



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102482574 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 30

(21) 申请号 201080036475. 6

代理人 刘金辉 林柏楠

(22) 申请日 2010. 06. 11

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

09163085. 5 2009. 06. 18 EP

C09K 11/06 (2006. 01)

H05B 33/22 (2006. 01)

C07D 235/02 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 02. 17

C07D 403/14 (2006. 01)

C07D 235/18 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2010/058194 2010. 06. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02010/145991 EN 2010. 12. 23

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 C·席尔德克内希特 C·伦纳茨

渡部 惣一 G·瓦根布拉斯特

P·穆尔 T·舍费尔

N·舍博塔莱瓦 A·里奇 K·巴顿

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

权利要求书 9 页 说明书 27 页

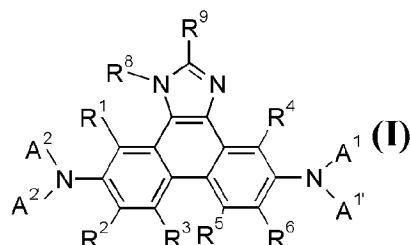
(54) 发明名称

用作场致发光器件的空穴传输材料的菲并唑化合物

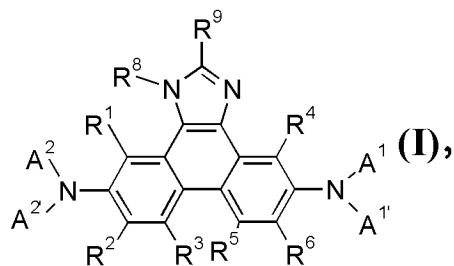
(57) 摘要

本发明涉及包含式 (I) 化合物作为传输 / 注入和 / 或电子阻挡层的组分的场致发光器件。式 (I) 化合物可以单独或者与掺杂剂组合用于提供具有改进效率、驱动电压和 / 或寿命的场致发光

器件。



1. 一种场致发光 (EL) 器件, 包含阳极、空穴传输 / 注入层、任选的电子阻挡层、发光层、任选的空穴或激子阻挡层、电子传输层和阴极, 其特征在于所述空穴传输 / 注入层和 / 或电子阻挡层包含下式化合物:



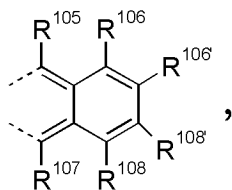
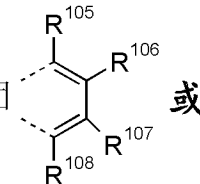
其中 R^1 和 R^4 相互独立地为氢、 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_2-C_{18} 链烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基、CN 或 $-CO-R^{28}$,

R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 相互独立地为 H、 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基、 C_2-C_{18} 链烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、CN 或 $-CO-R^{28}$,

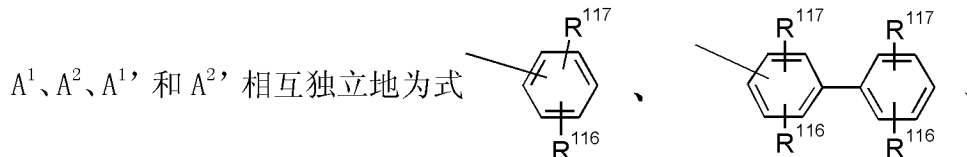
R^8 为 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基或被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基,

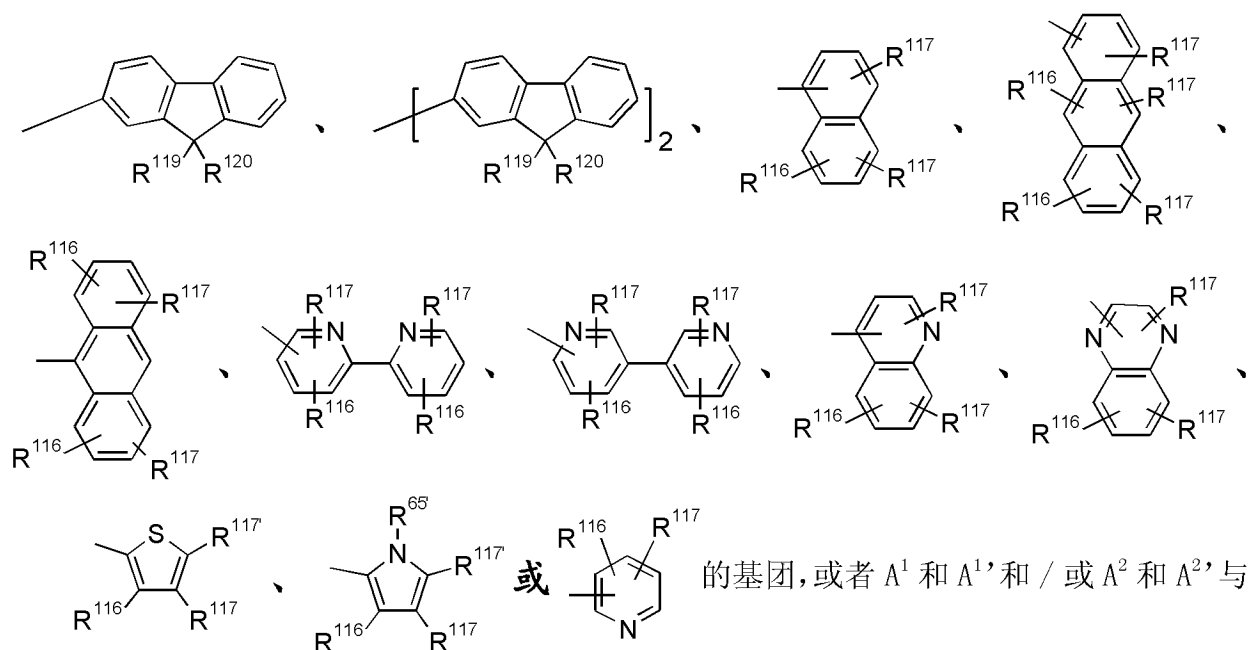
R^9 为 H、 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基或被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基, 或

两个相互相邻的取代基 R^2 和 R^3 和 / 或 R^5 和 R^6 一起形成基团



R^{105} 、 R^{106} 、 R^{107} 、 R^{108} 、 $R^{106'}$ 和 $R^{108'}$ 相互独立地为 H、 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基, 以及





它们所键合的氮原子一起形成杂芳族环,或环体系,如

; m' 为 0、1 或

2 ;

m 在每次出现时可以相同或不同且为 0、1、2 或 3, 尤其是 0、1 或 2, 非常尤其是 0 或 1;

R⁴¹ 在每次出现时可以相同或不同且为 Cl, F, CN, N(R⁴⁵)₂, C₁-C₂₅ 烷基, C₄-C₁₈ 环烷基, C₁-C₂₅ 烷氧基, 其中一个或多个相互不相邻的碳原子可以被 -NR⁴⁵-, -O-, -S- 或 -C(=O)-O- 替代和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F 替代, C₆-C₂₄ 芳基或 C₆-C₂₄ 芳氧基, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S 或 N 替代和 / 或所述基团可以被一个或多个非芳族基团 R⁴¹ 取代, 或两个或更多个基团 R⁴¹ 形成环体系;

R⁴⁵ 为 H, C₁-C₂₅ 烷基, C₄-C₁₈ 环烷基, 其中一个或多个相互不相邻的碳原子可以被 -NR⁴⁵”、-O-、-S-、-C(=O)-O- 或 -O-C(=O)-O- 替代和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F 替代, C₆-C₂₄ 芳基或 C₆-C₂₄ 芳氧基, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S 或 N 替代和 / 或所述基团可以被一个或多个非芳族基团 R⁴¹ 取代, 以及

R⁴⁵”为 H、C₁-C₂₅ 烷基或 C₄-C₁₈ 环烷基,

R⁶⁵, 为 H, C₁-C₂₅ 烷基, C₄-C₁₈ 环烷基, 其中一个或多个相互不相邻的碳原子可以被 -O- 或 -S- 替代和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F 替代, C₆-C₂₄ 芳基或 C₆-C₂₄ 芳氧基, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S 或 N 替代和 / 或所述基团可以被 G 取代,

R^{116} 、 R^{117} 和 R^{117} ，相互独立地为 H、卤素、 $-\text{CN}$ 、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基、被 G 取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ 芳基、 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 杂芳基、被 G 取代的 $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ 杂芳基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 链烯基、 $\text{C}_2\text{-C}_{18}$ 炔基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、 $\text{C}_7\text{-C}_{25}$ 芳烷基、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^{127}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{OR}^{127}$ 或 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^{127}\text{R}^{126}$ ，或者相互相邻的取代基 R^{116} 、 R^{117} 和 R^{117} ，可以形成环，

R¹¹⁹ 和 R¹²⁰ 相互独立地为 C₁-C₁₈ 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C₁-C₁₈ 烷基、C₆-C₂₄ 芳基、被 G 取代的 C₆-C₂₄ 芳基、C₂-C₂₀ 杂芳基、被 G 取代的 C₂-C₂₀ 杂芳基、C₂-C₁₈ 链烯基、C₂-C₁₈

炔基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基或 C_7-C_{25} 芳烷基, 或

R^{119} 和 R^{120} 一起形成式 $=CR^{121}R^{122}$ 的基团, 其中

R^{121} 和 R^{122} 相互独立地为 H、 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基或被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基, 或

R^{119} 和 R^{120} 一起形成 5 或 6 员环, 该环任选可以被 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基、 C_2-C_{18} 链烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基或 $-C(=O)-R^{127'}$ 取代, 以及

R^{126} 、 R^{127} 和 $R^{127'}$ 相互独立地为 C_6-C_{18} 芳基、被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 烷基或被 $-O-$ 间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

D 为 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-O-$ 、 $-NR^{25}-$ 、 $-SiR^{30}R^{31}-$ 、 $-POR^{32}-$ 、 $-CR^{23} = CR^{24}-$ 或 $-C \equiv C-$; 以及

E 为 $-OR^{29}$ 、 $-SR^{29}$ 、 $-NR^{25}R^{26}$ 、 $-COR^{28}$ 、 $-COOR^{27}$ 、 $-CONR^{25}R^{26}$ 、 $-CN$ 或卤素;

G 为 E、 C_1-C_{18} 烷基、被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基, 其中

R^{23} 和 R^{24} 相互独立地为 C_6-C_{18} 芳基、被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 烷基或被 $-O-$ 间隔的 C_1-C_{18} 烷基;

R^{25} 和 R^{26} 相互独立地为 C_6-C_{18} 芳基、被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 烷基或被 $-O-$ 间隔的 C_1-C_{18} 烷基; 或

R^{25} 和 R^{26} 一起形成 5 或 6 员环, R^{27} 和 R^{28} 相互独立地为 C_6-C_{18} 芳基、被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 烷基或被 $-O-$ 间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

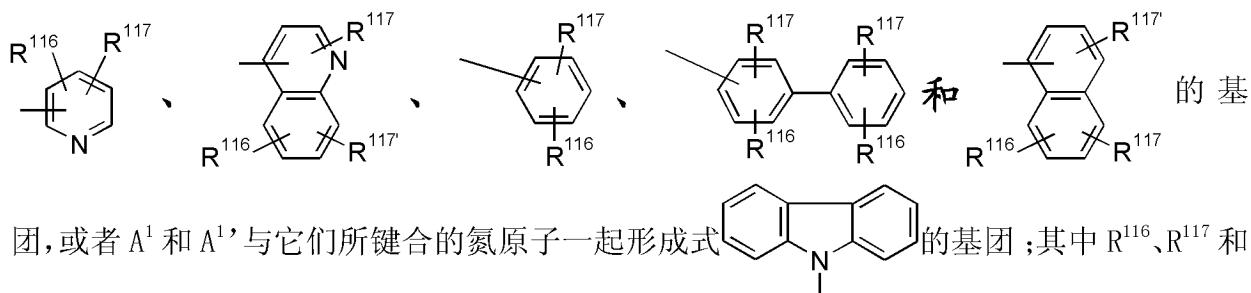
R^{29} 为 C_6-C_{18} 芳基、被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 烷基或被 $-O-$ 间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

R^{30} 和 R^{31} 相互独立地为 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基, 和

R^{32} 为 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基。

2. 根据权利要求 1 的 EL 器件, 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 为氢。

3. 根据权利要求 1 或 2 的 EL 器件, 其中 A^1 、 $A^{1'}$ 、 A^2 和 $A^{2'}$ 相互独立地为式



$R^{117'}$ 相互独立地为 H 或 C_1-C_{18} 烷基。

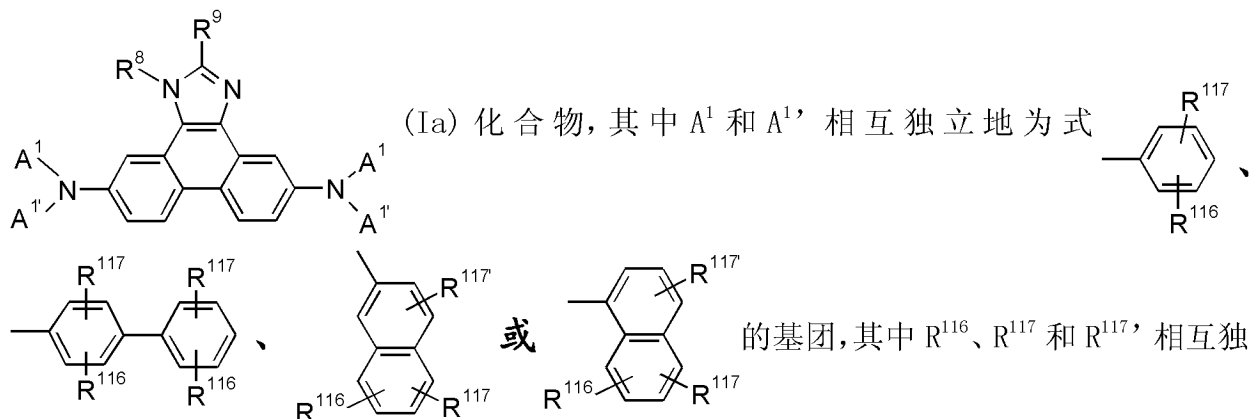
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的 EL 器件, 其中

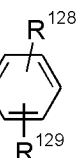
R^8 为 C_1-C_{18} 烷基; 被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基; C_1-C_{18} 全氟烷基; 可以任选被 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基或间隔有 D 的 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基;

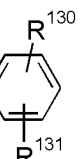
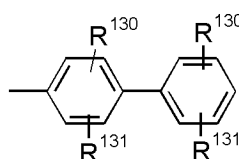
R^9 为 H、 C_1-C_{18} 烷基、被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、可以任选被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基;

D 为 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-NR^{25}$ ，以及 R^{25} 为 C_6-C_{18} 芳基、被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 烷基或被 $-O-$ 间隔的 C_1-C_{18} 烷基。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的 EL 器件，其中式 I 化合物为式

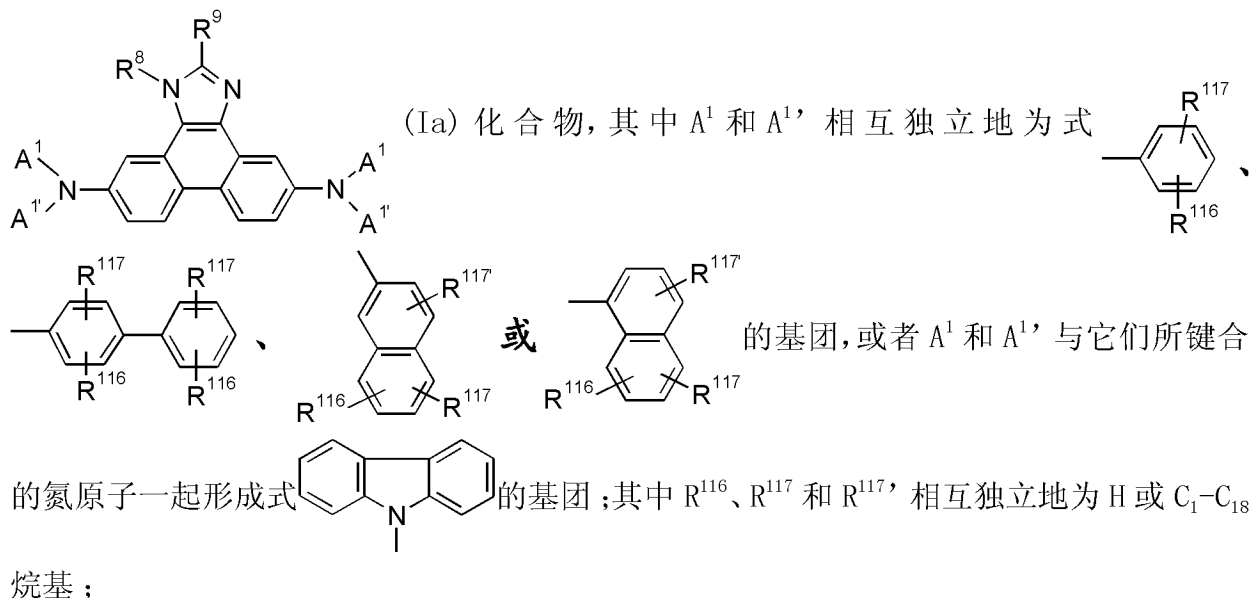


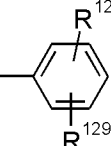
R^8 为式  的基团，且

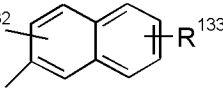
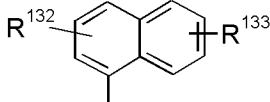
R^9 为式  或  的基团，其中

