

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480019557.4

[43] 公开日 2006年8月16日

[11] 公开号 CN 1820061A

[22] 申请日 2004.7.7

[21] 申请号 200480019557.4

[30] 优先权

[32] 2003.7.7 [33] DE [31] 10330761.3

[32] 2003.11.25 [33] DE [31] 10355380.0

[86] 国际申请 PCT/EP2004/007421 2004.7.7

[87] 国际公布 WO2005/003253 德 2005.1.13

[85] 进入国家阶段日期 2006.1.9

[71] 申请人 科文有机半导体有限公司

地址 德国法兰克福

[72] 发明人 海因里希·贝克 安雅·格哈德

菲利普·施托塞尔

霍斯特·韦斯特维柏

[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 12 页 说明书 29 页 附图 2 页

[54] 发明名称

有机发射半导体和基质的混合物、它们的用途  
及包括所述材料的电子元件

[57] 摘要

本发明涉及一种新型的由至少两种物质组成的材料混合物，一种作为基质，另一种是能够发射而且包含至少一种原子序数大于 20 的元素的发射材料，它们用于有机电子元件比如(电)电致发光元件和显示器中。

1. 一种混合物，包括：

5 - 至少一种包括至少一个通式为  $Q=X$  结构单元的基质 A，其中 X 基团具有至少一个非键电子对，Q 基团是 P、As、Sb、Bi、S、Se 或者 Te，和

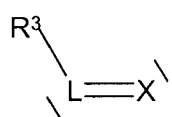
- 至少一种能够发射的发射物质 B，是一种一经适当激发就能发射光的化合物，而且包含至少一个原子序数大于 20 的元素。

10 2. 如权利要求 1 的混合物，特征在于所述基质 A 能形成玻璃状的层。

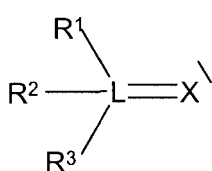
3. 如权利要求 1 或者 2 的混合物，特征在于所述基质作为纯物质测定的玻璃化转变温度  $T_g$  大于  $70^\circ\text{C}$ 。

15

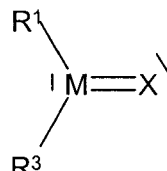
4. 如权利要求 1-3 一项或多项的混合物，特征在于所述基质 A 包括至少一种通式(1)-(4)的化合物：



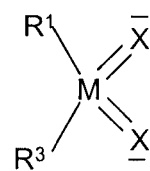
Formula (1)



Formula (2)



Formula (3)



Formula (4)

20

其中符号和标记定义如下：

X 在每一情况下是相同或者不同的，是 O、S、Se 或者  $\text{N-R}^3$ ；

L 在每一情况下是相同或者不同的，是 P、As、Sb 或者 Bi；

M 在每一情况下是相同或者不同的，是 S、Se 或者 Te；

25

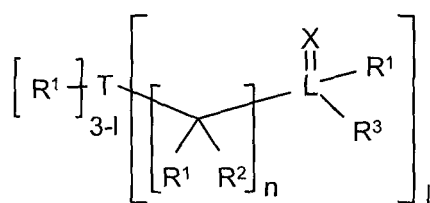
$\text{R}^1, \text{R}^2$  在每一情况下是相同或者不同的，每一个是 H、F、Cl、Br、I、CN、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N(R}^3)_2$  及具有 1-40 个碳原子的直链、支链或者单、少或者多环的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基，其中一个或多个不相邻

的  $\text{CH}_2$  基团可被  $-\text{R}^4\text{C}=\text{CR}^4-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^4)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^5)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^6)_2$ 、 $\text{NR}^7$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^8$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^9-$  或者  $-\text{CONR}^{10}-$ ，和其中一个或多个氢原子可被  $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NO}_2$  取代，或者为具有 1-40 个碳原子的芳香或者杂芳环体系，其中一个或多个氢原子可以被  $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NO}_2$  取代，及可以被一个或多个非芳香性的  $\text{R}^3$  基团取代，其中多个取代基  $\text{R}^1$  彼此可形成另外的单或者多环的脂族或者芳环体系；

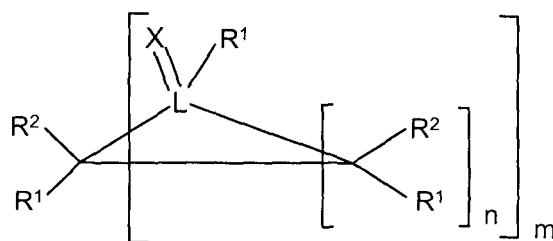
$\text{R}^3$  在每一情况下是相同或者不同的，是具有 1~40 个碳原子的直链、支链或者单、少或者多环的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基，其中一个或多个不相邻的  $\text{CH}_2$  基团可被  $-\text{R}^4\text{C}=\text{CR}^4-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^4)_2$ 、 $\text{Ge}(\text{R}^5)_2$ 、 $\text{Sn}(\text{R}^6)_2$ 、 $\text{NR}^7$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{Se}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^8$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^9-$  或者  $-\text{CONR}^{10}-$  取代，和其中一个或多个氢原子可被  $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NO}_2$  取代，或者为具有 1-40 个碳原子芳香或者杂芳环体系，其中一个或多个氢原子可被  $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{CN}$ 、 $\text{NO}_2$  取代，及可以被一个或多个非芳香性的  $\text{R}^1$  基团取代，其中多个  $\text{R}^1$  取代基彼此可形成另外的单、或者多环的脂族或者芳环体系，及其中  $\text{R}^3$  与  $\text{R}^1$  和/或  $\text{R}^2$  可形成单或者多环的脂族或者芳环体系；

$\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 、 $\text{R}^9$ 、 $\text{R}^{10}$  在每一情况下是相同或者不同的，每一个是  $\text{H}$  或者具有 1-20 个碳原子的脂族或者芳烃基团。

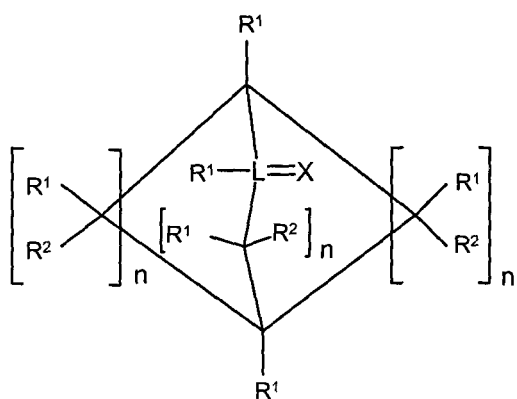
5. 权利要求 1-3 一项或多项的混合物，特征在于所述使用的基质 A 是至少一种通式(5)-(37)的化合物：



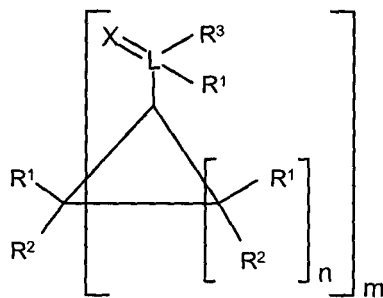
Formula (5)



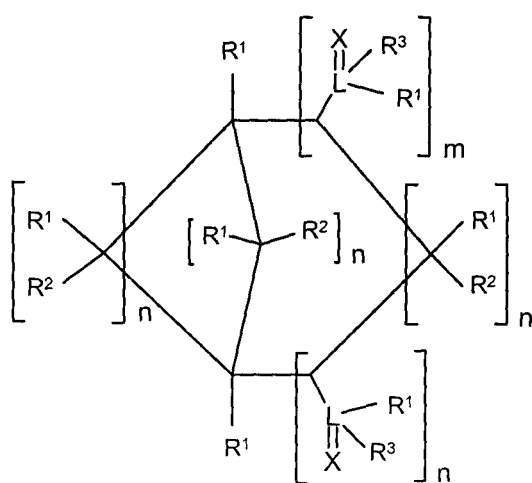
Formula (6)



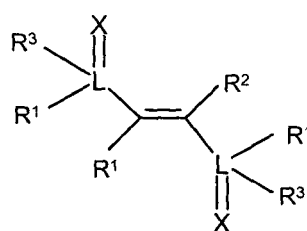
Formula (7)



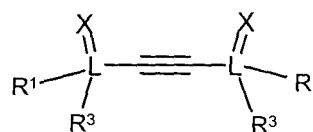
Formula (8)



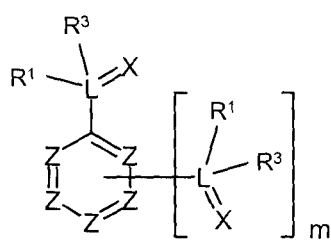
Formula (9)



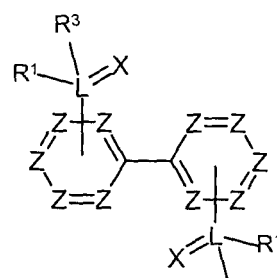
Formula (10)



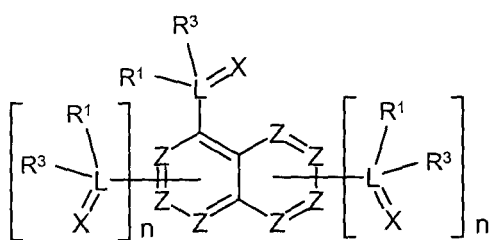
Formula (11)



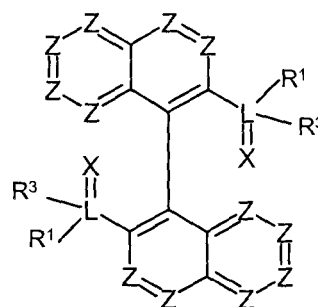
Formula (12)



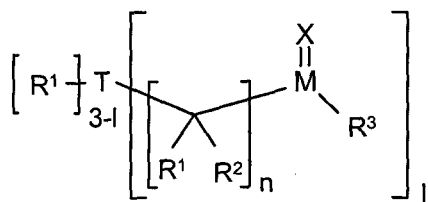
Formula (13)



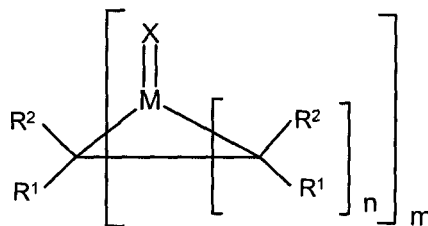
Formula (14)



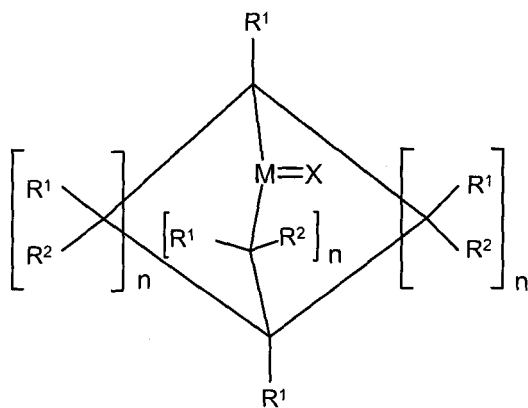
Formula (15)



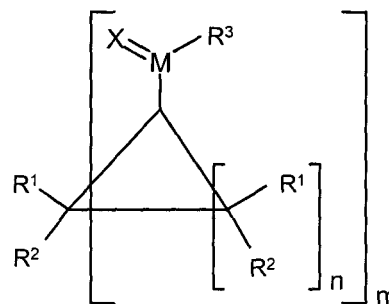
Formula (16)



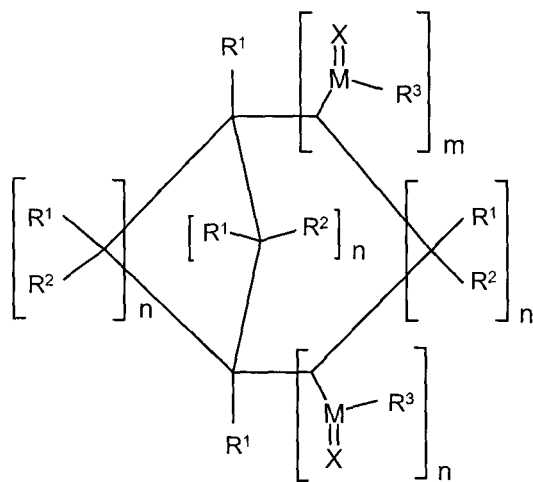
Formula (17)



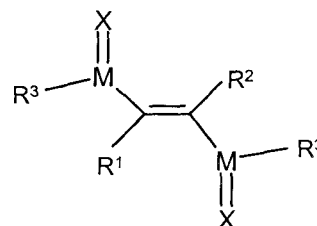
Formula (18)



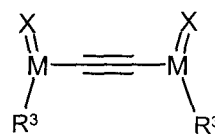
Formula (19)



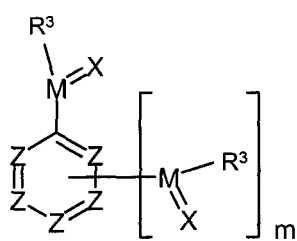
Formula (20)



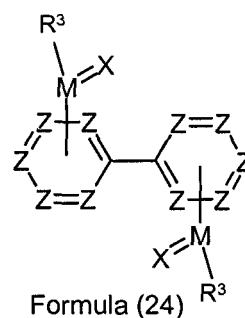
Formula (21)



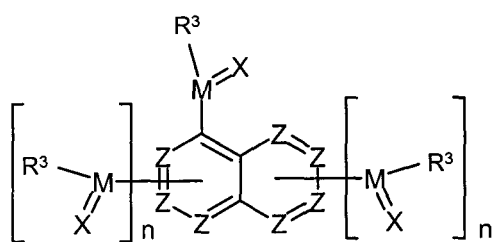
Formula (22)



