



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102131891 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 29

(21) 申请号 200980132488. 0

H01L 51/00 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 06. 30

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/077, 073 2008. 06. 30 US

W0 03/064373 A1, 2003. 08. 07, 说明书第 8 页第 2 段、表 1-2、摘要。

(85) PCT 国际申请进入国家阶段日

2011. 02. 21

审查员 张晓默

(86) PCT 国际申请的申请数据

PCT/US2009/049186 2009. 06. 30

(87) PCT 国际申请的公布数据

W02010/002848 EN 2010. 01. 07

(73) 专利权人 通用显示公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 C·林 马斌 夏传军 吴永钢

R·邝

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 杨勇

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

H05B 33/14 (2006. 01)

权利要求书11页 说明书36页 附图2页

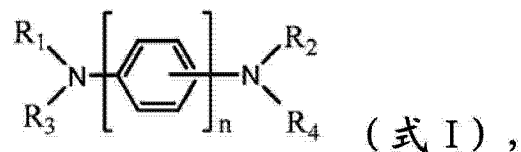
(54) 发明名称

具有含硫基团的空穴传输材料

(57) 摘要

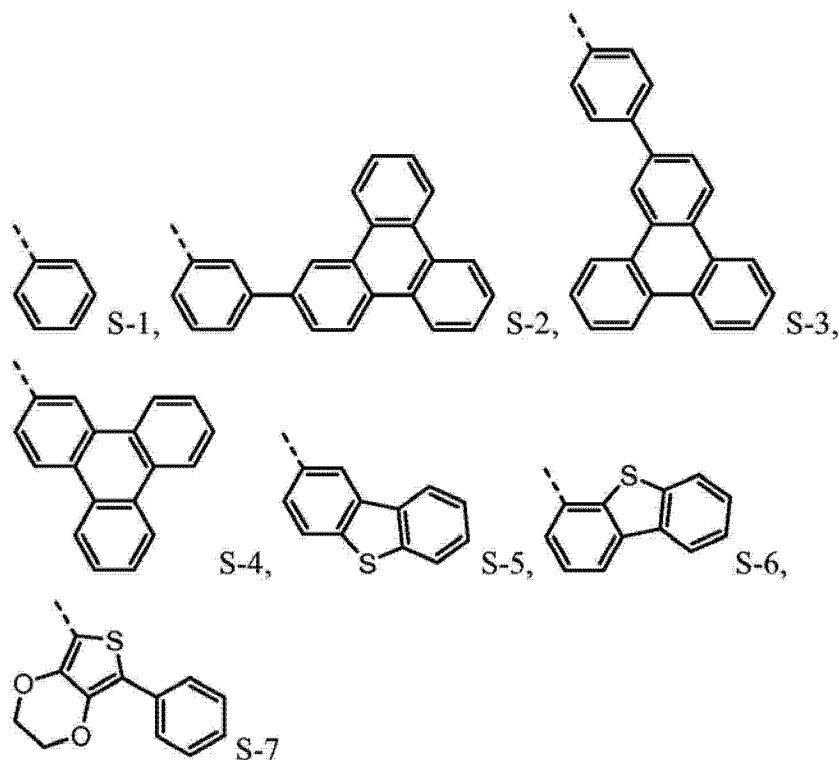
提供了具有单个苯基或苯基链的新材料, 其中在所述单个苯基或苯基链的各端存在氮原子。氮原子可以被特定的噻吩、苯并噻吩和苯并菲基团进一步取代。还提供了有机发光器件, 其中所述新材料在该器件中用作空穴传输材料。还提供了空穴传输材料与特定的主体材料的组合。

1. 具有如下化学结构的化合物：



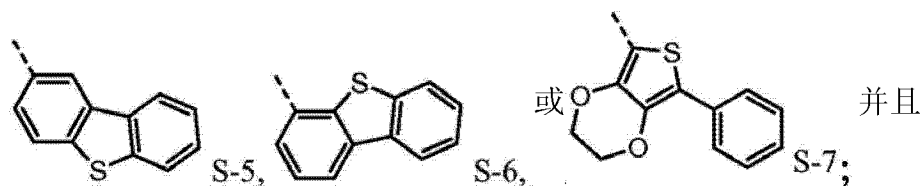
n 为 1、2 或 3, 并且氮原子之间的苯基环任选地在对于各个连接独立选择的对位或间位上与氮原子连接且彼此连接；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自：



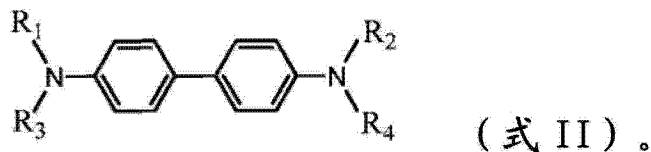
其中虚线表示与式 I 的 N 原子的连接点；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一选自：

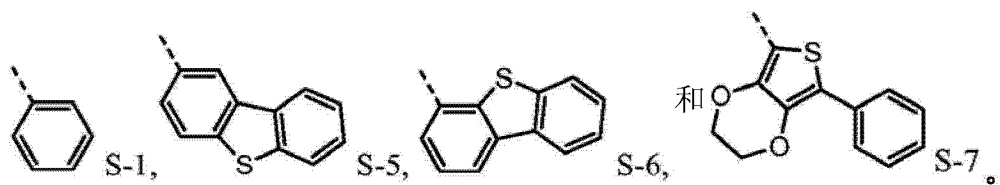


其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自任选地被不与 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 耦合的取代基进一步取代。

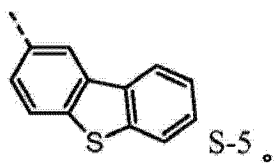
2. 权利要求 1 的化合物, 其中式 I 表示的该化合物的部分更具体地为：



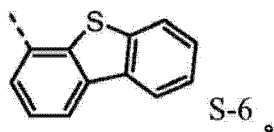
3. 权利要求 1 的化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自：



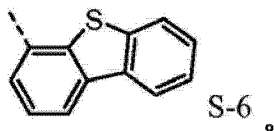
4. 权利要求 1 的化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一是



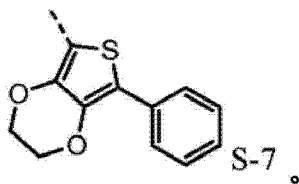
5. 权利要求 1 的化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一是



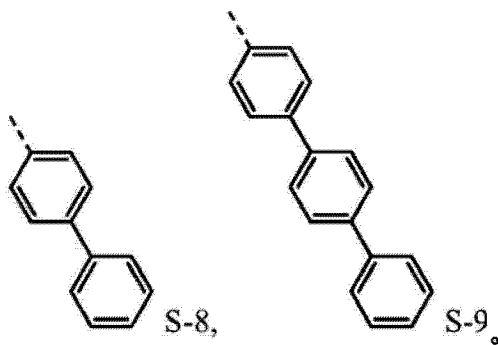
6. 权利要求 1 的化合物, 其中 R_1 和 R_3 均为



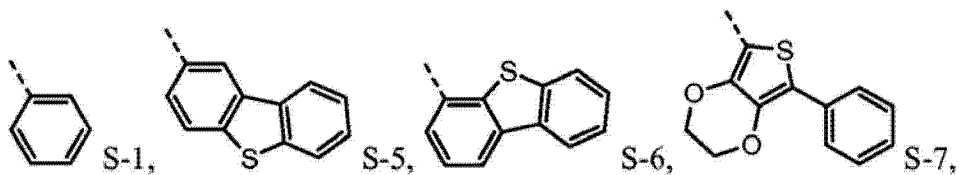
7. 权利要求 1 的化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一是

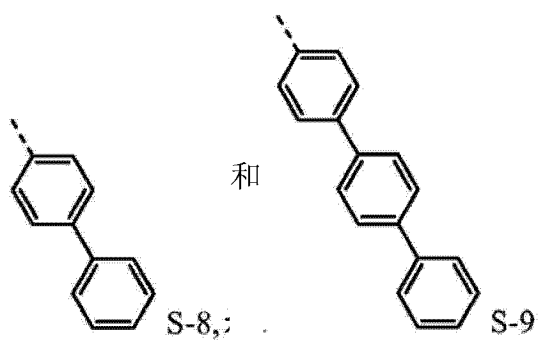


8. 权利要求 1 的化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一选自:



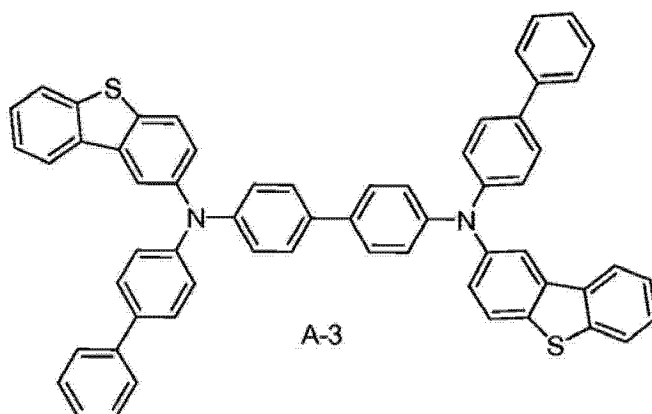
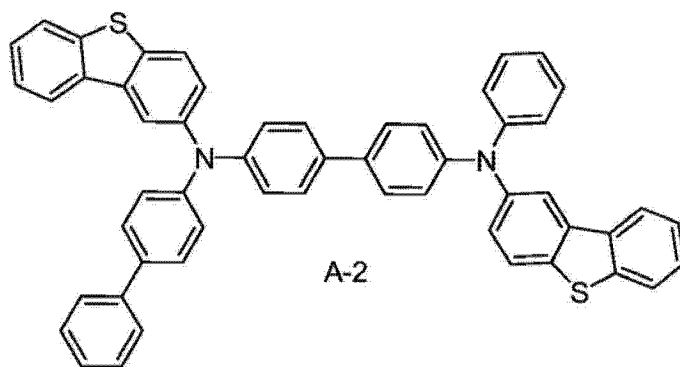
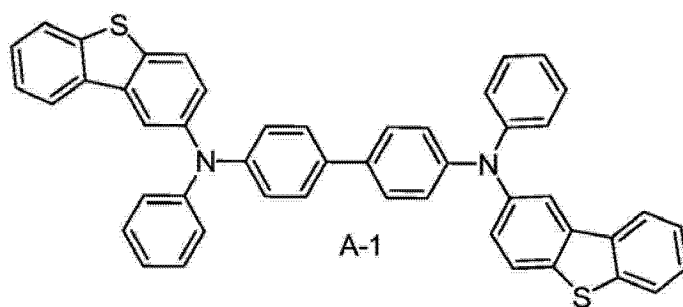
9. 权利要求 1 的化合物, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自:

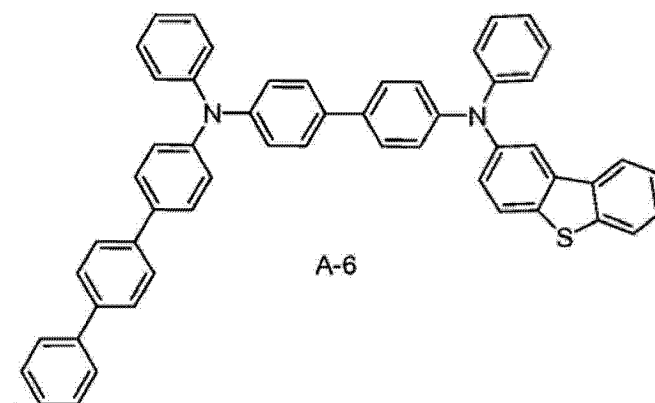
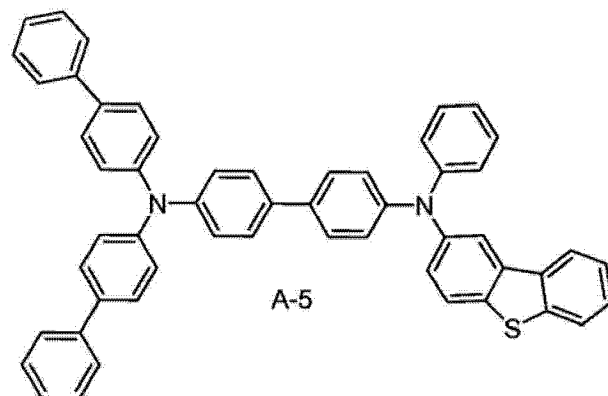
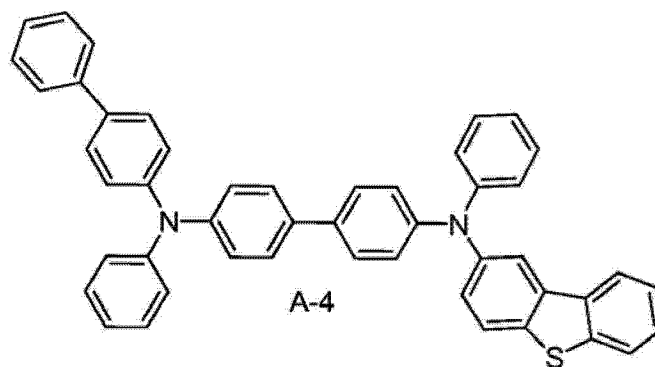




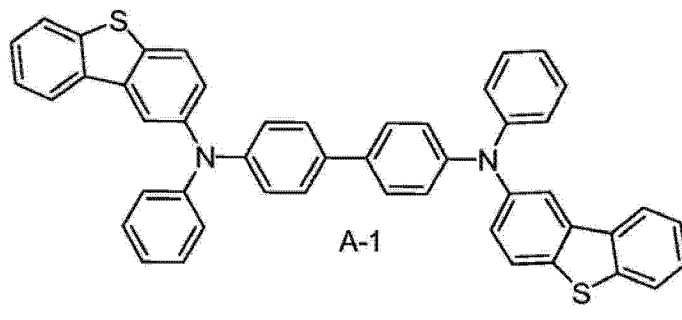
并且不存在对 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的进一步取代。

10. 权利要求 4 的化合物, 其中该化合物具有选自如下的结构:

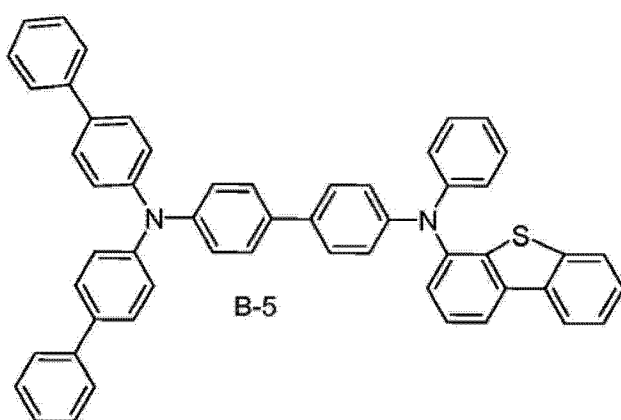
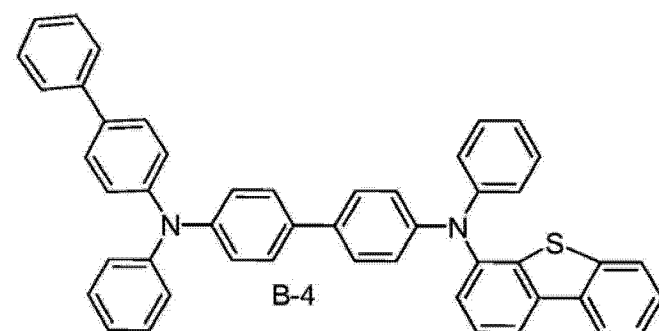
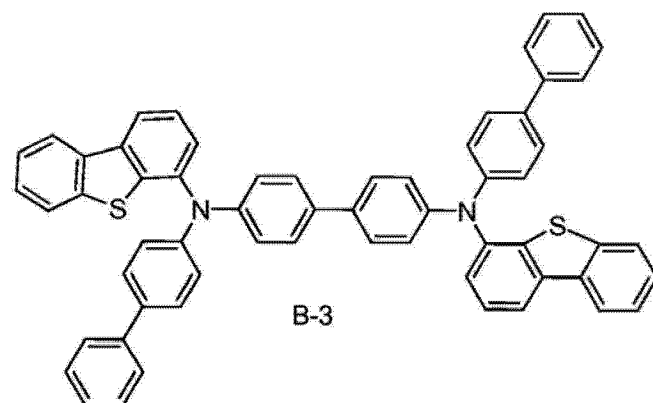
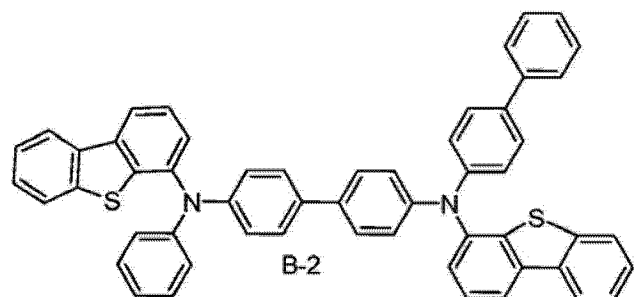
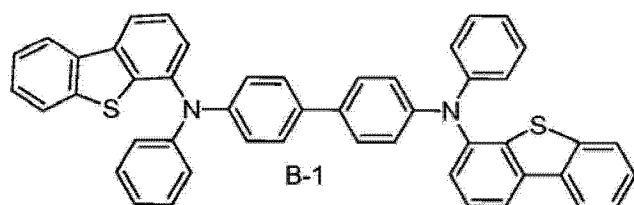


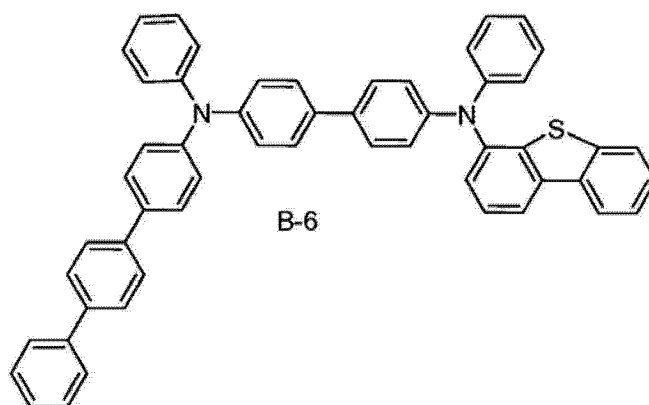


11. 权利要求 10 的化合物,其中该化合物具有如下结构:

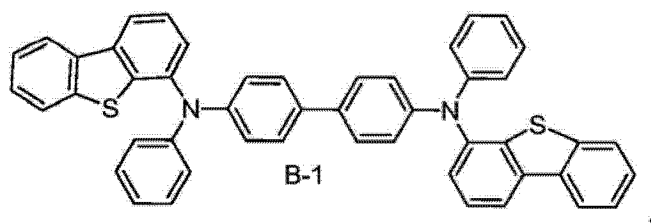


12. 权利要求 5 的化合物,其中该化合物具有选自如下的结构:

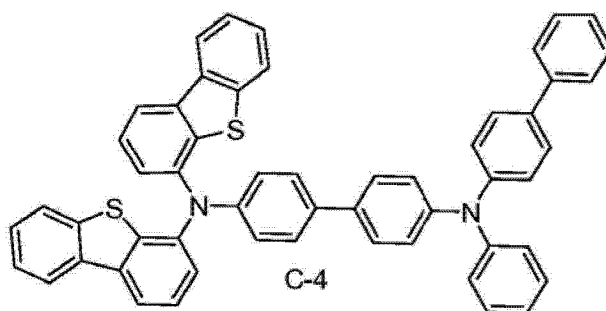
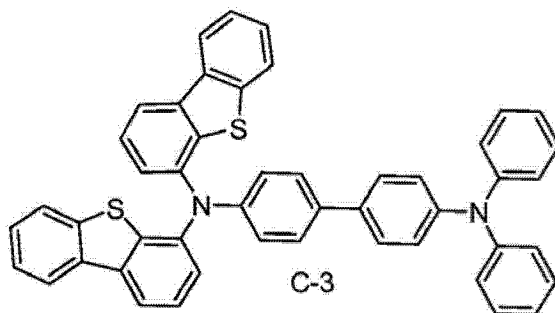
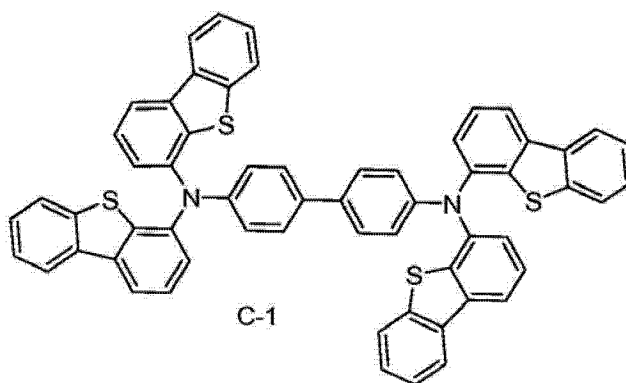


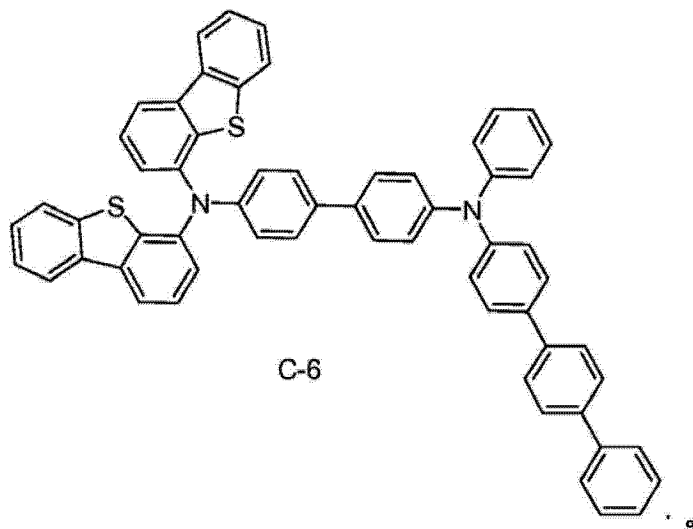
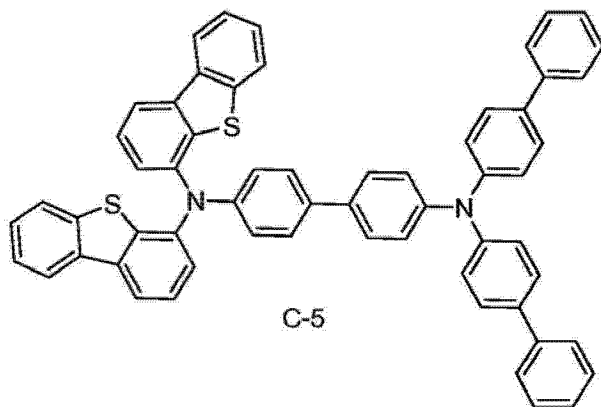


13. 权利要求 12 的化合物, 其中该化合物具有如下结构:

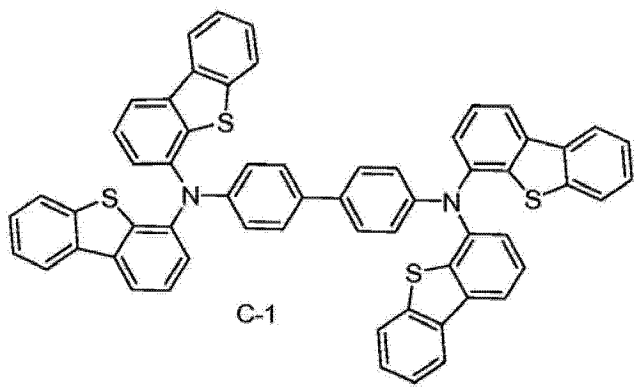


14. 权利要求 6 的化合物, 其中该化合物具有选自如下的结构:

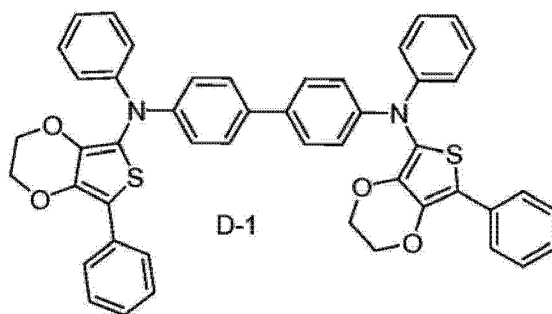


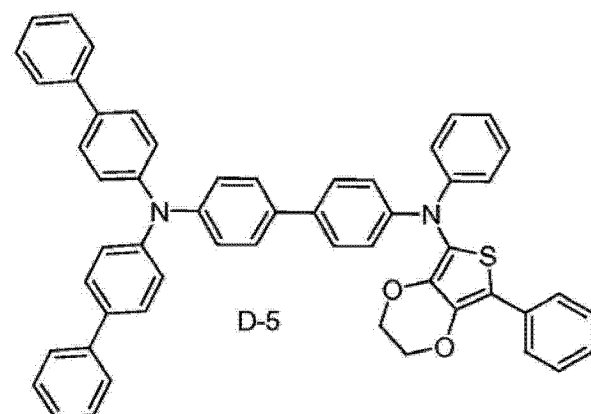
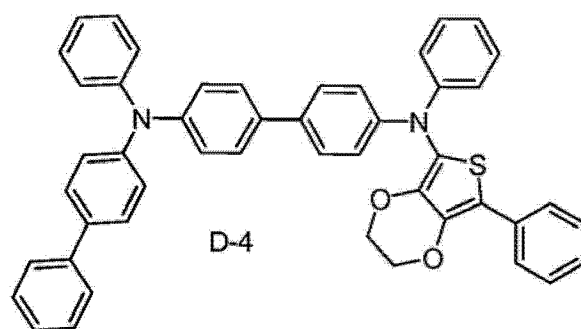
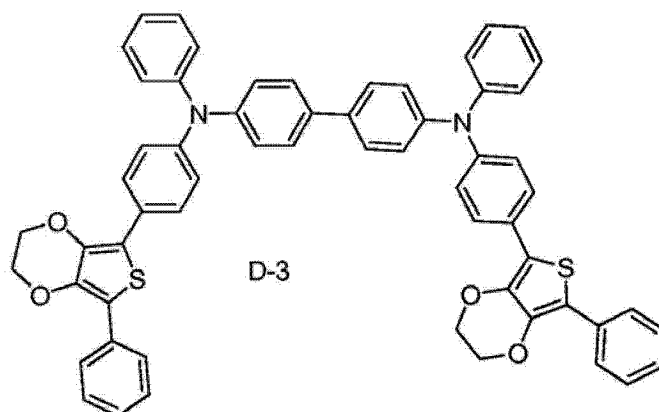
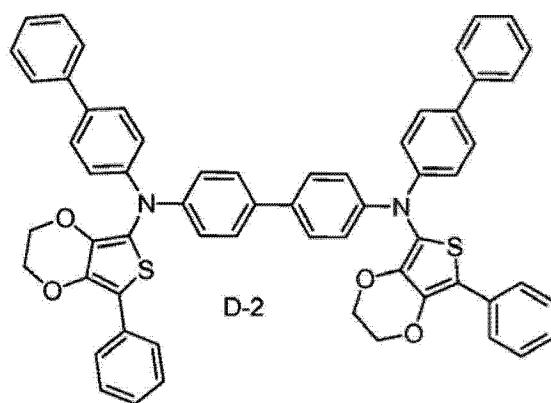


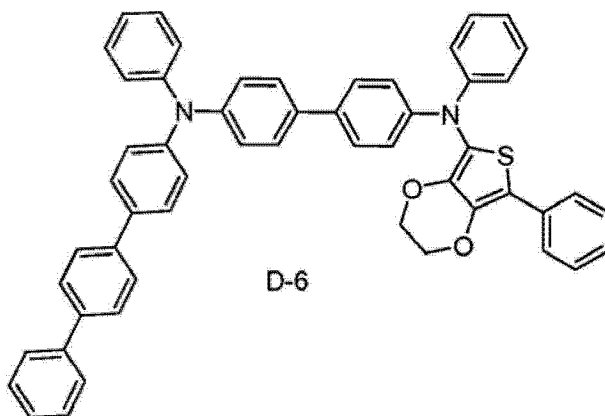
15. 权利要求 14 的化合物,其中该化合物具有如下结构:



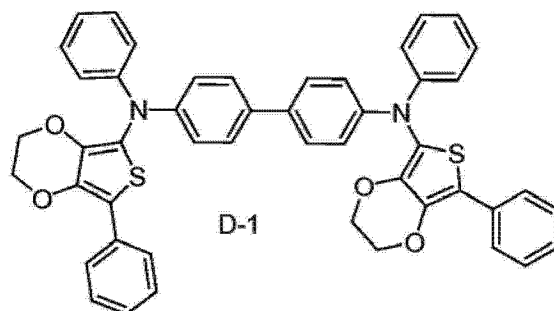
16. 权利要求 7 的化合物,其中该化合物具有选自如下的结构:







17. 权利要求 16 的化合物, 其中该化合物具有如下结构:



18. 有机发光器件, 该器件包含:

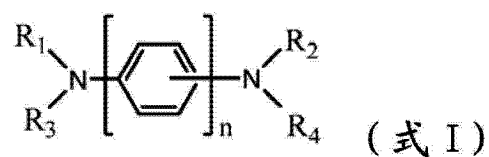
阳极;

阴极;

位于阳极和阴极之间的有机发光层, 该有机发光层进一步包含主体和磷光掺杂剂,

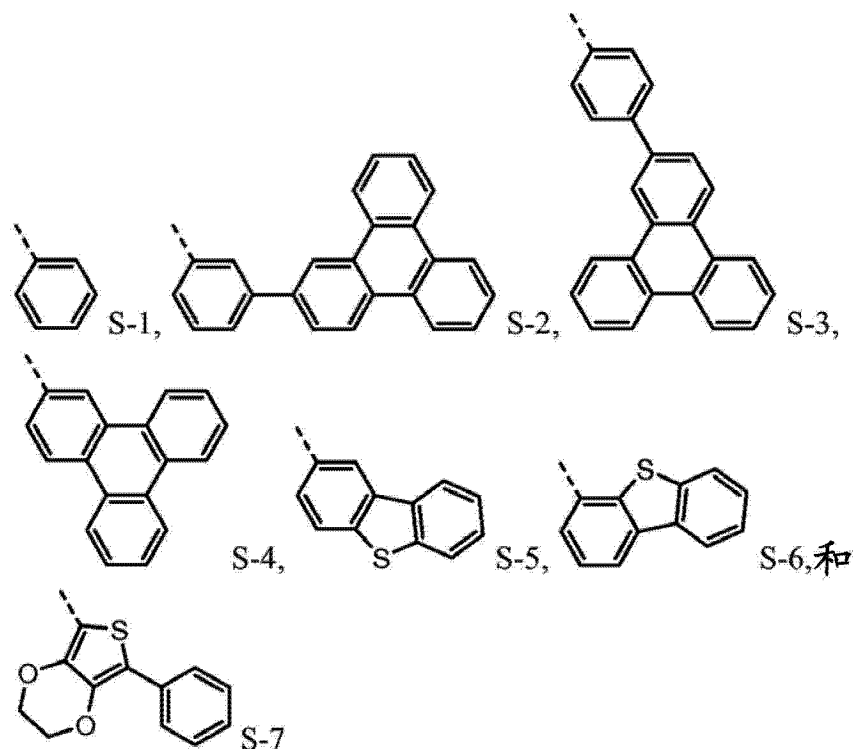
位于有机发光层和阳极之间并与有机发光层直接接触的包含空穴传输材料的有机空穴传输层;

其中该空穴传输材料具有如下结构:



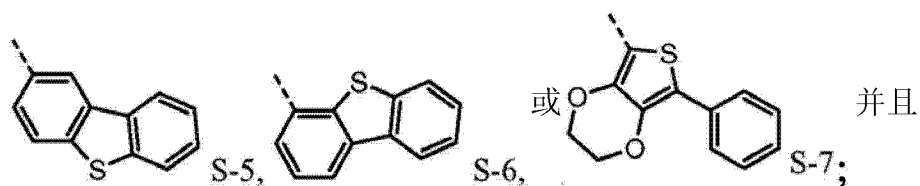
其中 n 为 1、2 或 3, 并且氮原子之间的苯基环任选地在对于各个连接独立选择的对位或间位上与氮原子连接且彼此连接;

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自:



其中虚线表示与式 I 的 N 原子的连接点；

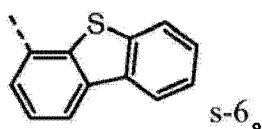
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一选自：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自任选地被不与 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 耦合的取代基进一步取代。

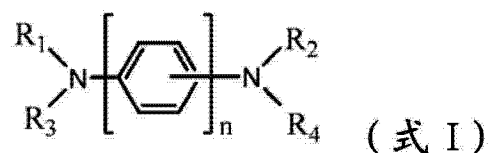
19. 权利要求 18 的器件, 其中掺杂剂是有机金属铱材料。

20. 权利要求 18 的器件, 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一为：



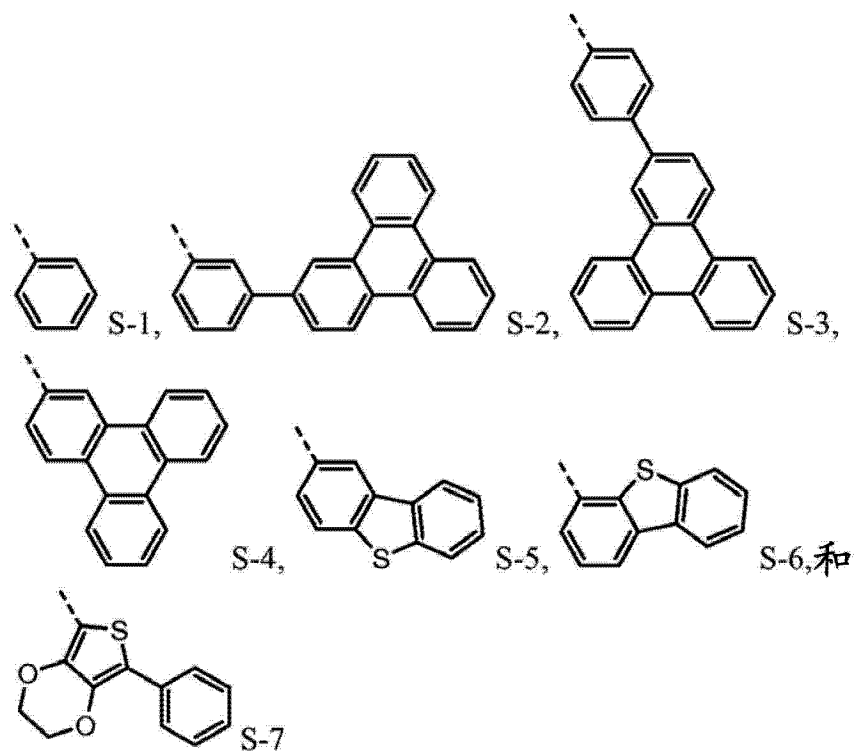
21. 权利要求 20 的器件, 其中主体是包含含有苯并稠合噻吩的苯并菲的化合物。

22. 消费产品, 其中该消费产品包含有机发光器件, 该有机发光器件进一步包含具有如下化学结构的物质组成：



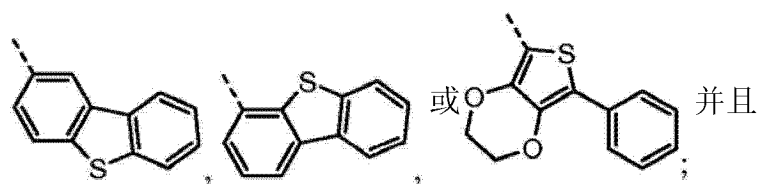
其中 n 为 1、2 或 3, 并且氮原子之间的苯基环任选地在对于各个连接独立选择的对位或间位上与氮原子连接且彼此连接；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自：



其中虚线表示与式 I 的 N 原子的连接点；

其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一选自：



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自任选地被不与 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 耦合的取代基进一步取代。

具有含硫基团的空穴传输材料

[0001] 本申请根据 35U. S. C. § 119(e) 要求 2008 年 6 月 30 日提交的流水号为 No. 61/077, 073 的美国临时申请的优先权权益, 该申请的公开内容通过引用全部明确地纳入本文中。

[0002] 要求保护的发明由联合的大学-公司研究协议的一个或多个下列参与方做出, 代表其做出, 和 / 或与其相关地做出: 密歇根大学董事会、普林斯顿大学、南加利福尼亚大学和通用显示公司。该协议在要求保护的发明的做出之日或其之前有效, 并且要求保护的发明作为在该协议范围内进行的结果而做出。

