



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102947415 B

(45) 授权公告日 2016.01.06

(21) 申请号 201180030022.7

(22) 申请日 2011.06.16

(30) 优先权数据

10166509.9 2010.06.18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.12.18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2011/059990 2011.06.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/157779 EN 2011.12.22

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 渡边宗一 C·席尔德克内希特

G·瓦根布拉斯特 C·伦纳茨

H·沃勒布

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

H05B 33/10(2006.01)

H05B 33/14(2006.01)

C07D 213/00(2006.01)

C07D 401/00(2006.01)

(56) 对比文件

JP 特开 2008-127326A A, 2008.06.05, 说明书第 15 段化学式 11、第 75 段.

CN 1871322 A, 2006.11.29, 说明书第 29 页第 1-12 段.

J. W. Ma et al. Organic light-emitting diodes based on new n-doped electron transport layer. 《Synthetic Metals》. 2008, 第 158 卷 (第 21-24 期), 810-815.

审查员 张晓默

权利要求书10页 说明书29页

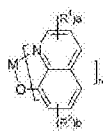
(54) 发明名称

包含吡啶化合物和 8-羟基喹啉根合碱土金属或碱金属配合物的层的有机电子器件

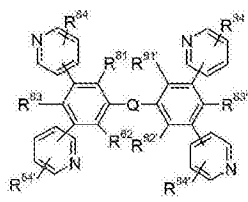
(57) 摘要

本发明提供一种有机电子器件,其包括第一电极、第二电极和穿插在第一电极和第二电极之间的有机层,其中有机层包含式(I)的有机金属配合物和式(II)化合物。当包含式 I 和 II 化合物的有机层构成有机发光器件(OLED)的电子传输层时,获得具有优异的寿命、功率效率、量子效率和/或低操作电压的 OLED。

CN 102947415 B

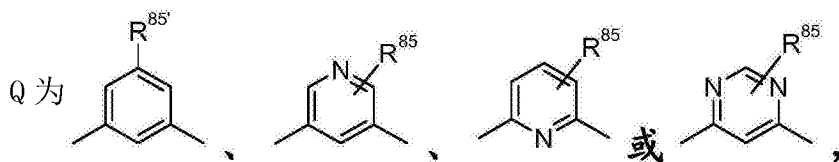
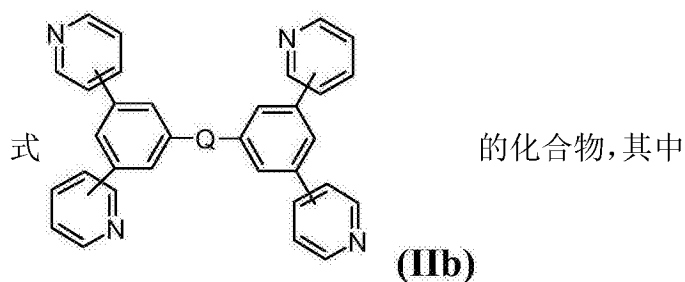
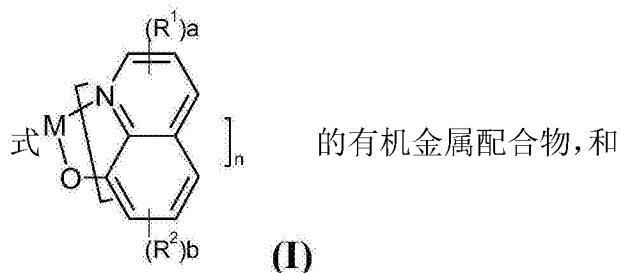


(I)

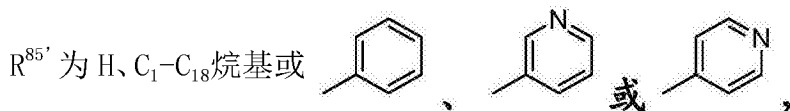


(II)

1. 一种有机发光二极管, 其包含阳极、阴极、设置在阳极与阴极之间的发光层、设置在阴极与发光层之间的电子传输层, 其中包含如下的式 I 和 IIb 化合物的有机层构成电子传输层:



R⁸⁵ 为 H 或 C₁-C₁₈ 烷基, 和

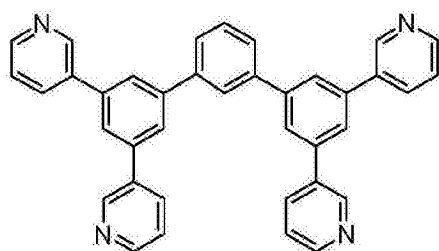


M 为 Li 且 n 为 1,

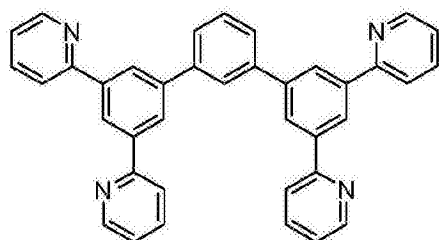
R¹ 和 R² 相互独立地为 F、C₁-C₈ 烷基或 C₆-C₁₈ 芳基, 其任选被一个或多个 C₁-C₈ 烷基取代, 或

两个取代基 R¹ 和 / 或 R² 结合以形成稠合苯环基, 其任选被一个或多个 C₁-C₈ 烷基取代, a 和 b 相互独立地为 0 或 1-3 的整数。

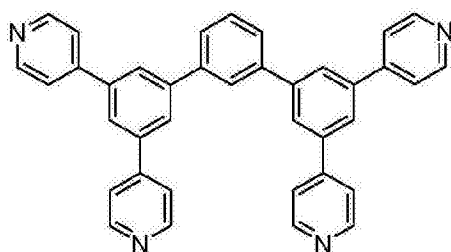
2. 根据权利要求 1 的有机发光二极管, 其中式 IIb 化合物为下式化合物:



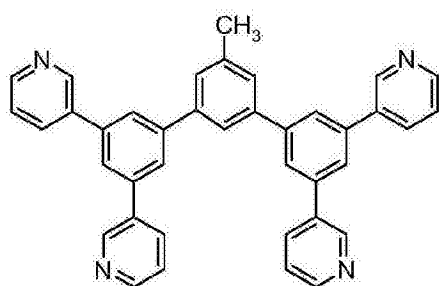
(A-1)、



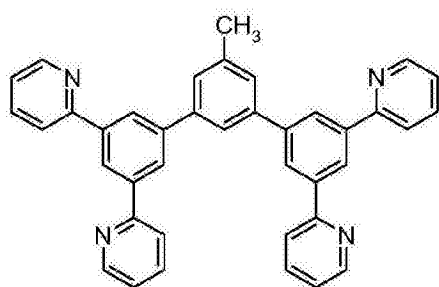
(A-2)、



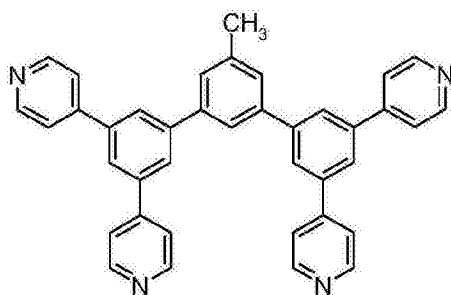
(A-3)、



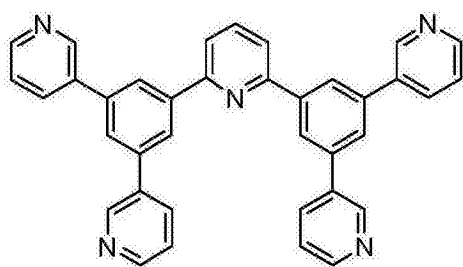
(A-4)、



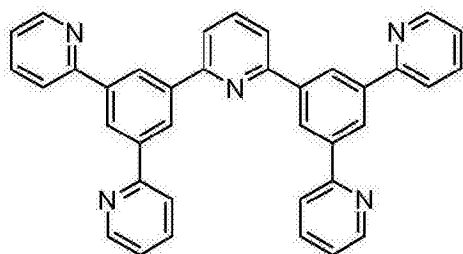
(A-5)、



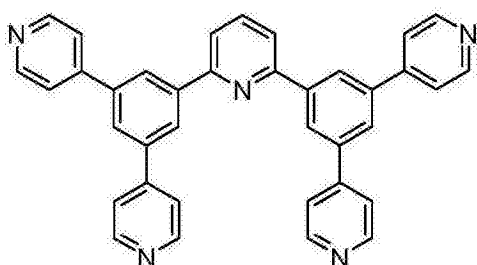
(A-6)、



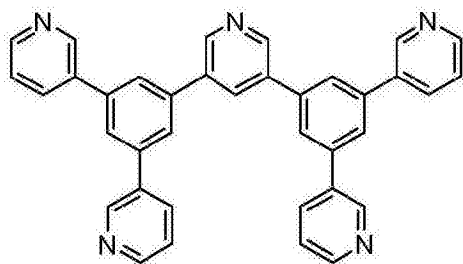
(A-7)、



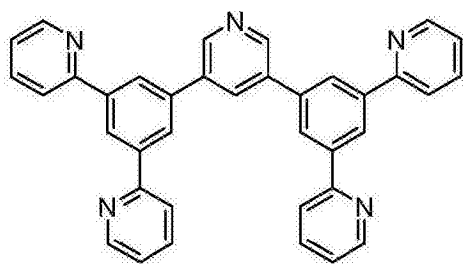
(A-8)、



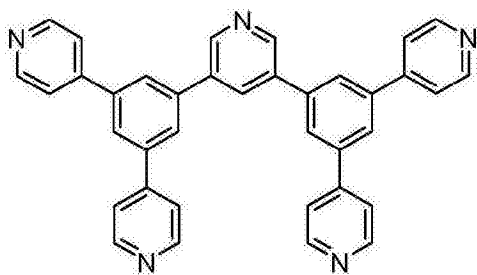
(A-9)、



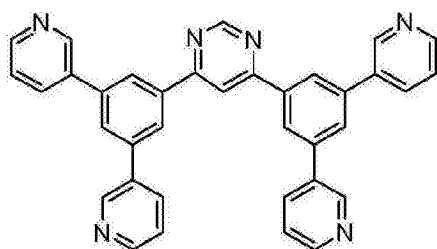
(A-10)、



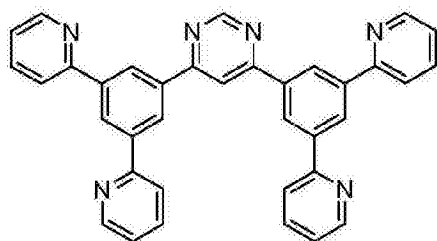
(A-11)、



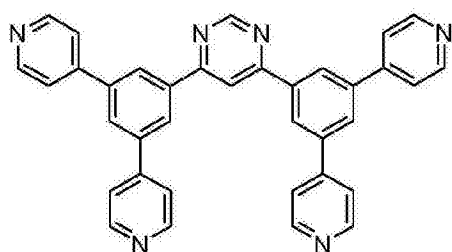
(A-12)、



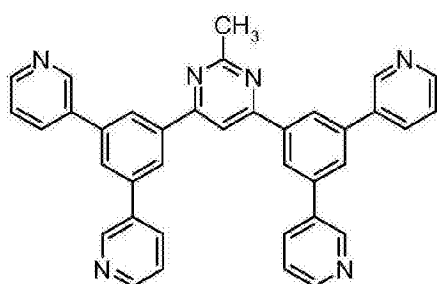
(A-13)、



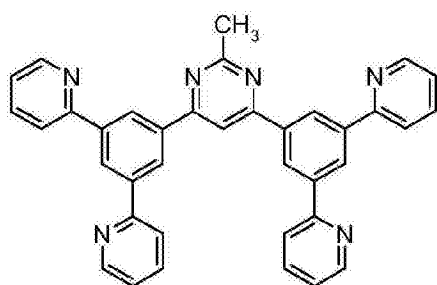
(A-14)、



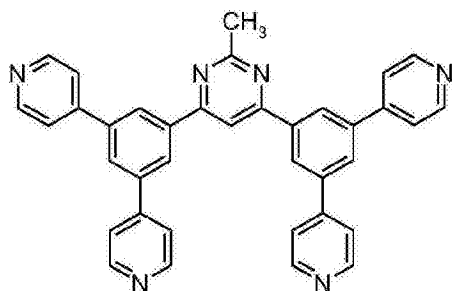
(A-15)、



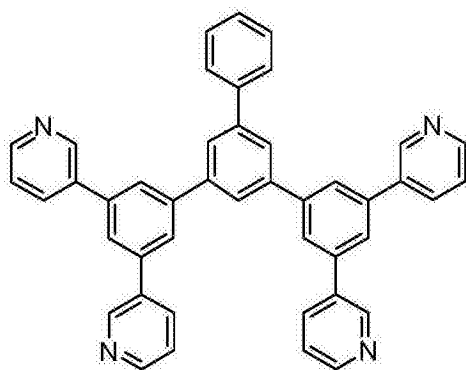
(A-16)、



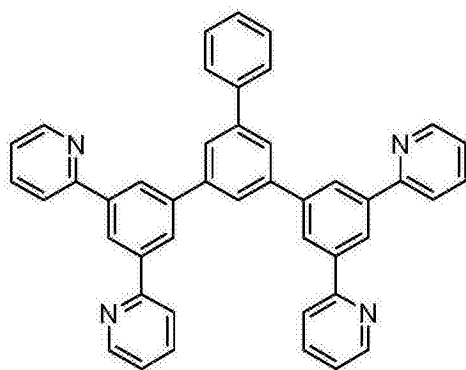
(A-17)、



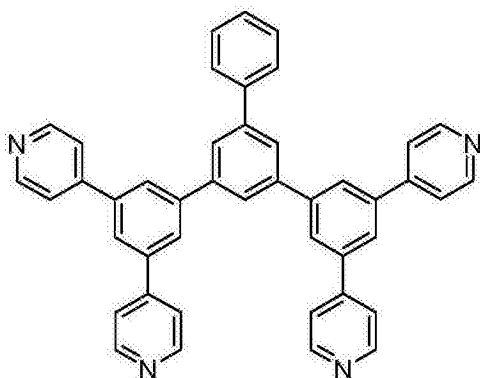
(A-18)、



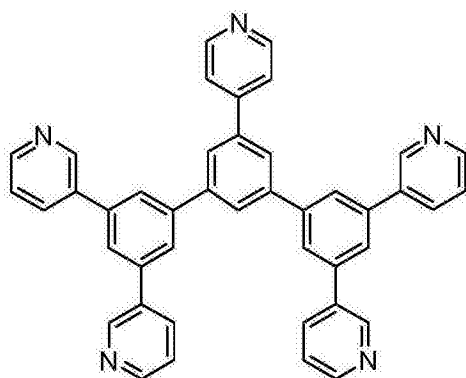
(A-19)、



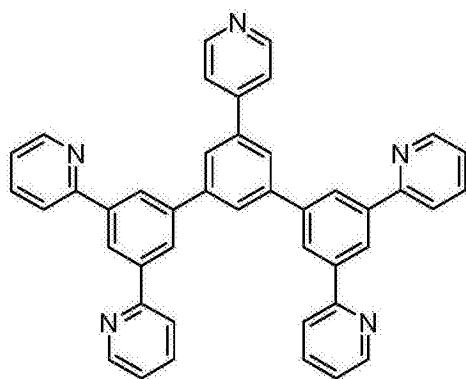
(A-20)、



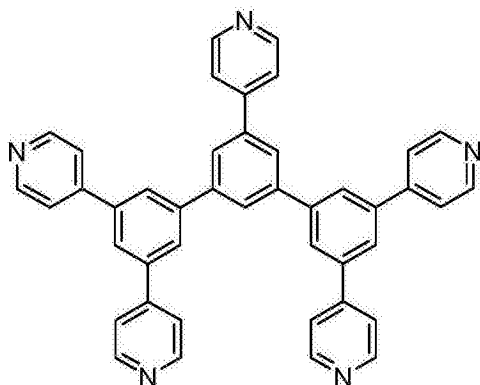
(A-21)、



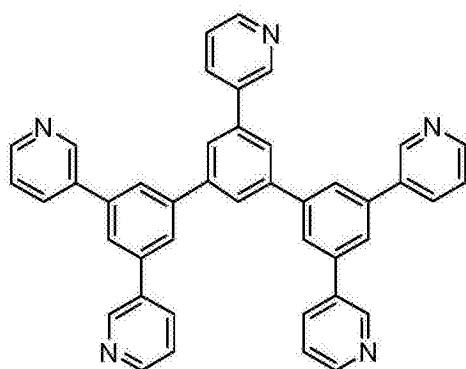
(A-22)、



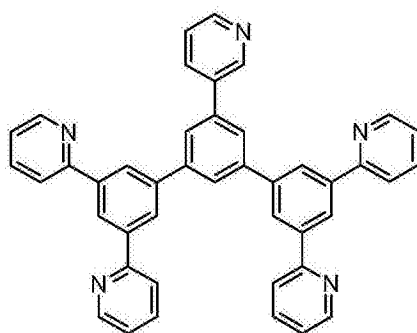
(A-23)、



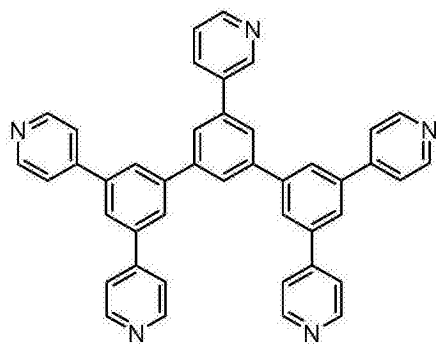
(A-24)、



(A-25)、

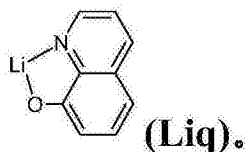


(A-26)或



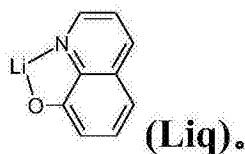
(A-27).

