



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107406384 B

(45) 授权公告日 2021.07.23

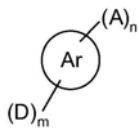
(21) 申请号 201580065855.5
 (22) 申请日 2015.12.03
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 107406384 A
 (43) 申请公布日 2017.11.28
 (66) 本国优先权数据
 201410730178.1 2014.12.04 CN
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2017.06.02
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/CN2015/096327 2015.12.03
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02016/086885 ZH 2016.06.09
 (73) 专利权人 广州华睿光电材料有限公司
 地址 510663 广东省广州市高新技术产业
 开发区科学城科丰路31号华南新材料
 创新园G8栋602号
 (72) 发明人 潘君友 闫晓林 黄宏
 (74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
 有限公司 44224
 代理人 黄爱娇 王雯雯

(51) Int.Cl.
 C07D 209/88 (2006.01)
 C07D 209/86 (2006.01)
 C07D 221/20 (2006.01)
 C07D 403/14 (2006.01)
 C07D 403/10 (2006.01)
 C07D 519/00 (2006.01)
 C07D 487/04 (2006.01)
 C07D 487/16 (2006.01)
 C07C 255/58 (2006.01)
 H01L 51/54 (2006.01)
 (56) 对比文件
 WO 2014/146752 A1, 2014.09.25
 CN 103467450 A, 2013.12.25
 Ferenc Fatgl et al..The Special
 Directing Effect of Fluorine: Ligand
 Independent Ortho Lithiation of 1-
 (Fluorophenyl) pyrroles.《Tetrahedron》
 .1998,第54卷4367-4374.
 审查员 李虎强

权利要求书2页 说明书28页

(54) 发明名称
 氙化的有机化合物、包含该化合物的混合物、组合物及有机电子器件

(57) 摘要
 本发明公开了氙化的有机化合物、包含该有机化合物的组合物及有机电子器件,其中,氙化的有机化合物,其具有如下结构式:

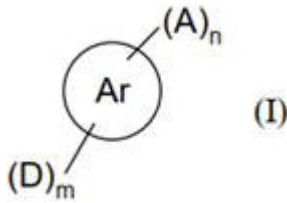


Ar为芳香族或杂芳族结构单元,D为供电子基,A为吸电子基,n、m为1到6之间的整数;其中,该有机化合物的 $\Delta E(S1-T1) \leq 0.35eV$,并且该有机化合物至少有一个H原子被氙取代。本发明通过氙取代有机化合物中的H原子,并使其 $\Delta E(S1-T1)$

$\leq 0.35eV$,从而实现提高该有机化合物的电致发光量子效率以及寿命,并且本发明中的材料其成本低,合成过程相对简单,因而具有巨大的应用潜力和应用范围。

CN 107406384 B

1. 一种具有如下结构式(I)的有机化合物:



其中, Ar选自 ;

n、m为1到6之间的整数;

D为供电子基, 所述供电子基为: ;

A为吸电子基, 所述吸电子基为: F或氰基, 其中, 当n>1时, 各个A相互独立地选自相同或不同的吸电子基;

所述有机化合物的 $\Delta E(S1-T1) \leq 0.35\text{eV}$, 并且所述有机化合物至少一个H原子被氘取代;

其中, $\Delta E(S1-T1)$ 是指所述有机化合物的S1态与T1态之间的能量差。

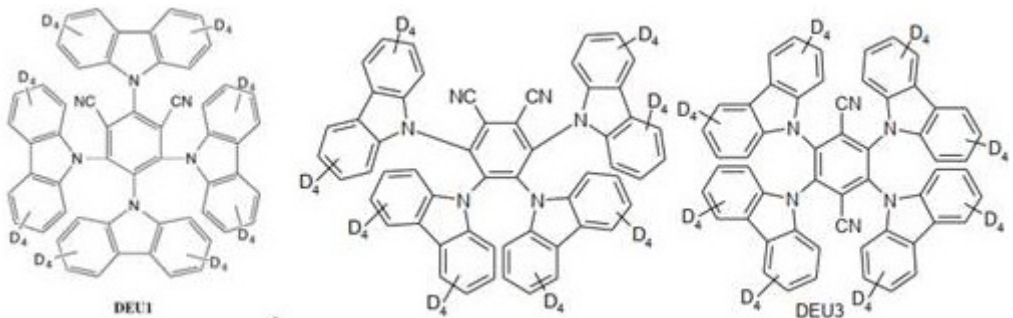
2. 根据权利要求1所述的有机化合物, 其特征在于, 所述有机化合物的 $\Delta E(S1-T1) \leq 0.25\text{eV}$ 。

3. 根据权利要求1所述的有机化合物, 其特征在于, 所述供电子基中的至少一个H原子被氘取代。

4. 根据权利要求1所述的有机化合物, 其特征在于, Ar中的至少一个H原子被氘取代。

5. 根据权利要求1所述的有机化合物, 其特征在于, 所述有机化合物中50%以上的H原子被氘取代。

6. 根据权利要求1所述的有机化合物, 其特征在于, 选自以下任一化合物:



其中, D4代表苯环上有4个氘。

7. 一种混合物, 其特征在于, 包含至少一种如权利要求1至6任一项所述的有机化合物, 还包含另一种有机功能材料, 所述另一种有机功能材料选自: 空穴注入或传输材料、空穴阻挡材料、电子注入材料、电子传输材料、电子阻挡材料、有机基质材料、单重态发光体或三重态发光体。

8. 一种组合物, 其特征在于, 包含权利要求1至6任一项所述的有机化合物或者如权利要求7所述的混合物, 以及至少一种有机溶剂。

9. 一种有机电子器件,其特征在于,包含如权利要求1至6任一项所述的有机化合物。

10. 根据权利要求9所述的有机电子器件,其特征在于,所述有机电子器件选自有机发光二极管、有机光伏电池、有机发光电池、有机场效应管、有机发光场效应管、有机激光器、有机自旋电子器件、有机传感器及有机等离子体发射二极管。

氘化的有机化合物、包含该化合物的混合物、组合物及有机电子器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机材料领域,尤其涉及氘化的有机化合物、包含该化合物的混合物、组合物及有机电子器件。

背景技术

[0002] 由于有机半导体材料在合成上具有多样性,制造成本低,且具有很高的光学和电学性能,可使制造大面积柔性器件成为可能,因此,由有机半导体材料制成的有机发光二极管(OLED)在新颖的光电器件应用中,例如,在平板显示器和照明应用中,有很大的潜力。为了提高有机发光二极管的发光效率,各种基于荧光和磷光发光材料体系已被开发出来。荧光材料的有机发光二极管可靠性高,但在电气激发下其内部电致发光量子效率被限制为25%,因为激子的单重激发态和三重激发态的分支比为1:3。与此相反,使用磷光材料的有机发光二极管已经取得了几乎100%的内部发光量子效率。迄今为止,有实际使用价值的磷光材料是铱和铂配合物,原材料稀有而昂贵,配合物的合成很复杂,因此成本相当高。

[0003] 为了解决这个问题,Adachi提出反向内部转换(reverse intersystem crossing)的概念,这样可以利用有机化合物,即不利用金属配合物,实现磷光OLED的高效率。此概念已经通过,1)复合受激态(exciplex),参见Adachi等,Nature Photonics,Vol 6,p253(2012);2)热激发延迟荧光材料TADF,参见Adachi et al.,Nature Vol 492,234,(2012),得以实现。但OLED器件的寿命仍然很短。

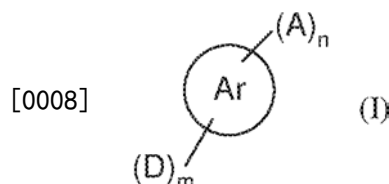
[0004] 显然目前的发光材料其效率和寿命都还有待提高。

[0005] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

[0006] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供氘化的有机化合物、包含该化合物的混合物、组合物及有机电子器件,旨在解决现有的发光材料其效率及寿命还有待提高的问题。

[0007] 本发明提供一种具有如下结构式(I)的有机化合物:



[0009] Ar为芳香族或杂芳族结构单元,n、m为1到6之间的整数,D为供电子基,其中当m>1时,各个D相互独立地选自相同或不同的供电子基,A为吸电子基,其中当n>1时,各个A相互独立地选自相同或不同的吸电子基;

[0010] 其中该有机化合物的 $\Delta E(S1-T1) \leq 0.35\text{eV}$,并且该有机化合物至少一个H原子被氘取代。

[0011] 优先的,所述的有机化合物,其中,该有机化合物的 $\Delta E(S1-T1) \leq 0.25\text{eV}$ 。

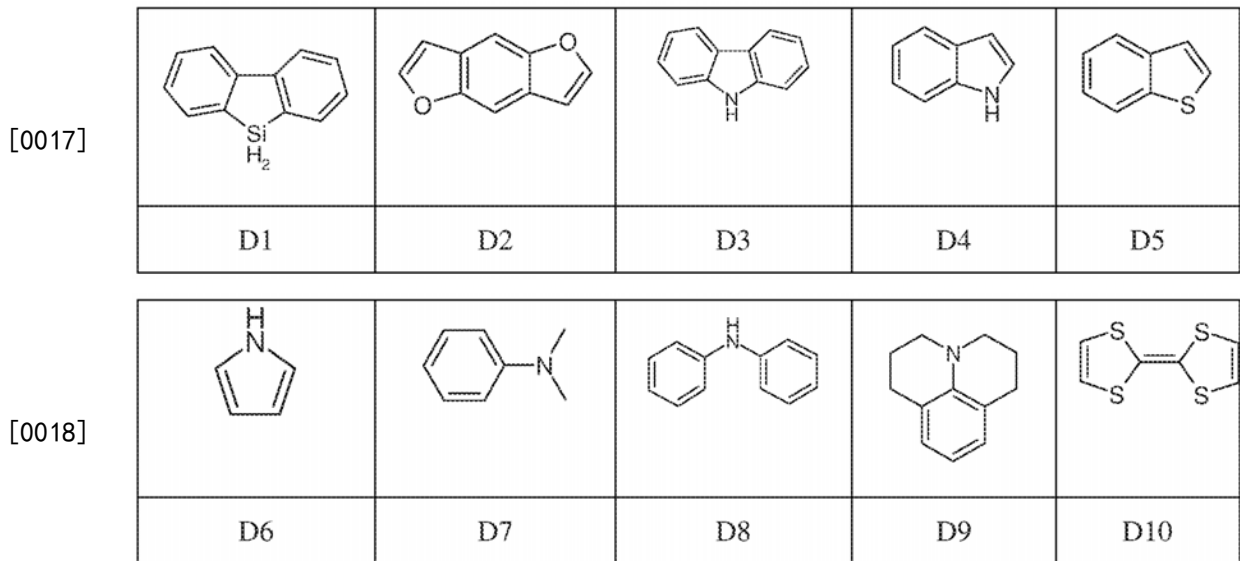
[0012] 在一个优先的实施例中,所述的有机化合物,其中至少一个供电子基D中的至少一个H原子被氘取代。

[0013] 在另一个优先的实施例中,所述的有机化合物,其中至少一个吸电子基A中的至少一个H原子被氘取代。

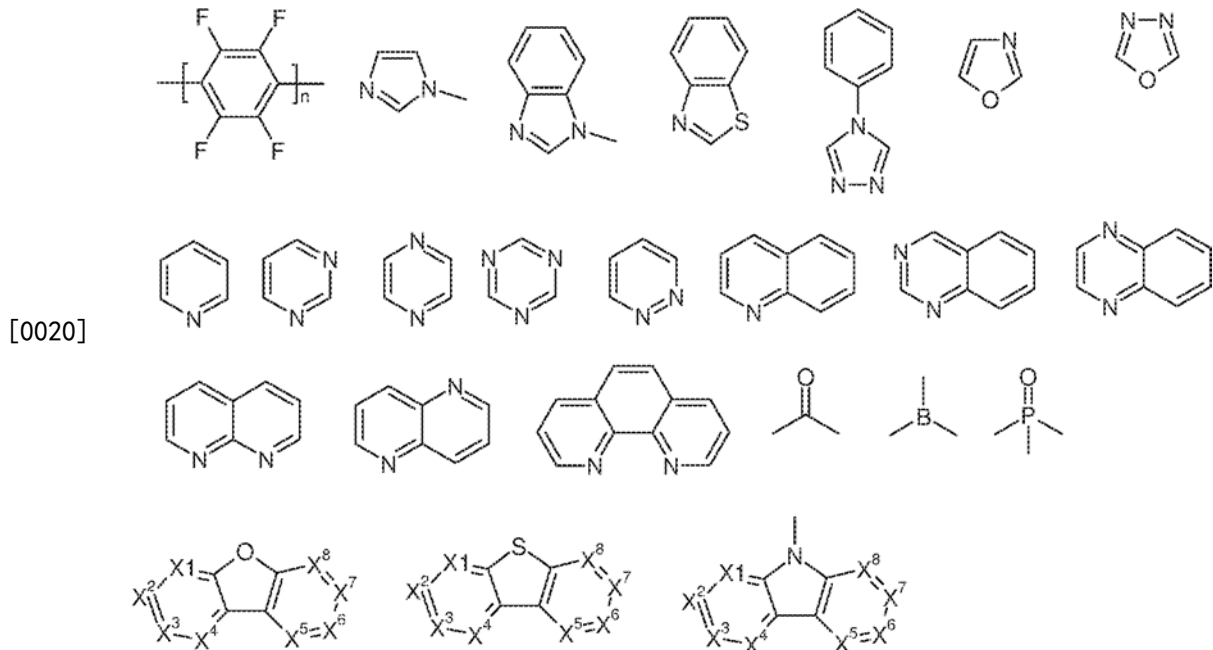
[0014] 在某些实施例中,所述的有机化合物,其中Ar中至少一个H原子被氘取代。

