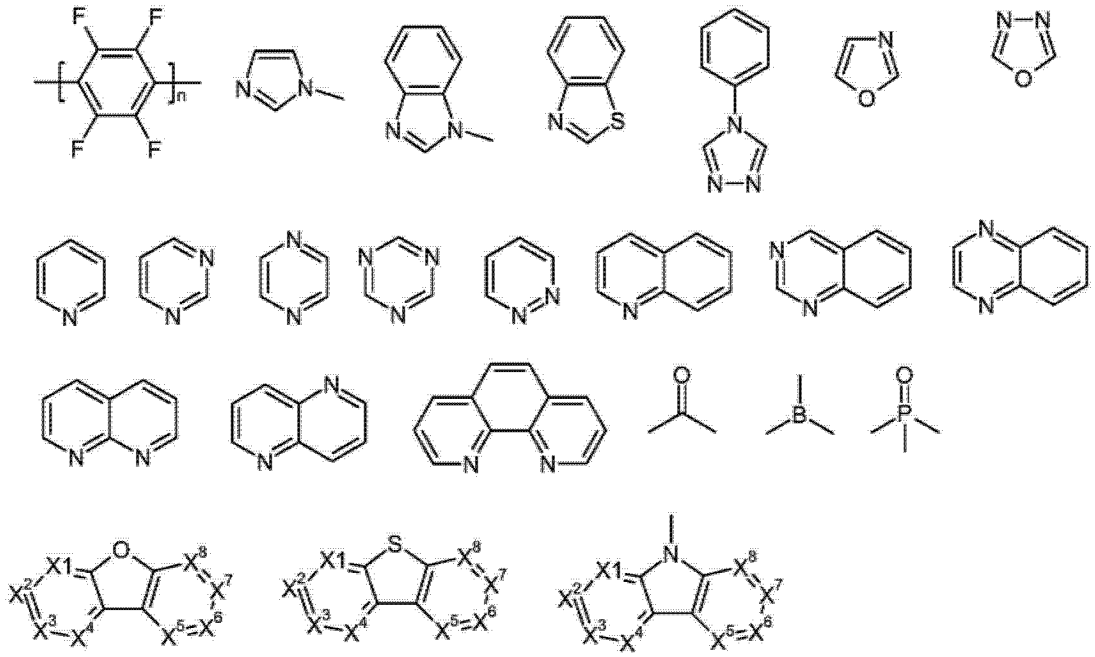
[0089] 在一个优选的实施方案中，以上所述的供电子基选自具有以下通式 D1-D10 中任一骨架的基团：

[0090]

				
D1	D2	D3	D4	D5
				
D6	D7	D8	D9	D10

[0091] 合适的吸电子基可选自 F、氰基或具有以下通式中任一骨架的基团：

[0092]

