



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107750404 A

(43)申请公布日 2018.03.02

(21)申请号 201680027228.7

(22)申请日 2016.05.11

(30)优先权数据

15162788.2 2015.05.12 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.11.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2016/060582 2016.05.11

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/180891 EN 2016.11.17

(71)申请人 诺瓦尔德股份有限公司

地址 德国德累斯顿

(72)发明人 乌尔里希·登克尔 迈克·策尔纳

卡特娅·格雷斐

沃洛季米尔·森科维斯基

博多·沃利克维茨

约翰内斯·斯科尔茨

朱莉恩·弗雷

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

C07D 401/04(2006.01)

C07D 401/14(2006.01)

C07D 405/14(2006.01)

权利要求书15页 说明书84页 附图3页

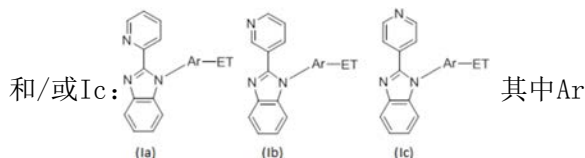
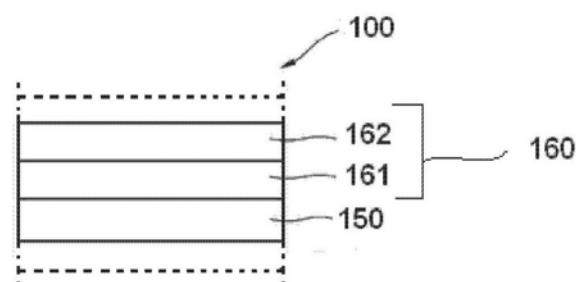
(54)发明名称

在第一和第二电子传输层中包含不同基质化合物的有机发光二极管

(57)摘要

本发明涉及基质化合物和有机发光二极管(OLED),所述有机发光二极管(OLED)包含发光层和至少两个电子传输层的电子传输层叠层,其中第一电子传输层和第二电子传输层包含至少一种基质化合物,其中-所述第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物与所述第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同;且另外,-所述第一电子传输层包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂;且-所述第二电子传输层不含掺杂剂;其中-所述第二电子传输层(162)的至少一种基质化合物具有化学式Ia、Ib

子的取代或未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。



=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子的亚芳基;或亚呋唑基;ET=具有13~40个成环碳原

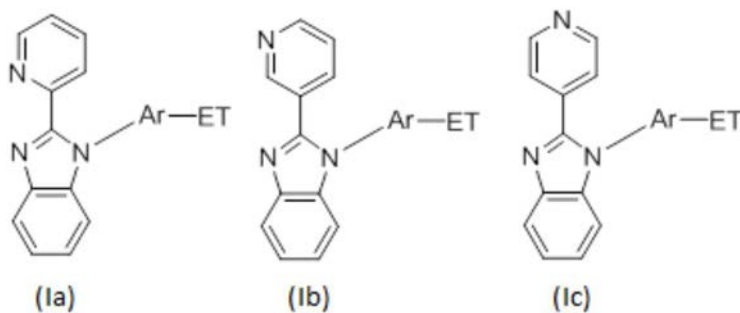
1. 一种有机发光二极管 (OLED) (100), 所述有机发光二极管 (OLED) (100) 包含发光层和至少两个电子传输层 (161/162) 的电子传输层叠层 (160), 其中第一电子传输层 (161) 和第二电子传输层 (162) 包含至少一种基质化合物, 其中

-所述第一电子传输层 (161) 的一种基质化合物或多种基质化合物与所述第二电子传输层 (162) 的一种基质化合物或多种基质化合物不同; 且另外,

-所述第一电子传输层 (161) 包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂; 且

-所述第二电子传输层 (162) 不含掺杂剂; 其中

-所述第二电子传输层 (162) 的至少一种基质化合物具有化学式 Ia、Ib 和/或 Ic:



其中

Ar = 取代或未取代的具有 6~20 个成环碳原子的亚芳基; 或亚吡啶基;

ET = 具有 13~40 个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团; 或具有 14~40 个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

2. 根据权利要求 1 所述的 OLED (100), 其中所述第一电子传输层 (161) 的一种基质化合物或多种基质化合物是用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物。

3. 根据前述权利要求 1 或 2 中任一项所述的 OLED (100), 其中所述电子传输层叠层 (160) 具有二至四个电子传输层, 更优选两个电子传输层 (162/162) 或三个电子传输层 (162/162/163)。

4. 根据权利要求 1~3 所述的 OLED (100), 其中所述电子传输层叠层具有三个电子传输层 (161/162/163), 其中

-所述第一电子传输层 (161) 和所述第三电子传输层 (163) 包含相同或不同的基质化合物和相同或不同的掺杂剂; 且

-所述第二电子传输层 (162) 包含与所述第一和第三传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同的一种基质化合物或多种基质化合物, 且所述第二电子传输层 (162) 不含掺杂剂。

5. 根据前述权利要求 1~4 中任一项所述的 OLED (100), 其中所述 OLED (100) 包含电子注入层 (180), 所述电子注入层 (180) 布置在所述电子传输层叠层 (160) 与阴极电极 (190) 之间。

6. 根据前述权利要求 1~5 中任一项所述的 OLED (100), 其中所述 OLED (100) 包含电子注入层 (180), 所述电子注入层 (180) 布置在所述电子传输层叠层 (160) 与阴极电极 (190) 之间, 其中所述电子传输层叠层 (160) 由两个电子传输层 (162/162) 形成。

7. 根据前述权利要求 1~6 中任一项所述的 OLED (100), 其中所述第一电子传输层 (161) 的基质化合物选自:

-(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、苯基二(萘-1-基)氧化膦、双(4-(萸-9-基)苯基)(苯基)氧化膦、(3-(9,10-二(萘-2-基)萸-2-基)苯基)二苯基氧化膦、苯基二(萘-1-基)氧化膦、二苯基(5-(萘-1-基)吡啶-2-基)氧化膦、二苯基(4'-(吡啶-1-基)[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)萸-9-基)苯基)-二苯基氧化膦和/或苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦。

8. 根据前述权利要求1~7中任一项所述的OLED(100), 其中所述第三电子传输层(163)的基质化合物选自:

-用芳基、杂芳基或烷基基团取代的萸化合物, 优选9,10-二(2-萘基)萸和/或3-[3'-(10-苯基-9-萸基)[1,1'-联苯]-4-基]-喹啉;

-用芳基、杂芳基或烷基基团取代的苯并咪唑化合物, 优选2-(4-(9,10-二(萘-2-基)萸-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑和/或1-(4-(10-([1,1'-联苯]-4-基)萸-9-基)苯基)-2-乙基-1H-苯并[d]咪唑;

-用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物, 优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、苯基二(萘-1-基)氧化膦、双(4-(萸-9-基)苯基)(苯基)氧化膦、(3-(9,10-二(萘-2-基)萸-2-基)苯基)二苯基氧化膦、苯基二(萘-1-基)氧化膦、二苯基(5-(萘-1-基)吡啶-2-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)萸-9-基)苯基)二苯基氧化膦和/或苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦;

-用芳基或杂芳基基团取代的菲咯啉化合物, 优选2,4,7,9-四苯基-1,10-菲咯啉、4,7-二苯基-2,9-二对甲苯基-1,10-菲咯啉、2,9-二(联苯-4-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉和/或3,8-双(6-苯基-2-吡啶基)-1,10-菲咯啉;

-用芳基或杂芳基基团取代的喹啉化合物, 优选9-苯基-9'-(4-苯基-2-喹啉基)-3,3'-联-9H-咔唑;

-用芳基或杂芳基基团取代的苯并[h]喹啉化合物, 优选4-(2-萘基)-2-[4-(3-喹啉基)苯基]-苯并[h]喹啉;

-用芳基或杂芳基基团取代的吡啶并[3,2-h]喹啉化合物, 优选4-(萘-1-基)-2,7,9-三苯基吡啶并[3,2-h]喹啉;

-用芳基或杂芳基基团取代的三嗪化合物, 优选4,4'-双(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)联苯、3-[4-(4,6-二-2-萘基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基]喹啉和/或2-[3-(6'-甲基[2,2'-联吡啶]-5-基)-5-(9-菲基)苯基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪; 和/或

-用芳基或杂芳基基团取代的吡啶化合物, 优选7-(萘-2-基)二苯并[c,h]吡啶。

9. 根据前述权利要求1~8中任一项所述的OLED(100), 其中所述第一电子传输层(161)的基质化合物或所述第一电子传输层(161)和所述第三电子传输层(163)的基质化合物选自: 用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物, 优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、苯基二(萘-1-基)氧化膦、双(4-(萸-9-基)苯基)苯基氧化膦、(3-(9,10-二(萘-2-基)萸-2-基)

苯基)二苯基氧化膦、二苯基(5-(苊-1-基)吡啶-2-基)氧化膦、二苯基(4'-(苊-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基氧化膦和/或苯基双(3-(苊-1-基)苯基)氧化膦。

10. 根据前述权利要求1~9中任一项所述的OLED(100), 其中

-所述第一电子传输层(161)包含选自如下的基质材料:

-用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物, 优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、苯基二(苊-1-基)氧化膦、双(4-(蒽-9-基)苯基)(苯基)氧化膦、(3-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)二苯基氧化膦、二苯基(5-(苊-1-基)吡啶-2-基)氧化膦、二苯基(4'-(苊-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、苯基双(3-(苊-1-基)苯基)氧化膦和/或(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基氧化膦, 优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦或(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦;

-所述第二电子传输层(162)包含具有化学式Ia、Ib和/或Ic的基质材料;

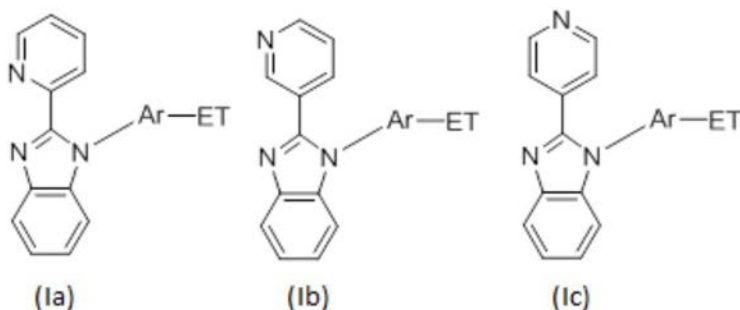
-任选的第三电子传输层(163)包含选自如下的基质材料:

-用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物, 优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、苯基二(苊-1-基)氧化膦、双(4-(蒽-9-基)苯基)(苯基)氧化膦、(3-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)二苯基氧化膦、二苯基(5-(苊-1-基)吡啶-2-基)氧化膦、二苯基(4'-(苊-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、苯基双(3-(苊-1-基)苯基)氧化膦和/或(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基氧化膦, 优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦或(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦; 和/或

-用芳基、杂芳基或烷基基团取代的苯并咪唑化合物, 优选2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑和/或1-(4-(10-([1,1'-联苯]-4-基)蒽-9-基)苯基)-2-乙基-1H-苯并[d]咪唑。

11. 根据前述权利要求1~10中任一项所述的OLED(100), 其中

-所述第二电子传输层(162)包含至少一种具有化学式Ia、Ib和/或Ic的基质材料:



其中

Ar=取代或未取代的具有6~18个成环碳原子、优选6~13个成环碳原子的亚芳基; 或亚咪唑基;

ET=具有14~26个成环碳原子、优选14~22个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团;或具有20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

12. 根据前述权利要求1~11中任一项所述的OLED (100), 其中化学式Ia、Ib和Ic的Ar选自:

未取代的亚芳基:

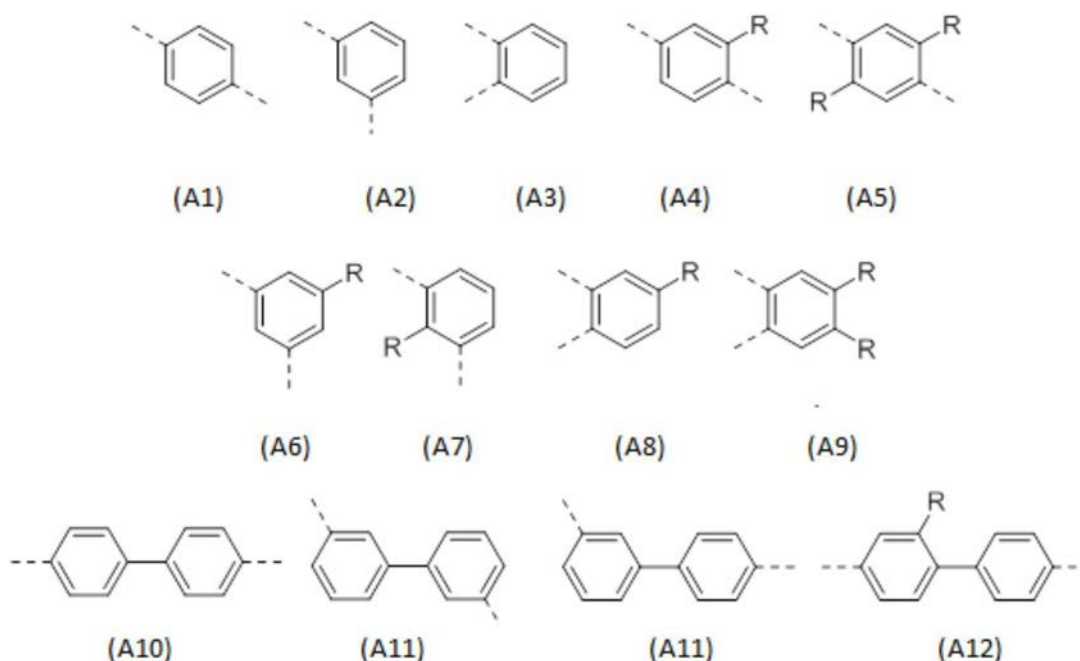
-邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、联苯-2,2'-二基、联苯-3,3'-二基、联苯-4,4'-二基、联苯-3,4'-二基、对三联苯-4,4'-二基、对三联苯-3,3'-二基、对三联苯-2,2'-二基、间三联苯-4,4'-二基、间三联苯-3,3'-二基、间三联苯-2,2'-二基、邻三联苯-4,4'-二基、邻三联苯-3,3'-二基、邻三联苯-2,2'-二基;萘-2,6-二基、萘-1,4-二基;或

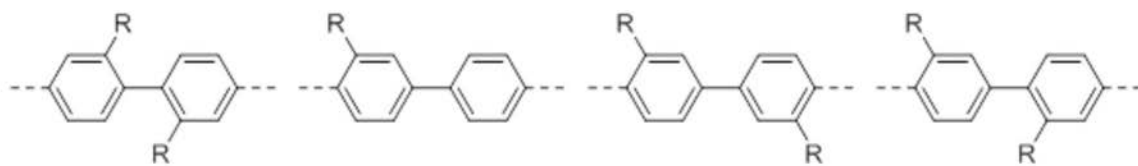
取代的亚芳基或亚咔唑基:

-邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、联苯-2,2'-二基、联苯-3,3'-二基、联苯-4,4'-二基、联苯-3,4'-二基、芴-2,7-二基、芴-3,6-二基、亚咔唑-3,6-二基、亚咔唑-2,7-二基、对三联苯-4,4'-二基、对三联苯-3,3'-二基、对三联苯-2,2'-二基、间三联苯-4,4'-二基、间三联苯-3,3'-二基、间三联苯-2,2'-二基、邻三联苯-4,4'-二基、邻三联苯-3,3'-二基、邻三联苯-2,2'-二基;萘-2,6-二基、萘-1,4-二基;且

其中所述取代的亚芳基或亚咔唑基的取代基选自:具有1~15个碳原子、优选1~12个碳原子、更优选1~4个碳原子的烷基基团;具有1~15个碳原子、优选1~5个碳原子、更优选1~2个碳原子的烷氧基基团。

13. 根据前述权利要求1~12中任一项所述的OLED (100), 其中化学式Ia、Ib和/或Ic的Ar选自A1~A69的基团:



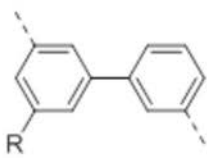


(A13)

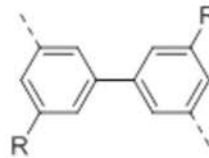
(A14)

(A15)

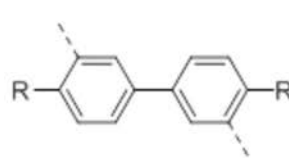
(A16)



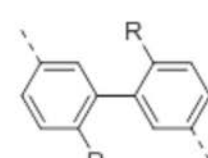
(A17)



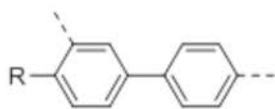
(A18)



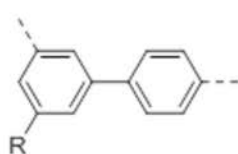
(A19)



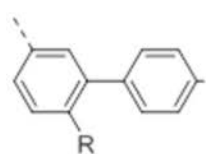
(A20)



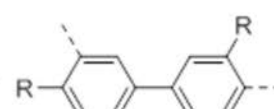
(A21)



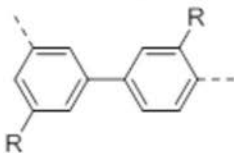
(A22)



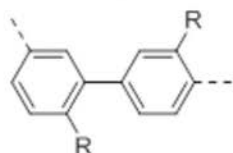
(A23)



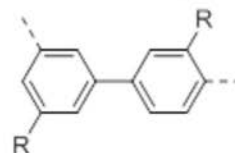
(A24)



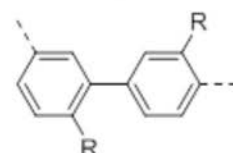
(A25)



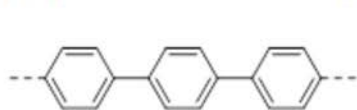
(A26)



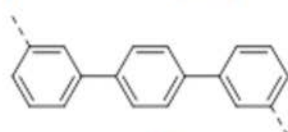
(A27)



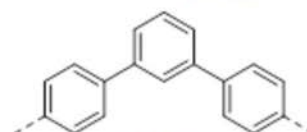
(A28)



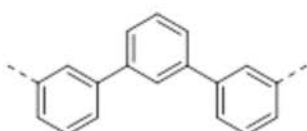
(A29)



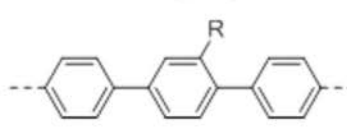
(A30)



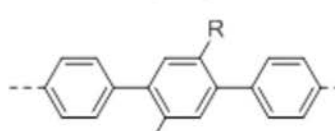
(A31)



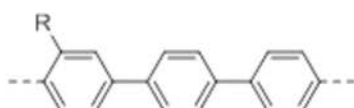
(A32)



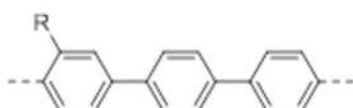
(A33)



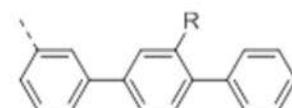
(A34)



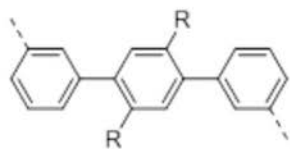
(A35)



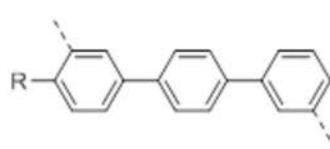
(A36)



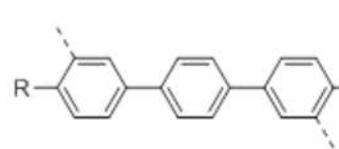
(A37)



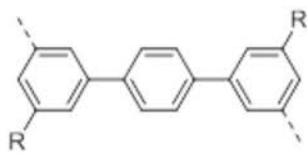
(A38)



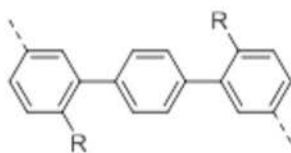
(A39)



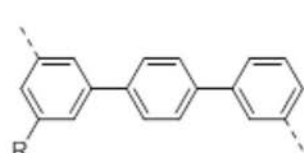
(A40)



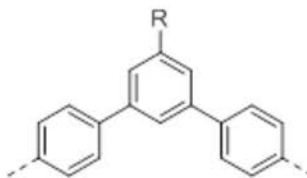
(A41)



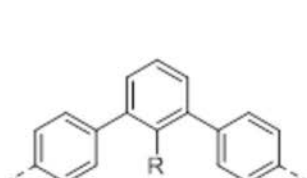
(A42)



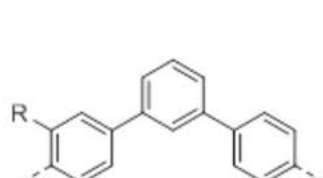
(A43)



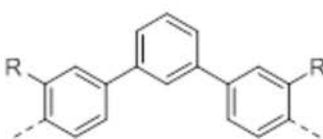
(A44)



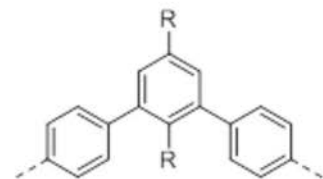
(A45)



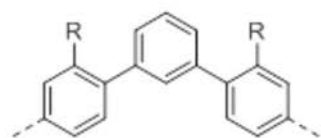
(A46)



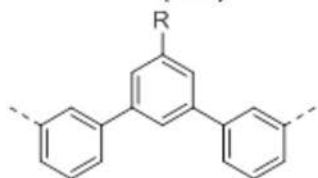
(A47)



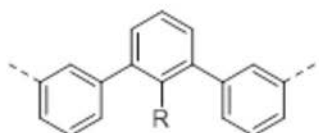
(A48)



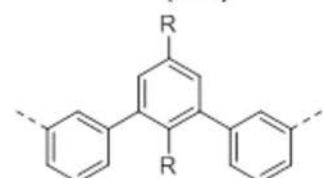
(A49)



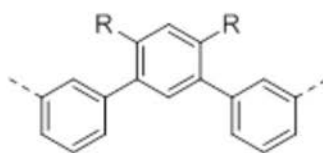
(A50)



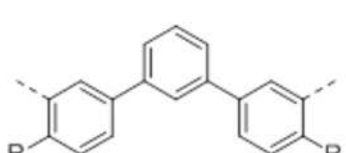
(A51)



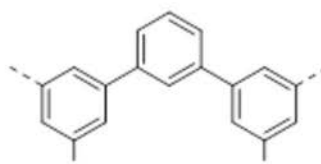
(A52)



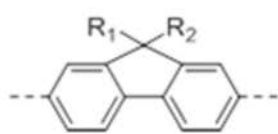
(A53)



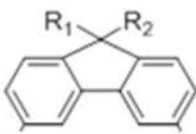
(A54)



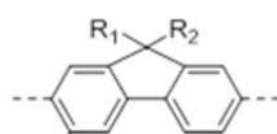
(A55)



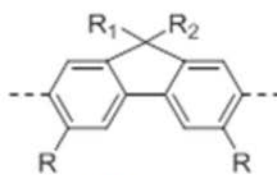
(A56)



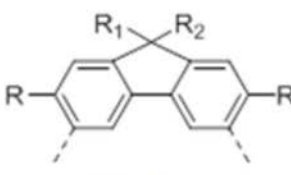
(A57)



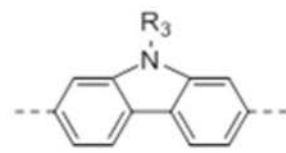
(A58)



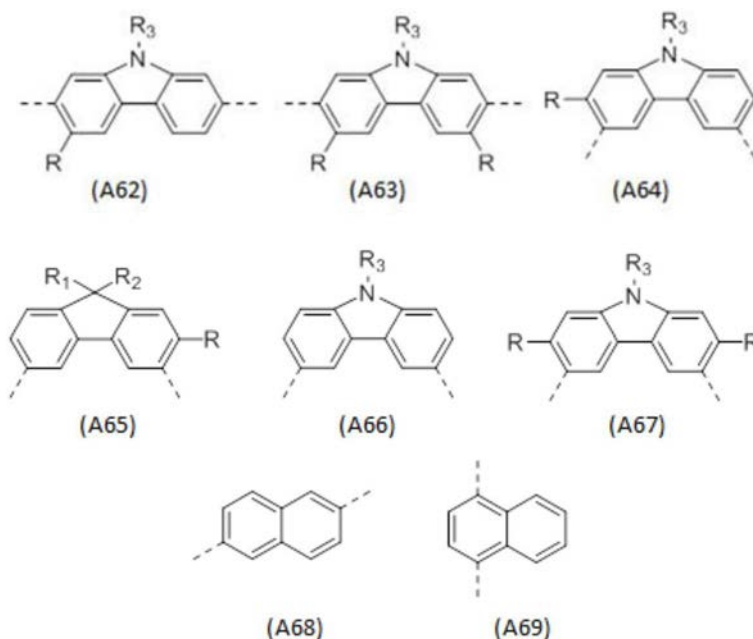
(A59)



(A60)



(A61)



其中

R=H、R1、R2或R3；

R1、R2和R3彼此相同或独立地选自：具有1~15个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团；具有1~15个碳原子的烷氧基基团；具有6~20个成环碳原子的芳基基团；具有6~20个成环原子的杂芳基基团；优选具有1~10个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团；具有1~10个碳原子的烷氧基基团；具有6~15个成环碳原子的芳基基团、具有6~15个成环原子的杂芳基基团；还优选具有1~6个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团；具有1~5个碳原子的烷氧基基团；具有6~14个成环碳原子的芳基基团；具有6~14个成环原子的杂芳基基团；更优选具有1~4个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团；具有1~2个碳原子的烷氧基基团；具有6~10个碳原子的芳基基团；具有6~10个成环原子的杂芳基基团。

14. 根据前述权利要求1~13中任一项所述的OLED (100)，其中化学式Ia、Ib和/或Ic的ET选自：

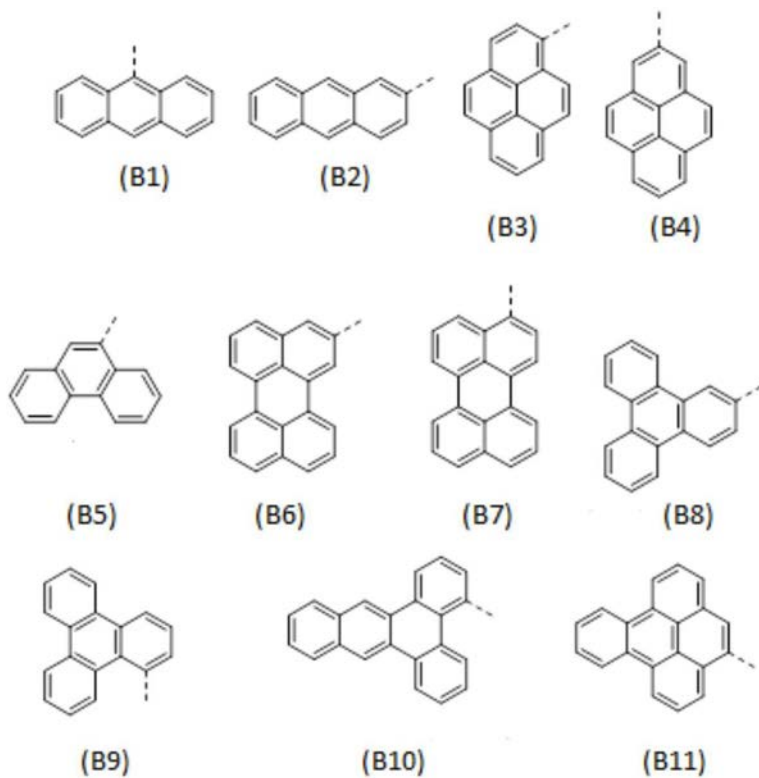
-具有13~40个成环碳原子的未取代的芳基基团；或具有14~40个成环原子的未取代的杂芳基基团，优选地ET选自：蒽-2-基、蒽-9-基、芘-1-基、芘-2-基、菲-9-基、花-2-基、花-3-基、三亚苯-1-基、三亚苯-2-基、苯并[f]苯并蒽-4-基、苯并[e]芘-4-基、环戊二烯并[cd]荧蒽-6-基、苯并[f]苯并蒽-10-基、苯并[e]芘-3-基、蒽-1-基、玉红省-5-基、玉红省-6-基、荧蒽-3-基、二苯并[j,1]荧蒽-3-基、二苯并[j,1]荧蒽-9-基、二苯并[j,1]荧蒽-10-基、苯并[k]苯并蒽-1-基、苯并[k]苯并蒽-3-基、苯并[k]苯并蒽-4-基、苯并[k]苯并蒽-7-基、晕苯-1-基、二苯并[ghi,mno]荧蒽-1-基、二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基、吡啶-9-基、二苯并[c,h]吡啶-7-基；或

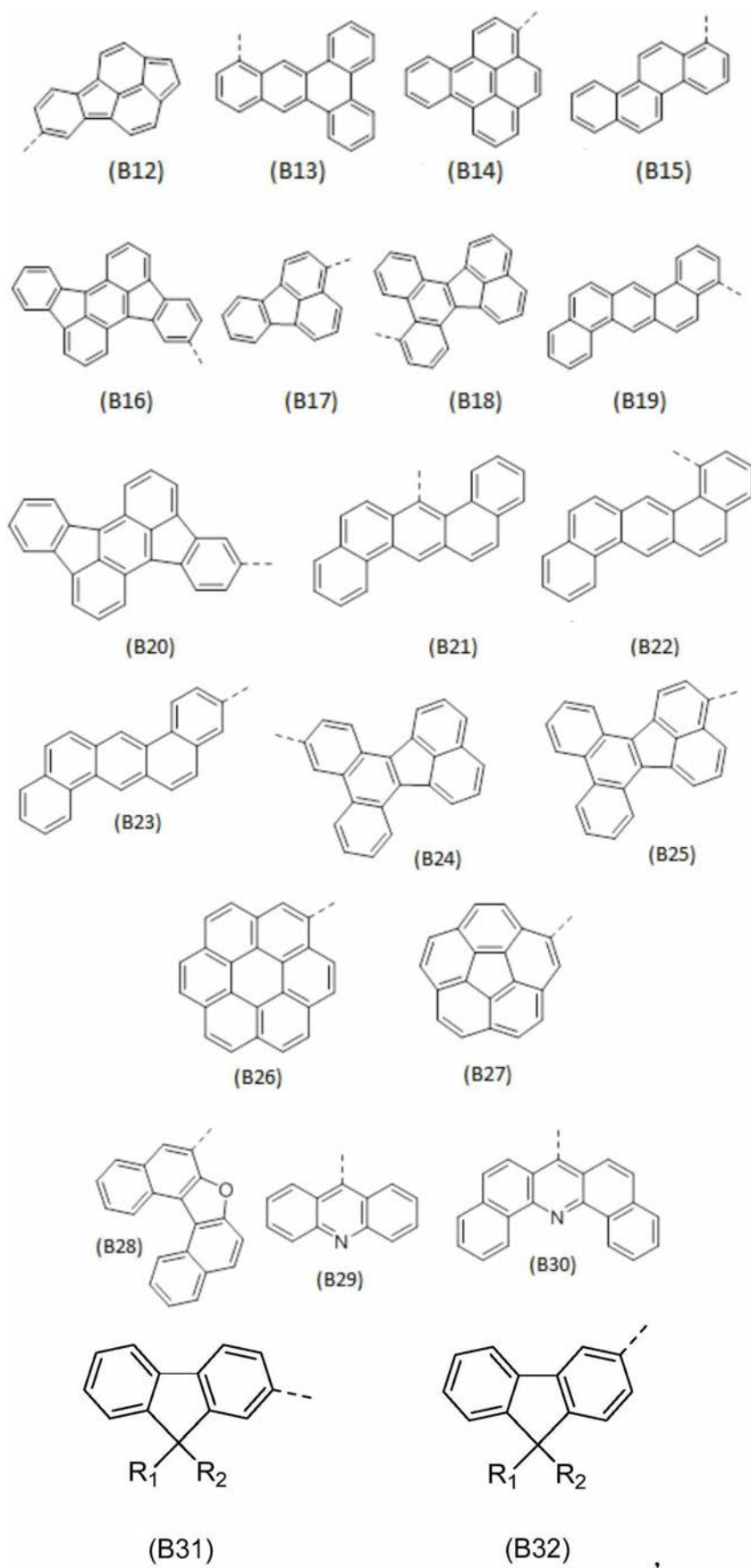
-具有13~40个成环碳原子的取代的芳基基团；或具有14~40个成环原子的取代的杂芳基基团；优选地ET选自：蒽-2-基、蒽-9-基、芘-1-基、芘-2-基、菲-9-基、花-2-基、花-3-基、二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基、吡啶-9-基、二苯并[c,h]吡啶-7-基、芴-2-基、芴-3-基；

其中所述取代的芳基基团或杂芳基基团的取代基选自：苯基、1-萘基、2-萘基、2-联苯

基、3-联苯基、4-联苯基、1-萘基、2-萘基、2-菲基、9,9'-苐基或9,9'-咕吨基基团。

15. 根据前述权利要求1~14中任一项所述的OLED (100), 其中化学式Ia、Ib和/或Ic的ET选自B1~B32的基团:





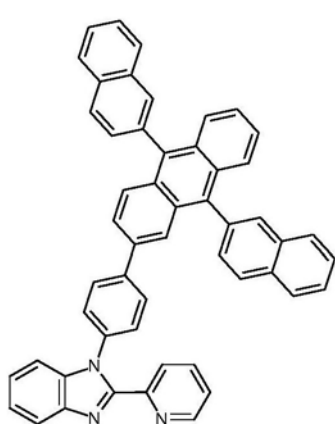
其中

R₁和R₂彼此相同或独立地选自：具有1~15个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团；

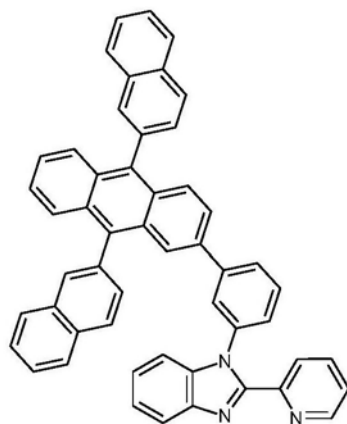
具有1~15个碳原子的烷氧基基团;具有6~20个成环碳原子的芳基基团;具有6~20个成环原子的杂芳基基团;优选具有1~10个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团;具有1~10个碳原子的烷氧基基团;具有6~15个成环碳原子的芳基基团、具有6~15个成环原子的杂芳基基团;还优选具有1~6个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团;具有1~5个碳原子的烷氧基基团;具有6~14个成环碳原子的芳基基团;具有6~14个成环原子的杂芳基基团;更优选具有1~4个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团;具有1~2个碳原子的烷氧基基团;具有6~10个成环碳原子的芳基基团;具有6~10个成环原子的杂芳基基团。

16. 根据前述权利要求1~15中任一项所述的OLED (100), 其中B1~B32被苯基、1-萘基、2-萘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、1-苊基、2-苊基、2-菲基、9,9'-苊基或9,9'-咕吨基基团取代。

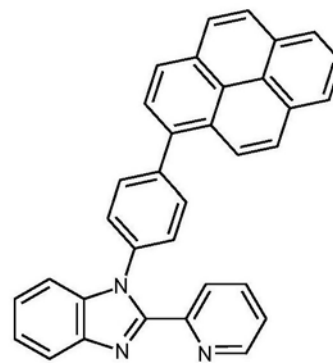
17. 根据前述权利要求1~16中任一项所述的OLED (100), 其中
-所述第二电子传输层 (162) 包含至少一种选自如下的基质材料:



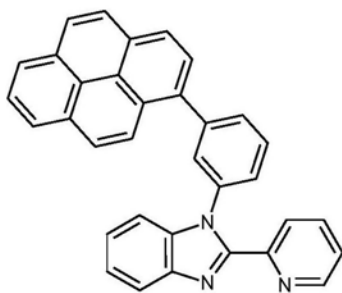
(MX 27)、



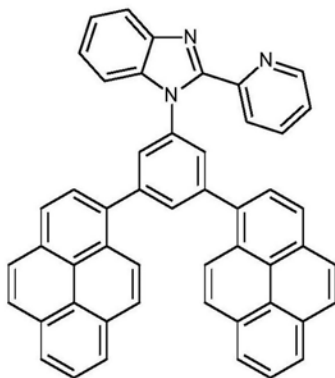
(MX 28)、



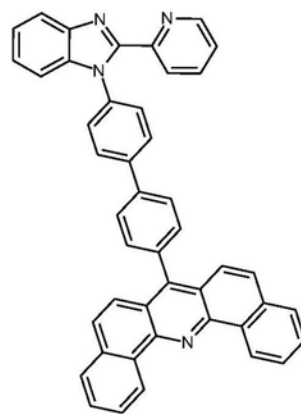
(MX 29)、



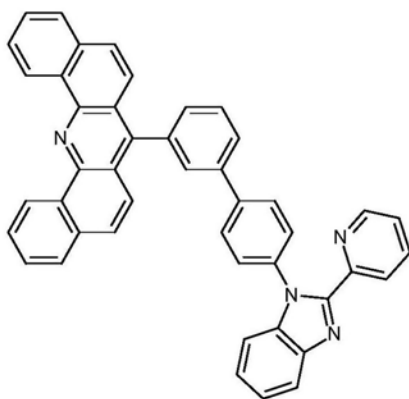
(MX 30)、



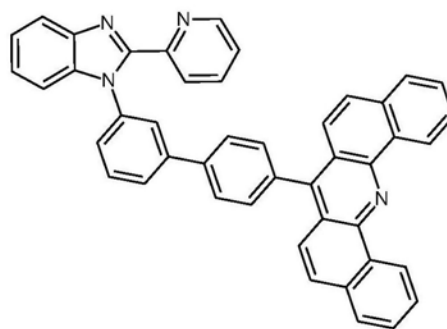
(MX 31)、



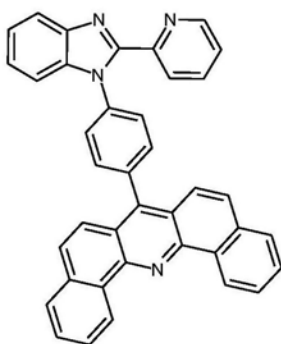
(MX 32)、



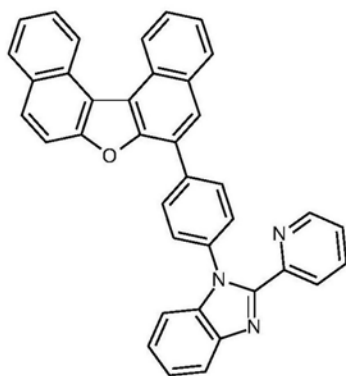
(MX 33)、



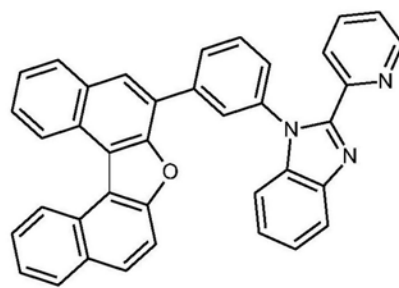
(MX 34)、



(MX 35)、



(MX 36)和



(MX 37)。

18. 根据前述权利要求1~17中任一项所述的OLED(100), 其中

—所述第一电子传输层(161)包含选自如下中的基质材料: 3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物, (3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基氧化膦和/或2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑;

