



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101574017 B

(45) 授权公告日 2013. 03. 13

(21) 申请号 200780047638. 9

(22) 申请日 2007. 12. 19

(30) 优先权数据

0625540. 0 2006. 12. 22 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 06. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2007/050768 2007. 12. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02008/078115 EN 2008. 07. 03

(73) 专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 普帕蒂·凯蒂尔格玛纳森

西瓦格纳桑德拉姆·苏伦德拉库
马尔

(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 郭国清 樊卫民

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006. 01)

C09K 11/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

W0 2004005288 A3, 2004. 01. 15, 全文.

EP 1035213 A1, 2000. 09. 13, 说明书第
0024-0026 段、Formula(1).

W0 2006004138 A1, 2006. 01. 12, 说明书第
0006-0009, 0022-0024 段、式 4-7.

W0 2006039982 A1, 2006. 04. 20, 说明书第 9
页第 32 行至第 13 页第 18 行、结构式 21.

审查员 孙重清

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 6 页

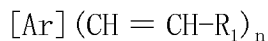
(54) 发明名称

菲咯啉化合物和使用其的电致发光器件

(57) 摘要

在 OLEDs 中, 通过利用如下通式的化合物实现改进的效率, $[Ar](CH=CH-R_1)_n$ 其中 N 是 1-4 的整数; $[Ar]$ 是多环的芳香族的或杂芳族骨架, 它们任选用一个或多个烷基或烷氧基取代; 和 R_1 是 5-元杂芳基, 任选用甲基、甲氧基、芳基或杂芳基取代, 或是苯基或萘基, 任选用甲基、甲氧基、三氟甲基或氰基取代, 或是二苯基或取代的二苯基。该化合物认为是新颖的, 通过在酸催化剂例如有机酸酐存在的情况下, 缩合通式 $[Ar](CH_3)_n$ 的化合物, 其中 $[Ar]$ 和 n 如上定义, 和通式 R_1CHO 的化合物制造。

1. 一种光电或光电子器件,其具有包含基于乙烯的化合物的层,所述基于乙烯的化合物具有如下通式:



其中

n 是 1-4 的整数;

[Ar] 是菲咯啉骨架;和

R₁ 是 5-元杂芳基,任选用甲基、甲氧基、芳基或杂芳基取代,或是苯基或萘基,任选用甲基、甲氧基、三氟甲基或氰基取代,或是二苯基或取代的二苯基。

2. 权利要求 1 的器件,其中 [Ar] 代表取代或未取代的 1,10-菲咯啉、1,7-菲咯啉或 4,7-菲咯啉。

3. 权利要求 1 或 2 的器件,其中所述化合物是 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉。

4. 权利要求 1 或 2 的器件,其中该器件是光学发光二极管器件,具有第一电极和第二电极。

5. 权利要求 4 的器件,包括电致发光层和电子传递层,其中电子传递层包括所述基于乙烯的化合物。

6. 权利要求 5 的器件,其中所述电致发光层包括用掺杂物掺杂的基于乙烯的化合物。

7. 权利要求 5 的器件,其中所述电致发光层包括芳香族叔胺或金属络合物作为用掺杂物掺杂的基质材料。

8. 权利要求 7 的器件,其中所述金属络合物选自 8-羟基喹啉锆、8-羟基喹啉铪或 8-羟基喹啉铝。

9. 权利要求 5 的器件,其中所述电致发光层包括发光材料,该发光材料是金属或类金属的络合物。

10. 权利要求 9 的器件,其中所述发光材料是金属的 8-羟基喹啉盐,铈、钇、钪、铈、钼或铂络合物,硼络合物或稀土络合物。

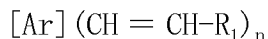
11. 权利要求 10 的器件,其中所述发光材料是 8-羟基喹啉锂或 8-羟基喹啉铝。

12. 权利要求 5 的器件,其中所述电致发光层包括发光的共轭聚合物。

13. 权利要求 5 的器件,其中所述电致发光层包括发光的共轭共聚物。

14. 权利要求 5 的器件,其中所述电致发光层包括发光的共轭树枝状高分子。

15. 一种组合物,该组合物是 OLED 或其它的光电器件的层,包括以下通式的化合物:



其中

n 是 1-4 的整数;

[Ar] 是菲咯啉骨架;和

R₁ 是 5-元杂芳基,任选用甲基、甲氧基、芳基或杂芳基取代,或是苯基或萘基,任选用甲基、甲氧基、三氟甲基或氰基取代,或是二苯基或取代的二苯基,和另一种有机半导体或金属。

16. 权利要求 15 的组合物,其中用金属掺杂所述化合物,或者将所述化合物与另一种电子传递材料混合。

17. 权利要求 16 的组合物,其中所述另一种电子传递材料选自金属的 8-羟基喹啉盐或取代的 8-羟基喹啉盐。

18. 权利要求 15 的组合物,其中将所述化合物用荧光或磷光掺杂物进行掺杂,或者用稀土螯合物进行掺杂。

菲咯啉化合物和使用其的电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及新颖的化合物和其在尤其是光学发光器件中的用途,例如在电致发光层或在电子传递层中作为基质。

背景技术

[0002] Kulkarni 等, Chem. Mater. 2004, 16, 4556-4573 (其内容引入本发明作为参考) 已经评论了涉及用于增强有机发光二极管 (OLEDs) 性能的电子传递材料 (ETMs) 的文献。除许多有机材料之外,他们还讨论了包括 8-羟基喹啉铝的金属螯合物,他们解释说包括 8-羟基喹啉铝的金属螯合物由于其优良的特性,例如高 EA EA ($\sim -3.0\text{eV}$;由本发明申请人测量为 -2.9eV) 和 IP ($\sim -5.95\text{eV}$;由本发明申请人测量为约 -5.7eV),良好的热稳定性 (T_g 为 $\sim 172^\circ\text{C}$) 和通过真空蒸发迅速沉积不含针孔薄膜,它们仍然是最广泛研究的金属螯合物。8-羟基喹啉铝仍然是优选的材料,它们不仅用作要用各种各样的荧光物质掺杂以提供电致发光层的基质,而且用作电子传递层。

发明内容

[0003] 本发明涉及的问题是提供改进性能的 OLED。本发明涉及的另外的问题是提供另外的用于 OLED 电致发光和 / 或电子传递层中的材料。

[0004] 本发明的一个方面提供如下通式的化合物:

[0005] $[\text{Ar}] (\text{CH} = \text{CH}-\text{R}_1)_n$

[0006] 其中

[0007] n 是 1-4 的整数;

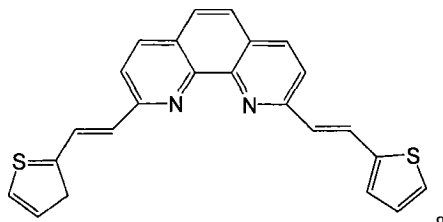
[0008] $[\text{Ar}]$ 是多环的芳香族的或杂芳族骨架,它们任选用一个或多个烷基或烷氧基取代;和

[0009] R_1 是 5-元杂芳基,任选用甲基、甲氧基、芳基或杂芳基取代,或是苯基或萘基,任选用甲基、甲氧基、三氟甲基或氰基取代,或是二苯基或取代的二苯基。

[0010] 在实施方式中, Ar 具有三个或更多个稠环,在实施方式中, 3-5 个稠环,例如蒽、菲、屈、二萘嵌苯、嵌二萘、苯并茈、丁省、戊省和类似的杂环,例如苯并喹啉、吡啶、苯并萘啶和菲咯啉。本发明的实施方式基于在环系中具有两个或多个氮原子的三环杂芳香化合物,特别是包括各种各样的菲咯啉异构体,这包括 1,7-菲咯啉、1,10-菲咯啉和 4,7-菲咯啉, 1,10-菲咯啉是最通常的。菲咯啉的核可以用一个或多个取代基取代,例如烷基或烷氧基,例如甲基,如在 4-甲基-1,10-菲咯啉,5-甲基-1,10-菲咯啉,4,7-二甲基-1,10-菲咯啉, 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉,2,5,9-三甲基-1,10-菲咯啉和 3,4,7,8-四甲基-1,10-菲咯啉中,或甲氧基,如在 4,7-二甲氧基-1,10-菲咯啉中。甲基取代的菲咯啉及其他含氮的杂芳族化合物可以与醛起反应使存在的一个或多个甲基转化为 $-\text{CH} = \text{CH}-\text{R}_1$ 基团。

[0011] 在本发明的另外的方面,本发明提供化合物 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉,即如下通式的化合物:

[0012]



[0013] 本发明同样提供用于制造以上描述的通式化合物的方法,包括使如下通式的化合物与通式 $R_1\text{CHO}$ 的化合物在酸催化剂存在的情况下缩合,

[0014] $[\text{Ar}](\text{CH}_3)_n$

[0015] 其中 $[\text{Ar}]$ 和 n 如权利要求 1 中的定义,其中 R_1 如权利要求 1 中的定义。

[0016] 本发明同样提供一种组合物(它可以原位形成,例如可以是 OLED 或其他的光电器件的层),包括如下通式的化合物

[0017] $[\text{Ar}](\text{CH}=\text{CH}-R_1)_n$

[0018] 其中

[0019] n 是 1-4 的整数;

[0020] $[\text{Ar}]$ 是多环的芳香族的或杂芳族骨架,它们任选用一个或多个烷基或烷氧基取代;和

[0021] R_1 是 5-元杂芳基,任选用甲基、甲氧基、芳基或杂芳基取代,或是苯基或萘基,任选用甲基、甲氧基、三氟甲基或氰基取代,或是二苯基或取代的二苯基,和另一种有机半导体或金属。在一些实施方式中,该化合物可以用金属掺杂,在其他的实施方式中,其可以与另一种电子传递材料混合,例如金属的 8-羟基喹啉盐或取代的 8-羟基喹啉盐,在另外的实施方式中,它可以用荧光掺杂物掺杂,用磷光掺杂物掺杂或用稀土螯合物掺杂。

[0022] 在另外的方面,本发明提供具有包括如上定义的化合物,例如 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉的层的光电或光电子器件。这种器件包括基于双稳态式有机分子和用于形成静电潜象的光导成像元件的 OLED,以及例如有机光敏晶体管、有机光电电池、有机光电探测器、电子存储设备。

[0023] 在本发明的又一另外的方面,提供具有第一电极、包括如上定义化合物例如 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉的层和第二电极的光学发光二极管器件。

[0024] 在实施方式中,提供具有电致发光层和电子传递层的光学发光二极管器件,其中该电子传递层包括如上定义的化合物例如 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉。已经发现 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉,当用于 OLED 的电子传递层中时增加了效率,甚至超出当使用 8-羟基喹啉获得的效率,8-羟基喹啉是用于该目的特别高效率的材料,如上定义其他的化合物也共有这种特性。在它们的电子传递层中包含上述化合物的 OLEDs 的实施方式应该显示出降低的接通电压和增加的器件寿命。如上定义的化合物例如 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉也可以用作电致发光层中的基质材料,用如下所述的一种或多种荧光或磷光掺杂物进行掺杂。

附图说明

[0025] 图 1-12 是说明本发明电池性能的曲线图

[0026] 优选特征的描述

[0027] 混合物和掺杂的材料

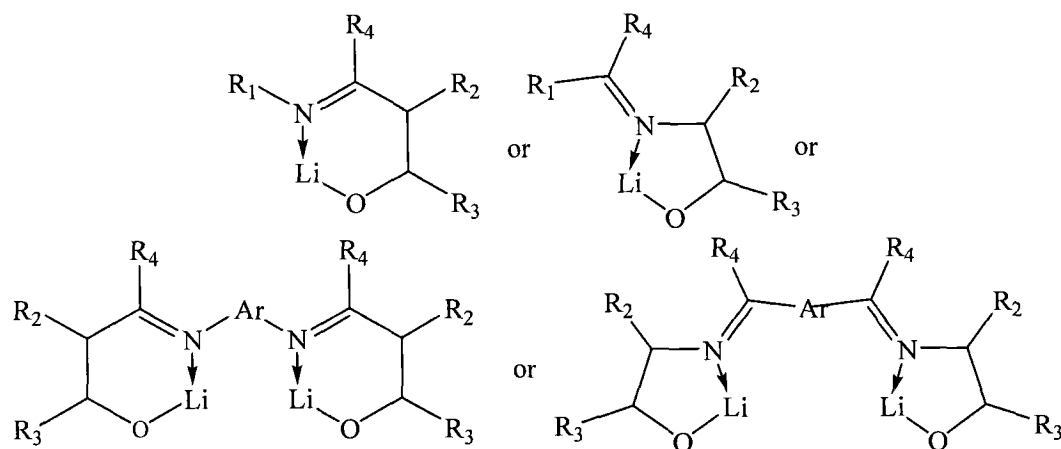
[0028] 对于广泛的目的,以上描述的通式的化合物可以与广泛的材料混合或掺杂。

