



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109638171 A

(43)申请公布日 2019.04.16

(21)申请号 201811482081.8

COB/G 83/00(2006.01)

(22)申请日 2018.12.05

(66)本国优先权数据

201711408016.6 2017.12.22 CN

(71)申请人 广州华睿光电材料有限公司

地址 510000 广东省广州市高新技术产业
开发区科学城科丰路31号华南新材料
创新园G8栋602号

(72)发明人 潘君友 张晨 江广涛 游雪强

(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 曾银凤

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书5页 说明书30页

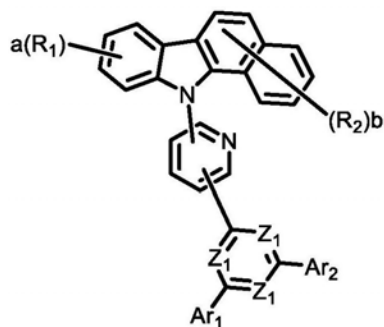
(54)发明名称

有机混合物、高聚物、组合物及其用途

(57)摘要

本发明涉及一种含萘唑啉和吡啶类的有机混合物、高聚物、组合物及其用途,该有机混合物包括第一主体材料和有机功能材料,所述第一主体材料为具有通式(1)所示的结构化合物;

的配合,能显著提高其电致发光器件的发光效率及寿命,为获得制造成本低、效率高、寿命长、低滚降的发光器件的提供了有效的解决方案。

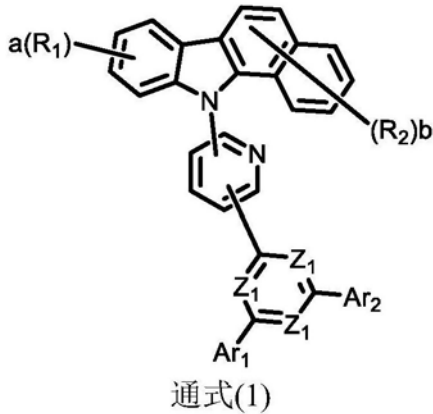


有机功能材料选

通式(1)

自空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料、发光体和主体材料中的一种或多种。上述有机混合物通过采用将具有通式(1)的第一主体材料和有机功能材料配合,特别是磷光客体或TADF发光体

1. 一种有机混合物,其特征在于,包括第一主体材料和有机功能材料,所述第一主体材料为具有通式(1)所示的结构化合物;



其中:

Ar₁、Ar₂各自独立地选自取代或者未取代的有5至30个环原子的芳基或者杂芳基,或者选自取代或者未取代的有5至30个环原子的非芳香族环基;

R₁、R₂各自独立地选自H、D、具有1至20个C原子的直链烷基、具有1至20个C原子的烷氧基、具有1至20个C原子的硫代烷氧基、具有3至20个C原子的支链或环状的烷基、具有3至20个C原子的支链或环状的烷氧基、具有3至20个C原子的支链或环状的硫代烷氧基、甲硅烷基、具有1至20个C原子的酮基、具有2至20个C原子的烷氧基羰基、具有7至20个C原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、CF₃、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5至40个环原子的取代或未取代的芳香基团或杂芳香基团、具有5至40个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,或这些体系的组合;

Z₁各自独立地选自CR₃或者N,且至少有一个Z₁为N;R₃的定义同R₁和R₂;

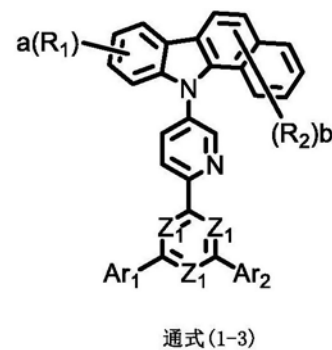
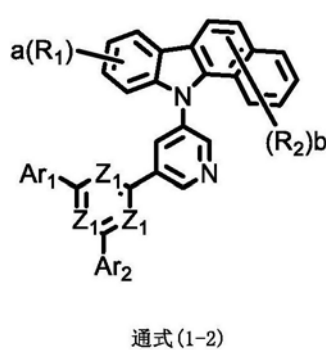
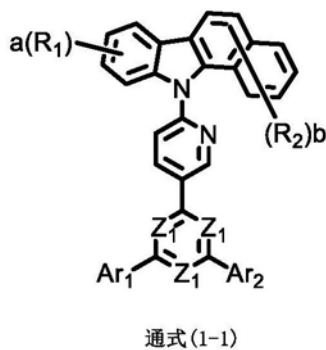
a为1、2、3或4;

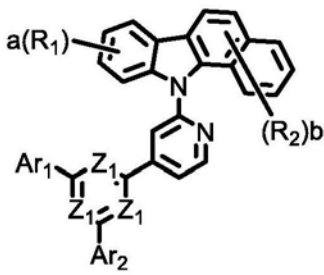
b为1、2、3、4、5或6;

当存在多个R₁时,多个R₁彼此相同或不同;当存在多个R₂时,多个R₂彼此相同或不同;

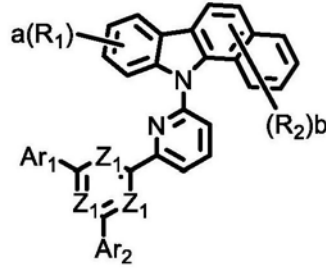
所述有机功能材料选自空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料、发光体和主体材料中的一种或多种。

2. 根据权利要求1所述的有机混合物,其特征在于,所述第一主体材料选自具有通式(1-1)~通式(1-6)任一通式所示结构的化合物:

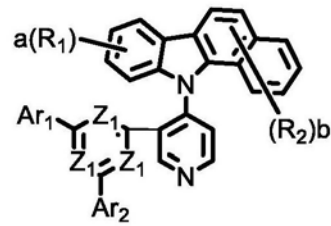




通式(1-4)

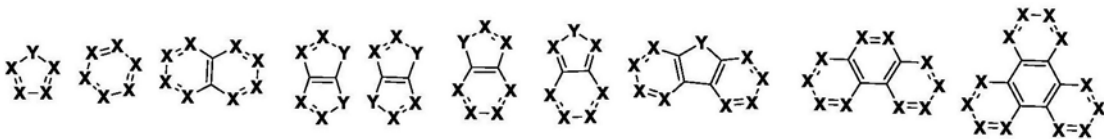


通式(1-5)



通式(1-6)

3. 根据权利要求1所述的有机混合物,其特征在于,Ar₁、Ar₂包含至少一种如下结构的基团:



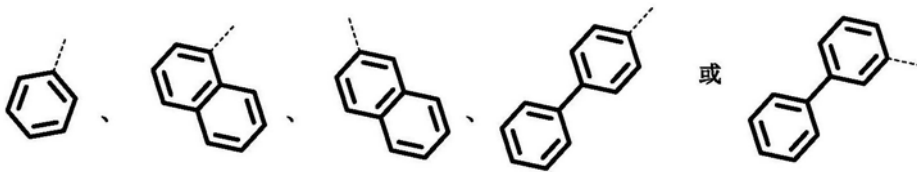
其中:

X在同一基团中有多个时,每个X各自独立地选自N或CR₅;

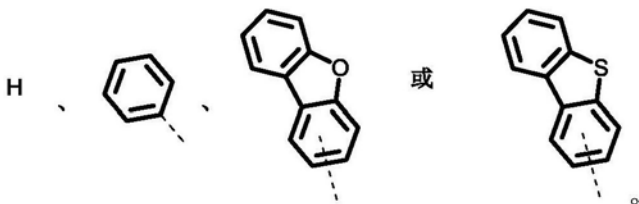
Y在同一基团中有多个时,每个Y各自独立地选自CR₆R₇, SiR₆R₇, NR₆, C(=O), S, 或O;

R₅、R₆、R₇的定义同R₁。

4. 根据权利要求3所述的有机混合物,其特征在于,所述Ar₁和Ar₂各自独立地选自以下基团:

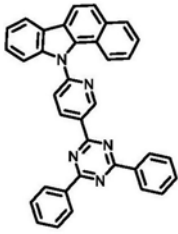


5. 根据权利要求1所述的有机混合物,其特征在于,所述R₁和R₂各自独立地选自以下基团:

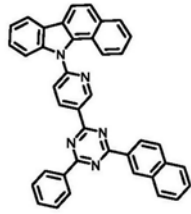


6. 根据权利要求1-5任一项所述的有机混合物,其特征在于,所述第一主体材料的 $\Delta \text{HOMO} \geq 0.3 \text{eV}$ 和/或 $\Delta \text{LUMO} \geq 0.2 \text{eV}$; 其中 $\Delta \text{HOMO} = ((\text{HOMO} - (\text{HOMO} - 1)))$, $\Delta \text{LUMO} = ((\text{LUMO} + 1) - \text{LUMO})$ 。

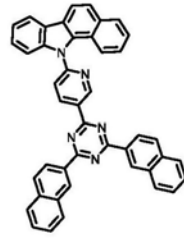
7. 根据权利要求1-5任一项所述的有机混合物,其特征在于,所述第一主体材料选自以下化合物:



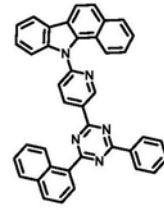
1



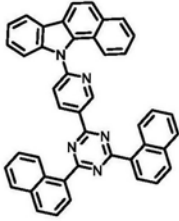
2



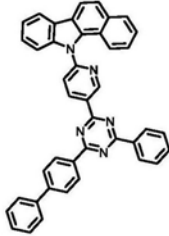
3



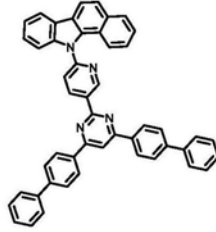
4



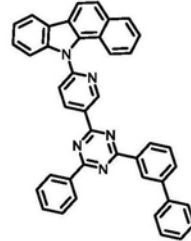
5



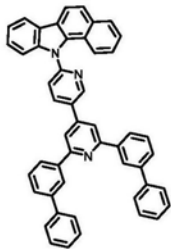
6



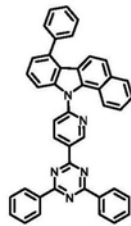
7



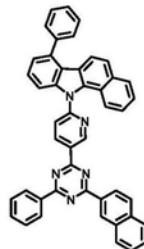
8



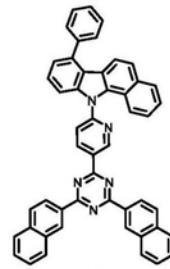
9



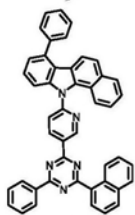
10



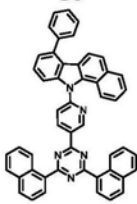
11



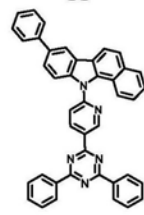
12



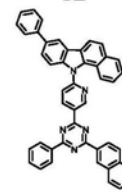
13



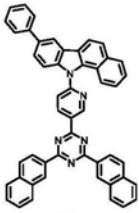
14



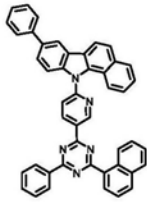
15



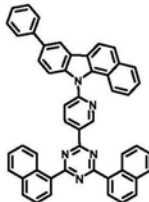
16



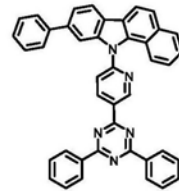
17



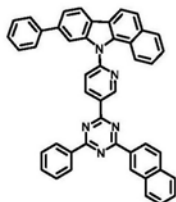
18



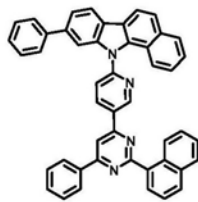
19



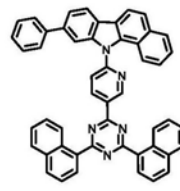
20



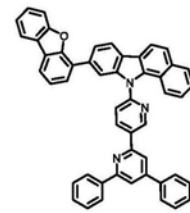
21



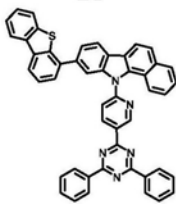
22



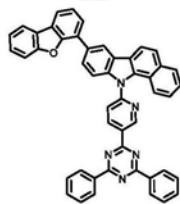
23



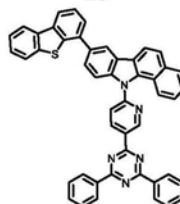
24



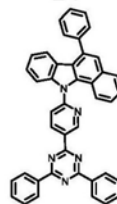
25



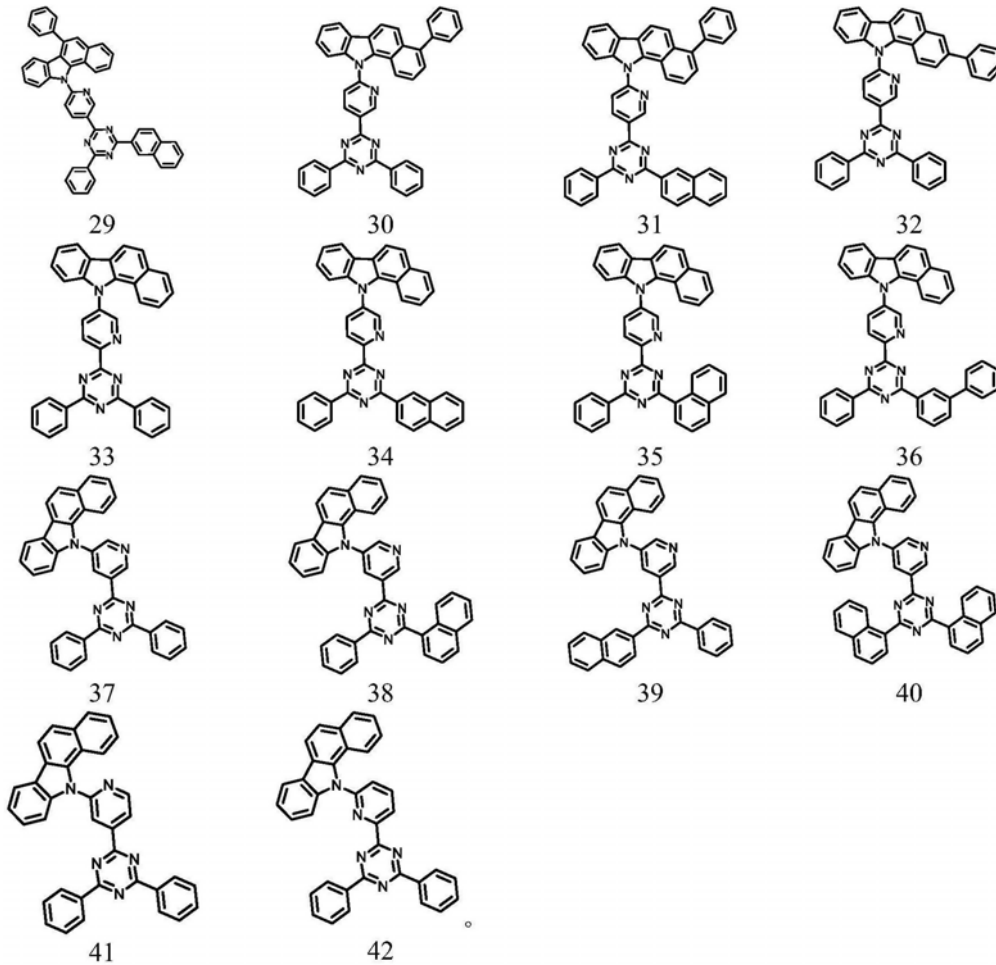
26



27

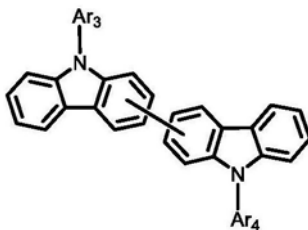


28



8. 根据权利要求1所述的有机混合物,其特征在于:有机功能材料选自发光体材料,其中发光体材料选自:荧光发光体材料、磷光发光体材料和TADF材料。

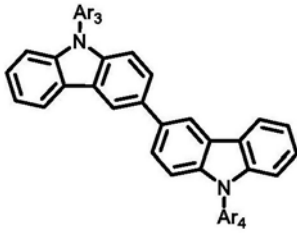
9. 根据权利要求1所述的有机混合物,其特征在于,还包括通式(2)所示结构的第二主体材料:



通式(2)