-所述第二电子传输层(162)包含化学式Ia、Ib和/或Ic的基质材料;

-任选的第三电子传输层(163)包含选自如下的基质材料:2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑、3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基磷氧化物和/或3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物;

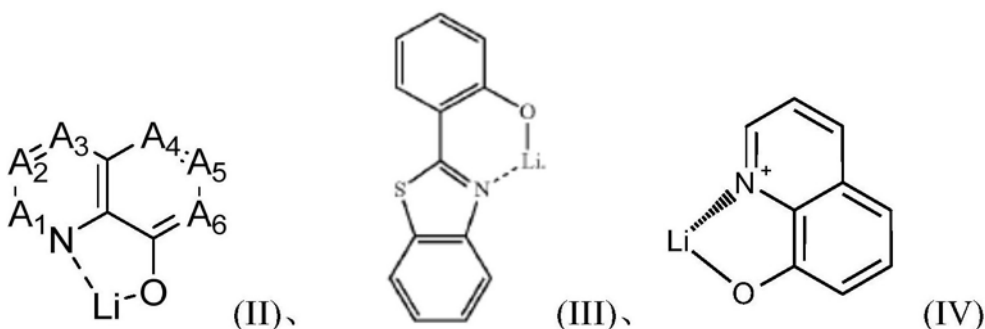
其中所述第二电子传输层(162)的基质材料选择成与所述第一电子传输层(161)和任选的第三电子传输层(163)的基质材料不同。

19. 根据前述权利要求1~18中任一项所述的OLED(100), 其中:

-所述卤化锂选自:LiF、LiCl、LiBr或LiJ, 优选LiF; 和/或

-所述锂有机络合物选自:喹啉锂、硼酸锂、酚锂、吡啶酚锂或锂希夫碱;

-优选地,所述喹啉锂具有式II、III或IV:



其中

A1~A6相同或独立地选自:CH、CR、N、O;

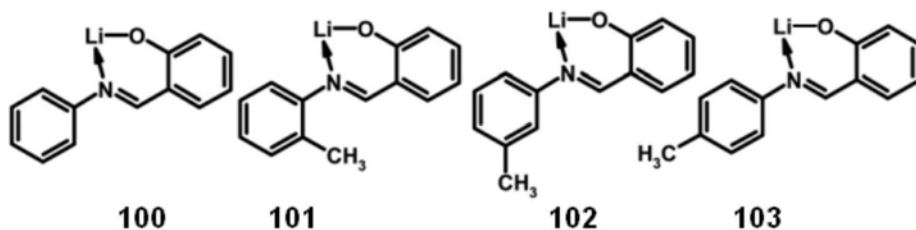
R相同或独立地选自:氢、卤素、具有1~20个碳原子的烷基或芳基或杂芳基;更优选A1~A6是CH;

-优选地,所述硼酸锂是四(1H-吡唑-1-基)硼酸锂;

-优选地,所述酚锂是2-(吡啶-2-基)酚锂、2-(二苯基磷酰基)酚锂、咪唑酚锂或2-(吡啶-2-基)酚锂,更优选2-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)酚锂,或2-(苯并[d]咪唑-2-基)酚锂;

-优选地,所述吡啶酚锂是2-(二苯基磷酰基)吡啶-3-酚锂,

-优选地,所述锂希夫碱具有结构100、101、102或103:



20. 根据前述权利要求1~19中任一项所述的OLED(100), 其中所述第一电子传输层(161)和所述第二电子传输层(162)由至少一种基质化合物构成。

21. 根据前述权利要求1~20中任一项所述的OLED(100), 所述OLED(100)包含:衬底(110);在所述衬底(110)上形成的阳极电极(120);在所述阳极电极(120)上形成的电子传输层叠层(160), 其中所述电子传输层叠层(160)包含至少两个电子传输层(160/161)或由

至少两个电子传输层(160/161)构成;和最后的形成的阴极电极(190),从而使得所述电子传输层叠层(160)夹在所述阳极电极(110)与所述阴极电极(190)之间;和任选的在所述电子传输层(160)与所述阴极电极(190)之间布置的电子注入层(180)。

22.根据前述权利要求1~21中任一项所述的OLED(100),所述OLED(100)还包含形成在所述阳极电极(120)与所述电子传输层(160)之间的选自如下中的至少一个层:空穴注入层(130)、空穴传输层(140)和空穴阻挡层。

23.根据前述权利要求1~24中任一项所述的OLED(100),其中所述电子注入层:

-包含用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物的基质化合物,优选3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物,并掺杂有卤化锂或掺杂有锂有机络合物,优选四(1H-吡唑-1-基)硼酸锂;或

-包含用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物的基质化合物,优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦或3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物,并掺杂有选自碱金属、碱土金属或稀土金属的元素金属,优选Li、Cs、Mg、Ca、Yb或Sm;或

-由下列物质构成:金属卤化物或金属有机络合物,优选LiQ、AlQ₃、ZrQ₄、KF或LiF,其中Q是8-羟基喹啉酸盐;或

-由下列物质构成:碱金属、碱土金属或稀土金属,优选Li、Cs、Mg、Ca、Yb或Sm。

24.一种用于制造根据权利要求1~23中任一项所述的有机发光二极管(OLED)(100)的方法,所述方法使用:

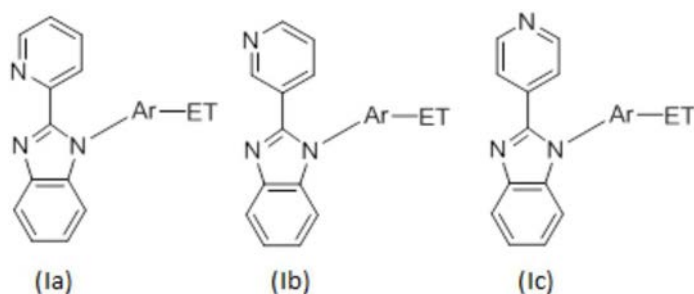
-至少三个沉积源;和/或

-通过真空热蒸发进行的沉积;和/或

-通过溶液处理进行的沉积,优选地,所述处理选自:旋涂、浇铸、印刷和/或狭缝式模具涂布。

25.一种装置,所述装置包含至少一个根据前述权利要求1~23中任一项所述的有机发光二极管(OLED)。

26.一种化合物,所述化合物具有化学式Ia、Ib和/或Ic:



其中

Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子、优选6~18个成环碳原子、更优选6~13个成环碳原子的亚芳基;

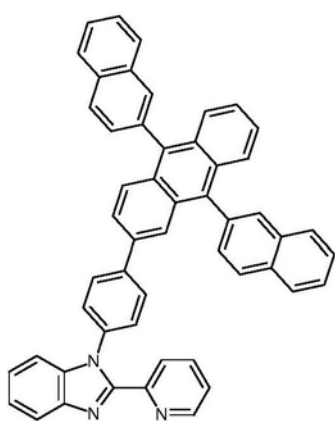
ET=具有20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基。

27.根据权利要求26所述的化合物,其中Ar选自:间亚苯基、联苯-2,2'-二基、联苯-3,3'-二基、联苯-3,4'-二基、茱-3,6-二基、对三联苯-3,3'-二基、间三联苯-4,4'-二基、间三

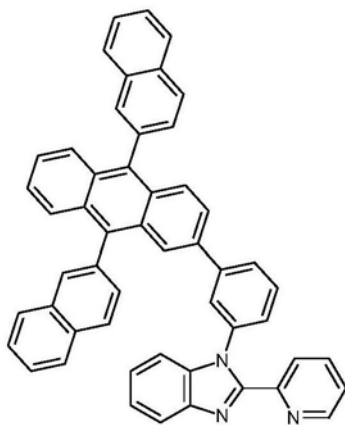
联苯-3,3'-二基、间三联苯-2,2'-二基、邻三联苯-4,4'-二基、邻三联苯-3,3'-二基、邻三联苯-2,2'-二基;或萘-2,6-二基。

28. 根据权利要求26或27所述的化合物,其中ET选自吡啶、用芳基或杂芳基基团取代的吡啶化合物的基团。

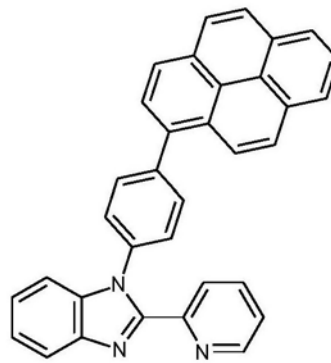
29. 根据权利要求26~28所述的化合物,其中所述化合物选自权利要求15的基质材料,优选地,所述化合物选自如下的基质材料:



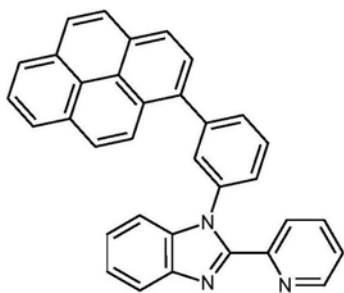
(MX 27)、



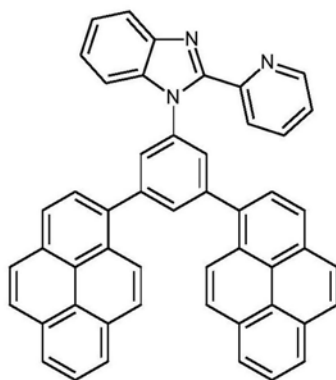
(MX 28)、



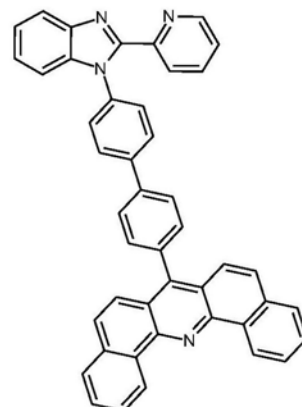
(MX 29)、



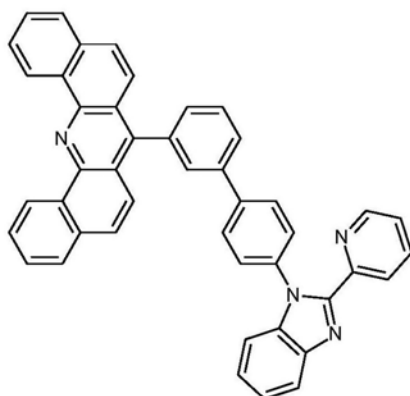
(MX 30)、



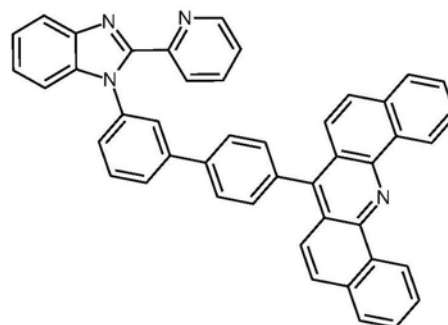
(MX 31)、



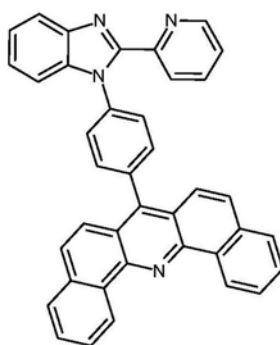
(MX 32)、



(MX 33)、



(MX 34)、



(MX 35)。

30. 根据权利要求1~23和26~28的式Ia、Ib和/或Ic的化合物的用途,所述化合物用作有机半导体层或电荷传输层或电荷注入层、优选电子传输层或电子注入层中的基质化合物。

在第一和第二电子传输层中包含不同基质化合物的有机发光二极管

[0001] 本发明涉及包含在第一和第二电子传输层中含有不同基质化合物的电子传输层的有机发光二极管及其制造方法。

背景技术

[0002] 作为自发光器件的有机发光二极管 (OLED) 具有宽的视角、优异的对比度、快速响应、高亮度、优异的驱动电压特性和色彩再现性。典型的 OLED 包括依次层叠在衬底上的阳极、空穴传输层 (HTL)、发光层 (EML)、电子传输层 (ETL) 和阴极。在这方面, HTL、EML 和 ETL 是由有机和/或有机金属化合物形成的薄膜。

[0003] 当向阳极和阴极施加电压时, 从阳极注入的空穴通过 HTL 移动到 EML, 并且从阴极注入的电子通过 ETL 移动到 EML。空穴和电子在 EML 中复合以产生激子。当激子从激发态下降到基态时, 发光。空穴和电子的注入和流动应该是平衡的, 使得具有上述结构的 OLED 具有优异的效率。然而, 需要不断提高导电性并降低电压以更有效地运行 OLED。

发明内容

[0004] 本发明的一个目的是提供一种有机发光二极管, 其具有降低的低电压以有效地运行 OLED, 特别是对于发蓝光 OLED 情况如此, 而且还例如对于发红色、绿色或白色光的 OLED 情况如此, 特别是对于顶部和/或底部发光的有机发光二极管 (OLED) 情况如此。

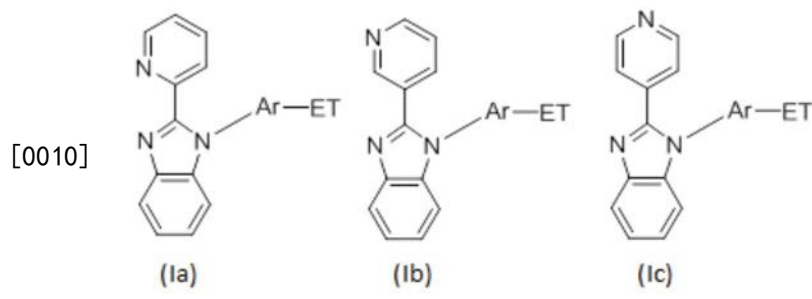
[0005] 根据一个方面, 提供一种包含发光层和至少两个电子传输层的电子传输层叠层 (stack) 的有机发光二极管 (OLED), 其中第一电子传输层和第二电子传输层包含至少一种基质化合物, 其中

[0006] -所述第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物与第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同; 且另外,

[0007] -所述第一电子传输层包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂; 且

[0008] -所述第二电子传输层不含掺杂剂; 其中

[0009] -所述第二电子传输层的至少一种基质化合物具有化学式 Ia、Ib 和/或 Ic;

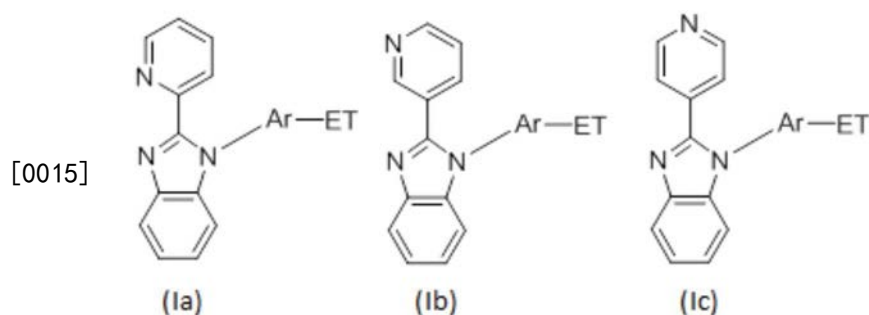


[0011] 其中

[0012] Ar = 取代或未取代的具有 6~20 个成环碳原子的亚芳基; 或亚咪唑基;

[0013] ET = 具有 13~40 个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团; 或具有 14~40 个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

[0014] 吡啶基部分能够以氮原子在2'-位、3'-位或4'-位处的方式键合到苯并咪唑的2-位:



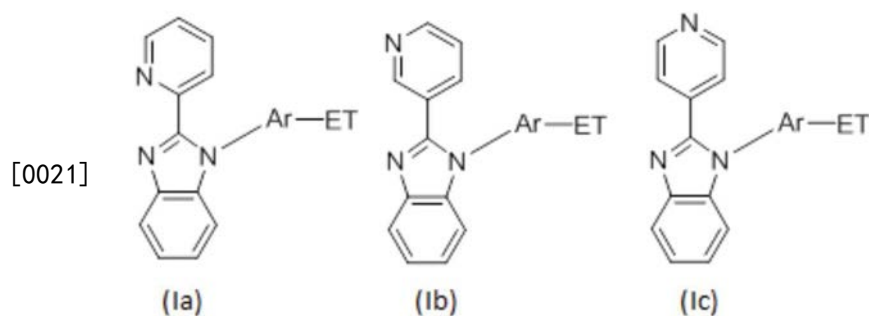
[0016] 根据另一方面,提供一种包含发光层和至少两个电子传输层的电子传输层叠层的有机发光二极管(OLED),其中第一电子传输层和第二电子传输层包含至少一种基质化合物,其中

[0017] -第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物是被芳基、杂芳基或烷基基团取代并与第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同的氧化膦化合物;且另外,

[0018] -第一电子传输层包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂;且

[0019] -所述第二电子传输层不含掺杂剂;其中

[0020] -所述第二电子传输层的至少一种基质化合物具有化学式Ia、Ib和/或Ic;



[0022] 其中

[0023] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子的亚芳基;或亚咪唑基;

[0024] ET=具有13~40个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

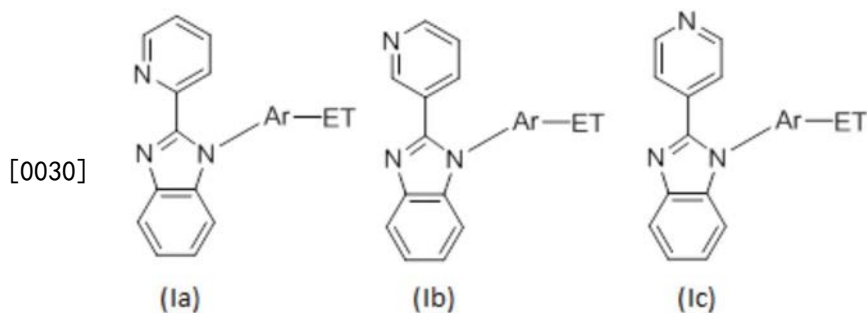
[0025] 根据另一方面,提供一种包含发光层和至少两个电子传输层的电子传输层叠层的有机发光二极管(OLED),其中第一电子传输层和第二电子传输层包含至少一种基质化合物,其中

[0026] -第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物是被芳基、杂芳基或烷基基团取代并与第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同的氧化膦化合物;且另外,

[0027] -第一电子传输层包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂;且

[0028] -第二电子传输层不含掺杂剂;其中

[0029] -所述第二电子传输层的至少一种基质化合物具有化学式Ia、Ib和/或Ic;



[0031] 其中

[0032] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子、优选6~18个成环碳原子、更优选6~13个成环碳原子的亚芳基；

[0033] ET=具有20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基。

[0034] 根据另一方面,提供一种包含发光层和至少两个电子传输层的电子传输层叠层的有机发光二极管(OLED),其中第一电子传输层和第二电子传输层包含至少一种基质化合物,其中

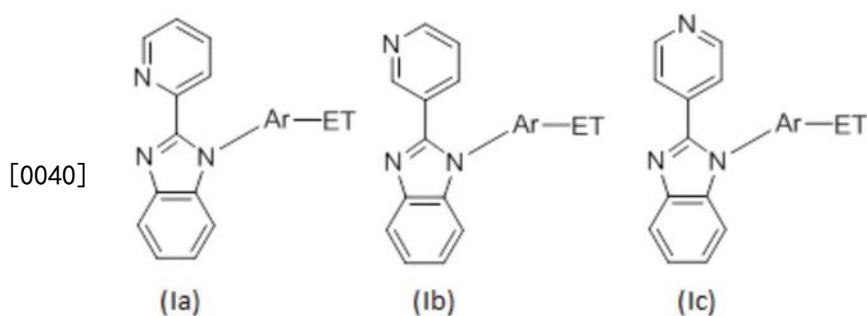
[0035] -第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物选自:

[0036] (3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物(3-phenyl-3H-benzo[b]dinaphtho[2,1-d:1',2'-f]phosphepine-3-oxide)、苯基二(萘-1-基)氧化膦、双(4-(萘-9-基)苯基)(苯基)氧化膦、(3-(9,10-二(萘-2-基)萘-2-基)苯基)二苯基氧化膦、苯基二(萘-1-基)氧化膦、二苯基(5-(萘-1-基)吡啶-2-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)萘-9-基)苯基)-二苯基氧化膦和/或苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦,并且与第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同;且另外,

[0037] -第一电子传输层包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂;且

[0038] -第二电子传输层不含掺杂剂;其中

[0039] -所述第二电子传输层的至少一种基质化合物具有化学式Ia、Ib和/或Ic;



[0041] 其中

[0042] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子、优选6~18个成环碳原子、更优选6~13个成环碳原子的亚芳基;

[0043] ET=具有13~40个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子、优选具有20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

[0044] 根据另一个方面,提供一种包含发光层和至少两个电子传输层的电子传输层叠层的有机发光二极管(OLED),其中第一电子传输层和第二电子传输层包含至少一种基质化合物,其中

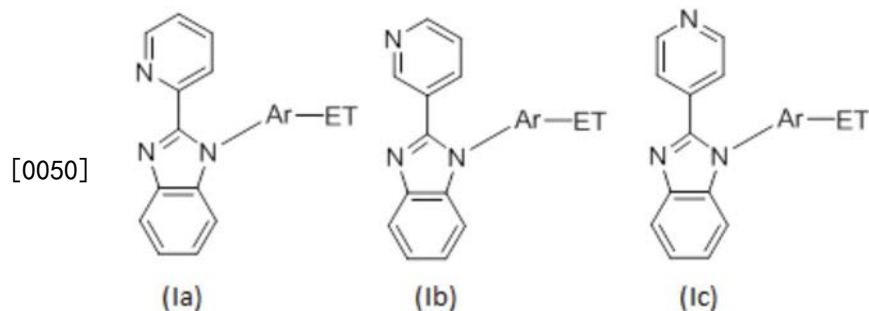
[0045] -第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物选自:

[0046] (3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、苯基二(萘-1-基)氧化膦、双(4-(萸-9-基)苯基)(苯基)氧化膦、(3-(9,10-二(萘-2-基)萸-2-基)苯基)二苯基氧化膦、苯基二(萘-1-基)氧化膦、二苯基(5-(萘-1-基)吡啶-2-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)萸-9-基)苯基)-二苯基氧化膦和/或苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦,并且与第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同;且另外,

[0047] -第一电子传输层包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂;且

[0048] -第二电子传输层不含掺杂剂;其中

[0049] -所述第二电子传输层的至少一种基质化合物具有化学式Ia、Ib和/或Ic;



[0051] 其中

[0052] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子、优选6~18个成环碳原子、更优选6~13个成环碳原子的亚芳基;

[0053] ET=具有20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

[0054] 根据另一个方面,提供一种包含发光层和至少两个电子传输层的电子传输层叠层的有机发光二极管(OLED),其中第一电子传输层和第二电子传输层包含至少一种基质化合物,其中

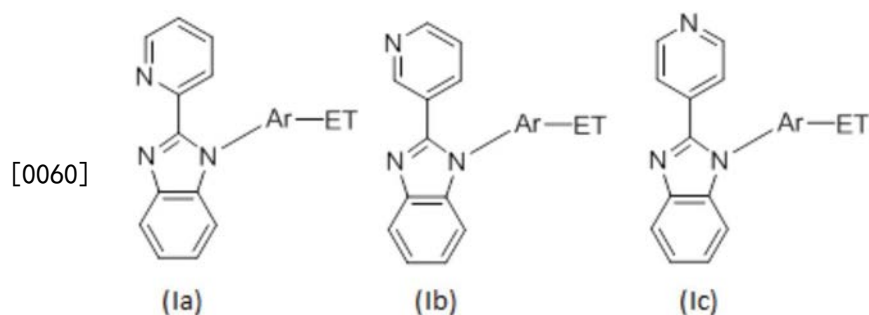
[0055] -第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物选自:

[0056] (3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、苯基二(萘-1-基)氧化膦、双(4-(萸-9-基)苯基)(苯基)氧化膦、(3-(9,10-二(萘-2-基)萸-2-基)苯基)二苯基氧化膦、苯基二(萘-1-基)氧化膦、二苯基(5-(萘-1-基)吡啶-2-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)萸-9-基)苯基)-二苯基氧化膦和/或苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦,并且与第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同;且另外,

[0057] -第一电子传输层包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂;且

[0058] -第二电子传输层不含掺杂剂;其中

[0059] -所述第二电子传输层的至少一种基质化合物具有化学式Ia、Ib和/或Ic;



[0061] 其中

[0062] Ar=未取代的亚芳基:

[0063] -邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、联苯-2,2'-二基、联苯-3,3'-二基、联苯-4,4'-二基、联苯-3,4'-二基、对三联苯-4,4'-二基、对三联苯-3,3'-二基、对三联苯-2,2'-二基、间三联苯-4,4'-二基、间三联苯-3,3'-二基、间三联苯-2,2'-二基、邻三联苯-4,4'-二基、邻三联苯-3,3'-二基、邻三联苯-2,2'-二基;萘-2,6-二基、萘-1,4-二基;或

[0064] 取代的亚芳基或亚吡啶基:

[0065] -邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、联苯-2,2'-二基、联苯-3,3'-二基、联苯-4,4'-二基、联苯-3,4'-二基、芴-2,7-二基、芴-3,6-二基、亚吡啶-3,6-二基、亚吡啶-2,7-二基、对三联苯-4,4'-二基、对三联苯-3,3'-二基、对三联苯-2,2'-二基、间三联苯-4,4'-二基、间三联苯-3,3'-二基、间三联苯-2,2'-二基、邻三联苯-4,4'-二基、邻三联苯-3,3'-二基、邻三联苯-2,2'-二基;萘-2,6-二基、萘-1,4-二基;和

[0066] 其中取代的亚芳基或亚吡啶基的取代基选自:具有1~15个碳原子、优选1~12个碳原子、更优选1~4个碳原子的烷基基团;具有1~15个碳原子、优选1~5个碳原子、更优选1~2个碳原子的烷氧基基团;

[0067] ET=-具有13~40个成环碳原子的未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子的未取代的杂芳基基团,优选地ET选自:蒽-2-基、蒽-9基、芘-1-基、芘-2-基、菲-9-基、花-2-基、花-3-基、三亚苯-1-基、三亚苯-2-基、苯并[f]苯并蒽-4-基、苯并[e]芘-4-基、环戊二烯并[cd]荧蒽-6-基、苯并[f]苯并蒽-10-基、苯并[e]芘-3-基、蒎-1-基、玉红省-5-基、玉红省-6-基、荧蒽-3-基、二苯并[j,1]荧蒽-3-基、二苯并[j,1]荧蒽-9-基、二苯并[j,1]荧蒽-10-基、苯并[k]苯并蒽-1-基、苯并[k]苯并蒽-3-基、苯并[k]苯并蒽-4-基、苯并[k]苯并蒽-7-基、晕苯-1-基、二苯并[ghi,mno]荧蒽-1-基、二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基、吡啶-9-基、二苯并[c,h]吡啶-7-基;或

[0068] -具有13~40个成环碳原子的取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子的取代的杂芳基基团;优选地ET选自:蒽-2-基、蒽-9-基、芘-1-基、芘-2-基、菲-9-基、花-2-基、花-3-基、二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基、吡啶-9-基、二苯并[c,h]吡啶-7-基、芴-2-基、芴-3-基;

[0069] 其中取代的芳基基团或杂芳基基团的取代基选自:苯基、1-萘基、2-萘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、1-芘基、2-芘基、2-菲基、9,9'-芴基或9,9'-咕吨基。

[0070] 根据一个方面,提供一种包含发光层和至少两个电子传输层的电子传输层叠层的

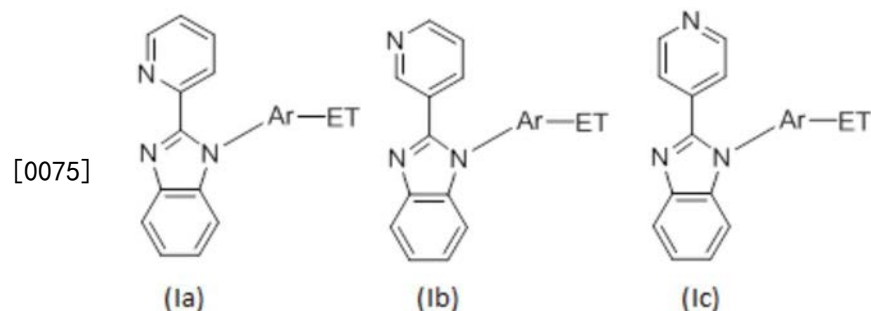
有机发光二极管 (OLED), 其中第一电子传输层和第二电子传输层包含至少一种基质化合物, 其中

[0071] -第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物与第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同; 且另外,

[0072] -第一电子传输层包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂; 且

[0073] -第二电子传输层不含掺杂剂; 其中

[0074] -第二电子传输层的至少一种基质化合物具有化学式 Ia、Ib 和/或 Ic;



[0076] 其中

[0077] Ar=间亚苯基、联苯-2,2'-二基、联苯-3,3'-二基、联苯-3,4'-二基、茱-3,6-二基、对三联苯-3,3'-二基、间三联苯-4,4'-二基、间三联苯-3,3'-二基、间三联苯-2,2'-二基、邻三联苯-4,4'-二基、邻三联苯-3,3'-二基、邻三联苯-2,2'-二基; 或萘-2,6-二基; 且

[0078] ET=取代或未取代的具有13~40个成环碳原子的芳基基团; 或具有14~40个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团, 优选具有20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

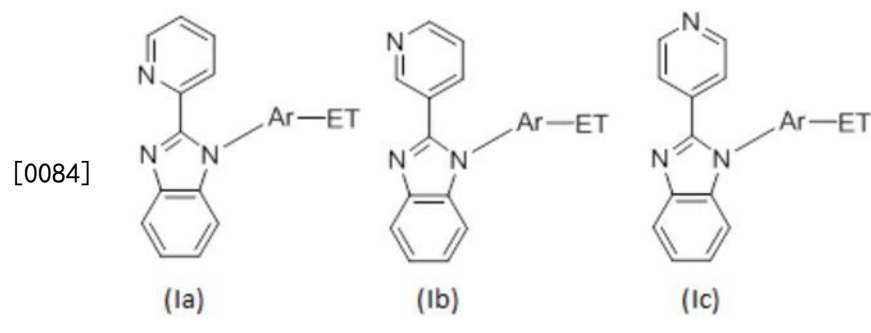
[0079] 根据一个方面, 提供一种包含发光层和至少两个电子传输层的电子传输层叠层的有机发光二极管 (OLED), 其中第一电子传输层和第二电子传输层包含至少一种基质化合物, 其中

[0080] -第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物与第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同; 且另外,

[0081] -第一电子传输层包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂; 且

[0082] -第二电子传输层不含掺杂剂; 其中

[0083] -第二电子传输层由具有化学式 Ia、Ib 或 Ic 的基质化合物构成:



[0085] 其中

[0086] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子、优选6~18个成环碳原子、更优选6~13个成环碳原子的亚芳基; 或亚吡啶基;

[0087] ET=具有13~40个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团,优选具有20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

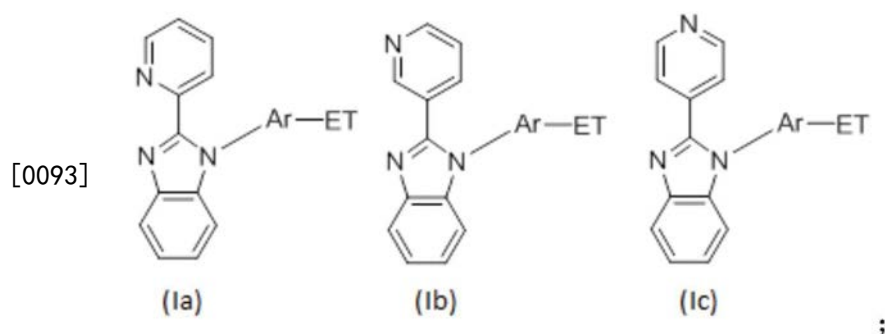
[0088] 根据一个方面,提供一种包含发光层和至少三个电子传输层的电子传输层叠层的有机发光二极管(OLED),其中第一电子传输层、第二电子传输层和第三电子传输层包含至少一种基质化合物,其中

[0089] -第一电子传输层和第三电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物与第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同;且另外,

[0090] -至少第一电子传输层,优选第一和第三电子传输层,包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂;且

[0091] -第二电子传输层不含掺杂剂;其中

[0092] -第二电子传输层的至少一种基质化合物具有化学式Ia、Ib和/或Ic:



[0094] 其中

[0095] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子、优选6~18个成环碳原子的亚芳基;或亚咪唑基;

[0096] ET=具有13~40个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团,优选具有20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

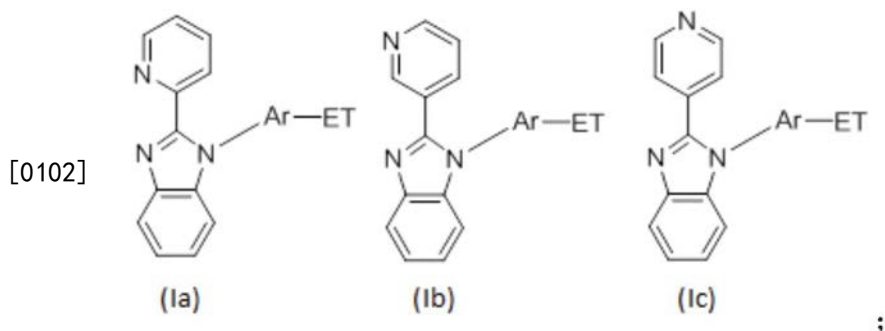
[0097] 根据一个方面,提供一种包含发光层和至少三个电子传输层的电子传输层叠层的有机发光二极管(OLED),其中第一电子传输层、第二电子传输层和第三电子传输层包含至少一种基质化合物,其中

[0098] -第一电子传输层和第三电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物与第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同;且另外,

[0099] -至少第一电子传输层,优选第一和第三电子传输层,包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂;且

[0100] -第二电子传输层不含掺杂剂;其中

[0101] -第二电子传输层的至少一种基质化合物具有化学式Ia、Ib和/或Ic:



[0103] 其中

[0104] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子、优选6~18个成环碳原子、更优选6~13个成环碳原子的亚芳基；

[0105] ET=具有20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

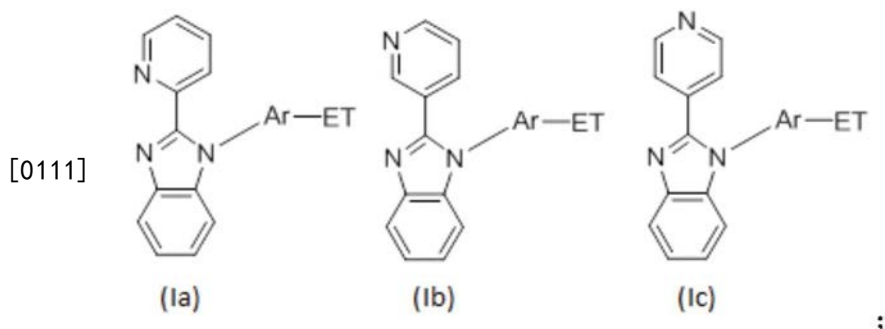
[0106] 根据一个方面,提供一种包含发光层和至少两个电子传输层的电子传输层叠层的有机发光二极管(OLED),其中第一电子传输层和第二电子传输层包含至少一种基质化合物,其中

[0107] -第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物与第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同;且另外,

[0108] -第一电子传输层包含锂有机络合物的掺杂剂并且不含卤化锂;且

[0109] -第二电子传输层不含掺杂剂;其中

[0110] -第二电子传输层的至少一种基质化合物具有化学式Ia、Ib和/或Ic:



[0112] 其中

[0113] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子、优选6~18个成环碳原子、更优选6~13个成环碳原子的亚芳基;或亚咪唑基;

[0114] ET=具有13~40个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子、优选具有20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

