



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104640958 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201380048572. 0

代理人 吴润芝 郭国清

(22) 申请日 2013. 08. 20

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

12006553. 7 2012. 09. 18 EP

C09K 11/06(2006. 01)

H01L 51/50(2006. 01)

H05B 33/22(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 03. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/002501 2013. 08. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/044344 DE 2014. 03. 27

(71) 申请人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 菲利普·斯托塞尔 弗兰克·福格斯

阿尔内·比辛

克里斯托夫·普夫卢姆

特雷莎·穆希卡-费尔瑙德

乔纳斯·瓦伦丁·克罗巴

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

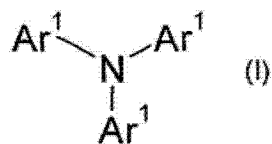
权利要求书4页 说明书45页

(54) 发明名称

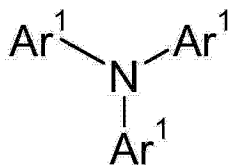
用于电子器件的材料

(57) 摘要

本发明涉及包含至少两种不同的式(I)三芳基氨基化合物的混合物。所述混合物适用于电子器件中,优选用于有机电致发光器件中,特别是用作空穴传输层。



1. 一种包含两种或更多种不同的式 (I) 化合物的混合物



式(I),

其中下列适用于所述式 (I) 化合物：

Ar^1 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代；

R^1 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$, CN , $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{R}^2$, $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^2$, 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有 3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有 2 至 20 个 C 原子的烯基或炔基基团,其中上述基团可各自被一个或多个基团 R^2 取代,并且其中上述基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{S}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2-$ 、 $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 SO 或 SO_2 代替,并且其中上述基团中的一个或多个 H 原子可被 D、F 或 CN 代替,或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可被一个或多个基团 R^2 取代,或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可被一个或多个基团 R^2 取代,其中两个或更多个基团 R^1 可彼此连接并且可形成环；

R^2 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族或杂芳族有机基团,其中一个或多个 H 原子还可被 D 或 F 代替；此处两个或更多个取代基 R^2 可彼此连接并且可形成环；

其中一个、两个或三个基团 Ar^1 相同或不同地选自具有 12 至 60 个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代。

2. 根据权利要求 1 所述的混合物,其特征在於它确切地包含两种、三种或四种不同的式 (I) 化合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的混合物,其特征在於它包含小于 10% 的不符合式 (I) 的化合物。

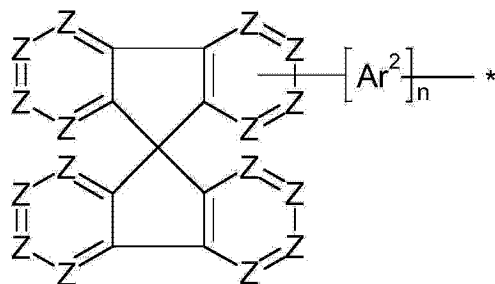
4. 根据权利要求 1 至 3 中的一项或多项所述的混合物,其特征在於它包含一种或多种 p 型掺杂剂。

5. 根据权利要求 1 至 4 中的一项或多项所述的混合物,其特征在於,各自单独地考虑,所述至少两种式 (I) 化合物具有至少 10% 的比例。

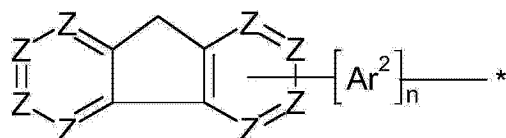
6. 根据权利要求 1 至 5 中的一项或多项所述的混合物,其特征在於除了式 (I) 中所示出的氮原子之外,所述至少两种式 (I) 化合物不含另外的带有三个取代基的氮原子。

7. 根据权利要求 1 至 6 中的一项或多项所述的混合物,其特征在於两个或三个基团 Ar^1 选自具有 12 至 60 个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代。

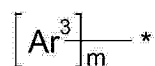
8. 根据权利要求 1 至 7 中的一项或多项所述的混合物,其特征在於所述式 (I) 化合物中的至少一个基团 Ar^1 符合式 (II)、(III) 或 (IV)



式(II)



式(III)



式(IV),

其中标记的键对应于与氮原子键合的键,

Z 在每次出现时相同或不同地是 CR¹或 N, 其中不多于 2 个相邻基团 Z 表示 N,

Ar²和 Ar³在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 10 个芳族环原子的芳基或杂芳基基团, 所述基团可被一个或多个如权利要求 1 中所限定的基团 R¹取代,

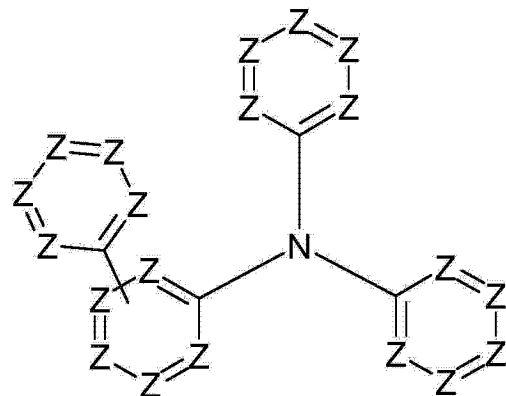
n 具有 0 至 3 的值,

m 具有 2 至 4 的值,

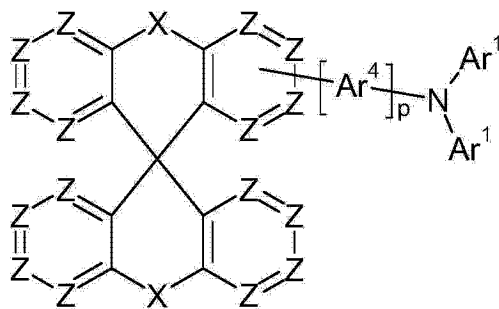
并且所述式 (II)、(III) 和 (IV) 的基团可在所有自由位置处被如权利要求 1 中所限定的基团 R¹取代。

9. 根据权利要求 8 所述的混合物, 其特征在于所述至少两种式 (I) 化合物中的至少两个基团 Ar¹符合所述式 (II)、(III) 或 (IV) 中的一个。

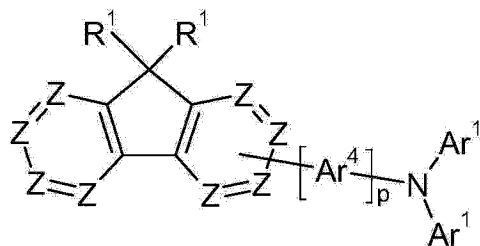
10. 根据权利要求 1 至 9 中的一项或多项所述的混合物, 其特征在于所述至少两种式 (I) 化合物中的至少一种符合式 (V) 至 (IX) 中的一个



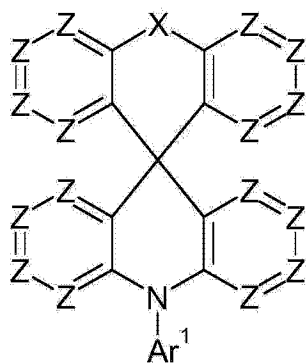
式(V)



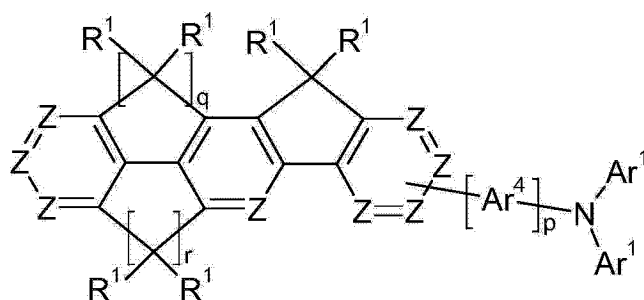
式(VI)



式(VII)



式(VIII)



式(IX),

其中下列适用：

Z 在每次出现时相同或不同地是 CR¹或 N，其中不多于两个相邻基团 Z 表示 N；

X 在每次出现时相同或不同地是单键、O、S、Se、BR¹、C(R¹)₂、Si(R¹)₂、NR¹、PR¹、C(R¹)₂-C(R¹)₂或 CR¹=CR¹；

Ar¹如权利要求 1 中所限定的；

Ar⁴在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系，所述环系可被一个或多个基团 R¹取代；

R¹如权利要求 1 中所限定的；

R²如权利要求 1 中所限定的；

p 等于 0 或 1；

q、r 相同或不同地是 0 或 1，其中 q 与 r 的总和等于 1 或 2。

11. 一种制剂，其包含根据权利要求 1 至 10 中的一项或多项所述的混合物和至少一种溶剂。

12. 一种电子器件，其选自有机集成电路 (OIC)、有机场效应晶体管 (OFET)、有机薄膜晶体管 (OTFT)、有机发光晶体管 (OLET)、有机太阳能电池 (OSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件 (OFQD)、有机发光电化学电池 (OLEC)、有机激光二极管 (O-laser) 和有机电致发光器件 (OLED)，其特征在于它在有机层中包含根据权利要求 1 至 10 中的一项或多项所述的混合物。

13. 根据权利要求 12 所述的电子器件，其选自有机电致发光器件，其特征在于将根据权利要求 1 至 10 中的一项或多项所述的混合物用于空穴传输层中。

14. 根据权利要求 13 所述的有机电致发光器件，其特征在于它另外包含至少一个另外的空穴传输层，该空穴传输层布置在包含根据权利要求 1 至 10 中的一项或多项所述的混合物的空穴传输层的阳极侧。

15. 一种根据权利要求 1 至 10 中的一项或多项所述的混合物在电子器件中的用途，所述电子器件选自有机集成电路 (OIC)、有机场效应晶体管 (OFET)、有机薄膜晶体管 (OTFT)、有机发光晶体管 (OLET)、有机太阳能电池 (OSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件 (OFQD)、有机发光电化学电池 (OLEC)、有机激光二极管 (O-laser) 和有机电致发光器件 (OLED)。

用于电子器件的材料

技术领域

[0001] 本申请涉及包含至少两种不同的式 (I) 化合物的混合物。所述混合物适用于电子器件、特别是有机电致发光器件中,特别适用于空穴传输层中。

背景技术

[0002] 在本申请意义上的电子器件被认为特别是指包含有机半导体材料作为功能材料的所谓的有机电子器件。此外特别地,这些被认为是指有机电致发光器件 (OLED) 和下文提及的其它电子器件。

[0003] OLED 已在许多方面达到优异的结果,但特别是在功率效率、寿命和所发光的颜色坐标方面仍然需要改进。为了改进所述性质,用于所述器件中的新型材料和混合物非常受关注。

[0004] 现有技术公开了在 OLED 中使用简单的三芳基氨基化合物,例如三(对联苯)胺或三(对三联苯)胺 (Tris(para-triphenyl)amin) (JP1995/053955A)。还已知使用具有单独苯基基团的对位和间位连接的简单的三芳基氨基化合物 (WO 2006/123667A1 和 JP 2010/222268A)。所述化合物优选用作空穴传输材料。它们简单且廉价地以高纯度制备并且因此对于用作 OLED 中的功能材料是非常有吸引力的。

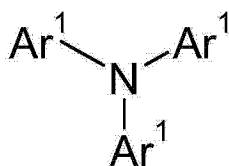
[0005] 然而,所述化合物具有在高于玻璃化转变温度下加热时部分结晶化的性质。这通常导致 OLED 在操作中的性能数据的劣化,这是由于操作伴随着 OLED 的升温。

发明内容

[0006] 因此,本发明的技术目的是提供如下的材料,其能够恒定保持 OLED 在操作中的性能数据,即在由于操作而升温时或 OLED 由于其它原因而升温时的性能数据,所述其它原因例如是升高的环境温度。

[0007] 根据本发明通过包含两种或更多种不同的式 (I) 化合物的混合物来实现这个目的:

[0008]



式(I),

[0009] 其中下列适用于式 (I) 化合物:

[0010] Ar^1 在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代;

[0011] R^1 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, $\text{C}(=\text{O})\text{R}^2$, CN, $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, $\text{P}(=\text{O})(\text{R}^2)_2$, $\text{S}(=\text{O})\text{R}^2$, $\text{S}(=\text{O})_2\text{R}^2$, 具有 1 至 20 个 C 原子的直链烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有

3 至 20 个 C 原子的支链或环状的烷基、烷氧基或硫代烷基基团,或具有 2 至 20 个 C 原子的烯基或炔基基团,其中上述基团可各自被一个或多个基团 R^2 取代,并且其中上述基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-R^2C=CR^2-$ 、 $-C\equiv C-$ 、 $Si(R^2)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=NR^2$ 、 $-C(=O)O-$ 、 $-C(=O)NR^2-$ 、 $P(=O)(R^2)$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 SO 或 SO_2 代替,并且其中上述基团中的一个或多个 H 原子可被 D、F 或 CN 代替,或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系在每种情况下可被一个或多个基团 R^2 取代,或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,所述基团可被一个或多个基团 R^2 取代,其中两个或更多个基团 R^1 可彼此连接并且可形成环;

[0012] R^2 在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族或杂芳族有机基团,其中一个或多个 H 原子还可被 D 或 F 代替;此处两个或更多个取代基 R^2 可彼此连接并且可形成环;

[0013] 其中一个、两个或三个基团 Ar^1 相同或不同地选自具有 12 至 60 个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代。

[0014] 所述混合物具有如下令人预料不到的优势:它们在高于玻璃化转变温度下加热时结晶化的趋势很小或不存在。包含本发明混合物的 OLED 具有如下令人预料不到的优势:它们即使在升温时也保持其性能数据。此外,包含本发明混合物的 OLED 具有如下优势:它们在其它方面的性能数据恒定的情况下具有降低的电压。

[0015] 适用下列定义:

[0016] 在本发明意义上的芳基基团含有 6 至 60 个芳族环原子;在本发明意义上的杂芳基基团含有 5 至 60 个芳族环原子,其中的至少一个是杂原子。所述杂原子优选地选自 N、O 和 S。这代表了基本的定义。如果在本发明说明书中例如在所存在芳族环原子或杂原子数量方面表明了其它优选特征,则适用这些优选特征。

[0017] 此处芳基基团或杂芳基基团被认为是指简单的芳族环,即苯,或者简单的杂芳族环,例如吡啶、嘧啶或噻吩,或者稠合(缩合)的芳族或杂芳族的多环,例如萘、菲、喹啉或呋唑。在本申请意义上稠合(缩合)的芳族或杂芳族多环由两个或更多个彼此稠合的简单的芳族或杂芳族环组成。

[0018] 在每种情况下可被上述基团取代并且可经由任何希望的位置与所述芳族或杂芳族环系连接的芳基或杂芳基基团,特别被认为是指衍生于如下物质的基团:苯、萘、蒽、菲、芘、二氢芘、蒎、芘、荧蒽、苯并蒽、苯并菲、并四苯、并五苯、苯并芘、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、呋唑、吡啶、喹啉、异喹啉、吡啶、菲啶、苯并-5,6-喹啉、苯并-6,7-喹啉、苯并-7,8-喹啉、吩噻嗪、吩噻嗪、吡唑、吡唑、咪唑、苯并咪唑、萘并咪唑、菲并咪唑、吡啶并咪唑、吡啶并咪唑、喹啉并咪唑、噻吩并咪唑、萘并噻吩、萘并噻吩、蒽并噻吩、菲并噻吩、异噻吩、1,2-噻吩、1,3-噻吩、苯并噻吩、噻吩、苯并噻吩、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、吡啶、吩噻、萘啶、氮杂呋唑、苯并呋唑、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三唑、1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噻二唑。

[0019] 根据本发明定义的芳氧基基团被认为是指经由氧原子键合的如上文所定义的芳基基团。类似的定义适用于杂芳氧基基团。

[0020] 在本发明意义上的芳族环系在该环系中含有 6 至 60 个 C 原子。在本发明意义上的杂芳族环系含有 5 至 60 个芳族环原子,其中的至少一个是杂原子。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。在本发明意义上的芳族或杂芳族环系旨在被认为是指不必仅含有芳基或杂芳基基团的体系,而是其中多个芳基或杂芳基基团还可通过非芳族单元(优选小于非 H 原子的 10%)连接,所述非芳族单元例如是 sp^3 -杂化的 C、Si、N 或 O 原子, sp^2 -杂化的 C 或 N 原子,或者 sp -杂化的 C 原子。因此,例如,和其中两个或更多个芳基基团例如通过直链或环状的烷基、烯基或炔基基团或通过甲硅烷基基团连接的体系一样,诸如 9,9'-螺二芴、9,9'-二芳基芴、三芳基胺、二芳基醚、芪等的体系同样旨在被认为是在本发明意义上的芳族环系。此外,其中两个或更多个芳基或杂芳基基团通过单键彼此连接的体系也被认为是在本发明意义上的芳族或杂芳族环系,例如,诸如联苯、三联苯或二苯基三嗪的体系。

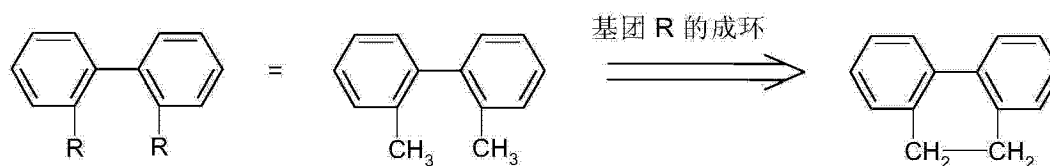
[0021] 在每种情况下还可被如上文所定义的基团取代并且可经由任何希望的位置与所述芳族或杂芳族基团连接的具有 5-60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,特别被认为是指衍生于如下物质的基团:苯、萘、蒽、苯并蒽、菲、苯并菲、苝、蒄、花、荧蒽、并四苯、并五苯、苯并苝、联苯、偶苯、三联苯、三聚苯、四联苯、芴、螺二芴、二氢菲、二氢苝、四氢苝、顺式或反式茛并茛、三聚茛、异三聚茛、螺三聚茛、螺异三聚茛、呋喃、苯并呋喃、异苯并呋喃、二苯并呋喃、噻吩、苯并噻吩、异苯并噻吩、二苯并噻吩、吡咯、吡啶、异吡啶、咪唑、吡唑、并咪唑、吡啶并咪唑、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、噻唑、苯并噻唑、萘并噻唑、蒽并噻唑、菲并噻唑、异噻唑、1,2-噻唑、1,3-噻唑、苯并噻唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂苝、2,3-二氮杂苝、1,6-二氮杂苝、1,8-二氮杂苝、4,5-二氮杂苝、4,5,9,10-四氮杂苝、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂呋喃、苯并呋喃、菲咯啉、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑、苯并三唑、1,2,3-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,3-噻二唑、1,2,4-噻二唑、1,2,5-噻二唑、1,3,4-噻二唑、1,3,5-三嗪、1,2,4-三嗪、1,2,3-三嗪、四唑、1,2,4,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,3,5-四唑、嘌呤、蝶啶、吡啶和苯并噻二唑,或这些基团的组合。

