



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102617266 A

(43) 申请公布日 2012. 08. 01

(21) 申请号 201210044435. 7

C07C 1/32 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 05. 29

C07C 25/22 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 17/263 (2006. 01)

60/941, 392 2007. 06. 01 US

H01L 51/54 (2006. 01)

(62) 分案原申请数据

200880017126. 2 2008. 05. 29

(71) 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 W · 吴

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

(51) Int. Cl.

C07C 15/28 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图 1 页

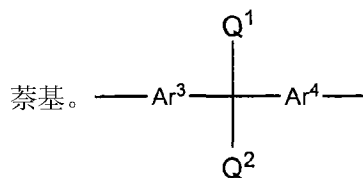
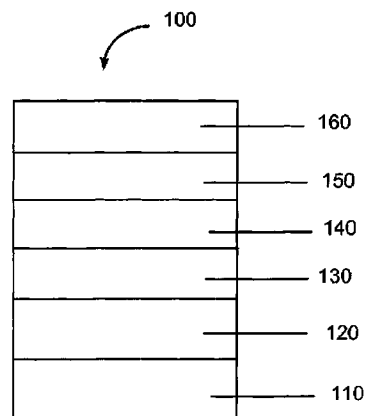
(54) 发明名称

电荷传输化合物和含该化合物的材料

(57) 摘要

本发明提供一种电荷传输化合物,所述化合物具有式 T-LG-T,其中 T 为具有式 $-Ar^1-An-Ar^2$ 的电荷传输部分并且 LG 为连接基。在所述化合物中,An 为二价的蒽部分;Ar¹ 为单键或可以是萘基、联萘基、萘基亚苯基、萘基亚联苯基、或萘基二亚萘基的芳族基团;Ar² 为可以是萘基、联萘基、萘基亚苯基、萘基亚联苯基、或萘基二亚萘基的芳族基团;并且 LG 可为亚联苯基、二亚萘基、或式 (I)。

在式 I 中,Q¹ 和 Q² 相同或不同并且可以是烷基和芳基,或者 Q¹ 和 Q² 合在一起可以是亚烷基;并且 Ar³ 和 Ar⁴ 相同或不同并且可以是亚苯基或亚



(I)

1. 一种化合物,它具有式 T-LG-T,其中 T 为具有式 $-\text{Ar}^1-\text{An}-\text{Ar}^2$ 的电荷传输部分并且 LG 为连接基,

其中:

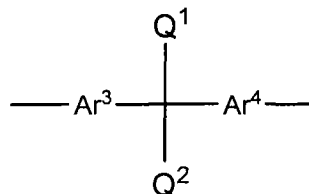
An 为二价的蒽部分;

Ar1 选自萘基、联萘基、萘基亚苯基、萘基亚联苯基、以及萘基二亚萘基的芳族基团;

Ar2 为选自萘基、联萘基、萘基亚苯基、萘基亚联苯基、以及萘基二亚萘基的芳族基团;

并且

LG 选自亚联苯基、二亚萘基、以及式 I



式 I

其中

Q1 和 Q2 相同或不同并且选自烷基和芳基,或者 Q1 和 Q2 合在一起为亚烷基,并且

Ar3 和 Ar4 相同或不同并且选自亚苯基和亚萘基。

2. 一种有机电子器件,所述有机电子器件包含第一电接触层、第二电接触层、以及介于二者之间的第三层,所述第三层包含具有式 T-LG-T 的化合物,其中 T 为具有式 $-\text{Ar}^1-\text{An}-\text{Ar}^2$ 的电荷传输部分并且 LG 为连接基,

其中:

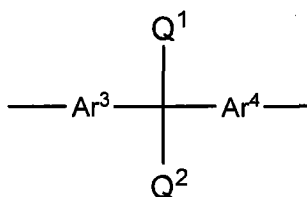
An 为二价的蒽部分;

Ar1 选自萘基、联萘基、萘基亚苯基、萘基亚联苯基、以及萘基二亚萘基的芳族基团;

Ar2 为选自萘基、联萘基、萘基亚苯基、萘基亚联苯基、以及萘基二亚萘基的芳族基团;

并且

LG 选自亚联苯基、二亚萘基、以及式 I



式 I

其中

Q1 和 Q2 相同或不同并且选自烷基和芳基,或者 Q1 和 Q2 合在一起为亚烷基,并且

Ar3 和 Ar4 相同或不同并且选自亚苯基和亚萘基。

3. 如权利要求 2 所述的器件,其特征在于所述第三层还包含电致发光材料。

4. 一种基质材料,所述基质材料包含如权利要求 1 所述的化合物。

5. 包含基质材料的层,所述基质材料包含如权利要求 1 所述的化合物。

电荷传输化合物和含该化合物的材料

[0001] 本发明专利申请是申请日为 2008 年 5 月 29 日、申请号为 PCT US2008/065016 的专利国际申请国家阶段（国家申请号为 200880017126.2）的分案申请，该申请的发明名称为“用于发光应用的电荷传输材料”，申请人为 E. I. 内穆尔杜邦公司。

[0002] 相关专利申请资料

[0003] 本专利申请根据 35U. S. C. § 119(e) 要求提交于 2007 年 6 月 1 日的美国临时申请 60/941, 392 的优先权，该临时申请全文以引用方式并入本文。

技术领域

[0004] 本发明总体上涉及可用作发光应用中发光材料的基质的材料。本发明还涉及具有至少一层活性层的电子器件，所述活性层包含此类基质材料。

背景技术

[0005] 在诸如构成 OLED 显示器的有机发光二极管（“OLED”）的有机光敏电子器件中，有机活性层夹置在 OLED 显示器的两个电接触层之间。在 OLED 中，当在整个电接触层上施加电流时，有机活性层透过所述透光的电接触层发射光。

[0006] 已知在发光二极管中将有机电致发光化合物用作活性组分。简单有机分子、共轭聚合物、以及有机金属络合物已经得到应用。采用光敏材料的器件通常包括一层或多层电荷传输层，所述电荷传输层被置于光敏（例如，发光）层与接触层（空穴注入接触层）之间。器件可包含两个或更多个接触层。空穴传输层可被置于光敏层与空穴注入接触层之间。空穴注入接触层也可以称为阳极。电子传输层可被置于光敏层与电子注入接触层之间。电子注入接触层也可以称为阴极。电荷传输材料也可与光敏材料组合用作基质。

[0007] 持续需要用于电子器件的电荷传输材料。

发明内容

[0008] 本发明提供具有式 T-LG-T 的化合物，其中 T 为具有式 $-Ar^1-An-Ar^2$ 的电荷传输部分并且 LG 为连接基，

[0009] 其中：

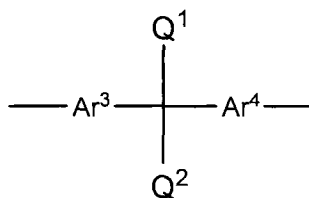
[0010] An 为二价的蒽部分；

[0011] Ar^1 为单键或选自萘基、联萘基、萘基亚苯基、萘基亚联苯基、以及萘基二亚萘基的芳族基团；

[0012] Ar^2 为选自萘基、联萘基、萘基亚苯基、萘基亚联苯基、以及萘基二亚萘基的芳族基团；并且

[0013] LG 选自亚联苯基、二亚萘基、以及式 I 的基团

[0014]



