



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106663746 A

(43)申请公布日 2017.05.10

(21)申请号 201580035807.1

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.06.26

H01L 51/54(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.12.29

G07D 405/14(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/064575 2015.06.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/001097 EN 2016.01.07

(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 迈克·策尔纳 欧姆莱恩·法德尔
乌尔里希·登克尔(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 杨青 穆德骏

权利要求书2页 说明书9页 附图2页

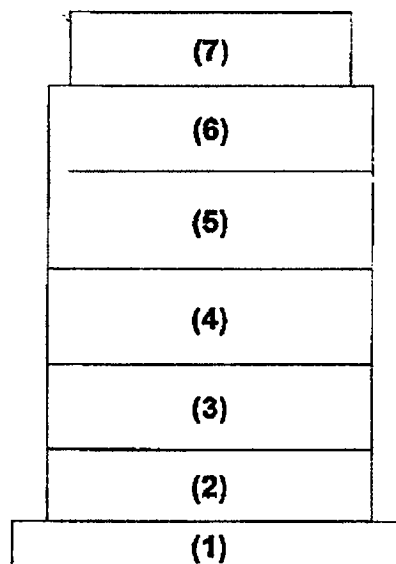
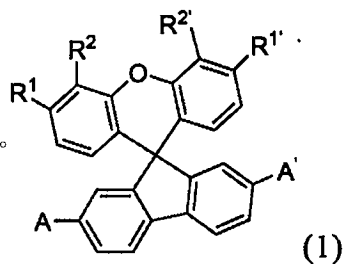
(54)发明名称

电掺杂有机半导体材料和包含它的有机发
光器件

(57)摘要

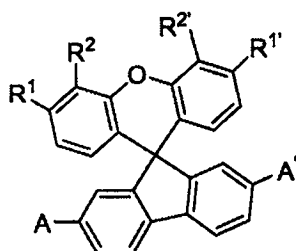
本发明涉及一种电掺杂半导体材料,以及电子器件和化合物,所述电掺杂半导体材料包含:
iii)至少一种选自由至少一种金属阳离子和至少一种阴离子组成的金属盐的电掺杂剂,和iv)
至少一种式(1)的基质化合物,其中 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 各自独立地选自H、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基和
 C_6 - C_{14} 芳基,或者在氧杂蒽骨架的相同芳族环上的两个取代基是彼此连接以一起形成环状的二
价 C_2 - C_{10} 烃基基团的烃基基团,并且A和A'独立地选自包含至少一个 sp^2 杂化氮原子的 C_1 - C_{20} 杂芳

基基团。



1. 电掺杂半导体材料,其包含:

- i) 至少一种选自由至少一种金属阳离子和至少一种阴离子组成的金属盐的电掺杂剂, 及
- ii) 至少一种式1的基质化合物

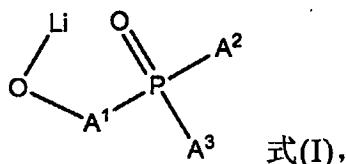


式 1,

其中 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 各自独立地选自H、 C_1 - C_6 烷基、 C_1 - C_6 卤代烷基和 C_6 - C_{14} 芳基,或者在氧杂蒽骨架的相同芳族环上的两个取代基是彼此连接以一起形成环状的二价 C_2 - C_{10} 烃基基团的烃基基团,并且,

A和A'独立地选自包含至少一个 sp^2 杂化氮原子的 C_1 - C_{20} 杂芳基基团。

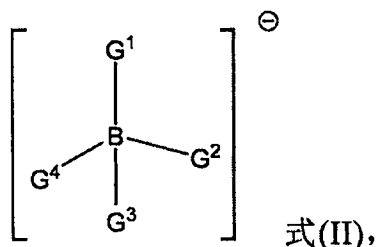
2. 根据权利要求1所述的电掺杂半导体材料,其中A和A'独立地选自吡啶基和喹啉基。
3. 根据权利要求1或2所述的电掺杂半导体材料,其中所述金属阳离子是 Li^+ 或 Mg^{2+} 。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的电掺杂半导体材料,其中所述金属盐选自
- i) 包含5-、6-或7-元环的金属络合物,所述金属络合物含有通过独立地选自氮和氧的原子与所述环的其它原子连接的金属阳离子,和
- ii) 具有根据式(I)的结构金属络合物



式(I),

其中 A^1 是 C_6 - C_{30} 亚芳基或在芳族环中包含至少一个选自O、S和N中的原子的 C_2 - C_{30} 亚杂芳基,并且 A^2 和 A^3 各自独立地选自 C_6 - C_{30} 芳基和在芳族环中包含至少一个选自O、S和N中的原子的 C_2 - C_{30} 杂芳基。

5. 根据权利要求3-4中任一项所述的电掺杂半导体材料,其中所述金属盐选自包含具有式(II)的阴离子的锂盐



式(II),

其中 G^1 - G^4 各自独立地选自H、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基和取代或未取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基。