[0029] 如果它们打算作为电子转移层,则它们可以例如通过使化合物在真空中该接触化合物希望掺杂的的金属的蒸汽,用低功函数金属例如锂、铯、钾、钙、钡或其络合物掺杂。例如 US-A-2006/0079004 (Werner 等,其公开引入本发明作为参考) 解释了通常使用铯,因为铯掺杂的有机半导体显示相对高的稳定性。在约 300℃ 的中等温度下,利用 GaCs 合金,例如 $\text{Ga}_7\text{Cs}_{11}$ 通过使有机半导体接触铯进行掺杂。它们也可以用络合物例如 8-羟基喹啉盐混合或掺杂。

[0030] 以上描述通式的芳香族的和杂芳化合物(例如菲咯啉化合物)可以与其他的电子传递材料混合。Kulkarni 等, Chem. Mater. 2004, 16, 4556-4573 (其内容引入本发明作为参考) 已经评论了涉及用于增强有机发光二极管 (OLED) 性能的电子传递材料 (ETM) 的文献。除本发明化合物能与其混合的许多有机材料之外,他们还讨论了金属螯合物,本发明化合物可以另外或可选择地与其混合的金属螯合物包括 8-羟基喹啉铝,他们解释说包括 8-羟基喹啉铝的金属螯合物由于其优良的特性,例如高 EA ($\sim -3.0\text{eV}$; 由本发明申请人测量为 -2.9eV) 和 IP ($\sim -5.95\text{eV}$; 由本发明申请人测量为约 -5.7eV), 良好的热稳定性 (T_g 为 $\sim 172^\circ\text{C}$) 和通过真空蒸发迅速沉积不含针孔薄膜,它们仍然是最广泛研究的金属螯合物。8-羟基喹啉铝仍然是优选的材料,它们不仅用作要用各种各样的荧光物质掺杂以提供电致发光层的基质,而且用作电子传递层。新近已经公开锆和铪的 8-羟基喹啉盐作为电子传递材料,见 PCT/GB2007/050737 (Kathirgamanathan 等),其内容引入本发明作为参考,以上描述了其通式的化合物也可以与锆或铪的 8-羟基喹啉盐混合。也可以使用,例如噻化合物,例如 2-(4-联二苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑 (PBD) 和 3-(4-联二苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑 (TAZ); 菲咯啉,例如 4,7-联苯基-1,10-菲咯啉 (DPA) 和 2,9-二甲基-4,7-联苯基-1,10-菲咯啉 (DDPA); 和其混合物。

[0031] 以上描述的通式的化合物也可以与在我们的同样今天申请的国际申请 [案卷 EL, 073-PCT] 中要求的任一化合物混合,其内容引入本发明作为参考。这种化合物的通式为:

[0032]



[0033] 其中

[0034] R_1 是 1-5 个环的芳基 (包括多环的)、芳烷基或杂芳基,它们可以用一个或多个 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 的烷基、烷氧基或氰基取代;

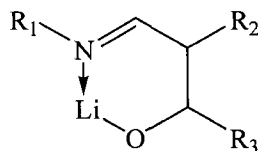
[0035] R_2 和 R_3 一起形成 1-5 个环的芳基（包括多环的）、芳烷基或杂芳基，它们可以用 C_1 - C_4 烷基、烷氧基或氰基取代；

[0036] R_4 是氢、 C_1 - C_4 烷基或芳基；和

[0037] Ar 是单环的、二环的或三环的芳基或杂芳基，它们可以用一个或多个 C_1 - C_4 烷基或烷氧基取代，

[0038] 或其低聚物。优选的亚类化合物的通式为：

[0039]

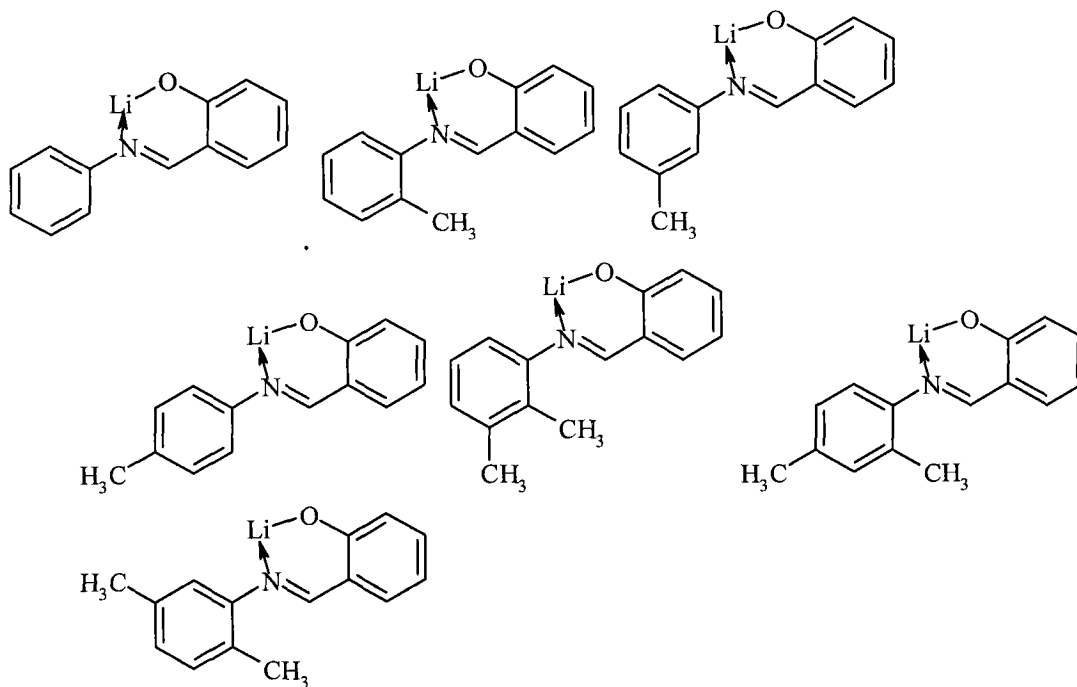


[0040] 其中 R_1 是苯基或用一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代的苯基， R_2 和 R_3 一起形成苯基或被一个或多个 C_1 - C_4 烷基取代的苯基。

[0041] 其中 R_4 是氢的上述通式的化合物可以通过芳香族的或杂芳族伯胺与芳香族的或杂芳族醛反应以形成席夫碱，随后该席夫碱与锂化合物例如烯氧基锂，例如叔-丁氧基锂反应制备。其中 R_4 是烷基、芳基或杂芳基的上述通式的化合物可以类似地从芳香族的或杂芳族仲胺开始制造。

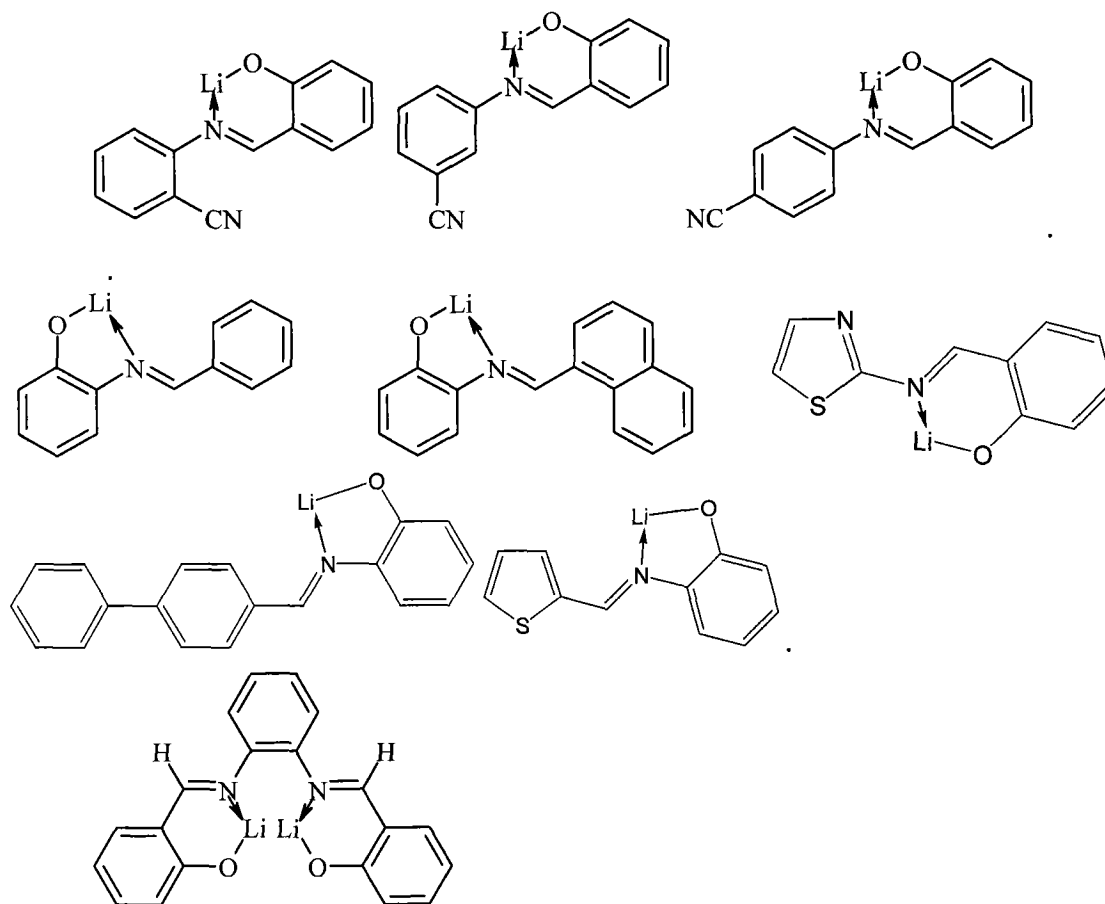
[0042] 在上述类之内的真空可升华的化合物包括

[0043]



[0044] 其他的适合溶液处理的化合物包括以下：

[0045]



[0046] 当引入电致发光层中时,以上描述通式的菲咯啉化合物可以与荧光物质或发磷光物质混合或用它们掺杂。以下评论了与电致发光层有关的这种材料。

[0047] 单元结构

[0048] 本发明的 OLED 在平板显示器中尤其有用,并通常包含阳极和阴极,在它们之间是包括电致发光层、电子注入和 / 或传输层、空穴注入和 / 或传输层和任选辅助层的多个薄层的夹层。尽管可以方便地通过其他的方法例如旋涂或喷墨印刷形成一个或多个层,例如空穴注入和空穴传输层,但该层通常通过连续的真空气相沉积操作形成。

[0049] 典型的器件包括透明的基质,在基质上连续形成的阳极层、空穴注入(缓冲)层、空穴传输层、电致发光层、电子传递层、电子注入层和阳极层,它们随后可以层压到第二透明基质上。顶部发光的 OLED 同样是可以的,其中铝或其他的金属衬底载带 ITO 层、空穴注入层、空穴传输层、电致发光层、电子传递层、电子注入层和 ITO 或其他的透明阴极,光通过该阴极发出。另外的可能性是倒置的 OLED,其中铝或与低功函数金属形成合金的铝的阴极连续载带电子注入层、电子传递层、电致发光层、空穴传输层、空穴注入层和 ITO 或其他的透明导电的阳极,通过该阳极发光。如果希望,例如可以在电致发光层和电子传递层之间插入空穴阻挡层。也可以引入影响反射率的材料层,例如 8- 羟基喹啉铜、羟基喹啉氧钒或氧钒基四苯氧基酞菁,例如如 W02007/052083 (Kathirgamanathan 等) 中描述的,其内容引入本发明作为参考。

[0050] 本发明的 OLED 包括小分子的 OLED,聚合物发光二极管 (p-OLED),通过荧光发光的 OLED,通过磷光发光的 OLED (PHOLED) 和通过离子荧光发光的 OLED (稀土络合物) 和包括单色或多色的有源的或无源的矩阵显示器。

[0051] 可以在正面和 / 或背面上给 OLED 正面和 / 或背面板提供微型透镜或微型透镜阵列,例如将一系列的印刷在 OLED 基质或板上的有机聚合物(例如聚甲基丙烯酸甲酯)的微型透镜,所述 OLED 基质或板例如能形成 OLED 正面板的基质或板,例如见 Sun 等人,Organic light emitting devices with enhanced outcoupling via microlenses fabricated by imprint lithography, J. Appl. Phys. 100, 073106 (2006) 和 WO 2003/007663 (Moleret al., Princeton)。从 Microsharp Corporation Limited of Watchfield, Oxfordshire 获得棱形的和柱镜胶片,从 3M Corporation 获得微型透镜和棱形的片材。

