



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101878554 B

(45) 授权公告日 2012. 07. 25

(21) 申请号 200880118330. 3

(22) 申请日 2008. 11. 21

(30) 优先权数据

11/947, 000 2007. 11. 29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/012991 2008. 11. 21

(87) PCT申请的公布数据

W02009/073088 EN 2009. 06. 11

(73) 专利权人 全球 OLED 科技有限责任公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 威廉·詹姆斯·贝格利

曼尤·拉杰斯瓦兰

图卡拉姆·姬珊·哈特瓦尔

娜塔莎·安德里夫斯基

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 丁香兰 庞东成

(51) Int. Cl.

H01L 51/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1698679 A1, 2006. 09. 06,

EP 1285957 A2, 2003. 02. 26,

CN 1900213 A, 2007. 01. 24,

审查员 张念国

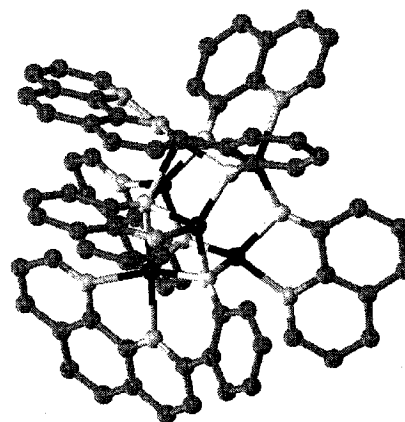
权利要求书 6 页 说明书 51 页 附图 5 页

(54) 发明名称

采用碱金属簇化合物的 OLED 器件

(57) 摘要

本发明提供了一种包含带有混合配体的某些碱金属簇化合物的 OLED 器件、所述化合物及其制备方法。具体地说,所述簇化合物是一种电中性的混合簇化合物,所述簇化合物包含第一亚单元和第二亚单元,所述第一亚单元包含带有阴离子羟基的含氮杂环配体的碱金属盐,所述第二亚单元由不同于所述第一亚单元的有机碱金属盐组成。

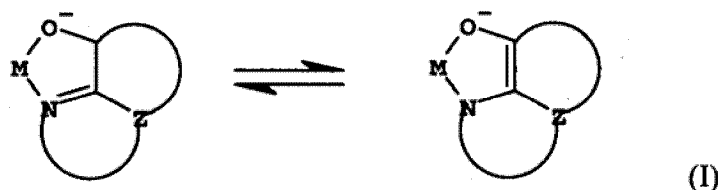


1. 一种 OLED 器件, 所述 OLED 器件包含阴极、阳极和在所述阴极和阳极之间的含有电中性混合簇化合物的层, 所述簇化合物包含第一亚单元和第二亚单元, 所述第一亚单元包含带有阴离子羟基的含氮杂环配体的碱金属盐, 所述第二亚单元包含不同于所述第一亚单元的有机碱金属盐, 其中, 所述第一亚单元和第二亚单元的碱金属阳离子是相同的。

2. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件, 所述 OLED 器件进一步包含位于所述阴极和阳极之间的发光层, 其中, 含有所述簇化合物的所述层位于所述发光层和所述阴极之间。

3. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件, 其中, 所述碱金属阳离子是锂。

4. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件, 其中, 所述簇化合物的所述第一亚单元如式 (I) 所示:

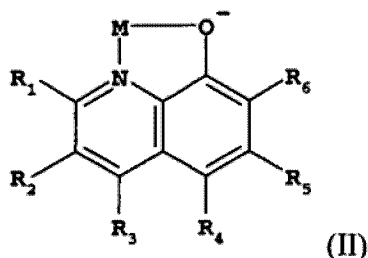


其中:

M 表示碱金属阳离子; 并且

Z 在各种存在形式中独立地表示完成具有至少两个稠合芳环的芳核的原子。

5. 如权利要求 4 所述的 OLED 器件, 其中, 所述簇化合物的所述第一亚单元如式 (II) 所示:

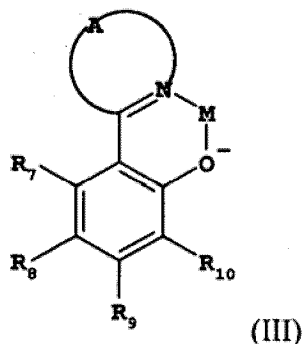


其中:

M 表示碱金属阳离子; 并且

$R_1 \sim R_6$ 独立地表示氢、或者烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基, 其中任何两个相邻的 R 基团能够连接在一起形成环状饱和或芳香环体系。

6. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件, 其中, 所述第一亚单元如式 (III) 所示:



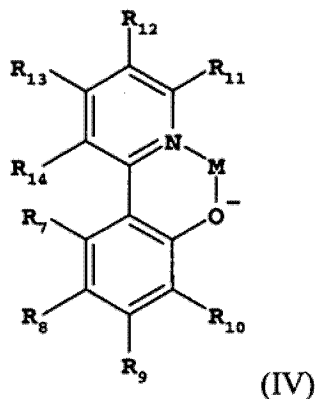
其中:

M 表示碱金属阳离子;

$R_7 \sim R_{10}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基, 其中任何两个相邻的 R 基团或者 R_7 和 A 能够连接在一起形成环状饱和或芳香环体系; 并且

A 表示完成 5、6、7 或 8 元环体系所需的原子。

7. 如权利要求 6 所述的 OLED 器件, 其中, 所述第一亚单元如式 (IV) 所示:



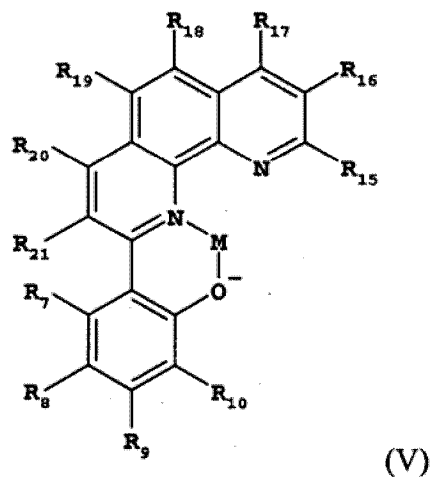
其中:

M 表示碱金属阳离子; 并且

$R_7 \sim R_{14}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基, 其中任何两个相邻的 R 基团能够连接在一起形成环状饱和或芳香环体系。

8. 如权利要求 7 所述的 OLED 器件, 其中, 在式 (IV) 中, $R_7 \sim R_{14}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基, 其中 R_7 和 R_{14} 能够连接在一起形成环状饱和或芳香环体系。

9. 如权利要求 7 所述的 OLED 器件, 其中, 所述第一亚单元如式 (V) 所示:



其中:

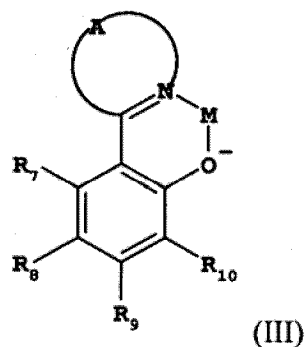
M 表示碱金属阳离子; 并且

$R_7 \sim R_{10}$ 以及 $R_{15} \sim R_{21}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基, 其中任何两个相邻的 R 基团能够连接在一起形成环状饱和或芳香环体系。

10. 如权利要求 9 所述的 OLED 器件, 其中, 在式 (V) 中, $R_7 \sim R_{10}$ 以及 $R_{15} \sim R_{21}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基, 其中

R_7 和 R_{21} 能够连接在一起形成环状饱和或芳香环体系。

11. 如权利要求 4 所述的 OLED 器件, 其中, 所述第二亚单元如式 (III) 所示:



其中:

M 表示碱金属阳离子;

$R_7 \sim R_{10}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基, 其中任何两个相邻的 R 基团或者 R_7 和 A 能够连接在一起形成环状饱和或芳香环体系; 并且

A 表示完成 5、6、7 或 8 元环体系所需的原子。

12. 如权利要求 1 所述的 OLED 器件, 其中, 所述第二亚单元的所述有机碱金属盐是:

(i) 不同于所述第一亚单元的包含带有阴离子羟基的含氮杂环配体的碱金属盐; 或

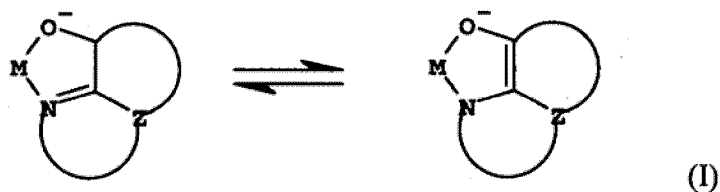
(ii) 苯酚或萘酚的碱金属盐。

13. 一种电中性混合簇化合物, 所述簇化合物包含第一亚单元和第二亚单元, 所述第一亚单元包含带有阴离子羟基的含氮杂环配体的碱金属盐, 所述第二亚单元包含不同于所述第一亚单元的有机碱金属盐, 其中, 所述第一亚单元和第二亚单元的碱金属阳离子是相同的。

14. 如权利要求 13 所述的簇化合物, 其中, 所述碱金属阳离子是锂。

15. 如权利要求 13 所述的簇化合物, 其中, 所述第二亚单元的所述有机碱金属盐是包含带有阴离子羟基的含氮杂环配体的碱金属盐。

16. 如权利要求 13 所述的簇化合物, 其中, 所述第一亚单元如式 (I) 所示:

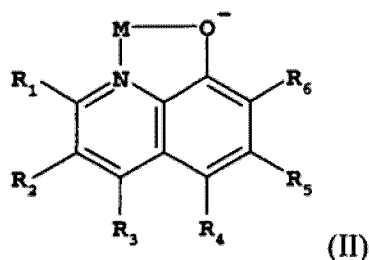


其中:

M 表示碱金属阳离子; 并且

Z 在各种存在形式中独立地表示完成具有至少两个稠合芳环的芳核的原子。

17. 如权利要求 16 所述的簇化合物, 其中, 所述第一亚单元如式 (II) 所示:

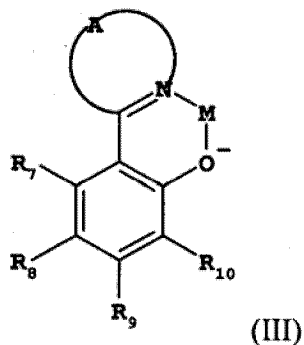


其中：

M 表示碱金属阳离子；并且

$R_1 \sim R_6$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基，其中任何两个相邻的 R 基团能够连接在一起形成环状饱和或芳香环体系。

18. 如权利要求 13 所述的簇化合物，其中，所述第一亚单元如式 (III) 所示：



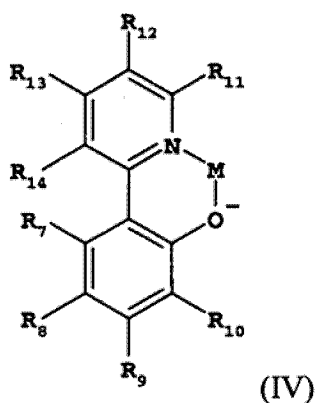
其中：

M 表示碱金属阳离子；

$R_7 \sim R_{10}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基，其中任何两个相邻的 R 基团或者 R_7 和 A 能够连接在一起形成环状饱和或芳香环体系；并且

A 表示完成 5、6、7 或 8 元环体系所需的原子。

19. 如权利要求 18 所述的簇化合物，其中，所述第一亚单元如式 (IV) 所示：



其中：

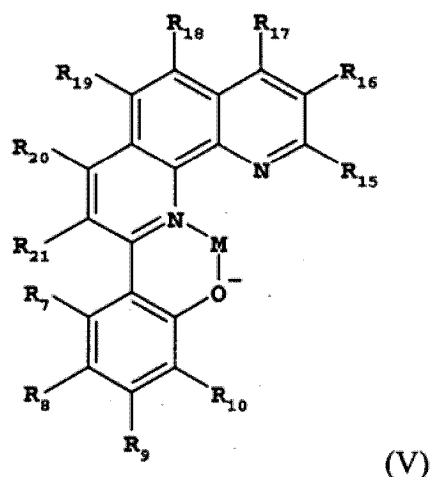
M 表示碱金属阳离子；并且

$R_7 \sim R_{14}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基，其中任何两个相邻的 R 基团能够连接在一起形成环状饱和或芳香环体系。

20. 如权利要求 19 所述的 OLED 器件，其中，在式 (IV) 中， $R_7 \sim R_{14}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基，其中 R_7 和 R_{14} 能够

连接在一起形成环状饱和或芳香环体系。

21. 如权利要求 19 所述的簇化合物,其中,所述第一亚单元如式 (V) 所示:



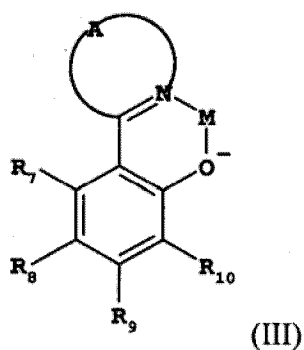
其中:

M 表示碱金属阳离子;并且

$R_7 \sim R_{10}$ 以及 $R_{15} \sim R_{21}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基,其中任何两个相邻的 R 基团能够连接在一起形成环状饱和或芳香环体系。

22. 如权利要求 21 所述的 OLED 器件,其中,在式 (V) 中, $R_7 \sim R_{10}$ 以及 $R_{15} \sim R_{21}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基,其中 R_7 和 R_{21} 能够连接在一起形成环状饱和或芳香环体系。

23. 如权利要求 16 所述的簇化合物,其中,所述第二亚单元如式 (III) 所示:



其中:

M 表示碱金属阳离子;

$R_7 \sim R_{10}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基,其中任何两个相邻的 R 基团或者 R_7 和 A 能够连接在一起形成环状饱和或芳香环体系;并且

A 表示完成 5、6、7 或 8 元环体系所需的原子。

24. 如权利要求 13 所述的簇化合物,其中,所述第二亚单元是苯酚或萘酚的碱金属盐。

25. 一种制备权利要求 13 所述的混合簇化合物的方法,其中,将与各个所述亚单元相对应的化合物于沸点为至少 100°C 的非反应性有机溶剂中一起加热。

26. 一种制备权利要求 13 所述的混合簇化合物的方法,其中,将与各个所述亚单元相对应的化合物以固态一起加热。

27. 如权利要求 26 所述的方法,其中,将与各个所述亚单元相对应的化合物以固态一起加热,并通过升华将所述混合簇化合物分离。

采用碱金属簇化合物的 OLED 器件

技术领域

[0001] 本发明涉及新型的并且新颖的带有混合配体的碱金属簇化合物以及它们在有机发光二极管 (OLED) 电致发光 (EL) 器件中的应用。

背景技术

[0002] 众所周知,芳香酚的诸如锂和钠等碱金属盐可以形成离散的簇化合物,其中,多个碱金属原子由多个配体以有序的方式配位,例如参见“Lithium Chemistry :A Theoretical and Experimental Overview”, A-M. Sapse 和 P. Von Rague Schleyer 编著, J. Wiley & Sons, NY, 1995, 第 7-9 章以及 Kissling 等, J. Org. Chem, 66 (26), 9006 (2001)。

[0003] 所述簇化合物是稳定的,总电荷呈中性,并能够由混合物自发且可再现地形成。存在于簇化合物中的所述碱金属原子和配体的数量可以根据配体的性质发生变化。在锂的情况中,已知有带 2、3、4 和 6 个锂原子的簇化合物的实例。例如,参见 Fenton 等, JCS, Chem Comm, (23), 1303 (1972); Hao 等, Faguang Xuebao, 25 (4), 419-424 (2004); Baker 等, Organometallics, 13 (11), 4170-2 (1994) 以及 Prakash 等, J Indian Chem Soc, 62 (6), 424-5 (1985)。

[0004] 在本领域中,2-(2-羟基苯基)吡啶衍生物的金属盐是已知的,它们在电致发光器件中的应用已有描述。例如,参见 CN1245822、CN1544574 和 US2005/0019605A1。然而,这些材料是否形成簇化合物还未见报道。

[0005] 在 CN1900213 中,已描述二(8-羟基喹啉)锂钠的簇化合物可用于电致发光器件中。

[0006] Banerjee 等, JCS, Inorg, Phys and Theor. (17), 2536-43 (1969) 描述了络合有额外的 8-羟基喹啉分子的 8-羟基喹啉锂的带电物种的分离。但是晶体结构未见报道。

[0007] 8-羟基喹啉锂 (LiQ) 是一种熟知的化合物,已经用在电致发光器件中。如 M. Rajeswaran 等, Polyhedron, 26 (14), 3653-3660 (2007) 和 W. Begley 等, Acta Crystallographica, Section E: Structure Reports Online (2006) E62 (6), m1200-m1202 所公开的, LiQ 是一种离散的簇化合物,有时准确地是指 $[\text{Li}_3\text{Q}_3]_2$ 或 Li_6Q_6 , 其为三聚体构成的二聚体。被描述为 LiQ 并且在电致发光器件中使用的所述材料实际上可能是该化合物的簇形式,而非单体。

[0008] 据报道, LiQ 可用于电致发光器件的发光层,例如,参见 US20060003089A1; US2005016412A1; W02003080758A2; EP1458834A1; Zhao 等, Guangxue Xuebao, 20 (2), 288 (2000) 以及 Zhu 等, BandaotiGuangdian, 22 (4), 279-281 (2001)。已有报道, LiQ 可用于电子注入层;例如,参见 Liu 等, Synthetic Metals, 128 (2), 211-214 (2002); Wu 等, FaguangXuebao, 24 (5), 473-476 (2003); Zheng 等, Thin Solid Films, 478 (1-2), 252-255 (2005) 以及 Schmitz 等, Chemistry of Materials, 12 (10), 3012-3019 (2000)。LiQ 和其他有机锂盐在电子输送层中的应用在 US20060286405、US20020086180、US20040207318、US6396209、JP2000053957、W09963023 和 US6468676 中也已报道。

[0009] 有机碱金属盐在 OLED 器件中的各种应用在 US20060286402、US20070092753、US20070207347、US20070092754、US20070092756 和 US20070092755 中也已公开。

[0010] 所有以上引用文献仅公开了只存在有一种配体的有机碱金属盐。

[0011] Banerjee 等, J Indian Chem Soc, 50(10), 691-3(1973) 描述了一种在 8- 羟基喹啉锂和 1,10- 邻菲咯啉配体 (非阴离子) 之间形成的化合物, 但是晶体结构未见报道。Prakash 等, J Indian Chem. Soc, 62(6), 424-5(1985) 描述了一种 LiQ 和吡啶甲酸或喹哪啶酸的带电复合物。但是晶体结构未见报道。一般认为, 当诸如上述的材料升华时, 它们以其个体组成部分单独升华。

[0012] 尽管有机电致发光 (EL) 器件为人所知已不止 20 年, 但它们性能的限制成为了很多所期望的应用的障碍。在最简单的形式中, 有机 EL 器件由空穴注入用阳极、电子注入用阴极、夹在这些电极之间以支持电荷复合而实现发光的有机介质组成。这些器件一般也称为有机发光二极管或 OLED。早期有机 EL 器件的代表有 Gurnee 等的美国专利 3,172,862 号 (在 1965 年 3 月 9 日公布); Gurnee 的美国专利 3,173,050 号 (在 1965 年 3 月 9 日公布); Dresner 的 “Double Injection Electroluminescence in Anthracene”, RCA Review, 30, 322, (1969); 以及 Dresner 的美国专利 3,710,167 号 (在 1973 年 1 月 9 日公布)。这些器件中的有机层一般由多环芳香烃组成, 非常厚 (大多数大于 $1\mu\text{m}$)。因此, 工作电压非常高, 常常大于 100V。

[0013] 更近些时候的有机 EL 器件包括在阳极和阴极之间由多个极薄的层 (例如小于 $1.0\mu\text{m}$) 组成的有机 EL 元件。此处的术语 “有机 EL 元件” 涵盖阳极和阴极之间的多个层。厚度的下降降低了有机层的电阻, 使器件能够在低得多的电压下工作。在一种基本的双层 EL 器件结构中 (在 US4,356,429 中首次描述), 特别选择了 EL 元件的与阳极相邻的一个有机层来输送空穴, 因此称为空穴输送层, 而特别选择了另一个有机层来输送电子, 并被称为电子输送层。在有机 EL 元件中所注入的空穴和电子的复合产生了有效的电致发光。

[0014] 还已提出三层有机 EL 器件, 所述器件在空穴输送层和电子输送层之间包含有机发光层 (LEL), 例如由 C. Tang 等 (J. Applied Physics, Vol. 65, 3610(1989)) 所公开的。发光层通常由掺杂有客体材料 (也称作掺杂剂) 的主体材料构成。此外, 在 US 4,769,292 还提出一种四层 EL 元件, 所述元件包含空穴注入层 (HEL)、空穴输送层 (HTL)、发光层 (LEL) 和电子输送 / 注入层 (ETL)。这些结构导致器件效率的提高。

[0015] 近年的 EL 器件已经扩展到不仅包括例如红、绿和蓝光等单色发光器件, 还包括白光器件 (发白光的器件)。有效的白色发光 OLED 器件在工业上是非常需要的, 并且被认为是用于诸如超薄型 (paper-thin) 光源、LCD 显示器中的背光源、机动车用穹顶灯和办公照明等多种应用的低成本替代品。白色发光 OLED 器件应该是明亮、有效的, 并且通常具有约 (0.33, 0.33) 的国际照明委员会 (CIE) 色度坐标。在任何情况下, 根据本公开内容, 白光是使用者感觉到的具有白色的光。

[0016] 从早期发明起, 器件材料的进一步改善已经产生了诸如颜色、稳定性、发光效率和制造性等特征上的性能改善, 例如在 US 5,061,569、US5,409,783、US 5,554,450、US 5,593,788、US 5,683,823、US 5,908,581、US 5,928,802、US 6,020,078 和 US 6,208,077 等中所公开的。

[0017] 尽管有所有这些发展, 但是对于会在提供甚至更低的器件驱动电压和因此更低的

能耗的同时还保持高的发光效率和长寿命的有机 EL 器件的成分（如发光材料、电子输送材料和电子注入材料）仍一直存在需求。

发明内容

[0018] 本发明提供一种 OLED 器件，所述 OLED 器件包含阴极、阳极和在所述阴极和阳极之间的含有电中性混合簇化合物的层，所述簇化合物包含第一亚单元和第二亚单元，所述第一亚单元包含带有阴离子羟基的含氮杂环配体的碱金属盐，所述第二亚单元包含不同于所述第一亚单元的有机碱金属盐，其中，所述第一亚单元和第二亚单元的碱金属阳离子是相同的。本发明还提供所述化合物及其制备方法。

[0019] 含有本发明的簇化合物的 OLED 器件可提供提高效率 and 降低的器件驱动电压，并可提供具有改善的诸如工作稳定性等其他特征的实施方式。

附图说明

[0020] 图 1 示出了比较用 8-羟基喹啉锂簇的 X 光晶体结构。

[0021] 图 2 示出了比较用 2-(1,10-邻菲咯啉-2-基)苯酚锂簇的 X 光晶体结构。

[0022] 图 3 示出了由 8-羟基喹啉锂和 2-(1,10-邻菲咯啉-2-基)苯酚锂形成的本发明的混合簇化合物的 X 光晶体结构。

[0023] 图 4 示出了由 2-(1,10-邻菲咯啉-2-基)苯酚锂和五氟苯酚锂形成的本发明的混合簇化合物的 X 光晶体结构。

[0024] 在图 1-4 中，黑色表示锂原子，白色表示氧原子，浅灰色表示氮原子，而深灰色表示碳原子。为清楚目的，略去了氢原子。

[0025] 图 5 示出了本发明的 OLED 器件的一个实施方式的示意性截面图。应该理解的是，由于各层过薄，并且各层的厚度差异过大，以至于无法按比例绘制，因此图 5 是不按比例绘制的。

具体实施方式

[0026] 在以下讨论中，术语“亚单元”是指其结构表示所述簇化合物的最小的无法再分的组成部分的个体分子。术语“部分 (moiety)”是指通过某些类型的配位键或配价键保持在一起的多个亚单元分子的组合。在某些情况中，部分可以是单个亚单元。在本发明中，术语“亚单元”和“部分”均用来描述簇化合物的局部或片段，并且可能以个体物种存在或可能不以个体物种存在。术语“碱金属盐”是指由碱金属阳离子和阴离子组成的中性离子物种。在阴离子是作为含氮杂环的一部分的羟基阴离子的特定情况中，相应的碱金属盐还可以称为络合物，这是因为杂环的氮配位到碱金属阳离子。

[0027] 本发明总体如上所述。本发明的簇化合物是由多个个体部分组成的离散的络合物，个体部分可以由单个或多个亚单元组成。它们具有确定的有序的晶体结构，其中各种部分与它们的亚单元通过配价或其他形式的配位键相互配位。它们可以可再现地形成，并且不是个体化合物的简单混合物。它们能够重结晶或升华而不失去它们的完整性，不改变簇中存在的亚单元的相对量。

