



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1533220 B

(45) 授权公告日 2013.05.15

(21) 申请号 200410032650.0

(22) 申请日 2004.03.24

(30) 优先权数据

033056/04 2004.02.10 JP

079768/03 2003.03.24 JP

(73) 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 市村真理 石桥义 田村真一郎

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张平元 赵仁临

(51) Int. Cl.

H05B 33/14 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1119180 A, 1996.03.27, 实施例 3, 化合物 6.

JP 2002-134276 A, 2002.05.10, 全文.

高鸿宾等. 实用有机化学辞典 第 1 版. 高等教育出版社, 1997, 462.

Laarhoven, W. H. Chirality and conformational changes in 4-phenylphenanthrenes and 1-phenylbenzo[c]phenanthrene derivatives. Tetrahedron 34 6. 1978, 769-777.

审查员 孙俐

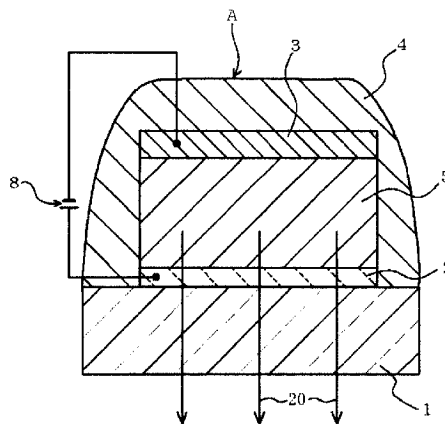
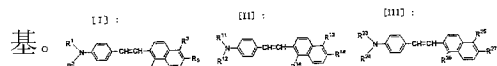
权利要求书 4 页 说明书 46 页 附图 5 页

(54) 发明名称

有机电致发光器件, 氨基苯乙烯基萘化合物及其合成中间体, 和上述化合物及中间体的制备方法

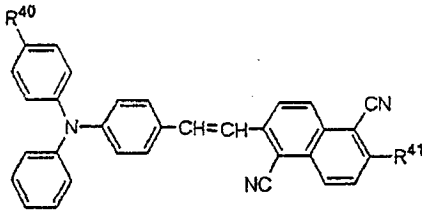
(57) 摘要

本发明涉及包括阳极、阴极以及具有光发射区域并置于阳极和阴极之间的有机层的有机电致发光器件。该有机层至少部分含有下式 [I]、[II] 和 [III] 所代表的至少一种氨基苯乙烯基萘化合物: 其中, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>23</sup>和 R<sup>24</sup> 分别是苯基或萘基, R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>、R<sup>25</sup>和 R<sup>26</sup> 分别是诸如氰基的吸电子基团, 且 R<sup>5</sup>、R<sup>15</sup>和 R<sup>27</sup> 分别是诸如烷基的取代基。



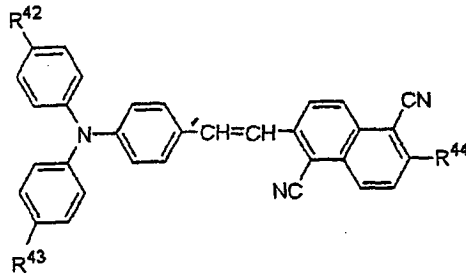
1. 一种有机电致发光器件,其包括阳极、阴极和置于阳极和阴极之间的有机层,其中至少部分所述有机层包括至少一种下式(5)、(6)或(13)所代表的氨基苯乙烯基萘化合物:

式(5)



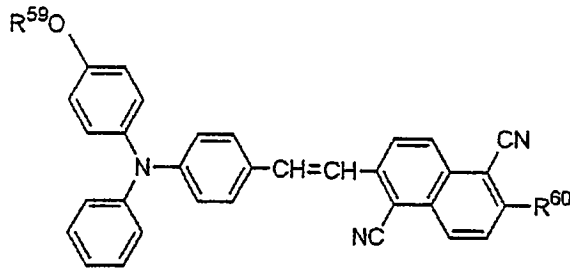
其中,  $R^{40}$  代表具有 1-6 个碳原子的饱和烷基,  $R^{41}$  为甲基,

式(6)



其中,  $R^{42}$  和  $R^{43}$  可相同或不同,分别代表具有 1-6 个碳原子的饱和烷基,  $R^{44}$  为甲基,

式(13)



其中,  $R^{59}$  代表具有 1-6 个碳原子的饱和烷基,  $R^{60}$  为甲基。

2. 根据权利要求 1 的有机电致发光器件,其中所述有机层是有机多层结构,其包括相互叠加的空穴输送层和电子输送层,且所述有机层中的至少所述电子输送层包括至少一种所述的氨基苯乙烯基萘化合物。

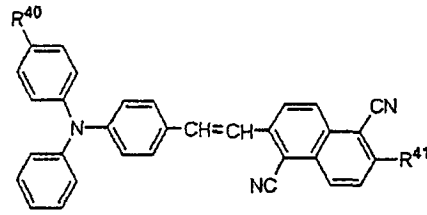
3. 根据权利要求 1 的有机电致发光器件,其中所述有机层是有机多层结构,其包括相互叠加的空穴输送层和电子输送层,且所述有机层中的至少所述空穴输送层包括至少一种所述的氨基苯乙烯基萘化合物。

4. 根据权利要求 1 的有机电致发光器件,其中所述有机层是有机多层结构,其包括相互叠加的空穴输送层、发光层和电子输送层,且所述有机层中的至少所述发光层包括至少一种所述的氨基苯乙烯基萘化合物。

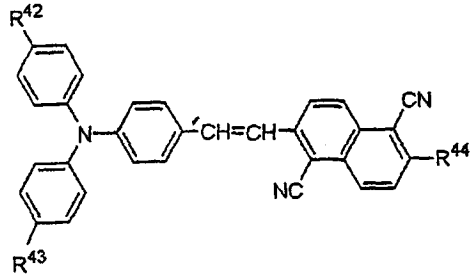
5. 根据权利要求 1 的有机电致发光器件,其中所述有机层包括发光层,并且所述发光层包括所述的氨基苯乙烯基萘化合物和电子输送材料。

6. 一种下式(5)、(6)或(13)所代表的氨基苯乙烯基萘化合物:

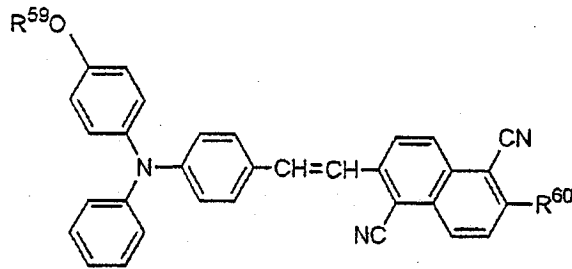
式(5)



其中, R<sup>40</sup> 代表具有 1-6 个碳原子的饱和烃基, R<sup>41</sup> 为甲基, 式 (6)



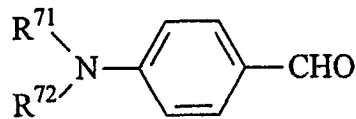
其中, R<sup>42</sup> 和 R<sup>43</sup> 可相同或不同, 分别代表具有 1-6 个碳原子的饱和烃基, R<sup>44</sup> 为甲基, 式 (13)



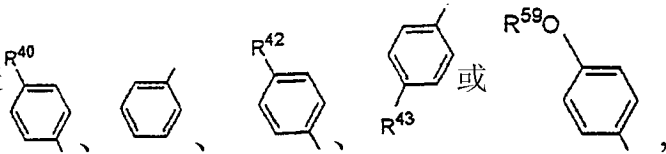
其中, R<sup>59</sup> 代表具有 1-6 个碳原子的饱和烃基, R<sup>60</sup> 为甲基。

7. 制备如权利要求 6 所定义的式 (5)、(6) 或 (13) 所代表的氨基苯乙烯基萘化合物的方法, 该方法包括将下式 [IV] 所代表的 4-(N,N-二芳基氨基) 苯甲醛与下式 [V] 所代表的磷酸酯和 / 或下式 [VI] 所代表的磷进行缩合:

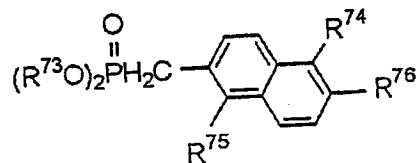
式 [IV]



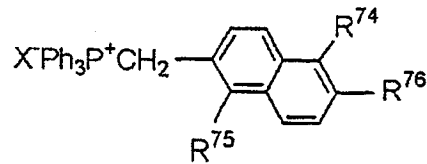
其中, R<sup>71</sup> 和 R<sup>72</sup> 每个独立地代表



式 [V]



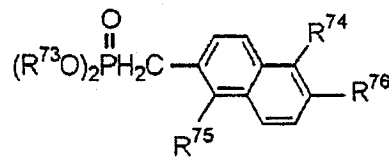
式 [VI]



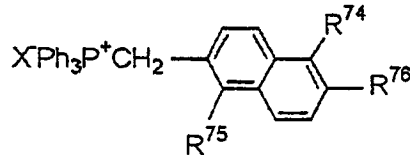
其中,  $R^{73}$  代表烃基,  $R^{74}$  和  $R^{75}$  每个独立地代表氰基,  $R^{76}$  代表甲基, X 代表 卤原子。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中所述缩合是通过魏悌息反应进行, 首先在溶剂中用碱处理所述磷酸酯和 / 或所述磷以形成碳负离子, 然后使所述碳负离子与所述 4-(N, N-二芳基氨基) 苯甲醛缩合。

9. 下式 [V] 或 [VI] 所代表的权利要求 7 所述的磷酸酯或磷:  
式 [V]



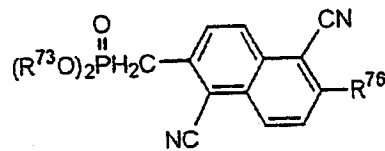
式 [VI]



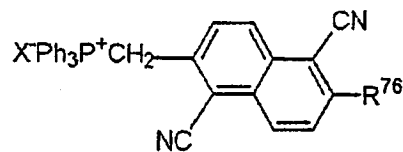
其中,  $R^{73}$  代表烃基,  $R^{74}$  和  $R^{75}$  每个独立地代表氰基,  $R^{76}$  代表相应于甲基, X 代表卤原子。

10. 根据权利要求 9 的磷酸酯或磷, 其中  $R^{73}$  代表具有 1-4 个碳原子的饱和烃基。

11. 根据权利要求 9 的磷酸酯或磷, 其由下式 (18) 或 (19) 所代表:  
式 (18)



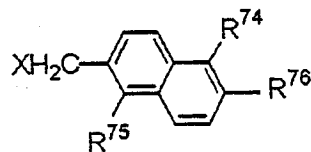
式 (19)



其中,  $R^{73}$ 、 $R^{76}$  和 X 具有与权利要求 9 所定义的含义。

12. 制备如权利要求 9 所定义的式 [V] 或 [VI] 所代表的磷酸酯或磷的方法, 该方法包括使下式 [VII] 所代表的卤代芳基化合物与下式 [VIII] 所代表的三烷基亚磷酸酯或三苯磷 ( $PPh_3$ ) 反应:

式 [VII]



式 [VIII]

$P(OR^{73})_3$

其中,  $R^{74}$ 、 $R^{75}$ 、 $R^{76}$  和 X 具有与权利要求 9 所定义的含义,  $R^{73}$  代表烷基。

13. 根据权利要求 12 的方法, 其中  $R^{73}$  代表具有 1-4 个碳原子的饱和烷基。

14. 根据权利要求 12 的方法, 其中得到如权利要求 11 所定义的式 (18) 或 (19) 所代表的磷酸酯或磷。

## 有机电致发光器件,氨基苯乙烯基萘化合物及其合成中间体,和上述化合物及中间体的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光器件,尤其是包含用作电子输送材料,空穴输送材料或发光材料的氨基苯乙烯基萘化合物的有机电致发光器件,该有机电致发光器件所用的氨基苯乙烯基萘化合物及其合成中间体,和这些化合物及中间体的制备方法。

### 背景技术

[0002] 近几年,选择有机电致发光器件(EL器件)作为能产生自然光、具有高响应速度且没有视角依赖性的平面显示器正引起人们的注意,因此人们对作为其成分的有机材料产生了越来越高的兴趣。然而,在这些有机材料中特别是只有少量有机材料能形成稳定的红光发射层。因此为得到全色有机电致发光器件就必需寻找这种材料。

[0003] 氨基苯乙烯基化合物用作电子照相的光敏材料在例如下述专利文献中公开:特开平 5-105645,2001-051433,2002-131943,2002-116560,2002-099103,2002-072511,2002-040677,2002-040676,2002-031901,2001-337469,2001-337649 和 2000-214610。然而,由于这些化合物在其分子中不含有吸电子基团,因此不能用作有机电致发光器件的红光发射材料。

[0004] 作为用于有机电致发光器件的材料,某些化合物已公开在特开平 3-200889,平 5-194943 和 2002-226722 中。其它在白光有机电致发光器件中所使用的示例性材料已公开在特开平 6-207170 中。然而这些材料不能用于红光的发射。在特开平 5-320632,平 6-100857,平 9-268284,平 11-040359,平 11-102784,和平 10-245549 中推荐了另外一些含有与一个或多个三苯基氨基相结合的一个或多个苯乙烯基的材料,然而这些材料也不能用于红光的发射。

[0005] 在有机电致发光器件中作为红光发射材料使用的氨基苯乙烯基化合物,其在下列文献中公开:Inorganic and Organic Electroluminescence' 96 Berlin, p.101,1996; Journal of the Korean Chemical Society(1999),43(3),315-320;Bulletin of the Korean Chemical Society(2001),22(2),228-230;和 Journal of the Korean Chemical Society(1999),43(3),315-320;以及特开 2000-230132,2002-022672,2001-2883772,2001-106657 和 2001-106658。而且,特开平 11-329730,平 11-329731,2000-012225,2000-012228,2000-012227,2000-012226,2001-305754 和 2000-136168 中报道了上述化合物的应用实施例。如在特开 2002-134276,2001-291591,2001-307884 和 2001-307885 中所述,上述化合物的两种或更多种可以有利的结合使用。

[0006] 对于上面所提到的化合物的分子结构,其中许多化合物相对于其分子长轴具有结构对称性。虽然这种对称结构是为在最优波长时得到最大发射或在多数情况下通过真空蒸发制造有机电致发光器件时改进蒸发,但是不对称结构在某些情况下可能是有效的,这公开在特开 2002-226722,2001-288377,2001-110570(具体是第 4 页右栏第 40 行至第 5 页右栏倒数第 4 行;第 7 页右栏第 30 行至第 8 页左栏第 17 行;图 1 至图 8),2001-110571 和

2000-173773 中。

[0007] 另一方面,在特开 2002-208488 中公开了此种不对称结构也可有效地作为聚合物的结构单元。另外,如在 Science(1998),281(11),1653;W02001-096409;NATO Science Series,3;High Technology(2000),79(Multiphotonand Light Driven Multielectron Processes in Organics),53-65;Journal ofChemical Physics(2000),113(10),3951-3959;Journal of Physical ChemistryA(2001),105(51),11488-11495;Polymer Preprints(American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)(1998),39(2),1116;和 Materials ResearchSociety Symposium Proceedings(1998),488(Electrical,Optical,and MagneticProperties of Organic Solid-State Materials IV),217-226 中所公开的,将上述不对称结构用作多光子吸收剂也被认为是有希望的。

[0008] 研制稳定的高亮度红光发射器件是很困难的。迄今为止报道的实例包括使用掺杂有 4-二氰基亚甲基-6-(对-二甲基氨基苯乙烯基)-2-甲基-4H-吡喃(以下简称“DCM”)的三(8-羟基喹啉)铝(以下简称“Alq<sub>3</sub>”)的红光发射器件(Chem. Funct. Dyes, Proc. Int. Symp., 2<sup>nd</sup>, p. 536, 1993)。在 Macromol. Synmpt., 125, 49, 1997 中公开的含有 4-二氰基亚甲基-6-(对-二甲基氨基苯乙烯基)-2-(叔-丁基)-4H-吡喃(以下简称“DCJT”)的实例降低了 DCM 的高结晶度。然而,它们作为显示器材料,其可靠性如使用寿命并不令人满意。

[0009] 在研制有机电致发光器件时,为确保器件的可靠性,发光材料的选择是最重要的课题。在特开 2001-110570 中公开的氨基苯乙烯基萘化合物具有极好的色纯度和高荧光量子收率,并且能形成稳定的无定形薄膜。尽管如此,当前仍非常需要得到具有高亮度,高稳定性和高色纯度的红光发射器件。

