

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/20

C09K 11/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03119806.6

[43] 公开日 2003 年 9 月 10 日

[11] 公开号 CN 1441630A

[22] 申请日 2003.2.28 [21] 申请号 03119806.6

[30] 优先权

[32] 2002. 2. 28 [33] US [31] 10/086085

[32] 2002. 6. 27 [33] US [31] 10/183242

[71] 申请人 伊斯曼柯达公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 B·P·霍尔格 D·Y·康达科夫

S·R·康利 Z·R·奥夫查茨克

C·T·布朗

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 王其灏

权利要求书 7 页 说明书 43 页 附图 1 页

[54] 发明名称 电发光器件用有机元件

[57] 摘要

公开了一种 OLED 器件, 其包含含有主体和掺杂剂的发光层, 其中掺杂剂包含与脱质子双(吡嗪基)胺配体的两个环氮配合的硼化合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种 OLED 器件，包含含有主体和掺杂剂的发光层，其中掺杂剂包含与脱质子双(吡嗪基)胺配体的两个环氮配合的硼化合物。

2. 权利要求 1 的器件，其中掺杂剂的存在量最多占主体的 10 重量%。

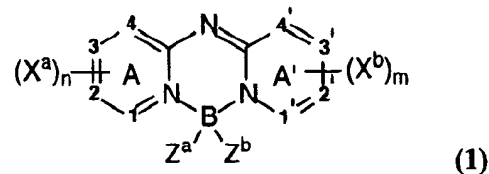
3. 权利要求 1 的器件，其中掺杂剂的存在量占主体的 0.1~5.0 重量%。

4. 权利要求 1-3 的器件，其中吡嗪基是吡啶基。

5. 权利要求 1-4 的器件，其中主体包含螯合的类噁星化合物、联吡唑-联苯化合物或者蒽化合物。

6. 权利要求 1-5 的器件，其中对取代基加以选择以便从掺杂剂提供具有蓝色调的发射光。

7. 权利要求 1-6 的器件，其中掺杂剂化合物由结构式 (1) 所代表：



其中

A 和 A' 独立地表示吡嗪环系统，相应于含有至少一个氮原子的 6 元芳香环系统；

20 每个 X^a 和 X^b 是独立选择的取代基，其中两个可以与环 A 或 A' 结合成稠合环；

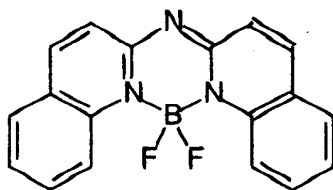
m 和 n 独立地是 0~4；

Z^a 和 Z^b 是独立选择的取代基；并且

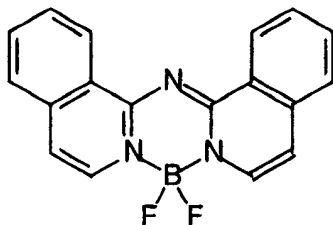
1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 独立地选自碳或氮原子。

25 8. 权利要求 1-7 的器件，其中硼化合物选自如下物质：

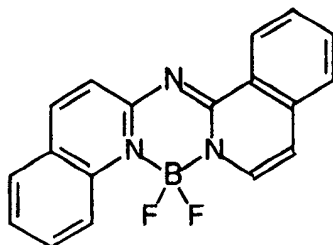
Inv-1



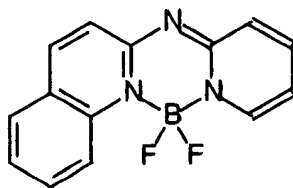
Inv-2



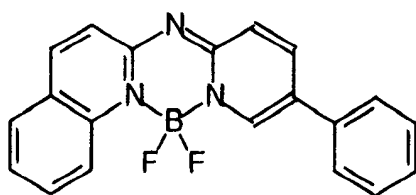
Inv-3



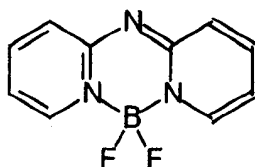
Inv-4



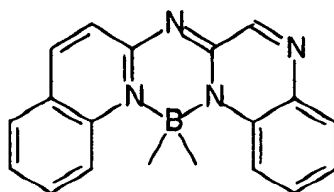
Inv-5



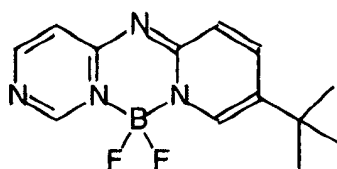
Inv-6



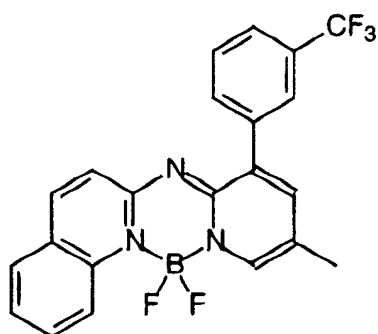
Inv-7



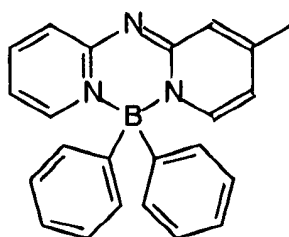
Inv-8



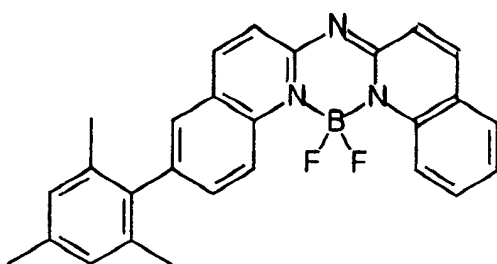
Inv-9



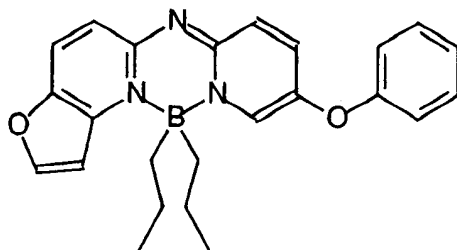
Inv-10



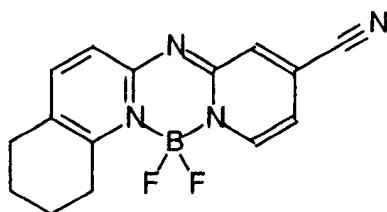
Inv-11



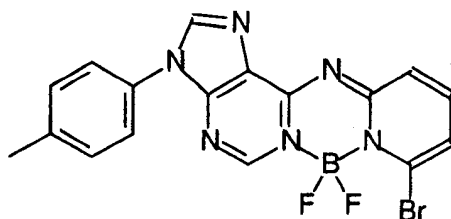
Inv-12



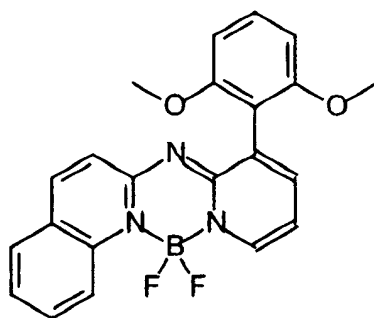
Inv-13



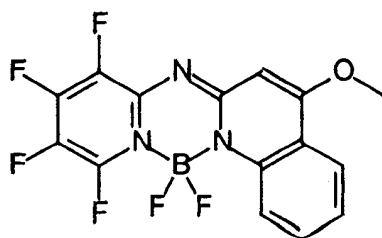
Inv-14



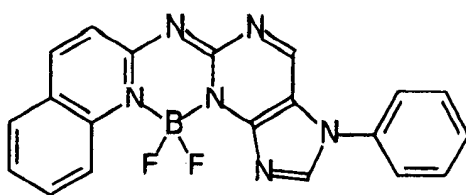
Inv-15



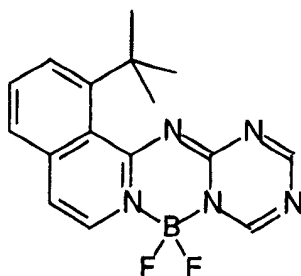
Inv-16



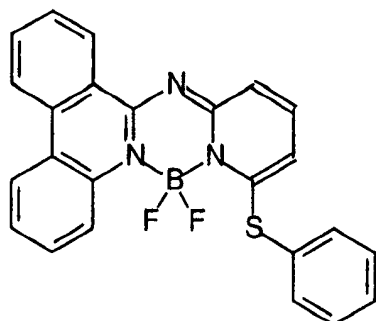
Inv-17



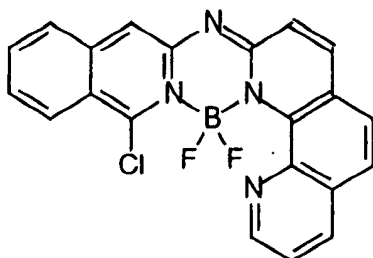
Inv-18



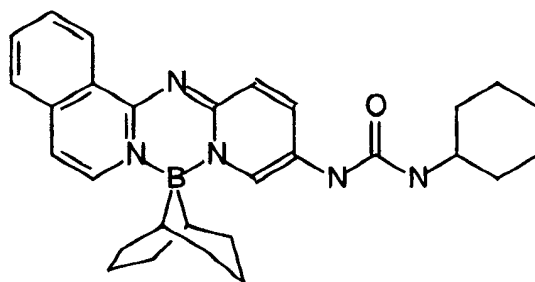
Inv-19



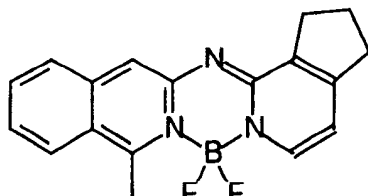
Inv-20



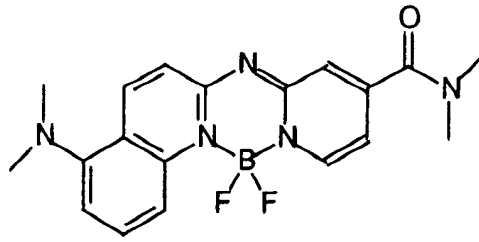
Inv-21



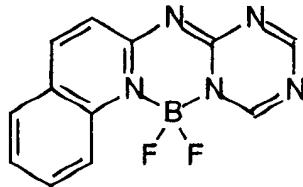
Inv-22



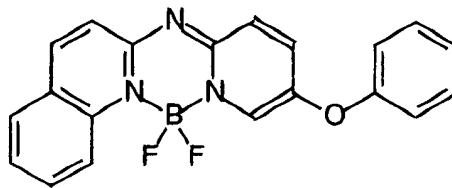
Inv-23



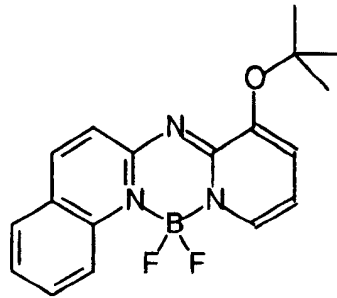
Inv-24



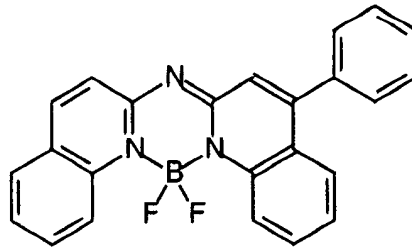
Inv-25



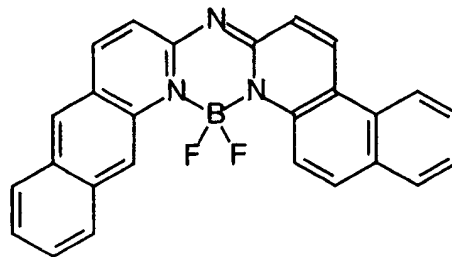
Inv-26



Inv-27



Inv-28



9. 权利要求 1-8 的器件，其中两个环氮分属于不同的 6-6 稠合

环系统，其中至少一个系统含有芳基或杂芳基取代基。

10. 权利要求 7 的器件，其中

A 和 A' 独立地表示吡嗪环系统，相应于含有至少一个氮原子的 6 元芳香环系统；

5 每个 X^a 和 X^b 是独立选择的取代基，其中每个取代基中有两个分别与环 A 或 A' 结合成稠合环 B 和 B' 环，其中环 A、A'、B 和 B' 包含芳基或杂芳基取代基；

m 和 n 独立地是 2 ~ 4；

Z^a 和 Z^b 是独立选择的取代基；并且

10 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 独立地选自碳或氮原子。

电发光器件用有机元件

技术领域

5 本发明涉及有机电发光 (EL) 器件, 其包含含有主体和掺杂剂的发光层, 其中掺杂剂包含与脱质子双(吡嗪基)胺配体的两个环氮配合的硼化合物。

背景技术

10 虽然有机电发光 (EL) 器件问世已超过 20 年, 其性能方面的不足已对许多目标用途构成了限制。最简单形式的有机 EL 器件由空穴注入用阳极、电子注入用阴极以及夹在这两个电极之间以支持导致光发射的电荷重组过程的有机介质构成。这些器件通常也称为有机发光二极管或者 OLED。早期有代表性的有机 EL 器件是 Gurnee 等人的美国专利 3,172,862, 1965 年 3 月 9 日授权; Gurnee 的美国专利
15 3,173,050, 1965 年 3 月 9 日授权; Dresner 的“葱的双注入电发光”, RCA Review, 第 30 卷, 第 322-334 页, 1969; 和 Dresner 的美国专利 3,710,167, 1973 年 1 月 9 日授权。这些器件中的有机层一般由多环芳香烃构成, 非常的厚 (大大超过 $1\mu\text{m}$)。因此, 操作电压非常高, 一般大于 100V。