R^{128} 、 R^{129} 、 R^{130} 和 R^{131} 相互独立地为 H、 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基或 C_1-C_{18} 全氟烷基。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的 EL 器件，其中式 I 化合物为式

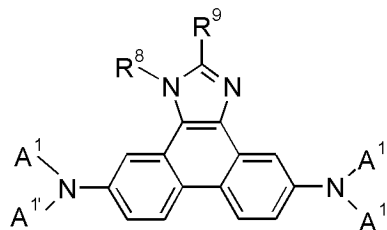


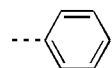
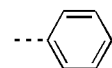
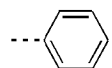
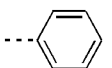
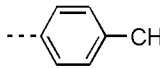
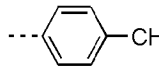
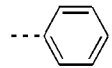
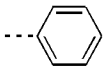
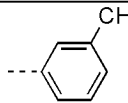
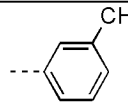
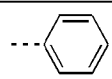
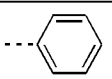
R^8 为式  的基团, 以及

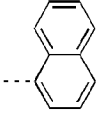
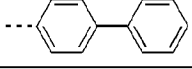
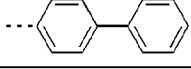
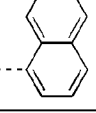
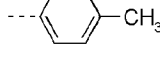
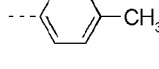
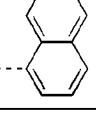
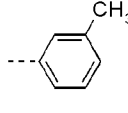
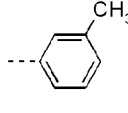
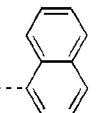
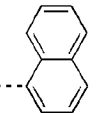
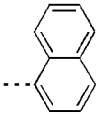
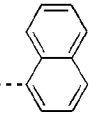
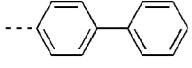
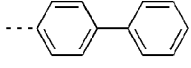
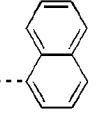
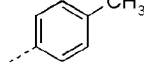
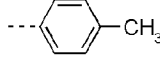
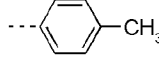
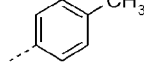
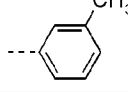
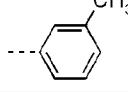
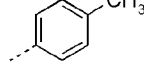
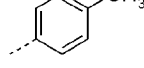
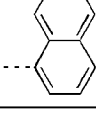
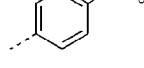
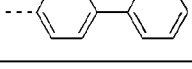
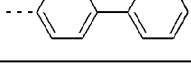
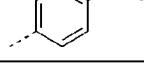
R^9 为式  或  的基团, 其中

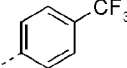
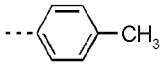
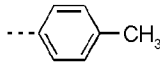
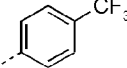
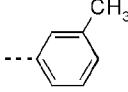
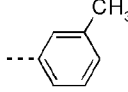
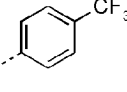
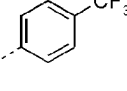
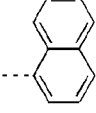
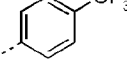
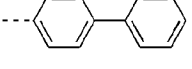
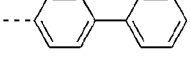
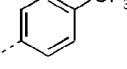
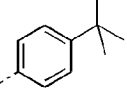
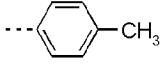
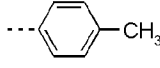
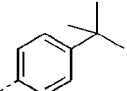
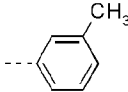
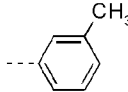
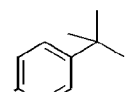
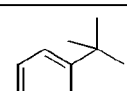
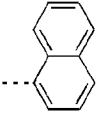
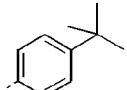
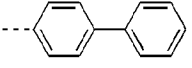
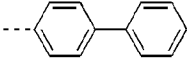
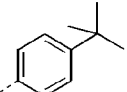
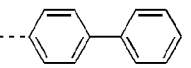
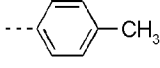
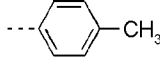
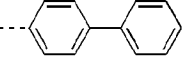
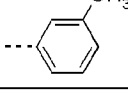
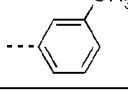
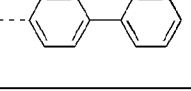
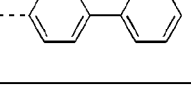
R^{128} 、 R^{129} 、 R^{132} 和 R^{133} 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或 C_1 - C_{18} 全氟烷基。

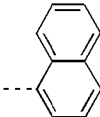
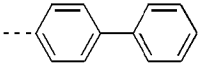
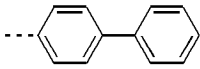
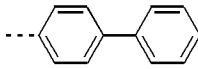
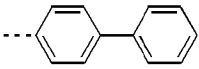
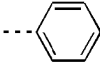
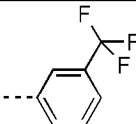
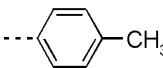
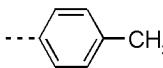
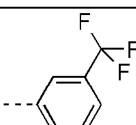
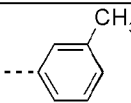
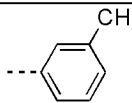
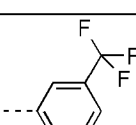
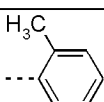
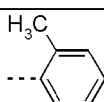
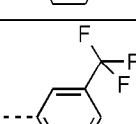
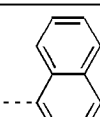
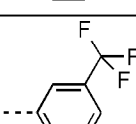
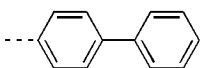
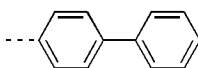
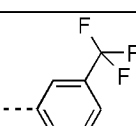
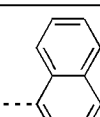
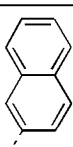
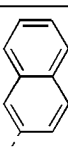
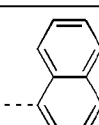
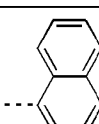
7. 根据权利要求 1-6 中任一项的 EL 器件, 其中式 I 化合物为下式化合物:

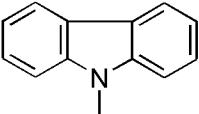


化合物	A^I	$A^{I'}$	R^8	R^9
A-1				
A-2				
A-3				

A-4				
A-5				
A-6				
A-7				
A-8				
A-9				
A-10				
A-11				
A-12				
A-13				
A-14				
A-15				
A-16				
A-17				
A-18				

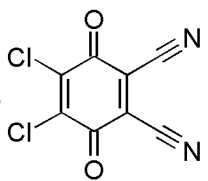
A-19				
A-20				
A-21				
A-22				
A-23				
A-24				
A-25				
A-26				
A-27				
A-28				
A-29				
A-30				
A-31				
A-32				
A-33				
A-34				

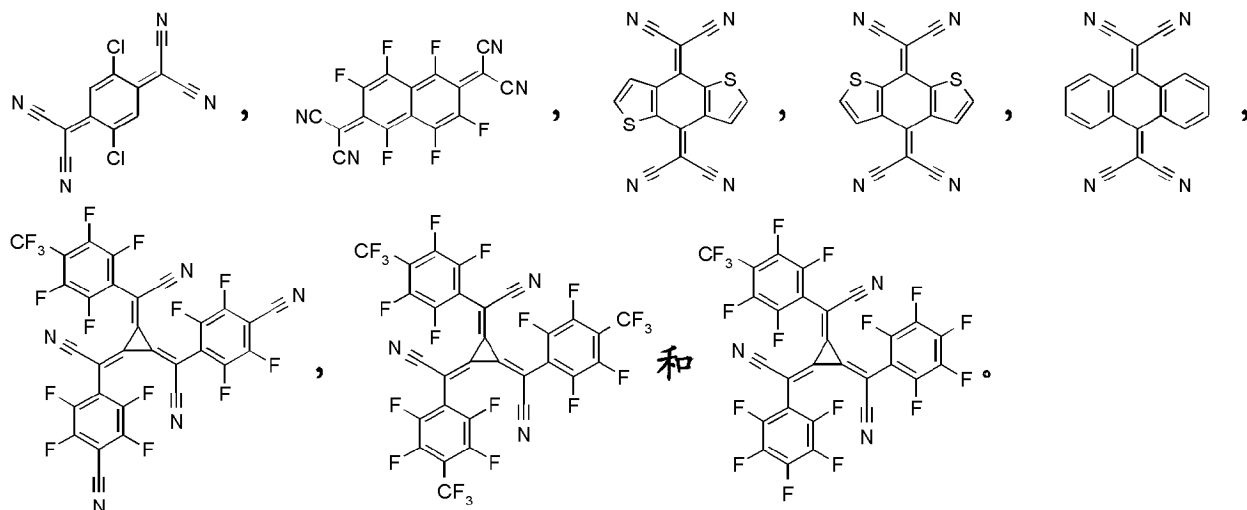
A-35				
A-36				
A-37				
A-38				
A-39				
A-40				
A-41				
A-42				
A-43				
A-44				
A-45	1)	1)		

¹⁾NA¹A¹, 为 。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项的 EL 器件, 其中所述空穴传输 / 注入层包含式 I 化合物和掺杂剂, 其中所述掺杂剂选自钛氧化物 (TiO_x), 钒氧化物 (VO_x), 钼氧化物 (MoO₃), 尤其是 MO₃, 钨氧化物 (WO_x), 钌氧化物 (RuO_x), 铬氧化物 (CrO_x), 锆氧化物 (ZrO_x), 铪氧化物 (HfO_x),

钽氧化物 (TaO_x), 银氧化物 (AgO_x), 锰氧化物 (MnO_x), 三氯化铁 (FeCl_3), 五氯化锑 (SbCl_5), 金属酞菁化合物, 二氰基 (酞菁根合 (-1)) 钴 (III), 氧碳化合物、假氧碳化合物和轴烯化合物, 二氰基 (酞菁根合 (-1)) 钕 (III) 化合物, 2-(6- 二氰基亚甲基 -1,3,4,5,7,8- 六

氟 -6H- 萘 -2- 亚基) 丙二腈, , 2,3,5,6- 四氟 -7,7,8,8- 四
 氰基对苯二醌二甲烷 ($\text{F}_4\text{-TCNQ}$),



9. 根据权利要求 1-8 中任一项的 EL 器件, 其中所述电子阻挡层包含式 I 化合物。

10. 根据权利要求 1 的式 I 化合物作为场致发光器件的空穴传输 / 注入和 / 或电子阻挡层的材料的用途。

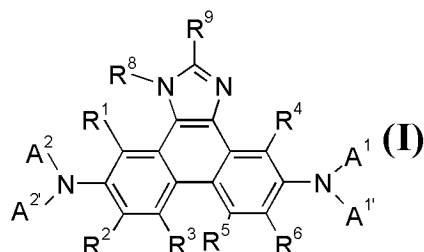
11. 空穴传输 / 注入层, 包含根据权利要求 1 的式 I 化合物和任选的掺杂剂。

12. 电子阻挡层, 包含根据权利要求 1 的式 I 化合物。

用作场致发光器件的空穴传输材料的菲并唑化合物

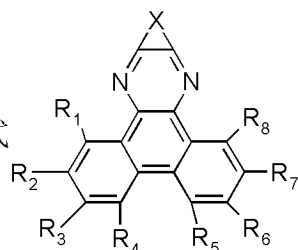
[0001] 本发明涉及场致发光器件,其包含下式化合物作为空穴传输 / 注入和 / 或电子阻挡层的组分:

[0002]



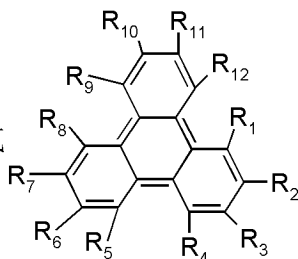
[0003] 式 I 化合物可以单独或与掺杂剂一起用于提供具有改进效率、驱动电压和 / 或寿命的场致发光器件。

[0004] JP9013025 涉及一种场致发光元件,其包含式



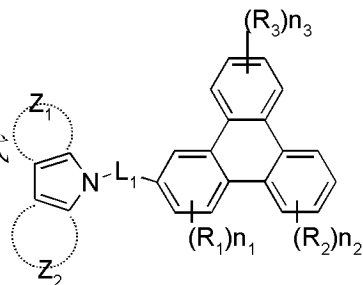
生物,其中 X 为 C₂-C₅ 烷基等, R₁-R₈ 相互独立地各自为 H、卤素、C₁-C₆ 烷基等。

[0005] JP11251063 公开了式



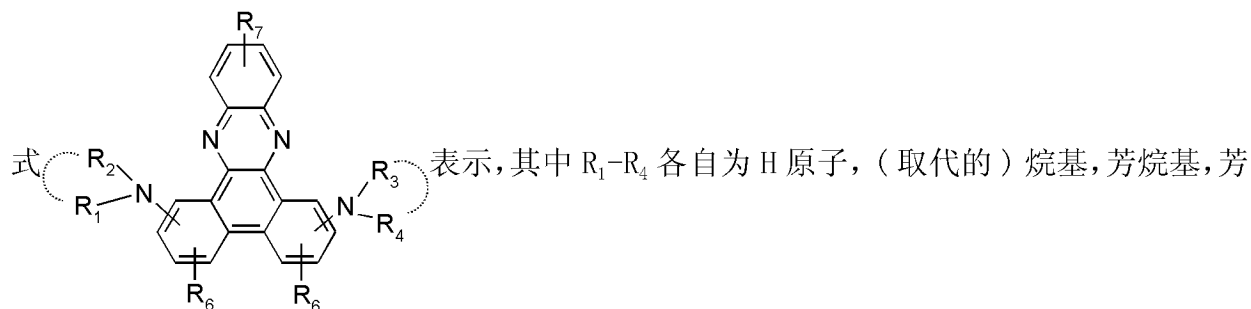
物,其用作有机 EL 元件的组分材料。在该式中, R₁-R₁₂ 各自独立地表示氢原子、卤原子、羟基、取代或未取代的氨基、硝基、氰基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的链烯基、取代或未取代的环烷基、取代或未取代的烷氧基、取代或未取代的芳烃基、取代或未取代的芳族杂环基、取代或未取代的芳烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧羰基或羧基。 R₁-R₁₂ 可以形成两个环。

[0006] JP2006143845 涉及式



族杂环; R₁-R₃ 为 H、取代基; n₁ = 0-3; n₂, n₃ = 0-4; L₁ = 连接基团、单键。

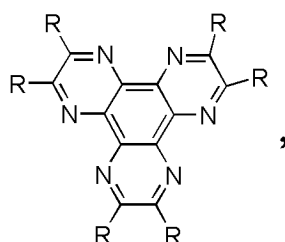
[0007] JP2134644 涉及在光敏层中具有吩嗪化合物的电子照相敏感体。该吩嗪化合物由



基或杂环基团, 其中 R_1 和 R_2 以及 R_3 和 R_4 可以分别与 N 原子一起形成 5-7 员环; R_5-R_7 各自为 H 原子、(取代的) 烷基、烷氧基、卤原子或硝基。

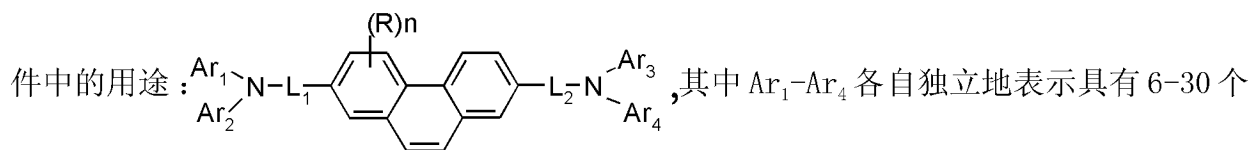
[0008] US20060289882 涉及一种有机场致发光器件, 其中电子夺取层可以由如下结构式表示的六氮杂三联苯衍生物形成:

[0009]



[0010] 其中 R 表示氢, 碳数为 1-10 的烷基, 碳数为 1-10 的烷氧基, 碳数为 1-10 的二烷基胺基团, F, Cl, Br, I 或 CN。

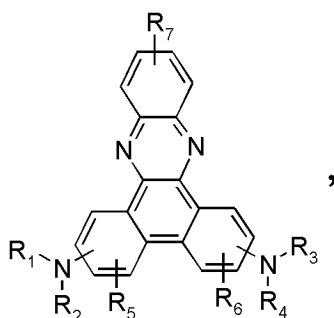
[0011] US20070029927 公开了如下通式 (1) 所示的芳族胺衍生物及其在有机场致发光器



