



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102282130 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 09

(21) 申请号 200980154943. 7

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 12. 22

C07D 209/94(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07D 333/50(2006. 01)

102009005289. 5 2009. 01. 20 DE

C07D 333/76(2006. 01)

C07D 333/78(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C07D 401/04(2006. 01)

2011. 07. 19

C07D 403/04(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

C07D 403/14(2006. 01)

PCT/EP2009/009220 2009. 12. 22

C07D 409/04(2006. 01)

C07D 409/14(2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

C07D 413/04(2006. 01)

W02010/083872 DE 2010. 07. 29

C07D 413/14(2006. 01)

(73) 专利权人 默克专利有限公司

C07D 487/04(2006. 01)

地址 德国达姆施塔特

C07D 495/04(2006. 01)

(72) 发明人 埃米尔·侯赛因·帕勒姆

C07F 9/6553(2006. 01)

克里斯托夫·普夫卢姆

C07D 401/14(2006. 01)

阿尔内·比辛 霍尔格·海尔

菲利普·施托塞尔

审查员 杨杰

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张珂珂 郭国清

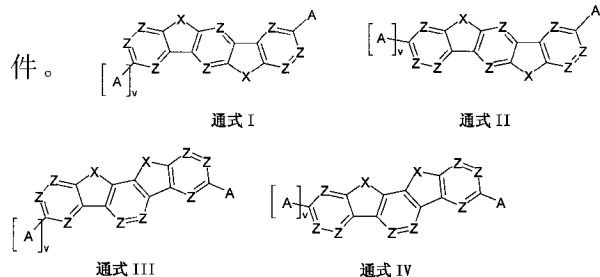
权利要求书2页 说明书25页

(54) 发明名称

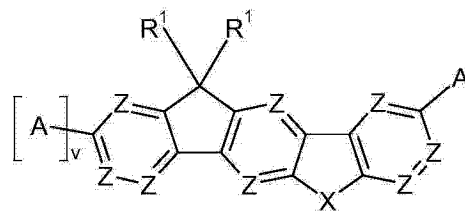
用于有机电致发光器件的材料

(57) 摘要

本发明涉及具有发光和空穴传输性能的通式(I)、(II)、(III)或(IV)的茚并芴衍生物,特别是用于电致发光器件中的发光和/或电荷传输层中。本发明还涉及制备本发明化合物的方法和包括该化合物的电子器



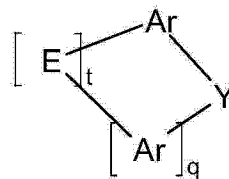
1. 通式 VI 的化合物：



通式 VI

其中

A 对应于通式 V



通式 V

和其中通过 Y 与通式 VI 的化合物发生连接；

Y 为 N；

Z 为 CR；

X 为二价桥连基 S；

R 在每种情况下彼此独立地是 H, D, F, Cl, Br, I, N(R²)₂, N(Ar)₂, C(=O)Ar, P(=O)Ar₂, S(=O)Ar, S(=O)₂Ar, CR²=CR²Ar, CN, NO₂, Si(R²)₃, B(OR²)₂, OSO₂R², 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、炔基、烷氧基或者硫代烷氧基基团, 或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或者硫代烷氧基基团, 它们每个可被一个或多个基团 R²取代, 其中一个或多个非相邻的 CH₂基团可被 R²C=CR²、C≡C、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、P(=O)(R²)、SO、SO₂、NR²、O、S 或 CONR²代替, 和其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂代替, 或具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 它们在每种情况下可被一个或多个基团 R²取代, 或具有 5 至 40 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 它们可被一个或多个基团 R²取代, 或这些体系的组合, 其中, 两个或多个取代基 R 也可以与彼此形成单或多环的脂族环系；

R¹在每种情况下彼此独立地是 H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO₂, N(R²)₂, B(OR²)₂, Si(R²)₃, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、炔基、烷氧基或者硫代烷氧基, 或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或者硫代烷氧基, 它们每个可被一个或多个基团 R²取代, 其中一个或多个非相邻的 CH₂基团可被 -R²C=CR²-、-C≡C-、Si(R²)₂、Ge(R²)₂、Sn(R²)₂、C=O、C=S、C=Se、C=NR²、-O-、-S-、-COO- 或 -CONR²- 代替和其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂代替, 或芳基胺, 或取代的咪唑, 它们每个可被一个或多个基团 R²取代, 或具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 它们可被一个或多个非芳族基团 R²取代, 或具有 5 至 40 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 它们可被一个或多个非芳族基团 R²取代, 或这些体系的组合, 其中, 两个或多个取代基 R¹也可以与彼此形成单或者多环体系；

R^2 在每种情况下彼此独立地是 H、D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族或芳族烃基团；

Ar 在每种情况下彼此独立地是具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系，它们可被一个或多个基团 R^1 取代；

$q = 1$ ；

t 在每种情况下彼此独立地是 0，其中 $t = 0$ 是指与基团 R^1 而不是基团 E 结合；

v 为 1。

2. 根据权利要求 1 的化合物，其中 Ar 是苯基、萘基、具有 5-15 个碳原子的取代的芳族或杂芳族环系，或被芳基胺或咪唑取代的芳族或杂芳族环系。

3. 聚合物、低聚物或树枝状聚合物，其包括权利要求 1 至 2 中一项的一种或多种化合物，其中从权利要求 1 至 2 中一项的化合物至所述聚合物、低聚物或树枝状聚合物的结合能够位于特征为任选被基团 R 或 R^1 取代的化合物的任何希望的位置。

4. 根据权利要求 1 至 2 中一项的化合物或根据权利要求 3 的聚合物、低聚物或树枝状聚合物在有机电子器件中的用途。

5. 一种电子器件，其包括根据权利要求 1 至 2 中一项的至少一种化合物或根据权利要求 3 的聚合物、低聚物或树枝状聚合物。

6. 根据权利要求 5 的电子器件，其选自有机电致发光器件 (OLED)、有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机集成电路 (O-IC)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机光感受器和有机激光二极管 (O-laser)。

7. 根据权利要求 5 的电子器件，其中所述电子器件为有机电致发光器件，其特征在于根据权利要求 1 至 2 中一项的化合物或根据权利要求 3 的聚合物、低聚物或树枝状聚合物用作空穴传输层和 / 或空穴注入层中的空穴传输材料，其中在这些层中的化合物或聚合物、低聚物或树枝状聚合物可以任选掺杂有电子受体化合物，和 / 或特征在于根据权利要求 1 至 2 中一项的化合物或根据权利要求 3 的聚合物、低聚物或树枝状聚合物用作电子传输层中的电子传输材料和 / 或空穴阻挡层中的空穴阻挡材料和 / 或发光层的三重态基质材料，和 / 或特征在于该有机电致发光器件的发光层包括根据权利要求 1 至 2 中一项的至少一种化合物，或根据权利要求 3 的聚合物、低聚物或树枝状聚合物。

8. 制备根据权利要求 1 至 2 中一项的化合物的方法，该方法的特征在于如下步骤：

a) 进行 X^1 - 取代的芳族或杂芳族二卤代化合物与任选被 A 取代的另外的芳族或杂芳族化合物的金属催化的交叉偶联反应，

b) 在偶联的芳族或杂芳族化合物之间形成二价桥连基 -X-

其中 X 具有在权利要求 1 中指出的含义，和 X^1 代表能够转变为 X 的基团。

用于有机电致发光器件的材料

技术领域

[0001] 本发明描述了,特别是用于电致发光器件中发光和/或电荷传输层中,作为具有发光和空穴传输性能新颖类型材料的含杂芳族桥原子和在桥原子对位的胺的茚并芴衍生物。本发明还涉及制备本发明化合物的方法和包括该化合物的电子器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件的一般结构描述在例如 US 4539507、US5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中。然而,仍需要改进这些器件:

[0003] 1. 效率仍然很低,特别是在荧光 OLED 情况下,应该改进。

[0004] 2. 通常使用寿命还很短,特别是在蓝色发光的情况下,因此在这一点上还有改进的需要。

[0005] 3. 工作电压相当地高,特别是在荧光 OLED 的情况时。工作电压的降低导致功率效率的改进。这特别是对于移动式应用是至关重要的。

[0006] 4. 在现有技术的空穴传输材料中,电压取决于空穴传输层的层厚度。在实践中,通常希望空穴传输层的层厚度更厚。然而,对于现有技术的材料,由于伴随有电压的升高,这仅能很困难地实现。

[0007] 5. 在这一点上,一些现有技术的材料显示在气相沉积期间在气相沉积源的边缘处结晶并阻塞气相沉积源的问题。因此,这些材料只有在技术复杂性显著增加的情况下才能用于大规模生产中。

[0008] 茚并芴胺由于良好的空穴迁移率能用作电荷传输材料和电荷注入材料。这类材料显示电压对于传输层厚度的相对低的依赖性。EP1860097、WO 2006/100896、DE 102006025846、WO 2006/122630 和 WO 2008/006449 公开了用于电子器件中的茚并芴二胺。其中列举了当用作空穴传输材料或深蓝色发光体时良好的寿命。然而,在大规模生产中这些化合物存在如下的问题:由于材料的结晶性,在气相沉积期间该材料在气相沉积源上结晶并阻塞所述气相沉积源。因此,在生产中使用这些材料伴随有增加的技术复杂性。因此,在这一点上还希望进一步改进。

[0009] 仍旧需要特别是改进的发光化合物,特别是发蓝色光化合物,所述的化合物在有机电致发光器件中导致良好的效率而且同时导致长的寿命,并且能够在工业中毫无问题地进行处理。这同样适用于电荷传输化合物和电荷注入化合物,以及适用于荧光或磷光化合物的基质材料。特别是,需要改进材料的结晶性。

发明内容

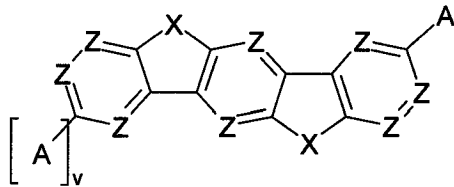
[0010] 因此,本发明的目的在于提供这样的化合物。

[0011] 令人惊讶地,已经发现使用包括用作主体材料中的蓝色发光掺杂物或用作空穴传输化合物的茚并芴衍生物、特别是包括在桥原子对位被胺取代的杂芳族桥原子衍生物的电致发光器件,相对于现有技术具有明显的改进。在这一点上,首要的是加工性的改进(结晶

性降低),工作电压降低同时空穴迁移率升高,和当用作蓝色掺杂物时彩色坐标的改进。当用作空穴传输化合物时,通过杂原子替换桥连基中的碳并在桥原子对位用胺取代,能够实现结晶性的降低,从而改进加工性。此外,可能由于界面形态的变化出现更低的工作电压,和由于空穴迁移率改进会出现电压对于电荷传输层厚度的依赖性降低。这特别适用于当该材料用于具有较大层厚度的层的情况。当用作蓝色掺杂物时,该化合物导致改进的彩色坐标。

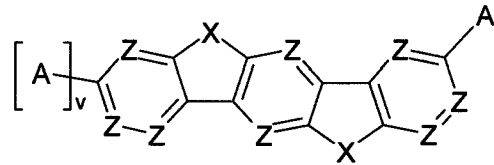
[0012] 为此目的,本发明提供了通式 I、II、III 或 IV 的化合物:

[0013]



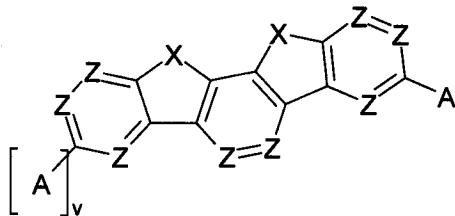
[0014]

通式 I



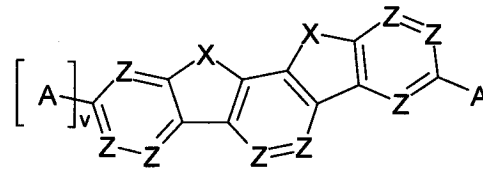
通式 II

[0015]



[0016]

通式 III

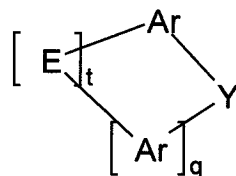


通式 IV

[0017] 其中

[0018] A 对应于通式 V

[0019]



[0020]

通式 V

[0021] 和其中通过 Y 与通式 I、II、III 或 IV 的化合物连接;

