

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H05B 33/20 (2006.01)



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480040162.2

[45] 授权公告日 2009年4月1日

[11] 授权公告号 CN 100473708C

[22] 申请日 2004.12.27

[21] 申请号 200480040162.2

[30] 优先权

[32] 2004.1.9 [33] US [31] 10/753,528

[86] 国际申请 PCT/CN2004/001524 2004.12.27

[87] 国际公布 WO2005/068583 英 2005.7.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.7.10

[73] 专利权人 香港大学

地址 中国香港薄扶林道

[72] 发明人 支志明 岑晓彤

[56] 参考文献

US20020058142A 2002.5.16

US20020057046A 2002.5.16

审查员 狄延鑫

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李炳爱

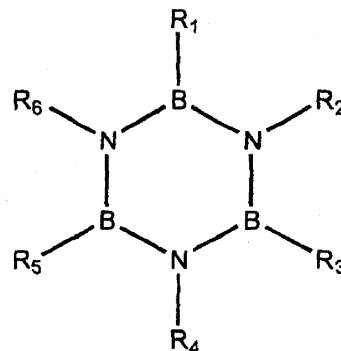
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 6 页

[54] 发明名称

用于场致发光装置中的材料

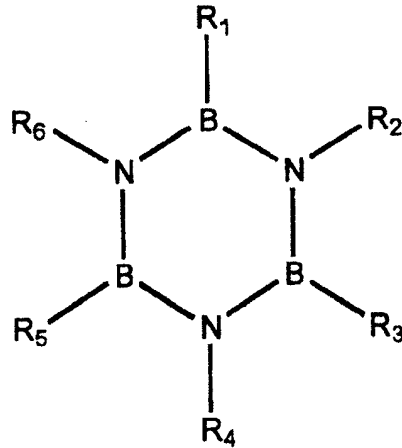
[57] 摘要

含有一种或多种环硼氮烷环的材料被用作场致发光装置中的材料。这些化合物具有下式所代表的分子结构：其中  $R_1 - R_6$  独立地是一种金属；任选取代的环硼氮烷环的整体或部分；氢；卤素；羟基；任选取代的烷基、环烷基、芳基、酰基、烷氧基、酰氧基、氨基、酰基氨基、芳烷基、氰基、羧基、巯基、乙烯基、苯乙烯基、氨基羰基、氨基甲酰基、芳氧基羰基、苯氧基羰基、或烷氧基羰基；以及公认的给体和受体基团。这些化合物具有高的热稳定性以及高的空穴和电子迁移率。



I

1. 一种场致发光装置，它包括夹在电极之间的场致发光材料，其中这种场致发光材料含有至少一种用下式 I 代表的含环硼氮烷的单体：



I

其中  $R_1$ - $R_6$  独立地选自氢、苯基、联苯基、二苯基氨基、 $C_{1-4}$  烷基和萘基。

2. 权利要求 1 的场致发光装置，其中含环硼氮烷的单体上的  $R_1$ 、 $R_3$  和  $R_5$  相同，并且  $R_2$ 、 $R_4$  和  $R_6$  相同。

3. 权利要求 2 的场致发光装置，其中含环硼氮烷的单体上的  $R_1$  和  $R_2$  中的一个为氢，另一个为苯基或二苯基氨基。

4. 权利要求 2 的场致发光装置，其中  $R_1$  和  $R_2$  中的一个为甲基，另一个为苯基、联苯基、二苯基氨基或萘基。

5. 权利要求 1 的场致发光装置，其中含环硼氮烷的单体被安置在选自以下各层中的至少一层当中：空穴注入层、空穴传输层、电子注入层、电子传输层、包含单一的发射体的发射层或包含具有一种或多种发射掺杂物的主体的发射层、空穴阻挡层和电子阻挡层。

6. 权利要求 1 的场致发光装置, 其中这种装置的电极之间只有单一的层。

7. 权利要求 1 的场致发光装置, 其中这种装置的电极之间具有两层。

8. 权利要求 1 的场致发光装置, 其中这种装置的电极之间具有多于两层。

9. 权利要求 1 的场致发光装置, 其中的场致发光材料包含一层发射层, 该发射层含有发射体和主体, 其中这种主体含有含环硼氮烷本体。

10. 权利要求 1 的场致发光装置, 它被并入平板显示器中。

11. 权利要求 1 的场致发光装置, 其中的场致发光材料包含一层发射层, 该发射层含有 8-羟基喹啉铝或 2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑])。

12. 权利要求 1 的场致发光装置, 其中所述的装置包括空穴传输层, 并且所述式 I 代表的含环硼氮烷的本体被包含在所述空穴传输层中。

13. 权利要求 12 的场致发光装置, 其中含环硼氮烷的本体上的  $R_1$ 、 $R_3$  和  $R_5$  相同, 并且  $R_2$ 、 $R_4$  和  $R_6$  相同。

14. 权利要求 13 的场致发光装置, 其中含环硼氮烷的本体上的  $R_1$  和  $R_2$  当中的一个为氢, 另一个为苯基或二苯基氨基。

15. 权利要求 13 的场致发光装置, 其中的  $R_1$  和  $R_2$  当中的一个为甲基, 另一个为苯基、联苯基、二苯氨基或萘基。

## 用于场致发光装置中的材料

### 技术领域

本发明涉及新的场致发光 (EL) 装置, 包括有机和聚合物发光装置 (OLED 和 PLED), 后者能在紫外或可见光区域发射光。更具体地说, 本发明涉及在 EL 装置 OLED 和 PLED 中的一层或多层中使用含有环硼氮烷的材料。这些层包括空穴注入层、空穴传输层、电子注入层、电子传输层、含有单一发射体或者有一种或多种发射掺杂物的主体的发射层、空穴阻挡层和/或电子阻挡层等, 但不仅限于这些实例。在 EL 装置中使用上述材料可以提高装置的性能, 包括但不限于, 达成更纯的颜色、更高的效率和更低的驱动电压。进一步, 本发明也涉及有效地制备这些材料的方法。

### 背景技术

有机场致发光现象首先是在上世纪六十年代被观察到和进行研究的 [E.Gurnee 等人, 美国专利 3,172,862 (1965)]。在上世纪八十年代, 发明出一种优化的双层结构用于 OLED, 后者使用通过气相淀积制备的有机薄膜 [C.W.Tang, 美国专利 4,356,429 (1987); C.W.Tang 等人, Appl.Phys.Lett.51,12:913 (1987)]。此后不久即宣布有基于导电性高聚物的 OLED 或 PLED [R. Friend 等人, WO 专利 90/13148 (1990); R. Friend 等人, 美国专利 5,247,190 (1993)]。从此, 在 OLED 的研究和开发方面出现了日益增长的兴趣; 这种增长的兴趣主要是被有指望把 OLED 应用于平板显示器技术的前景所驱动。

OLED 包括一种夹在两个电板之间的有机电致发光介质, 其厚度在 100 纳米量级。现今最常使用的 OLED 和 PLED 的装置构造可以一般地分为三种类型: 单层、双层和多层。单层装置, 它是三种类型中最容易制造的一种, 在阳极和阴极之间只有单一的场致发光

层。在双层结构中，两层分别相应于传输空穴和电子的层。空穴传输层或电子传输层当中有一层同时也是发射层。在多层装置中，一层发射层被插入到空穴传输层和电子传输层之间；还可以存在其它层诸如空穴阻挡层、电子阻挡层或用来作为其相邻层的“阶梯”的一些层。

为改进装置性能，已经不断地对用于 OLED 和 PLED 的新装置构造和材料进行研究。因此，除了上面提到的三种一般类型以外，还有许多更新型的装置结构。然而，在降低驱动电压和提高效率的一些限制因素当中之一是电荷传输性[L.S.Hung 等人, *Mater. Sci. Eng. R.* **39**:143 (2002)]。从存在于装置中的非目标物种产生的发射，特别是从主体中产生的发射，是为了获得高颜色纯度所需要克服的另一障碍；并且全色彩显示只有当在变化的电流条件下颜色能受到控制时才能达成。这样，寻求具有高电荷迁移率的非发光材料（在可见光区域），特别是在电荷传输层和主体中用作发射掺杂物的材料，就成为当今 OLED 领域中最热门的课题之一。

