



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107698622 B

(45) 授权公告日 2021.06.29

(21) 申请号 201610649460.6

(22) 申请日 2011.06.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107698622 A

(43) 申请公布日 2018.02.16

(30) 优先权数据
10166551.1 2010.06.18 EP

(62) 分案原申请数据
201180039004.5 2011.06.16

(73) 专利权人 UDC 爱尔兰有限责任公司
地址 爱尔兰都柏林

(72) 发明人 渡部惣一 C·席尔德克内希特
G·瓦根布拉斯特 C·伦纳茨
E·弗茨 O·莫尔特 T·格博纳
K·多尔曼 N·兰格尔 田边润一

(74) 专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限
责任公司 11287
代理人 宋献涛

(51) Int.Cl.

G07F 15/00 (2006.01)

H01L 51/30 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2009/003898 A1, 2009.01.08

JP 特开2008-127326 A, 2008.06.05

Dong-Seok Leem et al..Highly
efficient tandem p-i-n organic light-
emitting diodes adopting a low
temperature evaporated rhenium oxide
interconnecting layer.《APPLIED PHYSICS
LETTERS》.2008,

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

审查员 张洁

权利要求书5页 说明书35页

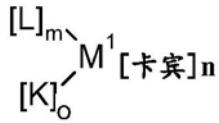
(54) 发明名称

包含含有至少一种金属有机化合物和至少
一种金属氧化物的层的有机电子器件

(57) 摘要

本发明涉及一种有机电子器件,所述器件包
含第一电极、第二电极和置于第一电极与第二电
极之间的第一有机层,其中第一有机层包含至少
一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物。本
发明进一步涉及一种包含本发明有机电子器件
的设备。

1. 一种有机电子器件,其包含第一电极、第二电极和置于第一电极与第二电极之间的第一有机层,其中第一有机层包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物,其中所述至少一种金属氧化物选自 ReO_3 ,其中所述金属氧化物基于第一有机层的总重量以1至<8重量%用于第一有机层中,其中所述金属有机化合物为式(I)的金属卡宾化合物:



其中符号具有如下含义:

M^1 为选自Rh、Ir、Pd、Pt、Ru和Os的金属原子,其为对相应金属原子而言可能的任何氧化态;

卡宾为卡宾配体,其可以为不带电或单阴离子且单齿、二齿或三齿的,其中卡宾配体还可为双卡宾或三卡宾配体;

L为单阴离子或二阴离子配体,其可以为单齿或二齿的;

K为选自由下述基团组成的群组的不带电单齿或二齿配体:膦;膦酸盐;砷酸盐;亚磷酸盐;CO;吡啶;腈和与 M^1 形成 π 配合物的共轭二烯;

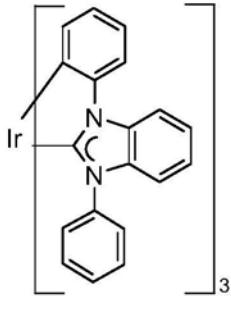
n为卡宾配体的数目,其中n为至少1,且当 $n>1$ 时,式I配合物中的卡宾配体可以为相同或不同的;

m为配体L的数目,其中m可以为0或 ≥ 1 且当 $m>1$ 时,配体L可以为相同或不同的;

o为配体K的数目,其中o可以为0或 ≥ 1 ,且当 $o>1$ 时,配体K可以为相同或不同的;

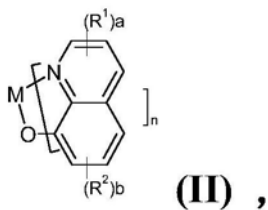
其中 $n+m+o$ 之和取决于金属原子的氧化态和配位数,并取决于配体卡宾、L和K的齿合度,以及取决于配体、卡宾和L上的电荷,条件是n为至少1。

2. 根据权利要求1的有机电子器件,其中所述金属卡宾配合物具有下式:



3. 根据权利要求1中的有机电子器件,其中包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物的第一有机层为空穴传输层或空穴注入层。

4. 根据权利要求1中的有机电子器件,其还包含含有至少一种式(II)化合物的第二有机层:



其中:

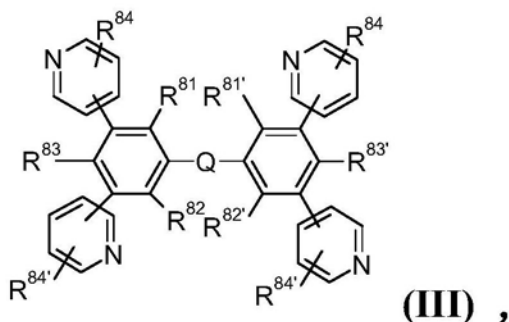
R^1 和 R^2 相互独立地为F、 C_1 - C_8 烷基或可任选被一个或多个 C_1 - C_8 烷基取代的 C_6 - C_{14} 芳基，
或

两个取代基 R^1 和/或 R^2 组合形成可任选被一个或多个 C_1 - C_8 烷基取代的稠合苯环基团，
a和b相互独立地为0，或1-3的整数，

M为碱金属原子或碱土金属原子，

如果M为碱金属原子，则n为1，如果M为碱土金属原子，则n为2。

5. 根据权利要求4的有机电子器件，其中所述第二有机层还包含至少一种式(III)、
(IVa)和/或(IVb)的化合物：



其中：

R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 $R^{81'}$ 、 $R^{82'}$ 、 $R^{83'}$ 和 $R^{84'}$ 相互独立地为H、 C_1 - C_{18} 烷基、被E取代和/或被D间隔的
 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被G取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基，或被G取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基，
Q为亚芳基或杂亚芳基，其各自可任选被G取代；

D为-CO-；-COO-；-S-；-SO-；-SO₂-；-O-；-NR²⁵-；-SiR³⁰R³¹-；-POR³²-；-CR²³=CR²⁴-；或-C≡
C-；且

E为-OR²⁹；-SR²⁹；-NR²⁵R²⁶；-COR²⁸；-COOR²⁷；-CONR²⁵R²⁶；-CN；或F；G为E、 C_1 - C_{18} 烷基、被D间
隔的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基，或被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{18} 烷氧基，其
中：

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

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

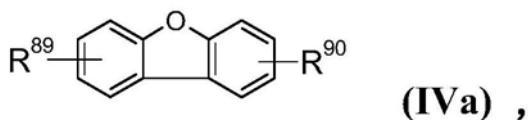
R^{25} 和 R^{26} 一起形成5或6元环，

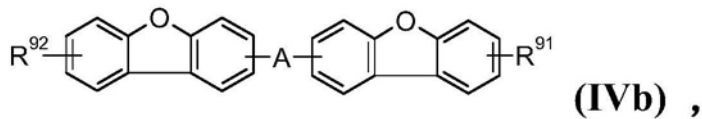
R^{27} 和 R^{28} 相互独立地为 C_6 - C_{18} 芳基；被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基； C_1 - C_{18}
烷基；或被-O-间隔的 C_1 - C_{18} 烷基，

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

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

R^{32} 为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{18} 芳基，或被 C_1 - C_{18} 烷基取代的 C_6 - C_{18} 芳基；





其中:

R^{89} 为菲基、芘基、三亚苯基、1,10-菲咯啉基、三嗪基、二苯并噻吩基、或嘧啶基,其各自可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{14} 芳基或 C_2-C_{20} 杂芳基取代,

R^{90} 为菲基、芘基、三亚苯基、1,10-菲咯啉基、三嗪基、二苯并噻吩基、或嘧啶基,其各自可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{14} 芳基或 C_2-C_{20} 杂芳基取代,

R^{91} 为菲基、芘基、三亚苯基、1,10-菲咯啉基、三嗪基、二苯并噻吩基、嘧啶基或二苯并咪唑基,其各自可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{14} 芳基或 C_2-C_{20} 杂芳基取代,

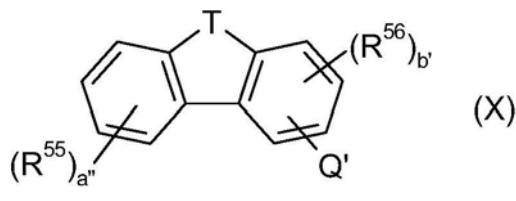
R^{92} 为H、菲基、芘基、三亚苯基、1,10-菲咯啉基、三嗪基、二苯并噻吩基或嘧啶基,且各自可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{14} 芳基或 C_2-C_{20} 杂芳基取代,

A为单键、亚芳基或杂亚芳基,其各自可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基取代;或 $-SiR^{87}R^{88}-$,其中 R^{87} 和 R^{88} 相互独立地为 C_1-C_{18} 烷基,或可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{14} 芳基。

6. 根据权利要求1中的有机电子器件,其中所述有机电子器件选自有机太阳能电池、开关元件和有机发光二极管。

7. 根据权利要求6的有机电子器件,其中所述有机电子器件为还包含发光层的OLED,所述发光层包含至少一种磷光发射材料。

8. 根据权利要求7的有机电子器件,其中所述发光层还包含至少一种式(X)化合物作为主体材料:



其中:

T为 NR^{57} 、S、O或 PR^{57} ;

R^{57} 为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基;

Q' 为 $-NR^{58}R^{59}$ 、 $-SiR^{70}R^{71}R^{72}$ 、 $-P(O)R^{60}R^{61}$ 、 $-PR^{62}R^{63}$ 、 $-S(O)_2R^{64}$ 、 $-S(O)R^{65}$ 、 $-SR^{66}$ 或 $-OR^{67}$

R^{55} 、 R^{56} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、 $SiR^{70}R^{71}R^{72}$ 、基团 Q' 或具有给体或受体作用的基团;

a'' 为0、1、2、3或4;

b' 为0、1、2或3;

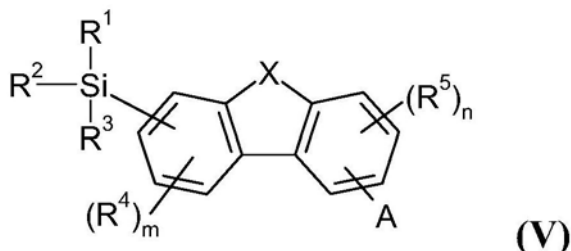
R^{58} 、 R^{59} 与氮原子一起形成具有3-10个环原子的环状基团,其可以未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代;和/或可稠合一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团,其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代;

R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基，

或

两个通式(X)单元借助任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化、饱和或不饱和桥，借助键或借助O相互桥联。

9. 根据权利要求7的有机电子器件，其中所述发光层还包含至少一种式(V)化合物作为主体材料：



其中：

X为NR、S、O或PR；

R为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基；

A为 $-NR^6R^7$ 、 $-P(O)R^8R^9$ 、 $-PR^{10}R^{11}$ 、 $-S(O)_2R^{12}$ 、 $-S(O)R^{13}$ 、 $-SR^{14}$ 或 $-OR^{15}$ ；

R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基，其中基团 R^1 、 R^2 或 R^3 中至少一个为芳基或杂芳基；

R^4 和 R^5 相互独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、基团A，或具有给体或受体特性的基团；

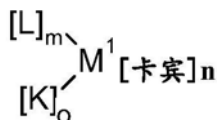
n和m相互独立地为0、1、2或3；

R^6 、 R^7 与氮原子一起形成具有3-10个环原子的环状基团，其可以未被取代或可被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代；和/或其可耦合一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团，其中耦合基团可以未被取代或可被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代；且

R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 相互独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基。

10. 包含根据权利要求1中的有机电子器件的设备。

11. 一种空穴传输层或空穴注入层，其包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物，其中所述至少一种金属氧化物选自 ReO_3 ，其中所述金属氧化物基于第一有机层的总重量以1至<8重量%用于第一有机层中，其中所述金属有机化合物为式(I)的金属卡宾化合物：



其中符号具有如下含义：

M^1 为选自Rh、Ir、Pd、Pt、Ru和Os的金属原子，其为对相应金属原子而言可能的任何氧化态；

卡宾为卡宾配体,其可以为不带电或单阴离子且单齿、二齿或三齿的,其中卡宾配体还可为双卡宾或三卡宾配体;

L为单阴离子或二阴离子配体,其可以为单齿或二齿的;

K为选自由下述基团组成的群组的不带电单齿或二齿配体:磷;磷酸盐;砷酸盐;亚磷酸盐;CO;吡啶;腈和与M¹形成 π 配合物的共轭二烯;

n为卡宾配体的数目,其中n为至少1,且当n>1时,式I配合物中的卡宾配体可以为相同或不同的;

m为配体L的数目,其中m可以为0或 ≥ 1 且当m>1时,配体L可以为相同或不同的;

o为配体K的数目,其中o可以为0或 ≥ 1 ,且当o>1时,配体K可以为相同或不同的;

其中n+m+o之和取决于金属原子的氧化态和配位数,并取决于配体卡宾、L和K的齿合度,以及取决于配体、卡宾和L上的电荷,条件是n为至少1。

包含含有至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物的层的有机电子器件

[0001] 本申请是申请号为201180039004.5、申请日为2011年6月16日、发明名称为“包含含有至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物的层的有机电子器件”的专利申请的分案申请。

[0002] 本发明涉及一种有机电子器件,其包含第一电极、第二电极和置于第一电极与第二电极之间的第一有机层,其中第一有机层包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物。本发明进一步涉及一种包含本发明有机电子器件的设备。

[0003] 有机电子是电子学的子域,并使用包含聚合物或较小有机化合物的电子电路。有机电子的使用领域是聚合物或较小有机化合物在有机发光二极管(OLED)中的使用,在有机太阳能电池(有机光电池)中,和在开关元件,例如有机晶体管如有机FET和有机TFT中的使用。

[0004] 合适新型有机材料的使用因此容许提供基于有机电子的各种新型组件,例如显示器、传感器、晶体管、数据存储器和光电池。这使得可以以低成本开发薄、轻、灵活和可生产的新应用。

[0005] 本申请的优选使用领域是较小有机化合物在有机发光二极管中的使用。

[0006] 有机发光二极管(OLED)利用材料受电流激发时发光的性能。OLED作为阴极射线管和液晶显示器的替代品生产平面视频显示装置特别有意义。由于非常密实的设计和固有的低功耗,包含OLED的器件尤其适于移动应用,例如用于无线电话、膝上型电脑等中的应用和照明装置。

[0007] OLED工作方法的基本原理和合适的OLED结构(层)例如描述于WO 2005/113704和其中引用的文献中。

[0008] 除荧光材料(荧光发射体)外,所用发光材料(发射体)可以为磷光材料(磷光发射体)。与显示出单态发射的荧光发射体相反,磷光发射体通常为显示出三重态发射的有机金属配合物(M.A.Baldow等人,Appl.Phys.Lett.1999,75,4-6)。由于量子-机械原因,当使用磷光发射体时,至多4倍量子效率、能量效率和功率效率是可能的。

[0009] 特别有意义的是具有长工作寿命、良好效率、对热应力的高稳定性和低使用和工作电压的有机发光二极管。

[0010] 在实践中为实现上述性能,不仅需要提供合适的发射体材料,而且还必须使OLED的其它组分(补充材料)在合适的器件组合中相互平衡。这类器件组合可例如包含实际发光体以分布形式存在于其中的特殊基体材料。另外,组合还包含阻断剂材料,空穴阻断剂、激子阻断剂和/或电子阻断剂可存在于器件组合中。另外或作为选择,器件组合还可包含空穴注入材料和/或电子注入材料和/或电荷传输材料如空穴传输材料和/或电子传输材料。与实际发光体组合使用的上述材料的选择对OLED的参数,包括效率和寿命和使用和工作电压具有显著影响。

[0011] 尤其是关于包含有机电子器件,尤其是有机发光二极管(OLED)的设备的功耗降低的需求提高。为降低功耗,试图降低有机电子器件的驱动电压。除降低驱动电压外,重要的

还有延长有机电子器件,尤其是OLED的寿命。在现有技术中,已开发了发光元件以克服以上问题。

[0012] US 2006/0180812 A1公开了具有含有有机材料和无机材料的层的发光元件,其中所述层的导电性的活化能为0.01eV或更大且小于0.30eV。合适的有机材料为包含芳基胺骨架且具有空穴传输性能的有机化合物,例如4,4'-双(N-{4-[N,N'-双(3-甲基苯基)氨基]苯基}-N-苯基氨基]联苯(DNTPD)和N,N'-双(螺-9,9'-双芴-2-基)-N,N'-二苯基联苯胺(BSPB)。合适的无机材料为金属氧化物,尤其是氧化钼、氧化钒、氧化钨和氧化钨。US 2006/0180812 A1中提到氧化钼的浓度提高得越多,电阻降低得越多,而当氧化钼的浓度大于80重量%时,电阻提高越多。

[0013] US 2008/0008905 A1公开了具有具有光透射传导膜的像素或像素部分的电极,其含有空穴传输有机化合物和相对于空穴传输有机化合物显示出受电子性能的金属氧化物。有机化合物为芳族胺化合物、咪唑衍生物、芳族烃和高分子量化合物。无机化合物为过渡金属氧化物,由此特别优选氧化钼。

[0014] DE 10 2008 051 132 A1公开了具有具体层顺序的有机电子器件。该器件包含包含基体材料的电荷传输层,所述基体材料包含掺杂剂,其中基体材料和掺杂剂形成电荷传输配合物。在DE 10 2008 051 132 A1中,提到用于空穴传输层的合适基体材料。所述所有材料为有机材料,尤其是芳族氨基化合物。合适的掺杂剂例如为金属氧化物。