## 发明内容

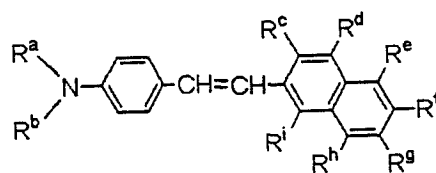
[0010] 本发明目的在于通过使用具有改进的荧光波长且在高荧光量子收率下可产生红光发射的氨基苯乙烯基萘化合物,提供一种能在最优波长下产生稳定的且高亮度的红光发射的有机电致发光器件,该有机电致发光器件所用的氨基苯乙烯基萘化合物及其合成中间体,和上述化合物及中间体的制备方法。

[0011] 本发明人为实现上述发明目的进行了深入地研究。结果发现,通过制造具有发光层的有机电致发光器件可以提供更高亮度和可靠性的红光发射器件,上述发光层使用特定的苯乙烯基化合物,其与可有效地向该苯乙烯基化合物传输能量的材料相结合,从而完成了本发明。

[0012] 具体地描述,本发明涉及一种有机电致发光器件,其包括阳极、阴极和置于该阳极与该阴极之间的有机层,其中至少部分有机层包括至少一种下述式 [A] 所代表的氨基苯乙烯基萘化合物;并且也涉及上述氨基苯乙烯基萘化合物:

[0013] 式 [A]

[0014]



[0015] 其中：

[0016]  $R^a$  和  $R^b$  可相同或不同，每个独立地代表取代或未取代芳基，

[0017]  $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^g$ 、 $R^h$  和  $R^i$  可相同或不同，至少  $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^g$ 、 $R^h$  和  $R^i$  之一独立地代表氢原子、氰基、硝基、三氟甲基或卤原子；若有的话，其余的  $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^g$ 、 $R^h$  和  $R^i$  中的一个或多个为氢原子、氰基、硝基、三氟甲基或卤原子，和

[0018]  $R^f$  代表取代或未取代，饱和或不饱和烷基、取代或未取代脂环烃基、取代或未取代芳基、取代或未取代烷氧基、取代或未取代脂环烃氧基、或取代或未取代芳族烃氧基。

[0019] 在本发明有机电致发光器件中所使用的氨基苯乙烯基萘化合物，其具有式 [A] 所代表的具体结构，由于其特定结构，上述电致发光器件在红光发射方面尤其好，并且基于一种或多种如萘基上的一个或多个氰基的吸电子基团而具有电子输送能力，而且也基于氨基苯乙烯基而具有空穴输送能力，此外尤其是当含有取代基  $R^f$ （甲基，叔丁基等）时，其表现出有利于通过真空沉积等而成膜的无定形性质及其耐久性。因此，使用氨基苯乙烯基萘化合物能提供有机电致发光器件，其在最优波长可产生高亮度及稳定的红光发射。

[0020] 上述本发明的氨基苯乙烯基萘化合物可有效地用作在相对短荧光波长下能产生良好色度的红光发射的有机发光材料。另外，由于其含有取代基  $R^f$ （甲基，叔丁基等），因而具有相对小的分子量，从而能够减少应用于真空蒸发时等的热负荷。而且，该化合物具有极好的电、热或化学稳定性并且其是无定形的，能够容易的形成玻璃态。因此能够允许真空沉积等。使用本发明化合物的有机电致发光器件能发射相对短波长的红光。因此，在制造国际公开号 WO 01/39554 中所公开的谐振器结构时，该有机电致发光器件也可有利的得到色纯度改进的谐振光。

## 附图说明

[0021] 图 1 是根据本发明实施方案的有机电致发光器件的示意性局部横截面图。

[0022] 图 2 是根据本发明又一个实施方案的有机电致发光器件的示意性局部横截面图。

[0023] 图 3 是根据本发明另一个实施方案的有机电致发光器件的示意性局部横截面图。

[0024] 图 4 是根据本发明再一个实施方案的有机电致发光器件的示意性局部横截面图。

[0025] 图 5 是根据本发明再一个实施方案的有机电致发光器件的示意性局部横截面图。

[0026] 图 6 是根据本发明再一个实施方案的有机电致发光器件的示意性局部横截面图。

[0027] 图 7 是使用根据本发明的有机电致发光器件的全色平面显示器的结构简图。

[0028] 图 8 是本发明实施例 1 制造的有机电致发光器件的发射谱。

[0029] 图 9 是本发明实施例 1 制造的有机电致发光器件的电压 - 亮度特征简图。

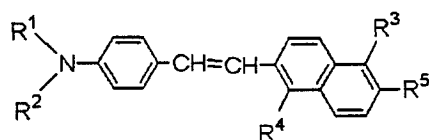
[0030] 图 10 是本发明实施例 1 制造的并适用于有机电致发光器件的氨基苯乙烯基萘化合物的  $^1\text{H-NMR}$  谱图。

## 具体实施方式

[0031] 本发明式 [A] 的氨基苯乙烯基萘化合物可优选包括至少一种下式 [I]、[II] 或 [III] 所代表的氨基苯乙烯基萘化合物：

[0032] 式 [I]

[0033]

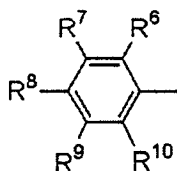


[0034] 其中：

[0035]  $R^1$  和  $R^2$  可以相同或不同，每个独立地代表下式 (1) 所代表的苯基：

[0036] 式 (1)

[0037]



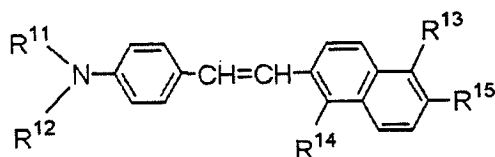
[0038] 其中  $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  和  $R^{10}$  可以相同或不同，至少  $R^6$ - $R^{10}$  之一代表氢原子，代表具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃基，条件是当  $R^6$ - $R^{10}$  中的至少两个相邻基团分别代表具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃基时， $R^6$ - $R^{10}$  中的至少两个相邻基团可以稠和成环，代表具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氧基，具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氨基，三氟甲基，氰基或卤原子如氟、氯或溴（术语“卤原子”在下文具有类似含义），如果有的话，其余的  $R^6$ - $R^{10}$  中的一个或多个分别是氢原子，具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃基，条件是当  $R^6$ - $R^{10}$  中的至少两个相邻基团分别代表具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃基时， $R^6$  至  $R^{10}$  中的至少两个相邻基团可以稠和成环，代表具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氧基，具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氨基，三氟甲基，氰基或卤原子。

[0039]  $R^3$  和  $R^4$  可以相同或不同， $R^3$  和  $R^4$  之一代表氢原子、氰基、硝基、三氟甲基或卤原子，另一基团代表氢原子、氰基、硝基、三氟甲基或卤原子，和

[0040]  $R^5$  代表取代或未取代、饱和或不饱和烃基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基或烯丙基，取代或未取代脂环烃基如环己基，取代或未取代芳基如苯基、萘基或蒽基，取代或未取代烷氧基如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基或叔丁氧基，取代或未取代脂环烃氧基如环己氧基，或取代或未取代芳族烃氧基如苯氧基，萘氧基或蒽氧基。

[0041] 式 [II]

[0042]

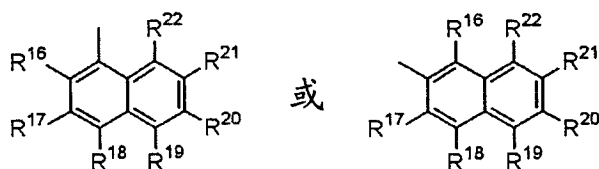


[0043] 其中：

[0044]  $R^{11}$  和  $R^{12}$  可以相同或不同，每个独立地代表下式 (2) 所代表的萘基：

[0045] 式 (2)

[0046]



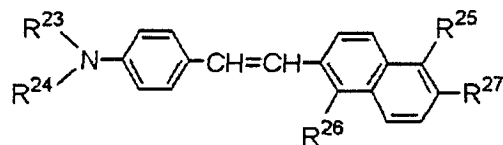
[0047] 其中,  $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$  和  $R^{22}$  可相同或不同, 至少  $R^{16}$ - $R^{22}$  之一代表氢原子, 具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃基, 具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氧基, 具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氨基, 三氟甲基, 氰基或卤原子, 如果有的话, 其余的  $R^{16}$ - $R^{22}$  中的一个或多个分别是氢原子, 具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃基, 具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氧基, 具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氨基, 三氟甲基, 氰基或卤原子,

[0048]  $R^{13}$  和  $R^{14}$  可相同或不同,  $R^{13}$  和  $R^{14}$  之一代表氢原子, 氰基, 硝基, 三氟甲基或卤原子, 另一个代表氢原子, 氰基, 硝基, 三氟甲基或卤原子, 和

[0049]  $R^{15}$  代表取代或未取代、饱和或不饱和烃基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基或烯丙基, 取代或未取代脂环烃基如环己基, 取代或未取代芳基如苯基、萘基或蒽基, 取代或未取代烷氧基如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基或叔丁氧基, 取代或未取代脂环烃氧基如环己氧基, 或取代或未取代芳族烃氧基如苯氧基、萘氧基或蒽氧基。

[0050] 式 [III]

[0051]

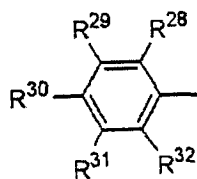


[0052] 其中:

[0053]  $R^{23}$  是下式 (3) 所代表的苯基:

[0054] 式 (3)

[0055]

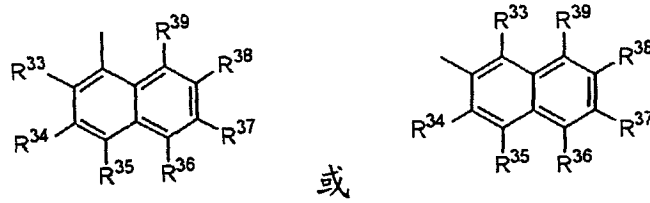


[0056] 其中  $R^{28}$ 、 $R^{29}$ 、 $R^{30}$ 、 $R^{31}$  和  $R^{32}$  可以相同或不同, 至少  $R^{28}$ - $R^{32}$  之一代表氢原子, 具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃基, 条件是当  $R^{28}$ - $R^{32}$  中的至少两个相邻基团分别代表具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃基时,  $R^{28}$ - $R^{32}$  中的至少两个相邻基团可以稠和成环, 具有至少一个碳原子的烃氧基, 具有至少一个碳原子的烃氨基, 三氟甲基, 氰基或卤原子, 如果有的话, 其余的  $R^{28}$ - $R^{32}$  中的一个或多个分别是氢原子, 具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃基, 条件是当  $R^{28}$ - $R^{32}$  中的至少两个相邻基团分别代表具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃基时,  $R^{28}$ - $R^{32}$  中的至少两个相邻基团可以稠和成环, 具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氧基, 具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氨基, 三氟甲基, 氰基或卤原子,

[0057]  $R^{24}$  代表下式 (4) 所代表的萘基:

[0058] 式 (4)

[0059]



[0060] 其中  $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ 、 $R^{36}$ 、 $R^{37}$ 、 $R^{38}$  和  $R^{39}$  可以相同或不同,至少  $R^{33}$ - $R^{39}$  之一代表氢原子,具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃基,具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氧基,具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氨基,三氟甲基,氰基或卤原子,如果有的话,其余的  $R^{33}$ - $R^{39}$  中的一个或多个分别是氢原子,具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃基,具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氧基,具有至少一个碳原子的饱和或不饱和烃氨基,三氟甲基,氰基或卤原子,

[0061]  $R^{25}$  和  $R^{26}$  可相同或不同, $R^{25}$  和  $R^{26}$  之一代表氢原子,氰基,硝基,三氟甲基或卤原子,另一个代表氢原子,氰基,硝基,三氟甲基或卤原子,和

[0062]  $R^{27}$  代表取代或未取代、饱和或不饱和烃基如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基或烯丙基,取代或未取代脂环烃基如环己基,取代或未取代芳基如苯基、萘基或蒽基,取代或未取代烷氧基如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基或叔丁氧基,取代或未取代脂环烃氧基如环己氧基,或取代或未取代芳族烃氧基如苯氧基、萘氧基或蒽氧基。

[0063] 具有式 [I], [II] 或 [III] 所代表的特定结构的氨基苯乙烯基萘化合物,由于其特定结构,其在红光发射方面特别好,并且基于一种或多种如萘基上的一个或多个氰基的吸电子基团而具有电子输送能力,而且基于氨基苯乙烯基而具有空穴输送能力,此外甚至表现出有利于通过真空沉积等而成膜的无定形性质以及耐久性。因此,使用氨基苯乙烯基萘化合物能提供有机电致发光器件,其在最优波长可产生高亮度及稳定的红光发射。

[0064] 在本发明的有机电致发光器件中,有机层优选是有机多层结构,其包括相互叠加的空穴输送层和电子输送层,而且有机层中的至少电子输送层包括至少一种式 [A],特别是式 [I]、[II] 或 [III] 所代表的氨基苯乙烯基萘化合物。

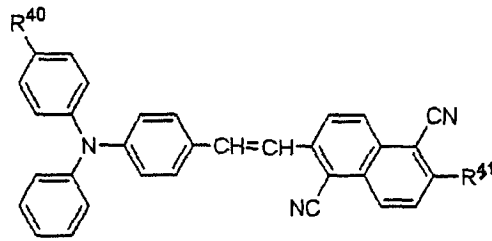
[0065] 有机层优选是有机多层结构,其包括相互叠加的空穴输送层和电子输送层,而且有机层中的至少空穴输送层包括至少一种式 [A],特别是式 [I]、[II] 或 [III] 所代表的氨基苯乙烯基萘化合物。

[0066] 有机层优选是有机多层结构,其包括相互叠加的空穴输送层,发光层和电子输送层,而且有机层中的至少发光层包括至少一种式 [A],特别是式 [I]、[II] 或 [III] 所代表的氨基苯乙烯基萘化合物。

[0067] 另外,可优选下式 (5)、(6)、(7)、(8)、(9)、(10)、(11)、(12)、(13)、(14)、(15)、(16) 或 (17) 所代表的氨基苯乙烯基萘化合物:

[0068] 式 (5)

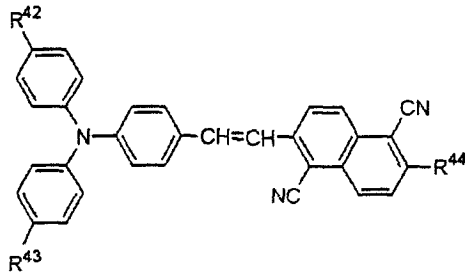
[0069]



[0070] 其中,  $R^{40}$  代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 或者取代或未取代芳基, 且  $R^{41}$  具有与  $R^5$  相同的定义。

[0071] 式 (6)

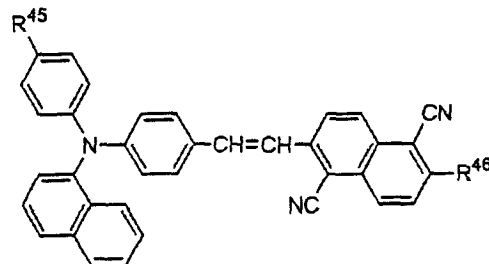
[0072]



[0073] 其中,  $R^{42}$  和  $R^{43}$  可相同或不同,  $R^{42}$  和  $R^{43}$  之一代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 或者取代或未取代芳基,  $R^{42}$  和  $R^{43}$  中的另一基团代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 或者取代或未取代芳基, 且  $R^{44}$  具有与  $R^5$  相同的定义。

[0074] 式 (7)

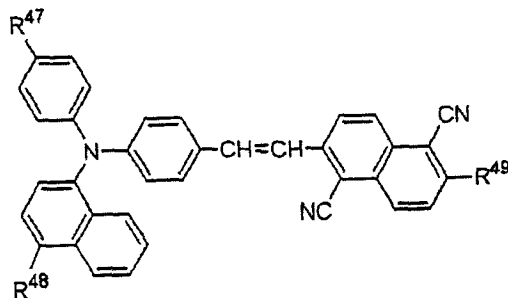
[0075]



[0076] 其中,  $R^{45}$  代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 或者取代或未取代芳基, 且  $R^{46}$  具有与  $R^{27}$  相同的定义。

[0077] 式 (8)