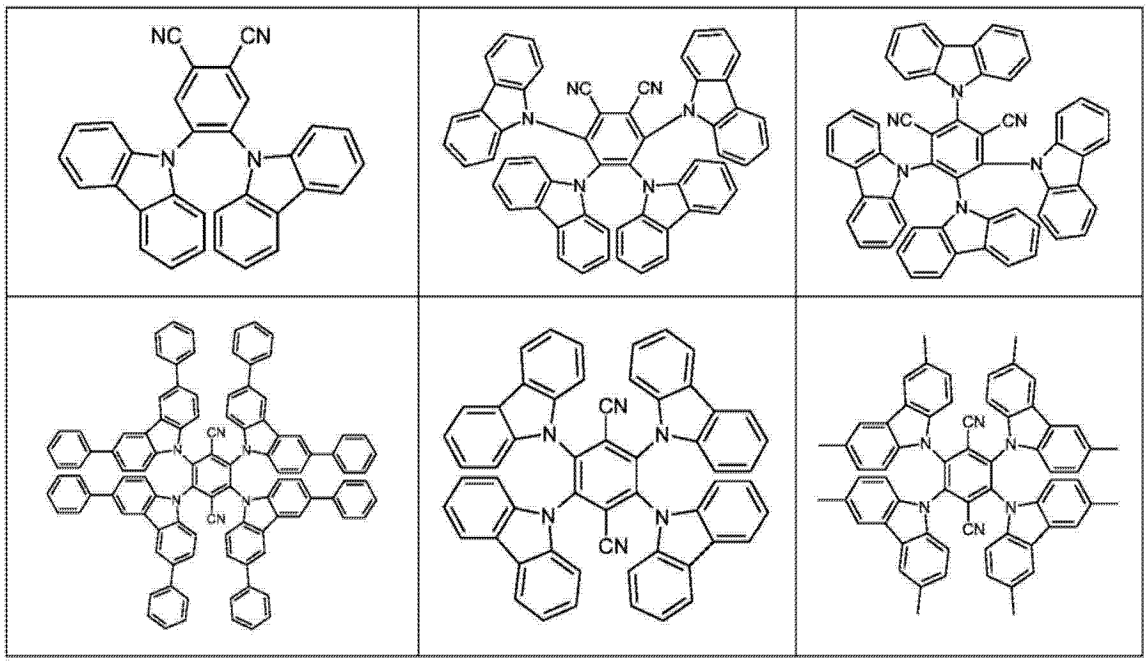


[0093] 其中 n 是一个从 1 到 3 的整数；X^1-X^8 选于 CR^1 或 N，并且至少有一个是 N，其中 R^1 与 ETM 中定义的 R^1 相同。