[0115] 根据多个方面,如前所述的有机发光二极管可以包含具有优选两个~四个电子传输层、更优选两个电子传输层或三个电子传输层的电子传输层叠层。

[0116] 根据另一个方面,提供一种有机发光二极管(OLED),其包含发光层和至少三个电子传输层、优选三个电子传输层的电子传输层叠层,其中第一电子传输层、第二电子传输层和第三电子传输层包含至少一种基质化合物,其中

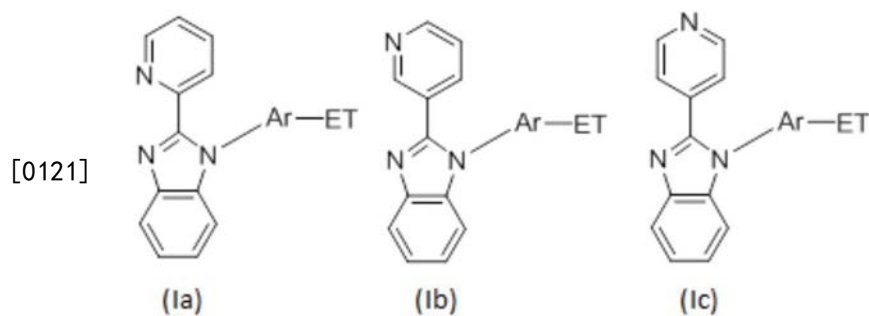
[0117] -第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物与第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同;

[0118] -第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物与第三电子传输层的一种

基质化合物或多种基质化合物相同；且另外，

[0119] -第一和第三电子传输层包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂；并且其中

[0120] -第二电子传输层不含掺杂剂并且包含至少一种具有化学式Ia、Ib和/或Ic的基质化合物：

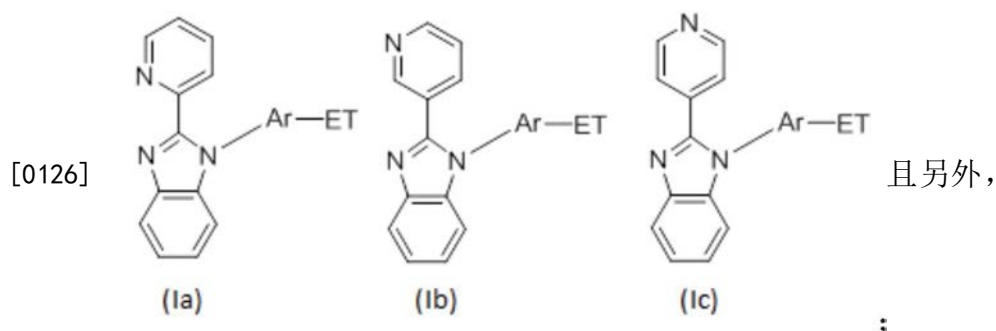


[0122] 根据所述OLED的多个实施方案，所述电子传输层和/或电子传输层叠层可以仅包含锂有机络合物作为掺杂剂。

[0123] 根据多个方面，所述有机发光二极管 (OLED) 可以包含两个或更多个电子传输层，例如两个或三个电子传输层。

[0124] 根据另一个方面，提供一种有机发光二极管 (OLED)，其包含发光层和至少两个电子传输层、优选两个电子传输层的电子传输层叠层，其中第一电子传输层和第二电子传输层包含至少一种氧化磷的基质化合物，其中

[0125] -第一电子传输层的一种氧化磷基质化合物或多种氧化磷基质化合物与第二电子传输层的具有化学式Ia、Ib和/或Ic的基质化合物不同：



[0127] -第一电子传输层包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂；并且其中

[0128] -第二电子传输层不含掺杂剂。

[0129] 根据多个方面，如前所述的有机发光二极管可以包含具有三个电子传输层的电子传输层叠层。

[0130] 根据多个方面，如前所述的有机发光二极管可以包含电子注入层；优选地，电子注入层布置在电子传输层与阴极电极之间。

[0131] 更优选地，具有两个电子传输层的OLED可以包含电子注入层。

[0132] 所述OLED可以包含布置在电子传输层叠层与阴极电极之间的电子注入层，其中电子传输层叠层由两个电子传输层形成。

[0133] 根据多个方面，如上所述的具有三个电子传输层的有机发光二极管可以不含电子注入层。

[0134] 根据一个方面，提供一种包含发光层和至少两个电子传输层的电子传输层叠层的

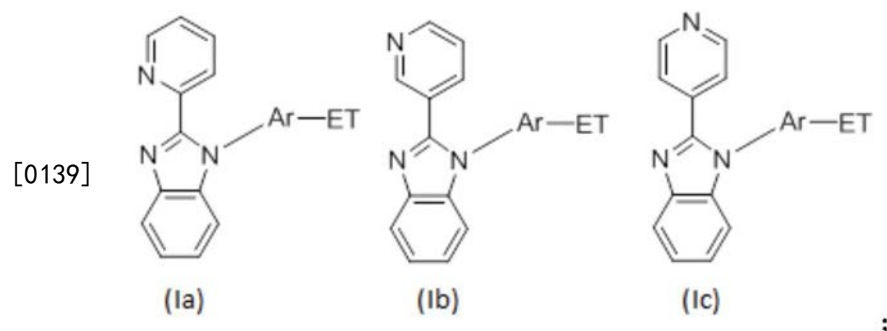
有机发光二极管 (OLED), 其中第一电子传输层和第二电子传输层包含至少一种基质化合物, 其中

[0135] -第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物与第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同; 且另外,

[0136] -第一电子传输层包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂; 且

[0137] -第二电子传输层不含掺杂剂; 其中

[0138] -第二电子传输层的至少一种基质化合物具有化学式 Ia、Ib 和/或 Ic:



[0140] 其中

[0141] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子、优选6~18个成环碳原子、更优选6~13个成环碳原子的亚芳基; 或亚咪唑基;

[0142] ET=具有13~40个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团; 或具有14~40个成环原子、优选具有20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团;

[0143] 并且其中所述有机发光二极管还包含电子注入层, 优选地, 所述电子注入层布置在所述电子传输层与所述阴极电极之间, 其中所述电子注入层可以:

[0144] -包含用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物的基质化合物, 优选3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物, 并掺杂有卤化锂或掺杂有锂有机络合物, 优选四(1H-吡唑-1-基)硼酸锂; 或

[0145] -包含用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物的基质化合物, 优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦或3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物, 并掺杂有元素金属(elemental metal), 所述元素金属选自碱金属、碱土金属或稀土金属, 优选Li、Cs、Mg、Ca、Yb或Sm; 或

[0146] -由金属卤化物或金属有机络合物构成, 优选由LiQ、AlQ₃、ZrQ₄、KF或LiF构成, 其中Q为8-羟基喹啉;

[0147] -由碱金属、碱土金属或稀土金属构成, 优选由Li、Cs、Mg、Ca、Yb或Sm构成。

[0148] 根据一个实施方案, 将电子注入层布置在电子传输层与阴极电极之间, 其中电子注入层具有约 $\geq 0.5\text{nm}$ ~约 $\leq 5\text{nm}$ 的层厚度, 并且可以:

[0149] -包含用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物的基质化合物, 优选3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物, 并掺杂有卤化锂或掺杂有锂有机络合物, 优选四(1H-吡唑-1-基)硼酸锂; 或

[0150] -包含用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物的基质化合物, 优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦或3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物, 并掺杂有元素金属, 该元素金属选自碱金属、碱土金属或稀土金属, 优

选Li、Cs、Mg、Ca、Yb或Sm;或

[0151] -由金属卤化物或金属有机络合物构成,优选由LiQ、AlQ3、ZrQ4、KF或LiF构成,其中Q为8-羟基喹啉;

[0152] -由碱金属、碱土金属或稀土金属构成,优选由Li、Cs、Mg、Ca、Yb或Sm构成。

[0153] 令人惊奇地发现,通过在第三电子传输层与阴极之间插入未掺杂的第二电子传输层,电压降低并且效率EQE增加。

[0154] 根据所述OLED的多个方面,电子传输层叠层的电子传输层,优选第一电子传输层和第二电子传输层;或另外步优选第一电子传输层、第二电子传输层和第三电子传输层;可以具有相似或相同的能级,更优选的是,LUMO能级的偏移(off-set)为约 $\leq 0.35\text{eV}$,且进一步更优选的是,LUMO能级的偏移为约 $\leq 0.2\text{eV}$ 。

[0155] 对于以下定义的术语,除非在权利要求书或本说明书的其它部分给出了不同的定义,否则应用这些定义。

[0156] 在本说明书的上下文中,与基质材料有关的术语“不同的”或“不同”是指基质材料在其结构式方面不同。

[0157] 在本说明书的上下文中,与锂化合物有关的术语“不同的”或“不同”是指锂化合物在其结构式方面不同。

[0158] 外量子效率,也称为EQE,以百分比(%)为单位来度量。

[0159] 起始亮度与原始亮度的97%之间的寿命,也称为LT,以小时(h)为单位来度量。

[0160] 电压,也称为V,在底部发光器件中在每平方厘米10毫安(mA/cm^2)下以伏特(V)度量,并在顶部发光器件中在 $15\text{mA}/\text{cm}^2$ 下以伏特(V)度量。

[0161] 色彩空间由坐标CIE-x和CIE-y(国际照明委员会1931年)描述。对于蓝色发光,CIE-y特别重要。CIE-y越小,表示蓝色越深。

[0162] 也称为HOMO的最高占据分子轨道和也称为LUMO的最低未占分子轨道以电子伏特(eV)度量。

[0163] 术语“OLED”和“有机发光二极管”同时使用并具有相同的含义。

[0164] 在说明书中使用的术语“电子传输层叠层”包含至少两个电子传输层或至少三个电子传输层。

[0165] 关于基质化合物使用的术语“不同化合物”是指,基质化合物与其它基质化合物在其化学式方面不同。

[0166] 如本文中所使用的,“重量百分比”、“wt%”、“按重量计的百分比”、“重量%”及其变体是指组合物、组分、物质或试剂的将各个电子传输层的组分、物质或试剂的重量除以其各自电子传输层的总重量并乘以100而得到的值。应当理解,各个电子传输层的所有组分、物质和试剂的总重量百分比量以使其不超过100重量%的方式来选择。

[0167] 无论是否明确指出,此处假定所有数值都被术语“约”修饰。如本文中所使用的,术语“约”是指在数量方面可发生变化。无论是否被术语“约”修饰,权利要求书包括数量的等同量。

[0168] 应注意,如本说明书和所附权利要求书中所使用的,单数形式“一个”、“一种”、“该”和“所述”包含复数指示物,除非另有明确规定。

[0169] 术语“不含”、“不含有”、“不包含”不排除杂质。杂质对于通过本发明实现的目的没

有技术影响。

[0170] 术语“烷基”是指直链或支链的烷基基团。如本文中所使用的术语“1~20个碳原子”是指具有1~20个碳原子的直链或支链的烷基基团。烷基基团可选自：甲基、乙基；和丙基、丁基或戊基的异构体，例如异丙基、异丁基、叔丁基、仲丁基和/或异戊基。术语“芳基”是指芳族基团，例如苯基或萘基。

[0171] 本文中，当第一元件被称为形成或设置在第二元件“上”时，第一元件可直接设置在第二元件上，或者一个或多个其它元件可以设置在其间。当第一元件被称为“直接地”形成或设置在第二元件上时，在其间不设置其它元件。

[0172] 根据所述OLED的多个方面，电子传输层和/或电子传输层叠层不含元素金属。

[0173] 根据所述OLED的多个方面，电子传输层叠层可以包含至少一个不含金属盐和/或金属有机络合物的电子传输层，优选第二电子传输层。

[0174] 根据所述OLED的多个方面，电子传输层叠层包含至少一个电子传输层，优选第二电子传输层，所述电子传输层不含选自卤化锂和/或锂有机络合物的锂化合物。

[0175] 在一个电子传输层或多个电子传输层不含掺杂剂、金属盐和/或金属有机络合物的情况下，术语“不含”是指所谓“不含”的一个电子传输层或多个电子传输层可以包含约5重量%或更少的掺杂剂、金属盐和/或金属有机络合物，优选约0.5重量%或更少、更优选约0.05重量%或更少、还更优选约0.005重量%或更少的掺杂剂、金属盐和/或金属有机络合物，最优选不含掺杂剂、金属盐和/或金属有机络合物。

[0176] 根据多个方面，提供一种有机发光二极管，其中该有机发光二极管可以不含电荷产生层(CGL)。

[0177] 根据多个方面，其中对于包含两个电子传输层或三个电子传输层的OLED，所述OLED可以包含至少一个电子注入层。

[0178] 根据多个方面，其中对于至少两个电子传输层的电子传输层叠层，第一电子传输层布置成最靠近发光层，并且第二电子传输层布置成最靠近阴极。

[0179] 根据多个方面，其中对于三个电子传输层的电子传输层叠层，第一电子传输层布置成最靠近发光层，第二电子层夹在第一与第三电子传输层之间且第三电子传输层布置成最靠近阴极。

[0180] 所述有机发光二极管可以是底部发光的OLED或顶部发光的OLED。

[0181] 掺杂剂

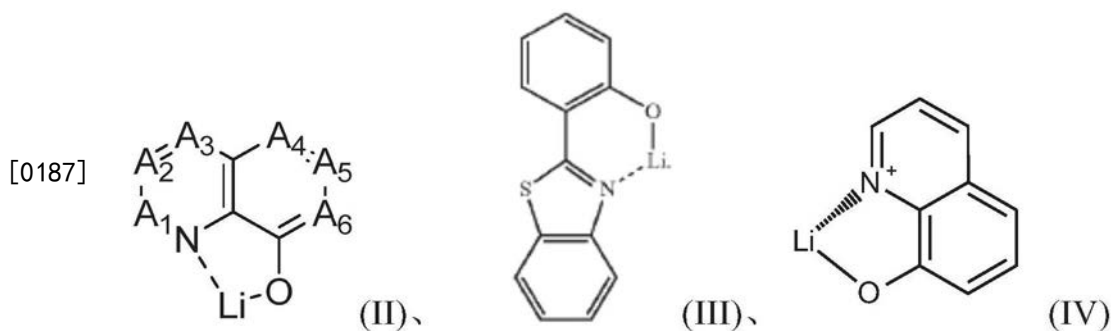
[0182] 根据多个方面，所述卤化锂掺杂剂可选自：LiF、LiCl、LiBr或LiI，优选LiF。

[0183] 根据多个方面，锂化合物的掺杂剂可以是锂有机络合物，优选地，锂化合物的掺杂剂可选自：喹啉锂(lithium quinolate)、硼酸锂、酚锂、吡啶酚锂(lithium pyridinolate)或锂希夫(Schiff)碱和氟化锂，优选2-(二苯基磷酰基)-酚锂、四(1H-吡唑-1-基)硼酸锂、式(IV)的喹啉锂、2-(吡啶-2-基)酚锂和LiF，更优选选自：2-(二苯基磷酰基)-酚锂、四(1H-吡唑-1-基)硼酸锂、式(IV)的喹啉锂和2-(吡啶-2-基)酚锂。

[0184] 更优选地，所述锂有机络合物可选自：喹啉锂、硼酸锂、酚锂、吡啶酚锂或锂希夫碱。优选地

[0185] -所述锂有机络合物选自：喹啉锂、硼酸锂、酚锂、吡啶酚锂或锂希夫碱；

[0186] -优选地，所述喹啉锂具有式II、III或IV：



[0188] 其中

[0189] A1~A6相同或独立地选自:CH、CR、N、O;

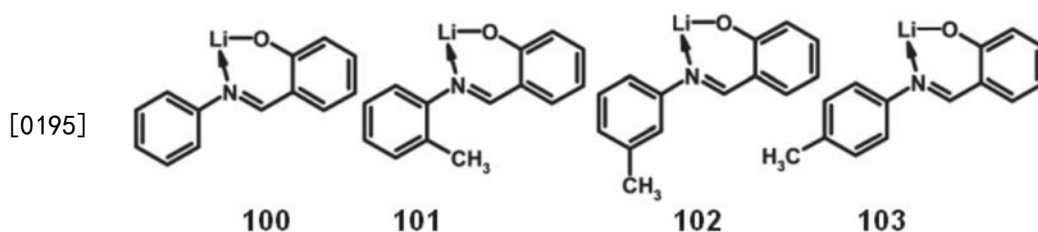
[0190] R相同或独立地选自:氢、卤素、具有1~20个碳原子的烷基或芳基或杂芳基;更优选A1~A6是CH;

[0191] -优选地,所述硼酸锂是四(1H-吡唑-1-基)硼酸锂;

[0192] -优选地,所述酚锂是2-(吡啶-2-基)酚锂、2-(二苯基磷酰基)酚锂、咪唑酚锂或2-(吡啶-2-基)酚锂,更优选2-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)酚锂,或2-(苯并[d]咪唑-2-基)酚锂;

[0193] -优选地,所述吡啶酚锂是2-(二苯基磷酰基)吡啶-3-酚锂,

[0194] -优选地,所述锂希夫碱具有结构100、101、102或103:



[0196] 能够适合使用的喹啉盐公开在W0 2013079217 A1中,并通过引用并入本文。

[0197] 根据本发明的有机发光二极管(OLED)的多种实施方案,所述锂有机络合物的有机配体能够是硼酸盐类有机配体,优选所述锂有机络合物是四(1H-吡唑-1-基)硼酸盐。能够适合使用的硼酸盐类有机配体公开在W0 2013079676 A1中,并通过参考并入本文。

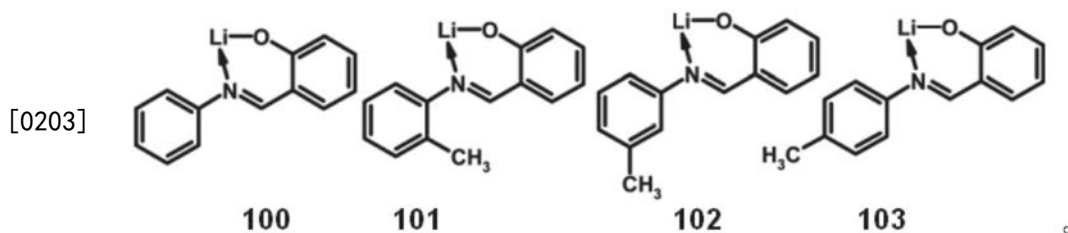
[0198] 根据本发明的有机发光二极管(OLED)的多种实施方案,所述锂有机络合物的有机配体能够是酚盐配体。优选地,所述锂有机络合物是2-(二苯基磷酰基)酚锂。能够适合使用的酚盐配体公开在W0 2013079678 A1中,并通过参考并入本文。

[0199] 此外,酚盐配体能够选自吡啶酚盐,优选2-(二苯基磷酰基)吡啶-3-酚盐。能够适合使用的吡啶酚盐配体公开在JP 2008195623中,并通过参考并入本文。

[0200] 此外,酚盐配体可以选自咪唑酚盐,优选2-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)酚盐。能够适合使用的咪唑酚盐配体公开在JP 2001291593中,并通过参考并入本文。

[0201] 而且,酚盐配体能够选自咪唑酚盐,优选2-(苯并[d]咪唑-2-基)酚盐。能够适合使用的咪唑酚盐配体公开在US 20030165711中,并通过参考并入本文。

[0202] 能够使用锂希夫碱类金属有机络合物。能够适合使用的锂希夫碱类金属有机络合物具有结构100、101、102或103:



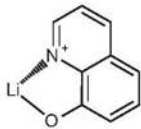
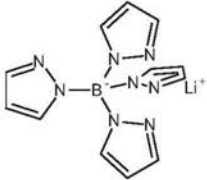
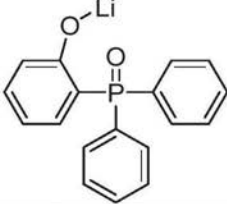
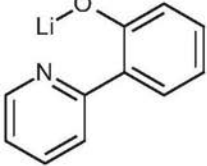
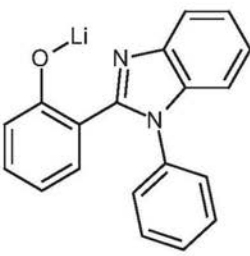
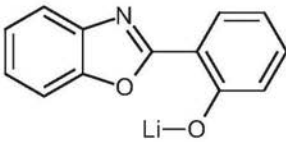
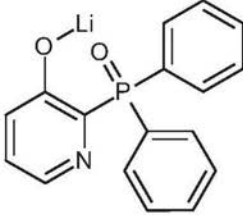
[0204] 例如在US 2014/0048792和Kathirgamanathan, Poopathy; Arkley, Vincent; Surendrakumar, Sivagnanasundram; Chan, Yun F.; Ravichandran, Seenivasagam; Ganeshamurugan, Subramaniam; Kumaraverl, Muttulingam; Antipan-Lara, Juan; Paramaswara, Gnanamolly; Reddy, Vanga R., Digest of Technical Papers-Society for Information Display International Symposium (2010), 41 (Bk.1), 465-468中, 公开了能够用于第一电子传输层和/或第二电子传输层的形成锂有机络合物的合适有机配体, 并通过参考并入本文。

[0205] 将能够最优选用于所述电子传输层的合适的锂有机络合物总结在下表1中。

[0206] 表1

[0207] 能够适合使用的锂有机络合物

[0208]

	IUPAC 名称	结构	参考
LiQ	8-羟基喹啉锂		WO 2013079217 A1
Li-1	四(1H-吡唑-1-基)硼酸锂		WO 2013079676 A1
Li-2	2-(二苯基磷酰基)酚锂		WO 2013079678A1
Li-3	2-(吡啶-2-基)酚锂		JP2008195623
Li-4	2-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)酚锂		JP 2001291593
Li-5	2-(苯并[d]噁唑-2-基)酚锂		US 20030165711
Li-6	2-(二苯基磷酰基)吡啶-3-酚锂		EP 2724388

[0209] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案,其中

[0210] -第一电子传输层可以包含约 ≥ 10 重量%~约 ≤ 70 重量%、优选约 ≥ 20 重量%~约 ≤ 65 重量%、还优选约 ≥ 50 重量%~约 ≤ 60 重量%的卤化锂或锂有机络合物;或

[0211] -第一电子传输层和第三电子传输层可以各自包含约 ≥ 10 重量%~约 ≤ 70 重量%、优选约 ≥ 20 重量%~约 ≤ 65 重量%、还优选约 ≥ 50 重量%~约 ≤ 60 重量%的卤化锂或锂有机络合物;

[0212] 其中所述卤化锂和所述锂有机络合物的重量百分数基于相应电子传输层的总重量。

[0213] 基质化合物

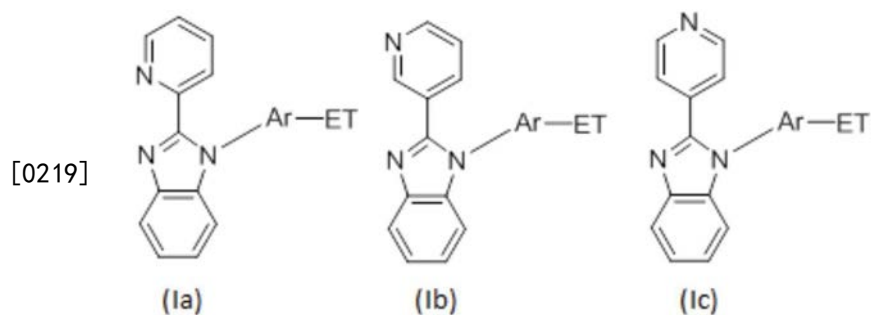
[0214] 根据本发明的有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,所述电子传输层叠层的一个电子传输层或多个电子传输层可以各自包含至少一种基质化合物。

[0215] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案,其中第一电子传输层和/或第三电子传输层可以包含至少一种基质化合物。

[0216] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案,其中第一电子传输层和/或第三电子传输层可以彼此独立地包含一种、两种、三种或更多种基质化合物,优选一种基质化合物;其中选择相同或不同的一种基质化合物或多种基质化合物。

[0217] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案,其中第二电子传输层可以由至少一种基质化合物构成。

[0218] 根据多种实施方案,所述有机发光二极管 (OLED) 可以包含至少两个电子传输层或至少三个电子传输层的电子传输层叠层,其中每个电子传输层包含至少一种基质化合物,其中相同或不同地选择第一和第三电子传输层的基质化合物;并且其中第二电子传输层的基质化合物不同于第一电子传输层的、或不同于第一和第三电子传输层的、或不同于所有其它电子传输层的,其中第二电子传输层的基质化合物具有化学式 Ia、Ib 和/或 Ic:



[0220] 其中

[0221] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子的亚芳基;或亚咔唑基;

[0222] ET=具有13~40个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

[0223] 根据所述有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,除了第二电子传输层之外,所述基质化合物还可选自:

[0224] -用芳基、杂芳基或烷基基团取代的蒽化合物,优选9,10-二(2-萘基)蒽和/或3-[3'-(10-苯基-9-蒽基)[1,1'-联苯]-4-基]-噻啉;

[0225] -用芳基、杂芳基或烷基基团取代的苯并咪唑化合物,优选2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑和/或1-(4-(10-([1,1'-联苯]-4-基)蒽-9-基)苯基)-2-乙基-1H-苯并[d]咪唑;

[0226] -用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物,优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、苯基二(萘-1-基)氧化膦、双(4-(蒽-9-基)苯基)(苯基)氧化膦、(3-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)二苯基氧化膦、苯基二(萘-1-基)氧化膦、二苯基(5-(萘-1-基)吡啶-2-基)氧化

膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基氧化膦和/或苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦;

[0227] 用芳基或杂芳基基团取代的菲咯啉化合物,优选2,4,7,9-四苯基-1,10-菲咯啉、4,7-二苯基-2,9-二对甲苯基-1,10-菲咯啉、2,9-二(联苯-4-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉和/或3,8-双(6-苯基-2-吡啶基)-1,10-菲咯啉;

[0228] -用芳基或杂芳基基团取代的喹啉化合物,优选9-苯基-9'-(4-苯基-2-喹啉基)-3,3'-二-9H-咔唑;

[0229] -用芳基或杂芳基基团取代的苯并[h]喹啉化合物,优选4-(2-萘基)-2-[4-(3-喹啉基)苯基]-苯并[h]喹啉;

[0230] -用芳基或杂芳基基团取代的吡啶并[3,2-h]喹啉化合物,优选4-(萘-1-基)-2,7,9-三苯基吡啶并[3,2-h]喹啉;

[0231] -用芳基或杂芳基基团取代的三嗪化合物,优选4,4'-双(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)联苯、3-[4-(4,6-二-2-萘基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基]喹啉和/或2-[3-(6'-甲基[2,2'-联吡啶]-5-基)-5-(9-菲基)苯基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪和/或

[0232] -用芳基或杂芳基基团取代的吡啶化合物,优选7-(萘-2-基)二苯并[c,h]吡啶。

[0233] 根据所述有机发光二极管(OLED)的多种实施方案,除了第二电子传输层之外,用于电子传输层的基质化合物可选自:用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物,优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、苯基二(萘-1-基)氧化膦、双(4-(蒽-9-基)苯基)(苯基)氧化膦、(3-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)二苯基氧化膦、二苯基(5-(萘-1-基)吡啶-2-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基氧化膦和/或苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦。

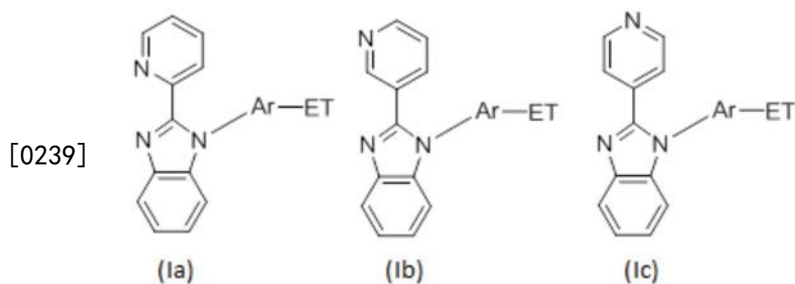
[0234] 根据另一个方面,所述OLED可以包含:

[0235] -第一电子传输层,其包含选自如下的基质材料:

[0236] -用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物,优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、苯基二(萘-1-基)氧化膦、双(4-(蒽-9-基)苯基)(苯基)氧化膦、(3-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)二苯基氧化膦、二苯基(5-(萘-1-基)吡啶-2-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦和/或(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基氧化膦,优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦或(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦;和/或

[0237] -用芳基、杂芳基或烷基基团取代的苯并咪唑化合物,优选2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑和/或1-(4-(10-([1,1'-联苯]-4-基)蒽-9-基)苯基)-2-乙基-1H-苯并[d]咪唑;

[0238] -第二电子传输层包含具有化学式Ia、Ib和/或Ic的基质材料:



[0240] 其中

[0241] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子的亚芳基;或亚吡啶基,优选6~18个成环碳原子,更优选6~13个成环碳原子;

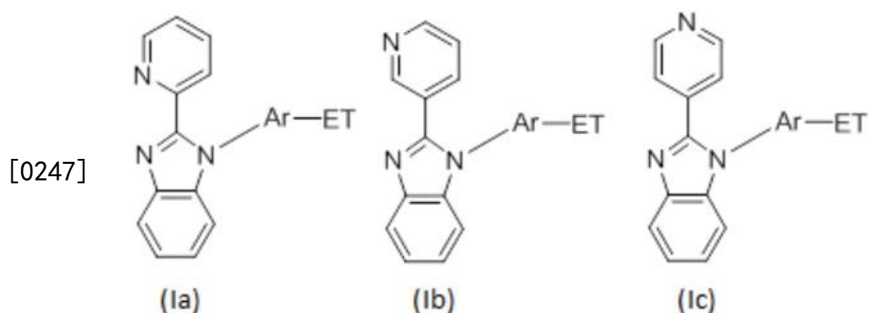
[0242] ET=具有13~40个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团,优选具有20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团;

[0243] -任选的第三电子传输层包含选自以下的基质材料:

[0244] -用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物,优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、苯基二(萘-1-基)氧化膦、双(4-(萘-9-基)苯基)(苯基)氧化膦、(3-(9,10-二(萘-2-基)苯基)二苯基氧化膦、二苯基(5-(萘-1-基)吡啶-2-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦、苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦和/或(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、3-(10-(萘-2-基)萘-9-基)苯基)二苯基氧化膦,优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦或(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦;和/或

[0245] -用芳基、杂芳基或烷基基团取代的苯并咪唑化合物,优选2-(4-(9,10-二(萘-2-基)萘-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑和/或1-(4-(10-([1,1'-联苯]-4-基)萘-9-基)苯基)-2-乙基-1H-苯并[d]咪唑;其中以不同于第一电子传输层和任选的第三电子传输层的基质材料的方式选择第二电子传输层的基质材料。

[0246] 根据所述OLED的另一个实施方案,第二电子传输层包含至少一种具有化学式Ia、Ib和/或Ic的基质材料:



[0248] 其中

[0249] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子、优选6~18个成环碳原子、更优选6~13个成环碳原子的亚芳基;或亚吡啶基;

[0250] ET=具有13~40个成环碳原子、优选14~26个成环碳原子、更优选14~22个成环

碳原子的取代或未取代的芳基基团；或具有14~40个成环原子、优选20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

[0251] 根据第二电子传输层的另一个方面，式Ia、Ib和Ic的Ar可选自：

[0252] 未取代的亚芳基：

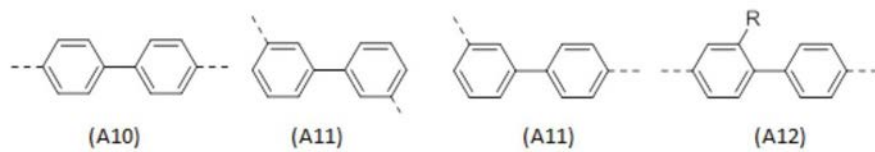
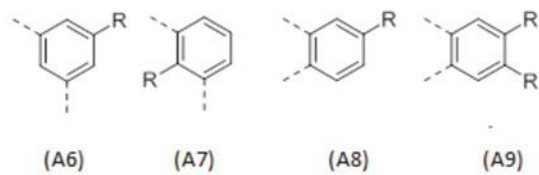
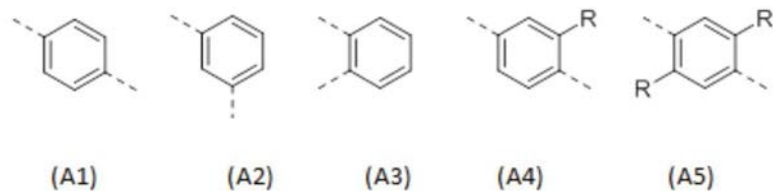
[0253] -邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、联苯-2,2'-二基、联苯-3,3'-二基、联苯-4,4'-二基、联苯-3,4'-二基、对三联苯-4,4'-二基、对三联苯-3,3'-二基、对三联苯-2,2'-二基、间三联苯-4,4'-二基、间三联苯-3,3'-二基、间三联苯-2,2'-二基、邻三联苯-4,4'-二基、邻三联苯-3,3'-二基、邻三联苯-2,2'-二基；萘-2,6-二基、萘-1,4-二基；或

[0254] 取代的亚芳基或亚咔唑基：

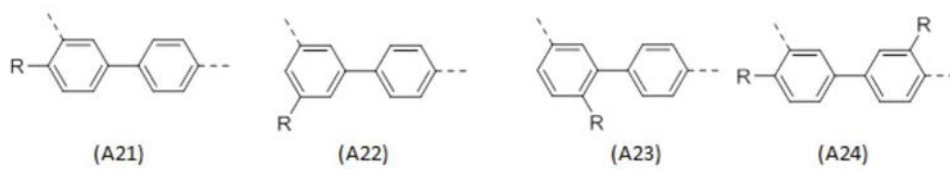
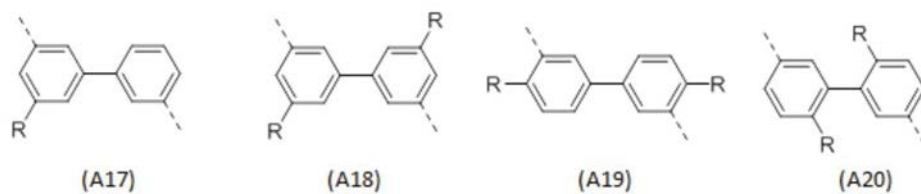
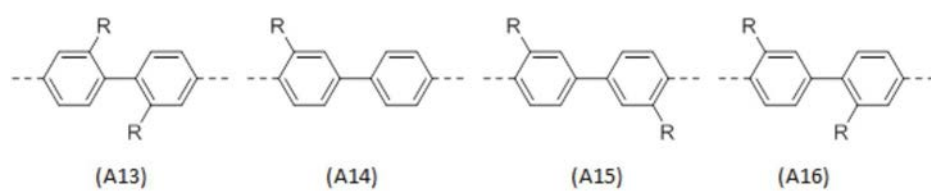
[0255] -邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、联苯-2,2'-二基、联苯-3,3'-二基、联苯-4,4'-二基、联苯-3,4'-二基、芴-2,7-二基、芴-3,6-二基、咔唑-3,6-二基、咔唑-2,7-二基、对三联苯-4,4'-二基、对三联苯-3,3'-二基、对三联苯-2,2'-二基、间三联苯-4,4'-二基、间三联苯-3,3'-二基、间三联苯-2,2'-二基、邻三联苯-4,4'-二基、邻三联苯-3,3'-二基、邻三联苯-2,2'-二基；萘-2,6-二基、萘-1,4-二基；其中

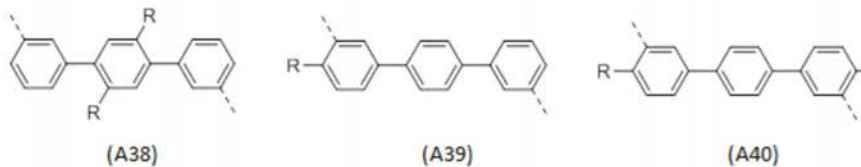
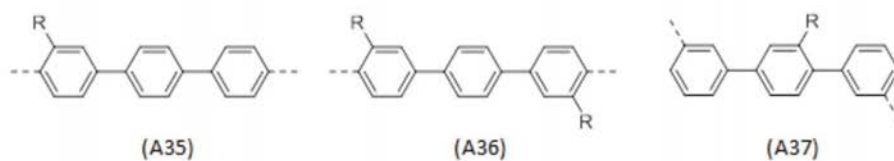
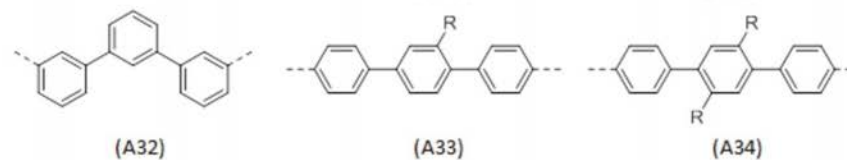
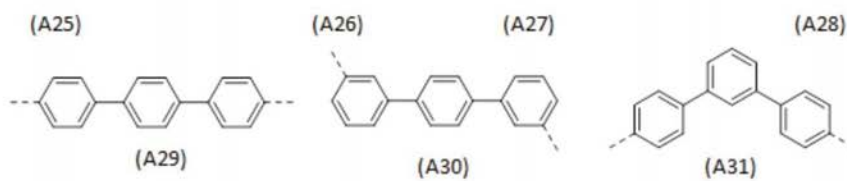
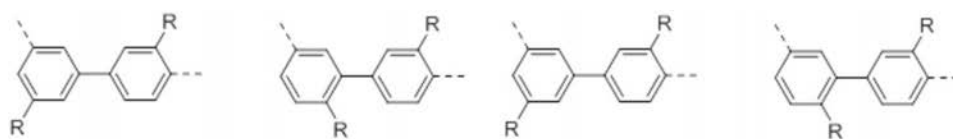
[0256] 取代的亚芳基或亚咔唑基的取代基选自：具有1~15个碳原子、优选1~12个碳原子、更优选1~4个碳原子的烷基基团；具有1~15个碳原子、优选1~5个碳原子、更优选1~2个碳原子的烷氧基基团。

