



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102077384 B

(45) 授权公告日 2014. 01. 08

(21) 申请号 200980125130. 5

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 11. 26

H01L 51/50(2006. 01)

(30) 优先权数据

102008064200. 2 2008. 12. 22 DE

(56) 对比文件

CN 1810817 A, 2006. 08. 02,

CN 1954446 A, 2007. 04. 25,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 12. 29

JP 2004200031 A, 2004. 07. 15,

CN 1610463 A, 2005. 04. 27,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/008441 2009. 11. 26

CN 1905253 A, 2007. 01. 31,

JP 2004022325 A, 2004. 01. 22,

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/072300 DE 2010. 07. 01

审查员 梁忠益

(73) 专利权人 默克专利有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 克里斯托夫·普夫卢姆

西莫内·洛伊 约阿希姆·凯泽

埃米尔·侯赛因·帕勒姆

弗兰克·福格斯

乔纳斯·瓦伦丁·克罗巴

阿尔内·比辛

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郭国清 樊卫民

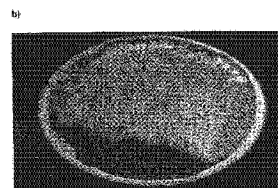
权利要求书11页 说明书44页 附图1页

(54) 发明名称

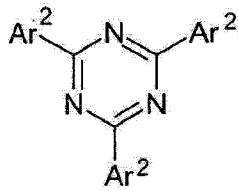
包含三嗪衍生物的有机电致发光器件

(57) 摘要

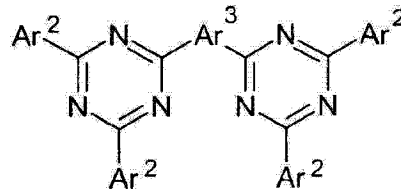
本发明涉及包含三嗪衍生物作为电子传输材料的有机电致发光器件。



1. 有机电致发光器件,其包含阳极、阴极、至少一个发光层和至少一个布置在所述发光层与所述阴极之间的电子传输层,其中所述电子传输层包含至少一种式(11)或(12)的化合物:



式(11)



式(12)

其中 R^1 在每次出现时相同或不同地为 H ; D ; F ; Cl ; Br ; I ; CHO ; $N(R^3)_2$; $N(Ar^1)_2$; $B(Ar^1)_2$; $C(=O)Ar^1$; $P(=O)(Ar^1)_2$; $S(=O)Ar^1$; $S(=O)_2Ar^1$; $CR^3=CR^3Ar^1$; CN ; NO_2 ; $Si(R^3)_3$; $B(OR^3)_2$; $B(R^3)_2$; $B(N(R^3)_2)_2$; OSO_2R^3 ; 具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基基团,它们每个可以被一个或多个基团 R^3 取代,其中一个或多个非相邻的 CH_2 基团可以被 $R^3C=CR^3$ 、 $C \equiv C$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $Ge(R^3)_2$ 、 $Sn(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=S$ 、 $C=Se$ 、 $C=NR^3$ 、 $P(=O)(R^3)$ 、 SO 、 SO_2 、 NR^3 、O、S 或 $CONR^3$ 替代,和其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO_2 替代;或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代;或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团,其可以被一个或多个基团 R^3 取代;或这些体系的组合;在此两个或更多个相邻取代基 R^1 还可彼此形成单环或多环的脂族或芳族环体系;

Ar^1 在每次出现时相同或不同地为具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系,其可以被一个或多个基团 R^3 取代;在此,键合到同一氮、磷或硼原子上的两个基团 Ar^1 还可以通过单键或选自 $B(R^3)$ 、 $C(R^3)_2$ 、 $Si(R^3)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^3$ 、 $C=C(R^3)_2$ 、O、S、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^3)$ 、 $P(R^3)$ 和 $P(=O)R^3$ 的桥连部分彼此连接;

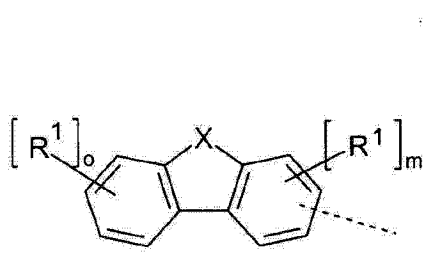
R^3 在每次出现时相同或不同地为 H、D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族烃基,其中 H 原子还可以被 D 或 F 替代;在此两个或更多个相邻的取代基 R^3 还可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环体系;

Ar^2 在每次出现时相同或不同地为具有 5 至 60 个芳族环原子的一价芳族或杂芳族环体系,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^1 取代;

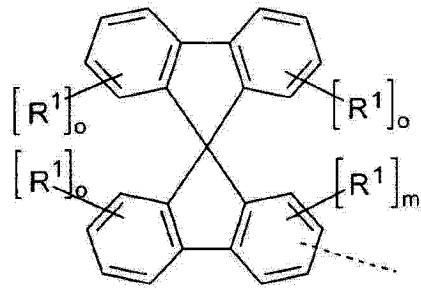
Ar^3 是具有 5 至 60 个芳族环原子的二价芳族或杂芳族环体系,其可以被一个或多个基团 R^1 取代;

其特征在于所述电子传输层被有机碱金属化合物掺杂,特征在于因此存在式(11)或(12)的化合物和有机碱金属化合物的混合物,或特征在于在包含式(11)或(12)的化合物的电子传输层与所述阴极之间引入包含有机碱金属化合物的另一个层。

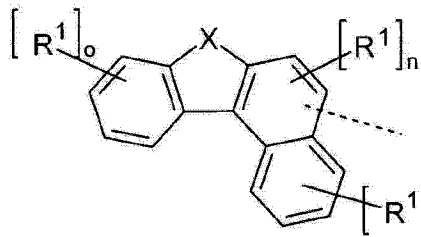
2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于至少一个基团 Ar^2 选自下式(13)至(27)的基团:



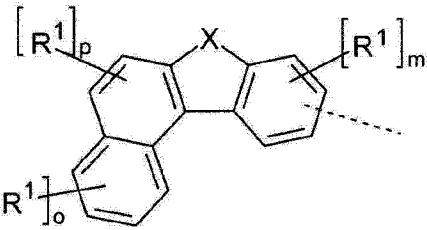
式(13)



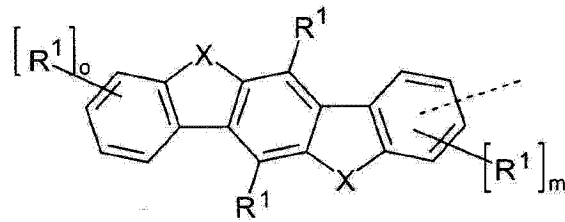
式(14)



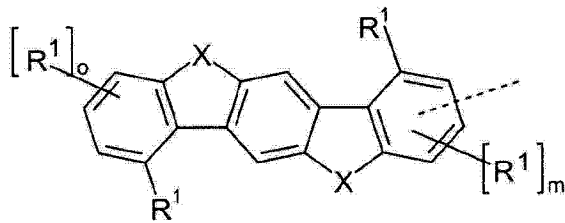
式(15)



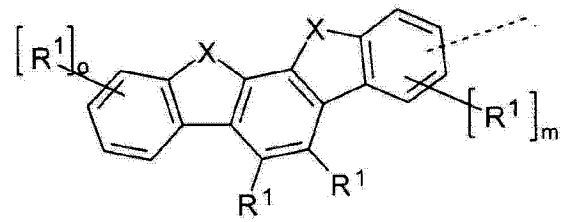
式(16)



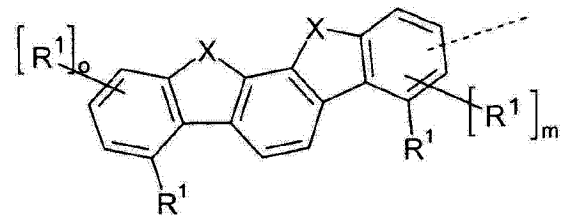
式(17)



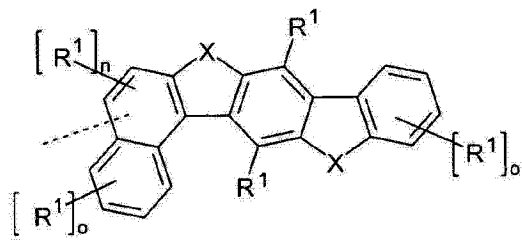
式(18)



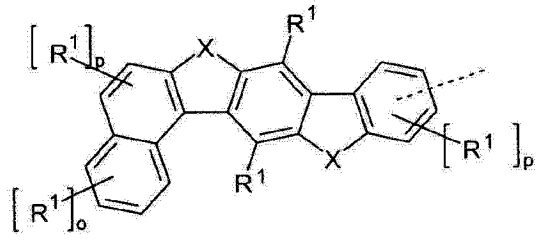
式(19)



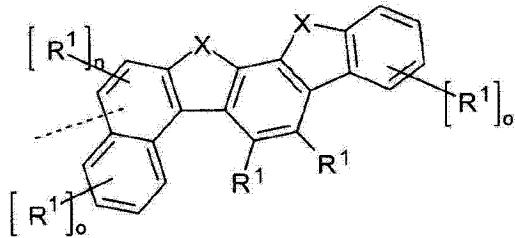
式(20)



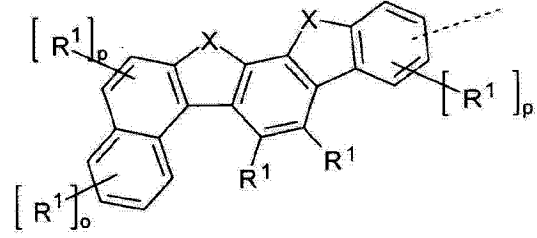
式(21)



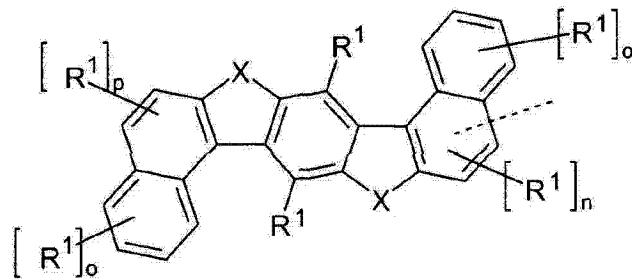
式(22)



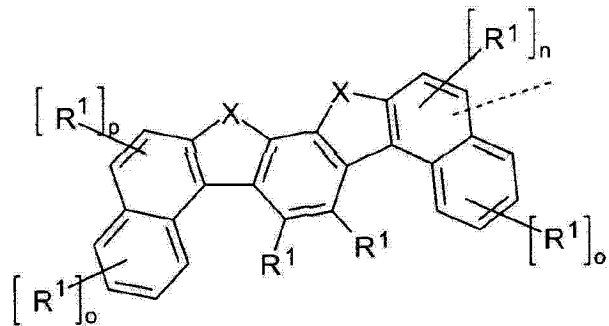
式(23)



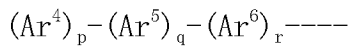
式(24)



式(25)



式(26)



式(27)

其中 R^1 具有如权利要求 1 中所述的相同含义, 虚线键代表到三嗪单元上的连接, 并且此外:

X 在每次出现时相同或不同地为选自 $B(R^1)$ 、 $C(R^1)_2$ 、 $Si(R^1)_2$ 、 $C=O$ 、 $C=NR^1$ 、 $C=C(R^1)_2$ 、 O 、 S 、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 和 $P(=O)R^1$ 的二价桥连部分;

m 在每次此出现时相同或不同地为 0、1、2 或 3;

o 在每次出现时相同或不同地为 0、1、2、3 或 4;

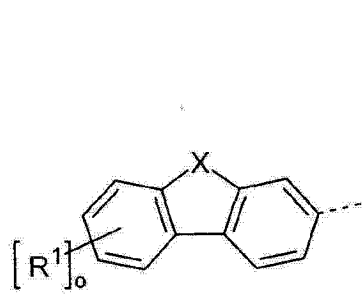
Ar^4 、 Ar^6 在每次出现时相同或不同地为具有 5 至 18 个芳族环原子的芳基或杂芳基基团, 其可以被一个或多个基团 R^1 取代;

Ar^5 是具有 10 至 18 个芳族环原子的稠合的芳基或杂芳基基团,其可以被一个或多个基团 R^1 取代;

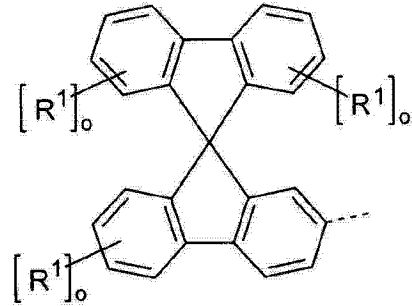
p 、 r 在每次出现时相同或不同地为 0、1 或 2;

q 为 1 或 2。

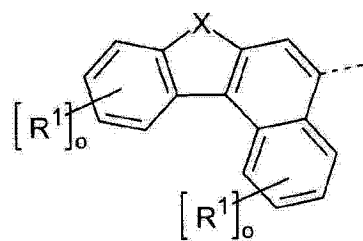
3. 如权利要求 2 所述的有机电致发光器件,其特征在于至少一个基团 Ar^2 选自下式 (13a) 至 (26a) 和 (27a) 至 (27d) 的基团:



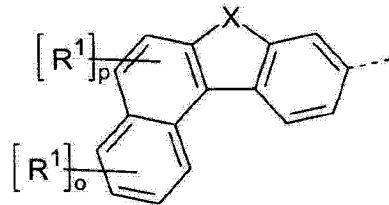
式(13a)



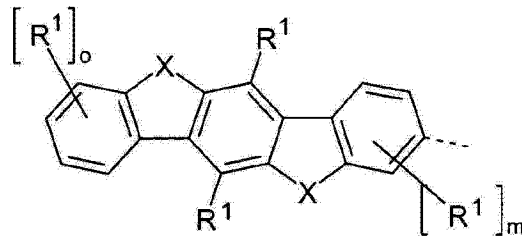
式(14a)



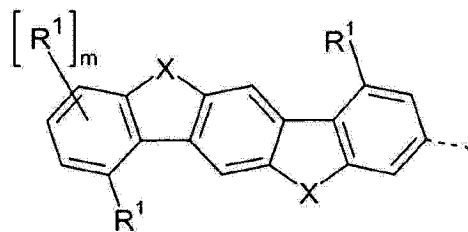
式(15a)



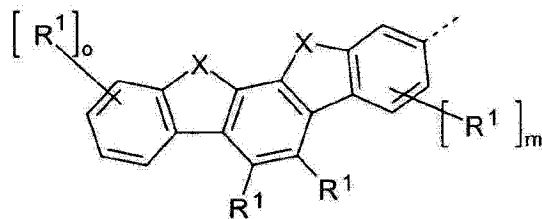
式(16a)



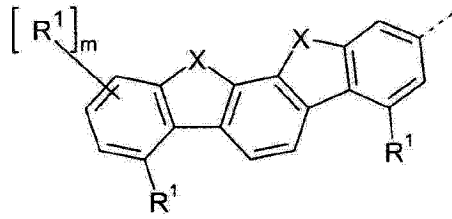
式(17a)



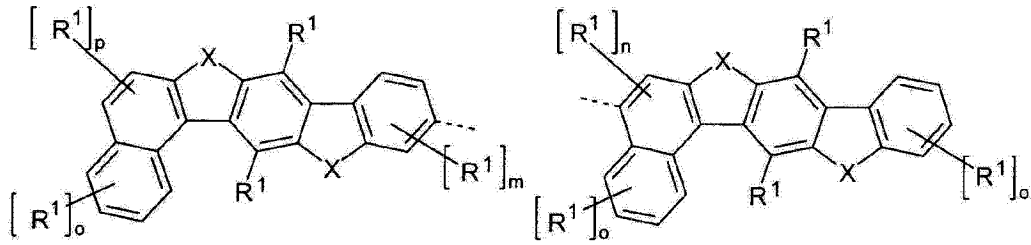
式(18a)



式(19a)

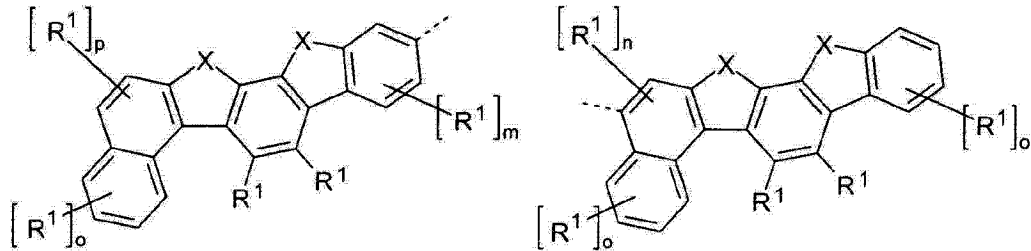


式(20a)



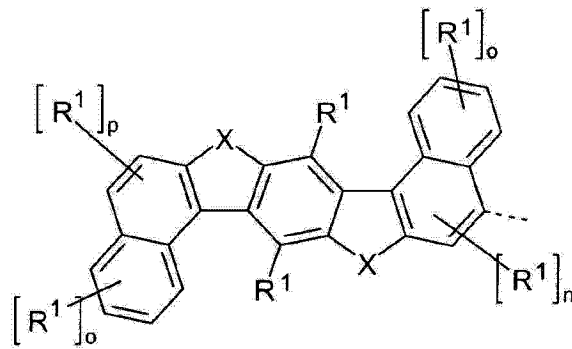
式(21a)

式(22a)

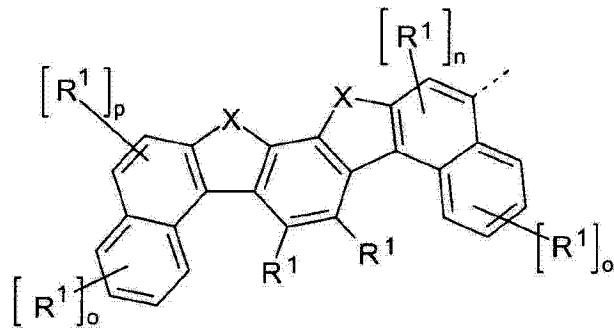


式(23a)

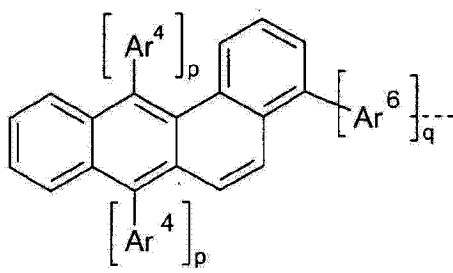
式(24a)



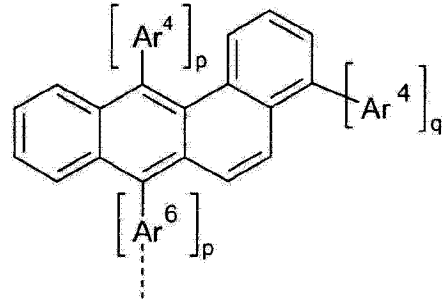
式(25a)



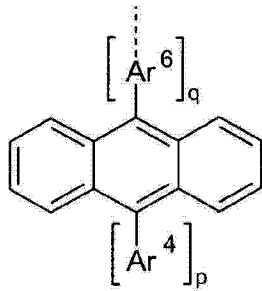
式(26a)



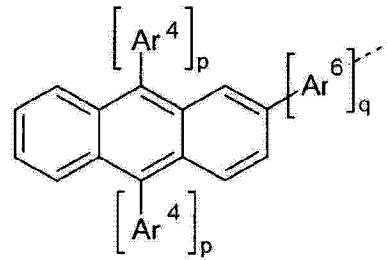
式(27a)



式(27b)



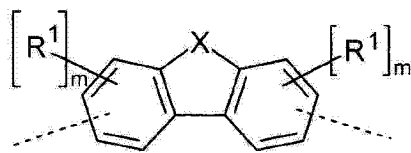
式(27c)



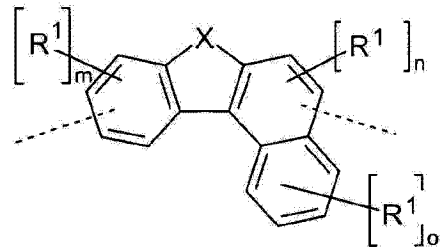
式(27d)

其中所用的符号和标记具有如权利要求 1 和 2 中所述的相同含义；在此式(27a)至(27d)的基团可以被一个或多个基团 R¹ 取代，并且在式(27a)至(27d)中的标记 p 代表 0 或 1。

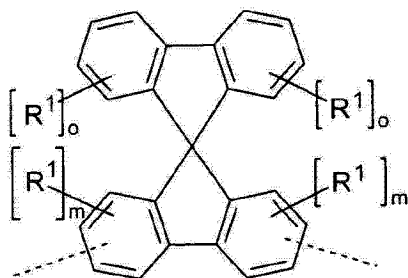
4. 如权利要求 1 至 3 的一项或多项所述的有机电致发光器件，其特征在于 Ar³ 选自下式(28)至(39)的基团：



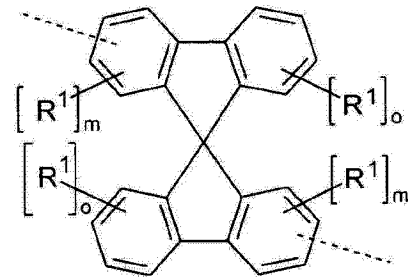
式(28)



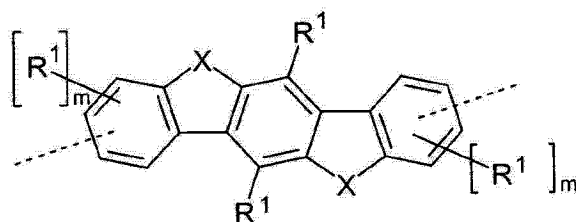
式(29)