[0022] 为了本发明的目的,其中单独的 H 原子或 CH_2 基团还可被上文在所述基团定义下所提及基团取代的具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基基团或者具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基基团或者具有 2 至 40 个 C 原子的烯基或炔基基团,优选被认为是指如下的基团:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基、环戊烯基、己烯基、环己烯基、庚烯基、环庚烯基、辛烯基、环辛烯基、乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基或辛炔基。具有 1 至 40 个 C 原子的烷氧基或硫代烷基基团优选被认为是指甲氧基、三氟甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、异丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、仲戊氧基、2-甲基丁氧基、正己氧基、环己氧基、正庚氧基、环庚氧基、正辛氧基、环辛氧基、2-乙基

己氧基、五氟乙氧基、2, 2, 2- 三氟乙氧基、甲硫基、乙硫基、正丙硫基、异丙硫基、正丁硫基、异丁硫基、仲丁硫基、叔丁硫基、正戊硫基、仲戊硫基、正己硫基、环己硫基、正庚硫基、环庚硫基、正辛硫基、环辛硫基、2- 乙基己硫基、三氟甲硫基、五氟乙硫基、2, 2, 2- 三氟乙硫基、乙烯硫基、丙烯硫基、丁烯硫基、戊烯硫基、环戊烯硫基、己烯硫基、环己烯硫基、庚烯硫基、环庚烯硫基、辛烯硫基、环辛烯硫基、乙炔硫基、丙炔硫基、丁炔硫基、戊炔硫基、己炔硫基、庚炔硫基或辛炔硫基。

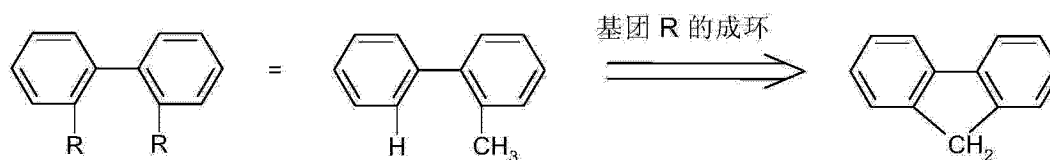
[0023] 为了本申请的目的,两个或更多个基团可彼此形成环的表述旨在被认为尤其是指两个基团通过化学键彼此连接。这由下图示例:

[0024]



[0025] 然而,此外,上述表述也旨在被认为是指,在其中两个基团之一表示氢的情况下,第二基团在氢原子所键合的位置处键合,从而成环。这由下图示例:

[0026]



[0027] 根据本发明的混合物优选确切地包含两种、三种或四种不同的式 (I) 化合物,特别优选确切地包含两种或三种。

[0028] 除了所述至少两种式 (I) 化合物之外,所述混合物可包含另外的化合物。此处优选它们以小比例、特别优选以小于 20% 的比例存在。

[0029] 为了本申请的目的,如果从溶液例如通过印刷工艺施加所述材料,则“%”被认为是指重量百分比,并且在从气相例如通过蒸发施加的情况下,则“%”被认为是指体积百分比。为了本申请的目的,“%”优选被认为是指重量百分比。

[0030] 特别优选的是,根据本发明的混合物包含小于 10% 的不符合式 (I) 的化合物。非常特别优选地包含小于 5%、更优选小于 2%、甚至更优选小于 1% 的不符合式 (I) 的化合物。

[0031] 最优选的是,除了所述至少两种式 (I) 化合物之外,所述混合物基本上不包含另外的化合物。

[0032] 除了式 (I) 化合物之外,在本发明混合物中存在的化合物优选地选自如下的化合物,其通常用作 OLED 中的空穴传输层、空穴注入层或电子阻挡层的组分。优选茚并芴胺衍生物(例如根据 WO 06/122630 或 WO 06/100896)、EP 1661888 中公开的胺衍生物、六氮杂苯并菲衍生物(例如根据 WO 01/049806)、含有稠合芳族环的胺衍生物(例如根据 US5,061,569)、WO 95/09147 中公开的胺衍生物、单苯并茚并芴胺(例如根据 WO 08/006449)或二苯并茚并芴胺(例如根据 WO 07/140847)。此外,可存在如下的这些化合物的衍生物,如 JP 2001/226331、EP 676461、EP 650955、WO 01/049806、US 4780536、WO 98/30071、EP 891121、EP 1661888、JP 2006/253445、EP 650955、WO 06/073054 和 US

5061569 中所公开的。

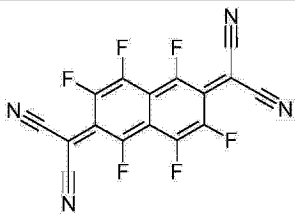
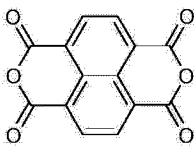
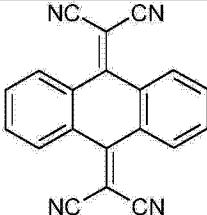
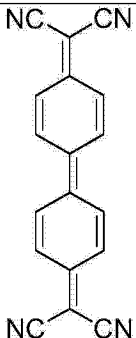
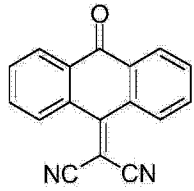
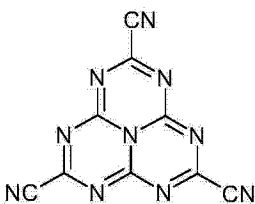
[0033] 根据一个优选的实施方式,所述混合物包含一种或多种 p 型掺杂剂。根据本发明使用的 p 型掺杂剂优选是有机电子受体化合物,其能够氧化所述混合物中的一种或多种其它化合物。p 型掺杂剂的特别优选的实施方式是 WO 2011/073149、EP 1968131、EP 2276085、EP2213662、EP 1722602、EP 2045848、DE 102007031220、US8044390、US 8057712、WO 2009/003455、WO 2010/094378、W02011/120709、US 2010/0096600 和 WO 2012/095143 中所公开的化合物。

[0034] 非常特别优选的是 US 8057712 中所公开的自由基化合物,W02009/003455 中所公开的醌型有机化合物,W0 2011/120709 中所公开的方形平面 (quadratisch planaren) 过渡金属络合物,特别是 Cu 络合物,W0 2011/033023 中所公开的多核 Cu 络合物,特别是具有羧酸根配体的那些,和 US 2010/0096600 中所公开的含有来自第 8 族至第 12 族的中心原子、特别是镍的方形平面过渡金属络合物。

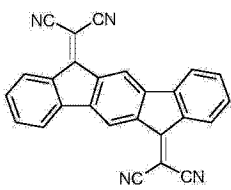
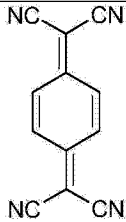
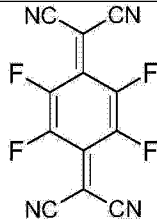
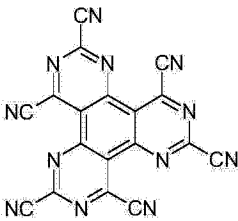
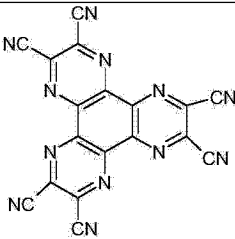
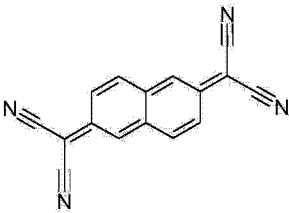
[0035] 特别优选的 p 型掺杂剂是醌二甲烷化合物,氮杂茚并芴二酮,氮杂非那烯 (Azaphenylene),氮杂苯并菲, I_2 , 金属卤化物,优选过渡金属卤化物,金属氧化物,优选含有至少一种过渡金属或来自第 3 主族的金属的金属氧化物,和过渡金属络合物,优选 Cu、Co、Ni、Pd 和 Pt 与含有至少一个氧原子作为键合位点的配体的络合物。优选的掺杂剂此外是过渡金属氧化物,优选是铼、钼和钨的氧化物,特别优选是 Re_2O_7 、 MoO_3 、 WO_3 和 ReO_3 。

[0036] 非常特别优选的 p 型掺杂剂是下列化合物:

[0037]

		
(D-1)	(D-2)	(D-3)
		
(D-4)	(D-5)	(D-6)

[0038]

		
(D-7)	(D-8)	(D-9)
		
(D-10)	(D-11)	(D-12)

[0039] 如果 p 型掺杂剂存在于所述混合物中,则它们优选以 0.1% 至 20%、特别优选 0.5% 至 12%、非常特别优选 1% 至 8%、最优选 2% 至 6% 的浓度存在。

[0040] 优选的是,各自单独地考虑,所述至少两种式 (I) 化合物具有至少 5%、优选至少 10%、特别优选至少 25%、非常特别优选至少 30% 的比例。

[0041] 所述至少两种式 (I) 化合物在每种情况下优选以类似比例存在于根据本发明的混合物中。以 % 计的比例的差异优选是 0 至 20 个百分点,特别优选是 0 至 10 个百分点,非常特别优选是 0 至 5 个百分点。

[0042] 关于所述至少两种式 (I) 化合物,优选的是,除式 (I) 中所示出的氮原子之外,它们不含另外的带有三个取代基的氮原子。

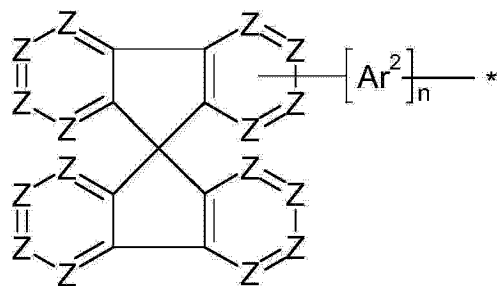
[0043] 除式 (I) 中所示出的氮原子之外,它们特别优选不含另外的氮原子。

[0044] 关于所述至少两种式 (I) 化合物,优选的是,两个或三个基团 Ar^1 选自具有 12 至 60 个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代。优选地,三个基团 Ar^1 选自具有 12 至 60 个芳族环原子的芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代。

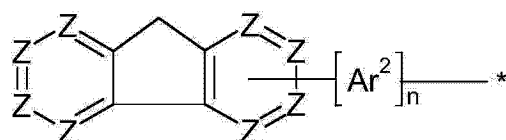
[0045] Ar^1 优选在每次出现时相同或不同地选自具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系,所述环系可被一个或多个基团 R^1 取代。

[0046] 关于所述至少两种式 (I) 化合物,优选的是,式 (I) 化合物中的至少一个基团 Ar^1 符合式 (II)、(III) 或 (IV)

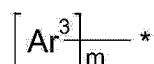
[0047]



式(II)



式(III)



式(IV),

[0048] 其中标记的键对应于与所述氮原子键合的键,

[0049] Z 在每次出现时相同或不同地是 CR¹或 N, 其中不多于 2 个相邻基团 Z 表示 N,

[0050] Ar²和 Ar³在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 10 个芳族环原子的芳基或杂芳基基团, 所述基团可被一个或多个基团 R¹取代,

[0051] n 具有 0 至 3 的值,

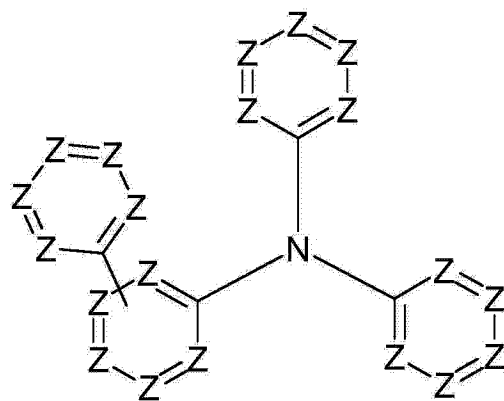
[0052] m 具有 2 至 4 的值,

[0053] 并且式 (II)、(III) 和 (IV) 的基团可在所有自由位置处被基团 R¹取代。

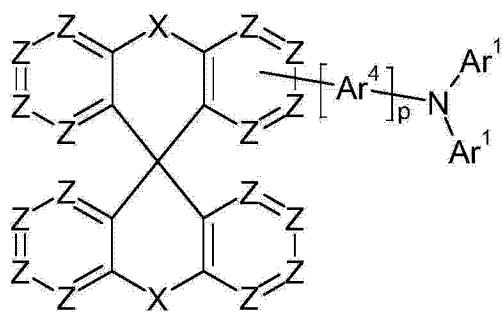
[0054] 优选地, 所述至少两种式 (I) 化合物中的至少两个、特别优选全部三个基团 Ar¹符合式 (II)、(III) 或 (IV) 中的一个。

[0055] 此外对于根据本发明的混合物优选的是, 所述至少两种式 (I) 化合物中的至少一种符合式 (V) 至 (IX) 中的一个

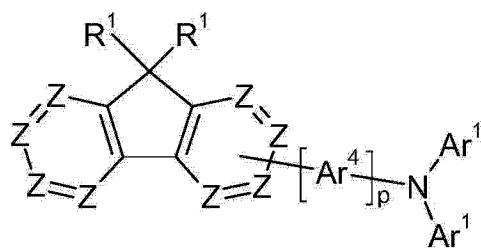
[0056]



式(V)

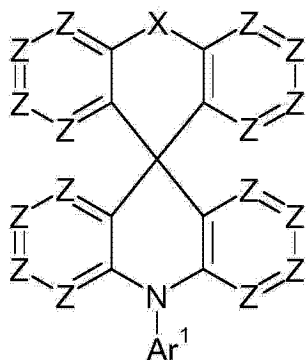


式(VI)

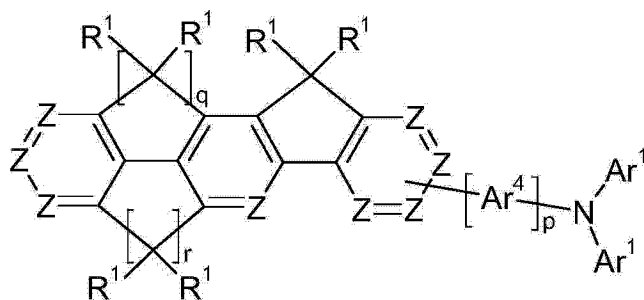


式(VII)

[0057]



式(VIII)



式(IX),

[0058] 其中下列适用：

[0059] Z 在每次出现时相同或不同地是 CR¹或 N, 其中不多于两个相邻基团 Z 表示 N；

[0060] X 在每次出现时相同或不同地是单键、O、S、Se、BR¹、C(R¹)₂、Si(R¹)₂、NR¹、PR¹、C(R¹)₂-C(R¹)₂或 CR¹=CR¹；

[0061] Ar¹如上文所限定的；

[0062] Ar⁴在每次出现时相同或不同地是具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系可被一个或多个基团 R¹取代；

[0063] R¹如上文所限定的；

[0064] R²如上文所限定的；

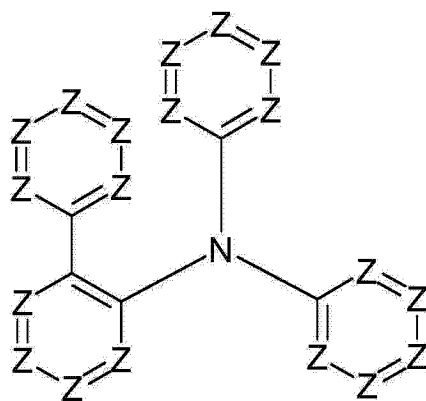
[0065] p 等于 0 或 1；

[0066] q、r 相同或不同地是 0 或 1, 其中 q 与 r 的总和等于 1 或 2。

[0067] 优选地, 所述至少两种式 (I) 化合物中的两种符合上述式 (V)、(VI)、(VII)、(VIII) 或 (IX) 中的一个。

[0068] 对于根据本发明的混合物特别优选的是, 所述至少两种式 (I) 化合物中的至少一种符合式 (V-1)

[0069]