[0015] 式 I

[0016] 其中

[0017] Q1 和 Q2 相同或不同并且选自烷基和芳基,或者 Q1 和 Q2 合在一起为亚烷基,并且

[0018] Ar3 和 Ar4 相同或不同并且选自亚苯基和亚萘基。

[0019] 本发明还提供一种电子器件,所述电子器件包括含有上述化合物的至少一个层。

[0020] 以上综述和以下发明详述仅出于示例性和说明性目的而不是对本发明进行限制,本发明受所附权利要求的限定。

附图说明

[0021] 附图中示出了实施方案以增进对本文所述概念的理解。

[0022] 图 1 为有机电子器件的一个实例的示例。

[0023] 技术人员可以认识到,附图中的物体是以简洁明了的方式示出的并且不一定按比例绘制。例如,附图中某些物体的尺寸相对于其他物体可能有所放大,以帮助增进对实施方案的理解。

具体实施方式

[0024] 本文描述了许多方面和实施方案,它们仅为示例性的而非限制性的。在阅读本说明书后,技术人员将会知道,在不脱离本发明范围的前提下,其他方面和实施方案也是可能的。

[0025] 根据以下发明详述和权利要求书,任何一个或多个实施方案的其他特征和有益效果将显而易见。发明详述首先定义和阐明术语,接着描述电荷传输材料、电子器件,最后描述实施例。

[0026] 1. 术语的定义和阐明

[0027] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0028] 短语“邻近”当用于指器件中的层时并非一定表示一层紧接另一层。另一方面,短语“邻近的 R 基团”用来指化学式中彼此紧接的 R 基(即,通过键接合的原子上的 R 基)。

[0029] 术语“烷基”旨在表示衍生自具有一个连接点的脂族烃的基团,并且包括直链、支链或环状的基团。该术语旨在包括杂烷基。术语“亚烷基”旨在表示衍生自脂族烃并且具有两个或多个连接点的基团。在一些实施方案中,烷基具有 1-20 个碳原子。

[0030] 术语“芳基”旨在表示衍生自具有一个连接点的芳族烃的基团。该术语旨在包括杂芳基。术语“亚芳基”旨在表示衍生自具有两个连接点的芳族烃的基团。在一些实施方案中,芳基具有 3-60 个碳原子。

[0031] 术语“联萘基”旨在表示具有两个由单键连接的萘单元的基团。在一些实施方案中,所述联萘基为在 3-、4- 或 5- 位上连接的 1,1- 联萘基;在一些实施方案中,所述联萘基为在 1- 萘基部分的 3-、4- 或 5- 位上连接,或者在 2- 萘基部分上的 4- 或 5- 位上连接的 1,

2- 联萘基 ;并且在一些实施方案中,所述联萘基为在 4- 或 5- 位上连接的 2,2- 联萘基。

[0032] 术语“蓝光”是指在约 400–500nm 范围内的波长下具有最大发射的辐射。

[0033] 术语“电荷传输”当涉及层、材料、构件、或结构时旨在表示此类层、材料、构件、或结构促进所述电荷以相对高的效率和小的电荷损失穿过所述层、材料、构件、或结构的厚度进行迁移。空穴传输材料促进正电荷的迁移 ;电子传输材料则促进负电荷的迁移。虽然发光材料也可具有某些电荷传输特性,但术语“电荷传输层、材料、构件、或结构”并不旨在包括其主要功能为发光的层、材料、构件或结构。

[0034] 前缀“氟代”表示一个或多个氢原子已被氟原子置换。

[0035] 前缀“杂”表示一个或多个碳原子已被不同的原子置换。在一些实施方案中,所述不同的原子为 N、O、或 S。

[0036] 术语“层”与术语“薄膜”可互换使用并且是指覆盖所需区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可以大如整个器件,或小如例如实际的显示屏的具体的功能性区域,或小如单个子像素。层和薄膜可以由任何常规的沉积技术来形成,包括气相沉积、液相沉积(连续和不连续技术)、以及热转移。连续沉积技术包括但不限于旋涂、凹版涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂、以及连续喷涂。非连续沉积技术包括但不限于喷墨印刷、凹版印刷、以及丝网印刷。

[0037] 术语“有机电子器件”或有时仅为“电子器件”旨在表示包含一个或多个有机半导体层或材料的器件。

[0038] 所有基团可以是取代的或未取代的,除非另外指明。例如但不限于烷基或芳基的任选取代的基团可被一个或多个可相同或不同的取代基取代。合适的取代基包括烷基、芳基、硝基、氰基、 $-N(R^7)(R^8)$ 、卤素、羟基、羧基、烯基、炔基、环烷基、杂芳基、烷氧基、芳氧基、杂芳氧基、烷氧羰基、全氟烷基、全氟烷氧基、芳烷基、硫代烷氧基、 $-S(O)_2-N(R')(R'')$ 、 $-C(=O)-N(R')(R'')$ 、 $(R')(R'')N-$ 烷基、 $(R')(R'')N-$ 烷氧基烷基、 $(R')(R'')N-$ 烷基芳氧基烷基、 $-S(O)_s-$ 芳基(其中 $s = 0-2$)或 $-S(O)_s-$ 杂芳基(其中 $s = 0-2$)。R' 和 R'' 各独立地为任选被取代的烷基、环烷基、或芳基。在某些实施方案中, R' 和 R'' 与它们键合的氮原子一起可形成环系。

[0039] 术语“光敏”旨在表示表现出电致发光性或感光性的任何材料。

[0040] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其他变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外,除非另外明确说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下任何一种情况均满足条件“A 或 B”:A 是真实的(或存在的)且 B 是虚假的(或不存在的),A 是虚假的(或不存在的)且 B 是真实的(或存在的),以及 A 和 B 都是真实的(或存在的)。

[0041] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便,并且对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个,并且该单数也包括复数,除非很明显地另指他意。

[0042] 与元素周期表的列相对应的族序号使用如“CRC Handbook of Chemistry and Physics”,第 81 版(2000–2001)中所述的“新命名法”公约。

[0043] 除非另有定义,本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普

通技术人员通常理解的一样。虽然与本文所述的那些方法和材料的类似者或等同者均可用于本发明实施方案的实践或检验,但是合适的方法和材料是如下文所述的那些。本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其他参考文献均全文以引用方式并入本文,除非引用具体的段落。如发生矛盾,以本说明书及其所包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是例示性的并且不旨在进行限制。

[0044] 本文未描述的有关特定材料、加工方法、以及电路的许多细节均是常规的,并且可以在有机发光二极管显示器、光电探测器、光伏、以及半导体构件领域的教科书和其他来源中找到。