[0028] 总体上，本发明的簇化合物是电中性的，由至少 2 种不同的亚单元组成，各亚单元

在总电荷上也是中性的。一个亚单元是带阴离子羟基的含氮杂环配体的碱金属盐。第二亚单元是不同于第一亚单元的有机碱金属盐。

[0029] 这些亚单元能够和其他亚单元配位形成更复杂的诸如二聚体或三聚体等部分。各个部分能够进一步相互配位形成混合簇化合物。例如,两个个体亚单元能够配位在一起形成二聚体部分,而两个二聚体部分能够配位在一起形成离散的共具有四个碱金属盐的簇化合物。作为选择,三个个体亚单元能够配位在一起形成三聚体部分,然后这些部分中的两个能够配位在一起形成离散的共具有六个碱金属盐的簇化合物。亚单元和部分的组合是可能的,不过这些是最常见的。

[0030] 在第一亚单元的带阴离子羟基的含氮杂环配体中,所述羟基可以直接连接在含氮杂环上,或者也可以作为取代基的一部分间接连接在杂环上。作为后者的一个实例,羟基可以连接到杂环上的苯基取代基上。在任一种情况中,羟基必须能够离子化并形成电中性碱金属盐。不含离子性基团并且与碱金属阳离子仅形成带电复合物的杂环配体不是本发明的一部分。

[0031] 碱金属选自周期表中的 1a 族碱金属的任意一种。其中,优选的是锂和钠,最优选的是锂。在本发明中,在所述簇化合物中仅存在一种碱金属阳离子。

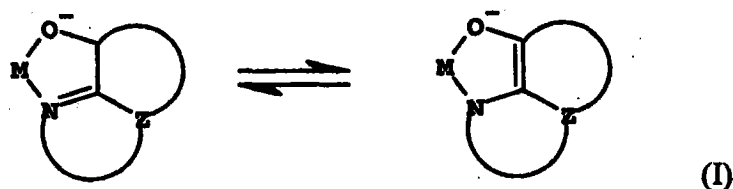
[0032] 形成存在于混合簇化合物中的个体部分的亚单元之一是带至少一个离子化羟基的含氮杂环配体的中性碱金属盐。优选的是,杂环中的氮在空间上相对于所述羟基进行排列,使得碱金属阳离子能够同时由杂环的一个或多个氮和 5、6、7 或 8 元环排列中的羟基阴离子配位。合适的是,氮是杂环体系的一部分,而非在其外部,含氮杂环是芳香型并且含所述羟基阴离子的基团是芳香型,使得羟基的 pK_a 小于 14,优选小于 12。

[0033] 适合的含氮杂环的一些非限定性实例为喹啉、异喹啉、邻菲咯啉、吡咯、吡唑、咪唑、苯并咪唑、三唑、苯并三唑、四唑、吡啶、吡嗪、嘧啶、咪唑、嘌呤和喹喔啉。含氮杂环还可以含有诸如硫或氧等其他杂原子。这些物质的非限定性实例为异噻唑、吩噻嗪、异噻唑、噻唑、苯并噻唑、噁唑和苯并噁唑。优选的是喹啉、邻菲咯啉和吡啶。

[0034] 以下是带阴离子羟基的含氮杂环配体的碱金属盐的优选结构,适合用作第一亚单元。相同的结构也适合用作第二亚单元。第一亚单元和第二亚单元可以具有相同的式子,只要个体亚单元不相同即可。

[0035] 一个优选的亚单元的结构如下式 (I) 所示:

[0036]



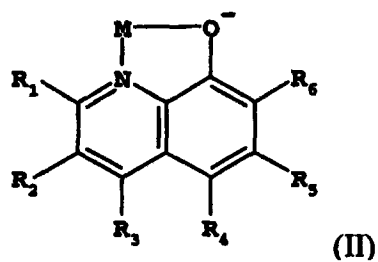
[0037] 其中:

[0038] M 表示碱金属阳离子;并且

[0039] Z 在各种存在形式中独立地表示完成具有至少两个稠合芳环的芳核的原子。由 Z 表示的所述稠合芳环可以只由碳组成,或者可以具有另外的杂原子作为环体系的一部分。

[0040] 式 (I) 的一个更优选的结构如下式 (II) 所示:

[0041]



[0042] 其中：

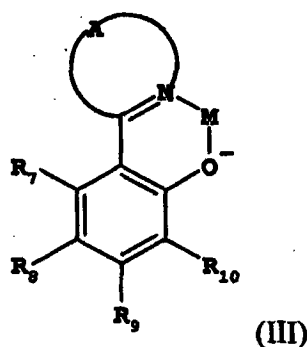
[0043] M 表示碱金属阳离子；并且

[0044] $R_1 \sim R_6$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基，条件是哪两个相邻的 R 基团可以连接在一起形成环状饱和或芳香环体系。

[0045] 式 (II) 的最优选的结构是其中 M 为锂离子并且 $R_1 \sim R_6$ 全部为氢。

[0046] 另一种亚单元的结构如下式 (III) 所示：

[0047]



[0048] 其中：

[0049] M 表示碱金属阳离子；

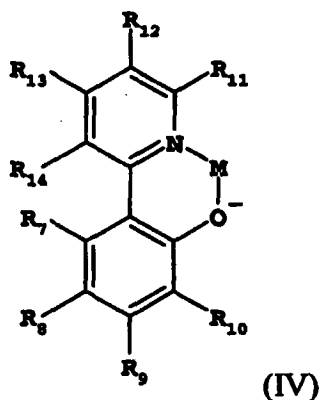
[0050] $R_7 \sim R_{10}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基，条件是哪两个相邻的 R 基团或者 R_7 和 A 可以连接在一起形成环状饱和或芳香环体系；并且

[0051] A 表示完成 5、6、7 或 8 元环体系所需的原子。

[0052] 式 (III) 的最优选的亚单元是其中 M 是锂离子，A 表示 5 或 6 元环并且 $R_7 \sim R_{10}$ 全部为氢。

[0053] 式 (III) 的优选结构是那些具有下式 (IV) 的结构：

[0054]



[0055] 其中：

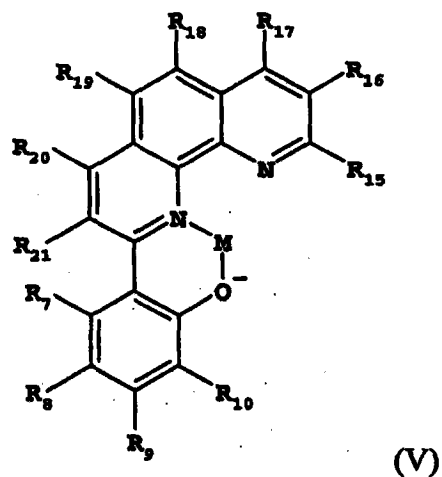
[0056] M 表示碱金属阳离子；并且

[0057] $R_7 \sim R_{14}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基，条件是哪两个相邻的 R 基团或者尤其是 R_7 和 R_{14} 可以连接在一起形成环状饱和或芳香环体系。

[0058] 式 (IV) 的最优选的亚单元是其中 M 是锂离子并且 $R_7 \sim R_{14}$ 全部为氢。

[0059] 式 (III) 和式 (IV) 的更优选的亚单元是那些如下式 (V) 所示的亚单元：

[0060]



[0061] 其中：

[0062] M 表示碱金属阳离子；并且

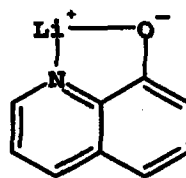
[0063] $R_7 \sim R_{10}$ 以及 $R_{15} \sim R_{21}$ 独立地表示氢、烷基、烯基、炔基、烷氧基、烷硫基、氨基、芳基、芳氧基、芳硫基、氰基或杂环基，条件是哪两个相邻的 R 基团或者尤其是 R_7 和 R_{21} 可以连接在一起形成环状饱和或芳香环体系。

[0064] 式 (V) 的最优选的亚单元是其中 M 是锂离子并且 $R_7 \sim R_{10}$ 以及 $R_{15} \sim R_{21}$ 全部为氢。

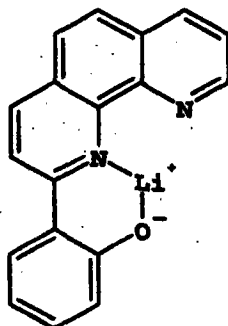
[0065] 在本发明的簇化合物中可用作第一亚单元或第二亚单元的合适的带羟基的含氮杂环的碱金属盐的实例包括但不限于：

[0066]

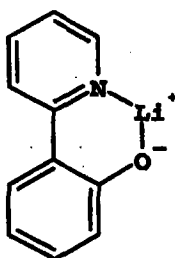
L-1



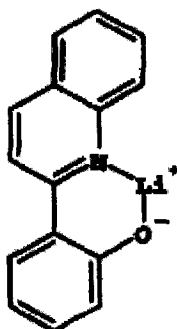
L-2



L-3

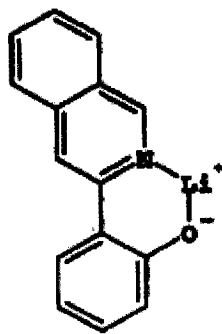


L-4

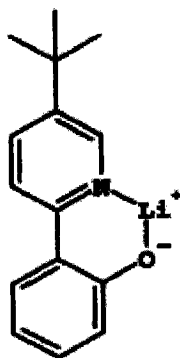


[0067]

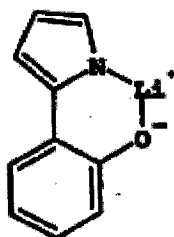
L-5



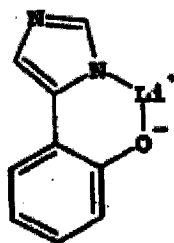
L-6



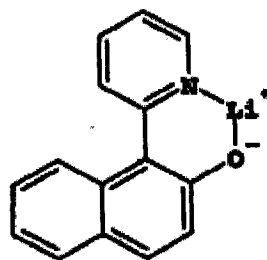
L-7



L-8

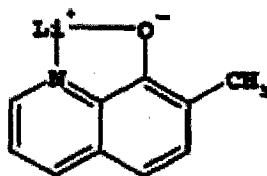


L-9

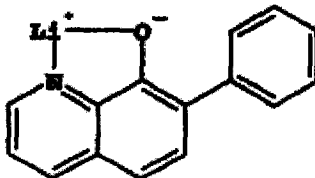


[0068]

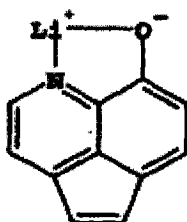
L-10



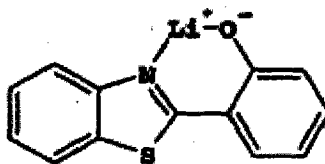
L-11



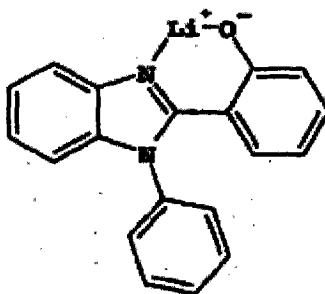
L-12



L-13



L-14



[0069] 在本发明的混合簇化合物中,总共存在至少两种不同的亚单元。然而,在簇化合物的晶体中,亚单元可以形成同质的(即,仅含有一种亚单元)或异质的(即,可以含有两种以上的不同亚单元)的诸如二聚体或三聚体等个体部分。于是,簇化合物可以由两个以上的同质部分组成,只要每个部分含有不同的亚单元,或者作为选择,所述簇化合物由两个以上异质部分组成,其中每个部分含有不同的亚单元。

[0070] 存在于本发明的混合簇化合物中的第二亚单元是有机碱金属盐。第二亚单元不能为与第一亚单元相同的材料。优选的碱金属盐具有下式(VI):

[0071] M^+X^-R (VI)

[0072] 其中, M 是碱金属阳离子, X 是包括氧、氮或硫的阴离子,而 R 是含碳有机基团。在式(VI)中, X 优选为氧,而 R 优选为芳香烃或杂环。

[0073] 例如,第二亚单元可以是没有氮但是含有酸性羟基的芳香物种。特别适合的是苯酚和萘酚。最优选的是其中羟基的 pKa 为 12 以下的苯酚和萘酚。第二亚单元还可以是另外一种如式(I)~(V)所示的带阴离子羟基的含氮杂环配体的碱金属盐,只要该第二亚单元具有不同于第一亚单元的结构即可。

[0074] 图 1 示出了 8-羟基喹啉锂的 X 光晶体结构。其是由每个亚单元为一个 8-羟基喹啉锂分子 (L-1) 的 3 个亚单元的三聚体部分的二聚体组成的同质簇化合物。因此,根据其结构来看,8-羟基喹啉锂(一般写为 LiQ)更准确地被描述为由三聚体部分 (Li_3Q_3) 的二聚体组成的六聚体簇化合物 (Li_6Q_6)。这是通常通过升华形成的晶体结构。 Li_6Q_6 不是本发明的簇化合物,这是因为其仅含有一种亚单元。

[0075] 图 2 示出了 2-(1,10-邻菲咯啉-2-基)苯酚锂的 X 光晶体结构。其是由两个 L-2 亚单元组成的二聚体部分的二聚体来组成的同质簇化合物。因此,2-(1,10-邻菲咯啉-2-基)苯酚锂可以被描述为四聚体簇化合物 $\text{Li}_4(\text{L}-2)_4$ 。这是通常通过升华形成的晶体结构。 $\text{Li}_4(\text{L}-2)_4$ 不是本发明的簇化合物,这是因为其仅含有一种的亚单元。

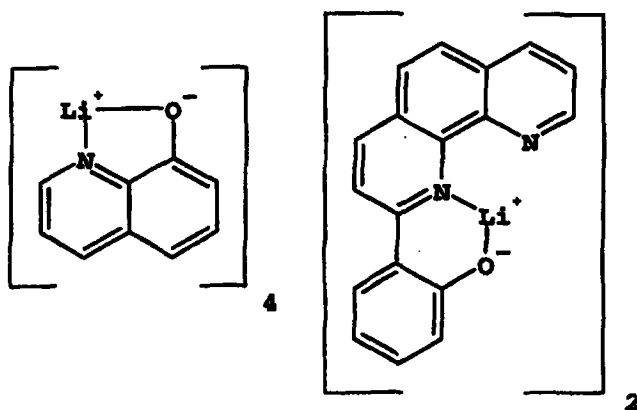
[0076] 图 3 示出了由 8-羟基喹啉锂和 2-(1,10-邻菲咯啉-2-基)苯酚锂形成的混合簇化合物 (Inv-1) 的 X 光晶体结构。其是由含有 2 分子的 L-1 和 1 分子的 L-2 的混合三聚体部分的二聚体组成的异质簇。因此,Inv-1 可以被描述为六聚体混合簇化合物 $\text{Li}_6(\text{L}-1)_4(\text{L}-2)_2$ 。这是通常通过升华形成的晶体结构。 $\text{Li}_6(\text{L}-1)_4(\text{L}-2)_2$ 是创造性的,这是因为其含有两种不同类型的亚单元。

[0077] 图 4 示出了由 2-(1,10-邻菲咯啉-2-基)苯酚锂 (L-2) 和五氟苯酚锂 (LiPFP) 形成的混合簇化合物 (Inv-2) 的 X 光晶体结构。其是具有线性或链重复形式的异质簇化合物。该重复线性链的一个单元由 5 个 LiPFP 亚单元的部分、1 个 L-2 亚单元、2 个 LiPFP 亚单元组成的部分、1 个 L-2 亚单元和 5 个 LiPFP 亚单元的部分组成。因此,Inv-2 可以被描述为线性多聚体混合簇化合物 $[\text{Li}_{14}(\text{PFP})_{12}(\text{L}-2)_2]_x$ 。这是通过升华形成而没有变化的晶体结构。该材料是创造性的,这是因为其含有两种不同类型的亚单元。

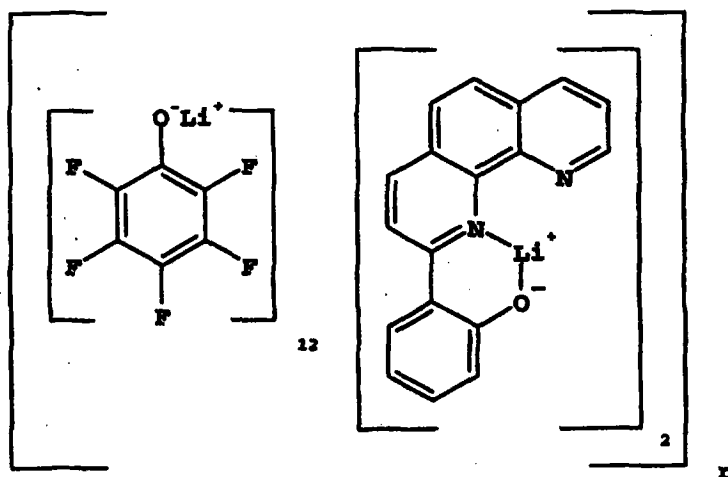
[0078] 创造性的簇化合物的一些实例如下所示:

[0079]

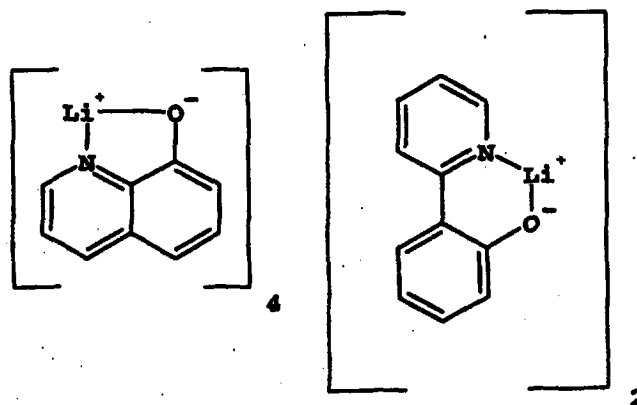
Inv-1



Inv-2



Inv-3



[0080] 包含本发明的混合簇化合物的 OLED 器件是多层电致发光器件,该器件包含阴极、阳极、一个或多个发光层 (LEL)、一个或多个电子输送层 (ETL) 和一个或多个电子注入层 (EIL) 以及可选的诸如一个或多个空穴注入层、一个或多个空穴输送层、一个或多个激子阻挡层、一个或多个间隔层、一个或多个连接层和一个或多个空穴阻挡层等其他的层。

[0081] 本发明的混合簇化合物可以位于阳极和电极之间的任意位置。优选的是,所述混合簇化合物位于 LEL 中或者位于 LEL 和阴极之间的层中,最优选的是位于 ETL 或 EIL 中。

[0082] 当所述混合簇化合物存在于 LEL 中时,其可以是唯一存在的材料,在这种情况下,其充当发光材料。更常见的是,其作为主体或双主体以该层中的所有有机材料的 0.5 体积%~50 体积%存在。任意已知的主体或掺杂剂都可以存在,用于这些目的的适当材料将

在后面的部分中讨论。

[0083] 当所述混合簇化合物存在于 ETL 中时,其可以是唯一存在的材料,或者可以与已知在 ETL 层中有效的任意其他材料混合。可以在 ETL 中与所述混合簇化合物一起使用的特别优选的类型的材料是蒽、红荧烯衍生物、诸如 Alq 等金属类噻星 (Oxinoid) 或诸如 Bphen 等邻菲咯啉。这些种类物质的适当实例将在后面的部分中讨论。优选 ETL 与 LEL 直接接触并与阴极在 LEL 的同一侧。

[0084] 当所述混合簇化合物存在于 EIL 中时,其可以是唯一存在的材料,或者可以与已知在 EIL 层中有效的任意其他材料混合。可以在 EIL 中与所述混合簇化合物一起使用的特别优选的类型的材料是诸如蒽或红荧烯衍生物等聚合芳香烃。混合簇化合物与另外的材料的体积百分比可以为 1%~99% 的任意数值,更优选在 10%~90%,最优选 30%~70%。EIL 的厚度可以为 0.1nm~20nm 的厚度,但是优选为 0.4nm~10nm,更优选为 1nm~8nm。

[0085] 所述混合簇化合物一次可以用于多于一个层中,并且可以将多于一种的混合簇化合物一起使用。还可以将混合簇化合物与诸如 Li_2O_6 等同质簇化合物一起使用。

[0086] 如实验部分所展示的那样,所述混合簇化合物可以通过个体亚单元在溶剂中的反应来制备。能够形成本发明的材料的任意溶剂都可以使用。优选的是,溶剂可完全溶解反应物,但是仅部分溶解反应物的溶剂也可以使用。实际上在环境温度下反应物在其中不溶解的溶剂也可以使用,这是因为在这种情况下,起始原料的溶解度能够随着温度的升高而增加。即使反应物在其中不溶解的溶剂也是可以采用的,因为某些反应物的溶解可能对于反应的进行不是必要的,如已知某些化学反应在固态下也会发生。在任何情况中,由于诸如极性、沸点和熔点等溶剂性质的缘故,有一些溶剂比其他溶剂更适合用于反应。反应物的极性应该是考虑溶剂选择时的一个因素。溶剂应该是非反应性的,即,不与亚单元或混合簇化合物发生化学反应。

[0087] 从以下类别中选择的溶剂可以用于本发明:芳香烃和非芳香烃、卤代芳香烃和非芳香烃(如氯代烃)、硝基烃、碳水化合物、环状或非环状酮、环状或非环状醇、环状或非环状的酯、环状或非环状醚、酚、伯胺、仲胺、叔胺、腈、硝基溶剂、环状或非环状的酰胺、内酯、内酰胺以及这些种类的衍生物。实际上,任何材料(液体或固体)均可以作为溶剂用于本发明,条件是沸点或熔点要足够低,使得反应物和产物不会发生分解。特别有用的溶剂选自:氯苯、邻-二氯苯、对-二氯苯、六氯苯、四氯乙烯、戊醇、丁醇、环己酮、环己醇、乙苯、甲苯、二甲苯、二苯甲酮、二苯基醚、甲基异丁基酮、甲酚、苯酚、五氯苯酚、硝基苯、硝基丙烷、吡啶、二甲基甲酰胺和 N-甲基吡咯烷酮。最优选的溶剂是沸点至少为 100°C 的那些溶剂。

[0088] 所述混合簇化合物还可以通过取各个亚单元的物理混合物并在高温加热该固体混合物来直接制备。所需温度通常大于 150°C。如果使用升华单元于低压下加热,那么可以容易地从升华单元的冷却表面直接收获混合簇化合物。在升华的情况中,对于混合簇化合物是在加热时、晶体沉积时以固态形成还是在升华过程中以气态形成是未知的。然而,出于本发明目的,任何这些可能性都被看作是固态反应。

[0089] 图 5 示出了本发明的一个实施方式,其中存在电子输送层和电子注入层。本发明的混合簇化合物可以位于所述电子输送层 (ETL, 136) 中。在另一个实施方式中,所述混合簇化合物位于电子注入层 (EIL, 138) 中。在发光层和电子输送层之间显示有可选的空穴阻挡层 (HBL, 135)。该图还示出了可选的空穴注入层 (HIL, 130)。在另一个实施方式中,没有

空穴阻挡层 (HBL, 135) 位于所述 ETL 和所述 LEL 之间。在又一个实施方式中, 可以存在多于一个的空穴注入层、电子注入层和电子输送层。

[0090] 在一个适当的实施方式中, EL 器件包括用于发射白光的单元, 该单元可以包括补充发射体、白光发射体或滤光单元。所述器件还包括荧光发射材料和磷光发射材料的组合 (有时称为混合式 OLED 器件)。为了制作发白光的器件, 理想的是混合式荧光 / 磷光器件应包含蓝色荧光发射体和适当比例的绿色和红色磷光发射体, 或者其他适于实现白光发射的其他颜色组合。然而, 具有非白光发射的混合式器件其自身也是有用的。具有非白光发射的混合式荧光 / 磷光元件还可以与另外的磷光元件串联组合用于堆叠式 OLED (stacked OLED)。例如, 如在 Tang 等的 US6936961B2 中所公开的, 可以通过使用 p/n 结连接器, 将一个或多个混合式蓝色荧光 / 红色磷光元件与绿色磷光元件串联堆叠来产生白光发射。例如, 如在 US5, 703, 436 和 US 6, 337, 492 中所教导的, 这一发明可以用于所谓的堆叠式器件结构中。

