



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103650190 B

(45)授权公告日 2016.11.30

(21)申请号 201280034709.2

(22)申请日 2012.06.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103650190 A

(43)申请公布日 2014.03.19

(30)优先权数据
11005644.7 2011.07.11 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.01.13

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2012/002752 2012.06.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02013/007348 DE 2013.01.17

(73)专利权人 默克专利有限公司
地址 德国达姆施塔特

(72)发明人 奥雷莉·吕德曼

爱丽丝·朱利亚特 安娜·阿耶
安雅·格哈德 多米尼克·约斯滕
霍尔格·海尔 法布里斯·埃克斯

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 郭国清 穆德骏

(51)Int.Cl.
H01L 51/00(2006.01)

(56)对比文件
US 2010/0207105 A1,2010.08.19,
WO 2008/029729 A1,2008.03.13,
US 2008/0191617 A1,2008.08.14,
CN 101809749 A,2010.08.18,

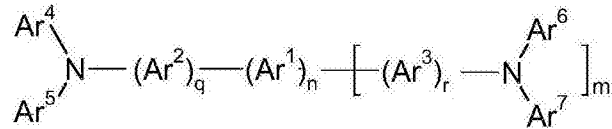
审查员 王朝政

权利要求书9页 说明书34页

(54)发明名称
用于有机电致发光器件的化合物

(57)摘要
本发明涉及可交联化合物,涉及从这些化合物获得的交联化合物,并且涉及其制备方法。本发明此外涉及这些化合物在电子器件中的用途,并且涉及相应的电子器件本身。

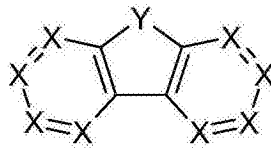
1. 式(1)的化合物,



式(1)

其中以下适用于使用的符号和标记:

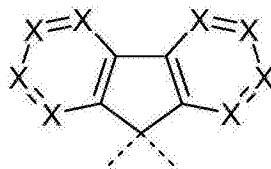
Ar¹在每次出现时相同或不同地是下式(2)的基团,



式(2)

其中式(2)的结构可以被连接至Ar²和Ar³的任何希望的位置或者连接至N或者对于n>1连接至另外的基团Ar¹;

如果式(2)的基团通过N连接至Ar²或Ar³,则Y是该N,或者对于n>1,Y是N或Ar¹,或者Y在每次出现时相同或不同地是NR、O、S、CR=CR、CR₂-CR₂或下式(3)的基团,

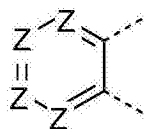


式(3)

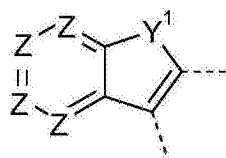
其中虚线键表示所述式(3)的基团的连接;

或者如果两个相邻的基团X一起代表式(4)、(5)或(6)的基团,则Y此外任选地代表CR₂;

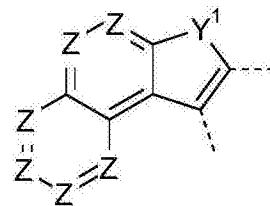
如果式(2)的基团通过X连接至Ar²或Ar³,则该X是C,或者对于n>1,X是N或Ar¹,或者X在每次出现时相同或不同地是CR或N;或者两个相邻的基团X一起代表下式(4)、(5)或(6)的基团,



式(4)



式(5)



式(6)

其中虚线键表示所述式(4)、(5)或(6)的基团的连接;

如果式(4)或式(5)或式(6)的基团通过X连接至Ar²或Ar³,则Z是C,或者对于n>1,Z是N或Ar¹,或者Z在每次出现时相同或不同地是CR或N;

Y¹在每次出现时相同或不同地是CR₂、NR、O或S;

Ar²、Ar³在每次出现时相同或不同地是具有5至18个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,其可以被一个或多个基团R取代;

Ar⁴至Ar⁷在每次出现时相同或不同地是具有5至24个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,

其可以被一个或多个基团R取代；此处Ar⁴和Ar⁵和/或Ar⁴和Ar²和/或Ar⁵和Ar²和/或Ar⁶和Ar⁷和/或Ar⁶和Ar³和/或Ar⁷和Ar³可以通过基团E彼此连接；

E在每次出现时相同或不同地是单键或选自CR₂、O、S或NR的基团；

R在每次出现时相同或不同地是H、D、F、Cl、Br、I、N(R¹)₂、CN、NO₂、Si(R¹)₃、B(OR¹)₂、C(=O)R¹、P(=O)(R¹)₂、S(=O)R¹、S(=O)₂R¹、OSO₂R¹，具有1至40个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个C原子的烯基或炔基基团或者具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团，所述直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者所述烯基或炔基基团或者所述支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团中的每个可以被一个或多个基团R¹取代，其中一个或多个非相邻的CH₂基团可以被R¹C=CR¹、C≡C、Si(R¹)₂、C=O、C=S、C=NR¹、P(=O)(R¹)、SO、SO₂、NR¹、O、S或CONR¹代替，并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I或CN代替，或者具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团R¹取代，或者具有5至60个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，所述基团可以被一个或多个基团R¹取代，或者具有5至60个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团，所述基团可以被一个或多个基团R¹取代，或者具有10至40个芳族环原子的二芳基氨基基团、二杂芳基氨基基团或芳基杂芳基氨基基团，所述基团可以被一个或多个基团R¹取代；此处两个或更多个基团R也可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族和/或苯并稠合的环系；

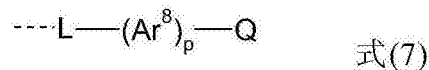
R¹在每次出现时相同或不同地是H、D、F，或者具有1至20个C原子的脂族、芳族和/或杂芳族烃基团，其中，一个或多个H原子可以被F代替；此处两个或更多个取代基R¹还可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系；

n是1、2、3或4；

m是1、2或3；

q、r在每次出现时相同或不同地是0、1、2或3；

特征在于所述基团Ar⁴至Ar⁷中的至少两个各自被下式(7)的基团取代：



其中：

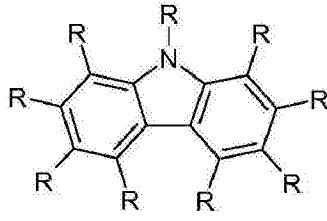
L在每次出现时相同或不同地是间隔基团或直连键；

Ar⁸在每次出现时相同或不同地是具有5至24个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，其任选被一个或多个基团R取代；

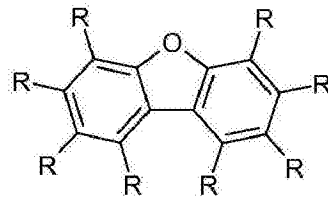
Q在每次出现时相同或不同地是可交联基团；

p在每次出现时相同或不同地是0或1。

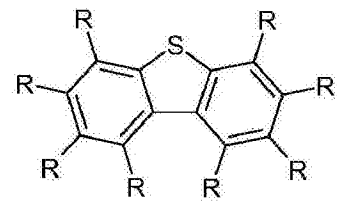
2. 根据权利要求1所述的化合物，特征在于基团Ar¹在每次出现时相同或不同地选自式(8)至(27)的基团，



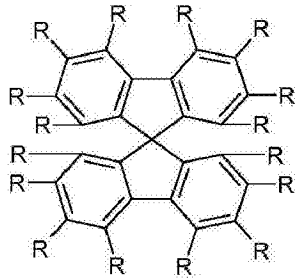
式(8)



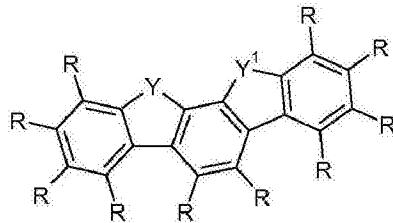
式(9)



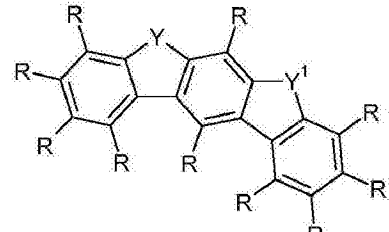
式(10)



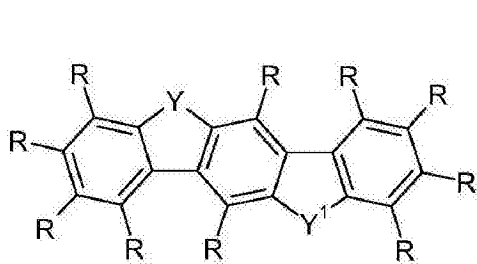
式(11)



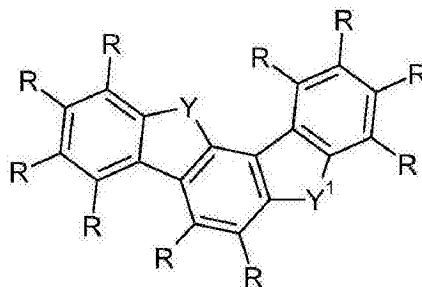
式(12)



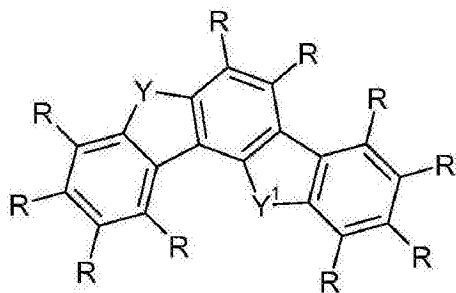
式(13)



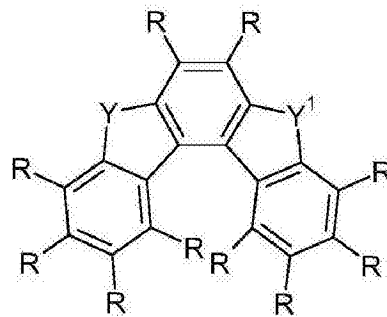
式(14)



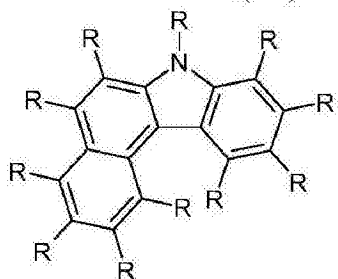
式(15)



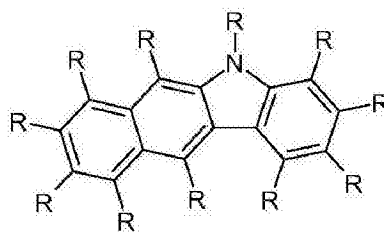
式(16)



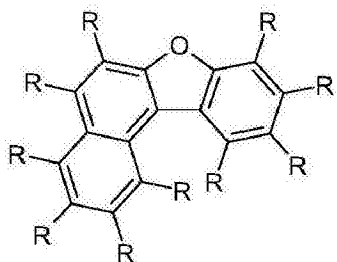
式(17)



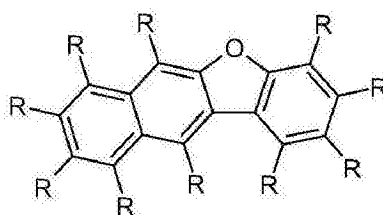
式(18)



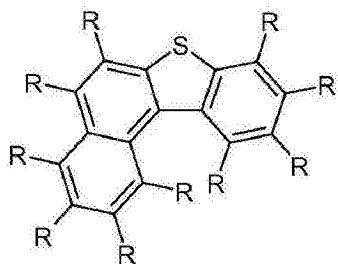
式(19)



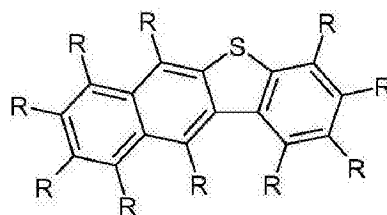
式(20)



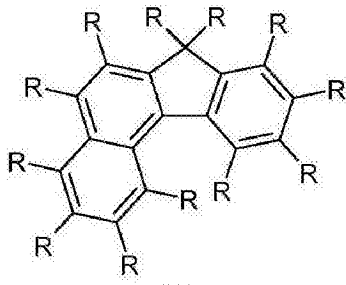
式(21)



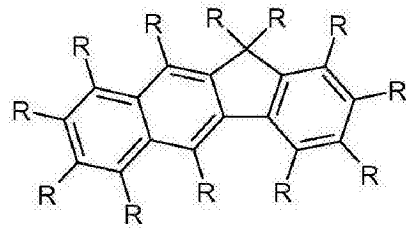
式(22)



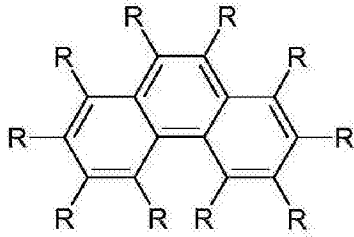
式(23)



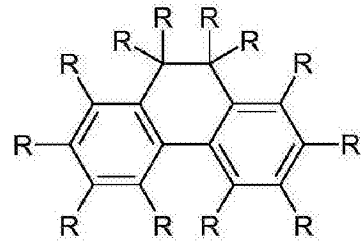
式(24)



式(25)



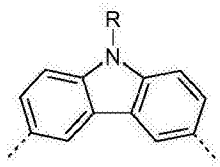
式(26)



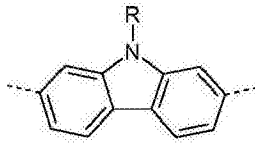
式(27)

其中Y、Y¹和R具有在权利要求1中给出的含义，并且在式(8)至(27)的结构键合至Ar²或Ar³或键合至氮或者对于n>1键合至另外的基团Ar¹的位置处不存在基团R；所述基团各自通过任何希望的位置键合。

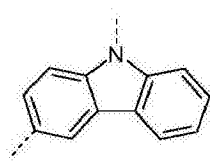
3. 根据权利要求1或2所述的化合物，特征在于基团Ar¹在每次出现时相同或不同地选自式(8a)至(27b)的结构，



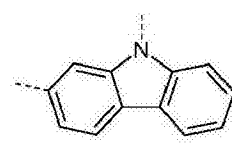
式(8a)



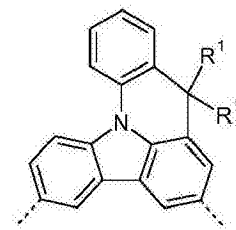
式(8b)



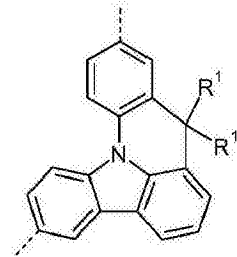
式(8c)



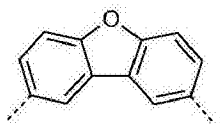
式(8d)



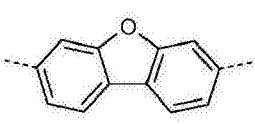
式(8e)



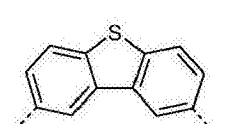
式(8f)



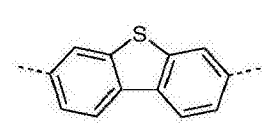
式(9a)



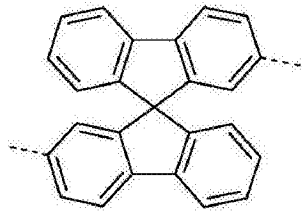
式(9b)



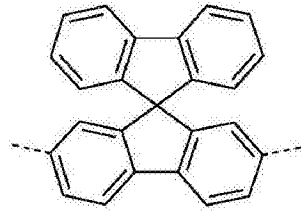
式(10a)



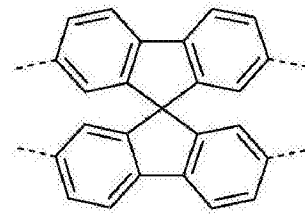
式(10b)



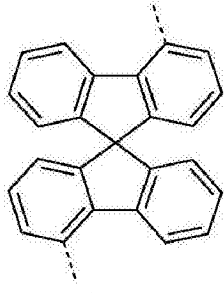
式(11a)



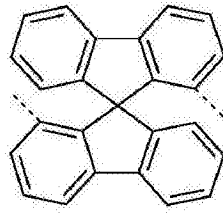
式(11b)



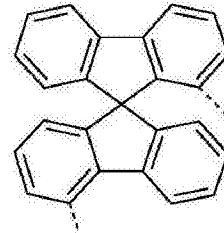
式(11c)



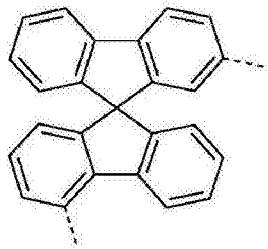
式(11d)



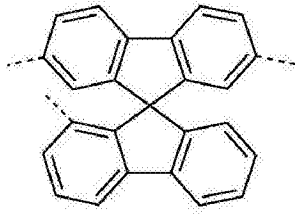
式(11e)



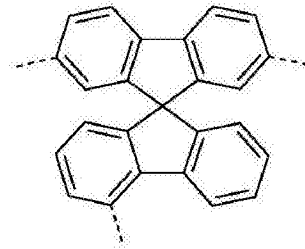
式(11f)



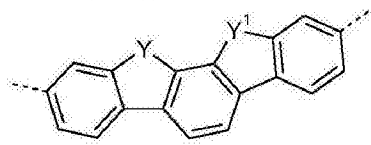
式(11g)



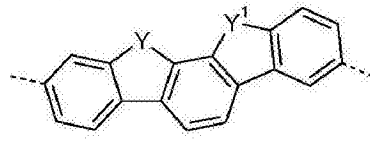
式(11h)



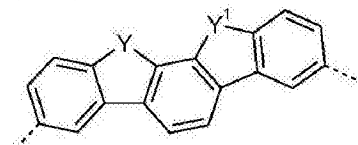
式(11i)



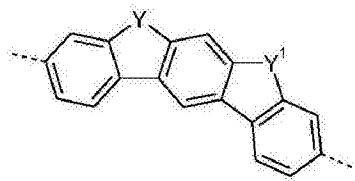
式(12a)



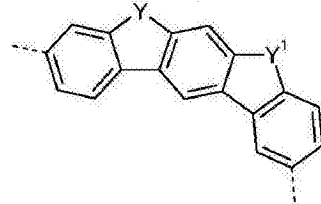
式(12b)