环碳原子的取代或未取代芳基或具有 5-30 个环碳原子的取代或未取代杂芳基; L_1 和 L_2 各自独立地表示单键、具有 6-30 个环碳原子的取代或未取代亚芳基或具有 5-30 个环碳原子的取代或未取代亚杂芳基; 然而, 当 L_1 和 L_2 二者为单键时, 排除其中 Ar_1 和 Ar_3 二者各自表示取代或未取代的苯基以及进一步地其中 Ar_2 和 Ar_4 二者各自表示取代或未取代的联苯基或取代或未取代的苯基的情形; R 表示取代基且当 R 存在两次或更多次时, 它们可以相互键合而形成环; 并且 n 表示 0-8 的整数。

[0012] JP2134644 涉及下式的吩嗪化合物:

[0013]

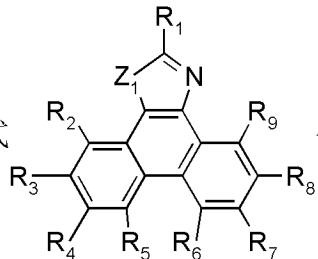


[0014] 其中 R_1-R_4 各自为 H 原子, (取代的) 烷基, 芳烷基, 芳基或杂环基团, 其中 R_1 和 R_2

以及 R_3 和 R_4 可以分别与 N 原子一起形成 5-7 员环; R_5-R_7 各自为 H 原子, (取代的) 烷基, 烷氧基, 卤原子或硝基。此时该吩嗪化合物掺入电子照相敏感体的感光层中。

[0015] JP2000323278 涉及一种发射体, 其包括具有式 $X_1 \left[Y_1 - N \begin{array}{c} R_1 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Ar} \end{array} \right]_z$ 的咪唑结构的有机

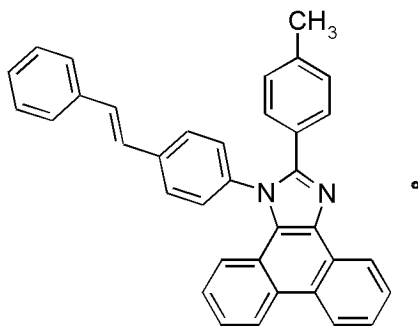
磷光体, 其中 R_1 分别可以相同或不同且选自氢、烷基、环烷基、芳烷基、链烯基、环烯基等, X_1 为键合单元且选自取代或未取代的芳族环、杂环、饱和脂肪链等, Y_1 选自单键或单键、烷基链、亚烷基链、醚链等中任意一种的组合, 以及 Ar 选自取代或未取代的芳族环、杂环等且 z 表示自然数。所述有机磷光体优选为具有掺杂在主体材料中的客体材料的发光材料。

[0016] JP2001023777 描述了一种式  化合物, 其中 R_1-R_9 表示键、氢、

烷基、环烷基、芳烷基、链烯基、环烯基、烷氧基、烷硫基、芳基醚基团、芳基硫醚基团、芳基、杂环基团、卤素、氰基、醛基、羰基、酯基、氨基甲酰基、氨基、硝基、甲硅烷基、甲硅烷氧烷基 (siloxanylyl) 和在相邻取代基团之间形成的环结构, 并且 Z_1 表示氧、硫、氮或饱和烃。具有菲并唑 (phenanthroazole) 骨架的化合物适合在空穴传输层、电子传输层和发光层的材料中作为主体材料或掺杂剂材料。没有公开其中 R_1-R_9 中任一个为芳基取代的氨基的化合物。

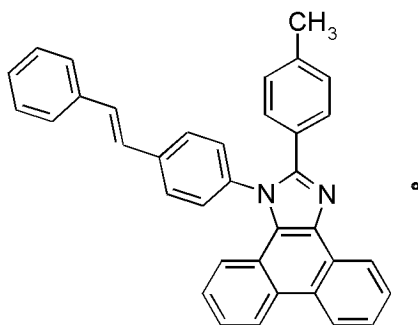
[0017] JP2001118683 涉及一种发光元件, 其中发光材料至少由客体材料和主体材料构成并且主体材料的发射光谱峰大于 300nm 且小于 460nm。具体公开了下列菲并唑化合物:

[0018]



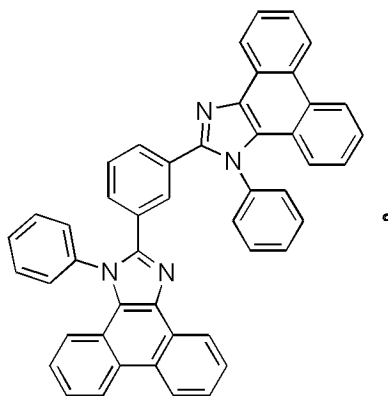
[0019] JP2002050473 描述了一种元件, 其中发光物质存在于正电极和负电极之间且通过电能发光, 并且该元件含有至少一种由光反应形成的产物。具有公开了下列菲并唑化合物:

[0020]



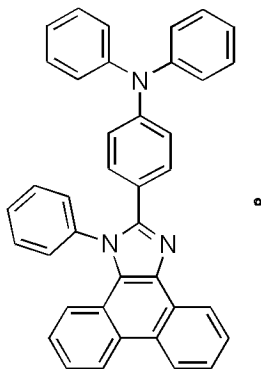
[0021] JP2003059670 描述了一种发光元件,其具有其中至少按顺序层压正电极、发光层、电子载体层和负电极的结构,该电子载体层具有的电离电势比该发光层的电离电势大 0.1eV 或更多并且主要构成该发光层和该电子载体层的材料由具有升华性能的有机化合物构成以及进一步地主要构成该电子载体层的有机化合物具有 400 或更大的分子量和 90℃ 或更高的玻璃化转变温度。具体公开了下列菲并唑化合物:

[0022]

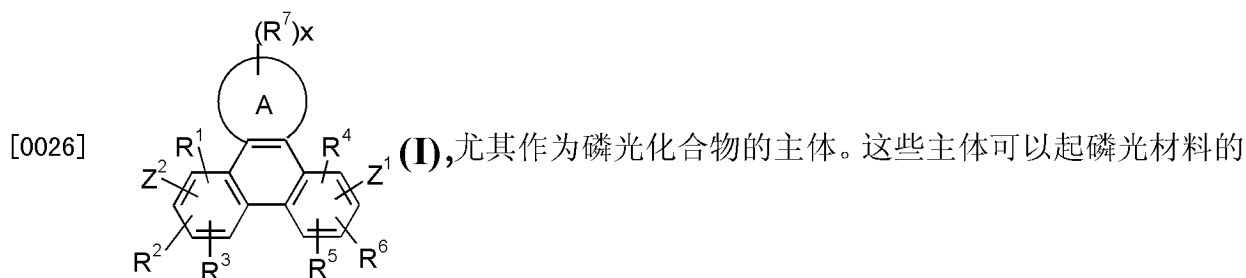


[0023] JP2002367786 描述了一种发光元件,其至少具有正电极、发光层、空穴传输层、电子传输层和负电极的顺序层压结构,该发光层和该电子传输层之间的相互关系为 $(I_p(ETL) - I_p(EML)) > (E_a(ETL) - E_a(EML))$ 。构成该发光层和该电子传输层的主要材料由具有升华性质的有机化合物构成,而构成该电子传输层的主要材料为分子量不低于 400 的有机化合物。[E_a :电子亲和力 (eV), I_p :电离电势 (eV), EML:发光层,以及 ETL:电子传输层]。具体公开了下列菲并唑化合物:

[0024]



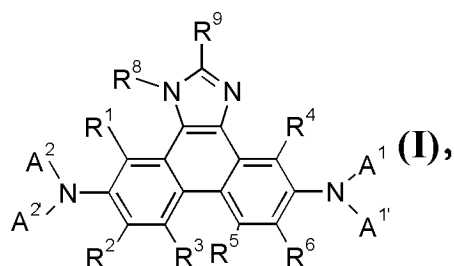
[0025] W008/031743 描述了场致发光器件,其包含下式化合物:



[0027] 尽管存在这些进展, 仍然需要包含用于空穴传输材料的材料的 EL 器件, 所述材料用来提供具有改进效率、稳定性、可制造性或光谱特征的场致发光器件, 尤其是作为电子阻挡层和 / 或任选掺杂的空穴传输 / 注入层的材料而提供改进效率、驱动电压和 / 或寿命。

[0028] 因此, 本发明提供了一种场致发光 (EL) 器件, 其包含阳极、空穴传输 / 注入层、任选的电子阻挡层、发光层、任选的空穴或激子阻挡层、电子传输层和阴极, 其特征在于该空穴传输 / 注入层和 / 或电子阻挡层包含下式化合物:

[0029]

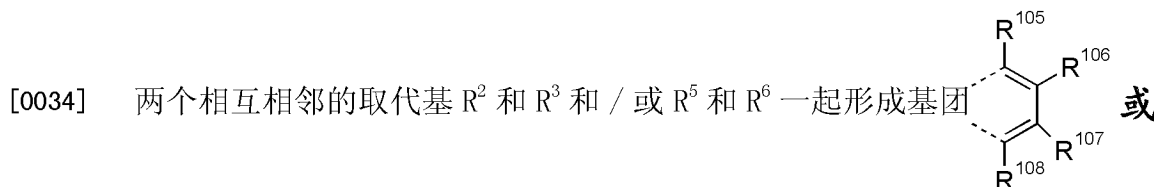


[0030] 其中 R^1 和 R^4 相互独立地为氢、 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_2-C_{18} 链烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基、CN 或 $-CO-R^{28}$,

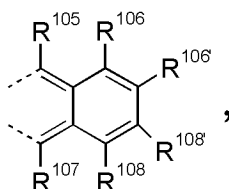
[0031] R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 相互独立地为 H、 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基、 C_2-C_{18} 链烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、CN 或 $-CO-R^{28}$,

[0032] R^8 为 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基或被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基,

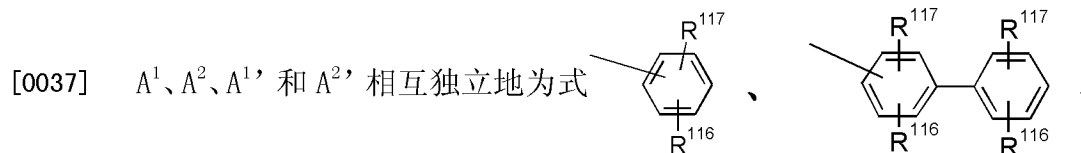
[0033] R^9 为 H、 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基或被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基, 或



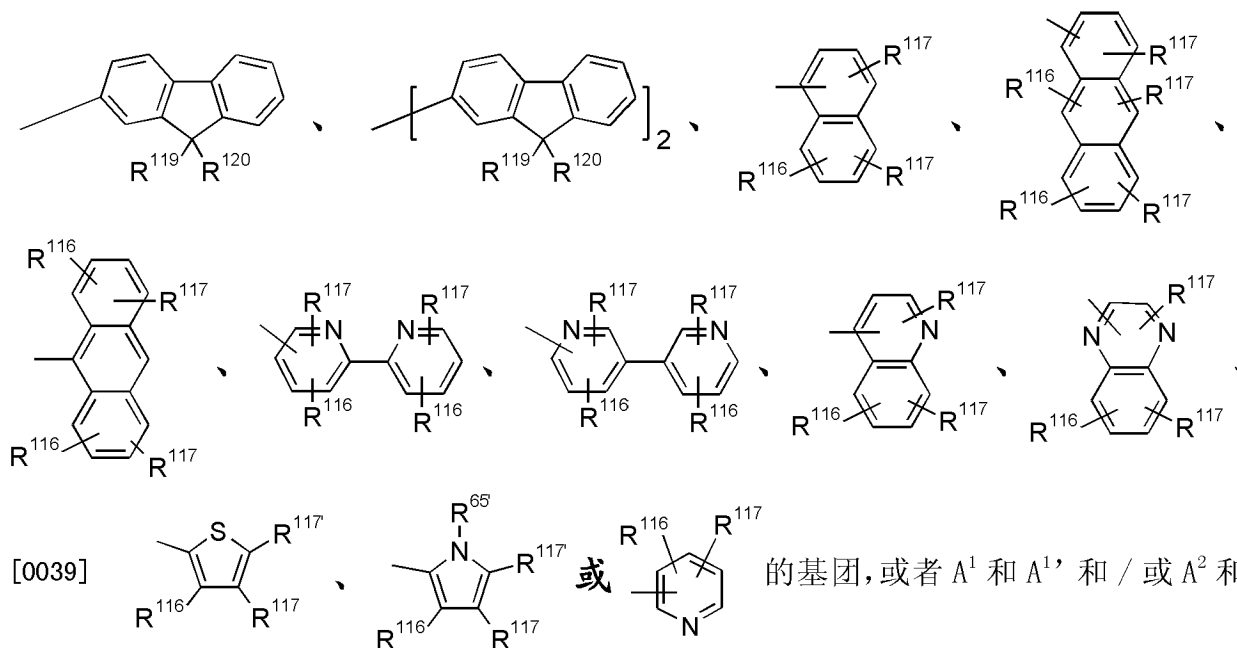
[0035]



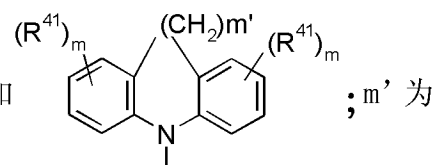
[0036] R^{105} 、 R^{106} 、 R^{107} 、 R^{108} 、 $R^{106'}$ 和 $R^{108'}$ 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1 - C_{18} 烷氧基, 以及



[0038]



$A^{2'}$ 与它们所键合的氮原子一起形成杂芳族环, 或环体系, 如



0、1 或 2 ;

[0040] m 在每次出现时可以相同或不同且为 0、1、2 或 3, 尤其是 0、1 或 2, 非常尤其是 0 或 1 ;

[0041] R^{41} 在每次出现时可以相同或不同且为 Cl, F, CN, $N(R^{45})_2$, C_1 - C_{25} 烷基, C_4 - C_{18} 环烷基, C_1 - C_{25} 烷氧基, 其中一个或多个相互不相邻的碳原子可以被 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 或 $-C(=O)-O-$ 替代和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F 替代, C_6 - C_{24} 芳基或 C_6 - C_{24} 芳氧基, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S 或 N 替代和 / 或所述基团可以被一个或多个非芳族基团 R^{41} 取代, 或两个或更多个基团 R^{41} 形成环体系 ;

[0042] R^{45} 为 H, C_1 - C_{25} 烷基, C_4 - C_{18} 环烷基, 其中一个或多个相互不相邻的碳原子可以被 $-NR^{45}-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-O-$ 或 $-O-C(=O)-O-$ 替代和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F 替代, C_6 - C_{24} 芳基或 C_6 - C_{24} 芳氧基, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S 或 N 替代和 /

或所述基团可以被一个或多个非芳族基团 R^{41} 取代, 以及

[0043] R^{45} 为 H、 C_1-C_{25} 烷基或 C_4-C_{18} 环烷基,

[0044] R^{65} 为 H, C_1-C_{25} 烷基, C_4-C_{18} 环烷基, 其中一个或多个相互不相邻的碳原子可以被 -O- 或 -S- 替代和 / 或其中一个或多个氢原子可以被 F 替代, C_6-C_{24} 芳基或 C_6-C_{24} 芳氧基, 其中一个或多个碳原子可以被 O、S 或 N 替代和 / 或所述基团可以被 G 取代,

[0045] R^{116} 、 R^{117} 和 $R^{117'}$ 相互独立地为 H、卤素、-CN、 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基、 C_2-C_{18} 链烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基、-C(=O)- R^{127} 、-C(=O)OR¹²⁷ 或 -C(=O)NR¹²⁷R¹²⁶, 或者

[0046] 相互相邻的取代基 R^{116} 、 R^{117} 和 $R^{117'}$ 可以形成环,

[0047] R^{119} 和 R^{120} 相互独立地为 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基、 C_2-C_{18} 链烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基或 C_7-C_{25} 芳烷基, 或

[0048] R^{119} 和 R^{120} 一起形成式 = CR¹²¹R¹²² 的基团, 其中

[0049] R^{121} 和 R^{122} 相互独立地为 H、 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基或被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基, 或

[0050] R^{119} 和 R^{120} 一起形成 5 或 6 员环, 该环任选可以被 C_1-C_{18} 烷基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{24} 芳基、被 G 取代的 C_6-C_{24} 芳基、 C_2-C_{20} 杂芳基、被 G 取代的 C_2-C_{20} 杂芳基、 C_2-C_{18} 链烯基、 C_2-C_{18} 炔基、 C_1-C_{18} 烷氧基、被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基、 C_7-C_{25} 芳烷基或 -C(=O)- R^{127} 取代, 以及

[0051] R^{126} 、 R^{127} 和 $R^{127'}$ 相互独立地为 C_6-C_{18} 芳基、被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 烷基或被 -O- 间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