[0091] 在一个优选的实施方式中, EL 器件是显示装置的一部分。在另一个适当的实施方式中, EL 器件是区域照明装置的一部分。

[0092] 本发明的 EL 器件可以用于需要稳定发光的任何器件中, 例如灯或静态或动态成像装置 (如电视、移动电话、DVD 播放机或计算机显示器等) 的部件。

[0093] 此处使用以及本申请通篇使用的术语碳环和杂环或基团一般如 Grant & Hackh' s Chemical Dictionary (第 5 版, McGraw-Hill Book Company) 所定义。碳环是仅含有碳原子的任意芳香环或非芳香环体系, 而杂环是同时含有碳原子和非碳原子 (如氮 (N)、氧 (O)、硫 (S)、磷 (P)、硅 (Si)、镓 (Ga)、硼 (B)、铍 (Be)、铟 (In)、铝 (Al) 以及元素周期表中所见到的可用于形成环体系的其他元素的任意芳香环或非芳香环体系。出于本发明目的, 包括在杂环定义之内的还有包括配位键的那些环。在 Grant & Hackh' s Chemical Dictionary 第 91 和 153 页可以看到配位键或配价键的定义。其实, 配位键是在诸如 O 或 N 等富电子原子给出一对电子至诸如铝、硼或者碱金属离子 (诸如 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 等) 等缺电子原子或离子时形成的。在三 (8-羟基喹啉) 铝 (III) (也称为 Alq) 中可见到一个这样的实例, 其中, 喹啉部分上的氮给出其孤对电子至铝原子, 由此形成杂环, 并因此使 Alq 具有共计 3 个稠环。配体 (包括多齿配体) 的定义可分别参见 Grant & Hackh' s Chemical Dictionary 第 337 和 176 页。

[0094] 除非另外特别指出, 否则术语“取代的”或“取代基”是指除氢以外的任意基团或原子。另外, 当使用术语“基团”时, 其是指当取代基含有可取代的氢时, 其还不仅涵盖该取代基的未取代形式, 而且涵盖如此处所述的其的进一步取代有任意一个或多个取代基的形式, 只要取代基不破坏器件实用性所需的性质即可。适当的是, 取代基可以是卤素, 或者可以通过碳、硅、氧、氮、磷、硫、硒或硼原子键合到分子的其余部分。取代基可以是: 例如, 卤素 (如氯、溴或氟); 硝基; 羟基; 氰基; 羧基; 或可进一步取代的基团, 例如烷基 (包括直链或支链烷基或环烷基), 如甲基、三氟甲基、乙基、叔丁基、3-(2,4-二叔戊基苯氧基) 丙基和十四烷基; 烯基, 如乙烯基、2-丁烯基; 烷氧基, 如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、2-甲氧基乙氧基、仲丁氧基、己氧基、2-乙基己氧基、十四烷氧基、2-(2,4-二叔戊基苯氧基) 乙氧基和 2-十二烷氧基乙氧基; 芳基, 如苯基、4-叔丁基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基; 芳氧基, 如苯氧基、2-甲基苯氧基、 α -萘氧基或 β -萘氧基和 4-甲苯氧基; 碳酰氨基

(carbonamido), 如乙酰氨基、苯甲酰氨基、丁酰氨基、十四碳酰氨基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰氨基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)丁酰氨基、 α -(3-十五烷基苯氧基)-己酰氨基、 α -(4-羟基-3-叔丁基苯氧基)-十四碳酰氨基、2-氧-吡咯烷-1-基、2-氧-5-十四烷基吡咯烷-1-基、N-甲基十四碳酰氨基、N-琥珀酰亚氨基、N-苯二甲酰亚氨基、2,5-二氧-1-噁唑烷基、3-十二烷基-2,5-二氧-1-咪唑基和N-乙酰基-N-十二烷基氨基、乙氧基羰基氨基、苯氧基羰基氨基、苄氧基羰基氨基、十六烷氧基羰基氨基、2,4-二叔丁基苯氧基羰基氨基、苯基羰基氨基、2,5-(二叔戊基苯基)羰基氨基、对-十二烷基苯基羰基氨基、对-甲苯基羰基氨基、N-甲基脒基、N,N-二甲基脒基、N-甲基-N-十二烷基脒基、N-十六烷基脒基、N,N-二(十八烷基)脒基和N,N-二(辛基)-N'-乙基脒基、N-苯基脒基、N,N-二苯基脒基、N-苯基-N-对甲苯基脒基、N-(间-十六烷基苯基)脒基与N,N-(2,5-二叔戊基苯基)-N'-乙基脒基和叔丁基碳酰氨基;磺酰氨基,如甲基磺酰氨基、苯磺酰氨基、对甲苯基磺酰氨基、对十二烷基苯磺酰氨基、N-甲基十四烷基磺酰氨基、N,N-二丙基-氨基磺酰氨基和十六烷基磺酰氨基;氨基磺酰基,如N-甲基氨基磺酰基、N-乙基氨基磺酰基、N,N-二丙基氨基磺酰基、N-十六烷基氨基磺酰基、N,N-二甲基氨基磺酰基、N-[3-(十二烷氧基)丙基]氨基磺酰基、N-[4-(2,4-二叔戊基苯氧基)丁基]氨基磺酰基、N-甲基-N-十四烷基氨基磺酰基和N-十二烷基氨基磺酰基;氨基甲酰基,如N-甲基氨基甲酰基、N,N-二丁基氨基甲酰基、N-十八烷基氨基甲酰基、N-[4-(2,4-二叔戊基苯氧基)丁基]氨基甲酰基、N-甲基-N-十四烷基氨基甲酰基和N,N-二辛基氨基甲酰基;酰基,如乙酰基、(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰基、苯氧基羰基、对十二烷氧基苯氧基羰基、甲氧基羰基、丁氧基羰基、十四烷氧基羰基、乙氧基羰基、苄氧基羰基、3-十五烷氧基羰基和十二烷氧基羰基;磺酰基,如甲氧基磺酰基、辛氧基磺酰基、十四烷氧基磺酰基、2-乙基己氧基磺酰基、苯氧基磺酰基、2,4-二叔戊基苯氧基磺酰基、甲基磺酰基、辛基磺酰基、2-乙基己基磺酰基、十二烷基磺酰基、十六烷基磺酰基、苯基磺酰基、4-壬基苯基磺酰基和对甲苯基磺酰基;磺酰氧基,如十二烷基磺酰氧基和十六烷基磺酰氧基;亚磺酰基,如甲基亚磺酰基、辛基亚磺酰基、2-乙基己基亚磺酰基、十二烷基亚磺酰基、十六烷基亚磺酰基、苯基亚磺酰基、4-壬基苯基亚磺酰基、对甲苯基亚磺酰基;硫基,如乙硫基、辛硫基、苄硫基、十四烷基硫基、2-(2,4-二叔戊基苯氧基)乙硫基、苯硫基、2-丁氧基-5-叔辛基苯基硫基和对甲苯基硫基;酰氧基,如乙酰氧基、苯甲酰氧基、十八碳酰氧基、对十二烷基酰胺基苯甲酰氧基、N-苯基氨基甲酰氧基、N-乙基氨基甲酰氧基和环己基氨基甲酰氧基;胺基,如苯基苯胺基、2-氯苯胺基、二乙胺基、十二烷基胺基;亚氨基,如1-(N-苯基亚氨基)乙基、N-琥珀酰亚氨基或3-苄基乙内酰脲基;磷酸基,如二甲基磷酸基和乙基丁基磷酸基;亚磷酸基,如二乙基亚磷酸基和二己基亚磷酸基等;杂环基团,杂环氧基或杂环硫基,各自可以被取代并包含由碳原子和选自氧、氮、硫、磷或硼组成的组中的至少一个杂原子组成的3~7元杂环。如2-呋喃基、2-噻吩基、2-苯并咪唑氧基或2-苯并噻唑基;季铵,如三乙基铵;季磷,如三苯基磷;以及硅氧基,如三甲基硅氧基。

[0095] 如果需要,取代基本身可以进一步被所述取代基团取代一次或多次。本领域技术人员可以选择所采用的具体取代基来实现具体应用所需要的性质,并且可以包括例如吸电子基团、给电子基团和立体基团(steric group)。当一个分子可能具有两个以上的取代基时,除非另有规定,否则这些取代基可以连接在一起形成环(如稠环)。通常,上述基团及

其取代基可以包括具有至多 48 个碳原子（一般为 1 ~ 36 个碳原子，并通常少于 24 个碳原子）的那些基团或取代基，但是更多数量的碳原子也是可能的，这取决于所选择的具体取代基。

[0096] 下文将说明 OLED 器件的层结构、材料选择和制作方法。

[0097] 一般 OLED 器件构造

[0098] 本发明可以应用于很多采用小分子材料、低聚物材料、聚合物材料或其组合的 OLED 构造中。这些构造包括从具有一个阳极和阴极的非常简单的结构至更为复杂的器件，如具有正交阵列的阳极和阴极以形成像素的无源矩阵显示器以及例如使用薄膜晶体管 (TFT) 来独立控制每个像素的有源矩阵显示器。有很多可以成功实施本发明的有机层构造。对于本发明，阴极、阳极、LEL、ETL 和 HIL 是基本要求。

[0099] 在图 5 中示出了根据本发明的对于小分子器件非常有用的一个实施方式。OLED 100 包含基片 110、阳极 120、空穴注入层 130、空穴输送层 132、发光层 134、空穴阻挡层 135、电子输送层 136、电子注入层 138 和阴极 140。在一些其他的实施方式中，在 LEL 的任意侧存在可选的间隔层。这些间隔层一般不含有发光材料。所有这些层类型将在下文详细说明。注意，作为选择，基片可以位于与阴极相邻，或基片实际上可以构成阳极或阴极。而且，有机层的总的组合厚度优选小于 500nm。

[0100] OLED 的阳极和阴极通过电导体 160 与电压 / 电流源 150 连接。在阳极和阴极之间施加电势使得阳极处在比阴极更高的正电位，使 OLED 工作。空穴从阳极注入到有机 EL 元件中。当 OLED 运行在对于循环的某些时段而电势偏压反转并且没有电流通过的 AC (交流) 模式时，有时可以实现增强的器件稳定性。AC 驱动 OLED 的一个实例在 US 5,552,678 中有描述。

[0101] 阳极

[0102] 当透过阳极观察所需的 EL 发射时，阳极 120 对于所感兴趣的发射应该是透明的或者是基本上透明的。在本发明中所用的常见透明阳极材料是氧化铟锡 (ITO)、氧化铟锌 (IZO) 和氧化锡，但是其他金属氧化物也能够使用，这些金属氧化物包括但不限于掺铝或铟的氧化锌、氧化镁铟、氧化镍钨。除了这些氧化物之外，诸如氮化镓等金属氮化物、诸如硒化锌等金属硒化物以及诸如硫化锌等金属硫化物也可以用作阳极 120。对于仅透过阴极 140 来观察 EL 发射的应用，阳极 120 的透光特性是不重要的，任何导电材料（不管是透明的、半透明的还是反射性的）都可以使用。用于该应用的示例性导体包括但不限于金、铌、钼、钽和铂。典型的阳极材料（透光的或其他材料）具有 4.1eV 以上的逸出功。理想的阳极材料一般可通过任何适当的方式（如蒸镀、溅射、化学气相沉积或电化学方式）进行沉积。阳极可以采用熟知的光刻法来图案化。可选的是，在施加其他层之前，可以对阳极进行抛光来减少表面粗糙度以使短路最小化或提高反射率。

[0103] 空穴注入层

[0104] 在 OLED 中，设置 HIL 尽管不是总是必需的，但是时常是有用的。OLED 中的 HIL 130 可以用于促进空穴从阳极注入到 HTL 中，由此降低 OLED 的驱动电压。用于 HIL 130 的适当材料包括但不限于：美国专利第 4,720,432 号中描述的卟啉化合物和某些芳香胺，如 4,4',4''-三[(3-乙基苯基)苯基氨基]三苯胺 (m-TDAT A)。在 EP 0 891 121 A1 和 EP 1 029 909 A1 中描述了据报道可用于 OLED 的替代性空穴注入材料。下文讨论的芳香叔胺

也可以用作空穴注入材料。诸如二吡嗪并 [2,3-f:2',3'-h] 喹喔啉六甲腈等其他可用的空穴注入材料在美国专利申请公报 2004/0113547 A1 和美国专利第 6,720,573 号中有描述。另外,根据美国专利第 6,423,429 号中的描述,p 型掺杂有机层也可用于 HIL。术语“p 型掺杂有机层”是指该层在掺杂后具有半导体性质,通过该层的电流基本由空穴运载。空穴从掺杂剂到主体材料的转移引起的电荷转移复合物的形成提供了导电性。

[0105] HIL 130 的厚度为 0.1nm ~ 200nm,优选为 0.5nm ~ 150nm。

[0106] 空穴输送层

[0107] HTL 132 含有至少一种空穴输送材料,如芳香叔胺,其中,后者被认为是含有至少一个只与碳原子键合的三价氮原子而这些碳原子中至少一个是芳香环的成员的化合物。在一种形式中,芳香叔胺是芳基胺,如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或聚合芳基胺。示例性单体芳基胺在 Klupfel 等的美国专利第 3,180,730 号中有说明。在 Brantley 等的美国专利第 3,567,450 号和第 3,658,520 号中公开了取代有一个以上乙烯基或至少一个含活性氢的基团的其他适当的三芳基胺。

[0108] 更优选的是一类芳香叔胺是在美国专利第 4,720,432 号和第 5,061,569 号中描述的那些包括至少两个芳香叔胺部分的叔胺。这样的化合物包括以下结构式 (A) 所表示的那些化合物:

[0109]



[0110] 其中:

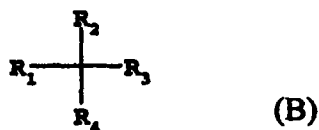
[0111] Q1 和 Q2 独立地选自芳香叔胺部分;并且

[0112] G 是诸如具有碳碳键的亚芳基、环亚烷基或亚烷基等连接基团。

[0113] 在一个实施方式中,Q1 和 Q2 的至少一个含有多环稠环结构,例如萘。当 G 是芳基时,其适宜为亚苯基、亚联苯基或萘基部分。

[0114] 满足结构式 A 并且含有两个三芳基胺部分的一类有用的三芳基胺由以下结构式 (B) 表示:

[0115]

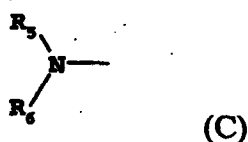


[0116] 其中:

[0117] R1 和 R2 各自独立地表示氢原子、芳基或烷基,或者 R1 和 R2 一起表示完成环烷基的原子;并且

[0118] R3 和 R4 各自独立地表示芳基,该芳基又取代有如以下结构式 (C) 所示的二芳基取代的氨基:

[0119]

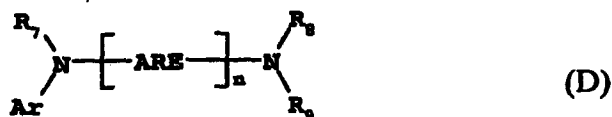


[0120] 其中：

[0121] R_5 和 R_6 独立地选自芳基。在一个实施方式中， R_5 和 R_6 中的至少一个含有多环稠环结构，例如萘。

[0122] 另一类芳香叔胺是四芳基二胺。所期望的四芳基二胺包含通过亚芳基连接的两个如式 (C) 所示的基团等二芳基氨基。有用的四芳基二胺包括由式 (D) 表示的四芳基二胺：

[0123]



[0124] 其中：

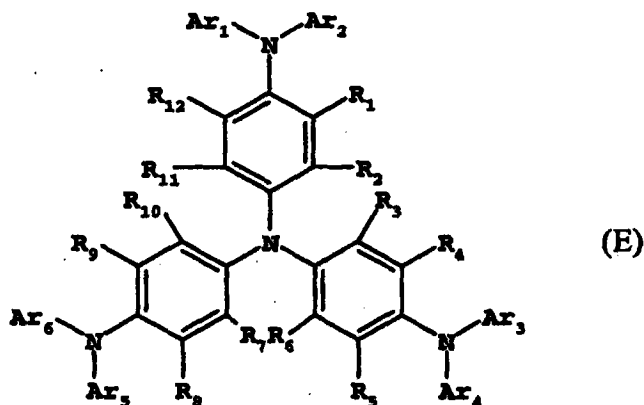
[0125] 各个 ARE 独立选自诸如亚苯基或蒽部分等亚芳基；

[0126] n 是 1 ~ 4 的整数；并且

[0127] Ar 、 R_7 、 R_8 和 R_9 独立地选自芳基。在一个典型的实施方式中， Ar 、 R_7 、 R_8 和 R_9 中的至少一个为诸如萘等多环稠环结构。

[0128] 另一类空穴输送材料包含式 (E) 的材料：

[0129]



[0130] 在式 (E) 中， $Ar_1 \sim Ar_6$ 独立地表示诸如苯基或甲苯基等芳香基；

[0131] $R_1 \sim R_{12}$ 独立地表示氢或独立地选择的取代基，例如含有 1 ~ 4 个碳原子的烷基、芳基、具有取代基的芳基。

[0132] 前述结构式 (A)、(B)、(C)、(D) 和 (E) 的各种烷基、亚烷基、芳基和亚芳基部分各自又可以被取代。典型的取代基包括烷基、烷氧基、芳基、芳氧基以及诸如氟、氯和溴等卤素。各种烷基和亚烷基部分一般包含约 1 ~ 6 个碳原子。环烷基部分可以含有 3 ~ 约 10 个碳原子，但是一般含有 5、6 或 7 个环碳原子，例如环戊基、环己基和环庚基环结构。芳基和亚芳基部分一般为苯基和亚苯基部分。

[0133] HTL 由一种芳香叔胺化合物形成或者由芳香叔胺化合物的混合物形成。具体地说，可以将诸如满足式 (B) 的三芳基胺等三芳基胺与诸如如式 (D) 表示的四芳基二胺等四芳基二胺组合使用。当组合使用三芳基胺与四芳基二胺时，将后者设置成介于三芳基胺与电子注入和输送层之间的层。芳香叔胺还可以用作空穴注入材料。有用的芳香叔胺的举例说明如下：

[0134] 1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)环己烷；

[0135] 1,1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷；

- [0136] 1,5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘；
- [0137] 2,6-双(二对甲苯基氨基)萘；
- [0138] 2,6-双[二(1-萘基)氨基]萘；
- [0139] 2,6-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘；
- [0140] 2,6-双[N,N-二(2-萘基)胺]苄；
- [0141] 4-(二对甲苯基氨基)-4'-[4(二对甲苯基氨基)-苯乙烯基]苄；
- [0142] 4,4'-双(二苯基氨基)四联苯；
- [0143] 4,4''-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]-对-三联苯；
- [0144] 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0145] 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(NPB)；
- [0146] 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯(TNB)；
- [0147] 4,4''-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]-对三联苯；
- [0148] 4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0149] 4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0150] 4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0151] 4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0152] 4,4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0153] 4,4'-双[N-(3-萘基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0154] 4,4'-双[N-(3-萘基)-N-苯基氨基]联苯(TPD)；
- [0155] 4,4'-双[N-(8-萘基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0156] 4,4'-双[N-(9-萘基)-N-苯基氨基]联苯；
- [0157] 4,4'-双{N-苯基-N-[4-(1-萘基)-苯基]氨基}联苯；
- [0158] 4,4'-双[N-苯基-N-(2-萘基)氨基]联苯；
- [0159] 4,4',4''-三[(3-萘基)苯基氨基]三苯基胺(m-TDATA)；
- [0160] 双(4-二甲基氨基-2-萘基)-苯甲烷；
- [0161] N-苯基吡啶；
- [0162] N,N'-双[4-([1,1'-联苯]-4-基-苯基氨基)苯基]-N,N'-二-1-萘基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺；
- [0163] N,N'-双[4-(二-1-萘基氨基)苯基]-N,N'-二-1-萘基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺；
- [0164] N,N'-双[4-(3-萘基)苯基氨基]苯基]-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺；
- [0165] N,N'-双[4-(二苯基氨基)苯基]-N',N''-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺；
- [0166] N,N'-二-1-萘基-N,N'-双[4-(1-萘基苯基氨基)苯基]-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺；
- [0167] N,N'-二-1-萘基-N,N'-双[4-(2-萘基苯基氨基)苯基]-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺；
- [0168] N,N,N-三(对甲苯基)胺；

[0169] N, N, N', N' - 四对甲苯基 -4,4' - 二氨基联苯 ;

[0170] N, N, N', N' - 四苯基 -4,4' - 二氨基联苯 ;

[0171] N, N, N', N' - 四 -1- 萘基 -4,4' - 二氨基联苯 ;

[0172] N, N, N', N' - 四 -2- 萘基 -4,4' - 二氨基联苯 ;和

[0173] N, N, N', N' - 四 (2- 萘基) -4,4'' - 二氨基 - 对四联苯。

[0174] 另一类有用的空穴输送材料包括如在 EP 1 009 041 中描述的多环芳香化合物。可以使用带有多于两个胺基的芳香叔胺,包括低聚材料。另外,可使用聚合物空穴输送材料,例如聚 (N- 乙烯基吡啶) (PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺,以及共聚物,例如聚 (3,4- 亚乙基二氧噻吩) / 聚 (4- 苯乙基磺酸酯) (也称为 PEDOT/PSS)。

[0175] HTL 132 的厚度为 5nm ~ 200nm,优选为 10nm ~ 150nm。

[0176] 激子阻挡层 (EBL)

[0177] 在 HTL 和 LEL 之间可以存在可选的激子阻挡层或电子阻挡层 (在图 5 中未示出)。这样的阻挡层的某些适当的实例在美国申请 20060134460A1 中有描述。

[0178] 发光层

[0179] 如在 US 4,769,292 和 US 5,935,721 中更全面地描述的那样,图 5 所示的有机 EL 元件的发光层 (LEL) 134 包括冷光、荧光或磷光材料,其中由于在该区域中电子 - 空穴对复合从而产生了电致发光。发光层可以由一种材料组成,但是更通常由掺杂有一种或多种电致发光客体化合物 (一般称为掺杂剂) 的非电致发光化合物 (通常称为主体) 组成,其中发光主要来自于电致发光化合物并且可为任意颜色。电致发光化合物可以以 0.01% ~ 50% 涂布在非电致发光成分材料中,典型地以 0.01% ~ 30% 涂布,更典型地以 0.01% ~ 15% 涂布在非电致发光成分中。LEL 的厚度可以是任意适当的厚度。该厚度可以为 0.1nm ~ 100nm。

[0180] 选择染料作为电致发光成分的一个重要关系是对于被定义为分子的最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道之间的能差的带隙能势的比较。对于从非电致发光化合物到电致发光化合物分子的有效能量传递,一个必要的条件是电致发光化合物的带隙小于非电致发光化合物的带隙。因此,合适主体材料的选择根据其电子特性对电致发光化合物的电子特性来进行,而电致发光化合物本身则根据发光的特性和效率来选择。如下文所示,荧光和磷光掺杂剂一般具有不同的电子特性,因此对于每一种掺杂剂,最合适的主体可能不同。然而,在有些情况中,对于任一类型的掺杂剂,均可以使用相同的主体材料。

[0181] 已知可以使用的非电致发光化合物和发光分子包括但不限于公开在以下文献中的物质:US 4,768,292、US 5,141,671、US 5,150,006、US 5,151,629、US 5,405,709、US 5,484,922、US 5,593,788、US 5,645,948、US 5,683,823、US 5,755,999、US 5,928,802、US 5,935,720、US 5,935,721 和 US 6,020,078。

[0182] a) 磷光发射层

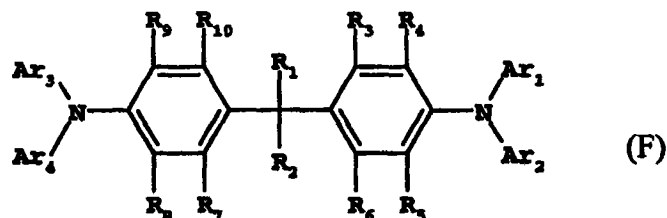
[0183] 应当选择用于磷光 LEL 的适当主体使得三线态激子的转移能够从主体到磷光掺杂剂有效地发生,但是不能从磷光掺杂剂到主体有效地发生。因此,非常希望的是主体的三线态能量高于磷光掺杂剂的三线态能量。一般来说,较大的三线态能量意味着较大的光带隙。然而,主体的带隙不应选择成大到对空穴注入到蓝色荧光 LEL 造成不可接受的障碍和造成 OLED 的驱动电压的不可接受的升高。磷光 LEL 的主体可以包括在 HTL132 中所用的前述空穴输送材料中的任意材料,只要该材料具有高于该层中的磷光掺杂剂的三线态能量即

可。在磷光 LEL 中使用的主体可以与 HTL 132 中所用的空穴输送材料相同或不同。在某些情况下,磷光 LEL 中的主体还可以适当地包括电子输送材料(将在下文讨论),只要其具有高于磷光掺杂剂的三线态能量即可。

[0184] 除了前述的 HTL 132 中的空穴输送材料,还有适合用作磷光 LEL 中的主体的若干种其他类型的空穴输送材料。

[0185] 一种合乎需要的主体包括以下式 (F) 的空穴输送材料:

[0186]



