



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112552225 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 05

(21) 申请号 201910915847.5

H10K 50/18 (2023.01)

(22) 申请日 2019.09.26

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

KR 20150022461 A, 2015.03.04

申请公布号 CN 112552225 A

CN 110386894 A, 2019.10.29

CN 110577510 A, 2019.12.17

(43) 申请公布日 2021.03.26

CN 109942439 A, 2019.06.28

(73) 专利权人 江苏三月科技股份有限公司

CN 110577511 A, 2019.12.17

CN 111362810 A, 2020.07.03

地址 214000 江苏省无锡市锡山区锡山经济开发区荟智企业中心凤威路2号B312-194

审查员 王莉敏

(72) 发明人 王芳 陆颖 李崇

(51) Int. Cl.

C07D 209/86 (2006.01)

C07D 405/12 (2006.01)

C07D 409/12 (2006.01)

H10K 85/60 (2023.01)

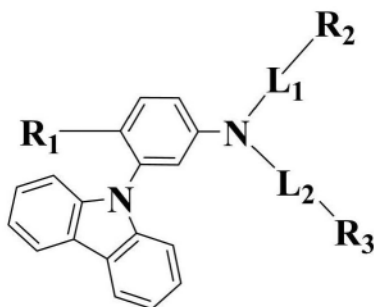
权利要求书12页 说明书28页 附图1页

(54) 发明名称

一种以咪唑为核心的三芳胺类有机化合物及其应用

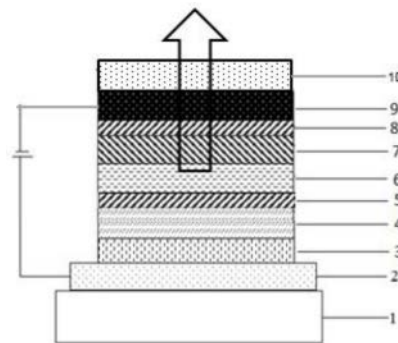
(57) 摘要

本发明涉及一种以咪唑为核心的三芳胺类有机化合物及其应用,属于半导体技术领域,本发明提供化合物的结构如通式(I)所示:



本发明还公开了

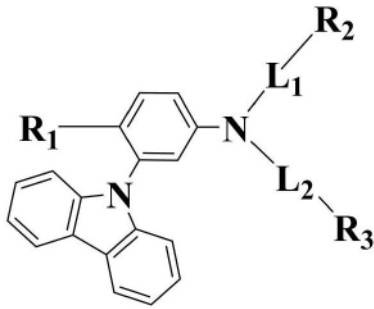
通式 (I)



CN 112552225 B

上述化合物的应用。本发明提供的化合物具有较强的电子阻挡的作用,提升激子在发光层中的复合效率;作为OLED发光器件的发光功能层材料使用时,搭配本发明范围内的支链可有效提高激子利用率和辐射效率。

1. 一种以咪唑为核心的三芳胺类有机化合物,其特征在于,该有机化合物的结构如通式(I)所示:



通式 (I)

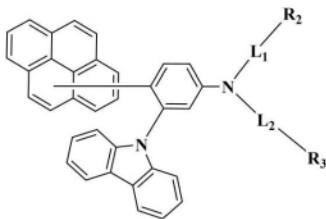
通式(I)中, L_1 、 L_2 分别独立地表示为单键、取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的亚萘基, L_1 、 L_2 可以相同或不同;

所述 R_1 表示为萘基、菲基、苯并菲基;

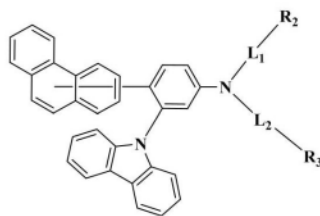
所述 R_2 、 R_3 分别独立地表示为取代的或未取代的苯基、取代的或未取代的联苯基、取代的或未取代的萘基、取代的或未取代的菲基、取代的或未取代的二甲基苄基、取代的或未取代的二苯基苄基、取代的或未取代的螺苄基、取代的或未取代的二苯并咪唑基、取代的或未取代的二苯并噻吩基、取代的或未取代的咪唑基、取代的或未取代的二甲基氧杂蒽、取代的或未取代的二甲基硫杂蒽;

所述“取代的”是指至少一个氢原子由以下取代基来替代:氘原子、异丙基、叔丁基、苯基、萘基、联苯基中的一种或多种。

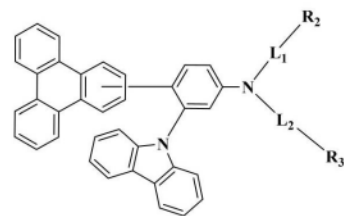
2. 根据权利要求1所述的有机化合物,其特征在于,所述通式(I)表示为通式(I-1)至通式(I-3)所示结构:



通式 (I-1)