[0015] 在一个优先的实施例中,所述的氘化的有机化合物,其中,其中20%以上,优选是30%以上,更优选是40%以上,最优选是50%以上的H原子被氘取代。

[0016] 在一个优先的实施例中,所述的氘化的有机化合物,其中,供电子基D包含有如下基团:



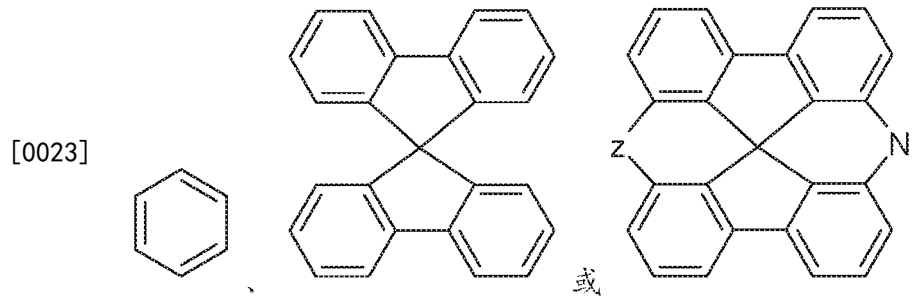
[0019] 在一个优先的实施例中,所述的氘化的有机化合物,其中,吸电子基A选自F,氰基或包含有如下基团:



[0021] 其中n是从1到3的整数; X^1-X^8 选自 CR^1 或N,并且至少有一个是N,其中 R^1 选自如下的

基团:氢、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

[0022] 在一个优先的实施例中,所述的氘化的有机化合物,其中,Ar选自如下基团:



[0024] 其中,Z为O或S。

[0025] 在一个优先的实施例中,所述的氘化的有机化合物,其中,其中20%以上,优选是30%以上,更优选是40%以上,最优选是50%以上的H原子被氘取代。

[0026] 本发明还提供一种氘化的混合物,其中,包含至少一种如上所述的有机化合物,还包含一种有机功能材料,所述有机功能材料选自空穴(也称电洞)注入或传输材料(HIM/HTM),空穴阻挡材料(HBM),电子注入或传输材料(EIM/ETM),电子阻挡材料(EBM),有机基质材料(Host),单重态发光体(荧光发光体),三重态发光体(磷光发光体)。

[0027] 本发明还涉及一种组合物,其中,包含所述的有机化合物或者如上所述的混合物,以及至少一种有机溶剂。本发明进一步提供一种从溶液中制备包含有按照本发明的化合物的薄膜。

[0028] 本发明进一步涉及一种有机电子器件,其中,包含如上所述的有机化合物。

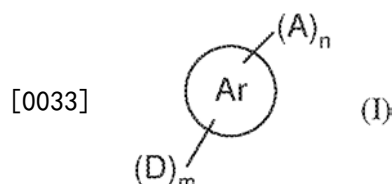
[0029] 所述的有机电子器件选自有机发光二极管(OLED)、有机光伏电池(OPV)、有机发光电池(OLEEC)、有机场效应管(OFET)、有机发光场效应管、有机激光器、有机自旋电子器件、有机传感器及有机等离子体发射二极管(Organic Plasmon Emitting Diode)。

[0030] 有益效果:本发明通过氘取代有机化合物中的H原子,并使其 $\Delta E(S1-T1) \leq 0.35\text{eV}$,从而实现提高该有机化合物的内部电致发光量子效率以及寿命,并且本发明中的材料其成本低,合成过程相对简单,因而具有巨大的应用潜力和应用范围。

具体实施方式

[0031] 本发明提供氘化的有机化合物、包含该化合物的混合物、组合物及有机电子器件,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0032] 本发明提供一种具有如下结构式(I)的有机化合物:



[0034] Ar为芳香族或杂芳族结构单元,n、m为1到6之间的整数,D为供电子基,其中当 $m > 1$ 时,各个D相互独立地选自相同或不同的供电子基,A为吸电子基,其中当 $n > 1$ 时,各个A相互独立地选自相同或不同的吸电子基;

[0035] 其中该有机化合物的 $\Delta E(S1-T1) \leq 0.35\text{eV}$, 并且该有机化合物至少一个H原子被氘取代。

[0036] $\Delta E(S1-T1)$ ”是指该有机化合物的S1态与T1态之间的能量差, 可以通过光谱测量确定, 或按如下所述的模拟计算得到。

[0037] 按照本发明的有机化合物是一种小分子材料。

[0038] 本文中所定义的术语“小分子”是指不是聚合物, 低聚物, 树枝状聚合物, 或共混物的分子。特别是, 小分子中没有重复结构。小分子的分子量 ≤ 3000 克/摩尔, 优选是 ≤ 2000 克/摩尔, 最优选是 ≤ 1500 克/摩尔。

[0039] 聚合物, 即Polymer, 包括均聚物 (homopolymer), 共聚物 (copolymer), 镶嵌共聚物 (block copolymer)。另外在本发明中, 聚合物也包括树状物 (dendrimer), 有关树状物的合成及应用请参见【Dendrimers and Dendrons, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, 2002, Ed.George R.Newkome, Charles N.Moorefield, Fritz Vogtle.】。

[0040] 共轭聚合物 (conjugated polymer) 是一聚合物, 它的主链backbone主要是由C原子的 sp^2 杂化轨道构成, 著名的例子有: 聚乙炔 polyacetylene 和 poly (phenylene vinylene), 其主链上的C原子的也可以被其他非C原子取代, 而且当主链上的 sp^2 杂化被一些自然的缺陷打断时, 仍然被认为是共轭聚合物。另外在本发明中共轭聚合物也包括主链上包含有芳基胺 (aryl amine)、芳基磷化氢 (aryl phosphine) 及其他杂环芳烃 (heteroaromatics)、有机金属络合物 (organometallic complexes) 等。

[0041] 按照本发明的第一个特征是, 该有机化合物至少一个H原子被氘取代。

[0042] 本发明显示, 氘代后的化合物具有较好的稳定性, 含有氘代后的化合物的OLED具有较长的寿命。其可能的机理是, 但不限于, 由于动力学的同位素效应, 涉及C-H键的反应率通常比相应的C-D键快6-10倍, 因此, 在OLED工作时, 含有氘代后的化合物在衰变的动力学过程中有比较慢的衰变。

[0043] 在某些实施例中, 那些反应活性较高的H被氘取代。

[0044] 在一个优先的实施例中, 所述的有机化合物, 其中至少一个供电子基D中的至少一个H原子被氘取代。

[0045] 在另一个优先的实施例中, 所述的有机化合物, 其中至少一个吸电子基A中的至少一个H原子被氘取代。

[0046] 在某些实施例中, 所述的有机化合物, 其中Ar中至少一个H原子被氘取代。

[0047] 在一个优先的实施例中, 所述的有机化合物, 其中至少一个供电子基D中的至少一个H原子被氘取代, 和至少一个吸电子基A中的至少一个H原子被氘取代。

[0048] 在自然界中氘在海洋中的丰度为0.0156%, 即6420个氢原子中有一个是氘。按照本发明的化合物中氘的含量远远大于自然丰度, 一般来说至少有1%的H原子被氘取代, 较好是至少有10%的H原子被氘取代。

[0049] 在一个优先的实施例中, 所述的氘化的有机化合物, 其中, 20%以上, 较好是30%以上, 更好是40%以上, 最好是50%以上的H原子被氘取代。

[0050] 在本发明实施例中, 对于有机材料的能级结构, HOMO、LUMO、三线态能级 (T1) 及单线态能级 (S1) 起着关键的作用。以下首先对这些能级的决定作一介绍。

[0051] HOMO和LUMO能级可以通过光电效应进行测量, 例如XPS (X射线光电子光谱法) 和

UPS (紫外光电子能谱) 或通过循环伏安法 (以下简称CV)。最近,量子化学方法,例如密度泛函理论 (以下简称DFT),也成为行之有效的计算分子轨道能级的方法。

[0052] 有机材料的三线态能级T1可通过低温时间分辨发光光谱来测量,或通过量子模拟计算 (如通过Time-dependent DFT) 得到,如通过商业软件Gaussian 03W (Gaussian Inc.), 具体的模拟方法可参见W02011141110。

[0053] 有机材料的单线态能级S1,可通过吸收光谱,或发射光谱来确定,也可通过量子模拟计算 (如Time-dependent DFT) 得到。

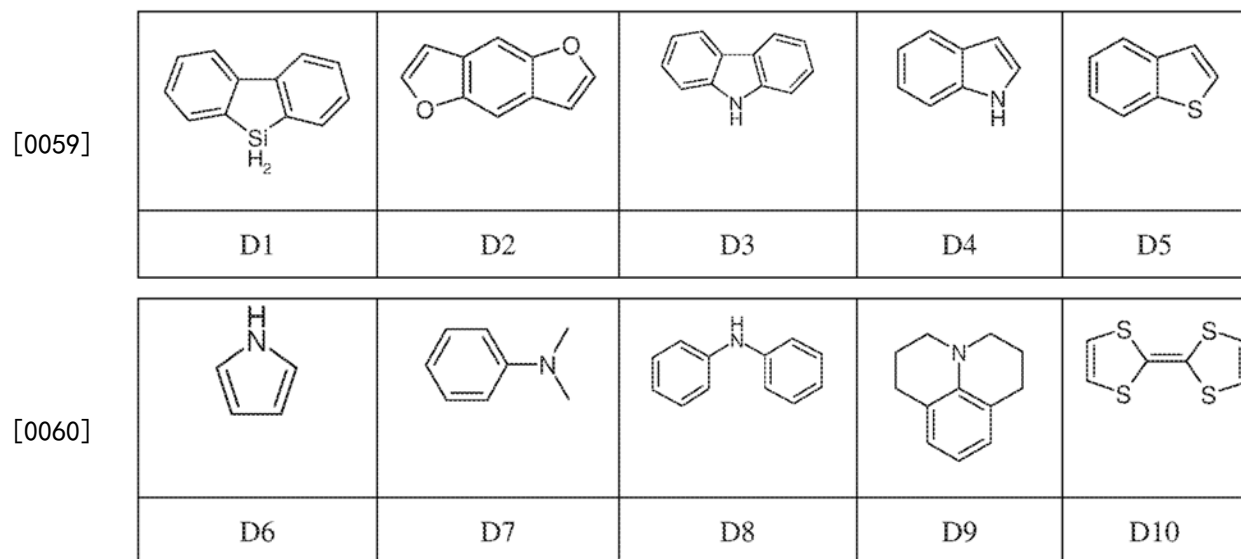
[0054] 应该注意,HOMO、LUMO、T1及S1的绝对值取决于所用的测量方法或计算方法,甚至对于相同的方法,不同评价的方法,例如在CV曲线上起始点和峰点可给出不同的HOMO/LUMO值。因此,合理有意义的比较应该用相同的测量方法和相同的评价方法进行。本发明实施例的描述中,HOMO、LUMO、T1及S1的值是基于Time-dependent DFT的模拟,但不影响其他测量或计算方法的应用。

[0055] 按照热激发延迟荧光材料TADF (参见Adachi et al., Nature Vol 492, 234, (2012)) 的原理,当有机化合物的 $\Delta E (S1-T1)$ 足够小时,该有机化合物的三线态激子可以通过反向内部转换到单线态激子,从而实现高效发光。本发明将此原理作为一种可能的机制。

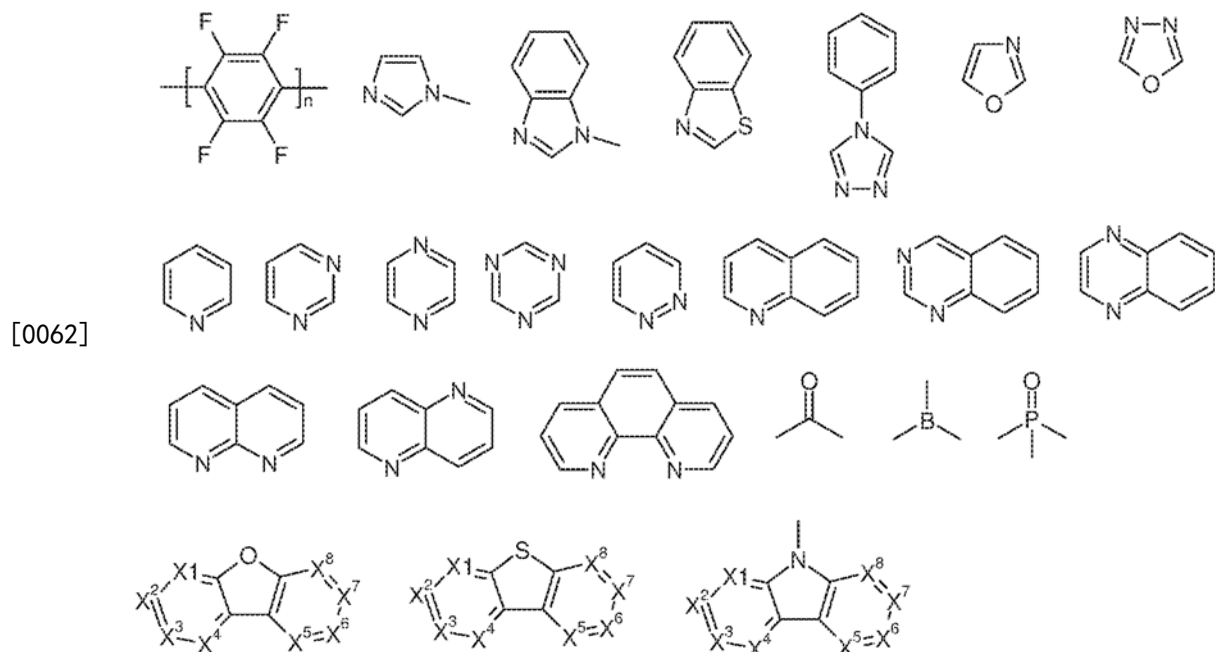
[0056] 按照本发明的化合物的第二个特征是,该有机化合物的 $\Delta E (S1-T1) \leq 0.35\text{eV}$ 。

