



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102471677 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 23

(21) 申请号 201080027428. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 06. 30

G09K 11/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01L 51/50 (2006. 01)

61/222, 244 2009. 07. 01 US

G07C 211/61 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 15

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/040578 2010. 06. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02011/002870 EN 2011. 01. 06

(71) 申请人 E. I. 内穆尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 高卫英 N·海隆 J·A·梅罗

V·罗斯托弗采夫

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 朱黎明

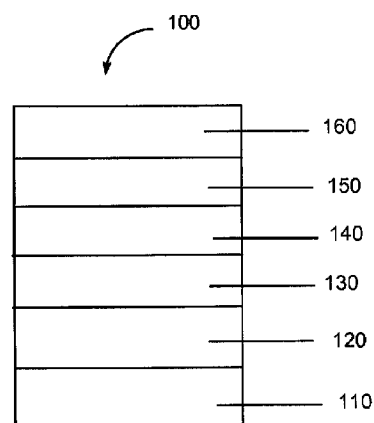
权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 1 页

(54) 发明名称

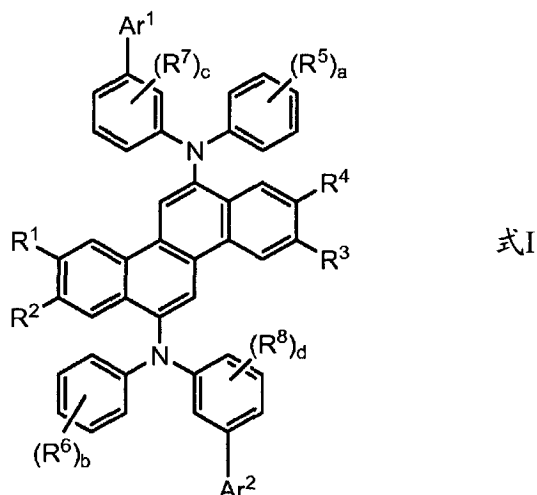
用于发光应用的**蒽**化合物

(57) 摘要

本公开涉及可用于电致发光应用中的**蒽**化合物。本公开还涉及活性层包含此类**蒽**化合物的电子器件。



1. 具有式 I 的化合物：



其中：

R¹、R²、R³ 和 R⁴ 相同或不同并且选自 H、D、烷基和甲硅烷基，其中 R¹ 和 R² 基团或 R³ 和 R⁴ 基团能够被结合在一起以形成 5 元或 6 元脂族环；

R⁵ 和 R⁶ 相同或不同并且选自 D、烷基、甲硅烷基、苯基、萘基、N- 咔唑基、和苄基；

R⁷ 和 R⁸ 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、甲硅烷基、硅氧烷基、苯基、联苯基、和 N- 咔唑基，或两个相邻的 R⁷ 基团或两个相邻的 R⁸ 基团能够结合在一起以形成萘基；

Ar¹ 和 Ar² 相同或不同并且为芳基；

a 和 b 相同或不同并且为 1-5 的整数；并且

c 和 d 在每次出现时相同或不同并且为 0-4 的整数。

2. 权利要求 1 的化合物，其中，R⁷ 和 R⁸ 在每次出现时相同或不同并且选自 D、苯基、联苯基和 N- 咔唑基，或两个相邻的 R⁷ 基团或两个相邻的 R⁸ 基团能够结合在一起以形成萘基。

3. 权利要求 1 的化合物，其中，R¹ 为支链的烃烷基，所述支链的烃烷基选自异丙基、2- 丁基、叔丁基和 2-(2- 甲基)- 丁基，并且 R² 至 R⁴ 为 H。

4. 权利要求 1 的化合物，其中，R¹ 和 R² 合在一起形成选自环戊基和环己基的脂族环，并且 R³ 和 R⁴ 为 H。

5. 权利要求 1 的化合物，其中，R¹ 至 R⁴ 的每个均为 H。

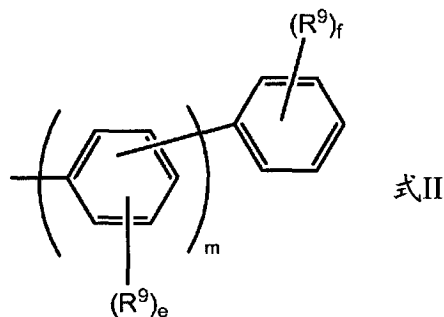
6. 权利要求 1 的化合物，其中，R⁵ 和 R⁶ 为具有 1-6 个碳原子的烃烷基。

7. 权利要求 1 的化合物，其中，a = b = 1 或 2。

8. 权利要求 1 的化合物，其中，R⁵ 和 R⁶ 为芳族基团，所述芳族基团选自邻- 苯基、间- 苯基、间-N- 咔唑基、和 2- 苄基。

9. 权利要求 1 的化合物，其中，R⁷ 和 R⁸ 选自具有 1-10 个碳原子的烃烷基。

10. 权利要求 1 的化合物，其中，Ar¹ 和 Ar² 选自苯基、萘基、N- 咔唑基、N- 咔唑基苯基、和具有式 II 的基团：



其中：

R^9 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、甲硅烷基、硅氧烷基、和芳基；

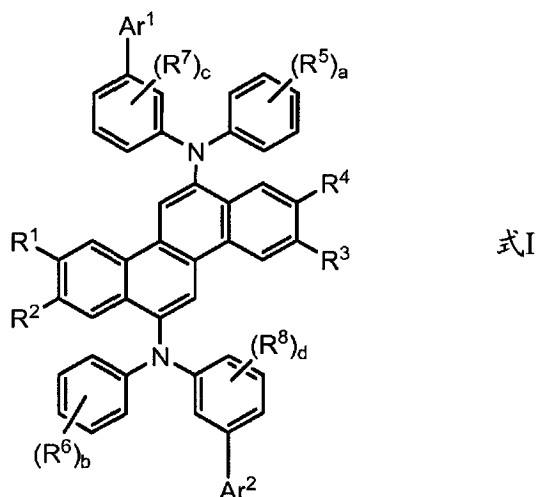
e 在每次出现时相同或不同并且为 0-4 的整数；

f 在每次出现时相同或不同并且为 0-5 的整数；并且

m 在每次出现时相同或不同并且为 0 至 6 的整数。

12. 选自 E1 至 E7 的化合物。

13. 有机电子器件,所述有机电子器件包含第一电接触层、第二电接触层、以及介于所述第一电接触层和所述第二电接触层之间的至少一个活性层,其中所述活性层包含具有式 I 的化合物：



其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同并且选自 H、D、烷基和甲硅烷基,其中 R^1 和 R^2 基团或 R^3 和 R^4 基团能够被结合在一起以形成 5 元或 6 元脂族环；

R^5 和 R^6 相同或不同并且选自 D、烷基、甲硅烷基、苯基、萘基、N- 咔唑基、和茱基；

R^7 和 R^8 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、甲硅烷基、硅氧烷基、苯基、联苯基、和 N- 咔唑基,或两个相邻的 R^7 基团或两个相邻的 R^8 基团能够结合在一起以形成萘基；

Ar^1 和 Ar^2 相同或不同并且为芳基；

a 和 b 相同或不同并且为 1-5 的整数；并且

c 和 d 在每次出现时相同或不同并且为 0-4 的整数。

14. 权利要求 13 的器件,其中, R^7 和 R^8 在每次出现时相同或不同并且选自 D、苯基、联苯基、和 N- 咔唑基,或两个相邻的 R^7 基团或两个相邻的 R^8 基团能够结合在一起以形成萘基。

15. 权利要求 13 的器件,其中, R^1 至 R^4 为 H。

16. 权利要求 13 的器件,其中, R^5 和 R^6 为具有 1-6 个碳原子的烃烷基。
17. 权利要求 13 的器件,其中, R^5 和 R^6 为芳族基团,选自邻-苯基、间-苯基、和间-N-吡唑基、以及 2- 苄基。
18. 权利要求 13 的器件,其中,式 I 的化合物选自 E1 至 E7。
19. 权利要求 13 的器件,其中,所述活性层为光敏层并且还包含基质材料。
20. 权利要求 19 的器件,所述器件还包括介于所述第一电接触层和所述活性层之间的缓冲层。
21. 权利要求 20 的器件,其中,所述缓冲层包含至少一种导电聚合物和至少一种氟化的酸聚合物。