3. 根据权利要求 1 的有机发光二极管, 其中式 I 化合物为下式化合物:



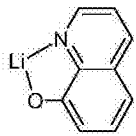
(Liq).

4. 根据权利要求 2 的有机发光二极管, 其中式 I 化合物为下式化合物:



(Liq).

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的有机发光二极管, 其包含阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴和激子阻挡层、电子传输层、电子注入层和阴极。

6. 根据权利要求 5 的有机发光二极管, 其中电子传输层包含式  的化合物和式 (A-1) 化合物的混合物。

7. 根据权利要求 5 的有机发光二极管, 其中电子注入层包含氟化钾或由氟化钾组成。

8. 根据权利要求 6 的有机发光二极管, 其中电子注入层包含氟化钾或由氟化钾组成。

9. 根据权利要求 5 的有机发光二极管, 其中发光层包含式
$$\begin{matrix} [L]_m \\ [K]_o \end{matrix} M^1 \begin{matrix} \text{碳烯} \\ \end{matrix}]_{n1} \quad (IX)$$
 的化合物, 其中各符号具有下列含义:

的化合物, 其中各符号具有下列含义:

M^1 为选自 Co、Rh、Ir、Nb、Pd、Pt、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Cu、Ag 和 Au 的金属原子, 其处于相应金属原子的任何可能氧化态;

碳烯 为不带电荷的或者一价阴离子的并且单齿、二齿或三齿的碳烯配体;

L 为一价阴离子或二价阴离子配体;

K 为不带电荷的单齿或二齿配体, 其选自膦; 膦酸酯和其衍生物; 砷酸酯和其衍生物; 亚磷酸酯; CO; 吡啶; 腈类以及与 M^1 形成 π 配合物的共轭二烯;

$n1$ 为碳烯配体的数量, 其中 $n1$ 至少为 1, 并且当 $n1 > 1$ 时, 式 I 配合物中的碳烯配体相同或不同;

m 为配体 L 的数量, 其中 m 为 0 或 ≥ 1 , 并且当 $m > 1$ 时, 配体 L 相同或不同;

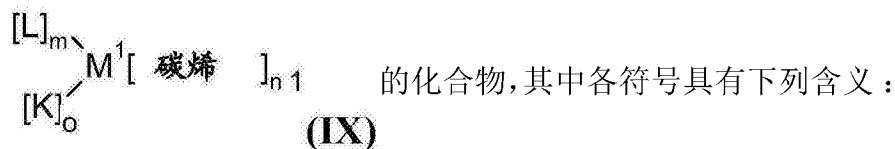
o 为配体 K 的数量,其中 o 为 0 或 ≥ 1 ,并且当 $o > 1$ 时,配体 K 相同或不同;

其中 $n1+m+o$ 之和取决于金属原子的氧化态和配位数,取决于配体碳烯、L 和 K 的齿数以及取决于配体,碳烯和 L 上的电荷,条件是 $n1$ 至少为 1。

10. 根据权利要求 9 的有机发光二极管,其中碳烯配体是双碳烯或三碳烯配体。

11. 根据权利要求 9 的有机发光二极管,其中 L 是单齿或二齿的。

12. 根据权利要求 6-8 中任一项的有机发光二极管,其中发光层包含式



M^1 为选自 Co、Rh、Ir、Nb、Pd、Pt、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Cu、Ag 和 Au 的金属原子,其处于相应金属原子的任何可能氧化态;

碳烯 为不带电荷的或者一价阴离子的并且单齿、二齿或三齿的碳烯配体;

L 为一价阴离子或二价阴离子配体;

K 为不带电荷的单齿或二齿配体,其选自膦;膦酸酯和其衍生物;砷酸酯和其衍生物;亚磷酸酯;CO;吡啶;腈类以及与 M^1 形成 π 配合物的共轭二烯;

$n1$ 为碳烯配体的数量,其中 $n1$ 至少为 1,并且当 $n1 > 1$ 时,式 I 配合物中的碳烯配体相同或不同;

m 为配体 L 的数量,其中 m 为 0 或 ≥ 1 ,并且当 $m > 1$ 时,配体 L 相同或不同;

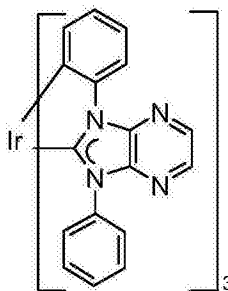
o 为配体 K 的数量,其中 o 为 0 或 ≥ 1 ,并且当 $o > 1$ 时,配体 K 相同或不同;

其中 $n1+m+o$ 之和取决于金属原子的氧化态和配位数,取决于配体碳烯、L 和 K 的齿数以及取决于配体,碳烯和 L 上的电荷,条件是 $n1$ 至少为 1。

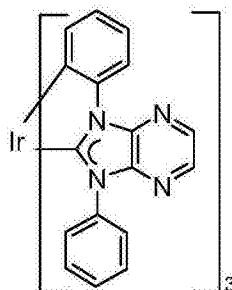
13. 根据权利要求 12 的有机发光二极管,其中碳烯配体是双碳烯或三碳烯配体。

14. 根据权利要求 12 的有机发光二极管,其中 L 是单齿或二齿的。

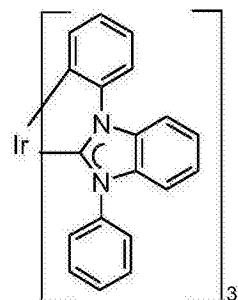
15. 根据权利要求 9 的有机发光二极管,其中式 IX 化合物为下式化合物:



16. 根据权利要求 12 的有机发光二极管,其中式 IX 化合物为下式化合物:



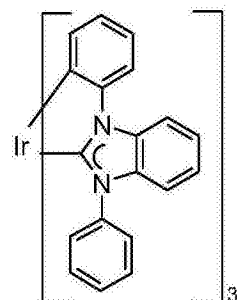
17. 根据权利要求 5 的有机发光二极管,其中空穴传输层包含式



化合

物,其掺杂有氧化钼或氧化铯。

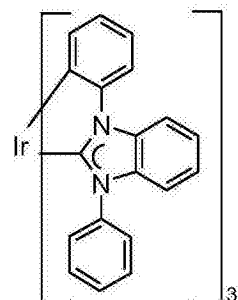
18. 根据权利要求 16 的有机发光二极管,其中空穴传输层包含式



化

合物,其掺杂有氧化钼或氧化铯。

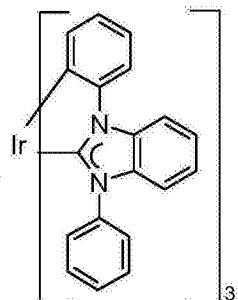
19. 根据权利要求 5 的有机发光二极管,其中空穴传输层包含式



化合

物,其掺杂有 MoO_3 或 ReO_3 。

20. 根据权利要求 16 的有机发光二极管,其中空穴传输层包含式



化合

物,其掺杂有 MoO_3 或 ReO_3 。

21. 电子传输层,其包含如权利要求 1 所定义的式 I 的有机金属配合物和如权利要求 1 所定义的式 IIb 化合物。

22. 根据权利要求 21 的电子传输层在有机电子器件中的用途。

23. 一种装置,其包含根据权利要求 1-20 中任一项的有机发光二极管,或根据权利要求 21 的电子传输层。

包含吡啶化合物和 8- 羟基喹啉根合碱土金属或碱金属配合物的层的有机电子器件

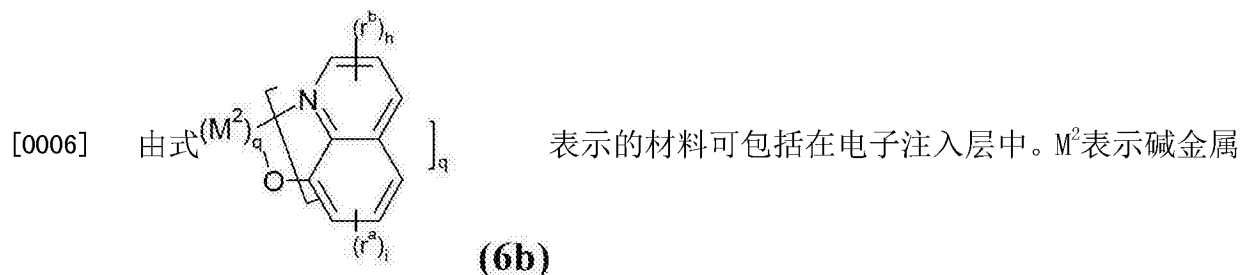
[0001] 本发明提供一种有机电子器件,其包括第一电极、第二电极和穿插在第一电极和第二电极之间的有机层,其中有机层包含式 I 的有机金属配合物和式 II 化合物。

[0002] W010072300 涉及有机电致发光器件,其包含任选与有机碱金属化合物组合的三嗪衍生物作为电子传输材料。作为有机碱金属化合物的实例,提及 8- 羟基喹啉锂。

[0003] M. Thelakkat 等, Chem. Mater. 12(2000)3012-3019 描述了 8- 羟基喹啉锂配合物, 8- 羟基喹啉根合锂 (Li_q) 和 2- 甲基 -8- 羟基喹啉根合锂 (LiMe_q) 的合成及其作为发射体和电子注入 / 传输材料与作为空穴传输材料 (HTL) 的 N, N''- 双 (对甲氧基苯基) -N, N'- 二苯联苯胺 (DMeOTPD) 组合用于常规双层有机发光二极管中。也研究锂配合物与作为发射体材料的 8- 羟基喹啉根合 -Al (III) (Al_{q3}) 组合作为界面材料。锂配合物在用作 Al_{q3} 和铝之间的薄界面层时显著提高优化氧化铟锡 (ITO) / DMeOTPD / Al_{q3} / Al 器件的效率。使用 8- 羟基喹啉锂改进器件特性类似于使用 LiF 盐所获得的改进。

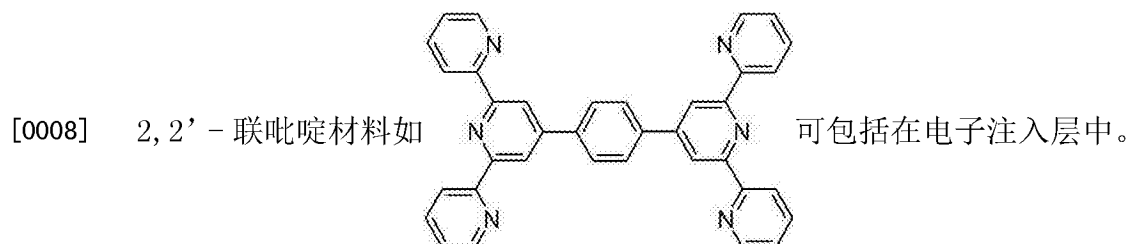
[0004] Z. L. Zhang 等, Synthetic Metals 158(2008)810 - 814 描述了具有 8- 羟基喹啉根合锂掺杂 4', 7- 二苯基 -1, 10- 菲咯啉作为电子传输层 (ETL) 和四氟 - 四氰基对苯醌二甲烷掺杂 4, 4', 4''- 三 (3- 甲基苯基苯基氨基) 三苯胺作为空穴传输层 (HTL) 的有机发光二极管。与参照器件 (未掺杂) 相比, p - i - n 器件的电流效率和功率效率分别提高约 51% 和 89%。该改进归因于传输层的改进导电性和发射区中有效电荷平衡。

[0005] US2007252521A1 描述了包含阴极、阳极且具有介于其间的发光层 (LEL) 的电致发光器件,所述器件进一步含有 LEL 阴极侧上的电子传输层 (ETL) 和邻近阴极侧上的 ETL 的有机电子注入层 (EIL), 其中 ETL 含有在 2-、9- 和 10- 位带有芳基的单蒽化合物。



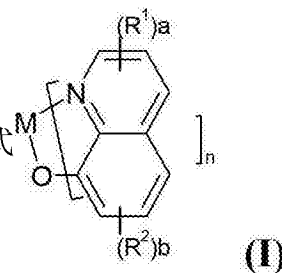
或碱土金属。r^a和 r^b表示独立选择的取代基,条件是二个取代基可结合以形成稠合环基。该类取代基的实例包括甲基、苯基、氟取代基以及通过结合两个取代基而形成的稠合苯环基。h 和 i 独立地为 1-3 并且 q 为 1-6 的整数。

[0007] 式 (6b) 材料的实例为 8- 羟基喹啉锂。在一个实施方案中,8- 羟基喹啉根 (quinolate) 基团的锂配合物包括在电子注入层中。

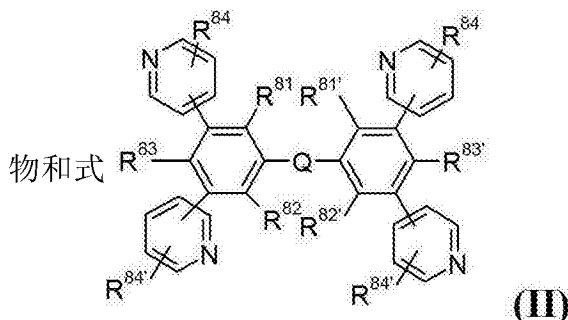


[0009] 本发明目的在于提供有机电子器件,尤其是表现出良好效率、良好操作寿命和高的热应力稳定性以及低操作电压的有机发光器件。

[0010] 所述目的已通过如下的有机电子器件实现:包括第一电极、第二电极和穿插在第一电极和第二电极之间的有机层,其中有机层包含式



的有机金属配合



的化合物,其中 R^1 和 R^2 相互独立地为 F、 C_1-C_8 烷

基或 C_6-C_{18} 芳基,其可任选被一个或多个 C_1-C_8 烷基取代,或

[0011] 两个取代基 R^1 和 / 或 R^2 结合以形成稠合苯环基,其可任选被一个或多个 C_1-C_8 烷基取代,

[0012] a 和 b 相互独立地为 0 或 1-3 的整数,

[0013] R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 $R^{81'}$ 、 $R^{82'}$ 、 $R^{83'}$ 和 $R^{84'}$ 相互独立地为 H、 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基或被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基,

[0014] Q 为亚芳基或杂亚芳基,其各自可任选被 G 取代;

[0015] D 为 $-CO-$; $-COO-$; $-S-$; $-SO-$; $-SO_2-$; $-O-$; $-NR^{25}-$; $-SiR^{30}R^{31}-$; $-POR^{32}-$; $-CR^{23}=CR^{24}-$ 或 $-C \equiv C-$; 和

[0016] E 为 $-OR^{29}$; $-SR^{29}$; $-NR^{25}R^{26}$; $-COR^{28}$; $-COOR^{27}$; $-CONR^{25}R^{26}$; $-CN$ 或 F; G 为 E、 C_1-C_{18} 烷基、被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基,其中

[0017] R^{23} 和 R^{24} 相互独立地为 H、 C_6-C_{18} 芳基;被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基; C_1-C_{18} 烷基或被 $-O-$ 间隔的 C_1-C_{18} 烷基;

[0018] R^{25} 和 R^{26} 相互独立地为 C_6-C_{18} 芳基;被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基; C_1-C_{18} 烷基或被 $-O-$ 间隔的 C_1-C_{18} 烷基;或

[0019] R^{25} 和 R^{26} 一起形成 5 或 6 元环, R^{27} 和 R^{28} 相互独立地为 C_6-C_{18} 芳基;被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基; C_1-C_{18} 烷基或被 $-O-$ 间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

[0020] R^{29} 为 C_6-C_{18} 芳基;被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基; C_1-C_{18} 烷基或被 $-O-$ 间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

[0021] R^{30} 和 R^{31} 相互独立地为 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基,

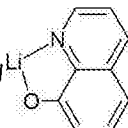
[0022] R^{32} 为 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基, M 为碱金属原子

或碱土金属原子,

[0023] 如果 M 为碱金属原子, 则 n 为 1, 如果 M 为碱土金属原子, 则 n 为 2。

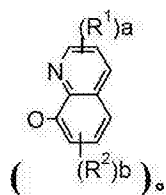
[0024] 当包含式 I 和 II 化合物的有机层构成 OLED 的电子传输层时, 获得具有优异的寿命、功率效率、量子效率和 / 或低操作电压的 OLED。

