



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110521015 A

(43)申请公布日 2019.11.29

(21)申请号 201880013739.2

马库斯·赫默特

(22)申请日 2018.02.20

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(30)优先权数据

17156902.3 2017.02.20 EP

17156904.9 2017.02.20 EP

17156906.4 2017.02.20 EP

代理人 王潜 郭国清

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

H01L 27/32(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2019.08.19

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/054160 2018.02.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02018/150050 EN 2018.08.23

(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·黑格曼

权利要求书3页 说明书27页 附图3页

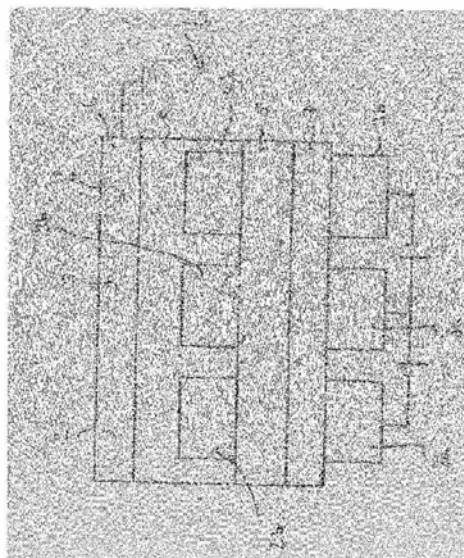
(54)发明名称

有源OLED显示器、制备有源OLED显示器的方法和化合物

(57)摘要

本发明涉及一种显示器件、用于制备所述显示器件的方法和用于其中的化学化合物,所述显示器件包含:-含有至少两个OLED像素的多个OLED像素,所述OLED像素包含阳极、阴极和有机层叠层,其中所述有机层叠层-布置在所述阴极与阳极之间并与所述阴极和阳极接触,并且-包含第一电子传输层、第一空穴传输层和设置在所述第一空穴传输层与所述第一电子传输层之间的第一发光层,和-驱动电路,其被配置成分别地驱动所述多个OLED像素的像素,其中对于所述多个OLED像素来说,所述第一空穴传输层设置在所述有机层叠层中作为由所述多个OLED像素共用的共同空穴传输层,并且所述第一空穴传输层包含:(i)至少一种由共价结合的原子构成的第一空穴传输基质化合物,和(ii)至少一种p型电掺杂剂,所述p型电掺杂剂选自金属盐以及选自包含金属阳离子和由至少4个共价结合的原子构成

的至少一个阴离子配体和/或至少一个阴离子的电中性金属络合物,其中所述p型电掺杂剂的金属阳离子选自:碱金属;碱土金属、Pb、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Cd;处于氧化态(II)或(III)的稀土金属;Al、Ga、In;和选自处于氧化态(IV)或更低氧化态的Sn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和W。



1. 一种显示器件,其包含:

-含有至少两个OLED像素的多个OLED像素,所述OLED像素包含阳极、阴极和有机层叠层,其中所述有机层叠层

-布置在所述阴极与阳极之间并与所述阴极和阳极接触,并且

-包含第一电子传输层、第一空穴传输层和设置在所述第一空穴传输层与所述第一电子传输层之间的第一发光层,和

-驱动电路,所述驱动电路被配置成分别地驱动所述多个OLED像素的像素,

其中对于所述多个OLED像素来说,所述第一空穴传输层设置在所述有机层叠层中作为由所述多个OLED像素共用的共同空穴传输层,并且所述第一空穴传输层包含:

(i) 至少一种由共价结合的原子构成的第一空穴传输基质化合物,和

(ii) 至少一种p型电掺杂剂,所述p型电掺杂剂选自金属盐以及选自电中性金属络合物,所述电中性金属络合物包含金属阳离子和由至少4个共价结合的原子构成的至少一个阴离子配体和/或至少一个阴离子,

其中所述p型电掺杂剂的金属阳离子选自碱金属;碱土金属、Pb、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Cd;处于氧化态(II)或(III)的稀土金属;Al、Ga、In;和选自处于氧化态(IV)或更低氧化态的Sn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和W。

2. 根据权利要求1所述的显示器件,其中所述阴离子和/或所述阴离子配体由至少5个、优选地至少6个、更优选地至少7个、甚至更优选地至少8个、最优选地至少9个共价结合的原子构成。

3. 根据权利要求1或2所述的显示器件,其中所述阴离子和/或阴离子配体包含至少一个选自B、C、N的原子。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的显示器件,其中所述阴离子和/或阴离子配体包含至少两个通过共价键彼此结合的选自B、C和N的原子。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的显示器件,其中所述阴离子和/或阴离子配体包含至少一个选自H、N、O、F、Cl、Br和I的外围原子。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的显示器件,其中所述阴离子和/或阴离子配体包含至少一个吸电子基团,所述吸电子基团选自卤代烷基、卤代(杂)芳基、卤代(杂)芳基烷基、卤代烷基磺酰基、卤代(杂)芳基磺酰基、卤代(杂)芳基烷基磺酰基、氰基。

7. 根据权利要求6所述的显示器件,其中所述吸电子基团是全卤代基团。

8. 根据权利要求7所述的显示器件,其中全卤代的所述吸电子基团是全氟代基团。

9. 根据前述权利要求中任一项所述的显示器件,其中所述p型掺杂剂的金属阳离子选自Li(I)、Na(I)、K(I)、Rb(I)、Cs(I);Mg(II)、Ca(II)、Sr(II)、Ba(II)、Sn(II)、Pb(II)、Mn(II)、Fe(II)、Co(II)、Ni(II)、Zn(II)、Cd(II)、Al(III);处于氧化态(III)的稀土金属、V(III)、Nb(III)、Ta(III)、Cr(III)、Mo(III)、W(III)、Ga(III)、In(III),以及选自Ti(IV)、Zr(IV)、Hf(IV)、Sn(IV)。

10. 根据前述权利要求3-9中任一项所述的显示器件,其中在所述p型掺杂剂的分子中,所述阴离子和/或所述阴离子配体的最接近于所述金属阳离子的原子是C或N原子。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的显示器件,其中通过添加一个或多个质子从所述阴离子和/或阴离子配体形成的电中性共轭酸在1,2-二氯乙烷中的酸性高于HCl的酸性,

优选地高于HBr的酸性,更优选地高于HI的酸性,甚至更优选地高于氟代硫酸的酸性,最优选地高于高氯酸的酸性,其中在1,2-二氯乙烷中的所述酸性的测量是按照Journal of Organic Chemistry (2011), 76 (2), 第391-395页的公开内容进行的。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的显示器件,其中所述p型电掺杂剂的通过标准量子化学方法计算并以绝对真空标度表示的最低未占分子轨道的能级,比所述第一空穴传输基质化合物的通过标准量子化学方法计算的最高占据轨道的能级高至少0.5eV,优选地高至少0.6eV,更优选地高至少0.8eV,甚至更优选地高至少1.0eV,最优选地高至少1.2eV,其中所述标准量子化学方法使用软件包TURBOMOLE,其中利用DFT泛函B3LYP和基组def2-TZVP。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的显示器件,其中所述第一空穴传输基质化合物是有机化合物,优选为包含至少6个、优选地至少10个离域电子的共轭体系的有机化合物;此外优选地,所述第一空穴传输基质化合物包含至少一个三芳基胺结构部分,更优选地,所述第一空穴传输基质化合物包含至少两个三芳基胺结构部分。

14. 一种用于制备根据前述权利要求中任一项所述的显示器件的方法,所述方法包括其中使所述第一空穴传输基质化合物和p型电掺杂剂相互接触置于高于50℃的温度下处理的至少一个步骤。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中

(i) 将所述p型掺杂剂和所述第一空穴传输基质化合物分散在溶剂中,

(ii) 将分散系沉积在固相载体上,并且

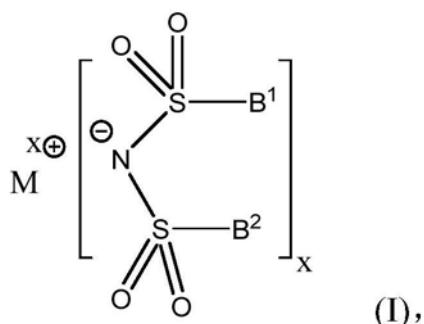
(iii) 在升高的温度下使所述溶剂蒸发。

16. 根据权利要求14所述的方法,所述方法还包括其中在低压下、优选地在低于 1×10^{-2} Pa的压力和高于50℃的温度下、更优选地在低于 5×10^{-2} Pa的压力和高于80℃的温度下、甚至更优选地在低于 1×10^{-3} Pa的压力和高于120℃的温度下、最优选地在低于 5×10^{-4} Pa的压力和高于150℃的温度下使所述p型掺杂剂蒸发的至少一个步骤。

17. 根据权利要求14至16所述的方法,其中所述p型掺杂剂以固体水合物形式使用。

18. 根据权利要求16所述的方法,其中所述p型掺杂剂作为包含少于0.10重量%的水、优选地少于0.05重量%的无水固体使用。

19. 一种式(I)的化合物



其中

M^{x+} 是选自碱金属、碱土金属、稀土金属和Al、Ga、In、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn和Cd的金属的x价阳离子;

x对于选自碱金属的M来说为1;对于选自碱土金属、Pb、Mn、Fe、Co、Ni、Zn和Cd的M来说为

2;对于选自稀土金属的M来说为2或3;对于Al、Ga、In来说为3;对于Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W来说为2、3或4;并且对于Sn来说为2或4;

B¹和B²独立地选自全卤代的C₃至C₂₀烷基、C₃至C₂₀环烷基或C₃至C₂₀芳基烷基;

条件是排除了其中满足下述条件的具有式(I)的化合物:

a) M选自碱金属、Mg、Ca和Zn,并且B¹和B²独立地选自全氟代的直链伯烷基,或

b) M是Li,并且B¹和B²是全氟代异丙基。

20. 根据权利要求18所述的化合物,其中M选自Mg(II)、Mn(II)和Zn(II)。

21. 根据权利要求18或19所述的化合物,所述化合物处于固体形式,优选地处于包含少于0.10重量%水的固体形式,更优选地处于包含少于0.05重量%水的固体形式,最优选地处于包含少于0.05重量%水的固体结晶形式。

22. 根据权利要求18或19所述的化合物,所述化合物处于固体结晶水合物的形式,优选地处于水含量在下述范围内的固体结晶水合物的形式:

(i) 30.33mol%至36.33mol%,优选地31.00mol%至35.66mol%,更优选地31.00mol%至35.66mol%,甚至更优选地31.66mol%至35.00mol%,甚至更优选地32.33mol%至34.33mol%,最优选地33.00mol%至33.66mol%;或

(ii) 18.20mol%至21.80mol%,优选地18.60mol%至21.40mol%,更优选地19.00mol%至21.00mol%,甚至更优选地19.40mol%至20.60mol%,最优选地19.80mol%至20.20mol%。

有源OLED显示器、制备有源OLED显示器的方法和化合物

[0001] 本公开涉及具有多个OLED像素并在由至少两个像素共用的空穴注入和/或空穴传输层中包含非氧化性p型掺杂剂的有源OLED显示器,制备所述有源OLED显示器的方法和特别适合于所述显示器的化合物。

背景技术

[0002] 对于包含共用共同空穴传输层的多个OLED像素的有源OLED显示器来说,对布置在阳极与发光层之间并由所述多个像素共用的层中使用的半导体材料设置了具有挑战性的要求。一方面,所述材料应该能够使各个像素在尽可能低的工作电压下各自驱动。另一方面,应该避免邻近像素之间的所谓的电串扰。在通过引用并入本文的申请W02016/050834教导了这些矛盾的要求可以通过电导率在 $1 \times 10^{-3} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 至 $1 \times 10^{-8} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 范围内、最有利地在 $1 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 至 $1 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 之间的p型掺杂的层来实现。这些低电导率的p型掺杂的空穴传输层,可以通过在就其深的HOMO能级而言可掺杂性不良的基质中使用现有技术常用的氧化还原掺杂剂如强烈接受电子的轴烯化合物来实现。然而,对满足这些标准并在其它参数方面例如从加工性能和器件稳定性的观点来看改善的p型掺杂剂,存在着持续不断的需求。

发明内容

[0003] 一个目的是提供改进的有源OLED显示器和能够实现这种改进的改进材料。一方面,所述有源OLED显示器的邻近像素之间的电串扰应该被降低。另一方面,所述改进的材料应该能够进行稳健的显示器制造,例如就在包括所述器件或其特定层在升高的温度下的处理的任何加工步骤期间改进的器件稳定性而言进行稳健的显示器制造。

[0004] 所述目的通过一种显示器件得以实现,所述显示器件包含:

