



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101454921 B

(45) 授权公告日 2012.05.23

(21) 申请号 200780019524.3

C07D 209/48 (2006.01)

(22) 申请日 2007.04.12

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

CN 1128808 A, 1996.08.14, 全文.

60/792, 120 2006.04.13 US

WANTZ ET AL. LAYERED ORGANIC FILM

(85) PCT申请进入国家阶段日

GROWTH BY SUBSTRATE TEMPERATURE TUNING

2008.11.27

FOR EFFICIENCY-ENHANCED OLEDs. ORGANIC

(86) PCT申请的申请数据

ELECTRONICS. ELSEVIER, 2006, 7(1), 38-44.

PCT/US2007/009064 2007.04.12

LIU ET AL. ELECTROCHROMIC PROPERTIES

(87) PCT申请的公布数据

OF NOVEL STRICTLY ALTERNATING

W02007/120788 EN 2007.10.25

POLY(AMINE-AMIDE-IMIDE)S WITH

(73) 专利权人 南加利福尼亚大学

ELECTROACTIVE TRIPHENYLAMINE MOIETIES.

地址 美国加利福尼亚

EUROPEAN POLYMER JOURNAL. PERGAMON PRESS

(72) 发明人 A·M·哈桑 M·E·汤普森

LTD, 2006, 42(7), 1533-1540.

审查员 蔚文晋

(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 宁家成

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

权利要求书 6 页 说明书 16 页 附图 7 页

(54) 发明名称

使用邻苯二甲酰亚胺化合物的有机电子器件

(57) 摘要

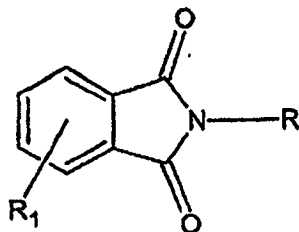
包含邻苯二甲酰亚胺化合物的有机电子器件。本文公开的邻苯二甲酰亚胺化合物是电子传输物质,其具有大的 HOMO-LUMO 能隙、高的三重态能量、大的还原电势和 / 或热和化学稳定性。这样,这些邻苯二甲酰亚胺化合物适合用于各种有机电子器件中的任何一种,例如 OLED 和太阳能电池。在 OLED5 中,所述邻苯二甲酰亚胺化合物可以发挥各种功能,例如作为发射层中的主体材料,作为空穴阻挡材料,或作为电子传输材料。在太阳能电池中,所述邻苯二甲酰亚胺化合物可以发挥各种功能,例如作为激子阻挡材料。公开了可以适用于本发明的邻苯二甲酰亚胺化合物的各种实例。

1. 一种有机电子器件,其包含:

阳极,

阴极,和

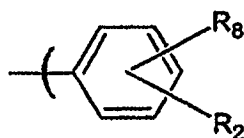
布置在所述阳极和阴极之间的有机层,其中所述有机层包含具有下式的邻苯二甲酰亚胺化合物:



其中 R_1 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基,其中各取代基是氢,含有最多 15 个碳原子的烷基,或芳基,并且

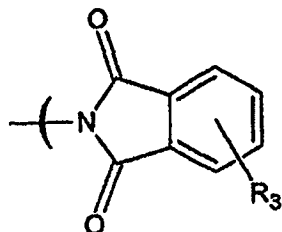
其中 R 是苯基或含有邻苯二甲酰亚胺的基团。

2. 权利要求 1 的器件,其中 R 由下式表示



其中 R_2 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基,其中各取代基是氢,含有最多 15 个碳原子的烷基,或芳基,

其中 R_8 表示位于所述环的任何位置上的取代基,其中 R_8 由下式表示:



其中 R_3 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基,其中各取代基是氢,含有最多 15 个碳原子的烷基,或芳基。

3. 权利要求 2 的器件,其中每个 R_3 选自下组:氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基。

4. 权利要求 2 的器件,其中每个 R_2 选自下组:氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基。

5. 权利要求 2 的器件,其中每个 R_3 选自下组:氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。

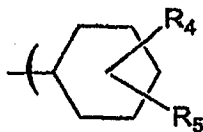
6. 权利要求 2 的器件,其中每个 R_2 选自下组:氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。

7. 权利要求 2 的器件,其中所述两个邻苯二甲酰亚胺基团在所述苯基环上的对位。

8. 权利要求 1 的器件,其中每个 R_1 选自下组:氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基。

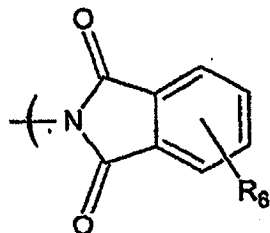
9. 权利要求 1 的器件, 其中每个 R_1 选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。

10. 权利要求 1 的器件, 其中 R 由下式表示:



其中 R_4 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基, 其中各取代基是氢, 含有最多 15 个碳原子的烷基, 或芳基, 并且

其中 R_5 表示位于所述环的任何位置上的取代基, 其中 R_5 由下式表示:



其中 R_6 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基, 其中各取代基是氢, 含有最多 15 个碳原子的烷基, 或芳基。

11. 权利要求 10 的器件, 其中所述两个邻苯二甲酰亚胺基团在所述环己烷环上的邻位。

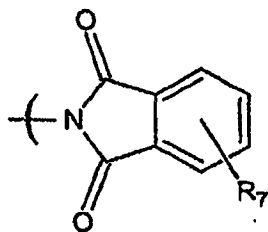
12. 权利要求 10 的器件, 其中每个 R_4 独立地选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基。

13. 权利要求 10 的器件, 其中每个 R_6 独立地选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基。

14. 权利要求 10 的器件, 其中每个 R_4 独立地选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。

15. 权利要求 10 的器件, 其中每个 R_6 独立地选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。

16. 权利要求 1 的器件, 其中 R 由下式表示

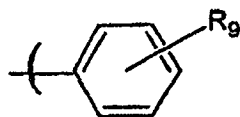


其中 R_7 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基, 其中各取代基是氢, 含有最多 15 个碳原子的烷基, 或芳基。

17. 权利要求 16 的器件, 其中每个 R_7 独立地选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基。

18. 权利要求 16 的器件, 其中每个 R_7 独立地选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。

19. 权利要求 1 的器件, 其中 R 由下式表示

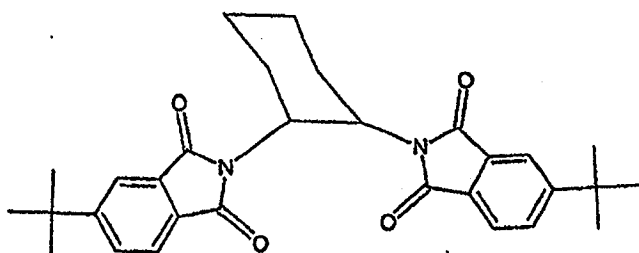
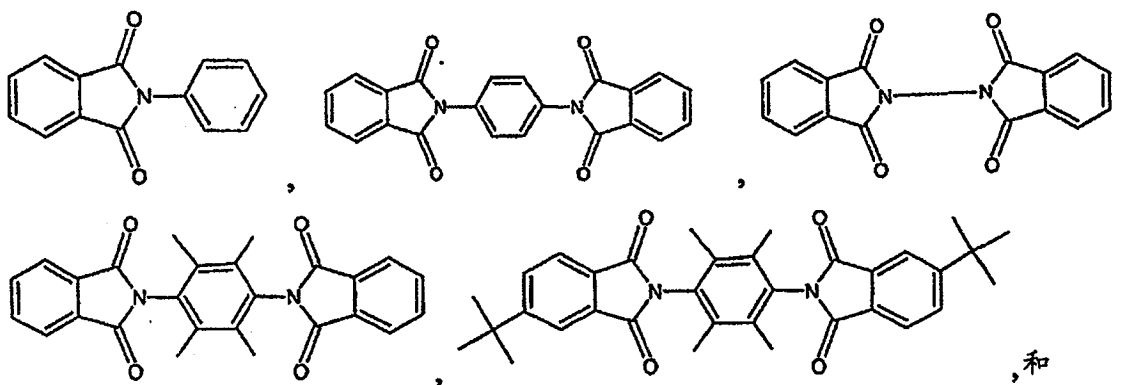


其中 R_9 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基, 其中各取代基是氢, 含有最多 15 个碳原子的烷基, 或芳基。

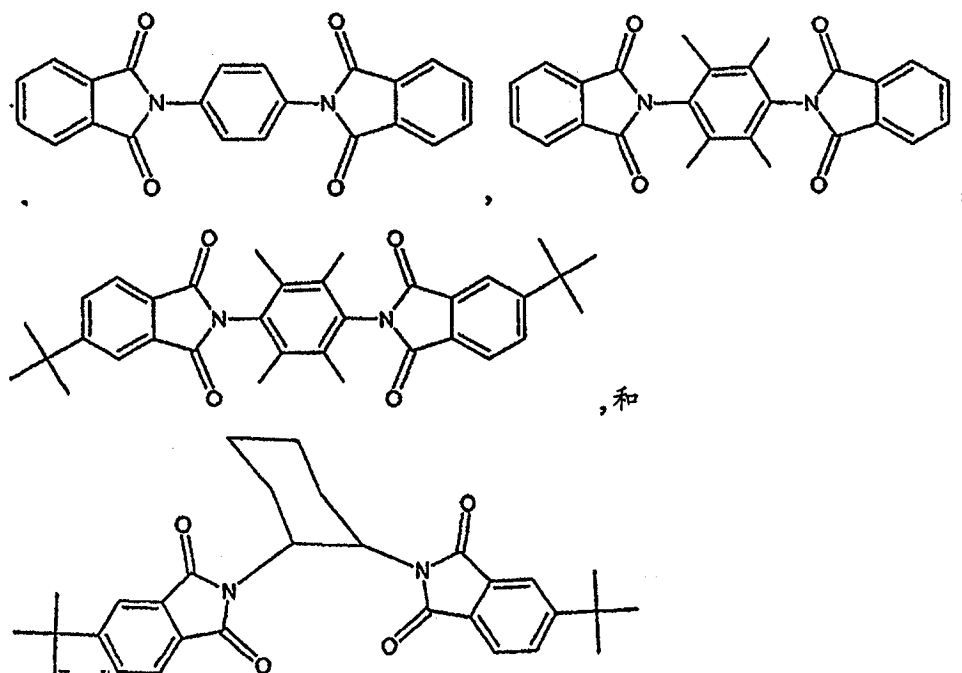
20. 权利要求 19 的器件, 其中每个 R_9 是氢。

21. 权利要求 1 的器件, 其中所述邻苯二甲酰亚胺化合物是双邻苯二甲酰亚胺。

22. 权利要求 1 的器件, 其中所述邻苯二甲酰亚胺化合物选自下组:



23. 权利要求 1 的器件, 其中所述邻苯二甲酰亚胺化合物选自下组:

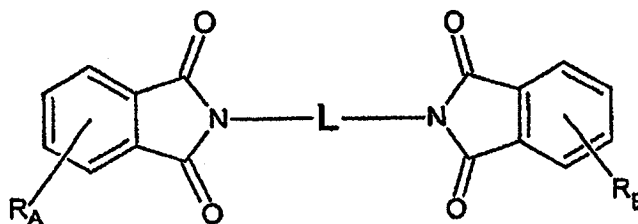


24. 权利要求 1 的器件, 其中所述器件是有机发光器件。

25. 权利要求 24 的器件,其中所述有机层是发射层。
 26. 权利要求 25 的器件,其中所述邻苯二甲酰亚胺化合物是主体材料。
 27. 权利要求 24 的器件,其中所述有机层是空穴阻挡层。
 28. 权利要求 24 的器件,其中所述有机层是电子传输层。
 29. 权利要求 1 的器件,其中所述器件是太阳能电池。
 30. 权利要求 29 的器件,其中所述有机层是激子阻挡层。
 31. 一种有机电子器件,其包含:

阳极,
 阴极,和

布置在所述阳极和阴极之间的有机层,其中所述有机层包含具有下式的邻苯二甲酰亚胺化合物:

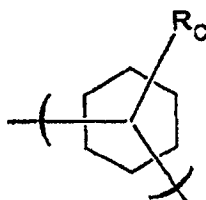


其中 R_A 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基,其中各取代基是氢,含有最多 15 个碳原子的烷基,或芳基,

其中 R_B 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基,其中各取代基是氢,含有最多 15 个碳原子的烷基,或芳基,和

其中 L 是六元环或在所述两个邻苯二甲酰亚胺基团之间的单键。

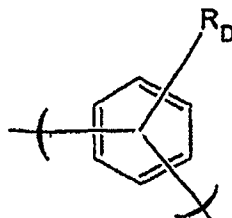
32. 权利要求 31 的器件,其中 L 是由下式表示的环己烷环:



其中 R_C 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基,其中各取代基是氢,含有最多 15 个碳原子的烷基,或芳基,和

其中所述两个邻苯二甲酰亚胺基团在所述环己烷环上的邻、间或对位。

33. 权利要求 31 的器件,其中 L 是由下式表示的苯基环:



其中 R_D 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基,其中各取代基是氢,含有最多 15 个碳原子的烷基,或芳基,和

其中所述两个邻苯二甲酰亚胺基团在所述苯基环上的邻、间或对位。

34. 权利要求 31 的器件,其中每个 R_A 独立地选自下组:氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁

基、异丁基和叔丁基。

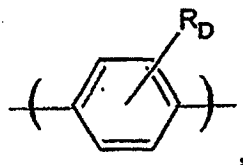
35. 权利要求 31 的器件, 其中每个 R_b 独立地选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基和叔丁基。

36. 权利要求 31 的器件, 其中每个 R_A 是叔丁基, 和每个 R_b 是叔丁基。

37. 权利要求 31 的器件, 其中每个 R_A 独立地选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。

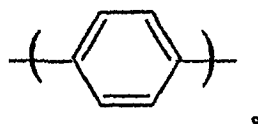
38. 权利要求 31 的器件, 其中每个 R_b 独立地选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。

39. 权利要求 33 的器件, 其中 L 由下式表示:

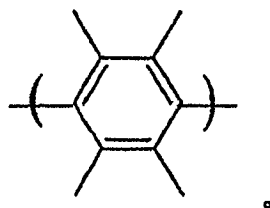


其中所述两个邻苯二甲酰亚胺基团在对位。

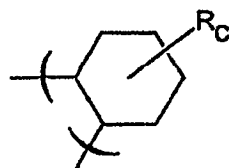
40. 权利要求 39 的器件, 其中 L 由下式表示:



41. 权利要求 39 的器件, 其中 L 由下式表示:

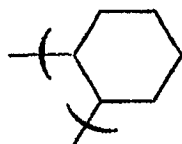


42. 权利要求 32 的器件, 其中 L 由下式表示:



其中所述两个邻苯二甲酰亚胺基团在邻位。

43. 权利要求 42 的器件, 其中 L 由下式表示:



44. 权利要求 31 的器件, 其中所述器件是有机发光器件。

45. 权利要求 44 的器件, 其中所述有机层是发射层。

46. 权利要求 45 的器件, 其中所述邻苯二甲酰亚胺化合物是主体材料。

47. 权利要求 44 的器件, 其中所述有机层是空穴阻挡层。

48. 权利要求 44 的器件, 其中所述有机层是电子传输层。

-
49. 权利要求 31 的器件,其中所述器件是太阳能电池。
 50. 权利要求 49 的器件,其中所述有机层是激子阻挡层。

使用邻苯二甲酰亚胺化合物的有机电子器件

[0001] 本申请要求 2006 年 4 月 13 日提交的美国临时申请序列号 60/792,120 的优先权权益,该文件通过引用全部结合在本文中。

[0002] 本发明是在美国政府支持下(在由美国能源部批准的合同号 DE-FG02-03ER83813 下)完成的。美国政府可能在本发明中有某些权益。

[0003] 所要求保护的发明是代表一个或多个如下联合的大学公司研究协议当事人和/或与这些当事人相关而完成的:普林斯顿大学,南加州大学和 Universal Display Corporation。所述协议在所要求保护的发明完成日和之前是有效的,并且所要求保护的发明是作为在所述协议的范围内采取的行动的结果而完成的。

技术领域

[0004] 本发明涉及有机电子器件。

[0005] 背景

[0006] 利用有机材料的光电器件由于许多理由越来越为人们所需求。用于制造此类器件的许多材料是相对便宜的,因此有机光电器件具有在成本上比无机器件有优势的潜能。另外,有机材料的固有性能如它们的柔性可以使得它们非常适合于特殊应用,如在柔性基材上制造。有机光电器件的实例包括有机发光器件(OLED)、有机光敏晶体管、有机光生伏打电池和有机光检测器。对于 OLED,有机材料可以比常规材料有性能优势。例如,有机发射层发光的波长一般可以容易地用合适的掺杂剂调节。

[0007] 在这里使用的术语“有机”包括可用来制造有机光电器件的聚合物材料以及小分子有机材料。“小分子”指不是聚合物的任何有机材料,并且“小分子”实际上可以是相当大的。在一些情况下小分子可以包括重复单元。例如,使用长链烷基作为取代基不会将一个分子从“小分子”类型中排除。小分子也可以被引入聚合物中,例如作为在聚合物骨架上的侧基或作为骨架的一部分引入。小分子也可以用作树状分子的芯结构部分,该树状分子由在芯结构部分上构建的一系列化学壳组成。树状分子的芯结构部分可以是荧光或磷光小分子发射体。树状分子可以是“小分子”,并且据信目前在 OLED 领域中使用的所有树状分子是小分子。通常,小分子具有明确定义的、有单一分子量的化学式,而聚合物的化学式和分子量在分子与分子之间可以不同。在这里使用的“有机”包括烃基和杂原子取代的烃基配位体的金属络合物。

[0008] OLED 利用薄的有机膜,当对器件施加电压时所述有机膜会发光。OLED 正在成为人们越来越感兴趣的技术,用于诸如平板显示器、照明和逆光照明之类的应用中。几种 OLED 材料和构造已被描述在美国专利号 5,844,363、6,303,238 和 5,707,745 中,它们的全部内容通过引用结合在本文中。

[0009] OLED 器件一般(但并不总是)意图通过电极中的至少一个发光,并且一个或多个透明电极可能用于有机光电器件。例如,透明电极材料,如氧化铟锡(ITO),可以用作底部电极。还可以使用透明顶部电极,如在美国专利号 5,703,436 和 5,707,745 中公开的透明顶部电极,所述美国专利的全部内容通过引用结合在本文中。对于打算仅通过底部电极发光的

器件,顶部电极不必是透明的,并且可以由具有高导电性的、厚且反射性的金属层组成。类似地,对于打算仅通过顶部电极发光的器件,底部电极可以是不透明的和/或反射性的。当电极不需要是透明的时,使用较厚的层可提供更好的导电性,并且使用反射性电极可以通过将光反射回透明电极来增加通过所述另一电极发射的光的量。也可以制造完全透明的器件,其中两个电极都是透明的。还可以制造侧边发射的 OLED,并且在此类器件中一个或两个电极可以是不透明的或反射性的。

[0010] 在这里使用的“顶部”指最远离基材,而“底部”指最接近基材。例如,对于具有两个电极的器件,底部电极是最接近基材的电极,并且一般是所制造的第一个电极。底部电极有两个表面,即最接近基材的底面和远离基材的顶面。当第一层被描述为“布置在”第二层上,所述第一层远离基材来设置。在所述第一和第二层之间还可以有其它层,除非规定所述第一层与所述第二层“物理接触”。例如,阴极可以被描述为“布置在”阳极上,即使在两者之间有各种有机层。

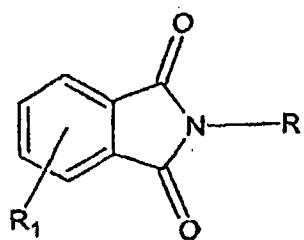
[0011] 在这里使用的“可溶液处理的”是指能够在液体介质中溶解、分散或输送和/或从液体介质中沉积,所述液体介质呈溶液或悬浮液的形式。

[0012] 在这里使用时并且如本领域技术人员通常理解的,第一“最高已占分子轨道”(HOMO)或“最低未占分子轨道”(LUMO)能级“大于”或“高于”第二 HOMO 或 LUMO 能级,如果所述第一能级更接近于真空能级。因为电离电位(IP)是作为相对于真空能级的负能量来测量的,较高的 HOMO 能级对应于具有较小绝对值的 IP(不太负性的 IP)。类似地,较高的 LUMO 能级对应于具有较小绝对值的电子亲合势(EA)(不太负性的 EA)。在真空能级在顶部的普通的能级图上,材料的 LUMO 能级高于同一材料的 HOMO 能级。“较高的”HOMO 或 LUMO 能级比“较低的”HOMO 或 LUMO 能级更接近于这样的图的顶部。

[0013] 发明概述

[0014] 在一个方面,本发明提供了有机电子器件,其包含:阳极,阴极,和布置在所述阳极和阴极之间的有机层,其中所述有机层包含具有下式的邻苯二甲酰亚胺化合物:

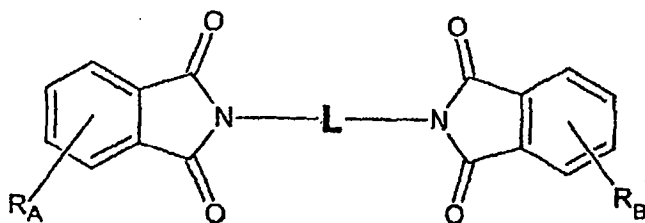
[0015]



[0016] 其中 R_1 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基,其中各取代基是氢,含有最多 15 个碳原子的烷基,或芳基,并且其中 R 是苯基或含有邻苯二甲酰亚胺的基团。

[0017] 在另一个方面,本发明提供了有机电子器件,其包含:阳极,阴极,和布置在所述阳极和阴极之间的有机层,其中所述有机层包含具有下式的邻苯二甲酰亚胺化合物:

[0018]



[0019] 其中 R_A 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基, 其中各取代基是氢, 含有最多 15 个碳原子的烷基, 或芳基; 其中 R_B 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基, 其中各取代基是氢, 含有最多 15 个碳原子的烷基, 或芳基; 并且其中 L 是在所述两个邻苯二甲酰亚胺基团之间的六元环或单键。

[0020] 附图简要说明

[0021] 图 1 显示了一种具有单独的电子传输层、空穴传输层和发射层以及其它层的有机发光器件。

[0022] 图 2 显示了一种不具有单独的电子传输层的颠倒的有机发光器件。

[0023] 图 3 显示了器件 A1-A3 的量子效率对电流密度的图。

[0024] 图 4 显示了器件 A1-A3 的亮度对电压的图。

[0025] 图 5 显示了器件 A1-A3 的电流密度对电压的图。

[0026] 图 6 显示了器件 A1-A3 的电致发光光谱。

[0027] 图 7 显示了器件 B1-B4 的量子效率对电流密度的图。

[0028] 图 8 显示了器件 B1-B4 的亮度对电压的图。

[0029] 图 9 显示了器件 B1-B4 的电流密度对电压的图。

[0030] 图 10 显示了器件 B1-B4 的电致发光光谱。

[0031] 图 11 显示了器件 C1-C4 的量子效率对电流密度的图。

[0032] 图 12 显示了器件 C1-C4 的电致发光光谱。

[0033] 详细描述

[0034] 一般地, OLED 包括布置在阳极和阴极之间并且电连接到阳极和阴极上的至少一个有机层。当施加电流时, 阳极注入空穴和阴极注入电子到所述有机层中。注入的空穴和电子各自向着带相反电荷的电极迁移。当电子和空穴定域在同一分子上时, 形成了“激子”, 所述激子是具有激发能态的定域的电子-空穴对。当激子通过光发射机理松弛时, 光被发射。在一些情况下, 所述激子可以定域在受激准分子或激态复合物上。非辐射机理如热弛豫也可能发生, 但一般被认为是不希望的。

[0035] 采用从发射分子的单线态发光 (“荧光”) 的发射分子的初始 OLED 被公开在例如美国专利号 4,769,292 中, 该专利全部内容通过引用结合到本文中。荧光发射通常在小于 10 纳秒的时间范围内发生。

[0036] 最近, 已经证实了具有从三重态发光 (“磷光”) 的发射材料的 OLED。Baldo 等人, “Highly Efficient Phosphorescent Emission from Organic Electroluminescent Devices”, Nature, 395 卷, 151-154, 1998 (“Baldo-I”); 和 Baldo 等人, “Very high-efficiency green organic light-emitting device based on electrophosphorescence”, Appl. Phys. Lett., 75 卷, 第 1 期, 4-6 (1999) (“Baldo-II”),

