

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C211/54

C07C211/61

H05B 33/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02824673. X

[43] 公开日 2005 年 3 月 30 日

[11] 公开号 CN 1602293A

[22] 申请日 2002. 12. 19 [21] 申请号 02824673. X

[30] 优先权

[32] 2002. 1. 28 [33] DE [31] 10203328. 5

[86] 国际申请 PCT/DE2002/004758 2002. 12. 19

[87] 国际公布 WO2003/064373 德 2003. 8. 7

[85] 进入国家阶段日期 2004. 6. 10

[71] 申请人 赛思恩特成像技术有限公司

地址 德国沃尔芬

[72] 发明人 安德里亚斯 M·里克特

福尔克尔·利舍夫斯基

[74] 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限公司

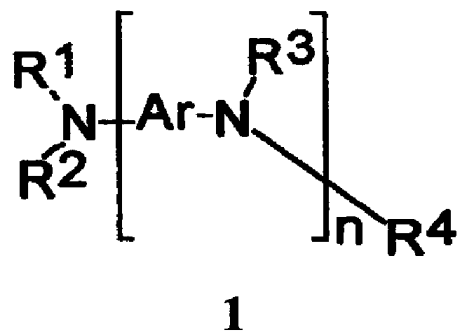
代理人 梁兴龙 王达佐

权利要求书 5 页 说明书 23 页

[54] 发明名称 三芳基胺衍生物及其在有机电致发光与电子摄影设备中的用途

[57] 摘要

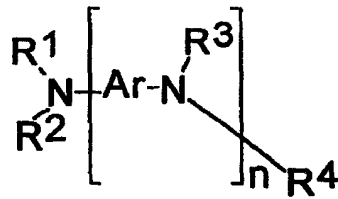
本发明涉及一种新的含有特殊空间填满翼基团的三芳基胺衍生物，及其在电子摄影与电致发光设备中作为空穴传输材料的用途。在如下通式的三芳基胺衍生物中， $n = 1 - 10$ ， $R^1 - R^4$ 代表可被取代的苯基、联苯基、甲苯基、萘基、菲基、蒽基、芴基、三芳基甲基芳基或三芳基甲硅烷基芳基；Ar 代表亚联苯基或是取代的亚芴基桥，或者如果 $n = 1$ ，Ar 代表取代的亚联苯基、亚三苯基、亚四苯基桥。



ISSN 1008-4274

1. 如下通式 1 所示的三芳基胺衍生物:

5



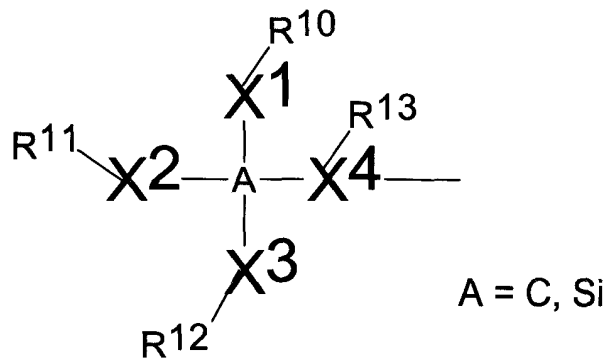
15

1

其中

n 是 1 至 10 中的整数;

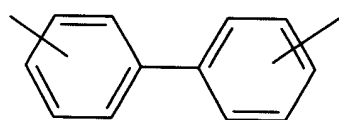
R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以相同或不同, 并且是苯基、联苯基、甲苯基、
20 萘基、菲基、蒽基、芴基、三芳基甲基-芳基或三芳基甲硅烷基-芳基, 基
团 R^1 至 R^4 中至少有一个是如下通式 4 所示的三芳基甲基-芳基或者三芳
基甲硅烷基-芳基,



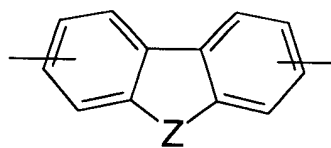
4

25 其中芳香族或杂芳香族单元 X^1 至 X^4 可以相同或不同, 并且是苯基、
萘基、菲基、蒽基、芴基、吡啶基或喹啉基, 其中 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13}
可以相同或不同, 并且其定义如下: H、 C_1 - C_6 烷基、环烷基、 C_2 - C_4 链烯
基、 C_1 - C_4 烷氧基、 C_1 - C_4 二烷基氨基、二芳基氨基、卤素、羟基、苯基、
萘基或吡啶基;

30 其中定义为苯基、联苯基、甲苯基、萘基、菲基、蒽基、芴基的 R^1
至 R^4 可以被取代基 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_2 烷氧基或卤素中的一个或多个取代;
 Ar 是如下通式 2 或 3 所示的结构:

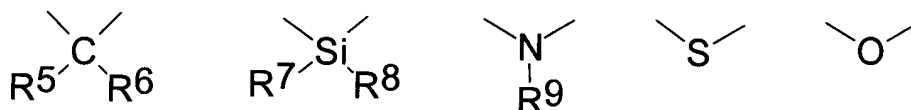


2



3

如果 $n > 1$, 结构 Ar 可以相同或不同, 及
其中通式 3 中的 Z 选自下面的结构:

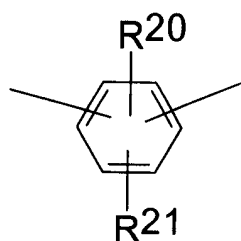


5

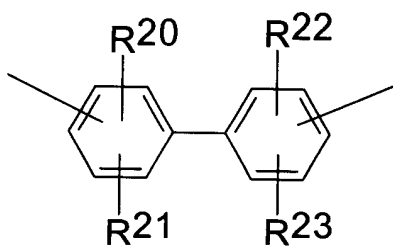
其中 R^5 至 R^9 可以相同或不同, 并且是 H 或 C_1 - C_{15} 烷基, 或者 R^5 与 R^6 或 R^7 与 R^8 结合而形成 5 员或 6 员的脂肪环或杂环, 因此与其所键合的 5 员环形成螺环系, 其中 O、N 或 S 可以是杂环元素;

或 Ar 是如下通式 29、30、31 或 32 所示的结构:

10

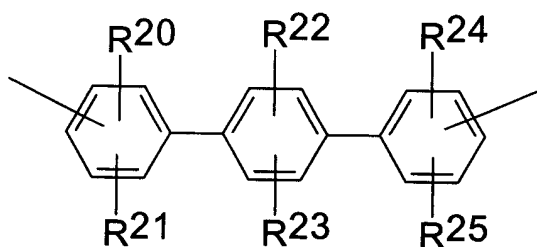


29

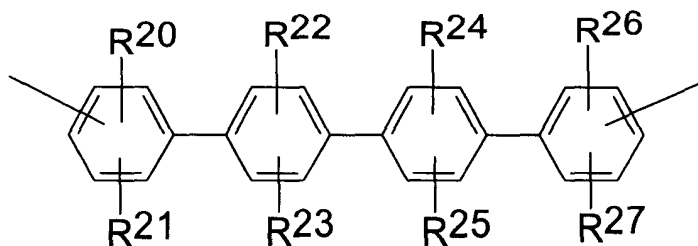


30

15



31



32

其中 R^{20} 至 R^{27} 可以相同或不同，其定义如下：H、苯基、 C_1 - C_5 烷基或 C_1 - C_3 烷氧基，且 Ar 与相邻氮原子在任何自由取代位置相连接，

条件是如果 $n=1$ 或 2，且 Ar 是亚联苯基，或通式 29 至 32 中的一种基团，那么基团 R^1 至 R^4 中至少有一个是依照上述通式 4 所示的三芳基甲硅烷基-芳基或取代的三芳基甲基-芳基单元， R^{10} 至 R^{12} 的定义如上所述。

2. 如权利要求 1 所述的三芳基胺衍生物，其中通式 1 中的 n 是 1~4 中的整数，优选是 1 或 2。

10

3. 如权利要求 1 所述的三芳基胺衍生物，其中在通式 1 中的基团 R^1 至 R^4 的定义如下：苯基、联苯基、甲苯基、萘基、苄基、三芳基甲基-芳基或三芳基甲硅烷基-芳基。