式(V-1),

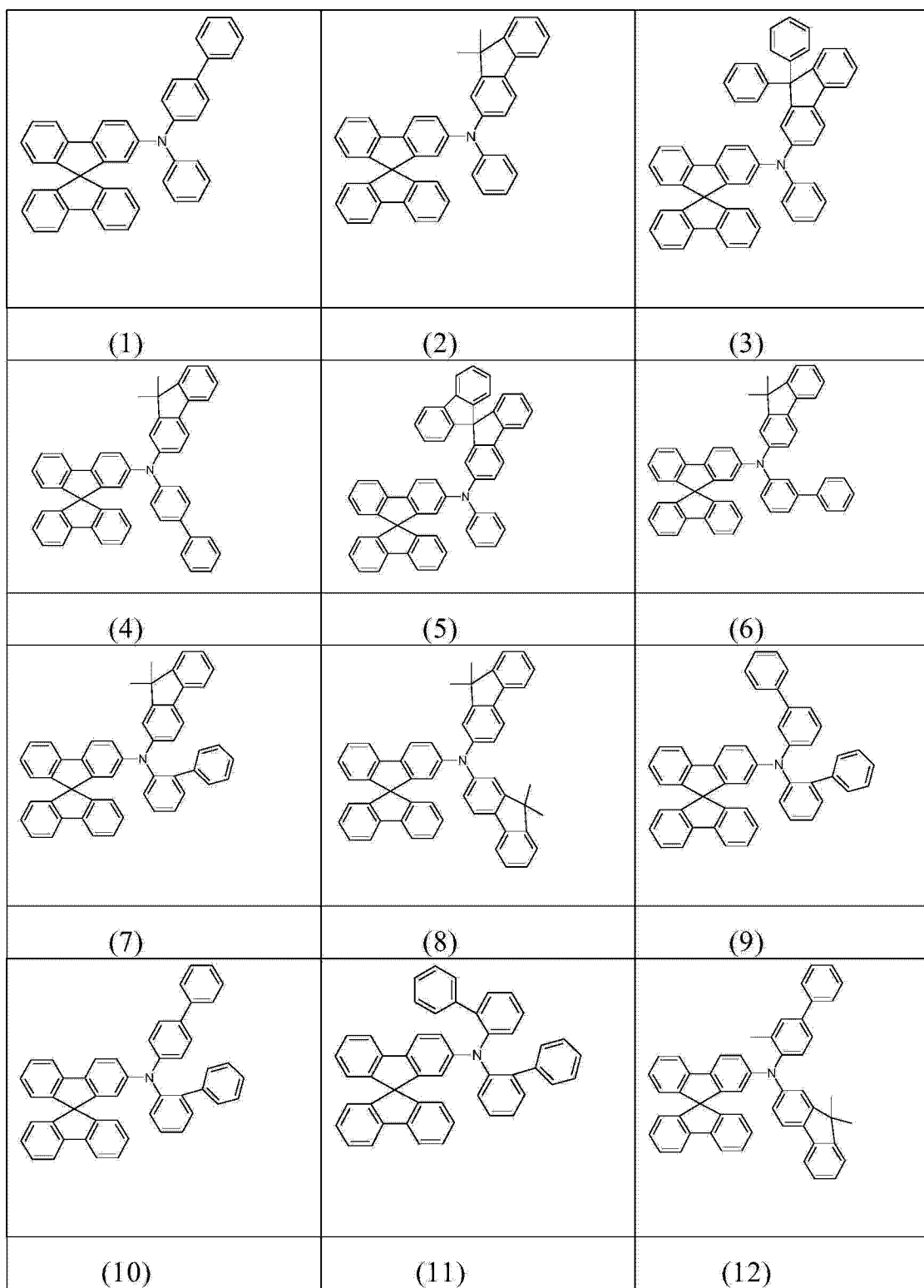
[0070] 其中 Z 在每次出现时相同或不同地表示 CR^1 或 N, 并且其中不多于两个相邻基团 Z 表示 N。

[0071] 此外优选的是, 与上述式相关的基团 Z 在每次出现时相同或不同地是 CR^1 。

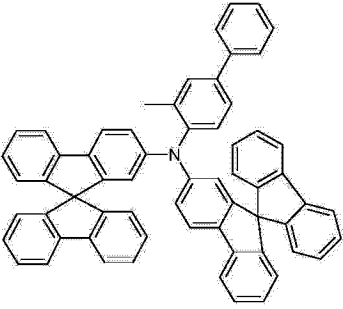
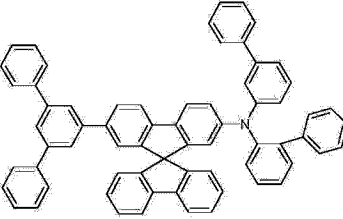
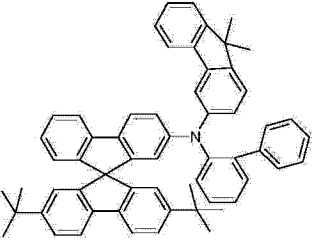
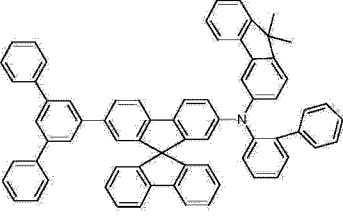
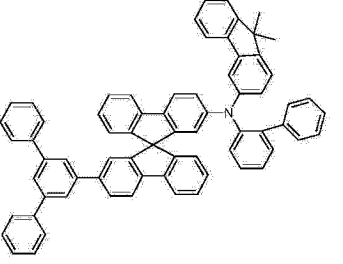
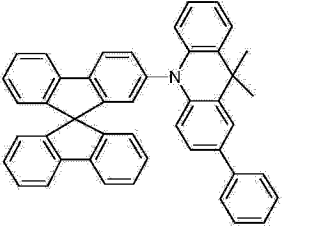
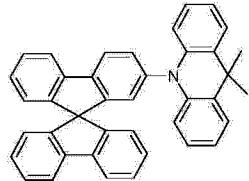
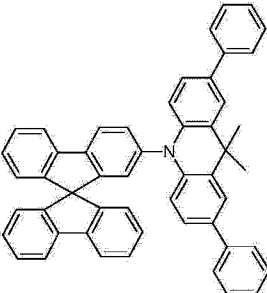
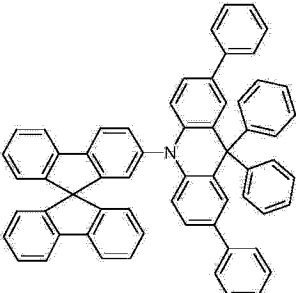
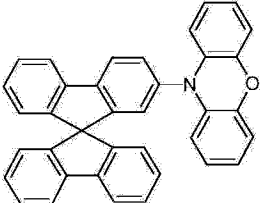
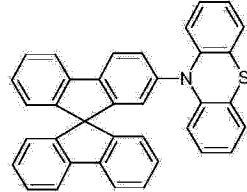
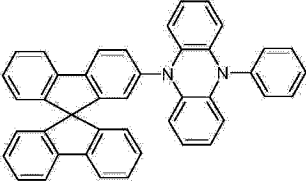
[0072] R^1 此外优选在每次出现时相同或不同地是 H, D, F, CN, $\text{Si}(\text{R}^2)_3$, 具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基或烷氧基基团或者具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状的烷基或烷氧基基团, 其中上述基团可各自被一个或多个基团 R^2 取代, 并且其中上述基团中的一个或多个 CH_2 基团可被 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $-\text{R}^2\text{C}=\text{CR}^2-$ 、 $\text{Si}(\text{R}^2)_2$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{NR}^2$ 、 $-\text{NR}^2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$ 或 $-\text{C}(=\text{O})\text{NR}^2-$ 代替, 或具有 5 至 20 个芳族环原子的芳族或杂芳族环系, 所述环系在每种情况下可被一个或多个基团 R^2 取代, 其中两个或更多个基团 R^1 可彼此连接并且可形成环。

[0073] 下文示出式 (I) 化合物的实例。

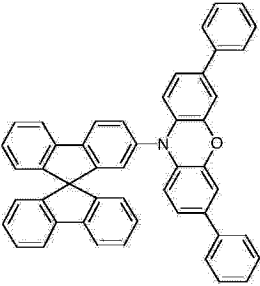
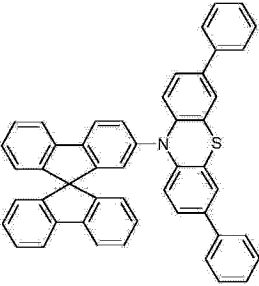
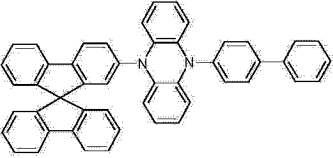
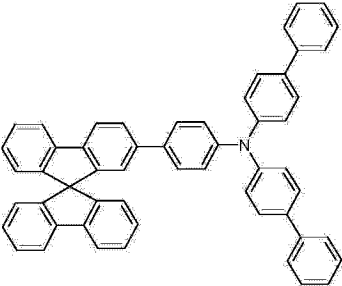
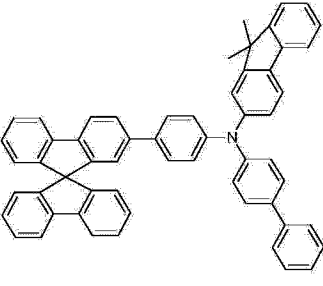
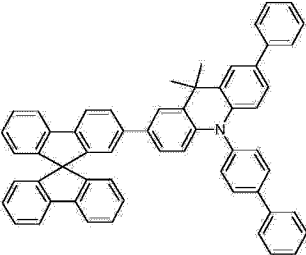
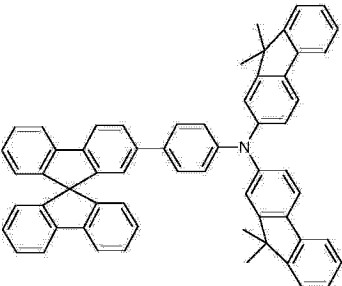
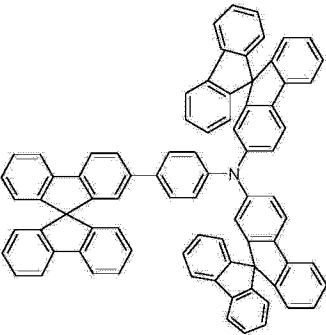
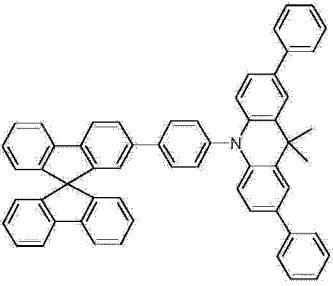
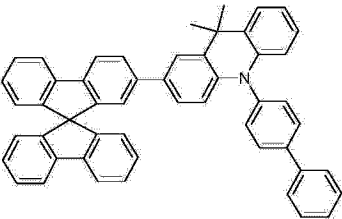
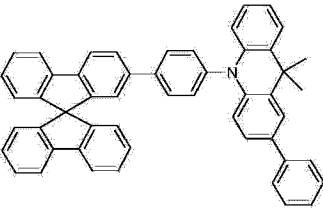
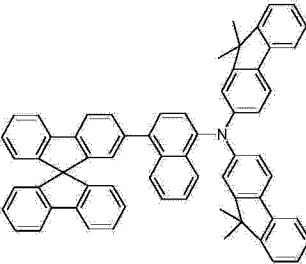
[0074]



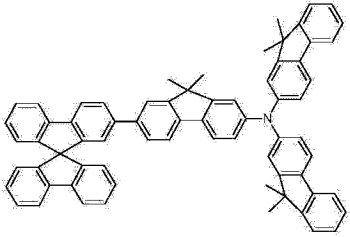
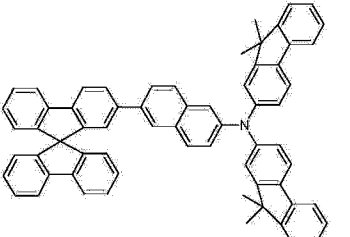
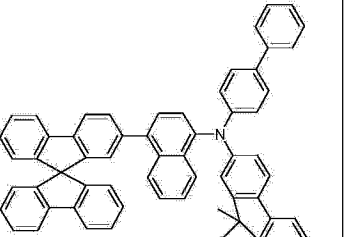
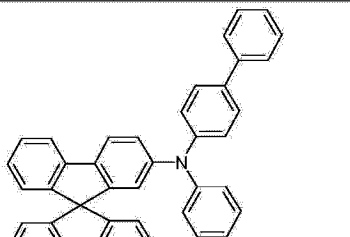
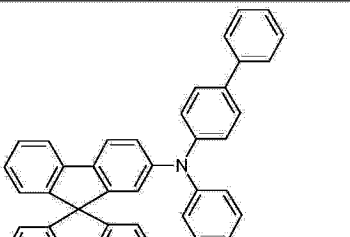
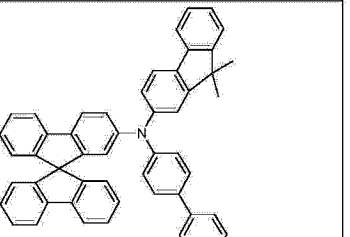
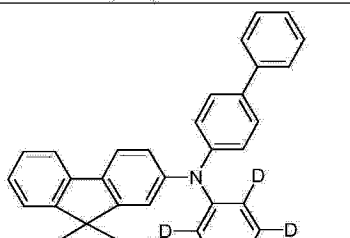
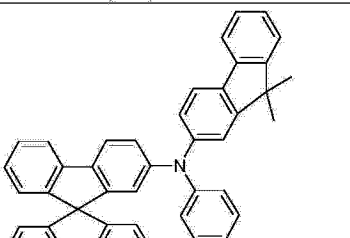
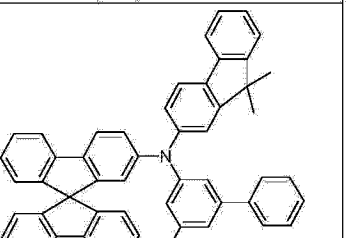
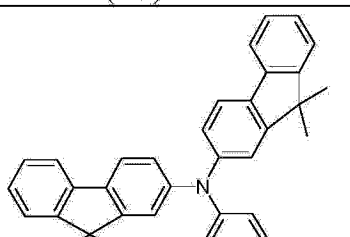
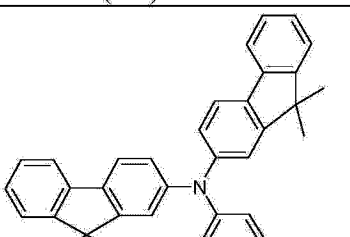
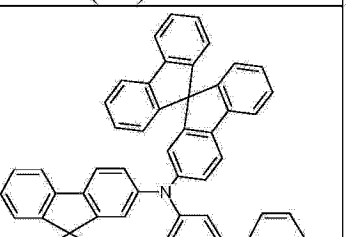
[0075]

		
(13)	(14)	(15)
		
(16)	(17)	(18)
		
(19)	(20)	(21)
		
(22)	(23)	(24)

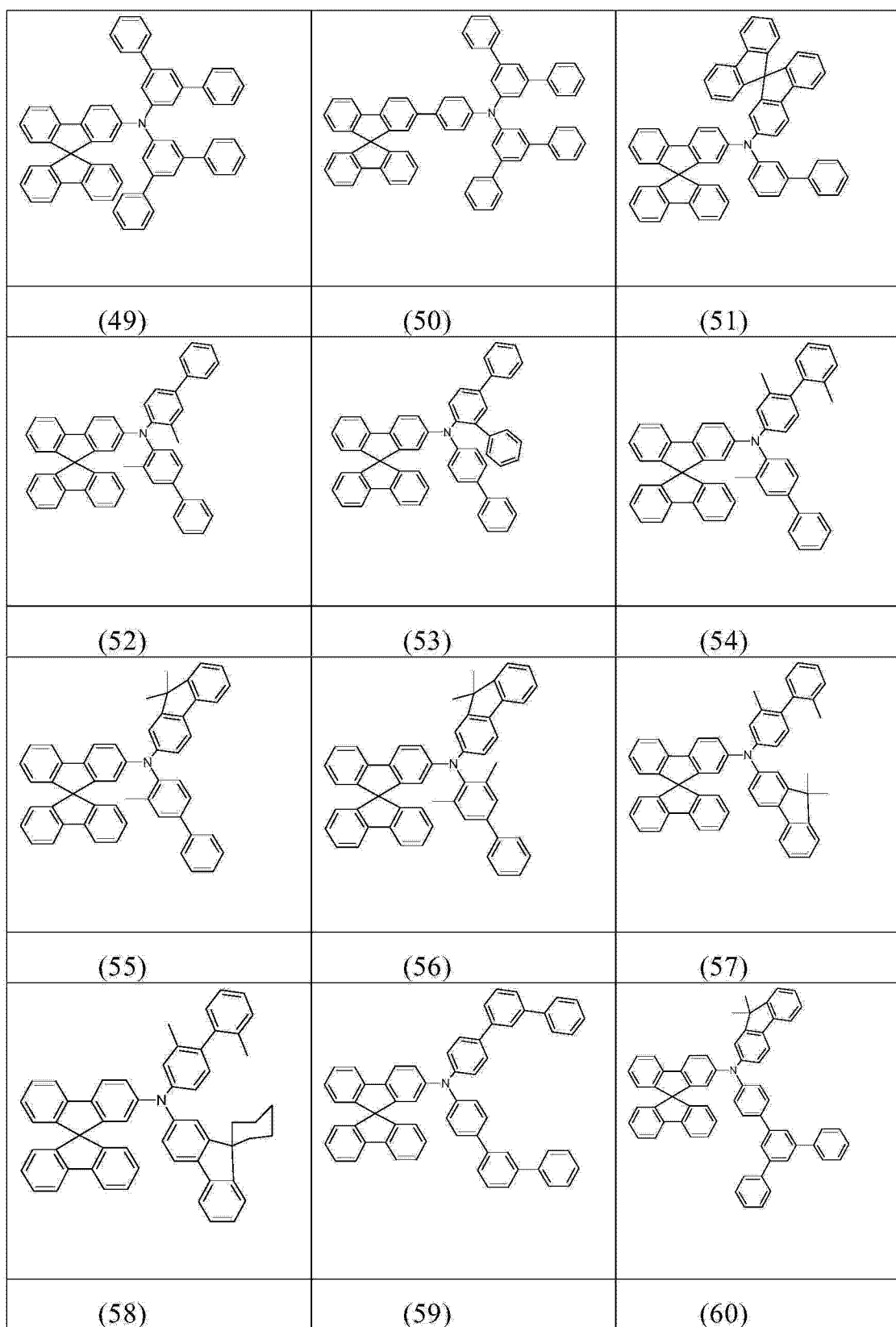
[0076]

		
(25)	(26)	(27)
		
(28)	(29)	(30)
		
(31)	(32)	(33)
		
(34)	(35)	(36)