[0025] M 的实例为 Li、Na、K、Rb、Cs、Be、Mg、Ca、Sr 或 Ba。优选 Li、Na 和 K, 最优选 Li。式 I 金属配合物的实例为 8-羟基喹啉根合锂 (Liq) 和 2-甲基-8-羟基喹啉根合锂 (LiMeq)。

最优选的金属配合物为  (Liq), 其可作为单独物质存在或以其他形式存在, 例如

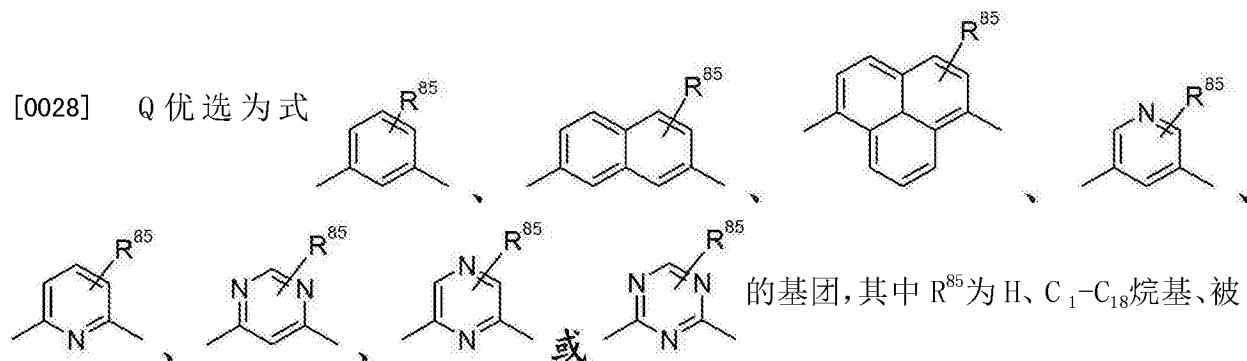
Li_gQ_g , 其中 g 为整数, 例如 Li_6Q_6 。Q 表示 8-羟基喹啉根配体或 8-羟基喹啉根的衍生物

[0026]



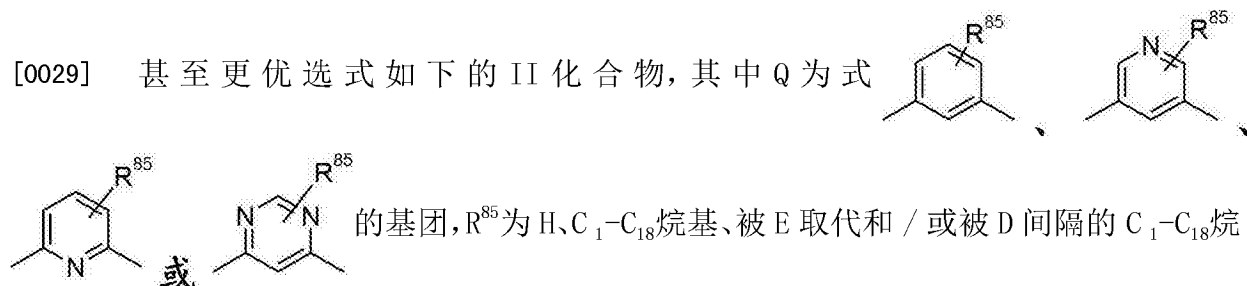
[0027] R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 和 R^{84} 优选相互独立地为 H 或 C_1 - C_{18} 烷基, 更优选 H。 $\text{R}^{81'}$ 、 $\text{R}^{82'}$ 、 $\text{R}^{83'}$ 和 $\text{R}^{84'}$ 优选相互独立地为 H 或 C_1 - C_{18} 烷基, 更优选 H。

[0028] Q 优选为式



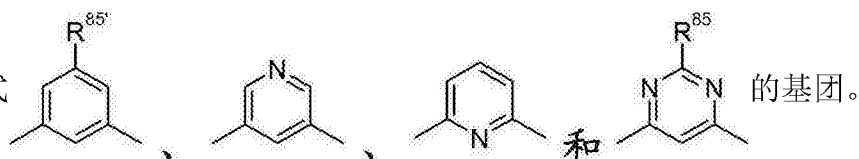
E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基或被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基, 并且 D、E 和 G 如上所定义。

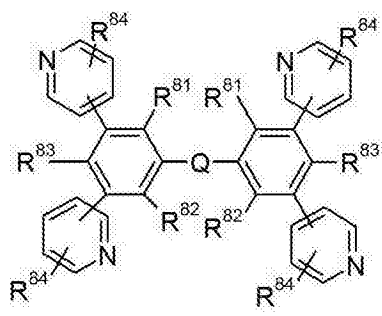
[0029] 甚至更优选式如下的 II 化合物, 其中 Q 为式

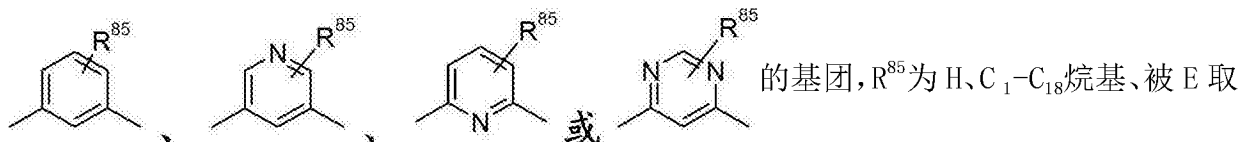
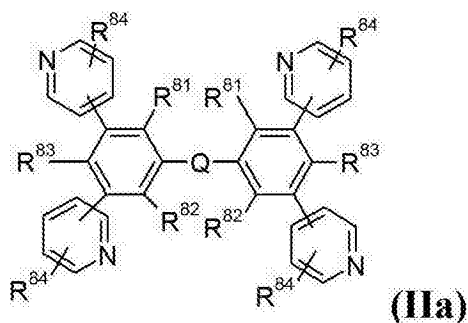


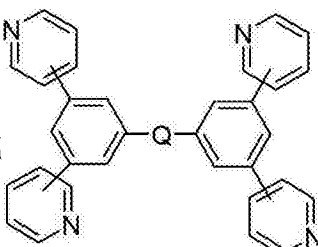
基、 C_6 - C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基或被 G 取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基, 并且 D、E 和 G 如上所定义。

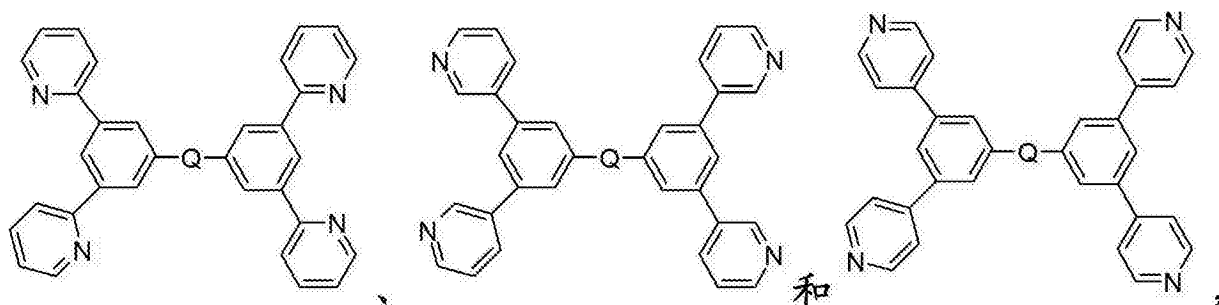
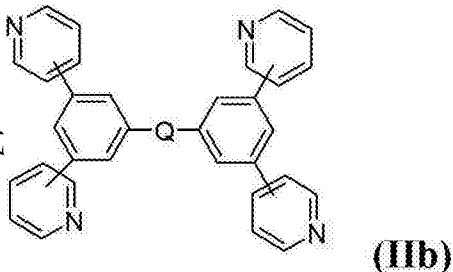
[0030] 最优选式



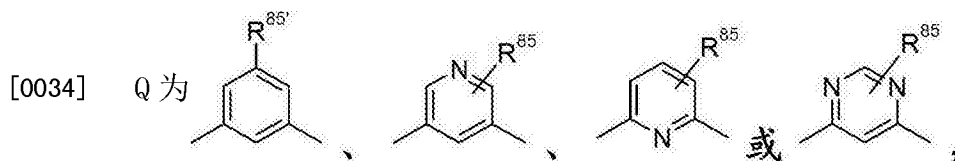
[0031] 优选如下的式  的化合物, 其中 Q 为式



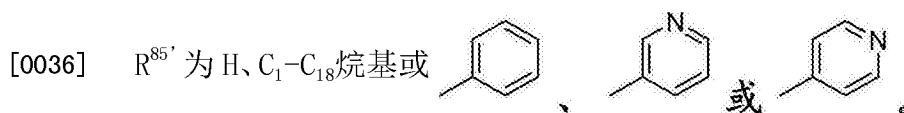
[0032] 甚至更优选式  的化合物, 例如



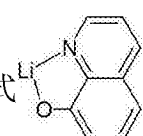
[0033] 其中



[0035] R^{85} 为 H 或 C_1-C_{18} 烷基, 和



[0037] 特别优选的式 II 化合物为化合物 A-1 至 A-27。参照权利要求 4。目前最优选化合物 A-1。

[0038] 在特别优选的实施方案中, 有机层, 尤其是电子传输层包含式  的 **(Liq)**

化合物和化合物 A-1 的混合物。

[0039] 本发明有机电子器件优选为有机发光器件 (OLED), 其包含阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴和激子阻挡层、电子传输层、电子注入层和阴极, 其中包含式 I 和 II 化合物的有机层构成电子传输层。激子阻挡层可设置在空穴传输层和发光层之间。

[0040] 因此, 本发明还涉及电子传输层, 其包含式 I 的有机金属配合物和式 II 化合物。

[0041] 式 I 的有机金属配合物以基于式 I 和 II 化合物的量为 99-1 重量 %, 优选 75-25 重量 %, 更优选约 50 重量 % 的量包含在 OLED 的有机层, 尤其是电子传输层中。

[0042] 式 II 化合物的合成描述于 J. Kido 等, Chem. Commun. (2008) 5821 - 5823, J. Kido 等, Chem. Mater. 20 (2008) 5951 - 5953 和 JP2008-127326 中或可类似于其中描述的方法进行。

[0043] 式 I 化合物的合成例如描述于 Christoph Schmitz 等, Chem. Mater. 12 (2000) 3012-3019 和 W000/32717 中或可类似于其中描述的方法进行。

[0044] C_1 - C_{18} 烷基可能的话通常为线性或支化的。实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2, 2-二甲基丙基、1, 1, 3, 3-四甲基戊基、正己基、1-甲基己基、1, 1, 3, 3, 5, 5-六甲基己基、正庚基、异庚基、1, 1, 3, 3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、1, 1, 3, 3-四甲基丁基和 2-乙基己基、正壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基。 C_1 - C_8 烷基通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2, 2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、1, 1, 3, 3-四甲基丁基和 2-乙基己基。 C_1 - C_4 烷基通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。

[0045] C_1 - C_{18} 烷氧基为直链或支化烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基或叔戊氧基、庚氧基、辛氧基、异辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基和十八烷氧基。 C_1 - C_8 烷氧基的实例为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、2-戊氧基、3-戊氧基、2, 2-二甲基丙氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、1, 1, 3, 3-四甲基丁氧基和 2-乙基己氧基, 优选 C_1 - C_4 烷氧基, 例如通常为甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基。

[0046] C_1 - C_{18} 全氟烷基, 尤其是 C_1 - C_4 全氟烷基为支化或未支化基团, 例如 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 和 $-C(CF_3)_3$ 。

[0047] 可任选被取代的 C_6 - C_{24} 芳基 (C_6 - C_{18} 芳基) 通常为苯基、4-甲基苯基、4-甲氧基苯基、萘基 (尤其是 1-萘基或 2-萘基)、联苯基、三联苯基、茈基、2-或 9-茈基、菲基或蒽基, 其可为未取代或取代的。

[0048] C_2 - C_{20} 杂芳基表示具有 5-7 个环原子的环或稠合环体系, 其中氮、氧或硫为可能的杂原子, 并且通常为具有 5-30 个原子且具有至少 6 个共轭 π -电子的杂环基, 例如噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、噻蒽基、呋喃基、糠基、2H-吡喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯氧基噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、联吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、中氮茈基、异氮茈基、吲哚基、吲唑基、嘌呤基、喹啉基、喹啉基、异喹啉基、2, 3-二氮杂萘基、1, 5-二氮杂萘基、喹喔啉基、喹唑啉基、肉喹啉基、蝶啶基、吡嗪基、吡啶基、苯并三唑基、苯并噁唑基、菲啶基、吡啶基、嘧啶基、菲咯啉基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻嗪

基、异噁唑基、呋喃基或吩噁嗪基,其可为未取代或取代的。

[0049] C_6-C_{24} 芳基(C_6-C_{18} 芳基)和 C_2-C_{20} 杂芳基优选被一个或多个 C_1-C_8 烷基取代。

[0050] 亚芳基的实例为亚苯基、亚萘基、亚蒽基(phenalenylenylene)、亚蒽基(antracylenylene)和亚菲基(phenantrylenylene),其可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基取代。优选的亚芳基为1,3-亚苯基,其可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基取代。

[0051] 杂亚芳基的实例为1,3,4-噁二唑-2,5-亚基、1,3-噁唑-2,4-亚基、1,3-噁唑-2,5-亚基、2,4-噁吩亚基、2,5-噁吩亚基、1,3-噁唑-2,4-亚基、1,3-噁唑-2,5-亚基和1,3,4-噁二唑-2,5-亚基、2,5-亚茛基、2,6-亚茛基,尤其是亚吡嗪基、亚吡啶基、亚嘧啶基和亚三唑基,其可任选被一个或多个 C_1-C_8 烷基取代。优选的杂亚芳基为2,6-亚吡嗪基、3,5-亚吡啶基、2,6-亚吡啶基、4,6-亚嘧啶基和2,6-亚三唑基,其可任选被一个或多个 C_1-C_8 烷基取代。

[0052] D 优选为 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{25}-$,其中 R^{25} 为 C_1-C_{12} 烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基,或 C_6-C_{18} 芳基,例如苯基、甲苯基、萘基或联苯基。

[0053] E 优选为 $-OR^{29}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-NR^{25}R^{25}$ 、 $-COR^{28}$ 、 $-COOR^{27}$ 、 $-CONR^{25}R^{25}$ 或 $-CN$;其中 R^{25} 、 R^{27} 、 R^{28} 和 R^{29} 相互独立地为 C_1-C_{12} 烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、己基、辛基或2-乙基己基,或 C_6-C_{18} 芳基,例如苯基、甲苯基、萘基或联苯基,其可任选被取代。

[0054] G 具有与E相同的优选含义或为 C_1-C_{18} 烷基,尤其是 C_1-C_{12} 烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、己基、辛基或2-乙基己基,或为 C_1-C_{18} 全氟烷基,例如 $-CF_3$ 。

[0055] 本申请的有机电子器件例如为有机太阳能电池(有机光伏电池)、转换元件,例如有机晶体管,例如有机FET和有机TFT,有机发光场效应晶体管(OLEFET),或有机发光二极管(OLED),优选OLED。

[0056] 本申请涉及式I的有机金属配合物与式II化合物组合作为有机层,尤其是电子传输层在有机电子器件中的用途。

[0057] 因此,本申请涉及有机层,尤其是电子传输层,其包含式I的有机金属配合物与式II化合物。

[0058] 合适的有机电子器件的结构为本领域熟练技术人员所已知且描述于下文。

[0059] 有机晶体管通常包括由具有空穴传输能力和/或电子传输能力的有机层形成的半导体层;由导电层形成的栅电极;和在所述半导体层与导电层之间引入的绝缘层。源极和漏极安装在该结构中从而由此制得晶体管元件。此外,有机晶体管中也可存在在本领域熟练技术人员已知的其他层。

[0060] 有机太阳能电池(光电转换元件)通常包含存在于平行排列的两个板型电极之间的有机层。所述有机层可设置于梳型电极上。对有机层的位置没有特别的限制且对电极的材料不存在特别的限制。然而,当使用平行排列的板型电极时,至少一个电极优选由透明电极例如ITO电极或氟掺杂的氧化锡电极形成。所述有机层由两个子层,即具有p型半导体性能或空穴传输能力的层和具有n型半导体性能或电子传输能力的层形成。此外,有机太阳能电池中可存在在本领域熟练技术人员已知的其他层。具有电子传输能力的层可包含式I

