



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116332773 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 19

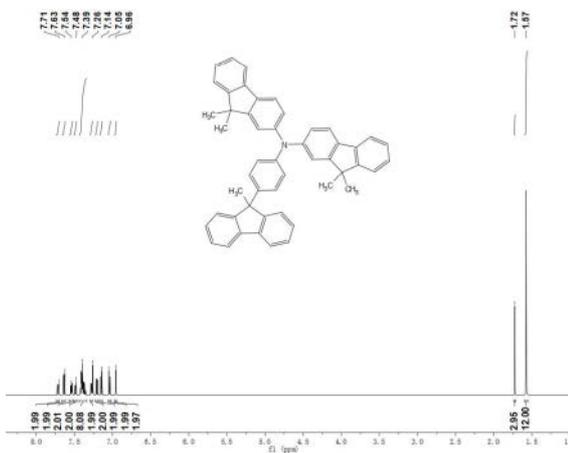
(21) 申请号 202310620471.1
 (22) 申请日 2023.05.30
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 116332773 A
 (43) 申请公布日 2023.06.27
 (73) 专利权人 吉林奥来德光电材料股份有限公司
 地址 130000 吉林省长春市高新开发区硅谷新城生产力大厦A座19层
 (72) 发明人 汪康 王铁 王聪聪 任卫华
 张雪 张颖 李金磊
 (74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
 11332
 专利代理师 巩克栋

(51) Int. Cl.
 G07C 211/61 (2006.01)
 G07C 209/00 (2006.01)
 G09K 11/06 (2006.01)
 H10K 50/11 (2023.01)
 H10K 85/60 (2023.01)
 (56) 对比文件
 CN 115073305 A, 2022.09.20
 CN 115197184 A, 2022.10.18
 CN 114716330 A, 2022.07.08
 CN 115991689 A, 2023.04.21
 CN 115872959 A, 2023.03.31
 CN 105764876 A, 2016.07.13
 CN 107652189 A, 2018.02.02
 审查员 郝文哲

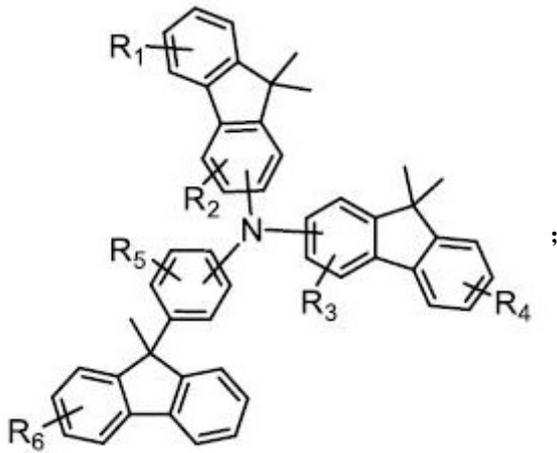
权利要求书12页 说明书41页 附图4页

(54) 发明名称
 一种发光辅助材料及其制备方法和应用

(57) 摘要
 本发明提供一种发光辅助材料及其制备方法和应用,本发明属于有机光电材料领域,所述发光辅助材料具有9-甲基-9-苯基芴的母核,并且在苯基上连接被双芴取代的芳胺,使得该材料具有较高的分解温度和相对较低的蒸镀温度。作为发光辅助层材料应用在叠层OLED器件中,在本发明使用的极端高温条件下,材料的分解温度和蒸镀温度对器件性能的影响更加显著,在85℃测试高温环境下,可以在低电流密度下,获得高亮度、长寿命,并能够大幅度提高发光效率。



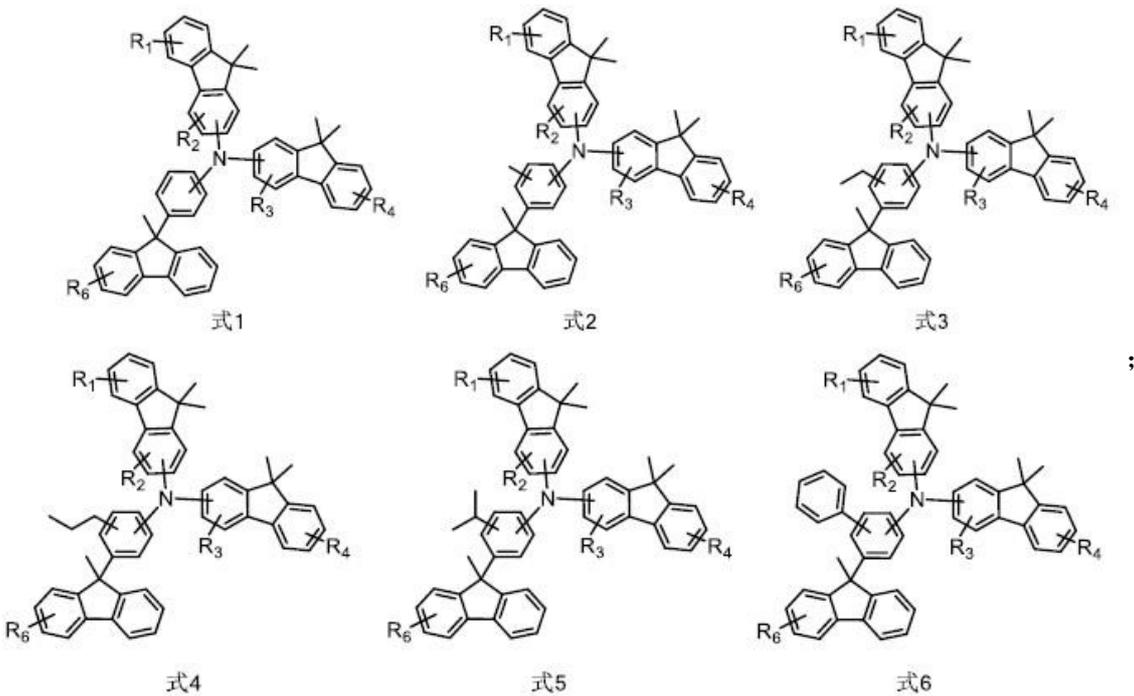
1. 一种发光辅助材料,其特征在于,所述发光辅助材料具有如式I所示结构:

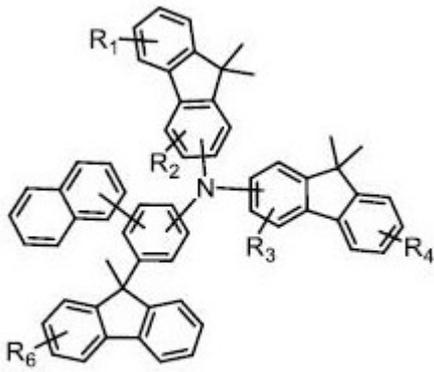


式I

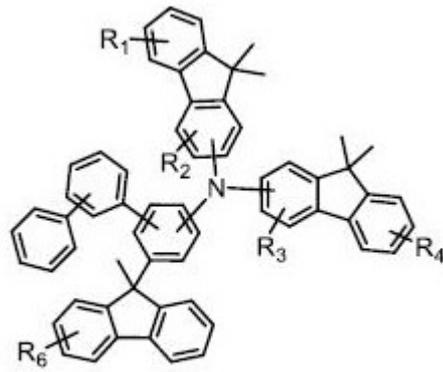
其中, R_1 - R_6 选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、苯基、萘基、联苯基、三联苯基、菲基或蒽基。

2. 根据权利要求1所述的发光辅助材料,其特征在于,所述发光辅助材料具有式1-式8中任一项所示结构:





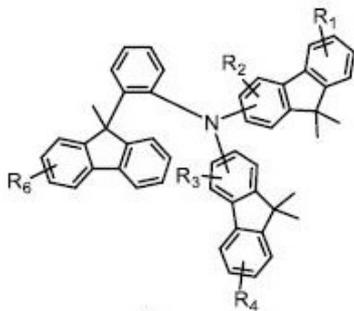
式7



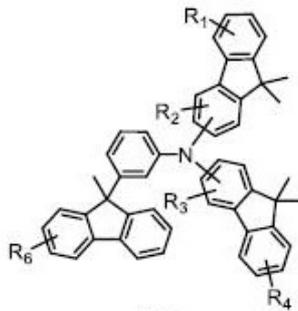
式8

3. 根据权利要求2所述的发光辅助材料,其特征在于,在式1-式8中, R_1-R_4 和 R_6 独立地选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、苯基、萘基或联苯基。

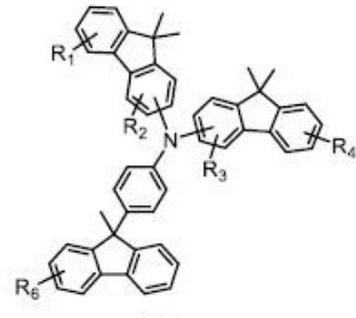
4. 根据权利要求1所述的发光辅助材料,其特征在于,所述发光辅助材料具有式9-式22中任一项所示结构:



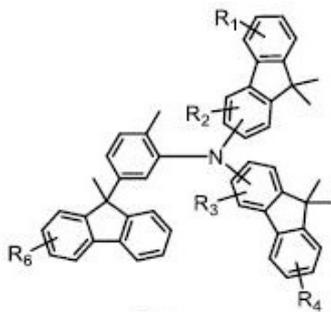
式9



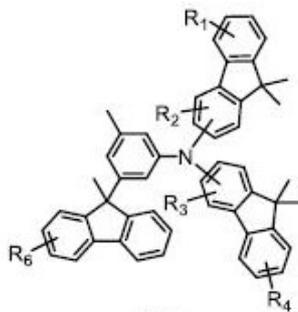
式10



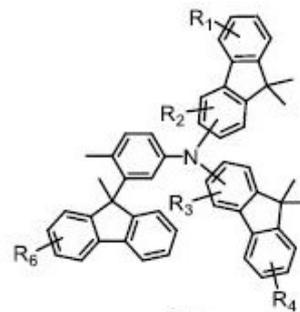
式11



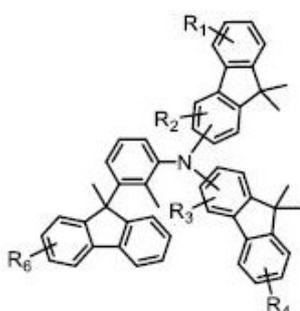
式12



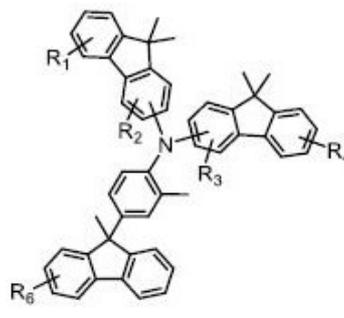
式13



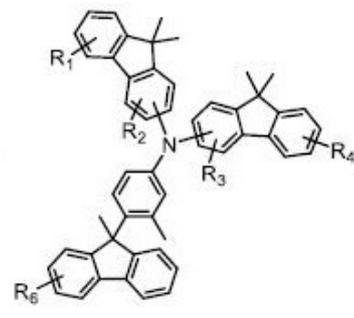
式14



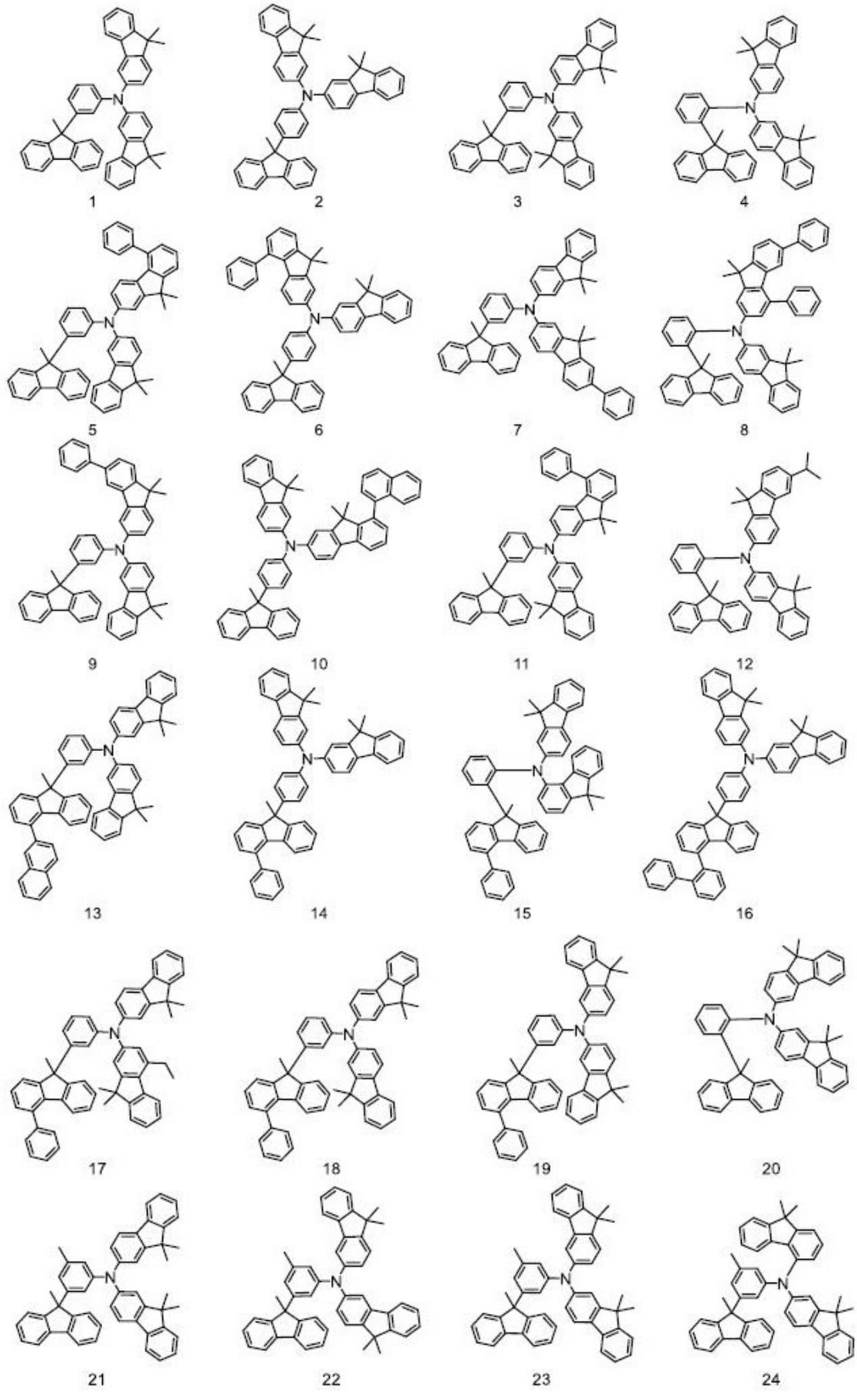
式15

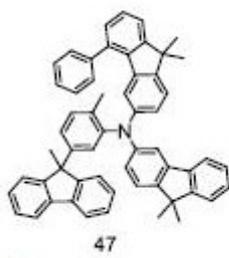
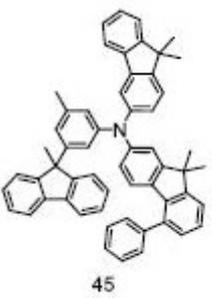
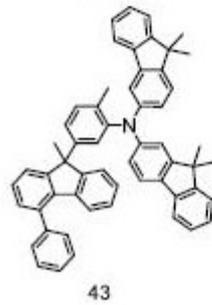
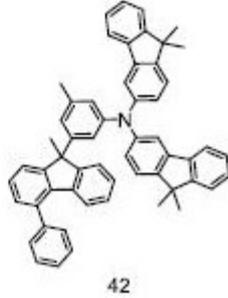
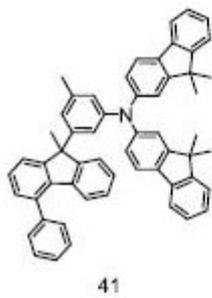
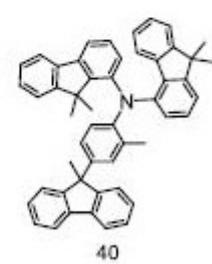
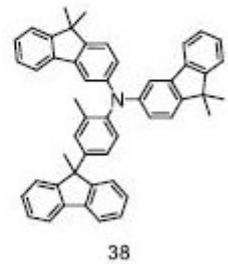
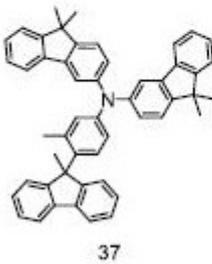
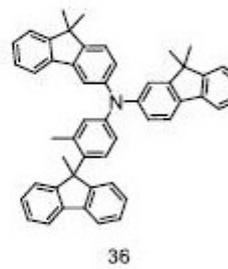
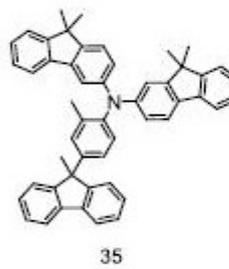
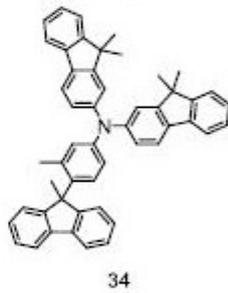
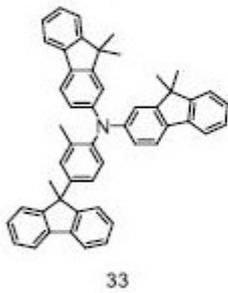
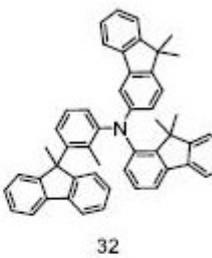
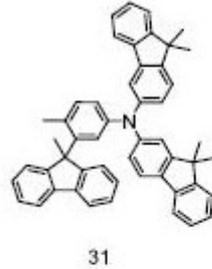
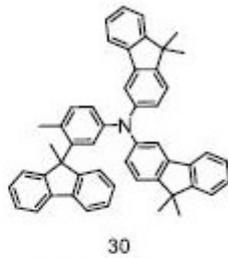
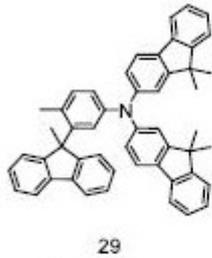
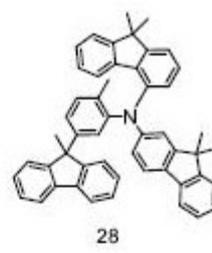
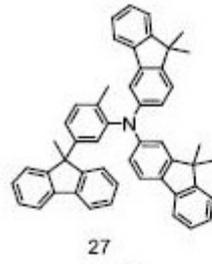
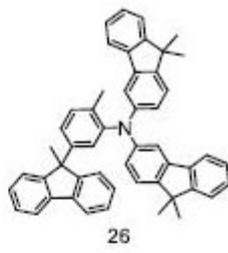
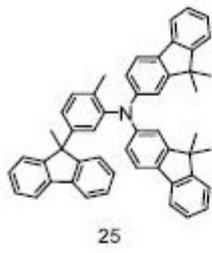