[0005] -含有至少两个OLED像素的多个OLED像素,所述OLED像素包含阳极、阴极和有机层叠层,其中所述有机层叠层

[0006] -布置在所述阴极与阳极之间并与所述阴极和阳极接触,并且

[0007] -包含第一电子传输层、第一空穴传输层和设置在所述第一空穴传输层与所述第一电子传输层之间的第一发光层,和

[0008] -驱动电路,其被配置成分别地驱动所述多个OLED像素的像素,

[0009] 其中对于所述多个OLED像素来说,所述第一空穴传输层设置在所述有机层叠层中作为由所述多个OLED像素共用的共同空穴传输层,并且所述第一空穴传输层包含:

[0010] (i) 至少一种由共价结合的原子构成的第一空穴传输基质化合物,和

[0011] (ii) 至少一种p型电掺杂剂,所述p型电掺杂剂选自金属盐以及选自包含金属阳离子和由至少4个共价结合的原子构成的至少一个阴离子配体和/或至少一个阴离子的电中性金属络合物,

[0012] 其中所述p型电掺杂剂的金属阳离子选自:碱金属;碱土金属、Pb、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Cd;处于氧化态(II)或(III)的稀土金属;Al、Ga、In;和选自处于氧化态(IV)或更低氧化态的Sn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和W。

[0013] 在一个实施方式中,所述阴离子和/或阴离子配体通过氧原子、优选地通过两个氧原子结合到所述p型掺杂剂的金属阳离子。

[0014] 应该理解,术语“结合”涵盖了所述p型掺杂剂的结构,在所述结构中所述金属阳离子与一个或多个氧原子之间的距离短于所述金属阳离子与所述阴离子和/或阴离子配体的任何其它原子之间的距离。

[0015] 例如,一些二价和/或三价金属的双(磺酰基)酰亚胺络合物的固态结构研究揭示,所述双(磺酰基)酰亚胺配体可能通过磺酰基的氧原子而不是通过事实上可能布置得比所述氧原子更远离中心金属原子的酰亚胺的氮原子附连到所述中心金属原子。

[0016] 在一个实施方式中,所述阴离子和/或阴离子配体的在所述金属盐和/或金属络合物中结合到所述金属阳离子的氧原子,在二氯乙烷中具有比所述阴离子和/或阴离子配体的至少一个非氧原子更低的碱性。

[0017] 类似地,在另一个实施方式中,所述阴离子和/或阴离子配体的在所述金属盐和/或金属络合物中结合到所述金属阳离子的每个氧原子,在二氯乙烷中具有比所述阴离子和/或阴离子配体的至少一个非氧原子更低的碱性。应该理解,所述阴离子和/或阴离子配体中的原子在环境例如在1,2-二氯乙烷中的碱性,与通过添加一个或多个质子形成的电中性共轭酸的相应的互变异构体形式在相同环境中的酸性成反比。作为用于比较各种不同酸的通用工具的在1,2-二氯乙烷中的酸性的测量,描述在Journal of Organic Chemistry (2011), 76 (2), 第391-395页中。应该理解,如果必须评估阴离子和/或阴离子配体中的特定原子的碱性,则所述电中性共轭酸的“相应的互变异构体形式”是通过向所述特定原子添加质子而形成的酸。

[0018] 在一个实施方式中,所述阴离子和/或阴离子配体由至少5个、优选地至少6个、更优选地至少7个、甚至更优选地至少8个、最优选地至少9个共价结合的原子构成。

[0019] 在一个实施方式中,所述阴离子和/或阴离子配体包含至少一个选自B、C、N的原子。

[0020] 在一个实施方式中,所述阴离子和/或阴离子配体包含至少两个共价键彼此结合的选自B、C和N的原子。

[0021] 在一个实施方式中,所述阴离子和/或阴离子配体包含至少一个选自H、N、O、F、Cl、Br和I的外围原子。“外围原子”应该被理解为共价结合到所述阴离子和/或阴离子配体的仅仅一个原子的原子。相反,共价结合到所述阴离子和/或阴离子配体的至少两个其它原子的原子归为内部原子。

[0022] 共价键应该被理解为在两个所评估的原子之间存在电子密度共享的任何键合相互作用,其中所述键合比范德华色散相互作用更强;为简化起见,可以将10kJ/mol的结合能当作任意性的下限。在这个意义上,所述术语包括配位键或氢键。然而,包含氢键的阴离子和/或阴离子配体不是特别优选的。

[0023] 在一个实施方式中,所述阴离子和/或阴离子配体包含至少一个吸电子基团,其选自卤代烷基、卤代(杂)芳基、卤代(杂)芳基烷基、卤代烷基磺酰基、卤代(杂)芳基磺酰基、卤代(杂)芳基烷基磺酰基、氰基。应该理解,为简便起见,卤代(杂)芳基意味着“卤代芳基或卤代杂芳基”,卤代(杂)芳基烷基意味着“卤代杂芳基烷基或卤代芳基烷基”,卤代(杂)芳基磺酰基意味着“卤代杂芳基磺酰基或卤代芳基磺酰基”,卤代(杂)芳基烷基磺酰基意味着“卤

代杂芳基烷基磺酰基或卤代芳基烷基磺酰基”。

[0024] 在一个实施方式中,所述吸电子基团是全卤代基团。应该理解,术语“卤代”意味着包含外围或内部氢原子的基团的至少一个氢原子被选自F、Cl、Br和I的原子代替。还应该理解,在全卤代基团中,在未取代基团中包含的所有氢原子都被独立地选自F、Cl、Br和I的原子代替。因此,全氟代基团应该被理解为其中代替氢原子的所有卤素原子都是氟原子的全卤代基团。

[0025] 在一个实施方式中,所述p型掺杂剂的金属阳离子选自Li (I)、Na (I)、K (I)、Rb (I)、Cs (I)、Mg (II)、Ca (II)、Sr (II)、Ba (II)、Sn (II)、Pb (II)、Mn (II)、Fe (II)、Co (II)、Ni (II)、Zn (II)、Cd (II)、Al (III)、处于氧化态 (III) 的稀土金属、V (III)、Nb (III)、Ta (III)、Cr (III)、Mo (III)、W (III)、Ga (III)、In (III) 以及选自Ti (IV)、Zr (IV)、Hf (IV)、Sn (IV)。

[0026] 在一个实施方式中,在所述p型掺杂剂分子中,所述阴离子和/或阴离子配体的最接近于所述金属阳离子的原子是C或N原子。

[0027] 在一个实施方式中,通过添加一个或多个质子从所述阴离子和/或阴离子配体形成的电中性共轭酸在1,2-二氯乙烷中的酸性高于HCl的酸性,优选地高于HBr的酸性,更优选地高于HI的酸性,甚至更优选地高于氟代硫酸的酸性,最优选地高于高氯酸的酸性。

[0028] 在一个实施方式中,所述p型电掺杂剂的通过标准量子化学方法计算并以绝对真空标度表示的最低未占分子轨道的能级,比所述共价空穴传输化合物的通过标准量子化学方法计算的最高占据轨道的能级高至少0.5eV,优选地高至少0.6eV,更优选地高至少0.8eV,甚至更优选地高至少1.0eV,最优选地高至少1.2eV。

[0029] 所述标准量子化学方法可以是使用DFT泛函B3LYP和基组def2-TZVP的软件包TURBOMOLE。

[0030] 在一个实施方式中,所述第一空穴传输基质化合物是有机化合物,优选为包含至少6个、更优选地至少10个离域电子的共轭体系的有机化合物;此外优选地,所述第一空穴传输基质化合物包含至少一个三芳基胺结构部分,更优选地,所述第一空穴传输基质化合物包含至少两个三芳基胺结构部分。

[0031] 所述目的还通过一种制备符合前述任一实施方式 of 的显示器件的方法得以实现,所述方法包括其中使所述空穴传输基质化合物和p型电掺杂剂相互接触置于高于50℃的温度下处理的至少一个步骤。

[0032] 应该理解,“相互接触”意味着在凝聚相中存在两种组分或它们存在于享有共同相界面的两个凝聚相中。

[0033] 所述方法还可以包括其中在低压下、优选地在低于 1×10^{-2} Pa的压力和高于50℃的温度下、更优选地在低于 5×10^{-2} Pa的压力和高于80℃的温度下、甚至更优选地在低于 1×10^{-3} Pa的压力和高于120℃的温度下、最优选地在低于 5×10^{-4} Pa的压力和高于150℃的温度下使所述p型掺杂剂蒸发的至少一个步骤。

[0034] 在一个实施方式中,所述方法可以包括下述步骤,其中:

[0035] (i) 将所述p型掺杂剂和所述第一空穴传输基质化合物分散在溶剂中,

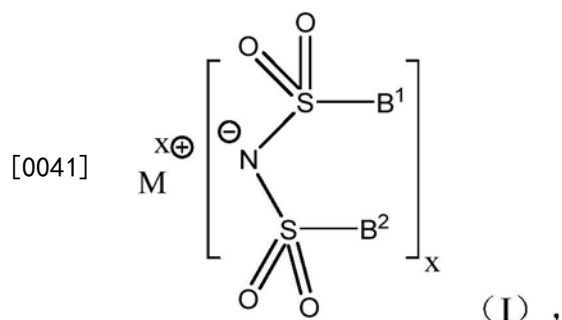
[0036] (ii) 将所述分散系沉积在固相载体上,并且

[0037] (iii) 在升高的温度下使所述溶剂蒸发。

[0038] 在一个实施方式中,所述p型掺杂剂可以以固体水合物形式使用。

[0039] 在另一个实施方式中,所述p型掺杂剂可以作为包含少于0.10重量%的水、优选地少于0.05重量%的水的无水固体使用。

[0040] 所述目的也通过具有式(I)的化合物来实现



[0042] 其中

[0043] $M^x\oplus$ 是选自碱金属、碱土金属、稀土金属和Al、Ga、In、Sn、Pb、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Zn和Cd的金属的x价阳离子；

[0044] x对于选自碱金属的M来说为1；对于选自碱土金属、Pb、Mn、Fe、Co、Ni、Zn和Cd的M来说为2；对于选自稀土金属的M来说为2或3；对于Al、Ga、In来说为3；对于Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W来说为2、3或4；并且对于Sn来说为2或4；

[0045] B^1 和 B^2 独立地选自全卤代的 C_3 至 C_{20} 烷基、 C_3 至 C_{20} 环烷基或 C_3 至 C_{20} 芳基烷基；

[0046] 条件是排除了其中满足下述条件的具有式(I)的化合物：

[0047] a) M选自碱金属、Mg、Ca和Zn，并且 B^1 和 B^2 独立地选自全氟代直链伯烷基，或

[0048] b) M是Li，并且 B^1 和 B^2 是全氟代异丙基。

[0049] 在一个实施方式中，M选自Mg(II)、Mn(II)和Zn(II)。

[0050] 在一个实施方式中，所述符合式(I)的化合物以固体形式，优选地以包含少于0.10重量%水的固体形式，更优选地以包含少于0.05重量%水的固体形式，最优选地以包含少于0.05重量%水的固体结晶形式提供。

[0051] 在另一个实施方式中，所述符合式(I)的化合物以固体结晶水合物的形式，优选地以水含量在下述范围内的固体结晶水合物的形式提供：

[0052] (i) 30.33mol%至36.33mol%，优选地31.00mol%至35.66mol%，更优选地31.00mol%至35.66mol%，甚至更优选地31.66mol%至35.00mol%，甚至更优选地32.33mol%至34.33mol%，最优选地33.00mol%至33.66mol%；或

[0053] (ii) 18.20mol%至21.80mol%，优选地18.60mol%至21.40mol%，更优选地19.00mol%至21.00mol%，甚至更优选地19.40mol%至20.60mol%，最优选地19.80mol%至20.20mol%。

[0054] 发明效果

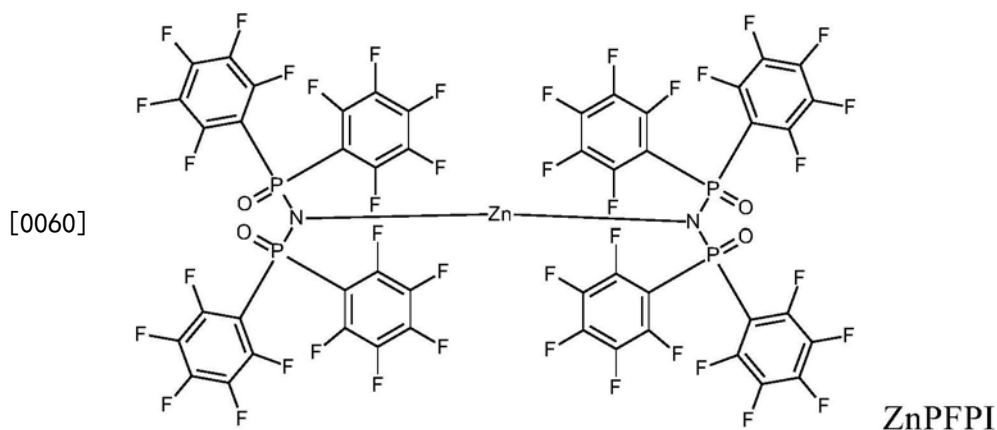
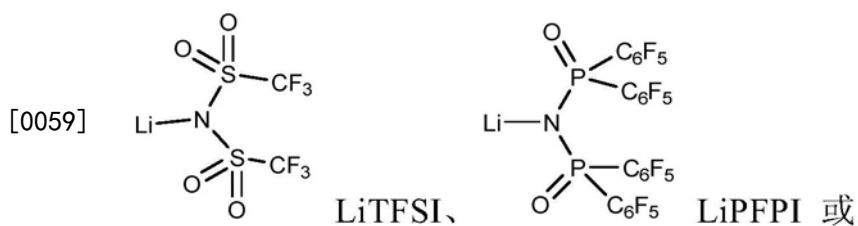
[0055] 包含在有机半导体器件中的材料的重要性质是它们的导电性。在如W02016/050834中所述具有结构化阳极和共用至少一个空穴传输和/或空穴注入层的至少两个像素的显示器件中，所述共用层的有限导电性对于在所述显示器中获得低水平的不想要的电串扰来说可能是有利的。另一方面，所述共用层的非常低的导电性可提高所述显示器的工作电压。W02016/050834教导了代表这些相互矛盾的要求之间的折中的导电性范围。