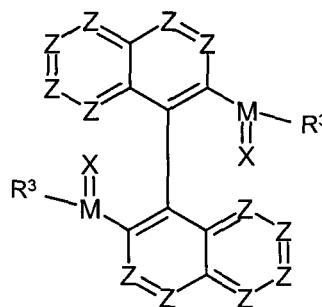
Formula (23)



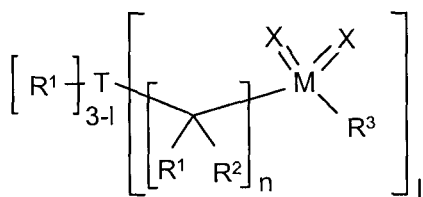
Formula (24)



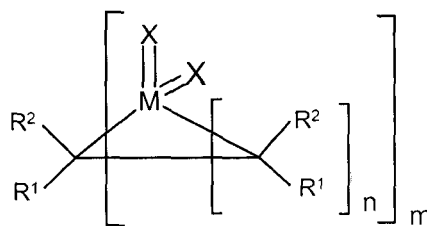
Formula (25)



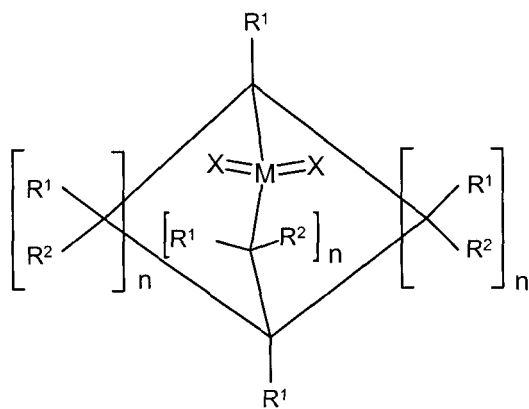
Formula (26)



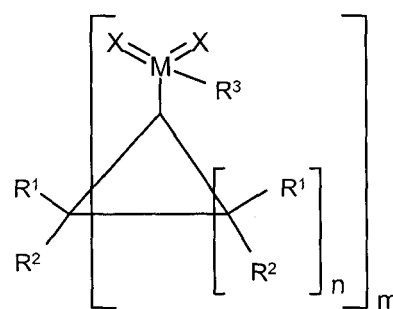
Formula (27)



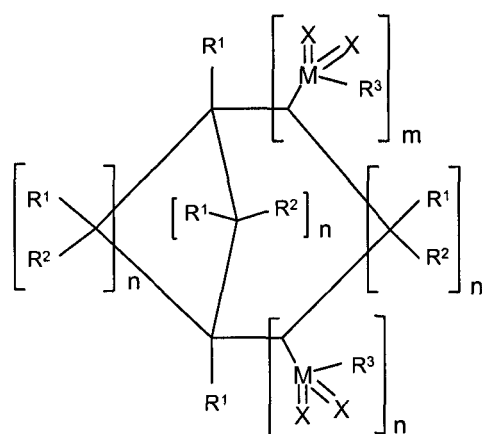
Formula (28)



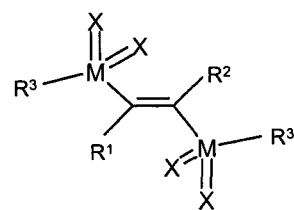
Formula (29)



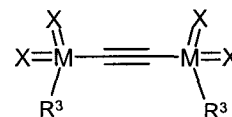
Formula (30)



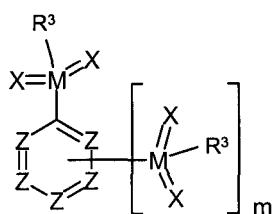
Formula (31)



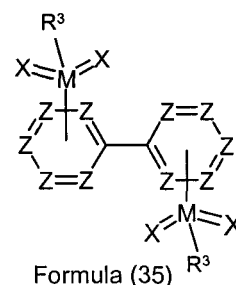
Formula (32)



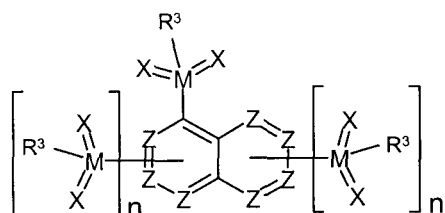
Formula (33)



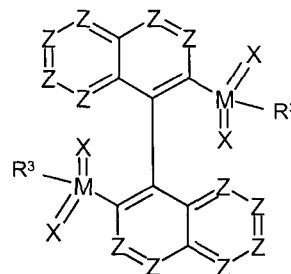
Formula (34)



Formula (35)



Formula (36)



Formula (37)

5 其中所述符号和标记定义如下:

1 是 1、2 或者 3;

m 是 1、2、3、4、5 或者 6;

n 在每一情况下相同或者不同, 是 0、1、2、3、4、5 或者 6;

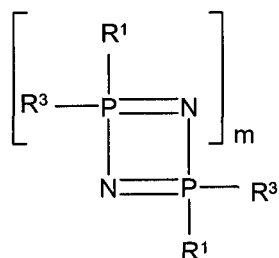
T 在每一情况下相同或者不同, 是 B, Al, CR<sup>1</sup>, N, P=O, As=O,

10 Sb=O, Bi=O;

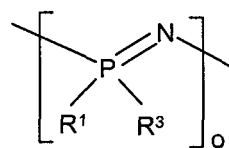
Z 在每一情况下相同或者不同, 是 CR<sup>1</sup> 或者 N;

和其中所述符号 L, M, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 每一个定义如权利要求 1-4。

6. 如权利要求 1-3 一项或多项中的混合物,包括至少一种通式(38)或者(39)的化合物作为基质 A:



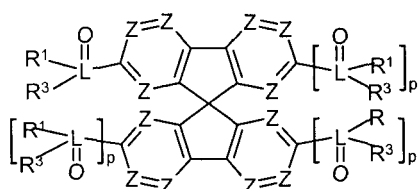
Formula (38)



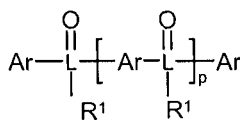
Formula (39)

其中 o 为 5-5 000 000,其中所述符号 m, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 每一个如权利要求 4 和 5 的定义。

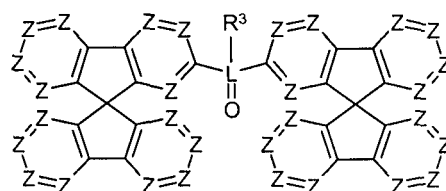
7. 如权利要求 1-3 一项或多项中的混合物,包括至少一种通式(40)-(48)的化合物作为基质 A:



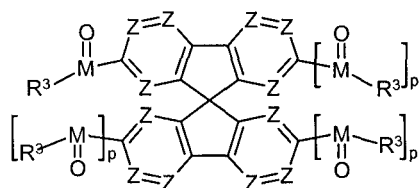
Formula (40)



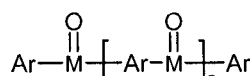
Formula (41)



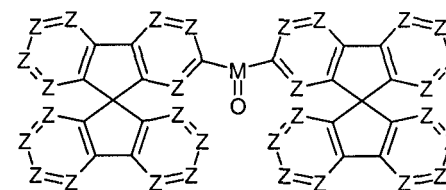
Formula (42)



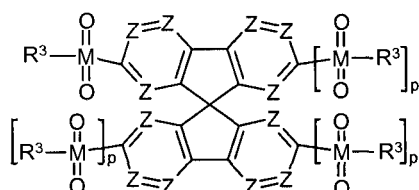
Formula (43)



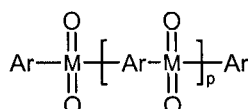
Formula (44)



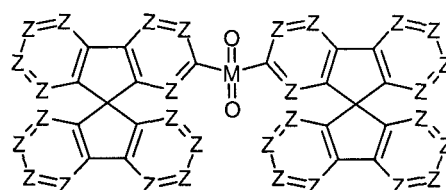
Formula (45)



Formula (46)



Formula (47)



Formula (48)

其中所述符号 L, M, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> 和 Z 每一个如权利要求 1、4 和 5 的定义, 及所述另外的符号和标记是:

Ar 在每一情况下相同或者不同, 是具有 2-40 个碳原子、优选 4-30 个碳原子的单或者二价、芳香或者杂芳族环体系, 其中一个或多个氢原子可被 F, Cl, Br, I 取代, 及可被一个或多个非芳香性的 R<sup>1</sup> 基团取代, 其中在相同的环或者不同环上的多个 R<sup>1</sup> 取代基彼此可随后形成另外的单或者多环的、脂族或者芳环体系;

p 在每一情况下是相同或者不同的, 是 0 或者 1。

8. 如权利要求 1-7 一项或多项中的混合物, 特征在于所述基质 A 包括至少一种通式(1)-(48)的化合物, 特征在于:

L 在每一情况下是 P;

M 在每一情况下是 S;

X 在每一情况下是 O;

T 在每一情况下是相同或者不同的, 是 B、CR<sup>1</sup> 或者 P=O;

Z 在每一情况下相同或者不同, 是 CR<sup>1</sup> 或者 N;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 在每一情况下相同或者不同, 每一个是 CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, -HC=CH- 或者具有 1-40 个碳原子的芳香或者杂芳族环体系, 其中一个或多个氢原子可被 F, Cl, Br, I 取代, 及可被一个或多个非芳香性的 R<sup>1</sup> 基团取代, 其中多个 R<sup>1</sup> 取代基彼此可形成另外的单或者多环的脂族或者芳环体系, 其中 R<sup>3</sup>、R<sup>1</sup> 和/或 R<sup>2</sup> 可形成单或者多环的脂族或者芳环体系;

m 是 1、2 或者 3;

n 在每一情况下相同或者不同, 是 0, 1, 2 或者 3;

其中所述符号和标记 1, o, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 每一个如权利要求 4、5 和 6 的定义。

9. 如权利要求 1-8 一项或多项的混合物, 包括至少一种化合物作为发射器 B, 特征在于它一经适当激发就发光, 而且包含至少一种原子序数大于 38 小于 84 的原子。



A 在每一情况下相同或者不同，是双齿螯合配位体；

$R^4, R^5, R^6$  在每一情况下相同或者不同，是 H 或者具有 1-20 个碳原子的脂族或者芳烃基团。

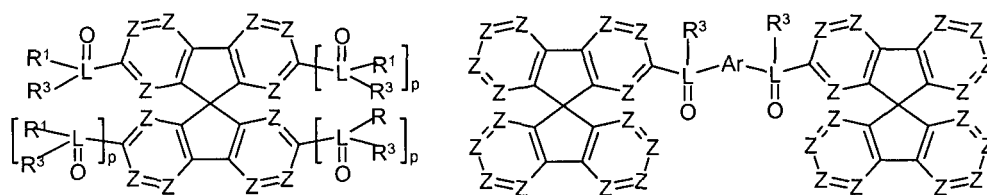
5 12. 如权利要求 1-10 一项或多项的混合物，包括一种或多种聚合物或者树枝状聚合物作为基质，特征在于所述基质包括一种或多种通式(1)-(48)的结构单元。

10 13. 如权利要求 12 的混合物，特征在于所述聚合物是共轭、部分共轭或者非共轭的。

14. 如权利要求 12 和/或 13 的混合物，特征在于所述聚合物选自聚芴、聚螺二芴、聚对亚苯、聚咪唑、聚乙烯咪唑、聚噻吩，或者其他的具有多个本发明提及单元的共聚物。

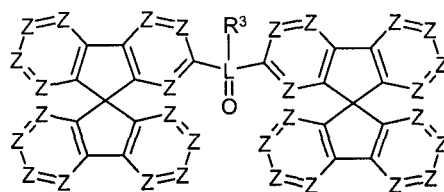
15 15. 一种混合物，包括至少一种如权利要求 1-7 一项或多项中的基质 A，和一种或多种如权利要求 12-14 一项或多项中的聚合物和/或树枝状聚合物。

20 16. 通式(40), (41a), (42), (43), (44a), (45), (46), (47a)和(48)的化合物：

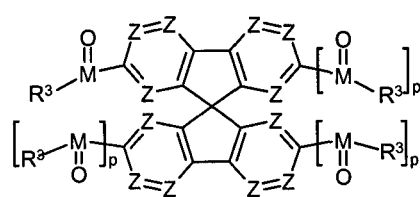


Formula (40)

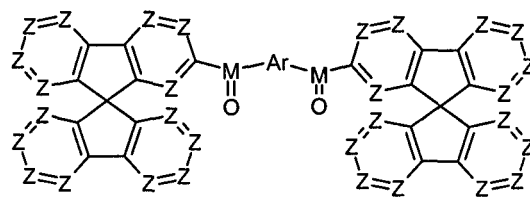
Formula (41a)



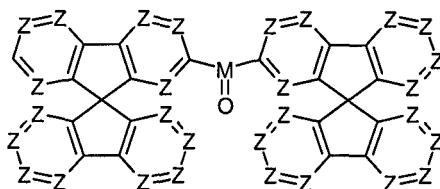
Formula (42)



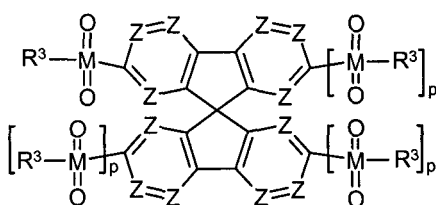
Formula (43)



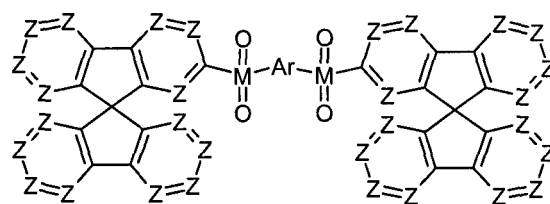
Formula (44a)



