



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104321406 A

(43) 申请公布日 2015.01.28

(21) 申请号 201380027430.6

地址 德国德累斯顿

(22) 申请日 2013.03.28

(72) 发明人 迈克·策尔纳 延斯·武特克

(30) 优先权数据

12162907.5 2012.04.02 EP

13150284.1 2013.01.04 EP

欧姆莱恩·法德尔

乌尔里希·登克尔

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.11.25

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司 11219

代理人 郭国清 穆德骏

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/056785 2013.03.28

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/14 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/149958 EN 2013.10.10

(71) 申请人 诺瓦尔德股份有限公司

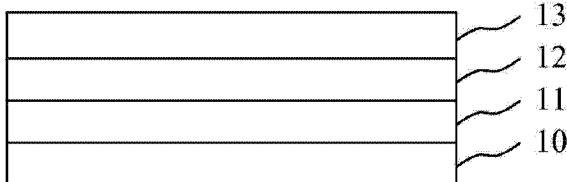
权利要求书3页 说明书15页 附图9页

(54) 发明名称

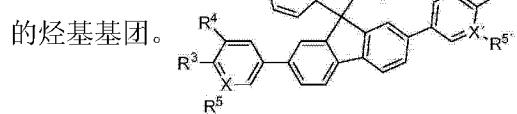
半导体化合物在有机发光器件中的用途

(57) 摘要

本发明涉及根据式1的化合物在电子器件中所包含的电子传输层或电子注入层中的用途，其中R¹、R²、R^{1'}、R^{2'}中的每个独立地选自H、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基和C₆-C₁₀芳基，或者在氧杂蒽骨架的同一芳族环上的两个取代基是彼此连接以一起形成稠合的二价C₂-C₁₀烃基基团的烃基基团；X和X'独立地选自C和N，如果X为C则R⁵为H，如果X'为C则R^{5'}为H，如果X为N则R⁵为孤电子对，如果X'为N则R^{5'}为孤电子对，和R³、R⁴、R^{3'}、R^{4'}中的每个独立地选自H和C₆-C₁₀芳基，其条件是R³、R⁴和R^{3'}、R^{4'}都不同时为芳基，和如果X为C，则R³与R⁴不同时为H，和如果X'为C，则R^{3'}与R^{4'}不同时为H，或者同一苯环或吡啶环上的两个取代基是彼此连接以一起形成表示稠合的被取代或未被取代的六元芳族环的二价C₄-C₁₀烃基基团

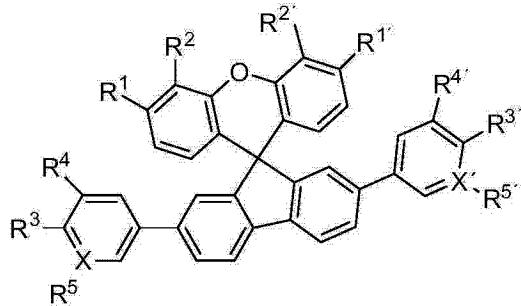


CN 104321406 A



式 1

1. 一种根据式 1 的化合物在电子器件中所包含的电子传输层或电子注入层中的用途，



式 1

其中 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 中的每个独立地选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基和 C_6-C_{10} 芳基，或者在氧杂蒽骨架的同一芳族环上的两个取代基是彼此连接以一起形成稠合的二价 C_2-C_{10} 烷基基团的烃基基团；

X 和 X' 独立地选自 C 和 N，

如果 X 为 C 则 R^5 为 H，如果 X' 为 C 则 $R^{5'}$ 为 H，如果 X 为 N 则 R^5 为孤电子对，如果 X' 为 N 则 $R^{5'}$ 为孤电子对，和

R^3 、 R^4 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 中的每个独立地选自 H 和 C_6-C_{10} 芳基，其条件是

- R^3 、 R^4 和 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 都不同时为芳基，和

- 如果 X 为 C，则 R^3 与 R^4 不同时为 H，和如果 X' 为 C，则 $R^{3'}$ 与 $R^{4'}$ 不同时为 H，或

同一苯环或吡啶环上的两个取代基是彼此连接以一起形成表示稠合的被取代或未被取代的六元芳族环的二价 C_4-C_{10} 烷基基团的烃基基团。

2. 根据权利要求 1 所述的用途，其中所述电子器件包含在基底上的第一电极和第二电极，在所述第一电极与所述第二电极之间的发光层，在所述发光层与所述第一电极之间的第一电子传输层，所述第一电子传输层包含根据式 1 的化合物。

3. 根据权利要求 2 所述的用途，其中所述第一电子传输层由根据式 1 的化合物组成。

4. 根据权利要求 3 所述的用途，其中所述第一电子传输层由单物种化合物组成。

5. 根据权利要求 2 至 4 中的任一项所述的用途，其中所述第一电子传输层为空穴阻挡层。

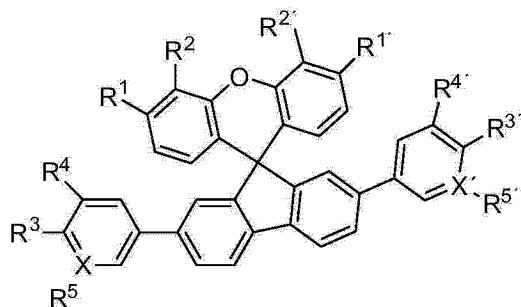
6. 根据前述权利要求 2 至 5 中的任一项所述的用途，其中所述电子器件还包含在所述第一电子传输层与所述第一电极之间的第二电子传输层。

7. 根据权利要求 6 所述的用途，其中所述第二电子传输层包含电子传输基质和电掺杂质。

8. 根据权利要求 7 所述的用途，其中所述第二电子传输层中的电子传输基质包含式 1 化合物。

9. 根据权利要求 2 至 8 中的任一项所述的用途，其中所述第一电子传输层包含电掺杂质。

10. 一种电掺杂半导体材料，其包含至少一种电掺杂剂和式 1 化合物



式 1

其中 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 中的每个独立地选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基和 C_6 - C_{10} 芳基，或者在氧杂蒽骨架的同一芳族环上的两个取代基是彼此连接以一起形成稠合的二价 C_2 - C_{10} 烷基基团的烃基基团；

X 和 X' 独立地选自 C 和 N，

如果 X 为 C 则 R^5 为 H，如果 X' 为 C 则 $R^{5'}$ 为 H，如果 X 为 N 则 R^5 为孤电子对，如果 X' 为 N 则 $R^{5'}$ 为孤电子对，和

R^3 、 R^4 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 中的每个独立地选自 H 和 C_6 - C_{10} 芳基，其条件是

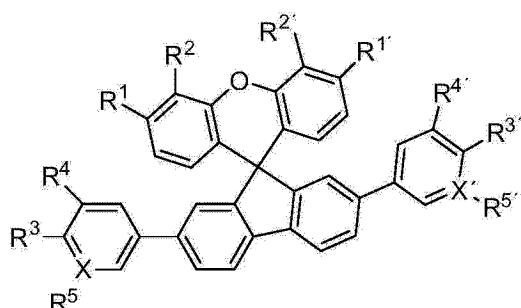
- R^3 、 R^4 和 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 都不同时为芳基，和

- 如果 X 为 C，则 R^3 与 R^4 不同时为 H，和如果 X' 为 C，则 $R^{3'}$ 与 $R^{4'}$ 不同时为 H，或

同一苯环或吡啶环上的两个取代基是彼此连接以一起形成表示稠合的被取代或未被取代的六元芳族环的二价 C_4 - C_{10} 烷基基团的烃基基团。

11. 一种电子器件，其包含根据权利要求 10 所述的电掺杂半导体材料。

12. 一种化合物，其具有根据通式 1 的结构



式 1

其中 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 中的每个独立地选自 H、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基和 C_6 - C_{10} 芳基，或者在氧杂蒽骨架的同一芳族环上的两个取代基是彼此连接以一起形成稠合的二价 C_2 - C_{10} 烷基基团的烃基基团；

X 和 X' 独立地选自 C 和 N，

如果 X 为 C 则 R^5 为 H，如果 X' 为 C 则 $R^{5'}$ 为 H，如果 X 为 N 则 R^5 为孤电子对，如果 X' 为 N 则 $R^{5'}$ 为孤电子对，和

R^3 、 R^4 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 中的每个独立地选自 H 和 C_6 - C_{10} 芳基，其条件是

- R^3 、 R^4 和 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 都不同时为芳基，和

- 如果 X 为 C，则 R^3 与 R^4 不同时为 H，和如果 X' 为 C，则 $R^{3'}$ 与 $R^{4'}$ 不同时为 H，或
同一苯环或吡啶环上的两个取代基是彼此连接以一起形成表示稠合的被取代或未被

取代的六元芳族环的二价 C_4-C_{10} 烃基基团的烃基基团。

13. 根据权利要求 12 所述的化合物, 其中 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 为 H, 或者 R^1 与 R^2 和 $R^{1'}$ 与 $R^{2'}$ 形成稠合的苯并环。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的化合物, 其中 R^3 和 $R^{3'}$ 选自 H 和 苯基, 或者 R^3 与 R^4 和 $R^{3'}$ 与 $R^{4'}$ 形成稠合的苯并环。

15. 根据权利要求 12 至 14 中的任一项所述的化合物, 其中 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 为 H, 和 X 与 X' 为 C。

半导体化合物在有机发光器件中的用途

背景技术

[0001] 自从 Tang 等在 1987 年 (C. W. Tang 等, Appl. Phys. Lett. (应用物理快报) 51(12), 913(1987)) 公开有效的有机发光二极管 (OLED) 以来, OLED 已从有前景的候选技术发展到高端商业显示器和灯具。OLED 在两个电极之间包含基本上由有机材料制成的一系列薄层。该层通常具有在 1nm 至 5 μm 范围内的厚度。该层通常借助于气相沉积在真空中形成或例如借助于旋涂或印刷由溶液形成。

[0002] OLED 在自阴极侧以电子形式以及自阳极侧以空穴形式将电荷载流子注入发光层中之后发光。基于所施加的外部电压来实现电荷载流子注入,然后在发光区形成激子,并且这些激子辐射复合。至少一个电极是透明或半透明的,在大多数情况下呈透明氧化物的形式,例如氧化铟锡 (ITO),或薄金属层。

[0003] 基于 OLED 的平板显示器可以作为无源矩阵和作为有源矩阵而实现。在无源矩阵显示器的情况下,通过例如连续地选择行并且提供在列上选择的图像信息项,来生成图像。然而,出于技术构造原因,这样的显示器被限制为约 100 行的尺寸。

[0004] Duan 等 (DOI:10.1002/adfm.201100943) 描述了用于显示器的 OLED 层堆叠的实例。Duan 示出了蓝光 OLED 和白光 OLED。他将具有一个发光层的器件改进成两个和三个发光层,从而实现了更长寿命,但代价是器件堆叠更加复杂。其它现有技术的堆叠公开于 US 6878469B2、WO 2009/107596 A1 和 US 2008/0203905 中。

[0005] 除了显示器之外, OLED 也已经被用于照明,目前可用产品具有高达 45 lm/W 的暖白光效率。

[0006] 效率正不断增加,工作寿命也是如此。随着工作寿命增加,可以以更高的电流密度驱动 OLED 并获得每单位面积更高的发光强度。即使器件具有高的功率转换效率,其仍远低于 100%,因此高电流密度意味着更高的工作温度。