[0056] 然而，本申请的作者令人吃惊地发现，基于一些金属盐和金属络合物的p型电掺杂

剂能够在一些条件下制备p型掺杂的材料和/或p型掺杂的层,其提供从现有技术阳极向现有技术空穴传输基质的稳定的空穴注入,而不将自由载荷子的浓度实质性提高到高于与在纯净基质中观察到的电导率相对应的水平。

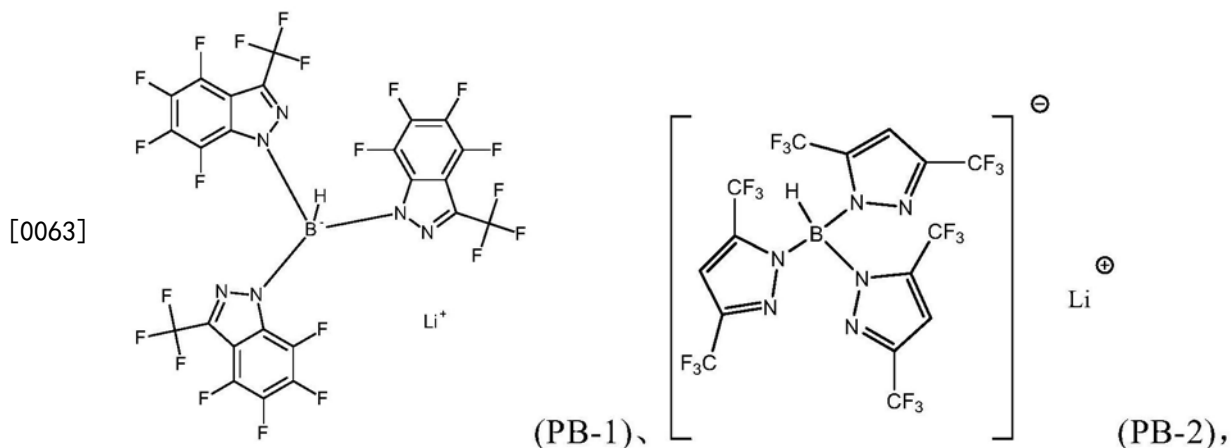
[0057] 这个令人吃惊的发现提供了建造在完全可比的电压下工作的W02016/050834的显示器的机会,尽管由所述多个像素共用的空穴传输和/或空穴注入层具有低于W02016/050834中所公开的 $1 \times 10^{-5} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 至 $1 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 之间的最适范围的电导率。本公开的掺杂剂能够使W02016/050834的显示器件在由所述多个像素共用的p型掺杂的层中的电导率水平接近于可用测量程序的检测极限或低于所述检测极限的情况下高效工作。因此,本申请的掺杂剂还能够抑制OLED显示器中的电串扰,并为设计表现出非常低的电串扰水平的高效OLED显示器提供新的机会。这些由作者做出的观察将被进一步更详细的描述。

[0058] 在由本申请人提交、现在作为EP 3 133 663公布的通过引用并入本文的在先申请EP15181385中,一些作者描述了将一些金属酰亚胺如



[0061] 成功地用作有机电子器件中的空穴注入材料。

[0062] 与类似的金属酰亚胺化合物的进一步研究并行地,所述作者令人吃惊地发现一些结构完全不同的化合物即金属硼酸盐络合物如



[0064] 也可以以类似的方式使用。

[0065] 一些作者在另一份申请即EP17209023中公开了一种通过锌磺酰胺络合物的升华制备的化合物E3,其具有 $C_{42}F_{48}N_6O_{13}S_6Zn_4$ 的组成,并以属于空间群 $P\ 1\ 2_1\ 1$ 的单斜晶格结晶,其中单位晶胞维度为 $a = 14.1358\ (5)\ \text{\AA}$, $\alpha = 90^\circ$; $b = 16.0291\ (6)\ \text{\AA}$, $\beta = 113.2920\ (10)$; $c = 15.9888\ (6)\ \text{\AA}$, $\gamma = 90^\circ$,并且单元晶胞体积为 $3327.6\ (2)\ \text{\AA}^3$ 。这种化合物具有图5中所示结构,所述结构包含中心氧二价阴离子,其被由4个四面体布置的锌二价阳离子构成的第一配位球和由6个磺酰胺配体构成的第二配位球包围,所述磺酰胺配体用三原子的-N-S-O-桥桥接所述 Zn_4 簇的所有6条边。

[0066] 最令人吃惊的是,作者发现所有这些结构不同的化合物,取决于掺杂的材料和/或层的制备期间的加工条件,在它们的p型掺杂活性上都表现出两种不同的模式。

[0067] 在第一种模式中,用这些化合物(其可以被统称为金属盐和/或具有阴离子配体的电中性金属络合物)掺杂的半导体材料和/或层表现出可以良好测量的导电率,其与用典型的氧化还原p型掺杂剂掺杂的材料和/或层相比仅仅略低。看上去这种模式发生在所述掺杂的材料和/或层接触即使仅仅痕量的氧的情况下。

[0068] 在第二种模式中,从所公开的金属盐和/或包含阴离子配体的电中性金属络合物掺杂的半导体材料和/或层表现出几乎不可测量的电导率。这种模式发生在整个加工期间严格避免氧接近所述掺杂的材料和/或层的情况下。作者发现,尽管在第二种模式中材料和/或层的导电率极低,但包含这些材料和/或层特别是作为空穴传输或空穴注入层的器件仍表现出对应于出色的空穴注入的电学特性。

[0069] p型掺杂活性的上述两种模式的存在为所公开的p型掺杂剂提供了它们在有机电子器件、特别是包含构造在享有共同空穴传输层的多个像素中的阳极的显示器中使用的独特的通用性。所述共同的p型掺杂的层的导电率可以通过利用所述第一掺杂模式被设定在W02016/050834中教导的限度内,或利用所述第二掺杂模式被设定到低于这些限度。

[0070] 此外,由所述作者做出的最新研究提供了线索,即用所提出的金属盐和/或金属络合物掺杂的材料和/或层可表现出有利的热稳定性,特别是在按照上述第二种p型掺杂作用模式提供的材料中时情况如此。这些性质同样可特别适合于将所述公开的p型掺杂剂用于AMOLED显示器中,因为将这些显示器构造成分开的像素的必要性,通常需要p型掺杂的层的热处理或使用可能导致在先沉积的p型掺杂的层的不可避免的加热的另一种处理。

[0071] 在本发明的特定实施方式中,作者提供了与EP15181385中测试的化合物相比包含体积更大的氟代侧链的新的酰胺化合物。这种变化产生了所述新化合物的有利的储存性质,其基本上不吸湿,并且即使在高的空气湿度下也保持固体,而LiTFSI和类似的TFSI盐具有潮解的倾向性。

[0072] 详细描述

[0073] 薄层样品的电导率可以例如通过所谓的两点法测量。就此而言,将电压施加到所述薄层并测量流过所述薄层的电流。通过考虑触点的几何形状和所述样品的层厚度,得出电阻率和相应的电导率。本申请的作者使用的用于电导率测量的实验设置能够在受控条件下、特别是对于沉积的层与包含氧的气氛的接触来说受控的条件下沉积p型掺杂的层并进行电导率测量。就此而言,整个沉积-测量序列可以在手套箱或包含受控气氛的腔室中使用

溶液加工技术进行,或完全在真空室中使用真空热蒸发(VTE)作为特别适合于以第二种模式掺杂的材料和/或层的可选方法来进行。

[0074] 所述第一空穴传输层的电导率可以低于 $1 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$,优选地低于 $1 \times 10^{-7} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$,更优选地低于 $1 \times 10^{-8} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。或者,倘若所使用的电导率测量方法的检测极限低于 $1 \times 10^{-6} \text{S} \cdot \text{m}^{-1}$,则优选地所述第一空穴传输层的电导率低于所述检测极限。

[0075] 可以为所述OLED显示器中的多个OLED像素形成所述第一空穴传输层(HTL)。在一个实施方式中,所述第一HTL可以扩展到所述OLED显示器中所述多个像素中的所有像素。同样地,所述阴极可以作为用于所述多个像素的共同阴极形成。所述共同阴极可以扩展到所述OLED显示器中所述多个像素中的所有像素。每个单个像素可以具有它自己的阳极,其可以不触碰其它单个像素的阳极。

[0076] 任选地,对于所述多个OLED像素中的一个或多个像素来说,在有机层之后可以提供:空穴阻挡层,电子注入层和/或电子阻挡层。

[0077] 此外,所述有源OLED显示器具有驱动电路,其被配置成分别地驱动设置在所述OLED显示器中的所述多个像素的各个像素。在一个实施方式中,分别地驱动的步骤可以包括分别控制施加到所述各个像素的驱动电流。

[0078] 所述第一HTL由用所述p型掺杂剂电掺杂的空穴传输基质(HTM)材料制成。所述空穴传输基质材料可以用超过一种p型掺杂剂电掺杂。应该理解,所述HTM材料可以由一种或多种HTM化合物构成,而术语空穴传输材料是更广义的术语,在整个本申请中用于包含至少一种空穴传输基质化合物的所有半导体材料。对所述空穴传输基质材料没有特别限制。通常,它是允许嵌入所述p型掺杂剂的由共价结合的原子构成的任何材料。在这种意义上,主要具有共价键的无限无机晶体如硅或锗或极度交联的无机玻璃如硅酸盐玻璃,不落于所述空穴传输基质材料的定义范围之内。优选地,所述空穴传输基质材料可以由一种或多种有机化合物构成。

[0079] 所述第一空穴传输层可以具有小于50nm、小于40nm、小于30nm、小于20nm或小于15nm的厚度。

[0080] 所述第一空穴传输层可以具有大于3nm、大于5nm、大于8nm或大于10nm的厚度。

[0081] 在所述第一空穴传输层的一个实施方式中,所述p型掺杂剂可以均匀且各向同性地分布。在另一个实施方式中,所述p型掺杂剂可以与所述基质均匀混合,但所述p型掺杂剂的浓度可以表现出跨层的梯度。在一个实施方式中,所述第一空穴传输层可以包含子层,其中所述p型掺杂剂的以重量和/或体积计的量可以超过可另外包含在所述层中的其它组分的总量。

[0082] 在一个实施方式中,以所述子层的总重量计,所述p型掺杂剂的重量浓度可以超过50%;或者,相对于所述层的总重量,所述p型掺杂剂可以占至少75重量%、或至少90重量%、或至少95重量%、或至少98重量%、或至少99重量%、或至少99.5重量%或至少99.9重量%。出于简化的目的,所述第一传输层的通过仅仅沉积所述p型掺杂剂而制备的任何子层,可以被称作纯净(空穴注入)p型掺杂剂子层。

[0083] 这同样可以适用于所述显示器件中与所述第一空穴传输层类似,可包含与金属盐和/或金属络合物接触的空穴传输基质的类似组合的任何其它层。

[0084] 例如,包含在所述显示器件中的像素可以包含空穴产生层,其在一个实施方式中

可由用所述p型掺杂剂均匀掺杂的空穴传输基质构成。在另一个实施方式中,所述空穴产生层可包含子层,其中所述p型掺杂剂的以重量和/或体积计的量超过其它组分的总量。

[0085] 所述阳极可以由透明导电氧化物(TCO)如铟锡氧化物(ITO)或铝锌氧化物(AZO)制成。或者,所述阳极可以由一个或多个薄的金属层制成,产生半透明阳极。在另一个实施方式中,所述阳极可以由厚的金属层制成,其对可见光来说不透明。

