



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101542770 B

(45) 授权公告日 2012.05.30

(21) 申请号 200780042972.5

H01L 51/54 (2006.01)

(22) 申请日 2007.09.13

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

06121077.9 2006.09.21 EP

07111816.0 2007.07.05 EP

US 2006/0051615 A1, 2006.03.09, 全文.

CN 1505178 A, 2004.06.16, 全文.

US 2005/0260447 A1, 2005.11.24, 全文.

US 2005/0260448 A1, 2005.11.24, 全文.

WO 2005/019373 A3, 2005.03.03, 全文.

PETER ERK ET AL. Efficient Deep Blue

Triplet Emitters for OLEDs. 2006 SID

INTERNATIONAL SYMPOSIUM, SOCIETY FOR

INFORMATION DISPLAY, LO, XXXVII. 2006, XXXVII 131-133.

GOUSHI KENICHI ET AL. Triplet

exciton confinement and unconfinement

by adjacent hole-transport layers.

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, AMERICAN

INSTITUTE OF PHYSICS, NEW YORK 95

12. 2004, 95(12), 7798-7802.

MING-HAN TSAI ET AL. Highly Efficient

Organic Blue Electrophorescent

Devices as the Host Material. ADVANCED

MATERIALS 18. 2006, 181216-1220.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2009.05.20

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/EP2007/059648 2007.09.13

(87) PCT 申请的公布数据

W02008/034758 DE 2008.03.27

(73) 专利权人 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 E·福克斯

N·兰格尔 K·卡勒 C·伦纳茨

O·莫尔特 G·瓦根布拉斯特

J·鲁道夫

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

H01L 51/52 (2006.01)

审查员 张念国

权利要求书 3 页 说明书 32 页

(54) 发明名称

具有延长寿命的 OLED 显示器

烷基硫茚 S-氧化物和二甲硅烷基硫茚 S, S-二氧化物的化合物。

(57) 摘要

本发明涉及一种具有包含至少一种空穴导电材料 CA 和至少一种磷光发射体 CB 的发光层 C 的有机发光二极管, 包含至少一种碳烯配合物与至少一种空穴导电材料或与至少一种磷光发射体的混合物以及包含至少一种空穴导电材料与至少一种磷光发射体的混合物作为 OLED 中发光层在延长发光层寿命中的用途。本发明有机发光二极管在有机发光二极管的至少一个层, 优选空穴阻断层和/或电子阻断层和/或发光层 C 中, 除了空穴导电材料 CA 和发射体 CB 外还可以具有至少一种选自二甲硅烷基呋唑、二甲硅烷基氧茚、二甲硅烷基硫茚、二甲硅烷基二苯并磷杂环戊二烯、二甲硅

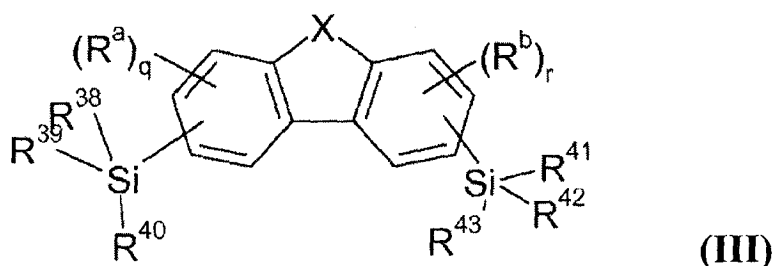
1. 一种有机发光二极管,其包含:

- i) 阳极 A;
- ii) 由至少一种空穴导电材料形成的空穴导电层 B;
- iii) 发光层 C;
- iv) 电子导电层 D;
- v) 阴极 E;

其中层 A、B、C、D 和 E 以上述顺序排列并且可将一个或多个其他层排列于层 A 与 B、B 与 C、C 与 D 和 / 或 D 与 E 之间,其中所述发光层 C 包含至少一种空穴导电材料 CA 和至少一种磷光发射体 CB,

其中由至少一种空穴阻断剂材料和 / 或激子阻断剂材料形成的空穴阻断层存在于所述发光层 C 和与所述发光层 C 直接接触的所述电子导电层 D 之间,

其中至少一种如下通式 III 的化合物作为空穴阻断剂材料和 / 或激子阻断剂材料存在于空穴阻断层中:

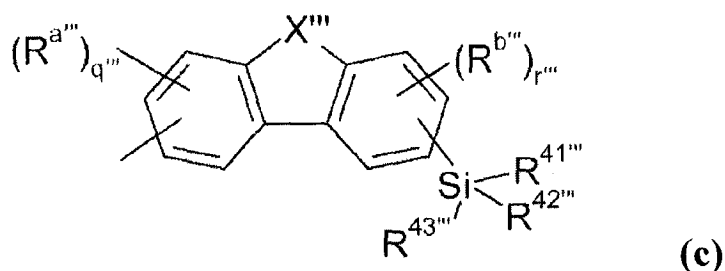


其中:

X 为 NR^{37} 、S、O、 PR^{37} 、 SO_2 或 SO;

R^{37} 为取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳基或具有 5-30 个环原子的取代或未取代的杂芳基;

R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 各自独立地为取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基或取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳基或如下通式 (c) 的结构:



R^a 、 R^b 各自独立地为取代或未取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基,取代或未取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳基,具有 5-30 个环原子的取代或未取代的杂芳基或选自下列的具有给体或受体作用的取代基:
 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷氧基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷硫基、 $\text{C}_6\text{-C}_{30}$ 芳硫基、 $\text{SiR}^{34}\text{R}^{35}\text{R}^{36}$ 、卤素基团、卤代 $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 烷基、 $-\text{CO}(\text{R}^{34})$ 、 $-\text{C}=\text{O}(\text{SR}^{34})$ 、 $-\text{C}=\text{O}(\text{OR}^{34})$ 、 $-\text{OC}=\text{O}(\text{R}^{34})$ 、 $-\text{SC}=\text{O}(\text{R}^{34})$ 、 $-\text{NR}^{34}\text{R}^{35}$ 、OH、拟卤素基团、 $-\text{C}=\text{O}(\text{NR}^{34})$ 、 $-\text{NR}^{34}\text{C}=\text{O}(\text{R}^{35})$ 、 $-\text{P}(\text{O})(\text{OR}^{34})_2$ 、 $-\text{OP}(\text{O})(\text{OR}^{34})_2$ 、 $-\text{PR}^{34}\text{R}^{35}$ 、 $-\text{P}(\text{O})\text{R}^{34}_2$ 、 $-\text{OS}(\text{O})_2\text{OR}^{34}$ 、 $-\text{S}(\text{O})\text{R}^{34}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{OR}^{34}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{R}^{34}$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2\text{NR}^{34}\text{R}^{35}$ 、 NO_2 、 $-\text{OB}(\text{OR}^{34})_2$ 、 $-\text{C}=\text{NR}^{34}\text{R}^{35}$ 、硼烷基团、锡烷基团、胍基、脲基、脞基、亚硝基、重氮基、乙烯基、亚砷亚胺、铝烷、锆烷、环硼

氧烷和环硼氮烷；

R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基；

q 、 r 各自独立地为 0、1、2 或 3；其中在 q 或 r 为 0 的情况下，芳基的可取代位置均被氢取代，

其中式 (c) 基团中的基团和指数 X' 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^a 、 R^b 、 q' 和 r' 各自独立地如对通式 III 化合物的基团和指数 X 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^a 、 R^b 、 q 和 r 所定义。

2. 根据权利要求 1 的有机发光二极管，其中所述空穴导电层 B 的至少一种空穴导电材料的 HOMO 与所述发光层 C 中存在的至少一种空穴导电材料 CA 的 HOMO 具有 $\leq 1\text{eV}$ 的阳极 A 功函间距。

3. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光二极管，其中所述空穴导电层 B 的至少一种空穴导电材料和所述发光层 C 的至少一种空穴导电材料 CA 的带隙大于磷光发射体 CB 的带隙。

4. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光二极管，其中所述发光层中磷光发射体 CB 的带隙 $\geq 2.5\text{eV}$ 。

5. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光二极管，其中所述至少一种磷光发射体 CB 包含至少一种选自 CAS 版元素周期表第 IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII、镧系和 IIIA 族的元素。

6. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光二极管，其中所述至少一种磷光发射体为碳烯配合物。

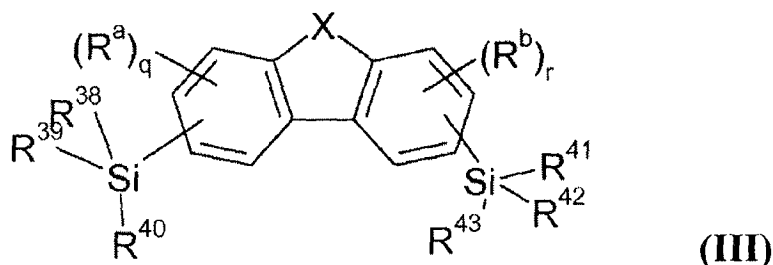
7. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光二极管，其中所述空穴导电层 B 的至少一种空穴导电材料和 / 或所述发光层 C 的至少一种空穴导电材料 CA 包含碳烯配合物，其中层 B 和 C 中空穴导电材料的碳烯配合物可相同或不同并且用作空穴导电材料的碳烯配合物的带隙大于至少一种磷光发射体 CB 的带隙。

8. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光二极管，其中由至少一种电子阻断剂材料和 / 或激子阻断剂材料形成的电子阻断层存在于所述空穴导电层 B 和所述发光层 C 之间。

9. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光二极管，其中至少一种式 III 化合物作为电子阻断剂材料和 / 或激子阻断剂材料存在于电子阻断层中。

10. 根据权利要求 1 或 2 的有机发光二极管，其中所用空穴导电材料 CA 为至少一种其中 X 为 NR^1 或 PR^1 的式 III 化合物。

11. 下式 III 化合物作为空穴阻断剂材料和 / 或激子阻断剂材料在有机发光二极管的空穴阻断层中的用途：



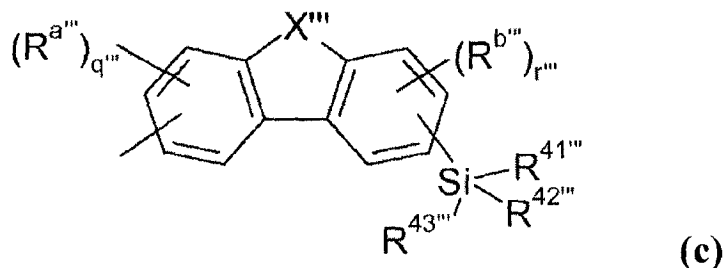
其中：

X 为 NR^{37} 、 S 、 O 、 PR^{37} 、 SO_2 或 SO ；

R^{37} 为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或具有 5-30 个环原子

的取代或未取代的杂芳基；

R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或如下通式 (c) 的结构：



R^a 、 R^b 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基，取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基，具有 5-30 个环原子的取代或未取代的杂芳基或选自下列的具有给体或受体作用的取代基：
 C_1 - C_{20} 烷氧基、 C_6 - C_{30} 芳氧基、 C_1 - C_{20} 烷硫基、 C_6 - C_{30} 芳硫基、 $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ 、卤素基团、卤代 C_1 - C_{20} 烷基、 $-CO(R^{34})$ 、 $-C=O(SR^{34})$ 、 $-C=O(OR^{34})$ 、 $-OC=O(R^{34})$ 、 $-SC=O(R^{34})$ 、 $-NR^{34}R^{35}$ 、 OH 、拟卤素基团、 $-C=O(NR^{34})$ 、 $-NR^{34}C=O(R^{35})$ 、 $-P(O)(OR^{34})_2$ 、 $-OP(O)(OR^{34})_2$ 、 $-PR^{34}R^{35}$ 、 $-P(O)R^{34}_2$ 、 $-OS(O)_2OR^{34}$ 、 $-S(O)R^{34}$ 、 $-S(O)_2OR^{34}$ 、 $-S(O)_2R^{34}$ 、 $-S(O)_2NR^{34}R^{35}$ 、 NO_2 、 $-OB(OR^{34})_2$ 、 $-C=NR^{34}R^{35}$ 、硼烷基团、锡烷基团、胍基、脞基、脞基、亚硝基、重氮基、乙烯基、亚砷亚胺、铝烷、锆烷、环硼氧烷和环硼氮烷；

R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基；

q 、 r 各自独立地为 0、1、2 或 3；其中在 q 或 r 为 0 的情况下，芳基的可取代位置均被氢取代，

其中式 (c) 基团中的基团和指数 X''' 、 $R^{41'''}$ 、 $R^{42'''}$ 、 $R^{43'''}$ 、 $R^{a'''}$ 、 $R^{b'''}$ 、 q''' 和 r''' 各自独立地如通式 III 化合物的基团和指数 X 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^a 、 R^b 、 q 和 r 所定义，

其中所述有机发光二极管包含：

- i) 阳极 A；
- ii) 由至少一种空穴导电材料形成的空穴导电层 B；
- iii) 发光层 C；
- iv) 电子导电层 D；
- v) 阴极 E；

其中层 A、B、C、D 和 E 以上述顺序排列并且可将一个或多个其他层排列于层 A 与 B、B 与 C、C 与 D 和 / 或 D 与 E 之间，其中所述发光层 C 包含至少一种空穴导电材料 CA 和至少一种磷光发射体 CB。

具有延长寿命的 OLED 显示器

[0001] 本发明涉及一种具有包含至少一种空穴导电材料 CA 和至少一种磷光发射体 CB 的发光层 C 的有机发光二极管, 包含至少一种碳烯配合物与至少一种空穴导电材料或与至少一种磷光发射体的混合物以及包含至少一种空穴导电材料与至少一种磷光发射体的混合物作为 OLED 中发光层在延长发光层寿命中的用途。本发明有机发光二极管在有机发光二极管的至少一个层, 优选空穴阻断层和 / 或电子阻断层和 / 或发光层 C 中, 除了空穴导电材料 CA 和发射体 CB 外还可以具有至少一种选自二甲硅烷基咔唑、二甲硅烷基氧芴、二甲硅烷基硫芴、二甲硅烷基二苯并磷杂环戊二烯、二甲硅烷基硫芴 S- 氧化物和二甲硅烷基硫芴 S- 二氧化物的化合物。

[0002] 有机发光二极管 (OLED) 利用了材料在受到电流激发时发光的特性。OLED 作为用于生产平板显示单元的阴极射线管和液晶显示器的替代品尤其受到关注。包含 OLED 的器件由于非常紧凑的设计和固有的低功耗而尤其适合于移动应用如用于移动电话、便携式电脑等。

[0003] OLED 作用方式的基本原理和合适的 OLED 构造 (层) 对本领域熟练技术人员已知并且例如描述于 WO 2005/113704 中, 在此引用该文献。除了荧光材料 (荧光发射体) 外, 所用发光材料 (发射体) 还可以为磷光材料 (磷光发射体)。磷光发射体通常为有机金属配合物, 其与显示出单线态发射的荧光发射体相比而显示出三线态发射 (M. A. Baldow 等, Appl. Phys. Lett. 1999, 75, 4-6)。因为量子力学原因, 当使用磷光发射体时, 至多四倍量子效率、能量效率和功率系数是可能的。为了实现有机金属磷光发射体在实践中的使用优点, 必需提供使用寿命长、对热应力稳定性高及使用电压和操作电压低的磷光发射体和器件组件。

[0004] 为了满足上述要求, 在现有技术中已提出许多磷光发射体和器件组件。

[0005] 例如, WO 2005/019373 涉及将包含至少一种碳烯配体的不带电荷的过渡金属配合物首次用于 OLED 中。根据 WO 2005/019373, 这些过渡金属配合物可用于 OLED 的任何层中并且可改变配体结构或中心金属以调节过渡金属配合物的所需性能。例如, 可将过渡金属配合物用于 OLED 的电子阻断层、激子阻断层、空穴阻断层或发光层中, 优选将过渡金属配合物用作 OLED 中的发射体分子。

[0006] WO 2005/113704 涉及具有碳烯配体的发光化合物。WO 2005/113704 描述了具有各种碳烯配体的许多过渡金属配合物, 优选将过渡金属配合物用作磷光材料, 更优选用作掺杂剂物质。

[0007] US 5,668,438 公开了一种由阴极、电子传输层、空穴传输层和阳极形成的有机发光二极管, 其中电子传输层和空穴传输层的选择应确保发光发生在有机发光二极管的空穴传输层。在 US 5,668,438 的一个实施方案中, 用荧光材料掺杂空穴传输层。US 5,668,438 没有提及磷光材料的使用。根据 US 5,668,438 的有机发光二极管的显著之处特别在于相比于常规有机发光二极管的改进效率。US 5,668,438 例如提及了典型带隙为 2.50eV 的绿色荧光空穴传输材料的使用, 将其与典型带隙为 2.75eV 的蓝色荧光电子传输材料一起使用。