的有机金属配合物和式 II 化合物。

[0061] 本发明进一步涉及一种有机发光二极管,其包含阳极 An、阴极 Ka、设置在阳极 An 与阴极 Ka 之间的发光层 E、设置在阴极 Ka 与发光层 E 之间的电子传输层和合适的话至少一个选自如下组的其他层:至少一个空穴/激子阻挡层、至少一个电子/激子阻挡层、至少一个空穴注入层、至少一个空穴传输层和至少一个电子注入层,其中电子传输层包含式 I 的有机金属配合物和式 II 化合物。

[0062] 本发明 OLED 的结构

[0063] 因此,本发明有机发光二极管 (OLED) 通常具有如下结构:

[0064] 阳极 (An)、阴极 (Ka) 和设置于阳极 (An) 和阴极 (Ka) 之间的发光层 E 以及设置在阴极 Ka 与发光层 E 之间的电子传输层。

[0065] 在优选实施方案中,本发明 OLED 可例如由如下层形成:

[0066] 1. 阳极

[0067] 2. 空穴传输层

[0068] 3. 发光层

[0069] 4. 空穴/激子阻挡层

[0070] 5. 电子传输层

[0071] 6. 阴极

[0072] 不同于上述结构的层次序也是可能的,且是本领域熟练技术人员所已知的。例如, OLED 可不具有所述的所有层;例如具有层 (1)、(3)、(4)、(5) 和 (6) 的 OLED 同样是合适的。此外, OLED 可在空穴传输层 (2) 与发光层 (3) 之间具有电子/激子阻挡层。

[0073] 多种上述功能(电子/激子阻挡剂、空穴/激子阻挡剂、空穴注入、空穴传输、电子注入、电子传输)还可结合在一层中,例如由存在于该层中的单一材料承担。例如,在一个实施方案中,空穴传输层中所用材料可同时阻挡激子和/或电子。

[0074] 此外,在上文所述的那些中, OLED 的各个层又可由两层或更多层形成。例如空穴传输层可由将空穴由电极注入其中的层和将空穴由空穴注入层传输至发光层的层组成。电子传输层同样可由多层组成,例如通过电极将电子注入其中的层和接收来自电子注入层的电子并将其传输至发光层的层。所述的这些层各自根据因素如能级、热阻和载流子迁移率,以及所述层与有机层或金属电极的能量差选择。本领域熟练技术人员能选择 OLED 的结构以使得其与根据本发明用作发射体物质的有机化合物最佳匹配。

[0075] 为了获得特别有效的 OLED,例如空穴传输层的 HOMO(最高占据分子轨道)应与阳极的功函匹配,且电子传输层的 LUMO(最低未占分子轨道)应与阴极的功函匹配,条件是本发明 OLED 中存在上述层。

[0076] 阳极 (1) 为提供正电荷载流子的电极。其可例如由包含金属、不同金属的混合物、金属合金、金属氧化物或不同金属氧化物的混合物的材料形成。或者,阳极可为导电聚合物。合适的金属包括如下金属和金属的合金:元素周期表主族、过渡金属和镧系金属,尤其是元素周期表 Ib、IVa、Va 和 VIa 族金属,和 VIIIa 族的过渡金属。当阳极为透明时,通常使用元素周期表 (IUPAC 版) IIb、IIIb 和 IVb 族的混合金属氧化物,例如氧化铟锡 (ITO)。阳极 (1) 同样可包含有机材料,例如聚苯胺,例如如 Nature, 第 357 卷,第 477-479 页 (1992 年 6 月 11 日) 中所述。至少阳极或阴极应为至少部分透明的以便能发射所形成的光。用

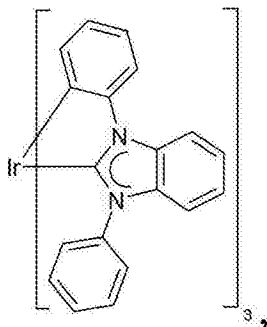
于阳极 (1) 的材料优选为 ITO。

[0077] 适于本发明 OLED 的层 (2) 的空穴传输材料例如公开于 Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第 4 版, 第 18 卷, 第 837-860 页, 1996 中。空穴传输分子和聚合物均可用作空穴传输材料。通常使用的空穴传输分子选自三 [N-(1-萘基)-N-苯基氨基] 三苯基胺 (1-NaphDATA)、4,4'-双 [N-(1-萘基)-N-苯基氨基] 联苯 (α -NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-双 (3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺 (TPD)、1,1-双 [(二-4-甲基苯基氨基) 苯基] 环己烷 (TAPC)、N,N'-双 (4-甲基苯基)-N,N'-双 (4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基) 联苯]-4,4'-二胺 (ETPD)、四 (3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺 (PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯 (TPS)、对-(二乙基氨基) 苯甲醛二苯胺 (DEH)、三苯基胺 (TPA)、双 [4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基] (4-甲基苯基) 甲烷 (MPMP)、1-苯基-3-[对-(二乙基氨基) 苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基) 苯基] 吡啶 (PPR 或 DEASP)、1,2-反-双 (9H-咔唑-9-基) 环丁烷 (DCZB)、N,N,N',N'-四 (4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺 (TTB)、4,4',4''-三 (N,N-二苯基氨基) 三苯基胺 (TDTA)、4,4',4''-三 (N-咔唑基) 三苯基胺 (TCTA)、N,N'-双 (萘-2-基)-N,N'-双苯基联苯胺 (β -NPB)、N,N'-双 (3-甲基苯基)-N,N'-双苯基-9,9-螺二苈 (螺-TPD)、N,N'-双 (萘-1-基)-N,N'-双 (苯基)-9,9-螺二苈 (螺-NPB)、N,N'-双 (3-甲基苯基)-N,N'-双苯基-9,9-二甲基苈 (DMFL-TPD)、二 [4-(N,N-二甲苯基氨基) 苯基] 环己烷、N,N'-双 (萘-1-基)-N,N'-双苯基-9,9-二甲基苈、N,N'-双 (萘-1-基)-N,N'-双苯基-2,2-二甲基联苯胺、N,N'-双 (萘-1-基)-N,N'-双苯基联苯胺、N,N'-双 (3-甲基苯基)-N,N'-双苯基联苯胺、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷 (F4-TCNQ)、4,4',4''-三 (N-3-甲基苯基-N-苯基氨基) 三苯基胺、4,4',4''-三 (N-(2-萘基)-N-苯基氨基) 三苯基胺、吡嗪并 [2,3-f] [1,10] 菲咯啉-2,3-二甲腈 (PPDN)、N,N,N',N'-四 (4-甲氧基苯基) 联苯胺 (MeO-TPD)、2,7-双 [N,N-双 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9,9-螺二苈 (MeO-螺-TPD)、2,2'-双 [N,N-双 (4-甲氧基苯基) 氨基]-9,9-螺二苈 (2,2'-MeO-螺-TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二 [4-(N,N-二甲苯基氨基) 苯基] 联苯胺 (NTNPB)、N,N'-二苯基-N,N'-二 [4-(N,N-二苯基氨基) 苯基] 联苯胺 (NPNPB)、N,N'-二 (萘-2-基)-N,N'-二苯基苯-1,4-二胺 (β -NPP)、N,N'-双 (3-甲基苯基)-N,N'-双苯基-9,9-二苯基苈 (DPFL-TPD)、N,N'-双 (萘-1-基)-N,N'-双苯基-9,9-二苯基苈 (DPFL-NPB)、2,2',7,7'-四 (N,N-二苯基氨基)-9,9'-螺二苈 (螺-TAD)、9,9-双 [4-(N,N-双 (联苯-4-基) 氨基) 苯基]-9H-苈 (BPAPF)、9,9-双 [4-(N,N-双 (萘-2-基) 氨基) 苯基]-9H-苈 (NPAPF)、9,9-双 [4-(N,N-双 (萘-2-基)-N,N'-二苯基氨基) 苯基]-9H-苈 (NPBAPF)、2,2',7,7'-四 [N-萘基 (苯基) 氨基]-9,9'-螺二苈 (螺-2NPB)、N,N'-双 (菲-9-基)-N,N'-双苯基联苯胺 (PAPB)、2,7-双 [N,N-双 (9,9-螺二苈-2-基) 氨基]-9,9-螺二苈 (螺-5)、2,2'-双 [N,N-双 (联苯-4-基) 氨基]-9,9-螺二苈 (2,2'-螺-DBP)、2,2'-双 (N,N-二苯基氨基)-9,9-螺二苈 (螺-BPA)、2,2',7,7'-四 (N,N-二甲苯基) 氨基螺二苈 (螺-TTB)、N,N,N',N'-四萘-2-基联苯胺 (TNB)、卟啉化合物和酞菁如铜酞菁和二氧化钛酞菁。通常使用的空穴传输聚合物选自聚乙烯基咔唑、(苯基甲基) 聚硅烷和聚苯胺。同样可通过将空穴传输分子掺杂到聚合物

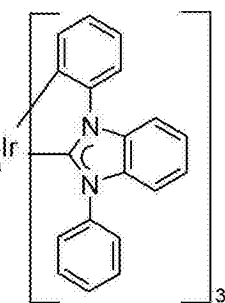
如聚苯乙烯和聚碳酸酯中而得到空穴传输聚合物。合适的空穴传输分子为上文已提及的分子。

[0078] 此外,在一个实施方案中,可使用碳烯配合物作为空穴传输材料,其中至少一种空穴传输材料的带隙通常大于所用发射体材料的带隙。在本申请上下文中,“带隙”应理解为意指三重态能量。合适的碳烯配合物例如为如 WO 2005/019373A2、WO 2006/056418A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981 和 WO 2008/000727 中所述的碳烯配合物。合适碳烯配合物的一个实例为具有下式的面式-铱-三(1,3-二苯基苯并咪唑啉-2-基亚基-C, C^{2'}) (Ir(dpbic)₃):

[0079]



[0080] 其例如公开于 W02005/019373 中。优选空穴传输层包含式



化合物

掺杂氧化钼 (MoO_x), 尤其是 MoO₃, 或氧化铼 (ReO_x), 尤其是 ReO₃。掺杂剂含量基于掺杂剂和碳烯配合物的量为 0.1 重量%, 优选 1-8 重量%, 更优选 3-5 重量%。

[0081] 发光层 (3) 包含至少一种发射体材料。原则上其可为荧光或磷光发射体, 合适的发射体材料是本领域熟练技术人员所已知的。所述至少一种发射体材料优选为磷光发射体。优选使用的磷光发射体化合物基于金属配合物, 尤其是金属 Ru、Rh、Ir、Pd 和 Pt 的配合物, 特别是 Ir 的配合物, 其具有重大意义。

[0082] 适用于本发明 OLED 中的金属配合物例如描述于文献 WO 02/60910A1、US 2001/0015432A1、US 2001/0019782A1、US 2002/0055014A1、US 2002/0024293A1、US 2002/0048689A1、EP 1191612A2、EP 1191613A2、EP 1211257A2、US 2002/0094453A1、WO 02/02714A2、WO 00/70655A2、WO 01/41512A1、WO 02/15645A1、WO 2005/019373A2、WO 2005/113704A2、WO 2006/115301A1、WO 2006/067074A1、WO 2006/056418、WO 2006121811A1、WO 2007095118A2、WO 2007/115970、WO 2007/115981 和 WO 2008/000727、WO2010129323、WO2010056669 以及 WO10086089 中。

[0083] 发光层优选包含式
$$\begin{array}{c} [L]_m \\ \diagup \quad \diagdown \\ [K']_o \quad M^1 \end{array} [\text{碳烯}]_{n-1} \quad (IX)$$
 的化合物, 其描述于 WO 2005/019373A

2 中, 其中各符号具有下列含义:

[0084] M^1 为选自 Co、Rh、Ir、Nb、Pd、Pt、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Cu、Ag 和 Au 的金属原子,其处于相应金属原子的任何可能氧化态;

[0085] 碳烯为可以不带电荷的或者一价阴离子的并且单齿、二齿或三齿的碳烯配体,其中该碳烯配体还可以是双碳烯或三碳烯配体;

[0086] L 为一价阴离子或二价阴离子配体,其可以是单齿或二齿的;

[0087] K 为不带电荷的单齿或二齿配体,其选自磷;磷酸酯和其衍生物;砷酸酯和其衍生物;亚磷酸酯;CO;吡啶;腈类以及与 M^1 形成 π 配合物的共轭二烯;

[0088] N_1 为碳烯配体的数量,其中 n_1 至少为 1,并且当 $n_1 > 1$ 时,式 I 配合物中的碳烯配体可以相同或不同;

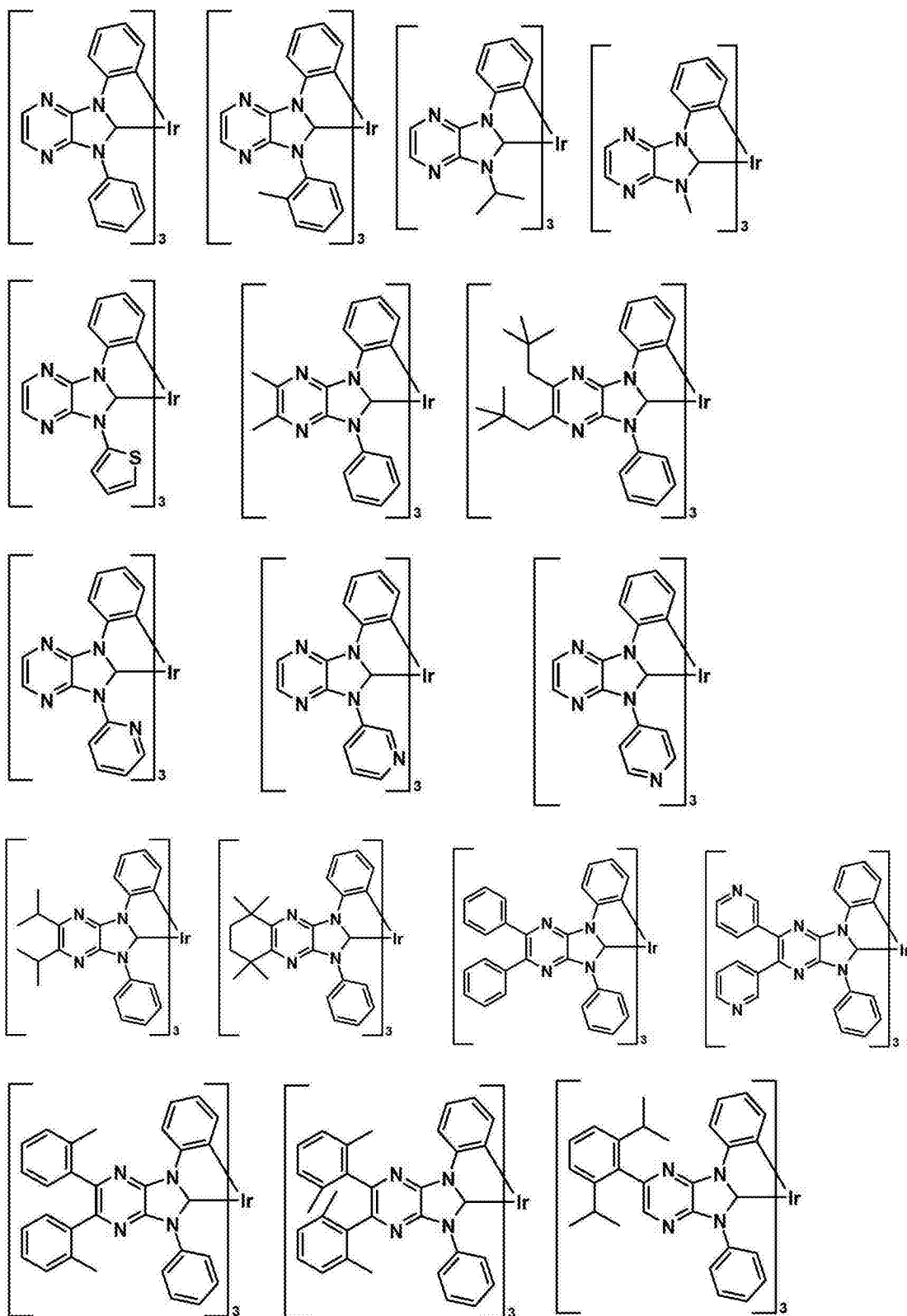
[0089] m 为配体 L 的数量,其中 m 可以为 0 或 ≥ 1 ,并且当 $m > 1$ 时,配体 L 可以相同或不同;

[0090] o 为配体 K 的数量,其中 o 可以为 0 或 ≥ 1 ,并且当 $o > 1$ 时,配体 K 可以相同或不同;