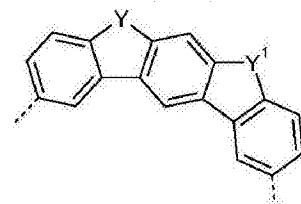
式(12c)



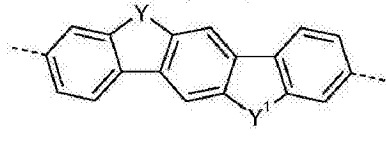
式(13a)



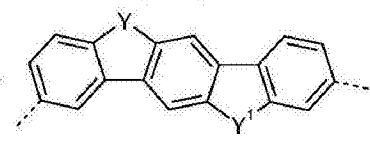
式(13b)



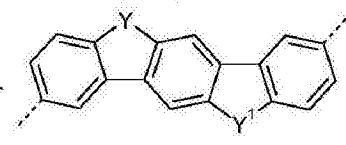
式(13c)



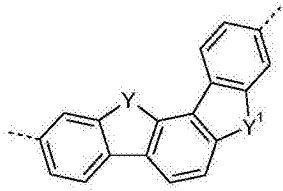
式(14a)



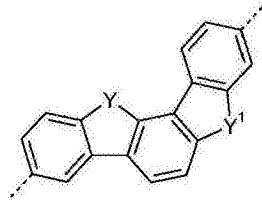
式(14b)



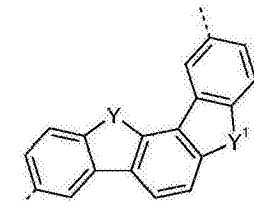
式(14c)



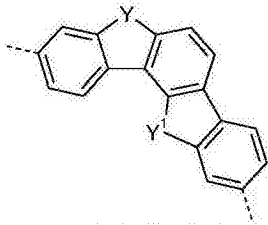
式(15a)



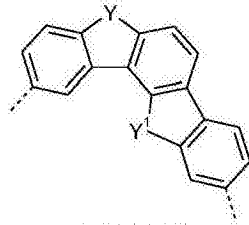
式(15b)



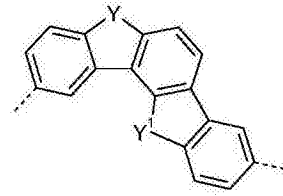
式(15c)



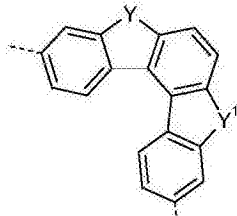
式(16a)



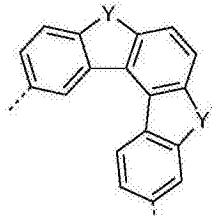
式(16b)



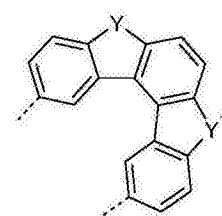
式(16c)



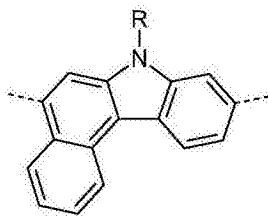
式(17a)



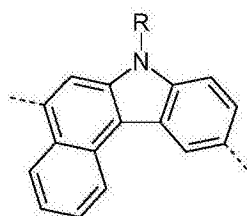
式(17b)



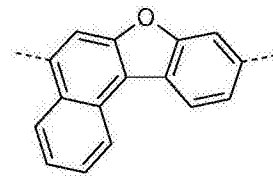
式(17c)



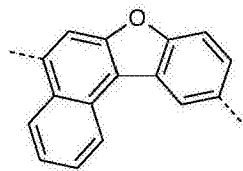
式(18a)



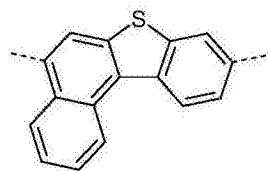
式(18b)



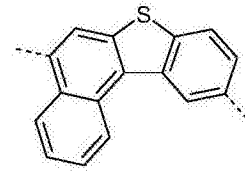
式(20a)



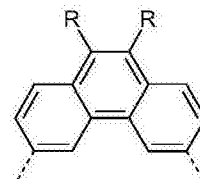
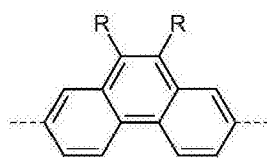
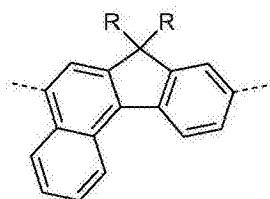
式(20b)



式(22a)



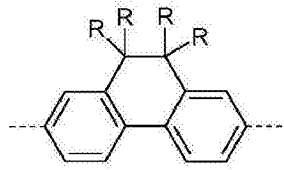
式(22b)



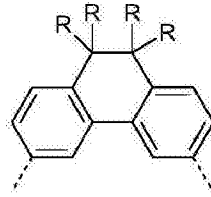
式(24a)

式(26a)

式(26b)



式(27a)



式(27b)

其中Y、Y¹和R具有在权利要求1中给出的含义,并且式(8a)至(27b)的虚线键表示所述式(8a)至(27b)的结构键合至Ar²或Ar³或键合至氮或者对于n>1键合至Ar¹的位置。

4. 根据权利要求1或2所述的化合物,特征在于Ar²和Ar³在每次出现时相同或不同地选自1,2-亚苯基、1,3-亚苯基或1,4-亚苯基,其各自是未取代的或被一个或多个基团R取代。

5. 根据权利要求1或2所述的化合物,特征在于Ar⁴至Ar⁷在每次出现时相同或不同地选自苯基,邻、间或对联苯基,邻、间或对三联苯基,直链或支链的四联苯基,苄基,螺二苄基或咪唑基,其各自任选地被一个或多个基团R取代。

6. 根据权利要求1或2所述的化合物,特征在于所述化合物包含2至8个式(7)的基团。

7. 根据权利要求6所述的化合物,特征在于所述化合物包含2、3或4个式(7)的基团。

8. 根据权利要求1或2所述的化合物,特征在于L是单键,或者特征在于L是具有1至20个C原子的直链或支链的亚烷基基团,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可以被-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-N-CO-、-N-CO-O-、-N-CO-N-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(卤素)-、-CH(CN)-、-CH=CH-或-C≡C-代替,或者环状的烷基基团。

9. 根据权利要求8所述的化合物,特征在于所述环状的烷基基团选自具有1,4-或1,3-连接的环己烷或环己烷衍生物。

10. 根据权利要求1或2所述的化合物,特征在于Ar⁸选自1,2-亚苯基、1,3-亚苯基或1,4-亚苯基,其各自是未取代的或被一个或多个基团R取代。

11. 根据权利要求1或2所述的化合物,特征在于基团Q选自末端或环状的烯基基团,末端的炔基基团,芳基乙烯基基团,丙烯酸衍生物,烯氧基或全氟烯氧基衍生物,经历开环聚合的基团,或硅烷。

12. 层,特征在于其能够通过交联根据权利要求1至11中的任一项所述的化合物的基团Q而获得,其中任选地在层中进行所述交联。

13. 化合物,特征在于其能够通过交联根据权利要求1至11中的任一项所述的化合物的基团Q而获得。

14. 用于制造交联层的方法,特征在于从溶液施加根据权利要求1至11中的任一项所述的化合物以生成层,且该层是交联的。

15. 根据权利要求1至11中的任一项所述的化合物或根据权利要求12所述的层或根据权利要求13所述的化合物在电子器件中的用途。

16. 电子器件,在电子器件中包含一种或多种根据权利要求1至11中的任一项所述的化合物或根据权利要求12所述的层或根据权利要求13所述的化合物。

17. 根据权利要求16所述的电子器件,所述电子器件选自有机电致发光器件、有机集成电路、有机场效应晶体管、有机薄膜晶体管、有机发光晶体管、有机太阳能电池、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件、发光电化学电池或有机激光二极管。

18. 根据权利要求16所述的电子器件,所述电子器件是有机电致发光器件,包括如下的结构:阳极/任选的层,其包含导电聚合物/一个或多个根据权利要求12所述的层/发光层和阴极。

19. 根据权利要求16至18中的任一项所述的有机电致发光器件,特征在于根据权利要求1至11中的任一项所述的化合物或根据权利要求13所述的化合物用于空穴传输层中或用于空穴注入层中,其中所述层还可以是掺杂的。

20. 根据权利要求19所述的有机电致发光器件,其中所述层被电子受体化合物掺杂。

21. 制剂,其包含至少一种根据权利要求1至11中的任一项所述的化合物和一种或多种溶剂。

用于有机电致发光器件的化合物

技术领域

[0001] 本发明涉及涉及可交联化合物,涉及从这些化合物获得的交联化合物,并且涉及其制备方法。本发明此外涉及这些化合物在电子器件、特别是有机电致发光器件中的用途,并且涉及相应的电子器件本身。

背景技术

[0002] 包含有机和/或有机金属半导体的电子器件正越来越频繁地用于商品中。此处可以提及的例子是在影印机中基于有机的电荷传输材料(例如基于三芳基胺的空穴传输材料),在复印机中的有机发光二极管(OLED)或有机光感受器。有机太阳能电池(O-SC)、有机场效应晶体管(O-FET)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机集成电路(O-IC)、有机光放大器和有机激光二极管(O-laser)处于高级的开发阶段,并且可能在将来实现重大价值。

[0003] 不考虑各自的应用,许多这些电子器件具有如下的一般的层结构,该层结构可以被调整以用于特定的应用:

[0004] (1)基底,

[0005] (2)电极,通常为金属的或无机的,但是也可包含有机的或聚合物导电材料,

[0006] (3)任选地,一个或多个电荷注入层或一个或多个中间层,例如用于补偿电极的不均匀性,其通常包含导电的掺杂的聚合物,

[0007] (4)有机半导体,例如作为发光层,

[0008] (5)可能的另外的电荷传输、电荷注入或电荷阻挡层,

[0009] (6)反电极,如在(2)下提及的材料,

[0010] (7)封装。

[0011] 对于有机电致发光器件,所述电极中的至少一个必须是透明的或部分透明的。

[0012] 上述布置代表有机电子器件的一般结构,其中可以合并多个层,从而在最简单的情况下导致包括两个电极、有机层位于两个电极之间的布置。在这种情况下,所述有机层实现所有的功能,包括在OLED情况下的发光。

[0013] 然而,在具有仅一个有机层的该类型“三层体系”中产生的问题是缺乏对于电荷分离的控制,并且缺乏优化不同层中单独成分的性能的方式,如在例如基于气相沉积低分子量化合物的OLED的情况下通过多层结构以简单方式所实现的。

[0014] 基于气相沉积低分子量化合物的OLED例如由一个或多个有机的空穴注入层、空穴传输层、激子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层和/或电子注入层以及阳极和阴极构成。该类型多层结构的优势在于,可以在多个层内分布电荷注入、电荷传输和发光的多种功能,并且因此能单独改进和优化各个层的性能。

[0015] 该类型OLED中的层通常通过气相沉积在真空室中施加。然而,该工艺是复杂的,并且因此是昂贵且不适当的,特别对于相对高分子量的化合物例如聚合物是不适当的。因此,通常通过从溶液涂覆而施加聚合物OLED材料。由于在真空处理情况中的高技术复杂性,从溶液处理的方法对于低分子量有机化合物也是所希望的。通过从溶液涂覆制造多层的有机

结构需要待施加层的溶剂不会再溶解、溶胀或甚至破坏各个先前的层。然而,选择溶剂被证明是困难的,因为使用的有机化合物通常具有类似的化学结构和性质,特别是类似的溶解性质。

[0016] 相应地,根据现有技术的基于聚合物或可溶低分子量化合物的溶液处理的OLED通常仅由单层或至多两层的有机结构构造,其中,例如,所述层之一用于空穴注入和空穴传输,且第二层例如用于电子的注入和传输以及用于发光。

[0017] 此处已经发现,在阳极或包含导电掺杂聚合物例如PEDOT/PSS的空穴注入层之间插入空穴传输中间层可能是适当的,该空穴传输中间层还可以作为激子或电子阻挡层。这能够显著改进OLED的性质。然后可以在该中间层上施加另外的层。如果所述另外的层从溶液中施加,则如上所述的,要求空穴传输中间层不会溶解。

[0018] 可以例如通过在从溶液施加之后且在施加下一层之前交联且因此使层不溶,从而构造该类型的多层结构(例如EP0637899、US6,107,452)。然而,已经发现不是所有的化学结构都同等地适用于该目的。

[0019] 交联活化、温度处理通常较UV辐射更优选,原因是在从溶液施加有机半导体的情况下,无论如何通常都要进行热干燥过程从而除去溶剂。因此,可以容易地将交联工艺并入制造工艺中,且可以排除UV辐射对于半导体材料的损害。同样优选避免使用引发剂。对于热交联,以可以发生交联反应的方式选择温度。此处希望选择如下的温度范围,在该温度范围中已经存在于层结构中的可交联材料和其它材料不分解。

[0020] 特别是在蓝色的情况中,从溶液处理的OLED仍然对于气相沉积的低分子量化合物具有较差的性能。其主要原因明显在于中间层的性质,该中间层被引入阳极或包含导电掺杂聚合物的层和发光层之间。聚合物中许多芳族体系的偶联意味着不能如在确定的低分子量化合物情况下精确地设置能隙和HOMO和LUMO能级。聚合物缺陷、不完全的封端、相对困难的纯化以及聚合物的多分散性同样被认为是所述聚合物中间层的弱点,特别是在发蓝色光的OLED的情况中。这同样适用于磷光OLED,特别适用于绿色磷光OLED。

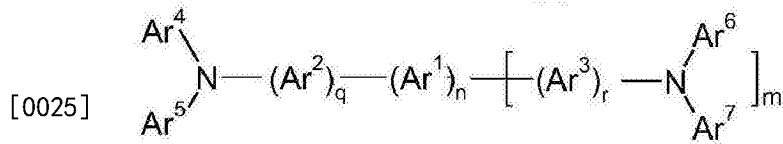
[0021] 需要如下的化合物,其具有空穴传输性质且因此适用于空穴传输或空穴注入层中,特别是也适用于中间层中,并且该化合物包含适合交联的基团。此处有利的是这些可交联基团可以容易地交联,即,使用低能量消耗就可以交联,并且,即使在交联状态下,也对电子器件的功能没有负面影响。此外所述化合物应当导致在OLED效率、寿命和电压方面的有利性质,或与相应的未交联化合物相比或与交联聚合物相比时至少不损害上述性质。

发明内容

[0022] 因此,本发明的目的是提供这种化合物。

[0023] 令人惊奇地,已经发现下文更详细描述的被至少两个可交联基团取代的特定芳基胺衍生物达到了该目的。可以使用这些可交联化合物构造特别有效和长寿命的OLED,特别是还有基于三重态发光或基于蓝色单重态发光的那些OLED。可以在基底上或者在包含导电掺杂聚合物的层上,使用或不使用引发剂的条件下,热交联或光交联所述可交联化合物,且以此方式准许从溶液中可控地施加另外的层。该操作也可以重复数次,其中可以将相同的或不同的可交联化合物用于该目的。

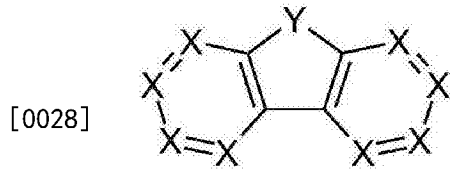
[0024] 因此,本发明涉及下式(1)的化合物,



式(1)

[0026] 其中以下适用于使用的符号和标记:

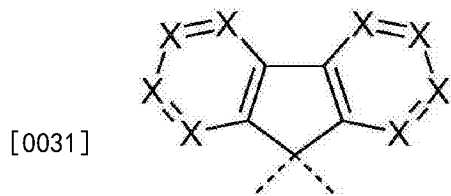
[0027] Ar^1 在每次出现时相同或不同地是下式(2)的基团,



式(2)

[0029] 其中式(2)的结构可以被连接至 Ar^2 和 Ar^3 的任何希望的位置或者连接至N或者对于 $n > 1$ 连接至另外的基团 Ar^1 ;

[0030] 如果式(2)的基团通过N连接至 Ar^2 或 Ar^3 ,则Y是该N,或者对于 $n > 1$,Y是N或 Ar^1 ,或者Y在每次出现时相同或不同地是NR、O、S、CR=CR、 CR_2-CR_2 或下式(3)的基团,

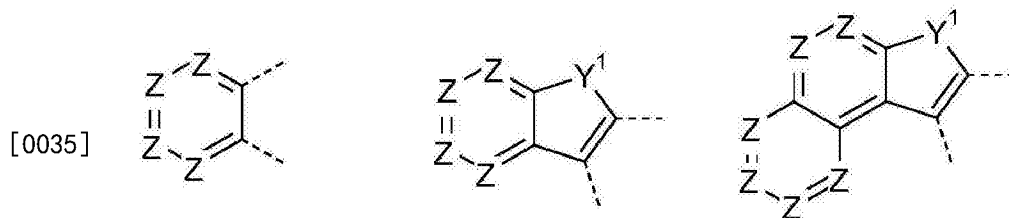


式(3)

[0032] 其中虚线键表示所述基团的连接;

[0033] 或者如果两个相邻的基团X一起代表式(4)、(5)或(6)的基团,则Y此外也可以代表 CR_2 ;

[0034] 如果式(2)的基团通过X连接至 Ar^2 或 Ar^3 ,则该X是C,或者对于 $n > 1$,X是N或 Ar^1 ,或者X在每次出现时相同或不同地是CR或N;或者两个相邻的基团X一起代表下式(4)、(5)或(6)的基团,



式(4)

式(5)

式(6)

[0036] 其中虚线键表示所述基团的连接;

[0037] 如果式(4)或式(5)或式(6)的基团通过X连接至 Ar^2 或 Ar^3 ,则Z是C,或者对于 $n > 1$,Z是N或 Ar^1 ,或者Z在每次出现时相同或不同地是CR或N;

[0038] Y^1 在每次出现时相同或不同地是 CR_2 、NR、O或S;

[0039] Ar^2 、 Ar^3 在每次出现时相同或不同地是具有5至18个芳族环原子的芳基或杂芳基基团,其可以被一个或多个基团R取代;