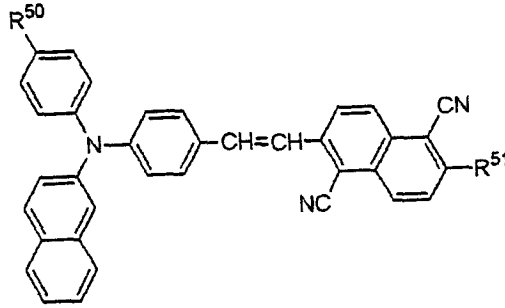
[0078]



[0079] 其中,  $R^{47}$  和  $R^{48}$  可相同或不同, 每个独立地代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 或者取代或未取代芳基, 且  $R^{49}$  具有与  $R^{27}$  相同的定义。

[0080] 式 (9)

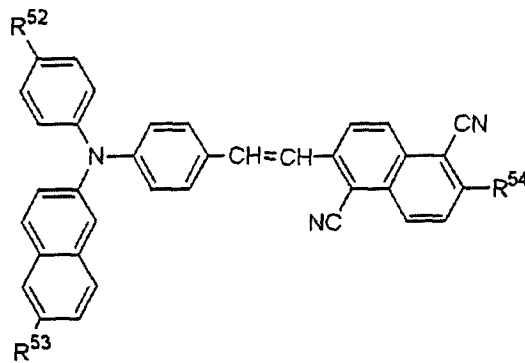
[0081]



[0082] 其中, R<sup>50</sup> 代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 或者取代或未取代芳基, 且 R<sup>51</sup> 具有与 R<sup>27</sup> 相同的定义。

[0083] 式 (10)

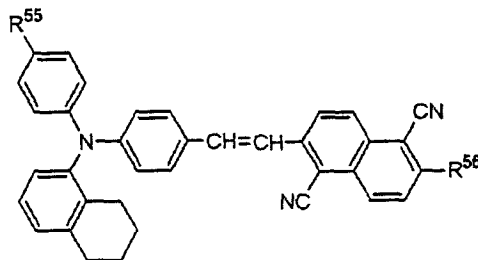
[0084]



[0085] 其中, R<sup>52</sup> 和 R<sup>53</sup> 可相同或不同, R<sup>52</sup> 和 R<sup>53</sup> 之一代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 或者取代或未取代芳基, R<sup>52</sup> 和 R<sup>53</sup> 中的另一基团代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 或者取代或未取代芳基, 且 R<sup>54</sup> 具有与 R<sup>27</sup> 相同的定义。

[0086] 式 (11)

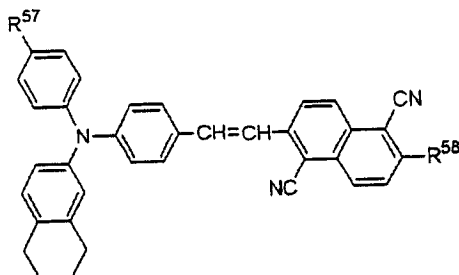
[0087]



[0088] 其中, R<sup>55</sup> 代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 或者取代或未取代芳基, 且 R<sup>56</sup> 具有与 R<sup>5</sup> 相同的定义。

[0089] 式 (12)

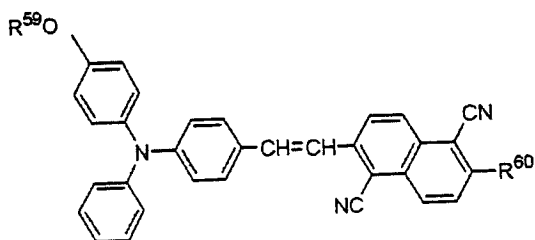
[0090]



[0091] 其中,  $R^{57}$  代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 或者取代或未取代芳基, 且  $R^{58}$  具有与  $R^5$  相同的定义。

[0092] 式 (13)

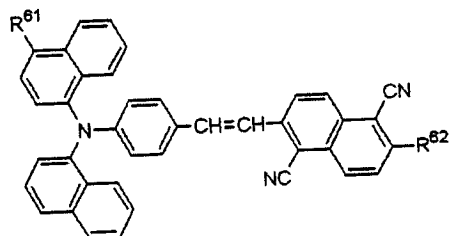
[0093]



[0094] 其中,  $R^{59}$  代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 或者取代或未取代芳基, 且  $R^{60}$  具有与  $R^5$  相同的定义。

[0095] 式 (14)

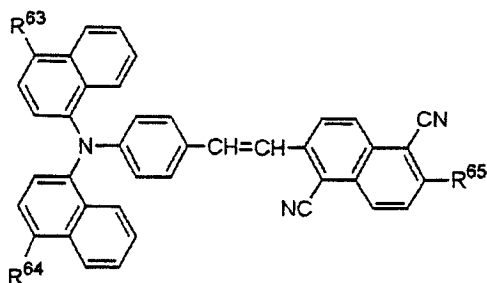
[0096]



[0097] 其中,  $R^{61}$  代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 或者取代或未取代芳基, 且  $R^{62}$  具有与  $R^{15}$  相同的定义。

[0098] 式 (15)

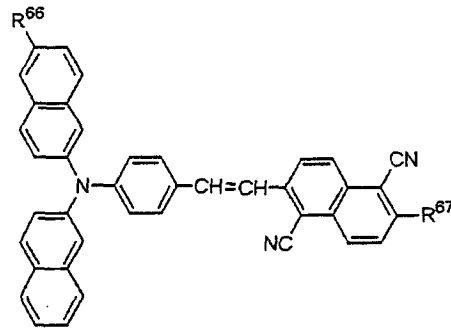
[0099]



[0100] 其中,  $R^{63}$  和  $R^{64}$  可相同或不同,  $R^{63}$  和  $R^{64}$  之一代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和和烃基, 或者取代或未取代芳基,  $R^{63}$  和  $R^{64}$  中的另一基团代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基, 或者取代或未取代芳基, 且  $R^{65}$  具有与  $R^{15}$  相同的定义。

[0101] 式 (16)

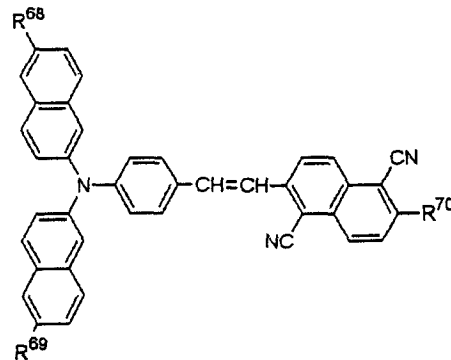
[0102]



[0103] 其中,  $R^{66}$  代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烷基, 或者取代或未取代芳基, 且  $R^{67}$  具有与  $R^{15}$  相同的定义。

[0104] 式 (17)

[0105]



[0106] 其中,  $R^{68}$  和  $R^{69}$  可相同或不同,  $R^{68}$  和  $R^{69}$  之一代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和和烷基, 或者取代或未取代芳基,  $R^{68}$  和  $R^{69}$  中的另一基团代表具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烷基, 或者取代或未取代芳基, 且  $R^{70}$  具有与  $R^{15}$  相同的定义。

[0107] 本发明也提供了上述式 [A], 特别是式 [I]、[II] 或 [III] 所代表的氨基苯乙烯基萘化合物。

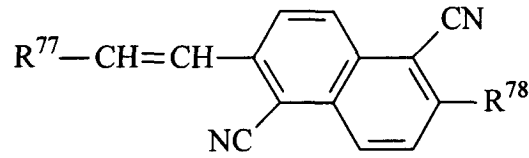
[0108] 可将上述本发明的氨基苯乙烯基萘化合物有效地用作在相对短的荧光波长下能够产生良好色度的红光发射的有机发光材料。另外, 由于该化合物含有取代基  $R^f$  (特别是  $R^5$ 、 $R^{15}$  或  $R^{27}$ ), 因此其具有相对小的分子量, 从而能够减少应用于真空蒸发等情况下的热负荷。而且, 该化合物具有极好的电、热或化学稳定性, 并且其是无定形的, 能够容易的形成玻璃态。因此, 本发明氨基苯乙烯基萘化合物能够允许真空沉积等。使用本发明化合物的有机电致发光器件能发射相对短波长的红光。因此, 在制造 WO 01/39554 中公开的谐振器结构时, 该有机电致发光器件也可有利的得到色纯度改进的谐振光。尤其是当基团  $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$  和  $R^i$  为如氰基的吸电子基团时可产生这些有利特征。然而这些基团可全部是氢原子, 尽管在这种情况下得到的是除红光之外诸如绿光的发射。

[0109] 可优选上述式 (5)-(17) 中任一所代表的本发明化合物。

[0110] 下式 [I'] 代表优选的化合物, 优选的示例性化合物列于表 1 至表 24 中。

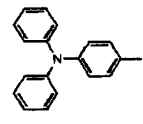
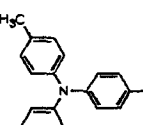
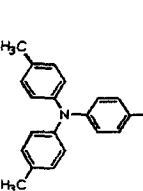
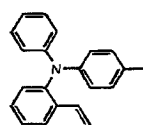
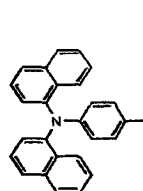
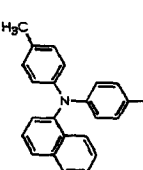
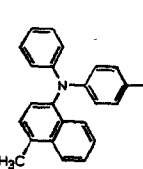
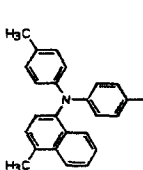
[0111] 式 [I']

[0112]



[0113] 其中,  $R^{77}$  和  $R^{78}$  将在下面的各表中具体说明, 这些表列举了  $R^{77}$  和  $R^{78}$  的各种不同组合。

[0114] 表 1

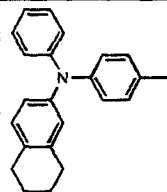
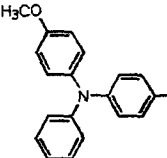
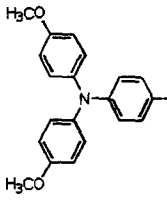
		$R^{78}$							
		$-CH_3$	$-C_2H_5$	$n-C_3H_7$	$i-C_3H_7$	$n-C_4H_9$	$i-C_4H_9$	$t-C_4H_9$	
[0115]	$R^{77}$		(20)-1	(20)-19	(20)-37	(20)-55	(20)-73	(20)-91	(20)-109
			(20)-2	(20)-20	(20)-38	(20)-56	(20)-74	(20)-92	(20)-110
			(20)-3	(20)-21	(20)-39	(20)-57	(20)-75	(20)-93	(20)-111
			(20)-4	(20)-22	(20)-40	(20)-58	(20)-76	(20)-94	(20)-112
			(20)-5	(20)-23	(20)-41	(20)-59	(20)-77	(20)-95	(20)-113
			(20)-6	(20)-24	(20)-42	(20)-60	(20)-78	(20)-96	(20)-114
			(20)-7	(20)-25	(20)-43	(20)-61	(20)-79	(20)-97	(20)-115
			(20)-8	(20)-26	(20)-44	(20)-62	(20)-80	(20)-98	(20)-116

[0116] 表 2









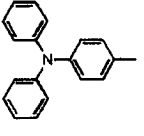
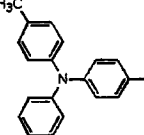
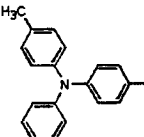
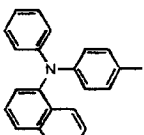
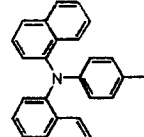
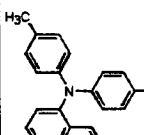
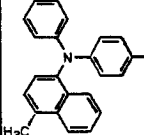
		R <sup>7b</sup>						
		-CH <sub>3</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	<i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
[0117]		(20)-9	(20)-27	(20)-45	(20)-63	(20)-81	(20)-99	(20)-117
		(20)-10	(20)-28	(20)-46	(20)-64	(20)-82	(20)-100	(20)-118
		(20)-11	(20)-29	(20)-47	(20)-65	(20)-83	(20)-101	(20)-119
		(20)-12	(20)-30	(20)-48	(20)-66	(20)-84	(20)-102	(20)-120
		(20)-13	(20)-31	(20)-49	(20)-67	(20)-85	(20)-103	(20)-121
		(20)-14	(20)-32	(20)-50	(20)-68	(20)-86	(20)-104	(20)-122
		(20)-15	(20)-33	(20)-51	(20)-69	(20)-87	(20)-105	(20)-123

[0118] 表 3

[0119]

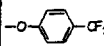






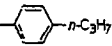
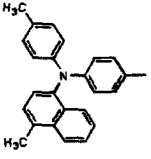
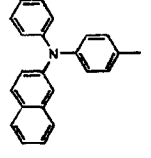
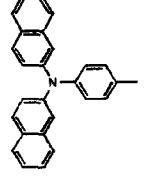
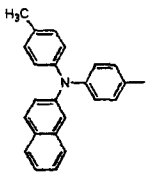
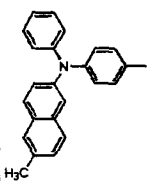
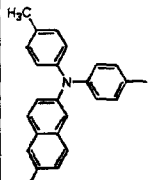
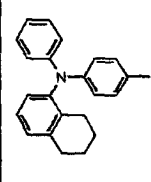
	$R^{78}$						
	$-\text{CH}_3$	$-\text{C}_2\text{H}_5$	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	$i\text{-C}_3\text{H}_7$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	$i\text{-C}_4\text{H}_9$	$t\text{-C}_4\text{H}_9$
	(20)-16	(20)-34	(20)-52	(20)-70	(20)-88	(20)-106	(20)-124
	(20)-17	(20)-35	(20)-53	(20)-71	(20)-89	(20)-107	(20)-125
	(20)-18	(20)-36	(20)-54	(20)-72	(20)-90	(20)-108	(20)-126

[0120] 表 4

		R <sup>7B</sup>							
									
[0121]		(21)-1	(21)-19	(21)-37	(21)-55	(21)-73	(21)-91	(21)-109	(21)-127
		(21)-2	(21)-20	(21)-38	(21)-56	(21)-74	(21)-92	(21)-110	(21)-128
		(21)-3	(21)-21	(21)-39	(21)-57	(21)-75	(21)-93	(21)-111	(21)-129
		(21)-4	(21)-22	(21)-40	(21)-58	(21)-76	(21)-94	(21)-112	(21)-130
		(21)-5	(21)-23	(21)-41	(21)-59	(21)-77	(21)-95	(21)-113	(21)-131
		(21)-6	(21)-24	(21)-42	(21)-60	(21)-78	(21)-96	(21)-114	(21)-132
		(21)-7	(21)-25	(21)-43	(21)-61	(21)-79	(21)-97	(21)-115	(21)-133

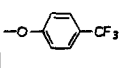
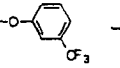





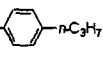
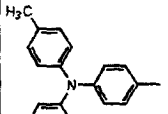
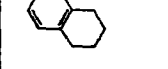
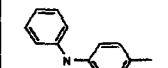
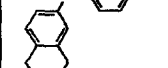
[0122] 表 5

[0123]

		R <sup>78</sup>							
									
R <sup>77</sup>		(21)-8	(21)-26	(21)-44	(21)-62	(21)-80	(21)-98	(21)-116	(21)-134
		(21)-9	(21)-27	(21)-45	(21)-63	(21)-81	(21)-99	(21)-117	(21)-135
		(21)-10	(21)-28	(21)-46	(21)-64	(21)-82	(21)-100	(21)-118	(21)-136
		(21)-11	(21)-29	(21)-47	(21)-65	(21)-83	(21)-101	(21)-119	(21)-137
		(21)-12	(21)-30	(21)-48	(21)-66	(21)-84	(21)-102	(21)-120	(21)-138
		(21)-13	(21)-31	(21)-49	(21)-67	(21)-85	(21)-103	(21)-121	(21)-139
		(21)-14	(21)-32	(21)-50	(21)-68	(21)-86	(21)-104	(21)-122	(21)-140

[0124] 表 6

[0125]

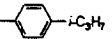
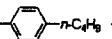
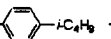
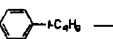
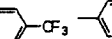
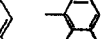
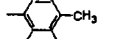