式16

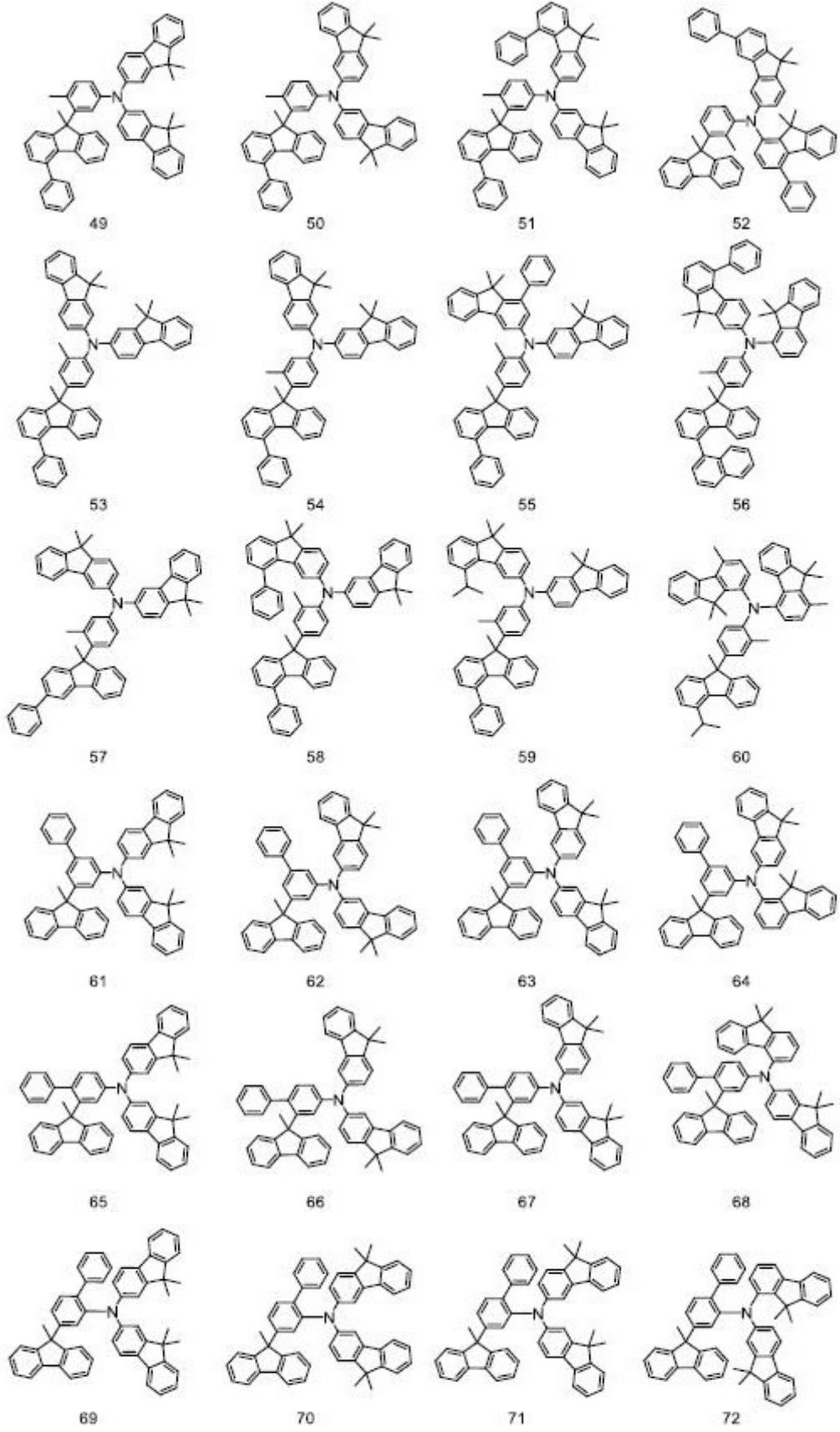


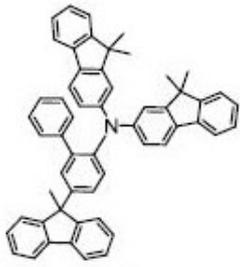
式17



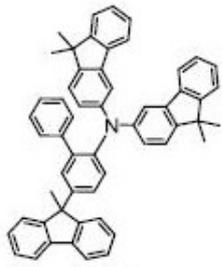


5

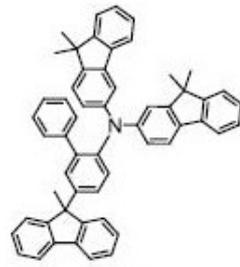




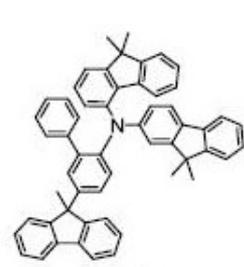
73



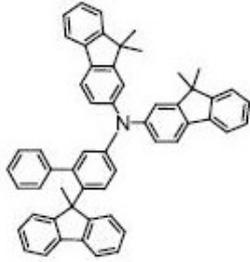
74



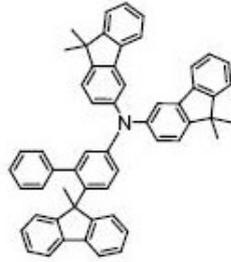
75



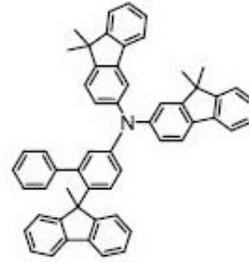
76



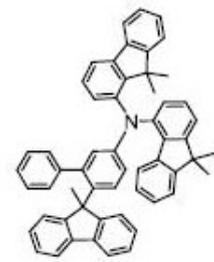
77



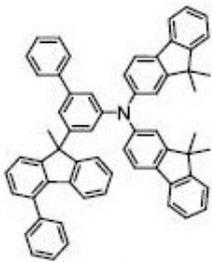
78



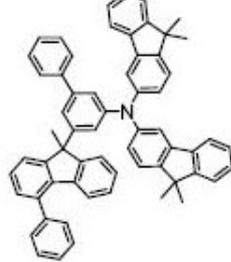
79



80



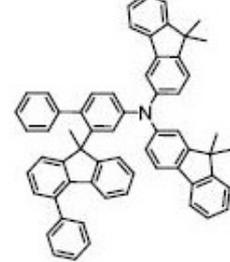
81



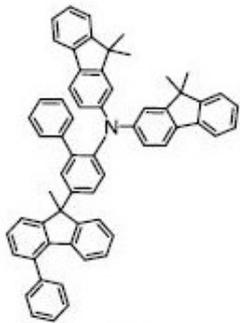
82



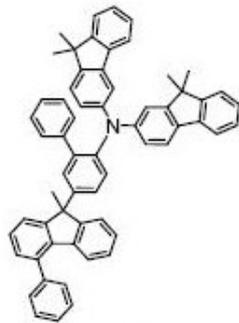
83



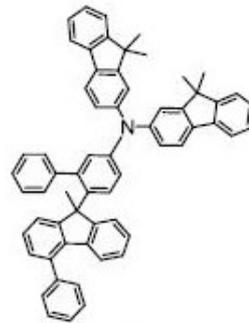
84



85



86



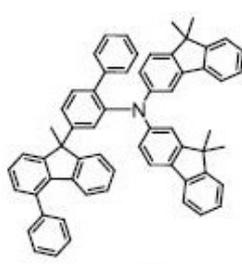
87



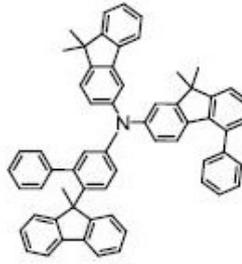
88



89



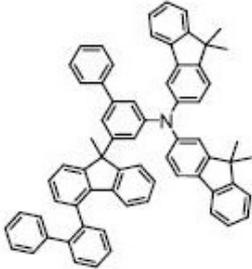
90



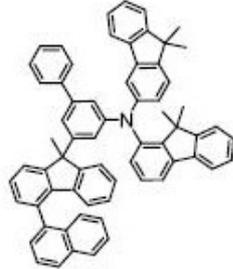
91



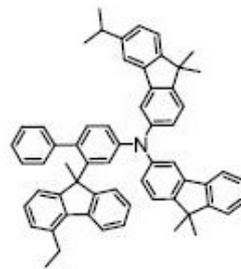
92



93



94



95



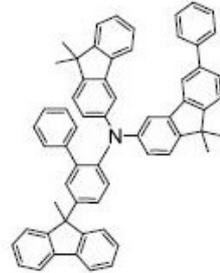
96



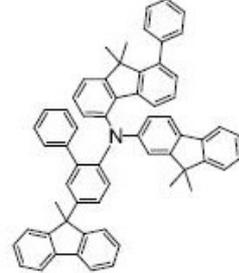
97



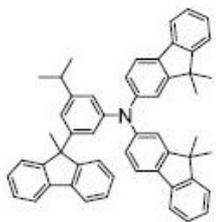
98



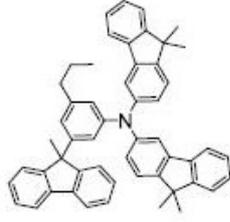
99



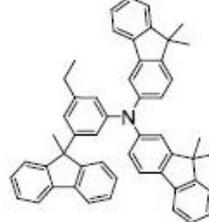
100



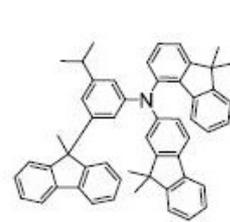
101



102



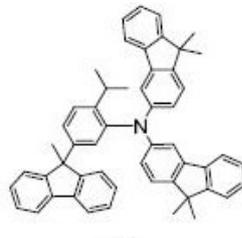
103



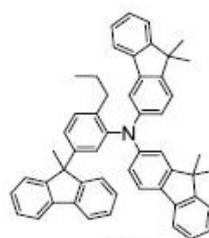
104



105



106



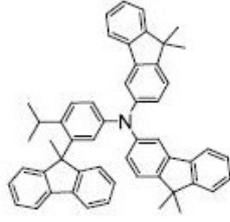
107



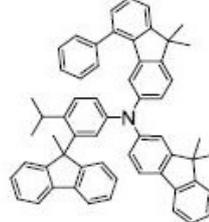
108



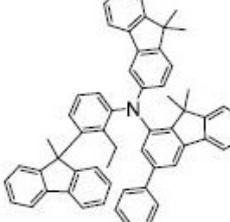
109



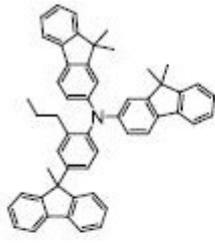
110



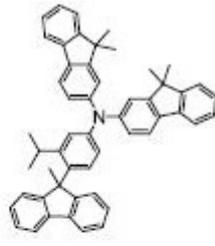
111



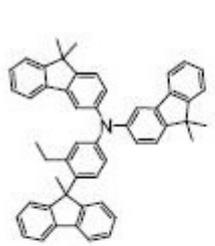
112



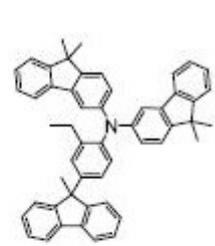
113



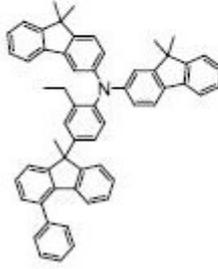
114



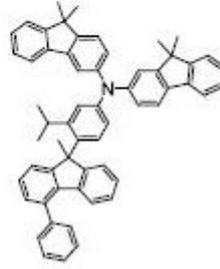
115



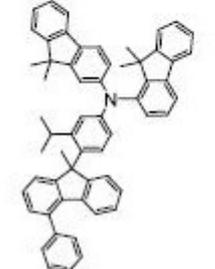
116



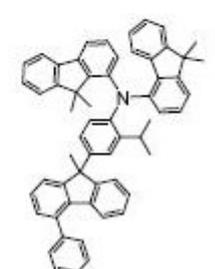
117



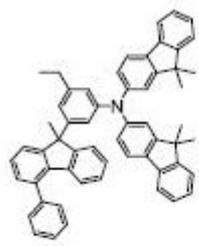
118



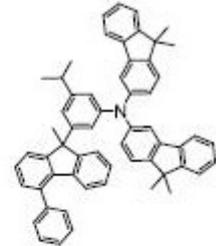
119



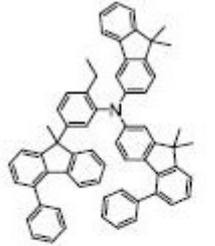
120



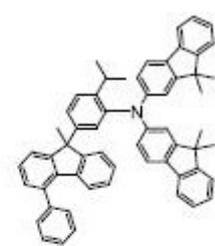
121



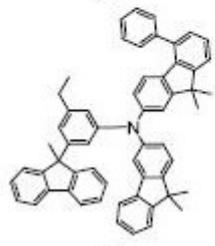
122



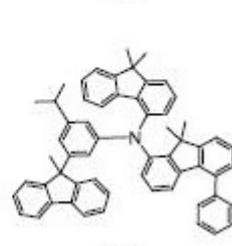
123



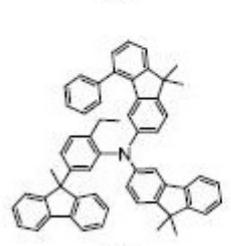
124



125



126



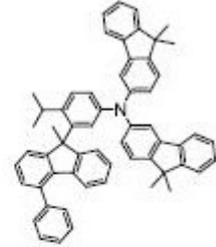
127



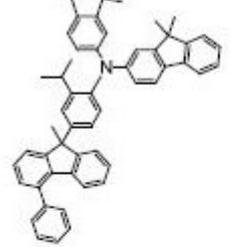
128



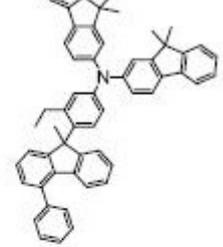
129



130



131



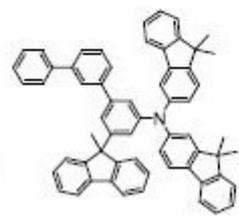
132



133



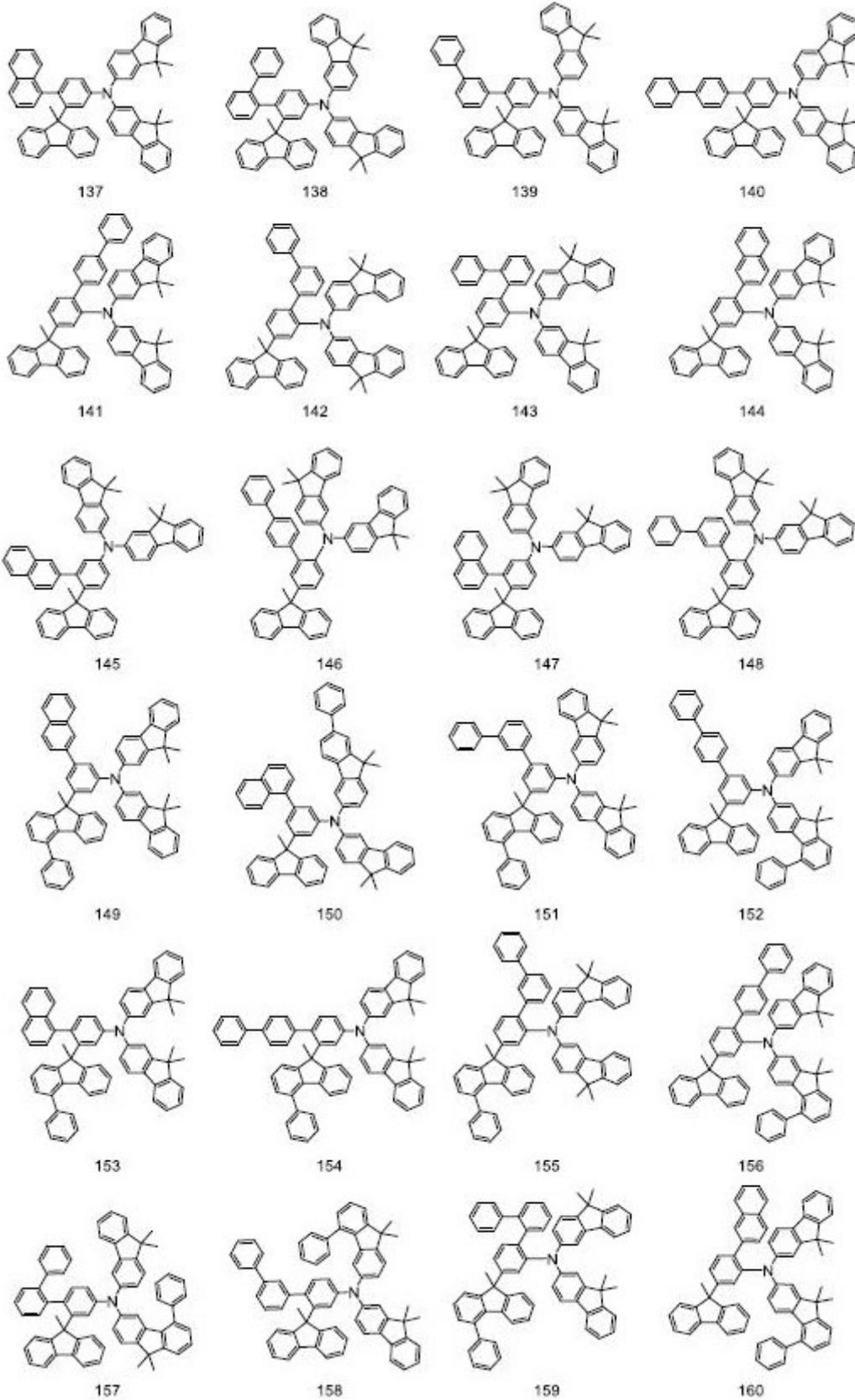
134

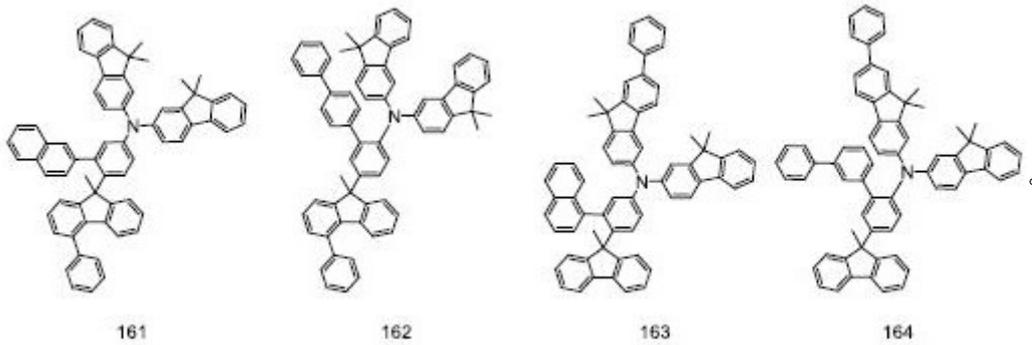


135



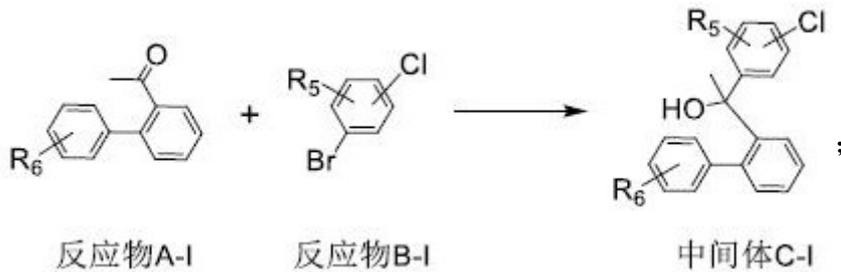
136



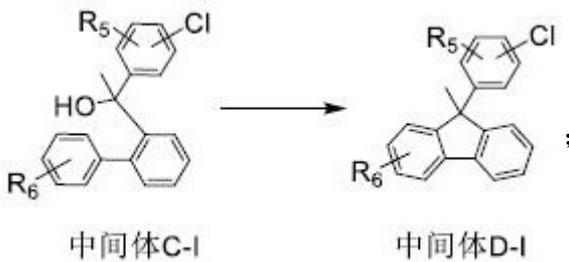


6. 根据权利要求1-5中任一项所述的发光辅助材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

(1) 反应物A-I与反应物B-I反应得到中间体C-I,反应式如下:



(2) 中间体C-I发生环化反应得到中间体D-I,反应式如下:



(3) 中间体D-I与反应物E-I反应,得到式I化合物,反应式如下:



步骤(1)所述反应物A-I与反应物B-I的摩尔比为1:1.1-1.2;

步骤(1)所述反应在正丁基锂存在下进行;步骤(1)所述反应在室温下进行,反应的时间为6-10h;

步骤(2)所述反应在硫酸存在下进行,步骤(2)所述反应的温度为100-110℃,反应时间为1-4h;

步骤(3)所述反应在钯催化剂存在下进行,所述钯催化剂选自三(二亚苄基丙酮)二钯)

四(三苯基膦)钯、二氯化钯、1,1'-二(二苯基膦)二茂铁氯化钯、醋酸钯、双(三苯基膦)二氯化钯或1,1'-双(二苯基膦)二茂铁)二氯化镍中的任意一种或至少两种的组合,所述钯催化剂与中间体D-I的摩尔比为0.01-0.05:1;

步骤(3)所述反应在膦配体存在下进行,所述膦配体选自三叔丁基膦、2-环己基-2,4,6-三异丙基联苯、三乙基膦、三甲基膦、三苯基膦、二苯基膦酸钾中的任意一种或至少两种的组合,所述膦配体与中间体D-I的摩尔比为0.02-0.15:1;

步骤(3)所述反应在碱性物质存在下进行,所述碱性物质选自 K_2CO_3 、 K_3PO_4 、 Na_2CO_3 、CsF、 Cs_2CO_3 或叔丁醇钠中的任意一种或至少两种的组合;所述碱性物质与中间体D-I的摩尔比为2.0-2.4:1;

步骤(3)所述反应的温度为130-140°C,反应时间为8-12h。

7.一种有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光器件包括阳极、阴极以及设置在阳极和阴极之间的有机薄膜层,所述有机薄膜层包括发光辅助层,所述发光辅助层包括如权利要求1-5中任一项所述的发光辅助材料。

8.根据权利要求7所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机薄膜层还包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层或盖帽层中的任意一种或至少两种的组合。

9.根据权利要求7所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机电致发光器件为叠层有机电致发光器件。

一种发光辅助材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机光电材料领域,具体涉及一种发光辅助材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 进入21世纪以后,人们需要更能符合未来生活需要、性能更好的新一代平板显示器。有机发光二极管(OLED)作为新一代的显示技术,拥有液晶平板显示器所无可比拟的优势。OLED具有高的发光亮度和发光效率,具有小体积、宽视角、迅捷的响应速度,可应用在柔性衬底上,器件可弯曲,可进行大规模、大面积生产,具有良好的性价比。

[0003] 然而,随着OLED器件的使用场景越来越广泛,急需高稳定性的OLED显示装置,因此,技术人员在现有主流的单层器件结构的基础上,将两个或者多个单层器件进行串联,并对其结构做出优化后得到叠层器件结构,从实际表现来看,叠层器件结构相对于单层结构,其稳定性有大幅提升,可以用到车载显示等场景,但因其使用环境相对于手机显示等场景还是更为复杂,尤其是如何克服极端温度环境下对OLED器件的使用寿命、亮度造成的严重影响等问题,限制了OLED器件的使用,例如夏日暴晒时,高温环境下车载显示器内部需承受高达70-80℃的温度,使用寿命和亮度会造成损失。

[0004] 因此,本领域技术人员要解决的技术问题之一是在高温环境下的器件寿命和亮度问题;除此之外,在空穴输送层和发光层之间加入发光辅助层(多层空穴输送层),发光辅助层的材料通常使得从阳极转移的空穴能够平稳地移动到发光层,减少空穴传输层与发光层之间的势垒,降低器件的驱动电压,进一步增加空穴的利用率。

[0005] 为了进一步解决高温下寿命和效率问题,对于在高温环境下的发光辅助材料,仍需要从以下方面进行改善:(1)结晶度和成膜性需要进一步提升;(2)玻璃化转变温度和稳定性需要提高;(3)高空穴迁移率,较高的T1能量;(4)筛选与空穴传输材料能级更加合理的能级搭配,进一步降低驱动电压;(5)兼顾发光层材料与传输材料,提高器件的寿命和效率。

[0006] 因此,在本领域中,期望能够提供可解决如上问题的发光辅助层材料。

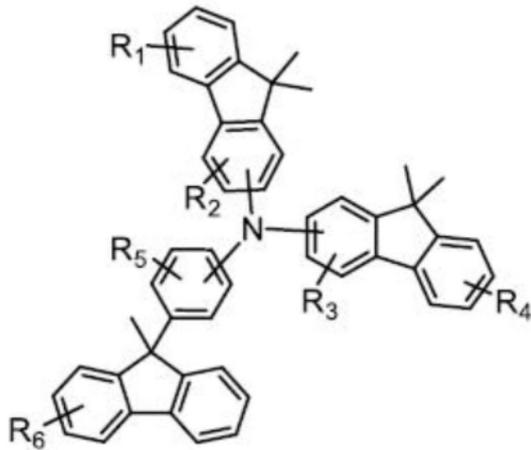
发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种发光辅助材料及其制备方法和应用。本发明能够解决高温环境下器件寿命和亮度问题,使得器件可以实现在高温(85℃)的极限温度下,低电流密度下,获得高亮度、长寿命,大幅度提高发光效率。

[0008] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

[0009] 一方面,本发明提供一种发光辅助材料,所述发光辅助材料具有如式I所示结构:

[0010]



[0011] 式I

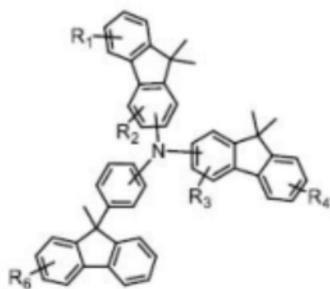
[0012] 其中, R_1 - R_6 选自氢、C1-C3的烷基或C6~18的芳基。

[0013] 本发明通过大量优化筛选材料,发现了具有9-甲基-9-苯基芴的母核的基础上,在苯基上连接被双芴取代的芳胺,具有较高的分解温度和相对较低的蒸镀温度。作为发光辅助层材料应用在叠层OLED器件中,在本发明使用的极端高温条件下,材料的分解温度和蒸镀温度对器件性能的影响更加显著,在85℃测试高温环境下,实现在低电流密度下,获得高亮度、长寿命以及大幅度提高发光效率的技术效果。

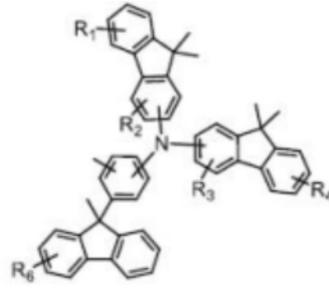
[0014] 在本发明中,所述C1-C3的烷基可以为C1、C2或C3烷基,所述C6~18的芳基可以为C6、C7、C8、C9、C10、C11、C12、C13、C14、C15、C16、C17或C18的芳基。

[0015] 优选地, R_1 - R_6 选自氢、甲基、乙基、正丙基、异丙基、苯基、萘基、联苯基、三联苯基、菲基或蒽基。

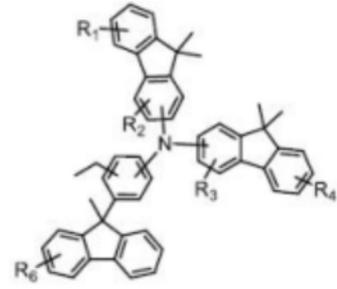
[0016] 优选地,所述发光辅助材料具有式1-式8中任一项所示结构:



式1

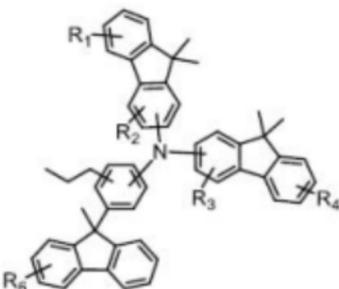


式2

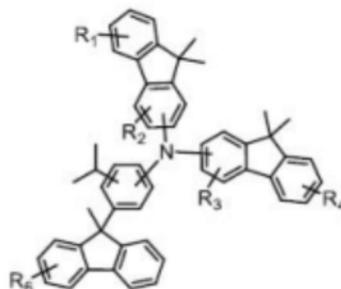


式3

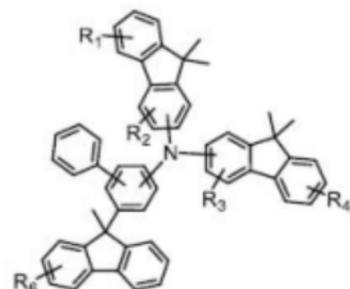
[0017]