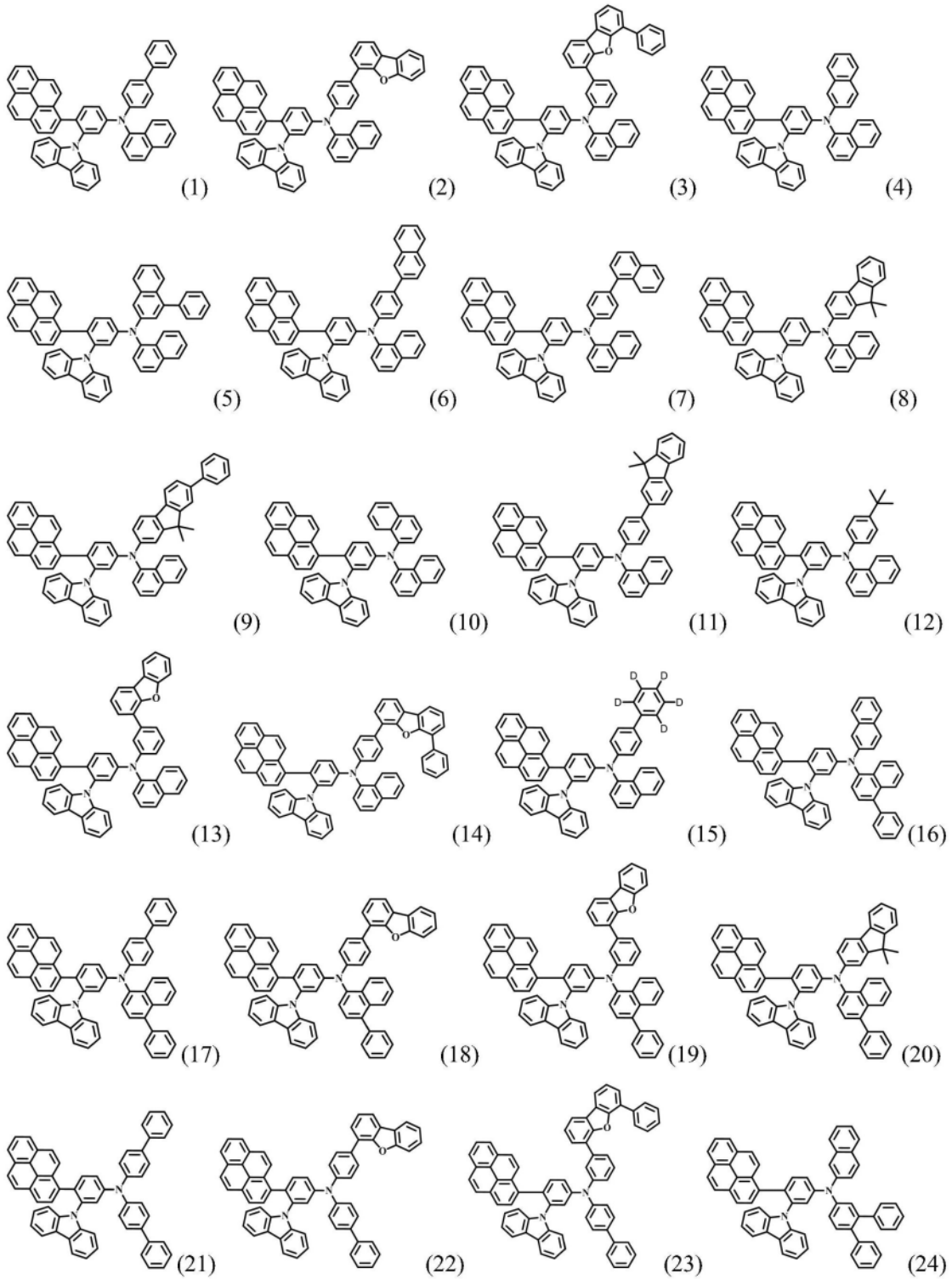


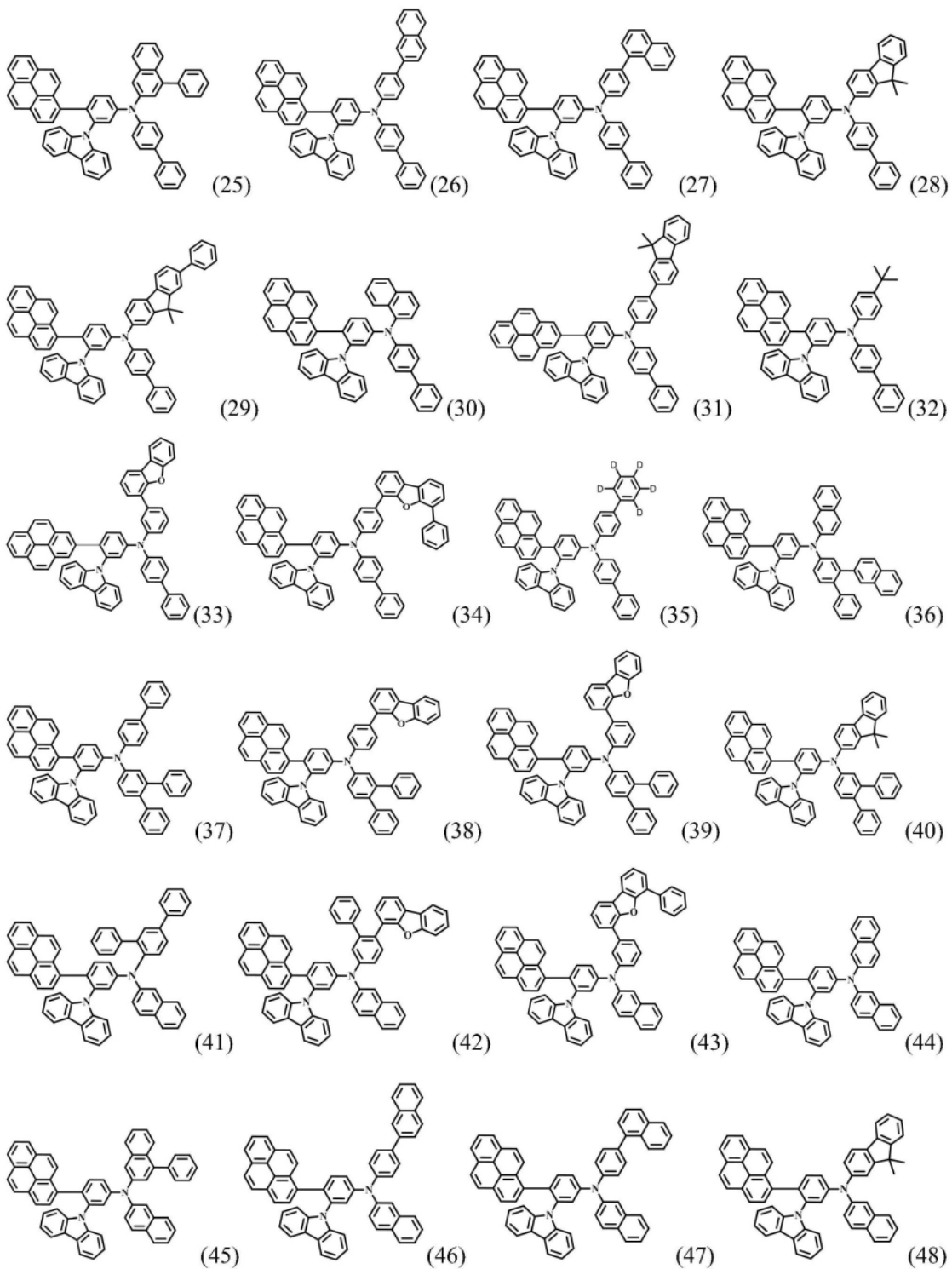
通式 (I-2)