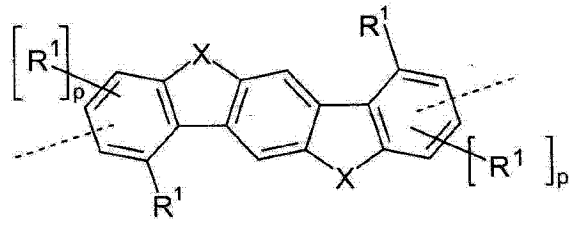
式(30)



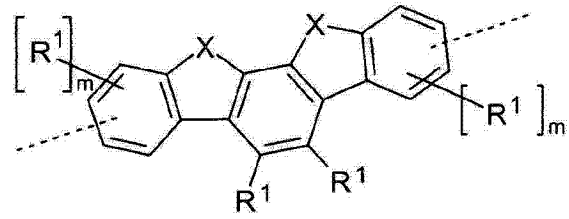
式(31)



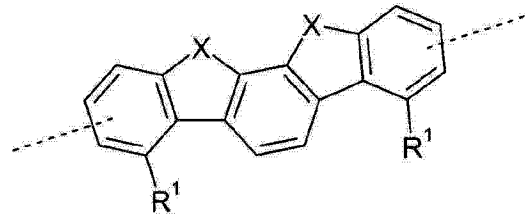
式(32)



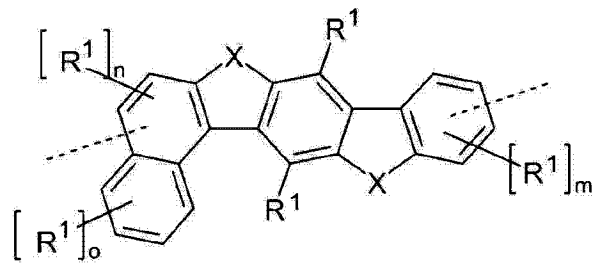
式(33)



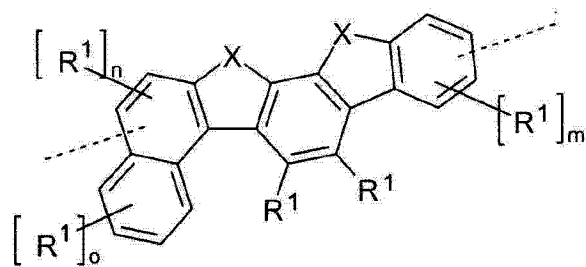
式(34)



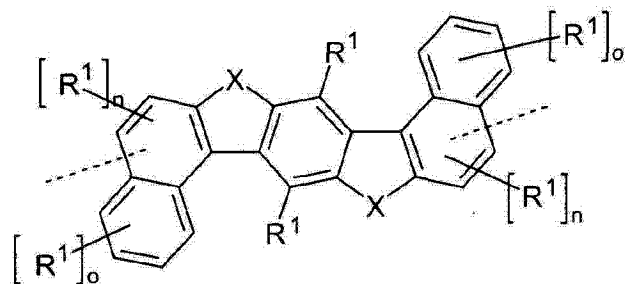
式(35)



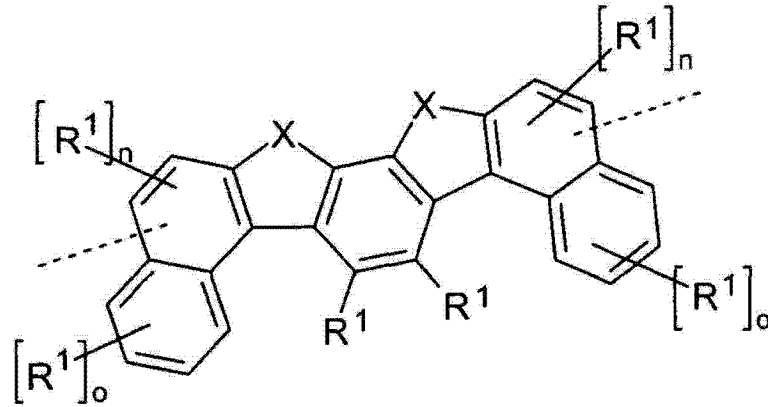
式(36)



式(37)



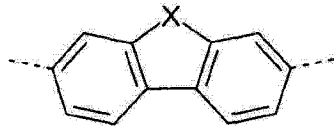
式(38)



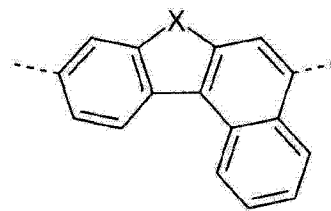
式(39)

其中所用的符号和标记具有如权利要求 1 和 2 中所述的相同含义,并且虚线键代表到两个三嗪单元上的连接。

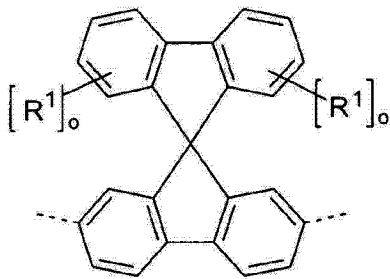
5. 如权利要求 4 所述的有机电致发光器件,其特征在于基团 Ar³ 选自式(28a)至(39a)的基团:



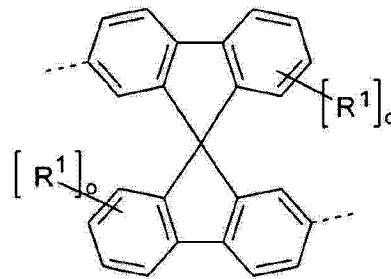
式(28a)



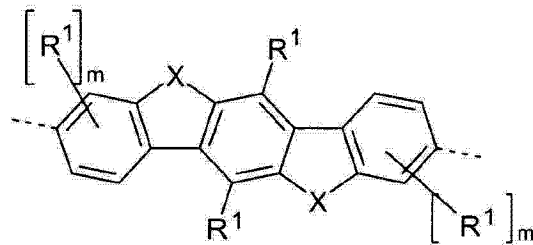
式(29a)



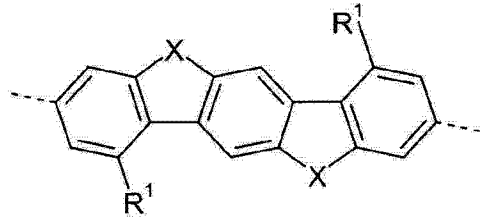
式(30a)



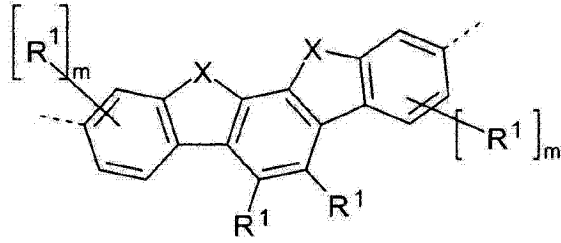
式(31a)



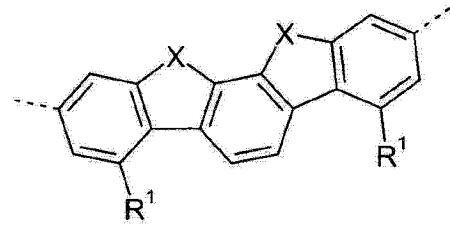
式(32a)



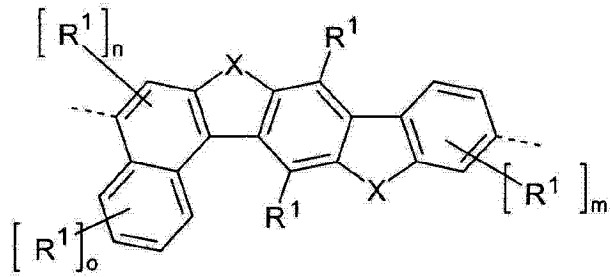
式(33a)



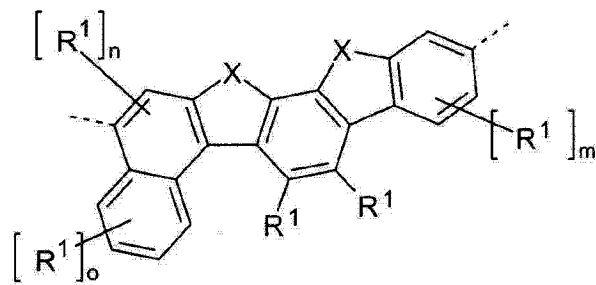
式(34a)



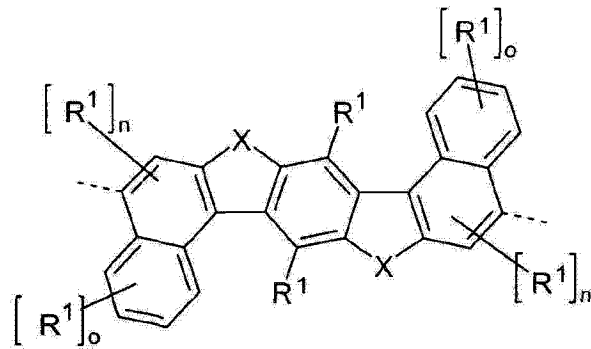
式(35a)



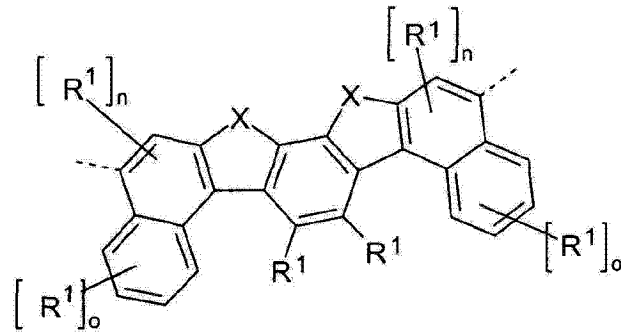
式(36a)



式(37a)



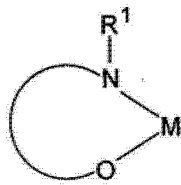
式(38a)



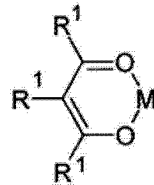
式(39a)

其中所用的符号和标记具有如权利要求 1 和 2 中所述的相同含义。

6. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于所述有机碱金属化合物选自式(40)或(43)的化合物:



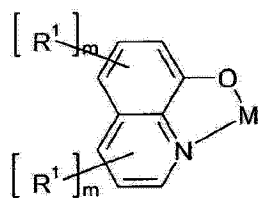
式(40)



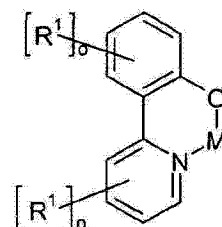
式(43)

其中 R^1 具有如权利要求 1 中所述的相同含义,曲线代表与 M 构成 5- 或 6- 元环所必需的两个或三个原子和键,其中这些原子还可以被一个或多个基团 R^1 取代,并且 M 代表选自锂、钠、钾、铷和铯的碱金属。

7. 如权利要求 6 所述的有机电致发光器件,其特征在于所述有机碱金属化合物选自式(41)和(42)的化合物:



式(41)



式(42)

其中所用的符号和标记具有在权利要求 1、2 和 6 中给出的含义。

8. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于所述碱金属选自锂、钠和钾。

9. 如权利要求 1 所述的有机电致发光器件,其特征在于所述式(11)或(12)的三嗪化合物对所述有机碱金属化合物的比例为 20:80 至 80:20。

10. 制造如权利要求 1 至 9 的任一项所述的有机电致发光器件的方法,其特征在于通过升华法施加一个或多个层,和 / 或特征在于通过 OVPD (有机气相沉积)法或借助于载气升华施加一个或多个层,和 / 或特征在于从溶液或通过印刷法施加一个或多个层。

11. 包含至少一种如权利要求 1 所述的式(11)或(12)的化合物和至少一种有机碱金属化合物的混合物。

12. 如权利要求 1 所述的式(11)或(12)的化合物,其中 Ar^2 和 Ar^3 分别代表式(15)至(27)和(32)至(39)的基团。

13. 包含一种或多种如权利要求 12 所述的化合物的有机电致发光器件。

包含三嗪衍生物的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及包含三嗪衍生物作为电子传输材料的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 其中有机半导体用作功能材料的有机电致发光器件 (OLED) 的结构描述在例如 US 4539507、US 5151629、EP 0676461 和 WO 98/27136 中。然而,仍需要进一步的改进。因此,仍然需要改进,特别是在有机电致发光器件的寿命、效率和工作电压方面。此外所述化合物还必须具有高的热稳定性和高的玻璃化转变温度,并必须能升华而不分解。

[0003] 性质方面的改进仍然是需要的,特别是在电子传输材料的情况下,因为另外电子传输材料的性质恰好对有机电致发光器件的上述性质具有重要的影响。特别地,需要电子传输材料方面的改进,其同时导致高效率、长寿命和低工作电压。特别地,电子传输材料的性质还常常限制有机电致发光器件的寿命、效率和工作电压。

[0004] 在此希望具有导致电子更好地注入到发光层中的可利用的电子传输材料,因为较富含电子的发光层导致更好的效率。此外,更好的注入可以降低工作电压。因此,为了该目的,必须进一步改进电子传输材料。

[0005] 此外通常还需要改进所述材料的可加工性,因为现有技术的有机电致发光器件中所用的许多材料在电致发光器件制造过程中倾向于在气相沉积源上结晶,并因此堵塞所述气相沉积源。因此这些材料仅在技术复杂度提高的情况下才能用于大规模生产。

[0006] 使用 AlQ_3 作为电子导体的电致发光器件早已为人所知,并且在 1993 年就已经描述在 US 4,539,507 中。 AlQ_3 此后经常被用作电子传输材料,但是其具有很多缺点:由于其在升华温度下部分分解,其不能气相沉积而不留下残余物,这是主要的问题,特别是就生产装置而言特别是对于生产装置而言。这导致不得不频繁清理或更换气相沉积源。此外, AlQ_3 分解产物进入 OLED,在那里它们导致缩短的寿命和降低的量子与功率效率。此外, AlQ_3 具有低的电子迁移率,这导致更高的电压并因此导致更低的功率效率。为避免显示器中的短路,希望提高层厚度;由于低载流子迁移率和导致的电压升高,这对 AlQ_3 来说是不可能的。其它电子导体的载流子迁移率 (US 4,539,507) 同样太低以致于不能用它们制造更厚的层,其中 OLED 的寿命甚至比使用 AlQ_3 时更差。因再吸收和弱的再发光可导致色彩偏移的 AlQ_3 本征色(在固体形式下为黄色),尤其在蓝色 OLED 的情况下,也被证明是不利的。在此只有在显著损失效率和色彩定位的情况下才能制造蓝色 OLED。

[0007] 因此,始终需要在有机电致发光器件中导致良好效率并同时获得长寿命的电子传输材料。令人惊奇地,现在已经发现,包含特定三嗪衍生物——下文所示——作为电子传输材料的有机电致发光器件具有优于现有技术的显著改进。通过这些材料,可以同时获得高效率 and 长寿命,这对使用现有技术的材料来说是不可能的。此外,已经发现还可以显著降低工作电压,这导致了更高的功率效率。

[0008] 此外还发现,包含作为电子传输材料的三嗪衍生物与有机碱金属化合物的组合的有机电子器件具有优于现有技术的显著改进。采用这种材料组合,同时获得了高效率 and 长

寿命,并降低了工作电压。

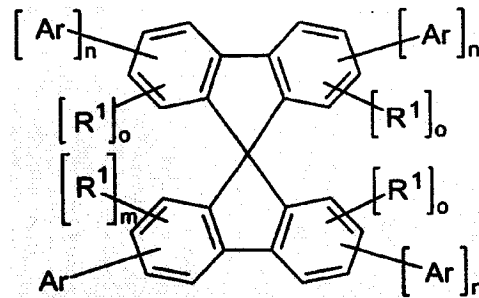
[0009] US 6, 229, 012和US 6, 225, 467公开了在OLED中使用被三嗪基团取代的苄衍生物和联苯衍生物作为电子传输材料。然而,该专利尤其没有公开含有螺二苄基团替代苄基团的材料提供优于上述专利中公开的材料显著优点。

[0010] WO 05/053055公开了在磷光OLED中,三嗪衍生物,特别是被三嗪基团取代的螺二苄衍生物在空穴阻挡层中作为空穴阻挡材料的用途。然而,该申请没有公开这些材料还适于用作荧光电致发光器件的电子传输材料。

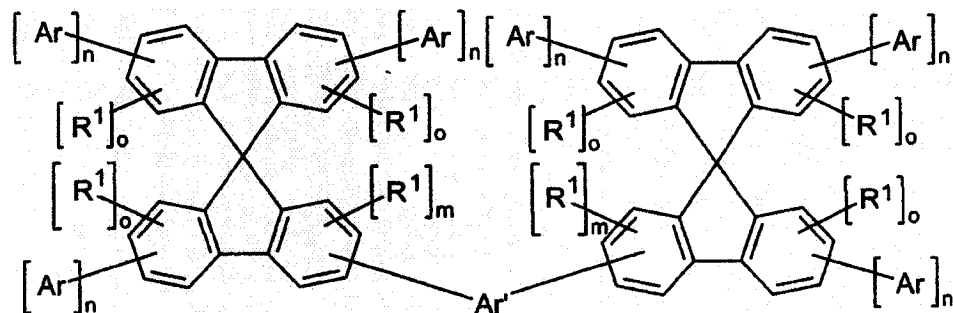
发明内容

[0011] 本发明因此涉及有机电致发光器件,其包含阳极、阴极和至少一个包含至少一种荧光发光体的发光层,或至少一个包含至少一种磷光发光体的发光层,并且该发光层与随后的空穴阻挡层组合使用,其特征在于在所述发光层或所述空穴阻挡层与所述阴极之间引入电子传输层,该电子传输层包含至少一种式(1)或式(2)的化合物:

[0012]



式(1)

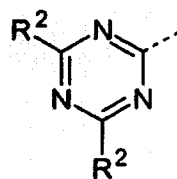


式(2)

[0013] 其中所用的符号和标记如下:

[0014] Ar是下式(3)的基团:

[0015]

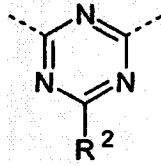


式(3)

[0016] 其中虚线键表示到螺二芴上的键；

[0017] Ar' 是下式 (4) 的基团；

[0018]



式 (4)

[0019] 其中虚线键表示到螺二芴上的键；

[0020] R¹、R² 在每次出现时相同或不同地为 H；D；F；Cl；Br；I；CHO；N(R³)₂；N(Ar¹)₂；B(Ar¹)₂；C(=O)Ar¹；P(=O)(Ar¹)₂；S(=O)Ar¹；S(=O)₂Ar¹；CR³ = CR³Ar¹；CN；NO₂；Si(R³)₃；B(OR³)₂；B(R³)₂；B(N(R³)₂)₂；OSO₂R³；具有 1 至 40 个 C 原子的直链烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基基团或具有 3 至 40 个 C 原子的支链或环状烷基、烯基、炔基、烷氧基或硫代烷氧基基团，它们每个可以被一个或多个基团 R³ 取代，其中一个或多个非相邻的 CH₂ 基团可以被 R³C = CR³、C ≡ C、Si(R³)₂、Ge(R³)₂、Sn(R³)₂、C = O、C = S、C = Se、C = NR³、P(=O)(R³)、SO、SO₂、NR³、O、S 或 CONR³ 替代，且其中一个或多个 H 原子可以被 D、F、Cl、Br、I、CN 或 NO₂ 替代；或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系，其在每种情况下可以被一个或多个基团 R³ 取代；或具有 5 至 60 个芳族环原子的芳氧基或杂芳氧基基团，其可以被一个或多个基团 R³ 取代；或这些体系的组合；在此两个或更多个相邻取代基 R¹ 还可彼此形成单环或多环的脂族或芳族环体系；

[0021] Ar¹ 在每次出现时相同或不同地为具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系，其可以被一个或多个基团 R³ 取代；在此，键合到同一氮、磷或硼原子上的两个基团 Ar¹ 还可以通过单键或选自 B(R³)、C(R³)₂、Si(R³)₂、C = O、C = NR³、C = C(R³)₂、O、S、S = O、SO₂、N(R³)、P(R³) 和 P(=O)R³ 的桥连部分彼此连接；

[0022] R³ 在每次出现时相同或不同地为 H、D 或具有 1 至 20 个 C 原子的脂族、芳族和 / 或杂芳族烃基，其中 H 原子还可以被 D 或 F 替代；在此两个或更多个相邻的取代基 R³ 还可以彼此形成单环或多环的脂族或芳族环体系；

[0023] n 是 0 或 1；

[0024] m 是 0、1、2 或 3；

[0025] 在同一个环中，如果 n = 0，则 o 是 0、1、2、3 或 4，和在同一个环中，如果 n = 1，则 o 是 0、1、2 或 3。

[0026] 有机电致发光器件是指包含阳极、阴极和至少一个布置在所述阳极与所述阴极之间的发光层的器件，其中在所述阳极与所述阴极之间的至少一个层包含至少一种有机或有机金属化合物。所述电子传输层包含至少一种如上给出的式 (1) 或 (2) 的化合物。有机电致发光器件不必只包含由有机或有机金属材料构成的层。因此，一个或多个层还可以包含无机材料，或可以完全由无机材料构成。

[0027] 为了本发明的目的，荧光化合物是在室温下表现出从激发单重态发光的化合物。为了本发明的目的，所有不含重原子，即，不含特别是原子序数高于 36 的原子的发光化合物被认为是荧光化合物。

[0028] 为了本发明的目的,磷光化合物是在室温下表现出从具有相对高的自旋多重性,即自旋多重性 > 1 的激发态,特别是从激发三重态的发光化合物。为了本发明的目的,特别是所有发光的铱和铂化合物被认为是磷光化合物。