[0086] 所述OLED像素可以包含设置所述第一空穴传输层与发光层之间的电子阻挡层(EBL)。所述EBL可以与所述第一HTL和EML直接接触。所述电子阻挡层可以是由有机空穴传输基质材料制成的未电掺杂的层(换句话说,它可不含电掺杂剂)。所述第一空穴传输层的有机空穴传输基质材料的组成可以与所述电子阻挡层的有机空穴传输基质材料的组成相同。在本发明的另一个实施方式中,两种空穴传输基质材料的组成可以不同。

[0087] 所述EBL可以具有大于30nm、大于50nm、大于70nm、大于100nm或大于110nm的层厚度。

[0088] 所述EBL的厚度可以小于200nm、小于170nm、小于140nm或小于130nm。与所述EBL相比,所述共同的HTL可以薄约一个数量级。

[0089] 形成所述电子阻挡层的每种化合物的以针对为零的真空能级的绝对标度表示的最高占据分子轨道(HOMO)能级,可以高于形成所述共同空穴传输层的空穴传输基质材料的任何化合物的HOMO能级。

[0090] 所述电子阻挡层的有机基质材料的空穴迁移率可以等于或高于所述空穴传输层的基质材料的空穴迁移率。

[0091] 所述共同HTL和/或EBL的空穴传输基质(HTM)材料可以选自包含离域电子的共轭体系的化合物,所述共轭体系包含至少两个叔胺氮原子的孤对电子。

[0092] 用于所述掺杂的空穴传输层和/或共同空穴传输层的空穴传输基质材料的适合的化合物可以选自已知的空穴传输基质(HTM),例如选自三芳基胺化合物。用于所述掺杂的空穴传输材料的HTM可以是包含离域电子的共轭体系的化合物,其中所述共轭体系包含至少两个叔胺氮原子的孤对电子。实例是N4,N4'-二(萘-1-基)-N4,N4'-二苯基-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(HT1)和N4,N4,N4'',N4'''四([1,1'-联苯]-4-基)-[1,1':4',1''-三联苯]-4,4''-二胺(HT4)。三联苯二胺HTM的合成描述在例如W02011/134458 A1、US 2012/223296 A1或W02013/135237A1中;1,3-苯二胺基质描述在例如W0 2014/060526 A1中。这些文献通过引用并入本文。许多三芳基胺HTM是可商购的。

[0093] 所述OLED显示器的发光层可以包含多个子区域,每个所述子区域被指派给来自于所述多个像素的像素之一。对应于所述显示器的发光层的子区域的所述各个像素的发光层,优选地不触碰邻近像素的发光层。在显示器制造过程中,包含各个像素的EML的有机层可以通过已知方法例如通过精细金属掩模(FMM)、激光诱导热成像(LITI)和/或喷墨印刷(IJP)图案化在顶部发光、底部发光或底部发光微腔中(参见例如Chung等,(2006),70.1:特邀论文:大尺寸全彩色AMOLED TV:进展和问题(Large-Sized Full Color AMOLED TV: Advancements and Issues),SID Symposium Digest of Technical Papers,37:1958-1963.doi:10.1889/1.2451418;Lee等,(2009),53.4:使用LTPS-TFT和RGB FMM的31英寸全HD AMOLED TV的开发(Development of 31-Inch Full-HD AMOLED TV Using LTPS-TFT and RGB FMM),SID Symposium Digest of Technical Papers,40:802-804.doi:10.1889/

1.3256911)。可以提供RGB布局。

[0094] 对于所述多个OLED像素来说,共同电子传输层可以由设置所述多个OLED像素的有机层叠层中的电子传输层形成。

[0095] 所述共同电子传输层可以包含有机电子传输基质(ETM)材料。此外,所述共同电子传输层可以包含一种或多种n型掺杂剂。用于所述ETM的适合的化合物含有芳族或杂芳族结构组成部分,正如在文献EP 1 970 371 A1或WO 2013/079217 A1中所公开的。

[0096] 所述阴极可以由具有低逸出功的金属或金属合金制成。由TCO制成的透明阴极在本领域中也是公知的。

[0097] 所述有机层叠层可以由分子量小于2000g/mol的有机化合物制成。在可选的实施方式中,所述有机化合物可以具有小于1000g/mol的分子量。

附图说明

[0098] 下面将参考附图以示例性方式更详细描述其它实施方式。在所述附图中示出了:

[0099] 图1有源OLED显示器的示意图,所述显示器具有多个OLED像素。

[0100] 图2是符合本发明的示例性实施方式的有机发光二极管(OLED)的示意剖视图。

[0101] 图3是符合本发明的示例性实施方式的OLED的示意剖视图。

[0102] 图4是符合本发明的示例性实施方式的包含电荷产生层的串联OLED的示意剖视图。

[0103] 图5示出了倒转配位络合物E3的晶体结构,其具有概述分子式 $C_{42}F_{48}N_6O_{13}S_6Zn_4$ 。

具体实施方式

[0104] 图1示出了有源OLED显示器1的示意图,其具有设置在OLED显示器1中的多个OLED像素2、3、4。

[0105] 在OLED显示器1中,每个像素2、3、4被提供有连接到驱动电路(未示出)的阳极2a、3a、4a。能够充当用于有源矩阵显示器的驱动电路的各种不同设备在本领域中是已知的。在一个实施方式中,阳极2a、3a、4a由TCO例如ITO制成。

[0106] 阴极6设置在有机叠层顶上,所述有机叠层包含电掺杂的空穴传输层(HTL)7、电子阻挡层(EBL)5、具有被指派给像素2、3、4并被分别设置在电子传输层(ETL)9中的子区域2b、3b、4b的发光层(EML)。例如,所述子区域2b、3b、4b可以为彩色显示器提供RGB组合(R-红色,G-绿色,B-蓝色)。在另一个实施方式中,用于各个颜色的像素可以包含类似的白色OLED,其被提供有滤色器的适合组合。通过经阳极2a、3a、4a和阴极6向像素2、3、4施加单独的驱动电流,显示器像素2、3、4独立地工作。

[0107] 图2是有机发光二极管(OLED)100的示意剖视图,其可以代表符合本发明的示例性实施方式的显示器件中的OLED像素。OLED 100包括衬底110、阳极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(ETL)160。电子传输层(ETL)160被直接形成在EML 150上。在电子传输层(ETL)160上配置电子注入层(EIL)180。阴极190被直接配置在电子注入层(EIL)180上。

[0108] 代替单个电子传输层160,可以任选地使用电子传输层叠层(ETL)。

[0109] 图3是OLED 100的示意剖视图,其可代表符合本发明的另一个示例性实施方式的

显示器件中的OLED像素。图3与图2的区别在于图3的OLED 100包含电子阻挡层(EBL) 145和空穴阻挡层(HBL) 155。

[0110] 参考图3, OLED 100包括衬底110、阳极120、空穴注入层(HIL) 130、空穴传输层(HTL) 140、电子阻挡层(EBL) 145、发光层(EML) 150、空穴阻挡层(HBL) 155、电子传输层(ETL) 160、电子注入层(EIL) 180和阴极电极190。

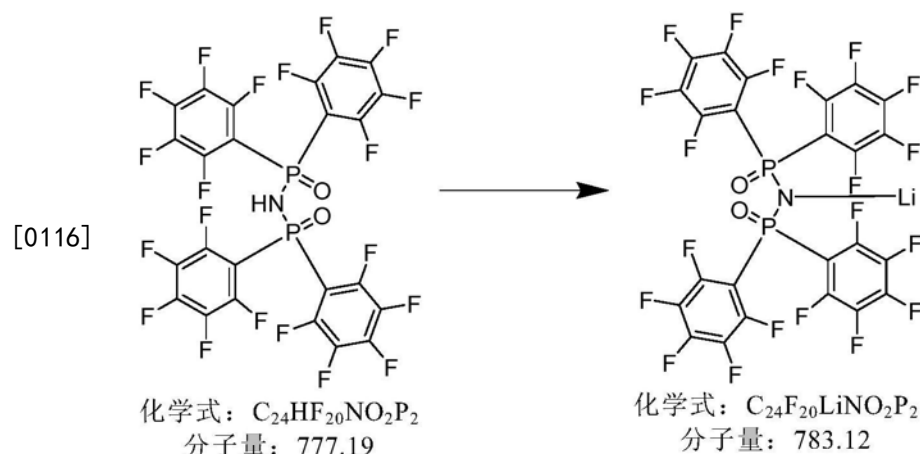
[0111] 图4是串联OLED 200的示意剖视图,其可以代表符合本发明的另一个示例性实施方式的显示器件中的OLED像素。图4与图3的区别在于图3的OLED还包含电荷产生层和第二发光层。

[0112] 参考图4, OLED 200包括衬底110、阳极120、第一空穴注入层(HIL) 130、第一空穴传输层(HTL) 140、第一电子阻挡层(EBL) 145、第一发光层(EML) 150、第一空穴阻挡层(HBL) 155、第一电子传输层(ETL) 160、n型电荷产生层(n型CGL) 185、空穴产生层(p型电荷产生层;p型GCL) 135、第二空穴传输层(HTL) 141、第二电子阻挡层(EBL) 146、第二发光层(EML) 151、第二空穴阻挡层(EBL) 156、第二电子传输层(ETL) 161、第二电子注入层(EIL) 181和阴极190。

[0113] 尽管在图2、图3和图4中未示出,但密封层可以被进一步形成在阴极电极190上,以便密封OLED 100和200。此外,可以对其进行各种不同的其它修改。

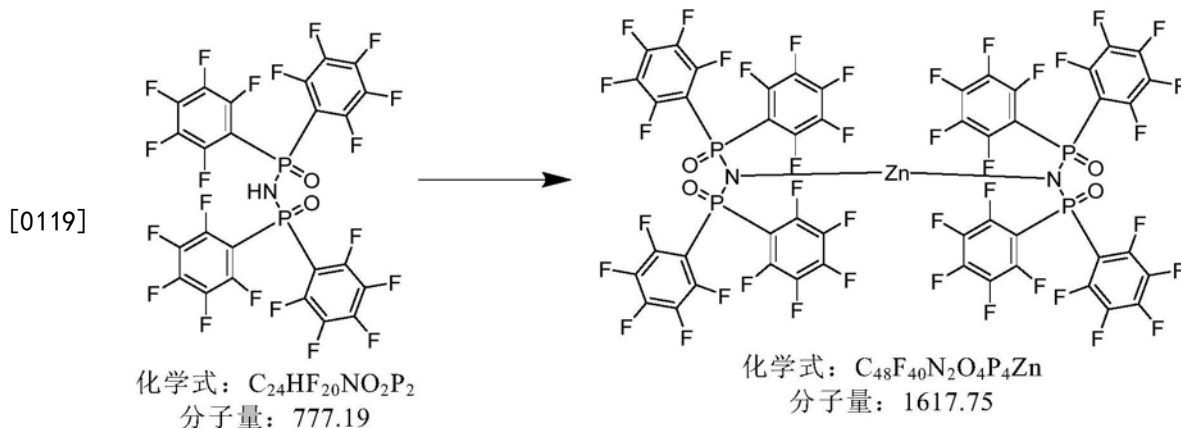
[0114] 合成例

[0115] LiPFPI



[0117] 将1.0g (1.29mmol) N-(双(全氟代苯基)磷酰基)-P,P-双(全氟代苯基)次膦酰胺溶解在20mL无水甲苯中并冷却至0℃。添加10mg (12.9mmol, 1.0eq) 氢化锂。将所述混合加热至回流2h。在冷却到室温后,将产物用20mL正己烷沉淀,过滤,用正己烷(2×10mL)洗涤。在高真空中干燥后,获得作为白色固体的0.62g (61%) 产物。

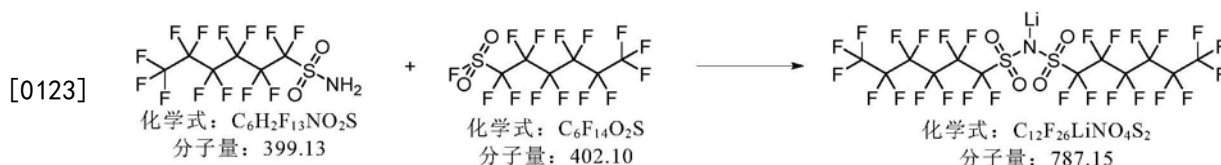
[0118] ZnPFPI



[0120] 将2.0g (2.57mmol) N-(双(全氟代苯基)磷酰基)-P-双(全氟代苯基)次膦酰胺溶解在50mL无水甲苯中并冷却至0°C。添加1.6mL (1.40mmol, 0.55eq) 己烷中的0.9M二乙基锌溶液。将所述混合物加热至回流2h。在冷却到室温后,将产物用50mL正己烷沉淀,过滤,用正己烷(2×10mL)洗涤。在高真空中干燥后,获得作为白色固体的1.05g (51%) 产物。