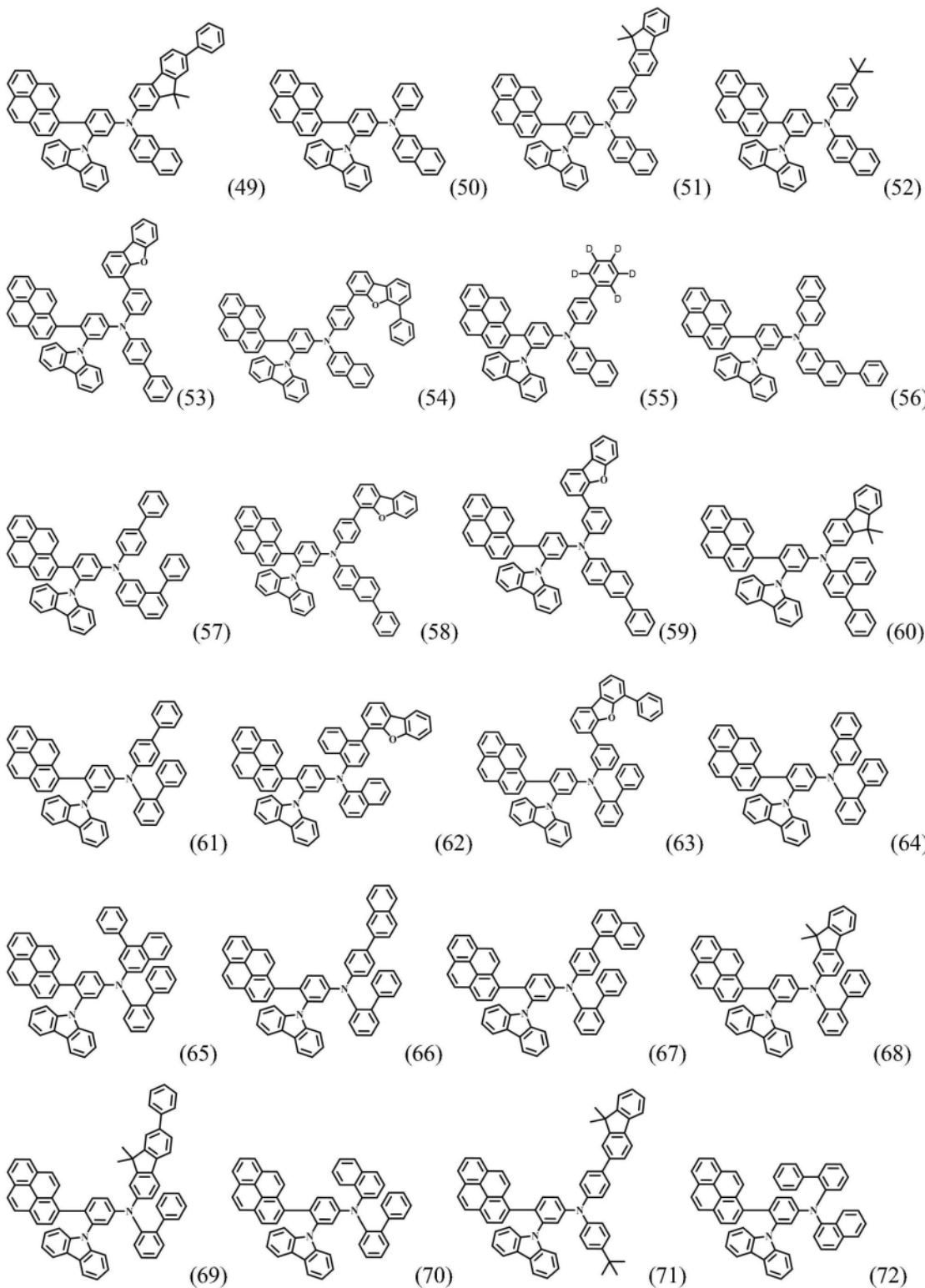


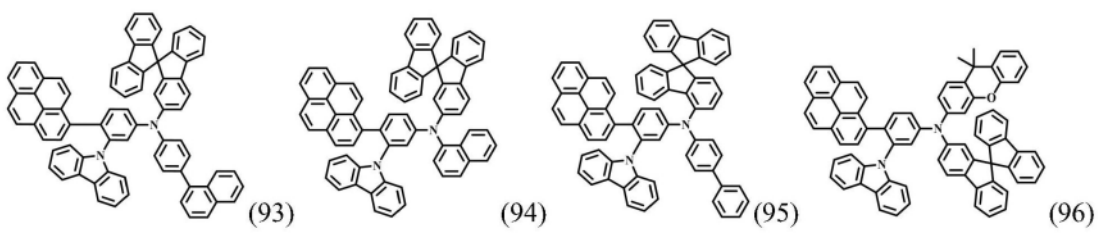
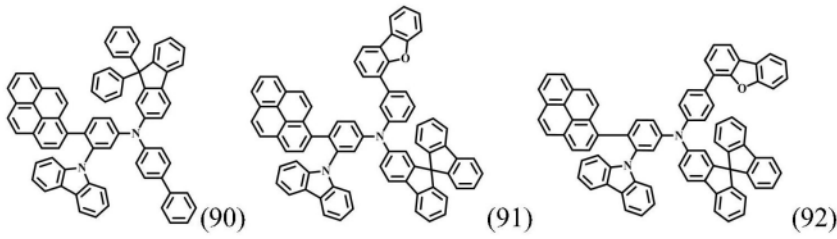