[0008] DE-A 10355380 涉及包含至少一种基质材料和至少一种发射材料的材料混合物，其中所述基质材料具有某种结构单元 $L = X$ 和 / 或 $M = X$ ，其中基团 X 具有至少一个非键合电子对，基团 L 为 P 、 As 、 Sb 或 Bi ，基团 M 为 S 、 Se 或 Te 以及所述发射材料能够发射并且为在合适激发情况下发光且包含至少一种原子序数 > 20 的元素的化合物。可将所述混合物用于电子元件，尤其是 OLED 中并根据 DE-A 103 55 380 导致效率改进以及寿命大大增加。已提出根据 DE-A 103 55 380 的混合物可以使 OLED 的层结构显著简化，因为既不需要使用分开的空穴阻断层也不需要使用分开的电子传输层和 / 或电子注入层。根据实施例，使用具有作为主体材料的已用作为发射体的 $Ir(PPy)_3$ 掺杂的双 (9,9-螺环二芴-2-基) 苯基氧化膦的 OLED 并且所述 OLED 显示出绿色发射。

[0009] 仍存在对其特征不仅为良好效率及低使用电压和操作电压，还为特别长的使用寿命的有机发光二极管的需要。特别是高度需要发蓝光 OLED。

[0010] 因此，本发明目的为提供有机发光二极管 (OLED) 及可用于有机发光二极管的发射体层的材料，其特征特别为使用寿命长并优选在电磁波谱蓝色区域发光。

[0011] 该目的通过一种有机发光二极管 (OLED) 实现，其包含：

[0012] i) 阳极 A；

[0013] ii) 由至少一种空穴导电材料形成的空穴导电层 B；

[0014] iii) 发光层 C；

[0015] iv) 电子导电层 D；

[0016] v) 阴极 E；

[0017] 其中层 A、B、C、D 和 E 以上述顺序排列并且可将一个或多个其他层施加于层 A 与 B、B 与 C、C 与 D 和 / 或 D 与 E 之间。

[0018] 在本发明有机发光二极管 (OLED) 中，发光层包含至少一种空穴导电材料 CA 和至少一种磷光发射体 CB。

[0019] 已惊奇地发现包含至少一种空穴导电材料 CA 和至少一种磷光发射体 CB 的 OLED 发光层的寿命与不含空穴导电材料的发光层相比可延长高达 100 倍。

[0020] 阳极 A

[0021] 用于阳极 A 的阳极材料可为本领域熟练技术人员已知的所有阳极材料。合适的阳极材料例如为包含金属、不同金属的混合物、金属合金、金属氧化物或不同金属氧化物的混合物的材料。或者，阳极可以为导电聚合物。合适的金属例如为元素周期表 (CAS 版) 第 IB、IIB、IVB、VB、VIB、VIII、IVA 和 IVB 族的金属。当阳极应透明时，通常使用元素周期表 (CAS 版) 第 IIB、IIIA 和 IVA 族的混合金属氧化物，尤其是特别优选的氧化铟锡 (ITO)。阳极 A 同样可以包含有机材料如聚苯胺，例如描述于 Nature, 第 357 卷, 第 477-479 页 (1992 年 6 月 11 日) 中。为了能够发射在发光层形成的光，至少阳极或阴极应至少部分透明。

[0022] 空穴导电层 B 和发光层 C

[0023] 空穴导电材料 B 和 CA

[0024] 空穴导电层 B 由至少一种空穴导电材料形成。根据本发明，发光层 C 除至少一种磷光发射体 CB 外还包含至少一种空穴导电材料 CA。发光层 C 与空穴导电层 B 中的空穴导电材料可以相同或不同。

[0025] 空穴导电层 B 的至少一种空穴导电材料的 HOMO 与发光层 C 的至少一种空穴导电

材料 CA 的 HOMO 优选具有 $\leq 1\text{eV}$, 优选约 $\leq 0.5\text{eV}$ 的阳极功函间距。例如, 当所用阳极材料为功函为约 5eV 的 ITO 时, 用于层 B 中的空穴导电材料及用于层 C 中的空穴导电材料 CA 优选为其 HOMO 为 $\leq 6\text{eV}$, 优选 $5\text{--}6\text{eV}$ 的材料。

[0026] 用于层 C 和 B 中的空穴导电材料可以为本领域熟练技术人员已知的所有合适的空穴导电材料。空穴导电层 B 和发光层 C 的至少一种空穴导电材料的带隙均优选大于用于发光层 C 中的至少一种磷光发射体 CB 的带隙。在本发明另一实施方案中, 空穴导电层 B 的带隙同样可以等于或小于用于发光层 C 中的至少一种磷光发射体 CB 的带隙。

[0027] 就本申请而言, 带隙应理解为指三线态能量。

[0028] 典型的空穴导电材料例如公开于 Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology (化学技术百科全书), 第 4 版, 第 18 卷, 第 837–860 页, 1996 中。可将空穴传输分子和聚合物用作空穴导电材料。常用的空穴导电材料选自 4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯基氨基]联苯 (α -NPD)、N,N'-二苯基-N,N'-双(3-甲基苯基)-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺 (TPD)、1,1-双[(二-4-甲基苯基氨基)-(3,3'-二甲基)联苯基]-4,4'-二胺 (ETPD)、四(3-甲基苯基)-N,N,N',N'-2,5-苯二胺 (PDA)、 α -苯基-N,N-二苯基氨基苯乙烯 (TPF)、对-(二乙基氨基)-苯甲醛二苯基脒 (DEH)、三苯胺 (TPA)、双[4-(N,N-二乙基氨基)-2-甲基苯基](4-甲基苯基)甲烷 (MPMP)、1-苯基-3-[对-(二乙基氨基)苯乙烯基]-5-[对-(二乙基氨基苯基)]吡啶啉 (PPR 或 DEASP)、1,2-反-双(9H-咔唑-9-基)环丁烷 (DCZB)、N,N,N',N'-四(4-甲基苯基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺 (TTB)、4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺 (TDTA) 和卟啉化合物以及酞菁如铜酞菁。常用的空穴传输聚合物选自聚乙烯基咔唑、(苯基甲基)聚硅烷、PEDOT (聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)), 优选 PSS (聚苯乙烯磺酸盐) 掺杂的 PEDOT 和聚苯胺。同样可以通过将空穴传输分子掺杂到聚合物如聚苯乙烯和聚碳酸酯中来获得空穴传输聚合物。合适的空穴传输分子为上文已提及的分子。

[0029] 如上所述, 层 B 的至少一种空穴导电材料和层 C 的至少一种空穴导电材料 CA 的带隙优选大于至少一种磷光发射体 CB 的带隙。在本发明另一实施方案中, 空穴导电层 B 的带隙同样可以等于或小于用于发光层 C 中的至少一种磷光发射体 CB 的带隙。

[0030] 除了上述常规空穴导电材料外, 层 B 和层 C 的合适空穴导电材料例如额外地为过渡金属配合物并且常用作发射体材料的材料也适合。例如, 当磷光发射体的带隙大于用于层 C 中的磷光发射体 CB 的带隙时, 可将其用作层 B 和 C 中的空穴导电材料。归入上述材料组的合适空穴导电材料例如为下文就磷光发射体提及的过渡金属配合物, 只要它们满足与所用磷光发射体有关的上述条件。

[0031] 此外, 除了上述空穴导电材料外, 在本发明又一实施方案中, 下文提及的通式 (III) 的二甲硅烷基咔唑和二甲硅烷基二苯并磷杂环戊二烯 ($X = \text{NR}^{37}$ 或 PR^{37}) 也适合作为层 B 的空穴导电材料或发光层 C 中的组分 CA。

[0032] 本申请中提及的带隙和用于本发明 OLED 中的材料的 HOMO 和 LUMO 能量可通过不同方法如通过溶液电化学法如循环伏安法或通过紫外光电子能谱 (UPS) 测定。还可以由电化学测定的 HOMO 和通过吸收光谱在光学上测定的能带间距计算特定材料的 LUMO 位置。本申请就 HOMO 和 LUMO 位置所引用的数据及本发明 OLED 中所用材料的能带间距借助 UPS 对呈其固体形式的纯物质测定。UPS 为本领域熟练技术人员已知的方法并且基于 UPS 结果来

测定 HOMO 和 LUMO 位置及能带对本领域熟练技术人员是已知的。

[0033] 磷光发射体 CB

[0034] 发光层中合适的磷光发射体 CB 原则上为本领域熟练技术人员已知的所有磷光发射体。根据本发明, 优选将带隙为 $\geq 2.5\text{eV}$, 优选 $2.5\text{--}3.4\text{eV}$, 更优选 $2.6\text{--}3.2\text{eV}$, 最优选 $2.8\text{--}3.2\text{eV}$ 的磷光发射体 CB 用于发光层 C 中。因此非常特别优选发蓝光的磷光发射体。如上所述, 层 B 和 C 中使用的空穴导电材料的带隙优选大于磷光发射体的带隙。可优选以简单方式使用磷光发射体的上述带隙值来确定层 B 和层 C 的空穴导电材料的带隙。

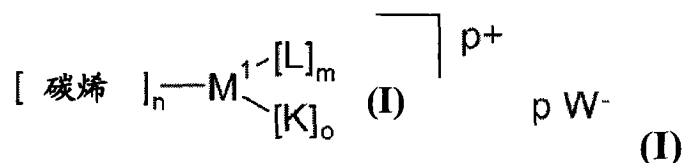
[0035] 在本发明 OLED 中, 优选使用具有至少一种选自元素周期表 (CAS 版) 第 IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIIIB、镧系和 IIIA 族的元素的磷光发射体 CB。所述磷光发射体优选具有至少一种选自元素周期表 (CAS 版) 第 IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII 族的元素, Cu 和 Eu。所述磷光发射体甚至更优选具有至少一种选自第 IB、VIB、VIIB、VIII 族的元素和 Eu, 其中至少一种元素优选选自 Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Fe、Nb、Pd、Pt、Cu、Ag、Au 和 Eu; 所述至少一种元素甚至更优选选自 Os、Rh、Ir、Ru、Pd 和 Pt, 甚至更特别优选选自 Ru、Rh、Ir 和 Pt。在又一非常特别优选的实施方案中, 所述磷光发射体具有至少一种选自 Ir 和 Pt 的元素。

[0036] 在一个非常特别优选的实施方案中, 层 C 中的至少一种空穴导电材料 CA 和 / 或磷光发射体 CB 为碳烯配合物。空穴导电层 B 的空穴导电材料同样可以为碳烯配合物。优选具有至少一种上述元素的碳烯配合物。当将碳烯配合物同时用作空穴导电材料和磷光发射体时, 所用碳烯配合物为不同的碳烯配合物, 其中用作空穴导电材料的碳烯配合物的带隙大于用作磷光发射体的碳烯配合物的带隙。在发光层中用作空穴导电材料 CA 的碳烯配合物与在空穴导电层 B 中用作空穴导电材料的碳烯配合物可以相同或不同。

[0037] 在一个优选实施方案中, 在发光层中优选用作磷光发射体的碳烯配合物具有 $\geq 2.5\text{eV}$, 优选 $2.5\text{--}3.4\text{eV}$, 更优选 $2.6\text{--}3.2\text{eV}$, 最优选 $2.8\text{--}3.2\text{eV}$ 的带隙。用作磷光发射体 CB 的碳烯配合物特别优选为发蓝光化合物。

[0038] 在发光层 C 中优选用作磷光发射体 CB 或在层 C 中用作空穴导电材料或在层 B 中用作空穴导电材料的碳烯配合物具有如下通式 I:

[0039]



[0040] 其中各符号按如下定义:

[0041] M^1 为选自元素周期表 (CAS 版) 第 IB、IIB、IIIB、IVB、VB、VIB、VIIB、VIII、镧系和 IIIA 族的过渡金属并且对于特定金属原子呈任何可能氧化态的金属原子; 其中优选的金属原子为上文已就磷光发射体 CB 提及的金属原子;

[0042] 碳烯 为可以不带电荷或单阴离子及单齿、二齿或三齿的碳烯配体; 所述碳烯配体还可以为双碳烯或三碳烯配体;

[0043] L 为单阴离子或双阴离子配体, 优选单阴离子配体, 所述配体可以为单齿或二齿的;

[0044] K 为不带电荷的单齿或二齿配体;

[0045] n 为碳烯配体的数量,其中 n 至少为 1,优选 1-6 并且当 $n > 1$ 时,式 I 配合物中的碳烯配体可以相同或不同;

[0046] m 为配体 L 的数量,其中 m 可以为 0 或 ≥ 1 ,优选 0-5 并且当 $m > 1$ 时,配体 L 可以相同或不同;

[0047] o 为配体 K 的数量,其中 o 可以为 0 或 ≥ 1 ,优选 0-5 并且当 $o > 1$ 时,配体 K 可以相同或不同;

[0048] p 为配合物电荷:0、1、2、3 或 4;

[0049] W^- 为一价阴离子抗衡离子;

[0050] 其中 $n+m+o$ 之和及电荷 p 取决于所用金属原子的氧化态和配位数、配合物电荷,取决于碳烯、L 和 K 配体的齿数以及取决于碳烯和 L 配体的电荷,条件是 n 至少为 1。

[0051] 在本发明一个特别优选的实施方案中,磷光发射体 CB、用于空穴导电层 B 中的空穴导电材料和用于发光层 C 中的空穴导电材料 CA 各自为通式 I 的碳烯配合物,其中用于层 B 和层 C 中的空穴导电材料的带隙大于磷光发射体 CB 的带隙。

[0052] 优选使用的合适的式 I 碳烯配合物描述于 WO 2005/019373、WO2005/113704、WO 06/018292、WO 06/056418 和欧洲申请 06112198.4、06112228.9、06116100.6 和 06116093.3 中,它们具有较早的优先权日,但在本申请优先权日时还未公布。特别优选的碳烯配合物描述于 WO05/019373 和 WO 06/056148 中。可将上述文件中提及的碳烯配合物用作空穴导电层 B 中的空穴导电材料或层 C 中的空穴导电材料 CA 和 / 或发光层 C 中的磷光发射体 CB。除了用作发光层 C 中的磷光发射体的材料外,可在层 B 或层 C 中使用的空穴导电材料也可以为碳烯配合物。用作空穴导电材料的碳烯配合物的带隙优选比用作磷光发射体 CB 的碳烯配合物大,这已在上文提及。优选使用的碳烯配合物的合适带隙同样已在上文提及。

[0053] 取决于式 I 碳烯配合物中所用金属 M^I 的配位数和所用 L、K 和碳烯配体的性质和数量,对于相同金属 M^I 以及所用 L、K 和碳烯配体的相同性质和数量而可以存在相应金属配合物的不同异构体。例如,在具有配位数 6 的金属 M^I 的配合物(即八面体配合物)如 Ir(III) 配合物情况下,当配合物具有通用组成 MA_2B_4 时,顺 / 反异构体是可能的,而当配合物具有通用组成 MA_3B_3 时,面式 / 经式异构体是可能的。在具有配位数 4 的金属 M^I 的正方平面配合物如 Pt(II) 配合物中,当配合物具有通用组成 MA_2B_2 时,顺 / 反异构体是可能的。符号 A 和 B 各自为配体的连接点并且可以存在单齿配体以及二齿配体。不对称二齿配体根据上述通用组成具有一个基团 A 和一个基团 B。

[0054] 本领域熟练技术人员知道顺 / 反和面式 / 经式异构体的含义。关于顺 / 反和面式 / 经式异构体的其他注释例如可参见 WO 05/019373。

[0055] 式 I 的金属配合物的不同异构体通常可通过本领域熟练技术人员已知的方法如通过色谱法、升华或结晶分离。

[0056] 通式 I 的碳烯配合物更优选具有选自 Ir、Os、Rh 和 Pt 的金属原子 M^I ,优选 Os(II)、Rh(III)、Ir(I)、Ir(III) 和 Pt(II)。特别优选使用 Ir,优选 Ir(III)。

[0057] 可以为单齿或二齿的合适单阴离子或双阴离子配体 L,优选单阴离子配体 L 为通常用作单齿或二齿的单阴离子或双阴离子配体的配体。

[0058] 所用配体 L 通常为非光活性配体。合适配体例如为单阴离子单齿配体如卤离子,尤其是 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ,拟卤离子,尤其是 CN^- 、 OAc^- ,经由 δ 键与过渡金属原子 M^I 键合的烷基如