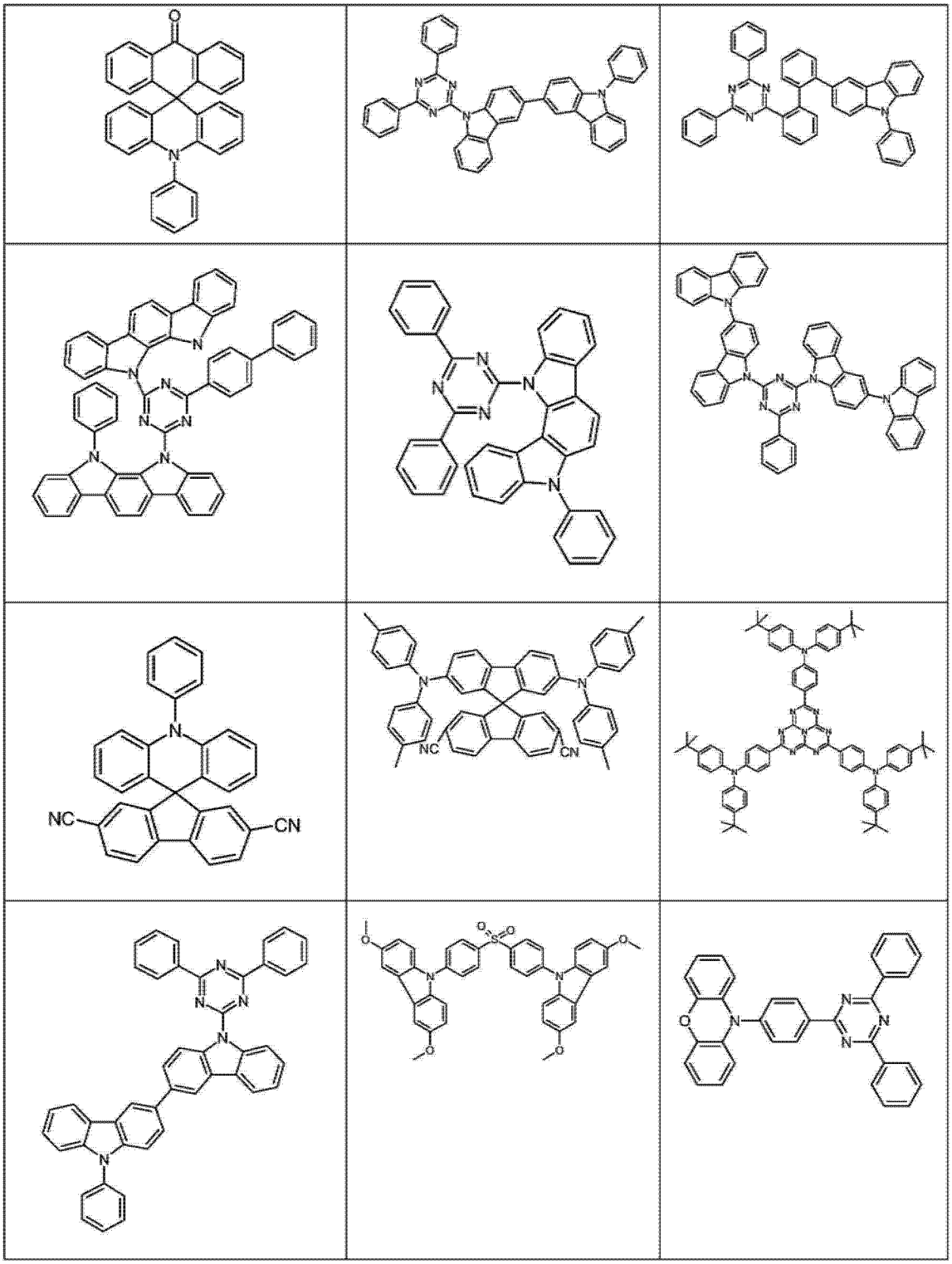
[0094] 在一个优选的实施方案中，合适的吸电子基 A 选自氰基。

[0095] 以下列出 TADF 材料的一些例子：

[0096]



[0097]



[0098] 在某些实施例中，以上所述的有机混合物还进一步包含其他的有机功能材料，包括空穴（也称电洞）注入或传输材料 (HIM/HTM)，空穴阻挡材料 (HBM)，电子注入或传输材料 (EIM/ETM)，电子阻挡材料 (EBM)，有机基质材料 (Host)，单重态发光体（荧光发光体），三重态发光体（磷光发光体），特别是发光有机金属络合物。例如在 WO20101355519A1、US20090134784A1 和 WO2011110277A1 中对各种有机功能材料有详细的描述，特此将此 3 篇专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0099] 本发明还涉及一种组合物，包含有一种如上所述的有机混合物及至少一种有机溶

剂。有机溶剂的例子，包括（但不限于）：甲醇、乙醇、2- 甲氧基乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4 二氧杂环己烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2 二氯乙烷、3- 苯氧基甲苯、1,1,1- 三氯乙烷、1,1,2,2- 四氯乙烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砜、四氢萘、萘烷、茚和 / 或它们的混合物。

[0100] 在一个优选的实施方案中，按照本发明的组合物是一溶液。

[0101] 在另一个优选的实施方案中，按照本发明的组合物是一悬浮液。

[0102] 本发明实施例中的组合物中可以包括 0.01 至 20wt％的有机混合物，较好的是 0.1 至 15wt％，更好的是 0.2 至 10wt％，最好的是 0.25 至 5wt％的有机混合物。

[0103] 本发明还涉及所述组合物作为涂料或印刷油墨在制备有机电子器件时的用途，特别优选的是通过打印或涂布的制备方法。

[0104] 其中，适合的打印或涂布技术包括（但不限于）喷墨打印，活版印刷，丝网印刷，浸涂，旋转涂布，刮刀涂布，辊筒印花，扭转辊印刷，平版印刷，柔版印刷，轮转印刷，喷涂，刷涂或移印，狭缝型挤压式涂布等。首选的是凹版印刷，丝网印刷及喷墨印刷。凹版印刷，喷墨印刷将在本发明的实施例中应用。溶液或悬浮液可以另外包括一个或多个组份例如表面活性化合物，润滑剂，润湿剂，分散剂，疏水剂，粘接剂等，用于调节粘度，成膜性能，提高附着性等。有关打印技术，及其对有关溶液的相关要求，如溶剂及浓度，粘度等，的详细信息请参见 Helmut Kipphan 主编的《印刷媒体手册：技术和生产方法》(Handbook of Print Media:Technologies and Production Methods)，ISBN3-540-67326-1。

[0105] 基于上述有机混合物，本发明还提供一种如上所述的有机混合物的应用，即将所述有机混合物应用于有机电子器件，所述的有机电子器件可选于，但不限于，有机发光二极管 (OLED)，有机光伏电池 (OPV)，有机发光电池 (OLEEC)，有机场效应管 (OFET)，有机发光场效应管，有机传感器及有机等离激元发射二极管 (Organic Plasmon Emitting Diode) 等，特别是 OLED。本发明实施例中，优选将所述有机混合物用于 OLED 器件的发光层。

[0106] 本发明进一步涉及一种有机电子器件，至少包含一种如上所述的有机混合物。一般的，此种有机电子器件至少包含一个阴极，一个阳极及位于阴极和阳极之间的一个功能层，其中所述的功能层中至少包含一种如上所述的有机混合物。