迄今，在 OLED 中最广泛使用的空穴传输材料之一（此后称之为 HTM）是 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯[此后称之为 NPB，参见 S.A. VanSlyke 等人，美国专利 5061569 (1991)]。虽然 NPB 只具有 98°C 这样较低的玻璃化转变温度 ( $T_g$ )，但它由于容易制造而仍然普遍流行。因此，寻求新 HTM 集中于那些具有高电荷迁移率同时又有高热稳定性的材料[L.S.Hung 等人, *Mater. Sci. Eng. R.* **39**:143 (2002)]。这些对 HTM 的研究成果主要集中于联苯二胺类衍生物[Y.Shirota 等人, *Synth. Met.* **111**:387 (2000); D.F.O'Brien 等人, *Adv. Mater.* **10** 14:1108 (1998); K.Yamashita 等人, *Thin Solid Films*, **363**:33 (2000)]，螺环连接的联苯胺类[J.Salbeck 等人, *Synth. Met.* **91** :209 (1997);U.Bach 等人, *Adv. Mater.* **12**:1060 (2000); U. Mitschke, *J.Mater.Chem.* **10**:1471 (2000);S.Tokito 等人, *Thin Solid Films*, **363** :290 (2000)]，以及星芒型无定形材料[Y. Shirota 等人, *Synth, Met.* **111**: 387

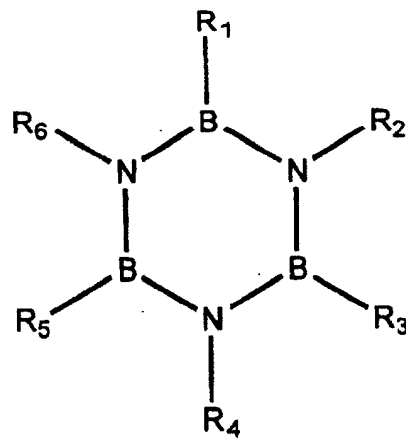
(2000)]; I.-Y. Wu 等人, Adv. Mater. **12**: 668 (2000); I.-Y. Wu 等人, Chem. Mater. **13**:2626 (2001); C.Giebeler 等人, J.Appl. Phys. **85**:608 (1999)].

在 OLED 中最广泛使用的电子传输材料(此后称之为 ETM)和/或主体材料是 8-羟基喹啉铝[此后称之为 Alq<sub>3</sub>, C.W.Tang 等人, Appl. Phys. Lett. **51**,12:913 (1987); B.J. Chen 等人, Appl. Phys. Lett. **75**, 25: 4010 (1999); R.G. Kepler 等人, Appl. Phys. Lett. **66**, 26: 3618 (1995)]. 它的流行来源于它的热稳定性和形态稳定性、容易合成、提纯并沉积到薄膜中等性质。它也在分子水平上适宜于避免形成激基复合物[L.S.Hung 等人, Mater. Sci. Eng. R. **39**:143 (2002)]. 不过, Alq<sub>3</sub> 是发绿色荧光的, 并且当想要从其它材料中发射时需要使用空穴阻挡剂[Y.Hamada 等人, Jpn. J. Appl. Phys. **40**:L753 (2001)]. 还有, 当 Alq<sub>3</sub> 被用作主体时不可能从任何荧光或磷光发射体中获得蓝光发射, 因为不可能发射能量高于 Alq<sub>3</sub> 带隙的光。

这样, 本发明人进行了广泛的研究来开发一种新类型的多功能和热稳定的化合物, 它具有高的空穴和电子迁移率, 可用于 OLED 的不同的层中。他们已发现可以使用一种基于苯的无机类似物的材料, 即环硼氮烷或称硼嗪的化合物。为其它的目的已知有一些环硼氮烷衍生物。例如, 在美国专利 6,458,719 中描述了一种基于环硼氮烷的材料, 被用于低介电薄膜中。

### 发明内容

本发明提供具有高的空穴和电子迁移率和高的热稳定性的多功能材料, 它可被应用于 EL 装置、包括 OLED 或 PLED 中的一层或多层中。本发明的这类材料可用下式 I 代表:



I

它包括环硼氮烷环的骨架，后者是由交替的 B 和 N 组成的六员环；并且其中  $R_1$ - $R_6$  分别独立地选自金属；任选取代的环硼氮烷环或它的一部分，或取代的环硼氮烷环；氢；卤素；羟基；未取代或取代的烷基、环烷基、芳基、酰基、烷氧基、酰氧基、氨基、酰基氨基、芳烷基、氰基、羧基、硫基、乙烯基、苯乙烯基、氨基羰基、氨基甲酰基、芳氧基羰基、苯氧基羰基、和烷氧基羰基；其上的取代基可选自金属、氢、卤素和羟基以及公认为给体和受体的基团；其中这些取代基可以和它们在其上取代的基团一起形成一个环。进一步，在式 I 中  $R_1$  至  $R_6$  可以相同或不同。最好是，在环硼氮烷环上的取代基中至少有一个是一个芳环或含有一个芳环。这些材料包括已知的和新的化合物。

具体地说，本发明包括下列实施方案：

1. 本发明的 EL 装置中，含环硼氮烷的本体上的  $R_1$ -至- $R_6$  基团独立地选自氢、苯基、联苯基、二苯基氨基、 $C_{1-4}$  烷基和萘基，或者相邻的基团连接形成一个环。
2. 如上述 1 的装置， $R_1$ 、 $R_3$  和  $R_5$  相同，并且  $R_2$ 、 $R_4$  和  $R_6$  相同。
3. 如上述 1 的装置， $R_1$  和  $R_2$  当中的一个是氢，另一个是苯基或二苯基氨基。
4. 如上述 1 的装置， $R_1$  和  $R_2$  当中的一个是甲基，另一个是苯基、联苯基、二苯基氨基或萘基。

5. 如上述 1 的装置, 其中这种装置的电极之间只有单一的层。
6. 如上述 1 的装置, 其中这种装置的电极之间具有两层。
7. 如上述 1 的装置, 其中这种装置的电极之间具有多于两层。
8. 如上述 1 的装置, 其中的场致发光材料包含一层发射层, 该发射层含有发射体和主体, 其中这种主体含有含环硼氮烷本体。
9. 如上述 1 的装置, 它被并入平板显示器中。
10. 如上述 1 的装置, 其中的场致发光材料包含一层发射层, 该发射层含有 8-羟基喹啉铝或 2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑])。
11. 如上述 1 的装置, 其中所述的装置包括空穴传输层, 并且上述式 I 代表的含环硼氮烷的本体被包含在所述空穴传输层中。
12. 如上述 11 的装置, 其中含环硼氮烷的本体上的  $R_1$ 、 $R_3$  和  $R_5$  相同, 并且  $R_2$ 、 $R_4$  和  $R_6$  相同。
13. 如上述 12 的装置, 其中含环硼氮烷的本体上的  $R_1$  和  $R_2$  中的一个为氢, 另一个为苯基或二苯基氨基。
14. 如上述 12 的装置, 其中的  $R_1$  和  $R_2$  中的一个为甲基, 另一个为苯基、联苯基、二苯氨基或萘基。

本发明也提供提高了性能的 EL 装置, 包括但不限于, 达到更纯的颜色、更高的效率和更低的驱动电压。

这样, 本发明也涉及在 EL 装置中应用上述材料, 具体地是在 OLED 和 PLED 中应用上述材料。这些材料可以被应用于装置的以下任何一层或多层中: 空穴注入层, 空穴传输层, 电子注入层, 电子传输层, 包含单一发射体或一种或多种发射掺杂物的主体的发射层, 空穴阻挡层和/或电子阻挡层等, 但是并不限于以上实例。在装置中, 单独基于式 I 材料的薄膜或基于掺杂有用于 EL 装置、包括 OLED 和 PLED 中的其它材料的式 I 材料的薄膜, 可通过气相沉积、旋涂、喷



墨印刷工艺等来制造,但不仅限于这些实例。这些装置能够在紫外或可见光区域发射光线。由于上述材料的高热稳定性和高的空穴和电子迁移率,因此把这些材料应用于EL装置中已证实能提高装置性能,诸如增加了效率并降低了驱动电压。具体地,当把基于式I的材料、它不发射可见光,用作发光体的主体时,将不会有从非目标物料中发射的不希望有的光线,因而装置的颜色能够在变化电流的条件下变到控制。

本发明还涉及基于式I的材料的有效制备方法。

### 附图说明

图1显示在不同电场下本发明示例化合物1-3的空穴和电子迁移率。

图2显示示例化合物1-3的热重分析法(TGA)的图形。

图3显示示例化合物1-3的示差扫描量热法(DSC)的图形。

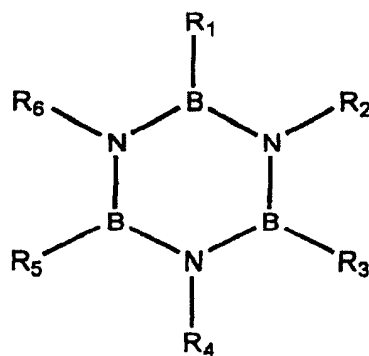
图4显示示例化合物1和2在二甲基甲酰胺(DMF)溶液中的循环伏安图。

图5A显示示例化合物1的吸收和发射光谱,图5B显示示例化合物2在二氯甲烷溶液中的吸收光谱。

图6显示本发明示例的OLED A的电流密度—电压—发光度曲线。

### 本发明的详细说明

本发明提供具有高空穴和电子迁移率、高热稳定性的多功能材料,它可被应用于EL装置、包括OLED和PLED中的一层或多层中。本发明的这种材料可用下式I代表:



I

其中  $R_1$ - $R_6$  分别独立地选自以下基团:

一种金属, 诸如 Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 等, 但不仅限于上述实例;

环硼氮烷环的整体或一部分, 或取代的环硼氮烷环;

氢;

卤素, 即 F、Cl、Br 和 I;

羟基;

以及未取代的或取代的下列基团:

烷基, 诸如甲基、乙基、丙基、丁基等, 但不限于上述实例;

环烷基, 诸如环己基等, 但不限于上述实例;

芳基, 诸如苯基、萘基、蒽基、联苯基等, 但不限于上述实例;

酰基, 诸如甲酰基、乙酰基、丙酰基、或丁酰基等, 但不限于上述实例;

烷氧基, 诸如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基等, 但不限于上述实例;

酰氧基, 诸如乙酰氧基、丙酰氧基、或丁酰氧基等, 但不限于上述实例;

氨基;

酰基氨基, 诸如乙酰基氨基、丙酰基氨基、丁酰基氨基等, 但不限于上述实例;

芳烷基, 诸如苄基、苯氧基、甲苯氧基等, 但不限于上述实例;

氰基;

羧基;

硫基;

乙烯基;

苯乙烯基;

氨基羰基, 诸如苯胺基羰基等, 但不限于上述实例;

氨基甲酰基;

芳氧基羰基，诸如萘氧基羰基等，但不限于上述实例；

苯氧基羰基；

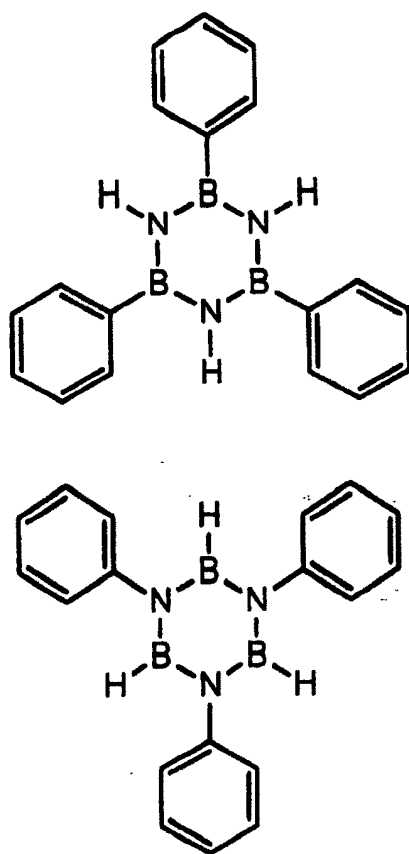
烷氧基羰基，诸如甲氧基羰基、乙氧基羰基或丁氧基羰基等，但不限于上述实例；

所带有的取代基是上面已列出过的金属、氢、卤素、羟基以及公认的给体和受体基团；

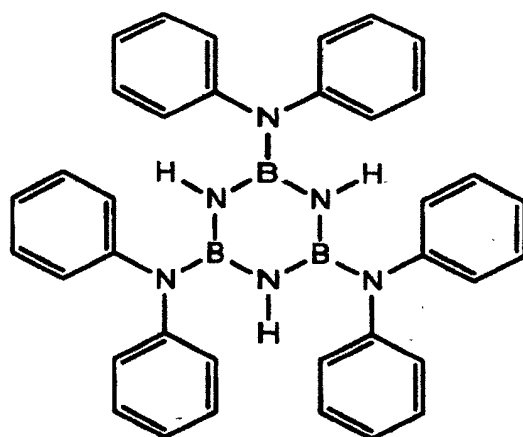
其中在例如芳基上的一些取代基可以和任何数目的成员结合在一起以形成一个取代或未取代的、饱和或不饱和的环。