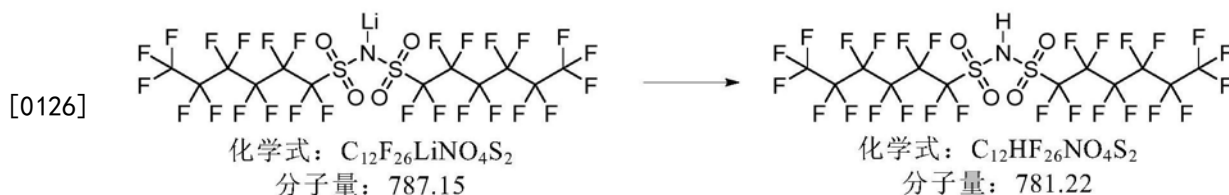
[0121] 双((全氟代己基)磺酰基)酰胺锂

[0122] 步骤1: 双((全氟代己基)磺酰基)酰胺锂



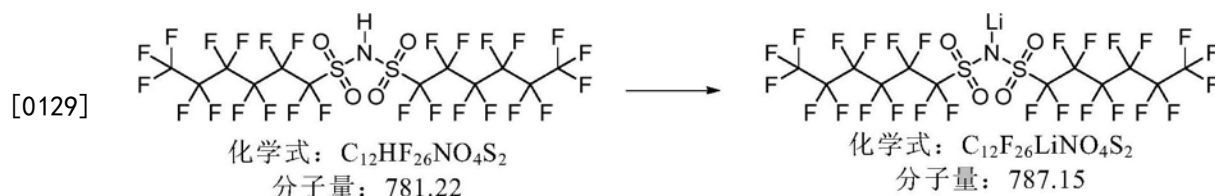
[0124] 将10.25g (25.7mmol) 全氟代己基磺酰胺在干燥的Schlenk烧瓶中溶解在100mL无水THF中。在Ar气反向流下向所述冰冷却的溶液添加0.51g (64.2mmol, 2.5eq) 氢化锂。向得到的悬液逐滴添加10.33g (25.7mmol, 1.0eq) 全氟代己基磺酰氯。将所述混合物加热至60°C约18h。将所述混合物冷却至室温,过滤,并在减压下除去溶剂。将残留物用50mL甲苯处理并再次浓缩。将粗产物用50mL己烷悬浮洗涤,过滤出固体并在真空中干燥。获得作为浅黄色粉末的13.49g (67%) 产物。

[0125] 步骤2: 双((全氟代己基)磺酰基)胺锂



[0127] 将5.0g (6.35mmol) 双((全氟代己基)磺酰基)酰胺溶解在100mL二乙醚中,并在冰冷却下小心地添加40mL 25%硫酸水溶液。将所述混合物剧烈搅拌15min。分离有机相,用硫酸镁干燥,添加5mL甲苯以避免发泡,并在减压下使溶剂蒸发。将残留物在约140°C的温度和约4Pa的压力下使用烧瓶到烧瓶蒸馏装置进行纯化。获得作为微黄色蜡状固体的3.70g (75%) 产物。

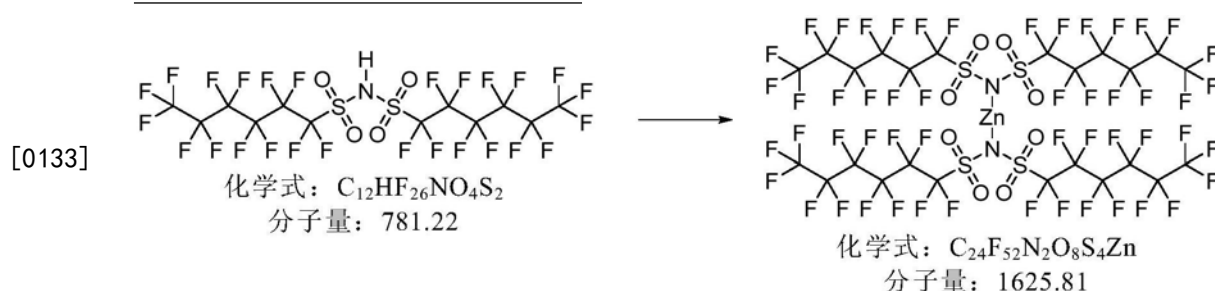
[0128] 步骤3: 双((全氟代己基)磺酰基)酰胺锂



[0130] 将1.0g (1.28mmol) 双((全氟代己基)磺酰基)胺溶解在5mL无水甲基叔丁基醚(MTBE)中。在Ar气反向流下添加12mg (1.24mmol, 1.0eq) LiH。将反应混合物搅拌过夜,随后在减压下除去溶剂。将浅粉色固体残留物在真空中在60℃下干燥。获得作为灰白色固体的0.89g (88%) 产物。

[0131] 使用电喷雾电离的质谱术(MS-ESI)通过中间体双((全氟代己基)磺酰基)胺以及Li盐中m/z 780(阴离子 $C_{12}F_{26}NO_4S_2$)的显著存在,证实了预期的合成结果。

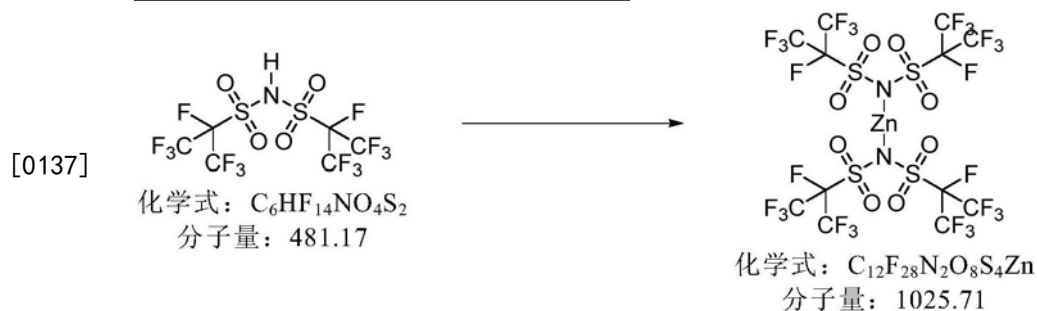
[0132] 双((全氟代己基)磺酰基)酰胺锌



[0134] 将1.0g (1.28mmol) 双((全氟代己基)磺酰基)胺溶解在6mL无水MTBE中。逐滴添加0.71mL (0.64mmol, 0.5eq) 二乙基锌溶液。将反应混合物搅拌过夜并在减压下除去溶剂。在真空中在60℃下干燥后,获得0.794g (78%) 浅粉色固体。

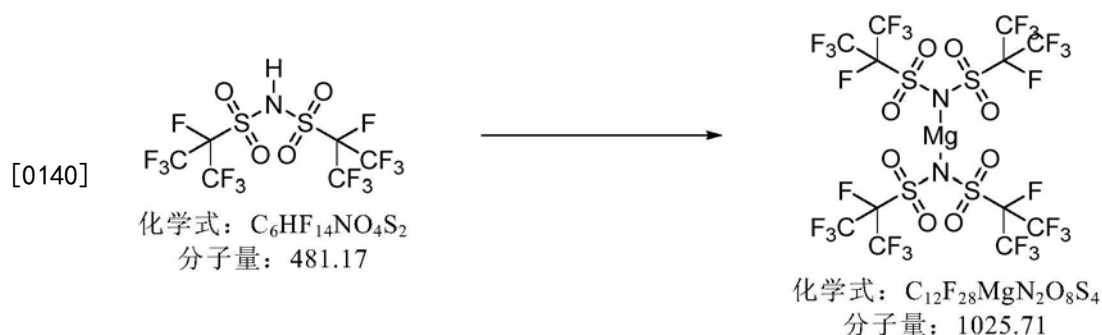
[0135] 类似地,制备了双(全氟代丙基)磺酰基酰胺锌(CAS 1040352-84-8, $ZnHFSI$)。

[0136] 双((全氟代丙-2-基)磺酰基)酰胺锌



[0138] 将0.5g (1.04mmol) 双((全氟代丙-2-基)磺酰基)胺溶解在10mL无水MTBE中,逐滴添加0.47mL (0.52mmol, 0.5eq) 己烷中的二乙基锌溶液,并将混合物在室温搅拌过夜。添加10mL己烷,将得到的固体沉淀物过滤出来并在高真空下干燥。获得作为白色固体的0.34g (33%) 产物。

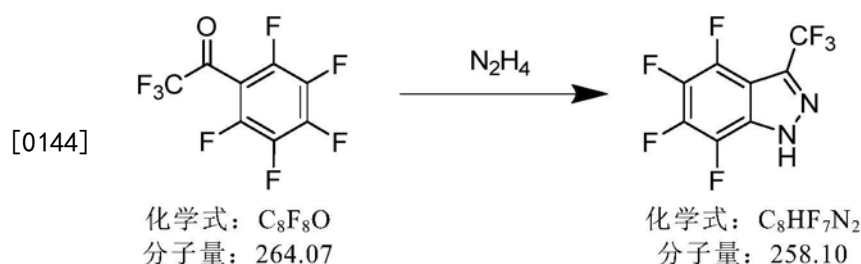
[0139] 双((全氟代丙-2-基)磺酰基)酰胺镁



[0141] 将0.5g (1.04mmol) 双((全氟代丙-2-基)磺酰基)胺溶解在10mL无水MTBE中,逐滴添加0.52mL (0.52mmol, 0.5eq) 庚烷中的二丁基镁溶液,并将混合物在室温搅拌过夜。在减压下除去溶剂并将残留物在高真空下干燥。获得作为白色粉末的0.38g (74%) 产物。

[0142] 三(4,5,6,7-四氟-3-(三氟甲基)-1H-吡唑-1-基)硼氢化锂(PB-1)

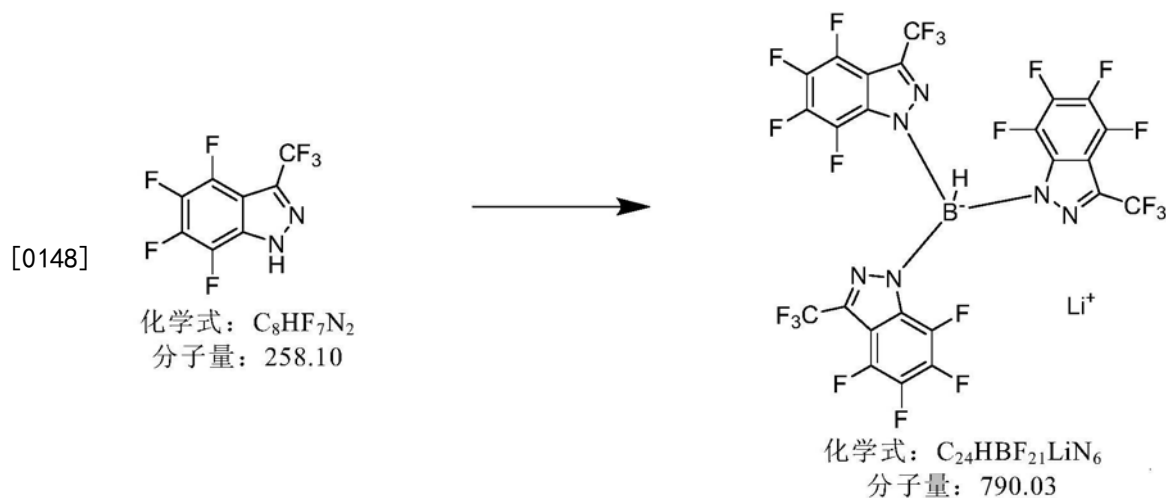
[0143] 步骤1: 4,5,6,7-四氟-3-(三氟甲基)-1H-吡唑



[0145] 将11.09g (45.1mmol) 全氟苯乙酮溶解在100mL甲苯中。将所述溶液用冰浴冷却并逐滴添加2.3mL (2.37g, 47.3mmol, 1.05eq) 水合肼。将所述混合物加热回流3天。在冷却至室温后,将所述混合物用100mL饱和碳酸氢钠水溶液洗涤两次并用100mL水洗涤两次,用硫酸镁干燥,并在减压下除去溶剂。将黄色油状残留物在约140°C的温度和约12Pa的压力下从一个烧瓶蒸馏到另一个烧瓶。将粗产物溶解在热己烷中并将所述溶液储存在-18°C下。过滤出沉淀的固体并将悬液在10mL己烷中洗涤两次。获得作为浅黄色固体的5.0g (43%) 产物。

