



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107978683 A

(43)申请公布日 2018.05.01

(21)申请号 201711002821.9

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2017.10.24

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(30)优先权数据

16195374.0 2016.10.24 EP

(71)申请人 诺瓦尔德股份有限公司

地址 德国德累斯顿

申请人 三星SDI株式会社

(72)发明人 卡斯滕·洛特

多玛果伊·帕维奇科

杰罗姆·加尼耶

维金塔斯·扬库什 金亨宣

金炳求

(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

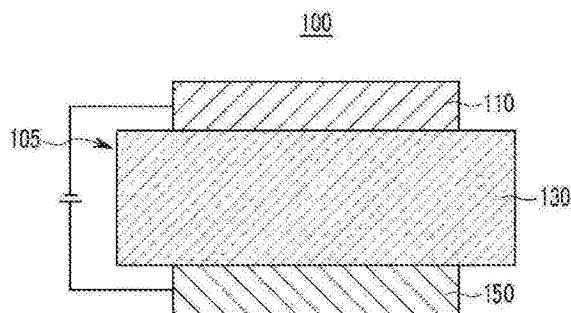
权利要求书5页 说明书30页 附图2页

(54)发明名称

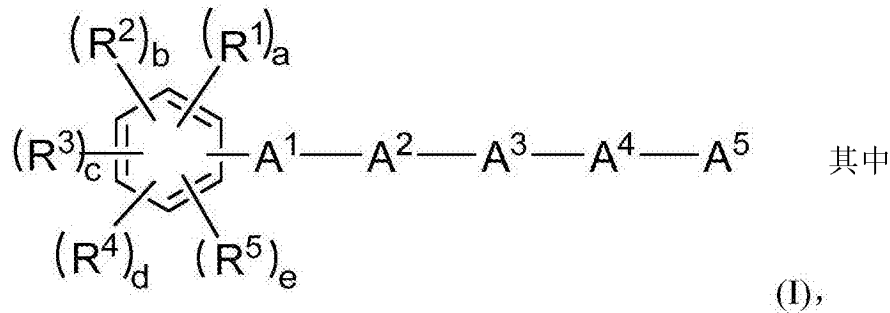
包含n型电掺杂剂和电子传输基质的有机半导体材料以及包含该半导体材料的电子器件

(57)摘要

本发明涉及包含n型电掺杂剂和电子传输基质的有机半导体材料以及包含该半导体材料的电子器件。具体地,本发明涉及有机半导体材料以及包含所述半导体材料的电子器件,特别涉及电致发光器件,特别是有机发光二极管(OLED),其中所述半导体材料包含第一电子传输基质化合物和n型电掺杂剂;本发明还涉及包含所述电器件和/或电致发光器件的器件,特别涉及显示器件,特别涉及包含所述OLED的显示器件。



1. 一种有机半导体材料,其包含至少一种电子传输基质和至少一种n型电掺杂剂,其中所述电子传输基质包含至少一种根据化学式I的第一基质化合物:



A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 独立地选自单键、未取代或取代的 C_6 至 C_{30} 亚芳基和未取代或取代的 C_1 至 C_{30} 亚杂芳基;

A^5 选自未取代或取代的 C_6 至 C_{40} 芳基基团和/或未取代或取代的 C_2 至 C_{40} 杂芳基基团;

R^1 至 R^5 独立地是取代或未取代的 C_6 至 C_{30} 芳基基团、取代或未取代的 C_2 至 C_{30} 杂芳基基团;

a 至 e 独立地是0或1的整数并且 $4 \leq a+b+c+d+e \leq 5$;

其中在式(I)中,所述被取代的基团中,至少一个氢被以下代替

(i) 氘,

(ii) 卤素,

(iii) C_2 至 C_{60} 叔氨基基团,其中所述叔氨基基团的氮原子被两个独立选择的 C_1 至 C_{30} 烷基基团取代或所述 C_2 至 C_{60} 叔氨基基团的氮原子形成 C_1 至 C_{30} 杂环基团,

(iv) C_2 至 C_{60} 氧化磷基团,其中所述氧化磷基团的磷原子被两个独立地选自烷基、卤代烷基和烷氧基的 C_1 至 C_{30} 基团取代或所述氧化磷基团的磷原子形成 C_1 至 C_{30} 杂环基团,

(v) C_1 至 C_{22} 甲硅烷基基团,

(vi) C_1 至 C_{30} 烷基基团,

(vii) C_1 至 C_{10} 烷基甲硅烷基基团,

(viii) C_6 至 C_{22} 芳基甲硅烷基基团,

(ix) C_3 至 C_{30} 环烷基基团,

(x) C_2 至 C_{30} 杂环烷基基团,

(xi) C_6 至 C_{30} 芳基基团,

(xii) C_2 至 C_{30} 杂芳基基团,

(xiii) C_1 至 C_{20} 烷氧基基团,

(xiv) C_1 至 C_{30} 全氟烷基基团,

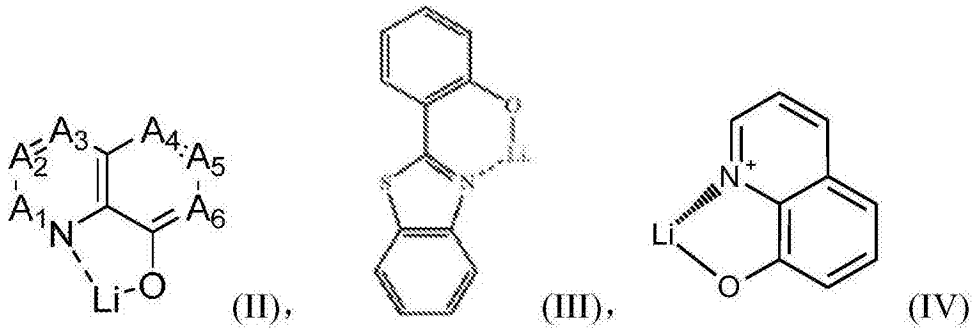
(xv) C_1 至 C_{10} 三氟烷基基团,或

(xvi) 氰基基团。

2. 根据权利要求1所述的有机半导体材料,其中所述n型电掺杂剂选自元素金属、金属盐、金属络合物和有机基团。

3. 根据权利要求1或2所述的有机半导体材料,其中所述n型电掺杂剂选自碱金属盐和碱金属络合物;优选选自锂盐和锂有机络合物;更优选选自卤化锂和锂有机螯合物;甚至更优选选自氟化锂、羟基喹啉锂、硼酸锂、锂的酚盐、羟基吡啶锂或选自具有席夫碱(Schiff base)配体的锂络合物;最优选地,

-所述羟基喹啉锂络合物具有式II、III或IV:



其中

A1至A6是相同的或独立地选自CH、CR、N、O;

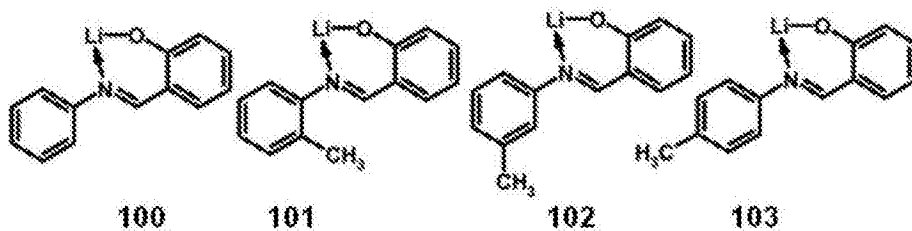
R是相同的或独立地选自氢、卤素、具有1至20个碳原子的烷基或芳基或杂芳基;并更优选A1至A6是CH,

-所述硼酸盐类有机配体是四(1H-吡唑-1-基)硼酸盐,

-所述酚盐是2-(吡啶-2-基)酚盐、2-(二苯基磷酰基)酚盐、咪唑酚盐、2-(吡啶-2-基)酚盐或2-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)酚盐,

-所述羟基吡啶盐是2-(二苯基磷酰基)-3-羟基吡啶盐,

-所述锂席夫碱具有结构100、101、102或103:



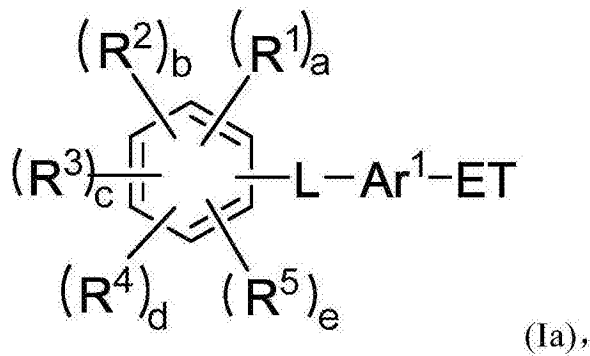
4. 根据前述权利要求1至3任一项所述的有机半导体材料,其中所述n型电掺杂剂是氧化还原n型掺杂剂。

5. 根据前述权利要求1至4任一项所述的有机半导体材料,其中所述氧化还原n型掺杂剂选自元素金属、电中性金属络合物和/或电中性有机基团。

6. 根据前述权利要求1至5任一项所述的有机半导体材料,其中如果通过循环伏安法对比二茂铁/二茂铁⁺参比氧化还原对进行测量,所述电中性金属络合物和/或电中性有机基团的氧化还原电位具有比-0.5V更负,优选比-1.2V更负,更优选比-1.7V更负,甚至更优选比-2.1V更负,最优选比-2.5V更负的值。

7. 根据前述权利要求1至6任一项所述的有机半导体材料,其中所述氧化还原n型掺杂剂是正电性元素金属,所述正电性元素金属选自碱金属、碱土金属、稀土金属和过渡金属Ti、V、Cr和Mn;优选选自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Sm、Eu、Tm、Yb;更优选选自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg和Yb,甚至更优选选自Li、Na、Cs和Yb,最优选选自Li、Na和Yb。

8. 根据前述权利要求1至7任一项所述的有机半导体材料,其中所述第一基质化合物是根据化学式(Ia)的化合物:



其中,在化学式Ia中,

Ar¹选自C₆至C₁₂亚芳基和C₁至C₁₁亚杂芳基;并且

R¹至R⁵独立地是取代或未取代的C₆至C₃₀芳基基团、取代或未取代的C₂至C₃₀杂芳基基团;

a至e独立地是0或1的整数并且4≤a+b+c+d+e≤5;

L是单键、取代或未取代的C₆至C₃₀亚芳基基团、或者取代或未取代的C₂至C₃₀亚杂芳基基团;

ET是未取代的C₆至C₄₀芳基或C₅至C₄₀杂芳基基团或者取代的C₆至C₄₀芳基或C₅至C₄₀杂芳基基团,

其中,在式(Ia)中,所述被取代的基团中,至少一个氢被以下代替

(i) 氘,

(ii) 卤素,

(iii) C₂至C₆₀叔氨基基团,其中所述C₂至C₆₀叔氨基基团的氮原子被两个独立选择的C₁至C₃₀烃基基团取代或形成C₁至C₃₀杂环基团,

(iv) C₂至C₆₀氧化磷基团,其中所述氧化磷基团的磷原子被两个独立地选自烃基、卤代烃基和烃氧基的C₁至C₃₀基团取代或所述氧化磷基团的磷原子形成C₁至C₃₀杂环基团,

(v) C₁至C₂₂甲硅烷基基团,

(vi) C₁至C₃₀烷基基团,

(vii) C₁至C₁₀烷基甲硅烷基基团,

(viii) C₆至C₂₂芳基甲硅烷基基团,

(ix) C₃至C₃₀环烷基基团,

(x) C₂至C₃₀杂环烷基基团,

(xi) C₆至C₃₀芳基基团,

(xii) C₂至C₃₀杂芳基基团,

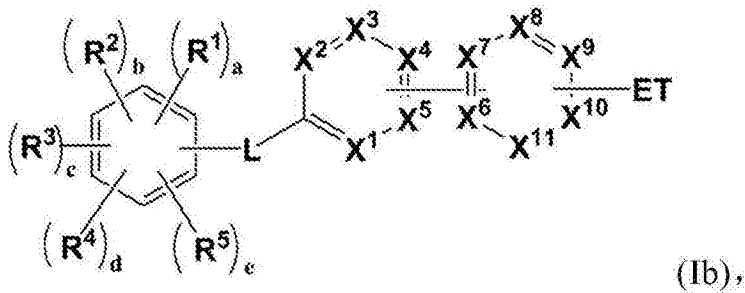
(xiii) C₁至C₂₀烷氧基基团,

(xiv) C₁至C₃₀全氟烷基基团,

(xv) C₁至C₁₀三氟烷基基团,或

(xvi) 氰基基团。

9. 根据前述权利要求1至8任一项所述的有机半导体材料,其中所述第一基质化合物是根据化学式(Ib)的化合物:



其中在化学式Ib中:

X^1 至 X^{11} 独立地是N、C或 CR^a ;

R^a 独立地是氢、氘、 C_1 至 C_{30} 烷基基团、 C_3 至 C_{30} 环烷基基团、 C_6 至 C_{30} 芳基基团、 C_6 至 C_{30} 二芳基胺基团、 C_1 至 C_{30} 烷氧基基团、 C_3 至 C_{21} 甲硅烷基基团、 C_3 至 C_{21} 甲硅烷氧基基团、 C_1 至 C_{30} 烷基硫醇基团、 C_6 至 C_{30} 芳基硫醇基团、卤素、 C_1 至 C_{30} 卤代烃基基团、氰基基团;

R^1 至 R^5 独立地是取代或未取代的 C_6 至 C_{30} 芳基基团、取代或未取代的 C_2 至 C_{30} 杂芳基基团;

a 至 e 独立地是0或1的整数并且 $4 \leq a+b+c+d+e \leq 5$,

L是单键、取代或未取代的 C_6 至 C_{30} 亚芳基基团、取代或未取代的 C_2 至 C_{30} 亚杂芳基基团,并且

ET是未取代的 C_6 至 C_{40} 芳基或 C_2 至 C_{40} 杂芳基基团,或者取代的 C_6 至 C_{40} 芳基或 C_2 至 C_{40} 杂芳基基团;

其中,在式(Ib)中,所述被取代的基团中,至少一个氢被以下代替

(i) 氘,

(ii) 卤素,

(iii) C_1 至 C_{60} 叔氨基基团,其中所述 C_2 至 C_{60} 叔氨基基团的氮原子被两个独立选择的 C_1 至 C_{30} 烃基基团取代或形成 C_1 至 C_{30} 杂环基团,

(iv) C_2 至 C_{60} 氧化磷基团,其中所述氧化磷基团的磷原子被两个独立地选自烃基、卤代烃基和烷氧基的 C_1 至 C_{30} 基团取代或所述氧化磷基团的磷原子形成 C_1 至 C_{30} 杂环基团,