CH₃、醇氧根、硫醇根、酰胺。合适的单阴离子二齿配体例如为 WO 02/15645 中提及的乙酰丙酮酸根及其衍生物以及单阴离子二齿配体和氧化物。

[0059] 合适的不带电荷的单齿或二齿配体 K 为常用作不带电荷的单齿或二齿配体的那些配体。在式 I 的过渡金属-碳烯配合物中使用的配体 K 通常为非光活性配体。合适的配体 K 例如为膦,尤其是三烷基膦如 PEt₃、PnBu₃,三芳基膦如 PPh₃;膦酸酯及其衍生物,砷酸酯及其衍生物,亚磷酸酯,CO,腈,胺,可与 M^I 形成 π -配合物的二烯如 2,4-己二烯、 η^4 -环辛二烯和 η^2 -环辛二烯(在每种情况下为 1,3 和 1,5),烯丙基,甲基烯丙基,环辛烯和降冰片二烯。此外,合适的不带电荷的二齿配体 K 为欧洲申请 06112198.4 中公开的杂环非碳烯配体。

[0060] 合适的一价阴离子抗衡离子 W⁻ 例如为卤离子,拟卤离子, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻ 或 OAc⁻, 优选 Cl⁻、Br⁻、I⁻、CN⁻、OAc⁻, 更优选 Br⁻ 或 I⁻。

[0061] 式 I 的过渡金属-碳烯配合物中碳烯配体的数量 n 至少为 1, 优选 1-6。数量 n 基于碳烯碳原子与过渡金属 M^I 的键的数量。这意味着对于例如具有两个可与过渡金属 M^I 形成键的碳烯碳原子的桥接碳烯配体而言, n = 2。当使用二齿碳烯配体时, 其中与 M^I 的键经由碳烯碳原子与非碳烯碳原子, 则 n = 1。优选这类碳烯配合物并在下文详细描述。当使用二齿碳烯配合物时, 其中与 M^I 的一个键经由碳烯碳原子并且与 M^I 的另一个键经由非碳烯碳原子, 则 n 优选为 1-3, 更优选 2 或 3, 最优选 3。

[0062] 式 I 的过渡金属-碳烯配合物中单阴离子配体 L 的数量 m 为 0-5, 优选 0-2。当 m > 1 时, 配体 L 可以相同或不同, 优选相同。

[0063] 式 I 的过渡金属-碳烯配合物中不带电荷的配体 K 的数量 o 为 0-5, 优选 0-3。当 o > 1 时, 配体 k 可以相同或不同, 优选相同。

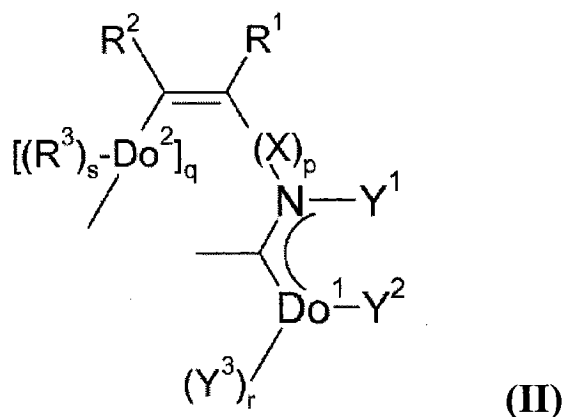
[0064] 数量 p 表示过渡金属配合物的电荷, 其可以为不带电荷的 (p = 0) 或正电荷的, p = 1、2、3 或 4, 优选 1、2、3, 更优选 1 或 2。p 更优选为 0、1 或 2; p 最优选为 0。同时, 数量 p 表示一价阴离子抗衡离子 W⁻ 的数量。

[0065] 当式 I 的过渡金属-碳烯配合物为不带电荷的金属-碳烯配合物时, p = 0。当过渡金属-碳烯配合物为正电荷时, 一价阴离子抗衡离子的数量 p 对应于过渡金属-碳烯配合物的正电荷。

[0066] 碳烯、K 和 L 配体的数量及一价阴离子抗衡离子 W⁻ 的数量, 即 n、o、m 和 p 取决于所用金属原子 M^I 的氧化态和配位数并且取决于配体的电荷和配合物的总电荷。

[0067] “碳烯”配体原则上可以为任何合适的碳烯配体, 优选在上述文献中公开的碳烯配体。碳烯配体更优选具有如下通式 II:

[0068]



[0069] 其中通式 II 的碳烯配体中的各符号按如下定义：

[0070] Do^1 为选自 C、P、N、O、S 和 Si 的给体原子，优选 P、N、O 和 S；

[0071] Do^2 为选自 C、N、P、O 和 S 的给体原子；

[0072] r 当 Do^1 为 C 或 Si 时为 2，当 Do^1 为 N 或 P 时为 1 及当 Do^1 为 O 或 S 时为 0；

[0073] s 当 Do^2 为 C 时为 2，当 Do^2 为 N 或 P 时为 1 及当 Do^2 为 O 或 S 时为 0；

[0074] X 为选自亚甲硅基、亚烷基、亚芳基、杂亚芳基、亚炔基、亚链烯基、 NR^{13} 、 PR^{14} 、 BR^{15} 、O、S、SO、 SO_2 、CO、CO-O、O-CO 和 $(CR^{16}R^{17})_w$ 的间隔基，其中一个或多个非相邻 $(CR^{16}R^{17})$ 基团可被 NR^{13} 、 PR^{14} 、 BR^{15} 、O、S、SO、 SO_2 、CO、CO-O、O-CO 代替；

[0075] w 为 2-10；

[0076] R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 各自为

[0077] H、烷基、芳基、杂芳基、链烯基、炔基；

[0078] p 为 0 或 1；

[0079] q 为 0 或 1；

[0080] Y^1 、 Y^2 各自独立地为氢或选自烷基、芳基、杂芳基、炔基和链烯基的碳基团；

[0081] 或者

[0082] Y^1 和 Y^2 一起形成位于给体原子 Do^1 和氮原子 N 之间的桥，其中

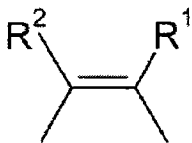
[0083] 所述桥具有至少两个原子，这些原子中至少一个为碳原子；

[0084] R^1 、 R^2 各自独立地为氢、烷基、芳基、杂芳基、炔基或链烯基，

[0085] 或者

[0086] R^1 和 R^2 一起形成具有总计 3-5 个原子的桥，其中 1-5 个原子可以为杂原子并且其余原子为碳原子，从而使得如下基团：

[0087]



[0088] 形成 5-7 元环，该环合适的话 - 除了已存在的双键外 - 可以额外具有一个双键或 - 在 6 或 7 元环的情况下额外具有两个双键，可任选被烷基或芳基和 / 或具有给体或受体作用的基团取代，可任选包含至少一个杂原子并且 5-7 元环可任选稠合一个或多个其他环；

[0089] 此外， Y^1 和 R^1 可经由桥相互键合，其中所述桥可按如下定义：亚烷基、亚芳基、杂亚

芳基、亚炔基、亚链烯基、 NR^{18} 、 PR^{19} 、 BR^{20} 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、 $\text{SiR}^{30}\text{R}^{31}$ 、 CO 、 CO-O 、 O-CO 和 $(\text{CR}^{21}\text{R}^{22})_x$ ，其中一个或多个非相邻 $(\text{CR}^{21}\text{R}^{22})$ 基团可被 NR^{18} 、 PR^{19} 、 BR^{20} 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、 $\text{SiR}^{30}\text{R}^{31}$ 、 CO 、 CO-O 、 O-CO 代替，其中

[0090] x 为 2-10；及

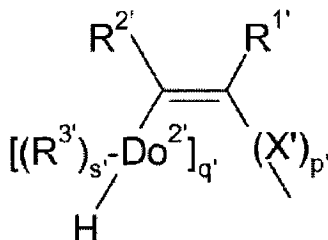
[0091] R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{30} 、 R^{31} 各自为 H 、烷基、芳基、杂芳基、链烯基、炔基；

[0092] R^3 为 H 、烷基、芳基、杂芳基、炔基或链烯基；

[0093] Y^3 为 H 、烷基、炔基或链烯基，

[0094] 或者

[0095]



[0096] 其中 $\text{Do}^{2'}$ 、 q' 、 s' 、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{1'}$ 、 $\text{R}^{2'}$ 、 X' 和 p' 各自独立地如对 Do^2 、 q 、 s 、 R^3 、 R^1 、 R^2 、 X 和 p 所定义；

[0097] 此外， n 个碳烯配体中每一个的 Y^2 和 Y^3 可经由桥相互键合，其中所述桥可按如下定义：

[0098] 亚烷基、亚芳基、杂亚芳基、亚炔基、亚链烯基、 NR^{25} 、 PR^{26} 、 BR^{27} 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、 $\text{SiR}^{32}\text{R}^{33}$ 、 CO 、 CO-O 、 O-CO 和 $(\text{CR}^{28}\text{R}^{29})_y$ ，其中一个或多个非相邻 $(\text{CR}^{28}\text{R}^{29})$ 基团可被 NR^{25} 、 PR^{26} 、 BR^{27} 、 O 、 S 、 SO 、 SO_2 、 $\text{SiR}^{32}\text{R}^{33}$ 、 CO 、 CO-O 、 O-CO 代替，其中

[0099] y 为 2-10；及

[0100] R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} 、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{32} 、 R^{33} 各自为 H 、烷基、芳基、杂芳基、炔基、链烯基。

[0101] 术语芳基、杂芳基、烷基、链烯基和炔基以及具有给体或受体作用的基团或取代基各自具有欧洲申请 06112198.4 中所详述的定义。

[0102] 术语芳基、杂芳基、烷基以及具有给体或受体作用的基团或取代基优选各自按如下定义：

[0103] 烷基和本发明烷氧基的烷基可以为直链或支化或环状的和 / 或任选被选自芳基、烷氧基和卤素的取代基取代。合适的芳基取代基如下所述。合适烷基的实例为 C_1 - C_{20} 烷基，优选 C_1 - C_{10} 烷基，更优选甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基和辛基以及被芳基、烷氧基和 / 或卤素，尤其是 F 取代的上述烷基的衍生物如 CF_3 。还包括上述基团的正异构体和支化异构体如异丙基、异丁基、异戊基、仲丁基、叔丁基、新戊基、3,3-二甲基丁基、2-乙基己基等。优选的烷基为甲基、乙基、叔丁基和 CF_3 。

[0104] 本发明环烷基可任选被选自芳基、烷氧基和卤素的取代基取代。环烷基优选未被取代。合适的芳基取代基如下所述。合适环烷基的实例为 C_3 - C_{20} 环烷基，优选 C_3 - C_{10} 环烷基；特别优选环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环壬基和环癸基。合适的话，环体系也可以为多环体系如十氢萘基、降冰片基、冰片基或金刚烷基。环烷基可未被取代或任选被一个或多个其他基团，尤其是烷基、芳基、烷氧基和 / 或卤素取代。

[0105] 就本发明而言，合适的卤素取代基为氟、氯、溴和碘，优选氟、氯和溴，更优选氟和

氯。

[0106] 合适的烷氧基和烷硫基相应地由上文定义的烷基产生。在这里,实例包括 OCH_3 、 OC_2H_5 、 OC_3H_7 、 OC_4H_9 和 OC_8H_{17} 以及 SCH_3 、 SC_2H_5 、 SC_3H_7 、 SC_4H_9 和 SC_8H_{17} 。 C_3H_7 、 C_4H_9 和 C_8H_{17} 应理解为指正异构体和支化异构体如异丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基和 2-乙基己基。特别优选的烷氧基或烷硫基为甲氧基、乙氧基、正辛氧基、2-乙基己氧基和 SCH_3 。

[0107] 在本发明中,芳基指由不包含任何环杂原子的单环、双环或三环芳族化合物产生的基团。当体系不是单环体系时,对于在术语“芳基”情况下的第二个环,也可以为饱和形式(全氢化)或部分饱和形式(例如二氢形式或四氢形式),只要所述特定形式已知且稳定。也就是说,本发明中的术语“芳基”例如也包括其中两个或三个基团均为芳族的双环或三环基团,其中仅一个环为芳族的双环或三环基团以及其中两个环为芳族的双环或三环基团。芳基实例为: C_6 - C_{30} 芳基,优选 C_6 - C_{18} 芳基,其中碳原子数基于芳基基本骨架,更优选苯基、萘基、2,3-二氢化茚基、1,2-二氢萘次甲基、1,4-二氢萘次甲基、茚基、蒽基、菲基或 1,2,3,4-四氢萘基。芳基更优选为苯基或萘基,最优选苯基。

[0108] 芳基可未被取代或被一个或多个其他基团取代。合适的其他基团选自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_6 - C_{30} 芳基或具有给体或受体作用的取代基,其中合适的具有给体或受体作用的取代基在下文描述。芳基优选未被取代或被一个或多个 C_1 - C_{20} 烷氧基、 CN 、 CF_3 、 F 或氨基($\text{NR}'\text{R}''$,其中合适的基团 R' 和 R'' 为烷基或芳基)取代。对下文描述的式(III)化合物中芳基的其他优选取代取决于通式(III)化合物的最终用途并在下文描述。

[0109] 合适的芳氧基、芳硫基和芳基羰氧基相应地由上文定义的上述芳基产生。特别优选苯氧基、苯基硫基和苯基羰氧基。

[0110] 合适的氨基具有通式 $\text{-NR}'\text{R}''$,其中 R' 和 R'' 各自独立地为烷基或芳基。可任选被取代的各个合适烷基和芳基如上所述。合适氨基的实例为二芳基氨基如二苯基氨基和二烷基氨基如二甲基氨基、二乙基氨基及芳烷基氨基如苯基甲基氨基。

[0111] 具有 5-30 个环原子的杂芳基应理解为指未取代或取代的杂芳基,优选可部分由上述芳基产生的单环、双环或三环杂芳族化合物,其中芳基基本骨架中的至少一个碳原子已被杂原子代替。优选的杂原子为 N、O 和 S。杂芳基更优选具有 5-13 个环原子。杂芳基的基本骨架特别优选选自诸如吡啶和 5 元杂芳族化合物如噻吩、吡咯、咪唑或呋喃的体系。这些基本骨架可任选稠合一个或两个 6 元芳族基团。合适的稠合杂芳基为呋唑基、苯并咪唑基、苯并呋喃基、氧茚基或硫茚基。所述基本骨架可在一个、超过一个或所有可取代位置被取代,其中合适取代基与已在 C_6 - C_{30} 芳基定义下描述的取代基相同。然而,杂芳基优选未被取代。合适杂芳基例如为吡啶-2-基、吡啶-3-基、吡啶-4-基、噻吩-2-基、噻吩-3-基、吡咯-2-基、吡咯-3-基、呋喃-2-基、呋喃-3-基和咪唑-2-基以及对应的苯并稠合基,尤其是呋唑基、苯并咪唑基、苯并呋喃基、氧茚基或硫茚基。

[0112] 杂环烷基应理解为指与上述环烷基的区别在于环烷基的基本骨架中至少一个碳原子已被杂原子代替的基团。优选的杂原子为 N、O 和 S。所述基本骨架可在一个、超过一个或所有可取代位置被取代,其中合适取代基与已在芳基定义下描述的取代基相同。在这里可特别提及含氮基团:吡咯烷-2-基、吡咯烷-3-基、哌啶-2-基、哌啶-3-基、哌啶-4-基。

[0113] 就本申请而言,具有给体或受体作用的基团应理解为指下列基团:具有给体作用的基团应理解为指具有 +I 和 / 或 +M 效应的基团,而具有受体作用的基团应理解为指具

有 -I 和 / 或 -M 效应的基团。优选的具有给体或受体作用的基团描述如下：

[0114] C_1-C_{20} 烷氧基、 C_6-C_{30} 芳氧基、 C_1-C_{20} 烷硫基、 C_6-C_{30} 芳硫基、 $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ 、卤素基团、卤代 C_1-C_{20} 烷基、羰基 ($-CO(R^{34})$)、羧基 ($-C(=O)(SR^{34})$)、羧氧基 ($-C(=O)(OR^{34})$)、氧羰基 ($-OC(=O)(R^{34})$)、硫羰基 ($-SC(=O)(R^{34})$)、氨基 ($-NR^{34}R^{35}$)、OH、拟卤素基团、酰胺基 ($-C(=O)(NR^{34})$)、 $-NR^{34}C(=O)(R^{35})$ 、膦酸根 ($-P(O)(OR^{34})_2$)、磷酸根 ($-OP(O)(OR^{34})_2$)、膦 ($-PR^{34}R^{35}$)、氧化膦 ($-P(O)R^{34}_2$)、硫酸根 ($-OS(O)_2OR^{34}$)、亚砷 ($-S(O)R^{34}$)、磺酸根 ($-S(O)_2OR^{34}$)、磺酰基 ($-S(O)_2R^{34}$)、磺酰胺 ($-S(O)_2NR^{34}R^{35}$)、 NO_2 、代硼酸酯 ($-OB(OR^{34})_2$)、亚氨基 ($-C(=NR^{34}R^{35})$)、硼烷基团、锡烷基团、胍基、脞基、脞基、亚硝基、重氮基、乙烯基、亚砷亚胺、铝烷、锆烷、环硼氧烷 (boroxime) 和环硼氮烷。