[0029] 为了本发明的目的,芳基基团含有至少 6 个 C 原子;为了本发明的目的,杂芳基基团含有至少 2 个 C 原子和至少 1 个杂原子,条件是 C 原子与杂原子的和至少为 5。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。在此芳基基团或杂芳基基团是指简单的芳环,即苯,或简单的杂芳环,例如吡啶、嘧啶、噻吩等,或稠合的芳基或杂芳基基团。

[0030] 为了本发明的目的,稠合的芳基或杂芳基基团是指如下芳基或杂芳基基团,其中至少两个芳族或杂芳族环,例如苯环,彼此稠合,即通过 Anellierung 彼此稠合,即具有至少一个共用边并因此也具有共用芳族体系。因此为了本发明的目的,例如,如萘、蒽、菲、苯并蒽、芘等的体系被认为是稠合的芳基基团,并且为了本发明的目的,喹啉、吲哚、苯并噻吩、呋喃等被认为是稠合的杂芳基基团,而例如茛、螺二茛等因其中包括分离的芳族电子体系而并不是稠合的芳基基团。

[0031] 为了本发明的目的,芳族环体系在所述环体系中含有至少 6 个 C 原子。为了本发明的目的,杂芳族环体系在所述环体系中含有至少 2 个 C 原子和至少 1 个杂原子,条件是 C 原子和杂原子的和至少为 5。所述杂原子优选选自 N、O 和 / 或 S。为了本发明的目的,芳族或杂芳族环体系意欲指如下体系,其不一定只含芳基或杂芳基基团,而是其中的多个芳基或杂芳基基团也可能被短的非芳族单元(优选少于非氢原子的 10%) 间断,所述短的非芳族单元例如 sp^3 -杂化的 C、N 或 O 原子。因此,为了本发明的目的,例如 9,9'-螺二茛、9,9-二芳基茛、三芳基胺、二芳基醚、茛、二苯甲酮等的体系也意欲指芳族环体系。同样地,芳族或杂芳族环体系是指其中多个芳基或杂芳基基团通过单键彼此连接的体系,例如联苯、三联苯或联吡啶。

[0032] 为了本发明的目的,其中单独的 H 原子或 CH_2 也可以被上述基团取代的 C_1 -至 C_{40} -烷基基团特别优选是指如下基团: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、叔戊基、2-戊基、环戊基、正己基、仲己基、叔己基、2-己基、3-己基、环己基、2-甲基戊基、正庚基、2-庚基、3-庚基、4-庚基、环庚基、1-甲基环己基、正辛基、2-乙基己基、环辛基、1-双环[2.2.2]辛基、2-双环[2.2.2]辛基、2-(2,6-二甲基)辛基、3-(3,7-二甲基)辛基、三氟甲基、五氟乙基和 2,2,2-三氟乙基。烯基基团特别优选是指如下基团: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、辛烯基和环辛烯基。炔基基团特别优选是指如下基团:乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基或辛炔基。 C_1 -至 C_{40} -烷氧基基团特别优选是指甲氧基、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、叔丁氧基或 2-甲基丁氧基。具有 5-60 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系,其在每种情况下也可以被上述基团 R 取代并其可以通过在所述芳族或杂芳族环体系上任何所需位置被连接,这样的芳族或杂芳族环体系特别是指衍生自如下物质的基团:苯、萘、蒽、菲、苯并蒽、芘、**蒎**、芘、荧蒽、苯并荧蒽、并四苯、并五苯、苯并芘、联苯、联苯撑、三联苯、三联苯撑、茛、苯并茛、二苯并茛、螺二茛、二氢菲、二氢芘、四氢芘、顺式或反式茛并茛、顺式或反式单苯并茛并茛、顺式或反式二苯并茛并茛、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、吲哚、异吲哚、呋喃、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、吡嗪并咪唑、喹啉并咪唑、噁唑、苯并噁唑、萘并噁唑、蒽并噁唑、菲并噁唑、异噁唑、1,2-噁唑、1,3-噁唑、苯并噁唑、哒嗪、苯并哒嗪、嘧啶、苯并嘧啶、喹啉、1,5-二氮杂蒽、2,7-二氮杂茈、2,3-二氮杂茈、1,6-二氮杂茈、1,8-二氮杂茈、4,5-二氮杂茈、4,5,9,10-四氮杂茈、吡嗪、吩嗪、吩噻嗪、吩噻嗪、荧红环、萘啶、氮杂吡啶、苯并吡啶、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-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑、1,3,4-噁二唑、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、中氮茛和苯并噁二唑。

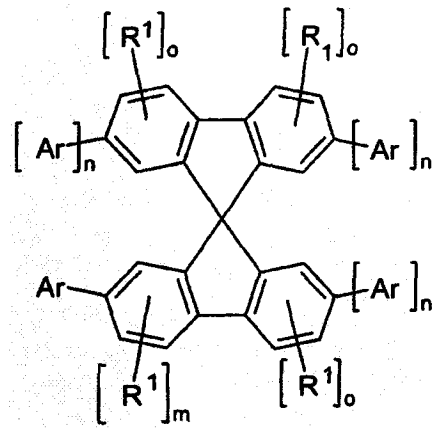
[0033] 式 (1) 和 (2) 的化合物优选具有高于 70°C, 特别优选高于 90°C, 非常特别优选高于 110°C 的玻璃化转变温度 T_g 。

[0034] 在本发明的另一个优选实施方案中, 键合到式 (3) 或 (4) 的基团上的基团 R^2 在每次出现时相同或不同地代表 H; D; 具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基或烷氧基基团或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状烷基或烷氧基基团, 它们每个可以被一个或多个基团 R^3 取代, 其中一个或多个 H 原子可以被 D 或 F 替代; 或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系, 其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代; 或这些体系的组合。在本发明的特别优选的实施方案中, 基团 R^2 在每次出现时相同或不同地代表具有 5 至 25 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系, 其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代。基团 R^2 非常特别优选地在每次出现时相同或不同地代表具有 5 至 14 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系, 其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代, 特别代表苯基、萘基或邻-、间- 或对- 联苯基, 它们每个可以被一个或多个基团 R^3 取代, 但优选是未取代的。

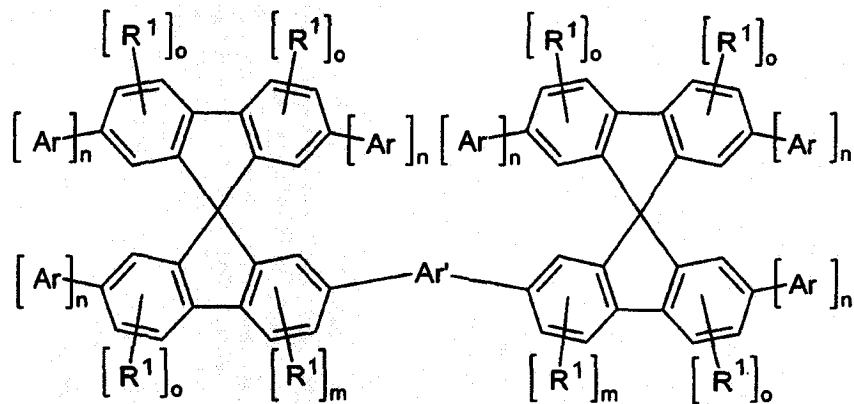
[0035] 在本发明的另一个优选实施方案中, 直接键合到螺二茈上的基团 R^1 在每次出现时相同或不同地代表 H; D; 具有 1 至 10 个 C 原子的直链烷基或烷氧基基团或具有 3 至 10 个 C 原子的支链或环状烷基或烷氧基基团, 它们每个可以被一个或多个基团 R^2 取代, 其中一个或多个 H 原子可以被 D 或 F 替代; 或具有 5 至 30 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系, 其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代; 或这些体系的组合。在本发明的特别优选的实施方案中, 基团 R^1 在每次出现时相同或不同地代表 H; D; 具有 1 至 5 个 C 原子的直链烷基基团或具有 3 至 6 个 C 原子的支链或环状烷基基团, 它们每个可以被一个或多个基团 R^3 取代; 其中一个或多个 H 原子可以被 D 或 F 替代; 或代表具有 5 至 25 个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系, 其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^3 取代。

[0036] 在本发明的进一步优选的实施方案中, 基团 Ar 在螺二茈的 2- 位置处被键合。如果存在对于一个的基团 Ar, 则其它的基团 Ar 优选在 7- 位置和 / 或在 2' - 位置和 / 或 7' 位置处键合。特别优选的式 (1) 和 (2) 的化合物因此是式 (5) 和 (6) 的化合物:

[0037]



式 (5)



式 (6)

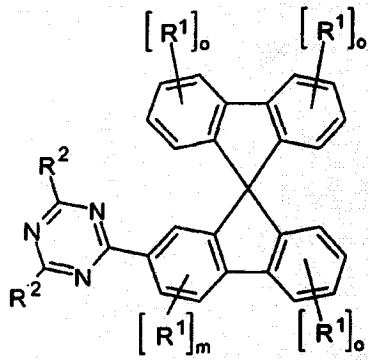
[0038] 其中符号和标记具有如上所述的相同含义,且其中对于 $n = 0$, 取代基 R^1 也可以被键合在相应位置。

[0039] 在式 (1)、(2)、(5) 和 (6) 的化合物的优选实施方案中,标记 $m = 0$, 也就是说,除基团 Ar 之外,没有其它取代基键合到该苯环上。

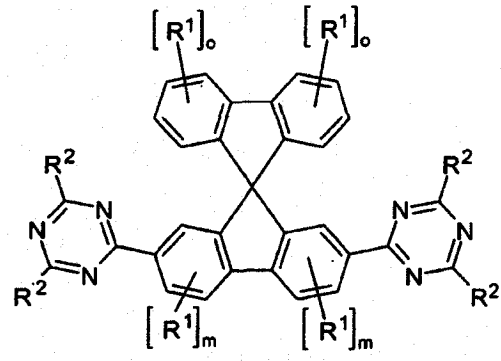
[0040] 在式 (1)、(2)、(5) 和 (6) 的化合物的进一步优选的实施方案中,在每个苯环上的标记 $n+o$ 的和等于 0 或 1, 即,最多一个基团 Ar 或最多一个基团 R^1 键合到每个苯环上。特别优选地, $o = 0$ 。

[0041] 式 (5) 的化合物特别优选含有一个或两个三嗪基团。式 (5) 的化合物因此特别优选选自式 (7)、(8) 和 (9) 的化合物:

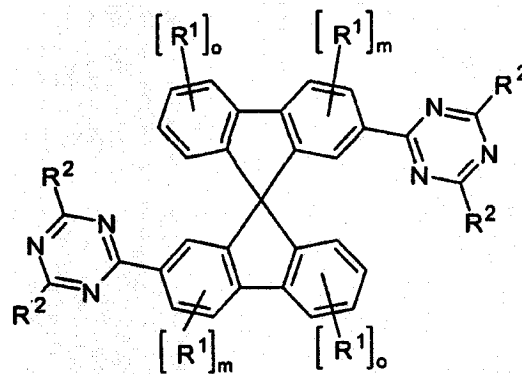
[0042]



式 (7)



式 (8)

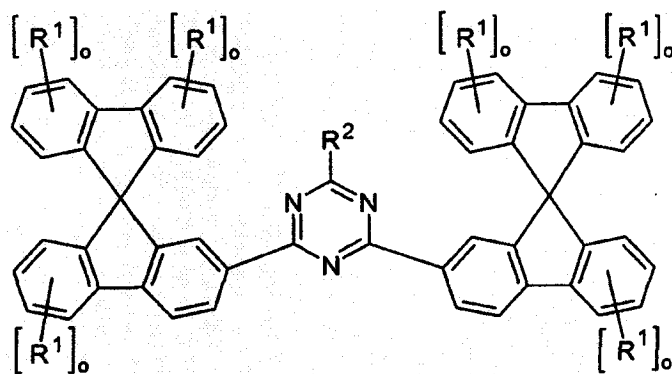


式 (9)

[0043] 其中所用的符号具有上文给出的含义,且 \circ 在每次出现时相同或不同地代表0或1,优选代表0。

[0044] 式(6)的化合物优选选自式(10)的化合物:

[0045]



式 (10)

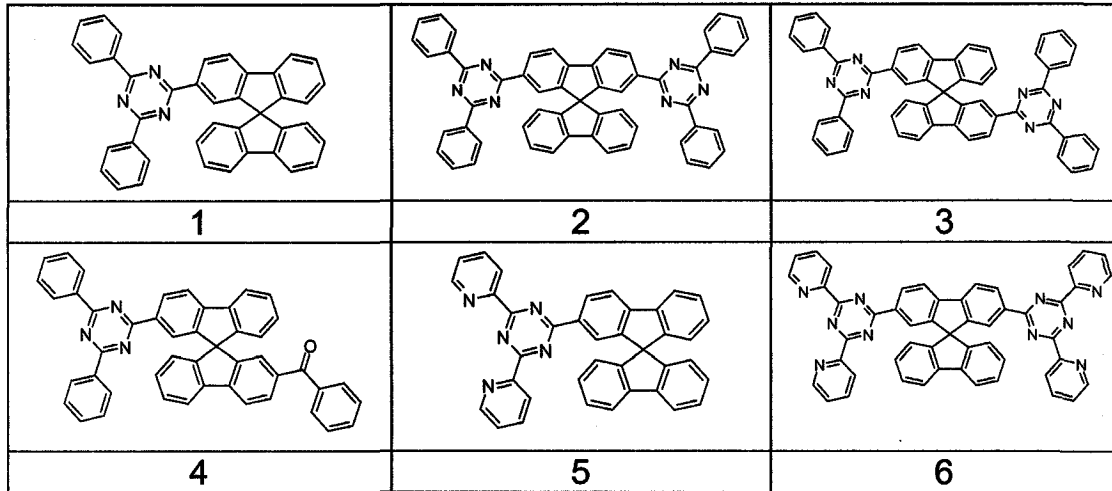
[0046] 其中所用的符号具有上文给出的含义,且 \circ 在每次出现时相同或不同地代表0或1,优选代表0。

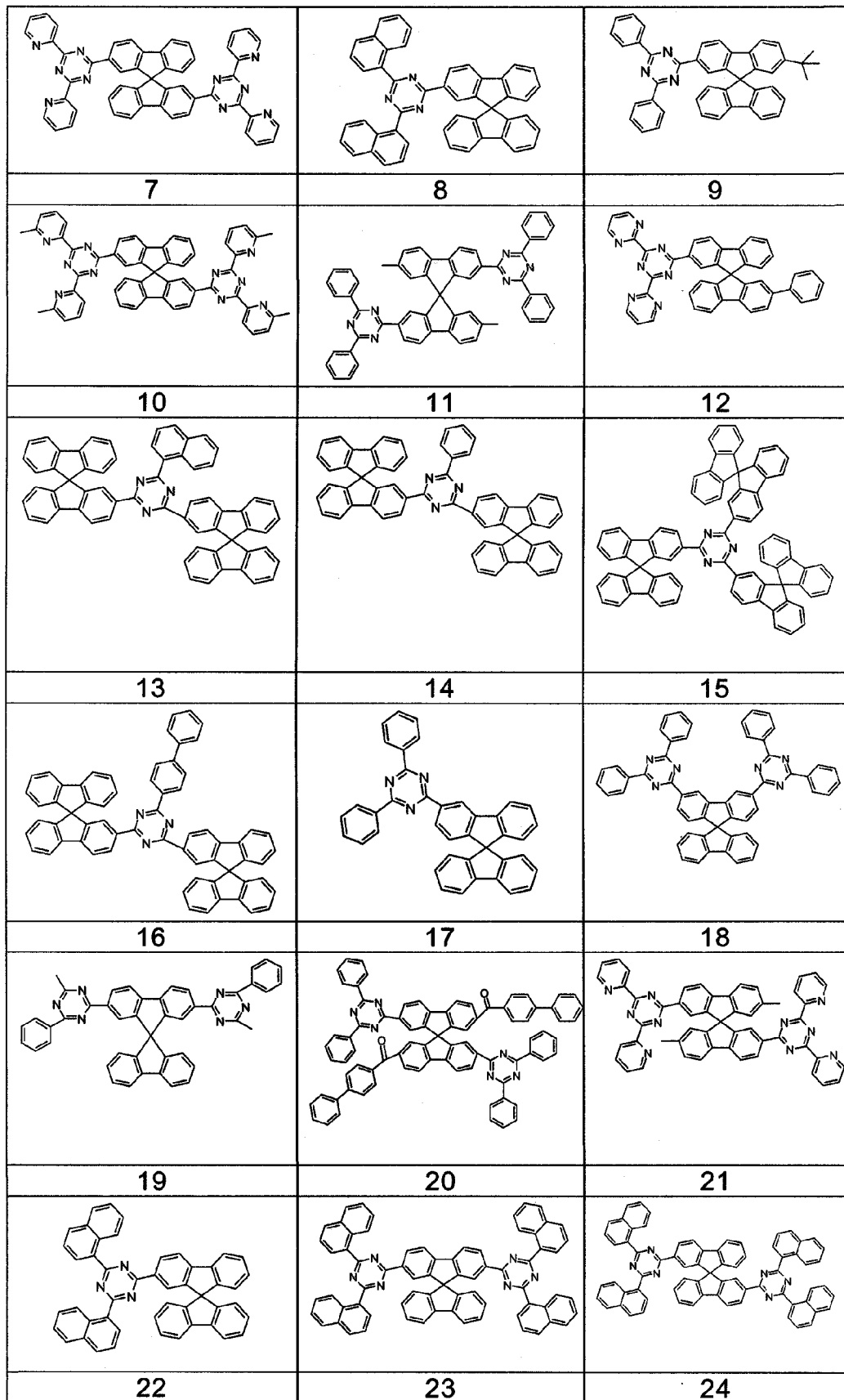
[0047] 特别优选如下的式(7)至(10)的化合物,其中键合到三嗪单元上的 R^2 在每次出现时相同或不同地代表具有5至25个芳族环原子的芳族或杂芳族环体系,特别代表苯基、

1- 或 2- 萘基、邻 -、间 - 或对 - 联苯基或 2- 螺二苈基。在此标记 o 非常特别优选等于 0。

[0048] 式 (1)、(2) 和 (5) 至 (10) 的优选的化合物的实例是下面显示的化合物 1 至 69。

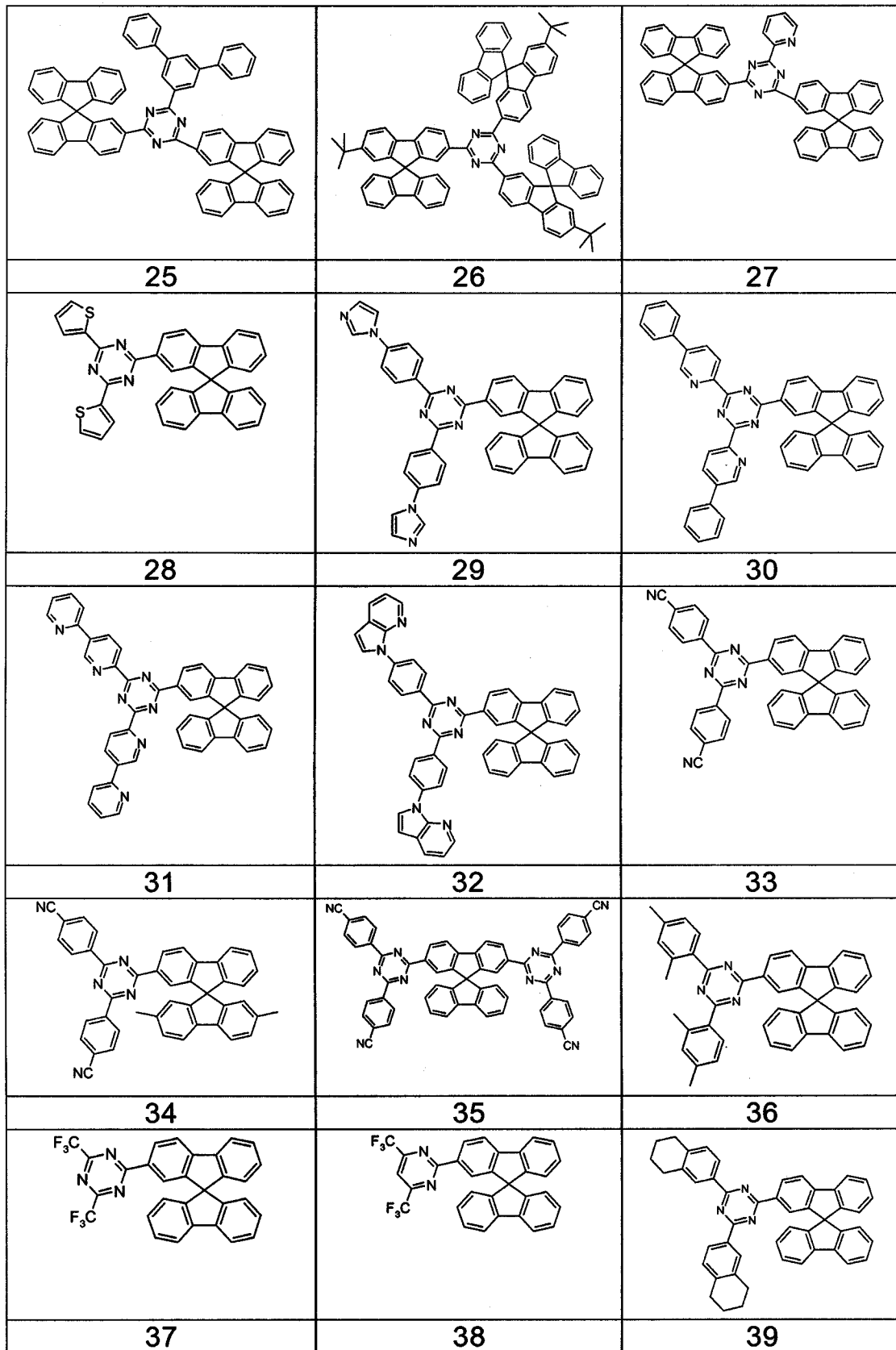
[0049]

