



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105074950 B

(45)授权公告日 2018.05.11

(21)申请号 201480018865.9

(22)申请日 2014.03.18

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105074950 A

(43)申请公布日 2015.11.18

(30)优先权数据  
13001797.3 2013.04.08 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.09.28

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/EP2014/000739 2014.03.18

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/166584 DE 2014.10.16

(73)专利权人 默克专利有限公司  
地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 菲利普·施特塞尔  
埃米尔·侯赛因·帕勒姆  
克里斯托夫·普夫卢姆  
安雅·雅提斯奇 约阿希姆·凯泽

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 吴润芝 郭国清

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件

CN 101068905 A,2007.11.07,  
WO 2012/013271 A1,2012.02.02,  
CN 101848882 A,2010.09.29,  
Tanaka H, Shizu K, Miyazaki H, et  
al..Efficient green thermally activated  
delayed fluorescence (TADF) from a  
phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ)  
derivative.《Chemical Communications》  
.2012,第48卷(第93期),  
Méhes G, Nomura H, Zhang Q, et  
al..Enhanced electroluminescence  
efficiency in a spiro-acridine derivative  
through thermally activated delayed  
fluorescence.《Angewandte Chemie  
International Edition》.2012,第51卷(第45  
期),

审查员 孙金岭

权利要求书8页 说明书50页

(54)发明名称

具有热激活延迟荧光材料的有机电致发光  
器件

(57)摘要

本发明涉及有机电致发光器件,其包含至少  
一种电子传导材料和具有小的单重态-三重态间  
隔的发光材料的混合物。

1. 一种有机电致发光器件,其包含阴极、阳极和发光层,所述发光层包含以下化合物:

(A)  $LUMO \leq -2.5\text{eV}$ 的电子传输化合物;和

(B) 最低三重态 $T_1$ 与第一激发单重态 $S_1$ 之间的间隔 $\leq 0.15\text{eV}$ 的TADF化合物,

其中,经由量子化学计算确定所述电子传输化合物和所述TADF化合物的HOMO和LUMO能级以及最低三重态 $T_1$ 或最低激发单重态 $S_1$ 的能量,为此,使用“Gaussian09W”软件包;

为了计算没有金属的有机物质,首先使用“基态/半经验/默认自旋/AM1/电荷0/自旋单重态”方法进行几何结构优化,然后基于优化的几何结构进行能量计算,在此处使用具有“6-31G(d)”基组的“TD-SFC/DFT/默认自旋/B3PW91”方法;

对于含金属化合物,经由“基态/Hartree-Fock/默认自旋/LanL2MB/电荷0/自旋单重态”方法优化几何结构,类似于如上所述的有机物质进行能量计算,区别在于对于金属原子使用“LanL2DZ”基组,而对于配体使用“6-31G(d)”基组;

能量计算给出以哈特里单位计量的HOMO能级HEh或LUMO能级LEh,由此如下确定参照循环伏安法测量而校准的HOMO和LUMO能级,其以电子伏特计量:

$$\text{HOMO (eV)} = (\text{HEh} * 27.212) - 0.9899 / 1.1206$$

$$\text{LUMO (eV)} = (\text{LEh} * 27.212) - 2.0041 / 1.385$$

这些值被视为所述电子传输化合物和所述TADF化合物的HOMO和LUMO能级,最低三重态 $T_1$ 定义为具有由所述量子化学计算产生的最低能量的三重态能量,最低激发单重态 $S_1$ 定义为具有由所述量子化学计算产生的最低能量的激发单重态能量。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于在与所述电子传输化合物的混合物中的层中的所述TADF化合物具有至少40%的发光量子效率。

3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其特征在于所述TADF化合物的 $S_1$ 与 $T_1$ 之间的间隔 $\leq 0.10\text{eV}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其特征在于所述TADF化合物是具有供体以及受体取代基两者的芳族化合物。

5. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其特征在于以下适用于所述TADF化合物的LUMO即LUMO(TADF)和所述电子传输化合物的HOMO即HOMO(基质):

$$\text{LUMO (TADF)} - \text{HOMO (基质)} > S_1 (\text{TADF}) - 0.4\text{eV},$$

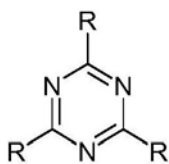
其中 $S_1$ (TADF)是所述TADF化合物的第一激发单重态 $S_1$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其特征在于所述电子传输化合物的 $LUMO \leq -2.60\text{eV}$ 。

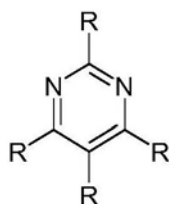
7. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其特征在于所述电子传输化合物的最低三重态能量比所述TADF化合物的三重态能量低最多 $0.1\text{eV}$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其特征在于所述电子传输化合物选自如下物质类别:三嗪,嘧啶,内酰胺,金属络合物,芳族酮,芳族氧化膦,氮杂磷杂环戊二烯,氮杂硼杂环戊二烯,其被至少一个电子传导取代基取代,和喹啉。

9. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其特征在于所述电子传输化合物选自下式(1)和(2)的化合物,



式(1)



式(2)

其中以下适用于所用的符号：

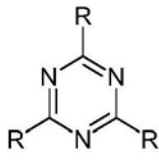
R在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO<sub>2</sub>,N(Ar)<sub>2</sub>,N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>,C(=O)Ar,C(=O)R<sup>1</sup>,P(=O)(Ar)<sub>2</sub>,具有1至40个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有2至40个C原子的烯基或炔基基团,所述基团中的每个可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代,其中一个或多个非相邻的CH<sub>2</sub>基团可被R<sup>1</sup>C=CR<sup>1</sup>、C≡C、Si(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>、C=O、C=S、C=NR<sup>1</sup>、P(=O)(R<sup>1</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>1</sup>、O、S或CONR<sup>1</sup>代替,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO<sub>2</sub>代替,具有5至80个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代,具有5至60个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代,或具有5至60个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团,所述基团可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代,其中两个或更多个相邻的取代基R可任选地形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代;

R<sup>1</sup>在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO<sub>2</sub>,N(Ar)<sub>2</sub>,N(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>,C(=O)Ar,C(=O)R<sup>2</sup>,P(=O)(Ar)<sub>2</sub>,具有1至40个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有2至40个C原子的烯基或炔基基团,所述基团中的每个可被一个或多个基团R<sup>2</sup>取代,其中一个或多个非相邻的CH<sub>2</sub>基团可被R<sup>2</sup>C=CR<sup>2</sup>、C≡C、Si(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、C=O、C=S、C=NR<sup>2</sup>、P(=O)(R<sup>2</sup>)、SO、SO<sub>2</sub>、NR<sup>2</sup>、O、S或CONR<sup>2</sup>代替,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO<sub>2</sub>代替,具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可被一个或多个基团R<sup>2</sup>取代,具有5至60个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可被一个或多个基团R<sup>2</sup>取代,或具有5至60个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团,其中两个或更多个相邻的取代基R<sup>1</sup>可任选地形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R<sup>2</sup>取代;

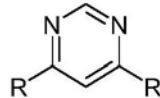
Ar在每次出现时相同或不同地是具有5-30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个非芳族基团R<sup>2</sup>取代;此处键合至同一N原子或P原子的两个基团Ar也可通过单键或选自N(R<sup>2</sup>)、C(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>、O或S的桥彼此桥连;

R<sup>2</sup>选自H,D,F,CN,具有1至20个C原子的脂族烃基团,具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I或CN代替,其中两个或更多个相邻的取代基R<sup>2</sup>可彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系。

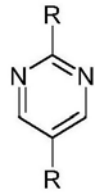
10. 根据权利要求9所述的有机电致发光器件,其特征在于所述电子传输化合物选自下式(1a)和(2a)至(2d)的化合物,



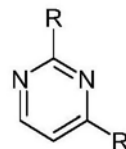
式(1a)



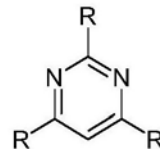
式(2a)



式(2b)



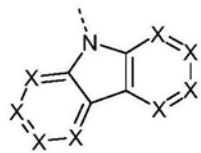
式(2c)



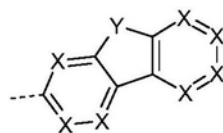
式(2d)

其中R相同或不同地代表具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代,并且R<sup>1</sup>具有权利要求9中给出的含义。

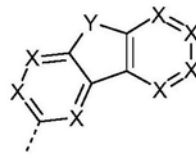
11. 根据权利要求10所述的有机电致发光器件,其特征在于至少一个基团R在每次出现时相同或不同地选自苯,邻位联苯、间位联苯或对位联苯,邻位三联苯、间位三联苯、对位三联苯或支链三联苯,邻位四联苯、间位四联苯、对位四联苯或支链四联苯,1-苄基、2-苄基、3-苄基或4-苄基,1-螺二苄基、2-螺二苄基、3-螺二苄基或4-螺二苄基,1-萘基或2-萘基,吡咯,呋喃,噻吩,吡啶,苯并呋喃,苯并噻吩,1-咪唑、2-咪唑或3-咪唑,1-二苯并呋喃、2-二苯并呋喃或3-二苯并呋喃,1-二苯并噻吩、2-二苯并噻吩或3-二苯并噻吩,茚并咪唑,吡啶并咪唑,2-吡啶、3-吡啶或4-吡啶,2-嘧啶、4-嘧啶或5-嘧啶,吡嗪,哒嗪,三嗪,葱,菲,苯并菲,蒽,苯并葱或这些基团中的两种或三种的组合,所述基团中的每个可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代,或选自下式(3)至(44)的结构,



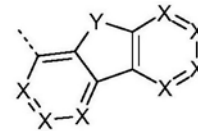
式(3)



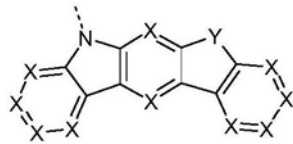
式(4)



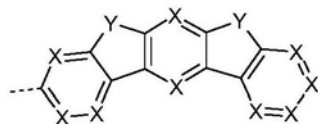
式(5)



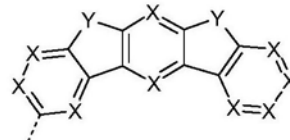
式(6)



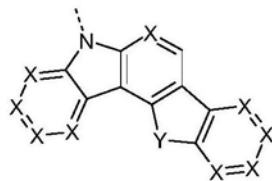
式(7)



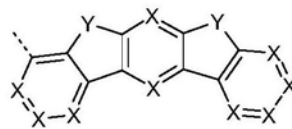
式(8)



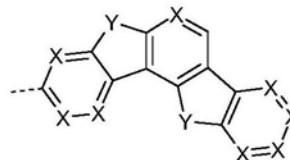
式(9)



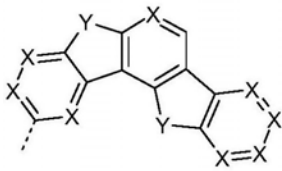
式(10)



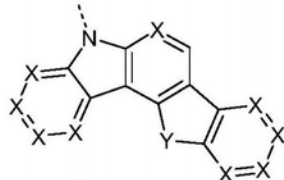
式(11)



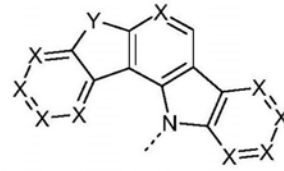
式(12)



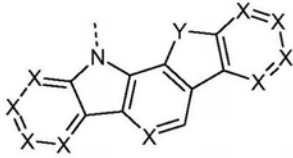
式(13)



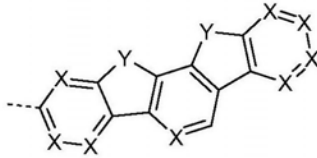
式(14)



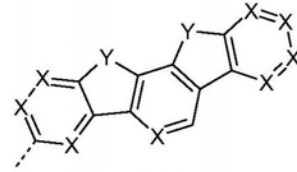
式(15)



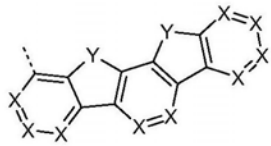
式(16)



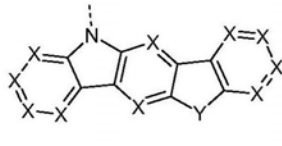
式(17)



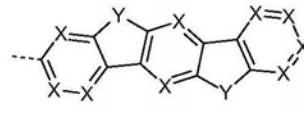
式(18)



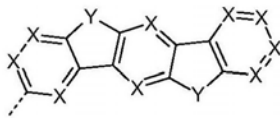
式(19)



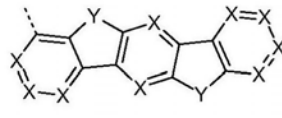
式(20)



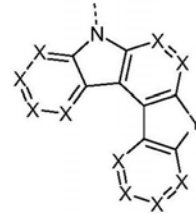
式(21)



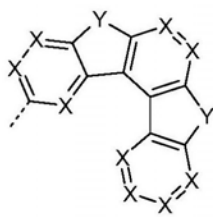
式(22)



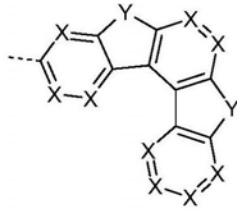
式(23)



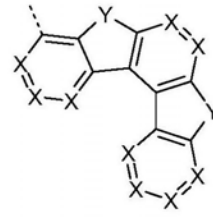
式(24)



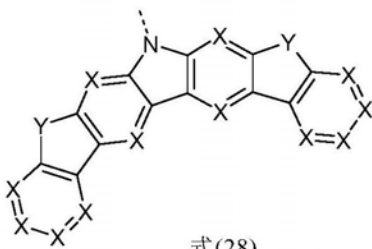
式(25)



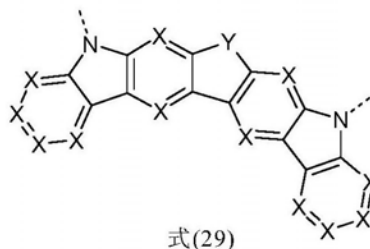
式(26)



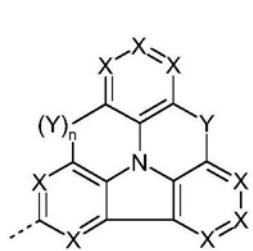
式(27)



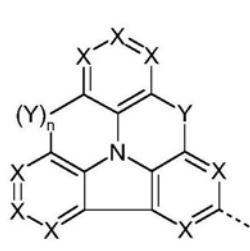
式(28)



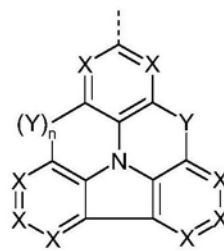
式(29)



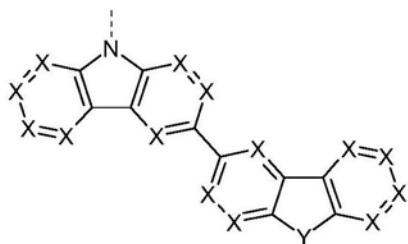
式(30)



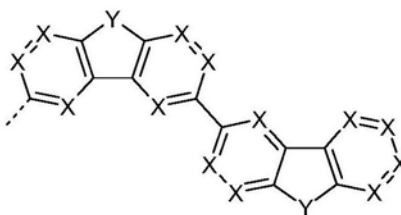
式(31)



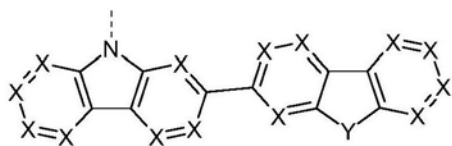
式(32)



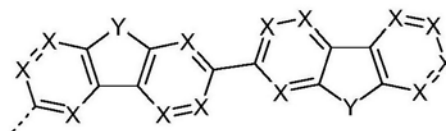
式(33)



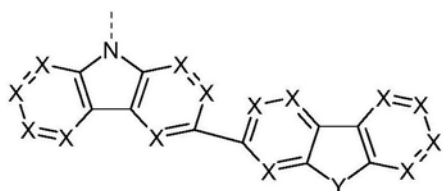
式(34)



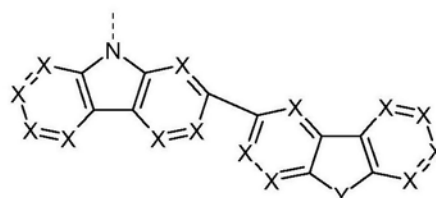
式(35)



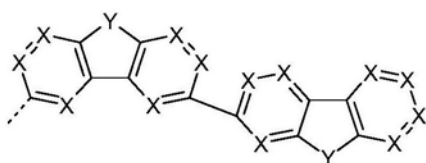
式(36)



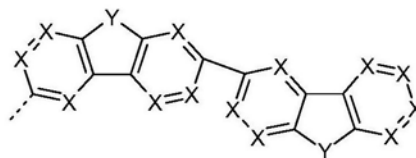
式(37)



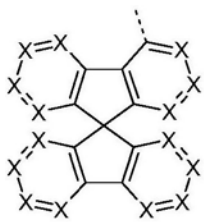
式(38)



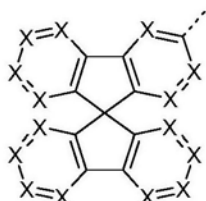
式(39)



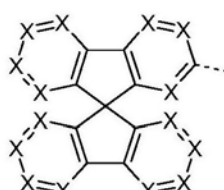
式(40)



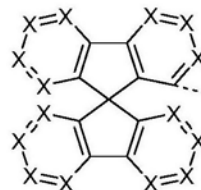
式(41)



式(42)



式(43)



式(44)

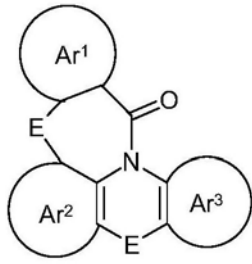
其中 $R^1$ 和 $R^2$ 具有权利要求9中给出的含义,虚线键表示与所述式(1)或(2)的基团键合的键,并且此外:

X在每次出现时相同或不同地是 $CR^1$ 或N,其中每个环最多2个符号X代表N;

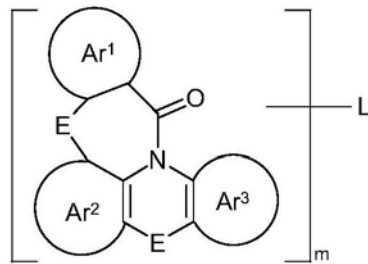
Y在每次出现时相同或不同地是 $C(R^1)_2$ 、 $NR^1$ 、O或S;

n是0或1,其中n等于0是指无基团Y键合在这个位置,而是基团 $R^1$ 键合至相应的碳原子。

12. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件,其特征在于所述电子传输化合物材料选自式(45)和(46)的化合物,



式(45)



式(46)

其中R、 $R^1$ 、 $R^2$ 和Ar具有权利要求9中给出的含义,并且以下适用于所用的其它符号和标记:

E在每次出现时相同或不同地是单键、NR、 $CR_2$ 、O或S;

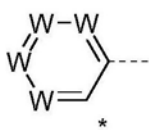
$Ar^1$ 与明确描绘的碳原子一起是具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R取代;

$Ar^2$ 、 $Ar^3$ 与明确描绘的碳原子一起在每次出现时相同或不同地是具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可被一个或多个基团R取代;

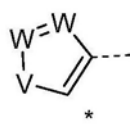
对于 $m=2$ 来说L是单键或二价基团,或对于 $m=3$ 来说L是三价基团或对于 $m=4$ 来说L是四价基团,L在每种情况下在任何所需位置键合至 $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 或 $Ar^3$ 或代替基团R键合至E;

m是2、3或4。

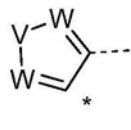
13. 根据权利要求12所述的有机电致发光器件,其特征在于所述基团 $Ar^1$ 代表下式(47)、(48)、(49)或(50)的基团,



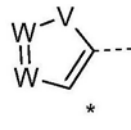
式(47)



式(48)



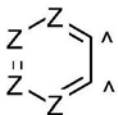
式(49)



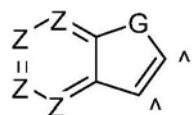
式(50)

其中虚线键指示与羰基基团的连接,\*指示与E的连接位置,并且此外:

W在每次出现时相同或不同地是CR或N;或两个相邻基团W代表式(51)或(52)的基团,



式(51)

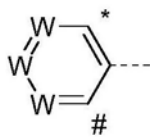


式(52)

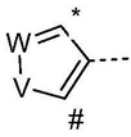
其中G代表 $CR_2$ 、NR、O或S,Z在每次出现时相同或不同地代表CR或N,并且 $\wedge$ 指示所述式(47)至(50)中的相应相邻基团W;

V是NR、O或S；

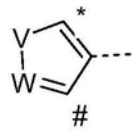
和/或特征在于所述基团Ar<sup>2</sup>代表式(53)、(54)和(55)之一的基团，



式(53)



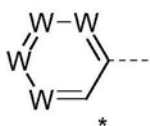
式(54)



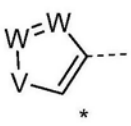
式(55)

其中虚线键指示与N的连接，#指示与Ar<sup>3</sup>的连接位置，\*指示与E的连接，并且W和V具有上述含义；

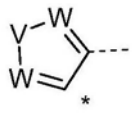
和/或特征在于所述基团Ar<sup>3</sup>代表式(56)、(57)、(58)和(59)之一的基团，



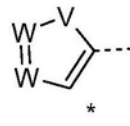
式(56)



式(57)



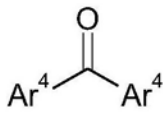
式(58)



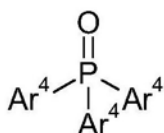
式(59)

其中虚线键指示与N的连接，\*指示与Ar<sup>2</sup>的连接，并且W和V具有上述含义。

14. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件，其特征在于所述电子传输化合物选自式(70)和(71)的化合物，



式(70)



式(71)

其中R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和Ar具有权利要求9中所示的含义，并且以下适用于所用的其它符号：

Ar<sup>4</sup>在每次出现时相同或不同地是具有5至80个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，其在每种情况下可被一个或多个基团R取代。

15. 根据权利要求14所述的有机电致发光器件，其特征在于所述Ar<sup>4</sup>在每次出现时相同或不同地选自苯基、2-甲苯基、3-甲苯基或4-甲苯基，3-邻二甲苯基或4-邻二甲苯基，2-间二甲苯基或4-间二甲苯基，2-对二甲苯基，邻叔丁基苯基、间叔丁基苯基或对叔丁基苯基，邻氟苯基、间氟苯基或对氟苯基，苯甲酮，1-苯基甲酮、2-苯基甲酮或3-苯基甲酮，2-联苯基、3-联苯基或4-联苯基，2-邻三联苯基、3-邻三联苯基或4-邻三联苯基，2-间三联苯基、3-间三联苯基或4-间三联苯基，2-对三联苯基、3-对三联苯基或4-对三联苯基，2'-对三联苯基，2'-间三联苯基、4'-间三联苯基或5'-间三联苯基，3'-邻三联苯基或4'-邻三联苯基，对四联苯基、间，对-四联苯基、邻，对-四联苯基、间，间-四联苯基、邻，间-四联苯基或邻，邻-四联苯基，五联苯基，六联苯基，1-苄基、2-苄基、3-苄基或4-苄基，2-螺-9,9'-联苄基、3-螺-9,9'-联苄基或4-螺-9,9'-联苄基，1-(9,10-二氢)菲基、2-(9,10-二氢)菲基、3-(9,10-二氢)菲基或4-(9,10-二氢)菲基，1-萘基或2-萘基，2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基或8-喹啉基，1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基或8-异喹啉基，1-(4-甲基萘基)或2-(4-甲基萘基)，1-(4-苯基萘基)或2-(4-苯基萘基)，1-(4-萘基萘基)或2-(4-萘基萘基)，1-(4-萘基苯基)、2-(4-萘基苯基)或3-(4-萘基苯基)，2-吡啶基、3-吡啶基或4-吡啶基，2-噻啶基、4-噻啶基或5-噻啶基，2-吡