[0052] 可以使用在塑料制品基质上的导电衬底:ITO/玻璃、透明金属镀层/玻璃、ATO、InZnO/玻璃。例如可以使用导电聚合物涂覆的塑料和玻璃作为阳极。

[0053] 阳极

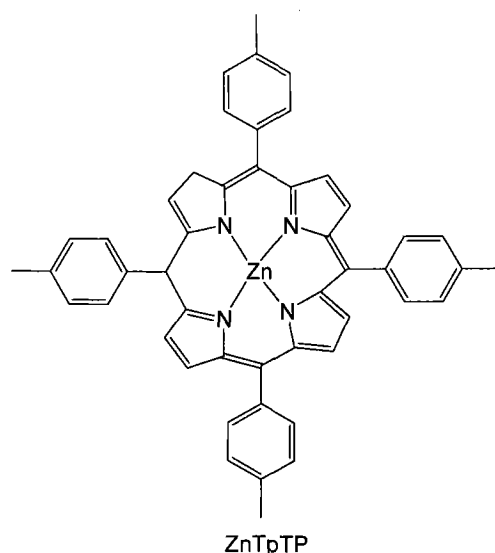
[0054] 在许多实施方式中,阳极由涂敷在玻璃或其他的透明基质上的氧化锡或氧化锡铟层形成。可以使用的其他的材料包括氧化铟锡和氧化铟锌。关于基质,可以使用刚性的或挠性的透明塑料材料,优选具有相对高 T_g 的尺寸稳定的、不透水的(包括水蒸汽)那些材料。PEN 是优选的材料,可以使用的其他的材料包括 PES、PEEK 和 PET。塑料制品可以涂有导电薄膜,也可以具有阻挡层以改进抗湿性,由此增加使用寿命。

[0055] 空穴注入材料

[0056] 可以在阳极和电致发光材料之间提供单一的层,但是在许多实施方式中,至少有两个层,其中之一是空穴注入层(缓冲层),其中另一个是空穴传输层,在一些实施方式中双层结构提供改进的稳定性和器件寿命(见 US-A-4720432 (VanSlyke 等, Kodak)。该空穴注入层可以用来改善随后的有机层的薄膜形成性,并促进空穴注入到空穴传输层中。

[0057] 取决于材料和单元类型,厚度可以为例如 0.1-200nm 的用于空穴注入层的适当材料包括空穴注入卟啉化合物-见 US-A-4356429 (Tang, Eastman Kodak),例如锌酞菁、铜酞菁和 ZnTpTP,其通式描述如下:

[0058]



[0059] 如果该空穴注入层是 ZnTpTP,并且电子传递层包括 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉,不仅当用于电致发光层的基质材料是有机络合物,例如金属 8-羟基喹啉盐例如 8-羟基喹啉铝,而且当该基质材料是有机小分子材料时,可以获得特别良好的器

件效率、导通电压和 / 或寿命。

[0060] 空穴注入层也可以是由氟碳气的等离子聚合形成碳氟化合物基的导电聚合物, 见 US-A-6208075 (Hung 等; Eastman Kodak), 三芳基胺聚合物, 见 EP-A-0891121 (Inoue 等, TDK Corporation) 或苯二胺衍生物, 见 EP-A-1029909 (Kawamura 等, Idemitsu)。

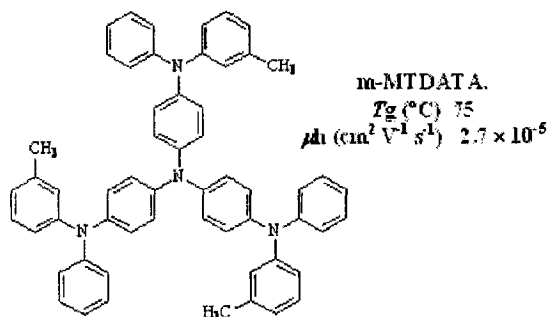
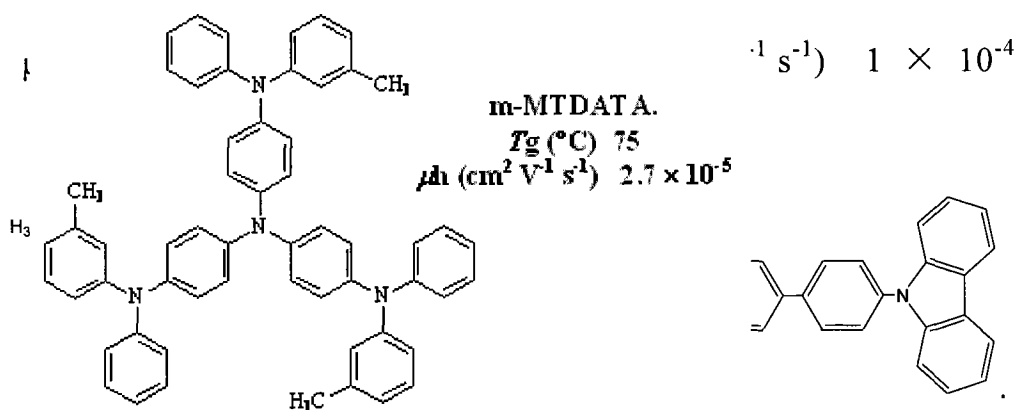
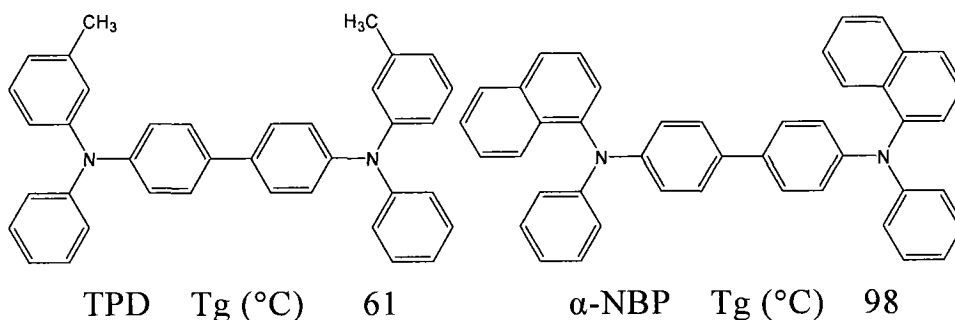
[0061] 空穴传输材料

[0062] 可以使用的空穴传输层优选的厚度为 20-200nm。

[0063] 一类空穴传输材料包括通过旋涂可以沉积为层的聚合材料。这种聚合的空穴传输材料包括聚 (N- 乙烯基吡唑) (PVK)、聚噻吩、聚吡咯和聚苯胺。其他的空穴迁移材料是共轭聚合物, 例如聚 (对亚苯基乙烯基) (PPV) 和包括 PPV 的共聚物。其他的优选聚合物是: 聚 (2,5- 二烷氧基亚苯基亚乙烯基, 例如聚 (2- 甲氧基 -5-(2- 甲氧基戊氧基 -1,4- 亚苯基亚乙烯基), 聚 (2- 甲氧基戊氧基) -1,4- 亚苯基亚乙烯基), 聚 (2- 甲氧基 -5-(2- 十二烷氧基 -1,4- 亚苯基亚乙烯基) 及其他的其中至少一个烷氧基是长链可溶性的烷氧基的聚 (2,5- 二烷氧基亚苯基亚乙烯基), 聚茱和低聚茱; 聚苯撑和低聚苯撑; 聚蒽和低聚蒽; 和聚噻吩和低聚噻吩。

[0064] 另外类别的空穴传输材料包括可升华的小分子。例如, 芳香族的叔胺提供一类优选的空穴传输材料, 例如包括至少两个芳香族的叔胺部分的芳香族的叔胺 (例如, 基于联苯二胺或“星射状”结构的那些), 以下是代表性的:

[0065]



[0066] 另外它包括螺连接的分子,这些螺连接的分子是芳香胺,例如螺-TAD(2,2',7,7'-四-(二苯胺)-螺-9,9'-二芴)。

[0067] 另外一类小分子空穴传输材料公开在W02006/061594(Kathirgamanathan等)中,它基于二氨基二蒽。典型化合物包括:

[0068] 9-(10-N-(萘-1-基)-N-苯基氨基)蒽-9-基)-N-(萘-1-基)-N-苯基蒽-10-胺;

[0069] 9-(10-(N-二苯基-N-2-间-甲苯基氨基)蒽-9-基)-N-二苯基-N-2-间-甲苯基氨基-蒽-10-胺;和

[0070] 9-(10-(N-苯基-N-间甲苯基氨基)蒽-9-基)-N-苯基-N-间甲苯基蒽-10-胺。

[0071] 电致发光材料

[0072] 原则上,可以使用任何的电致发光材料,包括可以是荧光染料的分子固体,例如二萘嵌苯染料,金属配合物,例如 Alq_3 、 Ir(III)L_3 , 稀土螯合物,例如 Tb(III) 络合物,树枝状高分子,和低聚物,例如六噻吩,或聚合发光材料。该电致发光层可以包含作为发光材料的金属 8-羟基喹啉盐,铟、钇、铕、铽、铽、钆或铂络合物,硼络合物或稀土络合物。

[0073] 一优选类别的电致发光材料包括用可以是荧光、磷光或离子磷光(稀土)的染料

掺杂的基质材料。术语“电致发光器件”包括电致磷光器件。

[0074] 优选, 基质用少量的作为掺杂物的荧光物质掺杂, 优选掺杂混合物的量为 0.01-25wt%。如在 US-A-4769292 (Tang 等人, Kodak) 中论述的, 其内容在此引入作为参考, 该荧光材料的存在容许从宽范围的发光波长中选择。特别是, 如在 US-A-4769292 中的公开, 包括使有机金属络合物与少量的能够响应空穴电子复合而发光的荧光材料掺合, 能改变从发光区发出的光的色调。理论上, 如果发现用于掺合的基质材料和荧光材料具有确切相同的对于空穴电子复合的亲合性, 则每一材料一经在发光区中注入空穴和电子就应该发光。发光的感知的色调是两种发光的视觉整合。然而, 因为施加这样的基质材料和荧光材料的平衡有限制性, 所以, 优选选择荧光材料, 因此它提供有利的发光位。仅当存在小比例的提供有利的发光位的荧光材料时, 能完全消除基质材料典型的峰值强度波长发光, 有利于新的可归因于荧光材料的峰值强度波长发光。

[0075] 尽管最小比例的荧光材料足以实现这种影响变化, 但在任何情况下都不必使用基于基质材料大于约 10 摩尔%的荧光材料, 很少有必要使用大于 1 摩尔%的荧光材料。另一方面, 将存在的荧光材料限制到极其小的量, 通常基于基质材料小于约 10^{-3} 摩尔%, 能导致保持在基质材料特征波长下发光。因此, 通过选择能够提供有利发光位的荧光材料的比例, 能实现全部或部分发光波长的改变。这能选择并均衡 EL 器件的谱线发光, 以适应要提供的应用场合。在荧光染料情况下, 典型的量是 0.01-5wt%, 例如 2-3wt%。在磷光染料情况下, 典型的量是 0.1-15wt%。在离子发磷光物质情况下, 典型的量是 0.01-25wt%, 或最高达 100wt%。

[0076] 选择能够提供有利的发光位的荧光材料, 必需包括使荧光材料的特性与基质材料的特性关联。基质可以被认为是注入的空穴和电子的收集器, 其中荧光材料提供发光的分子位。当荧光材料存在于基质中时, 选择能够修饰发光色调的荧光材料的一个重要的关系是两种材料的还原电位的比较。已经表明改变发光波长的荧光材料呈现比基质 (还原电位) 负性较小的还原电位。在文献中广泛报道了按电子伏特计量的还原电位, 以及它们各种各样的测量技术。因为它是还原电位的比较, 而不是它们的希望的绝对值, 很明显能使用任何接受的用于还原电位测量的技术, 条件是类似地测量荧光和基质的还原电位。R. J. Cox, *Photographic Sensitivity*, Academic Press, 1973, Chapter 15 报道了优选的氧化和还原电位测量技术。

[0077] 当荧光材料存在于基质中时, 选择能够修饰发光色调的荧光材料第二个重要的关系是两种材料的带隙电势的比较。已经表明改变发光波长的荧光材料呈现比基质 (带隙电势) 更低的带隙电势。分子的带隙电势被认为是分开其基态和第一单重态的以电子伏特 (eV) 计的电势差。在文献中已经广泛地报道了带隙电势和用于测量它们的技术。此处报道的带隙电势是在吸收波长处以电子伏特 (eV) 测量的带隙电势, 所述的吸收波长向吸收峰值红移而且其大小为吸收峰值大小的十分之一。因为它是带隙电势的比较, 而不是它们的希望的绝对值, 很明显能使用任何接受的用于带隙测量的技术, 条件是类似地测量荧光和基质的带隙。F. Gutman 和 L. E. Lyons, *Organic Semiconductors*, Wiley, 1967, 第 5 章中公开了一种例证性的测量技术。

[0078] 对于在没有荧光材料的情况下本身能够发光的那些基质材料, 已经观察到, 当实现基质和荧光材料的谱线偶合时, 仅抑制在基质发光特征波长处的发光, 而提高在荧光材

料波长特征处的发光。就“谱线偶合”来说,它意思是单独的基质发光特征的波长与在没有基质的情况下荧光材料的光吸收波长之间存在的重叠。当基质的发光波长在荧光材料独自最大吸收 $\pm 25\text{nm}$ 范围之内时,发生最佳的谱线偶合。实际上,对于峰值发光和吸收波长,取决于峰值的宽度和它们的蓝移和红移斜率,相差最高达 100nm 或更大时,发生有利的谱线偶合。如果预期在基质和荧光材料之间的谱线偶合未达到最优化,则与荧光材料的蓝移比较,红移产生更高效的结果。