6. 根据权利要求5所述的电掺杂半导体材料,其中取代基 G^1 - G^4 中的至少两个是吡唑基。

7. 一种电子器件,其在阴极和阳极之间包含权利要求1-6中任一项所述的电掺杂半导

体材料。

8. 根据权利要求7所述的电子器件, 其中权利要求1-6中任一项所述的电掺杂半导体材料形成与所述阴极相邻的层。

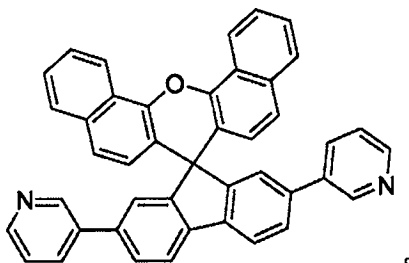
9. 根据权利要求7或8所述的电子器件, 其还包含在所述阳极和所述阴极之间的发光层, 其中权利要求1-6中任一项所述的电掺杂半导体材料形成在所述阴极和所述发光层之间的层。

10. 根据权利要求9所述的电子器件, 其中权利要求1-6中任一项所述的电掺杂半导体材料形成与所述发光层相邻的层。

11. 根据权利要求9所述的电子器件, 其中在所述发光层和根据权利要求1-6中任一项所述的电掺杂半导体材料的层之间设置空穴阻挡层。

12. 根据权利要求8-11中任一项所述的电子器件, 其中根据权利要求1-6中任一项所述的电掺杂半导体材料的层的厚度小于50nm, 优选小于40nm, 更优选小于30nm, 甚至更优选小于20nm, 甚至更优选小于15nm, 最优选小于10nm, 还优选但次优地小于7nm。

13. 具有下面结构的化合物



电掺杂有机半导体材料和包含它的有机发光器件

[0001] 本发明涉及具有改善的电性能的有机半导体材料,利用本发明半导体材料的改善的电性能的电子器件,和适用于这种有机半导体材料的特定的化合物。

[0002] I. 本发明的背景技术

[0003] 在JP5416906中披露了在有机发光器件中用作荧光化合物的一些氧杂蒽化合物。作为W02013/149958公开并通过参考结合在本文中的我们之前的申请,公开了特定取代的螺氧杂蒽化合物作为用于有机电子器件,特别是用于有机发光二极管(OLED)中的电子传输层(ETL)的合适的电子传输基质。该申请还成功地证明了在所公开的螺氧杂蒽基质中使用非常强的氧化还原n型掺杂剂如W₂(hpp)₄的电n型掺杂。

[0004] 尽管已知使用对空气极其敏感的强还原剂如W₂(hpp)₄的安全和可重复处理的技术解决方案,参见例如W02007/065685,但是在大规模生产中使用这些需要另外的技术措施的复杂掺杂剂显著提高了成本。

[0005] 已知的金属盐添加剂是用于特定有机基质中的电n型掺杂的强还原性n型掺杂剂的空气稳定替代物。具体地,包含高度极性基团如氧化膦基团的基质,特别适合于用金属盐添加剂进行电n型掺杂,参见如EP13170862或EP13187905。最常用的金属盐n型掺杂添加剂是锂盐。具体地,使用螯合物,例如8-羟基喹啉锂(LiQ),参见如W02012/173370。然而,还有一个对在电子器件中具有高性能的空气稳定的,并且在用于大规模生产的现有技术设备中可容易地并且以高再现性进行制备的半导体材料未满足的需求。

[0006] 本发明的目的是为具有低操作电压和高效率的电子器件,特别是对于具有低操作电压、良好的功率效率以及同时具有良好的热特性的OLED,提供替代材料。

[0007] 本发明的另一个目的是在电子器件中,特别是在OLED中利用这些替代材料。

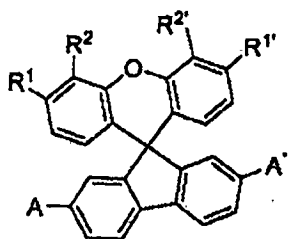
[0008] 本发明的第三个目的是提供特别适合于本发明的第一和第二目的的新化合物。

[0009] II. 发明内容

[0010] 第一个目的通过电掺杂半导体材料实现,所述电掺杂半导体材料包含

[0011] i) 至少一种选自由至少一种金属阳离子和至少一种阴离子组成的金属盐的电掺杂剂,及

[0012] ii) 至少一种式1的基质化合物



[0013]

式 1,

[0014] 其中R¹、R²、R^{1'}、R^{2'}各自独立地选自H、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基和C₆-C₁₄芳基,或者在氧杂蒽骨架的相同芳族环上的两个取代基是彼此连接以一起形成环状的二价C₂-C₁₀烃基基团的烃基基团,并且

[0015] A和A'独立地选自包含至少一个sp²杂化的氮原子的C₁-C₂₀杂芳基基团。

[0016] 应当理解,烷基可以是直链或支链的,并且可以包含环结构。

[0017] 烷基取代基的实例是甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、环戊基、环己基。卤代烷基的具体实例是全氟化烷基如三氟甲基、全氟乙基、全氟叔丁基。芳基包含至少一个芳族环并且可以是取代的或未取代的。应当理解,如果存在任何取代基,则它们包含在碳原子的总计数中。芳基的实例是苯基、萘基、甲苯基、二甲苯基、叔丁基苯基、联苯基、苄基。优选的芳基包含一个或两个芳族环。