它们的全部内容通过引用结合在本文中。磷光可以被称为“受禁”跃迁,因为该跃迁要求自旋状态的改变,并且量子力学指出这样的跃迁不是有利的。结果,磷光一般在超过至少 10 纳秒,典型地大于 100 纳秒的时间范围内发生。如果磷光的自然辐射寿命太长,则三重态可能通过非辐射机理衰减,这样没有光被发射。在非常低的温度下,在含有具有未共享电子对的杂原子的分子中也常常观察到有机磷光。2,2'-联吡啶是这样的分子。非辐射衰减机理典型地是温度依赖性的,这样在液态氮温度下显示磷光的有机材料典型地在室温下不显示磷光。但是,如 Baldo 所证明的,这一问题可以通过选择在室温下发磷光的磷光化合物来解决。代表性的发射层包括掺杂或未掺杂的磷光有机金属材料,例如在美国专利 6,303,238 和 6,310,360;美国专利申请出版物 2002-0034656,2002-0182441,2003-0072964;和 WO-02/074015 中所公开的。

[0037] 一般地,在 OLED 中的激子被认为是以约 3:1 的比率产生,即大约 75% 三重态和 25% 单线态。参见 Adachi 等人,“Nearly 100% Internal Phosphorescent Efficiency In An Organic Light Emitting Device”, J. Appl. Phys., 90, 5048 (2001), 它的全部内容通过引用结合在本文中。在很多情况下,单线态激子可以容易地通过“系统间穿越 (intersystem crossing)”将它们的能量转移到三重激发态,而三重态激子不能够容易地将它们的能量转移到单线激发态。结果,采用磷光 OLED, 100% 的内量子效率在理论上是可能的。在荧光器件中,三重态激子的能量一般损失到加热该器件的无辐射衰变过程,导致低得多的内量子效率。利用从三重激发态发射的磷光材料的 OLED 被公开在例如美国专利 6,303,238 中,它的全部内容通过引用结合在本文中。

[0038] 从三重激发态到从其发生发射衰减的中间非三重态的跃迁可以先于磷光发射。例如,配位于镧系元素上的有机分子常常从定域在镧系金属上的激发态发射磷光。然而,这样的材料不直接从三重激发态发射磷光,而是从以镧系金属离子为中心的原子激发态发射。铈二酮化物络合物举例说明了一组这些类型的物质。

[0039] 通过将有机分子束缚(优选通过键接)在高原子序数的原子近处可以相对于荧光增强来自三重态的磷光。这一被称作重原子效应的现象是通过被称为自旋轨道耦合的机理产生的。这样的磷光跃迁可以从有机金属分子如三(2-苯基吡啶)铱(III)的已激发的金属到配位体电荷转移 (MLCT) 状态观察到。

[0040] 在这里使用的术语“三重态能量”是指与在给定材料的磷光光谱中可辩别的最高能量特征相对应的能量。所述最高能量特征不必是在磷光光谱中具有最大强度的峰,并且它例如可以是在这样的峰的高能量侧的清楚肩部的局部最大值。

[0041] 图 1 显示了有机发光器件 100。这些图不一定按比例画出。器件 100 可包括基材 110,阳极 115,空穴注入层 120,空穴传输层 125,电子阻挡层 130,发射层 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 可以通过按照顺序沉积所述层来制造。

[0042] 基材 110 可以是提供所需的结构性能的任何合适基材。基材 110 可以是柔性或刚性的。基材 110 可以是透明、半透明或不透明的。塑料和玻璃是优选的刚性基材材料的实例。塑料和金属箔是优选的柔性基材材料的实例。基材 110 可以是半导体材料,以帮助电路的制造。例如,基材 110 可以是硅晶片(在它之上制造电路),能够控制随后沉积在基材上的 OLED。可以使用其它基材。可以选择基材 110 的材料和厚度,以获得所需的结构和光

学性质。

[0043] 阳极 115 可以是有足够的导电性以输送空穴到有机层中的任何合适阳极。阳极 115 的材料优选具有高于约 4eV 的功函数(“高功函数材料”)。优选的阳极材料包括导电性金属氧化物,如氧化铟锡(ITO)和氧化铟锌(IZO),氧化锌铝(AlZnO),和金属。阳极 115(和基材 110)可以是足够透明的,以制造底部发光的器件。一种优选的透明基材和阳极组合是可商购的、沉积在玻璃或塑料(基材)上的 ITO(阳极)。柔性和透明的基材-阳极组合公开在美国专利号 5,844,363 和 6,602,540B2 中,它们的全部内容通过引用结合在本文中。阳极 115 可以是不透明的和/或反射性的。反射性阳极 115 对于一些顶部发光型器件可能是优选的,以增加从器件的顶部发射出的光量。可以选择阳极 115 的材料和厚度,以获得所需的导电性和光学性质。当阳极 115 是透明的时,对于一种具体的材料可能有一定的厚度范围,即厚度要足够厚以提供所需的导电性,同时要足够薄以提供所需的透明度。可以使用其它阳极材料和结构。

[0044] 空穴传输层 125 可以包括能够传输空穴的材料。空穴传输层 130 可以是本征的(未掺杂的),或者掺杂的。掺杂可以用于增强导电性。 α -NPD 和 TPD 是本征空穴传输层的实例。p-掺杂的空穴传输层的一个实例是按照 50:1 的摩尔比率掺杂了 F_4 -TCNQ 的 m-MTDATA,如在 Forrest 等人的美国专利申请公开号 2003-0230980 中所公开的,该文献的全部内容通过引用结合在本文中。可以使用其它空穴传输层。

[0045] 发射层 135 可以包括当有电流在阳极 115 和阴极 160 之间通过时能够发射光的有机材料。优选地,发射层 135 含有磷光发光材料,虽然荧光发光材料也可以使用。磷光材料因为与此类材料有关的更高发光效率而是优选的。发射层 135 还可以包括能够传输电子和/或空穴、掺杂了发光材料的主体材料,该发光材料可以捕获电子、空穴和/或激子,使得激子经由光发射机理从发光材料松弛。发射层 135 可以包括兼有传输和发光性能的单一材料。不论发光材料是掺杂剂或主要成分,发射层 135 可以包括其它材料,如调节发光材料的发射的掺杂剂。发射层 135 可以包括能够在组合时发射所需光谱的光线的多种发光材料。磷光发光材料的例子包括 $Ir(ppy)_3$ 。荧光发光材料的例子包括 DCM 和 DMQA。主体材料的例子包括 Alq_3 , CBP 和 mCP。发光和主体材料的例子公开在 Thompson 等人的美国专利号 6,303,238 中,该专利的全部内容通过引用结合在本文中。可以以许多方式将发光材料包括在发射层 135 中。例如,发光小分子可以被引入聚合物中。这可以通过几种方式来实现:通过将小分子作为单独的和不同的分子物种掺杂到聚合物中;或通过将小分子引入到聚合物的骨架中,以形成共聚物;或通过将小分子作为侧基键接在聚合物上。可以使用其它发射层材料和结构。例如,小分子发光材料可以作为树状分子的芯存在。

[0046] 许多有用的发光材料包括键接于金属中心上的一个或多个配位体。如果一个配位体直接对有机金属发光材料的光活性性能有贡献,该配位体可以被称为“光活性的”。“光活性的”配位体与金属一起可以提供能级,在发射光子时电子从所述能级出来或进入所述能级。其它配位体可以被称为“辅助的”。辅助的配位体可以改变分子的光活性性能,例如通过使光活性配位体的能级发生位移,但是辅助的配位体不直接提供在光发射中牵涉到的能级。在一个分子中是光活性的配位体在另一个分子中可以是辅助的。这些“光活性的”和“辅助的”的定义并不是限制性的理论。

[0047] 电子传输层 145 可以包括能够传输电子的材料。电子传输层 145 可以是本征的

(未掺杂的),或者掺杂的。掺杂可以被用于增强导电性。 Alq_3 是本征电子传输层的一个例子。 n -掺杂的电子传输层的一个例子是按照 1:1 的摩尔比率掺杂了 Li 的 BPhen,如在 Forrest 等人的美国专利申请出版物 2003-0230980 号中所公开的,该文献的全部内容通过引用结合在本文中。可以使用其它电子传输层。

[0048] 可以选择电子传输层的电荷携带组分,使得电子能够有效地从阴极注入到电子传输层的 LUMO(最低未占分子轨道)能级。“电荷携带组分”是提供实际上传输电子的 LUMO 能级的材料。这一组分可以是基础材料,或者它可以是掺杂剂。有机材料的 LUMO 能级一般可以由该材料的电子亲合势来表征,而阴极的相对电子注入效率一般可以由阴极材料的功函数来表征。这意味着电子传输层和相邻的阴极的优选性能可以根据 ETL 的电荷携带组分的电子亲合势和阴极材料的功函数来确定。特别地,为了实现高的电子注入效率,阴极材料的功函数优选不比电子传输层的电荷携带组分的电子亲合势大大约 0.75eV 以上,更优选地,不比电子传输层的电荷携带组分的电子亲合势大大约 0.5eV 以上。类似的考虑适用于有电子注入其中的任何层。

[0049] 阴极 160 可以是现有技术中已知的任何合适的材料或材料组合,使得阴极 160 能够传导电子和将电子注入器件 100 的有机层中。阴极 160 可以是透明的或不透明的,并且可以是反射性的。金属和金属氧化物是合适的阴极材料的例子。阴极 160 可以是单个层,或可以具有复合结构。图 1 显示了具有薄的金属层 162 和较厚的导电性金属氧化物层 164 的复合阴极 160。在复合阴极中,用于所述较厚层 164 的优选材料包括 ITO, IZO 和现有技术已知的其它材料。美国专利号 5,703,436,5,707,745,6,548,956B2 和 6,576,134B2(它们的全部内容通过引用结合在本文中)公开了包括复合阴极在内的阴极的例子,所述复合阴极具有金属如 Mg:Ag 的薄层,在所述金属薄层上具有层叠的透明的、导电的、溅射沉积的 ITO 层。阴极 160 的与下面的有机层接触的部分(不论它是单层阴极 160、复合阴极的薄金属层 162 或一些其它部分)优选由具有小于约 4eV 的功函数的材料(“低功函数材料”)制成。可以使用其它阴极材料和结构。

[0050] 阻挡层可以用于减少离开发射层的电荷载流子(电子或空穴)和/或激子的数目。电子阻挡层 130 可以布置在发射层 135 和空穴传输层 125 之间,以在空穴传输层 125 的方向上阻断电子离开发射层 135。类似地,空穴阻挡层 140 可以布置在发射层 135 和电子传输层 145 之间,以在电子传输层 145 的方向上阻断空穴离开发射层 135。阻挡层还可以用来阻断激子从发射层中扩散出来。阻挡层的理论和使用更详细地描述在美国专利号 6,097,147 和美国专利申请出版物 2003-0230980 号(Forrest 等人)中,它们的全部内容通过引用结合在本文中。

[0051] 在这里使用并且如本领域技术人员理解的,术语“阻挡层”是指提供显著地抑制电荷载流子和/或激子传输通过器件的阻隔性的层,但并不暗示该层必定完全地阻断电荷载流子和/或激子。这样的阻挡层在器件中的存在可以导致比没有阻挡层的类似器件明显更高的效率。同时,阻挡层可以用来将发射限制到 OLED 的希望的区域中。

[0052] 一般地,注入层是由可以改进电荷载流子从一层(如电极或有机层)注入到相邻有机层中的材料组成的。注入层也可以发挥电荷传输功能。在器件 100 中,空穴注入层 120 可以是改进空穴从阳极 115 注入空穴传输层 125 中的任何层。 CuPc 是可用作从 ITO 阳极 115 和其它阳极注射空穴的空穴注入层的材料的一个实例。在器件 100 中,电子注入层 150

可以是改进电子向电子传输层 145 中的注入的任何层。LiF/Al 是可用作从相邻层中注射电子到电子传输层中的电子注入层的材料的一个实例。其它材料或材料组合可以用于注入层。取决于具体器件的构型,注入层可以被布置在与在器件 100 中所示的那些位置不同的位置。在美国专利申请序列号 09/931,948 (Lu 等人) 中提供了注入层的更多实例,所述文献的全部内容通过引用结合在本文中。空穴注入层可以包括溶液沉积的材料,如旋涂的聚合物,例如 PEDOT:PSS,或者它可以是蒸气沉积的小分子材料,例如 CuPc 或 MTDATA。