[0045] 2. 电荷传输材料

[0046] 本文所述的新化合物尤其可用作光敏材料的基质材料。所述化合物具有式 T-LG-T, 其中 T 为电荷传输部分并且 LG 为连接基。

[0047] 电荷传输部分具有式 $-Ar^1-An-Ar^2$

[0048] 其中:

[0049] An 为二价的蒽部分;

[0050] Ar1 为单键或选自萘基、联萘基、萘基亚苯基、萘基亚联苯基、以及萘基二亚萘基的芳族基团;并且

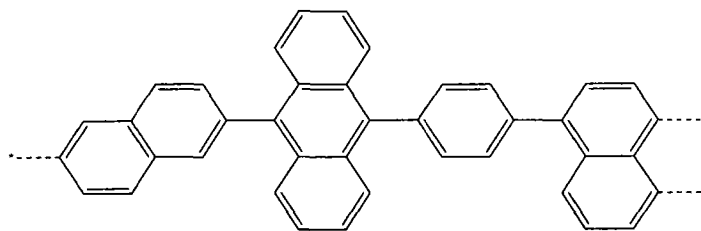
[0051] Ar2 为选自萘基、联萘基、萘基亚苯基、萘基亚联苯基、以及萘基二亚萘基的芳族基团。

[0052] 在一些实施方案中,An 为连接在 9- 和 10- 位上的蒽。在一些实施方案中,蒽部分具有至少一个取代基。在一些实施方案中,所述取代基选自 C1-12 烷基和 C1-12 烷氧基。在一些实施方案中,蒽在 2- 和 6- 位上被取代。

[0053] 在一些实施方案中,电荷传输部分 T 选自下述基团 A 至基团 G。

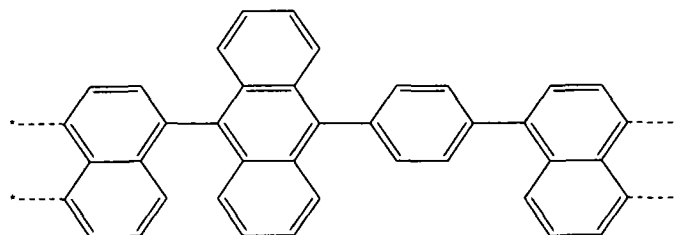
[0054] 基团 A:

[0055]



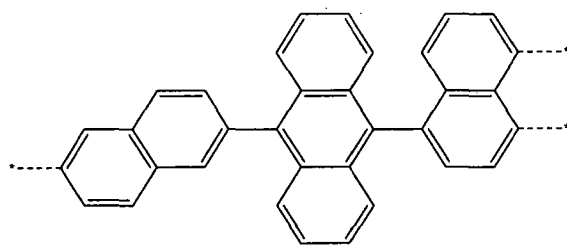
[0056] 基团 B:

[0057]



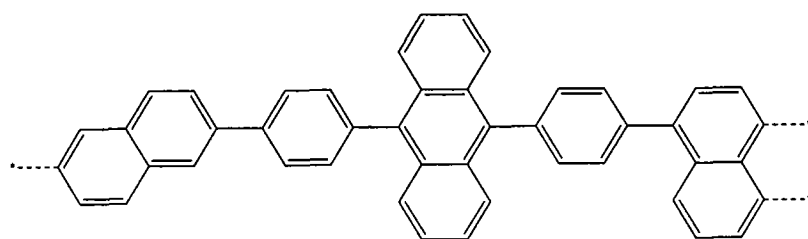
[0058] 基团 C:

[0059]



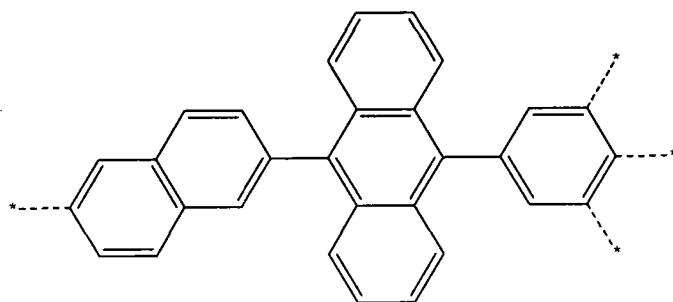
[0060] 基团 D :

[0061]



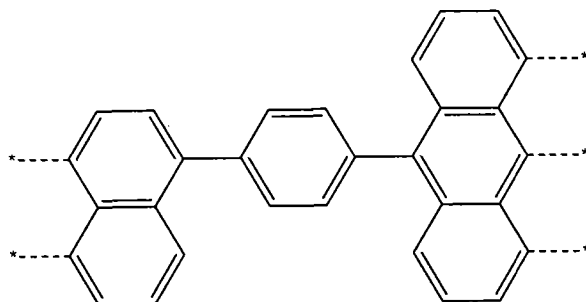
[0062] 基团 E :

[0063]



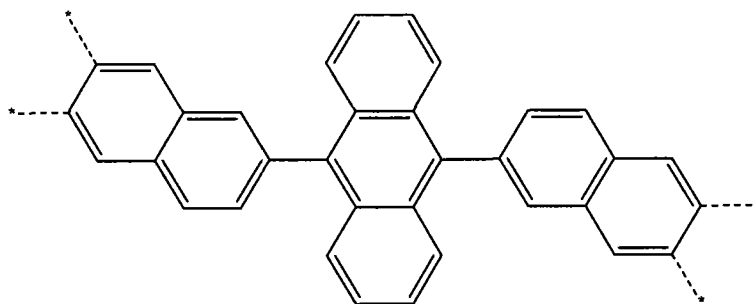
[0064] 基团 F :

[0065]



[0066] 基团 G :

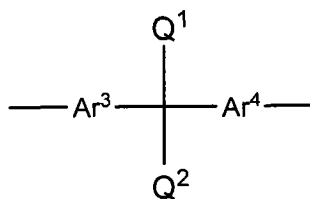
[0067]



[0068] 在上述基团中,可能的 LG 连接点以 ----* 表示。上述基团也可被取代。

[0069] LG 为连接基并且选自亚联苯基、二亚萘基、以及式 I

[0070]



[0071] 式 I

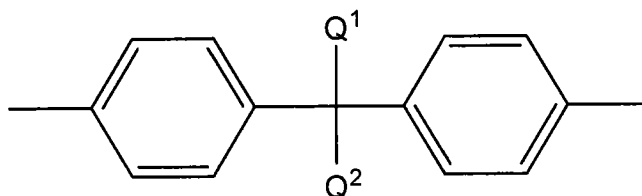
[0072] 其中

[0073] Q^1 和 Q^2 相同或不同并且选自烷基和芳基,或者 Q^1 和 Q^2 合在一起为亚烷基,并且

[0074] Ar^3 和 Ar^4 相同或不同并且选自亚苯基和亚萘基。

[0075] 在一些实施方案中, LG 具有式 II:

[0076]