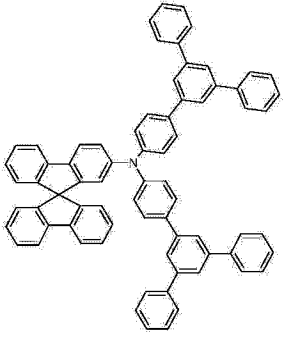
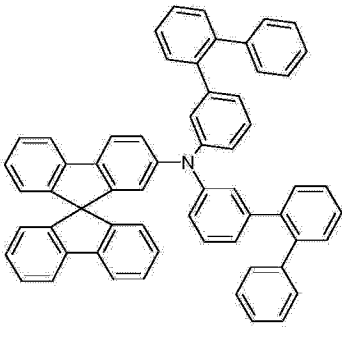
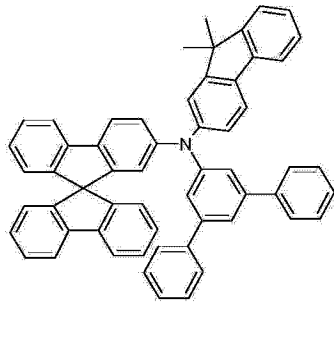
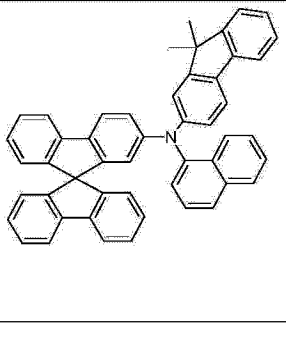
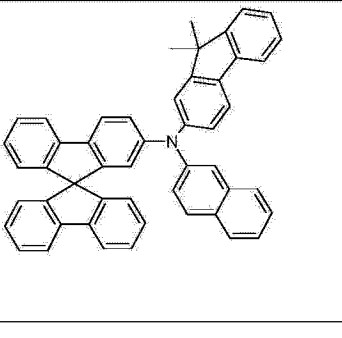
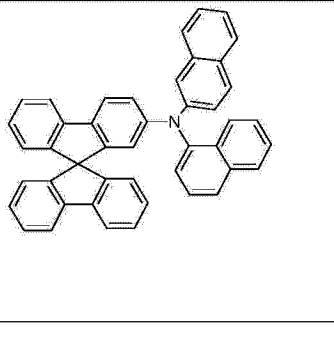
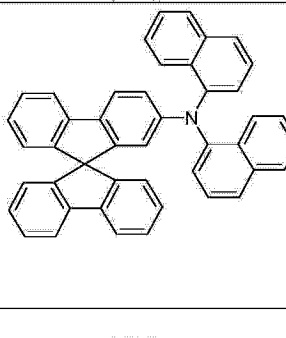
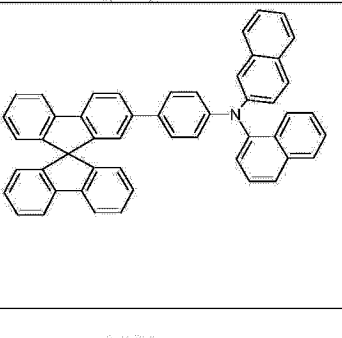
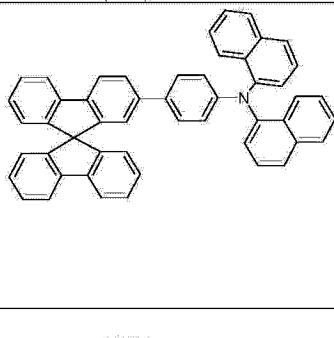
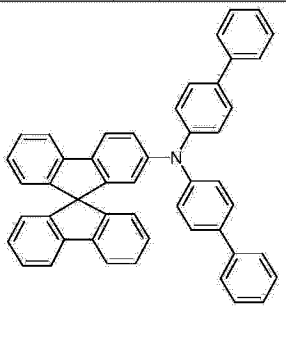
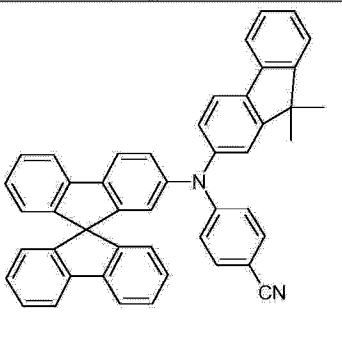
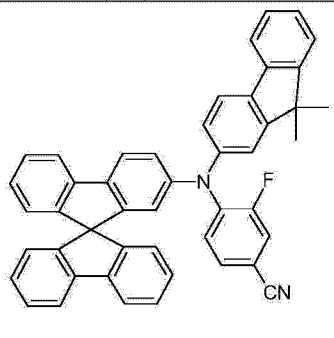
[0077]

		
(37)	(38)	(39)
		
(40)	(41)	(42)
		
(43)	(44)	(45)
		
(46)	(47)	(48)

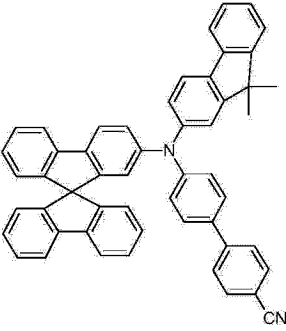
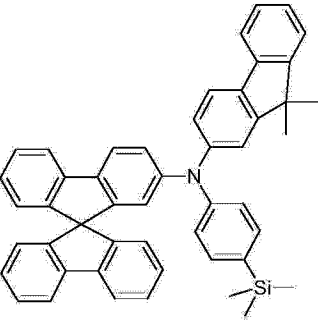
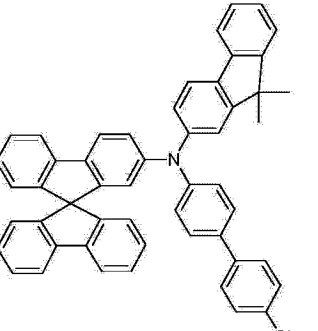
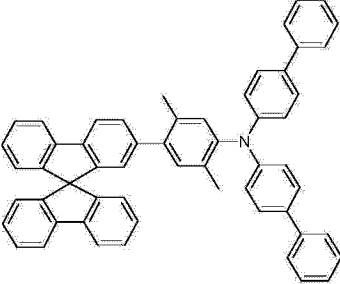
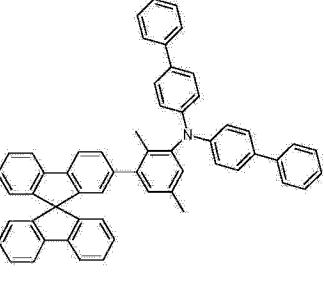
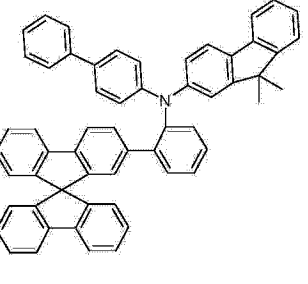
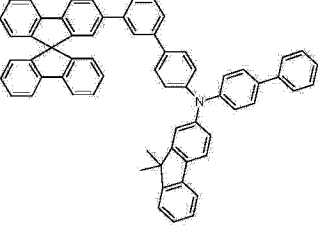
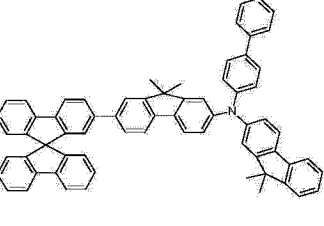
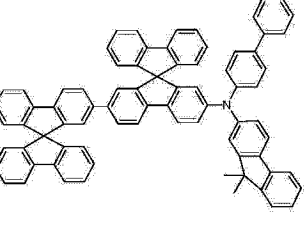
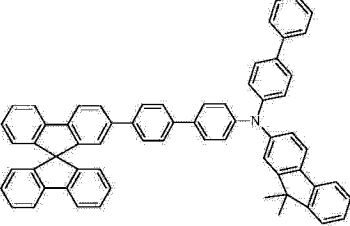
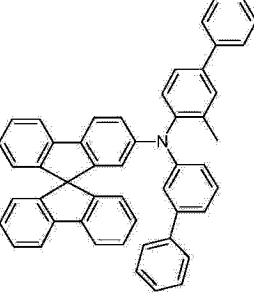
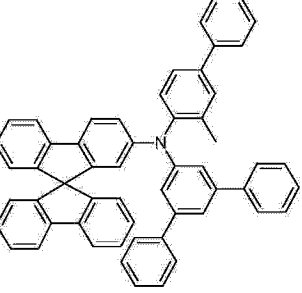
[0078]



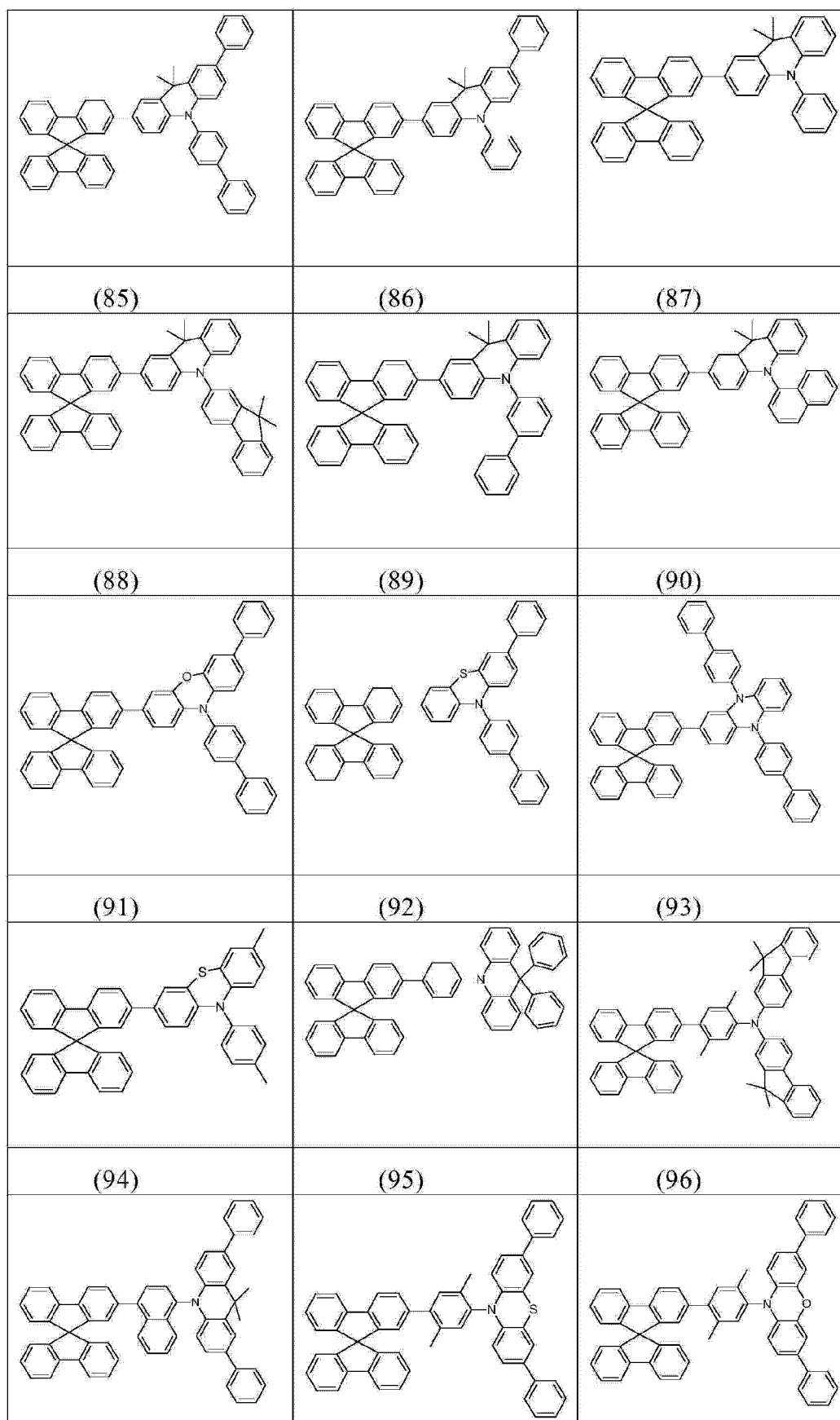
[0079]

		
(61)	(62)	(63)
		
(64)	(65)	(66)
		
(67)	(68)	(69)
		
(70)	(71)	(72)

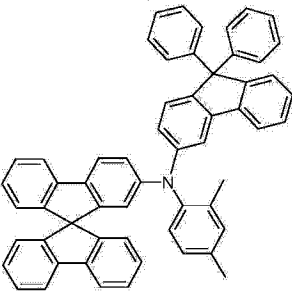
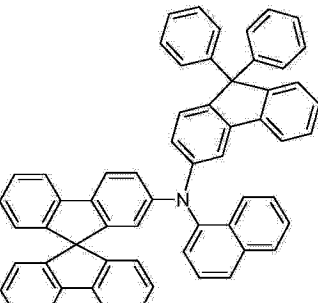
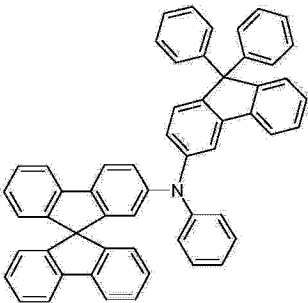
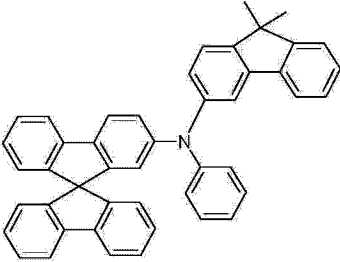
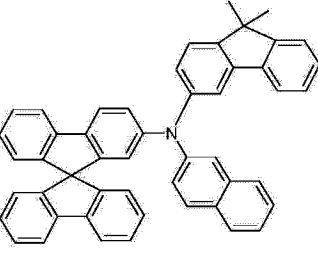
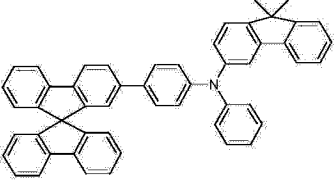
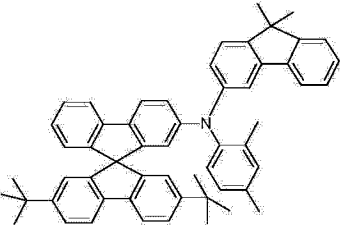
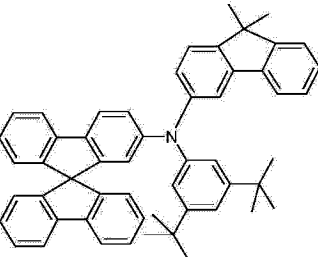
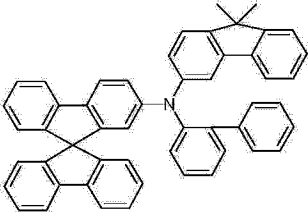
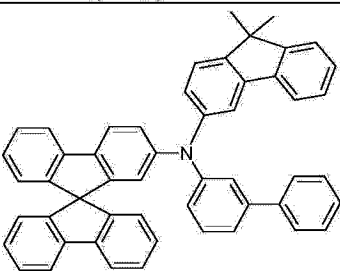
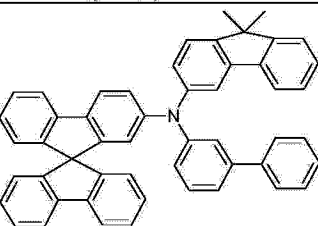
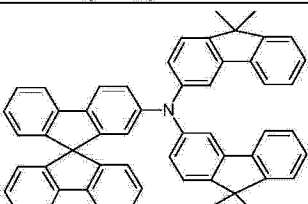
[0080]

		
(73)	(74)	(75)
		
(76)	(77)	(78)
		
(79)	(80)	(81)
		
(82)	(83)	(84)

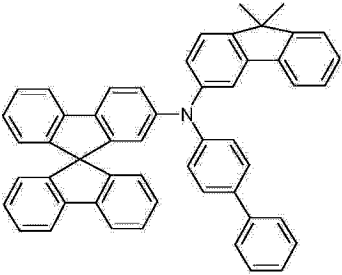
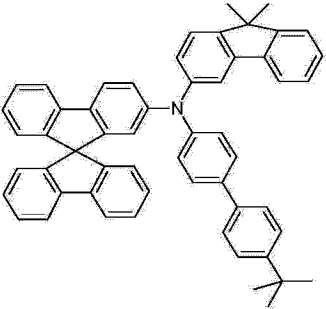
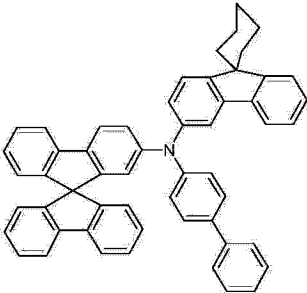
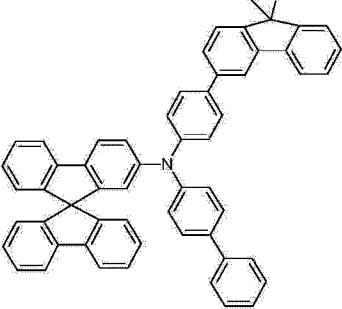
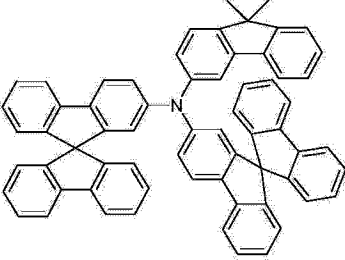
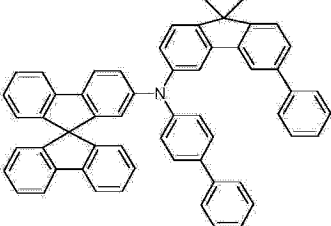
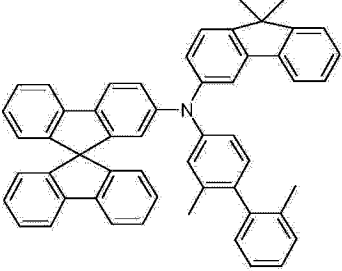
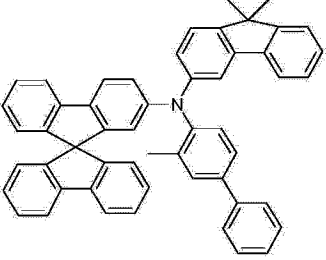
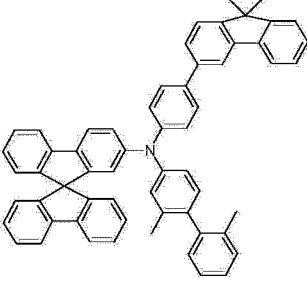
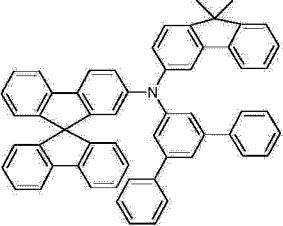
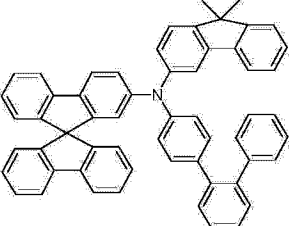
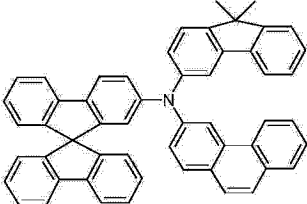
[0081]