20 更为近期的有机 EL 器件包括由阳极和阴极之间的极薄层 (比如小于 $1.0\mu\text{m}$) 构成的有机 EL 元件。在这里, 有机 EL 元件包含阳极和阴极之间的层。降低层的厚度会降低有机层的电阻并且可使器件在低得多的电压下操作。在基本的两层式 EL 器件结构中, 该结构第一次描述在美国专利 4,356,429 中, 与阳极相邻的一个 EL 元件有机层经过特别选择以传输空穴, 因此称之为空穴传输层, 而另一个有机层经过特别选择以传输电子, 称为电子传输层。两层之间的界面为注入空穴/电子对的重组和所致的电发光提供了有效的场所。

也提出过三层式有机 EL 器件, 该器件在空穴传输层和电子传输层之间含有有机发光层 (LEL), 比如 Tang 等人所公开的 [J. Applied
30 Physics, 卷 65, 3610-3616 页, 1989]。发光层通常由掺杂有客体物质——掺杂剂的主体物质构成, 该掺杂剂可起到有效的改进作用并且可实现色彩调节。

自从这些早期发明以来，对器件材料所作的进一步改进已在许多属性上获得了改进的性能，比如色彩、稳定性、发光效率和制造性能，比如参见美国专利 5,061,569、美国专利 5,409,783、美国专利 5,554,450、美国专利 5,593,788、美国专利 5,683,823、美国专利 5,908,581、美国专利 5,928,802、美国专利 6,020,078 和美国专利 6,208,077，等等。

尽管已作了这些改进，一直以来都希望有机 EL 器件组分比如掺杂剂能够提供高的发光效率同时具有高的色纯度和长的寿命。

发明内容

10 一类有用的掺杂剂衍生自 5,6,5-三环吡亚甲基 (pyrromethene) -BF₂ 配合物并且可参见美国专利 5,683,823；日本专利 09,289,081A；和日本专利 11,097,180A。这些物质的特征在于典型窄的发射光谱，这可产生引人注目的高的色纯度。但是，5,6,5-三环吡亚甲基-BF₂ 系统中最短的已知发射光波长为绿色。而且，5,6,5-三环吡亚甲基-BF₂ 系统所产生的绿电发光的效率相当低。为了获得高效的 OLED，一种做法是使用稠合苯环作为取代基借此来扩大共轭 π 系
15 统。但是，其结果是发射波长红移而产生红琥珀色，这是 5,6,5-三环吡亚甲基-BF₂ 配合物所能高效发射的最短波长。引入取代基尚无法获得有效的绿或蓝发射体。比如，根据 Sathyamoorthi 等人的报道 [Heteroatom Chem. 卷 4(6)，603-608 页，1993]，在 5,6,5-三环硼配合物 ([N-(2H-吡咯-2-亚基-κN)-1H-吡咯-2-胺合-κN¹] 二氟硼配合物) 的桥连位置处引入氮会导致更进一步的红移。因此，这些氮桥连的 5,6,5-三环系统尚未用于 OLED 器件中。想从任何 5,6,5-三环硼系
20 统获得蓝发射体是不现实的。

25 有待解决的问题是为在蓝光光谱内产生发射并且表现出所需发光效率的 OLED 器件的发光层提供配合的硼发光掺杂剂。

本发明提供了包含发光层的 OLED 器件，该发光层含有主体和掺杂剂，其中掺杂剂包含与脱质子双(吡嗪基)胺配体的两个环氮配合的硼化合物。本发明也提供了这些化合物和含有 OLED 器件的成象器件。

30 附图说明

图 1 表示本发明可应用的典型 OLED 器件的横截面图。

具体实施方式

以上对本发明进行了总体说明。

本发明的 OLED 器件是多层电发光器件，其包含阴极、阳极、电荷注入层（根据需要）、电荷传输层和发光层（LEL），发光层包含主体和至少一种与脱质子双（吡嗪基）胺配体的两个环氮配合的硼化合物掺杂剂。术语吡嗪和吡嗪基指的是按照 Hantzsch-Widman 词干所定义的含有至少一个氮的六元芳香环系统 [化学文摘化学物质命名和索引——化学文摘索引 IV 再版（化学物质索引名称）——1992 年索引指南；美国化学学会：Columbus, OH, 1992；第 146 段]。

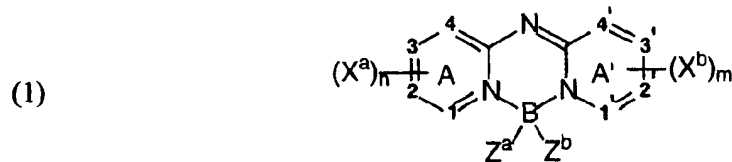
适宜的是，该器件的发光层包含主体和掺杂剂，其中掺杂剂的存在量最多占主体的 10 重量%，更典型地为主体的 0.1~5.0 重量%。主体起到初始能量吸收体的作用，将能量传递给作为主要发光体的掺杂剂或客体物质。该化合物适宜地是与脱质子双（吡嗪基）胺配体的两个环氮配合的硼化合物并且有用的是双（2-吡啶基）胺硼配合物基团。当至少一个或两个吡啶基团被取代时，特别是至少一个或两个吡啶基团带有结合成稠合环的取代基时，可以获得良好的结果。

掺杂剂所带来的益处似乎并不专属于某一主体。所希望的主体包括基于蒽化合物或联吡啶-联苯化合物的那些。主体的具体实例是 2-叔丁基-9,10-二（2-萘基）蒽和 4,4'-N,N'-联吡啶-1,1'-联苯（CBP）。

本发明中有用的掺杂剂的实施方案提供了蓝色调的发射光。对取代基进行选择，以便同不含权利要求 1 硼化合物的器件相比，提供初始发光率损耗降低的实施方案。

本发明的 EL 器件符合以下所述的通式结构并且由含有结构式（1）所示掺杂剂的发光层构成：

25



其中

A 和 A' 独立地表示吡嗪环系统，相应于含有至少一个氮原子的 6

元芳香环系统;

每个 X^a 和 X^b 是独立选择的取代基, 其中两个可以与环 A 或 A' 结合成稠合环;

m 和 n 独立地是 0~4;

5 Z^a 和 Z^b 是独立选择的取代基; 并且

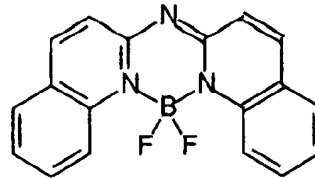
1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 独立地选自碳或氮原子。

所希望的是, 吡嗪环是喹啉或异喹啉环, 从而 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 全部都是碳; m 和 n 等于或大于 2; 并且 X^a 和 X^b 代表结合成芳香环的至少含两个碳的取代基。希望 Z^a 和 Z^b 是氟原子。

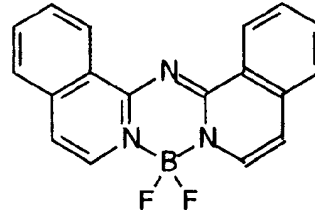
10 本发明的 EL 器件希望用作静态或动态成象器件的部件, 比如电视、手机、DVD 机或者计算机显示器。

在本发明中有用的与脱质子双(吡嗪基)胺配体的两个环氮配合的硼化合物的示意性实例见下:

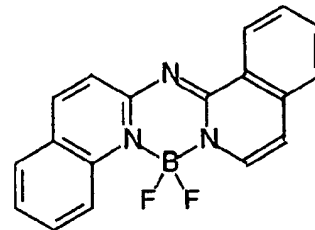
Inv-1



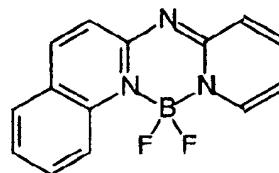
Inv-2



Inv-3

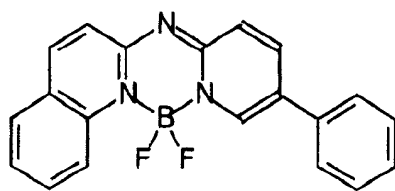


Inv-4

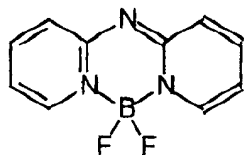


15

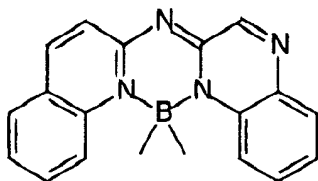
Inv-5



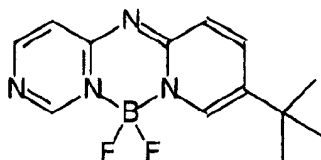
Inv-6



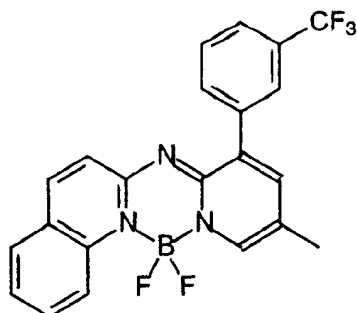
Inv-7



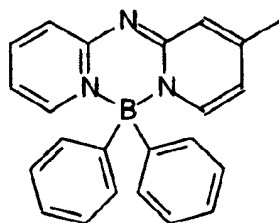
Inv-8



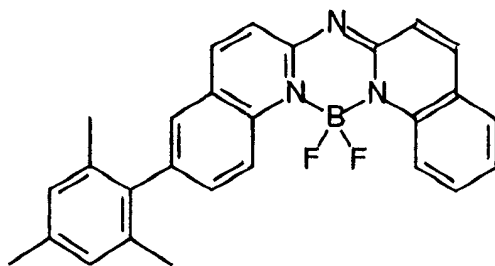
Inv-9



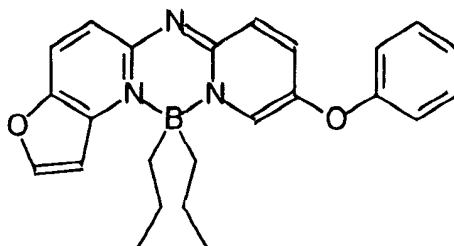
Inv-10



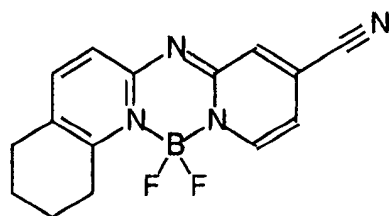
Inv-11



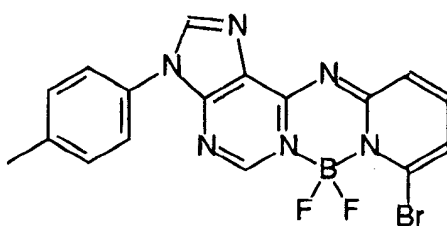
Inv-12



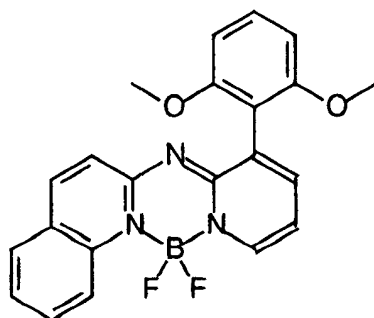
Inv-13



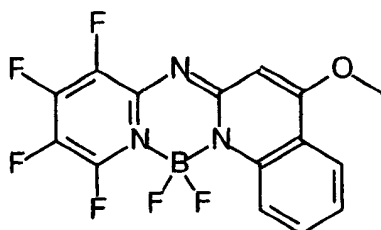
Inv-14



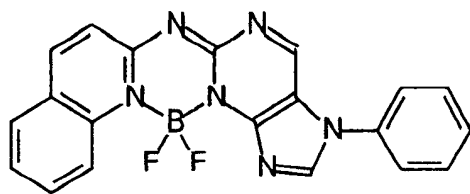
Inv-15



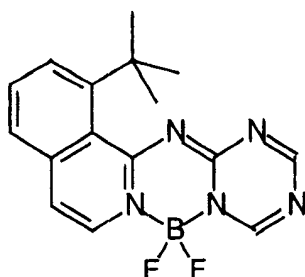
Inv-16



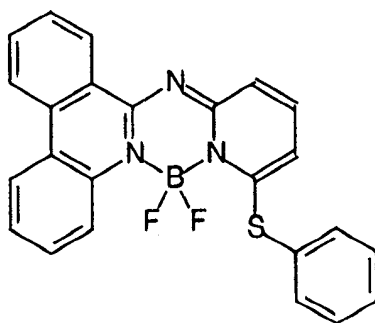
Inv-17



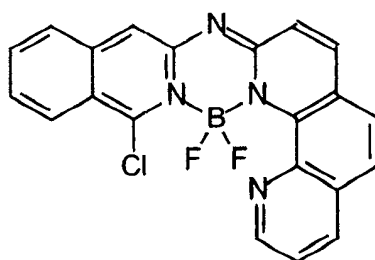
Inv-18



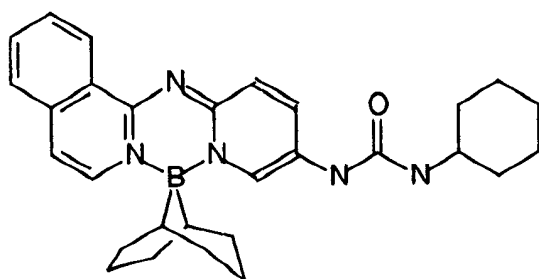
Inv-19



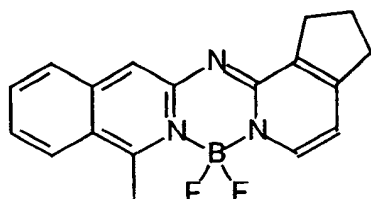
Inv-20



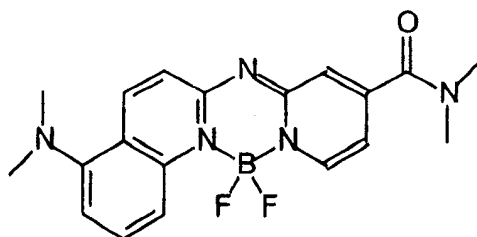
Inv-21



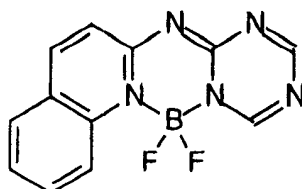
Inv-22



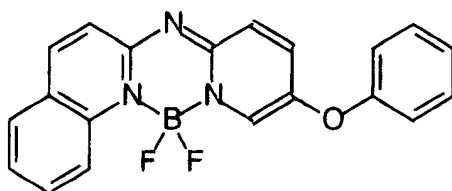
Inv-23



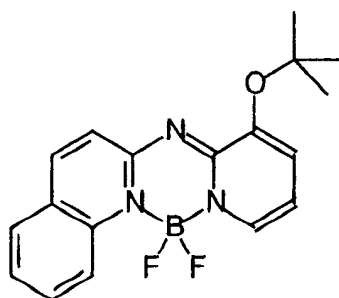
Inv-24



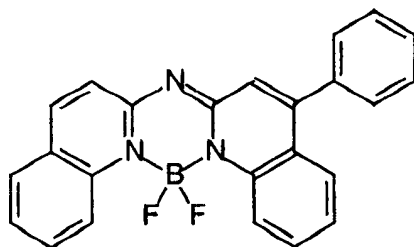
Inv-25



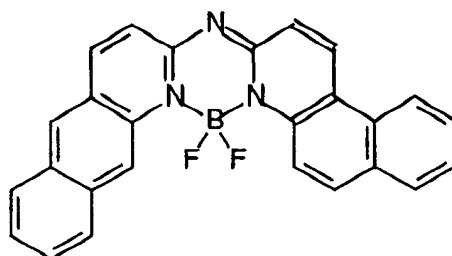
Inv-26

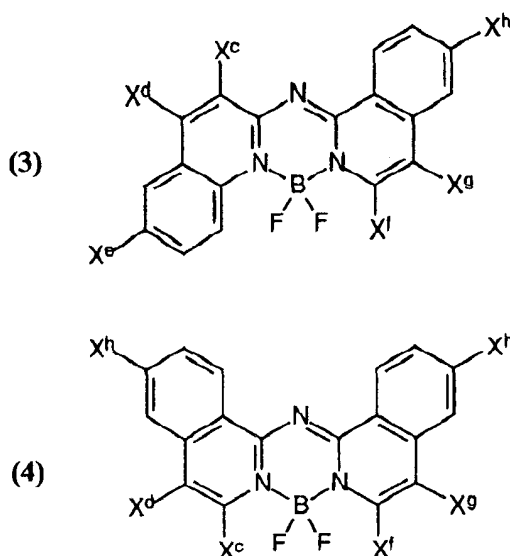


Inv-27



Inv-28





其中

5 每个 X^c 、 X^d 、 X^e 、 X^f 、 X^g 和 X^h 是氢或者是独立选择的取代基，其中之一必须是芳基或杂芳基。

希望吡嗪环是喹啉或异喹啉环，从而 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 全部都是碳；m 和 n 等于或大于 2；而且 X^a 和 X^b 代表结合成芳香环的至少两个碳取代基，并且有一个是芳基或取代的芳基。希望 Z^a 和 Z^b 是氟原子。

10 在本发明中有用的与脱质子双(吡嗪基)胺配体的两个环氮配合的硼化合物的示意性实例见下，其中这两个环氮分属于不同的 6,6 稠合环系统，其中至少一个系统含有芳基或者杂芳基取代基：

本发明理想的实施方案符合如下所述的通式结构并且由含有与脱质子双(吡嗪基)胺配体的两个环氮配合的硼化合物的发光层构成, 其中这两个环氮分属于不同的6,6稠合环系统, 其中至少一个系统含有芳基或者杂芳基取代基。

- 5 本发明的优选实施方案符合以下所述的通式结构并且由含有前述化学式(1)所示掺杂剂的发光层构成:

其中

- 10 A和A'独立地表示吡嗪环系统, 相应于含有至少一个氮原子的6元芳香环系统;

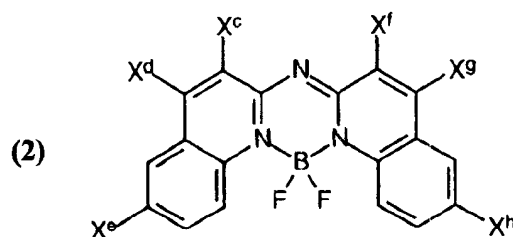
每个 X^a 和 X^b 是独立选择的取代基, 其中每个取代基中有两个分别与环A或A'结合成稠合环B和B'环, 其中环A、A'、B和B'包含芳基或杂芳基取代基;

m和n独立地是2-4;

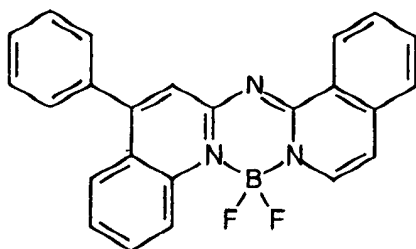
- 15 Z^a 和 Z^b 是独立选择的取代基; 并且

1、2、3、4、1'、2'、3'和4'独立地选自碳或氮原子。

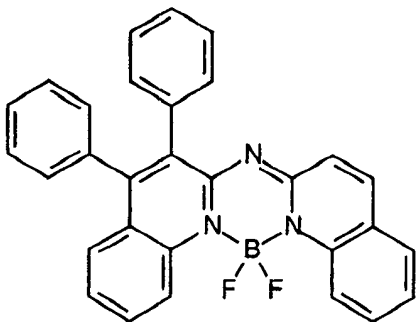
- 20 优选的实施方案进一步包括两个稠合环系统是喹啉或异喹啉系统的器件; 芳基或杂芳基取代基是苯基; 结合成6-6稠合环的 X^a 基团和 X^b 基团均至少有两个, 该稠合环系统分别是在1-2、3-4、1'-2'或3'-4'位置上稠合的; 一个或者两个稠合环均被苯基所取代; 并且其中掺杂剂是结构式(2)、(3)或(4)所示的:



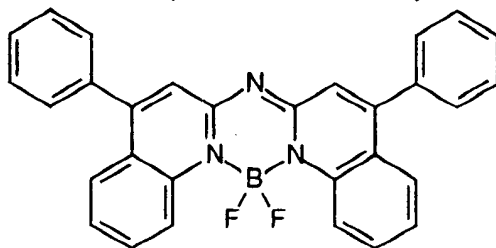
Inv-29



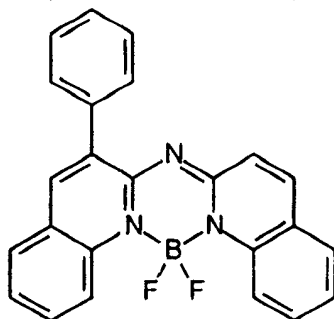
Inv-30



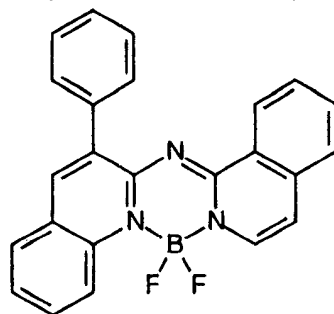
Inv-31



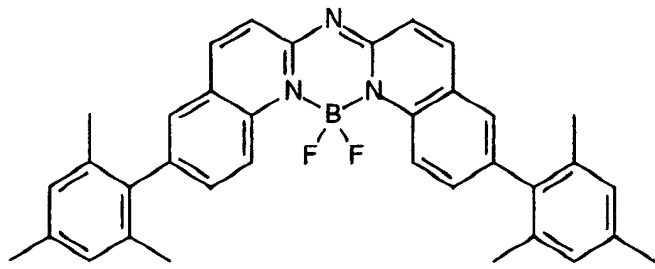
Inv-32



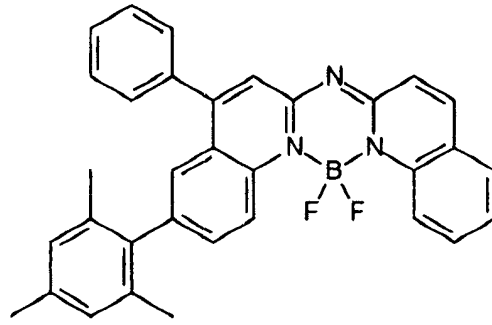
Inv-33



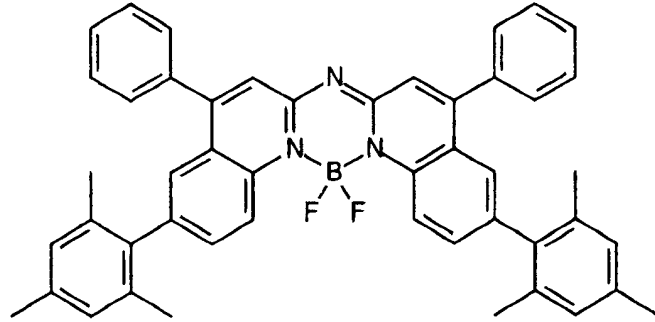
Inv-34



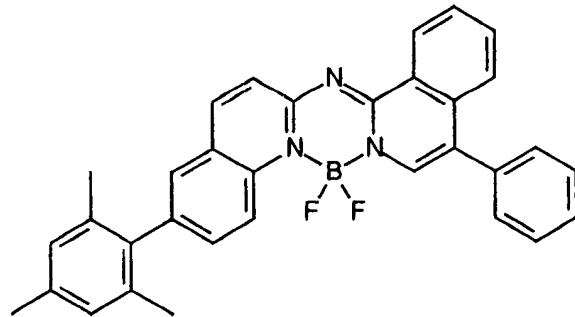
Inv-35



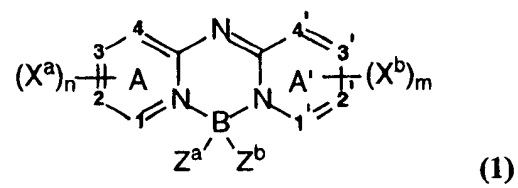
Inv-36



Inv-37



本文中的一个发明化合物由结构式(1)表示:



5

其中

A 和 A' 独立地表示吡嗪环系统，相应于含有至少一个氮原子的 6 元芳香环系统；

每个 X^a 和 X^b 是独立选择的取代基，其中两个分别与环 A 或 A' 结合成稠合环，并且其中该稠合环基团包含芳基或杂芳基取代基；

5 m 和 n 独立地是 0~4；

Z^a 和 Z^b 是独立选择的卤素；并且

1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 独立地选自碳或氮原子。

在采用分光光度计进行测试时，希望该化合物在 400-500nm 范围内提供最大的光发射。将样品溶解在适当的溶剂比如乙酸乙酯或二氯
10 甲烷中，然后通过处于最大吸收度的光来激发之。由于检测到样品所发出的光，表明该化合物是发光的，并且所发光的色调可以通过最大发射波长测定。选择取代基可以改变该最大值。

第二种本发明化合物也由结构式 (1) 表示，其中：

15 A 和 A' 表示独立的吡嗪环系统，相应于含有至少一个氮原子的 6 元芳香环系统；

每个 X^a 和 X^b 是独立选择的取代基，其中至少有一对在 3-4 或 3'-4' 位处与环 A 或 A' 稠合成环；

m 和 n 独立地是 0~4；

Z^a 和 Z^b 是独立选择的卤素；并且

20 1、2、3、4、1'、2'、3' 和 4' 独立地选自碳或氮原子。

还有，在按照前述进行测试时，希望该化合物提供处于 400-500nm 范围内的最大光发射。

本发明的实施方案显示出改进的色调、更大的发光效率以及负载条件下总体下降的发光率损耗。

25 除非另有特殊说明，所用的术语“取代”或“取代基”指的是氢以外的任何基团或原子。另外，在采用术语“基团”时，它指的是，当某取代基含有可取代的氢时，则旨在不仅涵盖该取代基的未取代形式，而且也涵盖其进一步被本文所述任何取代基或基团取代的形式，只要该取代基不破坏器件应用所需的性能即可。取代基适宜地是卤素
30 或者可以通过碳、硅、氧、氮、磷、硫、硒或硼原子键合到分子的剩余部分上。取代基比如可以是卤素，比如氯、溴或氟；硝基；羟基；氰基；羧基；或者可以进一步被取代的基团，比如烷基，包括直链或

