

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680008364.8

[51] Int. Cl.  
*C09K 11/06 (2006.01)*  
*H01L 51/30 (2006.01)*

[43] 公开日 2008 年 3 月 12 日

[11] 公开号 CN 101142294A

[22] 申请日 2006.3.3  
[21] 申请号 200680008364.8  
[30] 优先权  
[32] 2005. 3. 16 [33] EP [31] 05005709.0  
[86] 国际申请 PCT/EP2006/001991 2006.3.3  
[87] 国际公布 WO2006/097208 德 2006.9.21  
[85] 进入国家阶段日期 2007.9.14  
[71] 申请人 默克专利有限公司  
地址 德国达姆施塔特  
[72] 发明人 菲利普·斯托塞尔  
埃斯特·布罗伊宁 阿米尔·帕勒姆

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司  
代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 4 页 说明书 34 页

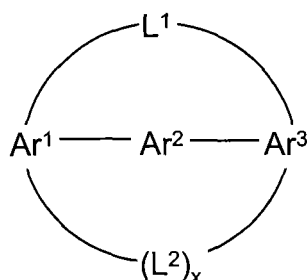
[54] 发明名称

用于有机电致发光器件的新颖材料

[57] 摘要

本发明涉及新颖的用于有机电子器件，特别是场致发光器件的稠合芳族体系衍生物的材料。

## 1. 通式(1)的化合物:



通 式 (1)

其中以下适用于使用的符号和标记:

$Ar^1$ ,  $Ar^3$  在每一次出现中, 相同或者不同的是具有 6-40 个芳香环原子的芳族或杂芳族环系, 它们可被一个或多个基团 R 取代;

$Ar^2$  在每一次出现中, 相同或者不同的是具有 14-40 个芳香环原子的稠合芳基或杂芳基, 它们可被一个或多个基团 R 取代, 条件是两个基团  $Ar^1$  和  $Ar^3$  不经由相邻位置或相近位置与  $Ar^2$  连接;

$L^1$ ,  $L^2$  在每一次出现中, 相同或者不同的是含 1-60 个碳原子的二价有机桥接基团, 它们可被一个或多个基团 R 取代;

R 在每一次出现中, 相同或者不同的为 H, F, Cl, Br, I, CN, NO<sub>2</sub>, COOR<sup>1</sup>, B(OR<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, B(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>, Si(R<sup>1</sup>)<sub>3</sub>, 具有 1-40 个碳原子的直链烷基或者烷氧基链, 或者具有 3-40 个碳原子的支链或者环状的烷基或者烷氧基链, 它们的每一个可被 R<sup>1</sup> 取代, 其中一个或多个非相邻的碳原子可以被 N-R<sup>1</sup>, O, S, O-CO-O, CO-O, -CR<sup>1</sup>=CR<sup>1</sup>- 或 -C≡C-取代, 另外其中一个或多个 H 原子可以被 F、Cl、Br、I 或 CN 取代, 或具有 5-40 个芳香环原子的芳族或杂芳族环系, 它们可被一个或多个基团 R<sup>1</sup> 取代, 或为两个、三个或四个这些体系的组合; 此处两个或多个基团 R 也可以彼此形成另外的单或者多环的脂族或芳香环系;

R<sup>1</sup> 在每一次出现中, 相同或者不同的是 H 或具有 1-20 个碳原子的脂族或芳族烃基团; 此处两个或多个基团 R<sup>1</sup> 也可以彼此形成环系;

x 在每一次出现中, 相同或者不同的是 0 或 1, 其中 x=0 意思是桥

接基团  $L^2$  不存在。

2. 权利要求 1 的化合物, 特征在于 稠合芳基或杂芳基  $Ar^2$  包含三个、四个、五个或六个芳族或杂芳族单元, 在每一情况下它们经由一个或多个共用的边彼此稠合, 从而形成共用的芳族体系, 它们可被 R 取代或未取代。

3. 权利要求 2 的化合物, 特征在于 彼此稠合的芳族和杂芳族单元  $Ar^2$  选自苯、吡啶、嘧啶、吡嗪和哒嗪, 它们可被 R 取代或未取代。

4. 权利要求 3 的化合物, 特征在于 稠合芳基或杂芳基  $Ar^2$  选自蒽、吡啶、菲、芘、丁省、屈、戊省、菲咯啉和茚, 它们可被 R 取代或未取代。

5. 根据权利要求 1-4 一项或多项的化合物, 特征在于 两个基团  $Ar^1$  和  $Ar^3$  以这样一种方式连接要使单元  $Ar^2$  的至少四个芳环原子位于  $Ar^1$  和  $Ar^3$  之间。

6. 根据权利要求 1-5 一项或多项的化合物, 特征在于 基团  $Ar^1$  和  $Ar^3$ , 在每一次出现中相同或者不同的表示具有 6-40 个碳原子的芳香环系, 或具有 2-40 个碳原子和至少一个杂原子的杂芳族环系, 条件是碳原子和杂原子的总数至少为 5, 它们各自可以被 R 取代或未取代。

7. 根据权利要求 1-6 一项或多项的化合物, 特征在于 桥接基团  $L^1$ , 和如果存在, 桥接基团  $L^2$ , 分别在与  $Ar^2$  连接的邻位与  $Ar^1$  和  $Ar^3$  连接。

8. 根据权利要求 1-7 一项或多项的化合物, 特征在于 基团  $Ar^1$  和  $Ar^3$  选择相同。

9. 根据权利要求 1-8 一项或多项的化合物, 特征在于 二价桥接基团  $L^1$  和  $L^2$  选自烯烃, 含 6-40 个碳原子的芳基, 含 2-40 个碳原子的杂芳基, 亚胺, 烷氧基, 硫代烷氧基, 芳氧基, 硫代芳基, 胺, 芳基胺, 亚烷基和芳基硼烷, 或这些体系一种或多种的组合。

10. 根据权利要求 1-9 一项或多项的化合物, 特征在于 选择桥接基团  $L^1$  和  $L^2$  的长度要形成基本上没有应力的体系。

11. 共轭、部分共轭或非共轭聚合物、低聚物或树枝状聚合物, 包括权利要求 1-10 一项或多项的重复单元。

12. 混合物, 包括权利要求 1-11 一项或多项的至少一种化合物和选自单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺和芳基胺类的一种或多种化合物。

13. 权利要求 1-12 一项或多项的化合物和混合物在有机电子器件中的用途。

14. 有机电子器件, 包括阳极、阴极和至少一个包括权利要求 1-12 一项或多项的至少一种化合物或混合物的有机层。

15. 权利要求 14 的有机电子器件, 选自有机和聚合的发光二极管(OLEDs, PLEDs), 有机场效应晶体管(O-FETs), 有机薄膜晶体管(O-TFTs), 有机集成电路(O-ICs), 有机太阳能电池(O-SCs), , 有机场猝熄器件(O-FQDs), 和有机激光器二极管(O-lasers)。

16. 根据权利要求 14 和/或 15 的有机电子器件, 特征在于根据权利要求 1-11 一项或多项的化合物在有机电致发光器件中用作基质材料。

---

17. 根据权利要求 16 的有机电子器件，特征在于掺杂物选自单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺和芳基胺。

## 用于有机电致发光器件的新颖材料

本发明涉及新颖的用于有机电子器件，特别是电致发光器件的稠合芳族体系衍生物的材料。

在最广义上归于电子工业大量的各种各样类型的应用中，有机半导体用作功能材料成为现实已有一段时间，预期在不久的将来能用于有机电致发光器件(OLEDs)中。

然而，这些器件始终仍显出相当大的需要迫切改进的问题：

1.使用寿命始终仍很短，特别在发蓝色光情况下，意味着它至今仅能实现简单的工业应用。

2.有时，利用具有不同物理性质(玻璃化转变温度、玻璃形成性能、吸收、光致发光)同分异构化合物的混合物。因为这些立体异构体在加工温度下有时同样具有不同的蒸汽压力，因此不能一致地可重复地生产有机电子器件。该问题例如详细地描述于未公开的申请 EP 04026402.0 中。

3.使用的化合物有时仅微溶于通常的有机溶剂中，这使它们在合成期间的纯化变得更加困难，而且在生产有机电子器件情况下使清洁设备变得更加困难。

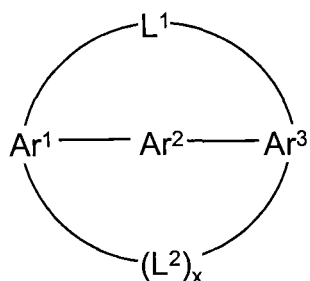
认为是最接近的现有技术使用各种各样的稠合芳族化合物，特别是蒽或芘衍生物作为特别是发蓝色光场致发光器件的基质材料。在现有技术中公开的基质材料是9,10-双(2-萘基)蒽(US 5935721)。其他适当的作为基质材料的蒽衍生物例如描述在 WO 01/076323, WO 01/021729, WO 04/013073, WO 04/018588, WO 03/087023 或 WO 04/018587 中。基于芳基取代的芘和屈的基质材料描述于 WO 04/016575 中，原则上同样包括相应的蒽和菲衍生物。WO 03/095445 和 CN 1362464 描述了用于

OLEDs 的 9,10-双(1-萘基)蒽衍生物。尽管对于这些化合物已经实现了良好的结果,但仍希望改进可利用的基质材料。上述提到的化合物如果它们形成阻转异构体是成问题的,因此在器件生产期间导致很差的可重复结果。

上述提到的现有技术证实基质材料在有机电致发光器件功能中起关键作用。因此应该可以通过使材料最佳化进一步改进有机电子器件性能。因此,仍旧需要一种材料,特别是用于发蓝色光 OLEDs 的基质材料,这种材料导致有机电子器件良好的效率,同时导致有机电子器件长的使用寿命,并在该器件的生产与操作中导致可重复的结果。令人惊讶地已经发现包括含特定稠合芳环的大环化合物的有机电子器件相对于现有技术具有明显的改进。和现有技术材料相比,这些材料能够增加有机电子器件的效率和寿命。因为这些材料不能显示旋转对映异构现象,可重复地生产该有机电子器件仍是可能的。因此本发明涉及这些材料和其在有机电子器件中的用途。

JP 05140145 描述了用于 OLEDs 中特定的大环化合物。这些化合物被称作发光材料或作为空穴传递化合物。从该申请中,该类型大环化合物作为基质材料的适用性不是显而易见的。

本发明涉及通式(1)的化合物:



通式 (1)

其中以下适用于使用的符号和标记:

$\text{Ar}^1, \text{Ar}^3$ 在每一次出现中, 相同或者不同的是具有 5-50 个芳香环原子的芳族或杂芳族环系, 它们可被一个或多个基团 R 取代;

$\text{Ar}^2$ 在每一次出现中, 相同或者不同的是具有 14-40 个芳香环原子的稠合芳基或杂芳基, 它们可被一个或多个基团 R 取代, 条件是两个基团  $\text{Ar}^1$  和  $\text{Ar}^3$  不经由相邻位置或相近位置与  $\text{Ar}^2$  连接;

$\text{L}^1, \text{L}^2$  在每一次出现中, 相同或者不同的是含 1-60 个碳原子的二价有机桥接基团, 它们可被一个或多个基团 R 取代;

R 在每一次出现中, 是相同或者不同的为 H, F, Cl, Br, I, CN,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{COOR}^1$ ,  $\text{B(OR}^1)_2$ ,  $\text{B(R}^1)_2$ ,  $\text{Si(R}^1)_3$ , 具有 1-40 个碳原子的直链烷基或者烷氧基, 或者具有 3-40 个碳原子的支链或者环状的烷基或者烷氧基, 它们的每一个可被  $\text{R}^1$  取代, 其中一个或多个非相邻的碳原子可以被  $\text{N-R}^1$ , O, S, O-CO-O, CO-O,  $-\text{CR}^1=\text{CR}^1$ -或 $-\text{C}\equiv\text{C}$ -取代, 另外其中一个或多个 H 原子可以被 F、Cl、Br、I 或 CN 取代, 或具有 5-40 个芳香环原子的芳族或杂芳族环系, 它们可被一个或多个基团  $\text{R}^1$  取代, 或为两个、三个或四个这些体系的组合; 此处两个或多个基团 R 可以彼此同样形成另外的单或者多环的脂族或芳香环系;