(v) C_1 至 C_{22} 甲硅烷基基团,

(vi) C_1 至 C_{30} 烷基基团,

(vii) C_1 至 C_{10} 烷基甲硅烷基基团,

(viii) C_6 至 C_{22} 芳基甲硅烷基基团,

(ix) C_3 至 C_{30} 环烷基基团,

(x) C_2 至 C_{30} 杂环烷基基团,

(xi) C_6 至 C_{30} 芳基基团,

(xii) C_2 至 C_{30} 杂芳基基团,

(xiii) C_1 至 C_{20} 烷氧基基团,

(xiv) C_1 至 C_{30} 全氟烃基基团,

(xv) C_1 至 C_{10} 三氟烷基基团,或

(xvi) 氰基基团。

10. 根据前述权利要求1至9任一项所述的有机半导体材料,其中所述基团ET是 C_2 至 C_{30} 杂芳基基团。

11. 根据前述权利要求1至10任一项所述的有机半导体材料,其中所述基团ET包括至少

一个N,条件是所述基团ET不是咪唑基基团。

12.一种电子器件,其包含第一电极、第二电极、以及布置在所述第一和第二电极之间的根据前述权利要求1至11任一项所述的有机半导体材料层。

13.根据权利要求12所述的电子器件,其中所述半导体材料层是电荷注入层或电荷传输层或电荷产生层。

14.根据权利要求12或13所述的电子器件,其中所述电子器件是电致发光器件,优选有机发光二极管。

15.一种显示器件,其包含根据前述权利要求12至14任一项所述的电子器件,优选地,所述显示器件包含根据权利要求14所述的有机发光二极管。

包含n型电掺杂剂和电子传输基质的有机半导体材料以及包含该半导体材料的电子器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机半导体材料以及包含所述半导体材料的电子器件,特别涉及电致发光器件,特别是有机发光二极管(OLED),其中所述半导体材料包含第一电子传输基质化合物和n型电掺杂剂;本发明还涉及包含所述电器件和/或电致发光器件的器件,特别涉及显示器件,特别涉及包含所述OLED的显示器件。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)是自发光器件,具有宽视角、优良的对比度、迅速的响应、高亮度、优良的驱动电压特性和色彩再现。典型的OLED包括阳极、空穴传输层HTL、发光层EML、电子传输层ETL和阴极,它们在衬底上依次堆叠。在这一点上,所述HTL、EML和ETL是由有机化合物形成的薄膜。

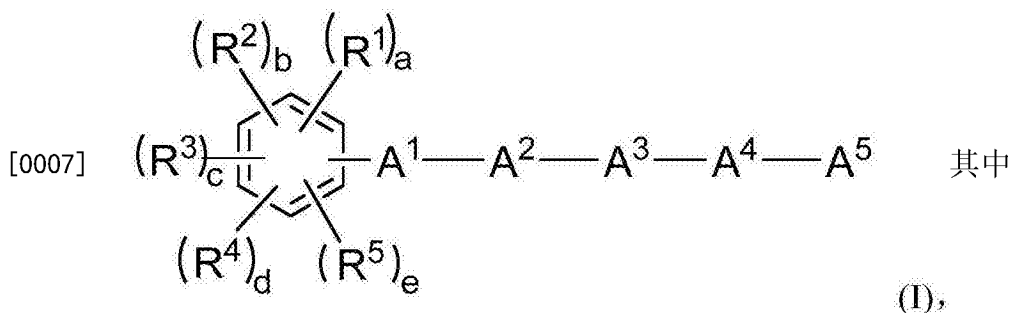
[0003] 当向阳极和阴极施加电压时,从阳极注入的空穴经由HTL向EML移动,而从阴极注入的电子经由ETL向EML移动。所述空穴和电子在EML中复合而产生激子。当激子从激发态降到基态时,发射出光。对于开发改进的材料有持续的需求,目的是在亮度/照度高的同时工作电压尽可能低,并且空穴和电子的注入和流动是平衡的,使得具有上述结构的OLED具有优良的效率和/或长寿命。

[0004] 用于达到低工作电压和高电流密度/照度的已确立的方法之一是电荷注入/电荷传输层中的p型和/或n型电掺杂,并且尤其是氧化还原掺杂,其产生具有高电荷载流子浓度的掺杂层。在以前的申请PCT-KR2015-012551中,该申请的一些作者开发了新的电子传输基质化合物,其将庞大的芳族基团与适当设计的电子传输单元组合,并在OLED器件的电未掺杂层中成功地证明了该发明的电子传输基质化合物。为了能够进一步增加器件性能,本发明在氧化还原掺杂的半导体材料中实施了本发明的电荷传输化合物,并且还在电子器件中实施了本发明的半导体材料,例如,作为OLED中的电子传输层。

发明内容

[0005] 本发明的方面提供了一种用于电子器件、特别是用于包含发光层和至少两个电极的发光器件的有机半导体材料,用于增加效率,例如外量子效率EQE,和用于实现低工作电压和长寿命,特别是在顶部和/或底部发光的有机发光二极管(OLED)中更是如此。

[0006] 本发明的另一个方面提供一种包括所述半导体材料的电子器件,特别是电致发光器件。本发明的又一方面提供了一种包含所述电致发光器件的显示器件。根据本发明的一个方面,提供了包含至少一种电子传输基质和至少一种n型电掺杂剂的有机半导体材料,其中所述电子传输基质包含至少一种根据化学式I的第一基质化合物:



[0008] A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 独立地选自单键、未取代或取代的 C_6 至 C_{30} 亚芳基和未取代或取代的 C_1 至 C_{30} 亚杂芳基；

[0009] A^5 选自未取代或取代的 C_6 至 C_{40} 芳基基团和/或未取代或取代的 C_2 至 C_{40} 杂芳基基团；

[0010] R^1 至 R^5 独立地是取代或未取代的 C_6 至 C_{30} 芳基基团、取代或未取代的 C_2 至 C_{30} 杂芳基基团；

[0011] a 至 e 独立地是0或1的整数并且 $4 \leq a+b+c+d+e \leq 5$ ；

[0012] 其中在式(I)中,所述被取代的基团中,至少一个氢被以下代替

[0013] (i) 氘,

[0014] (ii) 卤素,

[0015] (iii) C_2 至 C_{60} 叔氨基基团,其中所述叔氨基基团的氮原子被两个独立选择的 C_1 至 C_{30} 烃基基团取代或所述 C_2 至 C_{60} 叔氨基基团的氮原子形成 C_1 至 C_{30} 杂环基团,

[0016] (iv) C_2 至 C_{60} 氧化磷基团,其中所述氧化磷基团的磷原子被两个独立地选自烷基、卤代烷基和烷氧基的 C_1 至 C_{30} 基团取代或所述氧化磷基团的磷原子形成 C_1 至 C_{30} 杂环基团,

[0017] (v) C_1 至 C_{22} 甲硅烷基基团,

[0018] (vi) C_1 至 C_{30} 烷基基团,

[0019] (vii) C_1 至 C_{10} 烷基甲硅烷基基团,

[0020] (viii) C_6 至 C_{22} 芳基甲硅烷基基团,

[0021] (ix) C_3 至 C_{30} 环烷基基团,

[0022] (x) C_2 至 C_{30} 杂环烷基基团,

[0023] (xi) C_6 至 C_{30} 芳基基团,

[0024] (xii) C_2 至 C_{30} 杂芳基基团,

[0025] (xiii) C_1 至 C_{20} 烷氧基基团,

[0026] (xiv) C_1 至 C_{30} 全氟烷基基团,

[0027] (xv) C_1 至 C_{10} 三氟烷基基团,或

[0028] (xvi) 氰基基团。

[0029] 在本说明书中,“ A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 独立地选自单键”是指如果选择“ A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 ”为单键,则“ A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 ”一起形成一个单键。

[0030] 在本说明书中,“ A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 独立地选自单键”是指如果选择其至少两个直接连接的成员、例如“ A^1 、 A^2 ”为单键,则这些连接的成员一起形成一个单键。

[0031] 在本说明书中,“ A^1 、 A^2 、 A^3 和 A^4 独立地选自单键”是指如果选择其至少三个直接连接的成员、例如“ A^2 、 A^3 、 A^4 ”为单键,则这些直接连接的成员一起形成一个单键。

[0032] 在本说明书中,如果没有另外说明,术语“其中在被取代的基团中,至少一个氢被代替”涉及 A^1 、 A^2 、 A^3 、 A^4 和 A^5 ; R^1 至 R^5 ; Ar^1 ; L ; 和 ET 。

[0033] 在本说明书中,当没有另外提供定义时,“取代的”是指被氘、 C_1 至 C_{12} 烷基和 C_1 至 C_{12} 烷氧基取代者。

[0034] 在本说明书中,当没有另外提供定义时,“烷基基团”是指饱和脂族烃基团。所述烷基基团可以是 C_1 至 C_{12} 烷基基团。更具体地,所述烷基基团可以是 C_1 至 C_{10} 烷基基团或 C_1 至 C_6 烷基基团。例如, C_1 至 C_4 烷基基团在烷基链中包括1至4个碳,并且可以选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基。

[0035] 所述烷基基团的具体例子可以是甲基基团、乙基基团、丙基基团、异丙基基团、丁基基团、异丁基基团、叔丁基基团、戊基基团、己基基团。

[0036] 术语“环烷基”是指通过从相应环烷烃包含的环原子中形式夺取一个氢原子而由所述环烷烃衍生的饱和烃基基团。所述环烷基基团的例子可以是环丙基基团、环丁基基团、环戊基基团、环己基基团、甲基环己基基团、金刚烷基基团等。

[0037] 在本说明书中,“芳基基团”是指可以通过在相应芳族烃的芳族环中形式夺取一个氢原子而产生的烃基基团。芳族烃是指含有至少一个芳族环或芳族环系的烃。芳族环或芳族环系是指共价结合的碳原子的平面环或环系,其中所述平面环或环系包含满足休克尔规则(Hückel's rule)的离域电子共轭体系。芳基基团的例子包括单环基团如苯基或甲苯基,包含通过单键连接的更多芳族环的多环基团,如联苯基,以及包含稠环的多环基团,如萘基或茚-2-基。

[0038] 类似地,在杂芳基下,理解的是通过在包含至少一个杂环芳族环的化合物中形式夺取这样的环的一个环氢而衍生的基团。

[0039] 在杂环烷基下,理解的是通过在包含至少一个饱和杂环的化合物中形式夺取这样的环的一个环氢而衍生的基团。

[0040] 术语“杂”被理解为在可以由共价键合的碳原子形成的结构中,至少一个碳原子被另一个多价原子代替的方式。优选地,所述杂原子选自 B 、 Si 、 N 、 P 、 O 、 S ;更优选选自 N 、 P 、 O 、 S 。

[0041] 在本说明书中,所述单键是指直接键。

[0042] 在本发明的环境中,“不同”是指化合物不具有相同的化学结构。

[0043] 术语“不含”、“不含有”、“不包含”不排除在沉积之前可能存在于化合物中的杂质。杂质对于由本发明达到的目的没有技术影响。

[0044] 术语“夹心接触”是指三个层的布置,其中在中间的层与两个相邻的层直接接触。

[0045] 在本说明书中,空穴特性是指根据最高占有分子轨道(HOMO)能级,当施加电场时给出电子而形成空穴并且在阳极中形成的空穴由于导电特性可容易地注入发光层并在发光层中传输的能力。

[0046] 另外,电子特性是指根据最低未占分子轨道(LUMO)能级,当施加电场时接受电子并且在阴极中形成的电子由于导电特性可容易地注入发光层并在发光层中传输的能力。

[0047] 有益效果

[0048] 意外地发现,本发明的半导体材料通过使器件在各种方面、特别是在电压和/或效率方面能够优于本领域已知的有机电致发光器件,解决了本发明根本的问题。这些参数对于高效率是重要的,并从而增加移动器件、例如移动显示器件的电池寿命。

[0049] 本发明人意外地发现,当使用本发明的有机半导体材料作为荧光蓝色器件中的电子传输层时,可达到特别好的性能。

[0050] 发现在本文中作为优选提到的特定布置是特别有利的。

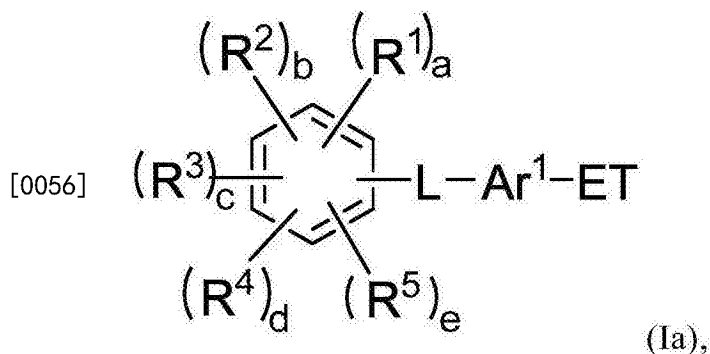
[0051] 另外,可以实现具有高效率和/或长寿命的有机电致发光器件。

[0052] 以下,描述了所述有机半导体材料和包括它的器件。

[0053] 第一电子传输基质化合物

[0054] 与在本发明器件的发光层以外包含的其它化合物类似,所述第一电子传输基质化合物在电致发光器件例如OLED的工作条件下可以不发光。

[0055] 根据另一种实施方式,所述第一基质化合物是根据式 (Ia) 的化合物:



[0057] 其中,在式Ia中,

[0058] Ar^1 选自 C_6 至 C_{12} 亚芳基和 C_1 至 C_{11} 亚杂芳基;

[0059] R^1 至 R^5 独立地是取代或未取代的 C_6 至 C_{30} 芳基基团、取代或未取代的 C_2 至 C_{30} 杂芳基基团;

[0060] a 至 e 独立地是0或1的整数并且 $4 \leq a+b+c+d+e \leq 5$;

[0061] L 是单键、取代或未取代的 C_6 至 C_{30} 亚芳基基团、或者取代或未取代的 C_2 至 C_{30} 亚杂芳基基团;

[0062] ET 是未取代的 C_6 至 C_{40} 芳基或未取代的 C_5 至 C_{40} 杂芳基基团、或者取代的 C_6 至 C_{40} 芳基或取代的 C_5 至 C_{40} 杂芳基基团;并且

[0063] 其中在所述被取代的基团中,至少一个氢被以下代替

[0064] (i) 氘,

[0065] (ii) 卤素,

[0066] (iii) C_2 至 C_{60} 叔氨基基团,其中所述 C_2 至 C_{60} 叔氨基基团的氮原子被两个独立选择的 C_1 至 C_{30} 烃基基团取代或形成 C_1 至 C_{30} 杂环基团,

[0067] (iv) C_2 至 C_{60} 氧化磷基团,其中所述氧化磷基团的磷原子被两个独立地选自烃基、卤代烃基和烃氧基的 C_1 至 C_{30} 基团取代或所述氧化磷基团的磷原子形成 C_1 至 C_{30} 杂环基团,