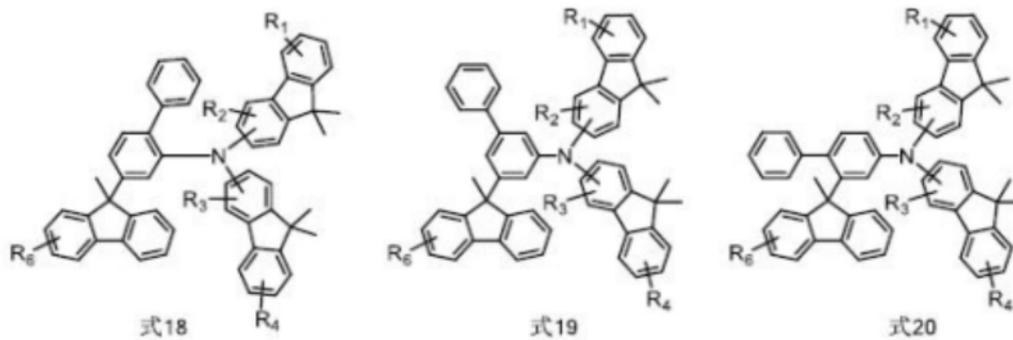
式4



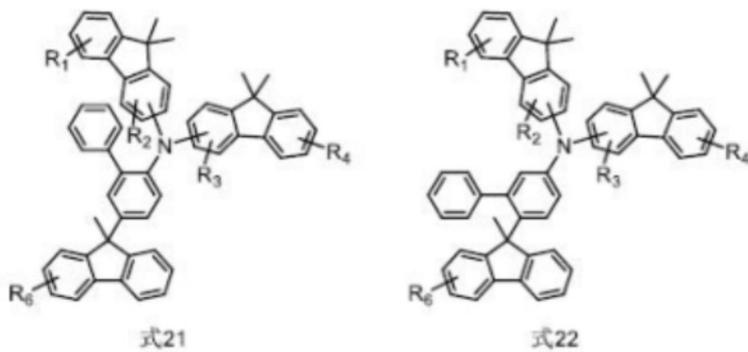
式5



式6

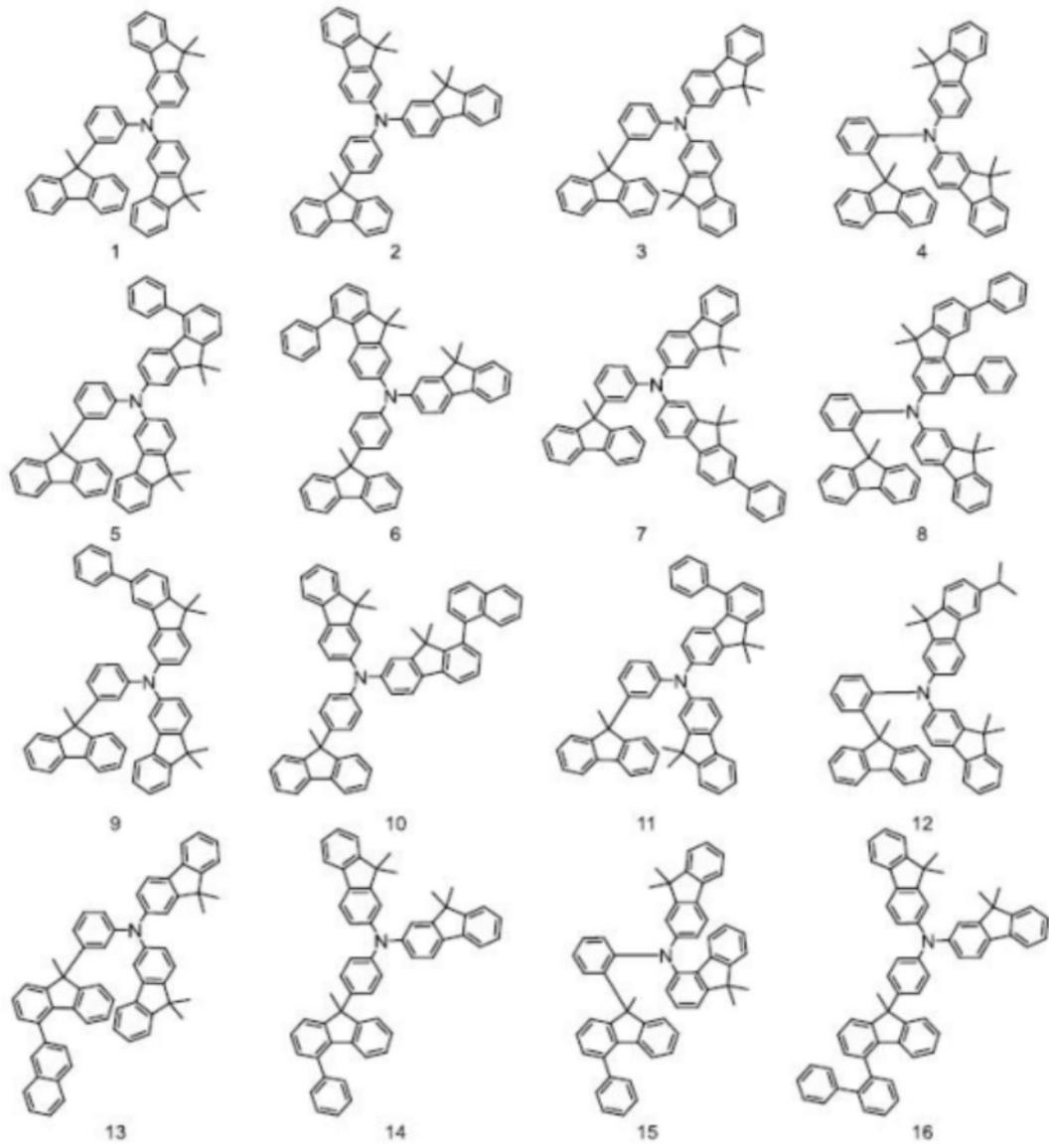


[0022]



[0023] 优选地,所述发光辅助材料包括但不限于如下化合物中的任意一种:

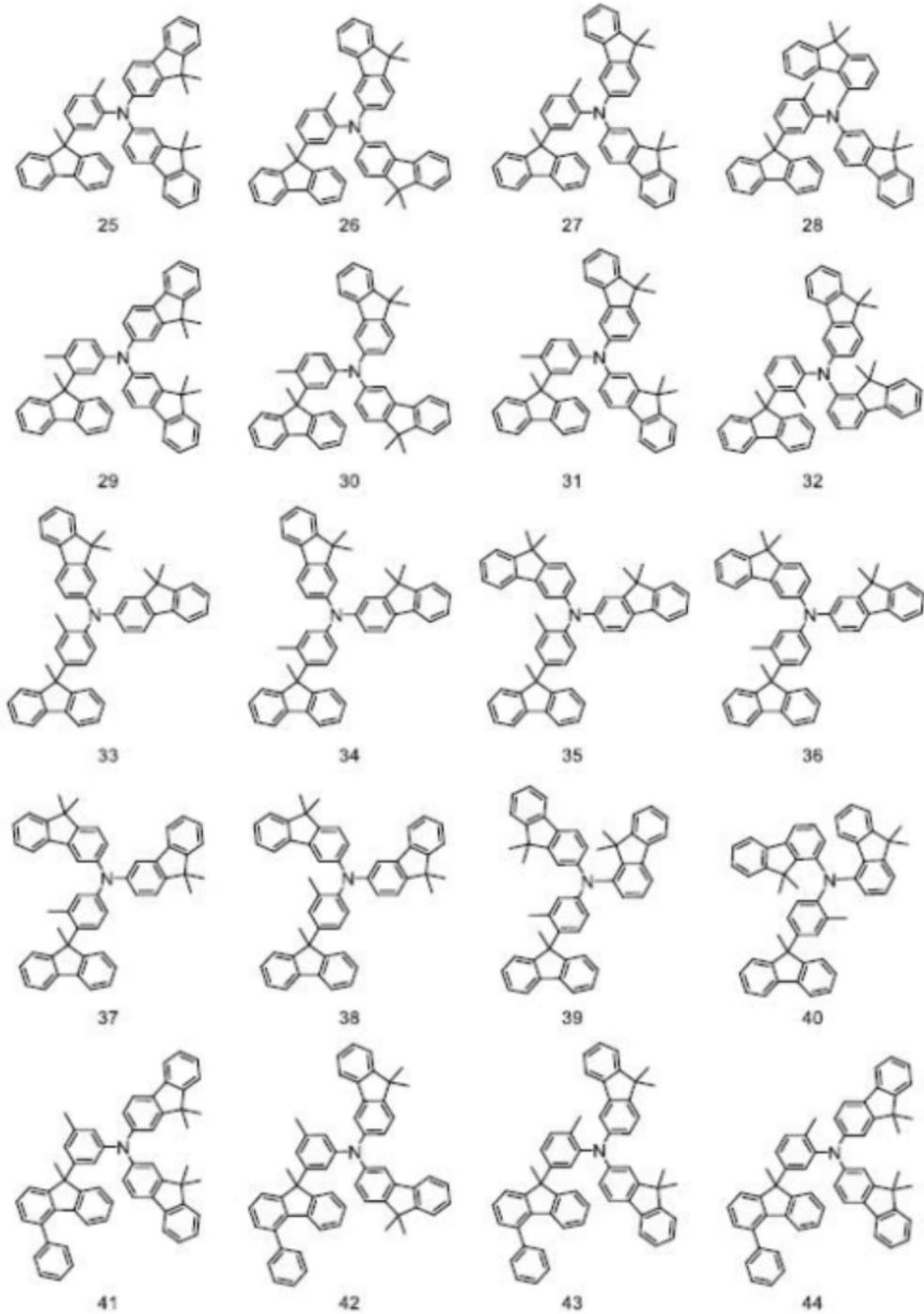
[0024]



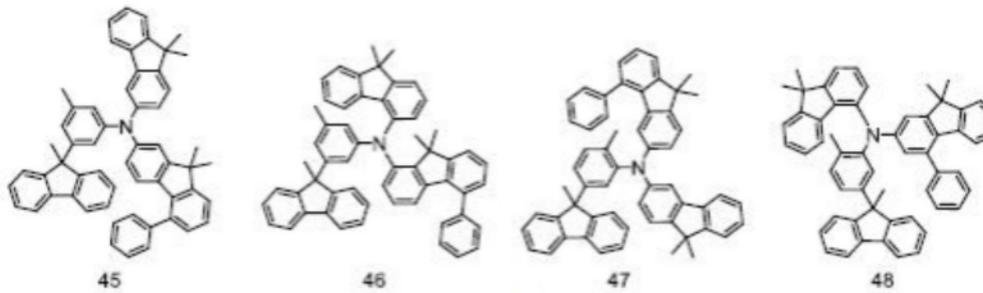
[0025]



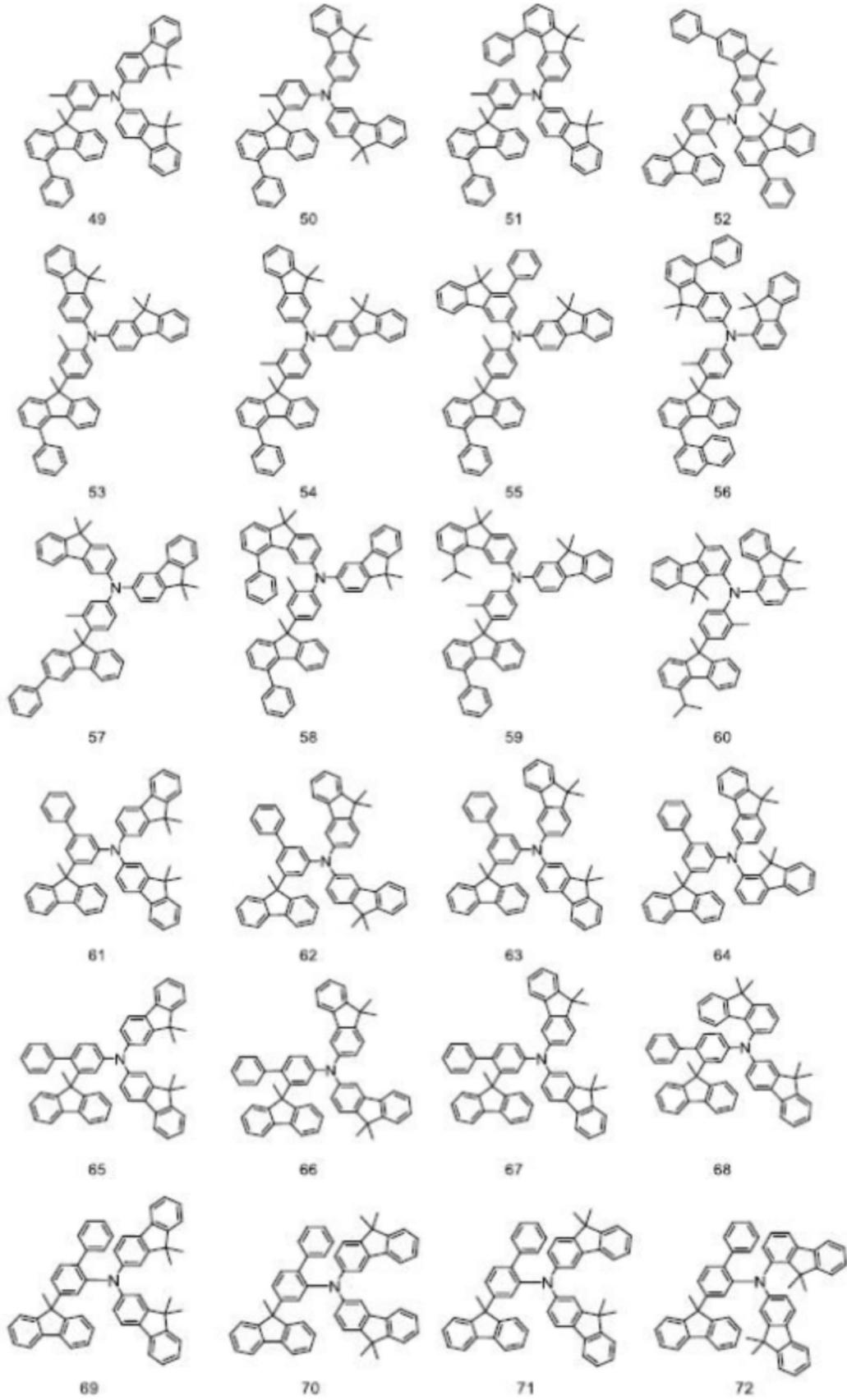
[0026]



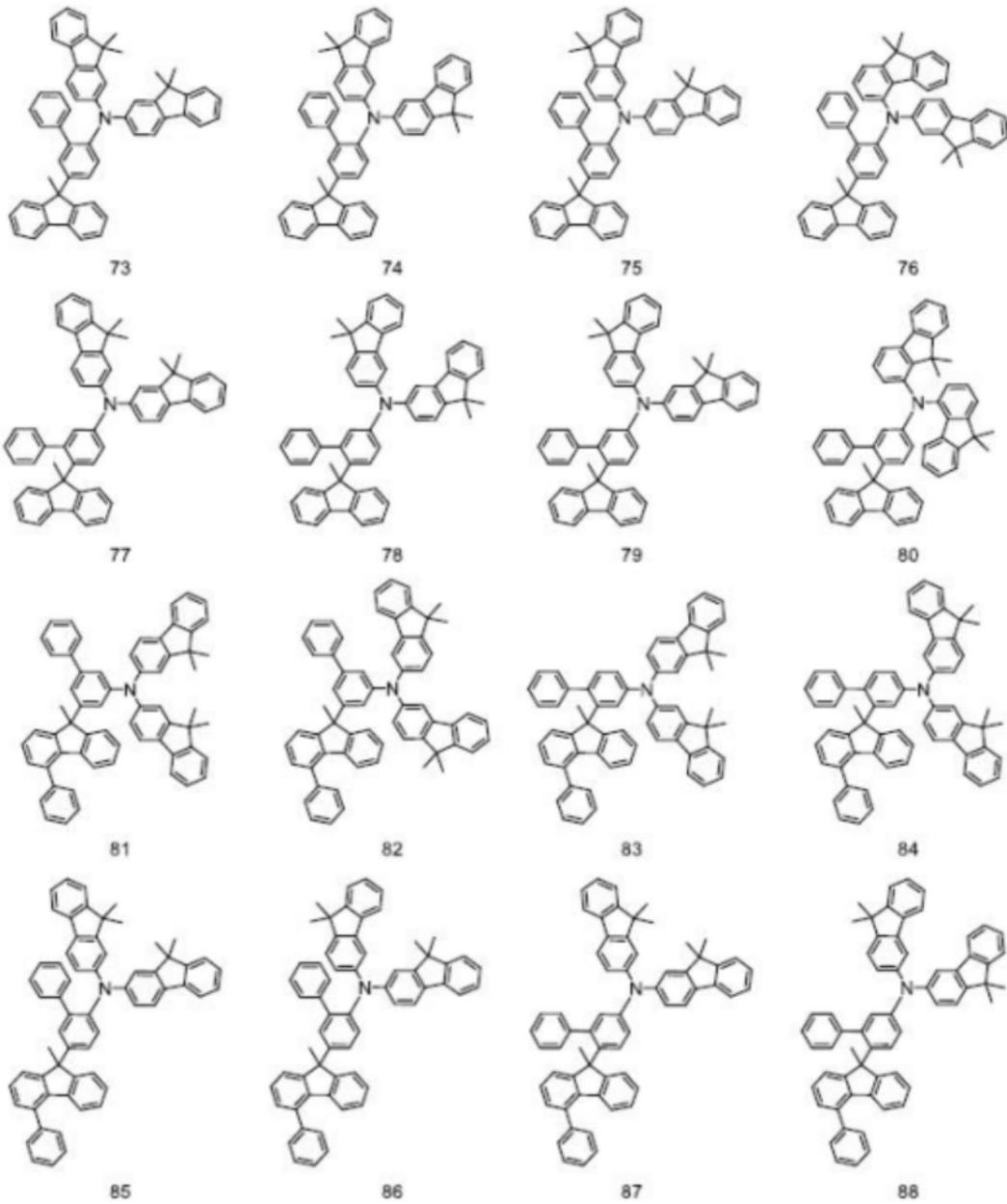
[0027]



[0028]

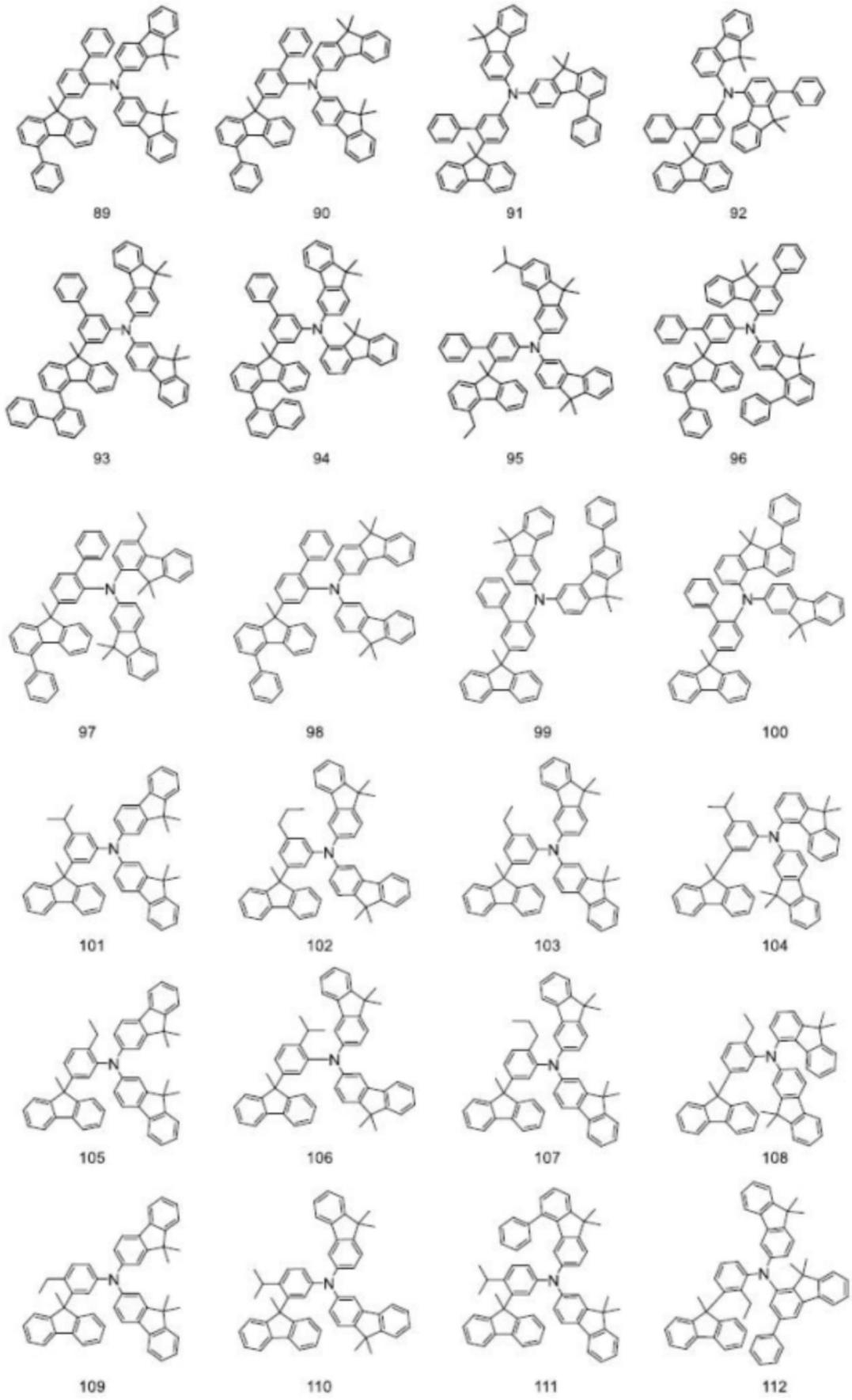


[0029]



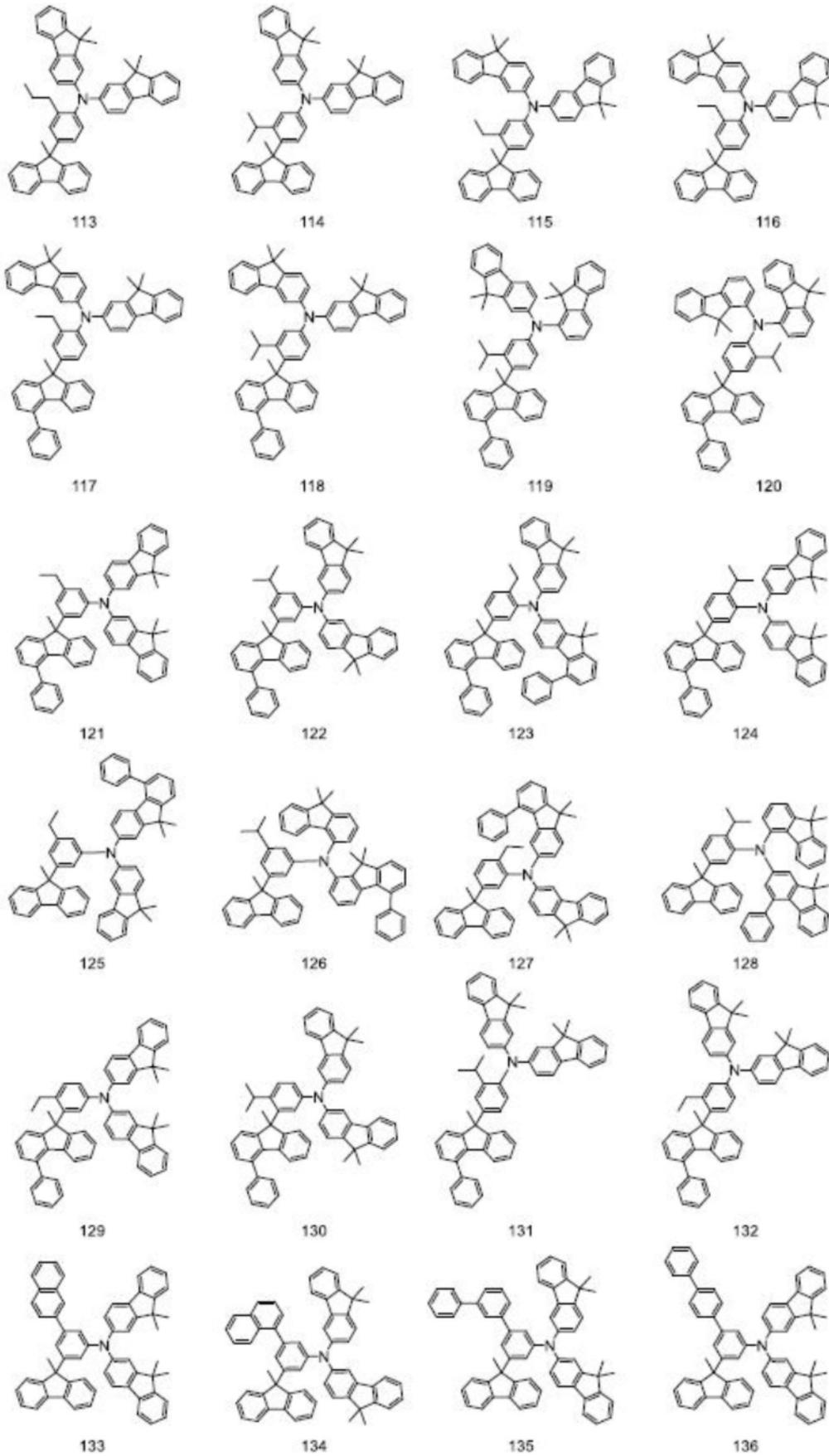
[0030]

[0031]