$\text{R}^1$ 在每一次出现中, 相同或者不同的是 H 或具有 1-20 个碳原子的脂族或芳族烃基团; 此处两个或多个基团  $\text{R}^1$  也可以彼此形成环系;

x 在每一次出现中, 相同或者不同的是 0 或 1, 其中  $x=0$  意思是桥接基团  $\text{L}^2$  不存在。

通式(1)的化合物优选的玻璃化转变温度  $T_g$  大于  $70^\circ\text{C}$ , 特别优选大于  $100^\circ\text{C}$ , 非常特别优选大于  $130^\circ\text{C}$ 。

对于本发明的目的, 芳香环系在环系中包含 6-40 个碳原子。对于本发明的目的, 杂芳族环系在环系中包含 2-40 个碳原子和至少一个杂原子, 条件是碳原子和杂原子的总数至少为 5。杂原子优选选自 N、O 和/或 S。对于本发明的目的, 芳族或杂芳族环系认为是指不必仅包括芳基或杂芳基的体系, 但是其中多个芳基或杂芳基也可以被短的非芳族单元间断( $<10\%$ 的非 H 原子, 优选小于  $5\%$ 的非 H 原子), 比如  $\text{sp}^3$ -



杂化的 C、N 或 O 原子。因此，例如对于本发明的目的，芳香环系同样认为是指比如 9,9'-螺二芴、9,9-二芳基芴、三芳胺、二芳基醚等的体系。此处芳族或杂芳族环系部分是以下定义的稠合基团。

对于本发明的目的，稠合芳基或杂芳基认为是指具有 9-40 个芳香环原子的环系，其中至少两个芳族或杂芳族环彼此稠合，即具有至少一个共用的边和共用的芳族 $\pi$ -电子体系。这些环状体系可被 R 取代或未取代。稠合芳族或杂芳族环状体系的例子是萘、喹啉、蒽、菲、芘、花、屈、吡啶等，而例如联苯不是稠合芳基，因为在那里在两个环状体系之间没有共用的边。例如芴同样不是稠合芳香环系，因为在那里两个苯基单元不形成共用的芳香环系。

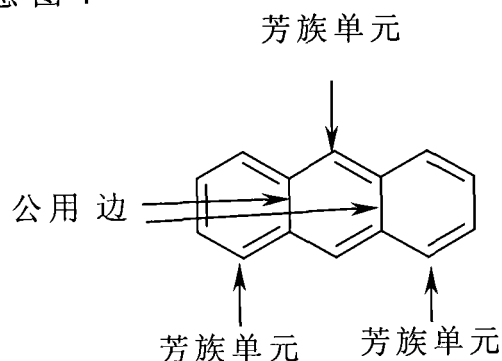
对于本发明的目的，相邻位置，不包括  $\text{Ar}^2$  连接的情形，认为是指在芳环两个直接相邻碳原子上的位置。对于本发明的目的，相近位置认为是指在萘中的 1,8-位，或在其他稠合芳基或杂芳基中类似的位置。

对于本发明的目的，其中单个 H 原子或  $\text{CH}_2$  基团也可以被上述提到基团取代的  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$  烷基特别优选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，2,2,2-三氟乙基，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，环辛烯基，乙炔基，丙炔基，丁炔基，戊炔基，己炔基或者辛炔基。 $\text{C}_1$ -到  $\text{C}_{40}$ -烷氧基特别优选认为是指甲氧基，乙氧基，正丙氧基，异丙氧基，正丁氧基，异丁氧基，仲丁氧基，叔丁氧基或者 2-甲基丁氧基。芳族或杂芳族环系具有 5-30 个芳香环原子，它们在每一情况下也可以被上述提到的基团 R 取代，并可以经由任何希望位置与芳族或杂芳族环连接，特别认为是指来源于如下的基团：苯、萘、蒽、菲、芘、屈、花、萤蒽、丁省、戊省、苯并芘、联苯、亚联

苯基、三联苯、亚三联苯、茛、螺二茛、二氢菲、二氢茛、四氢茛、顺式的或者反式的茛并茛、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、硫茛、吡咯、吲哚、异吲哚、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、吡唑、吲唑、咪唑、苯并咪唑、蔡并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹喔啉并咪唑、噁唑、苯并噁唑、蔡并噁唑、葱并噁唑、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、喹喔啉、1,5-吩嗪、2,7-二氮茛、2,3-二氮茛、1,6-二氮茛、1,8-二氮茛、4,5-二氮茛、4,5,9,10-四氮茛、吡嗪、二氮葱、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、1,5-二氮杂蔡、氮咪唑、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-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、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、吲嗪和苯并噻二唑。

稠合芳基或杂芳基  $Ar^2$  优选包含三个、四个、五个或六个芳族或杂芳族单元，在每一情况下它们经由一个或多个共用的边彼此稠合，因此形成共用的芳族 $\pi$ -电子体系，它们可被 R 取代或未取代。稠合芳基或杂芳基  $Ar^2$  特别优选包含三个、四个或五个芳族或杂芳族单元，特别三个或四个芳族或杂芳族单元，在每一情况下它们经由一个或多个共用的边彼此稠合，因此形成共用的芳族 $\pi$ -电子体系，它们可被 R 取代或未取代。相互稠合的芳族和杂芳族单元优选选自苯、吡啶、嘧啶、吡嗪和哒嗪，它们可被 R 取代或未取代，特别优选苯和吡啶，非常特别优选苯。以下示意图 1 参考例子葱图示显示在稠合芳基中芳族单元和共用的边意思是什么。

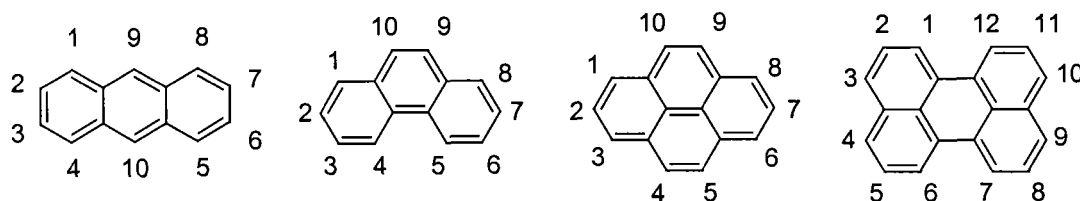
示意图 1



此处两个基团  $Ar^1$  和  $Ar^3$  不经由相邻位置以及相近位置与  $Ar^2$  连接。优选以单元  $Ar^2$  的至少四个芳环原子位于  $Ar^1$  和  $Ar^3$  连接之间的方式进行连接。

稠合芳基或杂芳基  $Ar^2$  特别优选选自蒽、吡啶、菲、菲咯啉、芘、丁省、屈、戊省和花，它们任选被 R 取代。为得到更高度可溶的化合物由 R 取代是适当的。该稠合芳香环系特别优选选自蒽、菲、芘和花，特别为蒽和芘，它们任选被 R 取代。单元  $Ar^1$  和  $Ar^3$  优选经由 1,5-位、9,10-位、2,6-位或经由 1,4-位，特别优选经由 9,10-位与蒽连接。优选经由 1,6-、1,8-、1,3-或 2,7-位，特别优选经由 1,6-或经由 2,7-位与芘连接。优选经由 2,7-、3,6-、2,9-或 2,10-位，特别优选经由 2,7-或经由 3,6-位与菲连接。优选经由 3,9-、3,10-、3,8-或 2,8-位，特别优选经由 3,9-或经由 3,10-位与花连接。优选经由 2,9-或经由 3,8-位与菲咯啉连接。在这些稠合芳基上的位置显示于以下的示意图 2 中。

示意图 2



优选的基团  $Ar^1$  和  $Ar^3$ ，在每一次出现中相同或者不同的是具有 5-20 个芳香环原子，特别优选具有 5-16 个芳香环原子，非常特别优选具有 6-14 个芳香环原子的芳族或杂芳族环系。这些每一个能被 R 取代

或未取代。特别优选不含芳族杂原子的芳香环系。在本发明特别优选实施方式中，桥接基团  $L^1$  和，如果存在，桥接基团  $L^2$ ，分别在与  $Ar^2$  连接的邻位与  $Ar^1$  和  $Ar^3$  连接。此处邻位认为是指类似苯的在直接相邻碳原子上的位置。

基团  $Ar^1$  和  $Ar^3$  优选选择相同。由于该化合物合成更容易的方便性因而是优选的。

优选的二价桥接基团  $L^1$  和  $L^2$  是含 1-60 个碳原子的体系，选自亚烷基、烯烃，含 6-40 个碳原子的芳基，含 2-40 个碳原子的杂芳基，亚胺，烷氧基，硫代烷氧基，芳氧基，硫代芳基，胺，芳基胺和芳基硼烷，或这些体系一种或多种的组合。特别优选烯烃和芳族化合物或杂芳族化合物的组合。而且优选芳基胺、芳氧基或烷氧基。此处桥接基团每一个也可以被上述提到的基团 R 取代。

桥接基团  $L^1$  和  $L^2$  特别优选选自含 1-10 个碳原子二价直链亚烷基基团、含 3-10 个碳原子的支链或环状的亚烷基基团、具有 1-10 个碳原子的二价烷氧基或二烷氧基、二价烯基基团、具有 6-20 个碳原子的二价芳香环系、具有 2-20 个碳原子的二价杂芳族环系或两个、三个或四个这些体系的组合。这些基团也可以被上述提到的基团 R 取代。桥接基团  $L^1$  和  $L^2$  非常特别优选选自含 1-8 个碳原子二价直链亚烷基基团、含 3-10 个碳原子的支链或环状的亚烷基基团、具有 1-8 个碳原子的二价烷氧基或二烷氧基、二价烯基基团、具有 6-18 个碳原子的二价芳香环系、具有 3-18 个碳原子的二价杂芳族环系或两个或三个这些体系的组合。

此处桥接基团的长度优选选择为使形成基本上没有应力的体系。取决于桥接基团的长度，其中可以形成基团  $Ar^2$  围绕与  $Ar^1$  和  $Ar^3$  结合的键可以自由旋转或基团  $Ar^2$  不能自由旋转的体系。

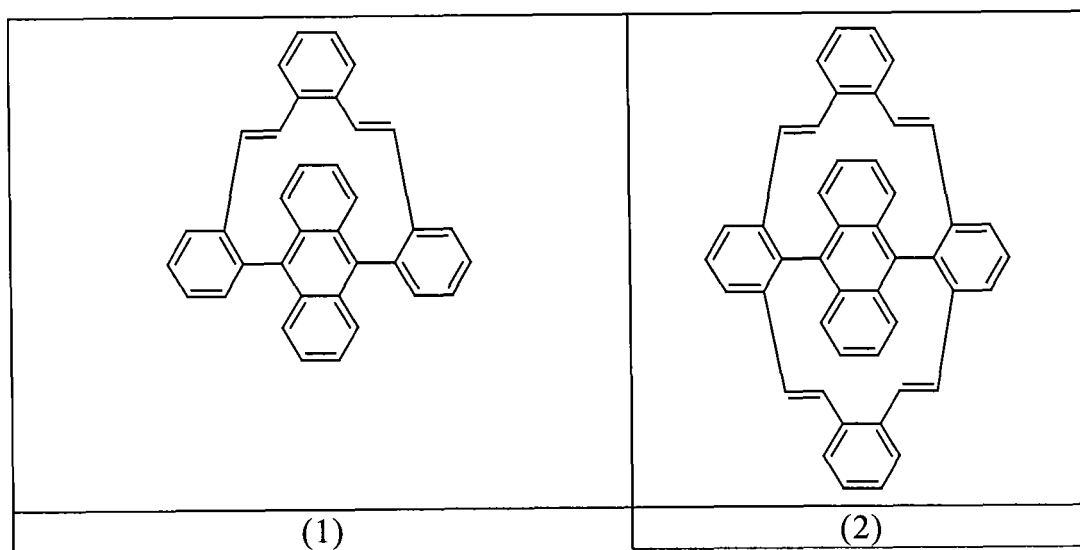
优选选择桥接基团长度要使在直接连接中桥接基团包含 4-20 个桥原子。桥接基团长度或直接连接认为是指在连接点之间沿着桥原子的最短路径。此处应当指出桥原子数量大于桥接基团长度，因为在桥接基团长度中仅考虑直接连接的原子。如果  $Ar^2$  是 9,10-或 1,4-连接的蒽单元，那么桥接基团优选包含 4-14 个桥原子，特别优选 5-8 个桥原子。如果  $Ar^2$  是芘单元或 2,7-连接的非单元，那么桥接基团优选包含 5-16 个桥原子，特别优选 7-14 个桥原子。如果  $Ar^2$  是 3,6-连接的非单元，那么桥接基团优选包含 4-12 个桥原子，特别优选 4-10 个桥原子。

