



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102834483 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 15

(21) 申请号 200980161964. 1

H01L 51/50(2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 21

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/233, 592 2009. 08. 13 US

WO 2008/149968 A1, 2008. 12. 11,  
US 2006/0134459 A1, 2006. 06. 22,  
CN 1505179 A1, 2004. 06. 16,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 04. 12

CN 100343359 C, 2007. 10. 17,  
CN 101312981 A, 2008. 11. 26,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/068956 2009. 12. 21

CN 101395127 A, 2009. 03. 25,  
CN 101405255 A, 2009. 04. 08,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/019360 EN 2011. 02. 17

黄春辉. 有机小分子电致发光材料. 《有机电致发光材料与器件导论》. 复旦大学出版社, 2005, 244-255, 334, 342.

(73) 专利权人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

审查员 张亚平

(72) 发明人 V·罗斯托弗采夫

(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.

C09K 11/06(2006. 01)

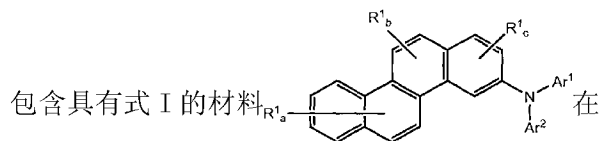
权利要求书3页 说明书32页 附图1页

(54) 发明名称

蒎衍生物材料

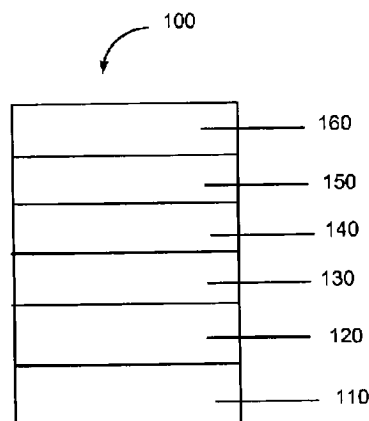
(57) 摘要

本发明提供了电致发光组合物。所述组合物

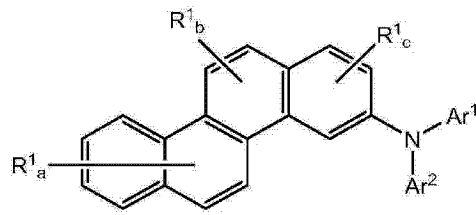


式 I

式 I 中: R<sup>1</sup>在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、甲硅烷基和硅氧烷, 或相邻的 R<sup>1</sup>基可被接合在一起形成 5 元或 6 元脂环; Ar<sup>1</sup>和 Ar<sup>2</sup>相同或不同并且为芳基; a 为 0 至 6 的整数; b 为 0 至 2 的整数; 并且 c 为 0 至 3 的整数。



1. 化合物,所述化合物具有式 I



式I

其中：

$R^1$ 在每次出现时相同或不同并且选自D、烷基、烷氧基、甲硅烷基和硅氧烷,或相邻的 $R^1$ 基可被接合在一起形成5元或6元脂环,

$Ar^1$ 和 $Ar^2$ 不相同,各自选自苯基、联苯基、三联苯基、萘基苯基或它们的氘代类似物,

a 为 0 至 6 的整数；

b 为 0 至 2 的整数；并且

c 为 0 至 3 的整数；

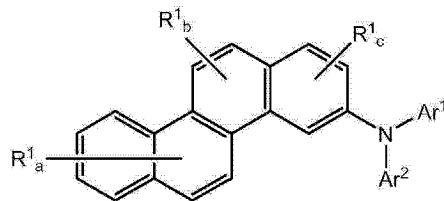
$R^1$ 、 $Ar^1$ 或者 $Ar^2$ 中的任一个均可被选自D、卤素、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基或者氟代烷基所取代。

2. 权利要求 1 的化合物,其中 $R^1$ 为D,并且 a、b 和 c 中的至少一个大于 0。

3. 权利要求 1 的化合物,其中 $R^1$ 为D, a = 5-6, b = 1-2, 并且 c = 2-3。

4. 权利要求 1 的化合物,其中至少一个 $R^1$ 为支链烷基。

5. 电活性组合物,所述电活性组合物包含 (a) 具有式 I 的基质材料



式I

其中：

$R^1$ 在每次出现时相同或不同并且选自D、烷基、烷氧基、甲硅烷基和硅氧烷,或相邻的 $R^1$ 基可被接合在一起形成5元或6元脂环,

$Ar^1$ 和 $Ar^2$ 不相同,各自选自苯基、联苯基、三联苯基、萘基苯基或它们的氘代类似物,

a 为 0 至 6 的整数；

b 为 0 至 2 的整数；并且

c 为 0 至 3 的整数；

$R^1$ 、 $Ar^1$ 或者 $Ar^2$ 中的任一个均可被选自D、卤素、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基或者氟代烷基所取代；

(b) 能够电致发光的电活性掺杂剂,所述掺杂剂具有介于380和750nm之间的发射最大值；和

(c) 任选的第二基质材料,所述第二基质材料选自菲咯啉、喹啉、苯基吡啶、苯并二咪

喃和金属喹啉酸盐络合物。

6. 权利要求 5 的组合物,其中所述掺杂剂为环金属铱络合物。

7. 权利要求 6 的组合物,其中所述掺杂剂具有式  $\text{Ir}(\text{L1})_a(\text{L2})_b(\text{L3})_c$ ;其中

L1 为通过碳和氮配位的单阴离子二齿环金属配体;

L2 为不通过碳配位的单阴离子二齿配体;

L3 为单齿配体;

a 为 1-3;

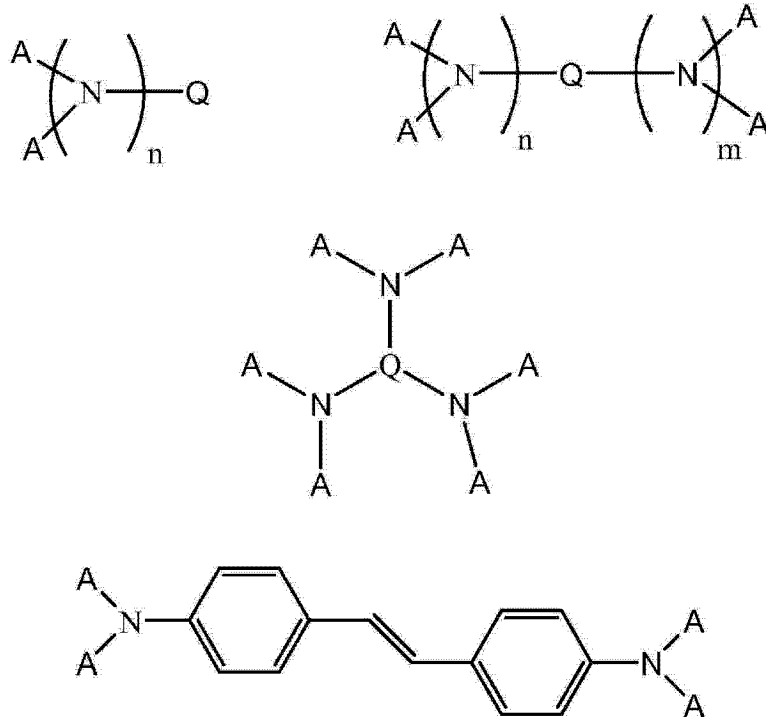
b 和 c 独立地为 0-2;

并且选择 a、b 和 c,使得所述铱为六配位,并且所述络合物为电中性的。

8. 权利要求 7 的组合物,其中 L1 选自苯基吡啶、苯基喹啉、苯基嘧啶、苯基吡唑、噻吩基吡啶、噻吩基喹啉和噻吩基嘧啶。

9. 权利要求 5 的组合物,其中所述掺杂剂为发绿光的材料并且选自非聚合的螺二芴化合物、茱萸化合物、以及具有芳胺基的化合物。

10. 权利要求 5 的组合物,其中所述掺杂剂选自式



其中:

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;

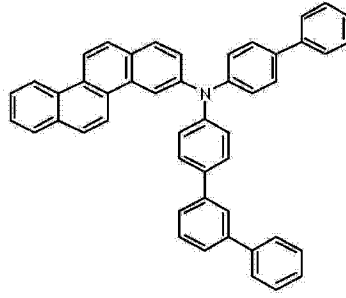
Q 为单键或具有 3-60 个碳原子的芳族基;

n 和 m 独立地为 1-6 的整数。

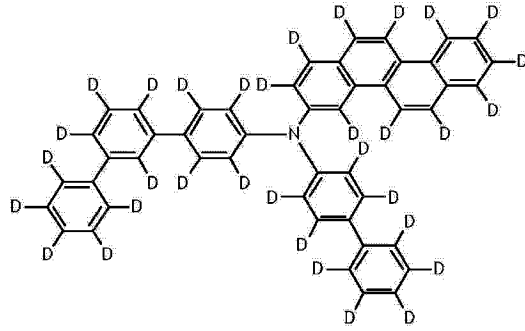
11. 权利要求 10 的组合物,其中 Q 选自萘、蒽、蒹、芘、并四苯、咕吨类、茱萸类、香豆素、玫瑰精、喹吖啶酮和红荧烯。

12. 蒹化合物,所述蒹化合物选自化合物 C1 至 C5:

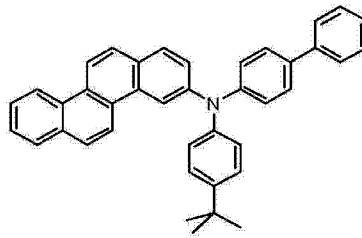
C1:



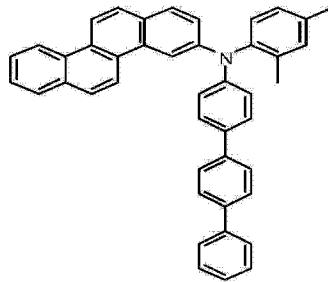
C2 :



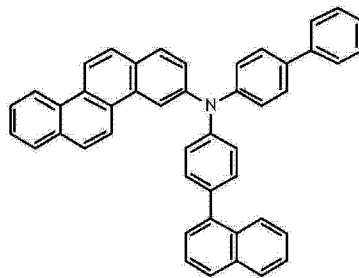
C3 :



C4 :



C5 :



## 蒽衍生物材料

[0001] 相关专利申请资料

[0002] 本专利申请根据 35U. S. C. § 119(e) 要求 2009 年 8 月 13 日提交的美国临时申请 61/233, 592 的优先权, 所述文献全文以引用方式并入本文。

[0003] 背景信息

[0004] 公开领域

[0005] 一般来讲, 本公开涉及 蒽衍生物材料以及它们在有机电子器件中的应用。

[0006] 相关领域说明

[0007] 有机电子器件存在于许多不同种类的设备中。在所有的此类器件中, 有机电活性层均被夹置在两个电接触层之间。此类器件的一个实例是有机发光二极管 (“OLED”), 其中发光层存在于电接触层之间。所述电接触层中的至少一个是透光的以便光能够穿过该电接触层。当在整个电接触层上施加电流时, 有机活性层发射穿过该透光的电接触层的光。可在发光层和一个或多个电接触层之间存在附加电活性层。

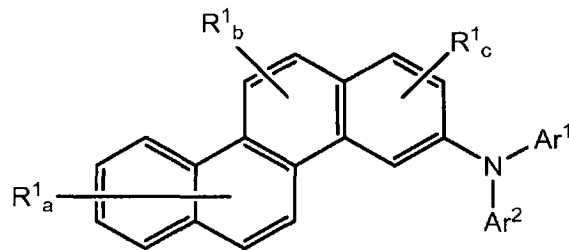
[0008] 已知在发光二极管中将有机电致发光化合物用作活性组分。已知诸如蒽、噻二唑衍生物和香豆素衍生物等简单有机分子显示具有电致发光性。在某些情况下, 这些小分子材料作为掺杂剂存在于基质材料中, 以改善加工特性和 / 或电子特性。

[0009] 持续需要用于电子器件的新型材料。

[0010] 发明概述

[0011] 本发明提供了具有式 I 的 蒽衍生物

[0012]



式I

[0013] 其中：

[0014]  $R^1$ 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、甲硅烷基和硅氧烷, 或相邻的  $R^1$ 基可被接合在一起形成 5 元或 6 元脂环,