[0187] 在式 (F) 中, R_1 和 R_2 表示取代基,条件是 R_1 和 R_2 能够连接成环。例如, R_1 和 R_2 可以是甲基或者连接形成环己环;

[0188] $Ar_1 \sim Ar_4$ 表示独立地选择的芳香基,例如苯基或甲苯基;

[0189] $R_3 \sim R_{10}$ 独立地表示氢、烷基、具有取代基的烷基、芳基、具有取代基的芳基。

[0190] 适当材料的实例包括但不限于:

[0191] 1,1-双(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)环己烷(TAPC);

[0192] 1,1-双(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)环戊烷;

[0193] 4,4'-(9H-亚芴-9-基)双[N,N-双(4-甲基苯基)-苯胺];

[0194] 1,1-双(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)-4-苯基环己烷;

[0195] 1,1-双(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)-4-甲基环己烷;

[0196] 1,1-双(4-(N,N-二对甲苯基氨基)苯基)-3-苯基丙烷;

[0197] 双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷;

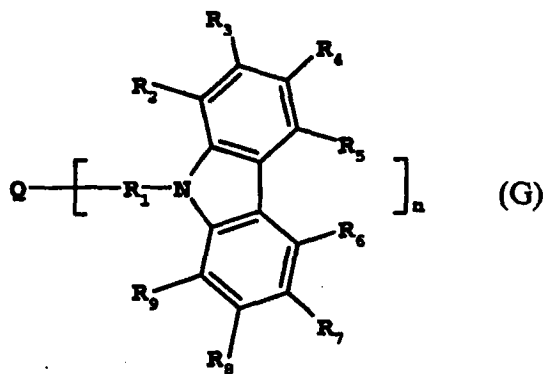
[0198] 双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)乙烷;

[0199] 4-(4-二乙基氨基苯基)三苯基甲烷;

[0200] 4,4'-双(4-二乙基氨基苯基)二苯基甲烷。

[0201] 一类适合用作主体的三芳基胺包括唑啉衍生物,如由下式 (G) 表示的那些:

[0202]



[0203] 在式 (G) 中, Q 独立地表示氮、碳、芳基或具有取代基的芳基,优选为苯基;

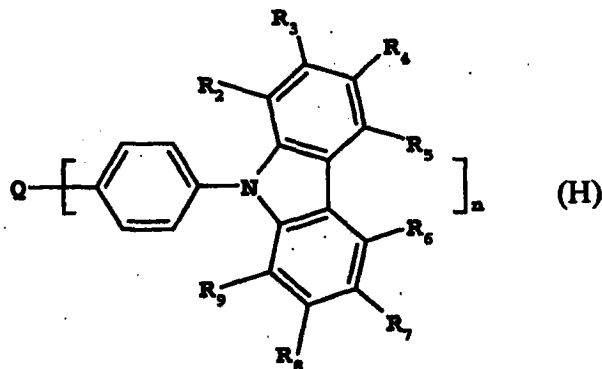
[0204] R_1 优选为芳基或具有取代基的芳基,更优选为苯基、具有取代基的苯基、联苯基、具有取代基的联苯基;

[0205] $R_2 \sim R_7$ 独立地为氢、烷基、苯基或具有取代基的苯基、芳胺、呋唑或具有取代基的呋唑；并且

[0206] n 选自 1 ~ 4。

[0207] 另一类可用的满足结构式 (G) 的呋唑由以下式 (H) 表示：

[0208]



[0209] 其中：

[0210] n 是 1 ~ 4 的整数；

[0211] Q 是氮、碳、芳基或具有取代基的芳基；

[0212] $R_2 \sim R_7$ 独立地为氢、烷基、苯基或具有取代基的苯基、芳胺、呋唑或具有取代基的呋唑。

[0213] 有用的具有取代基的呋唑举例如下：

[0214] 4-(9H-呋唑-9-基)-N,N-双[4-(9H-呋唑-9-基)苯基]-苯胺 (TCTA)；

[0215] 4-(3-苯基-9H-呋唑-9-基)-N,N-双[4(3-苯基-9H-呋唑-9-基)苯基]-苯胺；

[0216] 9,9'-[5'-[4-(9H-呋唑-9-基)苯基][1,1':3',1''-三联苯基]-4,4''-二基]双-9H-呋唑；

[0217] 9,9'-(2,2'-二甲基[1,1'-联苯]-4,4'-二基)双-9H-呋唑 (CDBP)；

[0218] 9,9'-[1,1'-联苯]-4,4'-二基-双-9H-呋唑 (CBP)；

[0219] 9,9'-(1,3-亚苯基)双-9H-呋唑 (mCP)；

[0220] 9,9'-(1,4-亚苯基)双-9H-呋唑；

[0221] 9,9',9''-(1,3,5-次苯基)三-9H-呋唑；

[0222] 9,9'-(1,4-亚苯基)双[N,N,N',N'-四苯基-9H-呋唑-3,6-二胺]；

[0223] 9-[4-(9H-呋唑-9-基)苯基]-N,N-二苯基-9H-呋唑-3-胺；

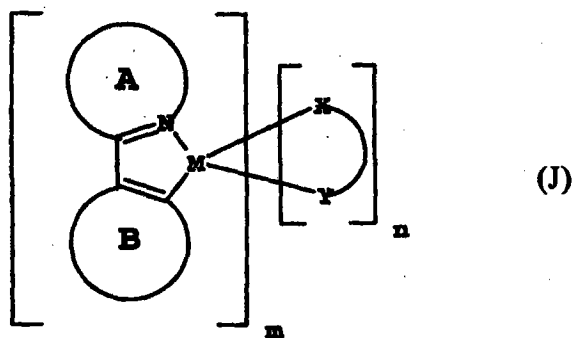
[0224] 9,9'-(1,4-亚苯基)双[N,N-二苯基-9H-呋唑-3-胺]；

[0225] 9-[4-(9H-呋唑-9-基)苯基]-N,N,N',N'-四苯基-9H-呋唑-3,6-二胺。

[0226] 以上类型的适用于磷光 LEL 的主体同样也可以用作荧光 LEL 中的主体。

[0227] 用于磷光 LEL 的适当的磷光掺杂剂可以选自由下式 (J) 表示的磷光材料：

[0228]



[0229] 其中：

[0230] A 是含有至少一个氮原子的具有取代基或不具有取代基的杂环；

[0231] B 是具有取代基或不具有取代基的芳环或杂芳环，或者含有与 M 键合的乙烯基碳的环；

[0232] X-Y 是阴离子双齿配体；

[0233] m 是 1 ~ 3 的整数；并且

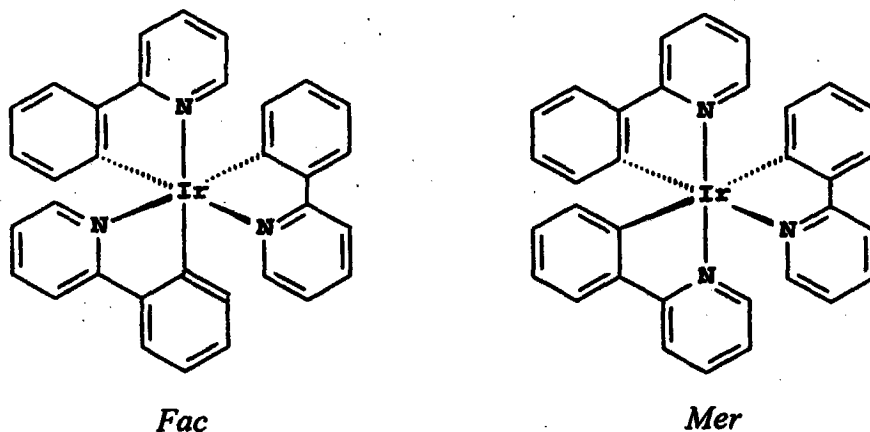
[0234] n 为 0 ~ 2 的整数使得对于 M = Rh 或 Ir, $m+n = 3$ ；或

[0235] m 是 1 ~ 2 的整数并且 n 为 0 ~ 1 的整数，使得对于 M = Pt 或 Pd, $m+n = 2$ 。

[0236] 式 (J) 的化合物可以称为 C, N-(或 C⁺N⁻) 环金属络合物，以表明中心金属原子包含在通过该金属原子与一个或多个配体的碳原子或氮原子键合而形成的环状单元中。式 (J) 中的杂环 A 的实例包括具有取代基或不具有取代基的吡啶、喹啉、异喹啉、嘧啶、咪唑、吡唑、噻唑和噁唑环。式 (J) 中的环 B 的实例包括具有取代基或不具有取代基的苯基、萘基、噻吩基、苯并噻吩基、呋喃基环。式 (J) 中的环 B 还可以是诸如吡啶等含氮环，条件是该含氮环通过如式 (J) 所示的 C 原子而非 N 原子与 M 键合。

[0237] m = 3 且 n = 0 时的式 (J) 的三 -C, N- 环金属络合物的实例是三 (2- 苯基 - 吡啶 -N, C^{2'}) 铱 (III)，以下以面式异构体 (fac-) 或经式异构体 (mer-) 在立体图中示出。

[0238]



[0239] 通常，优选的是面式异构体，这是因为发现它们常常具有高于经式异构体的磷光量子产率。式 (J) 的三 -C, N- 环金属磷光材料的其他实例是三 (2-(4' - 甲基苯基) 吡啶 -N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (3- 苯基异喹啉 -N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (2- 苯基喹啉 -N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (1- 苯基异喹啉 -N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (1-(4' - 甲基苯基) 异喹啉 -N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (2-(4', 6' - 二氟苯基) - 吡啶 -N, C^{2'}) 铱 (III)、三 (2-((5' - 苯基) - 苯基) - 吡啶 -N, C^{2'}) 铱 (III)。

吡啶-N, C^{2'}) 铱(III)、三(2-(2' - 苯并噻吩基)吡啶-N, C^{3'}) 铱(III)、三(2- 苯基-3, 3' - 二甲基) 咪唑-N, C^{2'}) Ir(III)、三(1- 苯基-1H- 咪唑-N, C^{2'}) Ir(III)。

[0240] 其中, 三(1- 苯基异喹啉) 铱(III) (又称为 Ir(piq)₃) 和三(2- 苯基吡啶) 铱(又称为 Ir(ppy)₃) 特别适合于本发明。

[0241] 三-C, N- 环金属磷光材料还包括下述式 (J) 的化合物, 其中单阴离子双齿配体 X-Y 是另一种 C, N- 环金属配体。实例包括双(1- 苯基异喹啉-N, C^{2'}) (2- 苯基吡啶-N, C^{2'}) 铱(III) 和双(2- 苯基吡啶-N, C^{2'}) (1- 苯基异喹啉-N, C^{2'}) 铱(III)。可以通过以下步骤方便地合成含有两个不同的 C, N- 环金属配体的所述三-C, N- 环金属络合物。第一, 根据 Nonoyama (Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 767 (1974)) 的方法制备二卤化双-C, N- 环金属二铱络合物 (或类似的二铱络合物)。第二, 通过使卤化铱与第二 (不同的) 环金属配体的铱络合物或格氏试剂反应来制备该 C, N- 环金属配体的铱络合物。第三, 使如此形成的第二 C, N- 环金属配体的铱络合物与先前获得的二卤化双-C, N- 环金属二铱络合物反应, 形成含有两个不同的 C, N- 环金属配体的三-C, N- 环金属络合物。理想的是, 可以通过在诸如二甲苯亚砷等合适的溶剂中加热, 将如此获得的含有两个不同的 C, N- 环金属配体的三-C, N- 环金属络合物转化为与金属 (例如 Ir) 键合的 C 原子全部相互为顺式的异构体。

[0242] 除了所述 C, N- 环金属配体之外, 式 (J) 的适当的磷光材料还可以含有没有 C, N- 环金属化的单阴离子双齿配体 X-Y。常见的实例有诸如乙酰丙酮化物等 β- 二酮化物、诸如吡啶甲酸盐等席夫碱。式 (J) 的所述混合配体络合物的实例包括乙酰丙酮双(2- 苯基吡啶-N, C^{2'}) 铱(III)、乙酰丙酮双(2-(2' - 苯并噻吩基)吡啶-N, C^{3'}) 铱(III) 和吡啶甲酸双(2-(4', 6' - 二氟苯基)-吡啶-N, C^{2'}) 铱(III)。

[0243] 式 (J) 的其他重要磷光材料包括 C, N- 环金属 Pt(II) 络合物, 如顺式-双(2- 苯基吡啶-N, C^{2'}) 铂(II)、顺式-双(2-(2' - 噻吩基)吡啶-N, C^{3'}) 铂(II)、顺式-双(2-(2' - 噻吩基)喹啉-N, C^{5'}) 铂(II) 或乙酰丙酮(2-(4', 6' - 二氟苯基)吡啶-N, C^{2'}) 铂(II)。

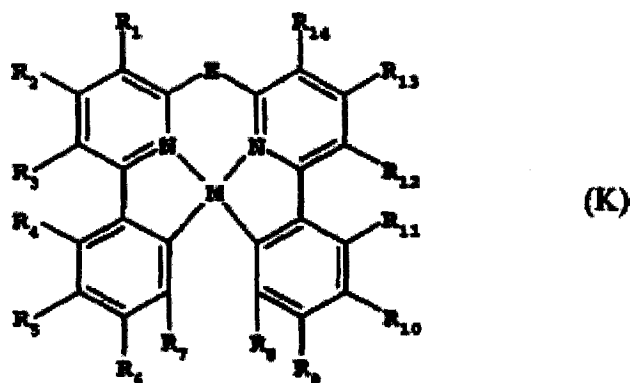
[0244] 式 (J) 的 C, N- 环金属磷光材料的发射波长 (颜色) 主要由所述络合物的最低能量光跃迁决定并因此由 C, N- 环金属配体的选择所决定。例如, 2- 苯基-吡啶-N, C^{2'} 络合物通常发射绿光, 而 1- 苯基-异喹啉-N, C^{2'} 络合物通常发红光。在络合物具有多于一个 C, N- 环金属配体的情况中, 发射将是具有最长波长发射性质的配体的发射。利用取代基对 C, N- 环金属配体的影响, 可以使发射波长进一步位移。例如, 含氮环 A 上的适当位置处的给电子基团或者含碳环 B 上的吸电子基团的取代往往会使发射相对于未取代的 C, N- 环金属配体络合物发生蓝移。在式 (J) 中选择具有更多吸电子性质的单齿阴离子配体 X、Y 往往会使 C, N- 环金属配体络合物的发射发生蓝移。既具有具吸电子性的单阴离子双齿配体又在含碳环 B 上具有吸电子取代基的络合物的实例包括吡啶甲酸双(2-(4', 6' - 二氟苯基)-吡啶-N, C^{2'}) 铱(III) 和四(1- 吡啶基) 硼酸双(2-(4', 6' - 二氟苯基)-吡啶-N, C^{2'}) 铱(III)。

[0245] 式 (J) 的磷光材料中的中心金属原子可以是 Rh 或 Ir (m+n = 3), 和 Pd 或 Pt (m+n = 2)。优选的是金属原子是 Ir 或 Pt, 这是因为第三过渡系列中的元素通常获得较强的自旋-轨道耦合作用, 所以它们倾向于提供更高的磷光量子效率。

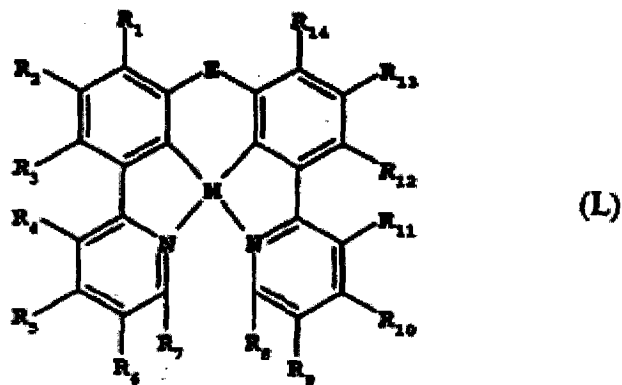
[0246] 除了式 (J) 表示的双齿 C, N- 环金属络合物之外, 很多合适的磷光材料含有多齿

C,N-环金属配体。适用于本发明的具有三齿配体的磷光材料公开在美国专利第 6,824,895 B1 号以及其中引用的文献中,在此通过引用将它们全部并入。适用于本发明的具有四齿配体的磷光材料如下式所述:

[0247]



[0248]



[0249] 其中:

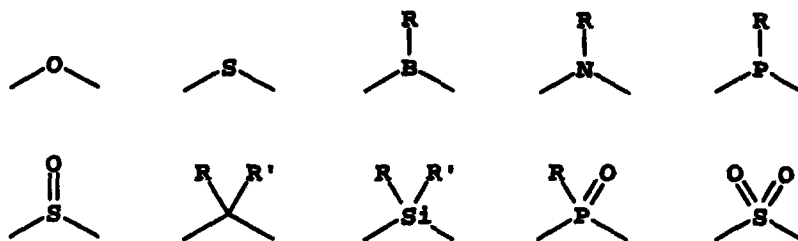
[0250] M 为 Pt 或 Pd;

[0251] $R_1 \sim R_7$ 表示氢或独立选择的取代基,条件是 R_1 和 R_2 、 R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_4 和 R_5 、 R_5 和 R_6 以及 R_6 和 R_7 可以连接形成环基团;

[0252] $R_8 \sim R_{14}$ 表示氢或独立选择的取代基,条件是 R_8 和 R_9 、 R_9 和 R_{10} 、 R_{10} 和 R_{11} 、 R_{11} 和 R_{12} 、 R_{12} 和 R_{13} 以及 R_{13} 和 R_{14} 可以连接形成环基团;

[0253] E 表示选自以下基团的桥接接团:

[0254]

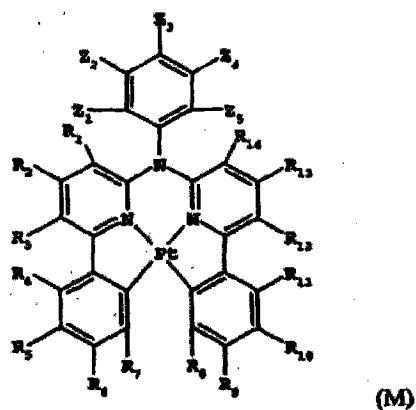


[0255] 其中:

[0256] R 和 R' 表示氢或独立选择的取代基,条件是 R 和 R' 可以组合形成环基团。

[0257] 一个合乎需要的适合用于磷光掺杂剂的四齿 C,N-环金属磷光材料由下式表示:

[0258]



[0259] 其中：

[0260] $R_1 \sim R_7$ 表示氢或独立选择的取代基，条件是 R_1 和 R_2 、 R_2 和 R_3 、 R_3 和 R_4 、 R_4 和 R_5 、 R_5 和 R_6 以及 R_6 和 R_7 可以组合形成环基团；

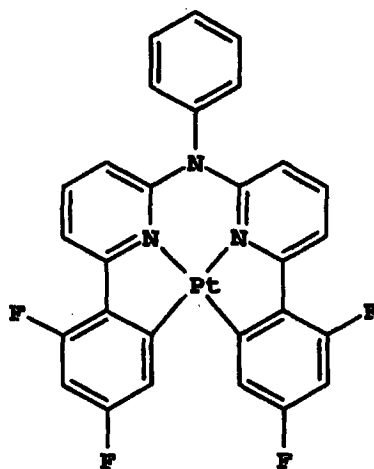
[0261] $R_8 \sim R_{14}$ 表示氢或独立选择的取代基，条件是 R_8 和 R_9 、 R_9 和 R_{10} 、 R_{10} 和 R_{11} 、 R_{11} 和 R_{12} 、 R_{12} 和 R_{13} 以及 R_{13} 和 R_{14} 可以组合形成环基团；

[0262] $Z_1 \sim Z_5$ 表示氢或独立选择的取代基，条件是 Z_1 和 Z_2 、 Z_2 和 Z_3 、 Z_3 和 Z_4 以及 Z_4 和 Z_5 可以组合形成环基团；

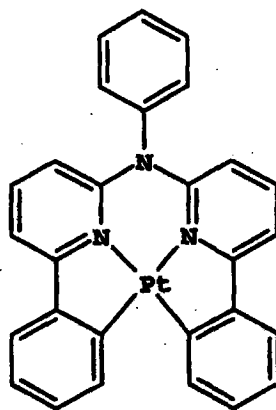
[0263] 适用于本发明的具有四齿 C, N- 环金属配体的磷光材料的具体实例包括如下表示的化合物 (M-1)、(M-2) 和 (M-3)：

[0264]

(M-1)

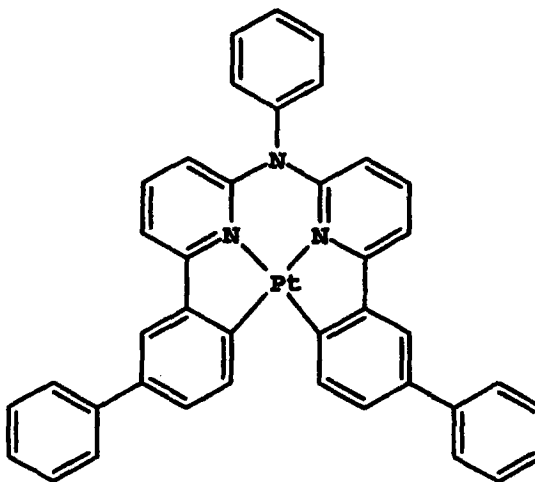


(M-2)



[0265]

(M-3)



[0266] 具有四齿 C, N- 环金属配体的磷光材料可以通过如下方法合成:使四齿 C, N- 环金属配体与诸如 K_2PtCl_4 等所需金属的盐在诸如冰醋酸等适当的有机溶剂中反应,从而形成具有四齿 C, N- 环金属配体的磷光材料。诸如四丁基氯化铵等四烷基铵盐可以用作相转移催化剂来加速该反应。

[0267] 已知有不含 C, N- 环金属配体的其他磷光材料。带有马来腈二硫纶的 Pt(II)、Ir(I) 和 Rh(I) 的磷光络合物已有报道 (Johnson 等, J. Am. Chem. Soc., 105, 1795 (1983))。还已知 Re(I) 三羰基二亚胺络合物也具有高磷光性 (Wrighton 和 Morse, J. Am. Chem. Soc., 96, 998 (1974); Stufkens, Comments Inorg. Chem., 13, 359 (1992); Yam, Chem. Commun., 789 (2001))。含有包括氰基配体和联吡啶或邻菲咯啉配体的配体组合的 Os(II) 络合物也已经在高分子 OLED 中得到验证 (Ma 等, Synthetic Metals, 94, 245 (1998))。

[0268] 诸如 2,3,7,8,12,13,17,18- 八乙基 -21H, 23H- 卟吩铂 (II) 等卟吩络合物也是有用的磷光掺杂剂。

[0269] 有用的磷光材料的其他实例包括诸如 Tb^{3+} 和 Eu^{3+} 等三价镧系元素的配位络合物 (Kido 等, Chem. Lett., 657 (1990); J. Alloys and Compounds, 192, 30 (1993); Jpn. J. Appl. Phys., 35, L394 (1996) 和 Appl. Phys. Lett., 65, 2124 (1994))。

[0270] 磷光 LEL 中的磷光掺杂剂一般以 LEL 的 1 体积% ~ 20 体积%, 适宜以 LEL 的 2 体积% ~ 8 体积% 的量存在。在一些实施方式中,磷光掺杂剂可以附着在一种或多种主体材料上。主体材料还可以为聚合物。第一磷光发光层中的磷光掺杂剂选自绿色和红色磷光材料。

[0271] 磷光 LEL 的厚度大于 0.5nm, 优选为 1.0nm ~ 40nm。

[0272] b) 荧光发射层

[0273] 尽管术语“荧光”一般用来描述任何发光材料,不过在本情况下该术语是指由单线激发态发光的材料。荧光材料可以用于与磷光材料相同的层中、相邻的层中、相邻的像素中或任意组合。必须注意不要选择对本发明的磷光材料的性能带来不利影响的材料。本领域技术人员会理解到,在与磷光材料相同的层或相邻的层中的材料的浓度和三线态能量必须适当设定,以避免不希望的磷光淬灭。

[0274] 通常,荧光 LEL 包括至少一种主体和至少一种荧光掺杂剂。主体可以是空穴输送材料或如上所述的用于磷光掺杂剂的任意适当主体,或者可以是如下所述的电子输送材