15

4. 如权利要求 1 所述的三芳基胺衍生物，其中基团 R^5 至 R^9 可以相同或不同，其定义如下：甲基或苯基。

5. 如权利要求 1 所述的三芳基胺衍生物，其中基团 R^5 及 R^6 与其所键合的碳原子形成螺烷环。

20

6. 如权利要求 1 所述的三芳基胺衍生物，其中基团 R^{20} 至 R^{27} 可以相同或不同，并且是氢、甲基或苯基。

7. 一种有机电致发光设备，其包含至少一个空穴传输层及一个发光层，其中至少一个空穴传输层包含如权利要求 1 所述的三芳基胺衍生物。

25

8. 如权利要求 7 所述的有机电致发光设备，其中所述的发光层包含

如权利要求 1 所述的三芳基胺衍生物。

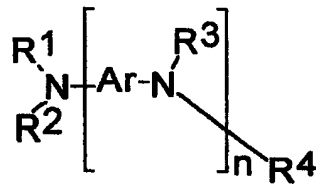
9. 如权利要求 1 所述的三芳基胺衍生物作为有机电致发光设备中的空穴传输物质或发光物质的用途，

5

10. 如权利要求 1 所述的三芳基胺衍生物在电子摄影装置中作为空穴传输物质的用途。

11. 如权利要求 1 所述的具有如下通式所示的三芳基胺衍生物，

15



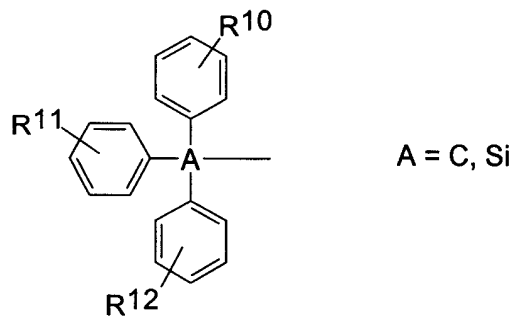
1

其中，

n 是 1 至 10 中的整数；

25

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以相同或不同，并且是苯基、联苯基、甲苯基、萘基、菲基、蒽基、芴基、三苯甲基或三苯甲硅烷基，基团 R^1 至 R^4 中至少有一个是如下通式 4 所示的三苯甲基或三苯甲硅烷基：



A = C, Si

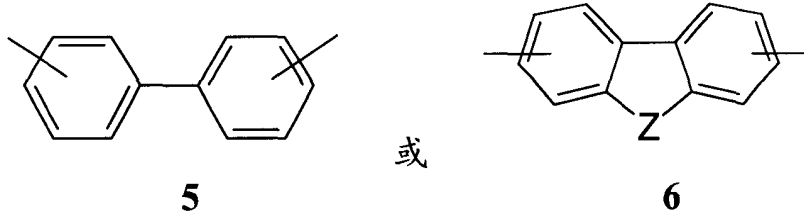
4

30

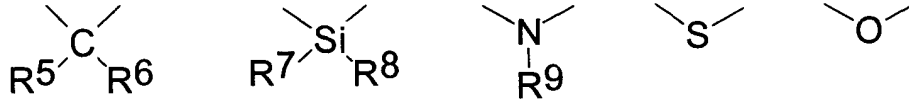
其中 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 可以相同或不同，其定义如下：H、 C_1 - C_6 烷基、环烷基、 C_2 - C_4 链烯基、 C_1 - C_4 烷氧基或卤素，

及其中 R^1 至 R^4 可被一个或多个取代基所取代；

Ar 是



其中 Z 选自下面的结构:



- 5 其中 R⁵ 至 R⁹ 可以相同或不同, 并且是 H 或 C₁-C₅ 烷基,
条件是如果 n=1, 且 Ar 是联苯基, 那么基团 R¹ 至 R⁹ 中至少有一个是依照上述通式 1 所示的三苯基甲硅烷基, R¹⁰ 至 R¹² 的定义如上所述。上述定义的优选 Ar、R¹ 至 R²⁷ 也可应用于此实施方案中。

三芳基胺衍生物及其在有机电致发光与电子摄影设备中的用途

5 本发明涉及一种新的含有特殊空间填满翼基团(space-filling wing groups)的三芳基胺衍生物, 及其在电子摄影与电致发光设备中作为空穴传输材料的用途。

电子摄影与电致发光设备及三芳基胺衍生物如三芳基胺二聚物、三芳基胺四聚物的用途已久为公知。

10 目前, 优选的发光材料是三(-8-羟基喹啉)铝, 而其电致发光作用自1965年起就被发现。这种在某些情况下可掺杂香豆素的金属螯合物可发出绿光, 所用的金属可以是铍或镓。

虽然在开始时需要高于10伏特相对较高的起始电压, 但是经由在阳极与发光层之间配置额外的空穴传输层, 所需要的电压可降低至10伏特
15 以下。

除了酞菁与联苯基噁二唑衍生物之外, 优选使用的空穴传输材料是N,N'-二苯基-N,N'-双(间甲苯基)-联苯胺(TPD)及N,N'-二苯基-N,N'-二萘-1-基-联苯胺(α -NPD)。

由于其具有良好的电荷转移特性, 所以三芳基胺衍生物尤其是三芳基胺二聚物已长期应用在电子摄影与电致发光中。尤其是N,N'-双
20 (-4'-N,N-二苯氨基-联苯基))-N,N'-二苯基-联苯胺(EP0650955A1)以及N,N'-双(-4'(-N-苯基-N-萘-1-基-氨基-联苯基))-N,N'-二苯基-联苯胺(JP2000260572), 它们可单独使用, 或在双层结构与TDP或 α -NPD结合使用。

25 一般而言, 已知的电致发光设备的使用寿命与效率、或是其随时间的发展进度都不足以满足实用需求, 因而必须加以改良。所使用的电荷转移材料的薄膜形成特性及其在接合层内的形态稳定性也都无法令人满意。特别地, 在电致发光设备或装置的使用寿命期间, 含有上述电荷转移材料的层在所述层内形成结晶中心的倾向很大程度地取决于所用材料
30 的玻璃化转变温度。一般而言, 玻璃化转变温度愈高, 在给定温度下再

结晶倾向就愈低，而同时在低于玻璃化转变温度下的结晶速度将会非常低。因此，可预期到使用玻璃化转变温度较高的化合物制造的装置其将有较高可允许的工作温度。

能填满空间的、需要空间的官能团的存在有助于得到较高的玻璃化转变温度。

本发明的目的在于提供适合作为电荷转移材料的新化合物，其玻璃化转变温度为 $100^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，优选为 $150^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ ，因此扩大了使用上述化合物制造的电致发光装置的操作范围，其温度范围为 100°C 到约 200°C 。

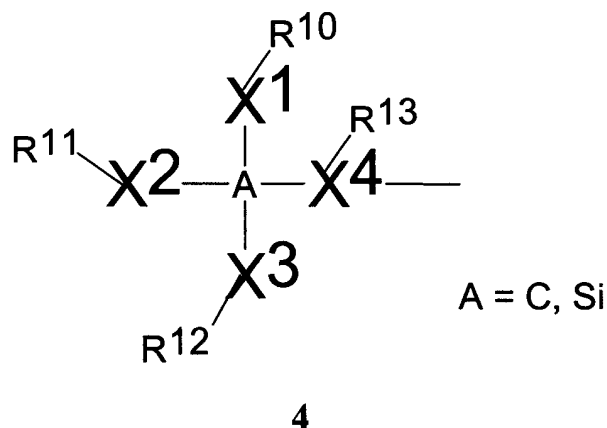
依照本发明，新的三芳基胺衍生物相应于下面的通式 1:



其中

n 是 1 至 10 中的整数;

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以相同或不同，并且是苯基、联苯基、甲苯基、萘基、菲基、蒽基、芴基、三芳基甲基-芳基或三芳基甲硅烷基-芳基，基团 R^1 至 R^4 中至少有一个是如下通式 4 所示的三芳基甲基-芳基或者三芳基甲硅烷基-芳基，

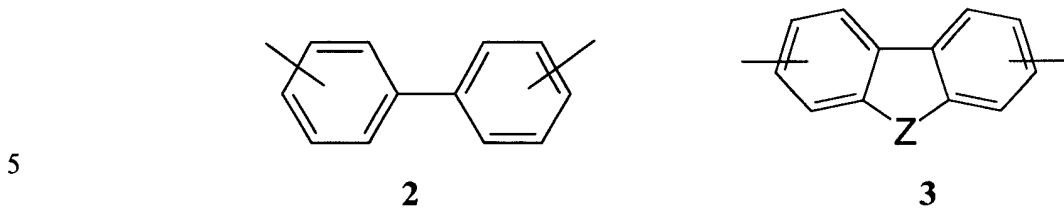


其中芳香族或杂芳香族单元 X^1 至 X^4 可以相同或不同，并且是苯基、萘基、菲基、蒽基、芴基、吡啶基或喹啉基，其中 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{13} 可以相同或不同，并且其定义如下： H 、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基、环烷基、 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 链烯基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_4$ 二烷基氨基、二芳基氨基、卤素、羟基、苯基、