进一步，式 I 中的  $R_1$  至  $R_6$  可以是相同的或不同的。

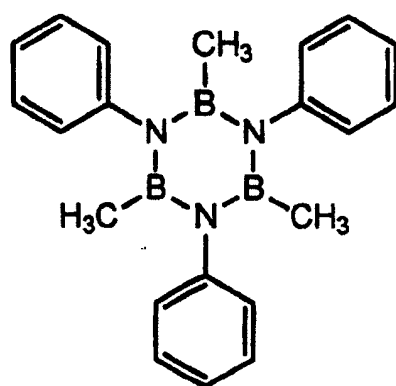
下面显示基于式 I 的材料的有代表性的实例。然而本发明并不限于这些显示的实例。



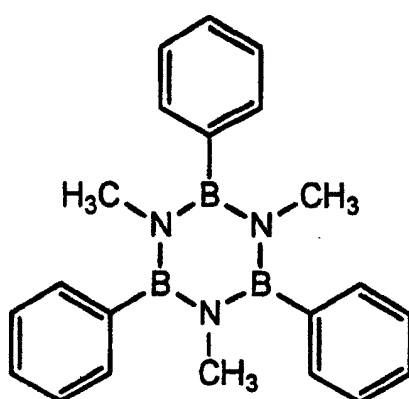
化合物 2



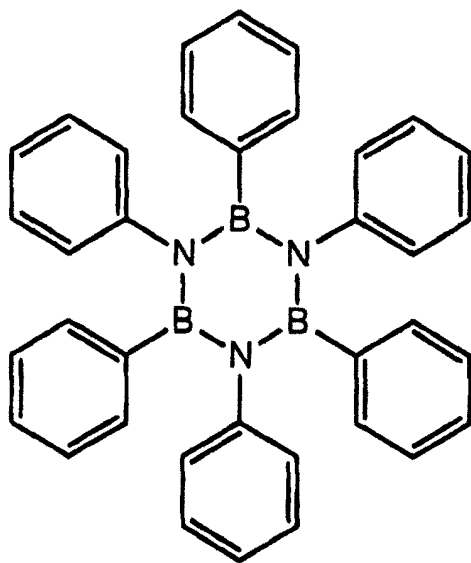
化合物 3



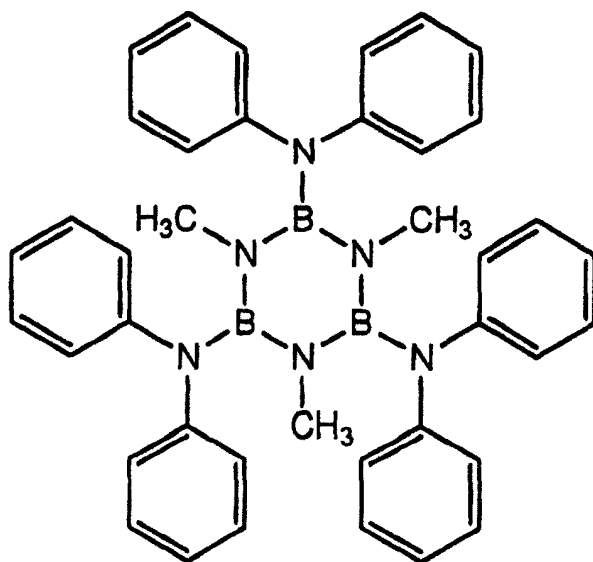
化合物 4



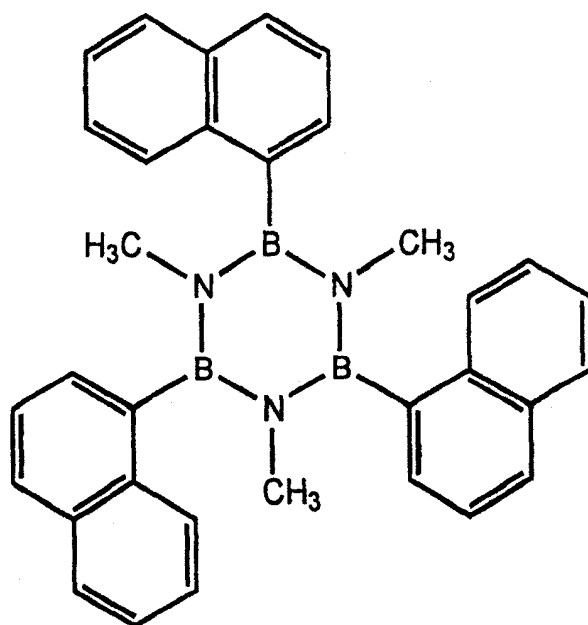
化合物 5



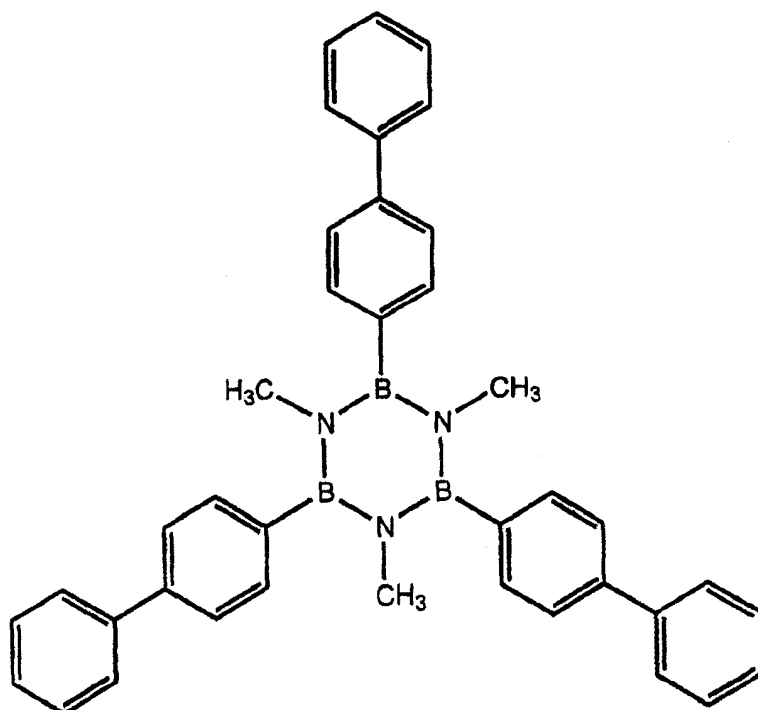
化合物 6



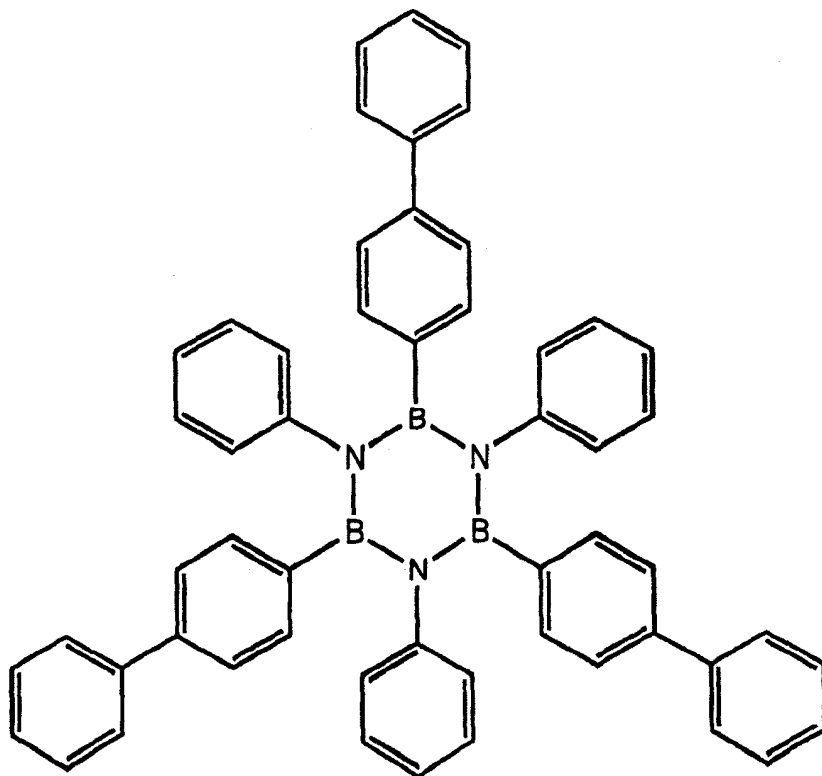
化合物 7



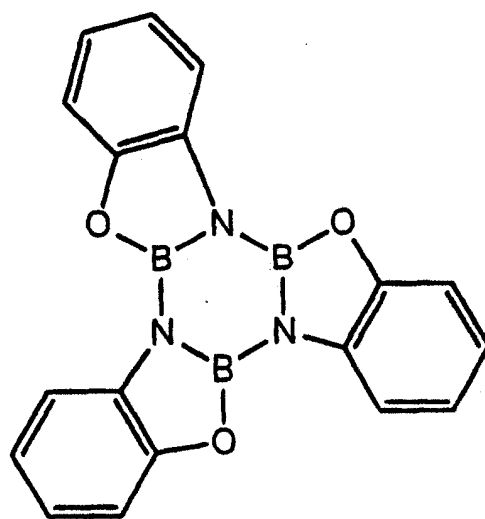
化合物 8



化合物 9



化合物 10



化合物 11

在优选的实施方案中，有三种一般性的、能有效制备有代表性的实例中的那些材料的方法，分别用来制备 B-取代的、N-取代的、和 B, N-取代的材料，不过这些材料的制备并不限于这三种实例。

在优选的实施方案中，N, N', N''-三取代的环硼氮烷或者 1,3,5-三取代的环硼氮烷（其中取代基用 R 表示）是用基于对 M.P.Brown 等人在 GB Patent 1050434 (1996)中所描述的方法进行修改后的方法制备的。把适当的取代苯胺化合物 R-NH<sub>2</sub> (0.05 摩尔) 在氩气氛保护下引入含有硼烷三乙胺化合物 (0.06 摩尔) 的圆底烧瓶中。混合物在 80°C 加热 16 小时，然后进一步升温到 180°C。此后，在真空下除去过量反应物。把反应混合物冷却到室温以便收集产物，然后用高真空升华方法提纯。

在优选的实施方案中，B, B', B''-三取代的环硼氮烷或者 2,4,6-三取代的环硼氮烷（其中取代基用 R 表示）是用基于对 E.F.Rothgery 等人在 Inorg. Chem. 6,5:1065 (1967) 和 K. Niedenzu 等人在 J. Am. Chem. Soc. 81:3561 (1959) 中所描述的方法进行修改后的方法来制备的。在氩气氛保护下把适当的 R<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (0.03 摩尔) 引入含有 40 毫升经氯化钙干燥过的氯苯的圆底烧瓶中。然后往溶液中连续地通入三氯化硼气流直到在瓶颈上观察到烟雾为止，这表示所有乙腈都已消耗。加入干燥的氯化铵粉末 (2.8 克) 并把反应混合物回流 3 小时。将反应混合物冷却到室温，用套管移去氯苯。接着往反应物中引入 150 毫升苯，然后往反应混合物中滴加适当的 R-H (0.09 摩尔) 在苯中形成的 100 毫升苯溶液。然后把反应混合物回流加热 16 小时。过滤收集产物并用高真空升华法提纯。

在优选的实施方案中，B, B', B''-R<sub>1</sub>-N, N', N''-R<sub>2</sub> 取代的环硼氮烷或 1,3,5-R<sub>1</sub>-2,4,6-R<sub>2</sub> 取代的环硼氮烷（其中取代基用 R<sub>1</sub> 和 R<sub>2</sub> 表示）是用基于对 S.J.Groszos 等人在 J. Am. Chem. Soc. 80:1357 (1958) 和 K. Niedenzu 等人在 J. Am. Chem. Soc., 81:3561 (1959) 中所描述的方法进行修改后的方法来制备的。在氩气氛保护下，把适当的 R<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub> (0.03



摩尔)引入含有 100 毫升新蒸馏过的甲苯的圆底烧瓶中。然后往溶液中连续通入三氯化硼气流,直到在瓶颈上方观察到烟雾。把反应混合物回流过夜。在将反应混合物冷却到室温后,用套管移去溶液,接着往反应物质中引入 150 毫升苯,然后把适当的  $R_1-H$  (0.09 摩尔)在苯中形成的 100 毫升苯溶液滴加到反应混合物中。反应混合物回流加热 16 小时之后过滤收集产物,并用高真空升华法提纯。

