(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102099942 B
(45)授权公告日 2013.05.15

(21)申请号 200980128381.9
(22)申请日 2009.06.17
(30)优先权数据
08158669.5 2008.06.20 EP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2011.01.20
(86)PCT申请的申请数据
PCT/EP2009/057505 2009.06.17
(87)PCT申请的公布数据
WO2009/153276 DE 2009.12.23
(73)专利权人 巴斯夫欧洲公司
地址 德国路德维希港
专利权人 皇家菲利浦电子公司
奥斯兰姆奥普托半导体有限责任公司
(72)发明人 E·弗茨 O·莫尔特 N·兰格尔
C·伦纳茨 P·施特罗里格尔
P·施勒格尔 H·F·伯尔纳
V·范埃尔斯贝根 A·洪策
R·克劳泽 G·施密德
(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 51/30(2006.01)
C07F 9/6581(2006.01)
(56)对比文件
US 3138638 ,1964.06.23, 说明书第1-4栏.
JP 特开2002-265614 A,2002.09.18, 全文.
Henk J. Bolink,et al.Efficient blue emitting organic light emitting diodes based on fluorescent solution processable cyclic phosphazenes.《Organic Electronics》.2007, 第2008卷(第9期),155-163.
审查员 陈凯

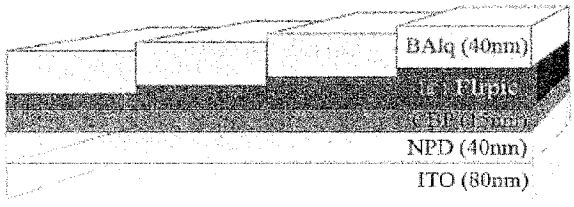
权利要求书2页 说明书26页 附图2页

(54)发明名称

环状磷腈化合物及其在有机发光二极管中的用途

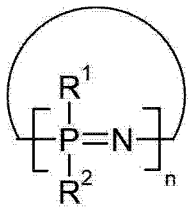
(57)摘要

本发明涉及一种包含至少一种环状磷腈化合物的有机发光二极管,一种由至少一种基体材料和至少一种发射体材料形成的发光层,其中所述至少一种基体材料包含至少一种环状磷腈化合物,涉及所述环状磷腈化合物在有机发光二极管中的用途和一种选自固定视频显示单元、移动视频显示单元和照明装置的装置,其包含至少一种本发明有机发光二极管,以及所选择的环状磷腈化合物和它们的制备方法。



CN 102099942 B

1. 一种包含至少一种通式 (I) 的环状磷腈化合物的有机发光二极管 :



(I)

,

其中 :

n 为 3-8 ;

R^1、R^2 各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧基、未取代或取代的环烷基、未取代或取代的杂环烷基、未取代或取代的烯基、未取代或取代的炔基、未取代或取代的芳烷基或氟，其中 n 个基团中的 R^1 和 R^2 可各自相同或不同 ;

或

在通式 (I) 的 n 个基团中，上述基团 R^1 和 R^2 各自独立地经由键、C_1-C_6 亚烷基桥、亚芳基桥或 C_2-C_6 亚烯基桥相互连接，使得基团 R^1 和 R^2 与它们连接的磷原子一起形成环 ;

其中存在于 n 个基团中的基团 R^1 和 R^2 中至少一个不经由氧原子而连接在式 (I) 环状磷腈的至少一个磷原子上。

2. 根据权利要求 1 的有机发光二极管，其中存在于 n 个基团中的至少一个基团 R^1 或 R^2 经由碳原子连接在式 (I) 环状磷腈化合物的至少一个磷原子上。

3. 根据权利要求 1 的有机发光二极管，其中 n 为 3 或 4。

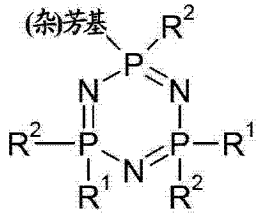
4. 根据权利要求 1 的有机发光二极管，其中 R^1、R^2 各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧基。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的有机发光二极管，其中 n 为 3。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项的有机发光二极管，其中存在于 n 个基 团中且不经由氧原子而连接在式 (I) 环状磷腈化合物的至少一个磷原子上的至少一个基团 R^1 或 R^2 为未取代或取代的芳基或未取代或取代的杂芳基。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项的有机发光二极管，其中 :R^1、R^2 各自独立地为取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂芳基，其中 n 个基团中的 R^1 和 R^2 可各自相同或不同。

8. 根据权利要求 2 的有机发光二极管，其中所述环状磷腈化合物具有式 (Ia) :



(Ia)

,

其中 :

(杂) 芳基为未取代或取代的 C_{6-14} 芳基，C_1-C_6 烷基苯基，C_1-C_6 二烷基苯基，C_1-C_6 烷氧基苯基或 C_1-C_6 二烷氧基苯基，或具有 5-14 个环原子且经由碳原子连接在磷腈环的 P 上的未取代或取代的杂芳基 ;

R^1、R^2 各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧基，其中 R^1 和 R^2 可各自相同或不同；

或

上述基团 R^1 和 R^2 各自经由键、C_1-C_6 亚烷基桥、亚芳基桥或 C_2-C_6 亚烯基桥相互连接，使得基团 R^1 和 R^2 与它们连接的磷原子一起形成环。

9. 根据权利要求 8 的有机发光二极管，其中式 (Ia) 环状磷腈中的所有基团 R^1、R^2 和（杂）芳基同样定义。

10. 根据权利要求 1-4 中任一项的有机发光二极管，其中所述环状磷腈用作发光层中的基体材料，用作空穴 / 激子阻挡剂材料或电子导体。

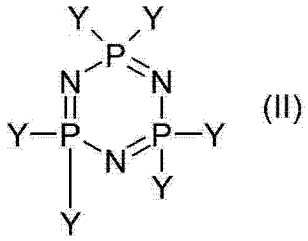
11. 根据权利要求 1-4 中任一项的有机发光二极管，其中所述有机发光二极管的发射最大值为 400-500nm。

12. 根据权利要求 1-4 中任一项的有机发光二极管，其包含由至少一种基体材料和至少一种发射体材料形成的发光层，其中所述至少一种基体材 料包含至少一种权利要求 1-4 任一项中定义的环状磷腈化合物。

13. 根据权利要求 1-4 任一项中定义的环状磷腈化合物在有机发光二极管中的用途。

14. 一种选自固定视频显示单元、照明装置和移动视频显示单元的装置，其包含至少一种根据权利要求 1-4 中任一项的有机发光二极管。

15. 一种通式 (II) 的环状磷腈化合物：


(II)

，

其中：

Y 为取代的 C_{6-14} 芳基，具有 5-14 个环原子且经由碳原子连接在磷腈环的磷原子上的取代的含氮杂芳基，经由碳原子连接在磷腈环的磷原子上的取代或未取代的咔唑基，或经由碳原子连接在磷腈环的磷原子上的取代或未取代的氮杂咔唑基。

16. 根据权利要求 15 的环状磷腈化合物，其中式 (II) 环状磷腈化合物中的所有基团 R1、R2 和 Y 同样定义。

17. 一种通过次膦酰胺环化缩合制备根据权利要求 1-4 任一项中定义的或根据权利要求 15 的环状磷腈化合物的方法。

环状磷腈化合物及其在有机发光二极管中的用途

[0001] 本发明涉及一种包含至少一种环状磷腈化合物的有机发光二极管，一种由至少一种基体材料和至少一种发射体材料形成的发光层，其中所述至少一种基体材料包含至少一种环状磷腈化合物，涉及该环状磷腈化合物在有机发光二极管中的用途，和一种选自固定视频显示单元、移动视频显示单元和照明装置的装置，所述装置包含至少一种本发明有机发光二极管，以及所选择的环状磷腈化合物和它们的制备方法。

[0002] 有机发光二极管 (OLED) 利用材料受电流激发时的发光倾向。OLED 作为阴极射线管和液晶显示器的替代品生产平面视频显示单元特别有意义。由于非常密实的设计和固有的低功耗，包含 OLED 的装置尤其适于移动应用，例如在移动电话、便携式电脑和照明装置中的应用。

[0003] OLED 工作方式的基本原理和合适的 OLED 结构（层）例如描述于 WO2005/113704 和其中引用的文献中。

[0004] 除荧光材料（荧光发射体）外，所用发光材料（发射体）可为磷光材料（磷光发射体）。磷光发射体通常为有机金属配合物，与显示出单线态发射的荧光发射体相反，其显示出三线态发射 (M.A.Baldo 等人，Appl.Phys.Lett.1999,75,4-6)。由于量子力学原因，当使用磷光发射体时，高达 4 倍量子效率、能量效率和功率效率为可能的。

[0005] 特别有意义的是具有长操作寿命、良好效率、对热应力的高稳定性和低使用电压和操作电压的有机发光二极管，其尤其发射电磁波谱蓝光区的光。

[0006] 在实践中为实现上述性能，不仅需要提供合适的发射体材料，而且 OLED 的其它组分（补充材料）还必须在合适的装置组成中彼此匹配。这种装置组成可例如包含实际发光体以分布形式存在于其中的专用基体材料。另外，组成可包含阻挡剂材料，在这种情况下，空穴阻挡剂、激子阻挡剂和 / 或电子阻挡剂可存在于装置组成中。另外或作为选择，装置组成可额外包含空穴注入材料和 / 或电子注入材料和 / 或电荷传输材料如空穴导体材料和 / 或电子导体材料。与实际发光体组合使用的上述材料的选择对包括 OLED 效率和寿命在内的性能具有显著影响。

[0007] 现有技术提出了用于不同 OLED 层中的大量不同材料。

[0008] DE 103 30 761 A1 涉及能发射的有机半导体和基体材料的混合物，其用途和包含它们的电子组件。DE 103 30 761 的混合物由至少两种物质形成，其中一种用作基体材料，另一种为能发射的发射材料。基体材料为包含至少一种 L = X 和 / 或 M = X 形式的结构单元的化合物，其中基团 X 具有至少一个非键合的电子对，基团 L 为 P、As、Sb 或 Bi，基团 M 为 S、Se、Te，如果合适的话还可形成玻璃状层。DE 103 30 761 A1 描述了上述式涵盖的大量不同的合适基体材料。基体材料连同其它材料可为环状磷腈，其中环状磷腈具有 4-14 个环原子并且可在磷上由大量不同的取代基取代。由于 DE 103 30 761 A1 优先描述了作为基体材料的螺环化合物（非磷腈），DE103 30 761 A1 未描述适用作为基体材料的磷腈的具体实例。

[0009] JP 08-283416 描述了环状磷腈化合物和包含它们的有机薄膜元件。这些为具有 6 或 8 个环成员且其中磷原子由苯氧基或 N,N’- 二苯基 -N-(3- 甲基苯基)-1,1’- 联苯 -4,

4'- 二氨基]-3- 苯氧基取代的特殊环状磷腈，其中磷上的基团中至少两个为苯氧基。根据 JP 08-283416，特殊磷腈的显著之处在于它们具有高热稳定性和高无定形稳定性，并且不含氯残基和其它杂质。根据 JP 08-283416 A，特殊环状磷腈用于空穴传输和空穴注入层中。

[0010] JP 2006-278549 A 涉及具有包含（环）磷腈化合物的层的有机发光二极管。JP 2006-278549 A 所述合适的（环）磷腈化合物为具有 4-8 个环成员的（环）磷腈化合物。磷上的合适取代基为经由氧连接的基团 $-OR^1$ 和 $-OR^2$，其中清楚地描述了具有 $-O-C_6H_4-CF_3$ 和 / 或 $-O-C_6H_4-F$ 取代基的 6 元磷腈。

[0011] V. Vicente 等人 (New. J. Chem.，2004，28，418-424) 公开了具有经由碳原子连接的杂环取代基的环三磷腈的合成和结构。所用杂环取代基为 2- 噻吩基、3- 噻吩基和 3，3'- 联噻吩 -2，2'- 亚基。基于所述环三磷腈的几何性能，认为它们可通过游离杂原子与过渡金属配位形成具有可能有意义的电子性能的叠层结构。V. Vicente 等人没有提到环三磷腈的具体可能用途。

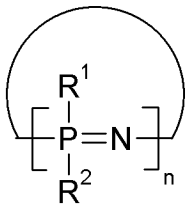
[0012] V. Vicente 等人，Magn. Res. Chem. 2003，41 :183-192 公开了环三磷腈的 NMR 研究。其中，通过 NMR 光谱研究了具有经由碳原子结合的杂环取代基的环三磷腈的结构。除上述文件中公开的由 2- 噻吩基、3- 噻吩基和 3，3' - 联噻吩 -2，2' - 亚基取代的环三磷腈外，公开了带有 2- 吡啶基的环三磷腈作为带有螺环基团的环三磷腈。NMR 研究意欲用于阐明所研究的环三磷腈的电子性能。V. Vicente 等人没有提到环三磷腈的具体可能用途。