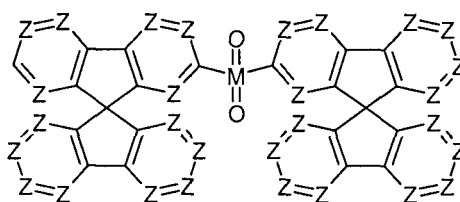
Formula (45)



Formula (46)



Formula (47a)



Formula (48)

其中所述符号 L, M, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> 和 Z 每一个定义如权利要求 1、4 和 5, 条件是在通式(43)中, 当 Z=CH、M=S 和当 R<sup>3</sup> 是取代或者未取代的苯基时, 不是所有的 p=1。

5

17. 一种电子元件, 包括至少一种如权利要求 1-15 一项或多项中的混合物, 和/或如权利要求 16 的化合物。

10

18. 如权利要求 17 的电子元件, 特征在于它是有机发光二极管(OLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(OFET)、有机薄膜晶体管(OTFT)、有机太阳能电池(O-SC)、有机光检测器、电子照相术中的有机光感受器或者有机激光器二极管(O-激光器)。

19. 如权利要求 17 和/或 18 的电子元件, 特征在于如权利要求 1-15 一项或多项的混合物直接邻接电子传递层, 而不使用另外的空穴阻挡层。

5

20. 如权利要求 17 和/或 18 的电子元件, 特征在于如权利要求 1-15 一项或多项的混合物直接邻接电子注入层或者阴极, 而不使用另外的空穴阻挡层和另外的电子传递层。

10

21. 如权利要求 17 和/或 18 的电子元件, 特征在于所述电子元件是有机发光二极管(OLED), 包括至少一个空穴阻挡层和/或至少一个电子传递层和/或至少一个电子注入层和/或另外的层。

有机发射半导体和基质的混合物、  
它们的用途及包括所述材料的电子元件

5

本发明涉及新颖的材料和材料混合物在有机电子器件比如电致发光元件中的用途，及它们在基于其的显示器中的用途。

10

在一系列不同类型的在电子工业中在最广泛意义上分类的应用场合中，有机半导体用作活性组分(=功能材料)在最近或者在不久的将来可以预期成为现实。例如，光敏有机材料(例如酞菁)和有机电荷迁移材料(通常三芳胺基空穴输送器)好几年已经发现可用于复印机中。

15

特定的半导体有机化合物，其中有一些同样能够在可见光谱区发射光，正开始要引入市场例如用于有机电致发光器件中。它们单独的元件，有机发光二极管(OLEDs)，具有非常宽的光谱应用，作为：

20

1. 用于单色的或者多色的显示元件(例如袖珍式计算器，移动电话及其他手提式的应用场合)的白色或者彩色背光，

2. 大表面面积的显示器(例如交通标志、告示板及其他应用场合)，

3. 以所有颜色和形式的照明元件，

4. 用于手提式应用场合(例如移动电话、PDAs、录像摄像机及其他应用场合)的单色的或者全色彩无源矩阵显示器，

25

5. 用于各式各样应用场合(例如移动电话、PDAs、膝上计算机、电视接收机及其他应用场合)的全色彩、大表面面积、高分辨率的活性基质显示器。

30

一些应用场合的开发已经极其先进，然而，仍然强烈需要技术上改进。

包含相对简单 OLEDs 的器件已经引入市场，如先锋的汽车收音机或者具有有机显示器的柯达数字式摄象机所表明。然而，仍然存在相当大的问题需要迫切的改进：

1. 例如，特别是 OLEDs 的有效寿命仍然很低，因此迄今为止仅可能商业实现简单的应用。

2. 尽管 OLEDs 的效率是可接受的，但本发明甚至仍然也希望改进，具体地说用于手提式的应用场合。

3. 老化过程通常伴随电压的上升。该影响使电压驱动的有机电致发光器件例如显示器或者显示元件变得困难或者是不可能的。然而，就在这种情况下电压驱动寻址更加复杂和昂贵。

4. 在高效磷光 OLEDs 情况下，需要的工作电压是非常高的，因此必须减少以改善功率效率。对于手提式的应用场合具有显著的重要性。

5. 近几年来同样减少了需要的工作电流，但是必须更进一步减少以改善功率效率。这具体地说对于手提式的应用场合特别重要。

6. 众多层使 OLEDs 结构和工艺非常复杂化。因此希望能实现需要更少层的更简单层状结构的 OLEDs，但是仍然具有良好乃至改进的特性。

如上所述 1-6 的理由使 OLEDs 生产的改进成为必要。最近几年中在这个方向进行的开发是使用有机金属络合物，其显示磷光代替荧光作用 [M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Applied Physics Letters, 1999, 75, 4-6]。由于量子力学的原因，使用有机金属化合物可能达到四倍量子效率、能量效率和功率效率。这种新发展是否可以确定本身首先强烈地取决于是否发现对应的还可以利用这些 OLEDs 优点(与单线态发射=荧光作用相比，三线态发射=磷光)的器件组合物。本发明用于实际用途的主要条件特别是高的有效寿命、抗热应力的高稳定性、低耗费和工作电压，以能够用于可携带的应用场合。

有机电致发光器件的一般结构描述在例如 US 4,539,507、US 5,151,629 以及 EP 01202358 中。通常，有机电致发光器件由多个层组成，所述的多个层通过真空法或者各种各样的印花方法施加到彼此上。这些层具体地说是：

- 5           1. 载板=底物(通常为玻璃或者塑料薄膜)。
2. 透明阳极(通常为氧化锡铟，ITO)。
3. 空穴注入层(空穴注入层=HIL):例如基于铜-酞菁(CuPc)或者导电聚合物比如聚苯胺(PANI)或者聚噻吩衍生物(比如 PEDOT)。
- 10           4. 一种或多种空穴传输层(空穴传输层=HTL):通常基于三芳胺衍生物例如 4,4',4''-三(N-1-萘基-N-苯基氨基)三苯胺(NaphDATA)作为第一层，N,N'-二(石脑油-1-基)-N,N'-二苯胺联苯(NPB)作为第二空穴传输层。
- 15           5. 一种或多种发射层(发射层=EML):该层(或者多层)可以与层 4-8 部分一致，但是通常由基质比如 4,4'-双(咔唑-9-基)联苯基(CBP)组成，掺杂有荧光染料例如 N,N'-二苯基喹吖啶酮(QA)或者磷光染料，例如三(苯基吡啶基)铱(Ir(PPy)<sub>3</sub>)或者三(2-苯并硫代苯基吡啶基)铱(Ir(BTP)<sub>3</sub>)。然而，所述发射层同样可以由聚合物、聚合物混合物、聚合物和低分子量化合物的混合物，或者不同低分子量化合物的混合物组成。
- 20           6. 空穴阻挡层(空穴阻挡层=HBL):该层可以与层 7 和 8 部分一致。它通常由 BCP(2,9-二甲基-4,7-联苯基-1,10-菲绕啉=深亚铜试剂)组成，由或者双(2-甲基-8-喹啉醇根合)(4-苯基苯酚根合)铝(III)(BALq)组成。
- 25           7. 电子传递层(电子传递层=ETL):通常基于三-8-羟基喹啉铝(AIQ<sub>3</sub>)。
8. 电子注入层(电子注入层=EIL):该层可以与层 4、5、6 和 7 部分一致，或者小部分的阴极特殊处理或者特殊沉积。
9. 另外的电子注入层(电子注入层=EIL):薄层由具有高介电常数的材料例如 LiF、Li<sub>2</sub>O、BaF<sub>2</sub>、MgO、NaF 组成。
- 30           10. 阴极:本发明，通常使用具有低功函数的金属、金属组合物或

者金属合金，例如 Ca、Ba、Cs、Mg、Al、In、Mg/Ag。

5 由于这样的器件在水和/或空气存在下通常寿命急剧地缩短，因此整个器件适当(取决于所述应用)进行构造、接触和最后同样进行密封。同样也适用于所谓的倒置结构，其中光从阴极中发出。在这些倒置 OLEDs 中，所述阳极例如由 Al/Ni/NiO<sub>x</sub> 或者 Al/Pt/PtO<sub>x</sub> 或者其他 HOMO 大于 5eV 的金属/金属氧化物组合物组成。所述阴极由与描述在点 9 和 10 中相同的材料组成，区别在于所述金属例如 Ca、Ba、Mg、Al、In 等等是非常薄因此透明的。所述层厚度低于 50 纳米、更好低于 10 30 纳米、甚至更好的低于 10 纳米。另外的透明材料也能应用到透明的阴极，例如 ITO(氧化锡铟)、IZO(氧化铟锌)等等。

15 其中发射层(EML)由多于一种物质组成的有机电致发光器件已经熟知一些时间了。在上述的结构中，所述发射层(EML)的基质起特别的作用。所述基质必须能够实现或者改善空穴和/或电子的电荷迁移，和/或能够实现或者改善电荷载体再结合，及如果适当，将再结合中的上升能量传输到发射器。在基于磷光发射器的所述电致发光器件中，迄今为止认为该任务主要是通过包括咪唑单元的基质实现的。

20 然而，包括咪唑单元的基质例如经常使用的 CBP 存在实际上的一些缺点。这些尤其能从用它们生产的器件通常短到非常短的使用寿命，及导致低功率效率的高工作电压中看出。另外，已经发现由于能量的原因，CBP 不合适用于发蓝色光的电致发光器件，导致非常低的效率。况且，当 CBP 用作基质时，由于必须另外使用空穴阻挡层和电子传递层，所述器件的结构很复杂。当不使用这些附加层时，例如 Adachi 等人的描述(Organic Electronics 2001,2,37)，观察到良好的效率，但是仅在极其低的明亮度下，而在根据应用需要的较高明亮度下的效率降低一个数量级以上。因此，对于高亮度需要高压，因此此处的功率效率极低尤其不适合无源矩阵应用场合。

30

5 目前发现令人惊奇的是某些基质与某些发射器结合使用导致相对于现有技术显著的改进，特别是效率，以及极大地增加使用寿命。另外，利用这些基质显著简化的层状结构的 OLED 是可能的，因为既没有必要使用单独的空穴阻挡层，也没有必要使用单独的电子传递和/或电子注入层。如下所述在 OLEDs 中基质与磷光发射器结合使用是新颖的。

因此本发明提供一种混合物：

10 - 至少一种包括至少一个通式为  $Q=X$  的结构单元的基质 A，其中 X 基团具有至少一个非键电子对，Q 基团是 P、As、Sb、Bi、S、Se 或者 Te，可以或者可能也不形成衬里层；

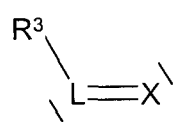
- 至少一种能够发射的发射物质 B，是一种一经适当的激发就能发射光的化合物，而且包含至少一个原子序数大于 20 的元素。

15 本发明的混合物优选是包括至少一种玻璃化转变温度  $T_g$ (以纯物质测定)大于  $70^\circ\text{C}$  的基质 A 的那些。

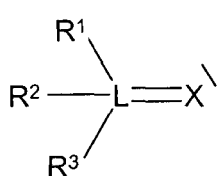
为清楚起见，应该提及的是以上和以下使用的符号“=”表示 Lewis 注释意义上的双键。

20

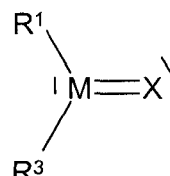
所述基质 A 优选是至少一种通式(1)-(4)的化合物



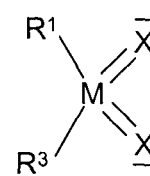
Formula (1)



Formula (2)



Formula (3)



Formula (4)

25

其中符号和标记定义如下：

L X 在每一情况是相同或者不同的，是 P、As、Sb 或者 Bi；

M X 在每一情况是相同或者不同的，是 S、Se、Te；

X Y 在每一个情况是相同或者不同的，是 O、S、Se 或者 N-R<sup>3</sup>；

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 在每一情况是相同或者不同的，每一是 H、F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>、N(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>、具有 1-40 个碳原子的直链、支链或者单、少或者多环的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基，其中一种或多种不相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 -R<sup>4</sup>C=CR<sup>4</sup>-、C≡C-、Si(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>、Ge(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>、Sn(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>、NR<sup>7</sup>、C=O、C=S、C=Se、C=NR<sup>8</sup>、-O-、-S-、NR<sup>9</sup>-或者 CONR<sup>10</sup>-，和其中一个或多个氢原子可以被 F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub>，或者具有 1-40 个碳原子芳香或者杂芳环体系取代，其中一个或多个氢原子可以被 F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub> 取代，及可以被一个或多个非芳香性的 R<sup>3</sup> 基团取代，其中多个 R<sup>1</sup> 和/或 R<sup>1</sup> 取代基彼此可以形成另外的单或者多环的、脂族或者芳环体系；

R<sup>3</sup> 在每一情况是相同或者不同的，是具有 1~40 个碳原子的直链、支链或者单、少或者多环的烷基、烷氧基或者硫代烷氧基，其中一个或多个不相邻的 CH<sub>2</sub> 基团可以被 -R<sup>4</sup>C=CR<sup>4</sup>-，-C≡C-，Si(R<sup>4</sup>)<sub>2</sub>，Ge(R<sup>5</sup>)<sub>2</sub>，Sn(R<sup>6</sup>)<sub>2</sub>，NR<sup>7</sup>，C=O，C=S，C=Se，C=NR<sup>8</sup>，-O-，-S-，-NR<sup>9</sup>-或者 CONR<sup>10</sup>-取代，及其中一个或多个氢原子可以被 F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub> 取代，或者为具有 1-40 个碳原子的芳香或者杂芳族环体系，其中一个或多个氢原子可以被 F、Cl、Br、I、CN、NO<sub>2</sub> 取代，及可以被一个或多个非芳香性的 R<sup>1</sup> 基团取代，其中多个 R<sup>1</sup> 取代基彼此可以形成另外的单、或者多环的脂族或者芳环体系，及其中 R 与 R<sup>1</sup> 和/或 R<sup>2</sup> 可以形成单或者多环的脂族或者芳环体系；