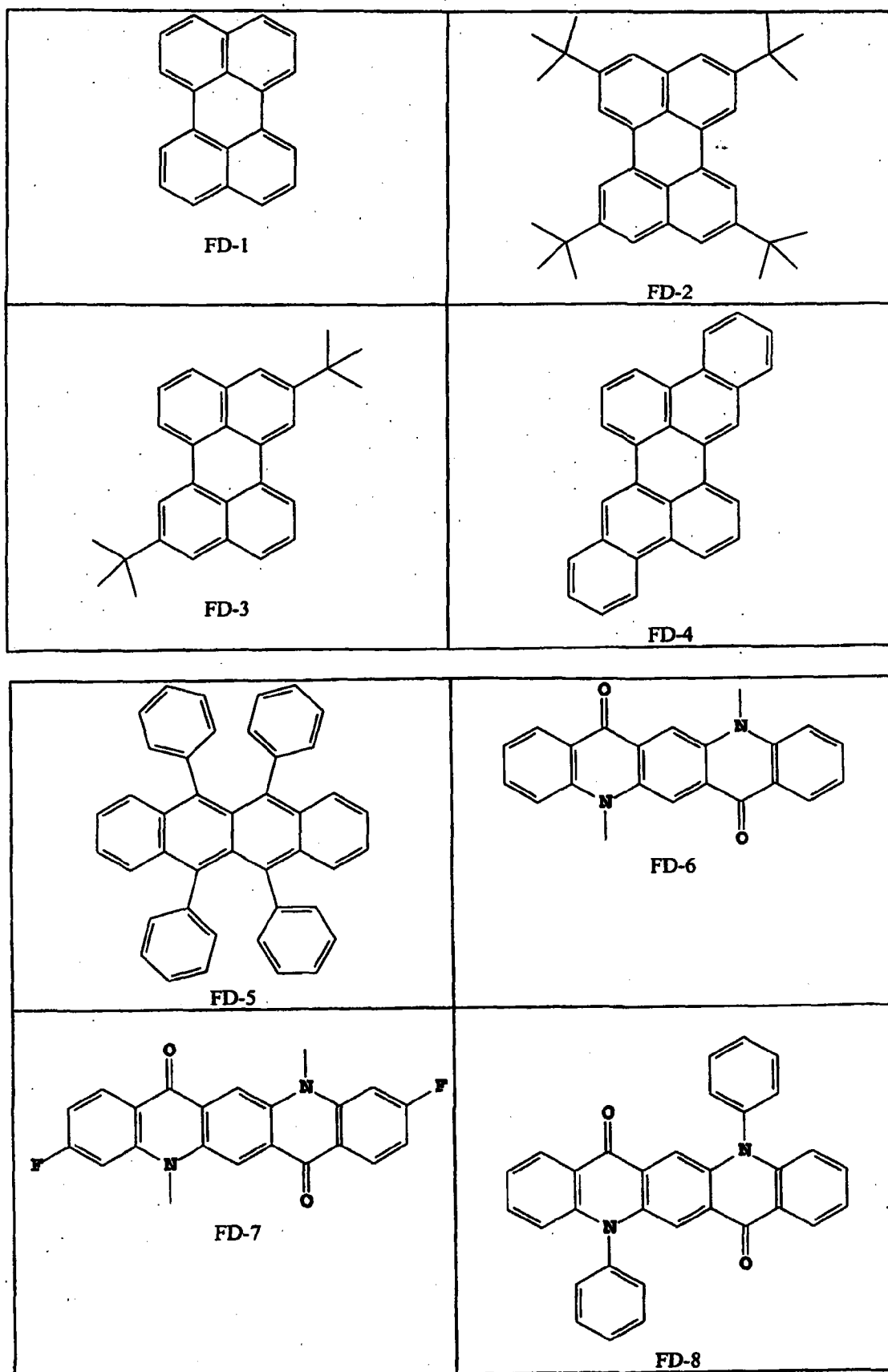
料。

[0275] 掺杂剂一般选自高荧光染料,如在 WO 98/55561 A1、WO 00/18851A1、WO 00/57676 A1 和 WO 00/70655 中所述的过渡金属络合物。

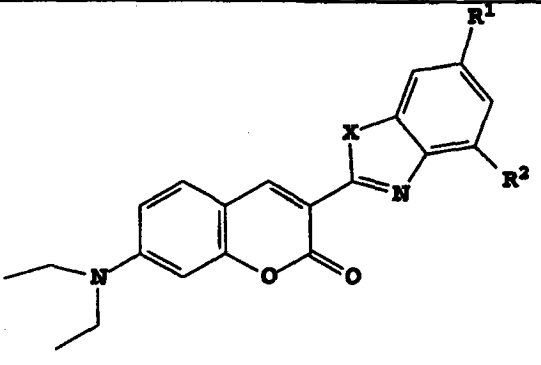
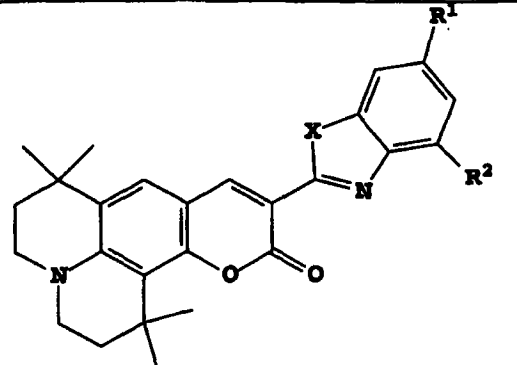
[0276] 有用的荧光掺杂剂包括但不限于:蒽衍生物、并四苯、咕吨、茈、苯撑、二氰基亚甲基吡喃化合物、噻喃化合物、聚甲川化合物、吡喃鎗和噻喃鎗化合物、芳基茈化合物、亚芳基亚乙烯基化合物、二茛并(1,2,3-CD:1',2',3'-LM)茈(periflanthene)衍生物、茛并茈衍生物、二(吡嗪基)胺硼化合物、二(吡嗪基)甲烷硼化合物、二苯乙烯基苯衍生物、二苯乙烯基联苯衍生物、二苯乙烯基胺衍生物和喹诺酮化合物。

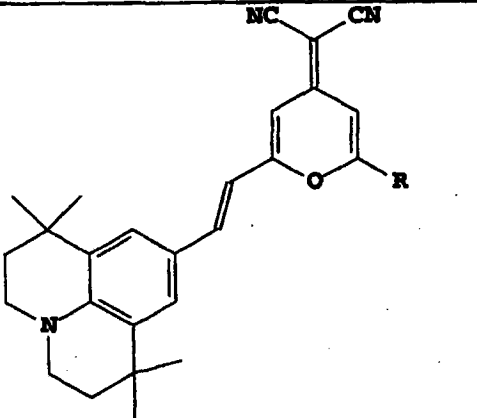
[0277] 某些荧光发射材料包括但不限于蒽衍生物、并四苯、咕吨、茈、红荧烯、香豆素、若丹明和喹吖酮、二氰基亚甲基吡喃化合物、噻喃化合物、聚甲川化合物、吡喃鎗和噻喃鎗化合物、茈衍生物、二茛并(1,2,3-CD:1',2',3'-LM)茈衍生物、茛并茈衍生物、二(吡嗪基)胺硼化合物、二(吡嗪基)甲烷化合物(如在美国专利 5,121,029 中所述)和喹诺酮化合物。有用的材料的示例性的实例包括但不限于如下物质:

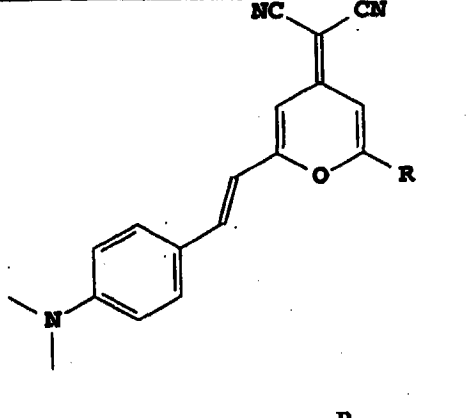
[0278]



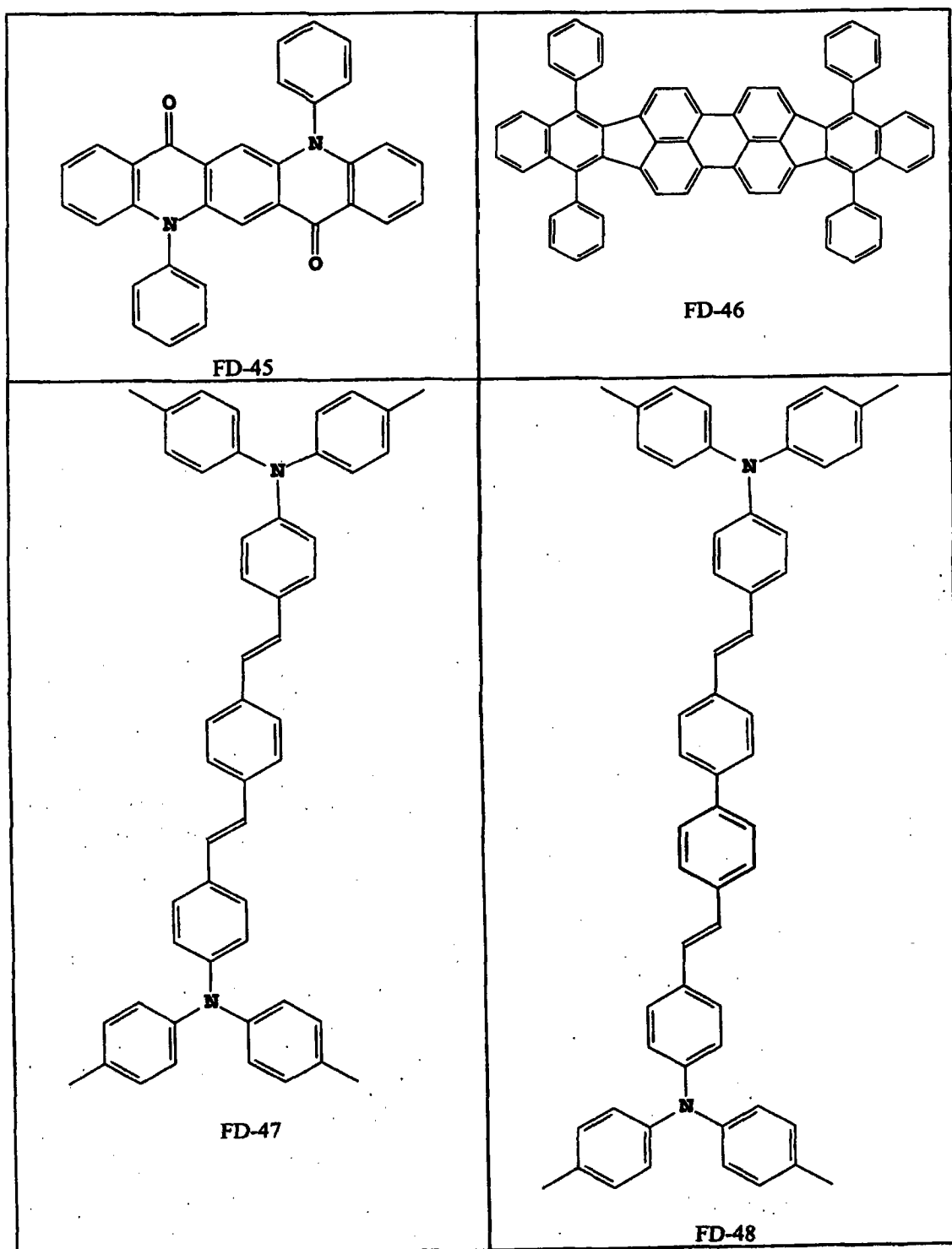
[0279]

							
	<u>X</u>	<u>R1</u>	<u>R2</u>		<u>X</u>	<u>R1</u>	<u>R2</u>
FD-9	O	H	H	FD-13	O	H	H
FD-10	O	H	甲基	FD-24	O	H	甲基
FD-11	O	甲基	H	FD-25	O	甲基	H
FD-12	O	甲基	甲基	FD-26	O	甲基	甲基
FD-13	O	H	叔丁基	FD-27	O	H	叔丁基
FD-14	O	叔丁基	H	FD-28	O	叔丁基	H
FD-15	O	叔丁基	叔丁基	FD-29	O	叔丁基	叔丁基
FD-16	S	H	H	FD-30	S	H	H
FD-17	S	H	甲基	FD-31	S	H	甲基
FD-18	S	甲基	H	FD-32	S	甲基	H
FD-19	S	甲基	甲基	FD-33	S	甲基	甲基
FD-20	S	H	叔丁基	FD-34	S	H	叔丁基
FD-21	S	叔丁基	H	FD-35	S	叔丁基	H
FD-22	S	叔丁基	叔丁基	FD-36	S	叔丁基	叔丁基

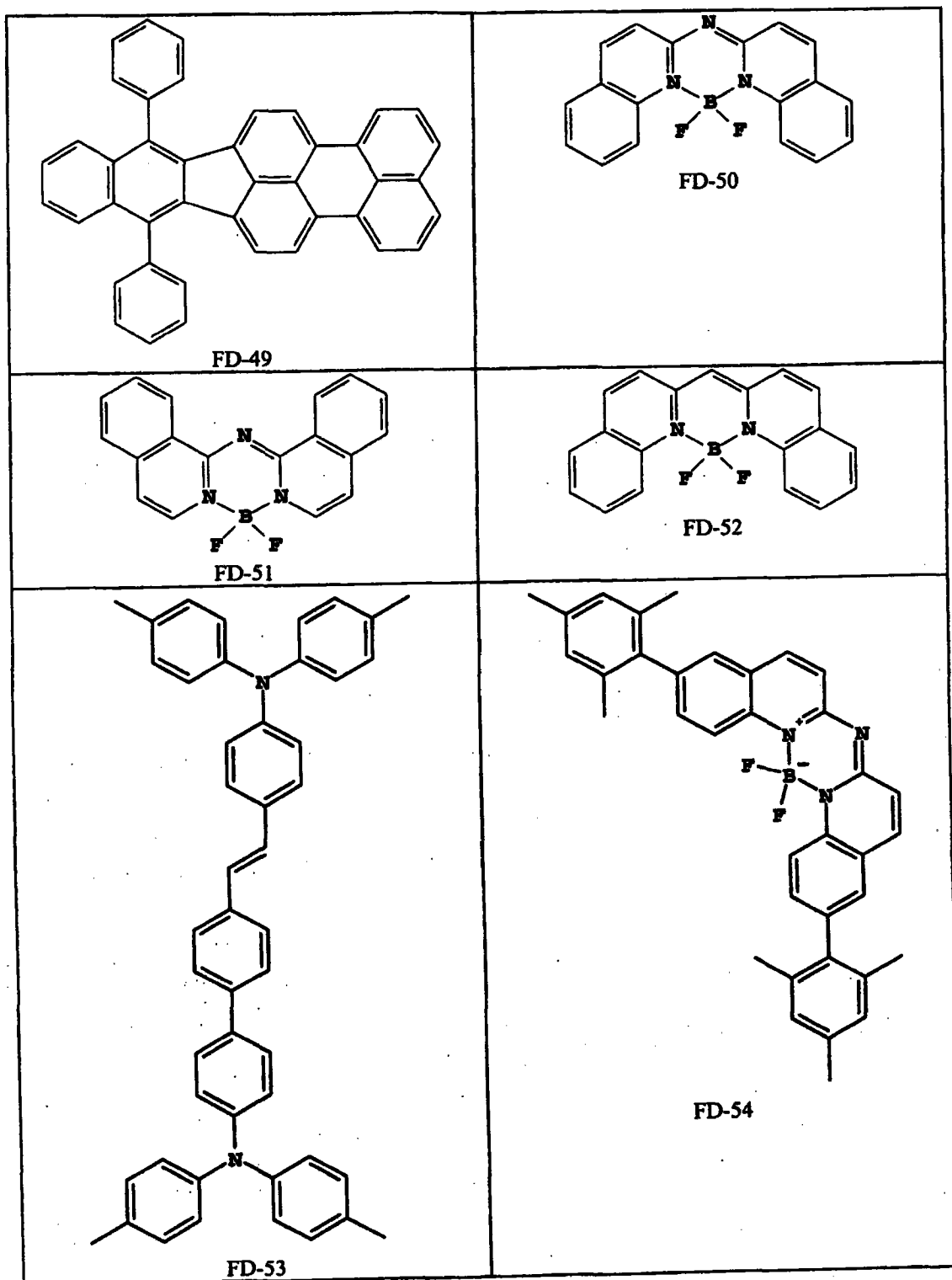
		
FD-37	<u>R</u>	苯基
FD-38		甲基
FD-39		叔丁基
FD-40		苄基

		
FD-41	<u>R</u>	苯基
FD-42		甲基
FD-43		叔丁基
FD-44		苄基

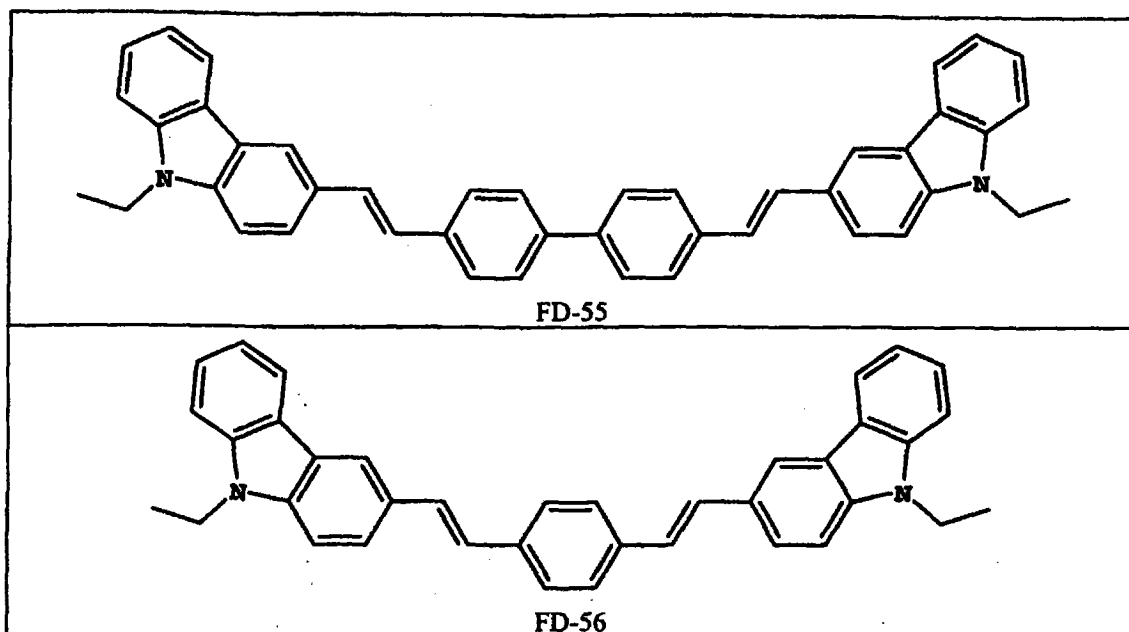
[0280]



[0281]

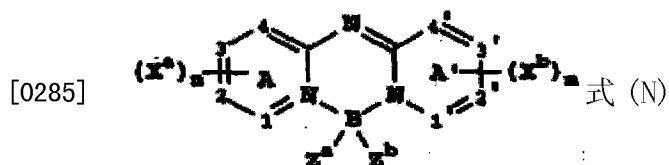


[0282]



[0283] 在以下文献中可以找到优选的蓝色荧光掺杂剂:Chen, Shi 和 Tang, "Recent Developments in Molecular Organic Electroluminescent Materials," Macromol. Symp. 125, 1 (1997) 以及其中所引用的文献;Hung 和 Chen, "Recent Progress of Molecular Organic Electroluminescent Materials and Devices," Mat. Sci. and Eng. R39, 143 (2002) 以及其中所引用的文献。

[0284] 特别优选的一类发蓝光的荧光掺杂剂由式 (N) 表示, 称为二(吡嗪基)胺硼烷络合物, 并且在 US 6, 661, 023 有描述。



[0286] 其中:

[0287] A 和 A' 独立地表示与含有至少一个氮的 6 元芳香环体系相对应的吡嗪环体系;

[0288] 各 X^a 和 X^b 为独立选择的取代基, 其中的两个可以连接形成与 A 或 A' 稠合的稠环;

[0289] m 和 n 独立地为 0 ~ 4;

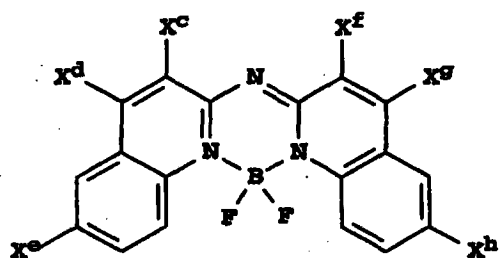
[0290] Z^a 和 Z^b 为独立选择的取代基; 并且

[0291] 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 独立地选择为碳或氮原子。

[0292] 理想的是, 吡嗪环是喹啉环或异喹啉环, 使得 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 全部是碳; m 和 n 等于或大于 2; 并且 X^a 和 X^b 表示连接形成芳香环的至少两个碳取代基。Z^a 和 Z^b 为氟原子。

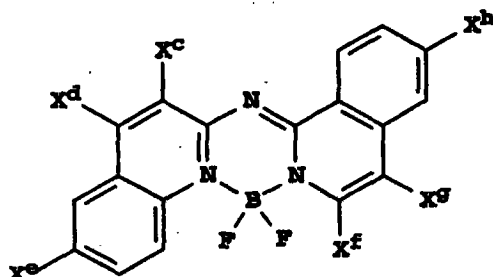
[0293] 优选的实施方式进一步包括下述器件, 其中, 两个稠环体系为喹啉或异喹啉体系; 芳基或杂环取代基是苯基; 至少存在连接形成 6-6 稠环的两个 X^a 基团和两个 X^b 基团, 该稠环体系分别在 1-2、3-4、1'-2' 或 3'-4' 位置稠合; 这些稠环之一或两者均取代有苯基; 并且其中掺杂剂如式 (N-a)、(N-b) 或 (N-c) 所示。

[0294]



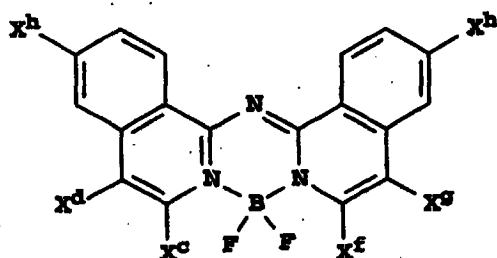
式 (N-a)

[0295]



式 (N-b)

[0296]



式 (N-c)

[0297] 其中：

[0298] 各 X^c 、 X^d 、 X^e 、 X^f 、 X^g 和 X^h 是氢或独立选择的取代基，其中的一个必须是芳基或杂环基。

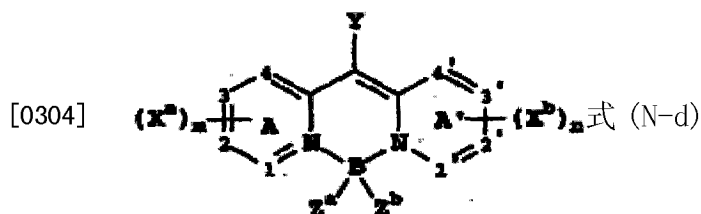
[0299] 理想的是，吡嗪环是喹啉环或异喹啉环，使得 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 全部是碳；m 和 n 等于或大于 2；并且 X^a 和 X^b 表示连接形成芳香环的至少两个碳取代基，且一个是芳基或具有取代基的芳基。理想的是， Z^a 和 Z^b 是氟原子。

[0300] 其中，化合物 FD-54 是特别有用的。

[0301] 如 Tang 等在美国专利 4,769,292 和 6,020,078 中所描述，香豆素代表一类有用的绿色发光掺杂剂。绿色掺杂剂或发光材料可以以 0.01 重量%~50 重量%涂布到主体材料中，但是一般以 0.01 重量%~30 重量%，更优选以 0.01 重量%~15 重量%涂布到主体材料中。有用的发绿光的香豆素的实例包括 C545T 和 C545TB。喹吡酮代表另一类有用的绿色发光掺杂剂。有用的喹吡酮在以下文献中有描述：美国专利 5,593,788、日本公报 09-13026A 和共同转让的美国专利申请 10/184,356 号（由 Lelia Cosimbescu 于 2002 年 6 月 27 日提交，名称为“Device Containing Green Organic Light-Emitting Diode”），在此将上述文献所公开的内容并入本文。