[0053] 空穴注入层 (HIL) 可以平面化或润湿阳极表面,以提供从阳极到空穴注射材料中的有效的空穴注入。空穴注入层还可以含有电荷携带组分,该电荷携带组分具有的 HOMO (最高已占分子轨道) 能级有利地与在 HIL 的一侧上的相邻阳极层和在 HIL 的相对侧上的空穴传输层相匹配,如由它们的在这里所述的相对电离电位 (IP) 能量所定义的。该“电荷携带组分”是提供实际上传输空穴的 HOMO 能级的材料。这一组分可以是 HIL 的基础材料,或者它可以是掺杂剂。使用掺杂的 HIL 允许因为掺杂剂的电性能而选择掺杂剂,并且允许因为形态特性如润湿性、柔性、韧性等而选择主体。HIL 材料的优选性能使得空穴能够高效地从阳极注入到 HIL 材料中。特别地, HIL 的电荷携带组分的 IP 优选不比阳极材料的 IP 大大约 0.7eV 以上。更优选地,所述电荷携带组分的 IP 不比阳极材料的 IP 大大约 0.5eV 以上。类似的考虑适用于空穴注入其中的任何层。HIL 材料还不同于通常用于 OLED 的空穴传输层中的普通空穴传输材料,因为这样的 HIL 材料可以具有明显低于普通空穴传输材料的空穴传导率的空穴传导率。本发明的 HIL 的厚度可以足够厚,以帮助平面化或润湿阳极层的表面。例如,对于非常光滑的阳极表面来说,小至 10nm 的 HIL 厚度可以是可接受的。然而,因为阳极表面往往是非常粗糙的,在一些情况下高达 50nm 的 HIL 厚度可能是希望的。

[0054] 保护层可以被用来在后续制造过程中保护底层。例如,用于制造金属或金属氧化物顶部电极的过程可能损伤有机层,而保护层可用于减少或消除此类损伤。在器件 100 中,保护层 155 可以在阴极 160 的制造过程中减少对底下的有机层的损伤。优选地,保护层对于它所传输的载流子类型 (在器件 100 中为电子) 来说具有高的载流子迁移率,使得它不显著地增加器件 100 的工作电压。CuPc、BCP 和各种金属酞菁是可用于保护层中的材料的实例。可以使用其它材料或材料组合。保护层 155 的厚度优选是足够厚的,使得有很少或没有因在有机保护层 160 沉积之后进行的制造工艺所导致的对底下的层的损伤;然而保护层 155 的厚度不应该厚到显著增加器件 100 的工作电压的程度。保护层 155 可以被掺杂,以提高它的传导性。例如,CuPc 或 BCP 保护层 160 可以掺杂 Li。保护层的更详细的描述可以在 Lu 等人的美国专利申请序列号 09/931,948 中找到,它的全部内容通过引用结合在本文中。

[0055] 图 2 显示了颠倒的 OLED200。该器件包括基材 210,阴极 215,发射层 220,空穴传输层 225,和阳极 230。器件 200 可以通过按照顺序沉积所述层来制造。因为最常见的 OLED 构型具有布置在阳极上的阴极,并且器件 200 具有布置在阳极 230 下的阴极 215,因此器件 200 可以被称为“颠倒的”OLED。与讨论器件 100 时所描述的那些材料类似的材料可用于器件 200 的相应层中。图 2 提供了如何从器件 100 的结构中省略掉一些层的一个实例。

[0056] 在图 1 和 2 中示出的简单层状结构是作为非限制性实例提供的,并且可以理解,本发明的实施方案可以与各种其它结构相结合使用。所述的具体材料和结构是举例性质的,

并且其它材料和结构可以被使用。功能化的 OLED 可以通过以不同的方式组合所述的各种层来实现,或者某些层可以被完全省略,基于设计、性能和成本因素。没有具体描述的其它层也可以被包括。可以使用不同于具体描述的那些材料的材料。虽然在这里提供的许多实施例将各种层描述为包括单一一种材料,但是可以理解,可以使用材料的组合,如主体和掺杂剂的混合物,或更一般地混合物。还有,这些层可具有各种亚层。在这里给予各种层的名称并不是意图严格限制的。例如,在器件 200 中,空穴传输层 225 传输空穴并将空穴注入到发射层 220 中,因此可以被描述为空穴传输层或空穴注入层。在一个实施方案中, OLED 可以被描述为具有设置在阴极和阳极之间的“有机层”。该有机层可以包括单个层,或者可以进一步包括例如讨论图 1 和 2 时所述的不同有机材料的多个层。

[0057] 没有具体描述的结构和材料也可以使用,例如由聚合物材料组成的 OLED (PLED),如公开在美国专利号 5, 247, 190 (Friend 等人) 中的 PLED, 该专利的全部内容通过引用结合在本文中。作为另一个例子,可以使用具有单个有机层的 OLED。OLED 可以被堆叠,例如如在美国专利号 5, 707, 745 (Forrest 等人) 中所述,该专利的全部内容通过引用结合在本文中。OLED 结构可以背离在图 1 和 2 中图示说明的简单层状结构。例如,基材可以包括有角度的反射面以改进外偶联,如在 Forrest 等人的美国专利号 6, 091, 195 中所述的台式结构,和 / 或在 Bulovic 等人的美国专利号 5, 834, 893 中描述的坑形结构,所述专利的全部内容通过引用结合在本文中。

[0058] 除非另作说明,各种实施方案的这些层中的任何一层可以通过任何合适的方法沉积。对于有机层,优选的方法包括热蒸发,墨喷(如在美国专利号 6, 013, 982 和 6, 087, 196 中所述的,所述专利的全部内容通过引用结合在本文中),有机气相沉积 (OVPD) (如在美国专利号 6, 337, 102 中所述的,该专利的全部内容通过引用结合在本文中),和通过有机蒸气喷印 (OVJP) 的沉积(如在美国专利申请号 10/233, 470 中所述的,该专利申请的全部内容通过引用结合在本文中)。其它合适的沉积方法包括旋涂和其它溶液型工艺。溶液型工艺优选在氮或惰性气氛中进行。对于其它层,优选的方法包括热蒸发。优选的图案化方法包括通过掩模的沉积,冷焊(如在美国专利号 6, 294, 398 和 6, 468, 819 中描述的方法,所述专利的全部内容通过引用结合在本文中),和与某些沉积方法如墨喷和 OVJD 联合的图案化。其它方法也可以使用。被沉积的材料可以被改性,以使得它们与具体的沉积方法相容。例如,取代基如支化或未支化的烷基和芳基可以用于小分子中,以提高它们经历溶液加工的能力。具有不对称结构的材料可以比具有对称结构的那些材料有更好的溶液加工性,因为不对称材料可以有更低的重结晶倾向。树状分子取代基可用来提高小分子经历溶液加工的能力。

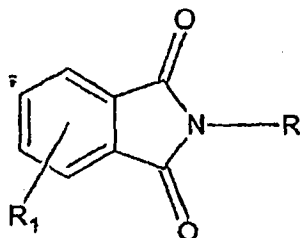
[0059] 在不脱离本发明的范围的情况下,在这里公开的分子可以以许多不同的方式被取代。例如,取代基可以被加到具有三个二齿配位体的化合物上,使得在加上所述取代基之后,所述二齿配位体中的一个或多个被连在一起以形成例如四齿或六齿配位体。可以形成其它这样的连接。据信,相对于没有连接的类似化合物,这一类型的连接可以提高稳定性,这是由于在本领域中通常理解为“螯合效应”的作用。

[0060] 根据本发明的实施方案制造的器件可以结合到各种各样的消费产品中,包括平板显示器,计算机显示器,电视,广告牌,内部或外部照明和 / 或发信号的光源,平视显示器 (heads up display),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 (PDA), 膝上型计算机, 数字式摄象机, 摄像放像机, 取景器, 微型显示器, 车辆, 大面积幕墙, 戏院或露天运动场屏幕, 或标牌。各种控制机构可用来控制根据本发明制造的器件, 包括无源矩阵和有源矩阵。许多的器件预计在人感觉舒适的温度范围如 18℃ 到 30℃ 的范围中使用, 更优选在室温 (20-25℃) 使用。

[0061] 在一个方面, 本发明提供了有机电子器件, 该有机电子器件使用 具有下式的邻苯二甲酰亚胺化合物:

[0062]

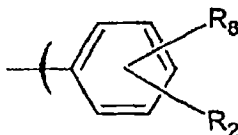


[0063] 其中 R_1 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基, 其中各取代基是氢, 含有最多 15 个碳原子的烷基, 或芳基, 并且其中 R 是苯基或含有邻苯二甲酰亚胺的基团。

[0064] 本文中使用的术语“芳基”是指含有至少一个芳族环的结构, 包括单环基团以及多环体系。所述多环环可以具有其中两个原子被两个相邻的环共有的两个或更多个环 (即所述环是稠合的), 其中至少一个环是芳香族的。适合在本发明中用作取代基的芳基包括苯基和低聚芳基如萘基、联苯基和菲基。

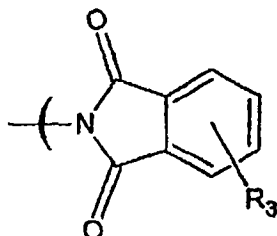
[0065] 在某些情况下, R 是由下式表示的含有邻苯二甲酰亚胺的基团

[0066]



[0067] 其中 R_2 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基, 其中各取代基是氢, 含有最多 15 个碳原子的烷基, 或芳基, 其中 R_8 表示位于所述环的任何位置上的取代基, 其中 R_8 是由下式表示的邻苯二甲酰亚胺:

[0068]



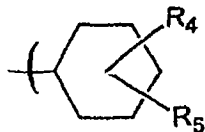
[0069] 并且其中 R_3 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基, 其中各取代基是氢, 含有最多 15 个碳原子的烷基, 或芳基。所述两个邻苯二甲酰亚胺基团可以在所述中心苯基环上的邻、间或对位。

[0070] 在某些情况下, 所述两个邻苯二甲酰亚胺基团在所述中心苯基环上的对位。在某些情况下, 每个 R_3 选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。在某些情况下, 每个 R_2 选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异

丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。在某些情况下,每个 R_1 选自下组:氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。

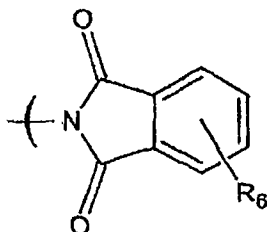
[0071] 在某些情况下, R 是由下式表示的含有邻苯二甲酰亚胺的基团

[0072]



[0073] 其中 R_4 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基,其中各取代基是氢,含有最多 15 个碳原子的烷基,或芳基,并且其中 R_5 表示位于所述环的任何位置上的取代基,其中 R_5 由下式表示:

[0074]



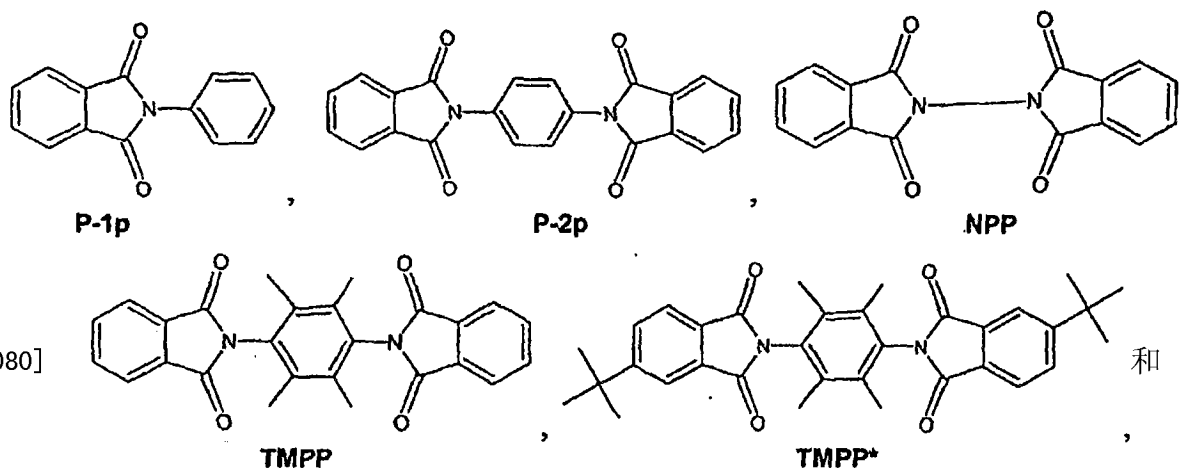
[0075] 其中 R_6 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基,其中各取代基是氢,含有最多 15 个碳原子的烷基,或芳基。所述两个邻苯二甲酰亚胺基团可以在所述环己烷环上的邻、间或对位。

[0076] 在某些情况下,所述两个邻苯二甲酰亚胺基团在所述环己烷环上的邻位。在某些情况下,每个 R_4 独立地选自下组:氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。在某些情况下,每个 R_6 独立地选自下组:氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。

[0077] 在某些情况下, R 是苯基环,其具有或不具有含有最多 15 个碳原子的烷基取代基或芳基取代基。在某些情况下,所述取代基可以选自下组:氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。在某些情况下,所述苯基环没有取代基。