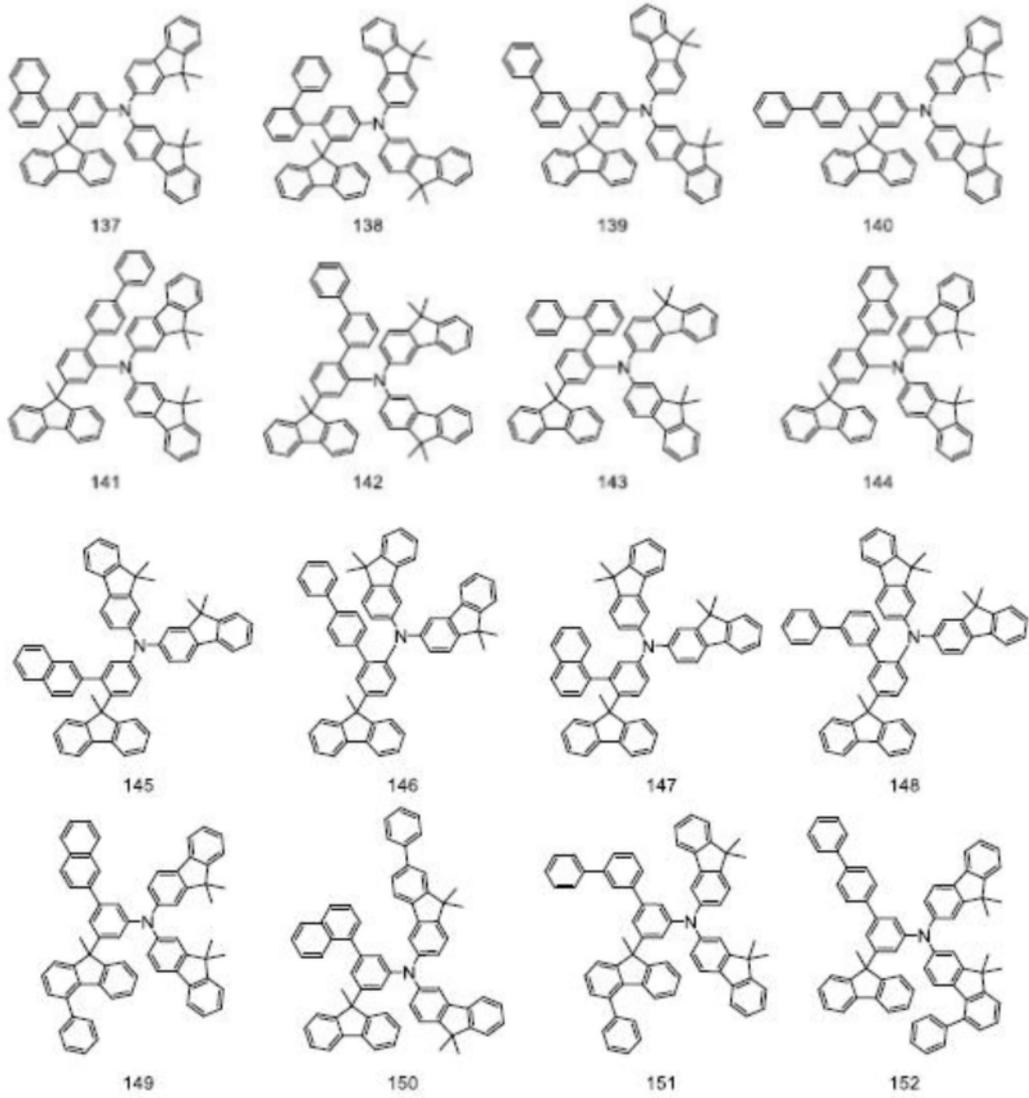


[0032]

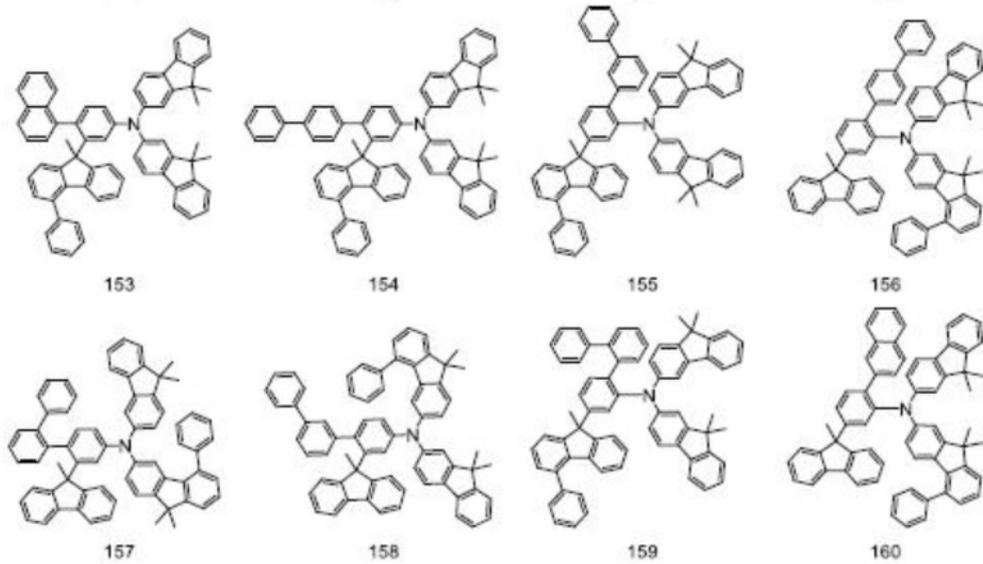
[0033]

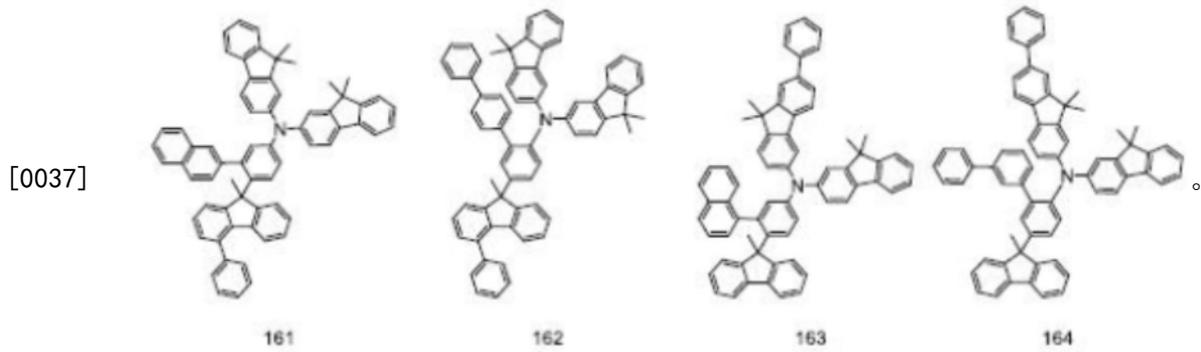


[0035]

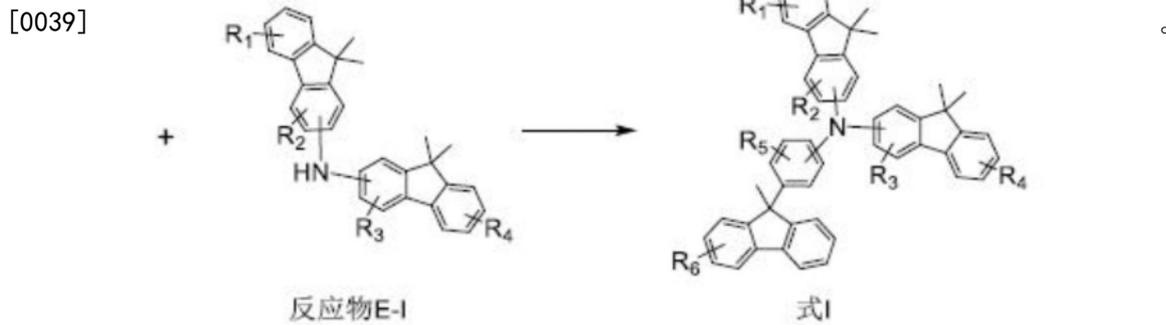
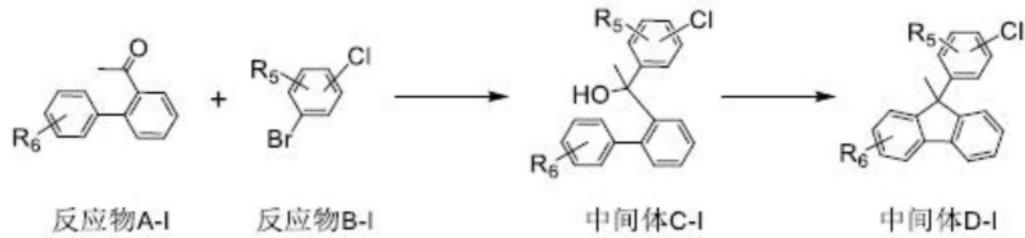


[0036]





[0038] 在本发明中,所述发光辅助材料的合成路线如下:



[0040] 步骤1:

[0041] 在反应容器中加入反应物B-I (1.1-1.2当量,当量可以用eq表示),加入THF搅拌至充分溶解,氮气置换三次,降温到 -78°C ,滴加正丁基锂($n\text{-BuLi}$,1.1-1.2当量),搅拌2-4h,将反应物A-I (1.0当量)溶于四氢呋喃中,滴加至反应体系中,滴加完毕后升温至室温搅拌6-10h;缓慢加入稀盐酸终止反应,分液,收集有机相,水相用二氯甲烷萃取3次,合并有机相,加入无水硫酸钠干燥,通过旋转蒸发器除去溶剂得到固体粉末,固体干燥后,得到中间体C-I。

[0042] 步骤2:

[0043] N_2 保护下,在反应容器中加入中间体C-I (1.0当量),溶于乙酸(HOAc)中,升温到 $100\text{-}110^{\circ}\text{C}$,滴加浓硫酸,搅拌反应1-4h,冷却至室温,加入饱和碳酸氢钠溶液终止反应,分液,水相用二氯甲烷萃取,收集有机相,加入无水硫酸镁干燥,通过旋转蒸发器除去溶剂,固体干燥后,得到中间体D-I。

[0044] 步骤3:

[0045] N_2 保护下,在反应容器中加入中间体D-I (1.0当量)和反应物E-I (1.1-1.4当量)溶于二甲苯之后,加入钯催化剂(0.01-0.05当量)、膦配体(0.02-0.15当量)、碱(2.0-2.4当量);添加后使反应温度缓慢升温到 $130\text{-}140^{\circ}\text{C}$,并且搅拌混合物8-12h;使用硅藻土趁热抽

滤,除去盐和催化剂,滤液冷却至室温后,接着将蒸馏水添加到滤液中进行洗涤,分液后保留有机相,用乙酸乙酯萃取水相;接着使用硫酸镁干燥合并后的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;以二氯甲烷和石油醚(体积比为1:2-6)作为洗脱剂,用管柱色谱法纯化剩余物质,得到式I。

[0046] 其中,

[0047] 钯催化剂可以为: $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (三(二亚苄基丙酮)二钯)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (四(三苯基膦)钯)、 PdCl_2 (二氯化钯)、 $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ (1,1'-二(二苯基膦)二茂铁氯化钯)、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (醋酸钯)、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (双(三苯基膦)二氯化钯)或 $\text{NiCl}_2(\text{dppf})$ (1,1'-双(二苯基膦)二茂铁)二氯化镍)中的任意一种或至少两种的组合。

[0048] 膦配体可以为: $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (三叔丁基膦)、X-phos(2-环己基-2,4,6-三异丙基联苯)、 PET_3 (三乙基膦)、 PMe_3 (三甲基膦)、 PPh_3 (三苯基膦)、 KPPH_2 (二苯基膦酸钾)。

[0049] 碱可以为: K_2CO_3 、 K_3PO_4 、 Na_2CO_3 、 CsF 、 Cs_2CO_3 或 t-BuONa (叔丁醇钠)中的任意一种或至少两种的组合。

[0050] 另一方面,本发明提供一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件包括阳极、阴极以及设置在阳极和阴极之间的有机薄膜层,所述有机薄膜层包括发光辅助层,所述发光辅助层包括如上所述的发光辅助材料。

[0051] 本发明所述发光辅助层材料在蒸镀成器件中的形态是非晶无序薄膜,蒸镀温度以及分解温度均会影响薄膜形态,影响OLED器件的寿命和发光效率。尤其在本发明使用的极端高温条件下材料的分解温度和蒸镀温度对器件性能的影响更加显著。

[0052] 本发明的发光辅助层材料具有较高的分解温度,能够抑制材料的结晶和改善分子间堆叠作用,提升器件寿命;具有相对较低的蒸镀温度,能够改善化合物劣化现象从而减少由于高温蒸镀条件下导致的入口被沉积材料堵塞的现象。

[0053] 优选地,所述有机薄膜层还包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层或电子注入层中的任意一种或至少两种的组合。

[0054] 优选地,所述有机薄膜层还包括盖帽层。

[0055] 关于上述式I所表示的发光辅助材料,在制造有机发光元件时,可以利用真空蒸镀法,也可以利用溶液涂布法来形成有机物层。其中,所谓溶液涂布法是指,旋涂法、浸涂法、刮涂法、喷墨印刷法、丝网印刷法、喷雾法、辊涂法等,但并非仅限于此。

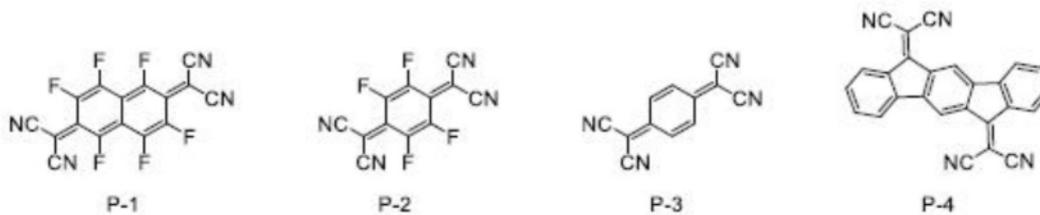
[0056] 本发明的有机发光元件根据所使用的材料,可以为顶部发光型、底部发光型或双向发光型。

[0057] 本发明所述的器件可以用于有机发光器件、有机太阳能电池、电子纸、有机感光体或有机薄膜晶体管。

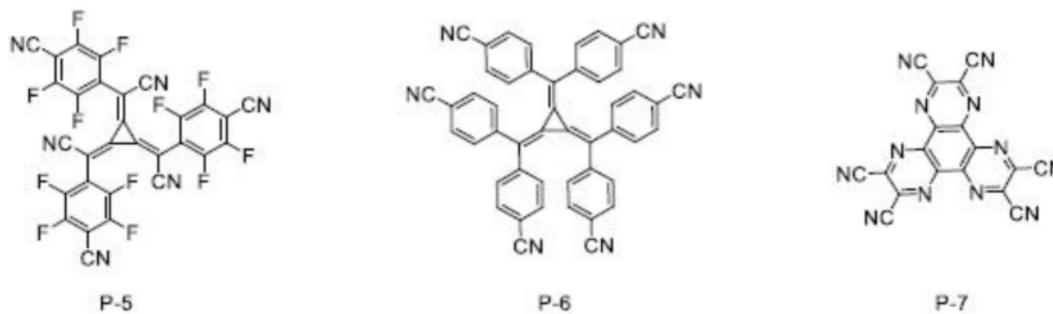
[0058] 作为阳极物质,通常为了使空穴能够顺利地向有机物层注入,优选为功函数大的物质。作为本发明中可使用的阳极物质的具体实例有钒、铬、铜、锌、金等金属或它们的合金;氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)等金属氧化物; $\text{ZnO}:\text{Al}$ 或 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 等金属与氧化物的组合;聚吡咯及聚苯胺等导电性高分子等。

[0059] 空穴注入层优选为p掺杂的空穴注入层,p掺杂的空穴注入层意指掺杂有p掺杂剂的空穴注入层。p掺杂剂是能够赋予p型半导体特性的材料,p型半导体特性意指在HOMO能级下注入空穴或传输空穴的特性,即具有高空穴传导率的材料的特性。

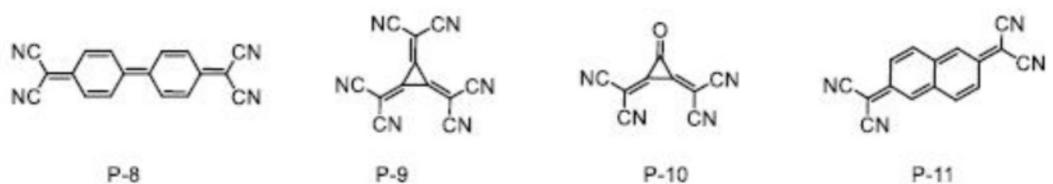
[0060] P掺杂的P掺杂剂包括但不限于如下化合物：



[0061]



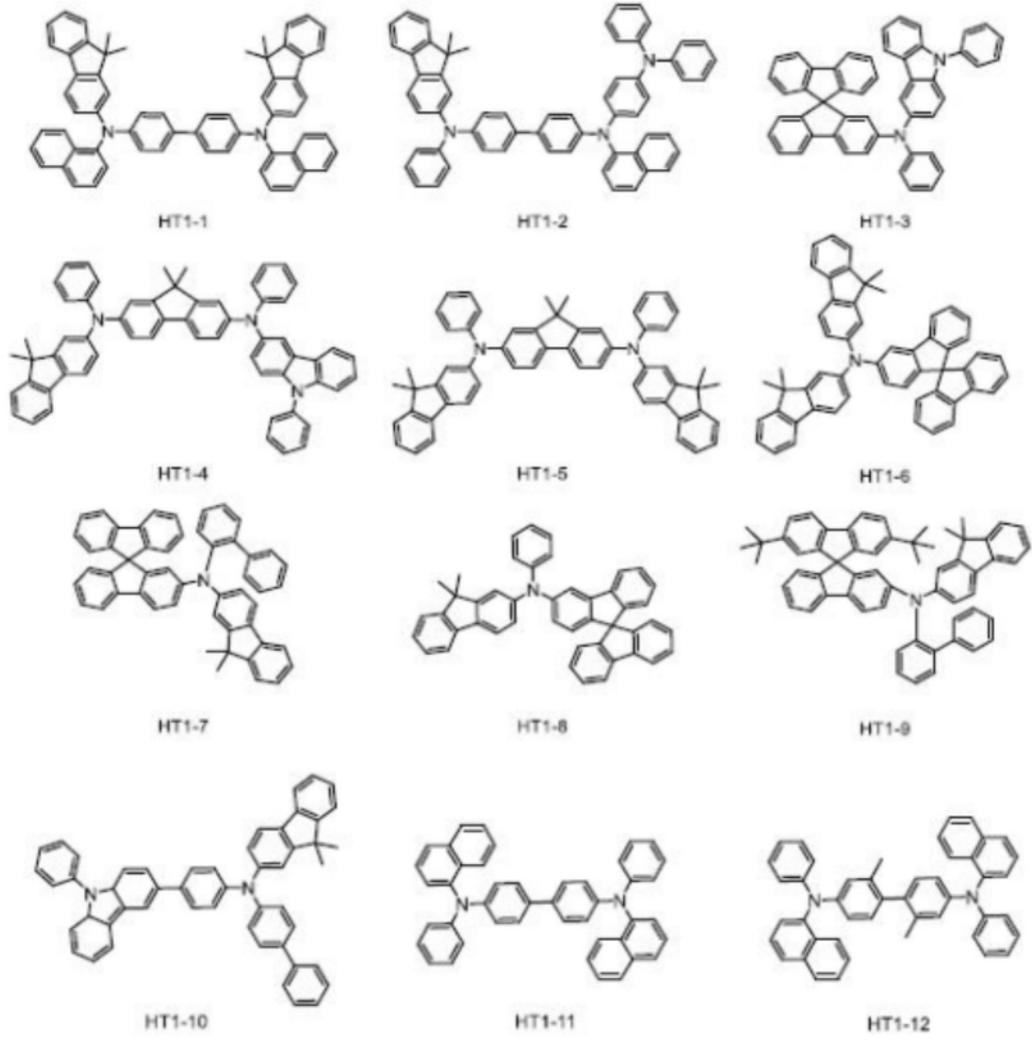
[0062]



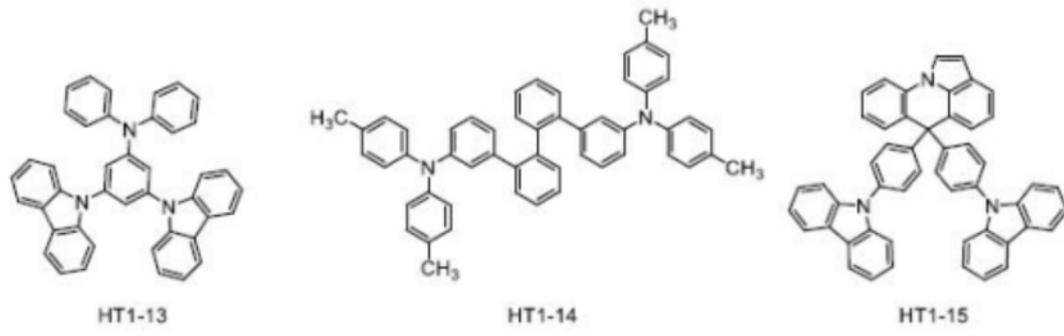
[0063] 空穴传输层放置在阳极与发光层之间，它可以用于促进空穴注入和/或空穴传输，或用于防止电子溢出。

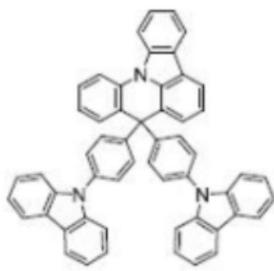
[0064] 空穴传输层材料，可以选自芳基胺系衍生物、导电性高分子、以及同时存在共轭部分和非共轭部分的嵌段共聚物等，具体的，空穴传输层材料选自但并不局限于如下化合物：

[0066]

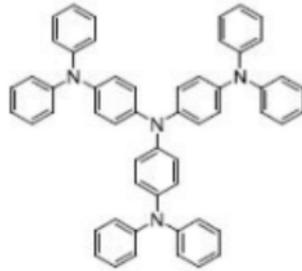


[0066]

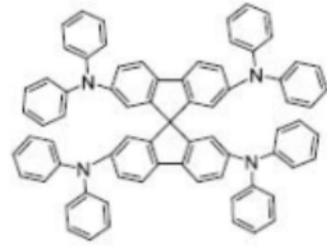




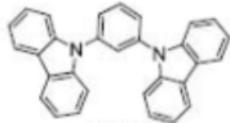
HT1-16



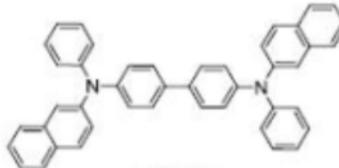
HT1-17



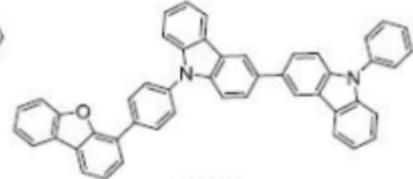
HT1-18



HT1-19

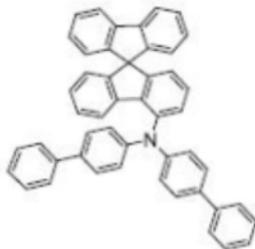


HT1-20

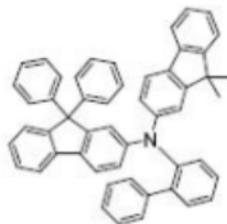


HT1-21

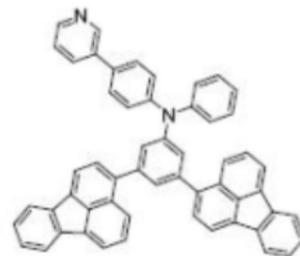
[0067]