[0015]  $Ar^1$ 和  $Ar^2$ 相同或不同并且为芳基,

[0016] a 为 0 至 6 的整数；

[0017] b 为 0 至 2 的整数；并且

[0018] c 为 0 至 3 的整数。

[0019] 还提供了电活性组合物, 所述组合物包含 (a) 具有如上所述式 I 的基质材料, 和 (b) 能够电致发光的电活性掺杂剂, 所述掺杂剂具有介于 380 和 750nm 之间的发射最大值。

[0020] 还提供了有机电子器件, 所述器件包括两个电接触层以及介于其间的有机电活性

层,其中所述电活性层包含上述电活性组合物。

[0021] 以上综述及以下发明详述仅出于示例性和说明性的目的,并不是对本发明进行限制,本发明受所附权利要求的限定。

#### [0022] 附图简述

[0023] 附图中示出了实施方案以增进对本文所述概念的理解。

[0024] 图 1 包括有机电子器件的一个实例的示意图。

[0025] 技术人员理解,附图中的物体是以简洁明了的方式示出的并不一定按比例绘制。例如,图中一些物体的尺寸相对于其它物体可能有所放大,以便于更好地理解实施方案。

#### [0026] 发明详述

[0027] 许多方面和实施方案已在上文进行了描述,并且仅是示例性而非限制性的。在阅读完本说明书后,技术人员应认识到,在不脱离本发明范围的情况下,其它方面和实施方案也是可能的。

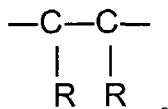
[0028] 通过阅读以下的发明详述和权利要求,任何一个或多个实施方案的其它特征和有益效果将变得显而易见。发明详述首先提出了术语的定义和说明,接着是 羧衍生物材料、电活性组合物、有机电子器件,最后是实施例。

#### [0029] 1. 术语的定义和说明

[0030] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0031] 如本文所用,短语“相邻的”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“相邻的 R 基”用来指化学式中彼此紧接的 R 基。因此,相邻的 R 基在被键连接的原子上,例如

[0032]



[0033] 术语“脂环”旨在表示无离域  $\pi$  电子的环状基团。在一些实施方案中,所述脂族环非不饱和。在一些实施方案中,该环具有一个双键或三键。

[0034] 术语“烷基”旨在表示衍生自脂族烃的具有一个连结点的基团,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结点的基团。在一些实施方案中,烷基具有 1-20 个碳原子。

[0035] 术语“芳基”旨在表示具有一个连结点的、衍生自芳族烃的基团。该术语包括具有单环的基团以及具有多个可由单键结合或耦合在一起的环的那些。该术语旨在包括杂芳基。术语“亚芳基”旨在表示衍生自具有两个连结点的芳族烃的基团。在一些实施方案中,芳基具有 3-60 个碳原子。

[0036] 术语“发蓝光的材料”旨在表示能够发射在约 400-480nm 范围内的波长下具有发射最大值的辐射的材料。

[0037] 术语“支链烷基”是指具有至少一个仲碳或叔碳的烷基。术语“仲烷基”是指具有仲碳原子的支链烷基。术语“叔烷基”是指具有叔碳原子的支链烷基。在一些实施方案中,支链烷基通过仲碳或叔碳连接。

[0038] 术语“化合物”旨在表示由分子组成的不带电物质,所述分子又由原子组成,其中原子不能通过物理方法分开。

[0039] 术语“氘代”旨在表示至少一个 H 被 D 取代。术语“氘代类似物”是指其中一个或多个可用氢已被氘取代的化合物或基团的结构类似物。在氘代化合物或氘代类似物中，氘以天然丰度的至少 100 倍存在。

[0040] 术语“掺杂剂”旨在表示包含基质材料的层内的材料，与缺乏此类材料时所述层辐射发射、接收或过滤的一种或多种电特性或一个或多个波长相比，所述掺杂剂改变了所述层辐射发射、接收或过滤的一种或多种电特性或一个或多个指标波长。

[0041] 当涉及层或材料时，术语“电活性”旨在表示电子促进器件运作的层或材料。电活性材料的实例包括但不限于传导、注入、传输或阻断电荷的材料，其中电荷可为电子或空穴，或包括但不限于接受辐射时发射辐射或表现出电子-空穴对浓度变化的材料。非活性材料的实例包括但不限于平面化材料、绝缘材料、以及环境保护材料。

[0042] 术语“电致发光”是指由材料发光以响应于通过所述材料的电流。“电致发光”是指材料能够电致发光。

[0043] 术语“发射最大值”旨在表示发射的最高辐射强度。发射最大值具有相应的波长。

[0044] 前缀“氟代”表示一个或多个可得氢原子已被氟原子置换。

[0045] 术语“发绿光的材料”旨在表示能够发射在约 480-600nm 范围内的波长下具有发射最大值的辐射的材料。

[0046] 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。

[0047] 术语“基质材料”旨在表示向其加入掺杂剂的材料。基质材料可具有或不具有发射、接收或过滤辐射的电子特性或能力。在一些实施方案中，基质材料以较高的浓度存在。

[0048] 术语“层”与术语“膜”可互换使用，并且是指覆盖所期望区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可大如整个器件，或也可小如特定的功能区（如实际可视显示器），或小如单个体素。层和膜可通过任何常规的沉积技术形成，包括气相沉积、液相沉积（连续和不连续技术）、以及热转移。连续沉积技术包括但不限于旋涂、凹版涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂、以及连续喷涂。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。

[0049] 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。

[0050] 术语“发红光的材料”旨在表示能够发射在约 600-700nm 范围内的波长下具有发射最大值的辐射的材料。

[0051] 术语“硅氧烷”是指基团  $(RO)_3Si-$ ，其中 R 为 H、D、C1-20 烷基、或氟代烷基。

[0052] 术语“甲硅烷基”是指基团  $R_3Si-$ ，其中 R 为 H、D、C1-20 烷基、氟代烷基、或芳基。在一些实施方案中，R 烷基中的一个或多个碳被 Si 替换。在一些实施方案中，所述甲硅烷基为  $(己基)_2Si(CH_3)CH_2CH_2Si(CH_3)_2-$  和  $[CF_3(CF_2)_6CH_2CH_2]_2Si(CH_3)-$ 。

[0053] 所有基团可为未取代或取代的。在一些实施方案中，取代基选自 D、卤素、烷基、烷氧基、芳基、芳氧基和氟代烷基。

[0054] 如本文所用，术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它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，除非有相反明确

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)。

[0055] 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。

[0056] 对应于元素周期表内列的族序号的使用参见“CRC Handbook of Chemistry and Physics”,第 81 版(2000-2001)中所述的“新命名法”公约。

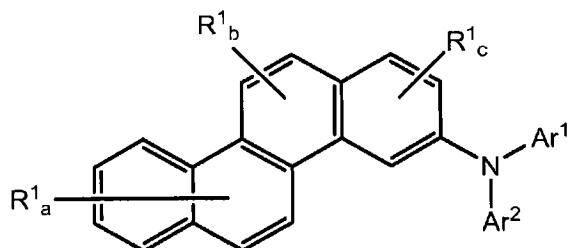
[0057] 除非另有定义,本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所描述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明实施方案的实施或测试中,但是下文描述了合适的方法和材料。本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其他参考文献全文均以引用方式并入本文,除非引用具体的段落。如发生矛盾,以本说明书及其所包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是示例性的,并不旨在进行限制。

[0058] 本文未描述的有关具体材料、加工方法和电路的许多细节均是常规的,并且可在有机发光二极管显示器、光电探测器、光伏和半导体构件领域的教科书和其它来源中找到。

## [0059] 2. 蒽衍生物材料

[0060] 所述 蒽衍生物材料具有式 I

[0061]



式I

[0062] 其中：

[0063] R<sup>1</sup>在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、甲硅烷基和硅氧烷,或相邻的 R<sup>1</sup>基可被接合在一起形成 5 元或 6 元脂环,

[0064] Ar<sup>1</sup>和 Ar<sup>2</sup>相同或不同并且为芳基,

[0065] a 为 0 至 6 的整数;

[0066] b 为 0 至 2 的整数;并且

[0067] c 为 0 至 3 的整数。

[0068] 在一些实施方案中, R<sup>1</sup>为 D, 并且 a、b 和 c 中的至少一个大于 0。在一些实施方案中, R<sup>1</sup>为 D, 并且 a、b 和 c 均大于 0。在一些实施方案中, R<sup>1</sup>为 D, a = 5-6, b = 1-2, 并且 c = 2-3。

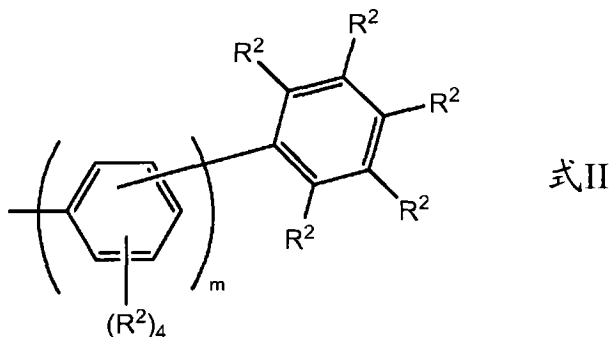
[0069] 在一些实施方案中,至少一个 R<sup>1</sup>为支链烷基。在一些实施方案中,支链烷基为 2-丙基或叔丁基。

[0070] 在一些实施方案中, Ar<sup>1</sup>和 Ar<sup>2</sup>为具有取代基的苯基,所述取代基选自 D、烷基、甲硅

烷基、苯基、萘基、N- 呋唑基和茆基。

[0071] 在一些实施方案中, Ar<sup>1</sup>和 Ar<sup>2</sup>选自苯基、联苯基、萘基、菲基、蒽基、4- 萘基苯基、4- 菲基苯基, 其中前述基团中的任何一个可进一步被一个或多个取代基取代, 所述取代基选自 D、烷基、甲硅烷基和苯基、以及具有式 II 的基团:

[0072]



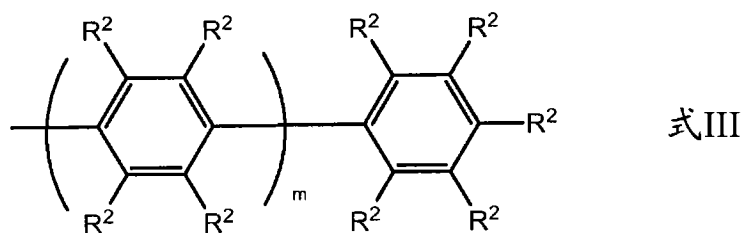
[0073] 其中:

[0074] R<sup>2</sup>在每次出现时相同或不同并且选自 H、D、烷基、烷氧基、硅氧烷和甲硅烷基, 或相邻的 R<sup>2</sup>基可被接合在一起形成芳环; 并且

[0075] m 在每次出现时相同或不同并且为 1 至 6 的整数。

[0076] 在一些实施方案中, Ar<sup>1</sup>和 Ar<sup>2</sup>选自苯基、萘基、菲基、蒽基、4- 萘基苯基、4- 菲基苯基, 其中前述基团中的任何一个可进一步被一个或多个取代基取代, 所述取代基选自 D、烷基、甲硅烷基、苯基、以及具有式 III 的基团:

[0077]

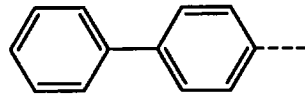


[0078] 其中 R<sup>2</sup>和 m 如上文式 II 中所定义。在一些实施方案中, m 为 1 至 3 的整数。

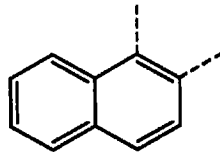
[0079] 如本文所用, 术语联苯基、萘基、菲基、4- 萘基苯基、4- 菲基苯基和 N- 呋唑基苯基是指以下取代基, 其中虚线表示可能的氮连结点:

[0080]

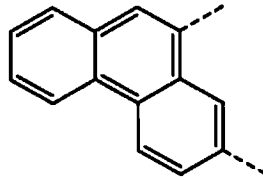
联苯基:



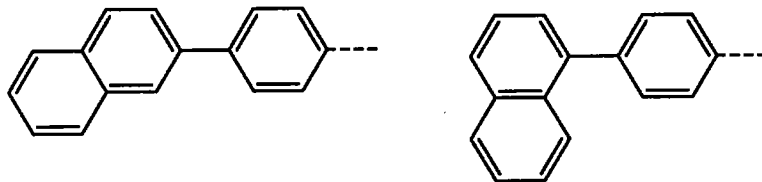
萘基:



菲基:

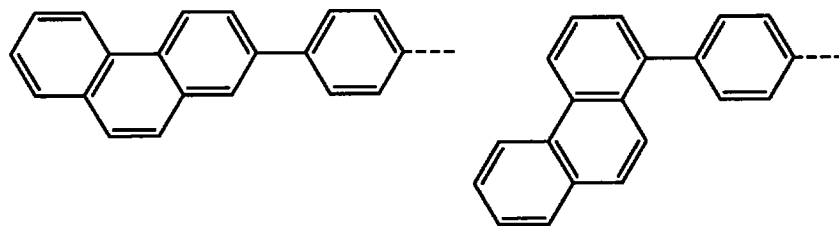


4-萘基苯基:

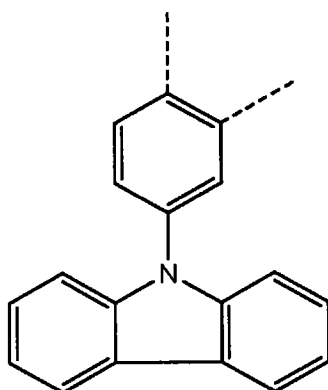


[0081]

## 4-菲基苯基:



N-咔唑基苯基是指基团



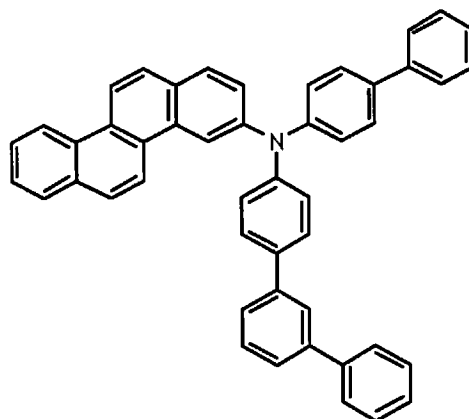
[0082] 上述基团中的任何一个可进一步被 D、烷基、甲硅烷基或苯基取代。

[0083] 在一些实施方案中,  $Ar^1$  和  $Ar^2$  选自苯基、联苯基、三联苯基、萘基苯基、以及它们的氘代类似物。在一些实施方案中,  $Ar^1 \neq Ar^2$ 。

[0084] 在一些实施方案中, 所述 蒽化合物选自以下化合物 C1 至 C5。

[0085]

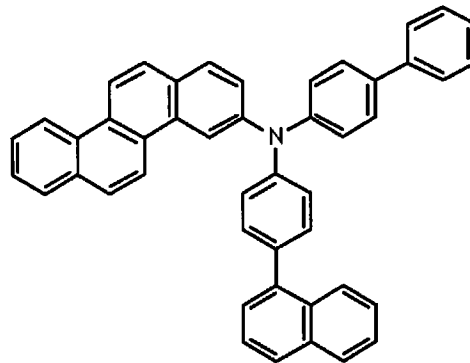
C1:



[0086]



C5:



[0088] 所述 羰基衍生物可由已知的偶联和取代反应来制备。示例性制备在实施例中给出。

### [0089] 3. 电活性组合物

[0090] 在电子器件中,存在包含电致发光材料的电活性组合物。很多情况下存在电致发光材料以作为基质材料中的掺杂剂。铝喹啉络合物如双(2-甲基-8-羟基喹啉基)-4-苯基苯酚铝(BAlq)很多情况下用作基质材料,尤其是用于磷光金属络合物发射体。然而,BAlq化合物是空气和湿气敏感的。潜在的替代物如Ga-喹啉络合物具有更好的空气和湿气稳定性,但获得更低的器件性能。因此需要更好的基质。

[0091] 本发明人已发现,式 I 的 羰基衍生物化合物具有增加的三重态能量,因此适用作磷光和荧光发光材料的基质材料。在一些实施方案中,所述第一基质材料具有大于 2.0eV 的三重态能级。当掺杂剂为磷光材料时,为了防止发光淬灭,这是尤其有用的。三重态能量可由演绎法计算出来,或可采用脉冲射解或低温发光光谱来测定。

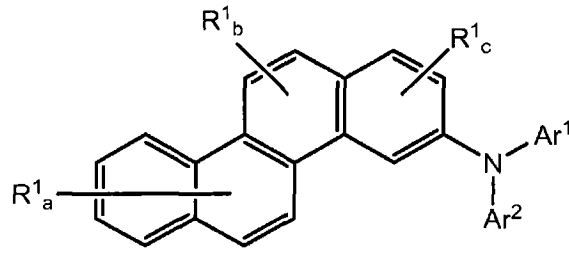
[0092] 此外,本文所述 羰基衍生物材料是空气稳定的并且对湿气不敏感。发现空气中暴露至多 20 小时的溶液提供与未暴露于空气的溶液相同功效的性能和寿命。

[0093] 此外,本文所述 羰基衍生物材料具有玻璃化转变温度(“T<sub>g</sub>”),所述温度是足够高的以使它们可用于液体组合物中以用于溶液加工。在一些实施方案中,T<sub>g</sub> 大于 95°C。高 T<sub>g</sub> 允许形成光滑并且牢固的薄膜。有两种常规测定 T<sub>g</sub> 的主要方法:差示扫描量热法(“DSC”)和热力学分析(“TMA”)。在一些实施方案中,由 DSC 测定 T<sub>g</sub>。在一些实施方案中,T<sub>g</sub> 介于 100° 和 150°C 之间。

[0094] 还应注意,可调节 羰基衍生物材料在加工溶剂中的溶解度以满足溶液加工要求。在一些实施方案中,羰基衍生物在甲苯和苯甲醚中的溶解度大于 20mg/mL 溶剂。高溶解度允许更好的电活性器件溶液加工。

[0095] 电活性组合物包含 (a) 具有式 I 的基质材料

[0096]



式I

[0097] 其中：

[0098]  $R^1$ 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、甲硅烷基和硅氧烷，或相邻的  $R^1$ 基团可被接合在一起形成 5 元或 6 元脂环，

[0099]  $Ar^1$ 和  $Ar^2$ 相同或不同并且为芳基，

[0100] a 为 0 至 6 的整数；

[0101] b 为 0 至 2 的整数；并且

[0102] c 为 0 至 3 的整数；和

[0103] (b) 能够电致发光的电活性掺杂剂，所述掺杂剂具有介于 380 和 750nm 之间的发射最大值。

[0104] 在一些实施方案中，存在第二基质材料。在一些实施方案中，所述第二基质材料选自菲咯啉、喹啉、苯基吡啶、苯并二呋喃和金属喹啉酸盐络合物。

[0105] 在一些实施方案中，存在多于一种的掺杂剂。

[0106] 在一些实施方案中，所述电活性组合物基本上由以下组成：(a) 具有式 I 的基质材料，和 (b) 能够电致发光的电活性掺杂剂，所述掺杂剂具有介于 380 和 750nm 之间的发射最大值。

[0107] 在一些实施方案中，所述电活性组合物基本上由以下组成：(a) 具有式 I 的基质材料，(b) 能够电致发光的电活性掺杂剂，所述掺杂剂具有介于 380 和 750nm 之间的发射最大值，和 (c) 第二基质材料，

[0108] 存在于所述电活性组合物中掺杂剂的量基于所述组合物的总重量一般在 3-20 重量%范围内；在一些实施方案中在 5-15 重量%范围内。当存在第二基质时，第一基质与第二基质的比率一般在 1 : 20 至 20 : 1 范围内；在一些实施方案中在 5 : 15 至 15 : 5 范围内。在一些实施方案中，具有式 I 的第一基质材料占总基质材料的至少 50 重量%；在一些实施方案中占至少 70 重量%。

#### [0109] a. 掺杂剂材料

[0110] 掺杂剂是能够电致发光的电活性材料，所述电活性材料具有介于 380 和 750nm 之间的发射最大值。在一些实施方案中，掺杂剂发红光、绿光或蓝光。

[0111] 发红光的材料的实例包括但不限于具有苯基喹啉或苯基异喹啉配体的环金属络合物、二茛并 (1,2,3-CD:1,2,3-LM) 茛、茛葱和茛类。发红光的材料已公开于例如美国专利公开 6,875,524 和公布的美国专利申请 2005-0158577 中。

[0112] 发绿光的材料的实例包括但不限于双(二芳基胺基)葱和聚苯乙炔聚合物。发绿光的材料已公开于例如公布的 PCT 专利申请 WO 2007/021117 中。

[0113] 发蓝光的材料的实例包括但不限于二芳基葱、二氨基 茛、二氨基茛和聚茛聚

合物。发蓝光的材料已公开于例如美国专利公开 6,875,524 和公布的美国专利申请 2007-0292713 和 2007-0063638 中。

[0114] 在一些实施方案中,掺杂剂为有机金属络合物。在一些实施方案中,掺杂剂为环金属铱或铂络合物。此类材料已公开于例如美国专利公开 6,670,645 和公布的 PCT 专利申请 WO 03/063555、WO 2004/016710 和 WO 03/040257 中。

[0115] 在一些实施方案中,所述掺杂剂为具有式  $\text{Ir}(\text{L1})_a(\text{L2})_b(\text{L3})_c$  的络合物;其中

[0116] L1 为通过碳和氮配位的单阴离子二齿环金属配体;

[0117] L2 为不通过碳配位的单阴离子二齿配体;

[0118] L3 为单齿配体;

[0119] a 为 1-3;

[0120] b 和 c 独立地为 0-2;并且

[0121] 选择 a、b 和 c,使得铱为六配位,并且所述络合物呈电中性。

[0122] 式的一些实例包括但不限于  $\text{Ir}(\text{L1})_3$ ;  $\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{L2})$ ; 和  $\text{Ir}(\text{L1})_2(\text{L3})(\text{L3}')$ , 其中 L3 为阴离子并且 L3' 为非离子。

[0123] L1 配体的实例包括但不限于苯基吡啶、苯基喹啉、苯基嘧啶、苯基吡唑、噻吩吡啶、噻吩喹啉和噻吩嘧啶。如本文所用,除非另外指明,术语“喹啉”包括“异喹啉”。氟化衍生物可具有一个或多个氟取代基。在一些实施方案中,配体非氮环上存在 1-3 个氟取代基。

[0124] 单阴离子二齿配体 L2 是金属配位化学领域所熟知的。一般来讲,这些配体具有 N、O、P 或 S 作为配位原子,并且当与铱配位时形成 5 元或 6 元环。适宜的配位基团包括氨基、亚氨基、酰氨基、醇盐、羧酸酯、膦基、硫醇盐等。适用于这些配体的母体化合物的实例包括  $\beta$ -二羧基( $\beta$ -烯醇配体)、以及它们的 N 和 S 类似物;氨基羧酸(氨基羧酸盐配体);吡啶羧酸(亚氨基羧酸盐配体);水杨酸衍生物(水杨酸盐配体);羟喹啉(羟基喹啉配体)以及它们的 S 类似物;和膦基烷醇(膦基烷氧化物配体)。

[0125] 单齿配体 L3 可为阴离子或非离子。阴离子配体包括但不限于 H- (“氢化物”) 以及具有作为配位原子的 C、O 或 S 的配体。配位基团包括但不限于醇盐、羧酸酯、硫代羧酸酯、二硫代羧酸酯、磺酸酯、硫醇酯、氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯、硫卡巴腓阴离子、磺酰胺阴离子等。在一些情况下,上文列为 L2 的配体如  $\beta$ -烯醇化物和膦烷氧化物可用作单齿配体。单齿配体也可作为配位阴离子,如卤离子、氰化物、异氰化物、硝酸根、硫酸根、六卤锑酸根等。这些配体一般是可商购获得的。

[0126] 单齿 L3 配体还可为非离子配体如 CO 或单齿膦配体。

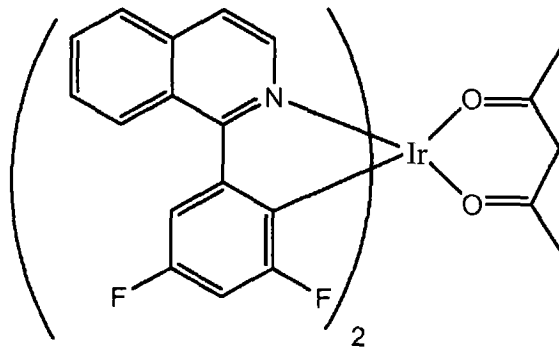
[0127] 在一些实施方案中,一种或多种配体具有至少一个取代基,所述取代基选自 F 和氟化烷基。