[0013] C. Combes-Chamalet 等人，J. Chem. Soc.，Perkin Trans. 2，1997，15-18 涉及螺 - 环三磷腈的合成和结构。这些如环三磷腈一样可能对用水或有机溶剂形成包含加合物具有意义。C. Combes-Chamalet 等人没有提到螺 - 环三磷腈的具体可能用途。

[0014] 相对于上述现有技术，本发明的目的是提供适用于 OLED 中，尤其是用作发光层中的基体材料和 / 或用作空穴阻挡剂材料的材料，所述发光层优选包含至少一种蓝光发射体。更特别地，因此应提供 OLED 的补充材料（优选基体材料、电荷传输材料、阻挡剂材料、电荷注入材料），所述材料具有高三线态能量，以确保用于 OLED 中的蓝光发射体发光。此外，材料应适于提供确保 OLED 的良好效率、良好操作寿命和对热应力的良好稳定性，和低使用电压和操作电压的 OLED。

[0015] 该目的通过一种包含至少一种通式 (I) 的环状磷腈化合物的有机发光二极管实现：

[0016]



(I)

，

[0017] 其中：

[0018] n 为 3-8，优选 3 或 4，更优选 3；

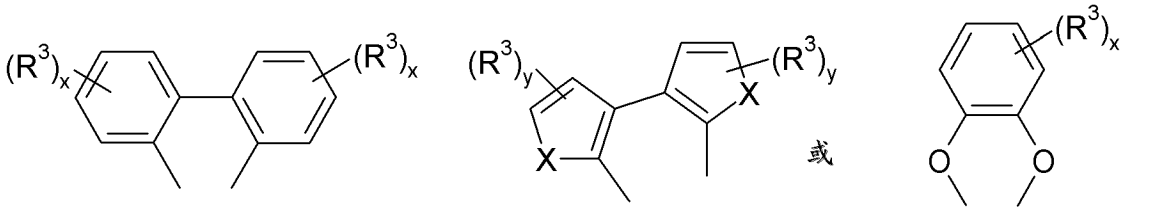
[0019] R^1、R^2 各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧基、未取代或取代的环烷基、未取代或取代的杂环烷基、未取代或取代的烯基、未取代或取代的炔基、未取代或取代的芳烷基或

卤素，优选各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧基，更优选各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基或取代或未取代的芳氧基，最优选各自独立地为取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂芳基，其中 n 个基团中的 R^1 和 R^2 可各自相同或不同；

[0020] 或

[0021] 在通式 (I) 的 n 个基团中，上述基团 R^1 和 R^2 各自独立地经由键，C_1-C_6 亚烷基桥，优选 C_1-C_2 亚烷基桥，亚芳基桥，优选 1,2- 亚苯基桥，或 C_2-C_6 亚烯基桥，优选 C_2-C_4 亚烯基桥相互连接，使得基团 R^1 和 R^2 与它们连接的磷原子一起形成环；在 R^1 和 R^2 相互连接的情况下，R^1 和 R^2 优选在通式 (I) 的 n 个基团中一起独立地形成如下基团之一：

[0022]



，

[0023] 其中：

[0024] R^3 各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧基、未取代或取代的环烷基、未取代或取代的杂环烷基、未取代或取代的烯基、未取代或取代的炔基、未取代或取代的芳烷基或卤素，优选 F 或拟卤素，优选 CN，优选各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧基或 F 或 CN；

[0025] x 各自独立地为 0、1、2、3 或 4，优选 0、1 或 2；

[0026] y 各自独立地为 0、1 或 2，优选 0 或 1。

[0027] 在本发明中，存在于 n 个基团中的基团 R^1 和 R^2 中至少一个不经由氧原子而连接在式 (I) 环状磷腈的至少一个磷原子上，至少一个基团 R^1 或 R^2 优选经由碳原子连接。

[0028] 用于本发明 OLED 中的环状磷腈化合物以卓越的 OLED 中的适用性而著名。更特别地，其中基团 R^1 和 R^2 中至少一个不经由氧原子，优选经由碳原子连接在至少一个磷原子上的本发明所用环状磷腈化合物，与取代基仅经由氧原子连接在磷原子上的对应环状磷腈相比，显著之处在于它们通常具有高玻璃化转变温度，以及当用于 OLED 中时在薄层中具有较高的无定形性。这实现包含至少一种式 (I) 化合物的 OLED 的最佳性能。另外，本发明所用环状磷腈化合物优选具有电子激发三线态 T_1 与基态 S_0 之间的能量差，其足够大使得它们可用作蓝光发射体的补充材料，尤其是基体材料、阻挡剂材料、电荷传输材料和 / 或电荷注入材料。

[0029] 取决于它们的取代方式和用于 OLED 中的层的电子性能，本发明所用环状磷腈化合物除用作发光层中的基体材料和用作空穴 / 激子阻挡剂材料外，还可用作电子导体、电子注入材料和 / 或电子 / 激子阻挡剂材料、空穴注入材料和 / 或空穴导体。相应的 OLED 层原则上为本领域技术人员已知的，例如描述于 WO 2005/113704 或 WO 2005/019373 中。

[0030] 优选本发明所用环状磷腈化合物用作发光层中的基体材料和 / 或用作空穴 / 激子阻挡剂材料和 / 或电子导体，更优选用作发光层中的基体材料和 / 或空穴 / 激子阻挡剂。

[0031] 在本申请上下文中，术语未取代或取代的芳基、未取代或取代的杂芳基、未取代或取代的烷基、未取代或取代的环烷基、未取代或取代的杂环烷基、未取代或取代的烯基、未取代或取代的炔基、未取代或取代的芳烷基，和具有供体和 / 或受体作用的基团各自定义如下：

[0032] 芳基应理解为意指具有 6-30 个碳原子，优选 6-18 个碳原子的基础骨架，且由芳环或多个稠合芳环形成的基团。合适的基础骨架例如为苯基、萘基、蒽基或菲基。该基础骨架可为未取代（即所有可取代的碳原子带有氢原子）或在基础骨架的一个、大于一个或所有可取代位置上被取代。合适的取代基例如为氘，烷氧基，芳氧基，烷基氨基，芳基氨基，咔唑基，甲硅烷基，烷基，优选具有 1-8 个碳原子的烷基，更优选甲基、乙基或异丙基，芳基，优选 C_6 芳基，所述芳基又可为取代或未取代的，杂芳基，优选包含至少一个氮原子的杂芳基，更优选吡啶基，烯基，优选带有一个双键的烯基，更优选具有一个双键和 1-8 个碳原子的烯基，或具有供体或受体作用的基团。合适的具有供体或受体作用的基团描述于下文。最优选取代的芳基带有选自甲基、乙基、异丙基、烷氧基、杂芳基、CN 和芳氧基的取代基。芳基优选为 C_6-C_{18} 芳基，更优选 C_6 芳基，其任选由至少一个或多于一个上述取代基取代。更优选 C_6-C_{18} 芳基，优选 C_6 芳基具有 0、1、2、3 或 4 个，最优选 0、一个或两个上述取代基。在一个实施方案中，特别优选适用作为基团 R^1 和 R^2 的芳基为具有一个或两个取代基的 C_6 芳基。

[0033] 杂芳基应理解为意指不同于上述芳基之处在于在芳基的基础骨架上至少一个碳原子由杂原子置换，且杂芳基的基础骨架优选具有 5-18 个环原子的基团。优选的杂原子为 N、O 和 S。特别优选适用作为基团 R^1 和 R^2r 的杂芳基为含氮杂芳基。最优选，基础骨架的一个或两个碳原子由杂原子，优选氮置换。尤其优选，基础骨架选自体系如吡啶、嘧啶和 5 元杂芳族物质如吡咯、呋喃、吡唑、咪唑、噻吩、噁唑、噻唑、三唑。另外，杂芳基可为稠合环体系，例如咔唑基或氮杂咔唑基。基础骨架可在基础骨架的一个、大于一个或所有可取代位置上被取代。合适的取代基与关于芳基已描述的相同。

[0034] 烷基应理解为意指具有 1-20 个碳原子，优选 1-10 个碳原子，更优选 1-8 个，最优选 1-4 个碳原子的基团。该烷基可为支化或非支化的且可任选间隔有一个或多个杂原子，优选 Si、N、O 或 S，更优选 N、O 或 S。另外，该烷基可由一个或多个关于芳基所述的取代基取代。同样烷基可带有一个或多个（杂）芳基。在本申请上下文中，例如苄基为如此取代的烷基。所有上列（杂）芳基为合适的。烷基更优选选自甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基和叔丁基；非常特别优选甲基和乙基。

[0035] 环烷基应当理解为意指具有 3-20 个碳原子，优选 3-10 个碳原子，更优选 3-8 个碳原子的基团。该基础骨架可为未取代（即所有可取代的碳原子带有氢原子）或可在基础骨架的一个、大于一个或所有可取代位置上被取代。合适的取代基为以上关于芳基已描述的基团。合适的环烷基的实例为环丙基、环戊基和环己基。

[0036] 杂环烷基应当理解为意指不同于上述环烷基之处在于在环烷基的基础骨架上至少一个碳原子由杂原子置换的基团。优选的杂原子为 N、O 和 S。最优选环烷基基础骨架的一个或两个碳原子由杂原子置换。合适的杂环烷基的实例为衍生自吡咯烷、哌啶、哌嗪、四氢呋喃、二噁烷的基团。

[0037] 烯基应理解为意指对应于上述具有至少两个碳原子的烷基，不同之处在于烷基的至少一个 C-C 单键由 C-C 双键置换的基团。烯基优选具有一个或两个双键。

[0038] 炔基应理解为意指对应于上述具有至少两个碳原子的烷基，不同之处在于烷基的至少一个 C-C 单键由 C-C 三键置换的基团。炔基优选具有一个或两个三键。

[0039] C_1-C_6 亚烷基桥，优选 C_1-C_2 亚烷基桥应理解为意指主链中具有 1-6 个，优选一个或两个碳原子的亚烷基。亚烷基桥可由一个或多个关于芳基提到的取代基取代。同样，亚烷基可带有一个或多个（杂）芳基。另外，一个或多个杂原子，优选 -O- 或 -NR'-，其中 R' 为烷基、芳基、杂芳基、环烷基或杂环烷基，可存在于亚烷基桥的主链中。

[0040] C_2-C_6 亚烯基桥，优选 C_2-C_4 亚烯基桥应理解为意指主链中具有 2-6 个，优选 2-4 个碳原子的亚烯基。亚烯基桥可由一个或多个关于芳基提到的取代基取代。同样，亚烯基可带有一个或多个（杂）芳基。另外，一个或多个杂原子，优选 -O- 或 -NR'-，其中 R' 为烷基、芳基、杂芳基、环烷基或杂环烷基，可存在于亚烯基桥的主链中。

[0041] 亚芳基桥应理解为意指基础骨架中优选具有 6-18 个碳原子的亚芳基。亚芳基可由一个芳环或多个稠合芳环形成。合适的基础骨架例如为亚苯基、亚萘基、亚蒽基或亚菲基。亚芳基桥可任选由一个或多个关于芳基提到的取代基取代。亚芳基桥优选亚苯基桥，其更优选未取代的。亚苯基桥最优选为 1,2- 亚苯基桥。

[0042] 卤素基团应理解为意指优选 F、Cl 和 Br，更优选 F 和 Cl，最优选 F。

[0043] 拟卤素基团应理解为意指优选 CN、SCN 和 OCN，更优选 CN。

[0044] 在本申请上下文中，具有供体或受体作用的基团或取代基应理解为意指如下基团：

[0045] 具有供体作用的基团应理解为意指具有 +I 和 / 或 +M 效果的基团，具有受体作用的基团应理解为意指具有 -I 和 / 或 -M 效果的基团。合适的具有供体或受体作用的基团为卤素基团，优选 F、Cl、Br，烷氧基或芳氧基、OR^2、羰基、酯基、氧基羰基和羰氧基、氨基、NR^2、酰胺基团、CH_2F 基团、CHF_2 基团、CF_3 基团、CN 基团、硫基团、磺酸基团、磺酸酯基团、硼酸基团、硼酸酯基团、膦酸基团、膦酸酯基团、膦基、亚砜基、磺酰基、硫化物基团、SR^2、硝基、OCN、硼烷基、甲硅烷基、锡酸根、亚氨基、肼基、腙基、肟基、亚硝基、重氮基团、氧化膦基团、羟基或 SCN 基团。非常特别优选 F、CN、芳氧基、烷氧基、氨基、CF_3 基团、磺酰基、甲硅烷基、硫化物和杂芳基。非常尤其优选杂芳基、甲硅烷基、烷氧基或芳氧基、氨基和 CN。