[0057] 在一个优先的实施方案中,按照本发明的有机化合物的 $\Delta E (S1-T1) \leq 0.25\text{eV}$,优选是 $\leq 0.20\text{eV}$,更优选是 $\leq 0.15\text{eV}$,最优选是 $\leq 0.10\text{eV}$ 。

[0058] 在一个优先的实施例中,所述的氘化的有机化合物,其中,供电子基D包含有如下基团:

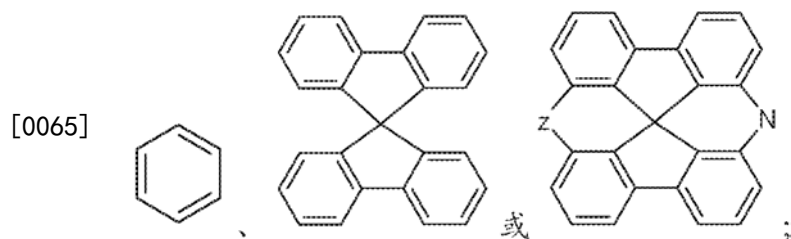


[0061] 在一个优先的实施例中,所述的氘化的有机化合物,其中,吸电子基A选自F,氰基或包含有如下基团:



[0063] 其中n是从1到3的整数;X¹-X⁸选自CR¹或N,并且至少有一个是N,其中R¹选自如下的基团:氢、烷基、烷氧基、氨基、烯、炔、芳烷基、杂烷基、芳基和杂芳基。

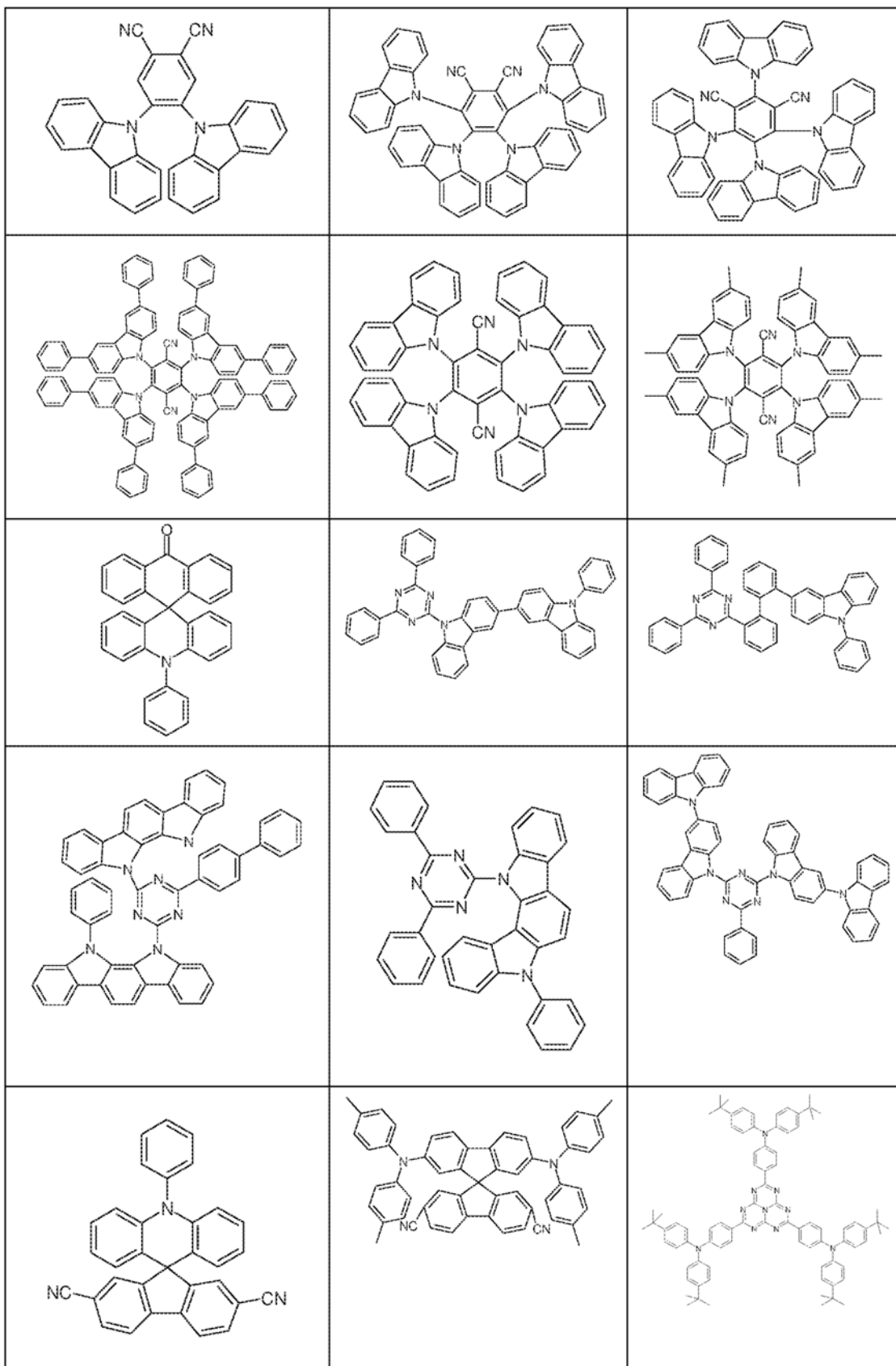
[0064] 在一个优先的实施例中,所述的氘化的有机化合物,其中,Ar选自如下基团:



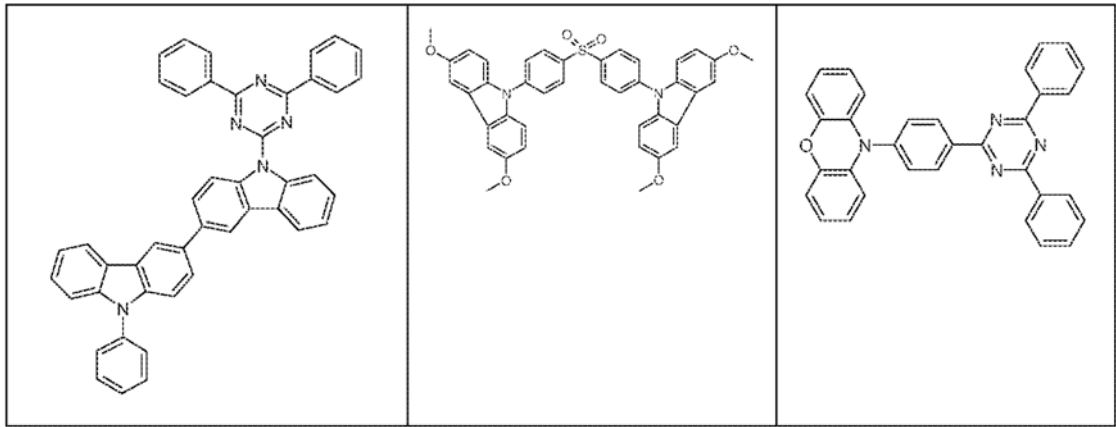
[0066] 其中,Z为0或S。

[0067] 以下列出按照本发明的材料的一些例子,其一个或多个H被氘取代:

[0068]



[0069]



[0070] 本发明还提供一种混合物,其中,包含有至少一种如上所述的有机化合物,还包含一种有机功能材料,所述有机功能材料选自空穴(也称电洞)注入或传输材料(HIM/HTM),空穴阻挡材料(HBM),电子注入或传输材料(EIM/ETM),电子阻挡材料(EBM),有机基质材料(Host),单重态发光体(荧光发光体),三重态发光体(磷光发光体)。例如在W02010135519A1、US20090134784A1和WO 2011110277A1中对这些有机功能材料有详细的描述,特此将此3篇专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0071] 在本发明实施例中,主体材料、基质材料、Host材料和Matrix材料具有相同的含义,可以互换。

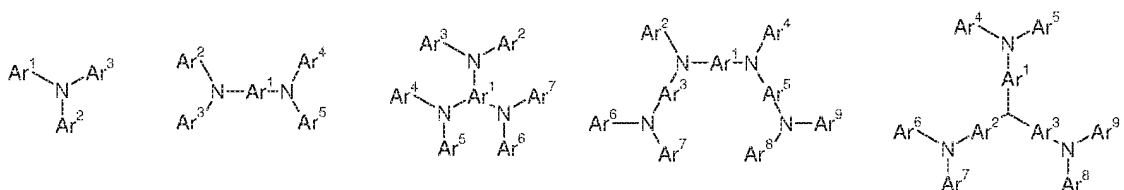
[0072] 下面对这些功能材料作一些较详细的描述(但不限于此)。

[0073] 1.HIM/HTM

[0074] 合适的有机HIM/HTM材料可选包含有如下结构单元的化合物:酞菁,卟啉,胺,芳香胺,联苯类三芳胺,噻吩,并噻吩如二噻吩并噻吩和并噻吩,吡咯,苯胺,咪唑,氮茛并氮茛,及它们的衍生物。另外的合适的HIM也包括含有氟烃的聚合物;含有导电掺杂的聚合物;导电聚合物,如PEDOT/PSS;自组装单体,如含有膦酸和silane衍生物的化合物;金属氧化物,如MoO_x;金属络合物,和交联化合物等。

[0075] 可用作HIM或HTM的环芳香胺衍生化合物的例子包括(但不限于)如下的一般结构:

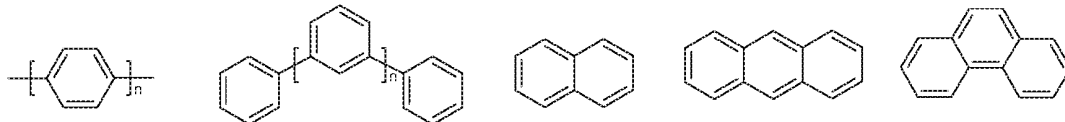
[0076]



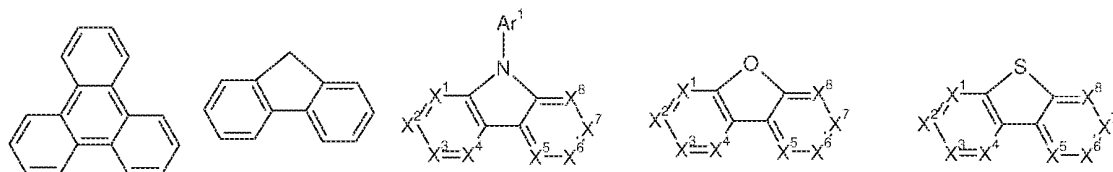
[0077] 每个Ar¹到Ar⁹可独立选自环芳香烃化合物,如苯,联苯,三苯基,苯并,萘,蒽,phenalene,菲,芴,芘,屈,花,萘;芳香杂环化合物,如二苯并噻吩,二苯并呋喃,呋喃,噻吩,苯并呋喃,苯并噻吩,咪唑,吡唑,咪唑,三氮唑,异恶唑,噻唑,恶二唑,oxatriazole,二恶唑,噻二唑,吡啶,哒嗪,嘧啶,吡嗪,三嗪,恶嗪,oxathiazine,oxadiazine,吡啶,苯并咪唑,吡啶,indoxazine,苯并恶唑,benzoxazole,苯并噻唑,喹啉,异喹啉,邻二氮(杂)萘,喹啉,喹啉,萘,酞,蝶啶,氧杂萘,吡啶,吩嗪,吩噻嗪,吩恶嗪,dibenzoselenophene,benzoselenophene,benzofuropyridine,indolocarbazole,pyridylindole,pyrrolodipyridine,furodipyridine,benzothienopyridine,thienodipyridine,benzoselenophenopyridine和selenophenodipyridine;包含有2至10环结构的基团,它们

可以是相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团,并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起,如氧原子,氮原子,硫原子,硅原子,磷原子,硼原子,链结构单元和脂肪环基团。其中,每个Ar可以进一步被取代,取代基可选为氢,烷基,烷氧基,氨基,烯,炔,芳烷基,杂烷基,芳基和杂芳基。

[0078] 在一个方面,Ar¹到Ar⁹可独立选自包含如下组的基团:



[0079]



[0080] n是1到20的整数;X1到X8是CH或N;Ar1如以上所定义.