[0115] 优选的具有给体或受体作用的取代基选自下列基团：

[0116] C_1-C_{20} 烷氧基，优选 C_1-C_6 烷氧基，更优选乙氧基或甲氧基； C_6-C_{30} 芳氧基，优选 C_6-C_{10} 芳氧基，更优选苯氧基； $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ ，其中 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 优选各自独立地为取代或未取代的烷基或取代或未取代的苯基；基团 R^{34} 、 R^{35} 或 R^{36} 中至少一个更优选为取代或未取代的苯基；基团 R^{34} 、 R^{35} 或 R^{36} 中至少一个最优选为取代的苯基，其中合适取代基已在上文描述；卤素基团，优选 F、Cl、Br，更优选 F 或 Cl，最优选 F，卤代 C_1-C_{20} 烷基，优选卤代 C_1-C_6 烷基，最优选氟代 C_1-C_6 烷基如 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 或 C_2F_5 ；氨基，优选二甲基氨基、二乙基氨基或二苯基氨基；OH，拟卤素基团，优选 CN、SCN 或 OCN，更优选 CN、 $-C(O)OC_1-C_4$ 烷基，优选 $-C(O)OMe$ 、 $P(O)R_2$ ，优选 $P(O)Ph_2$ ，或 SO_2R_2 ，优选 SO_2Ph 。

[0117] 非常特别优选的具有给体或受体作用的取代基选自：甲氧基，苯氧基，卤代 C_1-C_4 烷基，优选 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 ，卤素，优选 F，CN， $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ （其中合适的基团 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 已提及），二苯基氨基， $-C(O)OC_1-C_4$ 烷基，优选 $-C(O)OMe$ 、 $P(O)Ph_2$ 、 SO_2Ph 。

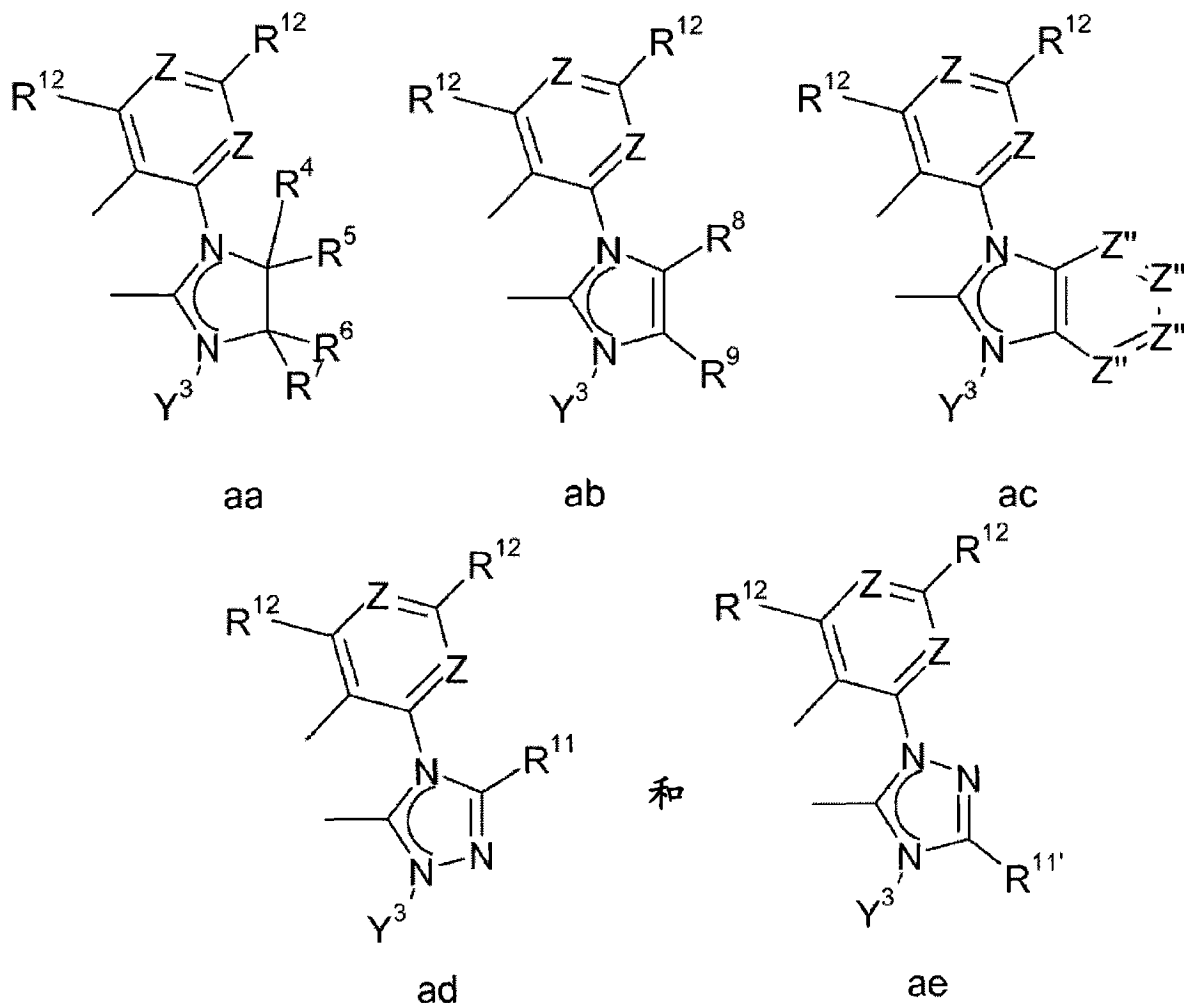
[0118] 上述具有给体或受体作用的基团并没有排除也可具有给体或受体作用的其它基团的可能性。例如，上述杂芳基同样为具有给体或受体作用的基团，而 C_1-C_{20} 烷基为具有给体作用的基团。

[0119] 在上述具有给体或受体作用的基团中提及的基团 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 各自如上文所定义，即 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 各自独立地为：

[0120] 取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基或取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳基，其中合适且优选的烷基和芳基如上所述。基团 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 更优选为 C_1-C_6 烷基如甲基、乙基或异丙基，苯基或苄基。在一个优选的实施方案中 - 在 $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ 情况下 $-R^{34}$ 、 R^{35} 和 R^{36} 优选各自独立地为取代或未取代的 C_1-C_{20} 烷基或取代或未取代的苯基；基团 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 中至少一个更优选为取代或未取代的苯基；基团 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 中至少一个最优选为取代的苯基，其中合适取代基已在上文描述。

[0121] 优选的式 II 碳烯配体同样为在欧洲申请 06112198.4 中公开的碳烯配体。特别优选的碳烯配体具有下列通式 aa-ae：

[0122]

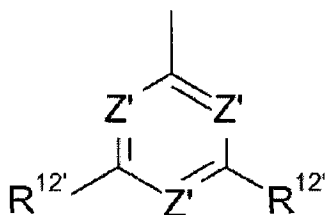


[0123] 其中各符号按如下定义：

[0124] Y^3 为烷基、炔基或链烯基，

[0125] 或如下结构的基团：

[0126]



[0127] Z 相同或不同并且为 CR^{12} 或 N ；

[0128] Z' 相同或不同并且为 $CR^{12'}$ 或 N ；

[0129] Z'' 相同或不同并且为 CR^{10} 或 N ；

[0130] R^{12} 、 $R^{12'}$ 相同或不同并且各自独立地为 H、烷基、芳基、杂芳基、炔基或链烯基，或者在每种情况下两个基团 R^{12} 和 / 或 $R^{12'}$ 一起形成可任选包含至少一个杂原子的稠合环，或者 R^{12} 和 / 或 $R^{12'}$ 为具有给体或受体作用的基团；

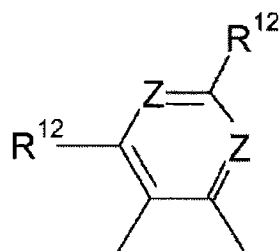
[0131] R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 和 $R^{11'}$ 各自为氢、烷基、芳基、杂芳基、炔基或链烯基或具有给体或受体作用的基团；

[0132] 基团 Z'' 中的 R^{10} 各自独立地为 H、烷基、芳基、杂芳基、炔基或链烯基，或者在每种

情况下两个基团 R^{10} 一起形成可任选包含至少一个杂原子的稠合环,或者 R^{10} 为具有给体或受体作用的基团;

[0133] 此外,如下结构的基团:

[0134]

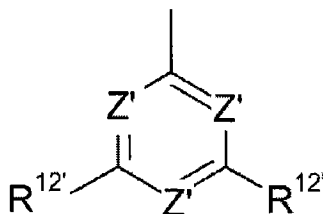


[0135] 可由芳族基本结构或基团 R^{12} 之一经由桥与 aa 结构部分中的 R^4 或 R^5 或连接 R^4 和 R^5 的碳原子, ab 结构部分中的 R^8 或连接 R^8 的碳原子, ac 结构部分中的基团 R^{10} 之一或连接 R^{10} 的碳原子之一以及 ad 结构部分中的 R^{11} 或连接 R^{11} 的碳原子连接;

[0136] 和 / 或

[0137] 如下结构的基团:

[0138]



[0139] 可由芳族基本结构或基团 $R^{12'}$ 之一经由桥与 aa 结构部分中的 R^6 或 R^7 或连接 R^6 和 R^7 的碳原子, ab 结构部分中的 R^9 或连接 R^9 的碳原子, ac 结构部分中的基团 R^{10} 之一或连接 R^{10} 的碳原子之一以及 ad 结构部分中的 $R^{11'}$ 或连接 $R^{11'}$ 的碳原子连接;

[0140] 其中在每种情况下所述桥可按如下定义:

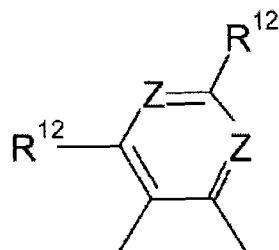
[0141] 亚烷基、亚芳基、杂亚芳基、亚炔基、亚链烯基、 NR^{18} 、 PR^{19} 、 BR^{20} 、O、S、SO、 SO_2 、 $SiR^{30}R^{31}$ 、CO、CO-O、O-CO 和 $(CR^{21}R^{22})_x$, 其中一个或多个非相邻 $(CR^{21}R^{22})$ 基团可被 NR^{18} 、 PR^{19} 、 BR^{20} 、O、S、SO、 SO_2 、 $SiR^{30}R^{31}$ 、CO、CO-O、O-CO 代替, 其中

[0142] x 为 2-10; 及

[0143] R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} 、 R^{30} 、 R^{31} 各自为 H、烷基、芳基、杂芳基、炔基、链烯基;

[0144] 其中, 在其中如下结构的基团

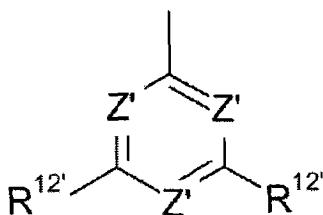
[0145]



[0146] 经由桥与连接 R^4 和 R^5 的碳原子 (aa 结构部分), 连接 R^8 的碳原子 (ab 结构部分), 连接 R^{10} 的碳原子之一 (ac 结构部分) 或连接 R^{11} 的碳原子 (ad 结构部分) 键合的情况下, 特定的基团 R^4 或 R^5 、 R^8 、基团 R^{10} 之一或 R^{11} 被连接桥的键代替;

[0147] 其中,在其中如下结构的基团

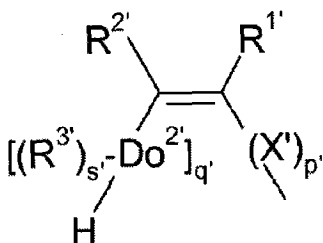
[0148]



[0149] 经由桥与连接 R^6 和 R^7 的碳原子 (aa 结构部分), 连接 R^9 的碳原子 (ab 结构部分), 连接 R^{10} 的碳原子之一 (ac 结构部分) 或连接 R^{11} 的碳原子 (ad 结构部分) 键合的情况下, 特定的基团 R^6 或 R^7 、基团 R^9 、基团 R^{10} 之一或 R^{11} , 被连接桥的键代替。

[0150] 碳烯配体可以为“对称的”或“不对称的”。“对称的”碳烯配体应理解为指其中 Y^3 为如下结构基团的碳烯配体:

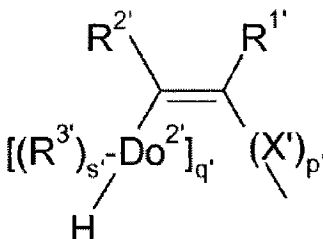
[0151]



[0152] 其中各符号 Z' 和 $R^{12'}$ 如上所定义;

[0153] “不对称的”碳烯配体应理解为指其中 Y^3 为氢、烷基、炔基或链烯基, 优选烷基、炔基或链烯基的碳烯配体, 其中优选的烷基、炔基或链烯基及优选的下式基团例如描述于欧洲申请 06112198.4 中。

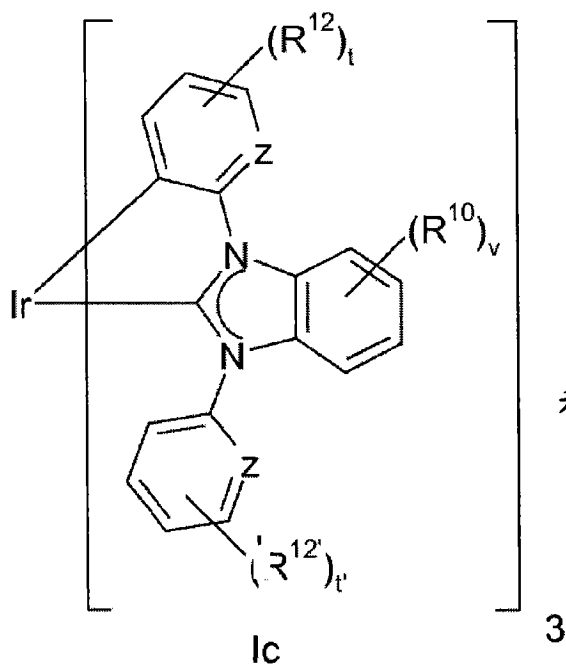
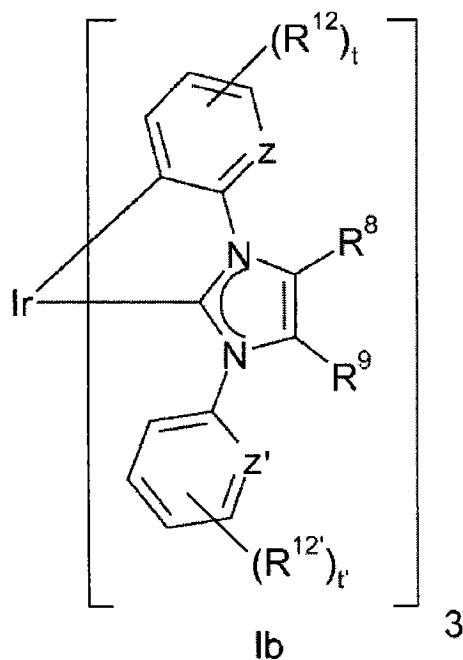
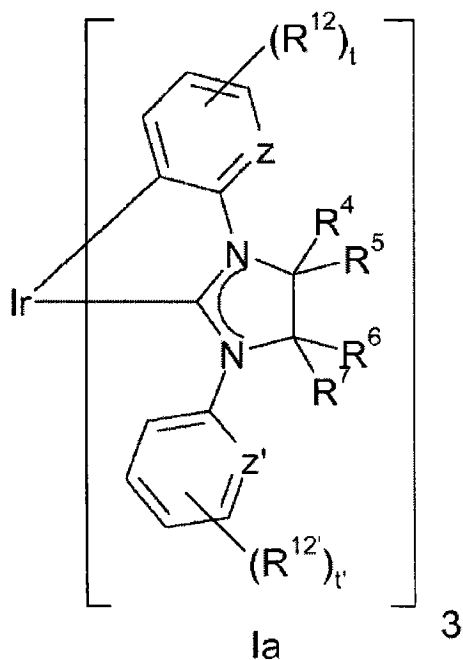
[0154]