[0022] Y 在每种情况下彼此独立地是 B、N、P、P = O、PF₂、P = S、As、As = O、As = S、Sb、Sb = O、Sb = S、Bi、Bi = O、Bi = S、C = O、O、S、Se、Te、S = O、SO₂、Se = O、SeO₂、Te = O 或 TeO₂;

[0023] Z 在每种情况下彼此独立地是 CR 或 N;

[0024] X 在每种情况下彼此独立地是选自 B(R¹)、C(R¹)₂、Si(R¹)₂、C = O、C = NR¹、C = C(R¹)₂、O、S、S = O、SO₂、N(R¹)、P(R¹) 和 P(=O)R¹ 的二价桥连基;

[0025] R 在每种情况下彼此独立地是 H、D、F、Cl、Br、I、N(R²)₂、N(Ar)₂、C(=O)Ar、P(=O)Ar₂、S(=O)Ar、S(=O)₂Ar、CR²=CR²Ar、CN、NO₂、Si(R²)₃、B(OR²)₂、OSO₂R², 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、炔基、烷氧基或者硫代烷氧基基团,或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或者硫代烷氧基基团,它们每个可被一个或多

个基团 R^2 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $R^2C = CR^2$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = S$ 、 $C = Se$ 、 $C = NR^2$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^2 、 O 、 S 或 $CONR^2$ 代替和其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 或具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 它们在每种情况下可被一个或多个基团 R^2 取代, 或具有 5 至 40 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 它们可被一个或多个基团 R^2 取代, 或这些体系的组合, 其中, 另外, 两个或多个取代基 R 也可以与彼此形成单或多环的脂族环系;

[0026] R^1 在每种情况下彼此独立地是 H, D, F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $N(R^2)_2$, $B(OR^2)_2$, $Si(R^2)_3$, 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、炔基、烷氧基或者硫代烷氧基基团, 或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或者环状的烷基、烯基、炔基、烷氧基或者硫代烷氧基基团, 它们每个可被一个或多个基团 R^2 取代, 其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可被 $-R^2C = CR^2-$ 、 $-C \equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $Ge(R^2)_2$ 、 $Sn(R^2)_2$ 、 $C = O$ 、 $C = S$ 、 $C = Se$ 、 $C = NR^2$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-COO-$ 或 $-CONR^2-$ 代替和其中一个或多个 H 原子可被 F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 代替, 或芳基胺, 或取代的咪唑, 它们每个可被一个或多个基团 R^2 取代, 或具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 它们可被一个或多个非芳族基团 R^2 取代, 或具有 5 至 40 个芳环原子的芳氧基或杂芳氧基基团, 它们可被一个或多个非芳族基团 R^2 取代, 或这些体系的组合, 其中, 两个或多个取代基 R^1 也可以与彼此形成单或者多环的环系;

[0027] R^2 在每种情况下彼此独立地是 H、D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族或芳族烃基团;

[0028] Ar 在每种情况下彼此独立地是具有 5 至 40 个芳环原子的芳族或杂芳族环系, 它们可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0029] E 在每种情况下彼此独立地是单键、 $N(R^1)$ 、 O 、 S 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 或 $B(R^1)$;

[0030] 如果基团 Y 相应的中心原子是第 3 或 5 主族的元素, 则 $q = 1$, 如果基团 Y 相应的中心原子是第 4 或 6 主族的元素, 则 $q = 0$;

[0031] t 在每种情况下彼此独立地是 0 或 1, 其中如果 $q = 0$, 则 $t = 0$, 和其中 $t = 0$ 是指与基团 R^1 而不是基团 E 结合;

[0032] v 在每种情况下彼此独立地是 0 或 1, 其中 $v = 0$ 是指与基团 R 而不是基团 A 结合。

[0033] 在本发明的实施方式中, 在每种情况下在通式 I、II、III 或 IV 化合物中的基团 Y 优选彼此独立地为 N 或 $C = O$ 。

[0034] 此外优选 X 在每次出现时相同或者不同地选自 $N(R^1)$ 、S 或 $C(R^1)_2$, 其中 R^1 具有以上指出的含义。

[0035] 在本发明的另一实施方式中, 在每种情况下基团 Z 彼此独立地优选为 CR。此处基团 R 优选具有以上指出的含义。

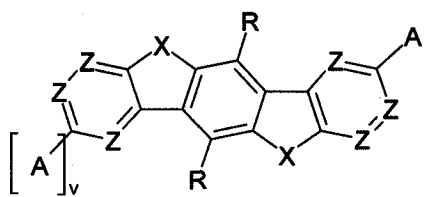
[0036] 在本发明的另一实施方式中, 通式 I、II、III 或 IV 的化合物中的 Ar 优选为苯基、萘基、具有 5-15 个碳原子的取代的芳族或杂芳族环系或被芳基胺或咪唑取代的芳族或杂芳族环系。

[0037] 在本发明的另一实施方式中, E 不存在, 即 $t = 0$, 或 E 是单键或 $C(R^1)_2$, 其中 R^1 具有以上指出的含义。

[0038] 此外优选通式 I、II、III 或 IV 的化合物中标记 $v = 1$ 。

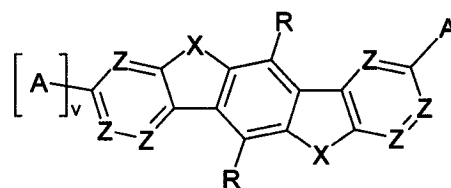
[0039] 在本发明的另一实施方式中, 化合物选自通式 Ia、IIa、IIIa 和 IVa:

[0040]



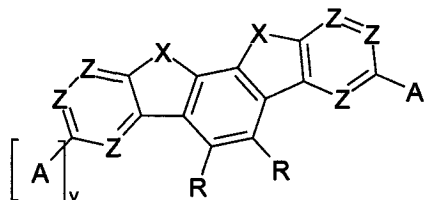
[0041]

通式 Ia



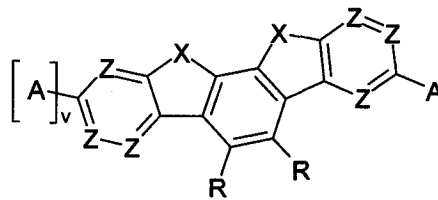
通式 IIa

[0042]



[0043]

通式 IIIa

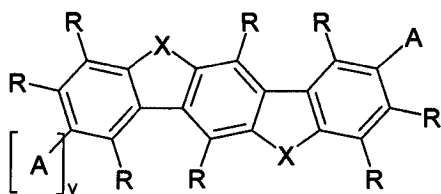


通式 IVa

[0044] 其中符号和标记具有以上指出的含义。

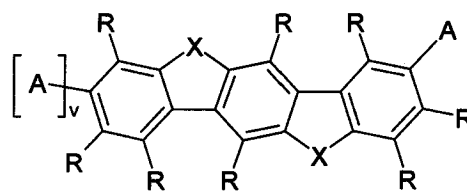
[0045] 在本发明的另一实施方式中,化合物选自通式 Ib、IIb、IIIb 和 IVb :

[0046]



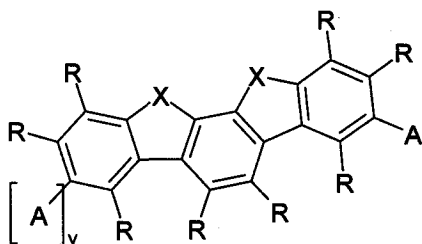
[0047]

通式 Ib



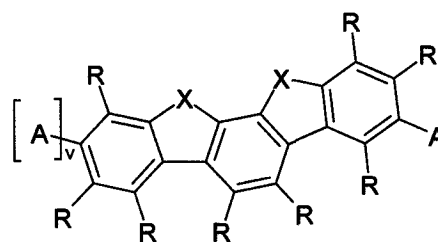
通式 IIb

[0048]



[0049]

通式 IIIb



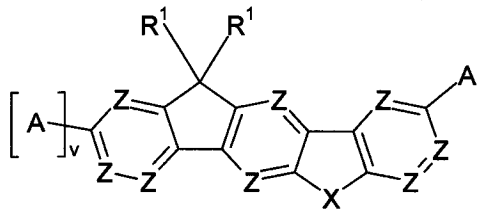
通式 IVb

[0050] 其中符号和标记具有以上指出的含义。

[0051] 在本发明的优选实施方式中,在通式 Ia、IIa、IIIa 或 Iva,或 Ib、IIb、IIIb 和 IVb 化合物中的符号 X 在每次出现时相同或者不同地代表 NR^1 或 $\text{C}(\text{R}^1)_2$,在基团 A 中符号 Y 代表 $\text{C}=\text{O}$ 或 N 。

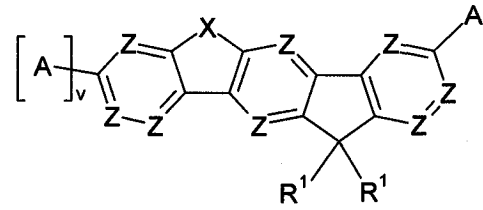
[0052] 为了本发明的目的,此外优选通式 I、II、III 或 IV 的化合物符合通式 VI、VII、VIII 或 IX :

[0053]

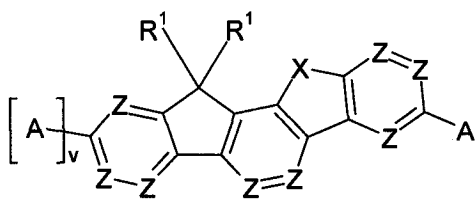


[0054] 通式 VI

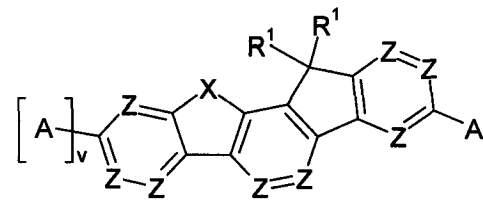
[0055]



通式 VIII



[0056] 通式 VIII

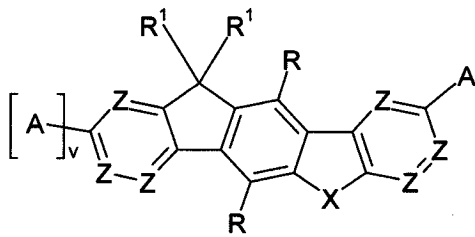


通式 IX

[0057] 其中符号和标记具有以上指出的含义。

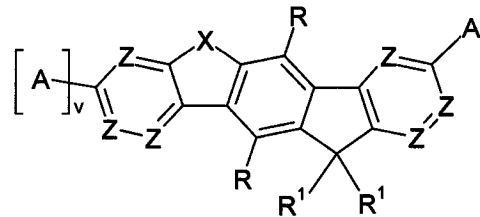
[0058] 在本发明的另一实施方式中,化合物选自通式 VIa、VIIa、VIIIa 和 IXa :

[0059]

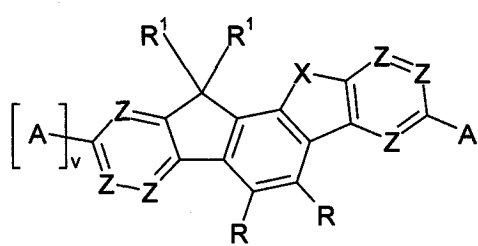


[0060] 通式 VIa

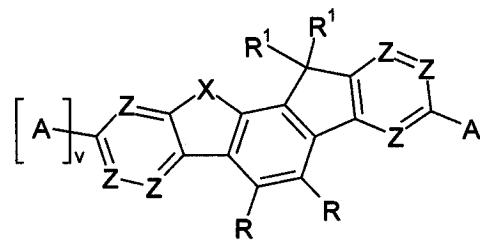
[0061]



通式 VIIa



[0062] 通式 VIIIa

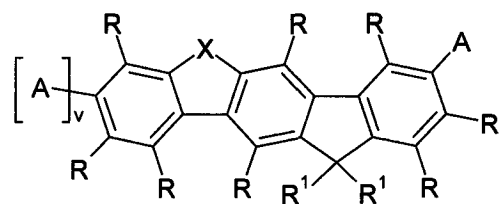
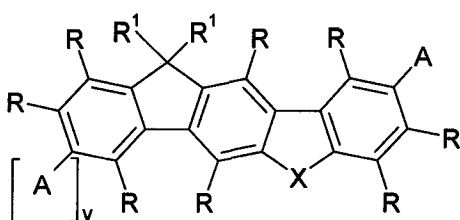