技术领域

[0003] 本发明涉及新材料。更具体地说, 本发明涉及可用于有机发光器件 (OLEDs) 中的新材料。

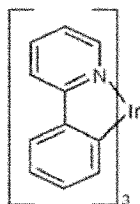
背景技术

[0004] 由于很多原因, 利用有机材料的光电器件变得越来越受欢迎。用于制备这样的器件的很多材料比较廉价, 因此有机光电器件在相对于无机器件的成本优势方面具有潜力。此外, 有机材料的固有特性, 例如它们的柔性, 可以使得它们良好地适用于特定应用, 例如在柔性基片上制造。有机光电器件的实例包括有机发光器件 (OLEDs)、有机光电晶体管、有机光伏电池和有机光电探测器。对于 OLEDs, 有机材料可以具有优于常规材料的性能。例如, 有机发光层发射的波长通常可以容易地用合适的掺杂剂进行调整。

[0005] OLEDs 利用当跨器件施加电压时发光的有机薄膜。OLEDs 正在成为在诸如平板显示、照明和背光的应用中越来越有利的技术。多种 OLED 材料和构造记载于美国专利 No. 5, 844, 363、6, 303, 238 和 5, 707, 745 中, 它们全部通过引用纳入本文。

[0006] 磷光分子的一种应用是全色显示器。这样的显示器的工业标准要求适于发射称为“饱和”色彩的特定色彩的像素。特别是, 这些标准要求饱和的红、绿和蓝色像素。色彩可以使用 CIE 坐标度量, 它是现有技术中公知的。

[0007] 发绿光分子的一个实例是三 (2- 苯基吡啶) 铱, 它记为 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, 具有如下结构:



[0009] 在本文的该图以及后面的图中, 我们将从氮到金属 (此处为 Ir) 的配位键表示为直线。

[0010] 本文中使用的术语“有机”包括可以用于制备有机光电器件的聚合物材料和小分子有机材料。“小分子”指的是非聚合物的任何有机材料, 并且“小分子”实际上可以相当大。在某些情况下小分子可以包含重复单元。例如, 使用长链烷基作为取代基并不会将该分子排除在“小分子”类别之外。小分子也可以纳入聚合物中, 例如作为聚合物主链的侧挂基团

或者作为主链的一部分。小分子也可以充当树枝状化合物的核心结构部分,该化合物包括一系列构建在核心结构部分上的化学壳。树枝状化合物的核心结构部分可以是荧光或磷光小分子发光体。树枝状化合物可以是“小分子”,并且据信目前在 OLEDs 领域使用的所有树枝状化合物都是小分子。

[0011] 本文中使用的“顶部”指的是离基片最远,而“底部”指的是离基片最近。在将第一层描述为“位于第二层上”的情况下,第一层距离基片更远。在第一层和第二层之间可以存在其它层,除非明确指出第一层与第二层“接触”。例如,可以将阴极描述为“位于阳极上”,即使其间存在多种有机层。

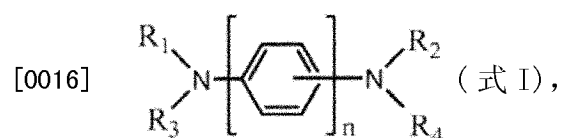
[0012] 本文中使用的“可溶液加工”指的是能够以溶液或分散体形式在液体介质中溶解、分散或输送和 / 或从液体介质中沉积。

[0013] 当认为配体有助于发光材料的光活性性质时,将该配体称为“光活性”的。

[0014] 关于 OLEDs 以及上述定义的更多细节,可以见美国专利 No. 7, 279, 704, 其全部公开内容通过引用纳入本文。

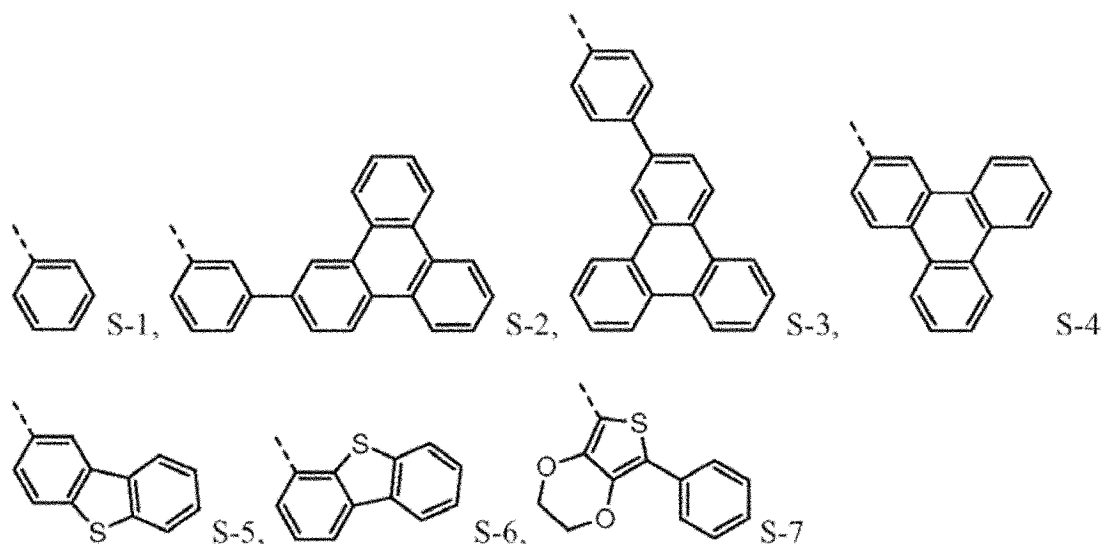
发明内容

[0015] 提供了具有如下化学结构的新材料



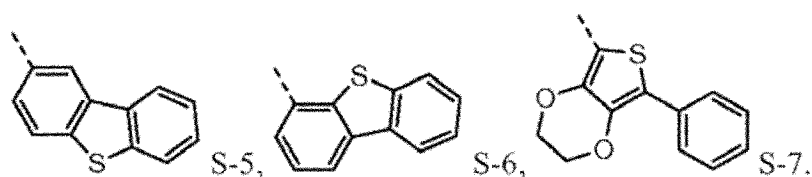
[0017] n 为 1、2 或 3, 并且氮原子之间的苯基环可以在对于各个连接独立选择的对位或间位上与氮原子连接且彼此连接。R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 各自可以独立地选自:

[0018]



[0019] 其中虚线表示与式 I 的 N 原子的连接点。R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 的至少之一为:

[0020]



[0021] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自可以被不与 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 稠合的取代基进一步取代。优选地， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一为 S-5。优选地， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一为 S-6。优选地， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一为 S-7。优选地， R_1 和 R_2 均为 S-6。

[0022] 一方面，提供的具有化学结构式 I 的材料更具体地具有结构式 II。

[0023] 另一方面， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自 S-1 和 S-5 至 S-7。

[0024] 再一方面， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一为 S-8 或 S-9。又一方面， R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自 S-1 和 S-5 至 S-9。

[0025] 提供了具有式 I 的物质组成 (composition of matter) 的具体实例，其包括选自 A-1 至 A-6 的材料。优选地，该物质组成为 A-1。另外，提供了具有式 I 的物质组成的具体实例，其包括选自 B-1 至 B-6 的材料。优选地，该物质组成为 B-1。另外，提供了具有式 I 的物质组成的具体实例，其包括选自 C-1 至 C-6 的材料。优选地，该物质组成为 C-1。此外，提供了具有式 I 的物质组成的具体实例，其包括选自 D-1 至 D-6 的材料。优选地，该物质组成为 D-1。

[0026] 还提供了有机发光器件以及含有这样的器件的消费产品，其中将该新材料在该器件中用作空穴传输材料。所述优选用于具有式 I 的材料中的具有式 I 的物质组成的选择也优选用于包含具有式 I 的材料的器件或消费产品中。这些选择包括对于取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 所述的，式 II，以及结构 A-1 至 A-6、B-1 至 B-6、C-1 至 C-6 和 D-1 至 D-6。

[0027] 也提供了该空穴传输材料与特定主体材料的组合。一方面，该主体是包含含有苯并稠合噻吩的苯并菲的化合物。

附图说明

[0028] 图 1 示出了有机发光器件。

[0029] 图 2 示出了不具有独立的电子传输层的倒置有机发光器件。

[0030] 图 3 示出了新化合物的化学式。

具体实施方式

[0031] 通常，OLED 包括位于阳极和阴极之间并且与阳极和阴极电连接的至少一个有机层。当施加电流时，阳极向有机层中注入空穴，阴极向有机层中注入电子。注入的空穴和电子各自向带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴局限于同一分子中时，形成“激子”，它是具有激发能态的局域化的电子-空穴对。当激子通过发光机理弛豫时，发射出光。在一些情况下，激子可以局域化在激发体或激发复合体上。也可以发生非辐射机理，例如热弛豫，但是通常将其视为不合需要的。

[0032] 最初的 OLEDs 使用从其单线态发光（“荧光”）的发光分子，例如美国专利 No. 4,769,292 中所公开，其全部内容通过引用纳入本文中。荧光发射通常发生在小于 10 纳秒的时间范围内。

[0033] 最近，已展示了具有从三线态发光（“磷光”）的发光材料的 OLEDs。见 Baldo 等人的“Highly Efficient Phosphorescent Emission From Organic Electroluminescent Devices”（有机电致发光器件的高效磷光发射），Nature，第 395 卷，151-154，1998；（“Baldo-I”）和 Baldo 等人的“Very high-efficiency green organic light-emitting

devices based on electrophosphorescence”(基于电磷光的极高效绿色有机发光器件), APPL. PHYS. LETT, 第 75 卷, 第 3 期, 4-6 (1999) (“Baldo-II”), 它们全部通过引用纳入本文。磷光更详细地记载于美国专利 No. 7, 279, 704 的第 5-6 栏, 其通过引用纳入本文。

[0034] 图 1 显示了有机发光器件 100。这些图不一定按比例绘制。器件 100 可以包括基片 110、阳极 115、空穴注入层 120、空穴传输层 125、电子阻挡层 130、发光层 135、空穴阻挡层 140、电子传输层 145、电子注入层 150、保护层 155 和阴极 160。阴极 160 是具有第一导电层 162 和第二导电层 164 的复合阴极。器件 100 可以通过将上述层按顺序沉积而制备。这些不同的层的性质和功能以及材料实例更具体地记载于 US 7, 279, 704 的第 6-10 栏中, 其通过引用纳入本文。

[0035] 可以获得这些层中的每种的更多实例。例如, 柔性且透明的基片-阳极组合公开于美国专利 No. 5, 844, 363 中, 其全部内容通过引用纳入本文。p 型掺杂的空穴传输层的一个实例是以 50 : 1 的摩尔比用 F₄TCNQ 掺杂的 m-MTDATA, 公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中, 其全部内容通过引用纳入本文。发光材料和主体材料的实例公开于 Thompson 等人的美国专利 No. 6, 303, 238 中, 其全部内容通过引用纳入本文。n 型掺杂的电子传输层的一个实例是以 1 : 1 的摩尔比用 Li 掺杂的 BPhen, 公开于美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中, 其全部内容通过引用纳入本文。美国专利 No. 5, 703, 436 和 5, 707, 745 (其全部内容通过引用纳入本文) 公开了包括复合阴极的阴极的实例, 其具有金属如 Mg:Ag 的薄层, 具有覆盖的透明导电溅射沉积 ITO 层。阻挡层的理论和用途更详细地记载于美国专利 No. 6, 097, 147 和美国专利申请公布 No. 2003/0230980 中, 其全部内容通过引用纳入本文中。注入层的实例提供于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中, 其全部内容通过引用纳入本文。关于保护层的说明可以见于美国专利申请公布 No. 2004/0174116 中, 其全部内容通过引用纳入本文。

[0036] 图 2 显示了倒置 OLED 200。该器件包括基片 210、阴极 215、发光层 220、空穴传输层 225 和阳极 230。器件 200 可以通过按顺序沉积所述层而制备。因为大多数常规 OLED 构造具有位于阳极上的阴极, 而器件 200 具有位于阳极 230 下的阴极 215, 因此可以将器件 200 称为“倒置”OLED。与针对器件 100 所说明的类似的材料可以用于器件 200 的相应的层中。图 2 提供了如何将某些层从器件 100 的结构中省略的实例。

[0037] 图 1 和 2 所示的简单分层结构以非限制性实例的方式提供, 并且应当理解, 本发明的实施方案可以与很多种其它结构结合使用。所述的具体材料和结构是示例性的, 并且可以使用其它材料和结构。基于设计、性能和成本因素, 可以通过以不同方式将上述多种层相结合或者将层完全省略而获得功能性 OLEDs。也可以包括未明确说明的其它层。可以使用明确说明的材料以外的材料。尽管本文中提供的很多实例将很多层描述成包含单一的材料, 但是应当理解, 可以使用材料的组合, 例如主体与掺杂剂的混合物或者更一般的混合物。另外, 层可以具有多个亚层。本文中给与各种层的名称并不打算具有严格的限制性。例如在器件 200 中, 空穴传输层 225 传输空穴并向发光层 220 中注入空穴, 并且可以描述为空穴传输层或空穴注入层。在一种实施方案中, OLED 可以被描述为具有位于阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包含单一的层, 或者可以包含如针对图 1 和 2 中所述的不同有机材料的多个层。

[0038] 也可以使用未明确说明的结构和材料, 例如包括聚合物材料的 OLEDs (PLEDs), 例

如Friend等人的美国专利No. 5, 247, 190中所公开的,其全部内容通过引用纳入本文中。作为进一步的实例,可以使用具有单个有机层的 OLEDs。OLEDs 可以叠置,例如如Forrest 等人的美国专利 No. 5, 707, 745 中所述,其全部内容通过引用纳入本文中。OLED 结构可以偏离图 1 和 2 中所示的简单的层状结构。例如,基片可以包括成角的反射表面以改善外耦合(out-coupling),例如Forrest 等人的美国专利 No. 6, 091, 195 中所记载的平台(mesa)结构和/或Bulovic 等人的美国专利 No. 5, 834, 893 中所记载的陷阱(pit)结构,其全部内容通过引用纳入本文中。

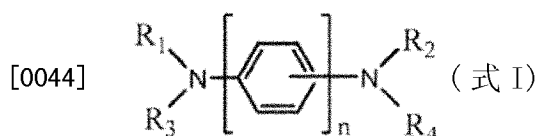
[0039] 除非另外说明,各种实施方案的任何层可以通过任何合适的方法沉积。对于有机层,优选方法包括热蒸发、喷墨,例如如美国专利 No. 6, 013, 982 和 6, 087, 196 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;有机气相沉积(OVPD),例如如Forrest 等人的美国专利 No. 6, 337, 102 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;以及通过有机气相喷涂(OVJP)的沉积,例如如美国专利申请 No. 10/233, 470 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中。其它合适的沉积方法包括旋涂和其它基于溶液的方法。基于溶液的方法优选在氮气或惰性气氛中进行。对于其它层,优选方法包括热蒸发。优选的成图案方法包括通过掩模沉积、冷焊,例如如美国专利 No. 6, 294, 398 和 6, 468, 819 中所记载,其全部内容通过引用纳入本文中;以及与某些沉积方法如喷墨和 OVJD 相关的成图案方法。也可以使用其它方法。可以对待沉积的材料进行改性以使它们与具体的沉积方法相容。例如,可以在小分子中使用取代基例如支化或非支化的并优选含有至少 3 个碳的烷基和芳基,以增强它们进行溶液加工的能力。可以使用具有 20 个或更多个碳的取代基,3 至 20 个碳是优选范围。具有非对称结构的材料可以比具有对称结构的材料具有更好的可溶液加工性,因为非对称材料可以具有较低的重结晶倾向。树枝状化合物取代基可以用于提高小分子进行溶液加工的能力。

[0040] 根据本发明的实施方案制备的器件可以纳入很多种消费产品中,包括平板显示器、计算机监视器、电视、广告牌、室内或室外照明灯和/或信号灯、危险警告显示器、全透明显示器、柔性显示器、激光打印机、电话、移动电话、个人数字助理(PDAs)、笔记本电脑、数码相机、可携式摄像机、取景器、微型显示器、交通工具、大面积墙、剧场和体育场屏幕或标志。多种控制机制可以用于控制根据本发明制备的器件,包括无源矩阵和有源矩阵。很多器件拟用于对人体而言舒适的温度范围内,例如 18°C 至 30°C,更优选室温(20 至 25°C)。

[0041] 本文中记载的材料和结构可以应用于除 OLEDs 以外的器件中。例如,其它光电器件如有机太阳能电池和有机光电探测器可以使用这些材料和结构。更一般地说,有机器件例如有机晶体管可以使用这些材料和结构。

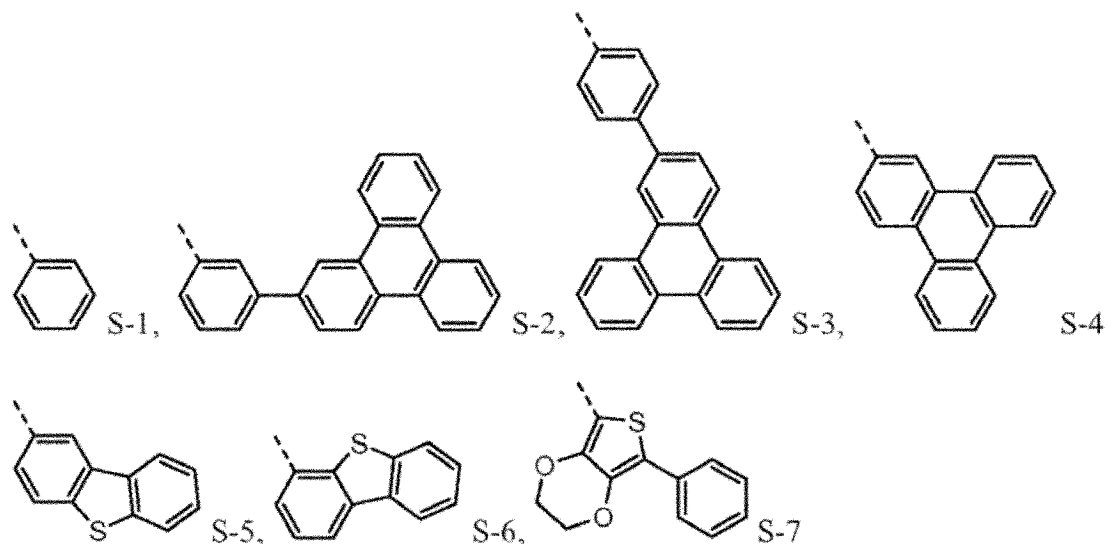
[0042] 术语卤、卤素、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳烷基(arylky1)、杂环基团、芳基、芳香基团和杂环基是本领域已知的,并且定义于US7, 279, 704 的第 31-32 栏中,该专利通过引用纳入本文中。