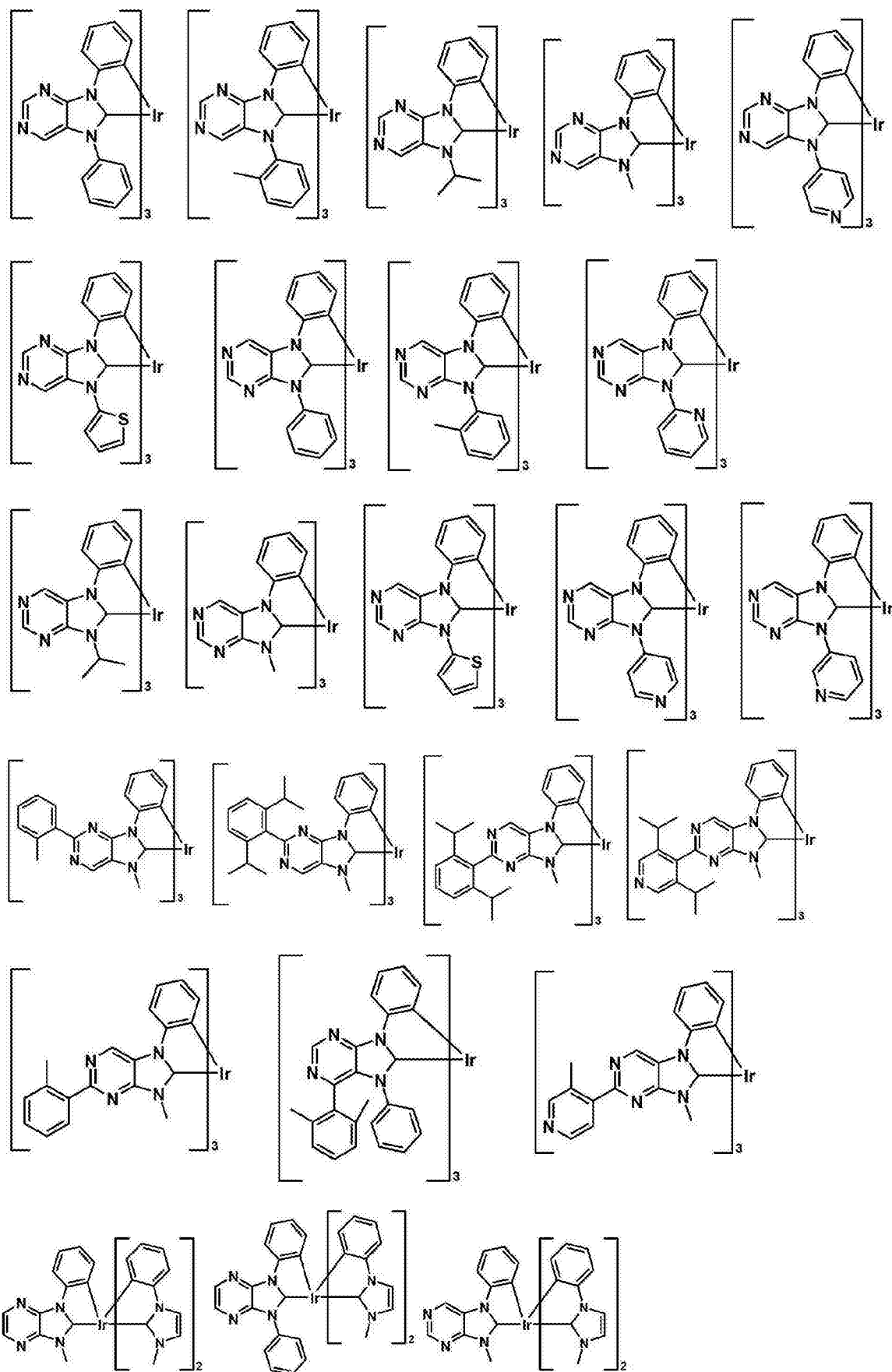
[0091] 其中 n_1+m+o 之和取决于金属原子的氧化态和配位数,取决于配体碳烯、L 和 K 的齿数以及取决于配体,碳烯和 L 上的电荷,条件是 n_1 至少为 1。

[0092] 式 IX 化合物优选为下式化合物:

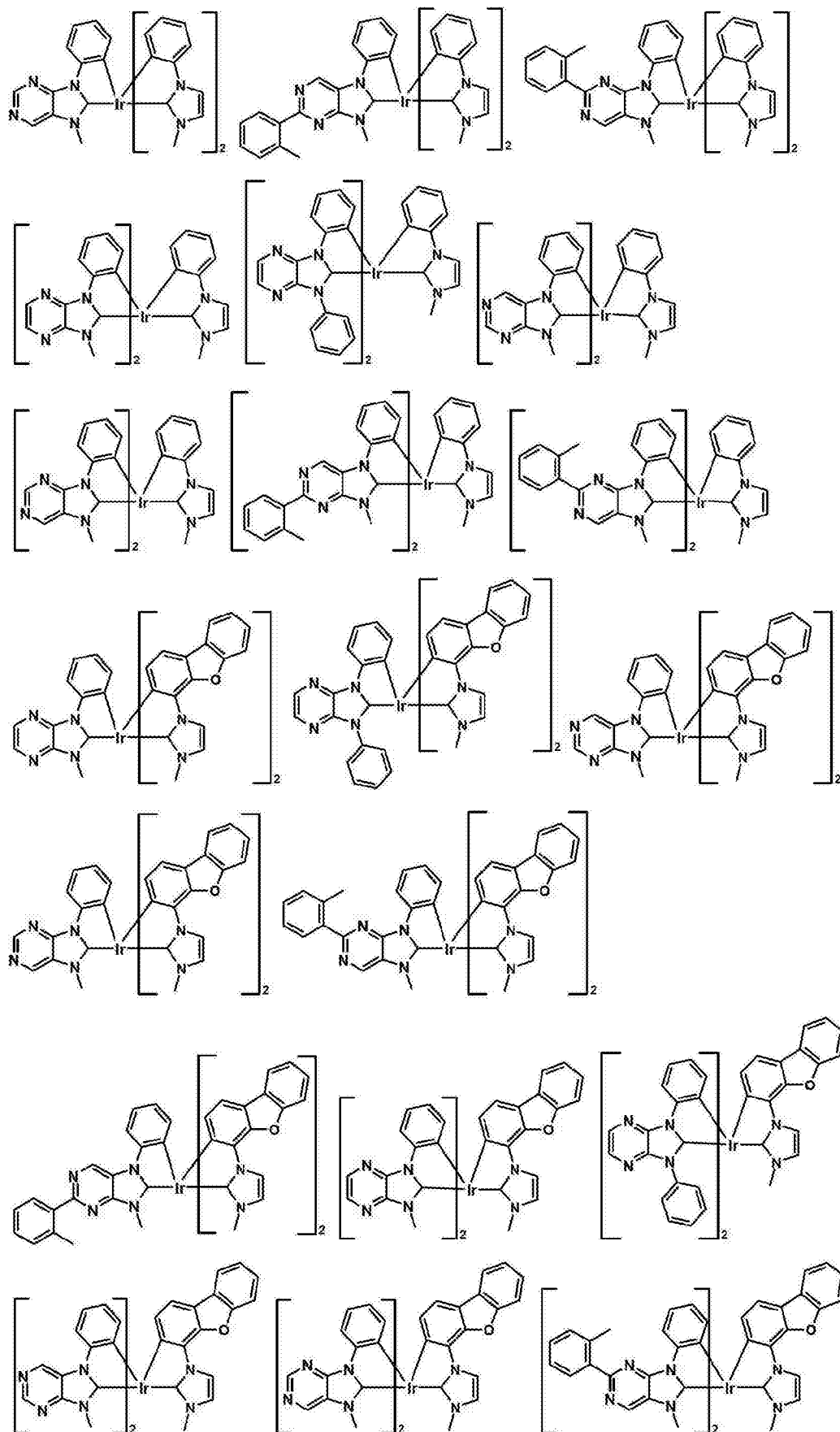
[0093]



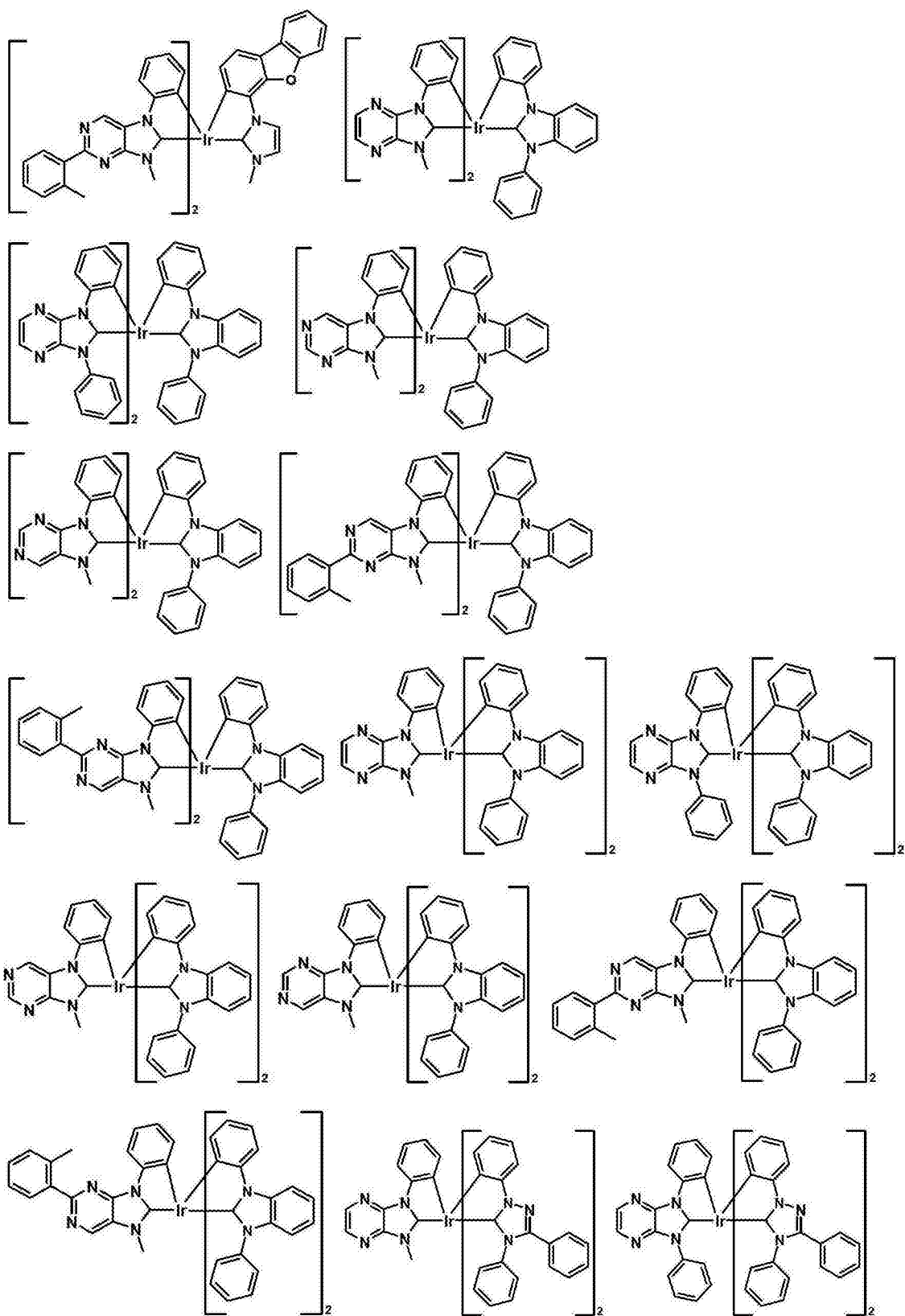
[0094]



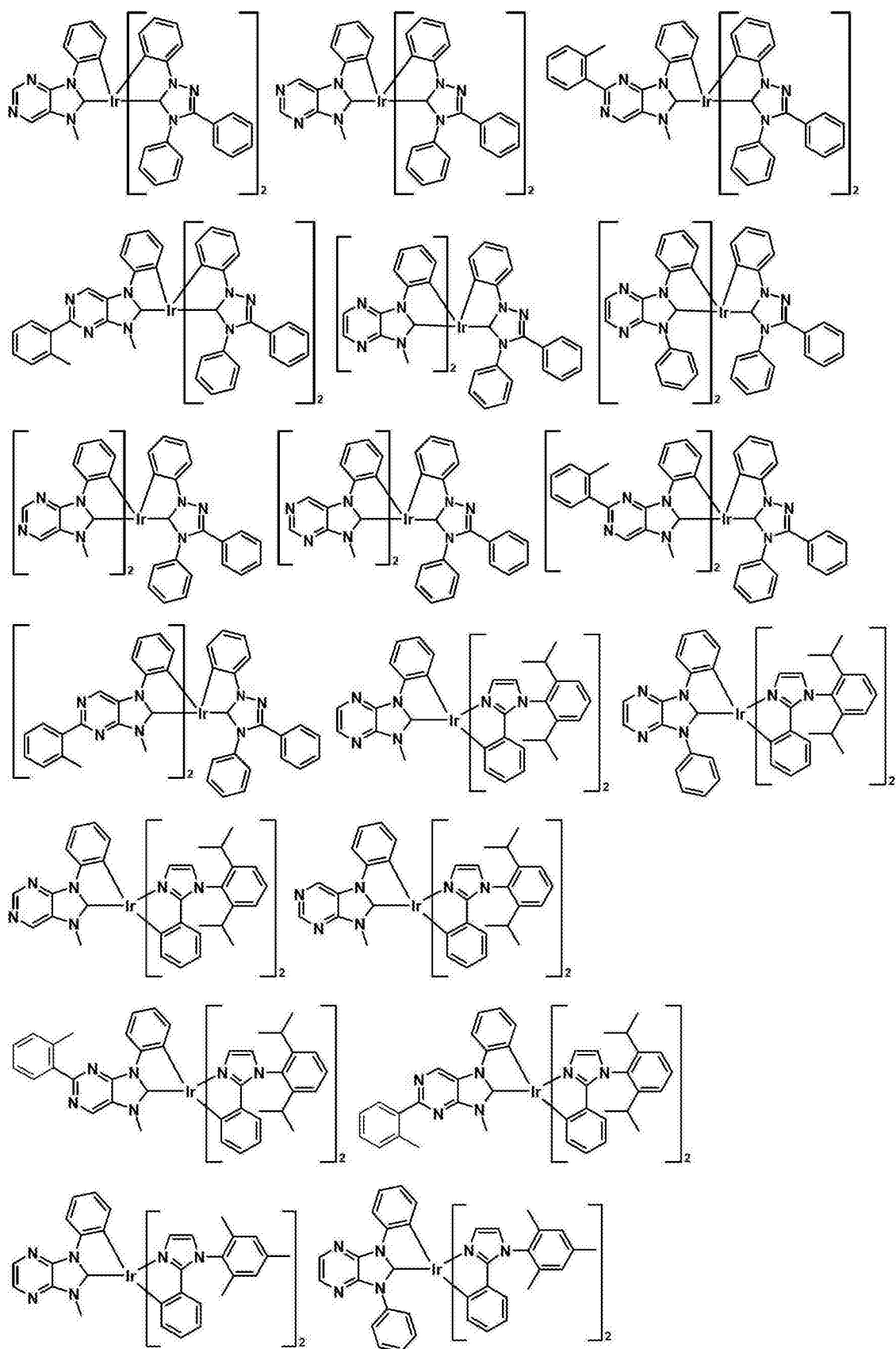
[0095]



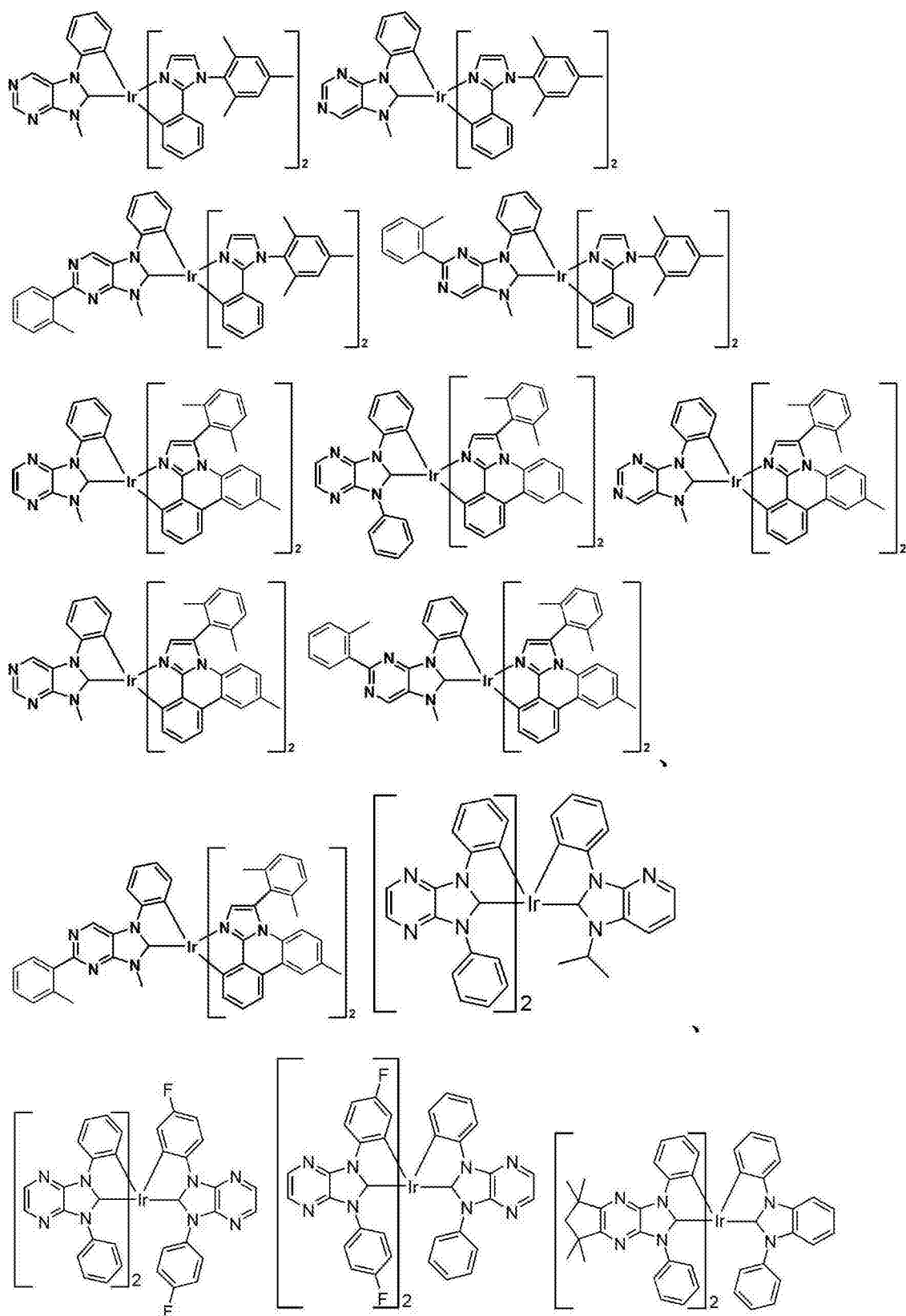
[0096]