[0146] GCMS: 证实了预期的M/z (质量/电荷) 比258

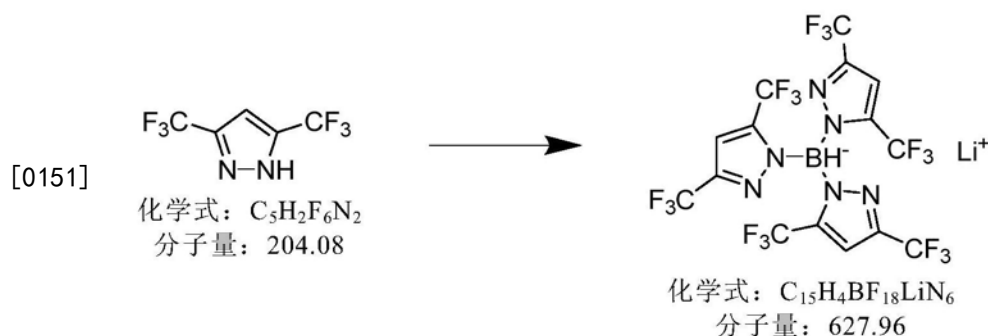
[0147] 步骤2: 三(4,5,6,7-四氟-3-(三氟甲基)-1H-吡唑-1-基)硼氢化锂



[0149] 将5.1g (19.8mmol) 4,5,6,7-四氟-3-(三氟甲基)-1H-吡唑在Ar气反向流下添加到烘烤过的Schlenk烧瓶并用3mL甲苯处理。向所述起始材料添加新鲜粉碎的硼氢化锂。将所

述混合物加热至100℃,直到氢气形成停止(约4h)。在略微冷却后添加15mL己烷,将所述混合物加热至回流10min并冷却至室温。过滤出沉淀的固体,用10mL热己烷洗涤并在高真空下干燥。获得作为灰白色固体的2.55g (49%) 产物。

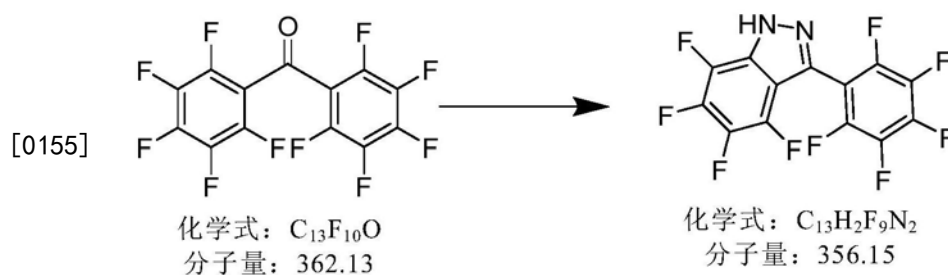
[0150] 三(3,5-双(三氟甲基)-1H-吡唑-1-基)硼氢化锂(PB-2)



[0152] 将烘干的Schlenk烧瓶中的2.0g (9.8mmol, 5eq) 3,5-双(三氟甲基)吡唑溶解在5mL无水甲苯中。在Ar气反向流下添加43mg (1.96mmol, 1eq) 新鲜粉碎的硼氢化锂,并将所述混合物加热至回流3天。通过在减压下蒸馏除去溶剂和过量的起始材料,并将残留物从氯代正己烷结晶。获得作为白色固体的0.25g (20%) 产物。

[0153] 三(4,5,6,7-四氟-3-(全氟代苯基)-1H-吡唑-1-基)硼氢化锂(PB-3)

[0154] 步骤1: 4,5,6,7-四氟-3-(全氟代苯基)-1H-吡唑

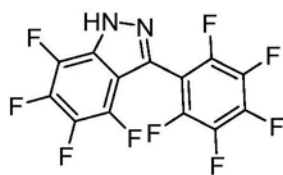


[0156] 将20.0g (54.8mmol) 全氟代二苯甲酮溶解在200mL甲苯中。向冰冷却的溶液逐滴添加4.0mL (4.11g, 82.1mmol, 约1.5eq) 水合肼。添加40g硫酸钠,并将所述混合物加热至回流2天。在冷却后,向反应混合物添加10mL丙酮,并将得到的悬液在室温搅拌1h。过滤出固体,用4×50mL甲苯充分洗涤,将有机级分合并并用饱和碳酸氢钠水溶液洗涤两次。在减压下除去溶剂,并将残留物通过柱层析进行纯化。获得作为浅黄色固体的7.92g (41%) 产物。

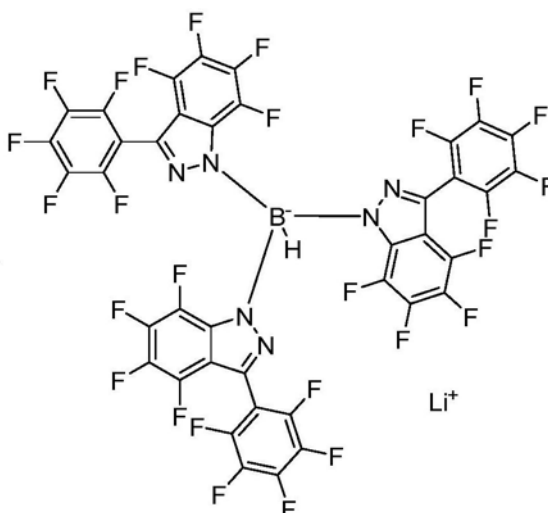
[0157] GC-MS: 证实了预期的M/z (质量/电荷) 比356

[0158] 步骤2: 三(4,5,6,7-四氟-3-(全氟代苯基)-1H-吡唑-1-基)硼氢化锂

[0159]



化学式: $C_{13}H_2F_9N_2$
分子量: 356.15

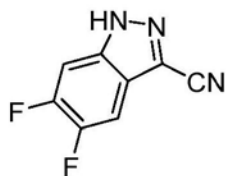


化学式: $C_{39}HBF_{27}LiN_6$
分子量: 1084.19

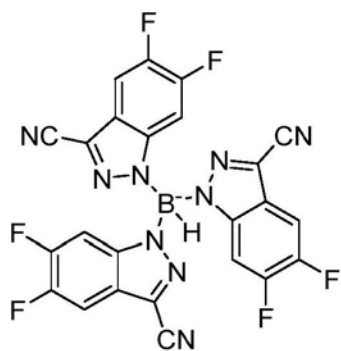
[0160] 在烘干的Schlenk烧瓶中将1.02g (2.86mmol, 3.0eq) 4,5,6,7-四氟-3-(全氟代苯基)-1H-吡唑溶解在5mL氯苯中。在Ar气反向流下添加新鲜粉碎的硼氢化锂 (21mg, 0.95mmol, 1.0eq)。将所述混合物加热至150℃持续2天并冷却至室温。在减压下除去溶剂, 并将残留物在高真空下干燥。通过在约150℃的温度和约12Pa的压力下在烧瓶到烧瓶装置中干燥, 将粗品进一步纯化。获得作为灰白色固体的0.57g (70%) 产物。

[0161] 三(3-氰基-5,6-二氟-1H-吡唑-1-基)硼氢化锂 (PB-4)

[0162]



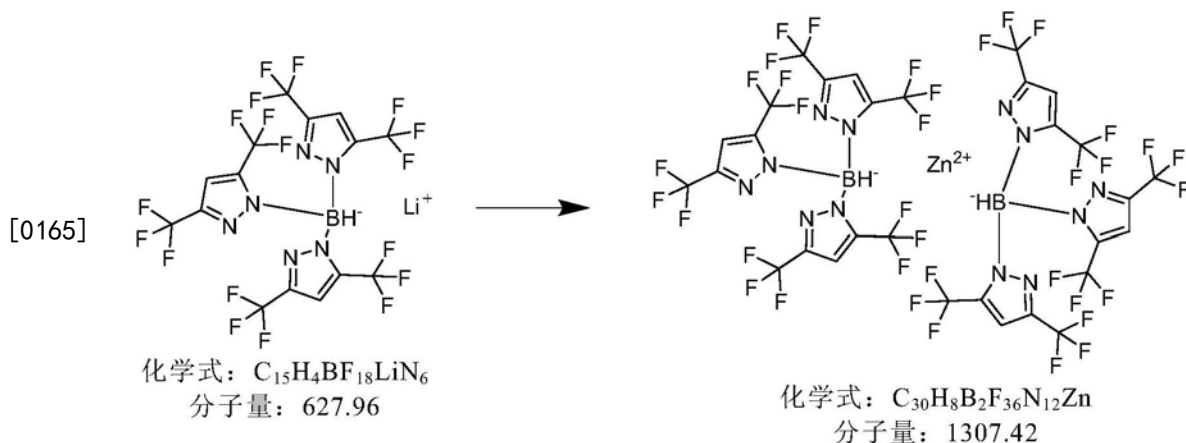
化学式: $C_{13}H_2F_2N_2$
分子量: 356.15



化学式: $C_{24}H_7BF_6LiN_9$
分子量: 553.12

[0163] 将新鲜粉碎的硼氢化锂 (15mg, 0.7mmol, 1.0eq) 置于烘干的压力管中, 在Ar气反向流下添加0.5g (2.79mmol, 4.0eq) 5,6-二氟-1H-吡唑-3-甲腈, 并用1mL甲苯冲下。将所述压力管封闭并加热至约160℃的温度约21h。在冷却至室温后, 将所述混合物在超声波水浴中用5mL己烷处理约30min。过滤出沉淀的固体并用己烷 (总共20mL) 洗涤。在干燥后, 获得0.48g微黄色固体。

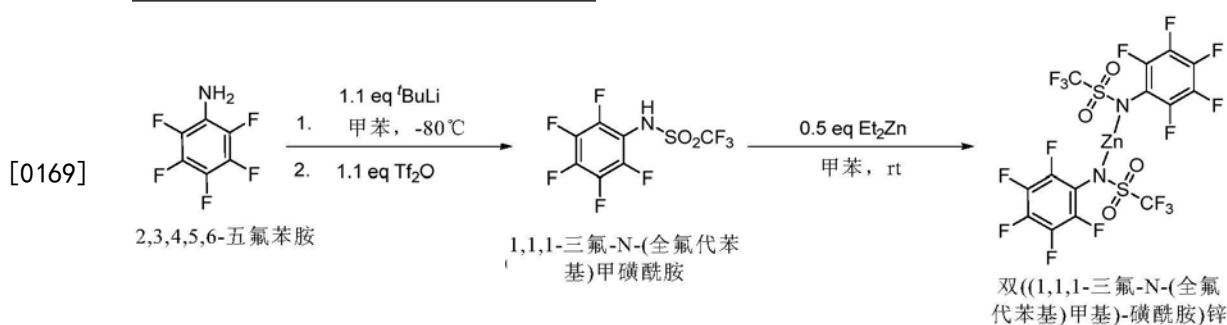
[0164] 三(3,5-双(三氟甲基)-1H-吡唑-1-基)硼氢化锂 (II) (PB-5)



[0166] 将0.57g (0.91mmol) 三(3,5-双(三氟甲基)-1H-吡唑-1-基)硼氢化锂溶解在6mL N,N-二甲基甲酰胺中。逐滴添加62mg 二氯化锌在1mL水中的水性溶液。进一步添加20mL水,并将所述混合物在超声波水浴中处理2h。过滤出沉淀物并在高真空下干燥。获得作为白色固体的0.485g (82%) 产物。

[0167] 示例性化合物E3

[0168] 前体化合物E2按照反应图式1制备



[0170] 反应图式1: 双((1,1,1-三氟-N-(全氟代苯基)甲基)-磺酰胺) 锌的合成步骤1: 1,1,1-三氟-N-(全氟代苯基)磺酰胺的合成

[0171] 将250mL Schlenk烧瓶在真空中加热,在冷却后用氮气吹扫。将全氟代苯胺溶解在100mL甲苯中,并将所述溶液冷却到 $-80^{\circ}C$ 。在10min内通过注射器逐滴添加叔丁基锂在己烷中的1.7M溶液。反应溶液从透明变成浑浊,并在 $-80^{\circ}C$ 下搅拌1h。随后,允许所述溶液升温至 $-60^{\circ}C$,并向所述溶液逐滴添加1.1eq三氟甲磺酸酐。然后撤掉冷却浴,并允许所述反应混合物缓慢升温至环境温度并搅拌过夜,由此颜色变为浅橙色。此外,形成白色固体。通过在烧结玻璃滤器上抽滤过滤掉沉淀的副产物三氟甲磺酸锂,并用 $2 \times 30mL$ 甲苯和30mL正己烷洗涤。将所述橙色滤液在高真空下蒸发并干燥,形成晶体。然后将粗产物通过烧瓶到烧瓶蒸馏进行纯化($135^{\circ}C @ 1.2 \times 10^{-1}mbar$),得到无色结晶固体(主要级分)。

[0172] 1H NMR [d^6 -DMSO, ppm] δ : 13.09 (s, 1H, N-H)。

[0173] ^{13}C [$\{^1H\}$] NMR [d^6 -DMSO, ppm] δ : 116.75 (m, C_i-C₆F₅), 120.74 (q, $^1J_{CF} = 325Hz$, CF₃), 136.39, 138.35 (2m, $^2J_{CF} = 247Hz$, m-C₆F₅), 137.08, 139.06 (2m, $^2J_{CF} = 247Hz$, p-C₆F₅), 142.98, 144.93 (2m, $^2J_{CF} = 247Hz$, o-C₆F₅)。