R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>,

R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>,

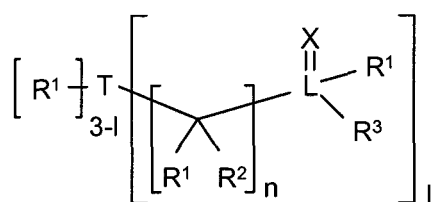
R<sup>10</sup> 在每一情况是相同或者不同的，每一个是 H 或者具有 1-20 个碳原子的脂族或者芳烃基团。

在本发明的上下文中，芳香或者杂芳族体系应该理解为不必是仅包含芳香或者杂芳族基团的体系，但是其中多个芳香或者杂芳族基团也可以被短的非芳香性的单元(<10%的原子，优选<5%的原子)例如 sp<sup>3</sup>-杂化的 C、O、N 等间断。例如芳香体系因此也应该理解为比如 9,9'-

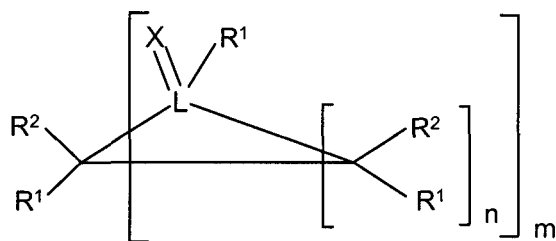
螺二芴、9,9-二芳基芴、三芳胺、二苯醚等的体系。

同样优选有机电致发光器件，作为基质 A，包括至少一种通式 (5)-(37) 的化合物：

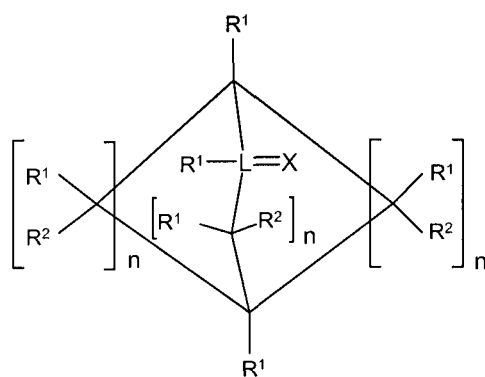
5



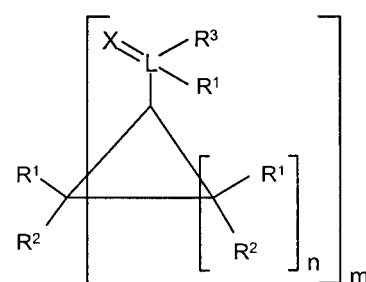
Formula (5)



Formula (6)

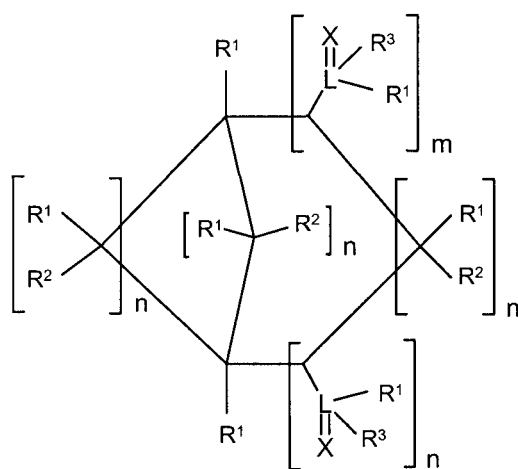


Formula (7)

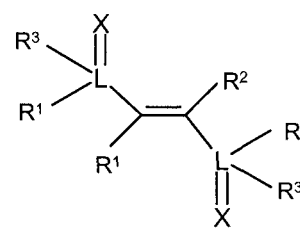


Formula (8)

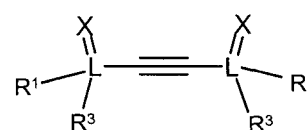
10



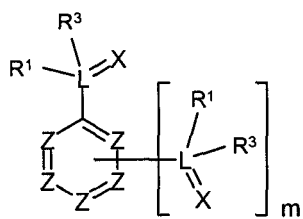
Formula (9)



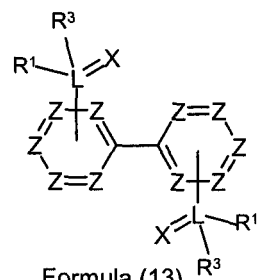
Formula (10)



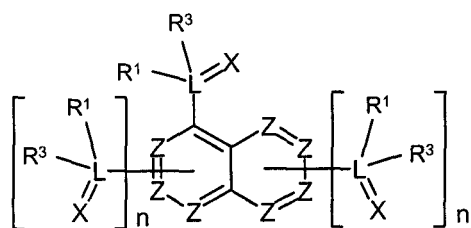
Formula (11)



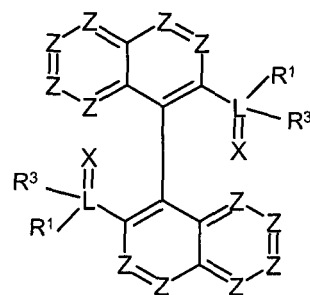
Formula (12)



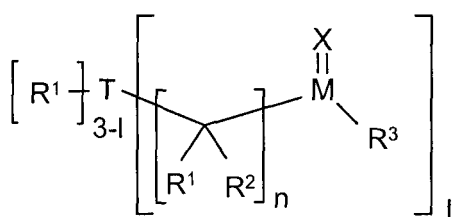
Formula (13)



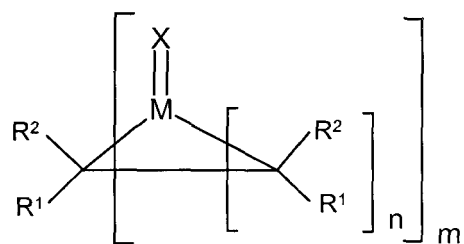
Formula (14)



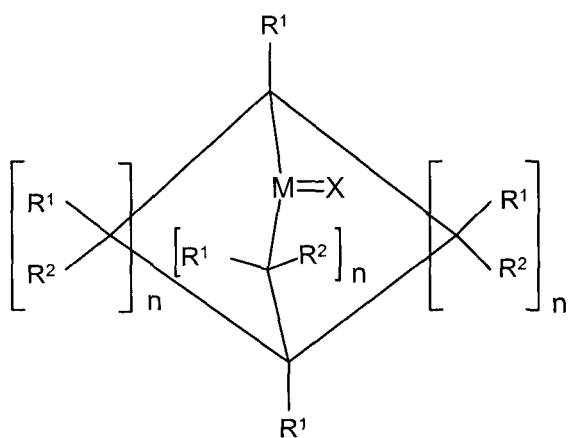
Formula (15)



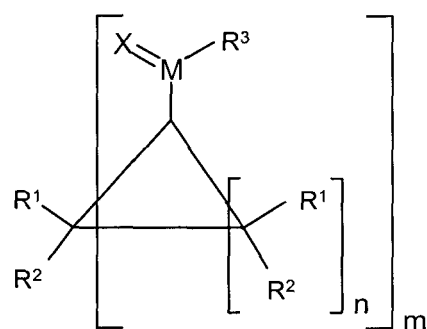
Formula (16)



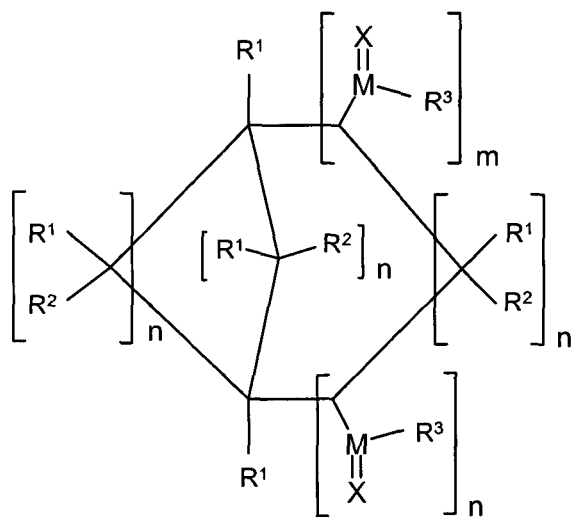
Formula (17)



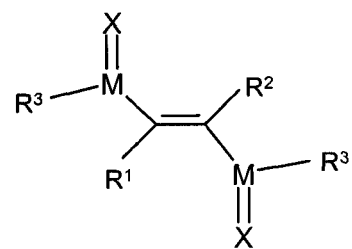
Formula (18)



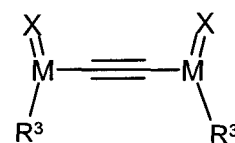
Formula (19)



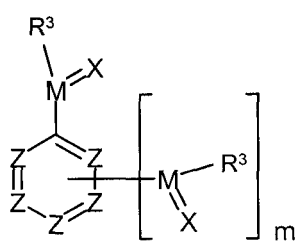
Formula (20)



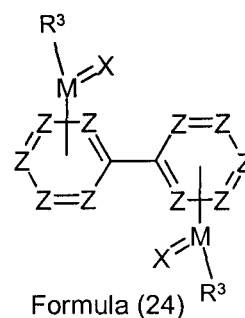
Formula (21)



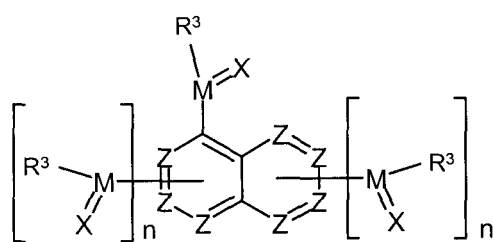
Formula (22)



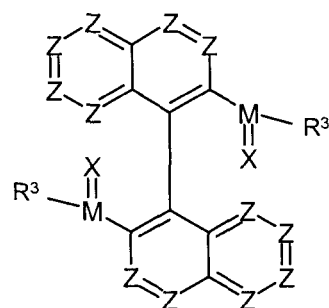
Formula (23)



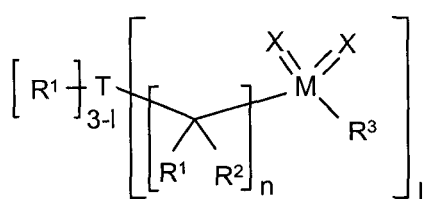
Formula (24)



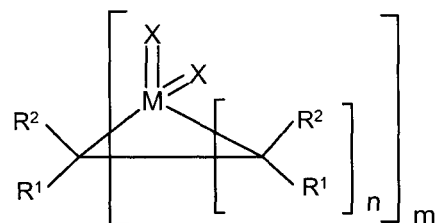
Formula (25)



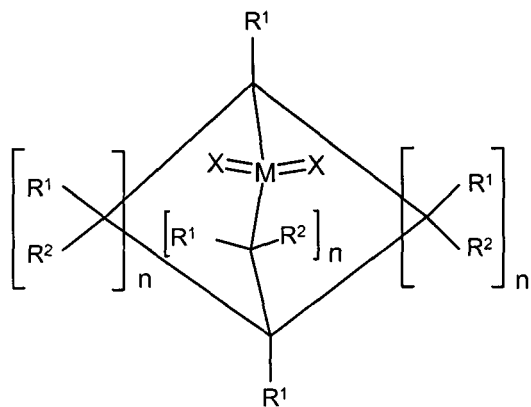
Formula (26)



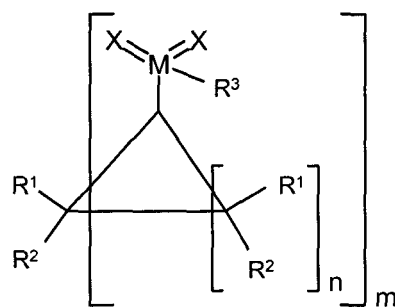
Formula (27)



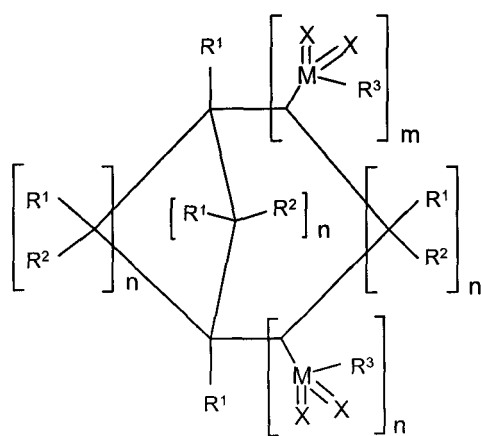
Formula (28)



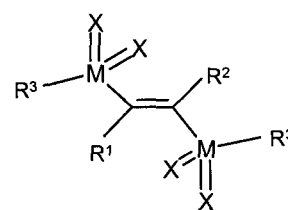
Formula (29)



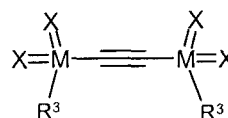
Formula (30)



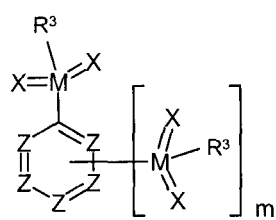
Formula (31)