支链或者环状烷基，比如甲基、三氟甲基、乙基、叔丁基、环己基、3-(2,4-二叔戊基苯氧基)丙基和十四烷基；链烯基，比如乙烯、2-丁烯；烷氧基，比如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基、2-甲氧基乙氧基、仲丁氧基、己氧基、2-乙基己氧基、十四烷氧基、2-(2,4-二叔戊基苯氧基)乙氧基和 2-十二烷氧基乙氧基；芳基比如苯基、4-叔丁基苯基、2,4,6-三甲基苯基、萘基；芳氧基，比如苯氧基、2-甲基苯氧基、 α -或 β -萘氧基以及 4-甲苯氧基；酰胺基，比如乙酰氨基、苯甲酰氨基、丁酰氨基、十四烷酰氨基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰氨基、 α -(2,4-二叔戊基苯氧基)丁酰氨基、 α -(3-十五烷基苯氧基)-己酰氨基、 α -(4-羟基-3-叔丁基苯氧基)-十四烷酰氨基、2-氧代-吡咯烷-1-基、2-氧代-5-十四烷基吡咯烷-1-基、N-甲基十四烷酰氨基、N-琥珀酰亚胺基、N-邻苯二甲酰亚胺基、2,5-二氧代-1-咪唑烷基、3-十二烷基-2,5-二氧代-1-咪唑基和 N-乙酰基-N-十二烷基氨基、乙氧基羰基氨基、苯氧基羰基氨基、苄氧基羰基氨基、十六烷氧基羰基氨基、2,4-二叔丁基苯氧基羰基氨基、苯基羰基氨基、2,5-(二叔戊基苯基)羰基氨基、对十二烷基苯基羰基氨基、对甲苯基羰基氨基、N-甲基脲基、N,N-二甲基脲基、N-甲基-N-十二烷基脲基、N-十六烷基脲基、N,N-双十八烷基脲基、N,N-二辛基-N'-乙基脲基、N-苯基脲基、N,N-二苯基脲基、N-苯基-N-对甲苯基脲基、N-(间十六烷基苯基)脲基、N,N-(2,5-二叔戊基苯基)-N'-乙基脲基和叔丁基酰胺基；亚磺酰氨基，比如甲基亚磺酰氨基、苯亚磺酰氨基、对甲苯基亚磺酰氨基、对十二烷基苯亚磺酰氨基、N-甲基十四烷基亚磺酰氨基、N,N-二丙基氨基磺酰氨基和十六烷基亚磺酰氨基；氨基磺酰，比如 N-甲基氨基磺酰、N-乙基氨基磺酰、N,N-二丙基氨基磺酰、N-十六烷基氨基磺酰、N,N-二甲基氨基磺酰、N-[3-(十二烷氧基)丙基]氨基磺酰、N-[4-(2,4-二叔戊基苯氧基)丁基]氨基磺酰、N-甲基-N-十四烷基氨基磺酰和 N-十二烷基氨基磺酰；氨基甲酰基，比如 N-甲基氨基甲酰基、N,N-二丁基氨基甲酰基、N-十八烷基氨基甲酰基、N-[4-(2,4-二叔戊基苯氧基)丁基]氨基甲酰基、N-甲基-N-十四烷基氨基甲酰基和 N,N-二辛基氨基甲酰基；酰基，比如乙酰基、(2,4-二叔戊基苯氧基)乙酰基、苯氧基羰基、对十二烷氧基苯氧基羰基、甲氧基羰基、丁氧基羰基、十四烷氧基羰基、乙氧基羰基、苄氧基羰基、3-十五烷氧基羰基和十二烷氧基羰基；磺酰基，比

如甲氧基磺酰基、辛氧基磺酰基、十四烷氧基磺酰基、2-乙基己氧基磺酰基、苯氧基磺酰基、2,4-二叔戊基苯氧基磺酰基、甲基磺酰基、辛基磺酰基、2-乙基己基磺酰基、十二烷基磺酰基、十六烷基磺酰基、苯基磺酰基、4-壬基苯基磺酰基和对甲苯基磺酰基；磺酰氧基，比如
 5 十二烷基磺酰氧基和十六烷基磺酰氧基；亚磺酰基，比如甲基亚磺酰基、辛基亚磺酰基、2-乙基己基亚磺酰基、十二烷基亚磺酰基、十六烷基亚磺酰基、苯基亚磺酰基、4-壬基苯基亚磺酰基和对甲苯基亚磺酰基；硫代，比如乙基硫代、辛基硫代、苄基硫代、十四烷基硫代、2-(2,4-二叔戊基苯氧基)乙基硫代、苯基硫代、2-丁氧基-5-叔辛基
 10 苯基硫代和对甲苯基硫代；酰氧基，比如乙酰氧基、苯甲酰氧基、十八烷酰氧基、对十二烷基酰氨基苯甲酰氧基、N-苯基氨基甲酰氧基、N-乙基氨基甲酰氧基和环己基羧氧基；胺，比如苯基苯胺基、2-氯苯胺基、二乙基胺、十二烷基胺；亚氨基，比如1-(N-苯基亚氨基)乙基、N-琥珀酰亚胺基或者3-苄基己内酰脲基；磷酸酯，比如二甲基磷酸酯
 15 和乙基丁基磷酸酯；亚磷酸酯，比如二乙基和二己基亚磷酸酯；杂环基团、杂环氧基团或者杂环硫代基团，每个均可以被取代并且含有3~7元杂环，该环由碳原子和至少一个选自氧、氮、硫、磷或硼的杂原子构成，比如2-咪喃基、2-噻吩基、2-苯并咪唑氧基或者2-苯并噻唑基；季铵，比如三乙基铵；季磷，比如三苯基磷；以及甲硅氧基，
 20 比如三甲基甲硅氧基。

根据需要，取代基本身可以进一步被所述取代基取代一次或多次。所用的具体取代基由本领域技术熟练人员进行选择，以针对具体用途而获得所需的适宜性能，并且比如包括吸电子基团、给电子基团和位阻基团。当某一分子带有两个或多个取代基时，除了以其他方式
 25 提供环以外，这些取代基可以结合在一起而形成环，比如稠合环。一般地，前述基团及其取代基可以包括最多48个碳原子的，典型地是1~36个碳原子并且通常低于24个碳原子，但是更大值也是可能的，这取决于具体选择的取代基。

总体器件结构

30 本发明可以用于大多数 OLED 器件构造中。这些器件构造包括，从包含单一阴阳极的极简单结构直至更为复杂的器件，比如由阴极和阳极的正交阵列构成以形成象素的被动式矩阵显示器，以及每个象素

受比如薄膜晶体管 (TFT) 独立控制的主动式矩阵显示器。

本发明可以成功地应用于多种有机层构造。典型的结构表示在图 1 中, 它由基底 101、阳极 103、任选空穴注入层 105、空穴传输层 107、发光层 109、电子传输层 111 以及阴极 113 构成。这些层在以下有具体说明。需要指出的是, 基底可以位于阴极旁侧或者基底实际上构成了阴极或阳极。还有, 有机层的总体厚度优选低于 500nm。

基底

基底 101 可以是透光或者阻光的, 取决于光发射的目标方向。透光性能适于通过基底来观察 EL 发射的情况。透明玻璃或塑料一般可用于这些情况。对于通过顶电极观察 EL 发射的应用, 底支持体的透射特性就不重要了, 并且因此可以是透光、吸光或反光的。可用于此情况的基底包括但是并不限于, 玻璃、塑料、半导体材料、陶瓷以及电路板材料。当然, 在这些器件构造中有必要提供光透明的顶电极。

阳极

导电阳极层 103 一般在基底上形成, 并且如果通过阳极来观察 EL 发射时, 该阳极对所述发射应该是透明的或者基本上是透明的。可在本发明中使用的常见的透明阳极材料是氧化铟锡 (ITO) 和氧化锡, 但是其他金属氧化物也适用, 包括但是并不限于, 掺杂铝或铟的氧化锌 (IZO)、氧化镁铟和氧化镍钨。除了这些氧化物以外, 层 103 可以采用金属氮化物比如氮化镓, 和金属硒化物比如硒化锌, 以及金属硫化物比如硫化锌。对于通过顶电极观察 EL 发射的应用, 层 103 的透射特性就不重要了, 并且可以采用任何导电性材料, 透明的、不透明的或反射性的均可。针对该应用的导体实例包括但是并不限于, 金、银、铜、钼、钨或铂。典型的阳极材料, 无论透光与否, 其功函为 4.1eV 或更高。一般可通过任何适宜的方法比如蒸发法、溅射法、化学气相沉积法或者电化学方法来沉积所需的阳极材料。可以采用公知的光刻蚀法来使阳极成图案。

空穴注入层 (HIL)

虽然并不总是必要, 但一般有用的是在阳极 103 和空穴传输层 107 之间提供空穴注入层 105。空穴注入材料可以用以改善后续有机层的成膜性能并且有助于向空穴传输层中注入空穴。空穴注入层适宜采用的材料包括但是并不限于, 美国专利 4,720,432 所述的卟啉化合

物, 以及美国专利 6, 208, 075 所述的等离子体沉积氟碳聚合物。据报道可用于有机 EL 器件中的候选空穴注入材料是 EP 0 891 121 A1 和 EP 1 029 909 A1 所述的。

空穴传输层 (HTL)

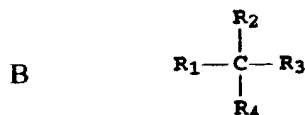
5 有机 EL 器件的空穴传输层 107 含有至少一种空穴传输化合物比如芳香族叔胺, 其中要将后者理解成含有至少一个仅与碳原子键合的三价氮原子的化合物, 这些碳原子中至少有一个是芳香环碳原子。一种形式的芳香族叔胺是芳基胺; 比如单芳基胺、二芳基胺、三芳基胺或者聚合芳基胺。单体三芳基胺的实例参见 Klupfel 等人的美国专利
10 3, 180, 730。被一个或多个乙烯基基团所取代和/或包含至少一个含活性氢基团的其他适宜的三芳基胺参见 Brantley 等人的美国专利 3, 567, 450 和美国专利 3, 658, 520。

一类更为优选的芳香族叔胺是包括至少两个芳香族叔胺部分的那些, 如美国专利 4, 720, 432 和美国专利 5, 601, 569 所述。这类化合物
15 包括由结构式 (A) 代表的那些。



其中 Q_1 和 Q_2 是独立选择的芳香族叔胺部分, 而且 G 是碳碳键合的连接基比如亚芳基、亚环烷基或者亚烷基。在一个实施方案中, 至少一个
20 Q_1 或 Q_2 含有多环稠合环结构, 比如亚萘基。如果 G 是芳基, 适宜地是亚苯基、亚联苯基或者亚萘基部分。

满足结构式 (A) 并且含有两个三芳基胺部分的一类有用的三芳基胺由结构式 (B) 代表:

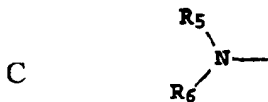


25

其中

R_1 和 R_2 每个独立地代表氢原子、芳基或烷基或者 R_1 和 R_2 共同代表构成环烷基的原子; 并且

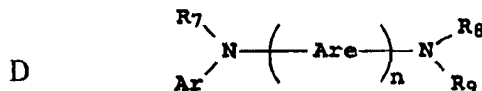
R_3 和 R_4 每个独立地代表芳基，其进一步可被结构式 (C) 所示的二芳基取代的氨基所取代：



- 5 其中 R_5 和 R_6 是独立选择的芳基。在一个实施方案中，至少一个 R_5 或 R_6 含有多环稠合环结构，比如亚萘基。

另一类芳香族叔胺是四芳基二胺。理想的四芳基二胺包括通过亚芳基连接的两个二芳基氨基基团，比如结构式 (C) 所示的。有用的四芳基二胺包括结构式 (D) 所代表的。

10



其中

每个 Are 是独立选择的亚芳基，比如亚苯基或者亚萘基部分， n 是 1~4 的整数，并且

- 15 Ar、 R_7 、 R_8 和 R_9 是独立选择的芳基。

在典型的实施方案中，至少一个 Ar、 R_7 、 R_8 和 R_9 是多环稠合环结构，比如亚萘基。

- 20 每个前述结构式 (A)、(B)、(C)、(D) 的各个烷基、亚烷基、芳基和亚芳基部分均可进一步被取代。典型的取代基包括烷基、烷氧基、芳基、芳氧基以及卤素比如氟、氯和溴。各个烷基和亚烷基部分典型地含有 1~6 个碳原子。环烷基部分可以含有 3~10 个碳原子，但是典型地含有 5、6 或 7 个环碳原子——比如环戊基、环己基和环庚基环结构。芳基和亚芳基部分一般是苯基和亚苯基部分。

- 25 空穴传输层可以由一种芳香族叔胺化合物或者由芳香族叔胺化合物的混合物形成。具体而言，三芳基胺，比如满足结构式 (B) 的三芳基胺，可以与四芳基二胺，比如结构式 (D) 所示的四芳基二胺，组合使用。如果三芳基胺与四芳基二胺组合使用时，后者是位于三芳

基胺与电子注入和传输层之间的一个层。有用的芳香族叔胺的实例如下:

- 1, 1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)环己烷
 1, 1-双(4-二对甲苯基氨基苯基)-4-苯基环己烷
 5 4, 4'-双(二苯基氨基)四苯基
 双(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)-苯基甲烷
 N, N, N-三(对甲苯基)胺
 4-(二-对甲苯基氨基)-4'-[4-(二对甲苯基氨基)-苯乙烯基]芪
 N, N, N', N'-四对甲苯基-4, 4'-二氨基联苯
 10 N, N, N', N'-四苯基-4, 4'-二氨基联苯
 N, N, N', N'-四-1-萘基-4, 4'-二氨基联苯
 N, N, N', N'-四-2-萘基-4, 4'-二氨基联苯
 N-苯基吡啶
 4, 4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯
 15 4, 4'-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]联苯
 4, 4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]对三联苯
 4, 4'-双[N-(2-萘基)-N-苯基氨基]联苯
 4, 4'-双[N-(3-萘基)-N-苯基氨基]联苯
 1, 5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘
 20 4, 4'-双[N-(9-蒽基)-N-苯基氨基]联苯
 4, 4'-双[N-(1-蒽基)-N-苯基氨基]-对三联苯
 4, 4'-双[N-(2-菲基)-N-苯基氨基]联苯
 4, 4'-双[N-(8-荧蒽基)-N-苯基氨基]联苯
 4, 4'-双[N-(2-芘基)-N-苯基氨基]联苯
 25 4, 4'-双[N-(2-并四苯基)-N-苯基氨基]联苯
 4, 4'-双[N-(2-花基)-N-苯基氨基]联苯
 4, 4'-双[N-(1-晕苯基)-N-苯基氨基]联苯
 2, 6-双(二对甲苯基氨基)萘
 2, 6-双[二-(1-萘基)氨基]萘
 30 2, 6-双[N-(1-萘基)-N-(2-萘基)氨基]萘
 N, N, N', N'-四(2-萘基)-4, 4'-二氨基-对三联苯
 4, 4'-双{N-苯基-N-[4-(1-萘基)-苯基]氨基}联苯

4, 4'-双[N-苯基-N-(2-萘基)氨基]联苯

2, 6-双[N, N-二(2-萘基)胺]氟

1, 5-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]萘

- 5 另一类有用的空穴传输材料包括多环芳香族化合物，参见未决美国专利申请 09/207, 703。除此之外，高分子空穴传输材料可以采用，比如聚(N-乙烯基吡唑)(PVK)、聚噻吩、聚吡咯、聚苯胺和共聚物比如聚(3, 4-亚乙基二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐)，也称为 PEDOT/PSS。

发光层 (LEL)

- 10 有机 EL 元件的发光层 (LEL) 109 包含发光或荧光材料，其中电发光是通过该区域中电子空穴对的重组而产生的，更为具体的信息参见美国专利 4, 769, 292 和 5, 935, 721。发光层可以由单一一种材料构成，但是更常见的是由掺杂有客体化合物的主体材料构成，其中光发射主要来自掺杂剂并且可以是任何色彩的。发光层中的主体材料可以
- 15 是如下定义电子传输材料、以上定义的空穴传输材料，或者支持空穴电子重组的其他材料或材料的组合。掺杂剂通常选自除磷光化合物以外的高荧光染料，比如 WO 98/55561、WO 01/18851、WO 00/57676 和 WO 00/70655 所述的过渡金属配合物也是有用的。掺杂剂典型地按 0.01 ~ 10 重量%涂布到主体材料中。

- 20 选择染料作为掺杂剂时一个关键是对比带隙，带隙指的是分子的最高占据分子轨道与最低未占据分子轨道之间的能量差。为了从主体向掺杂剂分子有效地传递能量，必要的条件是，掺杂剂的带隙比主体材料的小。

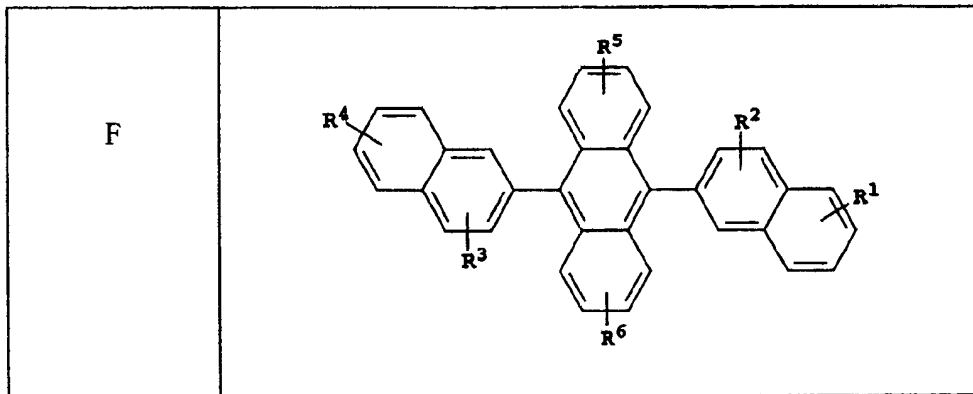
- 25 已知有用的主体和发光分子包括但是不限于，美国专利 4, 768, 292、美国专利 5, 141, 671、美国专利 5, 150, 006、美国专利 5, 151, 629、美国专利 5, 405, 709、美国专利 5, 484, 922、美国专利 5, 593, 788、美国专利 5, 645, 948、美国专利 5, 683, 823、美国专利 5, 755, 999、美国专利 5, 928, 802、美国专利 5, 935, 720、美国专利 5, 935, 721 和美国专利 6, 020, 078 所述的那些。

- 30 8-羟基喹啉和类似衍生物的金属配合物 (结构式 E) 构成一类能够支持电发光的有用的主体化合物，并且特别适用于波长大于 500nm 的光发射，比如绿、黄、橙和红。

CO-10: 双(2-甲基-8-喹啉醇合)-4-苯基苯酚合铝(III)

9,10-二(2-萘基)蒽衍生物(结构式F)构成一类能够支持电发光的有用的主体,并且特别适宜用于波长大于400nm的光发射,比如蓝、绿、黄、橙或者红。

5



其中: R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 代表每个环上的一个或多个取代基,其中每个取代基独立地选自如下基团:

基团 1: 氢, 或者 1~24 个碳原子的烷基;

10 基团 2: 5~20 个碳原子的芳基或取代芳基;

基团 3: 4~24 个碳原子, 从而得以构成蒽基、萘基或菲基之类稠合芳香环;

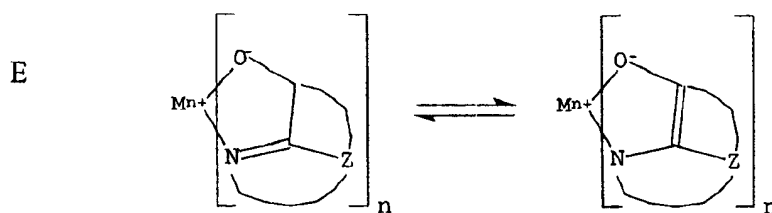
基团 4: 5~24 个碳原子的杂芳基或取代的杂芳基, 从而得以构成咪唑基、噻吩基、吡啶基、喹啉基或其他杂环系统之类稠合杂芳环;

15 基团 5: 1~24 个碳原子的烷氧基氨基、烷基氨基或芳基氨基; 以及

基团 6: 氟、氯、溴或氰基。

示意性实例包括 9,10-二(2-萘基)-蒽和 2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽。其他可在 LEL 中用作主体的蒽衍生物包括 9,10-双[4-(2,2-二苯基次乙基)苯基]蒽衍生物, 和 EP 681,019 所述的苯基蒽衍生物。

20 喹啉衍生物(结构式 G)构成另一类能够支持电发光的有用的主体,并且特别适宜用于波长大于 400nm 的光发射,比如蓝、绿、黄、橙和红。



其中

M 代表金属；

5 n 是 1~4 的整数；并且

Z 在每种情况下独立地代表构成具有至少两个稠合芳香环的核的原子。

从前述明显可以看出，金属可以是一价、二价、三价或四价金属。金属比如可以是碱金属，比如锂、钠或钾；碱土金属，比如镁或钙；
10 土金属，比如铝或镓，或者过渡金属比如锌或镉。一般可以采用已知可用作螯合金属的任何一价、二价、三价或四价金属。

Z 构成了含有至少两个稠合芳香环的杂环核，稠合环中至少有一个是吡咯或吡嗪环。根据需要，其他环，包括脂肪族和芳香族环，可以与这两个必需的环稠合。为了避免增加分子体积而对功能却没有裨益，
15 环原子的数目一般保持在 18 个或更低。

有用的螯合类喔星 (oxinoid) 化合物实例如下：

C0-1: 三喔星铝 [别名, 三(8-喹啉醇合)铝(III)]

C0-2: 二喔星镁 [别名, 双(8-喹啉醇合)镁(II)]

C0-3: 双[苯并(f)-8-喹啉醇合]锌(II)

20 C0-4: 双(2-甲基-8-喹啉醇合)铝(III)-μ-氧代-双(2-甲基-8-喹啉醇合)铝(III)

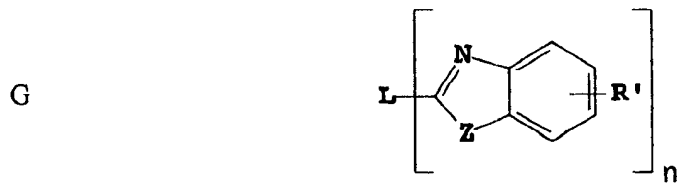
C0-5: 三喔星铟 [别名, 三(8-喹啉醇合)铟]

C0-6: 三(5-甲基喔星)铝 [别名, 三(5-甲基-8-喹啉醇合)铝(III)]

25 C0-7: 喔星锂 [别名, (8-喹啉醇合)锂(I)]

C0-8: 喔星镓 [别名, 三(8-喹啉醇合)镓(III)]

C0-9: 喔星镉 [别名, 四(8-喹啉醇合)镉(IV)]



其中:

n 是 3~8 的整数;

5 Z 是 O、NR 或 S; 并且

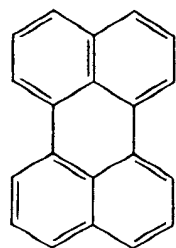
R 和 R' 独立地是氢; 1~24 个碳原子的烷基, 比如丙基、叔丁基、庚基等; 5~20 个碳原子的芳基或杂原子取代的芳基, 比如苯基和萘基、咪唑基、噻吩基、吡啶基、喹啉基以及其他杂环系统; 或者卤素, 比如氯、氟; 或者得以构成稠合芳香环的原子;

10 L 是取自烷基、芳基、取代烷基或取代芳基的键合单元, 它将多个咪唑共轭或非共轭地连接在一起。

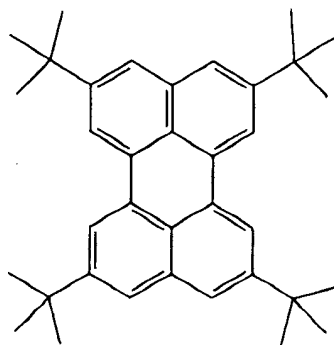
有用的咪唑的实例是 2, 2', 2''-(1, 3, 5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]。美国专利 5,121,029 所述的二苯乙烯基亚芳基衍生物也是有用的 LEL 主体材料。

15 结构式 (1) 所代表的掺杂剂可以与其他发光掺杂剂组合使用以获得不同的色彩 (即, 白色)、提高效率或者增加稳定性。可以与结构式 (1) 所代表的掺杂剂组合使用的荧光掺杂剂包括但不限于, 蒽、并四苯、咕吨、芘、红荧烯、香豆素、若丹明、喹吖啶、二氟基亚甲基吡喃化合物、噻喃化合物、多次甲基化合物、吡喃酮或噻喃酮化合物以及喹诺酮化合物的衍生物。有用的掺杂剂的示意性实例包括但不限于以下各种:

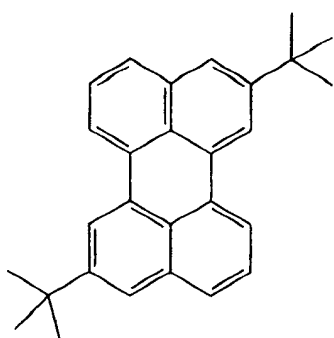
20



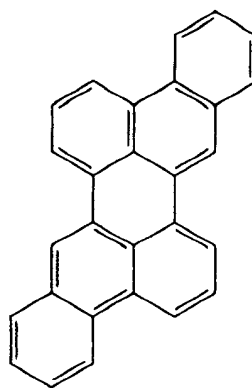
L1



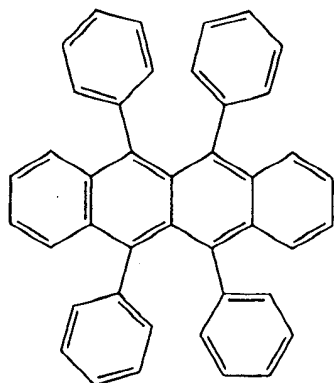
L2



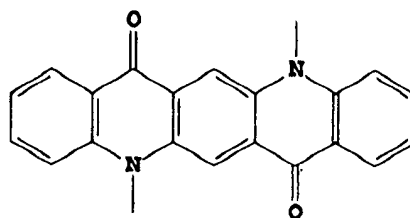
L3



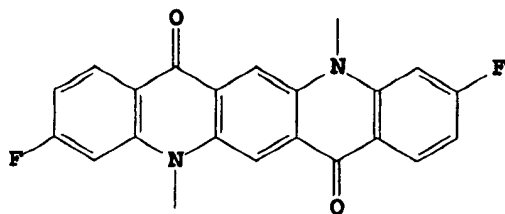
L4



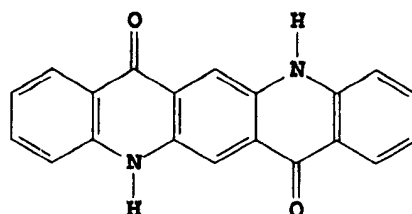
L5



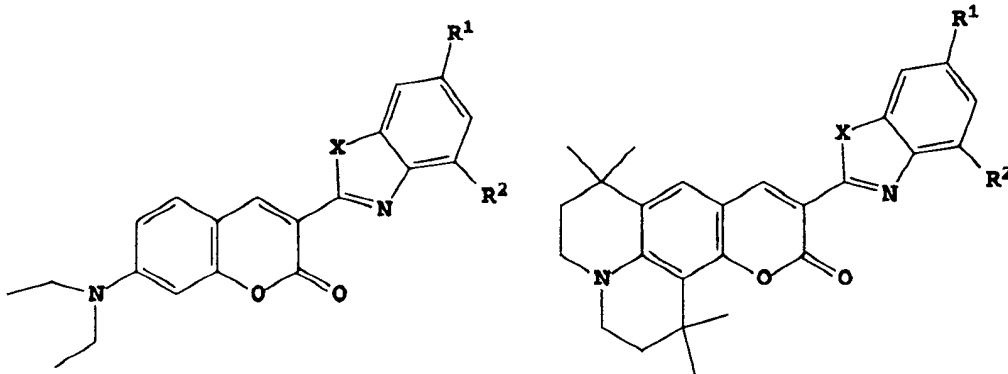
L6



L7

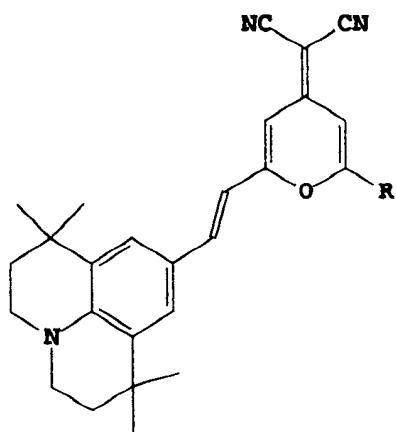


L8

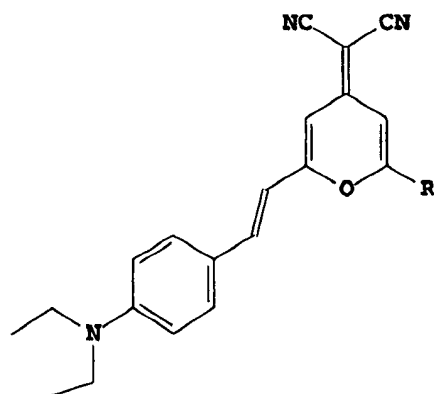


X	R1	R2
L9	O	H H
L10	O	H 甲基
L11	O	甲基 H
L12	O	甲基 甲基
L13	O	H 叔丁基
L14	O	叔丁基 H
L15	O	叔丁基 叔丁基
L16	S	H H
L17	S	H 甲基
L18	S	甲基 H
L19	S	甲基 甲基
L20	S	H 叔丁基
L21	S	叔丁基 H
L22	S	叔丁基 叔丁基

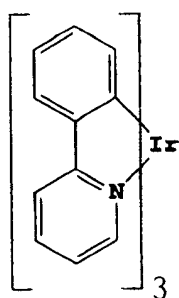
X	R1	R2
L23	O	H H
L24	O	H 甲基
L25	O	甲基 H
L26	O	甲基 甲基
L27	O	H 叔丁基
L28	O	叔丁基 H
L29	O	叔丁基 叔丁基
L30	S	H H
L31	S	H 甲基
L32	S	甲基 H
L33	S	甲基 甲基
L34	S	H 叔丁基
L35	S	叔丁基 H
L36	S	叔丁基 叔丁基



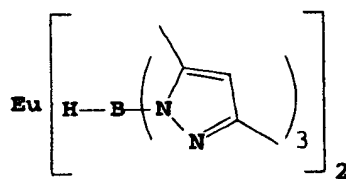
- R
- L37 苯基
L38 甲基
L39 叔丁基
L40 苄基



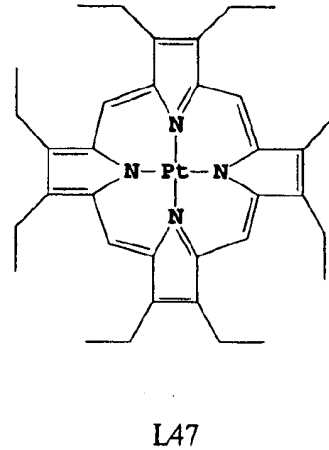
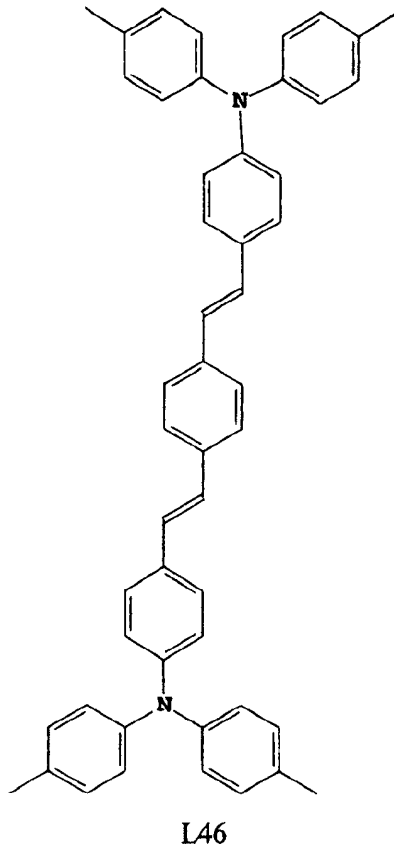
- R
- L41 苯基
L42 甲基
L43 叔丁基
L44 苄基



L44



L45



电子传输层 (ETL)

形成本发明有机 EL 器件的电子传输层 111 所用的优选成膜材料是金属螯合的类喹星化合物，包括喹星本身（通常也称为 8-喹啉醇或 8-羟基喹啉）的螯合物。这类化合物有助于注入和传输电子并且显示出高水平的性能而且容易制造成薄膜形式。预期的类喹星化合物的实例是满足前述结构式 (B) 的那些。

其他电子传输材料包括美国专利 4, 356, 429 所述的各种丁二烯衍生物以及美国专利 4, 539, 507 所述的各种杂环光学增白剂。满足结构式 (G) 的吡啶也是有用的电子传输材料。

在某些情况下，层 109 和 111 任选合并成单一的层，起到既支持光发射又支持电子传输的功能。

阴极

如果光发射通过阳极，则本发明所用的阴极层 113 几乎可以由任何导电性材料构成。适宜的材料具有良好的成膜性能，以确保与其下

有机层的良好接触、促进低电压下的电子注入并且具有良好的稳定性。有用的阴极材料一般含有低功函金属 ($<4.0\text{eV}$) 或金属合金。一种优选的阴极材料由 Mg: Ag 合金构成, 其中银的百分数是 1~20%, 参见美国专利 4,885,221。另一类适宜的阴极材料包括双层, 它由以较厚的导电性金属层封闭的低功函金属或金属盐薄层构成。一种这类阴极由 LiF 薄层构成, 然后是较厚的 Al 层, 参见美国专利 5,677,572。其他有用的阴极材料包括但是不限于, 美国专利 5,059,861、美国专利 5,059,862 和美国专利 6,140,763 所公开的。

当通过阴极观察光发射时, 阴极必须是透明的或者几近透明的。对于这类应用, 金属必须很薄或者必须采用透明的导电性氧化物, 或者这些材料的组合。光学透明性阴极更具体地参见美国专利 5,776,623。阴极材料可以通过蒸发法、溅射法或者化学气相淀积法沉积。根据需要, 可以通过许多已知的方法来实现图案化, 这些方法包括但是不限于, 透掩膜淀积法、美国专利 5,276,380 和 EP 0 732 868 所述的整体投影掩膜法、激光烧蚀法和选择性化学气相淀积法。

有机层的沉积

前述有机材料适宜地通过升华法进行沉积, 但是也可以从含有任选粘合剂的溶剂实现沉积以改善成膜。如果该材料是聚合物, 通常优选溶剂沉积法。欲通过升华法沉积的材料可以从一般由钽材料构成的升华器“舟皿”中蒸发, 比如参见美国专利 6,237,529, 或者首先涂布到供体片材上然后升华至紧贴基底。含各材料混合物的各层可以采用独立的升华器舟皿或者各种材料可以预混合然后从一个舟皿或供体片材进行涂布。可以采用投影掩膜法、整体投影掩膜法(美国专利 5,294,870)、空间限定式供体片材热染料转移法(美国专利 5,851,709 和美国专利 6,066,357) 和喷墨法(美国专利 6,066,357) 来实现成图案方式沉积。

封装

大多数 OLED 器件对湿气和/或氧敏感, 因此一般将其密封在惰性气氛比如氮或氩中, 连同干燥剂比如氧化铝、铝土矿、硫酸钙、粘土、硅胶、沸石、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、硫酸盐或金属卤化物和 30 高氯酸盐。封装和干燥所用的方法包括但是不限于美国专利 6,226,890 所述的那些。

实施例

通过如下的具体实施例来进一步说明本发明及其优点。

合成

实施例 1

- 5 双(1-异喹啉基)胺的制备:向 100ml 圆底烧瓶中添加 1-氯异喹啉 (2.84g, 17.3mmol)、1-氨基异喹啉 (2.5g, 17.3mmol)、叔丁醇钠 (2.33g, 24.3mmol)、乙酸钬(II) (0.16g, 0.69mmol)、双(2-二苯基磷苯基)醚 (0.35g, 0.65mmol) 和甲苯 (40ml, 以 N₂ 吹洗过)。反应混合物在常压 N₂ 下在 105℃ 下加热 18h。以醚和 THF 稀释反应混合物, 然后以水洗涤。将该溶液通过 celite 垫以除去不溶性颗粒。有机层以硫酸镁干燥, 然后输送通过以 90:10 的 CH₂Cl₂:CH₃CN 洗脱的硅胶塞。经旋转蒸发器除去挥发性组分, 获得 4.46g (94.9%) 双(1-异喹啉基)胺, 是橄榄色的粉末。¹H NMR 光谱和电雾化质谱的结果与该产物一致。

15

¹H NMR (300

MHz, CDCl₃): δ 6.93 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 7.63 (m, 7H), 7.71 (d, J = 6.4 Hz, 2H), 9.11 (d, J = 7.9 Hz, 2H).

20

二氟 [N-(2(1H)-异喹啉亚基-κN)-2-异喹啉胺合-κN¹] 硼 (Inv-2) 的制备: 向 250ml 圆底烧瓶中添加双(1-异喹啉基)胺、甲苯和 BF₃ 乙醚配合物。反应混合物回流加热 18h, 然后冷却到室温。以 THF 和乙酸乙酯稀释反应混合物并且以水洗涤, 然后是 5%NaOH 溶液和盐水。有机层以硫酸镁干燥。经柱色谱法 (100%的 CH₂Cl₂) 分离出最终的产物, 是黄色粉末 (4.10g, 80.9%)。采用 N₂ 载气通过升华法 (170℃, 800 毫托) 进一步纯化该掺杂物。¹H NMR 光谱的结果与该产物一致。

25

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.18 (d, J = 7.0 Hz, 2H), 7.69 (m, 4H), 7.79 (m, 2H), 7.89 (m, 2H), 9.16 (d, J = 7.6 Hz, 2H).

实施例 2

2-吡啶基-2-喹啉基胺的制备: 向 250ml 圆底烧瓶中添加 2-氨基

吡啶 (2.30g, 24.4mmol)、2-氯喹啉 (4.0g, 24.4mmol)、叔丁醇钠 (3.29g, 34.2mmol)、乙酸钨(II) (0.22g, 0.98mmol)、双(2-二苯基膦苯基)醚 (0.49g, 0.91mmol) 和甲苯 (100ml, 以 N₂ 吹洗过)。反应混合物在常压 N₂ 下在 105℃ 下加热 18h。以醚和 THF 稀释反应混合物, 然后以水洗涤。将该溶液通过 celite 垫以除去不溶性颗粒。有机层以硫酸镁干燥。通过以 90:10 的 CH₂Cl₂:CH₃CN 洗脱的柱色谱纯化该粗产物。分离出 2-吡啶基-2-喹啉基胺, 是橄榄色的粉末 (4.66g, 86%)。¹H NMR 光谱的结果与该产物一致。

¹H

NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 6.93 (m, 1H), 7.30 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.35 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.62 (m, 1H), 7.70 (m, 2H), 7.86 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.0 (m, 2H), 8.31 (m, 1H), 8.38 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H).

二氟 [N-(2(1H)-吡啶亚基-κN)-2-喹啉胺合-κN¹] 硼 (Inv-4) 的制备: 向 100ml 圆底烧瓶中添加 2-吡啶基-2-喹啉基胺、甲苯和 BF₃ 乙醚配合物。反应混合物回流加热 24h, 然后冷却到室温。以 THF 和乙酸乙酯稀释反应混合物并且以水洗涤, 然后是 5%NaOH 溶液和盐水。有机层以硫酸镁干燥。经柱色谱法 (95:5 的 CH₂Cl₂:CH₃CN) 分离出最终的产物, 是黄色粉末 (4.10g, 70%)。¹H NMR 光谱的结果与该产物一致。

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.01 (m, 1H), 7.10 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 7.23 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.39 (m, 1H), 7.66 (m, 2H), 7.79 (m, 1H), 7.91 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 8.21 (m, 1H), 8.42 (m, 1H).