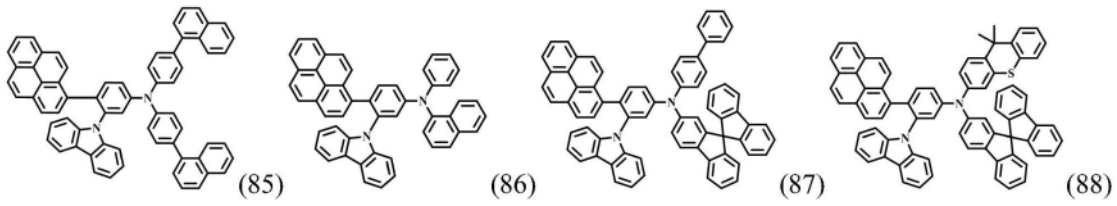
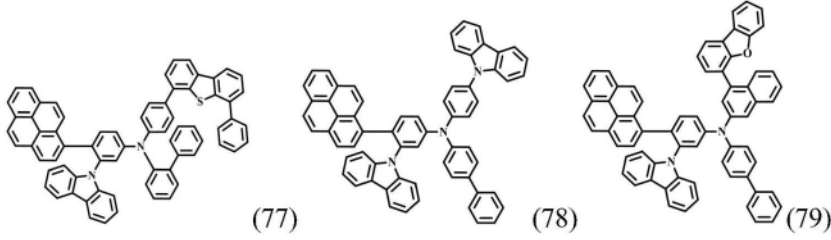
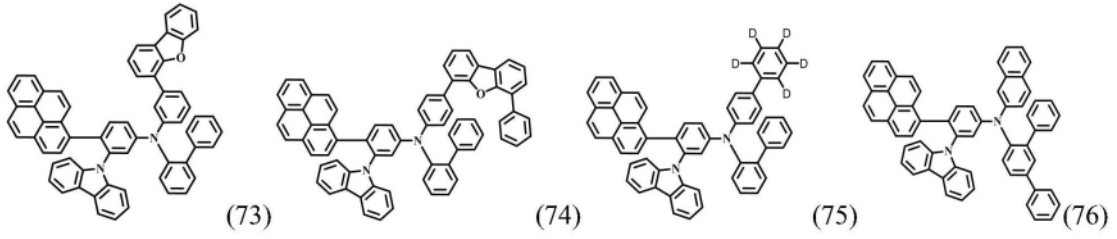
通式 (I-3)。