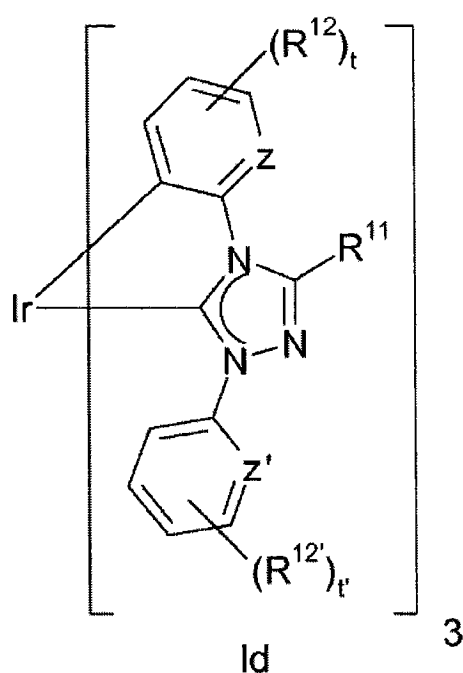
[0155] 优选的“对称的”碳烯配合物例如公开于 WO 05/019373 中。

[0156] 特别优选的“对称的”碳烯配合物为下列通式 Ia-Id 的 Ir- 碳烯配合物:

[0157]



和



[0158] 其中 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及 R^{12} 和 $R^{12'}$ 各自如上所定义，

[0159] Z 、 Z' 相同或不同并且各自为 CH 或 N；

[0160] t 和 t' 相同或不同，优选相同并且各自为 0-3，其中当 t 或 $t' > 1$ 时，基团 R^{12} 和 $R^{12'}$ 可相同或不同； t 或 t' 优选为 0 或 1；当 t 或 t' 为 1 时，基团 R^{12} 或 $R^{12'}$ 位于与相邻于碳烯碳原子的氮原子的连接点的邻、间或对位；及

[0161] v 为 0-4，优选 0、1 或 2，最优选 0，其中当 v 为 0 时，式 Ic 中芳基的任选被 R^{10} 取代的四个碳原子具有氢原子。

[0162] 特别优选式 Ia-Id 的“对称的”碳烯配合物，其中 Z 和 Z' 各自为 CH， R^8 和 R^9 各自为 H， t 、 t' 和 v 各自为 0 及其余基团各自如上所定义。

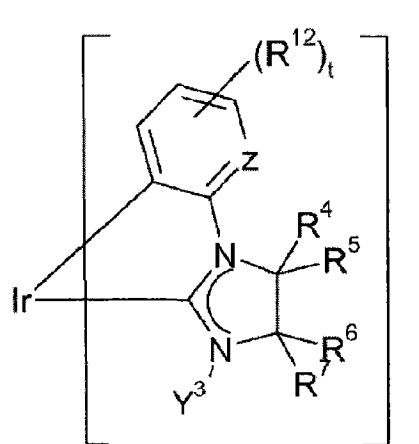
[0163] 非常特别优选的“对称的”碳烯配合物为式 Ib 和 Ic 的碳烯配合物，其中式 Ib 碳

烯配合物中的 R^8 和 R^9 最优选为 H 并且式 Ib 和 Ic 碳烯配合物中的 t 和 t' 各自独立地为 0 或 1, 其中 R^{12} 和 $R^{12'}$ 更优选各自为烷基或具有给体或受体作用的基团如选自 F、烷氧基、芳氧基、羰基、酯、氨基、酰胺基团、 CHF_2 、 CH_2F 、 CF_3 、CN、硫代基团和 SCN 并且式 Ic 碳烯配合物中的 v 更优选为 0。

[0164] 优选的“不对称的”碳烯配合物公开于 WO 06/056418 中。

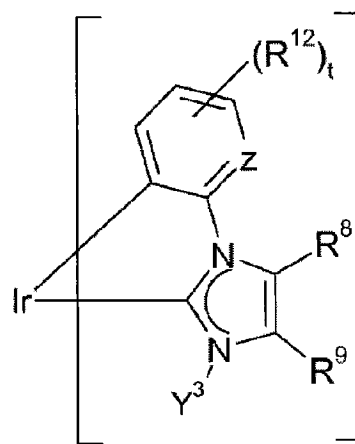
[0165] 特别优选的“不对称的”碳烯配合物为具有下列通式 Ie-Ii 的 Ir- 碳烯配合物：

[0166]



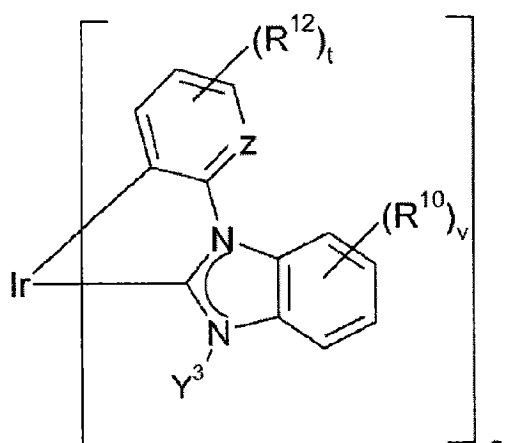
le

3



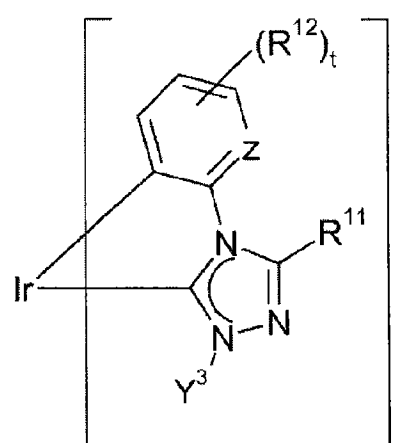
If

3



lg

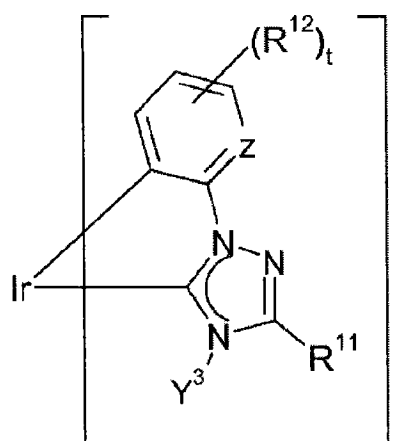
3



lh

3

和



11

3

[0167] 其中, R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 、 $R^{11'}$ 、 R^{12} 、 Z 和 Z' 各自如“对称的”碳烯配合物所定义;及

[0168] Y^3 为氢、烷基、芳基、杂芳基、炔基或链烯基, 优选烷基、杂芳基或芳基, 更优选烷基。

[0169] 非常特别优选式 If 和 Ig 的“不对称的”碳烯配合物。

[0170] 非常特别优选其中 Z 为 CR^{12} , Z 为 CH 及 Y^3 为烷基的“不对称的”碳烯配合物, 其中 R^{12} 更优选为氢、烷基或具有给体或受体作用的基团如选自 F、烷氧基、芳氧基、羰基、酯、氨基、酰胺基团、 CHF_2 、 CH_2F 、 CF_3 、CN、硫代基团和 SCN, 其中四个可能取代基 R^{12} 中的三个优选为氢并且基团 R^{12} 中的一个为氢、烷基或具有给体或受体作用的基团。

[0171] 除了上文所示的均配型碳烯配合物即具有相同碳烯配体的碳烯配合物外, 例如公开于欧洲申请 06112228.9 中的混合型碳烯配合物也适合。额外合适的为除了碳烯配体外还具有其他非碳烯配体的碳烯配合物。除了碳烯配体外还具有非碳烯配体的合适配合物例如公开于欧洲申请 06112198.4 中。此外, 可以将公开于欧洲申请 06112198.4 和 06116100.6 中的特定过渡金属-碳烯配合物用于本发明 OLED 中。

[0172] 本发明 OLED 中优选使用的碳烯配合物可通过本领域熟练技术人员已知的方法制备。合适的制备方法例如公开于 WO 05/019373、W006/056418、欧洲申请 06101109.4、06112198.4、06112228.9、06116100.6 和 06116093.3 中并且在此引用这些文献。

[0173] 在本发明 OLED 的发光层 C 中使用的磷光发射体 CB 优选为碳烯配合物, 更优选如上所定义的碳烯配合物。

[0174] 在又一优选实施方案中, 空穴导电层 B 的至少一种空穴导电材料和 / 或发光层 C 的至少一种空穴导电材料 CA 为碳烯配合物, 优选如上所定义的碳烯配合物。层 B 和 C 中空穴导电材料的碳烯配合物可相同或不同。

[0175] 在一个特别优选的实施方案中, 在发光层 C 中使用的磷光发射体 CB 和发光层 C 中至少一种空穴导电材料 CA 及空穴导电层 B 的至少一种空穴导电材料各自为碳烯配合物。空穴导电层 B 和发光层 C 中空穴导电材料的碳烯配合物与发光层 C 中磷光发射体 CB 的碳烯配合物不同, 其中用作空穴导电材料的碳烯配合物的带隙大于用作磷光发射体的碳烯配合物的带隙。

[0176] 电子导电层 D

[0177] 合适的电子导电层 (也称作电子传输层) 材料对本领域熟练技术人员是已知的。合适电子导电层的实例为基于三 (8-羟基喹啉) 铝 (AlQ_3) 或 1,3,5-三 (N-苯基-2-苯并咪唑基) 苯 (TPBI) 的电子导电层。

[0178] 阴极 E

[0179] 合适的阴极材料通常为具有低功函的金属、金属组合或金属合金。实例为 Ca、Ba、Cs、Mg、Al、In 和 Mg/Ag。合适的阴极材料对本领域熟练技术人员是已知的。

[0180] OLED 结构

[0181] 除了层 A、B、C、D 和 E 外, 本发明 OLED 可具有其他层。

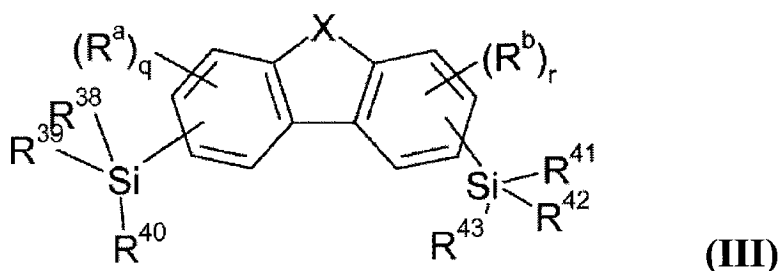
[0182] 有机发光二极管优选在发光层 C 和电子导电层 D 之间具有与发光层 C 直接接触的由至少一种空穴阻断剂材料和 / 或激子阻断剂材料形成的空穴阻断层, 此时, 空穴阻断剂材料可同时用作激子阻断剂材料。电子导电层 D 同样可以同时用作空穴阻断层。

[0183] 在又一实施方案中, 有机发光二极管在空穴导电层 B 与发光层 C 之间具有由至少一种电子阻断剂材料形成的电子阻断层, 和 / 或激子阻断层。

[0184] 此外,除了层 A-E 以及合适的话空穴阻断层外,本发明有机发光二极管还可包含其他层如在阳极 A 与空穴导电层 B 之间的空穴注入层,其中合适的空穴注入层材料对本领域熟练技术人员是已知的。合适材料的实例为基于铜酞菁 (CuPc) 或导电聚合物如聚苯胺 (PANI) 或聚噻吩衍生物如 PEDOT 的材料。此外,本发明 OLED 可包含一个或多个排列于电子导电层与阴极之间的电子注入层并且这样的层可与其他层中的一层部分重合或可由部分阴极形成。电子注入层通常为具有高介电常数的材料如 LiF、Li₂O、BaF₂、MgO 和 / 或 NaF 形成的薄膜。

[0185] 本发明有机发光二极管在有机发光二极管的至少一个层,优选空穴阻断层和 / 或电子阻断层和 / 或发光层 C 中,除了空穴导电材料 CA 和发射体 CB 外还可以包含至少一种选自如下通式 III 的二甲硅烷基咪唑、二甲硅烷基氧芴、二甲硅烷基硫芴、二甲硅烷基二苯并磷杂环戊二烯、二甲硅烷基硫芴 S-氧化物和二甲硅烷基硫芴 S, S-二氧化物的化合物:

[0186]



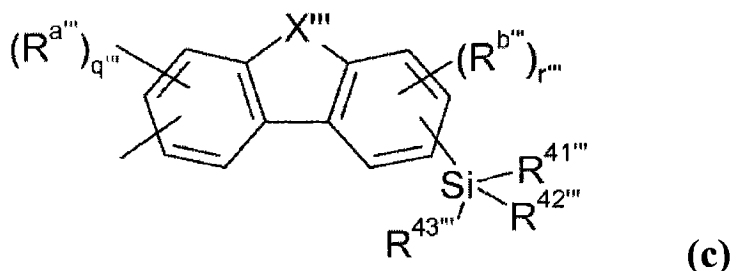
[0187] 其中:

[0188] X 为 NR³⁷、S、O、PR³⁷、SO₂ 或 SO;

[0189] NR³⁷ 为取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基、取代或未取代的 C₆-C₃₀ 芳基或具有 5-30 个环原子的取代或未取代的杂芳基;

[0190] R³⁸、R³⁹、R⁴⁰、R⁴¹、R⁴²、R⁴³ 各自独立地为取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基或取代或未取代的 C₆-C₃₀ 芳基或如下通式 (c) 的结构:

[0191]



[0192] R^a、R^b 各自独立地为取代或未取代的 C₁-C₂₀ 烷基,取代或未取代的 C₆-C₃₀ 芳基,具有 5-30 个环原子的取代或未取代的杂芳基或选自下列的具有给体或受体作用的取代基: C₁-C₂₀ 烷氧基、C₆-C₃₀ 芳氧基、C₁-C₂₀ 烷硫基、C₆-C₃₀ 芳硫基、SiR³⁴R³⁵R³⁶、卤素基团、卤代 C₁-C₂₀ 烷基、羰基 (-C(O)R³⁴)、羰硫基 (-C(=O)SR³⁴)、羰氧基 (-C(=O)OR³⁴)、氧羰基 (-OC(=O)R³⁴)、硫羰基 (-SC(=O)R³⁴)、氨基 (-NR³⁴R³⁵)、OH、拟卤素基团、酰胺基 (-C(=O)NR³⁴)、-NR³⁴C(=O)R³⁵、膦酸根 (-P(O)(OR³⁴)₂)、磷酸根 (-OP(O)(OR³⁴)₂)、膦 (-PR³⁴R³⁵)、氧化膦 (-P(O)R³⁴)₂、硫酸根 (-OS(O)₂OR³⁴)、亚砷 (-S(O)R³⁴)、磺酸根 (-S(O)₂OR³⁴)、磺酰基 (-S(O)₂R³⁴)、磺酰胺 (-S(O)₂NR³⁴R³⁵)、NO₂、代硼酸酯 (-OB(OR³⁴)₂)、亚氨基 (-C(=NR³⁴R³⁵))、硼烷基团、锡烷基团、胂基、胟基、胙基、亚硝基、重氮基、乙烯基、亚砷亚胺、铝烷、锆烷、环硼氧

烷和环硼氮烷；

[0193] R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基；

[0194] q 、 r 各自独立地为 0、1、2 或 3；其中在 q 或 r 为 0 的情况下，芳基的可取代位置均被氢取代，

[0195] 其中式 (c) 基团中的基团和指数 X' 、 $R^{41'}$ 、 $R^{42'}$ 、 $R^{43'}$ 、 R^a 、 R^b 、 q' 和 r' 各自独立地如通式 III 化合物的基团和指数 X 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^a 、 R^b 、 q 和 r 所定义。上述基团和烷基、芳基、杂芳基、具有给体或受体作用的取代基、烷氧基、芳氧基、烷硫基、芳硫基、卤素、氨基和酰胺基的合适定义在上文提及。

[0196] 优选的基团 R^{38} - R^{43} 、 R^a 和 R^b 取决于其中使用式 III 化合物的本发明 OLED 的层及在本发明 OLED 中使用的特定层的电性能 (HOMO 和 LUMO 位置)。因此，可借助对式 III 化合物的合适取代来调整 HOMO 和 LUMO 轨道位置以适应在本发明 OLED 中使用的其他层并由此实现 OLED 的高稳定性以及由此实现长的使用寿命和 / 或改进效率。

[0197] 合适的空穴阻断剂材料对本领域熟练技术人员是已知的。常用材料为 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉 (浴铜灵 (BCP))、双 (2-甲基-8-羟基喹啉) (4-联苯氧基) 铝 (III) (BALq)、吩噻嗪衍生物和 1,3,5-三 (N-苯基-2-苯并咪唑基) 苯 (TPBI)，其中 TPBI 也适合作为电子导电材料。此外，9-(4-叔丁基苯基)-3,6-双 (三苯甲硅烷基) 咔唑 (CzSi) 和 9-(苯基)-3,6-双 (三苯甲硅烷基) 咔唑也可用作空穴阻断剂材料。