为提供性能提高的 EL 装置,包括但不限于,高的颜色纯度、高效率 and 低的驱动电压,可将基于式 I 的材料应用于 EL 装置、特别是 OLED 中。

在优选的实施方案中,基于式 I 的材料中取代基  $R_1=R_3=R_5$ =苯基,并且  $R_2=R_4=R_6=H$  (2,4,6-三苯基环硼氮烷,化合物 1); 或者  $R_1=R_3=R_5=H$ , 并且  $R_2=R_4=R_6$ =苯基 (1,3,5-三苯基环硼氮烷,化合物 2); 或者  $R_1=R_3=R_5$ =二苯基氨基并且  $R_2=R_4=R_6=H$  (2,4,6-三(二苯基氨基)环硼氮烷,化合物 3) 以给出共轭结构。上述材料都是热稳定性的,并具有高的空穴和电子迁移率。最高占据的分子轨道(以后称为 HOMO)所在位置使它适宜用于 OLED 的空穴传输层中。虽然,最低未占分子轨道(以后称为 LUMO)可能是在相对高的能量位置上,但是这些化合物所具有的高电子迁移率使它们可以用作 ETM,虽然为了提高其电子注入能力,可能需要在与阴极邻接处有一个“阶梯”。另一方面,高 LUMO 也使这些材料可以用作电子阻挡材料(此后称为 EBM)。因为 LUMO 高,上述材料的带隙一般很大。这些材料的吸收和发射都在紫外区域,从而使这些材料可作为发射掺杂物的良好主体。因为这些材料在可见光区域没有发射,因此它们不会影响目标发射掺杂物的颜色纯度。例如,Alq<sub>3</sub> 常被用作红色发射装置的主体;然而这样一种装置却由于 Alq<sub>3</sub> 的发射而很难达到良好的颜色纯度。当掺杂物浓度增加时,颜色纯度将提高。不过。这将导致装置的效率较低并具有较高的操作电压(C.M.Chen 等人, Macromol. Symp. 125:49 (1998))。基于式 I 材料的另一种良好用途

是作为蓝色发射体的主体。因为蓝色发射体的主体的选择是有限的，许多研究人员使用蓝色发射材料诸如 TPBI (2,2',2''-(1,3,5-苯三基)三[1-苯基-1H-苯并咪唑]) 作为主体，结果当掺杂物和主体的光谱很接近时就很难分辨来自掺杂物和来自主体的发射。进一步，由于具有高的空穴和电子迁移率，上述材料特别适宜用作单层装置中发射掺杂物主体。由于这些材料可以用于 EL 装置中的一层或多层中，因此称它们是多功能性的。

在一个优选的实施方案中，带有小心地选自例如荧光基团诸如联苯基和萘基这类取代基的基于式 I 的材料，呈现出能被红移到可见光区域的发射。于是这些材料在固态将是发荧光的或者将给出磷光和/或场致发光，并因而能够单独用作 OLED 中的发射体或作为发射掺杂物。

可以在装置的下列各层中的任意一层或多层中使用这些材料：空穴传输层、空穴注入层、电子传输层、电子注入层、包含单一发射体或带有一种或多种发射掺杂物的主体的发射层、空穴阻挡和/或电子阻挡层等，但不限于上述这些实例。这些装置，单独基于式 I 的材料的薄膜或者是基于式 I 的材料并掺杂有应用于 BL 装置（包括 OLED 和 PLED）的其它材料的薄膜，是通过气相沉淀法、旋涂法或喷射印刷工艺等来制作的，但不限于上述实例。这些装置能够在紫外或可见区域发射光线。上述材料由于具有高的热稳定性以及高的空穴和电子迁移率，所以把这些材料应用于 EL 装置中被证实能够提高一般装置性能。特别是，当把这些材料用作发射体的主体时，由于它们在可见区不发光，因此不存在来自非自标物种的不希望有的发射。装置的颜色因此能够在不同电流条件下受到控制。

在一个优选的实施方案中，本发明涉及双层 OLED，它使用基于式 I 的材料在空穴传输层中作为 HTM 并且在室温下在可见区域给出发射。这种装置依次包括以下的材料层：

基底，其上安置有第一个电极；

在空穴传输层中作为 HTM 的基于式 I 的材料层;

由单一材料或由主体组成的发射层, 该单一材料是一种 ETM, 主体是一种 ETM 结合一种或多种发射掺杂物; 和

第二个电极;

其中这种装置的发射层材料也可以是基于式 I 的材料。优选  $Alq_3$  被用于发射层中。不过, 本发明并不限于这一优选。

在一个优选的实施方案中, 本发明涉及一种 OLED, 它在其发射层中使用基于式 I 的材料作为主体并在室温下可见区域给出发射。这种装置依次包括以下各材料层:

基底, 其上安置有第一个电极;

发射层, 它包括基于式 I 的材料作为主体, 以及 HTM 和一种或多种发射掺杂物;

在电子传输层中的 ETM, 或为使有效的电子注入发射层变得容易的“阶梯”; 和

第二个电极;

其中在这一装置中, 发射掺杂物或 ETM 也可以是基于式 I 的材料。优选是, 应用发射蓝光的材料诸如苝。发射材料的另一优选是含铕 (Eu) 的化合物。然而, 本发明并不限于上述优选。

在一个实施方案中, 本发明涉及另一种 OLED, 它使用基于式 I 的材料作为电子传输层中的 ETM, 并在室温下在可见区域给出发射。这种装置依次包括以下的材料层:

基底, 其中安置有第一个电极;

空穴传输层;

发射层, 它包含或者是单一的材料, 或者是带有一种或多种发射掺杂物的主体;

在电子传输层中基于式 I 材料的 ETM; 和

第二个电极;

其中在这种装置中, 在空穴传输层中的 HTM 和发射层中的材料也可

以是基于式 I 的材料。

在一个实施方案中，本发明涉及一种 OLED，它在发射层中使用基于式 I 的材料，并且在室温下，在可见区域给出发射。这种装置依次包括以下的材料层：

基底，其上安置有第一个电极；

空穴传输层；

发射层，它包括或者是单一的基于式 I 的材料，或者是带有一种或多种基于式 I 的材料的发射掺杂物的主体；

电子传输层；和

第二个电极；

其中在这种装置中，在空穴传输层中的 HTM、在发射层中的主体以及在电子传输层中的 ETM 也可以是基于式 I 的材料。

在优选的实施方案中，本发明包括、但不限于，具有单层、双层或多层结构的 OLED。这些装置中的每一层都可含有一种或多种材料。优选地，有一种或多种基于式 I 的材料被使用于这些装置的一层或多层中。有益地是，本发明的 OLED 呈现出提高了的性能，包括但不限于，高的颜色纯度、高效率和低的驱动电压。

用作本发明 OLED 基底的非限制性实例有玻璃和塑料片。第一个电极，即本发明的阳极可以是，但不限于，氧化铟锡（以后称为 ITO）。

本发明也涉及本发明的 EL 装置在平板显示器中的应用，与滤光片结合作为逆光照明，后者可以被电子学方法所控制，在指定位置提供彩色光线；或者应用于太阳能电池中。

### 具体实施方式

下面列出的实施例是用来帮助理解本发明的，但不想、也不应被解释为是以任何方式对本发明的限制，本发明的范围被列出于实施例后面的权利要求中。

### 实施例

#### 实施例1—化合物2的制备

把新蒸馏过的苯胺（5克，0.055摩尔）在氩气保护下引入含有硼烷三乙胺化合物（9毫升，0.061摩尔）的圆底烧瓶中。混合物被加热到80℃保持共16小时，然后进一步加热到180℃。然后在真空下除去过量反应物。把反应混合物冷却到室温以收集产物，然后用高真空升华方法提纯。获得白色固体（3克，53%产率）。

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.35 (t,  $J = 6.90$  Hz, 6H), 7.25-7.18 (m, 9H), 5.00 (bs, 3H) (注: t = 三重峰, m = 多重峰, b = 宽的, s = 单峰).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  148.0, 128.8, 125.2, 124.7. FAB-MS ( $m/z$ ): 309 [ $\text{M}^+$ ]. 熔点 167 °C (DSC).  $T_g$ : 121 °C.  $T_d$ : 203 °C.