嗪基或3-吡嗪基,3-哒嗪基或4-哒嗪基,2-(1,3,5-三嗪)基-,2-(苯基吡啶基)、3-(苯基吡啶基)或4-(苯基吡啶基),3-(2,2'-联吡啶基)、4-(2,2'-联吡啶基)、5-(2,2'-联吡啶基)或6-(2,2'-联吡啶基),2-(3,3'-联吡啶基)、4-(3,3'-联吡啶基)、5-(3,3'-联吡啶基)或6-(3,3'-联吡啶基),2-(4,4'-联吡啶基)或3-(4,4'-联吡啶基),和这些基团中的一个或多个的组合,其可被一个或多个基团R取代。

16. 一种用于制造根据权利要求1至15中的任一项所述的有机电致发光器件的方法,其特征在于通过升华方法施加至少一个层,和/或特征在于通过OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华施加至少一个层,和/或特征在于从溶液中通过旋涂或借助于印刷方法施加至少一个层。

## 具有热激活延迟荧光材料的有机电致发光器件

[0001] 本发明涉及有机电致发光器件,其包含具有小的单重态-三重态间隔的发光材料和电子传导材料的混合物。

[0002] 例如在US 4539507、US 5151629、EP 0676461和WO 98/27136中描述了其中将有机半导体用作功能材料的有机电致发光器件(OLED)的结构。此处使用的发光材料也特别是显示磷光而不是荧光的有机金属铱和铂络合物(M.A.Baldo等,Appl.Phys.Lett.(应用物理快报)1999,75,4-6)。出于量子力学原因,利用有机金属化合物作为磷光发光体可实现高达四倍的能量和功率效率增加。

[0003] 然而,尽管利用有机金属铱和铂络合物实现了良好的结果,但这些还具有许多缺点:例如,铱和铂是稀有和昂贵的金属。因此为了节约资源,希望能够避免使用这些稀有金属。此外,在升华期间这种类型的金属络合物在一些情况下具有比纯有机化合物低的热稳定性,因此纯有机化合物的使用出于这个原因也将是有利的,只要它们产生同等良好的效率即可。此外,具有高效率和长寿命的蓝色磷光、特别是深蓝色磷光铱和铂发光体可仅在有技术难度的情况下实现,因此此处也需要改进。此外,如一些应用所必需的,如果在升高的温度下运行OLED,则包含Ir或Pt发光体的磷光OLED的寿命特别需要改进。

[0004] 一种可选开发是使用展现热激活延迟荧光(TADF)的发光体(例如H.Uoyama等,Nature(自然)2012,第492卷,234)。这些是如下有机材料,其中最低三重态 $T_1$ 与第一激发单重态 $S_1$ 之间的能量间隔如此小以致于这种能量间隔更小或在热能区域内。出于量子统计学原因,在OLED中的电子激发时,激发态上升至在三重态中75%的程度并且在单重态中25%的程度。由于纯有机分子通常不能从三重态发射,因此75%的激发态不能用于发射,这意味着原则上仅25%的激发能量可转化为光。然而,如果最低三重态与最低激发单重态之间的能量间隔不大于或不显著大于由kT描述的热能,则分子的第一激发单重态可通过热激发从三重态达到并且可以以热方式占据。由于这种单重态是可能产生荧光的发射状态,因此这种状态可用于产生光。因此,在使用纯有机材料作为发光体时,最高达100%的电能转化成光原则上是可能的。因此,现有技术中描述了大于19%的外量子效率,其具有与磷光OLED相同的量级。因此可使用这种类型的纯有机材料来实现非常良好的效率并且同时避免使用稀有金属如铱或铂。此外,还可使用这些材料来实现高效的发蓝光OLED。

[0005] 现有技术描述了各种基质材料与显示热激活延迟荧光(下文称为TADF化合物)的发光体的组合使用,所述发光体例如是咪唑衍生物(H.Uoyama等,Nature(自然)2012,492,234;Endo等,Appl.Phys.Lett.(应用物理快报)2011,98,083302;Nakagawa等,Chem.Commun.(化学通讯)2012,48,9580;Lee等,Appl.Phys.Lett.(应用物理快报)2012,101,093306/1)、氧化磷二苯并噻吩衍生物(H.Uoyama等,Nature(自然)2012,492,234)或硅烷衍生物(Mehes等,Angew.Chem.Int.Ed.(德国应用化学)2012,51,11311;Lee等,Appl.Phys.Lett.(应用物理快报)2012,101,093306/1)。这些基质材料共同具有的特征在于它们是空穴传导或至少不容易电子传导的材料。

[0006] 一般来说,在通过TADF机制显示发光的有机电致发光器件中,特别是在效率、电压、寿命和/或滚降(roll-off)行为方面,仍需要进一步改进。因此,本发明所基于的技术目

的是提供如下的OLED,其发光是基于TADF并且其特别是在上述特性中的一种或多种方面具有改进的特性。

[0007] 令人惊讶的是,已发现,在发光层中具有有机TADF分子和电子传导基质材料的有机电致发光器件实现这个目的并导致所述有机电致发光器件的改进。因此,本发明涉及这种类型的有机电致发光器件。

[0008] 本发明涉及一种包含阴极、阳极和发光层的有机电致发光器件,所述发光层包含以下化合物:

[0009] (A)  $LUMO \leq -2.5\text{eV}$ 的电子传输化合物;和

[0010] (B) 最低三重态 $T_1$ 与第一激发单重态 $S_1$ 之间的间隔 $\leq 0.15\text{eV}$ 的发光有机化合物。

[0011] 术语“电子传输”和“电子传导”在以下说明书中同义使用。

[0012] 下文更详细地描述最低三重态 $T_1$ 与第一激发单重态 $S_1$ 之间的间隔 $\leq 0.15\text{eV}$ 的发光有机化合物。这是显示TADF(热激活延迟荧光)的化合物。在以下说明书中,这种化合物被缩写为“TADF化合物”。

[0013] 在本发明意义上的有机化合物是不含金属的含碳化合物。特别是,所述有机化合物是由元素C、H、D、B、Si、N、P、O、S、F、Cl、Br和I构成。

[0014] 在本发明意义上的发光化合物被认为是指在如在有机电致发光器件中存在的环境中在光学激发时能够在室温下发光的化合物。所述化合物优选具有至少40%、特别优选至少50%、非常特别优选至少60%并且尤其优选至少70%的发光量子效率。此处层中在与基质材料的混合物中测定发光量子效率,如被用于有机电致发光器件中的混合物。在实施例部分中以一般术语详细地描述出于本发明的目的进行发光量子产率测定的方式。

[0015] 此外优选的是,TADF化合物具有短的衰减时间。所述衰减时间优选 $\leq 50\mu\text{s}$ 。在实施例部分中以一般术语详细描述了出于本发明的目的测定衰减时间的方式。

[0016] 通过量子化学计算测定最低激发单重态( $S_1$ )和最低三重态( $T_1$ )的能量。在实施例部分中概括地详细描述了在本发明的意义上进行这种测定的方式。

[0017] 如上所述, $S_1$ 与 $T_1$ 之间的间隔可最大为 $0.15\text{eV}$ 以使得所述化合物是在本发明意义上的TADF化合物。 $S_1$ 与 $T_1$ 之间的间隔优选 $\leq 0.10\text{eV}$ ,特别优选 $\leq 0.08\text{eV}$ ,非常特别优选 $\leq 0.05\text{eV}$ 。

[0018] 所述TADF化合物优选是具有供体以及受体取代基两者的芳族化合物,其中所述化合物的LUMO和HOMO仅在空间上弱重叠。供体或受体取代基所指的意思在原则上是本领域普通技术人员已知的。合适的供体取代基特别是二芳基氨基和二杂芳基氨基基团和咪唑基团或咪唑衍生物,所述基团中的每个优选经由N键合至芳族化合物。这些基团也可进一步被取代。合适的受体取代基特别是氰基基团,以及例如缺电子杂芳基基团,其也可进一步被取代。

[0019] 为了防止发光层中形成激基复合物(exciplex),以下优选适用于LUMO(TADF)即TADF化合物的LUMO和HOMO(基质)即电子传输基质的HOMO:

[0020]  $LUMO(TADF) - HOMO(基质) > S_1(TADF) - 0.4\text{eV}$ ;

[0021] 特别优选地:

[0022]  $LUMO(TADF) - HOMO(基质) > S_1(TADF) - 0.3\text{eV}$ ;

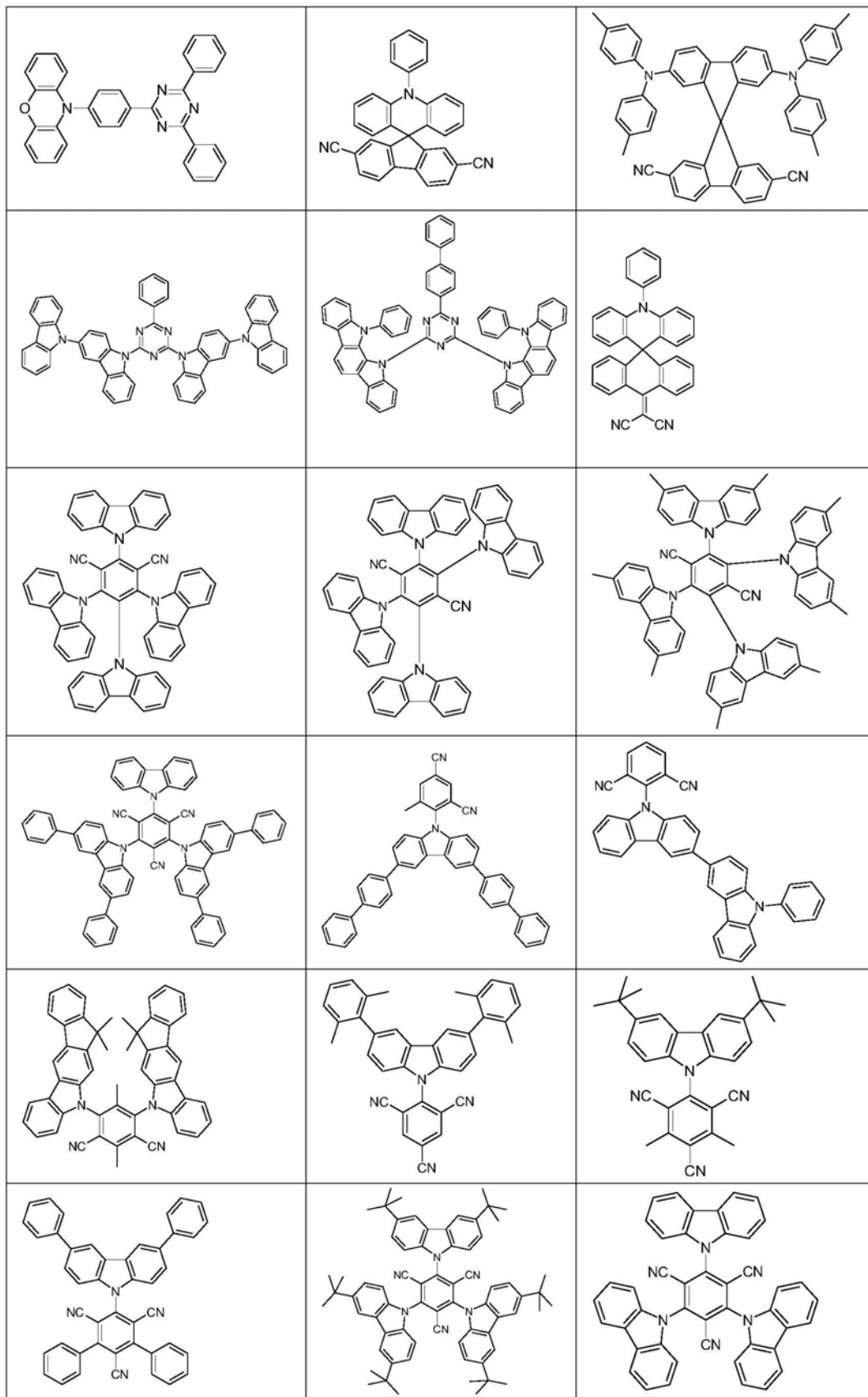
[0023] 和非常特别优选地:

[0024] LUMO (TADF) -HOMO (基质) > S<sub>1</sub> (TADF) -0.2eV。

[0025] 此处的S<sub>1</sub> (TADF) 是TADF化合物的第一激发单重态S<sub>1</sub>。

[0026] 展示TADF的合适的分子的实例是下表中所示的结构。

[0027]



[0028] 如在根据本发明的有机电致发光器件的发光层中存在的在本发明意义上的电子传输化合物是LUMO $\leq$ -2.50eV的化合物。所述LUMO优选 $\leq$ -2.60eV,特别优选 $\leq$ -2.65eV,非常特别优选 $\leq$ -2.70eV。此处的LUMO是最低未占据分子轨道。通过如下文在实施例部分中一般描述的量子化学计算来测定化合物的LUMO值。

[0029] 在本发明的一个优选实施方式中,混合物中的电子传输化合物是基质材料,其无助于或不显著有助于混合物的发光,并且TADF化合物是发光化合物,即观察到从发光层发光的化合物。

[0030] 在本发明的一个优选实施方式中,所述发光层仅由电子传输化合物和TADF化合物构成。

[0031] 为了使TADF化合物是发光层的混合物中的发光化合物,电子传输化合物的最低三重态能量优选比TADF化合物的三重态能量低最多0.1eV。特别优选地, $T_1(\text{基质}) \geq T_1(\text{TADF})$ 。

[0032] 以下特别优选地适用: $T_1(\text{基质}) - T_1(\text{TADF}) \geq 0.1\text{eV}$ ;

[0033] 非常特别优选地: $T_1(\text{基质}) - T_1(\text{TADF}) \geq 0.2\text{eV}$ 。

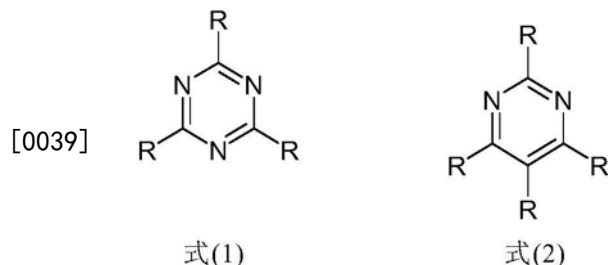
[0034] 此处的 $T_1(\text{基质})$ 代表电子传输化合物的最低三重态能量,并且 $T_1(\text{TADF})$ 代表TADF化合物的最低三重态能量。此处通过如下文实施例部分中以一般术语描述的量子化学计算来测定基质 $T_1(\text{基质})$ 的三重态能量。

[0035] 下文描述优选适合作为根据本发明的有机电致发光器件中的电子传输化合物的化合物类别。

[0036] 合适的电子传输化合物选自如下物质类别:三嗪,嘧啶,内酰胺,金属络合物,特别是Be、Zn和Al络合物,芳族酮,芳族氧化膦,氮杂磷杂环戊二烯,氮杂硼杂环戊二烯,其被至少一个电子传输取代基取代,和喹喔啉。本发明必要的是,这些材料的LUMO $\leq$ -2.50eV。上述物质类别的许多衍生物具有这种LUMO,因此这些物质类别通常被视为合适的,即使来自这些物质类别的单独的化合物可能具有 $>$ -2.50eV的LUMO。然而,根据本发明仅使用LUMO $\leq$ -2.50eV的那些电子传输材料。本领域普通技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下从来自这些物质类别的材料选择满足这种LUMO条件的化合物,其中许多材料是已知的。

[0037] 在本发明的一个优选实施方式中,电子传输化合物是纯有机化合物,即不含金属的化合物。

[0038] 如果电子传输化合物是三嗪或嘧啶化合物,则这种化合物优选选自下式(1)和(2)的化合物,



[0040] 其中以下适用于所用的符号:

[0041] R在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,Cl,Br,I,CN,NO<sub>2</sub>,N(Ar)<sub>2</sub>,N(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>,C(=O)Ar,C(=O)R<sup>1</sup>,P(=O)(Ar)<sub>2</sub>,具有1至40个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有2至40个C原子的烯基

或炔基基团,所述基团中的每个可被一个或多个基团 $R^1$ 取代,其中一个或多个非相邻的 $CH_2$ 基团可被 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $NR^1$ 、 $O$ 、 $S$ 或 $CONR^1$ 代替,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或 $NO_2$ 代替,具有5至80个、优选5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可被一个或多个基团 $R^1$ 取代,具有5至60个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可被一个或多个基团 $R^1$ 取代,或具有5至60个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团,所述基团可被一个或多个基团 $R^1$ 取代,其中两个或更多个相邻的取代基 $R$ 可任选地形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 $R^1$ 取代;

[0042]  $R^1$ 在每次出现时相同或不同地选自H、D、F、Cl、Br、I、CN、 $NO_2$ 、 $N(Ar)_2$ 、 $N(R^2)_2$ 、 $C(=O)Ar$ 、 $C(=O)R^2$ 、 $P(=O)(Ar)_2$ ,具有1至40个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有2至40个C原子的烯基或炔基基团,所述基团中的每个可被一个或多个基团 $R^2$ 取代,其中一个或多个非相邻的 $CH_2$ 基团可被 $R^2C=CR^2$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $SO$ 、 $SO_2$ 、 $NR^2$ 、 $O$ 、 $S$ 或 $CONR^2$ 代替,并且其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I、CN或 $NO_2$ 代替,具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可被一个或多个基团 $R^2$ 取代,具有5至60个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可被一个或多个基团 $R^2$ 取代,或具有5至60个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团,其中两个或更多个相邻的取代基 $R^1$ 可任选地形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 $R^2$ 取代;

[0043] Ar在每次出现时相同或不同地是具有5-30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个非芳族基团 $R^2$ 取代;此处键合至同一N原子或P原子的两个基团Ar也可通过单键或选自 $N(R^2)$ 、 $C(R^2)_2$ 、 $O$ 或 $S$ 的桥彼此桥连;

[0044]  $R^2$ 选自H、D、F、CN,具有1至20个C原子的脂族烃基团,具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其中一个或多个H原子可被D、F、Cl、Br、I或CN代替,其中两个或更多个相邻的取代基 $R^2$ 可彼此形成单环或多环的脂族、芳族或杂芳族环系。

[0045] 在本申请意义上的相邻取代基是键合至同一碳原子或键合至彼此直接键合的碳原子的取代基。

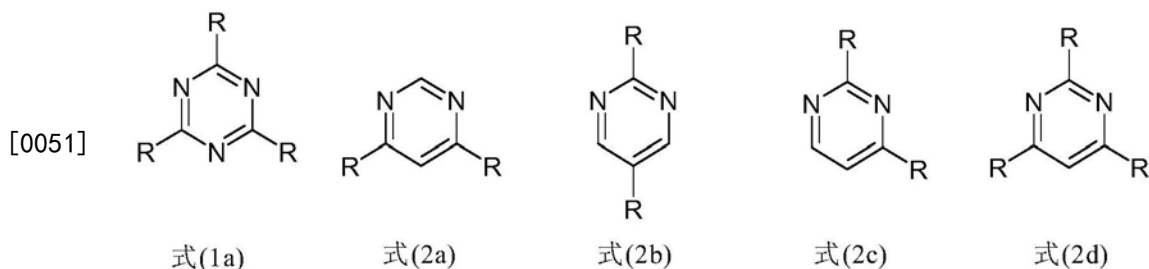
[0046] 在本发明意义上的芳基基团含有6至60个C原子;在本发明意义上的杂芳基基团含有2至60个C原子和至少一个杂原子,其条件是C原子和杂原子的总和至少为5。所述杂原子优选选自N、O和/或S。此处的芳基基团或杂芳基基团被认为是指简单的芳族环,即苯,或简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等,或稠合(缩合)的芳基或杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。通过单键彼此连接的芳族环,例如联苯,相反地不被称为芳基或杂芳基基团,而是称为芳族环系。

[0047] 在本发明意义上的芳族环系在环系中含有6至80个C原子。在本发明意义上的杂芳族环系在环系中含有2至60个C原子和至少一个杂原子,其条件是C原子和杂原子的总和至少为5。所述杂原子优选选自N、O和/或S。在本发明意义上的芳族或杂芳族环系旨在被认为是指不必仅含有芳基或杂芳基基团的体系,而是其中多个芳基或杂芳基基团还可以由非芳族单元例如C、N或O原子连接。因此,例如,和其中两个或更多个芳基基团被例如短的烷基基团连接的体系一样,诸如苈、9,9'-螺二苈、9,9'-二芳基苈、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系也旨在被认为是指在本发明意义上的芳族环系。

[0048] 对于本发明的目的,可含有1至40个C原子并且其中单独的H原子或CH<sub>2</sub>基团还可被上述基团取代的脂族烃基团或者烷基基团或者烯基或炔基基团优选被认为是如下基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、新戊基、环戊基、正己基、新己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。具有1至40个C原子的烷氧基基团优选被认为是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基己氧基、五氟乙氧基或2,2,2-三氟乙氧基。具有1至40个C原子的硫代烷基基团被认为特别是指甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2-乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2,2,2-三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。一般来说,根据本发明的烷基、烷氧基或硫代烷基基团可为直链、支链或环状的,其中一个或多个非相邻的CH<sub>2</sub>基团可被上述基团代替;此外,一个或多个H原子还可被D、F、Cl、Br、I、CN或NO<sub>2</sub>,优选地F、Cl或CN,进一步优选地F或CN,特别优选地CN代替。

[0049] 分别具有5-30个或5-60个芳族环原子,在每种情况下还可被上述基团R、R<sup>1</sup>或R<sup>2</sup>取代的芳族或杂芳族环系,被认为特别是指衍生自如下物质的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、芘、蒾、花、荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、偶苯、三联苯、三聚苯、芴、螺二芴、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并芴、顺式或反式茛并咪唑、顺式或反式吡啶并咪唑、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、咪唑、苯并咪唑、异苯并咪唑、二苯并咪唑、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、蒽并咪唑、菲并咪唑、异咪唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、六氮杂苯并菲、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂芘、2,3-二氮杂芘、1,6-二氮杂芘、1,8-二氮杂芘、4,5-二氮杂芘、4,5,9,10-四氮杂芘、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-咪唑二唑、1,2,4-咪唑二唑、1,2,5-咪唑二唑、1,3,4-咪唑二唑、1,2,3-噻唑二唑、1,2,4-噻唑二唑、1,2,5-噻唑二唑、1,3,4-噻唑二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、吡嗪和苯并噻二唑或者衍生自这些体系的组合的基团。

[0050] 在式(1)或式(2)的化合物的一个优选实施方式中,取代基R中的至少一个代表芳族或杂芳族环系。在式(1)中,所有三个取代基R特别优选代表芳族或杂芳族环系,其在每种情况下可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代。在式(2)中,一个、两个或三个取代基R特别优选代表芳族或杂芳族环系,其在每种情况下可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代,并且其它取代基R代表H。因此,特别优选的实施方式是下式(1a)和(2a)至(2d)的化合物,



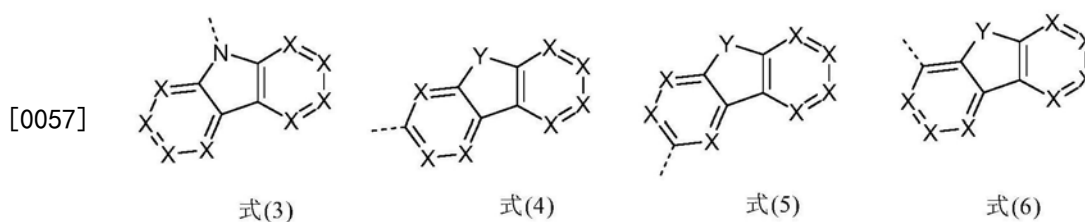
[0052] 其中R相同或不同地代表具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其在每种情况下可被一个或多个基团 $R^1$ 取代,并且 $R^1$ 具有上述含义。

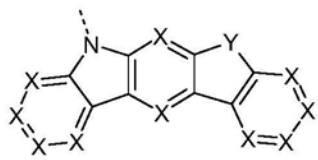
[0053] 在嘧啶化合物的情况下,此处优选式(2a)和(2d)的化合物,特别是式(2d)的化合物。