[0128] 可采用例如美国专利 6,670,645 中所述的标准合成技术,来制备铱络合物掺杂剂。

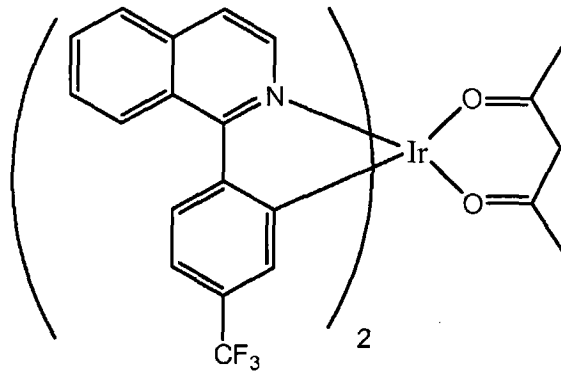
[0129] 在一些实施方案中,所述掺杂剂为发红光的材料。红光掺杂剂的一些非限制性实例为下文的 D1 至 D7。

[0130]

D1:

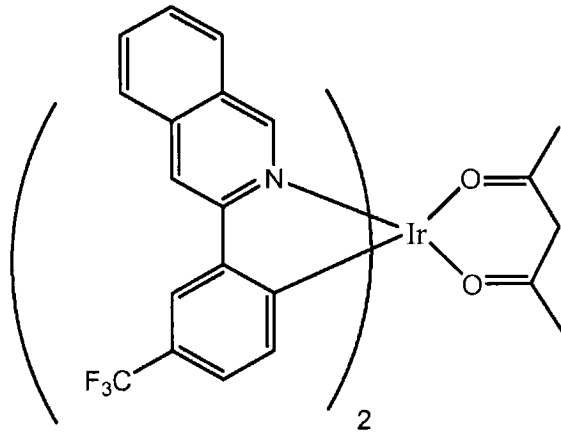


D2:

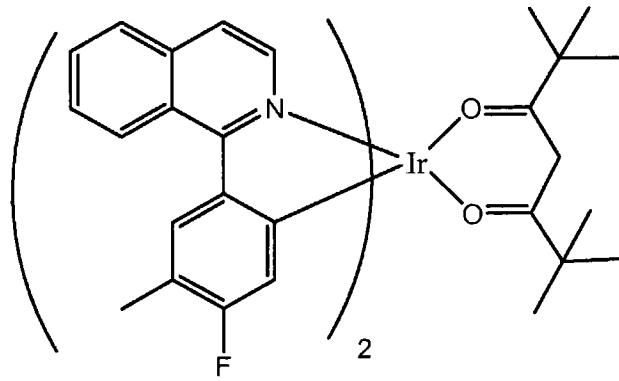


D3:

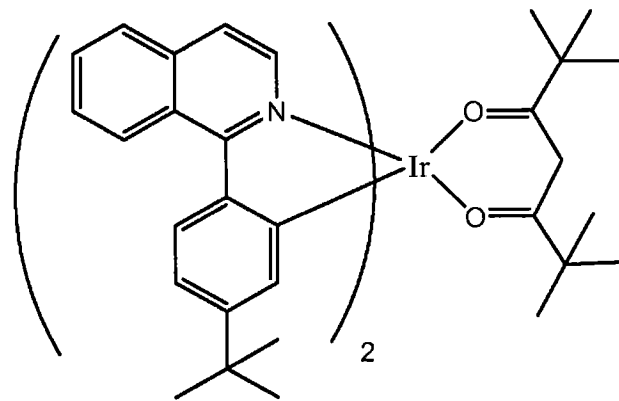
[0131]



D4:

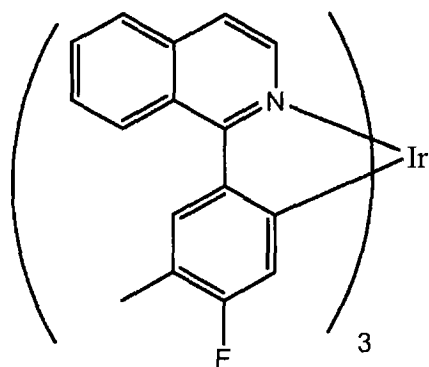


D4:

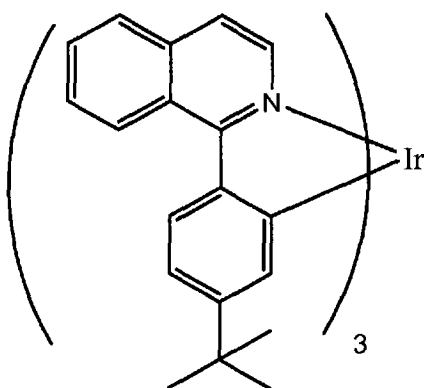


D6:

[0132]



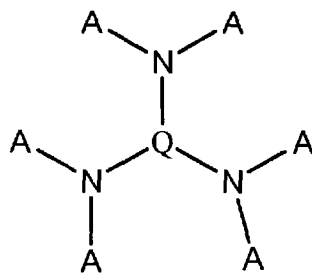
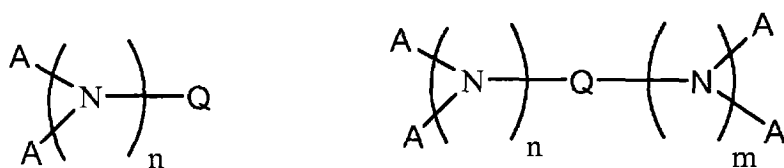
D7:



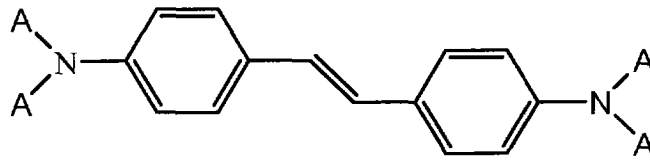
[0133] 在一些实施方案中,所述掺杂剂为有机化合物。在一些实施方案中,掺杂剂选自非聚合螺二芴化合物和茋蒽化合物。

[0134] 在一些实施方案中,所述掺杂剂为具有芳胺基的化合物。在一些实施方案中,电致发光掺杂剂选自下式:

[0135]



[0136]



[0137] 其中：

[0138] 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；

[0139] Q 为单键或具有 3-60 个碳原子的芳族基；

[0140] n 和 m 独立地为 1-6 的整数。

[0141] 在上式的一些实施方案中，各式中 A 和 Q 中的至少一者具有至少三个稠环。在一些实施方案中，m 和 n 等于 1。

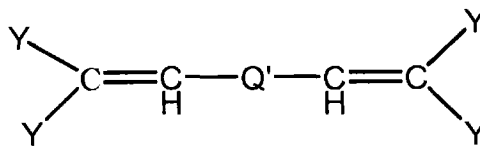
[0142] 在一些实施方案中，Q 为苯乙烯基或苯乙烯基苯基。

[0143] 在一些实施方案中，Q 为具有至少两个稠环的芳族基。在一些实施方案中，Q 选自萘、蒽、嵌二萘、并四苯、咕吨类、茈类、香豆素、玫瑰精、喹吖啶酮和红荧烯。

[0144] 在一些实施方案中，A 选自苯基、联苯基、甲苯基、萘基、萘基苯基和蒽基。

[0145] 在一些实施方案中，掺杂剂具有下式：

[0146]



[0147] 其中：

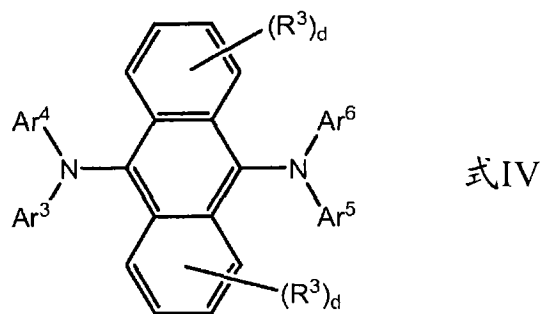
[0148] Y 在每次出现时相同或不同并且为具有 3-60 个碳原子的芳族基；

[0149] Q' 为芳族基、二价三苯胺残基、或单键。

[0150] 在一些实施方案中，所述掺杂剂为芳基并苯。在一些实施方案中，所述掺杂剂为非对称的芳基并苯。

[0151] 在一些实施方案中，所述掺杂剂为具有式 IV 的蒽衍生物：

[0152]



[0153] 其中：

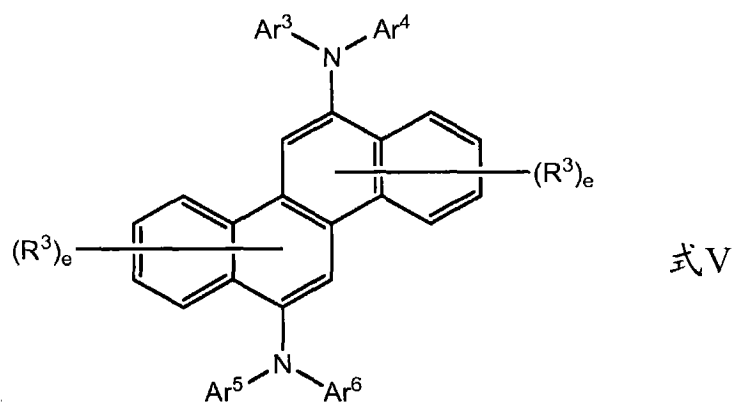
[0154] R<sup>3</sup>在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基和芳基，其中相邻的 R<sup>3</sup>基可被接合在一起以形成 5 元或 6 元脂环；

[0155] Ar<sup>3</sup>至 Ar<sup>6</sup>相同或不同并且选自芳基；

[0156] d 在每次出现时相同或不同并且为 0 至 4 的整数；并且

[0157] 在一些实施方案中，所述掺杂剂为具有式 V 的蒽衍生物：

[0158]



[0159] 其中：

[0160]  $R^3$ 在每次出现时相同或不同并且选自D、烷基、烷氧基芳基、氟、氰基、硝基、 $-SO_2R^4$ ，其中  $R^4$ 为烷基或全氟烷基，其中相邻的  $R^3$ 基可被接合在一起形成5元或6元脂环；

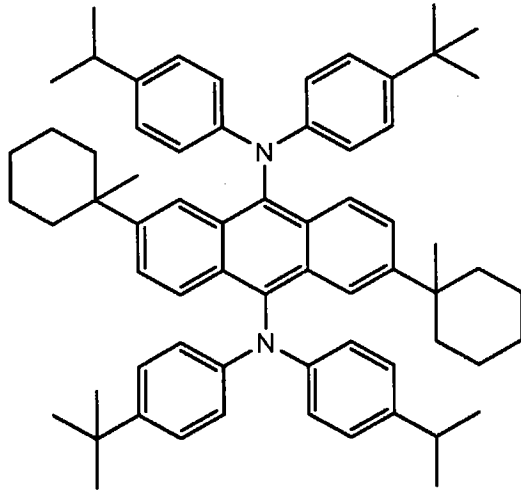
[0161]  $Ar^3$ 至  $Ar^6$ 相同或不同并且选自芳基；并且

[0162]  $e$ 在每次出现时相同或不同并且为0至5的整数；

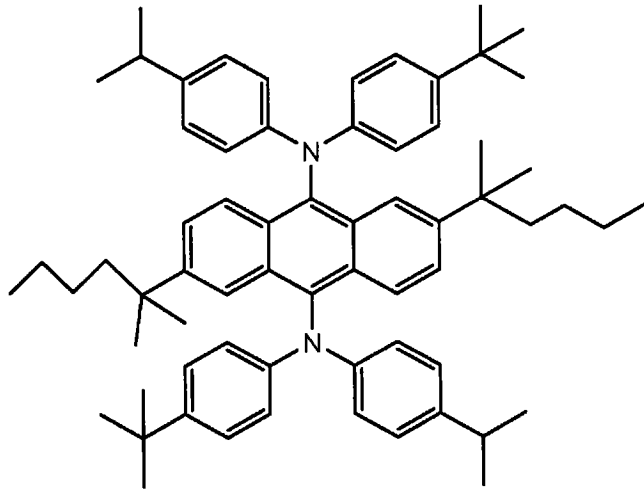
[0163] 在一些实施方案中，所述掺杂剂为发绿光的材料。绿色掺杂剂的一些非限制性实例为以下所示的化合物D8至D13。