[0015] US 2006/0008740 A1公开了包含具有电荷传输能力的有机化合物的有机器件。该器件包含含有电荷传输配合物的层,该层具有当借助层压或混合方式与有机空穴传输化合物和三氧化钼接触时形成的电荷传输配合物;其中有机空穴传输化合物在含有电荷传输配合物的层中为自由基正离子状态。合适的有机空穴传输化合物为芳基胺化合物。

[0016] 在上述现有技术中,功耗的降低通过使用包含有机化合物,尤其是芳基胺化合物,和金属氧化物,尤其是在(多数情况下)氧化钼的空穴传输层实现。

[0017] 然而,功耗的降低以及有机电子器件寿命的延长方面存在进一步改进的空间。

[0018] 因此,本发明的目的是提供显示出低工作电压、良好工作寿命以及良好效率和对热应力的高稳定性的有机电子器件,尤其是有机发光二极管(OLED)。

[0019] 该目的通过一种包含第一电极、第二电极和置于第一电极与第二电极之间的第一有机层的有机电子器件解决,其中第一有机层包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物。

[0020] 具有包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物的第一有机层的本发明有机电子器件显示出优秀的功率效率、寿命、量子效率和/或低工作电压。

[0021] 金属氧化物

[0022] 第一有机层包含至少一种金属氧化物,优选一种或两种金属氧化物,更优选一种金属氧化物。

[0023] 金属氧化物优选为过渡金属氧化物,更优选属于周期表第4、5、6、7或8族的金属的氧化物。甚至更优选金属氧化物选自氧化铌、氧化钼、氧化钒、氧化钨、氧化铈、氧化钽、氧化铪和氧化钨。金属可以以每种合适的氧化态存在于所述氧化物中。最优选金属氧化物为氧化钼(MoO_x)或氧化铌(ReO_x),尤其是 MoO_3 或 ReO_3 。尤其是,特别优选 ReO_3 。发明人已发现通过使用 ReO_3 ,得到具有优秀工作寿命的电子器件。

[0024] 金属氧化物通常基于第一有机层的总量(为100重量%)以0.1至<10重量%,优选1-8重量%,更优选3-5重量%的量用于第一有机层中。发明人已发现存在最佳的金属氧化物的量。如果使用大于最佳量,则电子器件的工作寿命高,但与最佳量相比明显降低。

[0025] 金属有机化合物

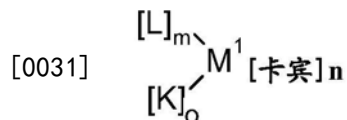
[0026] 第一有机层包含至少一种金属有机化合物,优选一种或两种金属有机化合物,更优选一种金属有机化合物。

[0027] 术语“金属有机化合物”(或有机金属化合物)为技术人员一般理解的。根据本发明,该术语应当理解如Inorganic Chemistry(第2版),Gary L.Miesler和Donald A.Tarr, Prentice-Hall(1998),第422页,第13章,第1段所定义。

[0028] 优选的金属有机化合物为具有空穴传输性能的金属有机化合物。在OLED的情况下,至少一种具有空穴传输性能的金属有机化合物的带隙通常大于所用发射体材料的带隙。在本申请的上下文中,“带隙”应当理解意指三重态能。

[0029] 特别优选的金属有机化合物为卡宾配合物。合适的卡宾配合物例如为如W0 2005/019373、W0 2006/056418、W0 2005/113704、W02007/115970、W0 2007/115981和W0 2008/000727所述卡宾配合物。

[0030] 特别优选的卡宾配合物的实例为下式(I)的化合物:



[0032] 其中符号具有如下含义:

[0033] M^1 为选自Co、Rh、Ir、Nb、Pd、Pt、Fe、Ru、Os、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Cu、Ag和Au的金属原子,其为对相应金属原子而言可能的任何氧化态;

[0034] 卡宾为卡宾配体,其可以为不带电或单阴离子且单齿、二齿或三齿的,其中卡宾配体还可为双卡宾或三卡宾配体;

[0035] L为单阴离子或二阴离子配体,其可以为单齿或二齿的;

[0036] K为选自如下的不带电单齿或二齿配体:膦;膦酸盐及其衍生物、砷酸盐及其衍生物;亚膦酸盐;CO;吡啶;腈和与 M^1 形成 π 配合物的共轭二烯;

[0037] n为卡宾配体的数目,其中n为至少1,且当 $n>1$ 时,式I配合物中的卡宾配体可以为相同或不同的;

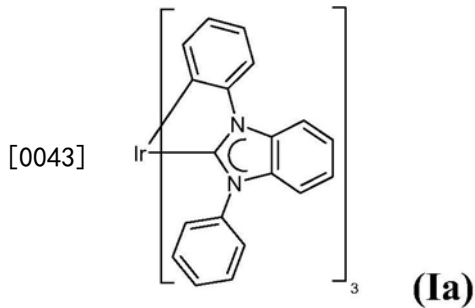
[0038] m为配体L的数目,其中m可以为0或 ≥ 1 且当 $m>1$ 时,配体L可以为相同或不同的;

[0039] o为配体K的数目,其中o可以为0或 ≥ 1 ,且当 $o>1$ 时,配体K可以为相同或不同的;

[0040] 其中 $n+m+o$ 之和取决于金属原子的氧化态和配位数,和配体卡宾、L和K的齿合度,以及配体、卡宾和L上的电荷,条件是n为至少1。

[0041] 所述卡宾配合物描述于W0 2005/19373中。

[0042] 合适卡宾配合物的一个实例为具有式(Ia)的面式-铱-三(1,3-二苯基苯并咪唑啉-2-亚基-C,C')₃(Ir(dpbc)₃):



[0044] 其公开于W0 2005/19373中。

[0045] 至少一种金属有机化合物,优选卡宾配合物通常以基于第一有机层的总量(其为100重量%)>90至99.9重量%,优选92-99重量%,更优选95-97重量%的量用于第一有机层中。

[0046] 第一有机层

[0047] 第一有机层包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物。优选的金属有机化合物和优选的金属氧化物和金属有机化合物和金属氧化物的合适量为前文所述的。

[0048] 第一有机层优选为空穴传输层或空穴注入层,更优选空穴传输层。

[0049] 第一有机层优选包含:

[0050] i) 0.1至<10重量%,优选1-8重量%,更优选3-5重量%的金属氧化物,优选选自如下的金属氧化物:每种合适氧化态的氧化铍、氧化钼、氧化钒、氧化钨、氧化铌、氧化钽、氧化铬和氧化锰,更优选氧化钼(MoO_x)或氧化铌(ReO_x),尤其是 MoO_3 或 ReO_3 ,最优选 ReO_3 ;和

[0051] ii) >90至99.9重量%,优选92-99重量%,更优选95-97重量%的金属有机化合物,优选卡宾配合物,更优选式(I)卡宾配合物,最优选式(Ia)卡宾配合物,

[0052] 其中金属氧化物和金属有机化合物的总量为100重量%。

[0053] 在更优选的实施方案中,第一有机层包含:

[0054] i) 0.1至<10重量%,优选1-8重量%,更优选3-5重量%的 ReO_3 ;和

[0055] ii) >90至99.9重量%,优选92-99重量%,更优选95-97重量%的卡宾配合物,优选式(I)卡宾配合物,更优选式(Ia)卡宾配合物,

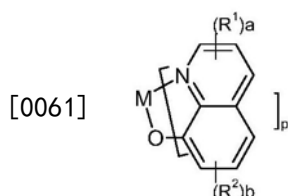
[0056] 其中金属氧化物和卡宾配合物的总量为100重量%。

[0057] 第一有机层通过任何方法,例如通过湿方法或干方法制备。第一有机层可例如通过上述金属有机化合物和金属氧化物的共蒸发制备。尤其是由于 ReO_3 在真空中容易蒸发,先前所提到的共蒸发是优选的方法。然而,也可以以这样的方式制备第一有机层:涂覆并烘烤包含上述金属有机化合物和金属醇盐的溶液。作为涂覆方法,例如可使用喷墨方法或旋涂方法。下文提到的本发明电子器件的其它有机层可以以与第一有机层相同的方式制备。

[0058] 第一有机层通常具有5-100nm,优选20-80nm的厚度。

[0059] 在另一实施方案中,本发明涉及包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物的有机层,优选空穴传输层或空穴注入层。合适的金属有机化合物和金属氧化物以及合适的量是前文提到的。优选空穴传输层或空穴注入层为有机发光二极管(OLED)中的空穴传输层或空穴注入层。

[0060] 在本发明一个实施方案中,有机电子器件还包含含有至少一种式(II)化合物的第二有机层:



[0062] 其中：

[0063] R^1 和 R^2 相互独立地为F、 C_1 - C_8 烷基或可任选被一个或多个 C_1 - C_8 烷基取代的 C_6 - C_{14} 芳基，或

[0064] 两个取代基 R^1 和/或 R^2 组合形成可任选被一个或多个 C_1 - C_8 烷基取代的稠合苯环基团，

[0065] a和b相互独立地为0，或1-3的整数，

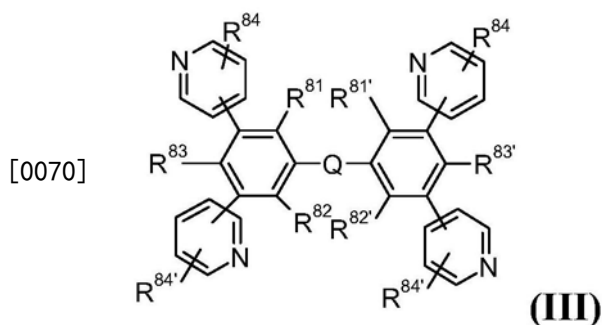
[0066] M为碱金属原子或碱土金属原子，

[0067] 如果M为碱金属原子，则n为1，如果M为碱土金属原子，则n为2。

[0068] 最优的金属配合物为 (Liq)，其可作为单一物种或以其它形式存在，例

如LigQg，其中g为整数，例如Li6Q6。Q表示8-羟基喹啉配体或8-羟基喹啉的衍生物。

[0069] 优选，第二有机层还包含至少一种式(III)、(IVa)和/或(IVb)的化合物：



[0071] 其中：

[0072] R^{81} 、 R^{82} 、 R^{83} 、 R^{84} 、 $R^{81'}$ 、 $R^{82'}$ 、 $R^{83'}$ 和 $R^{84'}$ 相互独立地为H、 C_1 - C_{18} 烷基、被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_6 - C_{24} 芳基、被G取代的 C_6 - C_{24} 芳基、 C_2 - C_{20} 杂芳基，或被G取代的 C_2 - C_{20} 杂芳基，

[0073] Q为亚芳基或杂亚芳基，其各自可任选被G取代；

[0074] D为 $-CO-$ ； $-COO-$ ； $-S-$ ； $-SO-$ ； $-SO_2-$ ； $-O-$ ； $-NR^{25}-$ ； $-SiR^{30}R^{31}-$ ； $-POR^{32}-$ ； $-CR^{23}=CR^{24}-$ ；或 $-C\equiv C-$ ；且

[0075] E为 $-OR^{29}$ ； $-SR^{29}$ ； $-NR^{25}R^{26}$ ； $-COR^{28}$ ； $-COOR^{27}$ ； $-CONR^{25}R^{26}$ ； $-CN$ ；或F；G为E、 C_1 - C_{18} 烷基、被D间隔的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基，或被E取代和/或被D间隔的 C_1 - C_{18} 烷氧基，其中：

[0076] R^{23} 和 R^{24} 相互独立地为H、 C_6 - C_{18} 芳基；被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基； C_1 - C_{18} 烷基；或被-O-间隔的 C_1 - C_{18} 烷基；

[0077] R^{25} 和 R^{26} 相互独立地为 C_6 - C_{18} 芳基；被 C_1 - C_{18} 烷基或 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基； C_1 - C_{18} 烷基；或被-O-间隔的 C_1 - C_{18} 烷基；或

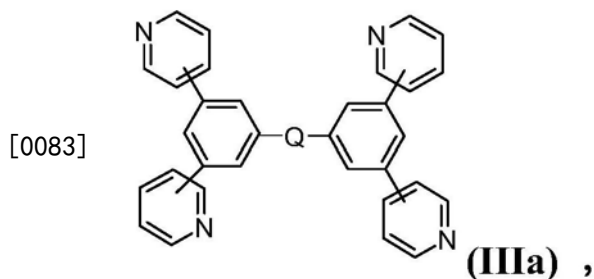
[0078] R^{25} 和 R^{26} 一起形成5或6元环,

[0079] R^{27} 和 R^{28} 相互独立地为 C_6-C_{18} 芳基;被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基; C_1-C_{18} 烷基;或被-O-间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

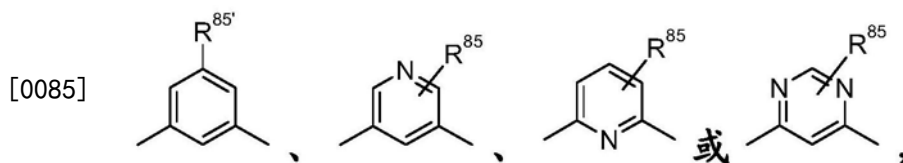
[0080] R^{29} 为 C_6-C_{18} 芳基;被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基; C_1-C_{18} 烷基;或被-O-间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

[0081] R^{30} 和 R^{31} 相互独立地为 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基,或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基,

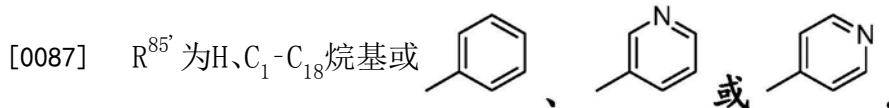
[0082] R^{32} 为 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基,或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基。优选的式(III)化合物为式(IIIa)化合物:



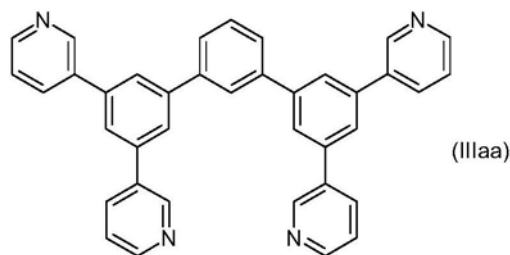
[0084] 其中Q为:



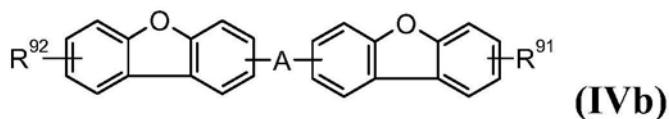
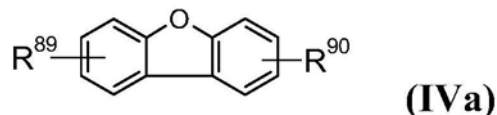
[0086] R^{85} 为H或 C_1-C_{18} 烷基,且



[0088] 最优选式(IIIaa)化合物:



[0089]



[0090] 其中:

[0091] R^{89} 为菲基、茛基、三亚苯基、1,10-菲咯啉基、三嗪基、二苯并噻吩基、或嘧啶基,其

各自可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{14} 芳基或 C_2-C_{20} 杂芳基取代，

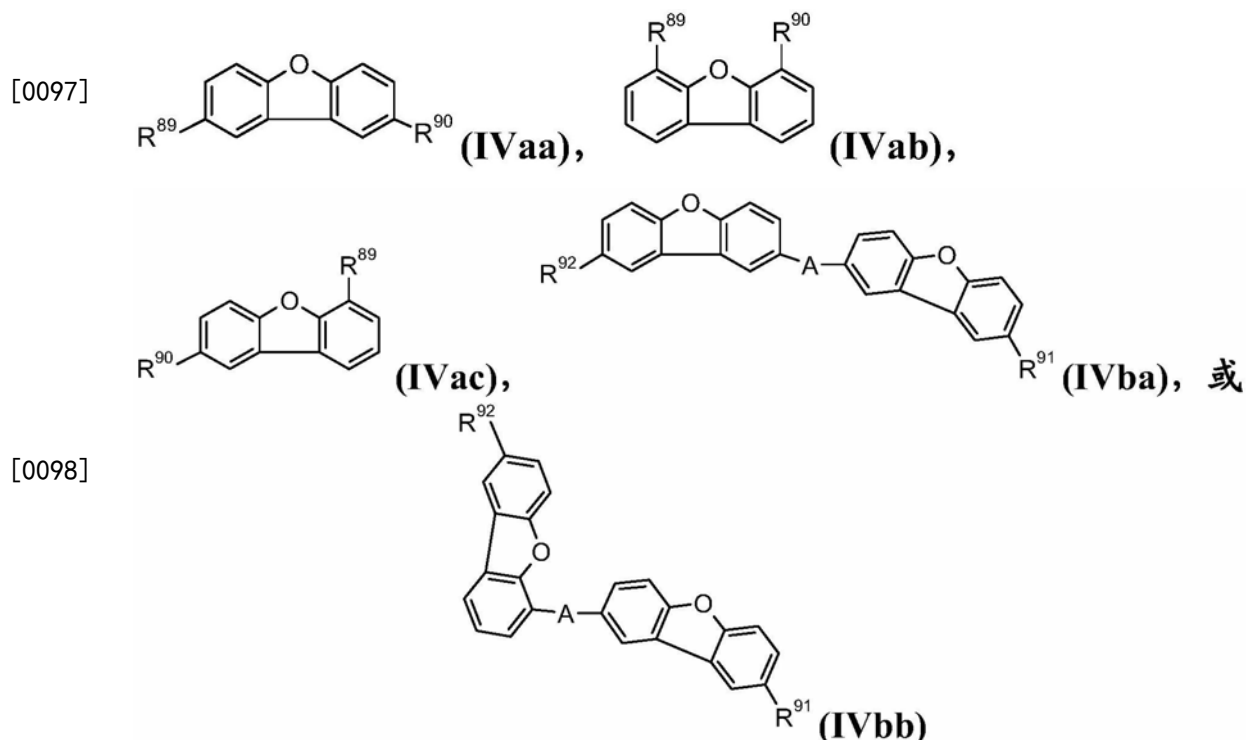
[0092] R^{90} 为菲基、茚基、三亚苯基、1,10-菲咯啉基、三嗪基、二苯并噻吩基、或嘧啶基，其各自可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{14} 芳基或 C_2-C_{20} 杂芳基取代，

