



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102823013 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 12

(21) 申请号 201080065728. 2

(22) 申请日 2010. 03. 25

(85) PCT申请进入国家阶段日
2012. 09. 25

(86) PCT申请的申请数据
PCT/US2010/028676 2010. 03. 25

(87) PCT申请的公布数据
W02011/119162 EN 2011. 09. 29

(71) 申请人 通用显示公司
地址 美国新泽西州

(72) 发明人 夏传军 田广玉

(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.
H01L 51/50 (2006. 01)
H01L 51/00 (2006. 01)

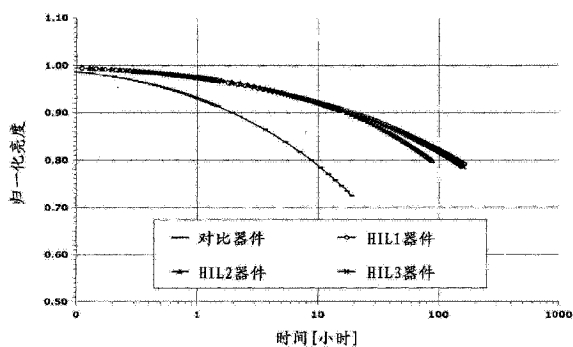
权利要求书 15 页 说明书 50 页 附图 2 页

(54) 发明名称

可溶液处理的掺杂的三芳基胺空穴注入材料

(57) 摘要

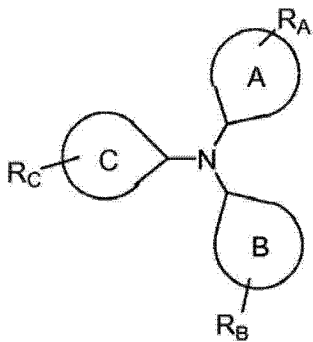
本发明提供了用于制造溶液处理的 OLED 的方法。该方法包括沉积包含有机电子受体和有机电子供体的混合物的有机层，以形成不可溶于非极性溶剂的层。含有该有机层的器件可表现出改善的寿命，并具有更低的工作电压，同时保持良好的发光效率。



1. 制造有机发光器件的方法,该方法包括:

提供电极;

通过溶液处理沉积与电极接触的第一有机层,其中该第一有机层包含有机电子受体,和具有下式的有机电子供体:



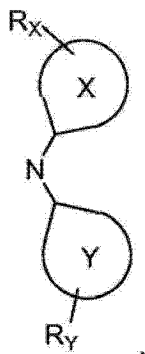
其中 A、B 和 C 为 5 或 6 元的环或杂环;

其中 R_A 、 R_B 和 R_C 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基;并

且

其中 R_A 、 R_B 和 R_C 任选地与 A、B 和 C 稠合;并且

其中 R_A 、 R_B 和 R_C 的至少两个含有以下结构:



其中 X 和 Y 独立地为 5 或 6 元的环或杂环;

其中 R_X 和 R_Y 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基;

其中 R_X 和 R_Y 任选地与 X 和 Y 稠合;

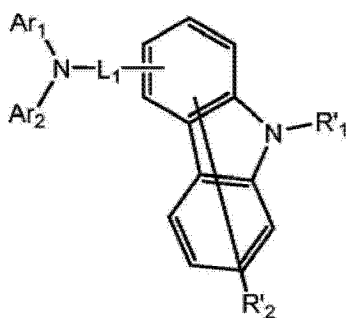
其中 R_X 和 R_Y 任选地与 A 和 B 连接;以及

加热第一有机层以形成不可溶于非极性溶剂的层。

2. 权利要求 1 的方法,其中非极性溶剂选自苯、四氟化碳、环己烷、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、二乙醚、庚烷、己烷、甲基丁基醚、戊烷、二异丙基醚、甲苯和二甲苯。

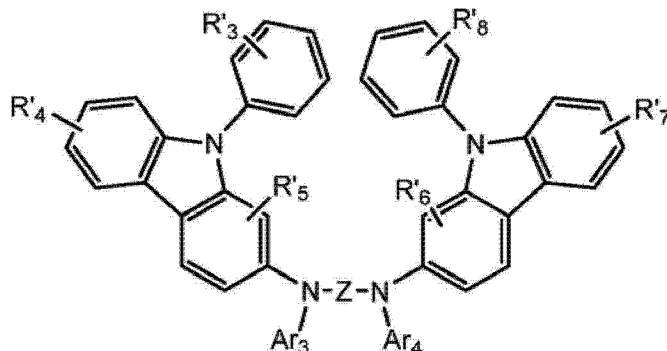
3. 权利要求 1 的方法,其中非极性溶剂为甲苯。

4. 权利要求 1 的方法,其中该有机电子供体具有下式:



其中 L_1 表示具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的亚芳基, 取代或未取代的亚芳基, 或者具有形成环的 5 至 60 个原子的取代或未取代的亚杂芳基; Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的芳基, 或者具有形成环的 5 至 60 个原子的取代或未取代的杂芳基; R'_1 表示具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的芳基; R'_2 表示氢原子, 具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的芳基, 具有 1 至 50 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有形成环的 6 至 50 个原子的取代或未取代的芳氧基, 具有形成环的 5 至 50 个原子的取代或未取代的芳硫基, 具有 2 至 50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基羰基, 被具有形成芳环的 6 至 50 个碳原子的取代或未取代的芳基取代的氨基, 卤素原子、氰基、硝基、羟基或羰基; 条件是 Ar_1 和 Ar_2 均不含芴结构, 并且由该式表示的芳族胺衍生物中的咪唑结构的数目为 1 或 2。

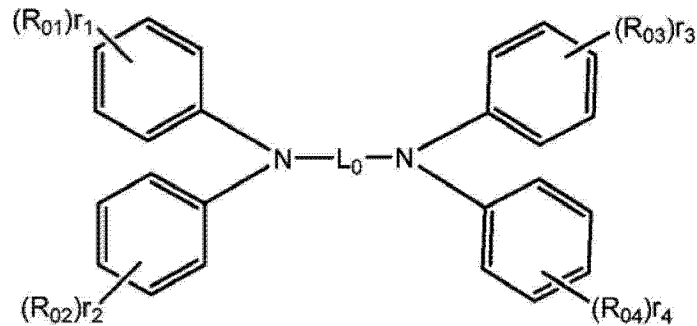
5. 权利要求 1 的方法, 其中该有机电子供体具有下式:



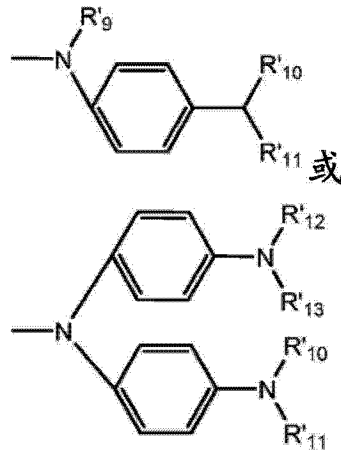
其中 Z 选自取代或未取代的 C1-C30 亚烷基, 取代或未取代的 C2-C30 亚烯基, 取代或未取代的 C6-C30 亚芳基, 取代或未取代的 C2-C30 亚杂芳基, 以及取代或未取代的 C2-C30 杂环基团; R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 和 R'_8 各自独立地选自氢原子, 取代或未取代的 C1-C30 烷基, 取代或未取代的 C1-C30 烷氧基, 取代或未取代的 C6-C30 芳基, 取代或未取代的 C6-C30 芳氧基, 取代或未取代的 C2-C30 杂环基团, 取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基团, 羟基, 氰基, 以及取代或未取代的氨基, 并且, 可选地, R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 和 R'_8 中的两个或更多个相邻基团可以彼此连接以形成饱和或不饱和的碳环; 并且

其中 Ar_3 和 Ar_4 各自独立地为取代或未取代的 C6-C30 芳基或者取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

6. 权利要求 1 的方法, 其中该有机电子供体具有下式:



其中 L_0 是邻亚苯基、对亚苯基和间亚苯基中的任意一个, 其具有两个、三个或四个环并且具有取代基, 条件是当 L_0 是具有四个环的亚苯基时, 该亚苯基可以在其中的某处具有未取代或取代的氨基苯基, 并且 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 和 R_{04} 是下列基团的任意一个:



其中 R'_{9} 、 R'_{10} 、 R'_{11} 、 R'_{12} 和 R'_{13} 各自为取代或未取代的芳基, 并且 r_1 、 r_2 、 r_3 和 r_4 各自为 0 至 5 的整数, 条件是 $r_1+r_2+r_3+r_4 \geq 1$ 。

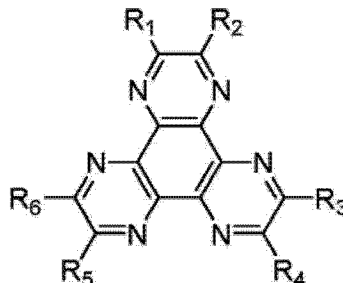
7. 权利要求 1 的方法, 其中该电极为阳极, 并且该第一有机层沉积成与该阳极接触。

8. 权利要求 1 的方法, 其中将含有非极性溶剂的第二有机层沉积于第一有机层上方, 并且第一有机层不可溶于第二有机层中的非极性溶剂。

9. 权利要求 1 的方法, 其中该第一有机层为空穴注入层。

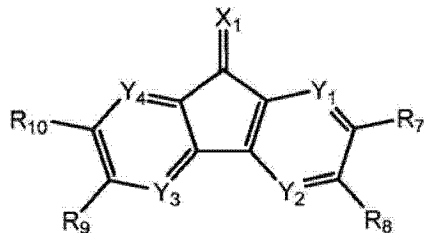
10. 权利要求 1 的方法, 其中该第二有机层为空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层或发光层。

11. 权利要求 1 的方法, 其中该有机电子受体选自具有下式的化合物:

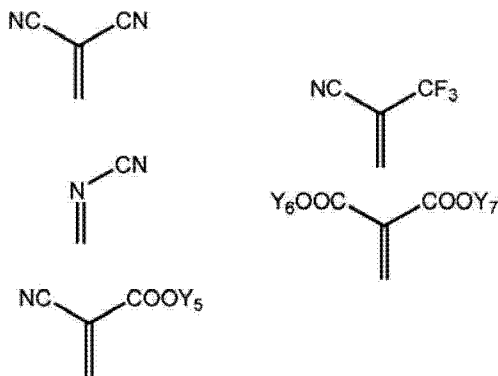


其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、卤素、腈、硝基、磺酰基、亚砷、磺酰胺、磺酸酯、三氟甲基、酯、酰胺、直链或支化的 C1-C12 烷氧基、直链或支化的 C1-C12 烷基、芳族或非芳族(取代或未取代的)杂环、取代或未取代的芳基、单或二(取代或未取代的)芳基胺、以及(取代或未取代的)烷基-(取代或未取代的)芳基胺; 或者其中 R_1 和 R_2 、 R_3 和 R_4 以及 R_5 和 R_6

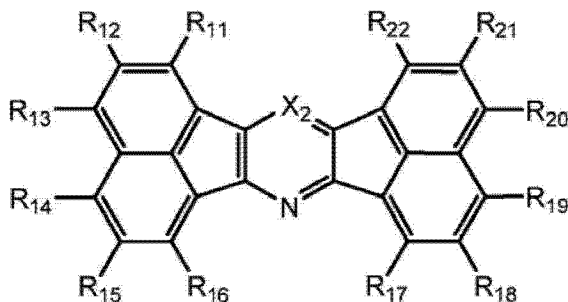
结合以形成环结构,该环结构包括芳环、杂芳环或非芳环,并且各个环是取代或未取代的;



其中 Y₁ 至 Y₄ 独立地为碳原子或氮原子, R₇ 至 R₁₀ 独立地为氢原子、烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环、卤素原子、氟代烷基或氰基, R₇ 和 R₈ 以及 R₉ 和 R₁₀ 独立地键合以形成取代或未取代的芳环或者取代或未取代的杂环, X₁ 选自:

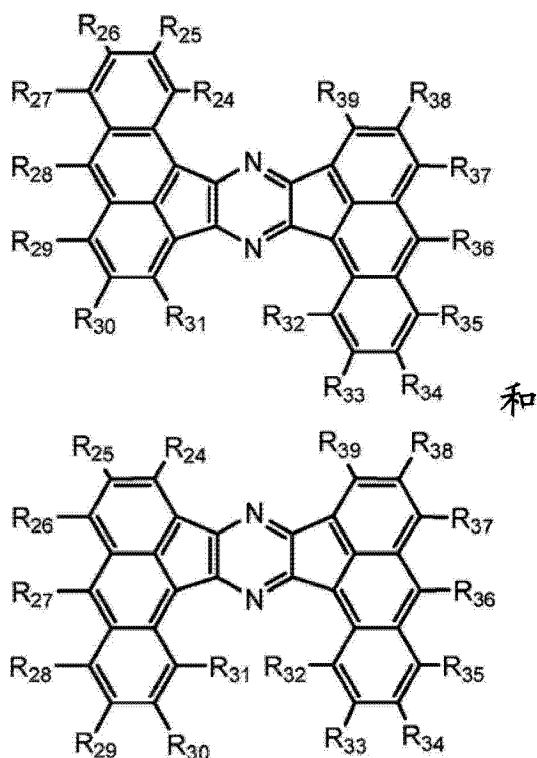


其中 Y₅ 至 Y₇ 独立地为氢原子、氟代烷基、烷基、芳基或杂环基团;并且 Y₆ 和 Y₇ 可以形成环;

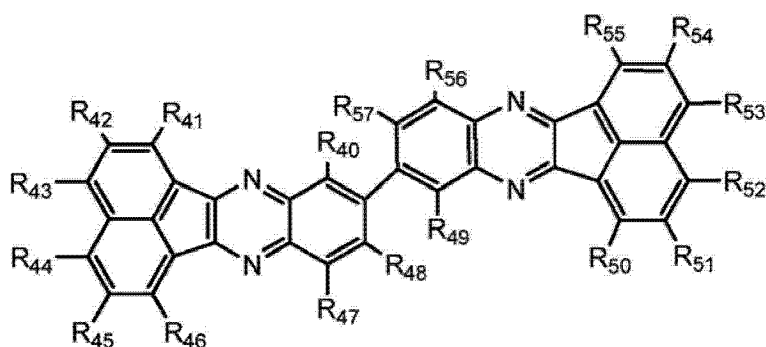


其中 X₂ 为 $\begin{matrix} R_{23} \\ | \\ C/N \end{matrix}$,

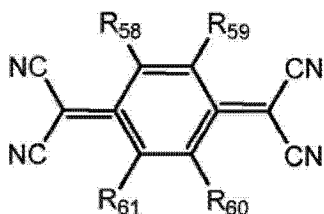
其中 C(R₂₃) 或 N、R₁₁ 至 R₂₃ 各自独立地表示氢原子,具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基,具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基,具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基,三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基,芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基,卤素原子,或者氰基,条件是 R₁₁ 至 R₂₃ 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子,并且 R₁₁ 至 R₂₃ 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构;



其中 R_{24} 至 R_{39} 各自独立地表示氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基, 芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基, 卤素原子, 或者氰基, 条件是 R_{24} 至 R_{39} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子, 并且 R_{24} 至 R_{39} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构;

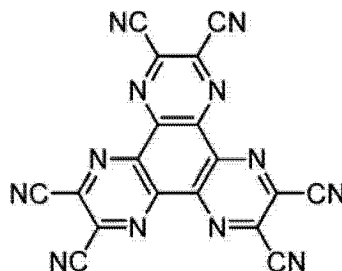


其中 R_{40} 至 R_{57} 各自独立地表示氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基, 芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基, 卤素原子, 或者氰基, 条件是 R_{40} 至 R_{57} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子, 并且 R_{40} 至 R_{57} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构; 以及



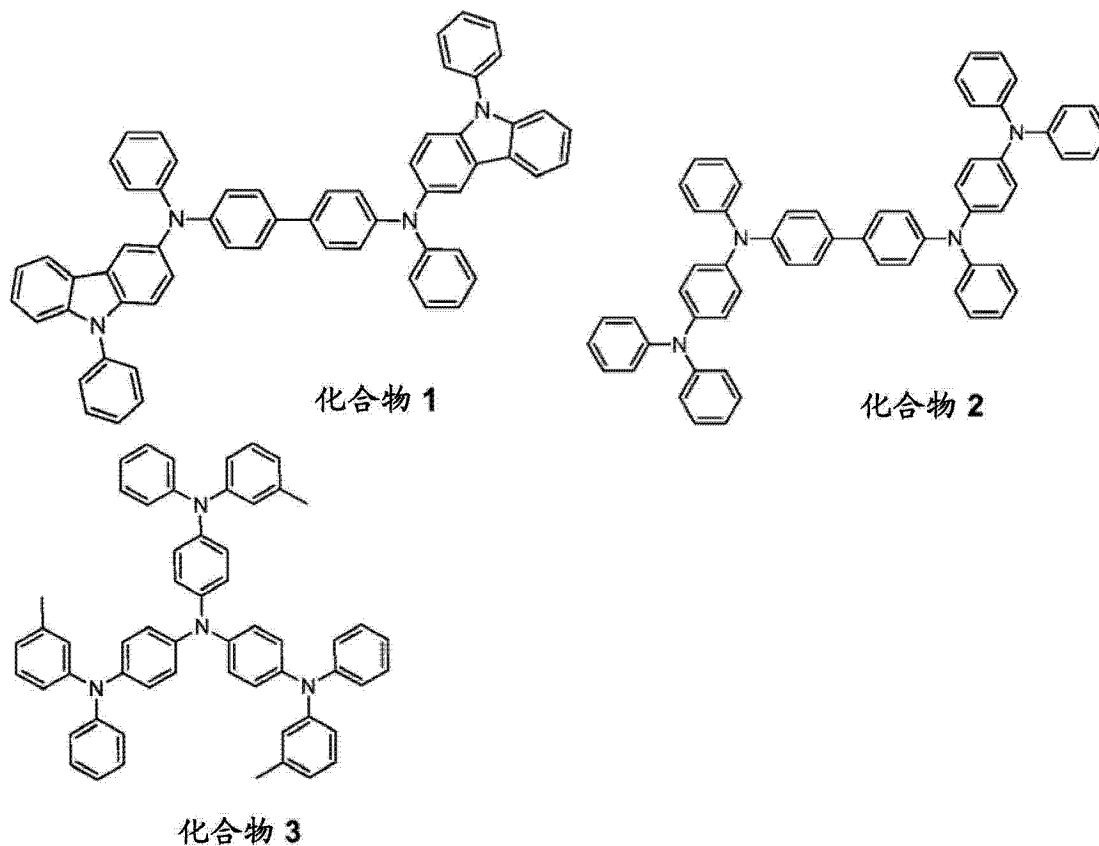
其中 R_{58} - R_{61} 独立地表示氢, 氟, 或者独立地选自以下的取代基: 腈(-CN)、硝基(-NO₂)、磺酰基(-SO₂R)、亚砷(-SOR)、三氟甲基(-CF₃)、酯(-CO-DR)、酰胺(-CONHR 或 -CO-NRR')、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基或者取代或未取代的烷基, 其中 R 和 R' 包括取代或未取代的烷基或芳基; 或者, R_{58} 和 R_{59} 或者 R_{60} 和 R_{61} 结合以形成环结构, 该环结构包括芳环、杂芳环或非芳环, 并且各个环是取代或未取代的。

12. 权利要求 1 的方法, 其中该有机电子受体为:

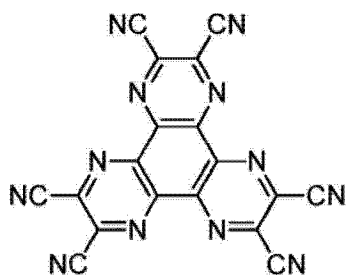


掺杂剂 1。

13. 权利要求 1 的方法, 其中该有机电子供体选自:

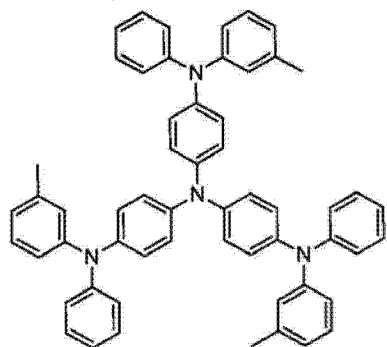
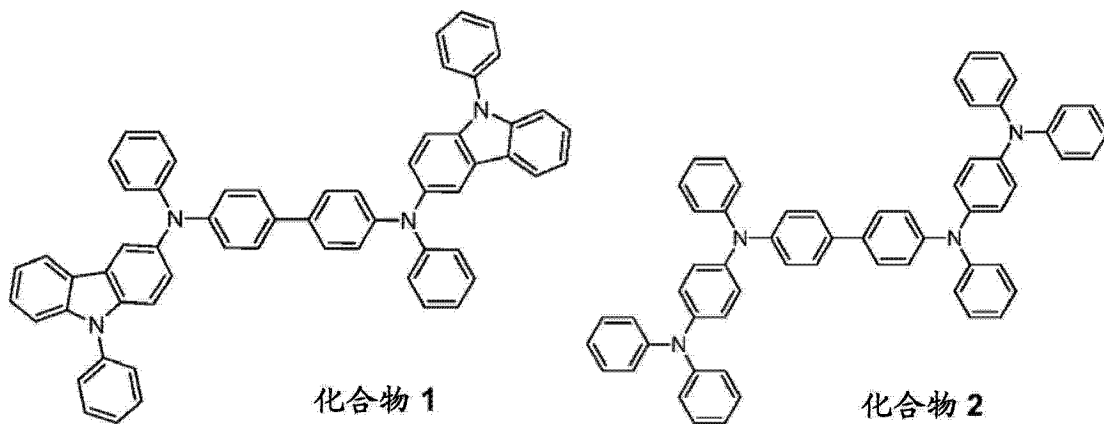