用于发光应用的蒽化合物

[0001] 相关专利申请

[0002] 本专利申请根据 35U. S. C. § 119(e), 要求 2009 年 7 月 1 日提交的临时申请 61/222, 244 的优先权, 将所述文献全文以引用方式并入。

[0003] 发明背景

[0004] 公开领域

[0005] 本公开涉及电致发光蒽化合物。本公开还涉及活性层包含此类蒽化合物的电子器件。

[0006] 相关领域说明

[0007] 发光的有机电子器件例如组成显示器的发光二极管存在于许多不同种类的设备中。在所有的此类器件中, 有机活性层均被夹置在两个电接触层之间。所述电接触层中的至少一个是透光的, 以便光能够穿过该电接触层。当在整个电接触层施加电流时, 有机活性层发射穿过透光的电接触层的光。

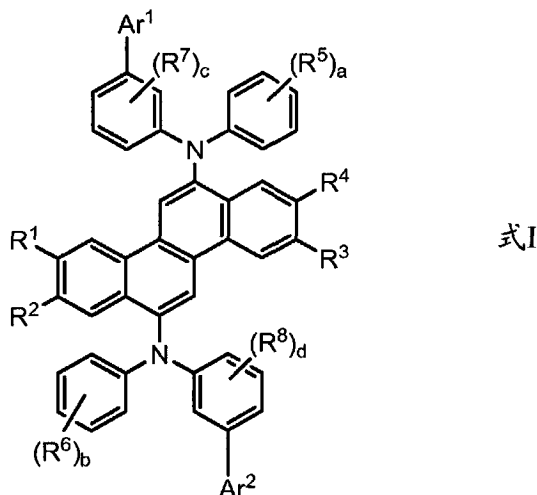
[0008] 已知在发光二极管中将有机电致发光化合物用作活性组分。已知例如蒽、噻二唑衍生物和香豆素衍生物等简单有机分子显示具有电致发光性。半导体共轭聚合物已被用作电致发光组分, 如已公开于例如美国专利公开 5, 247, 190、美国专利公开 5, 408, 109 和已公布的欧洲专利申请 443 861 中的。

[0009] 然而, 仍持续需要电致发光化合物, 尤其是发射蓝光的化合物。

[0010] 发明概述

[0011] 提供具有式 I 的化合物:

[0012]



[0013] 其中:

[0014] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同并且选自 H、D、烷基和甲硅烷基, 其中 R^1 和 R^2 基团或 R^3 和 R^4 基团可结合在一起以形成 5 元或 6 元脂族环;

[0015] R^5 和 R^6 相同或不同并且选自 D、烷基、甲硅烷基、苯基、萘基、N- 呋唑基、和茱基;

[0016] R^7 和 R^8 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、甲硅烷基、硅氧烷基、苯基、联苯基、和 N- 呋唑基, 或两个相邻的 R^7 基团或两个相邻的 R^8 基团能够结合在一起以

形成萘基；

[0017] Ar^1 和 Ar^2 相同或不同并且为芳基；

[0018] a 和 b 相同或不同并且为 1-5 的整数；并且

[0019] c 和 d 在每次出现时相同或不同并且为 0-4 的整数。

[0020] 还提供式 I 的化合物，其中 R^7 和 R^8 选自 D、苯基、联苯基、和 N- 唑基，或两个相邻的 R^7 基团或两个相邻的 R^8 基团能够结合在一起以形成萘基；

[0021] 还提供包含活性层的电子器件，所述活性层包含式 I 的化合物。

[0022] 附图简述

[0023] 附图示出了实施方案，以增进对本文所述概念的理解。

[0024] 图 1 包括有机电子器件的一个实例的示例。

[0025] 技术人员认识到附图中的物体是以简洁明了的方式示出的并且不一定是按比例绘制的。例如，图中一些物体的尺寸相对于其它物体可能有所放大，以便于更好地理解实施方案。

[0026] 发明详述

[0027] 本文示例性而非限制性地公开了许多方面和实施方案。在阅读完本说明书后，技术人员应认识到，在不脱离本发明范围的情况下，其它方面和其它实施方案也是可能的。

[0028] 通过阅读以下的发明详述和权利要求，任何一个或更多个实施方案的其它特征和有益效果将变得显而易见。发明详述首先定义和阐明术语，接着描述化合物、电子器件，并且最后描述实施例。

[0029] 1. 术语的定义和说明

[0030] 在提出下述实施方案详情之前，先定义或阐明一些术语。

[0031] 如本文所用，术语“脂族环”旨在表示不具有离域 π 电子的环状基团。在一些实施方案中，所述脂族环非不饱和。在一些实施方案中，该环具有一个双键或三键。

[0032] 术语“烷基”旨在表示具有一个连接点的、衍生自脂族烃的基团，并且包括直链的、支链的或环状的基团。该术语旨在包括杂烷基。术语“烃烷基”是指不具有杂原子的烷基。在一些实施方案中，烷基具有 1-20 个碳原子。

[0033] 术语“芳基”旨在表示具有一个连接点的、衍生自芳族烃的基团。该术语包括具有单环的基团以及具有多个可由单键结合或稠合在一起的环的那些。该术语旨在包括杂芳基。术语“亚芳基”旨在表示具有两个连接点的、衍生自芳族烃的基团。在一些实施方案中，芳基具有 3-60 个碳原子。

[0034] 术语“支链烷基”是指具有至少一个仲碳或叔碳的烷基。术语“仲烷基”是指具有仲碳原子的支链烷基。术语“叔烷基”是指具有叔碳原子的支链烷基。在一些实施方案中，支链烷基通过仲碳或叔碳连结。

[0035] 术语“化合物”旨在表示由分子构成的不带电的物质，所述分子进一步由原子组成，其中所述原子不能够通过物理手段来分开。当用于指器件中的层时，短语“邻近”不必指一层紧邻另一层。另一方面，短语“邻近 R 基团”用来指化学式中彼此紧接的 R 基团（即，通过键结合的原子上的 R 基团）。前缀“氟代”表示一个或多个碳原子已被氟置换。

[0036] 前缀“杂”表示一个或多个碳原子已被不同的原子置换。在一些实施方案中，所述不同的原子为 N、O、或 S。

[0037] 术语“层”与术语“膜”可互换使用,并且是指覆盖所需区域的涂层。该术语不受尺寸的限制。所述区域可大如整个器件,也可小如特定的功能区域(例如实际可视显示器),或者小如单个像素。层和膜可由任何常规的沉积技术来形成,包括气相沉积、液相沉积(连续和非连续技术)、以及热转移。连续沉积技术包括但不限于旋涂、凹版涂布、帘式涂布、浸涂、槽模涂布、喷涂、以及连续喷涂。非连续沉积技术包括但不限于喷墨印刷、凹版印刷、以及丝网印刷。

[0038] 术语“有机电子器件”或有时仅称为“电子器件”,旨在表示包含一个或多个有机半导体层或材料的器件。

[0039] 术语“光敏性”是指表现出电致发光性和/或感光性的任何材料。

[0040] 术语“硅氧烷”是指基团 $(\text{RO})_3\text{Si}-$, 其中 R 为 H、D、C1-20 烷基、或氟代烷基。

[0041] 术语“甲硅烷基”是指基团 $\text{R}_3\text{Si}-$, 其中 R 为 H、D、C1-20 烷基、氟代烷基、或芳基。在一些实施方案中, R 烷基中的一个或多个碳用 Si 替换。在一些实施方案中, 所述甲硅烷基为 $(\text{己基})_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2-$ 和 $[\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}_2]_2\text{Si}(\text{CH}_3)-$ 。