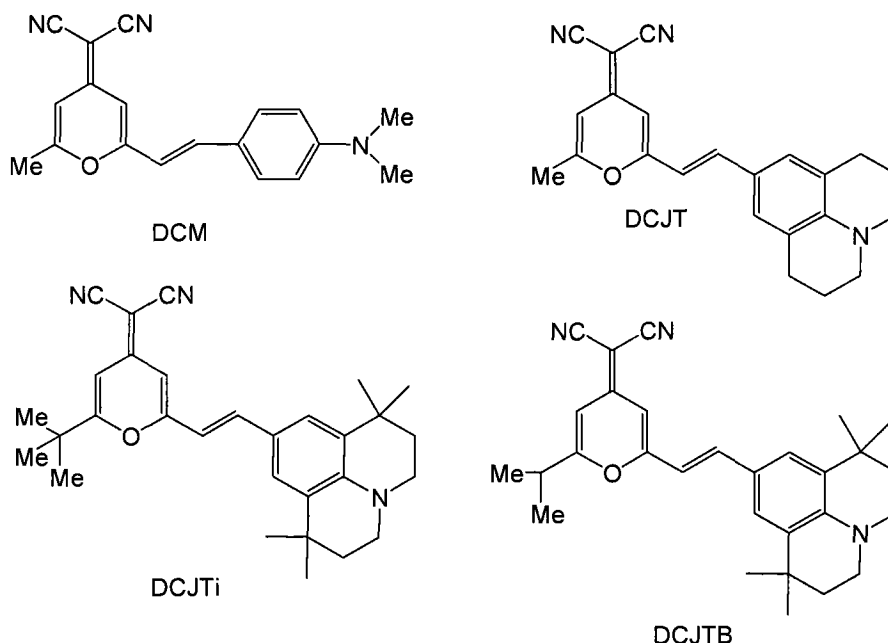
[0079] 有用的荧光材料是那些能够与基质混和制造成满足上面描述厚度范围、形成本发明 EL 器件发光区域的薄膜的荧光材料。尽管结晶的有机金属络合物不适合形成薄膜,但在基质中存在的有限量的荧光材料容许使用独自不能形成薄膜的荧光材料。优选的荧光材料是那些与基质形成共同相的荧光材料。荧光染料构成优选类别的荧光材料,因为染料自身适合在基质中分子水平分布。尽管能使用任何适当的将荧光染料分散在基质中的技术,但优选的荧光染料是那些与基质材料一起真空蒸汽沉积的荧光染料。

[0080] 一类基质材料包括金属配合物,例如,金属 8-羟基喹啉盐,例如 8-羟基喹啉锂、8-羟基喹啉铝、8-羟基喹啉钛、8-羟基喹啉锆或 8-羟基喹啉铪,它们可以用荧光材料或染料掺杂,如在专利申请 W02004/058913 中公开的。

[0081] 在 8-羟基喹啉盐,例如 8-羟基喹啉铝情况下:

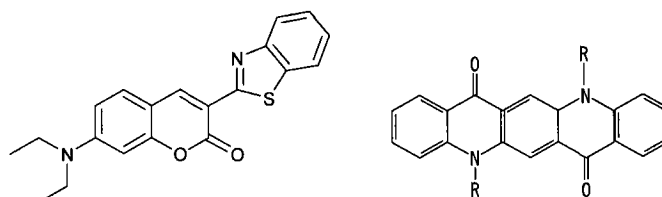
[0082] (a) 例如以下的化合物能作为红色掺杂物:

[0083]



[0084] (b) 例如以下的化合物能作为绿色掺杂物:

[0085]



[0086] 其中 R 是 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷基、单环的芳基、双环的芳基、单环的杂芳基、双环杂芳基、芳烷基

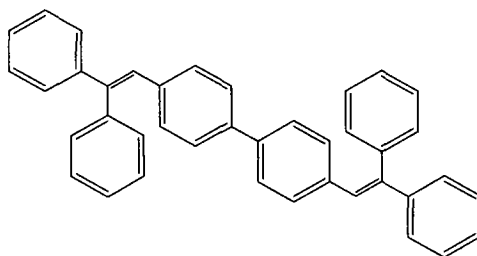
或噻吩基,优选苯基;和

[0087] (c) 对于联苯氧基双 8-羟基喹啉铝 (BA1Q₂) 或 8-羟基喹啉铝,化合物二萘嵌苯和 9-(10-(N-(萘-8-基)-N-苯基氨基)蒽-9-基)-N-(萘-8-基)-N-苯基蒽-10-胺能作为蓝色掺杂物。

[0088] 另外优选类别的基质是包含具有例如 4-10 个芳基或杂芳基环的共轭芳香族体系的小分子,所述的小分子可以带有取代基,例如烷基(特别是甲基)、烷氧基和氟,也可以用荧光材料或染料掺杂。

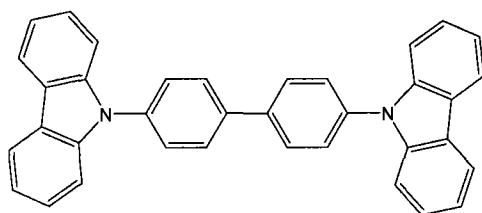
[0089] 上述类别的体系的例子是基于以下化合物(化合物 H)作为基质的发蓝色光材料和二萘嵌苯或 9-(10-(N-(萘-8-基)-N-苯基氨基)蒽-9-基)-N-(萘-8-基)-N-苯基蒽-10-胺作为掺杂物。

[0090]

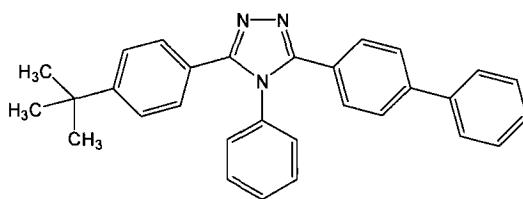


[0091] 作为小芳香族分子的基质材料的另外的例子显示如下:

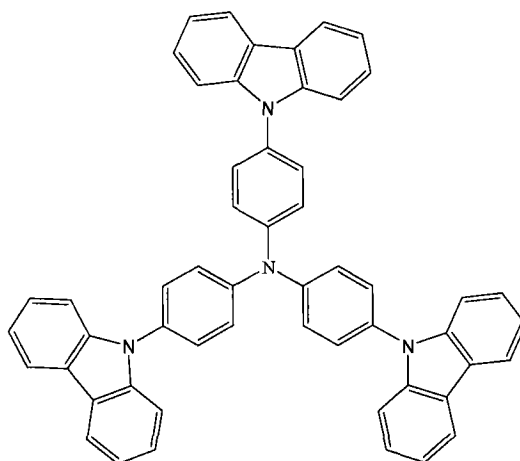
[0092]



CBP



TAZ



TCTA.

[0093] 如以上说明, 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉可以用作电致发光层中的基质, 或可以独自存在。

[0094] 发蓝色光的材料可以基于有机基质(例如, 如上所指出的共轭的芳族化合物)和如在 WO 2006/090098(Kathirgamanathan 等人)中公开的二芳基胺蒽化合物作为掺杂物。例如, CBP 可以用发蓝色光的取代蒽掺杂, 尤其是:

[0095] 9,10-双(-4-甲基苄基)-蒽,

[0096] 9,10-双-(2,4-二甲基苄基)-蒽,

[0097] 9,10-双-(2,5-二甲基苄基)-蒽,

[0098] 1,4-双-(2,3,5,6-四甲基苄基)-蒽,

[0099] 9,10-双-(4-甲氧基苄基)-蒽,

[0100] 9,10-双-(9H-芴-9-基)-蒽,

[0101] 2,6-二-叔丁基蒽,

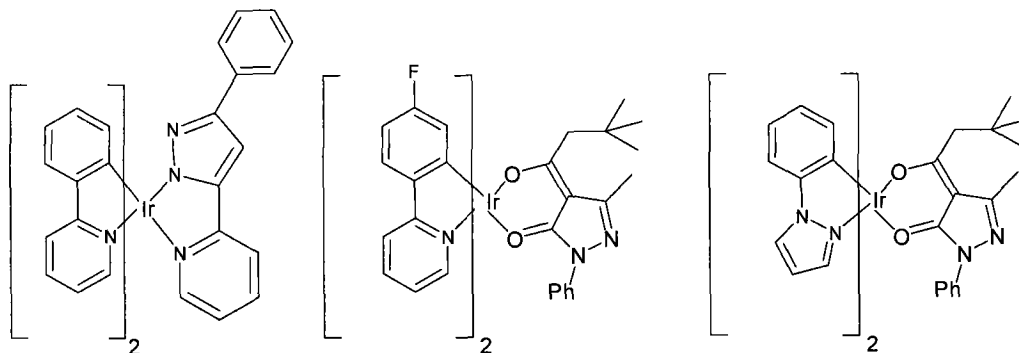
[0102] 2,6-二-叔丁基-9,10-双-(2,5-二甲基苄基)-蒽,

[0103] 2,6-二-叔丁基-9,10-双-(萘-1-基甲基)-蒽。

[0104] 另外的发蓝色光的材料可以使用 TCTA 作为基质并可以用以下, 见 WO 2005/080526(Kathirgamanathan 等人), 描述的蓝色磷光材料掺杂:

[0105] 蓝色磷光材料

[0106]



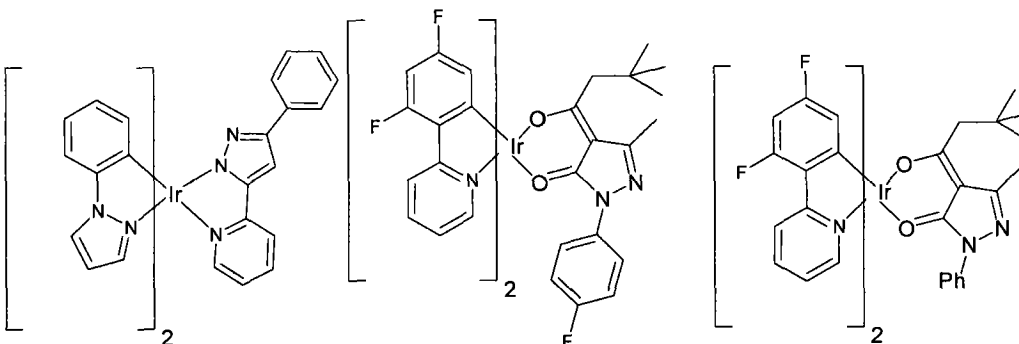
[0107] $\lambda_{\max}$ 495nm(DCM)

$\lambda_{\max}$ 493nm(DCM)

$\lambda_{\max}$

485nm(DCM)

[0108]



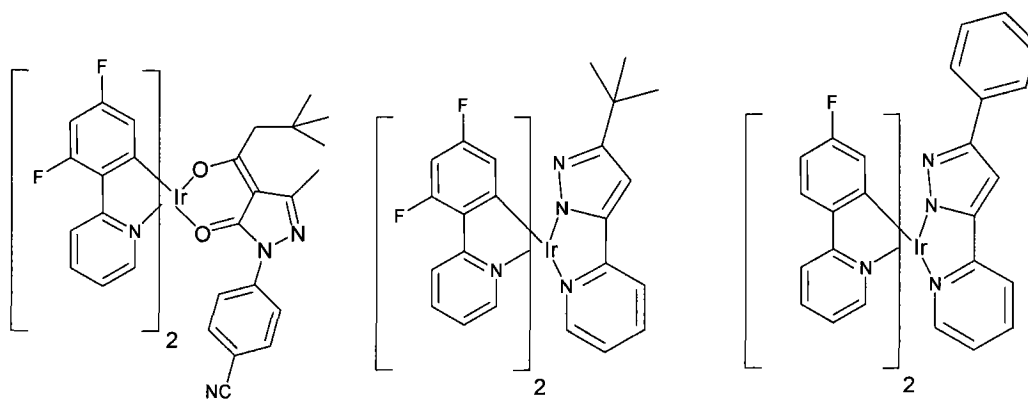
[0109] $\lambda_{\max}$ 485nm(DCM)

$\lambda_{\max}$ 484nm(DCM)

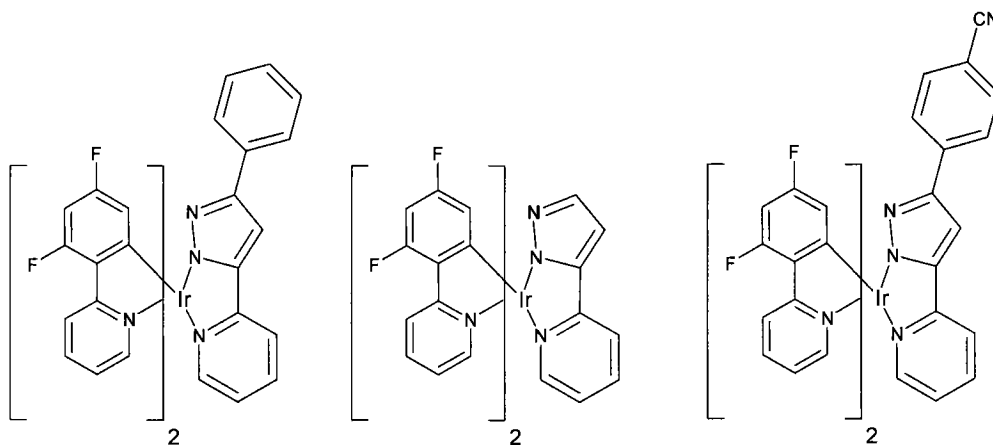
$\lambda_{\max}$

483nm(DCM)