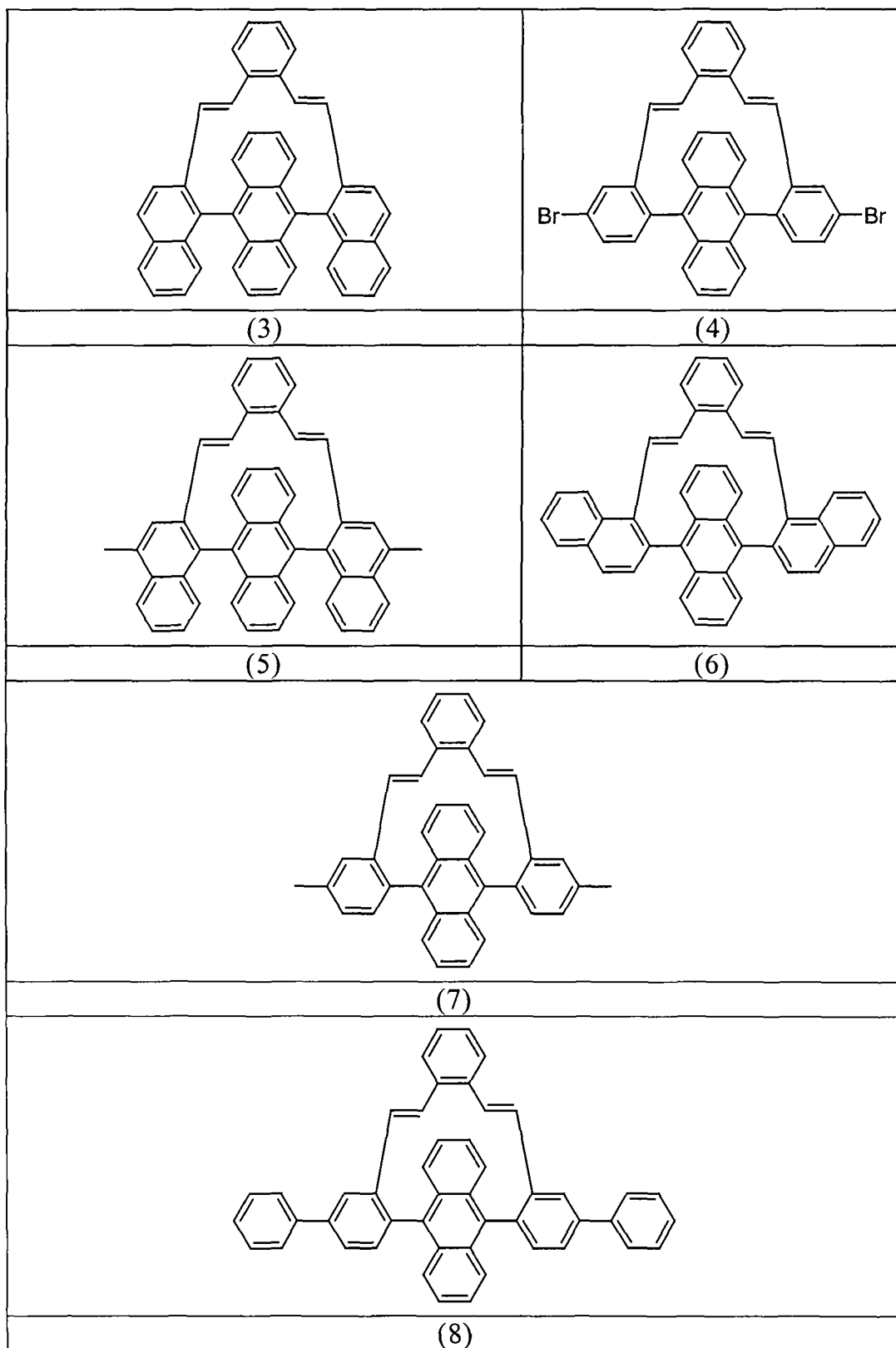
在本发明优选实施方式中，符号  $x=0$ ，即仅存在一个桥接基团  $L^1$ 。因为形成较低分子量的化合物，它们更容易蒸发或更加高度可溶，因而这是优选的。

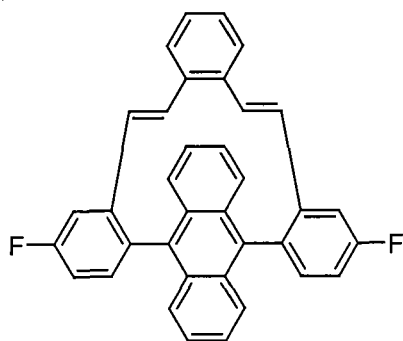
在本发明另外优选实施方式中，符号  $x=1$ ，即在结构中含有两个桥接基团  $L^1$  和  $L^2$ 。因为这类型化合物有时容易合成，因此是优选的。

通式(1)的化合物或此处的桥接基团也可以是带电的。

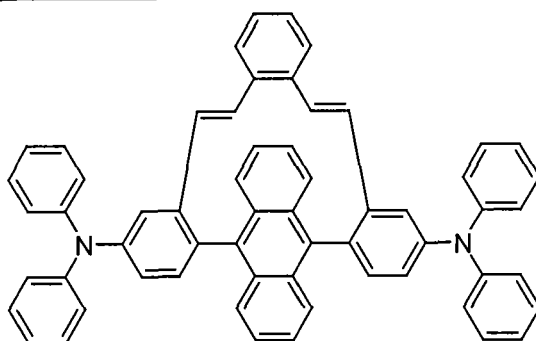
适当的通式(1)的化合物的例子是以下显示的结构(1)-(82)。



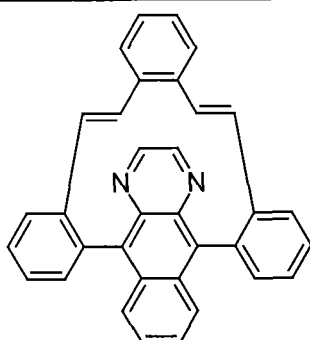




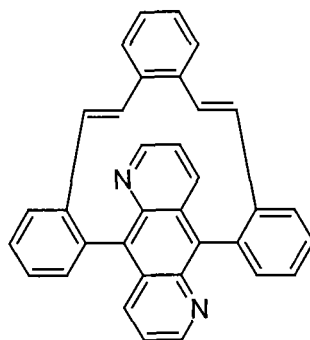
(9)



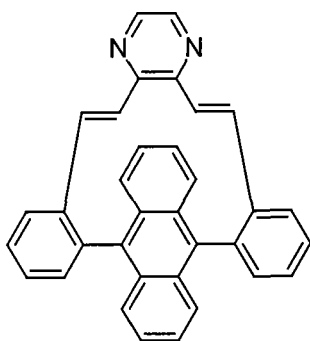
(10)



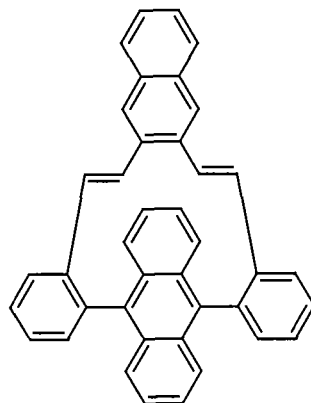
(11)



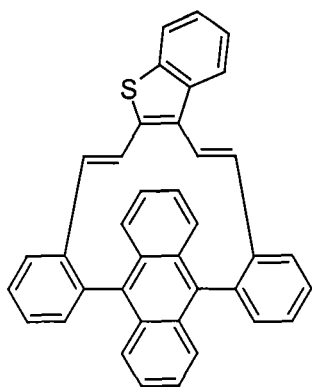
(12)



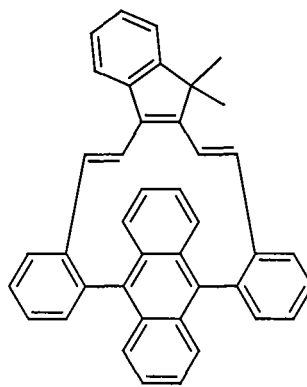
(13)



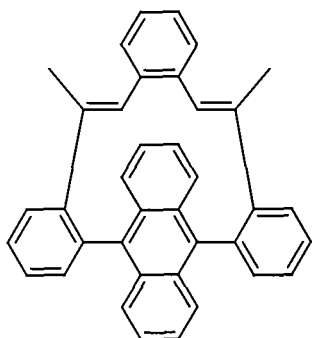
(14)



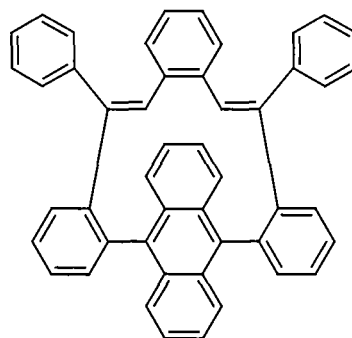
(15)



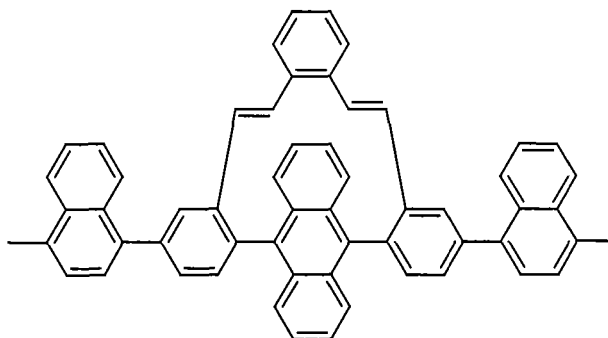
(16)



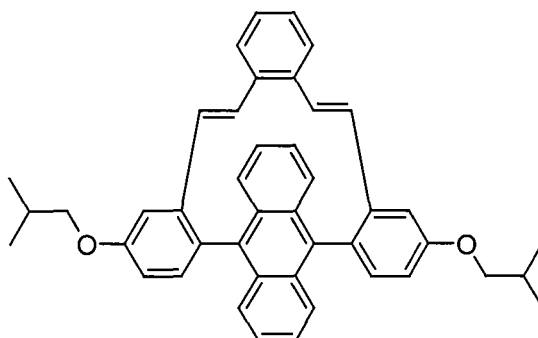
(17)



(18)