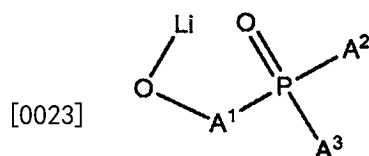
[0018] 优选的是式1的化合物,其中具有相同命名仅由撇号区分的取代基,例如 R^1 和 $R^{1'}$,是相同的。更优选的是其中 R^1 、 R^2 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 是H,或者 R^1 与 R^2 和 $R^{1'}$ 与 $R^{2'}$ 形成环状的苯并环的基质化合物。甚至优选的是其中在式1中,A和A'选自吡啶基和喹啉基的基质化合物。吡啶基的具体实例是2-吡啶基、3-吡啶基和4-吡啶基,喹啉基的实例是喹啉-2-基和喹啉-3-基。其它合适的含氮杂芳基的实例是二嗪基、三嗪基、二唑基、三唑基和四唑基。术语“环状的苯并环”可以用下面给出的实施例的化合物C7和C6解释。C7可以看作化合物C6的衍生物,其中 R^1 与 R^2 和 $R^{1'}$ 与 $R^{2'}$ 形成环状的苯并环。

[0019] 优选的金属盐是包含处于氧化态I或II的金属阳离子的盐。更优选的是,其中所述金属阳离子选自碱金属阳离子或碱土金属阳离子的盐。甚至更优选的是,其中金属阳离子是 Li^+ 或 Mg^{2+} 的金属盐。最优选的是锂盐。

[0020] 关于金属盐阴离子,优选选自以下的盐:

[0021] i) 包含5-、6-或7-元环的金属络合物,所述金属络合物含有通过独立地选自氮和氧的原子与所述环的其它原子连接的金属阳离子,和

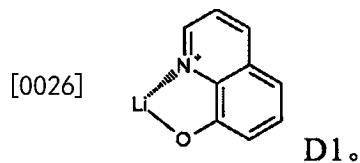
[0022] ii) 具有根据式(I)的结构金属络合物,



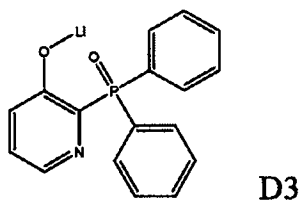
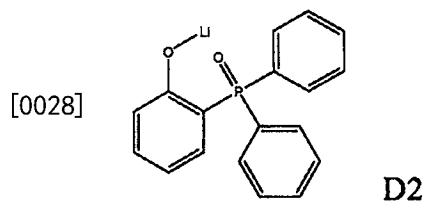
式(I),

[0024] 其中 A^1 是 C_6 - C_{30} 亚芳基或在芳族环中包含至少一个选自O、S和N中的原子的 C_2 - C_{30} 亚杂芳基,并且 A^2 和 A^3 各自独立地选自 C_6 - C_{30} 芳基和在芳族环中包含至少一个选自O、S和N中的原子的 C_2 - C_{30} 杂芳基。

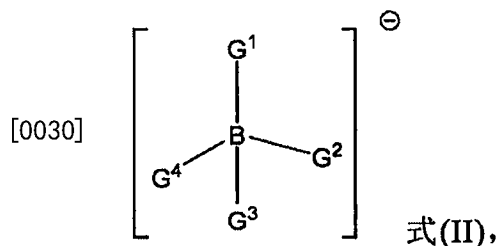
[0025] 在点i)下提及的螯合物的实例是乙酰丙酮锂或8-羟基喹啉锂(D1)



[0027] 根据式(I)的添加剂公开于W02013/079678和EP13170862中,化合物D2和D3可以作为实例



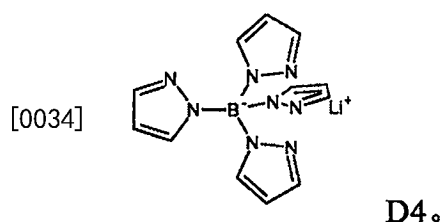
[0029] 更优选的是选自包含具有式(II)的阴离子的锂盐的盐,



[0031] 其中G¹-G⁴各自独立地选自H、取代或未取代的C₆-C₂₀芳基和取代或未取代的C₂-C₂₀杂芳基。

[0032] 甚至更优选的是式(II)的盐,其中至少两个取代基G¹-G⁴是吡唑基。

[0033] 在例如W02013/079676中披露了使用式(II)的化合物作为ETL添加剂,实例是化合物D4



[0035] 电掺杂半导体材料每1moI基质(在聚合基质的情况下,每1moI具有电荷传输功能的聚合物构造单元)中可以含有高达5moI以上的金属盐添加剂。优选地,其每1moI基质含有小于5moI的添加剂,更优选每1moI基质含有小于4moI的添加剂,甚至更优选每1moI基质含有小于3moI的添加剂,最优选每1moI基质含有小于2.5moI的添加剂。

[0036] 添加剂的含量可以小于每1moI基质0.5moI,优选其为每1moI基质0.5moI以上,更优选每1moI基质1moI以上,最优选每1moI基质1.5moI以上。