[0302] 特别有用的绿色发光的喹吡酮的实例是 FD-7 和 FD-8。

[0303] 下式 (N-d) 表示可用于本发明的另一类绿色发光掺杂剂。



[0305] 其中：

[0306] A 和 A' 独立地表示与含有至少一个氮的 6 元芳香环体系相对应的吡啶环体系；

[0307] 各 X^a 和 X^b 为独立选择的取代基，其中的两个可以连接形成与 A 或 A' 稠合的稠环；

[0308] m 和 n 独立地为 0 ~ 4；

[0309] Y 是 H 或取代基；

[0310] Z^a 和 Z^b 为独立选择的取代基；并且

[0311] 1, 2, 3, 4, 1', 2', 3' 和 4' 独立地选择为碳或氮原子。

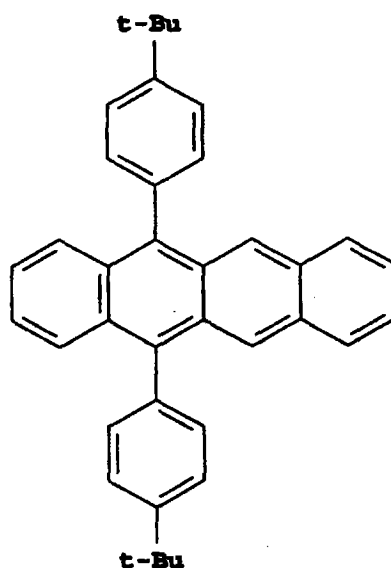
[0312] 在该器件中，1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 适宜全部是碳。理想的是，该器件可以含有环 A 和 A' 中的至少其一或两者，环 A 和 A' 含连接形成稠环的取代基。在一个有用的实施方式中，至少存在一个选自由卤素和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基组成的组中的 X^a 或 X^b 基团。在另外一个实施方式中，存在独立地选自由氟和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基组成的组中的 Z^a 和 Z^b 基团。一个理想的实施方式是，Z^a 和 Z^b 是 F。Y 适合为氢，或者诸如烷基、芳基或杂环基等取代基。

[0313] 通过在中心的二（吡啶基）亚甲基硼基团周围进行适当取代，可以在一定程度上调整这些化合物的发射波长，以便实现目标颜色，即绿色。有用的材料的一些实例是 FD-50、FD-51 和 FD-52。

[0314] 并四苯及其衍生物也代表一类有用的发光掺杂剂，其也可以用作稳定剂。这些掺杂剂材料可以以 0.01 重量% ~ 50 重量% 涂布到主体材料中，但是一般以 0.01 重量% ~ 30 重量%，更优选以 0.01 重量% ~ 15 重量% 涂布到主体材料中。以下的并四苯衍生物 YD-1 (t-BuDPN) 是用作稳定剂的掺杂剂材料的一个实例。

[0315]

YD-1

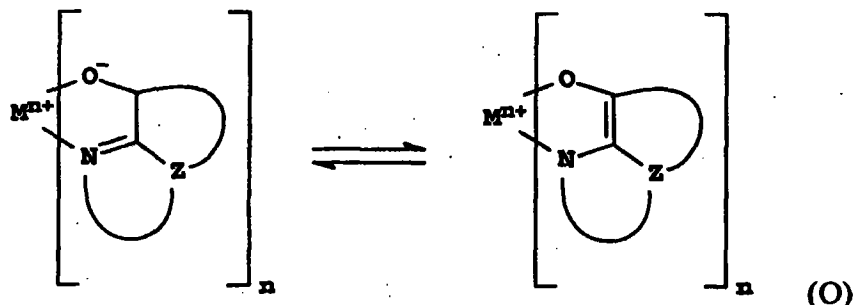


[0316] 这一类材料的一些实例还适合用作主体材料和掺杂剂。例如参见 US6773832 或 US6720092。这种材料的一个具体实例是红荧烯 (FD-5)。

[0317] 另一类有用的掺杂剂是茈萘衍生物；例如参见 US6689493。一个具体实例是 FD-46。

[0318] 8-羟基喹啉及类似衍生物的金属络合物（式 O）构成一类有用的能够支持电致发光的非电致发光主体化合物，并且特别适合于波长长于 500nm（例如绿色、黄色、橙色和红色）的光发射。

[0319]



[0320] 其中：

[0321] M 表示金属；n 是 1 ~ 4 的整数；并且

[0322] Z 在各种存在形式中独立地表示完成具有至少两个稠合芳环的芳核的原子。

[0323] 根据上文，金属显然可以是单价、二价、三价或四价金属。金属可以例如为碱金属（如锂、钠或钾）；碱土金属（如镁或钙）；土金属（如铝和镓）或过渡金属（如锌或镉）。通常，已知为有用的整合金属的任意单价、二价、三价或四价金属都可以采用。

[0324] Z 完成含有至少两个稠合芳环的杂环芳核，所述稠合芳环中的至少一个为氮杂茂或吡嗪环。如果需要，另外的环（包括脂环和芳环）可以与这两个必需的环稠合。为了避免增加分子体积而无功能改善，环原子的数量一般保持在 18 以下。

[0325] 有用的整合类喔星 (oxinoid) 化合物的实例如下：

[0326] 0-1：三喔星铝 [别名，三 (8-羟基喹啉) 铝 (III)]

[0327] 0-2：双喔星镁 [别名，双 (8-羟基喹啉) 镁 (II)]

[0328] 0-3：双 [苯并 {f} -8-羟基喹啉] 锌 (II)

[0329] 0-4：双 (2-甲基-8-羟基喹啉) 铝 (III)-μ-氧-双 (2-甲基-8-羟基喹啉) 铝 (III)

[0330] 0-5：三喔星铟 [别名，三 (8-羟基喹啉) 铟]

[0331] 0-6：三 (5-甲基喔星) 铝 [别名，三 (5-甲基-8-羟基喹啉) 铝 (III)]

[0332] 0-7：喔星锂 [别名，(8-羟基喹啉) 锂 (I)]

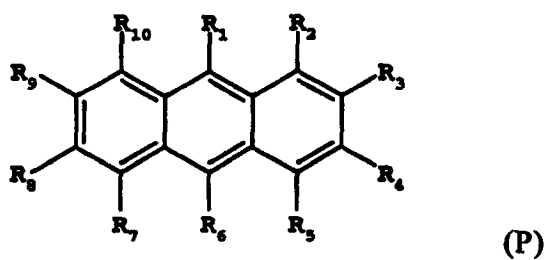
[0333] 0-8：喔星镓 [别名，三 (8-羟基喹啉) 镓 (III)]

[0334] 0-9：喔星锆 [别名，四 (8-羟基喹啉) 锆 (IV)]

[0335] 0-10：双 (2-甲基-8-羟基喹啉)-4-苯基苯酚铝 (III)

[0336] 下式 (P) 的萘衍生物也是 LEL 中的有用主体材料：

[0337]



[0338] 其中：

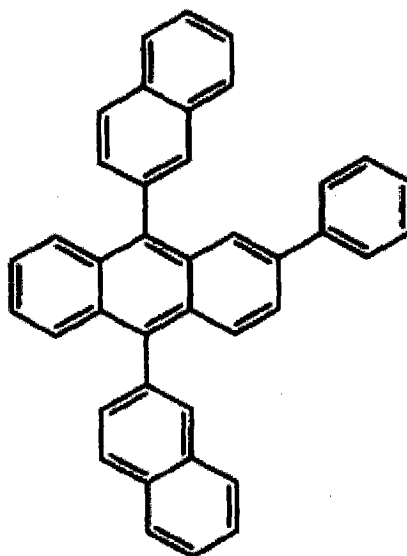
[0339] $R_1 \sim R_{10}$ 独立地选自氢、1 ~ 24 个碳原子的烷基或 1 ~ 24 个碳原子的芳香基。特别优选的是下述化合物，其中 R_1 和 R_6 是苯基、联苯基或萘基， R_3 是苯基、具有取代基的苯基或萘基，并且 $R_2, R_4, R_5, R_7 \sim R_{10}$ 全部是氢。这样的蒽主体已知具有优异的电子输送性能。

[0340] 特别理想的是 9,10-二(2-萘基)蒽的衍生物。示例性的实例包括 9,10-二(2-萘基)蒽 (ADN) 和 2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽 (TBADN)。诸如在美国专利 5,927,247 中描述的二苯基蒽及其衍生物等其他蒽衍生物可以用作 LEL 中的非电致发光化合物。如美国专利 5,121,029 和 JP-08333569 中所描述的苯乙烯基芳撑衍生物也是有用的非电致发光材料。例如，如 EP681,019 所述的 9,10-双[4-(2,2-二苯基乙烯基)苯基]蒽、4,4'-双(2,2-二苯基乙烯基)-1,1'-联苯 (DPVBi) 和苯基蒽衍生物是有用的非电致发光材料。

[0341] 一些适当的蒽的示例性实例为：

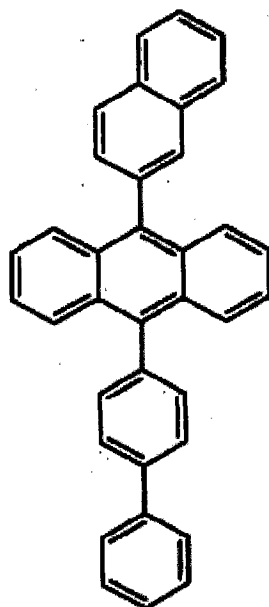
[0342]

(P-1)

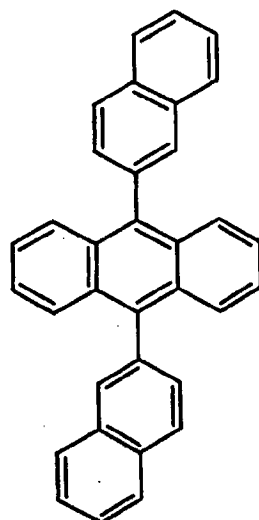


[0343]

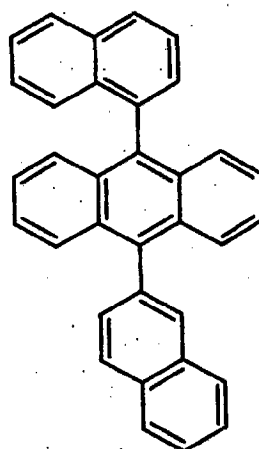
(P-2)



(P-3)



(P-4)



[0344] 间隔层

[0345] 当间隔层存在时,其位于与 LEL 直接接触的位置。它们可以位于阳极或阴极上,或

者甚至在 LEL 的两侧。它们通常不含有任何发光掺杂剂。可以使用一种或多种材料,并且这些材料可以是如上所述的空穴输送材料或者如下文所述的电子输送材料。如果位于紧接磷光 LEL 的位置,间隔层中的材料应当具有高于 LEL 中的磷光掺杂剂的三线态能量。最理想的是,间隔层中的材料与用作相邻 LEL 中的主体的材料相同。于是,任何所述的主体材料也适合用于间隔层。间隔层应当较薄;至少 0.1nm,但是优选为 1.0nm ~ 20nm。

[0346] 空穴阻挡层 (HBL)

[0347] 当含有磷光发射体的 LEL 存在时,希望将空穴阻挡层 135 定位于电子输送层 136 和发光层 134 之间,以帮助将激子和复合事件限制于 LEL。在这种情况下,应当有针对空穴从双主体到空穴阻挡层中的迁移的能垒,同时电子应当容易地从空穴阻挡层通过进入含有双主体材料和磷光发射体的发光层中。更希望的是,空穴阻挡材料的三线态能量大于磷光材料的三线态能量。合适的空穴阻挡材料在 WO 00/70655A2、WO 01/41512 和 WO 01/93642 A1 中有描述。有用的空穴阻挡材料的两个实例为 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉 (bathocuproine, BCP) 和双(2-甲基-8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)铝(III) (BA1q)。如 US 20030068528 所述,还已知除 BA1q 以外的金属络合物也可阻挡空穴和激子。当使用空穴阻挡层时,其厚度可以为 2nm ~ 100nm,适当地为 5nm ~ 10nm。

[0348] 电子输送层

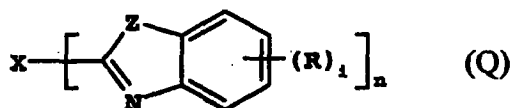
[0349] 电子输送层 136 可以仅由混合簇化合物组成,或者可以是所述簇化合物与其他合适材料的混合物。混合簇化合物与另外的材料的体积百分比可以为 1 体积% ~ 99 体积% 的任意值,更优选为 10 体积% ~ 90 体积%,最优选为 30 体积% ~ 70 体积%。所用的簇化合物或任何另外的材料可以与 LEL 或间隔层中用作主体的材料相同或者不同。ETL 136 可以可选地分为多个亚层。

[0350] 特别理想的是,蒽类电子输送材料与本发明的化合物组合。这些蒽类电子输送衍生物由以上对于 LEL 用主体材料所描述的式 (P) 表示。

[0351] 除了前述的任意电子输送材料之外,还可以使用已知适合用于 ETL 的任何其他材料。这些材料包括但不限于:螯合类喹星化合物、蒽衍生物、吡啶类材料、咪唑、噁唑、噻唑以及它们的衍生物、聚苯并二唑、含氰基的聚合物和全氟化材料。其他电子输送材料包括如在美国专利第 4,356,429 号中公开的各种丁二烯衍生物以及在美国专利第 4,539,507 号中描述的各种杂环光增亮剂。

[0352] 优选的一类苯并唑由 Shi 等在美国专利第 5,645,948 号和第 5,766,779 号中描述过。这类化合物由以下结构式 (Q) 表示:

[0353]



[0354] 在式 (Q) 中, n 选自 2 ~ 8, 并且 i 选自 1 ~ 5;

[0355] Z 独立地为 O、NR 或 S;

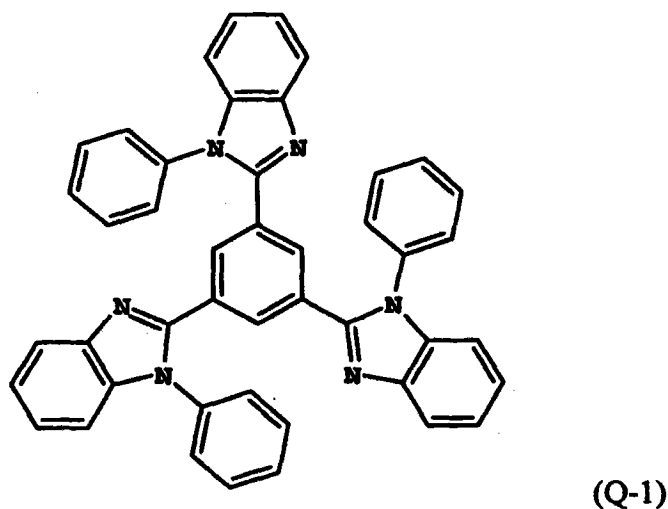
[0356] R 独立地为: 氢; 1 ~ 24 个碳原子的烷基, 例如丙基、叔丁基和庚基等; 5 ~ 20 个碳原子的芳基或经杂原子取代的芳基, 例如苯基和萘基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基以及其他杂环体系; 或卤素, 如氯、氟; 或完成稠合芳环所需的原子; 并且

[0357] X 是由碳、烷基、芳基、具有取代基的烷基或具有取代基的芳基组成的连接单元, 其

将多个苯并唑共扼或非共扼地连接在一起。

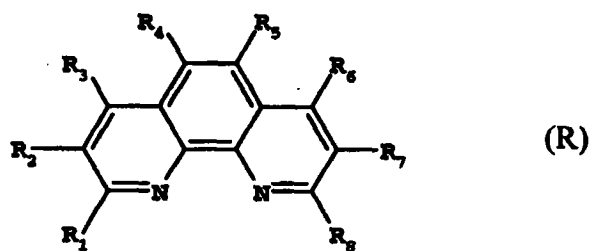
[0358] 有用的苯并唑的一个实例是由如下所示的式 (Q-1) 表示的 2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑](TPBI)：

[0359]



[0360] 另一类合适的电子输送材料包括由式 (R) 表示的各种具有取代基的邻菲咯啉：

[0361]

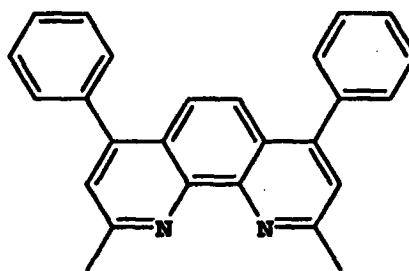


[0362] 在式 (R) 中, $R_1 \sim R_8$ 独立地为氢、烷基、芳基或具有取代基的芳基、并且 $R_1 \sim R_8$ 中的至少一个是芳基或具有取代基的芳基。

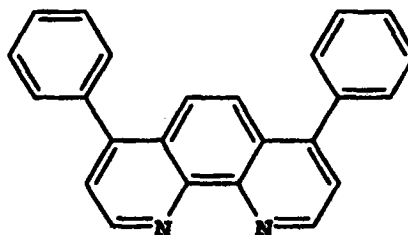
[0363] 可用于 EIL 的邻菲咯啉的具体实例为 2,9-二甲基-4,7-二苯基-邻菲咯啉 (BCP) (见式 (R-1)) 和 4,7-二苯基-1,10-邻菲咯啉 (Bphen) (见式 (R-2))。

[0364]

(R-1)

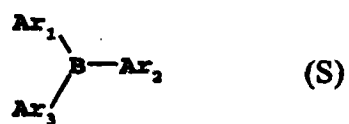


(R-2)



[0365] 用作电子输送材料的合适的三芳基硼烷可以选自具有以下化学式 (S) 的化合物：

[0366]

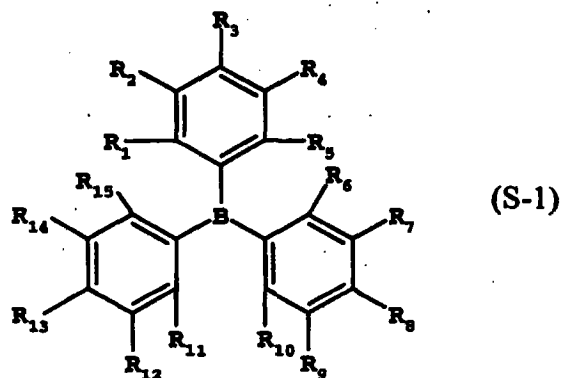


[0367] 其中：

[0368] $\text{Ar}_1 \sim \text{Ar}_3$ 独立地为芳香碳氢环基团或芳香杂环基团，这些基团可以具有取代基。

优选的是，具有以上结构的化合物选自式 (S-1)：

[0369]



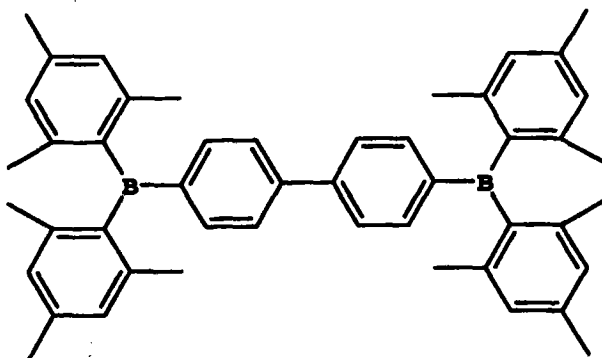
[0370] 其中：

[0371] $\text{R}_1 \sim \text{R}_{15}$ 独立地为氢、氟、氰基、三氟甲基、磺酰基、烷基、芳基或具有取代基的芳基。

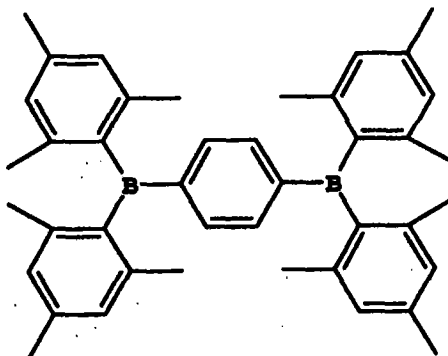
[0372] 三芳基硼烷的具体代表实施方式包括：

[0373]

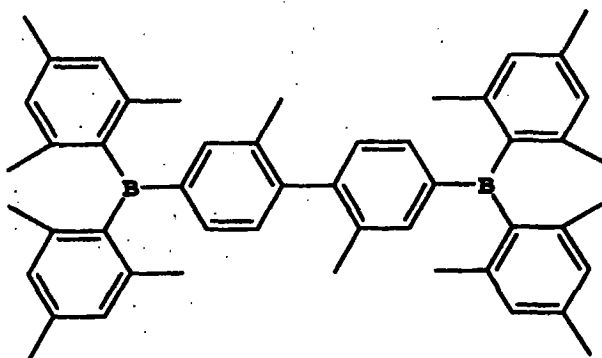
(S-1)



(S-2)

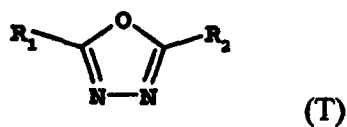


(S-3)



[0374] 电子输送材料还可以选自式 (T) 的具有取代基的 1,3,4-噁二唑：

[0375]



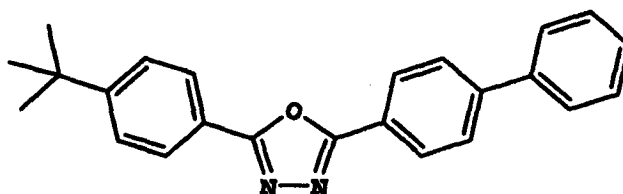
[0376] 其中：

[0377] R_1 和 R_2 独立地为：氢；1 ~ 24 个碳原子的烷基，例如丙基、叔丁基和庚基等；5 ~ 20 个碳原子的芳基或经杂原子取代的芳基，例如苯基和萘基、呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基以及其他杂环体系；或卤素，如氯、氟；或完成稠合芳环所需的原子。

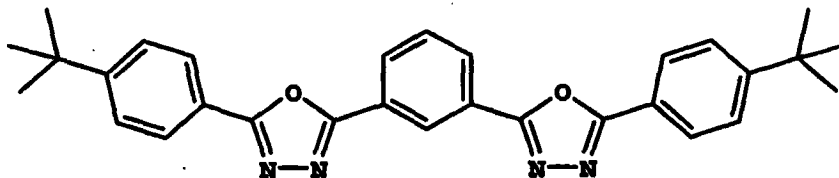
[0378] 有用的具有取代基的噁二唑的实例如下：

[0379]

(T-1)

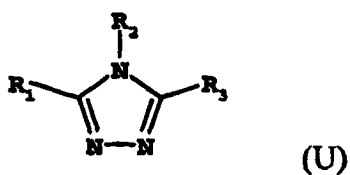


(T-2)



[0380] 电子输送材料还可以选自下式 (U) 的具有取代基的 1,2,4-三唑：

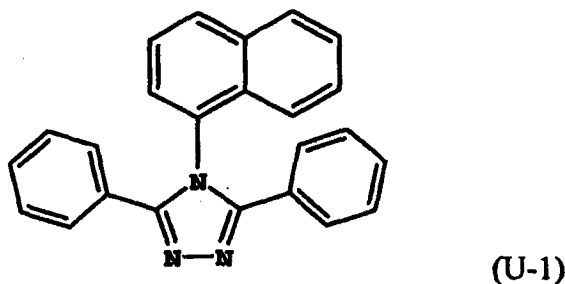
[0381]



[0382] 其中：

[0383] R_1 、 R_2 和 R_3 独立地为：氢；烷基、芳基或具有取代基的芳基，并且 $R_1 \sim R_3$ 中的至少一个为芳基或具有取代基的芳基。有用的三唑的一个实例为由下式 (U-1) 表示的 3-苯基-4-(1-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑：

[0384]



[0385] 电子输送材料还可以选自具有取代基的 1,3,5-三嗪。适当材料的实例为：

[0386] 2,4,6-三(二苯基氨基)-1,3,5-三嗪；

[0387] 2,4,6-三吡啶基-1,3,5-三嗪；

[0388] 2,4,6-三(N-苯基-2-萘基氨基)-1,3,5-三嗪；

[0389] 2,4,6-三(N-苯基-1-萘基氨基)-1,3,5-三嗪；

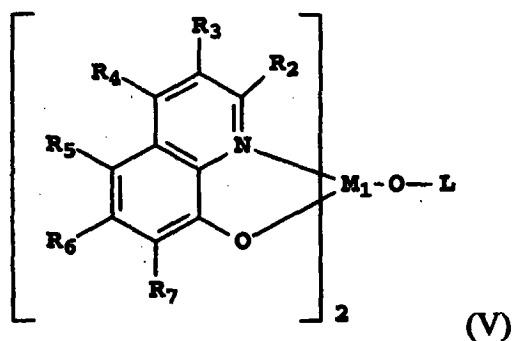
[0390] 4,4',6,6'-四苯基-2,2'-二-1,3,5-三嗪；

[0391] 2,4,6-三([1,1':3',1''-四苯基]-5'-基)-1,3,5-三嗪。

[0392] 另外,可用作 LEL 中的主体材料的包括式 (O) 的喔星本身(一般也称为 8-喹啉醇或 8-羟基喹啉)的螯合物在内的任何金属螯合类喔星化合物也适用于 ETL。

[0393] 一些具有高三线态能量的金属螯合类喔星化合物特别适用作电子输送材料。具有高三线态能级的特别有用的铝或镓络合物主体材料由以下式 (V) 表示：

[0394]