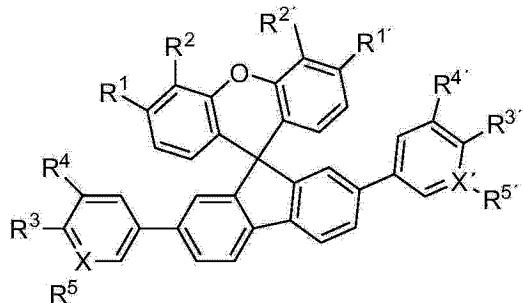
[0007] 解令海等描述了用于具有增加的热稳定性的用于 OLED 的基于螺氧杂蒽的材料 (CN 101440082A 的摘要)。这篇文献描述了 6 种化合物,包括 3 种合成步骤,但是,未给出关于所公开化合物的具体数据 (例如,其玻璃化转变温度或熔点)。然后将一种化合物用于 OLED 的发光层中。在所引用文献中提出一批包含螺氧杂蒽核的多种化合物以用于 OLED 用途,但是,仍然不清楚其中哪些通常可用于电子器件中,特别是其中哪些可适合于不与发光直接关联的特定功能,例如作为电子传输层。由于缺乏所报道化合物中用于空穴阻挡功能的深 HOMO,尤其不确定的是其作为发光层与阴极之间的非掺杂层的普遍适用性。此外不清楚的是至少一些所公开化合物是否允许成功用于电掺杂层中,特别是与具有高分子量的技术上有利的分子掺杂剂组合。此外,鉴于数据缺失,还不清楚所提出的所有化合物是否使得使用它们的器件具有高的热稳定性。

发明内容

[0008] 本发明的一个目的在于提供具有低工作电压和更好效率的电子器件,特别地,具有低工作电压、良好功率效率并且同时具有良好热特性的 OLED。

[0009] 通过在电子器件中所包含的电子传输层或电子注入层中使用根据式 1 的化合物来解决所述问题：

[0010]



式 1

[0011] 其中 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 中的每个独立地选自 H、 C_1-C_6 烷基、 C_1-C_6 卤代烷基和 C_6-C_{10} 芳基，或者在氧杂蒽骨架的同一芳族环上的两个取代基是彼此连接以一起形成稠合的 (anelated) 二价 C_2-C_{10} 烷基基团的烃基基团；

[0012] X 和 X' 独立地选自 C 和 N，

[0013] 如果 X 为 C 则 R^5 为 H，如果 X' 为 C 则 $R^{5'}$ 为 H，如果 X 为 N 则 R^5 为孤电子对，如果 X' 为 N 则 $R^{5'}$ 为孤电子对，和

[0014] R^3 、 R^4 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 中的每个独立地选自 H 和 C_6-C_{10} 芳基，其条件是

[0015] $-R^3$ 、 R^4 和 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 都不同时为芳基，和

[0016] – 如果 X 为 C，则 R^3 与 R^4 不同时为 H，和如果 X' 为 C，则 $R^{3'}$ 与 $R^{4'}$ 不同时为 H，或

[0017] 同一苯环或吡啶环上的两个取代基是彼此连接以一起形成表示稠合的被取代或未被取代的六元芳族环的二价 C_4-C_{10} 烷基基团的烃基基团。

[0018] 所述电子器件可优选为有机发光器件。

[0019] 应理解，所述烷基可以是直链或支链的并且可包含环状结构。烷基取代基的实例为甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、环戊基、环己基。卤代烷基的具体实例为全氟化烷基例如三氟甲基、全氟乙基、全氟叔丁基。所述芳基包含一个芳族环并且可以是被取代或未被取代的。应理解，如果存在任何取代基，则其包括于碳原子的总计数中。芳基的实例为苯基、甲苯基、二甲苯基、叔丁基苯基。优选的是如下的式 1 化合物，其中具有相同命名而仅基本标记 (prime sign) 不同的取代基，例如 R^1 和 $R^{1'}$ ，是相同的。更优选的是使用如下化合物，其中 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 为 H，或 R^1 与 R^2 和 $R^{1'}$ 与 $R^{2'}$ 形成稠合的苯并环。甚至优选的是使用如下化合物，其中，在式 1 中， R^3 和 $R^{3'}$ 选自 H 和苯基，或 R^3 与 R^4 和 $R^{3'}$ 与 $R^{4'}$ 形成稠合的苯并环。最优选的是使用如下具有式 1 的化合物，其中 R^3 和 $R^{3'}$ 选自 H 和苯基，或 R^3 与 R^4 和 $R^{3'}$ 与 $R^{4'}$ 形成稠合的苯并环， R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 为 H 和 X 与 X' 为 C。术语“稠合的苯并环”可以基于下文所给出实例的化合物 C1 和 C4 进行解释。C4 可以被看成是 C1 衍生物，其中 R^1 与 R^2 和 $R^{1'}$ 与 $R^{2'}$ 形成稠合的苯并环。

[0020] 根据式 1 的化合物的第一优选用途是用于优选有机发光的电子器件中，所述电子器件包含在基底上的第一电极和第二电极，在第一电极与第二电极之间的发光层，在发光层与第一电极之间的不发光的第一电子传输层，该第一电子传输层包含根据式 1 的化合物。

[0021] 第一电子传输层优选由根据式 1 的化合物组成。第一电子传输层更优选由单物种化合物组成。在一个优选模式中，第一电子传输层是空穴阻挡层，这是指对于空穴自发光层注入第一电子传输层存在势垒。这种势垒足够高以抑制（阻挡）基本上所有空穴在正常工作条件下自发光层注入第一电子传输层中。条件可以是，该电子传输层是薄的，其标称厚度小于 50nm，优选小于 30nm。

[0022] 可选地或另外地，所述电子器件还包含在第一电子传输层与第一电极之间的第二电子传输层。在一个优选模式中，发光层、第一电子传输层和第二电子传输层形成连续序列的层，其中层间直接接触。

[0023] 另外，所述第二电子传输层包含至少2种不同的化合物，其中一种充当电子传输基质并且另一种充当电掺杂剂。电掺杂剂是改进器件中基质的电性质、特别是其导电性和 / 或其电荷注入性质的化合物。

[0024] 所述第二电子传输层优选包含电子传输基质和电掺杂剂。第二电子传输层中的电子传输基质甚至优选包含式 1 化合物。第一电子传输层另外优选包含电掺杂剂。

[0025] 本发明的另一个目的是包含至少一种电掺杂剂和式 1 化合物的电掺杂半导体材料。电掺杂剂优选是提高电子浓度的氧化还原 n 型掺杂剂，与仅由纯的电子传输基质组成的层相比，电子能够在掺杂层中迁移。

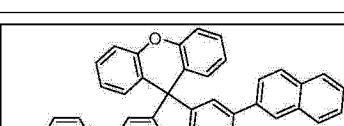
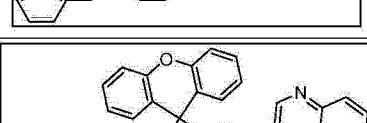
[0026] 本发明的另一个目的是包含具有式 1 的化合物的电子器件。本发明的另一个目的是包含本发明的电掺杂半导体材料的电子器件。本发明的另一个目的是包含如下电掺杂半导体材料的电子器件，其含有具有式 1 的基质。本发明的另一个目的是具有根据通式 1 的结构的化合物。

[0027] 发明效果

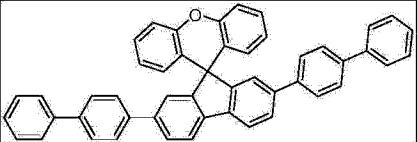
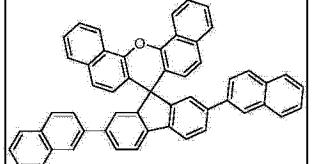
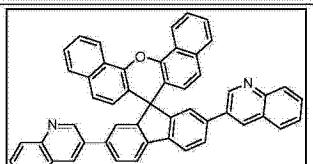
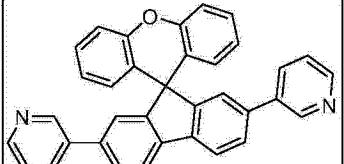
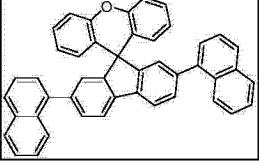
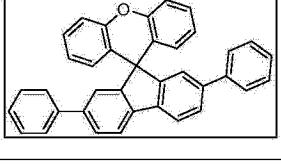
[0028] 表 1 总结了在实施例中更详细描述的器件实验的结果。该表显示,为了用于电子器件的电子传输层中,必须从在上述现有技术文献 CN101440082A 中一般建议供 OLED 使用的化合物中进行合理选择。

[0029] 表 1

[0030]

编 码	式	电压(V) (20 nm HBL)	电压(V) (10 nm HBL)	T _g ℃
C1		4.0	3.7	121
C2		4.3	4.0	136

[0031]

C3		4.0	3.8	142
C4		4.2	3.9	164
C5		4.3	4.0	176
C6		4.1	3.8	113
E1		5.8	5.6	118
E3		5.0	4.7	105

[0032] 已令人预料不到地发现,例如还具有非常相似的 LUMO 能级(根据其通过 CV 测量的氧化还原电势)的非常相似的同分异构化合物 C2 和 E1,提供截然不同的作为电子传输基团的性能。式 1 因此表示对提供良好电子传输能力的结构的概括。