[0054] 优选的芳族或杂芳族环系含有5至30个芳族环原子,特别是6至24个芳族环原子,并且可被一个或多个基团 $R^1$ 取代。此处的芳族或杂芳族环系优选不含其中多于两个的芳族六元环彼此直接稠合的稠合芳基或杂芳基基团。它们特别优选绝对不含其中芳族六元环彼此直接稠合的芳基或杂芳基基团。这种优选情形是由于这种类型的取代基的三重态能量较高。因此,R优选不具有例如萘基基团或更高级稠合芳基基团并且同样不具有喹啉基团、吲哚基团等。相比之下,R可具有例如呋唑基团、二苯并呋喃基团等,因为在这些结构中没有6元芳族或杂芳族环彼此直接稠合。

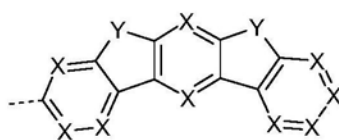
[0055] 优选的取代基R在每次出现时相同或不同地选自苯,邻位联苯、间位联苯或对位联苯,邻位三联苯、间位三联苯、对位三联苯或支链三联苯,邻位四联苯、间位四联苯、对位四联苯或支链四联苯,1-苄基、2-苄基、3-苄基或4-苄基,1-螺二苄基、2-螺二苄基、3-螺二苄基或4-螺二苄基,1-萘基或2-萘基,吡咯,呋喃,噻吩,吡啶,苯并呋喃,苯并噻吩,1-呋唑、2-呋唑或3-呋唑,1-二苯并呋喃、2-二苯并呋喃或3-二苯并呋喃,1-二苯并噻吩、2-二苯并噻吩或3-二苯并噻吩,茚并呋唑,吡啶并呋唑,2-吡啶、3-吡啶或4-吡啶,2-嘧啶、4-嘧啶或5-嘧啶,吡嗪,哒嗪,三嗪,菲或这些基团中的两种或三种的组合,所述基团中的每个可被一个或多个基团 $R^1$ 取代。

[0056] 至少一个基团R特别优选选自下式(3)至(44)的结构,

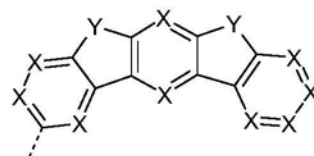




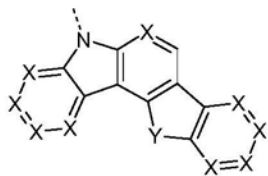
式(7)



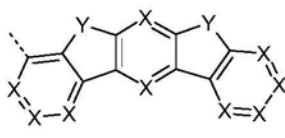
式(8)



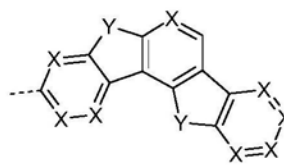
式(9)



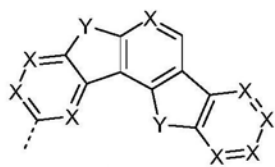
式(10)



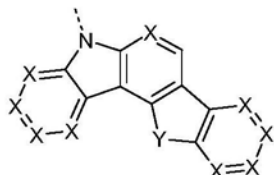
式(11)



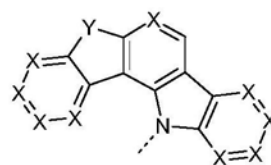
式(12)



式(13)

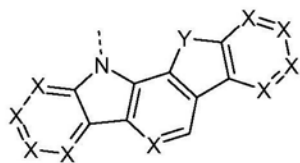


式(14)

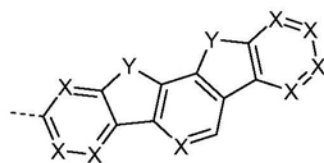


式(15)

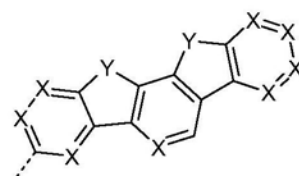
[0058]



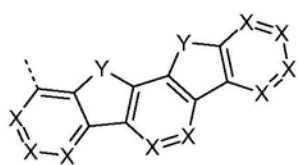
式(16)



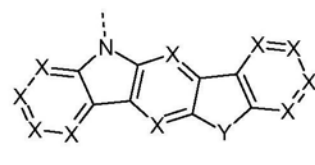
式(17)



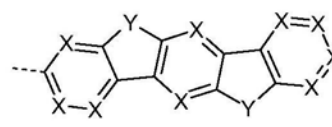
式(18)



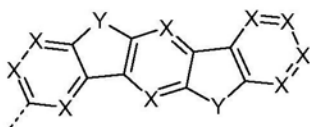
式(19)



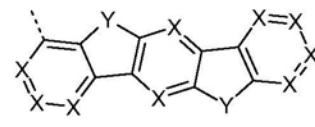
式(20)



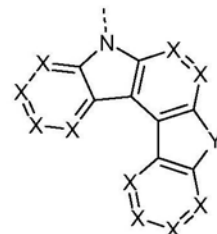
式(21)



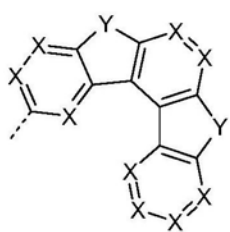
式(22)



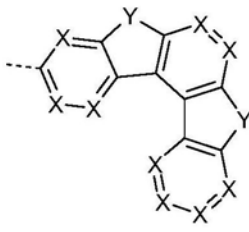
式(23)



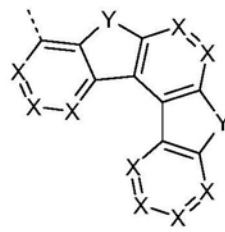
式(24)



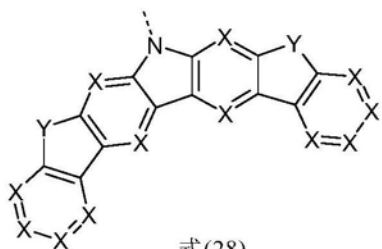
式(25)



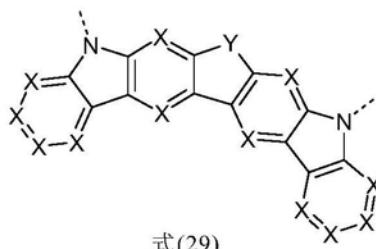
式(26)



式(27)

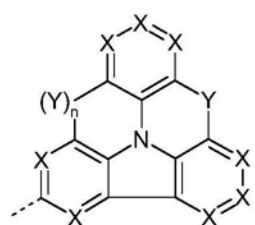


式(28)

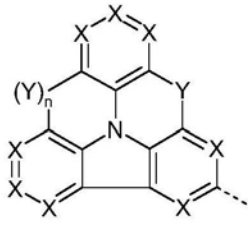


式(29)

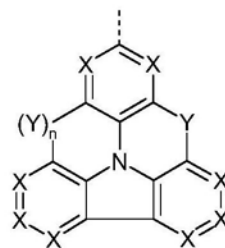
[0059]



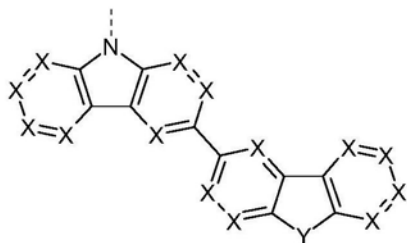
式(30)



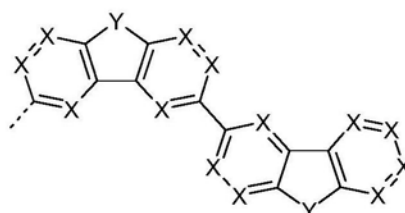
式(31)



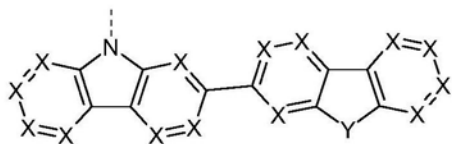
式(32)



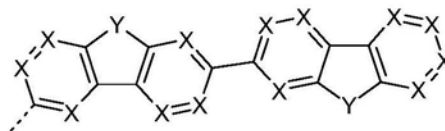
式(33)



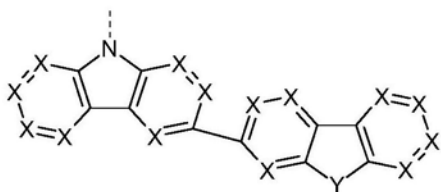
式(34)



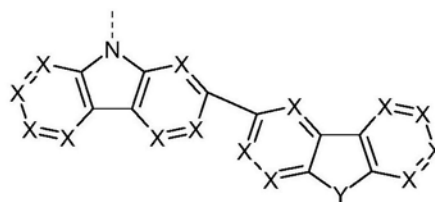
式(35)



式(36)

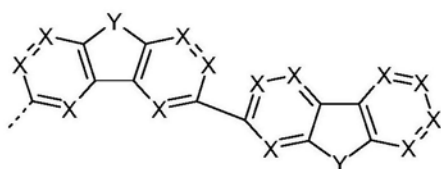


式(37)

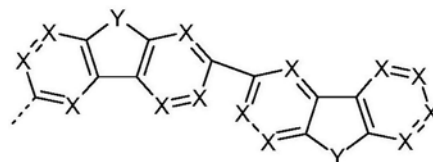


式(38)

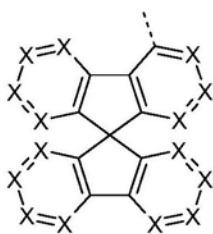
[0060]



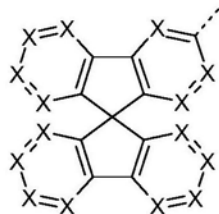
式(39)



式(40)



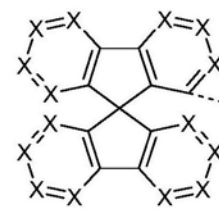
式(41)



式(42)



式(43)



式(44)

[0061] 其中 $R^1$ 和 $R^2$ 具有上述含义,虚线键表示与式(1)或(2)的基团键合的键,并且此外:  
 [0062] X在每次出现时相同或不同地是 $CR^1$ 或N,其中优选地每个环最多2个符号X代表N;  
 [0063] Y在每次出现时相同或不同地是 $C(R^1)_2$ 、 $NR^1$ 、O或S;  
 [0064] n是0或1,其中n等于0是指无基团Y键合在这个位置,而是基团 $R^1$ 键合至相应的碳原子。

[0065] 如在X的定义和下文中使用的术语“环”是指结构内的每个单独的5元或6元环。

[0066] 在上述式(3)至(44)的优选基团中,每个环中最多一个符号X代表N。符号X特别优选在每次出现时相同或不同地代表 $CR^1$ ,特别是代表CH。

[0067] 如果式(3)至(44)的基团具有多个基团Y,则对于这个目的,来自Y的定义的所有组合是可能的。优选其中一个基团Y代表 $NR^1$ 并且另一个基团Y代表 $C(R^1)_2$ 或其中两个基团Y代表 $NR^1$ 或其中两个基团Y代表O的式(3)至(44)的基团。

[0068] 在本发明的另一个优选实施方式中,式(3)至(44)中的至少一个基团Y在每次出现时相同或不同地代表 $C(R^1)_2$ 或代表 $NR^1$ 。

[0069] 此外优选地,直接键合至这些基团中的氮原子的取代基 $R^1$ 代表具有5至24个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其还可被一个或多个基团 $R^2$ 取代。在一个特别优选的实施方式中,这个取代基 $R^1$ 在每次出现时相同或不同地代表具有6至24个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其不具有稠合芳基基团并且其不具有稠合杂芳基基团,其中两个或更多个芳族或杂芳族6元环基团彼此直接稠合并且其在每种情况下还可被一个或多个基团 $R^2$ 取代。

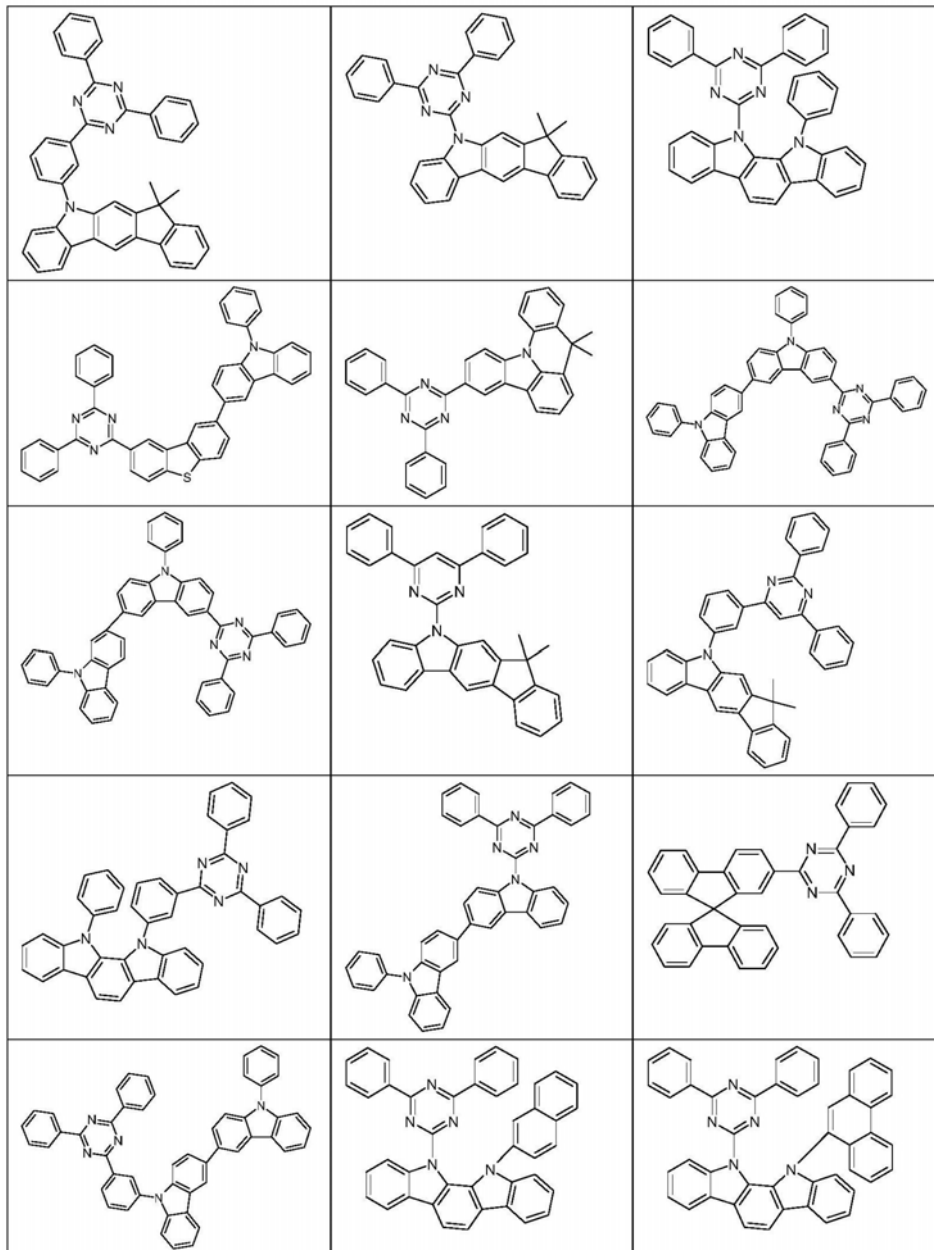
[0070] 如果Y代表 $C(R^1)_2$ ,则 $R^1$ 优选在每次出现时相同或不同地代表具有1至10个C原子的直链烷基基团或代表具有3至10个C原子的支链或环状的烷基基团或代表具有5至24个芳族

环原子的芳族或杂芳族环系,所述基团或环系还可被一个或多个基团 $R^2$ 取代。 $R^1$ 非常特别优选代表甲基基团或代表苯基基团,其中螺环系还可通过两个苯基基团的成环来形成。

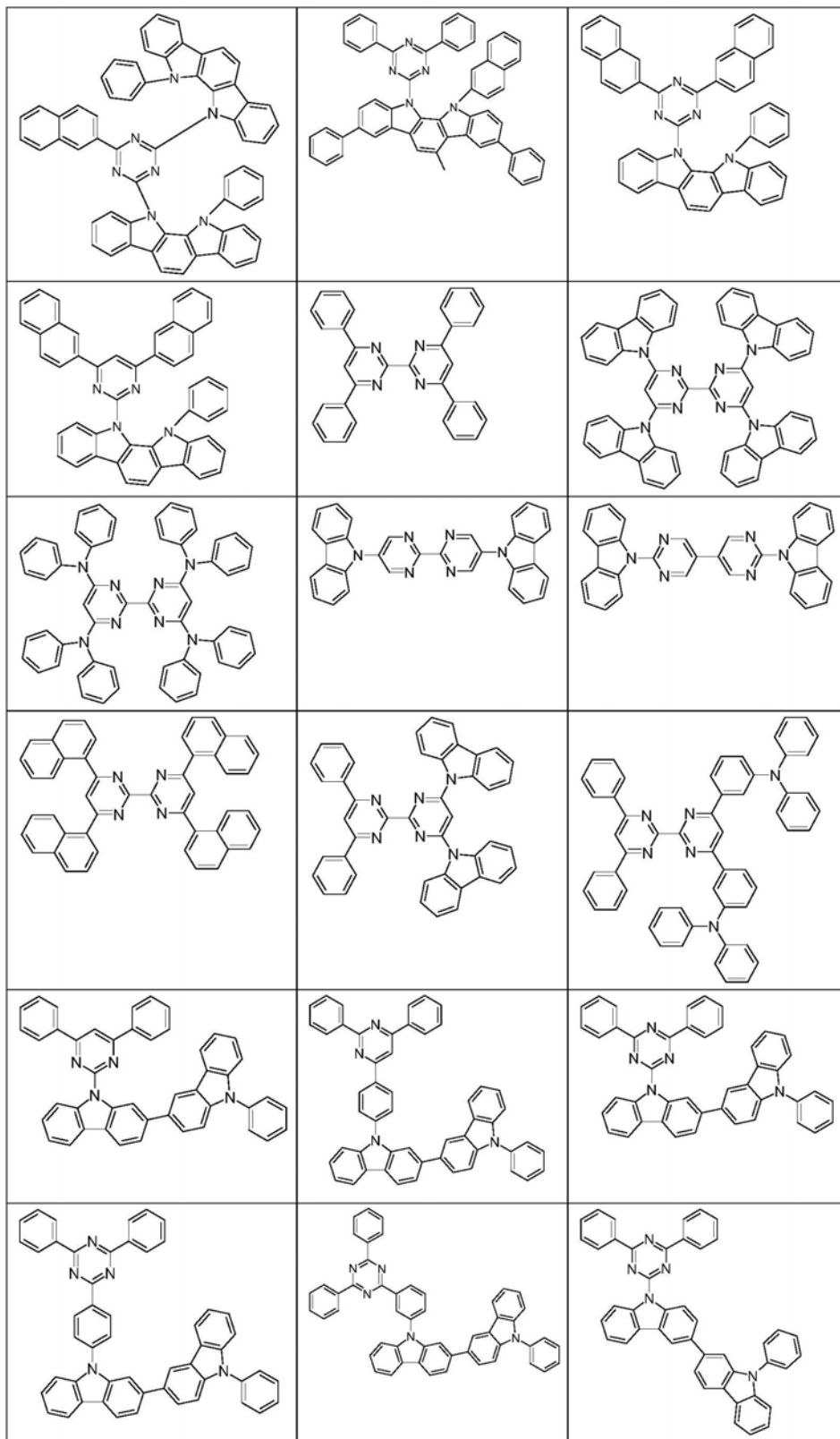
[0071] 此外,上述式(3)至(44)的基团可能优选不直接而是经由桥连基团键合至式(1)中的三嗪或式(2)中的嘧啶。于是这种桥连基团优选选自具有5至24个芳族环原子、特别是具有6至12个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其在每种情况下可被一个或多个基团 $R^1$ 取代。此处的芳族或杂芳族环系优选不含其中多于两个的芳族六元环彼此稠合的芳基或杂芳基基团。所述芳族或杂芳族环系特别优选不含其中芳族六元环彼此稠合的芳基或杂芳基基团。

[0072] 式(1)或(2)的优选化合物的实例是下表中所示的化合物。

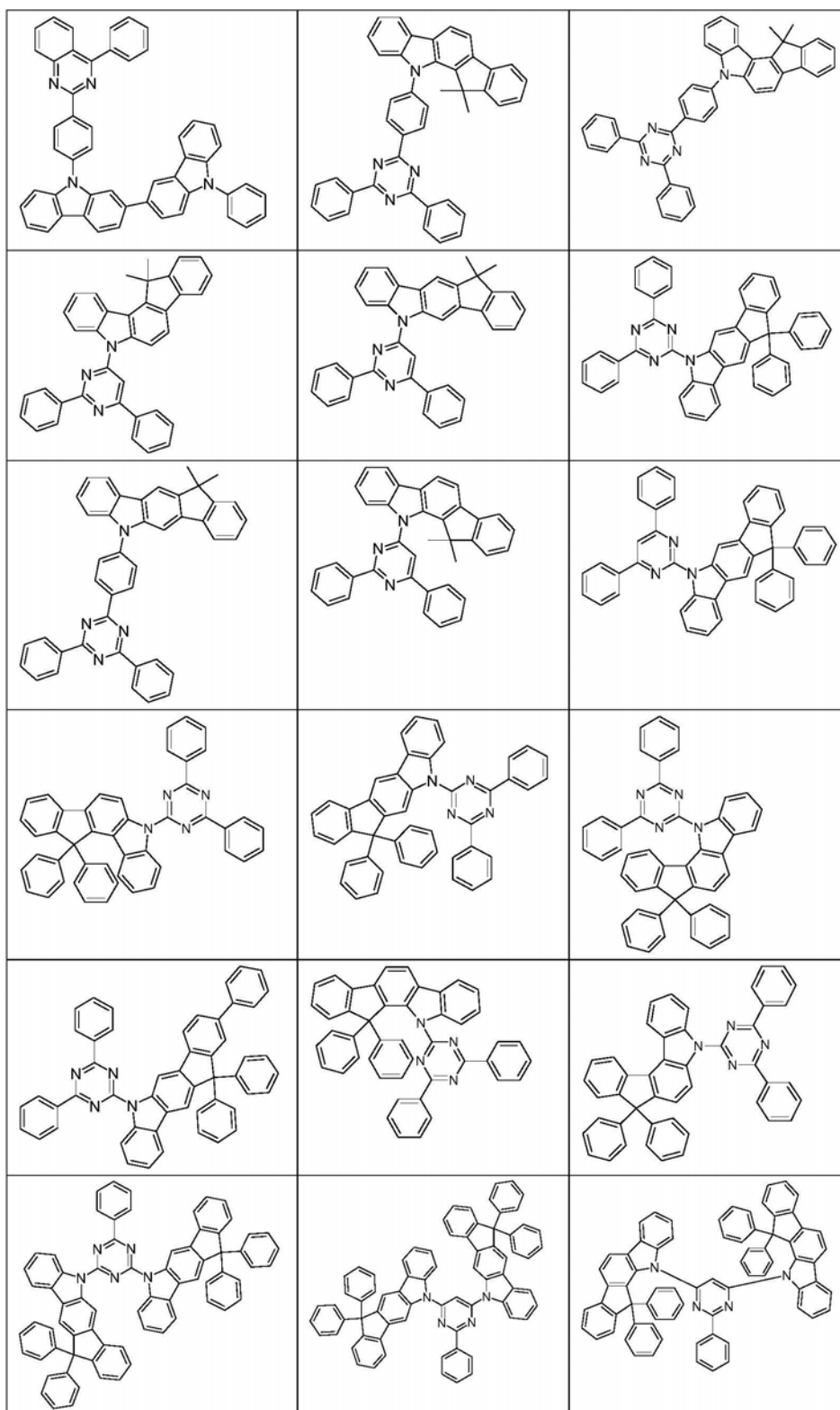
[0073]