萘基或吡啶基；

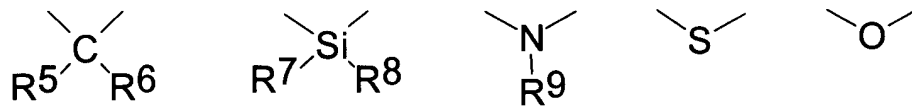
其中定义为苯基、联苯基、甲苯基、萘基、菲基、蒽基、芴基的 R^1 至 R^4 可以被取代基 C_1-C_3 烷基、 C_1-C_2 烷氧基或卤素中的一个或多个取代；

Ar 是如下通式 2 或 3 所示的结构：



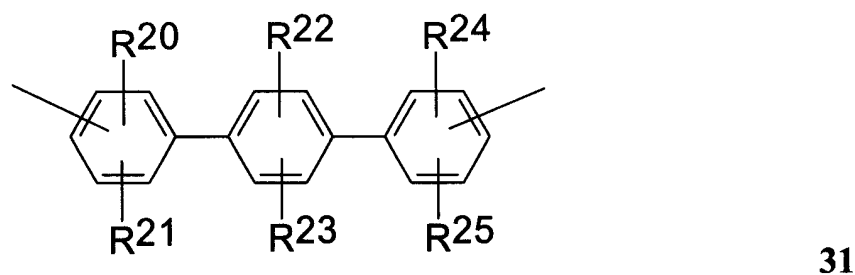
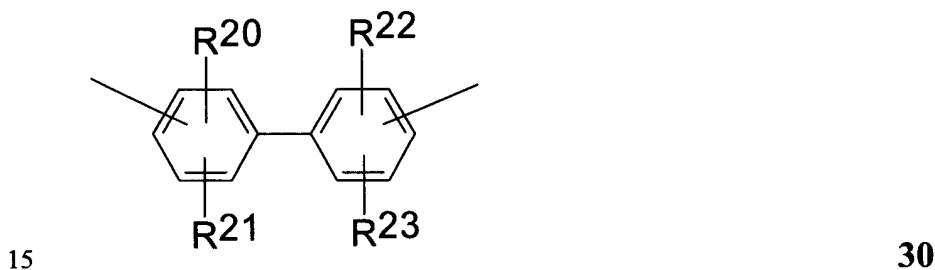
如果 $n > 1$ ，结构 Ar 可以相同或不同，及

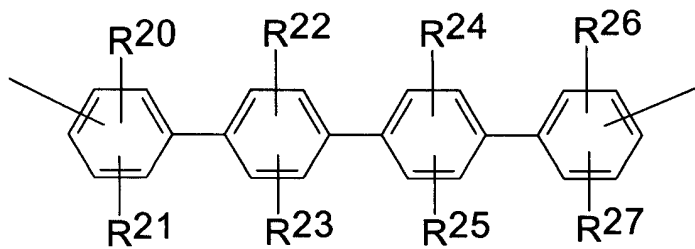
其中通式 3 中的 Z 选自下面的结构：



- 10 其中 R^5 至 R^9 可以相同或不同，并且是 H 或 C_1-C_{15} 烷基，或者 R^5 与 R^6 或 R^7 与 R^8 结合而形成 5 员或 6 员的脂肪环或杂环，因此与其所键合的 5 员环形成螺环系，其中 O、N 或 S 可以是杂环元素；

或 Ar 是如下通式 29、30、31 或 32 所示的结构：





32

其中 R^{20} 至 R^{27} 可以相同或不同，其定义如下：H、苯基、 C_1 - C_5 烷基或 C_1 - C_3 烷氧基，且结构 29、30、31 或 32 与相邻氮原子在任何自由取代位置相连接，

- 5 条件是如果 $n=1$ 或 2，且 Ar 是亚联苯基，或通式 29 至 32 中的一种基团，那么基团 R^1 至 R^4 中至少有一个是依照上述通式 4 所示的三芳基甲硅烷基-芳基或取代的三芳基甲基-芳基单元， R^{10} 至 R^{12} 的定义如上所述。

优选的三芳基胺衍生物是通式 1 中 n 是 1~4 中的整数、优选是 1 或 2 的那些三芳基胺衍生物。

- 10 在通式 1 中，优选的基团 R^1 至 R^4 的定义如下：苯基、联苯基、甲苯基、萘基、苊基、三芳基甲基-芳基或三芳基甲硅烷基-芳基。

优选的基团 R^5 至 R^9 可以相同或不同，其定义如下：甲基或苯基。

在本发明另一个实施方案中，基团 R^5 及 R^6 与其所键合的碳原子形成螺烷环。

- 15 优选的基团 R^{20} 至 R^{27} 可以相同或不同，并且是氢、甲基或苯基。

如果结构 Ar 包含至少一个如通式 3 所示的单元，则优选基团 R^1 至 R^4 中至少有一个是依照通式 4 的三芳基甲硅烷基-芳基单元或取代的三芳基甲基-芳基单元。

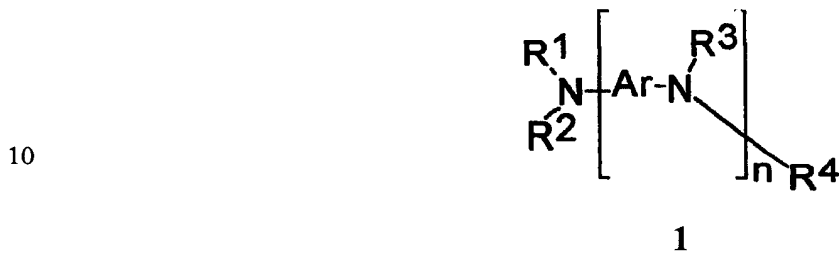
- 20 如果所有的结构 Ar 是由依照通式 2 的单元所组成，则优选基团 R^1 至 R^4 中至少有一个是依照通式 4 的三芳基甲硅烷基-芳基单元或依照通式 4 的三芳基甲基-芳基单元，条件是在这种情况下基团 R^{10} 至 R^{13} 中的至少一个不为 H，或是依照通式 4 的三芳基甲基-芳基单元，条件是在这种情况下基团 X^1 至 X^4 中的至少一个是杂芳香族物质。

基团 R^{10} 至 R^{13} 优选是 H、苯基、 C_1 - C_3 烷基、 C_1 - C_3 烷氧基或卤素。

- 25 甲基或苯基是特别优选的。

优选的卤素为 F 或 Cl。

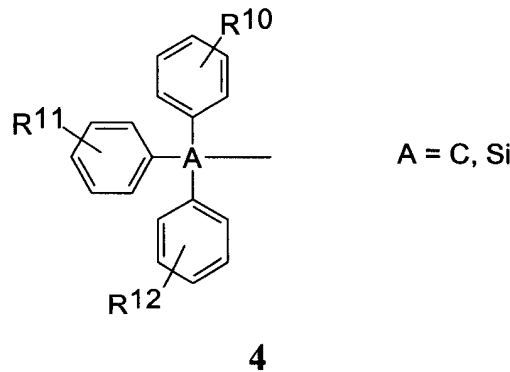
本发明优选的实施方案涉及如下通式所示的三芳基胺衍生物，



其中,

15 n 是 1 至 10 中的整数;

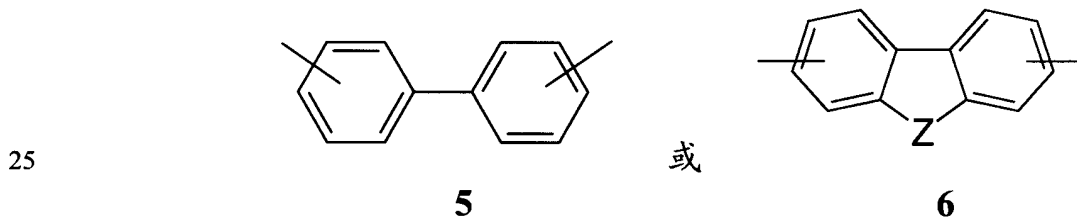
R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 可以相同或不同, 并且是苯基、联苯基、甲苯基、萘基、菲基、蒽基、芴基、三苯甲基或三苯甲硅烷基, 基团 R^1 至 R^4 中至少有一个是如下通式 4 所示的三苯甲基或三苯甲硅烷基:



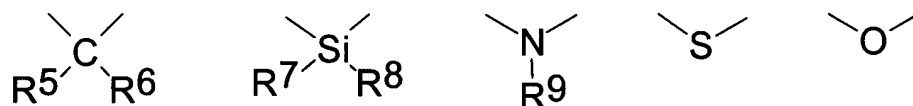
其中 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 可以相同或不同, 其定义如下: H、 C_1 - C_6 烷基、环烷基、 C_2 - C_4 链烯基、 C_1 - C_4 烷氧基或卤素,

及其中 R^1 至 R^4 可被一个或多个取代基所取代;

Ar 是



其中 Z 选自下面的结构:



其中 R^5 至 R^9 可以相同或不同, 并且是 H 或 C_1 - C_5 烷基,

30 条件是如果 $n=1$, 且 Ar 是依照通式 5 的联苯基, 那么基团 R^1 至 R^4 中至少有一个是依照上述通式 4 所示的三苯基甲硅烷基, R^{10} 至 R^{12} 的定

义如上所述。上述定义的优选 Ar、R¹至 R²⁷也可应用于此实施方案中。

本发明更进一步涉及一种有机电致发光设备，其包含至少一个空穴传输层及一个发光层，其中至少一个空穴传输层包含依照通式 1 的三芳基胺衍生物。

5 本发明的另一个实施方案在于一种包含发光层的有机电致发光设备，该发光层包含如通式 1 所示的三芳基胺衍生物。

本发明也涉及依照通式 1 的三芳基胺衍生物作为有机电致发光设备中的空穴传输物质或发光物质的用途，以及依照通式 1 的三芳基胺衍生物在电子摄影装置中作为空穴传输物质的用途。

10 一般地，电子摄影设备具有下列结构：

置于导电金属层上的电荷产生层，其可涂布在弹性基板上或者是由铝制滚筒所组成，在照射时电荷产生层起将正电荷载体注入至电荷传输层的作用。在照射前，该装置被静电充电至数百伏特。电荷产生层与电荷传输层厚度通常为 15~25 微米，而在上述过程中所引起的高场强度的影响下，被注入的正电荷载体(空穴)向充满负电荷的电荷传输层移动，因而引起光照射区域的那些表面放电。在电子摄影循环的随后步骤中，根据画面需要而将调色剂涂布于充电(或放电)的表面上，再将调色剂传送至印刷材料上，如果需要将调色剂固定在上述材料上，最终移除过量的调色剂与残留的电荷。

20 电致发光设备基本上由一个或多个电荷传输层所组成，该电荷传输层包含有机化合物，且置于两个电极之间，而此两个电极至少有一个是透明的。如果施加电压，功函数低的金属电极(大多是钙、镁或铝，常常与银结合)向有机层中注入电子，而对电极向有机层中注入空穴，电子与空穴在有机层中结合而形成单重态激子。短时间后，单重态激子回到其正常态，从而发光。

25 电子传输层与电致发光层的额外分隔物会引起量子效率增加。同时可选择非常薄的电致发光层。因可不理会荧光材料的电子传输行为而将其取代，所以可以用预定的方式将其发射波长设定在全部可见光光谱范围内。

30 也有可能将空穴传输层分离成二个成分不同的部分层。

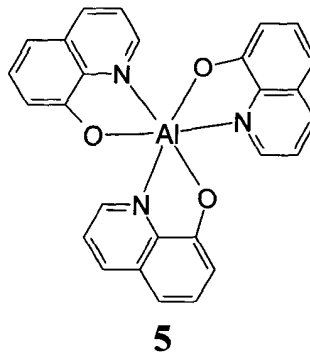
依照本发明，有机电致发光设备是由下列各层的组合所组成：阴极、包含有机化合物的电致发光层、阳极，包含于空穴传输层中的有机化合物是依照通式 1 的三芳基胺衍生物。

优选的结构是由下列各层所组成：

- 5 基板、透明阳极、空穴传输层、电致发光层、电子传输层、阴极。

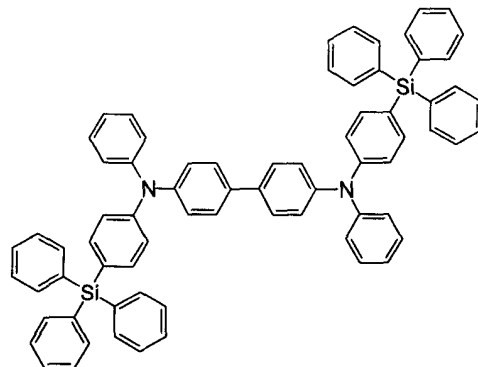
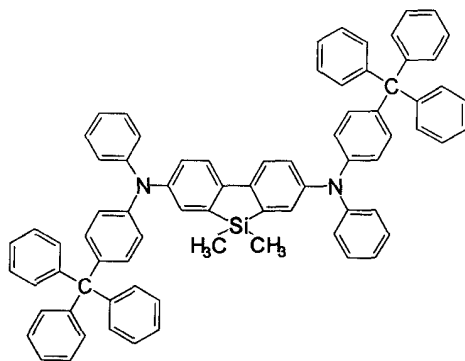
该阴极可以由以下金属所组成：铝、镁、铟、银或上述材料的合金，其厚度为 100 至 5000Å。透明阳极可以是由以下材料所组成：厚度为 1000 至 3000Å 的氧化铟锡(ITO)、涂布在玻璃基板上的氧化铟锡锡涂层或半透明金层。

- 10 电致发光层中常用的发光物质是依照如下通式所示的三(-8-羟基喹啉)铝：

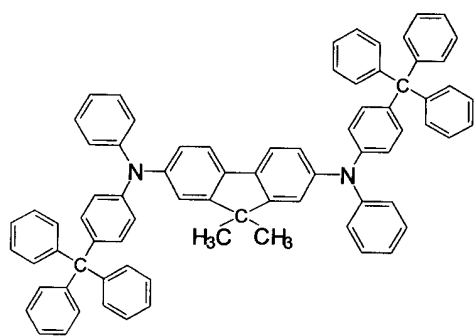
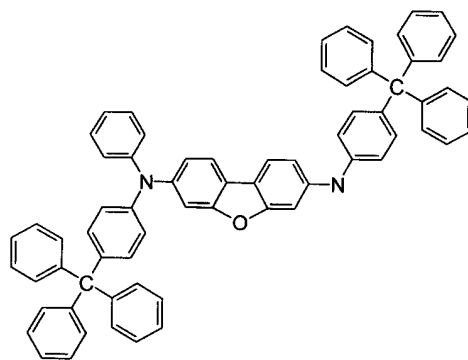
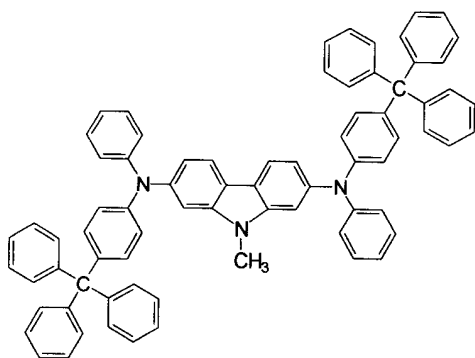
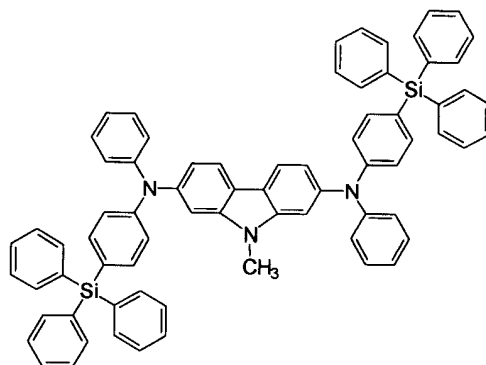


- 15 在某些例子中更进一步包括荧光物质，例如取代的三苯基丁二烯和/或 1,3,4-噁二唑衍生物、二苯乙烯基亚芳基衍生物、喹吡啶酮、亚水杨基锌配合物、锌螯合物、掺杂 DCM 的铝螯合物、斯夸昔(squaraine)衍生物、9,10-双苯乙烯基蒽衍生物、或铕配合物。然而，也可以只包含依照本发明的发光化合物，或其与公知的发光物质的混合物。