[0093] R^{91} 为菲基、茚基、三亚苯基、1,10-菲咯啉基、三嗪基、二苯并噻吩基、嘧啶基或二苯并呋喃基，其各自可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{14} 芳基或 C_2-C_{20} 杂芳基取代，

[0094] R^{92} 为H、菲基、茚基、三亚苯基、1,10-菲咯啉基、三嗪基、二苯并噻吩基、或嘧啶基，其各自可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{14} 芳基或 C_2-C_{20} 杂芳基取代，

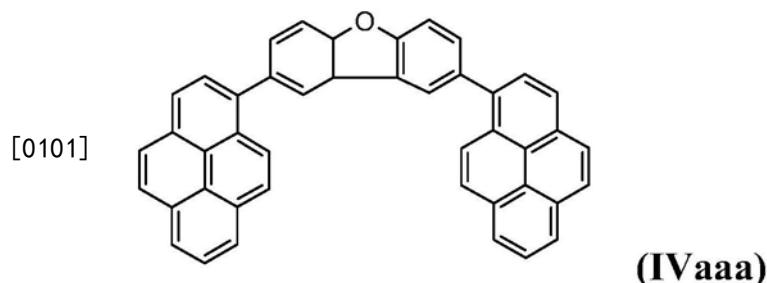
[0095] A为单键、亚芳基或杂亚芳基，其各自可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基取代；或 $-SiR^{87}R^{88}-$ ，其中 R^{87} 和 R^{88} 相互独立地为 C_1-C_{18} 烷基，或可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{14} 芳基。

[0096] 优选的式(IVa)和(IVb)化合物为：



[0099] 其中A、 R^{89} 、 R^{90} 、 R^{91} 和 R^{92} 如上所定义。

[0100] 最优选式(IVaaa)化合物：



[0102] 如果可能的话， C_1-C_{18} 烷基通常为线性或支化的。实例为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、1,1,3,3-四甲基戊基、正己基、1-甲基己基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和2-乙基己基、正壬基、癸

基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基。 C_1-C_8 烷基通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基-丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和2-乙基己基。 C_1-C_4 烷基通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。

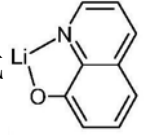
[0103] 可任选被取代的 C_6-C_{14} 芳基通常为苯基、4-甲基苯基、4-甲氧基苯基、萘基,尤其是1-萘基或2-萘基、联苯基、联三苯基、苝基、2-或9-芴基、菲基或蒽基,其可以未被取代或被取代。

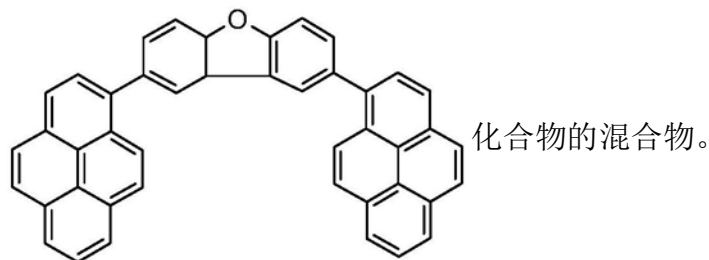
[0104] C_2-C_{20} 杂芳基表示具有5-7个环原子的环或稠环体系,其中氮、氧或硫为可能的杂原子,且通常为具有5-30个原子且具有至少6个共轭 π -电子的杂环基团,例如噻吩基、苯并噻吩基、二苯并噻吩基、噻蒽基、呋喃基、糠基、2H-吡喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、苯氧基噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、联吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、吡嗪基、异氮杂茛基、吡啶基、吡啶基、嘌呤基、喹啉基、喹啉基、异喹啉基、酞嗪基、萘啶基、喹啉基、喹啉基、噌啉基、蝶啶基、咪唑基、咪唑基、苯并三唑基、苯并噁唑基、菲啶基、吡啶基、嘧啶基、菲咯啉基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻唑基、异噻唑基、呋喃基或吩噻唑基,其可以未被取代或被取代。

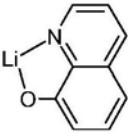
[0105] C_6-C_{14} 芳基和 C_2-C_{20} 杂芳基优选被一个或多个 C_1-C_8 烷基取代。

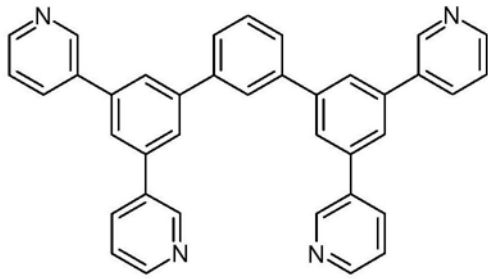
[0106] 亚芳基的实例为亚苯基、亚萘基、亚蒽基(phenalenylylene)、亚蒽基和亚菲基,其可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基取代。优选的亚芳基为1,3-亚苯基、3,6-亚萘基和4,9-亚蒽基,其可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基取代。

[0107] 杂亚芳基的实例为1,3,4-噻二唑-2,5-亚基、1,3-噻唑-2,4-亚基、1,3-噻唑-2,5-亚基、2,4-亚噻吩基、2,5-亚噻吩基、1,3-噁唑-2,4-亚基、1,3-噁唑-2,5-亚基和1,3,4-噁二唑-2,5-亚基、2,5-亚茛基、2,6-亚茛基,尤其是亚吡嗪基、亚吡啶基、亚嘧啶基和亚三唑基,其可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基取代。优选的杂亚芳基为2,6-亚吡嗪基、2,6-亚吡啶基、4,6-亚嘧啶基和2,6-亚三唑基,其可任选被一个或多个 C_1-C_{18} 烷基取代。

[0108] 在特别优选的实施方案中,第二有机层包含式  (Liq) 化合物与式



[0109] 在另一特别优选的实施方案中,第二有机层包含式  (Liq) 化合物与式



(III)化合物的混合物。

[0110] 式(II)有机金属配合物以99-1重量%，优选75-25重量%，更优选约50重量%的量包含在第二有机层中，其中式(II)和(III)或(IVa)或(IVb)化合物的量合计为100重量%。

[0111] 式(III)化合物的合成描述于J.Kido等人,Chem.Comm. (2008) 5821-5823, J.Kido等人,Chem.Mater.20 (2008) 5951-5953和JP2008-127326中,或可类似于其中所述方法进行。

[0112] 式(VIa)和(VIb)化合物的合成描述于W02006128800中,或可类似于其中所述方法进行。

[0113] 式(II)化合物的合成例如描述于Christoph Schmitz等人,Chem.Mater.12 (2000) 3012-3019和W000/32717中,或可类似于其中所述方法进行。

[0114] 第二有机层优选为电子传输层。

[0115] 有机电子器件

[0116] 本发明有机电子器件包含第一电极、第二电极和置于第一电极与第二电极之间的第一有机层,其中第一有机层包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物。上文提到第一有机层的优选实施方案。

[0117] 合适的第一和第二电极是本领域技术人员已知的。

[0118] 本发明有机电子器件例如为有机太阳能电池(有机光电池)、开关元件如有机晶体管,例如有机场效应晶体管(FET)或有机薄膜晶体管(TFT)、有机放光场效应晶体管(OLEFET)或有机发光二极管(OLED),优选OLED。

[0119] 合适的有机电子器件的结构是本领域技术人员已知的并在下面描述。有机晶体管

[0120] 有机晶体管通常包含由具有空穴传输能力和/或电子传输能力的有机层形成的半导体层;由导电层形成的门电极;和引入半导体层与导电层之间的绝缘层。源极和漏极安装在该配置上以因此产生晶体管元件。另外,本领域技术人员已知的其它层可存在于有机晶体管中。在优选实施方案中,具有空穴传输能力的有机层包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物。合适的金属有机化合物和金属氧化物以及合适的量为前文提到的。

[0121] 有机太阳能电池

[0122] 有机太阳能电池(光电变换元件)通常包含存在于并联排列的两个板型电极之间的有机层。有机层可配置在梳型电极上。关于不存在有机层位置的特殊限制,且不存在关于电极材料的特殊限制。然而,当使用并联的板型电极时,至少一个电极优选由透明电极如ITO电极或氟掺杂的氧化锡电极形成。有机层由两个子层,即具有p型半导体性能或空穴传输能力的层和具有n型半导体性能或电子传输能力的形成层形成。另外,本领域技术人员已知的其它层可存在于有机太阳能电池中。在优选实施方案中,具有空穴传输能力的层包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物。合适的金属有机化合物和金属氧化物以及合适的量为前文提到的。

[0123] 有机发光二极管 (OLED)

[0124] 本发明进一步涉及一种有机发光二极管,其包含阳极An和阴极Ka、置于阳极An与阴极Ka之间的发光层E、置于发光层E与阳极An之间的空穴传输层和/或空穴注入层,和如果合适的话至少一层选自如下的其它层:至少一层空穴/激子阻挡层、至少一层电子/激子阻挡层、至少一层电子传输层和至少一层电子注入层,其中空穴传输层和/或空穴注入层包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物。合适的金属有机化合物和金属氧化物以及合适的量为前文提到的。

[0125] 本发明OLED的结构

[0126] 本发明有机发光二极管 (OLED) 因此通常具有如下结构:

[0127] 阳极 (An) 和阴极 (Ka) 和置于阳极 (An) 与阴极 (Ka) 之间的发光层E和置于发光层E与阳极An之间的空穴传输层和/或空穴注入层。

[0128] 在优选实施方案中,本发明OLED可例如由以下层形成:

[0129] 1. 阳极

[0130] 2. 空穴传输层

[0131] 3. 发光层

[0132] 4. 空穴/激子阻挡层

[0133] 5. 电子传输层

[0134] 6. 阴极

[0135] 不同于上述结构的层顺序也是可能的,且是本领域技术人员已知的。例如,OLED可不具有所有所述层;例如具有层(1)、(2)、(3)、(4)和(6)的OLED同样可能。另外,OLED可具有在空穴传输层(2)与发光层(3)之间的电子/激子阻挡层。另外,OLED可具有在空穴传输层(2)与发光层之间的空穴注入层。

[0136] 另外,多个上述功能(电子/激子阻断剂、空穴/激子阻断剂、空穴注入、空穴传输、电子注入、电子传输)可组合在一层中并例如由该层中存在的单一材料呈现。例如,在一个实施方案中,空穴传输层中所用材料可以同时阻断激子和/或电子。

[0137] 此外,在上述那些中,OLED的各个层又可由两层或更多层形成。例如,空穴传输层可由空穴由电极注入其中的一层和将空穴从空穴注入层输送至发光层中的层形成。电子传输层同样可由多层,例如通过电极将电子注入其中的层和接受来自电子注入层的电子并将它们输送至发光层中的层组成。所述这些层各自根据因素如能级、热阻和电荷载体迁移率,以及所述层与有机层或金属电极的能量差选择。本领域技术人员能选择OLED的结构使得它最佳地匹配根据本发明用作发射体物质的有机化合物。

[0138] 为得到特别有效的OLED,例如空穴传输层的HOMO(最高占据分子轨道)应匹配阳极的功函,且电子传输层的LUMO(最低未占分子轨道)应匹配阴极的功函,条件是上述层存在于本发明OLED中。

[0139] 阳极(1)为提供正电荷载体的电极。它可例如由包含金属、不同金属的混合物、金属合金、金属氧化物或不同金属氧化物的混合物的材料形成。作为选择,阳极可为导电聚合物。合适的金属包括如下金属的金属和合金:主族金属、过渡金属和镧系元素,尤其是元素周期表第IIb、IVa、Va和VIa族金属,和第VIIIa族过渡金属。当阳极将为透明的时,通常使用元素周期表(IUPAC版本)第IIb、IIIb和IVb族的混合金属氧化物,例如氧化铟锡(ITO)。阳极

(1) 同样可包含有机材料, 例如聚苯胺, 例如如Nature, 第357卷, 第477-479页(1992年6月11日) 中所述。至少阳极或阴极应为至少部分透明的以便能发射所形成的光。用于阳极(1) 的材料优选为ITO。

[0140] 在空穴传输层不包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物的情况下或除至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物外, 适于本发明OLED层(2) 的空穴传输材料例如公开于Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版, 第18卷, 第837-860页, 1996中。空穴传输分子或聚合物可用作空穴传输材料。通常使用的空穴传输分子选自三[N-(1-萘基)-N-(苯基氨基)]三苯胺(1-NaphDATA)、4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯]-4,4'-二胺(TPD)、1,1-双[(二-4-甲基苯基氨基)苯基]环己烷(TAPC)、N,N'-双(4-甲基苯基)-N,N'-双(4-乙基苯基)-[1,1'-(3,3'-二甲基)联苯]-4,4'-二胺(ETPD)、四(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺(PDA)、 α -苯基-4-N,N-二苯基氨基苯乙烯(TPS)、对-(二乙基氨基)苯甲醛二苯胺(DEH)、三苯胺(TPA)、双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷(MPMP)、1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基)苯基]吡啶啉(PPR或DEASP)、1,2-反-双(9H-咔唑-9-基)环丁烷(DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯)-4,4'-二胺(TTB)、4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺(TDTA)、4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺(TCTA)、N,N'-双(萘-2-基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(β -NPB)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺二茱(Spiro-TPD)、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-螺二茱(Spiro-NPB)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二甲基茱(DMFL-TPD)、二[4-(N,N-二甲苯基氨基)苯基]环己烷、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二甲基茱、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-2,2-二甲基联苯胺、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)联苯胺、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)联苯胺、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(F4-TCNQ)、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺、4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基-氨基)三苯胺、吡嗪并[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二腈(PPDN)、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)联苯胺(MeO-TPD)、2,7-双[N,N-双(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二茱(MeO-Spiro-TPD)、2,2'-双[N,N-双(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二茱(2,2'-MeO-Spiro-TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二[4-(N,N-二甲苯基氨基)苯基]联苯胺(NTNPB)、N,N'-二苯基-N,N'-二[4-(N,N-二苯基氨基)苯基]联苯胺(NPNPB)、N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-联三苯-1,4-二胺(β -NPP)、N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二苯基茱(DPFL-TPD)、N,N'-双(萘-1-基)-N,N'-双(苯基)-9,9-二苯基茱(DPFL-NPB)、2,2',7,7'-四(N,N-二苯基氨基)-9,9'-螺二茱(Spiro-TAD)、9,9-双[4-(N,N-双(联苯-4-基)氨基)苯基]-9H-茱(BPAPF)、9,9-双[4-(N,N-双(萘-2-基)氨基)苯基]-9H-茱(NPAPF)、9,9-双[4-(N,N-双(萘-2-基)-N,N'-双苯基氨基)苯基]-9H-茱(NPBAPF)、2,2',7,7'-四[N-萘基(苯基)氨基]-9,9'-螺二茱(Spiro-2NPB)、N,N'-双(菲-9-基)-N,N'-双(苯基)联苯胺(PAPB)、2,7-双[N,N-双(9,9-螺二茱-2-基)氨基]-9,9-螺二茱(Spiro-5)、2,2'-双[N,N-双(联苯-4-基)氨基]-9,9-螺二茱(2,2'-Spiro-DBP)、2,2'-双(N,N-二苯基氨基)-9,9-螺二茱(Spiro-BPA)、2,2',7,7'-四(N,N-二甲苯基)氨基螺二茱(Spiro-TTB)、N,N,N',N'-四萘-2-基联苯胺(TNB)、吡啶化合物和酞菁如酞菁铜和酞菁氧钛。常用的空穴传输材料选自聚乙烯基咔唑、(苯基甲基)聚硅烷和聚苯胺。同样可通过将空穴传输分子掺杂在聚合物如聚苯乙烯和聚碳酸盐中

而得到空穴传输聚合物。合适的空穴传输分子为上面已提到的分子。

[0141] 另外,在一个实施方案中,可使用卡宾配合物作为空穴传输材料,其中至少一种空穴传输材料的带隙一般大于所用发射体材料的带隙。合适的卡宾配合物为上文提到的。

[0142] 在本发明优选实施方案中,空穴传输层(2)包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物,其中合适的金属有机化合物和合适的金属氧化物和合适的金属有机化合物和合适的金属氧化物的量为上文提到的。

[0143] 发光层(3)包含至少一种发射体材料。原则上它可以为荧光或磷光分散体。合适的发射体材料是本领域技术人员已知的。至少一种发射体材料优选为磷光发射体。优选使用的磷光发射体化合物基于金属配合物,尤其是金属Ru、Rh、Ir、Pd和Pt的配合物,特别是Ir的配合物获得重要性。