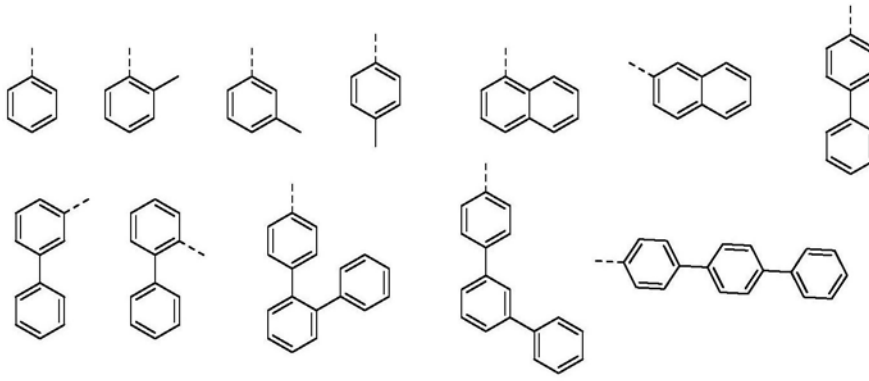
其中,Ar₃,Ar₄各自独立地选自取代或者未取代的有5至30个环原子的芳基或杂芳基,或者取代或者未取代的有5至30个环原子的非芳香族环基。

10. 根据权利要求9所述的有机混合物,其特征在于,所述第二主体材料具有通式(3)所示结构:



通式 (3)

Ar₃, Ar₄各自独立地选自以下基团:



11. 根据权利要求9所述的有机混合物,其特征在于,所述第一主体材料与第二主体材料形成激基络合物,所述激基络合物的能级高于所述有机功能材料,且所述第一主体材料占所述有机电致发光混合物的重量百分含量为30%~70%。

12. 一种高聚物,其特征在于,所述高聚物的重复单元中包含如通式(1)所示的结构。

13. 一种组合物,其特征在于,包括权利要求1-11任一项所述的有机混合物或权利要求12所述的高聚物,及至少一种有机溶剂。

14. 一种有机电子器件,包括如权利要求1-11任一项所述的有机混合物或如权利要求12所述的高聚物。

15. 根据权利要求12所述的一种有机电子器件,其特征在于,包含发光层,所述发光层包括权利要求1-11任一项所述的有机混合物或权利要求12所述的高聚物。

有机混合物、高聚物、组合物及其用途

[0001] 本申请要求于2017年12月22日提交中国专利局、申请号为201711408016.6发明名称为“一种含萘唑啉和吡啶类有机光电材料及其用途”的中国专利申请的优先权,其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0002] 本发明涉及电致发光材料领域,尤其涉及有机混合物、高聚物、组合物及其用途。

背景技术

[0003] 有机光电材料在合成上具有多样性,制造成本相对较低以及其优良的光学与电学性能。有机发光二极管(OLED)在光电器件(例如平板显示器和照明)的应用方面具有广视角、反应时间快、工作电压低、面板厚度薄等优势,因而具有广阔的发展潜力。

[0004] 为了提高有机发光二极管的发光效率,各种基于荧光和磷光的发光材料体系已被开发出来,使用荧光材料的有机发光二极管具有可靠性高的特点,但其在电气激发下其内部电致发光量子效率被限制为25%,这是因为激子的单重激发态和三重激发态的分支比为1:3。与此相反,使用磷光材料的有机发光二极管已经取得了几乎100%的内部电致发光量子效率。从理论上讲,与荧光材料相比,磷光材料的发光效率可以提升至4倍,因此磷光发光材料的开发已被广泛研究。

[0005] 发光材料(客体)可与基质材料(主体)一起用作发光材料以改善颜色纯度、发光效率和稳定性。由于当使用主体材料/客体体系作为发光器件的发光层时,主体材料对电致发光器件的效率和特性影响很大,因此主体材料的选择很重要。

[0006] 目前,4,4'-二吡唑-联苯(CBP)是已知的最广泛用做磷光物质的基质材料。近年来,日本先锋公司(Pioneer)等开发了一种高性能有机电致发光器件,其使用BA1q(二(2-甲基)-8-羟基喹啉合-4-苯基苯酚铝(III))、菲罗啉(BCP)等化合物作为基质。

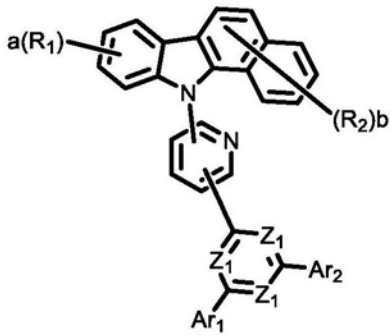
[0007] 在现有材料设计中,人们倾向于采用含有电子传输基团和空穴传输基团进行组合,设计成双极性传输的主体,有益于电荷传输的平衡,如专利US2016329506、US20170170409等所述,或如专利CN104541576A公开的一类三嗪或嘧啶的衍生物。利用双极性传输的分子做主体,能够获得不错的器件性能。但所获得的器件性能和寿命仍有待提高。

[0008] 因此,现有技术,特别是主体材料解决方案还有待于改进和发展。

发明内容

[0009] 基于此,有必要提供一种有机混合物、高聚物、组合物及其用途,该类混合物、高聚物或组合物能够解决现有的磷光发光材料成本高、高亮度下效率滚降快、寿命短的问题。

[0010] 一种有机混合物,包括第一主体材料和有机功能材料,所述第一主体材料为具有通式(1)所示的结构的化合物:



通式(1)

[0012] 其中：

[0013] Ar_1 、 Ar_2 各自独立地选自取代或者未取代的有5至30个环原子的芳基或者杂芳基，或者选自取代或者未取代的有5至30个环原子的非芳香族环基；

[0014] R_1 、 R_2 各自独立地选自H、D、具有1至20个C原子的直链烷基、具有1至20个C原子的烷氧基、具有1至20个C原子的硫代烷氧基、具有3至20个C原子的支链或环状的烷基、具有3至20个C原子的支链或环状的烷氧基、具有3至20个C原子的支链或环状的硫代烷氧基、甲硅烷基、具有1至20个C原子的酮基、具有2至20个C原子的烷氧基羰基、具有7至20个C原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、 CF_3 、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5至40个环原子的取代或未取代的芳香基团或杂芳香基团、具有5至40个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，或这些体系的组合；

[0015] Z_1 各自独立地选自 CR_3 或者N，且至少有一个 Z_1 为N； R_3 的定义同 R_1 和 R_2 ；

[0016] a为1、2、3或4；

[0017] b为1、2、3、4、5或6；

[0018] 当存在多个 R_1 时，多个 R_1 彼此相同或不同；当存在多个 R_2 时，多个 R_2 彼此相同或不同；

[0019] 所述有机功能材料选自空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料、发光体和主体材料中的一种或多种。

[0020] 一种高聚物，所述高聚物的重复单元中包含如通式(1)所示的结构。

[0021] 一种组合物，包括上述的有机混合物或上述的高聚物，及至少一种有机溶剂。

[0022] 一种有机电子器件，至少包含一种如上所述的混合物或者上述高聚物。

[0023] 一种有机电子器件，包含发光层，所述发光层包括上述的有机混合物或上述的高聚物。

[0024] 上述有机混合物通过采用将具有通式(1)的第一主体材料和有机功能材料配合，特别是磷光客体或TADF发光体的配合，能显著提高其电致发光器件的发光效率及寿命，为获得制造成本低、效率高、寿命长、低滚降的发光器件的提供了有效的解决方案。

[0025] 另外，上述有机混合物通过采用将具有通式(1)的第一主体材料与具有空穴传输性质或具有双极性性质的通式(2)所示的第二主体材料搭配，形成共主体，可获进一步提升的电致发光效率及器件寿命。

具体实施方式

[0026] 本发明提供了一种有机混合物、高聚物、组合物及其用途,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0027] 在本发明中,取代基中的“D”和“氕原子”具有相同的含义,它们之间可以互换。

[0028] 在本发明中,组合物和印刷油墨,或油墨具有相同的含义,它们之间可以互换。

[0029] 在本发明中,主体材料,基质材料,Host或Matrix材料具有相同的含义,它们之间可以互换。

[0030] 在本发明中,HOMO表示最高占据分子轨道,LUMO表示最低未占分子轨道。

[0031] 在本发明中,三线态能级可以表上为 E_{T1} , $T1$, T_1 ,它们具有相同的含义。

[0032] 在本发明中,“取代”表示被取代基中的氢原子被取代基所取代。

[0033] 在本发明中,“环原子数”表示原子键合成环状而得到的结构化合物(例如,单环化合物、稠环化合物、交联化合物、碳环化合物、杂环化合物)的构成该环自身的原子之中的原子数。该环被取代基所取代时,取代基所包含的原子不包括在成环原子内。关于以下所述的“环原子数”,在没有特别说明的条件下也是同样的。例如,苯环的环原子数为6,萘环的环原子数为10,噻吩基的环原子数为5。


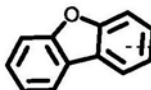
[0034] 在本发明实施例中,有机材料的能级结构,三线态能级 E_{T1} 、HOMO、LUMO起着关键的作用。以下对这些能级的确定做一介绍。

[0035] HOMO和LUMO能级可以通过光电效应进行测量,例如XPS(X射线光电子光谱法)和UPS(紫外光电子能谱)或通过循环伏安法(以下简称CV)。最近,量子化学方法,例如密度泛函理论(以下简称DFT),也成为行之有效的计算分子轨道能级的方法。

[0036] 有机材料的三线态能级 E_{T1} 可通过低温时间分辨发光光谱来测量,或通过量子模拟计算(如通过Time-dependent DFT)得到,如通过商业软件Gaussian 03W(Gaussian Inc.),具体的模拟方法可参见W02011141110或如下在实施例中所述。

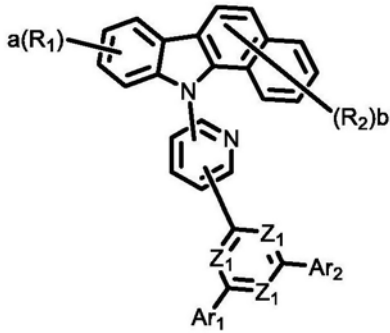
[0037] 应该注意,HOMO、LUMO、 E_{T1} 的绝对值取决于所用的测量方法或计算方法,甚至对于相同的方法,不同评价的方法,例如在CV曲线上起始点和峰点可给出不同的HOMO/LUMO值。因此,合理有意义的比较应该用相同的测量方法和相同的评价方法进行。本发明实施例的描述中,HOMO、LUMO、 E_{T1} 的值是基于Time-dependent DFT的模拟,但不影响其他测量或计算方法的应用。

[0038] 在发明中,(HOMO-1)定义为第二高的占有轨道能级,(HOMO-2)为第三高的占有轨道能级,以此类推。(LUMO+1)定义为第二低的未占有轨道能级,(LUMO+2)为第三低的占有轨道能级,以此类推。

[0039] 在发明中,取代基中“”表示该取代基的连接位点,例如:表示二

苯并呋喃环上任选位置取代。

[0040] 本发明提供一种有机混合物,包括第一主体材料和有机功能材料,所述第一主体材料为具有通式(1)所示的结构的化合物;



通式(1)

[0042] 其中：

[0043] Ar_1 、 Ar_2 各自独立地选自取代或者未取代的有5至30个环原子的芳基或者杂芳基，或者选自取代或者未取代的有5至30个环原子的非芳香族环基；

[0044] R_1 、 R_2 各自独立地选自H、D、具有1至20个C原子的直链烷基、具有1至20个C原子的烷氧基、具有1至20个C原子的硫代烷氧基、具有3至20个C原子的支链或环状的烷基、具有3至20个C原子的支链或环状的烷氧基、具有3至20个C原子的支链或环状的硫代烷氧基、甲硅烷基、具有1至20个C原子的酮基、具有2至20个C原子的烷氧基羰基、具有7至20个C原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、 CF_3 、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5至40个环原子的取代或未取代的芳香基团或杂芳香基团、具有5至40个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，或这些体系的组合；

[0045] Z_1 各自独立地选自 CR_3 或者N，且至少有一个 Z_1 为N； R_3 的定义同 R_1 和 R_2 ；

[0046] a表示苯环上 R_1 取代基的数目，b表示在萘环上 R_2 取代基的数目；

[0047] a为1、2、3或4；

[0048] b为1、2、3、4、5或6；

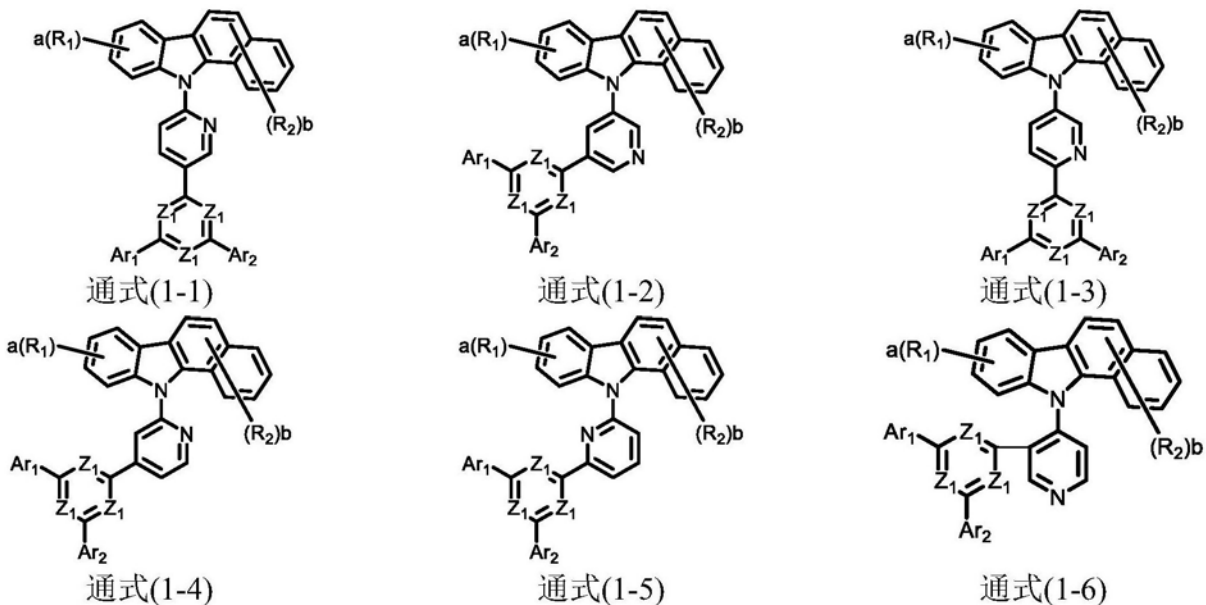
[0049] 当存在多个 R_1 时，多个 R_1 彼此相同或不同；当存在多个 R_2 时，多个 R_2 彼此相同或不同。

[0050] 其中，a表示取代基 R_1 的个数，b表示取代基 R_2 的个数。

[0051] 所述有机功能材料选自空穴（也称电洞）注入或传输材料（HIM/HTM）、空穴阻挡材料（HBM）、电子注入或传输材料（EIM/ETM）、电子阻挡材料（EBM）、有机主体材料（Host）、单重态发光体（荧光发光体）、重态发光体（磷光发光体），特别是发光有机金属络合物，和有机热激发延迟荧光材料（TADF材料）。例如在W02010135519A1、US20090134784A1和W02011110277A1中对各种有机功能材料有详细的描述，特此将此3专利文件中的全部内容并入本文作为参考。有机功能材料可以是小分子和高聚物材料。

[0052] 在一实施例中， R_1 、 R_2 各自独立地选自：H、D、具有1至20个C原子的直链烷基、具有1至10个C原子的烷氧基、具有1至10个C原子的硫代烷氧基、具有3至10个C原子的支链或环状的烷基、具有3至10个C原子的支链或环状的烷氧基、具有3至10个C原子的支链或环状的硫代烷氧基、甲硅烷基、具有1至10个C原子的酮基、具有2至10个C原子的烷氧基羰基、具有7至10个C原子的芳氧基羰基、氰基、氨基甲酰基、卤甲酰基、甲酰基、异氰基、异氰酸酯基、硫氰酸酯基、异硫氰酸酯基、羟基、硝基、 CF_3 、Cl、Br、F、可交联的基团、具有5至20个环原子的取代或未取代的芳香基团或杂芳香基团、具有5至20个环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，或这

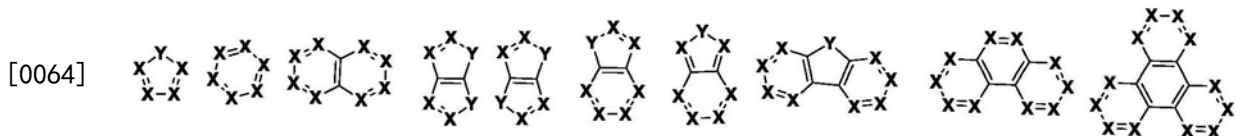
[0060]



[0061] 其中的 R_1 、 R_2 、 Ar_1 、 Ar_2 、 Z_1 、 a 和 b 的定义与通式(1)相同。

[0062] 在一实施例中,按照本发明的有机化合物,所述的 Ar_1 、 Ar_2 选自5至30个环原子的芳基或者杂芳基;在一个较优选的实施例中,所述的 Ar_1 、 Ar_2 选自5至25个环原子的芳基或者杂芳基;在一个更优选的实施例中,所述的 Ar_1 、 Ar_2 选自6至20个环原子的芳基或者杂芳基;