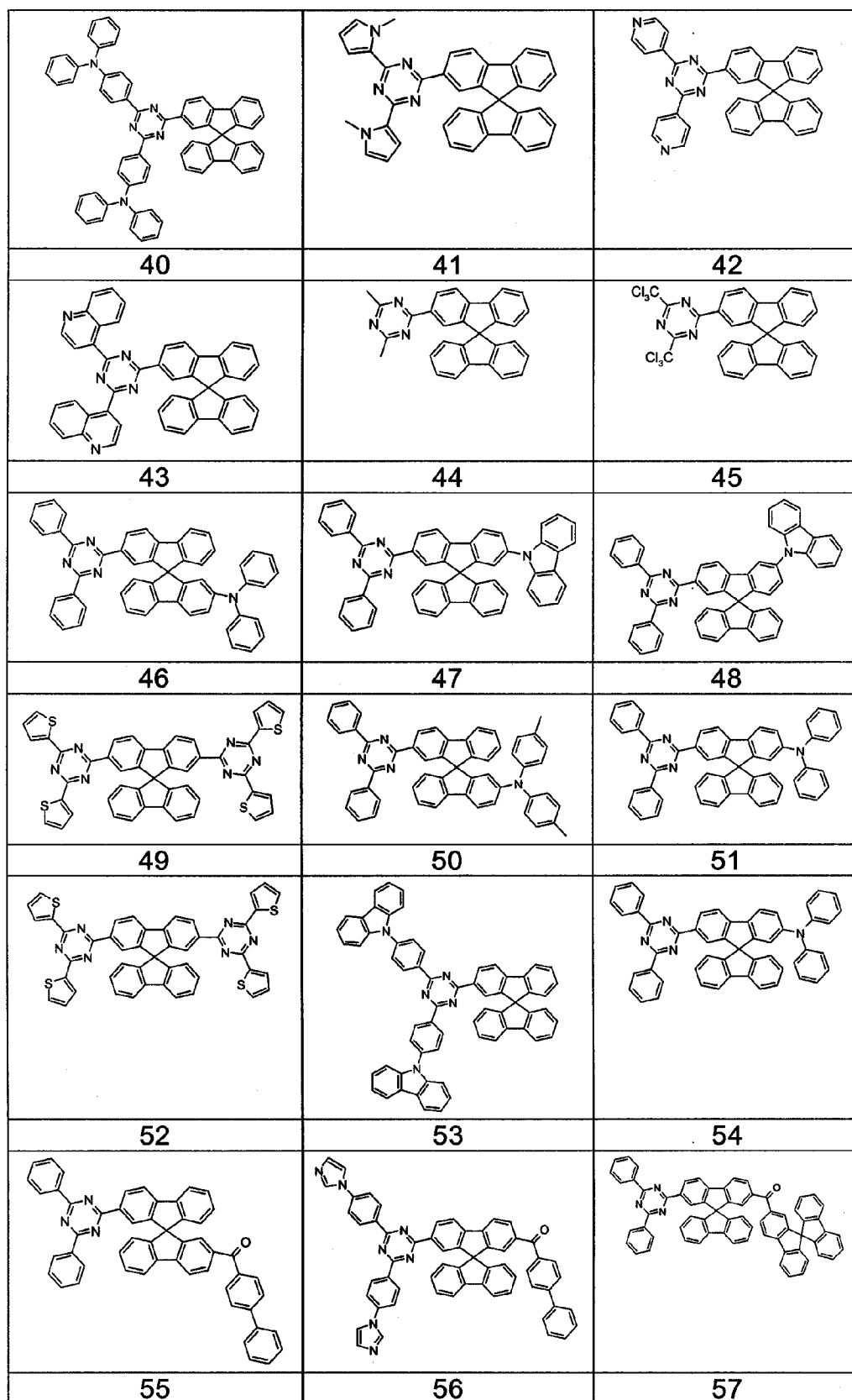




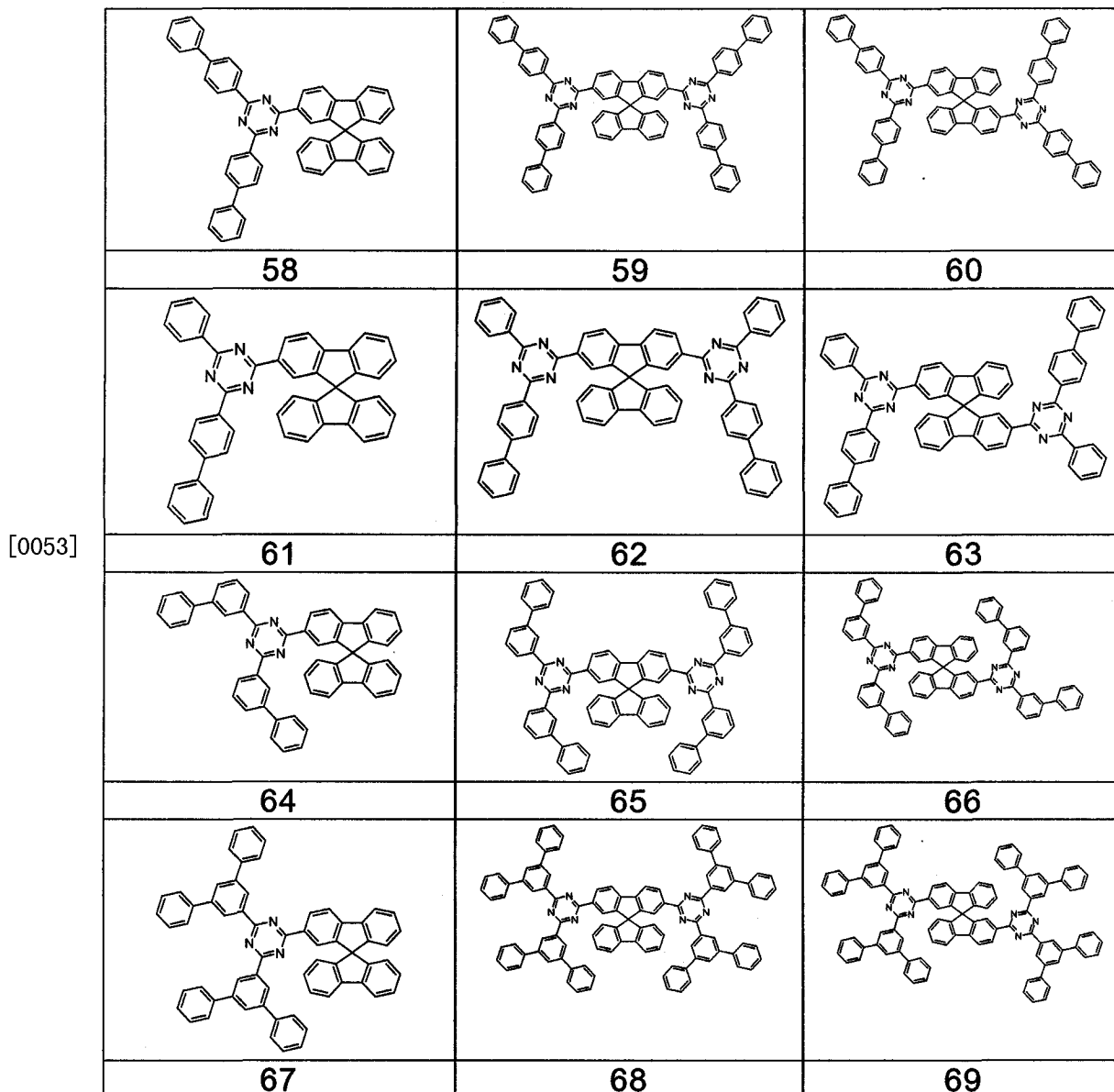
[0050]

[0051]





[0052]

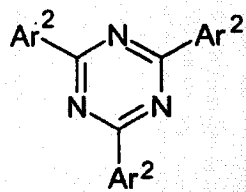


[0053]

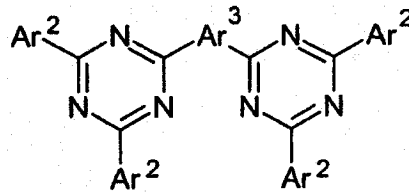
[0054] 此外已经证明对于有机电致发光器件而言特别有利的是包含如下电子传输层,该电子传输层包含用有机碱金属化合物掺杂的三芳基取代的三嗪衍生物,或其中在包含所述三芳基三嗪的电子传输层与所述阴极之间引入包含有机碱金属化合物的另一个层。在此,所述三嗪可以是上述式(1)或(2)的化合物,或者其可以是另一种芳族三嗪化合物。

[0055] 本发明因此进一步涉及包含阳极、阴极、至少一个发光层和至少一个布置在所述发光层与所述阴极之间的电子传输层的有机电致发光器件,其中所述电子传输层包含至少一种式(11)或(12)的化合物:

[0056]



式 (11)



式 (12)

[0057] 其中 R^1 具有上文给出的含义,并且所用的其它符号如下:

[0058] Ar^2 在每次出现时相同或不同地为具有 5 至 60 个芳族环原子的一价芳族或杂芳族环体系,其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^1 取代;

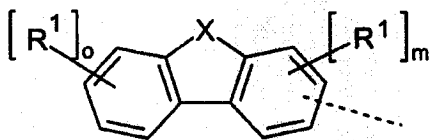
[0059] Ar^3 是具有 5 至 60 个芳族环原子的二价芳族或杂芳族环体系,其可以被一个或多个基团 R^1 取代;

[0060] 其特征在于所述电子传输层被有机碱金属化合物掺杂,或特征在于在包含式 (11) 或 (12) 的化合物的电子传输层与所述阴极之间引入包含有机碱金属化合物的另一个层。

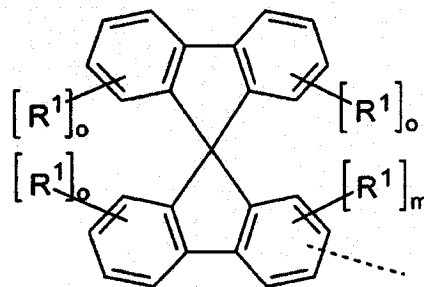
[0061] 式 (11) 和 (12) 的化合物优选具有高于 70°C , 特别优选高于 90°C , 非常特别优选高于 110°C 的玻璃化转变温度 T_g 。

[0062] 在式 (11) 的化合物中,至少一个基团 Ar^2 优选选自下式 (13) 至 (27) 的基团:

[0063]

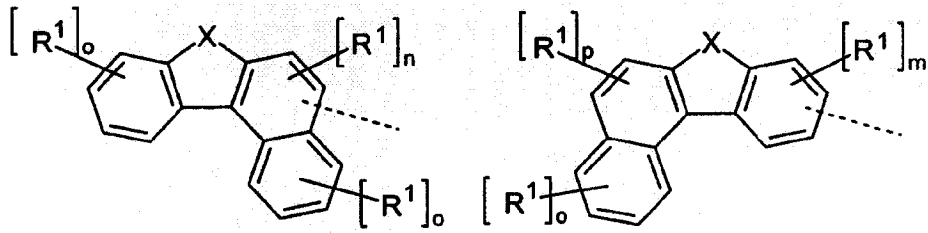


式 (13)



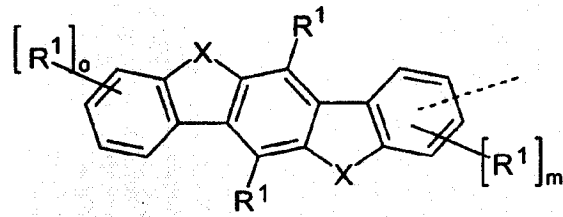
式 (14)

[0064]

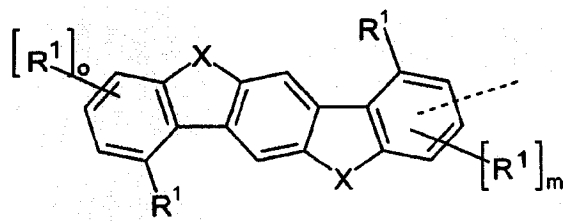


式 (15)

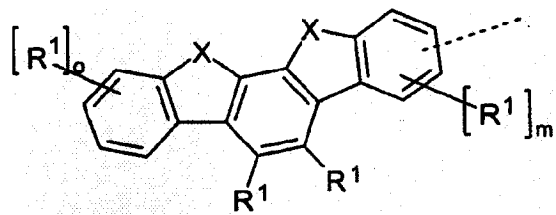
式 (16)



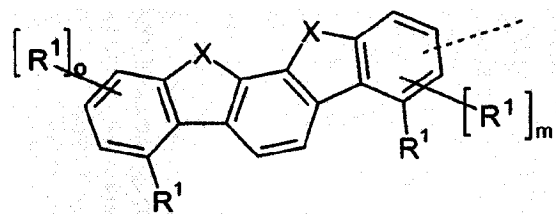
式 (17)



式 (18)

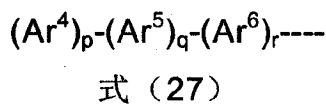
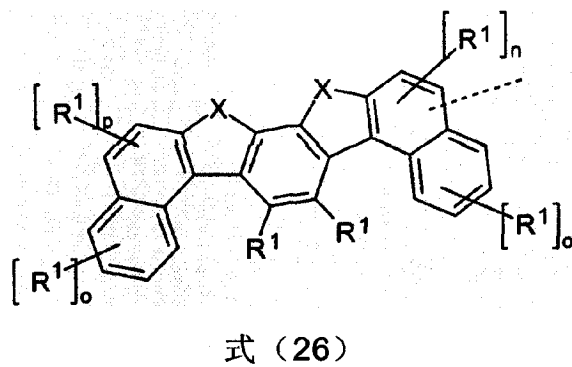
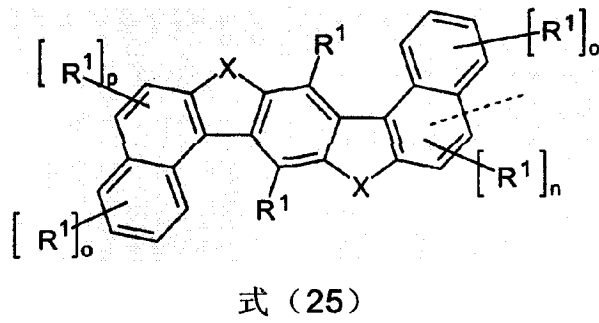
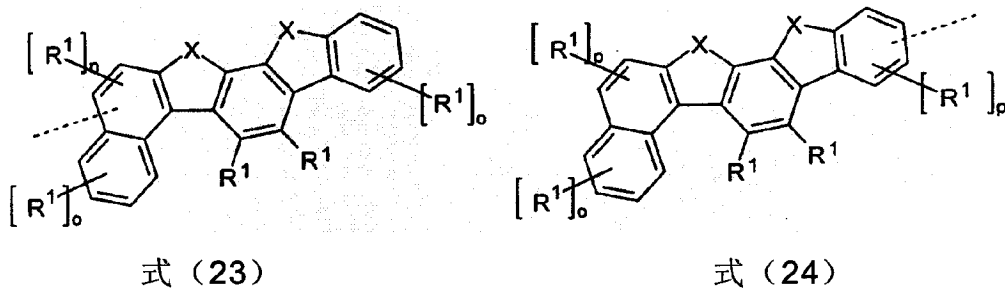
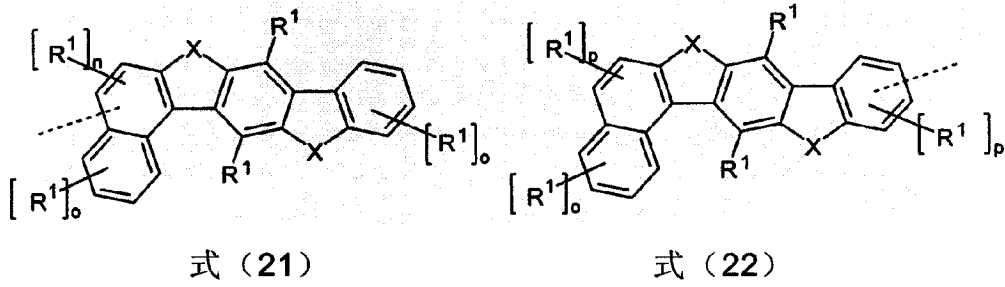


式 (19)



式 (20)

[0065]



[0066] 其中 R¹ 具有如上所述的相同含义, 虚线键代表到三嗪单元上的连接, 并且此外:
 [0067] X 在每次出现时相同或不同地为选自 B(R¹)、C(R¹)₂、Si(R¹)₂、C=O、C=NR¹、C=

$C(R^1)_2$ 、O、S、 $S=O$ 、 SO_2 、 $N(R^1)$ 、 $P(R^1)$ 和 $P(=O)R^1$ 的二价桥连部分；

[0068] m 在每次出现时相同或不同地为 0、1、2 或 3；

[0069] o 在每次出现时相同或不同地为 0、1、2、3 或 4；

[0070] Ar^4 、 Ar^6 在每次出现时相同或不同地为具有 5 至 18 个芳族环原子的芳基或杂芳基基团，其可以被一个或多个基团 R^1 取代；

[0071] Ar^5 是具有 10 至 18 个芳族环原子的稠合的芳基或杂芳基基团，其可以被一个或多个基团 R^1 取代；

[0072] p、r 在每次出现时相同或不同地为 0、1 或 2，优选为 0 或 1；

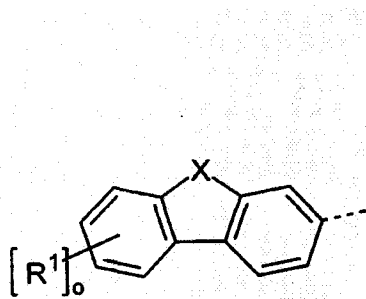
[0073] q 为 1 或 2，优选为 1。

[0074] 在本发明的优选实施方案中，式 (27) 中的 Ar^5 是具有 10 至 18 个芳族 C 原子的稠合的芳基基团，其可以被一个或多个基团 R^1 取代。 Ar^5 特别优选选自萘、蒽、菲、芘、苯并蒽和蒹，它们每个可以被一个或多个基团 R^1 取代。非常特别优选蒽和苯并蒽。

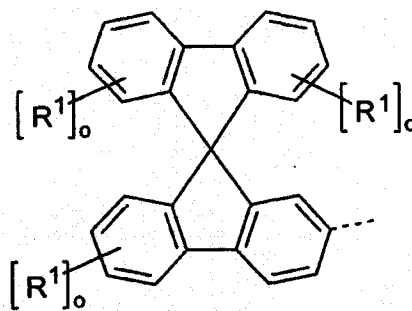
[0075] 在本发明进一步优选的实施方案中，式 (27) 中的基团 Ar^4 和 Ar^6 在每次出现时相同或不同地为具有 6 至 14 个芳族环原子的芳基或杂芳基基团，其在每种情况下可以被一个或多个基团 R^1 取代。 Ar^4 和 Ar^6 特别优选地在每次出现时相同或不同地选自苯、吡啶、吡嗪、哒嗪、嘧啶、三嗪、萘、喹啉、异喹啉、蒽、菲、菲咯啉、芘、苯并蒽和蒹，它们每个可以被一个或多个基团 R^1 取代。 Ar^4 和 Ar^6 非常特别优选地选自苯和萘。

[0076] 特别优选的基团 Ar^2 选自下式 (13a) 至 (26a) 的基团：

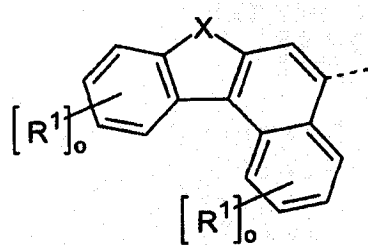
[0077]



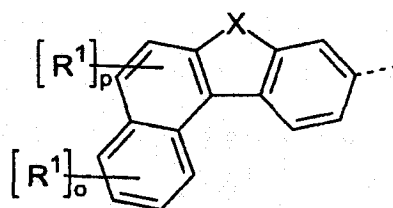
式 (13a)



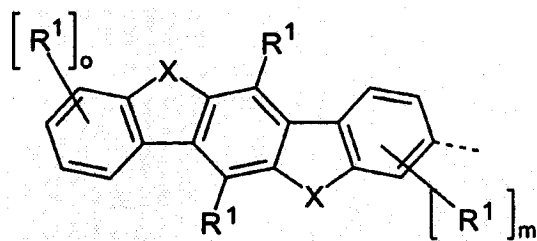
式 (14a)



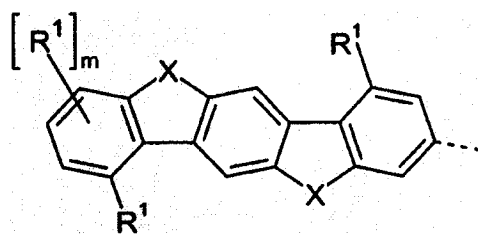
式 (15a)



式 (16a)

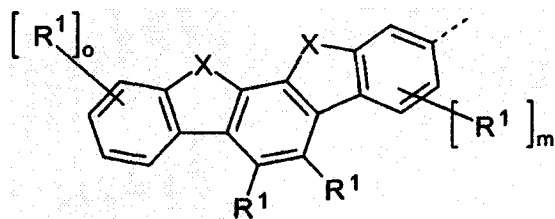


式 (17a)