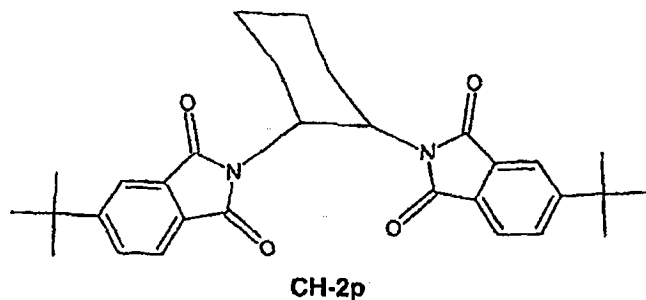
[0078] 适合用于本发明的邻苯二甲酰亚胺化化合物的实例包括下列:

[0079]



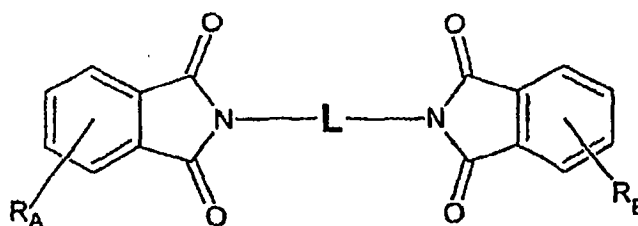
[0080]

[0081]



[0082] 在另一方面,本发明提供了有机电子器件,该有机电子器件使用具有下式的邻苯二甲酰亚胺化合物:

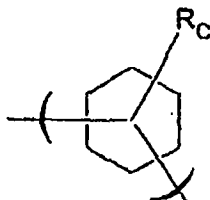
[0083]



[0084] 其中 R_A 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基,其中各取代基是氢,含有最多 15 个碳原子的烷基,或芳基,其中 R_B 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基,其中各取代基是氢,含有最多 15 个碳原子的烷基,或芳基,并且其中 L 是六元环或在所述两个邻苯二甲酰亚胺基团之间的单键。

[0085] 在某些情况下, L 是由下式表示的环己烷环:

[0086]

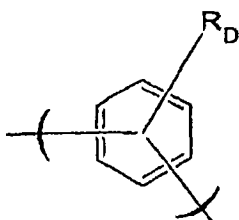


[0087] 其中 R_C 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基,其中各取代基是氢,含有最多 15 个碳原子的烷基,或芳基,并且其中所述两个邻苯二甲酰亚胺基团在所述环己烷环上的邻、间或对位。

[0088] 在某些情况下,在所述环己烷环上的所述两个邻苯二甲酰亚胺基团处于邻位。在某些情况下,在环己烷上的每个 R_C 是氢。在某些情况下,每个 R_A 独立地选自下组:氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。在某些情况下,每个 R_B 独立地选自下组:氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。在某些情况下,每个 R_A 是叔丁基,和每个 R_B 是叔丁基。

[0089] 在某些情况下, L 是由下式表示的苯基环:

[0090]



[0091] 其中 R_D 表示位于所述环的任何位置上的一个或多个独立选择的取代基, 其中各取代基是氢, 含有最多 15 个碳原子的烷基, 或芳基, 并且其中所述两个邻苯二甲酰亚胺基团在所述苯基环上的邻、间或对位。

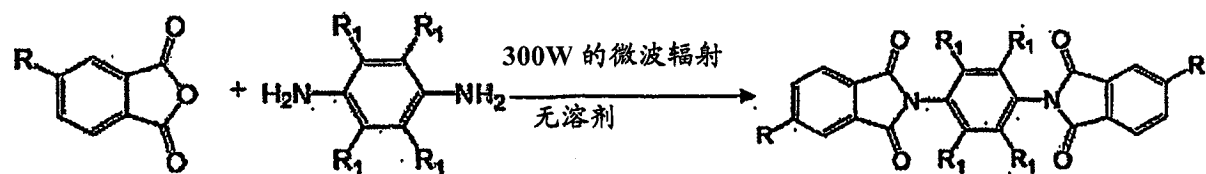
[0092] 在某些情况下, 在所述苯基环上的所述两个邻苯二甲酰亚胺基团处于对位。在某些情况下, 在环己烷上的每个 R_D 是氢。在某些情况下, 在环己烷上的每个 R_D 是甲基。在某些情况下, 每个 R_A 独立地选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。在某些情况下, 每个 R_B 独立地选自下组: 氢、甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基和菲基。在某些情况下, 每个 R_A 是叔丁基, 和每个 R_B 是叔丁基。

[0093] 本文公开的邻苯二甲酰亚胺化合物是电子传输物质, 其具有大的 HOMO-LUMO 能隙、高的三重态能量、大的还原电势和 / 或热和化学稳定性。这样, 这些邻苯二甲酰亚胺化合物适合用于各种有机电子器件中的任何一种, 例如 OLED 和太阳能电池。在 OLED 中, 所述邻苯二甲酰亚胺化合物可以用在 OLED 的各层中的任何一层中。例如, 所述邻苯二甲酰亚胺化合物可以用在发射层中 (例如作为主体材料)。在另一个实例中, 所述邻苯二甲酰亚胺化合物可以用在空穴阻挡层中 (例如作为空穴阻挡材料)。在另一个实例中, 所述邻苯二甲酰亚胺化合物可以用在电子阻挡层中。所述邻苯二甲酰亚胺化合物还可以用在太阳能电池中。例如, 所述化合物可以用在太阳能电池的激子阻挡层中。

[0094] 化合物合成实施例

[0095] 如在下面的反应路线中显示的, 目标化合物 (6-9) 的合成在一个步骤中, 从市售的邻苯二甲酸酐 1; 4-叔丁基邻苯二甲酸酐 2; 苯基-1,2-二胺 3; 2,3,5,6-四甲基苯基-1,2-二胺 4; 和环己烷-1,4-二胺 5 开始进行。所有反应在微波反应器内, 在不含溶剂的环境中进行。邻苯二甲酰亚胺化合物 6 和 7 通过两个不同的反应中辐射酸酐 1 与胺 3 或胺 4 的混合物来合成。叔丁基邻苯二甲酰亚胺化合物 8 和 9 以类似的方式, 通过使叔丁基酸酐 2 分别与胺 4 或胺 5 在微波条件下反应来制备。

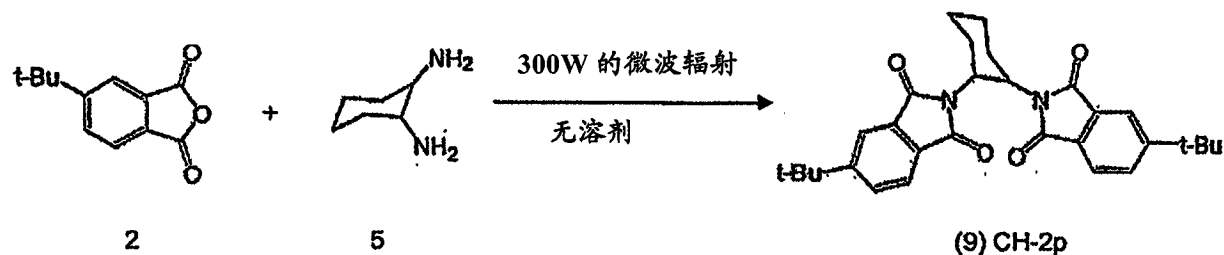
[0096]



1: R = H
2: R = t-Bu

3: R₁ = H
4: R₁ = CH₃

P-2p (6): R = H, R₁ = H
TMPP (7): R = H, R₁ = CH₃
TMPP* (8): R = t-Bu, R₁ = CH₃



[0097] 通用程序：在合成前将反应物酸酐和胺以两种不同的方式混合。这些反应物被干混并用研钵和研杵研磨成细粉末，或者被与二氯甲烷混合，搅拌 10 分钟和然后真空浓缩。

[0098] 苯基-1,4-双邻苯二甲酰亚胺（化合物 P-2p）：使苯基-1,2-二胺 3 (1 当量) 和邻苯二甲酸酐 1 (3 当量) 的混合物在 250℃ 下经历微波 (300W) 辐射 40 分钟。然后将深色的不溶性材料在 265℃ 下升华，给出邻苯二甲酰亚胺化合物 P-2p 的灰白色晶体，收率为 80%。分析数据：¹H NMR (250MHz, CDCl₃) : δ 8.01 (dd, 4H), δ 7.80 (dd, 4H)。元素分析结果：C = 71.55 ; H = 3.20 ; N = 7.61, 而 C₂₂H₁₂N₂O₄ 的计算值为 C = 71.74 ; H = 3.28 ; N = 7.61。

[0099] 2,3,5,6-四甲基苯基-1,4-双邻苯二甲酰亚胺（化合物 TMPP）：将 2,3,5,6-四甲基苯基-1,2-二胺 4 (1 当量) 和邻苯二甲酸酐 1 (3 当量) 的固溶体放在 300W 的微波反应器内，并加热至 250℃，维持 40 分钟。然后将深棕色的材料在 285℃ 下升华，给出邻苯二甲酰亚胺化合物 TMPP 的浅黄色晶体，收率为 80%。分析数据：Mp (DSC) 为 462℃。¹H NMR (250MHz, CDCl₃) : δ 8.01 (dd, 4H), δ 7.80 (dd, 4H), δ 1.57 (s, 12H)。元素分析结果：C = 73.70 ; H = 4.66 ; N = 6.60, 而 C₂₆H₂₀N₂O₄ 的计算值为 C = 73.57 ; H = 4.75 ; N = 6.60。

[0100] 2,3,5,6-四甲基苯基-1,4-双(4-叔丁基邻苯二甲酰亚胺)（化合物 TMPP*）：将 2,3,5,6-四甲基苯基-1,2-二胺 4 (1 当量) 和 4-叔丁基邻苯二甲酸酐 2 (3 当量) 的混合物放在 300W 的微波反应器内，并在 120℃ 辐射 40 分钟。然后使黄色粗产物通过使用二氯甲烷的短硅胶柱。将洗脱液浓缩，然后进行粗产物的快速层析纯化（二氧化硅，二氯甲烷），给出邻苯二甲酰亚胺化合物 TMPP*，为白色粉末，收率为 85%。分析数据：Mp (DSC) 为 413℃，T_g (DSC) 为 88℃，T_c (DSC) 为 189℃。¹H NMR (360MHz, CDCl₃) : δ 8.01 (d, J = 0.003Hz, 2H), δ 7.90 (dd, J = 0.043Hz, 4H), δ 2.09 (s, 12H), δ 1.43 (s, 18H)。元素分析结果：C = 76.31 ; H = 6.75 ; N = 5.31, 而 C₃₄H₃₆N₂O₄ 的计算值为 C = 76.09 ; H = 6.76 ; N = 5.22。

[0101] 1,2-双(4-叔丁基邻苯二甲酰亚胺)环己烷（化合物 CH-2p）：将环己烷-1,4-二胺 5 (1 当量) 与 4-叔丁基邻苯二甲酸酐 2 (3 当量) 在二氯甲烷 (20ml) 中混合。然后将反应混合物搅拌 10 分钟，真空浓缩，并使其在 250℃ 经历微波 (300W) 反应 30 分钟。然后使暗黄色粗产物通过硅胶过滤器，浓缩，和经历使用二氯甲烷的快速层析（硅胶），给出邻苯二

甲酰亚胺化合物 CH-2p 的纯黄色晶体, 收率为 60%。分析数据: M_p (DSC) 为 388°C, T_g (DSC) 为 88°C。 1H NMR (360MHz, $CDCl_3$): δ 7.70 (宽的 m, 6H), δ 5.07 (m, $J = 0.008$ Hz, 2H), δ 2.37 (宽的 m, 2H), δ 1.88 (宽的 m, 4H), δ 1.57 (宽的 m, 2H), δ 1.31 (s, 18H)。元素分析结果: C = 74.11; H = 6.99; N = 5.78, 而 $C_{30}H_{34}N_2O_4$ 的计算值为 C = 74.05; H = 7.04; N = 5.76。

[0102] 所述各种邻苯二甲酰亚胺化合物的溶液光物理数据显示在下表 1 中。这些数据表明, 所述邻苯二甲酰亚胺化合物具有高的三重态能量和在微秒范围内的寿命。

[0103] 表 1

[0104]

Compound	$\lambda_{\text{最大}}(298K)$ (nm)	Φ_s	E_s (nm/eV)	τ_s (ns)	$\lambda_{\text{最大}}(77K)$ (nm)	E_T (nm/eV)	τ_T (ms)
NPP	—	—	313/3.96	—	410, 420, 442	410/3.02	667
TMPP	—	—	313/3.96	—	426, 448	426/2.91	360
TMPP*	447	—	318/3.90	—	316, 445, 380, 456	430/2.9	450
P-2p	—	—	313/3.96	—	355, 432, 448	432/2.87	349
P-1p	495	—	322/3.85	—	360, 449	449/2.76	224
CH-2p	400	5.2E-05	318/3.90	<5	381, 452	452/2.74	590