[0052] D 为 -CO-、-COO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、-NR²⁵-、-SiR³⁰R³¹-、-POR³²-、-CR²³ = CR²⁴- 或 -C ≡ C-; 以及

[0053] E 为 -OR²⁹、-SR²⁹、-NR²⁵R²⁶、-COR²⁸、-COOR²⁷、-CONR²⁵R²⁶、-CN 或卤素;

[0054] G 为 E、 C_1-C_{18} 烷基、被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基、 C_1-C_{18} 烷氧基或被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基, 其中

[0055] R^{23} 和 R^{24} 相互独立地为 C_6-C_{18} 芳基、被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 烷基或被 -O- 间隔的 C_1-C_{18} 烷基;

[0056] R^{25} 和 R^{26} 相互独立地为 C_6-C_{18} 芳基、被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 烷基或被 -O- 间隔的 C_1-C_{18} 烷基; 或

[0057] R^{25} 和 R^{26} 一起形成 5 或 6 员环,

[0058] R^{27} 和 R^{28} 相互独立地为 C_6-C_{18} 芳基、被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 烷基或被 -O- 间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

[0059] R^{29} 为 C_6-C_{18} 芳基、被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 烷基或被 -O- 间隔的 C_1-C_{18} 烷基,

[0060] R^{30} 和 R^{31} 相互独立地为 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基, 和

[0061] R^{32} 为 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{18} 芳基或被 C_1-C_{18} 烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基。式 I 化合物单

独或者与其他材料组合用作有机发光二极管 (OLED) 中场致发光器件的空穴传输层的材料 (组分)。式 I 化合物可以单独或与掺杂剂组合用于提供具有改进效率、驱动电压和 / 或寿命的场致发光器件。

[0062] 或者, 式 I 化合物可以用作电子阻挡层的材料。式 I 化合物可以单独用于提供具有改进效率、驱动电压和 / 或寿命的场致发光器件。

[0063] 本文所用术语“空穴传输 / 注入层”是指位于发光层和阳极之间的层, 其优选与阳极相邻且主要注入 / 传输空穴。

[0064] 优选 R^{116} 和 R^{117} 相互独立地为 H, C_1 - C_{12} 烷基, 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、异戊基、正己基、2- 乙基己基或正庚基, 被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1 - C_{12} 烷基, 如 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 或 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$, C_6 - C_{14} 芳基, 如苯基、萢基或联苯基, C_5 - C_{12} 环烷基, 如环己基, 被 G 取代的 C_6 - C_{14} 芳基, 如 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{tBu}$ 。

[0065] 优选 R^{119} 和 R^{120} 相互独立地为 C_1 - C_{12} 烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、己基、辛基或 2- 乙基己基, 被 E 取代和 / 或被 D 间隔的 C_1 - C_{12} 烷基, 如 $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_w\text{OCH}_3$, $w = 1, 2, 3$ 或 4, C_6 - C_{14} 芳基, 如苯基、萢基或联苯基, 被 G 取代的 C_6 - C_{14} 芳基, 如 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$ 或 $-\text{C}_6\text{H}_4\text{tBu}$, 或者 R^{119} 和 R^{120} 一起形成 4-8 员环, 尤其是 5 或 6 员环, 如环己基或环戊基, 其可以任选被 C_1 - C_8 烷基取代。

[0066] D 优选为 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^{25}-$, 其中 R^{25} 为 C_1 - C_{12} 烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基, 或 C_6 - C_{14} 芳基, 如苯基、甲苯基、萢基或联苯基。

[0067] E 优选为 $-\text{OR}^{29}$ 、 $-\text{SR}^{29}$ 、 $-\text{NR}^{25}\text{R}^{25}$ 、 $-\text{COR}^{28}$ 、 $-\text{COOR}^{27}$ 、 $-\text{CONR}^{25}\text{R}^{25}$ 或 $-\text{CN}$, 其中 R^{25} 、 R^{27} 、 R^{28} 和 R^{29} 相互独立地为 C_1 - C_{12} 烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、己基、辛基或 2- 乙基己基, 或 C_6 - C_{14} 芳基, 如苯基、甲苯基、萢基或联苯基, 其可以任选被取代。

[0068] G 具有与 E 相同的优选情形, 或者为 C_1 - C_{18} 烷基, 尤其是 C_1 - C_{12} 烷基, 如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、己基、辛基或 2- 乙基己基, 或者为 C_1 - C_{18} 全氟烷基, 如 $-\text{CF}_3$ 。

[0069] 甚至更优选如下式 I 化合物, 其中

[0070] R^1 和 R^4 为氢,

[0071] R^2 、 R^3 、 R^5 和 R^6 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、被 D 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基、被 D 间隔的 C_1 - C_{18} 烷氧基或 C_7 - C_{25} 芳烷基;

[0072] R^8 为 C_1 - C_{18} 烷基; 被 D 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基; C_1 - C_{18} 全氟烷基; 可以任选被 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或间隔有 D 的 C_1 - C_{18} 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基;

[0073] R^9 为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、被 D 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、可以任选被 C_1 - C_{18} 烷基取代的 C_6 - C_{18} 芳基、 C_1 - C_{18} 全氟烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或被 D 间隔的 C_1 - C_{18} 烷氧基, 其中

[0074] D 为 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{NR}^{25}-$ 、 $-\text{CR}^{23}=\text{CR}^{24}-$ 或 $-\text{C}\equiv\text{C}-$; 其中

[0075] R^{23} 和 R^{24} 相互独立地为 H; 以及

[0076] R^{25} 为 C_6 - C_{18} 芳基、被 C_1 - C_8 烷基或 C_1 - C_8 烷氧基取代的 C_6 - C_{18} 芳基、 C_1 - C_8 烷基或

被 -O- 间隔的 C_1-C_8 烷基。

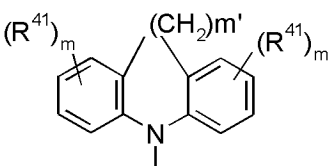
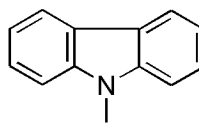
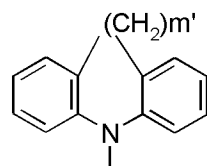
[0077] R^8 更优选为可以任选被 C_1-C_{18} 烷基、 C_1-C_{18} 全氟烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基；

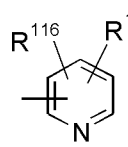
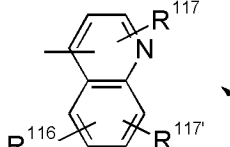
[0078] R^9 更优选为可以任选被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 全氟烷基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 烷氧基或被 D 间隔的 C_1-C_{18} 烷氧基。

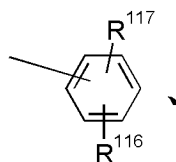
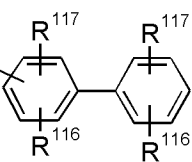
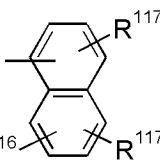
[0079] D 为 -S-、-O- 或 $-NR^{25}-$ ，

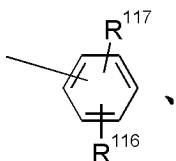
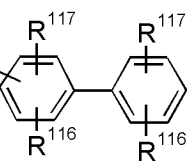
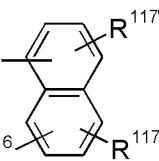
[0080] R^{25} 为 C_6-C_{18} 芳基、被 C_1-C_{18} 烷基或 C_1-C_{18} 烷氧基取代的 C_6-C_{18} 芳基、 C_1-C_{18} 烷基或被 -O- 间隔的 C_1-C_{18} 烷基。

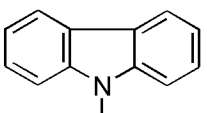
[0081] 在本发明的优选实施方案中， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 为氢。

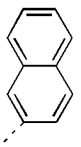
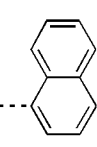
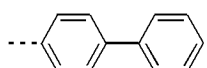
[0082]  的实例是  和  ($m' = 2$)。

[0083] 优选 A^1 、 A^2 、 $A^{1'}$ 和 $A^{2'}$ 相互独立地为式 、、

、 和  的基团；更优选 A^1 、 A^2 、 $A^{1'}$ 和

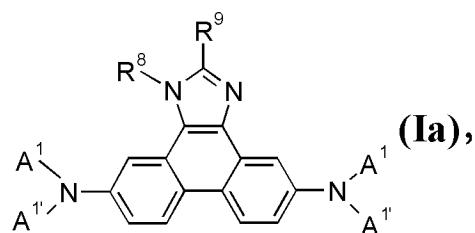
$A^{2'}$ 相互独立地为式 、 和  的基团，

A^1 和 $A^{1'}$ 和 / 或 A^2 和 $A^{2'}$ 与它们所键合的氮原子一起形成式  的基团；其中 R^{116} 、 R^{117} 和 $R^{117'}$ 相互独立地为 H 或 C_1-C_{18} 烷基。 A^1 、 A^2 、 $A^{1'}$ 和 $A^{2'}$ 的具体

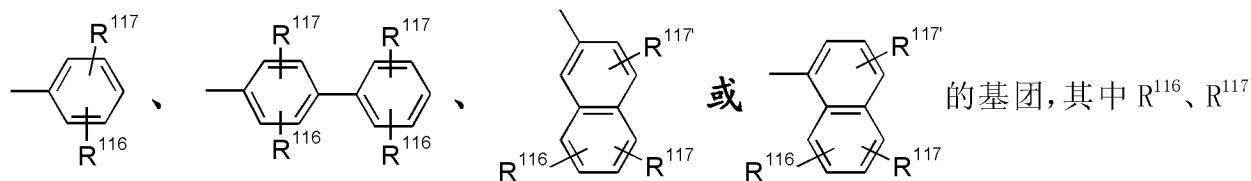
实例是 、、、、、 和 。优选 A^1 具有 A^2 的含义且 $A^{1'}$ 具有 $A^{2'}$ 的含义。

[0084] 在优选实施方案中，本发明涉及下式化合物：

[0085]

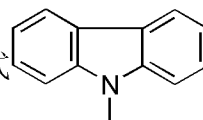


[0086] 其中 A^1 和 $A^{1'}$ 相互独立地为式



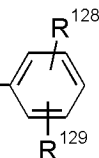
和 R^{117} , 相互独立地为 H 或 C_1 - C_{18} 烷基;

[0087] 或者 A^1 和 $A^{1'}$ 与它们所键合的氮原子一起形成式



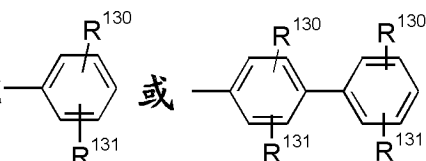
的基团;

[0088] R^8 为



的基团, 以及

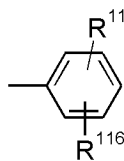
[0089] R^9 为式

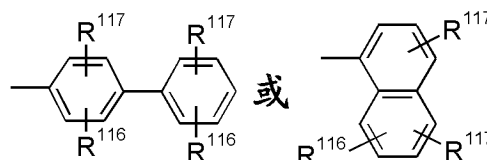
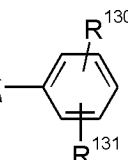


的基团, 其中

[0090] R^{128} 、 R^{129} 、 R^{130} 和 R^{131} 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或

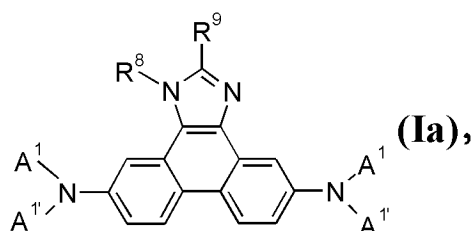
C_1 - C_{18} 全氟烷基。在所述实施方案中, A^1 和 $A^{1'}$ 优选相互独立地为式



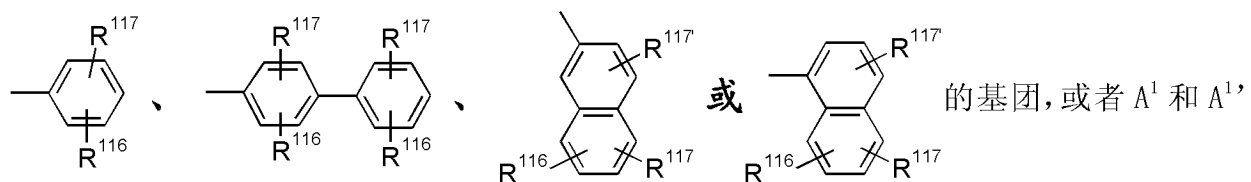

 的基团, 并且 R^9 优选为式
 
 的基团。

[0091] 在另一优选实施方案中, 本发明涉及下式化合物:

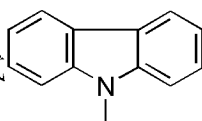
[0092]



[0093] 其中 A^1 和 $A^{1'}$ 相互独立地为式

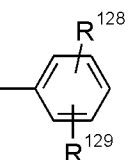


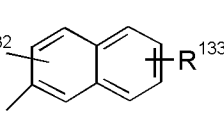
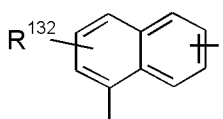
与它们所键合的氮原子一起形成式



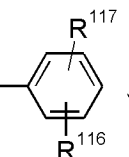
的基团; 其中 R^{116} 、 R^{117} 和 R^{117} , 相互独立地

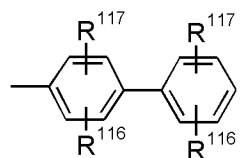
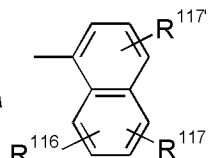
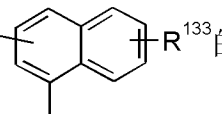
为 H 或 C_1 - C_{18} 烷基;

[0094] R^8 为式  的基团, 以及

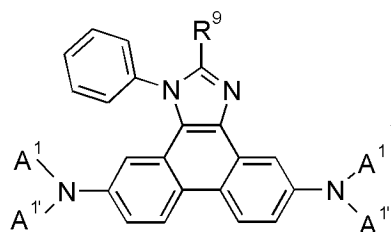
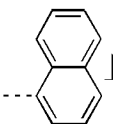
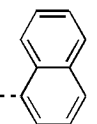
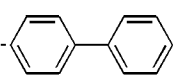
[0095] R^9 为式  或  的基团, 其中

[0096] R^{128} 、 R^{129} 、 R^{132} 和 R^{133} 相互独立地为 H、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_1 - C_{18} 烷氧基或

C_1 - C_{18} 全氟烷基。在所述实施方案中, A^1 和 $A^{1'}$ 优选相互独立地为式 、

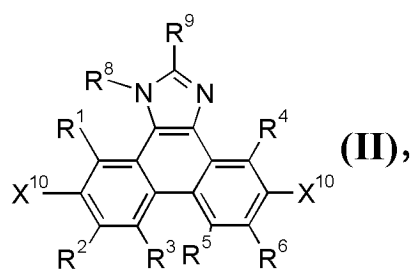
 或  的基团, 并且 R^9 优选为式  的基团。

[0097] 特别优选的化合物实例为权利要求 10 中所示化合物 A-1 至 A-45。目前最优选式

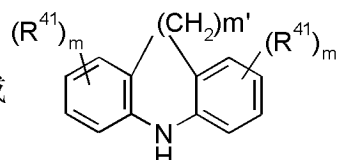
 化合物, 如化合物 A-1、A-5、A-7、A-11、A-31 和 A-35, 其中 A^1 和 $A^{1'}$ 相互独立地为  或  且 R^9 为 、 或 。

[0098] 式 I 化合物例如可以根据如下方法制备, 该方法包括使下式化合物:

[0099]



[0100] 其中 X^{10} 表示卤素, 如溴或碘, 优选碘,

[0101] 与式 $HNA^1A^{1'}$ 或  化合物在碱如氢化钠、碳酸钾或碳酸

钠以及催化剂如铜 (0) 或铜 (I) (如铜、铜-青铜 (copper-bronze)、溴碘化铜 (copper bromide iodide) 或溴化铜) 存在下在溶剂如甲苯、二甲基甲酰胺或二甲亚砜中反应, 其中 m' 、 A^1 、 $A^{1'}$ 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 R^{41} 和 m 如上所定义 (W008/031743)。称为 Ullmann 缩合的该反应由 Yamamoto&Kurata, Chem. and Industry, 737-738 (1981), J. Mater.