[0043] 提供了新的物质组成。该新的物质组成包括与萘基苯基联苯二胺(α -NPD)的类似的“核”。在本文中, α -NPD 的核具有通过两个苯基环彼此连接的两个氮原子,所有均在对位连接。提供了对于核具有更多的可能性的新的物质组成,所述核包括通过 1、2 或 3 个苯基环连接的两个氮原子,其中各个连接可以独立地为对位或间位。与核的氮原子连接的至少一个基团包括含硫基团。因而,提供了具有如下结构的新的物质组成:



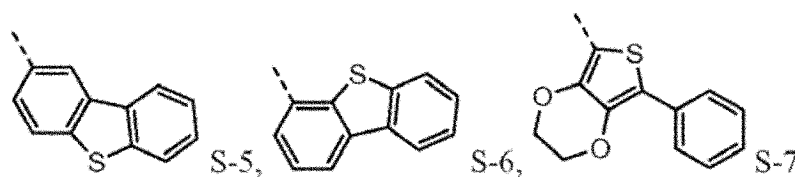
[0045] 其中 n 为 1、2 或 3, 并且氮原子之间的苯基环可以在对于各个连接独立选择的对位或间位上与氮原子连接且彼此连接。R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 各自可以独立地选自以下基团:

[0046]



[0047] 其中虚线表示与式 I 的 N 原子的连接点。R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 的至少之一为:

[0048]



[0049] R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 各自可以被不与 R₁、R₂、R₃ 和 R₄ 耦合的取代基进一步取代。

[0050] 不受关于为什么需要该新材料的任何理论的限制, 据信联苯胺 (4,4'-二氨基联苯) 核 (以及本文中所述的变化形式) 是特别需要的。具有连接到各个氮上的一个苯基和一个 1-萘基的联苯胺是 α -NPD, 它是在 OLEDs 中广泛使用的空穴传输层。然而, α -NPD 在某些器件中, 特别是蓝光和绿光器件中 (其具有更高能量的三线态和载荷子), 不能良好地工作。据信在高能载荷子和三线态方面, α -NPD 的萘基可能是该不稳定性的原因, 并且在本文中在组 A-D 中公开的含硫基团 (优选二苯并噻吩 (DBT)), 在这方面具有更高的稳定性。

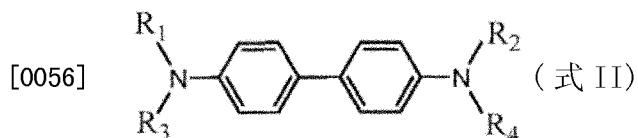
[0051] 含有二苯并噻吩基团的空穴传输材料与含有其它基团例如联苯、萘的器件相比可以具有更高的效率和 / 或更长的寿命。据信以下两点对于 HTL 在磷光器件稳定性方面是重要因素: 1) HTL 应当在传输空穴时具有良好的空穴 (氧化) 稳定性, 而且还应当具有良好的电子 (还原) 稳定性; 2) HTL 应当具有比其相邻的发光层中的掺杂剂更高的三线态能量, 以防止其被激子迁移所猝灭。二苯并噻吩是具有可逆还原 (通过溶液电化学) 的共轭化合物, 表明它可以是稳定的电子载体。此外, 二苯并噻吩自身具有比很多其它有机分子例如联苯、萘高得多的三线态能量 (414nm)。含二苯并噻吩的 HTL 的强化的稳定性和效率可以归因于以上效应的组合。这可以导致使用本文中所述的 HTL 材料的器件具有比使用常规 HTL 例如 α -NPD 的器件更高的稳定性和效率。

[0052] 含有 3,4-亚乙基二氧噻吩 (EDOT) 基团的空穴传输材料可能也是需要的,例如更高的空穴传导率,因而低的器件电压。聚(3,4-亚乙基二氧噻吩) (PEDOT) 是很重要的导电聚合物。它与聚(苯乙烯磺酸)的配合物已广泛用于抗静电涂层和用于聚合物 OLEDs 的空穴注入层。单体的 3,4 位置之间的氧基乙烷桥联使得噻吩非常富含电子,因此导致足够的 HOMO 升高,并迫使通过开放的 2,5 位置发生聚合,产生线形的、高度共轭的聚合物。该聚合物的氧化形式在环境条件下是高度稳定的。膜的氧化还原性能在长的时间内不发生改变。希望将 EDOT 模块纳入三芳基胺 HTL(例如联苯胺)骨架中以改善空穴注入/传输材料的氧化还原性能。EDOT 与氮原子的直接联接将提升分子的 HOMO,并因此使它更好地与 ITO 界面匹配。

[0053] 优选的是,组 A-D 的含硫基团直接与核的氮原子连接。据信这样的直接连接保持分子的更高的三线态能量,这在很多情况下是期望的。

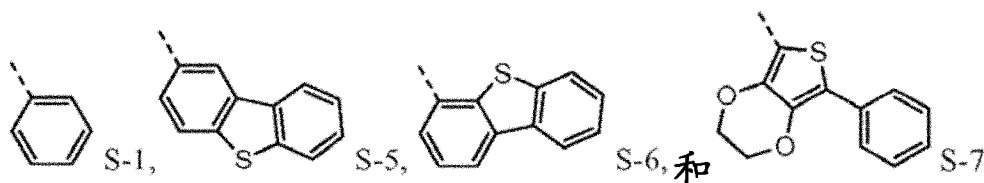
[0054] 优选地, R_1 和 R_3 的至少之一以及 R_2 和 R_4 的至少之一是包含组 A-D 之一的含硫基团的基团。尽管具有与核的仅仅一个氮连接的含硫基团的分子是可以使用的,但是据信具有至少一个与核的各个氮连接的含硫基团的分子导致更稳定的分子。另外,据信在存在至少一个与各个氮连接的含硫基团之后,加入额外的含硫基团将不会导致进一步的改善。尽管通常更容易在分子中使用仅仅一种含硫基团,可能使用多次,但是也可以在相同的分子中使用不同的含硫基团。

[0055] α -NPD 的核是优选的,其中式 I 表示的该组成的部分更具体地为:



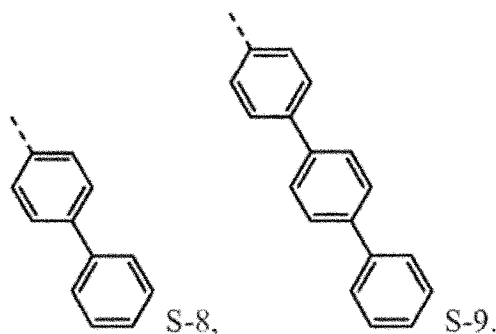
[0057] 可以优选如下的分子:其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自:

[0058]



[0059] 这样的分子在组 A-D 的每一个中包含至少一个含硫基团,并且不是这种基团的任何取代基是苯基,它不应当强烈影响含硫基团赋予该分子的电子性质。出于与苯基相同的原因,可以使用下列取代基:

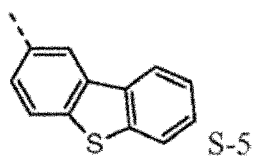
[0060]



[0061] 根据情况,可以优选包含本文中公开的组 A-D 的各个含硫基团的分子。

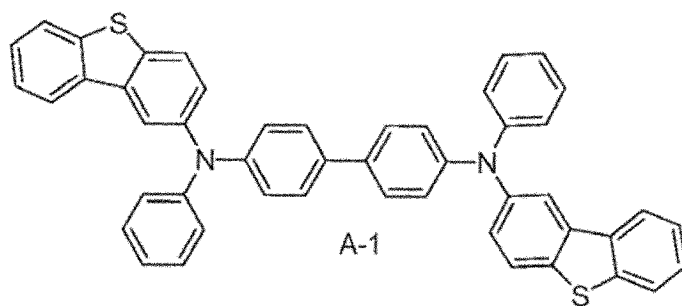
[0062] 可以优选其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一是

[0063]

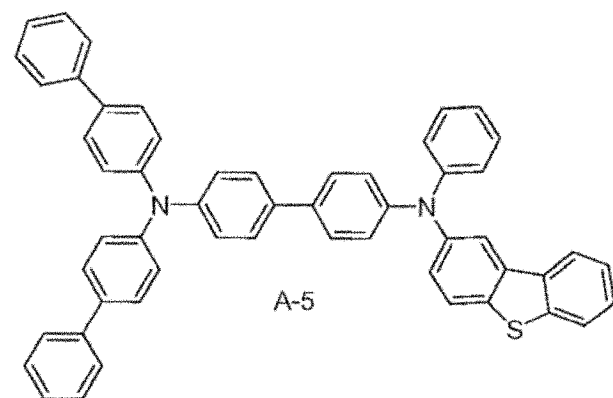
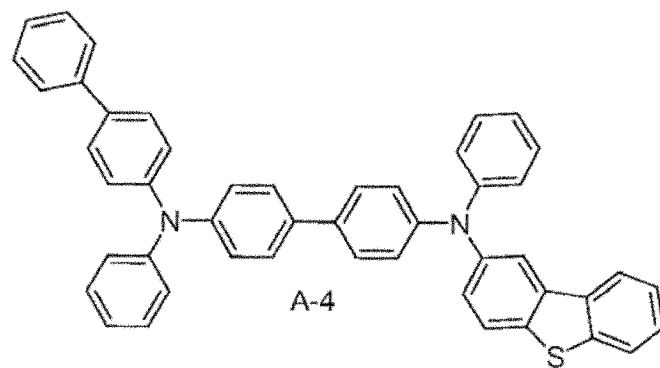
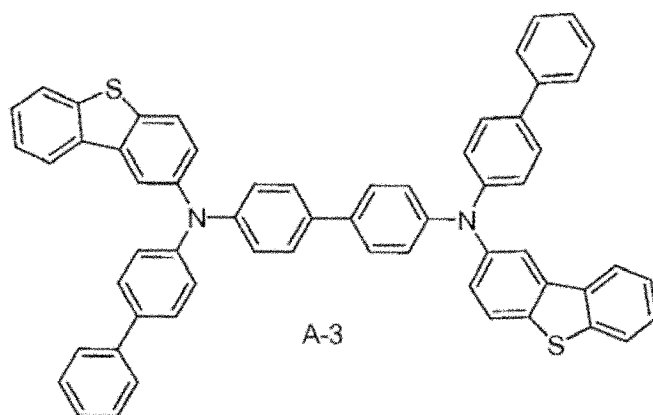
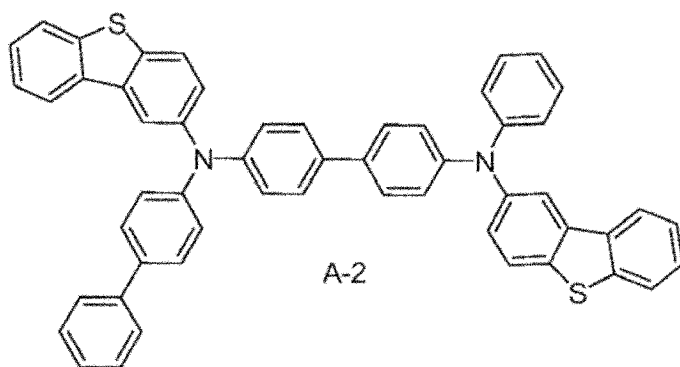


[0064] 的物质组成。这些化合物可以称为属于 A 组化合物。包含该取代基的具体的优选分子的非限制性实例包括：

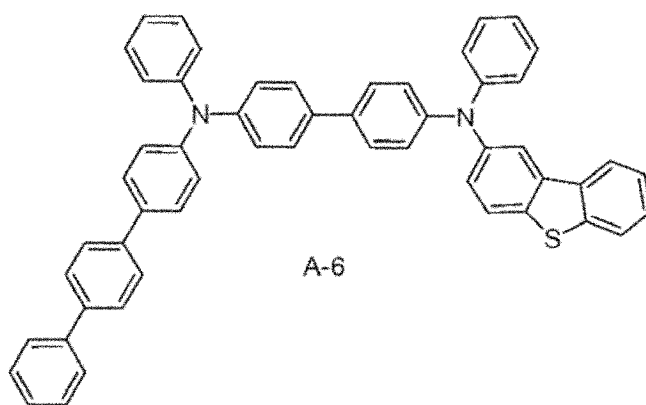
[0065]



[0066]

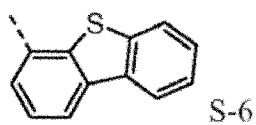


[0067]



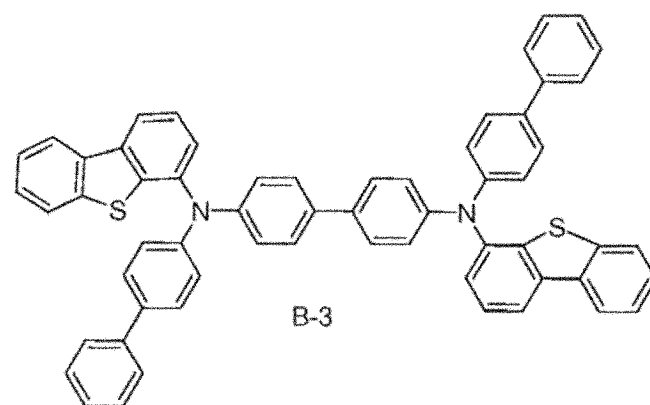
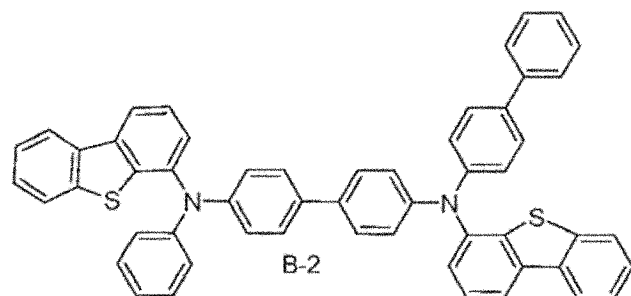
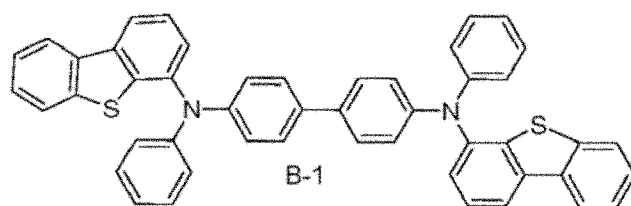
[0068] 可以优选其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一是

[0069]

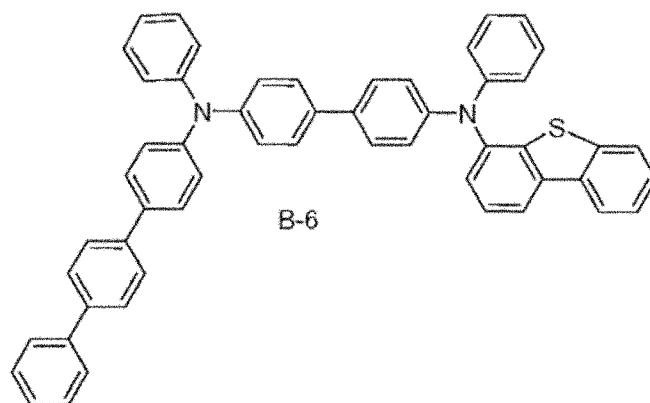
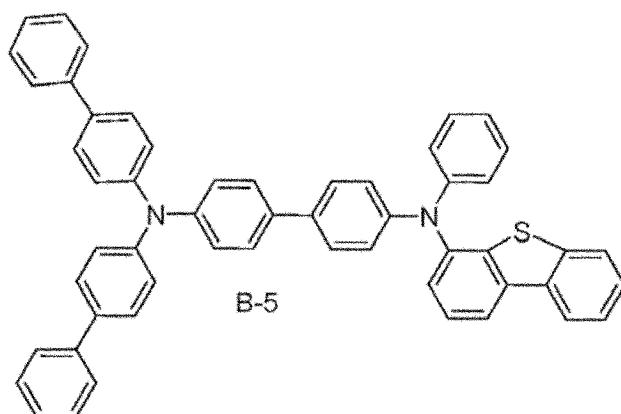
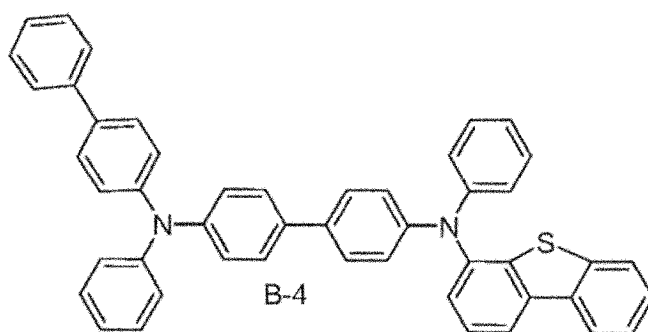


[0070] 的物质组成。这些化合物可以称为属于 B 组化合物。包含该取代基的具体的优选分子的非限制性实例包括：

[0071]

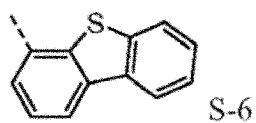


[0072]