[0081] 环芳香胺衍生化合物的另外的例子可参见US3567450,US4720432,US5061569,US3615404,和US5061569。

[0082] 可用作HTM或HIM的金属络合物的例子包括(但不限于)如下的一般结构:



[0084] M是金属,有大于40的原子量;

[0085] (Y¹-Y²)是两齿配体,Y¹和Y²独立地选自C,N,O,P,和S;L是辅助配体;m是整数,其值从1到此金属的最大配位数;m+n是此金属的最大配位数。

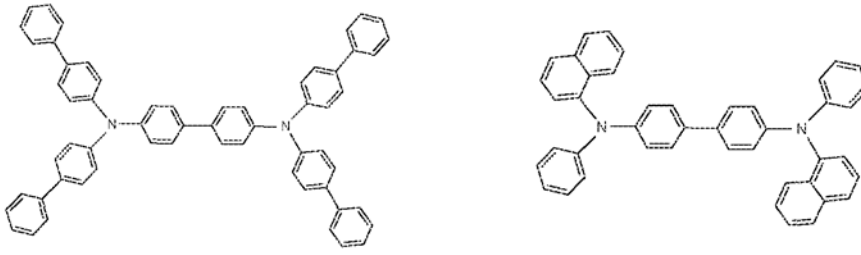
[0086] 在一个实施例中,(Y¹-Y²)是2-苯基吡啶衍生物。

[0087] 在另一个实施例中,(Y¹-Y²)是卡宾配体。

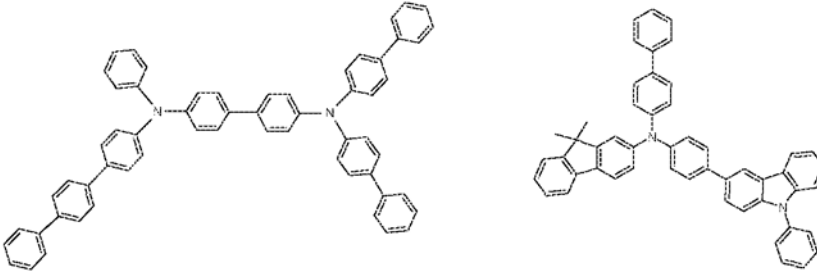
[0088] 在另一个实施例中,M选自Ir,Pt,Os,和Zn。

[0089] 在另一个方面,金属络合物的HOMO大于-5.5eV(相对于真空能级)。

[0090] 在下面的表中列出合适的可作为HIM/HTM化合物的例子;



[0091]

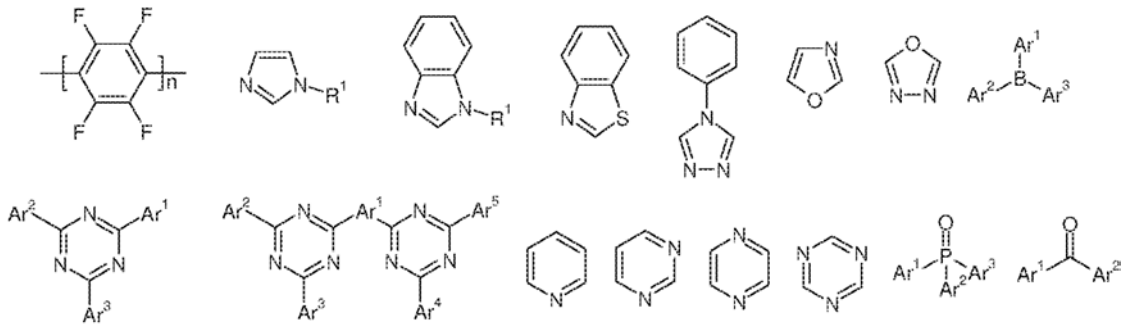


[0092] 2. EIM/ETM/HBM

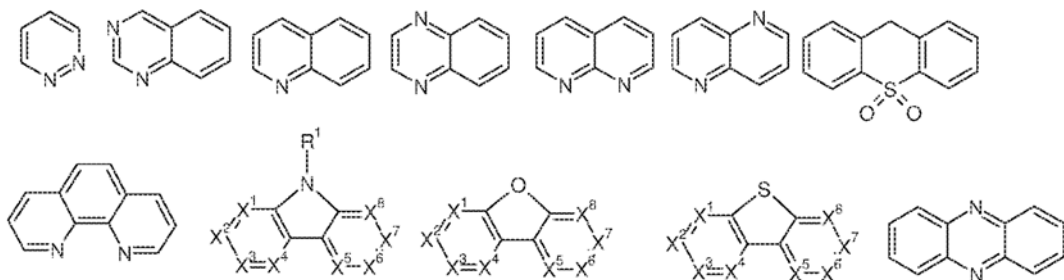
[0093] EIM/ETM材料的例子并不受特别的限制,任何金属络合物或有机化合物都可能被用作EIM/ETM,只要它们可以传输电子。优先的有机EIM/ETM材料可选自三(8-羟基喹啉)铝(AlQ3),吩嗪,菲罗琳,葱,菲,芴,二芴,螺二芴,对苯乙炔,三嗪,三唑,咪唑,茈,茈,反茈并芴,顺茈并,二苯并-茈并芴,茈并萘,苯并葱及它们的衍生物。

[0094] 空穴阻挡层(HBL)通常用来阻挡来自相邻功能层,特别是发光层的空穴。对比一个没有阻挡层的发光器件,HBL的存在通常会导致发光效率的提高。空穴阻挡层(HBL)的空穴阻挡材料(HBM)需要有比相邻功能层,如发光层更低的HOMO。在一个优先的实施方案中,HBM有比相邻发光层更大的激发态能级,如单重态或三重态,取决于发光体。在另一个优先的实施方案中,HBM有电子传输功能。通常具有深的HOMO能级的EIM/ETM材料可以做为HBM。

[0095] 另一方面,可作EIM/ETM/HBM的化合物是至少包含一个以下基团的分子:



[0096]



[0097] R^1 选自如下的基团:氢,烷基,烷氧基,氨基,烯,炔,芳烷基,杂烷基,芳基和杂芳

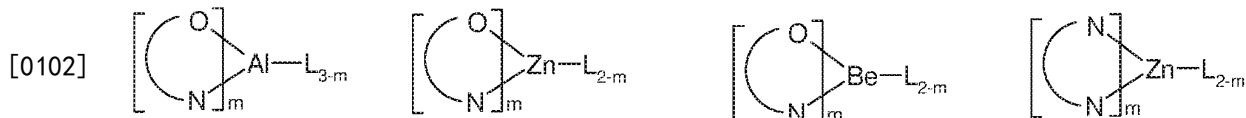
基,当它们是芳基或杂芳基时,它们与上述HTM中的Ar¹和Ar²意义相同;

[0098] Ar¹-Ar⁵与在HTM中所描述的Ar¹意义相同;

[0099] n是从0到20的整数;

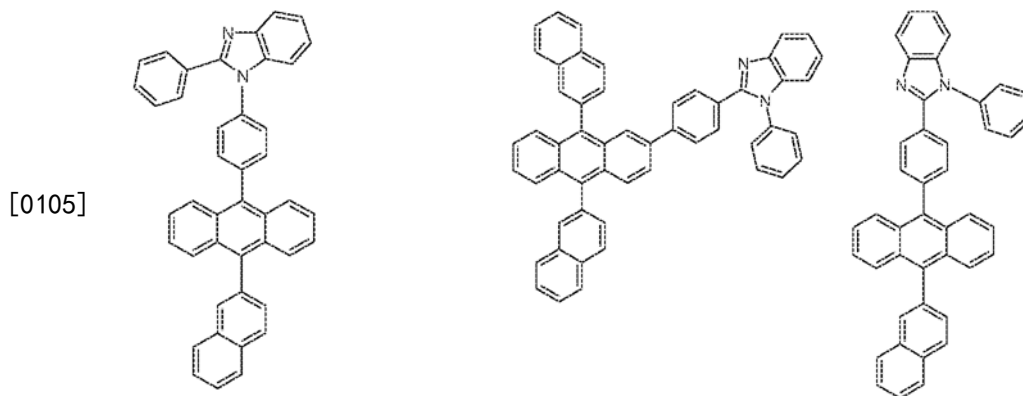
[0100] X¹-X⁸选自CR¹或N.

[0101] 另一方面,可用作EIM/ETM的金属络合物的例子包括(但不限于)如下的一般结构:



[0103] (O-N) 或 (N-N) 是两齿配体,其中金属与O,N或N,N配位;L是辅助配体;m是整数,其值从1到此金属的最大配位数。

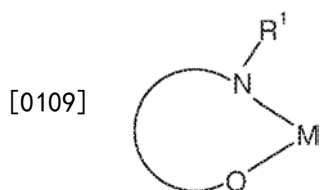
[0104] 在下面的表中列出合适的可作ETM化合物的例子:



[0106] 在另一个优先的实施方案中,有机碱金属化合物可用作EIM。在本发明中,有机碱金属化合物可以理解挖为如下的化合物,其中至少有一个碱金属,即锂,钠,钾,铷,铯,并进一步包含至少一个有机配体。

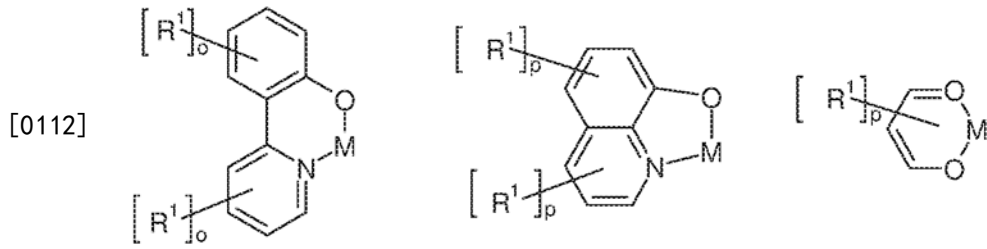
[0107] 合适的有机碱金属化合物,包括US 7767317B2,EP 1941562B1和EP 1144543B1中所描述的化合物。

[0108] 优先选择的有机碱金属化合物是下列化学式的化合物:



[0110] 其中R¹的含义如上所述,弧线代表两个或三个原子及链接,以便必要时的与金属M形成5元或六元环,其中原子也可以由一个或多个R¹取代,M为碱金属,选自锂,钠,钾,铷,铯。

[0111] 有机碱金属化合物可以有单体的形式,如以上所述的,或有聚集体的形式,例如,两碱金属离子与两个配体,4碱金属离子和4配体,6碱金属离子和6配体或在其他的形式。优先选择的有机碱金属化合物是下列化学式的化合物:



[0113] 其中使用的符号有上述定义相同,另外:

[0114] o,每次出现时可以是相同或不同,是0,1,2,3或4;

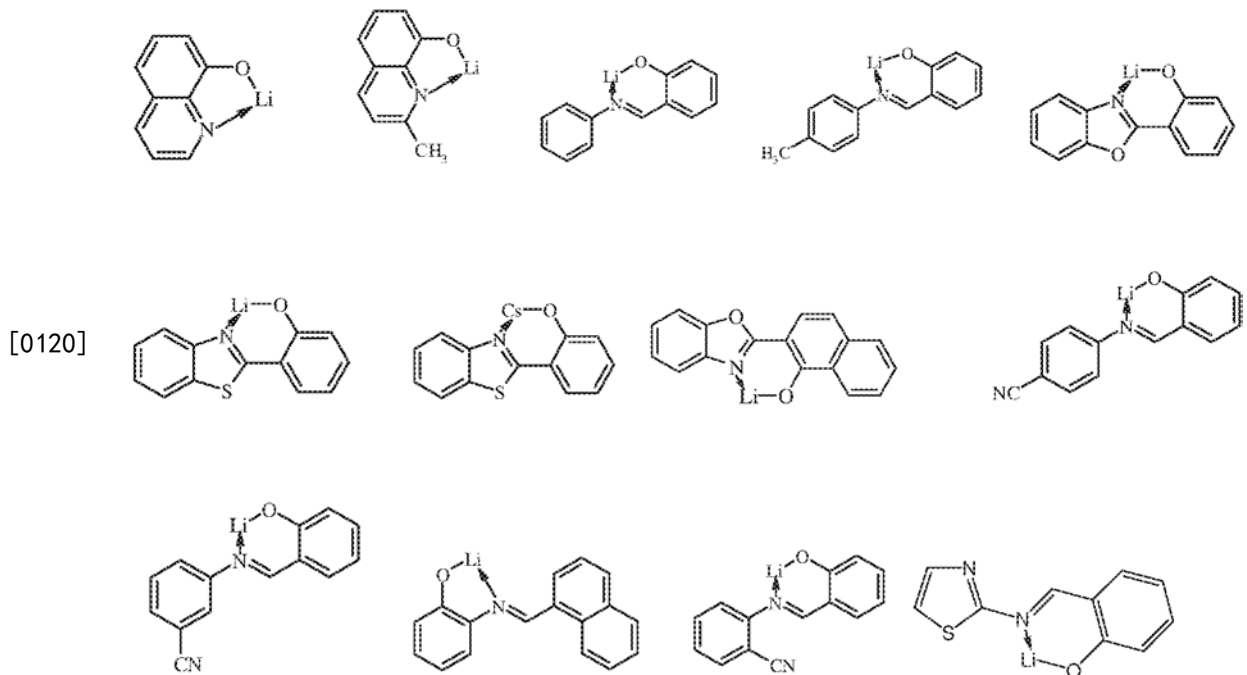
[0115] p,每次出现时可以是相同或不同,是0,1,2或3;

[0116] 在一个优先的实施方案中,碱金属M选自锂,钠,钾,更好是锂或钠,最好是锂。

[0117] 在一个优先的实施方案中,有机碱金属化合物电子注入层中.更好地,电子注入层由有机碱金属化合物组成。

[0118] 在另一个优先的实施方案中,有机碱金属化合物掺杂到其他ETM中形成电子传输层或电子注入层中.更好地,是电子传输层。

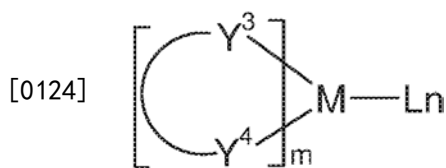
[0119] 在下面的表中列出合适的有机碱金属化合物的例子:



[0121] 3、三重态基质材料(Triplet Host):

[0122] 三重态基质材料的例子并不受特别的限制,任何金属络合物或有机化合物都可能被用作基质,只要其三重态能量比发光体,特别是三重态发光体或磷光发光体更高。

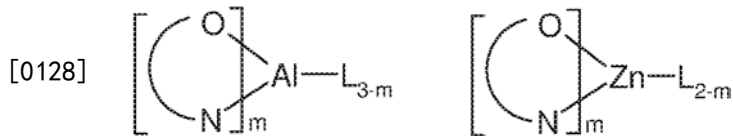
[0123] 可用作三重态基质(Host)的金属络合物的例子包括(但不限于)如下的一般结构:



[0125] M是金属; (Y^3-Y^4) 是两齿配体, Y^3 和 Y^4 独立地选自C,N,O,P,和S;L是辅助配体;

[0126] m是整数,其值从1到此金属的最大配位数; $m+n$ 是此金属的最大配位数。

[0127] 在一个优先的实施方案中,可用作三重态基质的金属络合物有如下形式:

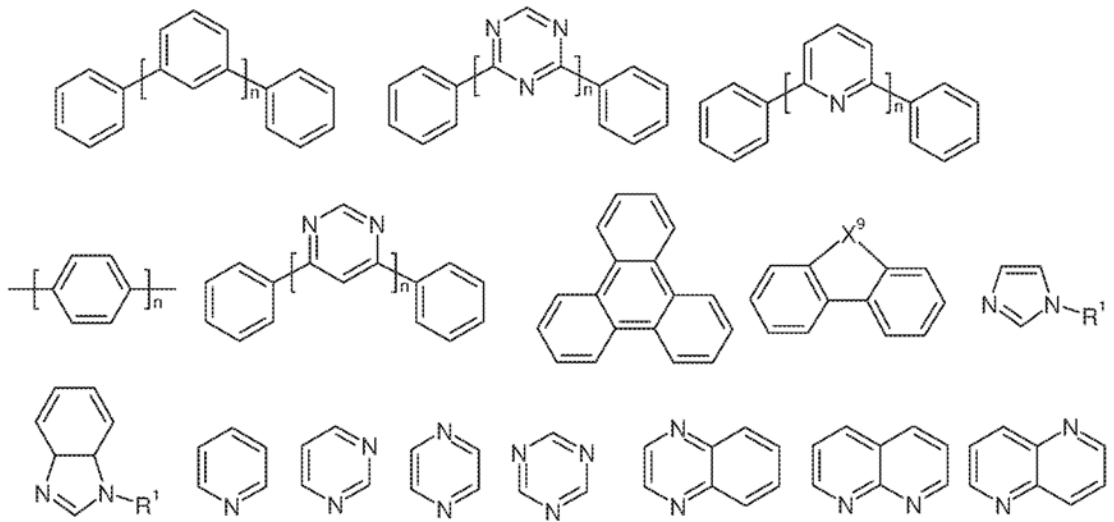


[0129] (O-N) 是两齿配体,其中金属与O和N原子配位.

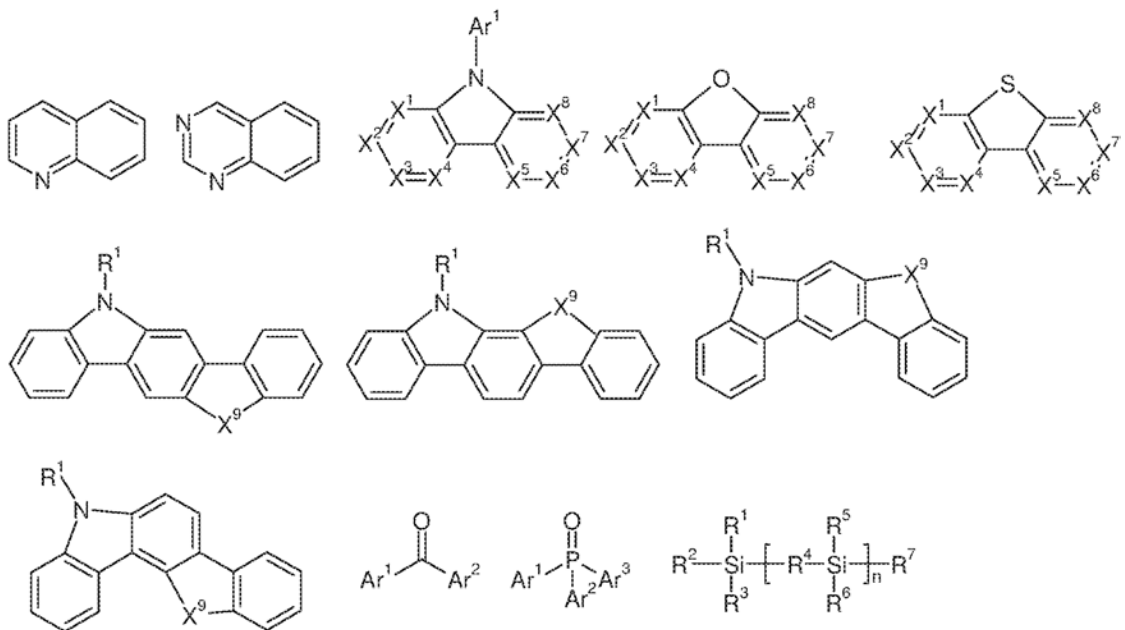
[0130] 在某一个实施方案中,M可选自Ir和Pt.

[0131] 可作为三重态基质的有机化合物的例子选自包含有环芳香烃基的化合物,例如苯,联苯,三苯基,苯并,茱;测试;包含有芳香杂环基的化合物,如二苯并噻吩,二苯并呋喃, dibenzoselenophene, 呋喃, 噻吩, 苯并呋喃, 苯并噻吩, benzoselenophene, 咪唑, indolocarbazole, pyridylindole, pyrrolodipyridine, 吡啶, 咪唑, 三唑类, 恶唑, 噻唑, 恶二唑, oxatriazole, 二恶唑, 噻二唑, 吡啶, 哒嗪, 嘧啶, 吡嗪, 三嗪类, oxazines, oxathiazines, oxadiazines, 吡啶, 苯并咪唑, 吡啶, indoxazine, bisbenzoxazoles, benzisoxazole, 苯并噻唑, 喹啉, 异喹啉, cinnoline, 喹啉, 喹啉, 萘, 酞, 蝶啶, 氧杂蒽, 吡啶, 吩嗪, 吩噻嗪, phenoxazines, benzofuropyridine, furodipyridine, benzothenopyridine, thienodipyridine, benzoselenophenopyridine 和 selenophenodipyridine; 包含有2至10环结构的基团,它们可以是相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团,并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起,如氧原子,氮原子,硫原子,硅原子,磷原子,硼原子,链结构单元和脂肪环基团。其中,每个Ar可以进一步被取代,取代基可选为氢,烷基,烷氧基,氨基,烯,炔,芳烷基,杂烷基,芳基和杂芳基。

[0132] 在一个优先的实施方案中,三重态基质材料选自包含至少一个以下基团的化合物:

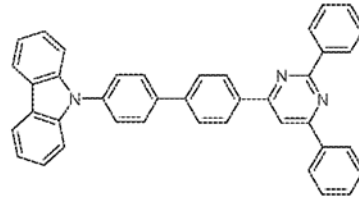
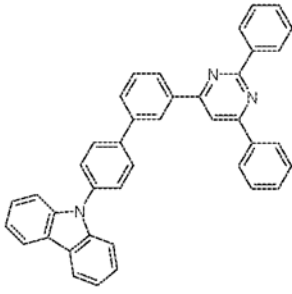


[0133]

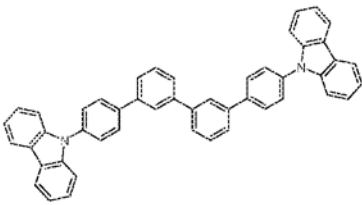
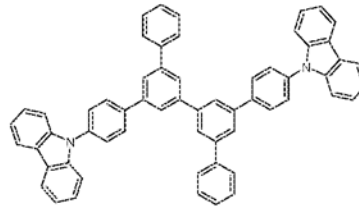
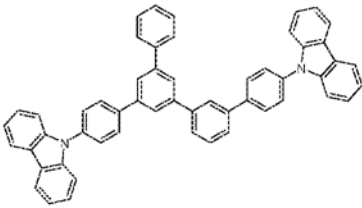


[0134] R^1 - R^7 可相互独立地选自如下的基团:氢,烷基,烷氧基,氨基,烯,炔,芳烷基,杂烷基,芳基和杂芳基,当它们是芳基或杂芳基时,它们与上述的 Ar^1 和 Ar^2 意义相同; n 是从0到20的整数; X^1 - X^8 选自CH或N; X^9 选自 CR^1R^2 或 NR^1 .

[0135] 在下面的表中列出合适的三重态基质材料的例子:



[0136]

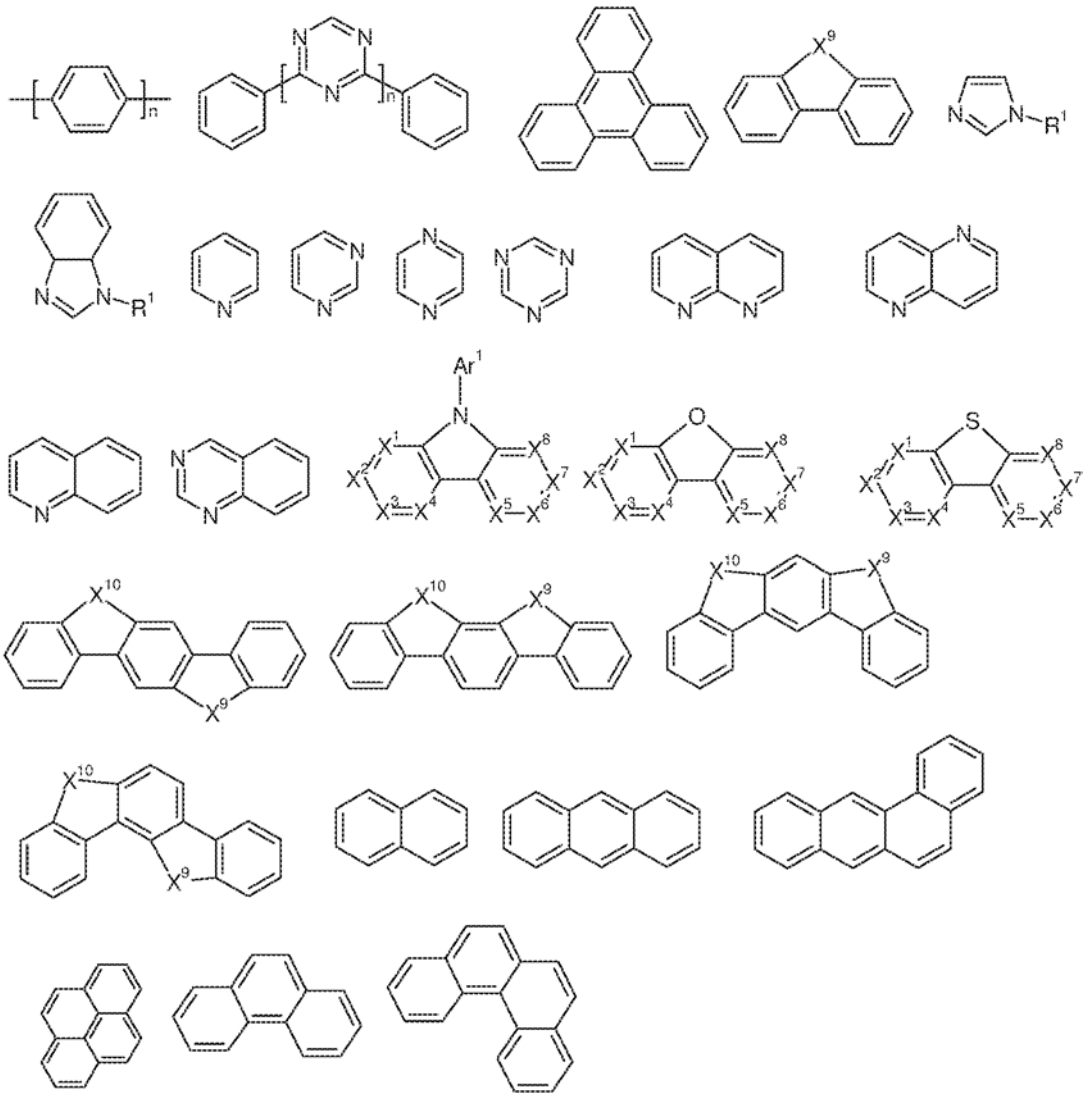


[0137] 4. 单重态基质材料 (Singlet Host) :