[0040] Ar^4 至 Ar^7 在每次出现时相同或不同地是具有5至24个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个基团R取代;此处 Ar^4 和 Ar^5 和/或 Ar^4 和 Ar^2 和/或 Ar^5 和 Ar^2 和/或 Ar^6 和 Ar^7 和/或 Ar^6 和 Ar^3 和/或 Ar^7 和 Ar^3 可以通过基团E彼此连接;

[0041] E在每次出现时相同或不同地是单键或选自 CR_2 、O、S或NR的基团;

[0042] R在每次出现时相同或不同地是H、D、F、Cl、Br、I、 $N(R^1)_2$ 、CN、 NO_2 、 $Si(R^1)_3$ 、 $B(OR^1)_2$ 、 $C(=O)R^1$ 、 $P(=O)(R^1)_2$ 、 $S(=O)R^1$ 、 $S(=O)_2R^1$ 、 OSO_2R^1 、具有1至40个C原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团或者具有2至40个C原子的烯基或炔基基团或者具有3至40个C原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团,所述基团中的每个可以被一个或多个基团 R^1 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 $R^1C=CR^1$ 、 $C\equiv C$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^1$ 、 $P(=O)(R^1)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^1 、O、S或 $CONR^1$ 代替,并且其中一个或多个H原子可以被D、F、Cl、Br、I或CN代替,或者具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可以被一个或多个基团 R^1 取代,或者具有5至60个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可以被一个或多个基团 R^1 取代,或者具有5至60个芳族环原子的芳烷基或杂芳烷基基团,所述基团可以被一个或多个基团 R^1 取代,或者具有10至40个芳族环原子的二芳基氨基基团、二杂芳基氨基基团或芳基杂芳基氨基基团,所述基团可以被一个或多个基团 R^1 取代;此处两个或更多个基团R也可以彼此形成单环或多环的脂族、芳族和/或苯并稠合的环系;

[0043] R^1 在每次出现时相同或不同地是H、D、F,或者具有1至20个C原子的脂族、芳族和/或杂芳族烃基团,其中,一个或多个H原子还可以被F代替;此处两个或更多个取代基 R^1 还可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环系;

[0044] n是1、2、3或4;

[0045] m是1、2或3;

[0046] q、r在每次出现时相同或不同地是0、1、2或3;

[0047] 特征在于所述基团 Ar^4 至 Ar^7 中的至少两个各自被下式(7)的基团取代:

[0048] $---L-(Ar^8)_p-Q$ 式(7)

[0049] 其中:

[0050] L在每次出现时相同或不同地是间隔基团或直连键;

[0051] Ar^8 在每次出现时相同或不同地是具有5至24个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其可以被一个或多个基团R取代;

[0052] Q在每次出现时相同或不同地是可交联基团;

[0053] p在每次出现时相同或不同地是0或1。

[0054] 在本发明意义上的“可交联基团”是指能够进行反应、优选聚合反应从而形成不溶化合物的官能团。所述可交联基团因此是可聚合基团。所述可交联基团反应的结果是获得相应的交联化合物。也可以在层中进行所述化学反应,形成不溶的层。所述交联可通常由热或由UV、微波、X射线或电子辐射支持,如果需要,则在存在引发剂的情况下进行。在本发明意义上的“不溶”优选是指相对于式(1)的未交联化合物在甲苯中在室温下的溶解度,所述化合物在交联反应之后,即在可交联基团反应之后,溶解度至少降低至原来的1/3,优选至少降低至原来的1/10。

[0055] 在本发明意义上的芳基基团包含6至40个C原子;在本发明意义上的杂芳基基团包含2至40个C原子和至少一个杂原子,条件是C原子和杂原子的总和至少为5。所述杂原子优选选自N、O和/或S。在此处芳基基团或杂芳基基团被认为是指简单的芳族环,即苯,或简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等,或稠合的芳基或杂芳基基团,例如萘、蒽、菲、喹啉、异喹啉等。

[0056] 在本发明意义上的芳族环系在环系中含有6至60个C原子。在本发明意义上的杂芳族环系在环系中包含1至60个C原子和至少一个杂原子,条件是C原子和杂原子的总和至少为5。所述杂原子优选选自N、O和/或S。在本发明意义上的芳族或杂芳族环系旨在被认为是指不必仅含有芳基或杂芳基基团的体系,而是其中多个芳基或杂芳基基团还可以被非芳族单元(优选小于非H原子的10%)间断,该非芳族单元例如为C、N或O原子或羰基基团。因此,正如其中两个或更多个芳基基团被例如直链或环状的烷基基团或被甲硅烷基基团间断的体系被认为是本发明意义上的芳族环系,例如,诸如9,9'-螺二茛、9,9-二芳基茛、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系也被认为是本发明意义上的芳族环系。

[0057] 在本发明意义上的环状的烷基、烷氧基或硫代烷氧基基团被认为是指单环、二环或多环的基团。

[0058] 为了本发明的目的,其中单个H原子或CH₂基团还可以被上述基团取代的C₁至C₄₀烷基基团被认为是指例如甲基、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、叔戊基、2-戊基、环戊基、正己基、仲己基、叔己基、2-己基、3-己基、环己基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、环庚基、1-甲基环己基、正辛基、2-乙基己基、环辛基、1-双环[2,2,2]辛基、2-双环[2,2,2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、三氟甲基、五氟乙基或2,2,2-三氟乙基。

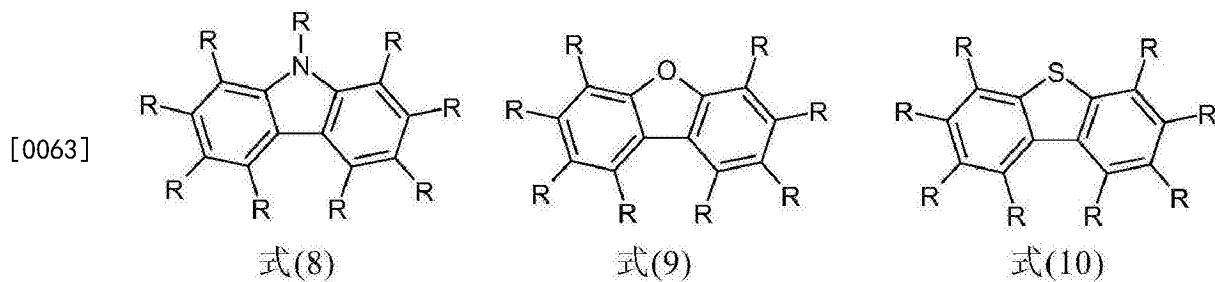
[0059] 烯基基团被认为是指例如乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基或环辛二烯基。

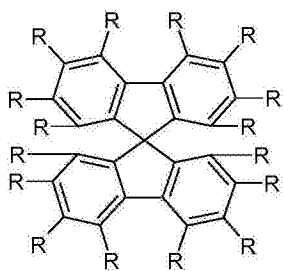
[0060] 炔基基团被认为是指例如乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。C₁至C₄₀烷氧基基团被认为是指例如甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基或2-甲基丁氧基。

[0061] 在每种情况下也可被上述基团R取代且可以经由任何希望的位置与芳族或杂芳族环系连接的具有5至60个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,被认为是指例如衍生自如下物质的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苯并菲、芪、蒎、花、荧蒹、苯并荧蒹、并四苯、并五苯、苯并芪、联苯、偶苯、三联苯、三亚苯、茛、螺二茛、二氢菲、二氢芪、四氢芪、顺式或反式茛并茛、顺式或反式单苯并茛并茛、顺式或反式二苯并茛并茛、顺式或反式茛并吡啶、顺式或反式吡啶并吡啶、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、咪唑、苯并咪唑、异苯并咪唑、二苯并咪唑、咪唑、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡啶、吡啶、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩、苯并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、吡啶、苯并吡啶、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂芪、2,3-二氮杂芪、1,6-二氮杂芪、1,8-二氮杂芪、4,5-二氮杂芪、4,5,9,10-四氮杂花、吡啶、吩噻嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红

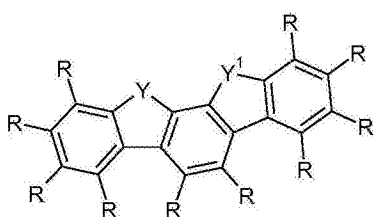
环、萘啶、氮杂呋唑、苯并呋啉、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪、1,2,3,5-四嗪、嘌呤、蝶啶、吡嗪和苯并噻二唑。

[0062] 在本发明的优选实施方式中,基团 Ar^1 在每次出现时相同或不同地选自下式(8)至(27)的基团,

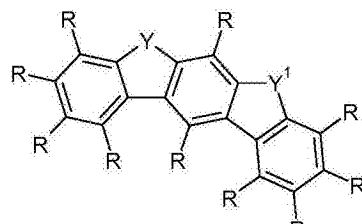




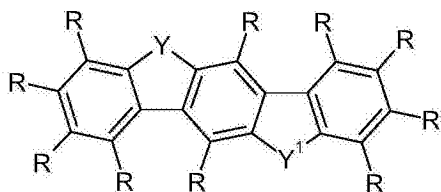
式(11)



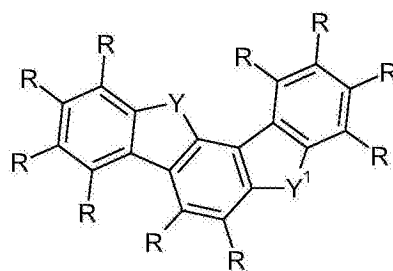
式(12)



式(13)

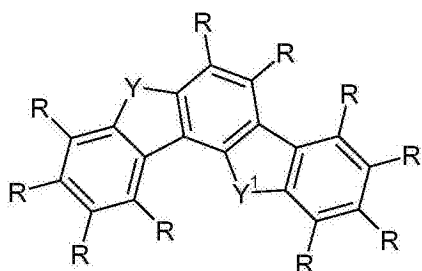


式(14)

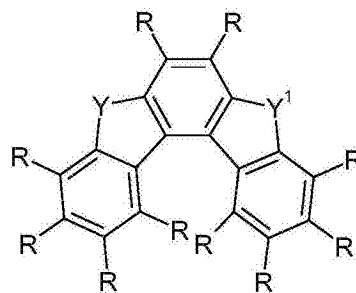


式(15)

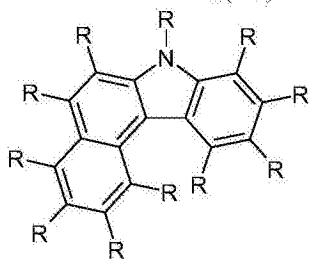
[0064]



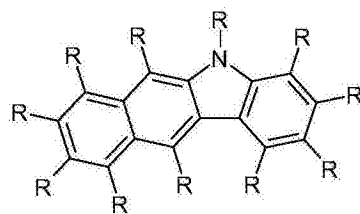
式(16)



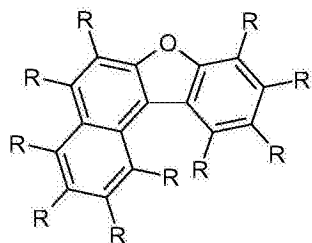
式(17)



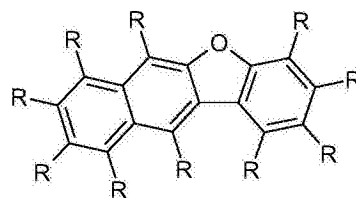
式(18)



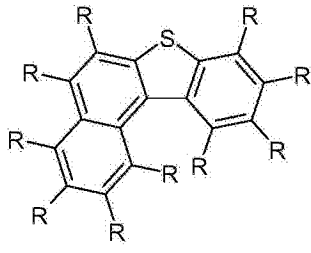
式(19)



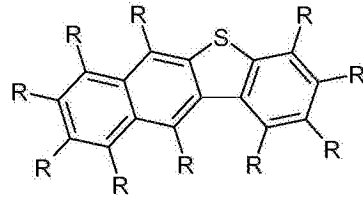
式(20)



式(21)

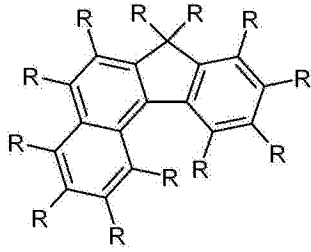


式(22)

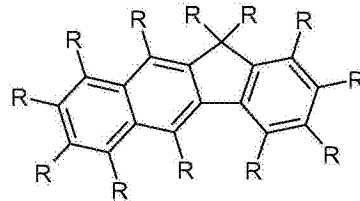


式(23)

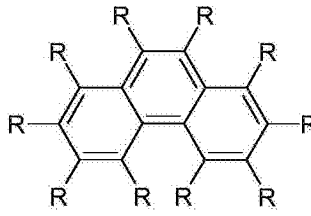
[0065]



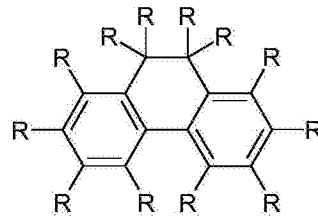
式(24)



式(25)



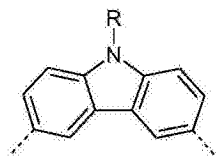
式(26)



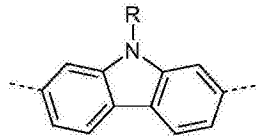
式(27)

[0066] 其中Y、Y¹和R具有以上给出的含义,并且在所述结构键合至Ar²或Ar³或键合至氮或者对于n>1键合至另外的基团Ar¹的位置处不存在基团R。所述基团可以各自通过任何希望的位置键合。

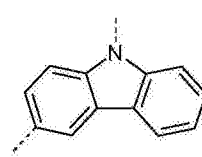
[0067] 特别优选的基团Ar¹在每次出现时相同或不同地选自下式(8a)至(27b)的结构,



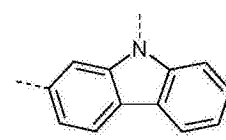
式(8a)



式(8b)

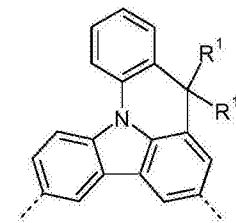


式(8c)

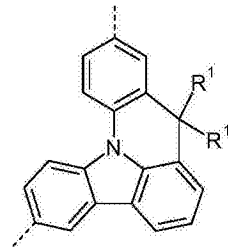


式(8d)

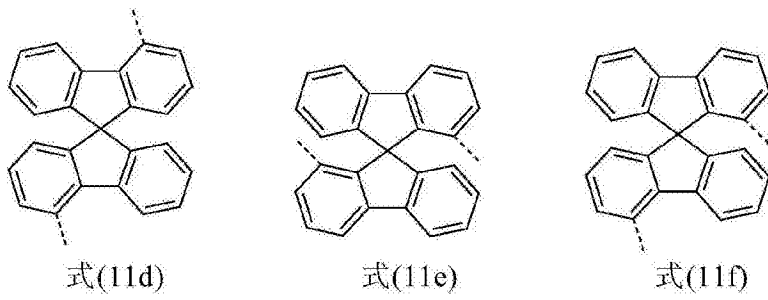
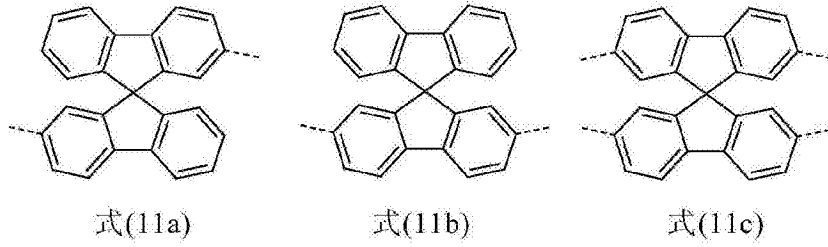
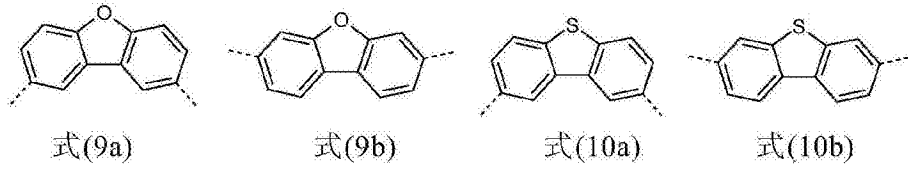
[0068]



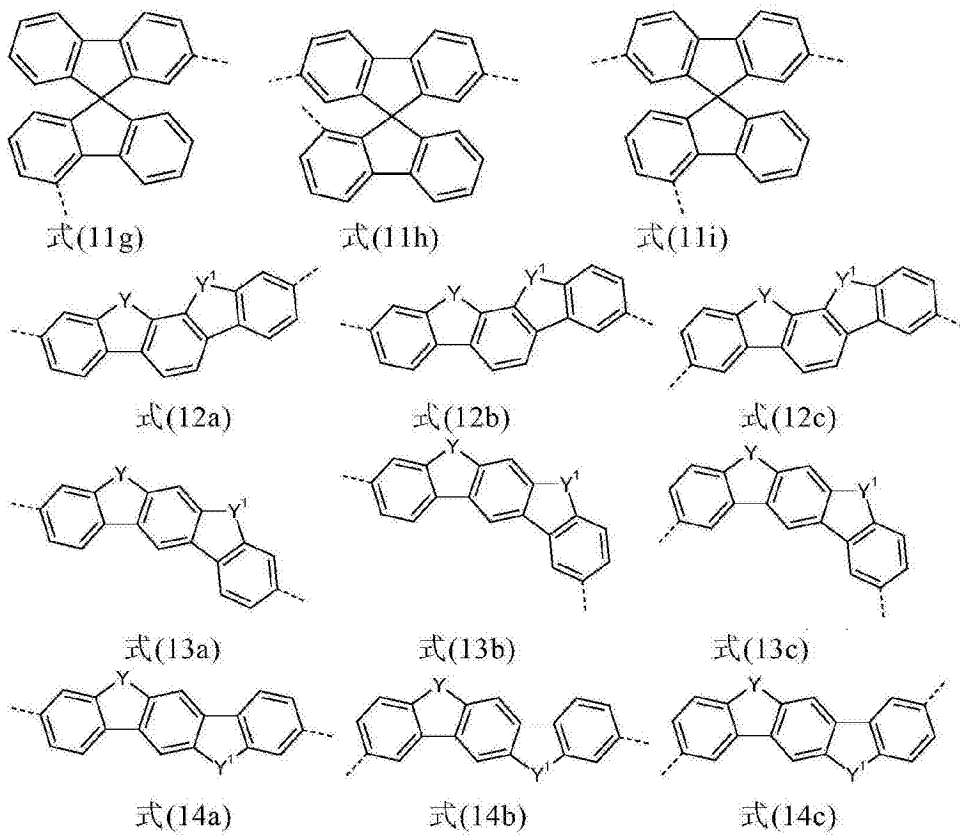
式(8e)