[0037] 本发明的第二个目的通过一种在阴极和阳极之间包含根据本发明的半导体材料的电子器件来实现。

[0038] 优选地,本发明的半导体材料形成与阴极相邻的层。更优选地,该器件包含在阳极和阴极之间的发光层,其中本发明的电掺杂半导体材料在阴极和发光层之间形成层。

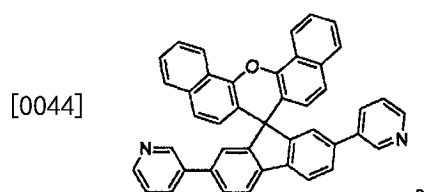
[0039] 在一个优选实施例中,本发明的电掺杂半导体材料的层与发光层相邻。

[0040] 在另一个实施例中,在本发明的电掺杂半导体材料的层和发光层之间设置空穴阻挡层。

[0041] 可以设置的是,电子传输层是薄的,其标称厚度小于50nm,优选小于40nm,更优选小于30nm,甚至更优选小于20nm,甚至更优选小于15nm,最优选小于10nm,还优选但次优地小于7nm。

[0042] 本发明的半导体材料层厚于1nm,优选厚于2nm,更优选厚于3nm,甚至更选厚于4nm,最优选至少5nm厚。

[0043] 本发明的第三个目的通过具有由下式给出的结构的化合物实现

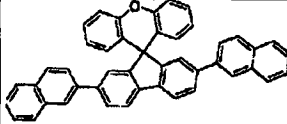
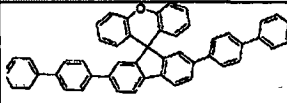
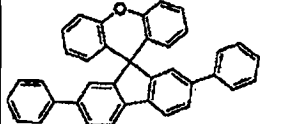
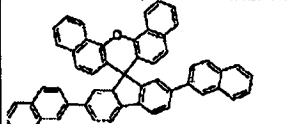


[0045] III. 本发明的有益效果

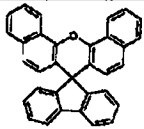
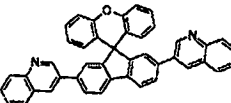
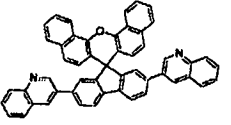
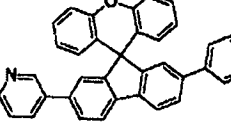
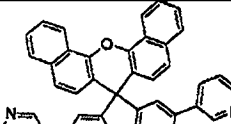
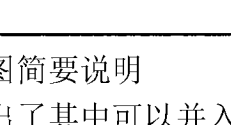
[0046] 表1总结了来自实施例中更详细描述的设备实验的结果。其显示如上所述包含含氮杂环取代基的螺氧杂蒽化合物与金属添加剂形成在有机电子器件中允许非常好的电荷注入的半导体材料。

[0047] 表格1

[0048]

标号	式	基质：添加剂 重量比	电压(V)@ 10mA/cm ²	QE(%)@ 1000cd/m ²
E1		80:20 65:35	8.3 7.3	3.8 5.0
E2		80:20	>10	n/a
E3		70:30	>10	n/a
E4		70:30	7.7	5.5

[0049]

E5		80:20	>10	n/a
		60:40	>10	n/a
	C2		65:35	4.8
	C5		70:30	5.1
C6		80:20	5.6	8.5
			90:10	7.9
			70:30	3.5
			3.9	5.7
	C7		65:35	3.6
			45:55	6.8
C7		65:35	3.6	6.9
			3.6	6.9
			3.7	6.5

[0050] IV.附图简要说明

[0051] 图1示出了其中可以并入本发明的器件的示意图。

[0052] 图2示出了实施例1的器件中的电流密度对施加的偏压。

[0053] 图3示出了实施例1的器件中发光强度的密度对施加的偏压。

[0054] V. 本发明的详细描述

[0055] 器件结构

[0056] 图1显示用于比较本发明的半导体材料与包含缺少含氮杂环取代基的基于氧杂蒽的基质化合物的类似材料的在实施例1中使用的实验性蓝色OLED的方案。

[0057] 本领域技术人员可以通过适当选择本领域中已知的支撑材料、层厚度、沉积方法和其它参数来设计用于其它目的的器件。例如,可以在所示的那些层之间插入其他层,或者可以省略一些层。下面的概述仅是告知性的并且不限制本发明的范围。

[0058] 基底

[0059] 它可以是柔性或刚性的、透明的、不透明的,反射的或半透明的。如果由OLED产生的光通过基底发射(底部发光),则基底应当是透明或半透明的。如果由OLED产生的光将沿与基底相反的方向发射,则所述基底可以是不透明的,即所谓的顶部发光型。OLED也可以是透明的。基底可以与阴极或阳极相邻布置。

[0060] 电极

[0061] 电极是阳极和阴极,它们必须提供一定量的导电性,优选是导体。在OLED中,至少一个电极必须是半透明的或透明的,以使光能够透射到器件的外部。典型的电极是包含金属和/或透明导电氧化物的层或层的堆叠。其它可行的电极由薄母线(例如薄金属网格)制

成,其中所述母线之间的空间用具有特定导电性的透明材料例如石墨烯,碳纳米管,掺杂的有机半导体等填充(涂覆)。

[0062] 在一种模式中,阳极是最靠近基底的电极,这被称为非反转结构。在另一种模式中,阴极是最靠近基底的电极,这被称为反转结构。

[0063] 用于阳极的典型材料是氧化铟锡(ITO)和Ag。用于阴极的典型材料是镁-银合金(10体积%的Mg)、Ag、ITO、铝。也可以是混合物和多层。

[0064] 空穴传输层(HTL)