[0033] 另外,式 1 化合物提供高的玻璃化转变温度,使得器件的热稳定性高。

附图说明

[0034] 图 1 示出其中可以并入本发明的器件的示意图。

[0035] 图 2 示出其中可以并入本发明的器件的示意图。

[0036] 图 3 示出本发明化合物 C3 的 ¹H NMR 谱。

[0037] 图 4 示出本发明化合物 C1 的 ¹H NMR 谱。

[0038] 图 5 示出本发明化合物 C2 的 ¹H NMR 谱。

[0039] 图 6 示出对比化合物 E1 的 ¹H NMR 谱。

[0040] 图 7 示出对比化合物 E3 的 ¹H NMR 谱。

[0041] 图 8 示出本发明化合物 C6 的 ¹H NMR 谱。

[0042] 图 9 示出本发明化合物 C4 的 ¹H NMR 谱。

- [0043] 图 10 示出本发明化合物 C5 的 ^1H NMR 谱。
- [0044] 图 11 示出本发明实施例和对比例的电流密度相对于所施加偏压的图。
- [0045] 图 12 示出本发明实施例和对比例的发光强度密度相对于所施加偏压的图。
- [0046] 发明详述
- [0047] 器件结构
- [0048] 图 1 示出阳极 (10)、包含发光层的有机半导体层 (11)、电子传输层 (ETL) (12) 和阴极 (13) 的堆叠。其它层可以插入如此处所解释的所描绘的那些层之间。
- [0049] 图 2 示出阳极 (20)、空穴注入和传输层 (21)、还可以集合电子阻挡功能的空穴传输层 (22)、发光层 (23)、ETL (24) 和阴极 (25) 的堆叠。其它层可以插入如此处所解释的所描绘的那些层之间。
- [0050] 词汇“器件”包括有机发光二极管。
- [0051] 材料性质 – 能级
- [0052] 测定电离势 (IP) 的方法是紫外光光谱法 (UPS)。通常测量固态材料的电离势；然而，也可在气相中测量 IP。两种值的区别在于其固态效应，这例如是在光电离过程中产生的空穴的极化能。极化能的典型值是约 1 eV，但也可能出现值的较大偏差。IP 与光电子的大动能区域中的光发射谱的开始，即最弱结合的电子的能量有关。可使用与 UPS 相关的方法，反转光电子光谱法 (IPES)，来测定电子亲合势 (EA)。然而，这种方法是较不常用的。在溶液中的电化学测量是测定固态氧化 (E_{ox}) 和还原 (E_{red}) 电势的备选方法。适当的方法例如是循环伏安法。经常使用以下简单规则以分别将还原 / 氧化电势转换成电子亲合势和电离势： $IP = 4.8 \text{ eV} + e*E_{\text{ox}}$ （相对于二茂铁 / 二茂铁 (Fc^+/Fc)）和 $EA = 4.8 \text{ eV} + e*E_{\text{red}}$ （相对于 Fc^+/Fc ）（参见 B. W. Andrade, Org. Electron. (有机电子) 6, 11 (2005)）。在使用其它参比电极或其它氧化还原对的情况下，校正电化学电势的方法是已知的（参见 A. J. Bard, L. R. Faulkner, “Electrochemical Methods:Fundamentals and Applications”（电化学方法：原理和应用），Wiley, 第 2 版 2000）。关于所用溶液的影响的信息可以见于 N. G. Connelly 等, Chem. Rev. (化学综述) 96, 877 (1996) 中。即使并不完全准确，但通常分别使用术语“HOMO 能” $E_{(\text{HOMO})}$ 和“LUMO 能” $E_{(\text{LUMO})}$ 作为电离能和电子亲合势的同义词（库普曼斯定理）。必须考虑的是，电离势和电子亲合势以这样的方式给出：较大值分别表示所释放或所吸收电子的较强结合。前线分子轨道的能量标度 (HOMO、LUMO) 与此相反。因此，大致近似为： $IP = -E_{(\text{HOMO})}$ 和 $EA = E_{(\text{LUMO})}$ 。所给出的电势对应于固态电势。
- [0053] 基底
- [0054] 它可以是柔性或刚性的、透明的、不透明的、反射性的或半透明的。如果由 OLED 产生的光要穿过基底（底部发光），则基底应为透明或半透明的。如果由 OLED 产生的光要在与基底相反的方向上发出，即所谓的顶部发光型，则基底可为不透明的。OLED 也可以是透明的。基底可以与阴极或阳极相邻布置。
- [0055] 电极
- [0056] 电极为阳极和阴极，它们必须提供特定量的导电性，优选为导体。“第一电极”优选为阴极。至少一个电极必须是半透明或透明的以使得光能够传输到器件外部。典型的电极是多个层或层堆叠，其包含金属和 / 或透明导电氧化物。其它可行的电极由薄的汇流排（例如薄金属栅格）制成，其中汇流排之间的空间被具有特定导电性的透明材料例如石墨

烯、碳纳米管、掺杂有机半导体等填充（涂布）。

[0057] 在一种模式中，阳极是最接近基底的电极，其被称为非反转结构。在另一种模式中，阴极是最接近基底的电极，其被称为反转结构。

[0058] 用于阳极的典型材料是 ITO 和 Ag。用于阴极的典型材料是 Mg:Ag(10 体积% 的 Mg)、Ag、ITO、Al。混合物和多层也是可行的。

[0059] 阴极优选包含如下的金属，其选自 Ag、Al、Mg、Ba、Ca、Yb、In、Zn、Sn、Sm、Bi、Eu、Li，更优选选自 Al、Mg、Ca、Ba，甚至更优选选自 Al 或 Mg。还优选包含 Mg 和 Ag 的合金的阴极。

[0060] 空穴传输层 (HTL)

[0061] 是如下层，其包含大能隙 (gap) 半导体，该半导体负责空穴从阳极或空穴从 CGL 传输到所述发光层 (LEL)。HTL 被包含在阳极与 LEL 之间或 CGL 的空穴产生侧与 LEL 之间。可以将 HTL 与另一种材料例如 p 型掺杂剂混合，在这种情况下将该 HTL 称为 p 型掺杂。HTL 可由几个可具有不同组成的层组成。对 HTL 进行 p 型掺杂降低其电阻率并避免了相应的功率损失，所述功率损失否则是由于未掺杂的半导体的高电阻率导致的。掺杂的 HTL 还可以用作光间隔器，因为它可以制得非常厚，高达 1000nm 或更高，而电阻率无显著增加。

[0062] 空穴注入层 (HIL)

[0063] 它是促进空穴自阳极或自 CGL 的空穴产生侧注入相邻 HTL 中的层。HIL 通常是非常薄的层 (<10nm)。空穴注入层可以是纯 p 型掺杂剂层并且可以是约 1nm 厚。当 HTL 被掺杂时，HIL 可能不是必需的，因为已经由 HTL 提供了注入功能。

[0064] 发光层 (LEL)

[0065] 发光层必须包含至少一种发光材料并且可以任选包含另外的层。如果 LEL 包含两种或更多种材料的混合物，则可以在不同的材料中发生电荷载流子注入，例如在并非发射体的材料中，或者也可以发生电荷载流子直接注入发光体中。许多不同的能量转移过程可以发生在 LEL 内部或邻近 LEL 发生，从而产生不同类型的发光。例如，可以在主体材料中形成激子并且然后以单线态或三线态激子形式转移至发光体材料，该发光体材料可以是单线态或三线态发光体，所述发光体然后发光。不同类型的发光体的混合物可以被提供用于更高效率。可以通过使用来自发光体主体和发光体掺杂剂的发光来实现混合光。

[0066] 可以使用阻挡层来改进电荷载流子在 LEL 中的限制，在 US7,074,500 B2 中进一步解释这些阻挡层。

[0067] 电子传输层 (ETL)

[0068] 它是包含负责将电子从阴极或将电子从 CGL 传输至发光层 (LEL) 的大能隙半导体的层。ETL 包含在阴极与 LEL 之间或 CGL 的电子产生侧与 LEL 之间。可以将 ETL 与 n 型电掺杂剂混合，在这种情况下将 ETL 称为 n 型掺杂的。ETL 可由几个可具有不同组成的层组成。对 ETL 进行 n 型电掺杂降低其电阻率和 / 或改进其将电子注入相邻层中的能力，并且避免了相应的功率损失，所述功率损失否则是由于未掺杂的半导体的高电阻率（和 / 或不良注入能力）导致的。掺杂的 ETL 还可以用作光间隔器，因为它可以制得非常厚，高达 1000nm 或更高，而电阻率无显著增加。

[0069] 本发明还在 ETL 中使用根据式 1 的化合物，所述化合物可以与其它材料组合用于 ETL 的整个层中或子层中。

[0070] 空穴阻挡层和电子阻挡层可以如通常那样使用。

[0071] 在本发明的一个模式中,ETL 包含 2 个层,第一 ETL(ETL1) 和第二 ETL(ETL2),ETL1 比 ETL2 更接近 LEL。ETL1 优选包含根据式 1 的化合物,甚至更优选仅由根据式 1 的材料组成。此外优选的是,ETL1 比 ETL2 更接近基底。

[0072] 可选地或另外地,ETL2 包含根据式 1 的化合物。ETL2 优选是电掺杂的。

[0073] ETL1 和 ETL2 任选包含相同的根据式 1 的化合物。

[0074] 可以包括具有不同功能的其它层,并且本领域普通技术人员可以按所知的调整器件结构。例如,电子注入层(EIL)可以用于阴极与 ETL 之间。EIL 还可以包含本申请的本发明基质化合物。

[0075] 电荷产生层(CGL)

[0076] 所述 OLED 可以包含 CGL,其可以在堆叠式 OLED 中与作为反转触点或者作为连接单元的电极联合使用。CGL 可能具有最不同的构造和名称,实例是 pn 结、连接单元、隧道结等。最好的实例是 pn 结,如在 US 2009/0045728 A1、US 2010/0288362 A1 中所公开的。还可以使用金属层和或绝缘层。

[0077] 堆叠式 OLED

[0078] 当所述 OLED 包含由 CGL 隔开的两个或更多个 LEL 时,将该 OLED 称为堆叠式 OLED,否则其被称为单一单元 OLED。两个最接近的 CGL 之间或一个电极与最接近的 CGL 之间的层组被称为电致发光单元(ELU)。因此,堆叠式 OLED 可以被描述为阳极 /ELU₁/ {CGL_x/ ELU_{1+x}}_x / 阴极,其中 x 是正整数并且各 CGL_x 或各 ELU_{1+x} 可以相同或不同。还可以通过两个 ELU 的相邻层来形成 CGL,如 US2009/0009072 A1 中所公开的。例如 US 2009/0045728 A1、US2010/0288362 A1 和其中的参考文献中解释了另外的堆叠式 OLED。

[0079] 有机层的沉积

[0080] 本发明显示器的任何有机半导体层可以通过已知技术例如真空热蒸发(VTE)、有机气相沉积、激光诱导热转印(laser induced thermal transfer)、旋涂、刮涂、槽染料涂布(slot dye coating)、喷墨印刷等来进行沉积。用于制备根据本发明的 OLED 的优选方法是真空热蒸发。

[0081] 优选通过蒸发来形成 ETL。当在 ETL 中使用另外的材料时,优选通过电子传输基质(ETM)与另外的材料的共蒸发来形成 ETL。所述另外的材料可均匀混合在 ETL 中。在本发明的一个模式中,所述另外的材料在 ETL 中具有浓度变化,其中在层堆叠厚度方向上的浓度发生变化。还预期以多个子层的方式构建 ETL,其中一些但并非所有的这些子层包含所述另外的材料。

[0082] 电掺杂

[0083] 可另外地或者与有机半导体层的电掺杂组合地使用本发明。

[0084] 最可靠且同时有效的 OLED 是包含电掺杂层的 OLED。电掺杂通常是指与不具有掺杂剂的纯电荷传输基质相比,改进掺杂层的电性质,特别是导电性和/或注入能力。在通常被称为氧化还原掺杂或电荷转移掺杂的狭义上,分别地,空穴传输层被合适的受体材料掺杂(p型掺杂)或者电子传输层被供体材料掺杂(n型掺杂)。通过氧化还原掺杂,有机固体中电荷载流子的密度(以及因此导电性)可以大幅增加。换句话说,与未掺杂基质的电荷载流子密度相比,氧化还原掺杂提高了半导体基质的电荷载流子密度。将掺杂电荷载流子

传输层（通过混合受体类分子对空穴传输层进行 p 型掺杂，通过混合供体类分子对电子传输层进行 n 型掺杂）用于有机发光二极管中，例如描述于 US 2008/203406 和 US5,093,698 中。

[0085] US 2008227979 详细公开了用无机掺杂剂和用有机掺杂剂对有机传输材料进行电荷转移掺杂。基本上，从掺杂剂至基质的有效电子转移提高了基质的费米能级。对于 p 型掺杂情况下的有效转移，掺杂剂的 LUMO 能级优选比基质的 HOMO 能级更负，或者相对于所述基质的 HOMO 能级至少稍微更正不超过 0.5 eV。对于 n 型掺杂情况，掺杂剂的 HOMO 能级优选比基质的 LUMO 能级更正，或者相对于所述基质的 LUMO 能级至少稍微更负不低于 0.5 eV。此外更期望从掺杂剂至基质的能量转移的能级差小于 +0.3 eV。