[0077] 式 II

[0078] 在一些实施方案中, Q^1 和 Q^2 独立地选自甲基、三氟甲基、以及苯基。在一些实施方案中, $Q^1 = Q^2$ 。

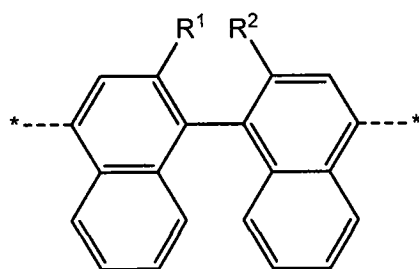
[0079] 在一些实施方案中, Q^1 和 Q^2 合在一起形成选自亚环己基和 3,4-己烯的亚烷基。

[0080] 在一些实施方案中, LG 为 1,4-亚苯基。

[0081] 在一些实施方案中, LG 为二亚萘基。在一些实施方案中, LG 为 4,4'-(1,1'-二亚萘基)。在一些实施方案中,所述二亚萘基具有选自 C1-12 烷基和 C1-12 烷氧基的至少一个取代基。

[0082] 在一些实施方案中, LG 具有式 III:

[0083]



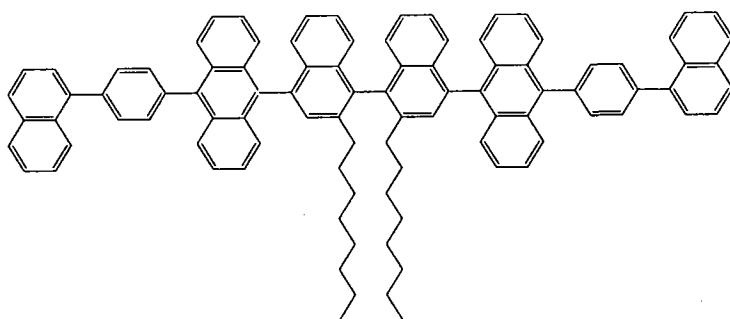
[0084] 式 III

[0085] 其中 R1 和 R2 相同或不同并且为 C1-12 烷基。在一些实施方案中, R1 和 R2 为 C6-10 基团。

[0086] 在一些实施方案中, 所述新型电荷传输化合物为下述化合物 H1 至化合物 H5。

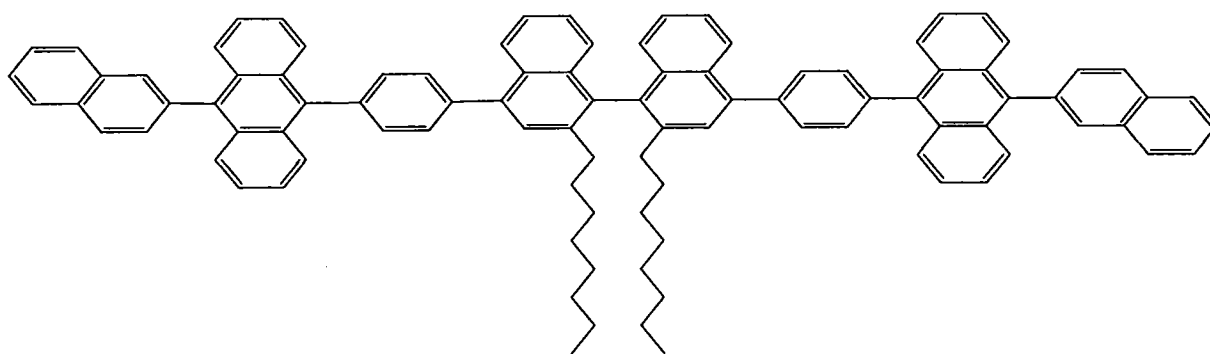
[0087] 化合物 H1 :

[0088]



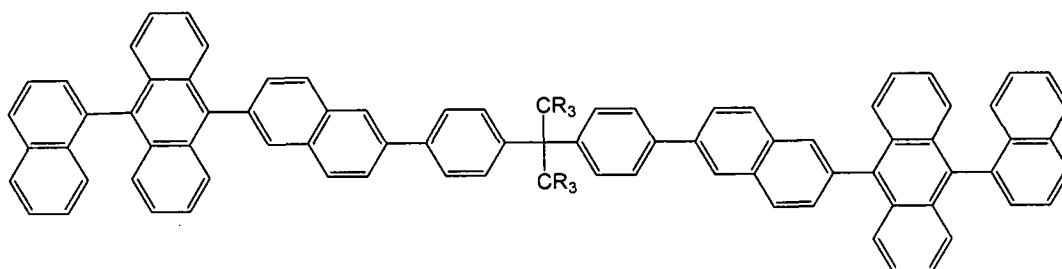
[0089] 化合物 H2 :

[0090]



[0091] 化合物 H3 :

[0092]

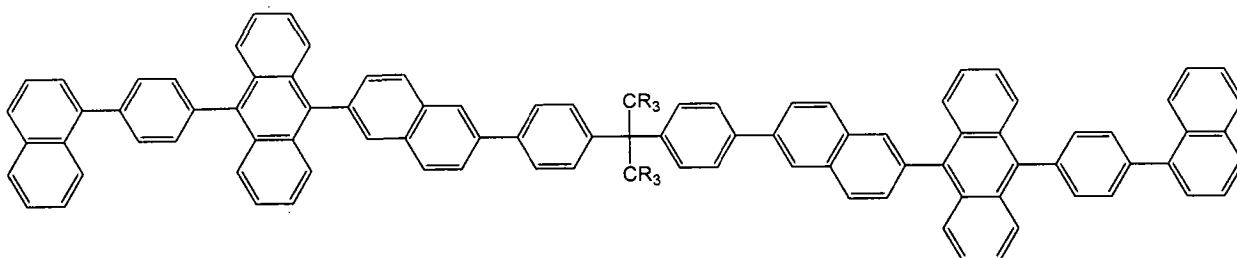


[0093] H3(a), R = H

[0094] H3(b), R = F

[0095] 化合物 H4 :

[0096]

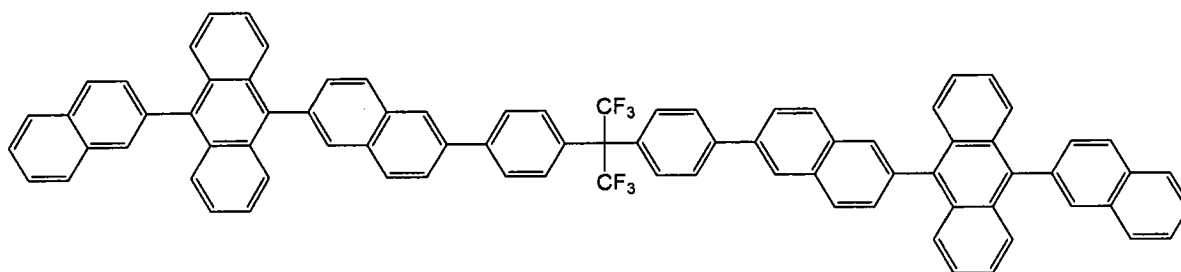


[0097] H4(a), R = H

[0098] H4(b), R = F

[0099] 化合物 H5 :