[0257] 根据第二电子传输层的另一个方面，式Ia、Ib和Ic的Ar可选自A1~A69的基团：

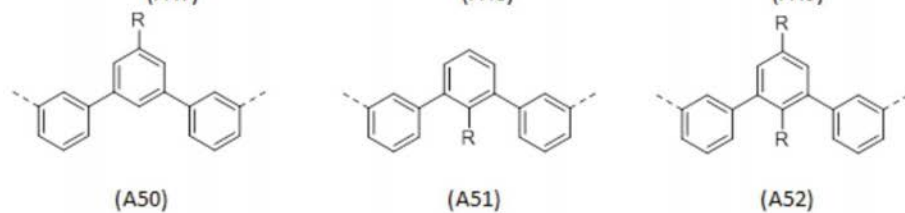
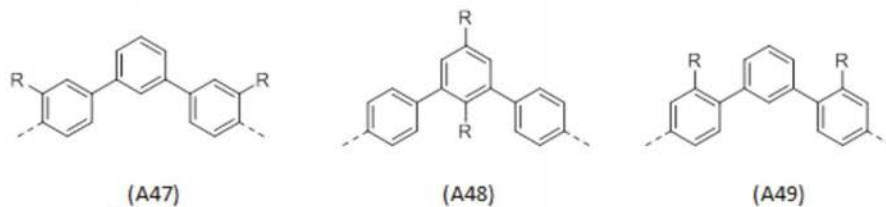
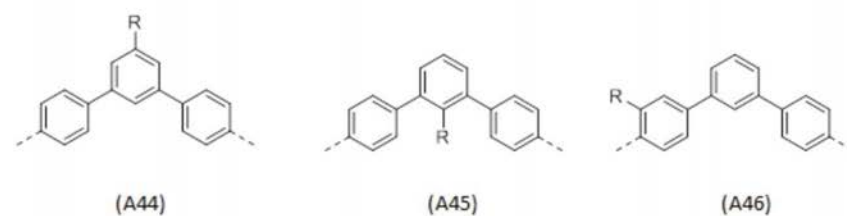
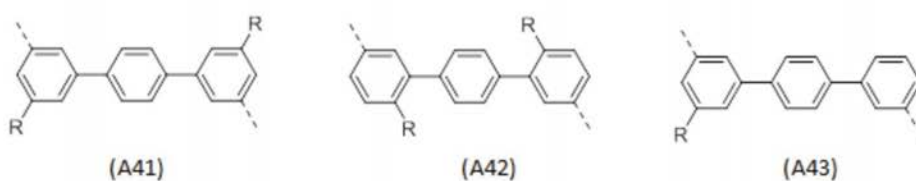


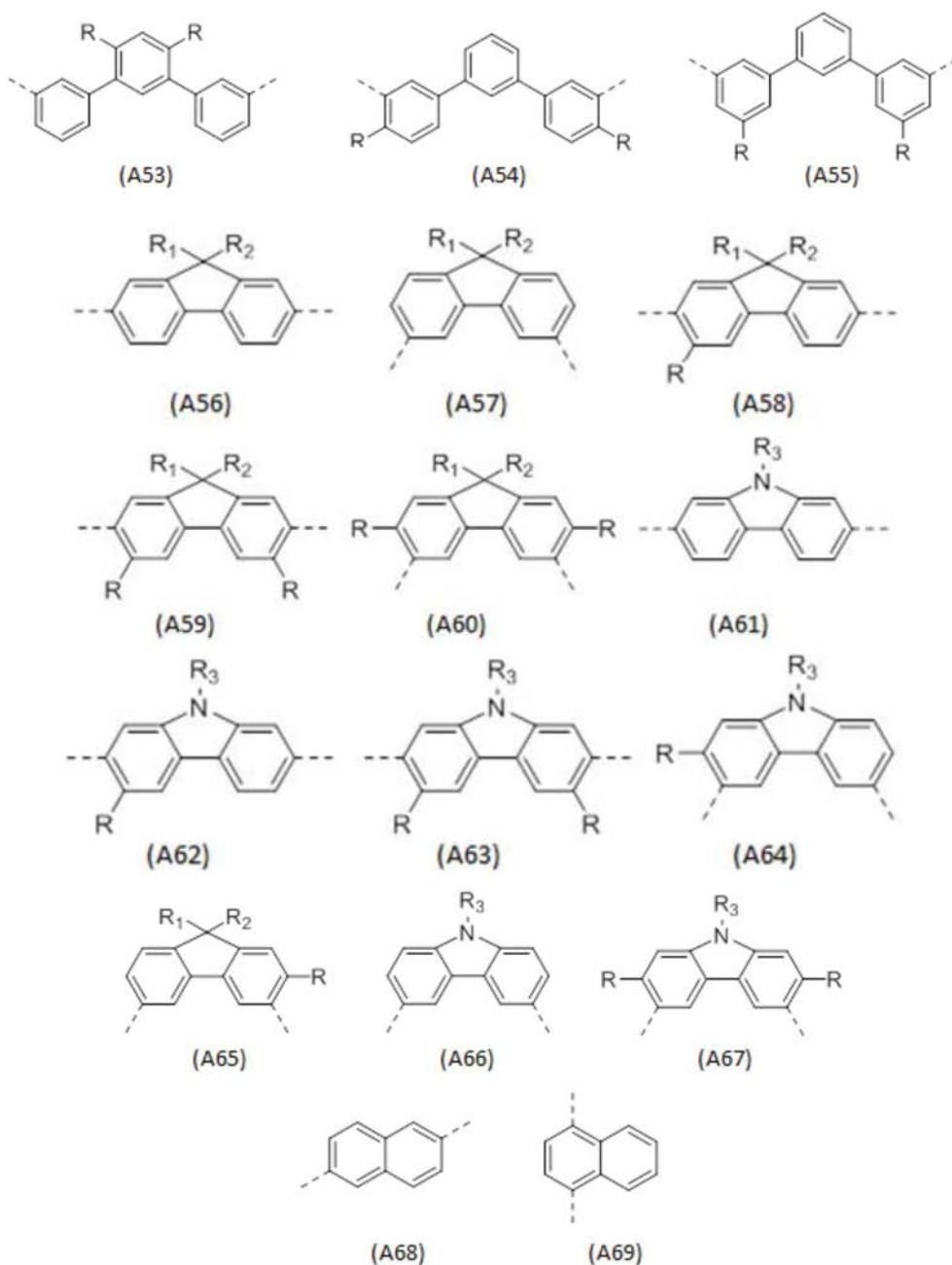
[0258]





[0259]





[0260]

[0261] 其中

[0262] $R=H, R_1, R_2$ 或 R_3 ;

[0263] R_1, R_2 和 R_3 彼此相同或独立地选自: 具有1~15个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团; 具有1~15个碳原子的烷氧基基团; 具有6~20个成环碳原子的芳基基团; 具有6~20个成环原子的杂芳基基团; 优选具有1~10个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团; 具有1~10个碳原子的烷氧基基团; 具有6~15个成环碳原子的芳基基团、具有6~15个成环原子的杂芳基基团; 还优选具有1~6个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团; 具有1~5个碳原子的烷氧基基团; 具有6~14个成环碳原子的芳基基团; 具有6~14个成环原子的杂芳基基团; 更优选具有1~4个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团; 具有1~2个碳原子的烷氧基基团; 具有6~10个碳原子的芳基基团; 具有6~10个成环原子的杂芳基基团。

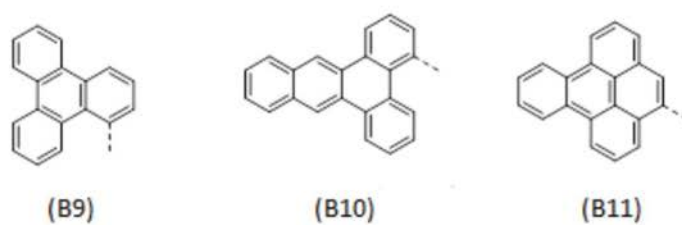
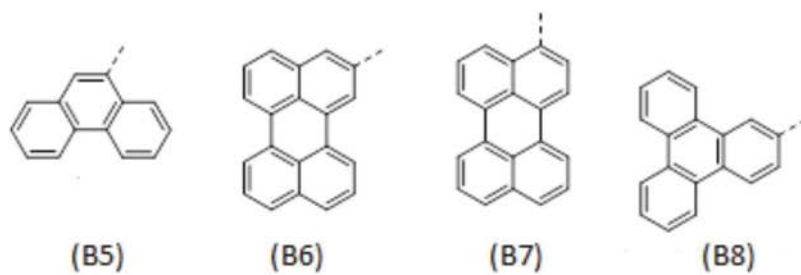
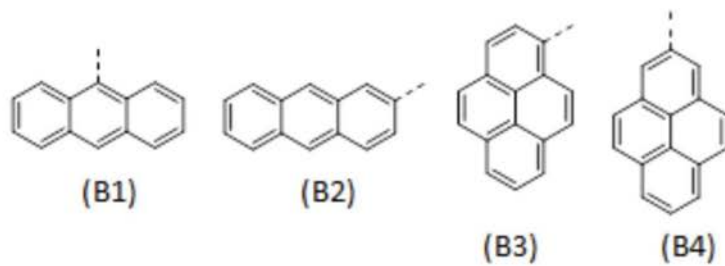
[0264] 根据第二电子传输层的另一个方面, 式Ia、Ib和Ic的ET可选自:

[0265] -具有13~40个成环碳原子的未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子的未取代的杂芳基基团,优选地ET选自:蒽-2-基、蒽-9基、芘-1-基、芘-2-基、菲-9-基、蒾-2-基、蒾-3-基、三亚苯-1-基、三亚苯-2-基、苯并[f]苯并蒽-4-基、苯并[e]芘-4-基、环戊二烯并[cd]荧蒽-6-基、苯并[f]苯并蒽-10-基、苯并[e]芘-3-基、蒽-1-基、玉红省-5-基、玉红省-6-基、荧蒽-3-基、二苯并[j,1]荧蒽-3-基、二苯并[j,1]荧蒽-9-基、二苯并[j,1]荧蒽-10-基、苯并[k]苯并蒽-1-基、苯并[k]苯并蒽-3-基、苯并[k]苯并蒽-4-基、苯并[k]苯并蒽-7-基、晕苯-1-基、二苯并[ghi,mno]荧蒽-1-基、二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基、吡啶-9-基、二苯并[c,h]吡啶-7-基;或

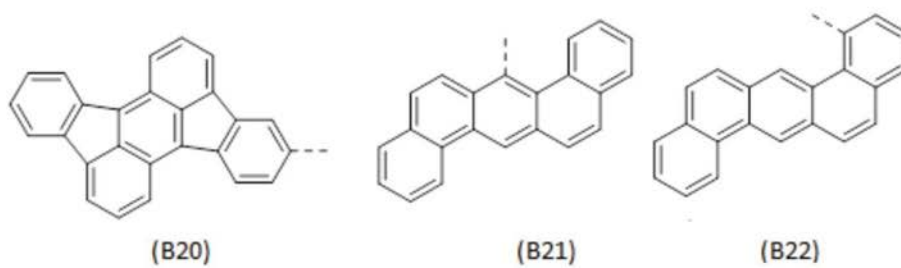
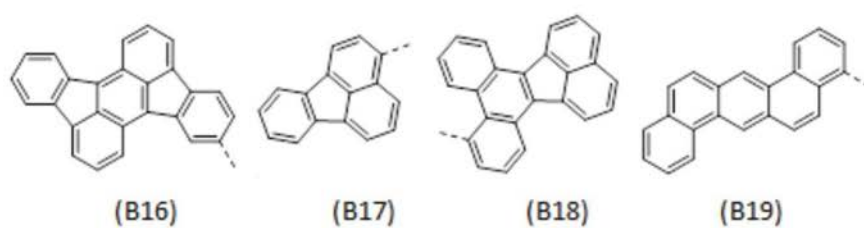
[0266] -具有13~40个成环碳原子的取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子的取代的杂芳基基团;优选地ET选自:蒽-2-基、蒽-9-基、芘-1-基、芘-2-基、菲-9-基、蒾-2-基、蒾-3-基、二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基、吡啶-9-基、二苯并[c,h]吡啶-7-基、芴-2-基、芴-3-基;

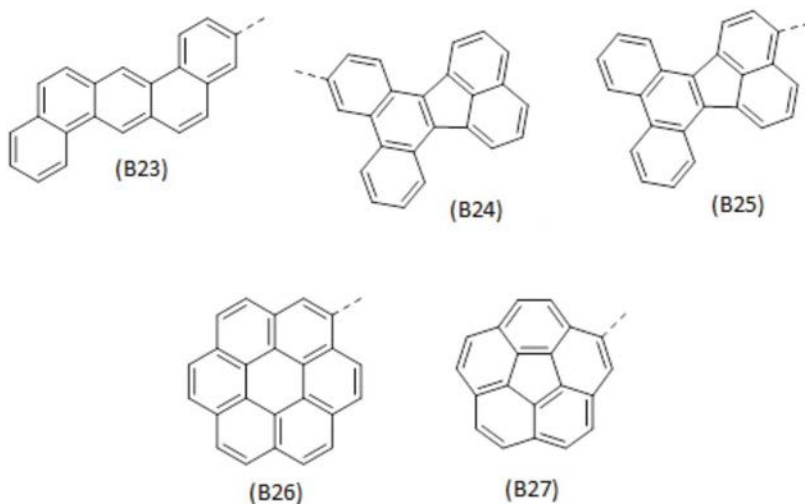
[0267] 其中取代的芳基或杂芳基基团的取代基选自:苯基、1-萘基、2-萘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、1-芘基、2-芘基、2-菲基、9,9'-芴基或9,9'-蒽基。

[0268] 根据第二电子传输层的另一个方面,式Ia、Ib和Ic的ET可选自B1~B32:

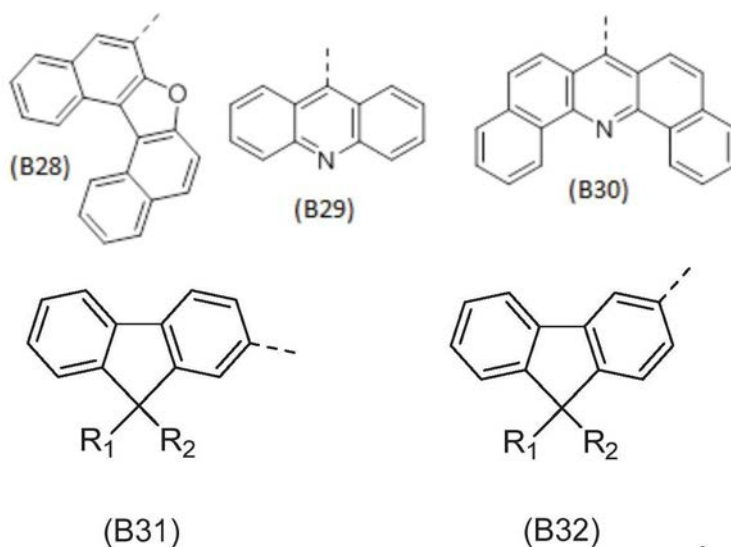


[0269]





[0270]

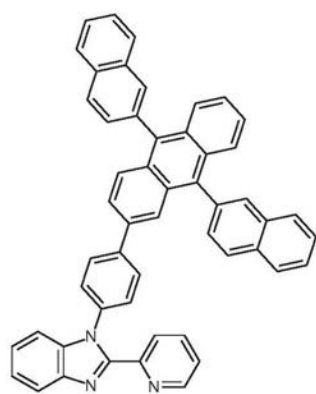


[0271] 其中

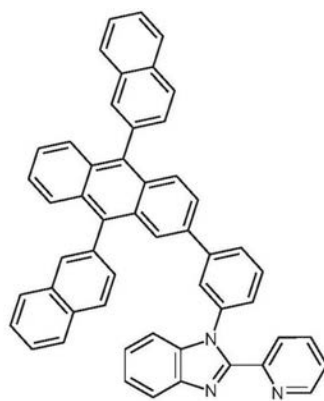
[0272] R1和R2彼此相同或独立地选自：具有1~15个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团；具有1~15个碳原子的烷氧基基团；具有6~20个成环碳原子的芳基基团；具有6~20个成环原子的杂芳基基团；优选具有1~10个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团；具有1~10个碳原子的烷氧基基团；具有6~15个成环碳原子的芳基基团、具有6~15个成环原子的杂芳基基团；还优选具有1~6个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团；具有1~5个碳原子的烷氧基基团；具有6~14个成环碳原子的芳基基团；具有6~14个成环原子的杂芳基基团；更优选具有1~4个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团；具有1~2个碳原子的烷氧基基团；具有6~10个成环碳原子的芳基基团；具有6~10个成环原子的杂芳基基团。

[0273] 根据另一个方面，式B1~B32的ET取代基可选自：苯基、1-萘基、2-萘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、1-苊基、2-苊基、2-菲基、9,9'-苊基或9,9'-咕吨基。

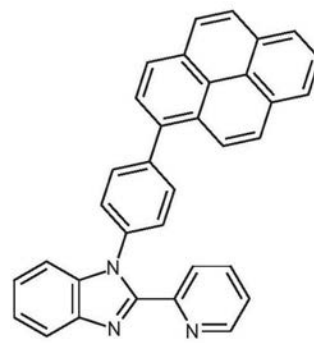
[0274] 根据另一个方面，所述OLED的第二电子传输层包含选自如下中的至少一种基质材料，优选由基质材料构成：



MX 27

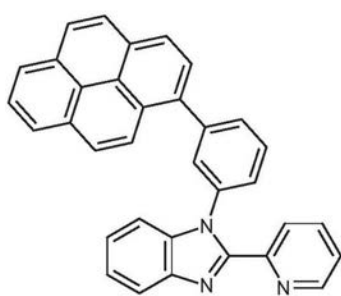


MX 28

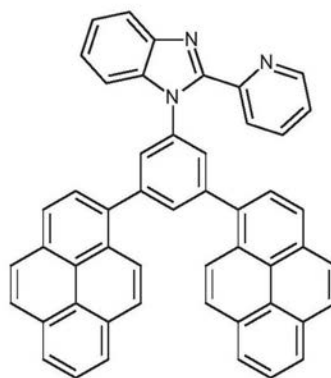


MX 29

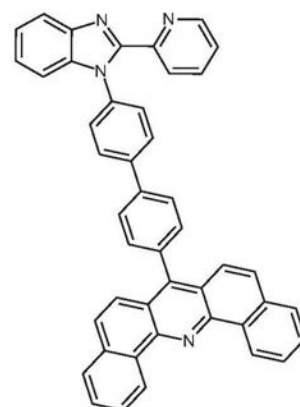
[0275]



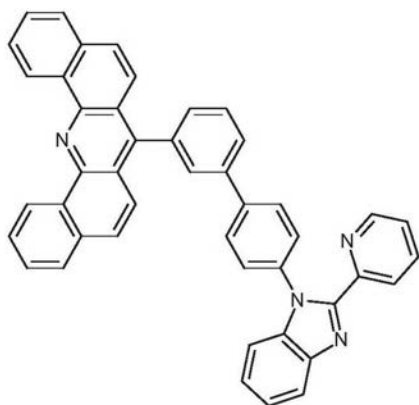
MX 30



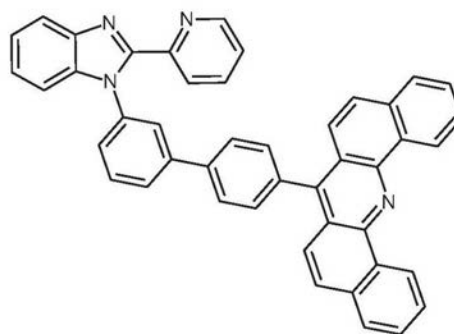
MX 31



MX 32

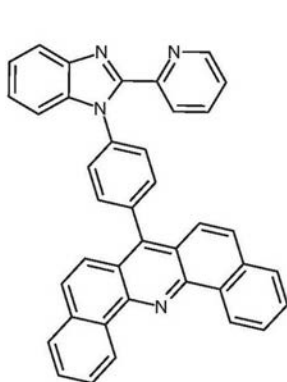


MX 33

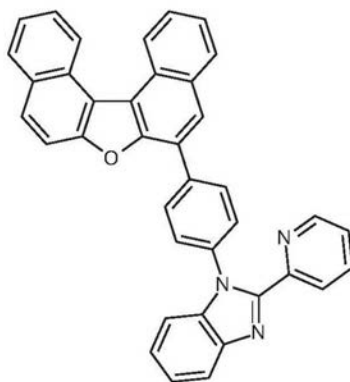


MX 34

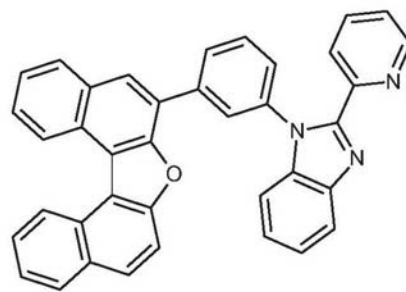
[0276]



MX 35



MX 36



MX 37。

[0277] 根据另一个方面,所述OLED可以包含:

[0278] -第一电子传输层,所述第一电子传输层包含选自如下中的基质材料:3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基氧化膦和/或2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑;

[0279] -第二电子传输层(162),所述第二电子传输层(162)包含具有式Ia、Ib和/或Ic的基质材料;

[0280] -任选的第三电子传输层(163),所述任选的第三电子传输层(163)包含选自以下的基质材料:2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑、3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基氧化膦和/或3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物;

[0281] 其中以与第一电子传输层和任选的第三电子传输层的基质材料不同的方式选择第二电子传输层的基质材料。

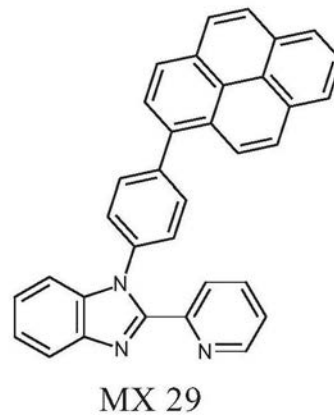
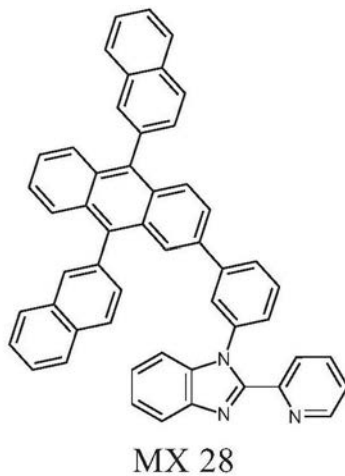
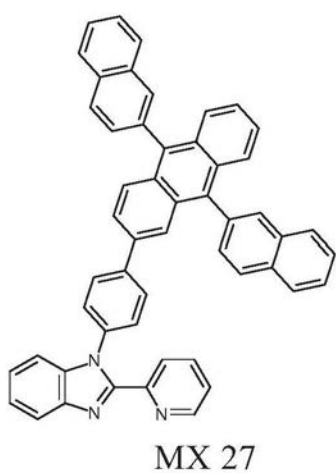
[0282] 根据另一个方面,所述OLED可以包含:

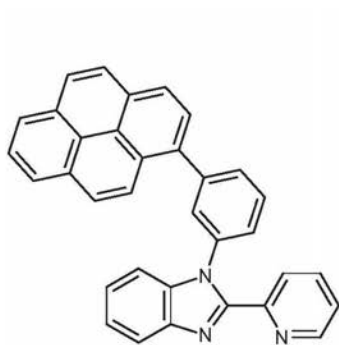
[0283] -第一电子传输层,所述第一电子传输层包含选自如下中的基质材料:3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联

苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基氧化膦和/或2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑;

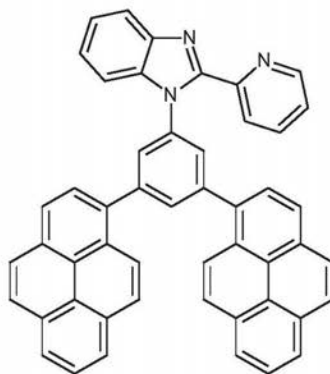
[0284] -第二电子传输层,所述第二电子传输层包含选自如下的基质材料:

[0285]

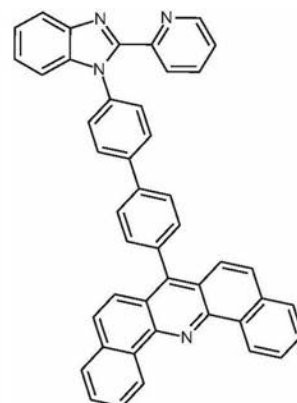




MX 30

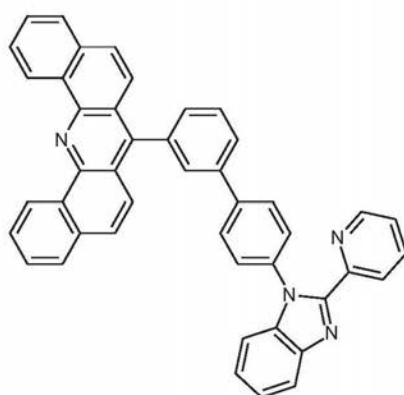


MX 31

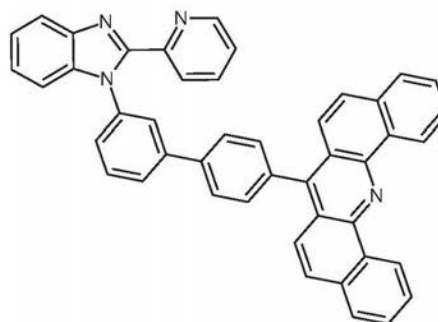


MX 32

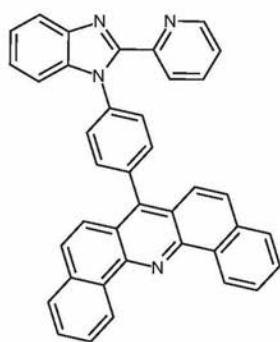
[0286]



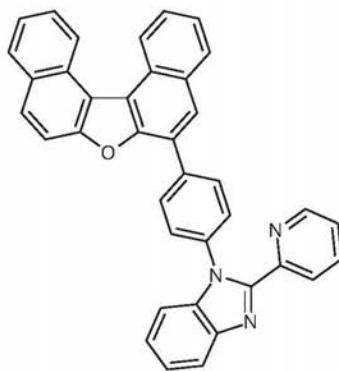
MX 33



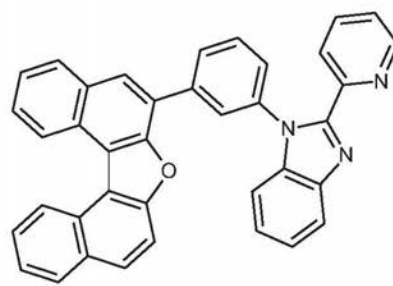
MX 34



MX 35



MX 36



MX 37;

[0287] -任选的第三电子传输层,所述任选的第三电子传输层包含选自以下的基质材料:
2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑、3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基氧化膦和/或3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物;其中

[0288] 以与第一电子传输层和任选的第三电子传输层的基质材料不同的方式选择第二电子传输层的基质材料。

[0289] 根据另一个方面,第一电子传输层或第一和第三电子传输层的基质化合物可以是(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦或(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦,且第二电子传输层的基质化合物可以是4,7-二苯基-2,9-二-对甲苯基-1,10-菲咯啉和/或4-(萘-1-基)-2,7,9-三苯基吡啶并[3,2-h]喹啉和/或4,4'-双(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)联苯和/或3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物。

[0290] 根据另一个方面,第一和第三电子传输层可以由一种基质化合物和一种掺杂剂构成,且第二电子传输层可以由一种根据式Ia、Ib和/或Ic的基质化合物构成。

[0291] 根据另一个方面,第一电子传输层可由一种基质化合物和一种掺杂剂构成,且第二电子传输层可由一种根据式Ia、Ib和/或Ic的基质化合物构成。

[0292] 根据另一个方面,第二电子传输层可以由一种根据式Ia、Ib和/或Ic的基质化合物构成。

[0293] 除了第二传输层以外,将适用于电子传输层的基质化合物总结在下表2中。

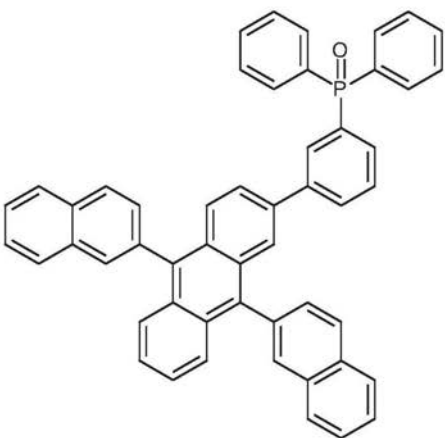
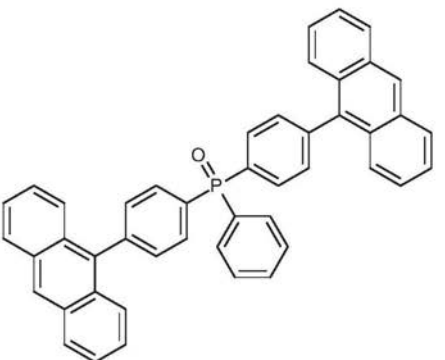
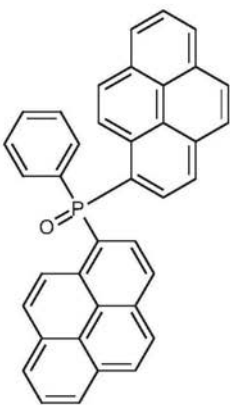
[0294] 表2

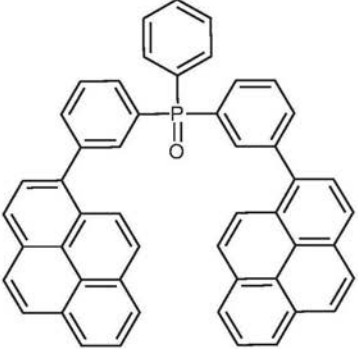
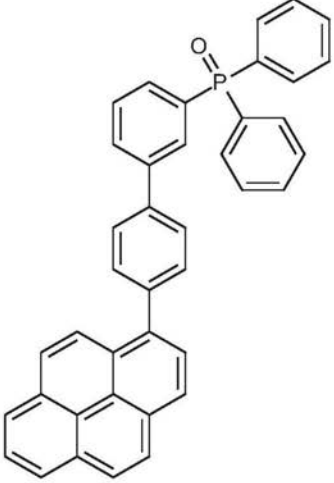
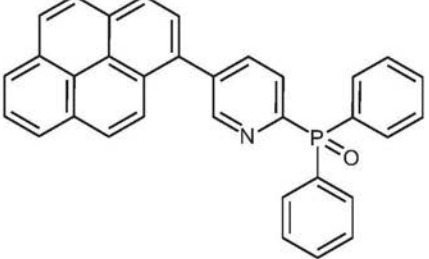
[0295] 除第二电子转移层以外,可适用的基质化合物的化学结构。

[0296]

化合物	名称	结构	参考
MX 1	2-(4-(9,10-二(萘-2-基)苊-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑		US 6878469
MX 2	9,10-二(2-萘基)苊		US5935721
MX 3	3-[3'-(10-苯基-9-苊基)[1,1'-联苯]-4-基]-喹啉		KR2011018195
MX 4	1-(4-(10-([1,1'-联苯]-4-基)苊-9-基)苯基)-2-乙基-1H-苯并[d]咪唑		WO2010134352

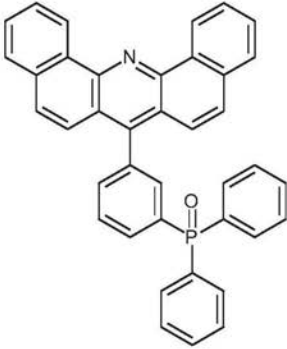
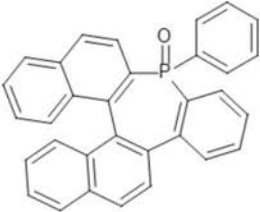
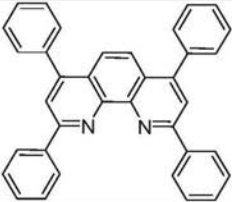
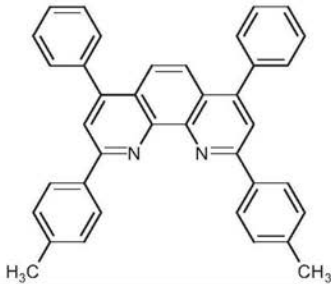
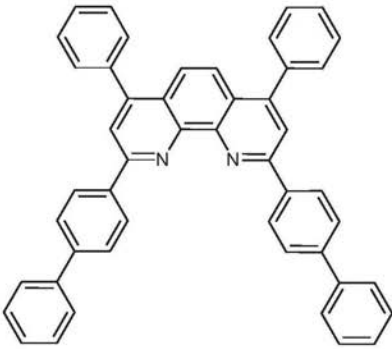
[0297]

化合物	名称	结构	参考
MX 5	(3-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)二苯基氧化膦		EP13187905.8
MX 6	双(4-(蒽-9-基)苯基)(苯基)氧化膦		EP13187905.8
MX 7	苯基二(芘-1-基)氧化膦		JP4876333

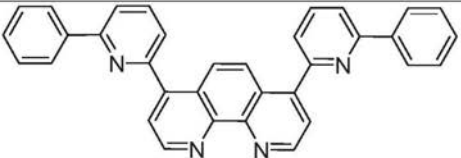
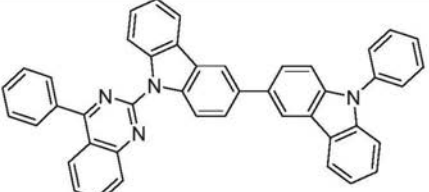
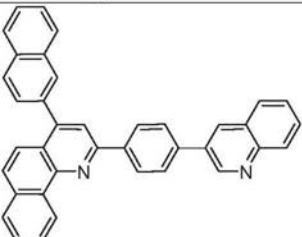
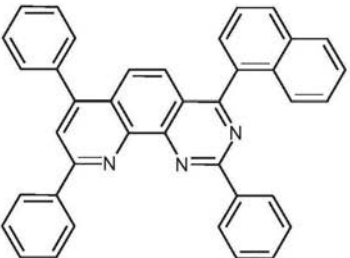
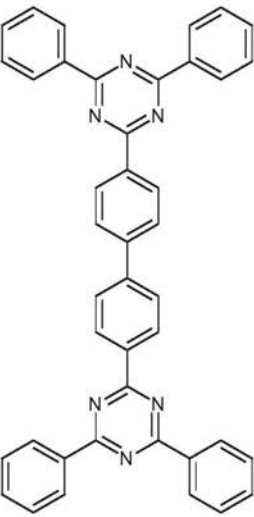
化合物	名称	结构	参考
MX 8	苯基双(3-(苊-1-基)苯基)氧化膦		EP13187905.8
MX 9	二苯基(4'-(苊-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦		EP13187905.8
MX 10	二苯基(5-(苊-1-基)吡啶-2-基)氧化膦		WO2014167020

[0298]

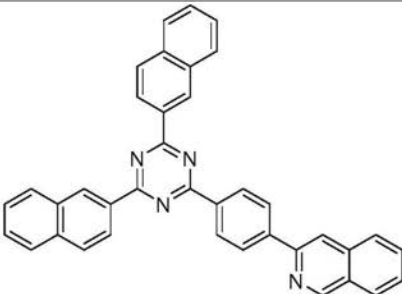
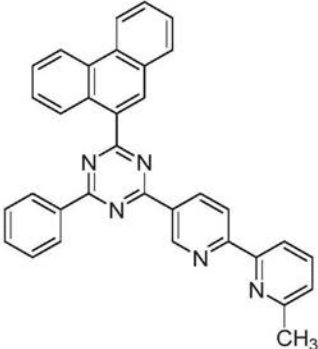
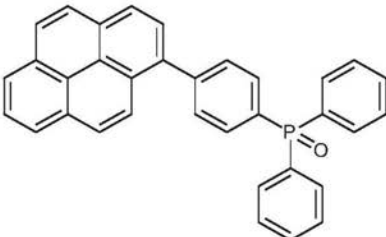
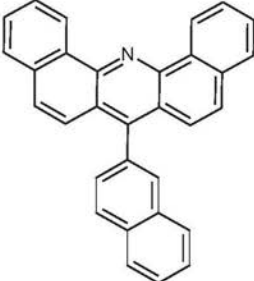
[0299]

化合物	名称	结构	参考
MX 11	(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦		EP 2395571, WO2013079217
MX 12	3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物		EP13199361.0
MX 13	2,4,7,9-四苯基-1,10-菲咯啉		EP1786050
MX 14	4,7-二苯基-2,9-二对甲苯基-1,10-菲咯啉		EP1786050
MX 15	2,9-二(联苯-4-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉		EP1786050

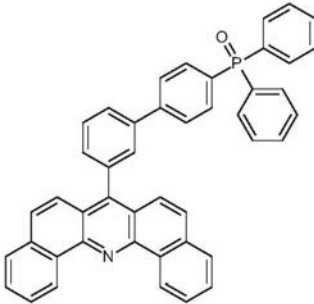
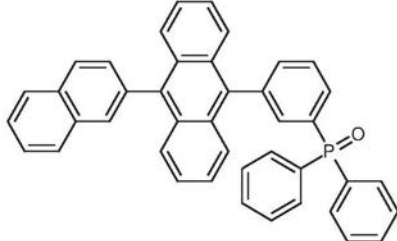
[0300]