[0164] D8：

[0165]

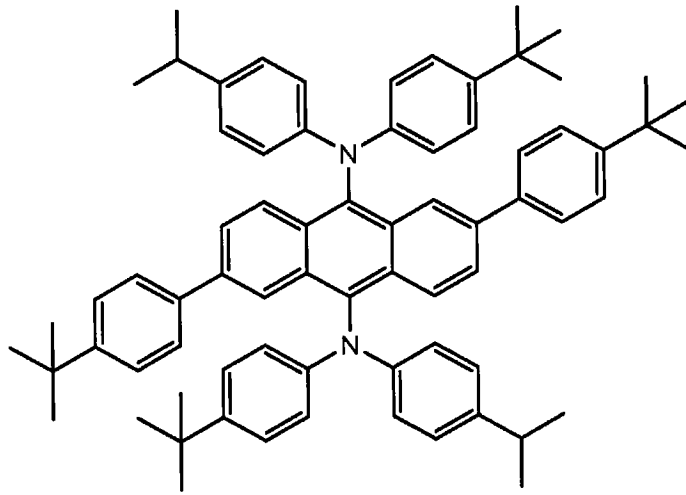


D9:

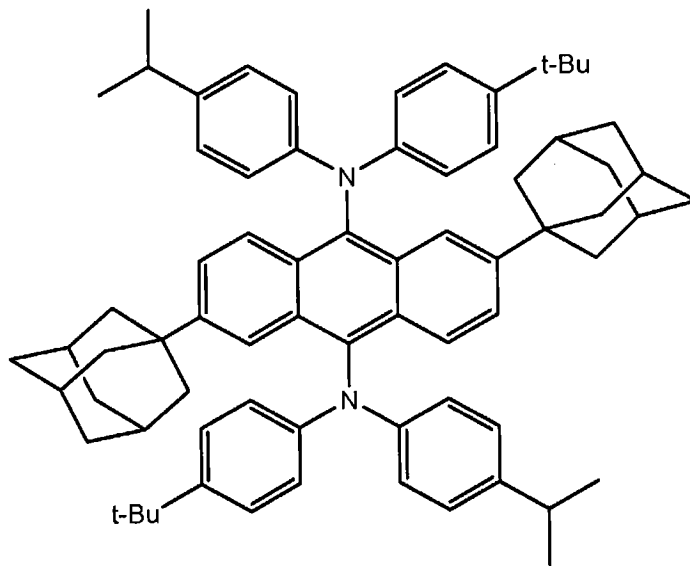


D10:

[0166]

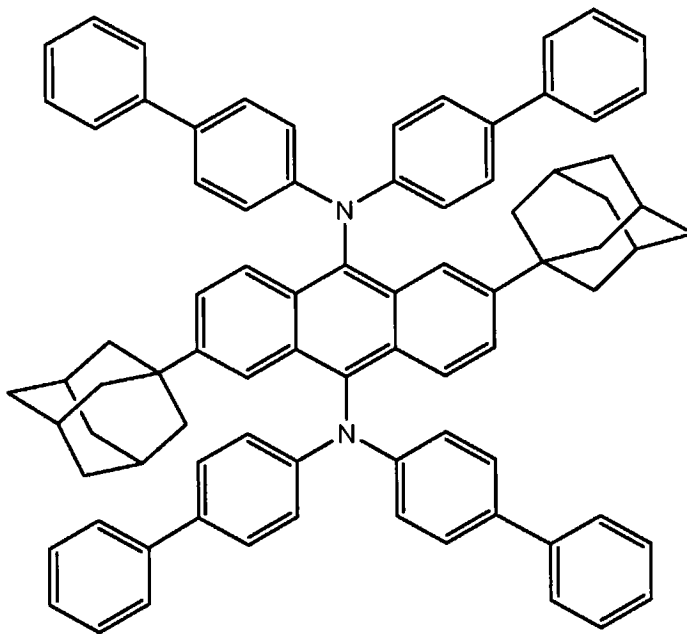


D11:

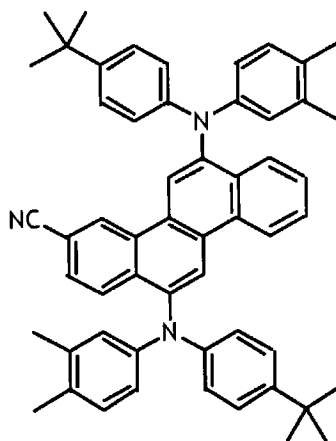


D12:

[0167]



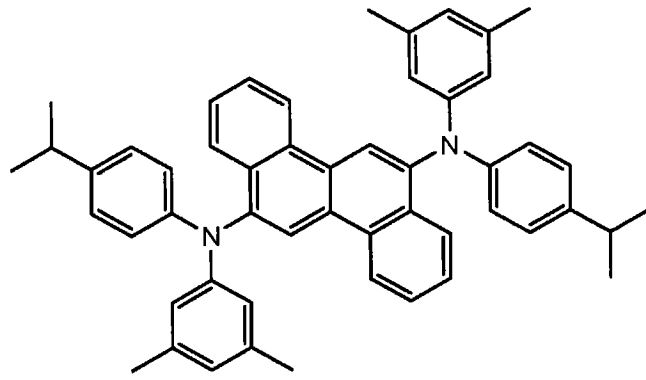
D13:



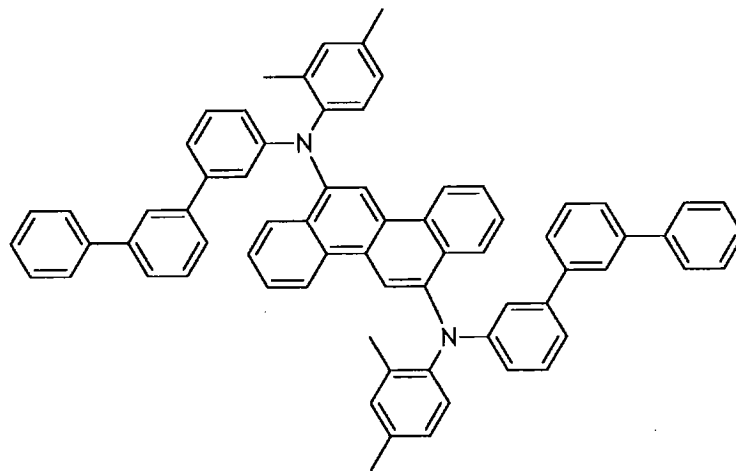
[0168] 在一些实施方案中,所述电致发光掺杂剂为发蓝光的材料。蓝色掺杂剂的一些非限制性实例为以下示出的化合物 D14 至 D18。

[0169] D14 :

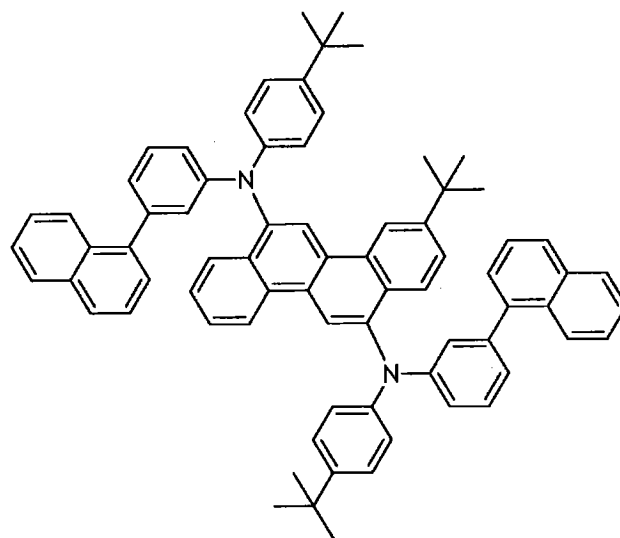
[0170]



D15:

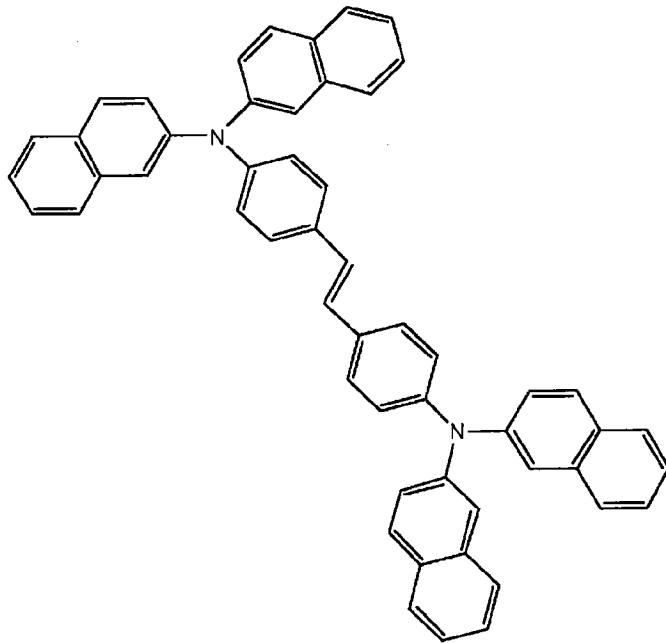


D16:

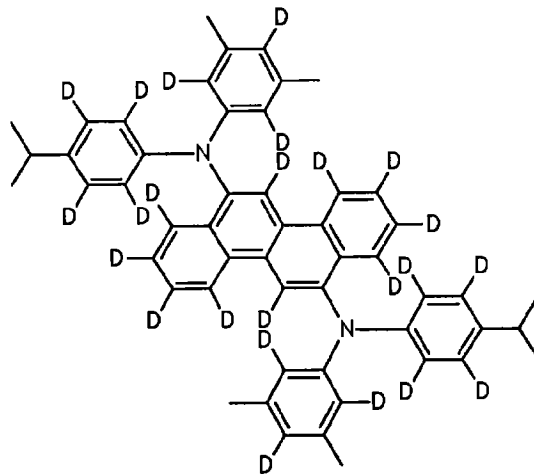


[0171]

D17:



D18:



## [0172] 4. 电子器件

[0173] 通过具有一个或多个包含本文所述 蒽 衍生物材料的层而可获益的有机电子器件包括但不限于：(1) 将电能转换为辐射的器件（例如发光二极管、发光二极管显示器、照明器件、发光设备或二极管激光器），(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、光控继电器、光电晶体管、光电管、IR 探测器、生物传感器），(3) 将辐射转换为电能的器件（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）。

[0174] 有机电子器件结构的一个示例示出于图 1。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电活性层 140。邻近阳极的是空穴注入层 120，有时称为缓冲层。邻近空穴注入层的是包含空穴传输材料的空穴传输层 130。

邻近阴极的可为包含电子传输材料的电子传输层 150。作为选择,该器件可使用一个或多个紧邻阳极 110 的附加的空穴注入层或空穴传输层(未示出),和/或一个或多个紧邻阴极 160 的附加的电子注入层或电子传输层(未示出)。

[0175] 层 120 至层 150 单独或统称为活性层。

[0176] 在一个实施方案中,不同的层具有以下厚度范围:阳极 110, 500-5000Å,在一个实施方案中为 1000-2000Å;空穴注入层 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;电活性层 140, 10-2000Å,在一个实施方案中为 100-1000Å;电子传输层 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。电子-空穴重组区域位于所述器件中,从而器件的发射光谱可能会受每个层相对厚度的影响。各层厚度的期望比率将取决于所用材料的确切性质。

[0177] 根据器件 100 的应用,电活性层 140 可为由施加的电压激活的发光层(如在发光二极管或发光电化学电池中),或是响应辐射能并且在有或无施加的偏压下产生信号的材料层(如在光电探测器或生物传感器中)。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,这些术语描述于 Markus, John, "Electronics and Nucleonics Dictionary", 第 470 和 476 页 (McGraw-Hill, Inc. 1966) 中。生物传感器的实例包括脉冲氧饱和度仪,其通过测定输入/输出红光强度感测与血红蛋白结合的氧的变化。