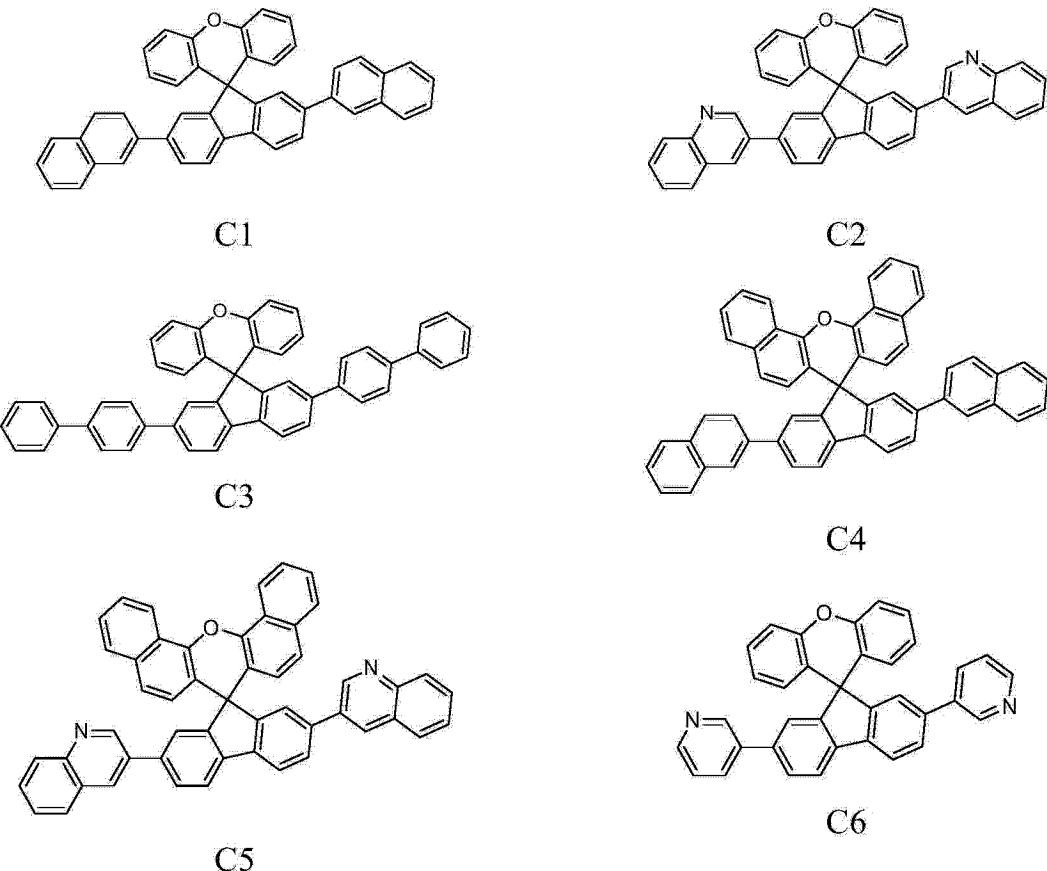
[0086] 已知的氧化还原掺杂型空穴传输材料的典型实例为：HOMO 能级为约 -5.2 eV 的酞菁铜 (CuPc)，其被掺杂以 LUMO 能级为约 -5.2 eV 的四氟 - 四氯基苯醌二甲烷 (F4TCNQ)；用 F4TCNQ 掺杂的酞菁锌 (ZnPc) (HOMO = -5.2 eV)；用 F4TCNQ 掺杂的 a-NPD (N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺)。用 2,2'-(全氟萘-2,6-二亚基)二丙二睛 (PD1) 掺杂的 a-NPD。用 2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(对氟基四氟苯基)乙睛) (PD2) 掺杂的 a-NPD。在本申请器件实施例中的所有 p- 掺杂都用 5 摩尔% 的 PD2 实现。

[0087] 已知的氧化还原掺杂型电子传输材料的典型实例为：用吖啶橙碱 (AOB) 掺杂的富勒烯 C60；用无色结晶紫掺杂的茈-3,4,9,10-四羧酸-3,4,9,10-二酐 (PTCDA)；用四(1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶合)二钨 (II) ($W_2(hpp)_4$) 掺杂的 2,9-二(菲-9-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉；用 3,6-双-(二甲基氨基)-吖啶掺杂的茈四羧酸二酐 (NTCDA)；用双(二硫代乙烯基)四硫富瓦烯 (BEDT-TTF) 掺杂的 NTCDA。

[0088] 在本发明中，优选用强还原性 n 型掺杂剂对本发明的 ETL 基质进行电掺杂。更优选为具有高于 200 的相对分子量的 n 型分子掺杂剂，其中掺杂剂向相邻层中的扩散基本上得到抑制。根据本发明的电掺杂半导体材料中的最优选的 n 型掺杂剂是强还原性金属络合物例如 $W_2(hpp)_4$ ，其氧化还原电势通过循环伏安法 (CV) 在 THF 中测得为相对于 Fe+/Fc 标准物低于（换句话说，更负）-2.0 V。

[0089] 本发明优选的 ETL 基质化合物为

[0090]



[0091] C3 和 C1 是最优先的化合物。

具体实施方式

[0092] 实施例

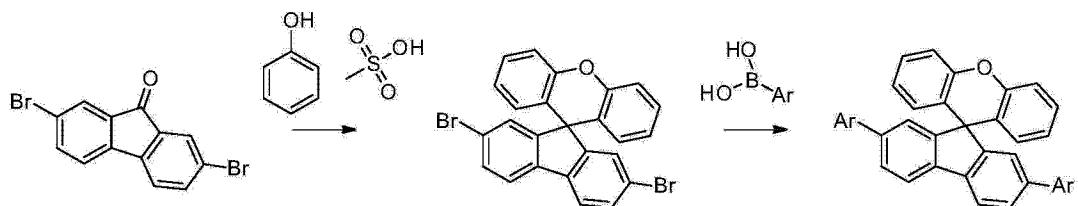
[0093] 合成步骤

[0094] 所有操作都是在氩气下在充分干燥的玻璃容器中进行的，除了使用干燥并脱气的溶剂（溶剂纯化系统 (SPS) 质量）之外，对商业化学品无任何进一步纯化。 $^1\text{H-NMR}$ 谱是在 500. 13 MHz 下获得的，参照 5.31 ppm。

[0095] 1.1 螺氧杂蒽的合成步骤

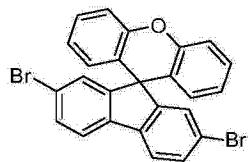
[0096] 一般合成路线

[0097]



[0098] 2,7-二溴螺[芴-9,9'-氧杂蒽]的合成

[0099]



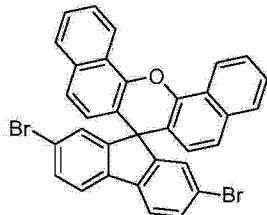
[0100] 将 2, 7- 二溴 -9H- 芳 -9- 酮 (50. 0g, 147. 9mmol, 1. 0eq) 与苯酚 (134. 2g, 1. 43mol, 9. 6eq) 组合于烧瓶中。加入甲磺酸 (56. 9g, 592mmol, 4. 0eq)。将混合物在 135℃下搅拌 4 天并且之后冷却。加入 500mL 水和 300mL 二氯甲烷。将混合物在室温下搅拌一小时。析出浅色固体，将其过滤并用甲醇洗涤直至滤液无色。将固体在 200mL 热乙醇中磨碎并趁热过滤。用乙醇洗涤固体并且之后减压干燥。

[0101] 得到 44. 4g(61%) 呈白色固体状的目标化合物。

[0102] 熔点 :265℃ (TGA-DSC, 峰)

[0103] 2', 7' - 二溴螺 [二苯并 [c, h] 氧杂蒽 -7, 9' - 芳] 的合成

[0104]



[0105] 在惰性氩气气氛中，将甲磺酸 (7. 7mL, 11. 40g, 4. 0eq, 118. 6mmol) 以整份加入到萘 -1- 酚 (17. 06g, 4. 0eq, 118. 3mmol) 与 2, 7- 二溴 -9H- 芳 -9- 酮 (10. 00g, 1. 0eq, 29. 6mmol) 的混合物中。在保持氩气气氛下将混合物经 21 小时加热到 150℃。在冷却到室温后，加入水 (200mL) 和二氯甲烷 (500mL)，进行层分离并且用水 (1×100mL) 洗涤有机层并经硫酸镁干燥。

[0106] 在真空中除去溶剂并且将剩余残留物溶于乙酸乙酯 (400mL) 中，回流 5 分钟并通过过滤分离固体。在用热乙酸乙酯 (1×100mL) 洗涤以及干燥后，获得 2', 7' - 二溴螺 [二苯并 [c, h] 氧杂蒽 -7, 9' - 芳]。

[0107] 产率 :13. 9g(79%)

[0108] 熔点 :403℃ (TGA-DSC, 峰)

[0109] 通过分别利用被取代的苯酚可以容易地制备其它根据式 1 的化合物，其中 R¹、R²、R^{1'}、R^{2'} 为不同于氢或稠合的苯并环的另外的基团，例如通过使用 3- 烷基苯酚来制备 2, 7- 二溴 -3', 6' - 二 - 烷基螺 [芳 -9, 9' - 氧杂蒽]。

[0110] Suzuki(铃木) 偶联的一般步骤

[0111] 将对应于所期望产物的 2, 7- 二溴螺 [芳 -9, 9' - 氧杂蒽] 或 2', 7' - 二溴螺 [二苯并 [c, h] 氧杂蒽 -7, 9' - 芳] 和硼酸组合于烧瓶中，之后将其抽真空。在回填氩气后，加入四 (三苯基膦) 钯 (0) 和甲苯。最后逐滴加入经过脱气的 2M 碳酸钾水溶液。将混合物加热到 85℃持续 19 小时。通过薄层色谱法 (TLC) 证实反应完成。

[0112] 将混合物冷却到室温。除非另外说明，否则加入水 (2 份) 和乙酸乙酯 (3 份)。将混合物剧烈搅拌 30 分钟。过滤固体并用甲醇洗涤直至滤液无色。用乙酸乙酯磨碎固体。在真空中干燥后，获得浅灰色固体。通过高真空梯度升华而成功实现进一步纯化。获得呈白