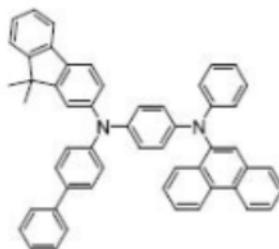
HT1-22



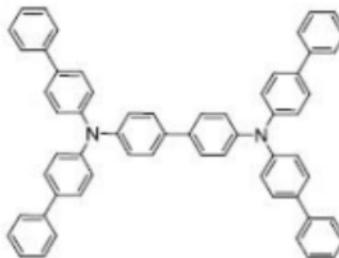
HT1-23



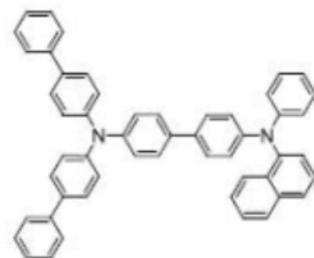
HT1-24



HT1-25



HT1-26



HT1-27

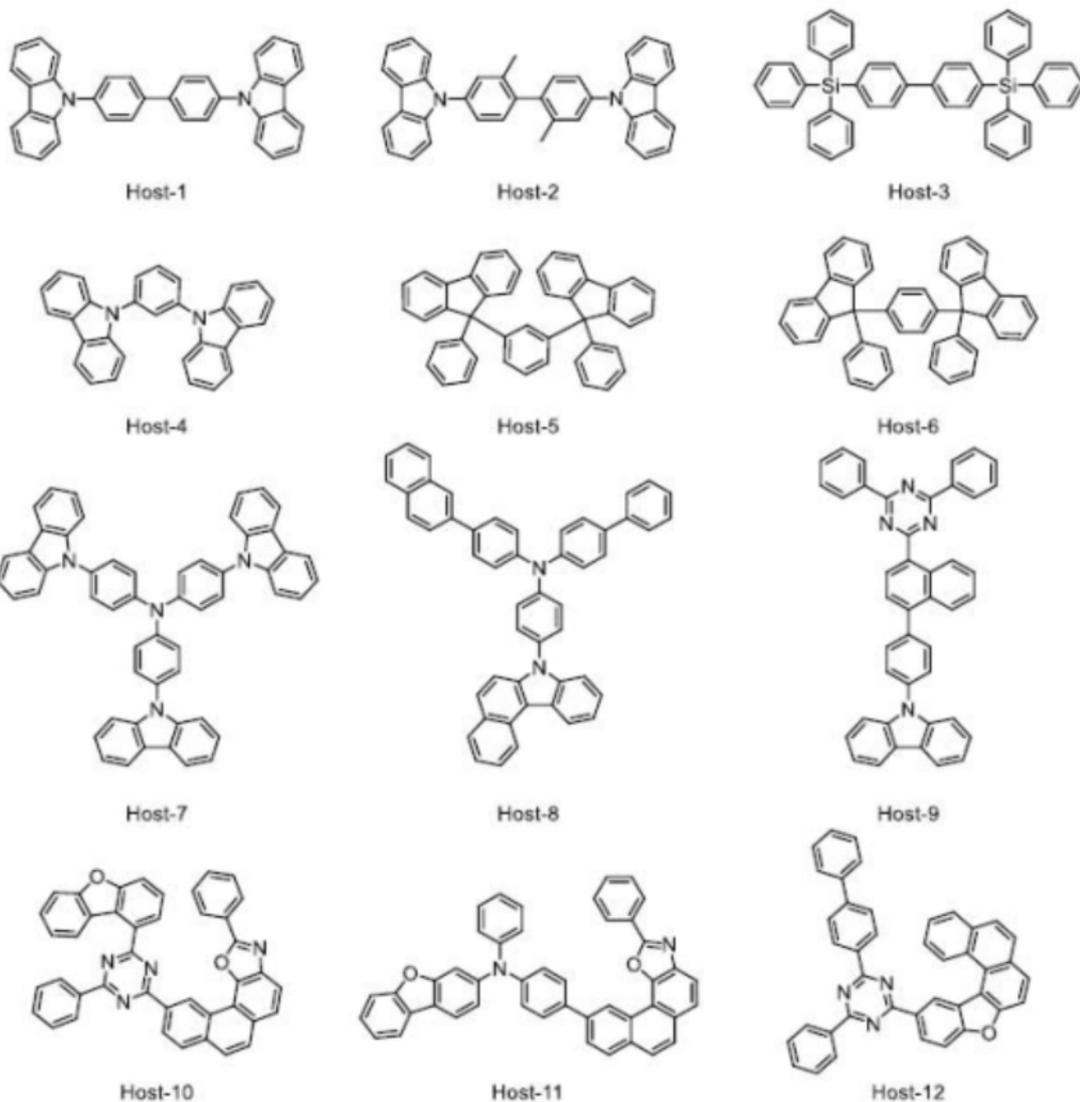
[0068] 本发明通式I所示化合物作为发光辅助层。

[0069] 发光层的发光物质,是能够分别接收来自空穴传输层和电子传输层的空穴和电子并使其结合而发出可见光区域的光的物质,优选为对于荧光或磷光的量子效率高的物质。

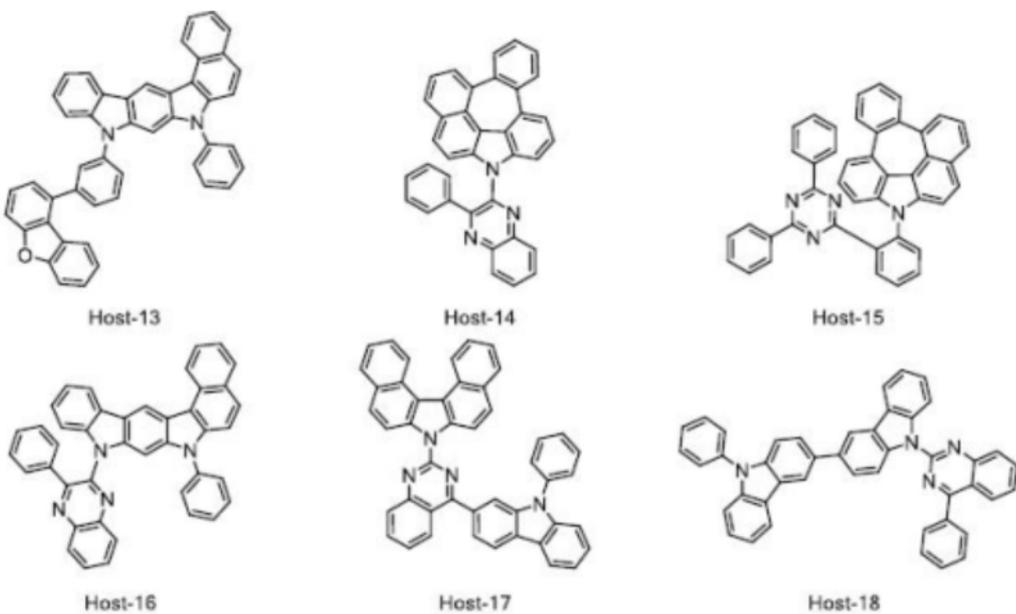
[0070] 发光层可以包含主体材料和掺杂材料。主体材料和掺杂材料的质量比为90-99.5:0.5-10。

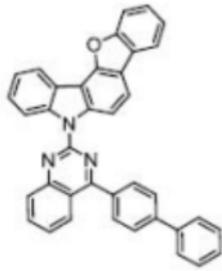
[0071] 主体材料有芳香族稠环衍生物或含杂环化合物等。具体而言,作为芳香族稠环衍生物,有蒽衍生物、芘衍生物、萘衍生物、并五苯衍生物、菲化合物、荧蒽化合物等,作为含杂环化合物,有味唑衍生物、二苯并呋喃衍生物、噻啉衍生物等,具体的,本发明主体材料选自如下化合物,但并非仅限于此:

[0072]

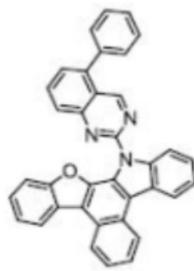


[0073]

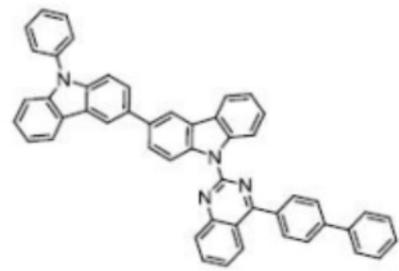




Host-19

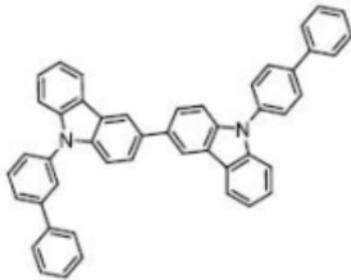


Host-20

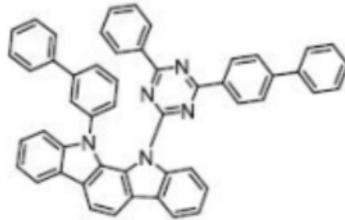


Host-21

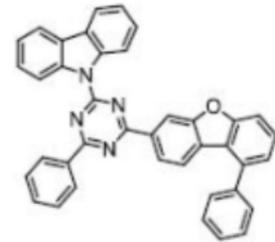
[0074]



Host-22

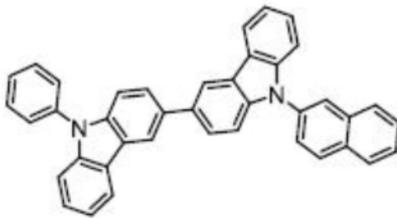


Host-23

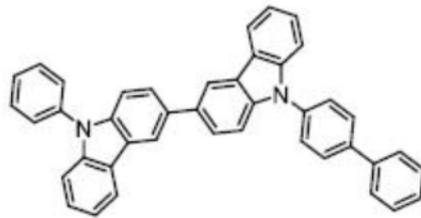


Host-24

[0075]

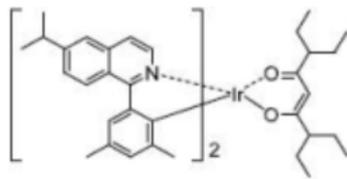


Host-25

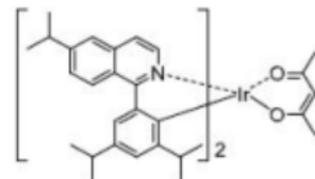


Host-26

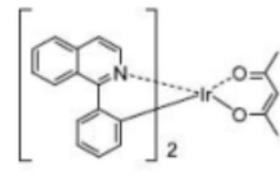
[0076] 本发明的掺杂材料包括荧光掺杂材料和磷光掺杂材料,可以选自芳香族胺衍生物、苯乙烯基胺化合物、硼配合物、荧蒹化合物、金属配合物等。具体的,本发明的掺杂材料选自如下化合物,但并非仅限于此:



Dopant-R-1

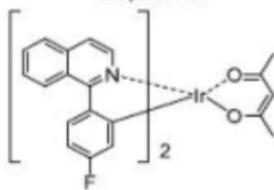


Dopant-R-2

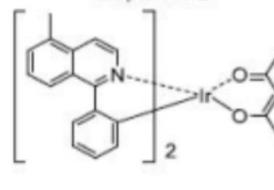


Dopant-R-3

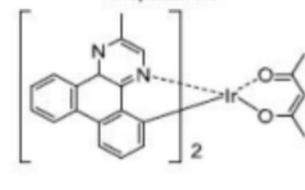
[0077]



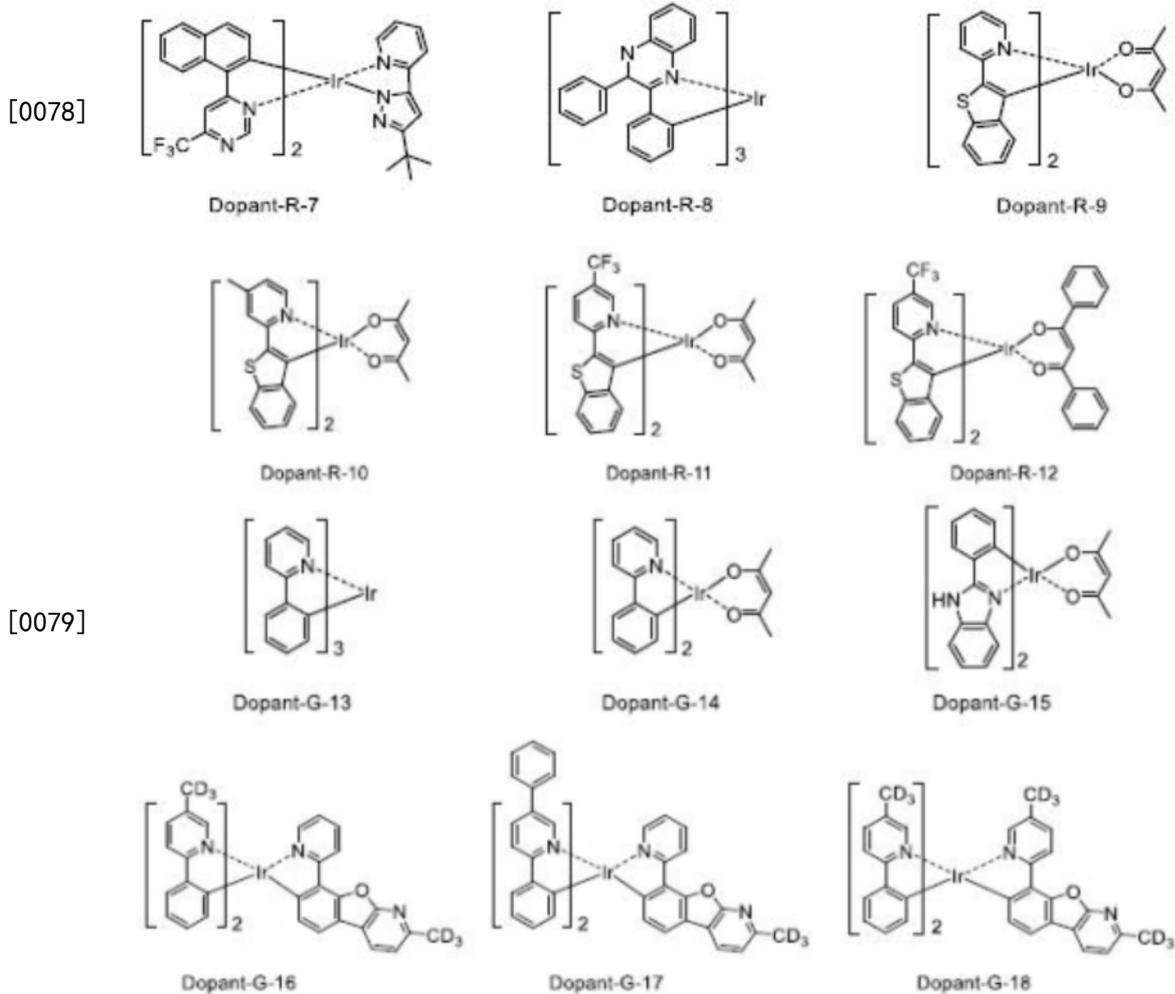
Dopant-R-4



Dopant-R-5

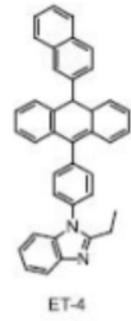
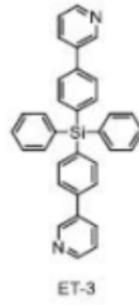
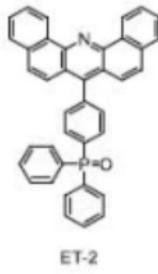
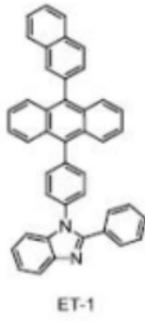


Dopant-R-6

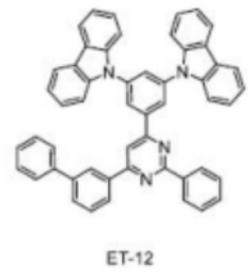
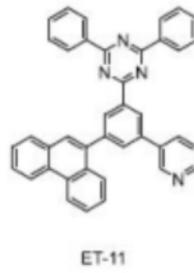
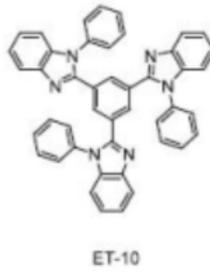
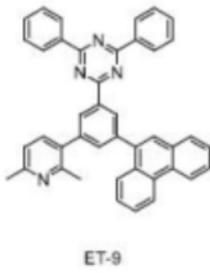
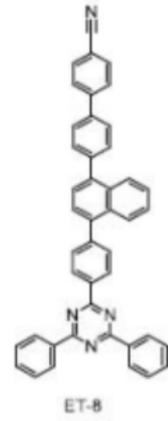
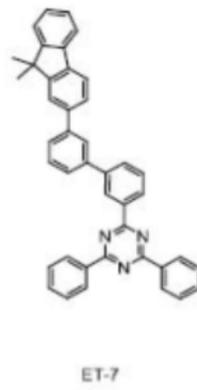
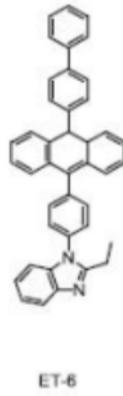
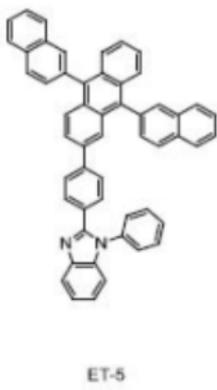


[0080] 电子传输区域可以包括电子缓冲层、空穴阻挡层、电子传输层和电子注入层中的至少一个，并且优选电子传输层和电子注入层中的至少一个。电子传输区域是能够改善在制造面板的过程期间当装置暴露于高温时由于装置中的电流特性的变化而导致发光亮度劣化的问题的层，并且它可以控制电荷流动特性。

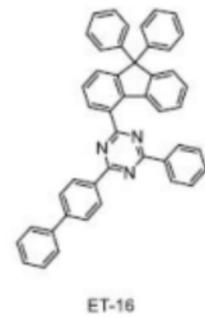
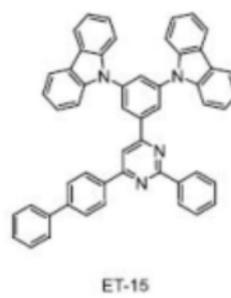
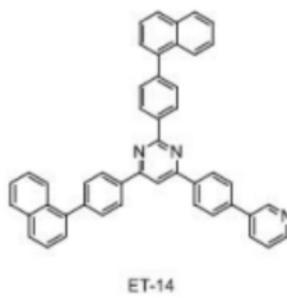
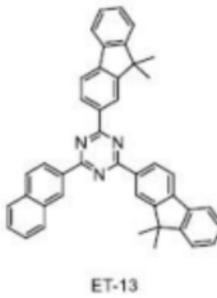
[0081] 电子传输层(或空穴阻挡层)的材料可以为噁唑、咪唑、噻唑或三嗪等衍生物，金属螯合物，喹啉衍生物，喔啉衍生物，二氮蒽衍生物，二氮菲衍生物，含硅的杂环化合物，全氟化的寡聚物等，具体的，电子传输层材料选自如下化合物，但并非仅限于此：

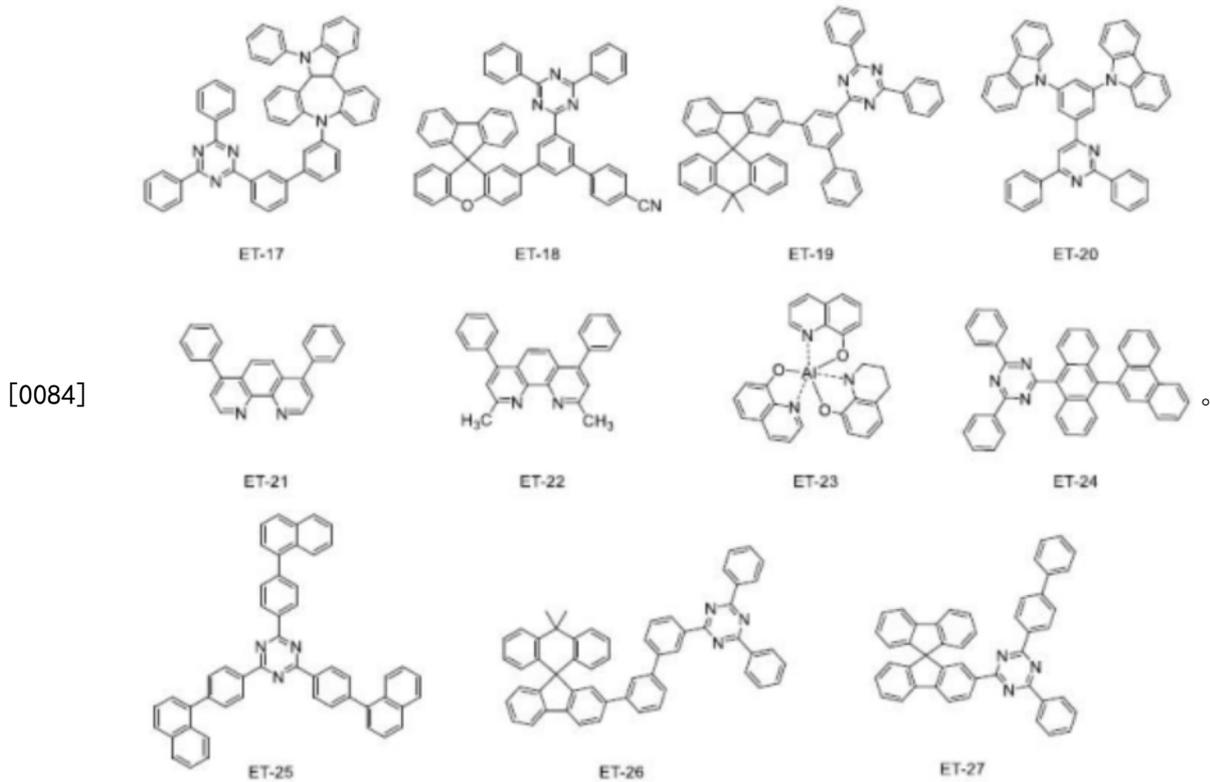


[0082]



[0083]





[0085] 在本发明的某些实施例中,所述电子注入层的材料包括噁唑、噁二唑、三唑、咪唑、茈四羧酸、亚苄基甲烷、蒽酮以及它们的衍生物、镁、钙、钠、钾、铊、铟、铋、锂、钐、铝、银、锡、镱等金属或它们的合金,金属配合物或含氮5元环衍生物等,但并不限于此。

[0086] 阴极物质,通常为了使电子容易地向有机物层注入,优选为功函数小的物质。作为阴极物质的具体实例有镁、钙、钠、钾、铊、铟、铋、锂、钐、铝、银、锡及铅等金属或它们的合金:LiF/Al或LiO₂/Al,Mg/Ag等多层结构物质等。

[0087] 除本文所公开的发光辅助层中包含式I所示化合物,OLED器件中对于其他层材料并无特殊限制。可以使用现有的空穴注入材料、空穴输送材料、掺杂材料、空穴阻挡层材料、电子传输层材料和电子注入材料。

[0088] 另一方面,本发明提供一种显示面板,所述显示面板包括如上所述的有机电致发光器件。

[0089] 本发明所述显示面板包括但不限于平板显示器、计算机监视器、医用监护仪、电视机、广告牌、用于内部或外部照明和/或信号的灯、平视显示器、全透明或部分透明的显示器、柔性显示器、激光打印机、电话机、手机、相簿、个人数字助理(PDA)、可穿戴装置、笔记本电脑、数码相机、摄像机、取景器、微型显示器、三维显示器、虚拟现实或增强现实显示器、车辆、包括平铺在一起的多个显示器的视频墙、剧场或场馆屏幕、光疗装置和标志等。

[0090] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

[0091] 本发明的发光辅助材料能够使得器件可以在高温(85℃)的极限温度下,低电流密度下,获得高亮度、长寿命,大幅度提高发光效率。

附图说明

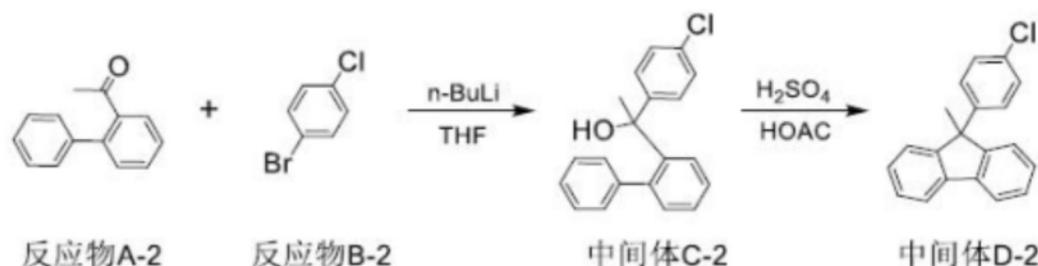
[0092] 图1为中间体C-2的核磁共振氢谱;

- [0093] 图2为化合物2的核磁共振氢谱；
 [0094] 图3为化合物45的核磁共振氢谱；
 [0095] 图4为化合物65的核磁共振氢谱。

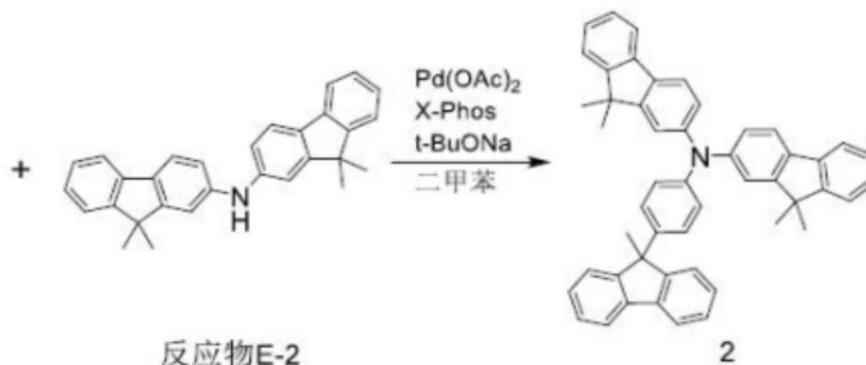
具体实施方式

[0096] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本发明，不应视为对本发明的具体限制。

[0097] 实施例1：化合物2的合成



[0098]



[0099] 步骤1：

[0100] 在反应容器中加入1.2eq的反应物B-2，加入THF搅拌至充分溶解，氮气置换三次，降温到-78℃，滴加1.2eq的n-BuLi，搅拌4h，将1.0eq的反应物A-2溶于四氢呋喃中，滴加至反应体系中，滴加完毕后升温至室温搅拌8h；缓慢加入稀盐酸终止反应，分液，收集有机相，水相用二氯甲烷萃取3次，合并有机相，加入无水硫酸钠干燥，通过旋转蒸发仪除去溶剂得到固体粉末，固体干燥后，得到中间体C-2（产率：89.3%，测试值MS (ESI, m/Z) : [M+H]⁺ = 308.98）。