[0065] 它是包含负责从阳极传输空穴或从CGL传输空穴到发光层(EML)的大间隙半导体的层。HTL包含在阳极和EML之间或在CGL的空穴产生侧和LEL之间。HTL可以掺杂有p型掺杂剂。对HTL进行p型掺杂降低了其电阻率,并且避免了否则由于未掺杂半导体的高电阻率而导致的相应功率损耗。掺杂的HTL也可以用作光学间隔子,因为它可以制作得非常厚,高达1000nm以上而电阻率没有显著的增加。

[0066] 空穴注入层(HIL)

[0067] 它是促进空穴从阳极或从CGL的空穴产生侧注入相邻HTL中的层。通常,HIL是非常薄的层(<10nm)。空穴注入层可以是p型掺杂剂的纯层并且可以是约1nm厚。当HTL被掺杂时,HIL可以不是必需的,因为注入功能已经由HTL提供。

[0068] 对于空穴传输层的空穴传输基质材料合适的化合物可以选自己知的空穴传输基质(HTM),例如选自三芳基胺化合物。用于本发明的掺杂空穴传输材料的优选HTM是包含离域电子共轭体系的化合物,其中共轭体系包含至少两个叔胺氮原子的孤电子对。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(HT2)。三联苯二胺HIM的合成描述于例如W02011/134458,U82012/223296或W02013/135237中;1,3-苯二胺基质描述在例如W02014/060526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。

[0069] 发光层(EML)

[0070] 发光层必须包含至少一种发光体并且可以任选地包含另外的层。为了更高的效率可以提供不同类型的发光体的混合物。混合光可以通过使用来自发光体主体和发光体掺杂剂的发光来实现。

[0071] 阻挡层可以用于改善电荷载流子在EML中的限制,如在例如US7,074,500B2中所解释的。

[0072] 电子传输层(ETL)

[0073] 它是包含负责将电子从阴极或电子从CGL传输到ETL的大间隙半导体的层。ETL包含在阳极和EML之间或包含在CGL的电子产生侧和LEL之间。ETL可以与电n型掺杂剂混合,在这种情况下,称为ETL是n型掺杂的。ETL可以由几个层组成,它们可以具有不同的成分。对ETL进行电n型掺杂降低其电阻率和/或提高其将电子注入相邻层的能力并且避免了否则由于未掺杂半导体的高电阻率(和/或差的注入能力)导致的相应的功率损耗。掺杂的ETL也可以用作光学间隔子,因为其可以制作得非常厚,高达1000nm以上,而电阻率没有显著增加。

[0074] 通常可以采用空穴阻挡层和电子阻挡层。

[0075] 电荷产生层(CGL)

[0076] OLED可以包含CGL,其可以作为反型接头(inversion contact)与电极结合使用,

或者作为堆叠OLED中的连接单元。CGL可以具有最不同的构造和名称,实例是pn结、连接单元、隧道结等。最佳实例是如US2009/0045728A1、US2010/0288362A1中披露的。也可以使用金属层和/或绝缘层。

[0077] 堆叠OLED

[0078] 当OLED包含由CGL分离的两个以上EML时,该OLED被称为堆叠OLED,否则其被称为单个单元OLED。在两个最接近的CGL之间或在电极之一和最接近的CGL之间的层组被命名为电致发光单元(ELU)。因此,可以将堆叠OLED描述为阳极/ELU₁/ {CGL_x/ELU_{1+x}}_x/阴极,其中x是正整数,每个CGL_x或每个ELU_{1+x}可以相同或不同。CGL还可以由如US2009/0009072A1中所公开的两个ELU的相邻层形成。另外的堆叠OLED在US 200910045728A1、US2010/0288362A1和其参考文献中解释。

[0079] 有机层的沉积

[0080] 本发明列出的任何有机半导体层可以通过已知技术例如真空热蒸发(VTE)、有机气相沉积、激光诱导热转移、旋涂、刮涂、狭缝模具式涂布、喷墨印刷等沉积。用于制备根据本发明的OLED的优选方法是真空热蒸发。

[0081] 优选地,ETL通过蒸发形成。当在ETL中使用另外的材料时,优选的是通过电子传输基质(ETM)和另外的材料的共蒸发形成ETL。所述另外的材料可以在ETL中均匀混合。在本发明的一个模式中,所述另外的材料在ETL中具有浓度变化,其中所述浓度在所述层的堆叠的厚度方向上变化。还可以预见,ETL在子层中结构化,其中这些子层中的一些但不是全部包含另外的材料。

[0082] 电掺杂

[0083] 可以与有机半导体层的电掺杂另外地或组合使用本发明。

[0084] 最可靠且同时有效的OLED是包含电掺杂层的OLED。通常,电掺杂意味着与没有掺杂剂的净电荷传输基质相比,改善电性能,特别是掺杂层的导电性和/或注入能力。在狭义的含义上,这通常被称为氧化还原掺杂或电荷转移掺杂,即分别地,用合适的受主材料掺杂空穴传输层(p型掺杂)或用施主材料掺杂电子传输层(n型掺杂)。通过氧化还原掺杂,可以显著增加有机固体中的电荷载流子的密度(并且因此提高导电性)。换句话说,与未掺杂基质的电荷载流子密度相比,氧化还原掺杂增加了半导体基质的电荷载流子的密度。在有机发光二极管中掺杂电荷-载流子传输层的使用(通过受主型分子混合进行空穴传输层的p型掺杂,通过施主型分子混合进行电子传输层的n型掺杂)在例如US2008/203406和US5,093,698中描述。