[0107] 在以上所述的发光器件，特别是 OLED 中，包括一基片，一阳极，至少一发光层，一阴极。

[0108] 基片可以是不透明或透明。一个透明的基板可以用来制造一个透明的发光元器件。例如可参见，Bulovic 等 Nature1996,380,p29，和 Gu 等，Appl.Phys.Lett.1996,68,p2606。基片可以是刚性的或弹性的。基片可以是塑料，金属，半导体晶片或玻璃。最好是基片有一个平滑的表面。无表面缺陷的基板是特别理想的选择。在一个优选的实施例中，基片是柔性的，可选于聚合物薄膜或塑料，其玻璃化温度 Tg 为 150℃以上，较好是超过 200℃，更好是超过 250℃，最好是超过 300℃。合适的柔性基板的例子有聚（对苯二甲酸乙二醇酯）(PET) 和聚乙二醇 (2,6- 萘）(PEN)。

[0109] 阳极可包括一导电金属或金属氧化物，或导电聚合物。阳极可以容易地注入空穴到空穴注入层 (HIL) 或空穴传输层 (HTL) 或发光层中。在一个的实施例中，阳极的功函数和发光层中的发光体或作为 HIL 或 HTL 或电子阻挡层 (EBL) 的 p 型半导体材料的 HOMO 能

级或价带能级的差的绝对值小于0.5eV，较好是小于0.3eV，最好是小于0.2eV。阳极材料的例子包括但不限于：Al、Cu、Au、Ag、Mg、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO、铝掺杂氧化锌（AZO）等。其他合适的阳极材料是已知的，本领域普通技术人员可容易地选择使用。阳极材料可以使用任何合适的技术沉积，如一合适的物理气相沉积法，包括射频磁控溅射，真空热蒸发，电子束（e-beam）等。在某些实施例中，阳极是图案结构化的。图案化的ITO导电基板可在市场上买到，并且可以用来制备根据本发明的器件。

[0110] 阴极可包括一导电金属或金属氧化物。阴极可以容易地注入电子到EIL或ETL或直接到发光层中。在一个的实施例中，阴极的功函数和发光层中发光体或作为电子注入层（EIL）或电子传输层（ETL）或空穴阻挡层（HBL）的n型半导体材料的LUMO能级或导带能级的差的绝对值小于0.5eV，较好是小于0.3eV，最好是小于0.2eV。原则上，所有可用作OLED的阴极的材料都可能作为本发明器件的阴极材料。阴极材料的例子包括但不限于：Al、Au、Ag、Ca、Ba、Mg、LiF/Al、MgAg合金、BaF2/Al、Cu、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO等。阴极材料可以使用任何合适的技术沉积，如一合适的物理气相沉积法，包括射频磁控溅射，真空热蒸发，电子束（e-beam）等。

[0111] OLED还可以包含其他功能层，如空穴注入层（HIL）、空穴传输层（HTL）、电子阻挡层（EBL）、电子注入层（EIL）、电子传输层（ETL）、空穴阻挡层（HBL）。适合用于这些功能层中的材料在WO2010135519A1、US20090134784A1和WO2011110277A1中有详细的描述，特此将此3篇专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0112] 在一个优选的实施例中，按照本发明的发光器件中，其发光层是通过打印本发明的组合物制备而成。

[0113] 按照本发明的发光器件，其发光波长在300到1000nm之间，较好的是在350到900nm之间，更好的是在400到800nm之间。

[0114] 本发明还涉及按照本发明的有机电子器件在各种电子设备中的应用，包括，但不限于，显示设备，照明设备，光源，传感器等等。

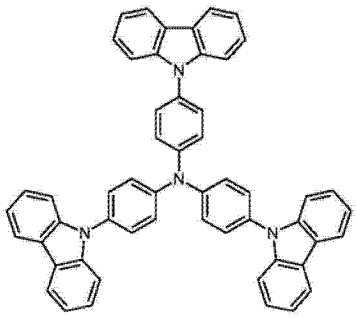
[0115] 本发明还涉及包含有按照本发明的有机电子器件的电子设备，包括，但不限于，显示设备，照明设备，光源，传感器等等。

[0116] 下面将结合优选实施例对本发明进行了说明，但本发明并不局限于下述实施例，应当理解，所附权利要求概括了本发明的范围在本发明构思的引导下本领域的技术人员应意识到，对本发明的各实施例所进行的一定的改变，都将被本发明的权利要求书的精神和范围所覆盖。