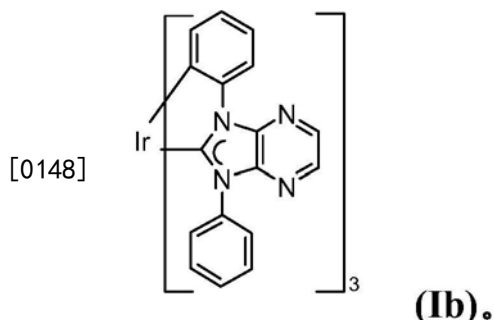
[0144] 用于本发明OLED的合适金属配合物例如描述于文件WO 02/60910 A1、US 2001/0015432 A1、US 2001/0019782 A1、US 2002/0055014 A1、US 2002/0024293 A1、US 2002/0048689 A1、EP 1 191 612 A2、EP 1 191 613 A2、EP 1 211 257 A2、US 2002/0094453 A1、WO 02/02714 A2、WO 00/70655 A2、WO 01/41512 A1、WO 02/15645 A1、WO 2005/019373 A2、WO 2005/113704 A2、WO 2006/115301 A1、WO 2006/067074 A1、WO 2006/056418、WO 2006121811 A1、WO 2007095118 A2、WO 2007/115970、WO 2007/115981和WO 2008/000727中。

[0145] 其它合适的金属配合物为市售的金属配合物三(2-苯基吡啶)铱(III)、三(2-(4-甲基苯基)吡啶-N,C^{2'})铱(III)、双(2-苯基吡啶)(乙酰丙酮)铱(III)、三(1-苯基异喹啉)铱(III)、双(2,2'-苯并噻吩)吡啶-N,C^{3'}) (乙酰丙酮)铱(III)、三(2-苯基喹啉)铱(III)、双(2-(4,6-二氟苯基)吡啶-N,C^{2'})皮考琳铱(III)、双(1-苯基异喹啉)(乙酰丙酮)铱(III)、双(2-苯基喹啉)(乙酰丙酮)铱(III)、双(二-苯并[f,h]喹啉) (乙酰丙酮)铱(III)、双(2-甲基二-苯并[f,h]喹啉) (乙酰丙酮)铱(III)和三(3-甲基-1-苯基-4-三甲基乙酰基-5-吡啶)铱(III)、双[1-(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)异喹啉] (乙酰丙酮)铱(III)、双(2-苯基苯并噻吩)(乙酰丙酮)铱(III)、双(2-(9,9-二己基芴基)-1-吡啶)(乙酰丙酮)铱(III)、双(2-苯并[b]噻吩-2-基-吡啶)(乙酰丙酮)铱(III)。

[0146] 另外,以下市售材料是合适的:三(联苯甲酰丙酮)单(菲咯啉)铈(III)、三(联苯甲酰甲烷)-单(菲咯啉)铈(III)、三(联苯甲酰甲烷)单(5-氨基菲咯啉)-铈(III)、三(二-2-萘酰甲烷)单(菲咯啉)铈(III)、三(4-溴苯甲酰甲烷)单(菲咯啉)铈(III)、三(二(联苯)甲烷)单(菲咯啉)铈(III)、三(联苯甲酰甲烷)单(4,7-二苯基菲咯啉)铈(III)、三(联苯甲酰甲烷)单(4,7-二-甲基菲咯啉)铈(III)、三(联苯甲酰甲烷)单(4,7-二甲基菲咯啉二磺酸)铈(III)二钠盐、三[二(4-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)苯甲酰甲烷)]单(菲咯啉)铈(III)和三[二[4-(2-(2-乙氧基乙氧基)乙氧基)苯甲酰甲烷)]单(5-氨基菲咯啉)铈(III)、钇(II)双(3-(三氟甲基)-5-(4-叔丁基吡啶基)-1,2,4-三唑)二苯基甲基膦、钇(II)双(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)-1,2,4-三唑)二甲基苯基膦、钇(II)双(3-(三氟甲基)-5-(4-叔丁基吡啶基)-1,2,4-三唑)二甲基苯基膦、钇(II)双(3-(三氟甲基)-5-(2-吡啶基)吡啶)二甲基苯基膦、三[4,4'-二-叔丁基(2,2')-联吡啶]钇(III)、钇(II)双(2-(9,9-二丁基芴基)-1-异喹啉)(乙酰丙酮)。

[0147] 优选的三重态发射体为卡宾配合物。合适的卡宾配合物是本领域技术人员已知

的,且例如描述于WO 2005/019373 A2、WO 2006/056418 A2、WO 2005/113704、WO 2007/115970、WO 2007/115981和WO 2008/000727中。优选的卡宾配合物为上述式(I)卡宾配合物。特别优选的卡宾配合物为上述式(Ia)和(Ib)卡宾配合物。



[0149] 除发射体材料外,发光层可包含其它组分。

[0150] 例如,荧光染料可存在于发光层中以改变发射体材料的发射颜色。另外,在优选实施方案中,可使用基体材料。该基体材料可以为聚合物,例如聚(N-乙烯基咔唑)或聚硅烷。然而,基体材料可为小分子,例如4,4'-N,N'-二咔唑联苯(CDP=CBP)或叔芳族胺如TCTA。

[0151] 除上述基体材料外,合适的基体材料原则上为下文描述为空穴和电子传输材料的材料,以及碳配合物,例如WO 2005/019373中提及的卡宾配合物。特别合适的有咪唑衍生物,例如4,4'-双(咪唑-9-基)-2,2'-二甲基联苯(CDBP)、4,4'-双(咪唑-9-基)联苯(CBP)、1,3-双(N-咪唑基)苯(mCP),和以下申请所述的基体材料:WO2008/034758、WO2009/003919。

[0152] 另外,二苯并呋喃适用作基体材料,例如US 2007/022446 A1公开的二苯并呋喃,例如其中至少一个基团R1-R8为杂环基团的那些二苯并呋喃,例如化合物A-15,和WO 2009/069442 A1、WO 2010/090077 A1和JP 2006/321750 A公开的二苯并呋喃。

[0153] 基于二苯并呋喃的其它基体材料例如描述于US2009066226、EP1885818B1、EP1970976、EP1998388和EP2034538中。

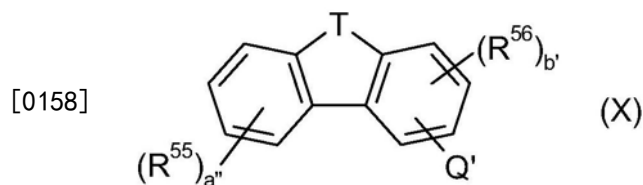
[0154] 可以为小分子或所述小分子的(共)聚合物的其它合适基体材料描述于以下出版物中:

[0155] WO2007108459 (H-1至H-37), 优选H-20至H-22和H-32至H-37, 最优选H-20、H-32、H-36、H-37, WO2008035571 A1 (Host 1至Host 6), JP2010135467 (化合物1至46和Host-1至Host-39和Host-43), WO2009008100化合物No.1至No.67, 优选No.3、No.4、No.7至No.12、No.55、No.59、No.63至No.67, 更优选No.4、No.8至No.12、No.55、No.59、No.64、No.65和No.67, WO2009008099化合物No.1至No.110, WO2008140114化合物1-1至1-50, WO2008090912化合物OC-7至OC-36, 和Mo-42至Mo-51的聚合物, JP2008084913H-1至H-70, WO2007077810化合物1至44, 优选1、2、4-6、8、19-22、26、28-30、32、36、39-44, WO201001830单体1-1至1-9, 优选1-3、1-7和1-9的聚合物, WO2008029729化合物1-1至1-36 (的聚合物), WO20100443342HS-1至HS-101和BH-1至BH-17, 优选BH-1至BH-17, JP2009182298基于单体1至75的(共)聚合物, JP2009170764, JP2009135183基于单体1-14的(共)聚合物, WO2009063757优选基于单体1-1至1-26的(共)聚合物, WO2008146838化合物a-1至a-43和1-1至1-46, JP2008207520基于单体1-1至1-26的(共)聚合物, JP2008066569基于单体1-1至1-16的(共)聚合物, WO2008029652基于单体1-1至1-52的(共)聚合物, WO2007114244基于单体1-1至1-18的(共)聚合物, JP2010040830化合物HA-1至HA-20、HB-1至HB-16、HC-1至HC-23和基于单体HD-1至

HD-12的(共)聚合物,JP2009021336,W02010090077化合物1至55,W02010079678化合物H1至H42,W02010067746,W02010044342化合物HS-1至HS-101和Poly-1至Poly-4,JP2010114180化合物PH-1至PH-36,US2009284138化合物1至111和H1至H71,W02008072596化合物1至45,JP2010021336化合物H-1至H-38,优选H-1,W02010004877化合物H-1至H-60,JP2009267255化合物1-1至1-105,W02009104488化合物1-1至1-38,W02009086028,US2009153034,US2009134784,W02009084413化合物2-1至2-56,JP2009114369化合物2-1至2-40,JP2009114370化合物1至67,W02009060742化合物2-1至2-56,W02009060757化合物1-1至1-76,W02009060780化合物1-1至1-70,W02009060779化合物1-1至1-42,W02008156105化合物1至54,JP2009059767化合物1至20,JP2008074939化合物1至256,JP2008021687化合物1至50,W02007119816化合物1至37,W02010087222化合物H-1至H-31,W02010095564化合物HOST-1至HOST-61,W02007108362,W02009003898,W02009003919,W02010040777,US2007224446和W006128800。

[0156] 在特别优选的实施方案中,一种或多种下文所述通式(X)化合物用作基体材料。通式(X)化合物的优选实施方案同样描述于下文中。

[0157] 在优选实施方案中,本发明因此涉及本发明有机电子器件,优选OLED,其包含至少一种通式(X)化合物,特别优选与作为三重态发射体的卡宾配合物组合:

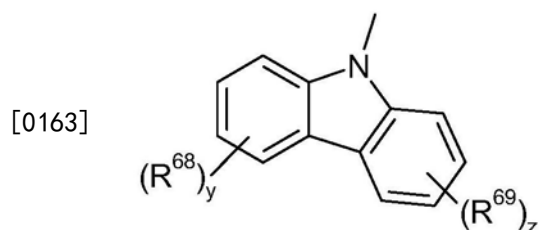


[0159] 其中:

[0160] T为NR⁵⁷、S、O或PR⁵⁷,优选S或O,更优选O;

[0161] R⁵⁷为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基;

[0162] Q' 为-NR⁵⁸R⁵⁹、-SiR⁷⁰R⁷¹R⁷²、-P(O)R⁶⁰R⁶¹、-PR⁶²R⁶³、-S(O)₂R⁶⁴、-S(O)R⁶⁵、-SR⁶⁶或-OR⁶⁷,优选-NR⁵⁸R⁵⁹;更优选



[0164] 其中:

[0165] R⁶⁸、R⁶⁹各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基;优选甲基、咪唑基、二苯并咪喃基或二苯并噻吩基;

[0166] y、z各自独立地为0、1、2、3或4,优选0或1;

[0167] R⁵⁵、R⁵⁶各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、SiR⁷⁰R⁷¹R⁷²、基团Q' 或具有给体或受体作用的基团;

[0168] a'' 为0、1、2、3或4;

[0169] b' 为0、1、2或3;

[0170] R⁵⁸、R⁵⁹与氮原子一起形成具有3-10个环原子的环状基团,其可以未被取代或被一

个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代；和/或可稠合一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团，其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代；

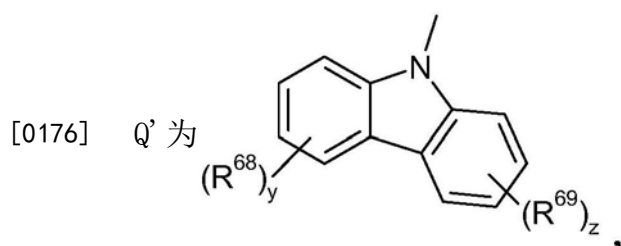
[0171] R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 、 R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基，

[0172] 或

[0173] 两个通式(X)单元借助任选被至少一个杂原子间隔的线性或支化、饱和或不饱和桥，借助键或借助O相互桥联。

[0174] 优选式(X)化合物，其中：

[0175] T为S或O，优选O，且

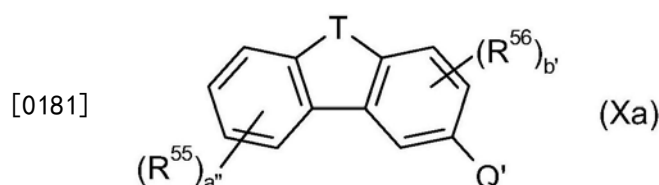


[0177] 其中：

[0178] R^{68} 、 R^{69} 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基；优选甲基、咪唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基；

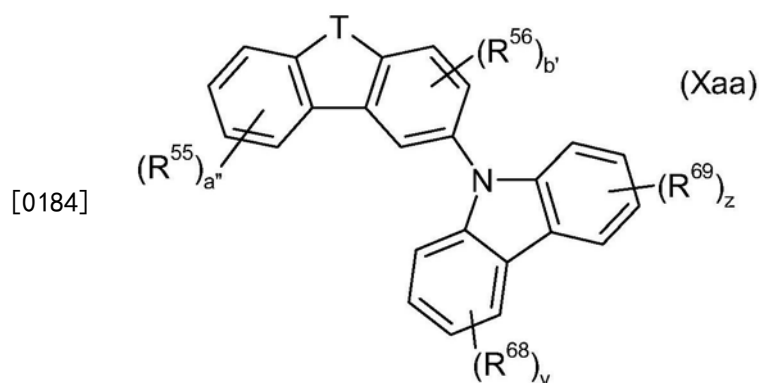
[0179] y 、 z 各自独立地为0、1、2、3或4，优选0或1。

[0180] 特别优选的式(X)化合物具有下式(Xa)：



[0182] 其中符号和指数 Q' 、T、 R^{55} 、 R^{56} 、 a'' 和 b' 各自如上所定义。

[0183] 非常特别优选的式(X)化合物具有式(Xaa)：

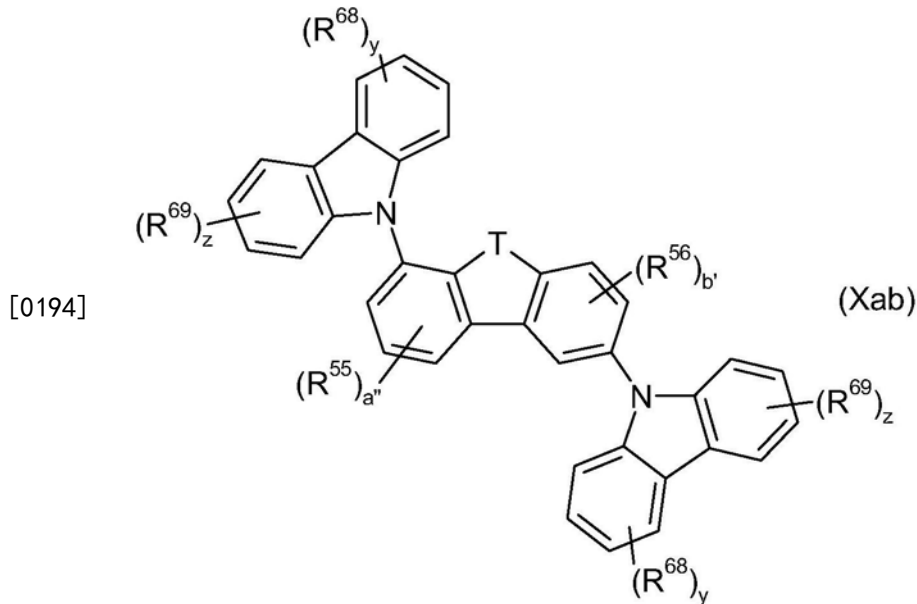


[0185] 其中符号和指数 R^{68} 、 R^{69} 、 y 、 z 、T、 R^{55} 、 R^{56} 、 a'' 和 b' 各自如上所定义。

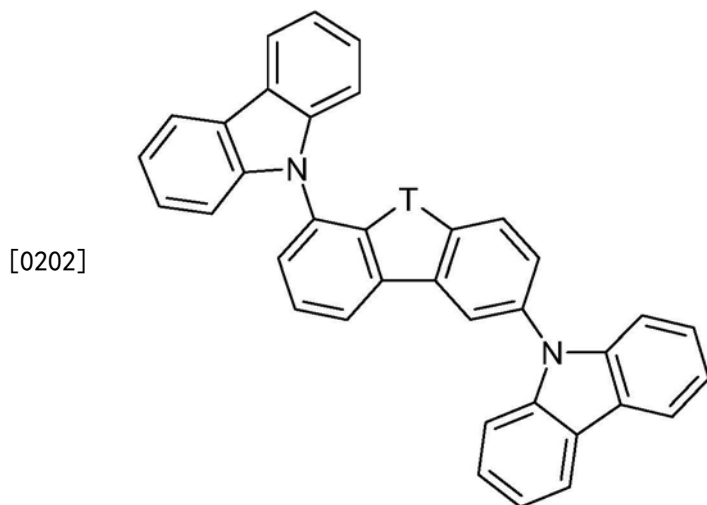
[0186] 在非常特别优选的实施方案中，在式(Xaa)中：

[0187] T为O或S，优选O；

- [0188] a'' 为1;
 [0189] b' 为0;
 [0190] y、z各自独立地为0或1;且
 [0191] R⁶⁸、R⁶⁹各自独立地为甲基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基,
 [0192] R⁵⁵为取代的苯基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。
 [0193] 另一非常特别优选的式(X)化合物具有式(Xab):