14. 权利要求 1 的方法, 其中该有机电子受体为:

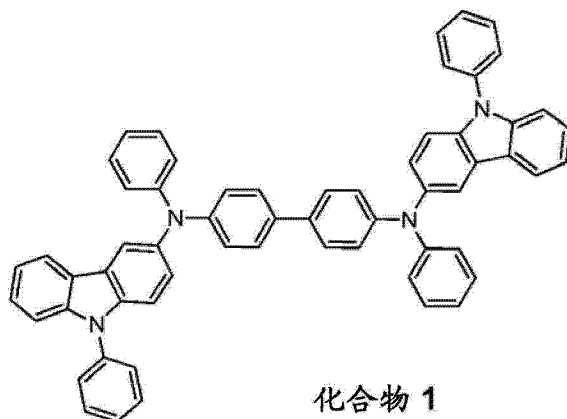


掺杂剂 1, 并且

其中该有机电子供体选自：



15. 权利要求 14 的方法, 其中该有机电子供体为：



16. 权利要求 1 的方法, 其中该溶液处理为旋转涂布或喷墨印刷。

17. 权利要求 1 的方法, 其中有机电子受体和有机电子供体以 1:1 或 2:1 的摩尔比混合。

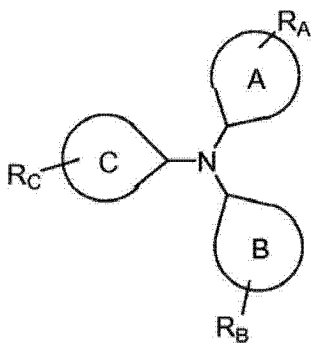
18. 权利要求 1 的器件,其中当将组合物在不低于约 100℃且不高于约 250℃的温度下加热时,形成不可溶的有机层。

19. 第一器件,其包含有机发光器件,该有机发光器件进一步包含:

阳极;

阴极;以及

位于该阳极和该阴极之间的第一有机层,其中该第一有机层包含有机电子受体,和具有下式的有机电子供体:



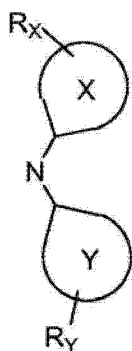
其中 A、B 和 C 为 5 或 6 元的环或杂环;

其中 R_A 、 R_B 和 R_C 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基;并

且

其中 R_A 、 R_B 和 R_C 任选地与 A、B 和 C 稠合;并且

其中 R_A 、 R_B 和 R_C 的至少两个含有以下结构:



其中 X 和 Y 独立地为 5 或 6 元的环或杂环;

其中 R_X 和 R_Y 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基;

其中 R_X 和 R_Y 任选地与 X 和 Y 稠合;

其中 R_X 和 R_Y 任选地与 A 和 B 连接;并且

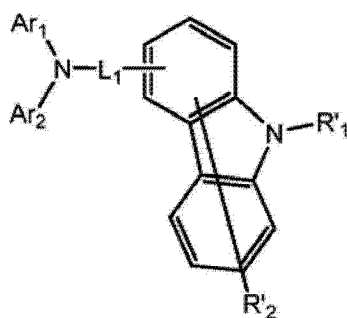
其中当加热该组合物时,有机电子受体和有机电子供体形成不可溶的有机层。

20. 权利要求 19 的器件,其中该有机电子受体和有机电子供体形成不可溶于非极性溶剂的层。

21. 权利要求 19 的器件,其中非极性溶剂选自苯、四氟化碳、环己烷、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、二乙醚、庚烷、己烷、甲基丁基醚、戊烷、二异丙基醚、甲苯和二甲苯。

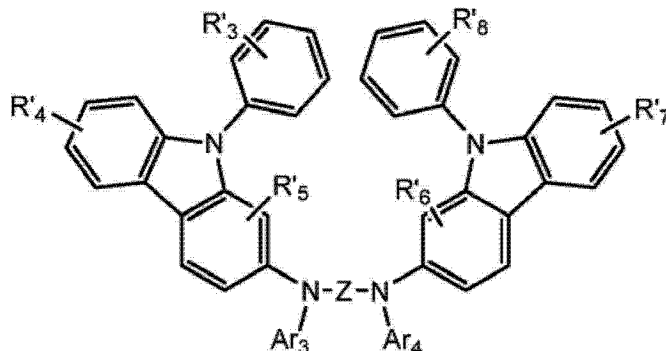
22. 权利要求 19 的器件,其中非极性溶剂为甲苯。

23. 权利要求 19 的方法,其中该有机电子供体具有下式:



其中 L_1 表示具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的亚芳基, 取代或未取代的亚苄基, 或者具有形成环的 5 至 60 个原子的取代或未取代的亚杂芳基; Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的芳基, 或者具有形成环的 5 至 60 个原子的取代或未取代的杂芳基; R'_1 表示具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的芳基; R'_2 表示氢原子, 具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的芳基, 具有 1 至 50 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有形成环的 6 至 50 个原子的取代或未取代的芳氧基, 具有形成环的 5 至 50 个原子的取代或未取代的芳硫基, 具有 2 至 50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基羰基, 被具有形成芳环的 6 至 50 个碳原子的取代或未取代的芳基取代的氨基, 卤素原子、氰基、硝基、羟基或羰基; 条件是 Ar_1 和 Ar_2 均不含苄结构, 并且由该式表示的芳族胺衍生物中的咪唑结构的数目为 1 或 2。

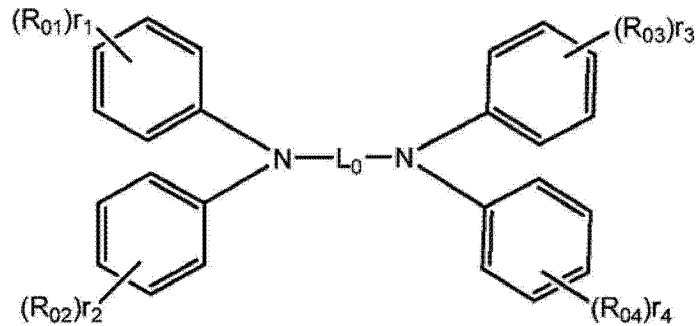
24. 权利要求 19 的方法, 其中该有机电子供体具有下式:



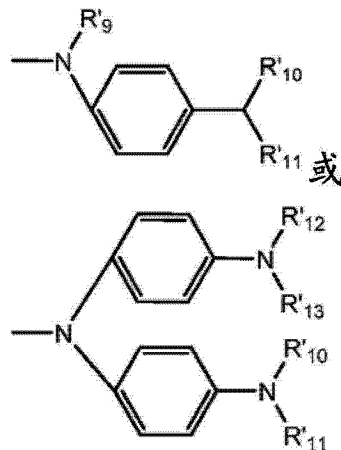
其中 Z 选自取代或未取代的 C1-C30 亚烷基, 取代或未取代的 C2-C30 亚烯基, 取代或未取代的 C6-C30 亚芳基, 取代或未取代的 C2-C30 亚杂芳基, 以及取代或未取代的 C2-C30 杂环基团; R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 和 R'_8 各自独立地选自氢原子, 取代或未取代的 C1-C30 烷基, 取代或未取代的 C1-C30 烷氧基, 取代或未取代的 C6-C30 芳基, 取代或未取代的 C6-C30 芳氧基, 取代或未取代的 C2-C30 杂环基团, 取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基团, 羟基, 氰基, 以及取代或未取代的氨基, 并且, 可选地, R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 和 R'_8 中的两个或更多个相邻基团可以彼此连接以形成饱和或不饱和的碳环; 并且

其中 Ar_3 和 Ar_4 各自独立地为取代或未取代的 C6-C30 芳基或者取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

25. 权利要求 19 的方法, 其中该有机电子供体具有下式:



其中 L_0 是邻亚苯基、对亚苯基和间亚苯基中的任意一个, 其具有两个、三个或四个环并且具有取代基, 条件是当 L_0 是具有四个环的亚苯基时, 该亚苯基可以在其中的某处具有未取代或取代的氨基苯基, 并且 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 和 R_{04} 是下列基团的任意一个:



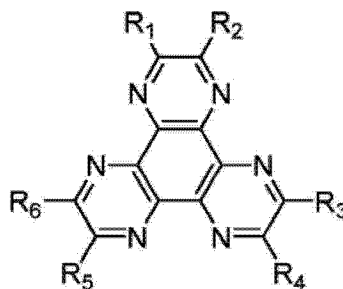
其中 R'_9 、 R'_{10} 、 R'_{11} 、 R'_{12} 和 R'_{13} 各自为取代或未取代的芳基, 并且 r_1 、 r_2 、 r_3 和 r_4 各自为 0 至 5 的整数, 条件是 $r_1+r_2+r_3+r_4 \geq 1$ 。

26. 权利要求 19 的器件, 其中该第一有机层沉积成与该阳极接触。

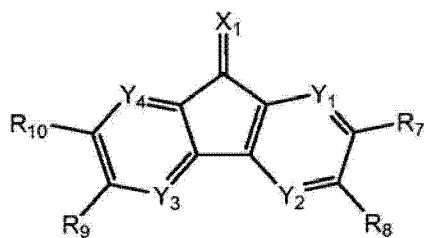
27. 权利要求 19 的器件, 其中将含有非极性溶剂的第二有机层沉积于第一有机层上方, 并且第一有机层不可溶于第二有机层中的非极性溶剂。

28. 权利要求 19 的器件, 其中该第一有机层为空穴注入层。

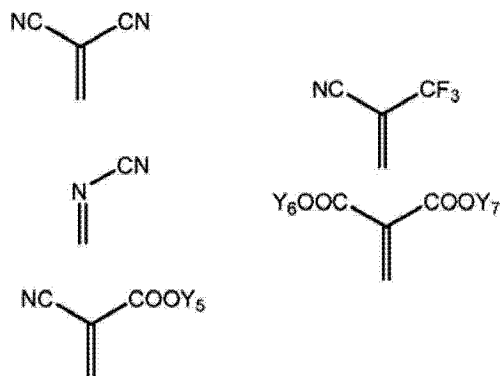
29. 权利要求 19 的器件, 其中该有机电子受体具有下式:



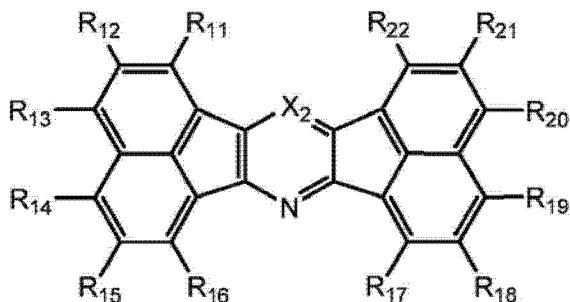
其中 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、卤素、腈、硝基、磺酰基、亚砷、磺酰胺、磺酸酯、三氟甲基、酯、酰胺、直链或支化的 C1-C12 烷氧基、直链或支化的 C1-C12 烷基、芳族或非芳族(取代或未取代的)杂环、取代或未取代的芳基、单或二(取代或未取代的)芳基胺、以及(取代或未取代的)烷基-(取代或未取代的)芳基胺; 或者其中 R_1 和 R_2 、 R_3 和 R_4 以及 R_5 和 R_6 结合以形成环结构, 该环结构包括芳环、杂芳环或非芳环, 并且各个环是取代或未取代的;



其中 Y_1 至 Y_4 独立地为碳原子或氮原子, R_7 至 R_{10} 独立地为氢原子、烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环、卤素原子、氟代烷基或氰基, R_7 和 R_8 以及 R_9 和 R_{10} 独立地键合以形成取代或未取代的芳环或者取代或未取代的杂环, X_1 选自:

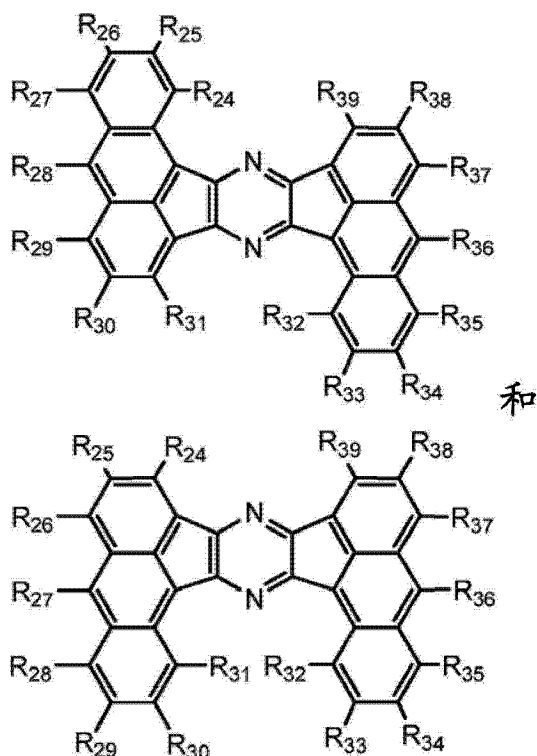


其中 Y_5 至 Y_7 独立地为氢原子、氟代烷基、烷基、芳基或杂环基团; 并且 Y_6 和 Y_7 可以形成环;

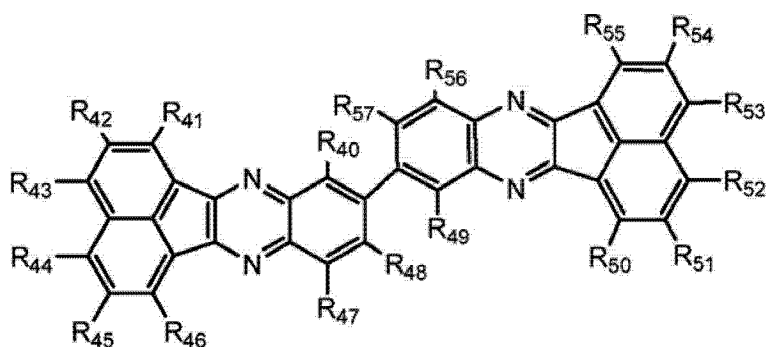


其中 X_2 为 $\begin{matrix} R_{23} \\ | \\ C/N \end{matrix}$,

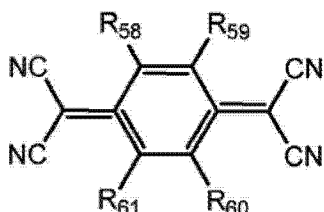
其中 $C(R_{23})$ 或 N , R_{11} 至 R_{23} 各自独立地表示氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基, 芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基, 卤素原子, 或者氰基, 条件是 R_{11} 至 R_{23} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子, 并且 R_{11} 至 R_{23} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构;



其中 R_{24} 至 R_{39} 各自独立地表示氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基, 芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基, 卤素原子, 或者氰基, 条件是 R_{24} 至 R_{39} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子, 并且 R_{24} 至 R_{39} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构;

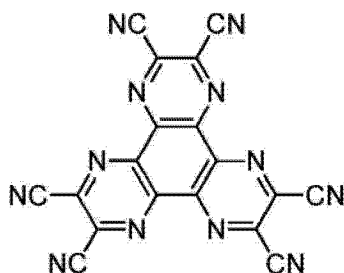


其中 R_{40} 至 R_{57} 各自独立地表示氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基, 芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基, 卤素原子, 或者氰基, 条件是 R_{40} 至 R_{57} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子, 并且 R_{40} 至 R_{57} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构; 以及



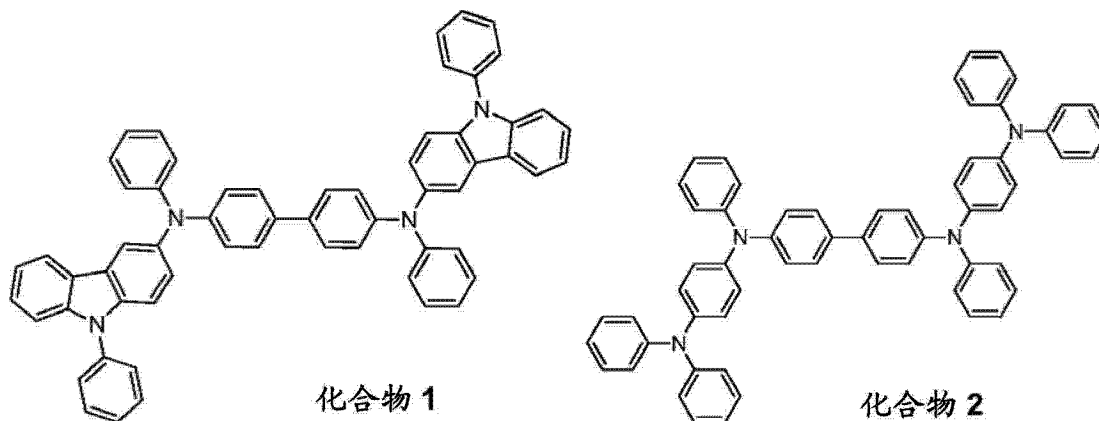
其中 R_{58} - R_{61} 独立地表示氢, 氟, 或者独立地选自以下的取代基: 腈(-CN)、硝基(-NO₂)、磺酰基(-SO₂R)、亚砷(-SOR)、三氟甲基(-CF₃)、酯(-CO-DR)、酰胺(-CONHR 或 -CO-NRR')、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基或者取代或未取代的烷基, 其中 R 和 R' 包括取代或未取代的烷基或芳基; 或者, R_{58} 和 R_{59} 或者 R_{60} 和 R_{61} 结合以形成环结构, 该环结构包括芳环、杂芳环或非芳环, 并且各个环是取代或未取代的。

30. 权利要求 19 的器件, 其中该有机电子受体为:



掺杂剂 1

31. 权利要求 19 的器件, 其中该有机电子供体选自:

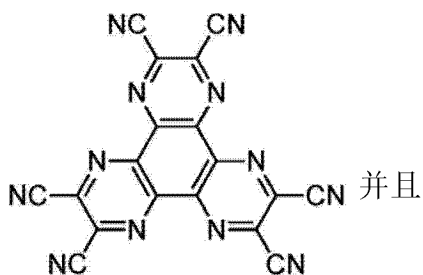


化合物 1

化合物 2

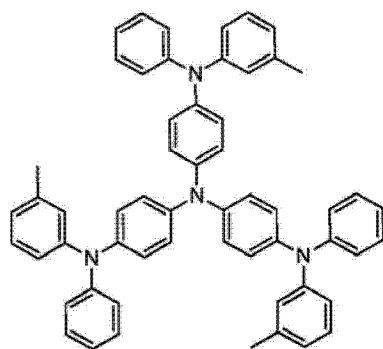
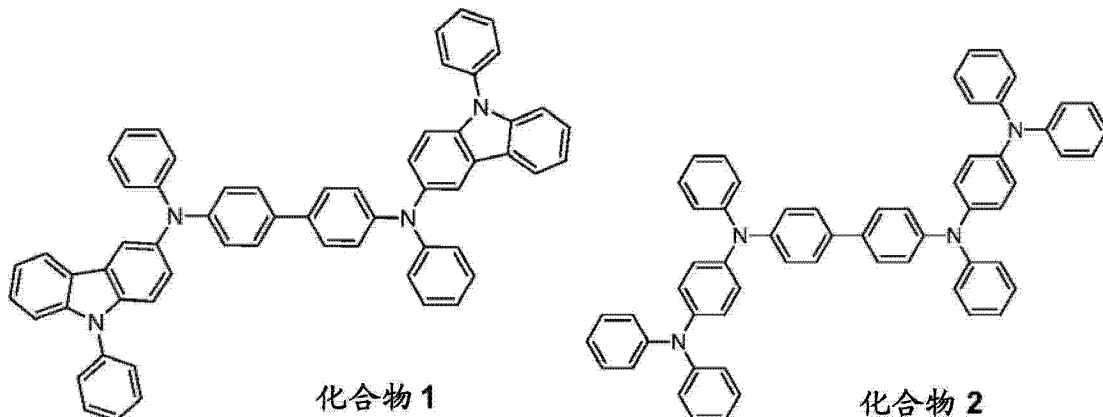
化合物 3

32. 权利要求 19 的器件, 其中该有机电子受体为:



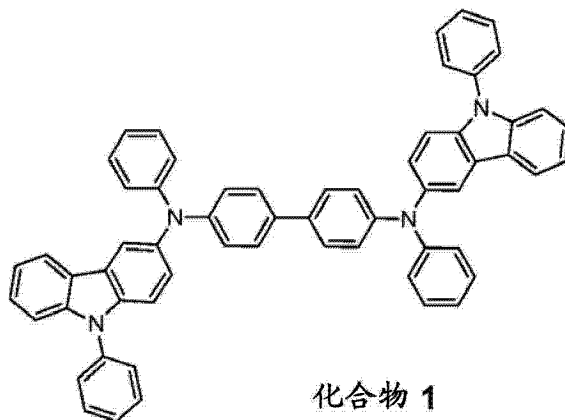
掺杂剂 1

其中该有机电子供体选自：



化合物 3

33. 权利要求 32 的器件,其中该有机电子供体为：



34. 权利要求 19 的器件,其中该第一器件为消费产品。

35. 权利要求 19 的器件,其中该第一器件为有机发光器件。

36. 权利要求 19 的器件,其中当将组合物在不低于约 100°C 且不高于约 250°C 的温度下

加热时,形成不可溶的有机层。

37. 权利要求 19 的器件,其中有机电子受体和有机电子供体以 1:1 或 2:1 的摩尔比混合。

可溶液处理的掺杂的三芳基胺空穴注入材料

[0001] 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和其之前有效,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