[0138] 单重态基质材料的例子并不受特别的限制,任何有机化合物都可能被用作为基质,只要其单重态能量比发光体,特别是单重态发光体或荧光发光体更高。

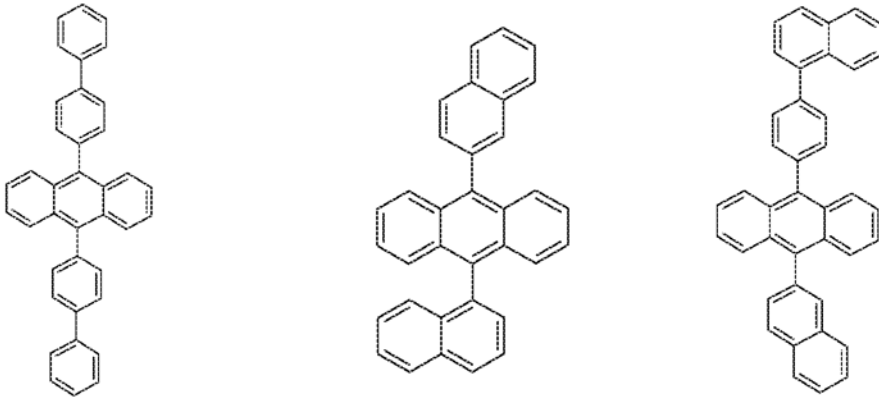
[0139] 作为单重态基质材料使用的有机化合物的例子可选自含有环芳香烃化合物,如苯,联苯,三苯基,苯并,萘,蒽,phenalene,菲,芴,芘,屈,花,萘;芳香杂环化合物,如二苯并噻吩,二苯并呋喃,dibenzoselenophene,呋喃,噻吩,苯并呋喃,苯并噻吩,benzoselenophene,咪唑,indolocarbazole,pyridylindole,Pyrrlodipyridine,吡唑,咪唑,三氮唑,异恶唑,噻唑,恶二唑,oxatriazole,二恶唑,噻二唑,吡啶,哒嗪,嘧啶,吡嗪,三嗪,恶嗪,oxathiazine,oxadiazine,吡啶,苯并咪唑,吡啶,indoxazine,苯并恶唑,benzisoazole,苯并噻唑,喹啉,异喹啉,cinnoline,喹啉,喹啉,萘,酞,蝶啶,氧杂蒽,吡啶,吩嗪,吩噻嗪,吩恶嗪,benzofuropyridine,furodipyridine,benzothienopyridine,thienodipyridine,benzoselenophenopyridine和selenophenodipyridine;包含有2至10环结构的基团,它们可以是相同或不同类型的环芳香烃基团或芳香杂环基团,并彼此直接或通过至少一个以下的基团连结在一起,如氧原子,氮原子,硫原子,硅原子,磷原子,硼原子,链结构单元和脂肪环基团。。

[0140] 在一个优先的实施方案中,单重态基质材料选自包含至少一个以下基团的化合物:

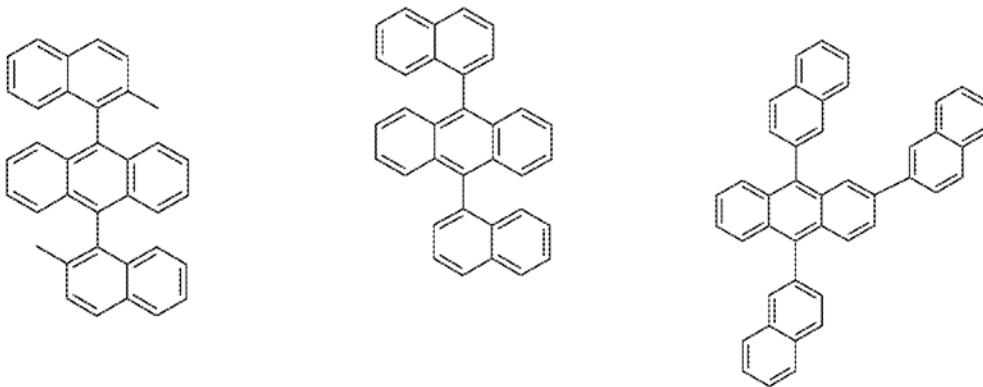


[0142] R¹可相互独立地选自如下的基团:氢,烷基,烷氧基,氨基,烯,炔,芳烷基,杂烷基,芳基和杂芳基;Ar¹是芳基或杂芳基,它与上述的HTM中定义的Ar¹意义相同;n是从0到20的整数;X¹-X⁸选自CH或N;X⁹和X¹⁰选自CR¹R²或NR¹。

[0143] 在下面的表中列出合适的单重态基质材料的例子:



[0144]



[0145] 4. 单重态发光体 (Singlet Emitter)

[0146] 单重态发光体往往有较长的共轭 π 电子系统。迄今,已有许多例子,例如在JP2913116B和W02001021729A1中公开的苯乙烯胺(styrylamine)及其衍生物,和在W02008/006449和W02007/140847中公开的茚并芴(indenofluorene)及其衍生物。

[0147] 在一个优先的实施方案中,单重态发光体可选自一元苯乙烯胺(monostyrylamines),二元苯乙烯胺(distyrylamines),三元苯乙烯胺(tristyrylamines),四元苯乙烯胺(tetrastyrylamines),苯乙烯膦(styrylphosphines),苯乙烯醚(styryl ethers)和芳胺(arylamines)。

[0148] 一元苯乙烯胺是指这样的化合物:它包含一个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。二元苯乙烯胺是指这样的化合物:它包含二个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。三元苯乙烯胺是指这样的化合物:它包含三个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。四元苯乙烯胺是指这样的化合物:它包含四个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。优选的苯乙烯是二苯乙烯,其可能会进一步被取代。相应的膦类和醚类的定义与胺类相似。芳基胺或芳香胺是指一种化合物,包含三个直接联接氮的无取代或取代的芳香环或杂环系统。这些芳香族或杂环的环系统中至少有一个优先选自稠环系统,并最好有至少14个芳香环原子。其中优选的例子有芳香葱胺,芳香葱二胺,芳香芘胺,芳香芘二胺,芳香屈胺和芳香屈二胺。芳香葱胺是指这样的化合物:其中一个二元芳基胺基团(diarylamino)直接联到葱上,最好是在9的位置上。芳香葱二胺是指这样的化合物:其中二个二元芳基胺基团(diarylamino)直接联到葱上,最好是在9,10的位置上。芳香芘胺,芳香芘二胺,芳香屈胺和芳香屈二胺的定义类似,其

中二元芳基胺基团最好联到芘的1或1,6位置上。

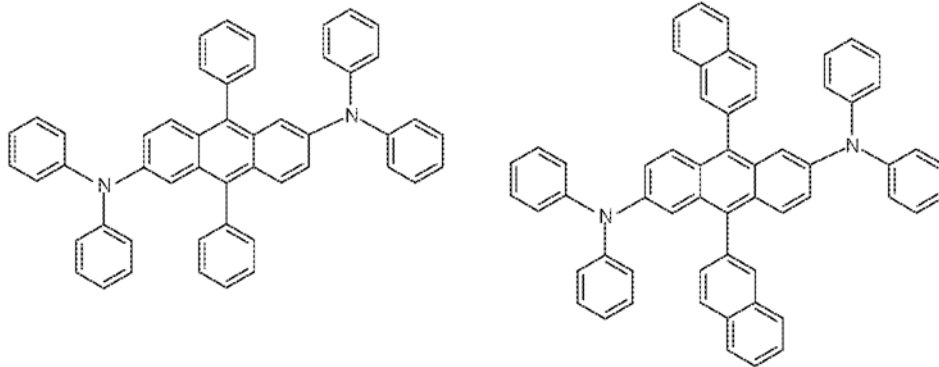
[0149] 基于乙烯胺及芳胺的单重态发光体的例子,也是优选的例子,可在下述专利文件中找到:WO 2006/000388,WO 2006/058737,WO 2006/000389,WO 2007/065549,WO 2007/115610,US 7250532 B2,DE 102005058557 A1,CN 1583691 A,JP 08053397 A,US 6251531 B1,US 2006/210830 A,EP 1957606 A1和US 2008/0113101 A1特此上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0150] 基于均二苯乙烯(distyrylbenzene)极其衍生物的单重态发光体的例子有US 5121029.

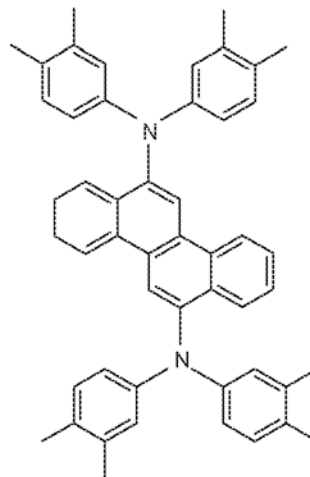
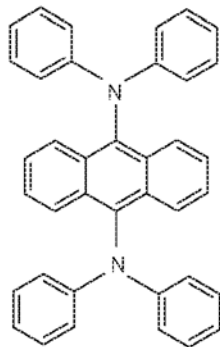
[0151] 进一步的优选的单重态发光体选自茚并芴-胺和茚并芴-二胺,如WO 2006/122630所公开的,苯并茚并芴-胺(benzoindeno[1,2-b]fluorene-amine)和苯并茚并芴-二胺(benzoindeno[1,2-b]fluorene-diamine),如WO 2008/006449所公开的,二苯并茚并芴-胺(dibenzoindeno[1,2-b]fluorene-amine)和二苯并茚并芴-二胺(dibenzoindeno[1,2-b]fluorene-diamine),如WO2007/140847所公开的。

[0152] 其他可用作单重态发光体的材料有多环芳烃化合物,特别是如下化合物的衍生物:蒽如9,10-二(2-萘并蒽)(9,10-di(2-naphthylanthracene)),萘,四苯,氧杂蒽,菲(phenanthrene),芘(perylene)如2,5,8,11-tetra-t-butylperylene,茚并芘(indenoperylene),苯撑(phenylenes)如(4,4'-(bis(9-ethyl-3-carbazovinylen)-1,1'-biphenyl),periflanthene,十环烯(decacyclene),六苯并苯(coronene),芴,螺二芴(spirofluorene),芳基芘(arylpyrene)(如US20060222886),亚芳香基乙烯(arylenevinylene)(如US5121029,US5130603),环戊二烯如四苯基环戊二烯(tetraphenylcyclopentadiene),红荧烯(rubrene),香豆素(coumarine),若丹明(rhodamine),喹吖啶酮(quinacridone),吡喃(pyrene)如4(dicyanoethylene)-6-(4-dimethylaminostyryl-2-methyl)-4H-pyrene(DCM),噻喃(thiapyran),bis(azinyl)imine-boron化合物(US 2007/0092753 A1),bis(azinyl)methene化合物,carbostyryl化合物,噁嗪酮(oxazone),苯并恶唑(benzoxazole),苯并噻唑(benzothiazole),苯并咪唑(benzimidazole)及diketopyrrolopyrrole。一些单重态发光体的材料可在下述专利文件中找到:US 20070252517 A1,US 4769292,US 6020078,US 2007/0252517 A1,US 2007/0252517 A1。特此将上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0153] 在下面的表中列出一些合适的单重态发光体的例子:



[0154]



[0155] 5.三重态发光体 (Triplet Emitter)

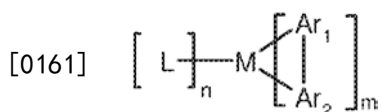
[0156] 三重态发光体也称磷光发光体。在一个优先的实施方案中,三重态发光体是有通式 $M(L)_n$ 的金属络合物,其中M是金属原子,L每次出现时可以是相同或不同,是有机配体,它通过一个或多个位置键接或配位连接到金属原子M上,n是大于1的整数,优选是1,2,3,4,5或6。可选地,这些金属络合物通过一个或多个位置联接到聚合物上,最好是通过有机配体。

[0157] 在一个优先的实施方案中,金属原子M选自过渡金属元素或镧系元素或铜系元素,优先选择Ir,Pt,Pd,Au,Rh,Ru,Os,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Re,Cu或Ag,特别优先选择Os,Ir,Ru,Rh,Re,Pd,Pt。

[0158] 优先地,三重态发光体包含有螯合配体,即配体,通过至少两个结合点与金属配位,特别优先考虑的是三重态发光体包含有两个或三个相同或不同的双齿或多齿配体。螯合配体有利于提高金属络合物的稳定性。

[0159] 有机配体的例子可选自苯基吡啶 (phenylpyridine) 衍生物,7,8-苯并喹啉 (7,8-benzoquinoline) 衍生物,2-(2-噻吩基)吡啶 (2-(2-thienyl)pyridine) 衍生物,2-(1-萘基)吡啶 (2-(1-naphthyl)pyridine) 衍生物,或2-苯基喹啉 (2-phenylquinoline) 衍生物。所有这些有机配体都可能被取代,例如被含氟或三氟甲基取代。辅助配体可优先选自乙酸丙酮 (acetylacetonate) 或苦味酸。

[0160] 在一个优先的实施方案中,可用作三重态发光体的金属络合物有如下形式:



[0162] 其中M是金属,选自过渡金属元素或镧系元素或铜系元素;

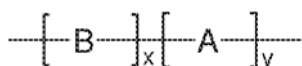
[0163] Ar¹每次出现时可以是相同或不同,是环状基团,其中至少包含有一个施主原子,即有一孤对电子的原子,如氮或磷,通过它环状基团与金属配位连接;Ar²每次出现时可以是相同或不同,是一个环状基团,其中至少包含有一个C原子,通过它环状基团与金属连接;Ar¹和Ar²由共价键联接在一起,可各自携带一个或多个取代基团,它们也可再通过取代基团联接在一起;L每次出现时可以是相同或不同,是辅助配体,优选选自双齿螯合配体,最好是单阴离子双齿螯合配体;m是1,2或3,优先地是2或3,特别优先地是3;n是0,1,或2,优先地是0或1,特别优先地是0;