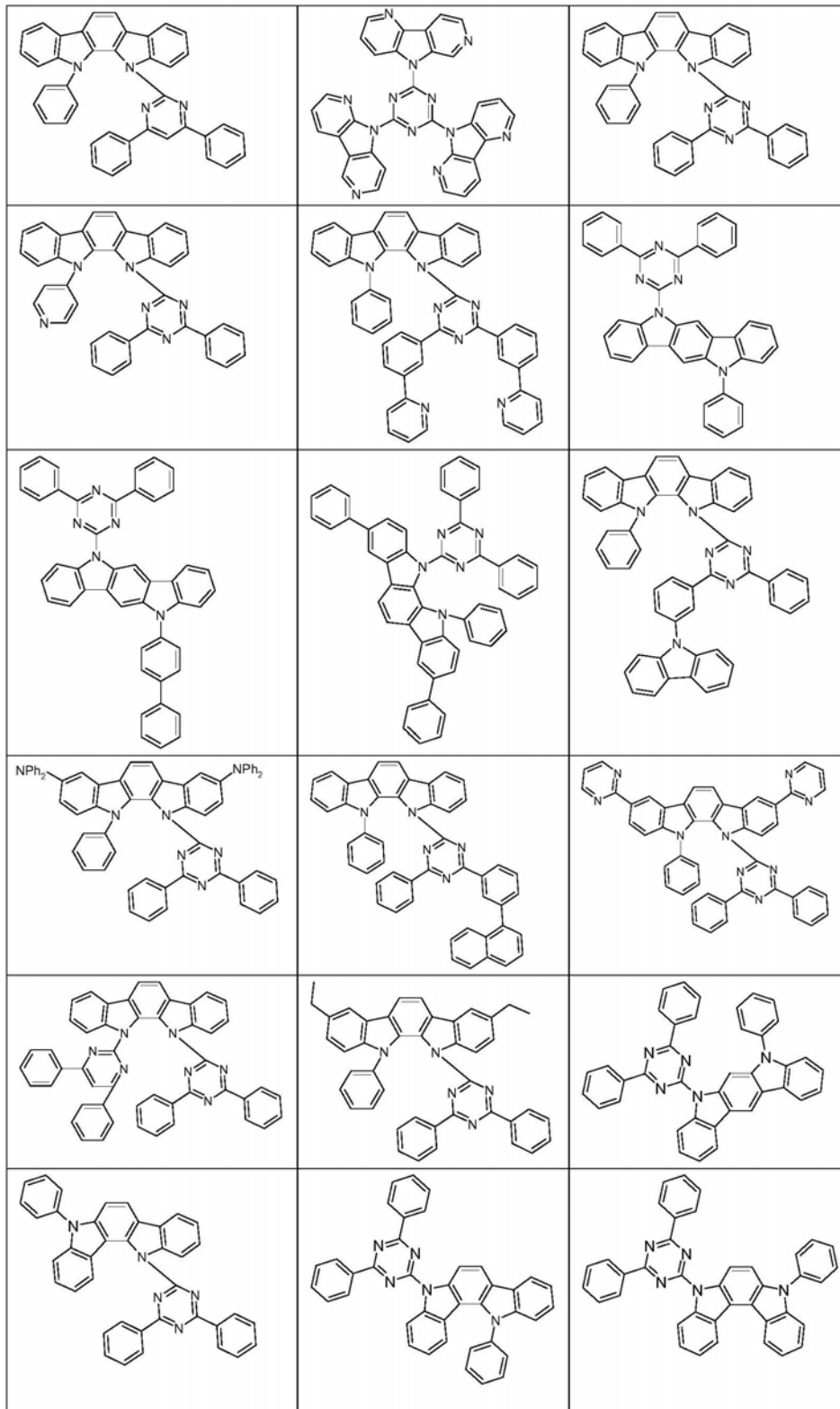
[0074]



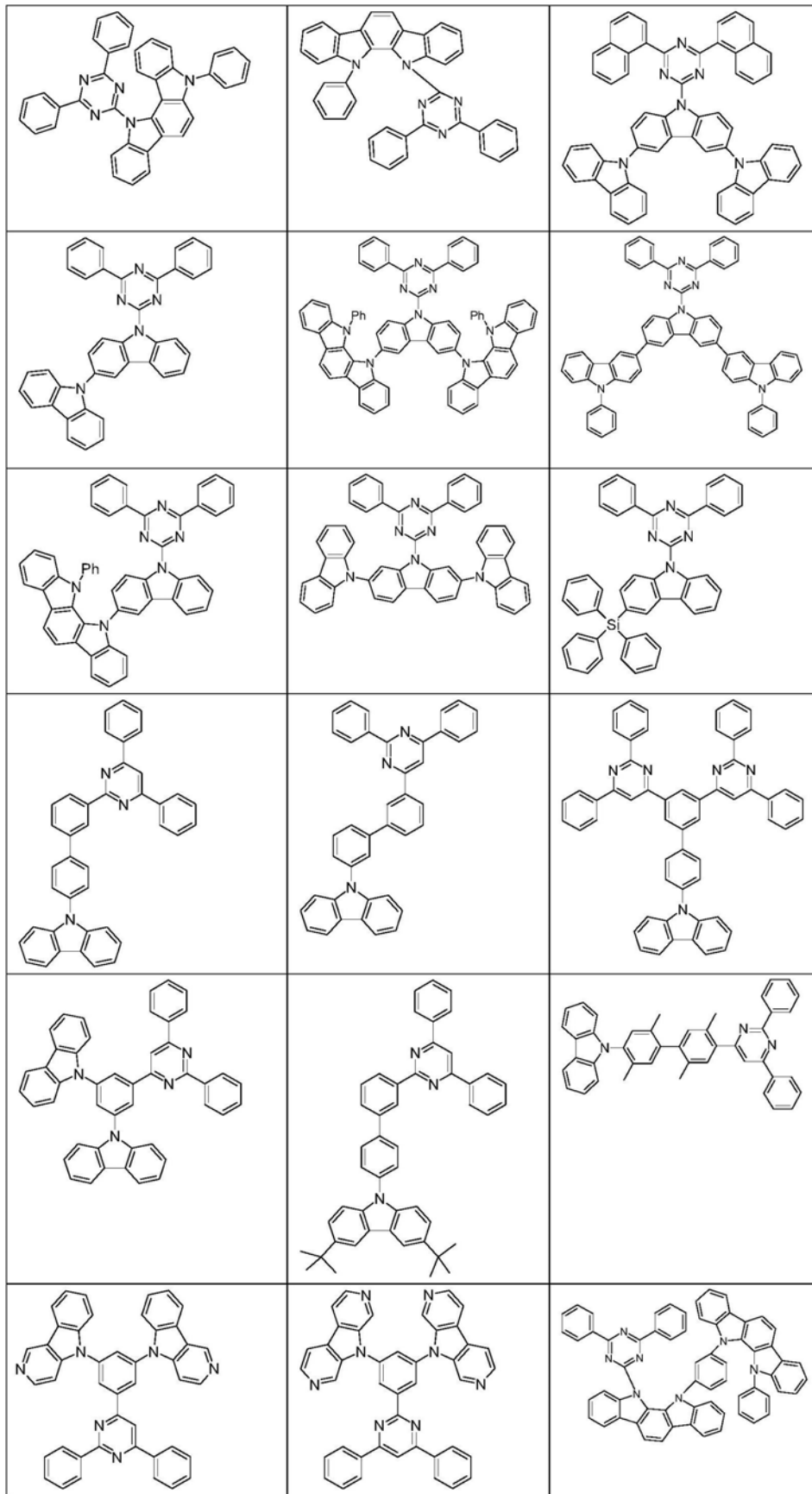
[0075]



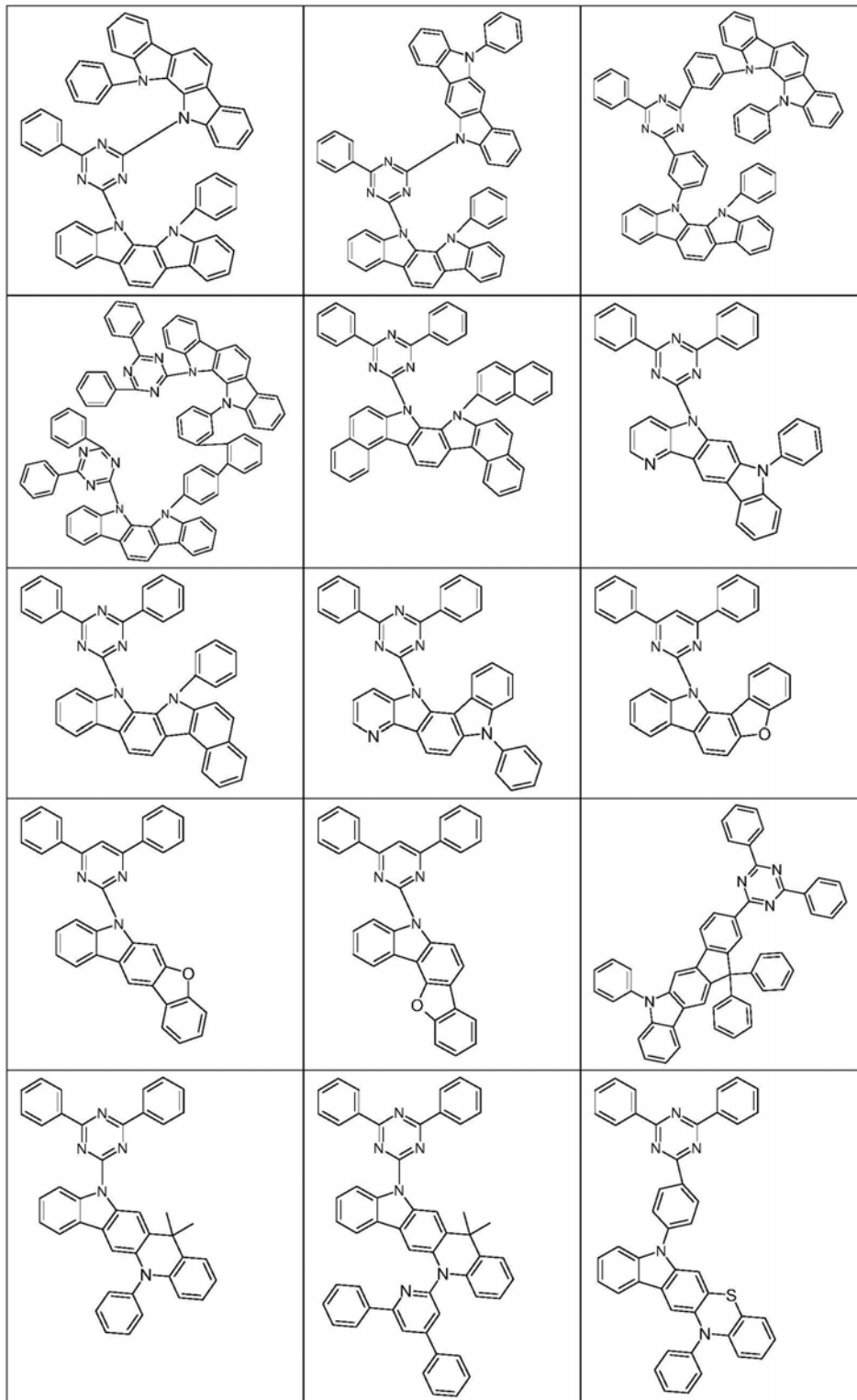
[0076]



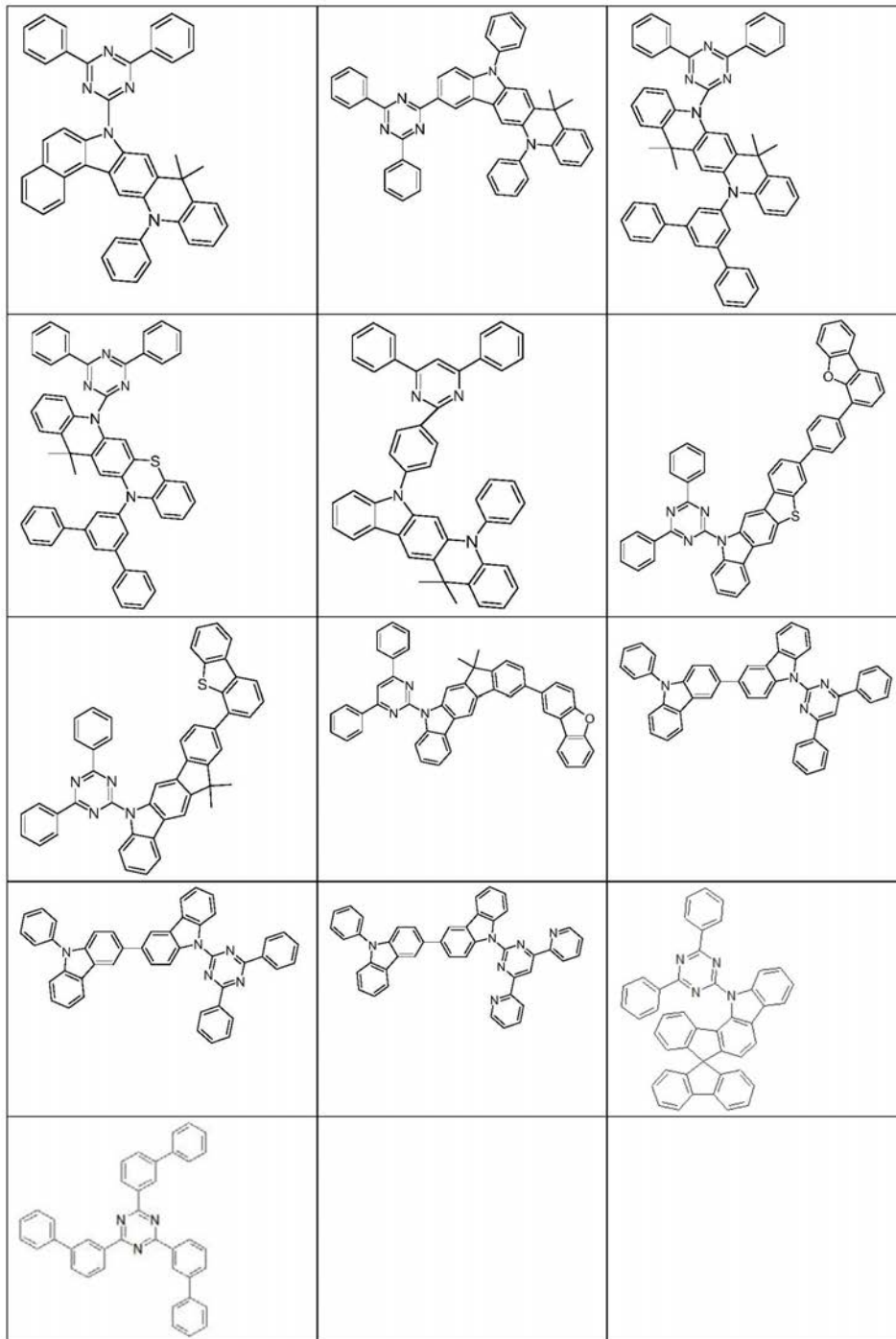
[0077]



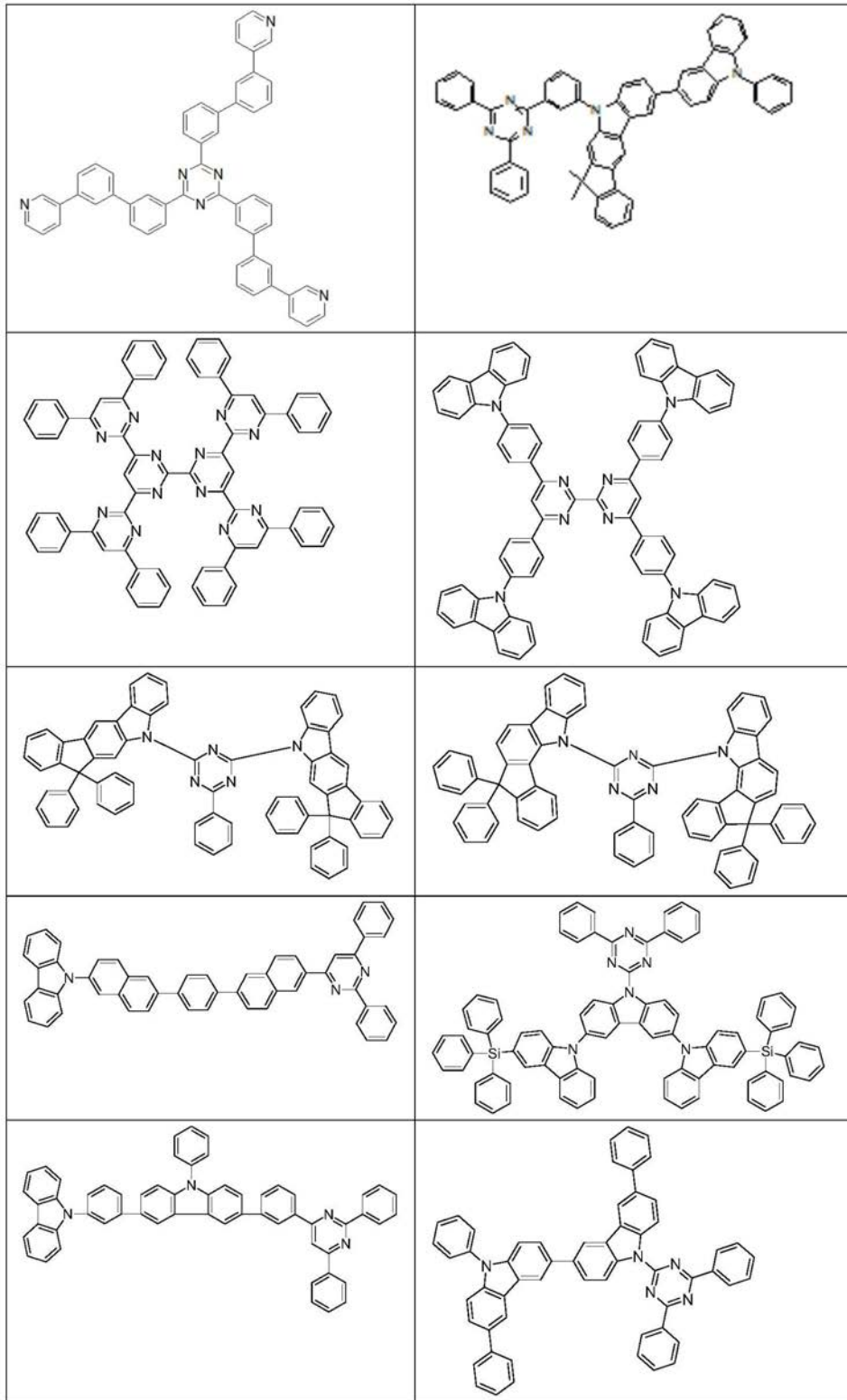
[0078]



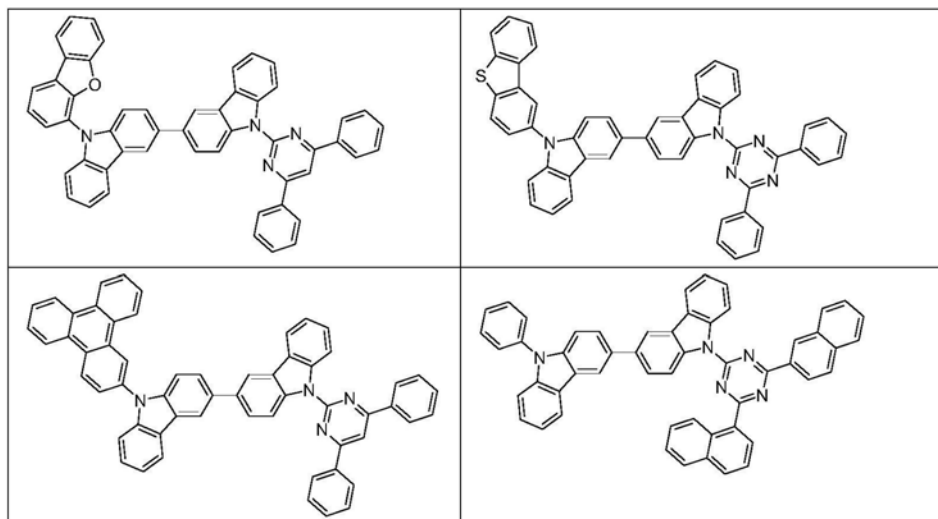
[0079]



[0080]

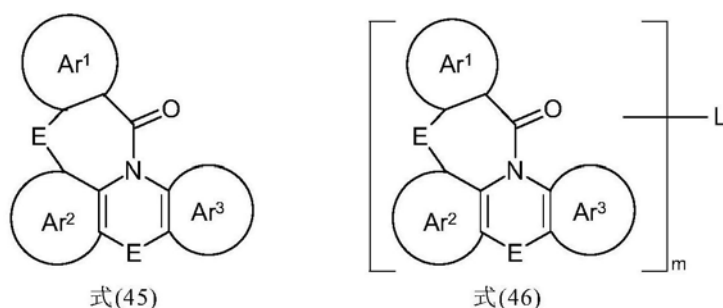


[0081]



[0082] 如果所述电子传导化合物是内酰胺,则这种化合物优选选自下式(45)和(46)的化合物,

[0083]



式(45)

式(46)

[0084] 其中R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和Ar具有上述含义,并且以下适用于所用的其它符号和标记:

[0085] E在每次出现时相同或不同地是单键、NR、CR<sub>2</sub>、O或S;

[0086] Ar<sup>1</sup>与明确描绘的碳原子一起是具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可被一个或多个基团R取代;

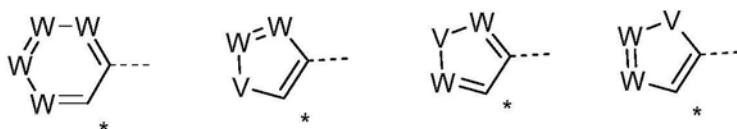
[0087] Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>与明确描绘的碳原子一起在每次出现时相同或不同地是具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可被一个或多个基团R取代;

[0088] 对于m=2来说L是单键或二价基团,或对于m=3来说L是三价基团或对于m=4来说L是四价基团,L在每种情况下在任何所需位置键合至Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>或Ar<sup>3</sup>或代替基团R键合至E;

[0089] m是2、3或4。

[0090] 在式(45)或(46)的化合物的一个优选实施方式中,基团Ar<sup>1</sup>代表下式(47)、(48)、(49)或(50)的基团,

[0091]



式(47)

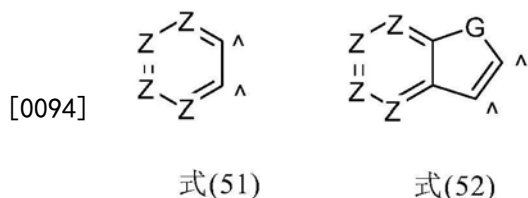
式(48)

式(49)

式(50)

[0092] 其中虚线键指示与羰基基团的连接,\*指示与E的连接位置,并且此外:

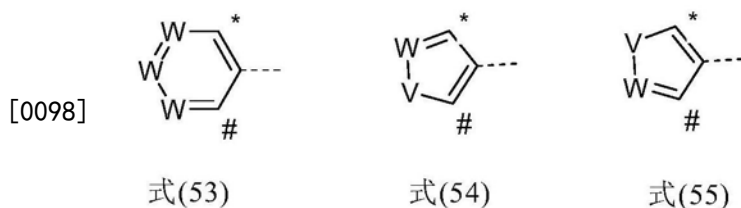
[0093] W在每次出现时相同或不同地是CR或N;或两个相邻基团W代表下式(51)或(52)的基团,



[0095] 其中G代表CR<sub>2</sub>、NR、O或S,Z在每次出现时相同或不同地代表CR或N,并且 $\wedge$ 指示式(47)至(50)中的相应相邻基团W;