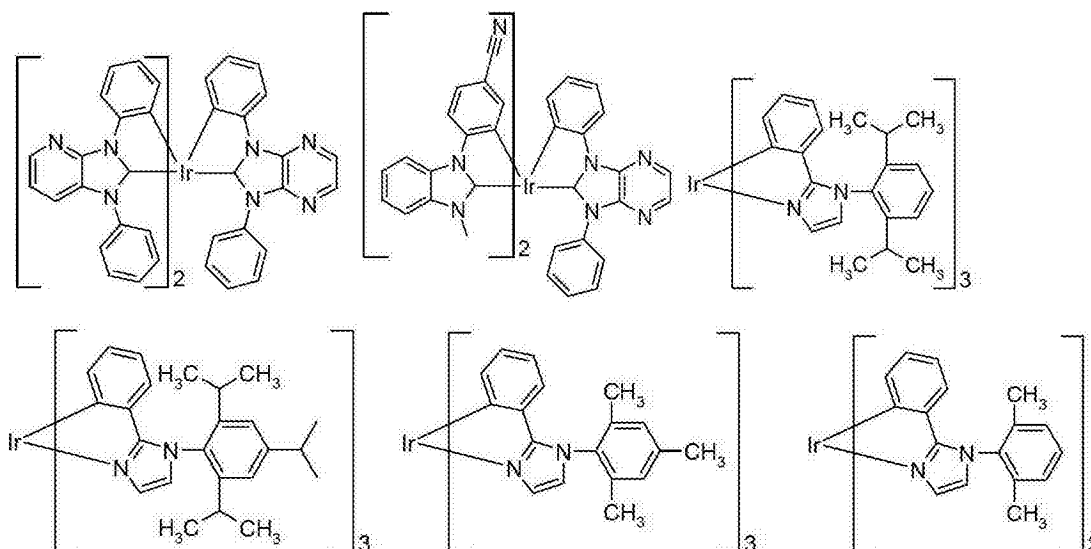
[0097]



[0098]

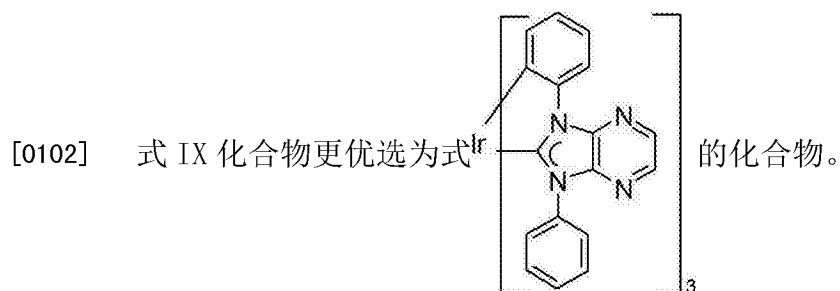


[0099]



[0100] 均配型 (homoleptic) 金属 - 碳烯配合物可以面式异构体或子午线式异构体形式存在, 优选面式异构体。

[0101] 在杂配型 (heteroleptic) 金属 - 碳烯配合物的情况下, 可存在四种不同异构体, 优选假 - 面式异构体。

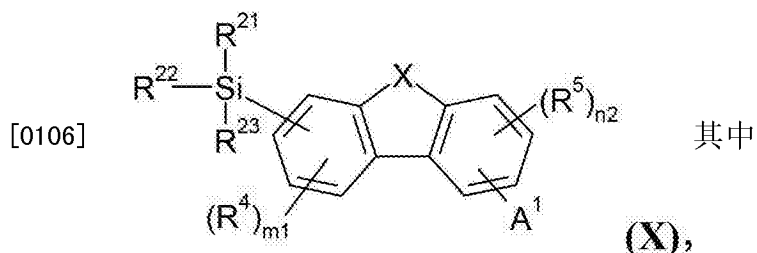


[0103] 其他合适的金属配合物为市售金属配合物三 (2- 苯基吡啶) 铱 (III)、三 (2-(4- 甲基) 吡啶根合 -N, C^{2'}) 铱 (III)、双 (2- 苯基吡啶) (乙酰丙酮根合) 铱 (III)、三 (1- 苯基异喹啉) 铱 (III)、双 (2, 2'- 苯并噻吩基) 吡啶根合 -N, C^{3'}) 铱 (III) (乙酰丙酮化物)、三 (2- 苯基喹啉) 铱 (III)、双 (2-(4, 6- 二氟苯基) 吡啶根合 -N, C^{2'}) 皮考啉铱 (III)、双 (1- 苯基异喹啉) 铱 (III) (乙酰丙酮化物)、双 (2- 苯基喹啉) (乙酰丙酮根合) 铱 (III)、双 (二苯并 [f, h] 喹啉) 铱 (III) (乙酰丙酮化物)、双 (2- 甲基二苯并 [f, h] 喹啉) 铱 (III) (乙酰丙酮化物) 和三 (3- 甲基 -1- 苯基 -4- 三甲基乙酰基 -5- 吡啶基) 铱 (III)、双 [1-(9, 9- 二甲基 -9H- 芴 -2- 基) 异喹啉] (乙酰丙酮根合) 铱 (III)、双 (2- 苯基苯并噻吩根合) (乙酰丙酮根合) 铱 (III)、双 (2-(9, 9- 二己基芴基) -1- 吡啶) (乙酰丙酮根合) 铱 (III)、双 (2- 苯并 [b] 噻吩 -2- 基 - 吡啶) (乙酰丙酮根合) 铱 (III)。

[0104] 另外, 以下市售物质是合适的: 三 (二苯甲酰丙酮根合) 单 (菲咯啉) 钿 (III)、三 (二苯甲酰甲烷) 单 (菲咯啉) 钿 (III)、三 (二苯甲酰甲烷) 单 (5- 氨基菲咯啉) 钿 (III)、三 (二 -2- 萘酰甲烷) 单 (菲咯啉) 钿 (III)、三 (4- 溴苯甲酰甲烷) 单 (菲咯啉) 钿 (III)、三 (二 (联苯) 甲烷) 单 (菲咯啉) 钿 (III)、三 (二苯甲酰甲烷) 单 (4, 7- 二苯基菲咯啉) 钿 (III)、三 (二苯甲酰甲烷) 单 (4, 7- 二甲基菲咯啉) 钿 (III)、三 (二苯甲酰甲烷) 单 (4, 7- 二甲基菲咯啉二磺酸) 钿 (III) 二钠盐、三 [二 (4-(2-(2- 乙氧基乙氧基) 乙氧基) 苯甲酰甲烷)] 单 (菲咯啉) 钿 (III) 和三 [二 [4-(2-(2- 乙氧基乙氧基) 乙氧基) 苯甲酰甲烷)] 单 (菲咯啉) 钿 (III)。

乙氧基) 苯甲酰甲烷)] 单 (5-氨基菲咯啉) 钿 (III)、双 (3-三氟甲基-5-(4-叔丁基吡啶基)-1,2,4-三唑根合) 二苯基甲基膦钿 (II)、双 (3-三氟甲基-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑) 二甲基苯基膦钿 (II)、双 (3-三氟甲基)-5-(4-叔丁基吡啶基)-1,2,4-三唑根合) 二甲基苯基膦钿 (II)、双 (3-三氟甲基)-5-(2-吡啶基) 吡唑根合) 二甲基苯基膦钿 (II)、三 [4,4'-二叔丁基 (2,2')-联吡啶] 钿 (III)、双 (2-(9,9-二丁基芴基)-1-异喹啉钿 (II) (乙酰丙酮化物)。

[0105] 合适的三重态发射体例如为碳烯配合物。在本发明一个实施方案中,式 X 化合物作为基质材料与作为三重态发射体的碳烯配合物一起用于发光层中。



[0107] X 为 NR、S、O 或 PR；

[0108] R 为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基；

[0109] A¹ 为 -NR⁶R⁷、-P(O)R⁸R⁹、-PR¹⁰R¹¹、-S(O)₂R¹²、-S(O)R¹³、-SR¹⁴ 或 -OR¹⁵；R²¹、R²² 和 R²³ 相互独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基，

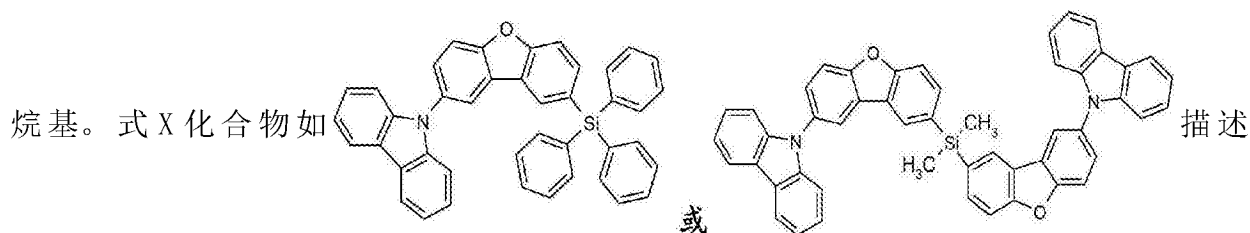
[0110] 其中基团 R¹、R² 或 R³ 中至少一个为芳基或杂芳基；

[0111] R⁴ 和 R⁵ 相互独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、基团 A¹ 或具有给体或受体特性的基团；

[0112] n₂ 和 m₁ 相互独立地为 0、1、2 或 3；

[0113] R⁶、R⁷ 与氮原子一起形成具有 3-10 个环原子的环状残基,其可未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代;和/或可与一个或多个具有 3-10 个环原子的其他环状残基稠合,其中稠合残基可未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代;以及

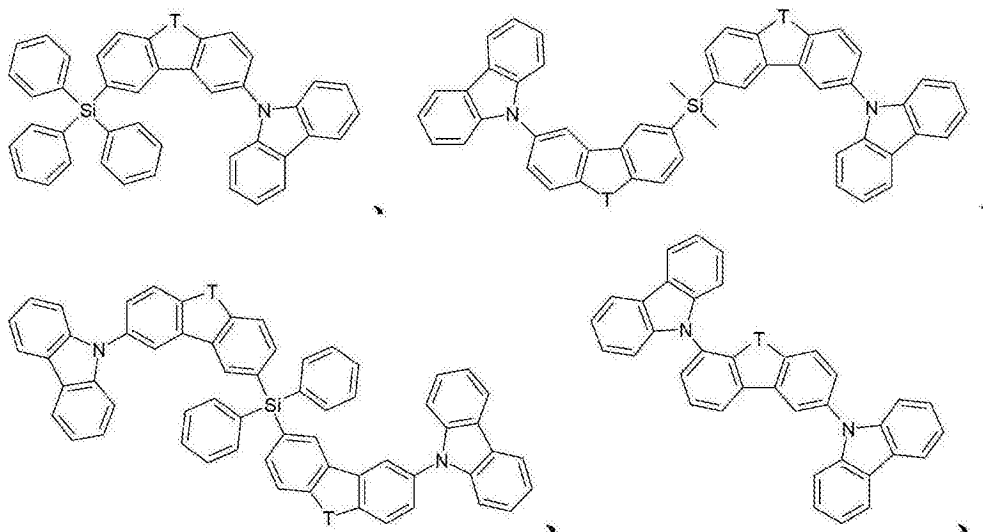
[0114] R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴ 和 R¹⁵ 相互独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环



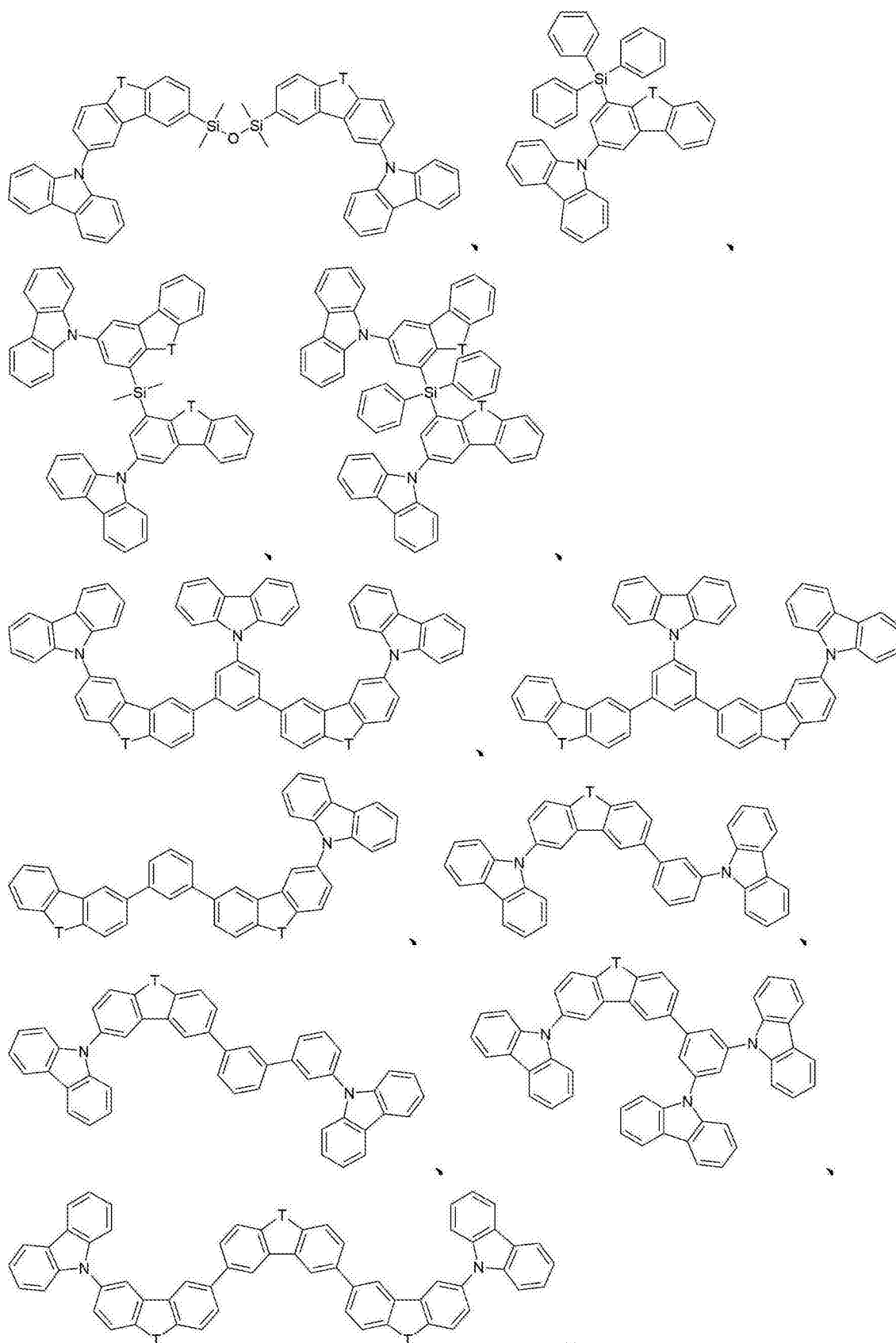
于 WO2010079051 (PCT/EP2009/067120; 尤其是第 19-26 页和第 27-34 页、第 35-37 页和第 42-43 页的表中)。