[0046] 上述具有供体或受体作用的基团不排除本申请所述但未列在上列具有受体或供体作用的基团中的其它基团和取代基具有供体或受体作用的可能性。

[0047] 芳基、杂芳基、烷基、环烷基、杂环烷基、烯基、炔基，和具有供体和 / 或受体作用的基团，以及亚烷基和亚芳基可如上所述为取代或未取代的。在本申请上下文中，未取代的基团应理解为意指其中基团的可取代原子带有氢原子的基团。在本申请上下文中，取代的基团应理解为意指其中一个或多个可取代原子至少在一个位置上带有取代基而不是氢原子的基团。合适的取代基为以上关于芳基所述的取代基。

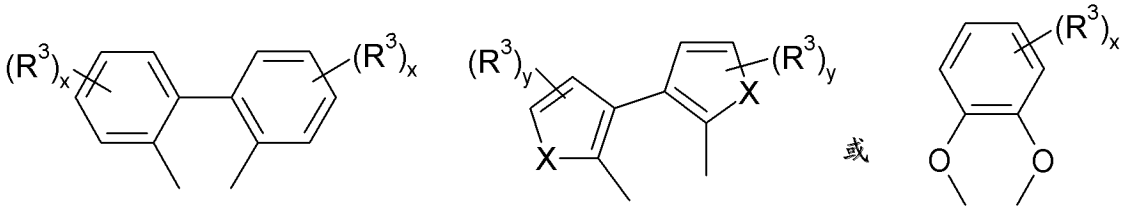
[0048] 当具有同样编号的基团在本申请化合物中出现大于一次时，这些基团可各自独立地如所述定义。

[0049] 存在于通式 (I) 环状磷腈化合物的 n 个基团中且不经由氧原子而优选经由碳原子连接在环状磷腈化合物的至少一个磷原子上的至少一个基团 R^1 或 R^2 更优选未取代或取代的芳基或未取代或取代的杂芳基。合适的芳基和杂芳基和合适的取代基在上面已提到。非常特别优选 C_6 芳基，例如未取代的 C_6 芳基或由一个或两个烷基或烷氧基取代的 C_6 芳基。至

少一个基团 R^1 或 R^2 可例如为苯基、3,5- 二甲基苯基或 4- 甲氧基苯基。特别优选的杂芳基为具有 5-18 个环原子，最优选 5-13 个环原子且可被取代或未取代的杂芳基。非常特别优选含氮杂芳基。原则上，本发明所用通式 (I) 环状磷腈化合物中的含氮杂芳基可经由氮原子或碳原子连接在环状磷腈化合物的至少一个磷原子上。含氮杂芳基优选经由碳原子连接在磷原子上。合适的杂芳基的实例为 3- 吡啶基、4- 吡啶基、氮杂咔唑基或 3- 咔唑基。

[0050] 另外，通式 (I) 环状磷腈化合物 n 个基团的一个或多个中的基团 R^1 和 R^2 可各自独立地经由键，C_1-C_6 亚烷基桥，优选 C_1-C_2 亚烷基桥，亚芳基桥，优选 1,2- 亚苯基桥或 C_2-C_6 亚烯基桥，优选 C_2-C_4 亚烯基桥相互连接，使得基团 R^1 和 R^2 与它们连接的磷原子一起形成环；在它们相互连接的情况下，R^1 和 R^2 优选在通式 (I) 的 n 个基团中一起独立地形成如下基团中一种：

[0051]



，

[0052] 其中：

[0053] R^3 各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧基、未取代或取代的环烷基、未取代或取代的杂环烷基、未取代或取代的烯基、未取代或取代的炔基、未取代或取代的芳烷基或卤素，优选 F，或拟卤素，优选 CN，优选各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧基或 F 或 CN；

[0054] x 各自独立地为 0、1、2、3 或 4，优选 0、1 或 2；

[0055] y 各自独立地为 0、1 或 2，优选 0 或 1。

[0056] 非常特别优选下述那些通式 (I) 的环状磷腈化合物，其中：

[0057] R^1、R^2 各自独立地为取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂芳基，其中 n 个基团中的 R^1 和 R^2 可各自相同或不同。

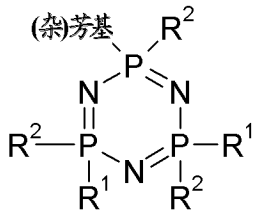
[0058] 优选 n 个基团中的 R^1 和 R^2 各自相同。上面已描述了合适的取代或未取代的芳基和合适的取代或未取代的杂芳基。特别合适的取代或未取代的芳基和特别合适的取代或未取代的杂芳基为关于存在于 n 个基团中且不经由氧原子而优选经由碳原子连接在环状磷腈化合物的至少一个磷原子上的至少一个基团 R^1 或 R^2 所述的基团。在非常特别优选的实施方案中，这意指式 (I) 环状磷腈化合物的所有基团 R^1 和 R^2 不经由氧原子，而是经由氮原子或碳原子，更优选经由碳原子连接在具体磷原子上。

[0059] 在另一优选实施方案中，通式 (I) 环状磷腈中的 n 为 3 或 4，更优选 3。这意指具有 6 或 8 个环成员的式 (I) 环状磷腈化合物为特别优选的，非常特别优选具有 6 个环成员的式 (I) 环状磷腈化合物 (环三磷腈)。

[0060] 另外非常特别优选下述式 (I) 环状磷腈化合物：其中 n 为 3 且存在于 n 个基团中且不经由氧原子，优选经由碳原子连接在至少一个磷原子上的至少一个基团 R^1 或 R^2 为取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂芳基。

[0061] 本发明所用环状磷腈化合物因此最优选具有式（Ia）：

[0062]



(Ia)

，

[0063] 其中：

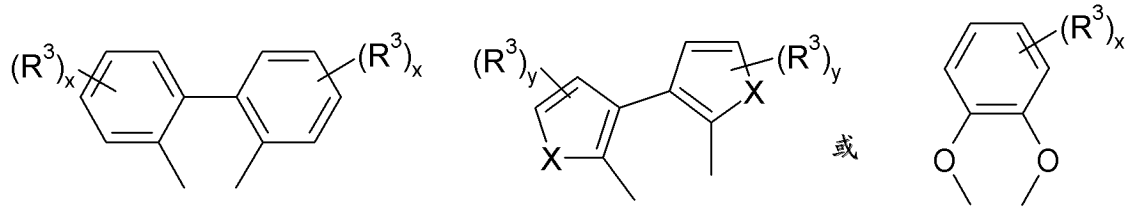
[0064] （杂）芳基为未取代或取代的 C_{6-14} 芳基，例如苯基，C_1-C_6 烷基苯基，C_1-C_6 二烷基苯基，C_1-C_6 烷氧基苯基或 C_1-C_6 二烷氧基苯基，或具有 5-14 个环原子且经由碳原子连接在磷腈环的 P 上的未取代或取代的杂芳基，例如未取代或取代的咔唑基、未取代或取代的氮杂咔唑基或未取代或取代的吡啶基；

[0065] R^1、R^2 各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧基，其中 R^1 和 R^2 可各自相同或不同，优选各自独立地为取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂芳基，其中 R^1 和 R^2 可各自相同或不同，更优选为未取代或取代的 C_{6-14} 芳基，例如苯基，C_1-C_6 烷基苯基，C_1-C_6 二烷基苯基，C_1-C_6 烷氧基苯基或 C_1-C_6 二烷氧基苯基，或具有 5-14 个环原子的未取代或取代的杂芳基，例如未取代或取代的吡啶基、未取代或取代的咔唑基、未取代或取代的氮杂咔唑基，其中 R^1 和 R^2 可各自相同或不同；

[0066] 或

[0067] 上述基团 R^1 和 R^2 各自经由键，C_1-C_6 亚烷基桥，优选 C_1-C_2 亚烷基桥，亚芳基桥，优选 1,2- 亚苯基桥，或 C_2-C_6 亚烯基桥，优选 C_2-C_4 亚烯基桥相互连接，使得基团 R^1 和 R^2 与它们连接的磷原子一起形成环；在 R^1 和 R^2 相互连接的情况下，R^1 和 R^2 优选在通式（I）的 n 个基团中一起独立地形成如下基团之一：

[0068]



，

[0069] 其中：

[0070] R^3 各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧基、未取代或取代的环烷基、未取代或取代的杂环烷基、未取代或取代的烯基、未取代或取代的炔基、未取代或取代的芳烷基或卤素，优选 F，或拟卤素，优选 CN，优选各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧基或 F 或 CN；

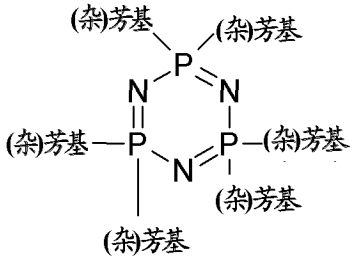
[0071] x 各自独立地为 0、1、2、3 或 4，优选 0、1 或 2；

[0072] y 各自独立地为 0、1 或 2，优选 0 或 1。

[0073] （杂）芳基和 R^1 和 R^2 的非常特别优选的实施方案为以上关于 R^1 和 R^2 所述的基团。

[0074] 最优选，式（Ia）环状磷腈化合物中的基团 R^1 和 R^2 和（杂）芳基为相同的，即非常特别优选通式（Iaa）的环状磷腈化合物：

[0075]



(Iaa)

，

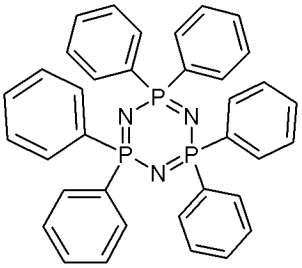
[0076] 其中：

[0077] （杂）芳基为未取代或取代的 C_{6-14} 芳基，例如苯基，C_1-C_6 烷基苯基，C_1-C_6 二烷基苯基，C_1-C_6 烷氧基苯基或 C_1-C_6 二烷氧基苯基，或具有 5-14 个环原子且经由碳原子连接在磷腈环的 P 上的未取代或取代的杂芳基，例如未取代或取代的咔唑基、未取代或取代的氮杂咔唑基或未取代或取代的吡啶基。

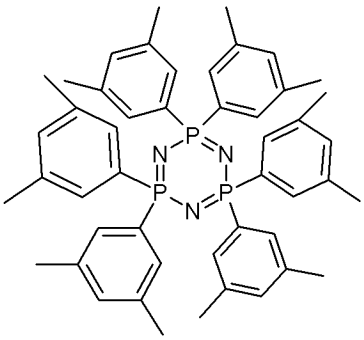
[0078] （杂）芳基优选未取代或取代的 C_6 芳基或未取代或取代的含氮 C_6 杂芳基或取代或未取代的咔唑基或取代或未取代的氮杂咔唑基。上面已描述了合适的取代基。优选的取代基为 C_1-C_6 烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、CN，和 C_1-C_6 烷氧基，例如甲氧基、乙氧基。合适的（杂）芳基的实例为苯基，C_1-C_6 烷基苯基如甲基苯基，C_1-C_6 二烷基苯基如二甲基苯基，C_1-C_6 烷氧基苯基如甲氧基苯基，C_1-C_6 二烷氧基苯基如二甲氧基苯基吡啶基，C_1-C_6 烷基吡啶基如甲基吡啶基，咔唑基，C_1-C_6 烷基咔唑基如甲基咔唑基，N-C_1-C_6 烷基咔唑基如 N- 甲基咔唑基，C_1-C_6 二烷基咔唑基如二甲基咔唑基，氮杂咔唑基和 N-C_1-C_6 氮杂咔唑基如 N- 甲基氮杂咔唑基。

[0079] 特别合适的式（Iaa）环状磷腈化合物的实例为以下所述式 Iaaa-Iaar 的磷腈化合物：

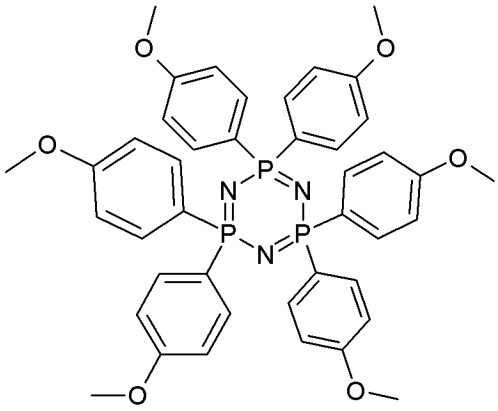
[0080]