化合物	名称	结构	参考
MX 16	3,8-双(6-苯基-2-吡啶基)-1,10-菲咯啉		CN102372708
MX 17	9-苯基-9'-(4-苯基-2-喹唑啉基)-3,3'-二-9H-咔唑		KR2012102374
MX 18	4-(2-萘基)-2-[4-(3-喹啉基)苯基]-苯并[h]喹唑啉		KR2014076522
MX 19	4-(萘-1-基)-2,7,9-三苯基吡啶并[3,2-h]喹唑啉		EP1970371
MX 20	4,4'-双(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)联苯		US6225467

[0301]

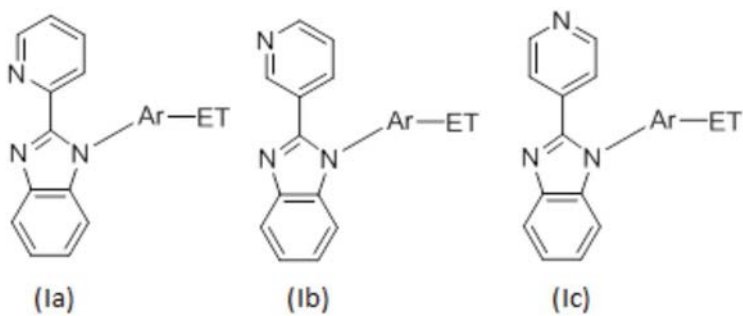
化合物	名称	结构	参考
MX 21	3-[4-(4,6-二-2-萘基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基]-喹啉		US20110156013
MX 22	2-[3-(6'-甲基-[2,2'-联吡啶]-5-基)-5-(9-菲基)苯基]-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪		WO2014171541
MX 23	二苯基(4-(芘-1-基)苯基)氧化膦		EP13187905.8
MX 24	7-(萘-2-基)二苯并[c,h]吡啶		EP 2395571

[0302]

化合物	名称	结构	参考
MX 25	(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦		WO2011154131 A1 和 WO2013079217 A1
MX 26	(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基氧化膦		PCT/EP2014/07 1659

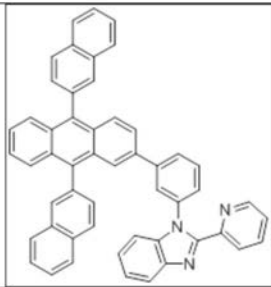
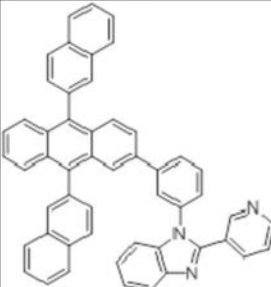
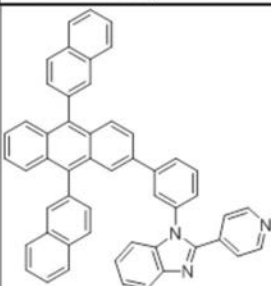
[0303] 从下表3能够看出,吡啶基部分中氮原子的位置对LUMO能级没有影响。相反,LUMO能级由电子传输部分ET主导。因此,式Ia、Ib和Ic的化合物可适用于第二电子传输层中:

[0304]



[0305] 表3

[0306]

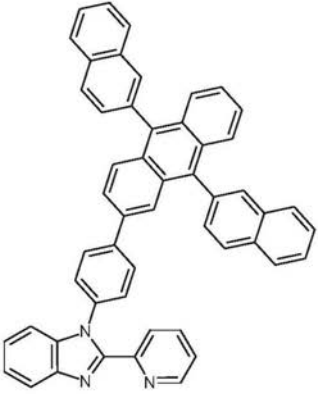
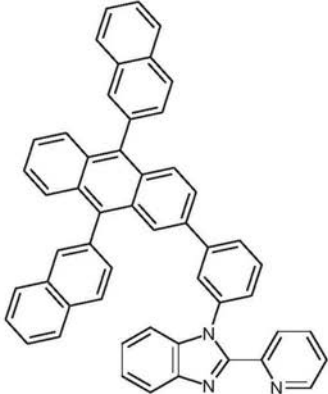
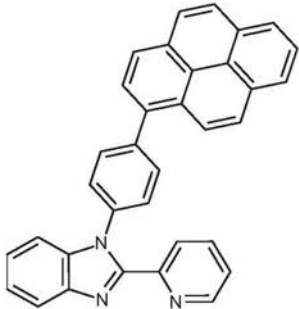
式	化学结构	计算的 HOMO[eV]	计算的 LUMO[eV]	计算的光 学带隙 [eV]
Ia		-4.97	-2.89	2.08
Ib		-4.99	-2.90	2.09
Ic		-5.05	-2.96	2.09

[0307] 将适用于第二电子传输层的基质化合物总结在下表4中。

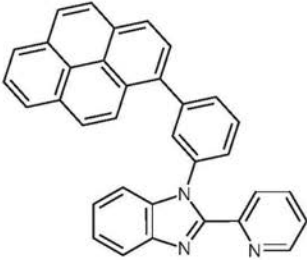
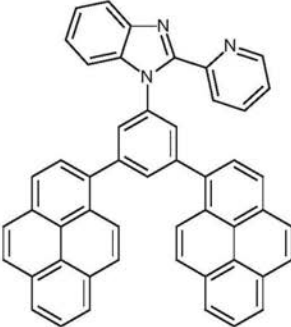
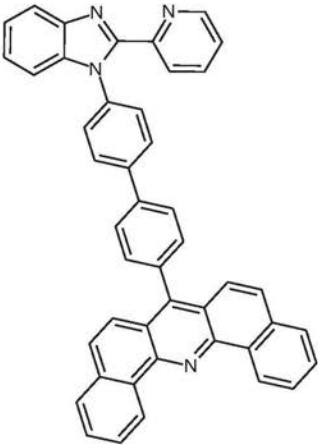
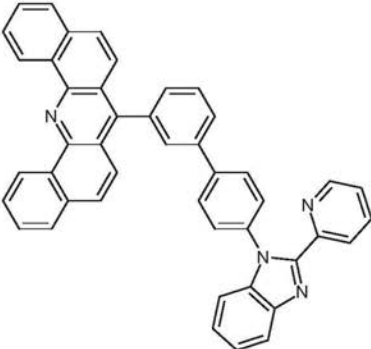
[0308] 表4

[0309] 可适用于第二电子传输层中的基质化合物

[0310]

化合物	IUPAC 名称	结构
MX 27	1-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑	
MX 28	1-(3-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑	
MX 29	1-(4-(蒽-1-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑	

[0311]

化合物	IUPAC 名称	结构
MX 30	1-(3-(芘-1-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑	
MX 31	1-(3,5-二(芘-1-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑	
MX 32	7-(4'-(2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑-1-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯并[c,h]吡啶	
MX 33	7-(4'-(2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)二苯并[c,h]吡啶	

[0312]

化合物	IUPAC 名称	结构
MX 34	7-(3'-(2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑-1-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯并[c,h]吡啶	
MX 35	7-(4-(2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑-1-基)苯基)二苯并[c,h]吡啶	
MX 36	1-(4-(二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑	
MX 37	1-(3-(二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑	

[0313] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案,其中

[0314] -第一电子传输层包含约 ≤ 90 重量%~约 ≥ 30 重量%的基质化合物;或[0315] -第一电子传输层和第三电子传输层各自包含约 ≤ 90 重量%~约 ≥ 30 重量%的基质化合物;

[0316] 其中所述基质化合物的重量百分比基于相应传输层的总重量。

[0317] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案,其中

[0318] -第一电子传输层可以包含约 ≤ 80 重量%~约 ≥ 35 重量%的基质化合物;或[0319] -第一电子传输层和第三电子传输层各自包含约 ≤ 80 重量%~约 ≥ 35 重量%的基

质化合物；

[0320] 其中所述基质化合物的重量百分比基于相应传输层的总重量。

[0321] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案，其中

[0322] -第一电子传输层可以包含约 ≤ 50 重量%~约 ≥ 40 重量%的基质化合物；或

[0323] -第一电子传输层和第三电子传输层各自包含约 ≤ 50 重量%~约 ≥ 40 重量%的基质化合物；

[0324] 其中所述基质化合物的重量百分比基于相应传输层的总重量。

[0325] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案，其中

[0326] -第一电子传输层可以包含约 ≥ 10 重量%~约 ≤ 70 重量%的卤化锂或锂有机络合物；或

[0327] -第一电子传输层和第三电子传输层可以各自包含约 10 重量%~约 ≤ 70 重量%的卤化锂或锂有机络合物；

[0328] 其中卤化锂和锂有机络合物的重量百分数基于相应电子传输层的总重量。

[0329] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案，其中

[0330] -第一电子传输层可以包含约 ≥ 20 重量%~约 ≤ 65 重量%的卤化锂或锂有机络合物；或

[0331] -第一电子传输层和第三电子传输层可以各自包含约 ≥ 20 重量%~约 ≤ 65 重量%的卤化锂或锂有机络合物；

[0332] 其中卤化锂和锂有机络合物的重量百分数基于相应电子传输层的总重量。

[0333] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案，其中

[0334] -第一电子传输层可以包含约 ≥ 50 重量%~约 ≤ 60 重量%的卤化锂或锂有机络合物；或

[0335] -第一电子传输层和第三电子传输层可以各自包含约 ≥ 50 重量%~约 ≤ 60 重量%的卤化锂或锂有机络合物；

[0336] 其中卤化锂和锂有机络合物的重量百分数基于相应电子传输层的总重量。

[0337] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案，其中

[0338] -第一电子传输层或第一电子传输层和第三电子传输层包含：

[0339] a) 约 ≥ 10 重量%~约 ≤ 70 重量%的掺杂剂；

[0340] b) 约 ≤ 90 重量%~约 ≥ 30 重量%的基质化合物；

[0341] -不含掺杂剂的第二电子传输层包含以不同于第一电子传输层和任选的第三电子传输层的方式选择的基质化合物；且

[0342] 其中以使得总的重量%的量不超过 100 重量%的方式选择每个电子传输层的组分的重量%，并且组分的重量%基于相应传输层的总重量。

[0343] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案，其中

[0344] -第一电子传输层或第一电子传输层和第三电子传输层包含：

[0345] a) 约 ≥ 10 重量%~约 ≤ 70 重量%的掺杂剂；

[0346] b) 约 ≤ 90 重量%~约 ≥ 30 重量%的基质化合物；

[0347] -不含掺杂剂的第二电子传输层包含基质化合物，或优选由一种基质材料构成，所述基质化合物和所述基质材料以不同于第一电子传输层和任选的第三电子传输层的方式

选择;且

[0348] 其中以使得总的重量%的量不超过100重量%的方式选择每个电子传输层的组分的重量%,并且组分的重量%基于相应传输层的总重量。

[0349] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案,其中

[0350] -第一电子传输层或第一电子传输层和第三电子传输层包含:

[0351] a) 约 ≥ 20 重量%~约 ≤ 65 重量%的掺杂剂;

[0352] b) 约 ≤ 80 重量%~约 ≥ 35 重量%的基质化合物;

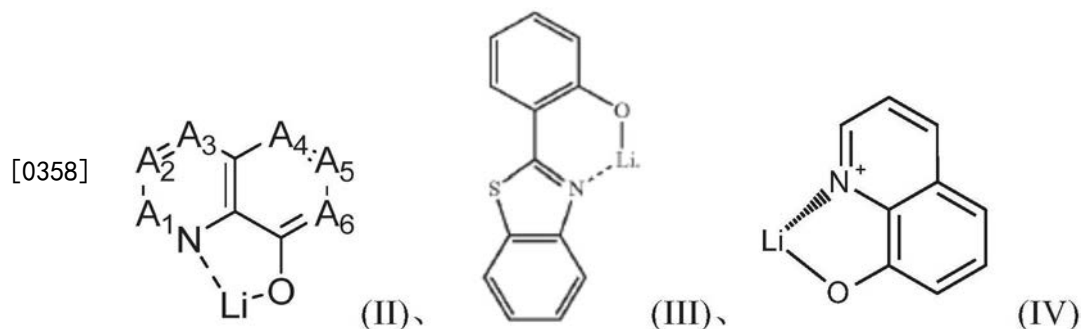
[0353] -不含掺杂剂的第二电子传输层包含基质化合物,或优选由一种基质材料构成,所述基质化合物和所述基质材料以不同于第一电子传输层和任选的第三电子传输层的方式选择;且

[0354] 其中以使得总的重量%的量不超过100重量%的方式选择每个电子传输层的组分的重量%,并且组分的重量%基于相应传输层的总重量。

[0355] 根据所述有机发光二极管的多种实施方案,其中

[0356] -第一电子传输层或第一电子传输层和第三电子传输层包含:

[0357] a) 约 ≥ 10 重量%~约 ≤ 70 重量%,优选约 ≥ 20 重量%~约 ≤ 65 重量%,还优选约 ≥ 50 重量%~约 ≤ 60 重量%的如下物质:卤化锂,其选自LiF、LiCl、LiBr或LiI,优选LiF;或喹啉锂、硼酸锂、酚锂、吡啶酚锂或锂希夫碱的锂有机络合物,优选具有式II、III或IV的喹啉锂络合物:



[0359] 其中

[0360] -A1~A6相同或独立地选自CH、CR、N、O,

[0361] -R相同或独立地选自:氢、卤素、具有1~20个碳原子的烷基或芳基或杂芳基,更优选8-羟基喹啉锂;和/或硼酸锂,更优选该硼酸锂是四(1H-吡唑-1-基)硼酸锂;

[0362] b) 约 ≤ 90 重量%~约 ≥ 30 重量%,优选约 ≤ 80 重量%~约 ≥ 35 重量%,还优选约 ≤ 50 重量%~约 ≥ 40 重量%,还优选约 ≤ 50 重量%~约 ≥ 40 重量%的选自如下中的基质化合物:3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基二苯基氧化膦、苯基双(3-(苊-1-基)苯基)氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、(3'-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯基氧化膦、(3-(10-(萘-2-基)蒽-9-基)苯基)二苯基氧化膦和/或2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑;且

[0363] -第二电子传输层包含根据本发明的具有式Ia、Ib和/或Ic的基质材料;其中所述第二电子传输层的基质材料以不同于所述第一电子传输层和任选的第三电子传输层的基质材料的方式选择;并且以使得总的重量%的量不超过100重量%的方式选择每个电子传输层的组分的重量%,并且组分的重量%基于相应传输层的总重量。

[0364] 根据所述有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,第一电子传输层和/或第二电子传输层和/或第三电子传输层的厚度可相同或各自独立地在约 $\geq 1\text{nm}$ ~约 $\leq 95\text{nm}$ 的范围内。

[0365] 根据所述有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,第一电子传输层和/或第二电子传输层和/或第三电子传输层的厚度可相同或各自独立地在约 $\geq 3\text{nm}$ ~约 $\leq 80\text{nm}$ 的范围内。

[0366] 根据所述有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,第一电子传输层和/或第二电子传输层和/或第三电子传输层的厚度可相同或各自独立地在还优选约 $\geq 6\text{nm}$ ~约 $\leq 60\text{nm}$ 的范围内。

[0367] 根据所述有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,第一电子传输层和/或第二电子传输层和/或第三电子传输层的厚度可相同或各自独立地在约 $\geq 10\text{nm}$ ~约 $\leq 40\text{nm}$ 的范围内。

[0368] 根据所述有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,第一电子传输层和/或第二电子传输层和/或第三电子传输层的厚度可相同或各自独立地在约 $\geq 8\text{nm}$ ~约 $\leq 20\text{nm}$ 的范围内。

[0369] 根据所述有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,第一电子传输层和/或第二电子传输层和/或第三电子传输层的厚度可相同或各自独立地在约 $\geq 10\text{nm}$ ~约 $\leq 18\text{nm}$ 的范围内。

[0370] 根据所述有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,电子传输层叠层的厚度可在约 $\geq 25\text{nm}$ ~约 $\leq 100\text{nm}$ 的范围内。

[0371] 根据所述有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,电子传输层叠层的厚度可以在约 $\geq 30\text{nm}$ ~约 $\leq 80\text{nm}$ 的范围内。

[0372] 根据所述有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,电子传输层叠层的厚度可在约 $\geq 35\text{nm}$ ~约 $\leq 60\text{nm}$ 的范围内。

[0373] 根据所述有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,电子传输层叠层的厚度可在约 $\geq 36\text{nm}$ ~约 $\leq 40\text{nm}$ 的范围内。

[0374] 根据本发明的有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,电子传输层叠层具有2~4个电子传输层,更优选2~3个电子传输层。

[0375] 根据本发明的有机发光二极管 (OLED) 的多种实施方案,第二电子传输层可直接布置在第一电子传输层上,并且任选的第三电子传输层可直接布置在第二电子传输层上,使得第二电子传输层夹在第一与第三电子传输层之间。

[0376] 根据另一个方面,提供一种有机发光二极管,所述有机发光二极管包含:衬底;在衬底上形成的阳极电极;在阳极电极上形成的电子传输层叠层,其中电子传输层叠层包含至少两个电子传输层或由至少两个电子传输层构成;和最后的形成的阴极电极,使得电子传输层叠层夹在阳极电极与阴极电极之间;和任选的电子注入层,其布置在电子传输层与阴极电极之间。

[0377] 根据多种实施方案,所述有机发光二极管 (OLED) 还可以包含至少一个布置在阳极电极与电子传输层之间的选自如下中的层:空穴注入层、空穴传输层、发光层和空穴阻挡层。

[0378] 根据另一个方面,提供一种有机发光二极管,其还包含:至少一个布置在阳极电极与电子传输层叠层之间的选自如下中的层:空穴注入层、空穴传输层、发光层和空穴阻挡层。

[0379] 根据多个方面,提供一种有机发光二极管,所述有机发光二极管还包含布置在电子传输层与阴极电极之间的电子注入层。

[0380] 根据另一个方面,提供一种有机发光二极管,所述有机发光二极管包含至少两个电子传输层和至少一个电子注入层。

[0381] 优选地,所述有机发光二极管可以包含具有二至四个电子传输层、更优选两个电子传输层或三个电子传输层的电子传输层叠层。

[0382] 根据另一个方面,提供一种有机发光二极管,所述有机发光二极管包含至少三个电子传输层的电子传输层叠层和至少一个电子注入层。可更优选的是包含三个电子传输层且不含电子注入层的有机发光二极管。

[0383] 根据另一个方面,包含电子传输层叠层的有机发光二极管可不含电子注入层。

[0384] 根据本发明的OLED的多种实施方案,所述OLED可以不包含电子注入层。

[0385] 根据本发明的OLED的多种实施方案,OLED可以不包含电荷产生层。

[0386] 根据本发明的OLED的多种实施方案,OLED可以不包含电子注入层和电荷产生层。

[0387] 根据另一个方面,提供一种制造有机发光二极管 (OLED) 的方法,所述方法使用:

[0388] -至少三个沉积源;和/或

[0389] -通过真空热蒸发进行的沉积;和/或

[0390] -通过溶液处理进行的沉积,优选地,所述处理选自旋涂、浇铸、印刷和/或狭缝式模具涂布。

[0391] 根据多个方面,提供一种方法,所述方法使用:

[0392] -释放基质化合物的第一沉积源、和

[0393] -释放卤化锂或锂有机络合物的第二沉积源;

[0394] 所述方法包括形成电子传输层叠层的步骤;

[0395] 其中第一电子传输层通过从第一沉积源释放基质化合物并从第二沉积源释放卤化锂或锂有机络合物而形成;

[0396] -在第一电子传输层上,通过从第三沉积源释放基质化合物形成第二电子传输层;

[0397] 其中第一电子传输层的基质化合物与第二电子传输层的基质化合物不同。

[0398] 根据多个方面,提供一种方法,所述方法使用:

[0399] -释放不同基质化合物的第一和第三沉积源、和

[0400] -释放卤化锂或锂有机络合物、优选锂有机络合物的第二和第四沉积源,所述卤化锂或锂有机络合物与用于第二沉积源的卤化锂或锂有机络合物不同,且

[0401] 所述方法包括形成电子传输层或电子传输层叠层的步骤;其中

[0402] -通过从第一沉积源释放基质化合物并从第二沉积源释放卤化锂或锂有机络合物形成第一电子传输层;

[0403] -在第一电子传输层上,通过经由第三沉积源释放与第一电子传输层不同的基质化合物,形成第二电子传输层;

[0404] -任选地在第二电子传输层上,通过经由第一沉积源释放用于第一电子传输层的

基质化合物形成第三电子传输层,并且第四沉积源用于释放与用于第一电子传输层的不同的卤化锂或锂有机络合物;

[0405] 由此第二电子传输层不含掺杂剂。

[0406] 根据多个方面,所述方法还可以包括在阳极电极与电子传输层叠层之间在阳极电极上形成发光层和至少一个选自如下中的层:空穴注入层、空穴传输层或空穴阻挡层。

[0407] 根据多个方面,所述方法还可以包括用于形成有机发光二极管 (OLED) 的步骤,其中

[0408] -在衬底上形成阳极电极,

[0409] -在阳极电极上形成发光层,

[0410] -在发光层上形成至少两个电子传输层,其中第二电子传输层不含掺杂剂,任选地在第二电子传输层上直接形成第三电子传输层,其中第三电子传输层的基质材料与第二电子传输层的基质材料不同,且第三电子传输层的基质材料卤化锂和/或锂有机络合物与第一电子传输层的不同或相同,

[0411] -在电子传输层叠层上形成阴极电极,

[0412] -任选地,在阳极电极与电子传输层叠层之间形成空穴注入层、空穴传输层、发光层和空穴阻挡层,

[0413] -任选地,在电子传输层或电子传输层叠层与阴极电极之间形成电子注入层。

[0414] 根据多个方面,所述方法还可以包括用于形成有机发光二极管 (OLED) 的步骤,其中在电子传输层叠层与阴极电极之间形成电子注入层。

[0415] 根据多个方面,所述方法还可以包括用于形成有机发光二极管 (OLED) 的步骤,其中在电子传输层叠层与阴极电极之间形成电子注入层。

[0416] 根据多个方面,所述方法还可以包括用于形成有机发光二极管 (OLED) 的步骤,其中

[0417] -在衬底上形成阳极电极,

[0418] -在阳极电极上形成发光层,

[0419] -在发光层上形成至少第一电子传输层和第二电子传输层的电子传输层叠层,其中第二电子传输层直接形成在第一电子传输层上,并且任选地第三电子传输层直接形成在第二电子传输层上,

[0420] -在电子传输层叠层上形成阴极电极,

[0421] -在电子传输层叠层与阴极电极之间形成电子注入层,

[0422] -任选地,在阳极电极与电子传输层叠层之间形成空穴注入层、空穴传输层、发光层和空穴阻挡层。

[0423] 根据多个方面,装置可以包含至少一个有机发光二极管 (OLED)。包含有机发光二极管 (OLED) 的装置例如是显示器。根据多个方面,有机发光二极管可以包含多于一个的发光层,例如串联或层叠的发光二极管 (OLED)。

[0424] 然而,根据本发明的OLED的多个实施方案,包含两个电子传输层的OLED可以不包含电荷产生层。然而,根据本发明的OLED的多个实施方案,包含三个或更多个电子传输层的OLED可以不包含电子注入层和/或电荷产生层。

[0425] 本发明的另外的方面和/或优势将部分地在下面的描述中阐述,并且部分地根据

描述而变得清楚,或者可以通过实施本发明来了解。

附图说明

[0426] 从以下结合附图对示例性实施方案的描述,本发明的这些和/或其它方面和优势将变得清楚且更易于理解,其中:

[0427] 图1是根据本发明示例性实施方案的具有发光层和两个电子传输层的有机发光二极管(OLED)的示意性截面图;

[0428] 图2是根据本发明示例性实施方案的具有发光层和三个电子传输层的OLED的示意性截面图;

[0429] 图3是根据本发明示例性实施方案的具有发光层、两个电子传输层和电子注入层(EIL)的有机发光二极管(OLED)的示意性截面图;

[0430] 图4是根据本发明示例性实施方案的具有发光层、两个电子传输层和电子注入层的有机发光二极管(OLED)的示意性截面图;

[0431] 图5是根据本发明示例性实施方案的具有发光层、三个电子传输层和电子注入层的OLED的示意性截面图;

[0432] 图6是根据本发明示例性实施方案的具有发光层和两个电子传输层并且不含电子注入层(EIL)的OLED的示意性截面图。

[0433] 图7是根据本发明示例性实施方案的具有三个电子传输层并且不含电子注入层(EIL)的OLED的示意性截面图。

具体实施方式

[0434] 现在将详细参考示例性方面,其实例显示在附图中,其中相同的附图标记始终表示相同的元件。下面描述示例性实施方案,以通过参考附图来解释这些方面。

[0435] 本文中,当第一元件被称为形成或布置在第二元件上时,第一元件可直接布置在第二元件上,或者可以在其间布置一个或多个其它元件。当第一元件被称为“直接地”形成或布置在第二元件上时,在其间不布置其它元件。

[0436] 图1是根据本发明示例性实施方案的有机发光二极管100的示意性截面图。OLED 100包含发光层150和包含第一电子传输层161和第二电子传输层162的电子传输层叠层(ETL) 160,其中第二电子传输层162直接布置在第一电子传输层161上。

[0437] 图2是根据本发明示例性实施方案的有机发光二极管100的示意性截面图。OLED 100包含发光层150和包含第一电子传输层161、第二电子传输层162和第三电子传输层163的电子传输层叠层(ETL) 160,其中第二电子传输层162直接布置在第一电子传输层161且第三电子传输层163直接布置在第一电子传输层162上。

[0438] 图3是根据本发明示例性实施方案的有机发光二极管100的示意性截面图。OLED 100包含发光层150、电子注入层(EIL) 180和包含第一电子传输层161和第二电子传输层162的电子传输层叠层(ETL) 160,其中第二电子传输层162直接布置在第一电子传输层161上。

[0439] 图4是根据本发明示例性实施方案的有机发光二极管100的示意性截面图。OLED 100包含衬底110、第一电极120、空穴注入层(HIL) 130、空穴传输层(HTL) 140、发光层(EML) 150、电子传输层叠层(ETL) 160、电子注入层(EIL) 180和第二电极190。电子传输层叠层

(ETL) 160包含:第一电子传输层161,其包含基质化合物和锂有机络合物的掺杂剂;和第二电子传输层162,其包含不同于第一电子传输层161的基质化合物的基质化合物并且不含掺杂剂。第二电子传输层162直接形成在第一电子传输层161上。第一层161可以直接形成在EML 150上,并且电子注入层(EIL) 180可以直接形成在第二电子传输层162上。

[0440] 图5是根据本发明示例性实施方案的有机发光二极管100的示意性截面图。OLED 100包含衬底110、第一电极120、空穴注入层(HIL) 130、空穴传输层(HTL) 140、发光层(EML) 150、电子传输层叠层(ETL) 160、电子注入层(EIL) 180和第二电极190。电子传输层叠层(ETL) 160包含第一电子传输层161和第三电子传输层163,其包含相同基质化合物和两种不同锂有机络合物;并且第二电子传输层162包含不同于第一和第二电子传输层161/162的基质化合物的基质化合物并且不含掺杂剂。第二电子传输层162直接形成在第一电子传输层161上且第三电子层163直接形成在第二电子层162上。第一层161可以直接形成在发光层(EML) 150上。

[0441] 衬底110可以是通常用于制造有机发光二极管的任意衬底。如果通过衬底发射光,则衬底110可以是具有优异的机械强度、热稳定性、透明性、表面光滑度、处理便宜性和防水性的透明材料,例如玻璃衬底或透明塑料衬底。如果通过顶表面发射光,则衬底110可以是透明或不透明的材料,例如玻璃衬底、塑料衬底、金属衬底或硅衬底。

[0442] 可以通过沉积或溅射用于形成阳极电极120的化合物来形成阳极电极120。用于形成阳极电极120的化合物可以是高逸出功化合物,以便于空穴注入。如果使用p掺杂的HIL,则阳极材料也可以选自低逸出功材料(即铝)。阳极电极120可以是透明或反射电极。可以使用诸如铟锡氧化物(ITO)、铟锌氧化物(IZO)、二氧化锡(SnO₂)和氧化锌(ZnO)的透明导电化合物来形成阳极电极120。阳极电极120也可以使用镁(Mg)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镁-铟(Mg-In)、镁-银(Mg-Ag)、银(Ag)、金(Au)等来形成。

[0443] HIL 130可以通过真空沉积、旋涂、印刷、浇铸、狭缝式模具涂布、Langmuir-Blodgett (LB) 沉积等形成在阳极电极120上。当使用真空沉积形成HIL 130时,沉积条件可以根据用于形成HIL 130的化合物以及HIL 130的期望结构和热性质而变化。然而,通常,真空沉积的条件可以包括100℃~500℃的沉积温度、10⁻⁸~10⁻³ Torr (1Torr等于133.322Pa)的压力和0.1~10nm/秒的沉积速率。

[0444] 当使用旋涂、印刷形成HIL 130时,涂布条件可以根据用于形成HIL 130的化合物以及HIL 130的期望结构和热性质而变化。例如,涂布条件可以包括约2000rpm~约5000rpm的涂布速度和约80℃~约200℃的热处理温度。在涂布之后热处理除去溶剂。

[0445] HIL 130可以由通常用于形成HIL的任意化合物形成。可用于形成HIL 130的化合物的实例包含:酞菁化合物如铜酞菁(CuPc)、4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)、TDATA、2T-NATA、聚苯胺/十二烷基苯磺酸(Pani/DBSA)、聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐)(PEDOT/PSS)、聚苯胺/樟脑磺酸(Pani/CSA)和聚苯胺/聚(4-苯乙烯磺酸盐)(PANI/PSS)。

[0446] HIL 130可以是纯p掺杂剂层或者可以选自掺杂有p掺杂剂的空穴传输基质化合物。已知的氧化还原掺杂空穴传输材料的典型实例是:掺杂有LUMO能级为约-5.2eV的四氟四氰基醌二甲烷(F4TCNQ)的HOMO能级为约-5.2eV的铜酞菁(CuPc);掺杂有F4TCNQ的锌酞菁(ZnPc) (HOMO=-5.2eV);掺杂有F4TCNQ的α-NPD(N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-联苯

胺)、掺杂有2,2'-(全氟萘-2,6-二亚基)二聚氰胺(PD1)的 α -NPD、掺杂有2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚甲基)三(2-(对-氰基四氟苯基)乙腈)(PD2)的 α -NPD。掺杂剂浓度可选自1~20重量%,更优选3重量%~10重量%。

[0447] HIL 130的厚度可以在约1nm~约100nm的范围内,并且例如为约1nm~约25nm。当HIL 130的厚度在该范围内时,HIL 130可以具有优异的空穴注入特性,而不会显著提高驱动电压。

[0448] 空穴传输层(HTL)140可以通过真空沉积、旋涂、狭缝式模具涂布、印刷、浇铸、Langmuir-Blodgett(LB)、沉积等形成在HIL 130上。当通过真空沉积或旋涂形成HTL 140时,沉积和涂布的条件可以类似于形成HIL 130的条件。然而,真空或溶液沉积的条件可以根据用于形成HTL 140的化合物而变化。

[0449] HTL 140可以由通常用于形成HTL的任意化合物形成。适合使用的化合物例如公开在Yasuhiko Shirota and Hiroshi Kageyama,Chem.Rev.2007,107,953-1010中,并通过参考并入本文。可用于形成HTL 140的化合物的实例是:咪唑衍生物如N-苯基咪唑或聚乙烯基咪唑;具有芳族缩合环的胺衍生物如N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD)或N,N'-二(萘-1-基)-N,N'-二苯基苯二胺(α -NPD);和三苯胺类化合物如4,4',4''-三(N-咪唑基)三苯胺(TCTA)。在这些化合物中,TCTA能够传输空穴并抑制激子扩散到EML中。

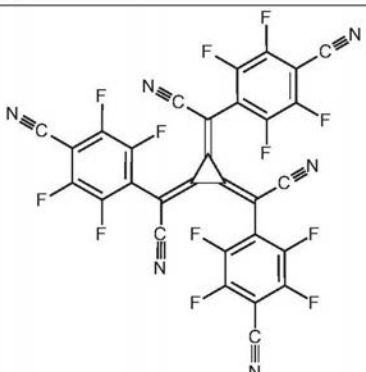
[0450] 将可优选用于形成HTL层的化合物总结在表5中。

[0451] 表5

名称	结构	参考
N4,N4''-二(萘-1-基)-N4,N4'-二苯基-[1,1':4',1''-三联苯]-4,4''-二胺		DE102012101652A1
联苯-4-基(9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-咪唑-3-基)苯基]-胺		CAS 1242056-42-3

[0452]

[0453]

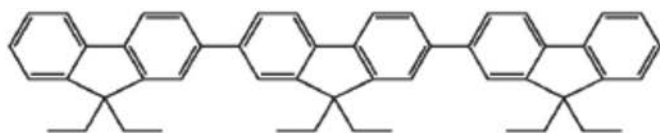
名称	结构	参考
2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(对氰基四氟苯基)乙腈)		EP 1988587 A1、 EP 2180029 A1

[0454] HTL 140的厚度可以为约5nm~约250nm,优选约10nm~约200nm,进一步约20nm~约190nm,另外约40nm~约180nm,进一步约60nm~约170nm,另外约80nm~约160nm,另外约100nm~约160nm,另外约120nm~约140nm。HTL 140的优选厚度可以为170nm~200nm。

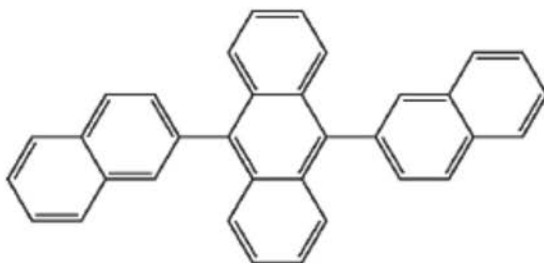
[0455] 当HTL 140的厚度在该范围内时,HTL 140可以具有优异的空穴传输特性,而不会显著提高驱动电压。

[0456] EML 150可以通过真空沉积、旋涂、狭缝式模具涂布、印刷、浇铸、LB等形成在HTL 140上。当使用真空沉积或旋涂形成EML 150时,沉积和涂布的条件可以与用于形成HIL 130的条件相似。然而,沉积和涂布的条件可以根据用于形成EML 150的化合物而变化。

[0457] 发光层(EML)150可以由主体和掺杂剂的组合形成。主体的实例是Alq3、4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)、聚(n-乙炔基咔唑)(PVK)、9,10-二(萘-2-基)蒽(ADN)、TCTA、1,3,5-三(N-苯基苯并咪唑-2-基)苯(TPBI)、3-叔丁基-9,10-二-2-萘基蒽(TBADN)、二苯乙烯基亚芳基(DSA)、双(2-(2-羟基苯基)苯并噻唑酸)锌(Zn(BTZ)2)、下面的E3,AND以及称为式2的、下面的化合物1和下面的化合物2。

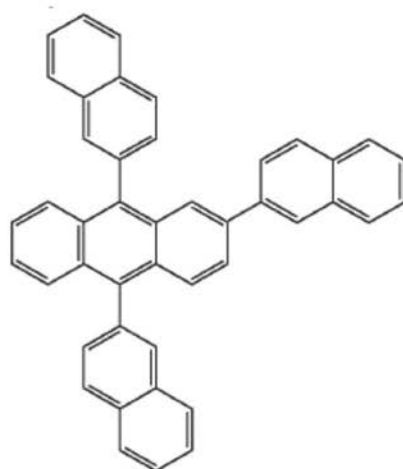


E3

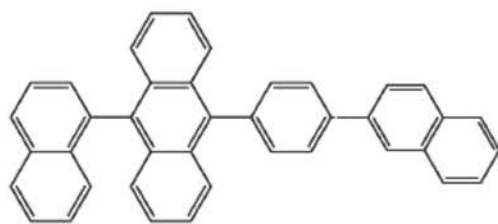


式 2(ADN)

[0458]



化合物 1

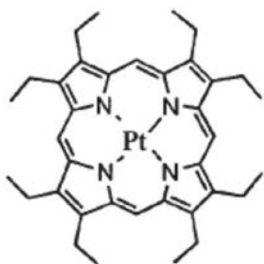
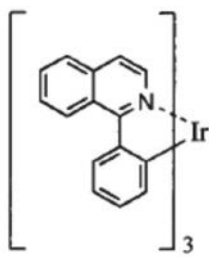
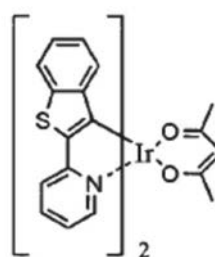


化合物 2

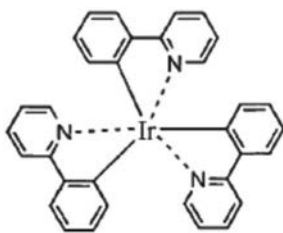
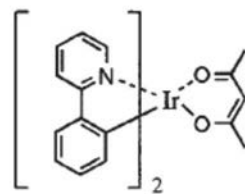
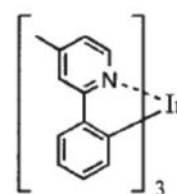
[0459] 掺杂剂可以是磷光或荧光发光体。磷光发光体由于其更高的效率而是优选的

[0460] 红色掺杂剂的实例是PtOEP、Ir(piq)₃和Btp₂Ir(acac),但不限于此。这些化合物是磷光发光体,然而也可以使用荧光红色掺杂剂。

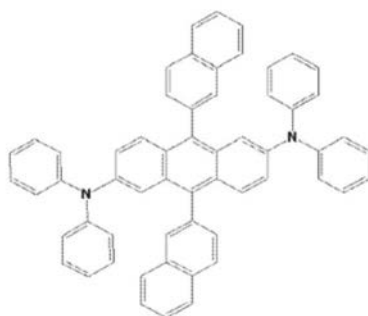
[0461]