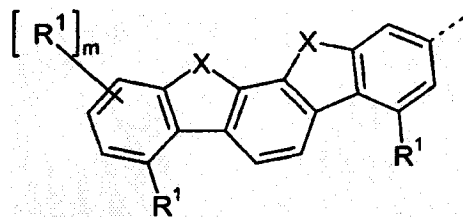


式 (18a)

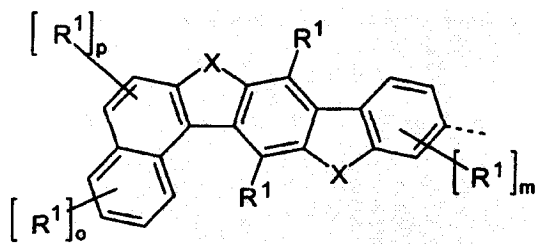
[0078]



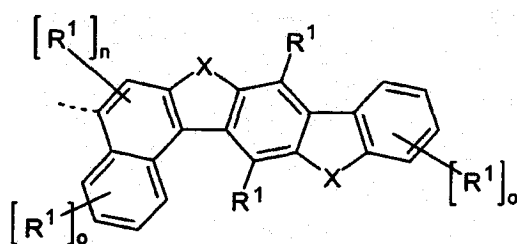
式 (19a)



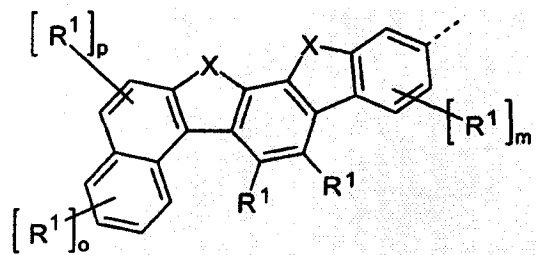
式 (20a)



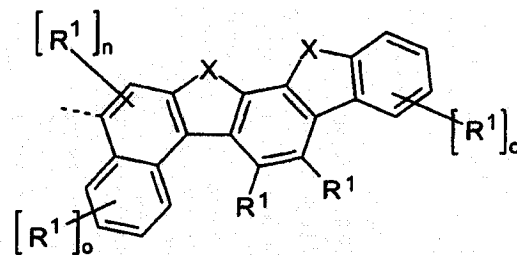
式 (21a)



式 (22a)

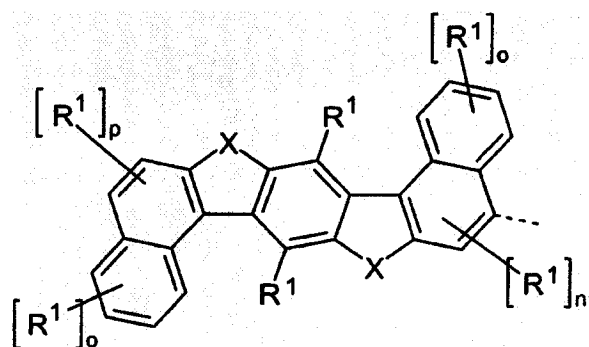


式 (23a)

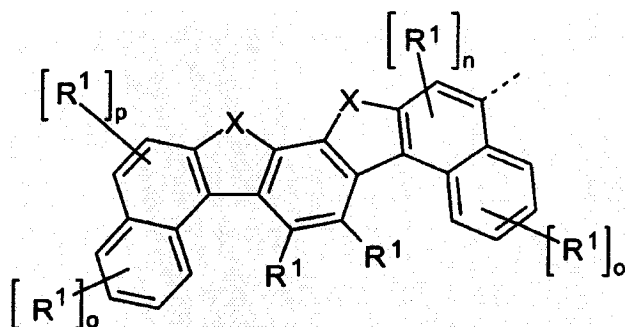


式 (24a)

[0079]



式 (25a)

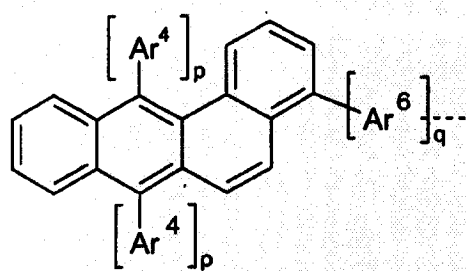


式 (26a)

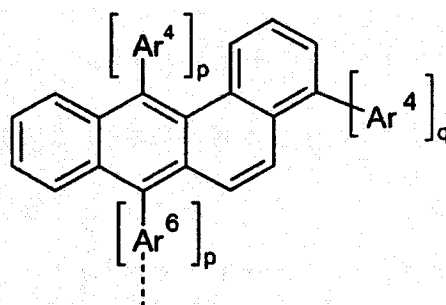
[0080] 其中所用的符号和标记具有如上所述的相同含义。X 在此优选相同或不同地选自 $C(R^1)_2$ 、 $N(R^1)$ 、O 和 S, 特别优选为 $C(R^1)_2$ 。

[0081] 式 (27) 的特别优选的实施方式进一步是下列式 (27a) 至 (27d) 的基团：

[0082]

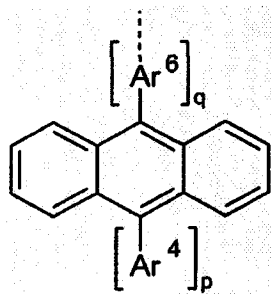


式 (27a)

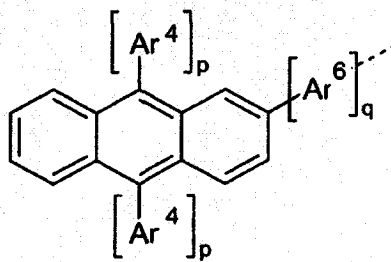


式 (27b)

[0083]



式 (27c)



式 (27d)

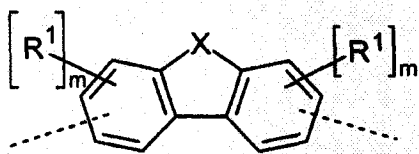
[0084] 其中这些基团还可以被一个或多个基团 R^1 取代, 并且其中所用的符号和标记具有上文给出的相同含义, 并且虚线键表示到三嗪上的键合; 在此式 (27a) 至 (27d) 的基团可以被一个或多个基团 R^1 取代, 并且在式 (27a) 至 (27d) 中的标记 p 代表 0 或 1。

[0085] 还优选其中两个或三个基团 Ar^2 代表上文给出的式 (13) 至 (27) 的基团的式 (11) 的化合物。

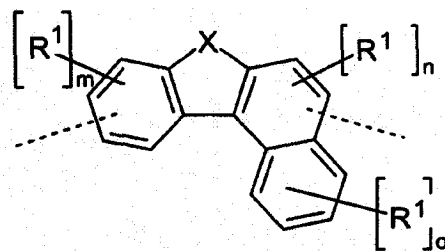
[0086] 进一步优选上文给出的式 (11) 的化合物, 其中基团 Ar^2 代表上文给出的式 (13) 至 (27) 的基团, 并且其它基团 Ar^2 中的一个或两个代表苯基、1- 或 2- 萘基、邻-、间- 或对- 联苯基, 其可以被一个或多个基团 R^1 取代, 但优选是未取代的。

[0087] 式 (12) 的化合物中优选的基团 Ar^3 选自下式 (28) 至 (39) 的基团:

[0088]

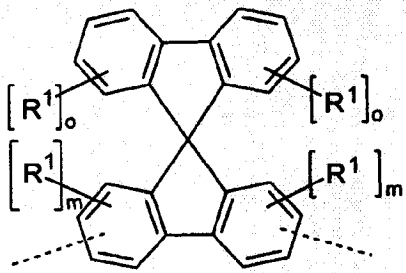


式 (28)

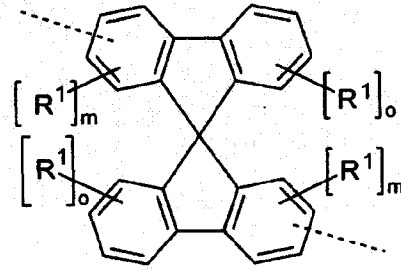


式 (29)

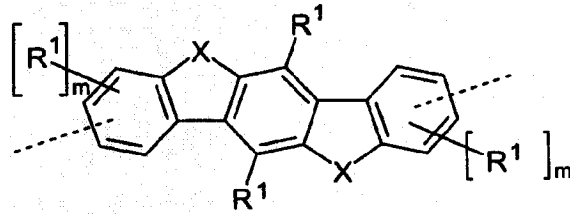
[0089]



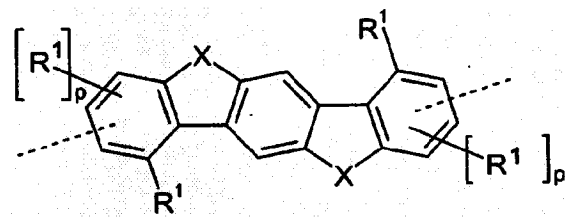
式 (30)



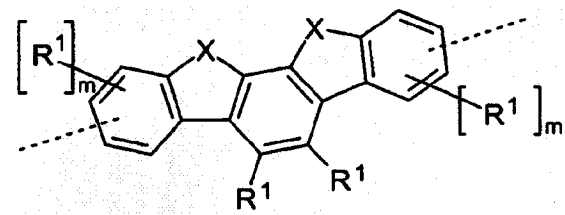
式 (31)



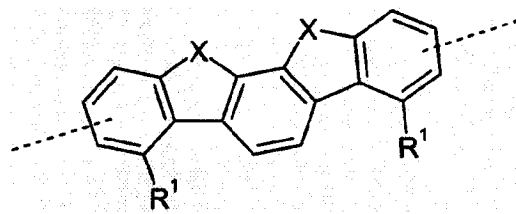
式 (32)



式 (33)

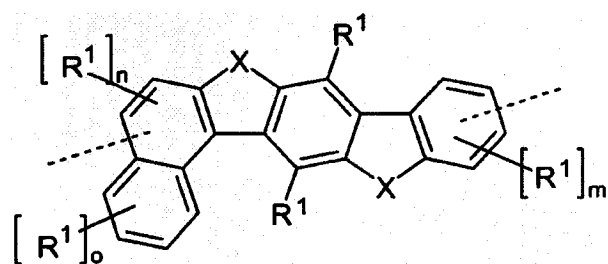


式 (34)

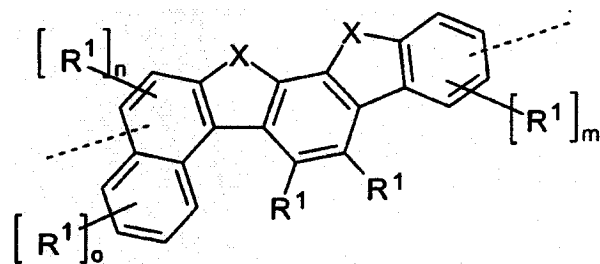


式 (35)

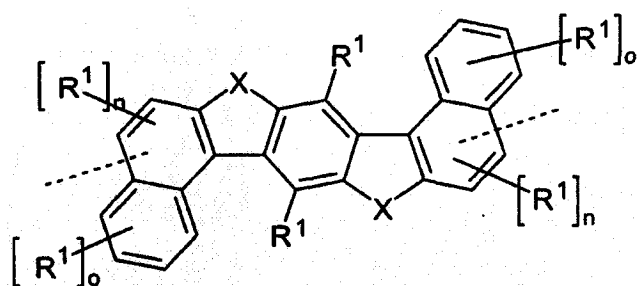
[0090]



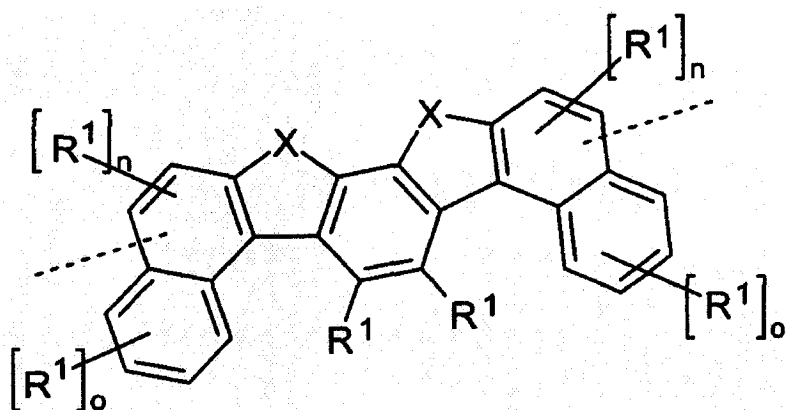
式 (36)



式 (37)



式 (38)

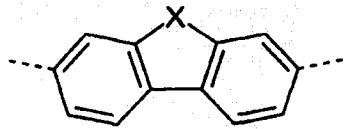


式 (39)

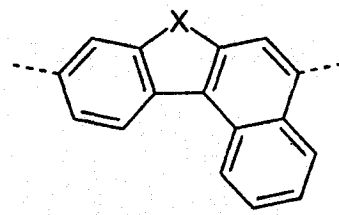
[0091] 其中所用的符号和标记具有如上所述的相同含义,并且虚线键代表到两个三嗪单元上的连接。

[0092] 特别优选的基团 Ar^3 选自下式 (28a) 至 (39a) 的基团:

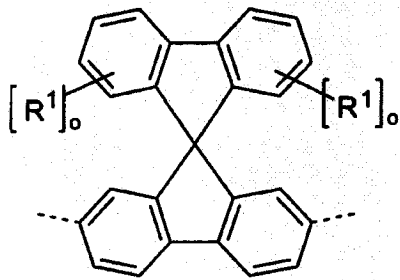
[0093]



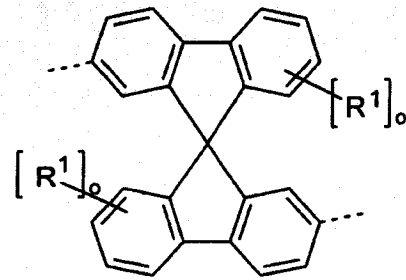
式 (28a)



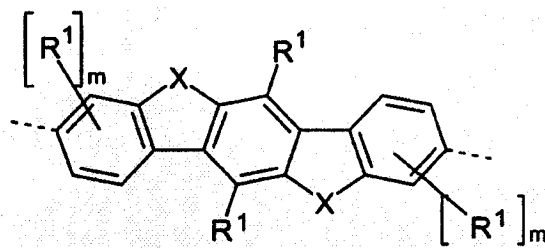
式 (29a)



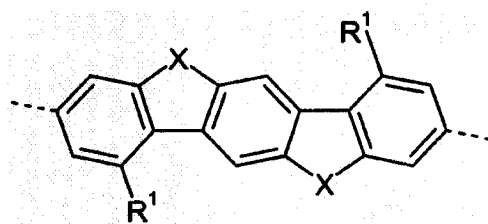
式 (30a)



式 (31a)

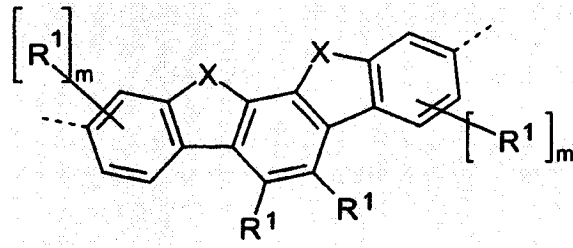


式 (32a)

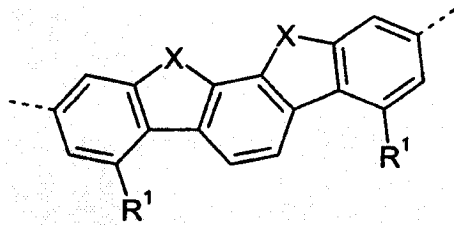


式 (33a)

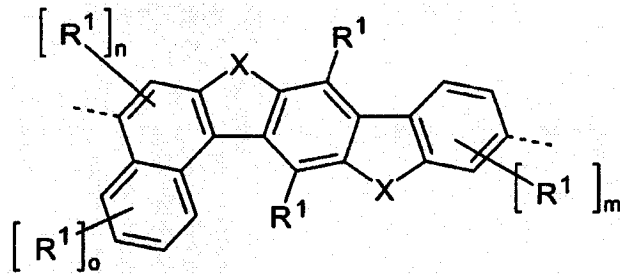
[0094]



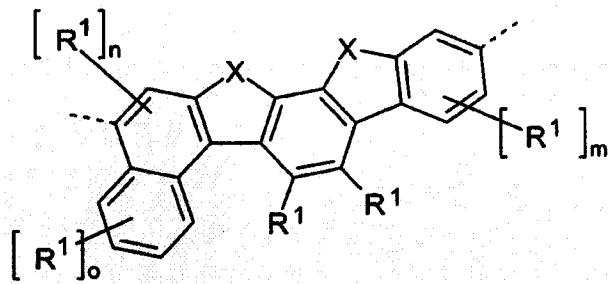
式 (34a)



式 (35a)

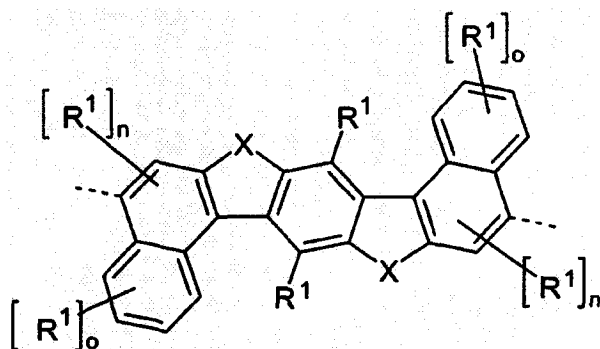


式 (36a)

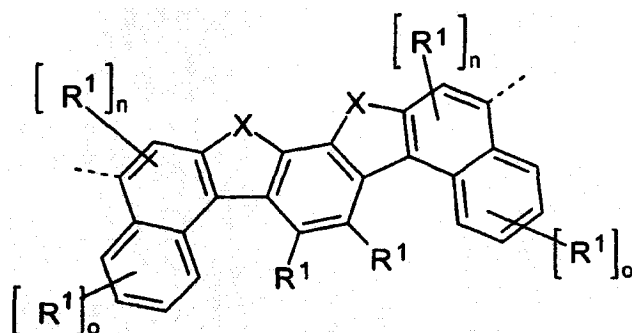


式 (37a)

[0095]



式 (38a)

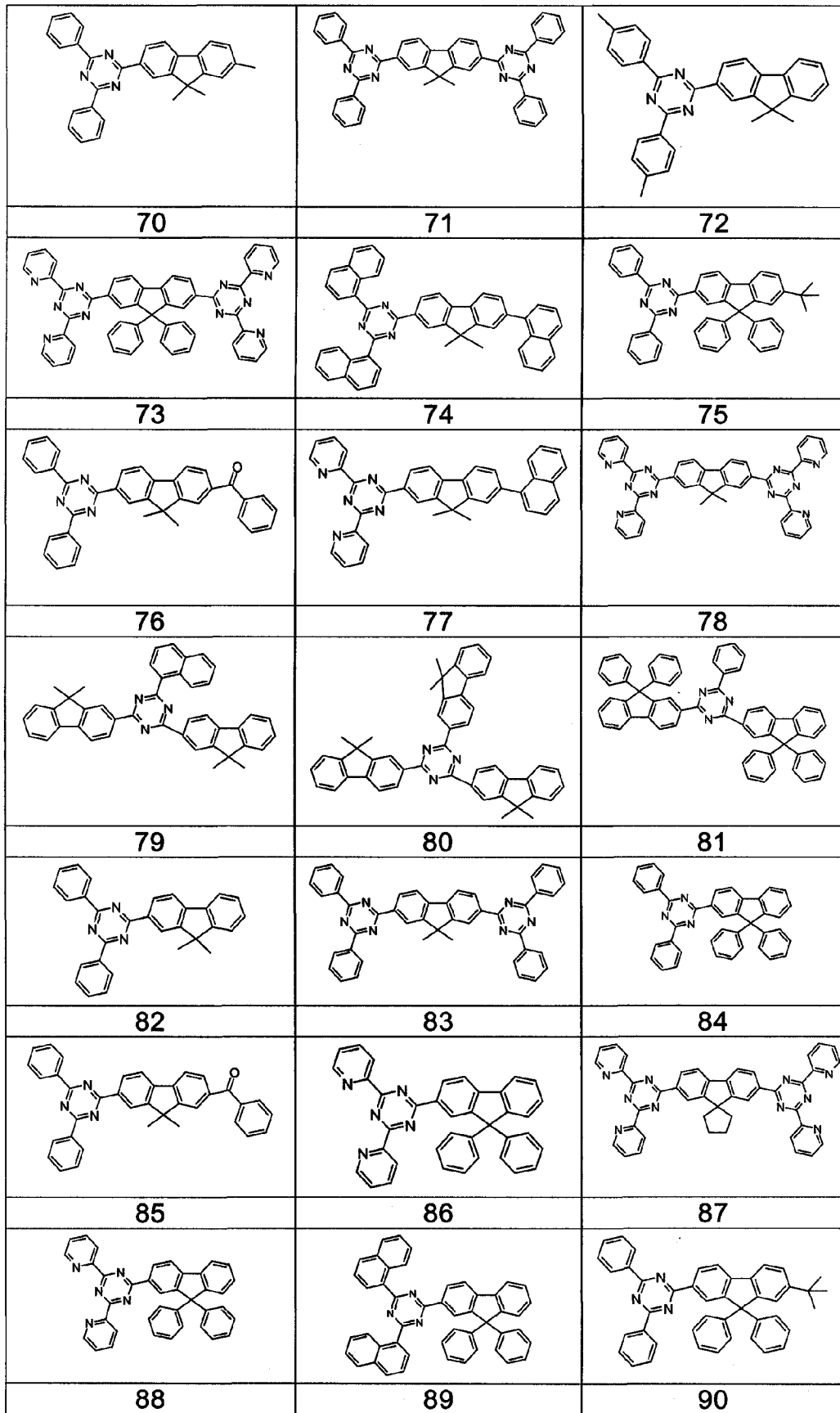


式 (39a)