色至浅黄色结晶固体状的化合物。

- [0113] 2, 7- 二 ([1, 1'- 联苯]-4- 基) 螺 [芳 -9, 9'- 氧杂蒽] (C3)
- [0114] 2, 7- 二溴螺 [芳 -9, 9'- 氧杂蒽] :20. 0g(1. 0eq, 40. 8mmol)
- [0115] 1, 1'- 联苯 -4- 基 - 硼酸 :16. 2g(2. 0eq, 81. 6mmol)
- [0116] Pd(PPh₃)₄ :2. 83g(6 摩尔 %, 2. 45mmol)
- [0117] 2M K₂CO₃ :45. 1g(8. 0eq, 326. 4mmol)
- [0118] 甲苯 :400mL
- [0119] 产率 :25. 8g(99%), 升华前为浅灰色固体 ; 升华后 : 白色结晶固体
- [0120] 熔点 :297°C (差示扫描量热法 (DSC), 峰)
- [0121] 玻璃化转变 :142°C (DSC, 起始)
- [0122] 循环伏安法 : 相对于 Fe⁺/Fe 在 -2. 63V 下在 THF 中还原
- [0123] ¹H-NMR(CDCl₃) 示于图 3 中。
- [0124] 2, 7- 二 (萘 -2- 基) 螺 [芳 -9, 9'- 氧杂蒽] (C1)
- [0125] 2, 7- 二溴螺 [芳 -9, 9'- 氧杂蒽] :21. 66g(1. 0eq, 44. 19mmol)
- [0126] 萘 -2- 基 - 硼酸 :15. 2g(2. 0eq, 88. 38mmol)
- [0127] Pd(PPh₃)₄ :3. 06g(6 摩尔 %, 2. 65mmol)
- [0128] 2M K₂CO₃ :176mL
- [0129] 甲苯 :400mL
- [0130] 产率 :21. 2g(82%), 升华前为浅灰色固体 ; 升华后 : 白色结晶固体
- [0131] 熔点 :297°C (DSC, 峰)
- [0132] 玻璃化转变 :121°C (DSC, 起始)
- [0133] 循环伏安法 : 相对于 Fe⁺/Fe 在 -2. 63V 下在 THF 中还原
- [0134] ¹H-NMR(CD₂Cl₂) 示于图 4 中。
- [0135] 2, 7- 二 (噻吩 -3- 基) 螺 [芳 -9, 9'- 氧杂蒽] (C2)
- [0136] 2, 7- 二溴螺 [芳 -9, 9'- 氧杂蒽] :10, 0g(1. 0eq, 20. 4mmol)
- [0137] 噻吩 -3- 基 - 硼酸 :8, 82g(2. 5eq, 51. 0mmol)
- [0138] Pd(PPh₃)₄ :1. 41g(10 摩尔 %, 1. 22mmol)
- [0139] 2M K₂CO₃ :83mL
- [0140] 甲苯 :200mL
- [0141] 随后将处理后获得的浅灰色固体另外在热乙酸乙酯 (100mL) 、甲醇 (100mL) 和二氯甲烷 (200mL) 中磨碎。过滤后, 将固体溶解在甲苯中并经硅藻土 (Celite) 过滤。蒸发溶剂, 得到析出物。将其过滤并在真空中干燥。获得呈浅黄色固体状的产物。
- [0142] 产率 :5. 45g(46%), 升华前为浅黄色固体 ; 升华后 : 浅黄色固体
- [0143] 熔点 :367°C (DSC, 峰)
- [0144] 玻璃化转变 :136°C (DSC, 起始)
- [0145] 循环伏安法 : 相对于 Fe⁺/Fe 在 -2. 45V 下在 THF 中还原
- [0146] ¹H-NMR(CD₂Cl₂) : 参见图 5
- [0147] 2, 7- 二 (萘 -1- 基) 螺 [芳 -9, 9'- 氧杂蒽] (E1)
- [0148] 2, 7- 二溴螺 [芳 -9, 9'- 氧杂蒽] :3. 0g(1. 0eq, 6. 1mmol)

- [0149] 萍 -1- 基 - 硼酸 :2.63g(2.5eq, 15.3mmol)
- [0150] Pd(PPh₃)₄ :424mg(6 摩尔 %, 0.37mmol)
- [0151] 2M K₂CO₃ :25mL
- [0152] 甲苯 :60mL
- [0153] 将处理后获得的浅灰色固体另外利用热氯仿经硅藻土垫过滤。蒸发溶剂后,用热乙酸乙酯磨碎固体,过滤并减压干燥。获得呈白色固体状的产物。
- [0154] 产率 :2.92g(82%), 升华前为白色固体; 升华后 :白色结晶固体
- [0155] 熔点 :331°C (DSC, 峰)
- [0156] 玻璃化转变 :118°C (DSC, 起始)
- [0157] 循环伏安法 :相对于 Fc⁺/Fc 在 -2.78V 下在 THF 中还原
- [0158] ¹H-NMR(CD₂Cl₂) :参见图 6
- [0159] 2,7-二苯基螺 [苂 -9,9'- 氧杂蒽] (E3)
- [0160] 2,7-二溴螺 [苂 -9,9'- 氧杂蒽] :20.0g(1.0eq, 40.8mmol)
- [0161] 苯基硼酸 :9.95g(2.0eq, 81.6mmol)
- [0162] Pd(PPh₃)₄ :2.83g(6 摩尔 %, 2.45mmol)
- [0163] 2M K₂CO₃ :163mL
- [0164] 甲苯 :400mL
- [0165] 加入水和乙酸乙酯后,未观察到析出物。分离有机层并且用乙酸乙酯萃取水层两次。将合并的有机相蒸发并且随后用甲醇和乙酸乙酯磨碎残留固体。
- [0166] 产率 :15.3g(77%), 升华前为浅灰色固体; 升华后 :白色结晶固体
- [0167] 熔点 :216°C (DSC, 峰)
- [0168] 玻璃化转变 :105°C (DSC, 起始)
- [0169] 循环伏安法 :相对于 Fc 在 -2.75V 下在 THF 中还原
- [0170] ¹H-NMR(CD₂Cl₂) :参见图 7
- [0171] 2,7-二吡啶 -3- 基螺 [苂 -9,9'- 氧杂蒽] (C6)
- [0172] 2,7-二溴螺 [苂 -9,9'- 氧杂蒽] :4.94g(1.0eq, 10mmol)
- [0173] 3-(4,4,5,5- 四甲基 -1,3,2- 二氧杂硼杂戊环 -2- 基) 吡啶 :4.51g(2.2eq, 22mmol)
- [0174] Pd(PPh₃)₄ :0.69g(6 摩尔 %, 0.6mmol)
- [0175] 2M K₂CO₃ :40mL
- [0176] 甲苯 :100mL
- [0177] 产率 :2.85g(59%), 升华前为白色固体; 升华后 :白色固体
- [0178] 熔点 :284°C (DSC, 峰)
- [0179] 玻璃化转变 :113°C (DSC, 起始)
- [0180] 循环伏安法 :相对于 Fc⁺/Fc 在 -2.60V 下在 THF 中还原
- [0181] ¹H-NMR(CD₂Cl₂) :参见图 8
- [0182] 2',7'-二 (萍 -2- 基) 螺 [二苯并 [c,h] 氧杂蒽 -7,9'- 苂] (C4)
- [0183] 2',7'-二溴螺 [二苯并 [c,h] 氧杂蒽 -7,9'- 苂] :6.72g(1.0eq, 10mmol)
- [0184] 萍 -2- 基 - 硼酸 :3.92g(2.0eq, 22.8mmol)

- [0185] $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$:0. 79g(6 摩尔%, 0. 68mmol)
- [0186] 2M K_2CO_3 :46mL
- [0187] 甲苯 :115mL
- [0188] 加入水后,用二氯甲烷萃取混合物三次。将合并的有机相经 MgSO_4 干燥并浓缩至干燥。在经由柱色谱法 (SiO_2 , 己烷 : 二氯甲烷 2:1) 纯化后, 获得产物。
- [0189] 产率 :5. 25g(67%), 升华前为浅黄色固体; 升华后 : 浅黄色固体
- [0190] 熔点 :293°C (TGA-DSC, 峰)
- [0191] 玻璃化转变 :164°C (DSC, 起始)
- [0192] 循环伏安法 : 相对于 Fc^+/Fc 在 -2. 64V 下在 THF 中还原
- [0193] $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: 参见图 9
- [0194] 2', 7' - 二 (喹啉-3-基) 螺 [二苯并 [c, h] 氧杂蒽-7, 9' - 萍] (C5)
- [0195] 2', 7' - 二溴螺 [二苯并 [c, h] 氧杂蒽-7, 9' - 萍] :2. 0g(1. 0eq, 3. 4mmol)
- [0196] 喹啉-3-基-硼酸 :1, 47g(2. 5eq, 8. 5mmol)
- [0197] $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$:0. 23g(6 摩尔%, 0. 2mmol)
- [0198] 2M K_2CO_3 :14mL
- [0199] 甲苯 :35mL
- [0200] 加入水后,用二氯甲烷萃取混合物三次。将合并的有机相经 MgSO_4 干燥并浓缩至干燥。在经由柱色谱法 (SiO_2 , 乙酸乙酯) 纯化后, 获得产物。
- [0201] 产率 :1. 62g(70%), 升华前为浅灰色固体; 升华后 : 浅黄色固体
- [0202] 熔点 :282°C (DSC, 峰)
- [0203] 玻璃化转变 :176°C (DSC, 起始)
- [0204] 循环伏安法 : 相对于 Fc^+/Fc 在 -2. 42V 下在 THF 中还原
- [0205] $^1\text{H-NMR}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: 参见图 10
- [0206] 实施例 1
- [0207] 在涂布有图案化 ITO(90nm 厚度) 的玻璃基底上制造底部发蓝光的 OLED, 其具有以下层序列 :
- [0208] 1. p 型掺杂的 N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-联苯胺 (a-NPD) (5 摩尔% 的 2, 2', 2'' -(环丙烷-1, 2, 3-三亚基) 三(2-(对氟基四氟苯基)乙腈) (PD2) 作为空穴注入和传输层, 厚度为 130nm ;
- [0209] 2. 未掺杂的 4, 4', 4'' - 三(咔唑-9-基)-三苯胺 (TCTA), 厚度为 10nm ;
- [0210] 3. 具有 TPBI:Firpic(摩尔比 4:1) 的发光体层, 厚度为 15nm。TPBI 为 1, 3, 5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基) 苯并且 Firpic 为双(3, 5-二氟-2-(2-吡啶基-(2-羧基吡啶基) 银 (III)) ;
- [0211] 4. 20nm TPBI ;
- [0212] 5. 40nm 的用四(1, 3, 4, 6, 7, 8-六氢-2H-嘧啶并[1, 2-a] 嘧啶合) 二钨 (II) ($\text{W}_2(\text{hpp})_4$) 掺杂的化合物 C1(70:30 摩尔%) ;
- [0213] 6. 100nm Al 的阴极。
- [0214] 用含有吸气剂的玻璃盖层封装器件。在 10mA/cm² 下的电压为 4. 0V 并且器件在 4. 3V 的电压下达到 1000cd/m²。

[0215] 实施例 2

[0216] 如实施例 1 中所述的制造第二 OLED, 不同之处在于用化合物 C2 代替化合物 C1。在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的电压为 4.3V 并且器件在 4.8V 的电压下达到 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 。

[0217] 实施例 3

[0218] 如实施例 1 中所述的制造第三 OLED, 不同之处在于用化合物 C3 代替化合物 C1。在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的电压为 4.0V 并且器件在 4.2V 的电压下达到 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 。

[0219] 对比例 1

[0220] 如实施例 1 中所述的制造对比 OLED, 不同之处在于用 2,7-二(萘-1-基)螺[芴-9,9'-氧杂蒽](E1) 代替化合物 C1。在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的电压为 5.8V 并且器件在 6.5V 的电压下达到 $1000\text{cd}/\text{m}^2$, 其显著高于根据本发明的实施例的。

[0221] 如实施例 1 中所述的制造另一种对比 OLED, 不同之处在于用 2,7-二苯基螺[芴-9,9'-氧杂蒽](E3) 代替化合物 C1。在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下的电压为 5.0V 并且器件在 5.6V 的电压下达到 $1000\text{cd}/\text{m}^2$, 其显著高于根据本发明的实施例的。

[0222] 图 11 示出上述器件的电流密度相对于所施加偏压的图。(1) 是指化合物 C1, (2) 是指化合物 E1, (3) 是指化合物 C2, (4) 是指化合物 C3 以及 (5) 是指化合物 E3。可以看出, 在典型的工作电压范围内, 在一方面本发明化合物 C1、C2、C3 与另一方面对比化合物 E1 和 E3 之间在电流强度方面存在显著差异。

[0223] 图 12 示出上述器件的发光强度密度相对于所施加偏压的图。(1) 是指化合物 C1, (2) 是指化合物 E1, (3) 是指化合物 C2, (4) 是指化合物 C3 以及 (5) 是指化合物 E3。可以看出, 本发明化合物相对于对比例存在显著差异。