[0100]



[0101] 所述新型电荷传输化合物可通过已知的偶合反应和取代反应来制备。示例性制备方法在实施例中给出。

[0102] 本文所述的新化合物可通过液相沉积技术形成薄膜。

[0103] 3. 电子器件

[0104] 本发明还涉及电子器件,所述电子器件包含置于两个电接触层之间的至少一个光敏层,其中该器件的至少一个层包括本文所述的新型电荷传输化合物。

[0105] 通过具有一个或多个包含本文所述的新型电荷传输材料的层而可获益的有机电子器件包括但不限于:(1) 将电能转换成辐射的器件(例如发光二极管、发光二极管显示器、或二极管激光器);(2) 通过电子方法探测信号的器件(例如光电探测器、光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管、光电管、红外探测器);(3) 将辐射转换成电能的器件(例如光伏器件或太阳能电池);以及(4) 包括具有一个或多个有机半导体层的一个或多个电子元件的器件(例如晶体管或二极管)。

[0106] 图1示出了有机电子器件结构的一个例证。器件100具有第一电接触层即阳极层110和第二电接触层即阴极层160,以及介于它们之间的光敏层140。与阳极相邻的是缓冲层120。与缓冲层相邻的是包含空穴传输材料的空穴传输层130。与阴极相邻的可以是包含电子传输材料的电子传输层150。作为选择,该器件可以使用一个或多个紧邻阳极110的附加的空穴注入层或空穴传输层(未示出),和/或一个或多个紧邻阴极160的附加的电子注入层或电子传输层(未示出)。

[0107] 层120至150单独或统称为活性层。

[0108] 在一个实施方案中,不同的层具有下列厚度范围:阳极110,500-5000Å,在一个

实施方案中为 1000–2000Å;缓冲层 120, 50–2000Å, 在一个实施方案中为 200–1000Å;空穴传输层 130, 50–2000Å, 在一个实施方案中为 200–1000Å;光敏层 140, 10–2000Å, 在一个实施方案中为 100–1000Å;层 150, 50–2000Å, 在一个实施方案中为 100–1000Å;阴极 160, 200–10000Å, 在一个实施方案中为 300–5000Å。器件内电子–空穴重组区域的位置可受到每层相对厚度的影响, 从而影响器件的发射光谱。所需的层的各厚度的比率将取决于所用材料的确切性质。

[0109] 根据器件 100 的应用, 光敏层 140 可以是由施加的电压激活的发光层 (诸如在发光二极管或发光电化学电池中), 或者是响应辐射能并且在施加偏压或不施加偏压的情况下产生信号的材料层 (诸如在光电探测器中)。光电探测器的实例包括光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管和光电管, 以及光伏电池, 这些术语在 Markus, John, “Electronics and Nucleonics Dictionary”, 第 470 和 476 页 (McGraw-Hill, Inc. 1966) 中有所描述。

[0110] 本文所述的电荷传输化合物可存在于光敏层或电荷传输层中。

[0111] a. 光敏层

[0112] 本文所述的电荷传输化合物可用作层 140 中光敏材料的基质。

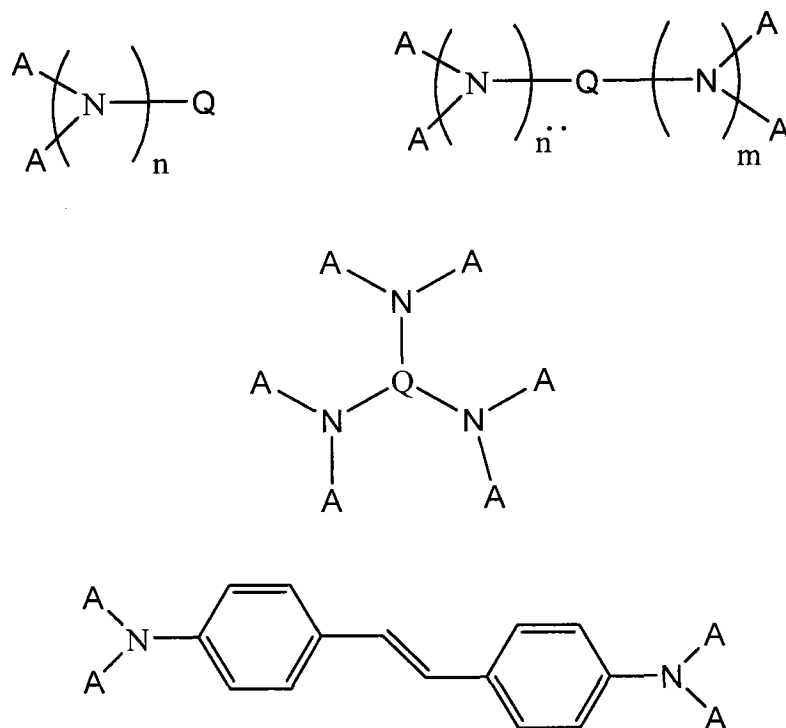
[0113] 光敏材料可以是具有所需颜色的任何电致发光 (“EL”) 材料。电致发光材料包括小分子有机荧光化合物、荧光和磷光金属络合物、共轭聚合物, 以及它们的混合物。荧光化合物的实例包括但不限于嵌二萘、茈萘、红荧烯、香豆素、它们的衍生物, 以及它们的混合物。金属络合物的实例包括但不限于金属螯合 8-羟基喹啉化合物, 例如三 (8-羟基喹啉) 铝 (Alq₃); 环金属铱和铂电致发光化合物, 例如在 Petrov 等人的美国专利 6,670,645 以及已公布的 PCT 专利申请 WO 03/063555 和 WO 2004/016710 中所公开的铱与苯基吡啶、苯基喹啉、或苯基嘧啶配体的络合物, 以及在例如已公布的 PCT 专利申请 WO 03/008424、WO 03/091688、以及 WO 03/040257 中所述的有机金属络合物, 以及它们的混合物。Thompson 等人在美国专利 6,303,238 中, 以及 Burrows 和 Thompson 在已公布的 PCT 专利申请 WO 00/70655 和 WO 01/41512 中已描述了包含带电基质材料和金属络合物的电致发光发射层。共轭聚合物的实例包括但不限于聚 (苯撑乙烯)、聚茈萘、聚 (螺二茈萘)、聚噻吩、聚 (对亚苯基)、它们的共聚物, 以及它们的混合物。

[0114] 在一些实施方案中, EL 材料为环金属铱络合物。在一些实施方案中, 所述络合物具有选自苯基吡啶、苯基喹啉、以及苯基异喹啉的两个配体, 具有的第三配体为 β-二烯醇盐。所述配体可为未取代的或被 F、D、烷基、CN、或芳基取代。

[0115] 在一些实施方案中, 所述 EL 材料选自非聚合的螺二茈萘化合物和茈萘化合物。

[0116] 在一些实施方案中, 所述 EL 材料为具有芳胺基团的化合物。在一个实施方案中, 所述 EL 材料选自下列各式:

[0117]



[0118] 其中：

[0119] A 在每次出现时相同或不同并且为具有 3-60 个碳原子的芳族基团；

[0120] Q 为单键或具有 3-60 个碳原子的芳族基团；

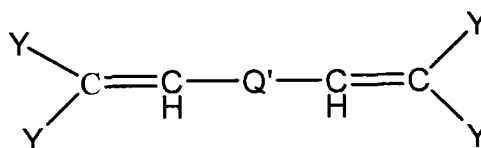
[0121] n 和 m 独立地为 1-6 的整数。

[0122] 在上式的一个实施方案中，各式中 A 和 Q 的至少一个具有至少三个稠环。在一个实施方案中，m 和 n 等于 1。在一个实施方案中，Q 为苯乙烯基或苯乙烯基苯基。

[0123] 在一些实施方案中，Q 为具有至少两个稠环的芳族基团。在一些实施方案中，Q 选自萘、蒽、蒽、嵌二萘、并四苯、咕吨、茈类、香豆素、玫瑰精、喹吖啶酮、以及红荧烯。在一些实施方案中，A 选自苯基、甲苯基、萘基、以及蒽基。

[0124] 在一个实施方案中，所述 EL 材料具有下式：

[0125]



[0126] 其中：

[0127] Y 在每次出现时相同或不同并且为具有 3-60 个碳原子的芳族基团；

[0128] Q' 为芳族基团、二价三苯胺残基、或单键。

[0129] 在一些实施方案中，所述 EL 材料为芳基并苯。在一些实施方案中，所述 EL 材料为非对称的芳基并苯。

[0130] 在一些实施方案中，所述 EL 材料为蒽衍生物。术语“蒽”旨在表示 1,2- 苯并菲。在一些实施方案中，所述 EL 材料为具有芳基取代基的蒽。在一些实施方案中，所述 EL 材料为具有芳氨基取代基的蒽。在一些实施方案中，所述 EL 材料为具有两个不同芳氨基取代基的蒽。

[0131] 在一些实施方案中,所述 EL 材料发射蓝光或绿光。

[0132] 在一些实施方案中,基质材料与 EL 材料的比率在 5 : 1 至 20 : 1 的范围内;在一些实施方案中,该比率为 10 : 1 至 15 : 1。

[0133] 本文所述的新型电荷传输化合物尤其可用作荧光有机化合物的基质,所述荧光有机化合物包括芳族和芳氨基-芳族化合物。

[0134] b. 其他器件层

[0135] 器件中的其他层可由已知用于此类层的任何材料制成。

[0136] 阳极 110 是用于注入正电荷载体的尤其有效的电极。它可由例如包含金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物的材料制成,或者它可以是导电聚合物,或它们的混合物。合适的金属包括 11 族金属、4 至 6 族金属、以及 8 至 10 族过渡金属。如果要使阳极具有透光性,则一般使用 12、13 和 14 族金属的混合金属氧化物,例如氧化铟锡。阳极 110 还可以包含诸如聚苯胺的有机材料,所述聚苯胺在“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer”,Nature,第 357 卷,第 477 至 479 页(1992 年 6 月 11 日)中有所描述。期望阳极和阴极中的至少一个是至少部分透明的,以使产生的光线能够被观察到。

[0137] 缓冲层 120 包含缓冲材料,并且可在有机电子器件中具有一个或多个功能,包括但不限于:下层的平面化、电荷传输和/或电荷注入性能、对杂质诸如氧气或金属离子的清除,以及其他方面,以有利于或改善有机电子器件的性能。缓冲材料可以是聚合物、低聚物、或小分子。它们可蒸汽沉积或由液体沉积,所述液体可为溶液、分散体、悬浮液、乳液、胶态混合物或其他组合物形式。

[0138] 可使用聚合材料来形成缓冲层,诸如聚苯胺(PANI)或聚乙烯二氧噻吩(PEDOT),所述聚合材料通常掺入有质子酸。质子酸可以是例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)等。

[0139] 缓冲层可包含电荷转移化合物等,诸如铜酞菁和四硫富瓦烯-四氰基对苯二醌二甲烷体系(TTF-TCNQ)。

[0140] 在一些实施方案中,缓冲层包含至少一种导电聚合物和至少一种氟化酸聚合物。此类材料在例如已公布的美国专利申请 2004-0102577、2004-0127637、以及 2005/205860 中有所描述。

[0141] 用于层 130 的空穴传输材料的实例已被综述于例如 Y. Wang 在“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”,第四版,第 18 卷,第 837 至 860 页,1996 中有所描述。空穴传输分子和空穴传输聚合物均可使用。常用的空穴传输分子是:N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-双[(2-4-甲苯氨基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯]-4,4'-二胺(ETPD)、四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)、a-苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯胺(DEH)、三苯胺(TPA)、双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡啶啉(PPR 或 DEASP)、1,2-反式-双(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TTB)、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双-(苯

基)对二氨基联苯(α -NPB)、以及卟啉化合物,诸如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物是聚乙烯咔唑、(苯基甲基)聚硅烷、以及聚苯胺。还可通过将空穴传输分子诸如上述那些掺入到聚合物诸如聚苯乙烯和聚碳酸酯中,来获得空穴传输聚合物。在一些情况下,使用三芳基胺聚合物,尤其是三芳基胺-茈共聚物。在一些情况下,所述聚合物或共聚物是可交联的。

[0142] 可用于层 150 的附加电子传输材料的实例包括金属螯合的羟基喹啉酮化合物,例如三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3);双(2-甲基-8-羟基喹啉)(对-苯基-酚氧基)铝(III)(BA1Q);以及唑化合物,例如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)和 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ),以及 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI);喹啉衍生物,例如 2,3-双(4-氟代苯基)喹啉;菲咯啉衍生物,例如 9,10-二苯基菲咯啉(DPA)和 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA);以及它们的混合物。层 150 不仅可用于促进电子传输,还可用作缓冲层或限制层,以防止层界面处的电子空穴对的淬灭。优选地,该层促进电子移动并且减少电子空穴对的淬灭。

[0143] 阴极 160 是用于注入电子或负电荷载体尤其有效的电极。阴极可以是功函低于阳极的任何金属或非金属。用于阴极的材料可选自 1 族的碱金属(例如锂、铯)、2 族(碱土)金属、12 族金属,包括稀土元素和镧系元素以及铜系元素。可使用诸如铝、铟、钙、钡、钕和镁以及它们的组合的材料。还可将含锂有机金属化合物 LiF 和 Li_2O 沉积在有机层和阴极层之间,以降低操作电压。

[0144] 已知在有机电子器件中存在其他层。例如,在阳极 110 和缓冲层 120 之间可存在层(未示出),以控制所注入的正电荷数量和/或提供层的能带隙匹配,或用作保护层。可使用本领域已知的层,例如铜酞菁、氮氧化硅、碳氟化合物、硅烷、或金属诸如铂的超薄层。作为另外一种选择,可将某些或所有的阳极层 110、活性层 120、130、140 和 150 或阴极层 160 进行表面处理,以增加电荷负载传输效率。优选通过平衡发射极层中的正电荷和负电荷来确定每个组件层的材料的选择,以提供具有高电致发光效率的器件。