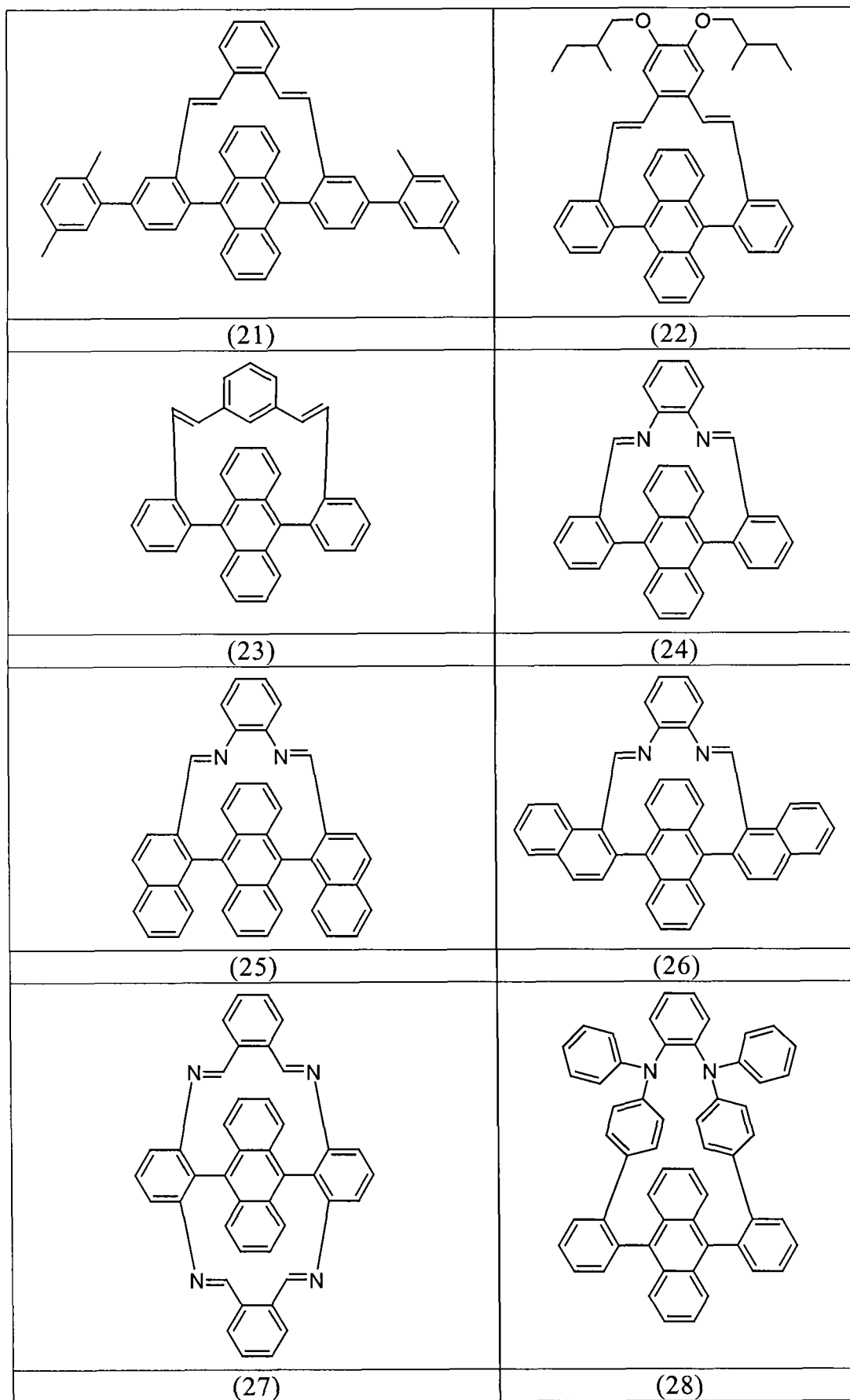


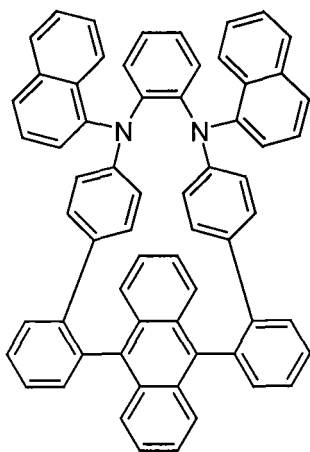
(19)



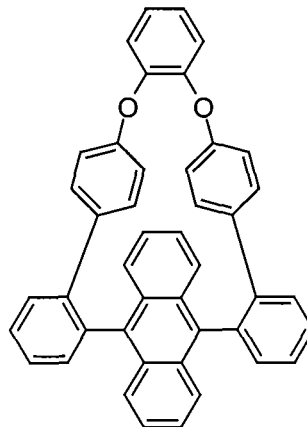
(20)



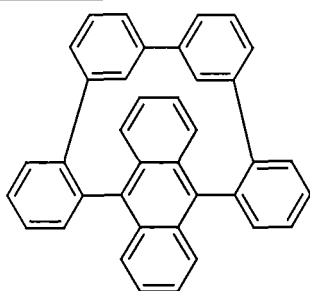




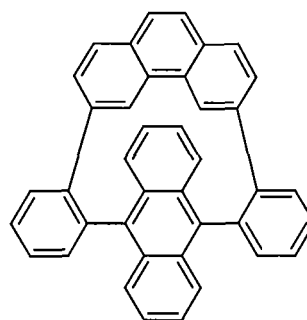
(29)



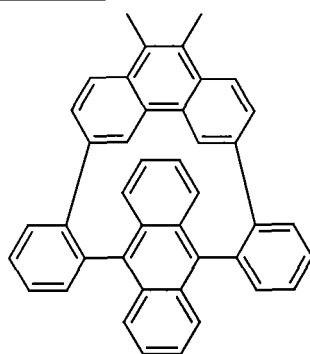
(30)



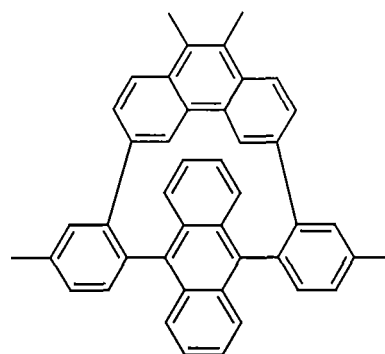
(31)



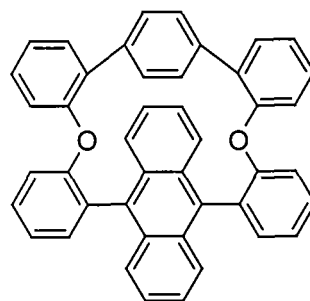
(32)



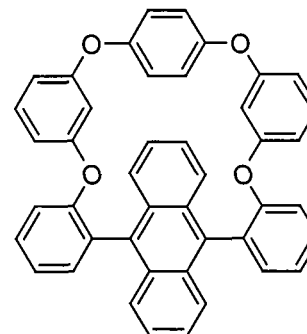
(33)



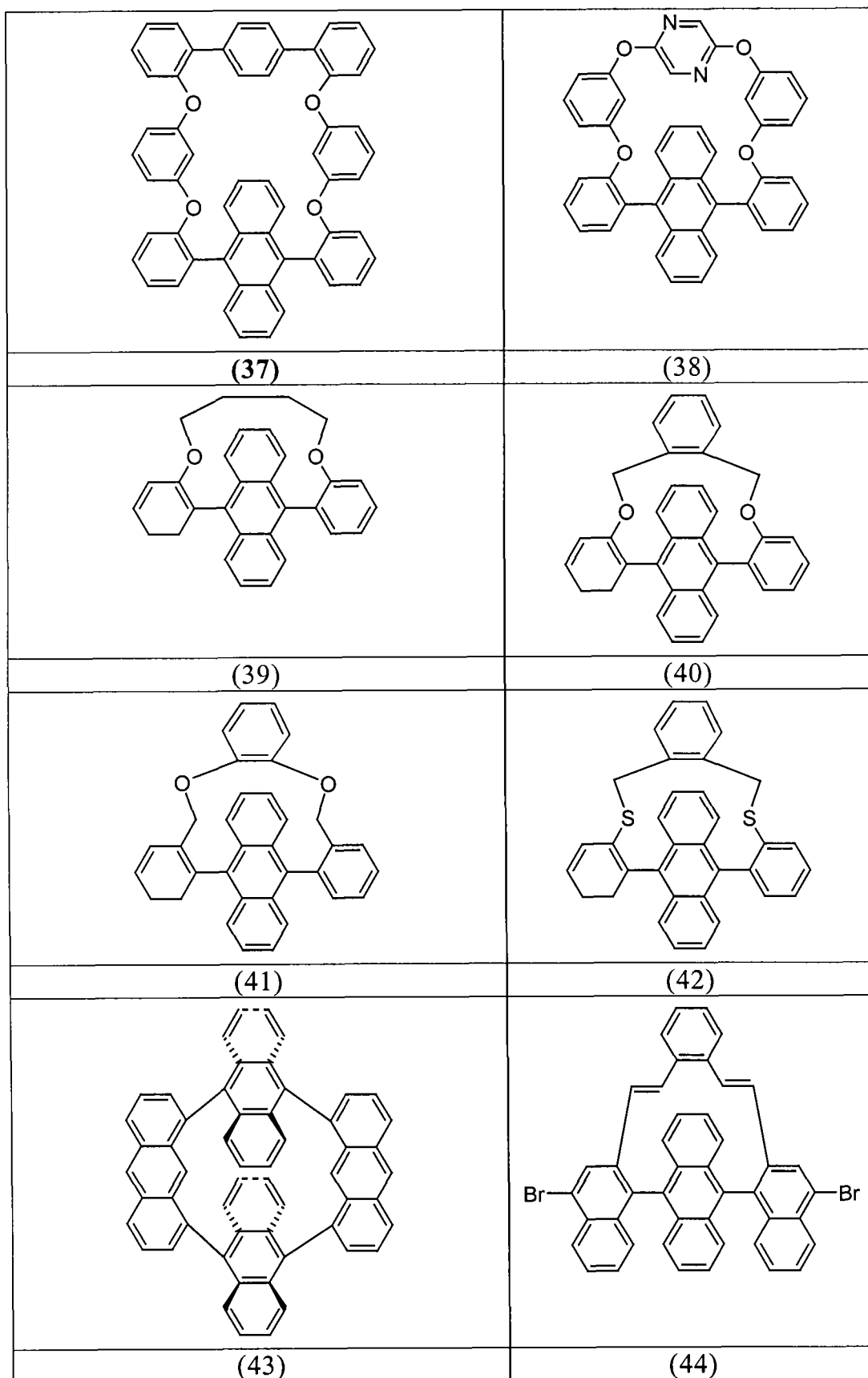
(34)

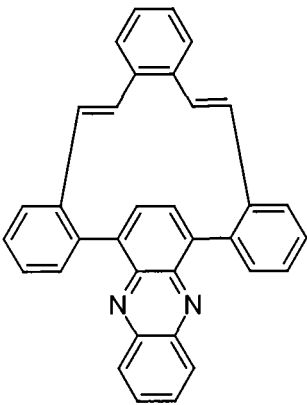
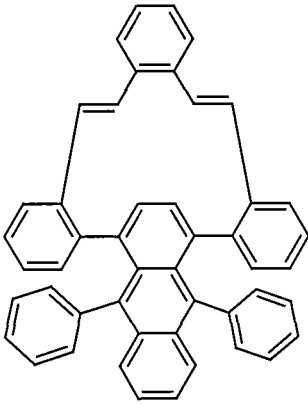
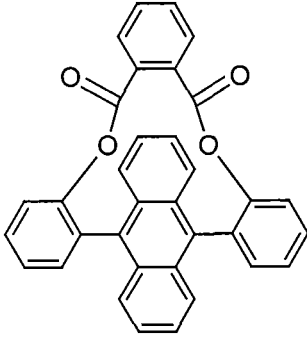
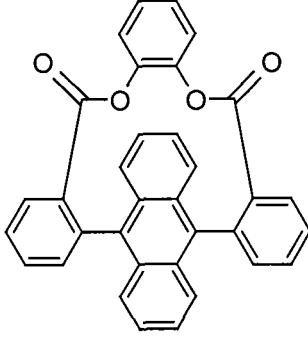
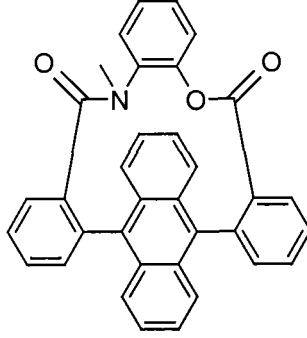
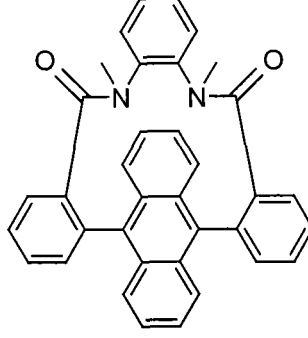
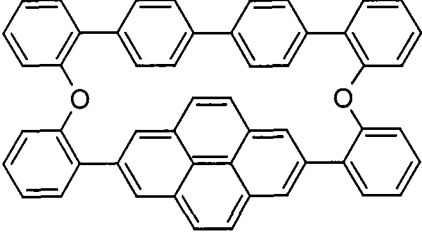
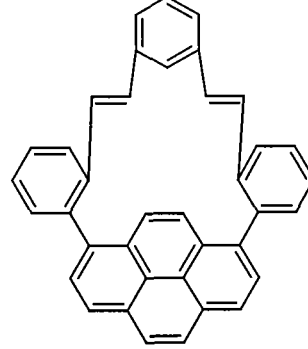