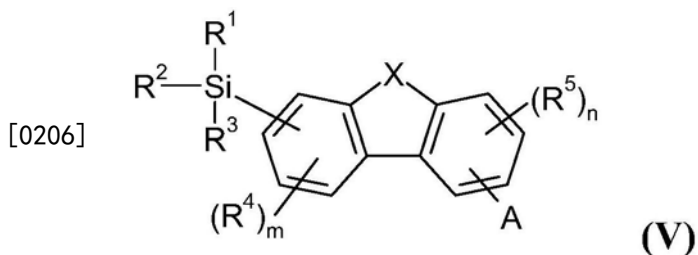
- [0195] 其中符号和指数R⁶⁸、R⁶⁹、y、z、T、R⁵⁵、R⁵⁶、a''和b'各自独立地具有前文所述含义。
 [0196] 在特别优选的实施方案中,式(Xab)中的符号和指数具有如下含义:T为0或S,优选0;
 [0197] a''为0;
 [0198] b'为0;
 [0199] y、z独立地为0或1;且
 [0200] R⁶⁸、R⁶⁹独立地为甲基、呋唑基、二苯并呋喃基或二苯并噻吩基。
 [0201] 特别优选的式(Xab)化合物为如下化合物:



- [0203] 其中T为0或S,优选0。

[0204] 式(X)化合物可例如如W02010079051、W02007/077810、JP2009267255、相应地US20090017331 A1)和W02009/003898所述或类似于上述文件中所述制备方法制备。

[0205] 在本发明另一优选实施方案中,至少一种式(V)化合物用作基体材料,特别优选与作为三重态发射体的卡宾配合物一起:



[0207] 其中:

[0208] X为NR、S、O或PR;

[0209] R为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基;

[0210] A为 $-NR^6R^7$ 、 $-P(O)R^8R^9$ 、 $-PR^{10}R^{11}$ 、 $-S(O)_2R^{12}$ 、 $-S(O)R^{13}$ 、 $-SR^{14}$ 或 $-OR^{15}$; R^1 、 R^2 和 R^3 相互独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,其中基团 R^1 、 R^2 或 R^3 中至少一个为芳基或杂芳基;

[0211] R^4 和 R^5 相互独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、基团A或具有给体或受体特性的基团;

[0212] n和m相互独立地为0、1、2或3;

[0213] R^6 、 R^7 与氮原子一起形成具有3-10个环原子的环状基团,其可以未被取代或可被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代;和/或其可稠合一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团,其中稠合基团可以未被取代或可被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代;且

[0214] R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 和 R^{15} 相互独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基。

[0215] 式(V)化合物描述于W02010079051 (PCT/EP2009/067120)中。

[0216] 对于通式(X)化合物,尤其是对于 R^{55} - R^{77} 基团,以及对于通式(V)化合物,尤其是对于 R^1 - R^{15} 基团:

[0217] 术语芳基或基团,杂芳基或基团、烷基或基团、环烷基或基团、杂环烷基或基团、链烯基或基团、炔基或基团和具有给体和/或受体作用的基团各自如下所定义:

[0218] 芳基(或基团)应当理解意指具有具有6-30个碳原子,优选6-18个碳原子的基础骨架,且由芳环或多个稠合芳环形成的基团。合适的基础骨架例如为苯基、萘基、蒽基或菲基、茚基或芴基。该基础骨架可以为不饱和的(这意指所有可取代的碳原子带有氢原子),或可以在基础骨架的一个、多于一个或所有可取代位置上被取代。

[0219] 合适的取代基例如为氘、烷氧基、芳氧基、烷基氨基、芳基氨基、咪唑基、甲硅烷基、 $SiR^{78}R^{79}R^{80}$,合适的甲硅烷基 $SiR^{78}R^{79}R^{80}$ 描述于下文中,烷基,优选具有1-8个碳原子的烷基,更优选甲基、乙基或异丙基,芳基,优选 C_6 芳基,其又可被取代或未被取代,杂芳基,优选包含至少一个氮原子的杂芳基,更优选吡啶基和咪唑基,链烯基,优选带有一个双键的链烯

基,更优选具有一个双键和1-8个碳原子的链烯基,炔基,优选具有一个三键的炔基,更优选具有一个三键和1-8个碳原子的炔基,或具有给体或受体作用的基团。合适的具有给体或受体作用的基团描述于下文中。被取代的芳基最优选带有选自甲基、乙基、异丙基、烷氧基、杂芳基、卤素、拟卤素和氨基的取代基,优选芳基氨基。芳基或芳基基团优选为C₆-C₁₈芳基,更优选C₆芳基,其任选被至少一个或多个上述取代基取代。C₆-C₁₈芳基,优选C₆芳基更优选具有0、1、2、3或4个,最优选具有0、1或2个上述取代基。

[0220] 杂芳基或杂芳基基团应当理解意指不同于上述芳基之处在于在芳基的基础骨架中至少一个碳原子被杂原子取代的基团且杂芳基的基础骨架优选具有5-18个环原子。优选的杂原子为N、O和S。特别优选合适的杂芳基为含氮杂芳基。最优选基础骨架的一个或两个碳原子被杂原子,优选氮取代。尤其优选基础骨架选自体系如吡啶、嘧啶和5元杂芳族化合物如吡咯、咪唑、吡唑、咪唑、噁吩、噁唑、噁唑、三唑。另外,杂芳基可以为稠环体系,例如苯并咪唑基、苯并噁吩基、苯并吡咯基、二苯并咪唑基、二苯并噁吩基、菲咯啉基、咪唑基、氮杂咪唑基或二氮杂咪唑基。基础骨架可在基础骨架的一个、多于一个或所有可取代位置上被取代。合适的取代基与关于芳基已描述的相同。

[0221] 烷基或烷基基团应当理解为意指具有1-20个碳原子,优选1-10个碳原子,更优选1-8个碳原子,最优选1-4个碳原子的基团。烷基可为支化或非支化的且可任选被一个或多个杂原子,优选Si、N、O或S,更优选N、O或S间隔。另外,该烷基可被一个或多个关于芳基所述的取代基取代。另外,根据本发明存在的烷基可具有至少一个卤原子,例如F、Cl、Br或I,尤其是F。在另一实施方案中,根据本发明存在的烷基可以为完全氟化的。同样烷基可带有一个或多个(杂)芳基。在本申请上下文中,例如苄基为因此被取代的烷基。在本文中,所有上列(杂)芳基是合适的。烷基更优选选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基和叔丁基,非常特别优选甲基和乙基。

[0222] 环烷基或环烷基基团应当理解为意指具有3-20个碳原子,优选3-10个碳原子,更优选3-8个碳原子的基团。该基础骨架可为未被取代(这意指所有可取代的碳原子带有氢原子)或可在基础骨架的一个、多于一个或所有可取代位置上被取代。合适的取代基为以上关于芳基已描述的基团。同样环烷基可带有一个或多个(杂)芳基。合适环烷基的实例为环丙基、环戊基和环己基。

[0223] 杂环烷基或杂环烷基基团应当理解意指不同于上述环烷基之处在于在环烷基的基础骨架中至少一个碳原子被杂原子取代的基团。优选的杂原子为N、O和S。最优选环烷基基础骨架的一个或两个碳原子被杂原子取代。合适杂环烷基的实例为衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢咪唑、二噁烷的基团。

[0224] 链烯基或链烯基基团应当理解意指对应于上述具有至少两个碳原子的烷基的基团,不同之处在于烷基的至少一个C-C单键被C-C双键取代。链烯基优选具有一个或两个双键。

[0225] 炔基或炔基基团应当理解意指对应于上述具有至少两个碳原子的烷基的基团,不同之处在于烷基的至少一个C-C单键被C-C三键取代。炔基优选具有一个或两个三键。

[0226] SiR⁷⁸R⁷⁹R⁸⁰基团应当理解意指甲硅烷基,其中:R⁷⁸、R⁷⁹和R⁸⁰各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或OR⁷³。

[0227] SiR⁷⁴R⁷⁵R⁷⁶基团应当理解意指甲硅烷基,其中:R⁷⁴、R⁷⁵和R⁷⁶各自独立地为烷基、环

烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基或OR⁷³。

[0228] 在本申请上下文中,具有给体或受体作用的基团或取代基应当理解意指以下基团:

[0229] 具有给体作用的基团应当理解意指具有+I和/或+M效果的基团,具有受体作用的基团应当理解意指具有-I和/或-M效果的基团。优选的合适基团选自C₁-C₂₀烷氧基、C₆-C₃₀芳氧基、C₁-C₂₀烷硫基、C₆-C₃₀芳硫基、SiR81”R82”R83”、OR⁷³、卤素基团、卤代C₁-C₂₀烷基、羰基(-C=O(R81”))、羰硫基(-C=O(SR81”))、羰氧基(-C=O(OR81”))、氧基羰基(-OC=O(R81”))、硫代羰基(-SC=O(R81”))、氨基(-NR81”R82”)、拟卤素基团、酰氨基(-C=O(NR81”))、-NR81”C=O(R83”)、磷酸酯(-P(O)(OR81”)₂)、磷酸酯(-OP(O)(OR81”)₂)、磷(-PR81”R82”)、氧化磷(-P(O)R81”)₂、硫酸酯(-OS(O)₂OR81”)、亚砷(-S(O)R81”)、磺酸酯(-S(O)₂OR81”)、磺基(-S(O)₂R81”)、磺酰胺(-S(O)₂NR81”R82”)、NO₂、硼酸酯(-OB(OR81”)₂)、亚氨基(-C=NR81”R82”)、硼烷基、锡烷基、胂基、胲基、亚硝基、二偶氮基团、乙烯基、砷亚胺、铝烷、锆烷、环硼氧烷和硼吡啶。

[0230] 上述具有给体或受体作用的基团中提及的基团R81”、R82”和R83”各自独立地为:

[0231] 取代或未被取代的C₁-C₂₀烷基或取代或未被取代的C₆-C₃₀芳基,或OR⁷⁶,合适和优选的烷基和芳基为以上所述的。基团R81”、R82”和R83”更优选为C₁-C₆烷基,例如甲基、乙基或异丙基,或苯基。在优选实施方案中,在SiR81”R82”R83”的情况下,R81”、R82”和R83”优选各自独立地为取代或未被取代的C₁-C₂₀烷基或取代或未被取代的芳基,优选苯基。

[0232] 优选的具有给体或受体作用的取代基选自:

[0233] C₁-C₂₀烷氧基,优选C₁-C₆烷氧基,更优选乙氧基或甲氧基;C₆-C₃₀芳氧基,优选C₆-C₁₀芳氧基,更优选苯氧基;SiR81”R82”R83”,其R81”、R82”和R83”优选各自独立地为取代或未被取代的烷基或取代或未被取代的芳基,优选苯基;更优选至少一个基团R81”、R82”和R83”为取代或未被取代的苯基,合适的取代基为上述的;卤素基团,优选F、Cl,更优选F,卤代C₁-C₂₀烷基,优选卤代C₁-C₆烷基,最优选氟化C₁-C₆烷基,例如CF₃、CH₂F、CHF₂或C₂F₅;氨基,优选二甲基氨基、二乙基氨基或二芳基氨基,更优选二芳基氨基;拟卤素基团,优选CN、-C(O)OC₁-C₄烷基,优选-C(O)OMe、P(O)R₂,优选P(O)Ph₂。

[0234] 非常特别优选的具有给体或受体作用的取代基选自甲氧基、苯氧基,卤代C₁-C₄烷基,优选CF₃、CH₂F、CHF₂、C₂F₅,卤素,优选F、CN,SiR81”R82”R83”,合适的基团R81”、R82”和R83”为已描述的,二芳基氨基(NR84”R85”,其中R84”、R85”各自为C₆-C₃₀芳基),-C(O)OC₁-C₄烷基,优选-C(O)OMe,P(O)Ph₂。

[0235] 卤素基团优选应当理解意指F、Cl和Br,更优选F和Cl,最优选F。

[0236] 拟卤素基团优选应当理解意指CN、SCN和OCN,更优选CN。

[0237] 上述具有给体或受体作用的基团不排除本申请所提及但不包括在上列具有给体或受体作用的基团中的其它基团和取代基具有给体或受体作用的可能性。

[0238] 如上所述芳基或基团、杂芳基或基团、烷基或基团、环烷基或基团、杂环烷基或基团、链烯基或基团和具有给体和/或受体作用的基团可以为被取代或未被取代的。在本申请上下文中,未被取代的基团应当理解意指其中基团的取代原子带有氢原子的基团。在本申请上下文中,取代基团应当理解意指其中一个或多个可取代原子带有至少在一个位置上代替氢原子的取代基的基团。合适的取代基为以上关于芳基或基团所述的取代基。

[0239] 当具有相同编号的基团在本申请化合物中出现多于一次时,这些基团可各自独立地具有所述定义。

[0240] 式(X)化合物中的基团T为 NR^{57} 、S、O或 PR^{57} ,优选 NR^{57} 、S或O,更优选O或S,最优选O。式(V)中的基团X为NR、S、O或PR,更优选O或S,最优选O。

[0241] R^{57} 基团为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,优选芳基、杂芳基或烷基,更优选芳基,其中上述基团可以为未被取代或被取代的。合适的取代基为上述的。 R^{57} 更优选为可被上述取代基取代或未被取代的苯基。 R^{57} 最优选为未被取代的苯基。

[0242] R基团为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,其中上述基团可以为未被取代或被取代的。合适的取代基为上述的。R更优选为可被上述取代基取代或未被取代的苯基。R最优选为未被取代的苯基。

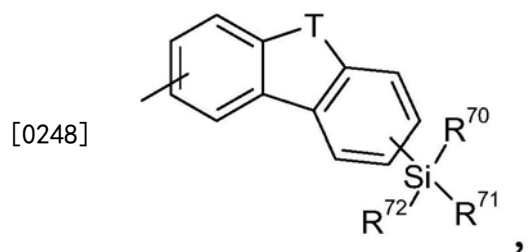
[0243] 式(X)化合物中的基团 Q' 为 $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$ 、 $-\text{PR}^{62}\text{R}^{63}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{64}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{65}$ 、 $-\text{SR}^{66}$ 或 $-\text{OR}^{67}$;优选 $\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{60}\text{R}^{61}$ 或 $-\text{OR}^{67}$,更优选 $-\text{NR}^{58}\text{R}^{59}$ 。

[0244] 式(V)化合物中的A基团为 $-\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^8\text{R}^9$ 、 $-\text{PR}^{10}\text{R}^{11}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{12}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{13}$ 、 $-\text{SR}^{14}$ 或 $-\text{OR}^{15}$,优选 $-\text{NR}^6\text{R}^7$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^8\text{R}^9$ 或 $-\text{OR}^{15}$,更优选 $-\text{NR}^6\text{R}^7$ 。

[0245] R^{58} 、 R^{67} 和 R^{74} 、 R^{76} 和 R^6 、 R^{15} 基团各自如下所定义:

[0246] R^{58} 、 R^{59} 、 R^6 、 R^7 与氮原子一起形成具有3-10个环原子的环状基团,其可以未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代;和/或可稠合一个或多个具有3-10个环原子的其它环状基团,其中稠合基团可以未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体特性的基团的取代基取代;

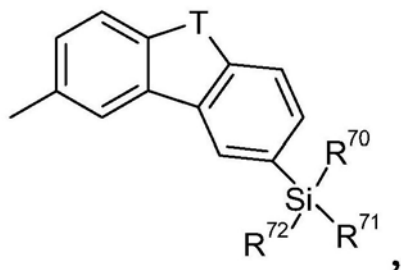
[0247] R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 、 R^{67} 、 R^{74} 、 R^{75} 、 R^{76} 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基,优选芳基或杂芳基,其中基团可以未被取代或被一个或多个选自如下的基团取代:烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团,更优选未被取代或取代的苯基,合适的取代基为上述的,例如甲苯基或下式基团:



[0249] 其中基团T和 R^{70} 、 R^{71} 和 R^{72} 基团各自独立地如关于式(X)化合物所定义。

[0250] R^{60} 、 R^{61} 、 R^{62} 、 R^{63} 、 R^{64} 、 R^{65} 、 R^{66} 和 R^{67} 和 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 最优选各自独立地为苯基、甲苯基或下式基团:

[0251]

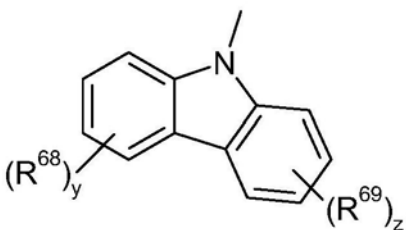


[0252] 其中T为NPh、S或O。

[0253] 优选的合适-NR⁵⁸R⁵⁹基团和-NR⁶⁷基团的实例选自吡咯基、2,5-二氢-1-吡咯基、吡咯烷基、吡啶基、吡啶啉基、异吡啶啉基、咪唑基、氮杂咪唑基、二氮杂咪唑基、咪唑基、咪唑啉基、苯并咪唑基、吡唑基、吡唑基、1,2,3-三唑基、苯并三唑基、1,2,4-三唑基、四唑基、1,3-噁唑基、1,3-噻唑基、哌啶基、吗啉基、9,10-二氢吲哚基和1,4-噁嗪基,其中上述基团可以未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代;-NR⁶⁷基团和-NR⁵⁸R⁵⁹基团独立地优选选自咪唑基、吡咯基、吡啶基、咪唑基、苯并咪唑基、氮杂咪唑基和二氮杂咪唑基,其中上述基团可以未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代;-NR⁵⁸R⁵⁹基团和-NR⁶⁷基团更优选独立地为咪唑基,其可以未被取代或被一个或多个选自烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基和具有给体或受体作用的基团的取代基取代。