[0224] 用厚度为 10nm 的 TPBI 阻挡层在相同布置下重复实施例和对比例。结果总结于表 1 中。

[0225] 本发明化合物清楚地显示令人预料不到的优于对比化合物的优势, 其具有结构相似性或相等 LUMO 或甚至其两者。相似的 LUMO 能级应使得本发明化合物和对比化合物同样可掺杂。然而, 本发明化合物与在结构上以及功能上(根据 LUMO 能级)最接近的对比化合物相比显示出令人预料不到地好的可掺杂性。通过包含本发明化合物的 OLED 器件的改进的性能, 成功证实了这种令人预料不到的发现的实际适用性。

[0226] 在前述说明书中、在权利要求书中以及在附图中公开的特征可以单独地和以任何组合地是用于以其多种形式实现本发明的材料。

[0227] 所用的缩略语

[0228] CV 循环伏安法

[0229] DCM 二氯甲烷

[0230] DSC 差示扫描量热法

[0231] Fc^+/Fc 二茂铁⁺/二茂铁参比体系

[0232] HPLC 高效液相色谱法

[0233] SPS 溶剂纯化系统

[0234] TGA 热重分析法

[0235] THF 四氢呋喃

[0236] TLC 薄层色谱法

- [0237] UV 紫外 / 可见光谱法
- [0238] eq 化学当量
- [0239] 摩尔% 摩尔百分比
- [0240] 体积% 体积百分比

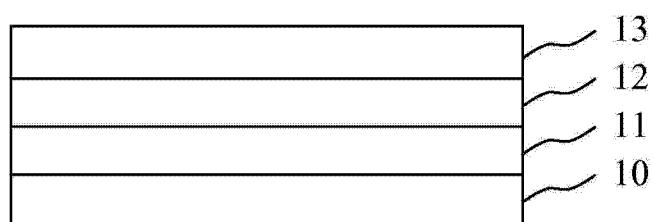


图 1



图 2

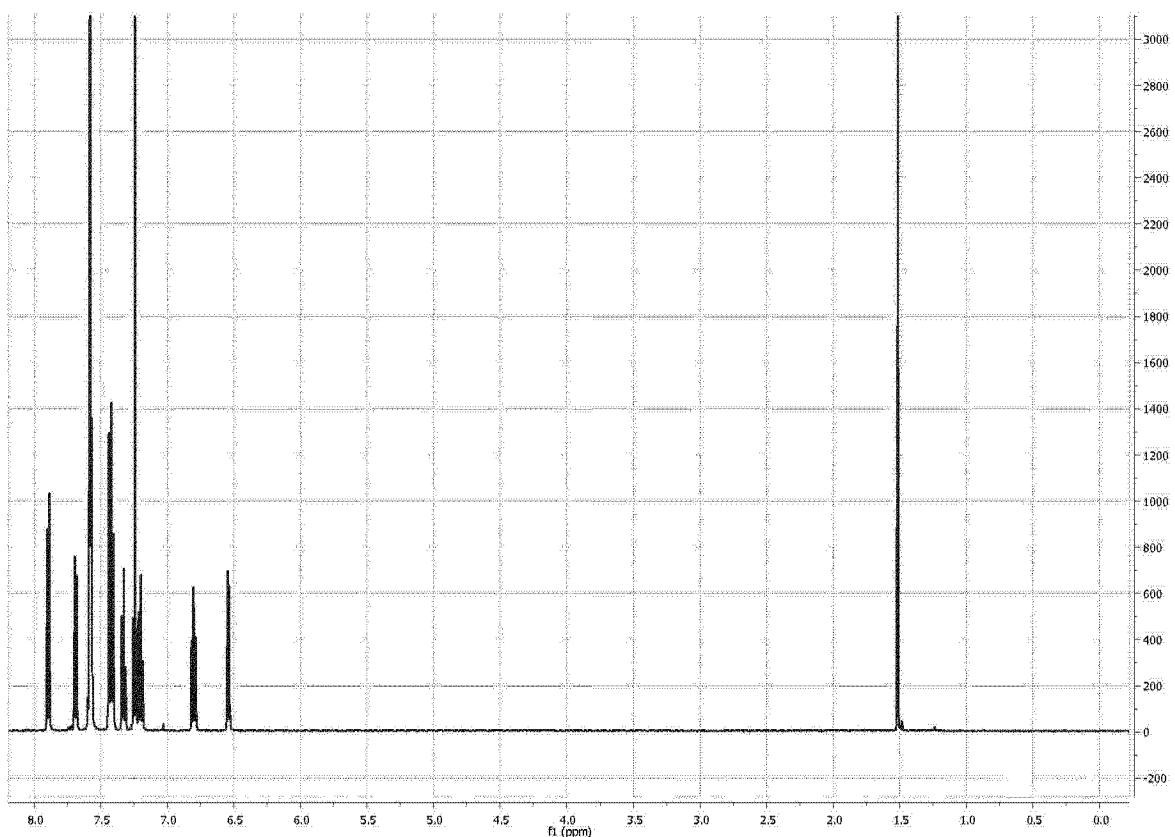


图 3

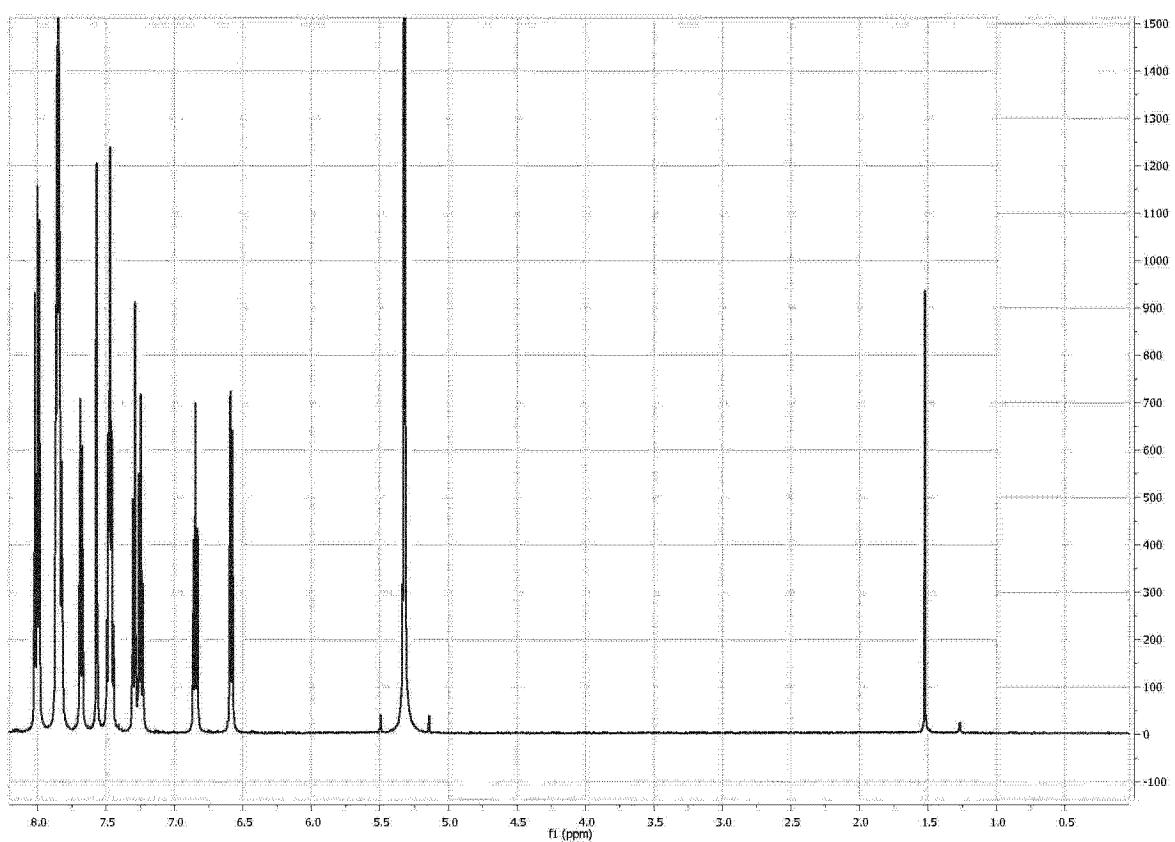