通式 IXa

[0063] 其中符号和标记具有以上指出的含义。

[0064] 在本发明的另一实施方式中,化合物选自通式 VIb、VIIb、VIIIb 和 IXb :

[0065]

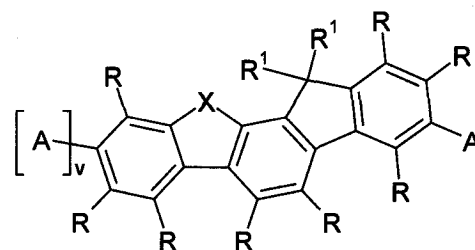
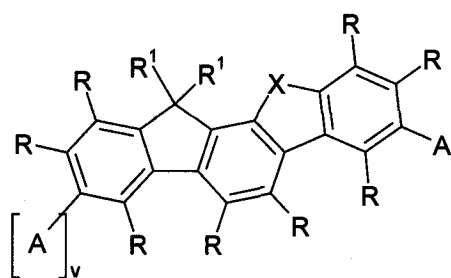


[0066]

通式 VIb

通式 VIIb

[0067]



[0068]

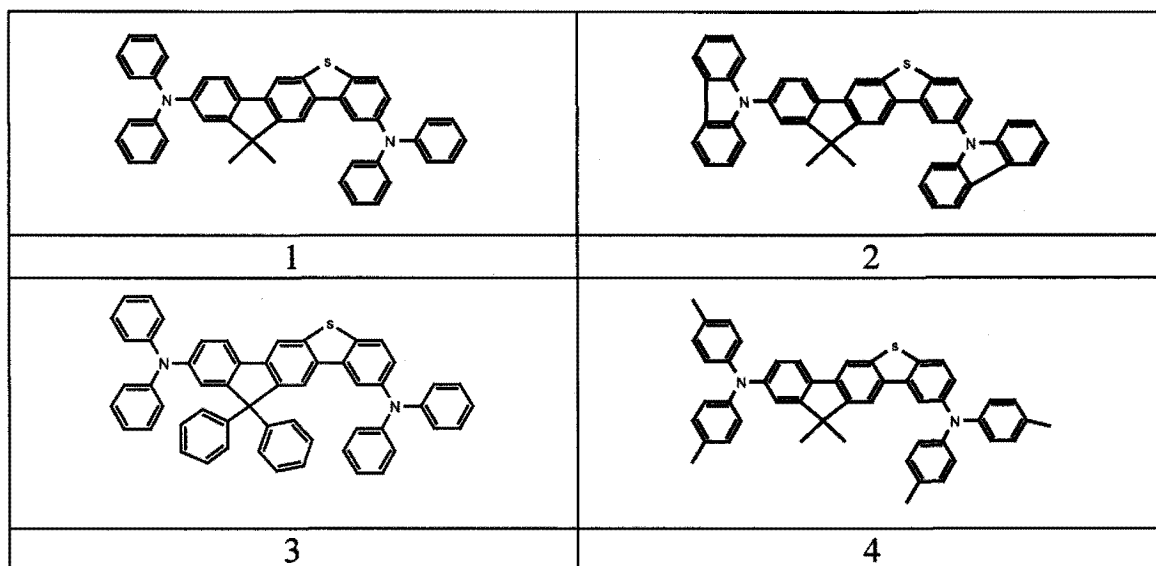
通式 VIIIb

通式 IXb

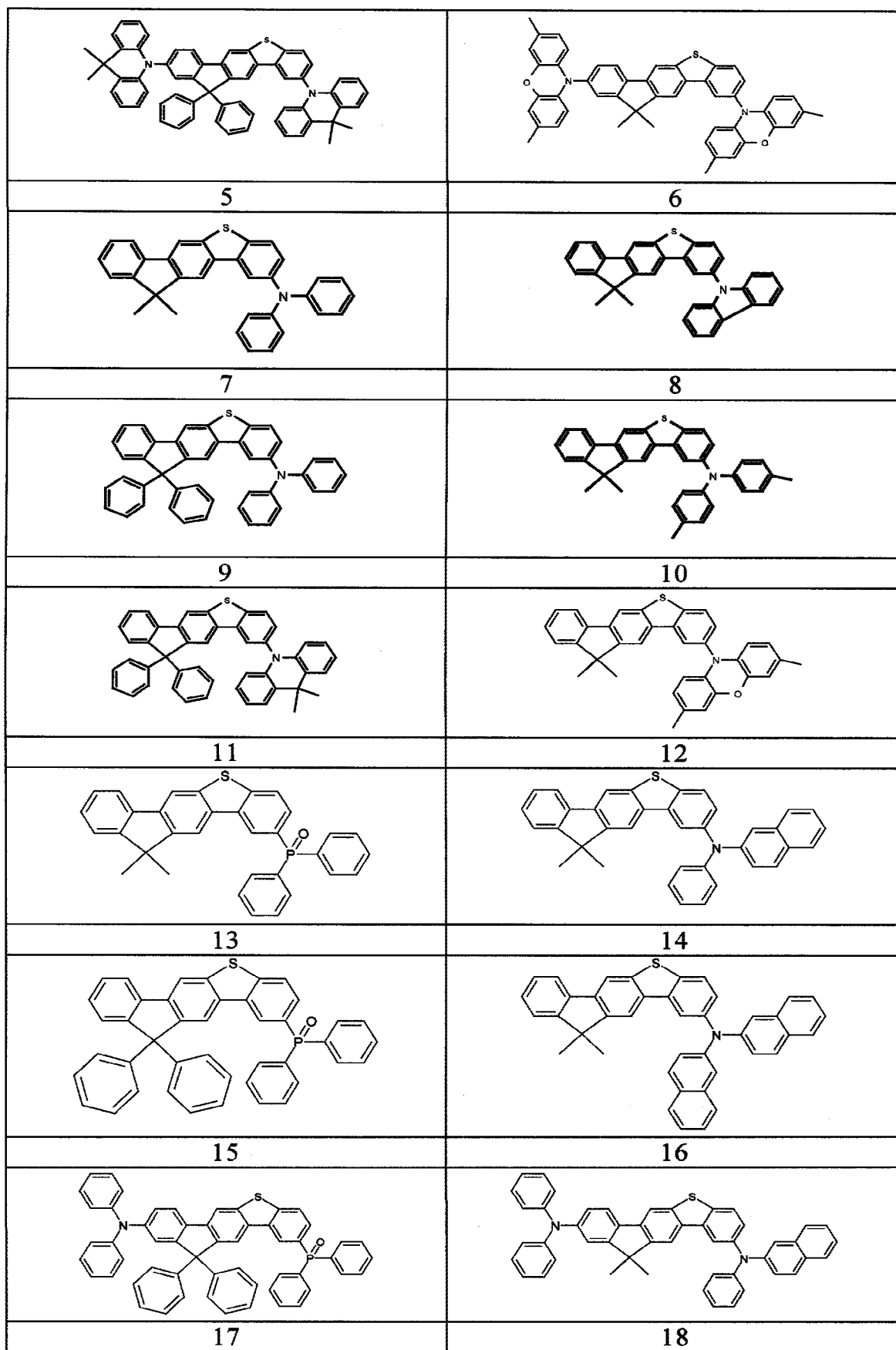
[0069] 其中符号和标记具有以上指出的含义。

[0070] 此外优选本发明的化合物满足以下结构通式 1 至 92。

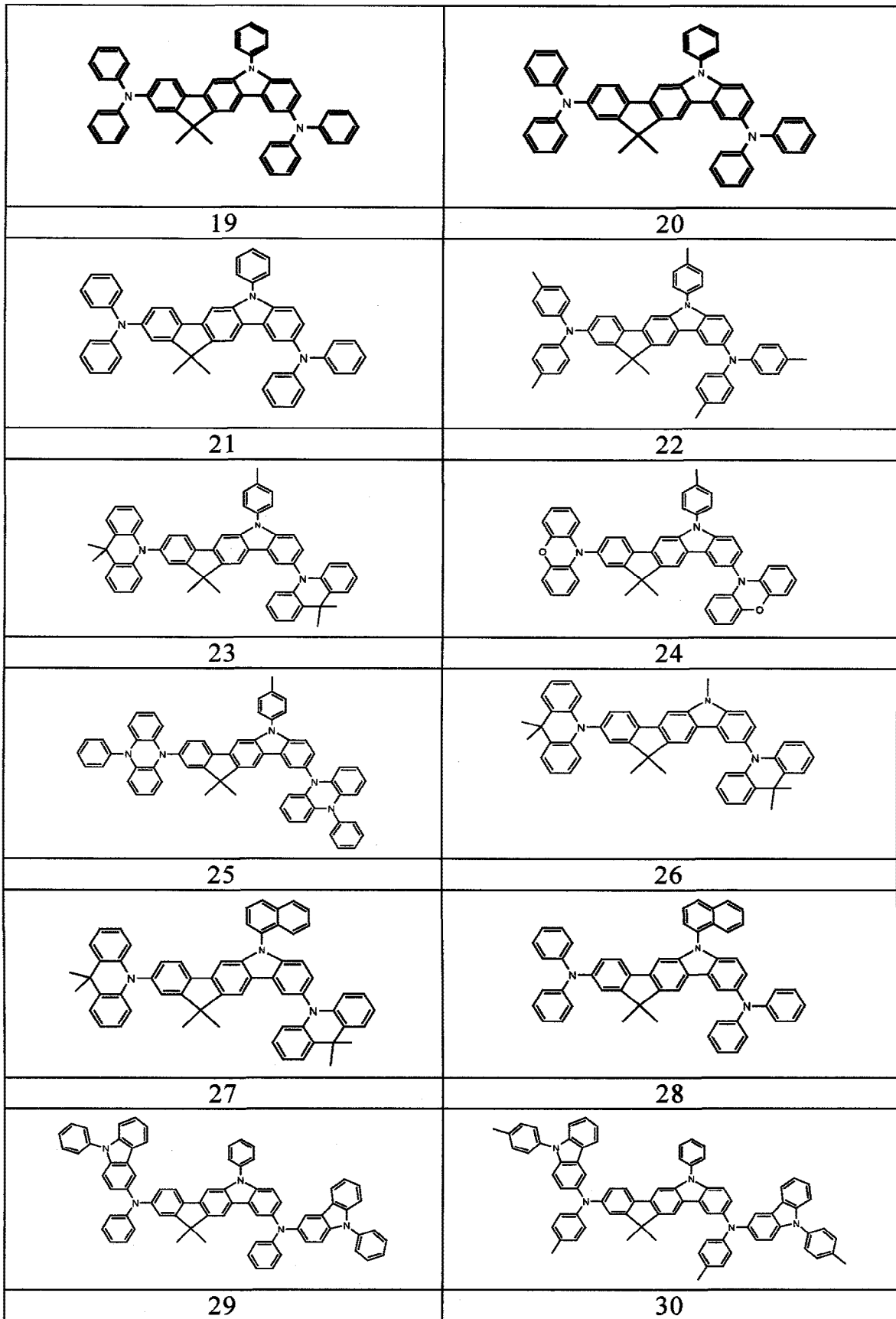
[0071]