[0068] (v) C_1 至 C_{22} 甲硅烷基基团,

[0069] (vi) C_1 至 C_{30} 烷基基团,

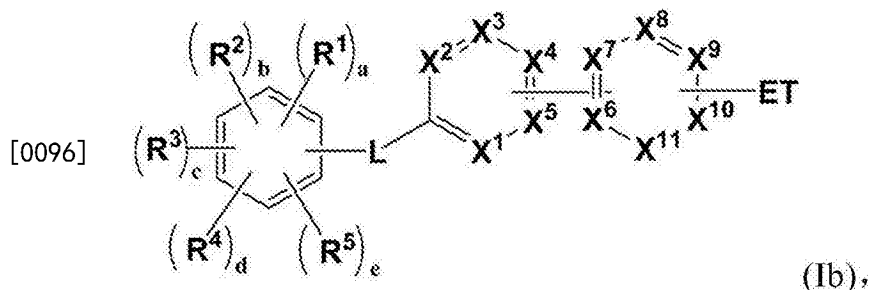
[0070] (vii) C_1 至 C_{10} 烷基甲硅烷基基团,

[0071] (viii) C_6 至 C_{22} 芳基甲硅烷基基团,

[0072] (ix) C_3 至 C_{30} 环烷基基团,

[0073] (x) C_2 至 C_{30} 杂环烷基基团,

- [0074] (xi) C₆至C₃₀芳基基团，
- [0075] (xii) C₂至C₃₀杂芳基基团，
- [0076] (xiii) C₁至C₂₀烷氧基基团，
- [0077] (xiv) C₁至C₃₀全氟烷基基团，
- [0078] (xv) C₁至C₁₀三氟烷基基团，或
- [0079] (xvi) 氰基基团。
- [0080] 在一种实施方式中，所述ET基团不是咪唑基基团。
- [0081] 式(Ia)落入式I的定义中，其中A¹和A²是单键；A³=L；A⁴=Ar¹并且A⁵=ET。
- [0082] 根据另一种实施方式，在式(Ia)中：
- [0083] R¹至R⁵独立地是取代或未取代的C₆至C₁₂芳基基团、取代或未取代的C₅至C₉杂芳基基团；
- [0084] a至e独立地是0或1的整数并且4≤a+b+c+d+e≤5；
- [0085] L是单键、取代或未取代的C₆至C₁₂亚芳基基团、或者取代或未取代的C₅至C₉亚杂芳基基团；
- [0086] ET是未取代的C₆至C₁₈芳基或未取代的C₅至C₂₀杂芳基基团或者取代的C₆至C₁₈芳基或取代的C₅至C₂₀杂芳基基团；并且
- [0087] 其中在所述被取代的基团中，至少一个氢被以下代替
- [0088] (i) 氘，
- [0089] (ii) C₁至C₁₂烷基基团，
- [0090] (iii) C₆至C₁₂芳基基团，
- [0091] (iv) C₅至C₉杂芳基基团，或
- [0092] (v) C₁至C₁₂烷氧基基团。
- [0093] 在一种实施方式中，所述ET基团不是咪唑基基团。
- [0094] 根据另一种实施方式，Ar¹是苯基或联苯基并且L是单键。
- [0095] 根据另一种实施方式，所述第一电子传输化合物是根据式(Ib)的化合物：



- [0097] 其中在式Ib中：
- [0098] X¹至X¹¹独立地是N、C或CR^a；
- [0099] R^a独立地是氢、氘、C₁至C₃₀烷基基团、C₃至C₃₀环烷基基团、C₆至C₃₀芳基基团、C₆至C₃₀二芳基胺基团、C₁至C₃₀烷氧基基团、C₃至C₂₁甲硅烷基基团、C₃至C₂₁甲硅烷氧基基团、C₁至C₃₀烷基硫醇基团、C₆至C₃₀芳基硫醇基团、卤素、C₁至C₃₀卤代烷基基团、氰基基团；
- [0100] R¹至R⁵独立地是取代或未取代的C₆至C₃₀芳基基团、取代或未取代的C₂至C₃₀杂芳基基团；
- [0101] a至e独立地是0或1的整数并且4≤a+b+c+d+e≤5；

[0102] L是单键、取代或未取代的C₆至C₃₀亚芳基基团、取代或未取代的C₂至C₃₀亚杂芳基基团；

[0103] ET是未取代的C₆至C₄₀芳基或未取代的C₂至C₄₀杂芳基基团，或者取代的C₆至C₄₀芳基或取代的C₂至C₄₀杂芳基基团；并且

[0104] 其中在所述被取代的基团中，至少一个氢被以下代替

[0105] (i) 氘，

[0106] (ii) 卤素，

[0107] (iii) C₁至C₆₀叔氨基基团，其中所述C₂至C₆₀叔氨基基团的氮原子被两个独立选择的C₁至C₃₀烃基基团取代或形成C₁至C₃₀杂环基团，

[0108] (iv) C₂至C₆₀氧化膦基团，其中所述氧化膦基团的磷原子被两个独立地选自烃基、卤代烃基和烷氧基的C₁至C₃₀基团取代或所述氧化膦基团的磷原子形成C₁至C₃₀杂环基团，

[0109] (v) C₁至C₂₂甲硅烷基基团，

[0110] (vi) C₁至C₃₀烷基基团，

[0111] (vii) C₁至C₁₀烷基甲硅烷基基团，

[0112] (viii) C₆至C₂₂芳基甲硅烷基基团，

[0113] (ix) C₃至C₃₀环烷基基团，

[0114] (x) C₂至C₃₀杂环烷基基团，

[0115] (xi) C₆至C₃₀芳基基团，

[0116] (xii) C₂至C₃₀杂芳基基团，

[0117] (xiii) C₁至C₂₀烷氧基基团，

[0118] (xiv) C₁至C₃₀全氟烃基基团，

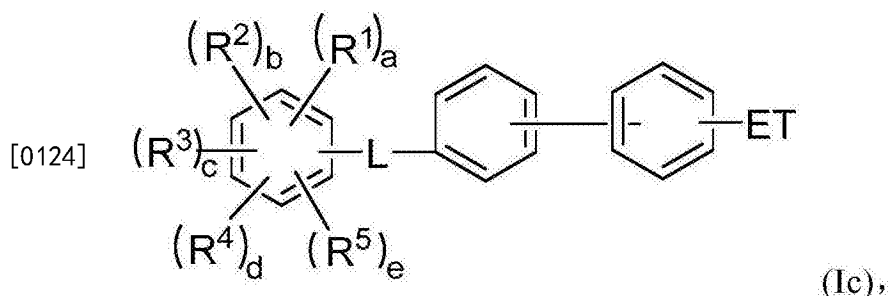
[0119] (xv) C₁至C₁₀三氟烷基基团，或

[0120] (xvi) 氰基基团。

[0121] 优选地，R^a独立地选自氢、氘、C₁至C₃₀烷基基团、C₃至C₃₀环烷基基团、C₆至C₃₀芳基基团、或C₁至C₃₀烷氧基基团。

[0122] 在一种实施方式中，所述ET基团不是咪唑基基团。

[0123] 根据另一种实施方式，所述第一电子传输化合物是根据式(Ic)的化合物：



[0125] 其中在式Ic中：

[0126] R¹至R⁵独立地是取代或未取代的C₆至C₃₀芳基基团、取代或未取代的C₂至C₃₀杂芳基基团；

[0127] a至e独立地是0或1的整数并且4 ≤ a+b+c+d+e ≤ 5，

[0128] L是单键、取代或未取代的C₆至C₃₀亚芳基基团、取代或未取代的C₂至C₃₀亚杂芳基基团，并且

[0129] ET是未取代的C₆至C₄₀芳基或未取代的C₂至C₄₀杂芳基基团,或者取代的C₆至C₄₀芳基或取代的C₂至C₄₀杂芳基基团;并且

[0130] 其中在所述被取代的基团中,至少一个氢被以下代替

[0131] (i) 氘,

[0132] (ii) 卤素,

[0133] (iii) C₁至C₆₀叔氨基基团,其中所述C₂至C₆₀叔氨基基团的氮原子被两个独立选择的C₁至C₃₀烃基基团取代或形成C₁至C₃₀杂环基团,

[0134] (iv) C₂至C₆₀氧化膦基团,其中所述氧化膦基团的磷原子被两个独立地选自烃基、卤代烃基和烃氧基的C₁至C₃₀基团取代或所述氧化膦基团的磷原子形成C₁至C₃₀杂环基团,

[0135] (v) C₁至C₂₂甲硅烷基基团,

[0136] (vi) C₁至C₃₀烷基基团,

[0137] (vii) C₁至C₁₀烷基甲硅烷基基团,

[0138] (viii) C₆至C₂₂芳基甲硅烷基基团,

[0139] (ix) C₃至C₃₀环烷基基团,

[0140] (x) C₂至C₃₀杂环烷基基团,

[0141] (xi) C₆至C₃₀芳基基团,

[0142] (xii) C₂至C₃₀杂芳基基团,

[0143] (xiii) C₁至C₂₀烷氧基基团,

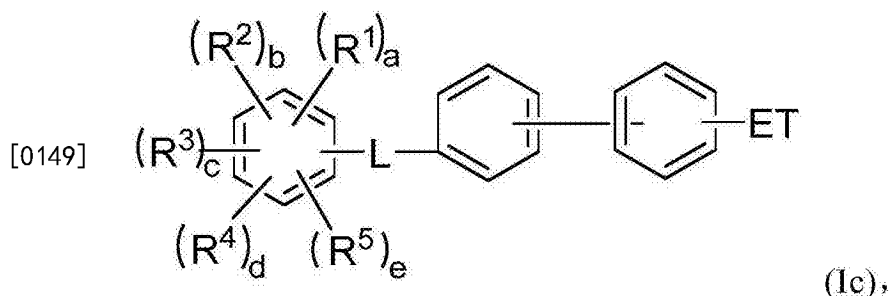
[0144] (xiv) C₁至C₃₀全氟烃基基团,

[0145] (xv) C₁至C₁₀三氟烷基基团,或

[0146] (xvi) 氰基基团。

[0147] 在一种实施方式中,所述ET基团不是咪唑基基团。

[0148] 根据另一种实施方式,在式(Ic)中:



[0150] R¹至R⁵独立地是取代或未取代的C₆至C₃₀芳基基团、取代或未取代的C₂至C₃₀杂芳基基团;

[0151] a至d是1;

[0152] e是0;

[0153] L是单键、取代或未取代的C₆至C₃₀亚芳基基团、取代或未取代的C₂至C₃₀亚杂芳基基团,

[0154] ET是未取代的C₆至C₄₀芳基或未取代的C₂至C₄₀杂芳基基团,或者取代的C₆至C₄₀芳基或取代的C₂至C₄₀杂芳基基团;且

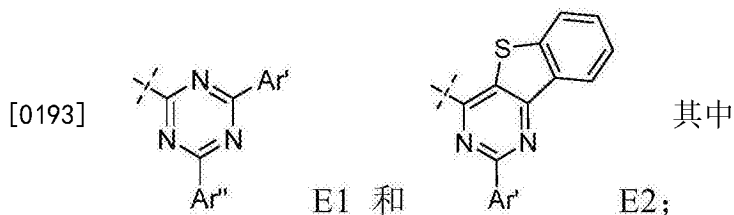
[0155] 其中在所述被取代的基团中,至少一个氢被以下代替

[0156] (i) 氘,

- [0157] (ii) 卤素,
- [0158] (iii) C_1 至 C_{60} 叔氨基基团,其中所述 C_2 至 C_{60} 叔氨基基团的氮原子被两个独立选择的 C_1 至 C_{30} 烃基基团取代或形成 C_1 至 C_{30} 杂环基团,
- [0159] (iv) C_1 至 C_{22} 甲硅烷基基团,
- [0160] (v) C_1 至 C_{30} 烷基基团,
- [0161] (vi) C_1 至 C_{10} 烷基甲硅烷基基团,
- [0162] (vii) C_6 至 C_{22} 芳基甲硅烷基基团,
- [0163] (viii) C_3 至 C_{30} 环烷基基团,
- [0164] (ix) C_2 至 C_{30} 杂环烷基基团,
- [0165] (x) C_6 至 C_{30} 芳基基团,
- [0166] (xi) C_2 至 C_{30} 杂芳基基团,
- [0167] (xii) C_1 至 C_{20} 烷氧基基团,
- [0168] (xiii) C_1 至 C_{30} 全氟烃基基团,
- [0169] (xiv) C_1 至 C_{10} 三氟烷基基团,或
- [0170] (xv) 氰基基团。
- [0171] 根据另一种实施方式,在所述被取代的基团中,一个氢原子被以下代替
- [0172] (i) 氘,
- [0173] (ii) 卤素,
- [0174] (iii) C_1 至 C_{60} 叔氨基基团,其中所述 C_2 至 C_{60} 叔氨基基团的氮原子被两个独立选择的 C_1 至 C_{30} 烃基基团取代或形成 C_1 至 C_{30} 杂环基团,
- [0175] (iv) C_1 至 C_{22} 甲硅烷基基团,
- [0176] (v) C_1 至 C_{30} 烷基基团,
- [0177] (vi) C_1 至 C_{10} 烷基甲硅烷基基团,
- [0178] (vii) C_6 至 C_{22} 芳基甲硅烷基基团,
- [0179] (viii) C_3 至 C_{30} 环烷基基团,
- [0180] (ix) C_2 至 C_{30} 杂环烷基基团,
- [0181] (x) C_6 至 C_{30} 芳基基团,
- [0182] (xi) C_2 至 C_{30} 杂芳基基团,
- [0183] (xii) C_1 至 C_{20} 烷氧基基团,
- [0184] (xiii) C_1 至 C_{30} 全氟烃基基团,
- [0185] (xiv) C_1 至 C_{10} 三氟烷基基团,或
- [0186] (xv) 氰基基团。
- [0187] 优选地, R^1 至 R^5 独立地选自取代或未取代的 C_6 至 C_{18} 芳基基团或 C_5 至 C_{18} 杂芳基基团,更优选选自取代或未取代的 C_6 至 C_{18} 芳基基团。优选地, R^1 至 R^5 是未取代的。在一种实施方式中,所述ET基团不是咪唑基基团。
- [0188] 当选择在该范围内的式I化合物时,可达到特别好的性能,特别是在真空沉积的层中更是如此。
- [0189] 一个或多个取代基可以选自 C_4 至 C_{12} 烷基或 C_4 至 C_{12} 烷氧基。
- [0190] 当选择在该范围内的式I化合物时,在溶液加工的层中可以获得特别好的性质。

[0191] 优选地,L选自单键或未取代的苯基。

[0192] 根据另一种实施方式,所述ET基团是C₂至C₃₀杂芳基基团,优选ET选自式E1或E2:



[0194] Ar'和Ar''独立地选自C₆至C₁₈芳基,优选选自C₆至C₁₂芳基

[0195] 优选地,ET选自式E1。

[0196] 优选地,所述式I的化合物是基本不发光的。

[0197] 在本说明书的环境下,术语“基本不发光”是指所述化合物或层对来自器件的可见光发光光谱的贡献相对于可见光发光光谱小于10%,优选小于5%。可见光发光光谱是波长约 $\geq 380\text{nm}$ 至约 $\leq 780\text{nm}$ 的发光光谱。

[0198] 根据本发明的一个方面,通过循环伏安法对比二茂铁/二茂铁⁺氧化还原对来测量,根据式(I)的化合物可以具有在约-0.5V至约-3.1V范围内的还原电位。

[0199] 根据本发明的另一个方面,如果在相同条件下通过循环伏安法对比在四氢呋喃中的Fc/Fc⁺进行测量,则所述第一电子传输基质化合物的还原电位可具有的值比对于三苯基氧化膦获得的值的负性小并且比对于四(喹啉-5-基氧基)锆获得的值更负。