[0117] 实施例

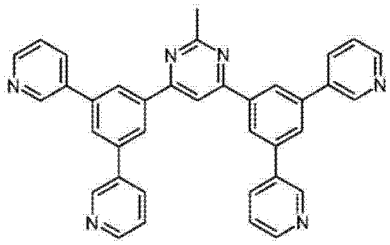
[0118] 在本实施例中，第一主体材料H1、第二主体材料H2可分别为TCTA和B3PYMPM。TCTA的结构式如下：

[0119]



[0120] B3PYMPM 的结构式如下：

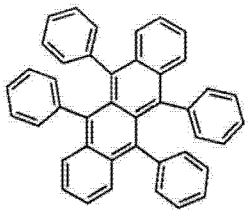
[0121]



[0122] 这两种主体材料可形成复合受激态，并且能形成Ⅱ型的异质结结构。

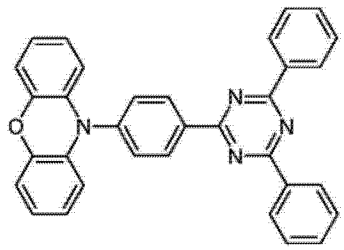
[0123] 有机荧光发光材料 E1 可为 Emitter1，其是常用的红色荧光发光材料，其结构式如下：

[0124]



[0125] 而本发明中更优选的是采用热激发延迟荧光材料（TADF 材料），例如 Emitter2（参见 Chem. Commun. Vol48, p11392），其结构式如下：

[0126]



[0127] 上述材料 TCTA、B3PYMPM、Emitter1、Emitter2 的合成方法均为现有技术，详见现有技术中的参考文献，在此不再赘述。

[0128] 有机材料的能级可通过量子计算得到，比如利用 TD-DFT（含时密度泛函理论）通过 Gaussian03W(Gaussian Inc.)，具体的模拟方法可参见 WO2011141110。首先用半经验方法“Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1”(Charge0/Spin Singlet) 来优化分子几何结构，然后有机分子的能量结构由 TD-DFT（含时密度泛函理论）方法算得“TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91”与基组“6-31G(d)”(Charge0/Spin Singlet)。HOMO

和 LUMO 能级按照下面的校准公式计算，S1 和 T1 直接使用。

[0129] HOMO(eV) = ((HOMO(G)×27.212)-0.9899)/1.1206

[0130] LUMO(eV) = ((LUMO(G)×27.212)-2.0041)/1.385

[0131] 其中 HOMO(G) 和 LUMO(G) 是 Gaussian03W 的直接计算结果，单位为 Hartree。结果如表一所示：

[0132] 表一

[0133]

材料	HOMO[eV]	LUMO[eV]	T1[eV]	S1[eV]
H1(B3PYMPM)	-6,72	-2,85	2,97	3,46
H2(TATC)	-5,33	-2,20	2,72	3,28
Emitter1	-5,10	-3,03	0,93	2,22
Emitter2	-5,32	-2,91	2,39	2,48

[0134] 其中，$\min(\Delta(LUMO_{(H1)}-HOMO_{(H2)}), \Delta(LUMO_{(H2)}-HOMO_{(H1)})) = 2.48eV$，小于 H1 和 H2 的三重激发态能级 (T1)。而且，Emitter1 和 Emitter2 的 S1 都小于或等于 $\min(\Delta(LUMO_{(H1)}-HOMO_{(H2)}), \Delta(LUMO_{(H2)}-HOMO_{(H1)}))$。

[0135] 下面通过具体实施例来详细说明采用上述有机混合物的 OLED 器件的制备过程，该 OLED 器件的结构为：ITO/HIL/HTL/EML/ETL/ 阴极，制备步骤如下：

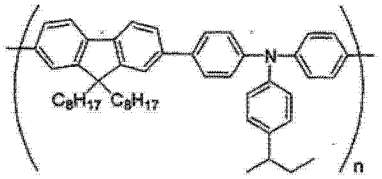
[0136] a、ITO(铟锡氧化物) 导电玻璃基片的清洗：使用各种溶剂 (例如氯仿、丙酮或异丙醇中的一种或几种) 清洗，然后进行紫外臭氧处理；

[0137] b、HIL(空穴注入层，60nm)：60nm 的 PEDOT(聚乙撑二氧噻吩，Clevios™AI4083) 作为 HIL 在超净室旋转涂布而成，并在 180℃的热板上处理 10 分钟；