[0110]

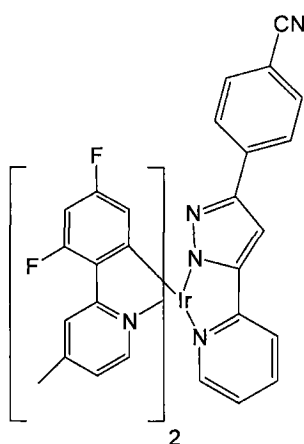
[0111] $\lambda_{\max}$ 480nm (DCM) $\lambda_{\max}$ 479nm (DCM) $\lambda_{\max}$ 477nm (DCM)

[0112]

[0113] $\lambda_{\max}$ 470nm (DCM) $\lambda_{\max}$ 469, 493nm (DCM) $\lambda_{\max}$

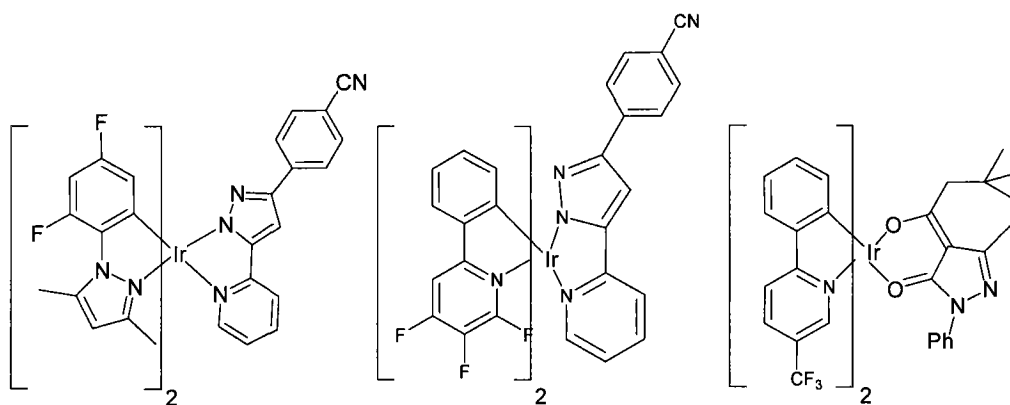
468nm (DCM)

[0114]

[0115] $\lambda_{\max}$ 462nm (DCM)

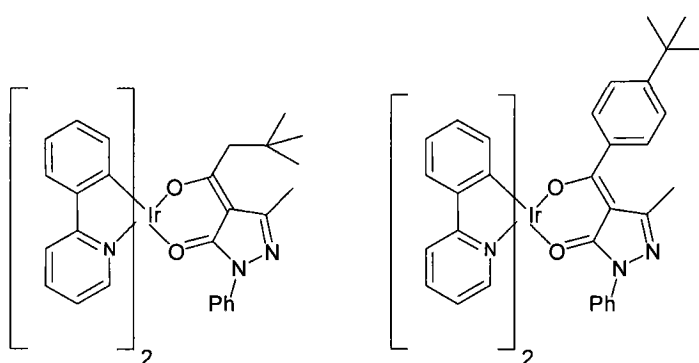
[0116] 可以与 CBP 或 TAZ 一起使用的绿色磷光材料的例子陈述如下 (见绿色磷光材料

[0117]

[0118] $\lambda_{\max}$ 502nm (DCM) $\lambda_{\max}$ 509nm (DCM) $\lambda_{\max}$

520nm (DCM)

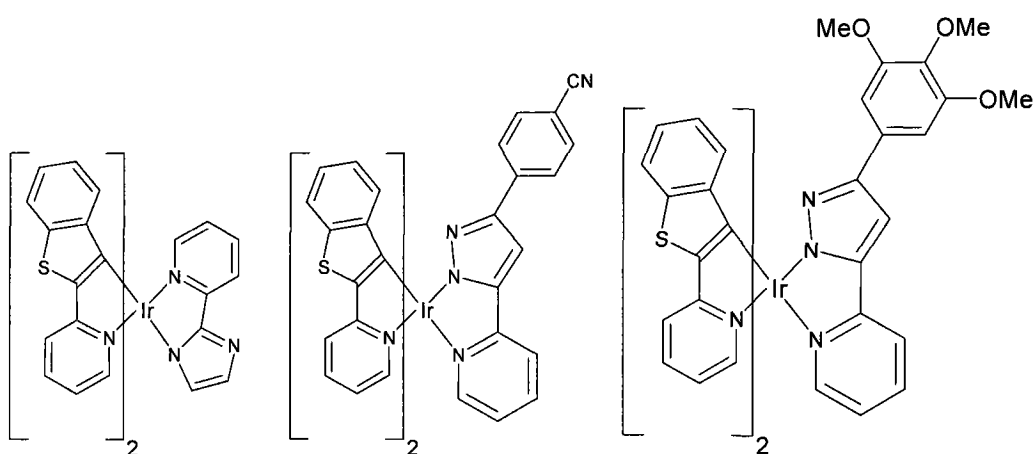
[0119]

[0120] $\lambda_{\max}$ 526nm (DCM) $\lambda_{\max}$ 528nm (DCM)

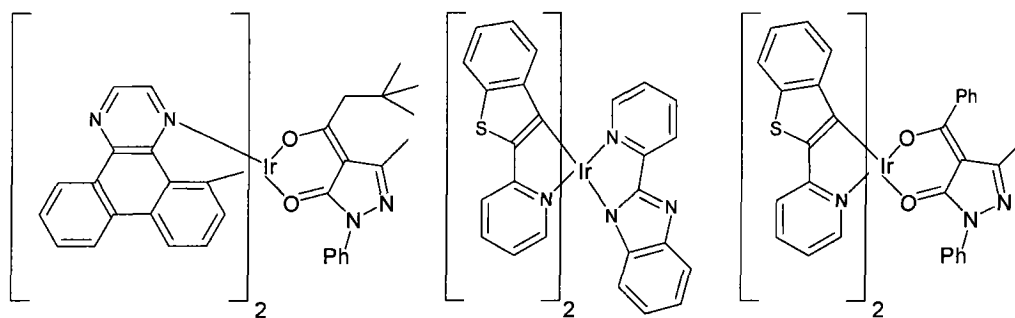
[0121] 可以与 CBP 或 TAZ 一起使用的红色磷光材料的例子陈述如下 (见 W0 2005/080526) :

[0122] 红色磷光材料

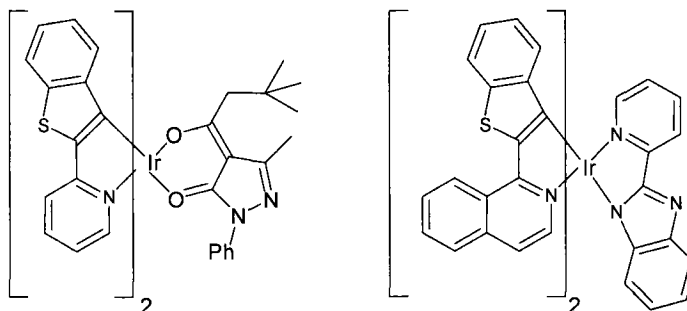
[0123]

[0124] $\lambda_{\max}$ 596nm (DCM) $\lambda_{\max}$ 596nm (DCM) $\lambda_{\max}$ 597nm (DCM)

[0125]

[0126] $\lambda_{\max}$ 600nm (DCM) $\lambda_{\max}$ 604nm (DCM) $\lambda_{\max}$ 614nm (DCM)

[0127]

[0128] $\lambda_{\max}$ 615nm (DCM) $\lambda_{\max}$ 682nm (DCM)

[0129] 作为另外的掺杂物, 荧光激光染料被认为是特别有用的用于本发明有机 EL 器件的荧光材料。能被使用的掺杂物包括二苯基吡啶、香豆素、二萘嵌苯和它们的衍生物。有用的荧光掺杂物公开在 US 4769292 中。一类优选的掺杂物是香豆素。以下是示例性的熟知用作激光染料的荧光香豆素染料:

[0130] FD-1 7-二乙基氨基-4-甲基香豆素,

[0131] FD-2 4,6-二甲基-7-乙基氨基香豆素,

[0132] FD-3 4-甲基伞形酮

[0133] FD-4 3-(2'-苯并噻唑基)-7-二乙基氨基香豆素,

[0134] FD-5 3-(2'-苯并咪唑基)-7-N,N-二乙基氨基香豆素,

[0135] FD-6 7-氨基-3-苯基香豆素,

[0136] FD-7 3-(2'-N-甲基苯并咪唑基)-7-N,N-二乙基氨基香豆素,

[0137] FD-8 7-二乙基氨基-4-三氟甲基香豆素,

[0138] FD-9 2,3,5,6-1H,4H-四氢化-8-甲基喹啉并[9,9a,1-gh]香豆素,

[0139] FD-10 环戊[c]久洛尼定并[9,10-3]-11H-吡喃-11-酮

[0140] FD-11 7-氨基-4-甲基香豆素,

[0141] FD-12 7-二甲基氨基环戊[c]香豆素,

[0142] FD-13 7-氨基-4-三氟甲基香豆素,

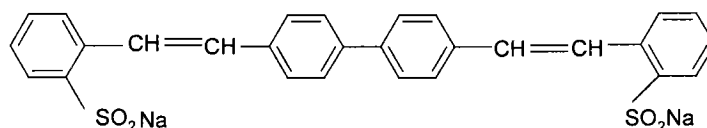
[0143] FD-14 7-二甲基氨基-4-三氟甲基香豆素,

[0144] FD-15 1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-8-三氟甲基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-gh]喹啉-10-酮,

[0145] FD-16 4-甲基-7-(磺基甲氨基)香豆素钠盐,

[0146] FD-17 7-乙基氨基-6-甲基-4-三氟甲基香豆素,

- [0147] FD-18 7-二甲基氨基-4-甲基香豆素，
 [0148] FD-19 1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢-8-乙酯基[1]苯并吡喃并[9,9a,1-g]喹啉-10-酮，
 [0149] FD-20 9-乙酰基-1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢[1]苯并吡喃并[9,9a,1-g]喹啉-10-酮，
 [0150] FD-21 9-氰基-1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢[1]苯并吡喃并[9,9a,1-g]喹啉-10-酮，
 [0151] FD22 9-(叔丁氧基羰基)-1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢[1]苯并吡喃并[9,9a,1-g]喹啉-10-酮，
 [0152] FD-23 4-甲基哌啶[3,2-g]香豆素，
 [0153] FD-24 4-三氟甲基哌啶[3,2-g]香豆素，
 [0154] FD-25 9-羧基-1,2,4,5,3H,6H,10H-四氢[1]苯并吡喃并[9,9a,1-g]喹啉-10-酮，
 [0155] FD-26 N-乙基-4-三氟甲基哌啶[3,2-g]。
 [0156] 其他的掺杂物包括双苯磺酸盐（需要通过旋涂而不是升华作用沉积），例如
 [0157]



(C)

[0158] 和二萘嵌苯和二萘嵌苯衍生物和掺杂物。其他的掺杂物是染料，例如荧光 4-二氰基亚甲基-4H-吡喃和 4-二氰基亚甲基-4H-噻喃，例如荧光二氰基亚甲基吡喃和噻喃染料。有用的荧光染料还可以从熟知的聚甲炔染料中选择，这包括花青、络合物花青和部花青（即，三-、四-和多核的花青和部花青）、氧杂菁、半氧杂菁、苯乙烯基、部苯乙烯基和链花青。花青染料包括通过次甲基键结合的两个基础杂环的核，例如唑鎓或吡嗪鎓核，例如来源于吡啶鎓、喹啉鎓、异喹啉鎓、噁唑鎓、噻唑鎓、硒唑鎓、吡唑鎓、吡咯鎓、吡啶鎓、3H-吡啶鎓、咪唑鎓盐、噁二唑鎓、噻二唑鎓、苯并噁唑鎓、苯并噻唑鎓、苯并硒唑鎓、苯并碲唑鎓、苯并咪唑鎓、3H-或 1H-苯并吡唑鎓、萘并噁唑鎓、萘并噻唑鎓、萘并硒唑鎓、萘并碲唑鎓、呋唑鎓、吡咯并吡啶鎓、菲并噻唑鎓和芴并噻唑鎓季盐的那些。其他有用类别的荧光染料是 4-氧-4H-苯并-[d,e]蒽和吡喃鎓、噻喃鎓、硒吡喃鎓和碲吡喃鎓染料。

[0159] 在以下专利、申请和出版物中公开了另外的发蓝色光的材料，其内容引入本发明作为参考：

[0160] US-A-5141671 (Bryan, Kodak) - 包括酚配位体和两个 8-羟基喹啉配位体的螯合铝。

[0161] WO 00/32717 (Kathirgamanathan) - 真空可沉积的 8-羟基喹啉锂，及其他取代的 8-羟基喹啉锂，其中取代基在 2、3、4、5、6 和 7 位可以相同或者不同，并选自烷基、烷氧基、芳基、芳氧基、磺酸、酯、羧酸、氨基和酰胺基或是芳香族的、多环的或杂环基团。