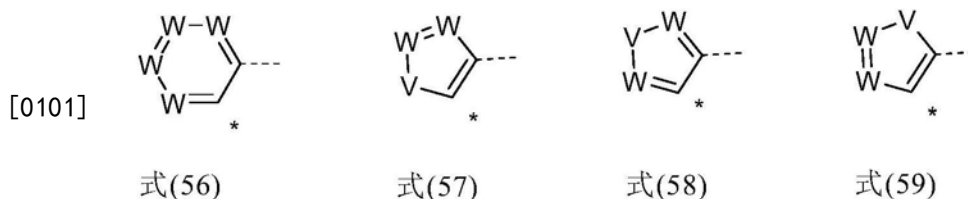
[0096] V是NR、O或S。

[0097] 在本发明的另一个优选实施方式中,基团Ar<sup>2</sup>代表下式(53)、(54)和(55)之一的基团,



[0099] 其中虚线键指示与N的连接,#指示与E和Ar<sup>3</sup>的连接位置,\*指示与E和Ar<sup>1</sup>的连接,并且W和V具有上述含义。

[0100] 在本发明的另一个优选实施方式中,基团Ar<sup>3</sup>代表下式(56)、(57)、(58)和(59)之一的基团,



[0102] 其中虚线键指示与N的连接,\*指示与E的连接,并且W和V具有上述含义。

[0103] 上述优选基团Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>和Ar<sup>3</sup>可在此处根据需要彼此组合。

[0104] 在本发明的另一个优选实施方式中,至少一个基团E代表单键。

[0105] 在本发明的一个优选实施方式中,上述优选情形同时出现。因此特别优选式(45)和(46)的化合物,其中:

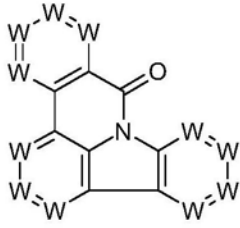
[0106] Ar<sup>1</sup>选自上述式(47)、(48)、(49)和(50)的基团;

[0107] Ar<sup>2</sup>选自上述式(53)、(54)和(55)的基团;

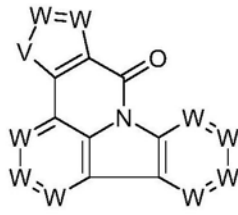
[0108] Ar<sup>3</sup>选自上述式(56)、(57)、(58)和(59)的基团。

[0109] 特别优选地,基团Ar<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>和Ar<sup>3</sup>中的至少两个代表6元芳基或6元杂芳基环基团。特别优选地,Ar<sup>1</sup>代表式(47)的基团并且同时Ar<sup>2</sup>代表式(53)的基团,或Ar<sup>1</sup>代表式(47)的基团并且同时Ar<sup>3</sup>代表式(56)的基团,或Ar<sup>2</sup>代表式(53)的基团并且同时Ar<sup>3</sup>代表式(59)的基团。

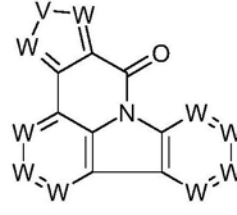
[0110] 因此,式(45)的特别优选的实施方式是下式(60)至(69)的化合物,



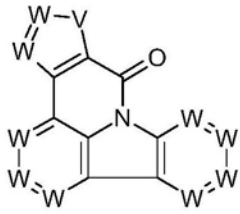
式(60)



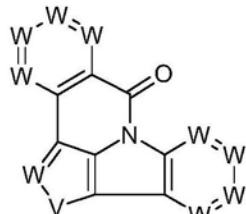
式(61)



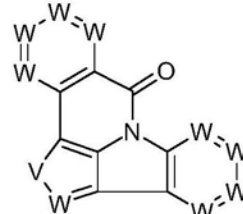
式(62)



式(63)

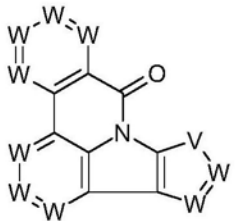


式(64)

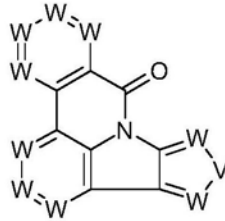


式(65)

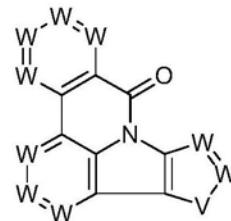
[0111]



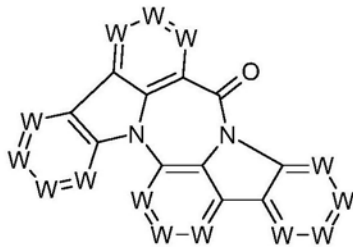
式(66)



式(67)



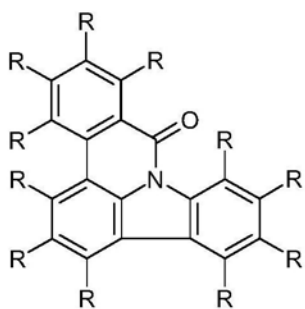
式(68)



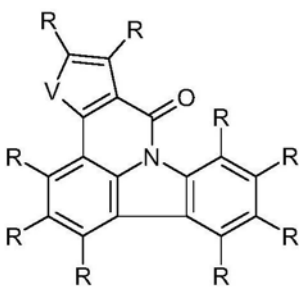
式(69)

[0112] 其中所用的符号具有上述含义。

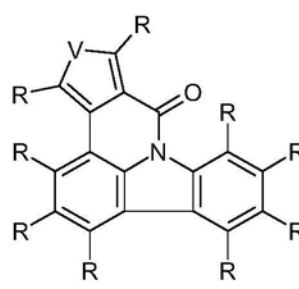
[0113] 此外优选的是，W代表CR或N并且不代表式(51)或(52)的基团。在式(60)至(69)的化合物的一个优选实施方式中，每个环总共最多一个符号W代表N，并且其余符号W代表CR。在本发明的一个特别优选的实施方式中，所有符号W代表CR。因此，特别优选下式(60a)至(69a)的化合物，



式(60a)

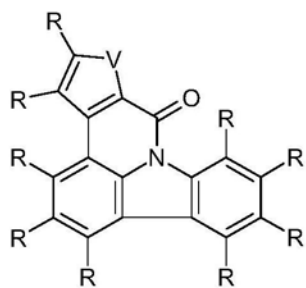


式(61a)

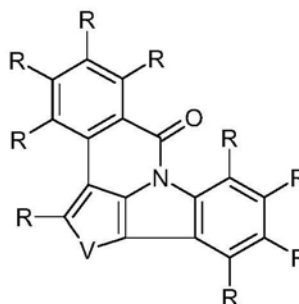


式(62a)

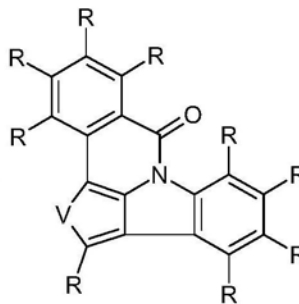
[0114]



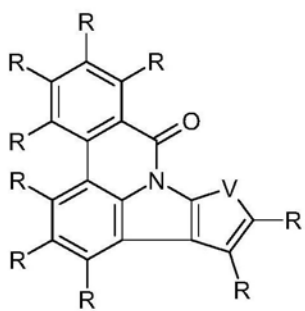
式(63a)



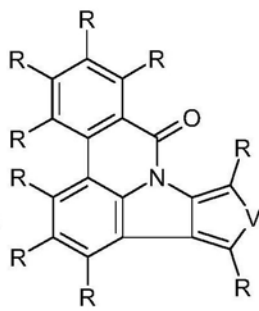
式(64a)



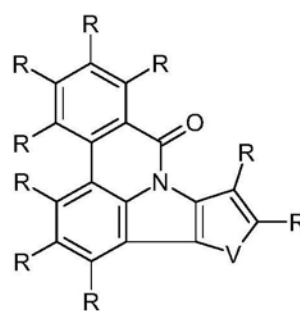
式(65a)



式(66a)

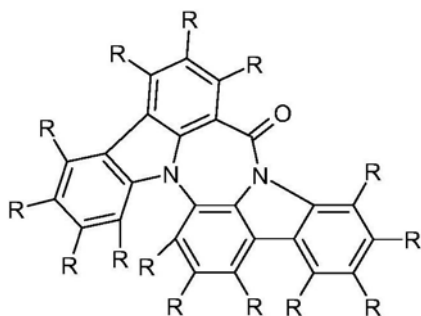


式(67a)



式(68a)

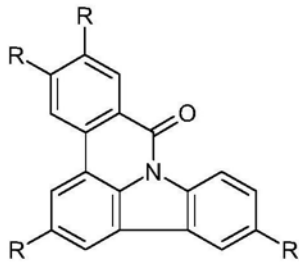
[0115]



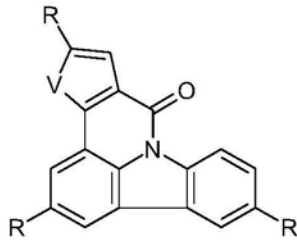
式(69a)

[0116] 其中所用的符号具有上述含义。

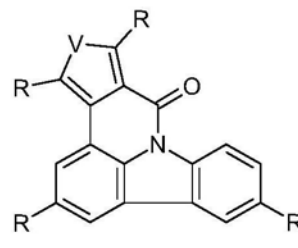
[0117] 非常特别优选式(60b)至(69b)的结构，



式(60b)

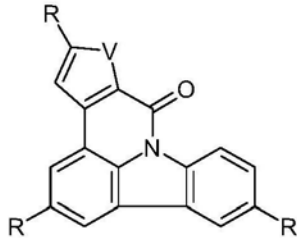


式(61b)

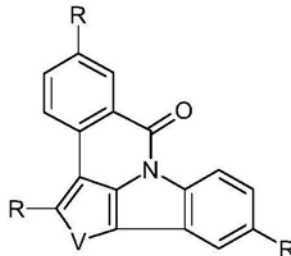


式(62b)

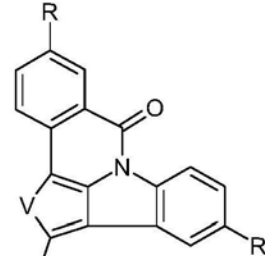
[0118]



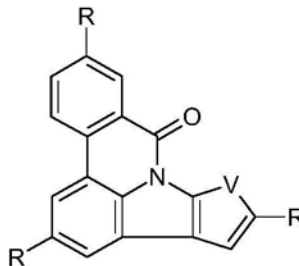
式(63b)



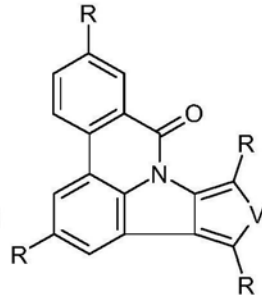
式(64b)



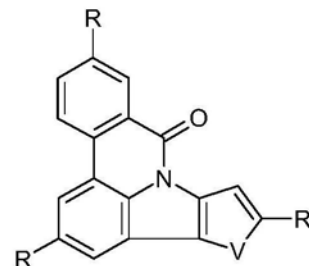
式(65b)



式(66b)

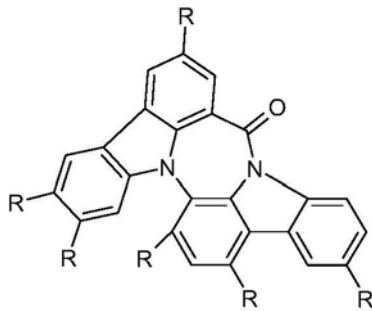


式(67b)



式(68b)

[0119]



式(69b)

[0120] 其中所用的符号具有上述含义。

[0121] 非常特别优选式(60)和(60a)和(60b)的化合物。

[0122] 式(46a)化合物中的桥连基团L优选选自单键或具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R取代。此处的芳族或杂芳族环系优选不含其中多于两个的芳族六元环彼此直接稠合的稠合芳基或杂芳基基团。它们特别优选绝对不含其中芳族六元环彼此直接稠合的芳基或杂芳基基团。

[0123] 在本发明的另一个优选实施方式中,式(46)化合物中的标记 $m=2$ 或 $3$ ,特别是等于 $2$ 。非常特别优选使用式(45)的化合物。

[0124] 在本发明的一个优选实施方式中,上述式中的R在每次出现时相同或不同地选自

H, D, F, Cl, Br, CN, N(Ar)<sub>2</sub>, C(=O)Ar, 具有1至10个C原子的直链烷基或烷氧基基团, 或具有3至10个C原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团, 或具有2至10个C原子的烯基基团, 所述基团中的每个可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代, 其中一个或多个非相邻的CH<sub>2</sub>基团可被O代替, 并且其中一个或多个H原子可被D或F代替, 具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代, 具有5至30个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 所述基团可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代, 或这些体系的组合。

[0125] 在本发明的一个特别优选实施方式中, 上述式中的R在每次出现时相同或不同地选自H, D, F, Cl, Br, CN, 具有1至10个C原子的直链烷基基团或者具有3至10个C原子的支链或环状的烷基基团, 所述基团中的每个可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代, 其中一个或多个H原子可被D或F代替, 具有5至18个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代, 或这些体系的组合。

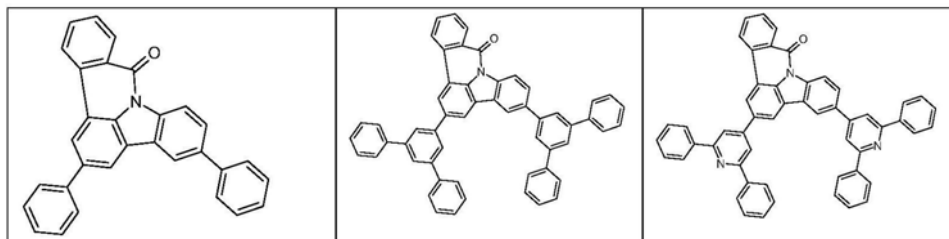
[0126] 如果这些含有芳族或杂芳族环系, 则基团R优选不含其中两个以上芳族六元环彼此直接稠合的稠合芳基或杂芳基基团。它们特别优选绝对不含其中芳族六元环彼此直接稠合的芳基或杂芳基基团。此处特别优选苯基、联苯基、三联苯基、四联苯基、吡啶、二苯并噻吩、二苯并咪唑、茚并吡啶、吲哚并吡啶、三嗪或嘧啶, 其中的每个还可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代。

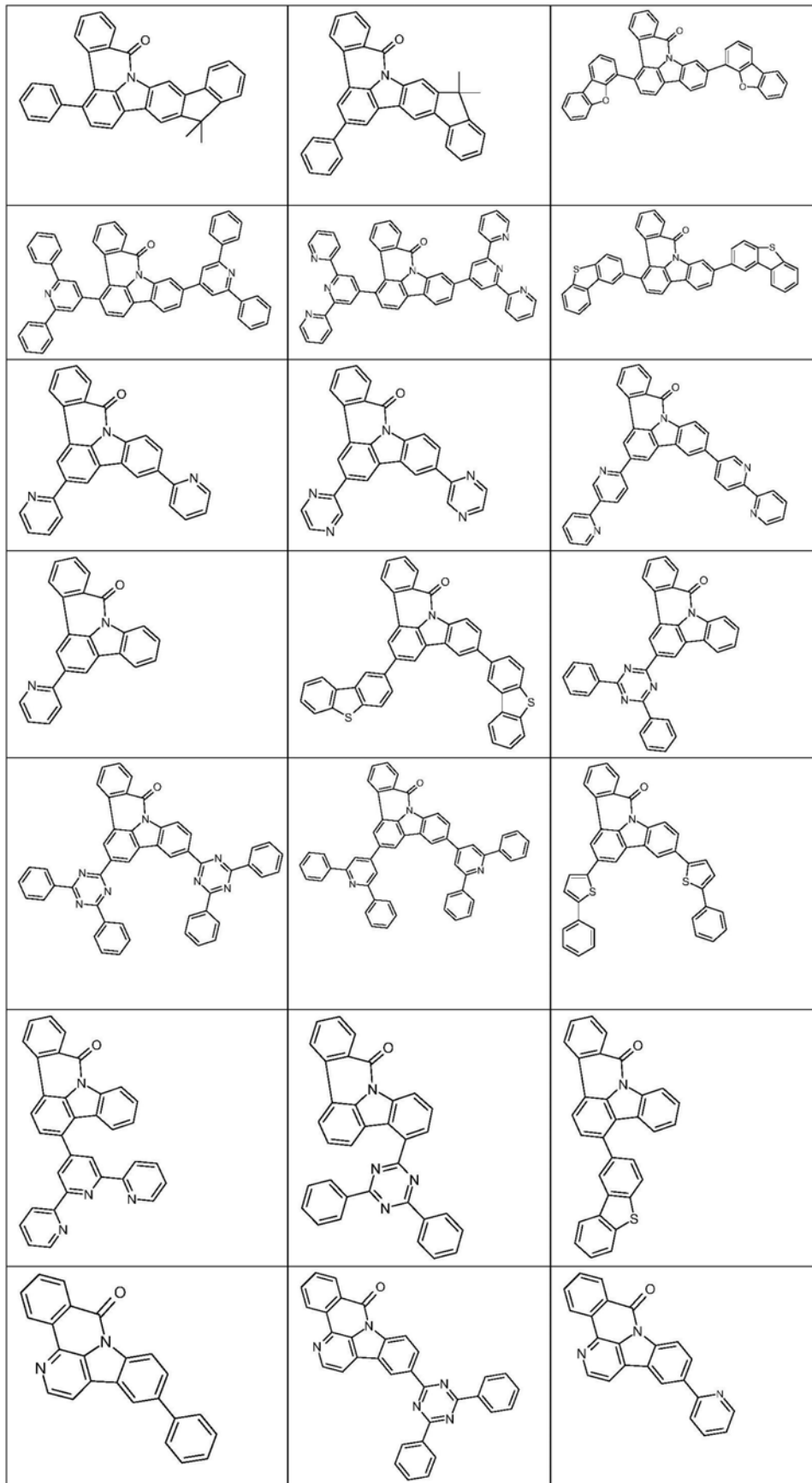
[0127] 对于通过真空蒸发处理的化合物, 所述烷基基团优选具有不多于五个C原子, 特别优选不多于4个C原子, 非常特别优选不多于1个C原子。

[0128] 式(45)和(46)的化合物原则上是已知的。可通过WO 2011/116865和WO 2011/137951中所述的方法进行这些化合物的合成。

[0129] 根据上述实施方式的优选化合物的实例是下表中所示的化合物。

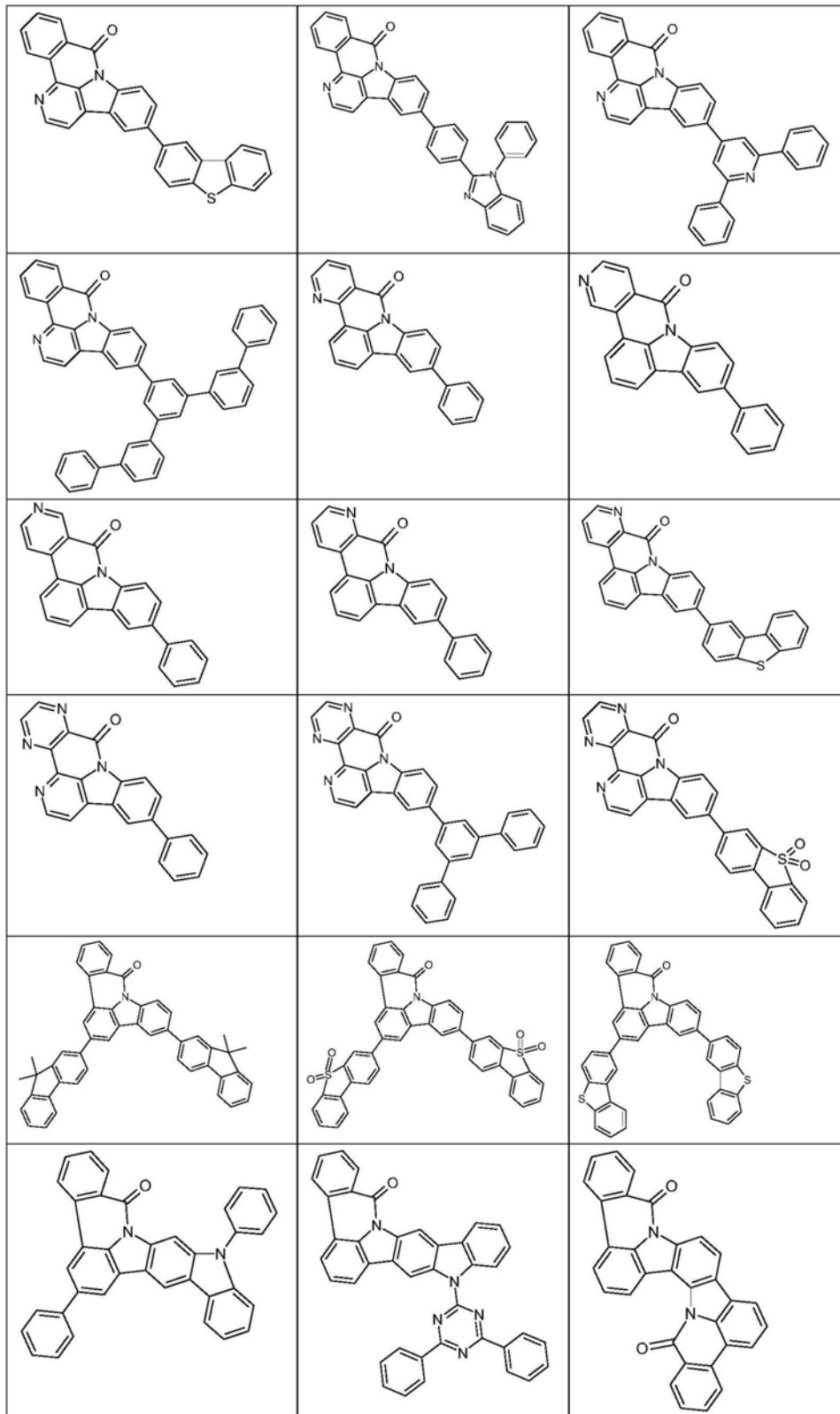
[0130]