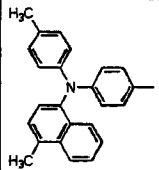
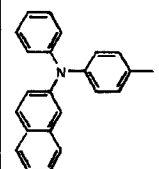
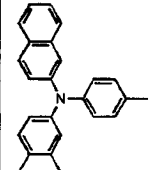
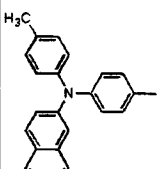
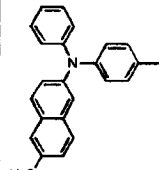
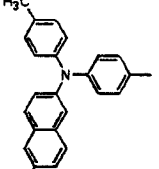
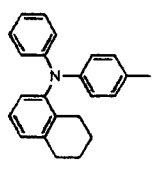
		R <sup>7B</sup>							
									
R <sup>77</sup>		(21)-15	(21)-33	(21)-51	(21)-69	(21)-87	(21)-105	(21)-123	(21)-141
		(21)-16	(21)-34	(21)-52	(21)-70	(21)-88	(21)-106	(21)-124	(21)-142
		(21)-17	(21)-35	(21)-53	(21)-71	(21)-89	(21)-107	(21)-125	(21)-143
		(21)-18	(21)-36	(21)-54	(21)-72	(21)-90	(21)-108	(21)-126	(21)-144

[0126] 表 7

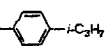
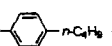
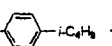
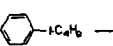
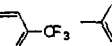
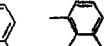
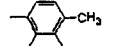

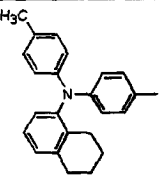
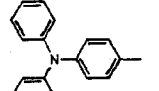
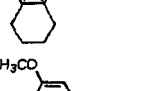
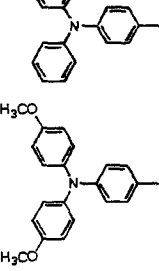
[0127]

		R <sup>78</sup>								
R <sup>77</sup>		(22)-1	(22)-19	(22)-37	(22)-55	(22)-73	(22)-91	(22)-109	(22)-127	
		(22)-2	(22)-20	(22)-38	(22)-56	(22)-74	(22)-92	(22)-110	(22)-128	
		(22)-3	(22)-21	(22)-39	(22)-57	(22)-75	(22)-93	(22)-111	(22)-129	
		(22)-4	(22)-22	(22)-40	(22)-58	(22)-76	(22)-94	(22)-112	(22)-130	
		(22)-5	(22)-23	(22)-41	(22)-59	(22)-77	(22)-95	(22)-113	(22)-131	
		(22)-6	(22)-24	(22)-42	(22)-60	(22)-78	(22)-96	(22)-114	(22)-132	
		(22)-7	(22)-25	(22)-43	(22)-61	(22)-79	(22)-97	(22)-115	(22)-133	


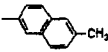


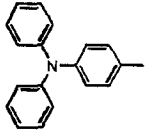
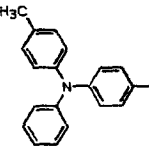
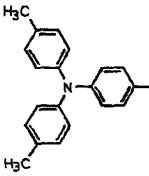
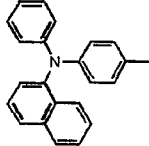
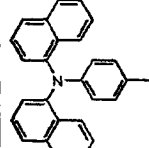
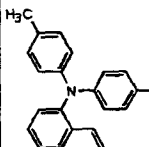
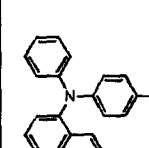
[0128] 表 8

		R <sup>78</sup>								
										
[0129]	R <sup>77</sup>		(22)-8	(22)-26	(22)-44	(22)-62	(22)-80	(22)-98	(22)-116	(22)-134
			(22)-9	(22)-27	(22)-45	(22)-63	(22)-81	(22)-99	(22)-117	(22)-135
			(22)-10	(22)-28	(22)-46	(22)-64	(22)-82	(22)-100	(22)-118	(22)-136
			(22)-11	(22)-29	(22)-47	(22)-65	(22)-83	(22)-101	(22)-119	(22)-137
			(22)-12	(22)-30	(22)-48	(22)-66	(22)-84	(22)-102	(22)-120	(22)-138
			(22)-13	(22)-31	(22)-49	(22)-67	(22)-85	(22)-103	(22)-121	(22)-139
			(22)-14	(22)-32	(22)-50	(22)-68	(22)-86	(22)-104	(22)-122	(22)-140

[0130] 表 9

		R <sup>78</sup>								
										
[0131]	R <sup>77</sup>		(22)-15	(22)-33	(22)-51	(22)-69	(22)-87	(22)-105	(22)-123	(22)-141
			(22)-16	(22)-34	(22)-52	(22)-70	(22)-88	(22)-106	(22)-124	(22)-142
			(22)-17	(22)-35	(22)-53	(22)-71	(22)-89	(22)-107	(22)-125	(22)-143
			(22)-18	(22)-36	(22)-54	(22)-72	(22)-90	(22)-108	(22)-126	(22)-144

[0132] 表 10

		R <sup>78</sup>							
						-OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	-O( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )
[0133]		(23)-1	(23)-19	(23)-37	(23)-55	(23)-73	(23)-91	(23)-109	(23)-127
		(23)-2	(23)-20	(23)-38	(23)-56	(23)-74	(23)-92	(23)-110	(23)-128
		(23)-3	(23)-21	(23)-39	(23)-57	(23)-75	(23)-93	(23)-111	(23)-129
		(23)-4	(23)-22	(23)-40	(23)-58	(23)-76	(23)-94	(23)-112	(23)-130
		(23)-5	(23)-23	(23)-41	(23)-59	(23)-77	(23)-95	(23)-113	(23)-131
		(23)-6	(23)-24	(23)-42	(23)-60	(23)-78	(23)-96	(23)-114	(23)-132
		(23)-7	(23)-25	(23)-43	(23)-61	(23)-79	(23)-97	(23)-115	(23)-133





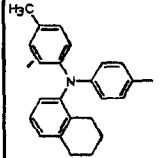
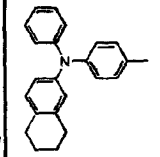
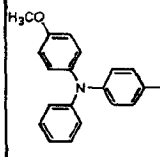
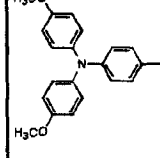
[0134] 表 11

[0135]

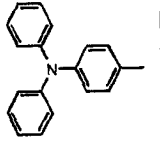
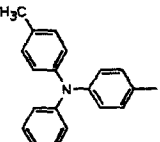
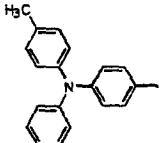
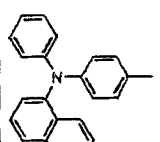
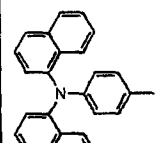
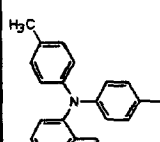
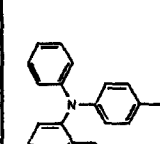
	R <sup>78</sup>							
					-OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	-O( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )
	(23)-8	(23)-26	(23)-44	(23)-62	(23)-80	(23)-98	(23)-116	(23)-134
	(23)-9	(23)-27	(23)-45	(23)-63	(23)-81	(23)-99	(23)-117	(23)-135
	(23)-10	(23)-28	(23)-46	(23)-64	(23)-82	(23)-100	(23)-118	(23)-136
R <sup>77</sup>	(23)-11	(23)-29	(23)-47	(23)-65	(23)-83	(23)-101	(23)-119	(23)-137
	(23)-12	(23)-30	(23)-48	(23)-66	(23)-84	(23)-102	(23)-120	(23)-138
	(23)-13	(23)-31	(23)-49	(23)-67	(23)-85	(23)-103	(23)-121	(23)-139
	(23)-14	(23)-32	(23)-50	(23)-68	(23)-86	(23)-104	(23)-122	(23)-140

[0136] 表 12

[0137]






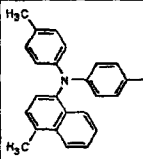
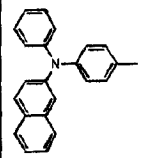
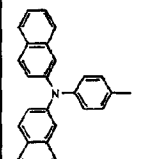
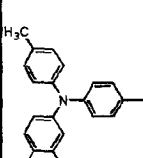
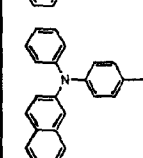
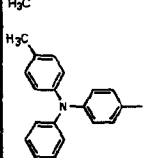
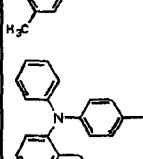
R <sup>77</sup>	R <sup>78</sup>							
					-OCH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O( <i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )	-O( <i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )
	(23)-15	(23)-33	(23)-51	(23)-69	(23)-87	(23)-105	(23)-123	(23)-141
	(23)-16	(23)-34	(23)-52	(23)-70	(23)-88	(23)-106	(23)-124	(23)-142
	(23)-17	(23)-35	(23)-53	(23)-71	(23)-89	(23)-107	(23)-125	(23)-143
	(23)-18	(23)-36	(23)-54	(23)-72	(23)-90	(23)-108	(23)-126	(23)-144

[0138] 表 13

		$R^{7B}$							
		$-O(n-C_4H_9)$	$-O(i-C_4H_9)$	$-O(t-C_4H_9)$	$-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	$-O-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$	$-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_2\text{H}_5$	$-O-\text{C}_6\text{H}_4-n\text{-C}_3\text{H}_7$	
[0139]		(24)-1	(24)-19	(24)-37	(24)-55	(24)-73	(24)-91	(24)-109	(24)-127
		(24)-2	(24)-20	(24)-38	(24)-56	(24)-74	(24)-92	(24)-110	(24)-128
		(24)-3	(24)-21	(24)-39	(24)-57	(24)-75	(24)-93	(24)-111	(24)-129
		(24)-4	(24)-22	(24)-40	(24)-58	(24)-76	(24)-94	(24)-112	(24)-130
		(24)-5	(24)-23	(24)-41	(24)-59	(24)-77	(24)-95	(24)-113	(24)-131
		(24)-6	(24)-24	(24)-42	(24)-60	(24)-78	(24)-96	(24)-114	(24)-132
		(24)-7	(24)-25	(24)-43	(24)-61	(24)-79	(24)-97	(24)-115	(24)-133






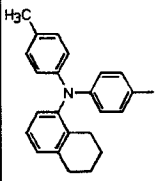
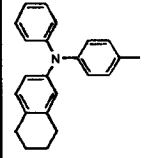
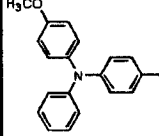
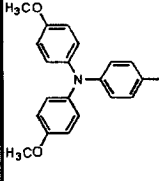
[0140] 表 14

[0141]

		R <sup>78</sup>							
		-O( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	-O( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	-O( <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	-O- 	-O-  -CH <sub>3</sub>	-O- 	-O-  -C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-O-  -n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>
R <sup>77</sup>		(24)-8	(24)-26	(24)-44	(24)-62	(24)-80	(24)-98	(24)-116	(24)-134
		(24)-9	(24)-27	(24)-45	(24)-63	(24)-81	(24)-99	(24)-117	(24)-135
		(24)-10	(24)-28	(24)-46	(24)-64	(24)-82	(24)-100	(24)-118	(24)-136
		(24)-11	(24)-29	(24)-47	(24)-65	(24)-83	(24)-101	(24)-119	(24)-137
		(24)-12	(24)-30	(24)-48	(24)-66	(24)-84	(24)-102	(24)-120	(24)-138
		(24)-13	(24)-31	(24)-49	(24)-67	(24)-85	(24)-103	(24)-121	(24)-139
		(24)-14	(24)-32	(24)-50	(24)-68	(24)-86	(24)-104	(24)-122	(24)-140

[0142] 表 15

[0143]

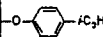
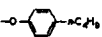
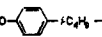
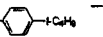


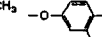
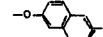
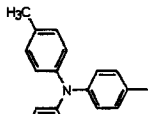
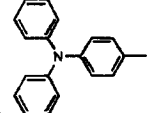
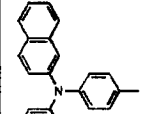
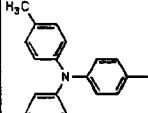
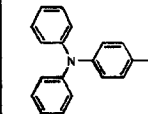
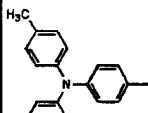
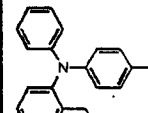
		R <sup>78</sup>							
		-O( <i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	-O( <i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	-O( <i>t</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> )	-O- 	-O- 	-O- 	-O- 	-O- 
R <sup>77</sup>		(24)-15	(24)-33	(24)-51	(24)-69	(24)-87	(24)-105	(24)-123	(24)-141
		(24)-16	(24)-34	(24)-52	(24)-70	(24)-88	(24)-106	(24)-124	(24)-142
		(24)-17	(24)-35	(24)-53	(24)-71	(24)-89	(24)-107	(24)-125	(24)-143
		(24)-18	(24)-36	(24)-54	(24)-72	(24)-90	(24)-108	(24)-126	(24)-144

[0144] 表 16

		R <sup>78</sup>							
[0145]		(25)-1	(25)-19	(25)-37	(25)-55	(25)-73	(25)-91	(25)-109	(25)-127
		(25)-2	(25)-20	(25)-38	(25)-56	(25)-74	(25)-92	(25)-110	(25)-128
		(25)-3	(25)-21	(25)-39	(25)-57	(25)-75	(25)-93	(25)-111	(25)-129
		(25)-4	(25)-22	(25)-40	(25)-58	(25)-76	(25)-94	(25)-112	(25)-130
		(25)-5	(25)-23	(25)-41	(25)-59	(25)-77	(25)-95	(25)-113	(25)-131
		(25)-6	(25)-24	(25)-42	(25)-60	(25)-78	(25)-96	(25)-114	(25)-132
		(25)-7	(25)-25	(25)-43	(25)-61	(25)-79	(25)-97	(25)-115	(25)-133

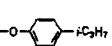
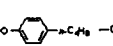
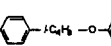
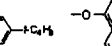
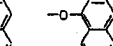
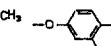
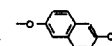

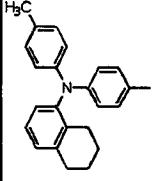
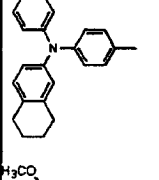
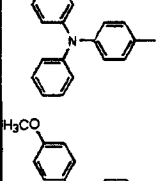
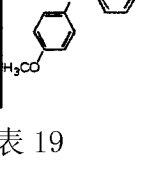
[0146] 表 17

[0147]

		R <sup>78</sup>							
									
R <sup>77</sup>		(25)-8	(25)-26	(25)-44	(25)-62	(25)-80	(25)-98	(25)-116	(25)-134
		(25)-9	(25)-27	(25)-45	(25)-63	(25)-81	(25)-99	(25)-117	(25)-135
		(25)-10	(25)-28	(25)-46	(25)-64	(25)-82	(25)-100	(25)-118	(25)-136
		(25)-11	(25)-29	(25)-47	(25)-65	(25)-83	(25)-101	(25)-119	(25)-137
		(25)-12	(25)-30	(25)-48	(25)-66	(25)-84	(25)-102	(25)-120	(25)-138
		(25)-13	(25)-31	(25)-49	(25)-67	(25)-85	(25)-103	(25)-121	(25)-139
		(25)-14	(25)-32	(25)-50	(25)-68	(25)-86	(25)-104	(25)-122	(25)-140

[0148] 表 18

[0149]

		R <sup>78</sup>							
									
R <sup>77</sup>		(25)-15	(25)-33	(25)-51	(25)-69	(25)-87	(25)-105	(25)-123	(25)-141
		(25)-16	(25)-34	(25)-52	(25)-70	(25)-88	(25)-106	(25)-124	(25)-142
		(25)-17	(25)-35	(25)-53	(25)-71	(25)-89	(25)-107	(25)-125	(25)-143
		(25)-18	(25)-36	(25)-54	(25)-72	(25)-90	(25)-108	(25)-126	(25)-144

[0150] 表 19

[0151]


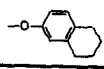
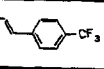
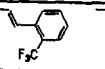
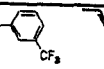