[0105] 器件实施例

[0106] 邻苯二甲酰亚胺化合物 TMPP 和 TMPP* 被用于制造 OLED。所有 OLED 在涂覆有 ITO 的玻璃基材上制造, 并且电路图被通过光刻法印在所述基材上, 为间距 1mm 的 2mm 宽的条。所述 ITO 涂层的表面电阻率据测定为大约 $20 \Omega^{-1}$ 。然后将所述 ITO 涂覆的基材用丙酮漂洗, 在皂水溶液中超声波处理, 和在三氯乙烷、丙酮和乙醇中各煮沸 5 分钟。之后, 将所述基材在 UV- 臭氧清洁室中处理 10 分钟。

[0107] 所述 OLED 在配有低温泵、两个晶体监测器和两个粉末源的高真空室 (Kurt J. Lesker) 中制造。有机膜在 3-4 微托间的压力下, 从钽舟中热蒸发到 ITO 基材上。所有有机材料的沉积速率每次都维持在 2-4 埃 / 秒的范围内。在沉积阴极前, 将所述室通氮气, 并且将由 2mm 条带组成的遮蔽掩膜放在所述基材上。一旦压力达到 3.0 微托, 以 0.2 埃 / 秒的速率沉积 10 埃的氟化锂 (LiF), 然后以 4-5 埃 / 秒的速率沉积 1200 埃的铝层。

[0108] 在 ITO 基材上制造三组具有如下结构的器件 (A, B 和 C): 作为空穴传输层的 400 埃的 NPD 层; 作为发射层的 250 埃的主体; 掺杂剂层; 作为空穴阻挡层的 150 埃的空穴阻挡材料层; 作为电子传输层的 150 埃的 Alq_3 层; 和作为阴极的 LiF (10 埃) / Al (1200 埃)。

[0109] 在器件组 A 中, 面式 - 三 (2- 苯基吡啶根合 -N, C²) 铱 (III) (Irppy) 被用作发射层中的掺杂剂。在器件 A1 (对照) 中, CBP 被用作发射层中的主体材料, 并且 BCP 被用作空穴阻挡材料。在器件 A2 中, CBP 被用作发射层中的主体材料, 并且 TMPP* 被用作空穴阻挡材料。在器件 A3 中, TMPP* 被用作发射层中的主体材料, 并且 BCP 被用作空穴阻挡层。

[0110] 在器件组 B 中, 双 (2- 苯基喹啉基 -N, C²) 铱 (III) (PQIr) 被用作发射层中的掺杂剂。在器件 B1 (对照) 中, CBP 被用作发射层中的主体材料, 并且 BCP 被用作空穴阻挡材料。在器件 B2 中, CBP 被用作发射层中的主体材料, 并且 TMPP* 被用作空穴阻挡材料。在器件 B 3 中, TMPP* 被用作发射层中的主体材料, 并且 BCP 被用作空穴阻挡材料。在器件 B4 中, TMPP* 被用作发射材料中的主体材料并且被用作空穴阻挡材料。

[0111] 在器件组 C 中, PQIr 被用作发射层中的掺杂剂。器件 C1 (对照) 与器件 B1 相同。在器件 C2 中, CBP 被用作发射层中的主体材料, 并且 TMPP 被用作空穴阻挡材料。在器件 C3 中, TMPP 被用作发射层中的主体材料, 并且 BCP 被用作空穴阻挡材料。在器件 C4 中, TMPP 被用作发射材料中的主体材料并且被用作空穴阻挡材料。

[0112] 所有 OLED 在室温和压力下在开放的环境中测试。LabVIEW 程序被用于测量所述器件的亮度和电流 - 电压 (I-V) 特性。使用 Keithley 2400 电源表 (source meter) 来向所述 OLED 加电 (power-up), 并且从所述器件的前方发射的光通过配有 Newport 1835-C 光计量器 (opticalmeter) 的 UV-818Si 光阴极收集。所述器件的电致发光光谱使用 C-60SE 型分光荧光计记录。

[0113] 图 3 显示了器件 A1-A3 的量子效率对电流密度的图。在发射层中使用 TMPP* 作为主体材料和使用 Irppy 作为掺杂剂的器件 A3 (三角) 具有低的量子效率, 这是因为由掺杂剂导致的主体材料电子传输猝灭。在空穴阻挡层中使用 TMPP* 的器件 A2 (半充满的圆圈) 具有高的效率, 这是由于 TMPP* 的空穴 / 激子阻挡能力。在该例中, 器件 A2 具有对照器件 A1 (方块) 的效率的两倍以上的效率。

[0114] 图 4 显示了器件 A1-A3 的亮度对电压的图。器件 A3 是暗的, 因为 Irppy 对 TMPP* 主体材料的猝灭增加了激发的掺杂剂的非辐射松弛。器件 A2 是明亮的, 因为 TMPP* 对空穴 / 激子的阻挡增加了平衡的再结合并减少激子的非辐射松弛。在该例中, 器件 A2 比对照器件 A1 暗, 但是二者具有大致相同的开启电压。

[0115] 图 5 显示了器件 A1-A3 的电流密度对电压的图。器件 A3 具有电流泄漏和高的开启电压。从激发的掺杂剂至 TMPP* 主体材料的电子传输产生过量的空穴。因为 I-V 由电子流动支配, 电子具有低的迁移率, 并且过量的空穴不得不等待更长时间来与电子再结合。还有, 在空间电荷限制 (SCLC) 区中的过量的空穴可能因内电场的轻微充电而产生对输入的电子的阻隔。这些因素可以延长器件的开启电压。相反, 器件 A2 显示了最小的短路或电流泄漏。在该例中, 器件 A2 的 I-V 曲线形状和开启电压与对照器件 A1 相当。

[0116] 图 6 显示了器件 A1-A3 的电致发光光谱。器件 A3 显示了可归因于 Irppy 的 515nm 的 $\lambda_{\text{最大}}$, 另一个 541 的 $\lambda_{\text{最大}}$ 可能可归因于在 TMPP* 和 NPD 间形成的激发复合体的发射。器件 A2 显示了可归因于 Irppy 的 512nm 的 $\lambda_{\text{最大}}$ 。仅观察到来自掺杂剂的电致发光。这一数据证明, TMPP* 作为电子传输体和空穴阻挡体很好地发挥了作用。

[0117] 图 7 显示了器件 B1-B4 的量子效率对电流密度的图。在发射层中使用 TMPP* 作为主体材料和使用 PQIr 作为掺杂剂的器件 B3 (倒三角) 具有低的量子效率, 这是因为由掺杂剂导致的主体材料电子传输猝灭。使用 TMPP* 作为发射材料中的主体材料和作为空穴阻挡材料的器件 B4 (正三角) 具有非常低的量子效率和非常短的寿命。与对照器件 B1 (方块) 相比, 器件 B2 (圆圈) 由于 TMPP* 的空穴 / 激子阻挡能力而是非常有效的。在该例中, 器件 B2 具有对照器件 B1 的效率的 1.5 倍以上的效率。

[0118] 图 8 显示了器件 B1-B4 的亮度对电压的图。器件 B3 是暗的, 因为 Irppy 掺杂剂对 TMPP* 主体材料的猝灭增加了激发的掺杂剂的非辐射松弛。同样, 由于所述猝灭效应, 器件 B4 是暗的。在 TMPP* 和 NPD 间形成的激发复合体 (发射性的或非发射性的) 也可能导致效率的降低。器件 B2 因为 TMPP* 的空穴 / 激子阻挡能力而是明亮的和有效的, TMPP* 的空穴 / 激子阻挡能力增加了平衡的再结合并减少了激子的非辐射松弛。因为 TMPP* 的三重

态能量比 PQIr 的三重态能量高得多,能量传输是更有效的,并且所述器件更亮。在该例中,器件 B2 比对照器件 B1 亮。

[0119] 图 9 显示了器件 B1-B4 的电流密度对电压的图。器件 B2 的 I-V 曲线形状和开启电压与对照器件 B1 类似。器件 4 的 I-V 图显示了不足,但是器件 3 的 I-V 图是好的。图 10 显示了器件 B1-B3 的电致发光光谱。这些器件中的每一个都仅显示了 PQIr 发射。

[0120] 图 11 显示了器件 C1-C4 的量子效率对电流密度的图。在发射层中使用 TMPP 作为主体材料和使用 PQIr 作为掺杂剂的器件 C3(倒三角)具有低的量子效率,这是因为由掺杂剂导致的主体材料电子传输猝灭。使用 TMPP 作为发射材料中的主体材料和作为空穴阻挡材料的器件 B4(正三角)也因为由掺杂剂导致的主体材料电子传输猝灭而具有低的量子效率。还有,因为 TMPP 不具有玻璃化转变温度 T_g ,在沉积时可能形成晶态岛,其减少了从 TMPP 至 PQIr 的能量传递,使得从 Alq₃ 的发射变成是占优势的。

[0121] 图 12 显示了器件 C1-C4 的电致发光光谱。器件 C1-C3 仅显示了 PQIr 发射 ($\lambda_{\text{最大}} = 595\text{nm}$)。器件 C4 除 PQIr 发射外还显示了 Alq₃ 发射 ($\lambda_{\text{最大}} = 510\text{nm}$)。

[0122] 上述结果证明,在有机发光器件中使用本文公开的邻苯二甲酰亚胺化合物可以改进器件的性能和效率。

[0123] 材料定义:

[0124] 在这里使用的一些缩写是指如下材料:

[0125] CBP:4,4'-N,N'-二咔唑-联苯

[0126] m-MTDATA:4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯基胺

[0127] Alq₃:三(8-羟基喹啉)铝

[0128] Bphen:4,7-二苯基-1,10-菲咯啉

[0129] n-Bphen:n-掺杂的 Bphen(用锂掺杂)

[0130] F₄-TCNQ:四氟-四氰基-二甲基苯醌

[0131] p-MTDATA:p-掺杂的 m-MTDATA(用 F₄-TCNQ 掺杂)

[0132] Ir(ppy)₃:三(2-苯基吡啶)合铱

[0133] Ir(ppz)₃:三(1-苯基吡唑根,N,C(2'))合铱(III)

[0134] BCP:2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉

[0135] TAZ:3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三唑

[0136] CuPc:铜酞菁

[0137] ITO:氧化铟锡

[0138] NPD:N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-联苯胺

[0139] TPD:N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-联苯胺

[0140] BA1q:双(2-甲基-8-羟基喹啉根)·4-苯基苯酚根合铝(III)