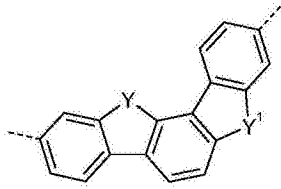


式(8f)

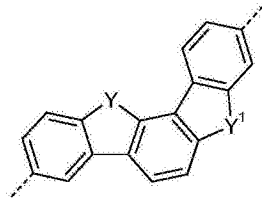


[0069]

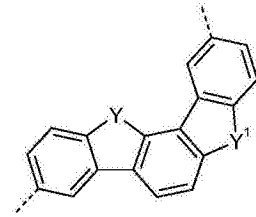




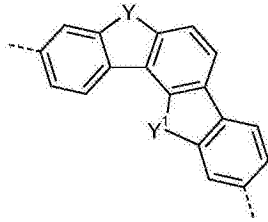
式(15a)



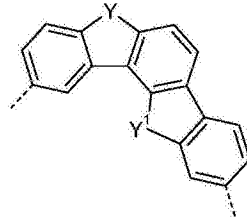
式(15b)



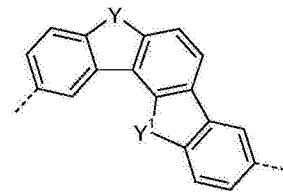
式(15c)



式(16a)

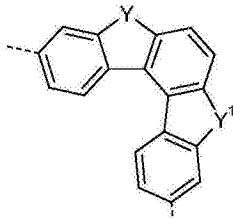


式(16b)

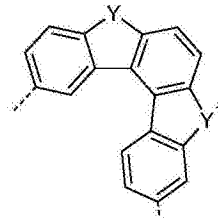


式(16c)

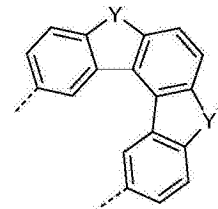
[0070]



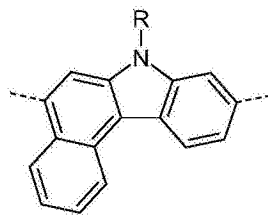
式(17a)



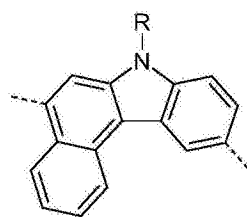
式(17b)



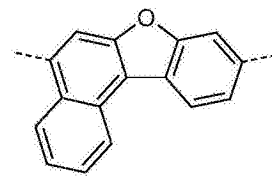
式(17c)



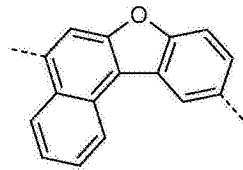
式(18a)



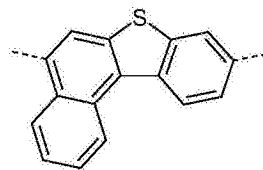
式(18b)



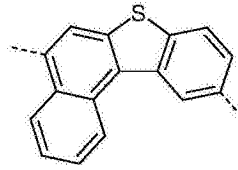
式(20a)



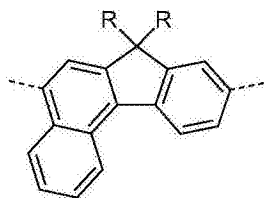
式(20b)



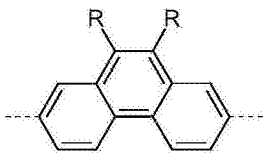
式(22a)



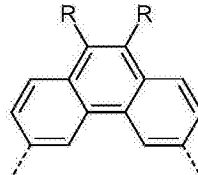
式(22b)



式(24a)

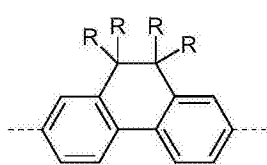


式(26a)

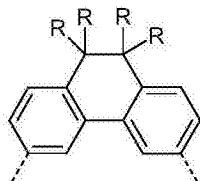


式(26b)

[0071]



式(27a)



式(27b)

[0072] 其中Y、Y¹和R具有以上给出的含义,并且虚线键表示所述结构键合至Ar²或Ar³或键合至氮或者对于n>1键合至Ar¹的位置。如果上述基团具有两个虚线键,则标记m代表1,且如果上述基团具有四个虚线键,则标记m代表3。

[0073] 在本发明的优选实施方式中,标记n=1、2或3,特别优选1或2。

[0074] 如果n=2或3,则Ar¹优选在每次出现时相同或不同地、优选相同地选自上述式(8a)至(8d)、(9a)、(9b)、(10a)、(10b)、(11a)至(11c)、(18a)、(18b)、(19a)、(19b)、(24a)和(25a)的结构。此处所述结构在用虚线键表示的位置之一处彼此连接。

[0075] 如果n=1,则Ar¹优选选自上述式(8c)、(8d)和(11a)至(17c)的结构。

[0076] 特别优选的单元Ar¹是如下的单元,借助于该单元间断或至少部分间断在式(1)化合物中的氮原子之间的共轭。如在式(11a)的单元中的,例如,通过sp³杂化的碳原子获得该类型的共轭间断。如在式(8a)、(8e)、(9a)和(10a)的单元中的,如果式(2)单元的连接发生在基团Y的对位处,则也获得共轭的部分间断,或者如在式(8c)、(8d)或(8f)的单元中的,如果式(2)单元的连接通过基团Y发生,则也获得共轭的部分间断。

[0077] 因此特别优选的单元Ar¹是式(8a)、(8c)、(8d)、(8e)、(8f)、(9a)、(10a)、(11a)和(11c)的单元。非常特别优选式(8a)、(9a)、(10a)、(11a)和(11c)的单元,特别是式(8a)、(11a)和(11c)的单元。

[0078] 在本发明的另外优选的实施方式中,标记q和r在每次出现时相同或不同地是0或1,即,基团Ar¹直接键合至氮,或者通过单个芳基或杂芳基基团Ar²或Ar³键合至氮。

[0079] 对于q或r不等于0,Ar²或Ar³优选地在每次出现时相同或不同地、优选相同地选自1,2-亚苯基、1,3-亚苯基或1,4-亚苯基,其各自可以是未取代的或被一个或多个基团R取代。对于q或r不等于0,Ar²或Ar³特别优选是1,3-亚苯基或1,4-亚苯基,其各自可以是未取代的或被一个或多个基团R取代。如果Ar²或Ar³被一个或多个基团R取代,则这些基团R优选是具有1至10个C原子、特别优选具有1至4个C原子的烷基基团。

[0080] 在本发明的另外优选的实施方式中,Ar⁴至Ar⁷在每次出现时相同或不同地是具有6至24个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,其含有不超过两个彼此直接稠合的芳族或杂芳族六元环。如上所述的,此处Ar⁴至Ar⁷也可以被一个或多个基团R取代,且如上所述的,基团Ar⁴

至Ar⁷中的两个或更多个基团可以通过E彼此桥接或桥接至Ar²或Ar³。Ar⁴至Ar⁷特别优选根本不含彼此直接耦合的芳族或杂芳族六元环。Ar⁴至Ar⁷在每次出现时相同或不同地非常特别优选选自苯基,邻、间或对联苯基,邻、间或对三联苯基,直链或支链的四联苯基,茚基,螺二茚基或咪唑基,其各自可以被一个或多个基团R取代。基团Ar⁴至Ar⁷中的至少一个非常特别优选选自联苯基或茚基,其各自也可以被一个或多个基团R取代。如果基团Ar⁴至Ar⁷含有基团R,则该基团R优选选自具有1至10个C原子、特别优选具有1至4个C原子的烷基基团。

[0081] 如果如上所示的两个基团被基团E桥接,则E优选代表单键或CR₂,即,从基团Ar⁴和Ar²或Ar⁴和Ar⁵或Ar⁶和Ar³或Ar⁶和Ar⁷优选形成咪唑或哌啶。

[0082] 如上所述的,式(1)的化合物被至少两个式(7)的基团取代。所述式(1)化合物优选包含2至8个式(7)的基团,特别优选2、3或4个式(7)的基团,非常特别优选确切地2个式(7)的基团。所述式(7)的基团是可交联单元Q,其或者直接连接,或者通过间隔基团L和/或芳族单元Ar⁸连接。

[0083] 在本发明的一个实施方式中,基团L是单键。

[0084] 在本发明另外的实施方式中,基团L是所谓的间隔基团,也被称为间隔基。使用的间隔基团L可以是本领域普通技术人员已知用于该目的的所有基团。此处一方面所述基团L起到将可交联基团Q从分子剩余部分电子分离的作用。此外,基团L在本发明的化合物中引入柔性,这支持了交联反应的性能。

[0085] 如果L是间隔基团,则L优选是具有1至20个C原子、特别优选具有1至12个C原子的直链或支链的亚烷基基团,其中一个或多个非相邻的CH₂基团可以被-O-、-S-、-NH-、-N(CH₃)-、-N-CO-、-N-CO-O-、-N-CO-N-、-CO-、-O-CO-、-S-CO-、-O-COO-、-CO-S-、-CO-O-、-CH(卤素)-、-CH(CN)-、-CH=CH-或-C≡C-代替,或者环状的烷基基团,优选具有1,4-或1,3-连接的环己烷或环己烷衍生物。另外可能的间隔基团L例如是-(CH₂)_s-、-(CH₂CH₂O)_t-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-或-CH₂CH₂-NH-CH₂CH₂-,其中s=2至12且t=1至3,但也可以是-O-。

[0086] L优选表示单键或者具有2至8个C原子的亚烷基或亚烷氧基基团。此处特别优选直链的基团。

[0087] 特别优选的基团L是单键、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚己基、亚庚基、亚辛基、亚壬基、亚癸基、亚十一烷基、亚十二烷基、亚十八烷基、亚乙氧基亚乙基、亚甲氧基亚丁基、亚乙硫基亚乙基、亚乙基-N-甲基亚氨基亚乙基、1-甲基亚烷基、亚乙烯基、亚丙烯基或亚丁烯基。

[0088] 对于p不等于0,Ar⁸优选选自1,2-亚苯基、1,3-亚苯基或1,4-亚苯基,其各自可以是未取代的或被一个或多个基团R取代。Ar⁸特别优选是1,4-亚苯基,其可以是未取代的或被一个或多个基团R取代。如果Ar⁸被一个或多个基团R取代,则这些基团优选是具有1至10个C原子、特别优选具有1至4个C原子的烷基基团。

[0089] 如上所述的,可交联基团Q是能够经历化学反应且因此形成不溶化合物的官能团。此处的化学反应是聚合反应。通常可以使用本领域普通技术人员已知用于该目的的所有基团Q。该基团的作用特别是,通过交联反应,将本发明的化合物彼此连接,任选地将本发明的化合物连接至另外的反应性化合物。这导致产生交联化合物,或者,如果所述反应在层中进行,则导致产生交联层。在本发明意义上的交联层被认为是指通过从本发明化合物的层进行交联反应能够获得的层。所述交联反应是经典意义上的聚合反应,即,其中形成交联聚合

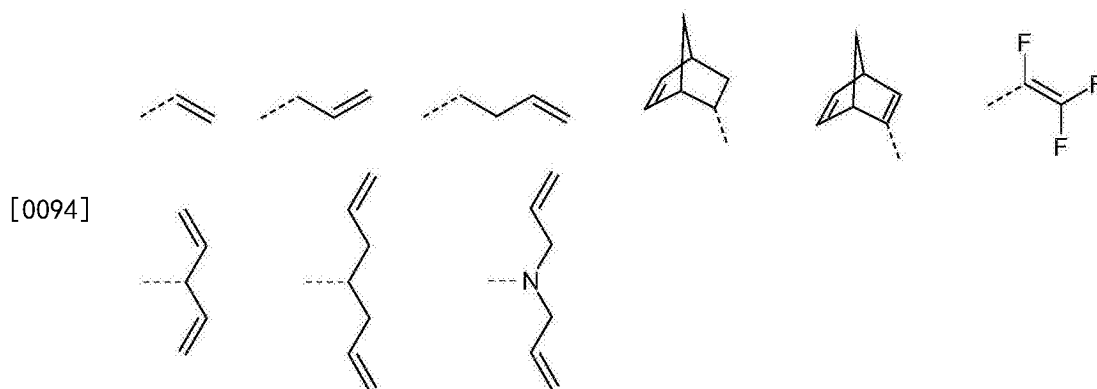
物的链反应。所述交联反应可通常由热和/或由UV、微波、X射线或电子辐射引发和/或通过使用自由基形成体、阴离子、阳离子、酸和/或光酸引发。催化剂的存在同样可能是适当的或必要的。所述交联反应优选是不需要加入引发剂和催化剂的反应。

[0090] 根据本发明优选的可交联基团Q是如下所述的单元。

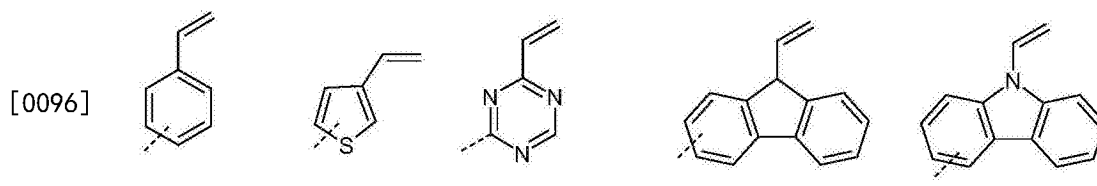
[0091] a) 末端或环状的烯基或末端的炔基基团：

[0092] 适当的单元是包含末端或环状的双键或末端的三键，特别是具有2至40个C原子、优选具有2至10个C原子的末端或环状的烯基或末端的炔基基团的那些单元，其中单个CH₂基团和/或单个H原子也可以被如上在R情况下提及的基团代替。在末端的烯基或炔基基团中的单独CH₂基团也可以被如上在R情况下提及的基团代替。此外，同样适当的是被认为是如下的基团，其被视为是前体，且能够原位形成双键或三键。

[0093] 优选的可交联基团Q包括乙烯基、丙烯基、丁烯基、C₄₋₂₀环烯基和乙炔基。因此，例如，如下所示的基团是适当的，其中在每种情况下用虚线键表示在这些基团中到Ar⁸或到L或到基团Ar⁴至Ar⁷之一的连接，并且这些基团可以各自被一个或多个基团R取代，但是优选是未取代的：

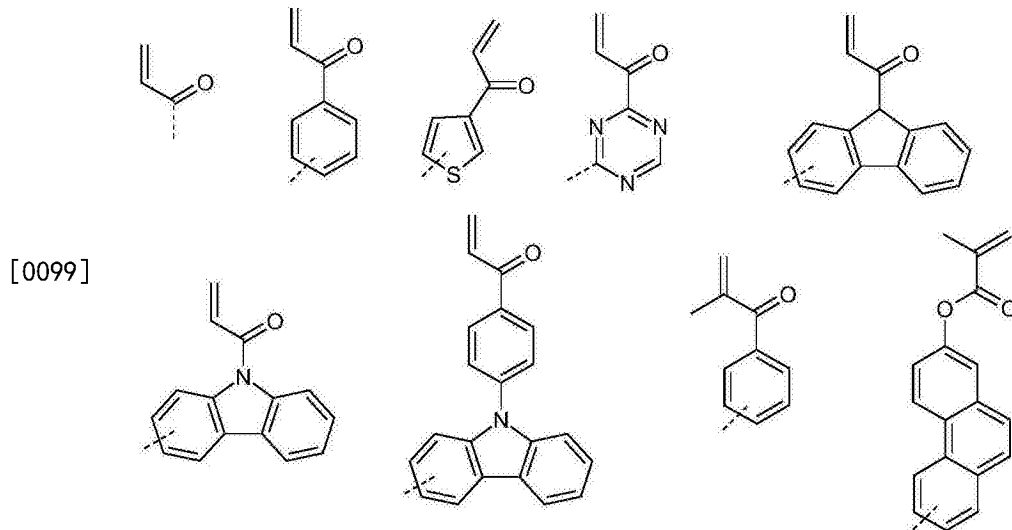


[0095] 同样适当的是最广泛意义上的芳基乙烯基基团。在本申请意义上的芳基乙烯基基团被认为是指被乙烯基基团取代且也可以带有一个或多个另外基团R的芳基或杂芳基基团。因此，例如，如下所示的基团是适当的，其中在每种情况下用虚线键表示在这些基团中到Ar⁸或到L或到基团Ar⁴至Ar⁷之一的连接，并且这些基团可以各自被一个或多个基团R取代，但是优选是未取代的：

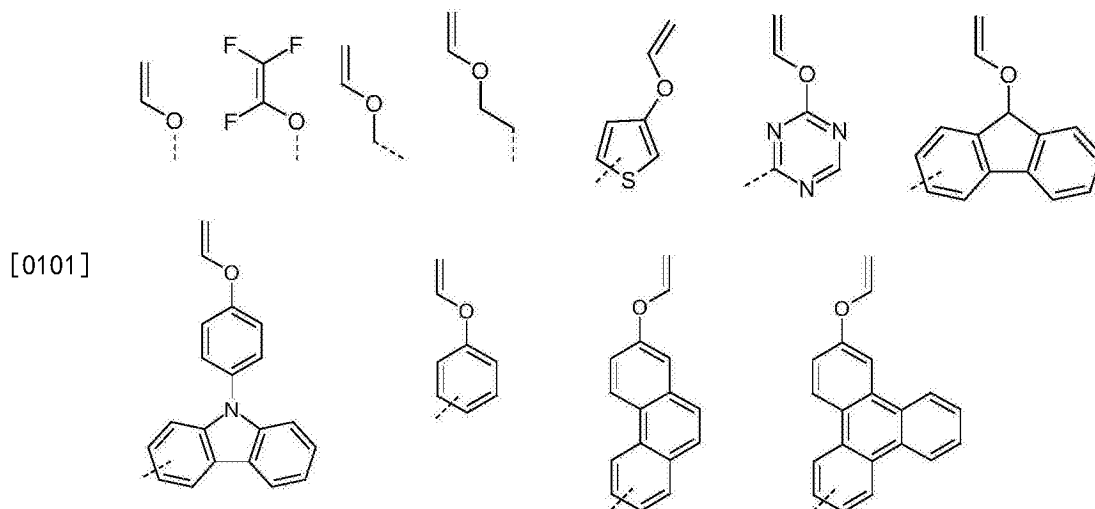


[0097] 此处特别优选苯乙烯基基团，即，所示的第一个基团。

[0098] 同样适当的是最广泛意义上的丙烯酸衍生物，特别是丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酸酯和甲基丙烯酰胺。特别优选丙烯酸C₁₋₁₀烷基酯和甲基丙烯酸C₁₋₁₀烷基酯。因此，例如，如下所示的基团是适当的，其中在每种情况下用虚线键表示在这些基团中到Ar⁸或到L或到基团Ar⁴至Ar⁷之一的连接，并且这些基团可以各自被一个或多个基团R取代，但是优选是未取代的：