[0145] 应当理解,每个功能层可由一个以上的层构成。

[0146] 可使用多种技术来制造所述器件,包括在适宜的基板上依次蒸汽沉积各层。可使用诸如玻璃、塑料、以及金属的基板。可使用常规的蒸汽沉积技术诸如热蒸发、化学气相沉积等。作为另外一种选择,可使用常规的涂布或印刷技术,包括但不限于旋涂、浸涂、卷对卷技术、喷墨印刷、丝网印刷、凹版印刷等,由适宜溶剂中的溶液或分散体来施加有机层。本文所述的新型电荷传输化合物尤其适用于液相沉积方法以形成薄膜。

[0147] 器件通常具有附加的空穴传输层和电子传输层。

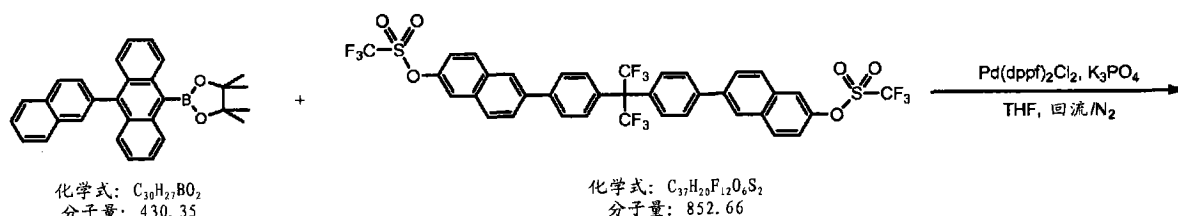
[0148] 应当理解,由本文所述的化合物制造的器件的效率可以通过对该器件中的其他层进行优化而进一步提高。例如,可以使用更有效的阴极例如钙、钡或氟化锂。也可使用导致操作电压降低或量子效率增加的成型基板和新型空穴传输材料。还可添加附加层,从而定制各种层的能级并且有助于电致发光。

[0149] 实施例

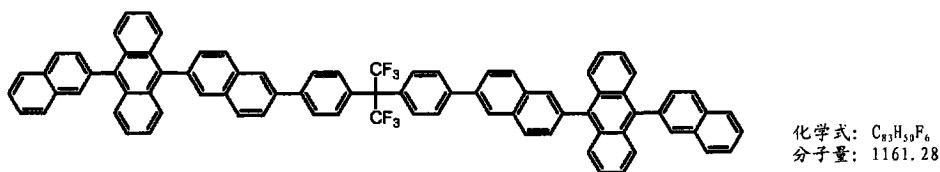
[0150] 实施例 1

[0151] 该实施例示出了化合物 H5 即 10,10'-(6,6'-(4,4'-(全氟丙烷-2,2-二基)双(4,1-亚苯基))双(萘-6,2-二基))双(9-(4-甲基萘-1-基)蒽)的制备。

[0152]



[0153]



[0154]

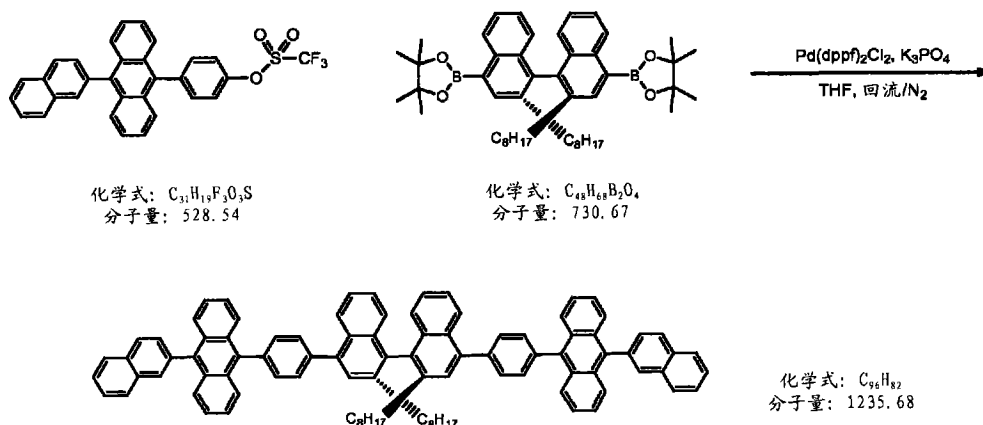
化合物	量 (g)	量 (mmol)	分子量 (g/mol)	相对 当量
6, 6'-(4, 4'-(全氟丙烷-2, 2-二基)双(4, 1-亚苯基))双(萘-6, 2-二基)双(三氟甲磺酸盐)	1.70	2.00	852.66	1.00
4, 4, 5, 5-四甲基-2-(10-(4-甲基萘-1-基)萘-9-基)-1, 3, 2-二杂氧戊硼烷	1.81	4.20	430.35	2.10
$Pd(dppf)_2Cl_2$	65mg	0.08	816.63	0.04
磷酸钾 $K_3PO_4 \cdot H_2O$	3.68	16.00	230.28	8.00
碳酸钠 Na_2CO_3 (2M)	8.00mL	16.00	105.99	8.00
THF	60 (mL)			
10, 10'-(6, 6'-(4, 4'-(全氟丙烷-2, 2-二基)双(4, 1-亚苯基))双(萘-6, 2-二基))双(9-(4-甲基萘-1-基)萘)	2.32 (理论值)	3.00	1161.28	

[0155] 将除钯 (Pd) 催化剂以外的所有试剂和溶剂加入到配有磁力搅拌器和回流冷凝器的 250mL 双颈圆底烧瓶中, 回流冷凝器连接到氮气管上。在搅拌下用氮气吹扫系统 (N_2 从冷凝器的顶部流入, 并在溶液中鼓泡) 20 分钟。加入钯催化剂, 并用氮气继续吹扫系统另外 15 分钟。将反应混合物在氮气下搅拌和回流过夜。在此过程中, 观察到一些固体。反应末期, 加入水 (50mL), 并在环境温度下搅拌混合物 2 小时。通过过滤来收集粗产物, 水洗, 然后在真空炉中用甲醇 (400mL) 干燥过夜。固体物质的 TLC 分析表明, 所有的起始三氟甲磺酸盐均被消耗, 产物在紫外光照射下表现为亮蓝色主斑点。据发现, 产物的 Rf 值与起始三氟甲磺酸盐的相似, 但无荧光。然后在氮气下通过温和加热将粗产物溶于甲苯 (150mL) 中, 接着在室温下与活性炭 (20g) 一起继续搅拌 2 小时。之后, 通过 Florosil* 床过滤溶液, 并通过旋转蒸发除去溶剂。通过用二氯甲烷/己烷结晶进一步纯化产物, 得到白色粉末, 产率为 1.75g (75%), 经 HPLC 分析表明纯度 > 99.9%。核磁共振谱与预期结构一致。