[0063] 在一个优选的实施例中,通式(1)中的 Ar_1 、 Ar_2 包含至少一种如下结构的基团:



[0065] 其中:

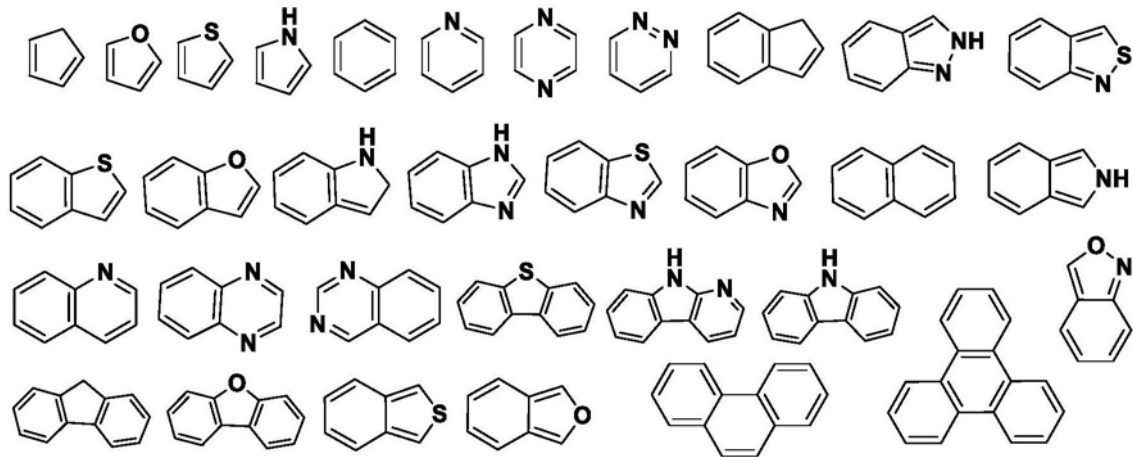
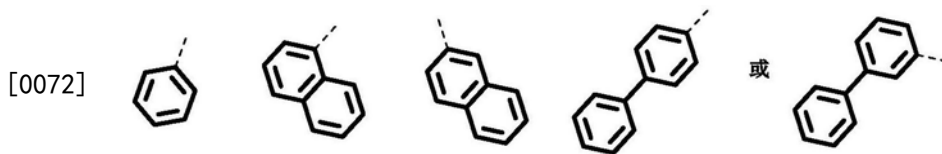
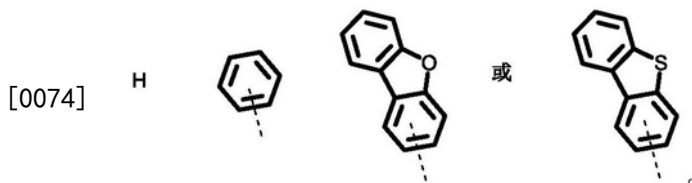
[0066] X 在同一基团中有多个时,每个 X 各自独立地选自 N 或 CR_5 ;

[0067] Y 在同一基团中有多个时,每个 Y 各自独立地选自 CR_6R_7 、 SiR_6R_7 、 NR_6 或 $C(=O)$ 、 S 、或 O ;

[0068] R_5 、 R_6 、 R_7 含义同 R_1 ;

[0069] 更进一步的,按照本发明的有机化合物,所述的 Ar_1 、 Ar_2 可选自如下结构基团中的一种或多种组合,他们可以被进一步被任意取代:

[0070]

[0071] 在一实施例中,所述Ar₁和Ar₂各自独立地选自以下基团:[0073] 在一实施例中,所述R₁和R₂各自独立地选自以下基团:

[0075] 上述有机混合物可以用于电子器件中,可以作为空穴注入材料(HIM),空穴传输材料(HTM),电子传输材料(ETM),电子注入材料(EIM),电子阻挡材料(EBM),空穴阻挡材料(HBM),发光体(Emitter),主体材料(Host)。在一个优选的实施例中,上述有机混合物的第一主体材料作为主体材料,或电子传输材料,或空穴传输材料。在一个更加优选的实施例中,上述有机混合物的第一主体材料作为主体材料作为磷光主体材料。

[0076] 作为磷光主体材料必须有适当的三线态能级,即E_{T1}。在某些实施例中,上述有机混合物的第一主体材料的E_{T1}≥2.3eV,较好≥2.4eV,更好≥2.5eV,更更好≥2.6eV,最好≥2.7eV。

[0077] 作为磷光主体材料希望有好的热稳定性。上述有机混合物的第一主体材料的玻璃化温度T_g≥100℃,在一个优选的实施例中,T_g≥120℃,在一个较为优选的实施例中,T_g≥140℃,在一个更为优选的实施例中,T_g≥160℃,在一个最为优选的实施例中,T_g≥180℃。

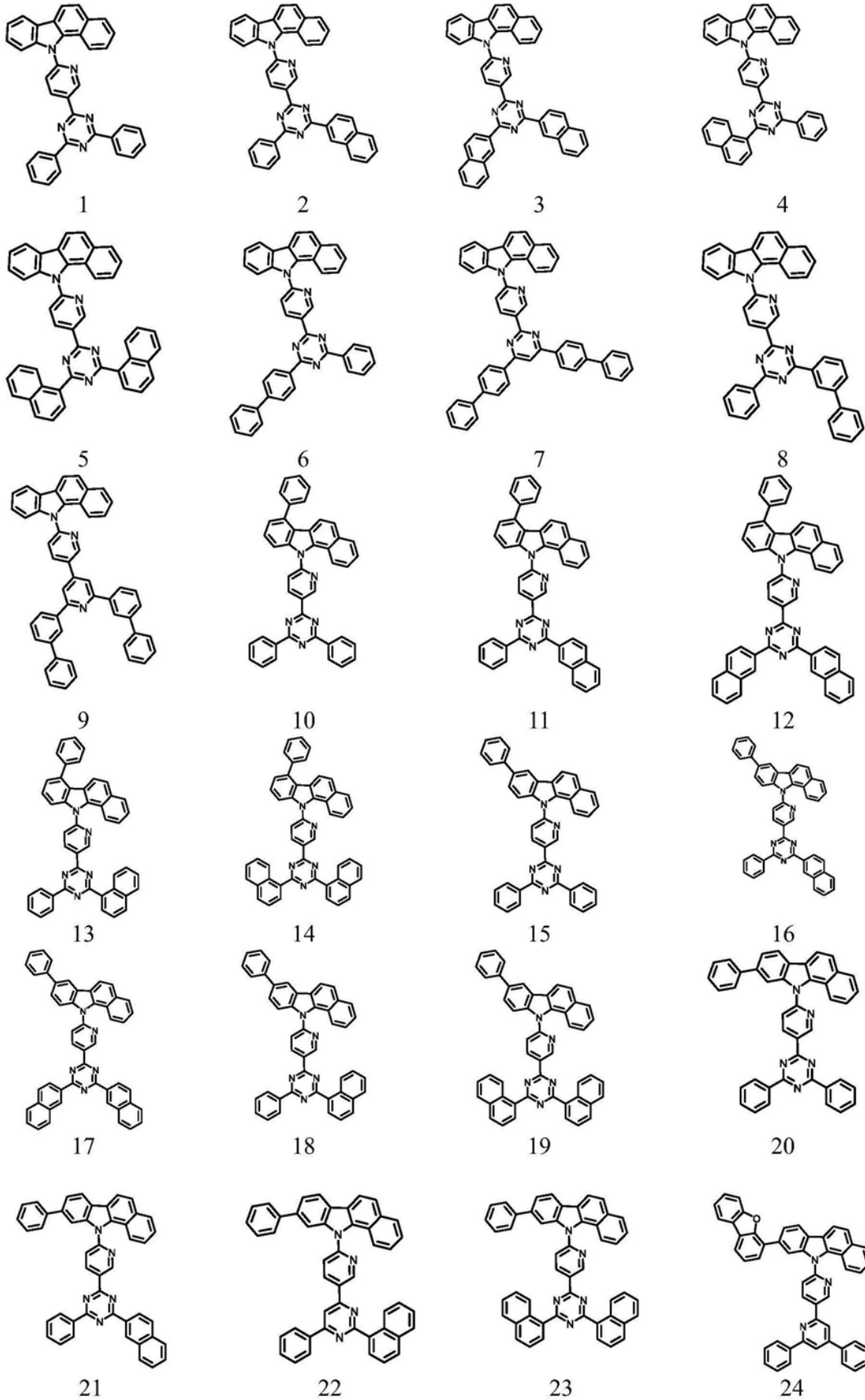
[0078] 在某些优先的实施例中,上述有机混合物的第一主体材料的((HOMO-(HOMO-1))≥0.2eV,较好是≥0.25eV,更好是≥0.3eV,更更好是≥0.35eV,非常好是≥0.4eV,最好是≥0.45eV。

[0079] 在另一些优先的实施例中,上述有机混合物的第一主体材料的(((LUMO+1)-LUMO)≥0.15eV,较好是≥0.20eV,更好是≥0.25eV,更更好是≥0.30eV,最好是≥0.35eV。

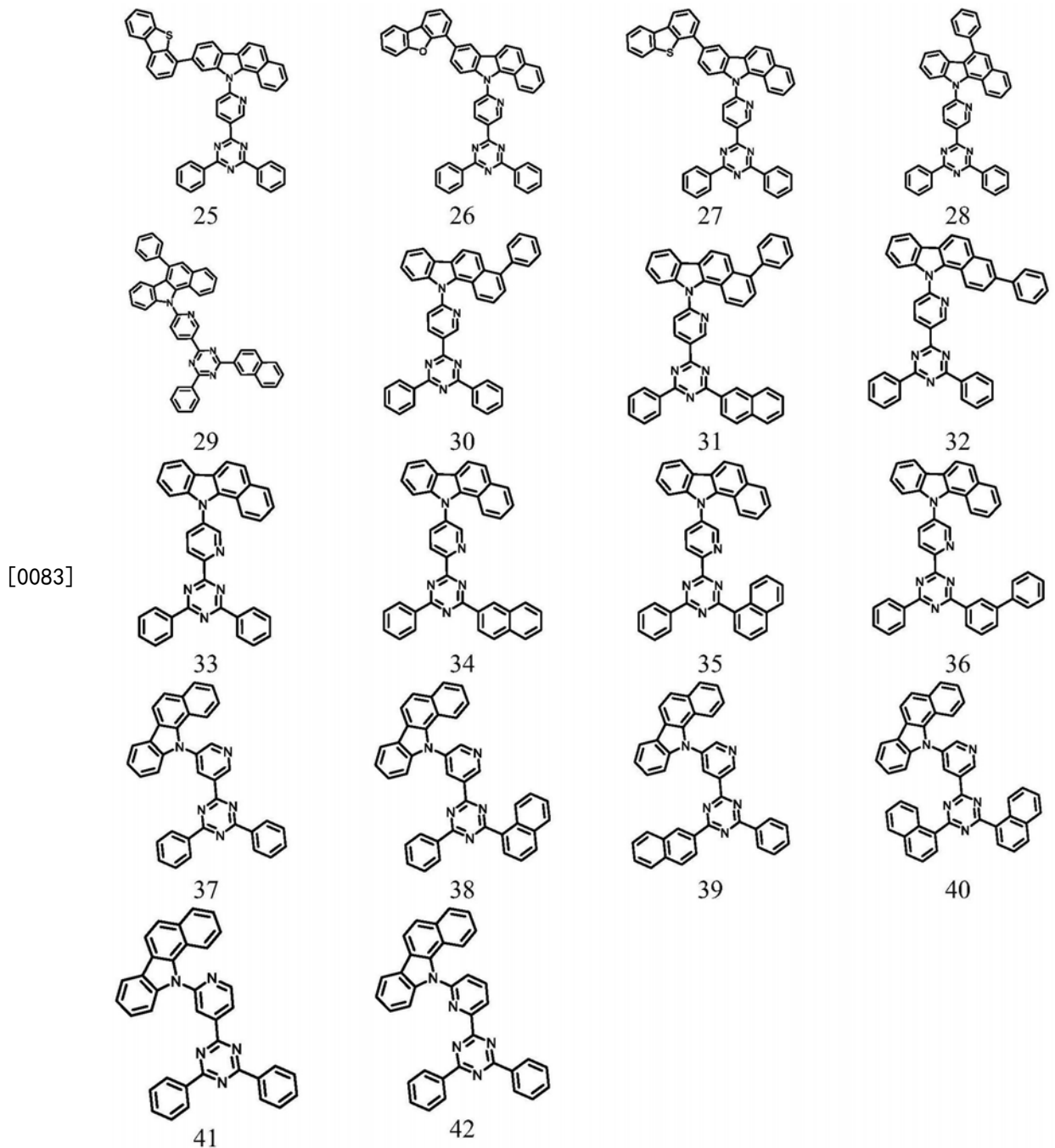
[0080] 在某些实施例中,上述有机混合物的第一主体材料的发光波长在300到1000nm之间,较好是在350到900nm之间,更好是在400到800nm之间。这里指的发光是指光致发光或电

致发光。

[0081] 在一个优选的实施例中,上述有机混合物的第一主体材料的具有如下结构,且不限于如下结构,这些结构可以被任意取代。



[0082]



[0084] 在某些实施例中,上述的有机混合物中有机功能材料选自发光体材料,其中发光体材料选自:荧光发光体材料、磷光发光体材料和TADF材料。

[0085] 在某些实施例中,上述有机混合物中的第一主体材料为荧光主体材料,有机功能材料为荧光发光体材料,且所述的荧光发光体材料重量百分比为 $\leq 10\text{wt}\%$,较好是 $\leq 9\text{wt}\%$,更好是 $\leq 8\text{wt}\%$,特别好是 $\leq 7\text{wt}\%$,最好是 $\leq 5\text{wt}\%$ 。

[0086] 在一个特别优选的实施例中,上述有机混合物中的第一主体材料为磷光主体材料,有机功能材料为磷光发光体材料,且所述的磷光发光体材料重量百分比为 $\leq 25\text{wt}\%$,较好是 $\leq 20\text{wt}\%$,更好是 $\leq 15\text{wt}\%$ 。

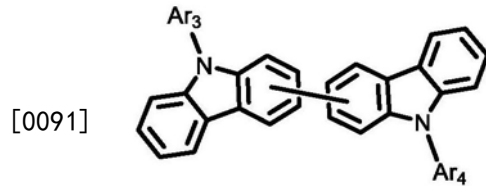
[0087] 在另一个优选的实施例中,上述有机混合物中第一主体材料作为TADF发光材料的主体材料,有机功能材料为TADF材料。且所述的TADF材料的重量百分比为 $\leq 15\text{wt}\%$,较好是

≤10wt%，更好是≤8wt%。

[0088] 在另一个优选的实施例中，上述有机混合物包含第一主体材料、有机功能材料和第二主体材料。在这种实施例中，上述第一主体材料为辅助发光材料，其与磷光发光体材料重量比从1:2到2:1。

[0089] 在另一种优选的实施例中，第一主体材料与第二主体材料形成激基络合物，所述的激基络合物的能级高于所述的磷光发光体。在一个非常优选的实施例中，第一主体材料的重量百分比为30%~70%，最好是40%~60%。

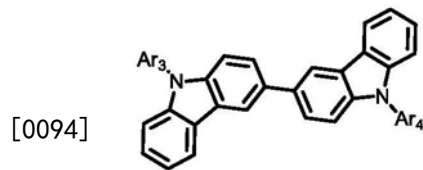
[0090] 在某些特别优先的实施例中，所述第二主体材料为具有通式(2)所示结构的化合物：



通式(2)

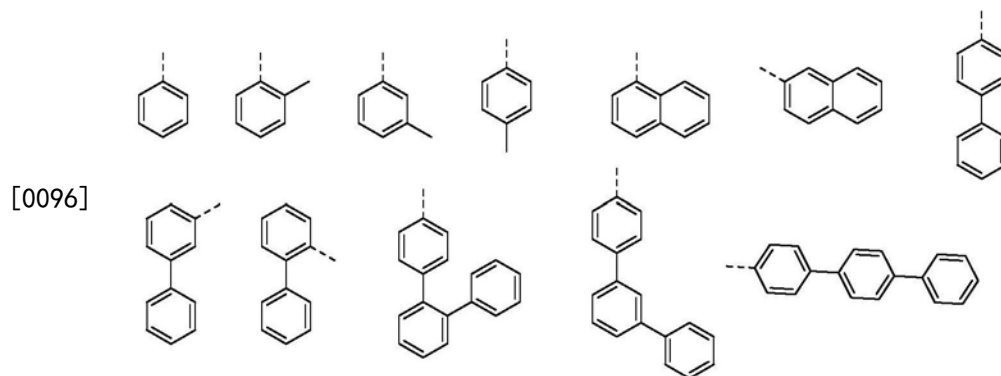
[0092] 其中，Ar₃, Ar₄各自独立地选自取代或者未取代的有5至30个环原子的芳基或者杂芳基，或者选自取代或者未取代的有5至30个环原子的非芳香族环基。