[0002] 本发明涉及有机发光器件(OLED)。更具体地说,本发明涉及用于制造含有有机层的器件的方法,该有机层包含有机电子供体和有机电子受体,该有机电子供体和有机电子受体形成不可溶于非极性溶剂的层,并涉及含有该有机层的器件。

背景技术

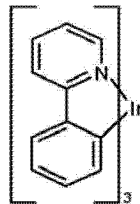
[0003] 由于很多原因,利用有机材料的光电器件变得越来越受欢迎。用于制备这样的器件的很多材料比较廉价,因此有机光电器件在相对于无机器件的成本优势方面具有潜力。此外,有机材料的固有特性,例如它们的柔性,可以使得它们良好地适用于特定应用,例如在柔性基片上制造。有机光电器件的实例包括有机发光器件(OLEDs)、有机光电晶体管、有机光伏电池和有机光电探测器。对于 OLEDs,有机材料可以具有优于常规材料的性能。例如,有机发光层发射的波长通常可以容易地用合适的掺杂剂进行调整。

[0004] 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。

[0005] 发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。

[0006] 发绿光分子的一个实例是三(2-苯基吡啶)铱,它记为 Ir(ppy)₃,具有式 I 的结构:

[0007]



[0008] 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。

[0009] 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。

[0010] 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。

[0011] 本文中使用的“可溶液处理”指的是能够以溶液或悬浮液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。

[0012] 当认为配体直接有助于发光材料的光活性性质时，可以将该配体称为“光活性”的。当认为配体不有助于发光材料的光活性性质时，可以将该配体称为“辅助”的，尽管辅助配体可以改变光活性配体的性质。

[0013] 如本文中所使用，并且如本领域技术人员通常所理解，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，如果该第一能级更接近于真空能级。由于电离势（IP）作为相对于真空能级的负能量进行测量，因此更高的 HOMO 能级对应于具有更小的绝对值的 IP（负性较低的 IP）。类似地，更高的 LUMO 能级对应于具有更小的绝对值的电子亲和性（EA）（负性较低的 EA）。在常规的能级图上，真空能级位于顶部，材料的 LUMO 能级高于相同材料的 HOMO 能级。与“较低”的 HOMO 或 LUMO 能级相比，“较高”的 HOMO 或 LUMO 能级显得更接近该图的顶部。

[0014] 如本文中所使用，并且如本领域技术人员通常所理解，第一功函数“大于”或“高于”第二功函数，如果该第一功函数具有更高的绝对值。因为功函数通常作为相对于真空能级的负数进行测量，这意味着“更高”的功函数更负。在常规的能级图上，真空能级位于顶部，“较高”的功函数表示为沿向下的方向更远离真空能级。因而，HOMO 和 LUMO 能级的定义采用与功函数不同的惯例。

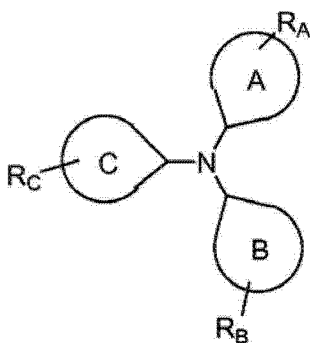
[0015] 关于 OLEDs 以及上述定义的更多细节，可以见美国专利 No. 7, 279, 704，其全部内容通过引用纳入本文。

发明内容

[0016] 提供一种制造有机发光器件的方法。该方法包括提供电极，通过溶液处理沉积与电极接触的第一有机层，以及加热第一有机层以形成不可溶于非极性溶剂的层。优选地，该电极为阳极，并且该第一有机层沉积成与阳极接触。

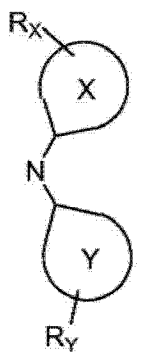
[0017] 该第一有机层包含有机电子受体和具有下式的有机电子供体：

[0018]



[0019] A、B 和 C 为 5 或 6 元的环或杂环。R_A、R_B 和 R_C 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基。R_A、R_B 和 R_C 任选地与 A、B 和 C 稠合。R_A、R_B 和 R_C 的至少两个含有以下结构：

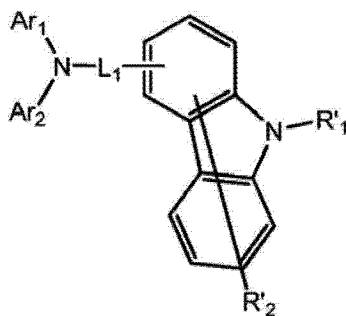
[0020]



[0021] X 和 Y 独立地为 5 或 6 元的环或杂环。R_X 和 R_Y 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基。R_X 和 R_Y 任选地与 X 和 Y 稠合。R_X 和 R_Y 任选地与 A 和 B 连接。

[0022] 一方面，该有机电子供体具有下式：

[0023]

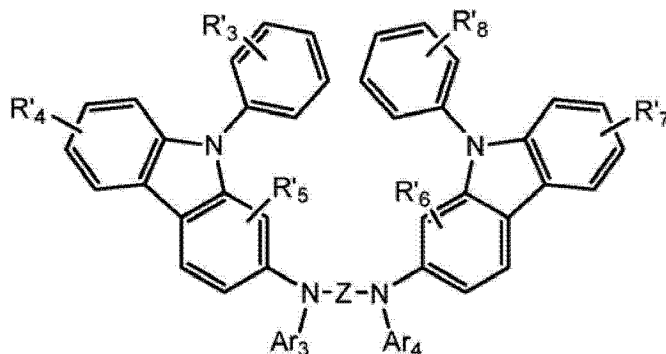


[0024] L₁ 表示具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的亚芳基，取代或未取代的亚芳基，或者具有形成环的 5 至 60 个原子的取代或未取代的亚杂芳基；Ar₁ 和 Ar₂ 各自独立地表示具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的芳基，或者具有形成环的 5 至 60 个原子的取代或未取代的杂芳基；R'₁ 表示具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的芳基；R'₂ 表示氢原子，具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的芳基，具有 1 至 50 个碳原子的取代或未取代的烷基，具有 1 至 50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基，具有形成环的 6 至 50 个原子的取代或未取代的芳氧基，具有形成环的 5 至 50 个原子的取代或未取代的芳硫基，具有 2 至 50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基羰基，被具有形成芳环的 6 至 50 个碳原子的取代或未取代的芳基取代的氨基，卤素原子、氰基、硝基、羟基或

羰基；条件是 Ar_1 和 Ar_2 均不含芴结构，并且由该式表示的芳族胺衍生物中的咪唑结构的数目为 1 或 2。

[0025] 另一方面，该有机电子供体具有下式：

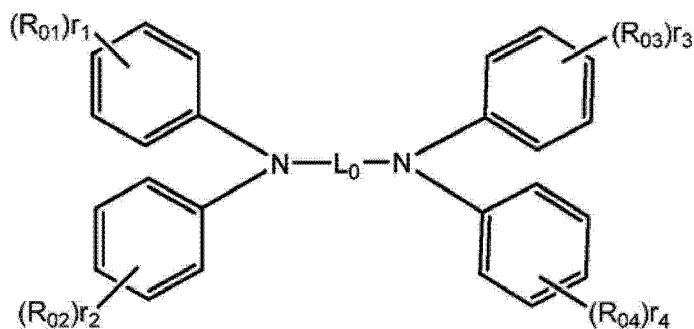
[0026]



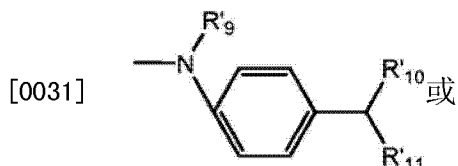
[0027] Z 选自取代或未取代的 C1-C30 亚烷基，取代或未取代的 C2-C30 亚烯基，取代或未取代的 C6-C30 亚芳基，取代或未取代的 C2-C30 亚杂芳基，以及取代或未取代的 C2-C30 杂环基团； R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 和 R'_8 各自独立地选自氢原子，取代或未取代的 C1-C30 烷基，取代或未取代的 C1-C30 烷氧基，取代或未取代的 C6-C30 芳基，取代或未取代的 C6-C30 芳氧基，取代或未取代的 C2-C30 杂环基团，取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基团，羟基，氰基，以及取代或未取代的氨基，并且，可选地， R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 和 R'_8 中的两个或更多个相邻基团可以彼此连接以形成饱和或不饱和的碳环；并且其中 Ar_3 和 Ar_4 各自独立地为取代或未取代的 C6-C30 芳基或者取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

[0028] 再一方面，该有机电子供体具有下式：

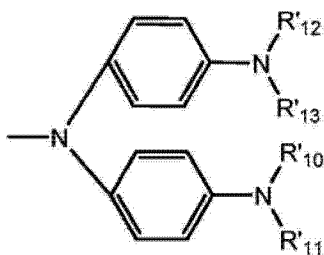
[0029]



[0030] L_0 是邻亚苯基、对亚苯基和间亚苯基中的任意一个，其具有两个、三个或四个环并且具有取代基，条件是当 L_0 是具有四个环的亚苯基时，该亚苯基可以在其中的某处具有未取代或取代的氨基苯基，并且 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 和 R_{04} 是下列基团的任意一个：



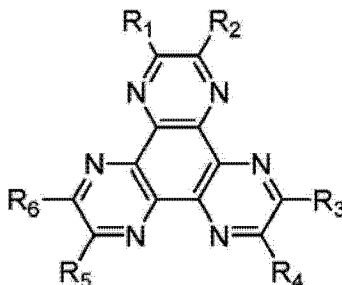
[0032]



[0033] R'_9 、 R'_{10} 、 R'_{11} 、 R'_{12} 和 R'_{13} 各自为取代或未取代的芳基, 并且 r_1 、 r_2 、 r_3 和 r_4 各自为 0 至 5 的整数, 条件是 $r_1+r_2+r_3+r_4 \geq 1$ 。

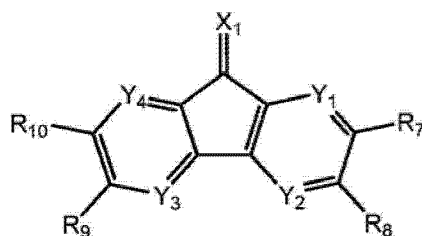
[0034] 一方面, 该有机电子受体选自:

[0035]



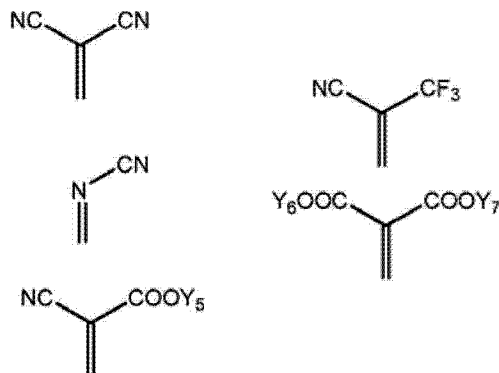
[0036] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、卤素、腈、硝基、磺酰基、亚砷、磺酰胺、磺酸酯、三氟甲基、酯、酰胺、直链或支化的 C1-C12 烷氧基、直链或支化的 C1-C12 烷基、芳族或非芳族(取代或未取代的)杂环、取代或未取代的芳基、单或二(取代或未取代的)芳基胺、以及(取代或未取代的)烷基-(取代或未取代的)芳基胺; 或者其中 R_1 和 R_2 、 R_3 和 R_4 以及 R_5 和 R_6 结合以形成环结构, 该环结构包括芳环、杂芳环或非芳环, 并且各个环是取代或未取代的;

[0037]



[0038] Y_1 至 Y_4 独立地为碳原子或氮原子。 R_7 至 R_{10} 独立地为氢原子、烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环、卤素原子、氟代烷基或氰基。 R_7 和 R_8 以及 R_9 和 R_{10} 独立地键合以形成取代或未取代的芳环或者取代或未取代的杂环。 X_1 选自:

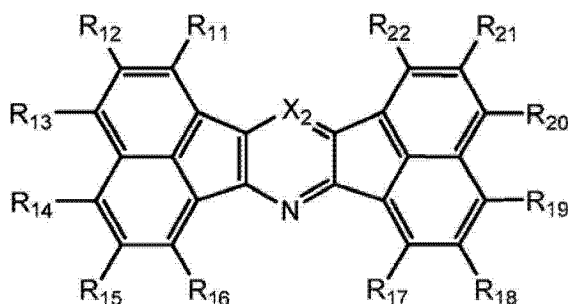
[0039]



[0040] Y_5 至 Y_7 独立地为氢原子、氟代烷基、烷基、芳基或杂环基团; 并且 Y_6 和 Y_7 可以形成

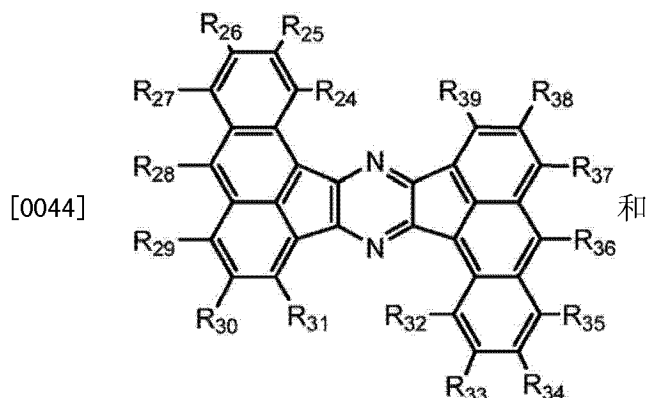
环；

[0041]

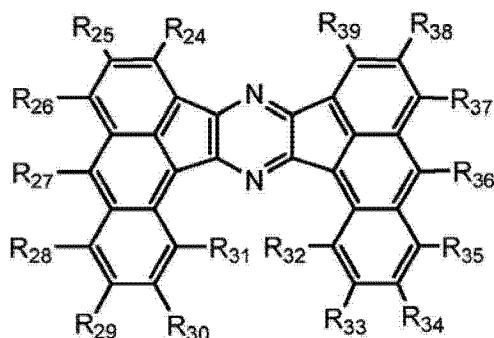


[0042] X_2 为 $\begin{matrix} R_{23} \\ | \\ C/N, \end{matrix}$

[0043] C(R_{23}) 或 N、 R_{11} 至 R_{23} 各自独立地表示氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基, 芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基, 卤素原子, 或者氰基, 条件是 R_{11} 至 R_{23} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子, 并且 R_{11} 至 R_{23} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构;

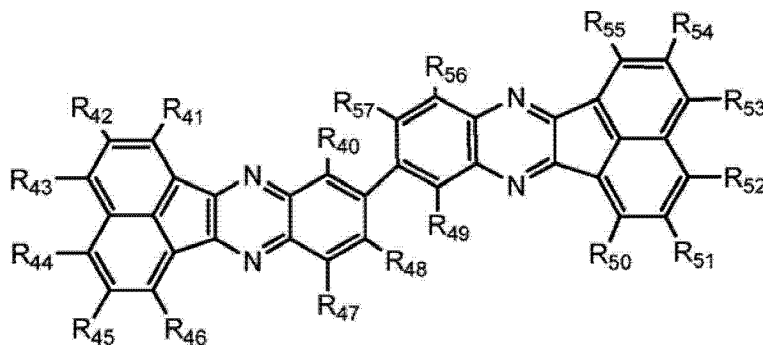


[0045]



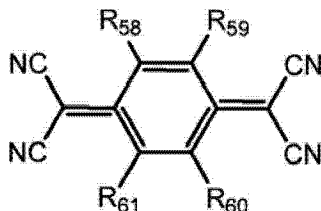
[0046] R_{24} 至 R_{39} 各自独立地表示氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基, 芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基, 卤素原子, 或者氰基, 条件是 R_{24} 至 R_{39} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子, 并且 R_{24} 至 R_{39} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构;

[0047]



[0048] R_{40} 至 R_{57} 各自独立地表示氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基, 芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基, 卤素原子, 或者氰基, 条件是 R_{40} 至 R_{57} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子, 并且 R_{40} 至 R_{57} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构; 以及

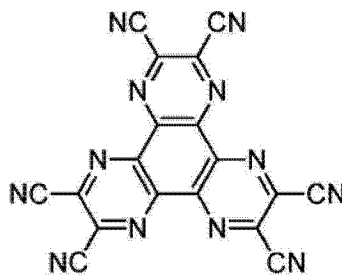
[0049]



[0050] R_{58} - R_{61} 独立地表示氢, 氟, 或者独立地选自以下的取代基: 腈(-CN)、硝基(-NO₂)、磺酰基(-SO₂R)、亚砷(-SOR)、三氟甲基(-CF₃)、酯(-CO-DR)、酰胺(-CONHR 或 -CO-NRR')、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基或者取代或未取代的烷基, 其中 R 和 R' 包括取代或未取代的烷基或芳基; 或者, R_{58} 和 R_{59} 或者 R_{60} 和 R_{61} 结合以形成环结构, 该环结构包括芳环、杂芳环或非芳环, 并且各个环是取代或未取代的。

[0051] 优选地, 该有机电子受体为:

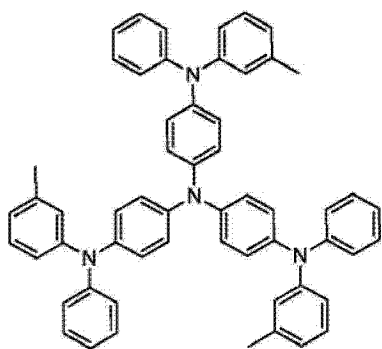
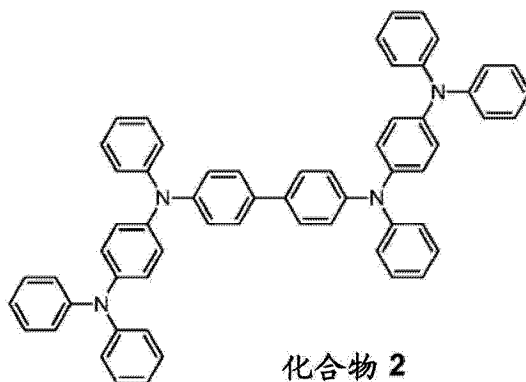
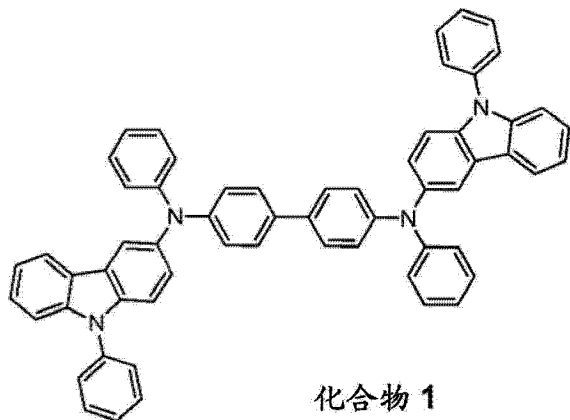
[0052]



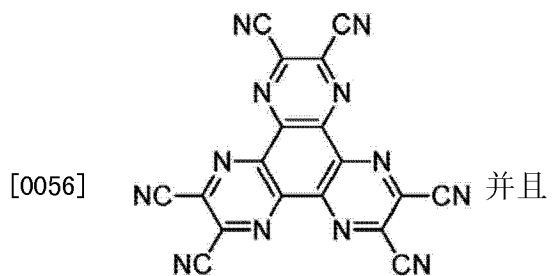
掺杂剂 1

[0053] 优选地, 该有机电子供体选自:

[0054]



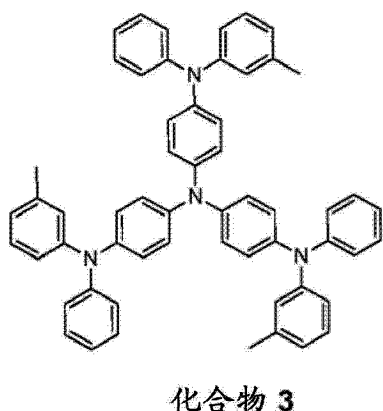
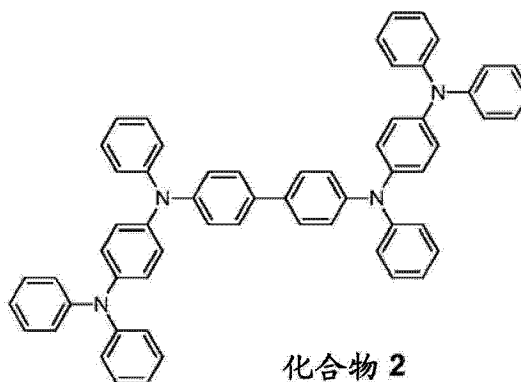
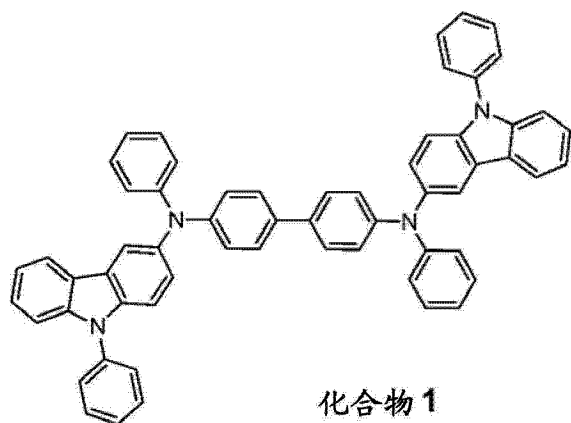
[0055] 更优选地,该有机电子受体为:



掺杂剂 1

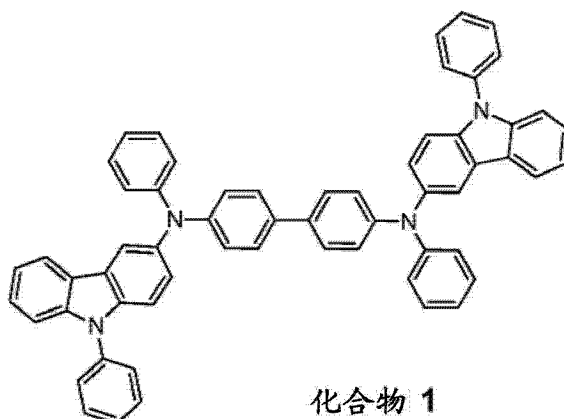
[0057] 该有机电子供体选自:

[0058]



[0059] 最优选地,该有机电子受体为掺杂剂 1,并且该有机电子供体为:

[0060]



[0061] 一方面,将含有非极性溶剂的第二有机层沉积于第一有机层上方,并且第一有机层不可溶于第二有机层中的非极性溶剂。优选地,该第一有机层为空穴注入层。优选地,该第二有机层为空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层或发光层。

[0062] 本文中使用的非极性溶剂具有等于或小于 3.5 的极性指数。一方面,该非极性溶剂选自苯、四氟化碳、环己烷、1, 2-二氯乙烷、二氯甲烷、二乙醚、庚烷、己烷、甲基丁基醚、戊烷、二异丙基醚、甲苯和二甲苯。优选地,该非极性溶剂为甲苯。

[0063] 一方面,溶液处理为旋转涂布或喷墨印刷。

[0064] 另一方面,有机电子受体和有机电子供体以 1:1 或 2:1 的摩尔比混合。

[0065] 再一方面,当将组合物在不低于约 100°C 且不高于约 250°C 的温度下加热时,形成不可溶的有机层。

[0066] 此外,提供第一器件,该器件包含有机发光器件,该有机发光器件进一步包含阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的第一有机层,该有机层包含电子受体和电子供体。对于所述方法描述为优选的取代基、溶剂、有机电子受体和有机电子供体摩尔比以及温度的选择,对于在包含有机层的器件中的使用也是优选的,所述有机层包含电子受体和电子供体。这些选择包括至少对于 A、B、C、R_A、R_B、R_C、X、Y、R_X、R_Y、R₁-R₆₁、Y₁-Y₇、X₁、X₂、R'₁-R'₁₃、Ar₁-Ar₄、L₀、L₁、Z、r₁-r₄ 和 R₀₁-R₀₄ 所述的那些。

附图说明

[0067] 图 1 示出有机发光器件。

[0068] 图 2 示出不具有独立的电子传输层的倒置的有机发光器件。

[0069] 图 3 示出器件寿命的关系图。

具体实施方式

[0070] 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。

[0071] 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。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 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 F₄-TCNQ 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。

[0075] 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 提供了可以如何将某些层从器件 100 的结构中省略的实例。

[0076] 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。本文中给予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,或者可以进一步包含如针对图 1 和 2 中所述的不同有机材料的多个层。

[0077] 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。

[0078] 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处理的能力。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处理性,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处理的能力。

[0079] 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、剧场或体育场屏幕或标志。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)。

[0080] 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。

[0081] 术语卤、卤素、烷基、环烷基、烯基、炔基、芳烷基(arylky1)、杂环基团、芳基、芳香基团和杂芳基是本领域已知的,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。

[0082] 提供了通过包含有机电子供体和有机电子受体的有机层的溶液沉积制备有机发光器件的方法,所述有机层形成不可溶于非极性溶剂的层。优选地,该有机层在器件中形成空穴注入层(HIL)。该 HIL 是 OLED 中的特别重要的有机层,因为它帮助向发光层中的发光材料提供空穴。

[0083] 对于溶液处理的 OLED,有机层必须耐受在下一有机层中使用的溶剂。以前,仅存在两种方法来提供耐受后续层的有机层。第一,可以使用正交溶剂,例如水溶液中的 PEDOT/PSS。第二,可以使用可交联聚合物。在第二种情况下,在处理了层以使聚合物交联后,膜变得不可溶。(参见例如 W02008073440)。

[0084] 在此,不可交联的有机化合物的混合物形成不可溶于后续有机层中使用的非极性溶剂的层。本文中使用的“非极性溶剂”具有等于或小于 3.5 的极性指数。极性指数定义于 Phenomenex 目录的附录中的溶剂混溶性表中(另参见 <http://www.chemical-ecology.net/java/solvents.htm>)。不可溶的有机层包含有机电子供体例如三芳基胺衍生物,以及有机电子受体例如氮杂三亚苯。尤其优选的有机电子供体具有相对于 Fc^+/Fc 小于 0.6V 的氧化电势。有机电子受体具有相对于 Fc^+/Fc 高于 -1.0V 的第一还原电势。不受限于理论,据信有机电子供体和有机电子受体形成离子性电荷转移配合物,从而形成不可溶于非极性溶剂的层。

[0085] 含有三芳基胺衍生物的真空热蒸发 OLED 已报道于文献中(参见例如 US2008107919A1、US2008124572A1 和 US6344283B1)。特别是,已报道了将 p 掺杂三芳基胺衍生物用作真空热蒸发 OLED 的 HIL 材料(参见 Walzer 等人, Chemical Review, 2007, 107,

1233)。还已报道了包含三芳基胺与无机电子供体结合的不可溶层的溶液处理 OLED, 其中该层嵌于金属氧化物中(参见 Suzuki 等人, SID Digest, 2007, 1840-1843)。然而, 还没有报道含有不可交联的三芳基胺衍生物以及有机电子受体的有机层。由于几个原因, 没有预料使用这些化合物形成良好的有机层膜。这些化合物的性质预示了它们将制得对于溶液处理的多层器件而言差的膜。特别是, 氮杂三亚苯和三芳基胺衍生物的结晶性预示了差的成膜。此外, 这些化合物通常用于使用 VTE 工艺沉积各层的 OLED 中, 该 VTE 工艺是一种与溶液处理非常不同的方法。

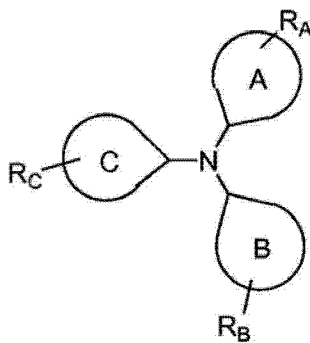
[0086] 此外, 在加热三芳基胺衍生物和导电掺杂剂组合物后形成不可溶层是出人意料的。将预期该膜将具有很差的耐溶剂性, 因而不适合用于溶液处理的多层器件中。如果分别加热, 这些化合物将不会变得不可溶。在此, 加热包含有机电子供体即三芳基胺衍生物和有机电子受体即三亚苯的有机层出人意料地导致形成不可溶于非极性溶剂的层。之前没有报道不需要交联的包含小分子化合物的不可溶有机层。因而, 没有预料到这些小分子在加热时变得不可溶。本文中记载的不可溶层对于制造溶液处理的 OLED 是尤其有利的。

[0087] 此外, 包含含有有机电子供体即三芳基胺衍生物以及有机电子受体即氮杂三亚苯的有机层的器件可具有改善的性质, 包括更长的寿命、良好的再现性、更低的工作电压并同时保持发光效率, 以及改善的纯化, 如图 3 所示。

[0088] 提供一种制造有机发光器件的方法。该方法包括提供电极, 通过溶液处理沉积与电极接触的第一有机层, 以及加热第一有机层以形成不可溶于非极性溶剂的层。优选地, 该电极为阳极, 并且该第一有机层沉积成与阳极接触。

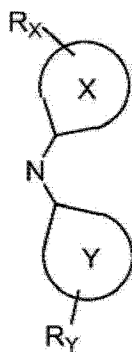
[0089] 该第一有机层包含有机电子受体和具有下式的有机电子供体:

[0090]



[0091] A、B 和 C 为 5 或 6 元的环或杂环。R_A、R_B 和 R_C 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基。R_A、R_B 和 R_C 任选地与 A、B 和 C 稠合。R_A、R_B 和 R_C 的至少两个含有以下结构:

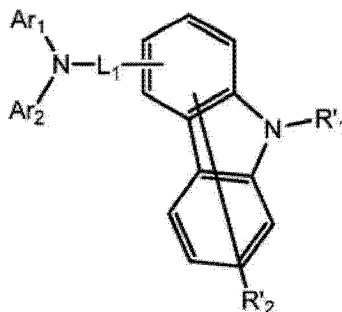
[0092]



[0093] X和Y独立地为5或6元的环或杂环。 R_X 和 R_Y 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基。 R_X 和 R_Y 任选地与X和Y稠合。 R_X 和 R_Y 任选地与A和B连接。

[0094] 一方面,该有机电子供体具有下式:

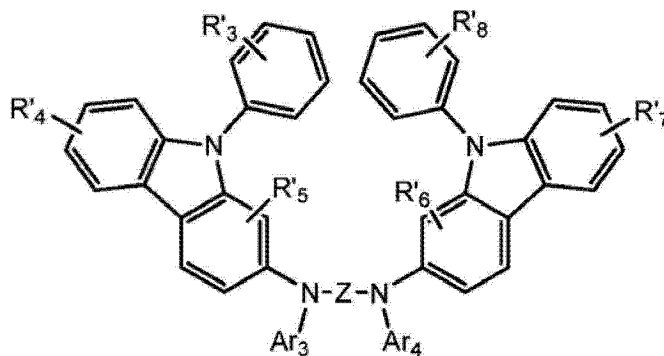
[0095]



[0096] L_1 表示具有形成芳环的6至60个碳原子的取代或未取代的亚芳基,取代或未取代的亚芳基,或者具有形成环的5至60个原子的取代或未取代的亚杂芳基; Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示具有形成芳环的6至60个碳原子的取代或未取代的芳基,或者具有形成环的5至60个原子的取代或未取代的杂芳基; R'_1 表示具有形成芳环的6至60个碳原子的取代或未取代的芳基; R'_2 表示氢原子,具有形成芳环的6至60个碳原子的取代或未取代的芳基,具有1至50个碳原子的取代或未取代的烷基,具有1至50个碳原子的取代或未取代的烷氧基,具有形成环的6至50个原子的取代或未取代的芳氧基,具有形成环的5至50个原子的取代或未取代的芳硫基,具有2至50个碳原子的取代或未取代的烷氧基羰基,被具有形成芳环的6至50个碳原子的取代或未取代的芳基取代的氨基,卤素原子、氰基、硝基、羟基或羰基;条件是 Ar_1 和 Ar_2 均不含苄结构,并且由该式表示的芳族胺衍生物中的咪唑结构的数目为1或2。

[0097] 另一方面,该有机电子供体具有下式:

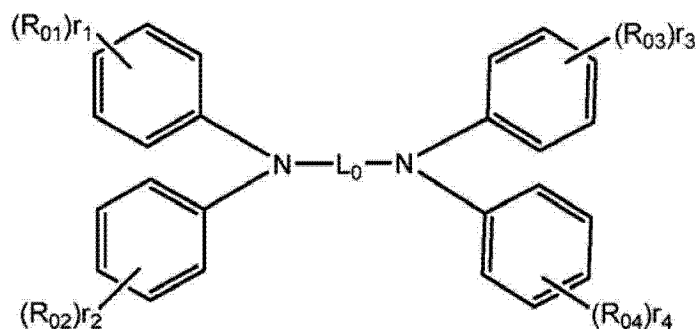
[0098]



[0099] Z 选自取代或未取代的 C1-C30 亚烷基, 取代或未取代的 C2-C30 亚烯基, 取代或未取代的 C6-C30 亚芳基, 取代或未取代的 C2-C30 亚杂芳基, 以及取代或未取代的 C2-C30 杂环基团; R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 和 R'_8 各自独立地选自氢原子, 取代或未取代的 C1-C30 烷基, 取代或未取代的 C1-C30 烷氧基, 取代或未取代的 C6-C30 芳基, 取代或未取代的 C6-C30 芳氧基, 取代或未取代的 C2-C30 杂环基团, 取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基团, 羟基, 氰基, 以及取代或未取代的氨基, 并且, 可选地, R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 和 R'_8 中的两个或更多个相邻基团可以彼此连接以形成饱和或不饱和的碳环; 并且其中 Ar_3 和 Ar_4 各自独立地为取代或未取代的 C6-C30 芳基或者取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

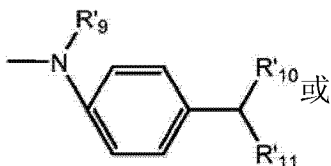
[0100] 再一方面, 该有机电子供体具有下式:

[0101]

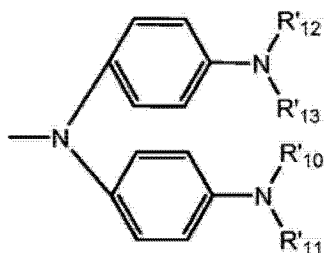


[0102] L_0 是邻亚苯基、对亚苯基和间亚苯基中的任意一个, 其具有两个、三个或四个环并且具有取代基, 条件是当 L_0 是具有四个环的亚苯基时, 该亚苯基可以在其中的某处具有未取代或取代的氨基苯基, 并且 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 和 R_{04} 是下列基团的任意一个:

[0103]



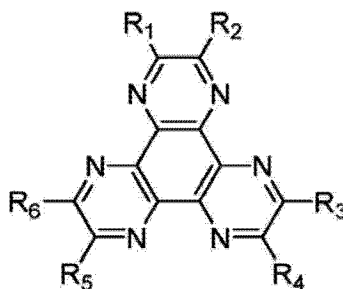
[0104]



[0105] R'_9 、 R'_{10} 、 R'_{11} 、 R'_{12} 和 R'_{13} 各自为取代或未取代的芳基, 并且 r_1 、 r_2 、 r_3 和 r_4 各自为 0 至 5 的整数, 条件是 $r_1+r_2+r_3+r_4 \geq 1$ 。

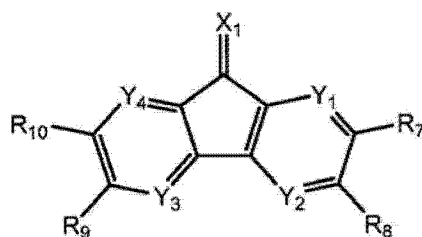
[0106] 一方面, 该有机电子受体选自:

[0107]



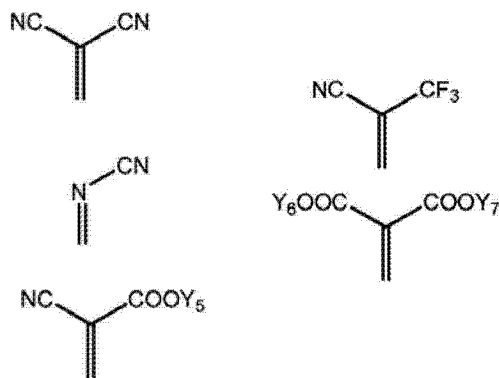
[0108] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、卤素、腈、硝基、磺酰基、亚砷、磺酰胺、磺酸酯、三氟甲基、酯、酰胺、直链或支化的 C1-C12 烷氧基、直链或支化的 C1-C12 烷基、芳族或非芳族(取代或未取代的)杂环、取代或未取代的芳基、单或二(取代或未取代的)芳基胺、以及(取代或未取代的)烷基-(取代或未取代的)芳基胺；或者其中 R_1 和 R_2 、 R_3 和 R_4 以及 R_5 和 R_6 结合以形成环结构,该环结构包括芳环、杂芳环或非芳环,并且各个环是取代或未取代的；

[0109]



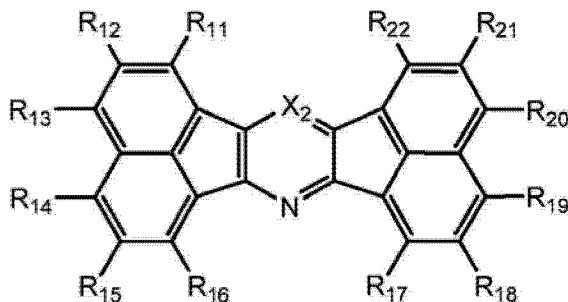
[0110] Y_1 至 Y_4 独立地为碳原子或氮原子。 R_7 至 R_{10} 独立地为氢原子、烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环、卤素原子、氟代烷基或氰基。 R_7 和 R_8 以及 R_9 和 R_{10} 独立地键合以形成取代或未取代的芳环或者取代或未取代的杂环。 X_1 选自：

[0111]



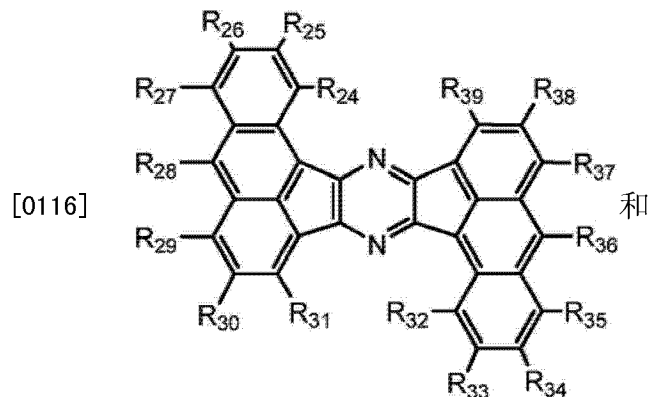
[0112] Y_5 至 Y_7 独立地为氢原子、氟代烷基、烷基、芳基或杂环基团；并且 Y_6 和 Y_7 可以形成环；

[0113]

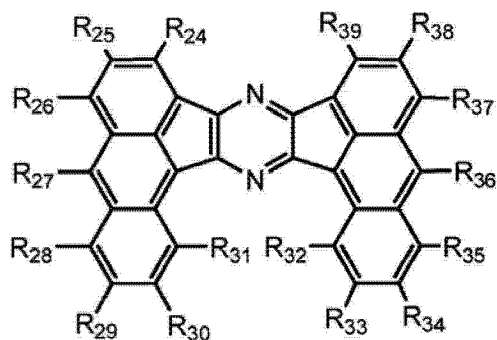


[0114] X_2 为 $\begin{matrix} R_{23} \\ | \\ C/N, \end{matrix}$

[0115] $C(R_{23})$ 或 N 、 R_{11} 至 R_{23} 各自独立地表示氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基, 芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基, 卤素原子, 或者氰基, 条件是 R_{11} 至 R_{23} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子, 并且 R_{11} 至 R_{23} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构;

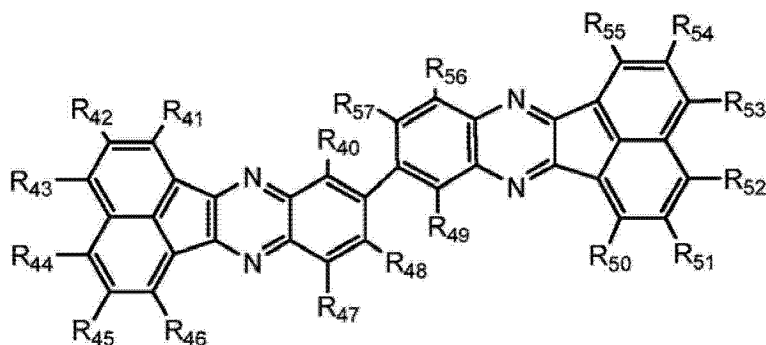


[0117]



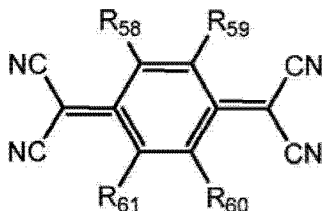
[0118] R_{24} 至 R_{39} 各自独立地表示氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基, 芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基, 卤素原子, 或者氰基, 条件是 R_{24} 至 R_{39} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子, 并且 R_{24} 至 R_{39} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构;

[0119]



[0120] R_{40} 至 R_{57} 各自独立地表示氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基, 芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基, 卤素原子, 或者氰基, 条件是 R_{40} 至 R_{57} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子, 并且 R_{40} 至 R_{57} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构; 以及

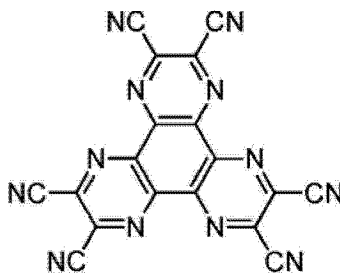
[0121]



[0122] R_{58} - R_{61} 独立地表示氢, 氟, 或者独立地选自以下的取代基: 腈(-CN)、硝基(-NO₂)、磺酰基(-SO₂R)、亚砷(-SOR)、三氟甲基(-CF₃)、酯(-CO-DR)、酰胺(-CONHR 或 -CO-NRR')、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基或者取代或未取代的烷基, 其中 R 和 R' 包括取代或未取代的烷基或芳基; 或者, R_{58} 和 R_{59} 或者 R_{60} 和 R_{61} 结合以形成环结构, 该环结构包括芳环、杂芳环或非芳环, 并且各个环是取代或未取代的。

[0123] 优选地, 该有机电子受体为:

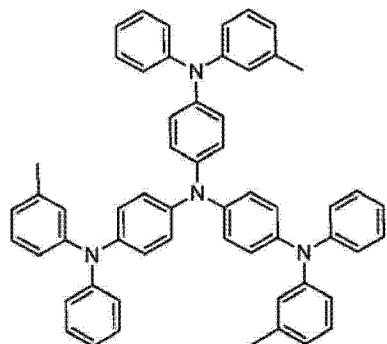
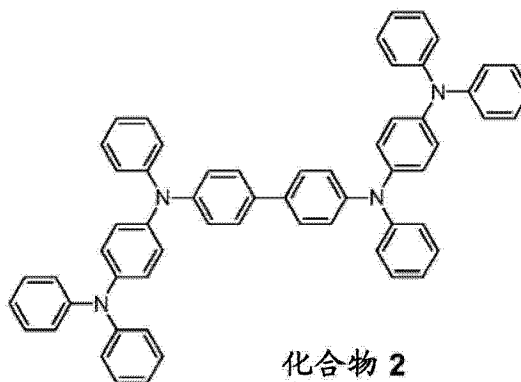
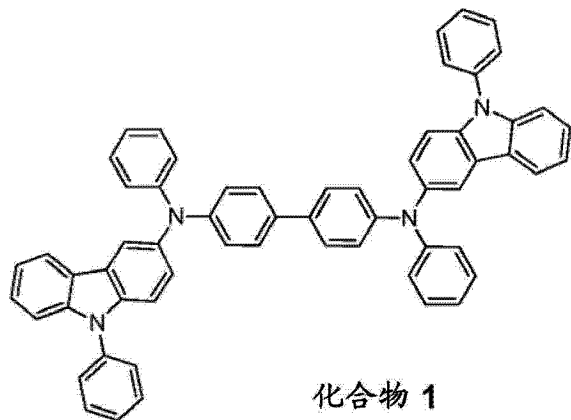
[0124]



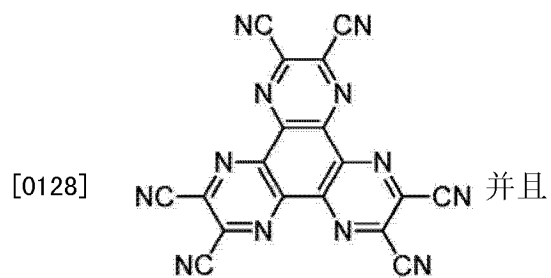
掺杂剂 1

[0125] 优选地, 该有机电子供体选自:

[0126]



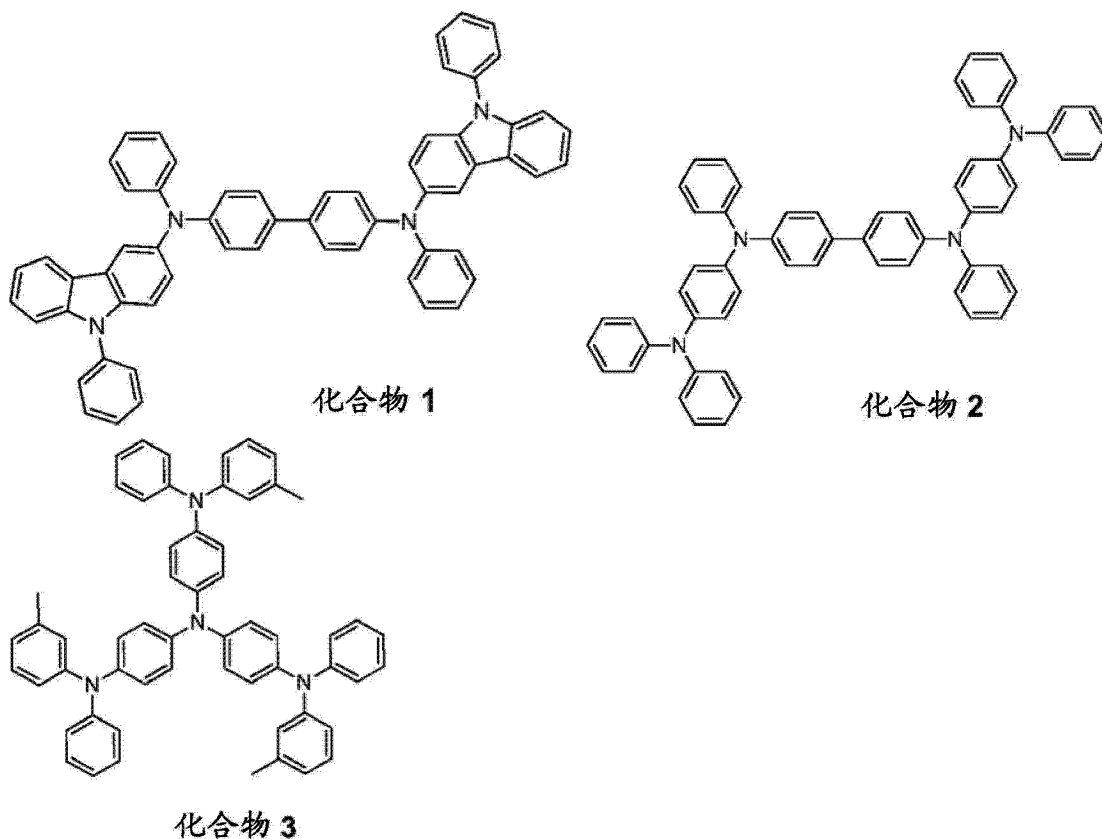
[0127] 更优选地,该有机电子受体为:



掺杂剂 1

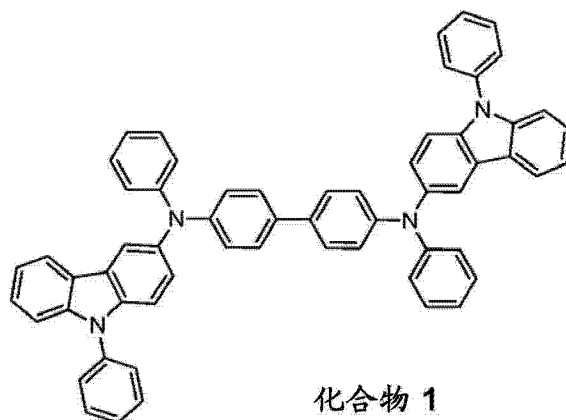
[0129] 该有机电子供体选自:

[0130]



[0131] 最优选地,该有机电子受体为掺杂剂 1,并且该有机电子供体为:

[0132]



[0133] 一方面,将含有非极性溶剂的第二有机层沉积于第一有机层上方,并且第一有机层不可溶于第二有机层中的非极性溶剂。优选地,该第一有机层为空穴注入层。优选地,该第二有机层为空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层或发光层。

[0134] 本文中使用的非极性溶剂具有等于或小于 3.5 的极性指数。该非极性溶剂的实例非限制性地包括苯、四氟化碳、环己烷、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、二乙醚、庚烷、己烷、甲基丁基醚、戊烷、二异丙基醚、甲苯和二甲苯。优选地,该非极性溶剂为甲苯。

[0135] 一方面,溶液处理为旋转涂布或喷墨印刷。

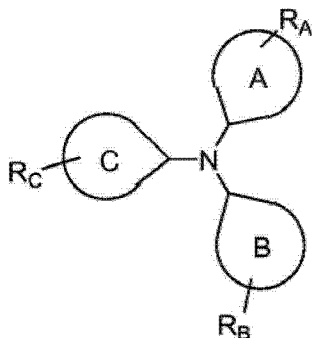
[0136] 另一方面,有机电子受体和有机电子供体以 1:1 或 2:1 的摩尔比混合。不受限于理论,据信有机电子受体的高摩尔比允许在有机电子受体和有机电子供体之间良好地形成离子配合物。在掺杂的 VTE HIL 中,需要仅几个百分比(通常小于 5%)的电子受体来获得从阳极的有效电子注入以及高电导率。然而,在低的电子受体百分比的情况下,可能不足以形

成不可溶层。例如,当供体对受体的摩尔比为 1:20 时,大部分电子供体不与电子受体反应。因此,会需要高得多的电子受体浓度(摩尔比)。

[0137] 再一方面,当将组合物在不低于约 100°C 且不高于约 250°C 的温度下加热时,形成不可溶的有机层。据信,在该温度范围内,在有机电子受体和有机电子供体之间形成的离子配合物更有效地形成,溶剂更好地蒸发,并且材料不分解。

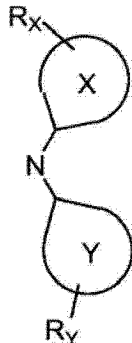
[0138] 此外,提供第一器件,该器件包含有机发光器件,该有机发光器件进一步包含阳极、阴极以及位于该阳极和该阴极之间的第一有机层。该第一有机层包含有机电子受体和具有下式的有机电子供体:

[0139]



[0140] A、B 和 C 为 5 或 6 元的环或杂环。R_A、R_B 和 R_C 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基。R_A、R_B 和 R_C 任选地与 A、B 和 C 稠合。R_A、R_B 和 R_C 的至少两个含有以下结构:

[0141]

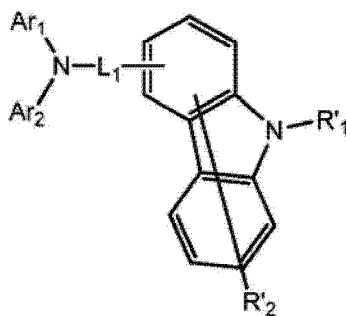


[0142] X 和 Y 独立地为 5 或 6 元的环或杂环。R_X 和 R_Y 独立地选自氢、卤素、烷基、烷氧基、氨基、烯基、炔基、芳基和杂芳基。R_X 和 R_Y 任选地与 X 和 Y 稠合。R_X 和 R_Y 任选地与 A 和 B 连接。当将有机电子受体和有机电子供体加热时,它们形成不可溶于非极性溶剂的层。

[0143] 一方面,该第一有机层沉积成与阳极接触。

[0144] 一方面,该有机电子供体具有下式:

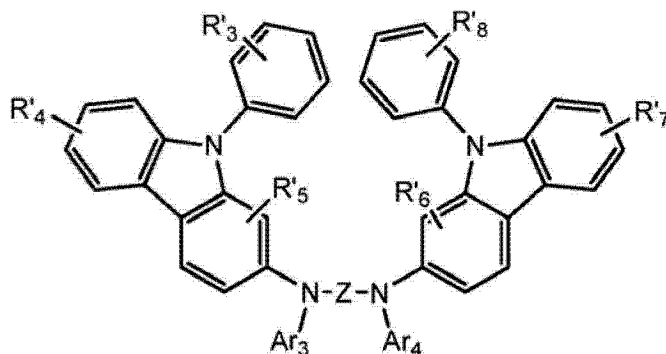
[0145]



[0146] L_1 表示具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的亚芳基, 取代或未取代的亚苄基, 或者具有形成环的 5 至 60 个原子的取代或未取代的亚杂芳基; Ar_1 和 Ar_2 各自独立地表示具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的芳基, 或者具有形成环的 5 至 60 个原子的取代或未取代的杂芳基; R'_1 表示具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的芳基; R'_2 表示氢原子, 具有形成芳环的 6 至 60 个碳原子的取代或未取代的芳基, 具有 1 至 50 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有形成环的 6 至 50 个原子的取代或未取代的芳氧基, 具有形成环的 5 至 50 个原子的取代或未取代的芳硫基, 具有 2 至 50 个碳原子的取代或未取代的烷氧基羰基, 被具有形成芳环的 6 至 50 个碳原子的取代或未取代的芳基取代的氨基, 卤素原子、氰基、硝基、羟基或羰基; 条件是 Ar_1 和 Ar_2 均不含芴结构, 并且由该式表示的芳族胺衍生物中的咪唑结构的数目为 1 或 2。

[0147] 另一方面, 该有机电子供体具有下式:

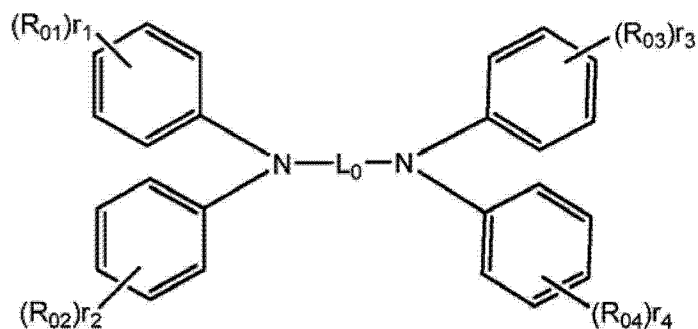
[0148]



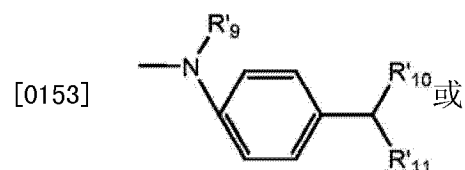
[0149] Z 选自取代或未取代的 C1-C30 亚烷基, 取代或未取代的 C2-C30 亚烯基, 取代或未取代的 C6-C30 亚芳基, 取代或未取代的 C2-C30 亚杂芳基, 以及取代或未取代的 C2-C30 杂环基团; R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 和 R'_8 各自独立地选自氢原子, 取代或未取代的 C1-C30 烷基, 取代或未取代的 C1-C30 烷氧基, 取代或未取代的 C6-C30 芳基, 取代或未取代的 C6-C30 芳氧基, 取代或未取代的 C2-C30 杂环基团, 取代或未取代的 C6-C30 稠合多环基团, 羟基, 氰基, 以及取代或未取代的氨基, 并且, 可选地, R'_3 、 R'_4 、 R'_5 、 R'_6 、 R'_7 和 R'_8 中的两个或更多个相邻基团可以彼此连接以形成饱和或不饱和的碳环; 并且其中 Ar_3 和 Ar_4 各自独立地为取代或未取代的 C6-C30 芳基或者取代或未取代的 C2-C30 杂芳基。

[0150] 再一方面, 该有机电子供体具有下式:

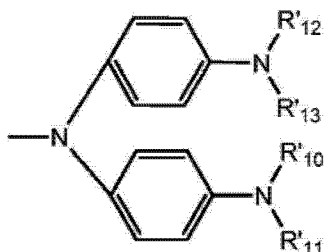
[0151]



[0152] L_0 是邻亚苯基、对亚苯基和间亚苯基中的任意一个,其具有两个、三个或四个环并且具有取代基,条件是当 L_0 是具有四个环的亚苯基时,该亚苯基可以在其中的某处具有未取代或取代的氨基苯基,并且 R_{01} 、 R_{02} 、 R_{03} 和 R_{04} 是下列基团的任意一个:



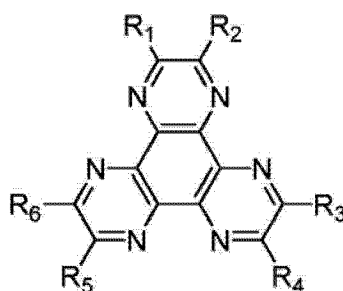
[0154]



[0155] R'_{9} 、 R'_{10} 、 R'_{11} 、 R'_{12} 和 R'_{13} 各自为取代或未取代的芳基,并且 r_1 、 r_2 、 r_3 和 r_4 各自为 0 至 5 的整数,条件是 $r_1+r_2+r_3+r_4 \geq 1$ 。

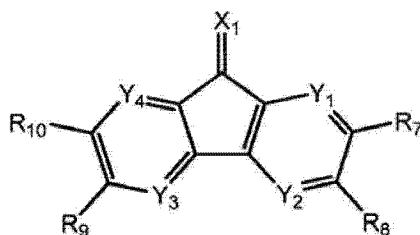
[0156] 一方面,该有机电子受体选自:

[0157]



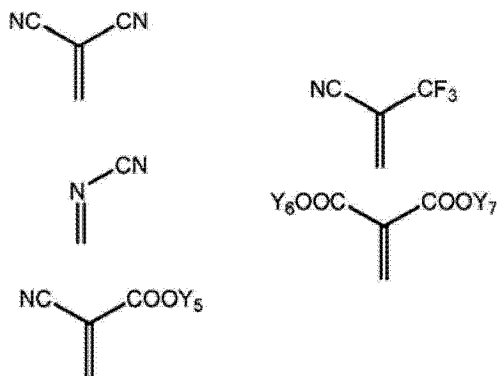
[0158] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 和 R_6 独立地选自氢、卤素、腈、硝基、磺酰基、亚砷、磺酰胺、磺酸酯、三氟甲基、酯、酰胺、直链或支化的 C1-C12 烷氧基、直链或支化的 C1-C12 烷基、芳族或非芳族(取代或未取代的)杂环、取代或未取代的芳基、单或二(取代或未取代的)芳基胺、以及(取代或未取代的)烷基-(取代或未取代的)芳基胺;或者其中 R_1 和 R_2 、 R_3 和 R_4 以及 R_5 和 R_6 结合以形成环结构,该环结构包括芳环、杂芳环或非芳环,并且各个环是取代或未取代的;

[0159]



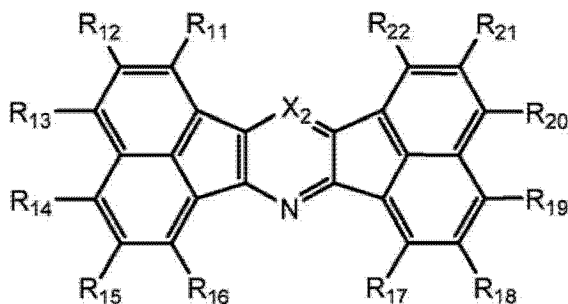
[0160] Y_1 至 Y_4 独立地为碳原子或氮原子。 R_7 至 R_{10} 独立地为氢原子、烷基、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂环、卤素原子、氟代烷基或氰基。 R_7 和 R_8 以及 R_9 和 R_{10} 独立地键合以形成取代或未取代的芳环或者取代或未取代的杂环。 X_1 选自：

[0161]



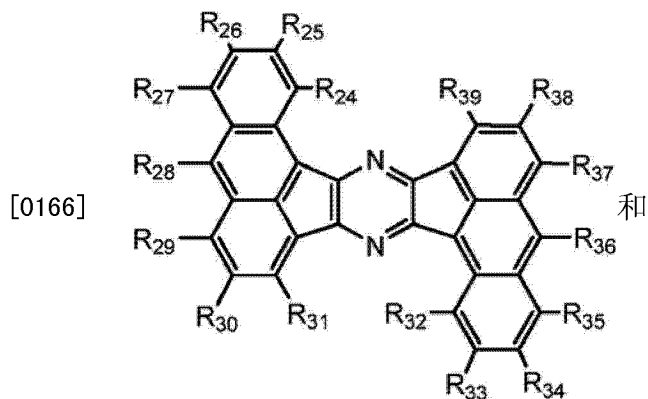
[0162] Y_5 至 Y_7 独立地为氢原子、氟代烷基、烷基、芳基或杂环基团；并且 Y_6 和 Y_7 可以形成环；

[0163]

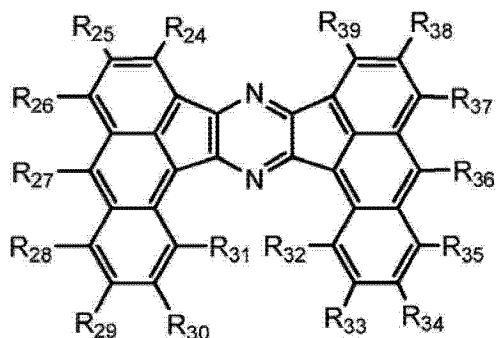


[0164] X_2 为 $\begin{matrix} R_{23} \\ | \\ C/N \end{matrix}$,

[0165] $C(R_{23})$ 或 N 、 R_{11} 至 R_{23} 各自独立地表示氢原子，具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基，具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基，具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基，三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基，芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基，卤素原子，或者氰基，条件是 R_{11} 至 R_{23} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子，并且 R_{11} 至 R_{23} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构；

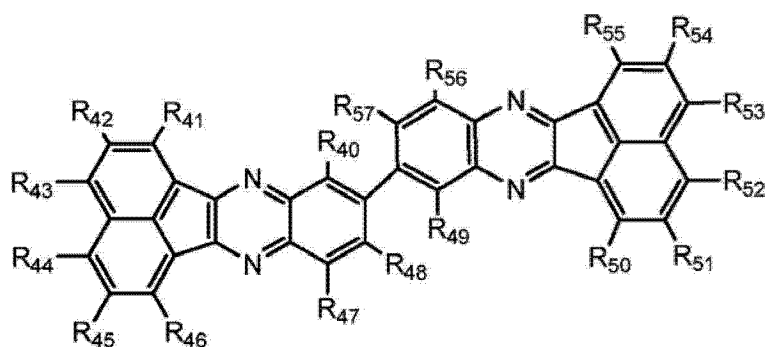


[0167]



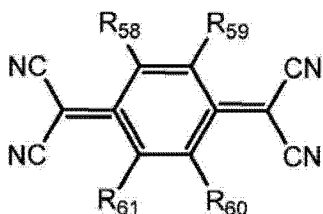
[0168] R_{24} 至 R_{39} 各自独立地表示氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基, 芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基, 卤素原子, 或者氰基, 条件是 R_{24} 至 R_{39} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子, 并且 R_{24} 至 R_{39} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构;

[0169]



[0170] R_{40} 至 R_{57} 各自独立地表示氢原子, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷基, 具有 1 至 30 个碳原子的取代或未取代的烷氧基, 具有 6 至 40 个碳原子的取代或未取代的芳基, 三烷基甲硅烷基——其中烷基具有 1 至 20 个碳原子并可具有取代基, 芳基氧基——其中芳基具有 6 至 40 个碳原子并可具有取代基, 卤素原子, 或者氰基, 条件是 R_{40} 至 R_{57} 中的至少两个各自表示氰基、三氟甲基或氟原子, 并且 R_{40} 至 R_{57} 中的至少两个彼此相邻的可以连接在一起以形成环结构; 以及