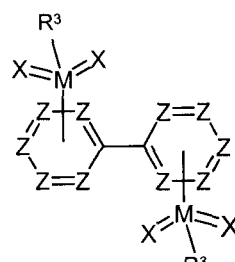
Formula (32)



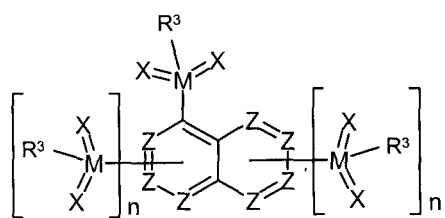
Formula (33)



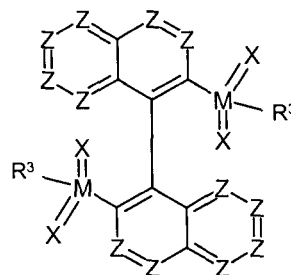
Formula (34)



Formula (35)



Formula (36)



Formula (37)

其中符号和标记定义如下:

l 是 1、2 或者 3;

m 是 1、2、3、4、5 或者 6;

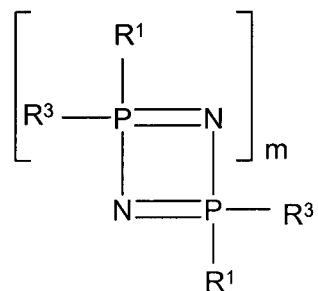
n 在每一情况相同或者不同, 是 0、1、2、3、4、5 或者 6;

T 在每一情况相同或者不同, 是 B, Al, CR1, N, P=O, As=O, Sb=O, Bi=O;

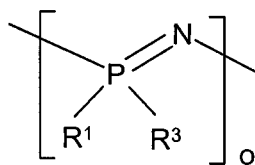
Z 在每一情况相同或者不同, 是 CR<sup>1</sup> 或者 N;

及其中所述符号 L, M, X, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> 和 R<sup>10</sup> 每一如通式(1)-(4)下的定义。

同样优选包括至少一种通式(38)或者(39)化合物的基质 A;



Formula (38)



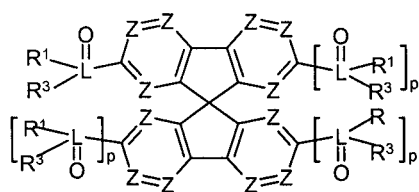
Formula (39)

其中 o 为 5-5000000, 其中符号 m、R<sup>1</sup> 和 R<sup>3</sup> 每一如通式(1)-(4)下的定义。

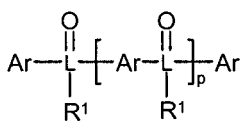
进一步优选无机氧化磷和硫化磷, 例如 P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>。

进一步优选包括至少一种 9,9'- 螺二芴单元的基质 A。

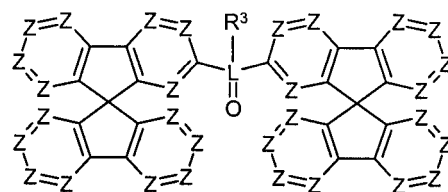
同样优选包括至少一种通式(40)-(48)化合物的基质 A;



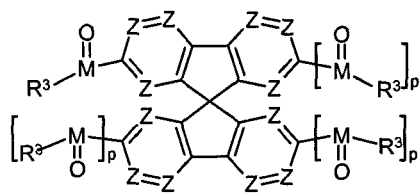
Formula (40)



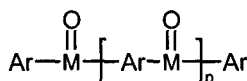
Formula (41)



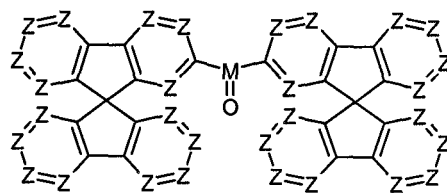
Formula (42)



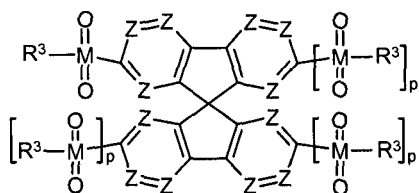
Formula (43)



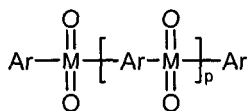
Formula (44)



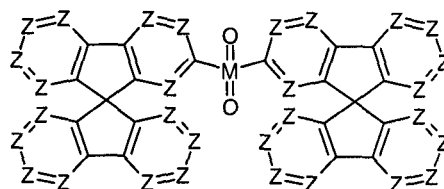
Formula (45)



Formula (46)



Formula (47)



Formula (48)

其中所述符号 L, M, R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> 和 Z 每一个如(1)-(37)通式下的定义, 另外的符号和标记是:

Ar 在每一情况下相同或者不同, 是具有 2-40 个碳原子、优选 4-30 个碳原子的单或者二价、芳香或者杂芳族环状体系, 其中一个或多个氢原子可以被 F, Cl, Br, I 取代, 及可以被一个或多个非芳香性的 R<sup>1</sup> 基团取代, 其中在相同的环或者不同环上的多个 R<sup>1</sup> 取代基彼此可以随后形成另外的单或者多环的、脂族或者芳环体系;

p 在每一情况是相同或者不同的, 是 0 或者 1。

优选通式(40)-(48)物质的理由是它们特别高的玻璃化转变温度。取决于所述取代型式, 这些通常在 70°C 以上, 通常甚至在 100°C 以上。

特别优选包括上面通式(1)-(48)描述的一种或多种基质 A 的混合物, 特征在于:

L 在每一情况是 P;

M 在每一情况是 S;

X 在每一情况是 O;

T 在每一情况是相同或者不同的, 是 B、CR<sup>1</sup> 或者 P=O;

Z 在每一情况是相同或者不同的, 是 CR<sup>1</sup> 或者 N;

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> 在每一情况下相同或者不同, 每一个是 CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>, -

HC=CH- 或者具有 1-40 个碳原子的芳香或者杂芳族环状体系，其中一个或多个氢原子可以被 F, Cl, Br, I 取代，及可以被一个或多个非芳香性的  $R^1$  基团取代，其中多个  $R^1$  取代基彼此可以形成另外的单或者多环的脂族或者芳环体系，其中  $R^1$ 、 $R^2$  和/或  $R^3$  可以彼此形成单或者多环的脂族或者芳环体系；

5

$m$  是 1、2 或者 3；

$n$  在每一情况下相同或者不同，是 0,1, 2 或者 3；

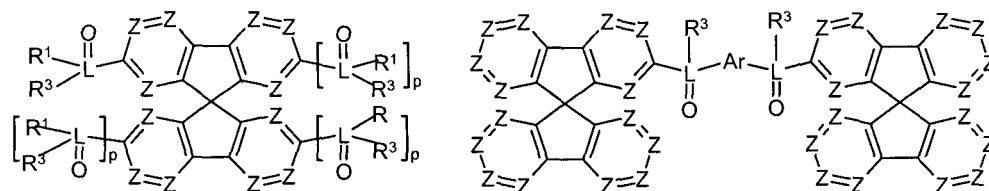
其中所述符号和标记  $l, o, R^4, R^5, R^6, R^7, R^8, R^9$  和  $R^{10}$  每一个如上定义。

10

特别优选包括上面通式(1)-(48)描述的一种或多种基质 A 的混合物，特征在于它们是手性的。

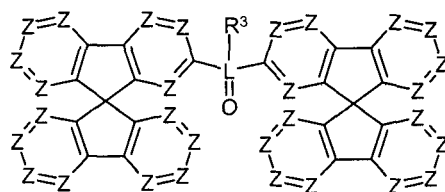
通式(40), (41a), (42), (43), (44a), (45), (46), (47a)和(48)的化合物：

15

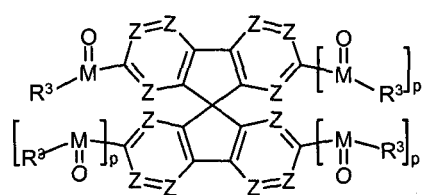


Formula (40)

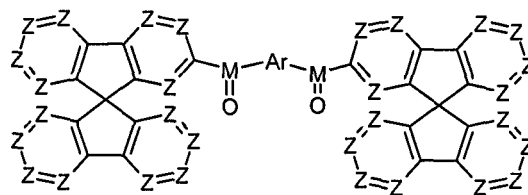
Formula (41a)



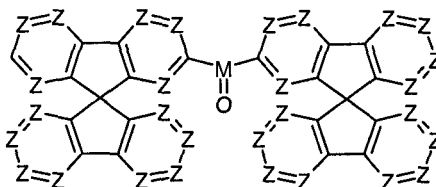
Formula (42)



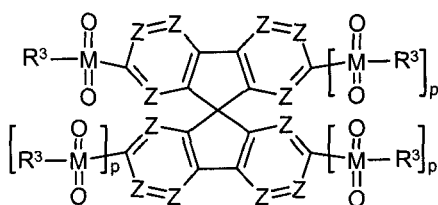
Formula (43)



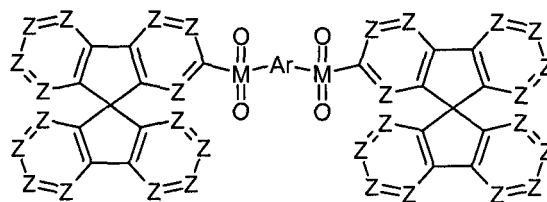
Formula (44a)



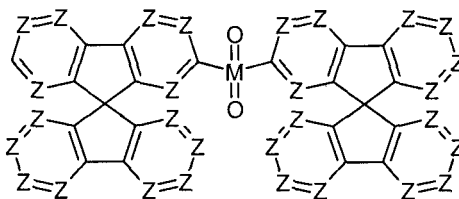
Formula (45)



Formula (46)



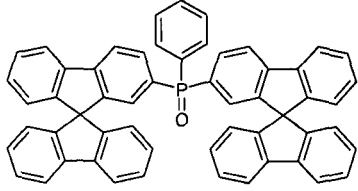
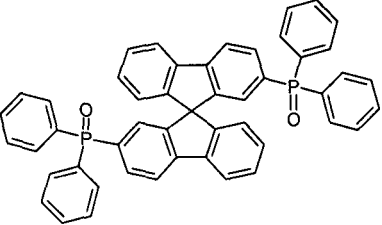
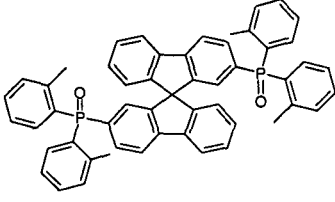
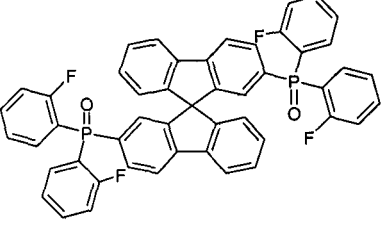
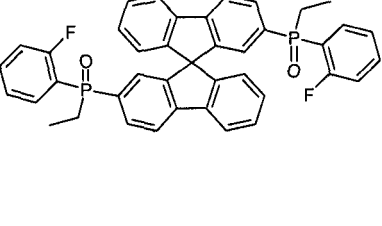
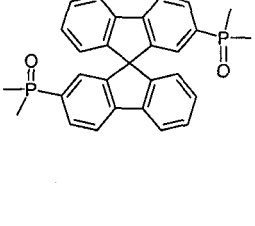
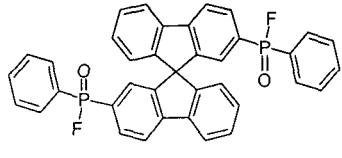
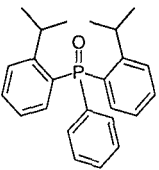
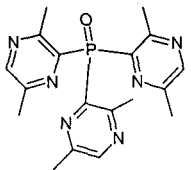
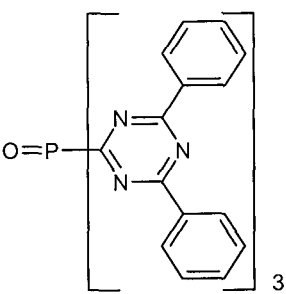
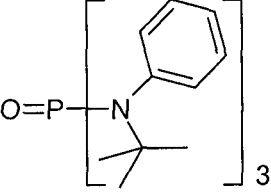
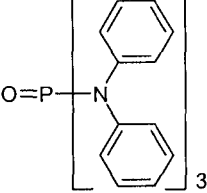
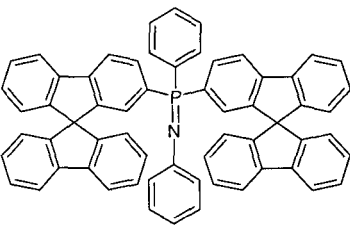
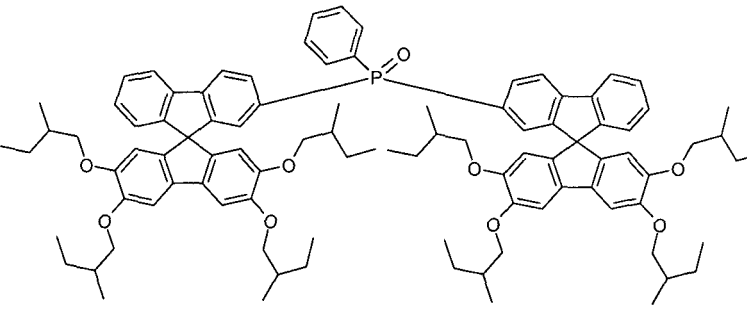
Formula (47a)