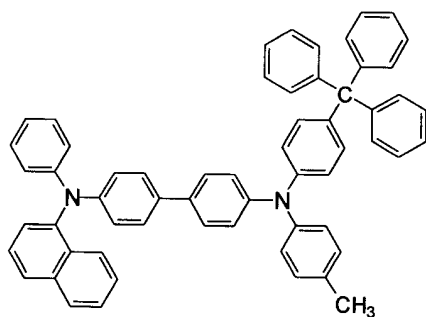
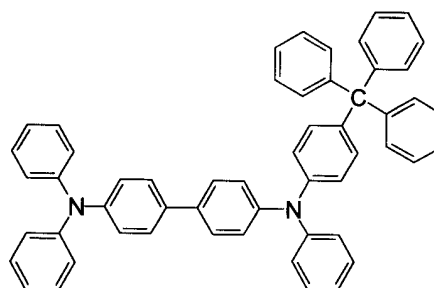
依照通式 1 的三芳基胺衍生物的典型的例子是：



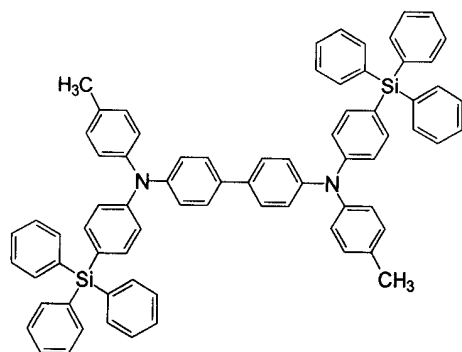
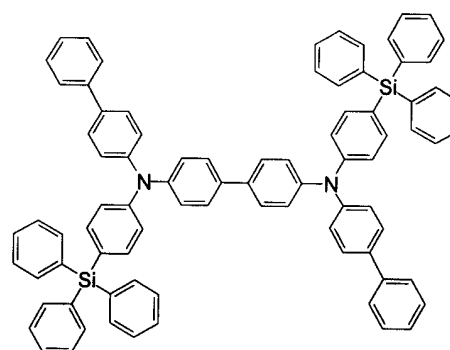
20

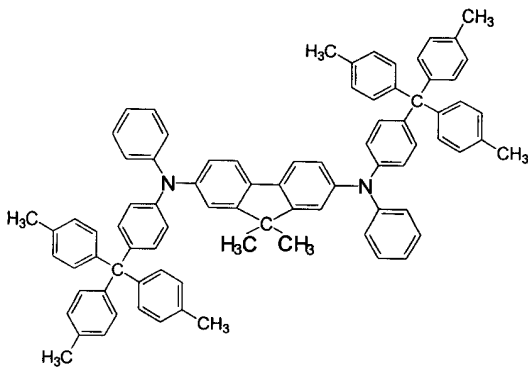
**8****9****10****11**

5

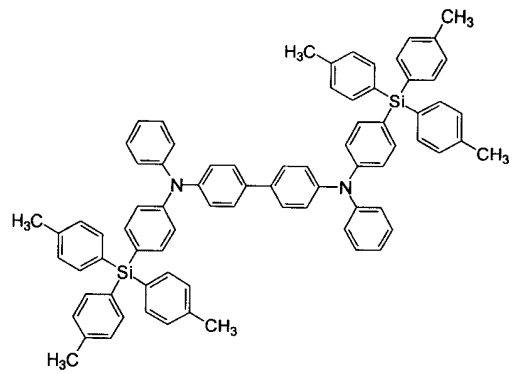
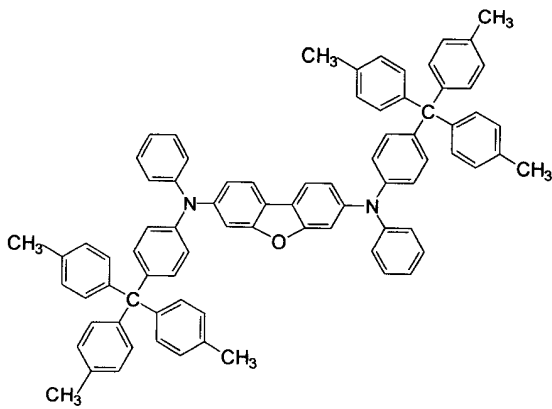
**12****13**

10

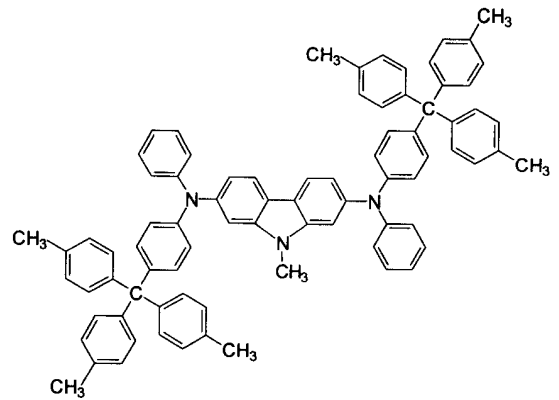
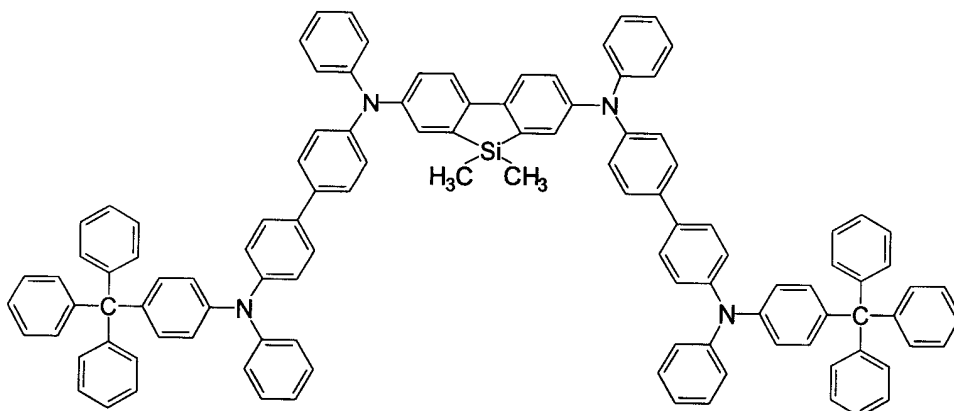
**14****15**