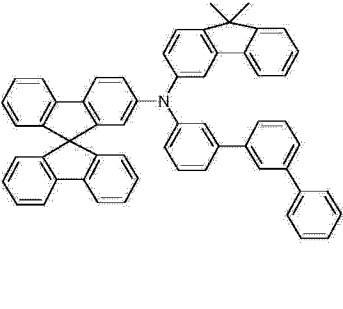
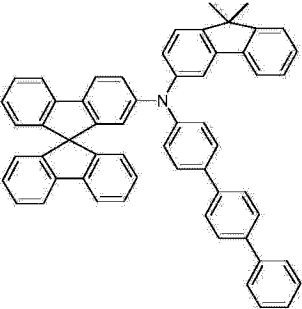
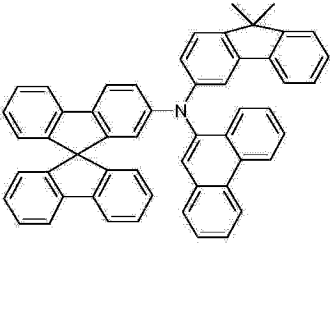
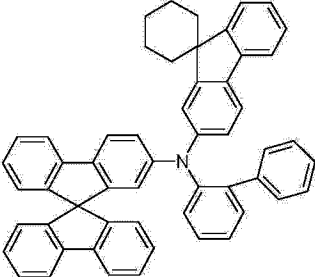
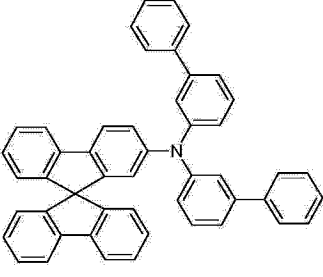
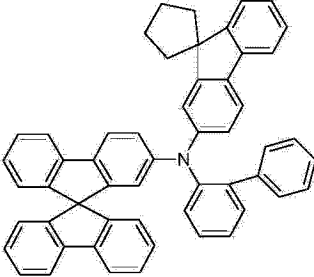
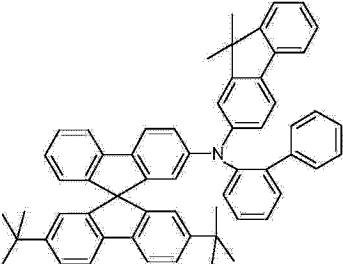
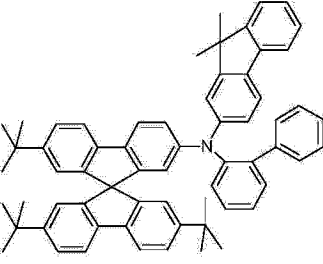
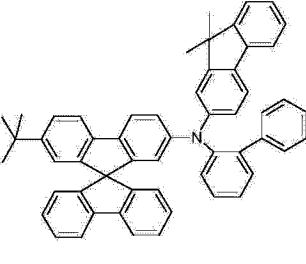
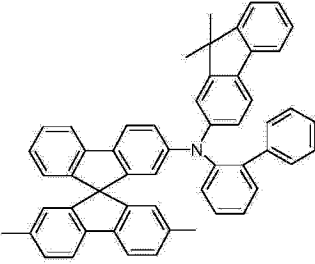
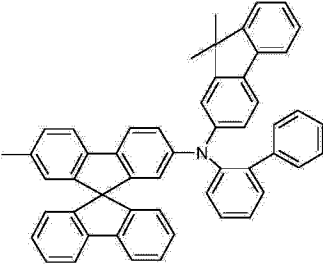
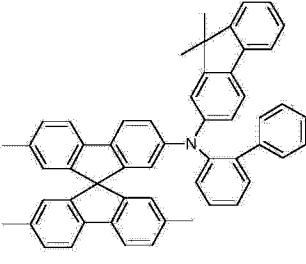
[0082]

(97)	(98)	(99)
		
(100)	(101)	(102)
		
(103)	(104)	(105)
		
(106)	(107)	(108)
		
(109)	(110)	(111)

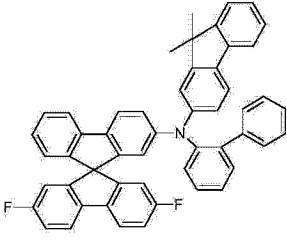
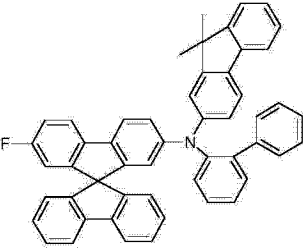
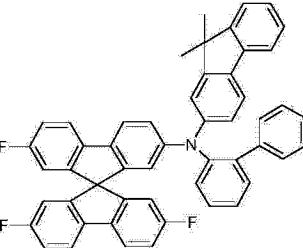
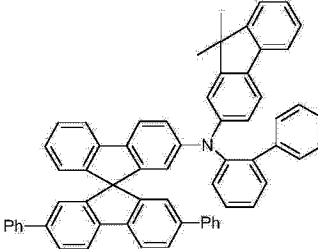
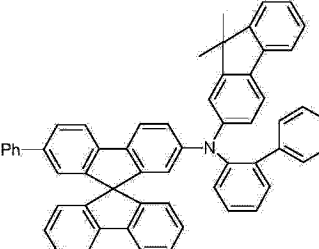
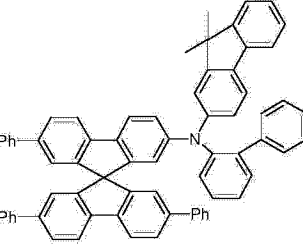
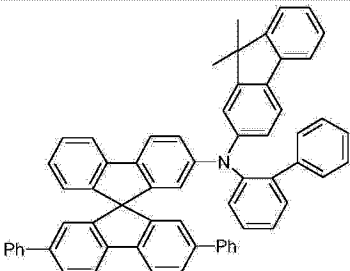
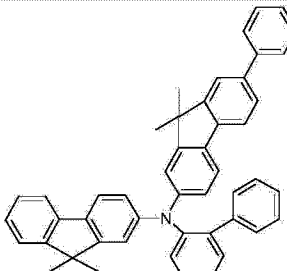
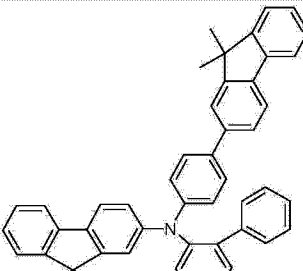
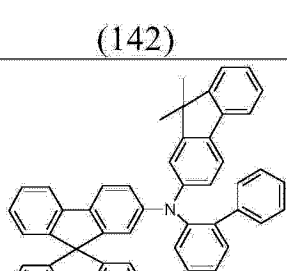
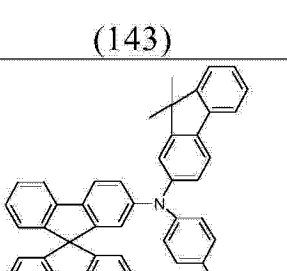
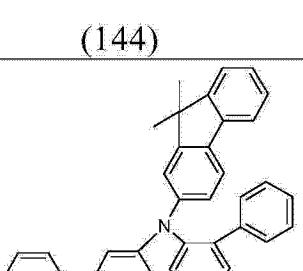
[0083]

		
(112)	(113)	(114)
		
(115)	(116)	(117)
		
(118)	(119)	(120)
		
(121)	(122)	(123)

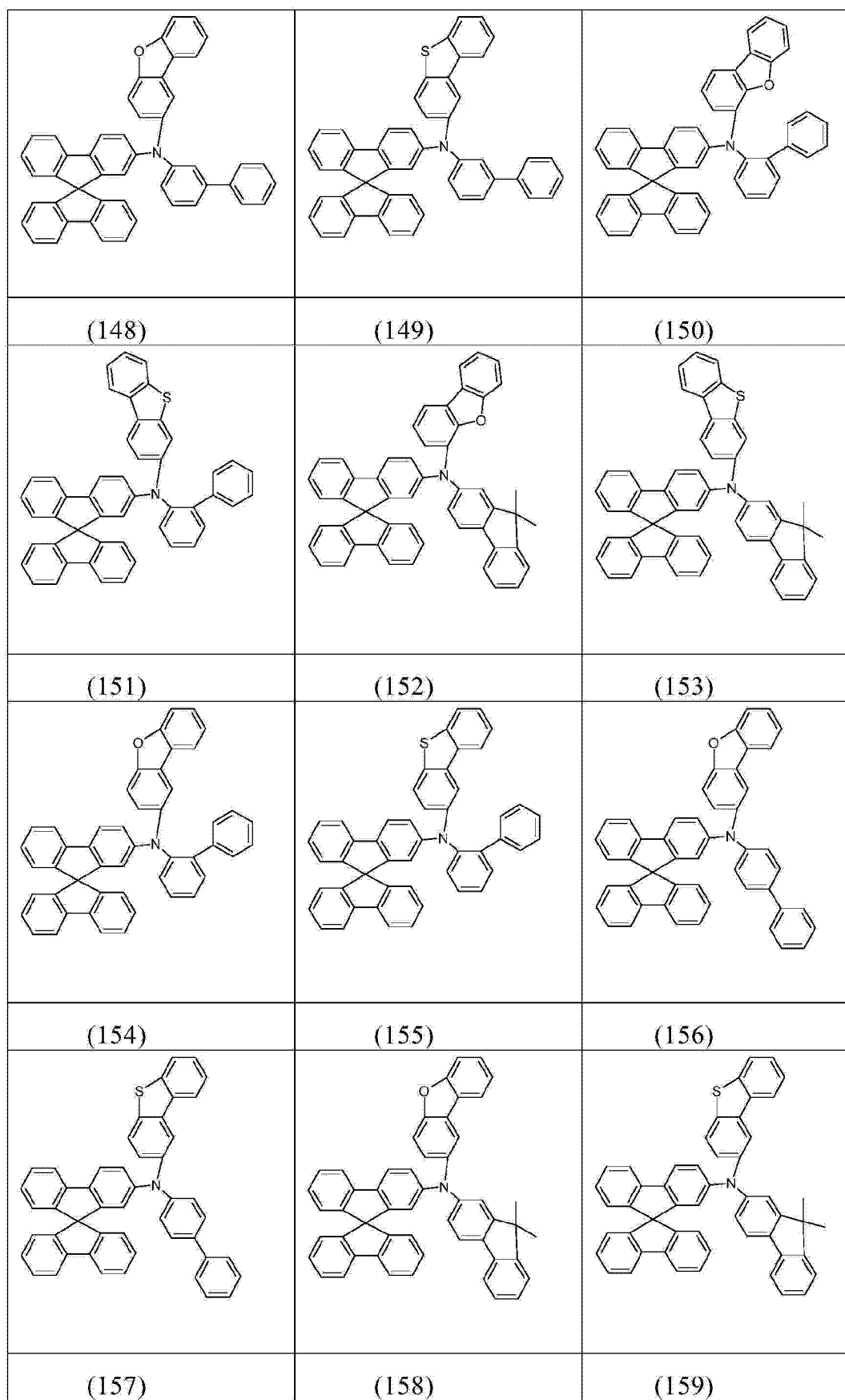
[0084]

		
(124)	(125)	(126)
		
(127)	(128)	(129)
		
(130)	(131)	(132)
		
(133)	(134)	(135)

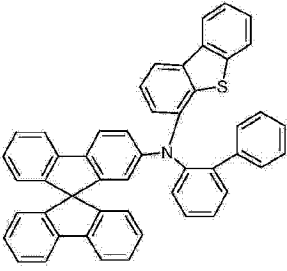
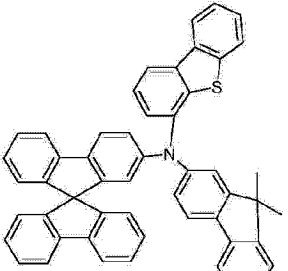
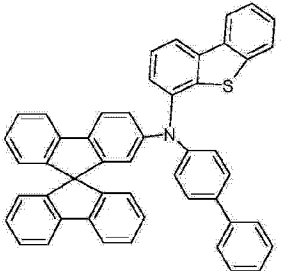
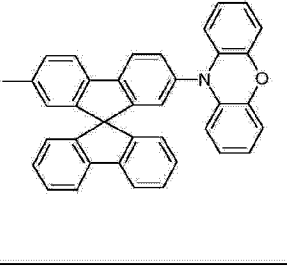
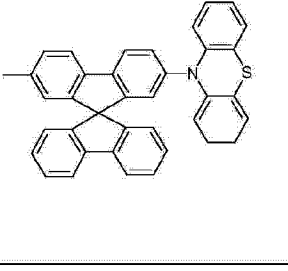
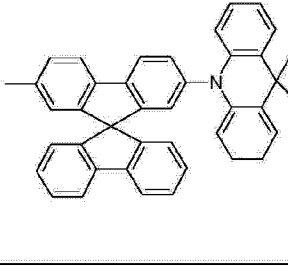
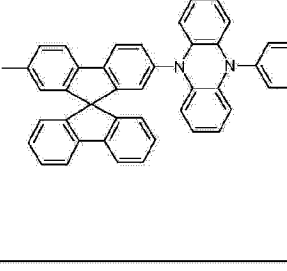
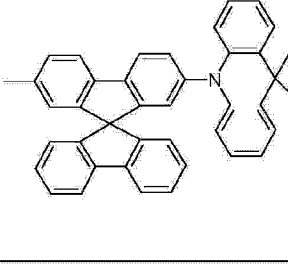
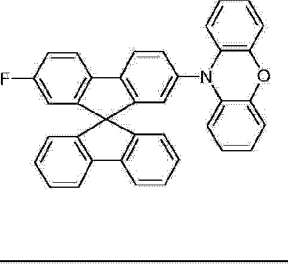
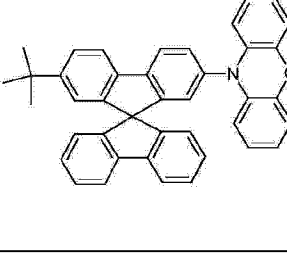
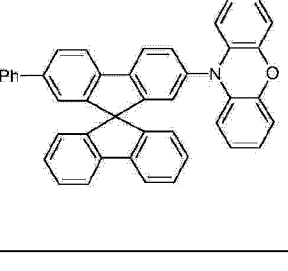
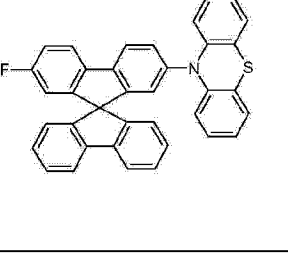
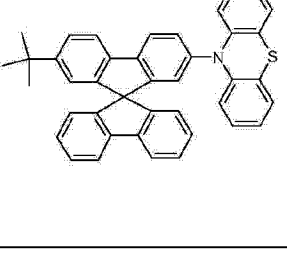
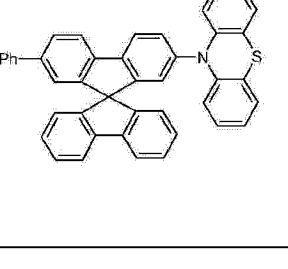
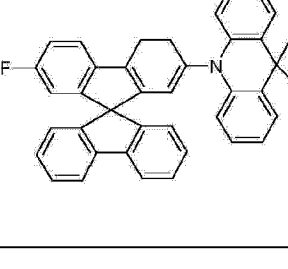
[0085]

		
(136)	(137)	(138)
		
(139)	(140)	(141)
		
(142)	(143)	(144)
		
(145)	(146)	(147)

[0086]