[0395] 在式 (V) 中, M_1 表示 Al 或 Ga。 $R_2 \sim R_7$ 表示氢或独立选择的取代基。理想的是, R_2 表示给电子基团。合适的是, R_3 和 R_4 各自独立地表示氢或给电子取代基。优选的给电子基团是诸如甲基等烷基。优选的是, R_5 、 R_6 和 R_7 各自独立地表示氢或吸电子基团。相邻的取代基 $R_2 \sim R_7$ 可以组合形成环基团。L 是通过氧与铝连接的芳香部分, 其可以取代有取代基, 使得 L 具有 6 ~ 30 个碳原子。

[0396] 用于 ETL 的有用的螯合类噻星化合物的实例是双 (2- 甲基 -8- 羟基喹啉) -4- 苯基苯酚铝 (III) [别名, Ba1q]。

[0397] ETL 的厚度为 5nm ~ 200nm, 优选为 10nm ~ 150nm。

[0398] 电子注入层

[0399] 在本发明的一些实施方式中, 簇化合物位于 EIL 138 中。其他合适的材料也可以用于 EIL。例如, EIL 可以是含有至少一种作为主体的电子输送材料和至少一种 n 型掺杂剂的 n 型掺杂层。掺杂剂通过电荷转移来还原主体。术语“n 型掺杂层”是指该层在掺杂后具有半导体性质, 通过该层的电流基本上由电子运载。

[0400] EIL 中的主体可以是能够支持电子注入和电子输送的电子输送材料。电子输送材料可以选自上述的在 ETL 区使用的电子输送材料。

[0401] n 型掺杂 EIL 中的 n 型掺杂剂可以选自碱金属、碱金属化合物、碱土金属、碱土金属化合物或其组合。术语“金属化合物”包括有机金属络合物、金属有机盐、无机盐、氧化物和卤化物。在这类含金属的 n 型掺杂剂中, Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Sm、Eu、Tb、Dy 或 Yb 以及它们的化合物特别有用。用作 n 型掺杂 EIL 中的 n 型掺杂剂的材料还可以包括具有较强的给电子性能的有机还原剂。“较强的给电子性能”是指有机掺杂剂应当能够给出至少一些电子电荷至主体以与主体形成电荷转移复合物。有机分子的非限定性实例包括双 (二硫代亚乙基) - 四硫代富瓦烯 (BEDT-TTF)、四硫代富瓦烯 (TTF) 以及它们的衍生物。在分子主体的情况中, 掺杂剂是任意上述材料, 或也可以是作为少量组分与主体一起分子分散或共聚的材料。优选的是, n 型掺杂 EIL 中的 n 型掺杂剂包括 Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、La、Ce、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy 或 Yb 或者它们的组合。n 型掺杂浓度优选为该层的 0.01 体积% ~ 20 体积%。

[0402] EIL 的厚度通常为小于 20nm, 并且优选为小于 5nm。当采用 n 型掺杂 EIL 时, 厚度通常小于 200nm, 优选为小于 150nm。

[0403] 阴极

[0404] 当仅透过阳极观察光发射时, 阴极 140 可包括几乎任何导电性材料。理想的材料具有有效的成膜性能以确保与底下的有机层有效接触, 促进在低压下的电子注入并具有有效的稳定性。有用的阴极材料一般包含低逸出功 (小于 4.0eV) 或金属合金。一种优选的

阴极材料包括如美国专利第 4,885,221 号所述的 Mg:Ag 合金。另一类合适的阴极材料包括下述双层,其包含较薄的与有机层(如有机 EIL 或 ETL)接触的无机 EIL,覆盖有较厚的导电金属层。此处的无机 EIL 优选包括低逸出功金属或金属盐,在这种情况下,所述较厚的覆盖层不必具有低逸出功。一种这样的阴极包括较薄的 LiF 层和较厚的 Al 层,如美国专利第 4,885,221 号所述。其他有用的阴极材料组包括但不限于在美国专利第 5,059,861 号、第 5,059,862 号和第 6,140,76 号中所公开的那些材料。

[0405] 当透过阴极观察光发射时,阴极 140 应当是透明或几乎透明的。对于这样的应用,金属应该很薄或者应当使用透明的导电性氧化物,或者包括这些材料。在美国专利第 4,885,211 号、第 5,247,190 号、第 5,703,436 号、第 5,608,287 号、第 5,837,391 号、第 5,677,572 号、第 5,776,622 号、第 5,776,623 号、第 5,714,838 号、第 5,969,474 号、第 5,739,545 号、第 5,981,306 号、第 6,137,223 号、第 6,140,763 号、第 6,172,459 号、第 6,278,236 号、第 6,284,393 号和 EP 1 076 368 中有光透明阴极的详细描述。阴极材料一般通过热蒸发、电子束蒸发、离子溅射或化学气相沉积进行沉积。在需要时,通过很多熟知的方法(包括但不限于经掩模沉积、整体阴影掩模(integral shadow masking)(例如美国专利第 5,276,380 号和 EP 0 732 868 所述)、激光烧蚀术和选择性化学气相沉积)实现图案化。

[0406] 基片

[0407] OLED 100 一般设置在支持基片 110 上,其中阳极 120 或阴极 140 可以与基片接触。与基片接触的电极一般称为底电极。通常,底电极为阳极 120,但是本发明不限于这样的构造。基片可以是透光的或者半透明的,这取决于所预期的光发射的方向。对于透过基片观察 EL 发射,透光性是需要。在这种情况下,一般采用透明玻璃或塑料。基片可以是包含多个材料层的复合结构。TFT 设置在 OLED 层下方的有源矩阵基片通常是这种情况。基片至少在发射像素化区域由如玻璃或聚合物等非常透明的材料组成仍然是必需的。对于透过顶电极观察 EL 发射的应用,底部支持体的透光性能是不重要的,因此基片可以透光、吸光或反射光。这种情况中所用的基片包括但不限于玻璃、塑料、诸如硅等半导体材料、陶瓷以及电路板材料。同样的,基片可以是如有源矩阵 TFT 设计中所见到的那样包含多个材料层的复合结构。在这种器件构造中,需要设置光透明性顶电极。

[0408] 有机层的沉积

[0409] 以上提及的有机材料可通过升华适当地进行沉积,但是可以采用可选的粘合剂由溶剂进行沉积以改善成膜性。如果材料是聚合物,一般优选采用溶剂沉积。要采用升华进行沉积的材料可以由通常由钽材料组成的升华“舟”(例如 US 6,237,529 所述的)进行蒸发,或者可以先涂覆在供体片材上然后在距离基片较近的位置进行升华。含有材料混合物的层可以采用不同的升华舟,或可以对材料进行预混合并由单舟或供体片材进行涂覆。可以使用阴影掩模(shadow mask)、整体阴影掩模(US 5,294,870)、由供体片材进行空间限定的染料热转移(spatially-defined thermal dyetransfer from a donor sheet,US 5,851,709 和 US 6,066,357)以及喷墨法(US6,066,357)实现图案化沉积。

[0410] 可用于制作 OLED 的有机材料,例如有机空穴输送材料、掺杂有有机电致发光成分的有机发光材料,具有分子键合力相对较弱的相对复杂的分子结构,以致在物理气相沉积过程中必须注意避免分解。后文提及的有机材料以相对较高的纯度合成,并且以粉末、薄片

或颗粒形式提供。迄今为止,所述粉末或薄片已经用于放入物理气相沉积源,在其中加热而通过有机材料的升华或蒸发来形成蒸汽,蒸汽在基片上凝结,从而在上面提供有机层。

[0411] 在物理气相沉积中使用有机粉末、薄片或颗粒时已经观察到若干问题:这些粉末、薄片或颗粒难以处理。这些有机材料通常具有相对较低的物理密度和不利的低导热性,尤其是放在置于抽真空成低至 10^{-6} 托的减压的腔室中的物理气相沉积源中时。因此,粉末微粒、薄片或颗粒由加热源仅通过辐射加热来加热,以及通过与所述源的受热表面直接接触的微粒或薄片的传导加热来加热。不与所述源的受热表面接触的粉末微粒、薄片或颗粒由于微粒间的接触面积较低而无法通过传导加热来有效受热;这可以导致所述有机材料在物理气相沉积源中的不均匀受热。因此,导致在基片上形成可能不均匀的气相沉积有机层。

[0412] 这些有机粉末可以固化成固体丸粒。由可升华的有机材料粉末固化成固体丸粒的这些固体丸粒更容易处理。可以采用相对简单的工具使有机粉末固化为固体丸粒。可以由包含一种或多种不发光的有机非电致发光成分材料或发光的电致发光成分材料的混合物或者非电致发光成分与电致发光成分材料的混合物形成的固体丸粒放入物理气相沉积源中来形成有机层。所述固化的丸粒可以在物理气相沉积设备中使用。

[0413] 本发明的一个方面提供了一种由有机材料的压实丸粒在基片上制备有机层的方法,所述有机层将形成 OLED 的一部分。

[0414] 用于沉积本发明的材料的一个优选方法在 US 2004/0255857 和 USSN 10/945,941 中有描述,其中使用不同的源蒸发器来蒸发本发明的各种材料。另一优选方法涉及闪蒸的使用,其中,沿材料进料路径将材料计量加入,对材料进料路径进行温度控制。这种优选方法在以下共同转让的专利申请中有描述:USSN 10/784,585、USSN 10/805,980、USSN10/945,940、USSN 10/945,941、USSN 11/050,924 和 USSN 11/050,934。使用该第二种方法,可以使用不同的源蒸发器对各种材料进行蒸发,或者可以在使用同一源蒸发器进行蒸发前将固体材料混合。

[0415] 封装

[0416] 大部分 OLED 器件对湿气和/或氧是敏感的,因此通常在诸如氮或氩等惰性气氛中将它们与干燥剂一起密封,所述干燥剂例如为氧化铝、铝土矿、硫酸钙、粘土、硅胶、沸石、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、硫酸盐或金属卤化物和高氯酸盐。封装和干燥方法包括但不限于在 US6,226,890 描述的那些方法。

[0417] OLED 器件设计标准

[0418] 对于全色显示器,可能需要 LEL 的像素化。使用阴影掩模、整体阴影掩模(美国专利第 5,294,870 号)、由供体片材进行的空间限定染料热转移(美国专利第 5,688,551 号、第 5,851,709 号和第 6,066,357 号)以及喷墨法(美国专利第 6,066,357 号)来实现 LEL 的这种像素化沉积。

[0419] 如果需要,本发明的 OLED 可以利用各种熟知的光学效应以提高它们的发射性能。这包括优化层厚度以实现光透射的最大化、设置介质镜结构、以光吸收性电极代替反射性电极、在显示器上设置防眩或防反光涂层、在显示器上设置偏光介质、或在显示器上设置有色的、中密度或色转换滤光片。可以在 OLED 上或作为 OLED 的一部分特别设置滤光片、偏光片和防眩或防反光涂层。

[0420] 如果需要,本发明的 OLED 器件可以利用各种熟知的光学效应以提高其性能。这包

括优化层厚度以实现光透射的最大化、设置介质镜结构、以光吸收性电极代替反射性电极、在显示器上设置防眩或防反光涂层、在显示器上设置偏光介质、或在显示器上设置有色的、中密度的或色转换滤光片。可以在壳体上或作为壳体的一部分特别设置滤光片、偏光片和防眩或防反光涂层。

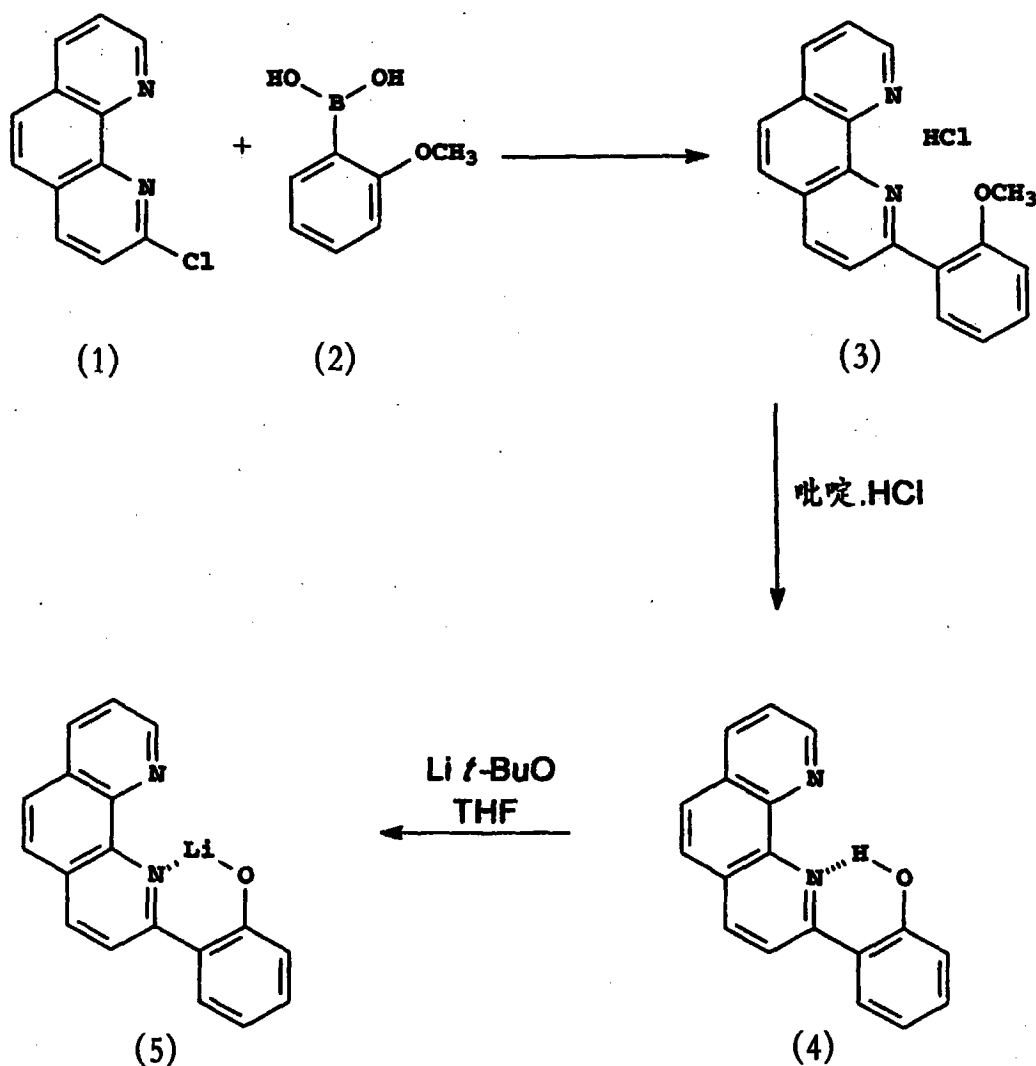
[0421] 本发明的实施方式可以提供具有良好发光效率、良好的工作稳定性和较低的驱动电压的 EL 器件。它们具有较低的能耗要求,并且在与电池一起使用时,可提供较长的电池寿命。

[0422] 实验例

[0423] 在流程图 1 中通过图解概述了制备 Inv-1 所需的原料 2-(1,10-邻菲咯啉-2-基)-苯酚锂 (5) 的合成。

[0424] 方案 1

[0425]



[0426]

[0427] 2-氯-1,10-邻菲咯啉 (1) :

[0428] 2-氯-1,10-邻菲咯啉按照 B. E. Halcrow, Wm. O. Kermack, Journal of the Chemical Society (1946), 155-7 的步骤由 1,10-邻菲咯啉制得,并以满意的产率分离得到。

[0429] 2-(2-甲氧基苯基)-1,10-邻菲咯啉盐酸盐 (3) :

[0430] 将 2-氯-1,10-邻菲咯啉 (5.9g, 27.5mMole)、2-甲氧基苯基硼酸 (2) (5g, 33mMole)、四(三苯基膦)钯 (0) (1g, 0.825mMole)、2M- Na_2CO_3 (33mL, 66mMole) 和乙醇 (8mL) 悬浮在甲苯 (70mL) 中, 加热至 100℃ 并充分搅拌 24 小时。在这段时间结束时, 将反应物冷却, 用乙酸乙酯 (200mL) 稀释, 并去掉水层。用水 (3x100mL) 洗涤有机层, 并间以盐水洗涤, 以破坏所形成的任何乳液。有机层通过硅藻土垫进行过滤, 用 MgSO_4 干燥, 过滤并浓缩成油状物。将该油状物溶解在 CH_2Cl_2 (20mL) 中并加入乙醚 (150mL)。充分搅拌下, 加入 20% 浓 HCl 乙醇溶液 (20mL)。滤出黄色的 2-(2-甲氧基苯基)-1,10-邻菲咯啉盐酸盐, 用乙醚洗涤并风干。产量为 9.7g。

[0431] 2-(2-羟基苯基)-1,10-邻菲咯啉 (4) :

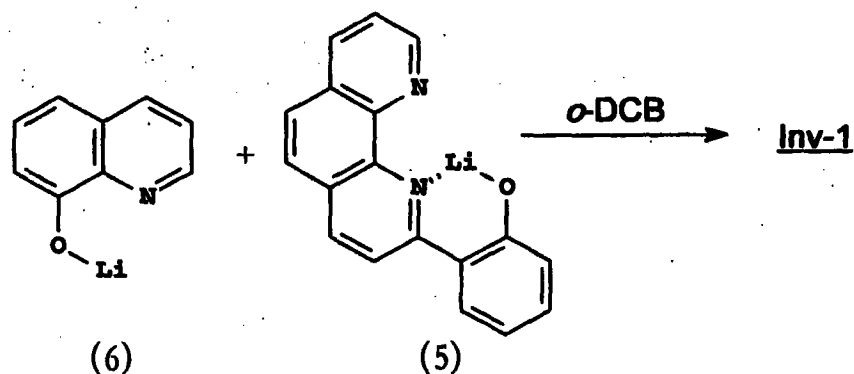
[0432] 将浓 HCl (17.6mL) 和吡啶 (16mL) 于室温下混合在一起。在使氮气通过溶液表面的情况下, 将所得溶液在沙浴上加热, 将馏出物收集在 Dean-Stark 分水器中。在 1 个小时的时间内使内部反应温度达到 215℃ ~ 220℃。使溶液冷却至 140℃, 然后加入 2-(2-甲氧基苯基)-1,10-邻菲咯啉盐酸盐 (6g, 18.59mMole)。在充分搅拌的同时, 再将所得溶液的温度升回到 215℃ ~ 220℃ 并在该温度保持 3 小时。然后将该溶液冷却到 100℃ 并用水 (10mL) 仔细处理, 最后再倒入过量的水 (70mL) 中以沉淀出胶状固体。充分搅拌, 用固体 Na_2CO_3 将溶液的 pH 调节至 6-7。将橙色固体滤出, 用水充分洗涤并干燥。2-(2-羟基苯基)-1,10-邻菲咯啉的产量为 4.6g。

[0433] 2-(1,10-邻菲咯啉-2-基)苯酚锂 (5) :

[0434] 将 2-(2-羟基苯基)-1,10-邻菲咯啉 (4) (20g, 73.45mMole) 溶解在四氢呋喃中, 在充分搅拌的同时, 用叔丁醇锂 (5.65g, 88.14mMole) 处理。在室温将反应混合物中沉淀的产物搅拌 1 小时, 完成反应。滤出 2-(1,10-邻菲咯啉-2-基)-苯酚锂, 用乙醚充分洗涤并风干。产量为 21g。

[0435] 实施例 1 (路线 A) - 本发明化合物 Inv-1 在溶剂中的合成 :

[0436]



[0437] 将羟基喹啉锂 (6) (3g, 19.86mMole) 和 2-(1,10-邻菲咯啉-2-基)-苯酚锂 (5) (2.76g, 9.92mMole) 在邻二氯苯 (50mL) 中的混合物缓慢回流 45 分钟。使浅黄色溶液冷却并通过刮擦烧瓶壁诱发结晶。滤出 Inv-1 结晶, 用乙醚充分洗涤并干燥。产物 Inv-1 的产量为 4.0g。在用于制造器件之前, 将 Inv-1 在 290℃ / 10^{-3} mm Hg 升华。

[0438] 实施例 1 (路线 B) :- 通过直接升华的本发明化合物 Inv-1 的替代性合成 :

[0439] 用研棒于研钵中将羟基喹啉锂 (5) (1.5g, 9.93mMole) 和 2-(1,10-邻菲咯啉-2-基)-苯酚锂 (6) (1.4g, 4.96mMole) 研磨成致密混合物。然后在 290℃ / 10^{-3} mm Hg 将

该材料混合物升华,得到 1.5g 的 Inv-1。

[0440] 实施例 2(路线 B):—通过直接升华合成本发明化合物 Inv-5:

[0441] 用研棒于研钵中将五氟苯酚锂 (1g, 1.32mmol) 和 2-(1,10-邻菲咯啉-2-基)-苯酚锂 (6) (0.37g, 0.66mmol) 研磨成致密的混合物。然后在 235℃ /10⁻³mm Hg 将该材料混合物升华,得到 0.2g 的 Inv-5。

[0442] 实施例 3-器件 3.1 ~ 3.4 的制作

[0443] 采用以下方式制作了一系列的 EL 器件 (3.1 ~ 3.4):

[0444] 1. 将涂覆有 85nm 的氧化铟锡 (ITO) 层作为阳极的玻璃基片依次在市售洗涤剂中进行超声处理,用去离子水清洗,暴露于氧等离子体约 1 分钟。

[0445] 2. 如 US 6,208,075 所述,通过等离子体辅助沉积 CHF₃,在 ITO 上沉积 1nm 的碳氟化合物 (CF_x) 空穴注入层 (HIL)。

[0446] 3. 接着,沉积厚度为 75nm 的空穴输送材料 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯 (NPB) 层。

[0447] 4. 然后,沉积与主体材料 P-1 和 1.5 体积%的 FD-54 相当的 20nm 的发光层 (LEL)。

[0448] 5. 在 LEL 上真空沉积 35nm 的 Li₆Q₆ 和 P-1 的 1:1 混合物的电子输送层 (ETL)。

[0449] 6. 在 ETL 上真空沉积如表 1 所示的 Li₆Q₆ 或 Inv-1 的电子注入层 (EIL)。

[0450] 7. 最后,在 EIL 上沉积 100nm 的铝层以形成阴极。

[0451] 以上顺序完成了 EL 器件的沉积。然后干燥手套箱中将该器件气密封装以免受周围环境的影响。

[0452] 在 20mA/cm² 的工作电流检测如此形成的器件的发光效率,结果如表 1 所示。T₇₀ 是初始亮度降到原始值的 70%所需的时间。

[0453] 表 1:来自器件 3.1 ~ 3.4 的结果

[0454]

实施例 (类型)	EIL (厚度, nm)	驱动电压 (伏特)	效率 (cd/A)	T ₇₀ 衰减 @80mA/cm ² (小时)
3.1 (比较)	Li ₆ Q ₆ (2)	4.6	6.5	38
3.2 (比较)	Li ₆ Q ₆ (3)	4.8	5.9	28
3.3 (本发明)	Inv-1 (2)	4.3	6.8	82
3.4 (本发明)	Inv-1 (3)	4.3	6.8	72

[0455] 从表 1 可以看出,当 ETL 为 Li₆Q₆ 和 P-1 的 1:1 混合物时,与 Li₆Q₆ 对照相比,在不同的 EIL 厚度上,Inv-1 不仅实现了较低的驱动电压,而且还获得了较高的发光效率和较

好的 T_{70} 衰减性能。

[0456] 实施例 4- 器件 4.1 ~ 4.4 的制作

[0457] 以与实施例 3 相似的方式构造了一系列的 EL 器件 (4.1 ~ 4.4), 不同之处在于, 对于第 5 步骤的 ETL 混合物, 采用 Inv-1 代替 Li_6Q_6 。

[0458] 表 2 : 来自器件 4.1 ~ 4.4 的结果

[0459]

实施例 (类型)	EIL (厚度, nm)	驱动电压 (伏特)	效率 (cd/A)	T_{70} 衰减 @80mA/cm ² (小时)
4.1 (比较)	Li_6Q_6 (2nm)	4.6	6.5	38
4.2 (比较)	Li_6Q_6 (3nm)	4.8	5.9	28
4.1 (本发明)	Li_6Q_6 (2nm)	5.2	6.4	103
4.2 (本发明)	Inv-1 (1nm)	4.8	5.8	117
4.3 (本发明)	Inv-1 (2nm)	4.7	5.9	104
4.4 (本发明)	Inv-1 (3nm)	4.6	6.0	119

[0460] 从表 2 可以看出, 当 ETL 为 Inv-1 和 P-1 的 1 : 1 混合物并且 EIL 是 Li_6Q_6 或 Inv-1 时, 与实施例 4.1 和 4.2 的 Li_6Q_6 对照相比, 本发明的化合物虽然提供了相似的驱动电压和发光效率, 但是获得了优异得多的 T_{70} 衰减性能。