[0101] 步骤2：

[0102] N₂保护下，在反应容器中加入1.0eq的中间体C-2，溶于HOAc中，升温到105℃，滴加浓H₂SO₄，搅拌反应2h，冷却至室温，加入饱和碳酸氢钠溶液终止反应，分液，水相用二氯甲烷萃取，收集有机相，加入无水硫酸镁干燥，通过旋转蒸发仪除去溶剂，固体干燥后，得到中间体D-2（产率：92%，测试值MS (ESI, m/Z) : [M+H]⁺ = 290.95）。

[0103] 步骤3：

[0104] N₂保护下，在反应容器中加入1.0eq的中间体D-2和1.2eq的反应物E-2溶于二甲苯之后，加入0.01eq的Pd(OAc)₂、0.03eq的X-phos、2.2eq的t-BuONa；添加后使反应温度缓慢升温到130℃，并且搅拌混合物8h；使用硅藻土趁热抽滤，除去盐和催化剂，滤液冷却至室温后，接着将蒸馏水添加到滤液中进行洗涤，分液后保留有机相，用乙酸乙酯萃取水相；接着

使用硫酸镁干燥合并后的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;以体积比为1:4的二氯甲烷和石油醚作为洗脱剂,用管柱色谱法纯化剩余物质,得到化合物2(产率:86%,测试值MS (ESI, m/z): $[M+H]^+=656.12$)。

[0105] 化合物2的HPLC纯度: $>99.8\%$ 。

[0106] 化合物2的元素分析:

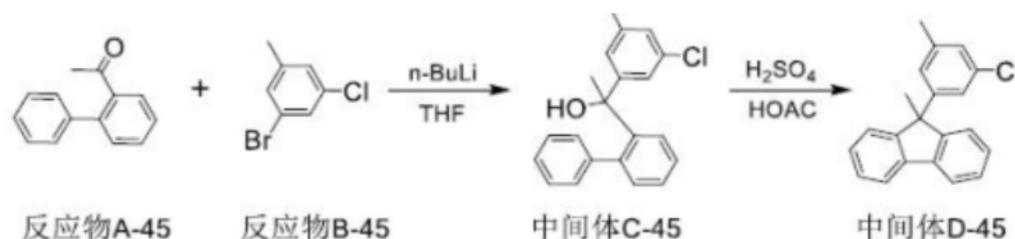
[0107] 理论值:C,91.56;H,6.30;N,2.14

[0108] 测试值:C,91.35;H,6.45;N,2.23。

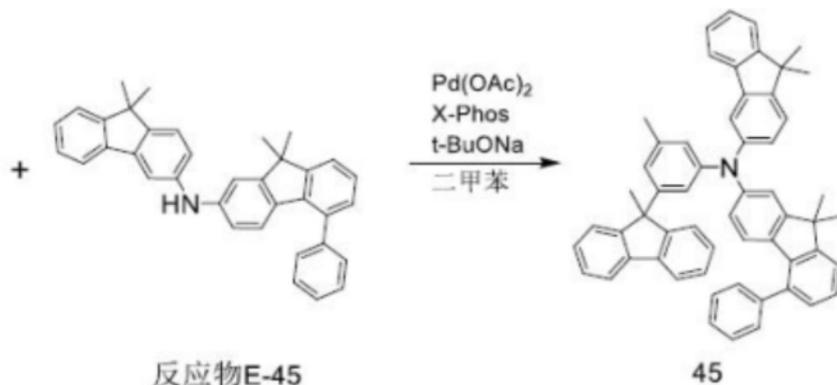
[0109] 中间体C-2的核磁共振氢谱如附图1所示。

[0110] 化合物2的核磁共振氢谱如附图2所示。

[0111] 实施例2:化合物45的合成



[0112]



[0113] 步骤1:

[0114] 在反应容器中加入1.1eq的反应物B-45,加入THF搅拌至充分溶解,氮气置换三次,降温到 -78°C ,滴加1.2eq的n-BuLi,搅拌3h,将1.0eq的反应物A-45溶于四氢呋喃中,滴加至反应体系中,滴加完毕后升温至室温搅拌10h;缓慢加入稀盐酸终止反应,分液,收集有机相,水相用二氯甲烷萃取3次,合并有机相,加入无水硫酸钠干燥,通过旋转蒸发仪除去溶剂得到固体粉末,固体干燥后,得到中间体C-45(产率:88%,测试值MS (ESI, m/z): $[M+H]^+=323.09$)。

[0115] 步骤2:

[0116] N_2 保护下,在反应容器中加入1.0eq的中间体C-45,溶于HOAc中,升温到 110°C ,滴加浓 H_2SO_4 ,搅拌反应4h,冷却至室温,加入饱和碳酸氢钠溶液终止反应,分液,水相用二氯甲烷萃取,收集有机相,加入无水硫酸镁干燥,通过旋转蒸发仪除去溶剂,固体干燥后,得到中间体D-45(产率:87%,测试值MS (ESI, m/z): $[M+H]^+=304.99$)。

[0117] 步骤3:

[0118] N_2 保护下,在反应容器中加入1.0eq的中间体D-45和1.4eq的反应物E-45溶于二甲苯之后,加入0.02eq的 Pd(OAc)_2 、0.04eq的X-phos、2.4eq的t-BuONa;添加后使反应温度缓

慢升温到135℃,并且搅拌混合物10h;使用硅藻土趁热抽滤,除去盐和催化剂,滤液冷却至室温后,接着将蒸馏水添加到滤液中进行洗涤,分液后保留有机相,用乙酸乙酯萃取水相;接着使用硫酸镁干燥合并后的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;以体积比为1:4的二氯甲烷、石油醚作为洗脱剂,用管柱色谱法纯化剩余物质,得到化合物45(产率:81%,测试值MS(ESI,m/Z): $[M+H]^+=746.32$)。

[0119] 化合物45的HPLC纯度:>99.7%。

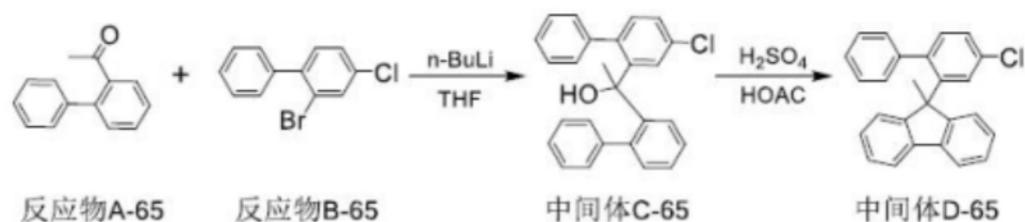
[0120] 化合物45的元素分析:

[0121] 理论值:C,91.77;H,6.35;N,1.88

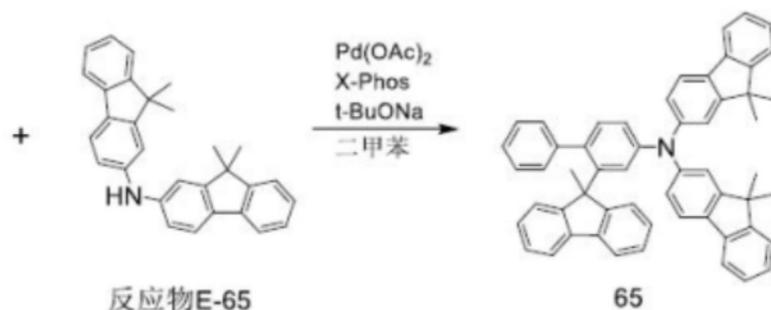
[0122] 测试值:C,91.59;H,6.51;N,1.94。

[0123] 化合物45的核磁共振氢谱如附图3所示。

[0124] 实施例3:化合物65的合成



[0125]



[0126] 步骤1:

[0127] 在反应容器中加入1.2eq的反应物B-65,加入THF搅拌至充分溶解,氮气置换三次,降温到-78℃,滴加1.2eq的n-BuLi,搅拌2h,将1.0eq的反应物A-65溶于四氢呋喃中,滴加至反应体系中,滴加完毕后升温至室温搅拌8h;缓慢加入稀盐酸终止反应,分液,收集有机相,水相用二氯甲烷萃取3次,合并有机相,加入无水硫酸钠干燥,通过旋转蒸发仪除去溶剂得到固体粉末,固体干燥后,得到中间体C-65(产率:85%,测试值MS(ESI,m/Z): $[M+H]^+=385.11$)。

[0128] 步骤2:

[0129] N_2 保护下,在反应容器中加入1.0eq的中间体C-65及其同分异构体,溶于HOAc中,升温到100℃,滴加浓 H_2SO_4 ,搅拌反应4h,冷却至室温,加入饱和碳酸氢钠溶液终止反应,分液,水相用二氯甲烷萃取,收集有机相,加入无水硫酸镁干燥,通过旋转蒸发仪除去溶剂,固体干燥后,得到中间体D-65及其同分异构体(产率:87%,测试值MS(ESI,m/Z): $[M+H]^+=367.04$)。

[0130] 步骤3:

[0131] N_2 保护下,在反应容器中加入1.0eq的中间体D-65及其同分异构体和1.2eq的反应物E-65溶于二甲苯之后,加入0.01eq的 Pd(OAc)_2 、0.02eq的X-phos、2.2eq的t-BuONa;添加

后使反应温度缓慢升温到130℃,并且搅拌混合物12h;使用硅藻土趁热抽滤,除去盐和催化剂,滤液冷却至室温后,接着将蒸馏水添加到滤液中进行洗涤,分液后保留有机相,用乙酸乙酯萃取水相;接着使用硫酸镁干燥合并后的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;以体积比为1:3的二氯甲烷、石油醚作为洗脱剂,用管柱色谱法纯化去除杂质及其同分异构体,得到化合物65(产率:40%,测试值MS(ESI,m/Z): $[M+H]^+=732.17$)。

[0132] 化合物65的HPLC纯度:>99.8%。

[0133] 化合物65的元素分析:

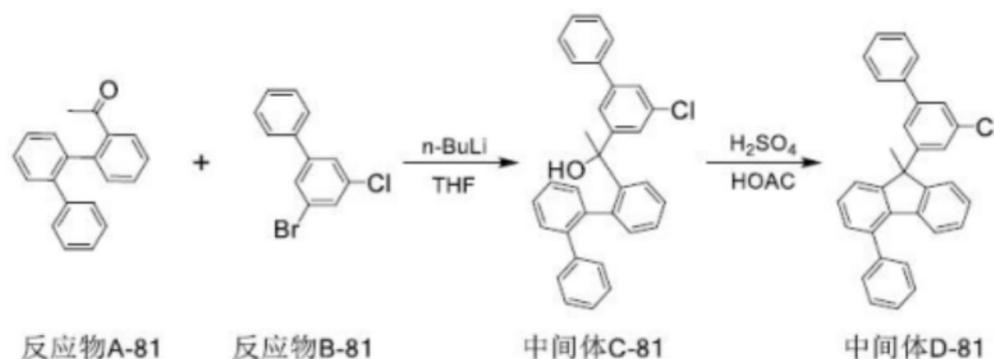
[0134] 理论值:C,91.89;H,6.20;N,1.91

[0135] 测试值:C,91.70;H,6.37;N,1.98

[0136] 化合物65的核磁共振氢谱如附图4所示。

[0137] 同分异构体极性差异在接入侧链之后扩大,此时利用管柱色谱法能够更加有效地除去由此产生的同分异构体。通过核磁确认得到化合物65,同分异构体被除去。

[0138] 实施例4:化合物81的合成



[0139]



[0140] 步骤1:

[0141] 在反应容器中加入1.2eq的反应物B-81,加入THF搅拌至充分溶解,氮气置换三次,降温到-78℃,滴加1.2eq的n-BuLi,搅拌2h,将1.0eq的反应物A-81溶于四氢呋喃中,滴加至反应体系中,滴加完毕后升温至室温搅拌8h;缓慢加入稀盐酸终止反应,分液,收集有机相,水相用二氯甲烷萃取3次,合并有机相,加入无水硫酸钠干燥,通过旋转蒸发仪除去溶剂得到固体粉末,固体干燥后,得到中间体C-81(产率:87%,测试值MS(ESI,m/Z): $[M+H]^+=461.13$)。

[0142] 步骤2:

[0143] N_2 保护下,在反应容器中加入1.0eq的中间体C-81,溶于HOAc中,升温到100℃,滴加浓 H_2SO_4 ,搅拌反应4h,冷却至室温,加入饱和碳酸氢钠溶液终止反应,分液,水相用二氯甲

烷萃取,收集有机相,加入无水硫酸镁干燥,通过旋转蒸发仪除去溶剂,固体干燥后,得到中间体D-81(产率:84%,测试值MS(ESI,m/Z): $[M+H]^+=443.22$)。

[0144] 步骤3:

[0145] N_2 保护下,在反应容器中加入1.0eq的中间体D-81和1.2eq的反应物E-81溶于二甲苯之后,加入0.02eq的Pd(OAc)₂、0.06eq的X-phos、2.4eq的t-BuONa;

[0146] 添加后使反应温度缓慢升温到130℃,并且搅拌混合物12h;使用硅藻土趁热抽滤,除去盐和催化剂,滤液冷却至室温后,接着将蒸馏水添加到滤液中进行洗涤,分液后保留有机相,用乙酸乙酯萃取水相;接着使用硫酸镁干燥合并后的有机层,并且使用旋转式蒸发器去除溶剂;以体积比为1:5的二氯甲烷、石油醚作为洗脱剂,用管柱色谱法纯化剩余物质,得到化合物81(产率:79%,测试值MS(ESI,m/Z): $[M+H]^+=808.36$)。

[0147] 化合物81的HPLC纯度:>99.8%。

[0148] 化合物81的元素分析:

[0149] 理论值:C,92.15;H,6.11;N,1.73

[0150] 测试值:C,91.93;H,6.28;N,1.84。

[0151] 实施例5-71

[0152] 参照实施例1-实施例4的合成方法完成对如下化合物的合成,其分子式和质谱数据如下表1所示,质谱仪型号为WatersXEVOTQD,低精度,ESI源测试。

[0153] 表1分子式和质谱

[0154]

实施例	化合物	分子式	MS(ESI, m/Z)
实施例5	3	C ₅₀ H ₄₁ N	656.06
实施例6	4	C ₅₀ H ₄₁ N	656.23
实施例7	6	C ₅₆ H ₄₅ N	732.28
实施例8	7	C ₅₆ H ₄₅ N	732.29
实施例9	8	C ₆₂ H ₄₉ N	808.27
实施例10	10	C ₆₀ H ₄₇ N	782.16
实施例11	11	C ₅₆ H ₄₅ N	732.20
实施例12	12	C ₅₃ H ₄₇ N	698.09
实施例 13	13	C ₆₀ H ₄₇ N	782.21
实施例 14	14	C ₅₆ H ₄₅ N	732.26
实施例 15	16	C ₆₂ H ₄₉ N	808.31
实施例 16	18	C ₅₆ H ₄₅ N	732.09
实施例 17	20	C ₅₀ H ₄₁ N	656.04
实施例 18	21	C ₅₁ H ₄₃ N	670.17
实施例 19	22	C ₅₁ H ₄₃ N	669.98
实施例 20	24	C ₅₁ H ₄₃ N	700.05
实施例 21	26	C ₅₁ H ₄₃ N	670.13
实施例 22	27	C ₅₁ H ₄₃ N	670.03
实施例 23	29	C ₅₁ H ₄₃ N	670.17
实施例 24	31	C ₅₁ H ₄₃ N	670.11
实施例 25	33	C ₅₁ H ₄₃ N	670.08
实施例 26	34	C ₅₁ H ₄₃ N	670.21
实施例 27	36	C ₅₁ H ₄₃ N	670.12
实施例 28	38	C ₅₁ H ₄₃ N	670.15
实施例 29	40	C ₅₁ H ₄₃ N	670.19
实施例 30	41	C ₅₇ H ₄₇ N	746.18

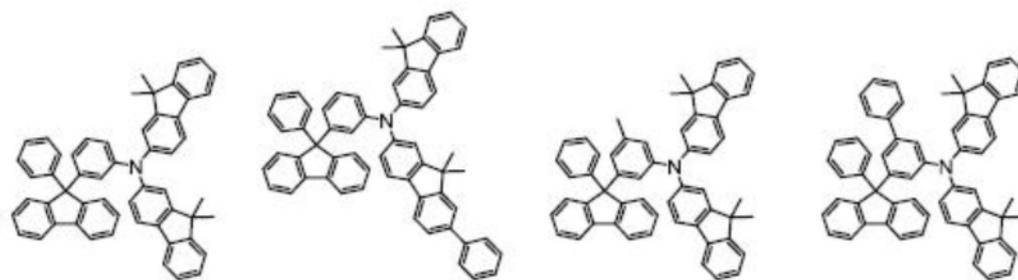
[0155]

实施例 31	42	C ₅₇ H ₄₇ N	746.25
实施例 32	46	C ₅₇ H ₄₇ N	746.17
实施例 33	47	C ₅₇ H ₄₇ N	746.33
实施例 34	51	C ₆₃ H ₅₁ N	822.42
实施例 35	52	C ₆₃ H ₅₁ N	822.19
实施例 36	54	C ₅₇ H ₄₇ N	746.27
实施例 37	56	C ₆₇ H ₅₃ N	872.37
实施例 38	60	C ₅₆ H ₅₃ N	740.31
实施例 39	61	C ₅₆ H ₄₅ N	732.10
实施例 40	69	C ₅₆ H ₄₅ N	732.17
实施例 41	71	C ₅₆ H ₄₅ N	732.25
实施例 42	74	C ₅₆ H ₄₅ N	732.11
实施例 43	77	C ₅₆ H ₄₅ N	732.09
实施例 44	80	C ₅₆ H ₄₅ N	732.12
实施例 45	83	C ₆₂ H ₄₉ N	808.34
实施例 46	85	C ₆₂ H ₄₉ N	808.18
实施例 47	89	C ₆₂ H ₄₉ N	808.23
实施例 48	93	C ₆₈ H ₅₃ N	884.30
实施例 49	95	C ₆₁ H ₅₅ N	802.25
实施例 50	96	C ₇₄ H ₅₇ N	960.44
实施例 51	99	C ₆₂ H ₄₉ N	808.22
实施例 52	101	C ₅₃ H ₄₇ N	698.14
实施例 53	102	C ₅₃ H ₄₇ N	698.21
实施例 54	103	C ₅₂ H ₄₅ N	684.26
实施例 55	104	C ₅₃ H ₄₇ N	698.14
实施例 56	105	C ₅₂ H ₄₅ N	684.09
实施例 57	113	C ₅₃ H ₄₇ N	698.11
实施例 58	116	C ₅₂ H ₄₅ N	684.16
实施例 59	121	C ₅₈ H ₄₉ N	760.31
实施例 60	122	C ₅₉ H ₅₁ N	774.22
实施例 61	125	C ₅₈ H ₄₉ N	760.17
实施例 62	126	C ₅₉ H ₅₁ N	774.30
实施例 63	132	C ₅₈ H ₄₉ N	760.23
实施例 64	133	C ₆₀ H ₄₇ N	782.18
实施例 65	135	C ₆₂ H ₄₉ N	808.27
实施例 66	140	C ₆₂ H ₄₉ N	808.30
实施例 67	143	C ₆₂ H ₄₉ N	808.34
实施例 68	145	C ₆₀ H ₄₇ N	782.35
实施例 69	149	C ₆₆ H ₅₁ N	858.43
实施例 70	155	C ₆₈ H ₅₃ N	884.47
实施例 71	161	C ₆₆ H ₅₁ N	858.34

[0156] 另外,需要说明,本申请其他化合物参照上述所列举的实施例的合成方法即可获得,所以在此不再一一例举。

[0157] 本发明中使用的对比化合物包括如下化合物:

[0158] (1)母核不同的对比化合物:



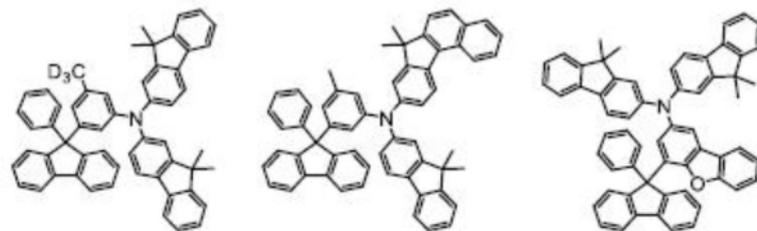
[0159]

对比化合物1

对比化合物2

对比化合物3

对比化合物4



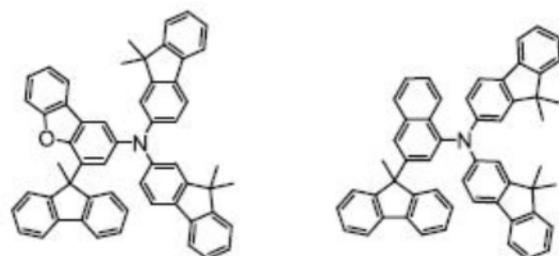
对比化合物5

对比化合物6

对比化合物7

[0160]

(2) 苄与芳胺连接基团不同的对比化合物:



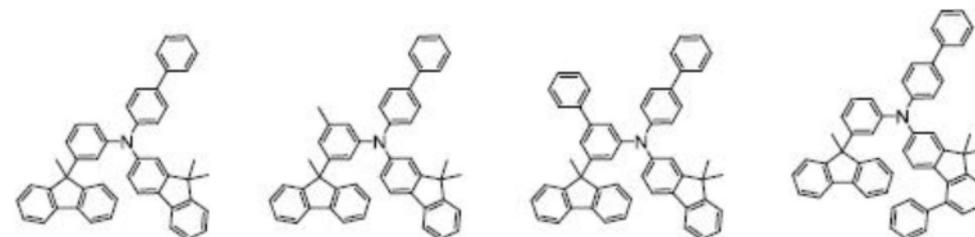
[0161]

对比化合物8

对比化合物9

[0162]

(3) 芳胺上的取代基不同的对比化合物:



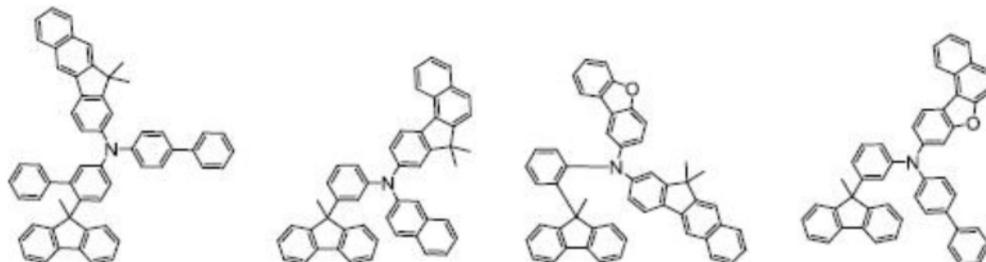
对比化合物10

对比化合物11

对比化合物12

对比化合物13

[0163]



对比化合物14

对比化合物15

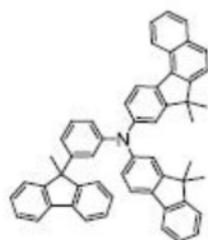
对比化合物16

对比化合物17

[0164]

(4) 芳胺上的双苄取代存在并环的对比化合物:

[0165]



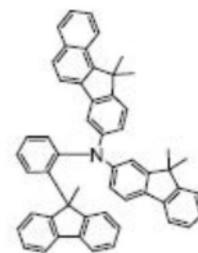
对比化合物18



对比化合物19



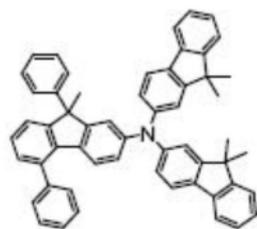
对比化合物20



对比化合物21

[0166] (5) 芳胺与母核连接位置不同的对比化合物:

[0167]



对比化合物22

[0168] 对本发明化合物及对比化合物1-22分别进行蒸镀温度、分解温度(Td)测试,测试结果如下表2所示:

[0169] 表2

[0170]

	蒸镀温度(°C)	分解温度(°C)
对比化合物 1	194.4	398.2
对比化合物 2	202.0	392.4
对比化合物 3	205.4	388.6
对比化合物 4	209.2	389.7
对比化合物 5	203.3	393.4
对比化合物 6	207.4	388.9
对比化合物 7	192.6	392.6
对比化合物 8	208.9	385.2
对比化合物 9	207.0	386.5
对比化合物 10	208.2	393.2
对比化合物 11	197.1	390.4
对比化合物 12	198.0	396.2
对比化合物 13	200.1	388.4
对比化合物 14	228.7	427.1
对比化合物 15	229.7	437.3
对比化合物 16	227.9	430.2
对比化合物 17	229.5	429.5
对比化合物 18	232.7	420.6
对比化合物 19	231.5	430.4
对比化合物 20	220.6	433.6
对比化合物 21	230.7	431.3
对比化合物 22	190.1	385.8
化合物 2	177.0	390.9