[0093] 在一实施例中，所述第二主体材料具有通式(3)所示结构：



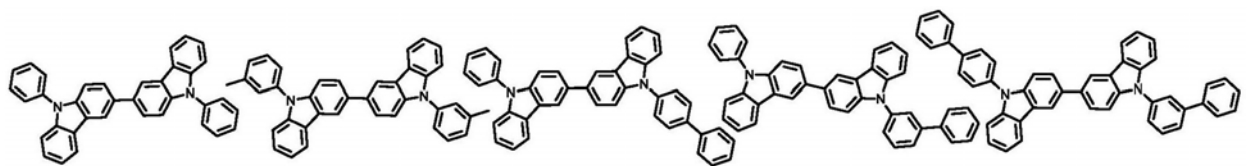
通式(3)

[0095] Ar₃, Ar₄各自独立地选自以下基团：

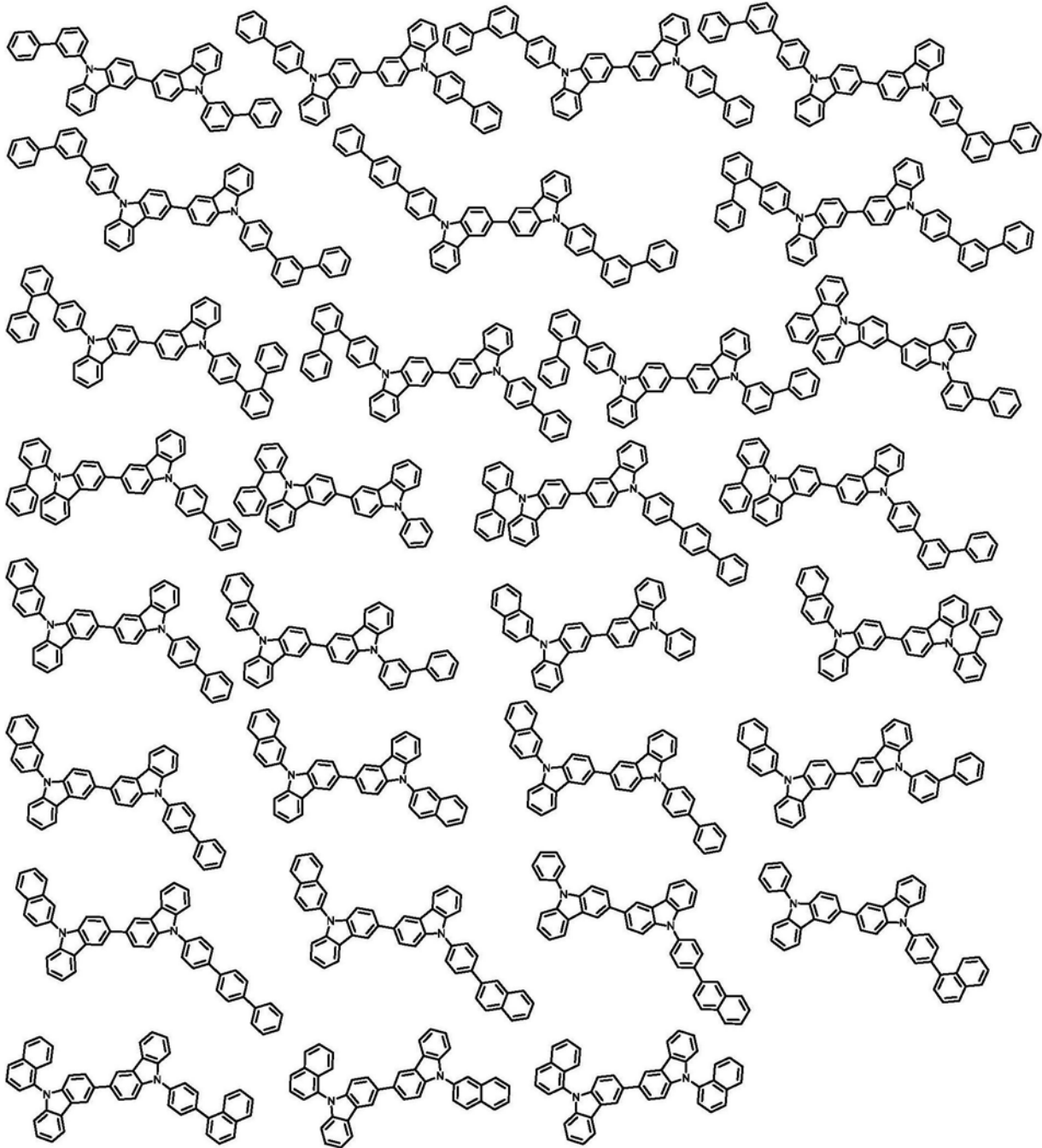


[0097] 在一实施例中，第二主体材料为具有以下结构的化合物，下述结构式上可以进一步被任意取代。

[0098]



[0099]



[0100] 本发明还进一步涉及一种高聚物,该高聚物的重复单元中包含如通式(1)所示的结构。

[0101] 在一个优选的实施例中,其中的高聚物的合成方法选自SUZUKI-,YAMAMOTO-,STILLE-,NIGESHI-,KUMADA-,HECK-,SONOGASHIRA-,HIYAMA-,FUKUYAMA-,HARTWIG-BUCHWALD-和ULLMAN。

[0102] 在一个优先的实施例中,按照本发明的高聚物的玻璃化温度(T_g) $\geq 100^\circ\text{C}$,优选为 $\geq 120^\circ\text{C}$,更优为 $\geq 140^\circ\text{C}$,更更优为 $\geq 160^\circ\text{C}$,最优为 $\geq 180^\circ\text{C}$ 。

[0103] 在一个优先的实施例中,按照本发明的高聚物的分子量分布(PDI)取值范围优选为1~5;较优选为1~4;更优选为1~3,更更优选为1~2,最优为1~1.5。

[0104] 在一个优先的实施例中,按照本发明的高聚物的重均分子量(Mw)取值范围优选为1万~100万;较优选为5万~50万;更优选为10万~40万,更更优选为15万~30万,最优选为20万~25万。

[0105] 下面对荧光发光材料或单重态发光体,磷光发光材料或三重态发光体,和TADF材料作一些较详细的描述(但不限于此)。

[0106] 1.单重态发光体(Singlet Emitter)

[0107] 单重态发光体往往有较长的共轭 π 电子系统。迄今,已有许多例子,例如在JP2913116B和W02001021729A1中公开的苯乙烯胺及其衍生物,在W02008/006449和W02007/140847中公开的茚并茇及其衍生物及在US7233019、KR2006-0006760中公开的茈的三芳胺衍生物。

[0108] 在一个优先的实施方案中,单重态发光体可选自一元苯乙烯胺,二元苯乙烯胺,三元苯乙烯胺,四元苯乙烯胺,苯乙烯膦,苯乙烯醚和芳胺。

[0109] 一个一元苯乙烯胺是指一化合物,它包含一个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个二元苯乙烯胺是指一化合物,它包含二个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个三元苯乙烯胺是指一化合物,它包含三个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个四元苯乙烯胺是指一化合物,它包含四个无取代或取代的苯乙烯基组和至少一个胺,最好是芳香胺。一个优选的苯乙烯是二苯乙烯,其可能会进一步被取代。相应的膦类和醚类的定义与胺类相似。芳基胺或芳香胺是指一种化合物,包含三个直接联接氮的无取代或取代的芳香环或杂环系统。这些芳香族或杂环的环系统中至少有一个优先选于稠环系统,并最好有至少14个芳香环原子。其中优选的例子有芳香葱胺,芳香葱二胺,芳香茈胺,芳香茈二胺,芳香屈胺和芳香屈二胺。一个芳香葱胺是指一化合物,其中一个二元芳基胺基团直接联到葱上,最好是在9的位置上。一个芳香葱二胺是指一化合物,其中二个二元芳基胺基团直接联到葱上,最好是在9,10的位置上。芳香茈胺,芳香茈二胺,芳香屈胺和芳香屈二胺的定义类似,其中二元芳基胺基团最好联到茈的1或1,6位置上。

[0110] 基于乙烯胺及芳胺的单重态发光体的例子,也是优选的例子,可在下述专利文件中找到:W0 2006/000388,W0 2006/058737,W0 2006/000389,W0 2007/065549,W0 2007/115610,US 7250532 B2,DE 102005058557 A1,CN 1583691 A,JP 08053397 A,US 6251531 B1,US 2006/210830 A,EP 1957606 A1和US 2008/0113101 A1特此上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0111] 基于均二苯乙烯极其衍生物的单重态发光体的例子有US 5121029。

[0112] 进一步的优选的单重态发光体可选于茚并茇-胺和茚并茇-二胺,如W0 2006/122630所公开的,苯并茚并茇-胺和苯并茚并茇-二胺,如W0 2008/006449所公开的,二苯并茚并茇-胺和二苯并茚并茇-二胺,如W02007/140847所公开的。

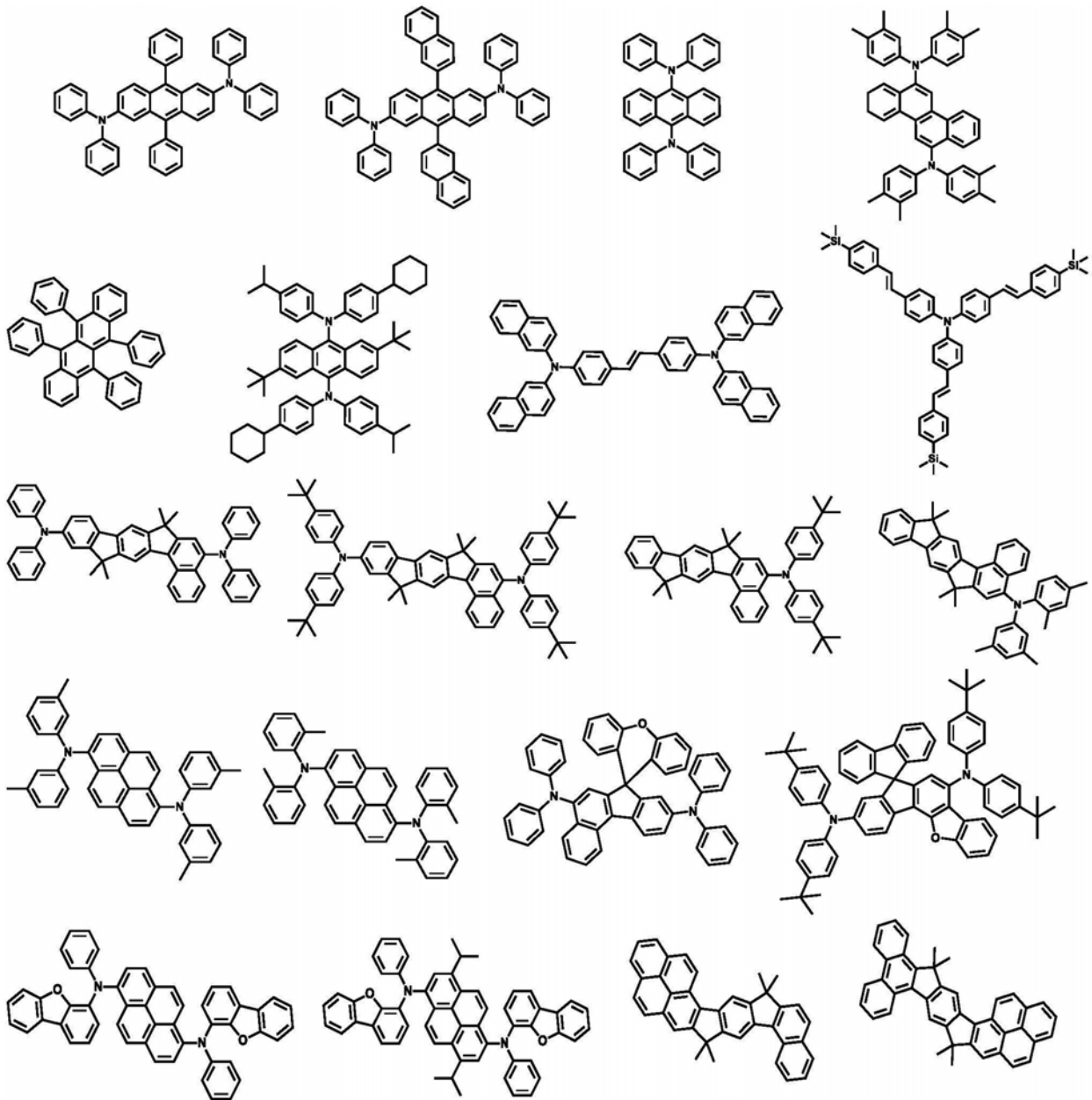
[0113] 进一步优选的单重态发光体可选于基于茇的稠环体系,如US2015333277A1、US2016099411A1、US2016204355A1所公开的。

[0114] 更加优选的单重态发光体可选于茈的衍生物,如US2013175509A1所公开的结构;茈的三芳胺衍生物,如CN102232068B所公开的含有二苯并咪喃单元的茈的三芳胺衍生物;其它具有特定结构的茈的三芳胺衍生物,如CN105085334A、CN105037173A所公开的。其他可

用作单重态发光体的材料有多环芳烃化合物,特别是如下化合物的衍生物:蒽如9,10-二(2-萘并蒽),萘,四苯,氧杂蒽,菲,芘(如2,5,8,11-四-t-丁基芘),茚并芘,苯撑如(4,4'-双(9-乙基-3-咪唑乙烯基)-1,1'-联苯),二茚并芘,十环烯,六苯并苯,芴,螺二芴,芳基芘(如US20060222886),亚芳香基乙烯(如US5121029,US5130603),环戊二烯如四苯基环戊二烯,红荧烯,香豆素,若丹明,喹吖啶酮,吡喃如4(二氰基亚甲基)-6-(4-对二甲氨基苯乙烯基-2-甲基)-4H-吡喃(DCM),噻喃,双(吡嗪基)亚胺硼化合物(US 2007/0092753 A1),双(吡嗪基)亚甲基化合物,carbostyryl化合物,噁嗪酮,苯并恶唑,苯并噻唑,苯并咪唑及吡咯并吡咯二酮。一些单重态发光体的材料可在下述专利文件中找到:US 20070252517 A1,US 4769292,US 6020078,US 2007/0252517 A1,US 2007/0252517 A1。特此将上述列出的专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0115] 在下面的表中列出一些合适的单重态发光体的例子:

[0116]



[0117] 2.三重态发光体(Triplet Emitter)

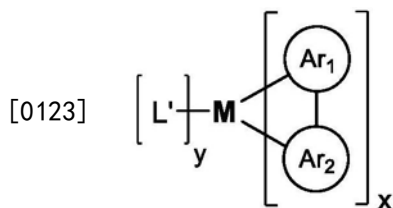
[0118] 三重态发光体也称磷光发光体。在一个优先的实施方案中,三重态发光体是有通式 $M(L)_n$ 的金属络合物,其中M是一金属原子,L每次出现时可以是相同或不同,是一有机配体,它通过一个或多个位置键接或配位连接到金属原子M上,n是一个大于1的整数,较好选是1,2,3,4,5或6。可选地,这些金属络合物通过一个或多个位置联接到一个聚合物上,最好是通过有机配体。

[0119] 在一个优先的实施方案中,金属原子M选于过渡金属元素或镧系元素或铜系元素,优先选择Ir,Pt,Pd,Au,Rh,Ru,Os,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Re,Cu或Ag,特别优先选择Os,Ir,Ru,Rh,Re,Pd,Au或Pt。

[0120] 优先地,三重态发光体包含有螯合配体,即配体,通过至少两个结合点与金属配位,特别优先考虑的是三重态发光体包含有两个或三个相同或不同的双齿或多齿配体。螯合配体有利于提高金属络合物的稳定性。

[0121] 有机配体的例子可选自苯基吡啶衍生物,7,8-苯并喹啉衍生物,2-(2-噻吩基)吡啶衍生物,2-(1-萘基)吡啶衍生物,或2-苯基喹啉衍生物。所有这些有机配体都可能被取代,例如被含氟或三氟甲基取代。辅助配体可优先选自乙酸丙酮或苦味酸。

[0122] 在一个优先的实施方案中,可用作三重态发光体的金属络合物有如下形式:



[0124] 其中M是一金属,选于过渡金属元素或镧系或铜系元素,特别优先的是Ir,Pt,Au;