Chem. 14 (2004) 2516, H. B. Goodbrand 等, J. Org. Chem. 64 (1999) 670 以及 K. D. Belfield 等, J. Org. Chem. 65 (2000) 4475 描述, 其中使用铜作为催化剂。可以额外将钯催化剂用于芳基卤素化合物与胺的偶联, 如 M. D. Charles 等, Organic Lett. 7 (2005) 3965, A. F. Littke 等, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 4176 及其中引用的文献所述。

[0102] 式 II 化合物由 W006/097419 或 W008/031743 已知, 或者可以根据或类似于其中所述的方法制备。

[0103] 卤素为氟、氯、溴和碘。

[0104] C_1 - C_{18} 烷基通常为线性的或者可能的话为支化的。实例是甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、1,1,3,3-四甲基戊基、正己基、1-甲基己基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、正庚基、异庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基、正壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基或十八烷基。 C_1 - C_8 烷基通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、2-戊基、3-戊基、2,2-二甲基丙基、正己基、正庚基、正辛基、1,1,3,3-四甲基丁基和 2-乙基己基。 C_1 - C_4 烷基通常为甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基。

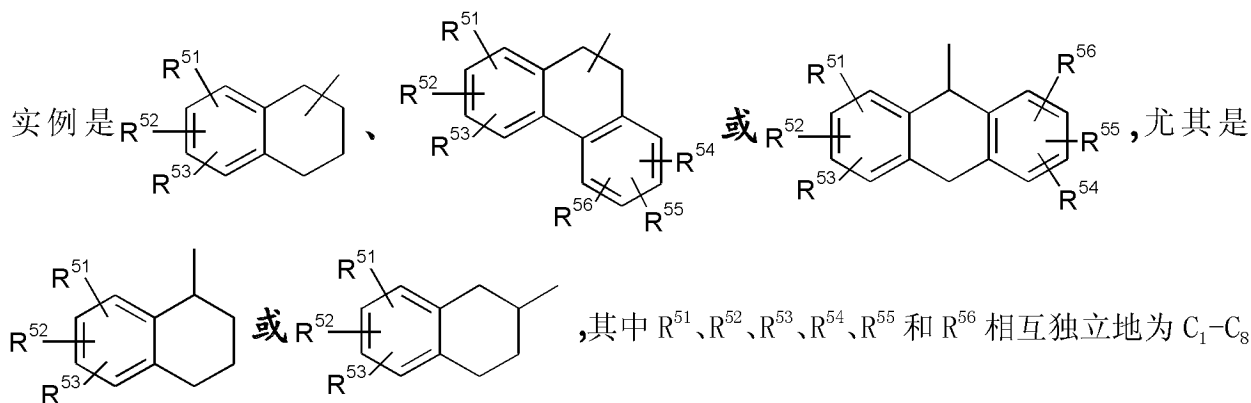
[0105] C_1 - C_{18} 烷氧基为直链或支化烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、戊氧基、异戊氧基或叔戊氧基、庚氧基、辛氧基、异辛氧基、壬氧基、癸氧基、十一烷氧基、十二烷氧基、十四烷氧基、十五烷氧基、十六烷氧基、十七烷氧基和十八烷氧基。 C_1 - C_8 烷氧基的实例是甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、2-戊氧基、3-戊氧基、2,2-二甲基丙氧基、正己氧基、正庚氧基、正辛氧基、1,1,3,3-四甲基丁氧基和 2-乙基己氧基, 优选 C_1 - C_4 烷氧基, 通常如甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基。术语“烷硫基”是指与烷氧基相同的基团, 不同的是醚链的氧原子被硫原子替代。

[0106] C_2 - C_{18} 链烯基为直链或支化链烯基, 如乙烯基、烯丙基、甲代烯丙基、异丙烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、异丁烯基、正戊-2,4-二烯基、3-甲基丁-2-烯基、正辛-2-烯基、正十二碳-2-烯基、异十二碳烯基、正十二碳-2-烯基或正十八碳-4-烯基。

[0107] C_{2-18} 炔基为直链或支化的且优选 C_{2-8} 炔基, 其可以未被取代或被取代, 如乙炔基、1-丙炔-3-基、1-丁炔-4-基、1-戊炔-5-基、2-甲基-3-丁炔-2-基、1,4-戊二炔-3-基、1,3-戊二炔-5-基、1-己炔-6-基、顺式-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、反式-3-甲基-2-戊烯-4-炔-1-基、1,3-己二炔-5-基、1-辛炔-8-基、1-壬炔-9-基、1-癸炔-10-基或 1-二十四炔-24-基。

[0108] C_1 - C_{18} 全氟烷基, 尤其是 C_1 - C_4 全氟烷基为支化或未支化的基团, 如 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-(CF_2)_3CF_3$ 和 $-C(CF_3)_3$ 。

[0109] 术语“环烷基”通常为 C_4 - C_{18} 环烷基, 如环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基、环癸基、环十一烷基、环十二烷基, 优选环戊基、环己基、环庚基或环辛基, 它们可以未被取代或被取代。术语“环烯基”是指含有一个或多个双键的不饱和脂环族烃基, 如环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基等, 其可以未被取代或被取代。环烷基, 尤其是环己基, 可以与可以被 C_1 - C_4 烷基、卤素和氰基取代 1-3 次的苯基稠合 1 或 2 次。该类稠合环己基的



烷基、 C_1 - C_8 烷氧基、卤素和氰基，尤其是氢。

[0110] 芳基通常为任选可以被取代的 C_6 - C_{24} 芳基 (C_6 - C_{18} 芳基)，如苯基，4-甲基苯基，4-甲氧基苯基，萘基，尤其是 1-萘基或 2-萘基，联苯基，三联苯基，苊基，2-或 9-芴基，菲基，蒽基，并四苯基，并五苯基，并六苯基或四联苯基 (quaderphenyl)，其可以未被取代或被取代。

[0111] 术语“芳烷基”通常为 C_7 - C_{25} 芳烷基，如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苯基乙基、 α ， α -二甲基苄基、 ω -苯基丁基、 ω ， ω -二甲基- ω -苯基丁基、 ω -苯基十二烷基、 ω -苯基十八烷基、 ω -苯基二十烷基或 ω -苯基二十二烷基，优选 C_7 - C_{18} 芳烷基如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苯基乙基、 α ， α -二甲基苄基、 ω -苯基丁基、 ω ， ω -二甲基- ω -苯基丁基、 ω -苯基十二烷基或 ω -苯基十八烷基，以及特别优选 C_7 - C_{12} 芳烷基如苄基、2-苄基-2-丙基、 β -苯基乙基、 α ， α -二甲基苄基、 ω -苯基丁基或 ω ， ω -二甲基- ω -苯基丁基，其中脂族烃基和芳烃基二者可以未被取代或被取代。

[0112] 杂芳基通常为 C_2 - C_{20} 杂芳基，即具有 5-7 个环原子的环或稠合环体系，其中氮、氧或硫为可能的杂原子，并且通常为具有 5-30 个原子且具有至少 6 个共轭 π -电子的不饱和杂环基团，如噻吩基、苯并 [b] 噻吩基、二苯并 [b, d] 噻吩基、噻蒽基、呋喃基、糠基、2H-吡喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、氧芴基、苯氧基噻吩基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、吡啶基、联吡啶基、三嗪基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、中氮茛基、异氮杂茛基、吲哚基、吲唑基、嘌呤基、喹啉基、喹啉基、2,3-二氮杂萘基、1,5-二氮杂萘基、喹啉基、喹啉基、噌啉基、蝶啶基、呋喃基、呋喃基、苯并三唑基、苯并噁唑基、菲啶基、吡啶基、嘧啶基、菲咯啉基、吩嗪基、异噻唑基、吩噻唑基、异噻唑基、呋喃基或吩噻唑基，其可以未被取代或被取代。

[0113] 上述基团的可能取代基是 C_1 - C_8 烷基、羟基、巯基、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_1 - C_8 烷硫基、卤素、卤代- C_1 - C_8 烷基、氰基、醛基、酮基、羧基、酯基、氨基甲酰基、氨基、硝基或甲硅烷基。上述基团的优选取代基是 C_1 - C_8 烷基、 C_1 - C_8 烷氧基、 C_1 - C_8 烷硫基和氰基，

[0114] 若取代基如 R^{41} 在基团中出现不止一次，则其在每次出现时可以不同。

[0115] 措辞“被 G 取代”是指可以存在一个或多个，尤其是 1-3 个取代基 G。

[0116] 如上所述，上述基团可以被 E 取代和 / 或需要的话被 D 间隔。间隔当然仅在含有至少 2 个通过单键相互连接的碳原子的基团情况下才有可能； C_6 - C_{24} 芳基不被间隔；被间隔的芳烷基或烷芳基在烷基结构部分中含有单元 D。被一个或多个 E 取代和 / 或被一个或多个单元 D 间隔的 C_1 - C_{18} 烷基例如为 $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$ ，其中 R^x 为 H、 C_1 - C_{10} 烷基或 C_2 - C_{10} 链烷酰基（例如 $CO-CH(C_2H_5)C_4H_9$ ）， $CH_2-CH(OR^{y'})-CH_2-O-R^y$ ，其中 R^y 为 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_{12} 环烷基、

苯基、 C_7-C_{15} 苯基烷基, 并且 $R^{y'}$ 包括与 R^y 相同的定义或者为 H ; C_1-C_8 亚烷基 $-COO-R^z$, 例如 CH_2COOR^z 、 $CH(CH_3)COOR^z$ 、 $C(CH_3)_2COOR^z$, 其中 R^z 为 H 、 C_1-C_{18} 烷基, $(CH_2CH_2O)_{1-9}-R^x$, 并且 R^x 包括如上所述定义; $CH_2CH_2-O-CO-CH=CH_2$; $CH_2CH(OH)CH_2-O-CO-C(CH_3)=CH_2$ 。

[0117] 通用器件构造

[0118] 式 I 化合物可以用于许多使用小分子材料、低聚物材料、聚合物材料或其组合的 OLED 器件结构中。这些包括包含单阳极和阴极的非常简单结构体至更复杂的器件, 如由阳极和阴极的正交阵列以形成像素而构成的无源矩阵显示器以及其中各像素例如独立地由薄膜晶体管 (TFT) 控制的有源矩阵显示器。

[0119] 本发明的有机发光器件具有一对由阳极和阴极构成的电极和在该对电极之间的各自含有有机化合物的层, 这些层至少包括发光层和空穴传输 / 注入层。

[0120] 第一构造包括依次位于衬底上的阳极、空穴传输 / 注入层、发光层、电子传输层和阴极。就此而言, 载流子传输功能和发光功能相互分离, 并且在发光层中存在其中空穴和电子再结合的区域。

[0121] 第二构造与上述第一构造的不同之处在于空穴传输 / 注入层包含空穴注入层和空穴传输层。该层对空穴注入性能具有改进效果且对于降低驱动电压有效。

[0122] 第三构造与上述第一构造的不同之处在于在发光层和电子传输层之间进一步提供用于抑制空穴向阴极侧渗透的层 (空穴阻挡层)。当将具有大电离电势 (即深 HOMO) 的化合物用于空穴阻挡层中时, 该构造对于改进发光效率有效。

[0123] 式 I 化合物可以用作空穴传输 / 注入层的组分。优选作为空穴传输层的主组分的式 I 化合物促进空穴由阳极注入并且对于将注入的空穴传输到发光层具有优异的迁移率。

[0124] 或者, 式 I 化合物可以用作电子阻挡层的组分。

[0125] 尤其对小分子器件有用的典型结构由衬底、阳极、空穴传输 / 注入层、任选的电子阻挡层、发光层、任选的空穴或激子阻挡层、电子传输层和阴极构成。尤其对小分子器件有用的优选结构由衬底、阳极、空穴传输 / 注入层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层和阴极构成。

[0126] 这些层如下详细描述。应注意的是衬底还可以与阴极相邻, 或者衬底实际上可以构成阳极或阴极。阳极和阴极之间的有机层有利地称为有机 EL 元件。此外, 有机层的总合并厚度理想地小于 500nm。

[0127] 用于磷光材料的主体材料

[0128] 式 I 化合物还可以用于有机发光二极管 (OLED) 中作为磷光化合物的主体。参见 W008/031743。

[0129] 合适的是, OLED 器件的发光层包含主体材料和一种或多种客体材料用于发光。发光客体材料通常以小于主体材料量的量存在且通常以至多 15 重量%主体, 更典型的是 0.1-10 重量%主体, 常常为 5-10% 主体的量存在。为方便起见, 磷光配合物客体材料在本文可以称为磷光材料。发光层可以包含组合有传输和发光性能的单一材料。无论发光材料是掺杂剂还是主成分, 发光层可以包含其他材料, 如调节发光层的发光的掺杂剂。发光层可以包括多种能够组合发出所需光谱的光的发光材料。

[0130] 可以用于本发明中的主体材料可以单独或者与其他主体材料结合使用。应选择主体材料以使三线态激子可以由主体材料有效转移到磷光材料。合适的主体材料描述

于 W000/70655、W001/39234、W001/93642、W002/074015、W002/15645、US20020117662 和 W008/031743 中。合适的主体包括某些芳基胺、三唑类、咪唑类和呋唑类化合物。主体的实例是 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)、4,4'-N,N'-二呋唑苯(CBP)、2,2'-二甲基-4,4'-N,N'-二呋唑联苯、间-(N,N'-二呋唑)苯和聚(N-乙烯基呋唑),包括其衍生物。

[0131] 理想的主体材料能够形成连续薄膜。发光层可以含有不止一种主体材料,以改善器件的膜形态、电性能、发光效率和寿命。发光层可以含有具有良好空穴传输性能的第一主体材料和具有良好电荷传输性能的第二主体材料。

[0132] 磷光材料

[0133] 磷光材料可以单独使用或者在某些情况下相互结合用于相同或不同层中。磷光材料和相关材料的实例描述于 W000/57676, W000/70655, W001/41512, W002/15645, US2003/0017361, W001/93642, W001/39234, US6,458,475, W002/071813, US6,573,651, US2002/0197511, W002/074015, US6,451,455, US2003/0072964, US2003/0068528, US6,413,656, 6,515,298, 6,451,415, 6,097,147, US2003/0124381, US2003/0059646, US2003/0054198, EP1239526, EP1238981, EP1244155, US2002/0100906, US2003/0068526, US2003/0068535, JP2003073387, JP2003073388, US2003/0141809, US2003/0040627, JP2003059667, JP2003073665 和 US2002/0121638 中。环金属化 Ir(III) 配合物的发光波长

[0134] IrL_3 和 $\text{IrL}_2\text{L}'$, 如发绿光的 fac-三(2-苯基吡啶根合-N, $\text{C}^{2'}$) 铱(III) 和二(2-苯基吡啶根合-N, $\text{C}^{2'}$) 铱(III) (乙酰丙酮酸盐) 可以由给电子或吸电子基团在环金属化配体 L 上在合适位置取代而偏移, 或者可以通过对环金属化配体 L 选择不同杂环而偏移。发光波长还可以通过选择辅助配体 L' 而偏移。红色发光体的实例是二(2-(2'-苯并噻吩基)吡啶根合-N, $\text{C}^{3'}$) 铱(E1) (乙酰丙酮酸盐)、二(2-甲基二苯并[f, h] 喹啉)(乙酰丙酮酸) 铱(III) 和三(1-苯基异喹啉根合-N, C) 铱(III)。发蓝光的实例是二(2-(4,6-二氟苯基)-吡啶根合-N, $\text{C}^{2'}$) 铱(III) (吡啶甲酸盐)。

[0135] 已经报道过红色场致磷光, 其中使用二(2-(2'-苯并[4,5-a] 噻吩基)吡啶根合-N, C^3) 铱(乙酰丙酮酸盐) $[\text{Btp}_2\text{Ir}(\text{acac})]$ 作为磷光材料(Adachi, C., Lamansky, S., Baldo, M. A., Kwong, R. C., Thompson, M. E. 和 Forrest, S. R., App. Phys. Lett., 78, 16221624(2001))。

[0136] 其他重要的磷光材料包括环金属化 Pt(II) 配合物如顺式-二(2-苯基吡啶根合-N, $\text{C}^{2'}$) 铂(II)、顺式-二(2-(2'-噻吩基)吡啶根合-N, $\text{C}^{3'}$) 铂(II)、顺式-二(2-(2'-噻吩基)喹啉根合-N, $\text{C}^{5'}$) 铂(II) 或(2-(4,6-二氟苯基)吡啶根合- $\text{NC}^{2'}$) 铂(II) 乙酰丙酮酸盐。Pt(II) 卟啉配合物如 2,3,7,8,12,13,17,18-八乙基-21H,23H-卟啉铂(H) 也是有用的磷光材料。

[0137] 有用磷光材料的其他实例包括三价镧系元素如 Th^{3+} 和 Eu^{3+} 的配位化合物(J. Kido 等, Appl. Phys. Lett., 65, 2124(1994))。

[0138] 其他重要的磷光材料描述于 W006/000544 和 W008/101842 中。

[0139] 阻挡层

[0140] 除了合适的主体外, 使用磷光材料的 OLED 器件通常要求至少一个激子或空穴阻

挡层以帮助将激子或电子-空穴再结合中心限制到包含主体和磷光材料的发光层,或者降低载流子(电子或空穴)的数量。在一个实施方案中,将该阻挡层置于电荷传输层和发光层之间。此时,阻挡层的电离电势应使得对于空穴从主体迁移到电子传输层中存在能障,而电子亲和力应使得电子更容易通过电荷传输层进入包含主体和磷光材料的发光层中。进一步希望但并不绝对要求的是阻挡材料的三线态能量大于磷光材料的三线态能量。合适的空穴阻挡材料描述于 W000/70655 和 W001/93642 中。有用材料的两个实例是浴铜灵 (BCP) 和二(2-甲基-8-喹啉根合)(4-苯基苯酚根合)铝(III)(BALq),它们可以由例如铯掺杂。如 US20030068528 所述,还已知 BALq 以外的金属配合物阻挡空穴和激子。US20030175553 描述了 fac-三(1-苯基吡唑根合-N,C²)铱(III)(Irppz)在电子/激子阻挡层中的应用。或者,4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)可以用于电子/激子阻挡层中。