[0178] 本文所述的电活性组合物可用作电活性层 140。器件中的其它层可由已知的用于此类层的任何材料制成。

[0179] 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,或者它可为导电聚合物,或它们的混合物。适宜的金属包括第 11 族金属、第 4-6 族中的金属和第 8-10 族的过渡金属。如果使阳极具有透光性,则一般使用第 12、13 和 14 族金属的混合金属氧化物,例如氧化铟锡。阳极 110 还能够包含有机材料如聚苯胺,所述聚苯胺描述于 "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer", (Nature 第 357 卷,第 477-479 页 (1992 年 6 月 11 日)) 中。期望阳极和阴极中的至少一个是至少部分透明的以允许观察到所产生的光。

[0180] 空穴注入层 120 包含空穴注入材料,并且可具有有机电子器件中的一个或多个功能,包括但不限于,下层平坦化、电荷传输和/或电荷注入特性、清除杂质如氧气或金属离子、以及其它有利于或改善有机电子器件性能的方面。空穴注入材料可为聚合物、低聚物、或小分子。它们可为气相沉积的,或由液体沉积,所述液体为溶液、分散体、悬浮液、乳液、胶态混合物、或其它组合物形式。

[0181] 空穴注入层可由聚合物材料形成,如聚苯胺 (PANI) 或聚乙烯二氧噻吩 (PEDOT),所述聚合材料通常掺入有质子酸。质子酸可为例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)等。空穴注入层可包含电荷转移化合物等,如铜酞菁和四硫富瓦烯-四氰基苯醌二甲烷体系 (TTF-TCNQ)。在一些实施方案中,空穴注入层包含至少一种导电聚合物和至少一种氟化酸聚合物。此类材料描述于例如已公布的美国专利申请 2004-0102577、2004-0127637 和 2005/205860。

[0182] 层 130 包含空穴传输材料。用于空穴传输层的空穴传输材料的实例已概述于例如

Y. Wang 的 1996 年“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”第四版,第 18 卷,第 837-860 页中。空穴传输分子和空穴传输聚合物均可使用。常用的空穴传输分子包括但不限于:4,4',4"-三(N,N'-二苯基-氨基)-三苯胺(TDATA);4,4',4"-三(N-3-甲基苯基-N-苯基-氨基)-三苯胺(MTDATA);N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD);4,4'-双(咔唑-9-基)联苯(CBP);1,3-双(咔唑-9-基)苯(mCP);1,1-双[(二-4-甲苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC);N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯基]-4,4'-二胺(ETPD);四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA); $\alpha$ -苯基-4-N,N'-二苯基氨基苯乙烯(TPS);对-(二乙氨基)苯甲醛二苯胺(DEH);三苯胺(TPA);双[4-(N,N'-二乙氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP);1-苯基-3-[对(二乙氨基)苯乙烯基]-5-[对(二乙氨基)苯基]吡啶啉(PPR或DEASP);1,2-反式-双(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB);N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TTB);N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双-(苯基)对二氨基联苯( $\alpha$ -NPB);以及吡啶化合物例如铜酞菁。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-芴共聚物。在一些情况下,所述聚合物和共聚物是可交联的。可交联空穴传输聚合物的实例可见于例如公布的美国专利申请 2005-0184287 和公布的 PCT 专利申请 WO 2005/052027 中。在一些实施方案中,空穴传输层掺入有 p 型掺杂剂,如四氟四氰基喹啉并二甲烷和芘-3,4,9,10-四羧基-3,4,9,10-二酸酐。

[0183] 层 140 包含本文所述的新型电活性组合物。在一些实施方案中,存在一种或多种附加基质材料。在一些实施方案中,存在一种或多种附加掺杂剂材料。在一些实施方案中,层 140 基本上由以下组成:(a) 具有式 I 的基质材料,和 (b) 能够电致发光的电活性掺杂剂,所述掺杂剂具有介于 380 和 750nm 之间的发射最大值。在一些实施方案中,层 140 基本上由以下组成:(a) 具有式 I 的基质材料,和 (b) 能够电致发光的电活性掺杂剂,所述掺杂剂具有介于 380 和 750nm 之间的发射最大值,和 (c) 第二基质材料。在一些实施方案中,所述第二基质材料选自菲咯啉、喹啉、苯基吡啶、苯并二咪唑和金属喹啉酸盐络合物。

[0184] 层 150 不仅可用于促进电子传输,还可用作空穴注入层或限制层,以防止层界面处的电子空穴对淬灭。优选地,该层促进电子移动性并且减少电子空穴对的淬灭。可用于层 150 中的电子传输材料的实例包括金属螯合的 8-羟基喹啉酮化合物,包括金属喹啉衍生物如三(8-羟基喹啉)铝(AlQ)、二(2-甲基-8-羟基喹啉)(对苯基酚氧基)铝(III)(BA1q)、四(8-羟基喹啉)铪(HfQ)和四(8-羟基喹啉)锆(ZrQ);以及唑化合物,如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)和 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI);喹啉衍生物如 2,3-二(4-氟苯基)喹啉;菲咯啉如 4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA)和 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA);以及它们的混合物。在一些实施方案中,所述电子传输材料选自金属喹啉和菲咯啉衍生物。在一些实施方案中,所述电子传输层还包含 n 型掺杂剂。N 型掺杂剂材料为人们所熟知。n 型掺杂剂包括但不限于第 1 族和第 2 族金属;第 1 族和第 2 族金属盐,如 LiF、CsF 和 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;第 1 族和第 2 族金属有机化合物如

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

[0185] 阴极 160 是用于注入电子或负电荷载体尤其有效的电极。阴极可为具有功函数比阳极低的任何金属或非金属。用于阴极的材料可选自第 1 族的碱金属(例如锂、铯)、第 2 族(碱土)金属、第 12 族金属,包括稀土元素和镧系元素、以及锕系元素。可使用如铝、铟、钙、钡、钐和镁、以及它们的组合的材料。含锂的有机金属化合物  $LiF$ 、 $Li_2O$ , 含铯的有机金属化合物  $CsF$ 、 $Cs_2O$  和  $Cs_2CO_3$  也可沉积在有机层和阴极层之间以降低操作电压。

[0186] 已知在有机电子器件中存在其它层。例如,在阳极 110 和空穴注入层 120 之间存在层(未示出),以控制注入的正电荷量和/或提供层的带隙匹配,或用作保护层。可使用本领域已知的层,例如铜酞菁、氮氧化硅、碳氟化合物、硅烷或超薄金属层例如 Pt。作为另外一种选择,阳极层 110、活性层 120、130、140 和 150、或阴极层 160 中的一些或所有能够被表面处理以增加电荷负载传输效率。优选地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。

[0187] 应当理解,每个功能层可由一个以上的层构成。

[0188] 器件层可通过任何沉积技术或技术的组合形成,这些技术包括气相沉积、液相沉积和热转移。可使用基板例如玻璃、塑料和金属。可使用常规的气相沉积技术例如热蒸发、化学气相沉积等。可使用常规的涂布或印刷技术,包括但不限于旋涂、浸涂、卷对卷技术、喷墨印刷、连续喷印、丝网印刷、照相凹版印刷等,由适宜溶剂中的溶液或分散体来施加有机层。

[0189] 在一些实施方案中,器件通过空穴注入层、空穴传输层和电致发光层的液相沉积以及阳极、电子传输层、电子注入层和阴极的气相沉积制造。

[0190] 应当理解,由本文所述的电活性组合物制造的器件的效率可通过对该器件中的其它层进行优化而进一步提高。例如,可使用更有效的阴极例如 Ca、Ba 或  $LiF$ 。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促进电致发光。

## 实施例

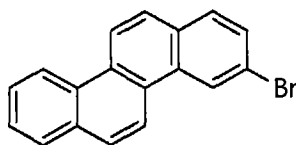
[0191] 本文所描述的概念将在以下实施例中进一步描述,所述实施例不限制在权利要求中描述的本发明的范围。

[0192] 实施例 1

[0193] 该实施例示出了化合物 C1 的制备。

[0194] a. 3-溴蒽的制备。

[0195]



[0196] (i) 1-(4-溴苯基)蒽的制备

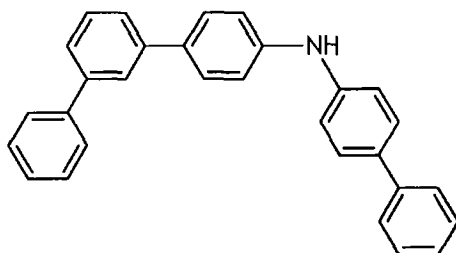
[0197] 烘箱干燥的两升四颈圆底烧瓶配备有磁力搅拌棒、加料漏斗、温度计适配器和氮气入口,并且加入(1-萘甲基)三苯基氯化磷(49.87g,113.6mmol)和无水THF(970mL)。将浆液冷却至 $-5^{\circ}\text{C}$ ,并且在25分钟内,将n-BuLi(50mL,125mmol,2.5M溶液)通过加料漏斗加入。用10mL THF洗去加料漏斗中残留的n-BuLi。形成深红色溶液,并且保持搅拌15分钟。然后将反应混合物冷却至 $-75^{\circ}\text{C}$ ,并且在30分钟内滴加溶解于无水THF(约75mL)中的4-溴苯甲醛(21.0g,113.6mmol),保持温度在 $-75^{\circ}\text{C}$ 。用20mL THF洗去加料漏斗中残留的醛。将反应混合物放在冷浴中以逐渐升至室温,同时搅拌过夜。第二天,用水(30mL)淬灭反应,并且在旋转蒸发仪上移除挥发物。在500mL己烷中搅拌残留物,然后过滤。用己烷洗涤固体。将滤液浓缩以获得粗产物,通过柱层析(0-100%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 的己烷溶液)纯化。产量17.7g(50%)。由 $^1\text{H}$  NMR光谱证实结构。

[0198] (ii) 3-溴蒽的制备

[0199] 在配备有氮气入口和搅拌棒的一升光化学器皿中,将1-(4-溴苯乙烯基)萘(5.0g,16.2mmol)溶解于无水甲苯(11)中。将一瓶干燥的环氧丙烷在冰水中冷却,然后使用注射器从中抽取100mL并加入到反应混合物中。最后加入碘(4.2g,16.5mmol)。将冷凝器连接在光化学容器的顶部并打开卤素灯(Hanovia,450W)。当反应混合物中不再存在碘时(由其颜色消失作为证据),通过熄灭灯使反应停止。反应在两小时内完成。在减压下除去甲苯和过量的环氧丙烷以得到深黄色固体。用乙醚洗涤粗产物以获得3.4g(68%)灰白色固体状3-溴蒽。由 $^1\text{H}$  NMR光谱证实结构。

[0200] b. N-([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1':3',1''-三联苯基]-4-胺的制备。

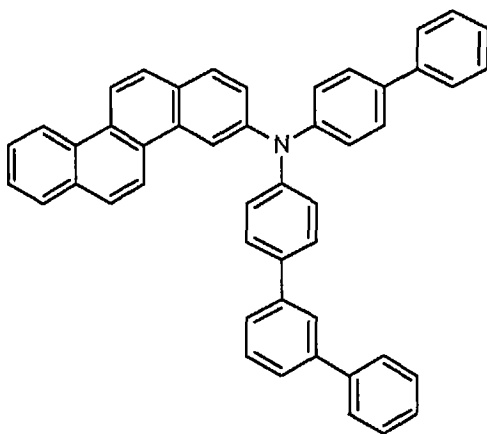
[0201]



[0202] 在干燥箱中,将4-氨基联苯(0.542g)和4-溴-1,1':3',1''-三联苯(0.89g)混合于圆底烧瓶中,并且溶解于10mL无水甲苯中。将三(叔丁基)膦(0.022g,0.11mmol)和三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(0.05g,0.055mmol)溶解于10mL无水甲苯中,并且搅拌5分钟。将该催化剂溶液加入到反应混合物中,搅拌2分钟,接着加入叔丁醇钠(0.32g,3.3mmol)。将烧瓶盖封,并且使其在干燥箱中在室温下搅拌过夜。第二天,将反应混合物从干燥箱中取出,并且通过顶部覆盖硅藻土的一英寸硅胶滤塞过滤,用500mL二氯甲烷洗涤。在减压下移除挥发物获得黄色固体。用乙醚粉化纯化粗产物以获得0.85g(73%)的白色固体。由 $^1\text{H}$  NMR光谱证实结构。