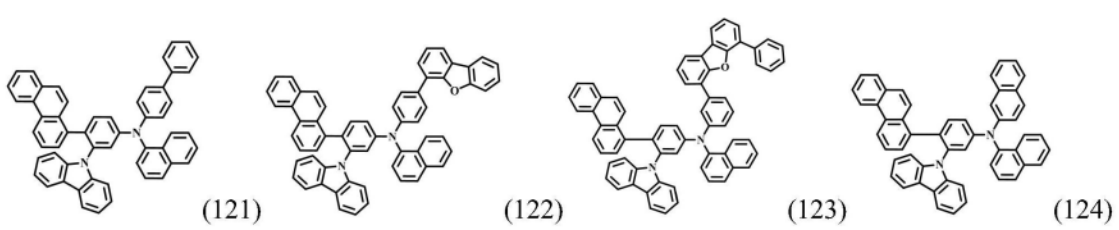
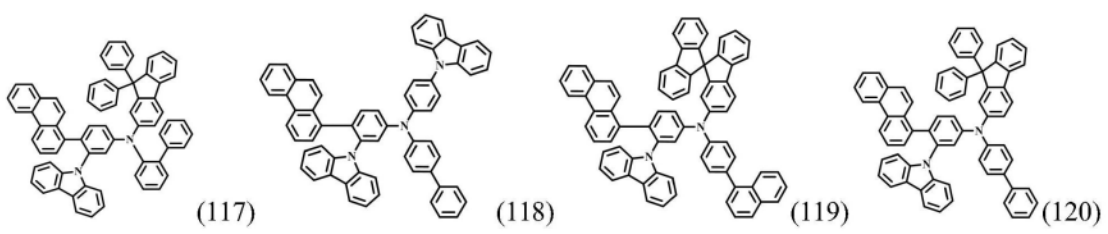
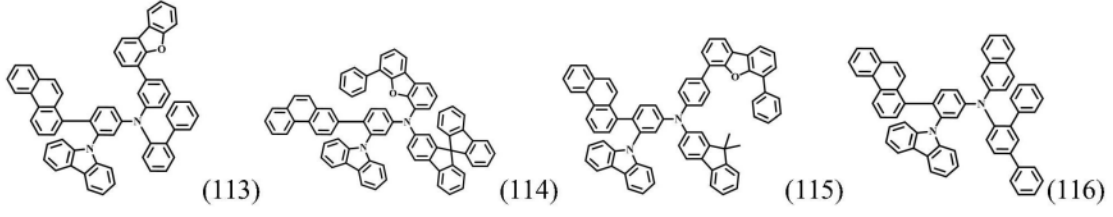
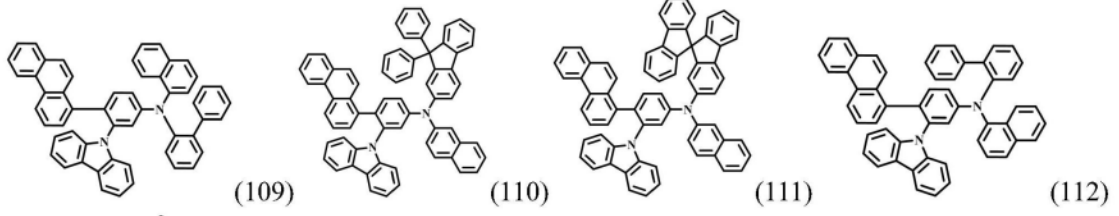
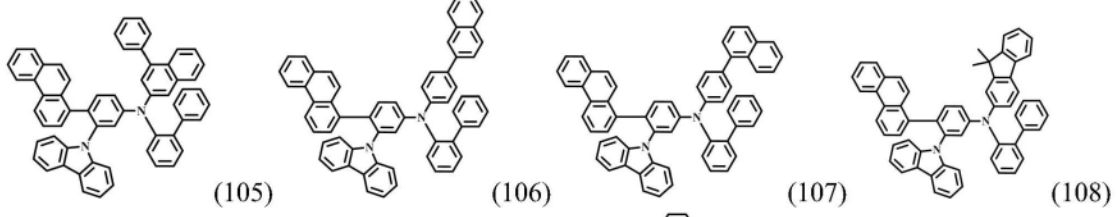
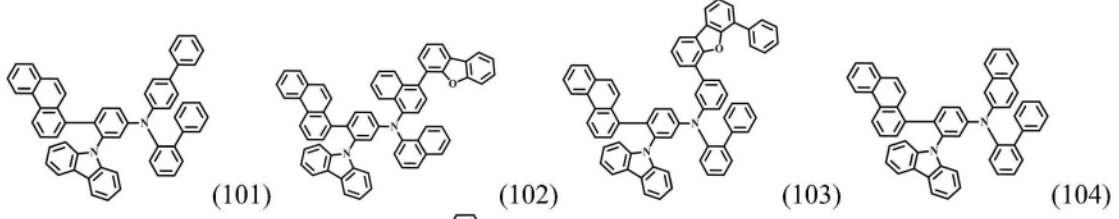
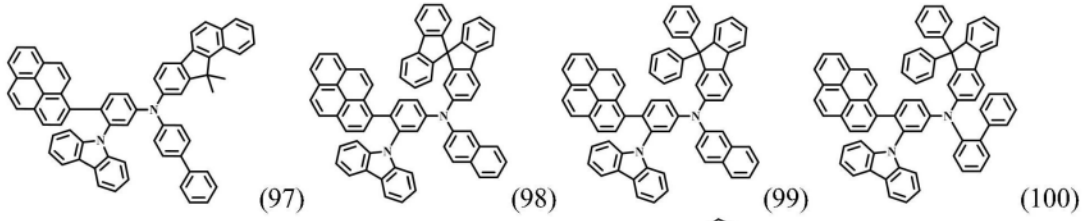
3. 根据权利要求1所述的有机化合物,其特征在于,所述有机化合物具体结构为:

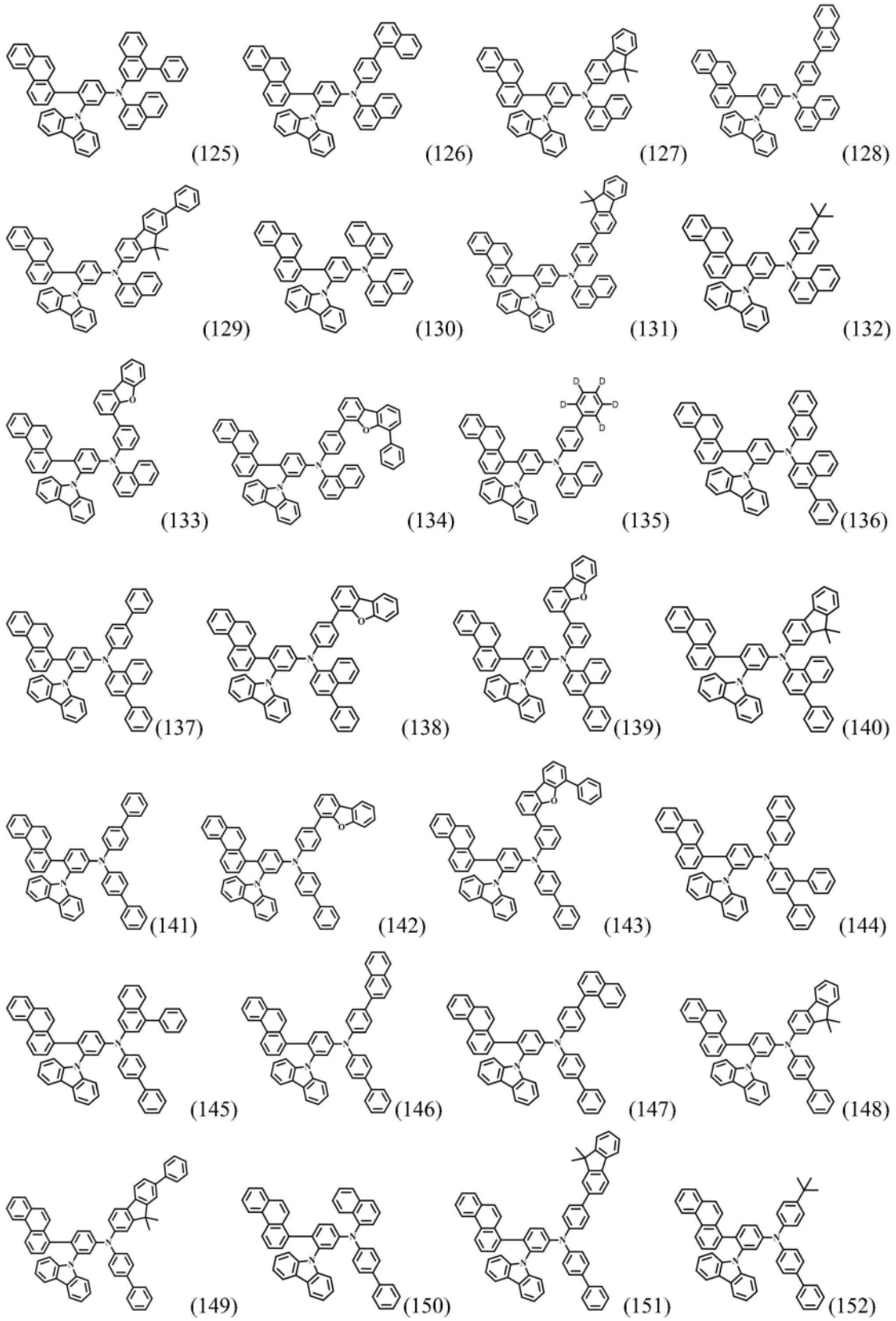


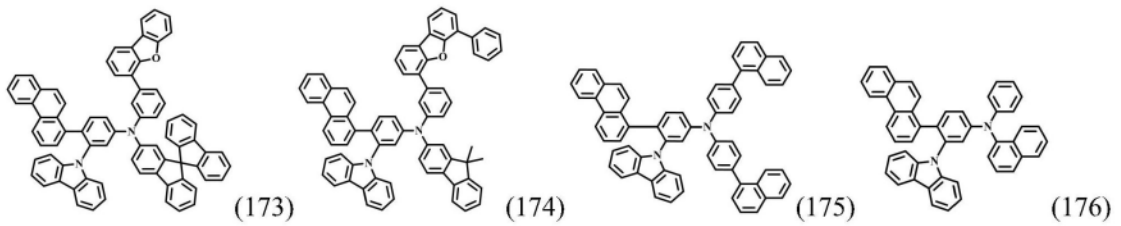
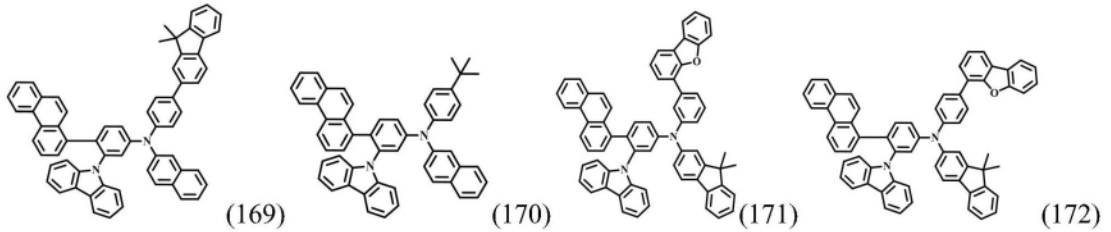