[0174] ^{19}F NMR [d^6 -DMSO, ppm] δ : -77.45 (m, CF₃), -148.12 (m, C₆F₅), -160.79 (m, p-C₆F₅), -164.51 (m, C₆F₅)。

[0175] ESI-MS: m/z -neg=314 (M-H)。

[0176] EI-MS: m/z =315 (M), 182 (M-SO₂CF₃), 69 (CF₃)。

[0177] 步骤2: 双((1,1,1-三氟-N-(全氟代苯基)甲基)-磺酰胺) 锌的合成

[0178] 将100mL Schlenk烧瓶在真空中加热,并在冷却后用氮气吹扫。将1,1,1-三氟-N-(全氟代苯基)甲磺酰胺溶解在10mL甲苯中,并在环境温度下通过注射器向所述溶液逐滴添加0.5eq的己烷中的二乙基锌。在添加期间,在烧瓶中形成雾,并且反应溶液变成果冻状且浑浊。将所述溶液在该温度下继续搅拌30min。然后添加30mL正己烷,形成白色沉淀物,随后将其在惰性气氛下在烧结玻璃滤器(4号孔)上过滤出来。将滤饼用15mL正己烷洗涤两次,并在100℃下在高真空中干燥2h。

[0179] 产量:660mg (0.95mmol,以1,1,1-三氟-N-(全氟代苯基)甲磺酰胺计60%),作为白色固体。

[0180] ¹³C {¹H} NMR [d⁶-DMSO, ppm] δ : 121.68 (q, ¹J_{CF}=328Hz, CF₃), 123.56 (m, Ci-C₆F₅), 133.98, 135.91 (2m, ²J_{CF}=243Hz, p-C₆F₅), 136.15, 138.13 (2m, ²J_{CF}=249Hz, m-C₆F₅), 142.33, 144.24 (2m, ²J_{CF}=240, Hzo-C₆F₅)。

[0181] ¹⁹F NMR [d⁶-DMSO, ppm] δ : -77.52 (m, CF₃), -150.43 (m, C₆F₅), -166.77 (m, C₆F₅), -168.23 (m, p-C₆F₅)。

[0182] ESI-MS: m/z -neg=314 (M-Zn-L)。

[0183] EI-MS: m/z =692 (M), 559 (M-SO₂CF₃), 315 (C₆F₅NHSO₂CF₃), 182 (C₆F₅NH), 69 (CF₃)。

[0184] 示例性化合物E3

[0185] 将9.1g E2在240℃的温度和10⁻³Pa的压力下升华。

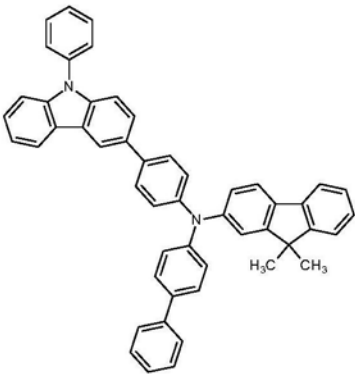
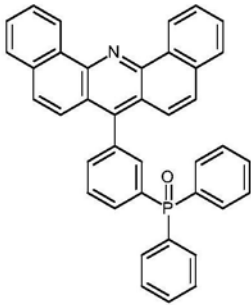
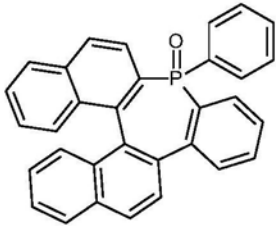
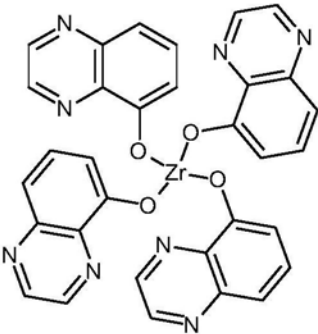
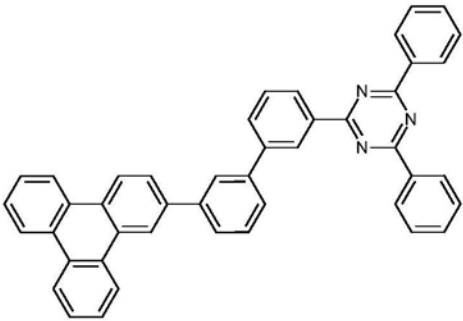
[0186] 产量5.9g (65%)。

[0187] 所述升华的材料形成无色晶体。将一颗形状和大小适合的晶体(0.094×0.052×0.043mm³) 在Ar气氛下封闭在玻璃毛细管中,并在Kappa Apex II衍射仪(Bruker-AXS, Karlsruhe, Germany)上使用来自于提供有钼阴极的源的单色X-射线辐射(λ =71.073pm)进行分析。在1.881至28.306°的 θ 范围内共收集37362次反射。

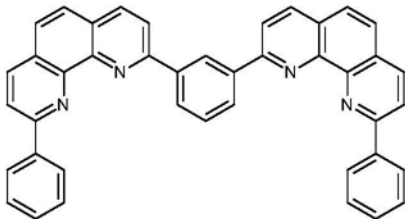
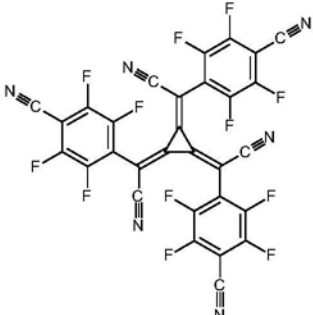
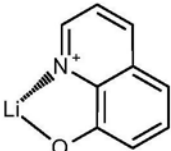
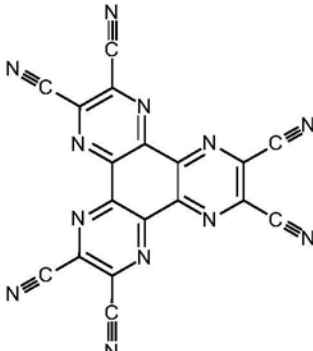
[0188] 结构通过直接法(SHELXS-97, Sheldrick, 2008)解析,并使用全矩阵最小二乘法(SHELXL-2014/7, Olex2 (Dolomanov, 2017))精修。表1用于器件实施例的辅助材料

[0189]	化合物	结构
--------	-----	----

[0190]

F1 (CAS 1242056-42-3)	
F2 (CAS 1440545-225-1)	
F3 (CAS 597578-38-6)	
F4 (CAS 1207671-22-4)	
F5 CAS 1638271-85-8	

[0191]

F6 CAS 721969-94-4	
PD2 2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)- 三[2-(4-氰基全氟代苯基)-乙 腈] (CAS1224447-88-4)	
LiQ 8-羟基喹啉锂 (CAS 850918-68-2)	
CN-HAT (CAS 105598-27-4)	

[0192] ABH-113是发光体主体,NUBD-370和DB-200是蓝色荧光发光体掺杂剂,都可以从SFC,Korea商购。

[0193] 在用于真空沉积过程之前,将所述辅助材料以及测试化合物包括可商购的磺酰基酰亚胺盐如MgTFSI (Alfa Aesar,CAS 133385-16-1)、MnTFSI (Alfa Aesar,CAS 207861-55-0)、ScTFSI (Alfa Aesar,CAS176726-07-1)、Fe(III) (TFSI) (Alfa Aesar,CAS 207861-59-4)、LiNFSI (American Custom Chemicals Corporation,CAS 119229-99-1),通过制备型真空升华进行纯化。

[0194] 器件实施例

[0195] 实施例1 (底部发光白色OLED像素,包含集中在纯净空穴产生子层中的金属络合物或金属盐作为p型掺杂剂)

[0196] 在设置有厚度为90nm的ITO阳极的玻璃衬底上沉积:10nm厚的由掺杂有8重量% PD-2的F1制成的空穴注入层;140nm厚的由纯净F1制成的未掺杂的空穴传输层;20nm厚的由掺杂有3重量%BD200的ABH113 (两者均由SFC,Korea供应)形成的第一发光层;25nm厚的由纯净F2制成的第一电子传输层;10nm厚的由掺杂有5重量%Yb的F3制成的电荷产生层(n型CGL)的电子产生部分;2nm厚的由F4制成的中间层;30nm厚的由PB-1制成的电荷产生层的空

穴产生部分 (p型CGL) ;10nm厚的由纯净F1制成的第二空穴传输层;20nm厚的厚度和组成与第一发光层相同的第二发光层;25nm厚的由纯净F2制成的第一电子传输层;10nm厚的由掺杂有5重量%Yb的F3制成的电子注入层 (EIL) ;100nm的Al阴极。

[0197] 所有层都通过真空热蒸发 (VTE) 来沉积。

[0198] 在10mA/cm²电流密度下,所述器件8V的工作电压与包含商品化的现有技术p型掺杂剂而不是PB-1的相同器件具有很好的可比性。亮度/效率比较所需的测量设备的精确校准在这个实验中没有进行。

[0199] 实施例2 (底部发光蓝色OLED像素,包含集中在纯净空穴注入子层中的金属络合物或金属盐作为p型掺杂剂)

[0200] 在与实施例1中相同的提供有ITO阳极的玻璃衬底上,随后通过VTE沉积下述层:10nm厚的由化合物PB-1制成的空穴注入层;120nm厚的由纯净F1制成的HTL;20nm厚的由掺杂有3重量%NUBD370的ABH113 (两者均由SFC,Korea供应) 制成的EML;36nm厚的由掺杂有50重量%LiQ的F2制成的EIL/ETL;100nm厚的Al阴极。

[0201] 比较性器件包含由化合物CN-HAT (CAS 105598-27-4) 而不是PB-1制成的HIL。

[0202] 本发明的器件在5.2V工作电压下实现15mA/cm²的电流密度和5.4%的外部量子效率 (EQE),而比较性器件在5.4V的明显更高的电压下表现出相同的电流密度,并具有明显更低的4.9%的EQE。

[0203] 实施例3 (底部发光蓝色OLED像素,包含由均匀掺杂有金属络合物或金属盐的空穴传输基质构成的空穴注入子层)

[0204] 在与实施例2中相同的提供有ITO阳极的玻璃衬底上,随后通过VTE沉积下述层:10nm厚的由掺杂有8重量%PB-1的基质化合物F2制成的空穴注入层;120nm厚的由纯净F1制成的HTL;20nm厚的由掺杂有3重量%NUBD370的ABH113 (两者均由SFC,Korea供应) 制成的EML;36nm厚的由掺杂有50重量%LiQ的F2制成的EIL/ETL;100nm厚的Al阴极。

[0205] 本发明的器件在5.6V电压下实现15mA/cm²的电流密度和5.6%的EQE,LT97 (在15mA/cm²的电流密度下亮度降低到其初始值的97%所需的工作时间) 为135小时。

[0206] 实施例4 (白色显示器像素,包含由均匀掺杂有金属络合物或金属盐的空穴传输基质构成的空穴产生子层)

[0207] 在与实施例1中类似制备的器件中,将纯净PB-1层用厚度相同的由掺杂有35重量%PB-1的F2构成的层代替。

[0208] 实施例5 (蓝色显示器像素,包含集中在纯净空穴注入子层中的金属络合物或金属盐作为p型掺杂剂)

[0209] 表2a示意描述了所述模型器件。

[0210] 表2a

	材料	c	d
		[重量%]	[nm]
[0211]	ITO	100	90
	p 型掺杂剂	100	3*
	F1	100	120
	ABH113: NUBD370	97:3	20
	F2: LiQ	50:50	36
	Al	100	100

[0212] *E3也作为仅仅1nm薄的层进行测试。

[0213] 两种示例性p型掺杂剂的结果提供在表2b中。

[0214] 表2b

	* $j = 15 \text{ mA/cm}^2$	U*	EQE*	CIE-y*	U(50 h)-U(1 h)
	** $j = 30 \text{ mA/cm}^2$	[V]	[%]		**
					[V]
[0215]	3 nm LiTFSI	5.28	6.6	0.090	0.275
	3 nm MgTFSI	5.05	5.4	0.094	0.041
	3 nm ZnHFSI	5.13	5.2	0.095	0.143
	3 nm MnTFSI	5.05	5.1	0.096	0.139
	3 nm LiNFSI	5.08	5.4	0.096	0.049
	3 nm Sc(TFSI)	5.03	5.1	0.096	0.128
	3 nm E3	5.38	5.7	0.094	0.246
	1 nm E3	5.11	5.4	0.096	0.040

[0216] 实施例6(蓝色显示器像素,包含由均匀掺杂有金属络合物或金属盐的空穴传输基质构成的空穴注入子层)

[0217] 表3a示意描述了所述模型器件。

[0218] 表3a

[0219]

材料	c [重量%]	d [nm]
ITO	100	90
F1: p 型掺杂剂	92:8 (mol%#)	10
F1	100	120
ABH113: NUBD370	3	20
F2: LiQ	50	36
Al	100	100