[0198] 除了作为空穴阻断剂材料提及的式 III 的 3,6-二甲硅烷基咔唑、9-(4-叔丁基苯基)-3,6-双 (三苯甲硅烷基) 咔唑和 9-(苯基)-3,6-双 (三苯甲硅烷基) 咔唑外，其中：

[0199] R^{37} 为在 9-(4-叔丁基苯基)-3,6-双 (三苯甲硅烷基) 咔唑情况下的 4-叔丁基苯基或在 9-(苯基)-3,6-双 (三苯甲硅烷基) 咔唑情况下的未取代苯基，

[0200] R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 各自为未取代的苯基；及

[0201] q 和 r 各自为 0，

[0202] 合适的空穴阻断剂材料还为其他的上述式 III 化合物。优选的式 III 化合物在下文描述。

[0203] 式 III 化合物为其中基团和指数各自按如下定义的二甲硅烷基化合物：

[0204] X 为 NR^{37} 、S、O、 PR^{37} 、 SO_2 或 SO；优选 NR^{37} 、S 或 O；

[0205] R^{37} 为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或具有 5-30 个环原子的取代或未取代的杂芳基；优选取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基，更优选取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基，最优选取代或未取代的苯基，其中合适取代基已在上文描述；

[0206] R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或通式 (c) 的结构；

[0207] 基团 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{40} 中至少一个和 / 或基团 R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 中至少一个优选为取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基，更优选取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基，最优选取代或未取代的苯基，其中合适取代基已在上文描述，和 / 或基团 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{40} 之一和 / 或基团 R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 之一为结构 (c) 基团；

[0208] R^a 、 R^b 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基、具有

5-30 个环原子的取代或未取代的杂芳基或具有给体或受体作用的取代基,其中合适且优选的具有给体或受体作用的取代基已在上文描述;

[0209] R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基,优选取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基或取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基,其中 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 更优选各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代的苯基;基团 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 中至少一个更优选为取代或未取代的苯基;基团 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 中至少一个最优选为取代苯基,其中合适取代基已在上文描述;

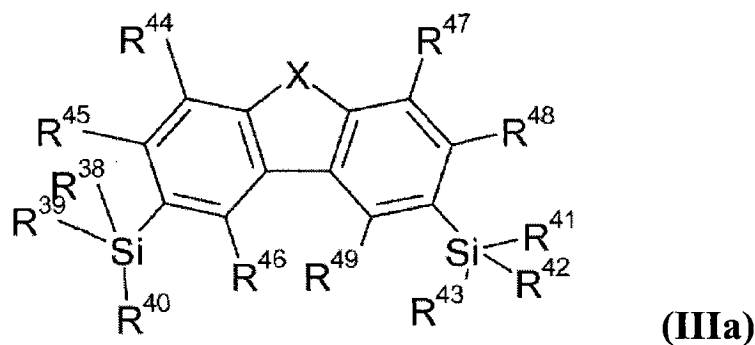
[0210] q 、 r 各自独立地为 0、1、2 或 3;其中在 q 或 r 为 0 时,芳基的可取代位置均具有氢原子,优选 0。

[0211] 在一个实施方案中,本发明涉及一种其中式 III 化合物中的基团 X 为 NR^{37} ,基团 R^{37} - R^{43} 、 R^a 或 R^b 中至少一个包含至少一个杂原子的本发明有机发光二极管,其中基团 R^{37} 已在上文定义。优选的杂原子为 N、Si、卤素,尤其是 F 或 Cl, O、S 或 P。所述杂原子可以基团 R^{37} - R^{43} 、 R^a 或 R^b 中至少一个的取代基形式或以部分取代基形式存在或在基团 R^{37} - R^{43} 、 R^a 或 R^b 中至少一个的基本骨架中存在。合适的取代基或基本骨架对本领域熟练技术人员已知并且在基团 R^{37} - R^{43} 、 R^a 或 R^b 的定义下描述。

[0212] 本发明的一个优选实施方案涉及一种其中式 III 化合物中的基团 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{40} 中至少一个和 / 或基团 R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 中至少一个为取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基的本发明有机发光二极管。优选的芳基及其取代基已在上文描述。

[0213] 本发明又一实施方案涉及一种其中通式 III 化合物为如下通式 IIIa 的 3,6-二甲硅烷基取代的化合物的本发明有机发光二极管:

[0214]



[0215] 其中:

[0216] X 为 NR^{37} 、S、O、 PR^{37} 、 SO_2 或 SO ;优选 NR^{37} 、S 或 O;更优选 NR^{37} ;

[0217] R^{37} 为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或具有 5-30 个环原子的取代或未取代的杂芳基;优选取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基,更优选取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基,最优选取代或未取代的苯基,其中合适取代基已在上文描述;

[0218] R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或通式 (c) 的结构;

[0219] 基团 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{40} 中至少一个和 / 或基团 R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 中至少一个优选为取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基,更优选取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基,最优选取代或未取代的苯基,其中合适取代基已在上文描述,和 / 或基团 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{40} 之一和 / 或基团 R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 之一为

结构 (c) 基团；

[0220] R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 各自独立地为氢或如 R^a 和 R^b 所定义，即各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{20} 芳基、具有 5-30 个环原子的取代或未取代的杂芳基或具有给体或受体作用的取代基，其中合适的具有给体或受体作用的取代基已在上文描述；优选氢、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基或 $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ ，更优选氢、甲基、乙基、苯基、 CF_3 或 $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ ，其中 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 优选各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代的苯基；基团 R^{34} 、 R^{35} 或 R^{36} 中至少一个更优选为取代或未取代的苯基；基团 R^{34} 、 R^{35} 或 R^{36} 中至少一个最优选为取代的苯基，其中合适取代基已在上文描述；及

[0221] 其他基团和指数 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 各自如上所定义。

[0222] 在一个特别优选的实施方案中，在本发明有机发光二极管中使用的式 (II) 化合物具有下列关于基团 R^{37} - R^{43} 、 R^a 和 R^b 及基团 X 的定义：

[0223] X 为 NR^{37} ；

[0224] R^{37} 为取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基，优选取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基，更优选取代或未取代的苯基，其中合适取代基已在上文描述；

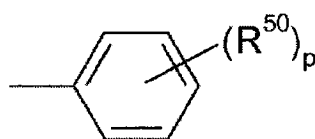
[0225] R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基，取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或通式 (c) 的结构，优选各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基或取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基，更优选取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基或取代或未取代的苯基；其中，在一个实施方案中，基团 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{40} 中至少一个和 / 或基团 R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 中至少一个为取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基，优选取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基，更优选取代或未取代的苯基，其中优选的取代基已在上文描述；

[0226] R^{44} 、 R^{45} 、 R^{46} 、 R^{47} 、 R^{48} 、 R^{49} 各自独立地为氢或如 R^a 和 R^b 所定义，即各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基、具有 5-30 个环原子的取代或未取代的杂芳基或具有给体或受体作用的取代基，其中合适的具有给体或受体作用的取代基已在上文描述；优选氢、取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基、取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基或 $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ ；更优选氢、甲基、乙基、苯基、 CF_3 或 $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ ；

[0227] R^{34} 、 R^{35} 、 R^{36} 各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基，优选取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基或取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基，其中 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 更优选各自独立地为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或取代或未取代的苯基；基团 R^{34} 、 R^{35} 或 R^{36} 中至少一个更优选为取代或未取代的苯基；基团 R^{34} 、 R^{35} 或 R^{36} 中至少一个最优选为取代的苯基，其中合适取代基已在上文描述。

[0228] 在又一优选的实施方案中，本发明涉及一种其中使用式 III 化合物的有机发光二极管，其中基团 R^{37} 和 / 或基团 R^{38} 、 R^{39} 和 R^{40} 中至少一个和 / 或基团 R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 中至少一个独立地为取代或未取代的下式 C_6 芳基：

[0229]



[0230] 其中

优选 F, $-C(O)OC_1-C_4$ 烷基, 优选 $-C(O)OMe$, $P(O)Ph_2$ 及具有 5-13 个环原子的取代或未取代的杂芳基, 优选呋唑基。

[0242] 在本发明又一实施方案中, 式 III 化合物中的指数 r 和 q 各自为 0, 即芳基的可取代位置均具有氢原子。对于所有其他基团和指数, 适用上述优选内容。

[0243] 可根据本发明使用的式 III 化合物用于本发明有机发光二极管的不同层中, 其中本发明 OLED 中合适且优选的层顺序已在上文描述。

[0244] 在一个实施方案中, 本发明涉及其中将式 III 化合物用作发光层 E 中基质的有机发光二极管。此时, 除了组分 CA 和 CB 外, 还将式 (III) 化合物用于发光层中。除了组分 CB 外, 可额外将式 (III) 的二甲硅烷基呋唑或二甲硅烷基二苯并磷杂环戊二烯 ($X = NR^{37}$ 或 PR^{37}) 用作空穴导电材料 CA。

[0245] 在又一实施方案中, 本发明涉及一种其中将式 III 化合物用于电子阻断层中作为电子 / 激子阻断剂和 / 或用于空穴注入层和 / 或空穴导电层中的本发明有机发光二极管。式 III 化合物同样可额外在发光层 C 和 / 或上述层的一层或多层中存在。

[0246] 在又一实施方案中, 本发明涉及一种其中将式 III 化合物用于空穴阻断层中作为空穴和 / 或激子阻断剂和 / 或用于电子注入层和 / 或电子导电层中的本发明有机发光二极管。式 III 化合物同样可在发光层 C 和 / 或上述层中的一层或多层中存在。

[0247] 在又一实施方案中, 本发明涉及一种本发明有机发光二极管, 其中将式 (III) 化合物作为空穴 / 激子阻断剂用于空穴阻断层中和 / 或用于电子注入层和 / 或电子导电层中。式 (III) 化合物同样可在发光层 C 和 / 或上述层中的一层或多层中存在。

[0248] 取决于其中使用式 III 化合物的层, 式 III 化合物具有不同的优选的基团 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^a 和 R^b 及不同的基团 X。除了其中在本发明 OLED 中使用式 III 化合物的层的功能外, 式 III 化合物的 R^{37} – R^{43} 、 R^a 和 R^b 及基团 X 额外取决于本发明 OLED 中使用的特定层的电性能 (HOMO 与 LUMO 的相对位置)。因此, 可以借助对式 (II) 化合物的合适取代来调整 HOMO 与 LUMO 轨道位置以适应本发明 OLED 中使用的其他层并由此实现 OLED 的高稳定性以及由此实现长的使用寿命和良好的效率。

[0249] 关于 OLED 各层中 HOMO 与 LUMO 相对位置的原理对本领域熟练技术人员是已知的。例如关于与发光层相关的电子阻断层和空穴阻断层的特性在下文详述:

[0250] 在能量上, 电子阻断层的 LUMO 高于发光层中所用材料 (使用的发射体材料和任何基质材料) 的 LUMO。电子阻断层与发光层中材料的 LUMO 能量差越大, 电子阻断层的电子和 / 或激子阻断特性越好。因此, 适合作为电子和 / 或激子阻断材料的式 III 化合物的合适取代方式取决于包括发光层中所用材料的电性能 (尤其是 LUMO 位置) 在内的因素。

[0251] 在能量上, 电子阻断层的 HOMO 高于发光层中存在材料 (存在的发射体材料和任何基质材料) 的 HOMO。空穴阻断层与发光层中材料的 HOMO 能量差越大, 空穴阻断层的空穴和 / 或激子阻断特性越好。因此, 适合作为空穴和 / 或激子阻断材料的式 (II) 化合物的合适取代方式取决于包括发光层中存在材料的电性能 (尤其是 HOMO 位置) 在内的因素。

[0252] 涉及本发明 OLED 中使用的不同层的 HOMO 与 LUMO 相对位置的类似研究适用于可在 OLED 中使用并对本领域熟练技术人员已知的其他层。

[0253] 式 III 化合物的优选合适基团 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 、 R^{43} 、 R^a 和 R^b 取决于其在本发明 OLED 不同层中的用途而在下文描述。已提出除了如下所述的那些外, 对式 III 化合物的

取代原则上可适用于不同层中—取决于 OLED 其他层的电性能,尤其是发光层的电性能。

[0254] 尤其适用于发光层 C 中作为除组分 CA 和 CB 外的材料及适用于电子阻断层、空穴注入层和 / 或空穴导电层中的通式 III 化合物

[0255] 本发明的一个优选实施方案涉及一种有机发光二极管,其中除组分 CA 和 CB 外将式 III 化合物用于电子阻断层、空穴注入层和 / 或空穴导电层和 / 或用于发光层 C 中。

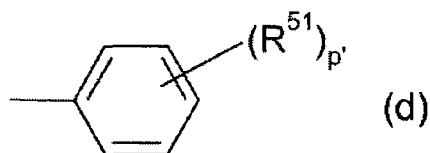
[0256] 可在上述层中至少一层使用的优选的式 III 化合物具有至少一个基团 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 或 R^{43} , 其为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基、具有 5-30 个环原子的杂芳基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基、烷基取代的 C_6 - C_{30} 芳基 (其中“烷基取代的”指 C_1 - C_{20} 烷基取代的 C_6 - C_{30} 芳基)、被至少一个具有给体作用的取代基取代的 C_6 - C_{30} 芳基、被具有 5-30 个环原子的杂芳基取代的 C_6 - C_{30} 芳基或具有给体作用的取代基或在 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 或 R^{43} 情况下为氢。

[0257] 合适的具有给体作用的取代基 (给电子基团) 优选选自取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基, 优选甲基, 取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基, 具有 5-30 个环原子的取代或未取代的富电子杂芳基, 优选选自呋唑基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、三唑基、噁唑基、噻吩基, 优选呋唑基和噻吩基, C_1 - C_{20} 烷氧基, 优选 C_1 - C_6 烷氧基, 更优选甲氧基和乙氧基, C_6 - C_{30} 芳氧基, 优选 C_6 - C_{10} 芳氧基, 更优选苯氧基, C_1 - C_{20} 烷硫基, 优选 C_1 - C_6 烷硫基, 更优选 $-SCH_3$, C_6 - C_{30} 芳硫基, 优选 C_6 - C_{10} 芳硫基, 更优选 $-SPh$, F, $SiR^{34}R^{35}R^{36}$, 其中 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 优选为给体取代的苯基, 氨基 ($-NR^{34}R^{35}$), 优选二苯基氨基, 膦 ($-PR^{34}R^{35}$), 胍基, OH, 给体取代的乙烯基, 其中 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 各自如上文定义并且优选为给体取代的苯基。

[0258] 非常特别优选的具有给体作用的取代基选自二苯基氨基、呋唑基、甲氧基、苯氧基, 尤其是非常特别优选甲氧基和呋唑基。

[0259] 在上述层中使用的至少一个基团更优选为被至少一个具有给体作用的取代基和 / 或至少一个具有 5-30 个碳原子的杂芳基取代的下式 (d) 的 C_6 芳基:

[0260]



[0261] 其中:

[0262] P' 为 1、2、3、4 或 5, 优选 1、2 或 3, 更优选 1 或 2, 及

[0263] R^{51} 在每种情况下独立地为取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基, 优选甲基, 取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基, C_1 - C_{20} 烷氧基, 优选 C_1 - C_6 烷氧基, 更优选甲氧基和乙氧基, C_6 - C_{30} 芳氧基, 优选 C_6 - C_{10} 芳氧基, 更优选苯氧基, C_1 - C_{20} 烷硫基, 优选 C_1 - C_6 烷硫基, 更优选 $-SCH_3$, C_6 - C_{30} 芳硫基, 优选 C_6 - C_{10} 芳硫基, 更优选 $-SPh$, $SiR^{34}R^{35}R^{36}$, 其中 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 各自如上文定义并且优选为给体取代的苯基, 氨基 ($-NR^{34}R^{35}$), 优选二苯基氨基, 酰胺基 ($-NR^{34}(C=O(R^{35}))$), 膦 ($-PR^{34}R^{35}$), 胍基, OH, 给体取代的乙烯基, 其中 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 各自如上文定义并且优选为给体取代的苯基, 或者