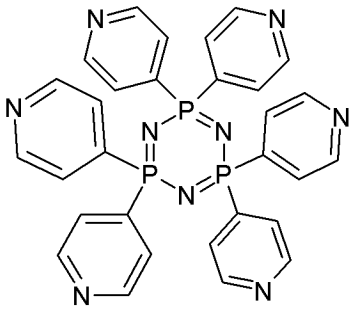
(laaa)



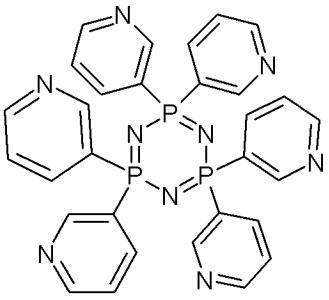
(laab)



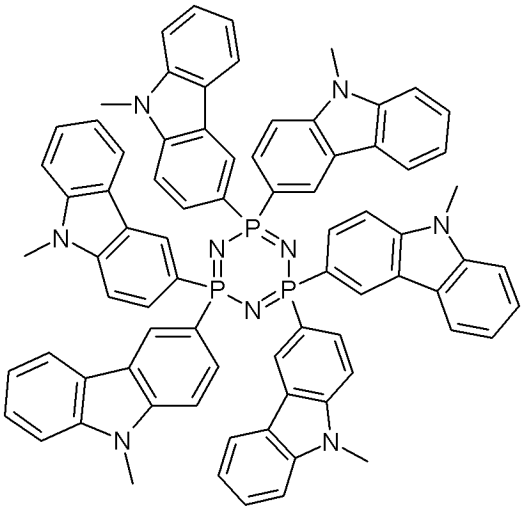
(laac)



(laad)

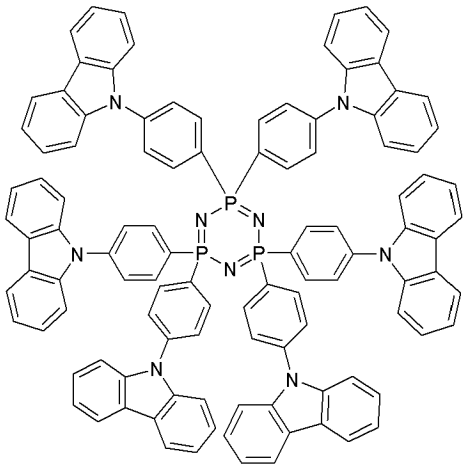


(laae)

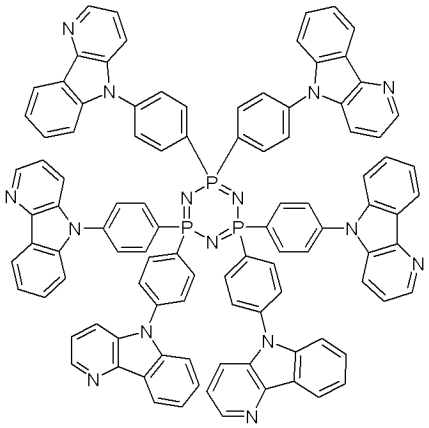


(laaf)

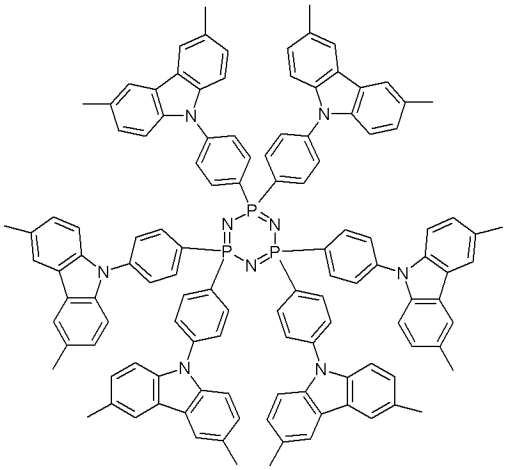
[0081]



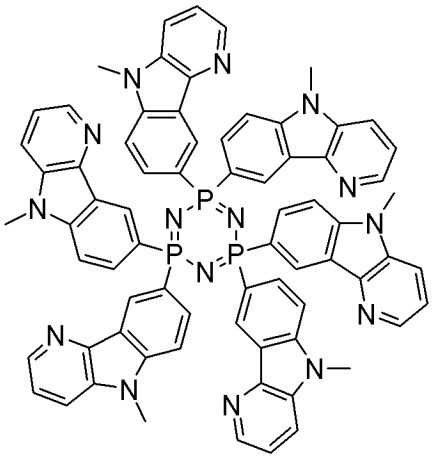
(laag)



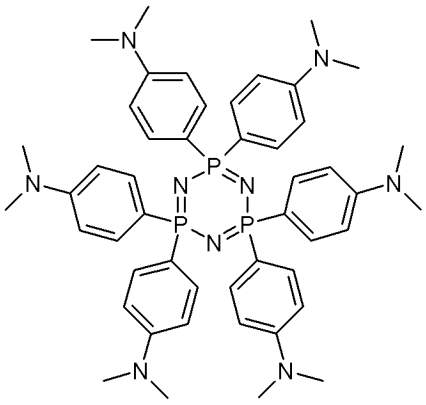
(laah)



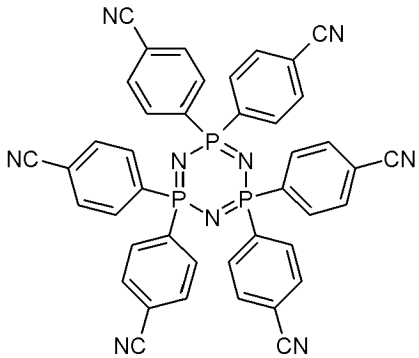
(laai)



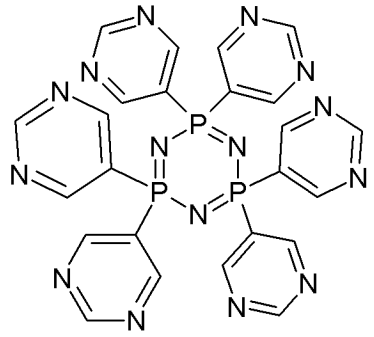
(laaj)



(laak)

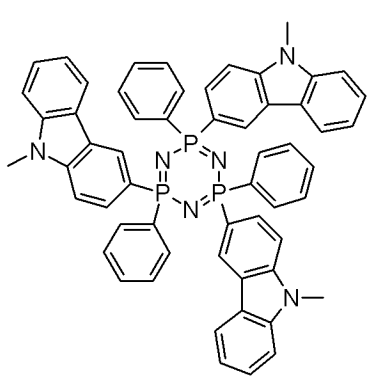


(laal)

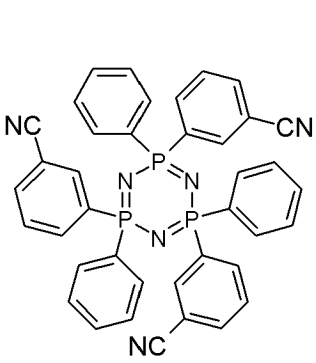


(laam)

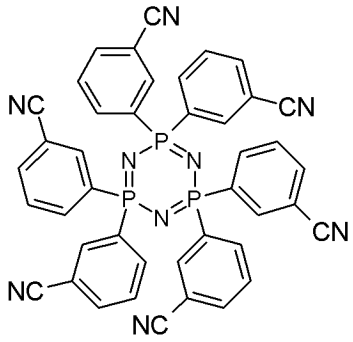
[0082]



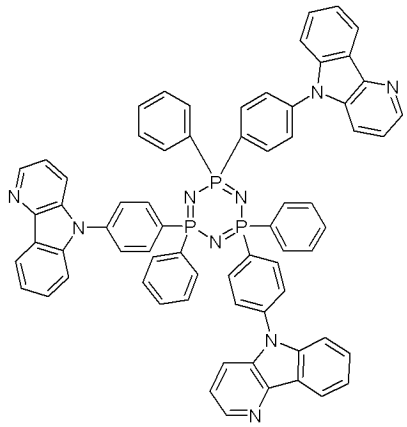
(Iaan)



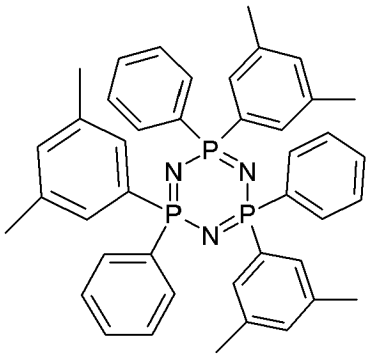
(Iaao)



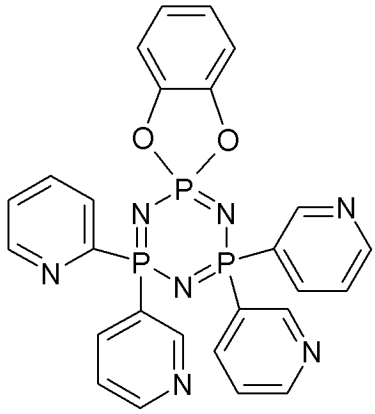
(Iaap)



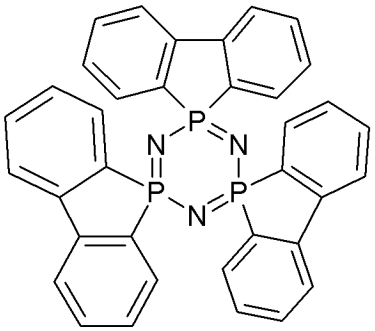
(Iaaq)



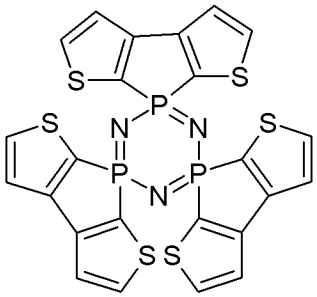
(Iaar)



(Iaas)



(Iaat)



(Iaau)

[0083] 已发现尤其是上述通式(Ia)的环状磷腈化合物,尤其是其中 R^1 和 R^2 具有与(杂)芳基相同定义,即其中磷腈基础骨架上的所有基团为经由碳原子连接在具体磷原子上的芳族或杂芳族基团的化合物-除高玻璃化转变温度和良好的无定形性外-它们本身通过电子激发三线态 T_1 与至少 2.8eV 的基态 S_0 之间的能量差表征。这使得这些通式(Ia)的环状磷腈化合物尤其用作蓝色磷光发射体的基体材料、阻挡剂材料、电荷传输材料和/或电荷注入材料,优选基体材料和/或阻挡剂材料如空穴阻挡剂材料。式(I)环状磷腈化合物因此可用作:空穴注入、空穴传导、空穴阻挡剂、电子注入、电子传导、电子阻挡剂、激子阻挡剂和/或基体材料。优选使用式(I)环状磷腈化合物作为基体材料和/或空穴阻挡剂材料。

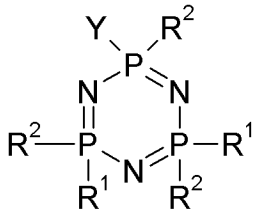
[0084] 除上述电子性能外,另外必不可少的是用作 OLED 的材料的环状磷腈化合物具有能使环状磷腈化合物用于 OLED 中的玻璃化转变温度。本发明所用环状磷腈化合物的玻璃

化转变温度 T_g 通常为至少 50℃，优选至少 65℃。

[0085] 其中 n 为 3（环三磷腈）且具有经由碳原子连接在至少一个磷原子上的至少一个取代的含氮杂芳基、至少一个取代的芳基、至少一个取代或未取代的咔唑基或至少一个取代或未取代的氮杂咔唑基的式 (I) 环状磷腈化合物为现有技术未知的。

[0086] 本发明因此进一步提供通式 (II) 的环状磷腈化合物：

[0087]



(II)

，

[0088] 其中：

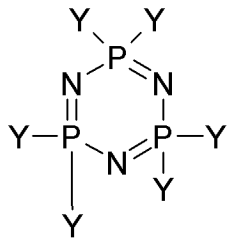
[0089] Y 为取代的 C_{6-14} 芳基，具有 5-14 个环原子且经由碳原子连接在磷腈环的磷原子上的取代的含氮杂芳基，经由碳原子连接在磷腈环的磷原子上的取代或未取代的咔唑基，经由碳原子连接在磷腈环的磷原子上的取代或未取代的氮杂咔唑基；