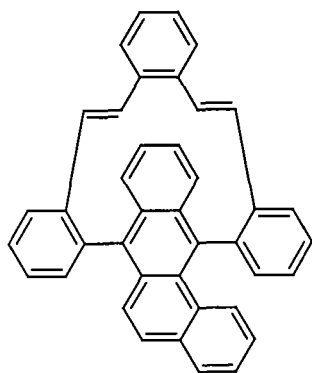
(35)



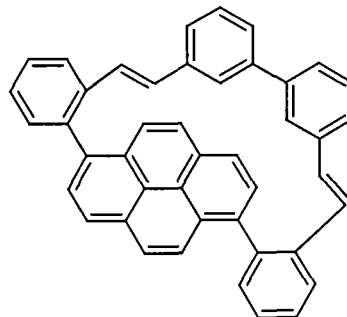
(36)



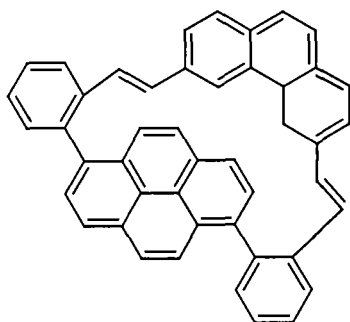
	
(45)	(46)
	
(47)	(48)
	
(49)	(50)
	
(51)	(52)



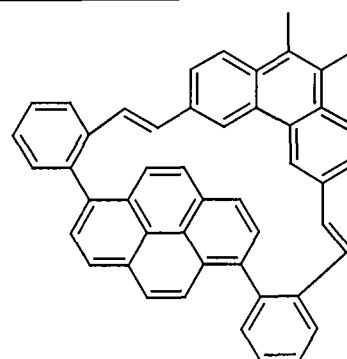
(53)



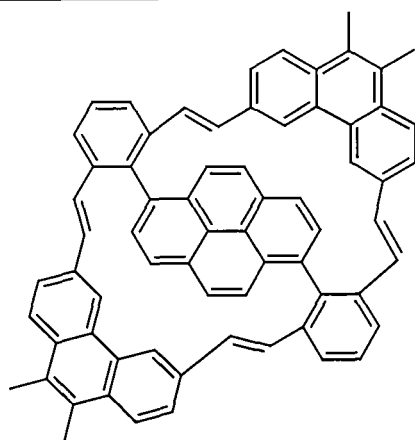
(54)



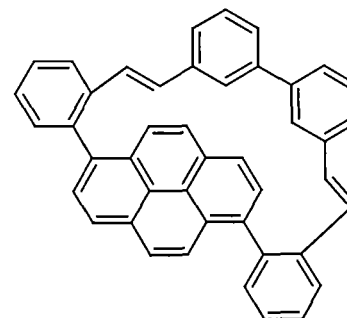
(55)



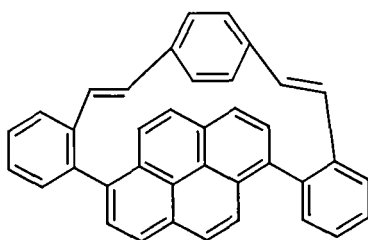
(56)



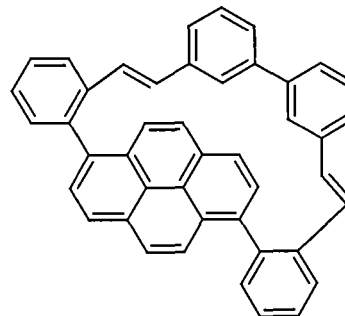
(57)



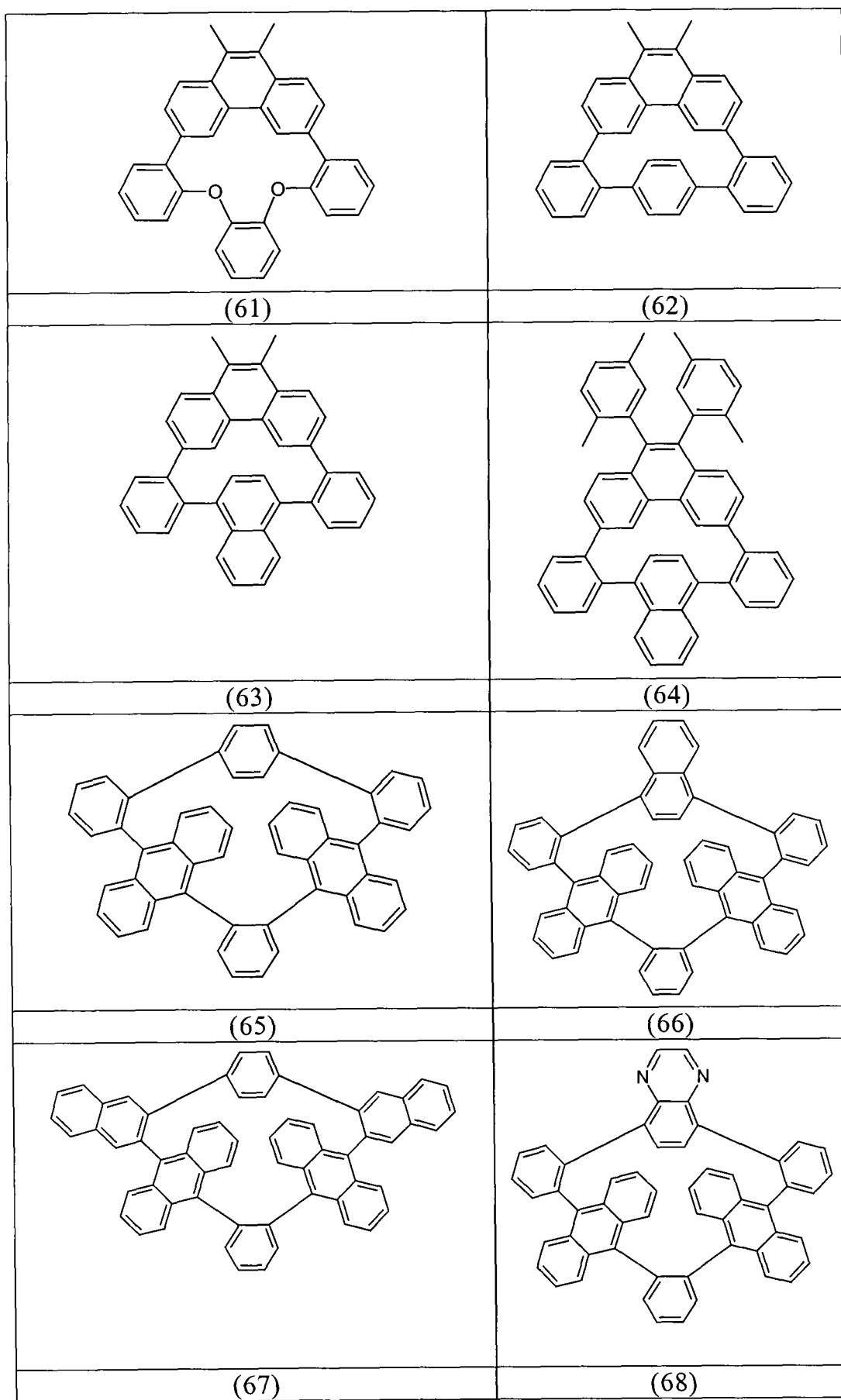
(58)