[0254] 特别优选的-NR⁵⁸R⁵⁹和-NR⁶⁷基团为:

[0255]

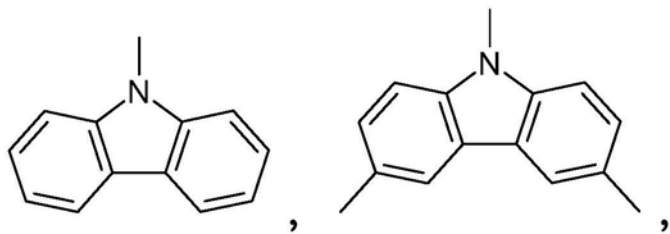


[0256] 其中:

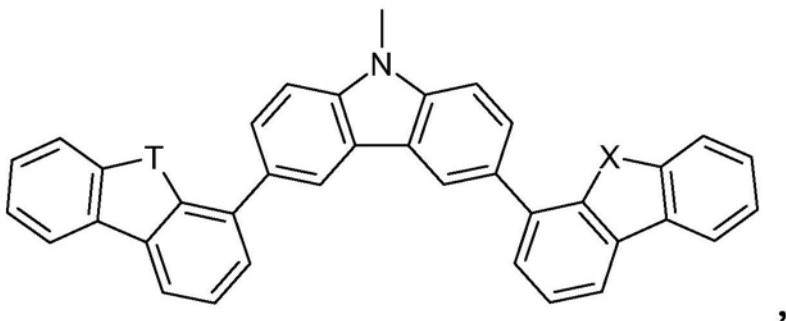
[0257] R⁶⁸、R⁶⁹各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基或杂芳基;优选甲基、咪唑基、二苯并咪唑基或二苯并噻吩基;

[0258] y、z各自独立地为0、1、2、3或4,优选0或1;

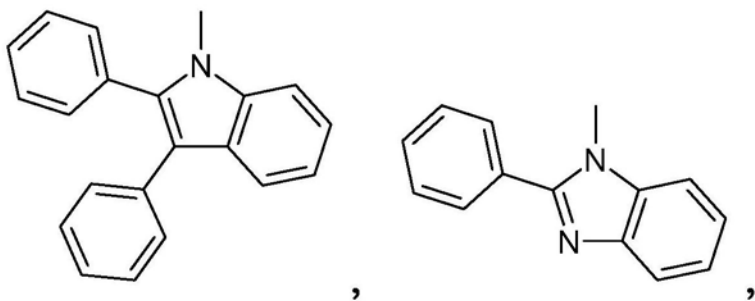
[0259] 例如:



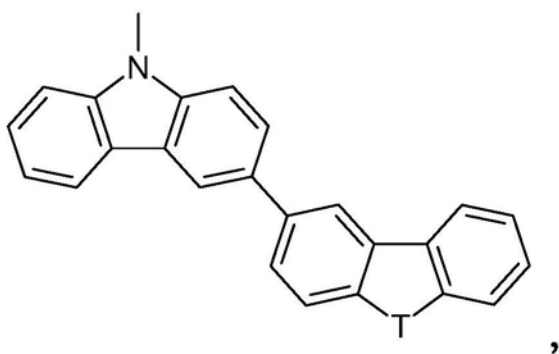
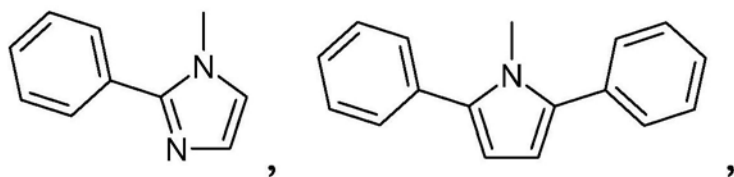
[0260]



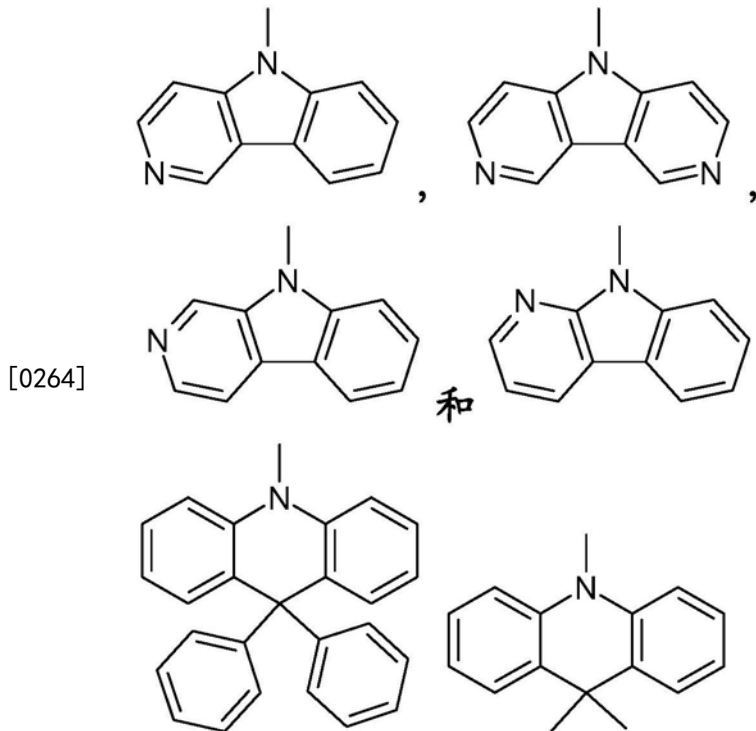
[0261] 其中X和T独立地为NPh、S或O；



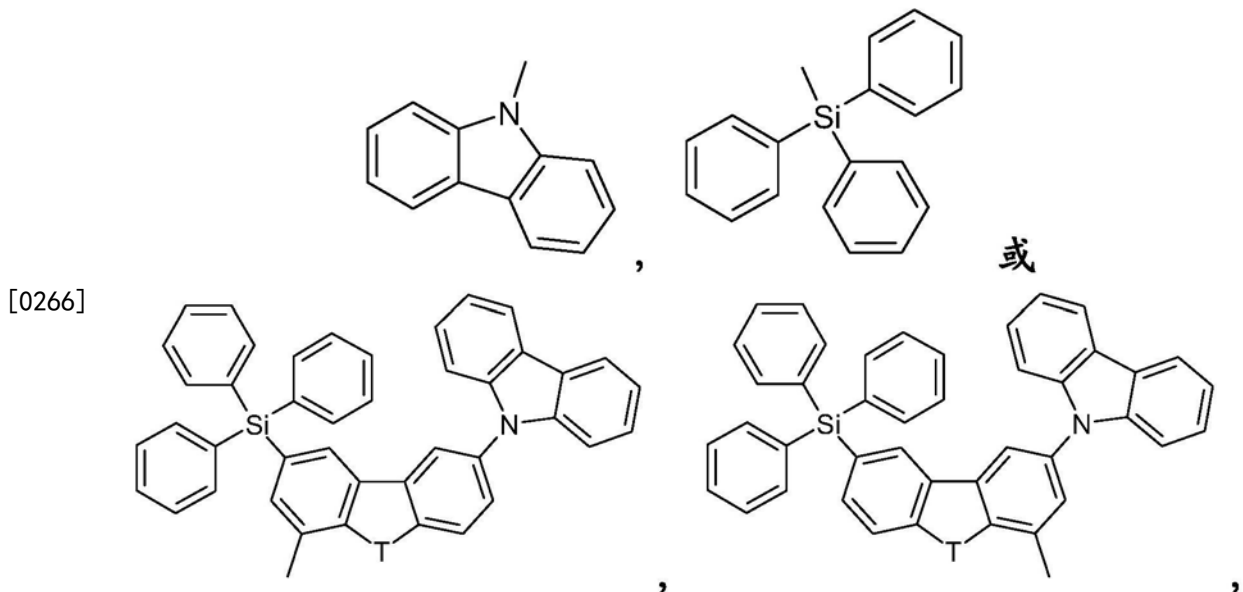
[0262]



[0263] 其中T为NPh、S或O，



[0265] 式(X)化合物中的 R^{55} 、 R^{56} 和式(V)化合物中的 R^4 、 R^5 各自独立地为烷基、环烷基、杂环烷基、芳基、杂芳基、其它A基团或具有给体或受体作用的基团；优选各自独立地为烷基、芳基、杂芳基或具有给体或受体作用的基团。例如 R^{55} 或 R^{56} 或 R^4 或 R^5 可各自独立地为：



[0267] 其中T为NPh、S或O。

[0268] 在式(X)化合物中,可存在 a'' 个 R^{55} 基团和/或 b' 个 R^{56} 基团,其中 a'' 和 b' 为:

[0269] a'' 为0、1、2、3或4;优选独立地为0、1或2;

[0270] b' 为0、1、2或3;优选独立地为0、1或2。

[0271] 最优选至少 a'' 或 b' 为0,非常尤其优选 a'' 和 b' 各自为0或 a'' 为1且 b' 为0。

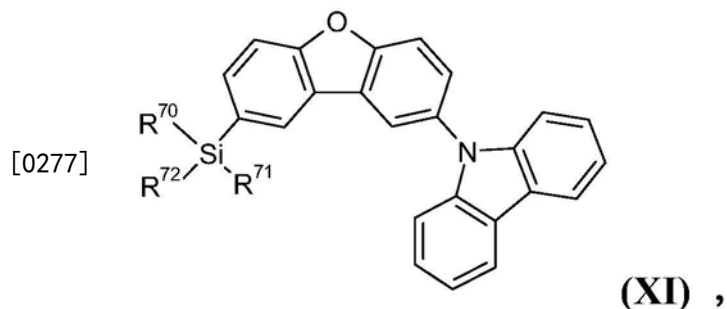
[0272] 在式(V)化合物中,可存在 m 个 R^4 基团和/或 n' 个 R^5 基团,其中 m 和 n' 为:

[0273] m 为0、1、2、3或4;优选独立地为0、1或2;

[0274] n为0、1、2或3;优选独立地为0、1或2。

[0275] 最优选至少m或n为0,非常尤其优选m和n各自为0或m为1且n为0。

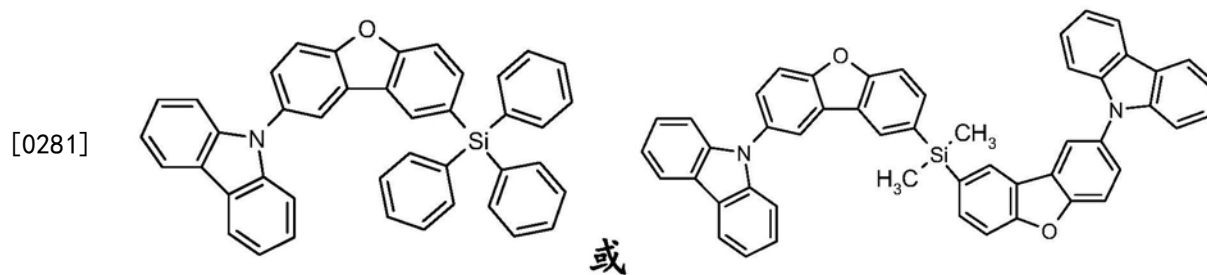
[0276] 其它优选的通式(V)化合物相当于下式(XI):



[0278] 其中:

[0279] R^{70} 、 R^{71} 、 R^{72} 各自独立地为芳基、杂芳基、烷基、环烷基或杂环烷基。

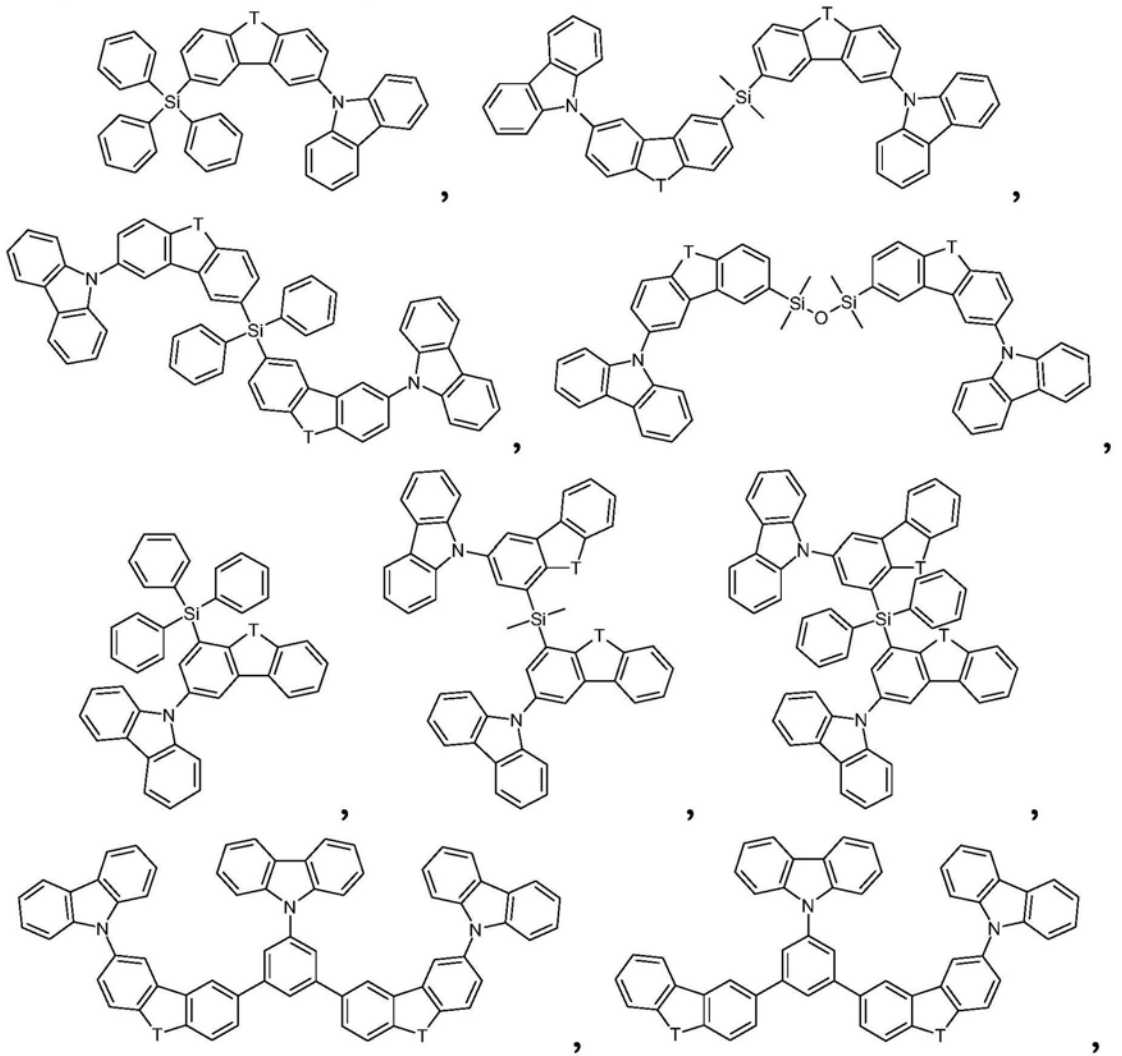
[0280] 式(V)化合物的优选实例为:



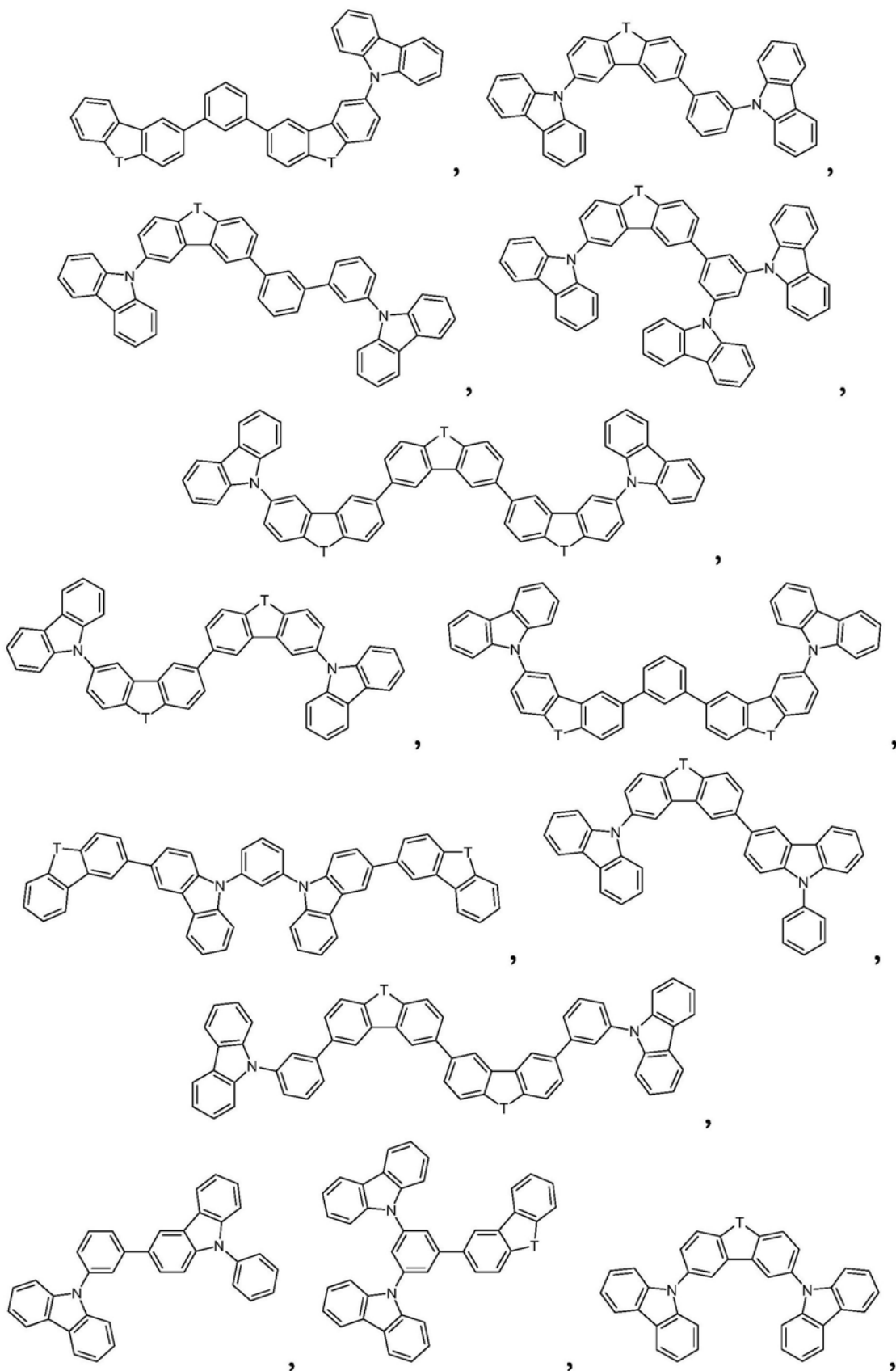
[0282] 所述化合物描述于W02010079051 (PCT/EP2009/067120;特别是第19-26页,以及第27-34、第35-37页和第42-43页的表)中。