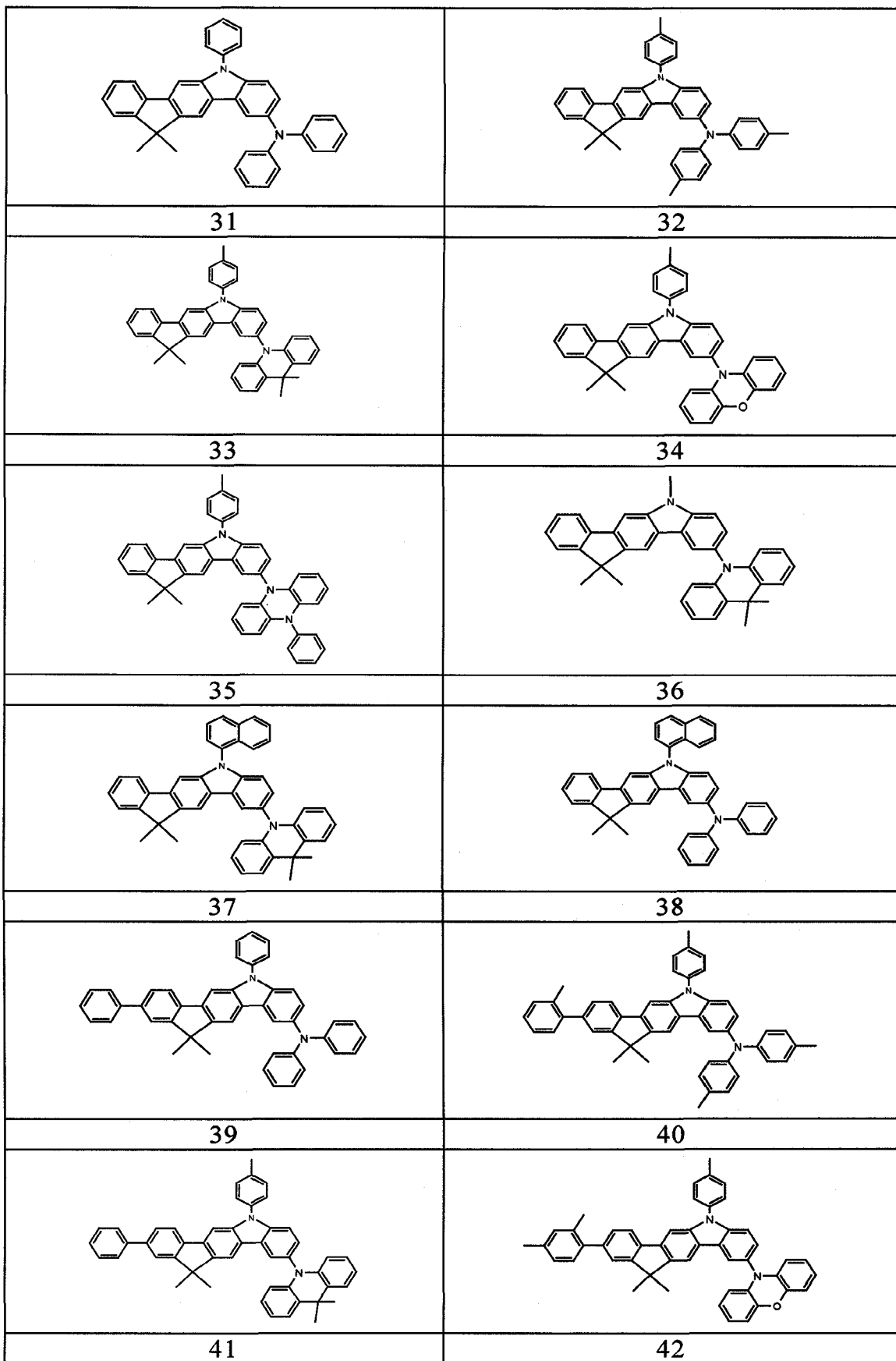
[0072]



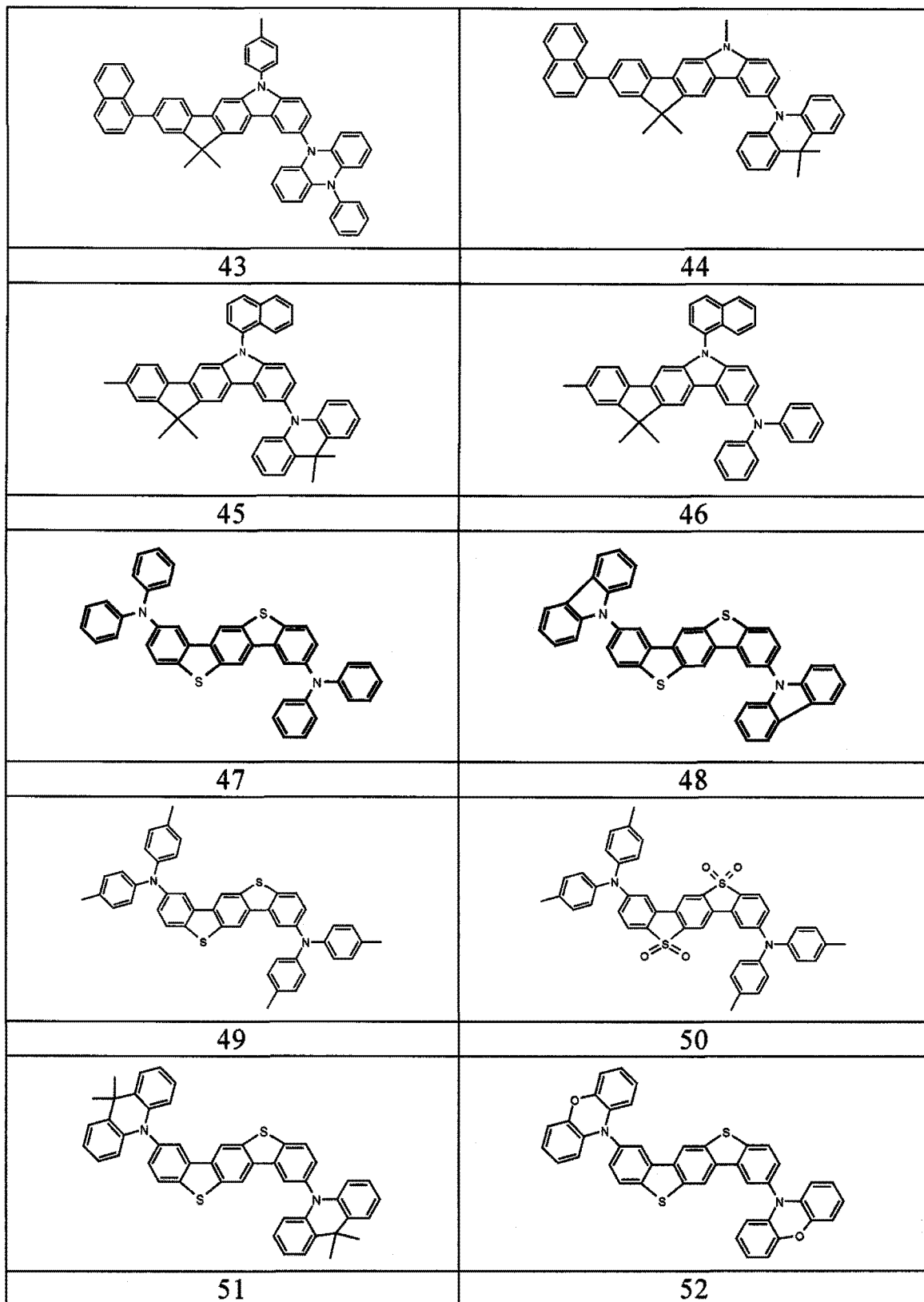
[0073]



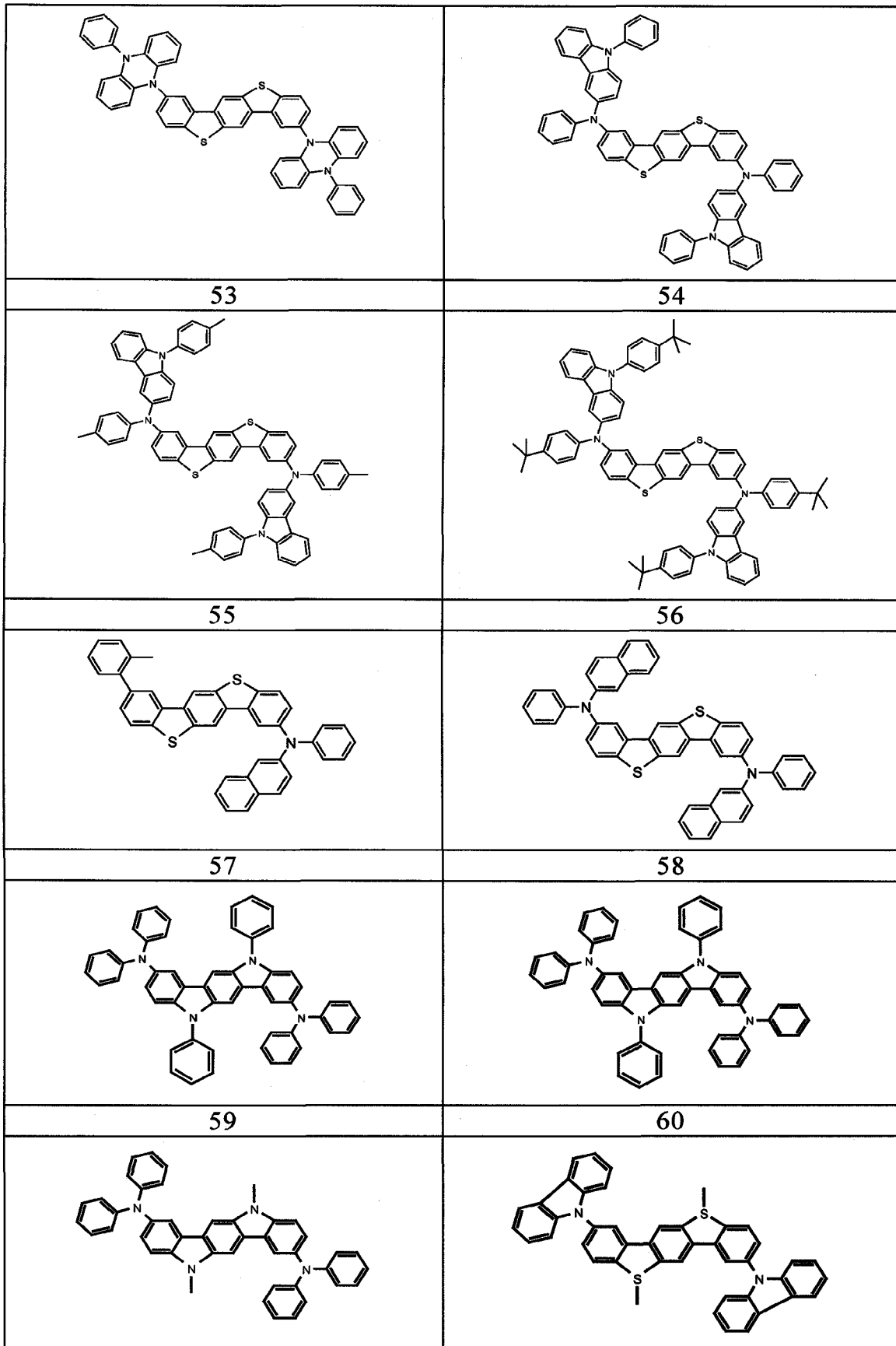
[0074]



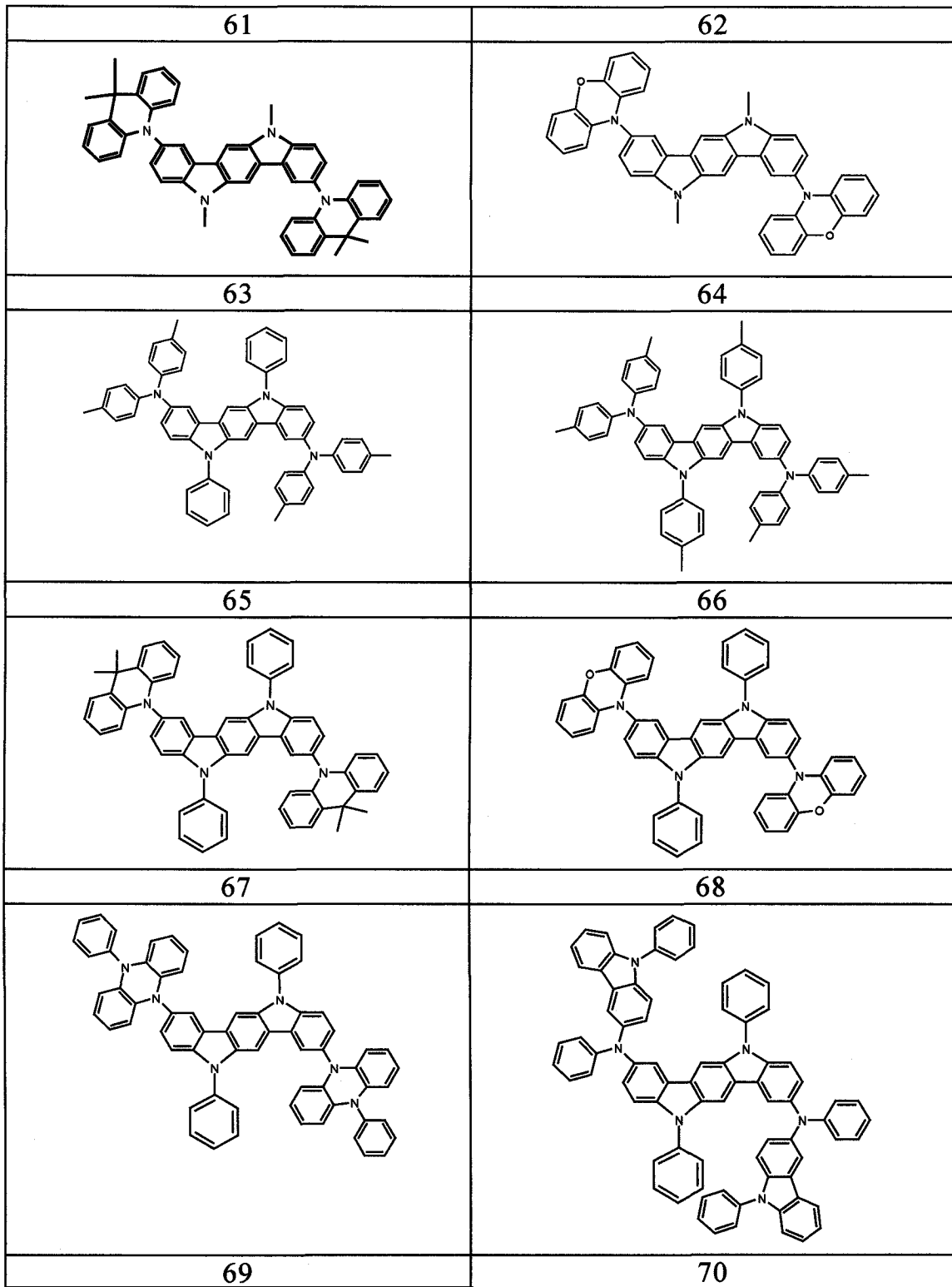
[0075]