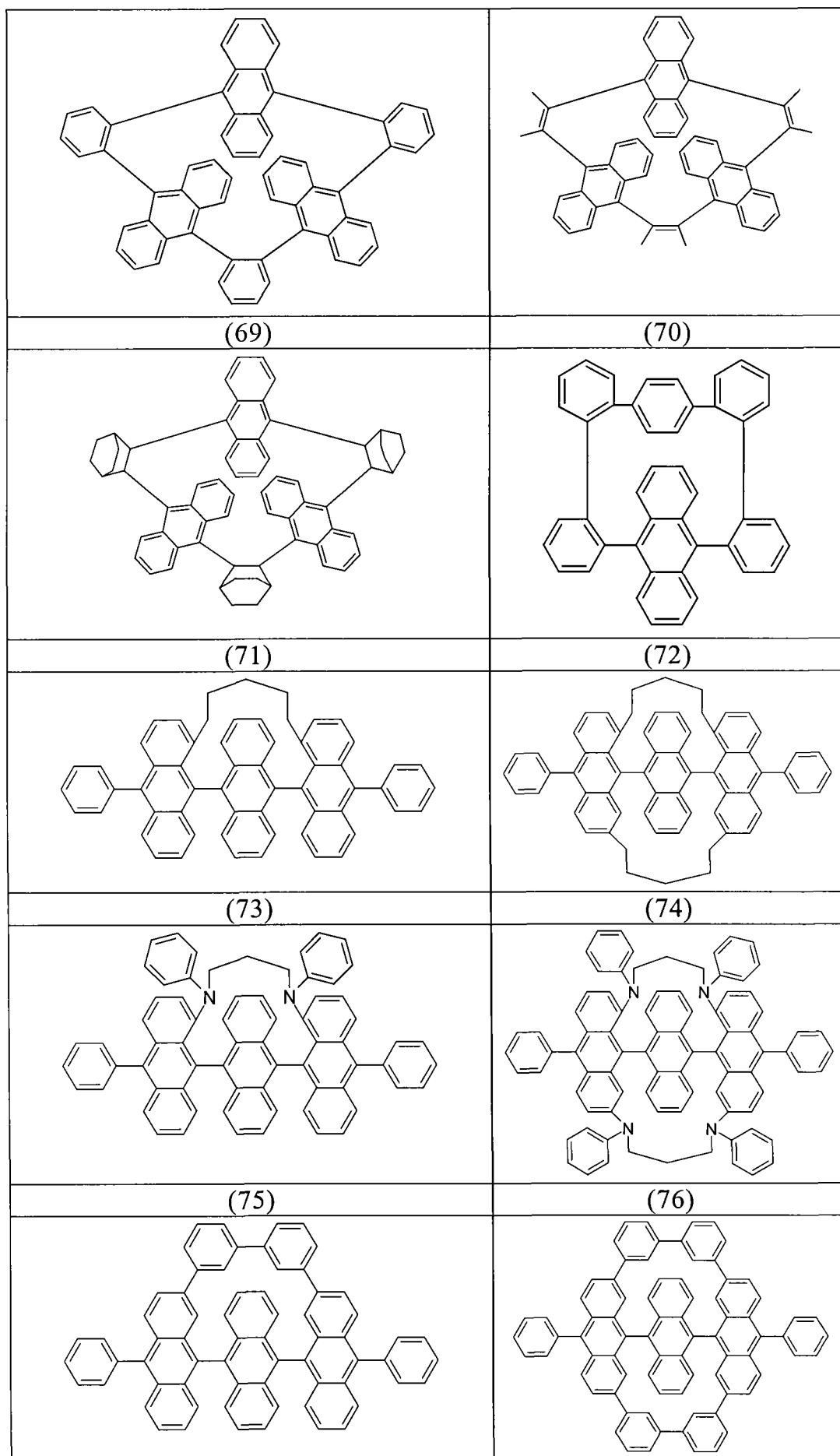


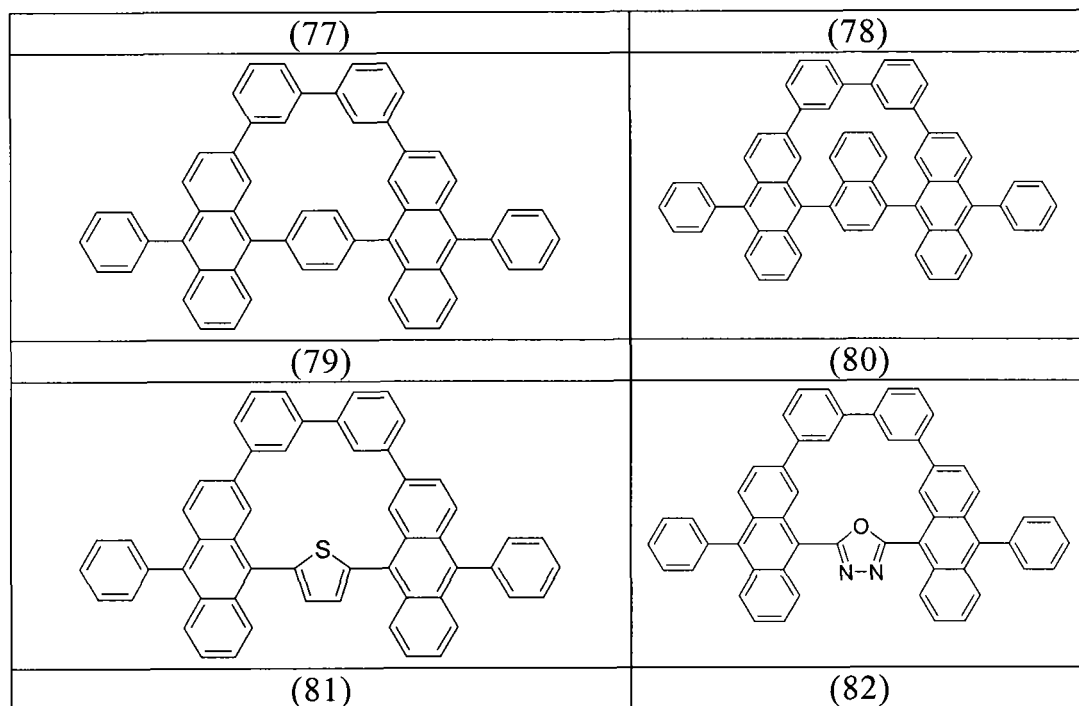
(59)



(60)







对于通式(1)化合物的合成, 参见 B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn (Macrocyclic Chemistry, 1992, VCH)。例如通过首先构造  $\text{Ar}^1\text{-Ar}^2\text{-Ar}^3$  体系合成通式(1)的化合物, 所述的  $\text{Ar}^1\text{-Ar}^2\text{-Ar}^3$  分别在芳基  $\text{Ar}^1$  和  $\text{Ar}^3$  上载带适当的促进形成官能度的桥接基团  $\text{L}^1$  和  $\text{L}^2$ 。在另外的反应步骤中, 然后引入桥接基团  $\text{L}^1$  或两个桥接基团  $\text{L}^1$  和  $\text{L}^2$ 。如果该结构是这样的以致于阻止围绕  $\text{Ar}^1\text{-Ar}^2$  键和围绕  $\text{Ar}^2\text{-Ar}^3$  键的旋转(存在阻转异构体), 那么首先分离其中两个官能团在  $\text{Ar}^2$ (顺式异构体)相同一侧上的阻转异构体是适当的。这例如能通过重结晶或通过色谱分离实现(例如见 EP 04026402.0)。这能够更简单地形成桥接基团  $\text{L}^1$  和环封闭体。为引入桥接基团, 在稀释情况下进行反应是适当的以简化环封闭体并防止形成低聚物或聚合物。适于形成桥接基团  $\text{L}^1$  和任选  $\text{L}^2$  的各种型的反应例如是 Wittig-Horner 反应, 亚胺形成, 醚形成, 例如通过 Williamson 方法或通过钨催化 Buchwald 方法, Claisen 脂缩合作用, 齐格勒腈缩合, 偶姻缩合, 铈或钪的羧酸盐的 Ruzicka 缩合, 酯形成, 酰胺形成, 4+2 环加成, 例如 Diels-Alder 反应, Buchwald 胺化, Suzuki 偶联或烯烃置换。

适当官能化的通式(1)化合物, 特别是溴化化合物, 比如以上显示



的结构(4)和(44)，也可以用于结合进入聚合物中。

因此本发明进一步涉及含通式(1)重复单元的共轭、部分共轭或非共轭聚合物、低聚物或树枝状聚合物。这些重复单元例如能聚合进入聚苐(例如根据 EP 842208 或 WO 00/22026)，聚螺二苐(例如根据 EP 707020, EP 894107 或 EP 04028865.6)，对聚苯(例如根据 WO 92/18552)，聚二氢菲(例如根据 WO 014689)，聚菲(例如根据 WO 05/104264)，聚茛并苐(例如根据 WO 04/041901 或 WO 04/113412)，聚吡唑(例如根据 WO 04/070772)，聚蒽，聚萘或聚噻吩(例如根据 EP 1028136)。含多个这些单元的聚合物或通式(1)重复单元的均聚物同样是不可能的。

本发明进一步涉及包括至少一种通式(1)的化合物和一种或多种选自单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺和芳基胺类的化合物的混合物。单苯乙烯基胺认为是指包含一个苯乙烯基和至少一种胺优选芳族胺的化合物。二苯乙烯基胺认为是指包含两个苯乙烯基和至少一种胺优选芳族胺的化合物。三苯乙烯基胺认为是指包含三个苯乙烯基和至少一种胺优选芳族胺的化合物。四苯乙烯基胺认为是指包含四个苯乙烯基和至少一种胺优选芳族胺的化合物。对于本发明的目的，芳基胺或芳香胺认为是指包含三个直接与氮结合的芳族或杂芳族环系的化合物。苯乙烯基特别优选是苴，也可以进一步取代。特别优选的掺杂物选自三苯乙烯基胺类。该类型掺杂物的例子是取代或未取代的三苴胺或描述于未公布专利申请 DE 102004031000.9, EP 04028407.7 和 EP 05001891.0 中的掺杂物。

本发明进一步涉及通式(1)化合物或相应聚合物在有机电子器件中的用途。

本发明进一步涉及有机电子器件，包括阳极、阴极和至少一种包括至少一种通式(1)的化合物或相应聚合物的有机层。

该有机电子器件优选选自有机和聚合发光二极管(OLEDs, PLEDs)、有机场效应晶体管(O-FETs)、有机薄膜晶体管(O-TFTs)、有机集成电路(O-ICs)、有机太阳能电池(O-SCs)、有机场猝熄器件(O-FQDs)、光感受器、发光电化学电池(LECs)和有机激光器二极管(O-lasers)。优选有机和聚合的发光二极管。

该有机电子器件包含一个或多个有机层, 其中至少一层包括至少一种通式(1)的化合物。如果该器件有机电致发光器件, 则至少一个有机层是发光层。在有机晶体管情况下, 至少一个有机层是电荷传输层。在有机电致发光器件中, 除发光层之外还可以存在其他层。这些例如是:空穴注射层、空穴传输层、电荷阻挡层、电子传递层和/或电子注射层, 每个层可以掺杂或不掺杂。然而, 应该指出在这一点上这些层的每一个不必都存在。

取决于通式(1)化合物精确的结构, 这可以在有机电子器件各种各样的功能中例如用作从单重态或较高自旋多重性状态(例如三重态)发光的掺杂物的基质材料, 作为掺杂物, 作为空穴传递材料, 作为电子传递材料或作为空穴阻挡材料。在本发明的优选实施方式中, 该化合物用作基质材料。优选的掺杂物选自如上所述的单苯乙烯基胺、二苯乙烯基胺、三苯乙烯基胺、四苯乙烯基胺和芳基胺。

进一步优选有机电子器件, 特征在于通过升华方法涂敷一个或多个层。此处通过在真空升华装置中, 在低于  $10^{-5}$  毫巴、优选低于  $10^{-6}$  毫巴、特别优选低于  $10^{-7}$  毫巴压力下进行气相沉积施加该材料。

同样优选有机电子器件, 特征在于通过 OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华作用涂敷一个或多个层。此处通常在  $10^{-5}$  毫巴和 1 巴压力之间施加材料。

进一步优选有机电子器件，特征在于例如通过旋涂，或使用任何希望的印刷方法，比如丝网印刷、胶版印刷或平板印刷，但是特别优选通过 LITI(光引发热敏成像、热溶移印)或喷墨印刷从溶液中产生一个或多个层。

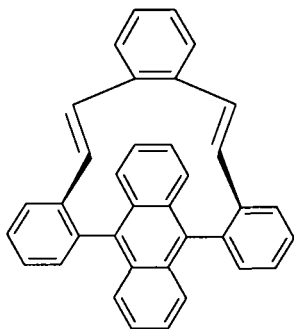
上面描述的发光器件相对于现有技术具有以下令人惊讶的优点：

- 1.显而易见，与现有技术的系统相比，相应器件的稳定性更大，特别是具有更长的寿命。
- 2.本发明化合物的升华稳定性大于现有技术化合物的升华稳定性。
- 3.与迄今为止使用的化合物由于它们溶解度差难以纯化相反，通式(1)的化合物是易溶的，因此更可以简单地纯化以及更简单地从溶液中处理。
- 4.现有技术的材料有时形成阻转异构体，这导致以上已经说明的再现性问题。通过引入至少一个桥接基团  $L^1$ ，本发明仅使用一个阻转异构体，意味着没有异构体存在，因此器件的可重复生产是可能的。特别是，引入该桥接基团同样意味着在制备和纯化该材料期间在溶液中或在升华期间在固相或气相中不可能再异构化，因此由于存在不同异构体而导致的问题此处不会发生。

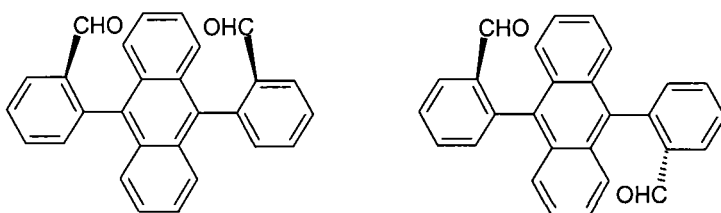
实施例：

除非另外指出，以下合成在保护气体大气压下进行。原料购买自 ALDRICH 或 ABCR (9,10-二溴蒽，2-甲酰基苯硼酸，甲氧基苯硼酸，2-溴苯酚，N-溴代琥珀酰亚胺(NBS)，四-个三苯基磷基钯(0)，无机物，溶剂)。四乙基邻亚二甲苯基二膦酸酯如 DE 19600304 中描述的方法制备。9,10-双(2,6-二甲氧基苯基)蒽如 Zweig et al. (J. Org. Chem. 1967, 32, 1322)中描述的方法制备。蒽-9-硼酸和蒽-9,10-二硼酸如 Suzuki et al.(Syn. Met. 2004, 143, 89)中描述的方法制备，随后使用乙二醇在水分离器上酯化(悬浮夹带甲苯)(产率:蒽-9-硼酸乙二醇酯 83.0%，蒽-9,10-二硼酸二乙二醇酯 33.7%)。