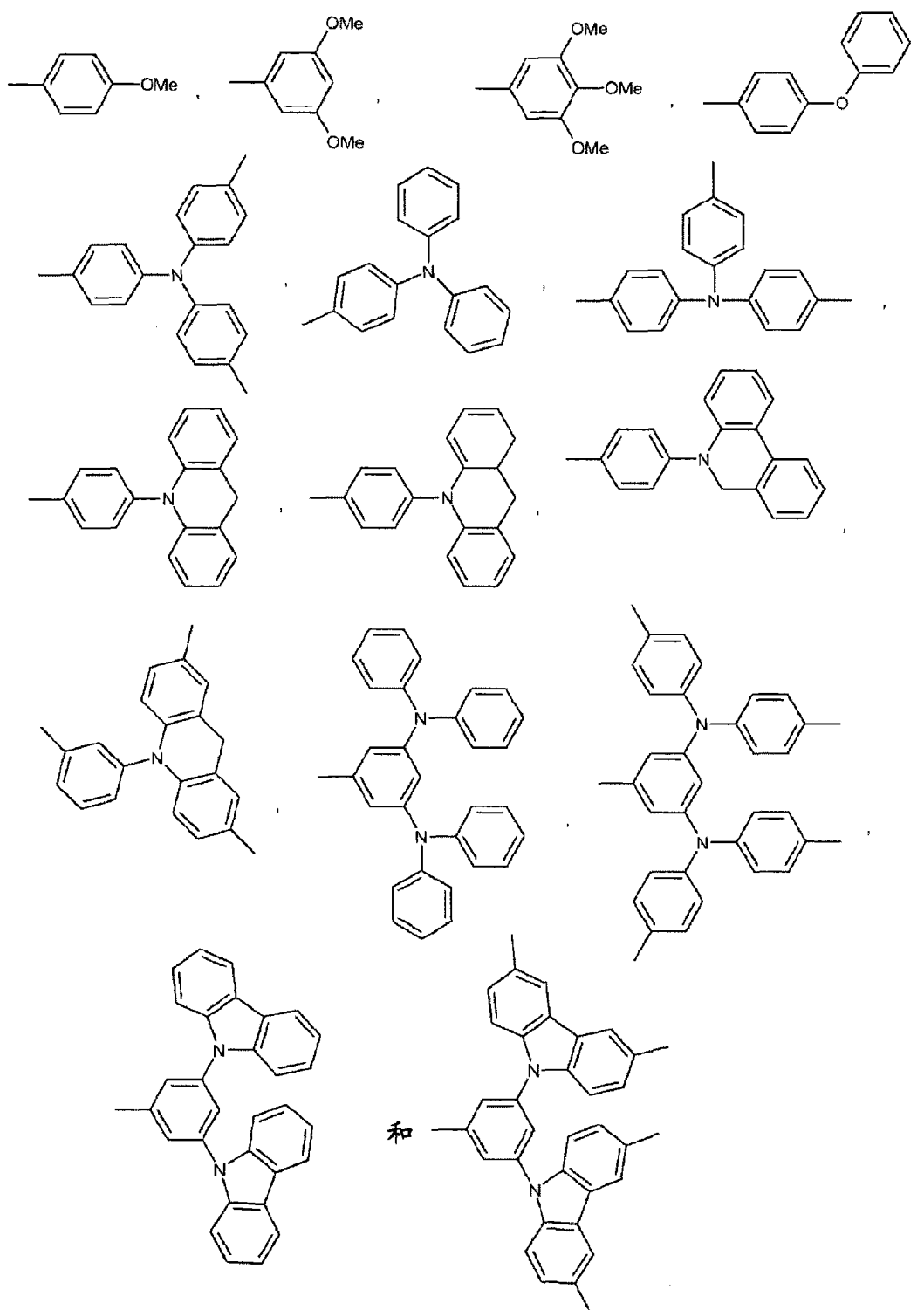
[0264] R^{51} 为具有 5-30 个环原子的取代或未取代的富电子杂芳基, 优选选自呋唑基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、三唑基、噁唑基、噻吩基, 更优选呋唑基和吡咯基。

[0265] 优选的基团 R^{51} 选自甲氧基、乙氧基、苯氧基, 尤其是非常特别优选甲氧基, 和呋唑基、吡咯基、咪唑基、吡唑基、三唑基、噁唑基和噻吩基, 非常特别优选甲氧基、苯氧基、呋唑

基和 $\text{NR}^{34}\text{R}^{35}$, 其中 R^{34} 和 R^{35} 各自为苯基或甲苯基。

[0266] 在上述层中使用的式(III)化合物更优选具有至少一个选自下列结构的基团 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 或 R^{43} ：

[0267]



[0268] 在一个优选的实施方案中,至少基团 R^1 为被至少一个具有给体作用的取代基和 / 或至少一个具有 5-30 个环原子的杂芳基取代的式 (d) 的 C_6 芳基 ; 及基团 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 和 R^{43} 优选各自为苯基、甲基或甲氧基 - 或苯氧基取代的苯基。

[0269] 式 III 化合物除组分 CA 和 CB 外在发光层 C 中和 / 或在空穴阻断层、电子注入层和 / 或电子导电层中的用途

[0270] 本发明还涉及一种本发明有机发光二极管, 其中至少一种式 III 化合物在至少一层选自除组分 CA 和 CB 外的发光层 C 中、在空穴阻断层、电子注入层和电子导电层的层中存在。

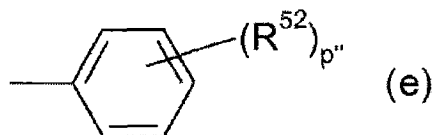
[0271] 在上述层中使用的优选的式 III 化合物具有至少一个基团 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 或 R^{43} , 其为被至少一个具有受体作用的取代基 (拉电子基团) 取代的 C_1 - C_{20} 烷基、被至少一个具有受体作用的取代基取代的 C_6 - C_{30} 芳基、被至少一个具有 5-30 个环原子的杂芳基取代的 C_6 - C_{30} 芳基或具有受体作用的取代基。

[0272] 合适的具有受体作用的取代基 (拉电子基团) 选自具有 5-30 个环原子的缺电子杂芳基、羰基 ($-CO(R^{34})$)、羧基 ($-C(=O)(SR^{34})$)、羧基 ($-C(=O)(OR^{34})$)、氧羰基 ($-OC(=O)(R^{34})$)、硫羰基 ($-SC(=O)(R^{34})$)、OH、卤素、卤代 C_1 - C_{20} 烷基、拟卤素基团、酰胺基 ($-C(=O)NR^{34}$)、膦酸根 ($-P(O)(OR^{34})_2$)、磷酸根 ($-OP(O)(OR^{34})_2$)、氧化膦 ($-P(O)R^{34}R^{35}$)、磺酰基 ($-S(O)_2R^{34}$)、磺酸根 ($-S(O)_2OR^{34}$)、硫酸根 ($-OS(O)_2OR^{34}$)、亚砷 ($-S(O)R^{34}$)、磺酰胺 ($-S(O)_2NR^{34}R^{35}$)、 NO_2 、代硼酸酯 ($-OB(OR^{34})_2$)、亚氨基 ($-C(=NR^{34}R^{35})$)、胍基、脒基、脞基、亚硝基、重氮基、亚砷亚胺、 $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ 、硼烷基团、锡烷基团、受体取代的乙烯基、环硼氧烷和环硼氮烷, 其中 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 各自为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基, 优选取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基或取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基, 优选取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基。

[0273] 优选的具有受体作用的取代基选自卤素, 优选 F, 卤代烷基, 优选 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 、 C_3F_7 , 拟卤素, 优选 CN, 羧基 ($-C(=O)(OR^{14})$), 优选 $-C(=O)(OCH_3)$, 氧化膦, 优选 $P(O)Ph_2$ 及磺酰基, 优选 $S(O)_2Ph_2$ 。

[0274] 在上述层中使用的至少一个基团更优选为下式 (e) 的取代的 C_6 芳基:

[0275]



[0276] 其中:

[0277] p'' 为 1、2、3、4 或 5, 优选 1、2 或 3, 更优选 1 或 2; 及

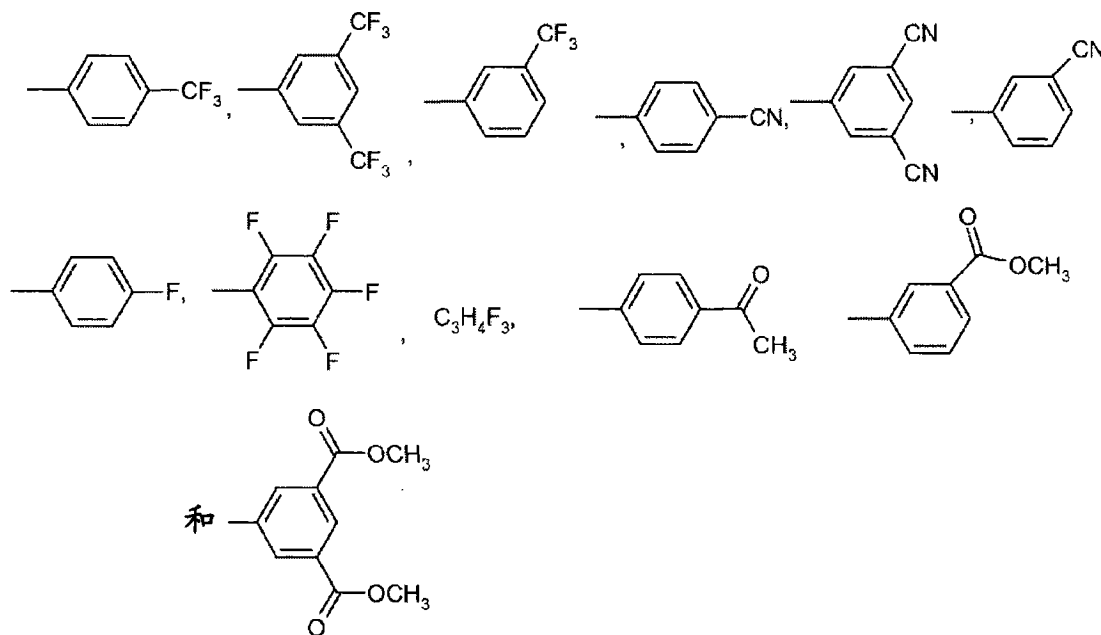
[0278] R^{52} 为羰基 ($-CO(R^{34})$)、羧基 ($-C(=O)(SR^{34})$)、羧基 ($-C(=O)(OR^{34})$)、氧羰基 ($-OC(=O)(R^{34})$)、硫羰基 ($-SC(=O)(R^{34})$)、OH、卤素、卤代 C_1 - C_{20} 烷基、拟卤素基团、酰胺基 ($-C(=O)NR^{34}$)、膦酸根 ($-P(O)(OR^{34})_2$)、磷酸根 ($-OP(O)(OR^{34})_2$)、氧化膦 ($-P(O)R^{34}R^{35}$)、磺酰基 ($-S(O)_2R^{34}$)、磺酸根 ($-S(O)_2OR^{34}$)、硫酸根 ($-OS(O)_2OR^{34}$)、亚砷 ($-S(O)R^{34}$)、磺酰胺 ($-S(O)_2NR^{34}R^{35}$)、 NO_2 、代硼酸酯 ($-OB(OR^{34})_2$)、亚氨基 ($-C(=NR^{34}R^{35})$)、胍基、脒基、脞基、亚硝基、重氮基、亚砷亚胺、 $SiR^{34}R^{35}R^{36}$ 、硼烷基团、锡烷基团、受体取代的乙烯基、环硼氧烷和环硼氮烷, 其中 R^{34} 、 R^{35} 和 R^{36} 各自为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基, 优选取代或未取代的 C_1 - C_6 烷基或取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基, 优选取代或未取代的 C_6 - C_{10} 芳基; 优选卤素, 优选 F, 卤代烷基, 优选 CF_3 、 CH_2F 、 CHF_2 、 C_2F_5 或 C_3F_7 , 拟卤素, 优选 CN, 羧基 ($-C(=O)(OR^{34})$), 优选 $-C(=O)(OCH_3)$, 氧化膦, 优选 $P(O)Ph_2$ 及磺酰基, 优选 $S(O)_2Ph_2$; 或者

[0279] R^{52} 为具有 5-30 个环原子的取代或未取代的缺电子杂芳基, 优选选自吡啶、嘧啶和

三嗪。

[0280] 在上述层中使用的式 III 化合物更优选具有至少一个选自下列结构的基团 R^{37} 、 R^{38} 、 R^{39} 、 R^{40} 、 R^{41} 、 R^{42} 或 R^{33} ：

[0281]

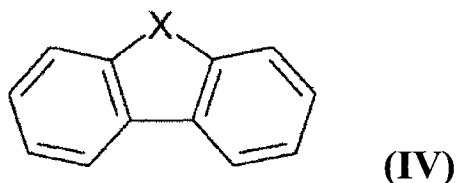


[0282] 制备根据本发明使用的式 III 化合物

[0283] 式 III 化合物原则上可通过本领域熟练技术人员已知的方法制备；例如式 III 的咪唑 ($X = NR^{37}$) 可通过将二苯胺（或其适当取代的衍生物）氧化环合并且合适的话例如在氮上随后取代而热或光化学制备。此外，式 (II) 的咪唑可通过氧化由适当取代的四氢咪唑获得。典型的咪唑合成为 Borsche-Drechsel 环化 (Borsche, Ann., 359, 49 (1908) ; Drechsel, J. prakt. Chem., [2], 38, 69, 1888)。上述四氢咪唑可通过本领域熟练技术人员已知的方法，例如通过将合适的话适当取代的苯肼与合适的话适当取代的环己酮缩合获得相应亚胺而制备。在随后步骤中，进行酸催化重排和环合反应而获得相应的四氢咪唑。同样可以在一步中进行亚胺的制备和重排以及环合反应。将如上所述的亚胺氧化成所需咪唑。

[0284] 式 III 化合物优选由下式 IV 的相应基本结构制备：

[0285]



[0286] 其中 X 为 NR^{37} 、 SO 、 SO_2 、 S 、 O 或 PR^{37} 或 NH 或 PH 。合适的式 III 基本结构可市购（尤其在 X 为 SO 、 SO_2 、 S 、 O 、 NH 或 PH 的情况下）或通过本领域熟练技术人员已知的方法制备。

[0287] 在 X 为 NH 或 PH 的情况下，可将基团 R^{37} 在引入基团 R^a 、 R^b 、 $SiR^{38}R^{39}R^{40}$ 和 $SiR^{41}R^{42}R^{43}$ 之前或之后引入，只要在式 III 化合物或适合于引入基团 R^a 、 R^b 、 $SiR^{38}R^{39}R^{40}$ 和 $SiR^{41}R^{42}R^{43}$ 的前体化合物中存在基团 R^a 和 R^b 。因此，三种变型 - 在 $X = NR^{37}$ 和 PR^{37} 情况下 - 是可能的。

[0288] 变型 a)

[0289] ia) 制备适合于引入基团 R^a 、 R^b 、 $SiR^{38}R^{39}R^{40}$ 和 $SiR^{41}R^{42}R^{43}$ 的前体化合物，