**16**

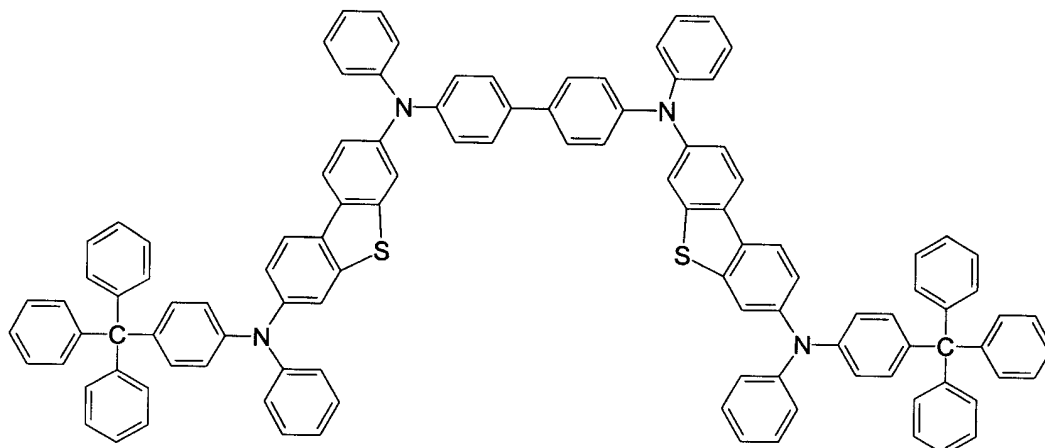
5

**17****18**

10

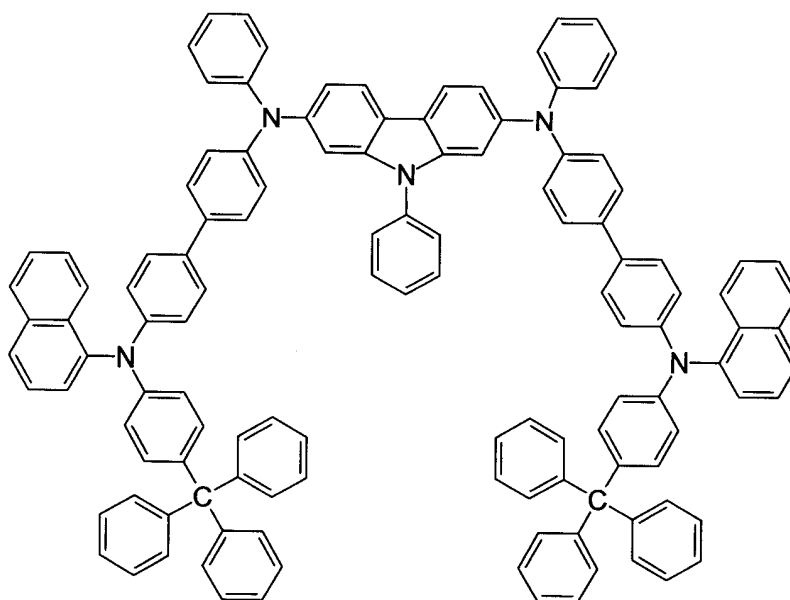
**19****20**

15

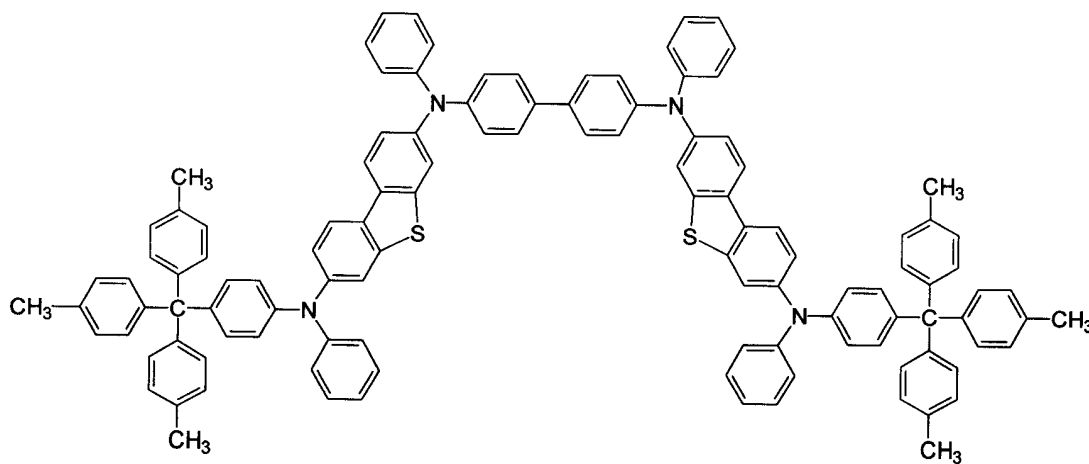


21

5

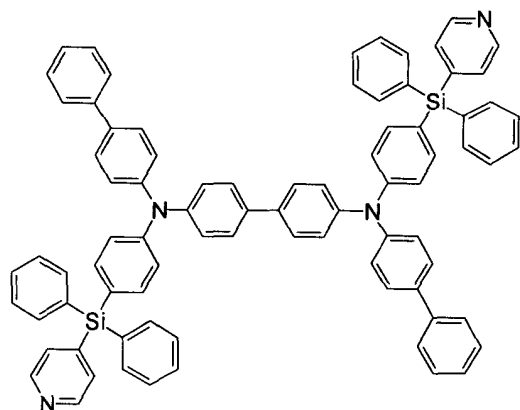


23

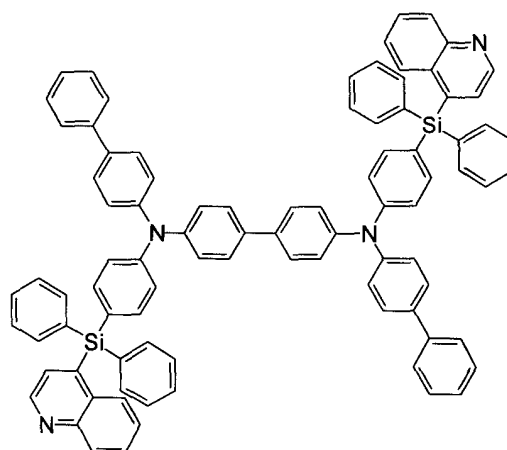


24

10



25



26

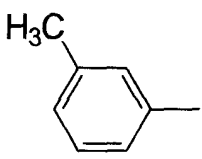
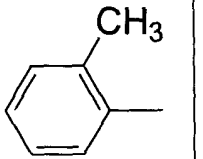
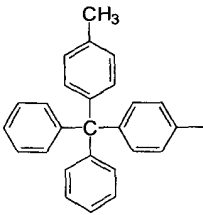
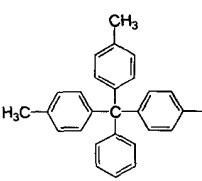
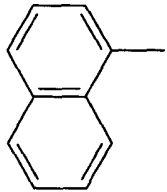
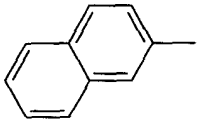
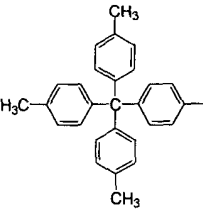
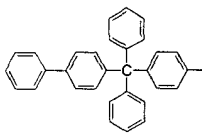
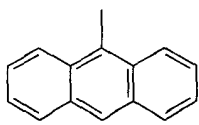
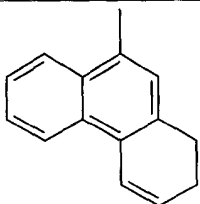
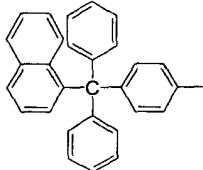
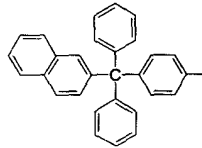
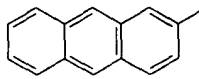
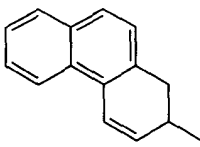
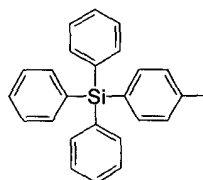
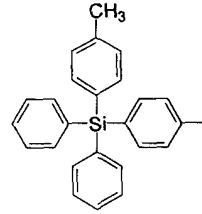
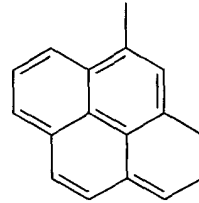
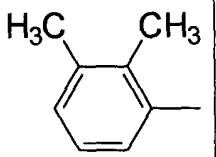
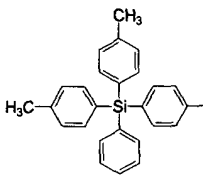
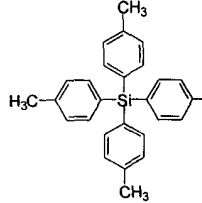
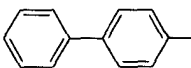
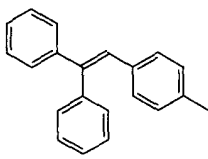
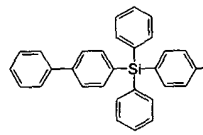
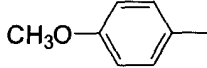
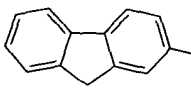
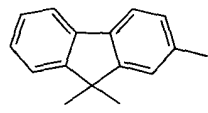
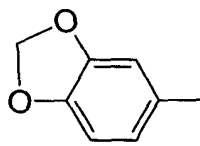
下面的表1和表2表明通式1所示的结构单元Ar和残基R^x(R¹至R⁴)
5 的优选实施方案。

表1: Ar

	001		002		003		004
	005		006		007		008
	009		010		011		012
	013		014				

表2: R^x

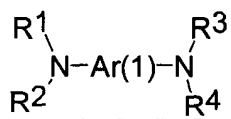
	100		101		116		117
--	-----	--	-----	--	-----	--	-----

	102		103		118		119
	104		105		120		121
	106		107		122		123
	108		109		124		125
	110		111		126		127
	112		113		128		129
	114		115		130		