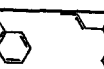
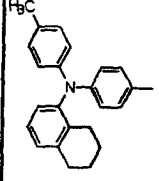
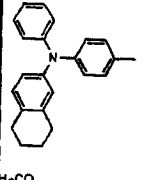
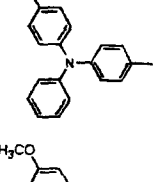
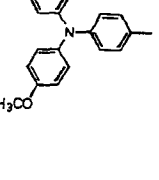
		R <sup>78</sup>							
R <sup>77</sup>		(26)-1	(26)-19	(26)-37	(26)-55	(26)-73	(26)-91	(26)-109	(26)-127
		(26)-2	(26)-20	(26)-38	(26)-56	(26)-74	(26)-92	(26)-110	(26)-128
		(26)-3	(26)-21	(26)-39	(26)-57	(26)-75	(26)-93	(26)-111	(26)-129
		(26)-4	(26)-22	(26)-40	(26)-58	(26)-76	(26)-94	(26)-112	(26)-130
		(26)-5	(26)-23	(26)-41	(26)-59	(26)-77	(26)-95	(26)-113	(26)-131
		(26)-6	(26)-24	(26)-42	(26)-60	(26)-78	(26)-96	(26)-114	(26)-132
		(26)-7	(26)-25	(26)-43	(26)-61	(26)-79	(26)-97	(26)-115	(26)-133

[0152] 表 20

		$R^{7B}$								
[0153]	$R^{77}$		(26)-8	(26)-26	(26)-44	(26)-62	(26)-80	(26)-98	(26)-116	(26)-134
			(26)-9	(26)-27	(26)-45	(26)-63	(26)-81	(26)-99	(26)-117	(26)-135
			(26)-10	(26)-28	(26)-46	(26)-64	(26)-82	(26)-100	(26)-118	(26)-136
			(26)-11	(26)-29	(26)-47	(26)-65	(26)-83	(26)-101	(26)-119	(26)-137
			(26)-12	(26)-30	(26)-48	(26)-66	(26)-84	(26)-102	(26)-120	(26)-138
			(26)-13	(26)-31	(26)-49	(26)-67	(26)-85	(26)-103	(26)-121	(26)-139
			(26)-14	(26)-32	(26)-50	(26)-68	(26)-86	(26)-104	(26)-122	(26)-140

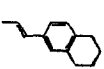
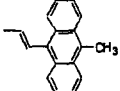
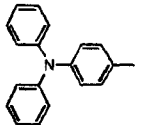
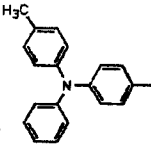
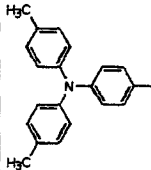
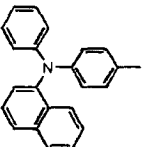
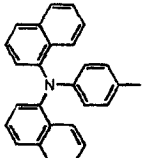
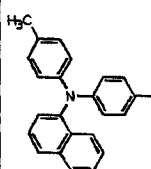
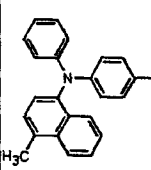
[0154] 表 21

[0155]

		R <sup>78</sup>							
									
R <sup>77</sup>		(26)-15	(26)-33	(26)-51	(26)-69	(26)-87	(26)-105	(26)-123	(26)-141
		(26)-16	(26)-34	(26)-52	(26)-70	(26)-88	(26)-106	(26)-124	(26)-142
		(26)-17	(26)-35	(26)-53	(26)-71	(26)-89	(26)-107	(26)-125	(26)-143
		(26)-18	(26)-36	(26)-54	(26)-72	(26)-90	(26)-108	(26)-126	(26)-144

[0156] 表 22

[0157]

		R <sup>78</sup>	
			
R <sup>77</sup>		(27)-1	(27)-19
		(27)-2	(27)-20
		(27)-3	(27)-21
		(27)-4	(27)-22
		(27)-5	(27)-23
		(27)-6	(27)-24
		(27)-7	(27)-25

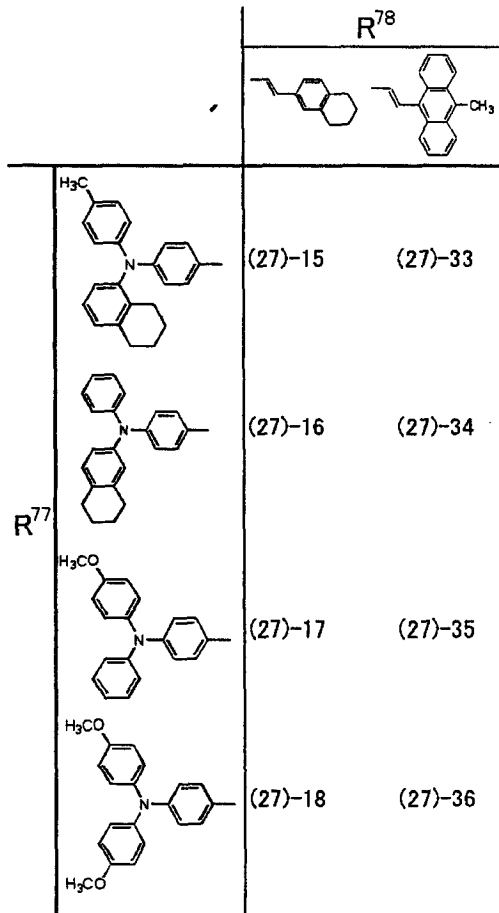
[0158] 表 23

		R <sup>76</sup>	
R <sup>77</sup>		(27)-8	(27)-26
		(27)-9	(27)-27
		(27)-10	(27)-28
		(27)-11	(27)-29
		(27)-12	(27)-30
		(27)-13	(27)-31
		(27)-14	(27)-32

[0159]

[0160] 表 24

[0161]

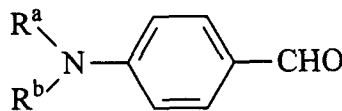


[0162] 除了本发明化合物之外,用于形成本发明的有机电致发光器件的材料实例包括空穴输送材料(例如,芳胺等),电子输送材料(例如,Alq<sub>3</sub>、吡唑啉等),和通常用作红光发射掺杂剂的系列化合物(DCM和它的类似化合物、卟啉、酞菁、蒽化合物、尼罗红、squalilium化合物等)。

[0163] 作为高收率制备本发明化合物的方法,本发明也提供了用于制备式[A],特别是式[I]、[II]或[III]所代表的氨基苯乙烯基萘化合物的方法,该方法包括将下式[B],特别是下式[IV]所代表的氨基苯甲醛与下式[C],特别是下式[V]所代表的膦酸酯以及下式[D],特别是下式[VI]所代表的磷中的至少一种化合物进行缩合:

[0164] 式[B]

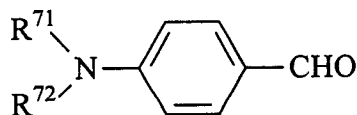
[0165]



[0166] 其中, R<sup>a</sup>和R<sup>b</sup>具有与上面所定义的不同含义。

[0167] 式[IV]

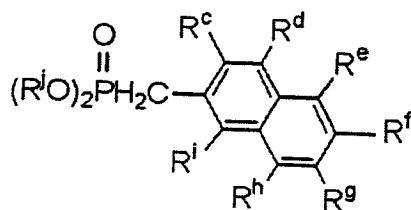
[0168]



[0169] 其中, R<sup>71</sup>和R<sup>72</sup>分别代表相应于R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>、R<sup>23</sup>或R<sup>24</sup>的芳基。

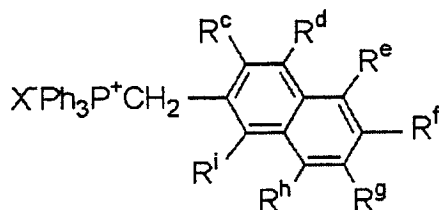
[0170] 式 [C]

[0171]



[0172] 式 [D]

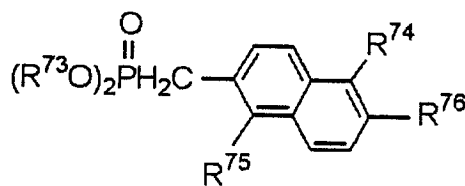
[0173]



[0174] 其中,  $R^j$  代表烷基,  $R^c, R^d, R^e, R^f, R^g, R^h$  或  $R^i$  具有与上面所定义的不同含义,  $X$  代表卤原子。

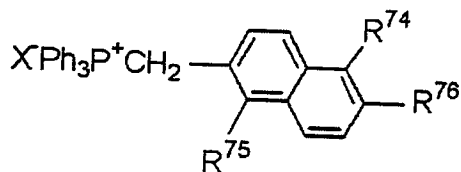
[0175] 式 [V]

[0176]



[0177] 式 [VI]

[0178]



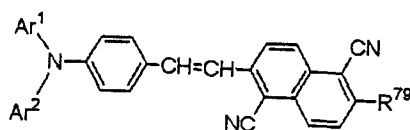
[0179] 其中,  $R^{73}$  代表烷基, 优选具有 1-4 个碳原子的饱和烷基,  $R^{74}$  和  $R^{75}$  分别代表相应于  $R^3, R^4, R^{13}, R^{14}, R^{25}$  或  $R^{26}$  的基团,  $R^{76}$  代表相应于  $R^5, R^{15}$  或  $R^{27}$  的基团,  $X$  代表卤原子。

[0180] 在根据本发明方法制备氨基苯乙烯基萘化合物的具体实施方案中, 可通过魏悌息-霍纳尔反应 (Wittig-Horner reaction) 或魏悌息反应 (Wittig reaction) 进行缩合, 在溶剂中用碱处理磷酸酯和 / 或磷以形成负碳离子, 然后使碳负离子与氨基苯甲醛, 特别是 4-(N, N-二芳基氨基) 苯甲醛缩合。

[0181] 例如, 为得到下式 (28) 所代表的氨基苯乙烯基萘化合物:

[0182] 式 (28)

[0183]



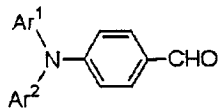
[0184] 其中,  $Ar^1$  和  $Ar^2$  各自与上面定义的  $R^1, R^2, R^{11}, R^{12}, R^{23}$  或  $R^{24}$  相同,  $R^{79}$  与上面定义

的  $R^5$ 、 $R^{15}$  或  $R^{27}$  相同。

[0185] 将下式 (29) 所代表的 4-(N,N-二芳基氨基) 苯甲醛与下式 (30) 所代表的膦酸酯以及下式 (31) 所代表的磷中的至少一种化合物进行缩合。

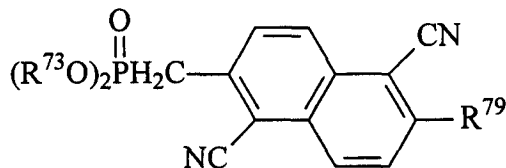
[0186] 式 (29)

[0187]



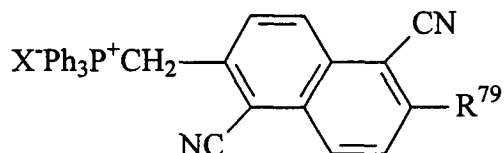
[0188] 式 (30)

[0189]



[0190] 式 (31)

[0191]

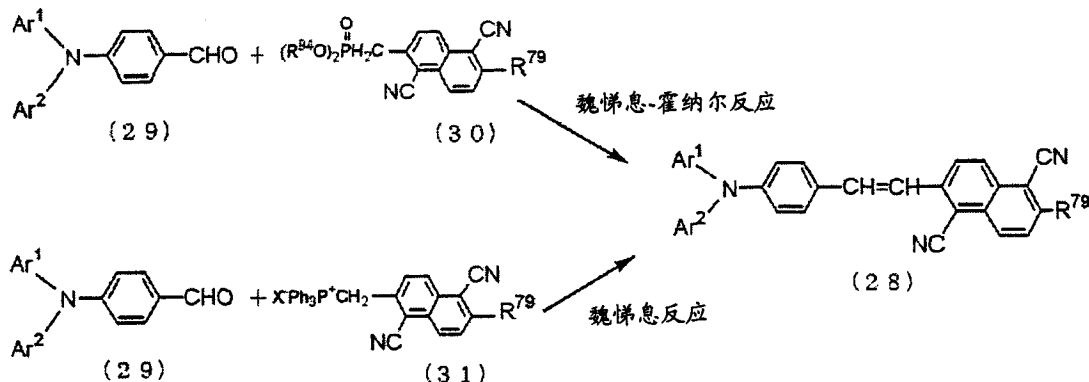


[0192] 其中,  $Ar^1$ 、 $Ar^2$ 、 $R^{79}$  和  $X$  具有与上面所定义的不同含义。

[0193] 现以流程图来表示上面的反应,例如,可通过下面的反应流程图 1 说明上述反应。

[0194] 反应流程图 1

[0195]



[0196] 该反应首先在适当溶剂中用碱处理式 (30) 化合物和 / 或式 (31) 化合物以产生碳负离子。然后将这些碳负离子与式 (29) 的醛进行缩合,使反应完成。作为碱与溶剂结合的实例,本申请中提到了以下结合。

[0197] 氢氧化钠 / 水、碳酸钠 / 水、碳酸钾 / 水、乙醇钠 / 乙醇或二甲基甲酰胺、甲醇钠 / 甲醇-乙醚混合溶剂或二甲基甲酰胺、三乙胺 / 乙醇或二甘醇二甲醚或氯仿或硝基甲烷、吡啶 / 二氯甲烷或硝基甲烷、1,5-二氮杂双环 [4.3.0] 壬-5-烯 / 二甲基亚砜、叔丁醇钾 / 二甲基亚砜或四氢呋喃或苯或二甲基甲酰胺、苯基锂 / 乙醚或四氢呋喃、叔丁基锂 / 乙醚或四氢呋喃、氨基钠 / 氨、氢化钠 / 二甲基甲酰胺或四氢呋喃、和三乙基钠 / 乙醚或四氢呋喃。

[0198] 由于该反应在相对低的温度下 ( $-30^{\circ}\text{C}$  -  $30^{\circ}\text{C}$ ) 进行且是选择性的,目标产物可以

容易的通过色谱法提纯,而且由于式 (28) 所代表的本发明化合物具有高结晶性,因而可通过重结晶进一步提高其纯度。虽然对重结晶的方法没有特别的限定,但可按照如下方法方便地进行重结晶:首先将化合物溶解在丙酮中,然后向所得溶液中添加己烷或者首先通过加热将化合物溶解在甲苯中,浓缩该制备液,然后冷却所得浓缩液。该反应需在常压下进行 3 至 24 小时。

[0199] 通过本发明的制备方法,可得到式 (5)-(17) 所代表的氨基苯乙烯基萘化合物,特别是表 1-表 24 中列出的氨基苯乙烯基萘化合物。

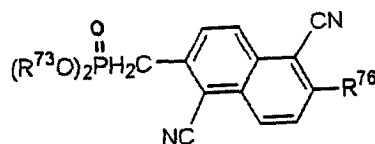
[0200] 本发明也提供了适合作为本发明化合物的合成中间体的各种化合物。

[0201] 具体来说,上述化合物包括式 [C],特别是式 [V] 所代表的磷酸酯和式 [D],特别是式 [VI] 所代表的磷,它们可用作式 [A],特别是式 [I]、[II] 或 [III] 所代表的氨基苯乙烯基萘化合物的合成中间体。

[0202] 下式 (18) 或 (19) 具体地代表该合成中间体(下文称为“本发明的合成中间体 1”)。

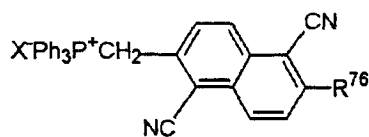
[0203] 式 (18)

[0204]



[0205] 式 (19)

[0206]



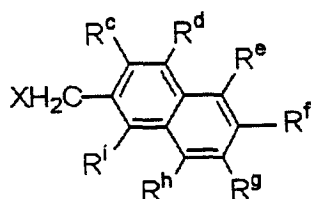
[0207] 其中,  $R^{73}$ 、 $R^{76}$  和 X 具有与上面所定义的不同含义。

[0208] 本发明的合成中间体 1 源自作为前体的合成中间体 2,该合成中间体 2 将在下文中描述。

[0209] 可通过使下述式 [E],特别是式 [VII] 所代表的卤代芳基化合物与下述式 [F],特别是式 [VIII] 所代表的三烷基亚磷酸酯或三苯膦 ( $PPh_3$ ) 反应以得到作为合成中间体的式 [C],特别是式 [V] [例如,式 (18)] 所代表的磷酸酯或式 [D],特别是式 [VI] [例如,式 (19)] 所代表的磷。该反应可在常压,  $120^{\circ}C$  至  $160^{\circ}C$  的无溶剂条件下或在沸点为  $120^{\circ}C$  或更高的诸如二甲苯的溶剂条件下,或在过量的三烷基亚磷酸酯条件下进行 30 分钟至 24 小时。