[0090] R^1、R^2 各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的杂芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基、取代或未取代的烷氧基、F，其中 R^1 和 R^2 可各自相同或不同，优选各自独立地为取代或未取代的芳基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的芳氧基或取代或未取代的杂芳基，更优选各自独立地为取代或未取代的芳基或取代或未取代的杂芳基，其中 R^1 和 R^2 可各自相同或不同；更优选为未取代或取代的 C_{6-14} 芳基或具有 5-14 个环原子的未取代或取代的杂芳基，其中 R^1 和 R^2 可各自相同或不同。

[0091] 优选的基团 R^1 和 R^2 对应于关于式 (I) 环状磷腈化合物所述的优选基团 R^1 和 R^2，但 R^1 和 R^2 不经由桥连接。优选的含氮杂芳基和优选的取代芳基同样对应于关于式 (I) 环状磷腈化合物所述的基团。

[0092] 如在式 (I) 和式 (Ia) 和 (Iaa) 环状磷腈化合物中，在式 (II) 环状磷腈化合物中也优选式 (II) 环状磷腈化合物中所有基团 R^1、R^2 和 Y 相同地定义。非常特别优选的式 (II) 环状磷腈化合物为式 (IIa) 的环状磷腈化合物：

[0093]



(IIa)

，

[0094] 其中：

[0095] Y 为取代的 C_{6-14} 芳基，具有 5-14 个环原子且经由碳原子连接在磷腈环的磷原子上的取代的含氮杂芳基，经由碳原子连接在磷腈环的磷原子上的取代或未取代的咔唑基，经由碳原子连接在磷腈环的磷原子上的取代或未取代的氮杂咔唑。

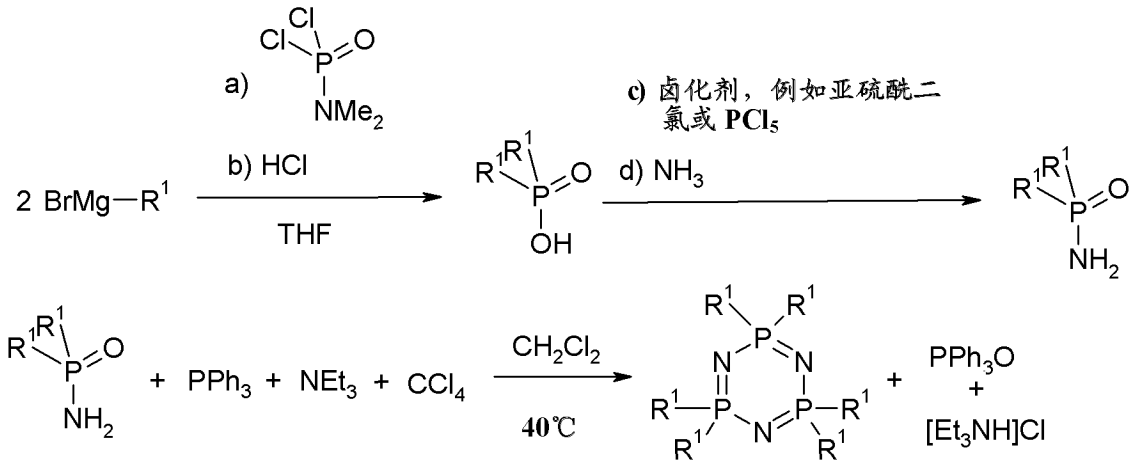
[0096] Y 优选取代的 C_6 芳基或具有 6 个环原子的取代的含氮杂芳基，取代或未取代的咔唑基或取代或未取代的氮杂咔唑基。合适的取代基已在上面描述。优选的取代基为 C_1-C_6

烷基，例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基，CN 和 C_1-C_6 烷氧基，例如甲氧基、乙氧基。合适的基团 Y 的实例为 C_1-C_6 烷基苯基如甲基苯基，C_1-C_6 二烷基苯基如二甲基苯基，C_1-C_6 烷氧基苯基如甲氧基苯基，C_1-C_6 二烷氧基苯基如二甲氧基苯基，C_1-C_6 烷基吡啶基如甲基吡啶基，咔唑基，C_1-C_6 烷基咔唑基如甲基咔唑基，N-C_1-C_6 烷基咔唑基如 N- 甲基咔唑基，C_1-C_6 二烷基咔唑基如二甲基咔唑基，氮杂咔唑基和 N-C_1-C_6 氮杂咔唑基如 N- 甲基氮杂咔唑基。

[0097] 特别优选的式 (IIa) 化合物的实例为式 (Iaab、Iaac 和 Iaaf 至 Iaar) 的环状磷腈化合物。

[0098] 式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物优选根据 R.Appel 等人，Chem.Ber.106，3455-3460(1973) 公开的制备环三磷腈和环四磷腈的方法通过相应次膦酰胺环化缩合而制备。相应的次膦酰胺可通过将具体次膦酸酰胺化而得到。以下示意图例如显示出例如使用其中所有磷原子上的基团 R^1 和 R^2 各自相同地定义 (R^1) 的环三磷腈 (式 (I) 化合物中的 n ＝ 3) 制备式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物：

[0099]



[0100] 适于制备式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物的反应条件对应于 V.Vicente 等，New J.Chem.2004,28,418-424 所述制备六 (2- 噻吩基) 环三磷腈和六 (3- 噻吩基) 环三磷腈的反应条件其另外描述于本申请制备所选择的特别优选化合物的实施例部分中。另外，适于制备其中 R^1 和 R^2 相互连接的环状磷腈 (螺环磷腈) 的反应条件例如公开于 C.Combes-Chamalet 等人，J.Chem.Soc.，Perkin Trans.2,1997,15-18 中。

[0101] 本发明所用式 (I) 环状磷腈化合物和本发明式 (II) 环状磷腈化合物可 - 如上所述 - 用于本发明有机发光二极管的不同层中，合适的 OLED 中的层顺序为本领域技术人员已知的并描述于下文。

[0102] 在一个实施方案中，本发明涉及有机发光二极管，其中式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物用作发光层中的基体。

[0103] 在另一实施方案中，本发明涉及本发明有机发光二极管，其中式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物作为空穴 / 激子阻挡剂用于空穴阻挡层中和 / 或用于电子注入层和 / 或电子导体层中。同样式 (I) 或 (II) 化合物可存在于发光层和 / 或一个或多个上述层中。

[0104] 在另一实施方案中，本发明涉及本发明有机发光二极管，其中式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物作为电子 / 激子阻挡剂用于电子阻挡层中和 / 或用于空穴注入层和 / 或用于空

穴导体层中。同样式 (I) 或 (II) 化合物可另外存在于发光层和 / 或一个或多个上述层中。

[0105] 取决于其中使用式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物的层，它们具有不同的优选基团 R^1 和 R^2 和不同的指数 n。另外，环状磷腈化合物（作为基体材料、空穴 / 激子阻挡剂材料或电子 / 激子阻挡剂材料、空穴或电子导体材料和 / 或空穴或电子注入材料）的性能取决于本发明 OLED 中所用具体层的电子性能 (HOMO 和 LUMO 的相对位置）。因此可借助式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物的合适取代，调整至本发明 OLED 中所用其它层的 HOMO 和 LUMO 轨道位置，并因此实现 OLED 的高稳定性和因此长操作寿命和良好效率。

[0106] 关于 OLED 各个层中 HOMO 和 LUMO 的相对位置的原理为本领域技术人员已知的。下文详述关于发光层的原理，例如关于电子阻挡层和空穴阻挡层的性能 ：

[0107] 电子阻挡层的 LUMO 在能量方面高于发光层中所用材料（发射体材料和所用任何基体材料二者）的 LUMO。电子阻挡层与发光层中材料的 LUMO 的能量差越大，电子阻挡层的电子 - 和 / 或激子阻挡性能越好。适用作为电子和 / 或激子阻挡剂材料的式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物的合适取代方式因此取决于因素，包括发光层中所用材料的电子性能（尤其是 LUMO 的位置）。

[0108] 空穴阻挡层的 HOMO 在能量方面低于发光层中所用材料（发射体材料和任何存在的基体材料二者）的 HOMO。空穴阻挡层与存在于发光层中材料的 HOMO 的能量差越大，空穴阻挡层的空穴 - 和 / 或激子阻挡性能越好。适用作为空穴和 / 或激子阻挡剂材料的式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物的合适取代方式因此取决于因素，包括发光层中存在的材料的电子性能（尤其是 HOMO 的位置）。

[0109] 相当多关于本发明 OLED 中所用不同层的 HOMO 和 LUMO 的相对位置的考虑应用于可用于 OLED 中的其它层并为本领域技术人员已知的。

[0110] 有机发光二极管 (OLED) 原则上由如下几个层形成 ：

[0111] 1. 阳极 (1)

[0112] 2. 空穴传输层 (2)

[0113] 3. 发光层 (3)

[0114] 4. 电子传输层 (4)

[0115] 5. 阴极 (5)

[0116] 然而，OLED 也可不具有所有所述层 ；例如具有层 (1)（阳极）、(3)（发光层）和 (5)（阴极）的 OLED 同样合适，在这种情况下，层 (2)（空穴传输层）和 (4)（电子传输层）的功能由相邻层承担。具有层 (1)、(2)、(3) 和 (5)，或层 (1)、(3)、(4) 和 (5) 的 OLED 同样合适。

[0117] 本发明式 (I) 环状磷腈化合物可用于 OLED 的一个或多个不同层中。本发明因此进一步提供式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物在 OLED 中的用途。

[0118] 在优选实施方案中，式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物用作发光层中的基体材料。本发明因此进一步提供包含由至少一种基体材料和至少一种发射体材料形成的发光层的有机发光二极管，其中所述至少一种基体材料包含至少一种式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物。本发明进一步提供由至少一种基体材料和至少一种发射体材料形成的发光层，其中所述至少一种基体材料包含至少一种式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物。优选的式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物如上所述。

[0119] 通常，所述至少一种式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物在本发明 OLED 发光层中的比例为 10-99 重量%，优选 50-99 重量%，更优选 70-97 重量%。所述至少一种发射体材料在发光层中的比例通常为 1-90 重量%，优选 1-50 重量%，更优选 3-30 重量%，其中所述至少一种式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物和至少一种发射体材料的比例合计为 100 重量%。然而，除所述至少一种式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物和所述至少一种发射体材料外，发光层还可包含其它物质，例如不同于式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物的其它基体材料，合适的其它基体材料为本领域技术人员已知的。

[0120] OLED 的各个上述层又可由两个或更多个层组成。例如，空穴传输层可由将空穴由电极注入其中的一个层和将空穴由空穴注入层传输至发光层的一个层构成。电子传输层同样可由多个层组成，例如由通过电极将电子注入其中的一个层和接收来自电子注入层的电子并将它们传输至发光层的一个层构成。这些所述层各自根据因素如能级、热电阻和电荷载体迁移率，以及所述层与有机层或金属电极的能量差选择。本领域技术人员能以这样的方式选择 OLED 的结构 :它最佳适应优选用作发射体物质的本发明金属配合物。

[0121] 为得到特别有效的 OLED，空穴传输层的 HOMO(最高占有分子轨道) 应对准阳极的功函，且电子传输层的 LUMO(最低未占分子轨道) 应对准阴极的功函。

[0122] 适于上述层的材料 (阳极、阴极、空穴和电子注入材料、空穴和电子传输材料和空穴和电子阻挡材料、基体材料、荧光和磷光发射体) 为本领域技术人员已知的，例如描述于 H.Meng, N.Herron, Organic Small MoleculeMaterials for Organic Light-Emitting Devices in Organic Light-EmittingMaterials and Devices，编者 :Z.Li,H.Meng,Taylor & Francis,2007，第 3 章，第 295-411 页中。

[0123] 阳极 (1) 为提供正电荷载体的电极。它可例如由包含金属、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组成。作为选择，阳极可为导电聚合物。合适的金属包括元素周期表第 11、4、5 和 6 族的金属，以及第 8-10 族的过渡金属。当阳极为透明时，通常使用元素周期表第 12、13 和 14 族的混合金属氧化物，例如氧化铟锡 (ITO)。阳极 (1) 同样可包含有机材料，例如聚苯胺，例如如 Nature，第 357 卷，第 477-479 页 (1992 年 6 月 11 日) 所述。至少阳极或阴极应为至少部分透明的以便能发射形成的光。