[0162] US 2006/0003089 (Kathirgamanathan) - 8-羟基喹啉锂，通过烷基锂或锂醇盐与 8-羟基喹啉在乙腈中反应制造。

[0163] Misra,

[0164] [http://www.ursi.org/Proceedings/ProcGA05/pdf/D04.5\(01720\).pdf](http://www.ursi.org/Proceedings/ProcGA05/pdf/D04.5(01720).pdf)

[0165] 在 1×10^{-5} 托下真空可沉积的蓝色有机电致发光材料双-(2-甲基 8-羟基喹啉)(三苯基甲硅烷氧基)铝(III)。

[0166] WO 03/006573(Kathirgamanathan 等人)-金属吡唑啉酮。

[0167] WO 2004/084325(Kathirgamanathan 等人)-硼络合物。

[0168] WO 2005/080526(Kathirgamanathan 等人)-蓝色磷光铱基络合物。

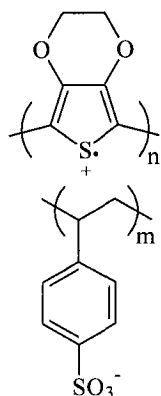
[0169] Ma 等人, Chem. Comm. 1998, 2491-2492, 具有 7-吡啶作为桥连配体的四核锌(II)化合物 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{AID})_6]$ 的制备和晶体结构。报道了通过将这种化合物 ($< 200^\circ\text{C}$ 、 2×10^{-6} 托) 真空沉积到涂有铟-锡氧化物的玻璃基板上形成薄的均匀薄膜, 从而装配尤其是单层的 LED。

[0170] 能被使用的另外的电致发光材料包括金属 8-羟基喹啉盐, 例如 8-羟基喹啉铝、8-羟基喹啉锂、8-羟基喹啉钛、8-羟基喹啉锆、8-羟基喹啉铪等。

[0171] 可以使用的许多另外的电致发光材料公开在 WO 2004/050793(吡唑啉酮), WO 2004/058783(二铱金属配合物), WO 2006/016193(二苯并硫苯基金属配合物) 和 WO 2006/024878(噻蒽金属配合物) 中, 同样见 WO 2006/040593, 其内容引入本发明作为参考。稀土螯合物, 特别是可以用作绿色和红色的发光体。此外, 如下表示, 此处导电聚合物, 例如聚苯胺、亚苯基亚乙烯基聚合物、芴均聚物和共聚物、亚苯基聚合物可以用作电致发光材料:

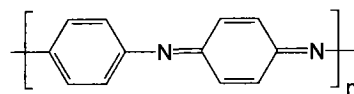
[0172] 导电聚合物

[0173]

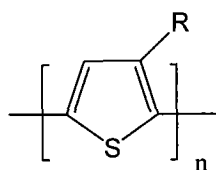


[0174] PEDOT-PSS ($\sigma = 1\text{Scm}^{-1}$)

[0175]



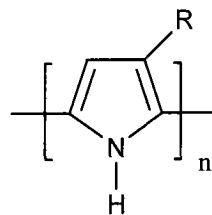
聚苯胺 (PANI) ($\sigma = 1-10\text{Scm}^{-1}$)



[0176] 聚噻吩 (PT)

[0177] ($\sigma = 1-500\text{Scm}^{-1}$)

[0178] 电子传递材料



聚吡咯 (PPy)

($\sigma = 1-100\text{Scm}^{-1}$)

[0179] 如阐明的, 此处使用的电子传递材料由如上定义的化合物, 例如 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉组成或包括如上定义的化合物例如 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉。优选, 在 ET 层中的如上定义的化合物例如 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉的含量, 至少为 30wt%, 优选至少 50wt%。

[0180] 实施方式中的上述化合物可以通过在有酸催化剂, 例如有机酸酐的存在情况下, 缩合如下通式的化合物与通式 $R_1\text{CHO}$ 化合物制造

[0181] $[\text{Phen}] (\text{CH}_3)_n$

[0182] 其中 n 如以上限定。

[0183] 电子注入材料

[0184] 可以使用任何熟知的电子注入材料, LiF 是典型的。其他可能的包括 BaF_2 、 CaF_2 和 CsF_2 。

[0185] 阴极

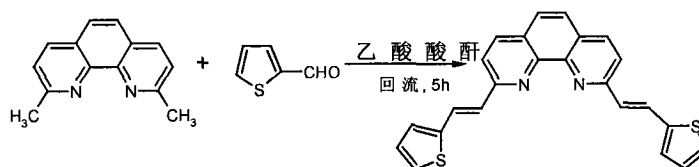
[0186] 在许多实施方式中, 铝单独用作阴极或与元素例如镁或银形成合金用作阴极, 尽管在一些实施方式中可以使用其他的阴极材料例如钙。在实施方式中, 阴极可以包含靠近电子注入或电子传递层的第一层合金, 例如锂-银、镁-银或铝-镁, 和远离电子注入或电子传递层的第二层纯铝。阴极材料也可以在透明板材料上, 该材料可以是玻璃的或可以是塑料的, 可以是刚性的或挠性的, 可以是光学透明的。关于塑料基质, 可以使用刚性的或挠性的透明塑料材料, 优选具有相对高 T_g 的尺寸稳定的、不透水的 (包括水蒸汽) 那些材料。PEN 是优选的材料, 可以使用的其他的材料包括 PES、PEEK 和 PET。该塑料可以涂有导电薄膜, 也可以具有阻挡层以改进对工作状况下可能遇到的例如大气水分的湿气的耐受性。

[0187] 现在参考以下的实施例描述如何实施本发明。

[0188] 制备方法

[0189] 制备 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉

[0190]



[0191] 化合物 A

[0192] 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉 (新亚铜试剂水合物) (10g, 0.048 摩尔) 和 2-噻吩甲醛 (9.4ml, 0.188 摩尔) 在乙酸酐 (15ml) 中的混合物回流 5 小时。溶液放置冷却到室温得到浅黄固体。在抽吸下过滤去固体, 用四氢呋喃洗涤滤饼。将它转移进入锥形烧瓶之内, 用去离子水搅拌 15 分钟, 在抽吸下过滤。用四氢呋喃和石油醚 (40-60°C) 再一次洗涤固体。在 80°C 真空下干燥产物 8 小时。得率: 5.9g。将产物升华得到呈现强黄色荧光的橙黄色固体。在薄膜中和在 THF 中的溶液中其吸收和荧光光谱显示于图 1 和 2 中。

[0193] 得率: 2.8g, M. p 298°C (DSC, 开始), 303°C (DSC, 峰值); T_g 111°C

[0194]

元素	C	H	N	S

%理论	72.70	4.07	7.06	16.17
%实测	72.85	4.12	7.10	16.17

[0195] 器件结构

[0196] 使用预先蚀刻的 ITO 涂敷的玻璃片 ($10 \times 10 \text{ cm}^2$)。利用 SolcietMachine, ULVAC Ltd. Chigacki, Japan, 通过真空蒸发, 在 ITO 上通过顺序形成层构造器件。每一个像素的有效面积是 3 毫米 $\times$ 3 毫米。在惰性气氛 (氮气) 中, 用紫外线可固化的粘合剂, 利用玻璃支承板包封被覆电极。进行电致发光研究, 其中 ITO 电极总是连接到正极接线柱上。使用计算机控制的 Keithly 2400 源计数器研究电流对电压的 (关系)。

[0197] 实施例 1

[0198] 具有红色和青绿色发光的器件由上面描述的方法形成, 它们由阳极层、缓冲层、空穴传输层、电致发光层 (掺杂材料)、电子传递层、电子注入层和阴极层组成, 膜厚度为 nm:

[0199] 红色

[0200] ITO/ZnTp TP(20)/ α -NBP(50)/ Alq_3 :DCJT(60 : 0.6)/ETL(20)/LiF(0.3)/Al

[0201] 其中 ETL 是 Zrq_4 或 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉。

[0202] 蓝色

[0203] ITO/ZnTp TP(20)/ α -NBP(50)/化合物 H: 二萘嵌苯(25 : 0.1)/ETL(20)/LiF(0.3)/Al

[0204] 其中 ETL 是 Zrq_4 或 2,9-双(2-噻吩-2-基-乙烯基)-[1,10]菲咯啉。

[0205] 绿色

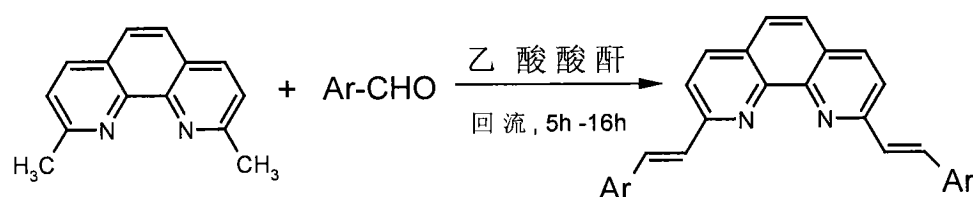
[0206] 如图 9-12 所示。

[0207] 结果显示在图 3-12 中。

[0208] 实施例 2

[0209] 制备 2,9-双(2-芳基乙烯基)-[1,10]菲咯啉

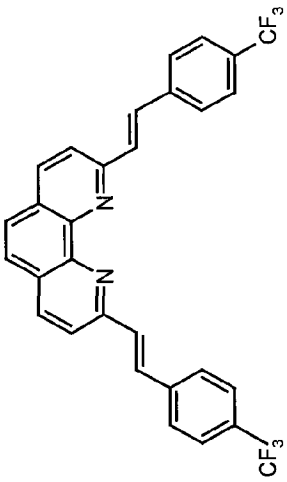
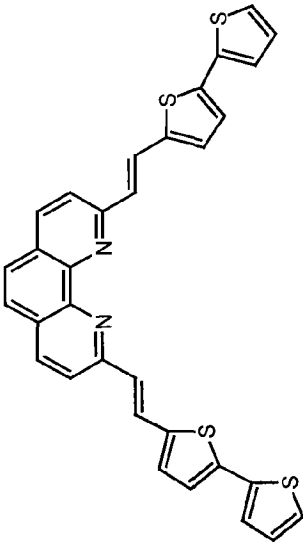
[0210]



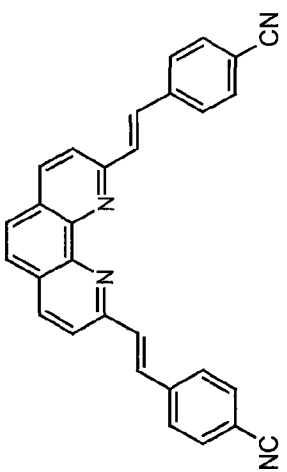
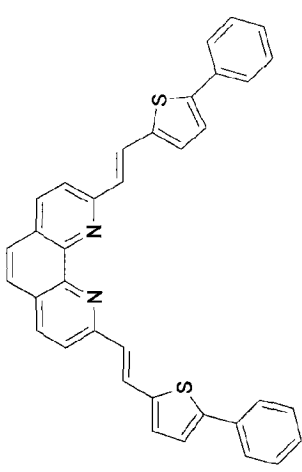
[0211] 2,9-二甲基-1,10-菲咯啉 (新亚铜试剂水合物) (5.0 g; 0.024 摩尔) 和 2-芳基甲醛 (0.053 摩尔) 在乙酸酐 (20ml) 中的混合物回流 5-16 小时。将冷却的反应混合物倒入甲醇/水中产生固体。过滤去固体, 通过溶解固体吸收在二氯甲烷中, 在分液漏斗中用水萃取。用去离子水洗涤有机相, 用无水硫酸镁干燥, 蒸发得到固体, 得率 55% -75%。升华产物得到呈现强荧光的分析纯固体。

[0212] 下列的化合物通过上述步骤制造:

[0213]

名称	结构	EA (%) 理论 实测	M. Pt. DSC 峰值 (°C)	Tg (°C)	UV-Vis. $\lambda_{\max}$ (nm) 溶液	FL. $\lambda_{\max}$ (nm) 溶液
化合物 B	 2,9-双(4,4'-三氟甲基苯乙烯基)菲咯啉	C = 69.23 H = 3.49 N = 5.38	279	无 Tg	355 307 241	397
化合物 C		C = 68.54 H = 3.59 N = 5.00	无峰	无 Tg	待定	待定

[0214]

化合物 D	 2,9-双(4,4'-氰苯乙炔基)菲咯啉	C = 82.93 H = 4.18 N = 12.82	C = 82.67 H = 4.07 N = 12.82	289	无 Tg	待定	待定
化合物 E	 2,9-双(2,2'-乙炔基-5,5'-苯基苯硫基)菲咯啉	C = 78.80 H = 4.41 N = 5.10	C = 78.36 H = 4.97 N = 5.64	208	无 Tg	待定	待定