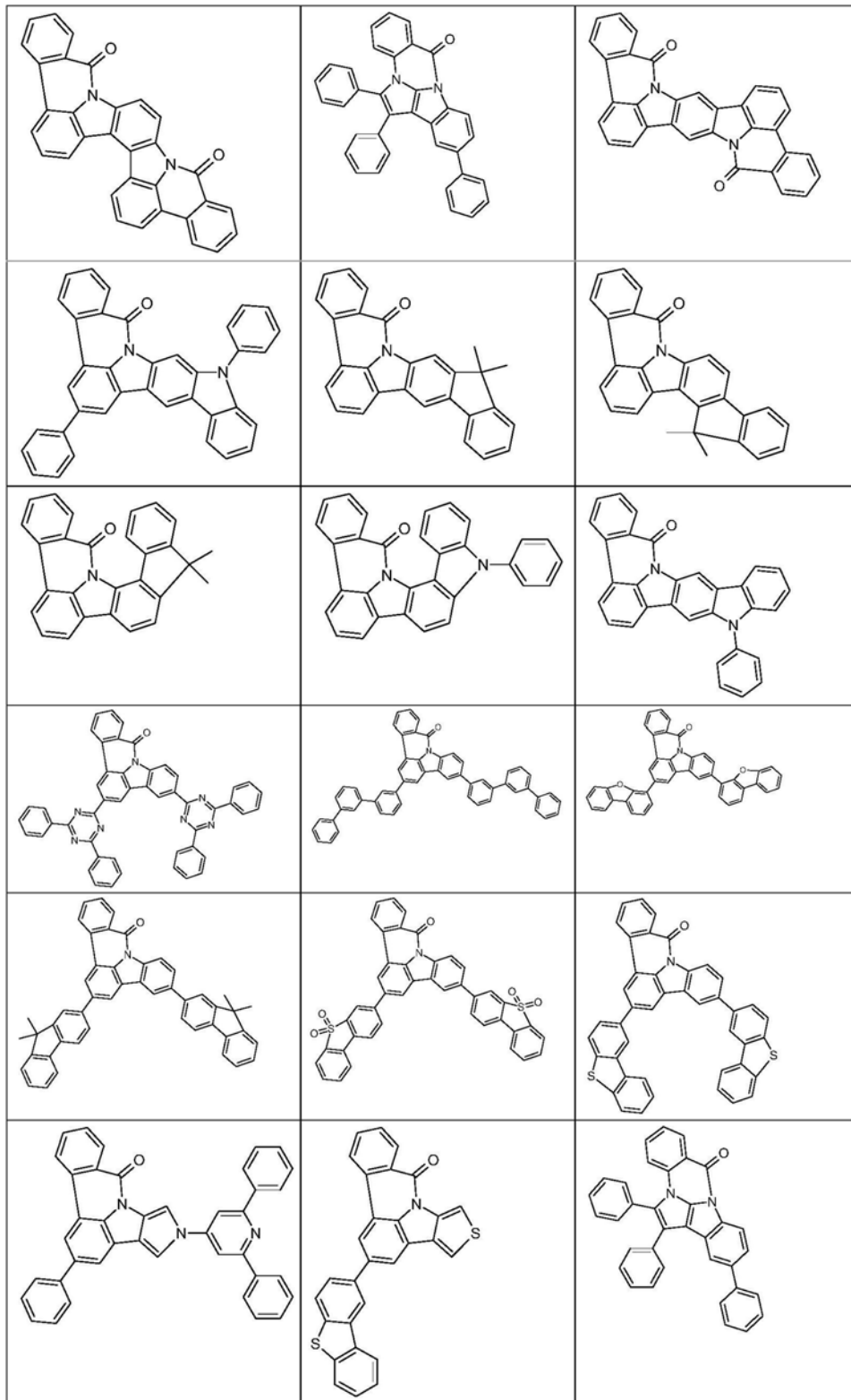


[0131]

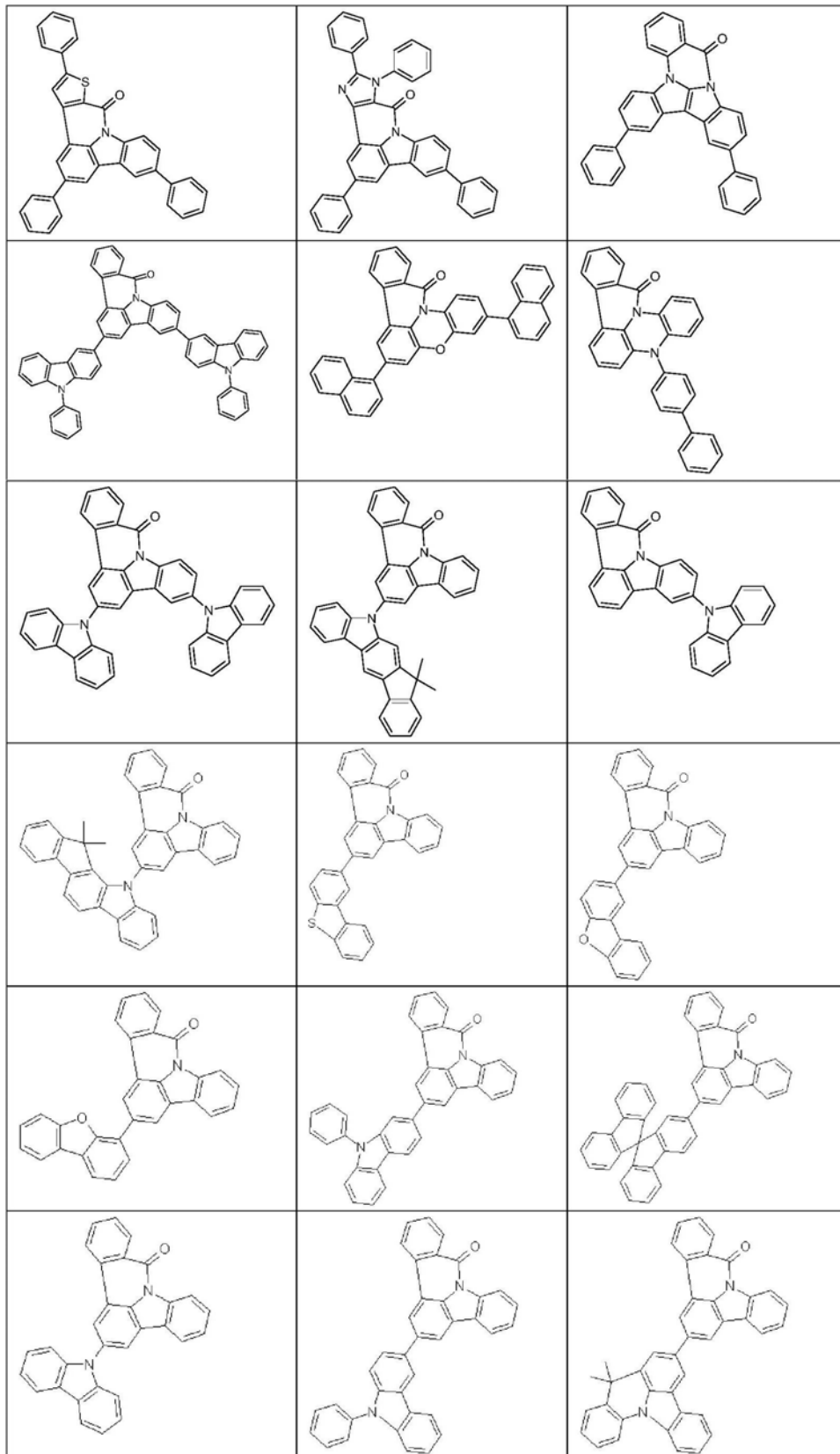
[0132]



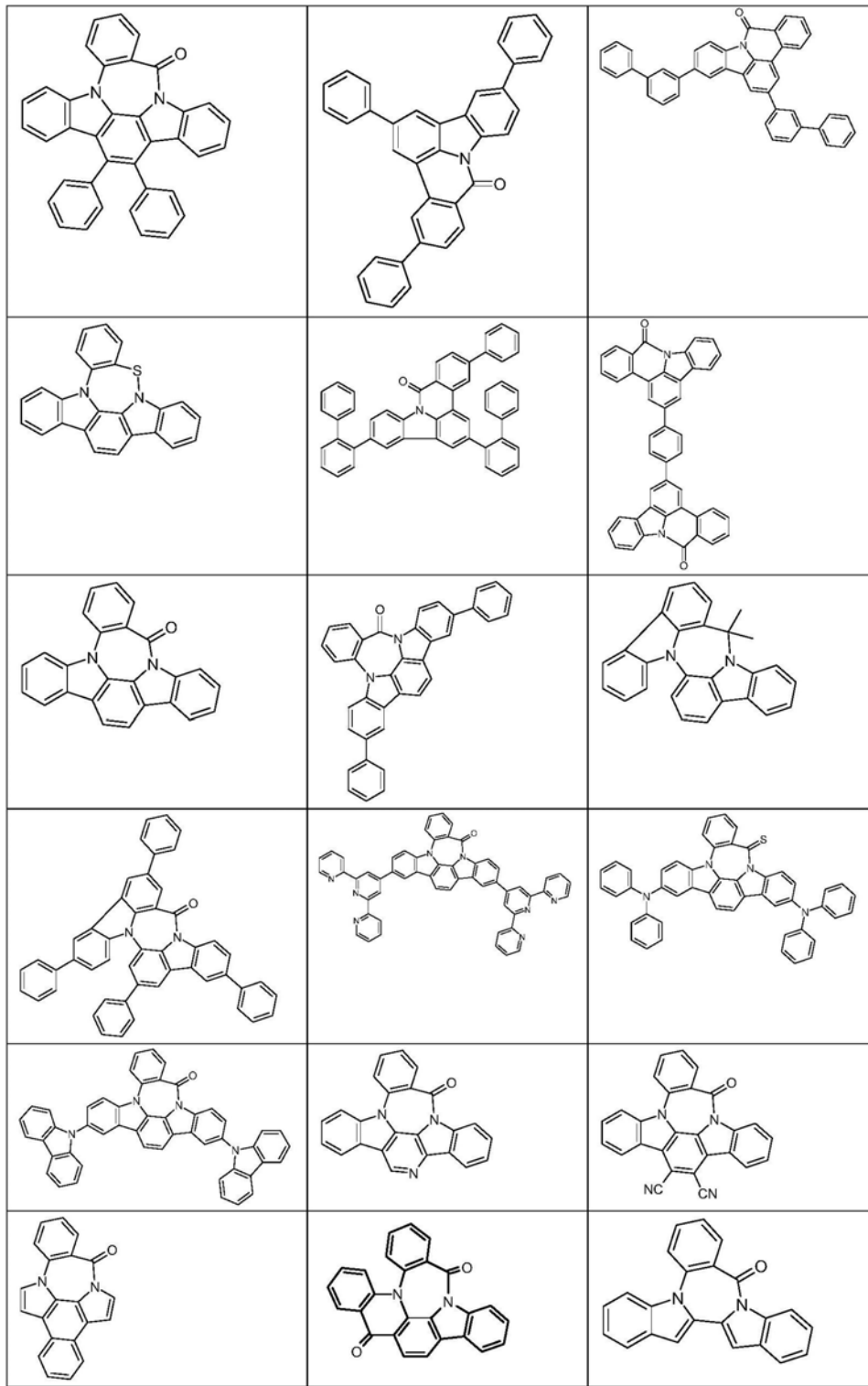
[0133]

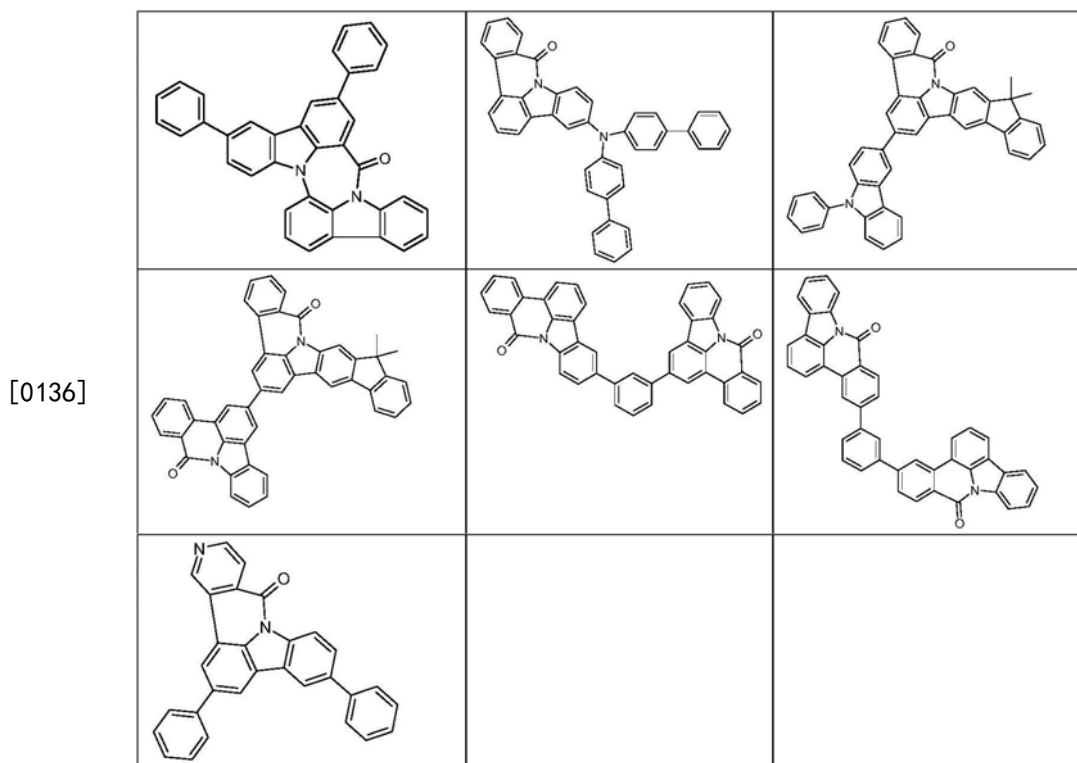


[0134]



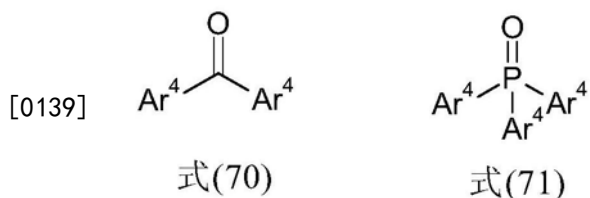
[0135]





[0137] 此外,芳族酮或芳族氧化膦适合作为电子传导化合物,只要这些化合物的LUMO $\leq$ -2.5eV即可。在本申请意义上的芳族酮被认为是指两个芳族或杂芳族基团或芳族或杂芳族环系直接键合的羰基基团。在本申请意义上的芳族氧化膦被认为是指三个芳族或杂芳族基团或芳族或杂芳族环系直接键合的P=O基团。

[0138] 如果所述电子传导化合物是芳族酮或芳族氧化膦,则这种化合物优选选自下式(70)和(71)的化合物,



[0140] 其中R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>和Ar具有上述含义,并且以下适用于所用的其它符号:

[0141] Ar<sup>4</sup>在每次出现时相同或不同地是具有5至80个芳族环原子、优选最高达60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其在每种情况下可被一个或多个基团R取代。

[0142] 合适的式(70)和(71)的化合物特别是在W0 2004/093207和W0 2010/006680中公开的酮以及在W0 2005/003253中公开的氧化膦。讲这些通过参考的方式并入本发明中。

[0143] 由式(70)和(71)的化合物的定义看出,它们不必仅含有一个羰基基团或氧化膦基团,而是还可含有多个这些基团。

[0144] 式(70)和(71)的化合物中的基团Ar<sup>4</sup>优选是具有6至40个芳族环原子的芳族环系,即它不含任何杂芳基基团。如上文所定义,芳族环系不必仅含有芳族基团,而是两个芳基基团还可被非芳族基团,例如被另一个羰基基团或氧化膦基团间断。

[0145] 在本发明的另一个优选实施方式中,基团Ar<sup>4</sup>含有不多于两个稠环。其因此优选地仅由苯基和/或萘基基团,特别优选仅由苯基基团构成,而不含任何较大的稠合芳族基团例

如葱。

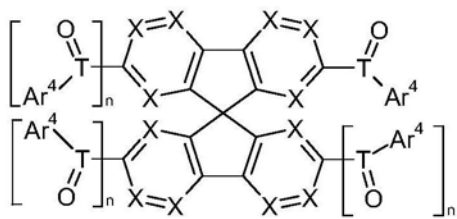
[0146] 键合至羰基基团的优选基团Ar<sup>4</sup>在每次出现时相同或不同地是苯基,2-甲苯基、3-甲苯基或4-甲苯基,3-邻二甲苯基或4-邻二甲苯基,2-间二甲苯基或4-间二甲苯基,2-对二甲苯基,邻叔丁基苯基、间叔丁基苯基或对叔丁基苯基,邻氟苯基、间氟苯基或对氟苯基,苯甲酮,1-苯基甲酮、2-苯基甲酮或3-苯基甲酮,2-联苯基、3-联苯基或4-联苯基,2-邻三联苯基、3-邻三联苯基或4-邻三联苯基,2-间三联苯基、3-间三联苯基或4-间三联苯基,2-对三联苯基、3-对三联苯基或4-对三联苯基,2'-对三联苯基,2'-间三联苯基、4'-间三联苯基或5'-间三联苯基,3'-邻三联苯基或4'-邻三联苯基,对四联苯基、间,对-四联苯基、邻,对-四联苯基、间,间-四联苯基、邻,间-四联苯基或邻,邻-四联苯基,五联苯基,六联苯基,1-苄基、2-苄基、3-苄基或4-苄基,2-螺-9,9'-联苄基、3-螺-9,9'-联苄基或4-螺-9,9'-联苄基,1-(9,10-二氢)菲基、2-(9,10-二氢)菲基、3-(9,10-二氢)菲基或4-(9,10-二氢)菲基,1-萘基或2-萘基,2-喹啉基、3-喹啉基、4-喹啉基、5-喹啉基、6-喹啉基、7-喹啉基或8-喹啉基,1-异喹啉基、3-异喹啉基、4-异喹啉基、5-异喹啉基、6-异喹啉基、7-异喹啉基或8-异喹啉基,1-(4-甲基萘基)或2-(4-甲基萘基),1-(4-苯基萘基)或2-(4-苯基萘基),1-(4-萘基萘基)或2-(4-萘基萘基),1-(4-萘基苯基)、2-(4-萘基苯基)或3-(4-萘基苯基),2-吡啶基、3-吡啶基或4-吡啶基,2-嘧啶基、4-嘧啶基或5-嘧啶基,2-吡嗪基或3-吡嗪基,3-哒嗪基或4-哒嗪基,2-(1,3,5-三嗪)基-,2-(苯基吡啶基)、3-(苯基吡啶基)或4-(苯基吡啶基),3-(2,2'-联吡啶基)、4-(2,2'-联吡啶基)、5-(2,2'-联吡啶基)或6-(2,2'-联吡啶基),2-(3,3'-联吡啶基)、4-(3,3'-联吡啶基)、5-(3,3'-联吡啶基)或6-(3,3'-联吡啶基),2-(4,4'-联吡啶基)或3-(4,4'-联吡啶基),和这些基团中的一个或多个的组合。

[0147] 基团Ar<sup>4</sup>可被一个或多个基团R取代。这些基团R优选在每次出现时相同或不同地选自H,D,F,C(=O)Ar,P(=O)(Ar)<sub>2</sub>,S(=O)Ar,S(=O)<sub>2</sub>Ar,具有1至4个C原子的直链烷基基团或者具有3至5个C原子的支链或环状的烷基基团,所述基团中的每个可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代,其中一个或多个H原子可被F代替,或具有6至24个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代,或这些体系的组合;此处两个或更多个相邻的取代基R还可彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系。如果所述有机电致发光器件是从溶液施加,则具有最高达10个C原子的直链、支链或环状的烷基基团也优选作为取代基R。基团R特别优选在每次出现时相同或不同地选自H、C(=O)Ar或具有6至24个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代,但优选未被取代。

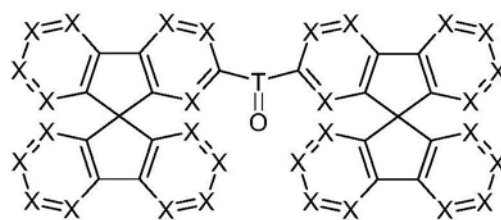
[0148] 在本发明的另一个优选实施方式中,基团Ar在每次出现时相同或不同地是具有6至24个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代。Ar特别优选地在每次出现时相同或不同地是具有6至12个芳族环原子的芳族环系。

[0149] 特别优选在3,5,3',5'位置中的每个处被具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系取代的苯甲酮衍生物,所述芳族或杂芳族环系又可被根据上述定义的一个或多个基团R取代。此外优选被至少一个螺二苄基团取代的酮。

[0150] 因此,优选的芳族酮和氧化膦是下式(72)至(75)的化合物,

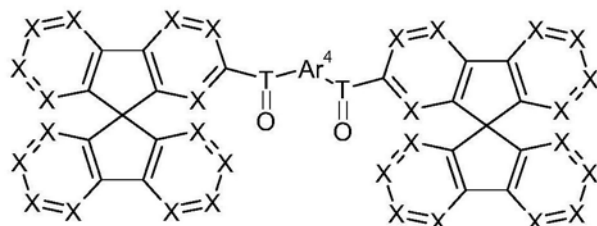


式(72)

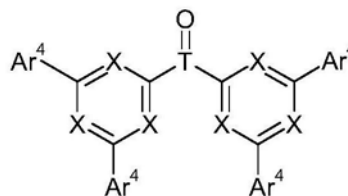


式(73)

[0151]



式(74)



式(75)

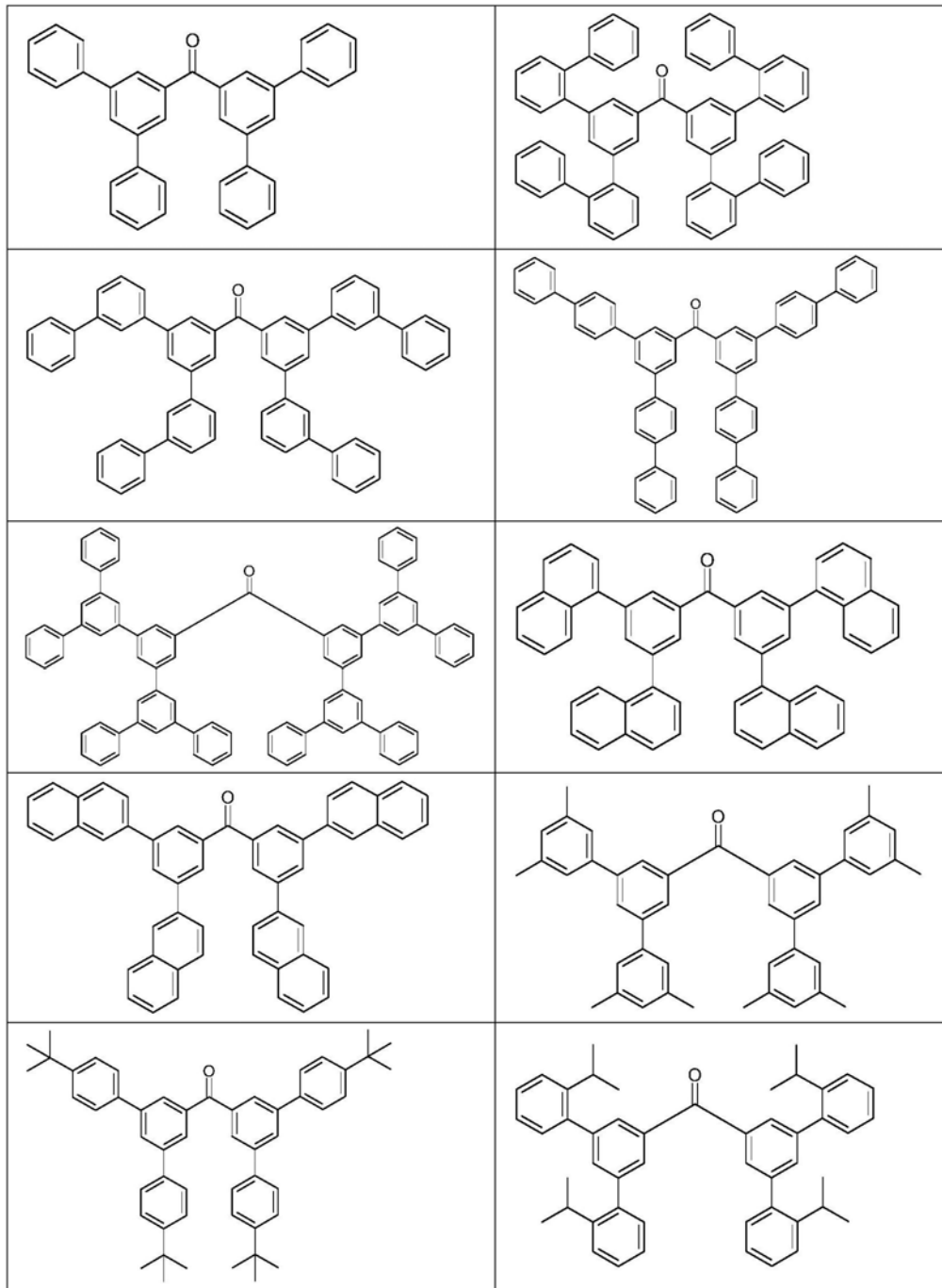
[0152] 其中X、Ar<sup>4</sup>、R、R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>具有与上文所述相同的含义,并且此外:[0153] T在每次出现时相同或不同地是C或P (Ar<sup>4</sup>);