[0200] 在这些条件下,三苯基氧化膦的还原电位为约-3.06V,并且四(喹啉-5-基氧基)锆的还原电位为约-1.78V。

[0201] 根据本发明的另一个方面,如果在相同条件下通过循环伏安法对比在四氢呋喃中的Fc/Fc⁺进行测量,则所述第一电子传输基质化合物的还原电位可具有的值比对于三苯基氧化膦获得的相应值的负性小,优选比双(4-(9H-咪唑-9-基)苯基)-(苯基)氧化膦的相应值的负性小,更优选比3-([1,1'-联苯]-4-基)-5-(4-(叔丁基)苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑的相应值的负性小,甚至更优选比苊的相应值的负性小,最优选比2,7-二萘基-9,9-螺二芴的相应值的负性小,也优选比4,7-二苯基-1,10-菲咯啉的相应值的负性小,也优选比2,4,7,9-四苯基-1,10-菲咯啉的相应值的负性小,也优选比7-([1,1'-联苯]-4-基)二苯并[c,h]吡啶的相应值的负性小,也优选比2,4,6-三苯基三嗪的相应值的负性小,并且还优选比2,4,6-三(联苯-4-基)-1,3,5-三嗪的相应值的负性小。

[0202] 根据本发明的另一个方面,如果在相同条件下通过循环伏安法对比在四氢呋喃中的Fc/Fc⁺进行测量,则所述第一电子传输基质化合物的还原电位可具有的值比对于四(喹啉-5-基氧基)锆获得的相应值更负,优选比4,4'-双(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-1,1'-联苯的相应值更负,最优选比2,4,6-三(联苯-4-基)-1,3,5-三嗪的相应值更负。

[0203] 根据本发明的另一个方面,当对比在四氢呋喃中的Fc/Fc⁺测量时,可以选择所述第一电子基质化合物的还原电位比-2.35V的负性小并比-2.14V更负,优选比-2.3V的负性小并比-2.16V更负,更优选比-2.25V的负性小并比-2.16V更负。

[0204] 所述还原电位可在室温下用恒电位器件Metrohm PGSTAT30和软件Metrohm AutoLab GPES,通过循环伏安法确定。在特定化合物下给出的还原电位在所测物质的氩气脱气的无水0.1M THF溶液中,在氩气氛下,用0.1M四丁基六氟磷酸铵支持电解质,在铂工作

电极之间,并且用由氯化银覆盖的银丝组成并直接浸泡在被测量溶液中的Ag/AgCl假标准电极(Metrohm Silver棒电极),以100mV/s扫描速率测量。第一次运行在工作电极上最宽的电位设定范围内进行,然后在后续的运行内适当调整所述范围。最后三次运行在添加二茂铁(0.1M浓度)作为标准物的情况下进行。所研究的化合物的阴极和阳极峰所对应的电位的平均值,在减去对标准Fc⁺/Fc氧化还原对观察的阴极和阳极电位的平均值后,最终提供了上面报告的值。所有的研究化合物以及所报告的比较化合物都显示出明确的可逆电化学行为。

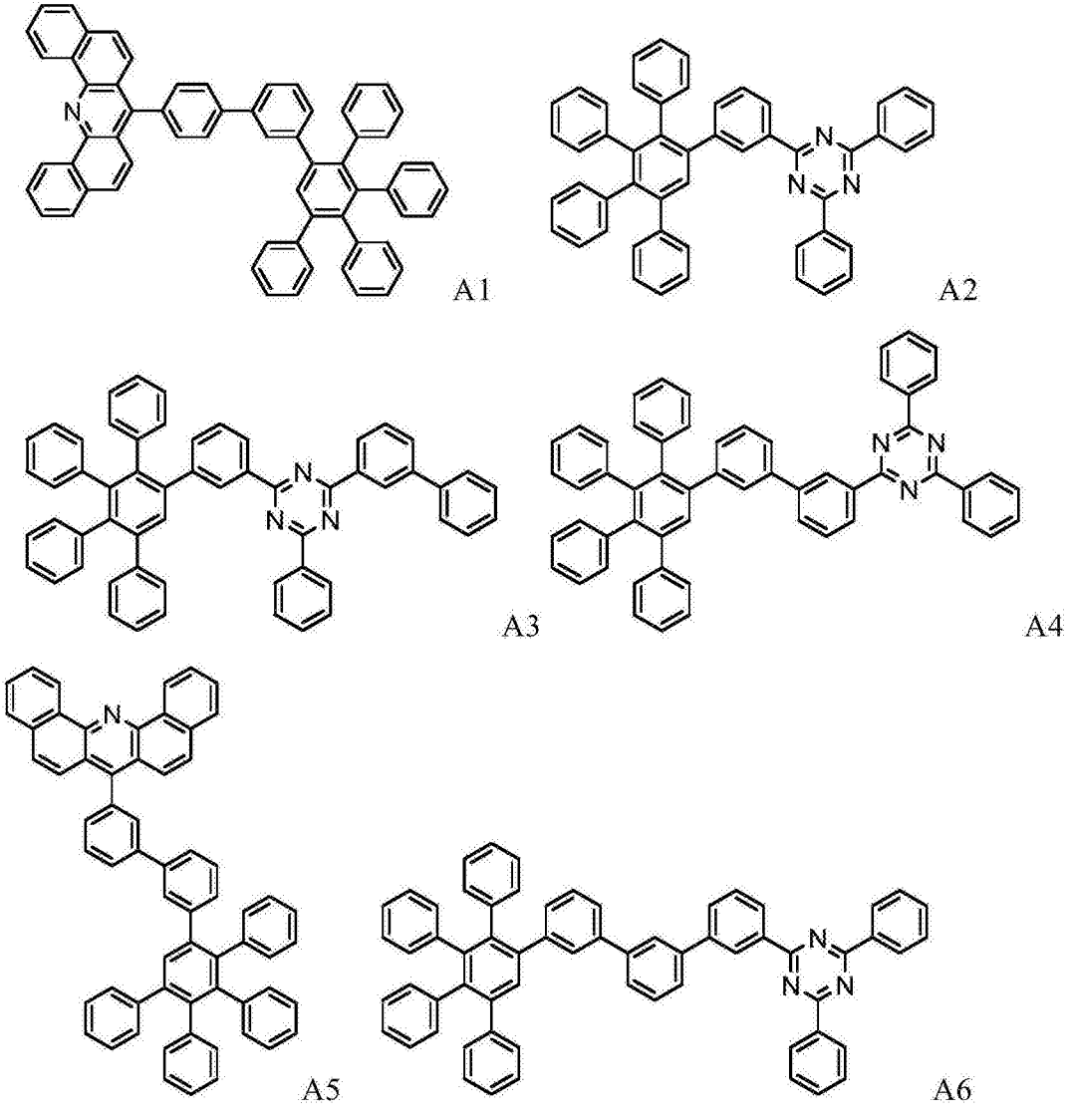
[0205] 在一种实施方式中,可以选择所述第一基质化合物的偶极矩为 ≥ 0 且 ≤ 2.3 德拜,优选 ≥ 0.8 且 ≤ 2.2 德拜,也优选 ≥ 1 且 ≤ 2.2 德拜,也优选 ≥ 1.5 且 ≤ 2.2 德拜。在另一种实施方式中,所述第一基质化合物可具有高于2.3德拜的偶极矩。与选自元素金属的氧化还原掺杂剂组合可能是优选的实施方式。

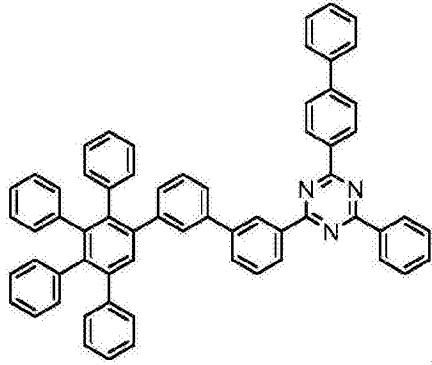
[0206] 根据另一个方面,所述式I化合物可以具有在 $\leq 125^{\circ}\text{C}$ 和 $\leq 200^{\circ}\text{C}$ 、优选 $\leq 130^{\circ}\text{C}$ 和 $\leq 180^{\circ}\text{C}$ 之间选择的玻璃化转变温度(T_g)。

[0207] 所述玻璃化转变温度可如2010年3月公布的DIN EN ISO 11357中所述,在Mettler Toledo DSC 822e差示扫描量热计中在氮气下并利用10K/min的加热速率测量。

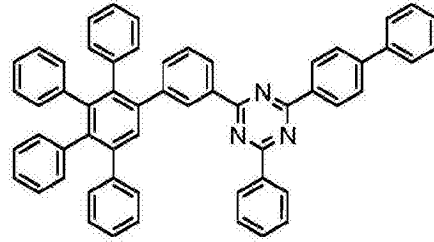
[0208] 特别优选的可以是具有以下结构A1至A18的式I化合物:

[0209]

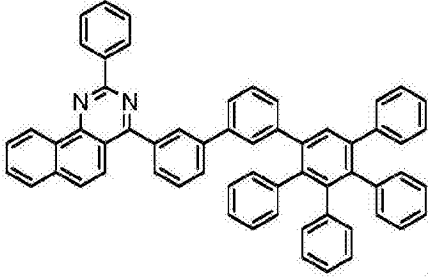




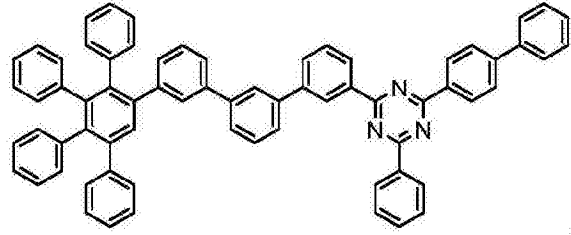
A7



A8

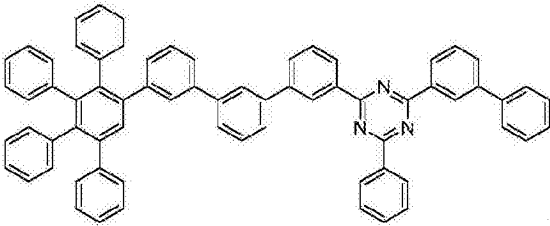


A9

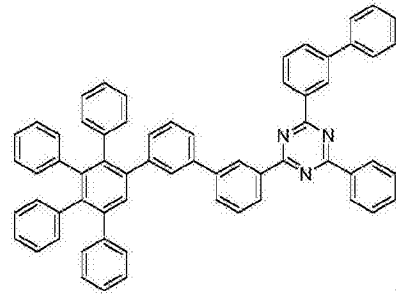


A10

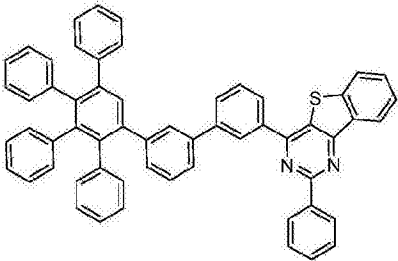
[0210]



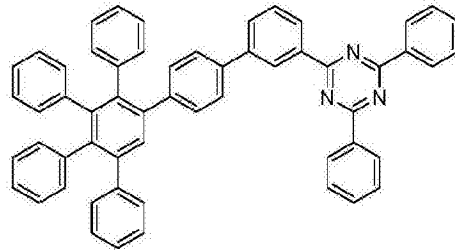
A11



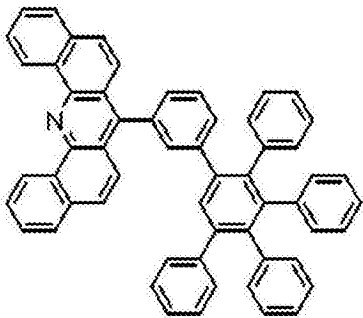
A12



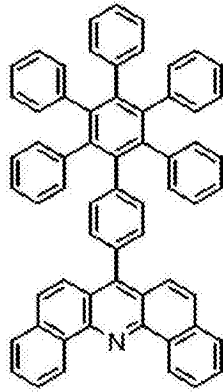
A13



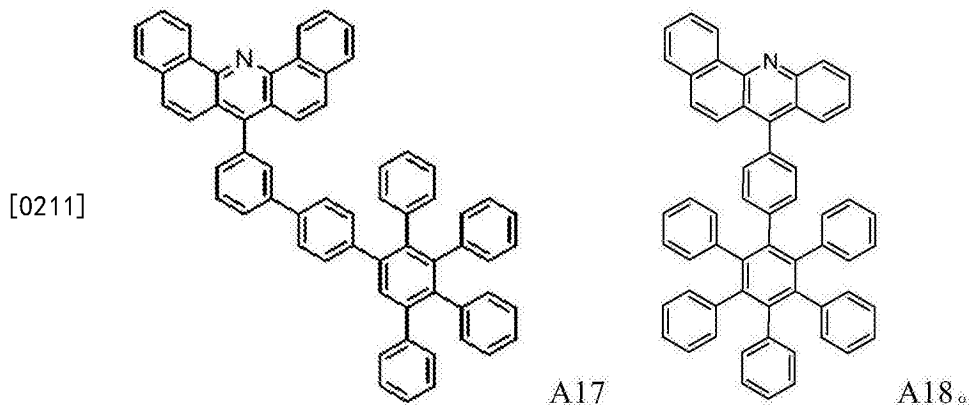
A14



A15



A16



[0212] n型电掺杂剂

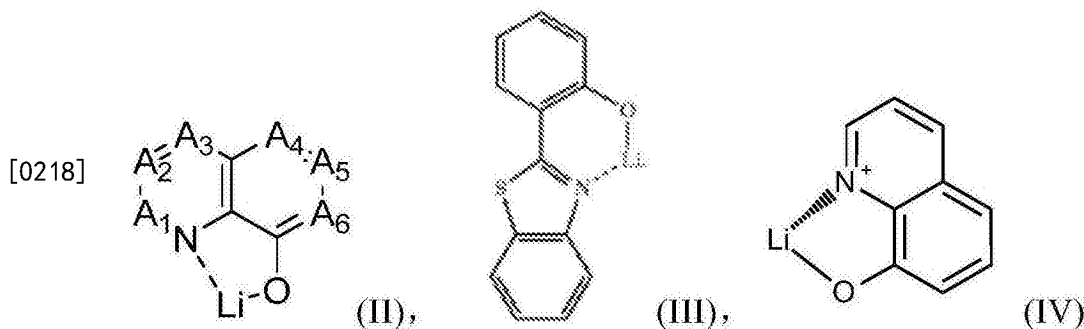
[0213] 在n型电掺杂剂下,应理解,化合物如果嵌入到电子传输基质中,则与相同物理条件下的纯基质相比,改善所形成的半导体材料的电子性质,特别是在电子注入和/或电子传导性方面更是如此。