[0100] 同样适当的是烯氧基或全氟烯氧基衍生物,特别是乙烯氧基或全氟乙烯氧基。因此,例如,如下所示的基团是适当的,其中在每种情况下用虚线键表示在这些基团中到Ar⁸或到L或到基团Ar⁴至Ar⁷之一的连接,并且这些基团可以各自被一个或多个基团R取代,但是优选是未取代的:



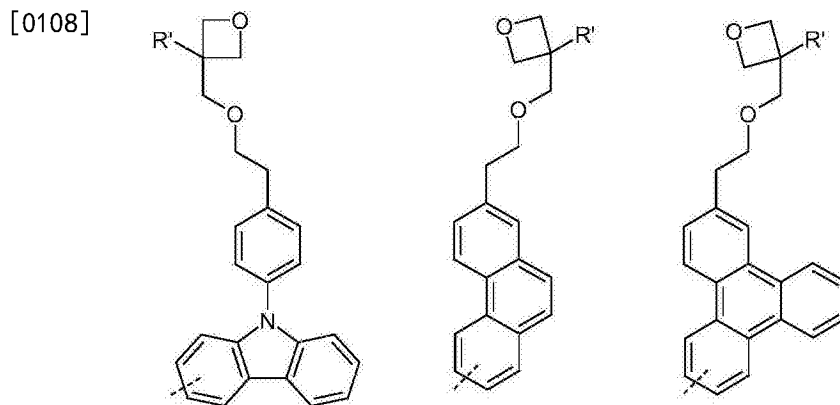
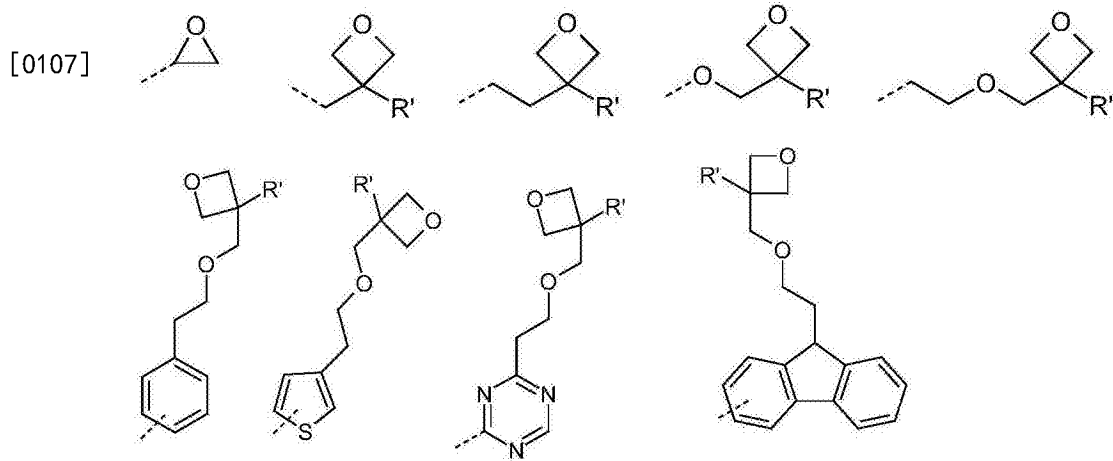
[0102] 上述烯基或炔基基团的聚合反应可以通过自由基、阳离子或阴离子机理发生。

[0103] 对于所述聚合反应可以适当地加入相应的引发剂。用于自由基聚合的适当引发剂例如是过氧化二苯甲酰、AIBN或TEMPO。用于阳离子聚合的适当引发剂例如是AlCl₃、BF₃、三苯基甲基高氯酸酯、六氟锑酸等。用于阴离子聚合的适当引发剂是碱,特别是丁基锂。

[0104] 然而,在本发明的优选实施方式中,在不加入引发剂且仅在热引发下进行所述聚合。该优选是由于如下事实:不存在引发剂防止了层的污染,层的污染可能导致器件性能的伤害。

[0105] b)基于氧杂环丁烷和氧杂环丙烷的开环聚合

[0106] 另外适当的一类可交联基团Q是氧杂环丁烷和氧杂环丙烷,其通过开环进行阳离子聚合。因此,例如,如下所示的基团是适当的,其中在每种情况下用虚线键表示在这些基团中到Ar⁸或到L或到基团Ar⁴至Ar⁷之一的连接,并且这些基团可以各自被一个或多个基团R取代,但是优选是未取代的;R'代表甲基或乙基基团:



[0109] 对于所述聚合反应可以适当地加入相应的引发剂。适当的引发剂例如是 $AlCl_3$ 、 BF_3 、三苯基甲基高氯酸酯、六氯铋酸等。同样可以加入光酸作为引发剂。

[0110] c) 硅烷

[0111] 同样适当的一类可交联基团是硅烷基团 SiR_3 ，其中至少两个基团R、优选所有三个基团R代表Cl或具有1至20个C原子的烷氧基基团。该基团在水存在下反应，给出低聚硅氧烷或聚硅氧烷。

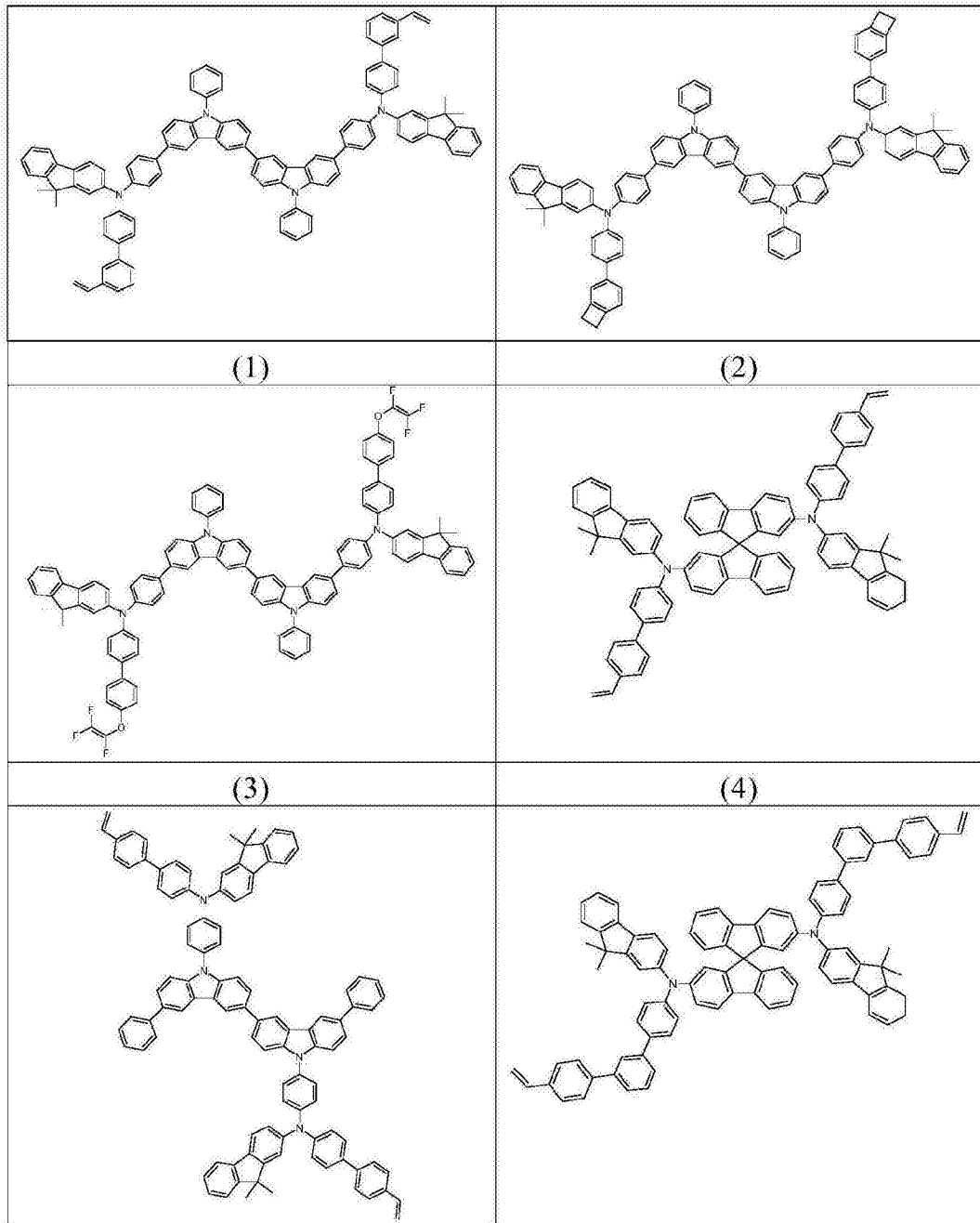
[0112] 上述可交联基团Q通常为聚合物化学领域的普通技术人员所已知，用于这些基团的反应的适当反应条件同样是该领域普通技术人员所已知的。

[0113] 在优选实施方式中，可交联基团Q选自末端或环状的烯基或末端的炔基基团，如以上在a)中所示的，特别是选自末端的烯基基团和芳基乙烯基基团。这些具有如下的优势：它们在相对温和的条件下经历热反应，且因此能够交联。特别优选的烯基基团是乙烯基基团。特别优选的芳基乙烯基基团是苯乙烯基基团，其中乙烯基基团可以在邻位、间位或对位键合至苯基基团，但是优选在对位键合。

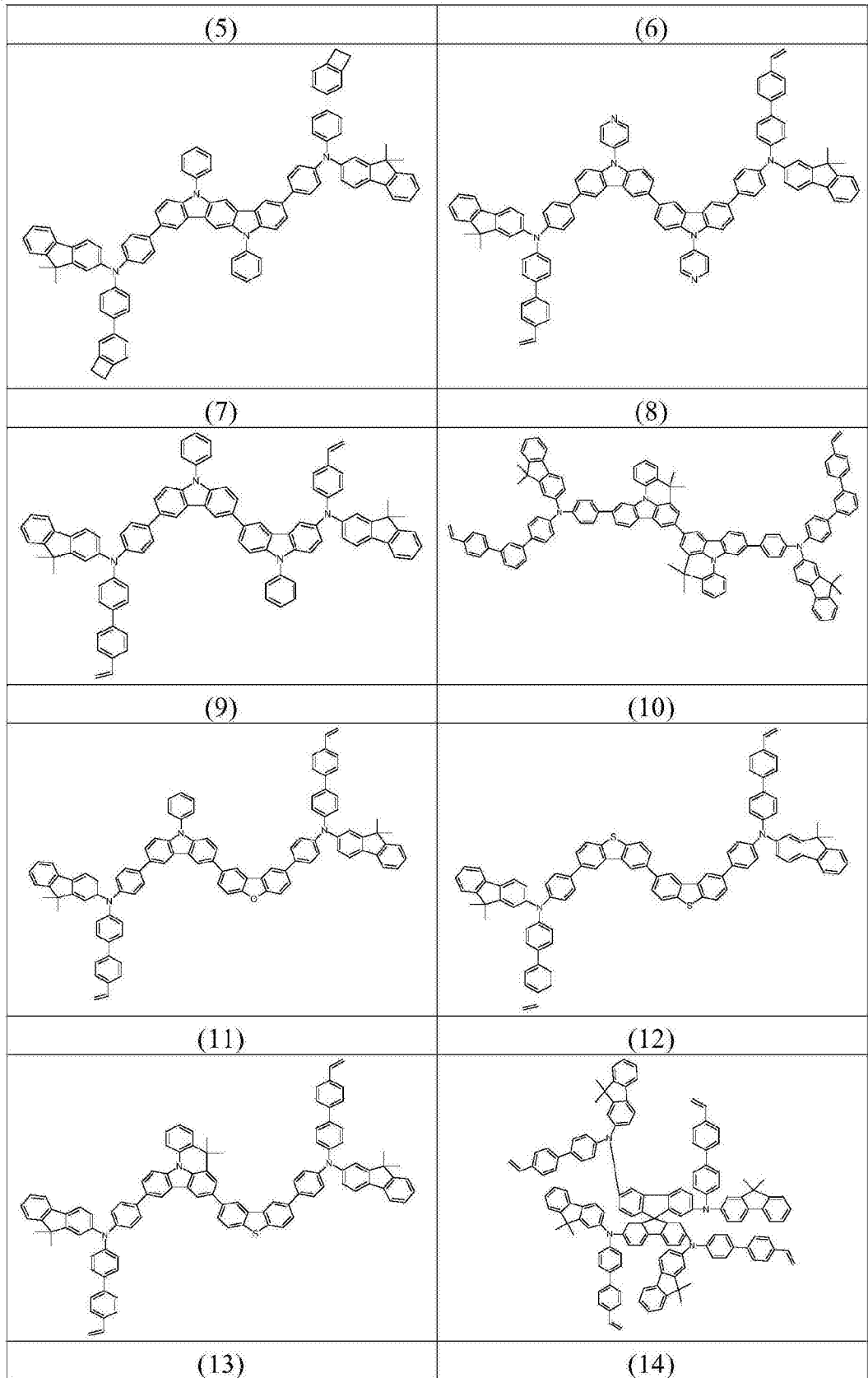
[0114] 可以根据需要彼此组合如上提及的实施方式。如上提及的优选实施方式特别优选同时发生。

[0115] 根据本发明适当且优选的化合物是在下表中所示的化合物。

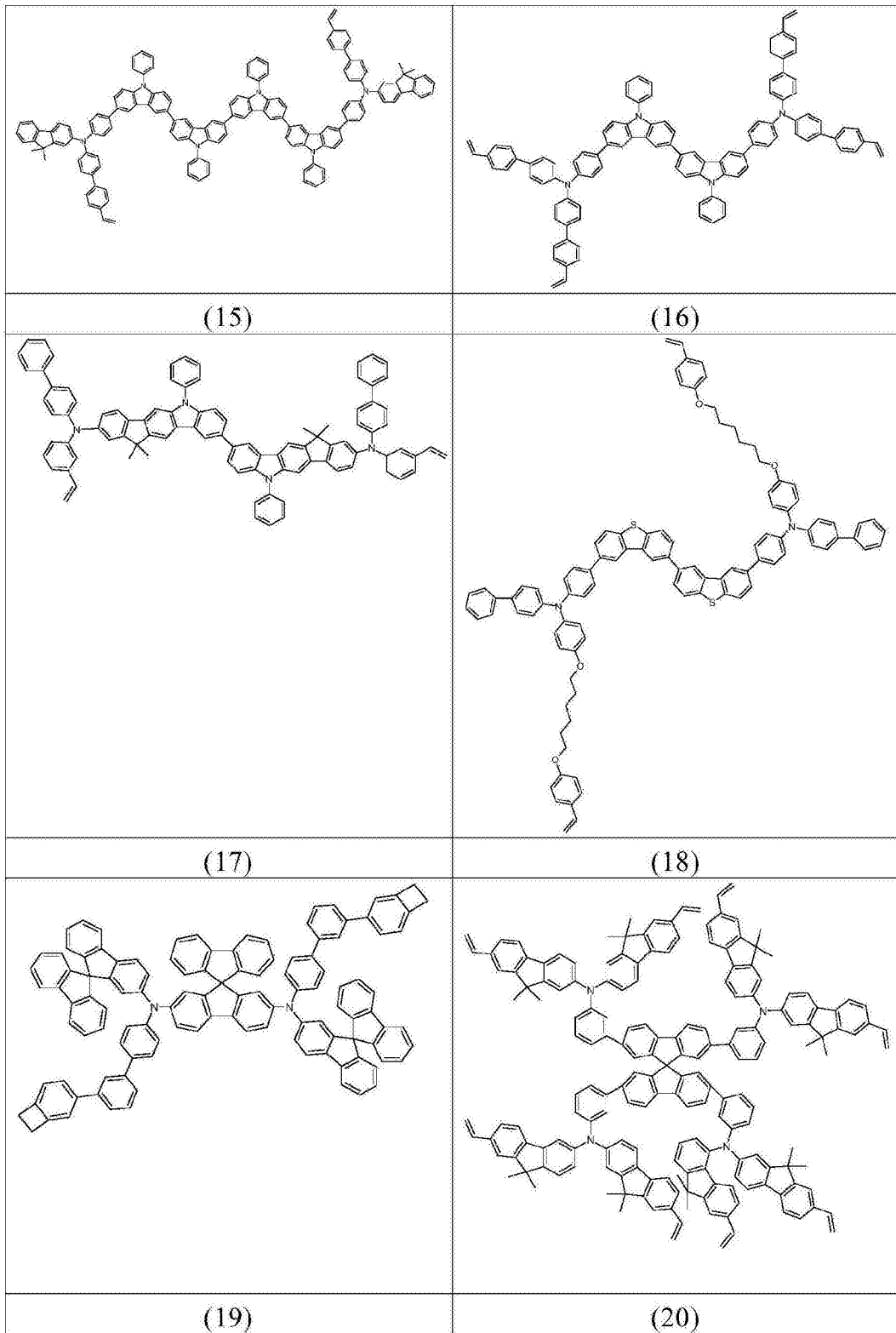
[0116]