[0124] 适于本发明 OLED 层 (2) 的空穴传输材料例如公开于 Kirk-OthmerEncyclopedia of Chemical Technology，第 4 版，第 18 卷，第 837-860 页，1996 中。空穴传输分子或聚合物可用作空穴传输材料。通常使用的空穴传输分子选自 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]-4,4’ - 二胺 (TPD)、1,1- 双 [(二 -4- 甲苯基氨基) 苯基] 环己烷 (TAPC)、N,N’ - 双 (4- 甲基苯基)-N,N’ - 双 (4- 乙基苯基)-[1,1’ -(3,3’ - 二甲基) 联苯]-4,4’ - 二胺 (ETPD)、四 (3- 甲基苯基)-N,N,N’,N’ -2,5- 苯二胺 (PDA)、α - 苯基 -4-N,N- 二苯基氨基苯乙烯 (TPS)、对 -(二乙基氨基) 苯甲醛二苯基腙 (DEH)、三苯基胺 (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] 吡唑啉 (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)-4,4’ - 二胺 (TTB)、4,4’,4”- 三 (N,N- 二苯基氨基) 三苯基胺 (TDTA) 和卟啉化合物，以及酞菁如酞菁铜。通常使用的空穴传输聚合物选自聚乙烯咔唑、(苯基甲基) 聚硅烷、PEDOT(聚 (3,4- 亚乙基二氧噻吩))，优选掺杂有

PSS(聚苯乙烯磺酸盐)的PEDOT,和聚苯胺。同样可通过将空穴传输分子掺杂在聚合物如聚苯乙烯和聚碳酸酯中而得到空穴传输聚合物。合适的空穴传输分子为上面已提到的分子。

[0125] 在一个实施方案中,另外可使用金属配合物,例如碳烯配合物作为空穴传输材料,在这种情况下,所述至少一种空穴传输材料的带隙通常大于所用发射体材料的带隙。在本申请上下文中,带隙应理解为意指三线态能量。合适的碳烯配合物例如为如 WO 2005/019373 A2、WO 2006/056418A2、WO 2005/113704、WO 2007/115790 和 WO 2007/115981,和又在本申请优先权日出版的现有欧洲申请 EP 07 118 677.9 和 EP 08 153 303.6 所述的碳烯配合物。

[0126] 发光层 (3) 包含至少一种发射体材料。在优选实施方案中,发光层由至少一种基体材料和至少一种发射体材料组成,其中基体材料优选为至少一种式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物。优选的环状磷腈化合物为上面已描述的。在特别优选实施方案中,由于本发明所用式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物因电子激发三线态 T_1 与至少 2.8eV 的基态 S_0 之间的能量差而显著,本发明所用式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物优选与至少一种蓝光发射体一起用作发射体材料。发光层发射体材料的发光最大值更优选为 400-500nm,最优选 430-490nm。所述至少一种发射体材料原则上可为荧光或磷光发射体,合适的发射体材料为本领域技术人员已知的。所述至少一种发射体材料优选为磷光发射体,最优选发射蓝光的磷光发射体。优选使用的磷光发射体化合物基于金属配合物,其中尤其是金属 Ru、Rh、Ir、Pd 和 Pt 的配合物,特别是 Ir 的配合物显著。本发明所用式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物特别适于与这种金属配合物一起使用。

[0127] 适用于本发明 OLED 中的金属配合物例如描述于文献 WO 02/60910A1、US 2001/0015432 A1、US 2001/0019782 A1、US 2002/0055014 A1、US 2002/0024293 A1、US 2002/0048689 A1、EP 1 191 612 A2、EP 1 191 613A2、EP 1 211 257 A2、US 2002/0094453 A1、WO 02/02714 A2、WO 00/70655A2、WO 01/41512 A1、WO 02/15645 A1、WO 2005/019373 A2、WO2005/113704 A2、WO 2006/115301 A1、WO 2006/067074 A1、WO2006/056418、WO 2007/115981、WO 2007/115970、WO 2008/000726、WO 2008/000727、WO 2007/018067、US 2007/0108891、WO 2007/058080、WO 2007/058104、WO 2006/106842、WO 2007/058255、WO 2007/069542、JP 2007/084635、JP 2007/045742、JP 2006/120762、JP 2006/120905、JP2007/051243、JP 2007/059688、JP 2007/123392、JP 2007/051243、US2007/0196690、WO2006/126389、WO2007/023659、WO2007/029461、WO 2007/052431、WO 2007/060826、WO 2007/069539、WO 2005/123873、WO 2006/046980、WO 2006/121811、WO 2007/095118、WO 2005/097941、WO 2005/097942、WO 2005/097943,和又在本申请优先权日出版的欧洲申请 EP 07 118677.9 和 EP 08 153303.6,和又在本申请优先权日出版的现有 PCT 申请 PCT/EP2008/054087 中。

[0128] 其它合适的金属配合物为市售的金属配合物三 (2- 苯基吡啶) 铱 (III)、三 (2-(4- 甲苯基) 吡啶 -N, $C^{2'}$) 铱 (III)、三 (1- 苯基异喹啉) 铱 (III)、双 (2-(2'- 苯并噻吩基)) 吡啶 -N, $C^{3'}$)(乙酰丙酮) 铱 (III)、双 (2-(4,6- 二氟苯基) 吡啶 -N, C^{2}) 皮考啉酸铱 (III)、双 (1- 苯基异喹啉)(乙酰丙酮) 铱 (III)、双 (二苯并 [f,h]- 喹喔啉)(乙酰丙酮) 铱 (III)、双 (2- 甲基二苯并 [f, h] 喹喔啉)(乙酰丙酮) 铱 (III) 和三 (3- 甲基 -1- 苯基 -4- 三甲基 - 乙酰基 -5- 吡唑啉) 铽 (III)。

[0129] 合适的还有如下市售材料：三（二苯甲酰基丙酮）单（菲咯啉）铕（III）、三（二苯甲酰基甲烷）-单（菲咯啉）铕（III）、三（二苯甲酰基甲烷）单（5-氨基菲咯啉）铕（III）、三（二-2-萘酰基甲烷）单（菲咯啉）铕（III）、三（4-溴苯甲酰基甲烷）单（菲咯啉）铕III）、三（二（联苯甲烷））单（菲咯啉）铕（III）、三（二苯甲酰基甲烷）单（4,7-二苯基菲咯啉）铕（III）、三（二苯甲酰基甲烷）单（4,7-二-甲基菲咯啉）铕（III）、三（二苯甲酰基甲烷）单（4,7-二甲基-菲咯啉二磺酸）铕（III）二钠盐、三[二（4-(2-(2-乙氧基-乙氧基）乙氧基）苯甲酰基甲烷)]单（菲咯啉）铕（III）和三[二[4-(2-(2-乙氧基乙氧基）乙氧基）苯甲酰基甲烷)]单（5-氨基菲咯啉）铕（III）。

[0130] 更优选，发射体材料为金属配合物，例如上述文献中公开的发射最大值为400-500nm，优选430-490nm的金属配合物。

[0131] 合适的优选其它三线态发射体为碳烯配合物。在本发明优选实施方案中，式（I）或（II）环状磷腈化合物作为基体材料与碳烯配合物一起，最优选与蓝光发射碳烯配合物作为三线态发射体一起用于发光层中。合适的碳烯配合物为本领域技术人员已知的，并描述于一些上述申请和下文中。

[0132] 在另一优选实施方案中，式（I）或（II）环状磷腈化合物与碳烯配合物作为三线态发射体一起用作空穴/激子阻挡剂材料。式（I）或（II）环状磷腈化合物还可与碳烯配合物作为三线态发射体一起用作基体材料和用作空穴/激子阻挡剂材料。

[0133] 适于与式（I）或（II）环状磷腈化合物一起在OLED中用作基体材料和/或空穴/激子阻挡剂材料和/或电荷传输材料和/或电荷注入材料，优选基体材料和/或空穴阻挡剂材料的金属配合物因此还例如为如WO 2005/019373A2、WO 2006/056418 A2和WO 2005/113704、WO 2007/115970和WO2007/115981和又在本申请优先权日出版的欧洲申请EP 07 118677.9和EP08 153303.6所述的碳烯配合物。在此参考所引用的WO和EP申请的公开内容，应考虑将这些公开内容引入本申请内容中作为参考。

[0134] 适于本发明OLED层（4）的电子传输材料包括与喔星（oxinoid）化合物螯合的金属，例如三（8-羟基喹啉）铝（Alq_3），基于菲咯啉的化合物，例如2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲咯啉（DDPA＝BCP）或4,7-二苯基-1,10-菲咯啉（DPA）和唑化合物如2-(4-联苯基）-5-(4-叔丁基苯基）-1,3,4-噁二唑（PBD）和3-(4-联苯基）-4-苯基-5-(4-叔丁基苯基）-1,2,4-三唑（TAZ）。层（4）可用于使电子传输容易和用作缓冲层或作为阻挡层以防止激子在OLED的层界面上骤冷。层（4）优选改善电子的迁移率并降低激子骤冷。

[0135] 在上述作为空穴传输材料和电子传输材料的材料中，一些可履行多个功能。例如当它们具有低HOMO时，一些导电材料同时为空穴阻挡材料。

[0136] 电荷传输层也可为电子掺杂的以改善所用材料的传输性能，首先以使层厚更均匀（避免小孔/短路），其次以使装置的操作电压最小。例如，空穴传输材料可掺杂有电子受体；例如酞菁或芳胺如TPD或TDTA可掺杂有四氟四氰基喹啉并二甲烷（F4-TCNQ）。电子传输材料可例如掺杂有碱金属，例如具有锂的Alq_3。电子掺杂为本领域技术人员已知的，例如公开于W.Gao，A.Kahn，J.Appl.Phys.，第94卷，编号1，2003年7月1日（p型掺杂的有机层）；A.G.Werner，F.Li，K.Harada，M.Pferffer，T.Fritz，K.Leo，Appl.Phys.Lett.，第82卷，编号25，2003年6月23日和Pferffer等人，Organic Electronics 2003，4，89-103中。

[0137] 阴极（5）为用于引入电子或负电荷载体的电极。阴极可为具有比阳极更低功函的

任何金属或非金属。适于阴极的材料选自元素周期表第 1 族的碱金属，例如 Li、Cs，第 2 族的碱土金属，第 12 族金属，包括稀土金属和镧系元素和锕系元素。另外，可使用金属如铝、铱、钙、钡、钐和镁及其组合。另外，含锂的有机金属化合物或 LiF 可应用在有机层与阴极之间以降低操作电压。

[0138] 本发明 OLED 还可包含本领域技术人员已知的其它层。例如使正电荷传输容易和 / 或使层的带隙相互匹配的层可应用在层 (2) 与发光层 (3) 之间。作为选择，该其它层可用作保护层。其它层可以以类似方式存在于发光层 (3) 与层 (4) 之间，以使负电荷传输容易和 / 或使层之间的带隙相互匹配。作为选择，该层可用作保护层。

[0139] 在优选实施方案中，除层 (1)-(5) 外，本发明 OLED 包含以下所提到的其它层中至少一个 ：

[0140] - 阳极 (1) 与空穴传输层 (2) 之间的空穴注入层 ；

[0141] - 空穴传输层 (2) 与发光层 (3) 之间的电子和 / 或激子阻挡层 ；

[0142] - 发光层 (3) 与电子传输层 (4) 之间的空穴和 / 或电子阻挡层 ；

[0143] - 电子传输层 (4) 与阴极 (5) 之间的电子注入层。

[0144] 然而，如上已述，OLED 也可不具有所有所述层 (1)-(5) ；例如具有层 (1)（阳极）、(3)（发光层）和 (5)（阴极）的 OLED 同样合适，在这种情况下，层 (2)（空穴传输层）和 (4)（电子传输层）的功能由相邻层承担。具有层 (1)、(2)、(3) 和 (5)，或层 (1)、(3)、(4) 和 (5) 的 OLED 同样合适。

[0145] 本领域技术人员已知必须如何选择合适的材料（例如基于电化学研究）。适于各个层的材料和合适的 OLED 结构为本领域技术人员已知的，例如描述于 WO2005/113704 中。

[0146] 该外，本发明 OLED 的所述层各自可由两个或多个层组成。另外，可已将层 (1)、(2)、(3)、(4) 和 (5) 中一些或所有表面处理，以提高电荷载体传输效率。各个所述层的材料的选择优选由得到具有高效力的 OLED 决定。

[0147] 本发明 OLED 可通过本领域技术人员已知的方法生产。通常 OLED 通过在合适的基体上依次气相沉积各个层而生产。合适的基体例如为玻璃或聚合物膜。对于气相沉积，可使用常规技术，例如热蒸发、化学气相沉积和其它。在可选择的方法中，有机层可由在合适溶剂中的溶液或分散体涂覆，在这种情况下使用本领域技术人员已知的涂覆技术。将除至少一种本发明金属配合物外还具有 OLED 一个层中，优选发光层中聚合物材料的组合物通常借助溶液介导法施用成层。