[0214] 在本发明的环境下,“嵌入电子传输基质”意味着与所述电子传输基质均匀混合。

[0215] 所述n型电掺杂剂可以选自元素金属、金属盐、金属络合物和有机基团。

[0216] 在一种实施方式中,所述n型电掺杂剂选自碱金属盐和碱金属络合物;优选选自锂盐和锂有机络合物;更优选选自卤化锂和锂有机螯合物;甚至更优选选自氟化锂、羟基喹啉锂、硼酸锂、锂的酚盐、羟基吡啶锂或选自具有席夫碱(Schiff base)配体的锂络合物;最优选地,

[0217] -所述羟基喹啉锂络合物具有式II、III或IV:



[0219] 其中

[0220] A1至A6是相同的或独立地选自CH、CR、N、O;

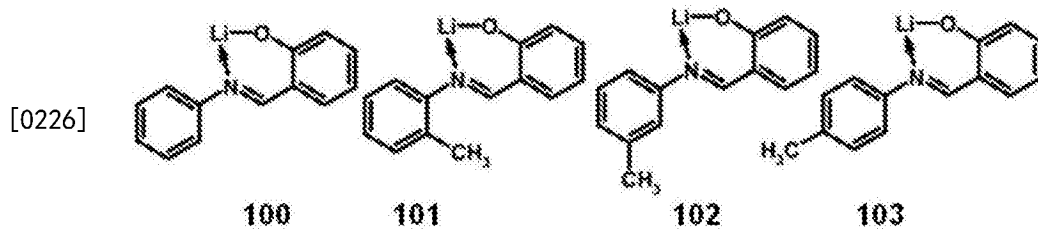
[0221] R是相同的或独立地选自氢、卤素、有1至20个碳原子的烷基或芳基或杂芳基;并且更优选A1至A6是CH,

[0222] -所述硼酸盐类有机配体是四(1H-吡啶-1-基)硼酸盐,

[0223] -所述酚盐是2-(吡啶-2-基)酚盐、2-(二苯基磷酰基)酚盐、咪唑酚盐、2-(吡啶-2-基)酚盐或2-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)酚盐;

[0224] -所述羟基吡啶盐是2-(二苯基磷酰基)-3-羟基吡啶盐,

[0225] -所述锂席夫碱具有结构100、101、102或103:



[0227] 在另一种实施方式中,所述n型电掺杂剂是氧化还原n型掺杂剂。

[0228] 氧化还原n型掺杂剂

[0229] 在氧化还原n型掺杂剂下,应理解,化合物如果嵌入到电子传输基质中,则在相同的物理条件下,与纯基质相比,增加自由电子的浓度。

[0230] 在电致发光器件例如OLED的工作条件下,所述氧化还原n型掺杂剂可以不发光。在一种实施方式中,所述氧化还原n型掺杂剂选自元素金属、电中性金属络合物和/或电中性有机基团。

[0231] n型掺杂剂强度的最实用的基准是其氧化还原电位的值。对于所述氧化还原电位的值可以有多少负性的方面,没有特别的限制。

[0232] 由于在有机半导体中使用的通常电子传输基质的还原电位,如果通过循环伏安法相对于二茂铁/二茂铁⁺参比氧化还原对进行测量,则大致在约-1.8V至约-3.1V的范围内;可有效地n型掺杂这些基质的n型掺杂剂的氧化还原电位的实际适用范围在略微更宽的范围内,约-1.7V至约-3.3V。

[0233] 氧化还原电位的测量实际上是对由同一化合物的还原和氧化形式组成的相应氧化还原对进行。

[0234] 在氧化还原n型掺杂剂是电中性金属络合物和/或电中性有机基团的情况下,其氧化还原电位的测量实际上对于由以下形成的氧化还原对进行:

[0235] (i) 电中性金属络合物及其通过从所述电中性金属络合物夺取一个电子而形成的阳离子基团,或

[0236] (ii) 电中性有机基团及其通过从所述电中性有机基团夺取一个电子而形成的阳离子。

[0237] 优选地,如果对于由下列组成的相应氧化还原对通过循环伏安法对比二茂铁/二茂铁⁺参比氧化还原对进行测量,所述电中性金属络合物和/或电中性有机基团的氧化还原电位可以具有比-0.5V更负,优选比-1.2V更负,更优选比-1.7V更负,甚至更优选比-2.1V更负,最优选比-2.5V更负的值,

[0238] (i) 电中性金属络合物及其通过从所述电中性金属络合物夺取一个电子而形成的阳离子基团,或

[0239] (ii) 电中性有机基团及其通过从所述电中性有机基团夺取一个电子而形成的阳离子。

[0240] 适合作为氧化还原n型掺杂剂的电中性金属络合物可以是,例如,一些低氧化态过渡金属的强还原性络合物。特别强的氧化还原n型掺杂剂可以选自例如Cr(II)、Mo(II)和/或W(II)胍基络合物如W₂(hpp)₄,如WO2005/086251中更详细地描述的。

[0241] 适合作为氧化还原n型掺杂剂的电中性有机基团可以是例如通过供给额外的能量由其稳定的二聚体、低聚物或聚合物产生的有机基团,如EP 1 837 926B1、WO2007/107306

或WO2007/107356中更详细描述。在元素金属下,应理解为纯金属状态、金属合金状态、或者游离原子或金属簇状态的金属。应理解,通过真空热蒸发从金属相、例如从纯的块状金属沉积的金属,以其元素形态气化。

[0242] 进一步理解,如果蒸发的元素金属与共价基质一起沉积,则所述金属原子和/或簇嵌入所述共价基质中。换句话说,应理解,通过真空热蒸发制备的任何金属掺杂的共价材料含有至少部分为其元素形式的金属。

[0243] 对于在消费电子产品中使用,只有含有稳定核素或具有非常长的放射性衰变半衰期的核素的金属可能适用。作为可接受的核稳定水平,可以采用天然钾的核稳定性。

[0244] 在一种实施方式中,所述n型掺杂剂可以选自正电性金属,所述正电性金属选自碱金属、碱土金属、稀土金属和第一过渡周期金属Ti、V、Cr和Mn。优选地,所述n型掺杂剂可以选自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Sm、Eu、Tm、Yb;更优选选自Li、Na、K、Rb、Cs、Mg和Yb,甚至更优选选自Li、Na、Cs和Yb,最优选选自Li、Na和Yb。

[0245] 所述氧化还原掺杂剂可以是基本不发光的。

[0246] 根据本发明的另一个方面,提供了一种电子器件,其包含第一电极、第二电极、以及布置在所述第一和第二电极之间的本发明的有机半导体材料层。本发明的半导体材料层可以充当电荷注入层或电荷传输层或电荷产生层。在一种实施方式中,所述电子器件是电致发光器件。优选地,所述电致发光器件是有机发光二极管。

[0247] 根据本发明的另一个方面,提供了一种电子器件,其包含至少一个根据在整个本申请中描述的任何实施方式的电致发光器件,优选地,所述电子器件包含在整个本申请描述的实施方式之一的有机发光二极管。更优选地,所述电子器件是显示器件。

附图说明

[0248] 图1是横截面图,显示了根据本发明一个实施方式的有机发光二极管。

[0249] 图2和3是横截面图,具体显示了根据本发明一个实施方式的有机发光二极管的有机层的一部分。

[0250] 下面,参照示例更详细地说明所述附图。然而,本公开不限于以下附图。

[0251] 图1至3是根据本发明实施方式的有机发光二极管100、300和400的示意性横截面图。下面,参照图1,根据本发明实施方式的有机发光二极管的结构及其制造方法如下。有机发光二极管100具有阳极110、包含任选的空穴传输区的有机层堆叠体105、发光层130和阴极150依次堆叠的结构。

[0252] 衬底可以设置在阳极110上或阴极150下方。所述衬底可以选自在一般有机发光二极管中使用的常用衬底,并且可以是玻璃衬底或透明塑料衬底。

[0253] 阳极110可以通过在衬底上沉积或溅射阳极材料而形成。所述阳极材料可以选自具有高逸出功使得空穴容易注入的材料。阳极110可以是反射电极、透反射电极或透射电极。所述阳极材料可以使用氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化锡(SnO₂)、氧化锌(ZnO)等。或者,它可以是金属例如银(Ag)、或金(Au)、或其合金。

[0254] 阳极110可以具有单层或者两层或更多层的多层结构。

[0255] 根据本发明实施方式的有机发光二极管100、300和400可以包括空穴传输区;发光层130;以及包含根据式I的化合物的第一电子传输层31。

[0256] 参照图2,所述有机层堆叠体105的空穴传输区可以包括至少两个层状的空穴传输层,并且在这种情况下,与发光层(130)接触的空穴传输层被定义为第二空穴传输层135并且与阳极(110)接触的空穴传输层被定义为第一空穴传输层34。有机层堆叠体105还包括两个电子传输层,即第二电子传输层33和第一电子传输层31。所述堆叠体105的空穴传输区还可以包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层和缓冲层中的至少一个。

[0257] 所述堆叠体105的空穴传输区可以仅包括空穴注入层或仅包括空穴传输层。或者,所述空穴传输区可以具有空穴注入层36/空穴传输层34或空穴注入层36/空穴传输层34/电子阻挡层(135)从阳极110依次堆叠的结构。

[0258] 例如,可以另外包括空穴注入层36和电子注入层37,使得OLED可以包含阳极110/空穴注入层36/第一空穴传输层34/电子阻挡层135/发光层130/第二电子传输层33/第一电子传输层31/电子注入层37/阴极150,它们是依次堆叠的。

[0259] 根据本发明的另一方面,有机电致发光器件(400)包含阳极(110)、空穴注入层(36)、第一空穴传输层(34)、任意的电子阻挡层(135)、发光层(130)、第二电子传输层(33)、第一电子传输层(31)、任意的电子注入层(37)、阴极(150),其中所述层按该顺序布置。

[0260] 空穴注入层36可以改善作为阳极的ITO和用于空穴传输层34的有机材料之间的界面性质,并且施加在非平坦化的ITO上,从而使ITO的表面平坦化。例如,空穴注入层36可以包括其最高占有分子轨道(HOMO)能级为ITO的逸出功和空穴传输层34的HOMO能级之间的中间值的材料,以便调节作为阳极的ITO的逸出功与第一空穴传输层34的HOMO能级之间的差异。

[0261] 当所述空穴传输区包括空穴注入层36时,可以通过各种方法中的任一种,例如真空沉积、旋涂、浇铸、Langmuir-Blodgett(LB)法等,在阳极110上形成所述空穴注入层。

[0262] 当利用真空沉积形成空穴注入层时,真空沉积条件可以取决于用于形成所述空穴注入层的材料以及待形成的空穴注入层的期望结构和热性质而变化,例如,真空沉积可以在约100°C至约500°C的温度、约 10^{-6} Pa至约 10^{-1} Pa的压力和约0.1至约10nm/sec的沉积速率下进行,但沉积条件不限于此。

[0263] 当利用旋涂形成所述空穴注入层时,涂布条件可以取决于用于形成所述空穴注入层的材料和待形成的空穴注入层的期望结构和热性质而变化。例如,涂布速率可以在约2000rpm至约5000rpm的范围内,涂布后进行热处理以除去溶剂的温度可以在约80°C至约200°C的范围内,但是涂布条件不限于此。

[0264] 用于形成所述空穴传输层和所述电子阻挡层的条件可以基于用于空穴注入层的上述形成条件来限定。

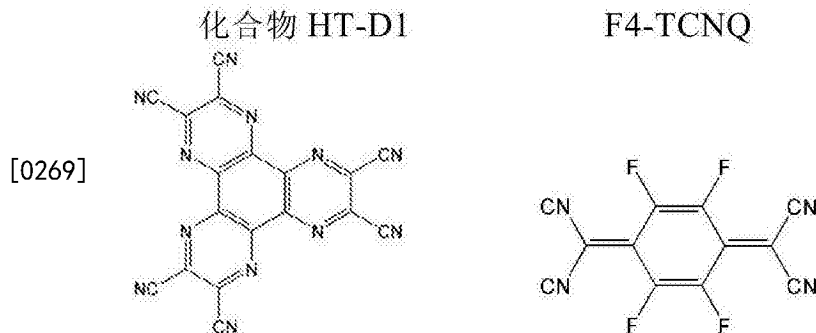
[0265] 所述电荷传输区的空穴传输部分的厚度可以为约10nm至约1000nm,例如约10nm至约100nm。当所述电荷传输区的空穴传输部分包括空穴注入层和空穴传输层时,所述空穴注入层的厚度可以为约10nm至约1000nm,例如约10nm至约100nm,并且所述空穴传输层的厚度可以为约5nm至约200nm,例如约10nm至约150nm。当所述电荷传输区的空穴传输部分、HIL和HTL的厚度在这些范围内时,可以在无需显著增加驱动电压的情况下获得令人满意的空穴传输特性。

[0266] 在空穴传输区中使用的空穴传输基质材料没有特别限制。优选的是包含至少6个离域电子的共轭体系的共价化合物。术语“共价化合物”在下面关于第二电子传输基质的段

落中更详细地解释。广泛用于空穴传输层的空穴传输基质材料的典型例子是多环芳烃、三芳基胺化合物和杂环芳族化合物。可用于所述空穴传输区的各个层中的空穴传输基质的前线轨道能级的合适范围是公知的。就HTL基质/HTL基质的阳离子基团氧化还原对的氧化还原电位而言,优选的值(如果例如通过循环伏安法对比作为参比的二茂铁/二茂铁⁺氧化还原对进行测量)可以在0.0-1.0V的范围内,更优选在0.2-0.7V的范围内,甚至更优选在0.3-0.5V的范围内。

[0267] 除了如上所述的材料之外,所述有机层堆叠体的空穴传输区还可以包括用于改善导电性的电荷产生材料。所述电荷产生材料可以均匀地或不均匀地分散在所述空穴传输区中。

[0268] 所述电荷产生材料可以是,例如,p型掺杂剂。所述p型掺杂剂可以是醌衍生物、金属氧化物和含氰基基团的化合物之一,但不限于此。所述p型掺杂剂的非限制性例子是醌衍生物,例如四氰基醌二甲烷(TCNQ)、2,3,5,6-四氟四氰基-1,4-苯醌二甲烷(F4-TCNQ)等;金属氧化物例如氧化钨、氧化钼等;以及含氰基的化合物例如下面的化合物HT-D1。



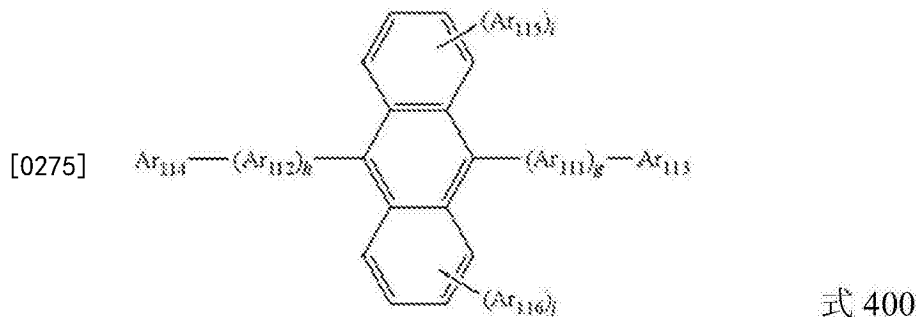
[0270] 所述电荷传输区的空穴传输部分还可以包括缓冲层。

[0271] 所述缓冲层可以根据从EML发射的光的波长来补偿光的光学共振距离,并因此可以增加效率。

[0272] 所述发光层(EML)可以通过利用真空沉积、旋涂、浇铸、LB法等所述空穴传输区上形成。当利用真空沉积或旋涂形成所述发光层时,沉积和涂布的条件可以类似于形成所述空穴注入层的条件,然而所述沉积和涂布的条件可以取决于用于形成所述发光层的材料而变化。所述发光层可以包括发光体主体(EML主体)和发光体掺杂剂(进一步只称为发光体)。