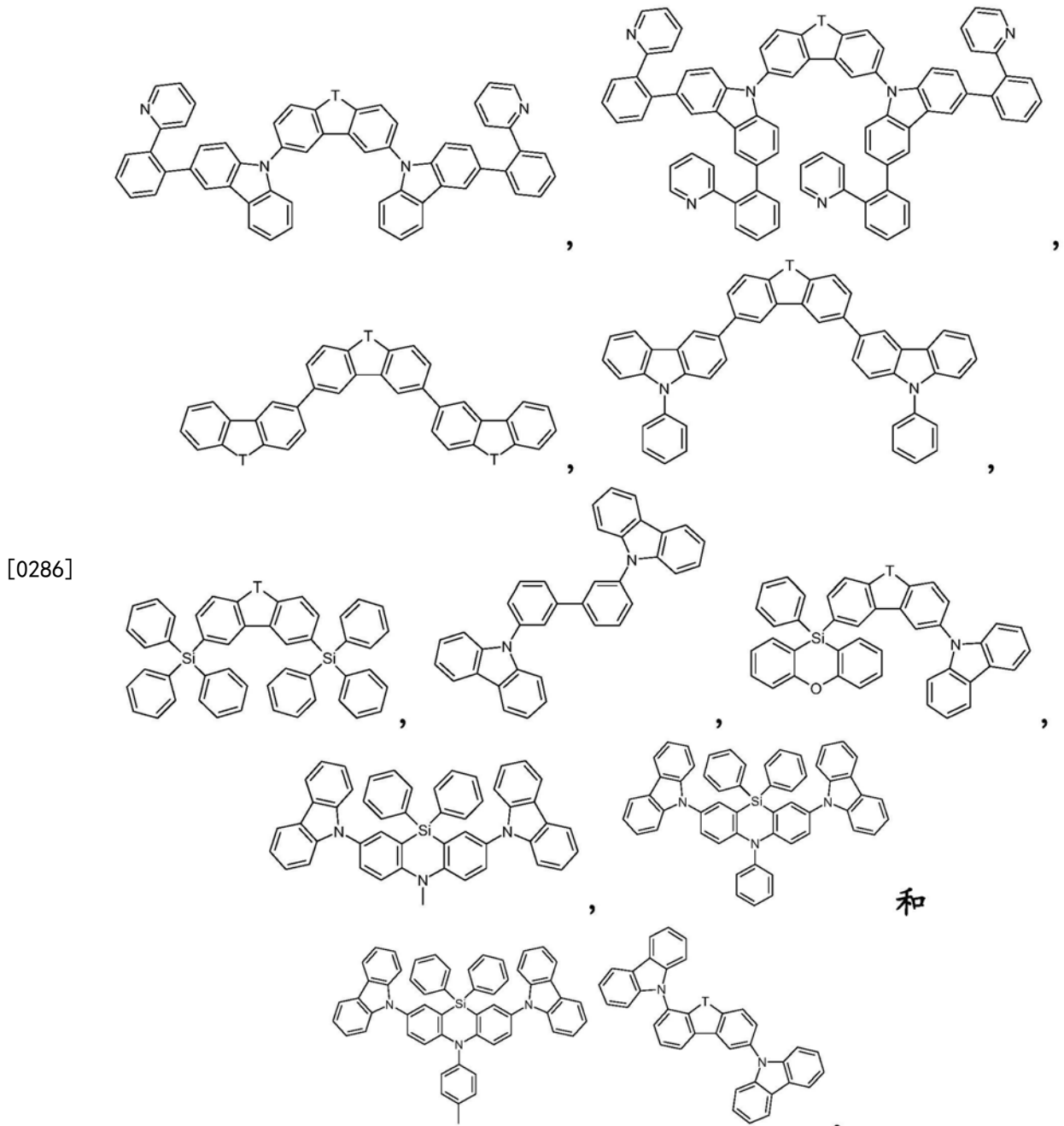
[0283] 特别优选的基体材料的实例显示于下面:

[0284]



[0285]



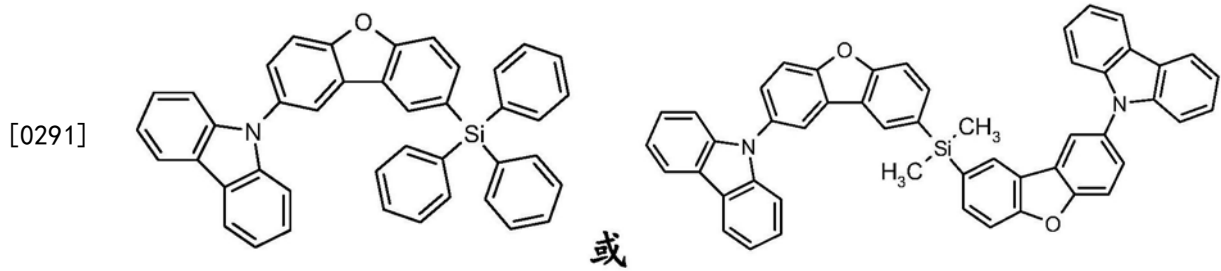


[0287] 在上述化合物中，T为O或S，优选O。如果T在分子中出现多于1次，则所有基团T具有相同含义。

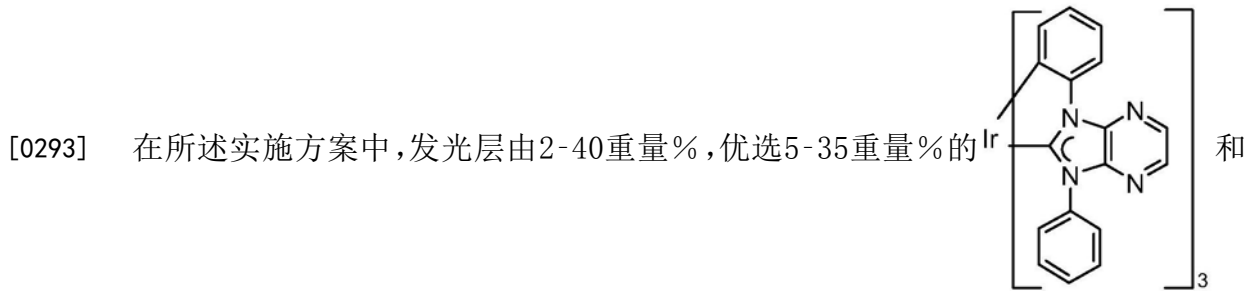
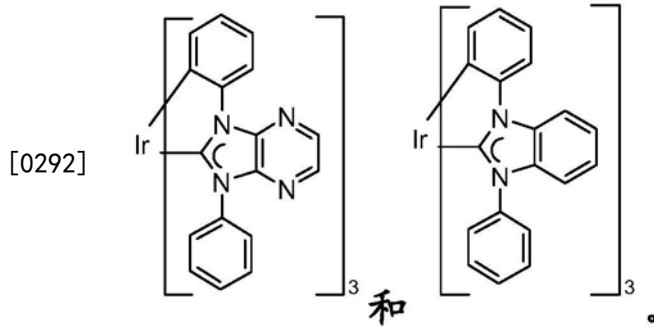
[0288] 另外，发光层可包含其它卡宾配合物作为另外或唯一的基体材料和/或作为另外的发射体材料。合适的其它卡宾配合物为与上述相同的卡宾配合物，尤其是式(I)卡宾配合物。

[0289] 在优选实施方案中，发光层由2-70重量%，优选5-40重量%的至少一种上述发射体材料和30-98重量%，优选60-95重量%的上述基体材料—在一个实施方案中至少一种式(V)化合物—形成，其中发射体材料和基体材料的总和合计为100重量%。

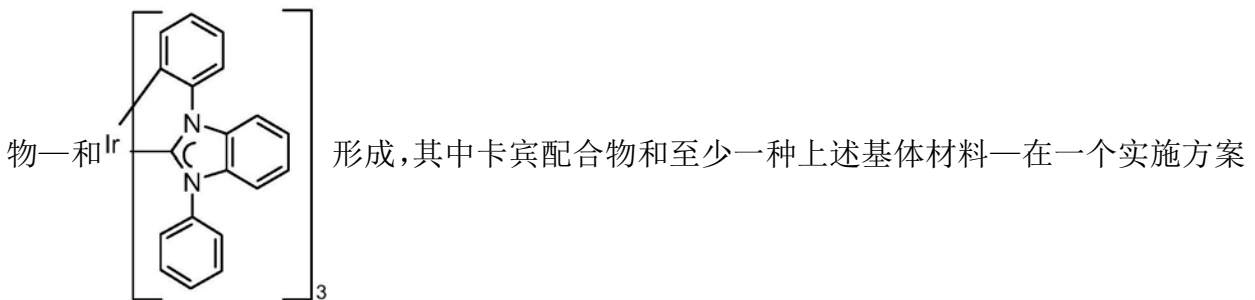
[0290] 在优选实施方案中，发光层包含至少一种上述基体材料—在一个实施方案中式(V)化合物—例如



和两种卡宾配合物,优选下式的:



60-98重量%,优选65-95重量%的至少一种上述基体材料—在一个实施方案中式(V)化合



中式(V)化合物一的总和合计为100重量%。

[0294] 在优选实施方案中,发光层包含至少一种上述基体材料—如下文所述在一个实施方案中式(V)化合物作为基体材料和一种或两种卡宾配合物,优选式(Ia)和/或(Ib)的。

[0295] 在另一实施方案中,至少一种上述基体材料—如下文所述在一个实施方案中式(V)化合物—用作空穴/激子阻断剂材料,优选与作为三重态发射体的卡宾配合物一起。至少一种上述基体材料—如下文所述在一个实施方案中式(V)化合物—也可与作为三重态发射体的卡宾配合物一起用作基体材料和空穴/激子阻断剂材料。

[0296] 如果空穴/激子阻挡层(4)不包含任一种上述基体材料—如下文所述在一个实施方案中任何式(V)化合物—或除任一种上述基体材料—如下文所述在一个实施方案中任何式(V)化合物—外,OLED具有一—如果存在空穴阻挡层的话—常用于OLED中的空穴阻断剂材

料,例如2,6-双(N-咔唑基)吡啶(mCPy)、2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(bathocuproin, BCP)、双(2-甲基-8-喹啉)-4-苯基苯基)铝(III)(BAIq)、吩噻嗪S,S-二氧化物衍生物和1,3,5-三(N-苯基-2-苄基咪唑基)苯(TPBI),TPBI也适用作电子传导材料。其它合适的空穴阻断剂和/或电子传输材料为2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三(1-苯基-1H-苯并咪唑)、2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑、8-羟基喹啉锂、4-(萘-1-基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑、1,3-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、3-(4-联苯基)-4-苯基-5-叔丁基苯基-1,2,4-三唑、6,6'-双[5-(联苯-4-基)-1,3,4-噁二唑-2-基]-2,2'-联吡啶、2-苯基-9,10-二(萘-2-基)蒽、2,7-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]-9,9-二甲基芴、1,3-双[2-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯、2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷、2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉、1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑[4,5-f][1,10]菲咯啉。在另一实施方案中,可使用如W02006/100298所述包含借助含羰基基团连接的芳族或杂芳族环的化合物,选自如下的二甲硅烷基化合物:二甲硅烷基咪唑、二甲硅烷基苯并咪唑、二甲硅烷基苯并噻吩、二甲硅烷基苯并磷杂环戊二烯、二甲硅烷基苯并噻吩S-氧化物和二甲硅烷基苯并噻吩S,S-二氧化物,如例如W02009003919(PCT/EP2008/058207)和W02009003898(PCT/EP2008/058106)所述,和如W02008/034758所述二甲硅烷基化合物作为空穴/激子阻挡层(4)或作为发光层(3)中的基体材料。

[0297] 在优选实施方案中,本发明涉及本发明OLED,其包含层:(1)阳极,(2)空穴传输层,(3)发光层,(4)空穴/激子阻挡层,(5)电子传输层和(6)阴极,和如果合适的话其它层,其中空穴传输层包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物。合适的金属有机化合物和金属氧化物以及合适的量为前文提到的。

[0298] 用于本发明OLED的层(5)的合适电子传输材料包含螯合有羧辛化合物的金属,例如2,2',2''-(1,3,5-亚苯基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑](TPBI)、三(8-羟基喹啉)铝(Alq₃),基于菲咯啉的化合物如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DDPA=BCP)或4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(DPA),和唑化合物,例如2-(4-联苯基)-5-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑(PBD)和3-(4-联苯基)-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基)-1,2,4-三唑(TAZ),8-羟基喹啉锂(Liq)、4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(BPhen)、双(2-甲基-8-喹啉)-4-(苯基苯酚)铝(BAIq)、1,3-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯(Bpy-OXD)、6,6'-双[5-(联苯-4-基)-1,3,4-噁二唑-2-基]-2,2'-联吡啶(BP-OXD-Bpy)、4-(萘-1-基)-3,5-二苯基-4H-1,2,4-三唑(NTAZ)、2,9-双(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(NBphen)、2,7-双[2-(2,2'-联吡啶-6-基)-1,3,4-噁二唑-5-基]-9,9-二甲基芴(Bby-FOX)、1,3-双[2-(4-叔丁基苯基)-1,3,4-噁二唑-5-基]苯(OXD-7)、三(2,4,6-三甲基-3-(吡啶-3-基)苯基)硼烷(3TPYMB)、1-甲基-2-(4-(萘-2-基)苯基)-1H-咪唑并[4,5-f][1,10]菲咯啉(2-NPIP)、2-苯基-9,10-二(萘-2-基)蒽(PADN)、2-(萘-2-基)-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉(HNBphen)。层(5)可用于促进电子传输和用作缓冲层或阻挡层以防止激子在OLED的层界面上猝灭。层(5)优选改进电子的迁移率并降低激子猝灭。在优选实施方案中,TPBI用作电子导体材料。原则上

电子导体层可包含至少一种式(V)化合物作为电子导体材料。

[0299] 在优选实施方案中,本发明OLED的电子传输层(5)包含式(II)有机金属配合物以及优选式(III)、(IVa)或(IVb)化合物。层(5)优选改进电子的迁移率。式(II)、(III)、(IVa)和(IVb)化合物以及所述化合物在有机层,尤其是在电子传输层中的合适量是上文提到的。

[0300] 在上述作为空穴传输材料和电子传输材料中,一些可执行多个功能。例如当它们具有低HOMO时,则一些电子传输材料同时为空穴阻挡材料。这些可例如用于空穴/激子阻挡层(4)中。

[0301] 电荷传输层也可电子掺杂以改善所用材料的传输性能,首先以使层厚度更浓厚(避免小孔/短路),其次以使器件的工作电压最小化。例如,可将空穴传输材料用电子受体掺杂;例如可将酞菁或芳基胺如TPD或TDTA用四氟四氢醌二甲烷(F4-TCNQ)或用MoO₃或WO₃掺杂。电子掺杂是本领域技术人员已知的且例如公开于W.Gao,A.Kahn,J.Appl.Phys.,第94卷,No.1,2003年7月1日(p-掺杂有机层);A.G.Werner,F.Li,K.Harada,M.Pfeiffer,T.Fritz,K.Leo.Appl.Phys.Lett.,第82卷,No.25,2003年6月23日和Pfeiffer等人,Organic Electronics 2003,4,89-103中。

[0302] 阴极(6)为用于引入电子或负电荷载体的电极。适用于阴极的材料选自元素第(旧IUPAC版本)Ia族的碱金属如Li、Cs,IIa族的碱土金属如钙、钡或镁,第IIb族金属,包括镧系元素和镧系元素,例如钐。另外,也可使用金属如铝或铟,和所有所述金属的组合。另外,含锂有机金属化合物或氟化钾(KF)可应用在有机层与阴极之间以降低工作电压。