[0203] c. C1的制备。

[0204]

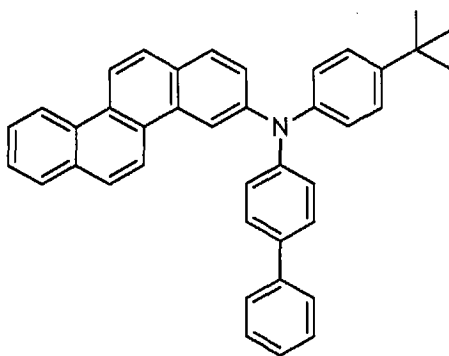


[0205] 在干燥箱中,将N-([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1':3',1''-三联苯基]-4-胺(2.02mmol)和3-溴蒽(1.85mmol)混合于厚壁玻璃管中,并且溶解于20mL无水甲苯中。将三(叔丁基)膦(7.5mg,0.037mmol)和三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(17mg,0.019mmol)溶解于10mL无水甲苯中,并且搅拌10分钟。将催化剂溶液加入到反应混合物中,搅拌5分钟,然后加入叔丁醇钠(0.194g,2.02mmol)和20mL无水甲苯。另一个10分钟后,将反应烧瓶从干燥箱中取出,并且放置于80℃溶液中,搅拌过夜。第二天,将反应混合物冷却至室温,并且通过顶部覆盖半英寸硅藻土的三英寸硅胶滤塞过滤,用400mL氯仿洗涤。在减压下移除挥发物获得黄色固体。用氯仿的己烷溶液,通过柱层析纯化粗产物。产量为1.05g(87.5%)的白色固体。由<sup>1</sup>H NMR、质谱和液相色谱来确定产物本体和纯度。化合物特性示于表1中。

[0206] 实施例2

[0207] 该实施例示出了化合物C3的制备。

[0208]



[0209] a. 3-溴蒽的制备。

[0210] 采用实施例1部分a中所述的方法,由(1-萘甲基)三苯基氯化膦和4-溴苯甲醛制备3-溴蒽。

[0211] b. N-(联苯-4-基)-N-(4-叔丁基苯基)蒽-3-胺,化合物C3的制备。

[0212] 在干燥箱中,将3-溴蒽(0.869g,2.83mmol)和N-(4-叔丁基苯基)联苯-4-胺(0.9g,2.97mmol)混合于厚壁玻璃管中,并且溶解于20mL无水邻二甲苯中。将三(叔丁基)膦(0.01g)和三(二亚苄基丙酮)二钯(0)(0.023g)溶解于10mL无水邻二甲苯中,并且搅拌10分钟。将催化剂溶液加入到反应混合物中,搅拌5分钟,接着加入叔丁醇钠(0.27g,2.83mmol)和25mL无水邻二甲苯。再经过10分钟后,将反应烧瓶从干燥箱中取出,连接到氮气管并在75℃下搅拌过夜。第二天,将反应混合物冷却至室温,并且通过一英寸硅胶滤塞

和一英寸硅藻土过滤,用二氯甲烷洗涤。在减压下移除挥发物获得固体,所述固体用乙醚粉化。收率为 1.27g (85.2%)。由  $^1\text{H}$  NMR 证实产物本体。化合物特性示于表 1 中。

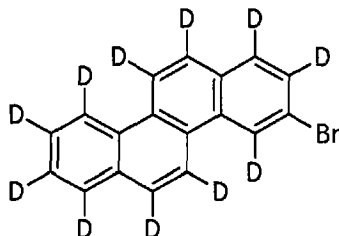
[0213] 采用类似的方法制得化合物 C4 和 C5。这些化合物的特性示于表 1 中。

[0214] 实施例 3

[0215] 该实施例示出了化合物 C2 的制备。

[0216] a. 全氘代 3-溴蒽的制备。

[0217]

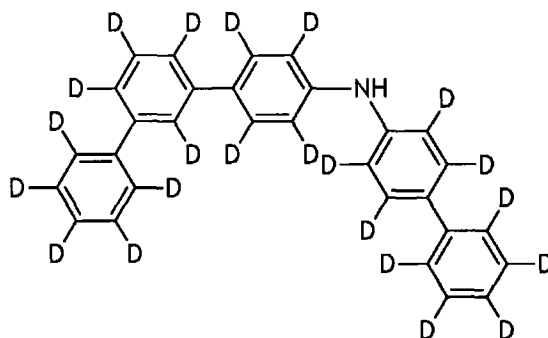


[0218] 采用实施例 1 部分 a 中所述的方法,由 (1-萘甲基)三苯基氯化磷和 4-溴苯甲醛制备 3-溴蒽。

[0219] 在手套箱中,将 3-溴蒽 (2g, 6.5mmol) 放入到烧瓶中,并且溶解于 100mL 的无水  $\text{C}_6\text{D}_6$  中。然后加入三氯化铝 (0.26g, 1.95mmol),接着加入 20mL 附加的  $\text{C}_6\text{D}_6$ 。反应混合物在五分钟内变深,并且保持搅拌 30 分钟。混合物用  $\text{D}_2\text{O}$  (20mL) 淬灭,搅拌 25 分钟 (深色消失),并且转移至分液漏斗。移出有机层,并且用水 (两次) 和盐水 (三次) 洗涤。在  $\text{MgSO}_4$  上干燥有机相,然后浓缩以获得粗产物,所述粗产物用乙醚粉化。产量为 1.8g (87%) 白色固体。由  $^1\text{H}$  NMR 光谱相对于内标测定,产物是 95.4% 氘代的。由质谱和液相色谱来确定产物本体和纯度。

[0220] b. 全氘代 -N-([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1':3',1''-三联苯基]-4-胺的制备。

[0221]



[0222] 如上文全氘代 3-溴蒽所述,完成 4-溴联苯和 4-溴-1,1':3',1''-三联苯的氘代。由  $^1\text{H}$  NMR 光谱、质谱和液相色谱来确定产物本体和纯度。

[0223] (i) 全氘代 -4-氨基联苯的制备。

[0224] 在干燥箱中,将 [1,1'-联苯]-2-基二环己基磷 (34.7mg, 0.099mmol)、三(二亚苄基丙酮)二钨(0) (37.8mg, 0.041mmol) 和六甲基二硅胺化锂 (1.66g, 9.91mmol) 放置到厚壁玻璃管中。将全氘代-4-溴联苯溶解于 19mL 甲苯中,并且加入到所述混合物中。将管密封,从干燥箱中取出,并且在  $80^\circ\text{C}$  下加热 16 小时。使反应混合物冷却至室温,并且用 80mL 的 1M 含水的 HCl 淬灭。将混合物搅拌五分钟,然后用 2M 含水的 NaOH 中和至  $\text{pH} = 11$ 。用

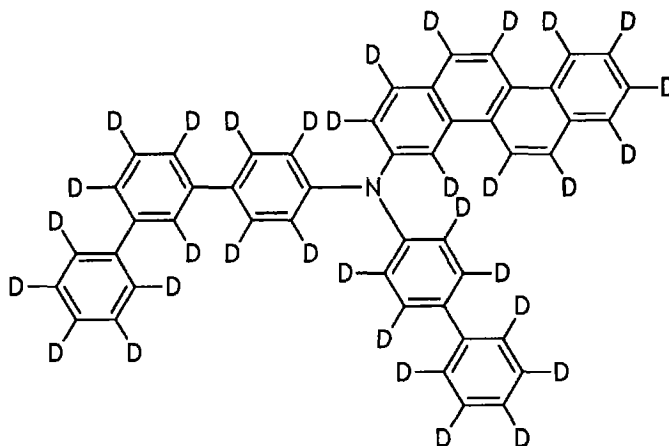
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2×40mL) 萃取有机物,然后用盐水 (150mL) 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>干燥。在旋转蒸发仪上移除挥发物。通过快速柱层析 (70 至 85% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>的己烷溶液) 纯化粗产物。收率为 820mg (56%)。由 <sup>1</sup>H NMR 光谱相对于内标测得,产物保持其氘代度。由 <sup>1</sup>H NMR 光谱、质谱和液相色谱确定产物本体和纯度。

[0225] (ii)全氘代 -N-([1,1' -联苯]-4-基)-[1,1' :3',1'' -三联苯基]-4-胺的制备。

[0226] 在干燥箱中,将全氘代-4-氨基联苯 (0.542g, 3.04mmol) 和全氘代-4-溴-1,1' :3',1'' -三联苯 (0.89g, 2.76mmol) 混合于圆底烧瓶中,并且溶解于 10mL 无水甲苯中。将三(叔丁基)膦 (0.022g, 0.11mmol) 和三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) (0.05g, 0.055mmol) 溶解于 10mL 无水甲苯中,并且搅拌 5 分钟。将该催化剂溶液加入到反应混合物中,搅拌 2 分钟,接着加入叔丁醇钠 (0.32g, 3.3mmol)。将烧瓶盖封,并且使其在干燥箱中在室温下搅拌过夜。第二天,将反应混合物从干燥箱中取出,并且过滤通过顶部覆盖硅藻土的一英寸硅胶滤塞,用 500mL 二氯甲烷洗涤。在减压下除去挥发物之后得到黄色固体。用乙醚粉化来纯化粗产物以获得 0.85g (73%) 的白色固体。由 <sup>1</sup>H NMR 光谱相对于内标测定,产物是 80% 氘代的。由质谱和液相色谱来确定产物的本体和纯度。

[0227] c.全氘代 -N-([1,1' -联苯]-4-基)-N-([1,1' :3',1'' -三联苯基]-4-基)-3-胺 (化合物 C2) 的制备。

[0228]



[0229] 在干燥箱中,将全氘代 N-([1,1' -联苯]-4-基)-[1,1' :3',1'' -三联苯基]-4-胺 (0.849g, 2.02mmol) 和全氘代-3-溴 蒽 (0.59g, 1.85mmol) 混合于厚壁玻璃管中,并且溶解于 20mL 无水甲苯中。将三(叔丁基)膦 (7.5mg, 0.037mmol) 和三(二亚苄基丙酮)二钯 (0) (17mg, 0.019mmol) 溶解于 10mL 无水甲苯中,并且搅拌 10 分钟。将催化剂溶液加入到反应混合物中,搅拌 5 分钟,接着加入叔丁醇钠 (0.194g, 2.02mmol) 和 20mL 无水甲苯。另一个 10 分钟后,将反应烧瓶从干燥箱中取出,并且放置于 80°C 浴液中,搅拌过夜。第二天,将反应混合物冷却至室温,并且通过顶部覆盖半英寸硅藻土的三英寸硅胶滤塞过滤,用 400mL 氯仿洗涤。在减压下移除挥发物获得黄色固体。用氯仿的己烷溶液,通过柱层析纯化粗产物。产量为 1.05g (87.5%) 的白色固体。由质谱和液相色谱确定产物的本体和纯度。化合物 C2 的溶解度特性与化合物 C1 的那些非常相似,示于表 1 中。

[0230] 表 1:化合物特性

[0231]

化合物	Tg (°C)	溶解度 (mg/mL)	
		甲苯	苯甲醚
C1	110	24.6	23.9
C3	105	22.2	22.4
C4	120	1.0	3.6
C5	116	24.4	23.7

[0232] 实施例 4 和 5

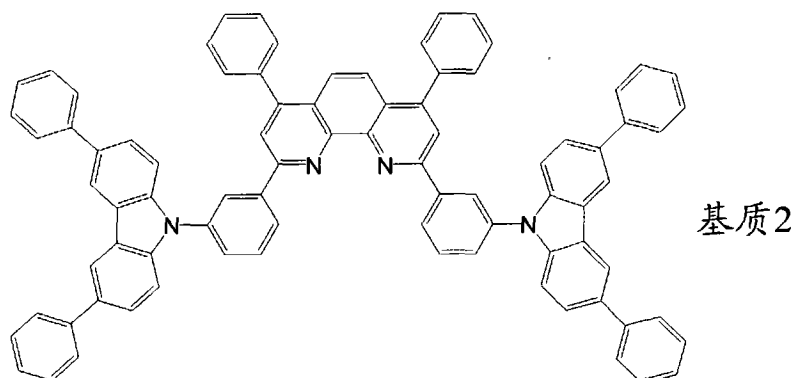
[0233] 这些实施例展示了具有电活性层的器件的制造和性能,所述电活性层具有红色掺杂剂、具有式 I 的第一基质和第二基质材料。