图 4

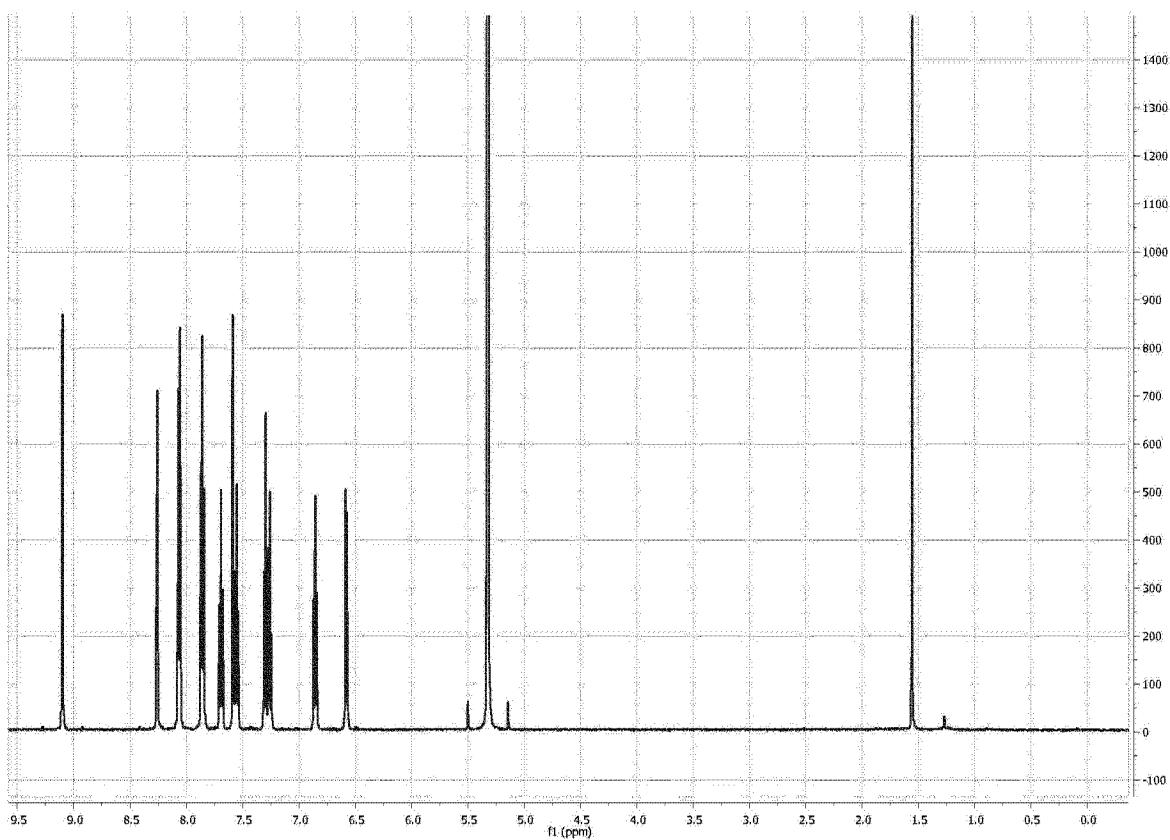


图 5

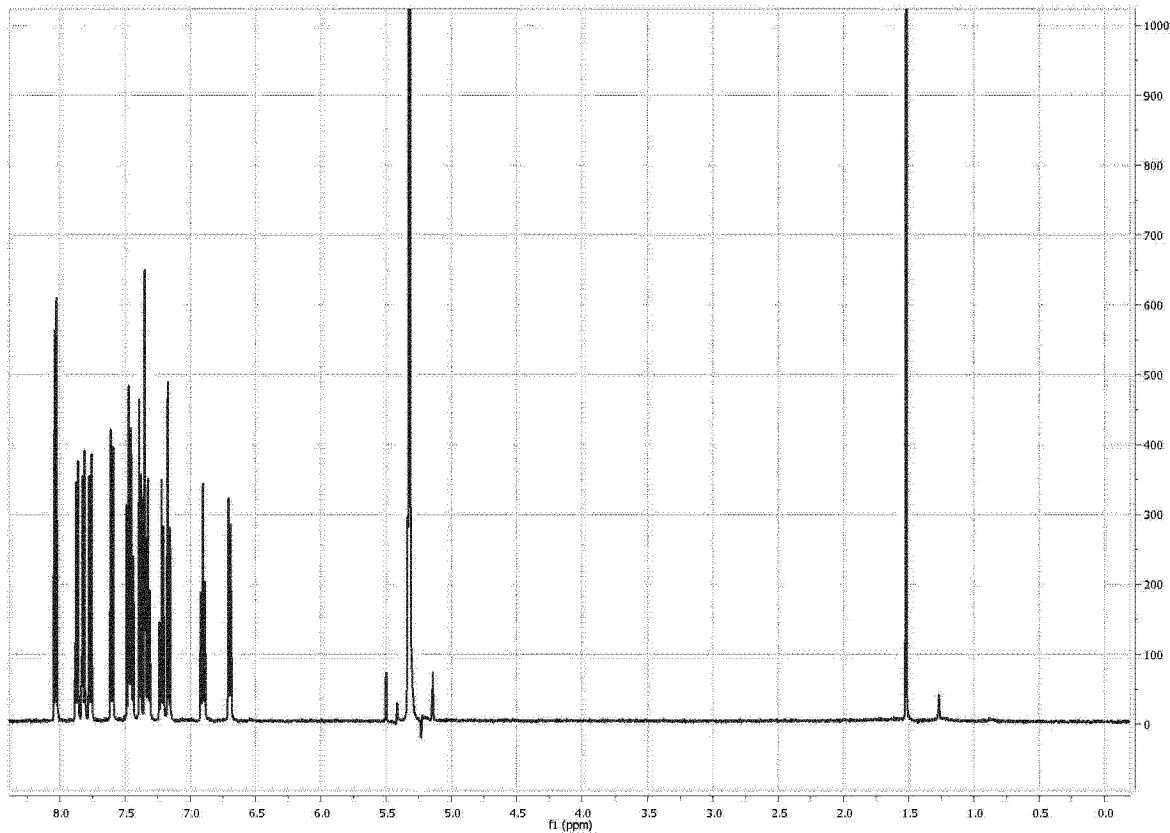


图 6

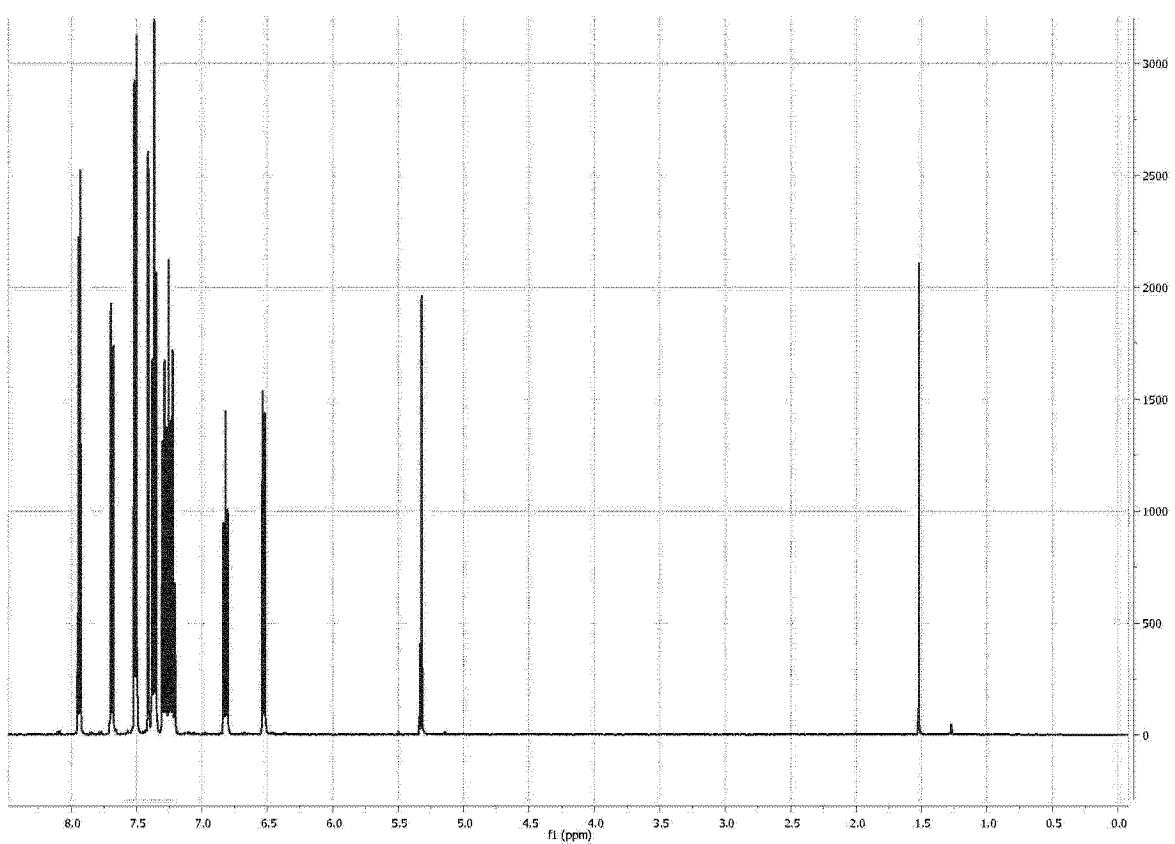


图 7

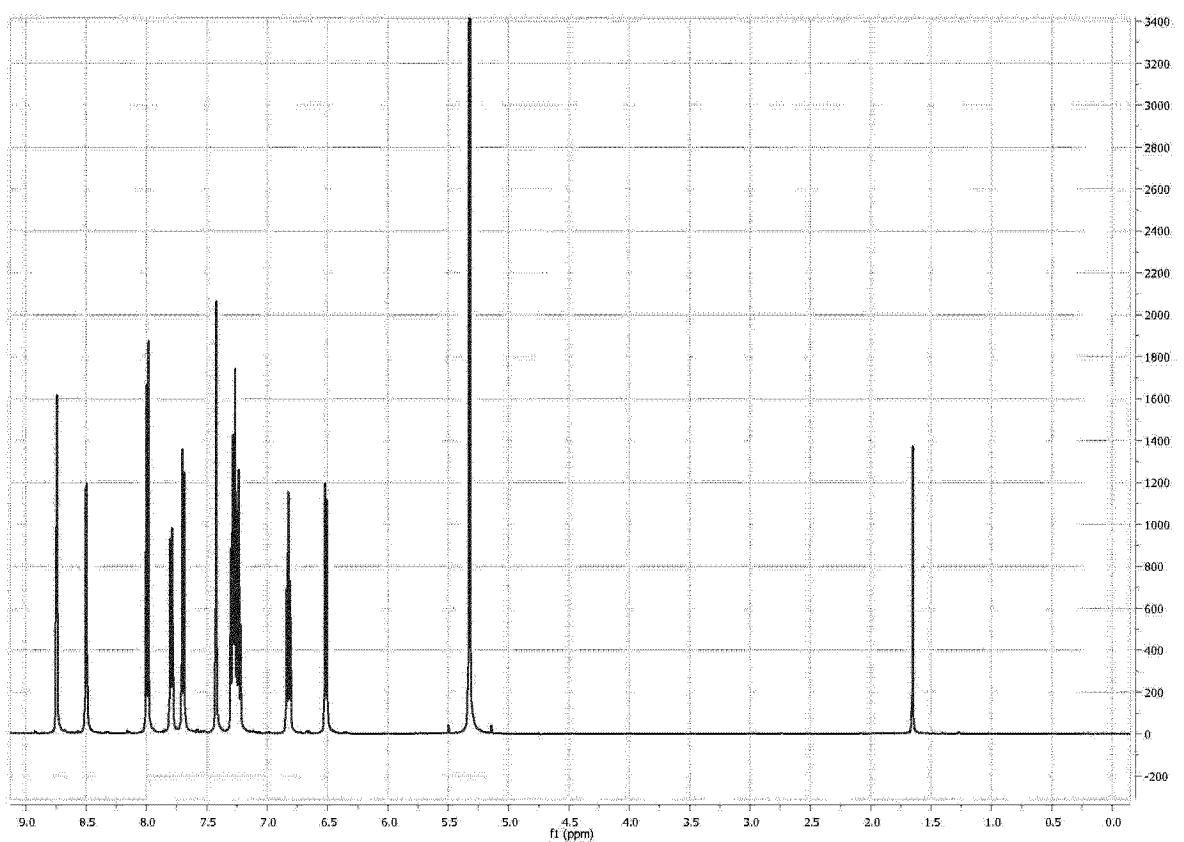


图 8

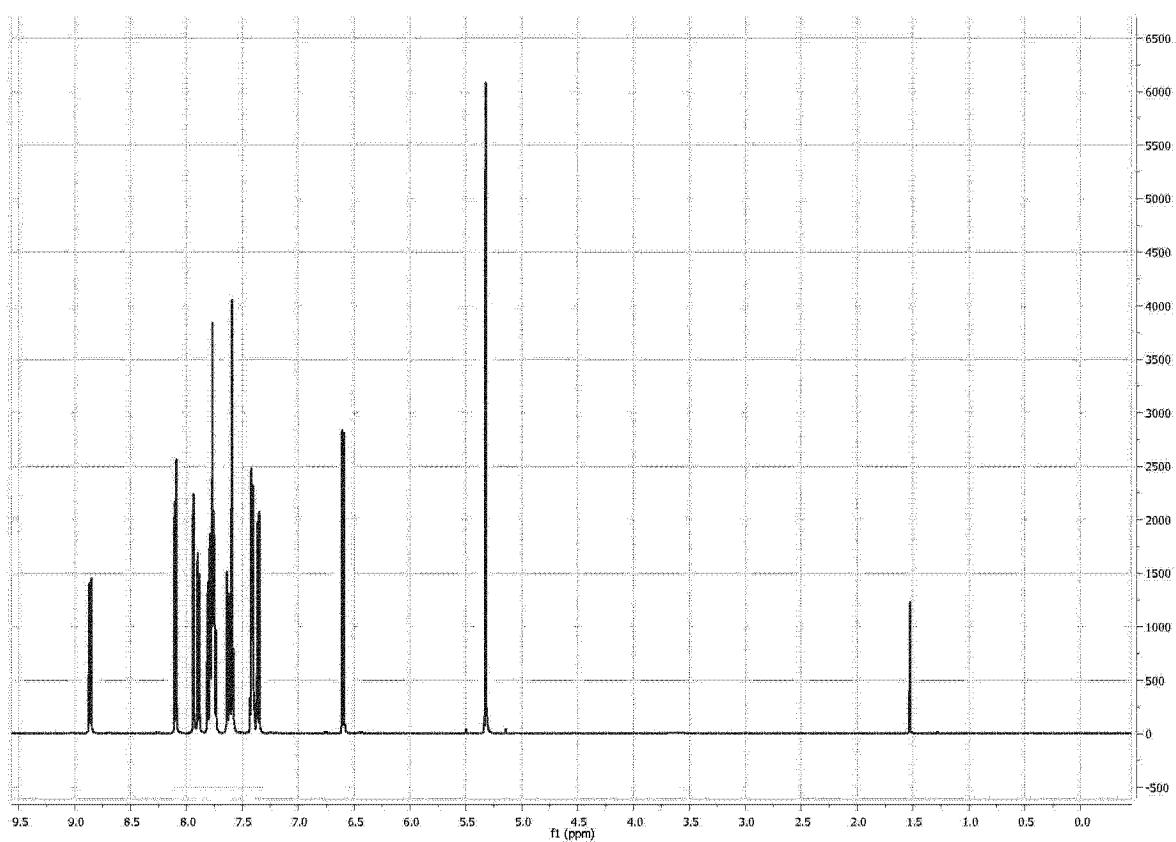


图 9

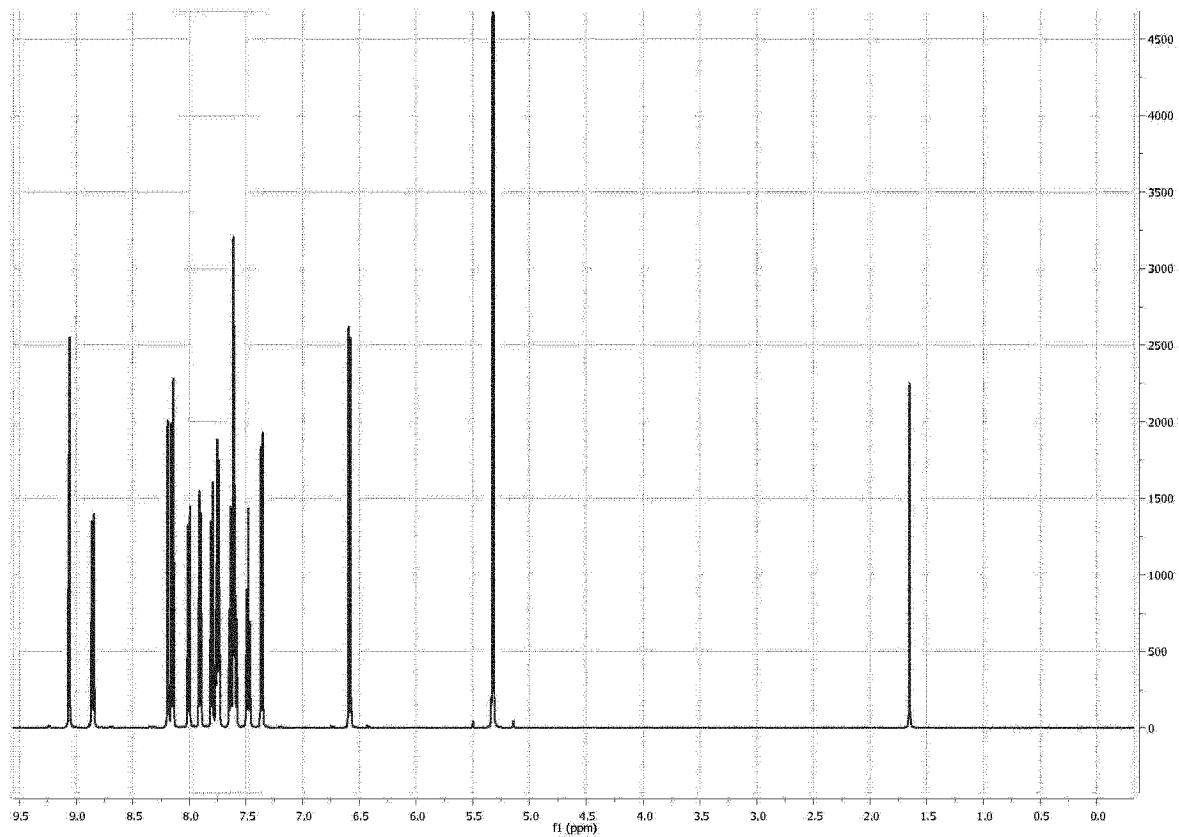


图 10

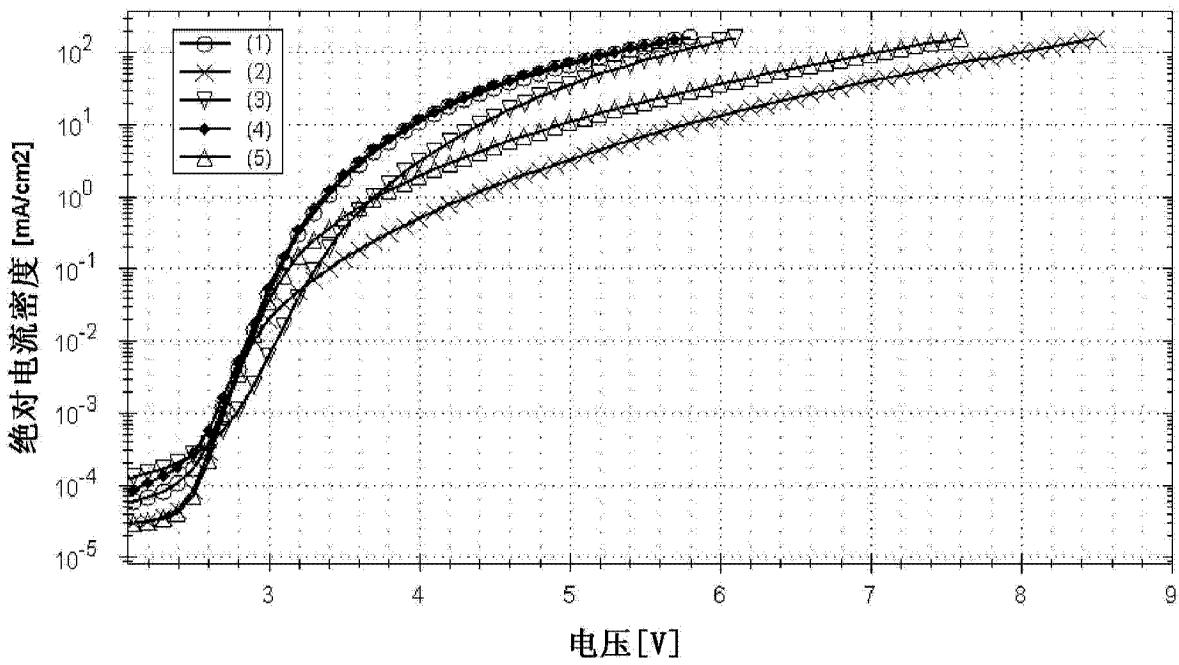


图 11

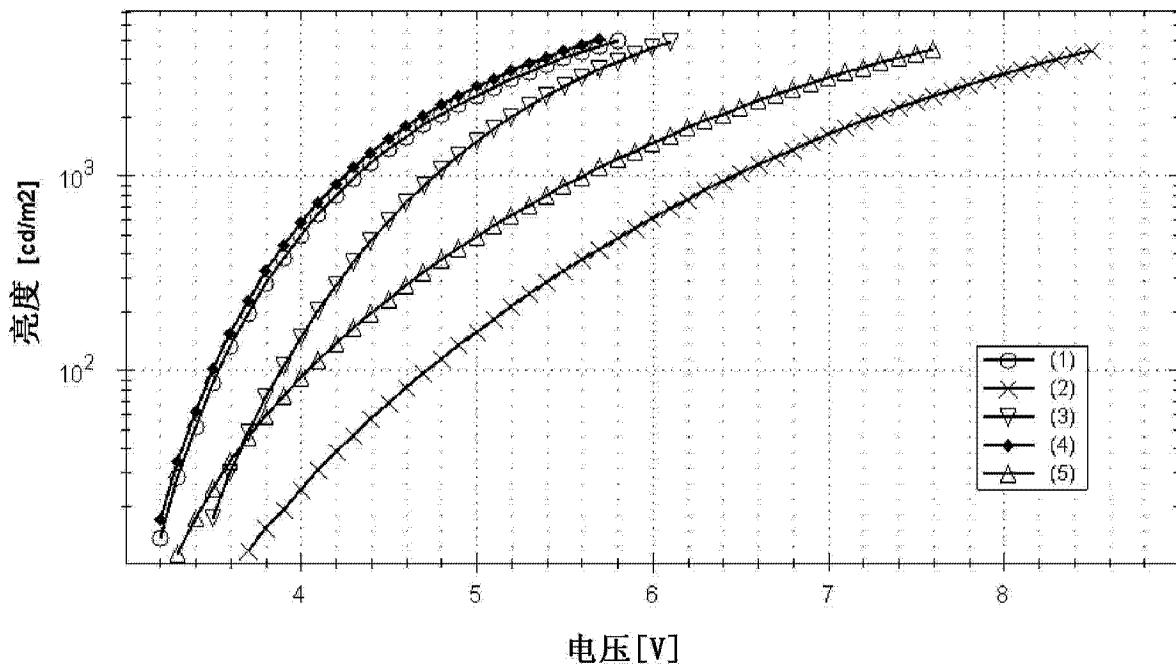


图 12

专利名称(译)	半导体化合物在有机发光器件中的用途		
公开(公告)号	CN104321406A	公开(公告)日	2015-01-28
申请号	CN201380027430.6	申请日	2013-03-28
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	诺瓦尔德股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	诺瓦尔德股份有限公司		
[标]发明人	迈克策尔纳 延斯武特克 欧姆莱恩法德尔 乌尔里希登克尔		
发明人	迈克·策尔纳 延斯·武特克 欧姆莱恩·法德尔 乌尔里希·登克尔		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