[0171]

化合物 3	181.2	397.2
化合物 4	173.1	398.3
化合物 6	184.9	394.5
化合物 7	173.6	397.0
化合物 8	172.3	393.4
化合物 10	170.3	386.9
化合物 11	184.5	397.8
化合物 12	172.8	390.6
化合物 13	183.9	391.1
化合物 14	173.6	395.4
化合物 16	171.7	393.9
化合物 18	170.8	399.6
化合物 20	174.5	385.6
化合物 21	170.6	389.8
化合物 22	178.2	390.5
化合物 24	178.4	393.2
化合物 26	179.2	393.6
化合物 27	183.5	396.4
化合物 29	180.9	388.6
化合物 31	182.9	395.1
化合物 33	170.2	398.8
化合物 34	172.4	390.9
化合物 36	183.2	386.0
化合物 38	171.0	396.1
化合物 40	181.5	391.8
化合物 41	177.3	385.1
化合物 42	175.2	392.8
化合物 45	177.9	396.2
化合物 46	181.9	388.5
化合物 47	182.9	391.2
化合物 51	178.2	392.8
化合物 52	171.9	392.7
化合物 54	172.2	388.6
化合物 56	175.3	396.6
化合物 60	173.1	400.0
化合物 61	182.8	393.2
化合物 65	172.4	393.4
化合物 69	184.3	399.4
化合物 71	177.1	387.6
化合物 74	178.5	398.7
化合物 77	173.0	392.0
化合物 80	170.8	394.5
化合物 81	182.2	399.3

[0172]

化合物 83	176.8	395.2
化合物 85	176.6	399.2
化合物 89	170.6	387.7
化合物 93	170.9	386.1
化合物 95	177.3	396.6
化合物 96	173.6	389.6
化合物 99	179.7	396.2
化合物 101	182.4	397.7
化合物 102	178.9	396.8
化合物 103	175.2	396.1
化合物 104	171.9	391.7
化合物 105	173.1	387.5
化合物 113	177.3	386.1
化合物 116	173.0	394.3
化合物 121	170.5	387.9
化合物 122	177.2	390.1
化合物 125	180.4	390.3
化合物 126	172.7	385.1
化合物 132	176.3	386.4
化合物 133	182.3	399.8
化合物 135	171.1	394.1
化合物 140	177.7	395.7
化合物 143	170.5	392.6
化合物 145	184.3	388.3
化合物 149	174.0	392.2
化合物 155	172.7	398.0
化合物 161	171.5	388.0

[0173] 由上表2数据可知,与不同类型的现有化合物(对比化合物1-22)相比,本发明化合物取得了保持较高分解温度的同时,进一步降低蒸镀温度的技术效果。

[0174] 本发明采用9-甲基-9-苯基芴的母核延续了二苯基芴的高分解温度,足够满足生产器件蒸镀过程中的需要,不容易发生裂解,且双芴取代的芳胺相对于其他芳胺侧链:苯,联苯,呋喃,苯并芴等,进一步降低蒸镀温度。苯并芴侧链由于具有较大的共轭面,虽然分解温度得到了提高,但蒸镀温度也随之显著上升,导致蒸镀中的堵塞现象。且双芴取代的芳胺同时具有更高的迁移率,提高发光效率。

[0175] 本发明化合物保持较高分解温度,能够抑制材料的结晶和改善分子间堆叠作用,避免载流子堆积陷阱,改善器件载流子平衡,抑制材料在高亮度下的分解,提升器件工作寿命。相对较低的蒸镀温度,能够改善化合物劣化现象从而减少由于高温蒸镀条件下导致的入口被沉积材料堵塞的现象。

[0176] 应用例1绿光叠层有机电致发光器件制备:

[0177] a、ITO阳极:将涂层厚度为150nm的ITO(氧化铟锡)-Ag-ITO(氧化铟锡)玻璃基板在蒸馏水中清洗2次,超声波洗涤30min,再用蒸馏水反复清洗2次,超声波洗涤10min,洗涤结束后,用真空烘箱220℃烘烤2小时,烘烤结束后降温即可使用。以该基板为阳极,使用蒸镀机进行蒸镀器件工艺,在其上依次蒸镀其它功能层。

[0178] b、HIL(空穴注入层):以 $1.5 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,真空蒸镀空穴注入层材料HT1-27和P-5,其化学式如下所示。所述HT1-27和P-5的蒸镀速率比为97:3,厚度为10nm;

[0179] c、HTL(空穴传输层):以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,在空穴注入层上面真空蒸镀20nm的HT1-27作为空穴传输层;

[0180] d、发光辅助层:以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,在空穴传输层上面真空蒸镀5nm的本发明化合物3作为发光辅助层;

[0181] e、EML(发光层):在上述发光辅助层上,以 $1 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,真空蒸镀主体材料(Host-23和Host-26)和掺杂材料(Dopant-G-18)作为发光层,总厚度为30nm,Host-23和Host-26作为双主体材料同掺杂材料进行共蒸,Host-23和Host-26比例为50%:50%,其中主体材料和Dopant的蒸镀速率比为90:10。

[0182] f、HBL(空穴阻挡层):以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,真空蒸镀厚度为5.0nm的空穴阻挡层ET-20。

[0183] g、ETL(电子传输层):以 $1 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,真空蒸镀厚度为5nm的ET-4和5nm的Liq作为电子传输层。其中ET-4和Liq的蒸镀速率比为50:50。

[0184] h、EIL(电子注入层):以 $0.2 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,蒸镀Yb以及EI-1膜层20.0nm,形成电子注入层,其中EI-1和Liq的蒸镀速率比为98:2。

[0185] i、HIL(空穴注入层):以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,再次真空蒸镀空穴注入层材料HT1-27和P-5。所述HT1-27和P-5的蒸镀速率比为90:10,厚度为10nm;

[0186] j、HTL(空穴传输层):以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,在空穴注入层上面真空蒸镀39nm的HT1-27作为空穴传输层;

[0187] k、发光辅助层:以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,在空穴传输层上面再次真空蒸镀40nm的本发明化合物3作为发光辅助层;

[0188] l、EML(发光层):在上述发光辅助层上,以 $1 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,再次真空蒸镀主体材料(Host-23和Host-26)和掺杂材料(Dopant-G-18)作为发光层,总厚度为30nm,Host-23和Host-26作为双主体材料同掺杂材料进行共蒸,Host-23和Host-26比例为50%:50%,其中主体材料和Dopant的蒸镀速率比为90:10。

[0189] m、HBL(空穴阻挡层):以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,真空蒸镀厚度为5.0nm的空穴阻挡层ET-20。

[0190] n、ETL(电子传输层):以 $1 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,真空蒸镀厚度为15nm的ET-4和15nm的Liq作为电子传输层。其中ET-4和Liq的蒸镀速率比为50:50。

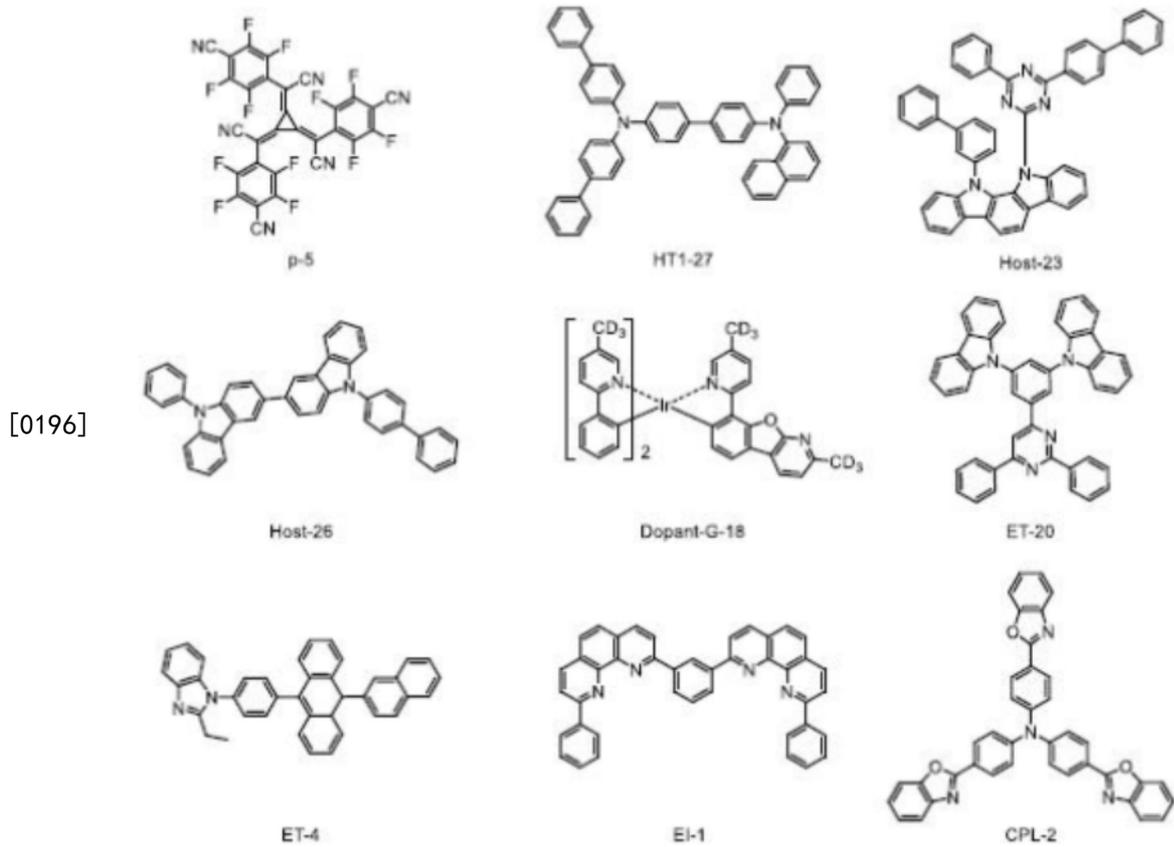
[0191] o、EIL(电子注入层):以 $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,蒸镀Yb膜层1.0nm,形成电子注入层。

[0192] p、阴极:以 $1 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率比,蒸镀镁和银15nm,其蒸镀速率比为1:9,形成阴极。

[0193] q、光取出层:以 $1.5 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,在阴极上真空蒸镀厚度为65nm的CPL-2,作为光取出层。

[0194] r、将蒸镀完成的基板进行封装。首先采用涂胶设备将清洗后盖板用UV胶进行涂覆工艺,然后将涂覆完成的盖板移至压合工段,将蒸镀完成的基板置于盖板上端,最后将基板和盖板在贴合设备作用下进行贴合,同时完成对UV胶光照固化。

[0195] 绿光叠层器件中使用的化合物结构:



[0197] 应用例2-应用例39

[0198] 按照上述有机电致发光器件的制备方法制备应用例2-应用例39的有机电致发光器件,区别在于本发明发光辅助层材料分别替换为表3中对应的化合物,形成发光辅助层。

[0199] 对比例1-对比例22

[0200] 按照上述有机电致发光器件的制备方法制备有机电致发光器件,区别在于将发光辅助层中本发明化合物替换为对比化合物1-对比化合物22。

[0201] 在85°C,15000(nits)测试条件下,对上述器件应用例1-应用例39以及器件对比例1-对比例22的叠层有机电致发光器件的驱动电压、发光效率、以及寿命进行表征,测试结果如下表3:

[0202] 表3

[0203]

	发光辅助层	驱动电压 (V)	发光效率 (cd/A)	T95 (h)	CIE _x	CIE _y
对比例 1	对比化合物 1	6.34	333.4	398	0.245	0.718
对比例 2	对比化合物 2	6.33	331.1	373	0.242	0.717
对比例 3	对比化合物 3	6.39	330.7	397	0.246	0.718
对比例 4	对比化合物 4	6.36	330.7	398	0.244	0.720
对比例 5	对比化合物 5	6.40	335.0	391	0.242	0.722
对比例 6	对比化合物 6	6.37	334.8	396	0.247	0.717
对比例 7	对比化合物 7	6.35	334.6	383	0.242	0.720
对比例 8	对比化合物 8	6.38	330.2	372	0.247	0.711
对比例 9	对比化合物 9	6.34	332.8	384	0.243	0.717

[0204]

对比例 10	对比化合物 10	6.32	333.8	380	0.245	0.716
对比例 11	对比化合物 11	6.33	333.6	374	0.245	0.716
对比例 12	对比化合物 12	6.39	334.1	378	0.246	0.715
对比例 13	对比化合物 13	6.34	332.3	393	0.242	0.720
对比例 14	对比化合物 14	6.37	333.2	351	0.242	0.717
对比例 15	对比化合物 15	6.39	330.7	364	0.244	0.719
对比例 16	对比化合物 16	6.36	333.3	358	0.245	0.717
对比例 17	对比化合物 17	6.37	334.3	356	0.245	0.713
对比例 18	对比化合物 18	6.38	330.0	355	0.247	0.711
对比例 19	对比化合物 19	6.32	335.6	354	0.244	0.715
对比例 20	对比化合物 20	6.36	333.9	366	0.242	0.719
对比例 21	对比化合物 21	6.33	335.6	361	0.243	0.721
对比例 22	对比化合物 22	6.30	330.0	395	0.242	0.719
应用例 1	化合物 3	5.99	342.2	458	0.244	0.716
应用例 2	化合物 4	5.96	341.7	454	0.243	0.715
应用例 3	化合物 7	5.91	340.3	448	0.243	0.718
应用例 4	化合物 10	5.95	342.2	454	0.246	0.717
应用例 5	化合物 11	6.05	345.0	451	0.247	0.717
应用例 6	化合物 12	6.08	343.1	459	0.242	0.721
应用例 7	化合物 14	6.02	342.4	437	0.242	0.722
应用例 8	化合物 18	6.03	341.5	451	0.246	0.714
应用例 9	化合物 20	6.04	343.8	435	0.245	0.718
应用例 10	化合物 21	6.13	332.8	531	0.242	0.721
应用例 11	化合物 24	6.11	333.0	538	0.244	0.718
应用例 12	化合物 27	6.34	348.5	484	0.242	0.722
应用例 13	化合物 31	6.31	353.3	490	0.243	0.716
应用例 14	化合物 34	6.35	349.3	501	0.244	0.720
应用例 15	化合物 38	6.32	350.7	497	0.244	0.720
应用例 16	化合物 41	6.15	331.1	525	0.243	0.718
应用例 17	化合物 45	6.13	334.9	543	0.246	0.715
应用例 18	化合物 47	6.35	349.2	502	0.244	0.716
应用例 19	化合物 52	6.32	346.7	499	0.245	0.716
应用例 20	化合物 56	6.34	346.6	486	0.242	0.722
应用例 21	化合物 61	6.18	350.2	466	0.245	0.715
应用例 22	化合物 65	6.16	349.8	451	0.244	0.716
应用例 23	化合物 71	6.29	356.6	459	0.242	0.716
应用例 24	化合物 77	6.21	357.3	450	0.242	0.718
应用例 25	化合物 80	6.24	357.2	441	0.242	0.716
应用例 26	化合物 83	6.27	354.1	455	0.243	0.715
应用例 27	化合物 89	6.25	355.8	449	0.244	0.716
应用例 28	化合物 95	6.26	360.0	442	0.243	0.719
应用例 29	化合物 99	6.28	357.6	460	0.246	0.716
应用例 30	化合物 102	6.12	335.3	549	0.246	0.718

[0205]

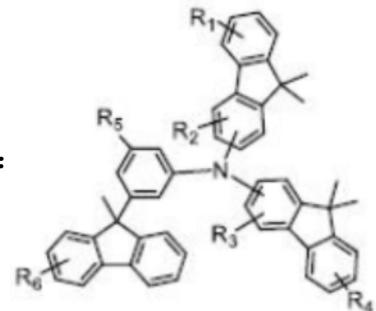
应用例 31	化合物 103	6.15	330.7	533	0.247	0.712
应用例 32	化合物 105	6.34	351.2	497	0.247	0.714
应用例 33	化合物 121	6.11	332.4	544	0.242	0.719
应用例 34	化合物 125	6.14	331.0	524	0.246	0.718
应用例 35	化合物 132	6.20	350.1	461	0.242	0.718
应用例 36	化合物 135	6.21	348.9	450	0.242	0.722
应用例 37	化合物 143	6.24	356.7	460	0.246	0.713
应用例 38	化合物 149	6.23	347.4	455	0.243	0.715
应用例 39	化合物 161	6.25	358.8	447	0.243	0.715

[0206] 表3的测试结果显示,在绿光叠层器件中,在85℃测试高温环境下,材料的分解温度和蒸镀温度对器件性能的影响更加显著,本发明化合物与对比例相比,其器件在低电流密度下,具有更长寿命,并提高了发光效率。

[0207] 经过进一步对测试结果的研究发现,本发明在母核与双苄取代的芳胺确定的情况下,9-甲基-9-苯基苄上的取代基团 R_5 ,对器件性能影响不同。

[0208] 当 R_5 为氢时,寿命在430-460h,效率在340-345cd/A,得到的化合物的驱动电压显著降低,在6.0V左右,对比比例低0.3V左右,比本发明其他 R_5 为烷基和芳基的化合物也要低0.2V左右。

[0209] 当 R_5 为芳基时,当 R_5 为芳基与芳胺基团均处于间位时:



与 R_5 为其他取代位置的芳基测试结果出现了明显差异, R_5 为其他取代位置的芳基时,电压在6.2-6.3V之间,寿命在450左右,效率在355-360cd/A之间,效率相比于对比化合物提升在6-9%之间,比本发明其他化合物提升约3-5%,对效率的提升更加显著。 R_5 为芳基与芳胺基团处于间位时,效率出现预料之外降低的现象,在347-350cd/A左右。

[0210] 同样的,当 R_5 选自烷基时,烷基与芳胺基团均处于间位时与 R_5 为其他取代位置的烷基时测试结果出现了明显差异, R_5 为其他取代位置的烷基时,效率在346-354cd/A之间,电压在6.3-6.35V,寿命在480-510h,寿命相对于对比化合物延长100h,比本发明其他化合物延长约50-80h;烷基与芳胺基团处于间位时,在测试中发现对应的化合物出现了预料之外的电压大幅度降低的情况(6.1-6.15V左右),虽然效率出现降低的现象(330-335cd/A左右),但寿命得到了进一步的提升(520-550h),寿命相对于对比化合物延长150h,比本发明其他化合物延长约100-120h。

[0211] 应用例40红光叠层有机电致发光器件制备:

[0212] a、ITO阳极:将涂层厚度为150nm的ITO(氧化铟锡)-Ag-ITO(氧化铟锡)玻璃基板在蒸馏水中清洗2次,超声波洗涤30min,再用蒸馏水反复清洗2次,超声波洗涤10min,洗涤结束后,用真空烘箱220℃烘烤2小时,烘烤结束后降温即可使用。以该基板为阳极,使用蒸镀

机进行蒸镀器件工艺,在其上依次蒸镀其它功能层。

[0213] b、HIL(空穴注入层):以 $1.5 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,真空蒸镀空穴注入层材料HT1-7和P-5,其化学式如下所示。所述HT1-7和P-5的蒸镀速率比为97:3,厚度为10nm;

[0214] c、HTL(空穴传输层):以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,在空穴注入层上面真空蒸镀20nm的HT1-7作为空穴传输层;

[0215] d、发光辅助层:以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,在空穴传输层上面真空蒸镀5nm的本发明化合物2作为发光辅助层;

[0216] e、EML(发光层):在上述发光辅助层上,以 $1 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,真空蒸镀厚度为40nm的主体材料Host-15和掺杂材料Dopant-R-1作为发光层。其中Host-15和Dopant-R-1的蒸镀速率比为97:3。

[0217] f、HBL(空穴阻挡层):以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,真空蒸镀厚度为5.0nm的空穴阻挡层ET-7。

[0218] g、ETL(电子传输层):以 $1 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,真空蒸镀厚度为5nm的ET-24和5nm的Liq作为电子传输层。其中ET-24和Liq的蒸镀速率比为50:50。

[0219] h、EIL(电子注入层):以 $0.2 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,蒸镀Yb以及EI-1膜层20.0nm,形成电子注入层,其中EI-1和Liq的蒸镀速率比为98:2。

[0220] i、HIL(空穴注入层):以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,再次真空蒸镀空穴注入层材料HT1-7和P-5。所述HT1-7和P-5的蒸镀速率比为90:10,厚度为10nm;

[0221] j、HTL(空穴传输层):以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,在空穴注入层上面真空蒸镀39nm的HT1-7作为空穴传输层;

[0222] k、发光辅助层:以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,在空穴传输层上面再次真空蒸镀80nm的本发明化合物2作为发光辅助层;

[0223] l、EML(发光层):在上述发光辅助层上,以 $1 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,真空蒸镀厚度为40nm的主体材料Host-15和掺杂材料Dopant-R-1作为发光层。其中Host-15和Dopant-R-5的蒸镀速率比为97:3。

[0224] m、HBL(空穴阻挡层):以 $1.0 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,真空蒸镀厚度为5.0nm的空穴阻挡层ET-7。

[0225] n、ETL(电子传输层):以 $1 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,真空蒸镀厚度为15nm的ET-24和15nm的Liq作为电子传输层。其中ET-24和Liq的蒸镀速率比为50:50。

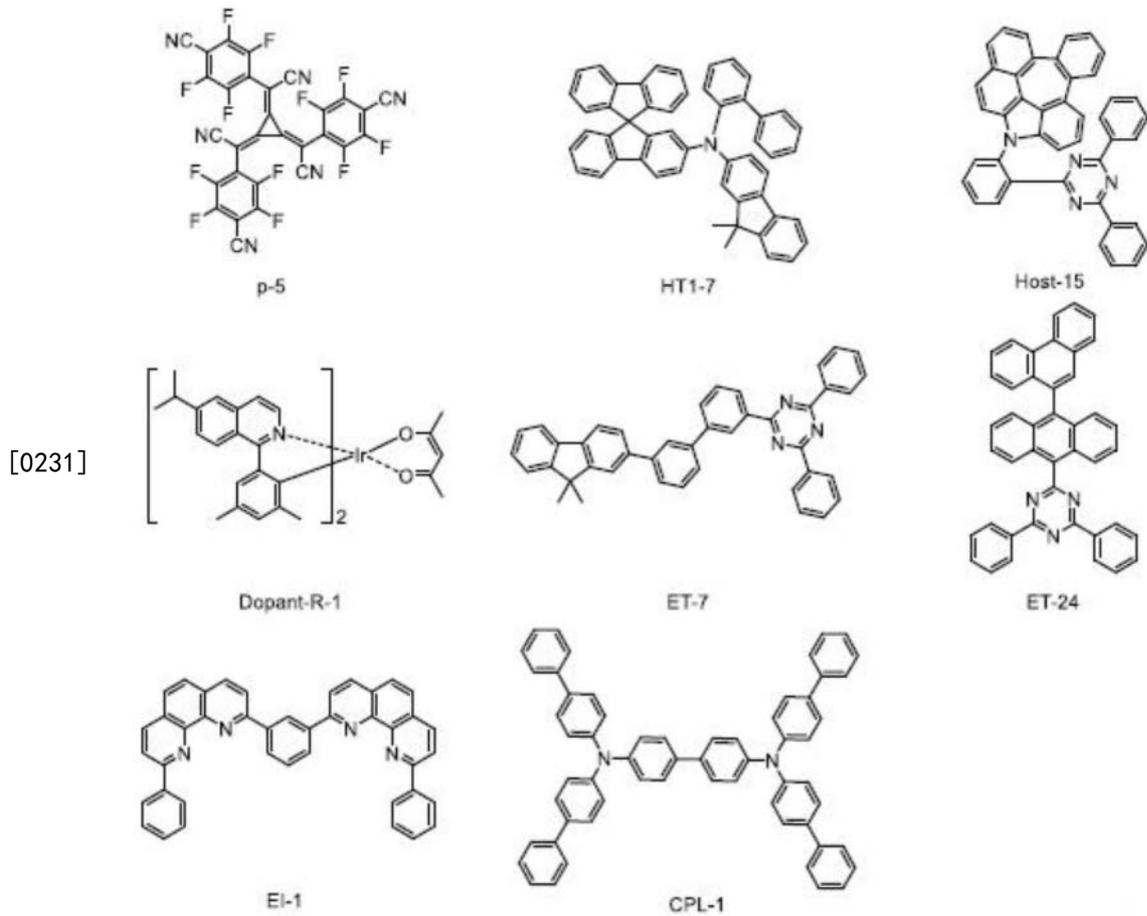
[0226] o、EIL(电子注入层):以 $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,蒸镀Yb膜层1.0nm,形成电子注入层。

[0227] p、阴极:以 $1 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率比,蒸镀镁和银15nm,其蒸镀速率比为1:9,形成阴极。