[0210] 式 [E]

[0211]



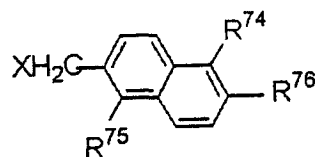
[0212] 式 [F]

[0213]  $P(OR^i)_3$

[0214] 其中,  $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$ 、 $R^g$ 、 $R^h$ 、 $R^i$  和 X 具有与上面所定义的不同含义,  $R^j$  代表烷基。

[0215] 式 [VII]

[0216]



[0217] 其中,  $R^{74}$  和  $R^{75}$  可相同或不同,  $R^{74}$  和  $R^{75}$  之一代表氢原子、氰基、硝基、三氟甲基或卤原子,  $R^{74}$  和  $R^{75}$  中另一基团代表氢原子、氰基、硝基、三氟甲基或卤原子;  $R^{76}$  代表取代或未取代、饱和或不饱和烃基 (尤其是具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基), 取代或未取代脂环烃基, 取代或未取代芳基, 取代或未取代烷氧基, 取代或未取代脂环烃氧基, 或取代或未取代芳族烃氧基; X 代表卤原子。

[0218] 式 [VIII]

[0219]  $P(OR^{73})_3$

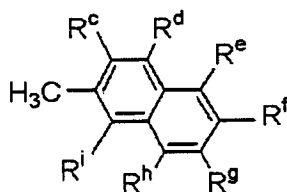
[0220] 其中,  $R^{73}$  代表烃基, 尤其是具有 1-4 个碳原子的饱和或不饱和烃基。

[0221] 本发明也提供了式 [E], 特别是式 [VII] 所代表的卤代芳基化合物 (下文称为“本发明的合成中间体 2”) 作为合成中间体 1 的合成中间体。

[0222] 可通过使下式 [G], 特别是式 [IX] 所代表的萘化合物与下式 [H] 所代表的 N- 卤代琥珀酰亚胺在光照下反应以得到本发明的合成中间体 2。例如, 它们可通过使用诸如高压汞灯、低压汞灯、氙灯、卤灯、日光或荧光灯的光源, 在常压、20-120°C 及诸如四氯化碳、氯仿、苯或氯苯的溶剂条件下反应 30 至 48 小时。

[0223] 式 [G]

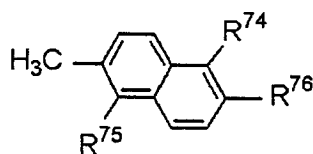
[0224]



[0225] 其中,  $R^c$ 、 $R^d$ 、 $R^e$ 、 $R^f$ 、 $R^g$ 、 $R^h$  和  $R^i$  具有与上面所定义的不同含义。

[0226] 式 [IX]

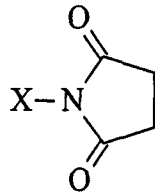
[0227]



[0228] 其中,  $R^{74}$  和  $R^{75}$  可相同或不同,  $R^{74}$  和  $R^{75}$  之一代表氢原子、氰基、硝基、三氟甲基或卤原子,  $R^{74}$  和  $R^{75}$  中另一基团代表氢原子、氰基、硝基、三氟甲基或卤原子;  $R^{76}$  代表取代或未取代、饱和或不饱和烃基 (尤其是具有 1-6 个碳原子的饱和或不饱和烃基), 取代或未取代脂环烃基, 取代或未取代芳基, 取代或未取代烷氧基, 取代或未取代脂环烃氧基, 或取代或未取代芳族烃氧基。

[0229] 式 [H]

[0230]

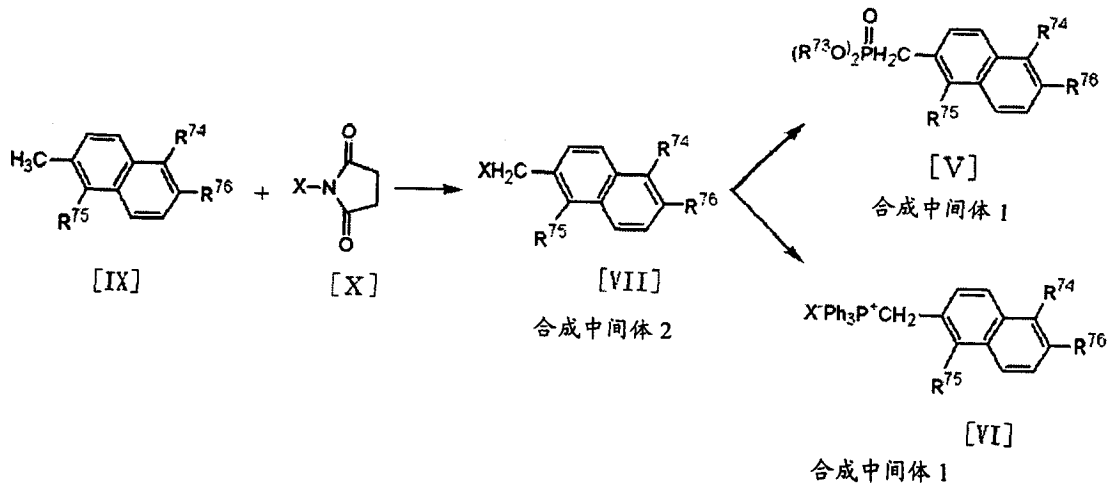


[0231] 其中, X 代表卤原子。

[0232] 例如下面的反应流程图 2 表示了得到上述的各合成中间体 1 和 2 的反应:

[0233] 反应流程图 2

[0234]



[0235] 图 1- 图 6 分别表示本发明不同实施方案的有机电致发光器件。

[0236] 图 1 表示底部发射有机电致发光器件 A, 其中发射光线 20 透过阳极 2 传输, 且通过阴极 3 反射获得的光也作为发射光 20。图 2 表示表面发射有机电致发光器件 B, 其中通过阳极 2 反射获得的光也作为透过薄的阴极 3 的发射光 20, 且可从保护层 4 的侧面观察到发射光 20。

[0237] 在每张附图中, 数字 1 表示用于形成有机电致发光器件的基底, 可以使用玻璃、塑料或任何其它适合的材料。当有机电致发光器件与另一显示器件结合使用时, 上述器件可共用一个基底。在图 1 中, 阳极 2 是透明电极, 可使用 ITO( 铟锡氧化物 )、 $\text{SnO}_2$  等。

[0238] 在每个图 1 和图 2 中, 有机发光层 5 包含作为发光材料的上述本发明的氨基苯乙烯基萘化合物。对于用于获得发射光 20 的发光层 5 的多层结构, 可以使用各种公知的结构。正如下文将要描述的, 形成空穴输送层或电子输送层的材料的结构具有发光性能, 例如, 可以使用具有相互以薄膜叠加的这些输送层的结构。

[0239] 另外, 本发明并不禁止空穴输送层和 / 或电子输送层使用如下结构: 通过相互叠加的多种材料的薄膜形成的结构, 或者通过混合多种材料获得的组合物薄膜形成的结构, 用以在本发明目的可接受的范围内改进其电子输送性能。为了改进发光性能, 还可使用至少一种荧光材料以得到在空穴输送层和电子输送层之间具有荧光材料的薄膜的结构, 或得到在空穴输送层和 / 或电子输送层中混合有荧光材料的结构。在这些情况下, 用于控制空穴或电子输送的薄膜也可以包含在多层结构中。

[0240] 由于式 [A], 特别是式 [I]、[II] 或 [III] 所代表的氨基苯乙烯基萘化合物同时具有电子输送能力和空穴输送能力, 因此该化合物在有机电致发光器件结构中可与电子输送材料一起用作混合发光层或与空穴输送材料一起用作混合发光层。另外, 含有该化合物的

混合层可被用作具有如下结构的发光材料,即该结构中的混合层介于电子输送层和空穴输送层之间。

[0241] 图 1 和图 2 分别图示了阴极 3。其作为电极材料,可以使用诸如锂,镁或钙的活性金属与诸如金属银,铝或铟的合金或叠层结构。在发射型有机电致发光器件中,可通过调整它的阴极厚度来得到与其使用目的相匹配的光反射能力。在图 1 或图 2 中,保护膜 4 具有密封性,可通过形成这种结构即覆盖整个有机电致发光器件的方式来提高其效果。可使用任何适合的材料以维持其气密性。

[0242] 在本发明的有机电致发光器件中,其有机层可为具有相互叠加的空穴输送层和电子输送层的有机多层结构(单异质结构),并且作为形成空穴输送层或电子输送层的材料,可以使用含氨基苯乙烯基萘化合物的混合层。或者,有机层可以是具有相互叠加的空穴输送层、发光层和电子输送层的有机多层结构(双异质结构),并且作为形成发光层的材料,可以使用含氨基苯乙烯基萘化合物的混合层。

[0243] 具有上述有机多层结构,根据本发明其它实施方案的有机电致发光器件将分别在下文中描述。图 3 示例了单异质结构的底部发射的有机电致发光器件 C,其具有在透光基底 1 上由相互叠加的透光阳极 2、有机层 5a 和阴极 3 所构成的多层结构。有机层 5a 由空穴输送层 6 和电子输送层 7 组成。上述多层结构由保护层 4 密封。

[0244] 在如图 3 所示省略发光层的层结构情况下,预定波长的发射光 20 是从空穴输送层 6 和电子输送层 7 之间的界面产生的。可从基底 1 的侧面观察到发射光。

[0245] 另一方面,图 4 图示了双异质结构的底部发射有机电致发光器件 D,其具有在透光基底 1 上由相互叠加的透光阳极 2、有机层 5b 和阴极 3 所构成的多层结构。有机层 5b 由空穴输送层 10、发光层 11 和电子输送层 12 组成。上述多层结构由保护层 4 密封。

[0246] 当在图 4 所示的有机电致发光器 D 的阳极 2 和阴极 3 之间施加直流电压时,从阳极 2 注入的空穴和从阴极 3 注入的电子分别通过空穴输送层 10 和电子输送层 12 到达发光层 11。结果,在发光层 11 上发生电子与空穴的再结合从而形成单线态空穴电子对,由此产生预定波长的发射光。

[0247] 在上述各有机电致发光器件 C、D 中,可使用诸如玻璃或塑料的透光材料作为所需的基底 1。当该有机电致发光器件与另一显示器件结合使用时,或者当图 3 或图 4 所示的多个多层结构以矩阵形式排列时,例如可以使用共同的基底。另外,器件 C 和 D 可分别采用发射型结构或反射型结构。

[0248] 阳极 2 为透明电极,可使用 ITO、SnO<sub>2</sub> 等。可在阳极 2 和空穴输送层 6(或空穴输送层 10)之间放置由有机材料或有机金属化合物制成的薄膜以改进电荷的注入效率。当保护层 4 是由诸如金属的导电性材料构成时,可在阳极 2 的侧壁上分别施加绝缘膜。

[0249] 在有机电致发光器件 C 中,有机层 5a 由相互叠加的空穴输送层 6 和电子输送层 7 组成。可将上述氨基苯乙烯基萘化合物加入到这些输送层中的某一个或两个中,使它们转换为发光的空穴输送层 6 和/或发光的电子输送层 7。另一方面,在有机电致发光器件 D 中,有机层 5b 由相互叠加的空穴输送层 10、含有上述氨基苯乙烯基萘化合物的发光层 11 和电子输送层 12 构成。除了这种叠加结构之外,有机层 5b 可以采取多种其它叠加结构。例如,可将空穴输送层和电子输送层之一或全部改变为发光的输送层。

[0250] 另外,每一空穴输送层可由多种相互叠加在层中的空穴输送材料构成,以得到空

穴输送能力改进的空穴输送层。

[0251] 在有机电致发光器件 C 中,发光层可以是发光的电子输送层 7,然而取决于电源 8 施加的电压,可从空穴输送层 6 或它的界面发光。在有机电致发光器件 D 中,发光层除了层 11 之外也可以是电子输送层 12 或空穴输送层 10。然而,为改进发光性能,需要采用这样一种结构,即将使用至少一种荧光材料的发光层 11 置于空穴输送层和电子输送层之间。或者,将有机层构造为如下结构,即将荧光材料掺合到空穴输送层和电子输送层之一或全部。在每种结构中,其多层结构可包括一种有助于控制空穴或电子输送的薄膜(例如,空穴阻隔层,空穴电子对产生层等)以改进光发射效率。

[0252] 作为用于各阴极 3 的材料,可以使用诸如锂、镁或钙的活性金属和诸如金属银、铝或铟的合金。或者,可以使用叠加结构的这些金属。通过选择所需阴极的厚度和材料,可以制造适于特定应用的有机电致发光器件。

[0253] 保护层 4 的作用是作为密封膜。通过该结构提供覆盖全部有机电致发光器件的保护层,改进了电荷注入效率和光发射效率。对于保持有机电致发光器件的气密性,可选自任何适合的材料用于保护层 4,包括铝、金、铬等的单一金属和合金。

[0254] 图 5 表示单异质结构的表面发射有机电致发光器件 E,其具有在基底 1 上相互叠加的阳极 2、有机层 5c 和透明或半透明的阴极 3 构成的多层结构。有机层 5c 由空穴输送层 6 和电子输送层 7 组成。该多层结构由保护层 4 密封。在该实施方案中,预定波长的发射光 20 是从空穴输送层 6 和电子输送层 7 之间的界面产生,且可从阴极 3 或保护层 4 的侧面观察到发射光。

[0255] 图 6 表示表面发射的有机电致发光器件 F,其具有由在基底 1 上相互叠加的阳极 2、有机层 5d 和透明或半透明的阴极 3 构成的多层结构。有机层 5d 由空穴注入层 9、空穴输送层 10、发光层 11 和电子输送层 12 组成。该多层结构由保护层 4 密封。与图 4 所示的有机电致发光器件相似,在该有机电致发光器件的发光层 11 上也发生电子与空穴的再结合以形成空穴电子对,由此产生预定波长的发射光。

[0256] 在每个有机电致发光器件 E 和 F 中,可以使用所需的诸如银、金、铝、铬、铟等或它们的合金的光反射材料构成基底 1。当该有机电致发光器件与另一显示器件结合使用时,或者当图 5 或图 6 所示的多个多层结构以矩阵形式排列时,可以使用共同的基底。

[0257] 另一方面,由于基底 1 上的阳极 2 为反射性电极,因此可以使用银、金、铝、铬、铟或它们的合金等。还可以是通过同样的叠加使用 ITO 等。考虑到成膜性和反射性,该阳极厚度优选确定为 50nm 或更大,但不超过 200nm。当使用上述阳极时,基底 1 的材料并不限于上述的光反射材料,也可以使用诸如玻璃的透明或半透明材料。

[0258] 如图 6 所示,空穴注入层 9 是由无机材料制成。可在阳极 2 和空穴输送层 10(或空穴输送层 6)之间放置有机材料或有机金属化合物,以改进电荷的注入效率。当保护层 4 是由诸如金属的导电材料构成时,可在阳极 2 的侧壁上分别施加绝缘膜用于绝缘分离。

[0259] 在有机电致发光器件 E 中,有机层 5c 是由相互叠加的空穴输送层 6 和电子输送层 7 构成的。可将含有上述氨基苯乙烯基萘化合物的该输送层之一或全部作为混合层,从而形成发光的空穴输送层 6 和 / 或电子输送层 7。在有机电致发光器件 F 中,有机层 5d 是由相互叠加的空穴输送层 10、混合上述氨基苯乙烯基萘化合物形成的发光层 11 和电子输送层 12 构成的。除了这种多层结构之外,有机层 5d 可以采取多种多层结构。例如,可形成发光

的空穴输送层和 / 或电子输送层。

[0260] 为了改进每个空穴输送层的空穴输送能力,空穴输送层可由多种相互叠加在层中的空穴输送材料构成。

[0261] 在有机电致发光器件 E 中,发光层可以是发光的电子输送层 7,然而可从空穴输送层 6 或它的界面发光,这取决于电源 8 施加的电压。在有机电致发光器件 F 中,发光层除了层 11 之外也可以是电子输送层 12 或空穴输送层 10。然而,为改进其发光性能,优选采用这样一种结构,即将使用至少一种荧光材料的发光层 11 置于空穴输送层和电子输送层之间。或者,将有机层构造为如下结构,即将荧光材料掺合到空穴输送层和 / 或电子输送层中。在每种结构中,其多层结构可包括一种有助于控制空穴或电子输送的薄膜(例如,空穴阻隔层,空穴电子对产生层等)以改进光发射效率。