[0154] n在每次出现时相同或不同地是0或1。

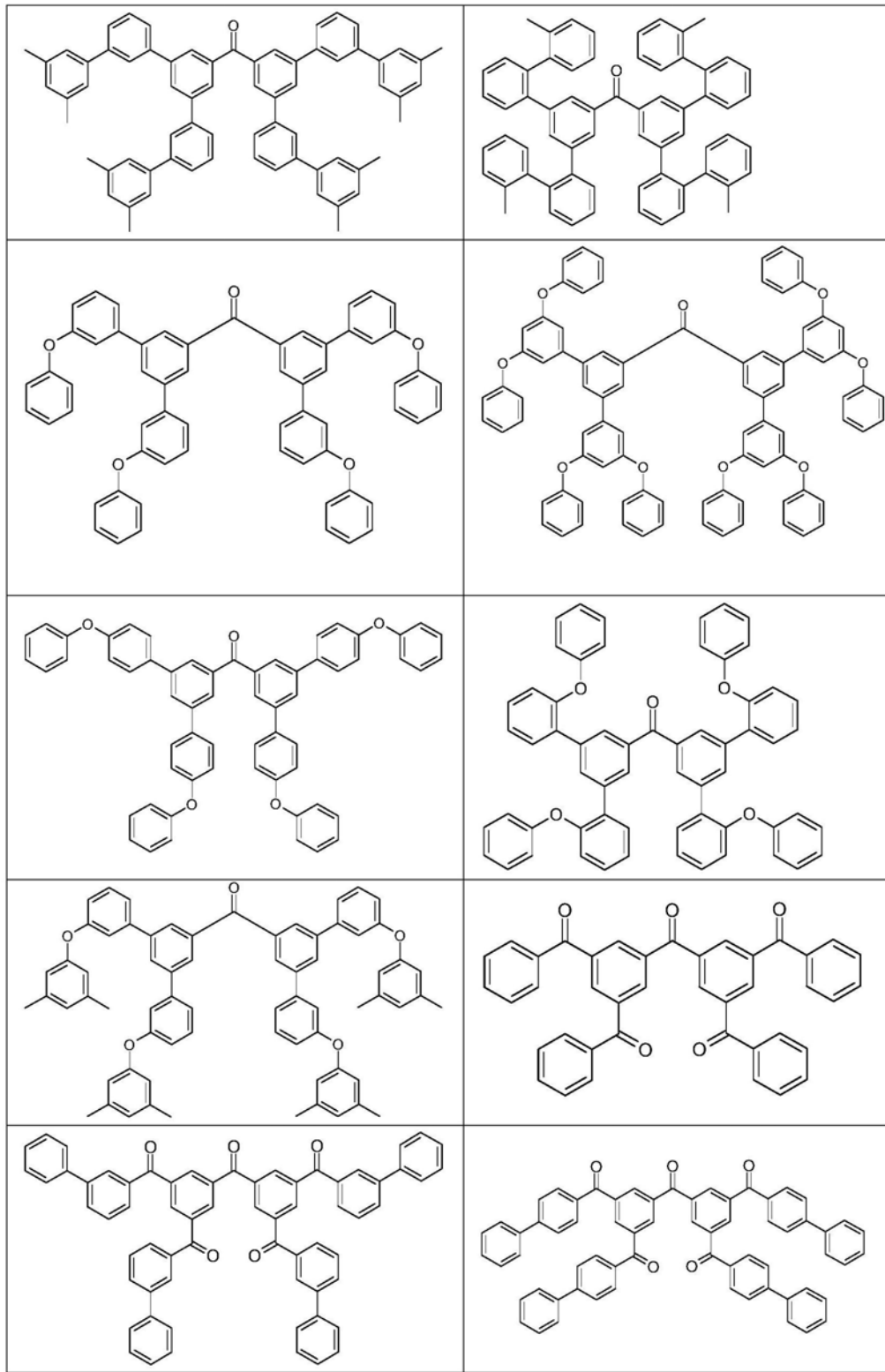
[0155] 上述式(72)和(75)中的Ar<sup>4</sup>优选代表具有5至30个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团R<sup>1</sup>取代。特别优选上文提及的基团Ar<sup>4</sup>。

[0156] 合适的式(70)和(71)的化合物的实例是下表中描绘的化合物。

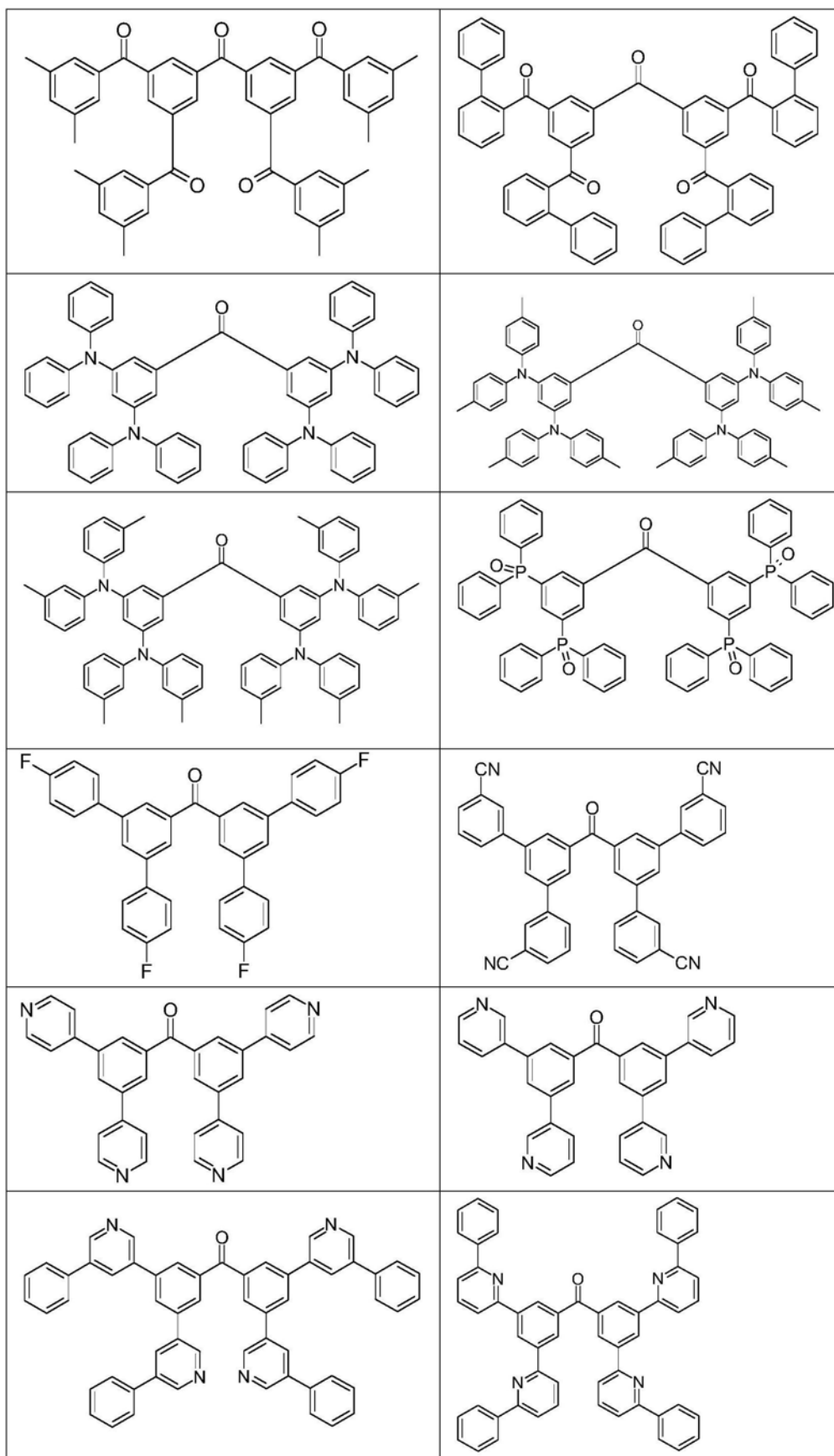
[0157]



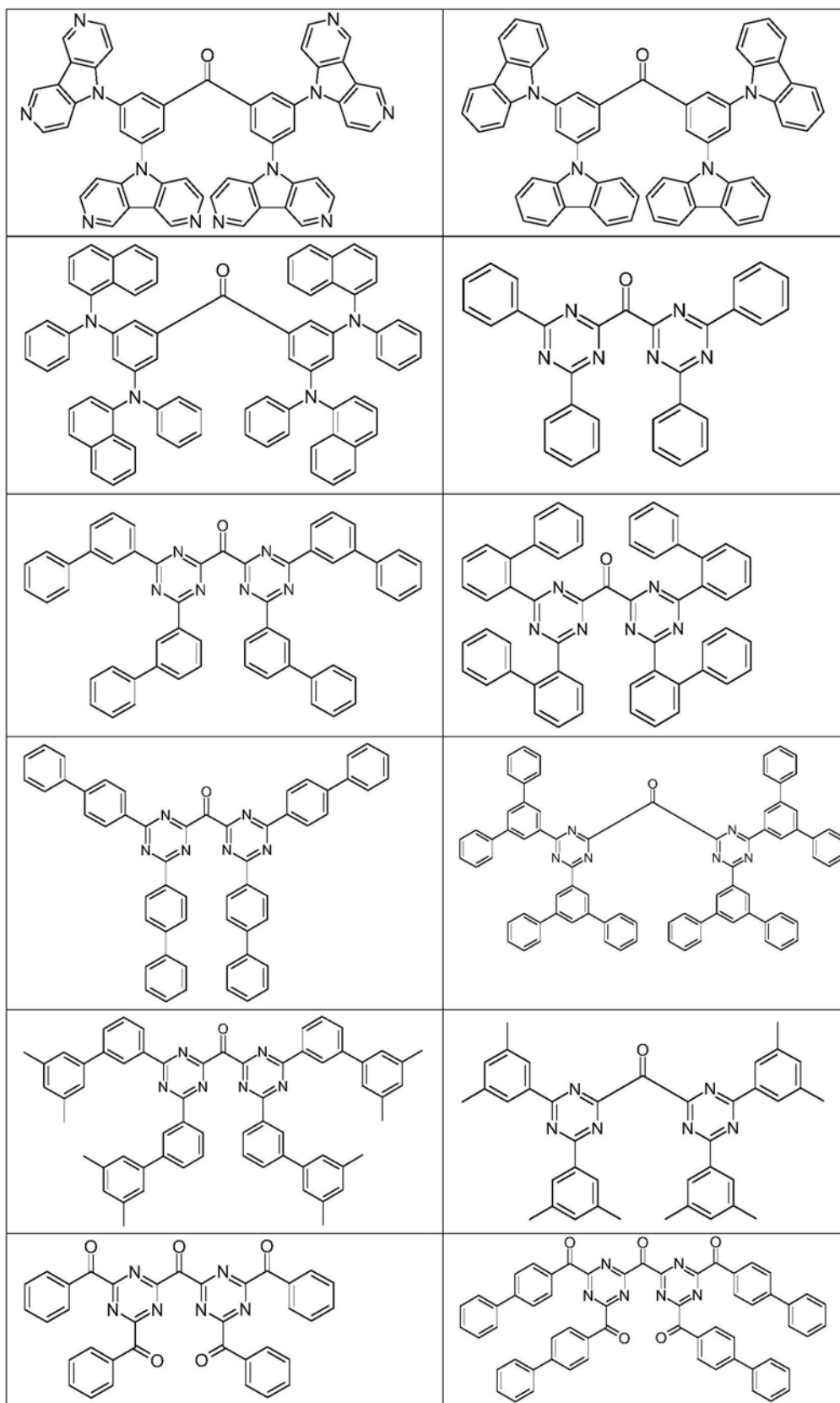
[0158]



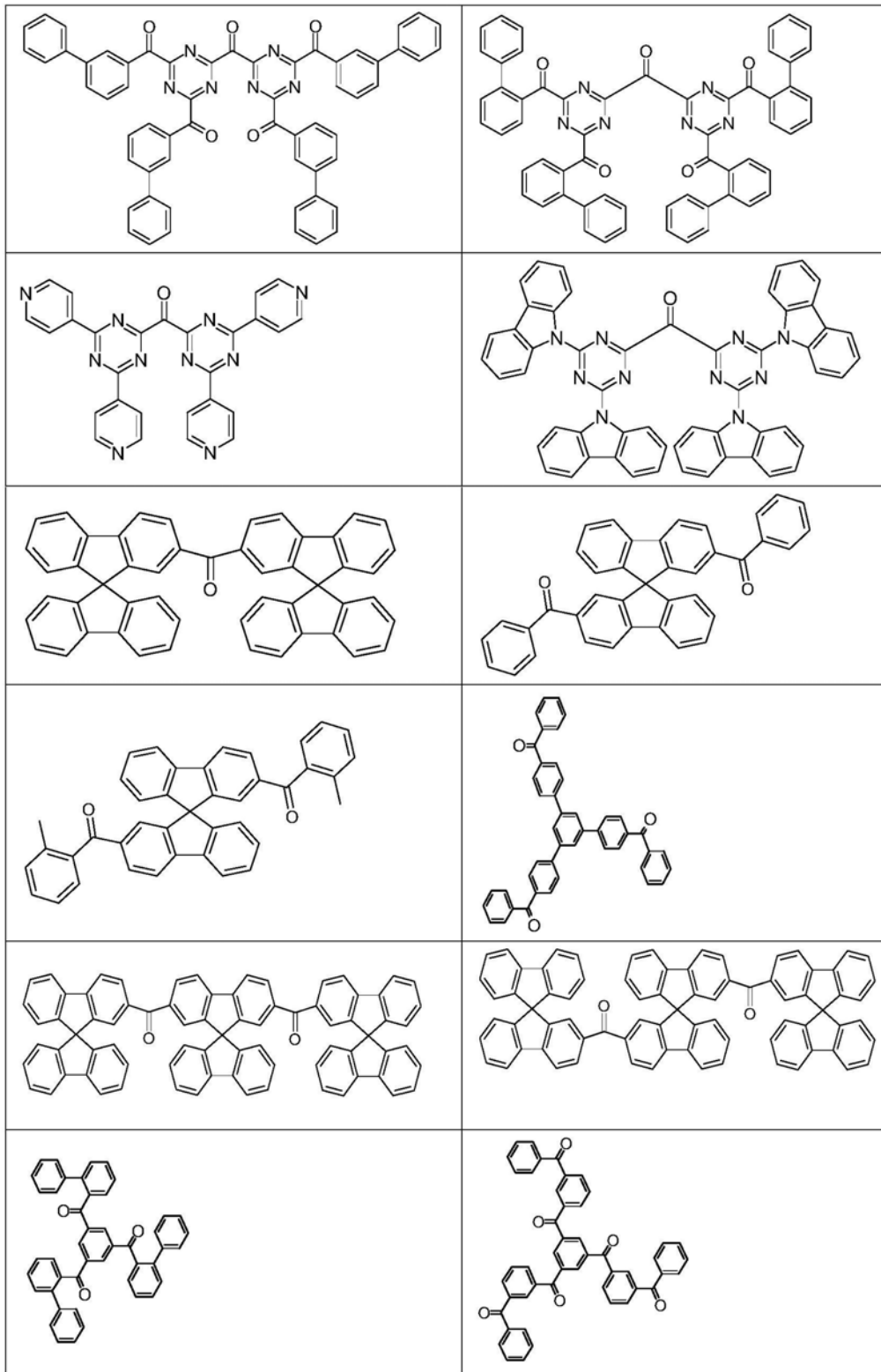
[0159]



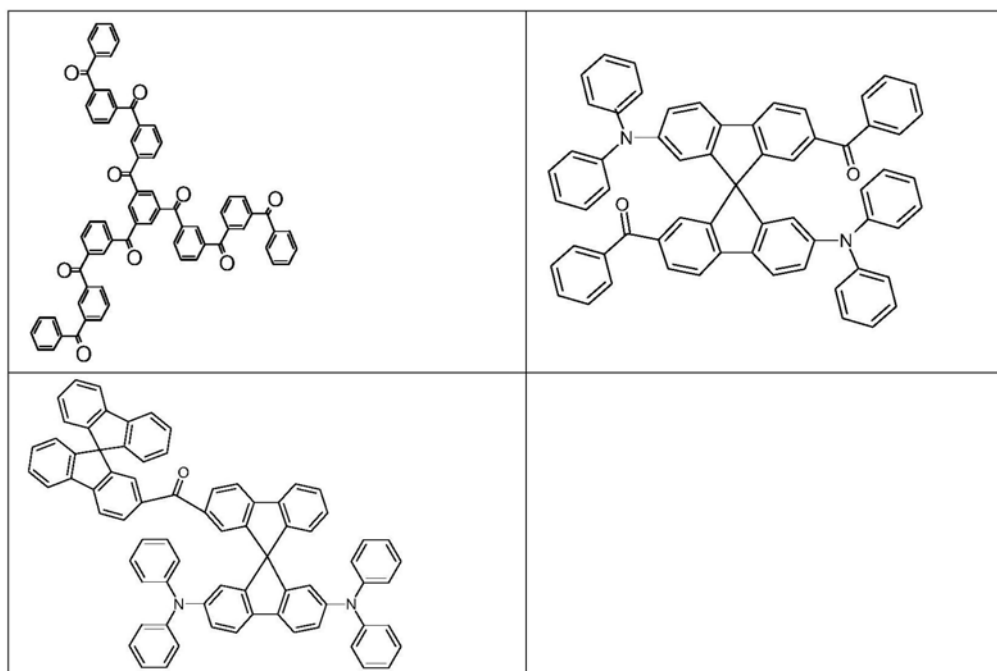
[0160]



[0161]



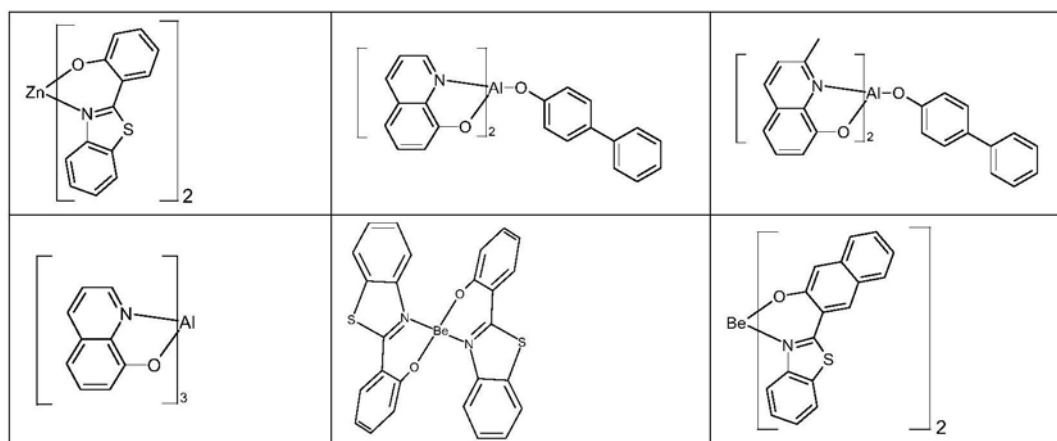
[0162]



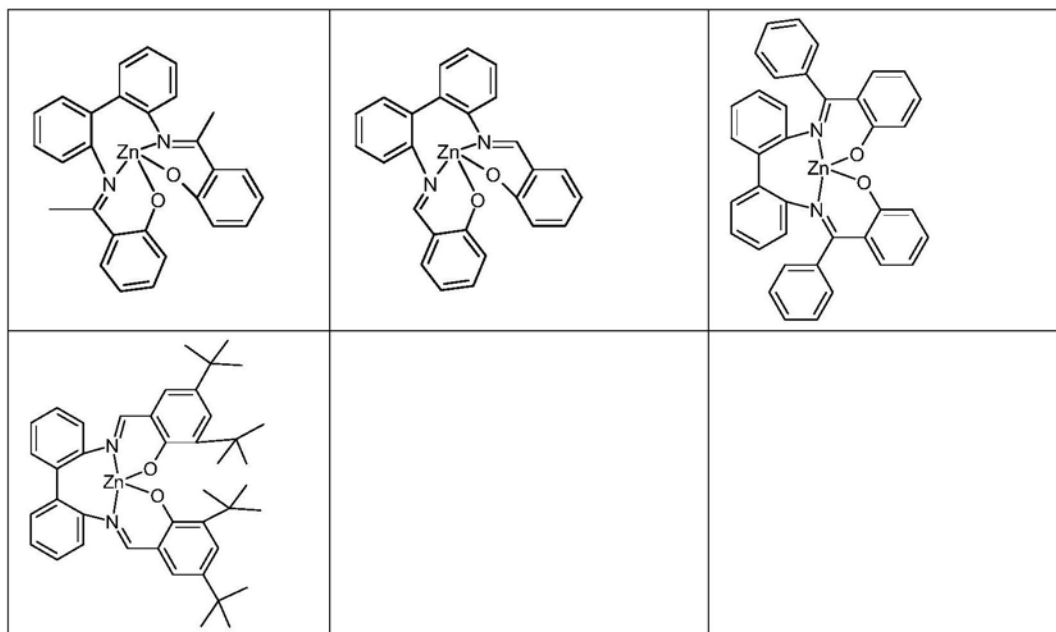
[0163] 可以用作根据本发明的有机电致发光器件中的电子传导基质材料的合适的金属络合物是Be、Zn或Al络合物，只要这些化合物的LUMO $\leq$ -2.5eV即可。例如，在WO 2009/062578中公开的Zn络合物是合适的。

[0164] 合适的金属络合物的实例是下表中所示的络合物。

[0165]



[0166]



[0167] 可以用作根据本发明的有机电致发光器件中的电子传导基质材料的合适的氮杂磷杂环戊二烯是如在WO 2010/054730中公开的化合物。将这个申请通过参考的方式并入本发明中。

[0168] 可以用作根据本发明的有机电致发光器件中的电子传导基质材料的合适的氮杂硼杂环戊二烯特别是被至少一个电子传导取代基取代的氮杂硼杂环戊二烯衍生物,只要这些化合物的LUMO $\leq$ -2.5eV即可。在尚未公布的申请EP 11010103.7中公开了这种类型的化合物。将这个申请通过参考的方式并入本发明中。

[0169] 下文更详细地描述有机电致发光器件。

[0170] 所述有机电致发光器件包含阴极、阳极和发光层。除了这些层之外,其还可包含另外的层,例如在每种情况下一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层、电子阻挡层和/或电荷产生层。然而,应当指出,这些层中的每个并非必须都存在。

[0171] 在根据本发明的有机电致发光器件的其它层中,特别是在空穴注入和空穴传输层中以及在电子注入和电子传输层中,可以使用通常根据现有技术使用的所有材料。此处的空穴传输层还可被p掺杂并且所述电子传输层还可被n掺杂。此处的p掺杂层被认为是指其中已产生自由空穴并且从而其电导率已经增加的层。OLED中的掺杂传输层的综合讨论可见于Chem.Rev. (化学评论) 2007, 107, 1233中。p掺杂剂特别优选能够氧化空穴传输层中的空穴传输材料,即具有足够高的氧化还原电势,特别是比空穴传输材料更高的氧化还原电势。合适的掺杂剂原则上是作为电子受体化合物并且能够通过主体的氧化而增加有机层的电导率的所有化合物。本领域技术人员将能够基于其一般专业知识在不作出重大努力的情况下识别合适的化合物。特别合适的掺杂剂是在WO 2011/073149、EP 1968131、EP 2276085、EP 2213662、EP 1722602、EP 2045848、DE 102007031220、US 8044390、US 8057712、WO 2009/003455、WO 2010/094378、WO 2011/120709和US 2010/0096600中公开的化合物。

[0172] 因此,本领域技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下组合使用关于有机电致发光器件已知的所有材料与根据本发明的发光层。