[0148] 通常，不同的层具有以下厚度 ：阳极 (1) **500-5000Å**，优选**1000-2000Å**；空穴传输层 (2) **50-1000Å**，优选**200-800Å**；发光层 (3) **10-1000Å**，优选**100-800Å**；电子传输层 (4) **50-1000Å**，优选**200-800Å**；阳极 (5) **200-10 000Å**，优选**300-5000Å**。本发明 OLED 中空穴和电子的重组区的位置和因此 OLED 的发射光谱受各个层的相对厚度影响。这意味着电子传输层的厚度的优选选择应使得电子 / 空穴重组区在发光层内。OLED 中各个层的层厚之比取决于所用的材料。所用任何其它层的层厚为本领域技术人员已知的。

[0149] 本发明式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物在本发明 OLED 的至少一个层中，优选在本发明 OLED 发光层中作为基体材料和 / 或在空穴和 / 或激子阻挡层中作为空穴 / 激子阻挡剂材料，或作为电荷传输材料和 / 或作为电荷注入材料和 / 或作为电子阻挡剂材料的使用

使得得到具有高效率的 OLED。本发明 OLED 的效率还可通过使其它层最佳化而改善。例如可使用高效的阴极如 Ca、Ba 或 LiF。导致操作电压降低或量子效率提高的成型基体和新空穴传输材料同样可用于本发明 OLED 中。此外，其它层可存在于 OLED 中以调整不同层的能级和促进电致发光。

[0150] 本发明 OLED 可用于电致发光有用的所有装置中。合适的装置优选选自固定和移动视频显示单元。固定视频显示单元例如为计算机、电视机的视频显示单元，打印机、厨房家电中的视频显示单元以及广告牌、照明装置和信息板。移动视频显示单元例如为移动电话，便携式电脑，照相机，尤其是数码相机，交通工具中的视频显示单元及公共汽车和火车上的目的地显示器。

[0151] 另外，本发明式 (I) 或 (II) 环状磷腈化合物可用于具有相反结构的 OLED 中。反 OLED 的结构和其中通常使用的材料为本领域技术人员已知的。

[0152] 以下实施例额外说明本发明：

实施例

[0153] I. 制备通式 I 的环状磷腈化合物

[0154] I.1 所用仪器和化学品

[0155] I.1.1 仪器

[0156] ^{1}H, ^{13}C, ^{31}P NMR 光谱法 BRUKER AC 250(250MHz)

[0157] 质谱法 Finnigan Mat 8500，EI 离子化的 MAT 112 S

[0158] Varian

[0159] 低聚物 GPC Waters Model 510，具有：

[0160] UV 探测器 (WATERS 486，254nm)

[0161] RI 探测器 (WATERS 410)

[0162] 柱：PL-Gel(孔径 100，**500Å**；粒度：5μm，

[0163] 长度：60cm)

[0164] 洗脱剂：THF，用聚苯乙烯标准标定

[0165] 流速：0.5mL/min

[0166] 荧光光谱法 SHIMADZU RF-5301PC 分光荧光计

[0167] UV/VIS 光谱法 HITACHI U-3000 分光光度计

[0168] 旋涂机 B 0574，HAMATECH GmbH

[0169] HS 485 Processcontrol，HAMATECH GmbH

[0170] 热重分析法 NETSCH 同时热分析，

[0171] STR 409C；加热速率：10K/min

[0172] DSC Diamond DSC

[0173] 快速色谱法 硅胶，0.04-0.063mm，Merck

[0174] 薄层色谱法 Polygram SIL G/UV_{254} 薄层板，Roth

[0175] 表面光度仪 Sloan Dektak 3030ST.Rev.5.2/5.1/F5.0

[0176] 气相沉积体系 PLS 500，Balzers

[0177] 电致发光探测器 MINOLTA LS-100 亮度计

[0178] OLED 表征 Grundig Electronics PN300, KEITHLEY

[0179] Model 2000 万用表

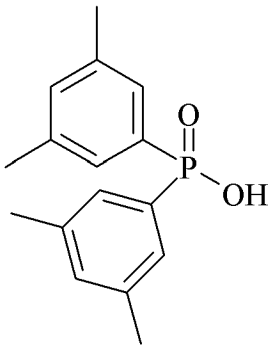
[0180] I.1.2 所用溶剂和化学品

[0181] 所有商业化学品在收到以后不进一步提纯而使用。用于反应和提纯的所有溶剂在使用以前蒸馏一次；四氢呋喃 (THF) 另外经钾蒸馏。

[0182] I.2 化合物的合成方法和表征

[0183] I.2.1 双 (3,5- 二甲基苯基) 次膦酸

[0184]



[0185] 在室温下将 1- 溴 -3,5- 二甲基苯 (13.63g, 71.44mmol, 97％) 逐滴加入在无水 THF(80mL) 中的镁镟屑 (1.74g, 71.44mmol) 中。一旦镁完全溶解，就逐滴加入 N,N- 二甲基磷酰二氯 $N(Me)_2P(O)Cl_2$(4.33mL, 35.72mmol) 在无水 THF(10mL) 中的溶液。为除去反应中形成的盐，在 2 小时以后将反应混合物加入冰冷却的氯化铵溶液 (30g 在 500mL 水中) 中。在蒸馏设备中，随后除去 THF 并在 80℃下将残余物用浓 HCl(75mL) 沸腾。使所得白色固体溶于含水 NaOH(5.4g, 300mL 水) 中并将水相用二乙醚萃取两次。将清澈的水相通过加入浓 HCl 再次酸化，以使次膦酸作为白色固体以 70％收率 (6.81g) 沉淀。

[0186] 表征 :

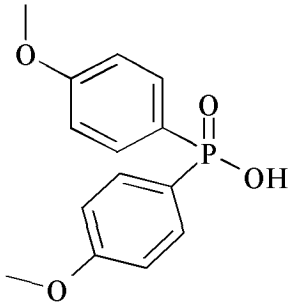
[0187] ^1H NMR δ (ppm) :11.35(s, 1H, OH), 7.35(d, 4H, 邻 -Hs), 7.11(s, 2H,

[0188] ($CDCl_3$) 对 -Hs), 2.28(m, 12H, CH_3)。

[0189] MS m/z(％) :274(M^+, 100), 259($M-CH_3^+$, 39), 136(M^{2+}, 5)。

[0190] I.2.2 双 (4- 甲氧基苯基) 次膦酸

[0191]



[0192] 合成类似于上述双 (3,5- 二甲基苯基) 次膦酸的合成进行。

[0193] 9.03mL(71.44mmol) 4- 溴茴香醚, 99％

[0194] 1.74g(71.44mmol) 镁

[0195] 4.33mL(35.72mmol) N,N- 二甲基磷酰二氯 98％

[0196] 80mL THF(abs.)

[0197] 收率:54% (5.36g) 白色固体。

[0198] 表征:

[0199] ^{1}H NMR δ (ppm) :7.77(br s,1H,OH),7.62(dd,4H,间 -Hs),6.83(dd,

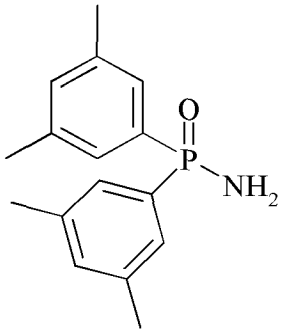
[0200] ($CDCl_3$)4H,邻 -Hs),3.79(m,6H,甲氧基)。

[0201] MS m/z(%) :278(M^+,100),263($M-CH_3^+$,19),247($M-OCH_3$,

[0202] 8),107($M-(C_6H_4-OCH_3$,15)。

[0203] I.2.3 双 (3,5- 二甲基苯基) 次膦酰胺

[0204]



[0205] 在 55-60℃下将蒸馏的亚硫酰二氯 (0.87mL,12mmol) 逐滴加入双 (3,5- 儿甲基苯基) 次膦酸 (1g,3.65mmol) 在干甲苯 (25mL) 中的悬浮液中,将所得清澈溶液搅拌 20 分钟。在蒸馏掉过量亚硫酰二氯以后,在 -20℃下将氨气引入溶液中。为除去形成的盐 (NH_4Cl),将有机相用水洗涤。在用 THF 萃取以前,通过加入氯化钠提高水相的密度。在有机相经 Na_2SO_4 干燥以后,将溶剂在旋转式蒸发器上除去。收率为 0.98g(98%)。

[0206] 表征:

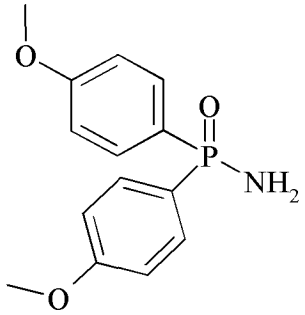
[0207] ^{1}H NMR δ (ppm) :7.53(d,4H,邻 -Hs),7.11(s,2H,对 -Hs),3.01(br

[0208] ($CDCl_3$)s,2H,NH_2),2.32(m,12H,CH^3)。

[0209] MS m/z(%) :273(M^+,100),257($M-NH_2^+$,19)。

[0210] I.2.4 双 (3,5- 二甲基苯基) 次膦酰胺

[0211]



[0212] 合成类似于上述双 (3,5- 二甲基苯基) 次膦酰胺的合成进行。

[0213] 1.0g(3.59mmol) 双 (4- 甲氧基苯基) 次膦酸

[0214] 0.78mL(10.77mmol) 亚硫酰二氯

[0215] 25mL 干甲苯

[0216] 收率:90% (0.89g) 淡黄色固体。

[0217] 表征：

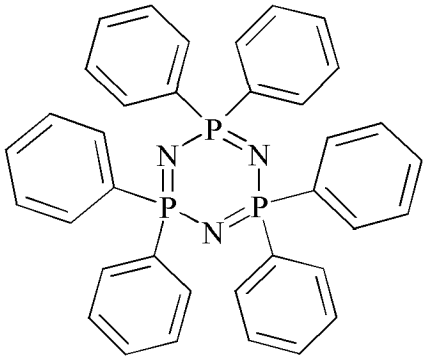
[0218] ^{1}H NMR δ (ppm) :7.83(dd 或 m,4H,间 -Hs),6.92(dd 或 m,4H,邻

[0219] ($CDCl_3$)-Hs),3.81(m,3H,甲氧基),3.08(br s,1.7Hs,NH_2)。

[0220] MS m/z(%) :277(M^+,100),170(M-(甲氧基苯基)$^+$,45)。

[0221] I.2.5 六苯基环三磷腈 (1a)

[0222]



[0223] 将在干二氯甲烷 (25mL) 中由二苯基次膦酰胺 (2.0g,9.22mmol 三苯基膦 (2.9g,11.1mmol)、四氯化碳 (0.89mL,9.22mmol) 和三乙胺 (1.3mL,9.22mmol) 组成的悬浮液回流沸腾 5 小时。将溶剂在旋转式蒸发器上除去。在用己烷：THF(1 ：1) 作为洗脱剂柱色谱分析以后，得到 1.2g(65%) 作为白色物质的六苯基环三磷腈。进一步提纯通过升华进行。

[0224] 表征：

[0225] ^{1}H NMR($CDCl_3$) δ (ppm) :7.76(dd,12H,邻 -Hs),7.30(m,18H,间 -/ 对 -Hs)。

[0226] ^{13}C NMR($CDCl_3$) δ (ppm) :138.55(dt,$C_{与P键合}$),130.86(ps d,$C_{间}$),130.44(m,

[0227] $C_{对}$),127.98(ps d,$C_{邻}$)。

[0228] ^{31}P NMR(CDCl3) δ (ppm) :16.24

[0229] 元素分析 计算值 :C :72.36%,H :5.06%,N :7.03%,P :15.55%

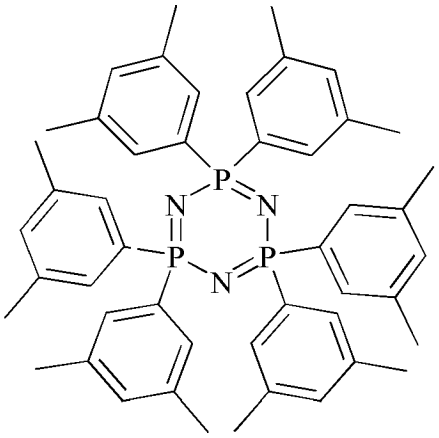
[0230] 实测值 :C :72.38%,H :5.08%,N :7.07%,P :15.49%

[0231] MS m/z(%) :597(M^+,100),520(M-Ph^+,74),299(M^{2+},12),

[0232] 260(M^{2+}-Ph,18),77(Ph^+,5)。

[0233] I.2.6 六 (3,5- 二甲基苯基) 环三磷腈 (1b)