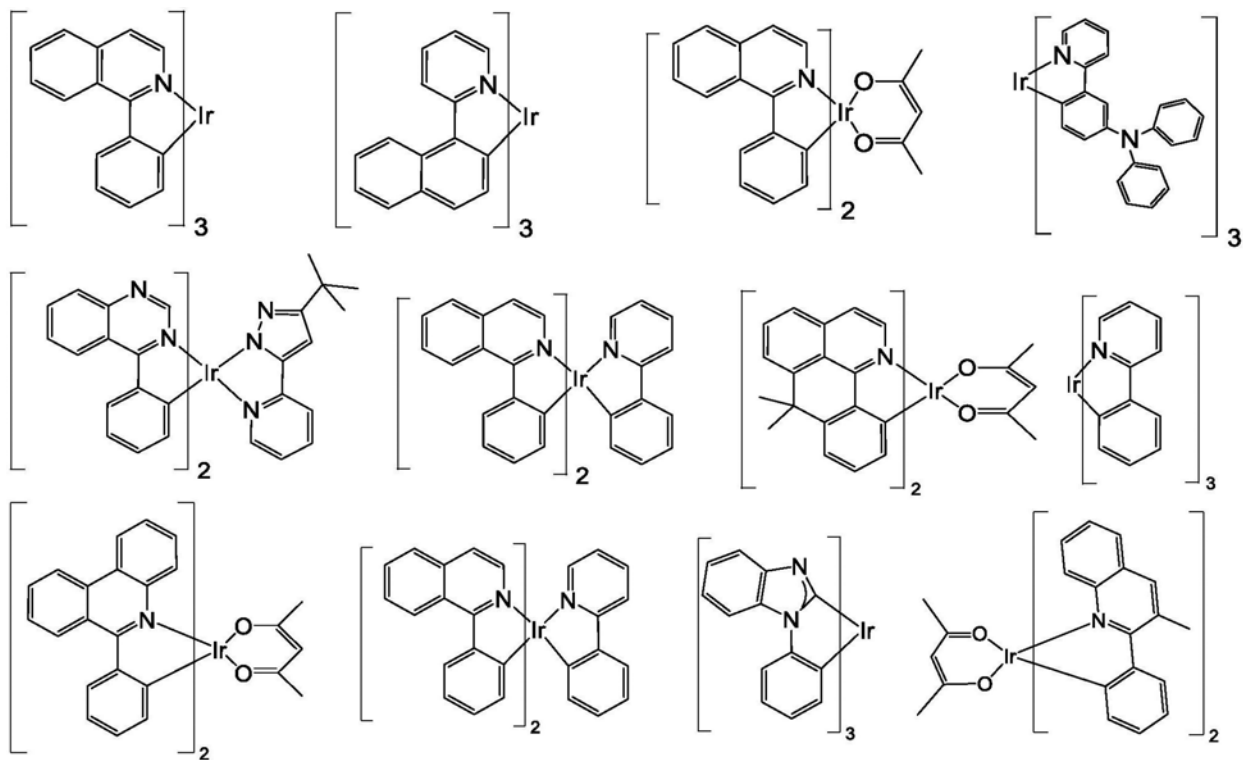
[0125] Ar_1 每次出现时可以是相同或不同,是一个环状基团,其中至少包含有一个施主原子,即有一孤对电子的原子,如氮或磷,通过它环状基团与金属配位连接; Ar_2 每次出现时可以是相同或不同,是一个环状基团,其中至少包含有一个C原子,通过它环状基团与金属连接; Ar_1 和 Ar_2 由共价键联接在一起,可各自携带一个或多个取代基团,它们也可再通过取代基团联接在一起; L' 每次出现时可以是相同或不同,是一个双齿螯合的辅助配体,最好是单阴离子双齿螯合配体;x可以是0,1,2或3,优先地是2或3;y可以是0,1,2或3,优先地是1或0。

[0126] 一些三重态发光体的材料极其应用的例子可在下述专利文件和文献中找到:WO 200070655,WO 200141512,WO 200202714,WO 200215645,EP 1191613,EP 1191612,EP 1191614,WO 2005033244,WO 2005019373,US 2005/0258742,WO 2009146770,WO 2010015307,WO 2010031485,WO 2010054731,WO 2010054728,WO 2010086089,WO 2010099852,WO 2010102709,US 20070087219 A1,US 20090061681 A1,US 20010053462 A1,Baldo,Thompson et al.Nature 403,(2000),750-753,US 20090061681 A1,US 20090061681 A1,Adachi et al.Appl.Phys.Lett.78(2001),1622-1624,J.Kido et al.Appl.Phys.Lett.65(1994),2124,Kido et al.Chem.Lett.657,1990,US 2007/0252517 A1,Johnson et al.,JACS 105,1983,1795,Wrighton,JACS 96,1974,998,Ma et al.,Synth.Metals 94,1998,245,US 6824895,US 7029766,US 6835469,US 6830828,US 20010053462 A1,WO 2007095118 A1,US 2012004407A1,WO 2012007088A1,

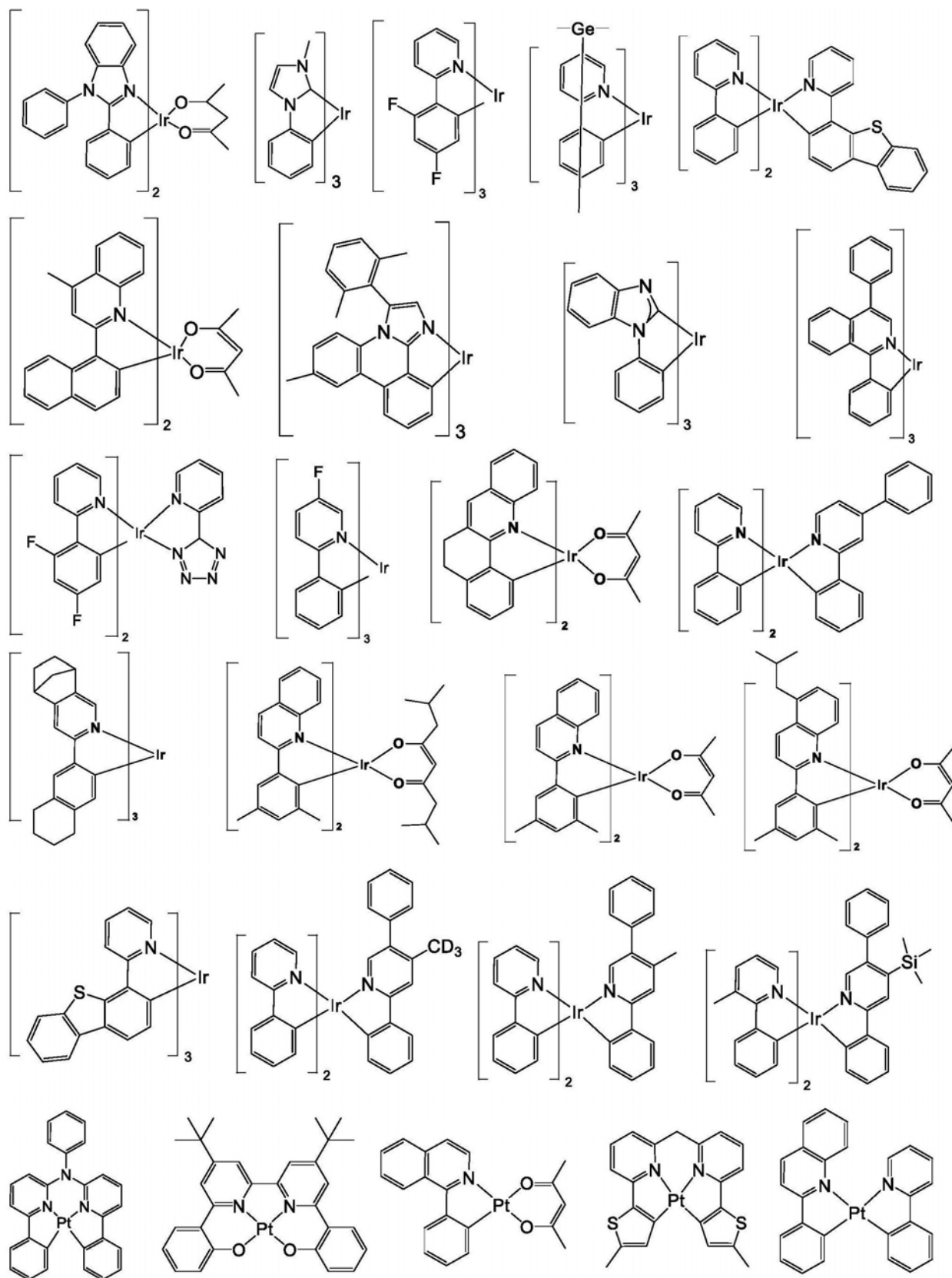
WO2012007087A1, WO 2012007086A1, US 2008027220A1, WO 2011157339A1, CN 102282150A, WO 2009118087A1, WO 2013107487A1, WO 2013094620A1, WO 2013174471A1, WO 2014031977A1, WO 2014112450A1, WO 2014007565A1, WO 2014038456A1, WO 2014024131A1, WO 2014008982A1, WO2014023377A1。特此将上述列出的专利文件和文献中的全部内容并入本文作为参考。

[0127] 在下面的表中列出一些合适的三重态发光体的例子：

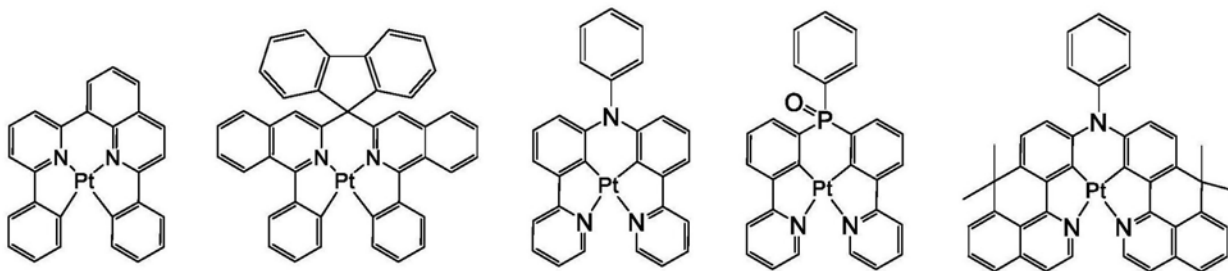
[0128]



[0129]



[0130]

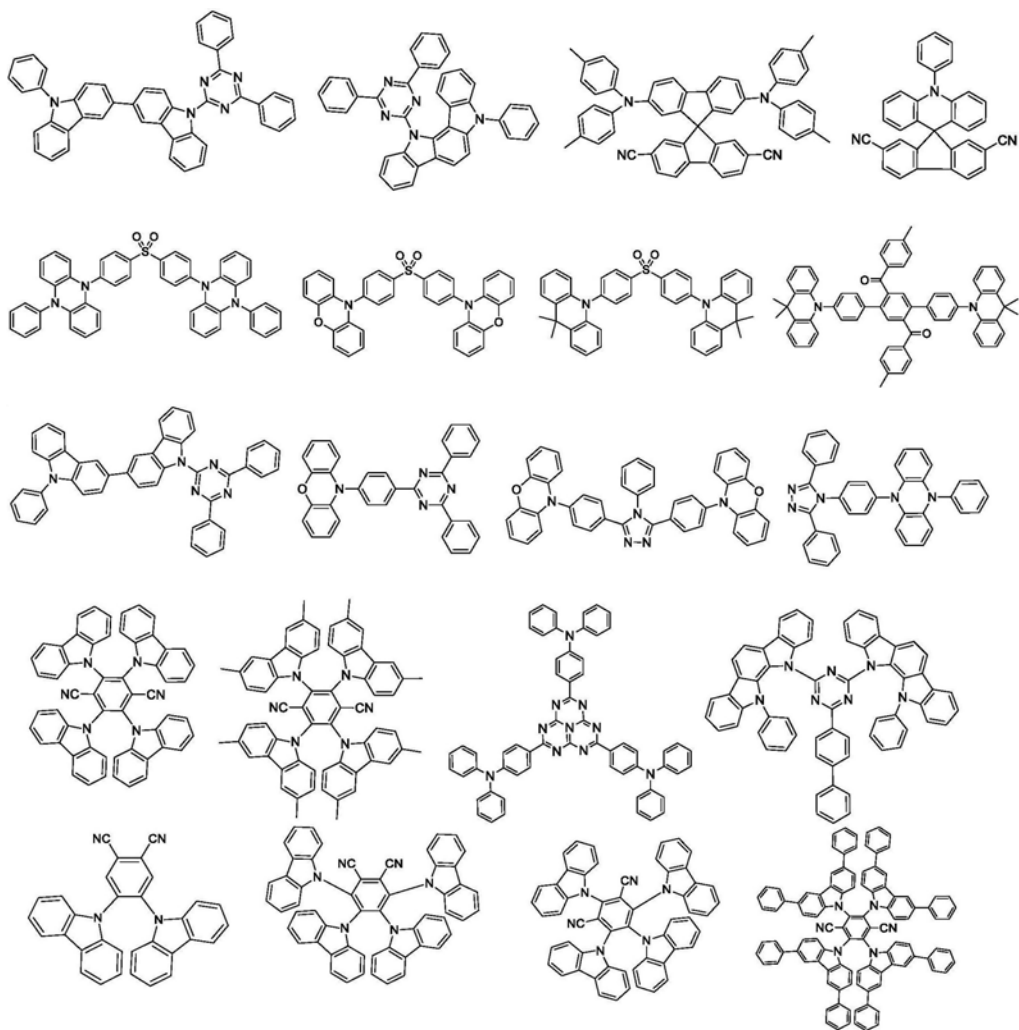


[0131] 3. 热激活延迟荧光发光材料 (TADF) :

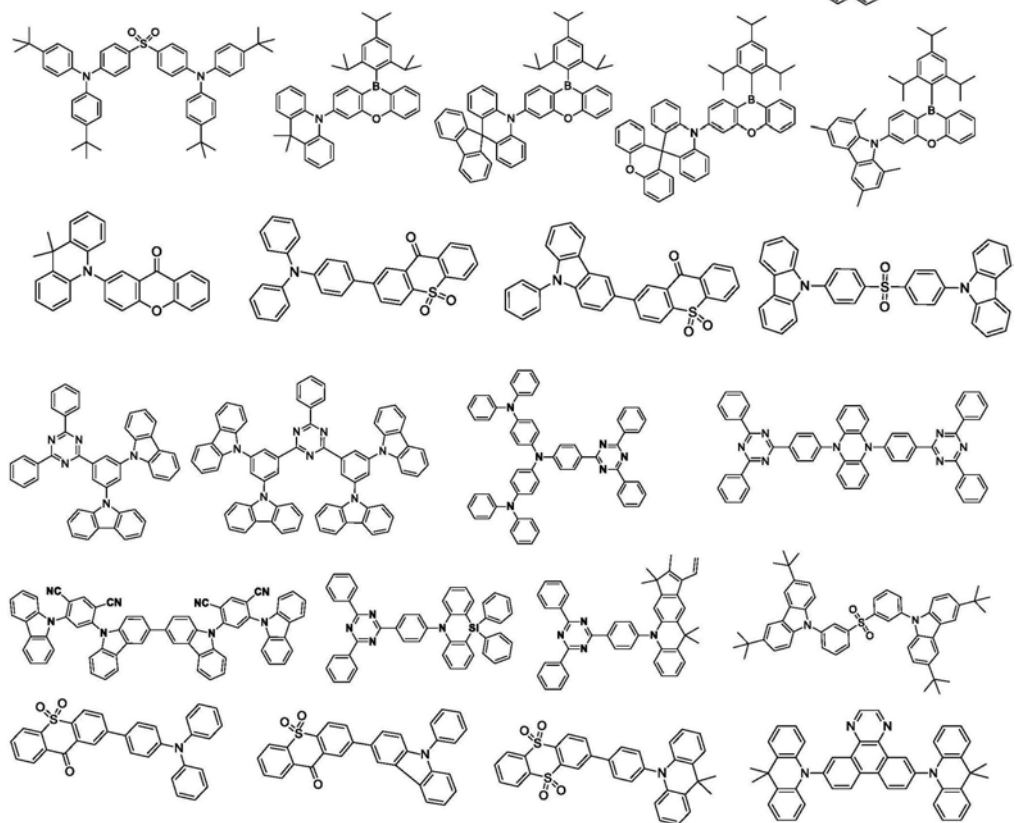
[0132] 传统有机荧光材料只能利用电激发形成的25%单线态激子发光,器件的内量子效率较低(最高为25%)。尽管磷光材料由于重原子中心强的自旋-轨道耦合增强了系间穿越,可以有效利用电激发形成的单线态激子和三线态激子发光,使器件的内量子效率达到100%。但磷光材料昂贵,材料稳定性差,器件效率滚降严重等问题限制了其在OLED中的应用。热激活延迟荧光发光材料是继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第三代有机发光材料。该类材料一般具有小的单线态-三线态能级差(ΔE_{st}),三线态激子可以通过反系间穿越转变成单线态激子发光。这可以充分利用电激发下形成的单线态激子和三线态激子。器件内量子效率可达到100%。同时材料结构可控,性质稳定,价格便宜无需要贵金属,在OLED领域的应用前景广阔。