[0156] 实施例 2

[0157] 该实施例示出了化合物 H2 即 10, 10'-(4, 4'-(2, 2'-二辛基-1, 1'-联萘基-4, 4'-二基)双(4, 1-亚苯基))双(9-(萘-2-基)萘)的制备。

[0158]



[0159]

化合物	量 (g)	量 (mmol)	分子量 (g/mol)	相对 当量
4-(10-(萘-2-基)萘-9-基)苯基三氟甲磺酸盐	2.71	5.125	528.54	2.05
2,2'-(2,2'-二辛基-1,1'-联萘基-4,4'-二基)双(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二杂氧戊硼烷)	1.83	2.50	730.67	1.00
$Pd(dppf)_2Cl_2$	82mg	0.10	816.63	0.04
磷酸钾 $K_3PO_4 \cdot H_2O$	4.60	20.00	230.28	8.00
碳酸钠 Na_2CO_3 (2M)	10.0mL	20.00	105.99	8.00
THF	80.0 (mL)			
10,10'-(4,4'-(2,2'-二辛基-1,1'-联萘基-4,4'-二基)双(4,1-亚苯基))双(9-(萘-2-基)萘)	3.09 (理论值)	2.50	1235.68	

[0160] 将除钯 (Pd) 催化剂以外的所有试剂和溶剂加入到配有磁力搅拌器和回流冷凝器的 250mL 三颈圆底烧瓶中,回流冷凝器连接到氮气管上。在搅拌下用氮气吹扫系统 (N_2 从冷凝器的顶部流入,并在溶液中鼓泡) 20 分钟。加入钯催化剂,并用氮气继续吹扫系统 15 分钟。将反应混合物在氮气下搅拌和回流 (80℃ 的油浴中) 过夜。HPLC 分析表明,仅形成了 27% 的产物。加入更多的三氟甲磺酸盐 (0.40g) 和钯催化剂 (82mg),继续反应另外 2 天。有机层的 HPLC 分析表明,几乎所有的联萘基二硼酸盐均被消耗,产物在紫外线照射下表现为具有强蓝色荧光的主斑点。将有机层用甲苯 (100mL) 稀释,然后分离。水层用甲苯 (2×25mL) 萃取。将有机馏分合并,用稀盐酸 (5%, 1×60mL)、水 (2×60mL) 和饱和盐水 (60mL) 洗涤,并用 $MgSO_4$ 干燥。在旋转蒸发仪上将溶液的体积缩减至约 8mL,然后在搅拌下滴加到甲醇 (200mL) 中。搅拌 20 分钟后,通过过滤来收集沉淀物,在室温下于真空炉中干燥过夜,得到 3.05g 浅棕色粉末。将粗产物溶于最低体积的甲苯 (4-5mL) 中,用甲醇再沉淀两次,经 HPLC 分析表明产物的纯度提高到约 90%。然后用二氯甲烷/己烷 (1/5, 1/4) 作为洗脱液,在 Florosil* 色谱柱上通过色谱法纯化粗产物。将含产物的馏分合并,通过旋转蒸发除去溶剂,得到纯度为 95-96% 的白色粉末。将其甲苯溶液通过用甲醇和乙醇各沉淀两次

来进一步纯化产物,得到 1.1g 白色粉末,通过 HPLC 分析表明纯度达 99.3%。核磁共振谱与预期结构一致。起始联萘以及产物均为两种可能异构体的外消旋混合物,这由以下证据证明:在 HPLC 图谱中表现为双峰,在核磁共振谱中表现为多条吸收带,尤其是在脂肪族区中。

[0161] 本文所描述的概念将在下列实施例中进一步描述,所述实施例不限制权利要求中描述的本发明的范围。

[0162] 应注意的是,并不是所有的上文一般性描述或实施例中所描述的行为都是必须的,一部分具体行为不是必需的,并且除了所描述的那些以外,还可实施一个或多个其他行为。此外,所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0163] 在上述说明书中,已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而,本领域的普通技术人员认识到,在不脱离所附权利要求中所述的本发明的范围的情况下,可进行各种修改和变化。因此,说明书和附图应被认为是示例性而非限制性的,并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0164] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其他优点以及问题的解决方案。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0165] 本文规定的各种范围内的数值的使用均表示近似值,如同所述范围内的最大值和最小值前均有“约”字一样。这样,在所述范围之上或之下的微小变化值均可用于获得与这些范围内的值基本上相同的结果而且,这些范围的公开还旨在作为包括介于最小和最大平均值之间的每个值的连续范围,当一个值的某些组分与不同值的那些混合时,其包括可产生结果的部分值。当公开更宽的和更窄的范围时,在本发明的期望内,使来自一个范围的最小值与来自另一个范围的最大值匹配,反之亦然。

[0166] 应当认识到,为清楚起见,本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之,为简化起见,在单个实施方案上下文中所描述的多个特点也可以分别提供,或以任何子组合的方式提供。

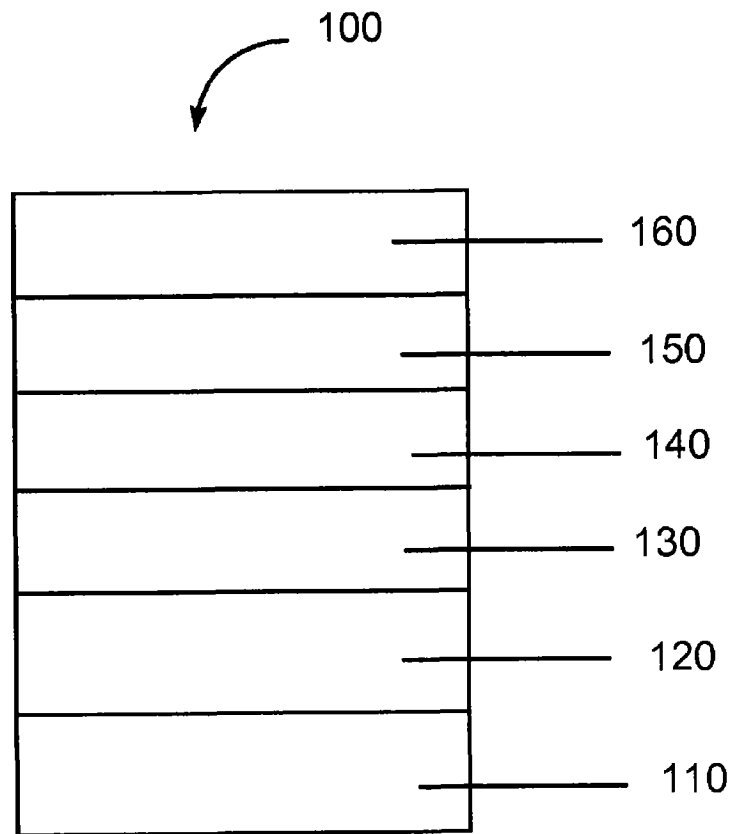


图 1