[0262] 作为用于阴极 3 的材料,可以使用诸如锂、镁或钙的活性金属和诸如金属银、铝或钨的合金。或者,可以使用叠加结构的这些金属。通过选择所需阴极的厚度和材料,可以制造适于特定应用的有机电致发光器件。然而,优选的阴极厚度是 0.5-15nm,更优选约 0.5-5nm。

[0263] 保护层 4 是用作密封膜。通过该结构提供了覆盖全部有机电致发光器件的保护层,从而改进了电荷注入效率和光发射效率。对于保持有机电致发光器件的气密性,可选自任何适合的材料用于保护层 4,包括单一金属、合金、复合物等,例如铝、金、铬、氧化硅、氮化硅等。

[0264] 在上述每个有机电致发光器件 E 和 F 中,发光层处于阳极与阴极之间,且发射光在阳极和阴极之间造成多重干涉。通过适当地选择阳极和阴极的光学性质,例如它们的反射率和透射比以及介于阳极和阴极之间的有机层的厚度,就可以有利的使用多重干涉效果以控制由器件 E、F 发射的光波长。这样可改进发射光的色度。有关这种多重干涉效果的机理,可以参见 J. Yamada 等人,AM-LCD Digest of Technical Papers, 0D-2, 77-80, 2002。

[0265] 施加于上述有机电致发光器件的电流通常是直流电流,但也可使用脉冲电流或交流电流。对电流值和电压值都没有特别的限制,只要它们落入的范围未损害该器件。然而,考虑到能量消耗及有机电致发光器件的使用寿命,优选使有机电致发光器件在尽可能小的电能下有效的发光。

[0266] 图 7 表示使用本发明的有机电致发光器件的平面显示器的示例性结构。例如,在附图所示的全色显示器情况下,将可发射红(R)、绿(G)和蓝(B)原色的有机层 5(5a, 5b)置于阴极 3 和阳极 2 之间。阴极 3 和阳极 2 可以带状交叉排列。通过内置寄存器的亮度信号电路 14 与控制电路 15,将信号电压选择性地施加到阴极 3 和阳极 2 上,从而在单矩阵系统或有源矩阵系统中由选择性阴极 3 和阳极 2 相交位置(像素)的有机层发光。

[0267] 详述如下,图 7 表示 8x3 RGB 单矩阵实施方式,其中将由空穴输送层以及发光层和电子输送层中至少一层所构成的叠加层 5 置于阴极 3 和阳极 2 之间(参见图 3、图 4、图 5 或图 6)。阴极和阳极如此排列以使它们呈条带图案且相互以矩阵状呈直角排列。通过内置移位寄存器的控制电路 15 和亮度信号电路 14,将信号电压以时序施加,使其在它们的交叉位置发光。还可将该种结构的 EL 器件用作显像设备,更不用说用于字符、信号等的显示器。另外,条带图案的阴极 3 和阳极 2 可分别用于使红(R)、绿(G)和蓝(B)构造彩色或全色的全固态平面显示器。

[0268] 实施例

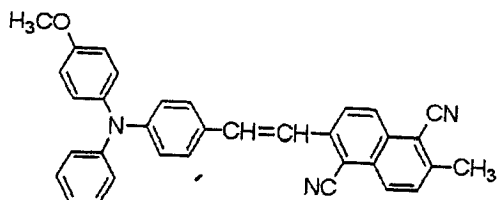
[0269] 下述是本发明的某些实施例,然而本发明并不限于此。

[0270] [ 实施例 1]

[0271] 通过使用上述结构式 (20)-17 的化合物作为发光的电子输送层及下述结构式的 4,4'-双 [N,N'-二 (1-萘基)-N,N'-二苯基] 联苯二胺 ( $\alpha$ -NPD) 作为空穴输送层来制备单异质结构的底部发射的有机电致发光器件。

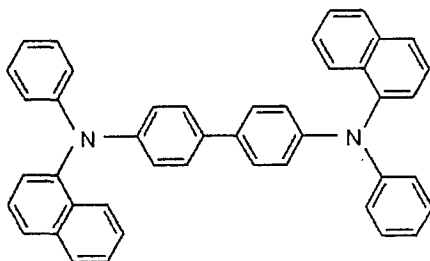
[0272] 结构式 (20)-17

[0273]



[0274]  $\alpha$ -NPD

[0275]



[0276] 首先,将表面涂覆 100nm 厚度的 ITO 阳极的 30mmx30mm 玻璃基底放入真空蒸发系统中。接着在基底附近放置具有多个 2.0mmx2.0mm 单元孔隙的金属掩膜作为蒸发掩膜,并通过真空蒸发,在  $10^{-4}$ pa 或更低的真空下沉积 140nm 厚的  $\alpha$ -NPD 作为空穴输送层。另外,在空穴输送层上沉积 55nm 厚的上述结构式 (20)-35 的化合物作为发光的电子输送材料。上面各真空蒸发步骤的沉积速率设定为 0.2nm/sec。

[0277] 采用镁和银作为阴极材料。将它们通过真空蒸发以 1nm/sec 的沉积速率分别沉积 50nm(镁膜)和 150nm(银膜)以形成镁和银的叠加膜,这样就制备了图 3 所示的有机电致发光器件。

[0278] 在氮气氛下将正偏直流电压施加到上述制备的有机电致发光器件上以评价其发光性能。发射的光具有红色。光谱法测定的结果表明,光谱在约 610nm 附近具有发射峰。图 8 表示电致发光器件的光谱。在光谱法测定中,使用 OTSUKA ELECTRONICS 有限公司生产的配有光电二极管阵列的分光镜作为检波器。另外也进行了电压-亮度测定。如图 9 所示,在 8V 下得到  $490\text{cd}/\text{m}^2$  的亮度。

[0279] 制造完之后,将该有机电致发光器件在氮气氛下放置 1 个月,但没有观察到器件的性能劣化 (degradation)。另外,通过施加恒定电流使该有机电致发光器件在初始亮度  $100\text{cd}/\text{m}^2$  下持续发光以强制劣化。需要 800 小时亮度才降至一半。

[0280] [ 实施例 2]

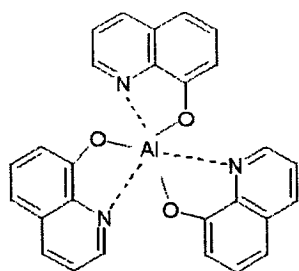
[0281] 通过使用上述  $\alpha$ -NPD 作为空穴输送层和上述结构式 (20)-17 的化合物作为发光层来制备双异质结构的底部发射的有机电致发光器件。

[0282] 首先,将表面涂覆 100nm 厚度 ITO 阳极的 30mmx30mm 玻璃基底放入真空蒸发系统中。接着在基底附近放置具有多个 2.0mmx2.0mm 单元孔隙的金属掩膜作为蒸发掩膜,并通过真空蒸发,在  $10^{-4}$ pa 或更低的真空下沉积 140nm 厚的  $\alpha$ -NPD 作为空穴输送层。另外,在空穴输送层上沉积 40nm 上述结构式 (20)-35 的化合物作为发光材料。将上述各真空蒸发步骤的沉积速率设定为 0.2nm/sec。将下述结构式的三(8-羟基喹啉)铝( $Alq_3$ )进一步沉积在发光层上作为电子输送层。由  $Alq_3$  构成的电子输送层沉积厚度为 50nm。其沉积速率设定为 0.2nm/sec。

[0283] 采用镁和银作为阴极材料。将它们通过真空蒸发以 1nm/sec 的沉积速率分别沉积 50nm(镁膜)和 150nm(银膜)以形成镁和银的叠加膜,这样就制备了图 4 所示的有机电致发光器件。

[0284]  $Alq_3$

[0285]



[0286] 在氮气氛下将正偏直流电压施加到上述制备的有机电致发光器件上以评价其发光性能。发射的光具有红色。光谱法测定的结果表明,得到与实施例 1 相似的发射谱。在光谱法测定中,使用 OTSUKA ELECTRONICS 有限公司生产的配有光电二极管阵列的分光镜作为检波器。除此之外,也进行了电压-亮度测定。如图 9 所示,在 8V 下得到  $1150\text{cd}/\text{m}^2$  的高亮度。

[0287] 制造完之后,将该有机电致发光器件在氮气氛下放置 1 个月,没有发现器件的性能劣化。另外,通过施加恒定电流将该有机电致发光器件在初始亮度  $100\text{cd}/\text{m}^2$  下持续发光以使其强制劣化。需要 1300 小时亮度才降至一半。

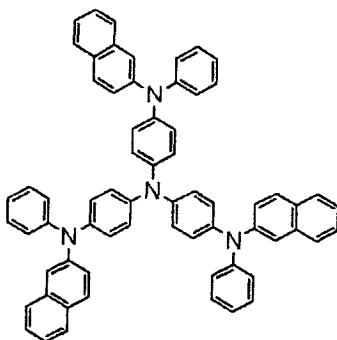
[0288] [ 实施例 3]

[0289] 通过使用上述结构式 (20)-17 的化合物及上述结构式  $Alq_3$  的混合层作为发光的电子输送层来制备表面发射的有机电致发光器件。

[0290] 首先,将 30mmx30mm 的玻璃基底放入真空蒸发系统中。该玻璃基底的表面载有由 100nm 厚的银合金及在银合金上形成的 10nm 厚 ITO 膜组成的阳极。接着在基底附近放置具有多个 2.0mmx2.0mm 单元孔隙的金属掩膜作为蒸发掩膜。通过在  $10^{-4}$ pa 或更低的真空度下真空蒸发,沉积如 20nm 厚的下述结构式的 2-TNATA 作为空穴注入层,并在空穴注入层上进一步沉积如 43nm 厚的  $\alpha$ -NPD 作为空穴输送层。上述各真空蒸发步骤的沉积速率设定为 0.1nm/sec。

[0291] 2-TNANA

[0292]



[0293] 另外,在空穴输送层上以 1 : 1 的蒸发速率比,将作为电子输送材料的上述结构式 (20)-17 的化合物与  $Alq_3$  沉积形成混合层。由结构式 (20)-17 的化合物与  $Alq_3$  构成的电子输送层(也用作发光层)的厚度设定为如 30nm,且它们的沉积速率分别设定为 0.2nm/sec。

[0294] 可在上述电子输送层上进一步沉积如 36nm 厚的  $Alq_3$  作为电子输送层。

[0295] 采用镁和银的混合膜作为阴极材料。当控制镁与银的混合速率为 5 : 1 时,可通过真空蒸发形成例如 12nm 厚的混合膜。结果就制备了图 6 所示的有机电致发光器件。

[0296] 在氮气氛下将正偏直流电压施加到上述制备的有机电致发光器件上以评价其发光性能。发射光具有红色。与实施例 1 的光谱法测定结果相似,得到在 610nm 附近具有发射峰的光谱。另外进行了电压-亮度测定。在 8V 的电压下得到  $1300cd/m^2$  的亮度。

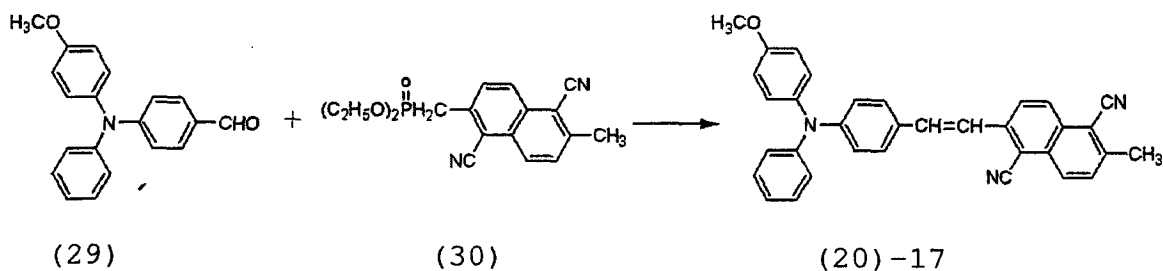
[0297] 制造完之后,将该有机电致发光器件在氮气氛下放置 1 个月,没有发现器件的性能劣化。另外,通过施加恒定电流将该有机电致发光器件在初始亮度  $100cd/m^2$  下持续发光以使其强制劣化。需要 2050 小时亮度才降至一半。

[0298] [ 实施例 4 ]

[0299] 氨基苯乙烯基萘化合物的合成实施例

[0300] [ 结构式 (20)-17 ]

[0301]



[0302] 在氮气氛下,将魏悌息-霍纳尔试剂 (30) (7.00g, 20.3mmol) 悬浮于冰浴上的甲醇 (100ml) 中。在搅拌条件下,逐渐加入甲醇钠 (1.20g, 22.2mmol),然后搅拌 30 分钟。接着分两份加入 4-[N,N'-(4-甲基二苯基)]氨基苯甲醛 (29) (5.60g, 18.5mmol),这时将所得混合物的温度升高,例如由  $0^{\circ}C$  升至室温,在该温度下将混合物搅拌 6 小时。

[0303] 通过过滤收集得到的沉淀,然后通过四氢呋喃 (THF)-甲苯-甲醇重结晶三次得到橙色粉末 (3.05g)。通过  $^1H-NMR$  和 FAB-MS 分析确认产物为目标化合物(分离率:30%)。其表征数据如下,且图 10 代表它的  $^1H-NMR$  谱。

[0304]  $^1H-NMR$  (400MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm) : 2.77 (s, 3H), 3.75 (s, 3H), 6.88 (d, 2H), 7.00-7.13 (m, 7H), 7.27-7.53 (m, 6H), 7.59 (d, 1H), 8.04 (d, 1H), 8.31 (d, 2H)。

[0305] 顺便提一下,在 THF 中的产物溶液在 437nm 具有最大的可见光吸收,且在 612nm 具

有最大的荧光波长。在二噁烷中产物的相对荧光量子产率是 0.97,那是非常高的。

[0306] 根据本发明,式 [A] 所代表的氨基苯乙烯基萘化合物具有极好的光发射性,而且表现出有利于通过真空沉积等成膜的无定形性以及耐久性。使用氨基苯乙烯基萘化合物可提供能产生高亮度并在最优波长稳定发光的有机电致发光器件。