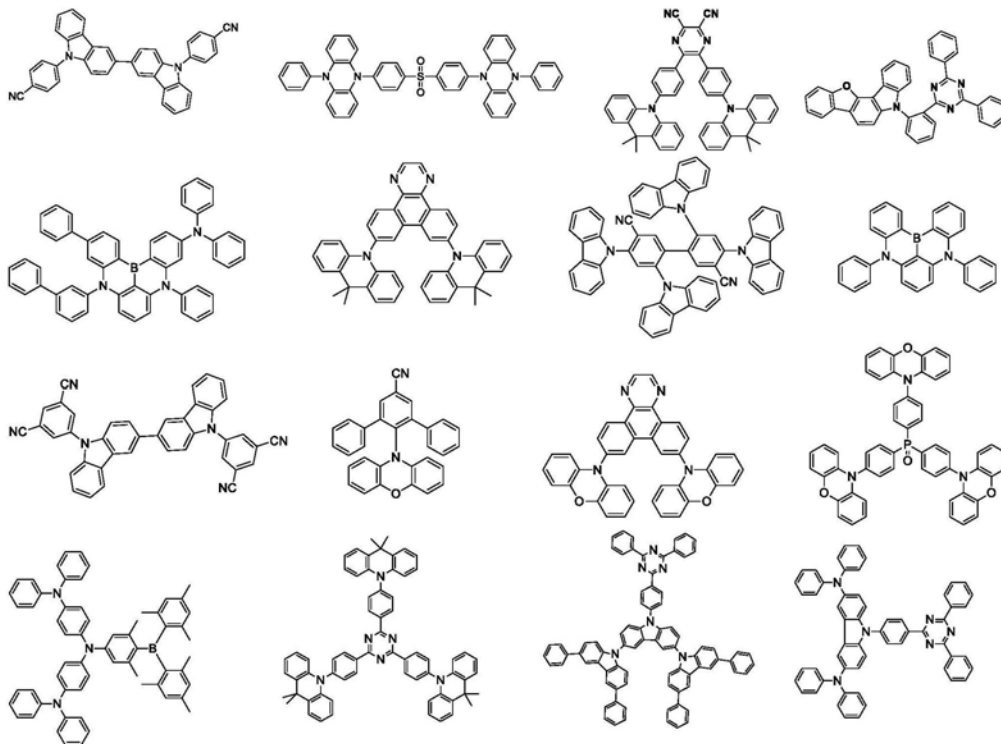
[0133] TADF材料需要具有较小的单线态-三线态能级差,较好是 $\Delta E_{st} < 0.3\text{eV}$,次好是 $\Delta E_{st} < 0.25\text{eV}$,更好是 $\Delta E_{st} < 0.20\text{eV}$,最好是 $\Delta E_{st} < 0.1\text{eV}$ 。在一个优先的实施方案中,TADF材料有比较小的 ΔE_{st} ,在另一个优先的实施方案中,TADF有较好的荧光量子效率。一些TADF发光的材料可在下述专利文件中找到:CN103483332(A),TW201309696(A),TW201309778(A),TW201343874(A),TW201350558(A),US20120217869(A1),W02013133359(A1),W02013154064(A1),Adachi, et. al. Adv. Mater., 21, 2009, 4802, Adachi, et. al. Appl. Phys. Lett., 98, 2011, 083302, Adachi, et. al. Appl. Phys. Lett., 101, 2012, 093306, Adachi, et. al. Chem. Commun., 48, 2012, 11392, Adachi, et. al. Nature Photonics, 6, 2012, 253, Adachi, et. al. Nature, 492, 2012, 234, Adachi, et. al. J. Am. Chem. Soc., 134, 2012, 14706, Adachi, et. al. Angew. Chem. Int. Ed., 51, 2012, 11311, Adachi, et. al. Chem. Commun., 48, 2012, 9580, Adachi, et. al. Chem. Commun., 48, 2013, 10385, Adachi, et. al. Adv. Mater., 25, 2013, 3319, Adachi, et. al. Adv. Mater., 25, 2013, 3707, Adachi, et. al. Chem. Mater., 25, 2013, 3038, Adachi, et. al. Chem. Mater., 25, 2013, 3766, Adachi, et. al. J. Mater. Chem. C., 1, 2013, 4599, Adachi, et. al. J. Phys. Chem. A., 117, 2013, 5607, 特此将上述列出的专利或文章文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0134]



[0135]





[0136]

[0137] 本发明的一个目的是为蒸镀型OLED提供材料解决方案。

[0138] 在某些实施例中,上述有机混合物中的第一主体材料的分子量 $\leq 1100\text{g/mol}$,优选 $\leq 1000\text{g/mol}$,很优选 $\leq 950\text{g/mol}$,更优选 $\leq 900\text{g/mol}$,最优选 $\leq 800\text{g/mol}$ 。

[0139] 本发明的另一个目的是为印刷OLED提供材料解决方案。

[0140] 在某些实施例中,上述有机混合物中的第一主体材料的分子量 $\geq 700\text{g/mol}$,优选 $\geq 900\text{g/mol}$,很优选 $\geq 900\text{g/mol}$,更优选 $\geq 1000\text{g/mol}$,最优选 $\geq 1100\text{g/mol}$ 。

[0141] 在另一些实施例中,上述有机混合物中的第一主体材料,在 25°C 时,在甲苯中的溶解度 $\geq 10\text{mg/ml}$,优选 $\geq 15\text{mg/ml}$,最优选 $\geq 20\text{mg/ml}$ 。

[0142] 本发明还进一步涉及一种组合物或油墨,包含上述有机混合物或高聚物,及至少一种有机溶剂。

[0143] 用于印刷工艺时,油墨的粘度,表面张力是重要的参数。合适的油墨的表面张力参数适合于特定的基板和特定的印刷方法。

[0144] 在一个优选的实施例中,按照本发明的油墨在工作温度或在 25°C 下的表面张力约在 19dyne/cm 到 50dyne/cm 范围;更好是在 22dyne/cm 到 35dyne/cm 范围;最好是在 25dyne/cm 到 33dyne/cm 范围。

[0145] 在另一个优选的实施例中,按照本发明的油墨在工作温度或 25°C 下的粘度约在 1cps 到 100cps 范围;较好是在 1cps 到 50cps 范围;更好是在 1.5cps 到 20cps 范围;最好是在 4.0cps 到 20cps 范围。如此配制的组合物将便于喷墨印刷。

[0146] 粘度可以通过不同的方法调节,如通过合适的溶剂选取和油墨中功能材料的浓度。按照本发明的包含有所述地金属有机配合物或高聚物的油墨可方便人们将印刷油墨按照所用的印刷方法在适当的范围调节。一般地,按照本发明的组合物包含的功能材料的重量比为 $0.3\% \sim 30\text{wt}\%$ 范围,较好的为 $0.5\% \sim 20\text{wt}\%$ 范围,更好的为 $0.5\% \sim 15\text{wt}\%$ 范围,更更好的为 $0.5\% \sim 10\text{wt}\%$ 范围,最好的为 $1\% \sim 5\text{wt}\%$ 范围。

[0147] 在一些实施例中,按照本发明的油墨,所述的至少一种的有机溶剂选自基于芳族或杂芳族的溶剂,特别是脂肪族链/环取代的芳族溶剂、或芳族酮溶剂,或芳族醚溶剂。

[0148] 适合本发明的溶剂的例子有,但不限于:基于芳族或杂芳族的溶剂:对二异丙基苯、戊苯、四氢萘、环己基苯、氯萘、1,4-二甲基萘、3-异丙基联苯、对甲基异丙苯、二戊苯、三戊苯、戊基甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、邻二乙苯、间二乙苯、对二乙苯、1,2,3,4-四甲苯、1,2,3,5-四甲苯、1,2,4,5-四甲苯、丁苯、十二烷基苯、二己基苯、二丁基苯、对二异丙基苯、1-甲氧基萘、环己基苯、二甲基萘、3-异丙基联苯、对甲基异丙苯、1-甲基萘、1,2,4-三氯苯、1,3-二丙氧基苯、4,4-二氟二苯甲烷、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、二苯甲烷、2-苯基吡啶、3-苯基吡啶、N-甲基二苯胺、4-异丙基联苯、二氯二苯甲烷、4-(3-苯基丙基)吡啶、苯甲酸苄酯、1,1-双(3,4-二甲基苯基)乙烷、2-异丙基萘、二苄醚等;基于酮的溶剂:1-四氢萘酮,2-四氢萘酮,2-(苯基环氧)四氢萘酮,6-(甲氧基)四氢萘酮,苯乙酮、苯丙酮、二苯甲酮、及它们的衍生物,如4-甲基苯乙酮、3-甲基苯乙酮、2-甲基苯乙酮、4-甲基苯丙酮、3-甲基苯丙酮、2-甲基苯丙酮,异佛尔酮、2,6,8-三甲基-4-壬酮、葑酮、2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、2,5-己二酮、佛尔酮、二正戊基酮;芳族醚溶剂:3-苯氧基甲苯、丁氧基苯、苄基丁基苯、对茴香醛二甲基乙缩醛、四氢-2-苯氧基-2H-吡喃、1,2-二甲氧基-4-(1-丙烯基)苯、1,4-苯并二噁烷、1,3-二丙基苯、2,5-二甲氧基甲苯、4-乙基苯乙醚、1,2,4-三甲氧基苯、4-(1-丙烯基)-1,2-二甲氧基苯、1,3-二甲氧基苯、缩水甘油基苯基醚、二苄基醚、4-叔丁基茴香醚、反式-对丙烯基茴香醚、1,2-二甲氧基苯、1-甲氧基萘、二苄醚、2-苯氧基甲醚、2-苯氧基四氢呋喃、乙基-2-萘基醚、戊醚c己醚、二辛醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇丁基甲醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇乙基甲醚、三乙二醇丁基甲醚、三丙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚;酯溶剂:辛酸烷酯、癸二酸烷酯、硬脂酸烷酯、苯甲酸烷酯、苯乙酸烷酯、肉桂酸烷酯、草酸烷酯、马来酸烷酯、烷内酯、油酸烷酯等。

[0149] 进一步,按照本发明的油墨,所述的至少一种的有机溶剂选自:脂肪族酮,例如,2-壬酮、3-壬酮、5-壬酮、2-癸酮、2,5-己二酮、2,6,8-三甲基-4-壬酮、佛尔酮、二正戊基酮等;或脂肪族醚,例如,戊醚、己醚、二辛醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇丁基甲醚、二乙二醇二丁醚、三乙二醇二甲醚、三乙二醇乙基甲醚、三乙二醇丁基甲醚、三丙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚等。

[0150] 在另一些实施例中,所述的印刷油墨进一步包含有另一种有机溶剂。另一种有机溶剂的例子包括(但不限于):甲醇、乙醇、2-甲氧基乙醇、二氯甲烷、三氯甲烷、氯苯、邻二氯苯、四氢呋喃、苯甲醚、吗啉、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、1,4-二氧杂环己烷、丙酮、甲基乙基酮、1,2-二氯乙烷、3-苯氧基甲苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、醋酸乙酯、醋酸丁酯、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、四氢萘、萘烷、茛和/或它们的混合物。

[0151] 在一个优选的实施方案中,按照本发明的有机组合物是一溶液。

[0152] 在另一个优选的实施方案中,按照本发明的有机组合物是一悬浮液。

[0153] 按照本发明的组合物中可以包括0.01至20wt%的按照本发明的有机化合物或其混合物,较好的是0.1至15wt%,更好的是0.2至10wt%,最好的是0.25至5wt%的有机化合物或其混合物。

[0154] 本发明还涉及所述组合物作为涂料或印刷油墨在制备有机电子器件时的用途,特

别优选的是通过打印或涂布的制备方法。

[0155] 其中,适合的打印或涂布技术包括(但不限于)喷墨打印,喷印(Nozzle Printing),活版印刷,丝网印刷,浸涂,旋转涂布,刮刀涂布,辊筒印花,扭转辊印刷,平版印刷,柔版印刷,轮转印刷,喷涂,刷涂或移印,狭缝型挤压式涂布等。首选的是喷墨印刷,喷印及凹版印刷。溶液或悬浮液可以另外包括一个或多个组份例如表面活性化合物,润滑剂,润湿剂,分散剂,疏水剂,粘接剂等,用于调节粘度,成膜性能,提高附着性等。有关打印技术,及其对有关溶液的相关要求,如溶剂及浓度,粘度等,的详细信息请参见Helmut Kipphan主编的《印刷媒体手册:技术和生产方法》(Handbook of Print Media:Technologies and Production Methods),ISBN 3-540-67326-1。

[0156] 本发明还提供一种如上述有机混合物和高聚物的应用,即将所述有机混合物或高聚物应用于有机电子器件,所述的有机电子器件可选于,但不限于,有机发光二极管(OLED),有机光伏电池(OPV),有机发光电池(OLEEC),有机场效应管(OFET),有机发光场效应管,有机激光器,有机自旋电子器件,有机传感器及有机等离子激元发射二极管(Organic Plasmon Emitting Diode)等,特别优选的是有机电致发光器件,如OLED,OLEEC,有机发光场效应管。本发明实施例中,优选将上述有机混合物用于电致发光器件的发光层。

[0157] 本发明进一步涉及一种有机电子器件,至少包含一种如上所述的上述有机混合物或上述高聚物。一般的,此种有机电子器件至少包含一个阴极,一个阳极及位于阴极和阳极之间的一个功能层,其中所述的功能层中至少包含一种如上所述的有机化合物或高聚物。所述的有机电子器件可选于,但不限于,有机发光二极管(OLED),有机光伏电池(OPV),有机发光电池(OLEEC),有机场效应管(OFET),有机发光场效应管,有机激光器,有机自旋电子器件,有机传感器及有机等离子激元发射二极管(Organic Plasmon Emitting Diode)等,特别优选的是有机电致发光器件,如OLED,OLEEC,有机发光场效应管。

[0158] 在某些特别优先的实施例中,所述的电致发光器件,其发光层包含上述有机混合物,具体地,包含第一主体材料和磷光发光体,或包含第一主体材料和第二主体材料,或包含第一主体材料、磷光发光体和第二主体材料。

[0159] 在以上所述的电致发光器件,特别是OLED中,包括一基片,一阳极,至少一发光层,一阴极。

[0160] 基片可以是不透明或透明。一个透明的基板可以用来制造一个透明的发光元器件。

[0161] 例如可参见,Bulovic等Nature 1996,380,p29,和Gu等,Appl.Phys.Lett.1996,68,p2606。基片可以是刚性的或弹性的。基片可以是塑料,金属,半导体晶片或玻璃。最好是基片有一个平滑的表面。无表面缺陷的基板是特别理想的选择。在一个优选的实施例中,基片是柔性的,可选于聚合物薄膜或塑料,其玻璃化温度 T_g 为 150°C 以上,较好是超过 200°C ,更好是超过 250°C ,最好是超过 300°C 。合适的柔性基板的例子有聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(PET)和聚乙二醇(2,6-萘)(PEN)。

[0162] 阳极可包括一导电金属或金属氧化物,或导电聚合物。阳极可以容易地注入空穴到空穴注入层(HIL)或空穴传输层(HTL)或发光层中。在一个的实施例中,阳极的功函数和发光层中的发光体或作为HIL或HTL或电子阻挡层(EBL)的p型半导体材料的HOMO能级或价带能级的差的绝对值小于 0.5eV ,较好是小于 0.3eV ,最好是小于 0.2eV 。阳极材料的例子包

包括但不限于:Al、Cu、Au、Ag、Mg、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO、铝掺杂氧化锌(AZO)等。其他合适的阳极材料是已知的,本领域普通技术人员可容易地选择使用。阳极材料可以使用任何合适的技术沉积,如一合适的物理气相沉积法,包括射频磁控溅射,真空热蒸发,电子束(e-beam)等。在某些实施例中,阳极是图案结构化的。图案化的ITO导电基板可在市场上买到,并且可以用来制备根据本发明的器件。

[0163] 阴极可包括一导电金属或金属氧化物。阴极可以容易地注入电子到EIL或ETL或直接到发光层中。在一个的实施例中,阴极的功函数和发光层中发光体或作为电子注入层(EIL)或电子传输层(ETL)或空穴阻挡层(HBL)的n型半导体材料的LUMO能级或导带能级的差的绝对值小于0.5eV,较好是小于0.3eV,最好是小于0.2eV。原则上,所有可用作OLED的阴极的材料都可能作为本发明器件的阴极材料。阴极材料的例子包括但不限于:Al、Au、Ag、Ca、Ba、Mg、LiF/Al、MgAg合金、BaF₂/Al、Cu、Fe、Co、Ni、Mn、Pd、Pt、ITO等。阴极材料可以使用任何合适的技术沉积,如一合适的物理气相沉积法,包括射频磁控溅射,真空热蒸发,电子束(e-beam)等。