[0085] US2008227979详细公开了有机传输材料的利用无机和利用有机掺杂剂的电荷转移掺杂。基本上,从掺杂剂到基质的有效电子转移的发生增加了基质的费米能级。为了在p型掺杂情况下的有效转移,掺杂剂的LUMO能级优选比基质的HOMO能级更负,或者至少对于基质的HOMO能级略微更正不超过0.5eV。对于n型掺杂情况,掺杂剂的HOMO能级优选比基质的LUMO能级更正,或者至少对于基质的LUMO能级略微更负不低于0.5eV。还更期望用于从掺杂剂到基质的能量转移的能级差小于+0.3eV。

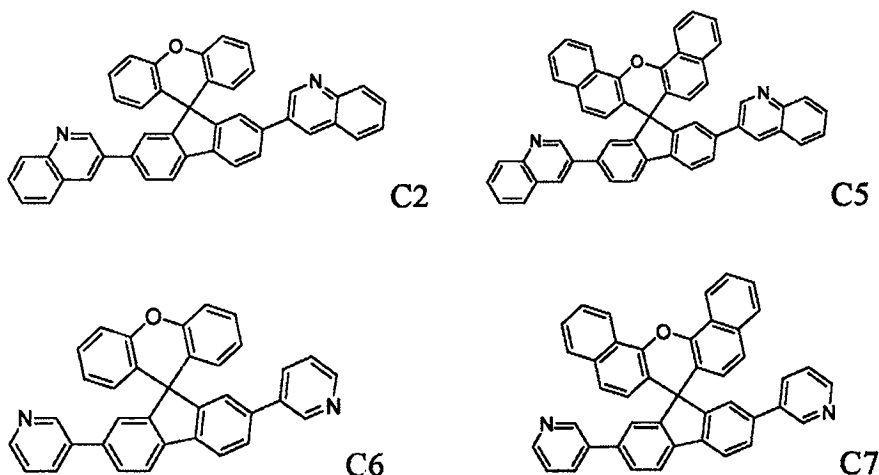
[0086] 已知的氧化还原掺杂的空穴传输材料的典型实例是:酞菁铜(CuPc),其HOMO能级为约-5.2eV,掺杂有四氟四氰基醌二甲烷(F4TCNQ),其LUMO能级为约-5.2eV;掺杂有F4TCNQ的酞菁锌(ZnPc)(HOMO=-5.2eV);掺杂有F4TCNQ的a-NPD(N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯

基)-联苯胺)。掺杂有2,2'-(全氟萘-2,6-二亚基)二丙二腈(PD1)的a-NPD。掺杂有2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(对-氰基四氟苯基)乙腈)(PD2)的a-NPD。本申请的器件实施例中的所有p型掺杂是用5mol%的PD2进行的。

[0087] 已知氧化还原掺杂的电子传输材料的典型实例为：掺杂有吡啶橙碱(AOB)的富勒烯C60；掺杂有无色结晶紫的茚-3,4,9,10-四甲酸-3,4,9,10-二酐(PTCDA)；掺杂有四(1,3,4,6,7,8-六氢-2H-嘧啶并[1,2-a]嘧啶基)二钨(II)(W₂(hpp)₄)的2,9-二(菲-9-基)-4,7-二苯基-1,10-邻二氮杂菲；掺杂有3,6-双-(二甲氨基)-吡啶的萘四甲酸二酐(NTCDA)；掺杂有双(乙烯二硫代)四硫代富瓦烯(BEDT-TTF)的NTCDA。

[0088] 在展示本发明的器件中,在HTL中使用氧化还原掺杂。

[0089] 本发明优选的ETL基质化合物是



[0090]

[0091] C6和C7是最优选的化合物。

[0092] VI. 实例

[0093] 合成过程

[0094] 所有操作在氩气下在充分干燥的玻璃容器中进行,除了使用干燥和脱气的溶剂(溶剂纯化系统(SPS)质量)之外,没有对商业化学品进行任何进一步纯化。

[0095] 在W02013/14998中报道了一般合成程序,前体化合物的合成,以及本发明的C2、C和C6以及比较化合物的合成。本发明化合物C7已经类似地合成并表征如下:

[0096] TLC(二氧化硅,乙酸乙酯):R_f=0.25

[0097] DSC:熔点:345°C(峰值),升华材料

[0098] 玻璃化转变温度T_g:163°C(起始),加热速率10K/min,升华材料

[0099] ¹H-NMR(CD₂Cl₂参考5.31ppm,500.13MHz):δ[ppm]=6.50("d",J=8.5Hz,2H),7.19("dd",J=8.0Hz,5.0Hz,2H),7.32("d",J=9.0Hz,2H),7.42("d",J=2.0Hz,2H,茚H-1'),7.58("t"具有精细分裂,J=7.5Hz,2H,氧杂蒽H-2或H-3),7.70("t",J=2.0Hz,2H),7.72(由于重叠信号,信号模式不清晰,2H),7.73("ddd",J=8.0Hz,7.0Hz,1.0Hz,2H,氧杂蒽H-2或H-3),7.78("d",J=8.0Hz,2H),8.06("d",J=8.0Hz,2H),8.42("dd",J=4.5Hz,1.5Hz,2H),8.68("d",J=2.5Hz,2H,吡啶H-2),8.82("d",J=8.5Hz,2H,吡啶H-6)。