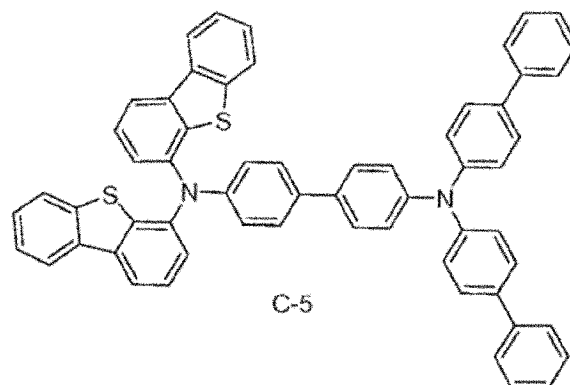
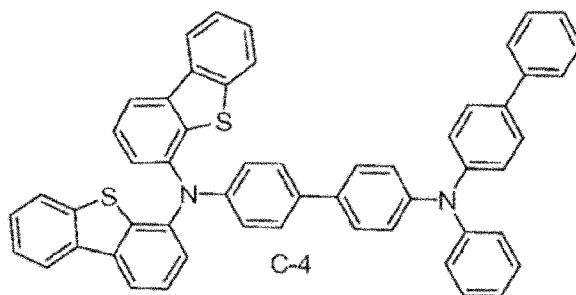
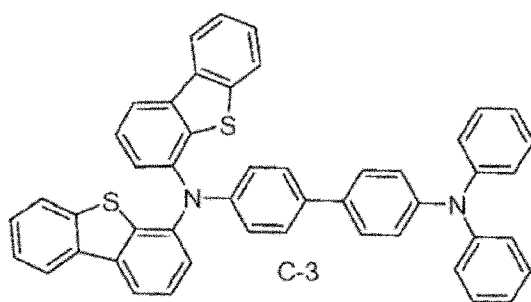
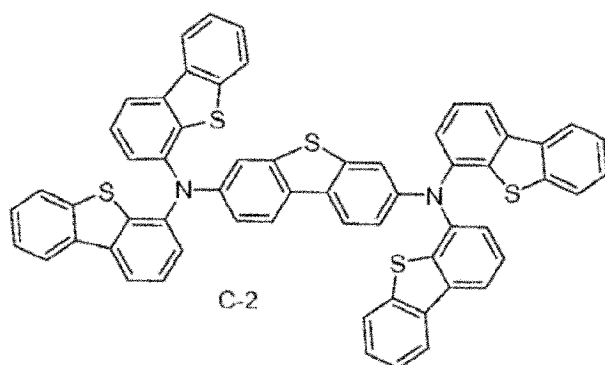
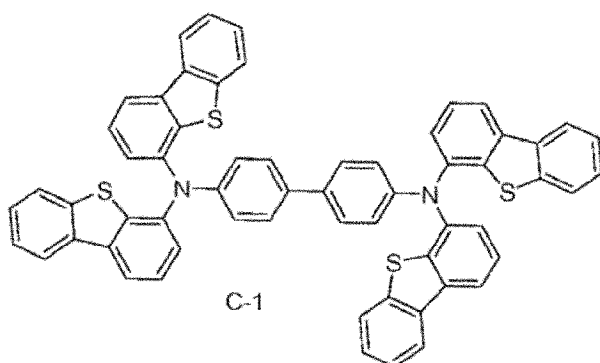
[0073] 可以优选其中 R_1 和 R_2 均为

[0074]

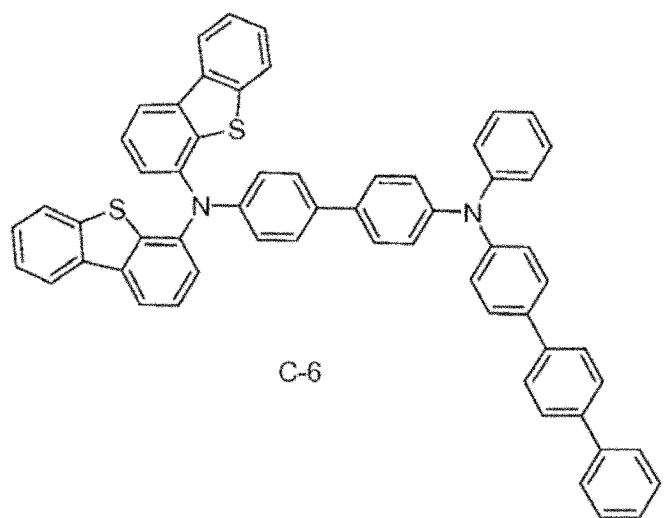


[0075] 的物质组成。这些化合物可以称为属于 C 组化合物。C 组化合物是 B 组化合物的子集。包含该取代基的具体的优选分子的非限制性实例包括：

[0076]

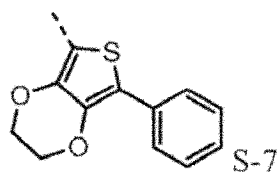


[0077]



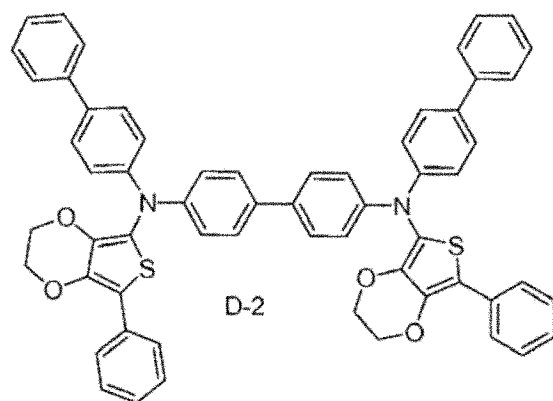
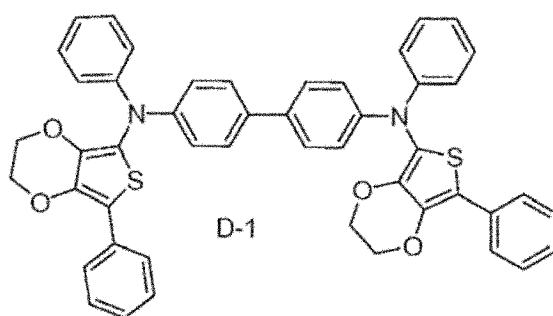
[0078] 可以优选其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一是

[0079]

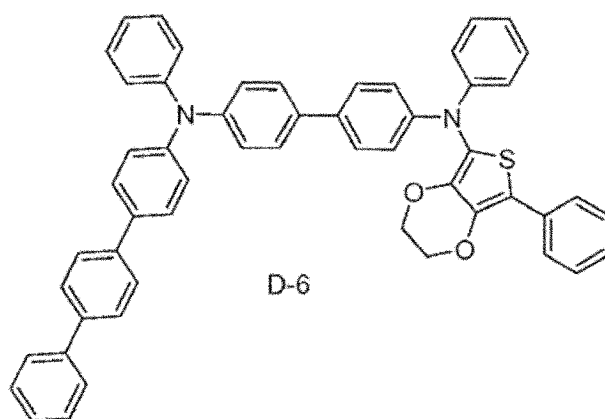
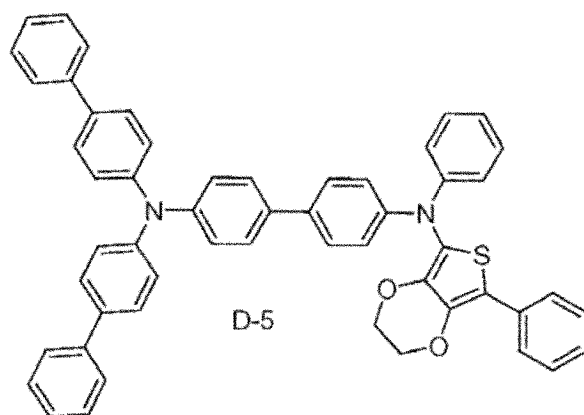
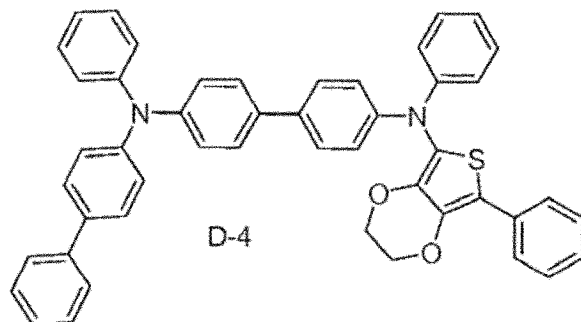
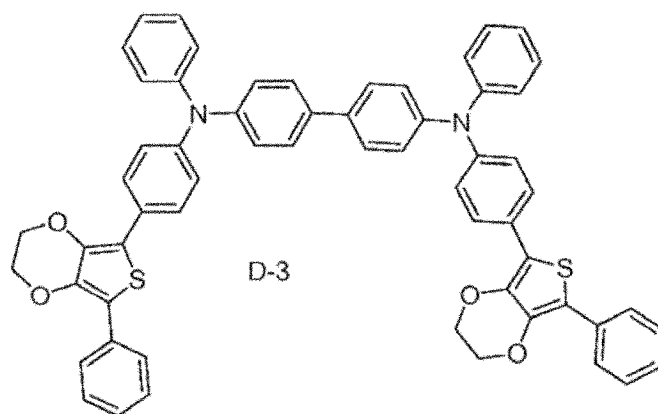


[0080] 的物质组成。这些化合物可以称为属于 D 组化合物。包含该取代基的具体的优选分子的非限制性实例包括：

[0081]

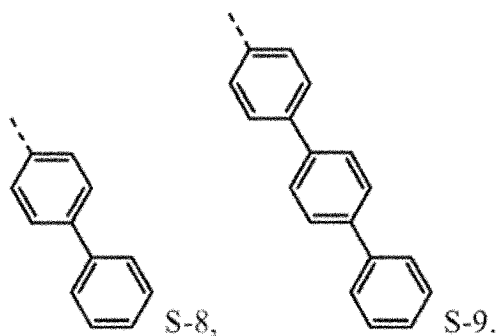


[0082]



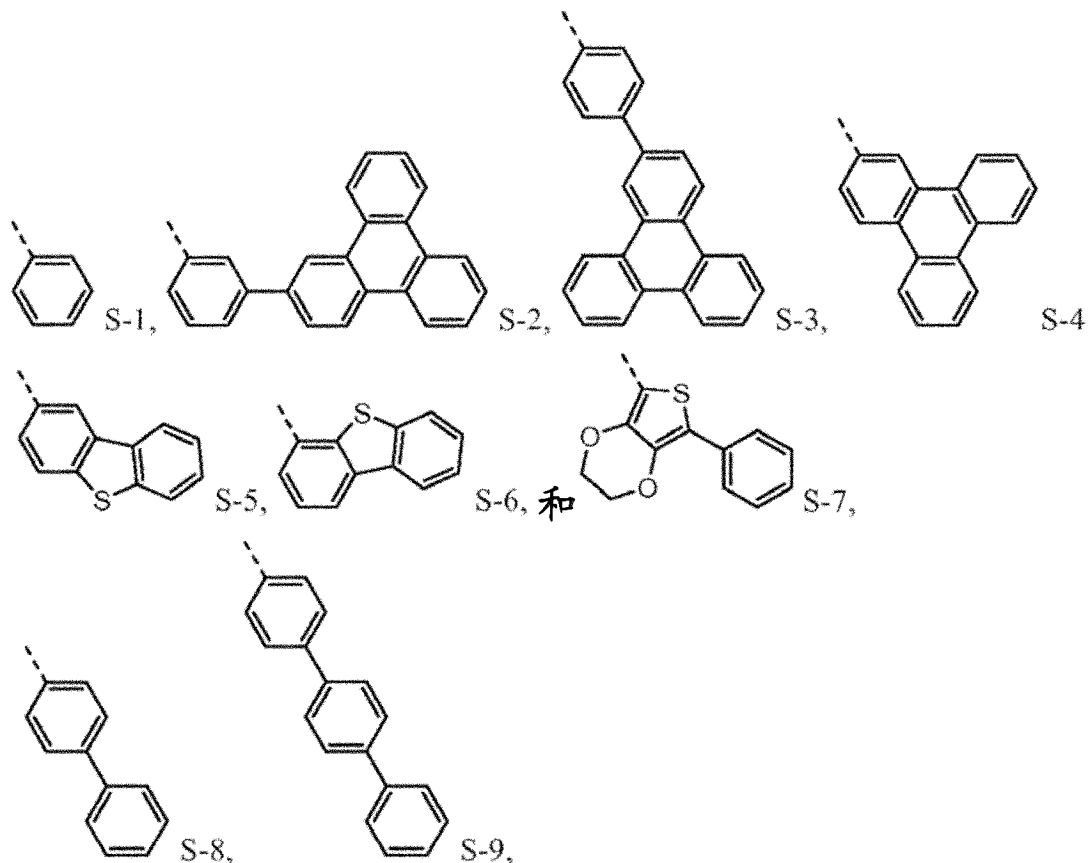
[0083] 对于不包含组 A-D 之一的含硫基团的 R 基团, 优选下列结构:

[0084]



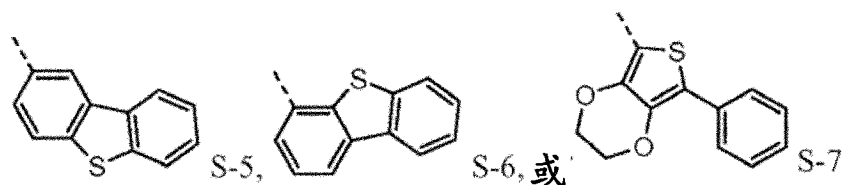
[0085] 优选如下的式 I 的物质组成:其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自:

[0086]



[0087] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一选自:

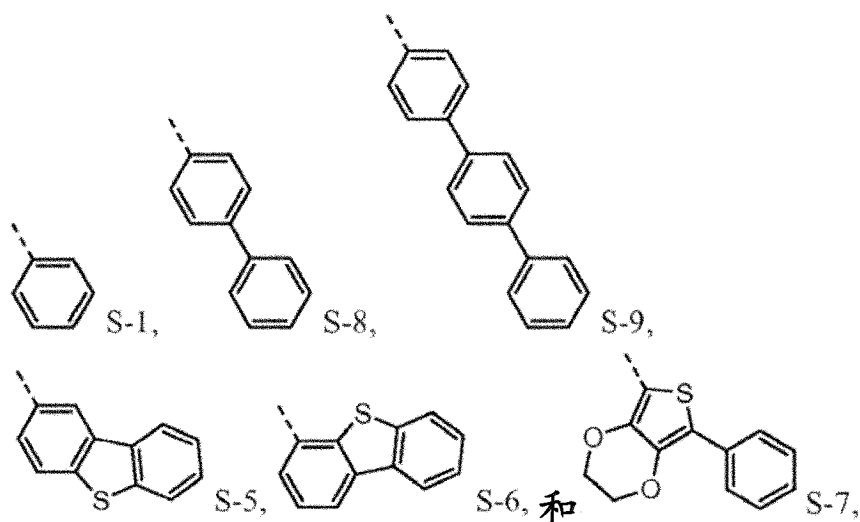
[0088]



[0089] 并且不存在对 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的进一步取代。

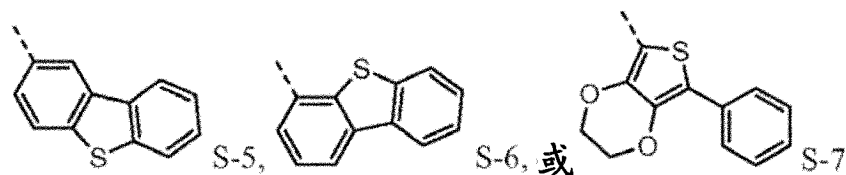
[0090] 优选如下的式 I 的物质组成:其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 各自独立地选自:

[0091]



[0092] R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一选自：

[0093]



[0094] 并且不存在对 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的进一步取代。

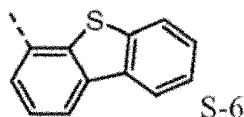
[0095] 合成了分子 A-1、B-1、C-1 和 D-1，并提供了对合成的说明。A、B、C 和 D 组分子中的其它分子以及本文中所述那些分子的变化形式可以使用类似的化学合成容易地进行制备。

[0096] 还提供了有机发光器件。该器件包含阳极、阴极以及位于阳极和阴极之间的有机发光层。有机发光层可以包含主体和磷光掺杂剂。该器件也可以包含位于有机发光层和阳极之间并与有机发光层直接接触的包含空穴传输材料的有机空穴传输层。空穴传输层可以具有本文中公开的新的物质组成的结构，即具有符合式 I 的核的新材料的结构。磷光掺杂剂优选是有机金属铱材料。

[0097] 此外，还提供了消费产品，其中该消费产品包含有机发光器件，该有机发光器件包含具有所述式 I 的结构物质组成的物质组成。所述优选用于具有式 I 结构的物质组成的取代基和结构选择也优选用于包含具有式 I 结构的物质组成的器件中或包含该器件的消费产品中。这些选择包括对于取代基 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 所述的，式 II，以及结构 A-1 至 A-6、B-1 至 B-6、C-1 至 C-6 和 D-1 至 D-6。

[0098] 制备了 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 的至少之一是

[0099]



[0100] 的有机发光器件。具体地说，使用分子 B-1 制备器件，并且相信本文中公开的具有相同的含硫基团的其它分子将具有类似的性能。该器件具有特别好的性能。

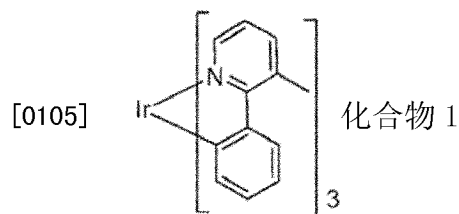
[0101] 据信本文中公开的具有含硫基团的化合物当用作空穴传输层时，在其中主体是包含含有苯并稠合噻吩的苯并菲的化合物的器件中特别良好地工作。这样的主体公开于发明人为 Ma, Bin、提交于 2007 年 12 月 28 日的美国专利申请 61/013,391 中，其全部内容通过

引用纳入本文,特别是对于要求保护的主体。化合物 2 是这样的主体的实例。B 组材料是对于该组合优选的空穴传输材料。

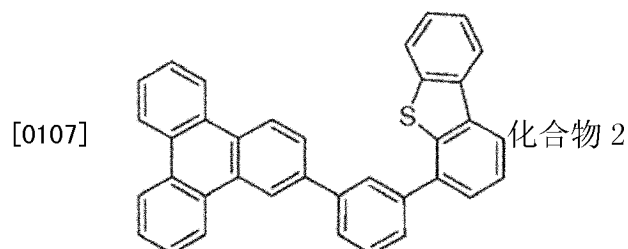
[0102] 除了磷光 OLEDs,本文中所述的含硫空穴传输材料对于荧光 OLEDs 中的使用也是需要的。

[0103] 在本文中,下列化合物具有下列结构:

[0104] 化合物 1- 公开于 JP 2000-299497 中:



[0106] 化合物 2- 公开于发明人为 Ma, Bin、提交于 2007 年 12 月 28 日的美国专利申请 61/013,391 中,

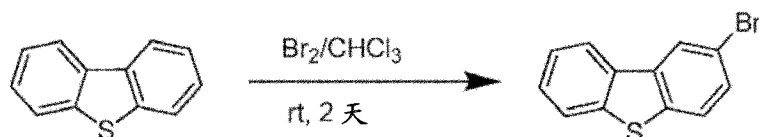


[0108] 双(2-甲基-8-羟基喹啉)(4-苯基苯酚)铝(BAlq)和三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃)是公知的材料。LG-101 和 LG-201 是可以从韩国 LG Chem, Inc. 购得的专有材料。

[0109] 实验

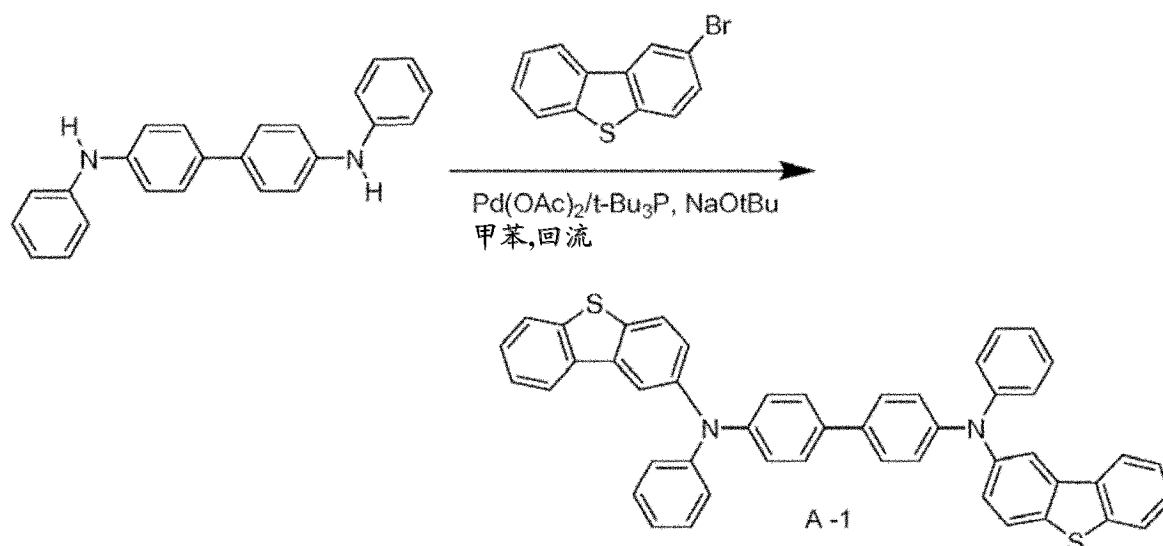
[0110] A-1 的合成

[0111]



[0112] 2-溴二苯并噻吩的合成:将二苯并噻吩(15g, 79.9mmol)溶解于 1.5L 氯仿中。向该溶液中滴加溴(12.76g, 79.9mmol)。将反应混合物在室温下剧烈搅拌 2 天,然后用亚硫酸钠水溶液处理。将有机相蒸发得到白色固体,基于 GC-MS 和 HPLC 结果,其具有 48% 的未反应的二苯并噻吩、50% 的 2-溴二苯并噻吩和约小于 2% 的 2,8-二溴二苯并噻吩。将该混合物用乙酸乙酯反复重结晶以得到纯的 2-溴二苯并噻吩。

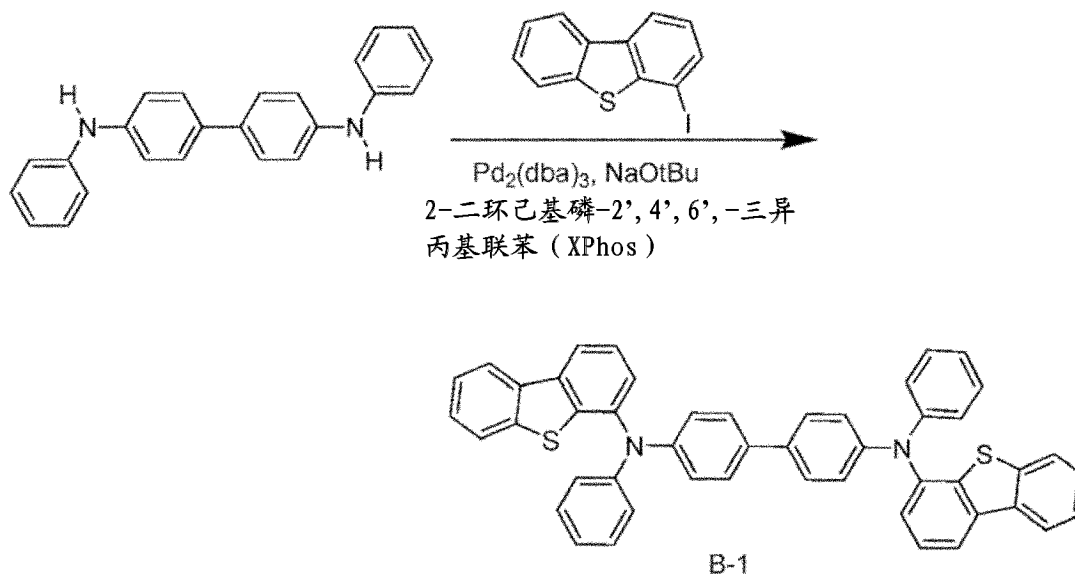
[0113]



[0114] A-1 的合成：将 2-溴二苯并噻吩 (9.19mmol)、二胺 (1.45g, 4.18mmol)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (30mg, 0.125mmol)、甲苯中的 1M 叔丁基膦 (0.25mL, 0.25mmol)、 t-BuONa (1.3g, 12.8mmol) 和 150mL 甲苯加入 250mL 圆底烧瓶中。将反应混合物在氮气气氛下加热回流过夜。将反应混合物冷却并用硅胶柱分离, 得到约 2.6g (89%) 产物, 该产物通过质子 NMR 确认。

[0115] B-1 的合成

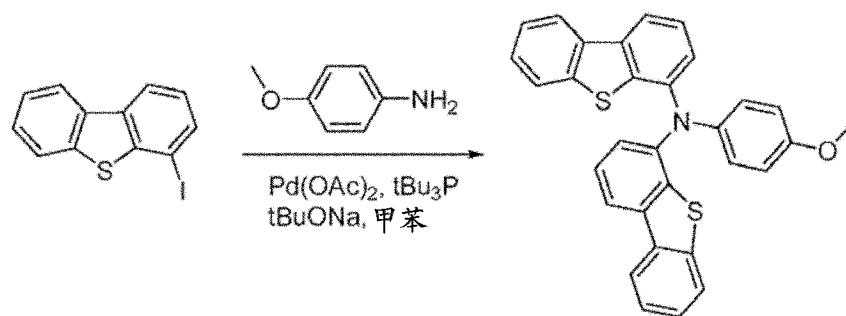
[0116]



[0117] 向 500mL 圆底烧瓶中加入 $\text{N,N}'$ -二苯基联苯胺 (2.4g, 7mmol)、4-碘二苯并噻吩 (5.6g, 18mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.2g, 0.2mmol)、2-二环己基膦-2',4',6'-三异丙基联苯 (XPhos, 0.4g, 0.8mmol)、叔丁醇钠 (2.9g, 30mmol) 和 150mL 甲苯。将反应加热至回流并在氮气气氛下搅拌 24 小时。在冷却后, 将混合物通过硅胶柱纯化。产量为 2g。

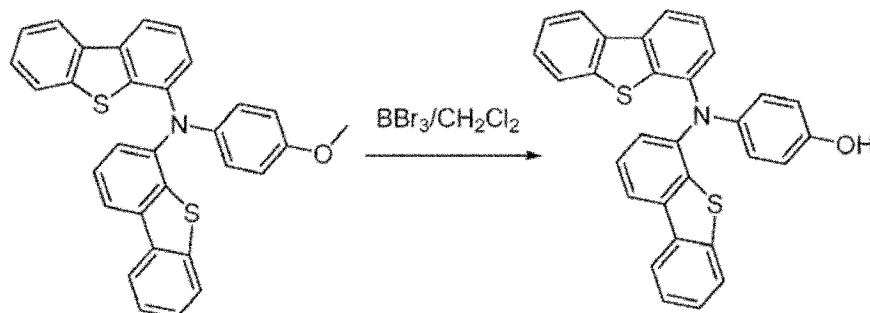
[0118] C-1 的合成

[0119]



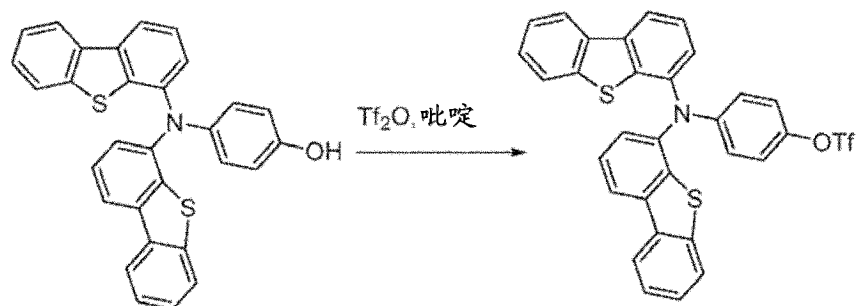
[0120] N-(二苯并[b, d]噻吩-4-基)-N-(4-甲氧基苯基)二苯并[b, d]噻吩-4-胺：将乙酸钯 (0.07g, 0.33mmol) 和甲苯中的 1.0M 三(叔丁基)膦溶液 (0.67mL, 0.67mmol) 加入氮气气氛下的三颈烧瓶中。然后加入 150mL 甲苯。将该溶液在氮气气氛下搅拌直到颜色消失。向该溶液中依次加入 4-碘二苯并噻吩 (7.4g, 24mmol)、叔丁醇钠 (3.3g, 33mmol) 和 4-甲氧基苯胺 (1.4g, 11mmol)。然后将该混合物加热回流 4 小时。在冷却至室温后, 将混合物通过硅胶短柱 (plug) 过滤。将产物通过柱色谱纯化, 使用己烷中 30% 的二氯甲烷作为洗脱剂。在纯化后获得 4.6g 的目标产物。(产率 85%)

[0121]



[0122] 4-(双(二苯并[b, d]噻吩-4-基)氨基)苯酚的合成: 将 N-(二苯并[b, d]噻吩-4-基)-N-(4-甲氧基苯基)二苯并[b, d]噻吩-4-胺 (4.6g, 9.4mmol) 溶解于 100mL 无水二氯甲烷中。将该溶液用干冰/异丙醇浴冷却。向该溶液中加入三溴化硼在己烷中的溶液 (1.0M 溶液, 16mL)。使反应升温至室温, 持续 6 小时。将反应用水骤停。将产物用柱色谱纯化, 使用二氯甲烷作为洗脱剂。获得 4g 目标产物。(产率 90%)

[0123]

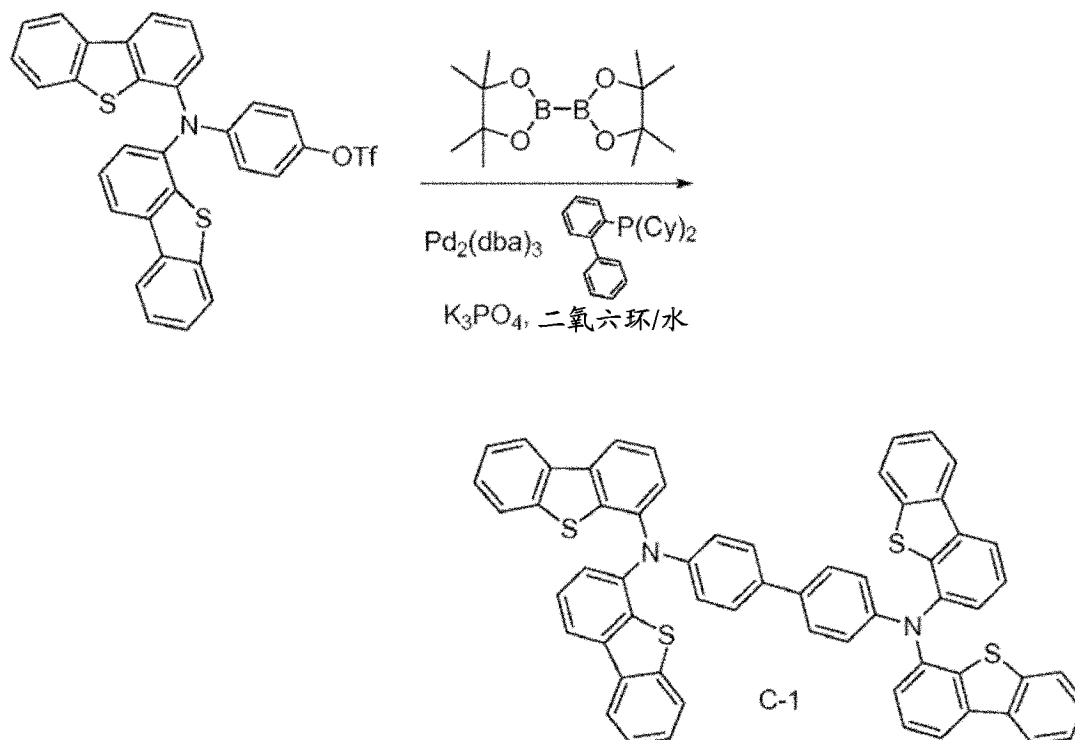


[0124] 4-(双(二苯并[b, d]噻吩-4-基)氨基)苯基三氟甲烷磺酸酯的合成:

[0125] 将 4-(双(二苯并[b, d]噻吩-4-基)氨基)苯酚 (4.0g, 8.4mmol) 溶解于 60mL 无水二氯甲烷中。将该溶液用冰水浴冷却。向该溶液中加入吡啶 (1.7mL, 21mmol), 然后加入三氟甲磺酸酐 (1.7mL, 10.1mmol)。将反应搅拌 20 分钟, 然后用水骤停。将有机层分离。将溶剂在减压下蒸发。将残余物用柱色谱纯化, 使用 1:3 的二氯甲烷和己烷作为洗脱剂。

获得 4.15g 的目标产物。(产率 82%)

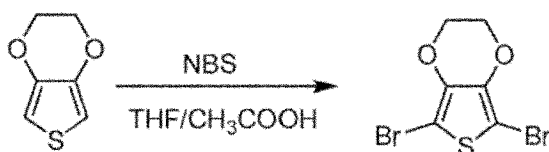
[0126]



[0127] C-1, $\text{N}^4, \text{N}^4, \text{N}^{4'}, \text{N}^{4'}$ -四(二苯并[b,d]噻吩-4-基)联苯-4,4'-二胺的合成: 将 4-(双(二苯并[b,d]噻吩-4-基)氨基)苯基三氟甲烷磺酸酯 (4.0g, 6.6mmol)、双频哪醇合二硼 (0.84g, 3.3mmol)、联苯-2-基二环己基膦 (0.09g, 0.26mmol)、磷酸钾 (3.5g, 16.5mmol) 加入三颈瓶中。然后加入 100mL 二氧六环和 5mL 水。将混合物用氮气吹扫 30 分钟。加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.06g, 0.07mmol)。经反应混合物在 60°C 加热 4 小时。将反应混合物通过硫酸镁床过滤。然后将溶剂蒸发。将残余物溶解于二氯甲烷中, 然后用异丙醇沉淀。将固体通过过滤收集。将产物通过柱进一步纯化, 使用 1 : 2 至 1 : 1 的二氯甲烷和己烷作为洗脱剂。获得 2g 目标产物。

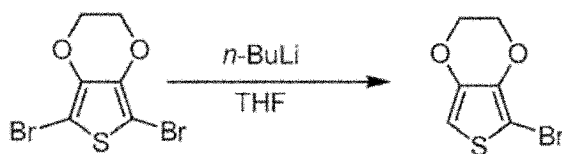
[0128] D-1 的合成

[0129]



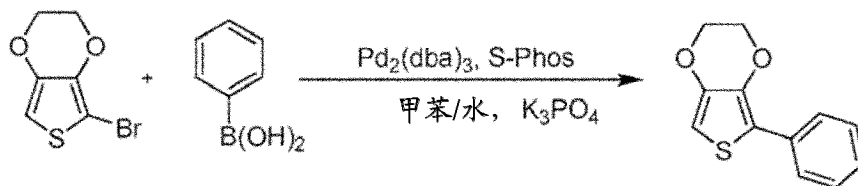
[0130] 2,5-二溴-3,4-亚乙基二氧噻吩的合成: 将 3,4-亚乙基二氧噻吩 (EDOT) (5g, 35mmol) 溶解于 70mL THF 和 70mL 乙酸的混合物中。将 NBS (13.2g, 74mmol) 缓慢加入该溶液中。将反应在室温下搅拌 2 小时, 然后加入 350mL 水。将沉淀通过过滤收集并用水洗涤。将收集的银灰色固体在施加真空的干燥器中干燥过夜, 得到 10.3g 2,5-二溴-3,4-亚乙基二氧噻吩 (33mmol, 产率 94.6%)。

[0131]



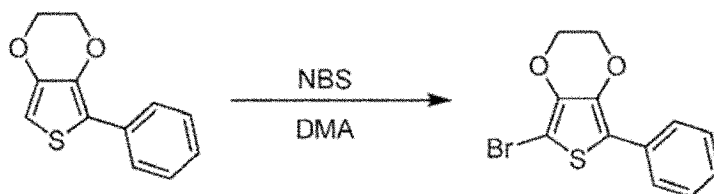
[0132] 2-溴-3,4-亚乙基二氧噻吩的合成:将 2,5-二溴-EDOT(10.3g,33mmol) 溶解于 200mL 无水 THF 中并通过丙酮/干冰浴冷却至 -78°C 。然后向该溶液中滴加 22.1mL $n\text{-BuLi}$ (1.6M, 在己烷中)。在升温至室温后,将反应通过 170mL HCl (1M) 骤停并用二氯甲烷 (200mL $\times$ 2) 萃取。将合并的有机层用 MgSO_4 干燥并通过旋转蒸发仪浓缩,得到 10.5 克褐色液体,将该液体在不进行进一步纯化且不干燥至恒重的情况下直接用于下一步。

[0133]