[0141] 或者,式 I 化合物可以用作电子阻挡层的材料。式 I 化合物可以单独用于提供具有改进效率、驱动电压和寿命的场致发光器件。

[0142] 衬底

[0143] 衬底可以是透光或不透光的,这取决于预期的发光方向。透光性对于通过衬底观察 EL 发光是合乎需要的。透明玻璃或塑料常用于该类情形中。衬底可以是包含多层材料的复杂结构。这对于其中 TFT 提供在 OLED 层之下的有源矩阵衬底通常确实如此。仍然需要衬底至少在发光的像素化 (pixelated) 区域中由很大程度上透明的材料如玻璃或聚合物构成。对于其中通过顶电极观察 EL 发光的应用而言,底支撑体的透光特性并不重要并且因此可以是透光的、吸光的或反光的。用于该情形中的衬底包括但不限于玻璃、塑料、半导体材料、硅、陶瓷和电路板材料。衬底也可以是正如在有源矩阵 TFT 设计中存在的包含多层材料的复杂结构。在这些器件结构中必须提供透光的顶电极。

[0144] 阳极

[0145] 当通过阳极观察所需场致发光 (EL) 时,阳极应对令人感兴趣的发光呈透明或基本透明。本发明中所用常见透明阳极材料是氧化铟锡 (ITO)、氧化铟锌 (IZO) 和氧化锡,但其他金属氧化物也有用,其包括但不限于铝或铟掺杂的氧化锌,氧化镁铟和氧化镍钨。除了这些氧化物外,可以将金属氮化物如氮化镓、金属硒化物如硒化锌和金属硫化物如硫化锌用作阳极。对于其中仅通过阴极观察 EL 发光的应用而言,阳极的透光特性并不重要且可以使用任何导电材料,即透明的、不透明的或反射的。用于该应用的导体实例包括但不限于金、铱、钼、钨和铂。所需阳极材料通常通过任何合适的措施如蒸发、溅射、化学气相沉积或电化学方法沉积。阳极可以使用众所周知的光刻方法图案化。任选可以在施加其他层之前抛光阳极,以降低表面粗糙度而使短路最小化或提高反射率。

[0146] 阴极

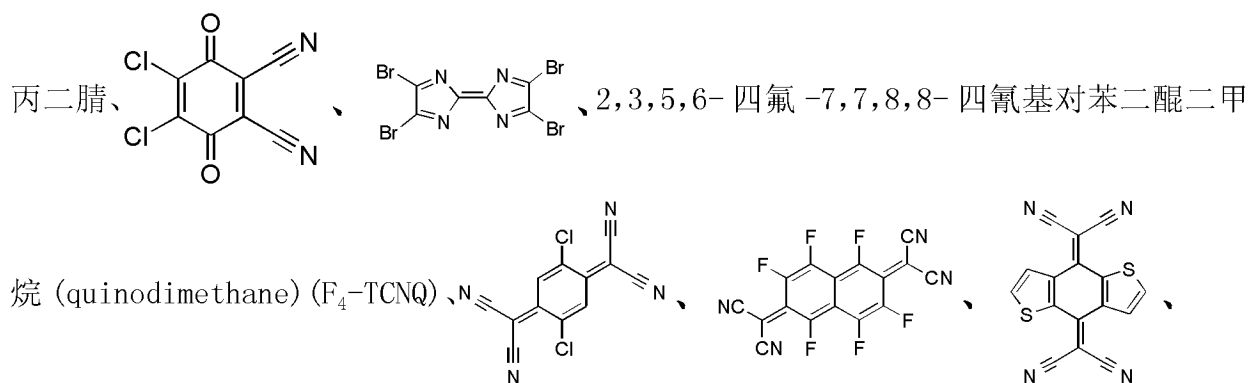
[0147] 当仅通过阳极观察发光时,本发明所用阴极几乎可以由任何导电材料构成。所需材料具有良好的成膜性能,以确保与下面的有机层良好接触,在低压下促进电子注入并且具有良好稳定性。有用的阴极材料通常含有低功函金属 ($< 4.0\text{eV}$) 或金属合金。一种有用的阴极材料由 Mg:Ag 合金构成,其中银的百分数为 1-20%,如 US-A-4,885,221 所述。另一类合适的阴极材料包括包含阴极和与有机层(例如电子传输层 (ETL))接触的电子注入薄层 (EIL) 的双层,该有机层被导电金属的更厚层封盖。此处 EIL 优选含有低功函金属或金属盐,并且若这样的话,更厚的封盖层不必具有低功函。一种该类阴极如 US-A-5,677,572 所

述由 LiF 薄层和紧随其后的更厚 Al 层构成。掺杂有碱金属的 ETL 材料如 Li 掺杂的 Alq 是有用 EIL 的另一实例。其他有用的阴极材料设置包括但不限于 US-A-5, 059, 861, 5, 059, 862 和 6, 140, 763 中所公开的那些。

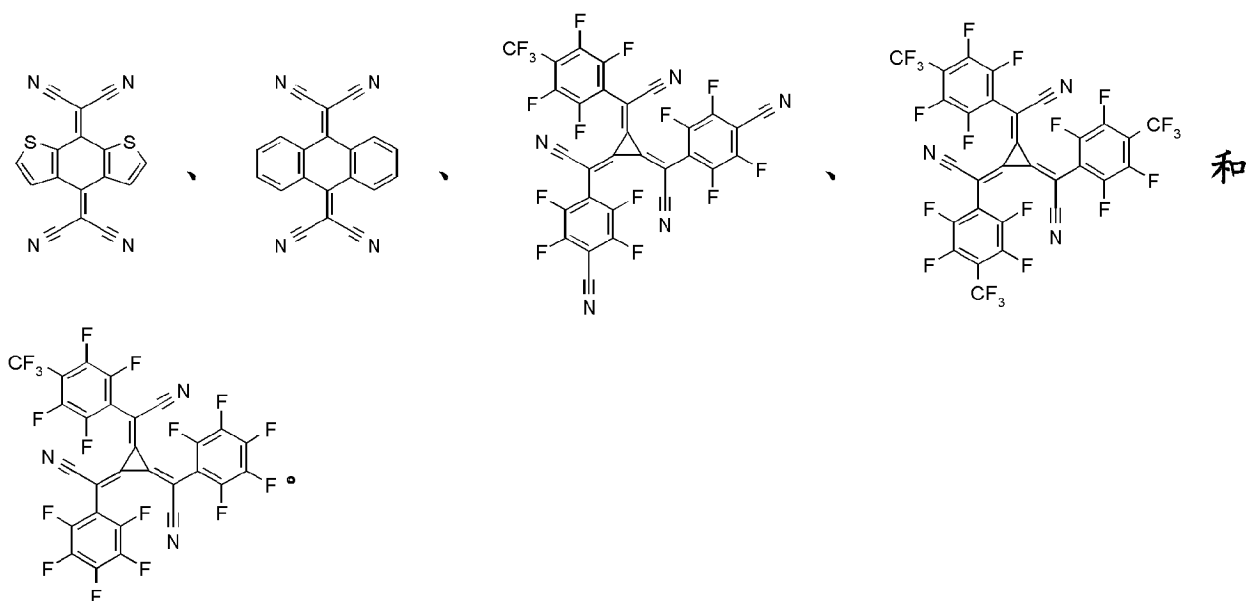
[0148] 当通过阴极观察发光时, 该阴极必须透明或几乎透明。对于该类应用, 金属必须薄或者必须使用透明导电氧化物, 或者这些材料的组合。任选地, 透明阴极已经更详细地描述于 US-A-4, 885, 211, 5, 247, 190, JP3, 234, 963, 美国专利 5, 703, 436, 5, 608, 287, 5, 837, 391, 5, 677, 572, 5, 776, 622, 5, 776, 623, 5, 714, 838, 5, 969, 474, 5, 739, 545, 5, 981, 306, 6, 137, 223, 6, 140, 763, 6, 172, 459, EP1076368, US-A-6, 278, 236 和 6, 284, 3936 中。阴极材料通常通过任何合适方法如蒸发、溅射或化学气相沉积而沉积。需要的话, 可以通过许多众所周知的方法实现图案化, 这些方法包括但不限于掩模沉积 (through-mask deposition)、US-A-5, 276, 380 和 EP0732868 中所述的完整阴影掩蔽 (integral shadow masking)、激光烧蚀和选择性化学气相沉积。

[0149] 空穴传输 / 注入层 (HTL)

[0150] 空穴传输 / 注入层不限于单层, 并且可以堆叠两层或更多层, 其中至少一层由式 I 化合物构成。若空穴传输 / 注入层由两层或更多层 (空穴注入层 / 空穴注入层) 构成, 则式 I 化合物含于与阳极相邻的层 (空穴注入层) 中。有机 EL 器件的空穴传输 / 注入层含有至少一种式 I 化合物。该空穴传输 / 注入层可以由单一的式 I 化合物或式 I 化合物的混合物或式 I 化合物与其他化合物 (所谓的“掺杂剂”) 的混合物形成。空穴传输 / 注入层优选为包含式 I 化合物和掺杂剂的单层。掺杂剂基于式 I 化合物和掺杂剂的重量以 0.001-20 重量%, 尤其是 1-20 重量%的量使用。掺杂剂的实例例如在 K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer 和 K. Leo, Chem. Rev. 107 (2007) 1233-1271, EP1596445A1, W02009/003455A1, DE100357044, W02008/058525, W02008/138580, US20080171228 以及 US2008/0265216 中提到。可以与式 I 化合物组合使用的掺杂剂的具体实例是钛氧化物 (TiO_x), 钒氧化物 (VO_x), 尤其是 V_2O_5 , 钼氧化物 (MoO_x), 尤其是 MoO_3 , 钨氧化物 (WO_x), 尤其是 WO_3 , 钌氧化物 (RuO_x), 铬氧化物 (CrO_x), 锆氧化物 (ZrO_x), 铪氧化物 (HfO_x), 钽氧化物 (TaO_x), 银氧化物 (AgO_x), 锰氧化物 (MnO_x), 三氯化铁 (FeCl_3), 五氯化锑 (SbCl_5), W02008/058525 中所述的金属酞菁化合物, 二氰基 (酞菁根合 (-1)) 钴 (III), US2008/0265216 中所述的氧碳化合物 (oxocarbon)、假氧碳化合物 (pseudooxocarbon) 和轴烯 (radialene) 化合物, W02008/138580 中所述的二氰基 (酞菁根合 (-1)) 钌 (III), 尤其是 MO_3 、2-(6-二氰基亚甲基-1,3,4,5,7,8-六氟-6H-萘-2-亚基)



[0151]



[0152] 具体而言,尤其可以将 MoO₃ 以基于式 I 化合物和掺杂剂的重量为 1-20 重量%的量用作空穴传输/注入层的掺杂剂。或者,可以将式 I 化合物与 2,3,5,6-四氟-7,7,8,8-四氰基对苯二醌二甲烷 (F₄-TCNQ) 的混合物以基于式 I 化合物和掺杂剂的重量为 1-20 重量%的量作为掺杂剂使用。

[0153] 根据本发明使用的掺杂剂对相应式 I 化合物(基体材料)的掺杂可以由下列方法中的一种或其组合生产:a)使用一种基体材料源和一种掺杂剂源在真空下的混合蒸发;b)依次沉积基体材料和掺杂剂,随后通过热处理使掺杂剂内扩散;c)通过掺杂剂的溶液掺杂基体材料层,然后通过热处理蒸发溶剂;以及 d) 由施加于表面的掺杂剂层对基体材料层表面掺杂。

[0154] 用于空穴注入层的替代材料包括 US-A-4,720,432 中所述的卟啉类化合物,US-A-6,208,075 中所述的等离子体沉积氟烃聚合物,以及一些芳族胺类,如 m-MTDATA (4,4',4''-三[(3-甲基苯基)苯基氨基]三苯基胺)。已报道可以用于有机 EL 器件中的替代空穴注入材料描述于 EP0891121 和 EP1029909 中。

[0155] 作为空穴传输层的替代物质,例如可以使用下列芳族胺化合物:4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(缩写:NPB);N,N'-二(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(缩写 TPD);4,4',4''-三(N,N'-二苯基氨基)三苯基胺(缩写 TDATA);4,4',4''-三[N-(3-甲基苯基)-N-苯基氨基]三苯基胺(缩写 MTDATA);以及 4,4'-二[N-(螺-9,9'-联芴-2-基)-N-苯基氨基]联苯(缩写:BSPB)。

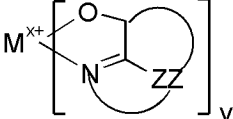
[0156] 荧光发光材料和层(LEL)

[0157] 除了磷光材料外,其他发光材料可以用于 OLED 器件中,包括荧光材料。尽管术语“荧光”通常用于描述任何发光材料,但是此时我们指代由单线态激发态发出光的材料。荧光材料可以用于与磷光材料相同的层中,用于相邻层中,用于相邻像素中,或任何组合中。必须小心不选择不利地影响磷光材料的性能的材料。本领域技术人员理解在与磷光材料相同的层中或在相邻层中材料的三线态激发态能量必须适当设定,以防止不希望的淬灭。正如更全面描述于 US-A-4,769,292 和 5,935,721 中的那样,有机 EL 元件的发光层(LEL)含有荧光或磷光发光材料,其中场致发光因电子-空穴对在该区域中再结合而产生。发光层可

以由单一材料构成,但更常见的是由掺杂有客体发光材料或其中发光主要来自发光材料且可以呈任何颜色的材料的主体材料构成。发光层中的主体材料可以是如下所定义的电荷传输材料、如上所定义的空穴传输材料或支撑空穴-电子再结合的其他材料或材料组合。荧光发光材料通常以 0.01-10 重量%主体材料掺入。主体发光材料可以是非聚合物小分子或聚合物材料如聚芴和聚乙烯基亚芳基(例如聚(对亚苯基亚乙烯),PPV)。在聚合物的情况下,小分子发光材料可以分子分散于聚合物主体中,或者可以通过将少量成分共聚到主体聚合物中而加入发光材料。主体材料可以混合在一起以改善成膜性、电性能、发光效率、寿命或可制造性。主体可以包含具有良好空穴传输性能的材料和具有良好电荷传输性能的材料。

[0158] 已知有用的主体发光材料包括但不限于 US-A-4,768,292,5,141,671,5,150,006,5,151,629,5,405,709,5,484,922,5,593,788,5,645,948,5,683,823,5,755,999,5,928,802,5,935,720,5,935,721 和 6,020,078 中所公开的那些。

[0159] 8-羟基喹啉和类似衍生物(式 E)的金属配合物构成能够支持场致发光的一类有用主体化合物并且特别适合波长长于 500nm 的发光,例如绿光、黄光、橙光和红光。

[0160]  ,其中 M 表示金属;v 为 1-4 的整数;以及 ZZ 在每次出现时独立表

示完成具有至少两个稠合芳族环的核的原子。由前述内容明了该金属可以是一价、二价、三价或四价金属。金属例如可以为碱金属,如锂、钠或钾;碱土金属,如镁或钙;土金属,如铝或镓,或过渡金属如锌或镉。通常可以使用已知为有用螯合金属的任何一价、二价、三价或四价金属。ZZ 完成含有至少两个稠合芳族环的杂环核,其中至少一个为唑或噁环。需要的话,额外的环-包括脂族和芳族环-可以与两个所要求的环稠合。为了避免增加分子体积而不改进功能,环原子数通常维持为 18 或更少。

[0161] 有用的螯合类喹星(oxinoid)化合物的示例如下:

[0162] C0-1:铝三喹星[别名,三(8-喹啉根合)铝(III)]

[0163] C0-2:镁二喹星[别名,二(8-喹啉根合)镁(II)]

[0164] C0-3:二[苯并{f}-8-喹啉根合]锌(II)

[0165] C0-4:二(2-甲基-8-喹啉根合)铝(III)-μ-氧代-二(2-甲基-8-喹啉根合)铝(III)

[0166] C0-5:铟三喹星[alias,三(8-喹啉根合)铟]

[0167] C0-6:铝三(5-甲基喹星)[别名,三(5-甲基-8-喹啉根合)铝(III)]

[0168] C0-7:锂喹星[别名,(8-喹啉根合)锂(I)]

[0169] C0-8:镓喹星[别名,三(8-喹啉根合)镓(III)]

[0170] C0-9:镉喹星[别名,四(8-喹啉根合)镉(IV)]