[0100] ¹³C-NMR(CD₂Cl₂参照53.73ppm,125.76MHz):δ[ppm]=54.82(s,螺-sp³C),117.72,121.27,121.93,123.49,123.56,124.90,125.14,125.61,126.68,127.10,127.53,127.87,133.93,134.23,136.15,138.73,139.54,146.18,148.36,148.79,157.56(d,C_{Ar}-O)。

[0101] 示例1

[0102] 图1中示意性示出的底部发光蓝色OLED通过标准真空热蒸发(VTE)技术制备。在设置有90nm厚的ITO阳极(1)的玻璃基板(未示出)上,随后沉积以下层:

[0103] (2) 10nm厚的由重量比为92:8的空穴传输基质HT1和p型掺杂剂2,2',2''-(环丙烷-1,2,3-三亚基)三(2-(对-氰基四氟苯基)乙腈)(PD2)组成的空穴注入和空穴传输层,

[0104] (3) 120nm厚的HT1的空穴传输和电子阻挡层,

[0105] (4) 由市售的主体ABH113和发光体NUBD370(均来自SFC,韩国)组成的20nm厚的发光层,

[0106] (5) 由化合物E1制成的31nm厚的空穴阻挡层,

[0107] (6) 5nm厚的由表1中给出的本发明或比较化合物以表1中给出的重量比与添加剂D4共沉积获得的电子注入和电子传输层,以及

[0108] (7) 100nm厚的铝阴极。

[0109] 在图2和3中,曲线(1)指示化合物E1,(2)指示化合物E4,(3)指示化合物C2,(4)指示化合物C5,(5)指示化合物C6且(6)指示化合物C7。化合物与30%或35%(重量比率)的化合物D4共沉积。可以清楚地看出,包含本发明的掺杂半导体材料的OLED仅在它们包含如本发明中定义的被含氮取代基取代的氧杂蒽基质时表现良好。

[0110] 表1中报告的电压和效率显示,包含上述含氮杂环取代基的氧杂蒽基质相对于具有非常相似结构和前沿轨道能级的其它氧杂蒽基质可以成功地掺杂有空气稳定的金属盐n型掺杂剂。