[0042] 除非另外指明, 所有基团可为取代或未取代的。在一些实施方案中, 取代基选自 D、卤素、烷基、烷氧基、甲硅烷基、硅氧烷、芳基和氰基。所有基团可为部分或完全氘代的。

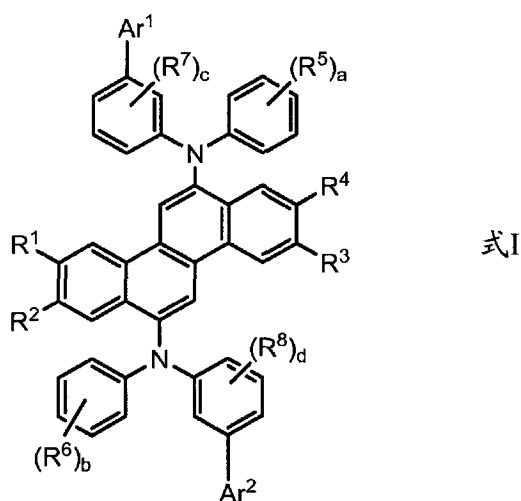
[0043] 除非另有定义, 本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明的实施或测试中, 但是下文描述了合适的方法和材料。所有的出版物、专利申请、专利、以及本文提及的其它参考资料均以引用方式全文并入本文。如发生矛盾, 以本说明书及其包括的定义为准。此外, 材料、方法和实施例仅是示例性的, 并不旨在进行限制。

[0044] IUPAC 编号系统用于全文, 其中元素周期表的族按 1-18 从左至右编号 (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第 81 版, 2000 年)。

[0045] 2. 蒽化合物

[0046] 本公开的一个实施方案为式 I 的组合物:

[0047]



[0048] 其中:

[0049] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 相同或不同并且选自 H、D、烷基和甲硅烷基, 其中 R^1 和 R^2 基团或 R^3 和 R^4 基团可结合在一起以形成 5 元或 6 元脂族环;

[0050] R^5 和 R^6 相同或不同并且选自 D、烷基、甲硅烷基、苯基、萘基、呋唑基、和苄基；

[0051] R^7 和 R^8 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、甲硅烷基、硅氧烷基、苯基、联苯基、和 N-呋唑基，或两个相邻的 R^7 基团或两个相邻的 R^8 基团可结合在一起以形成萘基；

[0052] Ar^1 和 Ar^2 相同或不同并且为芳基；

[0053] a 和 b 相同或不同并且为 1-5 的整数；并且

[0054] c 和 d 在每次出现时相同或不同并且为 0-4 的整数。

[0055] 所述化合物能够发射蓝光。

[0056] 本文所述的蒽化合物在氨基氮上具有间位取代的苯环，其中所述间位取代基为芳基。所述组合物表现出良好的电子器件寿命，并且发射蓝光。根据 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L' Eclairage, 1931)，以 x 坐标和 y 坐标来确定颜色。“蓝色”是指电致发光的颜色坐标具有 $x \leq 0.145$ 和 $y \leq 0.14$ 。

[0057] 在一些实施方案中， R^1 至 R^4 为烃烷基。在一些实施方案中， R^1 为支链烃烷基并且 R^2 至 R^4 为 H。在一些实施方案中，所述支链烃烷基具有 3-8 个碳原子。在一些实施方案中，所述支链烃烷基为选自异丙基和 2-丁基的仲烷基。在一些实施方案中，所述支链烃烷基为选自叔丁基和 2-(2-甲基)丁基的叔烷基。

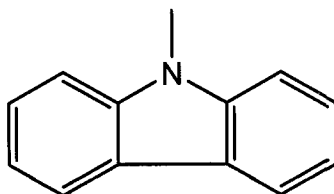
[0058] 在一些实施方案中， R^1 和 R^2 合在一起并且 R^3 和 R^4 合在一起形成 5 元或 6 元的脂族环。在一些实施方案中，所述脂族环选自环己基和环戊基。在一些实施方案中，所述脂族环具有一个或多个烷基取代基。在一些实施方案中， R^1 和 R^2 合在一起形成 5 元或 6 元的脂族环，并且 R^3 和 R^4 为 H。

[0059] 在一些实施方案中， R^1 至 R^4 的每个均为 H。

[0060] 在一些实施方案中， R^5 和 R^6 为直链或支链的烷基。在一些实施方案中， R^5 和 R^6 为直链或支链的烃烷基。在一些实施方案中， R^5 和 R^6 为具有 1-6 个碳原子的烃烷基。在一些实施方案中， $c = d = 1$ ，并且 R^5 和 R^6 在 4-位。术语“4-位”是指与含氮的碳处于对位的碳。在一些实施方案中， $c = d = 2$ ，并且 R^5 和 R^6 在 2-位和 4-位。术语“2-位”是指与含氮的碳处于邻位的碳。

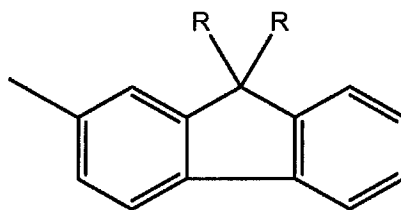
[0061] 在一些实施方案中， R^5 和 R^6 为芳族基团，其选自邻苯基、间苯基、对苯基、间-N-呋唑基、对-N-呋唑基、和 2-苄基。间-N-呋唑基是指

[0062]



[0063] 连结到目标分子苯环的 3 位的基团。对-N-呋唑基是指连接到目标分子苯环 4 位的上述基团。2-苄基是指基团

[0064]

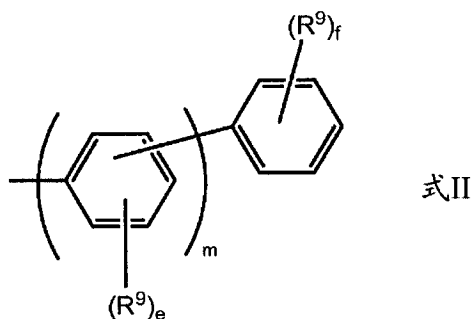


[0065] 其中 R 为 H 或烷基。2- 苄基可与含氮碳相间或相对。芳基可进一步用 D、烷基、甲硅烷基或苯基来取代。

[0066] 在一些实施方案中, R^7 和 R^8 选自具有 1-10 个碳原子的烃烷基。在一些实施方案中, a 和 b 为 1, 并且 R^7 和 R^8 与含氮碳相对。在一些实施方案中, a 和 b 为 2, 并且两个 R^7 和 R^8 基团与含氮碳相对和相邻。

[0067] 在一些实施方案中, Ar^1 和 Ar^2 选自苯基、萘基、N- 呋唑基、N- 呋唑基苯基、和具有式 II 的基团:

[0068]



式II

[0069] 其中:

[0070] R^9 在每次出现时相同或不同并且选自 D、烷基、烷氧基、甲硅烷基、硅氧烷基、和芳基;

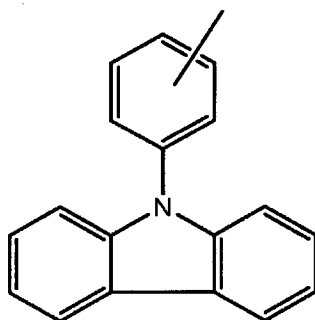
[0071] e 在每次出现时相同或不同并且为 0-4 的整数;

[0072] f 在每次出现时相同或不同并且为 0-5 的整数;并且

[0073] m 在每次出现时相同或不同并且为 0 至 6 的整数。

[0074] “N- 呋唑基苯基”是指基团

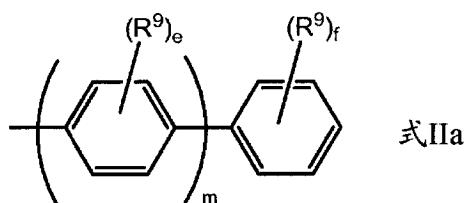
[0075]



[0076] 呋唑基苯基基团可与含氮碳相间或相对。所述基团可进一步被 D、烷基、甲硅烷基或苯基基团取代。

[0077] 在一些实施方案中, Ar^1 和 Ar^2 具有式 IIa:

[0078]



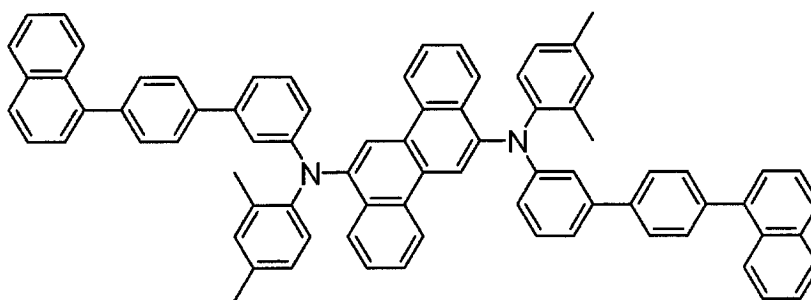
[0079] 其中 R^9 、 e 、 f 和 m 如上定义。

[0080] 在式 I 的一些实施方案中, R^7 和 R^8 选自 D、苯基、联苯基、和 N- 咔唑基, 或两个相邻的 R^7 基团或两个相邻的 R^8 基团可结合在一起以形成萘基; 令人惊奇的并且出乎意料的是, 已发现, 具有这些 R^7 和 R^8 基团的化合物发射深蓝色的光。根据 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L' Eclairage, 1931), 以 x 坐标和 y 坐标来确定颜色。“深蓝色”是指电致发光的颜色坐标具有 $x \leq 0.145$ 和 $y \leq 0.128$ 。需要深蓝色发射体, 以达到许多显示应用所期望的色域。

[0081] 在一些实施方案中, 蒽化合物选自化合物 E1 至 E7:

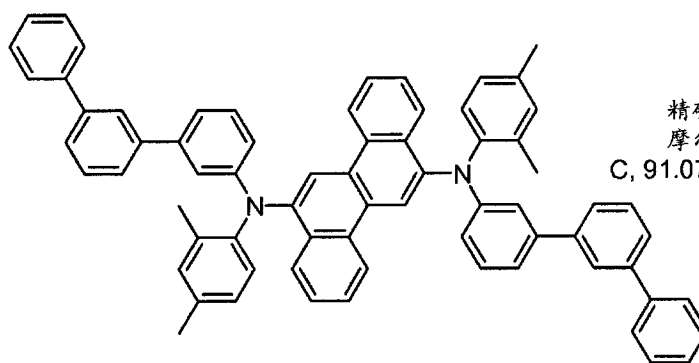
[0082] E1:

[0083]



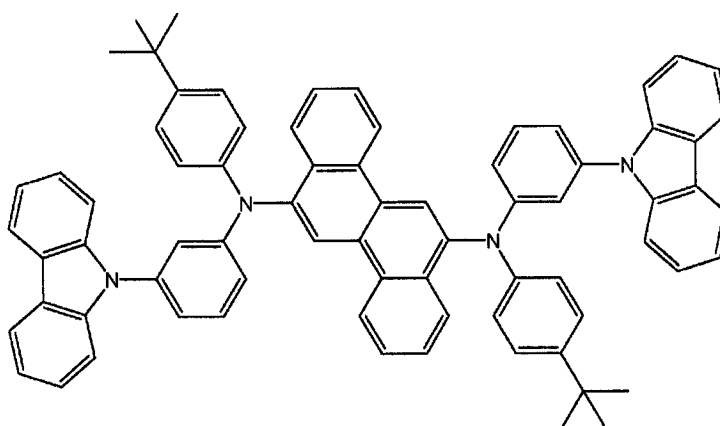
$C_{78}H_{58}N_2$
精确质量: 1022.46
摩尔重量: 1023.31
C, 91.55; H, 5.71; N, 2.74

E2:



$C_{70}H_{54}N_2$
精确质量: 922.43
摩尔重量: 923.19
C, 91.07; H, 5.90; N, 3.03

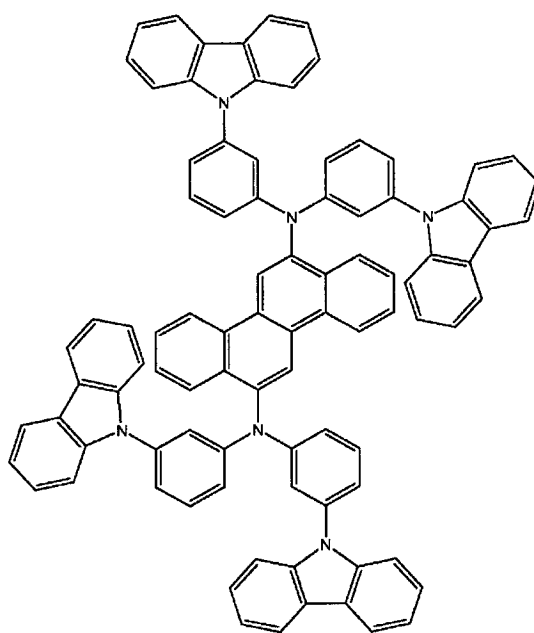
E3:



$C_{74}H_{60}N_4$
精确质量: 1004.48
摩尔重量: 1005.30
C, 88.41; H, 6.02; N, 5.57

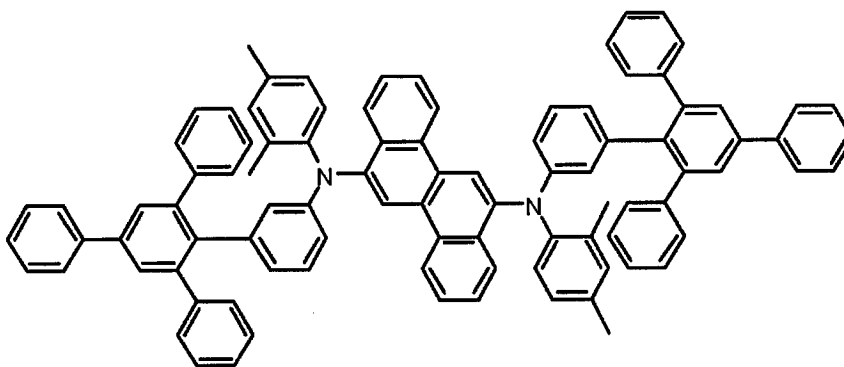
[0084]

E4:



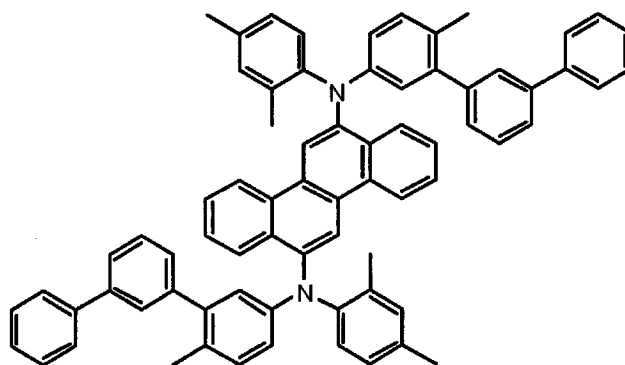
$C_{90}H_{58}N_6$
精确质量: 1222.47
摩尔质量: 1223.48
C, 88.35; H, 4.78; N, 6.87

E5:

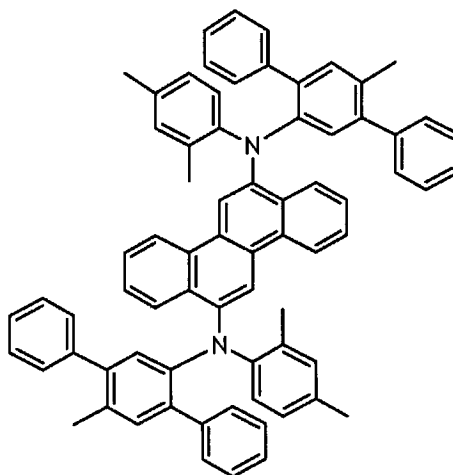


E6:

[0085]



E7:



[0086] 该新型**蒽**能够通过已知的偶联和取代反应来制备。示例性制备方法在实施例中给出。

[0087] 使用液相沉积技术能够使本文所述的**蒽**化合物形成薄膜。由分散于基质中的这些材料形成的薄膜表现出良好至优异的光致发光特性并且发射蓝光。

[0088] 3. 电子器件

[0089] 通过具有一个或多个包含本文所述蓝色发光材料的层而可获益的有机电子器件包括但不限于：(1) 将电能转换成辐射的器件（例如发光二极管、发光二极管显示器、或二极管激光器），(2) 通过电子方法探测信号的器件（例如光电探测器、光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管、光电管、IR 探测器），(3) 将辐射转换成电能的器件（例如光伏器件或太阳能电池），以及 (4) 包括具有一个或多个有机半导体层的一个或多个电子元件的器件（例如晶体管或二极管）。

[0090] 有机电子器件结构的一个示例示出于图 1。器件 100 具有第一电接触层（即阳极层 110）和第二电接触层（即阴极层 160）、以及介于所述第一电接触层和所述第二电接触层之间的光敏层 140。邻近阳极的是缓冲层 120。邻近缓冲层的是包含空穴传输材料的空穴传输层 130。邻近阴极的可为包含电子传输材料的电子传输层 150。作为选择，该器件可使用一个或多个紧邻阳极 110 的附加的空穴注入层或空穴传输层（未示出），和/或一个或多个紧邻阴极 160 的附加的电子注入层或电子传输层（未示出）。

[0091] 层 120 至层 150 单独或统称为活性层。

[0092] 在一个实施方案中,不同的层具有以下厚度范围:阳极 110,500-5000Å,在一个实施方案中为1000-2000Å;缓冲层 120,50-2000Å,在一个实施方案中为200-1000Å;空穴传输层 130,50-2000Å,在一个实施方案中为200-1000Å;光敏层 140,10-2000Å,在一个实施方案中为100-1000Å;层 150,50-2000Å,在一个实施方案中为100-1000Å;阴极 160,200-10000Å,在一个实施方案中为300-5000Å。电子-空穴重组区域位于所述器件中,从而器件的发射光谱能够受每个层的相对厚度的影响。各层厚度的期望比率将取决于所用材料的确切性质。

[0093] 根据器件 100 的应用,光敏层 140 可为由施加的电压激活的发光层(例如在发光二极管或发光电化学电池单元中),或者是响应辐射能并在有或无施加的偏压下产生信号的材料层(例如在光电探测器中)。光电探测器的实例包括光电导管、光敏电阻器、光控开关、光电晶体管和光电管,以及光伏电池,这些术语描述于 Markus, John, "Electronics and Nucleonics Dictionary", 第 470 和 476 页 (McGraw-Hill, Inc. 1966) 中。

[0094] a. 光敏层

[0095] 式 I 的蒽化合物可用作层 140 中的光敏材料。所述化合物能够单独使用,或者与基质材料组合使用。

[0096] 在一些实施方案中,所述基质为双缩合环状芳族化合物。

[0097] 在一些实施方案中,所述基质为蒽衍生化合物。在一些实施方案中,所述化合物具有下式:

[0098] $An-L-An$

[0099] 其中:

[0100] An 为蒽部分;

[0101] L 为二价连接基团。

[0102] 在该式的一些实施方案中,L 为单键、-O-、-S-、-N(R)-、或芳基。在一些实施方案中,An 为单苯基蒽基或二苯基蒽基部分。

[0103] 在一些实施方案中,所述基质具有下式:

[0104] $A-An-A$

[0105] 其中:

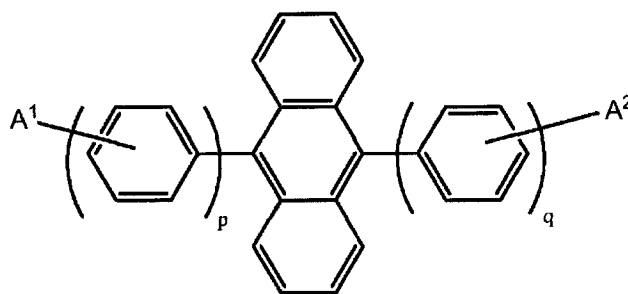
[0106] An 为蒽或氘代的蒽部分;

[0107] A 在每次出现时相同或不同并且为芳基。

[0108] 在一些实施方案中,A 基团与蒽部分的 9- 位和 10- 位连结。在一些实施方案中,A 选自萘基、萘基亚苯基、萘基亚萘基、以及它们的氘代衍生物。在一些实施方案中,所述化合物为对称的并且在一些实施方案中,所述化合物为不对称的。

[0109] 在一些实施方案中,所述基质具有下式:

[0110]



[0111] 其中：

[0112] A¹ 和 A² 在每次出现时相同或不同并且选自 H、D、芳基、以及烯基，或者 A 可代表一个或多个稠合的芳环；

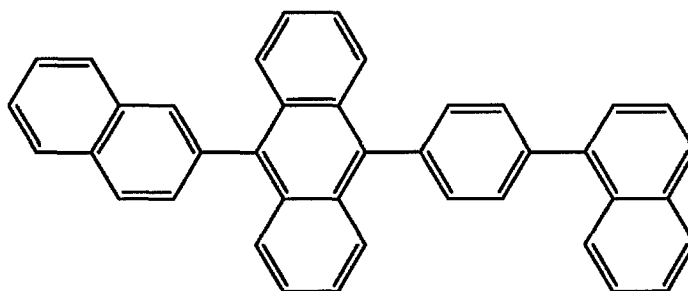
[0113] p 和 q 相同或不同并为 1-3 的整数。

[0114] 在一些实施方案中，所述蒽衍生物为不对称的。在一些实施方案中，p = 2 并且 q = 1。在一些实施方案中，A¹ 和 A² 中至少一个为萘基或氘代的萘基。

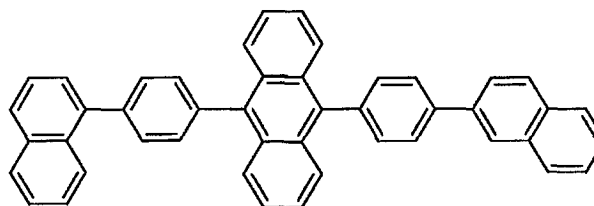
[0115] 在一些实施方案中，所述基质选自：

[0116]

H1



H2



[0117] 以及它们的组合。

[0118] 除了可用作光敏层中的发光掺杂剂外，式 I 的蒽化合物还可用作光敏层 140 中其它发光掺杂剂的电荷承载基质。所述蒽化合物可用作唯一的基质材料，或与一种或多种附加的基质材料组合。

[0119] b. 其它器件层

[0120] 器件中的其它层可由已知的用于此类层的任何材料制成。

[0121] 阳极 110 是用于注入正电荷载体的尤其有效的电极。它可由例如包含金属、混合金属、合金、金属氧化物或混合金属氧化物的材料制成，或者它可为导电聚合物，或它们的混合物。适宜的金属包括第 11 族金属、第 4-6 族中的金属和第 8-10 族的过渡金属。如果

使阳极具有透光性,则一般使用 12、13 和 14 族金属的混合金属氧化物,例如氧化铟锡。阳极 110 还能够包含有机材料如例聚苯胺,所述聚苯胺描述于“Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymer”(Nature,第 357 卷第 477-479 页(1992 年 6 月 11 日)中。希望阳极和阴极中的至少一个是至少部分透明的,以允许观察到所产生的光。

[0122] 缓冲层 120 包含缓冲材料,并且可在有机电子器件中具有一个或多个功能,其包括但不限于:下层的平面化、电荷传输和/或电荷注入性能、对杂质例如氧气或金属离子的清除,以及其它方面,以促进或改善有机电子器件的性能。缓冲材料可为聚合物、低聚物、或小分子。它们可为蒸汽沉积的或由液体沉积,所述液体可为溶液、分散体、悬浮液、乳液、胶态混合物、或其它组合物形式。