- [0290] iia) 引入基团 R^{37} ,
- [0291] iia) 引入基团 R^a 、 R^b (若存在的话) 以及基团 $SiR^{38}R^{39}R^{40}$ 和 $SiR^{41}R^{42}R^{43}$ 。
- [0292] 变型 b)
- [0293] 变型 b) 尤其在基团 R^{37} 为取代或未取代的 C_1 - C_{20} 烷基或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基或 C_1 - C_{20} 烷基取代的 C_6 - C_{30} 芳基时而优选。
- [0294] ib) 引入基团 R^{37} ,
- [0295] iib) 制备适合于引入基团 R^a 、 R^b 、 $SiR^{38}R^{39}R^{40}$ 和 $SiR^{41}R^{42}R^{43}$ 的前体化合物,
- [0296] iiib) 引入基团 R^a 、 R^b (若存在的话) 以及基团 $SiR^{38}R^{39}R^{40}$ 和 $SiR^{41}R^{42}R^{43}$ 。
- [0297] 变型 c)
- [0298] ic) 制备适合于引入基团 R^a 、 R^b 、 $SiR^{38}R^{39}R^{40}$ 和 $SiR^{41}R^{42}R^{43}$ 的前体化合物,
- [0299] iic) 引入基团 R^a 、 R^b (若存在的话) 以及基团 $SiR^{38}R^{39}R^{40}$ 和 $SiR^{41}R^{42}R^{43}$,
- [0300] iiic) 引入基团 R^{37} 。
- [0301] 在式 (III) 中 X 为 NR^{37} 、 SO 、 SO_2 、 S 、 O 或 PR^{37} 的情况下, 省略“引入基团 R^{37} ”步骤, 从而使得所述方法包括下列步骤 (变型 d) :
- [0302] id) 制备适合于引入基团 R^a 、 R^b 、 $SiR^{38}R^{39}R^{40}$ 和 $SiR^{41}R^{42}R^{43}$ 的前体化合物,
- [0303] iid) 引入基团 R^a 、 R^b (若存在的话) 以及基团 $SiR^{38}R^{39}R^{40}$ 和 $SiR^{41}R^{42}R^{43}$ 。
- [0304] 步骤 ia)、iib)、ic) 和 id)
- [0305] 用于引入基团 R^a 、 R^b 、 $SiR^{38}R^{39}R^{40}$ 和 $SiR^{41}R^{42}R^{43}$ 的合适前体化合物尤其为相应的卤代化合物, 优选溴代化合物并且相应的基本骨架可通过本领域熟练技术人员已知的方法卤代。特别优选在低温如 0°C 下在冰醋酸或氯仿中用 Br_2 溴化。合适方法例如在 $X = NPh$ 时, 描述于 M. Park, J. R. Buck, C. J. Rizzo, Tetrahedron, 1998, 54, 12707-12714 中并且在 $X = S$ 时, 描述于 W. Yang 等, J. Mater. Chem. 2003, 13, 1351 中。此外, 一些溴化产品可市购。
- [0306] 步骤 iia)、ib) 和 iiic)
- [0307] 将基团 R^{37} 通过本领域熟练技术人员已知的方法引入。
- [0308] 优选将基团 R^{37} 通过使其中 X 为 NH 或 PH 的合适卤代或未卤代的基本骨架与式 $R^{37}-Hal$ 的烷基卤化物或芳基卤化物或杂芳基卤化物反应而引入, 其中 R^{37} 已在上文定义及 Hal 为 F、Cl、Br 或 I, 优选 Br、I 或 F。
- [0309] 优选将基团 R^{37} 通过在 DMF 中使其中 X 为 NH 或 PH 的合适卤代或未卤代的基本骨架与烷基氟化物、芳基氟化物或杂芳基氟化物在 NaH 存在下反应 (亲核取代) 或通过与烷基溴化物或碘化物、芳基溴化物或碘化物或杂芳基溴化物或碘化物在 Cu/ 碱或 Pd 催化剂存在下反应而引入。
- [0310] 步骤 iia)、iib)、iic) 和 iid)
- [0311] 所需的式 III 甲硅烷基化的化合物通常通过卤素 / 金属置换及随后甲硅烷基化通过本领域熟练技术人员已知的方法由卤代前体化合物制备。
- [0312] 其他优选的式 III 化合物及式 III 化合物的合适制备方法的其他细节描述于同时提交的申请中, 其在本申请优先权日未公布, 标题为“包含碳烯 - 过渡金属配合物发射体及至少一种选自二甲硅烷基咔唑、二甲硅烷基氧芴、二甲硅烷基硫芴、二甲硅烷基二苯并磷杂环戊二烯、二甲硅烷基硫芴 S- 氧化物和二甲硅烷基硫芴 S, S- 二氧化物的化合物的有机发光二极管”。

[0313] 在一个优选的实施方案中,将式 III 化合物用作空穴和 / 或电子阻断层中的激子阻断剂和 / 或用作包含组分 CA 和 CB 的发光层 C 中的其他材料。在当式 III 化合物为二甲硅烷基咪唑或二甲硅烷基二苯并磷杂环戊二烯 (式 III 中 X 为 NR^1 或 PR^1) 的情况下,可将式 III 化合物在另一实施方案中用作发光层 C 中除组分 CB 外的组分 CA。

[0314] 因此,本发明还提供一种其中至少一种式 III 化合物作为空穴阻断层中的空穴阻断剂材料和 / 或激子阻断剂材料存在的本发明有机发光二极管。有机发光二极管中使用的空穴导电材料 CA 优选为至少一种其中 X 为 NR^1 或 PR^1 的式 III 化合物。

[0315] 因此,本发明还提供一种其中至少一种式 III 化合物作为电子阻断层中的电子阻断剂材料和 / 或激子阻断剂材料存在的本发明有机发光二极管。有机发光二极管中使用的空穴导电材料 CA 优选为至少一种其中 X 为 NR^1 或 PR^1 的式 III 化合物。

[0316] 非常特别优选将式 III 化合物用作空穴阻断层中的空穴和 / 或激子阻断剂。适合作为空穴阻断剂的优选的式 III 化合物已在上文描述。可将这些材料同时用作空穴阻断层中的激子阻断剂。在一个优选的实施方案中,可将 9-(4-叔丁基苯基)-3,6-双(三苯甲硅烷基)咪唑 (CzSi) 和 9-(苯基)-3,6-双(三苯甲硅烷基)咪唑用作空穴阻断剂材料。

[0317] 本发明 OLED 的各层通常具有本领域熟练技术人员已知的常规层厚度。合适的层厚度例如为:阳极 A 50-500nm,优选 100-200nm;空穴导电层 B 5-100nm,优选 20-80nm;发光层 C 1-100nm,优选 10-80nm;电子导电层 D 5-100nm,优选 20-80nm;阴极 E 20-1000nm,优选 30-500nm。本发明 OLED 中额外存在的任何空穴阻断层通常具有 2-100nm,优选 5-50nm 的厚度。电子导电层和 / 或空穴导电层可以具有比将其电掺杂时规定的层厚度大的厚度。

[0318] 本发明 OLED 可通过本领域熟练技术人员已知的方法生产。OLED 通常通过在合适基底上依次地气相沉积各层来生产。合适的基底例如为玻璃、无机半导体或聚合物膜。对于气相沉积,可使用如下常规技术:热蒸发、化学气相沉积 (CVD)、物理气相沉积 (PVD) 和其他技术。在另一方法中,可使用本领域熟练技术人员已知的涂布技术由溶液或在合适溶剂中的分散体而施用 OLED 的有机层。根据本发明在空穴导电层 B 和发光层 C 中优选使用的通式 I 的过渡金属-碳烯配合物优选借助气相沉积来施用。

[0319] 适用于 OLED 的混合物

[0320] 如上所述,根据本发明已惊人地发现,在发光层 C 由至少一种空穴导电材料 CA 和至少一种磷光发射体 CB 的混合物形成时,可以提供寿命惊人地长的 OLED。在本发明 OLED 中使用的发光层 C 通常包含 5-99 重量%,优选 20-97 重量%,更优选 50-95 重量%,最优选 70-95 重量%的至少一种空穴导电材料 CA 和 1-95 重量%,优选 3-80 重量%,更优选 5-60 重量%,最优选 5-30 重量%的至少一种磷光发射体 CB,其中至少一种空穴导电材料 CA 与至少一种磷光发射体 CB 的总量为 100 重量%。已发现少量磷光发射体甚至足以获得具有良好效率的本发明 OLED。因此,在一个非常特别优选的实施方案中,本发明 OLED 的发光层 C 包含 5-20 重量%的至少一种磷光发射体 CB 和 80-95 重量%的至少一种空穴导电材料 CA,其中至少一种空穴导电材料 CA 与至少一种磷光发射体 CB 的总量为 100 重量%。除了组分 CA 和 CB 外,发光层 C 原则上还可以包含其他功能材料。例如,发光层 C 可额外包含至少一种式 III 化合物,其中优选的式 III 化合物已在上文描述。

[0321] 因此,本发明还涉及包含至少一种碳烯配合物与至少一种除第一碳烯配合物外的空穴导电材料或与至少一种除第一碳烯配合物外的磷光发射体的混合物。

[0322] 本发明还提供包含至少两种不同碳烯配合物 CA 和 CB 的混合物,其中碳烯配合物 CA 的带隙大于碳烯配合物 CB 的带隙。碳烯配合物 CB 的带隙优选为 $\geq 2.5\text{eV}$,更优选 $2.5\text{--}3.4\text{eV}$,甚至更优选 $2.6\text{--}3.2\text{eV}$,非常特别优选 $2.8\text{--}3.2\text{eV}$ 。在一个非常特别优选的实施方案中,碳烯配合物 CB 为发蓝光的碳烯配合物。

[0323] 碳烯配合物 CA 和 CB 优选各自为通式 I 的碳烯配合物,其中所述碳烯配合物 CA 和 CB 不同。合适且优选的式 I 碳烯配合物及碳烯配合物 CA 与 CB 的合适定量比已在上文描述。

[0324] 在又一实施方案中,本发明涉及包含至少一种除第一碳烯配合物外的碳烯配合物与至少一种空穴导电材料或与至少一种除第一碳烯配合物外的磷光发射体的混合物,其中所述混合物包含至少一种碳烯配合物 CB 和作为空穴导电材料 CA 的至少一种根据权利要求 10 的其中 X 为 NR^1 或 PR^1 的式 III 化合物。

[0325] 已发现在将包含至少一种空穴导电材料 CA 与至少一种磷光发射体 CB 的混合物用作 OLED 中的发光层时,可实现 OLED 寿命的显著延长。因此,本发明还提供包含至少一种空穴导电材料 CA 与至少一种磷光发射体 CB 的混合物作为 OLED 中发光层在延长 OLED 寿命中的用途。优选的混合物为如上所定义的混合物,特别优选使用两种碳烯配合物 CA 和 CB 的混合物,其中用作空穴导电材料的碳烯配合物 CA 的带隙大于用作磷光发射体的碳烯配合物 CB 的带隙。优选的碳烯配合物及发光层中至少一种空穴导电材料与至少一种磷光发射体的合适量已在上文描述。

[0326] 下列实施例额外阐述本发明。

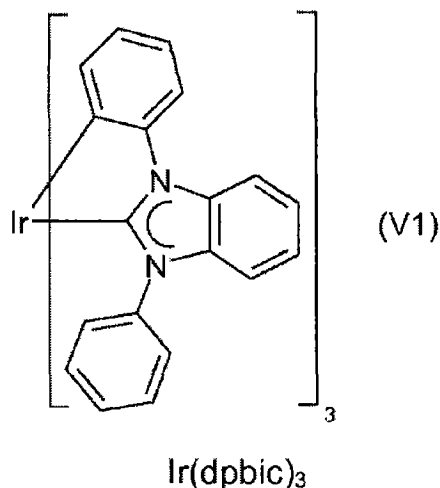
[0327] 实施例

[0328] 实施例 :生产 OLED

[0329] 首先将用作阳极的 ITO 基底使用用于 LCD 生产的市购清洗剂 (**Deconex**[®] 20NS 和中和剂 25ORGAN-**ACID**[®]) 清洁,然后将其在超声浴中在丙酮 / 异丙醇混合物中清洁。为了除去可能的有机残留物,进一步将基底在臭氧箱中暴露于连续的臭氧流中 25 分钟。这种处理还改进了 ITO 的空穴注入特性。

[0330] 随后,在约 10^{-7} 毫巴下以约 $0.5\text{--}5\text{nm/min}$ 的速率通过气相沉积而在清洁基底上施用下文所述的有机材料。在基底上施用的空穴导电剂和激子阻断剂为具有 30nm 厚度的 $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ 。

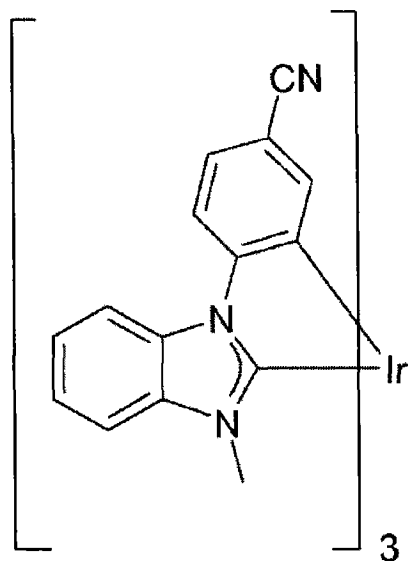
[0331]



[0332] (关于制备,参见申请 WO 2005/019373 中的 Ir 配合物 (7)。)

[0333] 随后,通过气相沉积以 20nm 的厚度施用 30 重量%的化合物 $\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$ 和 70 重量%的化合物 $\text{Ir}(\text{dpbic})_3$ 的混合物,其中前者用作发射体,而后者用作基质材料。

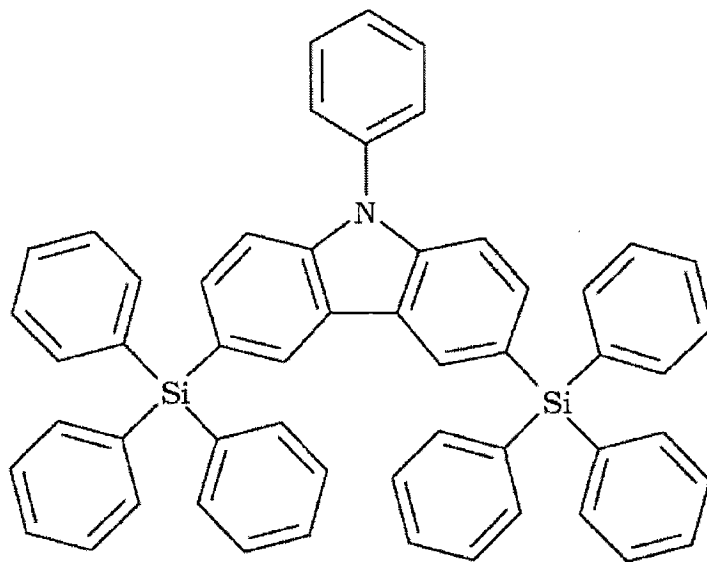
[0334]



$\text{Ir}(\text{cn-pmbic})_3$

[0335] 随后,通过气相沉积施用 5nm 厚度的作为激子和空穴阻断剂的 9-(苯基)-3,6-双(三苯甲硅烷基)-9H-咔唑材料。

[0336]



[0337] 9-(苯基)-3,6-双(三苯甲硅烷基)咔唑

[0338] 然后,通过气相沉积施用 50nm 厚度的电子传输剂 TPBI (1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑基)苯), 0.75nm 厚的氟化锂层以及最后 110nm 厚的 Al 电极。

[0339] 为了表征 OLED,在不同电流和电压下记录电致发光谱。此外,测量电流-电压特征以及发射光的发光功率。可将发光功率通过用亮度计校准来转化成光度参数。为了测定寿命,在 $3.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 的恒定电流密度下操作 OLED 并记录发光功率的下降。以发光度降至初始发光度一半所消耗的时间来定义寿命。

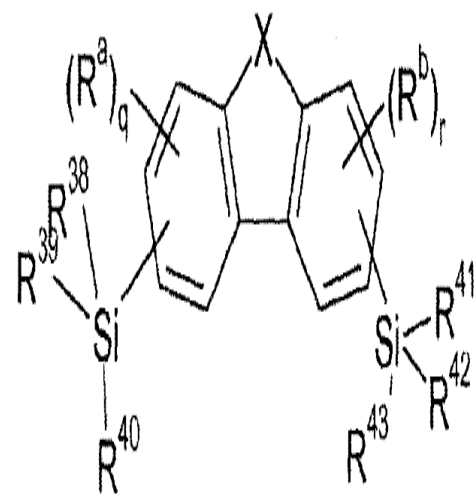
[0340] 生产具有电子导电主体材料的 OLED 用于对比。结构如下 :30nm 的 $\text{Ir}(\text{DPBIC})_3$ 、30% $\text{Ir}(\text{CN-PMBIC})_3$ 与 70% 电子导电主体的 20nm 厚的混合物、厚度为 50nm 的 TPBI、0.75nm 厚的氟化锂层以及最后 110nm 厚的铝。

[0341] 与对比 OLED 相比,本发明 OLED 的寿命改进了 50 倍。

专利名称(译)	具有延长寿命的OLED显示器		
公开(公告)号	CN101542770B	公开(公告)日	2012-05-30
申请号	CN200780042972.5	申请日	2007-09-13
[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 E福克斯 N兰格尔 K卡勒 C伦纳茨 O莫尔特 G瓦根布拉斯特 J鲁道夫		
发明人	C·席尔德克内希特 E·福克斯 N·兰格尔 K·卡勒 C·伦纳茨 O·莫尔特 G·瓦根布拉斯特 J·鲁道夫		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/52		
CPC分类号	H01L51/5096 H01L51/5048 H01L51/5052 H01L51/0094 H01L51/0072 H01L51/0085 H01L51/5016		
代理人(译)	刘金辉		
审查员(译)	张念国		
优先权	2006121077 2006-09-21 EP 2007111816 2007-07-05 EP		
其他公开文献	CN101542770A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种具有包含至少一种空穴导电材料CA和至少一种磷光发射体CB的发光层C的有机发光二极管，包含至少一种碳烯配合物与至少一种空穴导电材料或与至少一种磷光发射体的混合物以及包含至少一种空穴导电材料与至少一种磷光发射体的混合物作为OLED中发光层在延长发光层寿命中的用途。本发明有机发光二极管在有机发光二极管的至少一个层，优选空穴阻断层和/或电子阻断层和/或发光层C中，除了空穴导电材料CA和发射体CB外还可以具有至少一种选自二甲硅烷基咪唑、二甲硅烷基氧芴、二甲硅烷基硫芴、二甲硅烷基二苯并磷杂环戊二烯、二甲硅烷基硫芴S-氧化物和二甲硅烷基硫芴S，S-二氧化物的化合物。



(III)