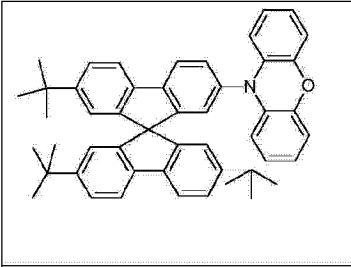
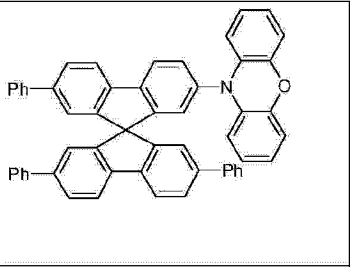
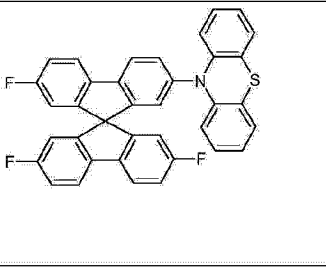
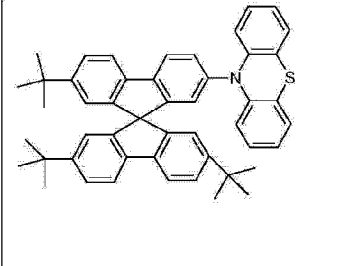
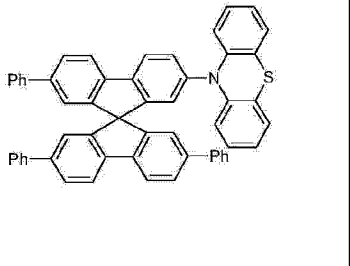
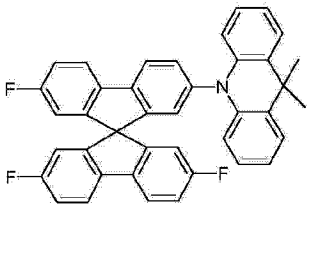
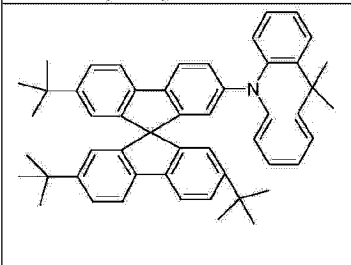
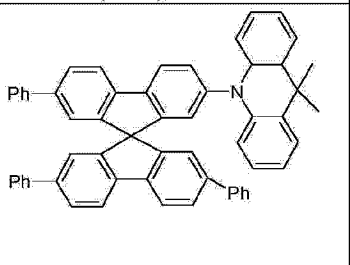
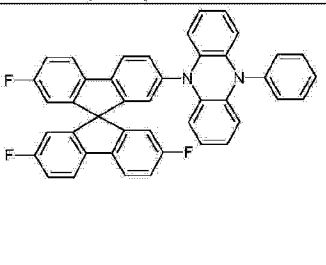
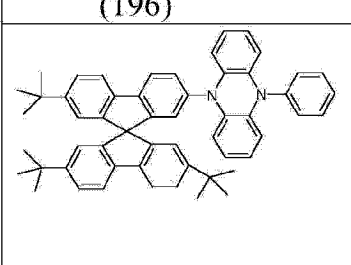
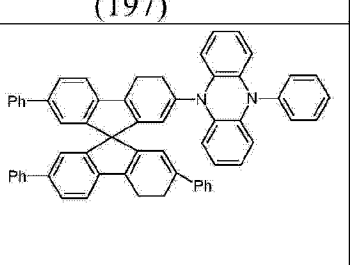
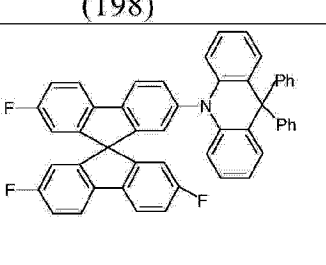
[0087]

		
(160)	(161)	(162)
		
(163)	(164)	(165)
		
(166)	(167)	(168)
		
(169)	(170)	(171)
		
(172)	(173)	(174)

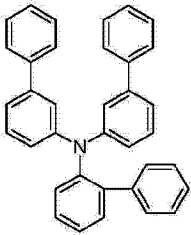
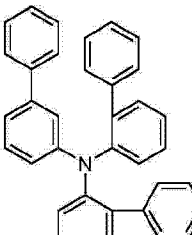
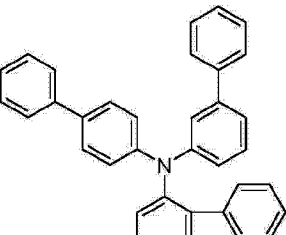
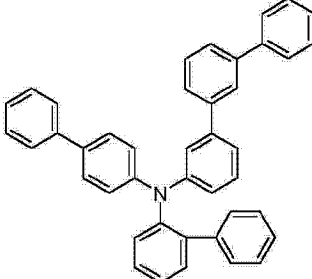
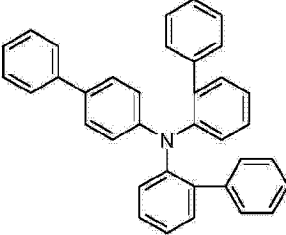
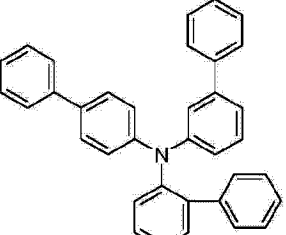
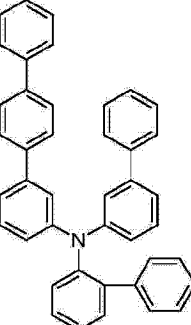
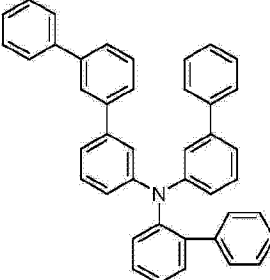
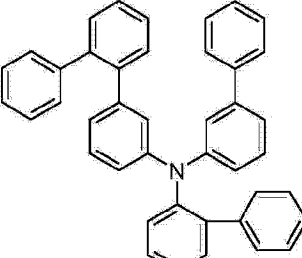
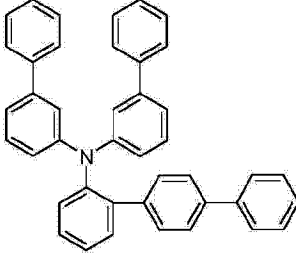
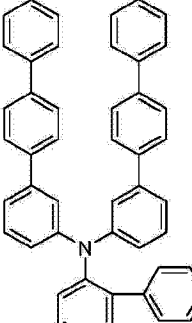
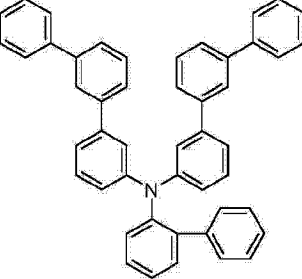
[0088]

(175)	(176)	(177)
(178)	(179)	(180)
(181)	(182)	(183)
(184)	(185)	(186)
(187)	(188)	(189)

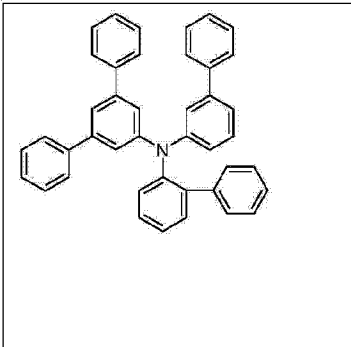
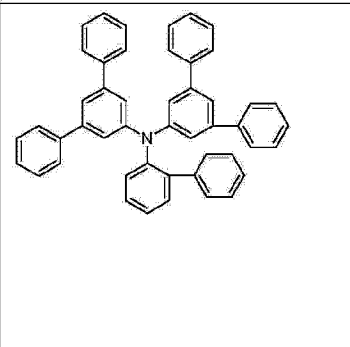
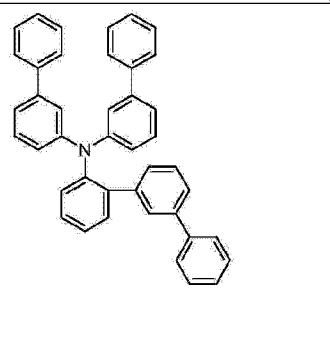
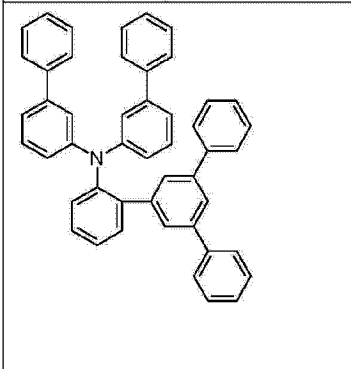
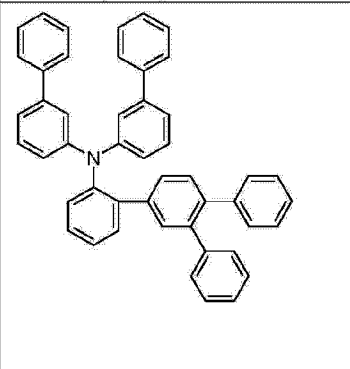
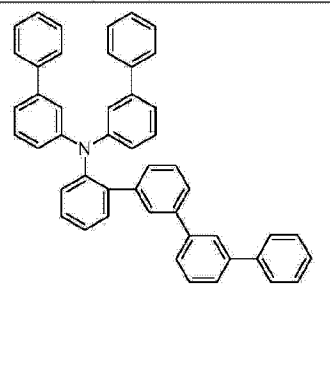
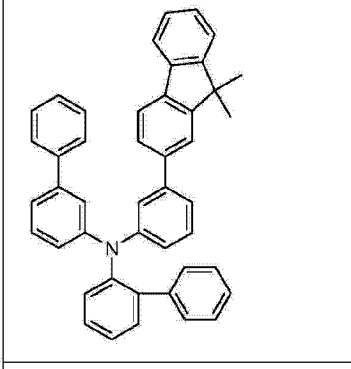
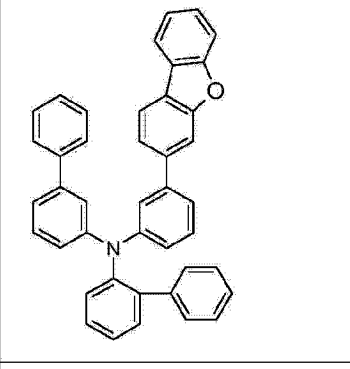
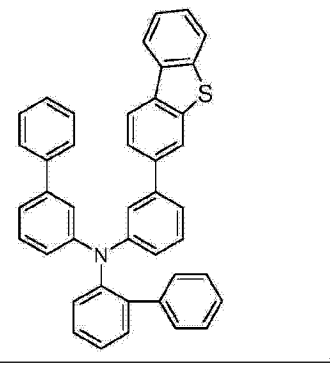
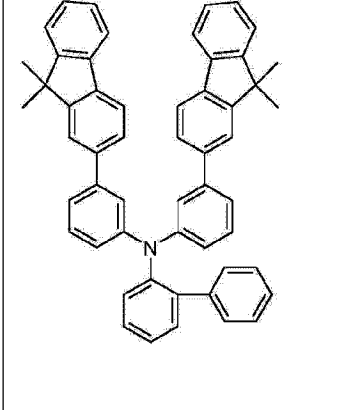
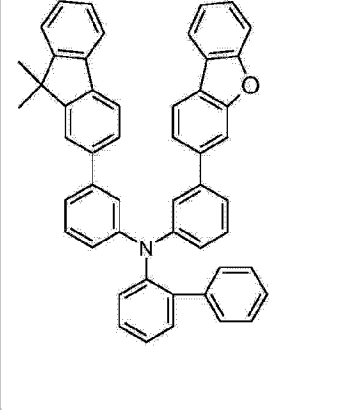
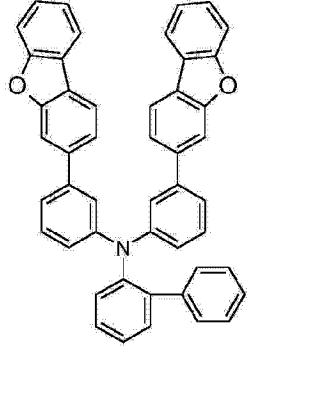
[0089]

		
(190)	(191)	(192)
		
(193)	(194)	(195)
		
(196)	(197)	(198)
		
(199)	(200)	(201)

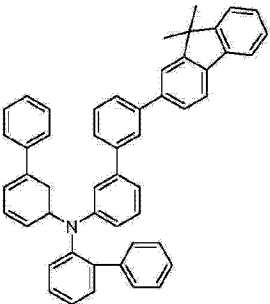
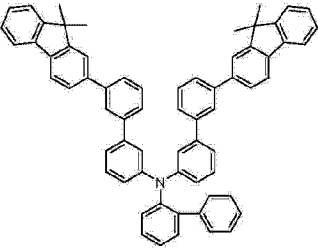
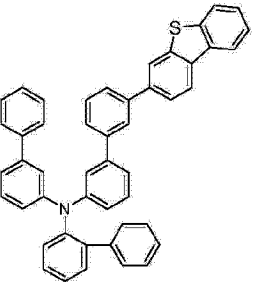
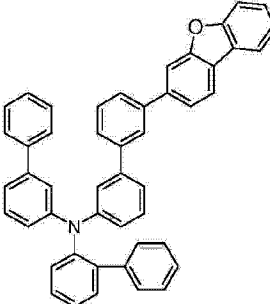
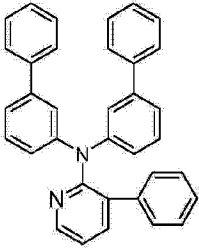
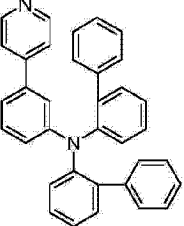
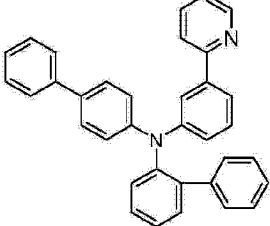
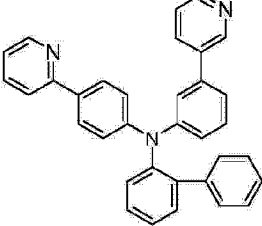
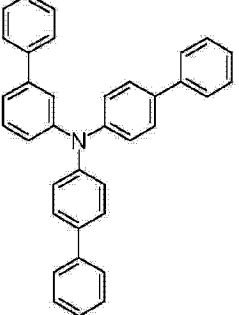
[0090]

(202)	(203)	(204)
		
(205)	(206)	(207)
		
(208)	(209)	(210)
		
(211)	(212)	(213)
		
(214)	(215)	(216)

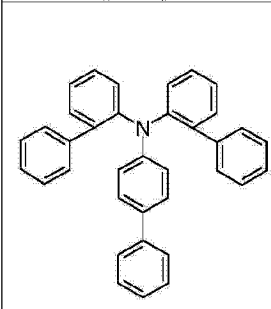
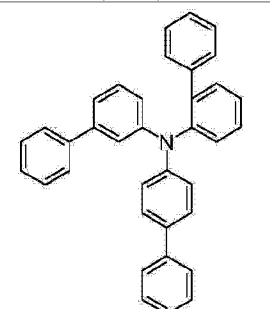
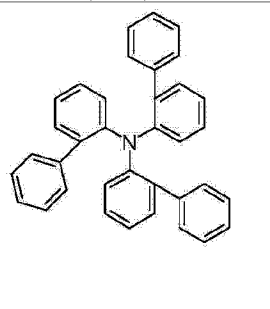
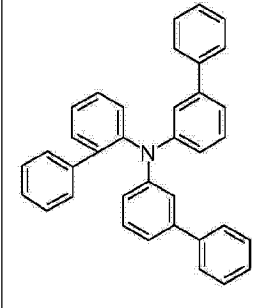
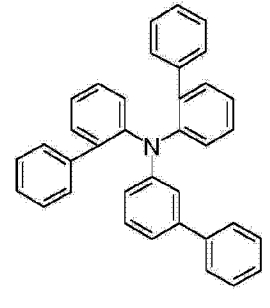
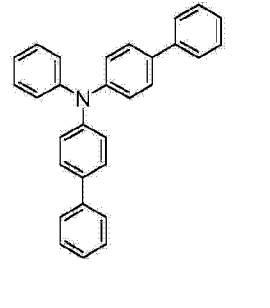
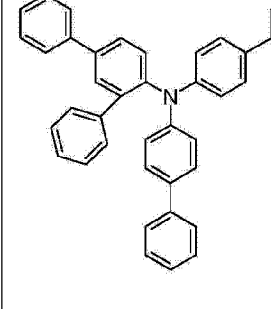
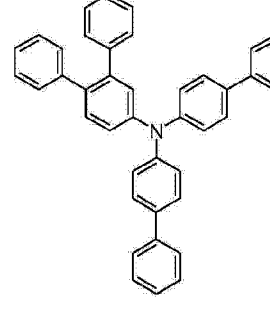
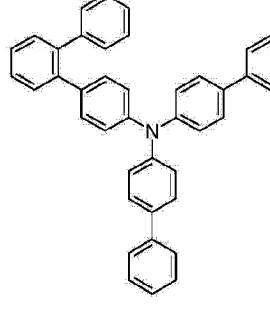
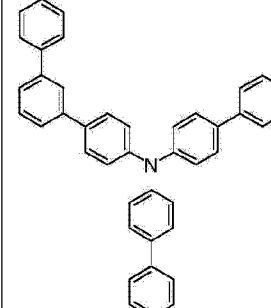
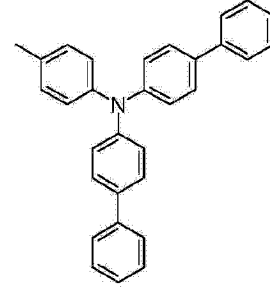
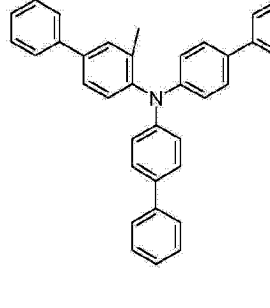
[0091]

		
(217)	(218)	(219)
		
(220)	(221)	(222)
		
(223)	(224)	(225)
		
(226)	(227)	(228)

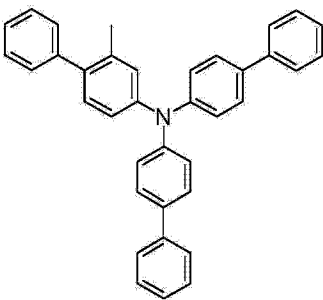
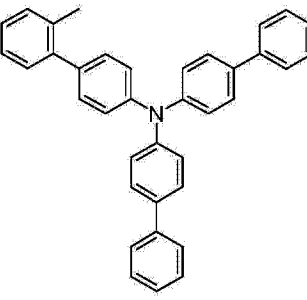
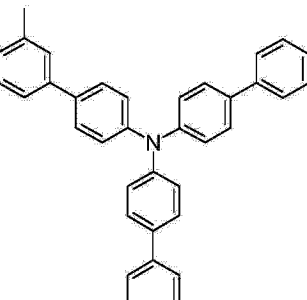
[0092]

		
(229)	(230)	(231)
		
(232)	(233)	(234)
		
(235)	(236)	(237)

[0093]

(238)	(239)	(240)
		