#### 实施例2—化合物3的制备

在氩气保护下把新蒸馏过的乙腈（2克，0.048摩尔）引入含有经氯化钙干燥过的氯苯的圆底烧瓶中。然后往溶液中连续地通入三氯化硼气泡直到在瓶颈上能观察到烟雾，表明所有乙腈均已消耗完。加入干燥的氯化铵粉末（2.8克）并把反应混合物回流加热3小时。把反应混合物冷却到室温，用套管移去氯苯。接着往反应物质中引入150毫升苯，随后把15克（0.088摩尔）二苯胺在100毫升苯中形成的溶液滴加到反应混合物中。再把反应混合物回流16小时。过滤收集白色产物（4.5克，48%产率）并通过高真空升华法提纯。FAB-MS ( $m/z$ ): 582 [ $\text{M}^+$ ]. 元素分析: 按  $\text{C}_{36}\text{H}_{33}\text{B}_3\text{N}_6$  的计算值: C, 74.28; H,

5.71; N, 14.44; 实验值: C, 74.52; H, 5.74; N, 14.22。熔点 338 °C (DSC)。T<sub>g</sub>: 277 °C。T<sub>d</sub>: 289 °C。

### 实施例 3

化合物 1、2 和 3 的物理参数被测定并总结于下表 1 中:

物理参数	化合物 1	化合物 2	化合物 3
空穴迁移率 (cm <sup>2</sup> /V·s)	高至 10 <sup>-4</sup>	高至 10 <sup>-5</sup>	高至 10 <sup>-5</sup>
电子迁移率 (cm <sup>2</sup> /V·s)	高至 10 <sup>-5</sup>	高至 10 <sup>-6</sup>	高至 10 <sup>-5</sup>
分解温度(T <sub>d</sub> , °C)	227	203	287
玻璃化转变温度 (T <sub>g</sub> , °C)	68	112	278
HOMO (eV)	-5.3	-5.3	*
LUMO (eV)	-1.0	-0.8	*
在 DMF 溶液中的吸收 λ <sub>max</sub> (纳米)	264	231	*
在 DMF 溶液中的发射 λ <sub>max</sub> (纳米)	288	n.o.	*

\*= 未进行测量

n.o. = 未观察到

### 实施例 4

测定了示例材料 2,4,6-三苯基环硼氮烷 (化合物 1)、1,3,5-三苯基环硼氮烷 (化合物 2) 和 2,4,6-三(二苯氨基)环硼氮烷 (化合物 3) 的电荷迁移率。

在不同电场下化合物 1-3 的空穴和电子迁移率被表示在图 1 中。这三种化合物都具有很高的空穴迁移率, 可高达 10<sup>-4</sup> 厘米<sup>2</sup>/伏·秒和电子迁移率, 可高达 10<sup>-4</sup> 厘米<sup>2</sup>/伏·秒 (见表 1)。电荷迁移率的测量是采用飞行时间法(此后简称为 TOF、可参看 B.J. Chen 等人在 Appl. Phys. Lett. 75, 25:4010 (1999); 和 B. Chen 等人在 Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 39, 3A: 1190 (2000)的文章), 对夹在以下列顺序层中的薄膜试

样(三明治结构)进行测量: Au(20 纳米)/n 或 p-型 Si/化合物(200 纳米)/Au(100 纳米)。

### 实施例 5

测定了示例材料化合物 1-3 的热稳定性。

化合物 1-3 的热性能是用热重分析法(TGA)和示差扫描量热法(DSC)以 15°C/分的加热速率进行测量的。TGA 是在受控制的气氛下测量材料的重量随温度或时间变化的函数关系,而 DSC 则是研究热转化的,诸如用测量热流来研究玻璃化转变。所用的原理包括测量一种材料的热稳定性和组成。化合物 1-3 的 TGA 和 DSC 图形分别被显示在图 2 和图 3 中。例如,化合物 1-3 在氮气气氛下分别直到 227、203 和 289°C 时都还是稳定的(参看图 2 和表 1)。同时,化合物 1-2 和 3 的  $T_g$  分别在 68、121 和 277°C(参看图 3 和表 1)。这样,这三种化合物适宜于升华并且对真空沉积也是足够稳定,也可用于 EL 装置中,并将在装置运行过程中继续保持它们的无定形性质和忍受住不发生分解反应。

### 实施例 6

测定了本发明非限制性的示例材料化合物 1 和 2 的电学性质。

以扫描速率 100 毫伏/秒,对溶解在二甲基甲酰胺(DMF)中的试样用循环伏安法(CV)研究了化合物 1-2 的电化学性质。电位作为时间的线性函数连续变化,在一个方向扫描整个电势范围,然后在相反的方向在第一次扫描的终点反向扫描。CV 方法能使发生于正向扫描过程中的电子转移反应在逆向扫描过程中再一次被探测,并允许测定氧化还原电势。化合物 1 和 2 的波形被显示于图 4 中。使用了 Ag/AgCl 参比电极并且测量是参照于二茂铁的氧化。对于化合物 1 和 2,二者的 HOMO 均被发现在 -5.3 eV 附近(参看图 4 和表 1)。该位置最适宜被用于 OLED 的空穴传输层。

### 实施例 7

测定了本发明材料化合物 1 和 2 的吸收和发射性质。

化合物 1-2 在二氯甲烷溶液中的吸收和发射光谱被显示于图 5A 和 5B 中。这两种化合物呈现出相类似的吸收特性，在紫外区域具有低能量的吸收带 ( $\lambda_{\max}$  分别在 264 和 231 纳米，参看表 1)。化合物 1 的发射也在紫外区域（对于在 264 纳米处的激发，发射光的  $\lambda_{\max}$  在 288 纳米），而对化合物 2 则没有观察到发射（参看图 5 和表 1）。这些实验结果表明，从发射体能量的意义上来说，这两种化合物是 EL 装置应用中良好的材料，诸如用作 HTM、ETM 或主体，从而由装置中发射的光（是在可见光区域）不会被化合物再吸收。还有，也不会有从这些化合物中发射出不希望有的可见光发射。

化合物 1 和 2 的 LUMO 能量可从吸收带的尾部计算出来（分别从 289 和 275 纳米计算为 -1.0 和 -0.8，参看图 5 和表 1）。虽然这些能级相当高，然而这两种化合物高的电子迁移率使它们可以在电子传输层中用作 ETM，即使在与阴极邻接处可能需要一个“阶梯”来提高电子的注入。另一方面，高的 LUMO 也使这些材料可被用作电子阻挡材料。

因为 LUMO 高，所以化合物 1 和 2 在 4.33-4.5 eV 的带隙通常很大。这些材料的吸收和发射均在高能量的紫外区域；同时也具有高电荷迁移率，这些性质使这些材料成为良好的发射掺杂物的主体。

### 实施例 8

这一实施例描述了制备本发明的 OLED (OLED A) 的一种非限制性方法。先用洗涤剂溶液和去离子水洗净薄膜电阻为 20 欧/平方的 ITO 玻璃，然后按顺序用乙醇、甲苯和丙酮洗三次，最后再用去离子水洗涤。在装置的组装过程中，ITO 用一台紫外-臭氧清洗器清洗。材料层在  $5 \times 10^{-6}$  托下以 0.2-0.3 纳米/秒的速率按顺序沉积在 ITO 玻



璃基底上，在不同的沉积过程之间不间断抽真空。

OLED A 的构造为 ITO/化合物 2(100 纳米)/Alq<sub>3</sub>(60 纳米)/Mg:Ag (10:1, 250 纳米)，其中化合物 2 被用作 HTM 而 Alq<sub>3</sub> 是 ETM。OLED A 给出 Alq<sub>3</sub> 的黄色 EL 发射性质；发射面积为 3×3 毫米<sup>2</sup>，后者是阴极和阳极的重叠面积。这种装置呈现出大约 6 伏的启动电压。在 5 伏时达到 1.3 lm/w 的最大效率，这时的发光度为 70 cd/米<sup>2</sup>，在 11 伏时获得的最大发光度为 300cd/米<sup>2</sup>。OLED A 的电流密度—电压发光度特性曲线显示在图 6 中。