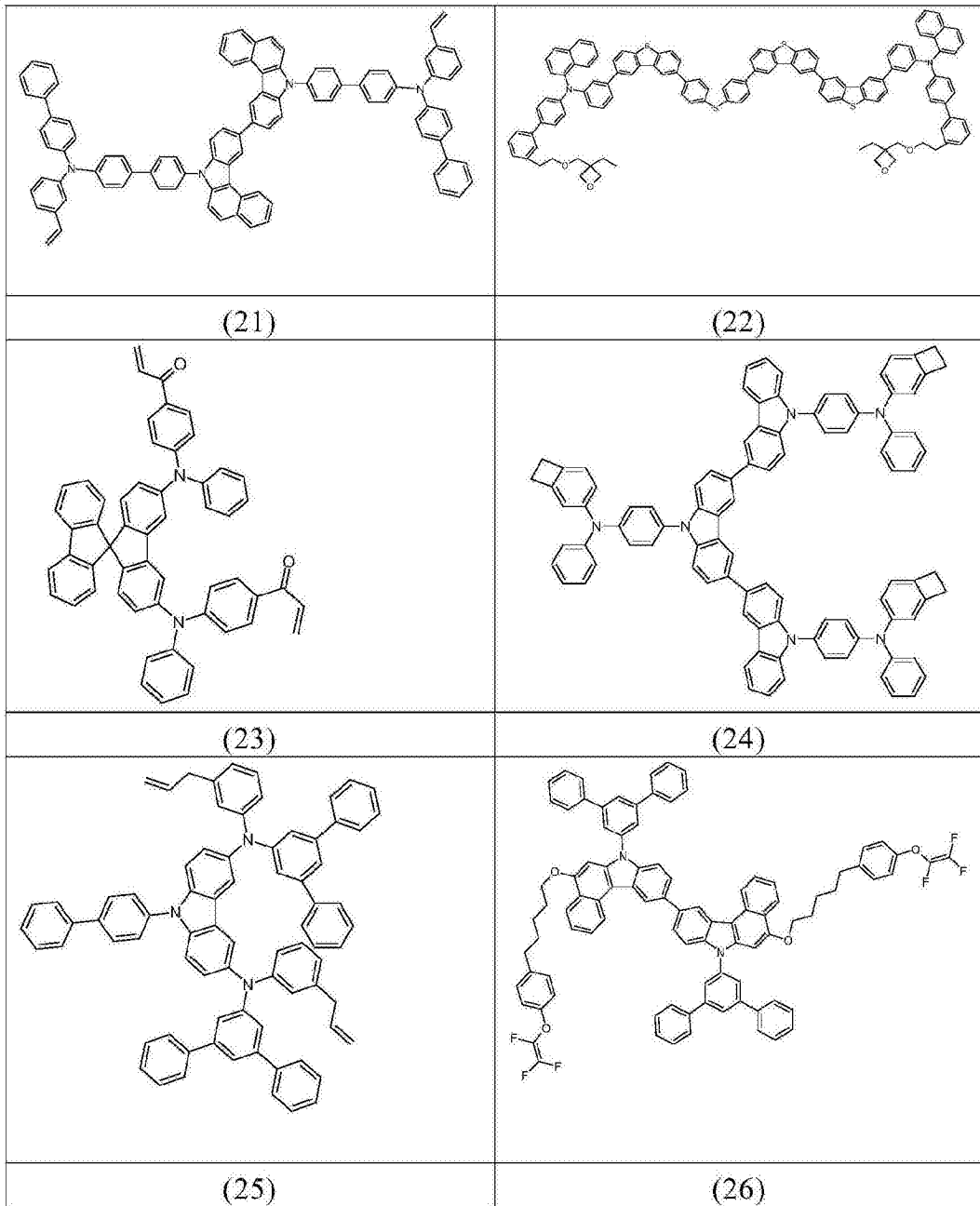
[0117]



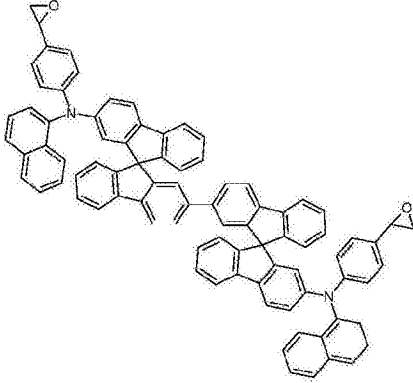
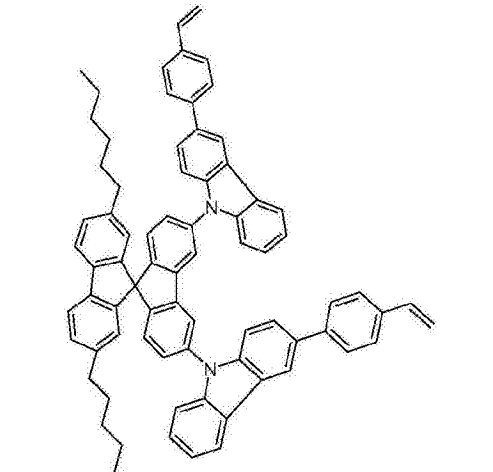
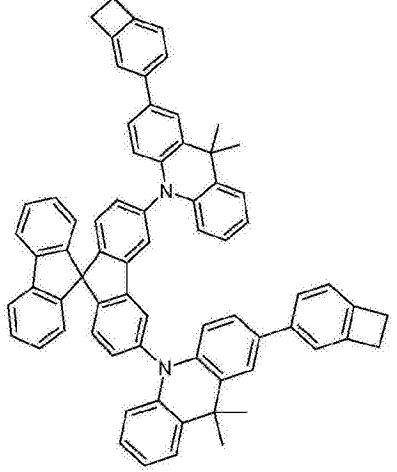
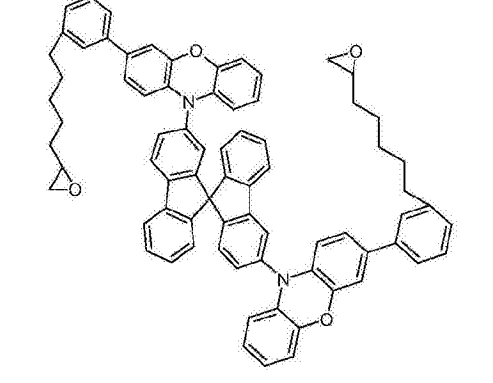
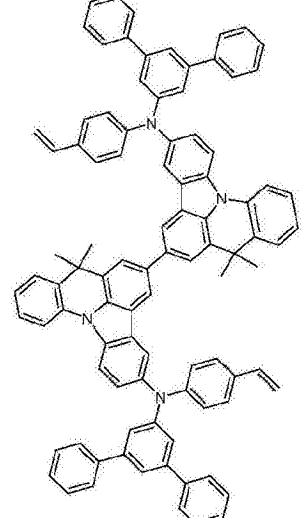
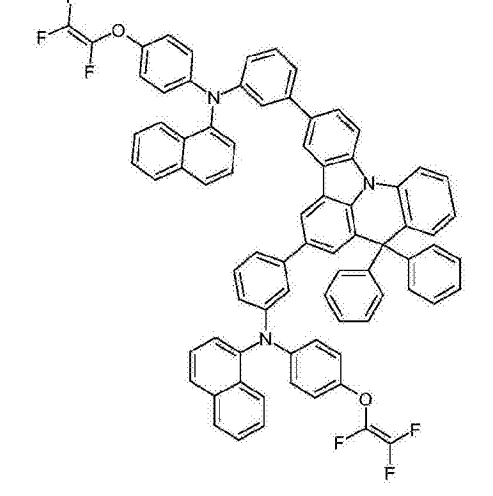
[0118]



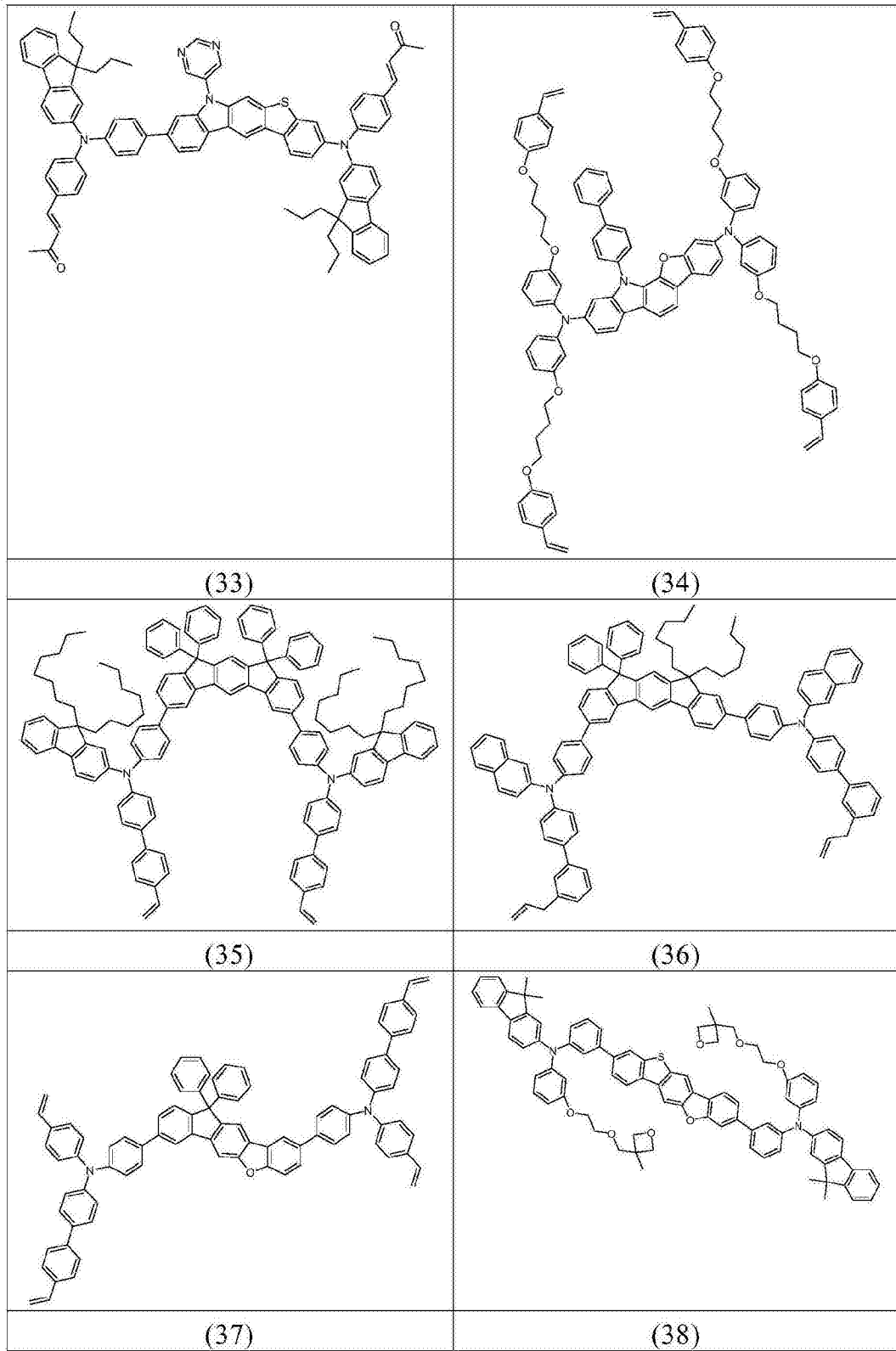
[0119]



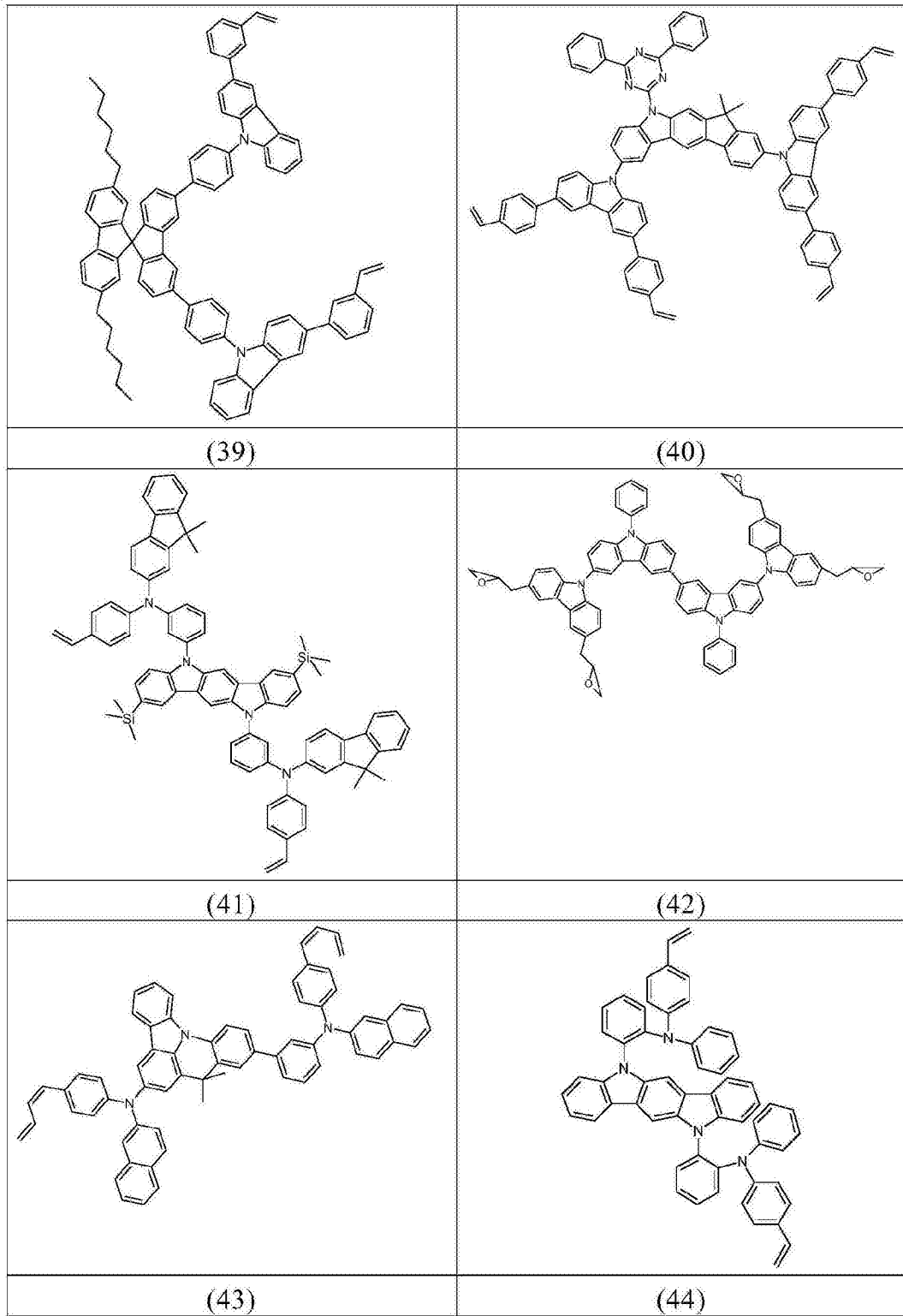
[0120]

	
<p>(27)</p>	<p>(28)</p>
	
<p>(29)</p>	<p>(30)</p>
	
<p>(31)</p>	<p>(32)</p>

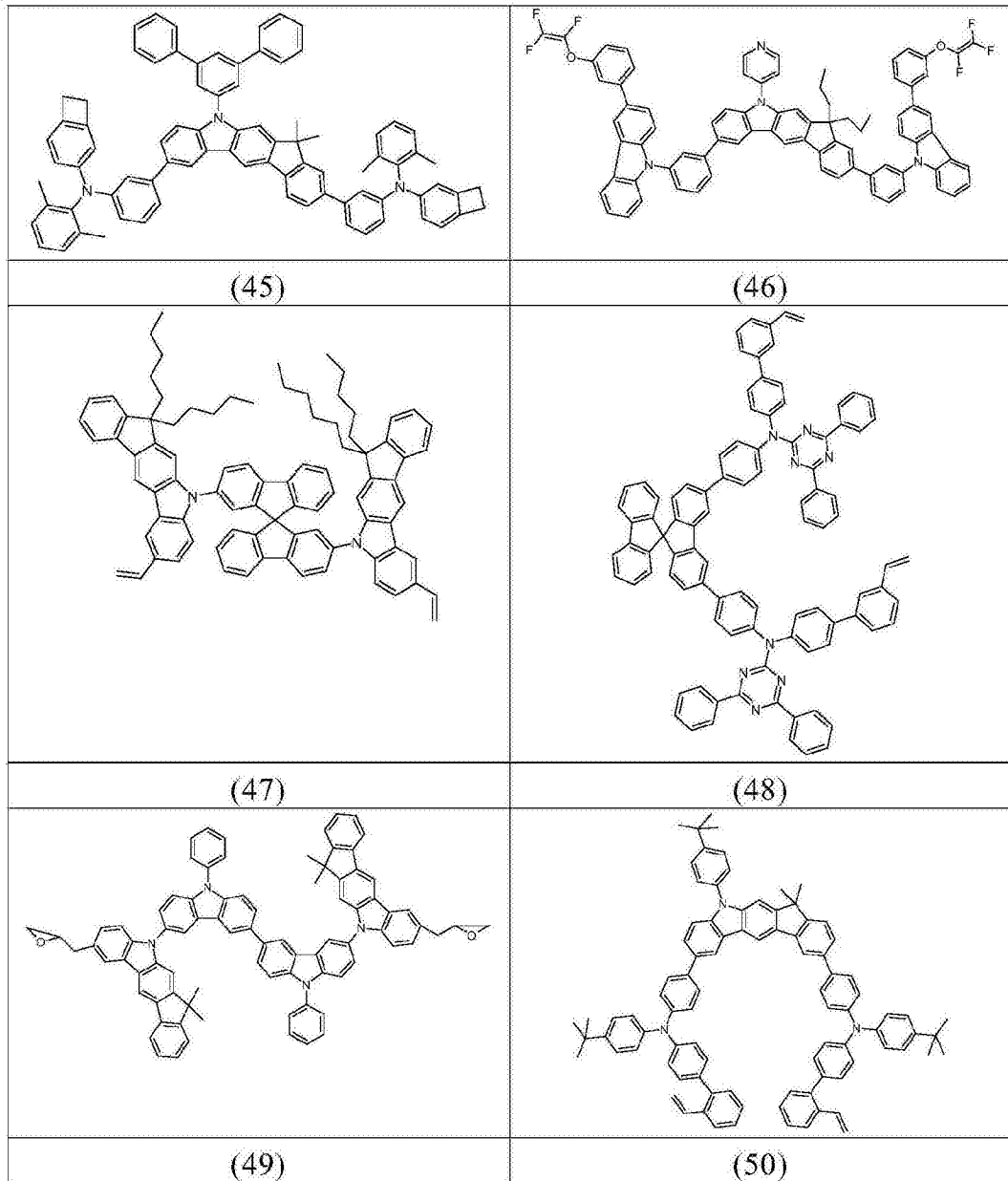
[0121]