化合物A薄膜的吸收和荧光光谱

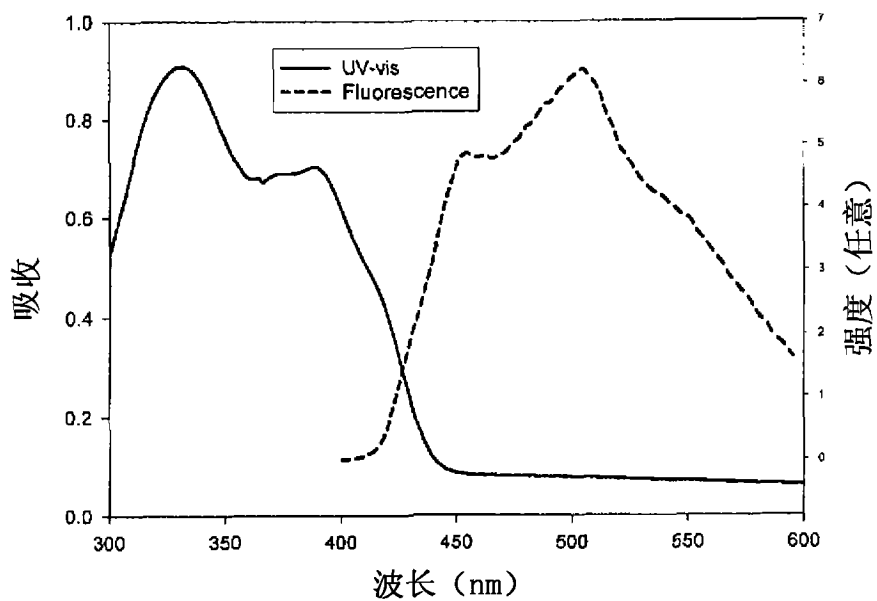


图 1

化合物A在溶液中的吸收和荧光光谱 (THF)