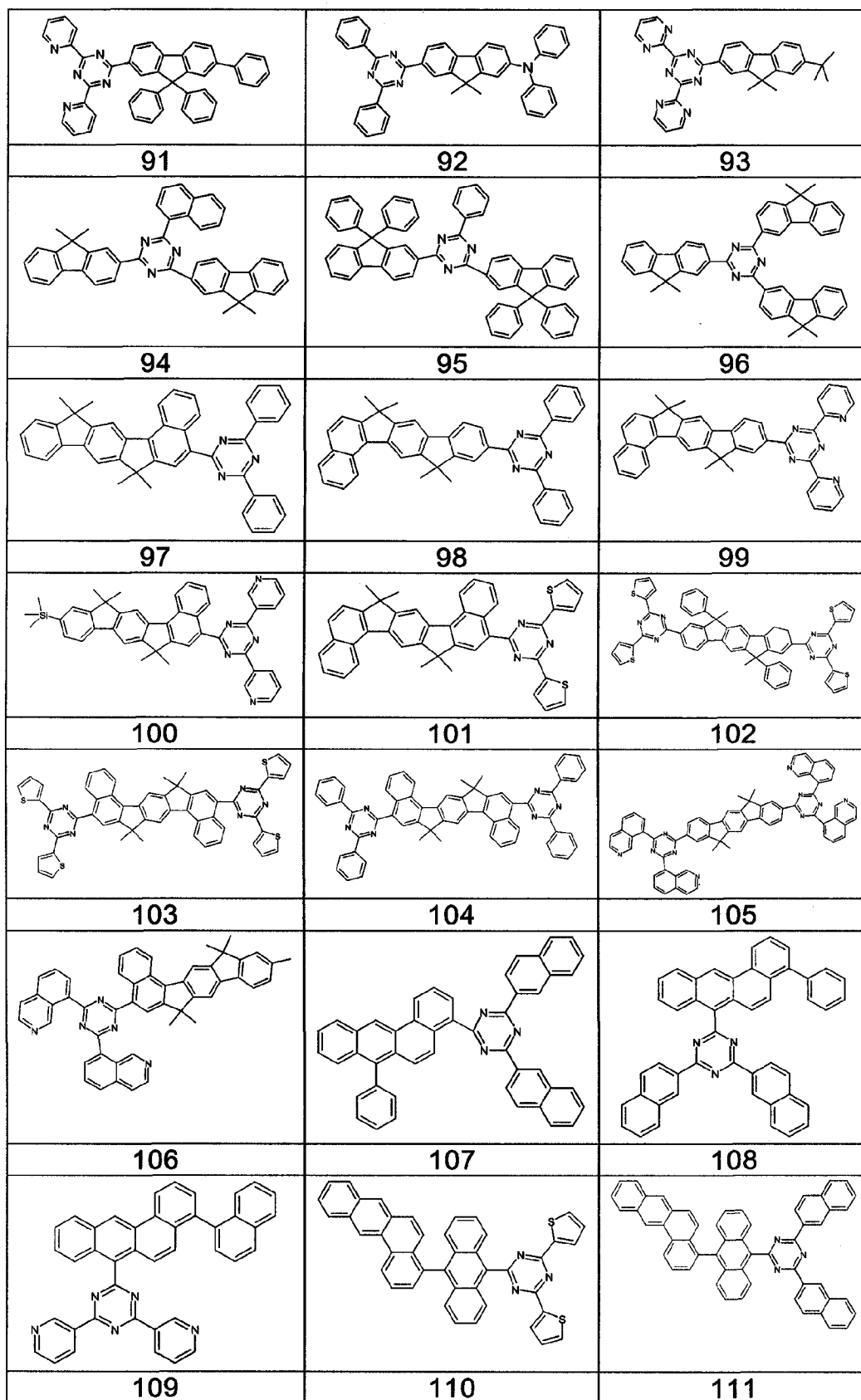
[0096] 其中所用的符号和标记具有如上所述的相同含义。X 在此优选相同或不同地选自 $C(R^1)_2$ 、 $N(R^1)$ 、O 和 S, 特别优选为 $C(R^1)_2$ 。

[0097] 进一步优选上文给出的式 (12) 的化合物, 其中基团 Ar^3 选自上文给出的式 (28) 至 (39), 和 Ar^2 在每次出现时相同或不同地选自上文给出的式 (13) 至 (27) 或苯基、1- 或 2- 萘基、邻-、间- 或对- 联苯基, 其可以被一个或多个基团 R^1 取代, 但是优选是未取代的。

[0098] 除上述结构 1 至 69 之外, 式 (11) 和 (12) 的优选化合物的实例是下列结构 70 至 178:

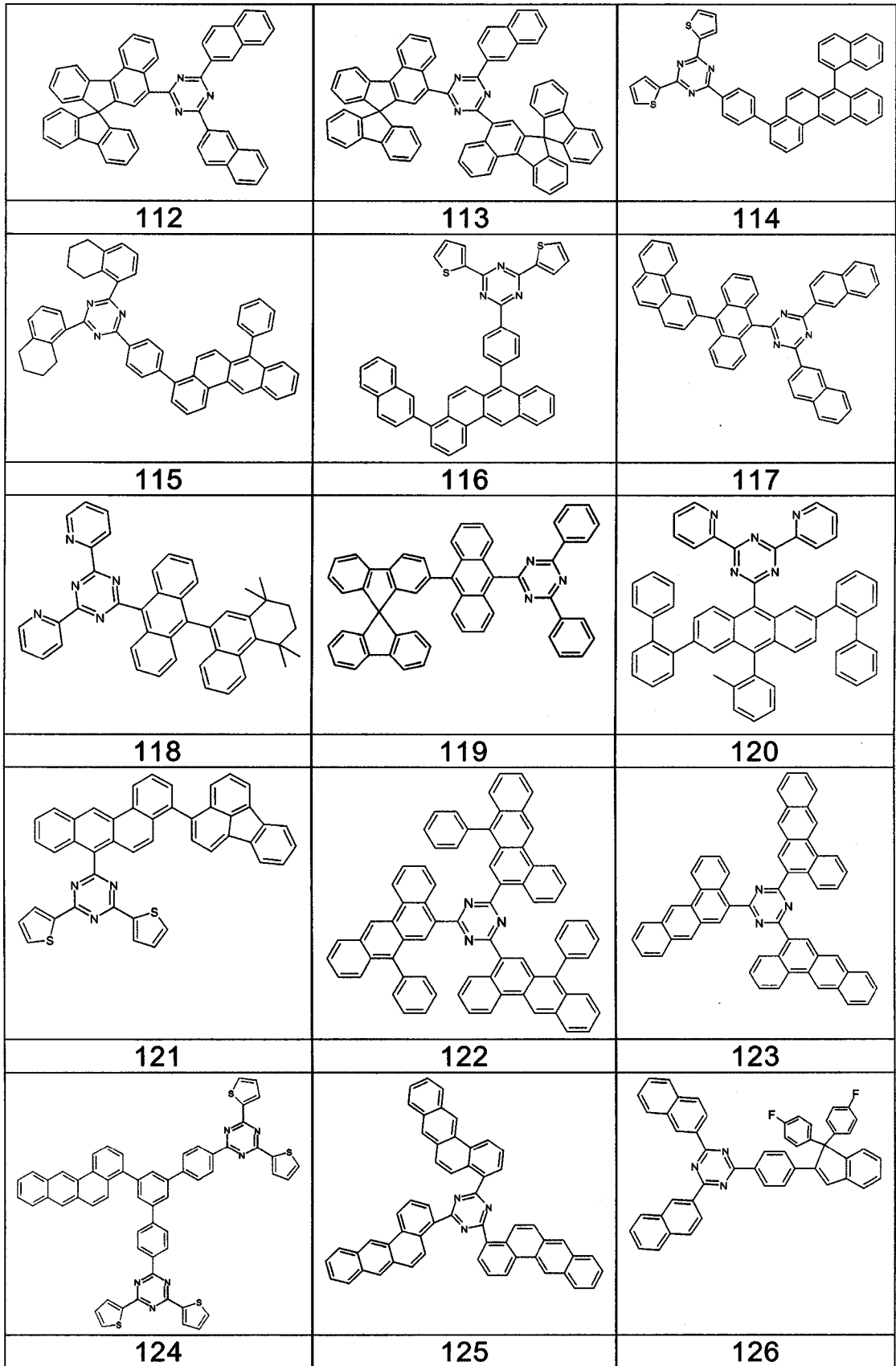


[0099]

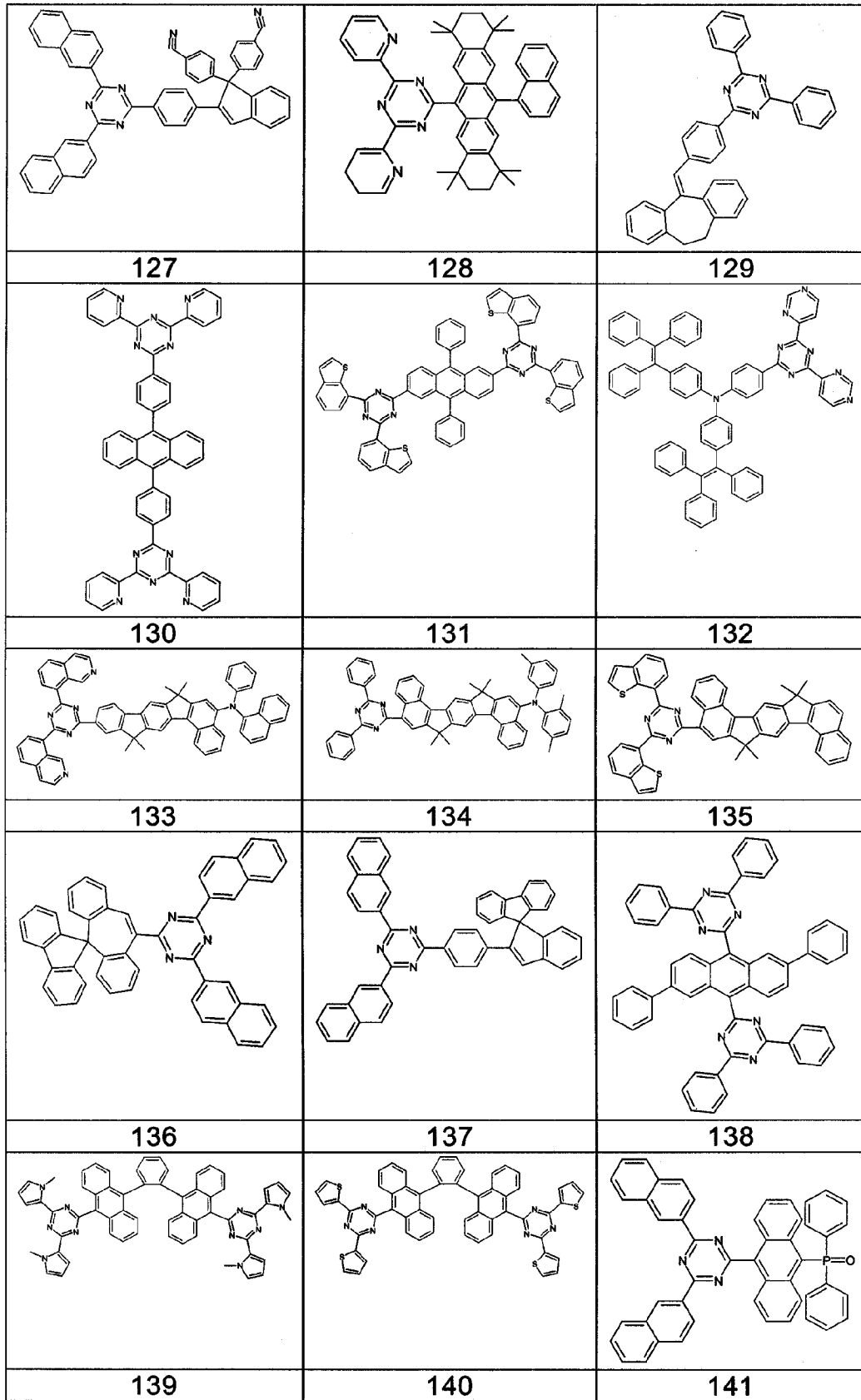


[0100]

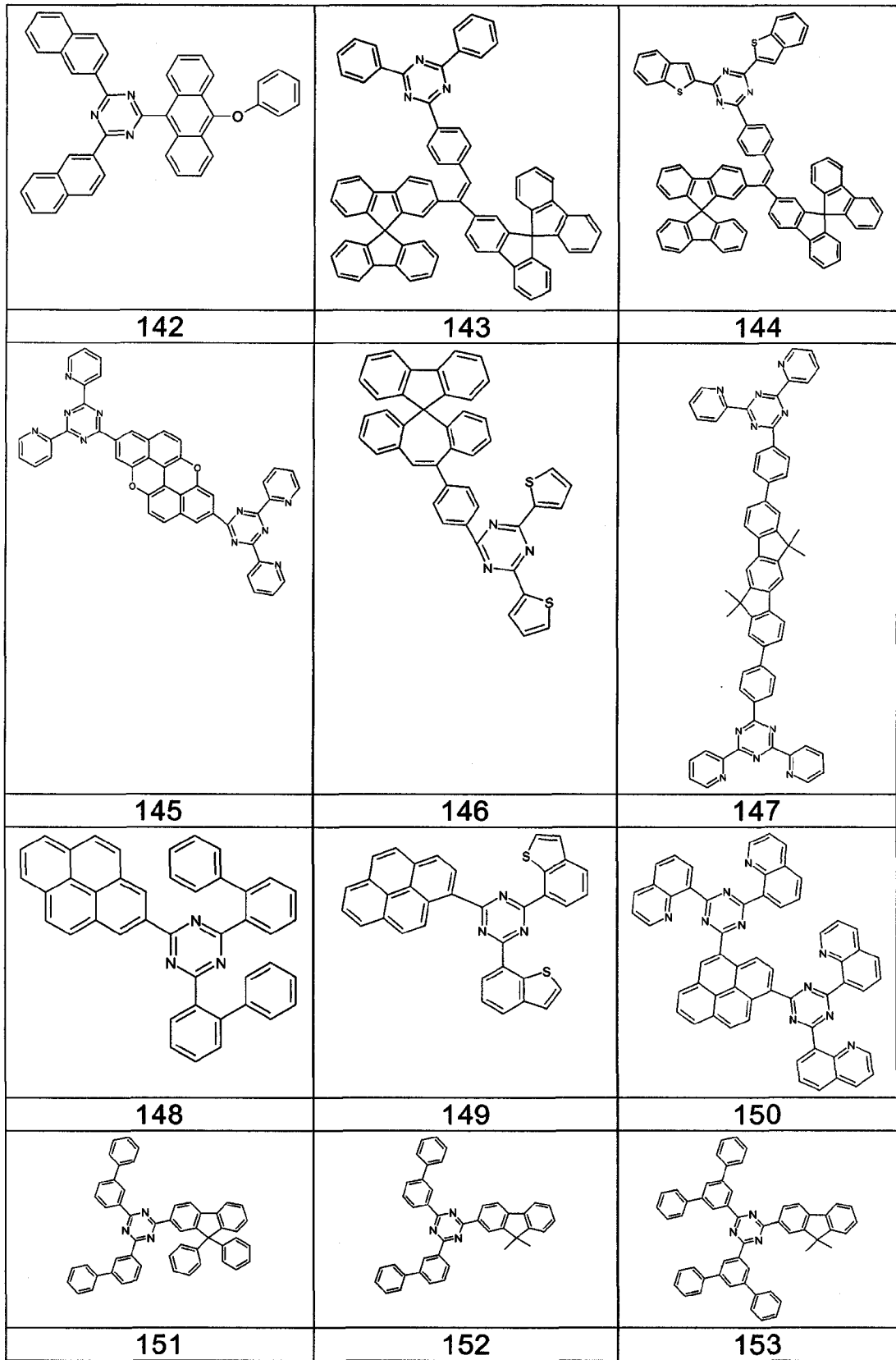
[0101]

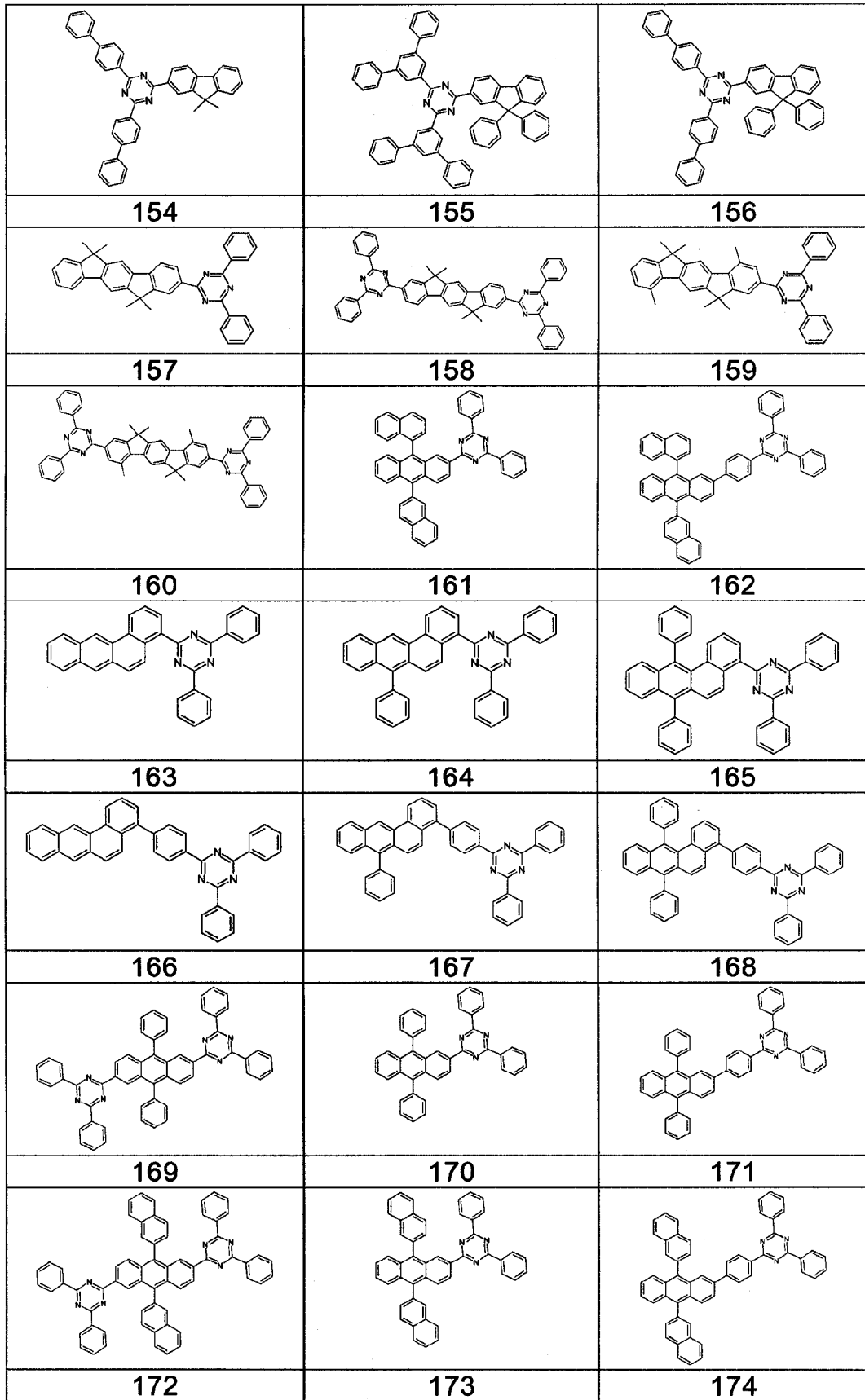


[0102]

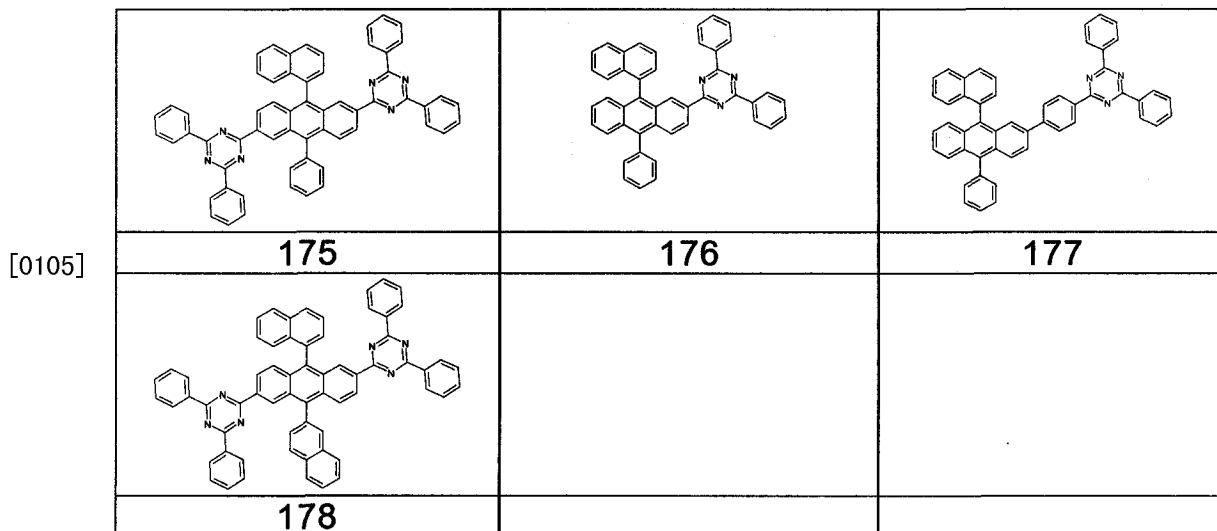


[0103]