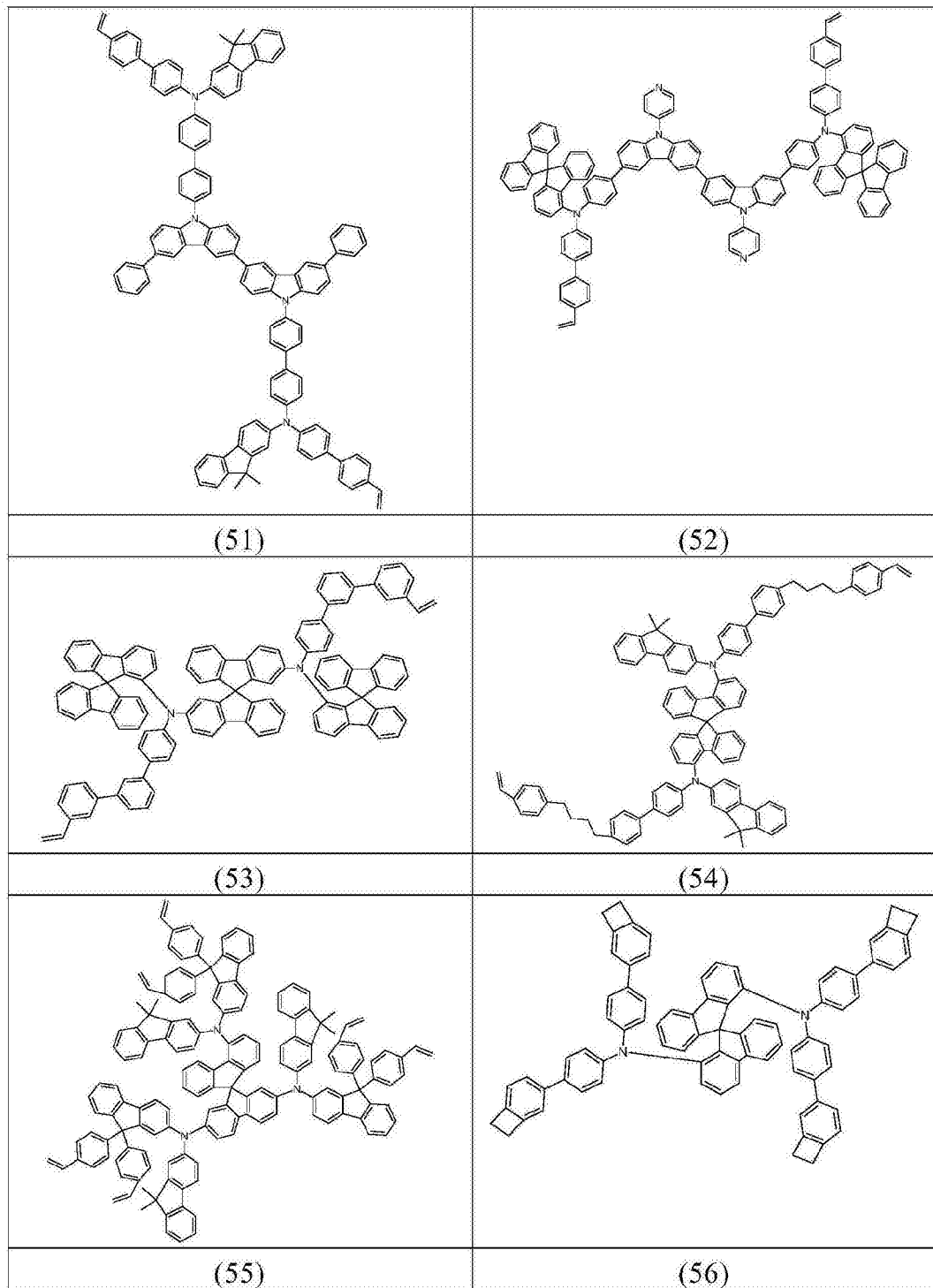
[0122]



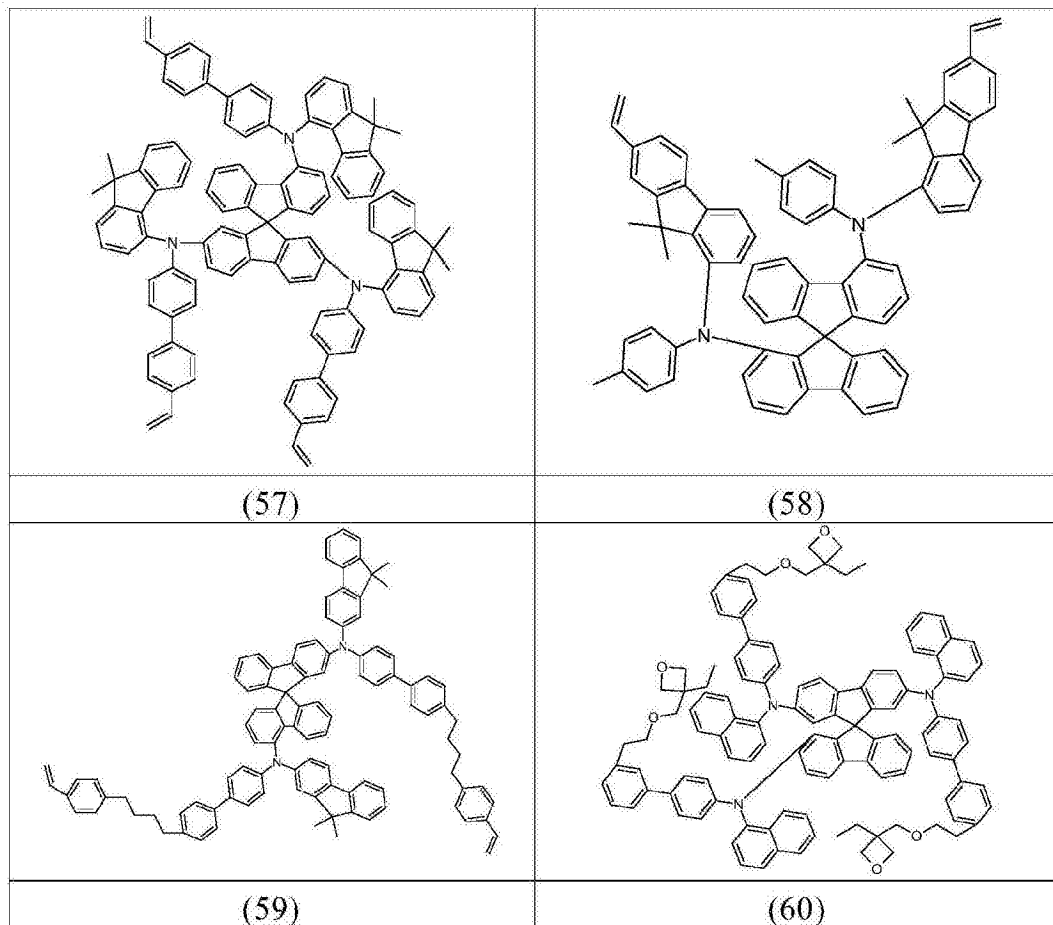
[0123]



[0124]



[0125]



[0126] 本发明此外涉及通过使式(1)化合物的基团Q交联可获得的交联化合物。在本发明意义上的交联化合物是通过进行可交联基团Q的反应可从式(1)化合物获得的化合物。

[0127] 可以通过从溶液涂覆至相应的支撑基底(玻璃、聚合物等)或已经预先沉积的层来施加式(1)的可交联化合物,并在除去溶剂之前或之后或者在除去溶剂的过程中使其交联。

[0128] 因此本发明还涉及如下的层,其包含一种或多种如上定义的本发明的化合物,或者包含一种或多种通过交联本发明化合物获得的化合物。

[0129] 此外本发明涉及通过施加和交联式(1)化合物制造交联层的方法。此处式(1)化合物可以作为纯物质交联,或者它可以作为与至少一种其它可交联或可聚合化合物的混合物施加且与后者一起交联。在本发明的优选实施方式中,式(1)的化合物作为纯物质交联。

[0130] 可以例如通过从溶液涂覆,优选通过凹版印刷、喷墨印刷、喷嘴印刷、柔性版印刷、染料涂覆、丝网印刷或旋涂,制造所述层。在施加式(1)化合物的层并任选除去溶剂之后,可以交联所述化合物。优选使用辐射感应(例如使用UV光、可见光、微波、电子束)或热,特别是热,进行所述交联。

[0131] 此外本发明涉及包含至少一种式(1)化合物和一种或多种溶剂的制剂。其中可制备该类型制剂的方式为本领域普通技术人员已知,且描述在例如W02002/072714、W02003/019694以及其所引用的文献中。

[0132] 合适并且优选的溶剂例如为甲苯,苯甲醚,二甲苯,苯甲酸甲酯,二甲基苯甲醚,三甲苯,四氢萘,邻二甲氧基苯,四氢呋喃和氯苯以及这些溶剂的混合物。

[0133] 本发明还涉及本发明化合物以及从其获得的交联化合物在电子器件中的用途。

[0134] 此外本发明还涉及如下的电子器件,其包含一种或多种式(1)化合物或一种或多种通过交联式(1)化合物获得的交联化合物。

[0135] 所述电子器件优选是有机电致发光器件(OLED)、有机集成电路(O-IC)、有机场效应晶体管(O-FT)、有机薄膜晶体管(O-TFT)、有机发光晶体管(O-LET)、有机太阳能电池(O-SC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件(O-FQD)、发光电化学电池(LEC)或有机激光二极管(O-laser),优选有机电致发光器件(OLED)。

[0136] 在本发明的另外的实施方式中,所述器件包括多个层。此处本发明的式(1)化合物或从其获得的交联化合物可以存在于空穴传输、空穴注入、发光体、电子传输、电子注入、电荷阻挡和/或电荷产生层中。

[0137] 本发明的有机电致发光器件包括阴极、阳极和至少一个发光层。除了这些层之外,所述有机电致发光器件还可以包括其它的层,例如在每种情况下,一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、激子阻挡层和/或电荷产生层。在两个发光层之间同样可以引入具有例如激子阻挡功能的中间层。然而,应该指出,这些层的每一个都不必必须存在。也可以将多个OLED布置成一个在另一个之上,使得在光输出方面达到效率的进一步提高。为了改进光的耦合输出,在OLED出光侧的最后的有机层也可以例如是纳米泡沫的形式或具有低折射率的另一材料,导致全反射比率的降低。

[0138] 本发明的有机电致发光器件也可以包括多个发光层。如果存在多个发光层,则这些发光层优选总共具有多个在380nm和750nm之间的发光峰值,总体上导致白色发光,即将多种能够发荧光或发磷光的发光化合物用于该发光层中。

[0139] 所述器件可以包括从低分子量化合物构造的层。可以通过在高真空中气相沉积所述化合物或通过从溶液施加制造这些层。所述器件同样可以包括从低聚物、聚合物或树枝状化合物构造的层。特别是通过从溶液施加制造这些层。

[0140] 本发明的有机电致发光器件优选具有如下的结构:阳极/任选的层,其包含导电聚合物/一个或多个交联层,其可通过交联式(1)的化合物获得/发光层和阴极。

[0141] 在本发明的优选实施方式中,本发明的化合物以及从其获得的交联化合物用于空穴传输层中或空穴注入层中。该层用作阳极或导电聚合物和发光层之间的中间层。在本发明意义上的空穴注入层表示直接与阳极相邻的层。在本发明意义上的空穴传输层表示布置在空穴注入层和发光层之间的层。

[0142] 此处所述交联的空穴传输层或交联的空穴注入层也可以被掺杂,特别是被电子受体化合物掺杂,例如被F₄-TCNQ掺杂或被在EP1476881或EP1596445中描述的化合物掺杂。

[0143] 特别是对于照明应用,优选将式(1)化合物的p-掺杂层直接施加至阳极且在此处交联。此处包含导电聚合物的另外的层不是必须的,即,通过交联式(1)化合物获得的交联层作为掺杂的导电聚合物的替代物。该层的层厚度优选是10至400nm,特别优选50至350nm。

[0144] 本发明的式(1)化合物以及从其获得的本发明交联化合物此外优选用于空穴传输层中,其中该空穴传输层施加至导电聚合物层。适合作为导电聚合物的是通常由本领域普通技术人员用于该层的所有材料,例如PEDOT/PSS,掺杂的PANI或掺杂的低聚苯胺。本发明的空穴传输层的层厚度通常在10至400nm范围内,优选在50至200nm范围内。

[0145] 通常用于有机电致发光器件中的以及为本领域普通技术人员已知的所有材料可以用于所述另外的层中。

[0146] 如果使用的发光层是磷光层,则其优选由从溶液施加的低分子量化合物构成。

[0147] 如果使用的发光层是蓝色荧光层,则其优选由从溶液施加或者通过真空气相沉积施加的低分子量化合物构成。

[0148] 特别是在如上提及的磷光或蓝色荧光发光体层的情况中,而且也在其它电致发光器件中,优选所述有机电致发光器件包括电子传输层。其优选通过气相沉积施加至发光层。用于电子传输层的适当材料是苯并咪唑衍生物、三嗪衍生物和/或羟基喹啉络合物,例如LiQ(羟基喹啉锂)。

[0149] 优选如下的有机电致发光器件,其特征不在于从溶液例如通过旋涂,或借助于任何所希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷或平版印刷,但是特别优选LITI(光引发热成像、热转印)或喷墨印刷,来制造一个或多个层。式(1)的化合物特别优选从溶液施加。

[0150] 此外优选如下的有机电致发光器件,其中借助于升华方法涂覆一个或多个层,其中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} 毫巴的压力下通过气相沉积施加所述材料。

[0151] 同样优选如下的有机电致发光器件,其特征在于借助于OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华来涂覆一个或多个层,其中在 10^{-5} 毫巴至1巴之间的压力下施加所述材料。

[0152] 还可以例如通过从溶液施加一个或多个层,且通过真空气相沉积施加一个或多个另外的层,将所述有机电致发光器件制造为混合器件。因此,例如,可以从溶液施加包含式(1)化合物的层,且可以通过气相沉积施加发光层。同样可以从溶液施加包含式(1)化合物的层和发光层,且通过气相沉积施加电子传输层。

[0153] 所述器件通常包括阴极和阳极(电极)。为了本发明的目的,选择所述电极以使得它们的电势尽量靠近相邻有机层的电势,以保证高度有效的电子或空穴注入。

[0154] 所述阴极优选包含金属络合物,具有低逸出功的金属,金属合金或多层结构,其含有多种金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm等)。在多层结构的情况下,除所述金属之外,也可以使用具有相对高逸出功的其它金属例如Ag,在这种情况下,通常使用所述金属的组合,例如Ba/Al, Mg/Ag, Ca/Ag或Ba/Ag。还可以优选在金属阴极和有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。适合于该目的的例如是碱金属或碱土金属氟化物,以及相应的氧化物(例如LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF等)。该层的层厚度优选为1至10nm,特别优选2至8nm。

[0155] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。所述阳极优选具有相对于真空大于4.5eV的电势。适于该目的的一方面是具有高氧化还原电势的金属,例如Ag、Pt或Au。另一方面,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。对于一些应用,所述电极中的至少一个必须是透明的或部分透明的,以利于有机材料辐射(O-SC)或耦合输出光(OLED/PLED、O-laser)。优选的结构使用透明或部分透明的阳极。此处优选的阳极材料是导电的混合的金属氧化物。特别优选氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外优选导电的掺杂有机材料,特别是导电的掺杂聚合物,例如聚亚乙基二氧基噻吩(PEDOT)和聚苯胺(PANI)。

[0156] 作为直接在阳极上的层,如果本发明的层不用于该目的,则优选使用导电的掺杂聚合物,例如,在每种情况下掺杂的聚亚乙基二氧基噻吩(PEDOT)、聚苯胺(PANI)或低聚苯胺。

[0157] 取决于应用,所述器件被相应地结构化,提供以接触和最后被密封,因为该器件的寿命在水和/或空气存在下急剧地缩短。

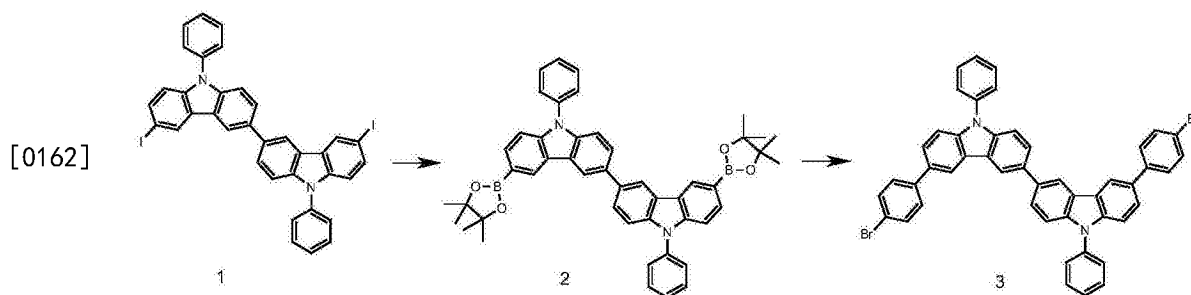
[0158] 通过如下实施例更详细地解释本发明。本领域普通技术人员将能够在不付出创造性劳动的情况下使用所述描述制造本发明的另外的器件,且因此在所要求保护的范围内实施本发明。

具体实施方式

[0159] 实施例

[0160] 除非另外指明,则以下合成在保护性气体气氛下在干燥溶剂中进行。溶剂和试剂可例如购买自Sigma-ALDRICH或ABC。对于文献中已知的化合物,方括号中的数字涉及CAS号。