[0228] q、光取出层:以 $1.5 \text{ \AA}/\text{s}$ 的蒸镀速率,在阴极上真空蒸镀厚度为65nm的CPL-1,作为光取出层。

[0229] r、将蒸镀完成的基板进行封装。首先采用涂胶设备将清洗后盖板用UV胶进行涂覆工艺,然后将涂覆完成的盖板移至压合工段,将蒸镀完成的基板置于盖板上端,最后将基板和盖板在贴合设备作用下进行贴合,同时完成对UV胶光照固化。

[0230] 红光叠层器件中使用的化合物结构:



[0232] 应用例41-应用例83

[0233] 按照上述有机电致发光器件的制备方法制备应用例41-应用例83的有机电致发光器件,区别在于本发明发光辅助层材料分别替换为表4中对应的化合物,形成发光辅助层。

[0234] 对比例23-对比例44

[0235] 按照上述有机电致发光器件的制备方法制备有机电致发光器件,区别在于将发光辅助层材料分别替换为表4中对应的对比化合物,形成发光辅助层。

[0236] 在85°C,6000(nits)测试条件下,对上述器件应用例40-应用例83以及器件对比例23-对比例44的有机电致发光器件的驱动电压、发光效率、以及寿命进行表征,测试结果如表4所示。

[0237] 表4

[0238]

	发光辅助层	驱动电压 (V)	发光效率 (cd/A)	T95 (h)	CIE	
					x	y
对比例 23	对比化合物 1	7.02	117.8	770	0.684	0.315
对比例 24	对比化合物 2	6.91	119.4	769	0.685	0.313
对比例 25	对比化合物 3	6.96	120.2	760	0.684	0.315
对比例 26	对比化合物 4	7.05	118.1	767	0.685	0.312
对比例 27	对比化合物 5	7.00	119.4	778	0.685	0.314
对比例 28	对比化合物 6	6.98	117.6	775	0.686	0.313

[0239]

对比例 29	对比化合物 7	6.99	120.5	772	0.685	0.315
对比例 30	对比化合物 8	6.93	118.0	767	0.684	0.315
对比例 31	对比化合物 9	6.96	119.1	778	0.686	0.312
对比例 32	对比化合物 10	6.98	118.5	771	0.685	0.315
对比例 33	对比化合物 11	6.92	120.0	665	0.686	0.314
对比例 34	对比化合物 12	7.00	117.2	763	0.684	0.315
对比例 35	对比化合物 13	7.01	118.4	769	0.686	0.314
对比例 36	对比化合物 14	6.99	119.9	774	0.685	0.314
对比例 37	对比化合物 15	7.03	117.3	766	0.684	0.315
对比例 38	对比化合物 16	6.94	120.7	761	0.686	0.313
对比例 39	对比化合物 17	7.03	118.9	770	0.685	0.314
对比例 40	对比化合物 18	6.92	117.8	769	0.684	0.315
对比例 41	对比化合物 19	7.03	119.0	776	0.685	0.313
对比例 42	对比化合物 20	6.97	119.3	775	0.684	0.314
对比例 43	对比化合物 21	7.01	118.8	774	0.685	0.312
对比例 44	对比化合物 22	6.93	118.4	765	0.685	0.314
应用例 40	化合物 2	6.58	124.4	857	0.685	0.315
应用例 41	化合物 3	6.61	125.9	853	0.686	0.314
应用例 42	化合物 6	6.62	124.7	859	0.684	0.316
应用例 43	化合物 7	6.58	125.6	857	0.686	0.314
应用例 44	化合物 8	6.59	124.2	868	0.686	0.313
应用例 45	化合物 11	6.62	126.0	859	0.685	0.313
应用例 46	化合物 13	6.61	123.7	860	0.686	0.312
应用例 47	化合物 14	6.59	124.4	862	0.684	0.315
应用例 48	化合物 16	6.60	126.0	864	0.686	0.314
应用例 49	化合物 20	6.62	125.3	861	0.685	0.315
应用例 50	化合物 21	6.71	121.2	979	0.684	0.316
应用例 51	化合物 22	6.74	119.9	972	0.685	0.313
应用例 52	化合物 24	6.73	120.6	978	0.685	0.314
应用例 53	化合物 26	6.80	126.2	881	0.686	0.312
应用例 54	化合物 29	6.83	126.6	897	0.685	0.315
应用例 55	化合物 33	6.85	124.8	896	0.686	0.314
应用例 56	化合物 34	6.83	127.1	915	0.685	0.316
应用例 57	化合物 36	6.82	126.4	898	0.684	0.315
应用例 58	化合物 40	6.81	126.7	890	0.684	0.316
应用例 59	化合物 42	6.73	119.3	956	0.685	0.314
应用例 60	化合物 45	6.72	120.2	964	0.686	0.312
应用例 61	化合物 46	6.71	117.7	976	0.685	0.314
应用例 62	化合物 51	6.83	127.2	908	0.685	0.315
应用例 63	化合物 54	6.82	124.8	885	0.684	0.315
应用例 64	化合物 56	6.84	125.9	885	0.686	0.312
应用例 65	化合物 60	6.85	125.0	896	0.686	0.314
应用例 66	化合物 61	6.80	123.8	848	0.685	0.315

[0240]

应用例 67	化合物 65	6.77	128.5	856	0.684	0.315
应用例 68	化合物 69	6.78	130.1	850	0.686	0.312
应用例 69	化合物 74	6.79	128.3	857	0.684	0.314
应用例 70	化合物 77	6.77	128.5	857	0.685	0.316
应用例 71	化合物 81	6.80	125.0	844	0.684	0.314
应用例 72	化合物 85	6.76	129.2	855	0.685	0.313
应用例 73	化合物 93	6.75	124.6	854	0.684	0.314
应用例 74	化合物 96	6.77	128.1	843	0.686	0.312
应用例 75	化合物 101	6.75	120.0	964	0.686	0.313
应用例 76	化合物 104	6.71	119.3	973	0.684	0.316
应用例 77	化合物 113	6.73	119.9	956	0.685	0.314
应用例 78	化合物 116	6.84	127.1	900	0.683	0.316
应用例 79	化合物 122	6.72	120.4	978	0.685	0.315
应用例 80	化合物 126	6.74	118.3	957	0.684	0.313
应用例 81	化合物 133	6.89	123.5	836	0.685	0.314
应用例 82	化合物 140	6.80	129.4	857	0.686	0.313
应用例 83	化合物 145	6.75	128.2	849	0.685	0.313
应用例 83	化合物 155	6.78	128.5	859	0.684	0.314

[0241] 表4的测试结果显示,在85℃测试高温环境下的红光叠层器件中,本发明化合物整体上与对比例1-对比例22相比,同样其器件能够实现在低电流密度下,具有更长寿命,并提高了发光效率。

[0242] 本发明在母核与双苄取代的芳胺确定的情况下,9-甲基-9-苯基苄上的取代基团R₅对器件性能影响与绿光叠层器件中呈现相近的效果,具体如下:

[0243] 当R₅为氢时,寿命在860h左右,效率在125cd/A上下,得到的化合物的驱动电压显著降低,约在6.60-6.65V,比对比例驱动电压在6.9-7.0V左右,约低0.35V,比本发明其他R₅为烷基和芳基的化合物普遍低0.2V左右。

[0244] 当R₅为芳基时,当R₅为芳基与芳胺基团均处于间位时与R₅为其他取代位置的芳基在时测试结果出现了明显差异,R₅为其他取代位置的芳基时,电压在6.75-6.80V之间,寿命在850h左右,效率约在127-131cd/A之间,效率相比于对比化合物提升在6-9%之间,比本发明其他化合物提升约3-5%,对效率的提升更加显著。R₅为芳基与芳胺基团处于间位时,效率出现降低的现象,在123-125cd/A左右。

[0245] 当R₅选自烷基时,烷基与芳胺基团均处于间位时与R₅为其他取代位置的烷基时测试结果出现了明显差异,R₅为其他取代位置的烷基时,效率在125cd/A左右,电压在6.80-6.85V,寿命在880-920h,对比化合物寿命普遍在770h左右,延长约110h;烷基与芳胺基团均处于间位时,在测试中同样发现对应的化合物出现了预料之外的电压降低(6.70-6.75V左右),效率降低的现象(117-121cd/A左右),但寿命得到了进一步的提升(950-980h),寿命相对于对比化合物延长约180-210h,比本发明其他化合物延长约110h,寿命得到了显著提升。

[0246] 从红光和绿光器件呈现出的相近现象,推测产生这种预料之外的结果的可能原因是R₅与芳胺基团全部在间位的化合物结构空间扭曲程度低,使分子聚集堆积相对增加,对器件性能造成影响。

[0247] 从表3和表4总体器件效果来看,本发明化合物3与对比化合物1、对比化合物8-对

比化合物10、对比化合物18结构是平行对比,由结果可以看出本发明化合物在发光效率、驱动电压、寿命上得到了不同程度的提升。

[0248] 除此之外,本发明化合物7与对比化合物2是平行对比;化合物21与对比化合物3、对比化合物11、对比化合物19是平行对比;化合物61与对比化合物4、对比化合物12、对比化合物20是平行对比;本发明化合物11与对比化合物13是平行对比;本发明化合物20与对比化合物21是平行对比;本发明化合物14与对比化合物22是平行对比,由结果可以看出本发明化合物同样在发光效率、驱动电压、寿命上得到了不同程度的提升。

[0249] 证明在本发明使用的极端高温条件下材料的分解温度和蒸镀温度对器件性能的影响更加显著,具有更加优越的器件性能。能够解决高温环境下器件寿命和亮度问题。本发明通过大量优化筛选材料,开创性的发现了具有9-甲基-9-苯基芴的母核下,在苯基上连接被双芴取代的芳胺,具有较高的分解温度和相对较低的蒸镀温度。作为发光辅助层材料应用在叠层OLED器件中,在本发明使用的极端高温条件下材料的分解温度和蒸镀温度对器件性能的影响更加显著,在85℃测试高温环境下,实现在低电流密度下,获得高亮度,长寿命,大幅度提高发光效率的技术效果。

[0250] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的发光辅助材料及其制备方法和应用,但本发明并不局限于上述实施例,即不意味着本发明必须依赖上述实施例才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选用原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

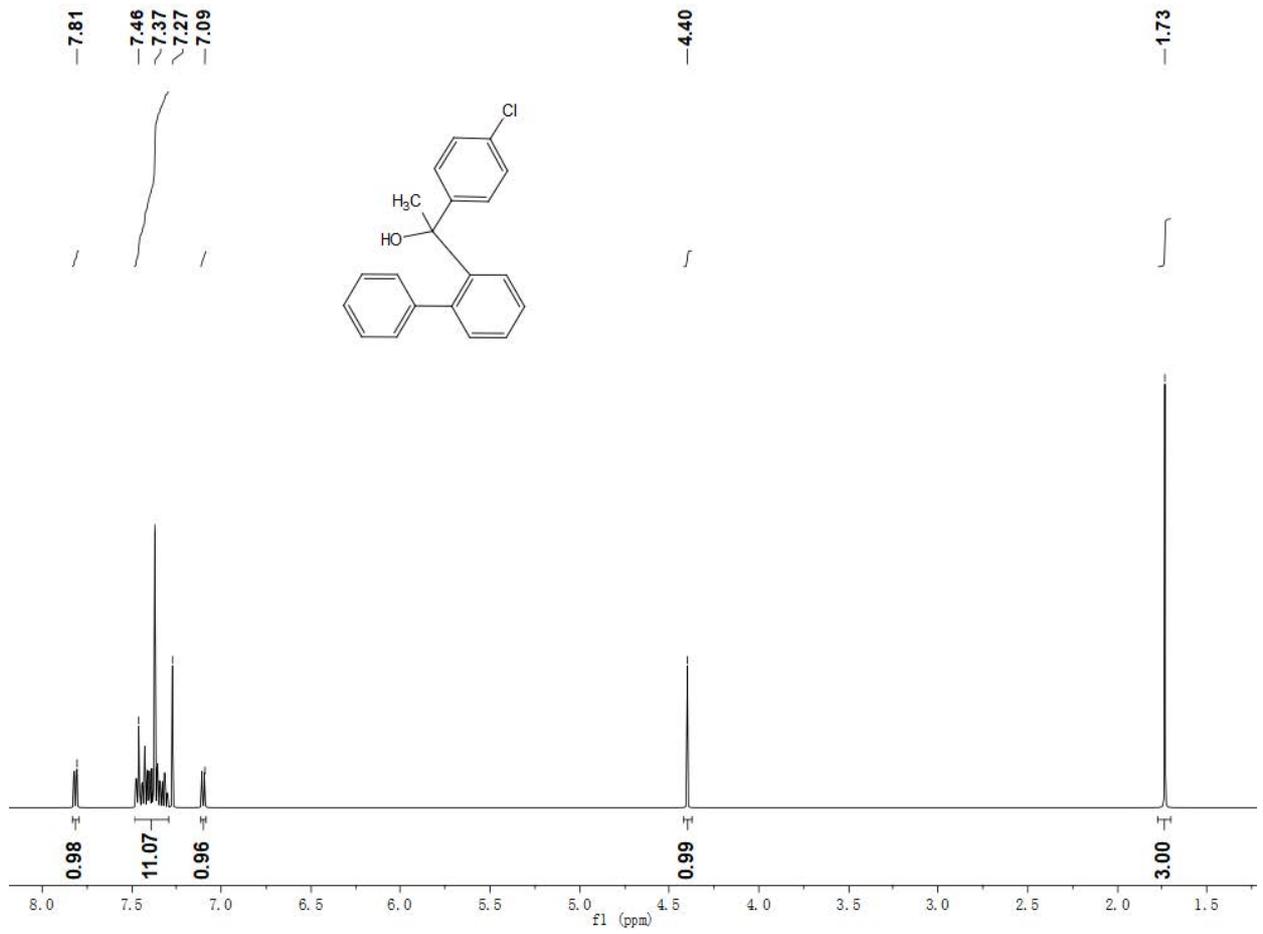


图 1

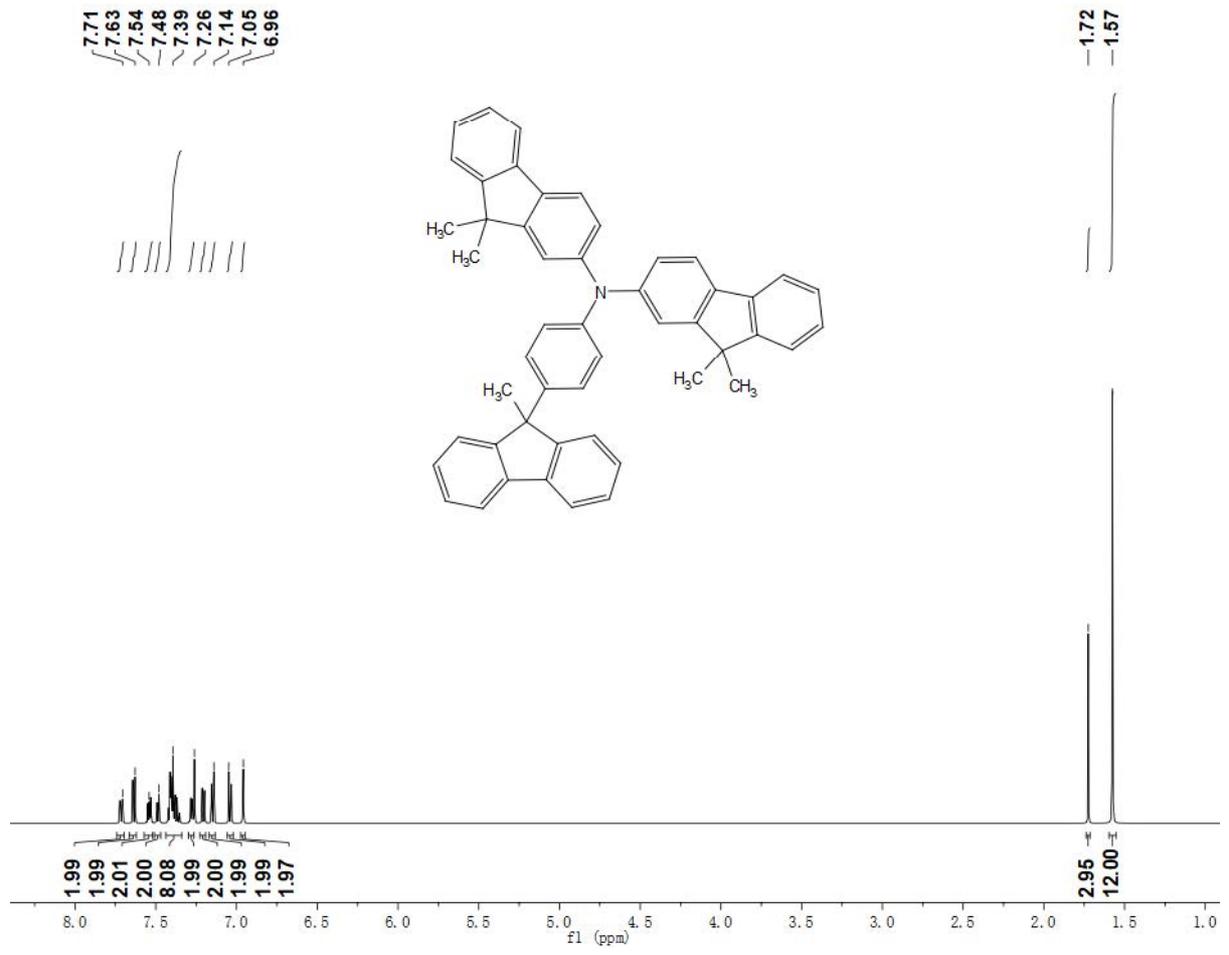


图 2

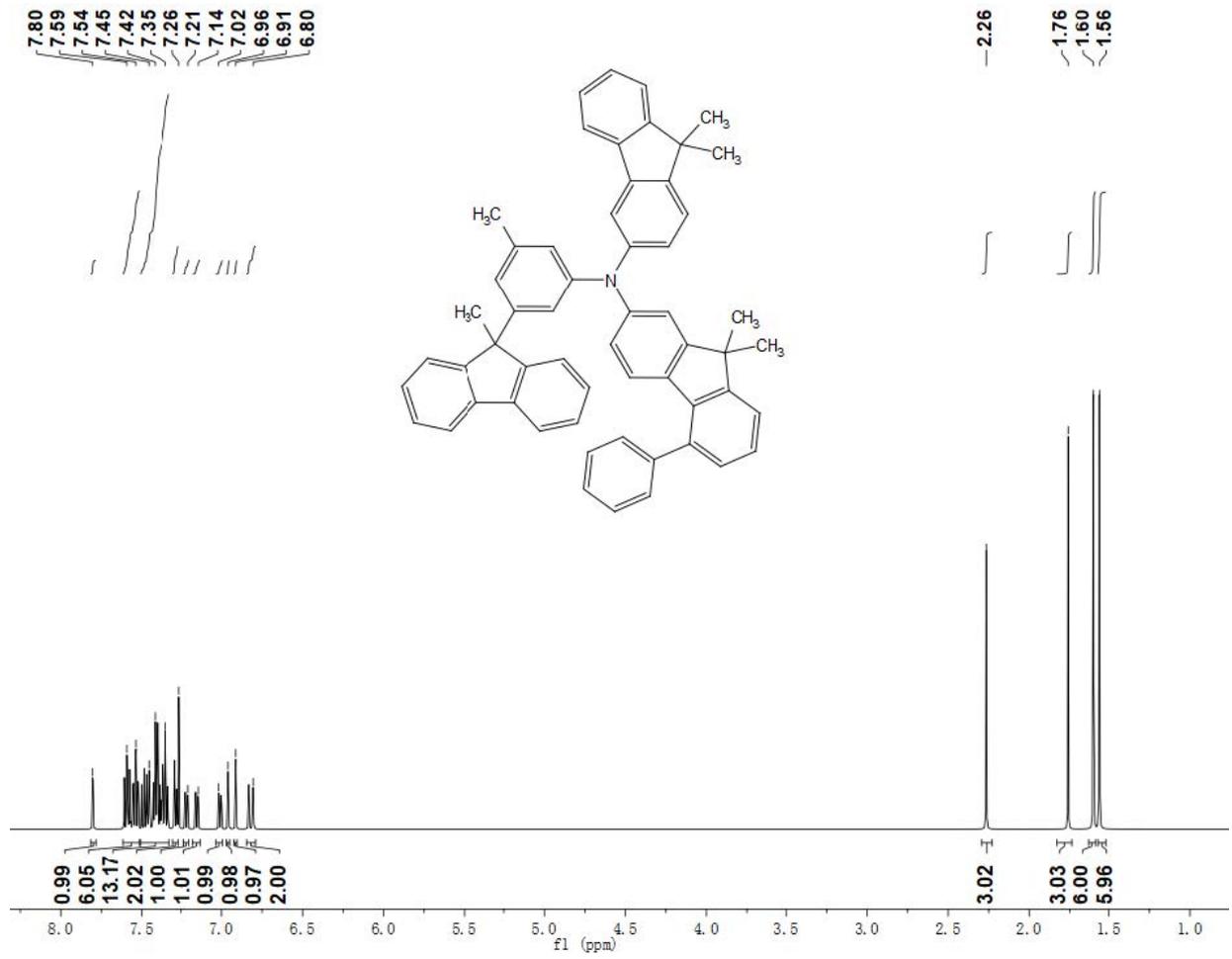


图 3

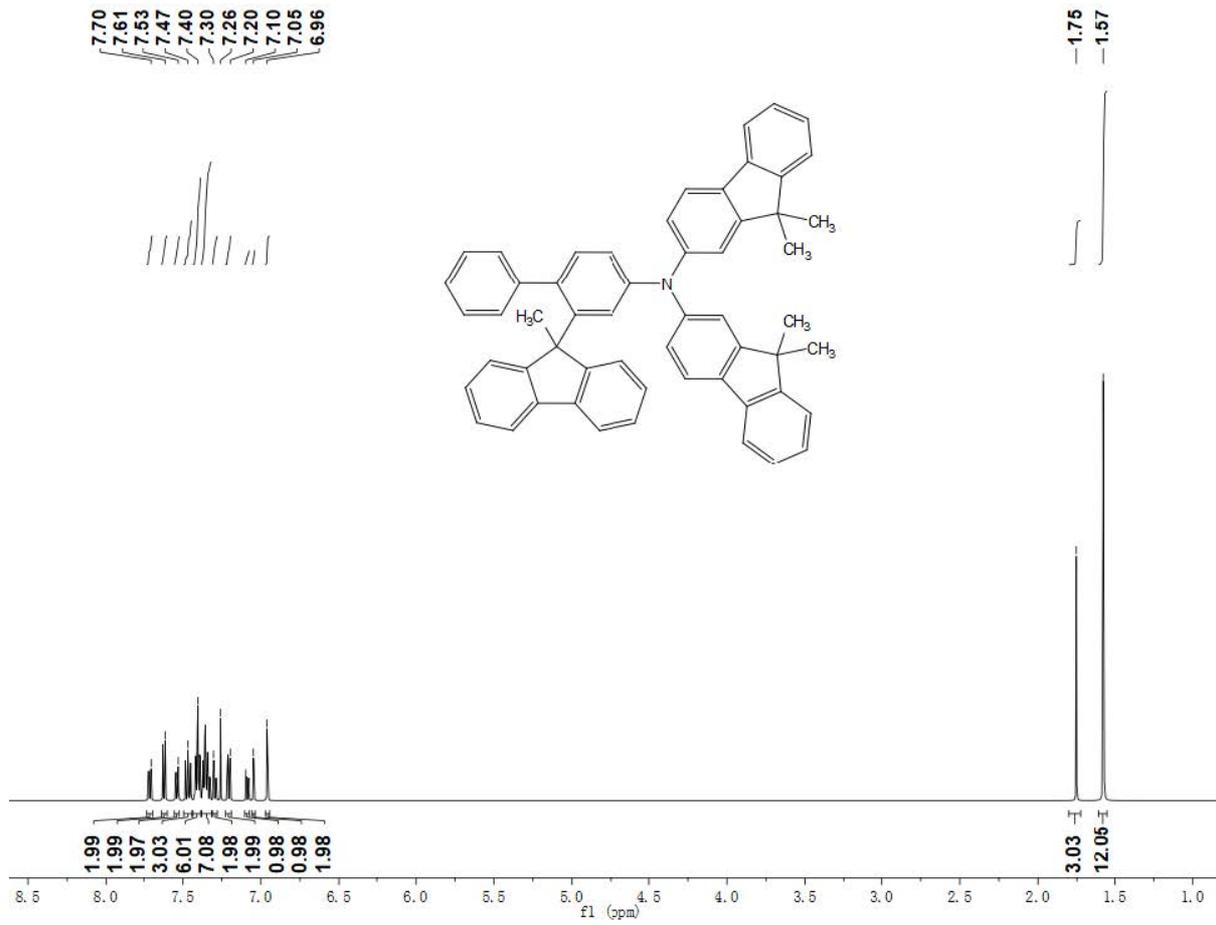


图 4