无需偏离本发明的精神的范围，即可以对本发明的方法和产品做出许多变化和修饰。列出的各种实施方案只是为了说明的目的而不打算作为对本发明的限制。

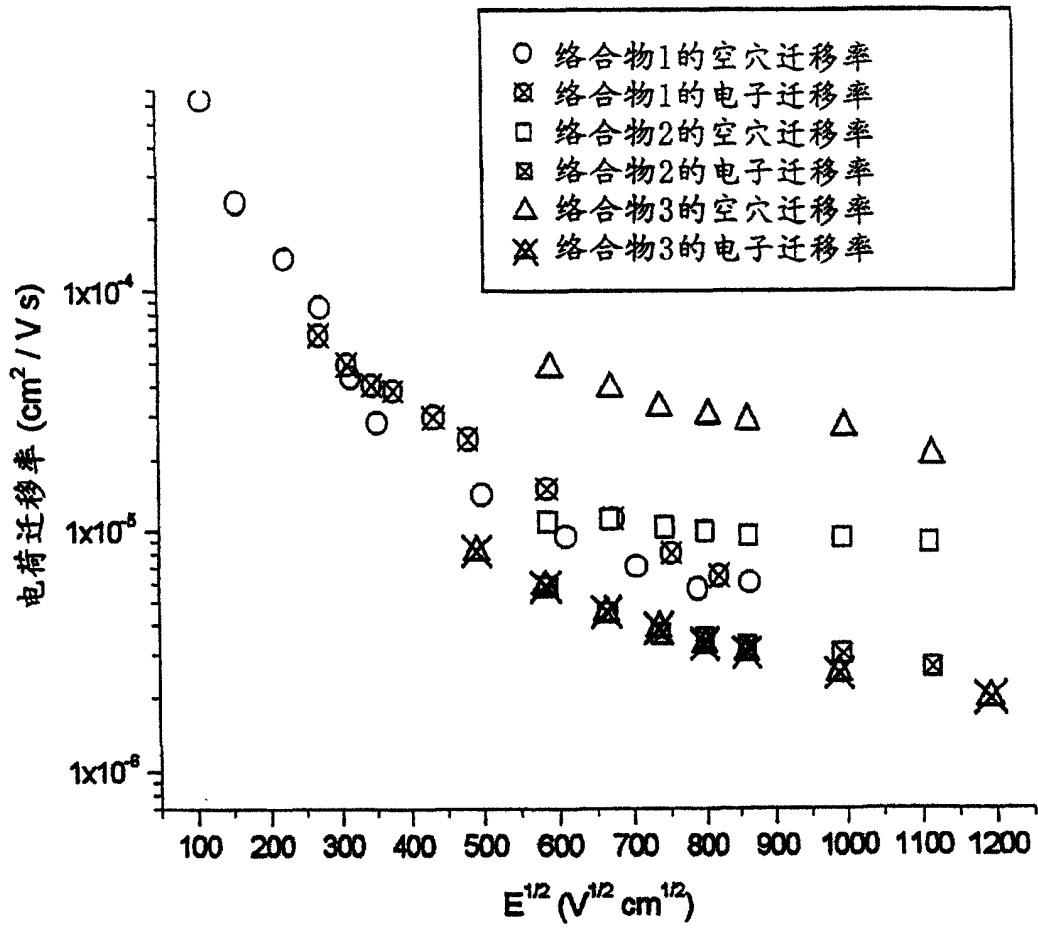


图 1

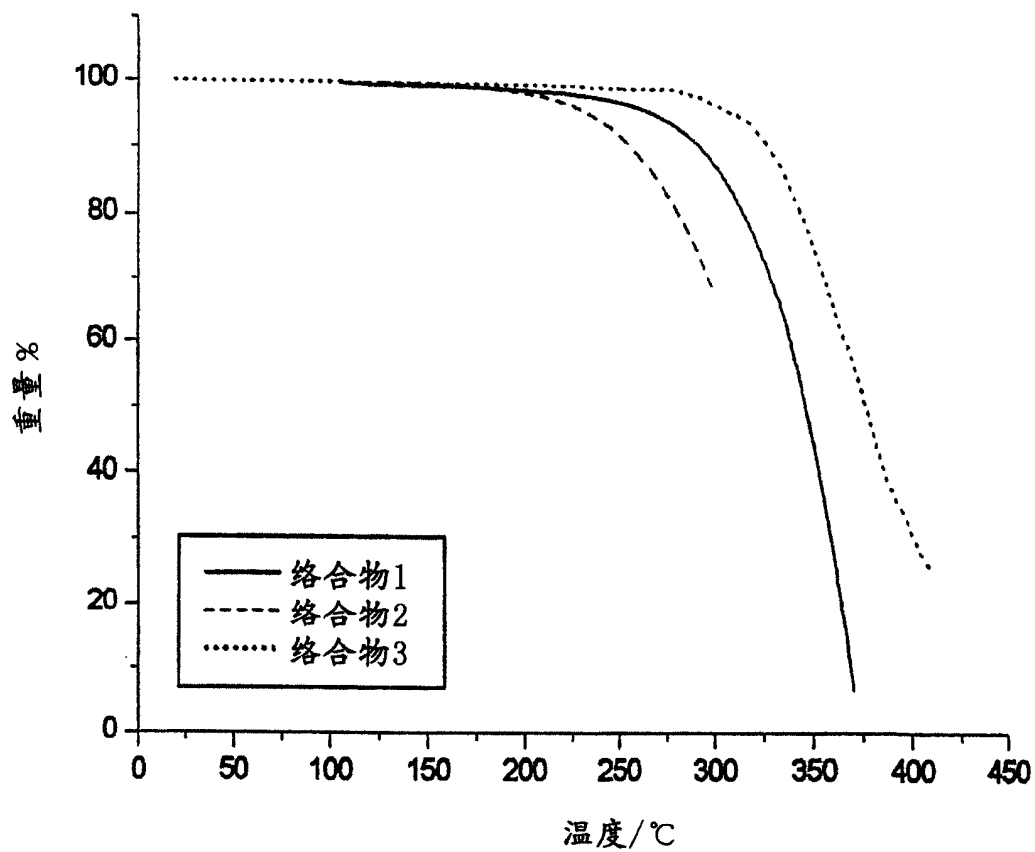


图 2

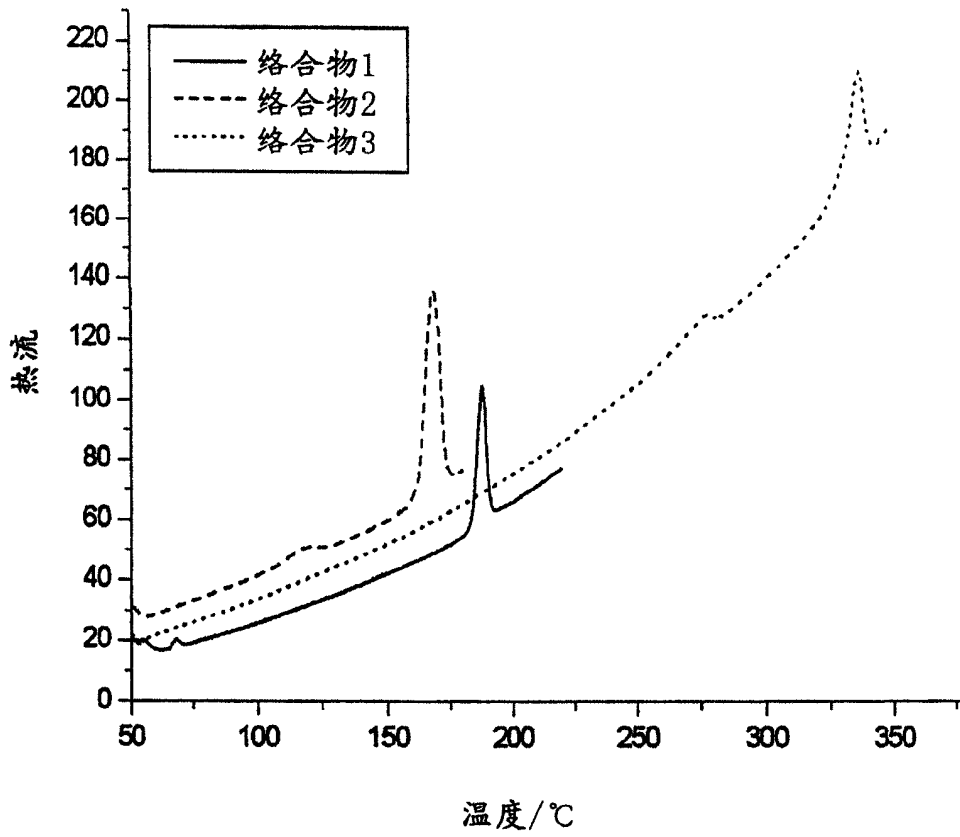