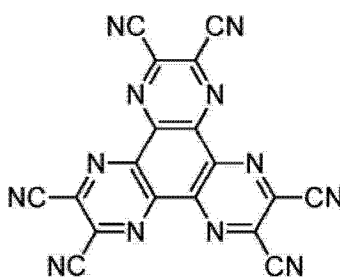
[0171]



[0172] R₅₈-R₆₁ 独立地表示氢, 氟, 或者独立地选自以下的取代基: 腈(-CN)、硝基(-NO₂)、磺酰基(-SO₂R)、亚砷(-SOR)、三氟甲基(-CF₃)、酯(-CO-DR)、酰胺(-CONHR 或 -CO-NRR')、取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基或者取代或未取代的烷基, 其中 R 和 R' 包括取代或未取代的烷基或芳基; 或者, R₅₈ 和 R₅₉ 或者 R₆₀ 和 R₆₁ 结合以形成环结构, 该环结构包括芳环、杂芳环或非芳环, 并且各个环是取代或未取代的。

[0173] 优选地, 该有机电子受体具有下式:

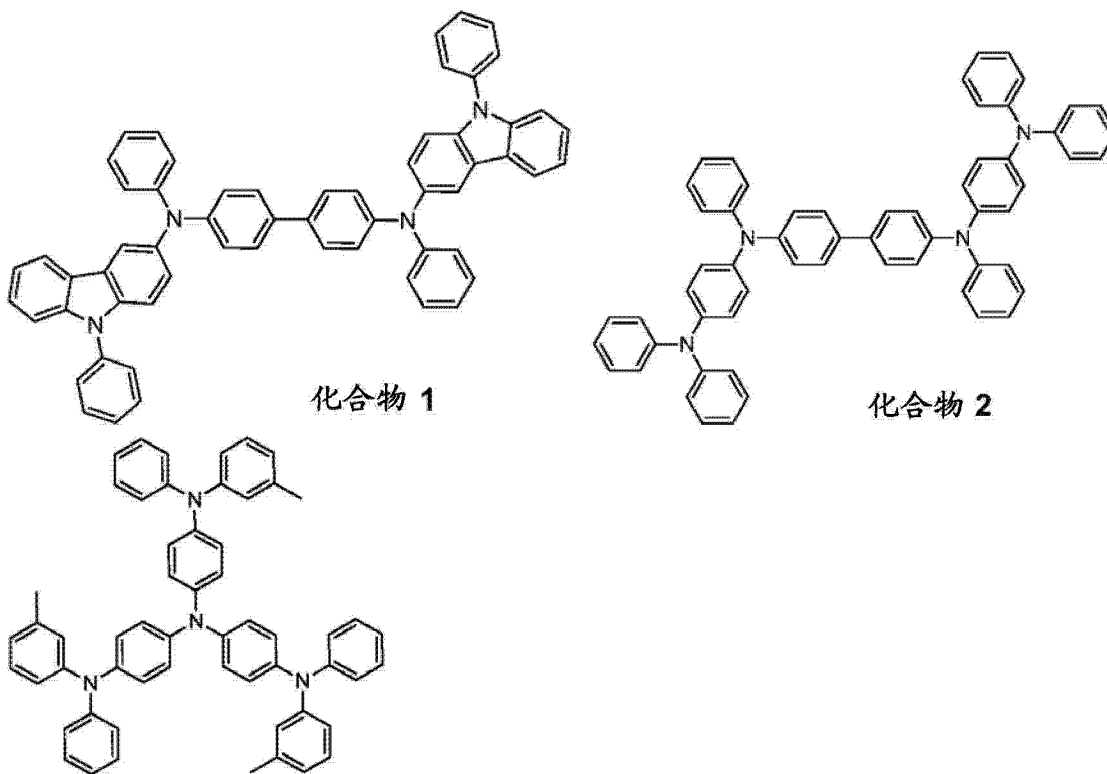
[0174]



掺杂剂 1

[0175] 优选地, 该有机电子供体选自:

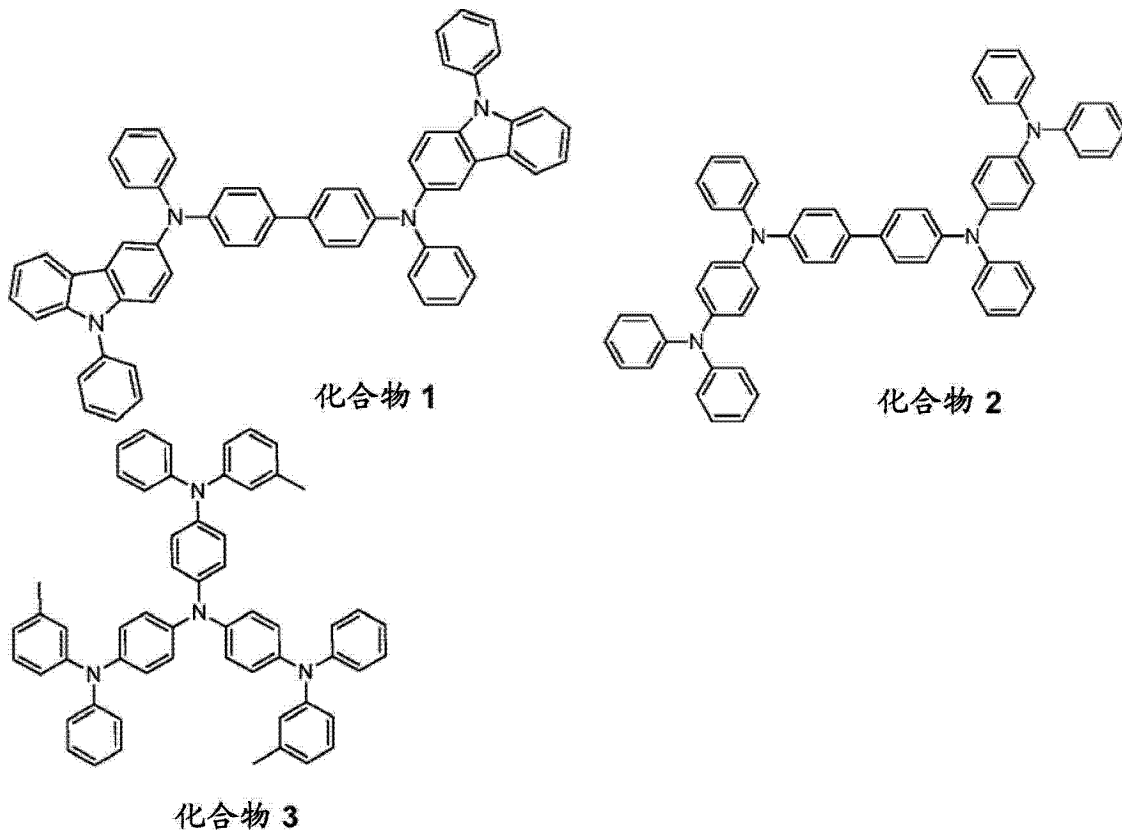
[0176]



化合物 3

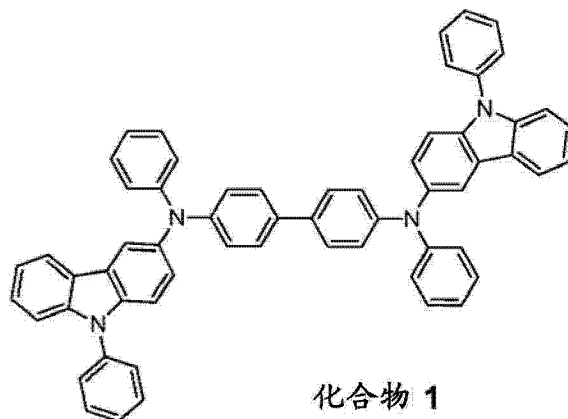
[0177] 更优选地, 该有机电子受体为掺杂剂 1, 并且该有机电子供体选自:

[0178]



[0179] 最优选地,该有机电子供体具有下式:

[0180]



[0181] 一方面,该有机电子受体和该有机电子供体形成不可溶于非极性溶剂的层,所述非极性溶剂具有等于或小于 3.5 的极性指数。非极性溶剂的实例非限制性地包括苯、四氟化碳、环己烷、1,2-二氯乙烷、二氯甲烷、二乙醚、庚烷、己烷、甲基丁基醚、戊烷、二异丙基醚、甲苯和二甲苯。优选地,该非极性溶剂为甲苯。

[0182] 一方面,该第一器件为消费产品。另一方面,该第一器件为有机发光器件。

[0183] 另一方面,当将有机电子受体和有机电子供体在不低于约 100℃ 且不高于约 250℃ 的温度下加热时,形成不可溶于非极性溶剂的层。由于以上所述的原因,据信在该温度范围内,有机电子受体和有机电子供体之间的离子配合物更有效地形成。

[0184] 一方面,有机电子受体和有机电子供体以 1:1 或 2:1 的摩尔比混合。

[0185] 另一方面,将含有非极性溶剂的第二有机层沉积于第一有机层上方,并且第一有

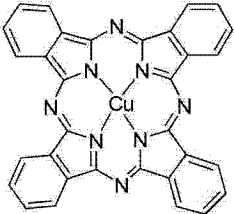
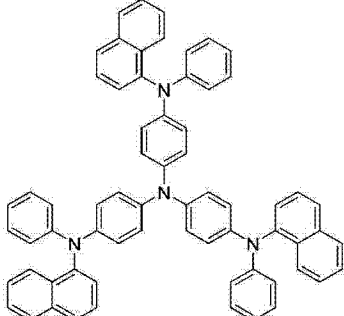
机层不可溶于第二有机层中所含的非极性溶剂。优选地,该第一有机层为空穴注入层。再一方面,该第二有机层为空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层或发光层。

[0186] 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。

[0187] 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 1 中。表 1 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。

[0188] 表 1

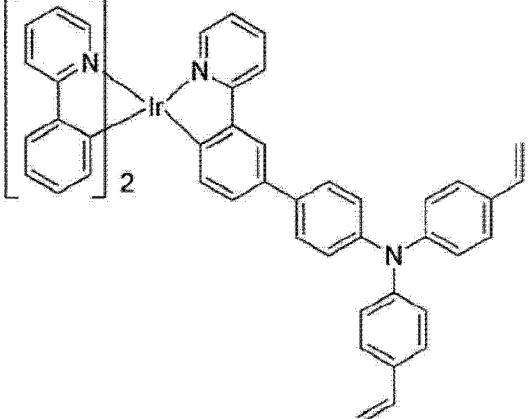
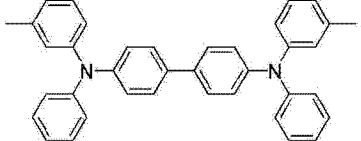
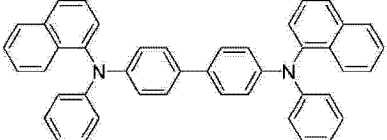
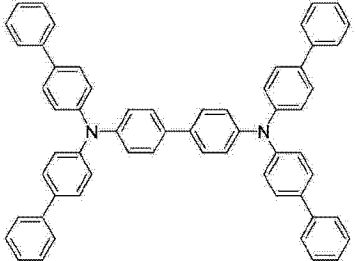
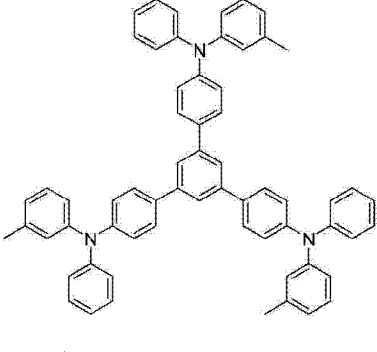
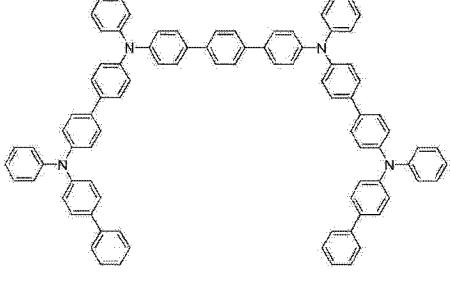
[0189]

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)
星放射状三芳胺		J. Lumin. 72-74, 985 (1997)

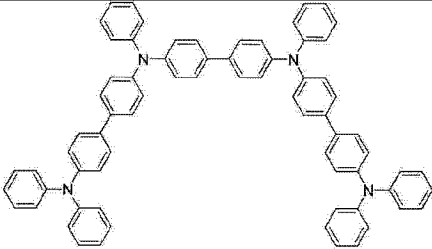
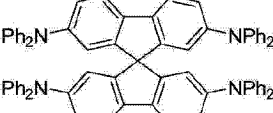
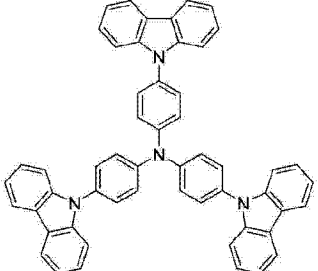
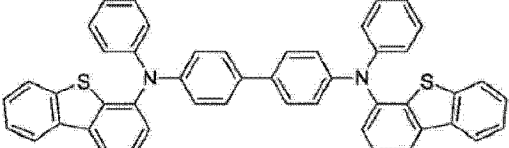
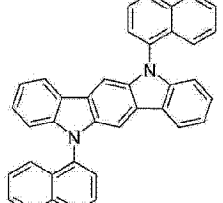
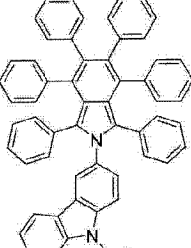
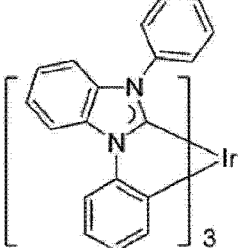
[0190]

材料	材料的实例	文献
CF _x 含氟烃聚合物		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) WO2007002683
膦酸和硅烷 SAMs		US20030162053
三芳胺或聚噻吩聚合物与导电掺杂剂		EA01725079A1
与金属氧化物例如钼和钨的氧化物配合的芳胺		SID Symposium Digest, 37, 923 (2006) WO2009018009
p 型半导体有机配合物		US20020158242
金属有机金属配合物		US20060240279

[0191]

材料	材料的实例	文献
可交联化合物		US20080220265
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)
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)

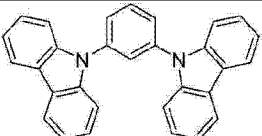
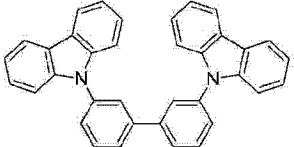
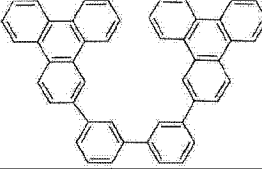
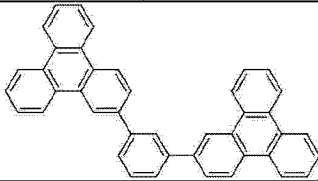
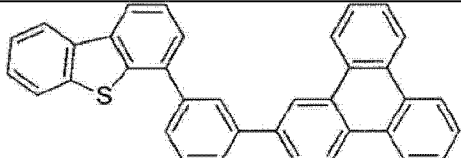
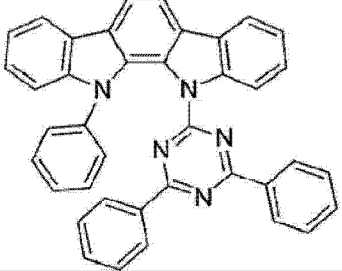
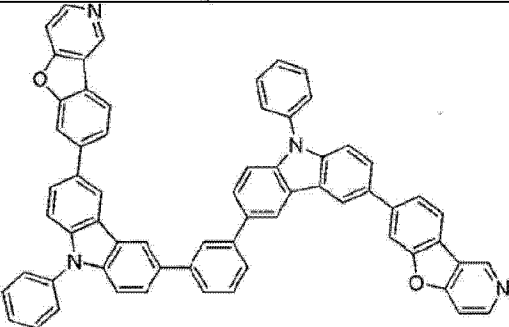
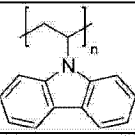
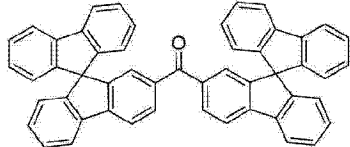
[0192]

材料	材料的实例	文献
		Appl. Phys. Lett. 90, 183503 (2007)
螺芴核上的三芳胺		Synth. Met. 91, 209 (1997)
芳胺咔唑化合物		Adv. Mater. 6, 677 (1994) US20080124572
具有(二)苯并噻吩/ (二)苯并呋喃的三芳胺		US20070278938 US20080106190
吲哚并咔唑		Synth. Met. 111, 421 (2000)
异吲哚化合物		Chem. Mater. 15, 3148 (2003)
金属卡宾配合物		US20080018221
磷光 OLED 主体材料 红光主体		

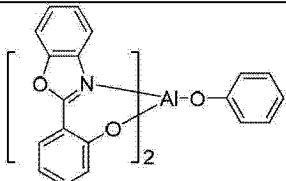
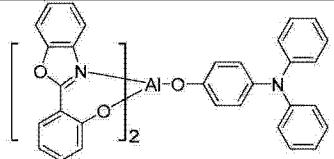
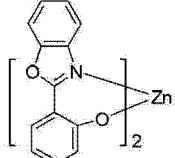
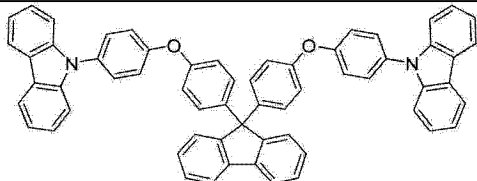
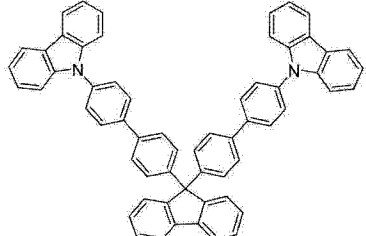
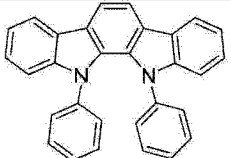
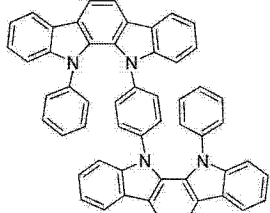
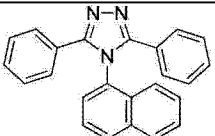
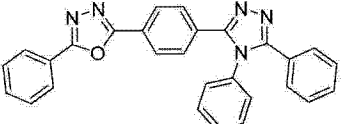
[0193]

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
		WO2005072002
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)
芳族稠环		WO2009066779 WO2009066778 WO2009063833 US20090045731 US20090045730 WO2009008311 US20090008605 US20090009065
锌配合物		WO2009062578
绿光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett. 78, 1622 (2001)

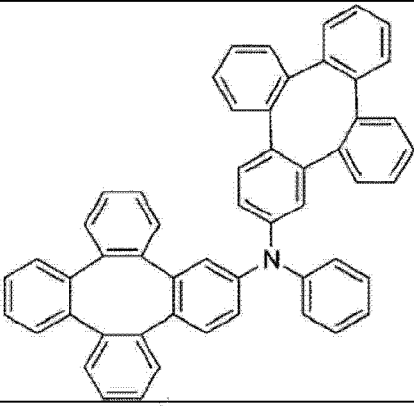

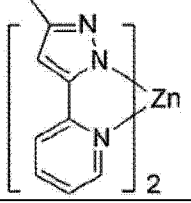
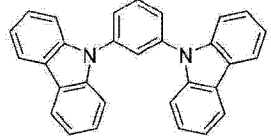
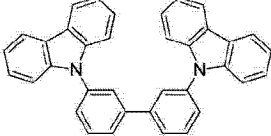
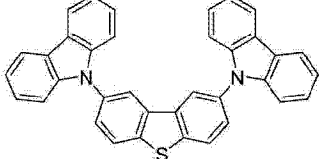
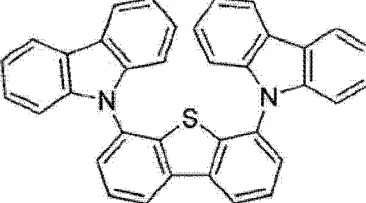
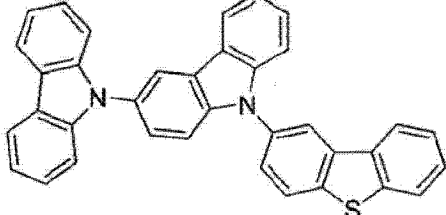
[0194]

材料	材料的实例	文献
		US2003175553
		WO2001039234
芳基三亚苯化合物		US20060280965
		US20060280965
		WO2009021126
供体受体型分子		WO2008056746
氮杂呋啶/DBT/DBF		JP2008074939
聚合物(例如 PVK)		Appl. Phys. Lett. 77, 2280 (2000)
螺芴化合物		WO2004093207