**PtOEP****Ir(piq)₃****Btp₂Ir(acac)**

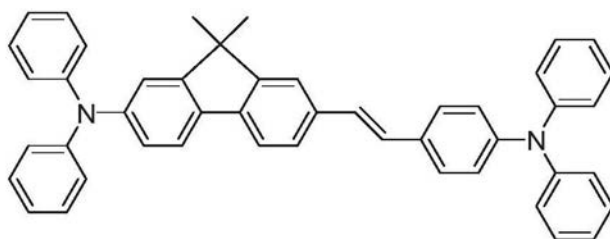
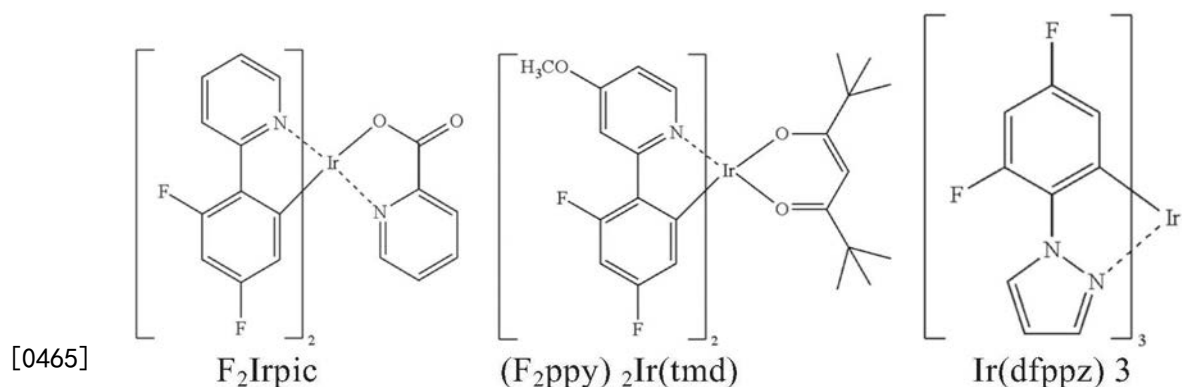
[0462] 磷光绿色掺杂剂的实例为Ir(ppy)₃ (ppy=苯基吡啶)、Ir(ppy)₂(acac)、Ir(mpyp)₃。化合物3是荧光绿色发光体的实例并将结构显示如下。

**Ir(ppy)₃****Ir(ppy)₂(acac)****Ir(mpyp)₃**

[0463]

**化合物 3**

[0464] 磷光蓝色掺杂剂的实例是F₂Irpic、(F₂ppy)₂Ir(tmd)和Ir(dfppz)₃、三芴,下面显示了结构。4,4'-双(4-二苯基氨基苯乙烯基)联苯(DPAVBi)、2,5,8,11-四叔丁基芘(TBPe)和下面的化合物4是荧光蓝色掺杂剂的实例。



化合物 4

[0466] 基于100重量份的主体,掺杂剂的量可以为约0.01~约50重量份。EML 150可以具有约10nm~约100nm、例如约20nm~约60nm的厚度。当EML 150的厚度在该范围内时,EML 150可以具有优异的发光,而不会显著提高驱动电压。

[0467] 当EML 150包含磷光掺杂剂时,可以通过使用真空沉积、旋涂、狭缝式模具涂布、印刷、浇铸、LB沉积等在EML 150上形成空穴阻挡层(HBL)(未示出),以防止三重态激子或空穴扩散到ETL 160中。当使用真空沉积或旋涂形成HBL时,沉积和涂布的条件可以类似于形成HIL 130的条件。然而,沉积和涂布的条件可以根据用于形成HBL的化合物而变化。可以使用通常用于形成HBL的任意化合物。用于形成HBL的化合物的实例包含咪唑二唑衍生物、三唑衍生物和菲咯啉衍生物。

[0468] HBL可以具有约5nm~约100nm、例如约10nm~约30nm的厚度。当HBL的厚度在该范围内时,HBL可以具有优异的空穴阻挡特性,而不会显著提高驱动电压。

[0469] ETL 160可以形成在EML 150上,或者如果形成HBL,ETL 160可以形成在HBL上。

[0470] ETL 160具有叠层结构,优选两个ETL层(161/162)的叠层结构,使得电子的注入和传输可以平衡,并且可以有效地阻挡空穴。在常规OLED中,由于电子和空穴的量随时间而变化,所以在开始驱动之后,在发射区域中产生的激子的数量可能减少。结果,可能不能保持载流子平衡,从而缩短OLED的寿命。

[0471] 然而,在ETL 160中,第一层161和第二层162可以具有相似或相同的能级。通常,用于第一电子层(161)和第二电子层(162)的基质化合物是不同的。

[0472] 对于第一电子层161和第二电子层162适合使用的基质化合物例如选自蒽化合物,优选2-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽)-2-基)苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑;其中第二电子传输层162的基质材料选择成与第一电子传输层161和任选第三电子传输层163的基质材料不同。

[0473] 对于第一和任选的第三电子传输层,电子层叠层的电子传输层的基质化合物可选自芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化磷化合物,优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯

基)二苯基氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物,苯基二(萘-1-基)氧化膦、双(4-(蒽-9-基)苯基)(苯基)氧化膦、(3-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)二苯基氧化膦、二苯基(5-(萘-1-基)吡啶-2-基)氧化膦、二苯基(4'-(萘-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)氧化膦和/或苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦;其中第二电子传输层的基质材料具有化学式Ia、Ib和/或Ic。

[0474] 能够用作基质化合物的蒽化合物公开在US 6878469B中,并通过参考并入本文。

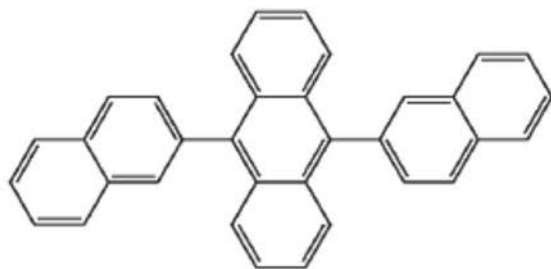
[0475] 能够使用的其它基质化合物是二苯基氧化膦,优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦、苯基双(3-(萘-1-基)苯基)氧化膦、3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物、双(4-(蒽-9-基)苯基)(苯基)氧化膦、苯基二(萘-1-基)氧化膦。

[0476] 能够用作基质化合物的二苯基氧化膦化合物公开在EP 2395571 A1、W0 2013079217 A1、EP 13187905、EP13199361和JP2002063989 A1中,并通过参考并入本文。能够使用的其它合适的基质化合物是菲咯啉化合物,优选选自2,4,7,9-四苯基-1,10-菲咯啉和2,9-二(联苯-4-基)-4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉。能够作基质化合物的菲咯啉化合物公开于EP 1786050 A1中,并通过参考并入本文。

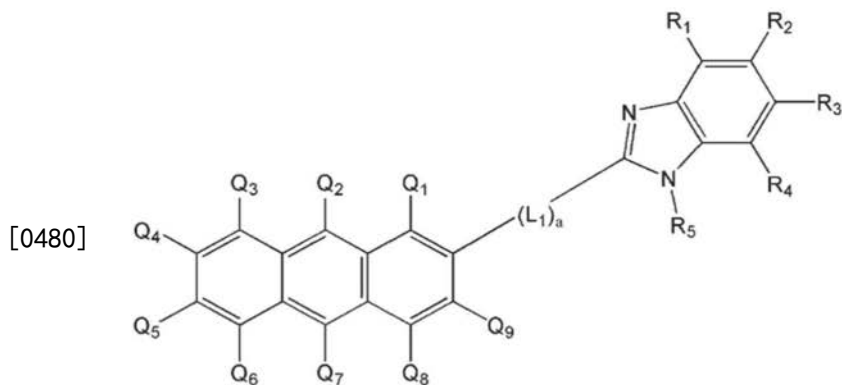
[0477] 能够使用的其它合适的基质化合物是吡啶并[3,2-h]喹啉化合物,优选4-(萘-1-基)-2,7,9-三苯基吡啶并[3,2-h]喹啉。能够用作基质化合物的吡啶并[3,2-h]喹啉化合物公开在EP1970371中,并通过参考并入本文。能够使用的其它合适的基质化合物是三嗪化合物,优选4,4'-双(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)联苯。能够用作基质化合物的三嗪化合物公开在US6225467中,并通过参考并入本文。能够使用的其它合适的基质化合物是吡啶化合物,优选7-(萘-2-基)二苯并[c,h]吡啶。能够用作基质化合物的吡啶化合物公开在EP 2395571中,并通过参考并入本文。

[0478] 第一电子层(161)和/或第三电子传输层(163)的基质化合物可以是有效传输电子的化合物,例如蒽类化合物、二苯基氧化膦化合物、三嗪化合物、喹啉化合物或菲咯啉类化合物,并优选表2中提及的基质化合物;其中第二电子传输层162的基质材料选择成与第一电子传输层161和任选的第三电子传输层163的基质材料不同,优选表4中提及的基质化合物。

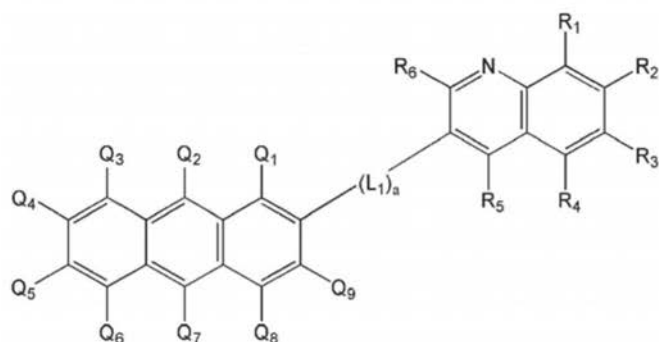
[0479] 例如,第一电子层和/或第三电子传输层的基质化合物可以选自AND并称为式2的化合物、由式3表示的化合物和由下式4表示的化合物;其中第二电子传输层的基质材料选择成与第一电子传输层和任选的第三电子传输层的基质材料不同:



式 2 (ADN)



式 3



式 4

[0481] 在式3和4中, $R_1 \sim R_6$ 各自独立地为氢原子、卤素原子、羟基基团、氰基基团、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{30}$ 的烷基基团、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{30}$ 的烷氧基基团、取代的或未取代的 $C_1 \sim C_{30}$ 的酰基基团、取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 的烯基基团、取代或未取代的 $C_2 \sim C_{30}$ 的炔基基团、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 的芳基基团或取代或未取代的 $C_3 \sim C_{30}$ 的杂芳基基团。至少两个相邻的 $R_1 \sim R_6$ 基团彼此任选地键合,以形成饱和或不饱和的环。 L_1 是键、取代或未取代的 $C_1 \sim C_{30}$ 的亚烷基基团、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 的亚芳基基团或取代或未取代的 $C_3 \sim C_{30}$ 的杂亚芳基基团。 $Q_1 \sim Q_9$ 各自独立地为氢原子、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 的芳基基团或取代或未取代的 $C_3 \sim C_{30}$ 的杂芳基基团,且“a”为1~10的整数。

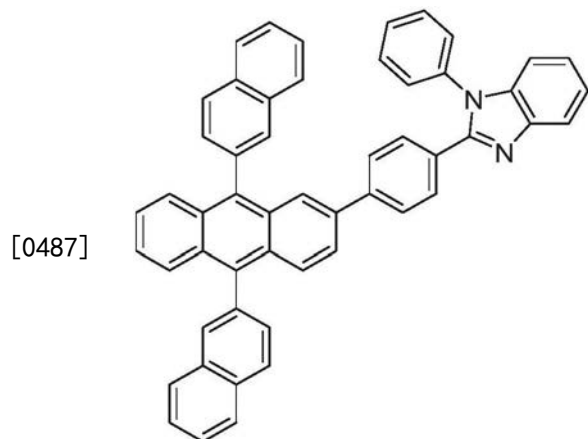
[0482] 例如, $R_1 \sim R_6$ 可以各自独立地选自:氢原子、卤素原子、羟基基团、氰基基团、甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、甲氧基基团、乙氧基基团、丙氧基基团、丁氧基基团、苯基基团、萘基基团、蒽基基团、吡啶基基团和吡嗪基基团。

[0483] 特别地,在式3和/或4中, $R_1 \sim R_4$ 可各自为氢原子, R_5 可以选自:卤素原子、羟基基团、氰基基团、甲基基团、乙基基团、丙基基团、丁基基团、甲氧基基团、乙氧基基团、丙氧基基团、丁氧基基团、苯基基团、萘基基团、蒽基基团、吡啶基基团和吡嗪基基团。此外,在式4中, $R_1 \sim R_6$ 可各自为氢原子。

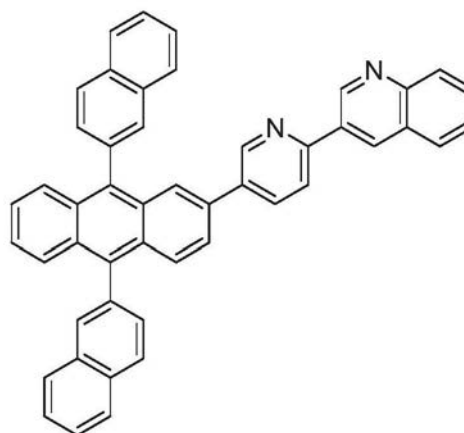
[0484] 例如,在式3和/或4中, $Q_1 \sim Q_9$ 各自独立地为氢原子、苯基基团、萘基基团、蒽基基团、吡啶基基团和吡嗪基基团。特别地,在式3和/或4中, Q_1 、 $Q_3 \sim Q_6$ 、 Q_8 和 Q_9 是氢原子,且 Q_2 和 Q_7 可以各自独立地选自:苯基基团、萘基基团、蒽基基团、吡啶基基团和吡嗪基基团。

[0485] 例如,式3和/或4中的 L_1 可以选自:亚苯基基团、亚萘基基团、亚蒽基基团、亚吡啶基基团和亚吡嗪基基团。特别地, L_1 可以是亚苯基基团或亚吡啶基基团。例如,“a”可以是1、2或3。

[0486] 所述基质化合物还可以选自下面的化合物5或6:



化合物 5



化合物 6

[0488] 第一电子传输层161包含卤化锂或锂有机络合物的掺杂剂;并且第二电子传输层162不含掺杂剂。

[0489] 根据另一个方面,第一电子传输层161包含卤化锂或锂有机络合物;并且第二电子传输层162不包含掺杂剂;并且第三电子传输层163包含与第一电子传输层161的卤化锂或锂有机络合物相同或不同的卤化锂或锂有机络合物。

[0490] 可调节ETL层的叠层厚度,使得光耦合输出最大化。可针对期望的颜色调整进一步调整ETL层的叠层厚度,例如以实现更深的蓝色阴影,即更小的CIE-y。

[0491] 第一电子传输层161、第二电子传输层162和/或第三电子传输层163的厚度可以相同或各自独立地为约 $\geq 1\text{nm}$ ~约 $\leq 95\text{nm}$,优选约 $\geq 3\text{nm}$ ~约 $\leq 80\text{nm}$,还优选约 $\geq 5\text{nm}$ ~约 $\leq 60\text{nm}$,还优选约 $\geq 6\text{nm}$ ~约 $\leq 40\text{nm}$,此外优选约 $\geq 8\text{nm}$ ~约 $\leq 20\text{nm}$,更优选约 $\geq 10\text{nm}$ ~约 $\leq 18\text{nm}$ 。

[0492] 当第一电子传输层161、第二电子传输层162和/或第三电子传输层163的厚度在该范围内、优选约 $\geq 10\text{nm}$ ~约 $\leq 18\text{nm}$ 时,电子传输层叠层160可有效地注入并传输电子,而不显著提高驱动电压。

[0493] 对于发蓝光的OLED,ETL层叠层的厚度为 $10\text{nm} \sim 50\text{nm}$,优选 $30\text{nm} \sim 40\text{nm}$ 。对于发红色和绿色光的OLED,ETL的厚度为 $20\text{nm} \sim 100\text{nm}$,优选 $20\text{nm} \sim 100\text{nm}$,更优选 $30\text{nm} \sim 80\text{nm}$ 。以使发光效率最大化的方式选择所述厚度。

[0494] 第一电子传输层161中的锂有机络合物的总量可以为第一电子传输层161的约 $\geq$

10重量%~约≤70重量%,优选约≥20重量%~约≤65重量%,还优选约≥50重量%~约≤60重量%。

[0495] 不含金属盐的第一电子传输层161中的锂有机络合物的总量可以为第一电子传输层161的约≥10重量%~约≤70重量%,优选约≥20重量%~约≤65重量%,还优选约≥50重量%~约≤60重量%。

[0496] 第三电子传输层163中的锂有机络合物的总量可以为第三电子传输层163的约≥10重量%~约≤70重量%,优选约≥20重量%~约≤65重量%,还优选约≥50重量%~约≤60重量%。

[0497] 不含金属盐的第三电子传输层163的锂有机络合物的总量可以为第三电子传输层163的约≥10重量%~约≤70重量%,优选约≥20重量%~约≤65重量%,还优选约≥50重量%~约≤60重量%。

[0498] ETL叠层160可以通过真空沉积、旋涂、狭缝式模具涂布、印刷、浇铸等形成在EML 150上。当通过真空沉积或旋涂形成ETL 160时,沉积和涂布条件可以类似于用于形成HIL 130的条件。然而,沉积和涂布条件可以根据用于形成ETL叠层160的化合物而变化。

[0499] 使用真空沉积时,ETL 160的第一电子传输层161可以使用第一沉积源以沉积基质化合物并使用第二沉积源以沉积卤化锂或锂有机络合物来形成。第一沉积源和第二沉积源彼此相对定位,使得第一电子传输层161的混合沉积区域直接形成在EML 150上。

[0500] ETL 160的第二电子传输层162可以使用第三沉积源形成,因为该基质化合物不同于第一电子传输层ETL 161和任选的第三电子传输层ETL 163。

[0501] 如果用于形成第一ETL 161和第三ETL 163的化合物相同,则可使用相同的沉积源。

[0502] 如果用于形成第一ETL 161和第三ETL 163的化合物不同,则可将另外的沉积源用于第三ETL 163。

[0503] 沉积源彼此相对定位,使得第二电子传输层162直接形成在第一电子传输层161上。

[0504] 与以前的方法相比,叠层过程更简单且快速地进行。特别地,由于多个ETL层可以在单个腔室中几乎同时沉积,所以在形成每个层之后,腔室可以不需要排空。

[0505] 有助于从阴极注入电子的EIL 180可以形成在ETL 160上,优选直接在第二电子传输层162上。用于形成EIL 180的材料的实例包括本领域已知的KF、LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaO、Ca、Ba、Yb、Mg。用于形成EIL 180的沉积和涂布条件类似于用于形成HIL 130的条件,但沉积和涂布条件可以根据用于形成EIL 180的材料而变化。

[0506] 根据一个方面,电子注入层可以包含用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物的基质化合物,优选3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物,并掺杂有卤化锂或掺杂有锂有机络合物,优选四(1H-吡唑-1-基)硼酸锂。

[0507] 根据一个方面,电子注入层可以包含用芳基、杂芳基或烷基基团取代的氧化膦化合物的基质化合物,优选(3-(二苯并[c,h]吡啶-7-基)苯基)二苯基氧化膦或3-苯基-3H-苯并[b]二萘并[2,1-d:1',2'-f]磷杂庚英-3-氧化物,并掺杂选自碱金属、碱土金属或稀土金属中的元素金属,优选Li、Cs、Mg、Ca、Yb或Sm。

[0508] 根据一个方面,电子注入层可以由金属卤化物或金属有机络合物构成,优选由

LiQ、AlQ3、ZrQ4、KF或LiF构成,其中Q是8-羟基喹啉。

[0509] 根据一个方面,电子注入层可以由碱金属、碱土金属或稀土金属,优选Li、Cs、Mg、Ca、Yb或Sm构成。

[0510] 根据一种优选实施方案,两个电子传输层161/162的电子传输层叠层可以包含电子注入层180。

[0511] 根据一种优选实施方案,三个电子传输层161/162/163的电子传输层叠层可以不包含电子注入层180。

[0512] EIL 180的厚度可以为约0.1nm~10nm,例如0.5nm~9nm或约 $\geq 0.5\text{nm}$ ~ $\leq 5\text{nm}$ 。当EIL 180的厚度在该范围内时,EIL 180可以具有令人满意的电子注入性能,而不会显著提高驱动电压。

[0513] 阴极电极190形成在EIL 180(如果存在)上。阴极电极190可以是阴极,其是电子注入电极。第二电极190可以由金属、合金、导电化合物或其混合物形成。第二电极190可以具有低逸出功。例如,第二电极190可以由锂(Li)、镁(Mg)、铝(Al)、铝(Al)-锂(Li)、钙(Ca)、钡(Ba)、镱(Yb)、镁(Mg)-铟(In)、镁(Mg)-银(Ag)等形成。此外,第二电极190可以由诸如ITO或IZO的透明导电材料形成。

[0514] 阴极电极190的厚度可以为约5nm~1000nm,例如10nm~100nm。当阴极电极190在5nm~50nm的范围内时,即使使用金属或金属合金,该电极也将是透明的。

[0515] 由于ETL 160的层具有相似或相同的能级,所以可以控制电子的注入和传输,并且可以有效地阻挡空穴。因此,OLED 100可具有长的寿命。

[0516] 图6和图7是根据本发明另一个示例性实施方案的OLED 200的示意性截面图。图7和8的OLED 200没有电子注入层(EIL) 180。

[0517] 参考图6和7,OLED 200包含衬底110、第一电极120、HIL 130、HTL 140、EML 150、ETL 160和第二电极190。图6的ETL叠层160包含第一ETL层161和第二ETL层162。图7的ETL叠层160包含第一ETL层161、第二ETL层162和第三ETL层163。

[0518] 图6的电子传输层叠层160包含至少两个电子传输层161和162,其中第一电子传输层161和第二电子传输层162包含至少一种基质化合物,其中第二电子传输层162的基质化合物与第一电子传输层161的基质化合物不同,且另外,

[0519] -第一电子传输层包含至少一种锂有机络合物作为掺杂剂,且

[0520] -第二电子传输层不含掺杂剂;其中所述第一电子传输层布置成最靠近阳极,并且所述第二电子传输层布置成最靠近阴极。

[0521] 图7的电子传输层叠层160包含至少三个电子传输层161、162和163,其中第一电子传输层161、第二电子传输层162和第三电子传输层163包含至少一种基质化合物,其中第二电子传输层162的基质化合物与第一电子传输层161和第三电子传输层163的基质化合物不同,且另外,

[0522] -第一电子传输层161包含卤化锂或锂有机络合物作为掺杂剂,

[0523] -第三电子传输层163包含卤化锂或锂有机络合物作为掺杂剂,且

[0524] -第二电子传输层162不含掺杂剂;其中

[0525] 第一电子传输层161布置成最靠近阳极,并且第三电子传输层163布置成最靠近阴极。

[0526] ETL 161和162或ETL 161和163的层具有相似或相同的能级。

[0527] OLED 200具有显著降低的低电压以有效地运行OLED。图6和7的OLED 200的衬底110、第一电极120、空穴注入层130、空穴传输层140、发光层150和电子传输层161和162分别与参考图4和5描述的相应元件类似。尽管参考图4和5对OLED 200的结构和制造OLED 200的方法进行了描述,但能够使用本领域已知的其它方法。例如,ETL叠层160可以包含三个或更多个ETL层,但ETL 161和162的两个ETL层或ETL 161、162和163的三个ETL层可以是优选的。

[0528] 在上述说明中,本发明的制造OLED的方法由在其上形成有阳极电极120的衬底110开始,在阳极叠层120上形成发光层150。电子传输层161或电子传输层叠层160形成在发光层150上,其中在电子传输层叠层160的情况下,第一电子传输层161形成在发光层150上且第二电子传输层162直接形成在第一电子传输层161上,在电子传输层叠层160上、在这种情况下在第二电子传输层162上形成阴极190,在阳极电极120与电子传输层叠层160之间形成任意的空穴注入层130和空穴传输层140,在发光层与ETL层叠层之间形成任意的空穴阻挡层,并且在电子传输层160与阴极电极190之间形成电子注入层180。

[0529] 然而,本发明的OLED也能够以其它方式制造,从阴极电极190开始,在其上任选地形成电子注入层180。在阴极电极190上或在电子注入层180(如果存在)上,形成电子传输层叠层160,其中直接在第二电子传输层162上形成第一电子传输层161等等。

[0530] 在三层电子传输层叠层160的情况下,第二电子层162形成在第一电子层161上且第三电子层163形成在第二电子层162上。然后,形成阴极电极190,在阳极电极120与电子传输层叠层160之间形成任意的空穴注入层130和空穴传输层140,在发光层与ETL层叠层之间形成任意的空穴阻挡层,并且在电子传输层160与阴极电极190之间任选地形成电子注入层180。

[0531] 尽管图4~7中未示出,但可以在第二电极190上进一步形成密封层,以密封OLED 100、200。另外,可以对其进行各种其它修改。

[0532] 在下文中,将参考以下实例详细描述一个或多个示例性方面。然而,这些实例并不旨在限制所述一个或多个示例性方面的目的和范围。

[0533] 未掺杂的第二ETL中合适的基质化合物选自化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物。

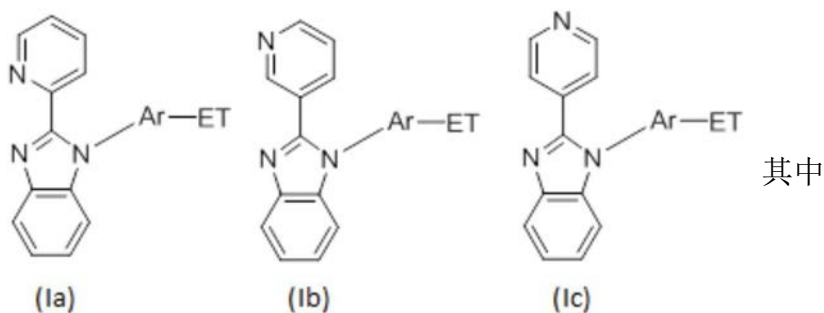
[0534] 为了检查化学式Ia、Ib和/或Ic化合物的吡啶基部分中氮原子的位置的影响,对能级和光学带隙进行了计算。

[0535] 使用DFT功能BP(B88交换,VWN(V)和Perdew的1986关联)和设置为在程序包Turbomole-V6.5中执行的DEF-SV(P)基组,实施了分子的几何优化和性质计算,所述程序包Turbomole-V6.5商购得自TURBOMOLE GmbH(Ltd),Karlsruhe。

[0536] 另一个方面涉及包含至少一个有机发光二极管(OLED)的装置。包含有机发光二极管(OLED)的装置例如是显示器。

[0537] 另一个方面涉及具有化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物:

[0538]

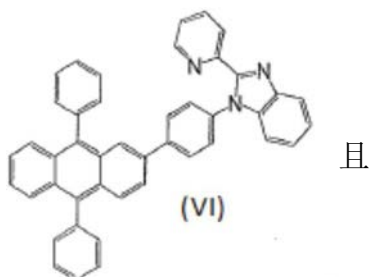


[0539] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子的亚芳基;或亚咪唑基;

[0540] ET=具有13~40个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团;且

[0541] 排除化合物(VI):

[0542]



[0543] 排除其中ET是蒽-9-基基团的式Ia、Ib和Ic化合物,。

[0544] 另一个方面涉及具有如上所述化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物,其中Ar选自亚芳基或亚咪唑基基团,其中在1-苯并咪唑部分与ET之间 π -电子的共轭减少。

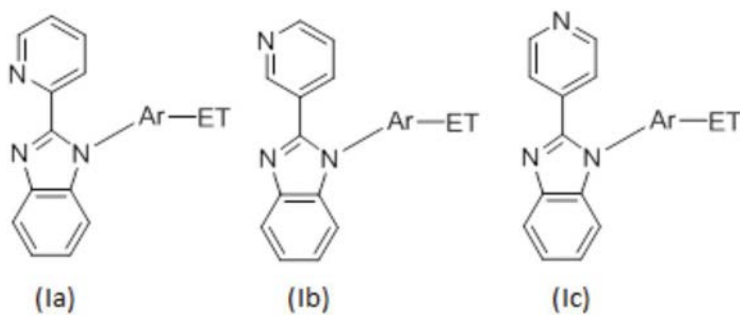
[0545] 另一个方面涉及具有如上所述化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物,其中Ar选自包含至少一种间亚苯基基团的化学式。

[0546] 另一个方面涉及具有如上所述化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物,其中Ar选自:间亚苯基、联苯-2,2'-二基、联苯-3,3'-二基、联苯-3,4'-二基、苐-3,6-二基、对三联苯-3,3'-二基、间三联苯-4,4'-二基、间三联苯-3,3'-二基、间三联苯-2,2'-二基、邻三联苯-4,4'-二基、邻三联苯-3,3'-二基、邻三联苯-2,2'-二基;或萘-2,6-二基。

[0547] 另一个方面涉及具有如上所述化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物,其中ET选自:吡啶、用芳基或杂芳基基团取代的吡啶化合物。

[0548] 另一个方面涉及具有如上所述化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物:

[0549]



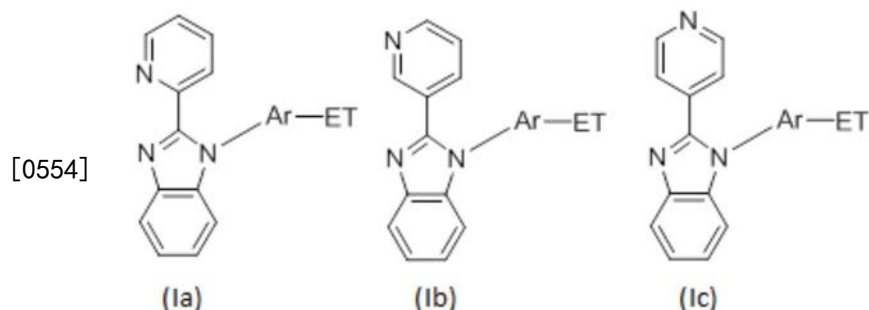
[0550] 其中

[0551] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子、优选6~18个成环碳原子、更优选6

~13个成环碳原子的亚芳基;或亚吡啶基;

[0552] ET=具有13~40个成环碳原子、优选14~26个成环碳原子、更优选14~22个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子、优选20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

[0553] 另一个方面涉及具有如上所述化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物:

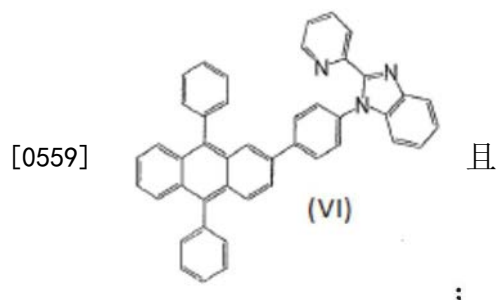


[0555] 其中

[0556] Ar=取代或未取代的具有6~20个成环碳原子、优选6~18个成环碳原子、更优选6~13个成环碳原子的亚芳基;或亚吡啶基;

[0557] ET=具有13~40个成环碳原子、优选14~26个成环碳原子、更优选14~22个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子、优选20~24个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团;且

[0558] 排除化合物(VI):



[0560] 排除其中ET是蒽-9-基基团的式Ia、Ib和Ic化合物。

[0561] 另一个方面涉及具有如上所述化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物,其中式Ia、Ib和Ic的Ar选自:

[0562] 未取代的亚芳基:

[0563] -邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、联苯-2,2'-二基、联苯-3,3'-二基、联苯-4,4'-二基、联苯-3,4'-二基、对三联苯-4,4'-二基、对三联苯-3,3'-二基、对三联苯-2,2'-二基、间三联苯-4,4'-二基、间三联苯-3,3'-二基、间三联苯-2,2'-二基、邻三联苯-4,4'-二基、邻三联苯-3,3'-二基、邻三联苯-2,2'-二基;萘-2,6-二基、萘-1,4-二基;或

[0564] 取代的亚芳基或亚吡啶基:

[0565] -邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、联苯-2,2'-二基、联苯-3,3'-二基、联苯-4,4'-二基、联苯-3,4'-二基、蒽-2,7-二基、蒽-3,6-二基、吡啶-3,6-二基、吡啶-2,7-二基、对三联苯-4,4'-二基、对三联苯-3,3'-二基、对三联苯-2,2'-二基、间三联苯-4,4'-二基、间三联苯-3,3'-二基、间三联苯-2,2'-二基、邻三联苯-4,4'-二基、邻三联苯-3,3'-二基、邻三

联苯-2,2'-二基;萘-2,6-二基、萘-1,4-二基;且

[0566] 其中取代的亚芳基或亚吡啶基的取代基选自:具有1~15个碳原子、优选1~12个碳原子、更优选1~4个碳原子的烷基;具有1~15个碳原子、优选1~5个碳原子、更优选1~2个碳原子的烷氧基。

[0567] 另一个方面涉及具有如上所述化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物,其中式Ia、Ib和Ic的Ar选自:

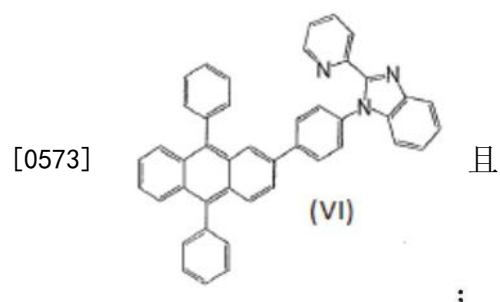
[0568] 未取代的亚芳基:

[0569] -邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、联苯-2,2'-二基、联苯-3,3'-二基、联苯-4,4'-二基、联苯-3,4'-二基、对三联苯-4,4'-二基、对三联苯-3,3'-二基、对三联苯-2,2'-二基、间三联苯-4,4'-二基、间三联苯-3,3'-二基、间三联苯-2,2'-二基、邻三联苯-4,4'-二基、邻三联苯-3,3'-二基、邻三联苯-2,2'-二基;萘-2,6-二基、萘-1,4-二基;或

[0570] 取代的亚芳基或亚吡啶基:

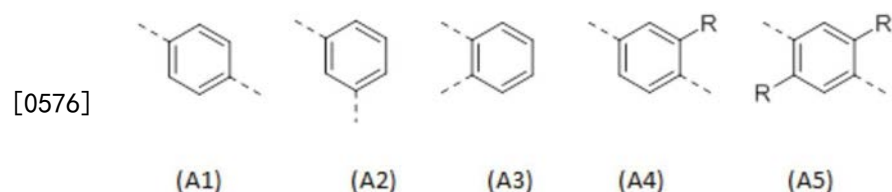
[0571] -邻亚苯基、间亚苯基、对亚苯基、联苯-2,2'-二基、联苯-3,3'-二基、联苯-4,4'-二基、联苯-3,4'-二基、萘-2,7-二基、萘-3,6-二基、吡啶-3,6-二基、吡啶-2,7-二基、对三联苯-4,4'-二基、对三联苯-3,3'-二基、对三联苯-2,2'-二基、间三联苯-4,4'-二基、间三联苯-3,3'-二基、间三联苯-2,2'-二基、邻三联苯-4,4'-二基、邻三联苯-3,3'-二基、邻三联苯-2,2'-二基;萘-2,6-二基、萘-1,4-二基;且

[0572] 其中取代的亚芳基或亚吡啶基的取代基选自:具有1~15个碳原子、优选1~12个碳原子、更优选1~4个碳原子的烷基;具有1~15个碳原子、优选1~5个碳原子、更优选1~2个碳原子的烷氧基;且排除化合物(VI):