### 实施例 1: 合成柄型化合物 1 (A1)



#### a) 9,10-双(2-酰基苯基)蒽(阻转异构体混合物)

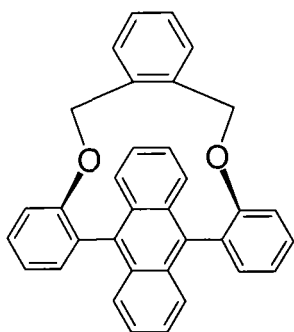


2.3g(2mmol)四-个三苯基磷基钯(0)加入到充分搅拌脱气的 33.6g(100mmol)9,10-二溴蒽、45.0g(300mmol)2-甲酰基苯硼酸和 55.1g(520mmol)碳酸钠在 500ml 甲苯、150ml 乙醇和 400ml 水的混合物中的悬浮体中,该混合物回流 60 小时。冷却之后,分离去有机相,用 500ml 水洗涤三次,用 500ml 饱和的氯化钠水溶液洗涤一次,随后用硫酸镁干燥。在干燥剂已经过滤去之后,在旋转蒸发器中在减压下蒸发有机相到干燥。以这种方法得到的油性残余物溶解在 300ml 氯仿中,用抽吸通过硅石-凝胶体玻璃料过滤。在减压下蒸发氯仿相之后,糊状残余物溶解在 200ml 乙醇中,在室温下搅拌 1 小时。用抽吸过滤去沉积晶体,用 50ml 乙醇洗涤,随后在减压下干燥;产率:24.5g,理论值的 63.4%, $^1\text{H}$ -核磁共振纯度为 98%。根据  $^1\text{H}$ -NMR,从两种光谱分辨的甲酰质子信号中显而易见该馏分包括两种阻转异构体,比例为 1.0( $\delta=9.43\text{ppm}$ ):1.5( $\delta=9.40\text{ppm}$ )。在减压下乙醇母液浓缩为油;产率:12.8g,理论值 33.1%, $^1\text{H}$ -NMR 纯度为 97%。根据  $^1\text{H}$ -核磁共振,该馏分包括两种阻转异构体,比例为 1.0( $\delta=9.43\text{ppm}$ ):2.9( $\delta=9.40\text{ppm}$ )。

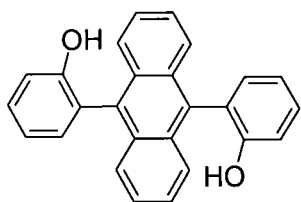
#### b) 柄型化合物 1 (A1)

2.11g(22mmol)叔丁醇钠在 0℃加入到 2.08g(5.5mmol)四乙基邻二甲苯基二磷酸酯在 500ml DMF 的溶液中,随后在 0℃搅拌 45 分钟。在 500ml DMF 中 1.93g(5 mmol)9,10-(2-酰基苯基)蒽(从 a)得到的阻转异构体混合物)溶液在 1.5h 之内强烈搅拌下逐滴加入到溶液中。在室温下搅拌反应混合物另外 12h,然后逐滴地加入 1000ml 水、50ml 1N HCl 和 500ml 乙醇的混合物。过滤去沉积的沉淀,每一次用 50ml 水/乙醇(1:1, v/v)洗涤三次,然后每一次用 50ml 乙醇洗涤三次并干燥。残余物溶解在 3ml 乙酸乙酯中,加入 15ml 正己烷,搅拌混合物 30 分钟。在低聚和聚合部分被过滤去之后,使用硅胶利用正己烷/乙酸乙酯(10:1, v/v)色谱分离母液。产率:371mg,理论值的 16.2%,纯度:根据高压液相色谱法为 99.0%。升华:  $p=1 \times 10^{-5}$  毫巴,  $T=340^{\circ}\text{C}$ 。

#### 实施例 2: 合成柄型化合物 2 (A2)



a) 9,10-双(2-羟基苯基)蒽



2.3g(2mmol)四个三苯基磷基钯(0)加入到充分搅拌脱气的 33.6g(100mmol)9,10-二溴蒽、45.6(300mmol)2-甲氧基苯硼酸和 55.1g(520mmol)碳酸钠在 500ml 1,2-二甲氧基乙烷、150ml 乙醇和 400ml 水的混合物中的悬浮体中,该混合物回流 60 小时。冷却之后,分离去有机相,用 500ml 水洗涤三次,用 500ml 饱和的氯化钠水溶液洗涤一次,随后用硫酸镁干燥。在干燥剂已经过滤去之后,在减压下蒸发有

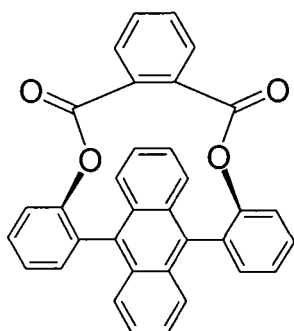
机相到干燥。以这种方法得到的油性残余物溶解在 300ml 氯仿中，用抽吸经由硅石-凝胶体玻璃料过滤。在减压下在氯仿相已经蒸发之后，糊状残余物溶解在 500ml 的 NMP 中，加入 107.1g(800mmol)碘化锂(无水)，在 190℃下搅拌混合物 24 小时。冷却之后，反应混合物搅拌下引入 2000ml 的 1N HCl 中。过滤去沉淀固体，每一次用 200ml 的水洗涤三次，每一次用 100ml 的乙醇洗涤三次。最后，该产品从 DMSO(10ml/g)中结晶一次，从二噁烷(20ml/g)中结晶一次，然后在减压下干燥。产率:24.8g，理论值的 68.4%，纯度:根据高压液相色谱法为 98.0%。从与温度无关的  $^1\text{H}$ -NMR 谱中 OH 基的单线态、蒽质子的 'BB' 组分和邻亚苯基的 ABCD 组分，显而易见该化合物不显示存在阻转异构体。

#### b) 柄型化合物 2 (A2)

在 100 °C 加热 3.62g(10mmol)9,10- 双 (2- 羟基 苯 基 ) 蒽、19.74g(10mmol)碳酸钡和 500ml 的二甲基亚砷的混合物 30 分钟。1.75g(10mmol)的 1,2-二氯甲基苯在 200ml 二甲基亚砷的溶液在 2h 之内逐滴地加入到该混合物中，随后在 100℃下搅拌混合物另外的 30 分钟。冷却之后，加入 1000ml 的水和 50ml 的 1N HCl 的混合物。过滤去沉积的沉淀，每一次用 50ml 水/乙醇(1:1, v/v)洗涤三次，然后每一次

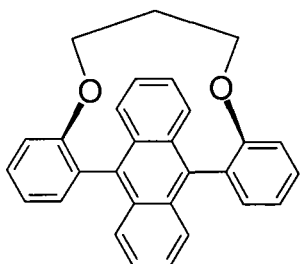
用 20ml 乙醇洗涤三次并干燥。残余物溶解在 5ml 乙酸乙酯中，加入 20ml 正己烷，搅拌混合物 30 分钟。在低聚和聚合部分被过滤去之后，使用硅胶利用正己烷/乙酸乙酯(10:1, v/v)色谱分离母液。在减压下干燥之后的产率：1.11g，理论值的 23.9%，纯度:根据高压液相色谱法为 99.0%。升华： $p=1 \times 10^{-5}$  毫巴， $T=340^{\circ}\text{C}$ 。

### 实施例 3: 合成柄型化合物 3 (A3)

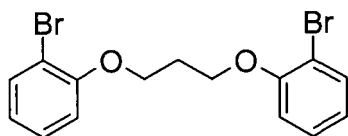


将 3.62g(10mmol)9,10-双(2-羟苯基)蒽、3.30ml(30mmol)4-甲基吗啉、50mg 的 4-二甲基氨基吡啶和 300ml 二噁烷的混合物到  $70^{\circ}\text{C}$ 。1.45ml(10mmol)邻苯二甲酰氯在 200ml 二噁烷的溶液在 2h 之内逐滴地加入到该混合物中，随后在  $70^{\circ}\text{C}$  搅拌该混合物另外 30 分钟。冷却之后，加入 1000ml 的水和 50ml 的 1N HCl 的混合物。过滤去沉积的沉淀，每一次用 50ml 水/乙醇(1:1, v/v)洗涤三次，然后每一次用 30ml 乙醇洗涤三次并干燥。残余物溶解在 5ml 乙酸乙酯中，加入 35ml 正己烷，搅拌混合物 30 分钟。在低聚和聚合部分被过滤去之后，使用硅胶利用正己烷/乙酸乙酯(7:1, v/v)色谱分离母液。产率:1.30g，理论值的 26.4%，纯度:根据高压液相色谱法 99.0%。升华： $p=1 \times 10^{-5}$  毫巴， $T=350^{\circ}\text{C}$ 。

### 实施例 4: 合成柄型化合物 4 (A4)



## a) 1,3-双(2-溴苯氧基)丙烷



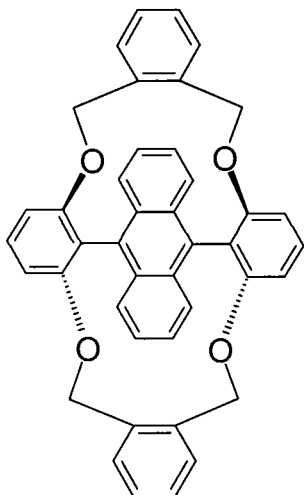
2.6g(110mmol)的氢化钠在强烈搅拌下分批加入到 18.2g(105mmol) 2-溴苯酚在 200ml DMF 的溶液中。在混合物已经搅拌另外的 15 分钟之后，加入 1.5g(10mmol)碘化钠。4.8ml(50mmol)的 1,3-二溴丙烷在 50ml DMF 的混合物逐滴地加入到该混合物中，在室温下随后搅拌 60 小时。5ml 乙醇逐滴地加入到该反应混合物中，然后倒入 1000ml 水中，用 200ml 二氯甲烷萃取三次。合并的有机相用 500ml 的水洗涤五次，用硫酸镁干燥，在减压下蒸发。搅拌下用 200ml 正庚烷洗涤剩余的泡沫，用抽吸过滤，用正庚烷洗涤，在减压下干燥。产率:15.0g，理论值的 77.7%，纯度:<sup>1</sup>H-NMR 纯度为 98.0%。

## b) 柄型化合物 4 (A4)

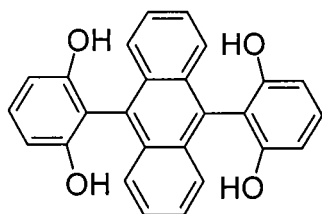
8.4ml 的正丁基锂(在正己烷中 2.5M)搅拌下逐滴地加入到 3.86g(10mmol)1,3-双(2-溴苯氧基)丙烷在 1000ml 二乙醚的溶液中。在室温下搅拌反应混合物另外 2h，然后冷却到-78℃，随后逐滴加入 2.10g(10mmol)蒽醌在 200ml THF 中的溶液。在混合物已经缓慢温热到室温之后，在减压下除去溶剂，残余物溶解在 200ml 冰醋酸中，加入 15.0g(10mmol)碘化钠和 17.6g(20mmol)的次磷酸钠水合物，回流该混合物 1 小时。冷却之后，反应混合物倒入 2l 的水中，每一次用 200ml 二氯甲烷萃取三次。合并的有机相每一次用 500ml 水洗涤三次，随后用硫酸镁干燥，在减压下蒸发到干燥。残余物溶解在 3ml 乙酸乙酯中，加入 30ml 正己烷，搅拌混合物 30 分钟。在低聚和聚合部分被过滤去之后，使用硅胶利用正己烷/乙酸乙酯(10:1, v/v)色谱分离母液。产率: 601mg，理论值的 14.9%，纯度:根据高压液相色谱法为 99.0%。

## 实施例 5: 合成柄型化合物 5 (A5)





a) 9,10-双(2,6-二羟基苯基)蒽



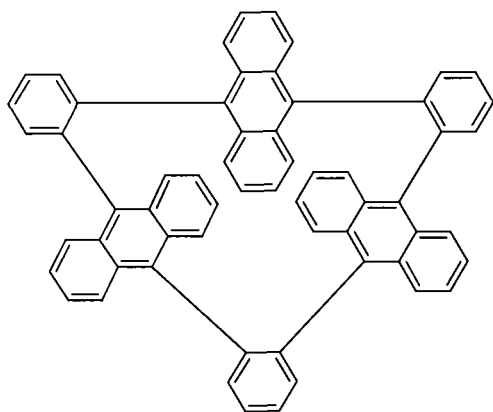
22.5g(50mmol)的 9,10-双(2,6-二甲氧基苯基)蒽溶解在 500ml 的 NMP 中, 加入 107.1g(800mmol)的碘化锂, 在 190℃下搅拌混合物 48 小时。冷却之后, 反应混合物搅拌下引入 2000ml 的 1N HCl 中。过滤去沉淀固体, 每一次用 200ml 的水洗涤三次, 然后每一次用 100ml 的乙醇洗涤三次。最后, 从二甲基亚砜(15ml/g)中结晶产品并在减压下干燥。产率:16.9g, 理论值的 85.7%, 纯度:根据高压液相色谱法为 99.0%。