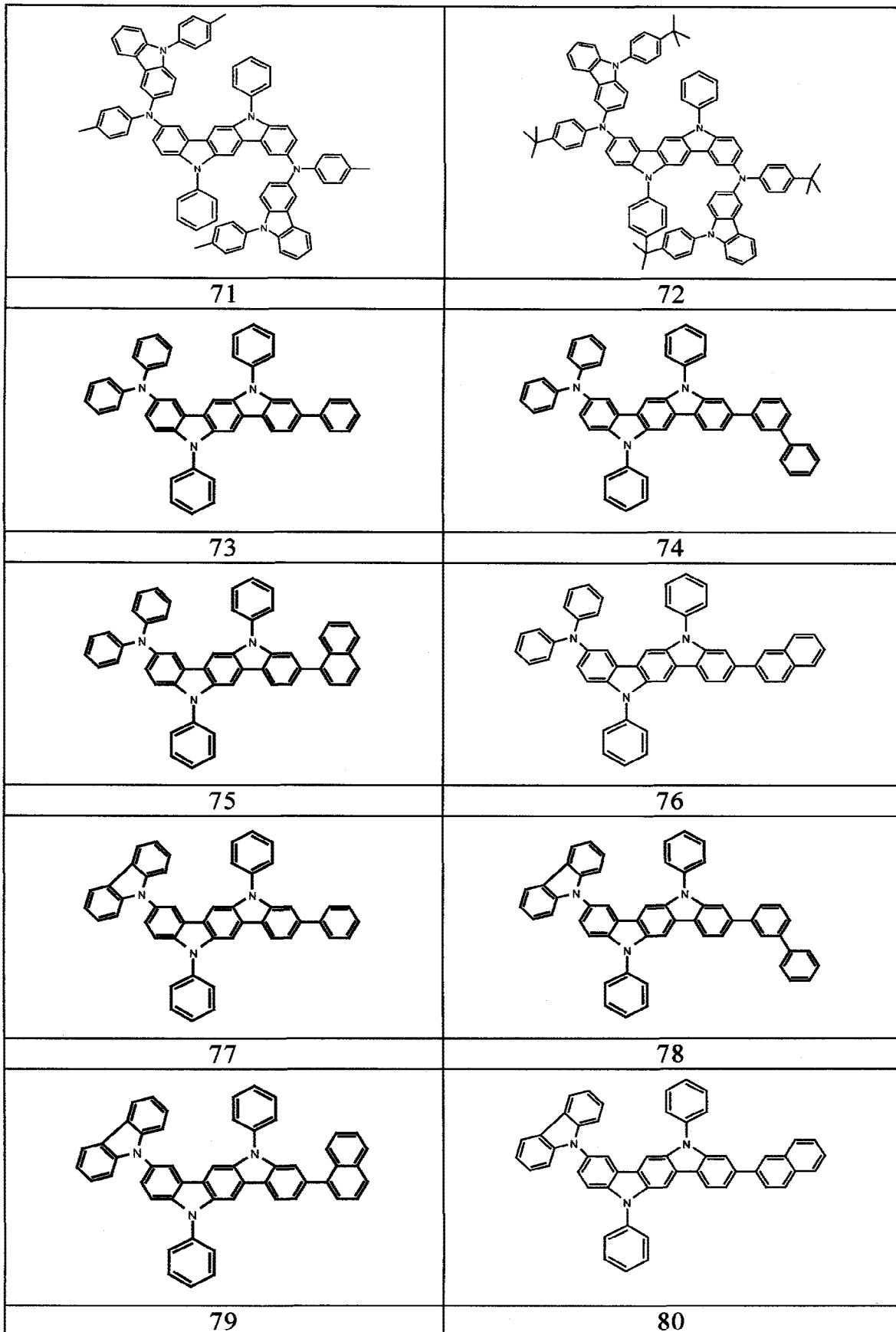
[0076]



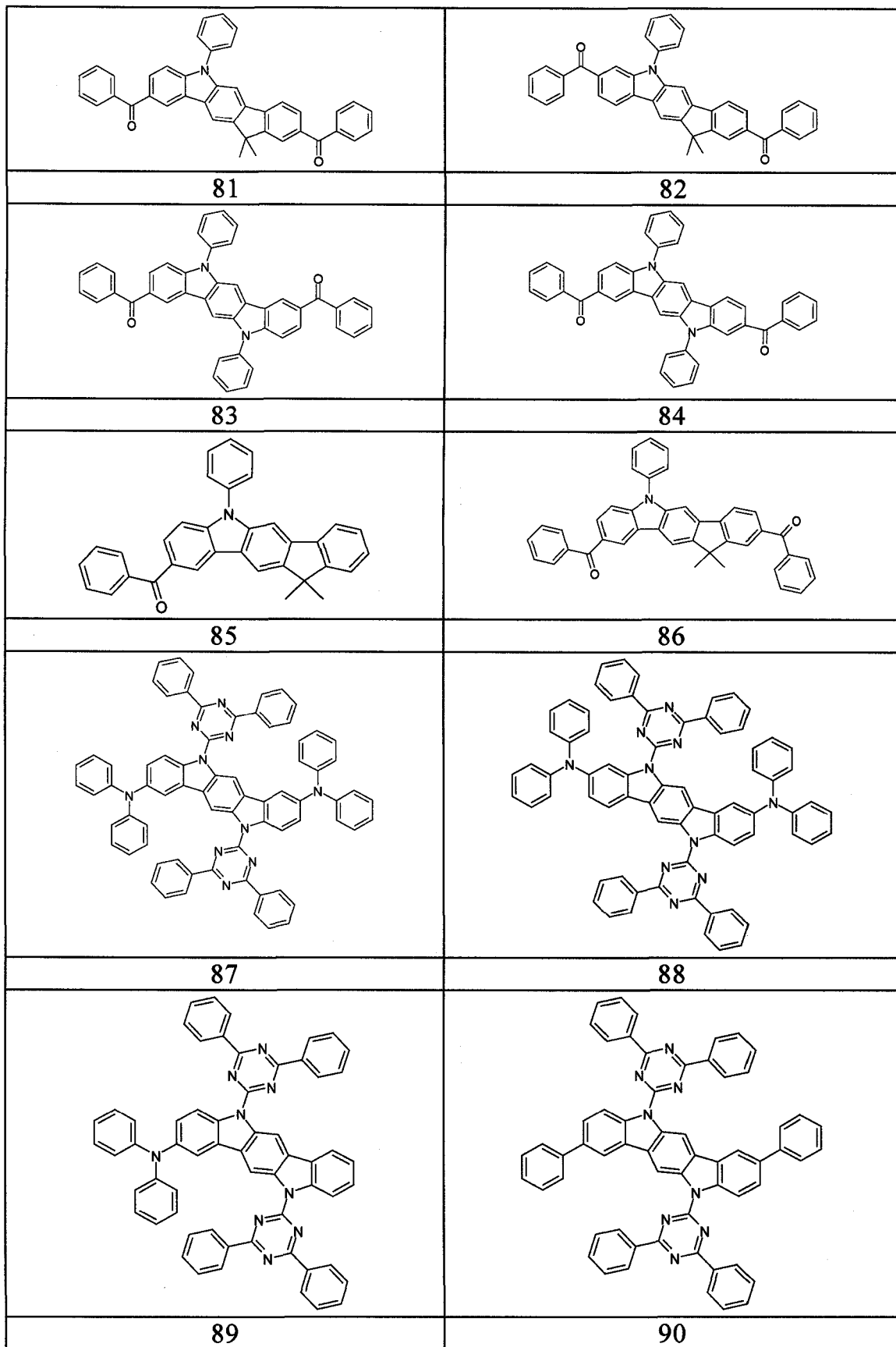
[0077]



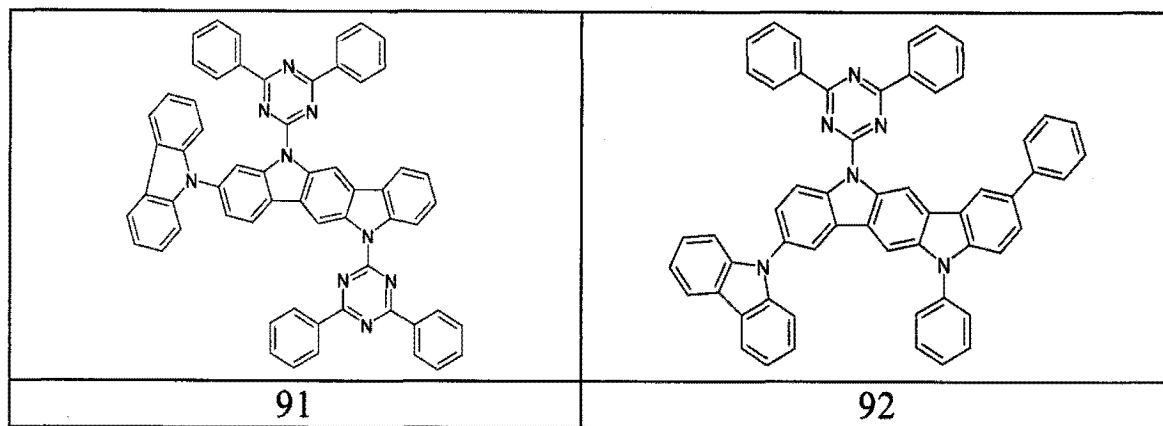
[0078]



[0079]



[0080]



[0081] 为了本发明的目的,其中,另外,单个 H 原子或者 CH₂基团可被 R¹定义中上述提到基团取代的具有 1 至 40 个 C 原子的烷基基团,优选被认为是指如下的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、正己基、环己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基或 2,2,2-三氟乙基。为了本发明的目的,烯基基团被认为是指:例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基或环辛烯基。为了本发明的目的,炔基基团被认为是指:例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C₁至 C₄₀ 烷氧基基团被认为是指,例如甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基或 2-甲基丁氧基。

[0082] 为了本发明的目的,芳基基团优选包含 5 至 40 个 C 原子;为了本发明的目的,杂芳基基团包含 2 至 40 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子的总数至少为 5。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。此处芳基基团或者杂芳基基团被认为是指简单的芳族环,即苯,或者是简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噁吩等,或者是稠合的芳基或者杂芳基基团,例如萘、蒽、苯并蒽、菲、芘、花、喹啉、异喹啉、苯并噻吩、苯并呋喃和吡咯等。