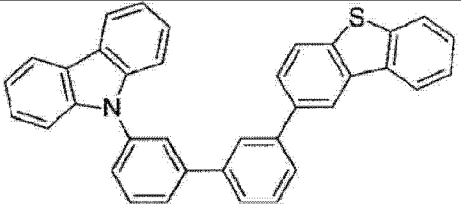
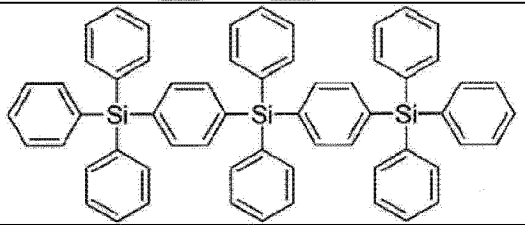
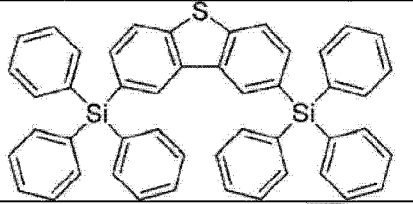
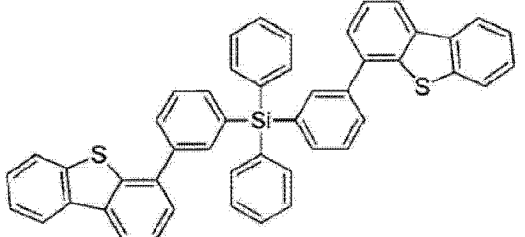
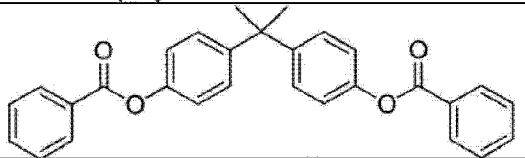
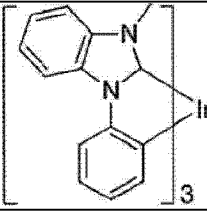
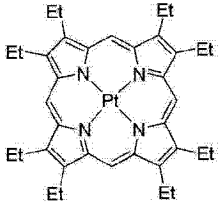
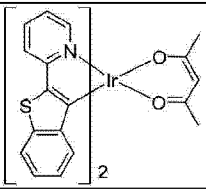
[0195]

材料	材料的实例	文献
苯氧基苯并噁唑金属化合物		WO2005089025
		WO2006132173
		JP200511610
螺芴-咔唑化合物		JP2007254297
		JP2007254297
吡啶并咔唑		WO2007063796
		WO2007063754
五元环缺电子杂环 (例如三唑、噁二唑)		J. Appl. Phys. 90, 5048 (2001)
		WO2004107822

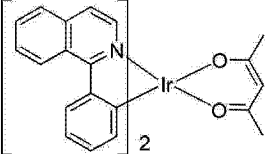
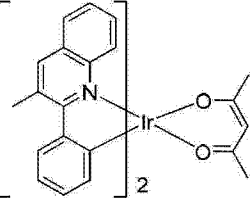
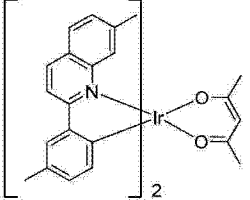
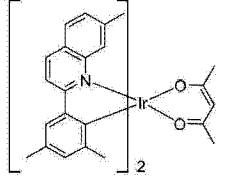
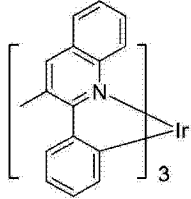
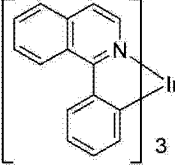
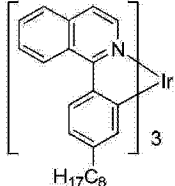
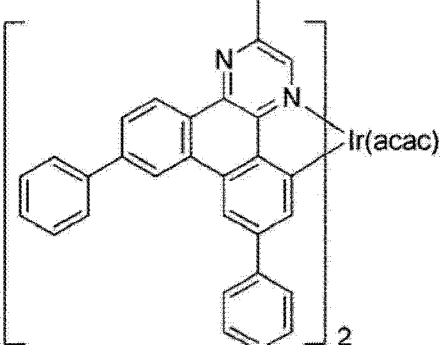
[0196]

材料	材料的实例	文献
四亚苯配合物		US20050112407
苯氧基吡啶金属化合物		WO2005030900
金属配位配合物 (例如 Zn、Al 与 N^N 配体)		US20040137268 US20040137267
蓝光主体		
芳基咔唑		Appl. Phys. Lett, 82, 2422 (2003)
		US20070190359
二苯并噻吩/二苯并咪唑-咔唑化合物		WO2006114966 US20090167162
		US20090167162
		WO2009086028

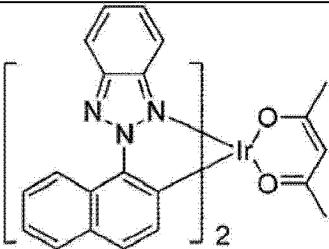
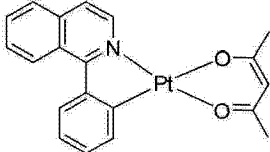
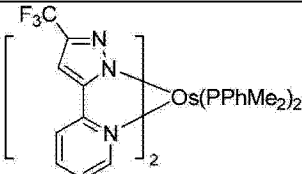
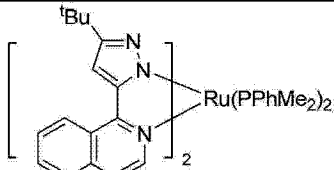
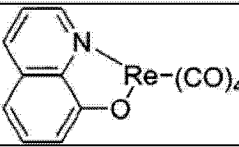
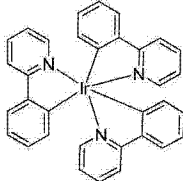
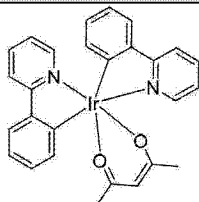
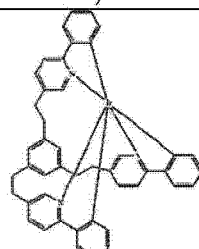
[0197]

材料	材料的实例	文献
		US20090030202 US20090017330
硅芳基化合物		US20050238919
		WO2009003898
硅/锗芳基化合物		EP2034538A
苯甲酸芳基酯		WO2006100298
高三线态金属有机金属配合物		US7154114
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)

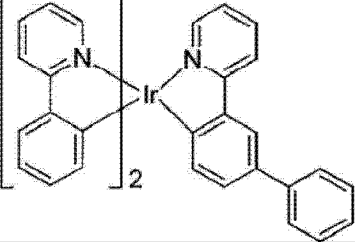
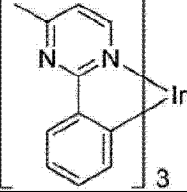
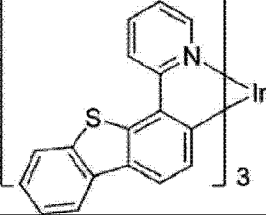
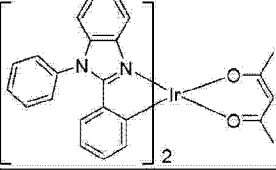
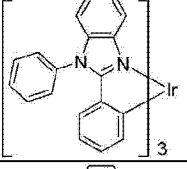
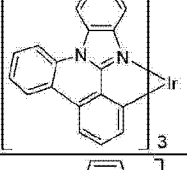
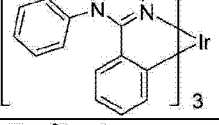
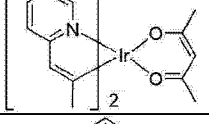
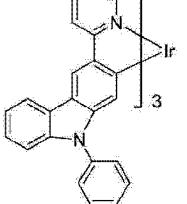
[0198]

材料	材料的实例	文献
		US2006835469
		US2006835469
		US20060202194
		US20060202194
		US2007087321
		US20070087321
	 <p style="text-align: center;">H₁₇C₈</p>	Adv. Mater. 19, 739 (2007)
		WO2009100991

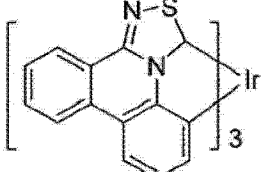
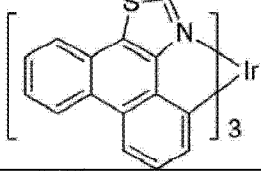
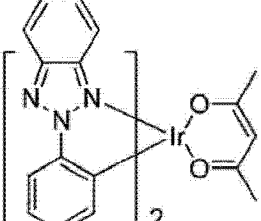
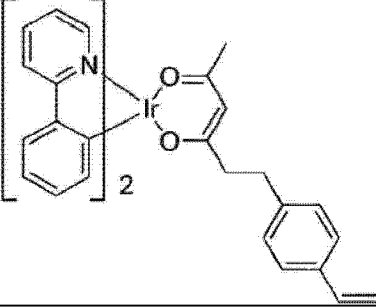
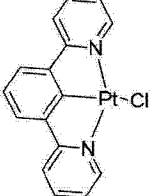
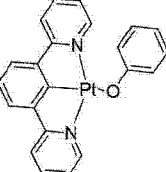
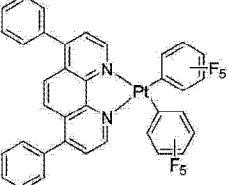
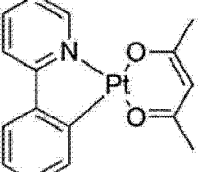
[0199]

材料	材料的实例	文献
		WO2008101842
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)
铼(I)、(II)和(III)配合物		US20050244673
绿光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物	 及其衍生物	Inorg. Chem. 40, 1704 (2001)
		US2002034656
		US7332232

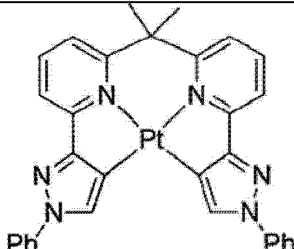
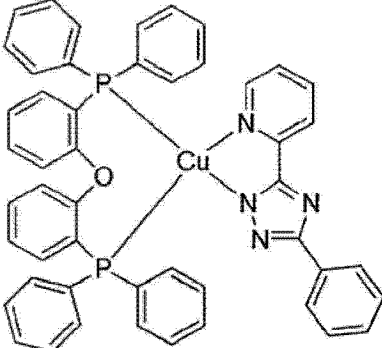
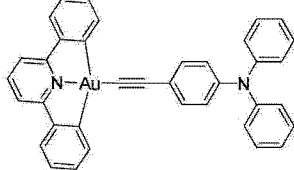
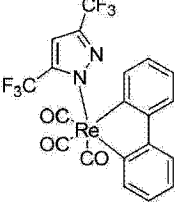
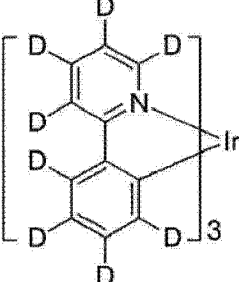
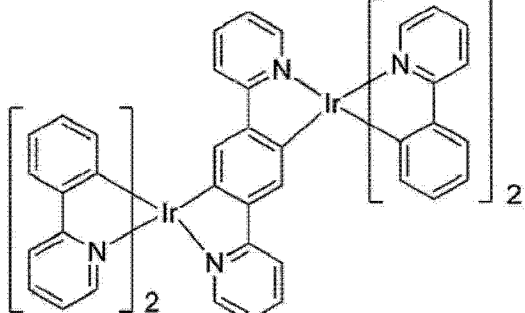
[0200]

材料	材料的实例	文献
		US20090108737
		US20090039776
		US6921915
		US06687266
		Chem. Mater. 16, 2480 (2004)
		US20070190359
		US 2006008670 JP2007123392
		Adv. Mater. 16, 2003 (2004)
		Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7800

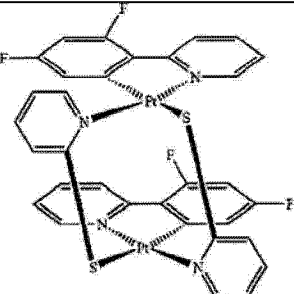
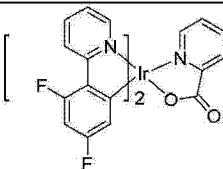
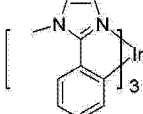
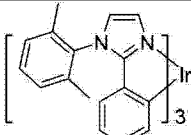
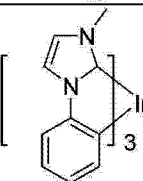
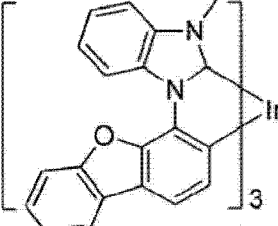
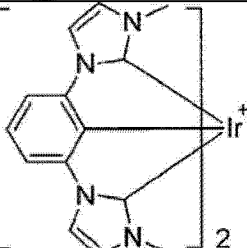
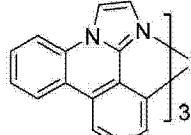
[0201]

材料	材料的实例	文献
		WO2009050290
		US20090165846
		US20080015355
聚合的金属有机金属化合物的单体		US7250226 US7396598
Pt(II)有机金属配合物, 包括多齿配体		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Appl. Phys. Lett. 86, 153505 (2005)
		Chem. Lett. 34, 592 (2005)
		WO2002015645

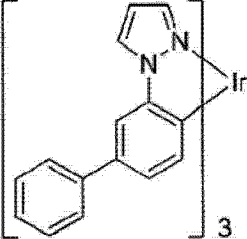
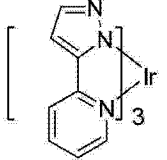
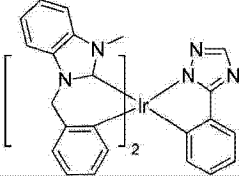
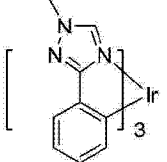
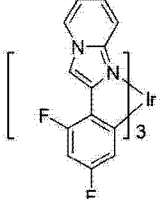
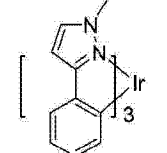
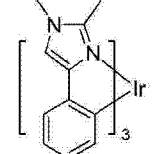
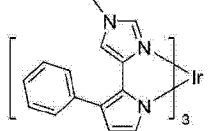
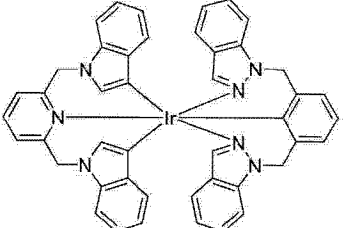
[0202]

材料	材料的实例	文献
		US20060263635
Cu 配合物		WO2009000673
金配合物		Chem. Commun. 2906 (2005)
铼(III)配合物		Inorg. Chem. 42, 1248 (2003)
氘化的有机金属配合物		US20030138657
具有两个或更多个金属中心的有机金属配合物		US20030152802

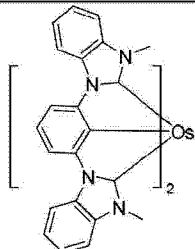
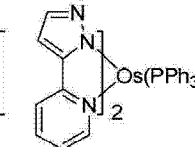
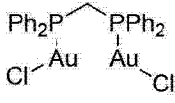
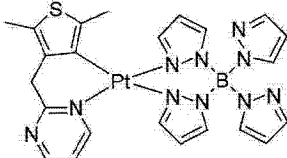
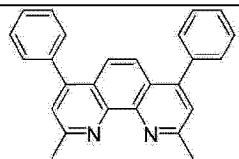
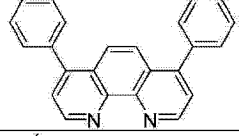
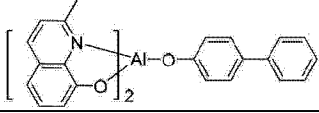
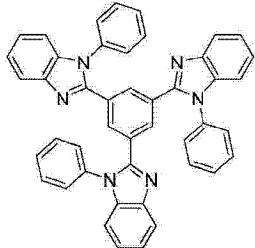
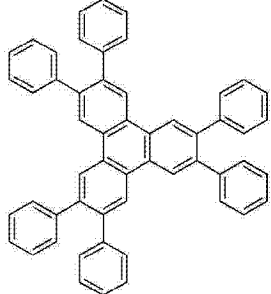
[0203]

材料	材料的实例	文献
		US7090928
蓝光掺杂剂		
铱(III)有机金属配合物		WO2002002714
		WO2006009024
		US2006251923
		US7393599 WO2006056418, US2005260441 WO2005019373
		US7534505
		US7445855
		US20070190359 US20080297033

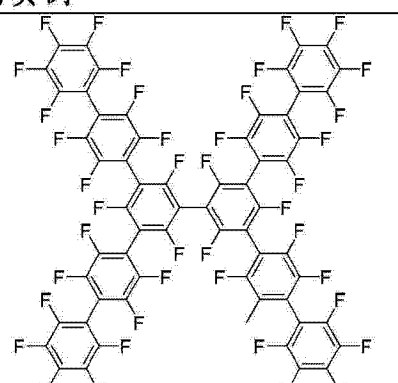
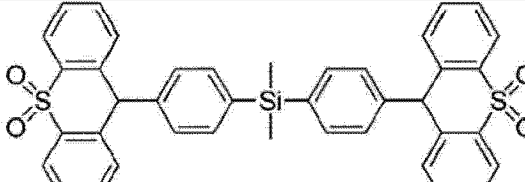
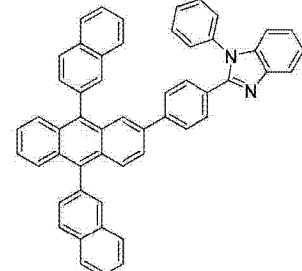
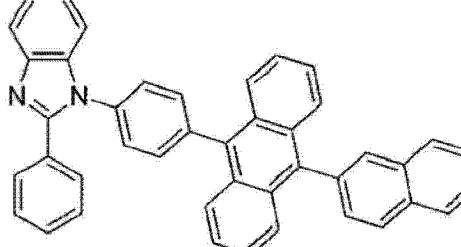
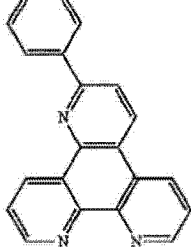
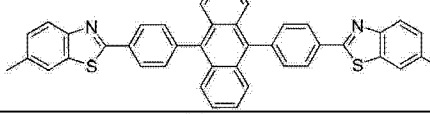
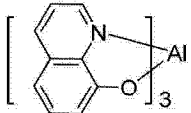
[0204]

材料	材料的实例	文献
		US7338722
		US20020134984
		Angew. Chem. Int. Ed. 47, 1 (2008)
		Chem. Mater. 18, 5119 (2006)
		Inorg. Chem. 46, 4308 (2007)
		WO2005123873
		WO2005123873
		WO2007004380
		WO2006082742

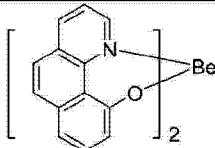
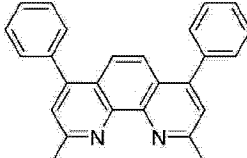
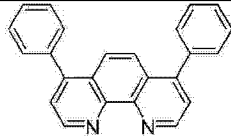
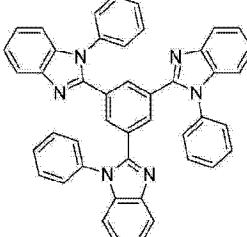
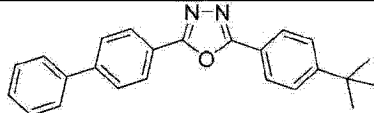
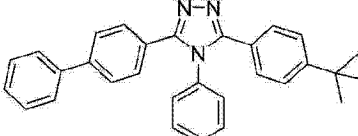
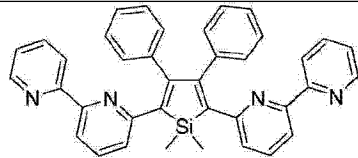
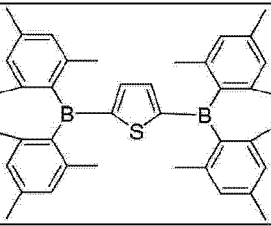
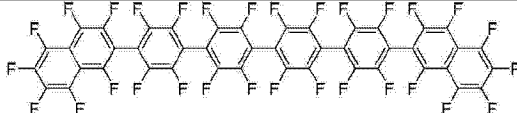
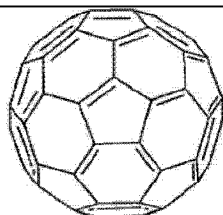
[0205]

材料	材料的实例	文献
铱(II)配合物		US7279704
		Organometallics 23, 3745 (2004)
金配合物		Appl. Phys. Lett.74,1361 (1999)
铂(II)配合物		WO2006098120, WO2006103874
激子/空穴阻挡层材料		
浴铜灵(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

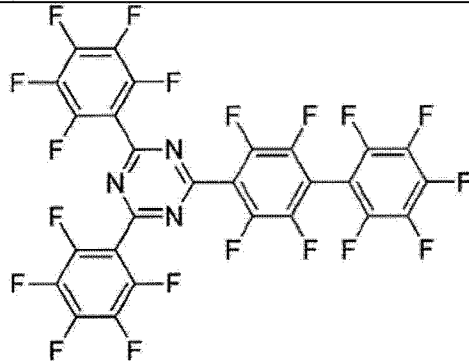
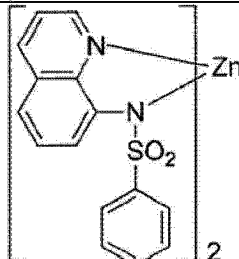
[0206]

材料	材料的实例	文献
氟化芳族化合物		Appl. Phys. Lett. 79, 156 (2001)
吩噻嗪-S-氧化物		WO2008132085
电子传输材料		
蒽-苯并咪唑化合物		WO2003060956
		US20090179554
氮杂三亚苯衍生物		US20090115316
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 、Zrq ₄)		Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987) US7230107

[0207]

材料	材料的实例	文献
羟基苯并喹啉根合金		Chem. Lett. 5, 905 (1993)
浴铜灵(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)
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)
富勒烯 (例如 C60)		US20090101870

[0208]