[0461] 实施例 5- 器件 5.1 ~ 5.6 的制作

[0462] 以与实施例 3 相似的方式构造了一系列的 EL 器件 (5.1 ~ 5.6), 不同之处在于, 在步骤 5 中, 将 Inv-1 用于实施例 5.4 ~ 5.6 的 ETL, 而将 Li_6Q_6 用于实施例 5.1 ~ 5.3 以进行比较。在步骤 6 中采用了 LiF (5nm)。结果如表 3 所示。

[0463] 表 3 : 来自器件 5.1 ~ 5.6 的结果

[0464]

实施例 (类型)	ETL (厚度, nm)	驱动电压 (伏特)	效率 (cd/A)
5.1 (比较)	Li_6Q_6 (10nm)	6.6	0.25

5. 2 (比较)	Li ₆ Q ₆ (20nm)	7. 7	0. 76
5. 3 (比较)	Li ₆ Q ₆ (30nm)	8. 6	1. 3
5. 4 (本发明)	Inv-1 (10nm)	5. 1	2. 05
5. 5 (本发明)	Inv-1 (20nm)	5. 7	2. 47
5. 6 (本发明)	Inv-1 (30nm)	6. 4	2. 79

[0465] 从表 3 可以看出,当 EIL 为 LiF 且 ETL 为 Inv-1 时,与 Li₆Q₆ 对照相比,在各种厚度,本发明的化合物都实现了较低的驱动电压和较高的发光效率。

[0466] 实施例 6- 器件 6. 1 ~ 6. 9 的制作

[0467] 按以下详细描述的方式构造了一系列的 EL 器件 (6. 1 ~ 6. 9)。实施例 6. 1 ~ 6. 3 是 EIL 引入 Li₆Q₆ 的对照器件,而实施例 6. 4 ~ 6. 6 是采用 Inv-1 作为 EIL 的一组发明例,实施例 6. 7 ~ 6. 9 是采用 Inv-2 作为 EIL 的另一组发明例。为了比较,各组含有相同水平的 EIL。结果如表 4 所示。

[0468] 将涂覆有 85nm 的氧化铟锡 (ITO) 层作为阳极的玻璃基片依次在市售洗涤剂中进行超声处理,用去离子水清洗,暴露于氧等离子体约 1 分钟。

[0469] 1. 如 US 6, 208, 075 所述,通过等离子体辅助沉积 CHF₃,在 ITO 上沉积 1nm 的碳氟化合物 (CF_x) 空穴注入层 (HIL1)。

[0470] 2. 沉积厚度为 10nm 的二吡嗪 [2,3-f :2' ,3' -h] 喹喔啉六甲腈的空穴注入层 (HIL2)。

[0471] 3. 接着,沉积厚度为 85nm 的空穴输送材料 4,4' - 双 [N-(1- 萘基) -N- 苯基氨基] 联苯 (NPB) 层。

[0472] 4. 然后,沉积 20nm 的 P-1 中 1.5% FD-54 的发光层 (LEL)。

[0473] 5. 在 LEL 上真空沉积 35nm 的 Li₆Q₆ 和 P-1 的 (1 : 1) 混合物的电子输送层 (ETL)。

[0474] 6. 在 ETL 上真空沉积如表 4 所示的电子注入材料层 (EIL)。

[0475] 7. 最后,沉积 100nm 的铝层以形成阴极层。

[0476] 以上顺序完成了 EL 器件的沉积。然后在干燥手套箱中将该器件气密封装以免受周围环境的影响。

[0477] 在 20mA/cm² 的工作电流检测如此形成的器件的发光效率,结果如表 4 所示。

[0478] 表 4 :来自器件 6. 1 ~ 6. 9 的结果

[0479]

实施例 (类型)	EIL (厚度, nm)	驱动电压 (伏特)	效率 (cd/A)
6.1 (比较)	Li_6Q_6 (2nm)	5.2	6.6
6.2 (比较)	Li_6Q_6 (3nm)	6.3	5.2
6.3 (比较)	Li_6Q_6 (4nm)	8.3	3.7
6.4 (本发明)	Inv-1 (2nm)	5.1	6.5
6.5 (本发明)	Inv-1 (3nm)	5.0	6.8
6.6 (本发明)	Inv-1 (4nm)	4.7	6.9
6.7 (本发明)	Inv-2 (2nm)	5.1	6.1
6.8 (本发明)	Inv-2 (3nm)	4.8	6.6
6.9 (本发明)	Inv-2 (4nm)	4.9	6.7

[0480] 从表 4 可以看出, 与以 Li_6Q_6 作为 EIL 的对照器件相比, 平均下来, 在 EIL 中包含本发明化合物 Inv-1 和 Inv-2 的器件在低驱动电压和高亮度方面都实现了优异的性能。而且, 在较高的 EIL 水平, Inv-1 和 Inv-2 的优越性非常明显。

[0481] 部件列表

[0482] 100 OLED

[0483] 110 基片

[0484] 120 阳极

[0485] 130 空穴注入层 (HIL)

[0486] 132 空穴输送层 (HTL)

[0487] 134 发光层 (LEL)

[0488] 135 空穴阻挡层 (HBL)

[0489] 136 电子输送层 (ETL)

[0490] 138 电子注入层 (EIL)

[0491] 140 阴极

[0492] 150 电压 / 电流源

[0493] 160 电连接器

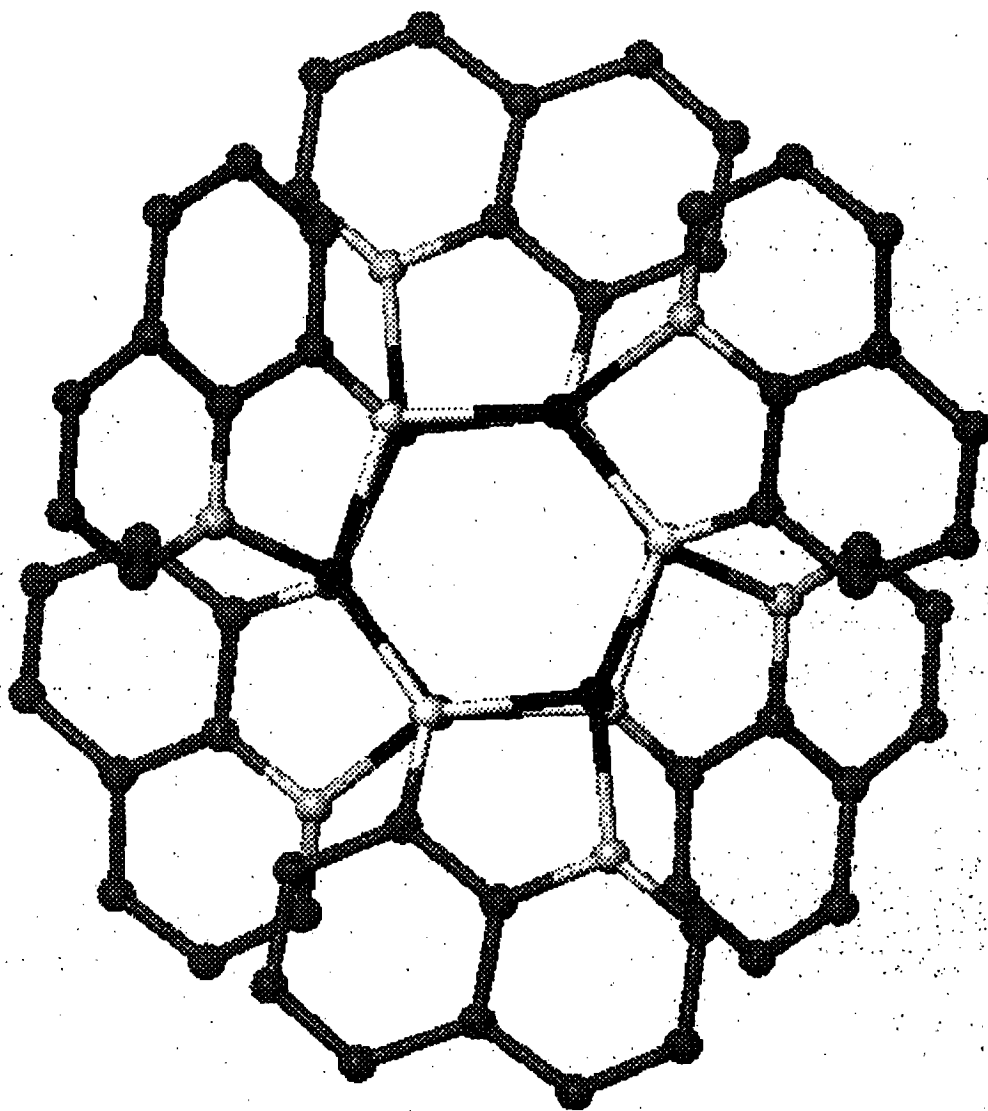


图 1

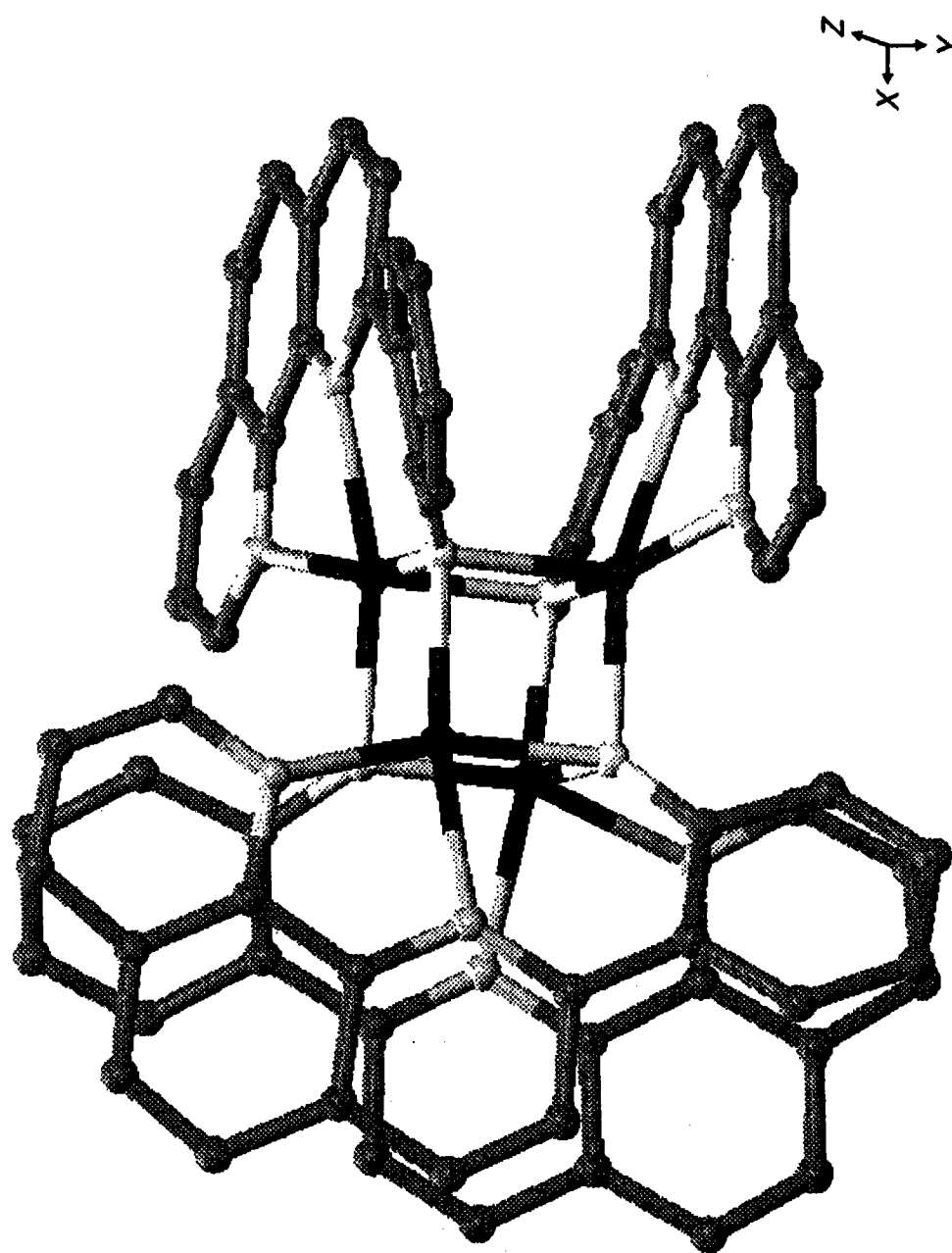


图 2

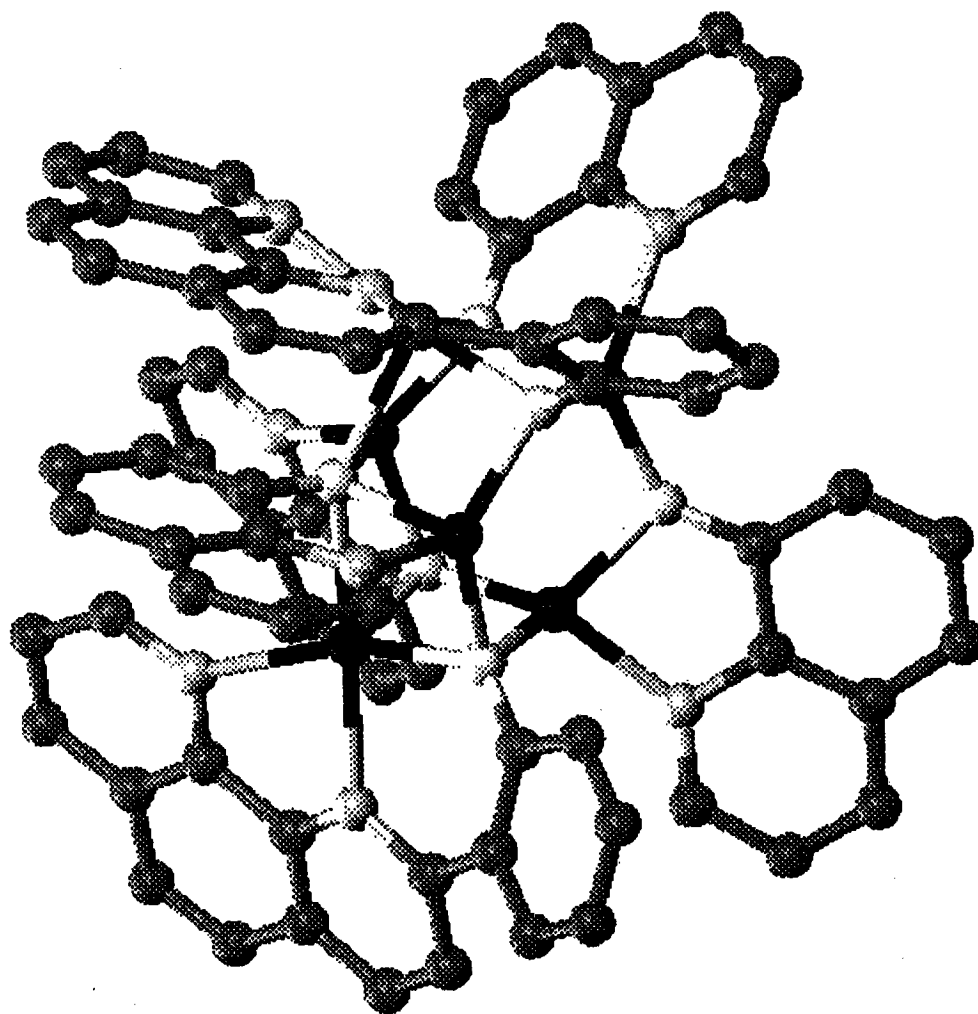


图 3

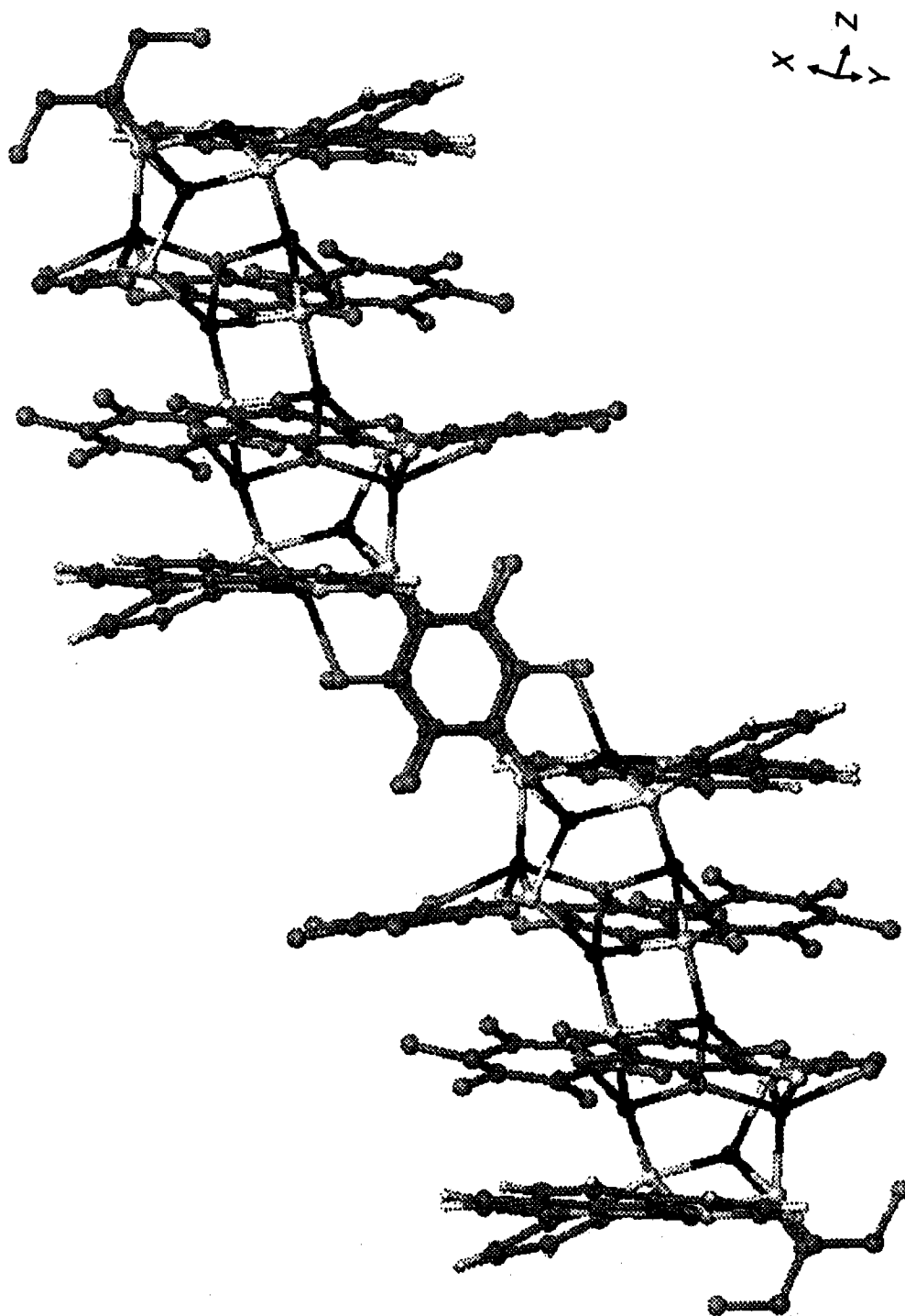


图 4

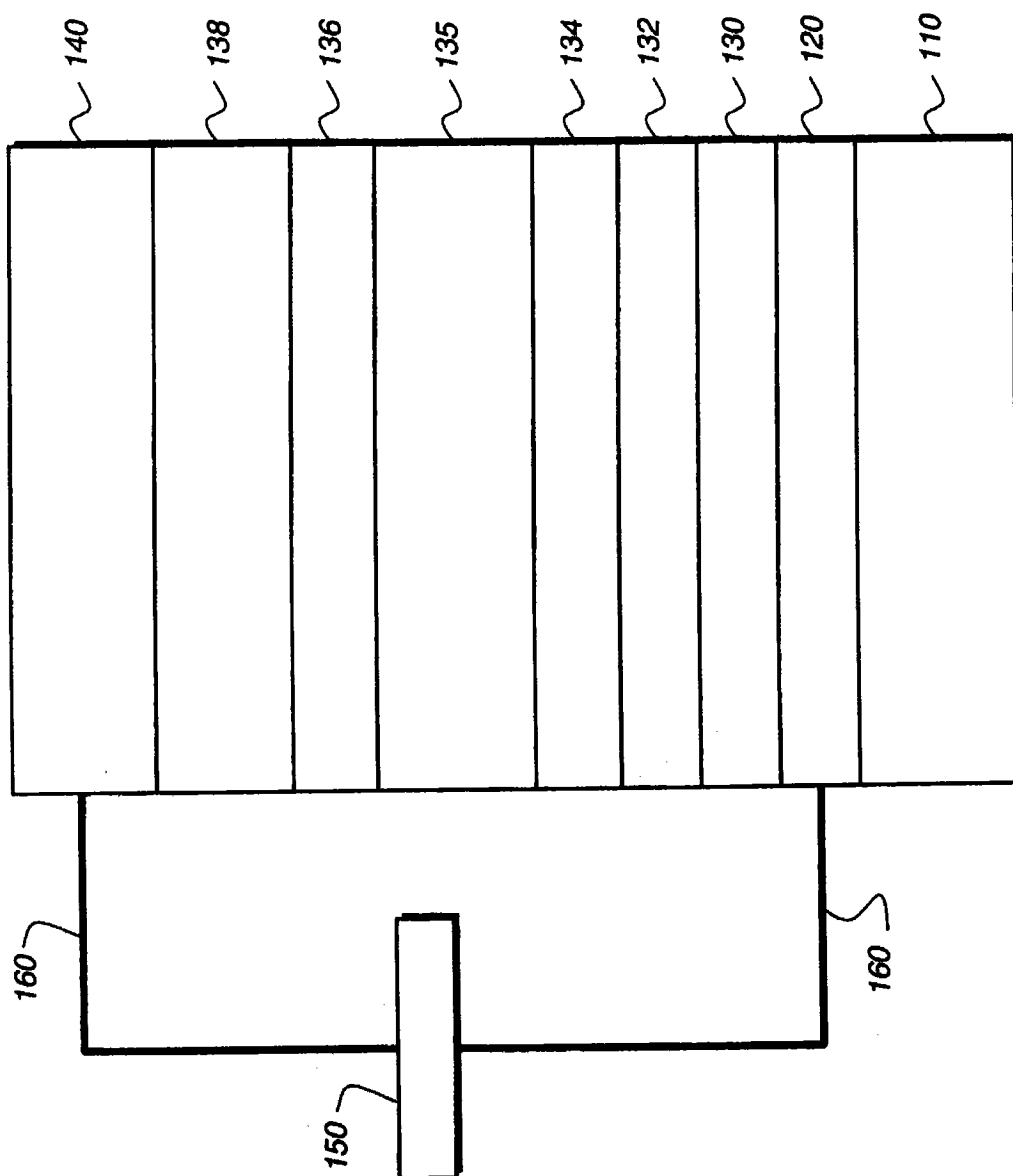


图 5

专利名称(译)	采用碱金属簇化合物的OLED器件		
公开(公告)号	CN101878554B	公开(公告)日	2012-07-25
申请号	CN200880118330.3	申请日	2008-11-21
[标]申请(专利权)人(译)	全球OLED科技有限责任公司		
申请(专利权)人(译)	全球OLED科技有限责任公司		
当前申请(专利权)人(译)	全球OLED科技有限责任公司		
[标]发明人	威廉詹姆斯贝格利 曼尤拉杰斯瓦兰 图卡拉姆姬珊哈特瓦尔 娜塔莎安德里夫斯基		
发明人	威廉·詹姆斯·贝格利 曼尤·拉杰斯瓦兰 图卡拉姆·姬珊·哈特瓦尔 娜塔莎·安德里夫斯基		
IPC分类号	H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/5092 H01L51/009 H01L51/0077 C07C39/44 C07D207/333 C07D213/30 C07D215/14 C07D215/30 C07D221/16 C07D233/64 C07D235/18 C07D277/66 C07D471/04 C09B1/00 C09B3/14 C09B19/02 C09B23/105 C09B23/148 C09B48/00 C09B57/00 C09B57/008 C09B57/02 C09B57/10		
审查员(译)	张念国		
优先权	11/947000 2007-11-29 US		
其他公开文献	CN101878554A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种包含带有混合配体的某些碱金属簇化合物的OLED器件、所述化合物及其制备方法。具体地说，所述簇化合物是一种电中性的混合簇化合物，所述簇化合物包含第一亚单元和第二亚单元，所述第一亚单元包含带有阴离子羟基的含氮杂环配体的碱金属盐，所述第二亚单元由不同于所述第一亚单元的有机碱金属盐组成。