[0083] 为了本发明的目的,芳族环系在环系中包括 5 至 40 个 C 原子。为了本发明的目的,杂芳族环系在环系中包含 2 至 40 个 C 原子和至少一个杂原子,条件是 C 原子和杂原子的总和至少为 5。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。为了本发明的目的,芳族或者杂芳族环系旨在被认为是指不必仅包含芳族或者杂芳族基团的体系,而是,其中多个芳族或者杂芳族基团也可以被非芳族单元(优选小于 10% 的非 H 原子)间断,例如 sp³-杂化的 C、N 或 O 原子。因此,例如,例如 9,9'-螺二芴、9,9'-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系,同样旨在被认为是指用于本发明目的的芳族环系,同样的是其中两个或多个芳基基团例如被直链或环烷基基团或被甲硅烷基基团间断的体系。

[0084] 具有 5 至 60 个芳环原子,它们在每种情况下也可以被上述提到的基团 R 取代以及可以通过任何希望的位置与芳族或杂芳族环系连接的芳族或杂芳族环系被认为特别是指来源于如下的基团:苯、萘、蒽、菲、苯并蒽、芘、蒹、花、荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、偶苯、三联苯、三亚苯、芴、螺二芴、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并芴、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、硫芴、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、

萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、**噁唑**、苯并**噁唑**、萘并**噁唑**、蒽并**噁唑**、菲并**噁唑**、异**噁唑**、1,2-噁唑、1,3-噁唑、苯并噁唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂芘、2,3-二氮杂芘、1,6-二氮杂芘、1,8-二氮杂芘、4,5-二氮杂芘、4,5,9,10-四氮杂芘、吡嗪、吩嗪、吩**噁嗪**、吩噁嗪、荧红环、二氮杂萘、氮杂咪唑、苯并咪唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-**噁**二唑、1,2,4-**噁**二唑、1,2,5-**噁**二唑、1,3,4-**噁**二唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、吡嗪和苯并噁二唑。

[0085] 可以通过本领域普通技术人员熟知的合成步骤例如溴化, Suzuki 偶联, Hartwig-Buchwald 偶联等制备本发明的化合物。

[0086] 因此, 例如根据在合成方案 1 中描绘的能够制备茚并茆前体: 使苯硼酸和取代的 1,4-二溴苯化合物进行 Suzuki 偶联, 随后例如在强酸作用下闭环, 和还原产生未取代的反式-茚并茆, 能够使用烷基化剂使其烷基化。这能够被卤化, 例如溴化, 或通过硝化和还原使其转变为相应的氨基化合物。如合成方案 2 中所示, 通过二溴化合物的 Hartwig-Buchwald 偶联能够合成双(二芳氨基)茚并茆。

[0087] 如合成方案 3 所示, 通过锂化反应和与二芳基氯膦反应能够从二溴茚并茆合成包括茚并茆的膦或氧化膦。然后氧化产生相应的氧化膦。此处同样可以使用其它亲电试剂, 例如 AsCl_3 、芳基 PCl_2 、 SOCl_2 、 Ar_2S_2 等。根据这些合成方案以及有机合成领域普通技术人员熟知的方法的类似合成方案能够容易地合成本发明另外的化合物。此外, 能够通过标准方法使获得的化合物溴化, 从而用作聚合物、低聚物或树枝状聚合物的单体。

[0088] 本发明还涉及制备通式 I、II、III 或 IV 化合物的方法, 该方法特征在于如下步骤:

[0089] a) 进行 X^1 -取代的芳族化合物或杂芳族二卤代化合物与任选被 A 取代的另外的芳族或杂芳族化合物的金属催化的交叉偶联反应,

[0090] b) 在偶联的芳族或杂芳族化合物之间形成二价桥连基 -X-,

[0091] 其中 X 具有以上指出的含义。 X^1 代表二价桥连基 X 的前体, 即, 能够通过有机化学的标准方法转变为 X。进一步选择 X^1 以促进环闭合反应。

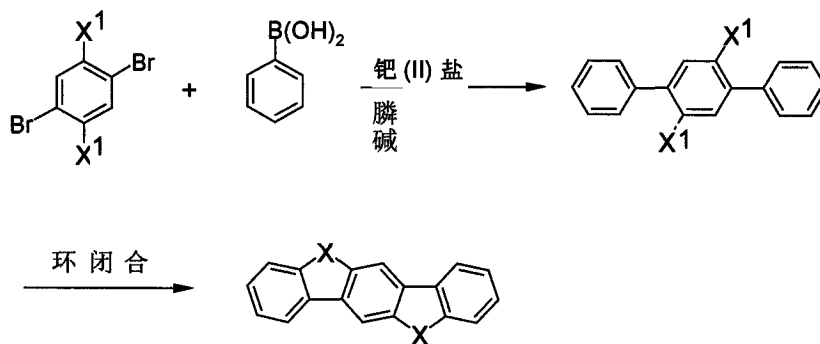
[0092] 对于产生反式衍生物, 芳族或杂芳族二卤代化合物优选是 1,4-二溴苯化合物, 它优选在卤素的邻位被 X^1 取代, 或对于产生顺式衍生物, 其为相应的 1,2-二溴苯化合物。

[0093] 任选的 A 取代的芳族或杂芳族化合物优选载带硼酸或硼酸酯官能团。

[0094] 在成功闭环之后, X 在芳族或杂芳族部分之间形成二价桥连基 (见合成方案 1)。此处例如羧酸酯基团或乙酰基基团适合作为基团 X^1 , 它然后在闭环反应中转变为桥连基 X = 碳。硝基也适合作为基团 X^1 , 它然后在闭环反应中转变为桥连基 X = 氮。硫醚基团, 特别是烷基硫醚基团, 也适合作为基团 X^1 , 它然后在闭环反应中转变为桥连基 X = 硫。随后二价桥连基 X 可以被另外的基团例如烷基或芳基基团或通常被如上定义的 R^1 取代。然后以这种方法制备的茚并茆化合物能在另外的步骤中被官能化, 例如卤化, 优选溴化。因此, 可获得官能团用于引入显示于合成方案 2 和 3 中的基团。

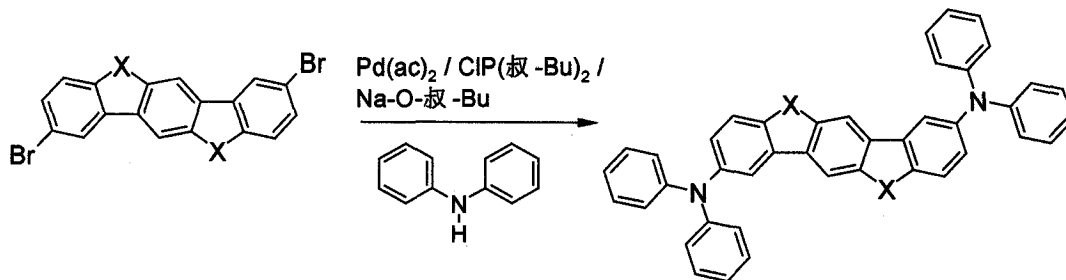
[0095] 合成方案 1: 茚并茆衍生物的前体

[0096]



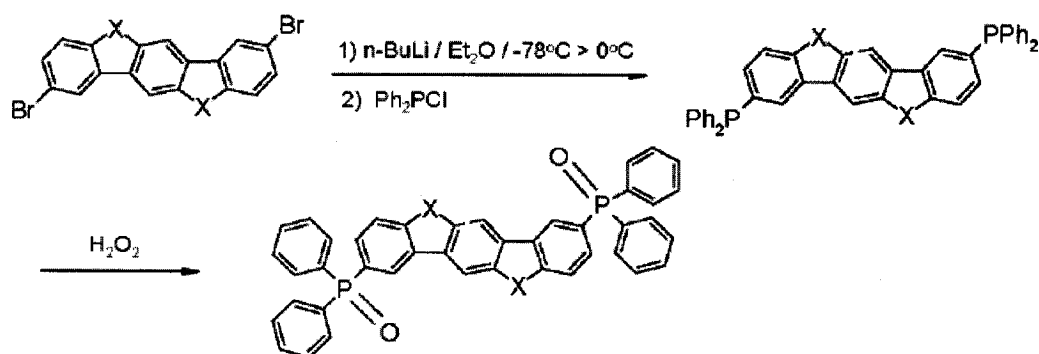
[0097] 合成方案 2: 胺化

[0098]



[0099] 合成方案 3: 氧化膦衍生物的合成

[0100]



[0101] 能够类似反应的亲电试剂: AsCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3 , 芳基 PCl_2 , 芳基 PCl , SCl_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 ,

[0102] Ar_2S_2 , Ar_2Se_2 , Ar_2Te_2 等

[0103] 通式 I、II、III 或 IV 的化合物能够用于有机电致发光器件中。化合物确切的用途取决于取代基。

[0104] 在本发明的优选实施方式中, 通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物用于发光层中, 优选以与至少一种另外化合物的混合物用于发光层中。优选通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物是混合物中的发光化合物(掺杂物)。优选的主体材料是有机化合物, 其发光波长比通式 I、II、II 或 IV 之一化合物的发光波长更短, 或根本不发光。

[0105] 因此, 本发明还涉及通式 I、II、III 或 IV 之一的一种或多种化合物与一种或多种主体材料的混合物。

[0106] 通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物在发光层混合物中的比例为 0.1 至 99.0 体积%、优选 0.5 至 50.0 体积%、特别优选 1.0 至 20.0 体积%、特别是 1.0 至 10.0 体积%。相应地, 主体材料在该层中的比例为 1.0 至 99.9 体积%、优选 50.0 至 99.5 体积%、特别优

选 80.0 至 99.0 体积%、特别是 90.0 至 99.0 体积%。

[0107] 适当的主体材料是多种类别的物质。优选的主体材料选自如下类别：低聚亚芳基（例如根据 EP 676461 的 2,2',7,7' - 四苯基螺二芴,或二萘蒽），特别是含稠合芳族基团的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基（例如根据 EP 676461 的 DPVBi 或螺 DPVBi），多足金属络合物（例如根据 WO 04/081017），空穴传导化合物（例如根据 WO 04/058911），电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等（例如根据 WO 05/084081 或 WO 05/084082），阻转异构体（例如根据 EP 1655359），硼酸衍生物（例如根据 W006/117052）或苯并蒽（例如根据 WO 08/145239）。特别优选的主体材料选自如下的类别：低聚亚芳基,包括萘、蒽、苯并蒽和 / 或芘或者这些化合物的阻转异构体,低聚亚芳基亚乙烯基,酮,氧化膦和亚砷。非常特别优选的主体材料选自包含蒽、苯并蒽和 / 或芘或这些化合物阻转异构体的低聚亚芳基。

[0108] 进一步特别优选通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物用作空穴传输材料和 / 或空穴注入材料。因而,该化合物优选用于空穴传输层和 / 或空穴注入层中。为了本发明的目的,空穴注入层是与阳极直接相邻的层。为了本发明的目的,空穴传输层是位于空穴注入层和发光层之间的层。如果通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物用作空穴传输或空穴注入材料,则优选它们用电子受体化合物,例如 F₄-TCNQ 或用 EP 1476881 或 EP1596445 中描述的化合物进行掺杂。

[0109] 如果通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物用作空穴传输层中的空穴传输材料,则同样优选 100% 的比例,即,作为纯材料使用该化合物。

[0110] 同样特别优选在空穴传输或注入层中以及与包括六氮杂苯并菲衍生物、特别是六氰基六氮杂苯并菲（例如根据 EP 1175470）的层一起使用通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物。因此,例如,优选以下结构：阳极 - 六氮杂苯并菲衍生物 - 空穴传输层,其中该空穴传输层包括一种或多种通式 I、II、III 或 IV 的化合物。在该结构中同样可以使用多个连续的空穴传输层,其中至少一个空穴传输层包括至少一种通式 I、II、III 或 IV 的化合物。以下结构同样是优选的：阳极 - 空穴传输层 - 六氮杂苯并菲衍生物 - 空穴传输层,其中两个空穴传输层的至少一个包括通式 I、II、III 或 IV 的一种或多种化合物。在该结构中同样可以使用多个连续的空穴传输层而不是一个空穴传输层,其中至少一个空穴传输层包括至少一种通式 I、II、III 或 IV 的化合物。

[0111] 此外优选通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物用作荧光和磷光 OLED 的电子传输材料和 / 或空穴阻挡材料,和 / 或用作磷光 OLED 的三重态基质材料。这特别适用于其中基团 Y 和 X 代表 C = O、P = O 或 S = O 的化合物。