[0171] 有用的荧光发光材料包括但不限于蒽、并四苯、咕吨、茈、红荧烯、香豆素、若丹明和喹吖啶酮的衍生物,二氰基亚甲基吡喃化合物,噻喃化合物,聚甲炔化合物,吡啶𬝓(pyrilium)和硫杂吡啶𬝓(thiapyrilium)化合物,芴衍生物,二茛并茈(periflanthene)衍生物,茛并茈衍生物,二(噻基)胺硼化合物,二(噻基)甲烷化合物和喹诺酮(carbostyryl)化合物。有用材料的说明性实例包括但不限于 US7,090,930B2 中所述化合

物 L1-L52。

[0172] 电子传输层 (ETL)

[0173] 用于形成本发明有机 EL 器件的电荷传输层的优选薄膜形成材料是金属螯合的类噁星化合物,包括噁星本身(通常也称为 8- 喹啉醇或 8- 羟基喹啉)的螯合物。该类化合物有助于注入和传输电子并呈现高水平的性能且易于以薄膜形式制造。所考虑的类噁星化合物实例是满足前面所述结构式 (E) 的那些。

[0174] 其他电荷传输材料包括 US4, 356, 429 公开的各种丁二烯衍生物和 US4, 539, 507 中所述的各种杂环荧光增白剂。满足结构式 (G) 的苯并唑类 (Benzazole) 也是有用的电荷传输材料。还已知三嗪类可以用作电荷传输材料。掺杂可以用于提高导电性。Alq₃ 为固有电子传输层的实例。n 掺杂电子传输层的实例是以 1 : 1 的摩尔比用 Li 掺杂的 BPhen, 如 US6, 337, 102 所公开。

[0175] 有机层的沉积

[0176] 上述有机材料合适地通过任何适合有机材料形式的方法沉积。在小分子的情况下,有利地通过热蒸发沉积它们,但它们还可以通过其他方法如由具有任选粘合剂的溶剂沉积以改善成膜性。若该材料可溶或呈低聚物 / 聚合物形式,则通常优选溶液加工,例如旋涂、喷墨印刷。树枝状取代基可以用于提高小分子的溶液加工能力。图案化沉积可以使用障板、完整障板 (US5, 294, 870)、来自供体板的空间限定的热染料转移 (US5, 688, 551, 5, 851, 709 和 6, 066, 357) 和喷墨方法 (US6, 066, 357) 实现。

[0177] 封装

[0178] 大多数 OLED 器件对湿气或氧气或二者敏感,因此通常将它们与干燥剂如氧化铝、铝矾土、硫酸钙、粘土、硅胶、沸石、碱金属氧化物、碱土金属氧化物、硫酸盐或金属卤化物和高氯酸盐一起密封在惰性气氛如氮气或氩气中。封装和干燥方法包括但不限于 US6, 226, 890 中所述那些。此外,阻隔层如 SiO_x、特氟隆和交替的无机 / 聚合物层在本领域用于封装是已知的。

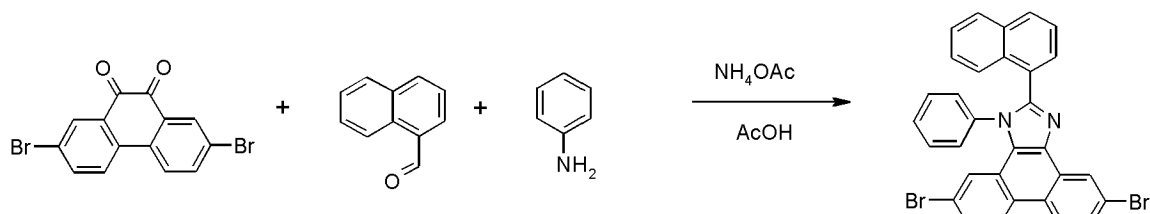
[0179] 按照本发明实施方案制造的器件可以引入宽范围的消费产品中,后者包括平板显示器,计算机监视器,电视,广告牌,用于室内或室外照明和 / 或信号设备的灯,全透明显示器,柔性显示器,激光打印机,移动电话,个人数字秘书 (PDA), 笔记本电脑,数码照相机,摄录机,取景器,微显示器,车辆、剧场或体育场显示屏或者标牌。可以使用各种控制机理来控制按照本发明制造的器件,包括无源矩阵和有源矩阵。

[0180] 本发明的各种特征和方面进一步在下列实施例中说明。尽管这些实施例用来向本领域技术人员说明如何在本发明范围内操作,但它们不应对本发明范围进行限制,该范围仅在权利要求书中限定。除非在下列实施例以及在说明书和权利要求书其他地方另有指明,所有份数和百分数按重量计,温度按摄氏度计且压力为大气压力或接近大气压力。

实施例

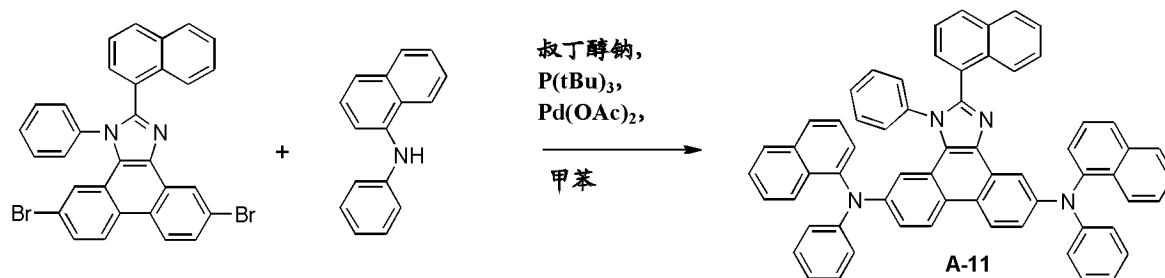
[0181] 实施例 1

[0182]



[0183] a) 在氮气下使 30.0g (82.0mmol) 2,7-二溴菲-9,10-二酮、14.1g (90.2mmol) 1-萘甲醛、15.3g (164mmol) 苯胺和 19.0g (246mmol) 乙酸铵在 500ml 冰醋酸中回流 4 小时。滤出产物,用冰醋酸、水、碳酸氢钠溶液和水洗涤,然后在甲苯和甲基乙基酮中熬煮。

[0184]

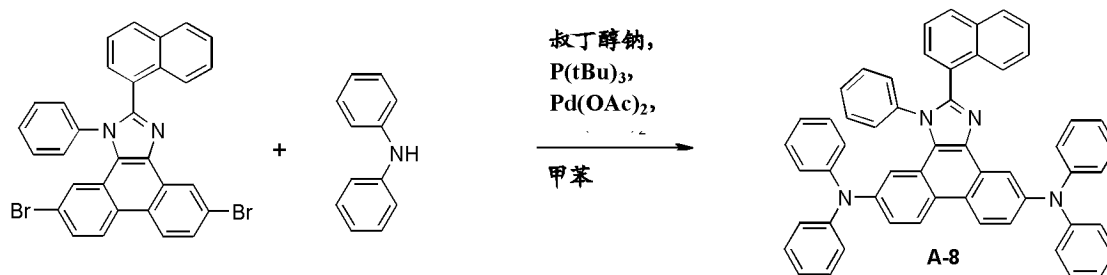


[0185] b) 将 3.66g (38.0mmol) 叔丁醇钠加入在 200ml 甲苯中的 10.00g (17.3mmol) 实施例 1a 的产物中。将反应混合物用氩气脱气。加入 190mg (0.86mmol) 乙酸钯 (II)。将反应混合物用氩气脱气。加入 350mg (1.73mmol) 三叔丁基膦。加入 7.96g (36.3mmol) N-苯基-1-萘胺在 40ml 甲苯中的脱气溶液。在 90℃ 和氩气下将反应混合物搅拌 15 小时并在硅胶上用甲苯过滤。真空除去溶剂并将产物由乙醚结晶。产物的玻璃化转变点为 158℃。

[0186] ^1H NMR (300MHz, THF- d_8 , ppm) : δ = 8.57 (d, J = 9.2Hz, 1H), 8.50 (d, J = 9.1Hz, 1H), 8.41 (d, J = 2.5Hz, 1H), 8.08 (d, J = 8.4Hz, 1H), 7.73-7.94 (m, 8H), 6.65-7.53 (m, 30H)。

[0187] 实施例 2

[0188]

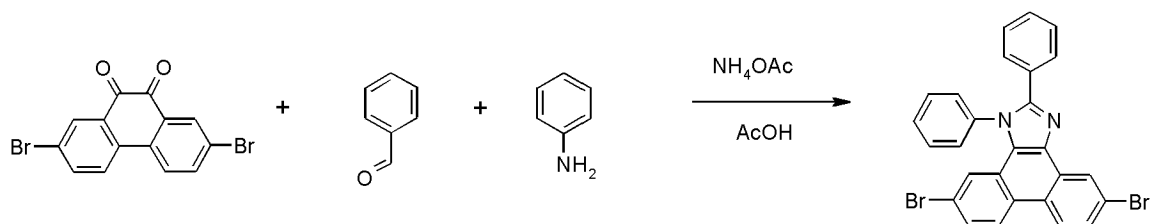


[0189] 类似于实施例 1b 进行合成。该产物的熔点为 334℃。

[0190] ^1H NMR (300MHz, THF- d_8 , ppm) : δ = 8.48 (d, J = 9.2Hz, 1H), 8.44 (d, J = 9.1Hz, 1H), 8.29 (d, J = 2.4Hz, 1H), 7.82-7.85 (m, 1H), 7.63-7.68 (m, 2H), 6.77-7.31 (m, 32H)。

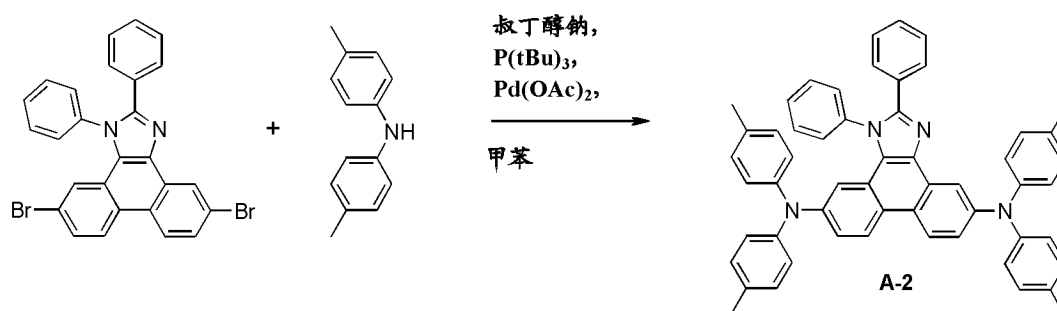
[0191] 实施例 3

[0192]



[0193] 3a) 在氮气下使 10.0g (82.0mmol) 2,7-二溴菲-9,10-二酮、3.19g (30.1mmol) 苯甲醛、5.09g (54.6mmol) 苯胺和 6.32g (82.0mmol) 乙酸铵在 150ml 冰醋酸中回流 23 小时。滤出产物,用冰醋酸、水、碳酸氢钠溶液和水洗涤,然后在异丙醇中熬煮并用甲苯在硅胶上过滤。

[0194]



[0195] 3b) 将 2.73g (28.4mmol) 叔丁醇钠加入 5.00g (9.46mmol) 在 50ml 甲苯中的实施例 3a 的产物中。将反应混合物用氩气脱气。加入 106mg (0.47mmol) 乙酸钡 (II)。将反应混合物用氩气脱气。加入 0.95ml (0.95mmol) 三叔丁基膦的 1M 甲苯溶液。加入 5.60g (28.4mmol) 二对甲苯基胺的脱气溶液。在 100°C 和氩气下将反应混合物搅拌 20 小时。反应混合物用 60ml 1% 氰化钠溶液洗涤。真空除去有机溶剂。将产物用乙醇熬煮,溶于二氯甲烷中并加入乙醇。蒸除二氯甲烷。滤出产物 (熔点: 239°C)。

[0196] ^1H NMR (300MHz, THF-d_8 , ppm): $\delta = 8.48(\text{t}, J = 9.6\text{Hz}, 2\text{H}), 8.42(\text{d}, J = 2.4\text{Hz}, 2\text{H}), 6.46\text{--}7.49(\text{m}, 2\text{H}), 7.02\text{--}7.33(\text{m}, 22\text{H}), 6.81\text{--}6.87(\text{m}, 5\text{H}), 3.36(\text{s}, 6\text{H}), 3.33(\text{s}, 6\text{H})$ 。

[0197] 器件制造和应用实施例

[0198] 通过在高真空 ($< 10^{-6}$ 毫巴) 下热蒸发而制造器件。阳极由预先沉积在玻璃衬底上的约 $1200\text{\AA}$ 氧化铟锡 (ITO) 构成。阴极由 $1000\text{\AA}$ Al 构成。所有器件在制备之后立即无封装地在手套箱的氮气气氛 ($< 1\text{ppm}$ H_2O 和 O_2) 中测试。所有所用材料具有升华质量。

[0199] 应用实施例 1

[0200] 有机堆叠体由 ITO 表面开始依次由如下构成: $600\text{\AA}$ 作为空穴传输层的化合物 A-11, 其以 10 : 1 蒸发速率比与 4F-TCNQ 共蒸发, 然后是 $10\text{\AA}$ 作为电子阻挡层的化合物 A-11。发光层由 $200\text{\AA}$ 作为掺杂有 10% 红色发光体-二 (2-甲基二苯并 [f,h] 喹喔啉) (乙酰丙酮酸) 铱 (III) 的主体的化合物 A-11, 然后是 $100\text{\AA}$ 作为空穴阻挡层的 BA1q (二 (2-甲基-8-喹啉根合)-4-(苯基苯酚根合) 铝 (III) 和 $600\text{\AA}$ 由掺杂有 6% Cs 的 BPhen (4,7-二苯基-1,10-菲咯啉) 构成的电子传输材料构成。

[0201] 应用实施例 2

[0202] 与应用实施例 1 相同,不同的是代替化合物 A-11 将 4,4'-二 [N-(1-萘基)-N-苯基氨基] 联苯 (α -NPD) 用作主体。

[0203] 应用实施例 3

[0204] 与应用实施例 2 相同,不同的是代替化合物 A-11 将 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)用作电子阻挡层。

[0205] 应用实施例 4

[0206] 与应用实施例 1 相同,不同的是代替化合物 A-11 将用 4F-TCNQ(10 : 1)掺杂的 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)用作空穴传输层。

[0207] 应用实施例 5

[0208] 与应用实施例 4 相同,不同的是代替化合物 A-11 将 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)用作主体。

[0209] 应用实施例 6

[0210] 与应用实施例 4 相同,不同的是代替化合物 A-11 将 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD)用作电子阻挡层。

[0211] 对比应用实施例 1

[0212] 有机堆叠体由 ITO 表面开始依次由如下构成: **600Å** 作为空穴传输层的 4,4'-二[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯(α -NPD), 其以 10 : 1 蒸发速率比与 4F-TCNQ 共蒸发, 然后是 **100Å** 作为电子阻挡层的 α -NPD。发光层由 **200Å** 作为掺杂有 10% 红色发光体-二(2-甲基二苯并[f,h]喹啉)(乙酰丙酮酸)铱(III)的主体的 α -NPD, 然后是 **100Å** 作为空穴阻挡层的 BAlq(二(2-甲基-8-喹啉根合)-4-(苯基苯酚根合)铝(III)和 **600Å** 由掺杂有 6% Cs 的 BPhen(4,7-二苯基-1,10-菲咯啉)构成的电子传输材料构成。

[0213] 对如上所述制备的器件测量的发光效率与起始电压(@1000cd/m²)和最大亮度一起记录于下表中:

[0214]

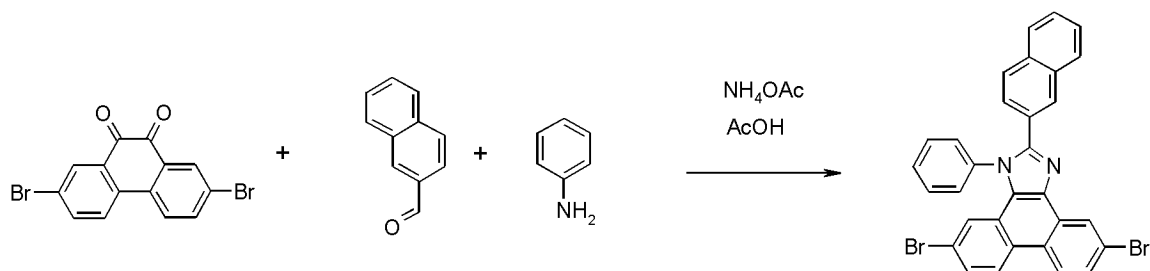
	发光效率@1000 [cd/m ²]	V@1000 [cd/m ²]	最大亮度 [cd/m ²]	T ₅₀ (4500cd/m ²) ¹⁾
应用实施例1	13	2.5	18700	1000
应用实施例2	16	2.8	23300	3300
应用实施例3	16	2.7	21700	2100
应用实施例4	12	2.5	19000	3300
应用实施例5	14	2.8	21000	5000
应用实施例6	16	2.5	20000	1100
对比应用实施例1	16	3	24500	3000