[0164] 一些三重态发光体的材料极其应用的例子可在下述专利文件和文献中找到:WO 200070655,WO 200141512,WO 200202714,WO 200215645,EP 1191613,EP 1191612,EP 1191614,WO 2005033244,WO 2005019373,US 2005/0258742,WO 2009146770,WO 2010015307,WO 2010031485,WO 2010054731,WO 2010054728,WO 2010086089,WO 2010099852,WO 2010102709,US 20070087219 A1,US 20090061681 A1,US 20010053462 A1,Baldo,Thompson et al.Nature 403,(2000),750-753,US 20090061681 A1,US 20090061681 A1,Adachi et al.Appl.Phys.Lett.78(2001),1622-1624,J.Kido et al.Appl.Phys.Lett.65(1994),2124,Kido et al.Chem.Lett.657,1990,US 2007/0252517 A1,Johnson et al.,JACS 105,1983,1795,Wrighton,JACS 96,1974,998,Ma et al.,Synth.Metals 94,1998,245,US 6824895,US 7029766,US 6835469,US 6830828,US 20010053462 A1,WO 2007095118 A1,US 2012004407A1,WO 2012007088A1,WO2012007087A1,WO 2012007086A1,US 2008027220A1,WO 2011157339A1,CN 102282150A,WO 2009118087A1。特此将上述列出的专利文件和文献中的全部内容并入本文作为参考。

[0165] 6. 聚合物

[0166] 在某些实施例中,以上所述的有机功能材料,包括HIM,HTM,ETM,EIM,Host,荧光发光体,磷光发光体都可以聚合物的形式。

[0167] 在一个优先的实施例中,适合于本发明的聚合物是共轭聚合物。一般地,共轭聚合物有如下通式:



[0168]

化学式 1

[0169] 其中B,A在多次出现时可独立选择相同或不同的结构单元

[0170] B:具有较大的能隙的 π -共轭结构单元,也称骨干单元(Backbone Unit),选自单环或多环芳基或杂芳基,优先选择的单元形式为苯,联二亚苯(Biphenylene),萘,蒽,菲,二氢菲,9,10-二氢菲,芴,二芴,螺二芴,对苯乙炔,反茛并芴,顺茛并,二苯并-茛并芴,茛并萘及它们的衍生物。

[0171] A:具有较小能隙的 π -共轭结构单元,也称功能单元(Functional Unit),按照不同的功能要求,可选自包含有以上所述的空穴注入或传输材料(HIM/HTM),空穴阻挡材料(HBM),电子注入或传输材料(EIM/ETM),电子阻挡材料(EBM),有机基质材料(Host),单重态发光体(荧光发光体),重态发光体(磷光发光体)的结构单元。

[0172] $x, y: > 0$, 且 $x+y=1$;

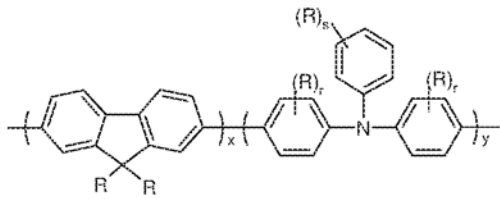
[0173] 在一个优先的实施例中, 聚合物HTM材料为均聚物, 优先的均聚物选自聚噻吩, 聚吡咯, 聚苯胺, 聚联苯类三芳胺, 聚乙烯基咪唑及它们的衍生物.

[0174] 在另一个优先的实施例中, 聚合物HTM材料为化学式1表示的共轭共聚物, 其中

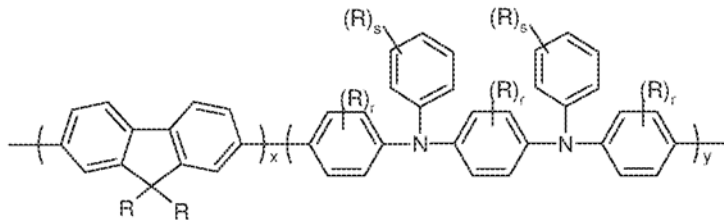
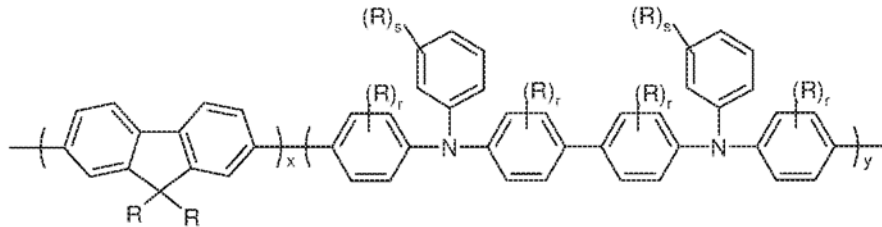
[0175] A: 具有空穴输运能力的功能基, 可选自包含有以上所述的空穴注入或传输材料(HIM/HTM)的结构单元; 在一个优先的实施例中, A选自胺, 联苯类三芳胺, 噻吩, 并噻吩如二噻吩并噻吩和并噻吩, 吡咯, 苯胺, 咪唑, indenocarbazole, 氮茛并氮茛, 并五苯, 酞菁, 卟啉及它们的衍生物.

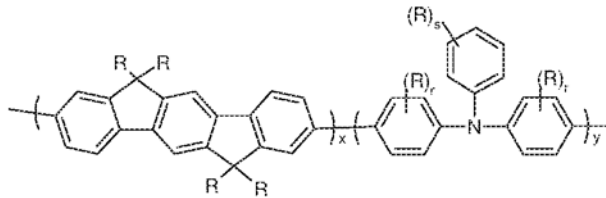
[0176] $x, y: > 0$, 且 $x+y=1$; 通常 $y \geq 0.10$, 比较好为 ≥ 0.05 , 更好为 ≥ 0.20 , 最好为 $x=y=0.5$.

[0177] 在下面列出合适的可作为HTM的共轭聚合物的例子:

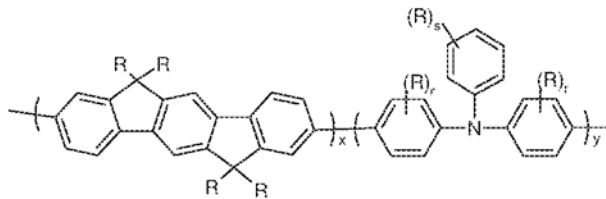
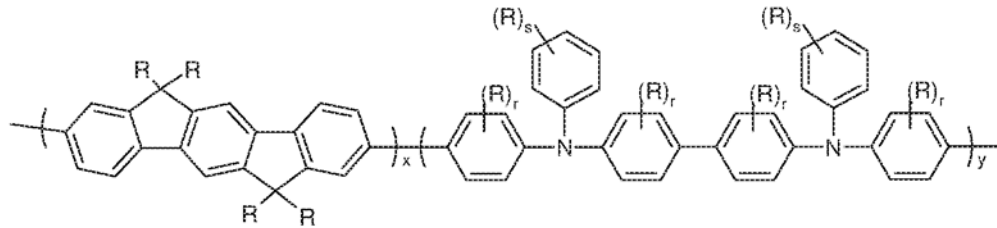


[0178]





[0179]



[0180] 其中

[0181] R各自彼此独立地是氢,具有1至20个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,或者具有3至20个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者是甲硅烷基基团、或具有1至20个C原子的取代的酮基基团、具有2至20个C原子的烷氧基羰基基团,具有7至20个C原子的芳氧基羰基基团,氰基基团(-CN),氨基甲酰基基团(-C(=O)NH₂),卤甲酰基基团(-C(=O)-X其中X代表卤素原子),甲酰基基团(-C(=O)-H),异氰基基团,异氰酸酯基团,硫氰酸酯基团或异硫氰酸酯基团,羟基基团,硝基基团,CF₃基团、Cl,Br,F,可交联的基团或者具有5至40个环原子的取代或未取代的芳族或杂芳族环系,或具有5至40个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,或这些体系的组合,其中一个或多个基团R可以彼此和/或与所述基团R键合的环形成单环或多环的脂族或芳族环系;

[0182] r是0,1,2,3或4;

[0183] s是0,1,2,3,4或5;

[0184] x,y:>0,且x+y=1;通常y≥0.10,比较好为≥0.15,更好为≥0.20,最好为x=y=0.5。另一类优先选择的有机ETM材料是具有电子传输能力的聚合物,包括共轭聚合物和非共轭聚合物。

[0185] 优先选择的聚合物ETM材料为均聚物,优先的均聚物选自聚菲,聚菲罗啉,聚茛并茛,聚螺二茛,聚茛及它们的衍生物。

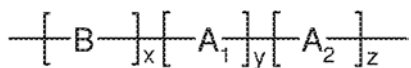
[0186] 优先选择的聚合物ETM材料为化学式1表示的共轭共聚物,其中A在多次出现时可独立选择相同或不同的形式:

[0187] A:具有电子输运能力的功能基,优先选自三(8-羟基喹啉)铝(AlQ₃),苯,联二亚苯,萘,蒽,菲,Dihydrophenanthrene,茛,二茛,螺二茛,对苯乙炔,茈,茈,9,10-Dihydrophenanthrene,吩嗪,菲罗啉,反茛并茛,顺茛并,二苯并-茛并茛,茛并萘,苯并蒽及它们的衍生物

[0188] x,y:>0,且x+y=1.通常y≥0.10,比较好为≥0.15,更好为≥0.20,最好为x=y=

0.5.

[0189] 在一个优先的实施例中,发光聚合物是有如下通式的共轭聚合物有如下通式:



[0190]

化学式 2

[0191] B:与化学式1的定义相同。

[0192] A1:具有空穴或电子输运能力的功能基,可选自包含有以上所述的空穴注入或传输材料(HIM/HTM),或电子注入或传输材料(EIM/ETM)的结构单元。

[0193] A2:具有发光功能的基团,可选自包含有以上所述的单重态发光体(荧光发光体),重态发光体(磷光发光体)的结构单元。

[0194] $x, y, z: > 0$, 且 $x+y+z=1$;

[0195] 发光聚合物的例子在如下的专利申请中公开:W02007043495, W02006118345, W02006114364, W02006062226, W02006052457, W02005104264, W02005056633, W02005033174, W02004113412, W02004041901, W02003099901, W02003051092, W02003020790, W02003020790, US2020040076853, US2020040002576, US2007208567, US2005962631, EP201345477, EP2001344788, DE102004020298, 特将以上专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0196] 在另一个的实施例中,适合于本发明的高聚物是非共轭高聚物。这可以是所有功能基团都在侧链上,而主链是非共轭的高聚物。一些用作磷光主体或磷光发光材料的这类非共轭高聚物在US 7250226B2, JP2007059939A, JP2007211243A2和JP2007197574A2等专利申请中有公开,一些用作荧光发光材料的这类非共轭高聚物在JP2005108556, JP2005285661和JP2003338375等专利申请中有公开。另外,非共轭高聚物也可以是一种高聚物,主链上共轭的功能单元通过非共轭的链接单元链接起来,这种高聚物的例子在DE102009023154.4和DE102009023156.0中有公开。特将以上专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0197] 在一个优先的实施方案中按照本发明的混合物包含一种按照本发明的化合物和一种三重态基质材料。

[0198] 本发明还涉及一种组合物,其中,包含所述的有机化合物或者如上所述的混合物,以及至少一种有机溶剂。本发明进一步提供一种从溶液中制备包含有按照本发明的化合物的薄膜。

[0199] 有机溶剂的例子,包括(但不限于):甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二氧杂环己烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二氯乙烷、3-苯氧基甲苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢萘、萘烷、茛和/或它们的组合。

[0200] 在一个优选的实施方案中,按照本发明的组合物是一溶液。

[0201] 在另一个优选的实施方案中,按照本发明的组合物是一悬浮液。

[0202] 本发明实施例中的组合物中可以包括0.01至20wt%的有机化合物或其混合物,较

好的是0.1至15wt%，更好的是0.2至10wt%，最好的是0.25至5wt%的有机化合物或其混合物。

[0203] 本发明还涉及所述组合物作为涂料或印刷油墨在制备有机电子器件时的用途，特别优选的是通过打印或涂布的制备方法。

[0204] 其中，适合的打印或涂布技术包括(但不限于)喷墨打印，活版印刷，丝网印刷，浸涂，旋转涂布，刮刀涂布，辊筒印花，扭转辊印刷，平版印刷，柔版印刷，轮转印刷，喷涂，刷涂或移印，狭缝型挤压式涂布等。首选的是凹版印刷，丝网印刷及喷墨印刷。溶液或悬浮液可以另外包括一个或多个组份例如表面活性化合物，润滑剂，润湿剂，分散剂，疏水剂，粘接剂等，用于调节粘度，成膜性能，提高附着性等。有关打印技术，及其对有关溶液的相关要求，如溶剂及浓度，粘度等，的详细信息请参见Helmut Kipphan主编的《印刷媒体手册：技术和生产方法》(Handbook of Print Media: Technologies and Production Methods), ISBN 3-540-67326-1。

[0205] 基于上述有机化合物，本发明还提供一种如上所述的有机化合物在有机电子器件的应用。所述的有机电子器件选自，但不限于，有机发光二极管(OLED)，有机光伏电池(OPV)，有机发光电池(OLEEC)，有机场效应管(OFET)，有机发光场效应管，有机激光器，有机自旋电子器件，有机传感器及有机等离子激元发射二极管(Organic Plasmon Emitting Diode)等，特别是OLED。本发明实施例中，优选地将所述有机化合物用于OLED器件的发光层中。