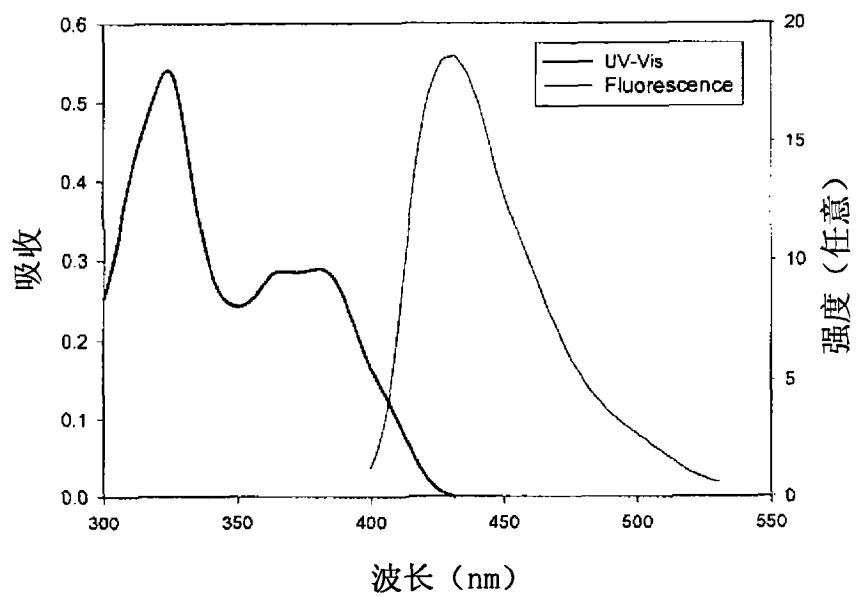


图 2

发红色荧光的器件
化合物A作为ETL：与Zrq4比较

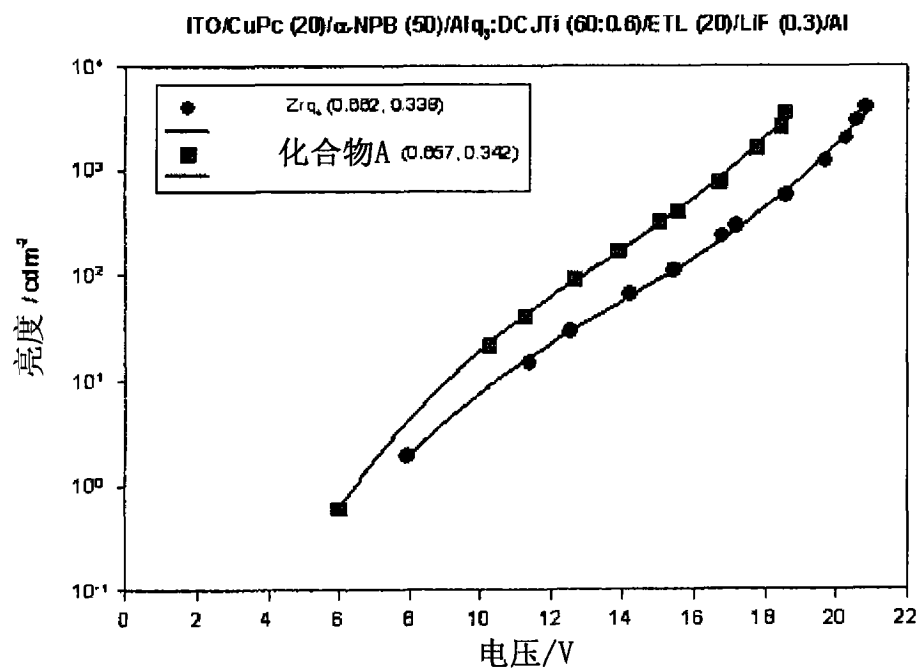


图 3

发红色荧光的器件
化合物A作为ETL：与Zrq4比较

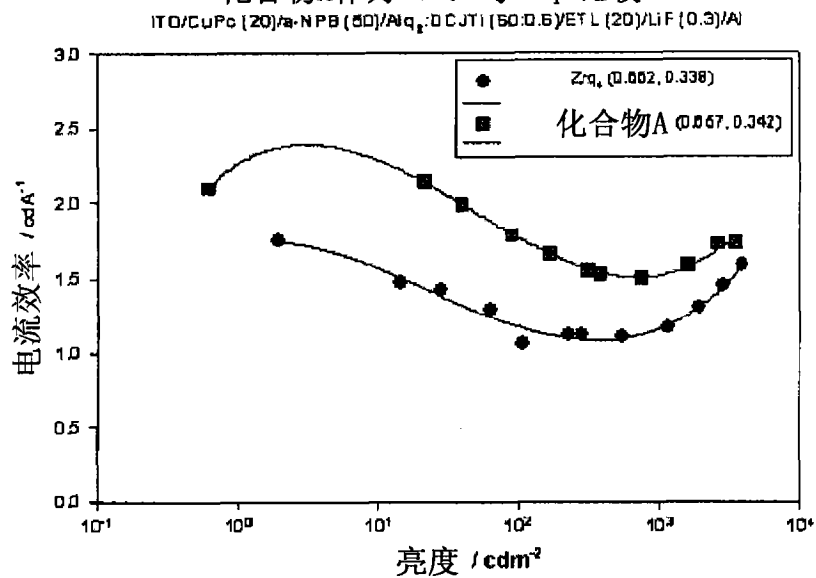


图 4

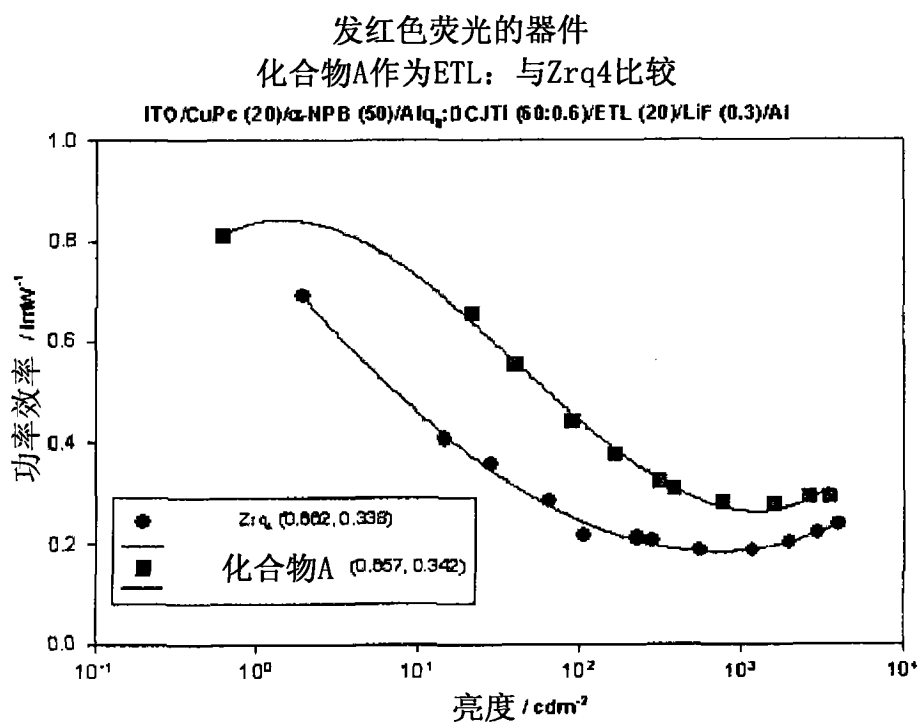


图 5

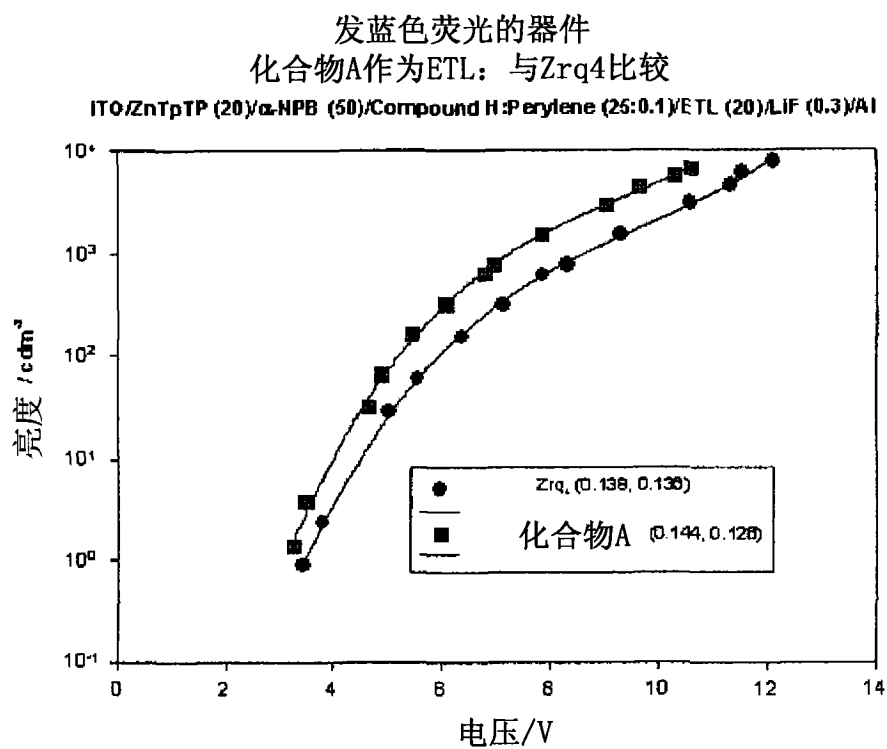


图 6

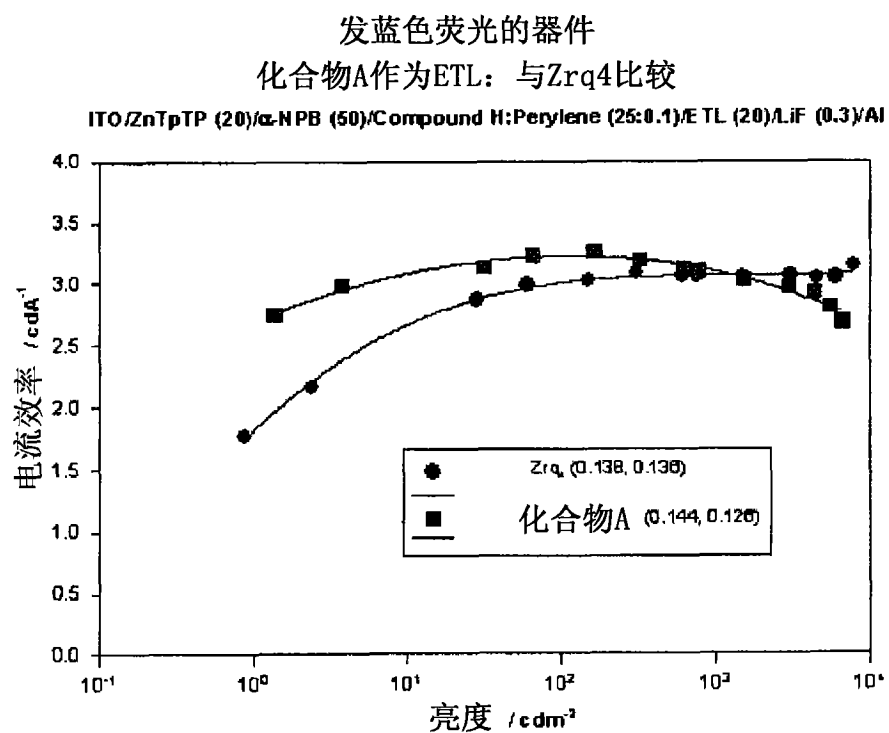


图 7

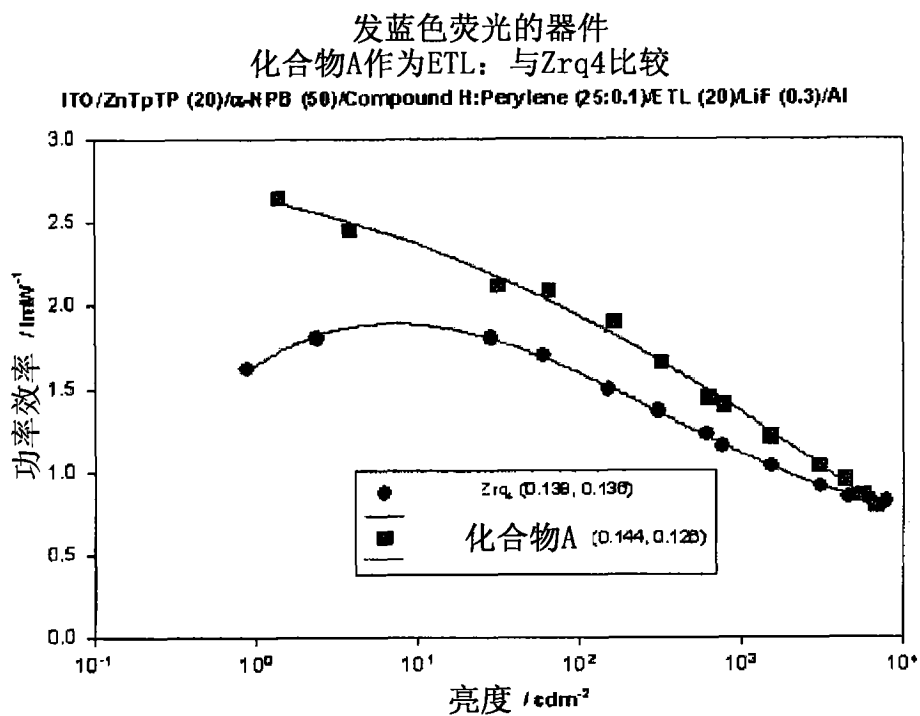


图 8

发绿色荧光的器件：ETLs的比较

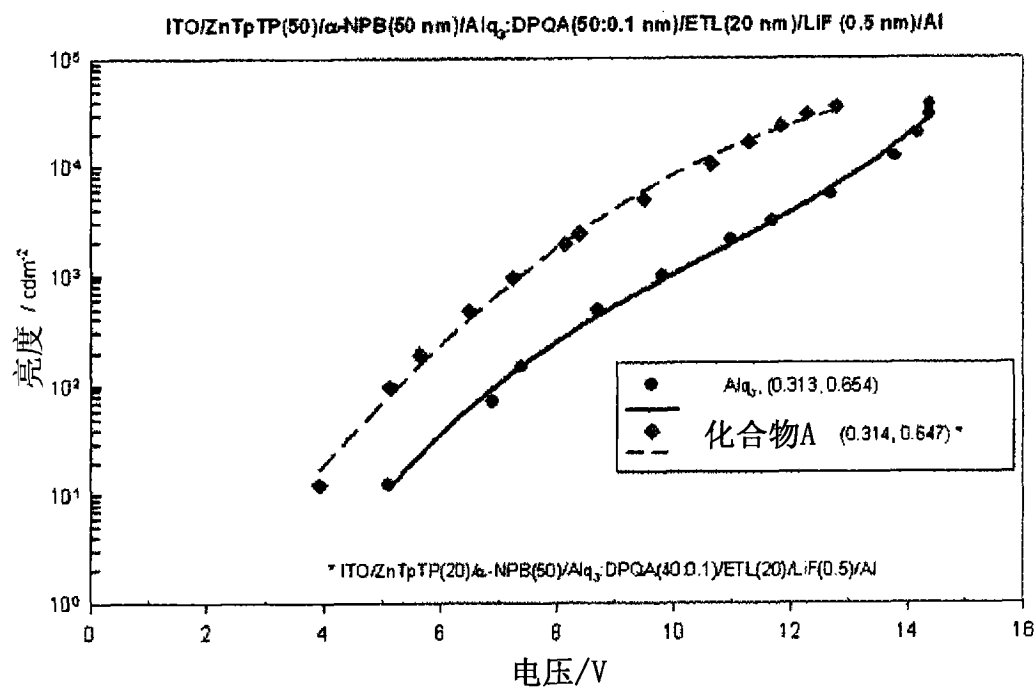


图 9

发绿色荧光的器件：ETLs的比较

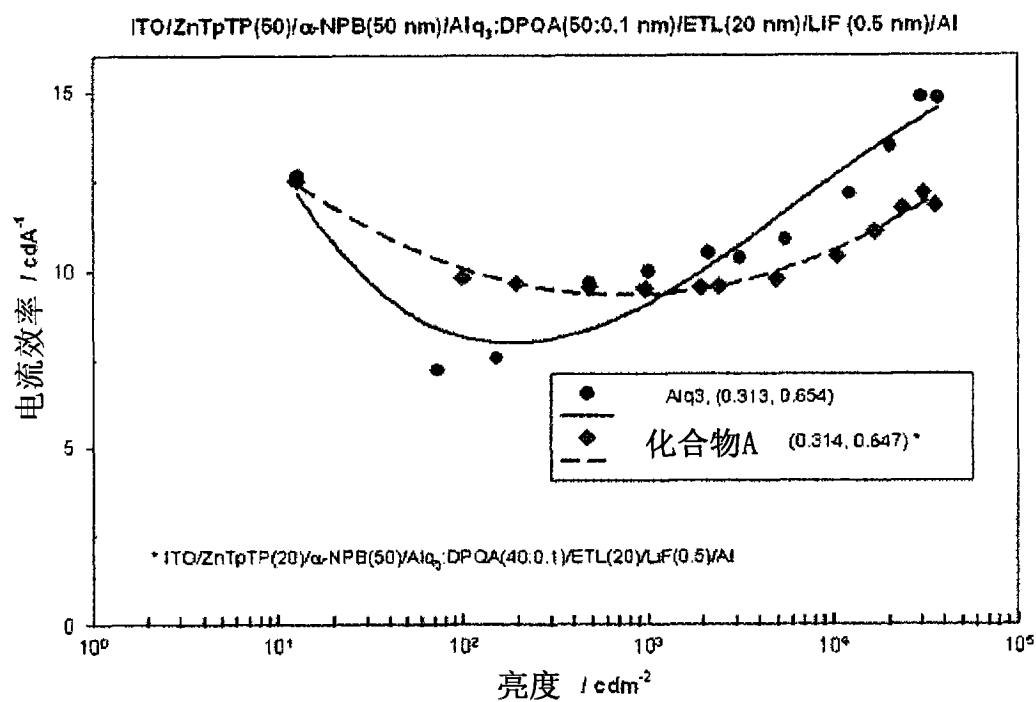


图 10

发绿色荧光的器件:ETLs的比较

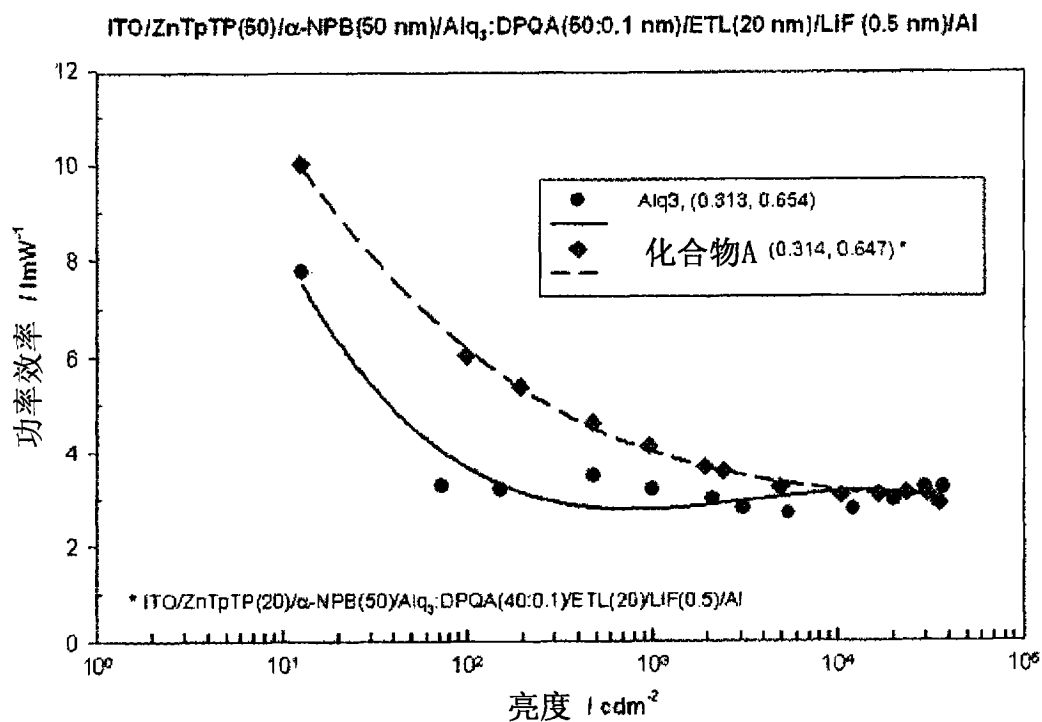


图 11

发绿色荧光的器件:ETLs的比较

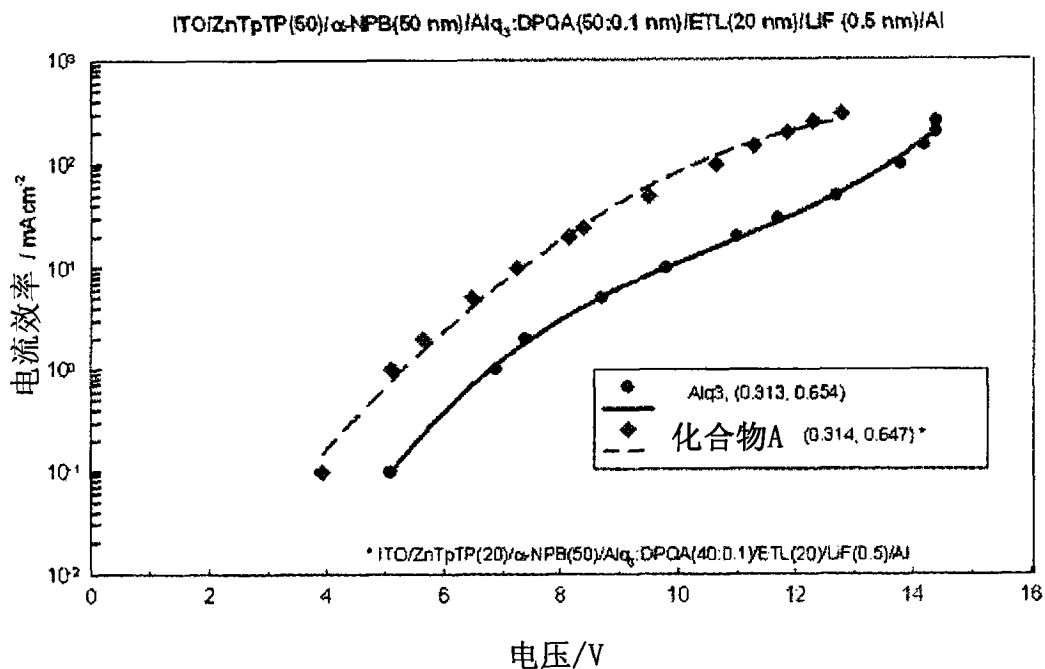


图 12

专利名称(译)	菲咯啉化合物和使用其的电致发光器件		
公开(公告)号	CN101574017B	公开(公告)日	2013-03-13
申请号	CN200780047638.9	申请日	2007-12-19
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	普帕蒂凯蒂尔格玛纳森 西瓦格纳纳桑德拉姆苏伦德拉库马尔		
发明人	普帕蒂·凯蒂尔格玛纳森 西瓦格纳纳桑德拉姆·苏伦德拉库马尔		
IPC分类号	H01L51/50 C09K11/06		
CPC分类号	C09K2211/1011 H01L51/0072 C09K2211/1029 C09K11/06 C09K2211/186 H01L51/5048 C07D471/04 C09K2211/1088 H01L51/0068 H01L51/0081		
代理人(译)	郭国清		
优先权	2006025540 2006-12-22 GB		
其他公开文献	CN101574017A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

在OLEDs中，通过利用如下通式的化合物实现改进的效率，[Ar] (CH=CH-R1)_n其中N是1-4的整数；[Ar]是多环的芳香族的或杂芳族骨架，它们任选用一个或多个烷基或烷氧基取代；和R1是5-元杂芳基，任选用甲基、甲氧基、芳基或杂芳基取代，或是苯基或萘基，任选用甲基、甲氧基、三氟甲基或氰基取代，或是二苯基或取代的二苯基。该化合物认为是新颖的，通过在酸催化剂例如有机酸酐存在的情况下，缩合通式[Ar](CH₃)_n的化合物，其中[Ar]和n如上定义，和通式R1CHO的化合物制造。