#### b) 柄型化合物 5 的合成 (A5)

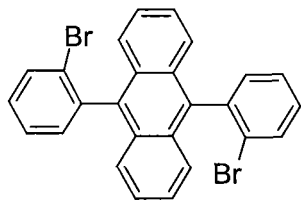
在 100℃加热 3.94g(10mmol)9,10-双(2,6-二羟基苯基)蒽、39.5g(20mmol)的碳酸钡和 500ml 二甲基亚砜的混合物 30 分钟。3.85g(22mmol)的 1,2-二氯甲基苯在 200ml 二甲基亚砜的溶液在 2h 之内逐滴地加入到该混合物中, 随后在 100℃下搅拌混合物另外的 30 分钟。冷却之后, 加入 1000ml 的水和 50ml 的 1N HCl 的混合物。过滤去沉积的沉淀, 每一次用 50ml 水/乙醇(1:1, v/v)洗涤三次, 然后每一次用 50ml 乙醇洗涤三次并干燥。使用硅胶利用正己烷/乙酸乙酯(7:1,

v/v)色谱分离残余物。在减压下干燥之后的产率：2.9g，理论值的48.4%，纯度:根据高压液相色谱法为99.0%。

#### 实施例 6: 合成柄型化合物 6 (A6)

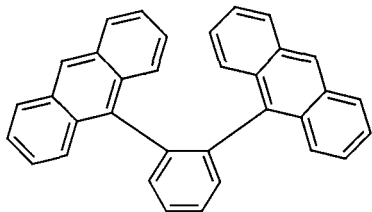


##### a) 9,10-双(2-溴苯基)蒽



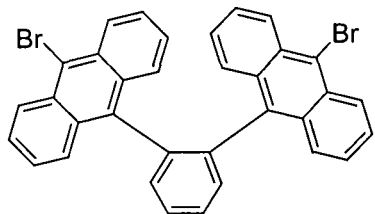
2.9g(2.5mmol)的四-个三苯基磷基钯(0)加入到 121ml(1.0mol)的1,2-二溴苯、79.5g(250mmol)的 9,10-蒽二硼酸二乙二醇酯和 157g 的氟化钾(2.7mol)在 1300ml 的二噁烷、350ml 乙醇和 950ml 水混合物中的脱气悬浮体中，该混合物然后回流 100 小时。冷却之后，用抽吸过滤去结晶固体，每一次用 200ml 的水/乙醇(1:1, v/v)洗涤三次，每一次用 100ml 乙醇洗涤三次，在减压下干燥并从邻二氯苯(5ml/g)中结晶。产率：38.8g，理论值的 31.8%，纯度:根据高压液相色谱法为 99.0%。

##### b) 1,2-双(蒽-9-基)苯



1.6g(1mmol)的四-个三苯基膦基钯(0)加入到 12.1ml(100mmol)的 1,2-二溴苯、74.4g(300mmol)的 9-蒽二硼酸乙二醇酯、58.1g 的氟化钾(1mol)在 550ml 二噁烷、150ml 乙醇和 400ml 水混合物中的脱气悬浮体中,该混合物回流 100 小时。冷却之后,用抽吸过滤去固体,每一次用 200ml 的水/乙醇(1:1, v/v)洗涤三次,每一次用 100ml 乙醇洗涤三次,并在减压下干燥。该固体悬浮在 1000ml 乙酸中,回流 1 小时。放置悬浮体冷却到 90℃,通过玻璃吸滤器(P3)快速过滤。该滤液再悬浮在 700ml 乙酸中,回流 1h,趁热用抽吸再次过滤。搅拌下在 1000ml 热乙醇中洗涤以这种方法得到的固体并在减压下干燥。产率:33.8g,理论值的 78.5%,纯度:<sup>1</sup>H-NMR 纯度为 97%。

c) 1,2-双(10-溴蒽-9-基)苯



在室温下避光强烈搅拌下将 35.6g(200mmol)的 NBS 加入到 21.5g(50mmol)的 1,2-双(蒽-9-基)苯和 300g 的玻璃珠(直径 4mm)在 500ml THF 中的悬浮体中。在混合物已经搅拌 24h 之后,加入另外的 17.8g(100mmol)NBS,搅拌该混合物另外 24 小时。用抽吸通过长缝玻璃料过滤混合物以除去玻璃珠,后者用 500ml 乙醇清洗。过滤去母液中的固体,每一次用 100ml 乙醇洗涤五次并在减压下干燥。产率:22.9g,理论值的 77.8%,纯度:<sup>1</sup>H-NMR 纯度为 97.0%(TCE-d<sub>2</sub>, 90℃)。

#### d) 合成柄型化合物 6 (A6)

16.8ml(42mmol)正丁基锂(在正己烷中 2.5M)逐滴地加入到冷却到 -78℃的 4.88g(10mmol)9,10-双(2-溴苯基)蒽和 5.88g 的 1,2-双(10-溴蒽-9-基)苯在 1000ml THF 中的悬浮体中, 在-78℃搅拌该混合物另外 3h。然后加入 6.1g(45mmol)无水氯化铜(II), 在-78℃搅拌该混合物另外 1h, 放置温热到室温并在 50℃搅拌另外 16 小时。冷却之后, 加入 1000ml 的二氯甲烷, 通过硅胶过滤混合物, 用 10%氨溶液洗涤有机相五次, 用硫酸镁干燥并在减压下蒸发。残余物溶解在 6ml 二氯甲烷中, 加入 30ml 正己烷, 搅拌混合物 30 分钟。在低聚和聚合部分被过滤去之后, 使用硅胶利用正己烷/二氯甲烷(5:1, v/v)色谱分离母液。产率: 730mg, 理论值的 9.6%, 纯度:根据高压液相色谱法为 99.0%。升华:  $p=1 \times 10^{-5}$  毫巴,  $T=300^{\circ}\text{C}$ 。

#### 实施例 7: OLEDs 的生产

通过如 WO 04/058911 中描述的一般方法生产 OLEDs, 这在单个情况中要匹配特定的环境(例如为实现最佳效率或色彩进行的层厚度变化)。

在下面例子中, 提供了各种各样的 OLEDs 的结果。除发光层之外, 为更好的可比较性, 在所有的例子中基本结构、使用的材料和层厚度是相同的。以类似上述提到一般的方法生产具有以下结构的 OLEDs:

空穴注射层 (HIL) 60 nm PEDOT (通过旋转涂敷从水中施加; 购买自 H.C. Starck, Goslar, Germany; 聚(3,4-亚乙基二氧基-2,5-噻吩))

空穴传输层 (HTL) 20 nm NaphDATA (通过气相沉积施加; 购买自 SynTec, Wolfen, Germany; 4,4',4''-三(N-1-萘基-N-苯基氨基)三苯胺)

空穴传输层 (HTL) 20 nm S-TAD (通过气相沉积施加; 如 WO 99/12888 中描述的方法制备; 2,2',7,7'-四(二苯胺)螺-9,9'-二芴)

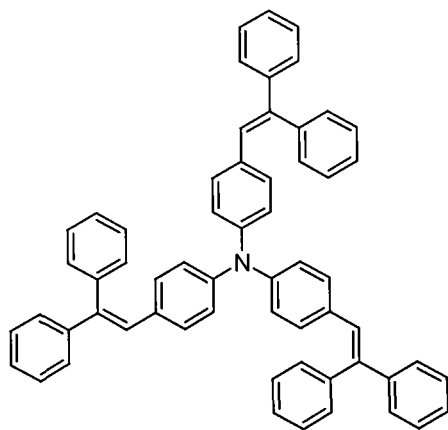
发光层 (EML) 见表 1, 材料、浓度和层厚度

电子传递层       $\text{AlQ}_3$  10 nm (通过气相沉积施加;  $\text{AlQ}_3$  购买自 SynTec;三(喹啉)铝(III))

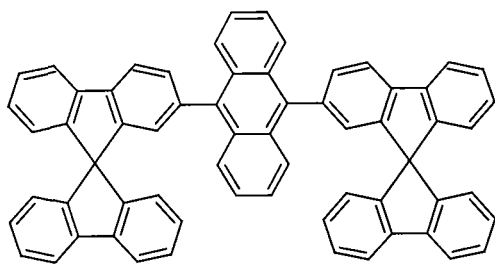
Ba-Al (阴极)    3 nm Ba, 在顶层上 150 nm Al。

这些至今没有优化的 OLEDs 特征在于标准方法; 为此目的确定电致发光光谱、效率(以  $\text{cd/A}$  测定)、作为明亮度函数由电流/电压/明亮度特性线(IUL 特性线)计算的功率效率(以  $\text{lm/W}$  测定), 和寿命。寿命定义为在  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  恒定电流密度下 OLED 初始明亮度下降到一半的时间。

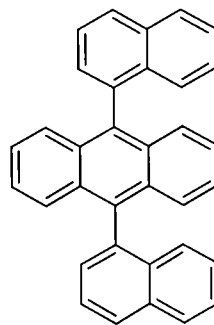
表 1 显示一些 OLEDs 以及具有一定层厚度 EML 的复合材料的结果。该 EMLs 包括作为发光材料的掺杂物 D1。使用的基质材料是如下显示的化合物 V1 和 V2(根据现有技术的比较材料)和柄型化合物 A1 到 A6(实施例 1-6)。



掺杂物 D1



基质 V1



基质 V2

如以下表中可见，对于本发明的柄型化合物比现有技术的基质材料得到更好的寿命。而且，柄型化合物 A6，特别是与蓝色掺杂物结合能够仅从一个发光层中产生高效的白色发光，同时具有良好的寿命。

表 1

实施例	EML	最大效率 (cd/A)	在 100 cd/m <sup>2</sup> 下的 电压 (V)	CIE	寿命 (h)
实施例 7a (比较)	V1 : D1 (5%) (30 nm)	4.8	5.3	x=0.18; y=0.30	3800
实施例 7b (比较)	V2 : D1 (5%) (30 nm)	7.9	5.3	x=0.17; y=0.31	15000
实施例 7c	A1 : D1 (5%) (30 nm)	8.3	5.1	x=0.18; y=0.29	17000
实施例 7d	A2: D1 (5%) (30 nm)	7.7	5.2	x=0.18; y=0.30	16500
实施例 7e	A3: D1 (5%) (30 nm)	8.2	5.4	x=0.18; y=0.29	15000
实施例 7f	A4 : D1 (5%) (30 nm)	8.6	5.2	x=0.18; y=0.30	19000
实施例 7g	A5 : D1 (5%) (30 nm)	8.5	4.9	x=0.17; y=0.29	22500
实施例 7h	A6 : D1 (5%) (30 nm)	12.4	4.6	x=0.35; y=0.37	21000

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的新颖材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN101142294A</a>	公开(公告)日	2008-03-12
申请号	CN200680008364.8	申请日	2006-03-03
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	菲利普斯托塞尔 埃斯特布罗伊宁 阿米尔帕勒姆		
发明人	菲利普·斯托塞尔 埃斯特·布罗伊宁 阿米尔·帕勒姆		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30		
CPC分类号	C07C25/22 H01L51/5012 H01L51/0059 C07D321/00 C07D493/08 H01L51/007 H01L51/5048 C07C17/263 C07C47/546 H01L51/0072 H01L51/0068 C09K11/06 H01L51/0052 H01L51/0067 H01L51/0037 H01L51/0071 C07C17/12 H05B33/14 C09K2211/1014 H01L51/0081 Y02E10/549 H01L51/0058 C07C15/28 C07C13/72 Y02P70/521		
代理人(译)	郭国清		
优先权	2005005709 2005-03-16 EP		
其他公开文献	CN101142294B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明涉及新颖的用于有机电子器件，特别是场致发光器件的稠合芳族体系衍生物的材料。