[0141] mCP:1,3-N,N'-二咔唑-苯

[0142] DCM:4-(二氰基亚乙基)-6-(4-二甲基氨基苯乙烯基)-2-甲基-4H-吡喃

[0143] DMQA:N,N'-二甲基喹吖啶酮

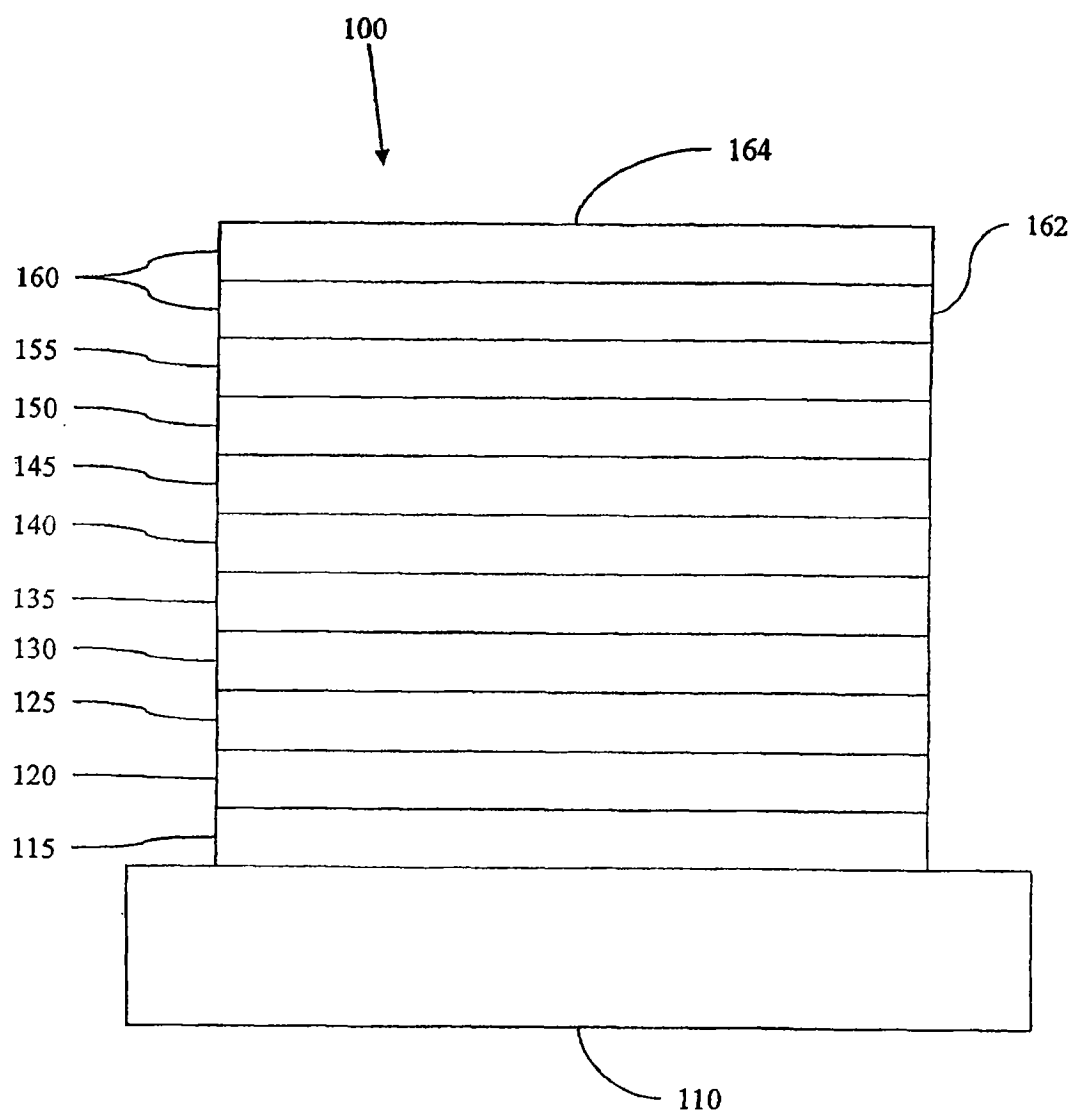


图 1

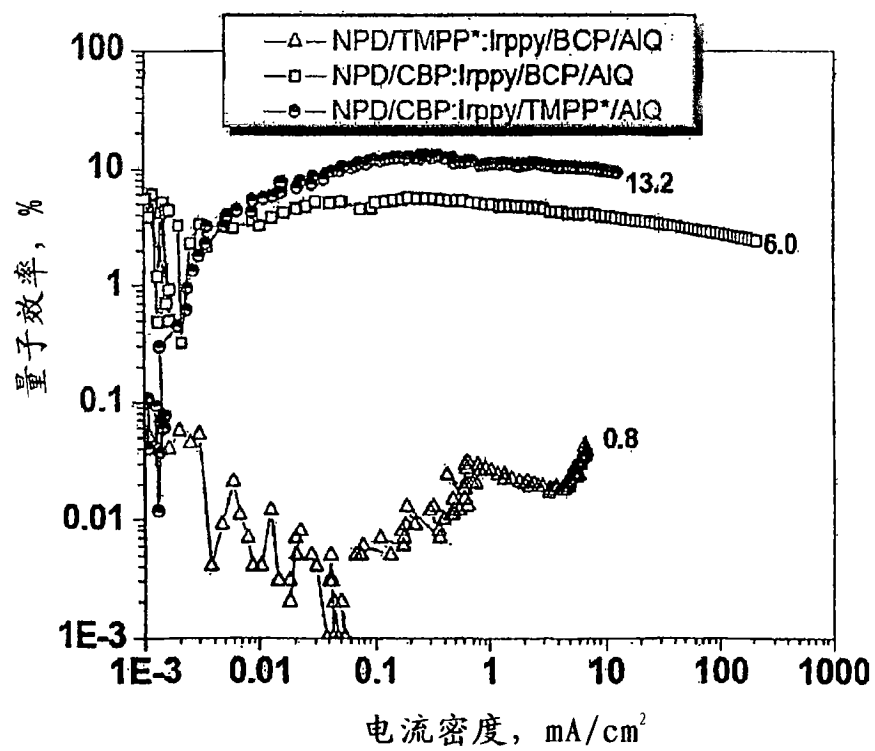
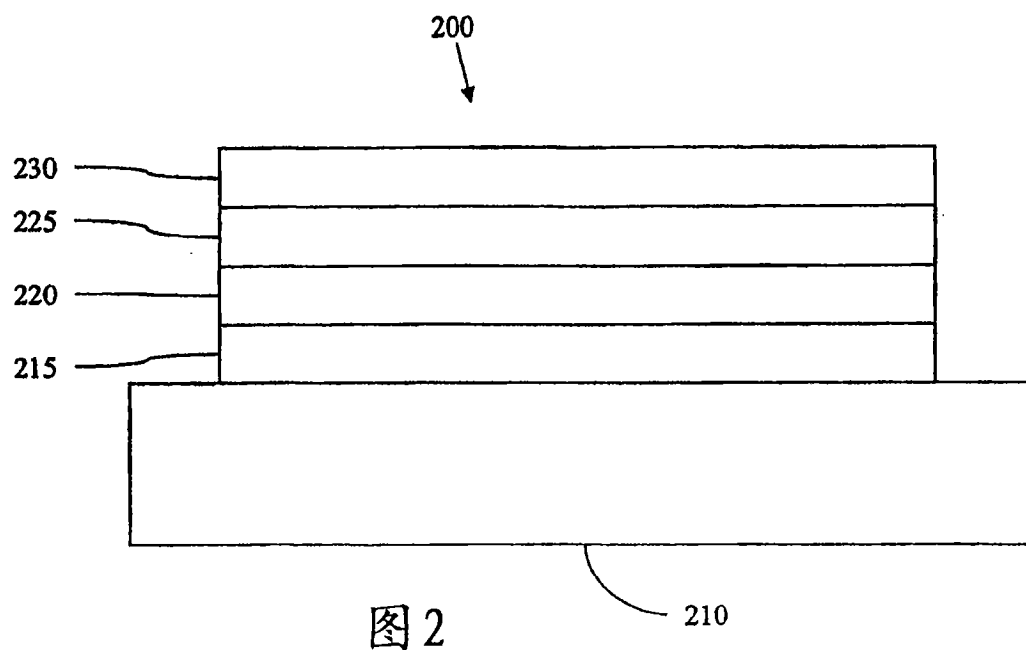
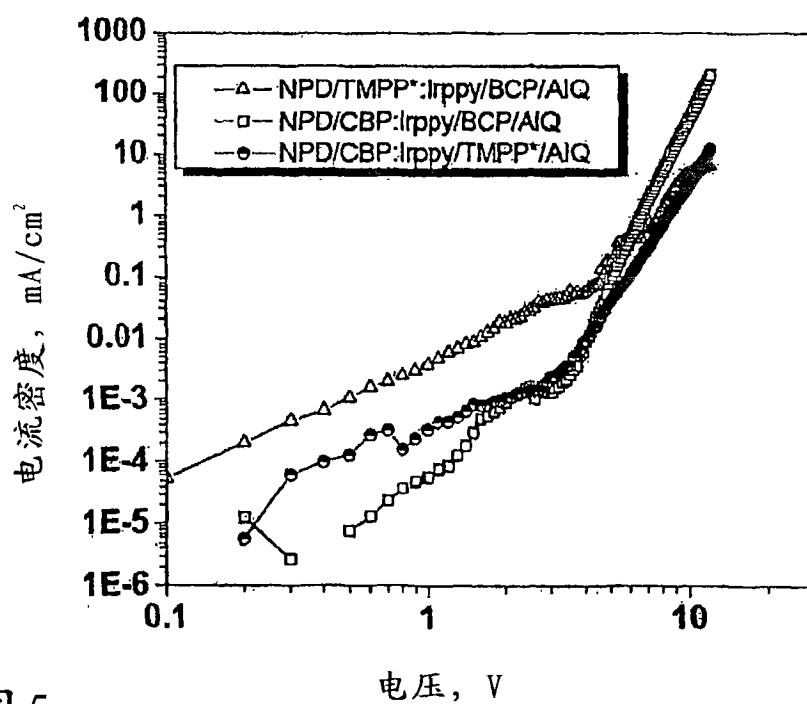
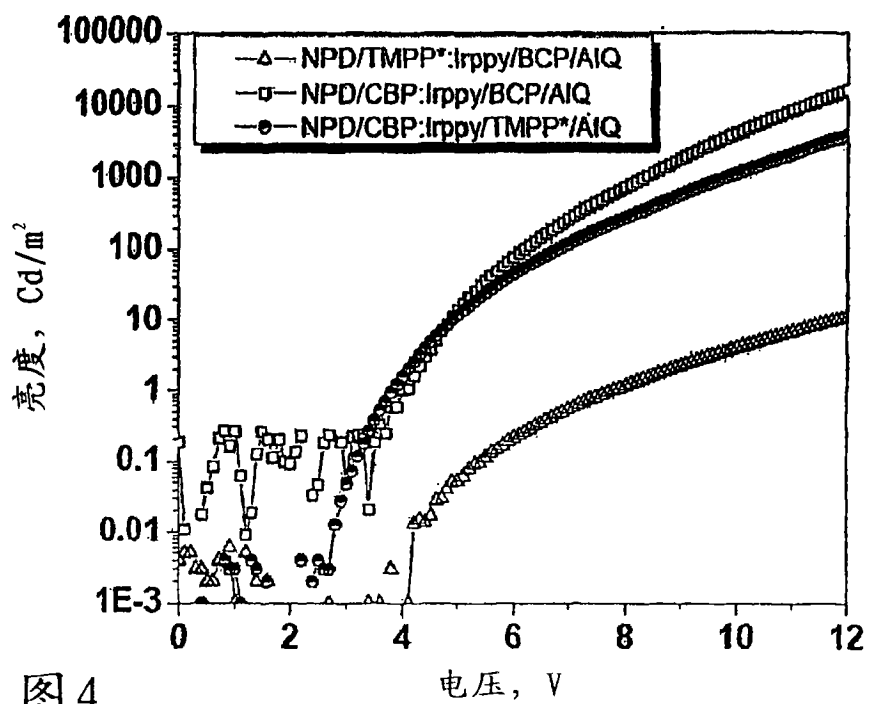