[0138] c、HTL(空穴传输层，20nm)：20nm 的 TFB 是在氮气手套箱中通过旋转涂布而成，所用的溶液是加入至甲苯溶剂的 TFB，溶液溶度 5mg/ml，随后在 180℃的热板上处理 60 分钟；

[0139] 其中，TFB 一种空穴传输材料，用于 HTL，其结构式如下：

[0140]



"TFB" ；

[0141] d、EML(有机发光层，40nm)：按照表二的组分，在高真空 (1×10^{-6} 毫巴) 中热蒸镀而成；

[0142] 表二

[0143]

OLED 器件	EML 组成 (in wt%)
OLED1	H2(48%):H1(47%):Emitter1(5%)
OLED2	H2(48%):H1(47%):Emitter2(5%)
Ref1	H2(95%):Emitter1(5%)
Ref2	H2(95%):Emitter2(5%)

[0144] e、ETL(电子传输层,40nm):40nm 的 H1 在高真空 (1×10^{-6} 毫巴)中热蒸镀而成;

[0145] f、阴极:LiF/Al(1nm/150nm) 在高真空 (1×10^{-6} 毫巴)中热蒸镀而成;

[0146] g、封装:器件在氮气手套箱中用紫外线硬化树脂封装。

[0147] 各 OLED 器件的电流电压 (J-V) 特性通过表征设备来表征,同时记录重要的参数如效率,寿命及外部量子效率。经检测,OLED1 的发光效率和寿命都是 Ref1 的 3 倍以上,OLED2 的发光效率是 Ref2 的 4 倍,而寿命是 6 倍以上,特别是 OLED2 的最大外部量子效率达到 10% 以上。可见,采用本发明的有机混合物制备的 OLED 器件,其发光效率和寿命均得到大大提高,且外部量子效率也得到明显提高。

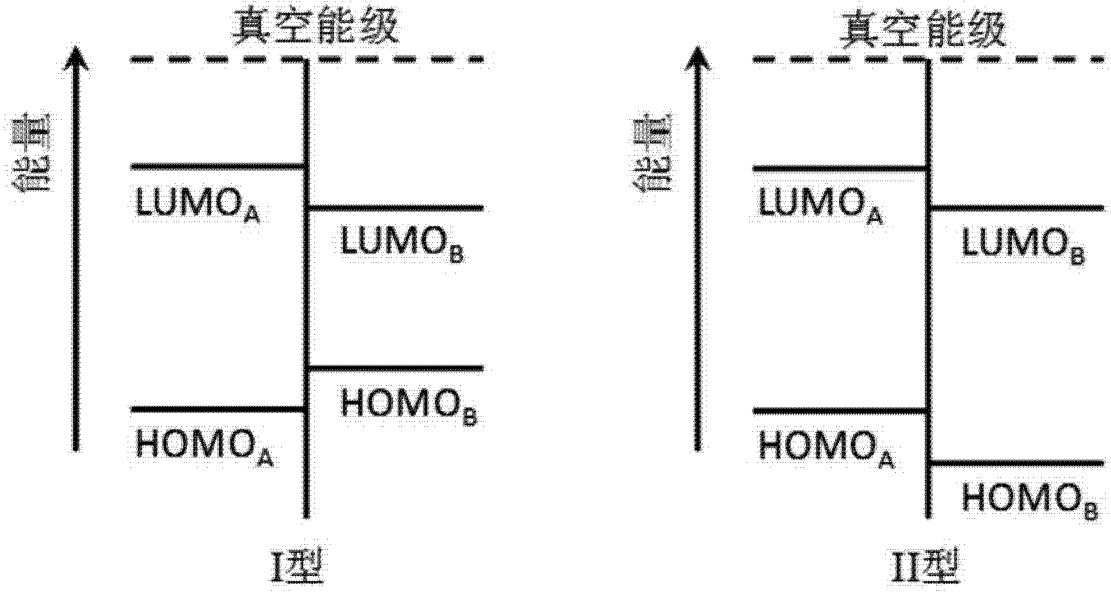

真空能级
能量
LUMO$_A$
LUMO$_B$
HOMO$_B$
HOMO$_A$
I型
真空能级
能量
LUMO$_A$
LUMO$_B$
HOMO$_A$
HOMO$_B$
II型

图 1