[0123] 可使用聚合材料来形成缓冲层,例如聚苯胺(PANI)或聚乙烯二氧噻吩(PEDOT),所述聚合材料通常掺入有质子酸。质子酸可为例如聚(苯乙烯磺酸)、聚(2-丙烯酰胺-2-甲基-1-丙磺酸)等。

[0124] 缓冲层可包含电荷转移化合物等,例如铜酞菁和四硫富瓦烯-四氰基对苯二醌二甲烷体系(TTF-TCNQ)。

[0125] 在一些实施方案中,缓冲层包含至少一种导电聚合物和至少一种氟化的酸聚合物。此类材料描述于例如已公布的美国专利申请 2004-0102577、2004-0127637、以及 2005/205860。

[0126] 层 130 的空穴传输材料实例已概述于例如“Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”(第四版第 18 卷第 837-860 页,1996 年,Y. Wang 著)中。空穴传输分子和空穴传输聚合物均可使用。常用的空穴传输分子为:N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-双[(2-4-甲基苯基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯基]-4,4'-二胺(ETPD)、四-(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯基脒(DEH)、三苯基胺(TPA)、双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡啶啉(PPR 或 DEASP)、1,2-反式-双(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(TTB)、N,N'-双(1-萘基)-N,N'-双-(苯基)对二氨基联苯(α -NPB)、以及卟啉化合物,例如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物是聚乙烯咔唑、(苯基甲基)聚硅烷、以及聚苯胺。还可通过将空穴传输分子例如上述那些掺杂到聚合物例如聚苯乙烯和聚碳酸酯中,以获得空穴传输聚合物。在一些情况下,使用三芳基胺聚合物,尤其是三芳基胺-苄共聚物。在一些情况下,所述聚合物和共聚物是可交联的。

[0127] 可用于层 150 中的附加电子传输材料实例包括金属螯合的 8-羟基喹啉酮化合物,例如三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃);双(2-甲基-8-羟基喹啉)-(对苯基酚氧基)铝(III)(BA1Q);和唑化合物,例如 2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)、和 3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ)、以及 1,3,5-三(苯基-2-苯并咪唑)苯(TPBI);喹啉衍生物,例如 2,3-双(4-氟苯基)喹啉;菲咯啉,例如 9,10-二苯基菲咯啉(DPA)和 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA);以及它

们的混合物。层 150 不仅可用于促进电子传输,还可用作缓冲层或限制层,以防止层界面处的电子空穴对的淬灭。优选地,该层促进电子移动并且减少电子空穴对的淬灭。

[0128] 阴极 160 是用于注入电子或负电荷载体尤其有效的电极。阴极可为功函低于阳极的任何金属或非金属。用于阴极的材料可选自 1 族的碱金属(例如锂、铯)、第 2 族(碱土)金属、第 12 族金属,包括稀土元素和镧系元素、以及铜系元素。可使用例如铝、铟、钙、钡、钕和镁、以及它们的组合的材料。还可将含锂有机金属化合物 LiF 和 Li_2O 沉积在有机层和阴极层之间以降低操作电压。

[0129] 已知在有机电子器件中存在其它层。例如,在阳极 110 和缓冲层 120 之间可存在层(未示出),以控制所注入的正电荷数量和/或提供层的能带隙匹配,或用作保护层。可使用本领域已知的层,例如铜酞菁、氮氧化硅、碳氟化合物、硅烷或超薄金属层例如 Pt。作为另外一种选择,阳极层 110、活性层 120、130、140 和 150、或阴极层 160 中的一些或所有能够被表面处理,以增加电荷负载传输效率。优选地通过平衡发射极层中的正电荷和负电荷来确定每个组件层的材料的选择,以提供具有高电致发光效率的器件。

[0130] 应当理解,每个功能层可由一个以上的层构成。

[0131] 可使用多种技术来制备所述器件,包括在适宜的基板上依次气相沉积各层。可使用基板例如玻璃、塑料、以及金属。可使用常规的气相沉积技术例如热蒸发、化学气相沉积等。作为另外一种选择,可使用常规的涂布或印刷技术,包括但不限于旋涂、浸涂、卷对卷技术、喷墨印刷、丝网印刷、凹版印刷等,由适宜溶剂中的溶液或分散体来施加有机层。

[0132] 本发明还涉及电子器件,所述电子器件包含至少一个位于两个电接触层之间的活性层,其中所述器件内的至少一个活性层包含具有式 1 的 **蒽** 化合物。器件通常具有附加的空穴传输层和电子传输层。

[0133] 为了获得高效率 LED,期望空穴传输材料的 HOMO(最高占有分子轨道)与阳极的功函相匹配,并且期望电子传输材料的 LUMO(最低未占分子轨道)与阴极的功函相匹配。在选择电子和空穴传输材料时,材料的化学相容性和升华温度也是重要的考虑因素。

[0134] 应当理解,由本文所述的 **蒽** 化合物制造的器件的效率能够通过对该器件中的其它层进行优化而进一步被提高。例如,可使用更有效的阴极例如 Ca、Ba 或 LiF。也可使用导致操作电压降低或量子效率增加的成型基板和新型空穴传输材料。还可添加附加层,从而定制各种层的能级并促进电致发光。

[0135] 本发明的 **蒽** 化合物通常是发荧光的和光致发光的并且可用于除 OLED 以外的应用,例如氧敏感指示剂,以及用作生物测定中的荧光指示剂。

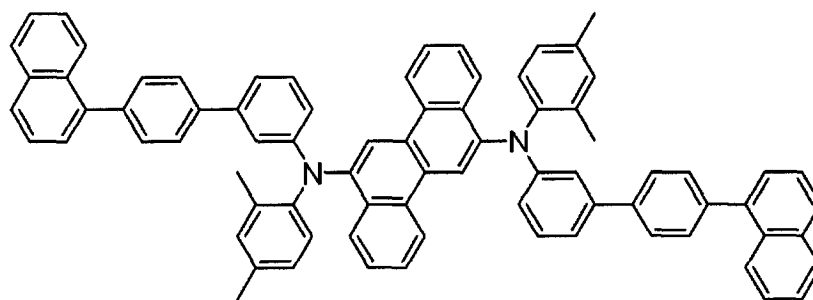
实施例

[0136] 以下实施例示出了本发明的某些特征和优点。它们旨在举例说明本发明,而并不是限制性的。所有百分数均按重量计,除非另外指明。

[0137] 实施例 1

[0138] 该实施例示出了化合物 E1(N6, N12-双(2,4-二甲基苯基)-N6, N12-双(4'-(萘-1-基)联苯-4-基) **蒽**-6,12-二胺)的制备。

[0139]



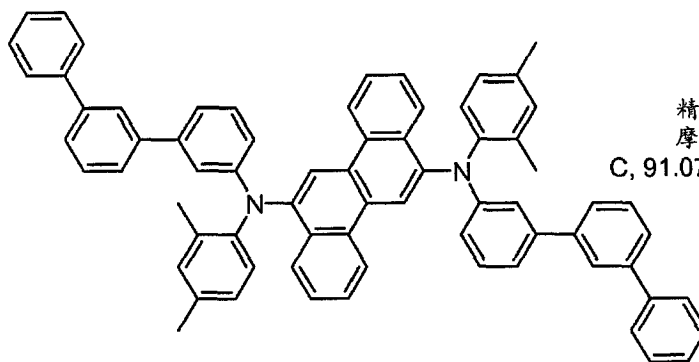
$C_{78}H_{58}N_2$
 精确质量: 1022.46
 摩尔重量: 1023.31
 C, 91.55; H, 5.71; N, 2.74