图 3



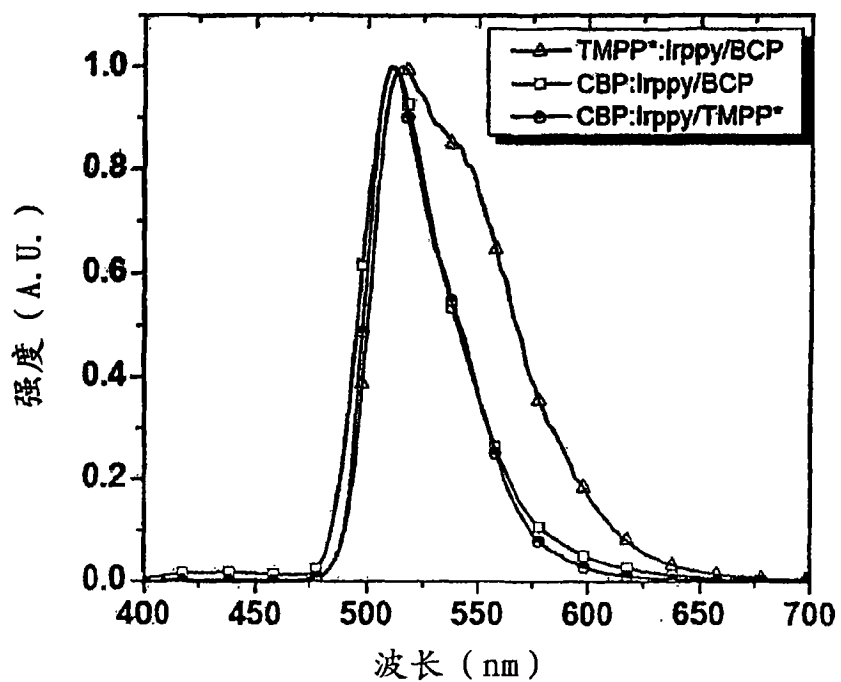


图 6

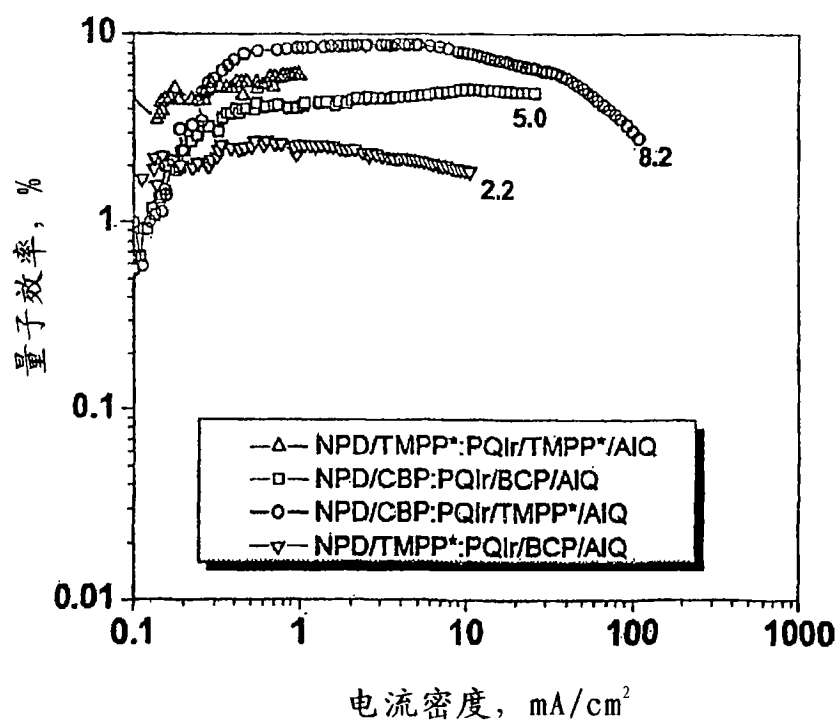


图 7

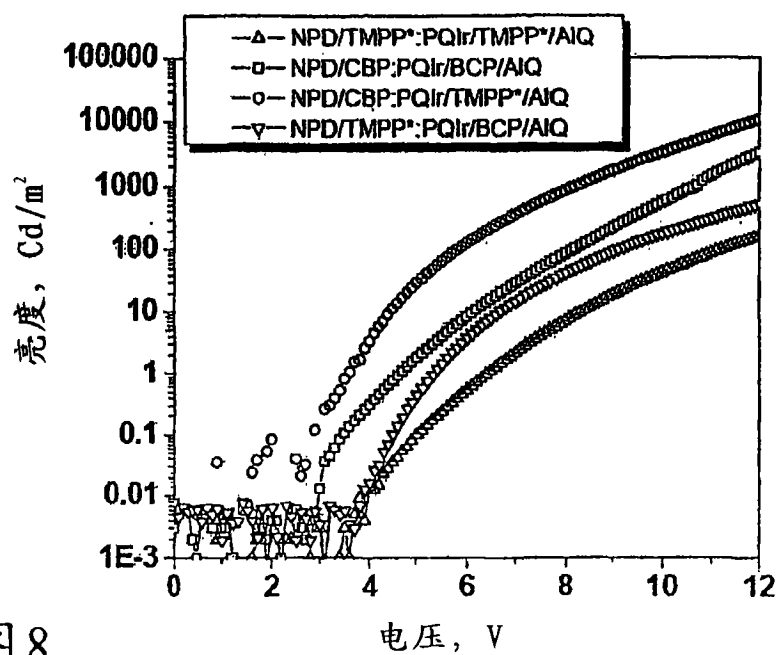


图 8

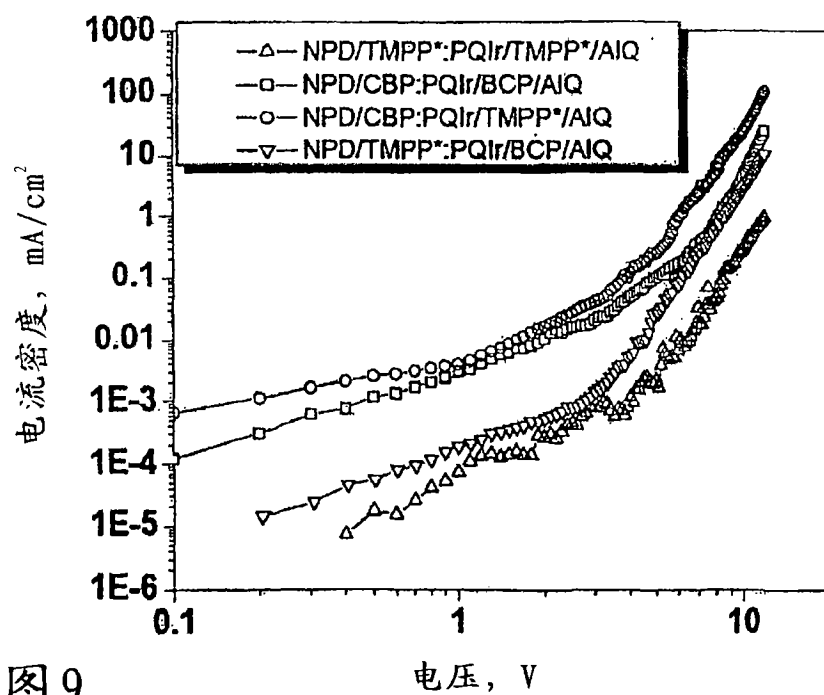
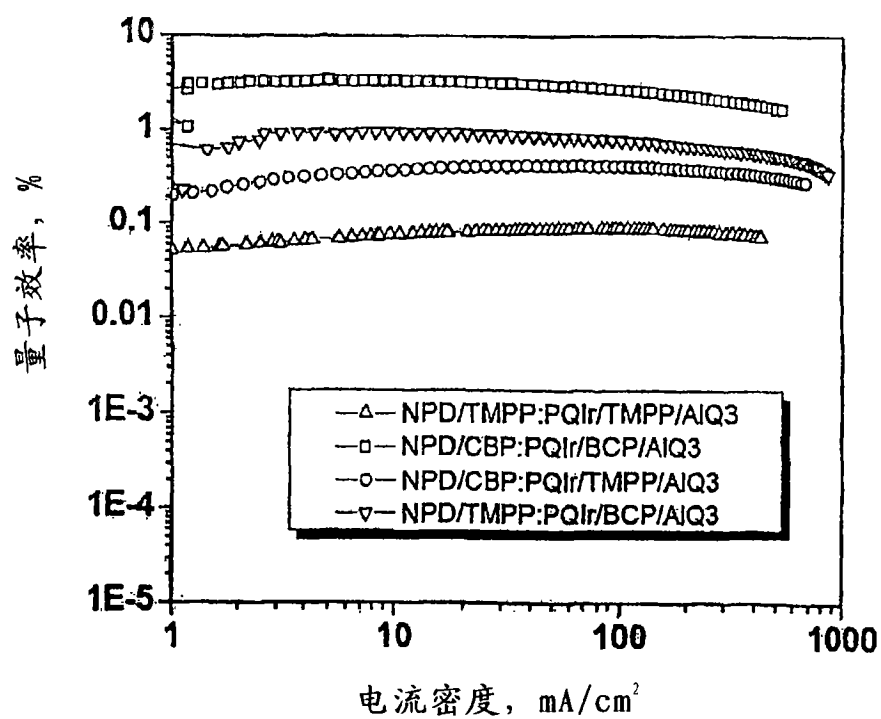
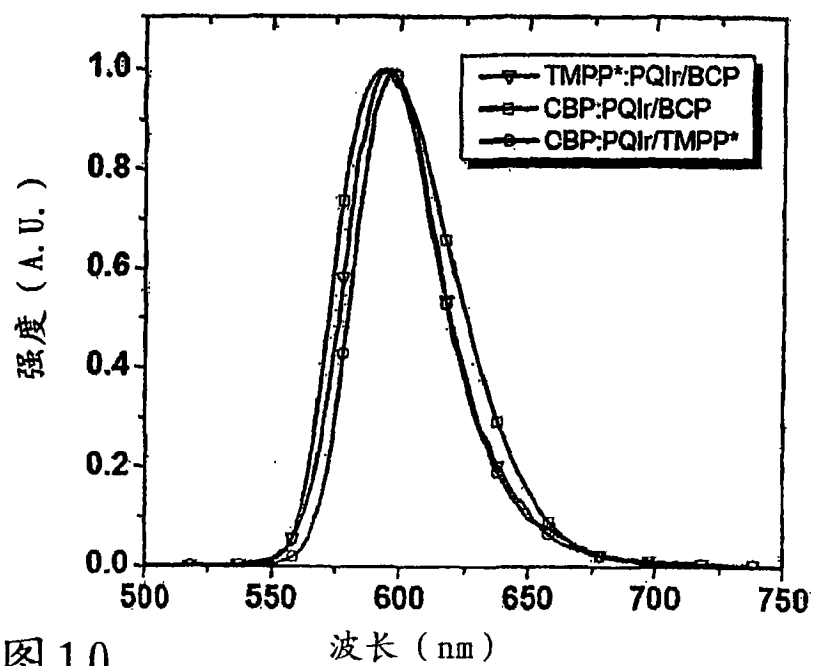


图 9



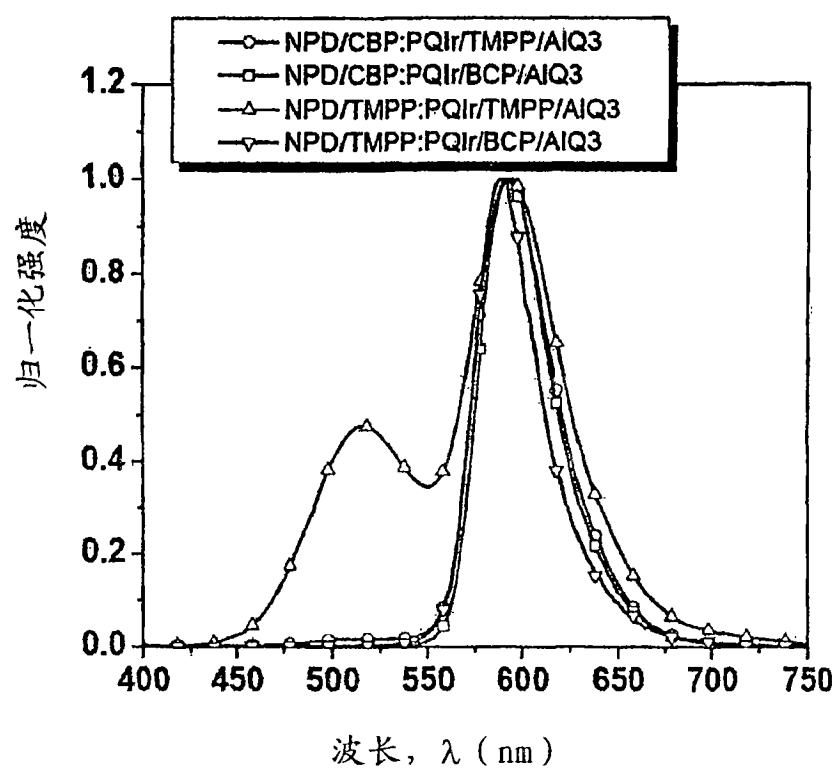


图 12

专利名称(译)	使用邻苯二甲酰亚胺化合物的有机电子器件		
公开(公告)号	CN101454921B	公开(公告)日	2012-05-23
申请号	CN200780019524.3	申请日	2007-04-12
[标]申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学		
申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学		
当前申请(专利权)人(译)	南加利福尼亚大学		
[标]发明人	AM哈桑 ME汤普森		
发明人	A· M· 哈桑 M· E· 汤普森		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 C07D209/48		
CPC分类号	C07D209/48 H01L51/5012 H01L51/0072 C07D403/10 H01L51/0085 H01L51/42 H01L51/5096 H01L2251/308 H01L51/0053 H01L51/0081 C07D403/08 Y02E10/549		
代理人(译)	宁家成		
优先权	60/792120 2006-04-13 US		
其他公开文献	CN101454921A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

包含邻苯二甲酰亚胺化合物的有机电子器件。本文公开的邻苯二甲酰亚胺化合物是电子传输物质，其具有大的HOMO-LUMO能隙、高的三重态能量、大的还原电势和/或热和化学稳定性。这样，这些邻苯二甲酰亚胺化合物适用于各种有机电子器件中的任何一种，例如OLED和太阳能电池。在OLED5中，所述邻苯二甲酰亚胺化合物可以发挥各种功能，例如作为发射层中的主体材料，作为空穴阻挡材料，或作为电子传输材料。在太阳能电池中，所述邻苯二甲酰亚胺化合物可以发挥各种功能，例如作为激子阻挡材料。公开了可以适用于本发明的邻苯二甲酰亚胺化合物的各种实例。