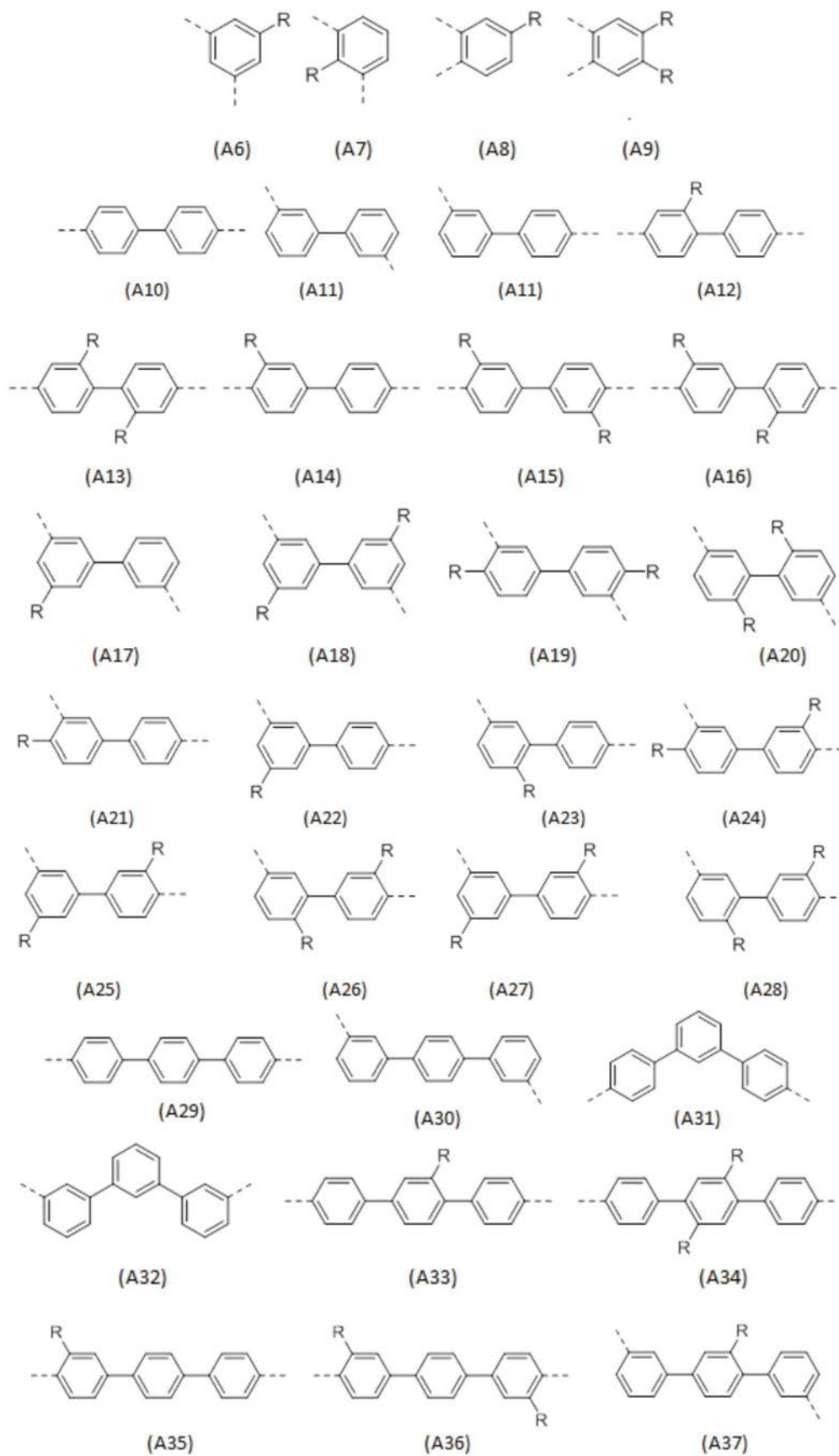


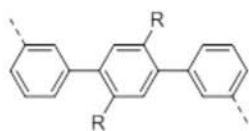
[0574] 排除其中ET是蒽-9-基基团的式Ia、Ib和Ic化合物。

[0575] 另一个方面涉及具有如上所述化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物,其中化学式Ia、Ib和/或Ic的Ar选自A1~A69的基团:

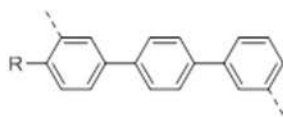


[0577]

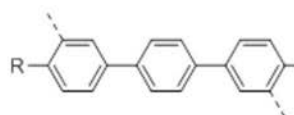




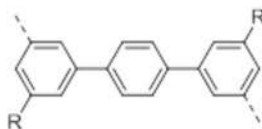
(A38)



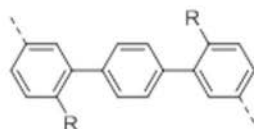
(A39)



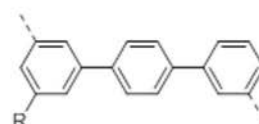
(A40)



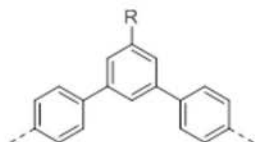
(A41)



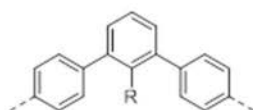
(A42)



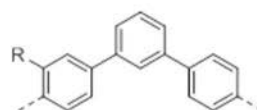
(A43)



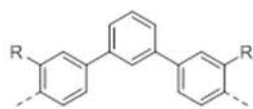
(A44)



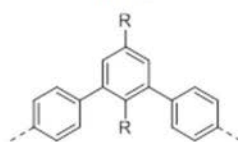
(A45)



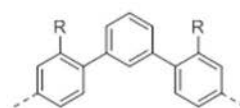
(A46)



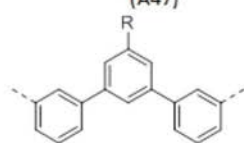
(A47)



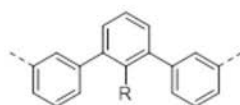
(A48)



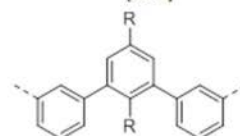
(A49)



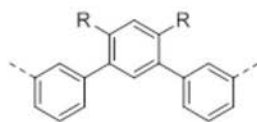
(A50)



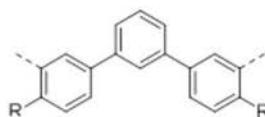
(A51)



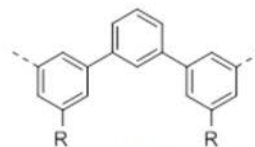
(A52)



(A53)

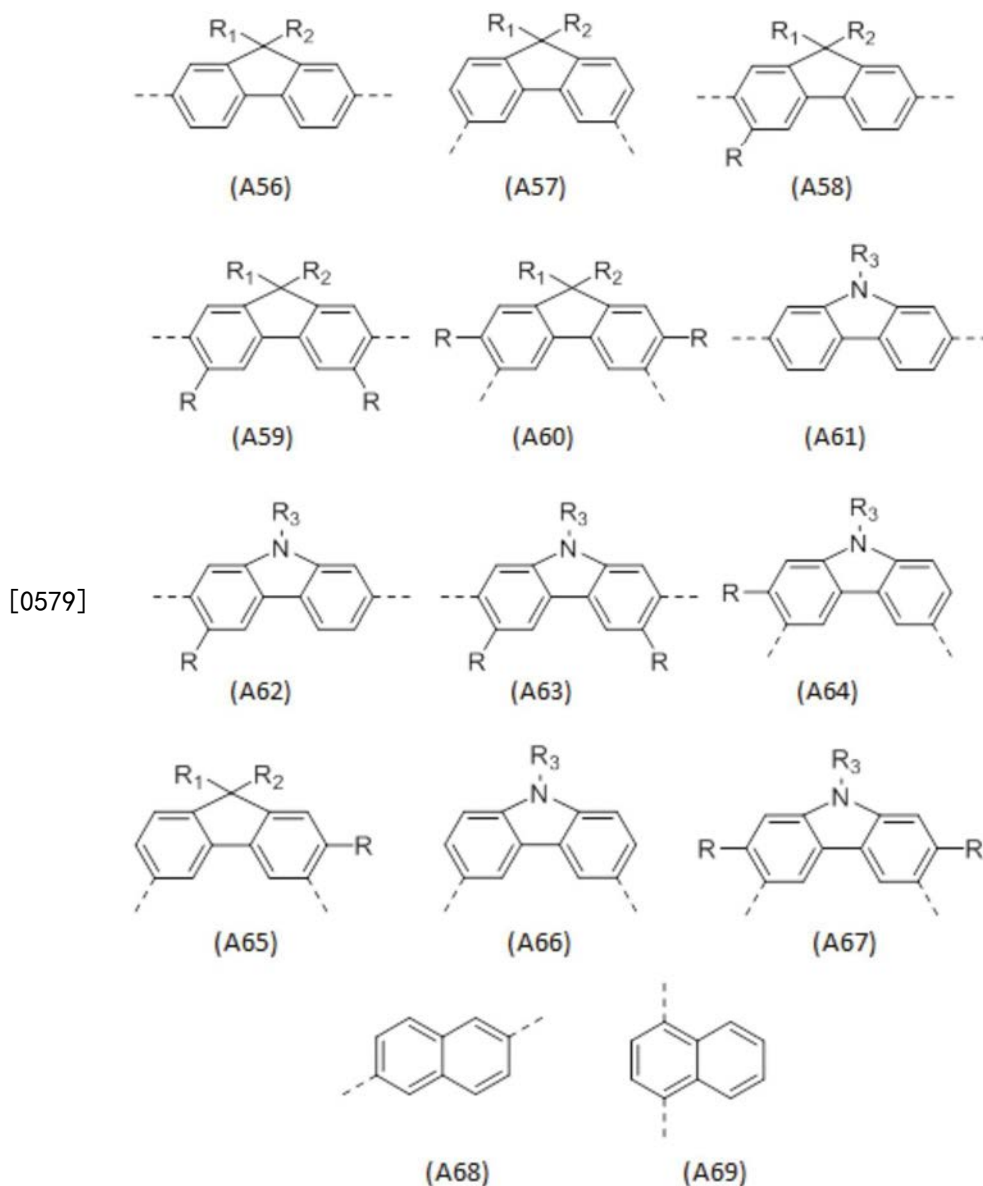


(A54)



(A55)

[0578]



[0580] 其中

[0581] $R=H$ 、 R_1 、 R_2 或 R_3 ;

[0582] R_1 、 R_2 和 R_3 彼此相同或独立地选自:具有1~15个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团;具有1~15个碳原子的烷氧基基团;具有6~20个成环碳原子的芳基基团;具有6~20个成环原子的杂芳基基团;优选具有1~10个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团;具有1~10个碳原子的烷氧基基团;具有6~15个成环碳原子的芳基基团、具有6~15个成环原子的杂芳基基团;还优选具有1~6个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团;具有1~5个碳原子的烷氧基基团;具有6~14个成环碳原子的芳基基团;具有6~14个成环原子的杂芳基基团;更优选具有1~4个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团;具有1~2个碳原子的烷氧基基团;具有6~10个碳原子的芳基基团;具有6~10个成环原子的杂芳基基团。

[0583] 另一个方面涉及具有如上所述化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物,其中化学式Ia、Ib和/或Ic的ET选自:

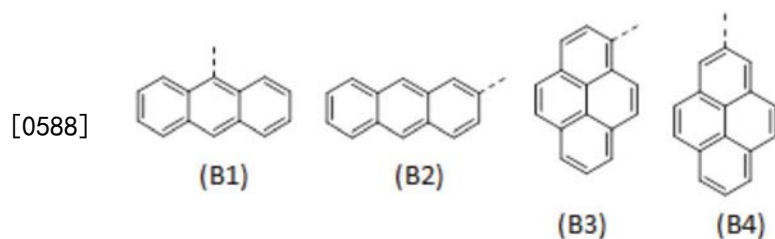
[0584] -具有13~40个成环碳原子的未取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子的未取代的杂芳基基团,优选地ET选自:蒽基-2-基、蒽-9-基、芘-1-基、芘-2-基、菲-9-基、花-2-

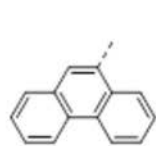
基、茱-3-基、三亚苯-1-基、三亚苯-2-基、苯并[f]苯并蒽-4-基、苯并[e]茱-4-基、环戊二烯并[cd]茱-6-基、苯并[f]苯并蒽-10-基、苯并[e]茱-3-基、蒽-1-基、玉红省-5-基、玉红省-6-基、茱-3-基、二苯并[j,1]茱-3-基、二苯并[j,1]茱-9-基、二苯并[j,1]茱-10-基、苯并[k]苯并蒽-1-基、苯并[k]苯并蒽-3-基、苯并[k]苯并蒽-4-基、苯并[k]苯并蒽-7-基、晕苯-1-基、二苯并[ghi,mno]茱-1-基、二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基、吡啶-9-基、二苯并[c,h]吡啶-7-基;或

[0585] -具有13~40个成环碳原子的取代的芳基基团;或具有14~40个成环原子的取代的杂芳基基团;优选地ET选自:蒽-2-基、蒽-9-基、茱-1-基、茱-2-基、菲-9-基、茱-2-基、茱-3-基、二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基、吡啶-9-基、二苯并[c,h]吡啶-7-基、茱-2-基、茱-3-基;其中

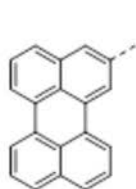
[0586] 取代的芳基或杂芳基的取代基选自:苯基、1-萘基、2-萘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、1-茱基、2-茱基、2-菲基、9,9'-茱基或9,9'-咕吨基。

[0587] 另一个方面涉及具有如上所述化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物,其中化学式Ia、Ib和/或Ic的ET选自B1~B32的基团:





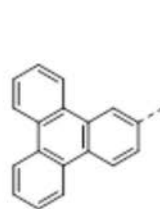
(B5)



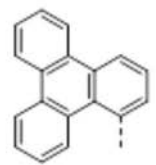
(B6)



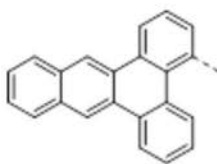
(B7)



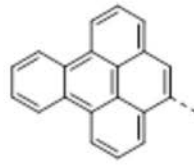
(B8)



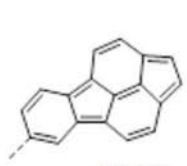
(B9)



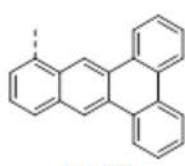
(B10)



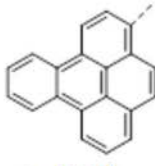
(B11)



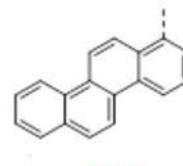
(B12)



(B13)

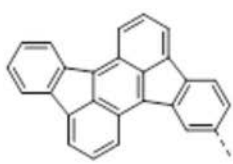


(B14)

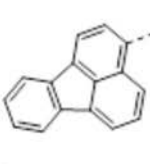


(B15)

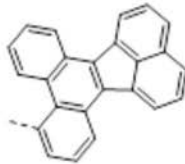
[0589]



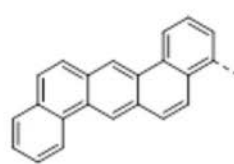
(B16)



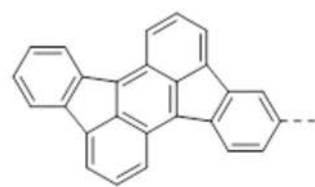
(B17)



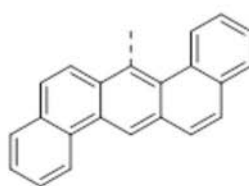
(B18)



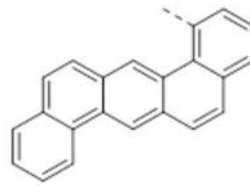
(B19)



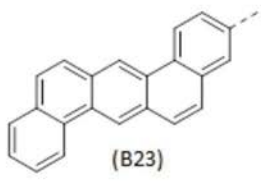
(B20)



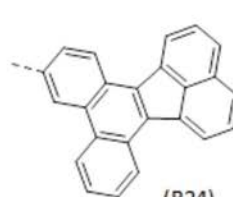
(B21)



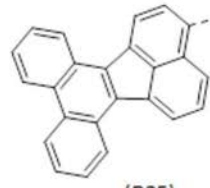
(B22)



(B23)



(B24)



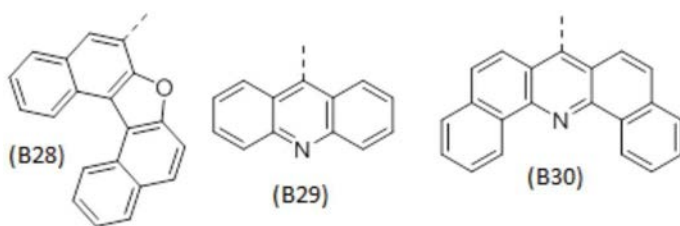
(B25)



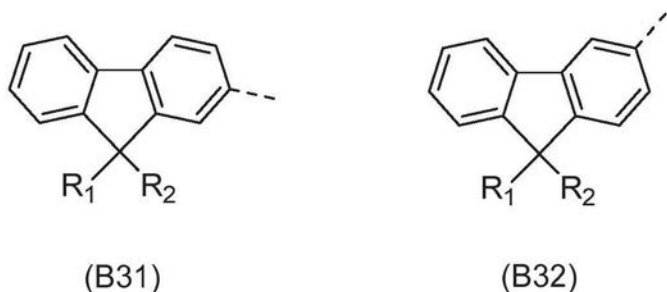
(B26)



(B27)



[0590]

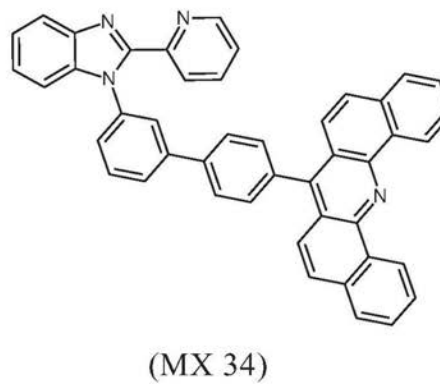
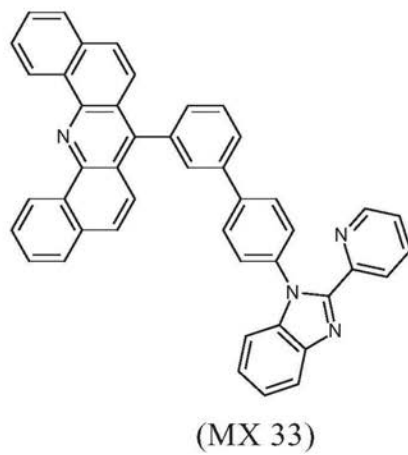
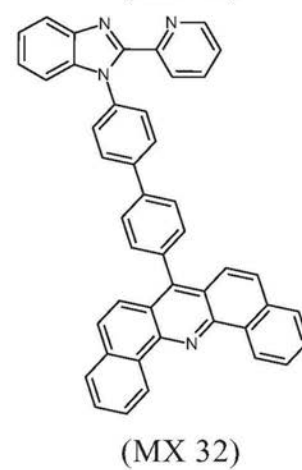
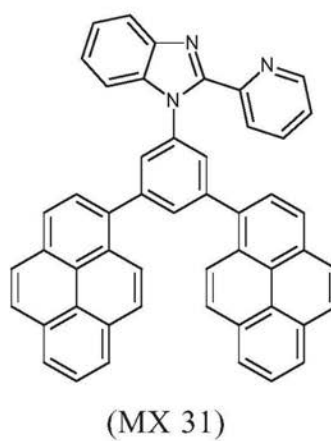
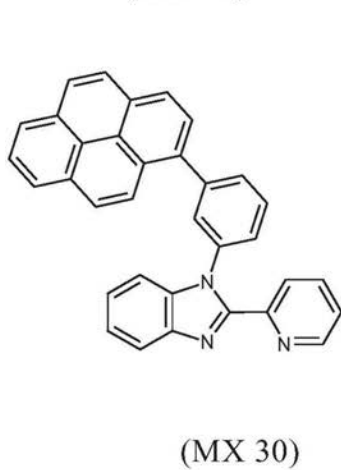
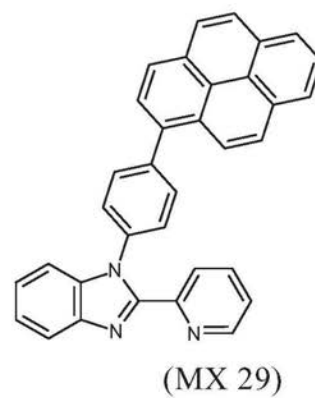
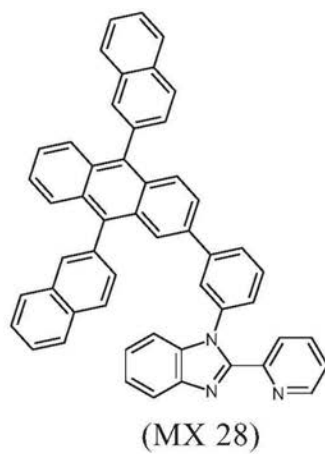
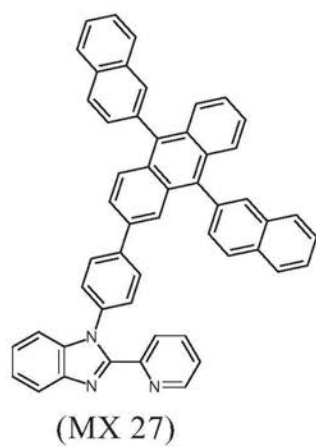


[0591] 其中

[0592] R1和R2彼此相同或独立地选自：具有1~15个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团；具有1~15个碳原子的烷氧基基团；具有6~20个成环碳原子的芳基基团；具有6~20个成环原子的杂芳基基团；优选具有1~10个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团；具有1~10个碳原子的烷氧基基团；具有6~15个成环碳原子的芳基基团、具有6~15个成环原子的杂芳基基团；还优选具有1~6个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团；具有1~5个碳原子的烷氧基基团；具有6~14个成环碳原子的芳基基团；具有6~14个成环原子的杂芳基基团；更优选具有1~4个碳原子的直链、支链或环状的烷基基团；具有1~2个碳原子的烷氧基基团；具有6~10个成环碳原子的芳基基团；具有6~10个成环原子的杂芳基基团。

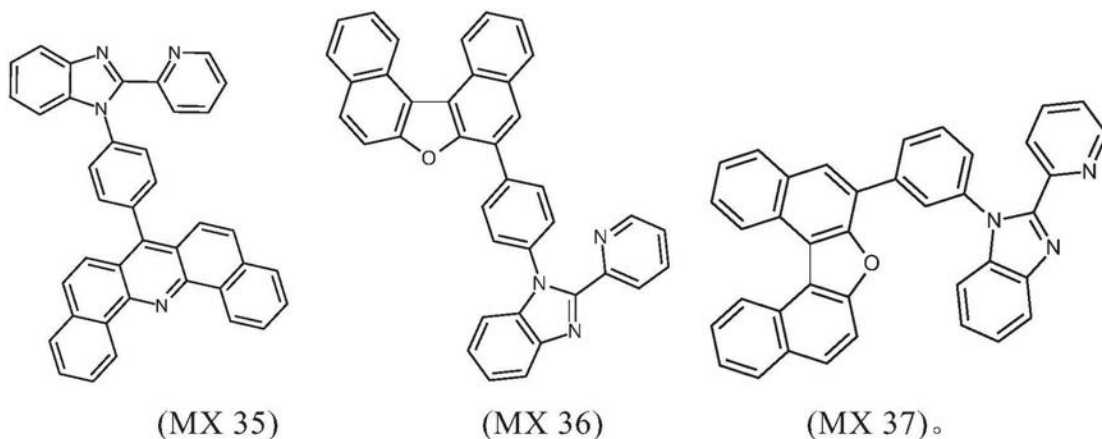
[0593] 另一个方面涉及具有如上所述化学式Ia、Ib和/或Ic的化合物，其中B1~B32的ET取代基被如下基团取代：苯基、1-萘基、2-萘基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、1-茚基、2-茚基、2-菲基、9,9'-苐基或9,9'-咕吨基基团。

[0594] 另一个方面涉及具有如下化学式的化合物：



[0595]

[0596]



[0597] 优选地,所述化合物选自:MX27、MX28、MX29、MX30、MX31、MX32、MX33、MX34和MX35。

[0598] 更优选地,所述化合物选自:MX32、MX33、MX34和MX35。

[0599] 另一个方面涉及具有化学式Ia、Ib和Ic的化合物,其中ET选自:吡啶化合物、用芳基或杂芳基基团取代的吡啶化合物的基团。

[0600] 更优选的是化学式Ia、Ib和/或Ic,其中ET是二苯并[c,h]吡啶基团。

[0601] 另一个方面涉及具有化学式Ib、Ic并且排除式Ia的化合物。

[0602] 另一个方面涉及具有化学式Ia、Ic且排除式Ib的化合物。

[0603] 另一个方面涉及具有化学式Ia、Ib且排除式Ic的化合物。

[0604] 另一个方面涉及具有化学式Ia且排除式Ib和Ic的化合物。

[0605] 另一个方面涉及具有化学式Ib且排除式Ia和Ic的化合物。

[0606] 另一个方面涉及具有化学式Ic且排除式Ia和Ib的化合物。

[0607] 另一个方面涉及具有化学式Ia、Ic且排除式Ib的化合物,且其中ET是蒽-9-基基团。

[0608] 另一个方面涉及具有化学式Ia、Ib且排除式Ic的化合物,且其中ET是蒽-9-基基团。

[0609] 另一个方面涉及具有化学式Ia且排除式Ib和Ic的化合物,且其中ET是蒽-9-基基团。

[0610] 另一个方面涉及具有化学式Ib且排除式Ia和Ic的化合物,且其中ET是蒽-9-基基团。

[0611] 另一个方面涉及具有化学式Ic且排除式Ia和Ib的化合物,且其中ET是蒽-9-基基团。

[0612] 式Ia、Ib和/或Ic的化合物能够用作有机半导体层或电荷传输层或电荷注入层、优选电子传输层或电子注入层中的基质化合物。

[0613] 另一个方面涉及根据本发明的式Ia、Ib和/或Ic的化合物的用途。

[0614] 式Ia、Ib和/或Ic的化合物能够用作有机半导体层或电荷传输层或电荷注入层、优选电子传输层或电子注入层中的一种或多种基质化合物。

[0615] 另一个方面涉及所述化合物的制造方法。

[0616] 硼酸酯的一般合成程序

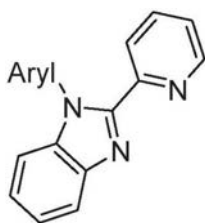
[0617] 将安装有温度计、磁力搅拌棒、用橡胶隔膜封盖的均压加料漏斗和氩气入口的烘箱干燥的、三口的、1L的、圆底烧瓶中加入溴衍生物(45.6mmol),密封,抽真空,并用干燥氩气回填。将无水THF(760ml)直接导入烧瓶中,搅拌混合物直到形成澄清溶液并冷却至-78℃(内部温度)。向加料漏斗中加入正丁基锂溶液(2.5M,在己烷中,约50mmol,1.1当量),然后在保持内部温度为-78℃~-70℃的同时将其滴加到搅拌的反应混合物中。加料漏斗用两份3ml的四氢呋喃洗涤并将反应混合物在-78℃下再搅拌1小时。将2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(72.96mmol,1.6当量)导入加料漏斗中并然后在-78℃下滴加

到溶液中。使得到的混合物在1.5小时内达到室温,并通过加入甲醇进行淬灭。通过加入2M盐酸水溶液将pH调节至约5,并使用旋转蒸发器蒸干。将残余物溶于氯仿中,用水和盐水洗涤,在硫酸镁上干燥并蒸干。通过重结晶或通过柱色谱对粗产物进行提纯。

[0618] Ullmann偶联反应的一般程序

[0619] 向安装有磁力搅拌棒、隔膜和回流冷凝器的以及安装有氩气入口的烘箱干燥的、双口的、1L的、圆底烧瓶中加入2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑(0.128mmol,1当量)、碘代芳基(19.2mmol,1.5当量)、碘化铜(0.042mmol,0.33当量)、1,10-菲咯啉(0.081mmol,0.63当量)和 Cs_2CO_3 (0.1885mmol,1.45当量)。将烧瓶密封,抽空并用氩气回填。将无水DMF(500mL)直接导入反应烧瓶中,用塞子代替隔膜,并将混合物在氩气下在150℃下搅拌过夜。将反应混合物冷却至室温,通过短Florisil垫(约3cm)过滤并蒸干。将残余物溶于氯仿中,用EDTA溶液(1%)、水(3次)和盐水(1次)洗涤,在硫酸镁上干燥,过滤并蒸干。残余物用异丙醇研磨过夜,过滤并干燥。最后,将固体重新溶于二氯甲烷中,用5g SiO_2 处理,过滤并蒸干。

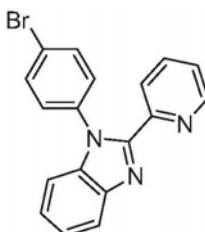
[0620]



[0621] 1-(4-溴苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑(1)

[0622] 由1-碘-4-溴苯使用一般Ullmann偶联程序获得的

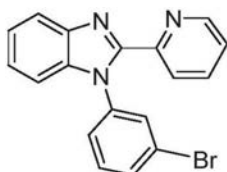
[0623]



[0624] 1-(3-溴苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑(2)

[0625] 由1-碘-4-溴苯使用一般Ullmann偶联程序获得的

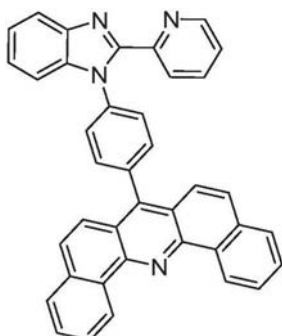
[0626]



[0627] 7-(4-(2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑-1-基)苯基)二苯并[c,h]吡啶

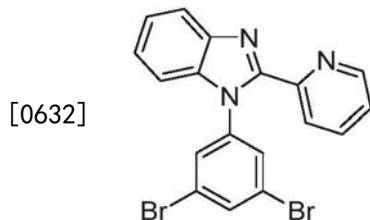
[0628] 由7-(4-碘苯基)二苯并[c,h]吡啶使用一般Ullmann偶联程序得到的

[0629]



[0630] 1-(3,5-二溴苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑(3)

[0631] 将2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑(3g, 15.4mmol, 1当量)、3,5-二溴氟苯(4.3g, 16.9mmol, 1.1当量)、Cs₂CO₃(9.9g, 30.6mmol, 2当量)和75ml无水DMF在压力管中合并,使其在160℃下反应2天。然后加入1ml(8mmol, 约0.5当量)的3,5-二溴氟苯和4.5g(13.8mmol, 0.9当量)的Cs₂CO₃,并使混合物在160℃下反应过夜。然后倒入400ml水中,并通过过滤收集沉淀物。粗产物通过柱色谱法进行提纯,得到期望的产物,为浅黄色粉末。

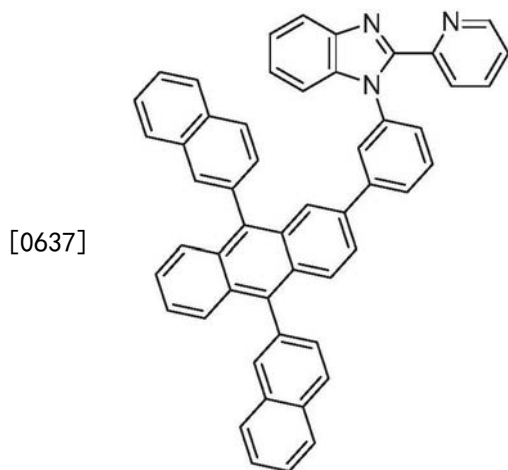


[0633] Suzuki偶联反应的一般程序

[0634] 向装有搅拌棒、塞子和装有氮气入口的回流冷凝器的100ml二口圆底烧瓶中加入(6.8mmol)硼酸酯和苯并咪唑衍生物(1)或(2)(7.74mmol, 1.14当量)。用氩气置换气氛,并依次添加脱氧的乙二醇二甲醚(glyme)(35ml)、2M碳酸钾水溶液(12ml, 3.5当量,通过使氩气通过溶液30分钟脱氧)和四(三苯基膦)钯(0)(0.204mmol, 0.03当量)。将烧瓶密封,将混合物在氩气下在95℃下搅拌过夜。加入二乙基二硫代氨基甲酸钠三水合物(sodium diethylcarbamodithioate trihydrate)的水溶液(3%, 50ml),并将混合物在室温下搅拌30分钟。将非均相混合物倒入10倍过量的水中,通过使用烧结玻璃过滤器进行过滤来收集沉淀产物,在过滤器上用水(3×20ml)和甲醇(2×20ml)洗涤并在室温下真空干燥。然后将粗产物通过重结晶或通过柱色谱进行提纯。

[0635] 1-(3-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑

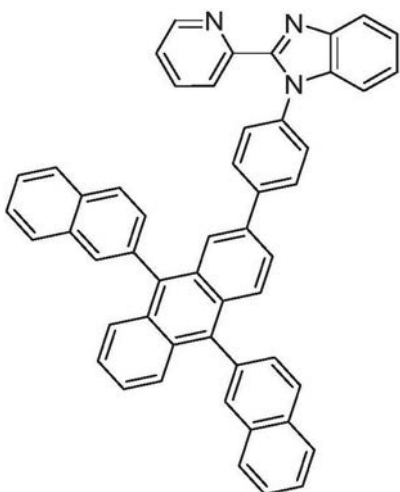
[0636] 由(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)硼酸和(2)使用一般Suzuki偶联方程程序获得的。



[0638] 1-(4-(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑

[0639] 由(9,10-二(萘-2-基)蒽-2-基)硼酸和(1)使用一般Suzuki偶联程序获得的。

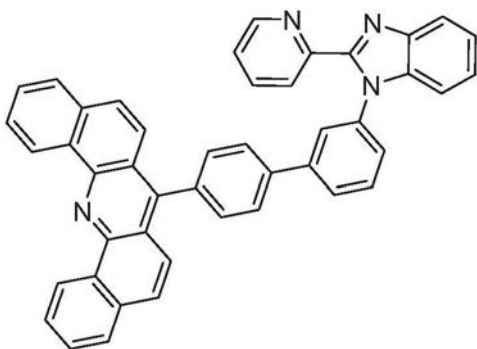
[0640]



[0641] 7-(3'-(2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑-1-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯并[c,h]吡啶

[0642] 由7-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)二苯并[c,h]吡啶和(2)使用一般Suzuki偶联程序得到的。

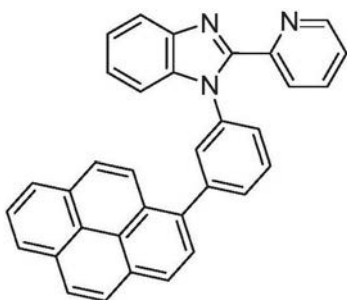
[0643]



[0644] 1-(3-(苊-1-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑

[0645] 由苊-1-基硼酸和(2)使用一般Suzuki偶联程序获得的。

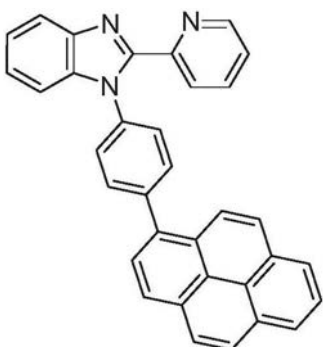
[0646]



[0647] 1-(4-(苊-1-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑

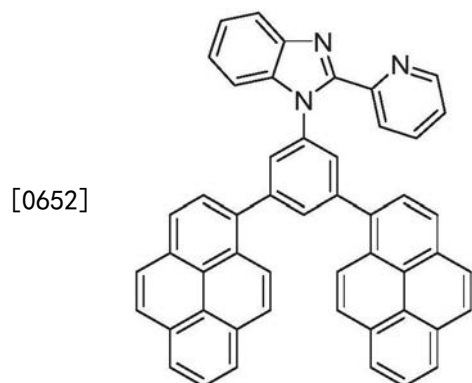
[0648] 由苊-1-基硼酸和(2)使用一般Suzuki偶联程序获得的。

[0649]



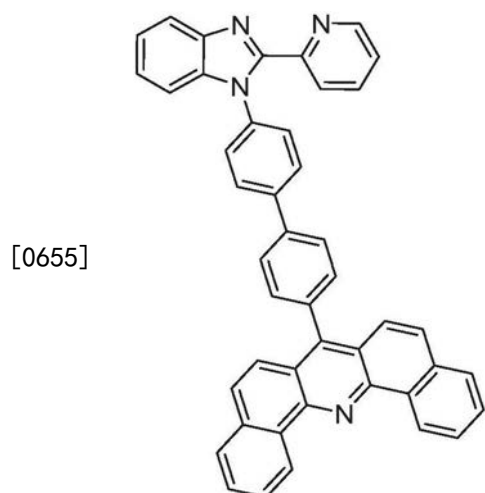
[0650] 1-(3,5-二(苊-1-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑

[0651] 由苊-1-基硼酸和(3)使用一般Suzuki偶联程序获得的。



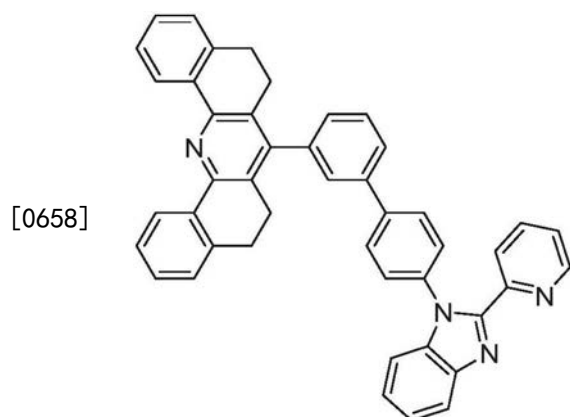
[0653] 7-(4'-(2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑-1-基)-[1,1'-联苯]-4-基)二苯并[c,h]吡啶

[0654] 由7-(4-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)二苯并[c,h]吡啶和(1)使用一般Suzuki偶联程序获得的。

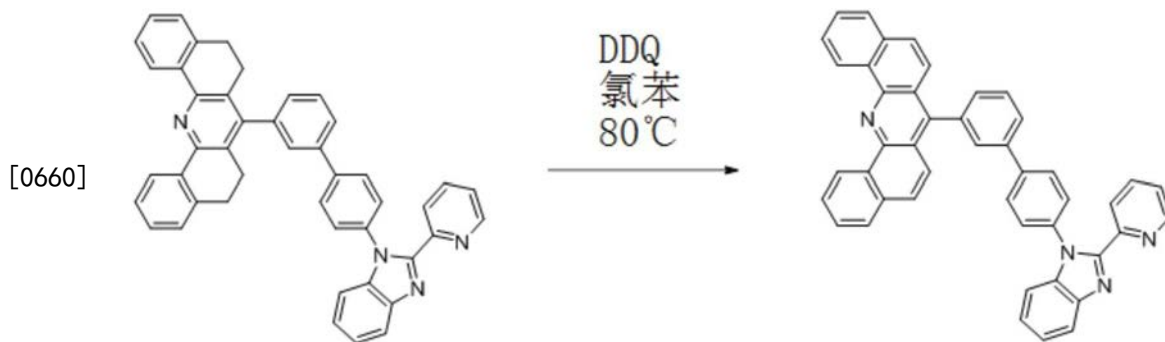


[0656] 7-(4'-(2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)-5,6,8,9-四氢二苯并[c,h]吡啶