以上面用于 Ar 和 R^x 的表为基础, 下面的表 3、表 4 和表 5 表明对于不同 n 值而言通式 1 的优选具体实施例化合物的组成。

表 3:

5 n = 1:

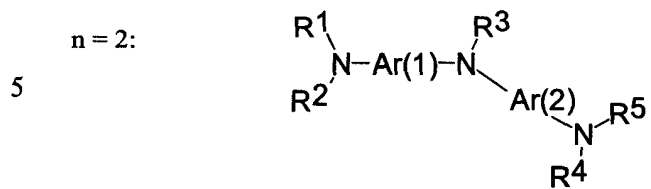


R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	R ⁴
100	118	001	100	118
100	119		100	119
100	120		100	120
100	121		100	121
100	122		100	122
100	123		100	123
100	124		100	124
100	125		100	125
100	126		100	126
100	127		100	127
100	128		100	128
101	120		100	100
101	121		101	121
101	122		101	122
101	123		101	123
101	124		101	124
101	125		101	125
101	126		101	126
101	127		101	127
101	128		101	128
102	123		102	123
102	124		102	124
103	120		103	120
105	120		105	120
107	121		107	121
110	119		110	119
111	124		111	124
111	128		111	128
112	118		112	118
112	119		112	119
112	120		112	120
112	121		112	121
112	122		112	122

R^1	R^2	$Ar(1)$	R^3	R^4
112	123		112	123
112	124		112	124
112	125		112	125
112	126		112	126
112	127		112	127
112	128		112	128
113	124		113	124
115	124		115	124
124	124		124	124
129	127		129	127
129	128		129	128
100	120		002	100
100	124	100		124
100	128	100		128
102	124	102		124
100	117	003	100	117
100	124		100	124
100	118		100	118
101	117		102	117
101	124		101	124
103	120		103	120
103	124		103	124
112	121		112	121
100	117	004	100	117
100	124		100	124
101	117		101	117
100	117	005	100	117
100	124		100	124
101	123		101	123
101	117		101	117
103	117		103	117
103	122		103	122
100	117	006	100	117
100	124		100	124
101	123		101	123
101	117		101	117
103	117		103	117

R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	R ⁴
103	122		103	122
100	117	007	100	117
100	121		100	121
101	123		101	123
103	118		103	118
100	117		100	117
100	124	008	100	124
101	124		101	124
100	117		100	117
100	124	009	100	124
101	124		101	124
100	124		100	124
100	117	009	100	117
102	117		102	117
102	124		102	124
100	117		100	117
100	124	010	100	124
101	124		101	124
100	117		100	117
100	124	011	100	124
101	124		101	124
100	117		100	117
100	124	012	100	124
101	124		101	124
100	117		100	117
100	124	013	100	124
101	124		101	124
100	117		100	117
100	124	014	100	124
101	124		101	124
100	117		100	117

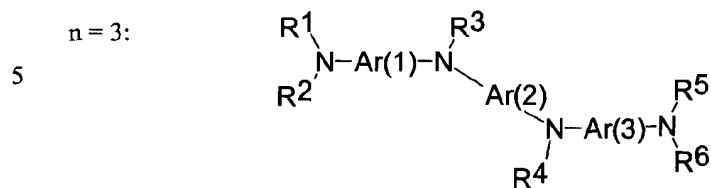
表 4:



R¹	R²	Ar(1)	R³	Ar(2)	R⁴	R⁵
100	124	001	100	001	124	100
101	120		101		120	101
101	120		120		120	101
104	124		100		124	104
105	123		100		123	105
106	124		100		124	106
107	120		101		120	107
112	118		100		118	112
100	124		001		100	003
100	117	100		117	100	
101	120	101		120	101	
101	120	120		120	101	
101	117	101		117	101	
102	117	100		117	102	
103	117	100		117	103	
104	124	100		124	104	
105	123	100		123	105	
106	124	100		124	106	
107	120	101		120	107	
112	118	100		118	112	
100	124	001	100	005	124	100
100	117		100		117	100
101	120		101		120	101
101	120		120		120	101
101	117		101		117	101
102	117		100		117	102
103	117		100		117	103
104	124		100		124	104
105	123		100		123	105
106	124		100		124	106
107	120		101		120	107
112	118		100		118	112
100	124	001	100	006	124	100
100	117		100		117	100
101	120		101		120	101
101	120		120		120	101
101	117		101		117	101

R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	Ar(2)	R ⁴	R ⁵
102	117		100		117	102
103	117		100		117	103
104	124		100		124	104
105	123		100		123	105
106	124		100		124	106
107	120		101		120	107
112	118		100		118	112
100	117		100		117	100
101	124	003	100	003	124	101
104	124		100		124	104
100	121		100		121	100
100	124	007	100	007	124	100
103	118		100		118	103
101	121	001	100	007	121	101

表 5:



R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	Ar(2)	R ⁴	Ar(3)	R ⁵	R ⁶
100	124		100		100		124	100
104	124	001	100	001	100	001	124	104
105	124		100		100		124	105
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124	001	100	003	100	001	124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	003	100	001	100	003	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104

R¹	R²	Ar(1)	R³	Ar(2)	R⁴	Ar(3)	R⁵	R⁶
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124	001	100	005	100	001	124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124	005	100	001	100	005	124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		100		100		117	100
100	124	005	100	006	100	005	124	100
104	117		100		100		117	104
112	117		100		100		117	112
100	117		100		100		117	100
100	124	006	100	005	100	006	124	100
104	117		100		100		117	104
112	117		100		100		117	112
100	117		100		100		117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124	001	100	013	100	001	124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117	001	100	014	100	001	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108

R ¹	R ²	Ar(1)	R ³	Ar(2)	R ⁴	Ar(3)	R ⁵	R ⁶
110	120		100		100		120	110
100	117	001	100	007	100	001	117	100
101	120		100		100		120	101
104	120		100		100		120	104
104	124		100		100		124	104
104	124		101		101		124	104
108	120		100		100		120	108
110	120		100		100		120	110
100	117		007		100		001	100
101	120	100		100	120	101		
104	120	100		100	120	104		
104	124	100		100	124	104		
104	124	101		101	124	104		
108	120	100		100	120	108		
110	120	100		100	120	110		

新化合物的合成是依据公知的方法如乌尔曼合成法(Ullmann Sythesis), 或使用贵金属催化剂并以一级胺、二级胺与(依照通式 2 及 3 所示的)下列物质为基础的反应过程来合成: 二卤素-联苯、二卤素-二苯并咪喃、二卤素-二苯并噻吩、二卤素吡唑、或二卤素-二苯并硅唑, 或是以适合的卤素-联苯基-4-基-叔胺与(依照通式 2 及 3 所示的)杂类联苯胺衍生物为基础的反应过程来合成。

乌尔曼合成法是一种缩合反应, 其中芳基卤化物、优选芳基碘化物与适合的底物在 100°C 至 300°C 之间以铜或青铜作为催化剂反应来形成碳芳基化产物或氮芳基化产物, 其中如果选择性地保护敏感的官能团, 那么被官能团所取代的芳基卤化物也可参与反应。

如果使用相继配置的两层空穴传输层, 则至少一层含有依照通式 1 的三芳基胺衍生物, 优选是化合物 6-24 中的一个或多个。

如果使用额外的电子传输层, 其可含有公知的电子传输材料, 例如双(-氨基苯基)-1,3,4-噁二唑、三唑或二硫醇衍生物。

使用依照结构式 6 至 24 的空穴传输材料可使膜层产生较高的暗导电率, 因而使起始电压降至 6 伏特以下, 因而导致作用于设备上的热应力降低。同时, 本发明所使用的空穴传输材料拥有 150°C 以上至 250°C 的较

高玻璃化转变温度，因而在膜层中再结晶的倾向非常低。由于上述特性并也由于相对大分子的化学结构，所以由这些物质所制造的膜层非常稳定，而不论是否含有粘合剂，从而可使用一般的旋转涂布技术。

经由真空金属化所涂布的膜层没有结构缺陷斑点，而且在可见光谱范围内拥有高透明度。由于上述特性，因此可制造新的有机电致发光设备，其拥有高发光度($>10,000\text{cd/m}^2$)，同时其长期稳定性亦有相当大的提高($>10,000$ 小时)。上述设备的工作温度范围为 $100\sim 200^\circ\text{C}$ ，优选是 $120\sim 200^\circ\text{C}$ ，特别是 $120\sim 150^\circ\text{C}$ 。