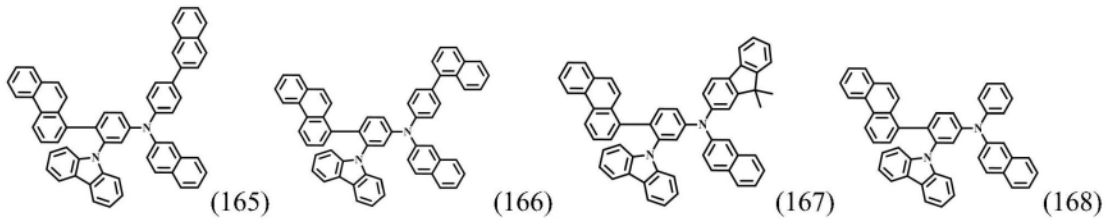
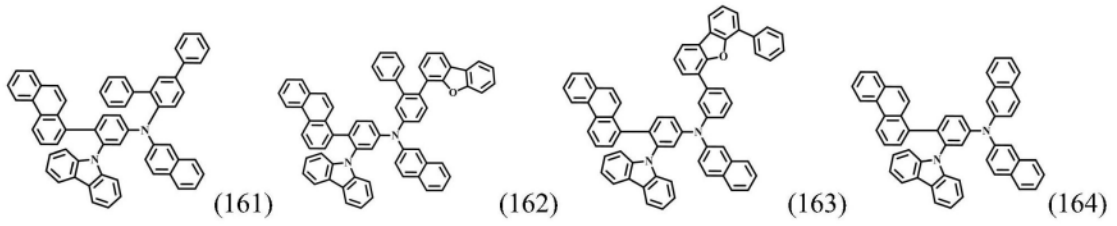
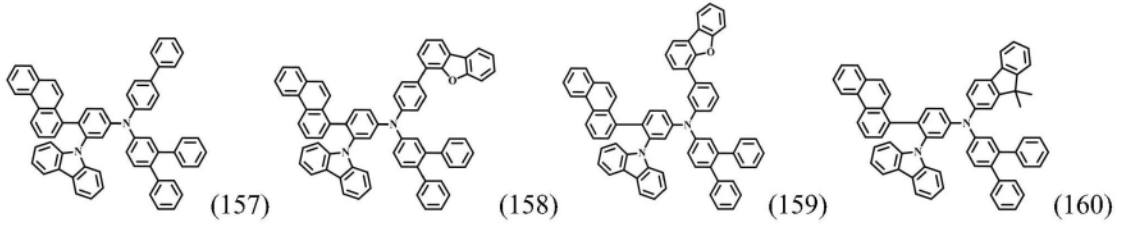
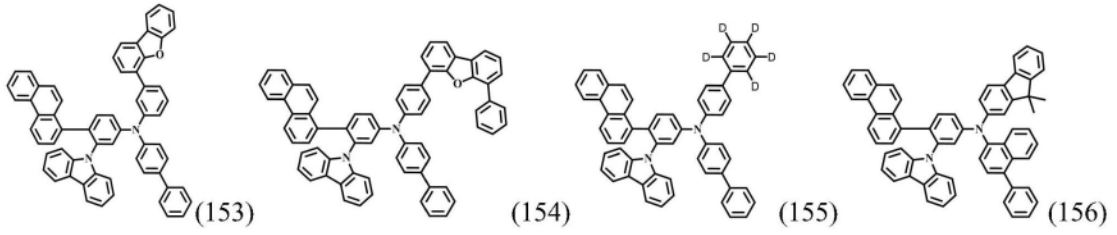