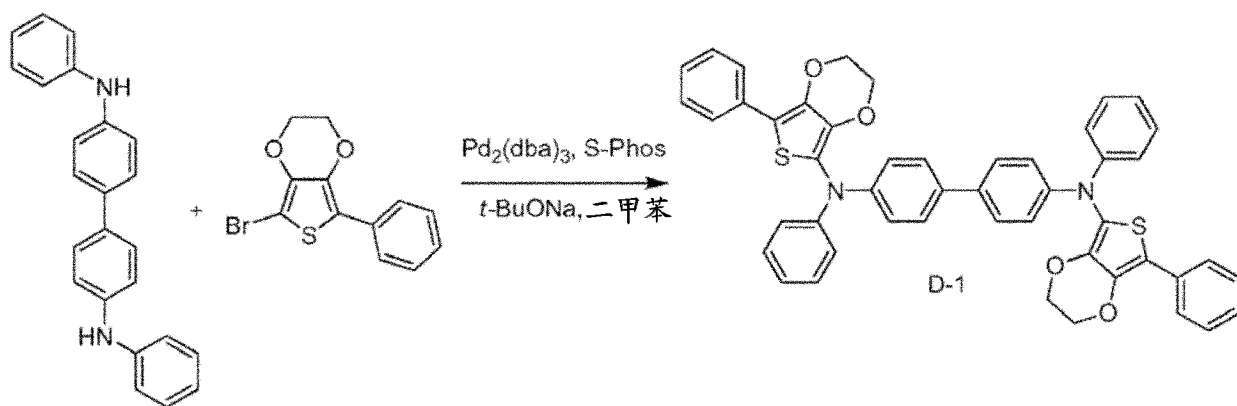
[0134] 2-苯基-3,4-亚乙基二氧噻吩的合成:制备 2-溴-EDOT(10.5g,47mmol)、苯基硼酸 (8.1g,66mmol)、磷酸三钾 (30g,142.5mmol)、300mL 甲苯和 30mL 水的混合物。将氮气直接在该混合物中鼓泡 15 分钟。然后加入三(二亚苄基丙酮)二钯 (435mg,0.48mmol) 和 S-Phos (788mg,1.92mmol)。将氮气在混合物中再鼓泡 15 分钟。将反应混合物在氮气气氛下回流过夜。第二天将反应混合物冷却至室温。将有机层分离并将含水层用二氯甲烷萃取。将合并的有机层用硫酸镁干燥,过滤并在减压下浓缩。将得到的黑色油通过球管 (Kugelrohr) 在 160°C 蒸馏以去除黑色。然后通过球管在 100°C 的蒸馏成功去除杂质。在不进行进一步纯化的情况下,将原始烧瓶中留存的 6 克 (27.5mmol, 后两步的总产率:83%) 浅黄色油用于下一步。

[0135]



[0136] 2-溴-5-苯基-3,4-亚乙基二氧噻吩的合成:将 2-苯基-EDOT(6g,28mmol) 溶解于 DMA 中并通过冰浴冷却至 0°C ,并用氮气鼓泡。将 NBS (5.4g,30.2mmol) 溶解于 35mL DMA 中,并在氮气气氛下滴加到 2-苯基-EDOT 溶液中。在加入所有的 NBS 后,使反应升温至室温并搅拌 20 分钟。然后将混合物倒入冰水中,用二氯甲烷萃取。将合并的有机层用硫酸镁干燥,过滤并通过旋转蒸发仪和球管浓缩。将红色固体用热甲醇重结晶,得到 5.7 克灰色固体 (19mmol, 产率 70%)。

[0137]



[0138] D-1的合成:制备 2-溴-5-苯基-EDOT(2g,6.7mmol)、二苯基联苯胺(0.57g,1.68mmol)、*t*-BuONa(0.48g,5.04mmol)和二甲苯(80mL)的混合物。将氮气直接在该混合物中鼓泡 15 分钟。然后加入三(二亚苄基丙酮)二钯(23mg,1.5%当量)和 S-Phos(41mg,6%当量)。将反应混合物在氮气气氛下回流过夜。第二天将反应混合物冷却至室温,然后通过 C 盐短柱过滤并用二氯甲烷洗出。将滤液浓缩并用柱纯化(首先用己烷中 15%的 EtOAc,然后用己烷中 30%的 EtOAc 和 10%的二氯甲烷作为溶剂进行洗涤)。将得到的黄色固体用热的二氯甲烷和甲醇重结晶,得到 0.7g(0.5mmol,产率 30%)黄色固体。

[0139] 器件

[0140] 使用标准技术制备器件。这些器件具有与图 1 中所示类似的结构,但是包括表中所述的具体的层和材料。

[0141] 表 1:具有新的 HTL 材料和新的主体/HTL 组合的绿光 PHOLEDs 的结构 vs. 对比实施例。

[0142]

实施例	HIL	HTL	主体	化合物 1, %	BL	ETL
1	LG-101 300Å	α -NPD 100 Å	化合物 2	10%	化合物 2 100 Å	LG-201 300 Å
2	LG-101 300Å	B-1 100 Å	化合物 2	10%	化合物 2 100 Å	LG-201 300 Å
3	LG-101 300Å	α -NPD 100 Å	化合物 2	10%	化合物 2 100 Å	Alq 400 Å
4	LG-101 300Å	B-1 100 Å	化合物 2	10%	化合物 2 100 Å	Alq 400 Å

[0143] 表 2:具有新的 HTL 材料和新的主体/HTL 组合的绿光 PHOLEDs 的性能 vs. 对比实施例。

[0144]

	CIE		1,000 nits					40 mA/cm ² LT _{80%} [h]		
实施 例	x	y	电压 [V]	LE [cd/A]	EQE [%]	PE [lm/W]	LT _{50%} [h]	Lo [nits]	RT	70℃
1	0.351	0.608	5.6	49.1	13.5	27.5	204,995	14,624	349	65
2	0.347	0.612	5.6	57.7	15.9	23.4		18,163	340	
3	0.351	0.612	5.8	53.5	14.7	29.0	213,955	16,084	372	
4	0.350	0.613	5.7	62.1	17.1	34.2		19,540	265	

[0145] 表 1 和 2 中示出了 2 组实验。显示了具有新的 HTL 材料 B-1 的绿光 PHOLED 器件相对于具有 NPD HTL 的器件出色的性能。也显示了将类似于 B-1 的 HTL 材料与类似于化合物 2 的主体组合使用是合乎需要的。

[0146] 组 1 : 实施例 1 和 2

[0147] 实施例 1 (对比) 和实施例 2 之间的不同在于实施例 1 具有 α -NPDHTL, 而实施例 2 具有化合物 B-1 的 HTL。HTL B-1 与作为主体的化合物 2 组合产生了与使用 α -NPD HTL 的类似器件相比更好的结果。实施例 2 显示了在效率和寿命方面更好的性能。此外, 实施例 2 的结果对于发绿光器件在总体上是特别好的, 表明将具有类似于 B-1 的化合物的 HTL 与类似于化合物 2 的主体组合使用是合乎需要的。

[0148] 组 2 : 实施例 3 和 4

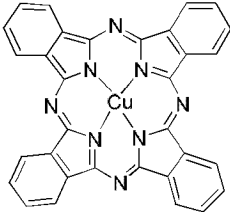
[0149] 组 2 进行了与组 1 中类似的对比, 不同之处在于用 Alq 的 ETL 代替 LG-201。从组 2 中可以得出与组 1 中相同的结论。

[0150] 本文中所述的可以用于有机发光器件中的特定层的材料可以与器件中存在的多种其它材料组合使用。例如, 本文中公开的发光掺杂剂可以与多种主体、传输层、阻挡层、注入层、电极和可以存在的其它层组合使用。所述的或下述的材料是可以与本文中公开的化合物组合使用的材料的非限制性实例, 本领域技术人员可以容易地查阅文献来确定可以组合使用的其它材料。

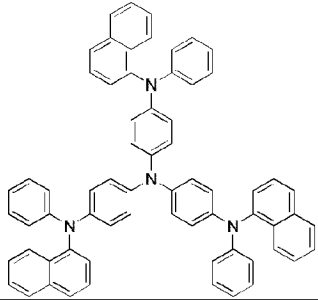
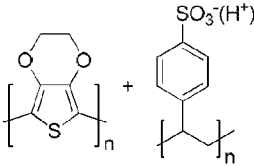
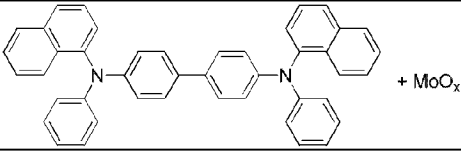
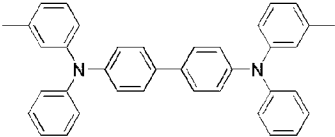
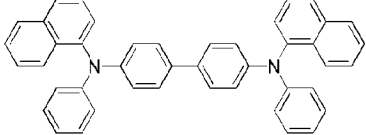
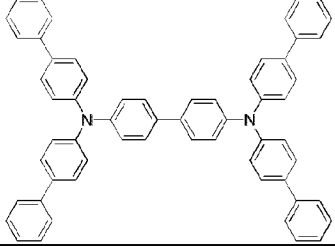
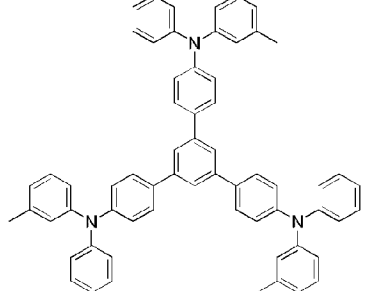
[0151] 除了本文中公开的材料, 和 / 或与本文中公开的材料相组合, 可以在 OLED 中使用很多空穴注入材料、空穴传输材料、主体材料、掺杂剂材料、激子 / 空穴阻挡层材料、电子传输和电子注入材料。可以在 OLED 中与本文中公开的材料组合使用的材料的非限制性实例列于下表 3 中。表 3 列举了非限制性的材料类别、每一类化合物的非限制性实例和公开这些材料的文献。

[0152] 表 3

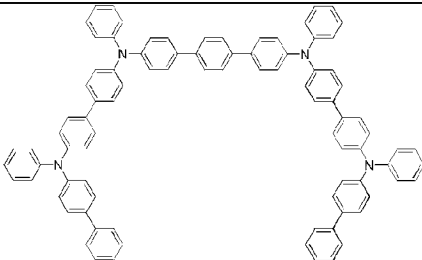
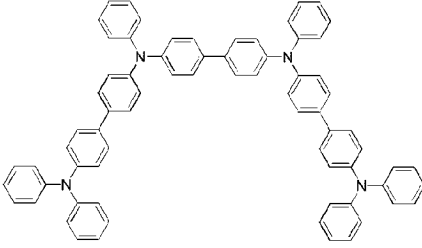
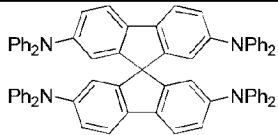
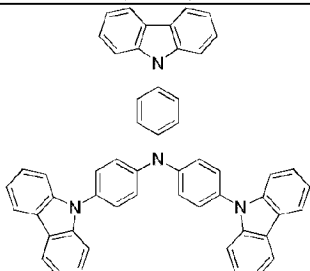
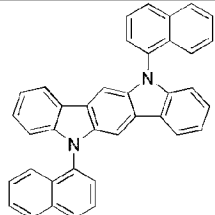
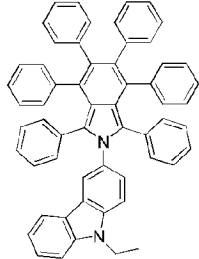
[0153]

材料	材料的实例	文献
空穴注入材料		
酞菁和卟啉化合物		Appl. Phys. Lett. 69, 2160 (1996)

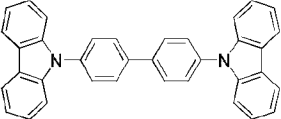
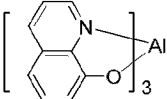
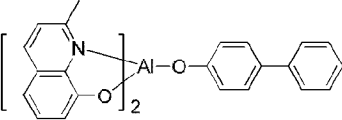
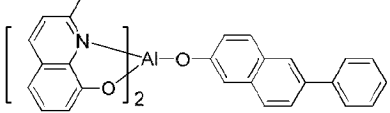
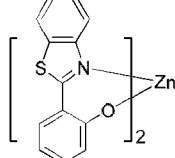
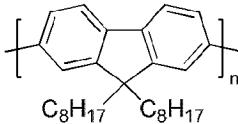
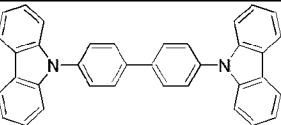
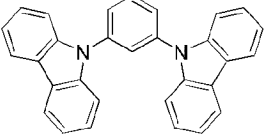
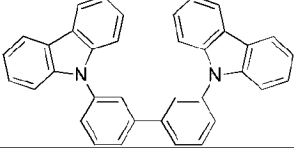
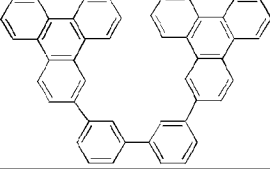
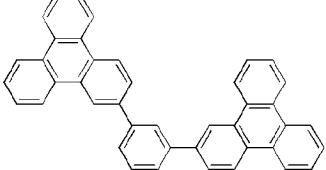
[0154]

材料	材料的实例	文献
星放射状三芳胺		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)
CF _x 含氟烃聚合物	$\left[\text{CH}_x\text{F}_y \right]_n$	Appl. Phys. Lett. 78, 673 (2001)
导电聚合物 (例如 PEDOT:PSS、聚苯胺、聚噻吩)		Synth. Met. 87, 171 (1997)
与金属氧化物例如钼和钨的氧化物配合的芳胺	 + MoO _x	SID Symposium Digest, 37, 923 (2006)
空穴传输材料		
三芳胺 (例如 TPD、α-NPD)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
		US5061569
		EP650955
		J. Mater. Chem. 3, 319 (1993)

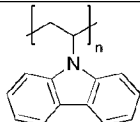
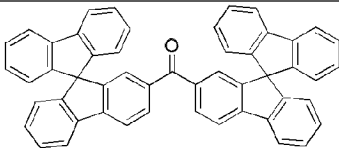
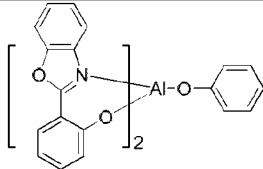
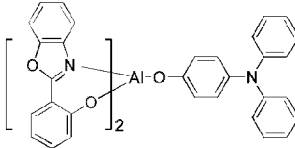
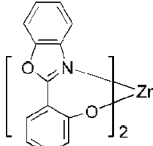
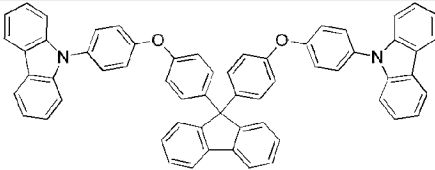
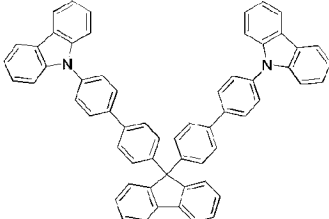
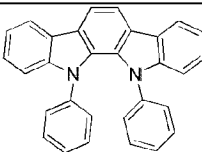
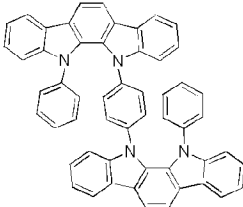
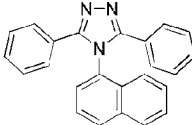
[0155]

材料	材料的实例	文献
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
螺芴核上的三芳胺		Synth. Met. 91, 209 (1997)
芳胺吡唑化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994)
吲哚并吡唑		Synth. Met. 111, 421 (2000)
异吲哚化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
磷光 OLED 主体材料		
红光主体		

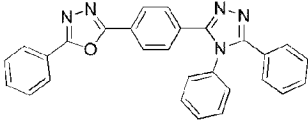
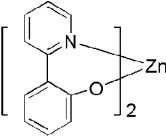
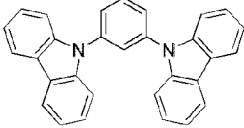
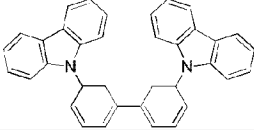
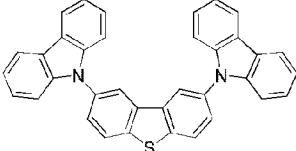
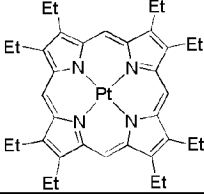
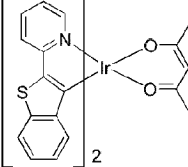
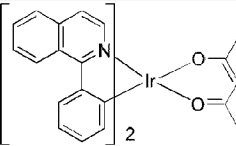
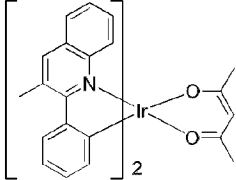
[0156]

材料	材料的实例	文献
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃ 、BAIq)		Nature 395, 151 (1998)
		US20060202194
		WO2005014551
苯氧基苯并噻唑金属 化合物		Appl. Phys. Lett. 90, 123509 (2007)
共轭低聚物和聚合物 (例如聚芴)		Org. Electron. 1, 15 (2000)
绿光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US2003175553
		WO2001039234
芳基三亚苯化合物		US20060280965
		US20060280965

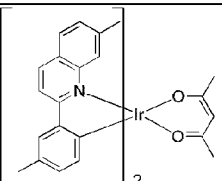
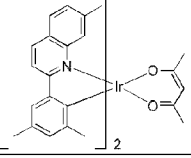
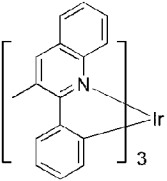
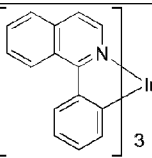
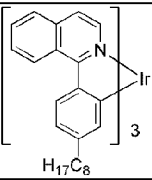
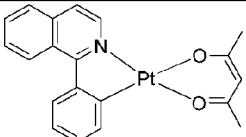
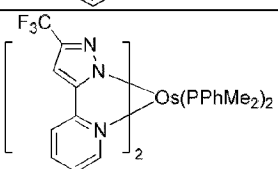
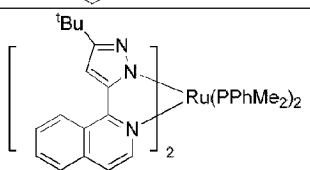
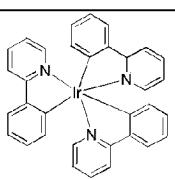
[0157]