[0115] 基于二苯并呋喃的其他基质材料例如描述于 US2009066226、EP1885818B1、EP1970976、EP1998388 和 EP2034538 中。特别优选的基质材料的实例如下所示：

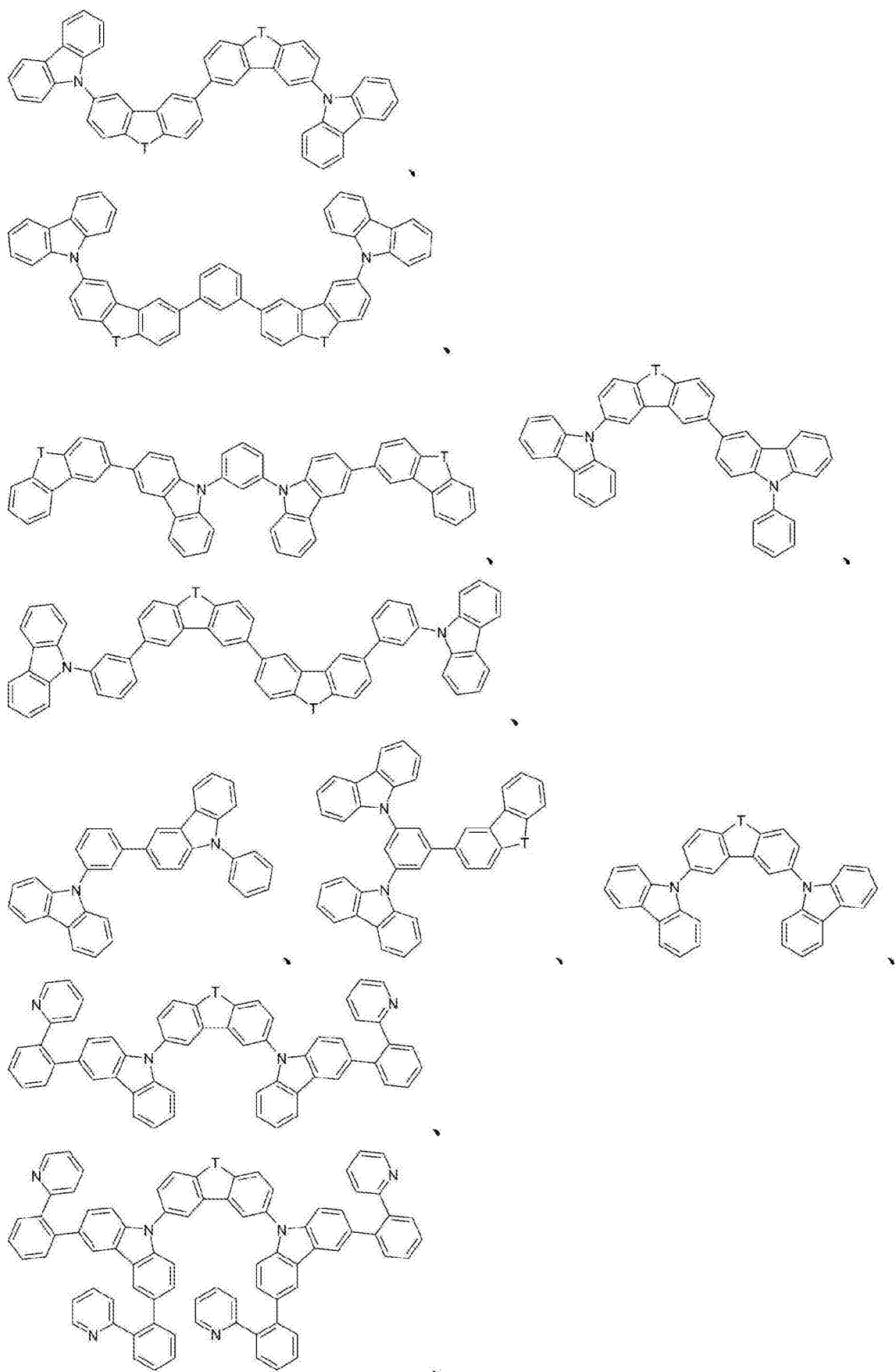
[0116]



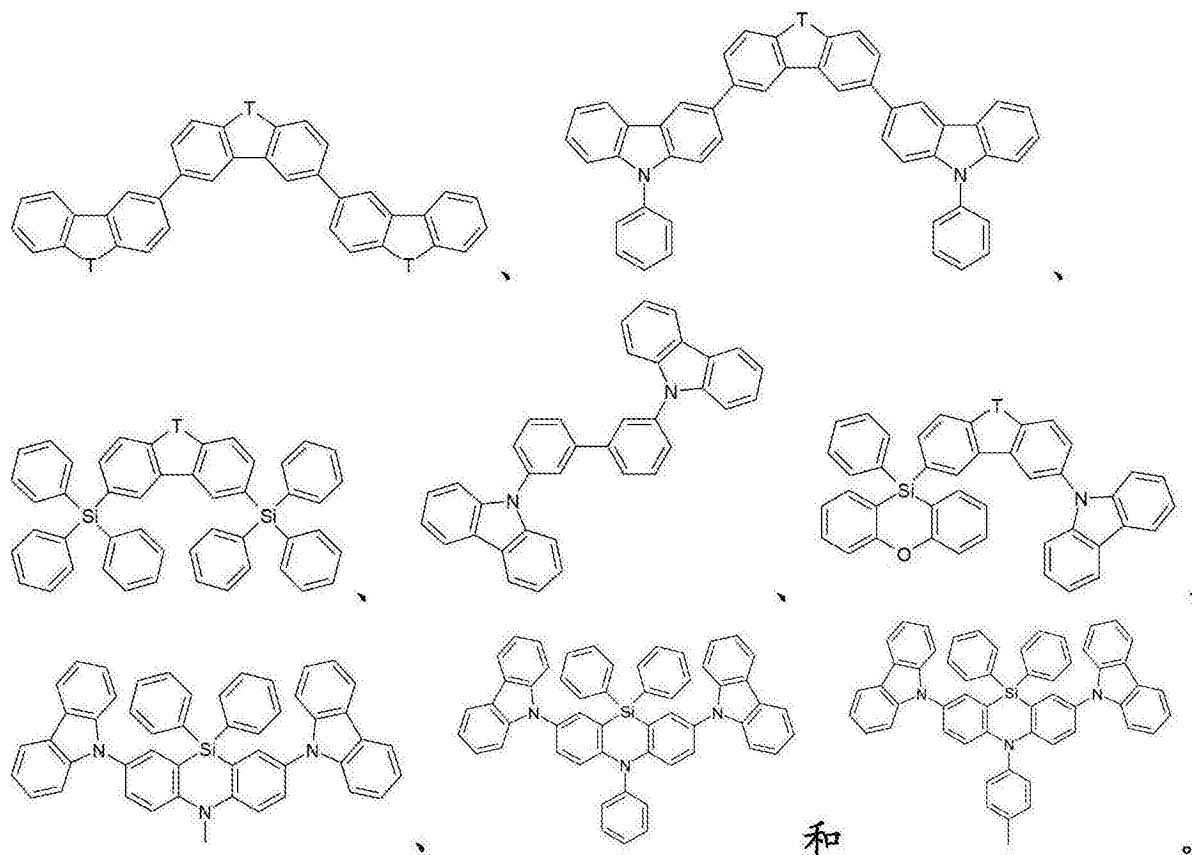
[0117]



[0118]



[0119]



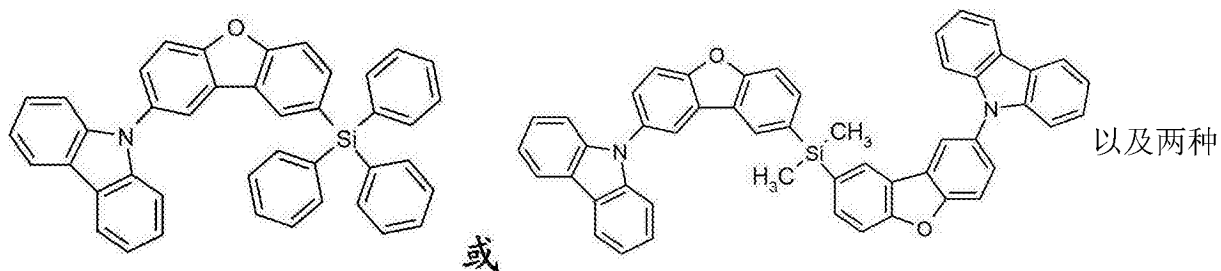
[0120] 在上述化合物中, T 为 O 或 S, 优选 O。如果 T 在分子中出现一次以上, 则所有基团 T 具有相同含义。

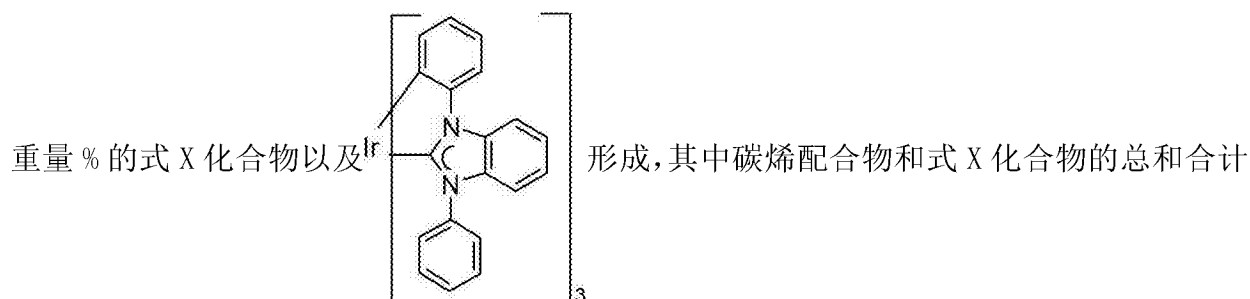
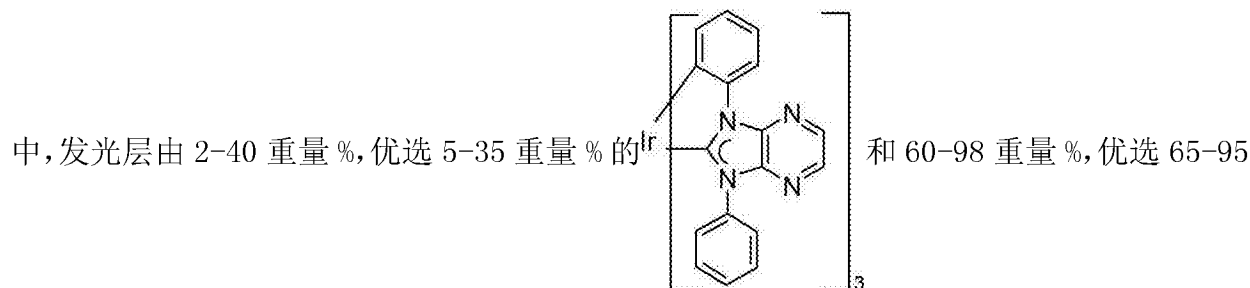
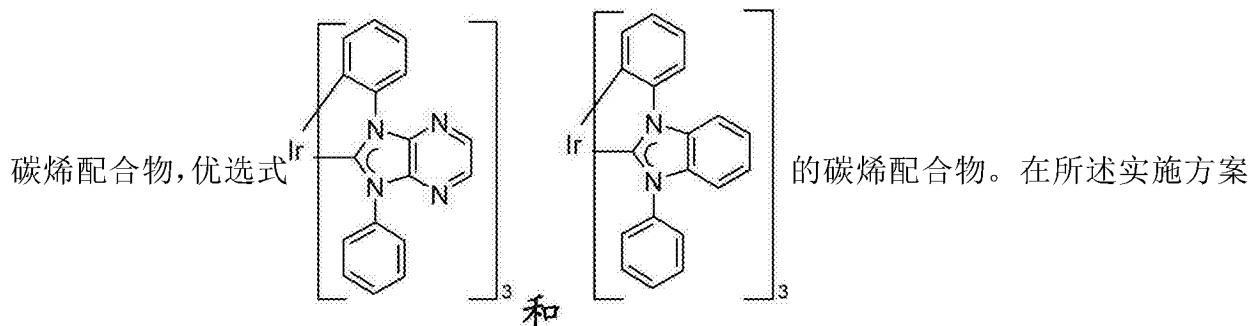
[0121] 合适的碳烯配合物是本领域熟练技术人员所已知的, 例如描述于 WO 2005/019373A2、WO 2006/056418A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981 和 WO 2008/000727 中。

[0122] 除发射体材料外, 发光层可包含其他组分。例如, 发光层中可存在荧光染料以改变发射体材料的发射颜色。此外, 在优选实施方案中, 可使用基质材料。该基质材料可为聚合物如聚(N-乙炔基咔唑)或聚硅烷。然而, 基质材料可为小分子, 例如 4, 4'-N, N'-二咔唑联苯(CDP=CBP)或叔芳族胺, 例如 TCTA。在本发明的优选实施方案中, 将至少一种上述基于二苯并呋喃的基质材料, 尤其是至少一种式 X 化合物用作基质材料。

[0123] 在优选实施方案中, 发光层由 2-20 重量%, 优选 5-17 重量%至少一种上述发射体材料和 80-98 重量%, 优选 83-95 重量%至少一种上述基质材料(在一个实施方案中至少一种式 X 化合物)形成, 其中发射体材料和基质材料的总和合计为 100 重量%。

[0124] 在优选实施方案中, 发光层包含式 X 化合物如





为 100 重量 %。

[0125] 在另一实施方案中, 将上述基于二苯并呋喃的基质材料, 尤其是式 X 化合物用作空穴 / 激子阻挡剂材料, 优选与作为三重态发射体的碳烯配合物一起使用。上述基于二苯并呋喃的基质材料, 尤其是式 X 化合物还可用作基质材料或作为基质材料和空穴 / 激子阻挡剂材料二者, 与作为三重态发射体的碳烯配合物一起使用。

[0126] 因此, 适于与上述基于二苯并呋喃的基质材料, 尤其是式 X 化合物一起在 OLED 中用作基质材料和 / 或空穴 / 激子阻挡剂材料的金属配合物例如还有如 W0 2005/019373A2、W0 2006/056418A2、W0 2005/113704、W0 2007/115970、W0 2007/115981 和 W0 2008/000727 所述的碳烯配合物。此处明确参考所引用 W0 申请的公开内容, 应认为将这些公开内容并入本申请的内容中。

[0127] 通常用于 OLED 中的空穴阻挡剂材料为上述基于二苯并呋喃的基质材料, 尤其是式 X 化合物, 2,6-双(N-吡啶基)吡啶 (mCPy)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (bathocuproin, (BCP))、双(2-甲基-8-喹啉基)-4-苯基苯酚根合)铝(III) (BAIq)、噻吩酮 S,S'-二氧化物衍生物和 1,3,5-三(N-苯基-2-吡啶基)苯 (TPBI), TPBI 也适于用作电子传导材料。其他合适的空穴阻挡剂和 / 或电子传输材料为 2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三(1-苯基-1H-苯并咪唑)、2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噻二唑、8-羟基喹啉根合锂、4-(萘-1-基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑、1,3-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噻二唑-5-基]苯、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,4-三唑、6,6'-双[5-(联苯-4-基)-1,3,4-噻二

唑-2-基]-2,2'-联吡啶、2-苯基-9,10-二(萘-2-基)蒽、2,7-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]-9,9-二甲基芴、1,3-双[2-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯、2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷、2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑[4,5-f][1,10]菲咯啉。在另一实施方案中,可使用包含经由包含羰基的基团连接的芳族或杂芳族环的化合物(如W02006/100298所公开)、选自如下组的二甲硅烷基化合物:二甲硅烷基咪唑类、二甲硅烷基苯并咪唑类、二甲硅烷基苯并噻吩类、二甲硅烷基苯并磷杂环戊二烯类、二甲硅烷基苯并噻吩S-氧化物和二甲硅烷基苯并噻吩S,S-二氧化物,例如公开于W02009003919(PCT/EP2008/058207)和W02009003898(PCT/EP2008/058106)中,以及W02008/034758所公开的二甲硅烷基化合物,作为空穴/激子阻挡层(4)或作为发光层(3)中的基体材料。

[0128] 在优选实施方案中,本发明涉及包含层(1)阳极,(2)空穴传输层,(3)发光层,(4)空穴/激子阻挡层,(5)电子传输层和(6)阴极,和合适的话其他层的本发明OLED,其中所述电子传输层包含式I的有机金属配合物和式II化合物。

[0129] 本发明OLED的电子传输层(5)包含式I的有机金属配合物和式II化合物。所述层(5)优选改进电子迁移率。

[0130] 在作为空穴传输材料和电子传输材料的上述材料中,一些可执行若干种功能。例如,当它们具有低HOMO时,一些电子传输材料同时是空穴阻挡材料。这些可例如用于空穴/激子阻挡层(4)中。