[0164] OLED还可以包含其他功能层,如空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子阻挡层(EBL)、电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)、空穴阻挡层(HBL)。适合用于这些功能层中的材料在上面及在W02010135519A1、US20090134784A1和W02011110277A1中有详细的描述,特此将此3篇专利文件中的全部内容并入本文作为参考。

[0165] 在一个优选的实施例中,按照本发明的发光器件中,其发光层是通过按照本发明的组合物制备而成。

[0166] 按照本发明的发光器件,其发光波长在300到1000nm之间,较好的是在350到900nm之间,更好的是在400到800nm之间。

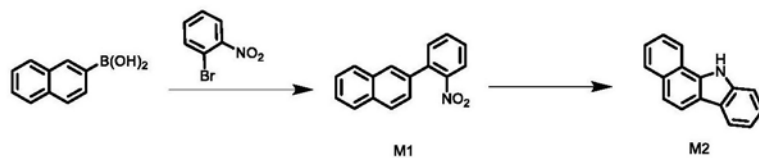
[0167] 本发明还涉及按照本发明的有机电子器件在各种电子设备中的应用,包括但不限于,显示设备,照明设备,光源,传感器等等。

[0168] 本发明还涉及包含有按照本发明的有机电子器件的电子设备,包括但不限于,显示设备,照明设备,光源,传感器等等。

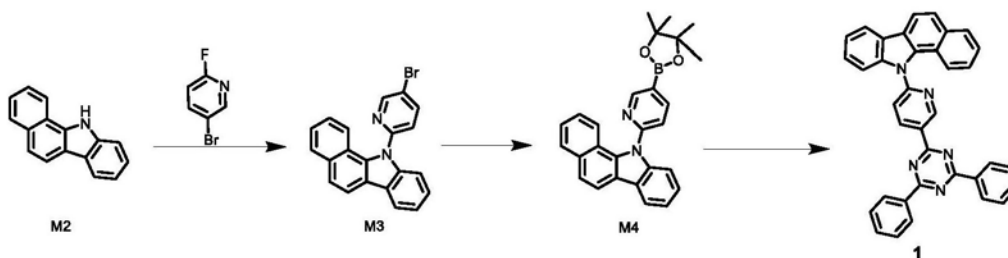
[0169] 下面将结合优选实施例对本发明进行了说明,但本发明并不局限于下述实施例,应当理解,所附权利要求概括了本发明的范围在本发明构思的引导下本领域的技术人员应意识到,对本发明的各实施例所进行的一定的改变,都将被本发明的权利要求书的精神和范围所覆盖。

[0170] 具体实施例

[0171] 实施例1



[0172]



[0173] M1的合成:将174g邻硝基溴苯、86g萘-2-硼酸,15g Pd(PPh₃)₄,138g碳酸钾溶于1200ml 1,4-二氧六环和200ml水的混合溶剂中,于氮气气氛下回流24h。旋干溶剂,二氯甲烷萃取有机物,水洗分液,柱层析得到中间体M1。MS(ASAP):249.08

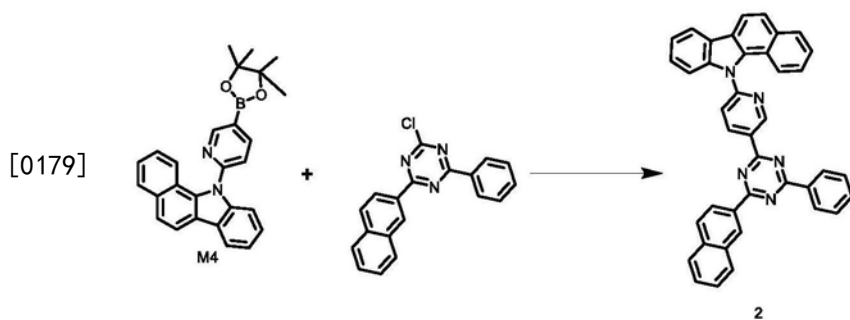
[0174] M2的合成:将91g中间体M1溶于600ml亚磷酸三乙酯中,于氮气气氛下,150℃搅拌12h。冷却后,减压蒸馏除去多余的亚磷酸三乙酯,剩余的浓缩溶液进行柱层析得到中间体M2。MS(ASAP):217.09

[0175] M3的合成:将60.0g M2,146g 2-氟-5-溴吡啶,179g碳酸铯溶于1200ml干燥的DMF中,氮气气氛下120℃搅拌24h。减压蒸馏除去DMF,二氯甲烷萃取有机相并水洗分液,柱层析并重结晶得到中间体M3。MS(ASAP):373.25

[0176] M4的合成:将60.0g M3,11.0g联硼酸频哪醇酯,5.8g Pd(dppf)Cl₂,8.2g醋酸钾溶于1200ml 1,4-二氧六环中,氮气气氛下100℃反应12h。旋蒸除去溶剂,二氯甲烷萃取并水洗分液,柱层析并重结晶得到中间体M4。MS(ASAP):420.32

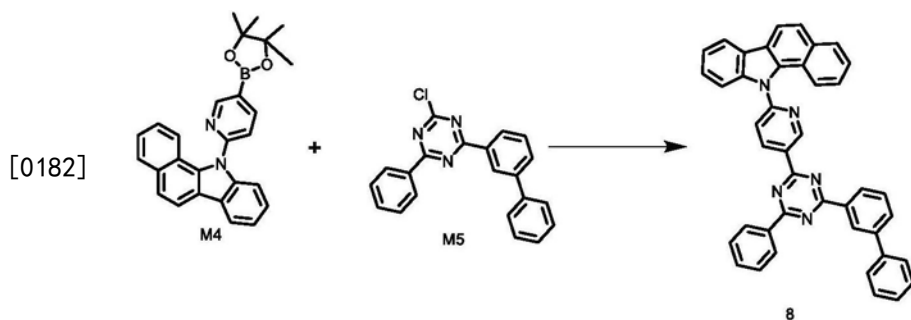
[0177] 材料1的合成:将25.8g中间体M4,33.0g 4,6-二苯基-2-氯-1,3,5-三嗪,3.2g Pd(PPh₃)₄,17g碳酸钾溶于700ml 1,4-二氧六环和120ml水的混合溶剂中,在氮气气氛下100℃反应12h。旋蒸除去溶剂,二氯甲烷萃取并水洗分液,重结晶得到材料1。MS(ASAP):525.62.

[0178] 实施例2



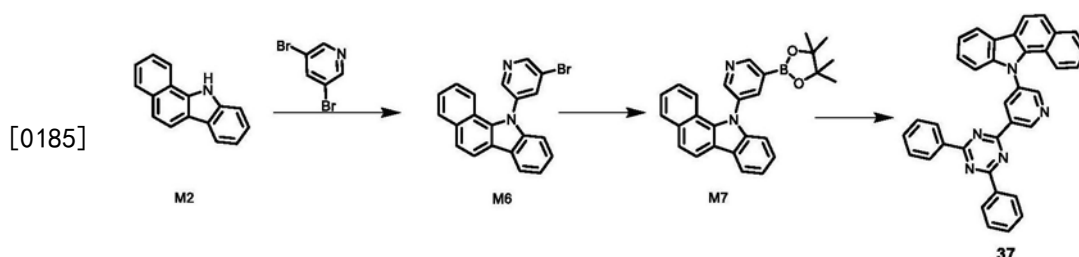
[0180] 材料2的合成:材料2的合成参照材料1,不同之处在于将4,6-二苯基-2-氯-1,3,5-三嗪换成2-氯-4-(2-萘基)-6-苯基-1,3,5-三嗪。MS(ASAP):575.68.

[0181] 实施例3



[0183] 材料8的合成:材料8的合成参照材料1,不同之处在于将4,6-二苯基-2-氯-1,3,5-三嗪换成M5。MS (ASAP) :601.71.

[0184] 实施例4

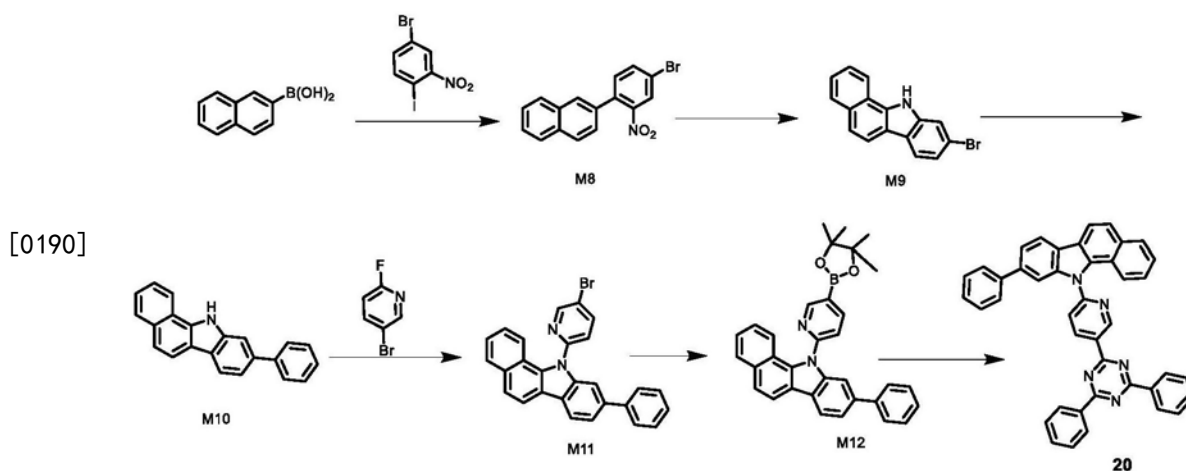


[0186] M6的合成:将30.0g M2、32.0g 3,5-二溴吡啶、1.5g Pd(OAc)₂、10ml 10%浓度的三叔丁基膦溶于300ml干燥的甲苯中,于氮气气氛中回流12h。旋蒸除去溶剂,二氯甲烷萃取,水洗分液,柱层析得到中间体M6。MS (ASAP) :373.25

[0187] M7的合成:将15.0g中间体M6、16.5g联硼酸频哪醇酯、1.5g Pd(dppf)Cl₂、27.8g醋酸钾溶于200ml 1,4-二氧六环中,在氮气气氛中100℃搅拌12h。旋蒸除去溶剂,乙酸乙酯萃取,水洗分液,柱层析得到中间体M7。MS (ASAP) :420.26

[0188] 材料37的合成:将5g中间体M7,3.8g 4,6-二苯基-2-氯-1,3,5-三嗪,600mg Pd(PPh₃)₄,3.3g碳酸钾溶于100ml 1,4-二氧六环和20ml水的混合溶剂中,在氮气气氛下100℃反应12h。旋蒸除去溶剂,二氯甲烷萃取并水洗分液,重结晶得到材料37。MS (ASAP) :525.62.

[0189] 实施例5



[0191] M8的合成:将55.0g 4-溴-1-碘-2-硝基苯、22.0g萘-2-硼酸,6.0g Pd(PPh₃)₄,47.0g K₂CO₃溶于600ml 1,4-二氧六环和100ml水的混合溶剂中,于氮气气氛下回流24h。旋干溶剂,二氯甲烷萃取有机物,水洗分液,柱层析得到中间体M8。MS (ASAP) :328.17

[0192] M9的合成:将30g中间体M8溶于500ml亚磷酸三乙酯中,于氮气气氛下,150℃搅拌12h。冷却后,减压蒸馏除去多余的亚磷酸三乙酯,剩余的浓缩溶液进行柱层析得到中间体M9。MS (ASAP):296.17

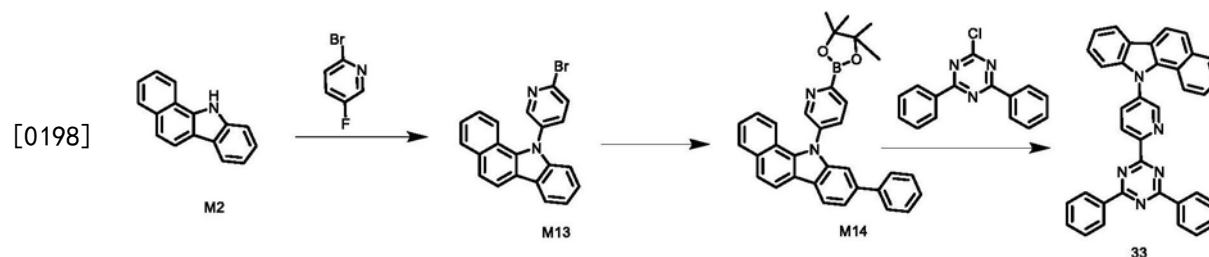
[0193] M10的合成:将24.0g中间体M9,11.9g苯硼酸,3.5g Pd(PPh₃)₄,22.5g碳酸钾溶于500ml 1,4-二氧六环和100ml水的混合溶剂中,在氮气气氛下100℃反应12h。旋蒸除去溶剂,二氯甲烷萃取并水洗分液,重结晶得到M10。MS (ASAP):293.37.

[0194] M11的合成:将19.5g M10,34.8g 2-氟-5-溴吡啶,43.0g碳酸铯溶于600ml干燥的DMF中,氮气气氛下140℃搅拌24h。减压蒸馏除去DMF,二氯甲烷萃取有机相并水洗分液,柱层析重结晶得到中间体M11。MS (ASAP):449.35

[0195] M12的合成:将12.6g M11,11.0g联硼酸频哪醇酯,1.4g Pd(dppf)Cl₂,19.3g醋酸钾溶于200ml 1,4-二氧六环和20ml水的混合溶剂中,氮气气氛下100℃反应12h。旋蒸除去溶剂,二氯甲烷萃取并水洗分液,重结晶得到中间体M12。MS (ASAP):496.42

[0196] 材料20的合成:将6.0g中间体M12,3.8g 4,6-二苯基-2-氯-1,3,5-三嗪,700mg Pd(PPh₃)₄,3.4g碳酸钾溶于200ml 1,4-二氧六环和40ml水的混合溶剂中,在氮气气氛下100℃反应12h。旋蒸除去溶剂,二氯甲烷萃取并水洗分液,重结晶得到材料20。MS (ASAP):601.71

[0197] 实施例6



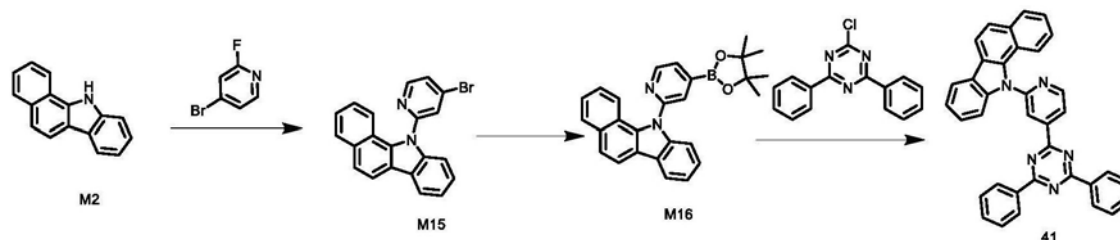
[0199] 中间体M13的合成参照实施例1中M3的合成,不同之处在于将2-氟-5-溴吡啶替换为2-溴-5-氟吡啶。MS (ASAP):373.25

[0200] 中间体M14的合成参照实施例1中M4的合成,不同之处在于将M3替换为M13。MS (ASAP):496.42

[0201] 化合物33的合成参照实施例1中化合物1的合成,不同之处在于将中间体M4替换为中间体M14。MS (ASAP):525.62

[0202] 实施例7

[0203]



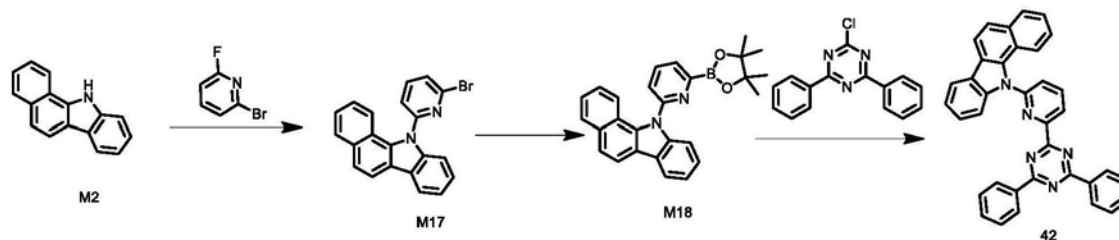
[0204] 中间体M15的合成参照实施例1中M3的合成,不同之处在于将2-氟-5-溴吡啶替换为2-氟-4-溴吡啶。MS (ASAP):373.25