材料	材料的实例	文献
聚合物(例如 PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
螺芴化合物		WO2004093207
苯氧基苯并噁唑金属化合物		WO05089025
		WO06132173
		JP200511610
螺芴-咔唑化合物		JP2007254297
		JP2007254297
吡啶并咔唑		WO07063796
		WO07063754
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)

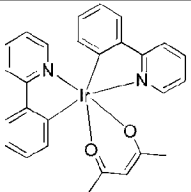
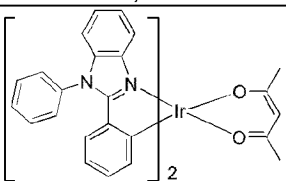
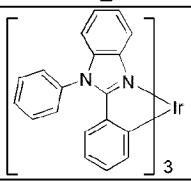
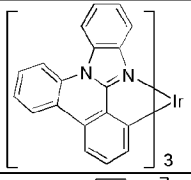
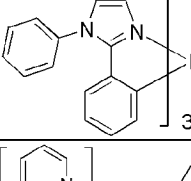
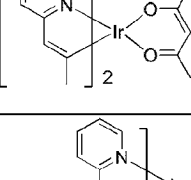
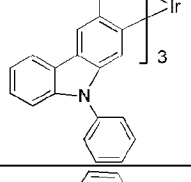
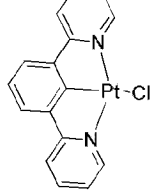
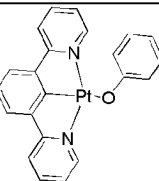
[0158]

材料	材料的实例	文献
		WO04107822
苯氧基吡啶金属化合物		WO05030900
蓝光主体		
芳基吡唑		Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)
		US20070190359
二苯并噻吩-吡唑化合物		WO2006114966
磷光掺杂剂		
红光掺杂剂		
重金属卟啉 (例如 PtOEP)		Nature 395, 151 (1998)
铱(III)有机金属配合物		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)
		US06835469
		US06835469

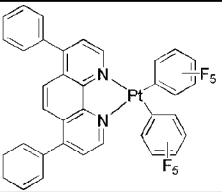
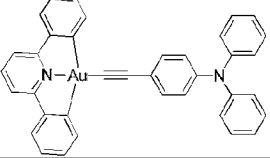
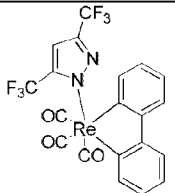
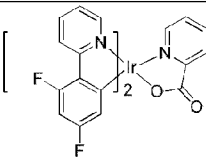
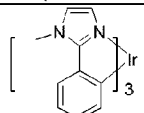
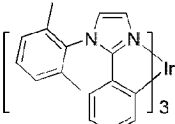
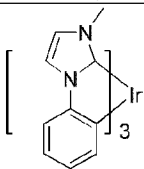
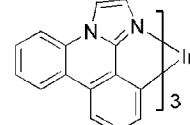
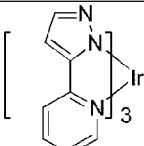
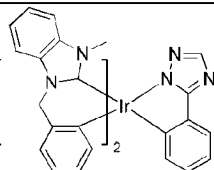
[0159]

材料	材料的实例	文献
		US20060202194
		US20060202194
		US07087321
		US07087321
	 H ₁₇ C ₈	Adv. Mater. 19, 739 (2007)
铂(II)有机金属配合物		WO2003040257
铱(III)配合物		Chem. Mater. 17, 3532 (2005)
钌(II)配合物		Adv. Mater. 17, 1059 (2005)
绿光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物	 及其衍生物	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)

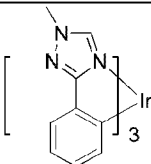
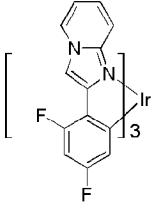
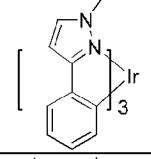
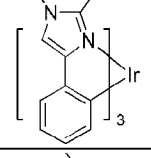
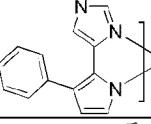
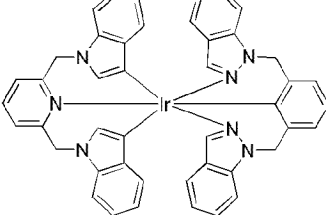
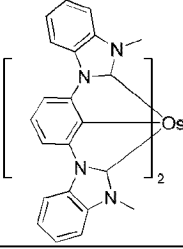
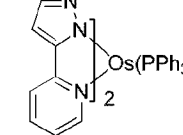
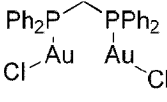
[0160]

材料	材料的实例	文献
		US2002034656
		US06687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US2007190359
		US 2006008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800
Pt(II)有机金属配合物		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)

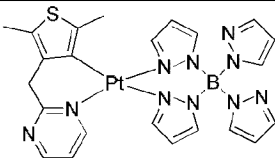
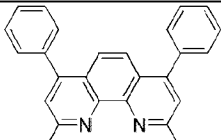
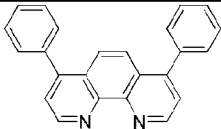
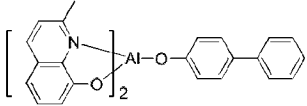
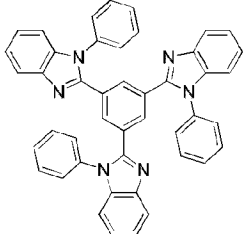
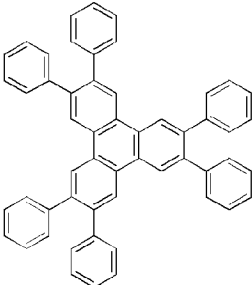
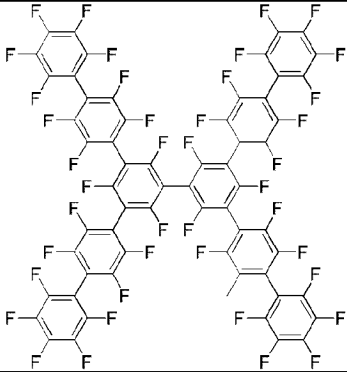
[0161]

材料	材料的实例	文献
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)
金配合物		Chem. Commun. 2906 (2005)
铼(III)配合物		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
蓝光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物		WO2002002714
		WO2006009024
		US2006251923
		WO2006056418, US2005260441
		US2007190359
		US2002134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)

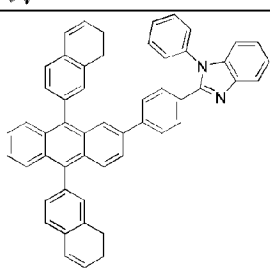
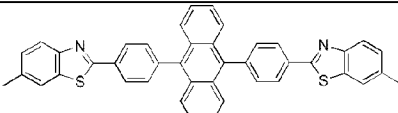
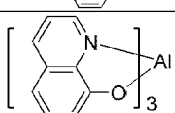
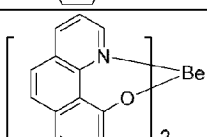
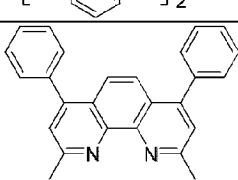
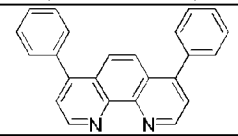
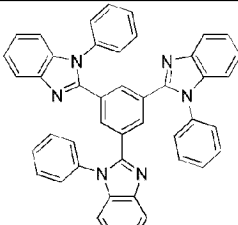
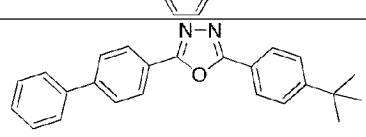
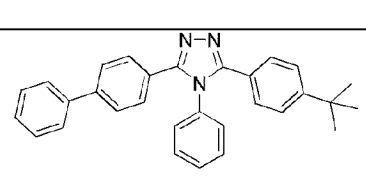
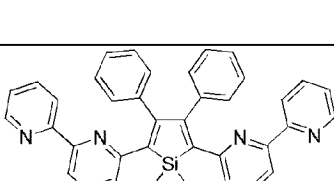
[0162]

材料	材料的实例	文献
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO05123873
		WO05123873
		WO07004380
		WO06082742
钽(II)配合物		US2005260449
		Organometallics 23, 3745 (2004)
金配合物		Appl. Phys. Lett.74,1361 (1999)

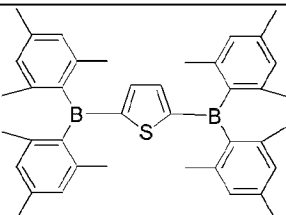
[0163]

材料	材料的实例	文献
铂(II)配合物		WO06098120, WO06103874
激子/空穴阻挡层材料		
Bathocuprine 化合物 (例如 BCP、BPhen)		Appl. Phys. Lett. 75, 4 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 BALq)		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
5元环缺电子杂环, 例如三唑、噁二唑、咪唑、苯并咪唑		Appl. Phys. Lett. 81, 162 (2002)
三亚苯化合物		US20050025993
氟化芳族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
电子传输材料		

[0164]

材料	材料的实例	文献
蒽-苯并咪唑化合物		WO03060956
蒽-苯并噻唑化合物		Appl. Phys. Lett. 89, 063504 (2006)
8-羟基喹啉根合金属 (例如 Alq ₃)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
羟基苯并喹啉根合金属		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
Bathocuprine 化合物 例如 BCP、BPhen 等		Appl. Phys. Lett. 91, 263503 (2007)
		Appl. Phys. Lett. 79, 449 (2001)
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑、咪唑、苯并咪唑)		Appl. Phys. Lett. 74, 865 (1999)
		Appl. Phys. Lett. 55, 1489 (1989)
		Jpn. J. Apply. Phys. 32, L917 (1993)
噻咯类化合物		Org. Electron. 4, 113 (2003)

[0165]

材料	材料的实例	文献
芳基硼烷化合物		J. Am. Chem. Soc. 120, 9714 (1998)
氟化芳族化合物		J. Am. Chem. Soc. 122, 1832 (2000)

[0166] 应当理解,本文中所述的多种实施方案仅作为示例,不用于限制本发明的范围。例如,在不偏离本发明的精神的情况下,本文中所述的很多材料和结构可以用其它材料和结构替代。因此,要求保护的本发明可以包括对于本领域技术人员而言显而易见的具体实施例和优选实施方案的变化形式。应当理解,关于为什么本发明能够成立的多种理论是非限制性的。

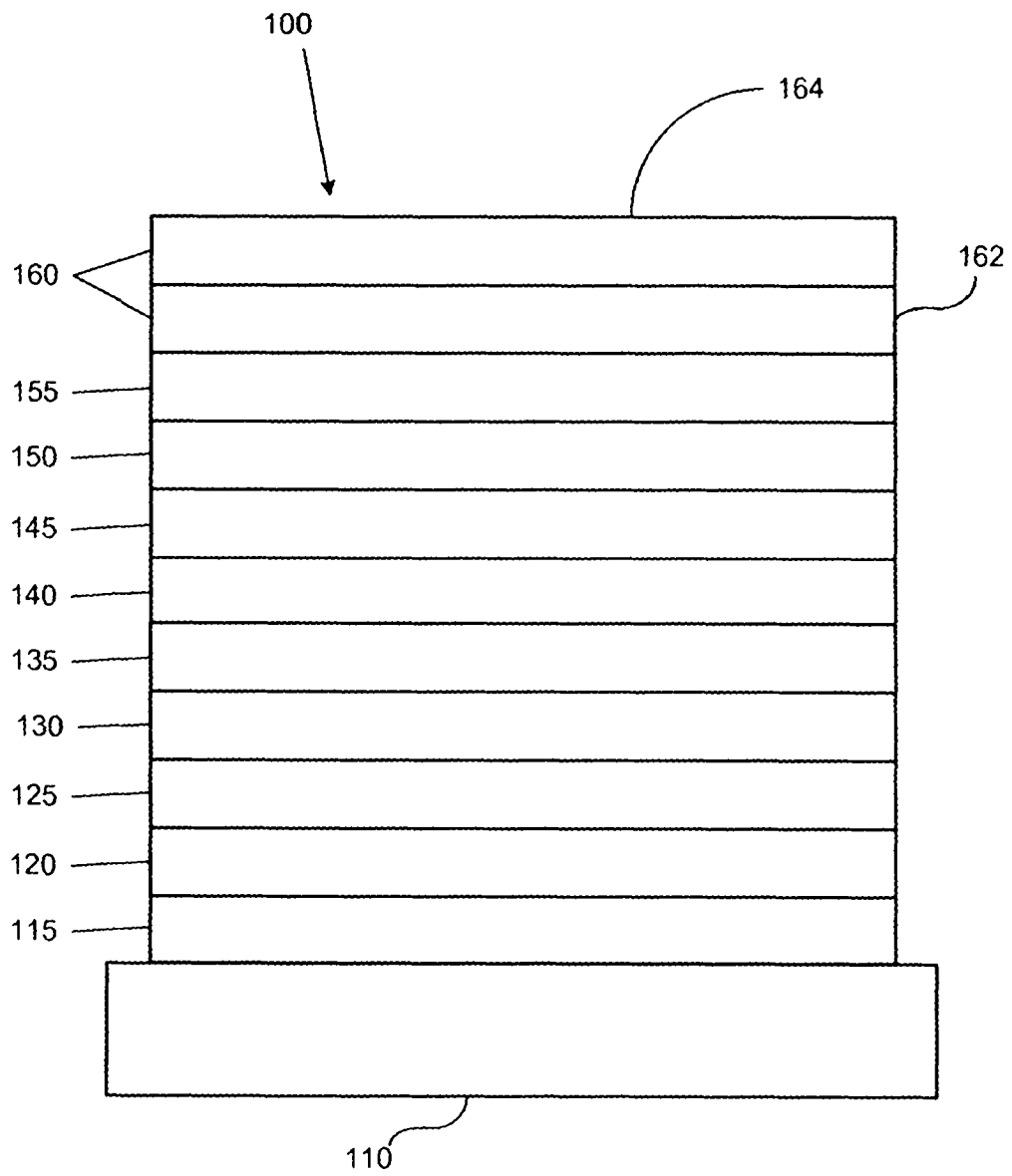


图 1

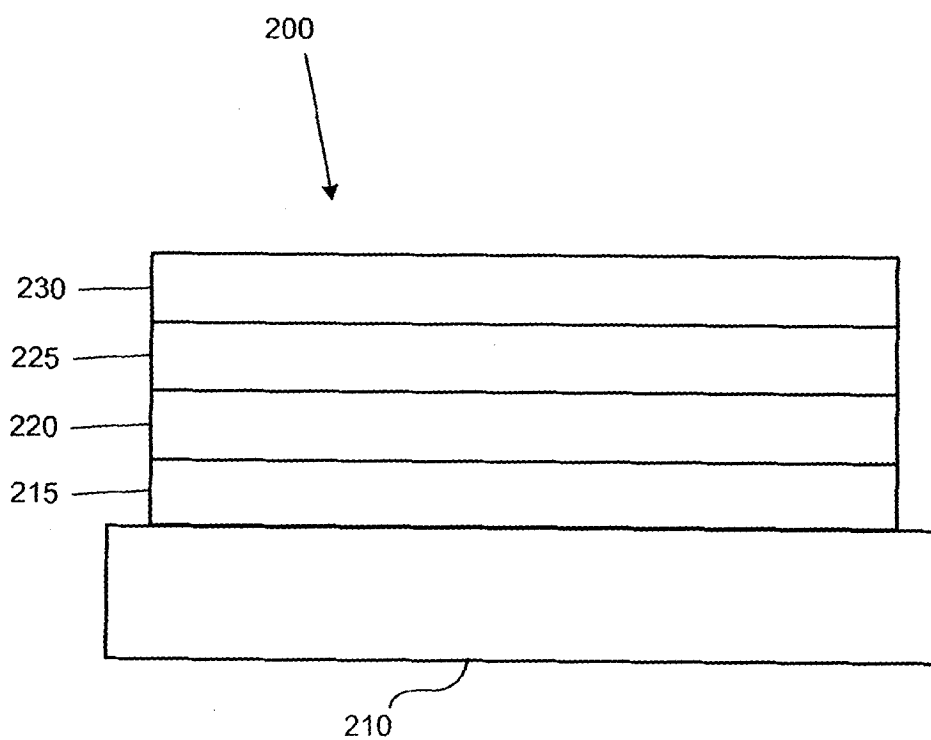


图 2

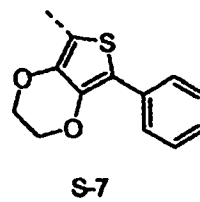
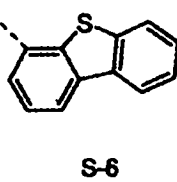
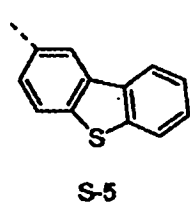
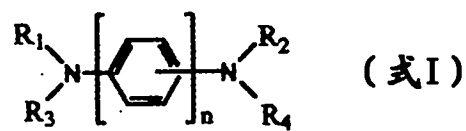


图 3

专利名称(译)	具有含硫基团的空穴传输材料		
公开(公告)号	CN102131891B	公开(公告)日	2014-01-29
申请号	CN200980132488.0	申请日	2009-06-30
[标]申请(专利权)人(译)	环球展览公司		
申请(专利权)人(译)	通用显示公司		
当前申请(专利权)人(译)	通用显示公司		
[标]发明人	C·林 马斌 夏传军 吴永钢 R·邝		
发明人	C·林 马斌 夏传军 吴永钢 R·邝		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14 H01L51/00		
CPC分类号	C09K2211/1011 C09K2211/1092 H01L51/0078 H01L51/0061 H01L51/006 H01L51/0085 H01L51/5048 H01L51/0052 C09K11/06 C07D333/76 C07D495/04 C07D519/00 C09K2211/1018 C09K2211/1007 H05B33/14 H01L51/0074 H01L51/0037 H01L51/0086 H01L51/0071 H01L51/0088 H01L51/0087 H01L51/004 H01L51/0059 C09K2211/1014		
代理人(译)	杨勇		
优先权	61/077073 2008-06-30 US		
其他公开文献	CN102131891A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供了具有单个苯基或苯基链的新材料，其中在所述单个苯基或苯基链的各端存在氮原子。氮原子可以被特定的噻吩、苯并噻吩和苯并菲基团进一步取代。还提供了有机发光器件，其中所述新材料在该器件中用作空穴传输材料。还提供了空穴传输材料与特定的主体材料的组合。