[0303] 本发明OLED还可包含本领域技术人员已知的其它层。例如促进正电荷传输和/或使层的带隙相互匹配的层可应用在层(2)与发光层(3)之间。作为选择,该其它层可用作保护层。其它层可以以类似方式存在于发光层(3)与层(4)之间,以促进负电荷传输和/或使层之间的带隙相互匹配。作为选择,该层可用作保护层。

[0304] 在优选实施方案中,除层(1)-(6)外,本发明OLED还包含以下所提及的至少一层如下层:

[0305] -阳极(1)与空穴传输层(2)之间的空穴注入层;

[0306] -空穴传输层(2)与发光层(3)之间的电子阻挡层;

[0307] -电子传输层(5)与阴极(6)之间的电子注入层。

[0308] 用于空穴注入层的材料可选自酞菁铜、4,4',4''-三(N-3-甲基苯基-N-苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(N-(2-萘基)-N-苯基氨基)三苯胺(2T-NATA)、4,4',4''-三(N-(1-萘基)-N-苯基氨基)三苯胺(1T-NATA)、4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺(NATA)、酞菁氧钛、2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基醌二甲烷(F4-TCNQ)、吡嗪并[2,3-f][1,10]菲咯啉-2,3-二腈(PPDN)、N,N,N',N'-四(4-甲氧基苯基)联苯胺(MeO-TPD)、2,7-双[N,N-双(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴(MeO-Spiro-TPD)、2,2'-双[N,N-双(4-甲氧基苯基)氨基]-9,9-螺二芴(2,2'-MeO-Spiro-TPD)、N,N'-二苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二甲苯基氨基)苯基]联苯胺(NTNPB)、N,N'-二苯基-N,N'-二-[4-(N,N-二苯基氨基)苯基]联苯胺(NPNPB)、N,N'-二(萘-2-基)-N,N'-联三苯-1,4-二胺(α -NPP)。原则上,空穴注入层可包含至少一种金属有机化合物和至少一种金属氧化物。合适的金属有机化合物和合适的金属氧化物以及所述金属有机化合物和所述金属氧化物的合适量为上文提到的。

[0309] 作为用于电子注入层的材料,可例如选择KF或Liq.KF比Liq更优选。

[0310] 本领域技术人员已知如何选择合适的材料(例如基于电化学研究)。适于各层的材料是本领域技术人员已知的,例如公开于WO 00/70655中。

[0311] 另外,可将用于本发明OLED中的一些层表面处理,以提高电荷载体传输效率。用于所述各层的材料的选择优选由得到具有高效率 and 寿命的OLED决定。

[0312] 本发明OLED可通过本领域技术人员已知的方法生产。一般而言,本发明OLED通过在合适的基材上依次气相沉积各层而生产。合适的基材例如为玻璃、无机半导体如ITO或IZO或聚合物膜。对于气相沉积,可使用常规技术,例如热蒸发、化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)和其他技术。在可选方法中,OLED的有机层可使用本领域技术人员已知的涂覆技术由在合适溶剂中的溶液或分散体应用。

[0313] 一般而言,不同的层具有以下厚度:阳极(1) 50-500nm,优选100-200nm;空穴传导层(2) 5-100nm,优选20-80nm,发光层(3) 1-100nm,优选10-80nm,空穴/激子阻挡层(4) 2-100nm,优选5-50nm,电子传导层(5) 5-100nm,优选20-80nm,阴极(6) 20-1000nm,优选30-500nm。本发明OLED中空穴和电子的重组区相对于阴极的相对位置和因此OLED的发射光谱可受各层的相对厚度连同其它因素影响。这意味着应优选选择电子传输层的厚度使得重组区的位置与二极管的光学共振腔性能和因此与发射体的发射波长匹配。OLED中各层的层厚度之比取决于所用的材料。所用任何其他层的层厚度是本领域技术人员已知的。电子传导层和/或空穴传导层具有比将它们电掺杂时所述的层厚度更大的厚度。

[0314] 使用本申请的第一有机层,尤其是空穴传输层或空穴注入层,可得到具有高效率且具有低工作电压的OLED。通常通过使用本申请的第一有机层,尤其是空穴传输层或空穴注入层得到的OLED还具有高寿命。OLED的效率还可通过使OLED的其它层最佳化而改进。导致工作电压降低或量子效率提高的成型物质和新电子传输材料也可用于本发明OLED中。此外,其它层可存在于OLED中以调整不同层的能级和促进电致发光。

[0315] OLED可进一步包含至少一层第二发光层。OLED的总发射可由至少两层发光层的发射组成,并且还可包含白光。

[0316] OLED可用于电致发光有用的所有设备中。合适的器件优选选自固定和移动视频显示装置和照明装置。固定视频显示装置例如为计算机、电视机的视频显示装置,印刷机、厨房家电和广告牌中的视频显示装置、照明装置和信息板。移动视频显示装置例如为无线电话、膝上型电脑、数码相机、MP3播放器、车辆中的视频显示装置,及公共汽车和火车上的目的地显示器。可使用本发明OLED的其它器件例如为键盘;衣服的零件;家具;壁纸。

[0317] 另外,本申请的电子传输层可用于具有反向结构的OLED中。反向OLED的结构和通常用于其中的材料是本领域技术人员已知的。

[0318] 另外,本发明涉及包含本发明有机电子器件或本发明有机层,尤其是电子传输层的设备,所述设备选自固定视频显示装置如计算机、电视机的视频显示装置,印刷机、厨房家电和广告牌中的视频显示装置、照明装置、信息板,和移动视频显示装置如无线电话、膝上型电脑、数码相机、MP3播放器、车辆中的视频显示装置,及公共汽车和火车上的目的地显示器;照明装置;键盘;服装类;家具;壁纸。

[0319] 包括以下实施例仅用于说明目的,且不限权利要求书的范围。除非另外说明,所有份和百分数为重量计。

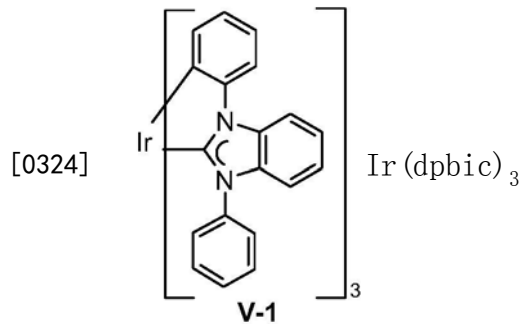
实施例

[0320] I导电率

[0321] 导电率对比例1

[0322] 将用作阳极的ITO基材首先用于LCD生产的商业洗涤剂 (**Deconex**[®] 20NS, 和25 **ORGAN-ACID**[®] 中和剂), 然后在超声浴中在丙酮/异丙醇中清洗。为消除任何可能的有机残余物, 将基材在臭氧烘箱中暴露于连续臭氧流下另外25分钟。该处理还改善了ITO的空穴注入性能。

[0323] 其后, 将下文所述有机材料通过气相沉积在约 10^{-8} 毫巴下以约0.5-5nm/min的速率应用于清洁基材上。将Ir (dpbic)₃ (V1) 以80nm的厚度应用于基材上。



[0325] (关于制备, 参见申请W0 2005/019373中的Ir配合物(7))

[0326] 最后通过气相沉积应用100nm厚Al电极。

[0327] 导电率实施例1

[0328] 器件的制备和构造如导电率对比例1中, 不同之处在于代替单独的Ir (dpbic)₃ (V1), 将掺杂有5重量%MoO₃的Ir (dpbic)₃ (V1) 应用于基材上。导电率实施例2

[0329] 器件的制备和构造如导电率对比例1中, 不同之处在于代替单独的Ir (dpbic)₃ (V1), 将掺杂有5重量%ReO₃的Ir (dpbic)₃ (V1) 应用于基材上。

[0330] 关于导电率实施例和导电率对比例的器件测量的在2V下的A、在2V下的mA/cm²、电阻率Ω·cm和导电率S/m显示于下表1中。

器件	层	2V 下的 的 A	2V 下的 mA/cm ²	电阻率 Ω·cm	导电率 S/m
[0331] 导电率对比例 1	V1 ¹⁾	2.84E-5	7.10E-1	3.52E+8	2.84E-7
[0332] 导电率实施例 1	V1(95 重量%)+ MoO ₃ (5 重量%)	0.00491	1.23E+2	2.04E+6	4.91E-5
[0332] 导电率实施例 2	V1(95 重量%)+ ReO ₃ (5 重量%)	0.17025	4.26E+3	5.87E+4	1.70E-3

[0333] ¹⁾ Ir (dpbic)₃

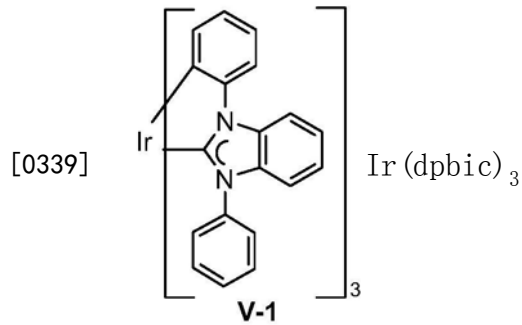
[0334] 掺杂有金属氧化物, 尤其是掺杂有ReO₃的V1的导电率比单独V1的导电率高得多。

[0335] II应用实施例

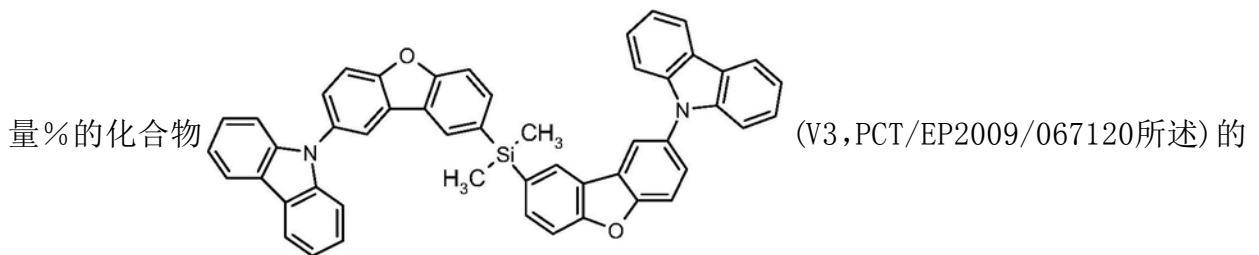
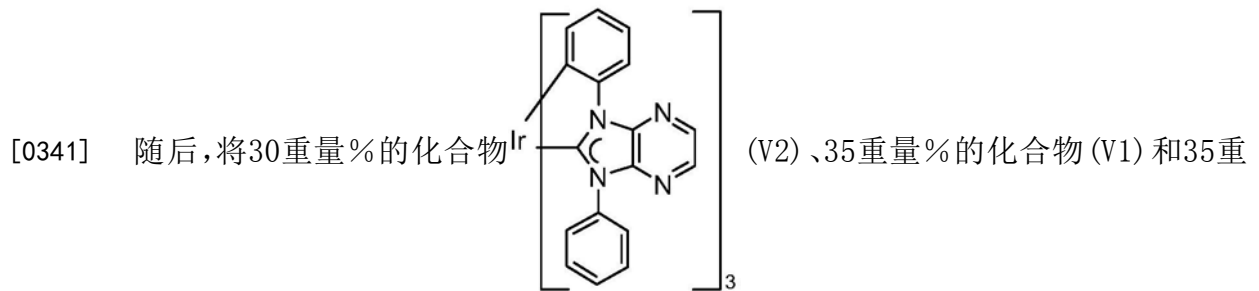
[0336] 应用对比例1

[0337] 将用作阳极的ITO基材首先用于LCD生产的商业洗涤剂 (**Deconex**[®] 20NS, 和25 **ORGAN-ACID**[®] 中和剂), 然后在超声浴中在丙酮/异丙醇中清洗。为消除任何可能的有机残余物, 将基材在臭氧烘箱中暴露于连续臭氧流下另外25分钟。该处理还改善了ITO的空穴注入性能。然后将AJ20-1000 (由Plexcore市购) 旋涂并干燥以形成空穴注入层 (~40nm)。

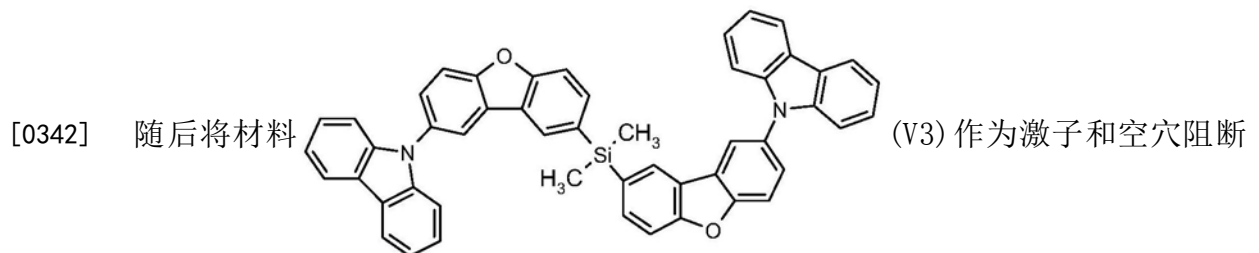
[0338] 其后, 将下文所述有机材料通过气相沉积在约 10^{-8} 毫巴下以约0.5-5nm/min的速率应用于清洁基材上。作为空穴传输和激子阻断剂, 将Ir (dpbic)₃ (V1) 以40nm的厚度应用于基材上。



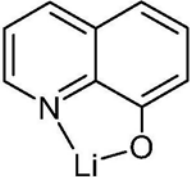
[0340] (关于制备, 参见申请W0 2005/019373中的Ir配合物(7))

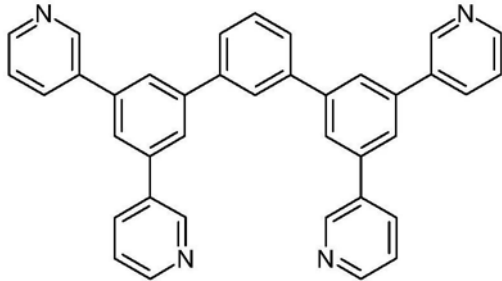


混合物通过气相沉积以40nm的厚度应用, 其中化合物V2充当发射体材料, 化合物V1和V3充当基体材料。



剂通过气相沉积以5nm的厚度应用。

[0343] 接着,将25重量%的  (8-羟基喹啉-锂(Liq)) 和75重量%的



(V4) 的混合物作为电子传输层通过气相沉积以40nm

的厚度应用,同样地,2nm厚氟化钾层(电子注入层)和最后100nm厚Al电极。

[0344] 应用实施例1

[0345] OLED的制备和构造如应用对比例1,不同之处在于Ir(dpbic)₃(V1)以40nm的厚度应用于基材上,其中起初35nm掺杂有MoO₃(50重量%)以形成空穴传输和激子阻断剂。

[0346] 应用实施例2

[0347] OLED的制备和构造如应用对比例1,不同之处在于Ir(dpbic)₃(V1)以40nm的厚度应用于基材上,其中起初35nm掺杂有ReO₃(50重量%)以形成空穴传输和激子阻断剂。

[0348] 应用实施例3

[0349] OLED的制备和构造如应用对比例1,不同之处在于Ir(dpbic)₃(V1)以40nm的厚度应用于基材上,其中起初35nm掺杂有ReO₃(3重量%)以形成空穴传输和激子阻断剂。

[0350] 应用实施例4

[0351] OLED的制备和构造如应用对比例1,不同之处在于Ir(dpbic)₃(V1)以40nm的厚度应用于基材上,其中起初35nm掺杂有ReO₃(5重量%)以形成空穴传输和激子阻断剂。

[0352] 为表征OLED,记录不同电流和电压下的电致发光光谱。另外,与发射的光输出组合测量电流-电压特征。可通过用光度计标定而将光输出转化成光度参数。为测定寿命,OLED在恒定电流密度下操作并记录光输出的降低。寿命定义为下降直至亮度降至初始值的一半的时间。

[0353] 关于应用实施例和应用对比例的器件测量的300cd/m²下的V、300cd/m²下的lm/W、300cd/m²下的EQE(%)、2000cd/m²下的寿命(小时)、300cd/m²下的寿命(小时)和颜色(CIE)显示于下表2中,其中应用对比例的测量数据设置为100,应用实施例的数据相对于应用对比例的那些描述。

[0354] 表2

器件	HT 层	颜色	300cd/m ² 下的V	300cd/m ² 下的 lm/W	300cd/m ² 下 的 EQE ²⁾ (%)	2000cd/m ² 下的寿命 (小时)	300cd/m ² 下的寿命 (小时)
应用 对比例 1	V1 ¹⁾	X=0.174 Y=0.307	100	100	100	100	100
[0355] 应用 实施 例1	V1(50重 量%)+ MoO ₃ (50 重量%)	X=0.175 Y=0.311	89	105	94	175	175
应用 实施 例2	V1(50重 量%)+ ReO ₃ (50 重量%)	X=0.184 Y=0.344	101	107	107	166	164
应用 实施 例3	V1(97重 量%)+ ReO ₃ (3 重量%)	X=0.184 Y=0.344	97	124	112	267	267
[0356] 应用 实施 例4	V1(95重 量%)+ MoO ₃ (5 重量%)	X=0.184 Y=0.344	97	161	144	303	297

[0357] ¹⁾ Ir(dpbic)₃

[0358] ²⁾ 外量子效率 (EQE) 为由物质或器件产生的光子的#a/流过它的电子的#HT层=空穴传输层

[0359] 应用实施例的器件的寿命、功率效率和量子效率与应用对比例的器件相比优秀。