[0234]



[0235] 合成类似于上述六苯基环三磷腈的合成进行。反应时间为 22 小时。

[0236] 1.0g(3.66mmol) 双(3,5-二甲基苯基)次膦酰胺

[0237] 1.15g(4.39mmol) 三苯基膦

[0238] 0.53mL(5.49mmol) 四氯化碳

[0239] 0.76mL(5.49mmol) 三乙胺

[0240] 25mL 干二氯甲烷

[0241] 用己烷：THF(10 ：1)作为洗脱剂的柱色谱分析得到660mg(71％)作为白色固体的六(3,5-二甲基苯基)环三磷腈。进一步提纯通过升华进行。表征：

[0242] ^{1}H NMR($CDCl_3$) δ(ppm)：7.40(d,12H,邻-Hs),6.98(s,6H,对-Hs),

[0243] 2.21(m,36H,CH_3)。

[0244] ^{13}CNMR($CDCl_3$) δ(ppm)：138.35(dt,$C_{与P键合}$),137.16(ps d,$C_{间}$),131.97(d,

[0245] $C_{对}$),128.90(d,$C_{邻}$)21.34(s,甲基)。

[0246] 元素分析 计算值：C：75.27％，H：7.11％，N：5.49％，P：12.13％

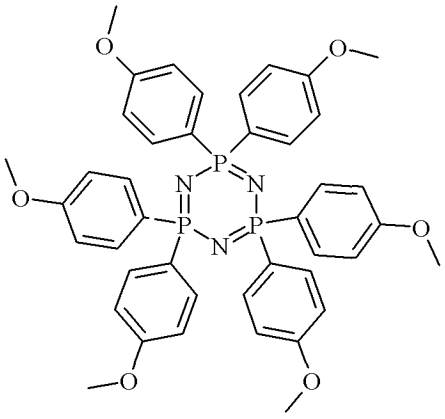
[0247] 实测值：C：75.14％，H：7.04％，N：5.54％，P：12.18％

[0248] MS m/z(％)：765(M^+,100),660(M-Ph^+,45),382(M^{2+},

[0249] 10),105(间-二甲苯$^+$,10)。

[0250] I.2.7 六(4-甲氧基苯基)环三磷腈(1c)

[0251]



[0252] 合成类似于上述六苯基环三磷腈的合成进行。反应时间为14小时。

[0253] 1.11g(4mmol) 双(4-甲氧基苯基)次膦酰胺

[0254] 1.26g(4.8mmol) 三苯基膦

[0255] 0.58mL(6mmol) 四氯化碳

[0256] 0.83mL(6mmol) 三乙胺

[0257] 35mL 干二氯甲烷

[0258] 用己烷：乙酸乙酯(1 ：1)作为洗脱剂的柱色谱分析得到516mg(50％)作为白色固体的六(4-甲氧基苯基)环三磷腈。

[0259] 表征：

[0260] ^{1}HNMR($CDCl_3$) δ(ppm)：7.64(dd或m,12H,间-Hs),6.80(dd或m,12H,

[0261] 邻-Hs),3.78(m,18H,甲氧基)。

[0262] ^{13}C NMR($CDCl_3$) δ(ppm)：161.24(m,$C_{对}$),132.71(ps d,$C_{间}$),130.84(dt,

[0263] $C_{与P键合}$),113.39(ps d,$C_{邻}$),55.31(s,甲氧基)。

[0264] 元素分析 计算值 :C :64.86%, H :5.44%, N :5.40%, O :12.34%,

[0265] P :11.95%

[0266] 实测值 :C :65.28%, H :5.44%, N :5.76%, O :12.69%,

[0267] P :10.81%

[0268] MS m/z(%) :777(M^+,99),670(M-(甲氧基苯基))$^+$,45),388(M^{2+},22)。

[0269] II 包含六苯基环三磷腈 (1a) 作为基体材料的 OLED

[0270] II.1 二极管结构

[0271] 所用二极管结构为图 1 所示的层顺序。

[0272] 在图 1 中 :

[0273] BAlq(40nm) 为 40nm 厚的双 (2- 甲基 -8- 喹啉酸)-4- 苯基苯酚铝 (III) 空穴阻挡电子导体层 (A)

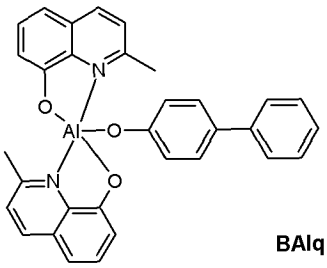
[0274] 1a :FIrpic 为 15 重量 % FIrpic 在 1a 作为基体中的发射层 (B)(如下所述层厚为 20 和 26nm)

[0275] CBP(15nm) 为 15nm 厚的 4,4′ - 双 (咔唑 -9- 基) 联苯层 (C)

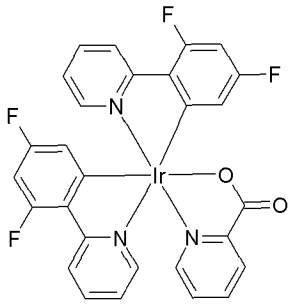
[0276] NPD(40nm) 为 40nm 厚的 N,N′ - 二苯基 -N,N′ - 双 (1- 萘基)-1,1′ - 联苯 -4,4″ - 二胺空穴传输层 (D)

[0277] ITO(80nm) 为 80nm 厚的氧化铟锡层

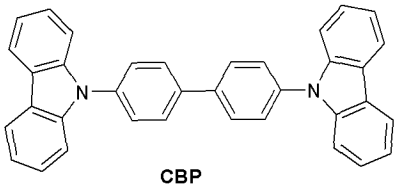
[0278]



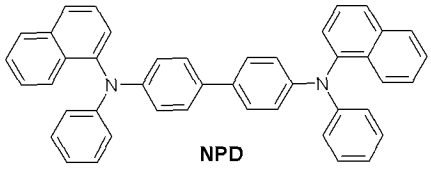
(A)



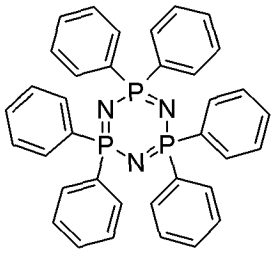
(B)



(C)



(D)



[0279] II.2OLED 的生产

[0280] 将 40nm NPD 作为空穴传输材料通过气相沉积施用在 ITO 衬底上。这里，随后的 15nm 厚 CBP 层充当 NPD 与 1a 的 HOMO 级之间的能级，其意欲促进空穴传输至发射层中。在组合实验中，发射层的不同层厚 (20nm，26nm) 通过气相沉积施用，所述层由 15％在 1a 作为基体中的 FIrpic 组成。40nm 厚的 BAlq 层构成空穴阻挡电子导体层。最后，作为电极材料施用 1nm 氟化锂和 200nm 铝。

[0281] 就 20nm 和 26nm 的发射层层厚而言，OLED 的亮度和效率显示于图 2a 和图 2b 中。

[0282] 在图 2a 中：

[0283] L[cd/m^2] 意指以 cd/m^2 表示的亮度

[0284] U[V] 意指以 V 表示的施加电压

[0285] 具有倒三角形（尖角朝下）的曲线表示 20nm 厚发射层的数据，具有三角形（尖角朝上）的曲线表示 26nm 厚发射层的数据。

[0286] 在图 2b 中：

[0287] E[cd/A] 意指以 cd/A 表示的效率

[0288] U[V] 意指以 V 表示的施加电压

[0289] 具有正方形的曲线表示 20nm 厚发射层的数据，具有圆形的曲线表示 26nm 厚发射

层的数据。

[0290] II.3 结果

[0291] 与 26nm 厚发射层的情况下 980cd/m^2(15V,12mA/cm^2) 相比,具有 20nm 厚发射层的 OLED 显示出 1200cd/m^2(15V,100mA/cm^2) 稍微更高亮度。在 26nm 厚发射层的情况下,实现 10.5V 下 11.0cd/A 的最大效率和 500cd/m^2 的亮度。对于 20nm 厚发射层,3.6cd/A 的最高效率在 7.5V 下出现,和仅为 50cd/m^2 的亮度。

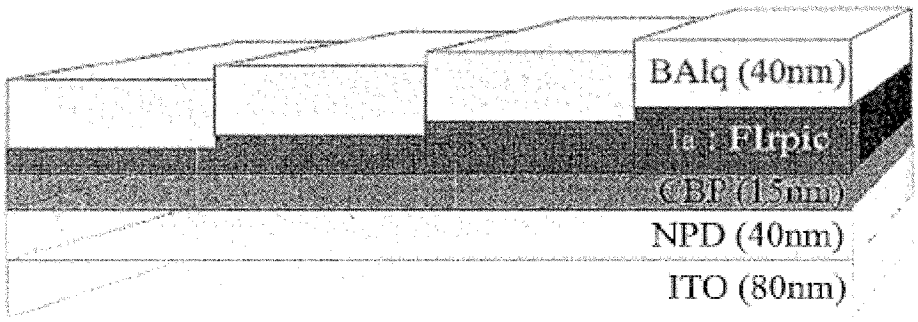

BAlq (40nm)
Ir(ppy)2Flrpic
CBP (15nm)
NPD (40nm)
ITO (80nm)

图 1

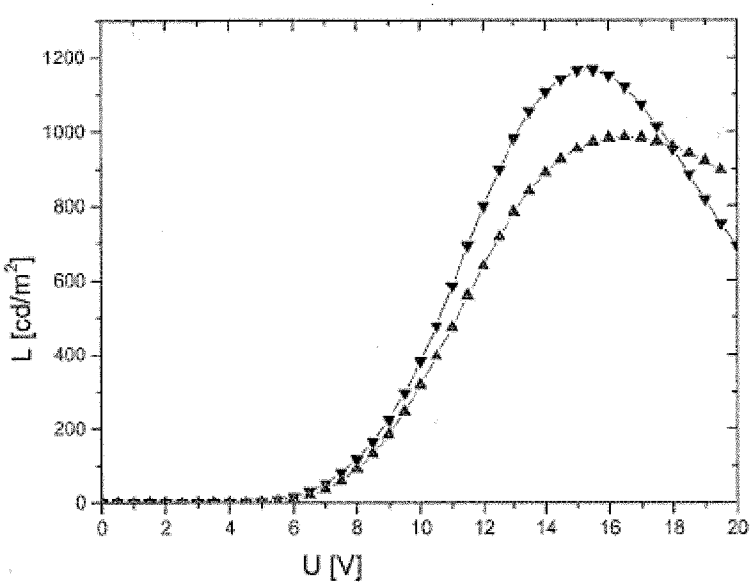

L [cd/m²]
U [V]
0
200
400
600
800
1000
1200
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20

图 2a

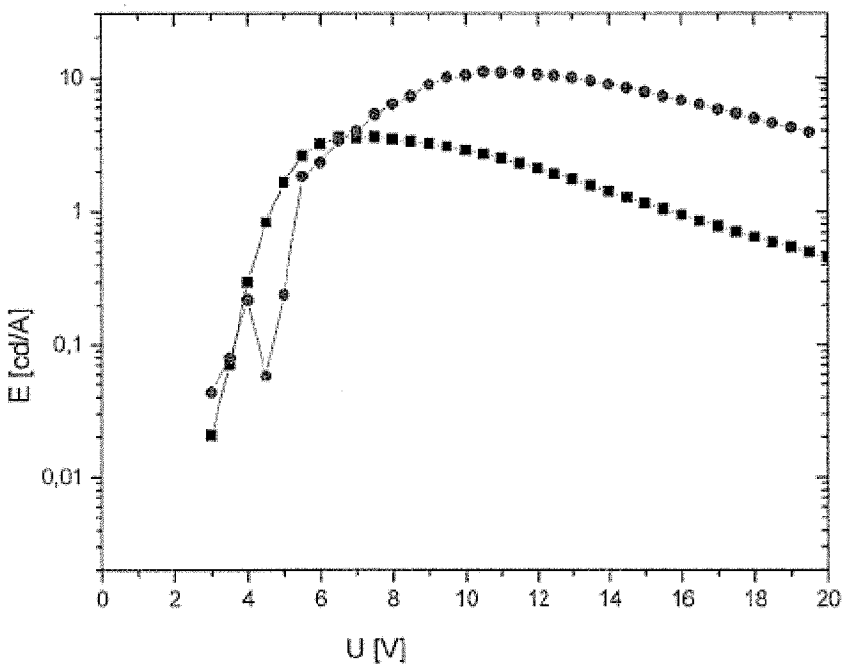


图 2b