以下的实施例用以说明本发明，但并不以任何方式限制本发明。

10

实施例 1:

N,N'-双-(4'-(N-三苯基甲基)-苯基)-N-萘-1-基-氨基)-联苯基)-N,N'-二苯基-2,7-氨基-9-苯基吡唑(结构式 23)的制备

将由装配有回流冷凝器、磁搅拌子、温度计、进气管的 500 毫升三颈瓶所组成的玻璃装置在 120°C 的温度下加热 2 小时，以去除附着于玻璃壁上的水分。

在氮气气氛中，将 160 毫升的邻二甲苯先用钠干燥，再用氮气洗涤后输送至玻璃装置中。搅拌下将 6.3 毫克的醋酸钨与 5.2 毫升 1% 的三叔丁基磷的干燥邻二甲苯溶液加入至装置中，从而形成催化剂配合物。

20 向制得的澄清黄色溶液中加入 12.9 克的叔丁醇钠、23.8 克的 2,7-二苯氨基-N-苯基吡唑及 69.1 克的 N-三苯基甲基-苯基-N-萘-1-基-(4-溴联苯基)-胺。

25 维持在氮气气氛中，将瓶中所含物质在油浴中加热至 120°C ，并持续搅拌。约 30 分钟后，溴化钠开始沉淀。将混合物在 120°C 的温度下继续反应 3 小时。随后，将瓶中所含物质用甲苯稀释至其体积的 2 倍，然后加入十倍体积的甲醇中，并持续搅拌。在上述步骤中，沉淀出粗制产物，其可经由过滤加以分离。

30 为了清洗粗制产物，将粗制产物于十二烷中再沉淀，随后于 DMF 中再结晶。最后，产物于超高真空下($<10^{-5}$ torrs)升华。用此方法可得到约 30 克的纯 N,N'-双-(4'-(N-三苯基甲基)-苯基)-N-萘-1-基-氨基)-联苯

基)-N,N'-二苯基-2,7-氨基-N-苯基咔唑。其 T_g 量测值为 190°C 。

实施例 2:

5 N,N'-二苯基-N,N'-双-(4-三苯基-甲基-苯基)-氨基-9-甲基-咔唑(结构式 10)的制备

在如实施例 1 所述的装置中, 20.35 克的 2,7-二苯氨基-9-甲基咔唑与 49.4 克的 4-溴苯基-三(-4-甲苯基)-甲烷在使用 12.9 克的叔丁醇钠作为脱水碱、12.6 毫克的醋酸钨与 10.4 毫升 1% 的三-叔丁基膦溶液作为催化剂的条件下按上述实施例的过程进行反应。

10 反应产物的分离、处理与清洗也与实施例 1 类似。用此方法可得到约 17 克的纯 N,N'-二苯基氨基-N,N'-双-(4-(三-4-甲苯基)-甲基)-苯基氨基-9-甲基-咔唑。使用 DSC 量测装置量测的 T_g 值为 159°C 。

实施例 3:

15 N,N'-二-(三苯基甲硅烷基-苯基)-N,N'-二苯基-联苯胺(结构式 7)的制备

在如实施例 1 所述的装置中, 14.4 克的 N,N'-二苯基-联苯胺与 34.9 克的 4-溴苯基-三苯基硅烷在使用 12.9 克的叔丁醇钠作为脱水碱、12.6 毫克的醋酸钨与 10.4 毫升 1% 的三-叔丁基膦溶液作为催化剂的条件下按上述实施例的过程进行反应。

20 反应产物经由加入 5% 硅胶的二甲苯中再结晶及第二步在 DMF 中再结晶的方式加以清洗。用此方法可得到 16.5 克的纯 N,N'-二-(三苯基甲硅烷基-苯基)-N,N'-二苯基-联苯胺, 用 DSC 所量测的玻璃化转变温度为 164°C 。

25

实施例 4:

N-4-甲苯基-N-(三苯基甲基-苯基)-N'-苯基-N'-萘-1-基-p,p'-联苯胺(结构式 12)的制备

30 在如上述实施例所述的装置中, 19.8 克的溴联苯基-苯基-萘基-胺与 17.9 克的三苯甲基-甲基二苯胺在使用 12.9 克的叔丁醇钠作为脱水碱、12.6 毫克的醋酸钨与 10.4 毫升 1% 的三-叔丁基膦溶液作为催化剂的条件

下按类似的方式进行反应。

反应产物的按与实施例 1 类似的方式进行清洗，其中，在第一阶段中使用由十二烷与二甲苯以 4: 1 比例所组成的溶剂混合物，在第二阶段中使用由 DMF 与正丁醇以 1: 1 比例所组成的混合物。

- 5 用此方法可得到 20 克的 N-4-甲苯基-N-(三苯基甲基-苯基)-N'-苯基-N'-萘-1-基-p,p'-联苯胺。上述化合物的玻璃化转变温度为 151°C。

实施例 5:

N,N'-双-(-7-(N-(4-三苯基甲基-苯基)-N-苯基-氨基)-二苯并噻吩-2-基)-N,N'-二苯基-联苯胺(结构式 21)的制备

- 10 在如上述的装置中, 36.1 克的 N,N'-双-(-7-溴-二苯并噻吩-2-基)-N,N'-二苯基-联苯胺与 34.6 克的 N-三苯基甲基苯基-N-苯基-胺进行反应。以实施例 1 中所述的化合物作为催化剂, 其用量与实施例 1 相同。经过 7 个小时的反应时间后, 使用甲醇使产物沉淀。

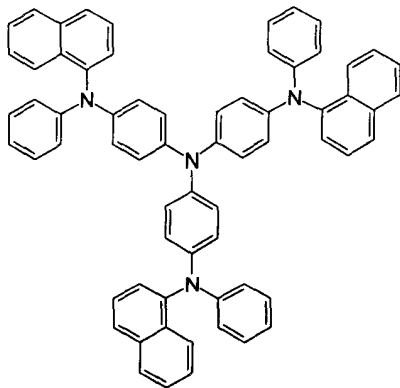
- 15 将粗制产物经由在二甲苯中再结晶, 然后在 DMF 中再结晶三次的方式加以清洗。

用此方法可得到 22 克的 N,N'-双-(-7-(N-(4-三苯基甲基-苯基)-N-苯基-氨基)-二苯并噻吩-2-基)-N,N'-二苯基-联苯胺, 其玻璃化转变温度为 186°C。

实施例 6:

- 20 电致发光装置

在超高真空下(10^{-8} hPa)下, 在涂布有氧化铟锡电极(ITO)的玻璃基板上涂布一层涂层。上述涂层由下列各层所组成: 厚度为 55 纳米且由公知的星暴形(starburst)化合物 25 所组成的空穴传输层,



25

25

厚度为 5 纳米并由依照实施例 1 所得到的 N,N'-双-(4'-(N-三苯基甲基)-苯基)-N-萘-1-基-氨基)-联苯基)-N,N'-二苯基-2,7-氨基-N-苯基吡唑所组成的发光层，厚度为 30 纳米并由 AlQ₃ 螯合物所组成的电子传输层。这些层以约 0.1 纳米/秒的生长速率沉积。随后，将厚度为 90 纳米的铝阴极涂布在上述结构上。

在 ITO 电极与铝阴极之间施加电压，以确定电致发光曲线。将大面积的硅光电二极管直接置于玻璃基板下方，用来量测发光效率。

可得到以下结果：

起始电压(1 cd/m ²)	2.8 伏特
最大亮度(15 V)	31,200 cd/m ²
光度效率(100 cd/m ²)	2.40 cd/A
发光效率(100 cd/m ²)	1.20 cd/W
外量子效率	0.52 %

10 实施例 7:

电致发光装置

如同实施例 6 中各层的配置，除了发光层中的材料改用实施例 2 中的 N,N'-二苯基-N,N'-双-(4-三苯基-甲基-苯基)-氨基-9-甲基-吡唑。

可得到以下结果：

起始电压(1 cd/m ²)	2.9 伏特
最大亮度(15 V)	24,100 cd/m ²
光度效率(100 cd/m ²)	2.15 cd/A
发光效率(100 cd/m ²)	1.28 cd/W
外量子效率	0.39 %

15 上述实施例表明依照本发明所制备的物质其玻璃化转变温度为 150°C 以上。此外，在应用上述物质的产品中，其在非结晶层中的再结晶倾向非常低。