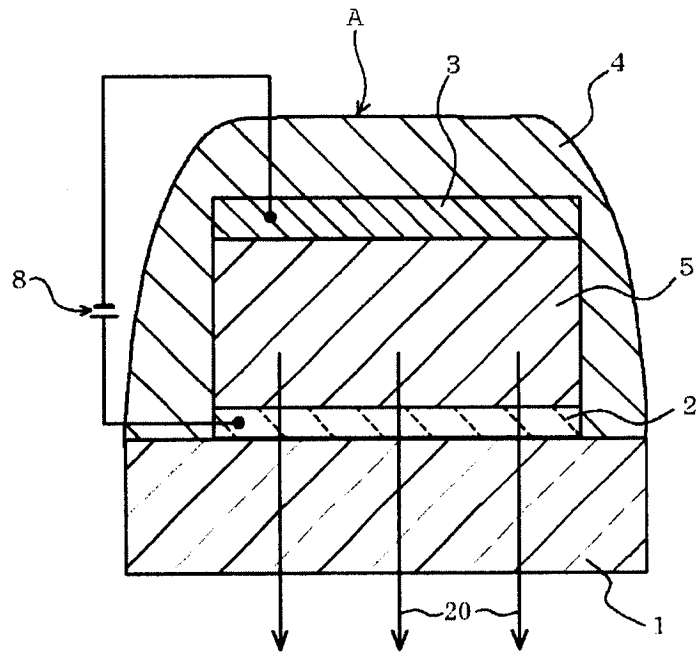


图 1

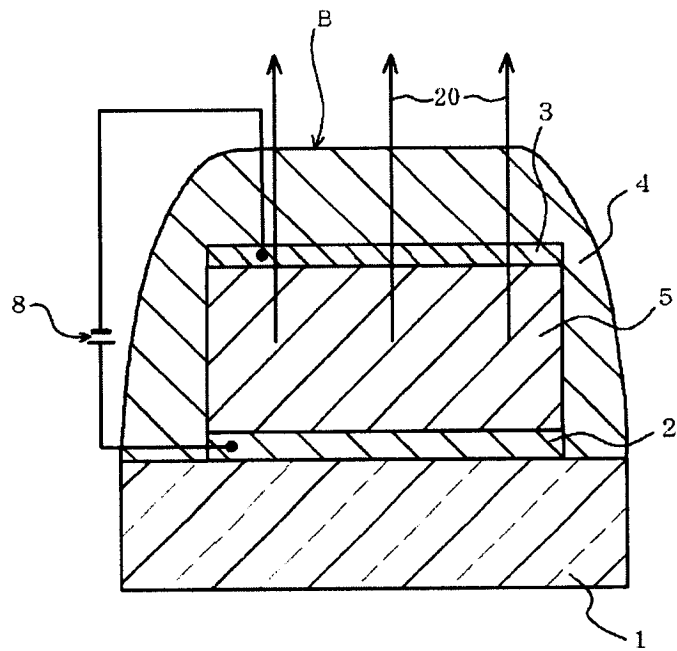


图 2

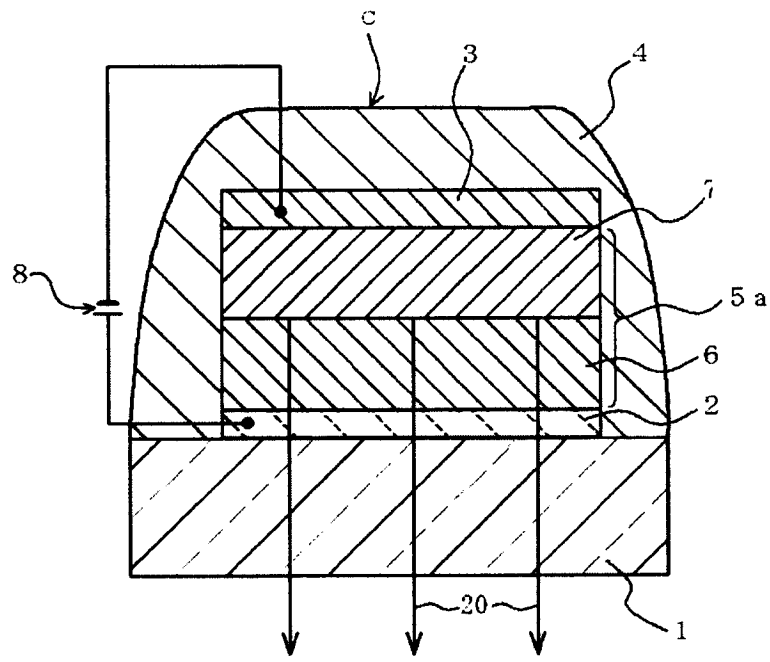


图 3

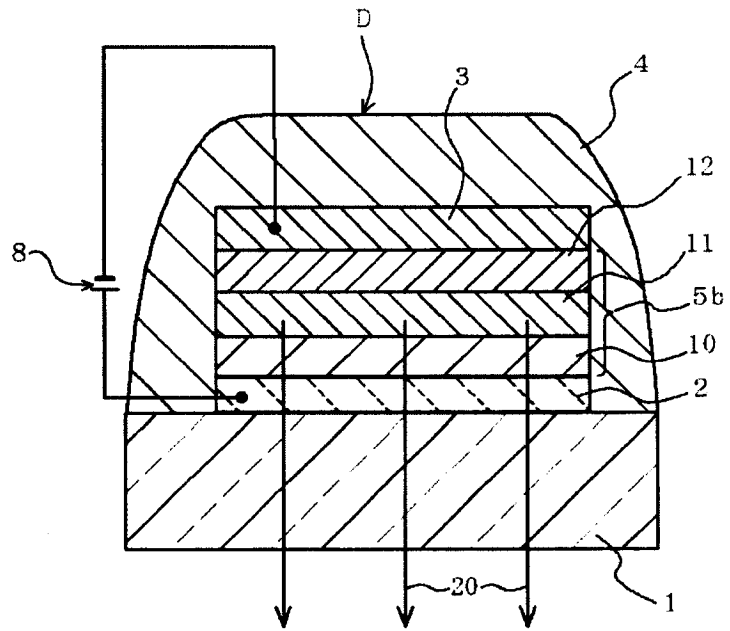


图 4

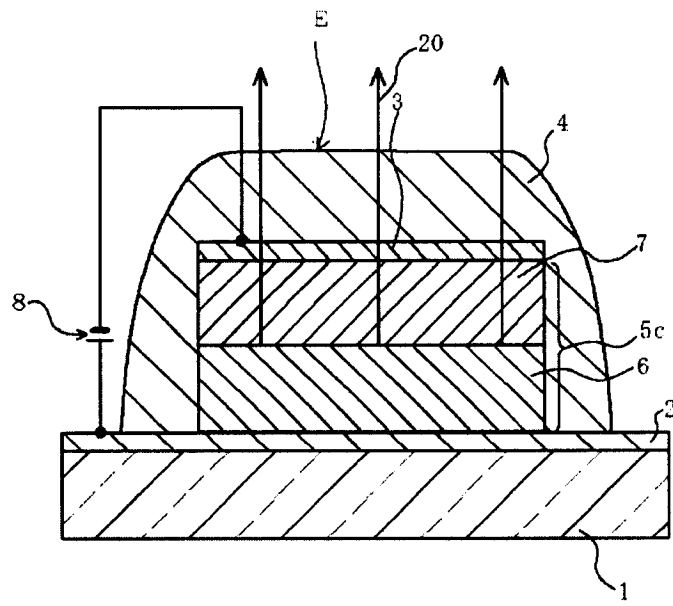


图 5

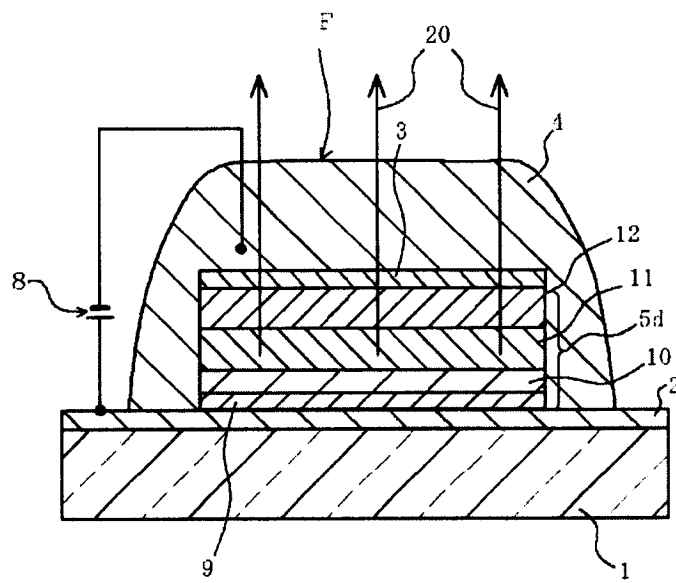


图 6

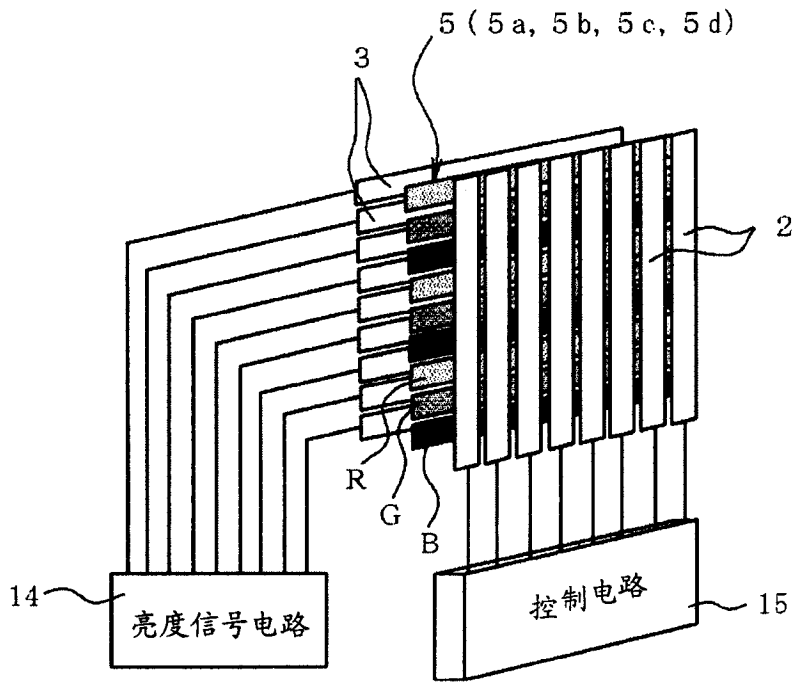


图 7

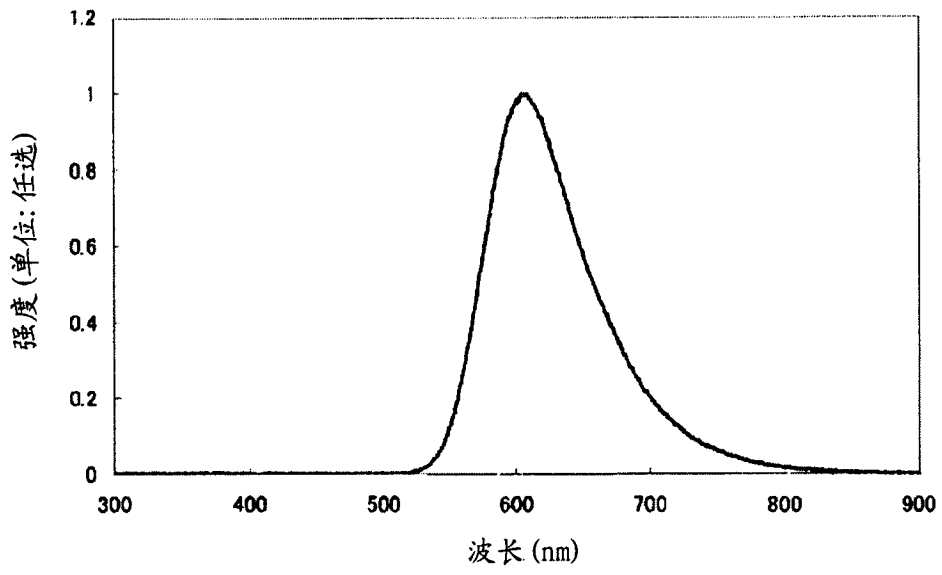


图 8

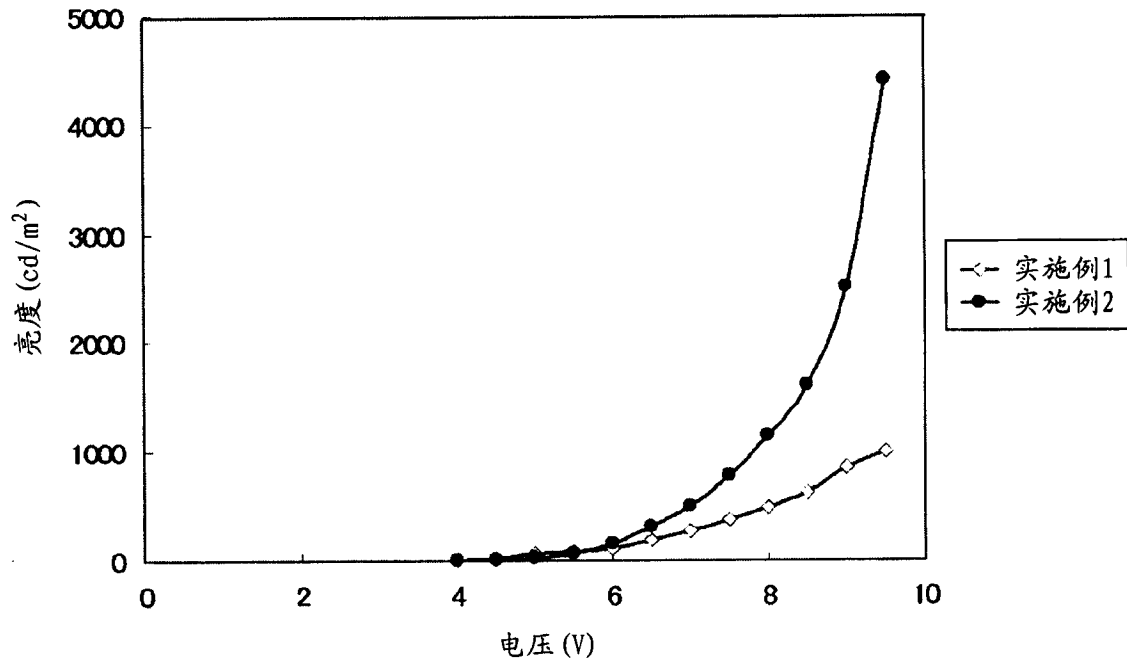


图 9

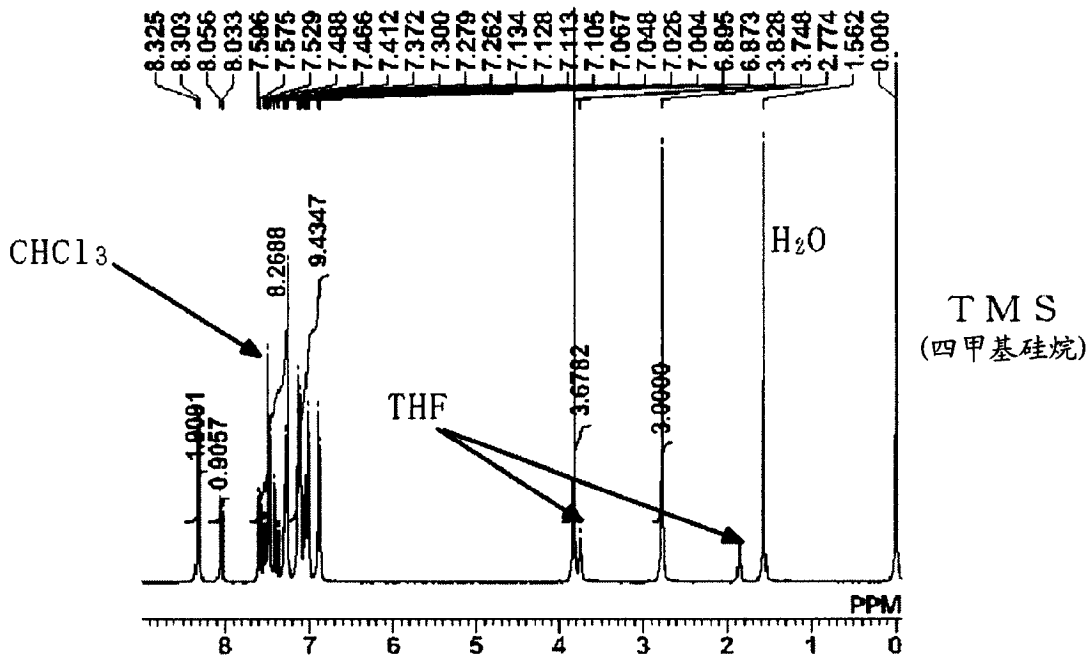


图 10

专利名称(译)	有机电致发光器件,氨基苯乙烯基萘化合物及其合成中间体,和上述化合物及中间体的制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN1533220B</a>	公开(公告)日	2013-05-15
申请号	CN200410032650.0	申请日	2004-03-24
[标]申请(专利权)人(译)	索尼公司		
申请(专利权)人(译)	索尼株式会社		
当前申请(专利权)人(译)	索尼株式会社		
[标]发明人	市村真理 石桥义 田村真一郎		
发明人	市村真理 石桥义 田村真一郎		
IPC分类号	H05B33/14 C09K11/06 H01L51/50 C07C253/30 C07C255/52 C07C255/58 C07C255/59 C07F9/40 C07F9/54 C09B57/00 H01L51/00		
CPC分类号	H01L51/0052 C07C255/58 C07C255/59 C07F9/4056 C07F9/5456 C09K11/06 C09K2211/1011 C09K2211/1014 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0081 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L2251/308 H05B33/14 Y10S428/917		
优先权	2003079768 2003-03-24 JP 2004033056 2004-02-10 JP		
其他公开文献	CN1533220A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及包括阳极、阴极以及具有光发射区域并置于阳极和阴极之间的有机层的有机电致发光器件。该有机层至少部分含有下式[I]、[II]和[III]所代表的至少一种氨基苯乙烯基萘化合物：其中，R1、R2、R11、R12、R23和R24分别是苯基或萘基，R3、R4、R13、R14、R25和R26分别是诸如氰基的吸电子基团，且R5、R15和R27分别是诸如烷基的取代基。