[0273] 发光体可以是红色、绿色或蓝色发光体。

[0274] 在一种实施方式中,所述发光体主体是由下面的式400表示的蒽基质化合物:



[0276] 在式400中,Ar₁₁₁和Ar₁₁₂可各自独立地是取代或未取代的C₆-C₆₀亚芳基基团;Ar₁₁₃至Ar₁₁₆可各自独立地是取代或未取代的C₁-C₁₀烷基基团或者取代或未取代的C₆-C₆₀芳基基团;

并且g、h、i和j可各自独立地是0至4的整数。在一些实施方式中,式400中的Ar₁₁₁和Ar₁₁₂可各自独立地是以下之一:亚苯基基团、亚萘基基团、亚菲基基团或亚芘基基团;或者各自被苯基基团、萘基基团或蒽基基团中的至少一种取代的亚苯基基团、亚萘基基团、亚菲基基团、芴基基团或亚芘基基团。

[0277] 在式400中,g、h、i和j可各自独立地是0、1或2的整数。

[0278] 在式400中,Ar₁₁₃至Ar₁₁₆可各自独立地是以下之一

[0279] -被苯基基团、萘基基团或蒽基基团中的至少一种取代的C₁-C₁₀烷基基团;

[0280] -苯基基团、萘基基团、蒽基基团、芘基基团、菲基基团或芴基基团;

[0281] -苯基基团、萘基基团、蒽基基团、芘基基团、菲基基团,或

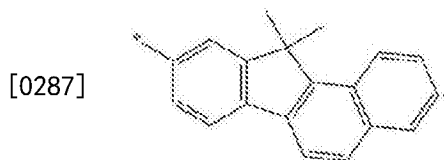
[0282] -芴基基团,其各自被氘原子、卤素原子、羟基基团、氰基基团、硝基基团、氨基基团、脒基基团、胼基团、脞基团、羧基基团或其盐中的至少一种取代,

[0283] -磺酸基团或其盐,

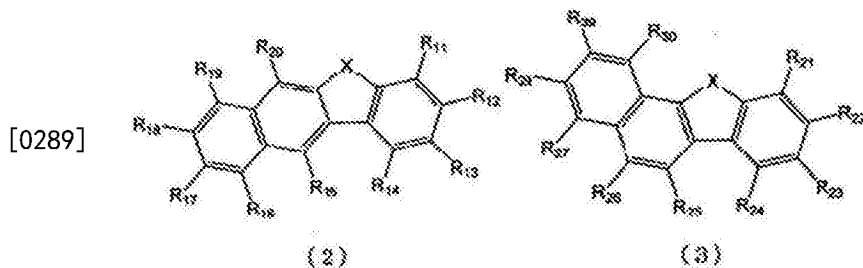
[0284] -磷酸基团或其盐,

[0285] -C₁-C₆₀烷基基团、C₂-C₆₀烯基基团、C₂-C₆₀炔基基团、C₁-C₆₀烷氧基基团、苯基基团、萘基基团、蒽基基团、芘基基团、菲基基团,或

[0286] -芴基基团;或



[0288] 或式(Y2)或(Y3):



[0290] 其中在式(Y2)和(Y3)中,X选自氧原子和硫原子,但本发明的实施方式不限于此。

[0291] 在式(Y2)中,R₁₁至R₁₄中的任何一个用于与Ar₁₁₁键合。没有用于与Ar₁₁₁键合的R₁₁至R₁₄以及R₁₅至R₂₀与R₁至R₈相同。

[0292] 在式(Y3)中,R₂₁至R₂₄中的任何一个用于与Ar₁₁₁键合。没有用于与Ar₁₁₁键合的R₂₁至R₂₄以及R₂₅至R₃₀与R₁至R₈相同。

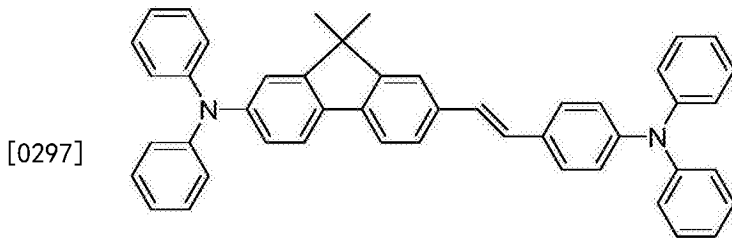
[0293] 优选地,所述EML主体包含一个和三个之间的选自N、O或S的杂原子。更优选所述EML主体包含一个选自S或O的杂原子。

[0294] 根据本发明的另一个方面,如果在相同条件下通过循环伏安法对比四氢呋喃中的Fc/Fc⁺进行测量,则所述发光体主体分别具有的还原电位的值比对于7-([1,1'-联苯]-4-基)二苯并[c,h]吡啶获得的相应值更负,优选比9,9',10,10'-四苯基-2,2'-联萘的相应值更负,更优选比2,9-二([1,1'-联苯]-4-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉的相应值更负,甚至更优选比2,4,7,9-四苯基-1,10-菲咯啉的相应值更负,甚至更优选比9,10-二(萘-2-基)-

2-苯基蒽的相应值更负,甚至更优选比2,9-双(2-甲氧基苯基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉的相应值更负,最优选比9,9'-螺二[芴]-2,7-二基双(二苯基氧化膦)的相应值更负。

[0295] 所述发光体少量混合以引起发光,并且通常可以通过多次激发到三重态以上而发光的材料例如金属络合物。所述发光体可以是例如无机、有机、或有机金属化合物,并且可以使用其一种或多种。

[0296] 所述发光体可以是荧光发光体,例如三联芴,结构如下所示。4,4'-双(4-二苯基氨基苯乙烯基)联苯(DPAVBi)、2,5,8,11-四叔丁基芘(TBPc)和下面化合物4是荧光蓝色发光体的例子。



化合物 4

[0298] 根据另一个方面,包含式I化合物的有机半导体层布置在荧光蓝色发光层和阴极电极之间。

[0299] 所述发光体可以是磷光发光体,并且所述磷光发光体的例子可以是包括Ir、Pt、Os、Ti、Zr、Hf、Eu、Tb、Tm、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、或其组合的有机金属化合物。所述磷光发光体可以是,例如,由式Z表示的化合物,但不限于此:

[0300] L_2MX (Z)。

[0301] 在式Z中,M是金属,并且L和X相同或不同,并且是与M形成络合物的配体。

[0302] M可以是,例如Ir、Pt、Os、Ti、Zr、Hf、Eu、Tb、Tm、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd或者(在多核络合物中)其组合,并且L和X可以是例如双齿配体。

[0303] 所述发光层的厚度可以为约10nm至约100nm,例如约20nm至约60nm。当发光层的厚度在这些范围内时,所述发光层可以在无需显著增加驱动电压的情况下具有改善的发光特性。

[0304] 接下来,在所述发光层上设置有机层堆叠体105的电子传输区。

[0305] 所述有机层堆叠体的电子传输区至少包括第一电子传输层。所述有机层堆叠体的电子传输区还可以包括电子注入层和/或第二电子传输层。至少所述第一电子传输层根据其各种实施方式之一包含n型掺杂半导体材料。

[0306] 例如,所述有机层堆叠体的电子传输区可以具有第一电子传输层/第二电子传输层/电子注入层的结构,但不限于此。例如,根据本发明实施方式的有机发光二极管在所述有机层堆叠体105的电子传输区中包括至少两个电子传输层,并且在这种情况下,与所述发光层接触的电子传输层被定义为第二电子传输层33。

[0307] 所述电子传输层可以包括两种或更多种不同的电子传输基质化合物。

[0308] 第二电子传输基质化合物

[0309] 本发明的器件例如包含空穴阻挡层、电子注入层的器件中的电子传输区的各种实施方式,可以包含第二电子传输基质化合物。

[0310] 第二电子传输基质化合物没有特别的限制。与本发明的器件中发光层以外包含的其它材料类似,所述第二电子传输基质化合物可以不发光。

[0311] 根据一种实施方式,所述第二电子传输基质可以是有机化合物、有机金属化合物或金属络合物。

[0312] 根据一种实施方式,所述第二电子传输基质可以是包含至少6个离域电子的共轭体系的共价化合物。在最广泛可能的意义的共价材料下,可以理解的是其中所有化学键的至少50%是共价键的材料,其中配位键也被认为是共价键。在本申请中,该术语在最广泛的意义上包括所有通常的电子传输基质,其主要选自有机化合物,但也例如选自包含不含碳的结构部分的化合物,例如取代的2,4,6-三硼杂-1,3,5-三嗪,或选自金属络合物,例如三(8-羟基喹啉)铝)。

[0313] 所述分子共价材料可包含低分子量化合物,其可以优选地足够稳定从而可通过真空热蒸发(VTE)加工。或者,共价材料可包含聚合共价化合物,优选可溶于溶剂并因此可以溶液形式加工的化合物。应理解,聚合的基本共价的材料可以交联以形成无限的不规则网络,然而,推测这类交联聚合的基本共价的基质化合物仍然包含骨架原子以及外围原子。所述共价化合物的骨架原子与至少两个相邻原子共价结合。所述共价化合物的其它原子是与单个相邻原子共价结合的外围原子。无机无限晶体或具有部分共价键合但基本上不含外围原子的完全交联网络,如硅,锗、砷化镓、磷化铟、硫化锌、硅酸盐玻璃等,在本申请的意义上不被认为是共价基质,因为这样完全交联的共价材料仅在由这样的材料形成的相的表面上包含外围原子。包含阳离子和阴离子的化合物如果至少所述阳离子或至少所述阴离子包含至少十个共价结合的原子,则仍被认为是共价的。

[0314] 共价第二电子传输基质化合物的优选例子是主要由共价结合的C、H、O、N、S组成的有机化合物,其可以任选还包含共价结合的B、P、As、Se。在一种实施方式中,所述第二电子传输基质化合物没有金属原子,并且其骨架原子的大部分选自C、O、S、N。

[0315] 在另一种实施方式中,所述第二电子传输基质化合物包含至少六个、更优选至少十个、甚至更优选至少十四个离域电子的共轭体系。

[0316] π 键的两原子结构单元可被带有至少一个孤电子对的原子代替,通常被选自O、S、Se、Te的二价原子或被选自N、P、As、Sb、Bi的三价原子代替。优选地,所述离域电子的共轭体系包含至少一个遵循休克尔规则(Hückel rule)的芳族或杂芳族环。还优选,所述第二电子传输基质化合物可以包含至少两个通过共价键或缩合联接的芳族或杂芳族环。

[0317] 在一种具体实施方式中,所述第二电子传输基质化合物包含由共价结合的原子组成的环,并且所述环中的至少一个原子是磷。

[0318] 在更优选的实施方式中,由共价结合的原子组成的含磷环是磷杂庚英环。

[0319] 在另一种优选实施方式中,所述共价基质化合物包含氧化磷基团。还优选,所述基本共价的基质化合物包含含有至少一个氮原子的杂环。作为本发明器件的第二电子传输基质化合物特别有利的含氮杂环化合物的例子是包含单独或组合的吡啶结构部分、二嗪结构部分、三嗪结构部分、喹啉结构部分、苯并喹啉结构部分、喹唑啉结构部分、吡啶结构部分、苯并吡啶结构部分、二苯并吡啶结构部分、二唑结构部分和苯并二唑结构部分的基质。

[0320] 所述第二基质化合物可以具有 ≥ 400 至 ≤ 850 g/mol、优选 ≥ 450 至 ≤ 830 g/mol的分子量(Mw)。如果选择在该范围内的分子量,则可以在观察到良好的长期稳定性的温度下在

真空中达到特别可再现的蒸发和沉积。

[0321] 优选地,所述第二基质化合物可以是基本不发光的。

[0322] 根据另一个方面,对比在四氢呋喃中的 Fc/Fc^+ ,可以选择所述第二电子传输化合物的还原电位比 -2.2V 更负并且比 -2.35V 的负性小,优选比 -2.25V 更负并且比 -2.3V 的负性小。

[0323] 根据一种实施方式,所述第一和第二基质化合物可以选成不同的,并且

[0324] -所述第二电子传输层由第二基质化合物组成;并且

[0325] -所述第一电子传输层由式(I)的第一基质化合物、和n型电掺杂剂优选碱金属盐或碱金属有机络合物组成。

[0326] 优选地,所述第一和第二电子传输层可以是基本不发光的。

[0327] 根据另一种实施方式,所述第二电子传输层可以与所述发光层直接接触。

[0328] 根据另一种实施方式,所述第一电子传输层可以与所述第二电子传输层直接接触。

[0329] 根据另一种实施方式,所述第二电子传输层可以在所述发光层和所述第一电子传输层之间夹心接触。

[0330] 根据另一种实施方式,所述第一电子传输层可以与所述电子注入层直接接触。

[0331] 根据另一种实施方式,所述第一电子传输层可以在所述第二电子传输层和所述电子注入层之间夹心接触。

[0332] 根据另一种实施方式,所述第一电子传输层可以与所述阴极电极直接接触。

[0333] 根据另一种实施方式,所述第一电子传输层可以在所述第二电子传输层和所述阴极层之间夹心接触。

[0334] 根据另一种实施方式,所述第二电子传输层可以在所述发光层和所述第一电子传输层之间夹心接触,并且所述第一电子传输层可以在所述第二电子传输层和所述电子注入层之间夹心接触。

[0335] 有机层堆叠体的电子传输区的第一电子传输层31、第二电子传输层33和电子注入层37的形成条件是指所述空穴注入层的形成条件。

[0336] 所述第一电子传输层的厚度可以为约 2nm 至约 100nm ,例如约 3nm 至约 30nm 。当所述第一电子传输层的厚度在这些范围内时,所述第一电子传输层可以在无需显著增加驱动电压的情况下具有改善的电子传输辅助能力。

[0337] 所述第二电子传输层的厚度可以为约 10nm 至约 100nm ,例如约 15nm 至约 50nm 。当所述第二电子传输层的厚度在这些范围内时,所述电子传输层可以在无需显著增加驱动电压的情况下具有令人满意的电子传输能力。

[0338] 根据本发明的另一个方面,所述有机电致发光器件还包含在所述第二电子传输层和阴极之间的电子注入层。

[0339] 电子注入层(EIL) 37可促进从阴极150注入电子。

[0340] 根据本发明的另一个方面,电子注入层37包含:

[0341] (i) 选自基本上元素形式的碱金属、碱土金属和稀土金属的正电性金属,优选选自 Li 、 Na 、 K 、 Rb 、 Cs 、 Mg 、 Ca 、 Sr 、 Ba 、 Eu 和 Yb ,更优选选自 Li 、 Na 、 Mg 、 Ca 、 Sr 和 Yb ,甚至更优选选自 Li 和 Yb ,最优选 Yb ;和/或

[0342] (ii) 碱金属络合物和/或碱金属盐, 优选锂络合物和/或盐, 更优选羟基喹啉锂, 甚至更优选8-羟基喹啉锂, 最优选所述第二电子传输层的碱金属盐和/或络合物与所述注入层的碱金属盐和/或络合物一致。

[0343] 所述电子注入层可以包括选自LiF、NaCl、CsF、Li₂O和BaO的至少一种。

[0344] 所述EIL的厚度可以为约0.1nm至约10nm, 或约0.3nm至约9nm。当所述电子注入层的厚度在这些范围内时, 所述电子注入层可以在无需显著增加驱动电压的情况下具有令人满意的电子注入能力。

[0345] 阴极150的材料可以是具有低逸出功的金属、合金或导电化合物, 或其组合。阴极150的材料的具体例子可以是锂(Li)、镁(Mg)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镁-铟(Mg-In)、镁-银(Mg-Ag)等。为了制造具有沉积在衬底上的反射阳极110的顶部发光型发光器件, 阴极150可以由例如氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)形成为透射电极。

[0346] 下面, 参考实施例更详细地说明所述实施方式。然而, 本公开不限于以下实施例。

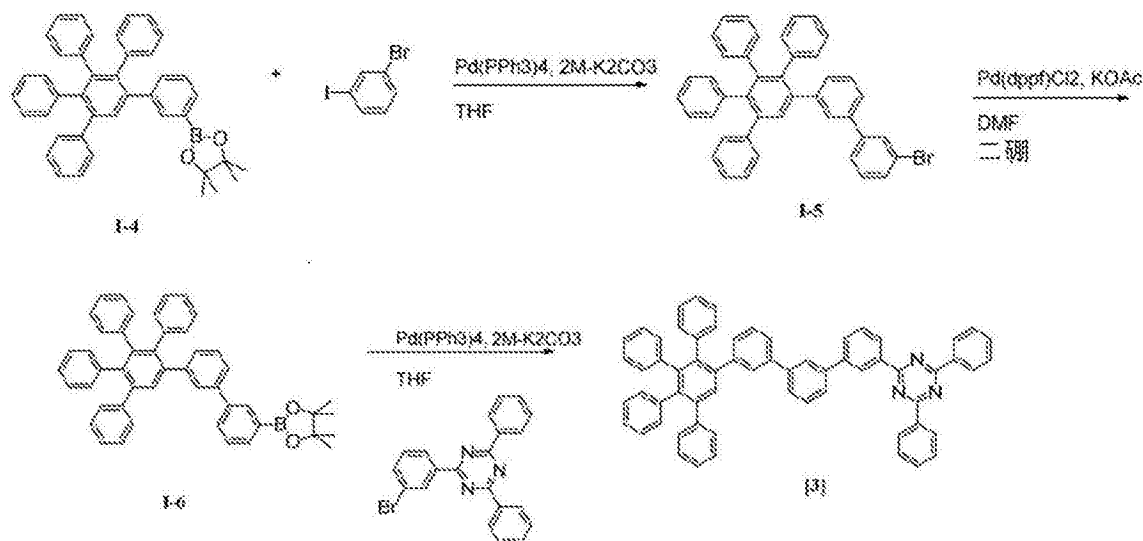
[0347] 详细描述

[0348] 式I化合物的合成和物理性质

[0349] 式I的三嗪化合物可以根据PCT-KR2015-012551中描述的方法合成。

[0350] 合成例1: 化合物A6 (在方案中称为化合物[3])

[0351]



[0352] 第一步: 中间体I-5的合成

[0353] 在氮气环境下, 使用中间体I-4 (20.4g, 34.92mmol) 和1-溴-3-碘苯 (16.5g, 52.39mmol), 以与化合物1的合成方法相同的合成方法, 得到13g中间体I-5 (61%)。

[0354] 第二步: 中间体I-6的合成

[0355] 在氮气环境下, 使用中间体I-5 (12.6g, 20.54mmol), 以与中间体I-4的合成方法相同的合成方法, 得到10g中间体I-6 (74%)。

[0356] 第三步: 化合物A6的合成

[0357] 使用中间体I-6 (10g, 15.2mmol) 和2-(3-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪 (7.9g, 18.32mmol), 得到8.7g化合物A6 (在方案中称为[3]), 收率68%。将这些试剂在氮气环境下溶于250mL四氢呋喃中, 向其添加四(三苯基膦)钯 (0.9g, 0.75mmol), 并搅拌所述混合物。然

后,向其添加在水中饱和的碳酸钾(5.2g,37mmol),并将所述混合物在80℃下加热和回流24小时。当反应完成时,将水添加到该反应溶液中,使用二氯甲烷进行提取,使用无水MgSO₄从中除去水分,并将由此而来的生成物过滤并在减压下浓缩。将这种得到的残余物通过柱色谱分离和提纯。

[0358] LC质量(理论值:842.04g/mol,实测值:M+H⁺=843.03g/mol)

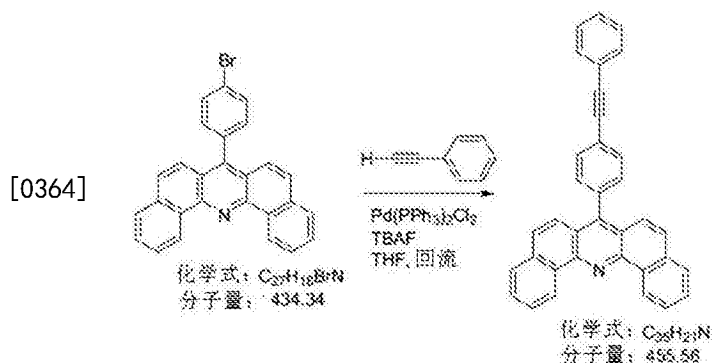
[0359] 类似地制备苯并喹啉化合物A9。被测的式(I)化合物的物理性质总结在表1中。

[0360] 式I的二苯并吡啶化合物可以根据W02011/154131A1中所述的方法合成。

[0361] 另一种替代方案在合成例2中论证。所述程序通常可应用于合成包含六苯基苯结构部分的化合物。

[0362] 合成例2:化合物A16

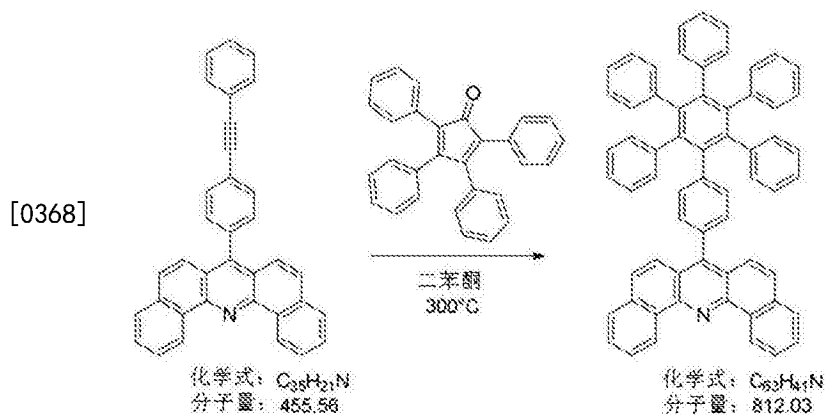
[0363] 步骤1:7-(4-(苯基乙炔基)苯基)二苯并[c,h]吡啶的合成



[0365] 用N₂吹扫三颈250mL圆底烧瓶。在恒定流动的N₂下,引入7-(4-溴苯基)二苯并[c,h]吡啶(10.0g,23.0mmol)、苯乙炔(4.70g,46.0mmol,2.0当量)和双(三苯基膦)-氯化钯(3.23g,4.6mmol,0.2当量),然后引入四丁基氟化铵在THF中的1M溶液(70mL)。将所得混合物升温至回流并反应2小时。反应完成后,添加MeOH(70mL),让所述溶液冷却至室温。通过过滤收集在冷却时形成的沉淀物,用MeOH(2×50mL)、然后用己烷(3×50mL)洗涤,最后在40℃真空下干燥。

[0366] 收率:约7.0g(约67%,淡黄色固体)。

[0367] 步骤2:7-(3',4',5',6'-四苯基-[1,1':2',1''-三联苯]-4-基)二苯并[c,h]吡啶的合成



[0369] 向三颈100mL的圆底烧瓶加入7-(4-(苯基乙炔基)苯基)二苯并[c,h]吡啶(6.8g,14.9mmol)、2,3,4,5-四苯基环戊-2,4-二烯酮(6.31g,16.4mmol,1.1当量)和二苯酮(35g,

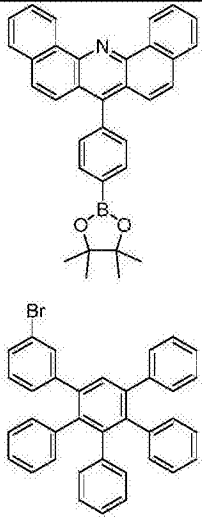
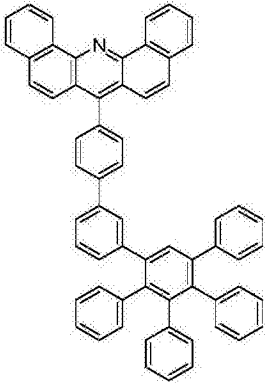
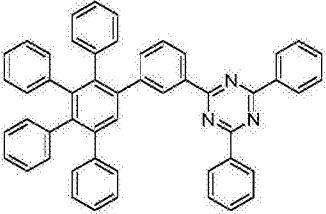
作为熔融溶剂)。所述固体用N₂脱气后,将所得混合物升温至300℃。在300℃下回流1小时后,气体放出停止并将所述混合物冷却至约80℃。添加甲苯(100mL),过滤出所得沉淀物并用甲苯(2×40mL)、然后用己烷(2×40mL)洗涤。所述固体然后通过热氯苯(60mL)中研磨、然后在热MeOH(60mL)中研磨进行提纯。过滤并在120℃真空下干燥后,分离出为淡黄色粉末的目的物。

[0370] 收率:约6.8g(约56%,淡黄色固体)。

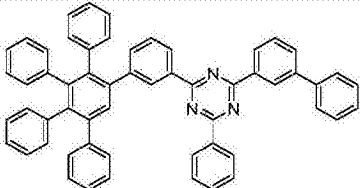
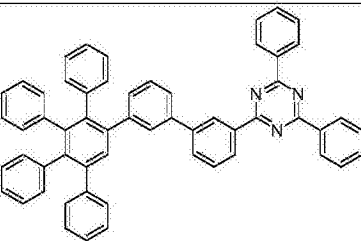
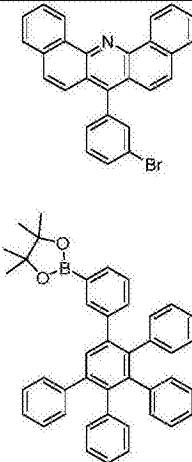
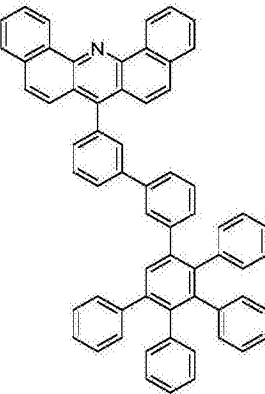
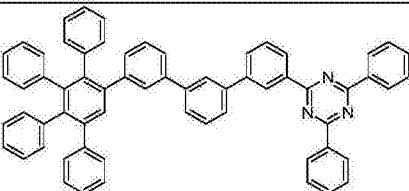
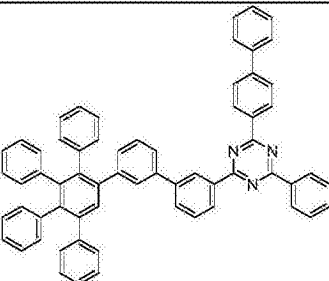
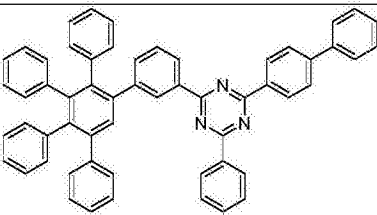
[0371] 类似地制备苯并吡啶化合物A18。在表1中总结了式I的二苯并吡啶化合物及其原料、收率、m/z、玻璃化转变温度、对比四氢呋喃中Fc/Fc⁺的还原电位。

[0372] 表1

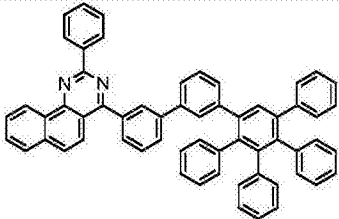
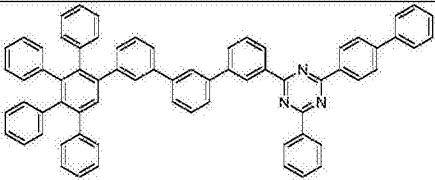
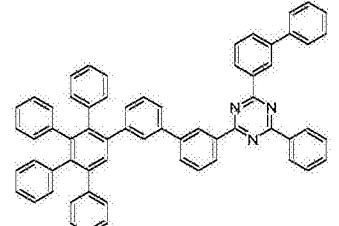
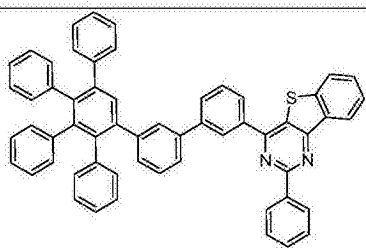
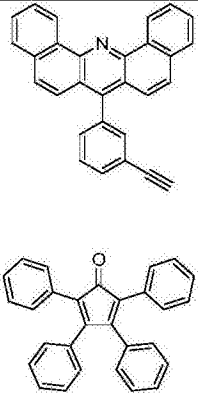
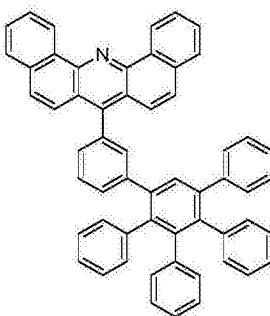
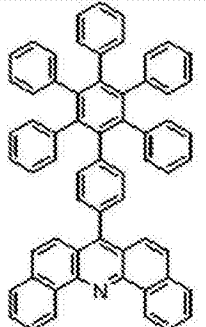
[0373]

化合物 I:	原料	化合物 I 的结构	收率 [%]	Tg [°C]	对比 Fc/Fc ⁺ 的氧化还原电位[V]
A1			62%	175	-2.25
A2				138	-2.20