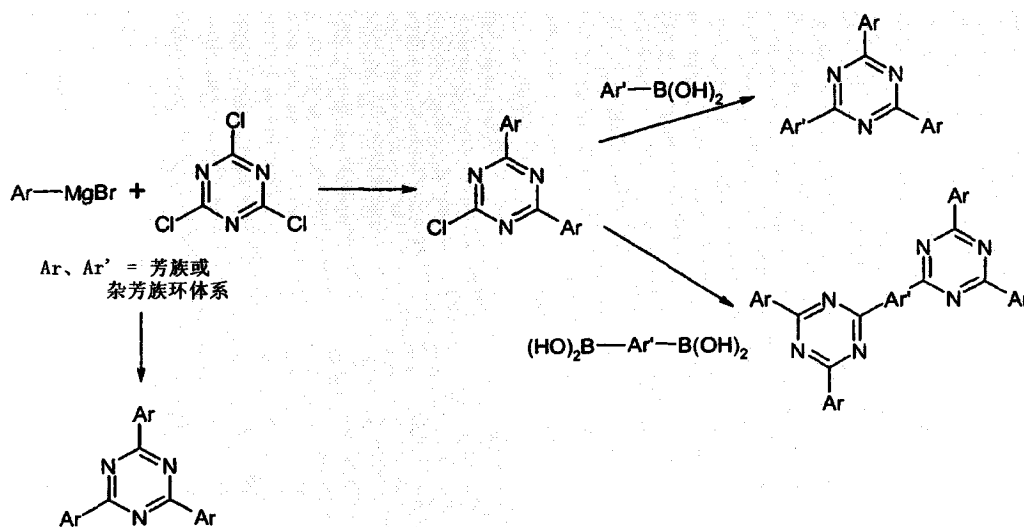
[0104]



[0106] 例如可以根据 US 6, 229, 012、US 6, 225, 467、WO 05/053055 和未公开申请 DE 102008036982. 9 中所述方法合成上述三嗪化合物。通常, 亲核芳族取代反应和金属催化的偶合反应, 特别是 Suzuki 偶合, 适于合成所述化合物, 如下列图式 1 以三嗪为例所示的那样。因此, 例如, 芳族格氏化合物可以与 1, 3, 5- 三氯三嗪在亲核芳族取代反应中反应, 取决于化学计量比例, 给出单芳基、二芳基或三芳基三嗪。此外, 例如, 在每种情况下被硼酸或硼酸衍生物取代的芳族化合物可以利用钯催化偶合到所述三嗪上, 其对于式 (1) 和 (11) 的化合物而言被一个反应性离去基团取代, 和对式 (2) 和 (12) 的化合物而言被两个反应性离去基团取代。合适的反应性离去基团是例如卤素, 特别是氯、溴和碘, 三氟甲磺酸根或甲苯磺酸根。进一步合适的合成方法是芳族腈的三聚反应。这些合成方法通常对有机合成领域的技术人员是已知的, 并且本领域技术人员可以将该合成方法应用于式 (11) 和 (12) 的三嗪化合物而无需创造性步骤。

[0107] 图示 1 :

[0108]



[0109] 根据本发明, 在有机电致发光器件的电子传输层中, 将上述三嗪衍生物与有机碱金属化合物组合使用。在此“与有机碱金属化合物组合”是指所述三嗪衍生物与所述碱金属

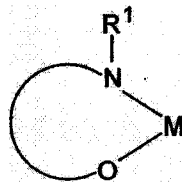
化合物以混合物形式在一层中或分别在两个接连的层中。在本发明的优选的实施方案中，所述三嗪衍生物和所述有机碱金属化合物以混合物形式在一层中。

[0110] 为了本发明的目的，有机碱金属化合物意指含有至少一种碱金属，即锂、钠、钾、铷或铯并进一步含有至少一种有机配体的化合物。

[0111] 合适的有机碱金属化合物是例如 WO 07/050301、WO 07/050334 和 EP 1144543 中公开的化合物。这些文献通过引用的方式并入本申请中。

[0112] 优选的有机碱金属化合物是下式 (40) 的化合物：

[0113]



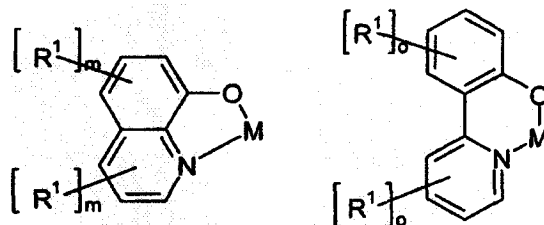
式 (40)

[0114] 其中 R^1 具有如上所述的相同含义，曲线代表与 M 构成 5- 或 6- 元环所必需的两个或三个原子和键，其中这些原子还可以被一个或多个基团 R^1 取代，并且 M 代表选自锂、钠、钾、铷和铯的碱金属。

[0115] 在此对于式 (40) 的络合物，可以是如上所述的单体形式，或者对于其，可以是聚合体的形式，例如包含两个碱金属离子和两个配体、四个碱金属离子和四个配体、六个碱金属离子和六个配体或其它聚合体。

[0116] 优选的式 (40) 的化合物是下式 (41) 和 (42) 的化合物：

[0117]



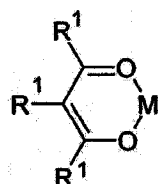
式 (41)

式 (42)

[0118] 其中所用的符号和标记具有上文给出的含义。

[0119] 进一步优选的有机碱金属化合物是下式 (43) 的化合物：

[0120]



式 (43)

[0121] 其中所用的符号和标记具有如上所述的相同含义。

[0122] 所述碱金属优选选自锂、钠和钾，特别优选锂和钠，非常特别优选锂。

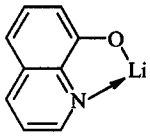
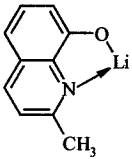
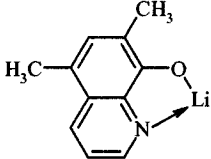
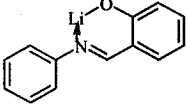
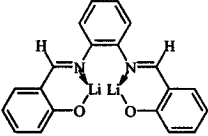
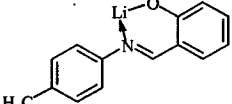
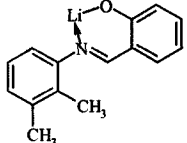
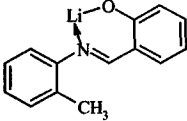
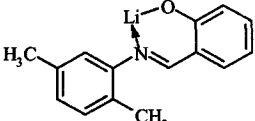
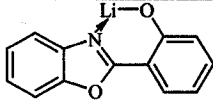
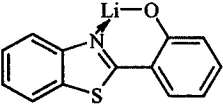
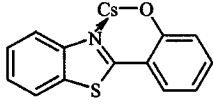
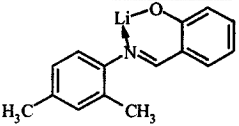
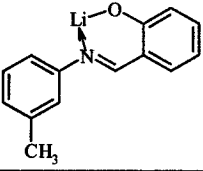
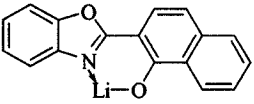
[0123] 特别优选特别是其中 $M = \text{锂}$ 的式 (41) 的化合物。此外，标记 m 非常特别优选地等

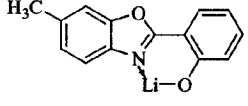
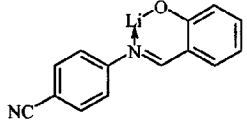
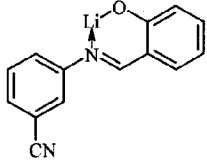
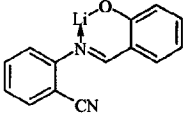
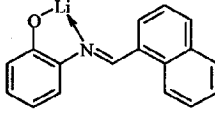
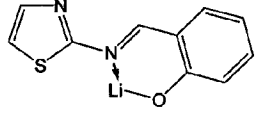
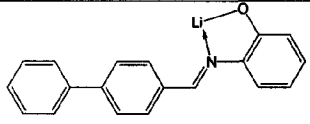
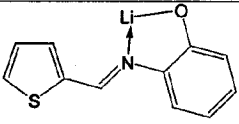
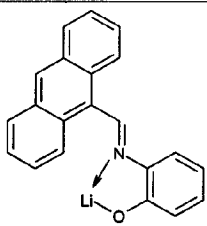
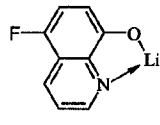
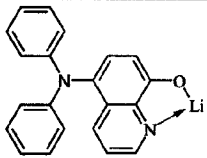
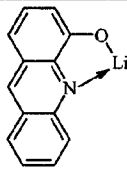
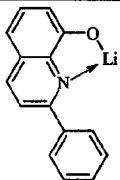
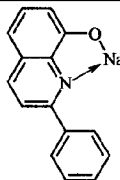
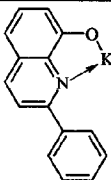
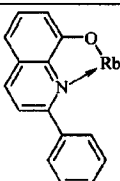
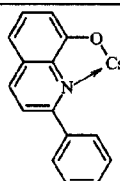
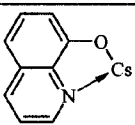
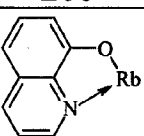
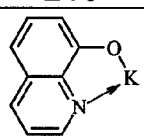
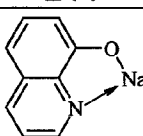
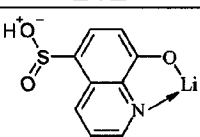
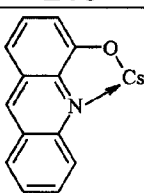
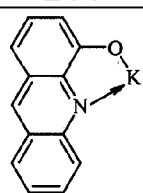
于 0。未取代的喹啉锂因此是非常特别优选的。

[0124] 所述机电致发光器件非常特别优选地包含三嗪化合物和式 (41) 的有机碱金属化合物的混合物,所述三嗪化合物选自上文给出的式 (7) 至 (10) 的化合物、特别是其中 $\alpha = 0$ 且 R^2 等于苯基、1- 或 2- 萘基、邻-、间- 或对- 联苯基或 2- 螺二苄基的化合物,和所述式 (41) 的有机碱金属化合物优选其中 $M = \text{锂}$,特别是未取代的喹啉锂。

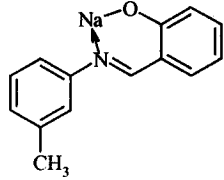
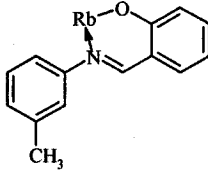
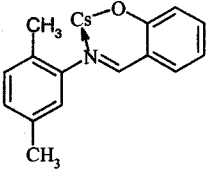
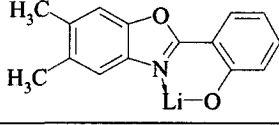
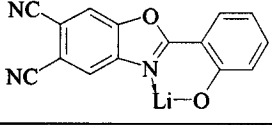
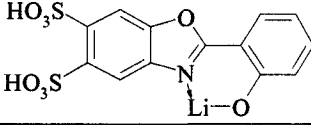
[0125] 合适的有机碱金属化合物的实例是下表中显示的结构 179 至 223。

[0126]

		
179	180	181
		
182	183	184
		
185	186	187
		
188	189	190
		
191	192	193

		
194	195	196
		
197	198	199
		
200	201	202
		
203	204	205
		
206	207	208
		
209	210	211
		
212	213	214
		
215	216	217

[0127]

		
[0128] 218	219	220
		
221	222	223

[0129] 如果所述三嗪化合物和所述有机碱金属化合物为混合物形式,则所述式(11)或(12)的三嗪化合物和所述有机碱金属化合物的比例优选为20:80至80:20,特别优选30:70至70:30,非常特别优选30:70至50:50,特别是30:70至45:55。所述有机碱金属化合物因此特别优选以比所述式(11)或(12)的三嗪化合物更高的比例存在。

[0130] 如果所述三嗪化合物和所述有机碱金属化合物为混合物形式,则该电子传输层的层厚度优选为3至150nm,特别优选为5至100nm,非常特别优选为10至60nm,特别是15至40nm。

[0131] 如果所述三嗪化合物和所述有机碱金属化合物存在于两个接连的层中,则包含所述式(11)或(12)的三嗪化合物的层的层厚度优选为3至150nm,特别优选为5至100nm,非常特别优选为10至60nm,特别是15至40nm。包含所述有机碱金属化合物并且布置在所述三嗪层与所述阴极之间的层的层厚度优选为0.5至20nm,特别优选为1至10nm,非常特别优选为1至5nm,特别是1.5至3nm。

[0132] 此处所述发光层可以是荧光或磷光层。通常,所有已知的发光材料和层适于与本发明的电子传输层组合,并且本领域技术人员能够将任何所需发光层与本发明的电子传输层组合而无需创造性步骤。

[0133] 除了所述阴极、阳极、一个或多个发光层和本发明的电子传输层外,所述有机电致发光器件还可以包含其它的层。这些其它的层在每种情况下例如选自一个或多个空穴注入层、空穴运输层、空穴阻挡层、电子注入层、电子阻挡层、激子阻挡层、电荷生成层(IDMC 2003,Taiwan;Session 21 OLED(5),T. Matsumoto,T. Nakada,J. Endo,K. Mori,N. Kawamura,A. Yokoi,J. Kido, Mu/tiphoton Organic EL Device Having Charge Generation Layer)和/或有机或无机的p/n结。此外,可以存在控制在所述器件中的电荷平衡的夹层。此外,所述层,特别是电荷运输层,还可以是掺杂的。掺杂所述层对于改进的电荷传输来说可能是有利的。然而,应当指出,这些层中的每个并非必须存在,并且所述层的选择总是取决于所用的化合物。

[0134] 在本发明进一步优选的实施方案中,所述有机电致发光器件包含多个发光层。这些发光层特别优选在380nm至750nm之间总计具有多个发光最大值,产生总体上白色的发光,即,在所述发光层中使用能够发荧光或发磷光并且发射蓝色和黄色、橙色或红色光的多种发光化合物。特别优选三层体系,即具有三个发光层的体系,其中所述三个层表现出蓝色、绿色和橙色或红色发光(对于该基础结构,参见例如W0 05/011013)。使用超过三个发

光层也是优选的。具有宽谱带发光带并因此表现出白色发光的发光体同样适用于白色发光。

[0135] 本发明的电子传输层可以与任何所需阴极材料一起使用,如现有技术中所用的那样。特别合适的阴极材料的例子通常是具有低逸出功的金属,接下来是铝层或银层。其例子是铯、钡、钙、镱和钐,在每种情况下接下来是铝或银的层。此外镁和银的合金也是合适的。此外纯铝也是合适的。

[0136] 此外,可以在本发明的电子传输层与所述阴极之间引入电子注入层。合适的电子注入层材料是例如 LiF、喹啉锂、CsF、Cs₂CO₃、Li₂O、LiBO₂、K₂SiO₃、Cs₂O 或 Al₂O₃。

[0137] 此外优选如下有机电致发光器件,其特征在于通过升华法施加一个或多个层,其中所述材料通过在通常低于 10⁻⁵ 毫巴、优选低于 10⁻⁶ 毫巴的初始压力下在真空升华装置中的蒸汽沉积而施加。然而,应该指出,所述压力还可以甚至更低,例如低于 10⁻⁷ 毫巴。

[0138] 同样优选如下有机电致发光器件,其特征在于通过 OVPD(有机气相沉积)法或借助于载气升华施加一个或多个层,其中所述材料在 10⁻⁵ 毫巴至 1 巴的压力下施加。这种方法的具体例子是 OVJP(有机蒸汽喷印)法,其中所述材料通过喷嘴直接施加并因此被结构化(例如 M. S. Arnold 等人, Appl. Phys. Lett. 2008, 92, 053301)。

[0139] 此外优选如下有机电致发光器件,其特征在于例如通过旋涂,或通过任何所需印刷法,例如丝网印刷、柔性版印刷或胶版印刷,但特别优选 LITI(光引发热成像、热转印印刷)或喷墨印刷,从溶液制造一个或多个层。为此目的,可溶性化合物是必须的。可以通过所述化合物的合适取代实现高溶解度。在此不仅可以施加单个材料的溶液,还可以施加包含多种化合物,例如基质材料和掺杂剂的溶液。

[0140] 还可以通过从溶液施加一个或多个层并通过气相沉积施加一个或多个其它层而作为混合系统制造所述有机电致发光器件。因此,例如,可以从溶液施加发光层,并可以通过真空气相沉积在顶部施加任选与有机碱金属化合物组合的包含式 (1)、(2)、(11) 或 (12) 的化合物的电子传输层。

[0141] 这些方法通常是本领域技术人员已知的,且本领域技术人员可以毫无问题地将其应用于包含式 (1)、(2)、(11) 或 (12) 的化合物的有机电致发光器件或上述优选实施方案。

[0142] 本发明进一步涉及包含至少一种式 (11) 或 (12) 的化合物和至少一种有机碱金属化合物的混合物。在此所述式 (11) 或 (12) 的化合物优选选自上述优选实施方案。在此所述有机碱金属化合物优选选自上述式 (40) 至 (43) 的化合物。

[0143] 本发明还进一步涉及与有机碱金属化合物组合,式 (11) 或式 (12) 的化合物作为有机电致发光器件中的电子传输层中的电子传输材料的用途。在此式 (11) 和 (12) 的化合物优选选自上述优选实施方案。在此所述有机碱金属化合物优选选自上文给出的式 (40) 至 (43) 的化合物。

[0144] 其中 Ar² 和 Ar³ 分别代表式 (15) 至 (27) 和 (32) 至 (39) 的基团的上文给出的式 (11) 和 (12) 的化合物是新颖的,并因此同样是本发明的主题。本发明此外还涉及特别是在电子传输层中包含一种或多种上文给出的式 (11) 和 (12) 的化合物的有机电致发光器件,在所述式 (11) 和 (12) 的化合物中 Ar² 和 Ar³ 分别代表式 (15) 至 (27) 和 (32) 至 (39) 的基团。在此所述电子传输层可以是掺杂的或未掺杂的。所述层优选是掺杂的,特别是被有机碱金属化合物掺杂的。这些材料的优选实施方案在此是上述的实施方案。

[0145] 本发明的有机电致发光器件具有优于现有技术的下列令人惊奇的优点：

[0146] 1. 本发明的有机电致发光器件具有非常高的效率。该改进的效率可能是由于从电子传输层向发光层中的改进的电子注入。

[0147] 2. 本发明的有机电致发光器件同时具有相当的寿命。

[0148] 3. 本发明的有机电致发光器件同时具有降低的工作电压。该降低的工作电压可能是由于从电子传输层向发光层中的改进的电子注入。

具体实施方式

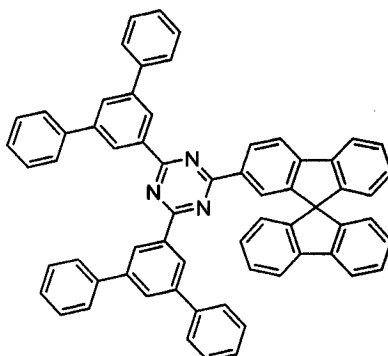
[0149] 通过下列实施例更为详细地描述了本发明，而不希望将本发明限制于此。本领域技术人员将能够制备本发明的其它化合物并将它们用于有机电子器件而无需创造性步骤。

[0150] 实施例：

[0151] 除非另行说明，在保护性气体气氛下在干燥溶剂中进行下列合成。原材料可购自ALDRICH(三邻甲苯基膦、乙酸钪(II))。可以根据未公开的申请DE 102008036982.9制备螺-9,9'-二芴-2-硼酸。可以如J. Org. Chem. 2006, 71, 456-465中所述那样制备2-氯羰基-2',7'-二溴螺-9,9'-二芴。

[0152] 实施例1：合成2-(4,6-双[3,1';5,1'']三联苯-1-基)-1,3,5-三嗪-2-基)-螺-9,9'-二芴

[0153]



[0154] a) 合成2-氯-(4,6-双[3,1';5,1'']三联苯-1-基)-1,3,5-三嗪

[0155] 将82.6ml正丁基锂在己烷中的2.0摩尔溶液缓慢地逐滴加入到冷却至-78°C的50.30g(163mmol)的1-溴-[3,1';5,1'']三联苯-1-基在400ml无水四氢呋喃的溶液中，并将该混合物搅拌15分钟。将反应溶液缓慢地逐滴加入到冷却至-78°C的10.00g(45mmol)的氰尿酸氯在400ml无水四氢呋喃中的溶液中，并去除冷却。当已经达到RT时，滤出沉淀的产物。产量为21.08g(37mmol)，对应于理论的67.9%。

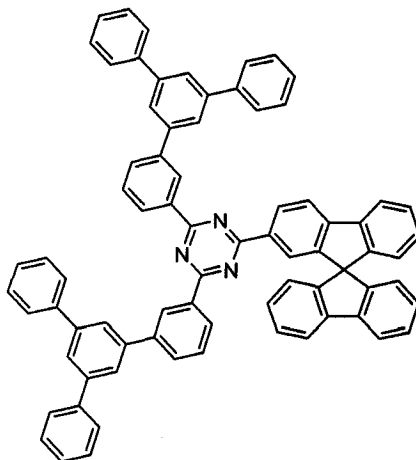
[0156] b) 合成2-(4,6-双[3,1';5,1'']三联苯-1-基)-1,3,5-三嗪-2-基)-螺-9,9'-二芴