图 3

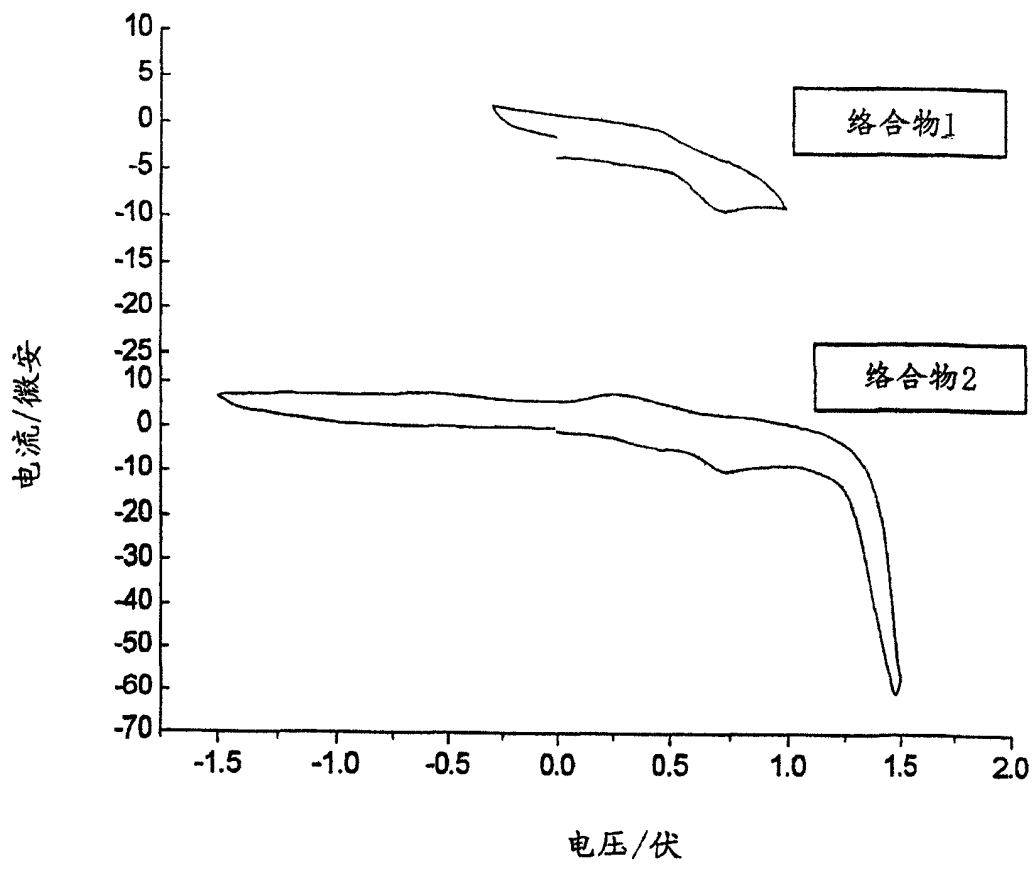


图 4

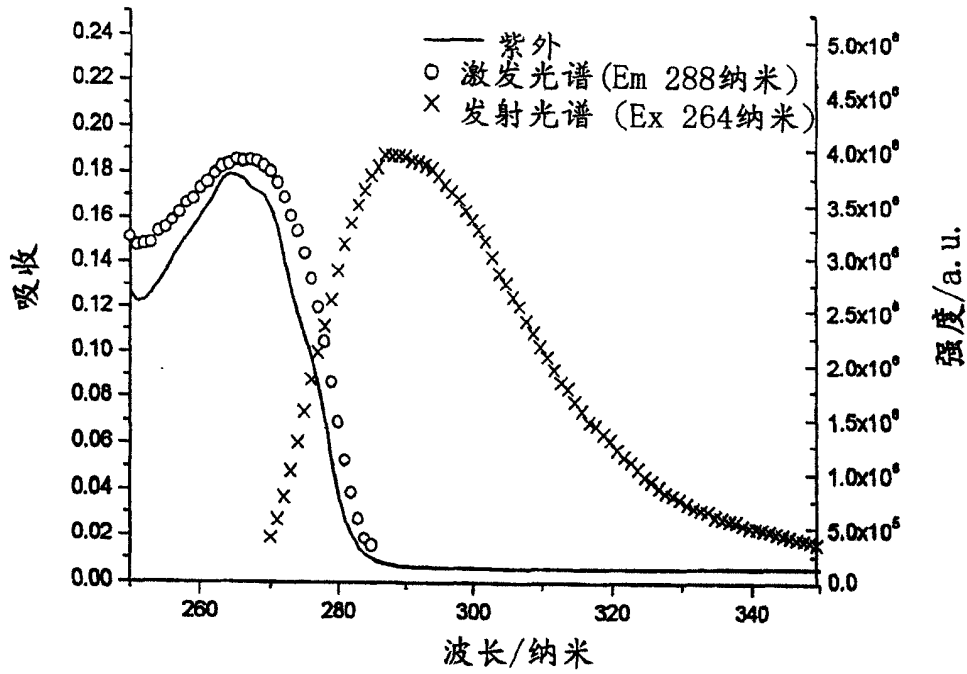


图 5A

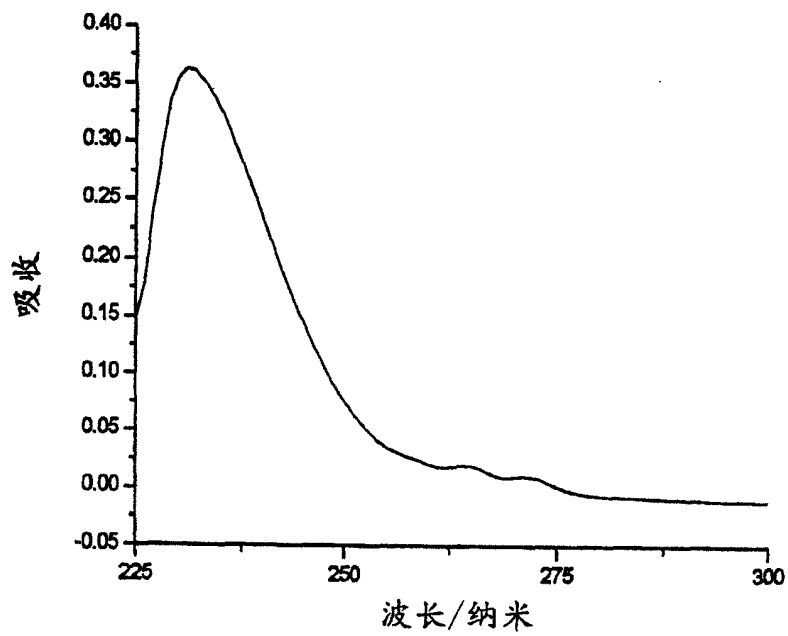


图 5B

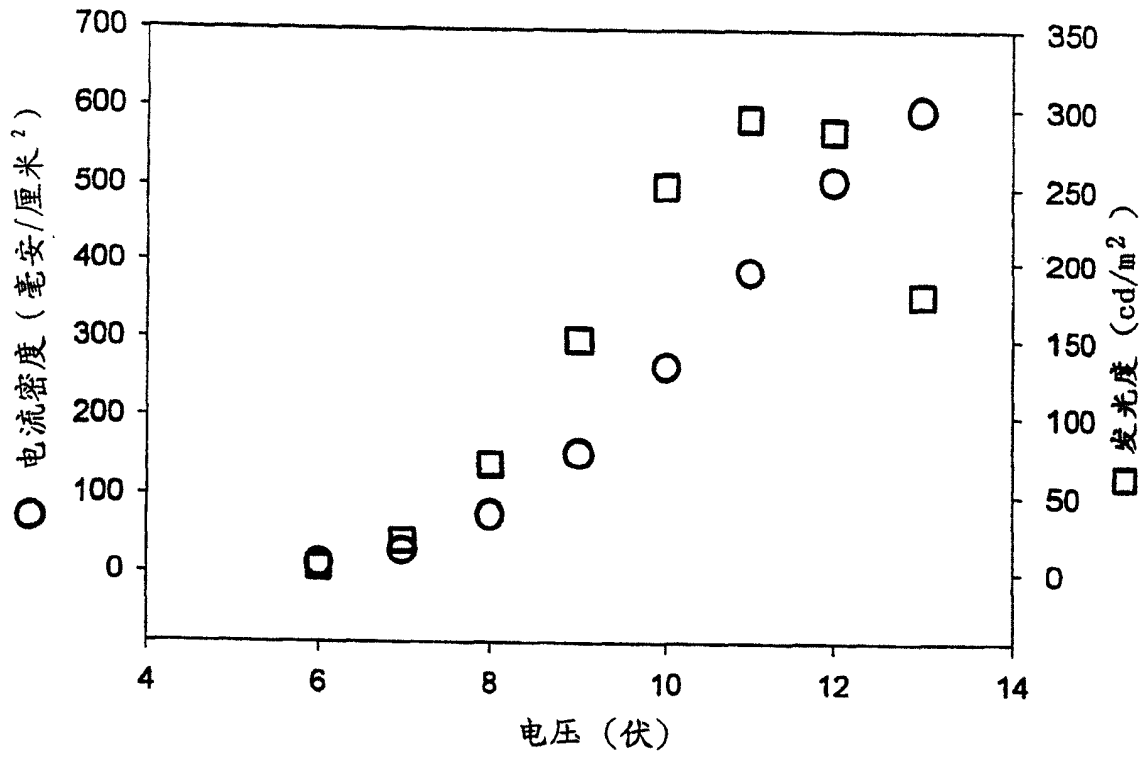


图 6