[0173] 所述阴极优选包含具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,所述多层结构包含不同金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。此外合适的是碱金属或碱土金属与银的合金,例如镁和银的合金。在多层结构情况下,除所述金属之外,也可使用具有相对高逸出功的其它金属例如Ag,在这种情况下,通常使用金属的组合,例如Ca/Ag或Ba/Ag。也可以优选在金属阴极和有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。适合于这个目的的例如是碱金属氟化物或碱土金属氟化物,但也可以是相应的氧化物或碳酸盐(例如LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF、CsF、Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等)。这个层的层厚度优选为0.5nm至5nm。

[0174] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。所述阳极优选具有相对于真空大于4.5eV的逸出功。一方面,适于这个目的是具有高氧化还原电势的金属,例如Ag、Pt或Au。另一方面,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO<sub>x</sub>、Al/PtO<sub>x</sub>)。此处的电极中的至少一个必须是透明的或部分透明的,以利于光的耦合输出。优选的结构使用透明阳极。此处优选的阳极材料是导电性混合金属氧化物。特别优选氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外优选导电性掺杂有机材料,特别是导电性掺杂聚合物。

[0175] 所述器件被相应地(取决于应用)结构化、设置以接触并且最后被紧密地密封,因为这种类型的器件的寿命在水和/或空气存在下急剧缩短。

[0176] 此外优选如下的有机电致发光器件,其特征在于,借助于升华方法施加一个或多个层,其中在真空升华单元中,在小于10<sup>-5</sup>毫巴、优选小于10<sup>-6</sup>毫巴的初始压力下气相沉积所述材料。然而,所述压力也可能甚至更低,例如小于10<sup>-7</sup>毫巴。

[0177] 同样优选如下的有机电致发光器件,其特征在于通过OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华来施加一个或多个层,其中在10<sup>-5</sup>毫巴至1巴的压力下施加所述材料。这种方法的特别例子是OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中所述材料通过喷嘴直接施加并且因此是结构化的(例如M.S.Arnold等,Appl.Phys.Lett.(应用物理快报)2008,92,053301)。

[0178] 此外优选如下的有机电致发光器件,其特征在于从溶液中例如通过旋涂,或借助于任何希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、平版印刷、LITI(光引发热成像,热转印)、喷墨印刷或喷嘴印刷,来产生一个或多个层。可溶性化合物对于该目的是必要的,例如通过合适的取代获得可溶性化合物。这些方法也特别适合于低聚物、树枝状大分子和聚合物。

[0179] 这些方法一般是本领域技术人员已知的并且可由他们在不付出创造性劳动的情况下应用于包含根据本发明的化合物的有机电致发光器件。

[0180] 因此,本发明还涉及一种制造根据本发明的有机电致发光器件的方法,其特征在于通过升华方法施加至少一个层,和/或特征在于通过OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华施加至少一个层,和/或特征在于从溶液中通过旋涂或借助于印刷方法施加至少一个层。

[0181] 根据本发明的有机电致发光器件相比于现有技术的突出之处在于以下令人惊讶的优点中的一个或多个:

[0182] 1.根据本发明的有机电致发光器件相比于同样显示TADF的根据现有技术的器件具有良好和改进的效率。

[0183] 2.根据本发明的有机电致发光器件具有非常低的电压。

[0184] 3. 根据本发明的有机电致发光器件相比于同样显示TADF的根据现有技术的器件具有改进的寿命。

[0185] 4. 根据本发明的有机电致发光器件具有改进的滚降行为, 即在高发光密度下较小的效率滚降。

[0186] 5. 与包含铱或铂络合物作为发光化合物的根据现有技术的有机电致发光器件相比, 根据本发明的电致发光器件在升高的温度下具有改进的寿命。

[0187] 这些上述优点不伴有其它电子特性的损害。

[0188] 通过以下实施例更详细地解释本发明, 但不希望因此限制本发明。本领域技术人员将能够在基于描述所公开的范围内实施本发明并且在不付出创造性劳动的情况下制造其它根据本发明的有机电致发光器件。

### 实施例:

[0189] HOMO、LUMO、单重态和三重态能级的测定

[0190] 经由量子化学计算确定所述材料的HOMO和LUMO能级以及最低三重态 $T_1$ 或最低激发单重态 $S_1$ 的能量。为此, 使用“Gaussian09W”软件包(高斯公司)。为了计算没有金属的有机物质(由表4中的“有机”方法表示), 首先使用“基态/半经验/默认自旋/AM1/电荷0/自旋单重态”方法进行几何结构优化。然后, 基于优化的几何结构进行能量计算。在此处使用具有“6-31G(d)”基组的“TD-SFC/DFT/默认自旋/B3PW91”方法(电荷0, 自旋单重态)。对于含金属化合物(由表4中的“有机金属”方法表示), 经由“基态/Hartree-Fock/默认自旋/LanL2MB/电荷0/自旋单重态”方法优化几何结构。类似于如上所述的有机物质进行能量计算, 区别在于对于金属原子使用“LanL2DZ”基组, 而对于配体使用“6-31G(d)”基组。能量计算给出以哈特里单位计量的HOMO能级 $HE_h$ 或LUMO能级 $LE_h$ 。由此如下确定参照循环伏安法测量而校准的HOMO和LUMO能级, 其以电子伏特计量:

[0191]  $HOMO(eV) = (HE_h * 27.212) - 0.9899 / 1.1206$

[0192]  $LUMO(eV) = (LE_h * 27.212) - 2.0041 / 1.385$

[0193] 在本申请的意义上, 这些值被视为所述材料的HOMO和LUMO能级。

[0194] 最低三重态 $T_1$ 定义为具有由所述量子化学计算产生的最低能量的三重态能量。

[0195] 最低激发单重态 $S_1$ 定义为具有由所述量子化学计算产生的最低能量的激发单重态能量。

[0196] 下表4示出各种材料的HOMO和LUMO能级以及 $S_1$ 和 $T_1$ 。

[0197] PL量子效率(PLQE)的测定

[0198] 将各种OLED中使用的发光层的50nm厚膜施加至合适的透明基底, 优选是石英, 即所述层以与OLED相同的浓度包含相同材料。此处使用与在制造OLED的发光层时相同的制造条件。在350-500nm的波长范围内测量这个薄膜的吸收光谱。为此, 在 $6^\circ$ 的入射角(即几乎垂直入射)下测定样品的反射光谱 $R(\lambda)$ 和透射光谱 $T(\lambda)$ 。在本申请意义上的吸收光谱定义为 $A(\lambda) = 1 - R(\lambda) - T(\lambda)$ 。

[0199] 如果在350-500nm范围内 $A(\lambda) \leq 0.3$ , 则在350-500nm范围内属于吸收光谱最大值的波长被定义为 $\lambda_{\text{激发}}$ 。如果对于任何波长 $A(\lambda) > 0.3$ , 则在 $A(\lambda)$ 从小于0.3的值变为大于0.3的值或从大于0.3的值变为小于0.3的值时所处的最大波长被定义为 $\lambda_{\text{激发}}$ 。

[0200] 使用Hamamatsu C9920-02测定系统确定PLQE。原理是基于通过限定波长的光激发样品并测量所吸收和所发射的辐射。在测量期间将样品安置在Ulbricht球(“积分球”)中。激发光的光谱是近似高斯型,具有<10nm的半峰全宽和如上文所定义的峰值波长 $\lambda_{\text{激发}}$ 。通过常用于所述测量系统的评估方法测定PLQE。至关重要的是确保样品在任何时间不与氧气接触,因为具有 $S_1$ 与 $T_1$ 之间小能量间隔的材料的PLQE非常显著地被氧气降低(H.Uoyama等,Nature(自然)2012,第492卷,234)。

[0201] 表2示出如上文所定义的OLED的发光层的PLQE以及所用的激发波长。

[0202] 衰减时间的测定

[0203] 使用如上文在“PL量子效率(PLQE)的测定”下所述制造的样品测定衰减时间。在295K的温度下通过激光脉冲(波长266nm,脉冲持续时间1.5ns,脉冲能量200 $\mu$ J,射线直径4mm)激发样品。此处将样品安置在真空(<10<sup>-5</sup>毫巴)中。在激发(定义为 $t=0$ )后,测量所发射的光致发光的强度随时间的变化。光致发光在开始呈现出急剧下降,这归因于TADF化合物的即时荧光。随着时间继续,观察到较慢的下降,延迟荧光(参见例如H.Uoyama等,Nature(自然),第492卷,第7428期,第234-238页,2012;和K.Masui等,Organic Electronics(有机电子学),第14卷,第11期,第2721-2726页,2013)。在本申请意义上的衰减时间 $t_a$ 是延迟荧光的衰减时间并且如下进行测定:选择即时荧光已经显著衰减到低于延迟荧光强度(<1%)的时间 $t_d$ ,以使得衰减时间的以下测定由此不受影响。本领域技术人员可作出这种选择并且这种选择属于他的一般专业知识。对于来自时间 $t_d$ 的测量数据,测定衰减时间 $t_a = t_e - t_d$ 。此处的 $t_e$ 是在 $t = t_d$ 之后的强度已经首次降至其在 $t = t_d$ 下的值的1/e时时间。

[0204] 表2示出对于根据本发明的OLED的发光层所测定的 $t_a$ 和 $t_d$ 值。

[0205] 实施例:OLED的制造

[0206] 各种OLED的数据呈现于下文实施例V1至E10中(参见表1和表2)。

[0207] 厚度为50nm的已涂布有结构化ITO(氧化铟锡)的玻璃板形成OLED的基底。将所述基底湿式清洁(洗碗机,Merck Extran洗涤剂),随后通过在250°C下加热15分钟来干燥并用氧等离子体处理130秒,然后涂布。这些等离子体处理的玻璃板形成施加OLED的基底。所述基底在涂布前保持在真空中。在等离子体处理后的至少10分钟开始涂布。

[0208] 所述OLED原则上具有以下层结构:基底/任意的空穴注入层(HIL)/空穴传输层(HTL)/任意的中间层(IL)/电子阻挡层(EBL)/发光层(EML)/任意的空穴阻挡层(HBL)/电子传输层(ETL)/任意的电子注入层(EIL)和最后的阴极。所述阴极由厚度为100nm的铝层形成。所述OLED的确切结构示于表2中。制造OLED所需的材料示于表3中。

[0209] 通过在真空腔室中进行热气相沉积来施加所有材料。此处的发光层总是由基质材料(主体材料)和发光TADF化合物即展现 $S_1$ 与 $T_1$ 之间小能量间隔的材料构成。通过共蒸发使所述发光TADF化合物与所述基质材料以特定的体积比例混合。此处例如IC1:D1(95%:5%)的表达是指,材料IC1以95%的体积比例存在于该层中,而D1以5%的比例存在于该层中。类似地,所述电子传输层也可由两种材料的混合物构成。

[0210] 通过标准方法表征所述OLED。为此目的,测定电致发光光谱、电流效率(以cd/A测量)、功率效率(以lm/W测量)和根据呈现朗伯发射特征的电流/电压/发光密度特征线(IUL特征线)计算的作为发光密度函数的外量子效率(EQE,以百分比测量),以及寿命。在1000cd/m<sup>2</sup>的发光密度下测定电致发光光谱,并且自其计算CIE 1931 x和y颜色坐标。表2中

的术语U1000表示1000cd/m<sup>2</sup>的发光密度所需的电压。CE1000和PE1000表示在1000cd/m<sup>2</sup>下分别达到的电流和功率效率。最后，EQE1000表示在1000cd/m<sup>2</sup>的工作发光密度下的外量子效率。

[0211] 滚降率(roll-off)被定义为在5000cd/m<sup>2</sup>下的EQE除以在500cd/m<sup>2</sup>下的EQE,即高值对应于在高发光密度下小的效率下降,这是有利的。

[0212] 寿命LT被定义为这样的时间,在该时间后在恒定电流下工作时发光密度从初始发光密度降至特定比例L1。表2中的表达j<sub>0</sub>=10mA/cm<sup>2</sup>,L1=80%是指在10mA/cm<sup>2</sup>下工作时在时间LT后发光密度降至其初始值的80%。

[0213] 在发光层中使用的发光掺杂剂是化合物D1,其在S<sub>1</sub>与T<sub>1</sub>之间的能量间隔为0.09eV,或化合物D2,其在S<sub>1</sub>与T<sub>1</sub>之间的间隔为0.06eV。

[0214] 将各种OLED的数据总结于表2中。实施例V1-V10是根据现有技术的比较例,实施例E1-E19示出根据本发明的OLED的数据。

[0215] 下文更详细地描述实施例中的一些以便说明根据本发明的化合物的优点。然而,应注意到,这仅代表表2中所示的数据的选择。

[0216] 如从表格中可见,利用根据本发明的发光层,在电压和效率方面获得显著改进,其导致功率效率的显著改进。例如,相比于CBP,利用电子传导化合物IC1获得低0.6V的工作电压、更好约45%的量子效率和更好约70%的功率效率,并且同时滚降从0.60显著改进为0.72(实施例V2、E2)。

[0217] 此外,利用根据本发明的发光层获得OLED的显著更好的寿命。相比于作为基质材料的CBP,在相同结构中使用IC1时寿命增加约80%(实施例V2、E2),并且在使用IC5时甚至增加140%(实施例V2、E4)。

[0218] 表1:OLED的结构

[0219]

实 施 例	HIL 厚度	HTL 厚度	IL 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度	EIL 厚度
V1	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 50nm	---
V2	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0220]

V3	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V4	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	BCP 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V5	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	BCP:D1 (95%:5%) 15nm	IC5 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V6	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	CBP:D1 (95%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
V7	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 80nm	---	IC2 10nm	CBP:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
V8	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
V9	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
V10	---	---	---	SpMA1 90nm	CBP:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E1	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 50nm	---
E2	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---

[0221]

E3	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC5:D1 (95%:5%) 15nm	---	ST2:LiQ (50%:50%) 50nm	---
E4	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC5:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E5	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E6	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	BCP 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E7	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC5 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E8	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC1:D1 (95%:5%) 30nm	IC1 10nm	ST2 40nm	LiQ 3nm
E9	SpMA1:F4T (95%:5%) 10nm	SpMA1 80nm	---	IC2 10nm	IC1:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E10	HAT 5nm	SpA1 70nm	HAT 5nm	SpMA1 20nm	IC3:D1 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2:LiQ (50%:50%) 40nm	---
E11	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E12	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
E13	---	---	---	SpMA1 90nm	IC1:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E14	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E15	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm

[0222]

E16	---	---	---	SpMA1 90nm	IC6:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E17	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm
E18	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2 (95%:5%) 15nm	IC1 10nm	TPBI 45nm	LiQ 3nm
E19	---	---	---	SpMA1 90nm	L1:D2 (90%:10%) 15nm	IC1 10nm	ST2 45nm	LiQ 3nm

[0223] 表2:OLED的数据

[0224]

实 施 例	U100 0 (V)	CE100 0 (cd/A)	PE100 0 (lm/W)	EQE 1000	在 1000 cd/m <sup>2</sup> 下 的 CIE x/y	滚 降 率	L0;j0	L 1 %	LT (小 时)	PLQ E %	$\lambda_{\text{激发}}$ nm	$t_d$ $\mu\text{s}$	$t_a$ $\mu\text{s}$
V1	5.3	8.2	4.9	2.6%	0.27/0.58	0.4 3	10mA/c m <sup>2</sup>	9 0	107	100	350	7	4.5
V2	4.2	44	33	14.1 %	0.25/0.58	0.6 0	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	23	100	350	7	4.5
V3	6.7	4.9	2.3	1.6%	0.26/0.56	0.6 5	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	1	59	350	6	5.9
V4	7.8	4.2	1.7	1.4%	0.27/0.55	0.6 3	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	1	59	350	6	5.9
V5	6.8	4.3	2.0	1.4%	0.27/0.54	0.5 3	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	1	59	350	6	5.9
V6	5.1	44	27	13.6 %	0.27/0.58	0.7 3	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	21	100	350	7	4.5
V7	4.1	49	38	15.4 %	0.27/0.58	0.6 3	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	34	100	350	7	4.5
V8	8.1	20	7.6	6.7%	0.49/0.49	0.6 4	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	14	43	350	6	5.1
V9	9.2	12.5	4.3	4.7%	0.49/0.47	0.7	10mA/c	8 5	43	350	6	5.1	

[0225]

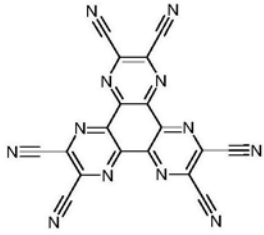
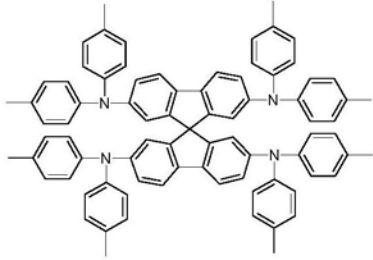
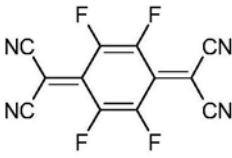
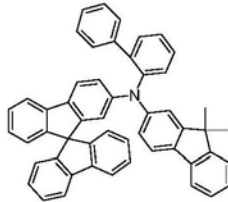
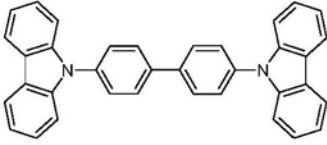
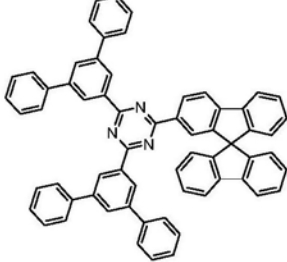
						2	m <sup>2</sup>	0					
V1 0	8.1	14.6	5.7	6.3%	0.54/0.45	0.7 1	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0		35 25	350	5	4.9
E1	4.3	18.7	13.7	5.9%	0.26/0.58	0.6 9	10mA/c m <sup>2</sup>	9 0	131	92	350	7	5.4
E2	3.6	65	56	20.8 %	0.25/0.58	0.7 2	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	44	92	350	7	5.4
E3	4.3	12.1	8.9	3.8%	0.33/0.58	0.6 7	10mA/c m <sup>2</sup>	9 0	178	57	350	4	4.0
E4	3.5	43	39	13.3 %	0.32/0.58	0.6 6	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	63	57	350	4	4.0
E5	3.3	67	64	21.0 %	0.26/0.58	0.7 9	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	28	92	350	7	5.4
E6	4.1	17.2	13.2	5.4%	0.26/0.58	0.6 9	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	12	92	350	7	5.4
E7	3.2	56	56	17.6 %	0.27/0.58	0.7 5	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	22	92	350	7	5.4
E8	3.9	65	53	20.1 %	0.27/0.59	0.7 9	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	30	92	350	7	5.4
E9	3.6	68	59	21.5 %	0.26/0.58	0.7 3	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	52	92	350	7	5.4
E10	3.2	52	52	15.7 %	0.31/0.60	0.7 1	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	88	77	350	7	7.0
E11	5.3	27	16	9.6%	0.51/0.48	0.8 0	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	69	41	350	7	4.6
E12	7.0	15.0	6.7	5.6%	0.50/0.48	0.8 4	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	15	41	350	7	4.6
E13	5.9	16.2	8.6	7.3%	0.55/0.44	0.8 0	10mA/c m <sup>2</sup>	8 0	95	33	350	6	6.2
E14	8.1	14.4	5.6	5.8%	0.52/0.46	0.7	10mA/c	8	68	37	350	6	5.3

[0226]

						7	m <sup>2</sup>	0					
E15	9.2	10.5	3.6	4.3%	0.51/0.46	0.8	10mA/c	8	26	37	350	6	5.3
						1	m <sup>2</sup>	0					
E16	8.0	12.7	5.0	5.7%	0.54/0.44	0.8	10mA/c	8	76	29	350	6	5.0
						0	m <sup>2</sup>	0					
E17	5.8	20	10.8	7.8%	0.52/0.47	0.7	10mA/c	8	165	46	368	7	4.3
						6	m <sup>2</sup>	0					
E18	7.1	15.5	6.9	6.1%	0.51/0.47	0.7	10mA/c	8	31	46	368	7	4.3
						9	m <sup>2</sup>	0					
E19	6.4	14.5	7.2	6.5%	0.55/0.44	0.7	10mA/c	8	210	37	370	7	4.6
						8	m <sup>2</sup>	0					

[0227] 表3:用于OLED的材料的结构式

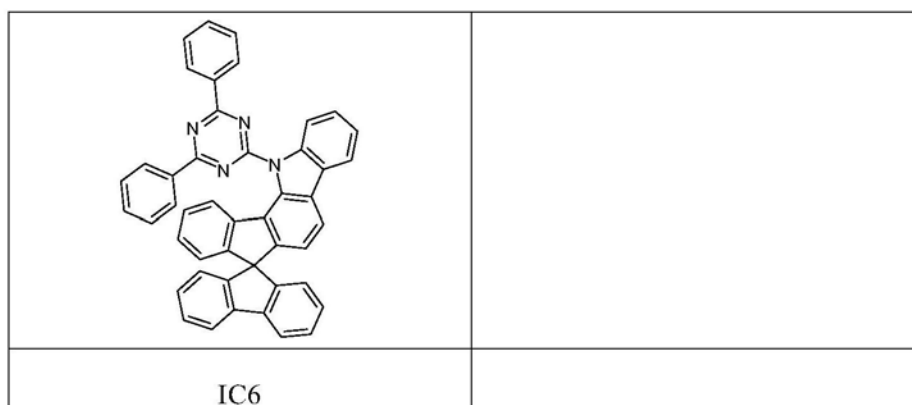
[0228]

	
HAT	SpA1
	
F4T	SpMA1
	
CBP	ST2

BCP	LiQ
IC1	IC5
D1	IC2
IC3	D2
TPBI	L1

[0229]

[0230]

[0231] 表4: 相关材料的HOMO、LUMO、T<sub>1</sub>、S<sub>1</sub>

[0232]

材料	方法	HOMO (eV)	LUMO (eV)	S <sub>1</sub> (eV)	T <sub>1</sub> (eV)
D1	有机	-6.11	-3.40	2.50	2.41
D2	有机	-5.92	-3.61	2.09	2.03
CBP	有机	-5.67	-2.38	3.59	3.11
BCP	有机	-6.15	-2.44	3.61	2.70
IC1	有机	-5.79	-2.83	3.09	2.69
IC5	有机	-5.56	-2.87	2.87	2.72
IC3	有机	-5.62	-2.75	3.02	2.75
SpA1	有机	-4.87	-2.14	2.94	2.34
SpMA1	有机	-5.25	-2.18	3.34	2.58
IC2	有机	-5.40	-2.11	3.24	2.80
HAT	有机	-8.86	-4.93		
F4T	有机	-7.91	-5.21		
ST2	有机	-6.03	-2.82	3.32	2.68
LiQ	有机金属	-5.17	-2.39	2.85	2.13
TPBI	有机	-6.26	-2.48	3.47	3.04
L1	有机	-6.09	-2.80	2.70	3.46
IC6	有机	-5.87	-2.85	2.72	3.14

专利名称(译)	具有热激活延迟荧光材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN105074950B</a>	公开(公告)日	2018-05-11
申请号	CN201480018865.9	申请日	2014-03-18
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	菲利普施特塞尔 埃米尔侯赛因帕勒姆 克里斯托夫普夫卢姆 安雅雅提斯奇 约阿希姆凯泽		
发明人	菲利普·施特塞尔 埃米尔·侯赛因·帕勒姆 克里斯托夫·普夫卢姆 安雅·雅提斯奇 约阿希姆·凯泽		
IPC分类号	H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/5012 H01L2251/552 H01L51/0003 H01L51/0004 H01L51/005 H01L51/0056 H01L51/0058 H01L51/006 H01L51/0077 H01L51/5004 H01L51/5016 H01L51/5072 H01L51/5096 H01L51/56		
代理人(译)	郭国清		
审查员(译)	孙金岭		
优先权	2013001797 2013-04-08 EP		
其他公开文献	CN105074950A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光器件，其包含至少一种电子传导材料和具有小的单重态-三重态间隔的发光材料的混合物。