(241)	(242)	(243)
		
(244)	(245)	(246)
		
(247)	(248)	(249)
		

[0094]

(250) 	(251) 	(252) 
(253)	(254)	(255)

[0095] 所述至少两种式 (I) 化合物的实施方式的其它实例公开于申请 EP12005369.9 (尚未公布, 茚单胺)、EP 12005370.7 (尚未公布, 茚单胺)、EP 12005371.5 (尚未公布, 茚单胺)、EP 12000929.5 (尚未公布, 螺二茚单胺)、EP 11009779.7 (尚未公布, 三联苯胺)、EP 11009127.9 (尚未公布, 螺苯并吡喃胺)、WO 2012/150001 (芳基取代的二氢吡啶)、WO2012/034627 (螺二茚单胺)、JP 1995/053955 (三联苯胺)、WO2006/123667 (三联苯胺) 和 JP 2010/222268 (三联苯胺) 中的相应实施例中和表格实施例中。

[0096] 用于制备式 (I) 化合物的方法是本领域普通技术人员所已知的。用于制备优选的式 (V-1) 化合物的方法描述于尚未公布的申请 EP11009779.7 中。

[0097] 通过将所提出的化合物、特别是所述至少两种式 (I) 化合物混合, 来制备根据本发明的混合物。能够以多种方式进一步处理所述混合物。

[0098] 为了从液相处理根据本发明的混合物, 例如通过旋涂或通过印刷工艺进行处理, 根据本发明的混合物的制剂是必要的。这些制剂可以例如是溶液、分散液或乳液。为此目的, 可优选使用包含两种或更多种溶剂的混合物。合适且优选的溶剂例如是甲苯, 苯甲醚, 邻二甲苯、间二甲苯或对二甲苯, 苯甲酸甲酯, 二甲基苯甲醚, 均三甲苯, 萘满, 邻二甲氧基苯, THF, 甲基-THF, THP, 氯苯, 二噁烷, 或这些溶剂的混合物。包含本发明混合物的制剂优选包含一种或多种聚合物、低聚物或树枝状大分子。所述聚合物、低聚物或树枝状大分子优选以 1-80%、特别优选 5-65%、非常特别优选 10-50% 的浓度存在于所述制剂中。它们特别用于调节制剂的性质, 例如粘度。优选的是使用聚芳基胺、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯和聚酯, 特别是使用 WO 2011/076325 中所公开的聚合物。

[0099] 因此, 本发明还涉及一种制剂, 特别是溶液、分散液或乳液, 其包含根据本发明的混合物和至少一种溶剂, 优选有机溶剂。可以制备这种类型的溶液的方式是本领域普通技术人员所已知的, 并且描述在例如 WO 2002/072714、WO 2003/019694 以及其中引用的文献中。

[0100] 根据本发明的混合物适用于电子器件中, 特别是有机电致发光器件 (OLED) 中。

[0101] 因此, 本发明还涉及根据本发明的混合物在电子器件中的用途, 并且涉及在有机层中包含根据本发明的混合物的电子器件。

[0102] 所述电子器件在此处优选选自有机集成电路 (OIC)、有机场效应晶体管 (OFET)、

有机薄膜晶体管 (OTFT)、有机发光晶体管 (OLET)、有机太阳能电池 (OSC)、有机光学检测器、有机光感受器、有机场猝熄器件 (OFQD)、有机发光电化学电池 (OLEC)、有机激光二极管 (O-laser), 特别优选有机电致发光器件 (OLED)。

[0103] 特别优选的是包含阳极、阴极和至少一个发光层的有机电致发光器件, 其特征在于所述器件的至少一个有机层包含至少一种根据本发明的混合物。

[0104] 除了阴极、阳极和发光层之外, 所述有机电致发光器件还可包含其它的层。这些层例如在每种情况下选自一个或多个空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层、电子阻挡层、激子阻挡层、中间层、电荷产生层 (IDMC 2003, 台湾; Session 21OLED(5), T. Matsumoto, T. Nakada, J. Endo, K. Mori, N. Kawamura, A. Yokoi, J. Kido, Multiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer (具有电荷产生层的多光子有机 EL 器件)) 和 / 或有机或无机 p/n 结。然而, 应当指出, 这些层中的每个并非必须都存在, 并且层的选择取决于使用的化合物并且还取决于所述电致发光器件是发荧光的还是发磷光的。

[0105] 根据本发明的有机电致发光器件的层的顺序优选如下:

[0106] 阳极 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 电子阻挡层 / 发光层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极。

[0107] 此处并非所有的所述层都必须存在, 另外可存在其它的层, 并且个别的功能层可存在多次。

[0108] 特别优选的是有机电致发光器件的下列层顺序:

[0109] 阳极 / 空穴注入层 1 / 空穴注入层 2 / 空穴注入层 3 / 空穴传输层 / 电子阻挡层 / 发光层 / 电子传输层 / 阴极。

[0110] 此处并非所有的所述层都必须存在, 另外可存在其它的层, 并且个别的功能层可存在多次。

[0111] 根据本发明的有机电致发光器件可包含多个发光层。在这种情况下, 特别优选这些发光层总共具有多个在 380nm 与 750nm 之间的发光峰值, 导致总体上白色发光, 即, 将能够发荧光或发磷光并且发蓝色或黄色或橙色或红色光的多种发光化合物用于所述发光层中。特别优选三层体系, 即具有三个发光层的体系, 其中所述三个层显示蓝色、绿色和橙色或红色发光 (对于基本结构, 例如参见 WO 2005/011013)。为了产生白光, 单独使用一种在宽波长范围中发光的发光体化合物以代替多种以一种颜色发光的发光体化合物, 同样可以是合适的。

[0112] 根据本发明的混合物优选用于具有空穴传输功能的层中。这特别优选地是空穴注入层、空穴传输层或电子阻挡层。非常特别优选用于空穴传输层或电子阻挡层中, 最优选用于电子阻挡层中。

[0113] 为了本申请的目的, 术语空穴传输层包括位于阳极与发光层之间的所有有机层, 即, 特别是, 空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层和中间层。在本申请意义上的空穴注入层被认为是指与阳极直接相邻或通过其单一涂层与阳极隔开的有机层。电子阻挡层被认为是指阳极侧与发光层直接相邻的有机层。

[0114] 包含本发明混合物的层可为 p 型掺杂层。适用结合本发明混合物指出的 p 型掺杂和 p 型掺杂剂的优选实施方式。

[0115] 包含本发明混合物的层优选在阳极侧与发光层直接相邻。

[0116] 根据另一个优选的实施方式,所述有机电致发光器件另外包含至少一个另外的空穴传输层,其布置在包含本发明混合物的层的阳极侧。

[0117] 这个另外的空穴传输层优选与包含根据本发明的混合物的层直接相邻。

[0118] 所述另外的空穴传输层优选包含至少一种单三芳基胺。所述另外的空穴传输层特别优选包含至少一种式(I)化合物。上文指出的式(I)的优选的实施方式也适用于所述另外的空穴传输层的式(I)化合物。此外优选的是,式(I)化合物以纯物质形式存在于所述另外的空穴传输层中,其中该层中的其它化合物优选小于10%,该层中的其它化合物特别优选小于5%,该层中的其它化合物非常特别优选小于1%。

[0119] 单三芳基胺被认为是指含有单个三芳基胺基团的化合物。三芳基胺基团是其中三个芳基或杂芳基基团键合于共同的氮原子的基团。该单三芳基胺优选不含其它的芳基氨基基团。该单三芳基胺特别优选不含其它的氨基基团。

[0120] 根据另一个优选的实施方式,根据本发明的混合物用作有机电致发光器件的发光层中的主体材料。此处的发光层可以是荧光层或磷光层。在这种情况下,除了根据本发明的混合物和发光体化合物之外,还优选存在一种或多种另外的主体化合物。

[0121] 根据另一个优选的实施方式,根据本发明的混合物用于电子器件的耦合输出层中。耦合输出层是位于阴极上背离阳极侧上的层。其特别用于顶部发光器件、即其中穿过阴极发光的器件中。

[0122] 下文公开了用于本发明器件的相应功能层中的材料的优选实施方式。

[0123] 术语磷光发光体(=掺杂剂)通常包括如下的化合物:其中,通过自旋禁阻的跃迁而发光,所述自旋禁阻的跃迁例如是从激发三重态或自旋量子数比较高的态例如五重态的跃迁。

[0124] 合适的磷光掺杂剂特别是如下的化合物,其经适当激发时发光、优选在可见区发光,并且另外含有至少一种原子序数大于20、优选大于38且小于84、特别优选大于56且小于80的原子。使用的磷光掺杂剂优选是含有铜、钼、钨、铼、钽、钕、铈、铟、铊、铋、银、金或铱的化合物,特别是含有铱、铂或铜的化合物。

[0125] 为了本发明的目的,所有发光的铱、铂或铜络合物都被认为是磷光化合物。

[0126] 申请 WO 2000/70655、WO 2001/41512、WO 2002/02714、WO2002/15645、EP 1191613、EP 1191612、EP 1191614、WO 2005/033244、WO 2005/019373 和 US 2005/0258742 公开了上述磷光掺杂剂的实例。一般地,根据现有技术用于磷光 OLED 的和为有机电致发光器件领域的普通技术人员所知的所有磷光络合物,都适用于根据本发明的器件中。本领域普通技术人员也将能够在不付出创造性劳动的情况下将其它磷光络合物与根据本发明的化合物组合用于 OLED 中。

[0127] 优选的荧光掺杂剂选自芳基胺类。在本发明意义上的芳基胺或芳族胺被认为是指如下的化合物,其含有三个与氮直接键合的被取代的或未被取代的芳族或杂芳族环系。这些芳族或杂芳族环系中的至少一个优选地是稠合环系,特别优选具有至少14个芳族环原子。其优选的实例是芳族蒽胺、芳族蒽二胺、芳族芘胺、芳族芘二胺、芳族蒹胺或芳族蒹二胺。芳族蒽胺被认为是指其中一个二芳基氨基基团与蒽基团优选在9-位直接键合的化合物。芳族蒽二胺被认为是指其中两个二芳基氨基基团与蒽基团优选在9,10-位直接键合的

化合物。以与此类似的方式定义芳族的苊胺、苊二胺、蒽胺和蒽二胺,其中所述二芳基氨基基团优选与苊在 1- 位或在 1, 6- 位键合。

[0128] 除了根据本发明的混合物之外,优选用于荧光掺杂剂的合适的基质材料是多个类别的物质的材料。优选的基质材料选自如下类别:低聚亚芳基(例如根据 EP 676461 的 2, 2', 7, 7'-四苯基螺二芴,或二萘基蒽),特别是含有稠合芳族基团的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基(例如根据 EP 676461 的 DPVBi 或螺-DPVBi),多足金属络合物(例如根据 WO2004/081017),空穴传导化合物(例如根据 WO 2004/058911),电子传导化合物,特别是酮、氧化膦、亚砷等(例如根据 WO 2005/084081 和 WO2005/084082),阻转异构体(例如根据 WO 2006/048268),硼酸衍生物(例如根据 WO 2006/117052),或苯并蒽(例如根据 WO 2008/145239)。特别优选的基质材料选自如下类别:包含萘、蒽、苯并蒽和 / 或苊或者这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基,低聚亚芳基亚乙烯基,酮,氧化膦和亚砷。非常特别优选的基质材料选自包含蒽、苯并蒽、苯并菲和 / 或苊或这些化合物的阻转异构体的低聚亚芳基类。在本发明意义上的低聚亚芳基旨在被认为是指其中至少三个芳基或亚芳基基团彼此键合的化合物。

[0129] 除了根据本发明的混合物之外,用于磷光掺杂剂的优选的基质材料是芳族胺,特别是三芳基胺,例如根据 US 2005/0069729 的,咔唑衍生物(例如 CBP, N, N- 双咔唑基联苯)或根据 WO 2005/039246、US2005/0069729、JP 2004/288381、EP 1205527 或 WO 2008/086851 的化合物,桥接咔唑衍生物,例如根据 WO 2011/088877 和 WO 2011/128017 的,茚并咔唑衍生物,例如根据 WO 2010/136109 和 WO 2011/000455 的,氮杂咔唑衍生物,例如根据 EP 1617710、EP 1617711、EP 1731584、JP 2005/347160 的,吡啶并咔唑衍生物,例如根据 WO 2007/063754 或 WO 2008/056746 的,酮,例如根据 WO 2004/093207 或 WO 2010/006680 的,氧化膦、亚砷和砷,例如根据 WO 2005/003253 的,低聚亚苯基,双极性基质材料,例如根据 WO 2007/137725 的,硅烷,例如根据 WO2005/111172 的,氮杂硼杂环戊二烯或硼酸酯,例如根据 WO2006/117052 的,三嗪衍生物,例如根据 WO 2010/015306、WO2007/063754 或 WO 2008/056746 的,锌络合物,例如根据 EP 652273 或 WO 2009/062578 的,铝络合物,例如 BA1q,二氮杂硅杂环戊二烯和四氮杂硅杂环戊二烯衍生物,例如根据 WO 2010/054729 的,二氮杂磷杂环戊二烯衍生物,例如根据 WO 2010/054730 的,和铝络合物,例如 BA1Q。

[0130] 除了根据本发明的混合物之外,可以用于本发明有机电致发光器件的空穴注入或空穴传输层或电子阻挡层中或电子传输层中的合适的电荷传输材料的实例是 Y. Shirota 等, Chem. Rev. (化学综述) 2007, 107 (4), 953-1010 中所公开的化合物,或根据现有技术用于这些层中的其它材料。

[0131] 上文已公开了可用于本发明电致发光器件中的空穴传输、空穴注入或电子阻挡层中的优选空穴传输材料的实例。

[0132] 根据本发明的有机电致发光器件的阴极优选包含具有低逸出功的金属、金属合金或多层结构,其包含不同金属例如碱土金属、碱金属、主族金属或镧系元素(例如 Ca、Ba、Mg、Al、In、Mg、Yb、Sm 等)。同样合适的是包含碱金属或碱土金属和银的合金,例如包含镁和银的合金。在多层结构的情况下,除所述金属之外,也可使用具有相对高逸出功的其它金属,例如 Ag 或 Al,在这种情况下,通常使用金属的组合,例如 Ca/Ag、Mg/Ag 或 Ba/Ag。也可

以优选在金属阴极和有机半导体之间引入具有高介电常数的材料的薄中间层。适合于这个目的的例如是碱金属氟化物或碱土金属氟化物,但也可以是相应的氧化物或碳酸盐(例如 LiF、Li₂O、BaF₂、MgO、NaF、CsF、Cs₂CO₃等)。此外,羟基喹啉锂(LiQ)可用于此目的。这个层的层厚度优选为 0.5 至 5nm。

[0133] 所述阳极优选包含具有高逸出功的材料。所述阳极优选具有相对于真空大于 4.5eV 的逸出功。适于这个目的的一方面是具有高氧化还原电势的金属,例如 Ag、Pt 或 Au。另一方面,也可以优选金属/金属氧化物电极(例如 Al/Ni/NiO_x、Al/PtO_x)。对于一些应用,至少一个电极必须是透明的或部分透明的,以利于有机材料辐射(有机太阳能电池)或光的耦合输出(OLED、O-laser)。此处优选的阳极材料是导电性混合金属氧化物。特别优选氧化铟锡(ITO)或氧化铟锌(IZO)。此外优选导电性掺杂有机材料,特别是导电性掺杂聚合物。

[0134] 所述器件被相应地(取决于应用)结构化,提供以接触并最后被密封,因为根据本发明的器件的寿命在水和/或空气存在下会急剧缩短。

[0135] 在一种优选实施方式中,根据本发明的有机电致发光器件的特征在于,借助于升华方法涂覆一个或多个层、特别是包含根据本发明的混合物的层,其中在真空升华设备中,在小于 10⁻⁵毫巴、优选小于 10⁻⁶毫巴的初压下通过气相沉积施加所述材料。然而,所述初压在此处也可以甚至更低,例如小于 10⁻⁷毫巴。

[0136] 一方面可通过蒸发所述混合物的来进行根据本发明的混合物的施加。另一方面,可通过各种混合物组分的共蒸发来原位制备所述混合物。

[0137] 同样优选如下的有机电致发光器件,其特征通过 OVPD(有机气相沉积)方法或借助于载气升华来涂覆一个或多个层、特别是包含根据本发明的混合物的层,其中,在 10⁻⁵毫巴至 1 巴的压力下施加所述材料。这种方法中的特别的例子是 OVJP(有机蒸气喷印)方法,其中所述材料通过喷嘴直接施加并且因此是结构化的(例如 M. S. Arnold 等, Appl. Phys. Lett. (应用物理快报)2008, 92, 053301)。

[0138] 此外优选如下的有机电致发光器件,其特征在于从溶液中例如通过旋涂,或借助于任何希望的印刷方法例如丝网印刷、柔性版印刷、喷嘴印刷或平版印刷,但是特别优选 LITI(光引发热成像,热转印)或喷墨印刷,来产生一个或多个层。

[0139] 为制造根据本发明的有机电致发光器件,此外优选从溶液施加一个或多个层并通过升华方法施加一个或多个层。

[0140] 根据本发明的电子器件可用于显示器中,用作照明应用中的光源和用作医疗和/或美容应用(例如光疗法)中的光源。

具体实施方式

[0141] 实施例

[0142] 实施例 1 :DSC 研究

[0143] 所用的材料:参见表 6

[0144] 通过以下方式获得呈透明有机玻璃形式的材料混合物:将分别为 1g 的各种材料 HTM1 至 6(在每种情况下,根据 HPLC 的纯度 >99.95%,升华两次)称入安瓿中,抽空安瓿(基准压力约 10⁻⁶毫巴)并通过在真空中熔化将安瓿密封,熔化安瓿内含物并冷却至室温。

[0145]

材料或材料混合物	混合物组成(重量%)	T _g /°C	T _m /°C
HTM1	100%	136	257
HTM2	100%	59	n.o.
HTM3	100%	67	194
HTM4	100%	63	224
HTM5	100%	148	n.o.
HTM6	100%	143	301
M1	HTM2 (50%) / HTM3 (50%)	62	n.o.
M2	HTM1 (50%) / HTM5 (50%)	139	n.o.
M3	HTM1 (50%) / HTM2 (50%)	79	n.o.
M4	HTM2 (33.3%) / HTM3 (33.3%) / HTM4 (33.3%)	64	n.o.
M5	HTM1 (33.3%) / HTM2 (33.3%) / HTM5 (33.3%)	75	n.o.
M6	HTM1 (33.3%) / HTM5 (33.3%) / HTM6 (33.3%)	139	n.o.
M7	HTM3 (50%) / HTM4 (50%)	65	n.o.
M8	HTM5 (50%) / HTM6 (50%)	145	n.o.
M9	HTM2 (50%) / HTM4 (50%)	62	n.o.