[0161] 实施例1:合成化合物3



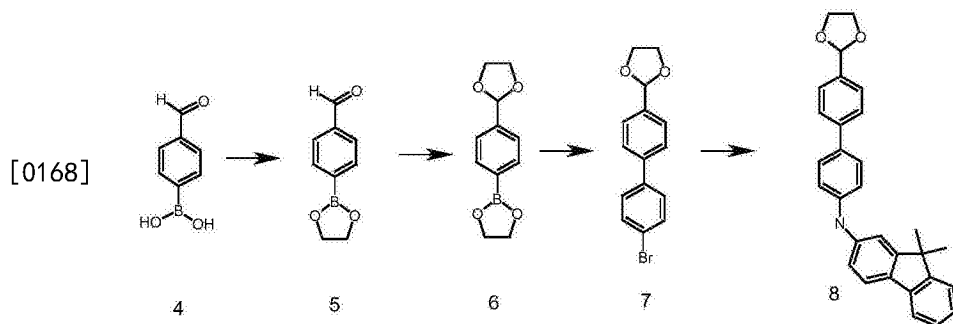
[0163] a)合成化合物2

[0164] 在已通过加热干燥的烧瓶中,将100g(136mmol,1.0当量)化合物1[57102-64-4]、135g(0.53mol,3.9当量)联硼酸频哪醇酯和160g(1.63mol,12当量)乙酸钾悬浮在1.1L脱气的二氯乙烷中。将该悬浮液脱气30分钟,然后加入4.40g(5.44mmol,0.04当量) $\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$ 作为催化剂。将反应混合物加热回流72小时。将棕色沉淀过滤并用1L水洗涤。将二氯甲烷加入所获得的固体中,将混合物用水提取。将有机相合并,用 Na_2SO_4 干燥,过滤,并在真空中除去溶剂,获得68.0mmol(50%,HPLC纯度95%)棕色固体。将获得的化合物2从邻二甲苯重结晶两次,然后用热的邻二甲苯在氧化铝上提取,给出浅米色固体,将其从DMF重结晶。然后将产物从苯甲醚重结晶数次直至达到99.2%的HPLC纯度。产率是22.9g(31.2mmol),对应于理论值的22.9%。

[0165] b)合成化合物3

[0166] 将22.9g(31.2mmol,1.0当量)化合物2、22.1g(78.1mmol,2.5当量)1-溴-4-碘苯和10.6g碳酸钠(99.9mmol,3.2当量)悬浮在脱气的水/甲苯/二氯乙烷(185/160/90mL)的混合物中。将悬浮液脱气30分钟,然后加入721mg(0.625mmol,0.02当量) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 。然后将反应混合物加热回流27小时并在反应完成时过滤。将白色-米色固体分别用水、甲苯并且最后用庚烷洗涤,将残余物在85°C下在真空干燥箱中干燥。将获得的粗产物(24.5mmol)从DMF重结晶,然后从氯苯重结晶,直至获得99%的HPLC纯度。产率是7.95g(10mmol),对应于理论值的32%。

[0167] 实施例2:合成化合物8



[0169] a) 合成化合物5

[0170] 将5.00g(33.0mmol, 1.0当量)4-甲酰基苯硼酸(化合物4)悬浮在30mL甲苯中。然后加入1.9mL乙二醇(33.0mmol, 1.0当量)。将反应混合物在回流下搅拌2.5小时,且使用分水器连续除去获得的水。将反应混合物冷却至室温,在真空中除去溶剂。产率是5.86g(33.0mmol),对应于理论值的100%。

[0171] b) 合成化合物6

[0172] 将5.86g(33.0mmol, 1.0当量)化合物5悬浮在具有10.0g氧化铝(酸性)的150mL甲苯中。然后加入11.3mL乙二醇(200mmol, 6.0当量)。将反应混合物在回流下搅拌24小时。当反应完成时,将批料过滤,并用二氯甲烷洗涤氧化铝。将有机相合并,在真空中除去溶剂。产率是7.00g(32.0mmol),对应于理论值的97%。

[0173] c) 合成化合物7

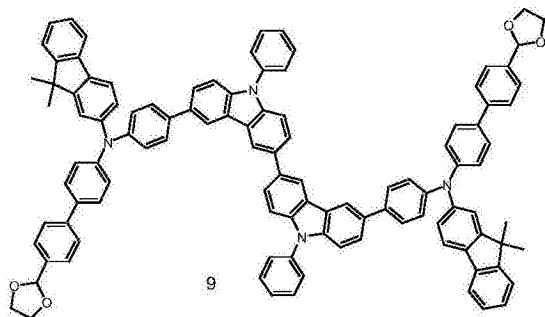
[0174] 将14.5g的2-(4-(1,3-二氧杂环戊烷-2-基)苯基)-1,3,2-二氧杂环戊硼烷(化合物6)(66.0mmol, 1.0当量)、18.7g的1-溴-4-碘苯(66.0mmol, 1.0当量)和18.2g碳酸钠(132mmol, 2.0当量)悬浮在脱气的水/甲苯(85/220mL)的混合物中。将悬浮液脱气30分钟,然后加入763mg(0.66mmol, 0.01当量) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 。将反应混合物在回流下搅拌24小时,并在反应完成时用75mL碳酸氢盐溶液(0.6M, pH=8.2)洗涤。将有机相用 Na_2SO_4 干燥,过滤,并在真空中除去溶剂。将获得的黄色固体在25mL庚烷中在60°C下搅拌3小时。然后将悬浮液过滤,将固体溶于二氯甲烷中,并通过硅藻土过滤。在真空中除去溶剂之后,产率是13.3g(43.6mmol),对应于理论值的66%。

[0175] d) 合成化合物8

[0176] 将3.80g的2-(4'-溴联苯-4-基)-1,3-二氧杂环戊烷(化合物7)(12.0mmol, 1.0当量)、2.60g的9,9-二甲基-9H-芴-2-基胺(12.0mmol, 1.0当量)和1.80g叔丁醇钠(19.0mmol, 1.5当量)悬浮在30mL脱气甲苯中,并脱气30分钟。在20mL安瓿瓶(Bördelrandgläschen vorgelegt)中,首先将28.0mg(0.031mmol, 0.026当量) $\text{Pd}(\text{dba})_3$ 和39.0mg(0.062mmol, 0.052当量)BINAP引入10mL脱气的甲苯中。将所述催化剂溶液脱气15分钟,然后加入反应混合物中。将批料加热回流5小时。当反应完成时,加入50mL甲苯,将反应混合物用水洗涤。将有机相用 Na_2SO_4 干燥,过滤,并在真空中除去溶剂。将橙色-棕色固体从庚烷/甲苯(4:3)重结晶。产率是2.90g(6.70mmol)黄色固体,对应于理论值的54%。

[0177] 实施例3: 合成化合物9

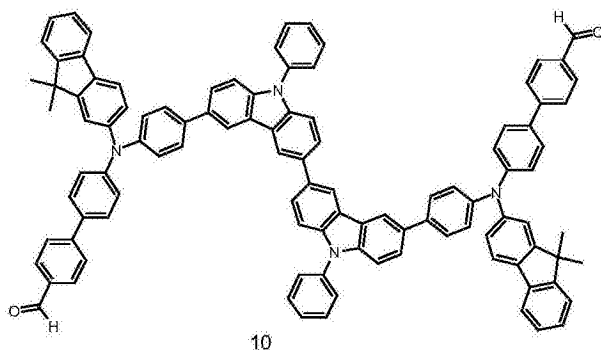
[0178]



[0179] 将7.00g化合物3(8.81mmol, 1当量)、8.40g(19.4mmol, 2.2当量)化合物8和2.54g叔丁醇钠(26.4mmol, 3当量)悬浮在200ml脱气甲苯中,并脱气20分钟。然后将在2ml脱气甲苯中的0.264ml在甲苯中1M的三叔丁基膦(0.264mmol, 0.03当量)和19.8mg的Pd(OAc)₂(0.088mmol, 0.001当量)加入所述反应混合物中。将批料在110℃下加热30小时,且当反应完成时,加入200ml乙酸乙酯和120ml饱和NaHCO₃溶液。将水相用3×200ml乙酸乙酯提取。将有机相用Na₂SO₄干燥,过滤,并在真空中除去溶剂。将固体在温热的甲苯中搅拌,冷却,并过滤。产率是7.13g(4.75mmol)黄色固体,对应于理论值的54%。

[0180] 实施例4:合成化合物10

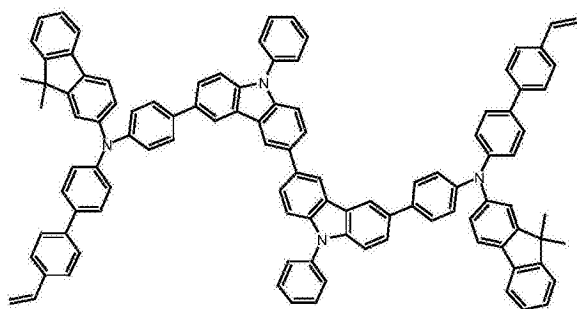
[0181]



[0182] 将溶解在200ml氯仿中的6.50g化合物9(4.30mmol, 1当量),和100ml的7%的HCl水溶液在75℃下加热1小时。当反应完成时,将有机相用3×200ml水洗涤,用Na₂SO₄干燥并过滤。在真空中除去溶剂,并将黄色残余物在氯仿/庚烷的混合物中重结晶,然后在四氢呋喃/乙腈中重结晶。产率是1.95g(1.38mmol)黄色固体,对应于理论值的32%。

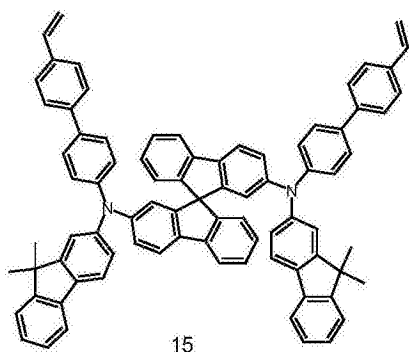
[0183] 实施例5:合成本发明的化合物11

[0184]



[0185] 在氩气下,在0℃下,将0.91g(2.6mmol, 4当量)甲基三苯基溴化磷悬浮在15ml干燥的THF中。将0.29g(2.6mmol, 4当量)叔丁醇钾分份加入所述反应混合物中,然后将其在冰冷却下搅拌40分钟。将1.0g(0.7mmol, 1.0当量)化合物10溶于50ml THF中,并将其加入。在30

[0193]



[0194] 在氩气下,在0℃下,将3.00g(9.2mmol,4当量)甲基三苯基溴化磷悬浮在100mL干燥的THF中。将1.03g(9.2mmol,4当量)叔丁醇钾分份加入所述反应混合物中,然后将其在冰冷却下搅拌30分钟。将2.5g(2.3mmol,1.0当量)化合物14溶于100mL THF中,并将其加入。在30分钟之后除去冰浴,将反应混合物在室温下搅拌1小时。加入120mL水和200mL DCM,将有机相用2×50mL水洗涤,用Na₂SO₄干燥并在旋转蒸发仪中蒸发。将残余物用2×20mL甲醇洗涤,过滤,从氯仿/甲醇和DMF/甲醇重结晶。产率是1.75g(1.6mmol)浅黄色固体,对应于理论值的70%。

[0195] 实施例9:电致发光器件

[0196] 在文献中(例如在W02004/037887中)已经多次描述了从溶液加工的有机发光二极管(OLED)的制造。为了借助于实施例解释本发明,通过使用材料1和对比材料1旋涂制造OLED。

[0197] 典型的OLED具有如下所示的结构,其中本发明的材料1实现空穴传输层(HTL)的功能。

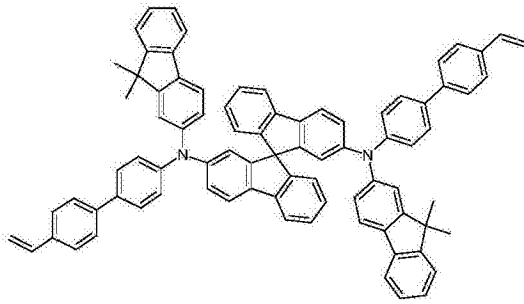
3 nm / 100 nm	阴极	Ba/Al
80 nm	EML	EML
20 nm	HTL	材料1或对比1
80 nm	缓冲层	PEDOT:PSS
	阳极	ITO

[0198]

[0199] 用氧化铟锡(ITO)涂覆的玻璃表示基底。将其用去离子水和洗涤剂在洁净室中清洁,然后通过UV/臭氧等离子体处理活化。然后同样在洁净室中,通过旋涂施加80nm厚度的PEDOT:PSS(得自H.C.Starck(现在的Heraeus Clevis)的Baytron P VAI4083sp.,其作为水性分散体供应)层。需要的旋转速率取决于稀释度和特定的旋转涂布机的几何形状(通常,对于80nm:4500rpm)。为了从层中除去余量的水,通过将基底在加热板上在180℃下加热10分钟而对其进行干燥。然后,在惰性气氛中(氮或氩),首先施加20nm的HTL层。通过旋涂从甲苯溶液中进行该施加。然后通过加热该层1小时以活化交联过程。然后借助于旋涂同样从甲苯溶液施加80nm的发光层EML。通过在180℃下加热10分钟来干燥该层。

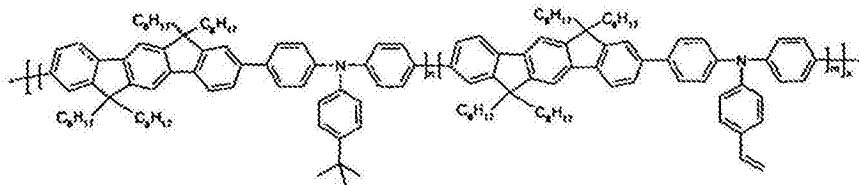
[0200] 材料1:

[0201]



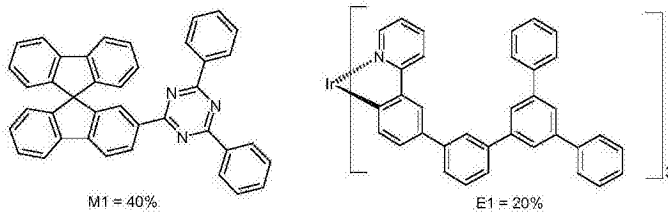
[0202] 对比1(根据W02010/097155):

[0203]

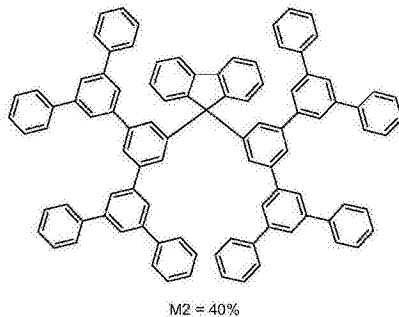
[0204] $n=0.9, m=0.1$

[0205] 聚合度:250

[0206] 用于发光层(EML)的材料是两种基质材料(M1和M2)以及一种绿色磷光发光体(E1)以M1:M2:E1=2:2:1混合比率(基于重量)的混合物。



[0207]



[0208] 然后借助于气相沉积通过罩板施加Ba/Al阴极(得自Alidrich的高纯金属,特别是钡99.99%;气相沉积装置得自Lesker或其它公司,典型的真空度 5×10^{-6} 毫巴;层厚度Ba/Al3nm/100nm)。为了保护阴极不受空气和大气湿气影响,最终将OLED封装然后进行表征。

[0209] 通过逐步增加施加的电压获得所述OLED的电流/电压/发光密度(IVL)特性线(通常以0.2V的步长将电压从0升高至最大10V),且对于每个测量点,测量通过所述器件的电流以及直接位于所述OLED之上的校准光电二极管所产生的光电流。重要的参数是测量的电流效率[发光密度/电流密度[cd/A]]和电压,在每种情况下发光密度为 1000 cd/m^2 。为测量OLED的电致发光光谱和颜色,将发出的光通过光学纤维导入光谱仪(Ocean Optics)。可以从测量的光谱计算出颜色坐标(CIE:国际照明委员会,1931标准观察者)。另外重要的参数是寿命(LT)。LT50表示在恒定电流密度下操作时初始发光密度(此处为 1000 cd/m^2)降低至一半所经历的时间。

[0210] 在表1中总结了使用本发明材料和对比材料的结果。

[0211] 表1:

[0212]

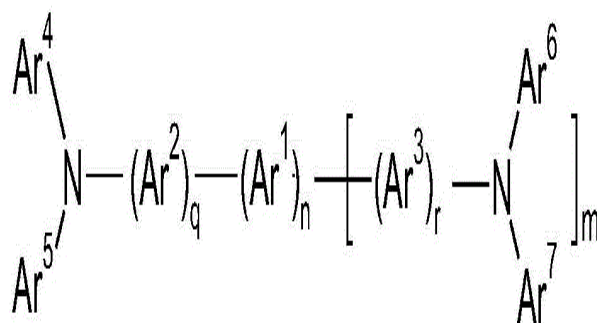
	在 1000 cd/m ² 下的电流效 率[cd/A]	在 1000 cd/m ² 下的 U [V]	CIE [x/y]	在 1000 cd/m ² 下的 LT50[小时]
对比 1	30	5.6	0.34/0.62	41000
材料 1	38	5.1	0.34/0.62	53000

[0213] 从表1的结果可看出,相对于对比材料,本发明的材料1在工作电压、电流效率和寿命方面显示出优势。

专利名称(译)	用于有机电致发光器件的化合物		
公开(公告)号	CN103650190B	公开(公告)日	2016-11-30
申请号	CN201280034709.2	申请日	2012-06-29
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	奥雷莉吕德曼 爱丽丝朱利亚特 安娜阿耶 安雅格哈德 多米尼克约斯滕 霍尔格海尔 法布里斯埃克斯		
发明人	奥雷莉·吕德曼 爱丽丝·朱利亚特 安娜·阿耶 安雅·格哈德 多米尼克·约斯滕 霍尔格·海尔 法布里斯·埃克斯		
IPC分类号	H01L51/00		
代理人(译)	郭国清		
审查员(译)	王朝政		
优先权	2011005644 2011-07-11 EP		
其他公开文献	CN103650190A		
外部链接	SIPO		

摘要(译)

本发明涉及可交联化合物，涉及从这些化合物获得的交联化合物，并且涉及其制备方法。本发明此外涉及这些化合物在电子器件中的用途，并且涉及相应的电子器件本身。



式(1)