20 实施例 3——EL 器件制造——本发明实施例

按如下方式制造了一系列满足本发明要求的 EL 器件:

以涂布有 42nm 氧化铟锡 (ITO) 层的玻璃基底作为阳极, 将其先后以市售洗涤剂超声清洗、去离子水漂洗、甲苯蒸汽脱脂并且氧等离子体暴露约 1min。

25 a) 通过 CHF₃ 等离子体辅助沉积法在 ITO 上沉积 1nm 的氟碳空穴

注入层 (CFx)。

b) 然后从钽舟皿蒸发得到厚度为 75nm 的 N, N'-二-1-萘基-N, N'-二苯基-4, 4'-二氨基联苯 (NPB) 空穴传输层。

c) 然后在空穴传输层上沉积 30nm 的 2-叔丁基-9, 10-二(2-萘基) 蒽 (TBADN) 和 Inv-1 (掺杂水平参见表 I) 发光层。这些材料也是从钽舟皿上蒸发的。

d) 然后在发光层上沉积 45nm 的三(8-喹啉醇合)铝(III) (AlQ₃) 电子传输层。该材料也是从钽舟皿上蒸发的。

e) 在 AlQ₃ 层顶上沉积 220nm 的阴极, 它由体积比为 10:1 的 Mg 和 Ag 形成。

前述步骤次序完成了 EL 器件的沉积过程。然后将该器件密封包装在干燥的手套箱中以与周围环境隔离。

从发光层中省略 Inv-1 并且保持与其他实施例相同的器件结构而制造出对比器件。

测试由此形成的单元的发光效率和色彩, 并且结果在表 I 中给出。在波长 444nm 处有窄的蓝发射光谱峰, 并且相对于 3-1, 实施例 3-2 ~ 3-6 的发光效率提高了 10-20%。除此之外, 绝大多数掺杂的器件均显示出比未掺杂器件高的稳定性。实施例 3-2 是仅有的在稳定性方面似乎不比 3-1 优越而是与之相当的器件。最好的 OLED 器件稳定性体现在实施例 3-6 中, 在 275h 之后其初始发光率仅下降了 37%。

表 I Inv-1 在 TBADN 中的评价结果^a

实施例	类型	掺杂剂 (浓度) ¹	效率 (cd/A)	λ_{\max} (nm)	色彩	275h后的 损耗% ²
3-1	对比	(0.0%)	1.50	460	蓝	55.2
3-2	本发明	(0.2%)	1.70	444	蓝	56.6
3-3	本发明	(0.4%)	1.72	444	蓝	52.9
3-4	本发明	(0.6%)	1.80	444	蓝	45.6
3-5	本发明	(0.8%)	1.66	444	蓝	39.6
3-6	本发明	(1.0%)	1.66	444	蓝	36.9
平均			1.71			46.3

^a 针对电流密度 20mA/cm² 而报道的数据

- ¹ 占主体的重量百分数
- ² 70℃下稳定性试验测试

实施例 4——EL 器件的制造和性能

5 按如下方式制造了一系列满足本发明要求的 EL 器件。

以涂布有 42nm 氧化铟锡 (ITO) 层的玻璃基底作为阳极, 将其先后以市售洗涤剂超声清洗、去离子水漂洗、甲苯蒸汽脱脂并且氧等离子体暴露约 1min。

10 a) 通过 CHF_3 等离子体辅助沉积法在 ITO 上沉积 1nm 的氟碳空穴注入层 (CF_x)。

b) 然后从钽舟皿蒸发得到厚度为 75nm 的 N, N'-二-1-萘基-N, N'-二苯基-4, 4'-二氨基联苯 (NPB) 空穴传输层。

15 c) 然后在空穴传输层上沉积 30nm 的 2-叔丁基-9, 10-二(2-萘基)蒽 (TBADN) 和 Inv-5 (掺杂水平参见表 II) 发光层。这些材料也是从钽舟皿上蒸发的。

d) 然后在发光层上沉积 45nm 的三(8-喹啉醇合)铝(III) (AlQ_3) 电子传输层。该材料也是从钽舟皿上蒸发的。

e) 在 AlQ_3 层顶上沉积 220nm 的阴极, 它由体积比为 10:1 的 Mg 和 Ag 形成。

20 前述步骤次序完成了 EL 器件的沉积过程。然后将该器件密封包装在干燥的手套箱中以与周围环境隔离。

从发光层中省略 Inv-5 并且保持与其他实施例相同的器件结构而制造出对比器件。

25 测试由此形成的单元的发光效率和色彩, 并且结果在表 II 中给出。在波长 448nm 处观察到窄的蓝发射分布型, 同未掺杂的材料相比, 发光效率随之提高了 13-24%。同实施例 3 类似, 绝大多数掺杂的器件均显示出比未掺杂器件高的稳定性。引入较低浓度 Inv-5 的 OLED 器件在寿命方面并没有优势。但是, 当掺杂剂浓度超过 0.5% 时, 在寿命方面就观察到显著的优势。最好的 OLED 器件稳定性体现在本发明实
30 施例 4-6 中, 在 200h 之后其初始发光率下降了 43%。

表 II Inv-5 在 TBADN 中的评价结果^a

实施例	类型	掺杂剂 (浓度) ¹	效率 (cd/A)	λ_{\max} (nm)	色彩	275h后的 损耗% ²
4-1	对比	(0.0%)	1.56	456	蓝	51.0
4-2	本发明	(0.2%)	1.76	448	蓝	52.4
4-3	本发明	(0.5%)	1.85	448	蓝	51.1
4-4	本发明	(0.75%)	1.94	448	蓝	47.1
4-5	本发明	(1.0%)	1.89	448	蓝	45.3
4-6	本发明	(2.0%)	1.89	448	蓝	43.2
平均			1.87			47.8

^a 针对电流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 而报道的数据

¹ 占主体的重量百分数

5 ² 70°C 下稳定性试验测试

实施例 5——EL 器件的制造和性能

按如下方式制造了一系列满足本发明要求的 EL 器件。

10 以涂布有 42nm 氧化铟锡 (ITO) 层的玻璃基底作为阳极, 将其先后以市售洗涤剂超声清洗、去离子水漂洗、甲苯蒸汽脱脂并且氧等离子体暴露约 1min 。

a) 通过 CHF_3 等离子体辅助沉积法在 ITO 上沉积 1nm 的氟碳空穴注入层 (CFx)。

15 b) 然后从钽舟皿蒸发得到厚度为 75nm 的 N, N'-二-1-萘基-N, N'-二苯基-4, 4'-二氨基联苯 (NPB) 空穴传输层。

c) 然后在空穴传输层上沉积 30nm 的 4, 4'-N, N'-联咔唑-1, 1'-联苯 (CBP) 和 Inv-1 (掺杂水平参见表 III) 发光层。这些材料也是从钽舟皿上蒸发的。

20 d) 然后在发光层上沉积 15nm 的双(2-甲基-8-喹啉醇合)-4-苯基苯酚合铝 (III) 空穴阻挡层。该材料也是从钽舟皿上蒸发的。

e) 然后在空穴阻挡层上沉积 30nm 的三(8-喹啉醇合)铝 (III) (AlQ_3) 电子传输层。该材料也是从钽舟皿上蒸发的。

f) 在 AlQ_3 层顶上沉积 220nm 的阴极, 它由体积比为 10:1 的 Mg 和 Ag 形成。

前述步骤次序完成了 EL 器件的沉积过程。然后将该器件密封包装在干燥的手套箱中以与周围环境隔离。

从发光层中省略 Inv-1 并且保持与其他实施例相同的器件结构而制造出对比器件。

- 5 制造该系列电发光器件是为了说明硼配合物在各种主体中用作蓝掺杂剂的能力。能量从主体 CBP 向掺杂剂 Inv-1 发生了有效的传递。发射波长最大值从 472nm (双(2-甲基-8-喹啉醇合)-4-苯基苯酚合铝(III)所致的发射) 迁移到 444nm (Inv-1 所致的发射), 并且其窄的发射分布型也与溶液中 Inv-1 的发射分布型类似。发光效率也因为
- 10 添加了 Inv-1 而提高了 15-40%。

表 III Inv-1 在 CBP 中的评价结果^a

实施例	类型	掺杂剂 (浓度) ¹	效率 (cd/A)	λ_{\max} (nm)	色彩
5-1	对比	(0.0%)	1.56	472	蓝
5-2	本发明	(0.2%)	2.18	444	蓝
5-3	本发明	(0.4%)	2.08	444	蓝
5-4	本发明	(0.6%)	2.09	444	蓝
5-5	本发明	(0.8%)	2.10	444	蓝
5-6	本发明	(1.0%)	1.80	444	蓝
平均			2.05		

^a 针对电流密度 20mA/cm² 而报道的数据

¹ 占主体的重量百分数

15

实施例 6——EL 器件的制造和性能

按如下方式制造了一系列满足本发明要求的 EL 器件。

- 20 以涂布有 42nm 氧化铟锡 (ITO) 层的玻璃基底作为阳极, 将其先后以市售洗涤剂超声清洗、去离子水漂洗、甲苯蒸汽脱脂并且氧等离子体暴露约 1min。

a) 通过 CHF₃ 等离子体辅助沉积法在 ITO 上沉积 1nm 的氟碳空穴注入层 (CFx)。

b) 然后从钽舟皿蒸发得到厚度为 75nm 的 N, N'-二-1-萘基-N, N'-

二苯基-4,4'-二氨基联苯 (NPB) 空穴传输层。

c) 然后在空穴传输层上沉积 30nm 的 2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽 (TBADN) 和 Inv-2 (掺杂水平参见表 IV) 发光层。这些材料也是从钽舟皿上蒸发的。

5 d) 然后在发光层上沉积 45nm 的三(8-喹啉醇合)铝(III) (AlQ_3) 电子传输层。该材料也是从钽舟皿上蒸发的。

e) 在 AlQ_3 层顶上沉积 220nm 的阴极, 它由体积比为 10:1 的 Mg 和 Ag 形成。

10 前述步骤次序完成了 EL 器件的沉积过程。然后将该器件密封包装在干燥的手套箱中以与周围环境隔离。

从发光层中省略 Inv-2 并且保持与其他实施例相同的器件结构而制造出对比器件。

15 测试由此形成的单元的发光效率和色彩, 并且结果在表 IV 中给出。在波长 464nm 处观察到窄的蓝发射分布型, 同未掺杂的材料相比, 发光效率随之提高了 7-15%。所有掺杂的器件均显示出比未掺杂器件高的稳定性, 历经 200h 之后表现出适度小的发光率损耗。

表 IV Inv-2 在 TBADN 中的评价结果^a

实施例	类型	掺杂剂 (浓度) ¹	效率 (cd/A)	λ_{max} (nm)	色彩	200h后的 损耗% ²
6-1	对比	(0.0%)	1.42	460	蓝	33.6
6-2	本发明	(0.25%)	1.55	464	蓝	28.8
6-3	本发明	(0.5%)	1.61	464	蓝	31.8
6-4	本发明	(0.75%)	1.52	464	蓝	32.6
6-5	本发明	(2.0%)	1.64	468	蓝	28.8
平均			1.58			30.5

^a 针对电流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 而报道的数据

20 ¹ 占主体的重量百分数

² 70°C 下稳定性试验测试

实施例 7——EL 器件的制造和性能

按如下方式制造了一系列满足本发明要求的 EL 器件。

以涂布有 42nm 氧化铟锡 (ITO) 层的玻璃基底作为阳极, 将其先后以市售洗涤剂超声清洗、去离子水漂洗、甲苯蒸汽脱脂并且氧等离子体暴露约 1min。

5 a) 通过 CHF_3 等离子体辅助沉积法在 ITO 上沉积 1nm 的氟碳空穴注入层 (CFx)。

b) 然后从钽舟皿蒸发得到厚度为 75nm 的 N, N'-二-1-萘基-N, N'-二苯基-4, 4'-二氨基联苯 (NPB) 空穴传输层。

10 c) 然后在空穴传输层上沉积 30nm 的 2-叔丁基-9, 10-二(2-萘基)蒽 (TBADN) 和 Inv-3 (掺杂水平参见表 V) 发光层。这些材料也是从钽舟皿上蒸发的。

d) 然后在发光层上沉积 45nm 的三(8-喹啉醇合)铝(III) (AlQ_3) 电子传输层。该材料也是从钽舟皿上蒸发的。

e) 在 AlQ_3 层顶上沉积 220nm 的阴极, 它由体积比为 10:1 的 Mg 和 Ag 形成。

15 前述步骤次序完成了 EL 器件的沉积过程。然后将该器件密封包装在干燥的手套箱中以与周围环境隔离。

从发光层中省略 Inv-3 并且保持与其他实施例相同的器件结构而制造出对比器件。

20 测试由此形成的单元的发光效率和色彩, 并且结果在表 V 中给出。在波长 472nm 处观察到窄的蓝发射分布型, 同未掺杂的材料相比, 发光效率随之提高了 13-21%。所有掺杂的器件均显示出比未掺杂器件高的稳定性。最好的 OLED 器件稳定性体现在本发明实施例 7-6 中, 在 200h 之后其初始发光率下降了 20%。

表 V Inv-3 在 TBADN 中的评价结果^a

实施例	类型	掺杂剂 (浓度) ¹	效率 (cd/A)	λ_{\max} (nm)	色彩	200h后的 损耗% ²
7-1	对比	(0.0%)	1.51	464	蓝	44.4
7-2	本发明	(0.25%)	1.71	472	蓝	22.3
7-3	本发明	(0.5%)	1.78	472	蓝	24.7
7-4	本发明	(0.75%)	1.83	472	蓝	25.2
7-5	本发明	(1.0%)	1.73	472	蓝	22.9
7-6	本发明	(2.0%)	1.81	472	蓝	20.4
平均			1.77			23.1