[0220] #基于金属原子的摩尔量

[0221] 两种示例性p型掺杂剂的结果提供在表3b中。

[0222] 表3b

[0223]

* j = 15 mA/cm ²	U*	EQE*	CIE-y*	U(50 h)-U(1 h)
** j = 30 mA/cm ²	[V]	[%]		** [V]
LiTFSI	8.06	7.1	0.095	0.639
MgTFSI	5.07	5.6	0.093	0.001
ZnHFSI	5.08	5.4	0.094	0.135
MnTFSI	5.05	5.4	0.095	0.023
LiNFSI	5.81	5.6	0.095	-0.092

	Fe(III)(TFSI)	5.16	5.7	0.094	0.006
[0224]	Sc(TFSI)	5.41	5.5	0.094	0.144
	E3	5.15	5.7	0.094	-0.015

[0225] 实施例7(蓝色显示器像素,包含集中在纯净空穴产生子层中的金属络合物或金属盐作为p型掺杂剂

[0226] 表4a示意描述了所述模型器件。

[0227] 表4a

	材料	c	d
		[重量%]	[nm]
	ITO	100	90
	F1: PD-2	92:8	10
	F1	100	145
	ABH113: BD200	97:3	20
[0228]	F5	100	25
	F6: Li	99:1	10
	ZnPc	100	2
	p 型掺杂剂	100	1
	F1	100	30
	ABH113: BD200	97:3	20
	F5	100	26
	F6: Li	99:1	10
[0229]	Al	100	100

[0230] 两种示例性p型掺杂剂的结果提供在表4b中。

[0231] 表4b

	* j = 10 mA/cm ²	U*	EQE*	CIE-y*
	** j = 30 mA/cm ²	[V]	[%]	
	LiTFSI	10.65	6.3	0.066
[0232]	ZnHFSI	7.77	12.9	0.085
	MnTFSI	8.03	14.1	0.083
	LiNFSI	8.03	12.0	0.081
	E3	7.52	13.5	0.083

[0233] 实施例8(蓝色显示器像素,包含由均匀掺杂有金属络合物或金属盐的空穴传输基质构成的空穴产生子层)

[0234] 表5a示意描述了所述模型器件。

[0235] 表5a

	材料	c	d
		[重量%]	[nm]
[0236]	ITO	100	90
	F1: PD-2	92:8	10

	F1	100	145
	ABH113: BD200	97:3	20
	F5	100	25
	F6: Li	99:1	10
	ZnPc	100	2
[0237]	F1: p 型掺杂剂	84:16 (mol%)#	10
	F1	100	30
	ABH113: BD200	97:3	20
	F5	100	26
	F6: Li	99:1	10
	Al	100	100

[0238] #基于金属原子的摩尔量

[0239] 两种示例性p型掺杂剂的结果提供在表5b中。

[0240] 表5b

	* j = 10 mA/cm ²	U*	EQE*	CIE-y*	U(50 h)-U(1 h)
	** j = 30 mA/cm ²	[V]	[%]		**
					[V]
[0241]	LiTFSI	8.98	13.4	0.082	
	ZnHFSI	8.25	14.1	0.085	-0.072
	MnTFSI	8.39	15.1	0.088	0.277

[0242]	LiNFSI	8.02	14.0	0.086	-0.154
	E3	7.75	14.2	0.087	0.094

[0243] 上面的描述和随附权利要求书中公开的特征可以单独地和以其任何组合的形式,作为以多样化形式实现在独立权利要求项中做出的本公开的方面的材料。

[0244] 在整个本申请中使用的关键符号和缩略语:

[0245]	CV	循环伏安法
[0246]	DSC	差示扫描量热术
[0247]	EBL	电子阻挡层
[0248]	EIL	电子注入层
[0249]	EML	发光层
[0250]	eq.	当量
[0251]	ETL	电子传输层
[0252]	ETM	电子传输基质
[0253]	Fc	二茂铁
[0254]	Fc ⁺	二茂铁离子
[0255]	HBL	空穴阻挡层
[0256]	HIL	空穴注入层
[0257]	HOMO	最高占据分子轨道
[0258]	HPLC	高效液相色谱
[0259]	HTL	空穴传输层
[0260]	p型HTL	p型掺杂的第一空穴传输层
[0261]	HTM	空穴传输基质
[0262]	ITO	铟锡氧化物
[0263]	LUMO	最低未占分子轨道
[0264]	mol %	摩尔百分数
[0265]	NMR	核磁共振
[0266]	OLED	有机发光二极管
[0267]	OPV	有机光伏器件
[0268]	QE	量子效率
[0269]	R _f	TLC中的滞留因子
[0270]	RGB	红-绿-蓝
[0271]	TCO	透明导电氧化物
[0272]	TFT	薄膜晶体管
[0273]	T _g	玻璃化转变温度
[0274]	TLC	薄层层析
[0275]	重量%	重量百分数

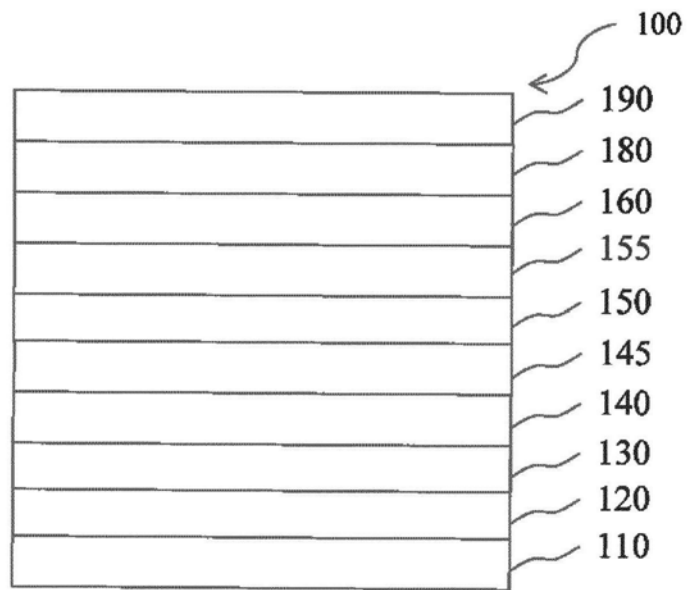


图3

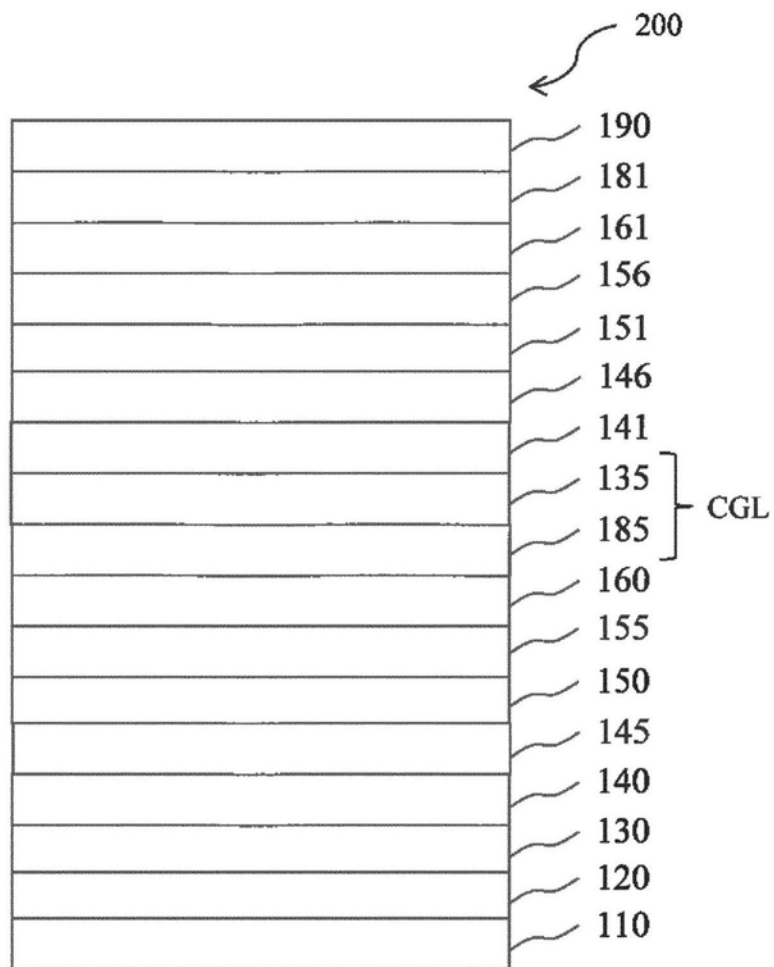


图4

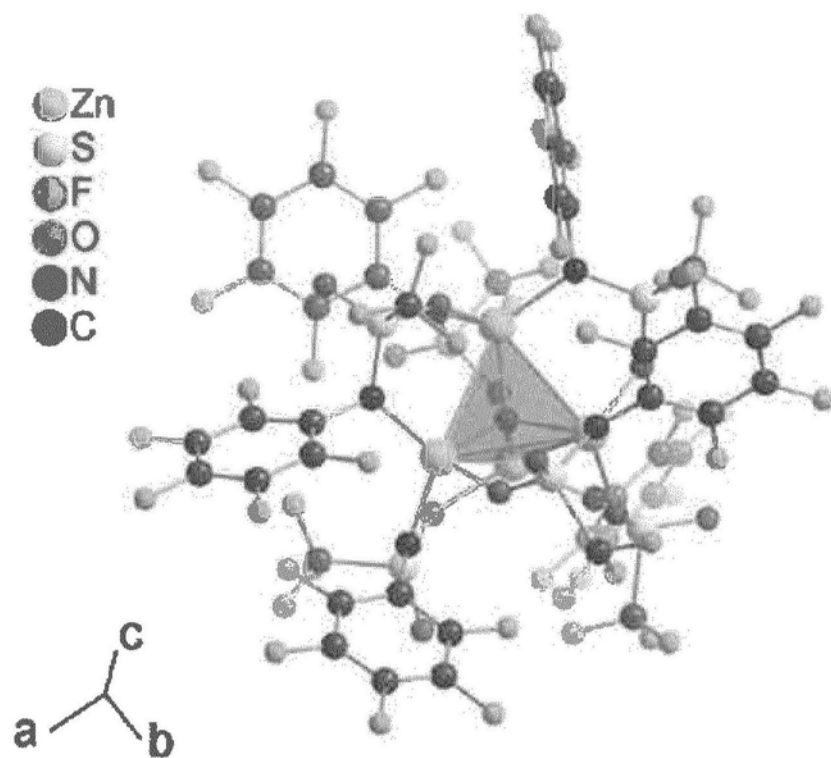


图5

专利名称(译)	有源OLED显示器、制备有源OLED显示器的方法和化合物		
公开(公告)号	CN110521015A	公开(公告)日	2019-11-29
申请号	CN201880013739.2	申请日	2018-02-20
[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	乌尔里希黑格曼 马库斯赫默特		
发明人	乌尔里希·黑格曼 马库斯·赫默特		
IPC分类号	H01L51/54 H01L27/32		
CPC分类号	H01L27/3211 H01L51/002 H01L51/008 H01L51/009 H01L51/0092 H01L51/506 H01L2251/308 Y02E10/549 C07F3/02 C07F3/06 C07F5/022 C09K11/06 C09K2211/1018 H01L51/001 H01L51/005 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0077 H01L51/0084 H01L51/4253 H01L51/5012 H01L51/5072 H01L51/5076 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L51/5096 H01L51/56		
代理人(译)	王潜 郭国清		
优先权	2017156902 2017-02-20 EP 2017156904 2017-02-20 EP 2017156906 2017-02-20 EP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种显示器件、用于制备所述显示器件的方法和用于其中的化学化合物，所述显示器件包含：-含有至少两个OLED像素的多个OLED像素，所述OLED像素包含阳极、阴极和有机层叠层，其中所述有机层叠层-布置在所述阴极与阳极之间并与所述阴极和阳极接触，并且-包含第一电子传输层、第一空穴传输层和设置在所述第一空穴传输层与所述第一电子传输层之间的第一发光层，和-驱动电路，其被配置成分别地驱动所述多个OLED像素的像素，其中对于所述多个OLED像素来说，所述第一空穴传输层设置在所述有机层叠层中作为由所述多个OLED像素共用的共同空穴传输层，并且所述第一空穴传输层包含：(i)至少一种由共价结合的原子构成的第一空穴传输基质化合物，和(ii)至少一种p型电掺杂剂，所述p型电掺杂剂选自金属盐以及选自包含金属阳离子和由至少4个共价结合的原子构成的至少一个阴离子配体和/或至少一个阴离子的电中性金属络合物，其中所述p型电掺杂剂的金属阳离子选自：碱金属；碱土金属、Pb、Mn、Fe、Co、Ni、Zn、Cd；处于氧化态(II)或(III)的稀土金属；Al、Ga、In；和选自处于氧化态(IV)或更低氧化态的Sn、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo和W。