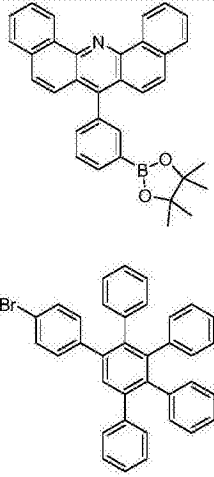
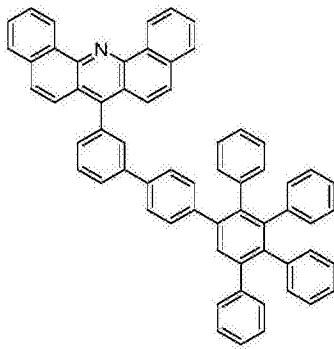
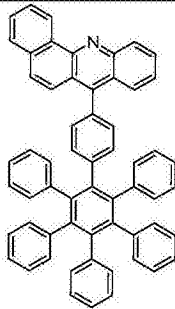
[0374]

A3				135	-2.20
A4				140	-2.22
A5			86%	165	-2.29
A6				139	-2.18
A7				147	-2.15
A8				147	-2.18

[0375]

A9				144	-2.25
A10				149	-2.14
A12				-	-2.18
A13				-	-2.23
A15			58%	159	-2.29
A16				未观察到	-2.31

[0376]

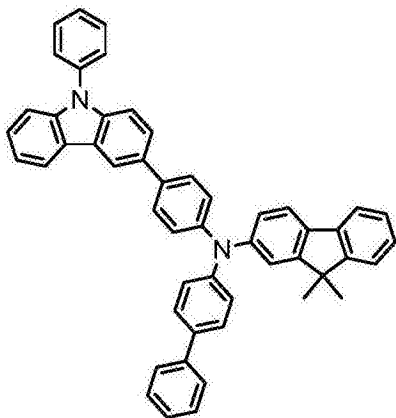
A17			50%	175	-
A18				未观察到	-2.25

[0377] 制造OLED的一般程序

[0378] 下面描述了顶部发光蓝色荧光OLED的模型。

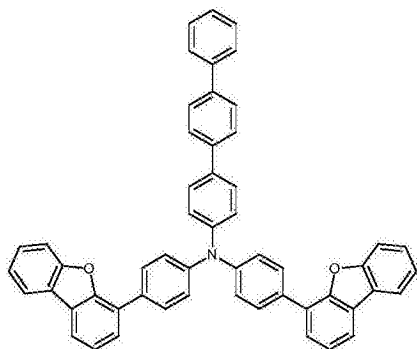
[0379] 它利用辅助材料F1、F2、F3、F4、F5、F6和PD-2制备：

[0380]



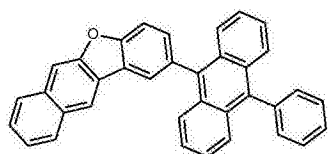
[0381] 联苯-4-基(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)苯基]-胺, CAS 1242056-42-3, F1;

[0382]



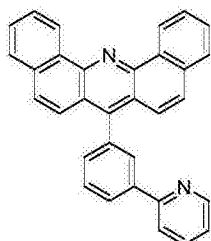
[0383] N,N-双(4-(二苯并[b,d]呋喃-4-基)苯基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4-胺, CAS 1198399-61-9, F2;

[0384]



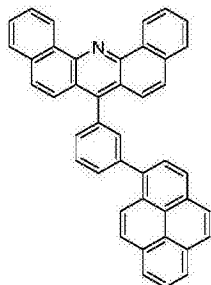
[0385] 2-(10-苯基-9-苄基)-苯并[b]萘并[2,3-d]呋喃, CAS 1627916-48-6, F3;

[0386]



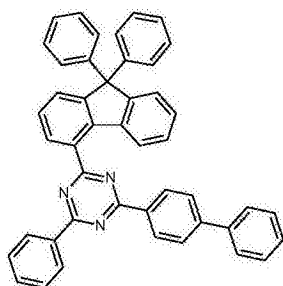
[0387] 7-(3-(吡啶-2-基)苯基)二苯并[c,h]吡啶, F4

[0388]



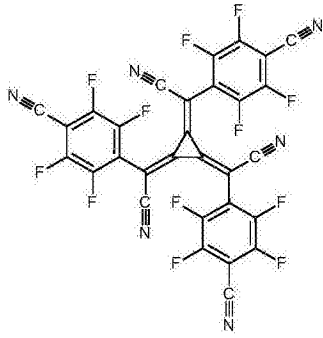
[0389] 7-(3-(蒽-1-基)苯基)二苯并[c,h]吡啶, F5

[0390]



[0391] 2-([1,1'-联苯]-4-基)-4-(9,9-二苯基-9H-芴-4-基)-6-苯基-1,3,5-三嗪, CAS 1801992-44-8, F6

[0392]



[0393] 2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(对-氰基四氟苯基)乙腈), CAS 1224447-88-4, PD-2。

[0394] 器件例1 (顶部发光蓝色OLED)

[0395] 将玻璃衬底切割成50mm×50mm×0.7mm的尺寸,用异丙醇超声波清洗5分钟,然后用纯水清洗5分钟,并再次用UV臭氧清洗30分钟,以制备第一电极。在 10^{-5} 至 10^{-7} 毫巴的压力下沉积100nm Ag作为阳极。

[0396] 然后,将92重量%的F1与8重量%PD2一起真空沉积在ITO电极上,形成厚度为10nm的HIL。然后,在所述HIL上真空沉积未掺杂的F1,形成厚度为122nm的HTL。

[0397] 然后在HTL上真空沉积F2,形成厚度为5nm的电子阻挡层(EBL)。

[0398] 然后将97重量%的F3作为EML主体和3重量%的蓝色掺杂剂NUBD370(Sun Fine Chemicals(太阳精细化学))沉积在所述EBL上,形成厚度为20nm的发蓝光的EML。

[0399] 然后,第二电子传输层33,如果存在,则通过沉积化合物A6形成5nm的厚度,并且第一电子传输层31相应地直接在发光层上或第二电子传输层上形成。如果所述第一电子传输层与所述发光层直接接触,则厚度为36nm。如果所述第一电子传输层沉积在所述第二电子传输层的顶部,则厚度为31nm。

[0400] 所述第一电子传输层包含50重量%的基质化合物和50重量%的LiQ。组成在表2中显示。

[0401] 然后通过沉积厚度为1.5nm的LiQ或厚度为2nm的Yb,在所述电子传输层31上形成电子注入层37。

[0402] 所述阴极在 10^{-7} 毫巴的超高真空下蒸发。因此,为了产生厚度为5至1000nm的均匀阴极,以0.1至10nm/s(0.01至1 Å/s)的速率进行一种或几种金属的热单一共蒸发。所述阴极由13nm的镁银合金(90:10体积%)或11nm的Ag形成。

[0403] 在所述阴极上形成在MgAg阴极的情况下厚度为60nm和在Ag阴极的情况下为厚度为75nm的F1的盖层。

[0404] 器件实验评价

[0405] 为了评价本发明的实施例与现有技术相比较的性能,在环境条件(20℃)下测量电流效率。使用Keithley 2400源表进行工作电压测量,并对于顶部发光器件以在标准电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的V报告。对于底部发光器件,所述标准电流密度通常是 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 。来自Instrument Systems(仪器系统公司)的校准的光谱仪CAS140用于测量CIE坐标和以坎德拉(Candela)计的亮度。所述器件的寿命LT在环境条件(20℃)和 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 或 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 的标准电流密度下使用Keithley 2400源表测量,并以小时记录。所述器件的亮度利用校准的光电二极管测量。寿命LT定义为直到所述器件的亮度降至它初始值的97%为止的时间。

[0406] 顶部发光器件在外效率EQE中的光输出和功率效率 $P_{\text{效率}}$ (Im/W) 在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下确定。

[0407] 为了确定以%计的效率EQE,使用校准的光电二极管测量所述器件的光输出。

[0408] 为了确定以Im/W计的功率效率,在第一步中,用来自Instrument Systems、已经由Deutsche Akkreditierungsstelle (德国认证,DAkkS) 校准的阵列光谱仪CAS140CT测量以每平方米坎德拉 (cd/m^2) 计的亮度。在第二步中,所述亮度然后乘以 π 并除以电压和电流密度。

[0409] 在底部发光器件中,发光主要是朗伯式的 (Lambertian), 并以外量子效率 (EQE) 百分比和以Im/W计的功率效率进行量化。

[0410] 辅助化合物F4-F6充当现有技术参比;在工作电压U和电流效率 $C_{\text{效率}}$ 方面的结果在表2中显示。

[0411] 表2:包含第二ETL (33)、第一ETL (34) 和锂有机络合物、和EIL (37) 的顶部发光器件在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的性能

[0412]

	第二 ETL	第一 ETL	EIL	阴极	U (V)	$C_{\text{效率}}$ (cd/A)
比较器件1	-	F4:LiQ	LiQ	Mg:Ag	3.39	7.2
器件1	-	A15:LiQ	Yb	Ag	3.71	9.2
器件2	-	A5:LiQ	Yb	Ag	3.56	9.2
比较器件2	A6	F5:LiQ	LiQ	Mg:Ag	3.41	6.5
器件3	A6	A16:LiQ	Yb	Ag	3.77	9.2
器件4	A6	A15:LiQ	Yb	Ag	3.78	9.1
比较器件3	F5	F6:LiQ	LiQ	Mg:Ag	3.34	6.8

[0413] 发明的技术效果

[0414] 从表2中可以看出,在掺杂有LiQ的现有技术半导体材料中实施的式(I) 被测化合物在改善电流效率方面表现出比用作参比的现有技术基质化合物F4、F5和F6更好的结果(以粗体字突出)。

[0415] 虽然已经结合目前被认为是实用的示例性实施方式描述了本发明,但是应理解,本发明不限于所公开的实施方式,而是相反,旨在覆盖包括在所附权利要求的精神和范围内的各种修改和等效布置。因此,前述实施方式应被理解为是示例性的,但不以任何方式限制本发明。

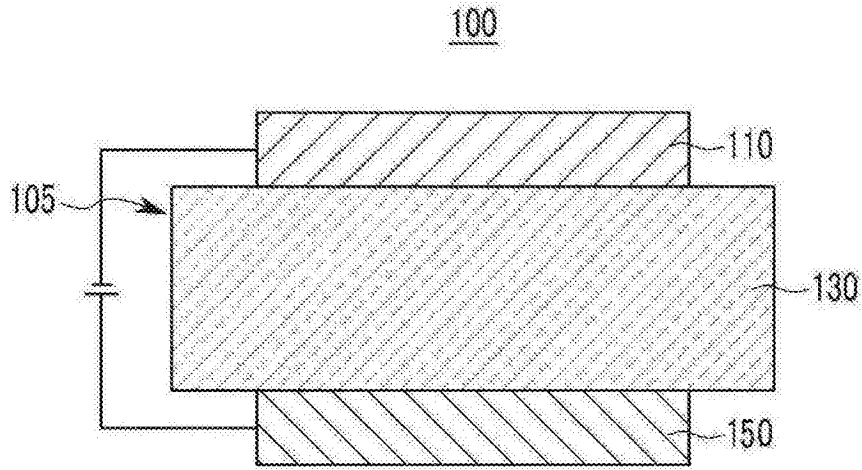


图1

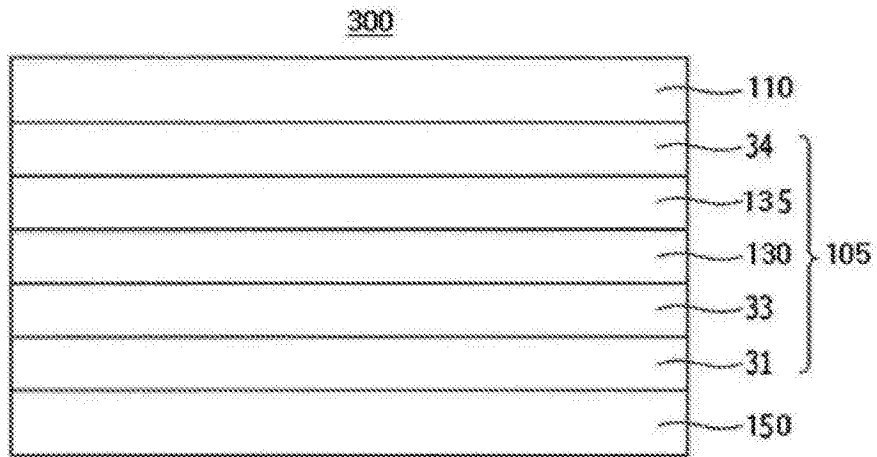


图2

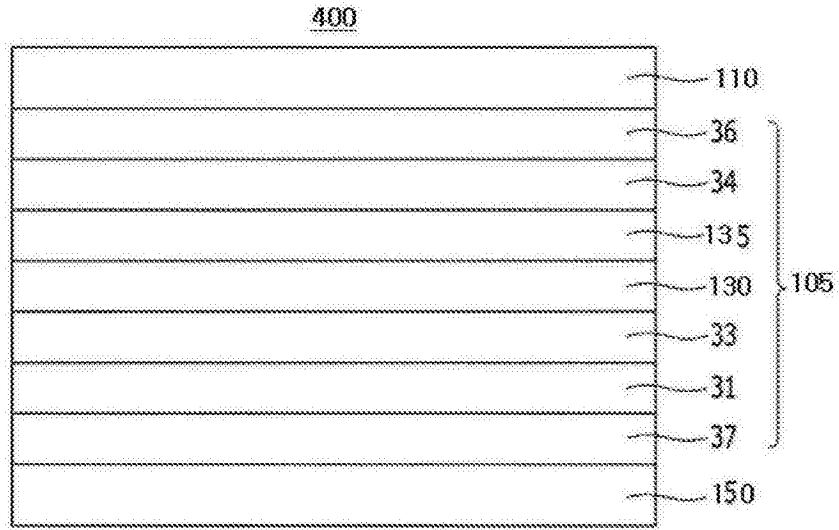


图3

专利名称(译)	包含n型电掺杂剂和电子传输基质的有机半导体材料以及包含该半导体材料的电子器件		
公开(公告)号	CN107978683A	公开(公告)日	2018-05-01
申请号	CN2017111002821.9	申请日	2017-10-24
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司 三星斯笛爱股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	诺瓦尔德股份有限公司 三星SDI株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	诺瓦尔德股份有限公司 三星SDI株式会社		
[标]发明人	卡斯滕洛特 多玛果伊帕维奇科 杰罗姆加尼耶 维金塔斯扬库什 金亨宣 金炳求		
发明人	卡斯滕·洛特 多玛果伊·帕维奇科 杰罗姆·加尼耶 维金塔斯·扬库什 金亨宣 金炳求		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0067 C07D221/18 C07D239/70 C07D251/24 C07D495/04 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5076 H01L51/508 H01L51/5092 H01L2251/554 H01L51/0032 H01L51/506		
代理人(译)	郭国清		
优先权	2016195374 2016-10-24 EP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及包含n型电掺杂剂和电子传输基质的有机半导体材料以及包含该半导体材料的电子器件。具体地，本发明涉及有机半导体材料以及包含所述半导体材料的电子器件，特别涉及电致发光器件，特别是有机发光二极管(OLED)，其中所述半导体材料包含第一电子传输基质化合物和n型电掺杂剂；本发明还涉及包含所述电器件和/或电致发光器件的器件，特别涉及显示器件，特别涉及包含所述OLED的显示器件。