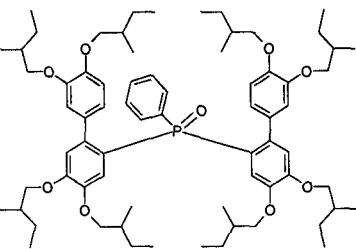
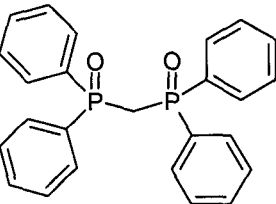
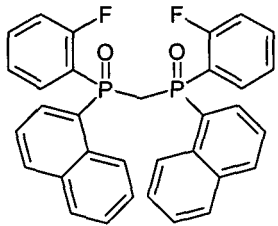
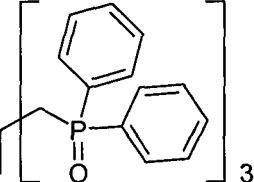
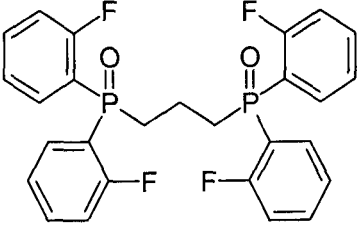
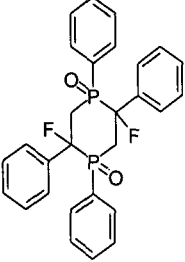
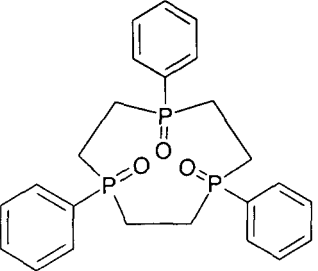
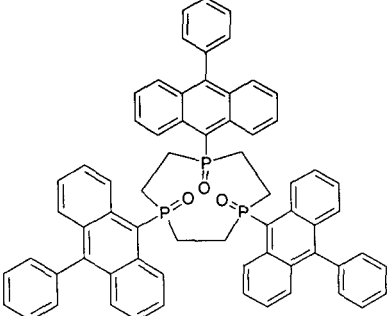
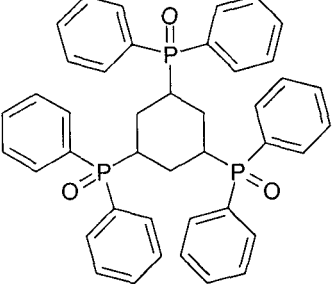
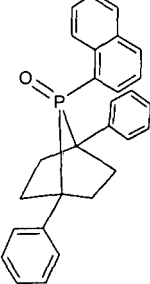
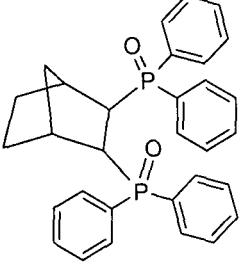
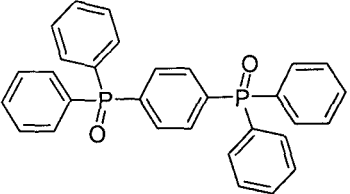
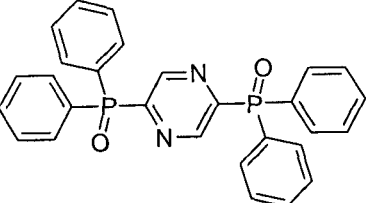
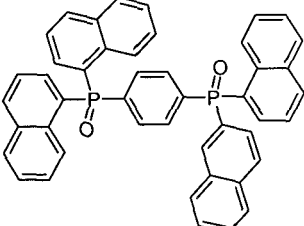


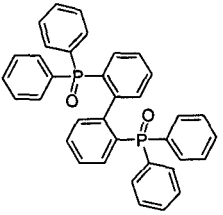
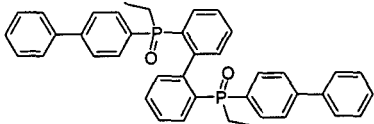
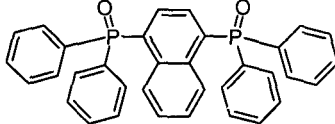
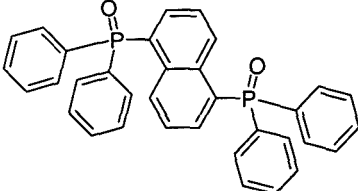
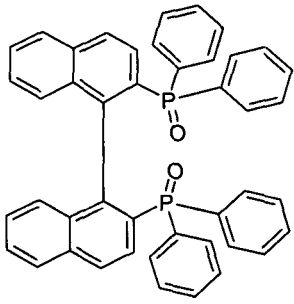
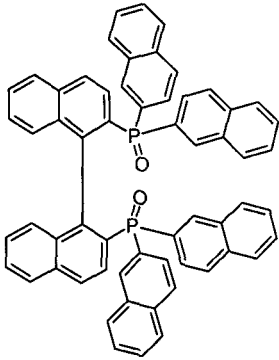
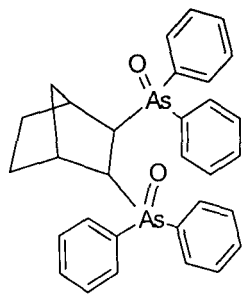
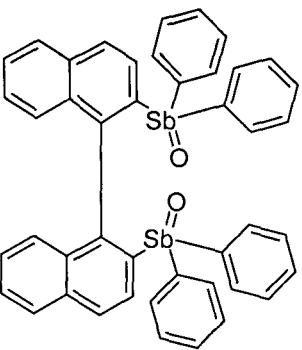
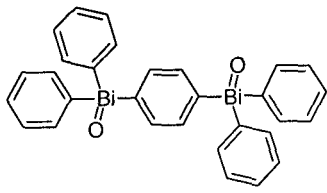
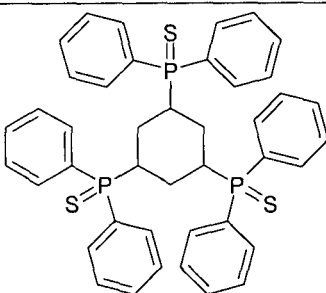
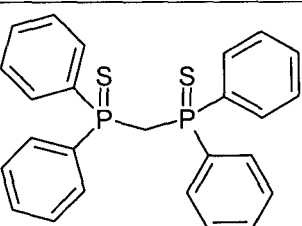
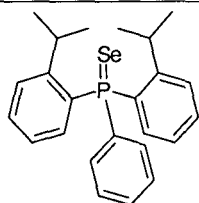
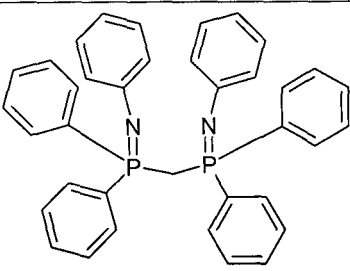
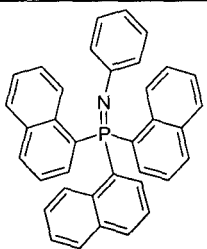
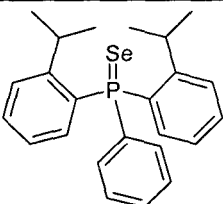
Formula (48)

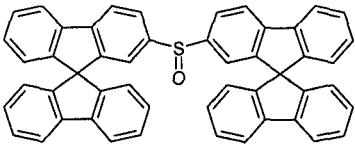
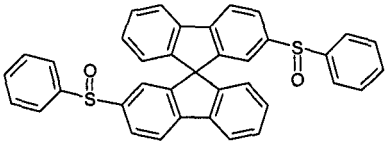
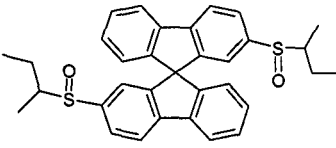
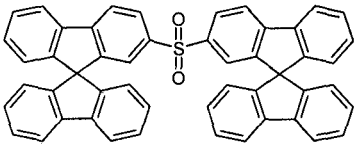
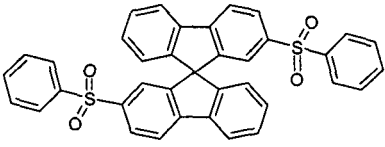
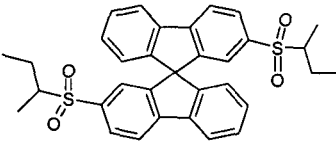
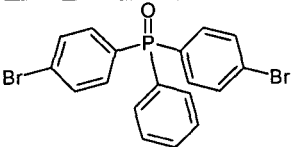
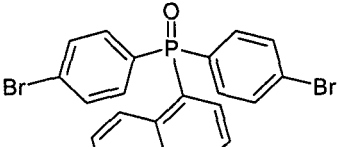
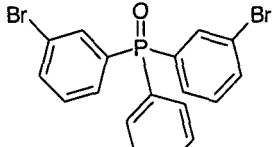
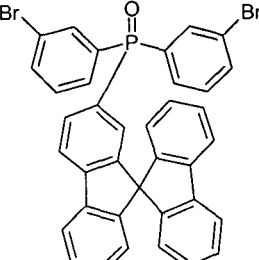
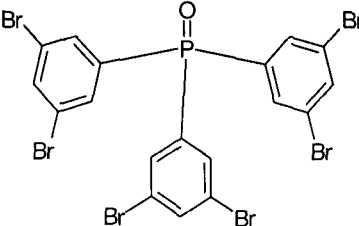
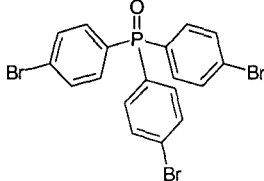
其中所述符号和标记每一个如上所述定义，条件是在通式(43)中，  
 当  $Z=CH$  和  $M=S$  及当  $R$  是取代或者未取代的苯基时，不是所有的  
 5  $p=1$ ，所述的化合物是新颖的，因此同样形成为本发明主题的一部分。

本发明通过以下基质 A 的例子详细地说明，而不以任何目的限制于此。本领域的普通技术人员根据所述描述及引证的例子能制备另外的本发明的基质，而不需要任何有创造性的工作。

		
Example 1	Example 2	Example 3
		
Example 4	Example 5	Example 6
		
Example 7	Example 8	Example 9
		
Example 10	Example 11	Example 12
		
Example 13	Example 14	

		
Example 15	Example 16	Example 17
		
Example 18	Example 19	Example 20
		
Example 21	Example 22	
		
Example 23	Example 24	Example 25
		
Example 26	Example 27	Example 28

		
Example 29	Example 30	Example 31
		
Example 32	Example 33	Example 34
		
Example 35	Example 36	Example 37
		
Example 38	Example 39	Example 40
		
Example 41	Example 42	Example 43

		
Example 44	Example 45	Example 46
		
Example 47	Example 48	Example 49
		
Example 50	Example 51	Example 52
		
Example 53	Example 54	Example 55

例如根据实施例 50 到 53 上述的有创造性的基质 A 发现例如可以用作共聚单体, 得到对应的共轭、部分共轭或者非共轭的聚合物, 或者其他的例如根据实施例 54 和 55, 用作树枝状聚合物的芯。利用卤素官能度优选实现对应的另外的官能化(聚合或者转化为树枝状聚合物)。因此, 上述的化合物能够特别是聚合为可溶的聚芴(例如根据 EP 842208 或者 WO 00/22026), 聚螺二芴(例如根据 EP 707020 或者 EP 894107), 聚对亚苯(例如根据 WO 92/18552), 聚咪唑, 聚乙烯咪唑(PVK) 或者聚噻吩(例如根据 EP 1028136)。

上述包含一个或多个通式(1)-(48)结构单元的共轭、部分共轭或者非共轭聚合物或者树枝状聚合物可以用作有机电致发光器件的基质。

而且，所述有创造性的基质 A 也可以通过如上所述的反应类型进一步功能化，例如因此转变为延长的基质 A。本发明一个实施例是根据 SUZUKI 用芳基硼酸官能化，或者根据 HARTWIG-BUCHWALD 用胺官能化。

5

为了用作功能材料，所述有创造性的基质或者其混合物，包含基质的聚合物或者树枝状聚合物或者其混合物，或者所述基质 A 与包含基质 A 的聚合物或者树枝状聚合物的混合物，任选与发射器 B 一起，通过通常本领域的普通技术人员熟知的方法，比如真空蒸发、在载气流中蒸发或者其他的利用旋涂或者各种各样的印刷方法(例如墨喷式印刷、胶版印刷、LITI 印刷等)的方案，以薄膜形式施加到底物上。

10

在本发明上下文中，使用印刷方法具有制造的可量测性的优点，以及在使用掺合层中调整混合比的优点。

15

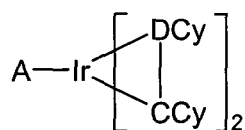
上述基质与磷光发射器结合使用。因此生产的有机电致发光器件特征在于它们包括至少一种化合物作为发射器 B，所述的化合物特征在于一经适当的激发就发射光，优选在可见区，以及包含至少一种原子序数大于 20、优选大于 38 小于 84、更优选大于 56 小于 80 的原子。

20

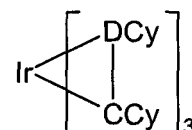
用于上述有机电致发光器件的磷光发射器是优选的包括钼,钨,铼,钽,铟,铊,铋,铷,铯,钡,铂,银,金或者铟的化合物。

25

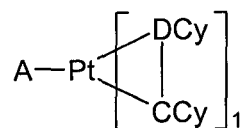
特别优选的混合物包括，作为发射器 B，至少一种通式(49)-(52)的化合物：



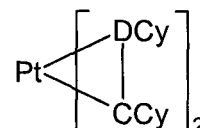
Formula (49)



Formula (50)



Formula (51)



Formula (52)

其中所述使用的符号是:

5 DCy 在每一情况下相同或者不同, 是包含至少一种给体原子  
 优选氮或者磷的环状的基团, 通过给体原子环状的基团结合到金属  
 上, 因此可以带有一个或多个取代基  $R^{11}$ ; 所述 DCy 和 CCy 基团通过  
 共价键彼此结合;