[0131] 电荷传输层也可作为电子掺杂的以改善所用材料的传输性能,以首先使层厚度更均匀(避免针孔/短路),以其次使器件的操作电压最小。例如,电子传输材料可掺杂有电子受体;例如,酞菁或芳胺如TPD或TDTA可掺杂有四氟-四氰基对苯醌二甲烷(F4-TCNQ),或掺杂有氧化钼(MoO_x),尤其是 MoO_3 ,或掺杂有氧化铌(ReO_x),尤其是 ReO_3 ,或 WO_3 。电子掺杂是本领域熟练技术人员所已知的,例如公开于W. Gao, A. Kahn, J. Appl. Phys., 第94卷第1期,2003年7月1日(p-掺杂的有机层);A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, K. Leo, Appl. Phys. Lett., 第82卷第25期,2003年6月23日和Pferffer等, Organic Electronics 2003,4,89-103中。例如,除碳烯配合物如 $\text{Ir}(\text{dpic})_3$ 外,空穴传输材料可掺杂有氧化钼(MoO_x),尤其是 MoO_3 ,或掺杂有氧化铌(ReO_x),尤其是 ReO_3 ,或 WO_3 。

[0132] 阴极(6)为用于引入电子或负电荷载流子的电极。适于阴极的材料选自元素周期表(老IUPAC版本)Ia族的碱金属如Li、Cs,IIa族的碱土金属如钙、钡或镁,IIb族金属,包括镧系元素和锕系元素,例如钐。此外,也可使用金属如铝或镉,以及所有所述金属的组合。此外,含锂的有机金属化合物或氟化钾(KF)可应用在有机层与阴极之间以降低操作电压。

[0133] 本发明OLED还可包含本领域熟练技术人员已知的其他层。例如,促进正电荷传输和/或使各层的带隙相互匹配的层可应用于层(2)与发光层(3)之间。或者,该其他层可用作保护层。其他层可以以类似方式存在于发光层(3)与层(4)之间,以促进负电荷传输和/或使各层之间的带隙相互匹配。或者,该层可用作保护层。

[0134] 在优选实施方案中,除层(1)-(6)外,本发明OLED包含至少一个下文所述层:

[0135] - 位于阳极(1)与空穴传输层(2)之间的空穴注入层;

[0136] - 位于空穴传输层 (2) 与发光层 (3) 之间的电子阻挡层；

[0137] - 位于电子传输层 (5) 与阴极 (6) 之间的电子注入层。

[0138] 用于空穴注入层的材料可选自铜酞菁、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯基胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基氨基)三苯基胺(2T-NATA)、4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)三苯基胺(1T-NATA)、4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯基胺(NATA)、二氧化钛酞菁、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对苯醌二甲烷(F4-TCNQ)、吡嗪并[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二甲腈(PPDN)、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)联苯胺(MeO-TPD)、2,7-双[N,N-双(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴(MeO-螺-TPD)、2,2'-双[N,N-双(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴(2,2'-MeO-螺-TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二甲苯基氨基)苯基]联苯胺(NTNPB)、N,N'-二苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二苯基氨基)苯基]联苯胺(NPNPB)、N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-二苯基苯-1,4-二胺(α -NPP)。原则上空穴注入层可包含至少一种上述基于二苯并呋喃的基质材料,尤其是至少一种式X化合物作为空穴注入材料。

[0139] 作为电子注入层的材料,可选择例如KF或Liq。相比于Liq,KF是更优选的。

[0140] 本领域熟练技术人员已知如何选择合适的材料(例如基于电化学研究)。适于各个层的材料为本领域熟练技术人员所已知,例如公开于WO 00/70655中。

[0141] 另外,可对用于本发明OLED中的一些层进行表面处理以提高载流子传输效率。所述各层材料的选择优选以获得具有高效率 and 长寿命的OLED为准。

[0142] 本发明OLED可通过本领域熟练技术人员已知的方法生产。一般而言,本发明OLED通过在合适的基底上依次气相沉积各层而生产。合适的基底例如为玻璃、无机半导体(通常为ITO或IZO)或聚合物膜。对于气相沉积,可使用常规技术,例如热蒸发、化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)和其他技术。在可选方法中,OLED的有机层可使用本领域熟练技术人员已知的涂覆技术,由处于合适溶剂中的溶液或分散体涂覆。

[0143] 通常,不同层具有以下厚度:阳极(1)50-500nm,优选100-200nm;空穴传导层(2)5-100nm,优选20-80nm;发光层(3)1-100nm,优选10-80nm;空穴/激子阻挡层(4)2-100nm,优选5-50nm,电子传导层(5)5-100nm,优选20-80nm;阴极(6)20-1000nm,优选30-500nm。本发明OLED中空穴和电子的重组区相对于阴极的相对位置和因此OLED的发射光谱尤其可受各层的相对厚度影响。这意味着应优选选择电子传输层的厚度以使得重组区的位置与所述二极管的光学共振性能并因此与发射体的发射波长匹配。OLED中各层的层厚度之比取决于所用的材料。所用的任意其他层的层厚度是本领域熟练技术人员所已知的。电子传导层和/或空穴传导层可具有比当它们被电掺杂时规定的层厚更大的厚度。

[0144] 本申请的电子传输层的应用使得可获得具有高效率且具有低操作电压的OLED。通常,通过使用本申请的电子传输层而获得的OLED还具有长寿命。OLED的效率还可通过对OLED其他层进行优化而改进。导致操作电压降低或量子效率提高的成型基底和新型空穴传输材料同样可用于本发明OLED。此外,OLED中可存在其他层以调节不同层的能级和促进电致发光。

[0145] OLED可进一步包含至少一个第二发光层。OLED的总发射可由至少两层发光层的发射组成,还可包括白光。

[0146] OLED可用于电致发光有用的所有装置中。合适的器件优选选自固定和移动视频显示单元和照明单元。固定视频显示单元例如为计算机、电视机的视频显示单元,印刷机、厨房电器和广告牌中的视频显示单元,照明装置和信息板。移动视频显示单元例如为无线电话、膝上型电脑、数码相机、MP3 播放器、交通工具中的视频显示装置,以及公共汽车和火车上的目的地显示器。可使用本发明 OLED 的其他器件例如为键盘、衣物、家具、壁纸。

[0147] 此外,本申请的电子传输层可用于具有反转结构的 OLED 中。反转 OLED 的结构和其中通常使用的材料是本领域熟练技术人员已知的。

[0148] 此外,本发明涉及一种包含本发明有机电子器件或本发明有机层(尤其是电子传输层)的选自如下组的器件:固定视频显示单元如计算机、电视机的视频显示单元,印刷机、厨房电器和广告牌中的视频显示单元,照明装置,信息板,和移动视频显示单元如无线电话、膝上型电脑、数码相机、MP3 播放器、交通工具中的视频显示装置,以及公共汽车和火车上的目的地显示器;照明单元;键盘;衣物;家具;壁纸。

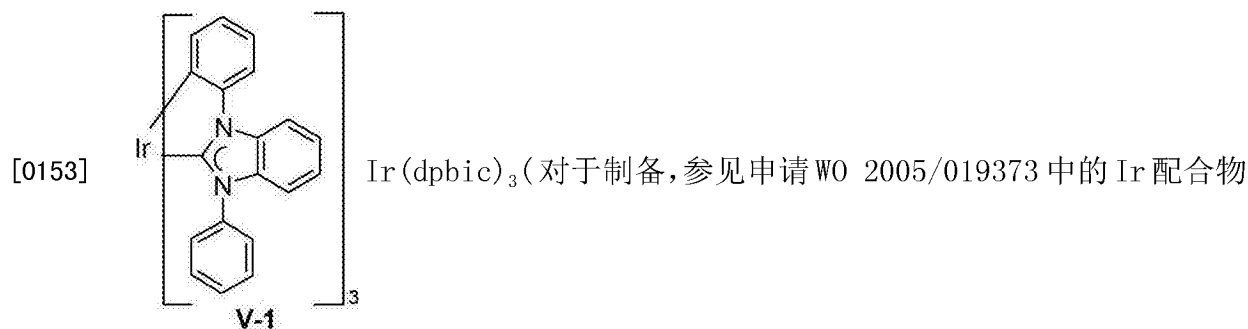
[0149] 所包括的以下实施例仅用于阐述目的而不限权利要求书的范围。除非另有说明,所有份数和百分数以重量计。

实施例

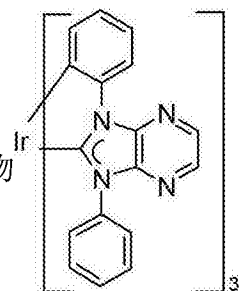
[0150] 对比应用实施例 1

[0151] 用作阳极的 ITO 基底首先用 LCD 生产用市购洗涤剂 (Deconex® 20NS 和 250ORGAN-ACID®中和剂) 清洁并且然后在超声浴中在丙酮/异丙醇混合物中清洁。为了除去任何可能的有机残留物,另外将基底暴露于臭氧炉中的连续臭氧流中 25 分钟。该处理也改进 ITO 的空穴注入性能。然后,将 AJ20-1000(由 Plexcore 市购)旋涂并干燥以形成空穴注入层(~40nm)。

[0152] 然后,将下述有机材料在约 10^{-8} 毫巴下以约 0.5-5nm/min 的速率通过气相沉积施加至清洁基底上。作为空穴传输和激子阻挡剂,将 $\text{Ir}(\text{dpbic})_3(\text{V1})$ 以 45nm 厚度施加至基底上,其中前 35nm 掺杂有 MoO_x (~50%) 以改进导电性。



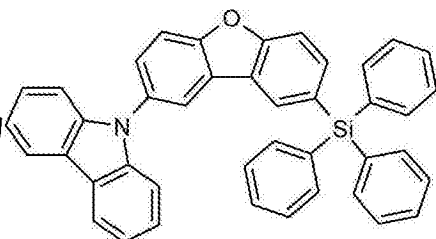
[0154] 随后,将 30 重量% 化合物



35 重量% 化合物 (V1) 和 35 重

(V2)、

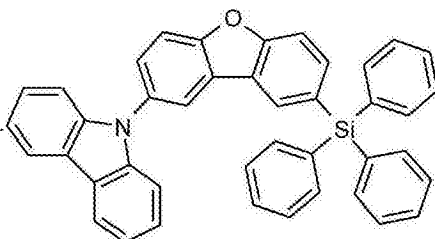
量% 化合物



(V3, 描述于 PCT/EP2009/067120 中) 的混合物

以 20nm 厚度通过气相沉积施加。

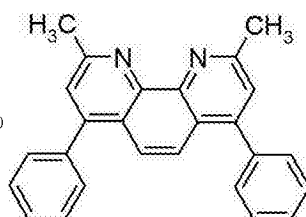
[0155] 随后,将材料



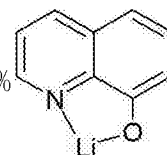
(V3) 以 5nm 厚度通过气相沉积施加

作为激子和空穴阻挡剂。

[0156] 随后,将 50 重量%



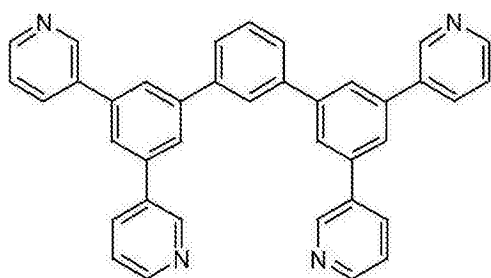
(BCP) 和 50 重量%



(8-羟基喹

啉根合锂 (Liq)) 的混合物以 40nm 厚度通过气相沉积施加作为电子传输层,然后为 2nm- 厚氟化钾层 (电子注入层),最后为 100nm- 厚 Al 电极。对比应用实施例 2

[0157] OLED 的制备和结构如对比应用实施例 1 中那样,不同之处在于单独使用化合物



而不是 BCP 和 Liq 的混合物。

(A-1),

[0158] 对比应用实施例 3

[0159] OLED 的制备和结构如对比应用实施例 1 中那样,不同之处在于单独使用 Liq,而不是 BCP 和 Liq 的混合物。

[0160] 应用实施例 1

[0161] OLED 的制备和结构如对比应用实施例 1 中那样,不同之处在于使用 75 重量% 化合

物 A-1 和 25 重量 %Li_q 的混合物,而不是 BCP 和 Li_q 的混合物。

[0162] 应用实施例 2

[0163] OLED 的制备和结构如对比应用实施例 1 中那样,不同之处在于使用 50 重量 % 化合物 A-1 和 50 重量 %Li_q 的混合物,而不是 BCP 和 Li_q 的混合物。

[0164] 应用实施例 3

[0165] OLED 的制备和结构如对比应用实施例 1 中那样,不同之处在于使用 25 重量 % 化合物 A-1 和 75 重量 %Li_q 的混合物,而不是 BCP 和 Li_q 的混合物。

[0166] 为了表征 OLED,在不同电流和电压下记录电致发光光谱。此外,伏安特性与发出的光输出组合而测量。光输出可通过用光度计校准而转化为光度参数。为了测定寿命, OLED 在恒定电流密度下操作并且记录光输出的降低。寿命定义为发光度降至初始发光度一半所经过的时间。

[0167] 对于应用实施例和对比应用实施例的器件所测量的在 300cd/m²下的 V、在 300cd/m²下的 lm/W、在 300cd/m²下的 EQE(%) 和在 300cd/m²下的寿命 (h) 示于下表 1-1 和 1-2 中,其中对比应用实施例 1(表 1-1) 和 3(表 1-2) 的测量数据分别设定为 100,并且应用实施例的数据分别相对于对比应用实施例 1 和 3 的那些而规定。

[0168] 表 1-1

[0169]

器件	ET 层	在 300 cd/m ² 下 的 V	在 300 cd/m ² 下 的 lm/W	在 300 cd/m ² 下的 EQE ⁴⁾ (%)	在 300 cd/m ² 下 的寿命(h)	颜色
应用实施 例 2	Li _q ¹⁾ 化合物 A-1 ¹⁾	86	177	144	567	X=0.174 Y=0.310
对比应用 实施例 1	Li _q ¹⁾ BCP ¹⁾	100	100	100	100	X=0.167 Y=0.282

[0170] 表 1-2

[0171]

器件	ET 层	在 300 cd/m ² 下 的 V	在 300 cd/m ² 下 的 lm/W	在 300 cd/m ² 下的 EQE ⁴⁾ (%)	在 300 cd/m ² 下 的寿命(h)	颜色
应用实施 例 1	Liq ²⁾ 化合物 A-1 ³⁾	43	297	124	206	X=0.174 Y=0.312
应用实施 例 2	Liq ¹⁾ 化合物 A-1 ¹⁾	44	271	116	272	X=0.174 Y=0.310
应用实施 例 3	Liq ³⁾ 化合物 A-1 ²⁾	51	230	114	392	X=0.173 Y=0.309
对比应用 实施例 2	化合物 A-1	44	264	112	132	X=0.175 Y=0.314
对比应用 实施例 3	Liq	100	100	100	100	X=0.171 Y=0.300

[0172] ¹⁾ 50 重量 %

[0173] ²⁾ 25 重量 %

[0174] ³⁾ 75 重量 %

[0175] ⁴⁾ 外量子效率 (EQE) 为所产生的由物质或器件逃逸的光子 #/ 流经它的电子 #。

[0176] ET 层 = 电子传输层。

[0177] EI 层 = 电子注入层。

[0178] 应用实施例的器件在 300cd/m²下的寿命、功率效率、量子效率和 / 或电压优于对比应用实施例的器件。

专利名称(译)	包含吡啶化合物和8-羟基喹啉根合碱土金属或碱金属配合物的层的有机电子器件		
公开(公告)号	CN102947415B	公开(公告)日	2016-01-06
申请号	CN201180030022.7	申请日	2011-06-16
[标]申请(专利权)人(译)	巴斯夫欧洲公司		
申请(专利权)人(译)	巴斯夫欧洲公司		
当前申请(专利权)人(译)	巴斯夫欧洲公司		
[标]发明人	渡边宗一 C席尔德克内希特 G瓦根布拉斯特 C伦纳茨 H沃勒布		
发明人	渡边宗一 C·席尔德克内希特 G·瓦根布拉斯特 C·伦纳茨 H·沃勒布		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/10 H05B33/14 C07D213/00 C07D401/00		
CPC分类号	C09K11/06 C07D401/14 C07D487/04 C09K2211/1007 C09K2211/1029 C09K2211/1044 C09K2211/181 H01L51/0067 H01L51/0077 H01L51/5072 H05B33/10 H05B33/14		
代理人(译)	刘金辉		
优先权	2010166509 2010-06-18 EP		
其他公开文献	CN102947415A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机电子器件，其包括第一电极、第二电极和穿插在第一电极和第二电极之间的有机层，其中有机层包含式(I)的有机金属配合物和式(II)化合物。当包含式I和II化合物的有机层构成有机发光器件(OLED)的电子传输层时，获得具有优异的寿命、功率效率、量子效率和/或低操作电压的OLED。