[0112] 本发明还涉及在电子器件中使用以上定义的化合物。

[0113] 上面描述的化合物也可以用于制备聚合物、低聚物或树枝状聚合物。这通常通过可聚合的官能团进行。为此目的,特别优选被反应性离去基团例如溴、碘、硼酸、硼酸酯、甲苯磺酸酯或三氟甲磺酸酯取代的化合物。这些也可以用作制备相应共轭、部分共轭或非共轭聚合物、低聚物的共聚单体或也可以用作制备树枝状聚合物的核。此处优选通过卤素官能或硼酸官能进行聚合。

[0114] 因此,本发明还涉及包括一个或多个通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物的聚合物、低聚物或树枝状聚合物。

[0115] 从通式 I、II、III 或 IV 的化合物出发到聚合物、低聚物或树枝状聚合物的结合能

够位于特征为任选被基团 R 或 R¹取代的通式 I、II、III 或 IV 化合物的任何希望的位置处。

[0116] 该聚合物、低聚物或树枝状聚合物可以是共轭的、部分共轭或非共轭的。同样包括本发明的聚合物、低聚物或树枝状聚合物与另外的聚合物、低聚物或树枝状聚合物的共混物。

[0117] 为了本发明的目的,术语低聚物适用于具有约 3 至 9 个重复单元的化合物。为了本发明的目的,聚合物被认为是指具有十个或更多个重复单元的化合物。

[0118] 这些聚合物可以包括另外的重复单元。这些另外的重复单元优选选自茱(例如根据 EP 842208 或 WO 00/22026)、螺二茱(例如根据 EP 707020、EP 894107 或 EP 04028865.6)、三芳基胺、对亚苯基(例如根据 WO 92/18552)、咪唑(例如根据 WO 04/070772 和 WO04/113468)、噻吩(例如根据 EP 1028136)、二氢菲(例如根据 WO05/014689)、茛并茱(例如根据 WO 04/041901 和 WO 04/113412)、芳族酮(例如根据 WO 05/040302)、菲(例如根据 WO 05/104264)和/或金属络合物,特别是邻金属化的铈络合物。此处应该特别明确地指出聚合物也可以具有多个不同的选自上述提及基团中的一个或多个的重复单元。

[0119] 本发明同样涉及以上定义的聚合物、低聚物或树枝状聚合物在电子器件中的用途。

[0120] 本发明还涉及包括至少一种如上定义的化合物或如上定义的聚合物、低聚物或树枝状聚合物的电子器件。

[0121] 该有机电子器件优选选自有机电致发光器件(OLED)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机集成电路(O-IC)、有机太阳能电池(O-SC)、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)、有机光感受器和有机激光二极管(O-laser)。

[0122] 为了本发明的目的,优选根据本发明的通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物,或根据本发明的聚合物、低聚物或树枝状聚合物,用作有机电子器件中空穴传输层和/或空穴注入层中的空穴传输材料,以及优选在这些层中的通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物或聚合物、低聚物或树枝状聚合物可以任选掺杂有电子受体化合物。

[0123] 为了本发明的目的,进一步优选根据本发明的通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物,或根据本发明的聚合物、低聚物或树枝状聚合物,用作有机电致发光器件中电子传输层中的电子传输材料和/或空穴阻挡层中的空穴阻挡材料和/或发光层中的三重态基质材料。

[0124] 进一步优选根据本发明的通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物,或根据本发明的聚合物、低聚物或树枝状聚合物,用于电子器件中的发光层中,优选用作发光材料。

[0125] 有机电致发光器件包括阳极、阴极和至少一个发光层,其中发光层或其它层之一包括通式 I、II、III 或 IV 之一的至少一种化合物,或根据本发明的聚合物、低聚物或树枝状聚合物。

[0126] 阴极优选包括具有低逸出功的金属、金属合金或包括不同金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm 等)的多层结构。同样适当的是包括碱金属或碱土金属和银的合金,例如包括镁和银的合金。在多层结构情况下,除所述金属之外,也可以使用具有相对高逸出功的其它金属例如 Ag,其中通常使用金属例如 Ca/Ag 或者 Ba/Ag 的组合。也优选在金属阴极和有机半导体之间引入具有高介电常数材料的薄中间层。适合于该目的的例如是碱金属或碱土金属氟化物,以及相应的氧化物或碳酸

盐（例如 LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等）。该层的层厚度优选为 0.5 至 5nm。

[0127] 阳极优选包括具有高逸出功的材料。优选阳极具有大于相对于真空 4.5 电子伏特的逸出功。适于该目的的一方面是具有高氧化还原电势的金属，例如 Ag、Pt 或者 Au。另一方面，也可以优选金属 / 金属氧化物电极（例如 Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x）。对于一些应用，至少一个电极必须是透明的，以能够使有机材料辐射（O-SC），或耦合输出光（OLED/PLED，O-LASER）。优选的结构使用透明阳极。此处优选的阳极材料是导电的混合的金属氧化物。特别优选氧化锡铟（ITO）或者氧化铟锌（IZO）。进一步优选导电的掺杂有机材料，特别是导电的掺杂聚合物。

[0128] 所述器件被相应地结构化（取决于应用），提供以电触点，和最后被密封，因为这种器件的寿命在水和 / 或空气存在下急剧缩短。

[0129] 通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物也可以在聚合物、低聚物或树枝状聚合物中用作发光单元和 / 或用作空穴传输单元和 / 或电子传输单元和 / 或基质单元。

[0130] 进一步优选如下的有机电致发光器件，其特征在于在相同层或不同的层中使用多种发光的化合物。这些化合物特别优选总计具有多个在 380nm 和 750nm 之间的发光峰值，总体上导致白色发光，即，使用能够发荧光或发磷光的多个发光化合物。特别优选三层体系，和其中三个层显示蓝色、绿色和橙色或者红色发光（对于基本结构，例如见 WO 05/011013）。宽频带的发光体同样能够用于发白色光的 OLED。

[0131] 除了阴极、阳极和发光层，所述有机电致发光器件也可以包含另外的层。这些层例如可以为：空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子阻挡层、电子注入层和 / 或电荷产生层（T. Matsumoto 等人，Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer, IDMC 2003, Taiwan ;Session 21 OLED(5)）或有机或无机 p/n 结。此外，可以在层之间，特别是在两个发光层之间引入中间层。然而，在这一点上应该指出这些层不必每一个都存在。因此，特别是当与电子传导主体材料一起使用通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物时，如果所述有机电致发光器件不包含另外的电子传输层，且所述发光层与电子注入层或阴极直接相邻时，也获得了很好的结果。或者，所述主体材料也可以同时作为电子传输层中的电子传输材料。同样可以优选的是有机电致发光器件不包括另外的空穴传输层，以及所述发光层直接与空穴注入层或阳极相邻。进一步可以优选通式 I、II、III 或 IV 之一的化合物同时用作发光层中的掺杂物和空穴传输层和 / 或空穴注入层中的空穴传导化合物（作为纯物质或作为混合物）。

[0132] 进一步优选如下有机电致发光器件，其特征在于通过升华方法施加一个或多个层，其中在真空升华设备中，在通常低于 10⁻⁵毫巴、优选低于 10⁻⁶毫巴的初压下气相沉积所述的材料。然而，此处同样可以在甚至更低的压力下操作，例如在小于 10⁻⁷毫巴的初压下。

[0133] 同样优选如下有机电致发光器件，其特征在于通过 OVPD（有机气相沉积）方法或者借助于载气升华作用施加一个或多个层，其中，在 10⁻⁵毫巴至 1 巴之间的压力下施加所述材料。该方法中的特别的例子是 OVJP（有机蒸气喷涂）方法，其中该材料通过喷管直接施加，因此是结构化的（例如 M. S. Arnold 等人，Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301）。

[0134] 进一步优选如下的有机电致发光器件，其特征在于从溶液中例如通过旋涂，或者通过任何希望的印刷方法例如丝网印刷、胶版印刷或者平版印刷产生一个或多个层，但是特别优选 LITI（光引发热成像，热转印）或者喷墨印刷。通式 I、II、III 或 IV 之一的可溶

性化合物对于该目的是必要的。通过适当取代该化合物能够实现高溶解度。用于生产层的这些工艺特别适合于聚合物、低聚物或树枝状聚合物。

[0135] 当用于有机电致发光器件中时本发明的化合物相对于现有技术优选具有以下的一个或多个优点：

[0136] 1. 与现有技术的体系相比，相应器件的效率，特别是功率效率变得更高。

[0137] 2. 与现有技术的体系相比，相应器件的稳定性变得更高，这特别从显著更长的寿命中显而易见。这特别适用于在厚层中使用本发明化合物的情况。

[0138] 3. 当使用本发明化合物作为空穴传输和 / 或空穴注入层中的空穴传输材料时，发现电压与相应的空穴传输或空穴注入层的层厚度不太相关。相反，在层厚度相对厚的空穴传输或空穴注入层的情况下，使用现有技术的材料获得明显的电压增加，反过来导致了更低的 OLED 功率效率。

[0139] 4. 在气相沉积过程期间，本发明的材料显示绝对没有或基本上没有在气相沉积源边缘上结晶并使其阻塞的倾向。因此，它们比存在该问题的现有技术的材料更适用于大规模生产。

[0140] 本发明申请文本以及以下的实施例涉及本发明的化合物在 OLED 和相应显示器相关方面中的用途。尽管所述描述是有限的，但对于本领域普通技术人员而言，在不需要其它创造性步骤的情况下，同样可以使用本发明的化合物进一步用于其它的电子器件中，例如有机场效应晶体管 (O-FET)、有机薄膜晶体管 (O-TFT)、有机发光晶体管 (O-LET)、有机集成电路 (O-IC)、有机太阳能电池 (O-SC)、有机场猝熄器件 (O-FQD)、发光电化学电池 (LEC)、有机光感受器，还有有机激光器二极管 (O-laser)，仅仅提及几个应用场合。

[0141] 本发明同样涉及本发明的化合物在相应器件中的用途和这些器件本身。

[0142] 通过以下实施例更详细地解释本发明，但不希望由此限制本发明。

具体实施方式

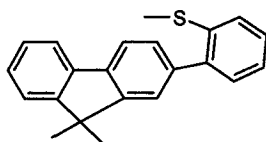
[0143] 实施例：

[0144] 除非另外注明，以下合成在保护性气氛下在干燥溶剂中进行。

[0145] 实施例 1：

[0146] a) 合成硫醚

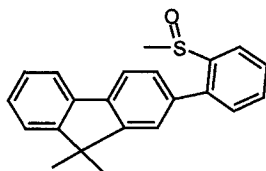
[0147]



[0148] 将 200g (732mmol) 2-溴-9,9-二甲基-9H-芴、122.9g (732mmol) 2-甲基硫烷基苯基硼酸和 202g (950mmol) K_2CO_3 悬浮在 850ml THF 和 850ml 水中，将该混合物用 N_2 饱和，加入 3.3g (2.9mmol) 四(三苯基膦)钯(0)，将混合物在沸腾下加热 2 小时。将混合物倒入 3L 1 : 1 : 1 的水 / MeOH / 6M HCl 混合物中，用抽吸过滤去米色沉淀，用水洗涤并干燥。根据 ^1H-NMR 测定的产物含量约为 95%，总产率为 190g (82%)。

[0149] b) 氧化

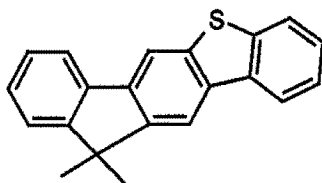
[0150]



[0151] 首先将 196g (619.3mmol) 来自 a) 的化合物在保护气体下引入 2.3L 冰醋酸和 250ml 二氯甲烷中并将其冷却到 0°C。向该溶液中逐滴加入 1.1L (619mmol) 30% 的 H₂O₂ 溶液, 将该混合物搅拌过夜。将 Na₂SO₃ 溶液加入到该混合物中, 进行相分离, 在真空下除去溶剂。根据 ¹H-NMR 测定的产物含量约为 98%, 总产率为 200g (99%)。

[0152] c) 合成茚并硫茱

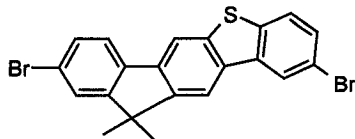
[0153]