[0657] 由7-(3-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环戊硼烷-2-基)苯基)-5,6,8,9-四氢二苯并[c,h]吡啶和(1)使用一般Suzuki偶联程序得到的。

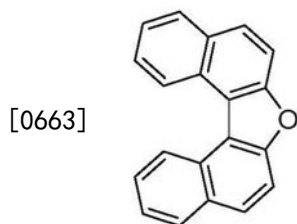


[0659] 7-(4'-(2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)二苯并[c,h]吡啶



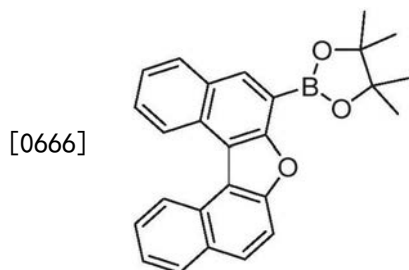
[0661] 在氩气氛下,将7-(4'-(2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑-1-基)-[1,1'-联苯]-3-基)-5,6,8,9-四氢二苯并[c,h]吡啶(3.3g,5.25mmol)、4,5-二氯-3,6-二氧环己-1,4-二烯-1,2-二腈(3.58g,15.75mmol,3当量)和氯苯(50ml)的混合物在80℃下搅拌过夜。冷却至室温后,加入氢氧化钾的甲醇溶液(4重量%,250ml)并将得到的悬浮液在室温下搅拌30分钟。通过使用烧结玻璃过滤器过滤来收集沉淀产物,用甲醇、热甲醇(3×30ml)剧烈洗涤并干燥。使粗产物吸附在SiO₂上,然后将其放置在SiO₂垫(直径约8cm,厚度约4cm)的顶部上,并用氯苯(约2柱体积,500ml)洗涤,随后用热茴香醚/甲醇混合物(4:1体积)洗涤。将茴香醚馏分蒸干,得到期望产物,为赭色固体。

[0662] 二萘并[2,1-B:1',2'-d]呋喃



[0664] 将[1,1'-联萘]-2,2'-二醇(30.0g,0.105mol,1.0当量)置于烧瓶中并用氩气冲洗。加入无水甲苯(300ml),然后加入三氟甲烷磺酸(11.7ml,0.210mol,2.0当量)。在进一步脱气后,将混合物回流48小时。在冷却之后,将有机层用水(500ml)萃取,在MgSO₄上干燥,并真空下蒸发直至沉淀。然后加入己烷(300ml),并将所得悬浮液搅拌2小时,然后过滤。将该固体溶于DCM中,并在二氧化硅上过滤(用己烷/DCM 2:1洗脱)。所得馏分的体积减少至约50ml,并滤出所得晶体,得到标题化合物。

[0665] 2-(二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷

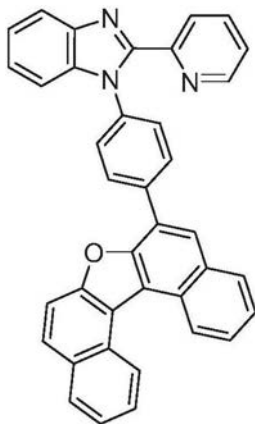


[0667] 将二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃(14.1g,52.6mmol,1.0当量)置于烧瓶中,用氩气脱气,并溶于无水THF(100ml)中。将所得溶液冷却至0℃,并在20分钟周期内滴加正丁基锂(1.6M,在己烷中,36.2ml,57.8mmol,1.1当量)。将所得黄色悬浮液在室温下搅拌过夜,并然后通过滴加2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷(32.2ml,157.8mmol,

3.0当量)进行猝灭。在再搅拌20小时后,将混合物蒸干,得到橙色油状物。将粗物质通过硅胶色谱进行提纯(用己烷/DCM 9:1洗脱,然后用DCM洗脱),得到期望的物质。

[0668] 1-(4-(二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑(1)

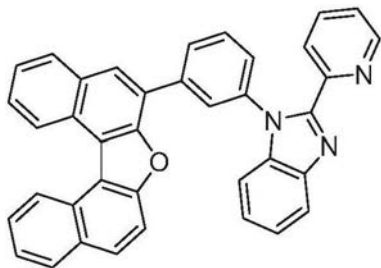
[0669] 由2-(二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷和(1)使用一般Suzuki偶联程序得到的



[0670]

[0671] 1-(3-(二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基)苯基)-2-(吡啶-2-基)-1H-苯并[d]咪唑

[0672] 由2-(二萘并[2,1-b:1',2'-d]呋喃-6-基)-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼杂环戊烷和(1)使用一般Suzuki偶联程序得到的



[0673]

[0674] 实施例

[0675] 实施例1~17以及比较例1~7的ETL叠层的一般程序,所述ETL叠层包含一个或两个电子传输层。

[0676] 底部发光器件

[0677] 对于底部发光器件-实施例1~9和比较例1~4,将具有100nm Ag的 $15\Omega/\text{cm}^2$ 的玻璃衬底(得自Corning Co.)切割成 $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 0.7\text{mm}$ 的尺寸,用异丙醇超声清洗5分钟并然后用纯水清洗5分钟,并再次用UV臭氧清洗30分钟,以制备第一电极。

[0678] 然后,将92重量%的(N4,N4''-二(萘-1-基)-N4,N4''-二苯基-[1,1':4',1''-三联苯]-4,4''-二胺)和8重量%的2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚甲基)三(2-(对-氰基四氟苯基)乙腈)真空沉积在ITO电极上,以形成厚度为10nm的HIL。然后将(N4,N4''-二(萘-1-基)-N4,N4''-二苯基-[1,1':4',1''-三联苯]-4,4''-二胺)真空沉积在HIL上,以形成厚度为130nm的HTL。将97重量%作为主体的ABH113(Sun Fine Chemicals)和3重量%作为掺杂剂的NUBD370(Sun Fine Chemicals)沉积在HTL上,以形成厚度为20nm的发蓝光的EML。

[0679] 底部发射器件的ETL层叠层

[0680] 然后,通过将源自第一沉积源的基质化合物和源自第二沉积源的锂有机络合物直接沉积在EML上来沉积根据实施例1~实施例9和比较例1~4的包含基质化合物的第一电子

传输层 (ETL 1), 形成ETL叠层。

[0681] 通过从第三沉积源中沉积基质化合物, 形成实施例1~9和比较例3的包含基质化合物的第二电子传输层 (ETL 2), 因为该基质材料与第一电子传输层 (ETL 1) 的基质材料不同。对于比较例1、2和4, 仅形成一个电子传输层ETL 1。比较例1不含EIL。比较例2和4含有EIL。比较例3包含第一和第二ETL, 但不含EIL。

[0682] 用于ETL 1的锂有机络合物的重量%可从表6中获得, 其中将基质化合物的重量%的量分别加到100重量%。这是指, ETL 1的基质化合物以重量%的量添加, 使得基于ETL 1的重量, 给定的ETL 1的锂有机络合物和ETL 1的基质化合物的重量%总计为100重量%。此外, ETL 1的厚度d (单位为nm) 可从表6中得到。在 10^{-7} bar的超高真空下蒸发阴极。因此, 以 $0.1 \sim 10 \text{ nm/s}$ ($0.01 \sim 1 \text{ Å/s}$) 的速率进行一种或几种金属的单次热共蒸发, 从而产生厚度为5~1000nm的均匀阴极。阴极由100nm的铝形成。

[0683] 通过用载玻片封装所述器件, 可以保护OLED叠层免受环境条件的影响。由此, 形成空腔, 所述空腔包括用于进一步保护的吸气剂材料。

[0684] 在表6中能够看出式Ia、Ib和Ic的本发明化合物对底部发光器件的性能的有益影响。

[0685] 顶部发光器件

[0686] 对于顶部发光器件-实施例10~17和比较例5~7-在通过与上述相同的方法制备的玻璃上由100nm的银形成阳极。

[0687] 然后, 将92重量%的联苯-4-基 (9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基) 苯基]-胺 (CAS 1242056-42-3) 和8重量%的2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚甲基) 三(2-(对氰基四氟苯基) 乙腈) 真空沉积在ITO电极上, 以形成厚度为10nm的HIL。然后将联苯-4-基 (9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基) 苯基]-胺 (CAS 1242056-42-3) 真空沉积在HIL上, 以形成厚度为130nm的HTL。将作为主体的97重量%的ABH113 (Sun Fine Chemicals) 和作为掺杂剂的3重量%的NUBD370 (Sun Fine Chemicals) 沉积在HTL上, 以形成厚度为20nm的发蓝光的EML。

[0688] 顶部发光器件的ETL层叠层

[0689] 然后, 通过将源自第一沉积源的基质化合物和源自第二沉积源的锂有机络合物直接沉积在EML上来沉积根据实施例10~实施例17和比较例5~6的包含基质化合物的第一电子传输层 (ETL 1), 形成ETL层叠层。

[0690] 通过从第三沉积源中沉积基质化合物, 形成实施例10~17的基质化合物的第二电子传输层 (ETL 2), 因为该基质材料与第一电子传输层 (ETL 1) 的基质材料不同。对于比较例5和7, 仅形成一个电子传输层ETL 1, 且比较例6仅形成一个电子传输层ETL 2。比较例5~7和实施例10~17含有EIL。

[0691] 用于ETL 1的锂有机络合物的重量%可从表7中获得, 其中将基质化合物的重量%的量分别加到100重量%。

[0692] 阴极电极由13nm的镁 (90体积%) 和银 (10体积%) 的合金形成, 然后是60nm的联苯-4-基 (9,9-二苯基-9H-芴-2-基)-[4-(9-苯基-9H-咔唑-3-基) 苯基]-胺 (CAS 1242056-42-3)。

[0693] 通过用载玻片封装所述器件, 可以保护OLED叠层免受环境条件的影响。由此, 形成空腔, 所述空腔包括用于进一步保护的吸气剂材料。

[0694] 在表7中可看出式Ia、Ib和Ic的本发明化合物对顶部发光器件的性能的有益影响。

[0695] 为了评估本发明实施例与现有技术相比的性能,在环境条件(20℃)下测量电流效率。使用Keithley 2400数字源表(sourcemeter)进行电流电压测量,并以V为单位进行记录。对于底部发光器件在10mA/cm²下并对于顶部发光器件在15mA/cm²下,将源自仪器系统的校准光谱仪CAS140用于测量CIE坐标和单位为坎德拉(Candela)的亮度。使用Keithley 2400数字源表在环境条件(20℃)和15mA/cm²下测量器件的寿命LT,并以小时为单位进行记录。使用校准的光电二极管测量器件的亮度。寿命LT定义为直到器件亮度降低到其初始值的97%的时间。

[0696] 在底部发光器件中,发光主要是朗伯式,并以外量子效率(EQE)的百分比进行量化。为了确定单位为%的效率EQE,在10mA/cm²下使用校准的光电二极管来测量器件的光输出。

[0697] 在顶部发光器件中,发光是前向的、非朗伯的,并且还高度依赖于微腔。因此,与底部发光器件相比,效率EQE将更高。为了确定单位为%的效率EQE,在15mA/cm²下使用校准的光电二极管来测量器件的光输出。

[0698] 底部发光器件叠层

[0699] 在表6中,将不含第二ETL或EIL的底部发光器件叠层与包含第二ETL和EIL的实例进行比较。

[0700] 比较例1和2(参见表6)包含单个ETL,且比较例3包含第一和第二ETL但不包含EIL层,将其与包含第一ETL和第二ETL的实施例1和2进行比较。比较例1的电压与比较例2的另外含有EIL的相当。表6显示,比较例2的电压与比较例1的相比增加0.1V。从表6能够看出,对于比较例1~3,电压非常高且效率EQE非常低。

[0701] 实施例1包含第一和第二ETL和EIL。与比较例2相比,实施例1的电压降低1V且效率EQE从5.9%提高到6.4%(参见表6)。在第一ETL与EIL之间插入第二ETL对电导率和效率有明显的有益影响(参见表6)。

[0702] 实施例2包含第一和第二ETL和Li有机络合物Li-2的EIL。与不含第二ETL的比较例2相比,电压改进0.8V且效率EQE从5.9%提高到6.5%(参见表6)。第二ETL对电导率和效率的有益影响与EIL的确切性质无关(参见表6)。

[0703] 实施例1~9清楚地表明,与比较例1~4相比,根据式Ia、Ib和Ic的新型基质化合物对导电性和效率提供了有益的影响,参见下表6。

[0704] ETL 1相对于ETL 2的LUMO能级的影响

[0705] 在表6中的实施例2~5中,第一ETL中的基质化合物的LUMO可在-2.64eV(实施例2)~-2.36eV(实施例5)之间变化。电压保持恒定在4V,而效率EQE从实施例2中的6.5%提高到实施例5中的7.6%。第二ETL对电压的有益影响与ETL 1的LUMO能级无关。对于效率EQE的有益影响对于层的组成最为明显,其中LUMO能级的偏移不超过0.15eV。

[0706] 不同Ar基团对LUMO能级和器件性能的影响

[0707] 在表6中的实施例5和6中,研究了Ar基团对器件性能的影响。在实施例5中,MX 28用作未掺杂的ETL。在MX 28中,Ar是间亚苯基。在实施例6中,使用MX 27且Ar为对亚苯基。两种化合物的LUMO能级相同(-2.51eV,参见表4)。与Ar=对亚苯基的MX 27相比,使用Ar=间亚苯基的化合物MX 28导致更低的电压和更高的效率(分别为4V对4.2V和7.6%对6.4%的EQE)。

[0708] 另外,研究了不同亚联苯Ar基团对器件性能的影响。从表6中能够看出,Ar基团的不同立体异构体对LUMO能级的影响非常小:与MX 34的-2.59eV相比,MX 33的为-2.57eV。

[0709] 对器件性能的影响不如对于选自亚苯基的Ar基团所看到的明显。MX 33与MX 34相比效率提高,参见表6中的实施例7和8。

[0710] 总之,与对亚苯基相比,Ar更优选选自间亚苯基基团。联苯基团的不同立体异构体对器件性能的影响不太明显。

[0711] 不同ET部分对LUMO能级和器件性能的影响

[0712] 在实施例5和实施例7中,参见表6,研究不同ET部分的影响。在实施例5中,ET部分是LUMO能级为-2.51eV的蒽-2-基ET部分。在实施例7中,使用LUMO能级为-2.57eV的二苯并[c,h]吡啶-7-基ET部分。从表6能够看出,与二苯并[c,h]吡啶-7-基ET部分相比,蒽-2-基ET部分的效率提高且电压降低。与ETL 1相比,ETL 2的LUMO能级越高(=更接近真空水平),电压越低且EQE效率越高。

[0713] 在实施例9中,使用具有芘-1-基部分的化合物MX 29。与ETL 1中MX 12的-2.22eV相比,LUMO能级为-2.33eV。与不含ETL 2的比较例4相比,电压且特别是效率得到改进,参见表6。

[0714] 总之,能够采用多种不同的Ar和ET部分来降低电压并提高OLED的EQE效率。特别地,即使在ETL 1中使用的基质化合物和ETL 2中使用的式Ia、Ib和Ic的本发明化合物的LUMO能级的范围广泛,该方法也是成功的。另外,能够使用多种电子注入层。这些特征对于大规模生产有机电子器件是特别有益的,因为式Ia、Ib和Ic化合物的性质能够在合成容易性和成本方面进行微调而不必重新设计剩余的器件叠层。

[0715]

表 6
底部发光 OLED 的电压、外量子效率(EQE)和寿命
(在 10 mA/cm² 下的 V、EQE；在 15 mA/cm² 下的 LT)

	ETL 1	Li 有机 络合物 的 重量% ^{*1}	d(ETL1) / nm	ETL 2 ^{*2}	d(ETL2) / nm	EIL	Li 有机 络合物 的 重量% ^{*3}	d(EIL) / nm	在 10 mA/cm ² 下的 V /V	EQE ^{*4} /%	在 15 mA/cm ² (室温)下 的 LT /小 时
比较例 1	MX 11 : Li-2	55	36	-	-	-	-	-	4.6	6	150
比较例 2	MX 11 : Li-2	55	36	-	-	MX 12: Li-1	30	3	4.7	5.9	110
比较例 3	MX 11 : Li-2	55	10	MX 28	25	-	-	-	8.9	3.9	-
比较例 4	MX 12: Li-2	50	36	-	-	Li-2	-	1	4.6	5.7	300
实施例 1	MX 11 : Li-2	55	10	MX 28	25	MX 12: Li-1	30	3	3.7	6.4	60
实施例 2	MX 11 : Li-2	55	10	MX 28	25	Li-2	-	1	3.9	6.5	55
实施例 3	MX 5 : Li-2	50	10	MX 28	25	Li-2	-	1	3.9	7.2	25

[0716]

实施例 4	MX 6: Li-2	50	10	MX	25	Li-2	-	1	3.9	6.9	35
实施例 5	MX 8: Li-2	50	10	MX	25	Li-2	-	1	4	7.6	40
实施例 6	MX 8: Li-2	50	10	MX	25	Li-2	-	1	4.2	6.4	65
实施例 7	MX 8: Li-2	50	10	MX	25	Li-2	-	1	4.2	6.9	40
实施例 8	MX 8: Li-2	50	10	MX	25	Li-2	-	1	4.1	6.7	60
实施例 9	MX 12: Li-2	50	5	MX	30	Li-2	-	1	4.4	6.1	10

*¹=基于 ETL 1 的重量，基质化合物 MX 的重量%和锂有机络合物的重量%总共为 100 重量%。

*²=基于 ETL 2 的重量，第二电子传输层 ETL 2 的基质化合物的重量%为 100 重量%。

*³=基于 EIL 的重量，基质化合物 MX 的重量%和锂有机络合物的重量%总共为 100 重量%。

* 4=用校准的光电二极管检测光输出效率。

[0717] 顶部发光器件叠层

[0718] 在表7中，将不含第二ETL的顶部发光器件叠层与包含第二ETL的实施例进行比较。

[0719] 在比较例5中，参见下表7，器件含有第一ETL和电子注入层但不包含未掺杂的第二ETL。第一ETL包含掺杂有Li有机络合物Li-2的基质化合物MX 26。电压为4.8V且EQE效率为12.1%。

[0720] 在比较例6中，参见下表7，器件含有MX 33的未掺杂的ETL和电子注入层但不含第一ETL。电压为5.3V且EQE效率为9.8%。

[0721] 在实施例10中,参见下表7,器件包含含有掺杂有Li有机络合物Li-2的MX 26的第一ETL、含有MX 33的第二ETL和电子注入层。电压比较例5改进了0.5V且比较例6改进了1V。EQE效率与比较例5相比从12.1%提高到12.4%且与比较例6相比从9.8%提高到12.4%。

[0722] 与比较例5~7相比,包含式Ia、Ib和Ic的化合物的未掺杂的第二ETL对顶部发光器件的电压和效率具有明显的有益影响。

[0723]

表 7
顶部发光 OLED 的电压、外量子效率(EQE)和寿命
(在 15 mA/cm²下的 V、EQE; 在 15 mA/cm²下的 LT)

	ETL 1	Li 有机 络合物 的 重量% ^{*1}	d(ETL1) / nm	ETL 2 ^{*2}	d(ETL2)/ nm	EIL	Li 有机 络合物 的重量 % ^{*3}	d (EIL) / nm	在 10 mA/cm ² 下的 V /V	EQE ^{*4} /%	在 15 mA/cm ² (室温)下 的 LT/小 时
比较例 5	MX 26 : Li-2	50	36	-	-	LiQ	100	1.5	4.8	12.1	58
比较例 6	-	-	-	MX 33	36	LiQ	100	1.5	5.3	9.8	1
实施例 10	MX 26 : Li-2	50	12	MX 33	21	LiQ	100	1.5	4.3	12.4	12
实施例 11	MX 26 : Li-2	50	10	MX 33	24	LiQ	100	1.5	4.2	12.3	6
实施例 12	MX 26 : Li-2	50	6	MX 33	27	LiQ	100	1.5	4.2	13.2	3
实施例 13	MX 26 : Li-2	50	4	MX 33	30	LiQ	100	1.5	4	12.6	6
比较例 7	MX 25 : Li-2	50	36	-	-	LiQ	100	1.5	4.9	11.4	78

[0724]

实施例 14	MX 25 : Li-2	50	13	MX 33	21	LiQ	100	1.5	4.3	12.8	5
实施例 15	MX 25 : Li-2	50	10	MX 33	24	LiQ	100	1.5	4.3	13	3
实施例 16	MX 25 : Li-2	50	6	MX 33	28	LiQ	100	1.5	4.2	13	3
实施例 17	MX 25 : Li-2	50	3	MX 33	30	LiQ	100	1.5	4.2	13	1

*¹=基于 ETL 1 的重量，基质化合物 MX 的重量%和锂有机络合物的重量%总共为 100 重量%。
*²=基于 ETL 2 的重量，第二电子传输层 ETL 2 的基质化合物的重量%为 100 重量%。
*³=基于 EIL 的重量，基质化合物 MX 的重量%和锂有机络合物的重量%总共为 100 重量%。
* 4=用校准的光电二极管检测光输出效率。

[0725] ETL 1和ETL 2的厚度对顶部发光器件的器件性能的影响

[0726] 在实施例10~13中,总结了ETL 1和ETL 2的厚度对电压和效率的影响.ETL 1的厚度从12nm逐步减少到4nm,且ETL 2的厚度从21nm逐步增加到30nm.从表7能够看出,ETL 1越薄以及ETL 2越厚,电压进一步下降.ETL 1和ETL 2的厚度之和在约34nm下保持不变.对于

4nm的ETL 1和30nm的ETL 2实现最低电压(实施例13)。对于6nm的ETL 1和27nm的ETL 2实现了最高的EQE效率(实施例12)。

[0727] 总之,通过本发明的器件叠层,与现有技术相比,电压能够降低近一伏。通过调整本发明器件叠层中ETL 1和ETL 2的厚度,能够将EQE效率从12.1%提高到13.2%。

[0728] 对于不同的ETL 1组成,也已经对ETL 1和ETL 2的厚度的影响进行了试验。

[0729] 在比较例7中,ETL 1含有基质化合物MX 25和与比较例5和6相同的Li金属有机络合物。电压为4.9V且EQE效率为11.4%。

[0730] 在实施例14中,使用与比较例7相同的器件叠层,但是使用式(Ia、Ib或Ic)的本发明化合物的未掺杂的ETL 2。电压改进0.6V且EQE效率从11.4%提高到12.8%。

[0731] 在实施例14~17中,ETL 1的厚度从13nm逐步地减小到3nm,且ETL 2的厚度从21nm增加到30nm。ETL 1和ETL 2的厚度之和在在约34nm下保持恒定。从表6能够看出,电压稳定在4.2~4.3。EQE的效率也在12.8%~13%的EQE下保持稳定。

[0732] 总之,只要ETL 1和ETL 2厚度之和保持在相同的范围内,电压和效率在宽范围的ETL 1和ETL 2厚度上保持稳定。这些特征对于大规模生产有机电子器件非常重要,因为如果通过ETL 2厚度补偿,则偏离ETL 1的目标厚度对性能几乎没有影响。因此,对于ETL 1厚度给出了宽的工艺窗口。

[0733] 在顶部发光器件中ETL 1的LUMO能级对器件性能的影响

[0734] 在实施例10和14中,对具有不同ETL 1组成的两个器件进行比较。在实施例10中,ETL 1中的基质化合物的LUMO能级为-2.46V。在实施例14中,ETL 1中的基质化合物的LUMO能级为-2.59V。能够看出,即使对于非常不同的ETL 1的LUMO能级,也能够获得相同的电压。在两个实例中,EQE效率都比现有技术水平提高了。

[0735] 总之,在未掺杂的第二ETL中使用根据化学式Ia、Ib和Ic化合物的本发明器件叠层,对于在ETL 1和ETL 2中的宽范围的LUMO能级,导致下降的电压和升高的EQE效率。此外,电子注入层的性质对性能影响很小。在底部和顶部发光器件两者中对于宽范围的ETL层厚度和效率都观察到有益的影响。总之,包含根据化学式Ia、Ib和Ic化合物的本发明器件叠层为批量生产提供了显著的优势。

[0736] 测量ETL 2相对ETL 1的能级

[0737] 使用二茂铁/二茂铁离子(Fc/Fc^+)氧化还原对作为内部参比,在四氢呋喃(THF)中通过循环伏安法确定了氧化还原电位。一个简单的规则非常经常用于将氧化还原电位转化为电子亲和势和电离电位: $\text{IP}(\text{单位为eV}) = 4.84\text{eV} + e \cdot E_{\text{ox}}$ (其中分别地, E_{ox} 是相对于二茂铁/二茂铁离子(Fc/Fc^+)以伏特给出的,且 $\text{EA}(\text{单位为eV}) = 4.84\text{eV} + e \cdot E_{\text{red}}$ (E_{red} 相对于 Fc/Fc^+ 以伏特给出的)(参见B.W.D' Andrade, Org. Electron. 6, 11-20 (2005)), e 是元素电荷。在使用其它参比电极或其它氧化还原对的情况下,已知用于校正电化学电位的方法(参见A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", Wiley, 2. Ausgabe 2000)。关于所用溶液的影响的信息能够在N.G. Connelly et al., Chem. Rev. 96, 877 (1996)中找到。通常的做法是,即使不能精确校正,仍使用术语"HOMO的能量" $E_{(\text{HOMO})}$ 和"LUMO的能量" $E_{(\text{LUMO})}$ 分别作为电离能和电子亲和势的同义词(Koopmans定理)。必须考虑的是,电离电位和电子亲和势以值越大代表释放的或分别被吸收的电子的结合越强的方式给出。前沿分子轨道(HOMO、LUMO)的能量尺度与此相反。

因此,以粗略近似的方式,有效的是: $IP = -E_{(HOMO)}$ 且 $EA = E_{(LUMO)}$ 。给定的电位对应于固态电位。

[0738] 表8

[0739] 基质化合物的LUMO能级

[0740]

基质化合物	在 THF 中相对于 Fc/Fc^+ 的 LUMO/V	LUMO/eV
MX 11	-2.2	-2.64
MX 12	-2.62	-2.22
MX 25	-2.25	-2.59
MX 6	-2.42	-2.42
MX 8	-2.48	-2.36
MX 5	-2.38	-2.46
MX 28	-2.33	-2.51
MX 27	-2.33	-2.51
MX 34	-2.25	-2.59
MX 29	-2.51	-2.33
MX 33	-2.27	-2.57
MX 26	-2.38	-2.46
MX 36	-2.54	-2.3

[0741] 本发明的技术效果

[0742] 根据本发明,在未掺杂的第二ETL中含有化学式Ia、Ib和/或Ic化合物的器件与现有技术器件相比,显示显著更低的电压和更高的EQE。包含根据本发明的有机发光二极管(OLED)的装置能够在保持相同亮度的同时在更低的电压下驱动。此外,例如在便携式电子器件或显示器中,功耗降低并且电池寿命能够延长。

[0743] 根据本发明的ETL层叠层也可以用于其它发光颜色,例如绿色、红色和白色发光器件。从上述详细描述和实施例,清楚的是,在不背离本发明的主旨和范围的条件下,能够对本发明的组合物和方法进行修改和变化。因此,可以预期,在不背离本发明的主旨和范围的条件下对本发明完成的实施方案的所有修改和/或组合都在所附权利要求的范围内。

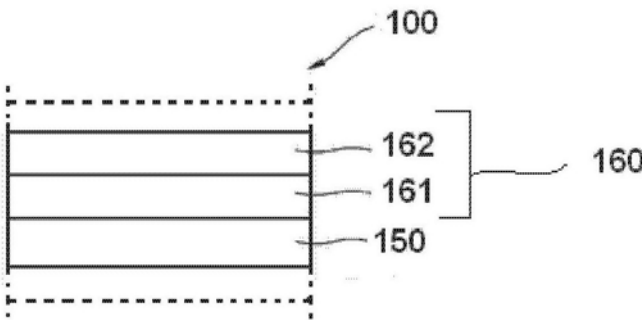


图1

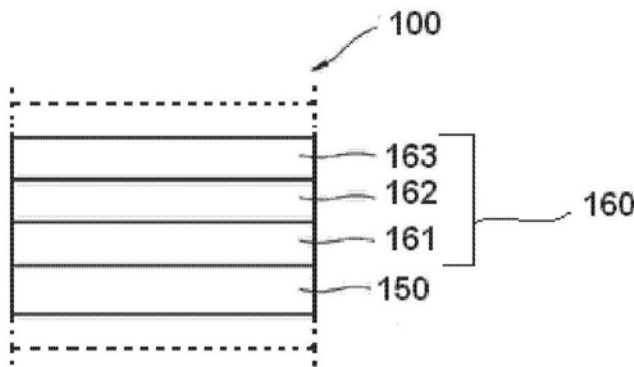


图2

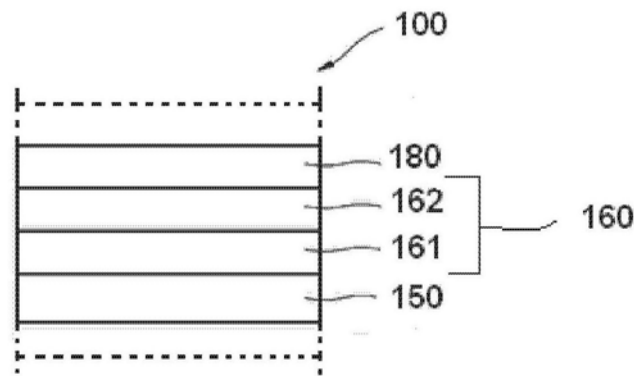


图3

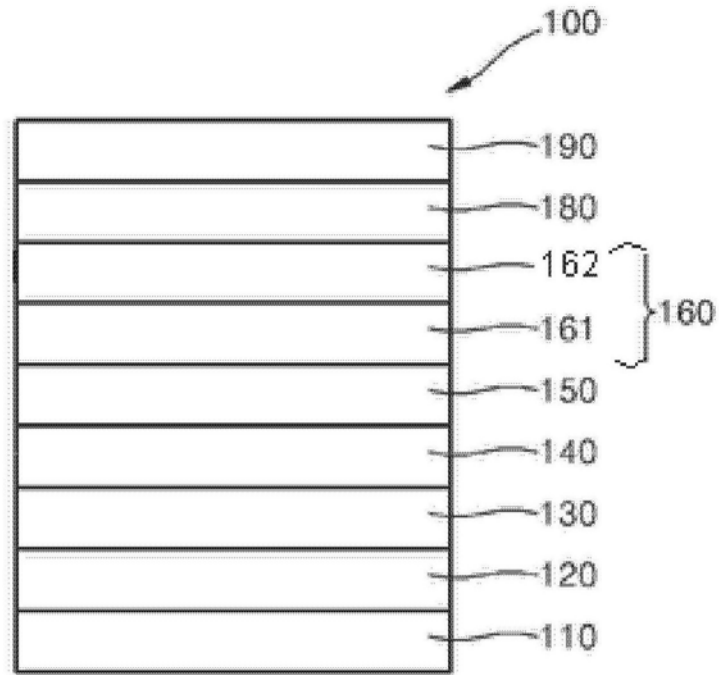


图4

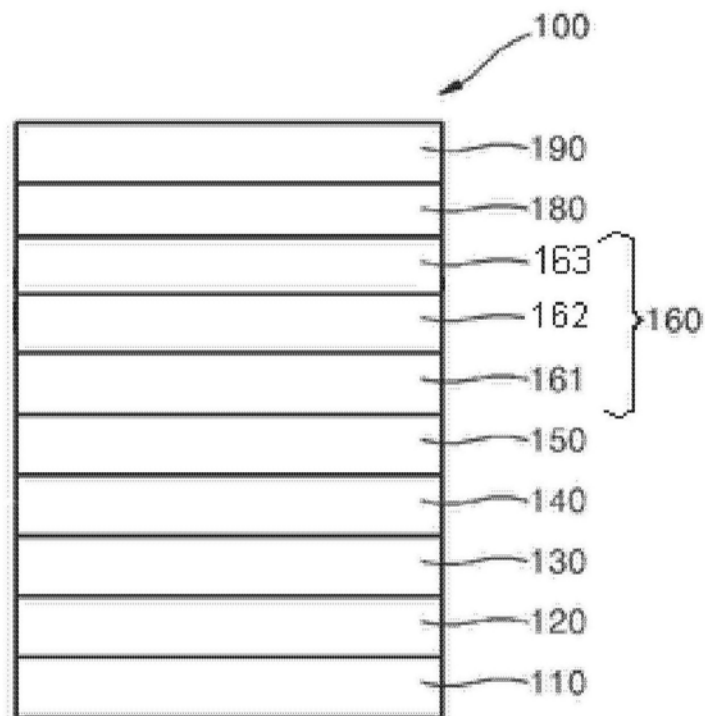


图5

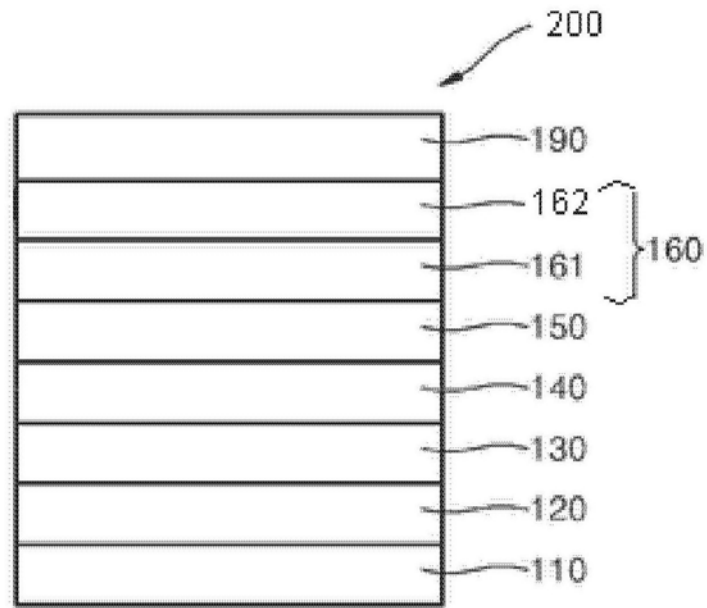


图6

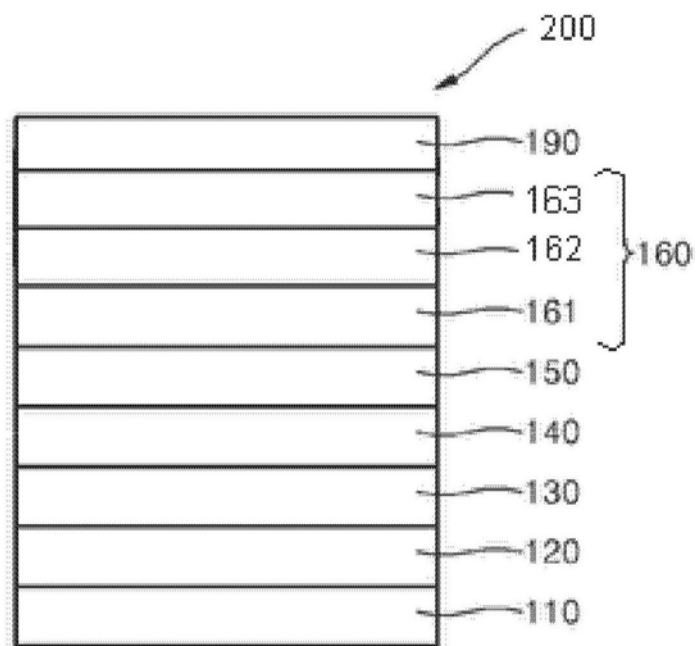


图7

专利名称(译)	在第一和第二电子传输层中包含不同基质化合物的有机发光二极管		
公开(公告)号	CN107750404A	公开(公告)日	2018-03-02
申请号	CN201680027228.7	申请日	2016-05-11
[标]申请(专利权)人(译)	诺瓦莱德公开股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	诺瓦尔德股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	诺瓦尔德股份有限公司		
[标]发明人	乌尔里希登克尔 迈克策尔纳 卡特娅格雷斐 沃洛季米尔森科维斯基 博多沃利克维茨 约翰内斯斯科尔茨 朱莉恩弗雷		
发明人	乌尔里希·登克尔 迈克·策尔纳 卡特娅·格雷斐 沃洛季米尔·森科维斯基 博多·沃利克维茨 约翰内斯·斯科尔茨 朱莉恩·弗雷		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50 C07D401/04 C07D401/14 C07D405/14		
CPC分类号	H01L51/0072 C07D401/04 C07D401/14 C07D405/14 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/185 H01L51/0003 H01L51/001 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0073 H01L51/0077 H01L51/5076 H01L51/508 H01L51/56 H01L2251/301		
代理人(译)	王潜 郭国清		
优先权	2015162788 2015-05-12 EP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及基质化合物和有机发光二极管(OLED)，所述有机发光二极管(OLED)包含发光层和至少两个电子传输层的电子传输层叠层，其中第一电子传输层和第二电子传输层包含至少一种基质化合物，其中-所述第一电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物与所述第二电子传输层的一种基质化合物或多种基质化合物不同；且另外，-所述第一电子传输层包含卤化锂和/或锂有机络合物的掺杂剂；且-所述第二电子传输层不含掺杂剂；其中-所述第二电子传输层(162)的至少一种基质化合物具有化学式Ia、Ib和/或Ic：其中Ar = 取代或未取代的具有6~20个成环碳原子的亚芳基；或亚咔唑基；ET = 具有13~40个成环碳原子的取代或未取代的芳基基团；或具有14~40个成环原子的取代或未取代的杂芳基基团。