10 CCy在每一情况下相同或者不同, 是包含碳原子的环状的基团,  
 通过碳原子所述环状的基团结合到金属上, 反过来带有一个或多个取  
 代基  $R^{11}$ ;

15  $R^{11}$  在每一情况下相同或者不同, 是 H, F, Cl, Br, I,  $\text{NO}_2$ , CN, 具  
 有 1-40 个碳原子的直链、支链、环状的烷基或者烷氧基, 其中一个  
 或多个不相邻的  $\text{CH}_2$  基团可以由  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$ ,  $\text{C}=\text{Se}$ ,  $\text{C}=\text{NR}^4$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{NR}^5-$ 或者 $-\text{CONR}^6-$ 取代, 其中一个或多个氢原子可以被 F 取代, 或者  
 具有 4-14 个碳原子、可被一个或多个非芳香性的  $R^{11}$  基团取代的芳香  
 或者杂芳族环状体系, 其中在相同环或者在两个不同环上的多个取代  
 基  $R^{11}$  彼此可以反过来形成另外的单或者多环的环状体系;

A 在每一情况下相同或者不同, 是有双齿的螯合配位体, 优选  
 二酮酸酯配位体;

20  $R^4, R^5, R^6$  在每一情况下相同或者不同, 是 H 或者具有 1-20 个  
 碳原子的脂族或者芳烃基团。

上述描述的发射器实施例例如公开于申请 WO 00/70655, WO  
 01/41512, WO 02/02714, WO 02/15645, EP 1191613, EP 1191612 和 EP

1191614 中，因此这些以参考方式认为是属于本发明申请的一部分。

所述有创造性的混合物基于发射器 B 和基质 A 总的混合物，包含 1-99wt%、优选 3-95wt%、更优选 5-50wt%、特别为 7-20wt%的发射器 B。

本发明进一步提供包括所述有创造性的基质 A 和发射材料 B 混合物的电子元件，特别是有机(电)电致发光器件(OLEDs)、有机太阳能电池(OSCs)、有机场效应晶体管(O-FETs)、有机光检测器、电子照相术中有机光感受器或者其他的有机激光器二极管(O-激光器)。

特别优选具有至少一个包括至少一种基质 A 和至少一种能够发射的发射材料 B 的混合物的发光层(EML)有机电致发光器件，其中

A 是一种包含至少一个通式为  $Q=X$  结构单元的化合物，特征在于 X 具有至少一个非键电子对，可以或者也可能不形成玻璃状的层，其中

Q 是 P, As, Sb, Bi, S, Se 或者 Te, 和

B 是一种化合物，特征在于它一经适当的激发就发射，并包含至少原子序数大于 20 的一个元素。

优选包含至少一个包括至少一种基质 A 和至少一种能够发射的发射材料 B 的混合物的发光层(EML)的有机电致发光器件，其中

A 是一种具有至少一个通式为  $Q=X$  结构单元的化合物，特征在于 X 具有至少一个非键电子对，及所述物质玻璃化转变温度  $T_g$  大于  $70^\circ\text{C}$ ，和

B 是一种化合物，特征在于它一经适当的激发就发射，并包含至少原子序数大于 20 的一个元素。

以及 Q 是如上定义。

除了所述阴极、阳极和发射器层，所述有机(电)电致发光器件可

以包括另外的层，例如空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传递层和/或电子注入层。然而，本发明应该指出这些层的每一个的存在不是必要的。例如，已经发现既没有包含另外空穴阻挡层也没有包含另外电子传递层的 OLED 仍显示很好的电致发光效果，特别是甚至更高的功率效率。特别令人惊讶的是具有含咔唑基质而没有空穴阻挡和电子传递层对应的 OLED 仅显示非常低的功率效率，尤其是在高亮度下 (参看 Adachi et al., Organic Electronics 2001, 2, 37)。

迄今本发明提供一种包括有创造性的混合物的有机(电)电致发光器件，所述的混合物直接邻接电子传递层而不使用空穴阻挡层，或者直接邻接电子注入层或者阴极而不使用空穴阻挡层和电子传递层。

所述有机电致发光器件，与现有技术使用 CBP 作为基质的 OLEDs 相比，显示高的效率、显著的长寿命、尤其是不使用空穴阻挡和电子传递层、显著的低工作电压和高功率效率。省略空穴阻挡和电子传递层也简化了 OLED 的结构，提供相当大的工艺上的优点。

有创造性的由基质 A 和发射材料 B 组成的混合物的优选实施方式，也存在用于有创造性的电子元件，特别是用于有机(电)电致发光器件(OLEDs)、有机太阳能电池(OSCs)、有机场效应晶体管(O-FETs)、有机光检测器、电子照相术中有机光感受器或者其他有机激光器二极管(O-激光器)。为避免不必要的重复，关于该点的另外的列表因此省去。

本发明申请文本以及所述以下随后的实施例仅针对有机发光二极管和对应的显示器。不管描述的限制，本领域的普通技术人员可以不需要任何另外有创造性的工作就能制备和使用由有创造性混合物组成的对应的有创造性的层，特别是在 OLED 类似的或者相关的应用场合中。

30

如下所述的实施例明确显示有创造性的基质 A 导致用它们生产的电致发光器件的效率和寿命的显著改进。而且，可以使用所述基质 A 生产发蓝色光的电致发光器件。

## 5 实施例

确定玻璃化转变温度一般的试验方法:

10 纯化样品首先以 10°K/min 的加热速率从 25°C 加热直到所述物质熔点+50°K。随后，它们以 80°K/min 的加热速率从该温度冷却到 25°C。通过以 10K/分钟加热速率再加热直到所述物质熔点 50K 以上温度，用 Netzsch DCS 204 仪表(TASC 414/4 Controller and CC200 C Controller)测定玻璃化转变温度 Tg。

### 1.基质的合成

15 除非另有说明，随后的合成在保护气体氛围及干燥溶剂中进行。反应物从 ALDRICH 购买[二氯苯基膦]。通过文献方法(Pei, Jian et al., J. Org. Chem., 2002, 67(14), 4924-4936)制备 2-溴代-9,9'-螺二芴。

#### 实施例 1:双(9,9'-螺二芴-2-基)苯基膦氧化物(基质 M1)

20 从 1000ml THF 中的 98.8g (250mmol) 2-溴代-9,9'-螺二芴和 6ml 1,2-二氯乙烷的溶液，及 7.1g (290mmol)镁在沸点制备对应格利雅试剂。在 100ml 中的 16.3ml(120mmol)的二氯苯基膦溶液逐滴地在 0-5°C 15 分钟内加入到格里尼亚溶液中。随后，所述混合物在回流下加热 1 小时。在冷却以后，所述混合物与 10ml 的水混合浓缩至干。无色残余物溶解于 1000ml 的二氯甲烷中，所述悬浮液用 300ml 的水洗涤三  
25 次。除去有机相，利用硫酸钠干燥，随后浓缩。无色残余物溶解在 1000ml 的乙酸乙酯中，在良好搅拌下逐滴地混合 10.3ml 过氧化氢(水中 35wt%) 和 100ml 水的混合物。在搅拌 18h 以后，用抽吸过滤去沉淀无色固体，用乙醇洗涤并干燥。所述固体从氯苯(10ml/g)中再结晶三次，随后在高真空(T=385°C、p=5×10<sup>-5</sup> 毫巴)下纯化。HPLC 测定的纯度>99.9%  
30 的产率为 40.1g(53mmol)，相当于理论的 42.4%。

熔点:  $T_m=334^{\circ}\text{C}$ ，玻璃化转变点:  $T_g=161^{\circ}\text{C}$ 。

$^{31}\text{P}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 30.4 (s).

$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.83 – 7.81 (m, 2 H), 7.76 – 7.75 (m, 6 H), 7.38 – 7.22 (m, 15H), 7.15 – 7.12 (m, 2 H), 7.06 – 7.03 (m, 4H), 6.72 – 6.71 (m, 2H), 6.64 – 6.60 (m, 4H).

实施例 2: 双(9,9'-螺二芴-2-基)亚砷(基质 M2)

110ml(275mmol)正丁基锂溶液(己烷中 2.5M)逐滴地加入到冷却至  $-78^{\circ}\text{C}$  的在 1500ml THF 中 98.8g(250mmol)的 2-溴代-9,9'-螺二芴的悬浮液中，控制加入速率不使温度上升超出  $-65^{\circ}\text{C}$ 。所述反应混合物在  $-78^{\circ}\text{C}$  下搅拌 3h，然后逐滴地混合 7.2ml(125mmol)的亚硫酸氯和 300ml 的 THF 的混合物，随后在  $-78^{\circ}\text{C}$  下搅拌另外 3h。在所述反应混合物已经保温为室温以后，反应混合物混合 25ml 的水，在减压下浓缩至干。残余物溶解于 1000ml 的二氧杂环己烷和 500ml 水中，除去有机相，用 500ml 水再次洗涤，随后在硫酸镁上干燥。随后，从二氧杂环己烷(1g/ml)中再结晶有机相浓缩之后残留的固体 5 次，然后在高真空下纯化( $T=370^{\circ}\text{C}$ 、 $p=5 \times 10^5$  毫巴)。通过 HPLC 测定的纯度  $>99.9\%$  的产率是 114.0g(168mmol)，相当于理论的 67.2%。

熔点:  $T_m=365^{\circ}\text{C}$ ，玻璃化转变点:  $T_g=178^{\circ}\text{C}$ 。

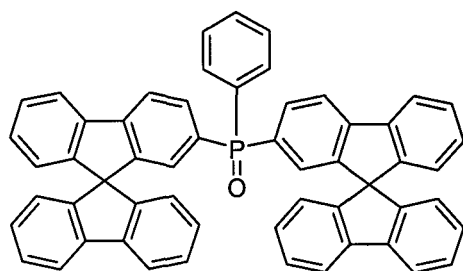
$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  [ppm] = 7.83 (m, 4H), 7.75 (m, 2H), 7.73 (m, 2H), 7.37-7.29

(br. m, 8H), 7.09-7.03 (br. m, 6H), 6.86 (m, 2H), 6.70 (m, 4H), 6.65 (m, 2H).

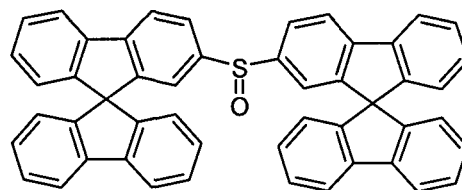
Example 3: 1,1'-Binaphthyl-2,2'-bis(diphenylphosphine oxide) (matrix material M3)

以类似实施例 1 的方法用过氧化氢氧化外消旋 1,1'-联萘基-2,2'-双(二苯基磷)(从 aldrich 得到)进行合成。

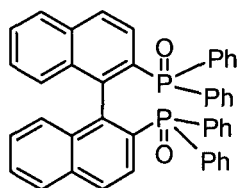
为清楚起见，以下再一次描述基质 M1 至 M3。



Matrix material M1



Matrix material M2



Matrix material M3

## 2. 包括有创造性的化合物的有机电致发光器件的制造和表征

LEDs 通过以下概述的一般方法生产。这当然毫无疑问在个别的情况下要改造以适应特别的情形(例如为了实现最佳的效率和色彩进行层厚度变化)。例如在没有公开的申请 DE 10317556.3 中描述的方法制备有创造性的电致发光器件。

## 3. 器件实施例

这些实施例比较不同 OLEDs 的效果。对于所述实施例实验为了更好的可比较性，所使用的材料、掺杂度和层厚度相同。仅改变所述发射器层中的基质材料。第一实施例描述根据现有技术的比较标准，其中发射器层由基质材料 CBP 和客体材料 Ir(PPy)<sub>3</sub> 组成。另外，描述了具有由基质材料双(9,9'-螺二芴-2-基)苯基膦氧化物(合成:见实施例 1)和客体材料 Ir(PPy)<sub>3</sub>(合成根据 WO02/060910)组成的发射器层的 OLED，与具有另外的有创造性的基质材料的 OLEDs 一样。得到具有以下结构的 OLEDs:

PEDOT 60 纳米(从水中旋涂; 从 H. C. Starck 购买 PEDOT; 聚合物[3,4-亚乙基二氧基-2,5-噻吩])

NaphDATA20 纳米(通过汽相淀积施加; 从 SynTec 购买

NaphDATA; 4,4',4''-三(N-1-萘基-N-苯基氨基)三苯胺)

S-TAD 20 纳米(通过汽相淀积施加; 根据 WO99/12888 制备 S-TAD; 2,2',7,7'-四(二苯胺)螺二芴)

发射器层:

5 CPB 20 纳米(通过汽相淀积施加; 从 ALDRICH 购买 CPB, 并进一步提纯, 最后再纯化两次; 4,4'-双(N-咔唑基)联苯基)(比较的标准)

或者:

双(9,9'-螺二芴-2-基)苯基膦氧化物 20 纳米(通过汽相淀积施加; 根据实施例 1 合成提纯)

10 或者:

双(9,9'-螺二芴-2-基)亚砷 20 纳米(通过汽相淀积施加; 根据实施例 2 合成提纯)

或者:

15 1,1'-联萘基-2,2'-双(联苯基-氧化磷) 20 纳米(通过汽相淀积施加; 根据实施例 3 合成提纯)

每一个掺杂 15%的三重态发射器:

Ir(PPy)<sub>3</sub>(通过汽相淀积施加; 根据 WO02/060910 合成)

BCP 10 纳米(通过汽相淀积施加; 从 ABCR 购买 BCP, 得到使用; 2,9-二甲基-4,7-联苯基-1,10-菲绕啉); 未在所有的实施例中使用;