[0154] 将 91g (273mmol) 来自 b) 的化合物和 737ml (8329mmol) 三氟甲磺酸的混合物在 5°C 下搅拌 48 小时。随后将 2.4L 5 : 1 的水 / 吡啶加入到该混合物中, 然后在回流下加热 20 分钟。冷却到室温之后, 小心地加入 500ml 水和 1000ml 二氯甲烷。用 4×50ml H₂O 洗涤有机相, 用 MgSO₄ 干燥, 在真空下除去溶剂。通过重结晶获得纯产品。根据 HPLC 测定的产品含量为 98%, 总产率为 65g (80%)。

[0155] d) 溴化

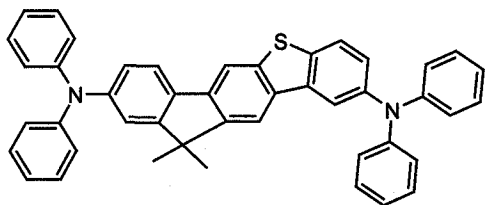
[0156]



[0157] 首先将 95.3g (317.6mmol) 来自 c) 的化合物在保护气体下引入 2.5L 二氯甲烷中并将其冷却至 5°C。向该溶液中逐滴加入溶解在 250ml 氯仿中的 38.4ml (763.2mmol) Br₂, 将该混合物搅拌过夜。将 Na₂SO₃ 溶液加入到该混合物中, 进行相分离, 在真空下除去溶剂。根据 ¹H-NMR 测定的产物含量约为 98%, 总产率为 138g (95%)。

[0158] e) 合成胺 -1

[0159]



[0160] 将 19.2g (42mmol) 来自 d) 的化合物和 26g (93mmol) 二苯胺在 1000ml 1,4-二氧六环中的脱气溶液用 N₂ 饱和 1 小时。在该溶液中首先加入 0.97ml (4.2mmol) P(^tBu)₃, 然后加入 0.47g (2.12mmol) 乙酸钡, 随后加入 12g (127mmol) 固态的 NaOtBu。将反应混合物在回流下加热 18 小时。冷却到室温之后, 小心地加入 1000ml 水。用 4×50ml H₂O 洗涤有机相,

用 MgSO_4 干燥,在真空下除去溶剂。通过重结晶获得纯产品。根据 HPLC 测定的产品含量为 98%,总产率为 25g(94%)。

[0161] 实施例 2-9:制造 OLED

[0162] 通过根据 WO 04/058911 的通用的方法制造本发明的 OLED,该方法要被改造以适应此处描述的情况(层-厚度变化,使用的材料)。

[0163] 在以下实施例 2 至 9 中给出各种 OLED 的结果。涂有结构化 ITO(氧化锡铟)的玻璃板形成 OLED 的基体。对于改进的加工处理,将 20nm 的 PEDOT(聚(3,4-亚乙基二氧基-2,5-噻吩),从水中通过旋涂施加,购买自 H. C. Starck, Goslar, 德国)施加到基体上。该 OLED 由以下序列层组成:基体/PEDOT 20nm/HIL1 5nm/空穴传输层(HTM)20、110 或 200nm/NPB 20nm/发光层(EML)30 或 40nm/电子传输层(ETM)20nm 和最后的阴极。

[0164] 在真空室中通过热气相沉积施加除了 PEDOT 的材料。此处发光层总是由基质材料(主体)和掺杂物组成,所述掺杂物通过共蒸发与主体混合。在显示的所有的实施例中,电子传输层由 Alq_3 (三(8-羟基喹啉)铝)组成。由厚度为 1nm 的 LiF 层和沉积在顶部的厚度为 100nm 的铝层形成阴极。表 1 显示了用于构造 OLED 的材料的化学结构。此处 HTM1、HTM2 和 H2 是现有技术的材料,胺 -1 和 H3 是本发明化合物的实施例。

[0165] 通过标准方法表征 OLED。为此目的,确定电致发光光谱、电流效率(以 cd/A 测定)、从电流-电压-亮度特性线(IUL 特性线)计算的作为亮度函数的功率效率(以 lm/W 测定),和寿命。寿命定义为亮度从初值($25,000\text{cd/m}^2$ 或 8000cd/m^2)下降至一半后的时间。使用电压定义为 OLED 达到 1cd/m^2 亮度时的电压。

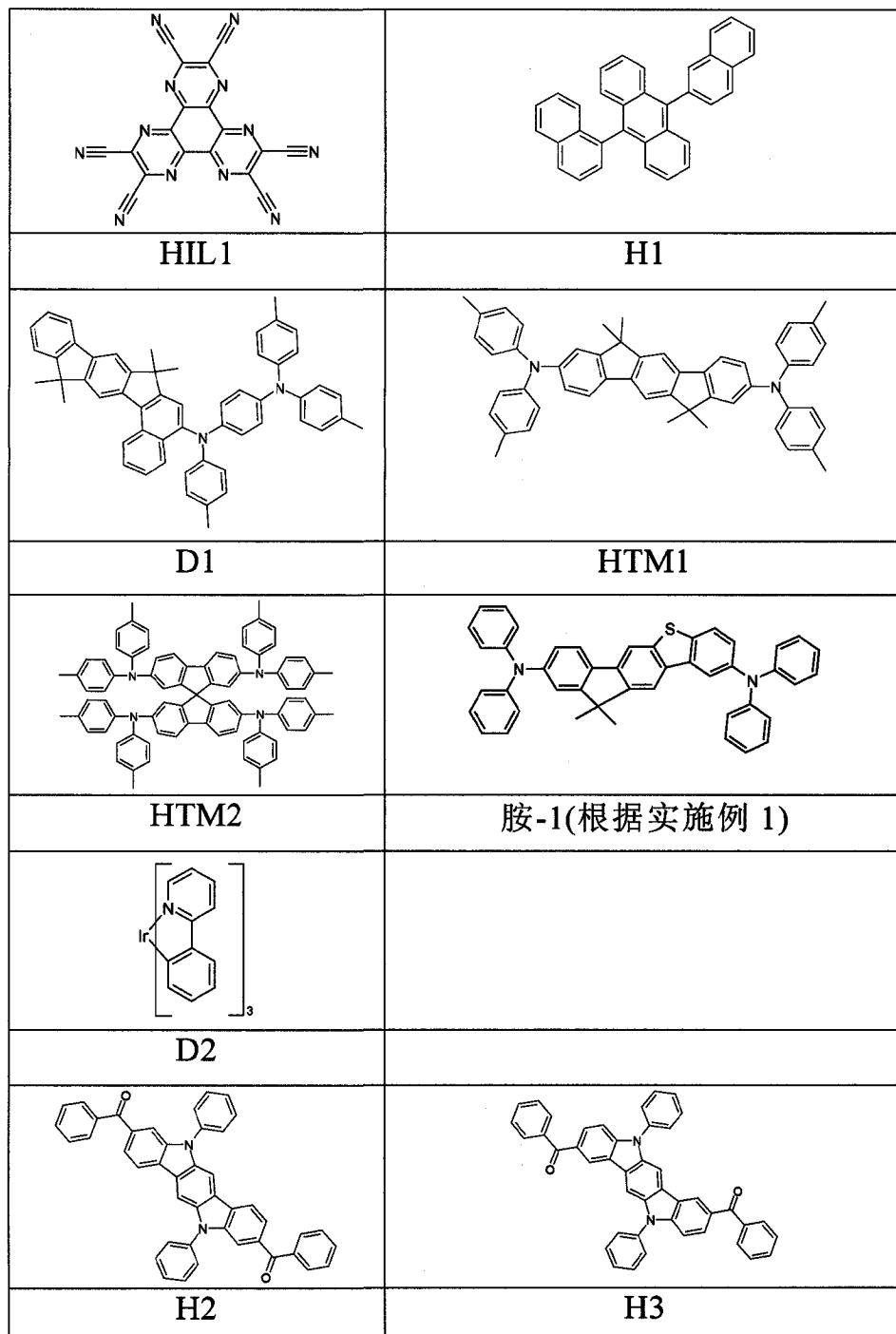
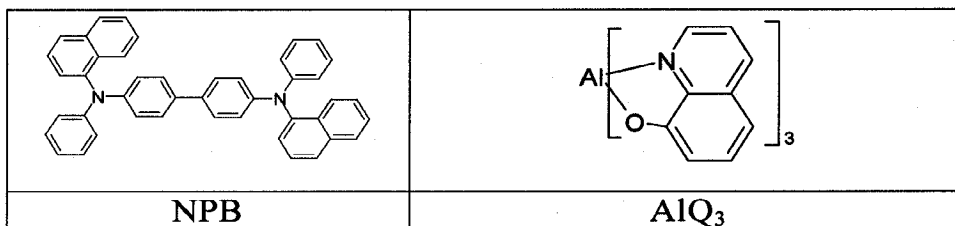
[0166] 表 2 显示了一些 OLED(实施例 2 至 9)的结果。当使用荧光掺杂物 D1 时从初始亮度 $25,000\text{cd/m}^2$ 测定寿命,当使用磷光掺杂物 D2(Ir(ppy)_3) 时从初始亮度 8000cd/m^2 测定寿命。使用的本发明的空穴传输材料是化合物胺 -1,使用的本发明的主体材料是表 1 的化合物 H3。作为比较,分别使用现有技术的化合物 HTM1 和 H2。

[0167] 与现有技术相比,当用作空穴传输材料时,化合物胺 -1 优于现有技术的化合物 HTM1,经历降低的使用电压和降低的工作电压(见表 2 的实施例 2-7)。这特别适用于当使用厚的空穴传输层时的情况,由于更高的成品率(见表 2 的实施例 4 和 7)这在大规模生产中是有利的。此外,当使用本发明的化合物胺 -1 时出现略高的电流效率(以 cd/A 测定),它与降低的电压一起导致显著更高的功率效率(以 lm/W 测定)。此处当使用厚度为 200nm 的空穴传输层时最大的改进大于 30%(见表 2 的实施例 4 和 7)。特别是对于移动式应用这是很重要的方面,因为此处操作时间关键由显示器需要的功率确定。与现有技术 HTM1 相比,本发明化合物胺 -1 另外的优势是在相对厚的空穴传输层的情况下,寿命骤降(break down)至非常小的程度。

[0168] 当使用本发明化合物 H3 作为磷光 OLED 的主体材料时,与使用现有技术的化合物 H2 相比,出现许多的优点(见表 2 的实施例 8 和 9)。与现有技术比,当使用本发明的化合物 H3 时,首先,呈现明显降低的使用和工作电压,但特别是获得显著改进的电流效率,这能够实现功率效率大幅增加到原来的约两倍。此外,与其中使用现有技术化合物 H2 的 OLED 相比,获得更长的约为原来 3.5 倍的寿命。

[0169] 表 1

[0170]



[0171]

[0172] 表 2

[0173]

实施例	EML 厚度	HTM 厚度	使用电 压	在 1000 cd/m ² 下的电压	在 1000cd/m ² 下的效率	在 1000cd/m ² 下的效率	在 1000cd/m ² 下的 CIE x/y	从 25,000 cd/m ² 起的 寿命
2 对比	H1+10% D1 30 nm	HTM 1 20 nm	3.2 V	5.2 V	14.8 cd/A	8.9 lm/W	0.31/0.58	350 h
3 对比	H1+10% D1 30 nm	HTM 1 110 nm	3.1 V	5.5 V	17.1 cd/A	9.7 lm/W	0.29/0.61	243 h
4 对比	H1+10% D1 30 nm	HTM 1 200 nm	4.1 V	6.9 V	15.0 cd/A	6.8 lm/W	0.30/0.58	171 h
5	H1+10% D130 nm	实施例胺-1 20 nm	2.7 V	4.9 V	16.2 cd/A	10.4 lm/W	0.30/0.59	346 h
6	H1+10% D1 30 nm	实施例胺-1 110 nm	2.8 V	5.1 V	18.3 cd/A	11.3 lm/W	0.29/0.61	281 h
7	H1+10% D1 30 nm	实施例胺-1 200 nm	2.8 V	5.6 V	16.1 cd/A	9.0 lm/W	0.30/0.57	287 h
								从 8000 cd/m ² 起的 寿命
8 对比	H2+15% D2 40 nm	HTM2 20 nm	2.4 V	5.2 V	17.2 cd/A	10.4 lm/W	0.38/0.56	39 h
9	实施例 H3+15% D2 40 nm	HTM2 20 nm	2.2 V	4.4 V	30.0 cd/A	21.4 lm/W	0.39/0.58	135 h