[0157] 将17.46g(48mmol)的螺-9,9'-二芴-2-硼酸、21.06g(37mmol)的2-氯-(4,6-双[3,1';5,1'']三联苯-1-基)-1,3,5-三嗪和21.4g(101mmol)的磷酸三钾悬浮在1200ml甲苯、1200ml二氧杂环己烷和480ml水中。将438mg(1.4mmol)的三邻甲苯基膦和随后的54mg(0.3mmol)乙酸钪(II)加入到该悬浮液中，并将该反应混合物在回流下加热16h。冷却后，将有机相分离，经硅胶过滤，用500ml水洗涤三次并随后蒸发至干燥。残余物从甲

苯中重结晶并最终在高真空下升华。产量为 20.21g(24mmol), 对应于理论的 64.4%。

[0158] 实施例 2: 合成 2-(4,6-双(3-([3,1';5,1'']三联苯-1-基)苯-1-基)-1,3,5-三嗪-2-基)螺-9,9'-二芴

[0159]



[0160] a) 合成 1-溴-3-([3,1';5,1'']三联苯-1-基)苯基

[0161] 将 40.0g(146mmol) 的 3-硼羰基-[3,1';5,1'']三联苯、18.8g(146mmol) 的 1-碘-3-溴苯和 109.3g(730mmol) 的碳酸钾悬浮在 1350ml 甲苯和 1150ml 水中。向该悬浮液中加入 844mg(0.73mmol) 的四(三苯基膦)钯(0), 并将该反应混合物在回流下加热 16h。在冷却后, 将有机相分离, 用 200ml 水洗涤三次, 用硫酸钠干燥并随后蒸发至干燥。残余物用乙醇洗涤, 并从乙酸乙酯中重结晶并最终在减压下干燥。产量为 47.6g(123mmol), 对应于理论的 84.5%。

[0162] b) 合成 2-氯-4,6-双(3-([3,1';5,1'']三联苯-1-基)苯-1-基)-1,3,5-三嗪

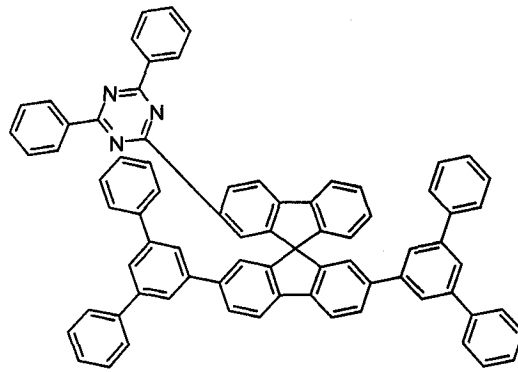
[0163] 类似于实施例 1 进行该合成, 其中 1-溴-3-([3,1';5,1'']三联苯-1-基)苯基被 43.88g(143mmol) 的 1-溴-3-([3,1';5,1'']三联苯-1-基)苯基替代。产量为 6.30g(9.0mmol), 对应于理论的 23.3%。

[0164] c) 合成 2-(4,6-双(3-([3,1';5,1'']三联苯-1-基)苯-1-基)-1,3,5-三嗪-2-基)螺-9,9'-二芴

[0165] 使用 4.07g(11.3mmol) 的螺-9,9'-二芴-2-硼酸, 类似于实施例 1 进行该合成, 其中 2-氯-4,6-双(3-([3,1';5,1'']三联苯-1-基)-1,3,5-三嗪)被 6.30g(9.0mmol) 的 2-氯-4,6-双(3-([3,1';5,1'']三联苯-1-基)苯-1-基)-1,3,5-三嗪替代。产量为 4.9g(4.8mmol), 对应于理论的 56.3%。

[0166] 实施例 3: 合成 2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-2',7'-双([3,1';5,1'']三联苯-1-基)螺-9,9'-二芴

[0167]



[0168] a) 合成 2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-2',7'-二溴螺-9,9'-二苈

[0169] 将 47.90g(89mmol) 的 2-氯羰基-2',7'-二溴螺-9,9'-二苈、11.90g(89mmol) 的三氯化铝和 1.9ml(27mmol) 的亚硫酸二氯在烧瓶中悬浮在 260ml 的二氯苯中。随后缓慢加入 19.3ml(187mmol) 的苯腈。将该反应混合物在 100℃ 下搅拌 1h。加入 9.55g(179mmol) 的氯化铵,并将该批料在 100℃ 下搅拌 16h。冷却至 RT 后,将反应溶液加入到 3.5 升甲醇中,并将该混合物搅拌 45min。将沉淀的固体滤出,并从甲苯中重结晶。产量为 18.8g(26.7mmol),对应于理论的 29.8%。

[0170] b) 合成 2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-2',7'-双([3,1';5,1'']三联苯-1-基)螺-9,9'-二苈

[0171] 类似于实施例 1 进行该合成,其中螺-9,9'-二苈-2-硼酸被 10.65g(38.9mmol) 的 [3,1';5,1'']三联苯-1-基硼酸替代,和 2-氯-(4,6-双[3,1';5,1'']三联苯-1-基)-1,3,5-三嗪被 11.42g(16.2mmol) 的 2-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)-2',7'-二溴螺-9,9'-二苈替代。产量为 14.62g(14.6mmol),对应于理论的 89.7%。

[0172] 实施例 4 至 17:制造 OLED

[0173] 通过 WO 04/058911 的一般方法制造本发明的 OLED 和现有技术的 OLED,该方法被调整适于本文中所述情况(层厚度变化、所用材料)。

[0174] 在下面的实施例 4 至 17(参见表 2)中,给出了各种 OLED 的结果。涂有厚度为 150nm 的结构化 ITO(铟锡氧化物)的玻璃片形成 OLED 的基板。为了改进的操作,将 20nm 的 PEDOT(从水旋涂的;购自 H. C. Starck, Goslar, Germany;聚(3,4-亚乙基二氧基-2,5-噻吩))施加到所述基板上。所述 OLED 由以下层顺序组成:基板/PEDOT 20nm/空穴注入层(HIL1)5nm/空穴传输层(HTM1)140nm/NPB 20nm/发光层(EML)30nm/电子传输层(ETM)20nm 和最终的阴极。用于制造该 OLED 的材料显示在表 1 中。

[0175] 通过热气相沉积法在真空室中施加除 PEDOT 之外的所有材料。所述发光层在此总是由基质材料(主体)和与所述主体通过共蒸发混合的掺杂剂组成。在实施例 4 至 17 中,所用的基质材料是化合物 H1,其在每种情况下被 5% 的 D1 或 1% 的 D2 掺杂。该 OLED 显示出蓝色发光。通过任意的电子注入层(LiF 或 LiQ)和在顶部沉积的厚度为 100nm 的 Al 层形成阴极。

[0176] 通过标准方法表征所述 OLED;为此目的,测定电致发光光谱,电流效率(以 cd/A 测量),功率效率(以 lm/W 测量)和外部量子效率(EQE,以%测得),其作为亮度的函数,由电流-电压-亮度特性线(IUL 特性线)计算出,以及寿命。所述寿命被定义为如下时间,在该时间后 6000cd/m² 的初始亮度降低至一半。根据所示实施例 4 至 12 制造的 OLED 均具

有相当的 CIE 色座标和在指出的起始亮度下大约 150h 的相当的寿命。使用本领域技术人员已知的外推公式作为基础,这相当于 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的初始亮度下大约 5500h。在实施例 13 和 14 中, $6000\text{cd}/\text{m}^2$ 的初始亮度下的寿命为大约 110h,相当于 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 的初始亮度下大约 4000h 的寿命。在实施例 15 和 16 中, $6000\text{cd}/\text{m}^2$ 的初始亮度下的寿命为大约 500h(实施例 15) 或 540h(实施例 16),分别相当于 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 下大约 18,000h 或 19,400h 的寿命。在实施例 17 中, $6000\text{cd}/\text{m}^2$ 的初始亮度下的寿命为大约 300h,相当于 $1000\text{cd}/\text{m}^2$ 下大约 11,000h 的寿命。

[0177] 表 2 显示了一些 OLED 的结果(实施例 4 至 17,正文中(Fließ text)指出的寿命值)。本发明的电子传输材料是来自表 1 的化合物 ETM3、ETM4 和 ETM5,其中电子传输层中的化合物在某些情况下是与 LiQ 的混合物的形式。在表 2 中,如 ETM4 : LiQ(40% : 60%) 的信息是指以与 LiQ 的混合物的形式,更确切以 40% 的 ETM4 和 60% 的 LiQ 的体积比施加化合物 ETM4。通过两种材料的共蒸发类似于所述发光层制造这种类型的层。作为现有技术,提到了在某些情况下同样与 LiQ 混合的包含化合物 Alq_3 、ETM1(根据 WO 08/145239) 和 ETM2(根据 WO 03/060956) 的电子传输层。

[0178] 与现有技术相比,包含 ETM3、ETM4 和 ETM5 的本发明的电致发光器件的特点尤其在于显著提高的功率效率。

[0179] 如果比较不与 LiQ 混合的电子传输层(实施例 4、5、8、10 和 17),与现有技术的最佳实施例(使用 ETM2,实施例 5)相比,使用 ETM4(实施例 10)时可看出提高了 14% 的功率效率。当使用 ETM5(实施例 17)时,与现有技术的最佳实施例(使用 ETM2,实施例 5)相比表现出提高了 80% 的功率效率。这代表显著的改进。

[0180] 在使用由含三嗪化合物与 LiQ 的混合物组成的本发明的电子传输层时,可以实现更大的改进。与现有技术,实施例 7,的最佳值相比,在以与 LiQ 的混合物形式使用本发明的化合物 ETM3 和 ETM4 时可以实现显著改进的功率效率。在使用比例为 40% : 60% 的 ETM3 : LiQ 混合物时,可以实现 10% 的改进(将实施例 7 与实施例 12 比较)。通过使用由比例为 40% : 60% 的 ETM4 与 LiQ 的混合物组成的本发明的电子传输层,可能实现与现有技术相比达 23% 的功率效率的进一步改进(将实施例 7 与实施例 11 比较)。

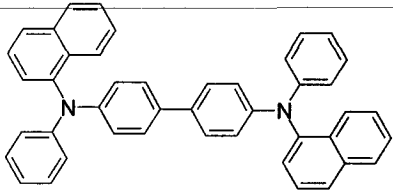
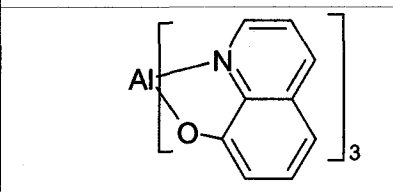
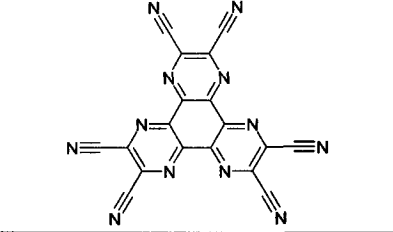
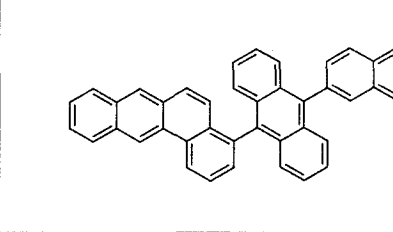
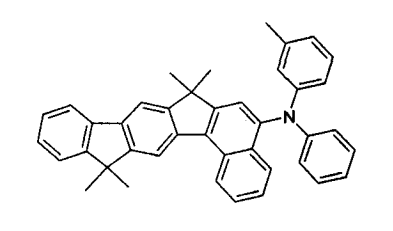
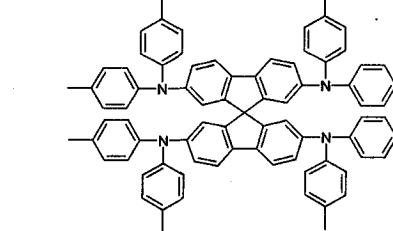
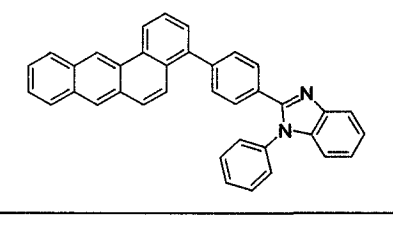
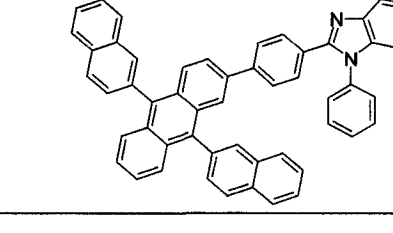
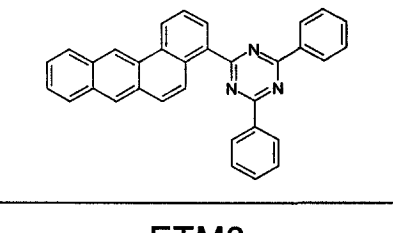
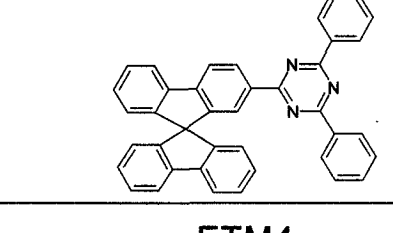
[0181] 通过使用由比例为 40% : 60% 的 ETM5 与 LiQ 的混合物组成的本发明的电子传输层,可能实现与现有技术相比 24% 的功率效率的进一步改进(将实施例 7 与实施例 15 比较)。

[0182] 使用 ETM5,人们发现,以略微降低的功率效率(-12%)为代价,与 ETM5(实施例 17)相比,使用 ETM : LiQ 的混合物(实施例 16)可以将寿命(未显示在表中)从 $6000\text{cd}/\text{m}^2$ 下的 300h(实施例 17)提高至 $6000\text{cd}/\text{m}^2$ 下的 540h(实施例 16)。这代表大约 80% 的显著改进。

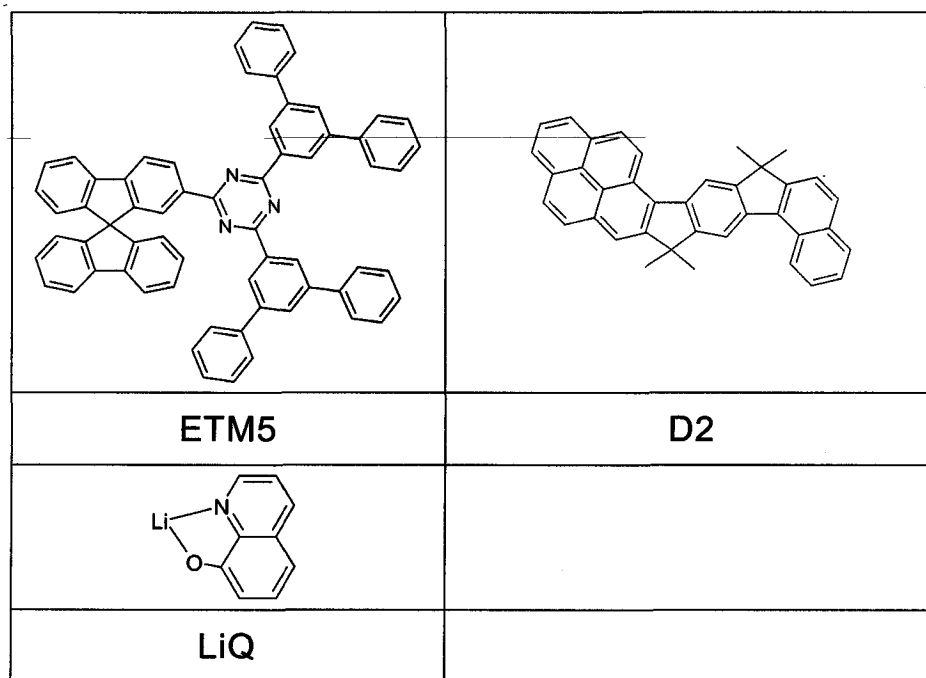
[0183] 本发明的电子传输层在使用掺杂剂 D2 替代 D1 时还表现出与现有技术相比的较大改进。掺杂剂 D2 基本上是由不存在胺基团以及因此显著降低的 HOMO 或 LOMO 水平而区别于 D1。与根据现有技术由 ETM1 组成的电子传输层相比,使用本发明的 ETM4 : LiQ(40% : 60%) 的电子传输层可以获得 70% 的功率效率增加以及几乎未改变的色坐标,这代表极高的价值(将实施例 13 与实施例 14 比较)。

[0184] 表 1

[0185]

	
NPB	AIQ₃
	
HIL1	H1
	
D1	HTM1
	
ETM1	ETM2
	
ETM3	ETM4

[0186]



[0187] 表 2

[0188]

实施例	掺杂剂	ETM	EIM	1000cd/m ² 的电压	在 1000cd/m ² 下的效率	在 1000cd/m ² 下的效率	在 1000cd/m ² 下的 EQE	在 1000cd/m ² 下的 CIE x/y
4 对比	D1	Alq ₃	LiF 1nm	6.4 V	5.1 cd/A	2.5 lm/W	4.2%	0.142/0.151
5 对比	D1	ETM2	LiQ 1nm	5.4 V	6.0 cd/A	3.5 lm/W	4.9%	0.139/0.153
6 对比	D1	Alq ₃ :LiQ (40%:60%)	---	6.6 V	5.7 cd/A	2.7 lm/W	4.7%	0.142/0.151
7 对比	D1	ETM2:LiQ (40%:60%)	---	4.7 V	8.1 cd/A	5.4 lm/W	6.3%	0.142/0.155
8 对比	D1	ETM2	LiF 1nm	6.2 V	5.9 cd/A	3.0 lm/W	4.7%	0.141/0.160
9 对比	D1	ETM1:LiQ (40%:60%)	---	6.3 V	5 cd/A	2.5 lm/W	4.0%	0.142/0.156
10	D1	ETM4	LiQ 1nm	5.1 V	6.5 cd/A	4.0 lm/W	5.3%	0.141/0.157
11	D1	ETM4:LiQ (40%:60%)	---	4.4 V	9.3 cd/A	6.6 lm/W	7.5%	0.142/0.154
12	D1	ETM3:LiQ (40%:60%)	---	4.5 V	8.5 cd/A	5.9 lm/W	7.2%	0.143/0.156
13 对比	D2	ETM1	LiF 1nm	5.9 V	4.0 cd/A	2.1 lm/W	4.0%	0.141/0.095
14	D2	ETM4:LiQ (40%:60%)	---	4.9 V	5.7 cd/A	3.6 lm/W	6.6%	0.141/0.091
15	D1	ETM5:LiQ (40%:60%)	LiQ 1nm	4.3 V	9.2 cd/A	6.7 lm/W	7.2%	0.142/0.153
16	D1	ETM5:LiQ (40%:60%)	---	4.4 V	8.9 cd/A	6.4 lm/W	6.9%	0.142/0.155
17	D1	ETM5	LiQ 1nm	4.1 V	9.3 cd/A	7.1 lm/W	7.1%	0.141/0.159

[0189] 实施例 18 :可加工性的比较

[0190] 本发明的电子传输材料的另外的优点是与现有技术 ETM2 相比显著改进的可加工

性。

[0191] 经 2 小时在相同的气相沉积条件 (0.1nm/s 的气相沉积速率) 下沉积材料 ETM4 和 ETM2 的层。在这些条件下, ETM4 绝对没有表现出堵塞气相沉积源的趋势。相反, 当使用化合物 ETM2 时, 该材料的层在气相沉积源的上边缘处以环状方式向内生长, 结果是仅仅大约 1.5h 后采用化合物 ETM2 不再可能进行受控层沉积。这可以通过图 1 中的照片来证实, 其中图 1a) 显示了使用 ETM4 时的气相沉积源, 和图 1b) 显示了使用 ETM2 时的气相沉积源, 在每种情况下在大约 1nm/s 的气相沉积速率下气相沉积 1.5h 后。图 1a) 中看出绝对没有堵塞气相沉积源, 而在图 1b) (在该图中由灰白色“盖子”可以看出) 中仅 1.5h 后所述源已经堵塞到受控的进一步沉积不可能进行的程度。本发明的化合物 ETM4 因此比现有技术的化合物 ETM2 显著更适于用在大规模生产中。

a)



b)

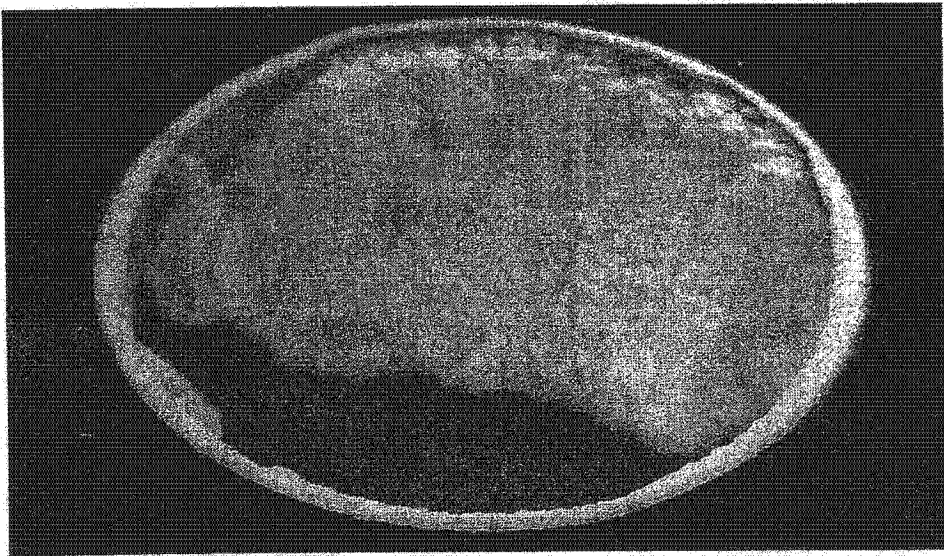


图 1