[0140] 在干燥箱中, 将 6,12-二溴蒽 (0.27g, 0.69mmol)、N-(2,4-二甲基苯基)-N-(4'-(萘-1-基)联苯-4-基)胺 (0.60g, 1.41mmol)、三(叔-丁基)膦 (0.042g, 0.21mmol) 和三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (0.094g, 0.103mmol) 合并于圆底烧瓶中, 并且溶于 20mL 干燥的甲苯中。将所述溶液搅拌一分钟, 随后加入叔-丁醇钠 (0.145g, 1.51mmol) 和 10mL 干燥的甲苯。加上加热套并且将反应加热至 60°C、持续 18 小时。然后将反应混合物冷却至室温并且通过 1 英寸的硅胶和一英寸的硅藻土滤塞过滤, 用甲苯 (500mL) 洗涤。在减压下除去挥发物之后得到黄色固体。通过硅胶柱层析使用氯仿的己烷溶液 (0% 至 20%) 梯度洗脱来进一步纯化粗产物。用二氯甲烷和乙腈重结晶得到 0.400g (60%) 为黄色固体的产品。 1H NMR ($CDCl_3$) 与结构一致。

[0141] 实施例 2

[0142] 该实施例示出了化合物 E2 (N6,N12-双(4-(联苯-3-基)苯基-2-基)-N6,N12-双(2,4-二甲基苯基)蒽-6,12-二胺) 的制备。

[0143]



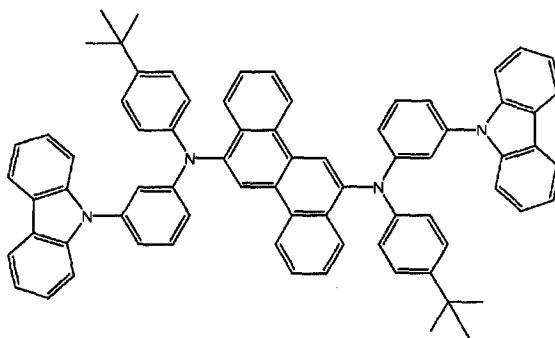
$C_{70}H_{54}N_2$
 精确质量: 922.43
 摩尔重量: 923.19
 C, 91.07; H, 5.90; N, 3.03

[0144] 在干燥箱中, 将 6,12-二溴蒽 (0.68g, 1.75mmol)、N-(2,4-二甲基苯基)-N-(4-(联苯-3-基)苯基-2-基)胺 (1.35g, 3.67mmol)、三(叔-丁基)膦 (0.035g, 0.175mmol) 和三(二亚苄基丙酮)二钯(0) (0.080g, 0.087mmol) 合并于圆底烧瓶中, 并且溶于 15mL 干燥的甲苯中。将所述溶液搅拌一分钟, 随后加入叔-丁醇钠 (0.37g, 3.84mmol) 和 5mL 干燥的甲苯。加上加热套并且将反应加热至 60°C、持续 3 天。然后将反应混合物冷却至室温并且通过 1 英寸的硅胶和一英寸的硅藻土滤塞过滤, 用甲苯 (500mL) 洗涤。在减压下除去挥发物之后得到黄色固体。通过硅胶柱层析使用氯仿的己烷溶液 (0% 至 40%) 梯度洗脱, 进一步纯化粗产物。用二氯甲烷和乙腈重结晶得到 0.900g (59%) 为黄色固体的产品。 1H NMR ($CDCl_3$) 与结构一致。

[0145] 实施例 3

[0146] 该实施例示出了化合物 E3 (N6,N12- 双 (3-(9- 咪唑基) 苯基) -N6,N12- 双 (4- 叔丁基苯基) 蒽-6,12- 二胺) 的制备。

[0147]

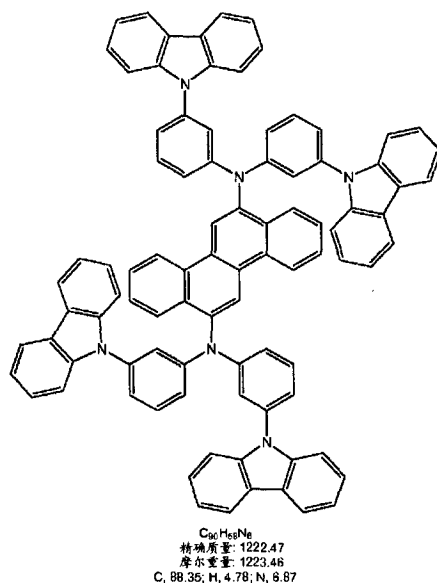


[0148] 在氮气填充的手套箱中取出 0.39g 二溴蒽 (1mM), 并且加入 0.80g (2.1mM) 适当的仲胺 (如上所述由 9-(3- 溴苯基) 咪唑和 4- 叔丁基苯胺制得) 和 0.22g t-BuONa (2.2mM) 以及 10mL 二甲苯。加入溶于 2mL 二甲苯中的 0.15g Pd₂DBA₃ (0.15mM)、0.06g P(t-Bu)₃ (0.30mM)。在手套箱中, 在 110°C 的加热套中, 在氮气下混合并且加热 1 小时。溶液立即为深紫色, 但是在达到 ~ 80°C 时, 其为深黄褐色, 具有明显的蓝色发光。冷却至 ~ 80°C, 并且持续搅拌整夜。冷却, 并且通过从手套箱中取出, 并且过滤通过碱性氧化铝 / 二氧化硅 / 硅酸镁载体滤塞, 用 1/1 的 DCM / 甲苯洗脱, 进行后处理。蓝色发光材料以淡黄色溶液从柱子上洗脱。蒸发至小体积并且加入乙醚以沉淀出具有蓝色 PL 的浅黄色固体, 产量 ~ 1.0g。甲苯 / 己烷中, 硅胶上 TLC 显出单一的蓝色点。材料适度溶于甲苯中, 并且由 1-H 核磁共振光谱证实结构。

[0149] 实施例 4

[0150] 该实施例示出了化合物 E4 (N6,N12- 四 (3-(9- 咪唑基) 苯基) -蒽-6,12- 二胺) 的制备。

[0151]

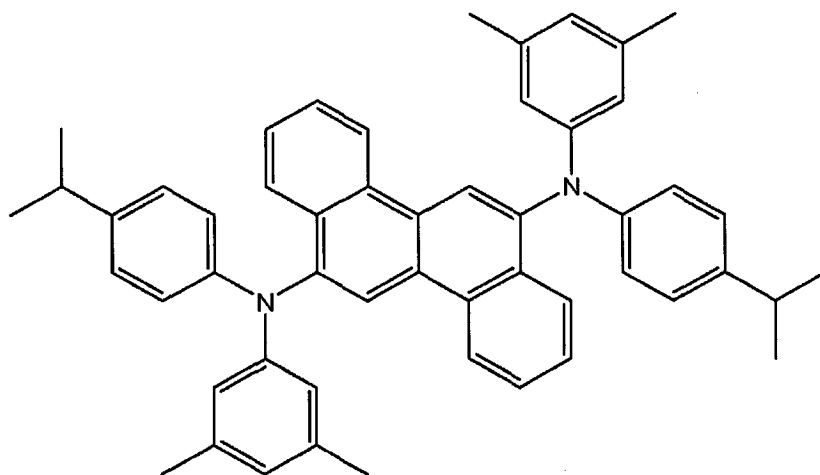


[0152] 在氮气填充的手套箱中取出 0.39g 二溴蒽 (1mM), 并且加入 1.0g (2.1mM) 适当的仲胺 (如上所述由 9-(3- 氨基苯基) 咪唑和 9-(3- 溴苯基) 咪唑制得) 和 0.22g

t-BuONa (2.2mM) 以及 10mL 二甲苯。加入溶于 2mL 二甲苯中的 0.15g Pd_2DBA_3 (0.15mM)、0.06g $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.30mM)。在手套箱中,在 110°C 的加热套中,在氮气下混合并且加热 1 小时。溶液立即为深紫色,但是在达到 ~ 80°C 时,其为深黄褐色,具有明显的蓝色发光。冷却至 ~ 80°C,并且持续搅拌整夜。冷却至室温,并且通过从手套箱中取出,并且过滤通过碱性氧化铝 / 二氧化硅 / 硅酸镁载体滤塞,用 1/1 的 DCM / 甲苯洗脱,进行后处理。蓝色发光材料以淡黄色溶液从柱子上洗脱。蒸发至小体积并且加入乙醚以沉淀出具有蓝色 PL 的浅黄色固体,产量 ~ 1.0g。甲苯 / 己烷中,硅胶上 TLC 显出单一的蓝色点。材料略溶于甲苯中,并且由 ^1H 核磁共振光谱证实结构。