20 AIQ<sub>3</sub> 10 纳米(通过汽相淀积施加; 从 SynTec 购买 AIQ<sub>3</sub>; 三(喹啉醇合)铝(III)); 未在所有的实施例中使用

Ba-Al 其上 3 纳米的 Ba, 150 纳米的 Al 作为阴极。

25 以标准方式表征还有待于优化的这些 OLEDs; 为了该目的, 确定电致发光光谱、由电流-电压-明亮度特征(IUL 特征)计算的作为明亮度函数的效率(以 cd/A 测定)和寿命。

电致发光光谱:

30 比较标准(具有 CBP 的 OLED), 和具有双(9,9'-螺二芴-2-基)苯基膦氧化物、双(9,9'-螺二芴-2-基)亚砷和 1,1'-联萘基-2,2'-双(二苯基膦氧

化物)作为基质材料的 OLED, 显示由 Ir(PPy)<sub>3</sub> 掺杂物产生的绿色发射。

作为明亮度函数的效率:

5 对于用 CBP 基质材料(表 1, 实施例 1)生产的 OLEDs, 在上面描述  
的条件下通常得到效率为约 20-25cd/A, 对于参照亮度 100cd/m<sup>2</sup> 需要  
4.8V。相反, 用双(9,9'-螺二芴-2-基)苯基磷氧化物基质材料生产的  
OLEDs 显示大于 40cd/A 的最高效率, 对于参照亮度 100cd/m<sup>2</sup> 需要的  
电压降低甚至到 4.0V(图 1 和表 1, 实施例 2a)。

10 尤其是当既没有使用空穴阻挡层(HBL)也没有使用电子传递层  
(ETL)时, 当掺杂基质(EML)因此邻接阴极和电子注入层时, 可以实现  
特别高的功率效率(以 lm/W 测定), 如描述在图 2(参见表 1, 实施例 2a)。  
因此, 在比较标准中(使用 BCP 作为空穴阻挡层, AlQ<sub>3</sub> 作为电子传递  
层), 实现了 12 lm/W 的最高功率效率。双(9,9'-螺二芴-2-基)苯基磷氧  
15 化物, 同样使用 BCP 和 AlQ<sub>3</sub>, 达到 34 lm/W 的最高功率效率, 而不  
使用 BCP 和 AlQ<sub>3</sub>, 即当掺杂基质(EML)直接邻接阴极时, 实现了 42  
lm/W 的最高功率效率(表 1, 实施例 2b)。在 100cd/m<sup>2</sup> 明亮度下, 功率  
效率仍为 16 lm/W(使用 HBL 和 ETL), 当掺杂基质(EML)直接邻接阴  
极时为 25lm/W。使用双(9,9'-螺二芴-2-基)亚砷(实施例 3a 和 3b)、1,1'-  
20 联萘基-2,2'-双(二苯基磷氧化物)(实施例 4a 和 4b)作为基质材料的另外  
的 OLEDs, 利用 HBL 和 ETL 以及不使用 HBL 和 ETL, 与用 CBP(实  
施例 1)作为基质材料的 OLEDs 相比, 显示改进的效率。

寿命对比:

25 使用 BCP 和双(9,9'-螺二芴-2-基)苯基磷氧化物的两个寿命曲线,  
每一个使用 HBL 和 ETL, 在相同的图中显示出更好的可比较性(图 3)。  
所述图显示出以 cd/m<sup>2</sup> 测定的随时间变化的明亮度曲线。所述寿命指  
能够到达起始亮度 50%的时间。

30 对于 CBP 作为基质材料显示的明亮度下, 起始明亮度为

3500cd/m<sup>2</sup>，获得的寿命约为 30h，其与加速测量一致，因为起始明亮度显著超出典型的活性基质驱动的显示器应用场合需要的明亮度。

5 对于双(9,9'-螺二芴-2-基)苯基磷氧化物，对于相同的起始明亮度，获得寿命约为 400h，其对应于 500cd/m<sup>2</sup> 下约 25000h 的寿命，与用 CPB 作为基质的 OLEDs 相比，寿命增加到 10 倍以上。不使用 HBL 和 ETL，当掺杂基质因此直接接触阴极的寿命是可比的。使用双(9,9'-螺二芴-2-基)亚砷(实施例 3a 和 3b)和 1,1'-联萘基-2,2'-双(二苯基磷氧化物)(实施例 4a 和 4b)作为基质材料，在使用 HBL 和 ETL 以及不使用 HBL 和 ETL  
10 时，与用 CBP(实施例 1)作为基质材料的 OLEDs 相比，同样都得到改进的寿命。所有的实施例收集在表 1 中。

实验	EML	HBL	ETL	最大效率 (cd/A)	最大功率效率 (lm/W)	在 100cd/m <sup>2</sup> 下的电压 (V)	在 10mA/cm <sup>2</sup> 的寿命(h)
实施例 1a) 对比	CBP:15% Ir(ppy) <sub>3</sub> (20 nm)	BCP 10(nm)	AIQ <sub>3</sub> (10 nm)	22	12	4.8	30
实施例 1b) 对比	CBP:15% Ir(ppy) <sub>3</sub> (40 nm)			13	7	6.1	25
实施例 2a)	M1:15% Ir(ppy) <sub>3</sub> (20 nm)	BCP 10(nm)	AIQ <sub>3</sub> (10 nm)	42	34	4.0	400
实施例 2b)	M1:15% Ir(ppy) <sub>3</sub> (40 nm)			42	45	3.0	390
实施例 3a)	M2:15% Ir(ppy) <sub>3</sub> (20 nm)	BCP 10(nm)	AIQ <sub>3</sub> (10 nm)	28	25	4.6	180
实施例 3b)	M2:15% Ir(ppy) <sub>3</sub> (40 nm)			31	29	3.5	150
实施例 4a)	M3:15% Ir(ppy) <sub>3</sub> (20 nm)	BCP 10(nm)	AIQ <sub>3</sub> (10 nm)	25	13	5.4	310
实施例 4b)	M3:15% Ir(ppy) <sub>3</sub> (40 nm)			29	23	4.4	280

图例:

M1 = 双(9,9'-螺二苄-2-基)苯基磷氧化物

M2 = 双(9,9'-螺二苄-2-基)亚砷

M3 = 1,1'-联萘基-2,2'-双(二苯基磷氧化物)

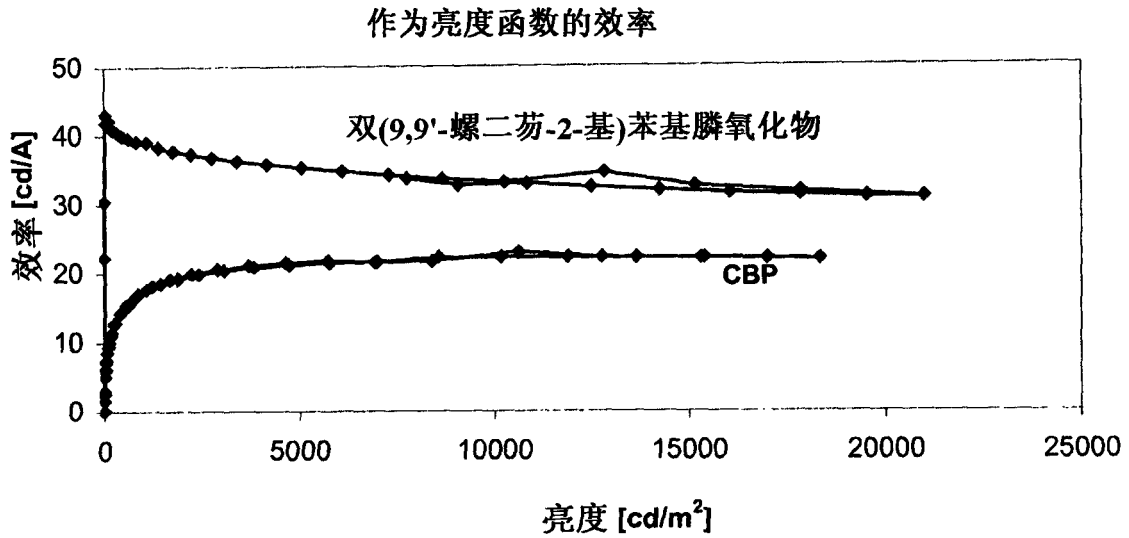


图1

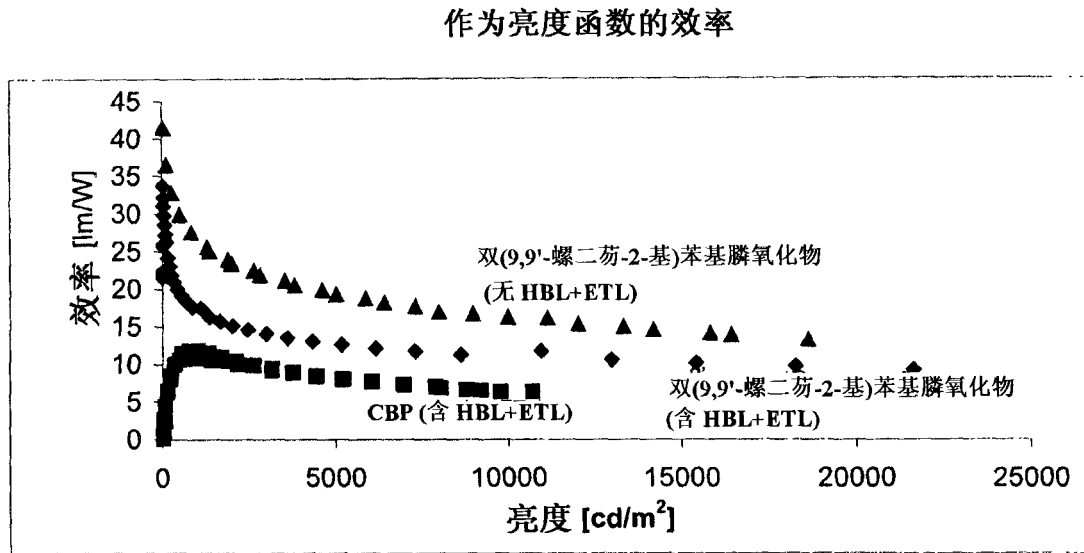


图2

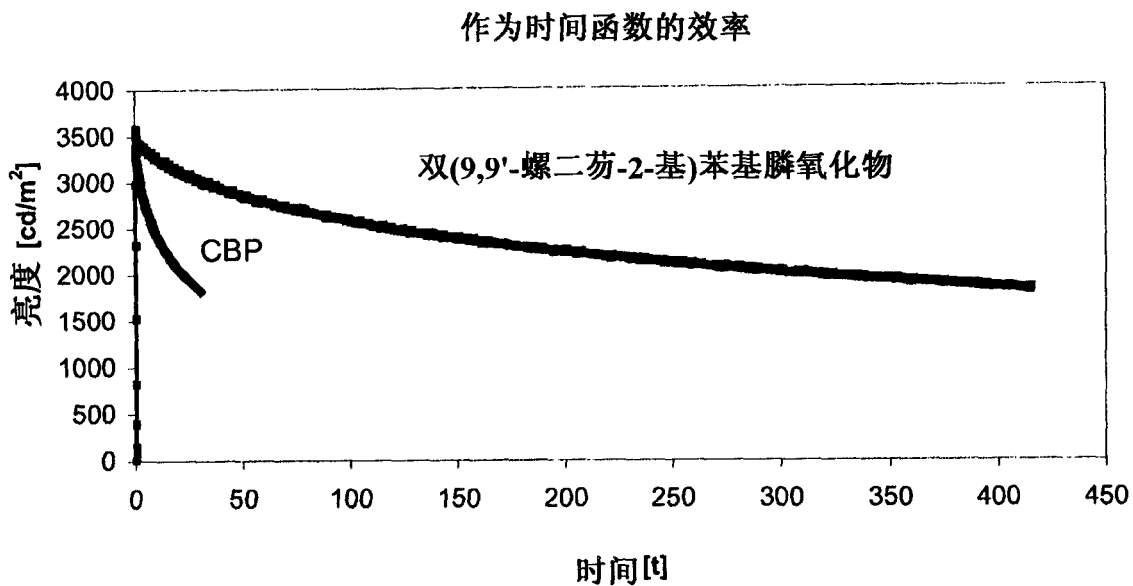


图3

专利名称(译)	有机发射半导体和基质的混合物、它们的用途及包括所述材料的电子元件		
公开(公告)号	<a href="#">CN1820061A</a>	公开(公告)日	2006-08-16
申请号	CN200480019557.4	申请日	2004-07-07
[标]申请(专利权)人(译)	科文有机半导体有限公司		
申请(专利权)人(译)	科文有机半导体有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	科文有机半导体有限公司		
[标]发明人	海因里希·贝克 安雅·格哈德 菲利普·施托塞尔 霍斯特·韦斯特维柏		
发明人	海因里希·贝克 安雅·格哈德 菲利普·施托塞尔 霍斯特·韦斯特维柏		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/30 H01L51/00		
CPC分类号	C09K2211/1011 C09K2211/1022 H01L51/005 C09K2211/1003 H01L51/0085 C09K2211/185 C09K2211/1007 C09K11/06 H01L51/0052 H01L51/0037 C09K2211/1014 H01L2251/308 H01L51/0062 C09K2211/1044 H01L51/0081 H01L51/0059 Y02E10/549		
代理人(译)	郭国清		
优先权	10330761 2003-07-07 DE 10355380 2003-11-25 DE		
其他公开文献	CN1820061B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及一种新型的由至少两种物质组成的材料混合物，一种作为基质，另一种是能够发射而且包含至少一种原子序数大于20的元素的发射材料，它们用于有机电子元件比如(电)电致发光元件和显示器中。