^a 针对电流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 而报道的数据

¹ 占主体的重量百分数

² 70°C 下稳定性试验测试

实施例 8

4-苯基-2-氨基喹啉的制备: 在氢氧化钾 (14.2g, 254mmol) 的存在下回流加热乙腈 (150ml) 30min。向反应混合物中添加乙腈 (165ml) 中的 2-氨基-二苯酮 (10.0g, 50.7mmol)。回流加热过夜之后, 将混合物冷却到室温, 并且过滤得到的固体。向溶液中添加 HCl (1.0M, 100ml), 并且过滤所得到的固体。合并固体、溶解在乙酸乙酯中、以硫酸镁干燥并且过滤之。以旋转蒸发器除掉挥发性组分, 并且以乙酸乙酯和庚烷重结晶该固体。

4-苯基-2-喹啉基-2'-喹啉基胺的制备: 向圆底烧瓶中添加 4-苯基-2-氨基喹啉 (2.0g, 9.1mmol)、2-氨基喹啉 (1.5g, 9.1mmol)、乙酸钨(II) (0.08g, 0.36mmol)、双(2-二苯基膦苯基)醚 (0.18g, 0.34mmol)、叔丁醇钠 (1.0g, 10.9mmol) 和甲苯 (18ml, 以 N_2 吹洗过)。反应混合物在常压 N_2 下在 90°C 下加热 5h。过滤反应混合物并且收集固体。以旋转蒸发器除掉挥发性组分, 并且将混合物溶解在乙酸乙酯和二氯甲烷中。向混合物中添加 HCl (3M, 滴加) 直到形成固体。过滤混合物并且收集固体。

Inv-27 的制备: 向圆底烧瓶中添加 4-苯基-2-喹啉基-2'-喹啉基

胺 (1.2g, 3.4mmol)、甲苯 (35ml) 和 BF_3 乙醚配合物 (0.88ml, 6.9mmol)。反应混合物回流加热 18h, 然后冷却到室温。以水稀释反应混合物并且以二氯甲烷萃取之。以硫酸镁干燥该混合物, 并且过滤之。以旋转蒸发器除掉挥发性组分, 并且以乙酸乙酯和庚烷重结晶固体。
5 通过升华法进一步纯化该掺杂剂。

实施例 9

按实施例 3 所示方式制造了一系列满足本发明要求的 EL 器件, 只是所用的掺杂剂是表 VI 所示的。测试由此形成的单元的发光效率、
10 色彩和负载条件下的发光率损耗; 并且在表 VI 中给出结果。作为本发明的适宜实施方案, 不同掺杂剂的测试结果均显示出高的发光效率、良好的色彩和良好的稳定性。

表 VI 掺杂剂在 TBADN 中的评价结果^a

掺杂剂	掺杂剂 (浓度) ¹	效率 (cd/A)	λ_{max} (nm)	色彩	200h后的损耗% ²
Inv-27	1.0%	2.27	452	蓝	26.8%
Inv-29	1.0%	2.18	456	蓝	11.9%
Inv-32	1.0%	2.47	452	蓝	32.4%
Inv-35	1.0%	2.63	456	蓝	24.0%

15 ^a 针对电流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 而报道的数据

¹ 占主体的重量百分数

² 70°C 下稳定性试验测试

实施例 10

20 按实施例 3 所示方式制造了一系列满足本发明要求的 EL 器件, 只是三(8-喹啉醇合)铝(III) (AlQ_3) 电子传输层的厚度为 35nm, 2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽 (TBADN) 发光层的厚度为 20nm, 并且掺杂剂表示在 VII 中。测试由此形成的单元的发光效率、色彩和负载条件下的发光率损耗; 并且在表 VII 中给出结果。作为本发明的适宜实
25 施方案, 不同掺杂剂的测试结果均显示出高的发光效率、良好的色彩和和良好的稳定性。

表 VII 掺杂剂在 TBADN 中的评价结果^a

掺杂剂	掺杂剂 (浓度) ¹	效率 (cd/A)	λ_{\max} (nm)	色彩	200h后的损耗% ²
Inv-27	1.0%	1.65	448	蓝	22.3%
Inv-29	1.0%	1.97	452	蓝	16.8%
Inv-34	1.0%	2.39	452	蓝	28.0%

^a 针对电流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 而报道的数据

¹ 占主体的重量百分数

5 ² 70°C 下稳定性试验测试

实施例 11

按实施例 3 所示方式制造了一系列满足本发明要求的 EL 器件，只是三(8-喹啉醇合)铝(III) (AlQ_3) 电子传输层的厚度为 40nm ，2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽 (TBADN) 发光层的厚度为 20nm ，并且掺杂剂表示在 VIII 中。测试由此形成的单元的发光效率、色彩和负载条件下的发光率损耗；并且在表 VIII 中给出结果。作为本发明的适宜实施方案，不同掺杂剂的测试结果均显示出高的发光效率、良好的色彩和良好的稳定性。

15

表 VIII 掺杂剂在 TBADN 中的评价结果^a

掺杂剂	掺杂剂 (浓度) ¹	效率 (cd/A)	λ_{\max} (nm)	色彩	200h后的损耗% ²
Inv-30	1.0%	1.48	448	蓝	42.1%
Inv-31	1.0%	2.12	456	蓝	*
Inv-32	1.0%	1.66	452	蓝	22.8%
Inv-33	1.0%	2.05	448	蓝	17.7%
Inv-36	1.0%	2.96	464	蓝	22.0%
Inv-37	1.0%	3.37	464	蓝	19.0%

^a 针对电流密度 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 而报道的数据

¹ 占主体的重量百分数

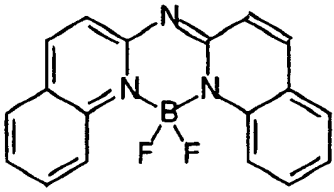
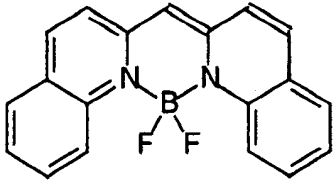
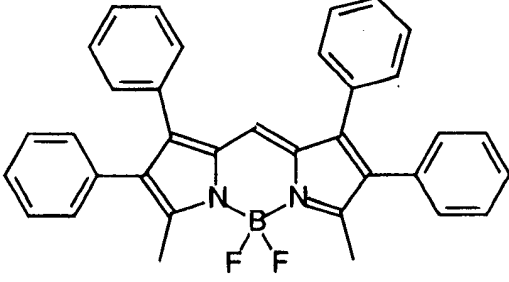
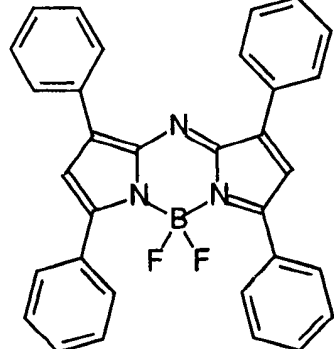
² 70°C 下稳定性试验测试

20 * 由于器件过早短路，测试未完成

前述实施例表明，之前所述通过双(吡嗪基)胺的环氮配位的该类硼配合物可以用作能够产生高效的蓝电发光效果的有机掺杂剂。有必要再一次使该类掺杂剂与采用了 5 元环和产生绿色调的在结构上与之

类似的三环硼配合物区分开来。对比实施例在表 IX 中给出。虽然预期不同取代基对发射 λ_{max} 的影响很小，然而发射最大值的较大差异 (>75nm) 是由于发色团不同的中心环结构所造成的。当以 -CH 替代 N 来作为两个喹啉杂环之间的桥连部分 (8-1 对比 8-2) 时，就会产生 5 90nm 的增色位移。根据 Sathyamoorthi 等人的报道，类似的 5,6,5-三环硼配合物观察到了相反的效果 [Heteroatom Chem. 卷 4(6), 603-608 页, 1993]; 当作为两个吡咯环之间的桥连部分的 N 被替换时，导致了约 100nm 的减色位移 (8-4 对比 8-3)。该发射最大值的宽 10 大范围表明，这些看上去类似的结构却有着非常不同的电子性能。值得注意的是，没有一个对比实施例能够产生蓝光。只有本发明实施例 8-1 能够产生蓝发射，因此证明了本发明所用的特定硼配合物的重要性以及它对 EL 器件的重要性。

表 IX 三环硼配合物的对比

实施例	类型	结构	λ_{\max}^1
8-1	本发明		430 (蓝)
8-2	对比		520 (绿)
8-3	对比		590 (橙)
8-4	对比		696 (深红)

溶液荧光

已经具体参照本发明某些优选的实施方案对本发明进行了说明，但是要知道的是，可在本发明范围内作出各种变更和修改方案。

5

本发明的实施方案包括这种器件，其中

至少一个吡啶基团比如被结合成稠合环的取代基所取代；

主体包含螯合的类噻星化合物；

主体包含联吡唑-联苯化合物；

主体包含蒽化合物；

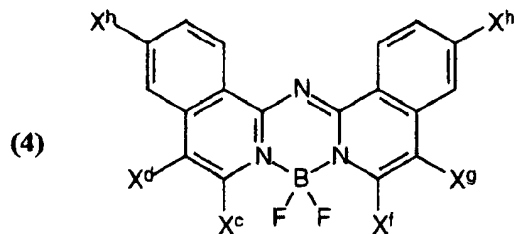
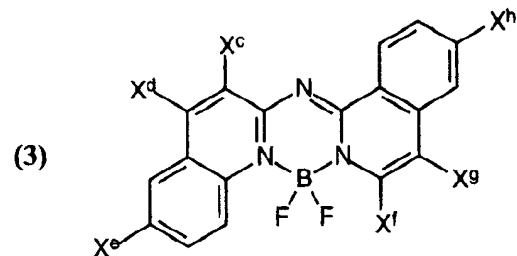
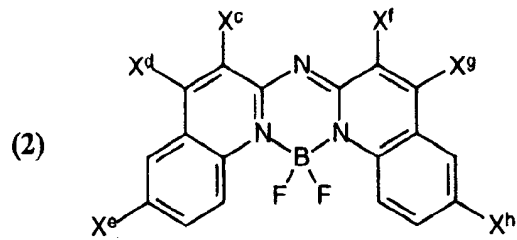
主体包含 4,4'-N,N'-联吡啶-1,1'-联苯 (CBP) 或 2-叔丁基-9,10-二(2-萘基)蒽;

对取代基加以选择,以便同不含硼配合物的相同器件所产生的损耗相比,降低在负载下随时间的发光率损耗;

- 5 在结构式 1 中,1、2、3、4、1'、2'、3'和 4'都是碳原子,环 A 或 A'中至少有一个或全部含有结合形成稠合环的取代基;存在着至少一个选自卤素和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基的 X^a 和 X^b 基团; Z^a 和 Z^b 独立地选自氟和烷基、芳基、烷氧基和芳氧基,特别是氟;

两个 6-6 稠合环系统是喹啉或异喹啉系统;

- 10 在结构式 (1) 中, Z^a 和 Z^b 是氟; 并且
掺杂剂如结构式 (2)、(3) 或 (4) 所示:



- 15 其中

每个 X^c 、 X^d 、 X^e 、 X^f 、 X^g 和 X^h 是氢或者是独立选择的取代基,其

其中之一必须是芳基或杂芳基。

本说明书中引用的专利和其他公开物就其整个内容在本文中引入作为参考。

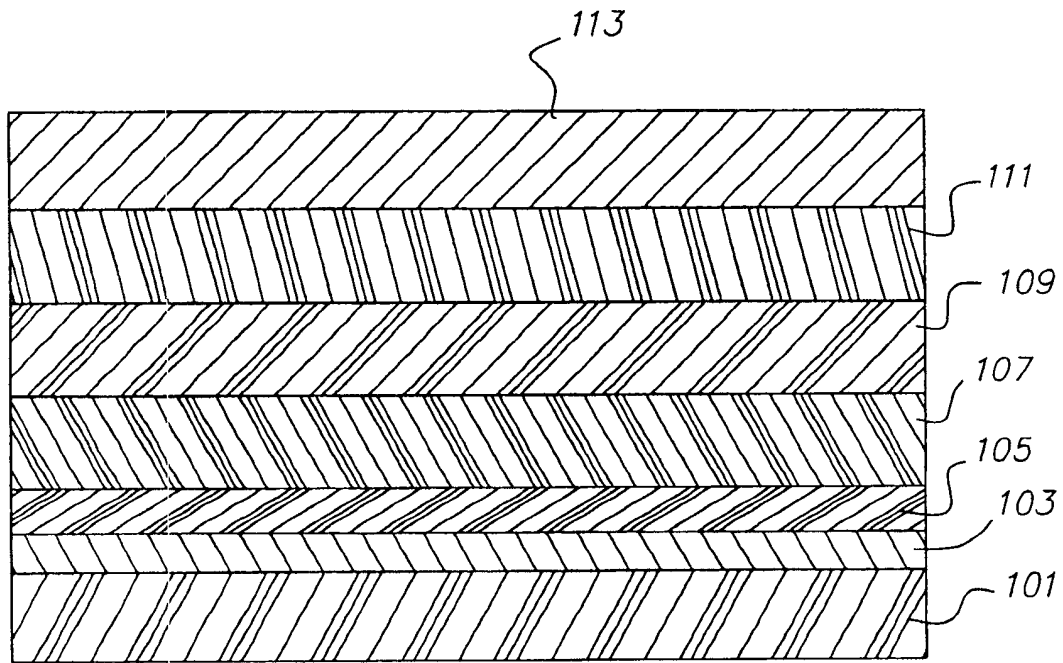


图 1