[0153] 采用与上述那些相类似的合成技术,制备下列化合物 E5-E7 和比较化合物 A。

[0154]



化合物 A

[0155] 实施例 5

[0156] 该实施例示出具有深蓝色发光的器件的制造和性能。使用以下材料：

[0157] 阳极 = 氧化铟锡 (50nm)

[0158] 缓冲层 = 缓冲液 1 (50nm), 其为导电聚合物和聚合氟化磺酸的含水分散体。此类物质描述于例如公布的美国专利申请 US 2004/0102577、US 2004/0127637、和 US 2005/0205860 中。

[0159] 空穴传输层 = HT-1, 联二萘聚合物 (20nm)

[0160] 光敏层 = 13 : 1 重量比的基质 H1 : 掺杂剂 (60nm)。掺杂剂示于表中。

[0161] 电子传输层 = 金属喹啉化物衍生物 (10nm)

[0162] 阴极 = CsF/Al (0.7/100nm)

[0163] 通过溶液工艺和热蒸发技术的组合来制造 OLED 器件。使用得自 Thin Film Devices, Inc. 的图案化氧化铟锡 (ITO) 镀膜玻璃基板。这些 ITO 基板基于涂覆有 ITO 的 Corning 1737 玻璃, 其具有 30 欧姆 / 平方的薄膜电阻和 80% 的透光率。在含水洗涤剂溶液中超声清洁图案化 ITO 基板并用蒸馏水漂洗。随后在丙酮中超声清洁图案化 ITO, 用异丙醇漂洗并在氮气流中干燥。

[0164] 在即将制造器件之前, 用紫外臭氧将洁净的图案化 ITO 基板处理 10 分钟。在冷却后立即在 ITO 表面上旋涂缓冲液 1 的含水分散体并加热去除溶剂。冷却后, 接着用空穴传输材料的溶液旋涂所述基板, 然后加热移除溶剂。冷却后, 用发射层溶液旋涂所述基板, 然后

加热移除溶剂。将所述基板用掩模遮盖并放置于真空室中。通过热蒸发沉积电子传输层，然后沉积 CsF 层。然后在真空下更换掩模并通过热蒸发来沉积铝层。将室排气，并使用玻璃封盖、干燥剂和可紫外固化的环氧化物来封装所述器件。

[0165] 用分光辐射度计确定射线颜色坐标。结果在表 1 中给出。

[0166] 表 1:器件概述

[0167]	实施例	掺杂剂	颜色	
			x-坐标	y-坐标
	比较实施例 A	化合物 A	0.135	0.132
	实施例 5	E3	0.143	0.109

[0168] x 颜色坐标和 y 颜色坐标依照 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L' Eclairage, 1931)。

[0169] 实施例 6

[0170] 该实施例示出具有深蓝色发光的器件的制造和性能。

[0171] 如实施例 5 中所述制得器件，不同的是阳极具有 180nm 的厚度。结果列于表 2 中。

[0172] 表 2:器件概述

[0173]	实施例	掺杂剂	颜色	
			x-坐标	y-坐标
	比较实施例 B	化合物 A	0.133	0.131
	实施例 6	E4	0.143	0.119

[0174] x 颜色坐标和 y 颜色坐标依照 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L' Eclairage, 1931)。

[0175] 实施例 7-9

[0176] 这些实施例示出具有深蓝色发光的器件的制造和性能。

[0177] 如实施例 5 中所述制得器件，不同的是缓冲层具有 25nm 的厚度，并且光敏层具有 48nm 的厚度。结果示于表 3 中。

[0178] 表 3:器件概述

[0179]	实施例	掺杂剂	颜色	
			x-坐标	y-坐标
	比较实施例 C	化合物 A	0.138	0.135
	实施例 7	E1	0.142	0.119
	实施例 8	E2	0.143	0.110
	实施例 9	E5	0.142	0.122

[0180] x 颜色坐标和 y 颜色坐标依照 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L' Eclairage, 1931)。

[0181] 实施例 10-13

[0182] 这些实施例示出具有蓝色或深蓝色发光的器件的制造和性能。

[0183] 如实施例 5 中所述制得器件，不同的是空穴传输层使用 HT-2，并且光敏层具有 40nm 的厚度。HT-2 是不同的联二萘聚合物。结果示于表 4 中。

[0184] 表 4:器件概述

[0185]

实施例	掺杂剂	颜色	
		x-坐标	y-坐标
比较实施例 D	化合物 A	0.136	0.113
实施例 10	E2	0.139	0.097
实施例 11	E6	0.134	0.131
实施例 12	E7	0.138	0.118

[0186] x 颜色坐标和 y 颜色坐标依照 C. I. E. 色度 (Commission Internationale de L' Eclairage, 1931)。

[0187] 应注意到,上文在一般性描述或实施例中所描述的行为不是所有的都是必需的,一部分具体行为不是必需的,并除了所描述的那些以外,还可实施一个或多个其它行为。此外,所列行为的顺序不一定是实施它们的顺序。

[0188] 在上述说明书中,已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而,本领域的普通技术人员认识到,在不脱离如下文权利要求中所述的本发明范围的情况下,可进行各种修改和变化。因此,说明书和附图应被认为是示例性而非限制性的,并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0189] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其它优点以及问题的解决方案。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键的、必需的或基本的特征。

[0190] 应认识到,为清楚起见,本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之,为简化起见,在单个实施方案上下文中所描述的多个特点也可分别提供,或以任何子组合的方式提供。此外,在范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。

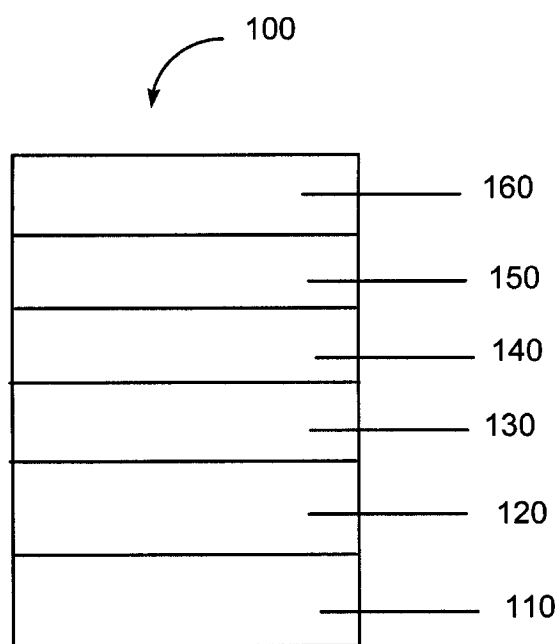


图 1

专利名称(译)	用于发光应用的*化合物		
公开(公告)号	CN102471677A	公开(公告)日	2012-05-23
申请号	CN201080027428.5	申请日	2010-06-30
[标]申请(专利权)人(译)	纳幕尔杜邦公司		
申请(专利权)人(译)	E.I.内穆尔杜邦公司		
当前申请(专利权)人(译)	E.I.内穆尔杜邦公司		
[标]发明人	高卫英 N海隆 JA梅罗 V罗斯托弗采夫		
发明人	高卫英 N·海隆 J·A·梅罗 V·罗斯托弗采夫		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 C07C211/61		
CPC分类号	C09K2211/1011 C09B57/008 C09B57/00 C07C211/61 C09K2211/1007 C09K2211/1029 H05B33/14 H01L51/5012 C09K11/06 H01L51/006 C09K2211/1014 C07C2103/48 C07C2603/48		
代理人(译)	朱黎明		
优先权	61/222244 2009-07-01 US		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本公开涉及可用于电致发光应用中的化合物。本公开还涉及活性层包含此类化合物的电子器件。