[0111] 在前述说明书、权利要求书和附图中公开的特征可以单独地或以其任何组合方式作为用于实现呈其不同形式的本发明的材料。

[0112] 使用的缩写

[0113] DSC 差示扫描量热法

[0114] Fc^+/Fc 二茂铁~~盐~~/二茂铁参比体系

[0115] HPLC 高效液相色谱法

[0116] SPS 溶剂纯化体系

[0117] TLC 薄层色谱法

[0118] UV 紫外/可见光谱

[0119] eq 化学当量

[0120] mol.% 摩尔百分比

[0121] vol.% 体积百分比。

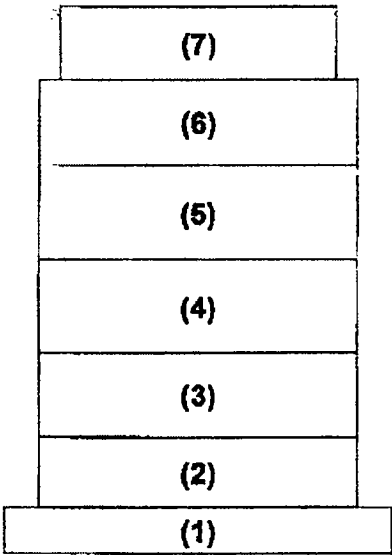


图1

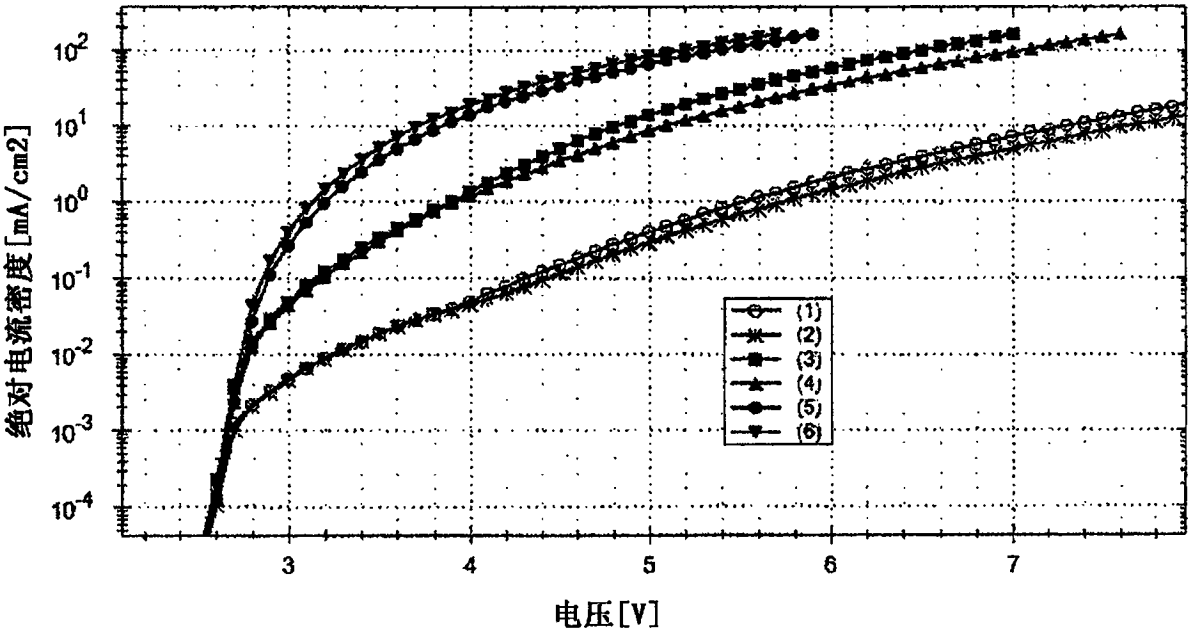


图2

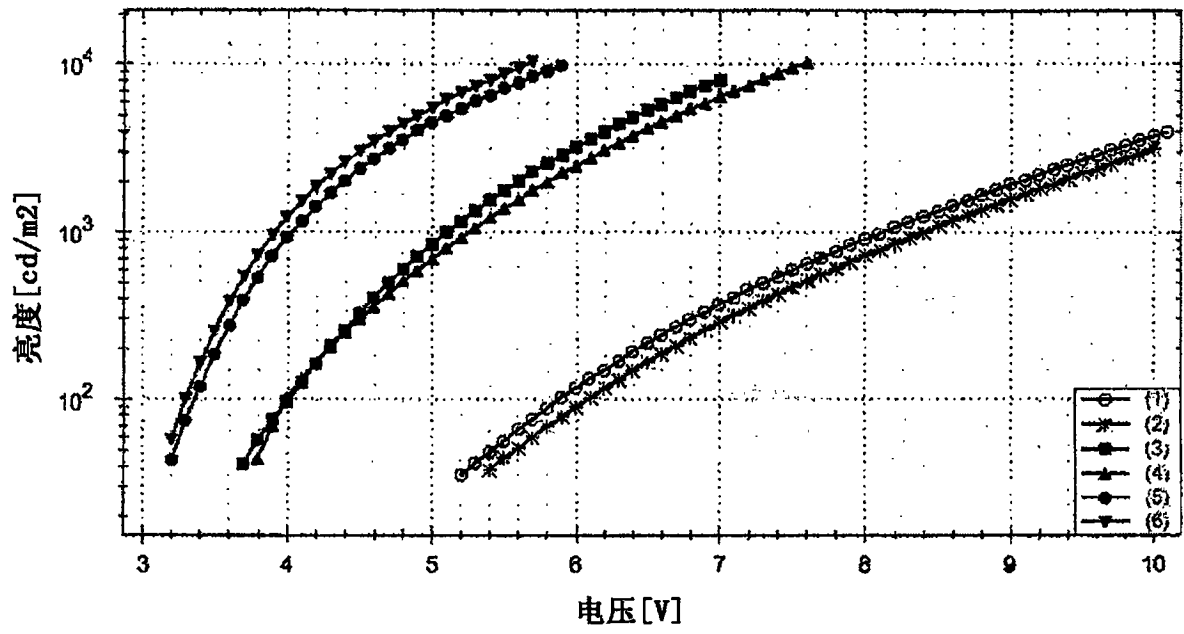


图3

专利名称(译)	电掺杂有机半导体材料和包含它的有机发光器件		
公开(公告)号	CN106663746A	公开(公告)日	2017-05-10
申请号	CN201580035807.1	申请日	2015-06-26
[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	迈克策尔纳 欧姆莱恩·法德尔 乌尔里希·登克尔		
发明人	迈克·策尔纳 欧姆莱恩·法德尔 乌尔里希·登克尔		
IPC分类号	H01L51/54 C07D405/14 H01L51/50		
CPC分类号	C07D405/14 H01L51/0065 H01L51/0073 H01L51/5076 H01L2251/308 C07D311/96 H01L51/008 H01L51/5056 H01L51/5088 H01L51/5092 H01L51/5096 H01L2251/558		
代理人(译)	杨青		
其他公开文献	CN106663746A8		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种电掺杂半导体材料，以及电子器件和化合物，所述电掺杂半导体材料包含：iii)至少一种选自至少一种金属阳离子和至少一种阴离子组成的金属盐的电掺杂剂，和iv)至少一种式(1)的基质化合物，其中R₁、R₂、R₁'、R₂'各自独立地选自H、C₁-C₆烷基、C₁-C₆卤代烷基和C₆-C₁₄芳基，或者在氧杂蒽骨架的相同芳族环上的两个取代基是彼此连接以一起形成环状的二价C₂-C₁₀烃基基团的烃基基团，并且A和A'独立地选自包含至少一个sp²杂化氮原子的C₁-C₂₀杂芳基基团。