材料	材料的实例	文献
三嗪配合物		US20040036077
Zn (N^N) 配合物		US6528187

[0209] 实验

[0210] 按如下所述制造了几个器件。

[0211] 通过在有机溶剂中混合三芳基胺衍生物和导电掺杂剂(摩尔比 1:1 或 2:1)而制备空穴注入层(HIL)溶液。表 2 显示了 HIL 溶液的组成。通过以不同的速度旋涂 HIL 溶液,形成 HIL 膜。然后将膜在 250°C 烘焙。

[0212] 表 2

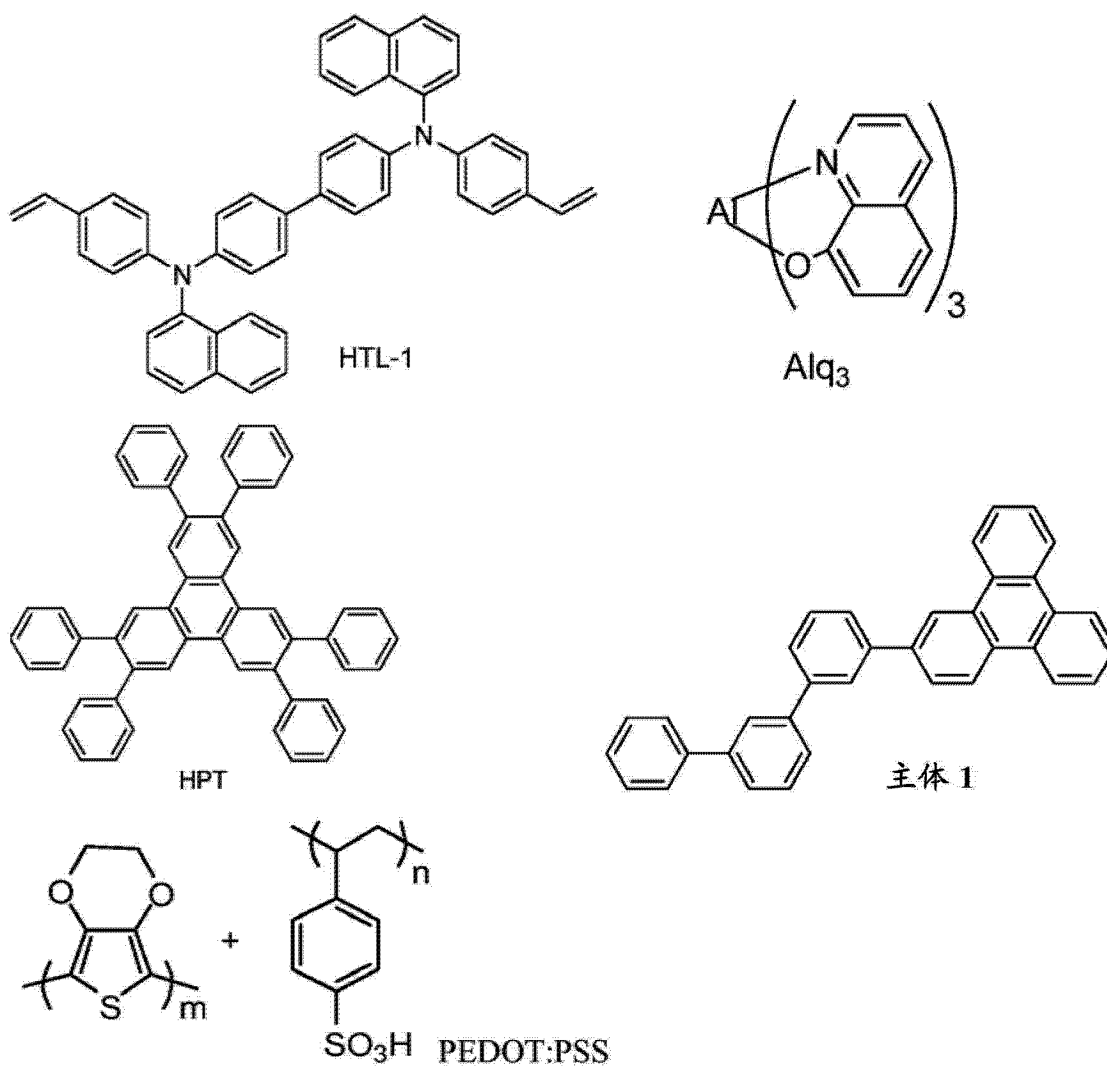
[0213]

	有机电子受体	有机电子供体	摩尔比	溶剂	总浓度 (mg/mL)
HIL1	化合物 1	掺杂剂 1	1:1	环己酮	15
HIL2	化合物 2	掺杂剂 1	1:1	环己酮	15
HIL3	化合物 2	掺杂剂 1	2:1	环己酮	13

[0214] 使用 HIL1、HIL2 和 HIL3 作为空穴注入层制备绿色发光 OLED。为形成 HIL,将溶液以 2500rpm 的速度用 60 秒旋涂于图案化的氧化铟锡(ITO)电极上。将得到的膜在 250°C 烘焙 30 分钟。

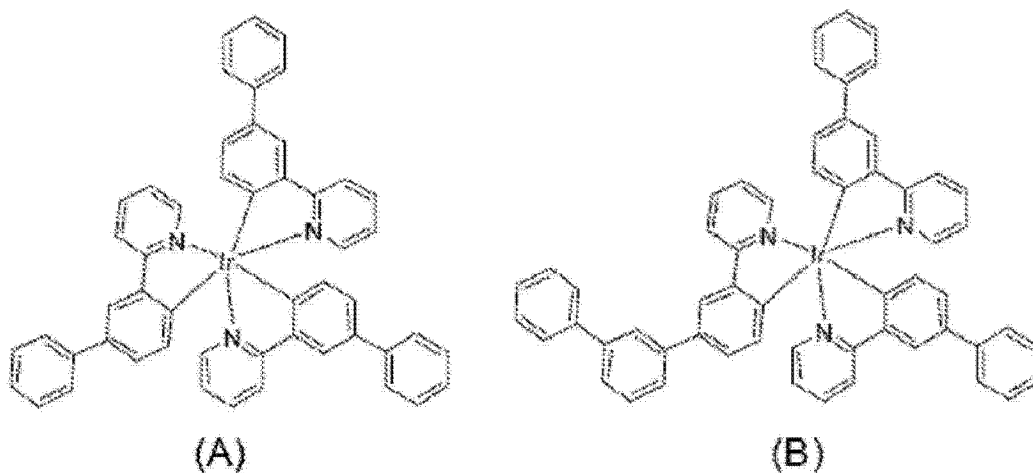
[0215] 在本文中,下列化合物具有下列结构:

[0216]

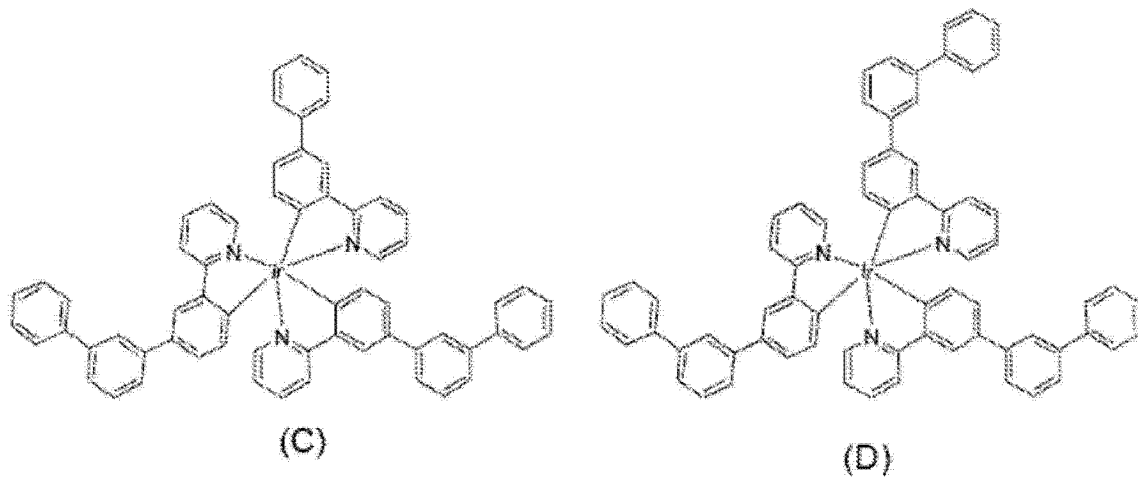


[0217] 在本文中, 掺杂剂 1 为 A、B、C 和 D 以 1.9:18.0:46.7:32.8 的比例的混合物, 其中 A、B、C 和 D 具有下列结构:

[0218]



[0219]



[0220] 为检查不可溶性,将 HIL1 溶液旋涂于 Si 晶片顶上,并且旋转和烘焙条件与在 ITO 上相同。在烘焙后,测量 HIL1 膜。然后,将纯甲苯溶剂旋涂于 HIL1 膜顶上,以尝试洗掉 HIL1 膜,这与器件制造中使用的空穴传输层(HTL)旋涂工艺相同。在洗涤前测量 HIL1 膜厚度为 133\AA ,在甲苯洗涤后为 86\AA 。在甲苯洗涤后留下约 60% 的膜厚度。

[0221] 使用 PEDOT:PSS (Baytron, CH8000) 作为 HIL 材料制造对比的绿色发光器件。将水分散体中的 PEDOT:PSS 以 4000rpm 的速度用 60 秒旋涂于图案化的氧化铟锡(ITO)电极上。将得到的膜在 200°C 烘焙 5 分钟。

[0222] 在 HIL 的顶上,也通过旋涂形成空穴传输层(HTL)然后形成发光层(EML)。通过将空穴传输材料 HTL-1 在甲苯中的 0.5wt% 溶液以 4000rpm 的速度旋涂 60 秒,制备 HTL。将 HTL 膜在 200°C 烘焙 30 分钟。在烘焙后,HTL 变成不可溶的膜。

[0223] 使用主体 1 作为主体材料、使用绿色发光磷光掺杂剂 1 作为发光材料制备 EML。为形成 EML,将以 88:12 的主体 1: 掺杂剂 1 重量比含有主体 1 和掺杂剂 1 (总共 0.75wt%) 的甲苯溶液以 1000rpm 的速度用 60 秒旋涂于不可溶的 HTL 上,然后在 100°C 烘焙 30 分钟。

[0224] 将空穴阻挡层(含有化合物 HPT)、电子传输层(含有 Alq_3)、电子注入层(含有 LiF)和铝电极依次真空沉积。

[0225] 为进行性能测试,在恒定 DC 电流下操作这些绿色发光器件。图 3 显示了器件的发光强度对时间的关系图。对于对比器件、HIL1、HIL2 和 HIL3 器件,寿命 LT_{80} (测量为亮度衰减至初始水平的 80% 所花的时间)分别为 9h、143h、87h 和 131h。具有新的 HIL 材料的器件具有比作为对比的 PEDOT:PSS 器件长得多的寿命。

[0226] 表 3 汇总了绿色发光器件的性能。如表 3 中所示,在 $4000\text{cd}/\text{m}^2$ 下,与对比器件相比 ($42\text{cd}/\text{A}$, 8.1V), HIL1 器件具有类似的发光效率 ($39\text{cd}/\text{A}$) 性能和更低的工作电压 (7.8V)。然而, HIL2 和 HIL3 具有对比器件更低的效率和更高的电压。

[0227] 表 3

[0228]

	对比器件	HIL1 器件	HIL2 器件	HIL3 器件
工作电压 (V) @4000 cd/m ²	8.1	7.8	8.2	8.6
发光效率 (cd/A) @4000 cd/m ²	42	39	20	20
寿命 LT ₈₀ (小时) 从 4000 cd/m ²	9	143	87	131
色坐标 CIE 1931 (x, y)	(0.36, 0.60)	(0.33, 0.62)	(0.33, 0.63)	(0.32, 0.63)

[0229] 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本文中所述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。

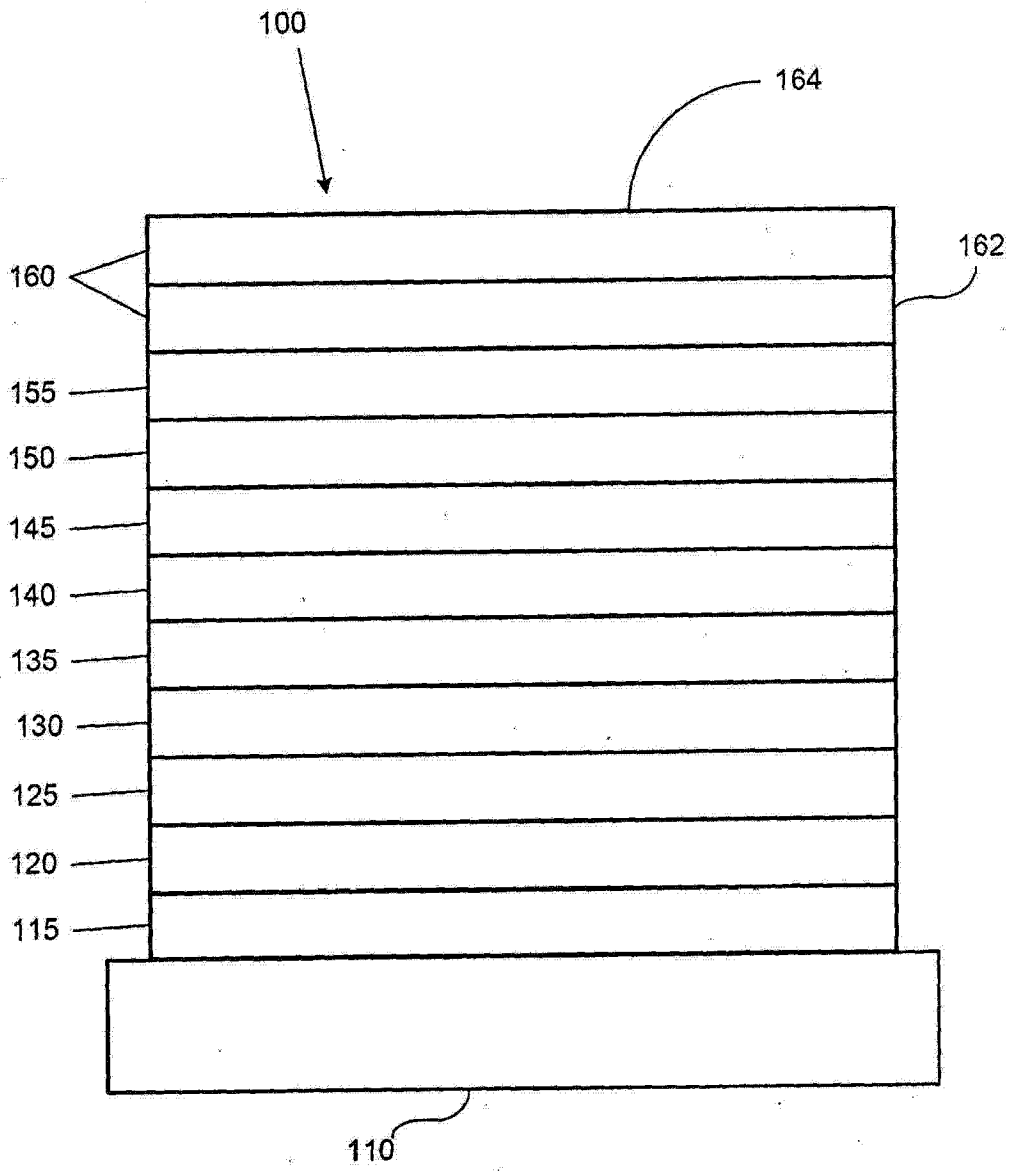


图 1

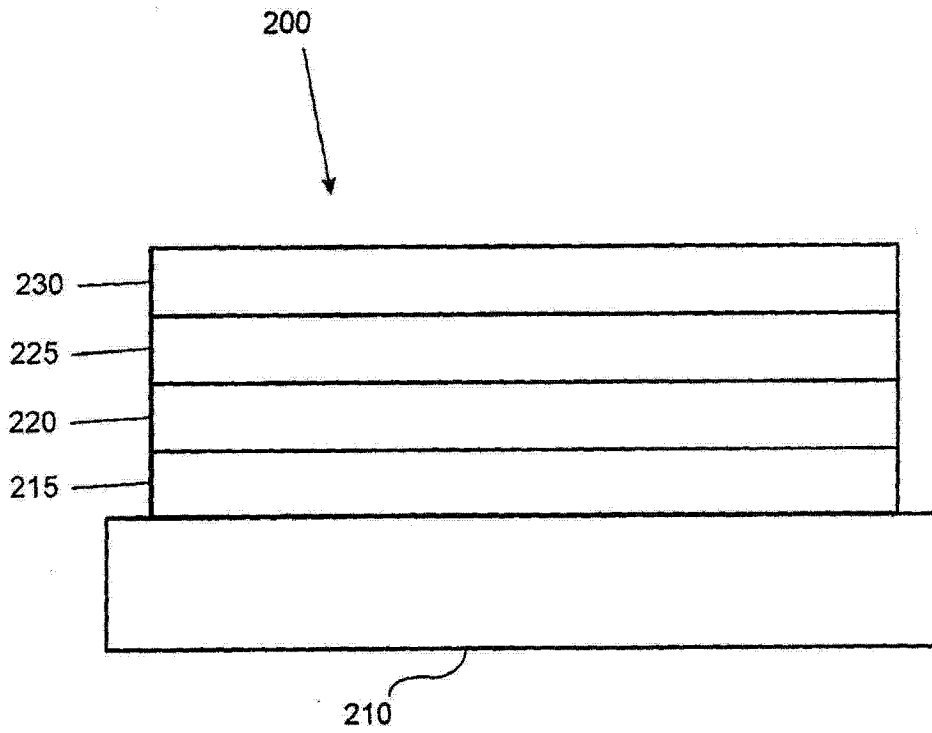


图 2

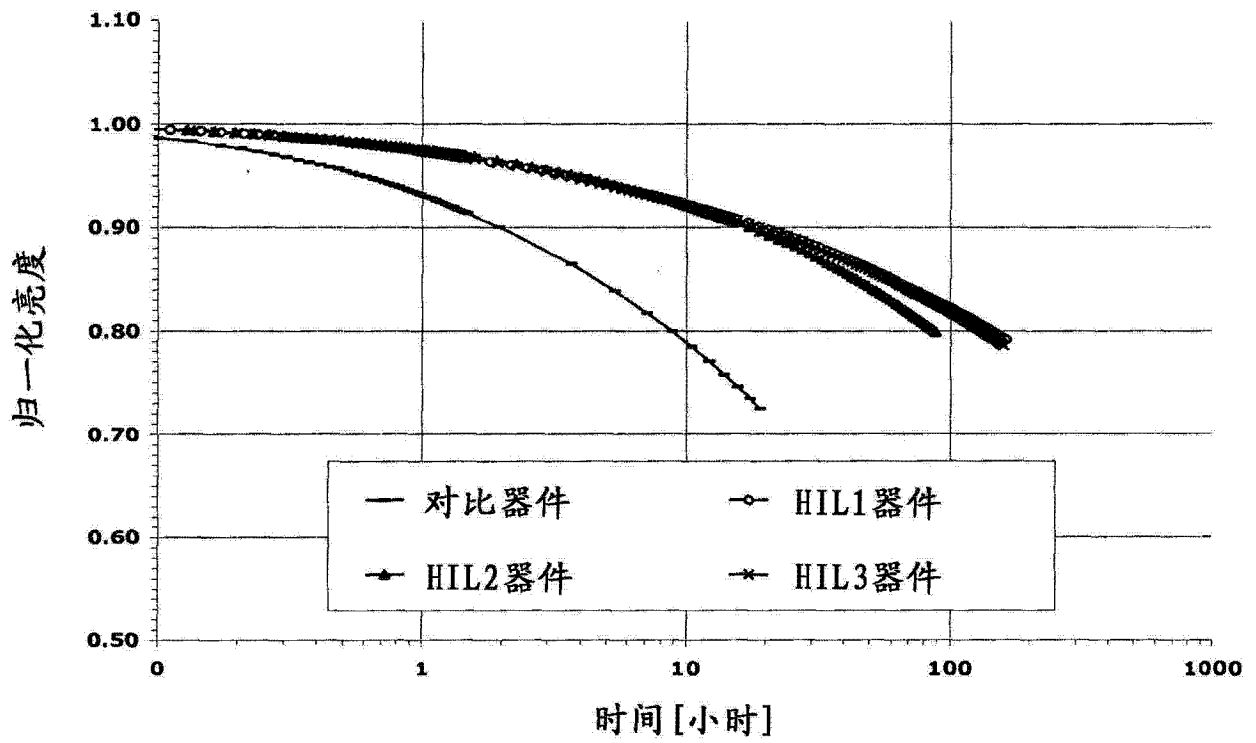


图 3

专利名称(译)	可溶液处理的掺杂的三芳基胺空穴注入材料		
公开(公告)号	CN102823013A	公开(公告)日	2012-12-12
申请号	CN201080065728.2	申请日	2010-03-25
[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	夏传军 田广玉		
发明人	夏传军 田广玉		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0026 H01L51/0059 H01L51/0061 H01L51/0085 H01L51/0054 H01L51/0072 H01L51/0062 H01L51/56 H01L51/002 H01L51/0037 H01L51/5052 H01L51/0003 H01L2251/308 H01L51/0081 H01L51/5088		
代理人(译)	杨勇		
其他公开文献	CN102823013B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了用于制造溶液处理的OLED的方法。该方法包括沉积包含有机电子受体和有机电子供体的混合物的有机层，以形成不可溶于非极性溶剂的层。含有该有机层的器件可表现出改善的寿命，并具有更低的工作电压，同时保持良好的发光效率。