[0215] ¹⁾ 亮度为 4500cd/m² 的 OLED 器件达到其初始亮度的 50% 时的时间。

[0216] 取决于器件构造,本发明器件与对比应用实施例 1 的器件相比在发光效率和最大亮度相当下具有更低的起始电压并且可以显示优异的寿命。

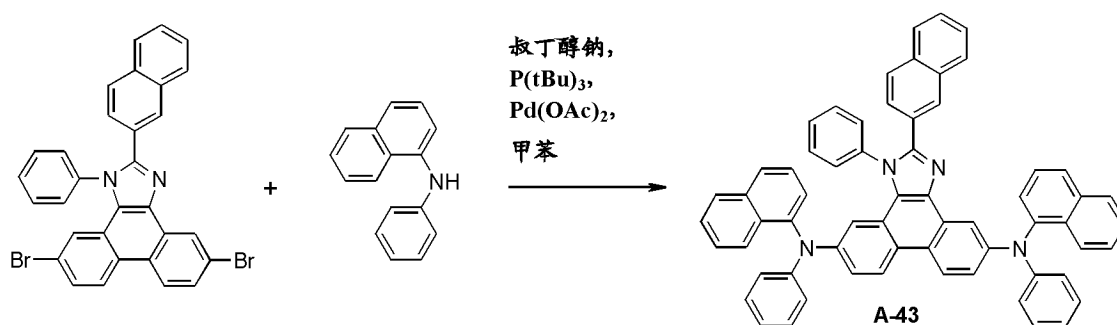
[0217] 实施例 4

[0218]



[0219] a) 在氮气下使 5.0g (13.6mmol) 2,7-二溴菲-9,10-二酮、2.35g (15.0mmol) 2-萘甲醛、2.54g (27.3mmol) 苯胺和 3.16g (41.0mmol) 乙酸铵在 80ml 冰醋酸中回流 18 小时。将产物滤出,用冰醋酸、水、碳酸氢钠溶液和水洗涤,然后在乙醚中熬煮。

[0220]

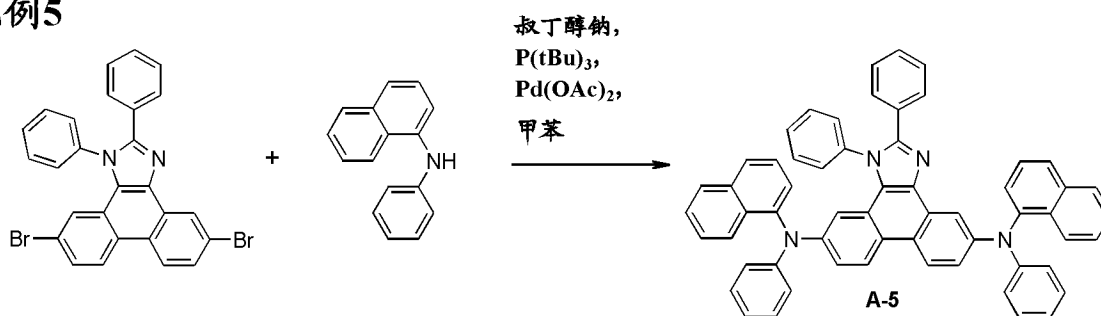


[0221] b) 将 1.75g (18.3mmol) 叔丁醇钠加入 4.80g (17.3mmol) 在 100ml 甲苯中的实施例 4a 的产物中。加入 3.82g (17.4mmol) N-苯基-1-萘胺。将反应混合物用氩气脱气。加入 93mg (0.42mmol) 乙酸钯 (II)。将反应混合物用氩气脱气。加入 170mg (83mmol) 三叔丁基膦。将反应混合物用氩气脱气。在 90℃ 和氩气下将反应混合物搅拌 21 小时并在硅胶上用甲苯过滤。真空除去溶剂并将产物在乙醚中熬煮。使用甲苯/环己烷 1/1 并随后使用甲苯/环己烷 7/3 在硅胶上柱层析得到化合物 A-43 (收率: 51%)。

[0222] ^1H NMR (300MHz, THF- d_8 , ppm): δ = 8.52 (d, J = 2.4Hz, 1H), 8.49 (d, J = 9.3Hz, 1H), 8.42 (d, J = 9.1Hz, 1H), 8.42 (d, J = 9.1Hz, 1H), 8.06 (d, J = 8.5Hz, 1H), 6.87-7.95 (m, 36H), 6.74 (d, J = 2.3Hz, 1H)。

[0223]

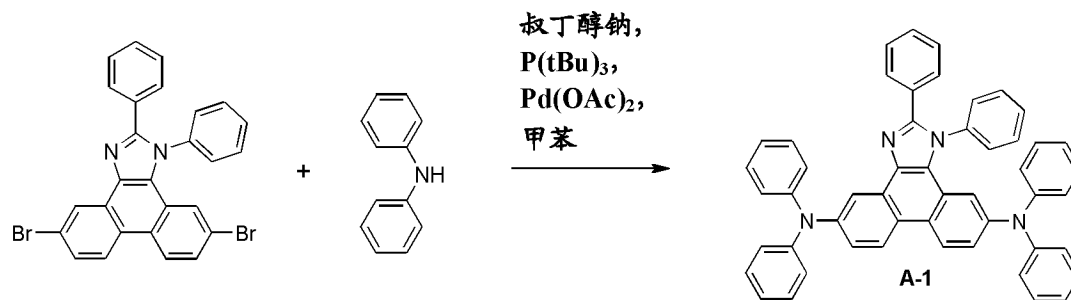
实施例5



[0224] 类似于实施例 1b 由实施例 3a 的产物和 N-苯基-1-萘胺制备化合物 A-5。熔点: 290 °C。 ^1H NMR (300MHz, THF- d_8 , ppm): δ = 8.45-8.48 (m, 2H), 8.41 (d, J = 9.1Hz, 1H), 8.05 (d, J = 8.5Hz, 1H), 7.91 (t, J = 8.8Hz, 2H), 7.76-7.81 (m, 2H), 7.70 (d, J = 8.5Hz, 1H), 7.05-7.53 (m, 23H), 6.85-6.94 (m, 7H), 6.68 (d, J = 2.4Hz, 1H)。

[0225] 实施例 6

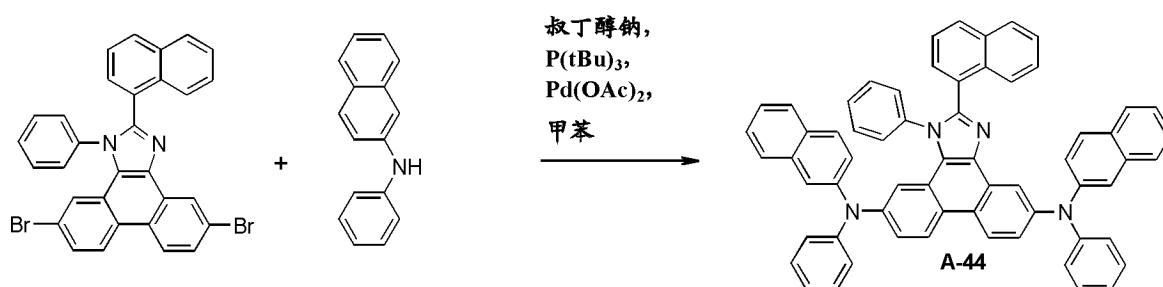
[0226]



[0227] 类似于实施例 1b 由实施例 3a 的产物和 N, N- 二苯基胺制备化合物 A-1。熔点：277℃。¹H NMR(300MHz, THF-d₈, ppm) : δ = 8.57(t, J = 9.7Hz, 2H), 8.49(d, J = 2.5Hz, 1H), 7.48-7.52(m, 2H), 7.15-7.35(m, 22H), 7.89-7.06(m, 9H)。

[0228] 实施例 6

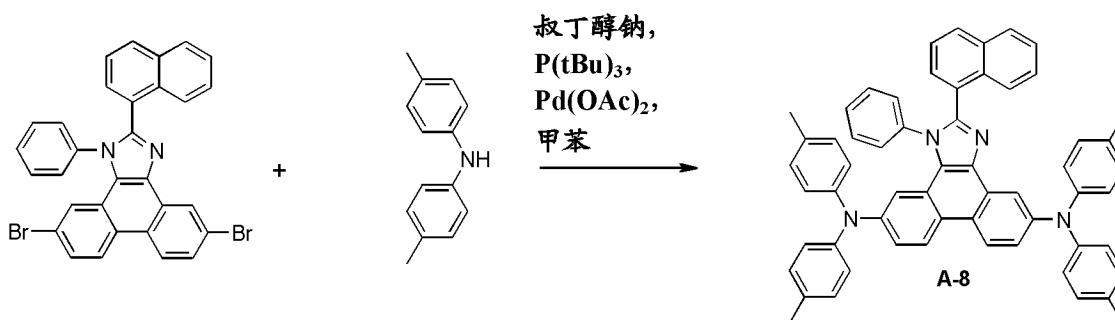
[0229]



[0230] 类似于实施例 1b 由实施例 1a 的产物和 N- 苯基-2-萘胺制备化合物 A-44。熔点：268℃。¹H NMR(300MHz, THF-d₈, ppm) : δ = 8.63(d, J = 9.2Hz, 1H), 8.59(d, J = 9.1Hz, 1H), 8.45(d, J = 2.5Hz, 1H), 6.88-7.96(m, 35H), 6.47-6.56(m, 4H), 7.77-7.82(m, 2H), 6.80-7.45(m, 40H)。

[0231] 实施例 7

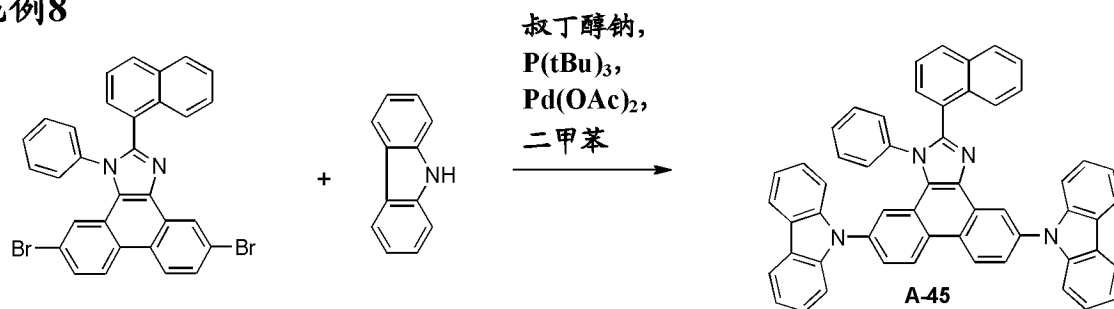
[0232]



[0233] 类似于实施例 1b 由实施例 1a 的产物和 N, N- 二 (4- 甲基苯基) 胺制备化合物 A-8。熔点：286℃。¹H NMR(300MHz, THF-d₈, ppm) : δ = 8.54(d, J = 9.2Hz, 1H), 8.50(d, J = 9.2Hz, 1H), 8.36(d, J = 2.5Hz, 1H), 7.94-7.97(m, 1H), 7.94-7.97(m, 2H), 7.77-7.82(m, 2H), 6.80-7.45(m, 40H)。

[0234]

实施例8



[0235] 类似于实施例 1b 由实施例 1a 的产物和吡啶开始制备化合物 A-45。将二甲苯用作该反应的溶剂。熔点: 286°C。¹H NMR (300MHz, THF-d₈, ppm): δ = 9.18 (d, J = 2.2Hz, 1H), 9.09 (d, J = 9.1Hz, 1H), 9.04 (d, J = 9.0Hz, 1H), 8.20 (d, J = 7.7Hz, 2H), 8.14 (d, J = 7.07Hz, 2H), 7.05–8.06 (m, 27H)。

[0236] 应用实施例 7

[0237] 有机堆叠体由 ITO 表面开始依次由如下构成: **600Å** 作为空穴传输层的化合物 NPd, 其以 10 : 1 蒸发速率比与 4F-TCNQ 共蒸发, 然后是 **100Å** 作为电子阻挡层的化合物 A-44。发光层由 **200Å** 作为掺杂有 10% 红色发光体 - 二 (2- 甲基二苯并 [f, h] 喹啉) (乙酰丙酮酸) 铱 (III) 的主体的 4,4'-二 [N-(1- 萘基)-N- 苯基氨基] 联苯 (α-NPD), 然后是 **100Å** 作为空穴阻挡层的 BA1q (二 (2- 甲基 -8- 喹啉根合) -4- (苯基苯酚根合) 铝 (III) 和 **600Å** 由掺杂有 6% Cs 的 BPhen (4,7- 二苯基 -1,10- 菲咯啉) 构成的电子传输材料构成。

[0238] 对比应用实施例 2

[0239] 有机堆叠体由 ITO 表面开始依次由如下构成: **600Å** 作为空穴传输层的 4,4'-二 [N-(1- 萘基)-N- 苯基氨基] 联苯 (α-NPD), 其以 10 : 1 蒸发速率比与 4F-TCNQ 共蒸发, 然后是 **100Å** 作为电子阻挡层的 α-NPD。发光层由 **200Å** 作为掺杂有 10% 红色发光体 - 二 (2- 甲基二苯并 [f, h] 喹啉) (乙酰丙酮酸) 铱 (III) 的主体的 α-NPD, 然后是 **100Å** 作为空穴阻挡层的 BA1q (二 (2- 甲基 -8- 喹啉根合) -4- (苯基苯酚根合) 铝 (III) 和 **600Å** 由掺杂有 6% Cs 的 BPhen (4,7- 二苯基 -1,10- 菲咯啉) 构成的电子传输材料构成。

[0240] 应用实施例 8

[0241] 与对比实施例 1 相同, 不同的是代替以 10 : 1 蒸发速率比与 4F-TCNQ 共蒸发的 4,4'-二 [N-(1- 萘基)-N- 苯基氨基] 联苯 (α-NPD) 将以 10 : 1 蒸发速率比与 4F-TCNQ 共蒸发的化合物 A-44 用作空穴传输层。

[0242] 应用实施例 9

[0243] 有机堆叠体由 ITO 表面开始依次由如下构成: **600Å** 作为空穴传输层的化合物 NPd, 其以 10 : 1 蒸发速率比与 4F-TCNQ 共蒸发, 然后是 **100Å** 作为电子阻挡层的化合物 A-2。发光层由 **200Å** 作为掺杂有 10% 红色发光体 - 二 (2- 甲基二苯并 [f, h] 喹啉) (乙酰丙酮酸) 铱 (III) 的主体的 4,4'-二 [N-(1- 萘基)-N- 苯基氨基] 联苯 (α-NPD), 然后是 **100Å** 作为空穴阻挡层的 BA1q (二 (2- 甲基 -8- 喹啉根合) -4- (苯基苯酚根合) 铝 (III) 和 **600Å** 由掺杂有 6% Cs 的 BPhen (4,7- 二苯基 -1,10- 菲咯啉) 构成的电子传输材料构成。

[0244] 对如上所述制备的器件测量的发光效率与起始电压 (@1000cd/m²) 和最大亮度一

起记录于下表中：

[0245]

	发光效率@1000 [cd/m ²]	V@1000 [cd/m ²]	最大亮度 [cd/m ²]	T ₅₀ (4500cd/m ²) ¹⁾
应用实施例7	15.1	3.3	20200	1800
应用实施例8	15.1	2.6	21000	780
应用实施例9	15.2	3.1	23600	2100
对比应用实施例2	15.6	2.7	21900	840

[0246] 1) 亮度为 4500cd/m² 的 OLED 器件达到其初始亮度的 50%时的时间。

[0247] 取决于器件构造,本发明器件与对比应用实施例 2 的器件相比在发光效率和最大亮度相当下具有更低的起始电压或者可以显示优异的寿命。

专利名称(译)	用作场致发光器件的空穴传输材料的菲并唑化合物		
公开(公告)号	CN102482574A	公开(公告)日	2012-05-30
申请号	CN201080036475.6	申请日	2010-06-11
[标]申请(专利权)人(译)	巴斯夫欧洲公司		
申请(专利权)人(译)	巴斯夫欧洲公司		
当前申请(专利权)人(译)	巴斯夫欧洲公司		
[标]发明人	C席尔德克内希特 C伦纳茨 渡部惣一 G瓦根布拉斯特 P穆尔 T舍费尔 N舍博塔莱瓦 A里奇 K巴顿		
发明人	C·席尔德克内希特 C·伦纳茨 渡部惣一 G·瓦根布拉斯特 P·穆尔 T·舍费尔 N·舍博塔莱瓦 A·里奇 K·巴顿		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/22 C07D235/02 C07D403/14 C07D235/18		
CPC分类号	H01L51/5096 H01L51/0072 C07D235/02 H01L51/0061 H01L51/5048 H01L51/5052 C07D403/14 H01L51/0081 H01L51/5056 Y10S428/917 C09K11/06 H05B33/22		
代理人(译)	刘金辉		
优先权	2009163085 2009-06-18 EP		
其他公开文献	CN102482574B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及包含式(I)化合物作为传输/注入和/或电子阻挡层的组分的场致发光器件。式(I)化合物可以单独或者与掺杂剂组合用于提供具有改进效率、驱动电压和/或寿命的场致发光器件。