CPC分类号	H05B33/14 C09K2211/1088 C09K11/06 H01L51/0058 C07D311/96 C07D405/14 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/5012 H01L51/5072 H01L51/5092 H01L51/5096		
代理人(译)	郭国清		
优先权	2012162907 2012-04-02 EP 2013150284 2013-01-04 EP		
其他公开文献	CN104321406B		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明涉及根据式1的化合物在电子器件中所包含的电子传输层或电子注入层中的用途，其中R1、R2、R1'、R2'中的每个独立地选自H、C1-C6烷基、C1-C6卤代烷基和C6-C10芳基，或者在氧杂蒽骨架的同一芳族环上的两个取代基是彼此连接以一起形成稠合的二价C2-C10烃基基团的烃基基团；X和X'独立地选自C和N，如果X为C则R5为H，如果X'为C则R5'为H，如果X为N则R5为孤电子对，如果X'为N则R5'为孤电子对，和R3、R4、R3'、R4'中的每个独立地选自H和C6-C10芳基，其条件是R3、R4和R3'、R4'都不同时为芳基，和如果X为C，则R3与R4不同时为H，和如果X'为C，则R3'与R4'不同时为H，或者同一苯环或吡啶环上的两个取代基是彼此连接以一起形成表示稠合的被取代或未被取代的六元芳族环的二价C4-C10烃基基团的烃基基团。