[0146] n. o. :未观察到

[0147] 在 Q 2000 系列 TA 仪器上进行 DSC 测量。第一和第二加热 / 冷却循环的温度范围是 0 至 290°C, 加热或冷却速率是 20K/ 分钟。

[0148] 在混合物 M1 至 M9 的情况下, 在数个加热和冷却循环期间在高于 T_g 下加热时未观察到结晶化, 并且在相应的后续冷却时未观察到再结晶。它们因此恒定地保持玻璃形式。

[0149] 相比之下, 在单独的化合物 HTM1、HTM3、HTM4 和 HTM6 的情况下, 在高于 T_g 下加热时观察到结晶化, 接着熔化和在后续冷却时再结晶。

[0150] 实施例 2 :OLED 的制造和总体的器件数据

[0151] 通过按照 WO 2004/058911 的一般方法制造根据本发明的 OLED 和根据现有技术的 OLED, 此处将该方法调整以适应所述情形 (层厚度的改变, 材料)。

[0152] 在下列实施例中呈现多种 OLED 的数据 (参见表 1 至 4)。使用厚度为 50nm 的已涂覆有结构化 ITO (氧化铟锡) 的玻璃板。这些涂覆玻璃板形成施加 OLED 的基底。所述 OLED 基本上具有下列层结构 : 基底 / 空穴注入层 (HIL) / 空穴传输层 (HTL) / 中间层 (IL) / 任选的空穴传输层 (HTL2)、电子阻挡层 (EBL) / 发光层 (EML) / 电子传输层 (ETL) 和最后的阴极。所述阴极是由厚度为 100nm 的铝层形成。所述 OLED 的确切结构示于表 1 和表 3 中。制造

OLED 所需的材料示于表 6 中。

[0153] 在真空室中通过热气相沉积施加所有材料。此处的发光层总是由至少一种基质材料（主体材料）和至少一种发光掺杂剂（发光体）组成，通过共蒸发使所述发光掺杂剂与所述一种或多种基质材料以特定的体积比例混合。此处例如 H1:SEB1(95%:5%) 的表达是指，材料 H1 以 95% 的体积比例存在于该层中，而 SEB1 以 5% 的比例存在于该层中。类似地，根据本发明的电子传输层或空穴传输层也可以由两种材料的混合物组成。

[0154] 通过标准方法表征所述 OLED。为此目的，确定电致发光光谱和外量子效率（EQE，以百分比测量），其作为发光密度的函数，根据呈现朗伯发射特征的电流 / 电压 / 发光密度特征线（IUL 特征线）来计算。在 1000cd/m^2 的发光密度下测定电致发光光谱并且自其计算 CIE 1931x 和 y 颜色坐标。表 2 和表 4 中的表达在 1000cd/m^2 下的 U 表示 1000cd/m^2 的发光密度所需的电压。最后，在 1000cd/m^2 下的 EQE 表示在 1000cd/m^2 的工作发光密度下的外量子效率。各种 OLED 的数据总结于表 2 和表 4 中。

[0155] 已观察到，与根据现有技术作为单独化合物使用的化合物相比，根据本发明的混合物在用作空穴传输材料时具有改进的电压和 / 或功率效率的值。这对于测量的所有混合物始终是明显的，例如参照 E8（包含 HTM5 和 HTM6 的混合物 8）与 V5(HTM5) 和 V6(HTM6) 相比的情况。

[0156] 在用于包含磷光发光体的 OLED 中时，也存在优势，参见表 4。

[0157]

表 1: OLED 的结构							
实施 例	IL	HIL	IL	HTL	EBL	EML	ETL
	厚度 / nm	厚度 / nm	厚度 / nm	厚度 / nm	厚度 / nm	厚度 / nm	厚度 / nm
V1	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
V2	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM2 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
V3	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM3 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
V4	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM4 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm

[0158]

V5	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM5 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
V6	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM6 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E1	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM2(50%): HTM3(50%) 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E2	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1(50%): HTM5(50%) 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E3	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1(50%): HTM2(50%) 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E4	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM2(33.3%): HTM3(33.3%): HTM4(33.3%): 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E5	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1(33.3%): HTM2(33.3%): HTM5(33.3%): 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E6	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1(33.3%): HTM5(33.3%): HTM6(33.3%): 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm
E7	HIL1 5 nm	HIL2 190 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM3(50%): HTM4(50%) 10 nm	H1(95%): SEB1(5%) 20 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 30 nm

[0159]

<i>E8</i>	<i>HIL1</i> <i>5 nm</i>	<i>HIL2</i> <i>190 nm</i>	<i>HIL1</i> <i>5 nm</i>	<i>HTM1</i> <i>10nm</i>	<i>HTM5(50%):</i> <i>HTM6(50%)</i> <i>10 nm</i>	<i>H1(95%):</i> <i>SEB1(5%)</i> <i>20 nm</i>	<i>ETM1(50%):</i> <i>LiQ(50%)</i> <i>30 nm</i>
<i>E9</i>	<i>HIL1</i> <i>5 nm</i>	<i>HIL2</i> <i>190 nm</i>	<i>HIL1</i> <i>5 nm</i>	<i>HTM1</i> <i>10nm</i>	<i>HTM2(50%):</i> <i>HTM4(50%)</i> <i>10 nm</i>	<i>H1(95%):</i> <i>SEB1(5%)</i> <i>20 nm</i>	<i>ETM1(50%):</i> <i>LiQ(50%)</i> <i>30 nm</i>

[0160]

表 2：来自表 1 的 OLED 的数据				
实施例	在 1000 cd/m ² 下的 U	在 1000 cd/m ² 下的 EQE	CIE	
			x	y
<i>V1</i>	<i>4.0</i>	<i>8.1</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>V2</i>	<i>4.1</i>	<i>8.3</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>V3</i>	<i>4.1</i>	<i>8.4</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>V4</i>	<i>4.1</i>	<i>8.3</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>V5</i>	<i>4.3</i>	<i>8.5</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>V6</i>	<i>4.3</i>	<i>8.5</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>E1</i>	<i>4.0</i>	<i>8.3</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>E2</i>	<i>4.1</i>	<i>8.4</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>E3</i>	<i>3.9</i>	<i>8.2</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>E4</i>	<i>3.9</i>	<i>8.3</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>E5</i>	<i>4.1</i>	<i>8.3</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>E6</i>	<i>4.2</i>	<i>8.4</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>E7</i>	<i>4.0</i>	<i>8.3</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>E8</i>	<i>4.2</i>	<i>8.5</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>
<i>E9</i>	<i>4.0</i>	<i>8.3</i>	<i>0.14</i>	<i>0.16</i>

[0161]

表 3: OLED 的结构

实施 例	IL	HIL	IL	HTL	EBL	EML	ETL
	厚度 / nm	厚度 / nm	厚度 / nm	厚度 / nm	厚度 / nm	厚度 / nm	厚度 / nm
V7	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
V8	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM2 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
V9	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM3 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
V10	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM4 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
V11	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM5 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
V12	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM6 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
E10	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM2(50%): HTM3(50%) 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm
E11	HIL1 5 nm	HIL2 220 nm	HIL1 5 nm	HTM1 10nm	HTM1(50%): HTM5(50%) 10 nm	H2(88%): Irpy(12%) 30 nm	ETM1(50%): LiQ(50%) 40 nm

[0162]

<i>E12</i>	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HIL2</i> 220 nm	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HTM1</i> 10nm	<i>HTM1</i> (50%): <i>HTM2</i> (50%) 10 nm	<i>H2</i> (88%): <i>Irpy</i> (12%) 30 nm	<i>ETM1</i> (50%): <i>LiQ</i> (50%) 40 nm
<i>E13</i>	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HIL2</i> 220 nm	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HTM1</i> 10nm	<i>HTM2</i> (33.3%): <i>HTM3</i> (33.3%): <i>HTM4</i> (33.3%) 10 nm	<i>H2</i> (88%): <i>Irpy</i> (12%) 30 nm	<i>ETM1</i> (50%): <i>LiQ</i> (50%) 40 nm
<i>E14</i>	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HIL2</i> 220 nm	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HTM1</i> 10nm	<i>HTM1</i> (33.3%): <i>HTM2</i> (33.3%): <i>HTM5</i> (33.3%) 10 nm	<i>H2</i> (88%): <i>Irpy</i> (12%) 30 nm	<i>ETM1</i> (50%): <i>LiQ</i> (50%) 40 nm
<i>E15</i>	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HIL2</i> 220 nm	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HTM1</i> 10nm	<i>HTM1</i> (33.3%): <i>HTM5</i> (33.3%): <i>HTM6</i> (33.3%) 10 nm	<i>H2</i> (88%): <i>Irpy</i> (12%) 30 nm	<i>ETM1</i> (50%): <i>LiQ</i> (50%) 40 nm
<i>E16</i>	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HIL2</i> 220 nm	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HTM1</i> 10nm	<i>HTM3</i> (50%): <i>HTM4</i> (50%) 10 nm	<i>H2</i> (88%): <i>Irpy</i> (12%) 30 nm	<i>ETM1</i> (50%): <i>LiQ</i> (50%) 40 nm
<i>E17</i>	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HIL2</i> 220 nm	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HTM1</i> 10nm	<i>HTM5</i> (50%): <i>HTM6</i> (50%) 10 nm	<i>H2</i> (88%): <i>Irpy</i> (12%) 30 nm	<i>ETM1</i> (50%): <i>LiQ</i> (50%) 40 nm
<i>E18</i>	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HIL2</i> 220 nm	<i>HIL1</i> 5 nm	<i>HTM1</i> 10nm	<i>HTM2</i> (50%): <i>HTM4</i> (50%) 10 nm	<i>H2</i> (88%): <i>Irpy</i> (12%) 30 nm	<i>ETM1</i> (50%): <i>LiQ</i> (50%) 40 nm

[0163]

表 4: 来自表 3 的 OLED 的数据				
实施例	在 1000 cd/m^2 下的 U	在 1000 cd/m^2 下的 EQE	CIE	
	V	%	x	y
V7	3.6	17.8	0.32	0.63
V8	3.7	18.1	0.32	0.63
V9	3.7	18.5	0.32	0.63
V10	3.7	18.3	0.32	0.63
V11	3.9	18.7	0.32	0.63
V12	3.9	18.9	0.32	0.63
E10	3.6	18.1	0.32	0.63
E11	3.7	18.5	0.32	0.63
E12	3.5	18.2	0.32	0.63
E13	3.5	18.3	0.32	0.63
E14	3.7	18.3	0.32	0.63
E15	3.8	18.4	0.32	0.63
E16	3.6	18.3	0.32	0.63
E17	3.8	18.7	0.32	0.63
E18	3.6	18.1	0.32	0.63

[0164] 实施例 3 :所述 OLED 在加热时的特性

[0165] 使用具有表 1 和表 3 中所示结构的 OLED。

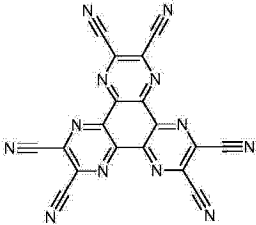
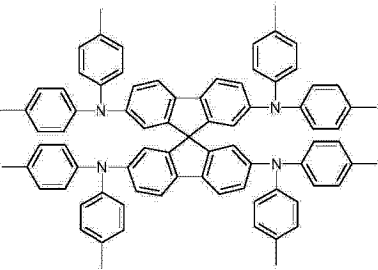
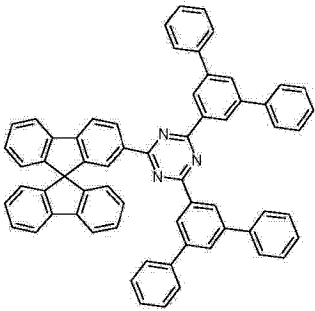
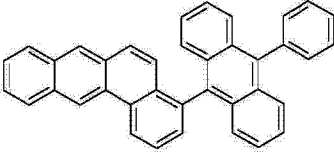
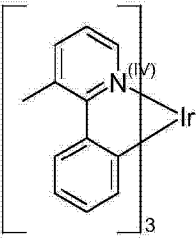
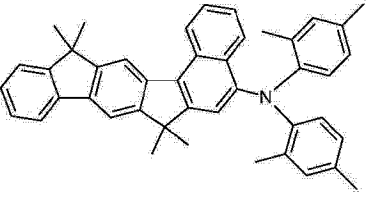
[0166] 包含本发明混合物的 OLED 如果在对应于具有最高玻璃化转变温度的单独化合物的玻璃化转变温度 T_g 的温度下储存 1 小时,则其不展现降低的效率(表 5, E7、E9、E16 和 E18)。

[0167] 相比之下,对比 OLED 在相同储存条件下的效率(表 5, V2-V4 和 V8-V10) 展现显著降低的效率(>10%,确切的效率降低取决于每种单独的 OLED 器件的动力学,因此仅示出最有利的值)。

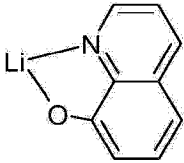
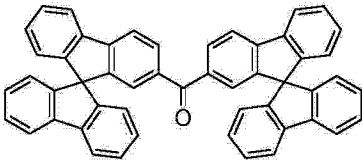
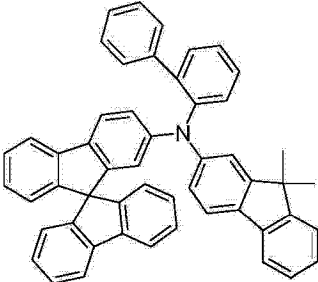
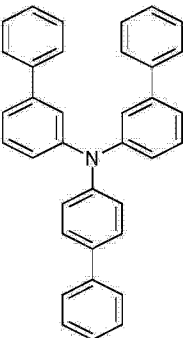
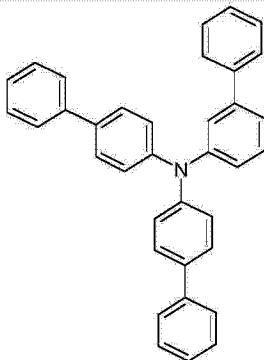
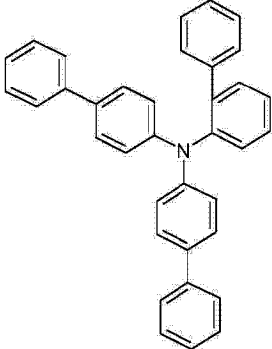
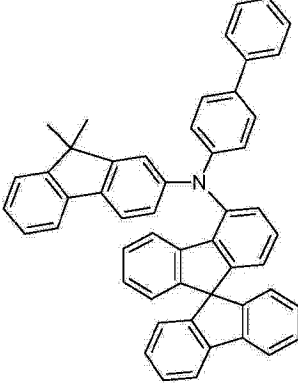
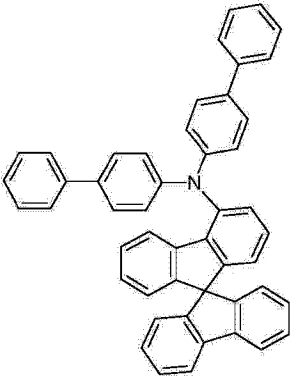
[0168]

表 5: OLED 效率在加热后的变化			
实施例	在加热前在 1000 cd/m ² 下的 EQE	在加热 1 小时后在 1000 cd/m ² 下的 EQE	温度
	%	%	℃
V2	8.3	<7.1	63
V3	8.4	<7.2	67
V4	8.3	<7.1	67
V8	18.1	<16.0	63
V9	18.5	<16.5	67
V10	18.3	<16.1	67
E7	8.3	8.2	67
E9	8.3	8.3	63
E16	18.3	18.1	67
E18	18.1	18.0	63

[0169]

表 6: 所用材料的结构		
		
HIL1	HIL2	ETM1
		
H1	Irpy	SEB1

[0170]

		
LiQ	H2	
		
HTM1	HTM2	HTM3
		
HTM4	HTM5	HTM6

[0171] 化合物 HTM1-HTM6 的合成：

[0172] 一些化合物的合成是现有技术中已知的。在所有情况下，类似化合物的合成是现有技术中已知的。HTM4 的合成和使用描述于尚未公布的申请 EP 11009779.7 中。HTM5 和 HTM6 的合成和使用描述于尚未公布的申请 EP 12000929.5 中。

专利名称(译)	用于电子器件的材料		
公开(公告)号	CN104640958A	公开(公告)日	2015-05-20
申请号	CN201380048572.0	申请日	2013-08-20
申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	默克专利有限公司		
[标]发明人	菲利普斯托塞尔 弗兰克福格斯 阿尔内比辛 克里斯托夫普夫卢姆 特雷莎穆希卡费尔瑙德 乔纳斯瓦伦丁克罗巴		
发明人	菲利普·斯托塞尔 弗兰克·福格斯 阿尔内·比辛 克里斯托夫·普夫卢姆 特雷莎·穆希卡-费尔瑙德 乔纳斯·瓦伦丁·克罗巴		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H05B33/22		
代理人(译)	郭国清		
优先权	2012006553 2012-09-18 EP		
其他公开文献	CN104640958B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及包含至少两种不同的式(I)三芳基氨基化合物的混合物。所述混合物适用于电子器件中，优选用于有机电致发光器件中，特别是用作空穴传输层。