[0205] 中间体M16的合成参照实施例1中M4的合成,不同之处在于将M3替换为M15。MS (ASAP):496.42

[0206] 化合物41的合成参照实施例1中化合物1的合成,不同之处在于将中间体M4替换为中间体M16.MS (ASAP) :525.62

[0207] 实施例8

[0208]



[0209] 中间体M17的合成参照实施例1中M3的合成,不同之处在于将2-氟-5-溴吡啶替换为2-氟-6-溴吡啶.MS (ASAP) :373.25

[0210] 中间体M18的合成参照实施例1中M4的合成,不同之处在于将M3替换为M17.MS (ASAP) :496.42

[0211] 化合物42的合成参照实施例1中化合物1的合成,不同之处在于将中间体M4替换为中间体M18.MS (ASAP) :525.62

[0212] 有机化合物材料的能级可通过量子计算得到,比如利用TD-DFT(含时密度泛函理论)通过Gaussian09W(Gaussian Inc.),具体的模拟方法可参见W02011141110。首先用半经验方法“Ground State/Semi-empirical/Default Spin/AM1”(Charge 0/Spin Singlet)来优化分子几何结构,然后有机分子的能量结构由TD-DFT(含时密度泛函理论)方法算得“TD-SCF/DFT/Default Spin/B3PW91”与基组“6-31G(d)”(Charge 0/Spin Singlet)。HOMO和LUMO能级按照下面的校准公式计算, S_1 , T_1 和谐振因子 $f(S_1)$ 直接使用。

[0213] $HOMO(eV) = (HOMO(G) \times 27.212) - 0.9899 / 1.1206$

[0214] $LUMO(eV) = (LUMO(G) \times 27.212) - 2.0041 / 1.385$

[0215] 其中HOMO(G)和LUMO(G)是Gaussian 09W的直接计算结果,单位为Hartree。结果如表1所示:

[0216] 表1:化合物的能级

[0217]

材料	HOMO [eV]	Δ HOMO [eV]	LUMO [eV]	Δ LUMO [eV]	$f(S_1)$	E_{T1} [eV]	S_1 [eV]	Δ_{ST}
1	-5.71	0.44	-3.06	0.16	0.0913	2.46	2.75	0.29
2	-5.71	0.44	-3.07	0.12	0.0956	2.46	2.74	0.28
8	-5.71	0.44	-3.06	0.16	0.0906	2.46	2.75	0.28
37	-5.76	0.42	-3.03	0.12	0.0033	2.53	2.80	0.27
20	-5.67	0.41	-3.05	0.16	0.0692	2.43	2.71	0.27
33	-5.77	0.42	-2.85	0.11	0.0973	2.52	3.11	0.59

[0218]

41	-5.65	0.44	-3.12	0.14	0.0065	2.48	2.59	0.11
42	-5.66	0.44	-2.84	0.10	0.0156	2.55	3.04	0.49

[0219] 其中,LUMO的值均在接近于-3.0eV,三线态能级 E_{T1} 均在-2.40eV以上,说明实施例所示材料均为合适的红光主体材料。所有化合物都具有较大的 Δ HOMO和 Δ LUMO。此外,材料1、2、8皆具有较高的谐振因子($f(S1) > 0.09$)。

[0220] OLED器件的制备:

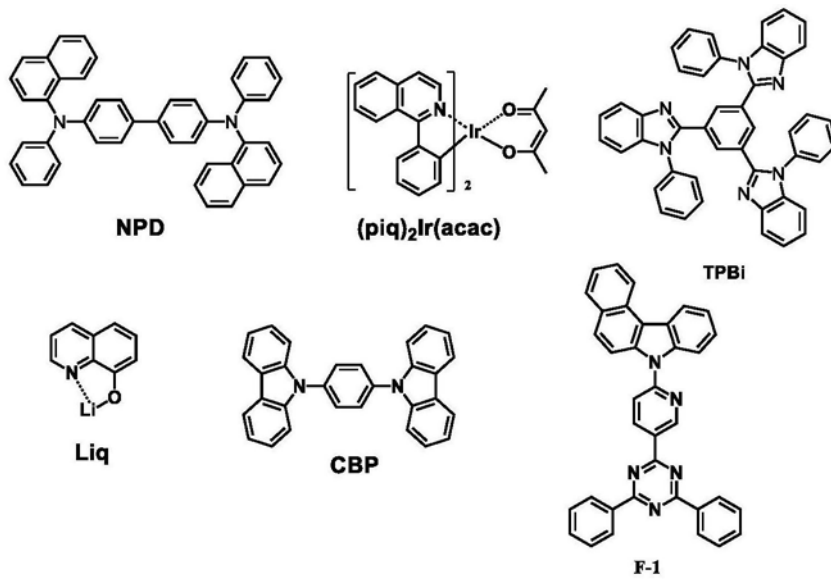
[0221] 器件结构为ITO/NPD (60nm)/表2所示化合物:(piq)₂Ir(acac) (10%) (45nm)/TPBi (35nm)/Liq(1nm)/Al (150nm)。其中(piq)₂Ir(acac)作为发光材料,NPD作为空穴传输材料,TPBi作为电子传输材料,Liq作为电子注入材料。具体的制备过程如下:

[0222] a、导电玻璃基片的清洗:首次使用时,可用多种溶剂进行清洗,例如氯仿、酮、异丙醇进行清洗,然后进行紫外臭氧等离子处理;

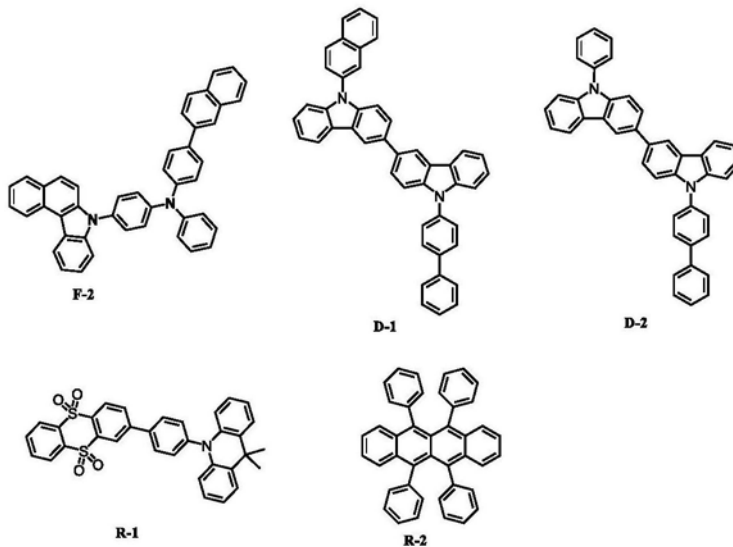
[0223] b、HTL (60nm), EML (45nm), ETL (35nm):在高真空(1×10^{-6} 毫巴,mbar)中热蒸镀而成;

[0224] c、阴极:LiF/Al (1nm/150nm)在高真空(1×10^{-6} 毫巴)中热蒸镀而成;

[0225] d、封装:器件在氮气手套箱中用紫外线硬化树脂封装。



[0226]



[0227] 表2:OLED器件性能比较

	OLED 器件	主体材料	LT95@1000nits
[0228]	OLED1	1	2.5
	OLED2	2	4.3
	OLED8	8	3.1
	OLED37	37	4.4
	OLED33	33	4.6
	OLED41	41	4.8
	OLED42	42	4.5
	对比器件 OLED4	CBP	1
	对比器件 OLED5	F-1	1.2
[0229]	OLED1-3	1: D-1	4.9
	OLED37-3	37: D-1	5.1
	OLED33-3	33: D-1	5.3
	OLED42-3	42: D-1	5.6
	OLED41-3	41: D-1	5.9
	OLED41-4	41: D-2	5.8
	对比器件 OLED1-2	1: F-2	3.5
	对比器件 OLED12	F-1: F-2	1.8

[0230] 各OLED器件的电流电压(J-V)特性通过表征设备来表征,同时记录重要的参数如效率,寿命及外部量子效率。表2是OLED器件寿命比较,其中的寿命LT95是在恒定电流下,亮度下降到初始亮度@1000nits的95%时的时间。这里LT95是相对比器件OLED4而计算的,即以OLED4的寿命为1。OLED1(对应原材料1)、OLED2(对应材料2)、OLED8(对应材料8)、OLED37(对应原材料37)、OLED33(对应材料33)、OLED41(对应材料41)、OLED42(对应原材料42)的寿命都是对比器件OLED4(对应原材料CBP)的2倍以上,且明显高于对比器件OLED5(对应对比材料F-1,参考文献CN108137551)。表2中主体材料含有两种材料以上的OLED器件,其主体材料为第一主体材料和第二主体材料按照1:1质量比共混的混合物。F-2为文献中所述的主体材料(KR1020170119291),D-1、D-2为本发明所述通式(2)所示的第二主体材料,其合成参照文献CN201680059397。OLED1-3(对应1:D-1)、OLED33-3(对应33:D-1)、OLED37-3(对应37:D-1)、OLED42-3(对应42:D-1)、OLED41-3(对应41:D-1)、OLED41-4(对应41:D-2)的寿命和外量子效率均明显高于对比器件OLED1-2(对应1:F-2)和对比器件OLED12(对应F-1:F-2),且这些器件的寿命和效率均明显高于只使用符合通式(1)的第一主体作为单主体的器件。可见,采用本发明的有机混合物制备的OLED器件,其寿命均得到明显提高。

[0231] 含有TADF发光体的OLED器件制备

[0232] 器件结构及制备参考OLED1,不同之处在于将(piq)₂Ir(acac)替换为TADF发光体R-1,主体材料替换为表3所示主体材料。

[0233] 表3:含有TADF发光体的OLED器件性能比较

	OLED 器件	主体材料	LT95@1000nits
[0234]	OLED (T-1)	1	2.1
	OLED (T-37)	37	2.4
	OLED (T-33)	33	2.6
	OLED (T-31)	41	3.3
	OLED (T-42)	42	3.1
	对比器件 OLED (T-4)	CBP	1
	对比器件 OLED (T-5)	F-1	1.1
	OLED (T-1-3)	1: D-1	3.5
	OLED (T-37-3)	37: D-1	3.6
	OLED (T-33-3)	33: D-1	3.8
	OLED(T-42-3)	42: D-1	3.7
	[0235]	OLED(T-41-3)	41: D-1
OLED(T-41-4)		41: D-2	4.3
对比器件 OLED(T-1-2)		1: F-2	1.9
对比器件 OLED(T-12)		F-1: F-2	1.4

[0236] 各OLED器件的电流电压(J-V)特性通过表征设备来表征,同时记录重要的参数如效率,寿命及外部量子效率。表3是OLED器件寿命比较,其中的寿命LT95是在恒定电流下,亮度下降到初始亮度@1000nits的95%时的时间。这里LT95是相对比器件OLED(T-4)而计算的,即以OLED(T-4)的寿命为1。OLED(T-1)(对应原材料1)、OLED(T-37)(对应原材料37)、OLED(T-33)(对应材料33)、OLED(T-31)(对应材料41)、OLED(T-42)(对应原材料42)的寿命都是对比器件OLED(T-4)(对应原材料CBP)的2倍以上,且明显高于对比器件OLED(T-5)(对应对比材料F-1,参考文献CN108137551)。表3中主体材料含有两种材料以上的OLED器件,其主体材料为第一主体材料和第二主体材料按照1:1质量比共混的混合物。F-2为文献中所述的主体材料(KR1020170119291),D-1、D-2为本发明所述通式(2)所示的第二主体材料,其合成参照文献CN201680059397。OLED(T-1-3)(对应1:D-1)、OLED(T-33-3)(对应33:D-1)、OLED(T-37-3)(对应37:D-1)、OLED(T-42-3)(对应42:D-1)、OLED(T-41-3)(对应41:D-1)、OLED(T-41-4)(对应41:D-2)的寿命和外量子效率均明显高于对比器件OLED(T-1-2)(对应1:F-2)和对比器件OLED(T-12)(对应F-1:F-2),且这些器件的寿命和效率均明显高于只使用符合通式(1)的第一主体作为单主体的器件。可见,采用本发明的有机混合物制备的TADF发光器件,其寿命均得到明显提高。

[0237] 含有荧光发光体的OLED器件制备

[0238] 器件结构及制备参考OLED1,不同之处在于将(piq)₂Ir(acac)替换为荧光发光体R-2,主体材料替换为表4所示主体材料。

[0239] 表4:含有荧光发光体的OLED器件性能比较

[0240]

OLED器件	主体材料	LT95@1000nits
OLED(L-1)	1	2.1
OLED(L-37)	37	2.4
OLED(L-33)	33	2.2

OLED (L-31)	41	2.4
OLED (L-42)	42	2.9
对比器件OLED (L-4)	CBP	1
对比器件OLED (L-5)	F-1	1.4
OLED (L-1-3)	1:D-1	3.1
OLED (L-37-3)	37:D-1	3.4
OLED (L-33-3)	33:D-1	3.3
OLED (L-42-3)	42:D-1	3.1
OLED (L-41-3)	41:D-1	3.7
OLED (L-41-4)	41:D-2	3.5
对比器件OLED (L-1-2)	1:F-2	2.5
对比器件OLED (L-12)	F-1:F-2	1.5

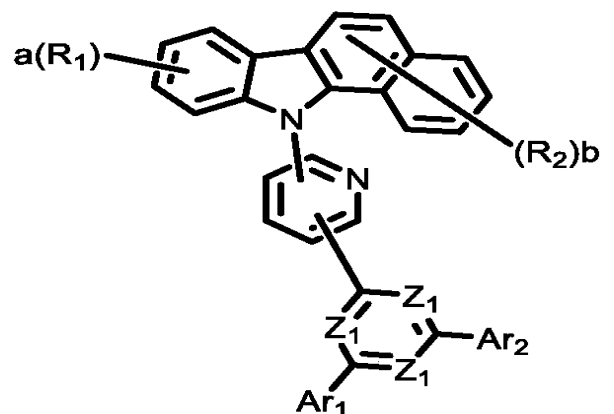
[0241] 各OLED器件的电流电压(J-V)特性通过表征设备来表征,同时记录重要的参数如效率,寿命及外部量子效率。表4是OLED器件寿命比较,其中的寿命LT95是在恒定电流下,亮度下降到初始亮度@1000niLs的95%时的时间。这里LT95是相对比器件OLED (L-4) 而计算的,即以OLED (L-4) 的寿命为1。OLED (L-1) (对应原材料1)、OLED (L-37) (对应原材料37)、OLED (L-33) (对应材料33)、OLED (L-31) (对应材料41)、OLED (L-42) (对应原材料42)的寿命明显高于对比器件OLED (L-4) (对应原材料CBP)的2倍以上,且明显高于对比器件OLED (L-5) (对应对比材料F-1,参考文献CN108137551)。表3中主体材料含有两种材料以上的OLED器件,其主体材料为第一主体材料和第二主体材料按照1:1质量比共混的混合物。F-2为文献中所述的主体材料(KR1020170119291),D-1、D-2为本发明所述通式(2)所示的第二主体材料,其合成参照文献CN201680059397。OLED (L-1-3) (对应1:D-1)、OLED (L-33-3) (对应33:D-1)、OLED (L-37-3) (对应37:D-1)、OLED (L-42-3) (对应42:D-1)、OLED (L-41-3) (对应41:D-1)、OLED (L-41-4) (对应41:D-2)的寿命和外量子效率均明显高于对比器件OLED (L-1-2) (对应1:F-2)和对比器件OLED (L-12) (对应F-1:F-2),且这些器件的寿命和效率均明显高于只使用符合通式(1)的第一主体作为单主体的器件。可见,采用本发明的有机混合物制备的荧光发光器件,其寿命均得到明显提高。

[0242] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

专利名称(译)	有机混合物、高聚物、组合物及其用途		
公开(公告)号	CN109638171A	公开(公告)日	2019-04-16
申请号	CN201811482081.8	申请日	2018-12-05
[标]申请(专利权)人(译)	广州华睿光电材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	广州华睿光电材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	广州华睿光电材料有限公司		
[标]发明人	潘君友 张晨 游雪强		
发明人	潘君友 张晨 江广涛 游雪强		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 C08G83/00		
CPC分类号	C08G83/008 H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5024 H01L51/5028		
代理人(译)	曾银凤		
优先权	201711408016.6 2017-12-22 CN		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种含苯咪唑和吡啶类的有机混合物、高聚物、组合物及其用途，该有机混合物包括第一主体材料和有机功能材料，所述第一主体材料为具有通式(1)所示的结构的化合物；有机功能材料选自空穴注入材料、空穴传输材料、电子传输材料、电子注入材料、电子阻挡材料、空穴阻挡材料、发光体和主体材料中的一种或多种。上述有机混合物通过采用将具有通式(1)的第一主体材料和有机功能材料配合，特别是磷光客体或TADF发光体的配合，能显著提高其电致发光器件的发光效率及寿命，为获得制造成本低、效率高、寿命长、低滚降的发光器件的提供了有效的解决方案。



通式(1)