[0206] 本发明进一步涉及一种有机电子器件，至少包含一种如上所述的有机化合物。一般的，此种有机电子器件至少包含一个阴极，一个阳极及位于阴极和阳极之间的一个功能层，其中所述的功能层中至少包含一种如上所述的有机化合物。所述的有机电子器件选自，但不限于，有机发光二极管(OLED)，有机光伏电池(OPV)，有机发光电池(OLEEC)，有机场效应管(OFET)，有机发光场效应管，有机激光器，有机自旋电子器件，有机传感器及有机等离子激元发射二极管(Organic Plasmon Emitting Diode)。

[0207] 在一个特别优选的实施例中，所述的有机电子器件是OLED，其中包括一基片，一阳极，至少一发光层，一阴极。

[0208] 基片可以是不透明的或透明的。一个透明的基板可以用来制造一个透明的发光元器件。例如可参见，Bulovic等Nature 1996, 380, p29, 和Gu等, Appl. Phys. Lett. 1996, 68, p2606。基片可以是刚性的或弹性的。基片可以是塑料，金属，半导体晶片或玻璃。最好是基片有一个平滑的表面。无表面缺陷的基板是特别理想的选择。在一个优选的实施例中，基片是柔性的，选自聚合物薄膜或塑料，其玻璃化温度T_g为150℃以上，较好是超过200℃，更好是超过250℃，最好是超过300℃。合适的柔性基板的例子有聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)和聚乙二醇(2,6-萘)(PEN)。

[0209] 阳极可包括一导电金属或金属氧化物，或导电聚合物。阳极可以容易地注入空穴到空穴注入层(HIL)或空穴传输层(HTL)或发光层中。在一个的实施例中，阳极的功函数和发光层中的发光体或作为HIL或HTL或电子阻挡层(EBL)的p型半导体材料的HOMO能级或价带能级的差的绝对值小于0.5eV，较好是小于0.3eV，最好是小于0.2eV。阳极材料的例子包括但不限于：Al、Cu、Au、Ag、Mg、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO、铝掺杂氧化锌(AZO)等。其他合适的阳极材料是已知的，本领域普通技术人员可容易地选择使用。阳极材料可以使用任何合

适的技术沉积,如一合适的物理气相沉积法,包括射频磁控溅射,真空热蒸发,电子束(e-beam)等。在某些实施例中,阳极是图案结构化的。图案化的ITO导电基板可在市场上买到,并且可以用来制备根据本发明的器件。

[0210] 阴极可包括一导电金属或金属氧化物。阴极可以容易地注入电子到EIL或ETL或直接到发光层中。在一个的实施例中,阴极的功函数和发光层中发光体或作为电子注入层(EIL)或电子传输层(ETL)或空穴阻挡层(HBL)的n型半导体材料的LUMO能级或导带能级的差的绝对值小于0.5eV,较好是小于0.3eV,最好是小于0.2eV。原则上,所有可用作OLED的阴极的材料都可能作为本发明器件的阴极材料。阴极材料的例子包括但不限于:Al、Au、Ag、Ca、Ba、Mg、LiF/Al、MgAg合金、BaF₂/Al、Cu、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO等。阴极材料可以使用任何合适的技术沉积,如一合适的物理气相沉积法,包括射频磁控溅射,真空热蒸发,电子束(e-beam)等。

[0211] OLED还可以包含其他功能层,如空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子阻挡层(EBL)、电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)、空穴阻挡层(HBL)。适合用于这些功能层中的材料在前面有详细的描述。

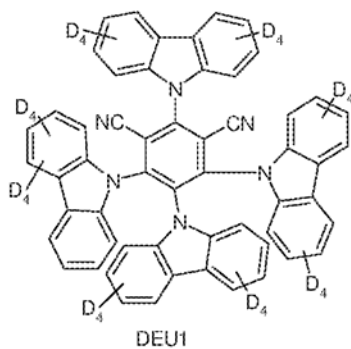
[0212] 在一个优选的实施例中,按照本发明的发光器件中,其发光层是通过打印包含本发明的化合物的组合物制备而成。

[0213] 按照本发明的发光器件,其发光波长在300到1000nm之间,优选在350到900nm之间,更优选在400到800nm之间。

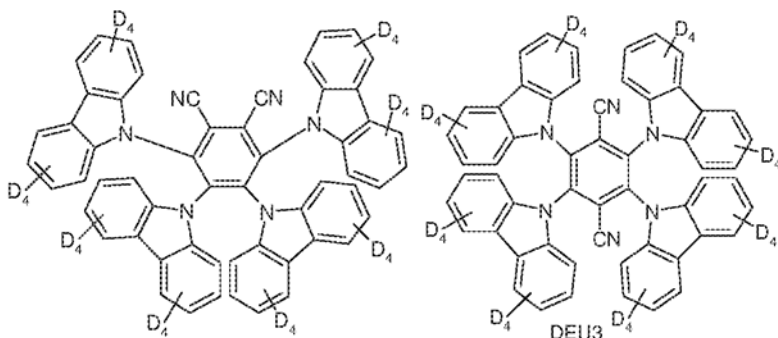
[0214] 本发明还涉及按照本发明的有机电子器件在各种电子设备中的应用,包括但不限于,显示设备,照明设备,光源,传感器等等。

[0215] 下面将结合优选实施例对本发明进行了说明,但本发明并不局限于下述实施例,应当理解,所附权利要求概括了本发明的范围,在本发明构思的引导下本领域的技术人员应意识到,对本发明的各实施例所进行的一定的改变,都将被本发明的权利要求书的精神和范围所覆盖。

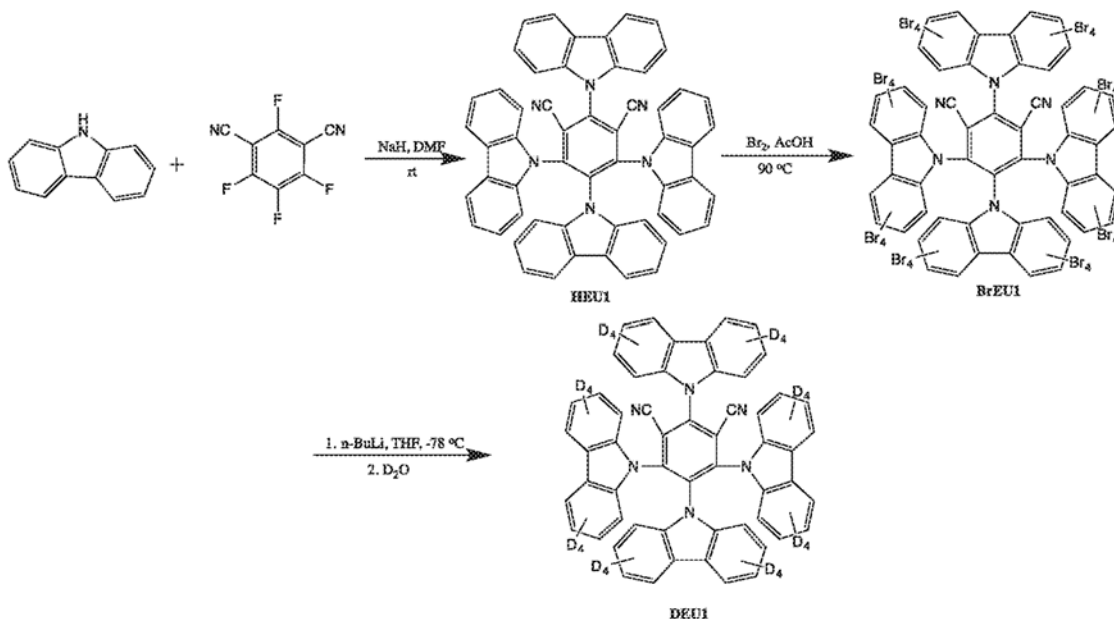
[0216] 本发明所提供的氧化的有机化合物的具体实施例如下所示:



[0217]



[0218] 在上述氧化的化合物DEU1, DEU2和DEU3中, D4代表苯环上有4个氘, 其中化合物DEU1的合成路线如下:



[0219]

[0220] 具体反应步骤为:

[0221] a. 氮气保护的前提下, 在500ml的圆底烧瓶中, 依次加入40mmol吡啶以及10mmol的1,3,4,5-四氟-2,6-二氰基苯溶解在300ml的DMF溶剂中, 室温下分批加入50mmol的NaH粉末, 加入完毕后, 在室温下继续反应4小时, 待反应完全后, 加水淬灭反应。依次经过抽滤, 水洗, 二氯甲烷萃取等步骤, 最后合并有机相, 加入无水硫酸镁干燥, 过滤, 减压蒸除掉有机溶剂, 得黄色粗产物, 用二氯甲烷与甲醇重结晶得产物HEU1 8mmol。放入真空环境下烘干待用。MS (APCI) = 789.1

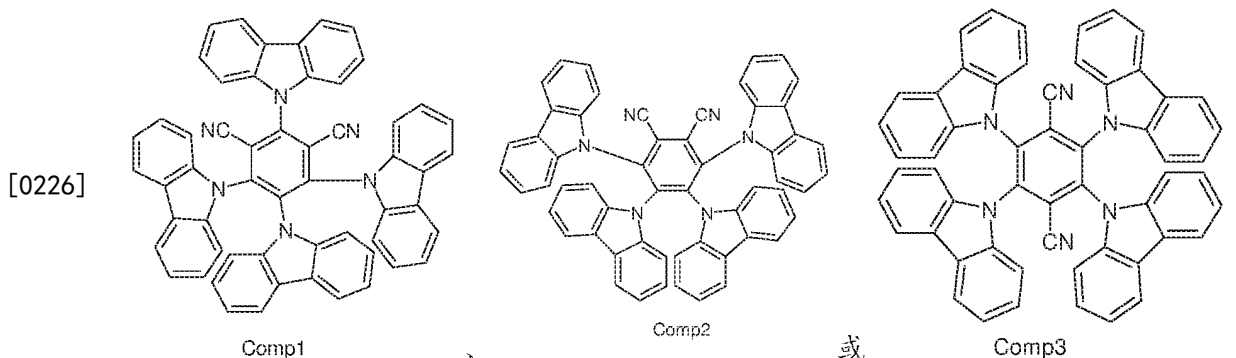
[0222] b. 将上述步骤中得到的5mmol HEU1溶解于500ml乙酸溶剂中, 加热至90°C, 缓慢滴加180mmol液溴, 滴加完毕后, 加热至120°C下反应12小时, 反应液冷却至室温, 加入Na₂S₂O₃

水溶液去除剩余的液溴。过滤得浅红色固体粉末BrEU1 4.8mmol, 所得固体产物用乙醇洗涤, 所得产物放入真空环境中干燥待用。

[0223] c. 氮气保护环境下, 将4mmol BrEU1溶解于400ml的无水THF中, 冷却至-78℃, 逐滴加入140mmol正丁基锂, 待正丁基锂滴加完毕后, 继续在-78℃温度下反应30分钟, 滴加140mmol重水, 逐渐在升温至室温, 加入二氯甲烷萃取, 用水洗涤, 合并有机相, 用无水硫酸镁干燥, 减压蒸馏掉所有有机溶剂, 得浅黄色粗产物, 用二氯甲烷与甲醇重结晶, 得产物DEU1 3.9mmol, 所得产物放入真空环境中干燥。MS (APCI) = 821.4。

[0224] 化合物DEU2和DEU3的合成步骤与DEU1的合成步骤相似, 所不同的是第一步合成中所用的原料分别为1,2,3,4-四氟-5,6-二氰基苯与1,2,4,5-四氟-3,6-二氰基苯。化合物DEU1, DEU2和DEU3最后均通过升华法进一步纯化。

[0225] 与上述氧化的化合物进行比较的是相应的无全氧化的化合物, 以Comp1, Comp2, Comp3标记:



[0227] OLED器件的制备:

[0228] 具有ITO/NPD (35nm) /5%DEU_x:CBP (15nm) /TPBi (65nm) /LiF (1nm) /Al (150nm) /阴极的OLED器件的制备步骤如下:

[0229] a、导电玻璃基片的清洗: 首次使用时, 可用多种溶剂进行清洗, 例如氯仿、酮、异丙醇进行清洗, 然后进行紫外臭氧等离子处理;

[0230] b、TL (35nm), EML (15nm), ETL (65nm): 在高真空 (1×10^{-6} 毫巴, mbar) 中热蒸镀而成;

[0231] c、阴极: LiF/Al (1nm/150nm) 在高真空 (1×10^{-6} 毫巴) 中热蒸镀而成;

[0232] d、封装: 器件在氮气手套箱中用紫外线硬化树脂封装。

[0233] OLEDs的电流电压 (J-V) 特性通过表征设备来表征, 并记录重要的参数如效率, 寿命及外部量子效率。各器件的寿命如表一, 从记录的数据可以看出: OLED1 (对应原材料DEU1), OLED2 (对应原材料DEU1), OLED3 (对应原材料DEU1) 的寿命都是RefOLED1 (对应原材料Comp1), RefOLED2 (对应原材料Comp2), RefOLED3 (对应原材料Comp3) 的1.5倍以上。

[0234]

器件	发光材料	寿命hrs@200nits
OLED1	DEU1	1003
OLED2	DEU2	1423
OLED3	DEU3	1632
RefOLED1	Comp1	650
RefOLED2	Comp2	780
RefOLED3	Comp3	814

[0235] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。