[0234] 在实施例 4 中,第一基质为化合物 C1。

[0235] 在实施例 5 中,第一基质为化合物 C2。

[0236] 第二基质材料基质 2 为菲咯啉衍生物,其具有电子传输特性,并且也可用作电子传输材料。结构示于下文中。

[0237]



[0238] 器件在玻璃基板上具有以下结构：

[0239] 氧化铟锡 (ITO) :50nm

[0240] 空穴注入层 = HIJ-1 (50nm), 其为导电聚合物和聚合的氟化磺酸的含水分散体。此类物质已描述于例如公布的美国专利公开申请 US 2004/0102577、US 2004/0127637、US 2005/0205860 和公布的 PCT 专利申请 WO 2009/018009 中。

[0241] 空穴传输层 = HT-1 (20nm), 其为包含三芳基胺的共聚物。此类材料已描述于例如公布的 PCT 专利申请 WO 2009/067419 中。

[0242] 电致发光层 = 重量比为 67 : 25 : 8 的第一基质 : 基质 2 : D7 (75nm)

[0243] 电子传输层 = 基质 2 (10nm)

[0244] 阴极 = CsF/Al (0.7/100nm)

[0245] 通过溶液处理和热蒸发技术的组合来制造 OLED 器件。使用得自 Thin Film Devices, Inc. 的图案化氧化铟锡 (ITO) 镀膜玻璃基板。这些 ITO 基板基于涂覆有 ITO 的 Corning 1737 玻璃,其具有 30 欧姆 / 平方的薄膜电阻和 80% 的透光率。在含水洗涤剂溶液中超声清洁图案化 ITO 基板并用蒸馏水漂洗。随后在丙酮中超声清洁图案化 ITO,用异丙醇漂洗并在氮气流中干燥。

[0246] 在即将制造器件之前,用紫外臭氧将洁净的图案化 ITO 基板处理 10 分钟。冷却后立即在 ITO 表面上旋涂 HIJ-1 的含水分散体并且加热以移除溶剂。冷却后,然后用空穴传

输材料的溶液旋涂所述基板,然后加热以移除溶剂。冷却后,用活性层材料的甲苯溶液旋涂所述基板,并且加热以移除溶剂。将所述基板用掩模遮盖并放置于真空室中。通过热蒸发沉积电子传输层,然后沉积 CsF 层。然后在真空下更换掩模并通过热蒸发来沉积 铝层。将室排气,并使用玻璃封盖、干燥剂和紫外可固化环氧化物来包封所述器件。

[0247] 通过测量它们的 (1) 电流 - 电压 (I-V) 曲线, (2) 相对于电压的电致发光辐射, 和 (3) 相对于电压的电致发光光谱, 来表征 OLED 样本。所有三个测试均同时进行并由计算机控制。通过将 LED 的电致发光辐射除以运行器件所需的电流密度来确定某一电压下器件的电流效率。单位是 cd/A。结果列于表 2 中。

[0248] 表 2: 器件性能

[0249]

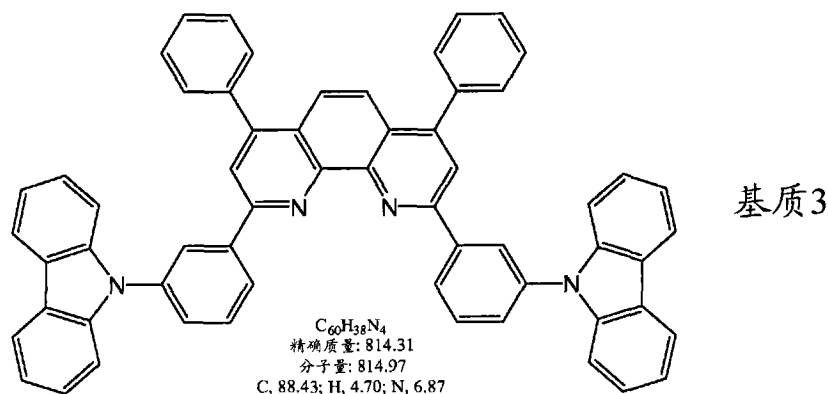
实施 例	第一 基质	CIE (x, y)	电压 (V)	C.E. (cd/A)	E.Q.E. (%)	P.E. (lm/W)	寿命测试 电流密度 (mA/cm <sup>2</sup> )	寿命测试 发光性 (尼特)	原 T50(h)	在 1000 尼 特下的预期 寿命 T50
4	C1	0.680, 0.318	5.9	13.6	17.1	7.3	129	8698	1400	68,700
5	C2	0.680, 0.318	5.6	13.8	17.2	7.7	123	8366	2300	105,000

[0250] \*所有数据均在 1000 尼特下获得, C.E. = 电流效率; CIE<sub>x</sub> 和 CIE<sub>y</sub> 是根据 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L' Eclairage, 1931) 的 x 和 y 颜色坐标。E.Q.E 为外量子效率; P.E. 为功率效率。原 T50 为指定寿命测试发光性下器件达到最初发光性一半的时间, 以小时为单位。预期 T50 为在 1000 尼特下, 使用加速因子 1.8 的预期寿命。

[0251] 实施例 6 和 7

[0252] 该实施例展示了电致发光组合物的空气稳定性和湿气不敏感性, 所述组合物具有红色掺杂剂、具有式 I 的第一基质和第二基质材料。第二基质材料基质 3 为具有电子传输特性的菲咯啉衍生物。结构示于下文中。

[0253]



[0254] 实施例 6 和 7 中的器件完全相同地制得, 不同的是包含基质和电致发光掺杂剂的溶液处理。两种溶液均为甲苯溶液, 具有按重量计 1.35% 的固体。在器件制造前, 将实施例 6 中的溶液储存在氩气填充的手套箱中过夜, 而将实施例 7 中的溶液在环境空气和湿度条件下储存过夜。

[0255] 所述器件在玻璃基板上具有以下结构:

[0256] 氧化铟锡 (ITO) :80nm

[0257] 空穴注入层 = HIJ-1 (65nm)

[0258] 空穴传输层 = HT-2 (20nm), 其为芴 - 三芳基胺共聚物。此类材料已描述于例如公布的美国专利公开申请 US 2008-0071049 中。

[0259] 电活性层 = 重量比为 75 : 17 : 8 的 C3 : 基质 3 : D7 (50nm)

[0260] 电子传输层 = 2,4,7,9- 四苯基菲咯啉 (20nm)

[0261] 阴极 = CsF/Al (0.7/100nm)

[0262] 通过溶液处理和热蒸发技术的组合来制造 OLED 器件。使用得自 Thin Film Devices, Inc. 的图案化氧化铟锡 (ITO) 镀膜玻璃基板。这些 ITO 基板基于涂覆有 ITO 的 Corning 1737 玻璃, 其具有 30 欧姆 / 平方的薄膜电阻和 80% 的透光率。在含水洗涤剂溶液中超声清洁图案化 ITO 基板并用蒸馏水漂洗。随后在丙酮中超声清洁图案化 ITO, 用异丙醇漂洗并在氮气流中干燥。

[0263] 在即将制造器件之前, 用紫外臭氧将洁净的图案化 ITO 基板处理 10 分钟。冷却后立即在 ITO 表面上旋涂 HIJ-1 的含水分散体并且加热以移除溶剂。冷却后, 然后用空穴传输材料的溶液旋涂所述基板, 然后加热以移除溶剂。冷却后, 用上述电活性溶液旋涂所述基板, 然后加热以移除溶剂。将所述基板用掩模遮盖并放置于真空室中。通过热蒸发沉积电子传输层, 然后沉积 CsF 层。然后在真空下更换掩模并通过热蒸发来沉积铝层。将室排气, 并使用玻璃封盖、干燥剂和紫外可固化环氧化物来包封所述器件。

[0264] 通过测量它们的 (1) 电流 - 电压 (I-V) 曲线, (2) 相对于电压的电致发光辐射, 和 (3) 相对于电压的电致发光光谱, 来表征 OLED 样本。所有三个测试均同时进行并由计算机控制。通过将 LED 的电致发光辐射除以运行器件所需的电流密度来确定某一电压下器件的电流效率。单位是 cd/A。功率效率为电流效率除以操作电压。单位是 lm/W。结果示于下表 3 中。

[0265] 表 3: 器件性能

[0266]

实施 例	CIE (x, y)	电压 (V)	C.E. (cd/A)	E.Q.E. (%)	P.E. (lm/W)	寿命测试电流 密度(mA/cm <sup>2</sup> )	寿命测试 发光性 (尼特)	原 T50(h)	在 1000 尼特 下的寿命 T50
6	0.679, 0.318	4.4	13.8	16.2	10.0	71	8284	490	22,000
7	0.679, 0.318	4.5	13.8	16.3	9.8	76	8557	473	22,500

[0267] 所有数据均在 1000 尼特下获得, C. E. = 电流效率; CIE<sub>x</sub> 和 CIE<sub>y</sub> 是根据 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L' Eclairage, 1931) 的 x 和 y 颜色坐标。E. Q. E 为外量子效率; P. E. 为功率效率。原 T50 为指定寿命测试发光性下器件达到最初发光性一半的时间, 以小时为单位。预期 T50 为在 1000 尼特下, 使用加速因子 1.8 的预期寿命。

[0268] 从上面结果可以看出, 储存于空气中并且暴露于氧气和湿气下的材料 (实施例 7) 的行为与储存于氩气下、几乎没有暴露于氧气和湿气的材料 (实施例 6) 相同。许多基质材料以此方式暴露于氧气和 / 或湿气, 造成器件性能显著劣化, 尤其是器件寿命。

[0269] 应注意到, 上文一般性描述或实施例中所描述的行为不是所有都是必需的, 一部

分具体行为不是必需的,并除了所描述的那些以外,还可实施一个或多个其它行为。此外,所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0270] 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,在不脱离如下文权利要求中所述的本发明范围的情况下,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。

[0271] 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。

[0272] 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征也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之,为简化起见,在单个实施方案上下文中所描述的多个特征也可分别提供,或以任何子组合的方式提供。此外,在范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。

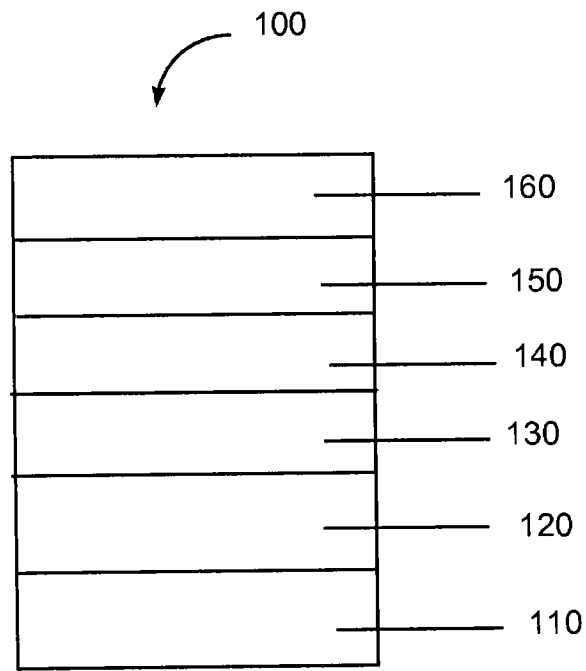


图 1

专利名称(译)	*衍生物材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN102834483B</a>	公开(公告)日	2015-07-15
申请号	CN200980161964.1	申请日	2009-12-21
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	E.I.内穆尔杜邦公司		
当前申请(专利权)人(译)	E.I.内穆尔杜邦公司		
[标]发明人	V·罗斯托弗采夫		
发明人	V·罗斯托弗采夫		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5012 C09K11/06 H01L51/0085 H01L51/006 C09K2211/1014 H01L2251/5384 C09K2211/1011		
代理人(译)	朱黎明		
审查员(译)	张亚平		
优先权	61/233592 2009-08-13 US		
其他公开文献	CN102834483A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供了电致发光组合物。所述组合物包含具有式I的材料在式I中：  
R1在每次出现时相同或不同并且选自D、烷基、烷氧基、甲硅烷基和硅氧烷，或相邻的R1基可被接合在一起形成5元或6元脂环；Ar1和Ar2相同或不同并且为芳基；a为0至6的整数；b为0至2的整数；并且c为0至3的整数。