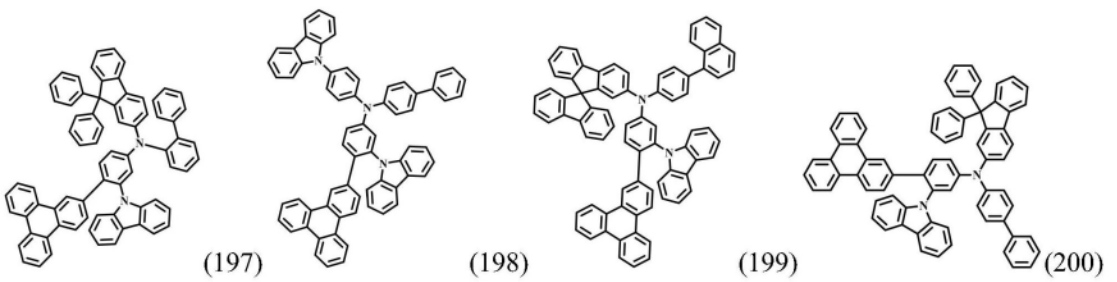
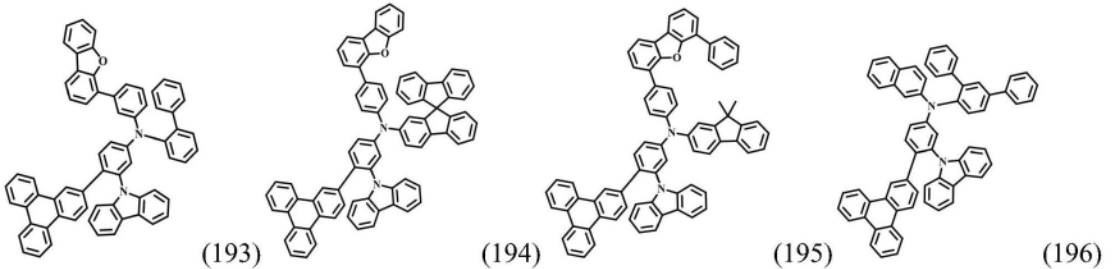
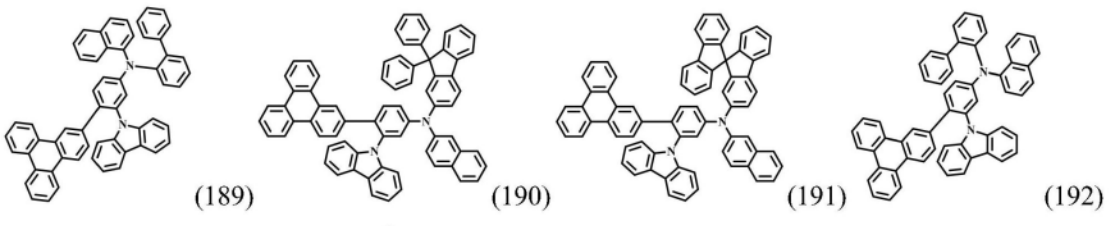
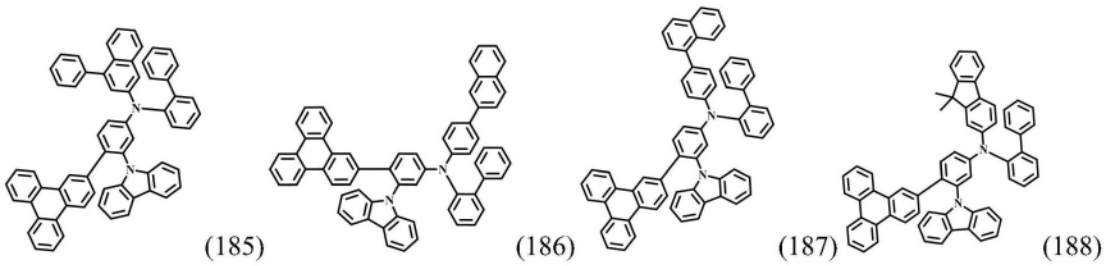
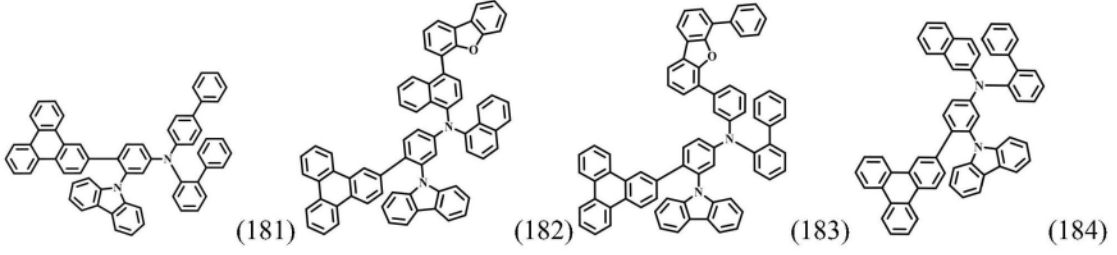
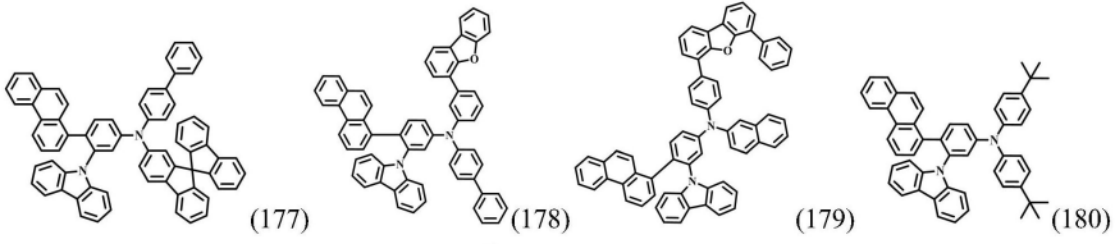


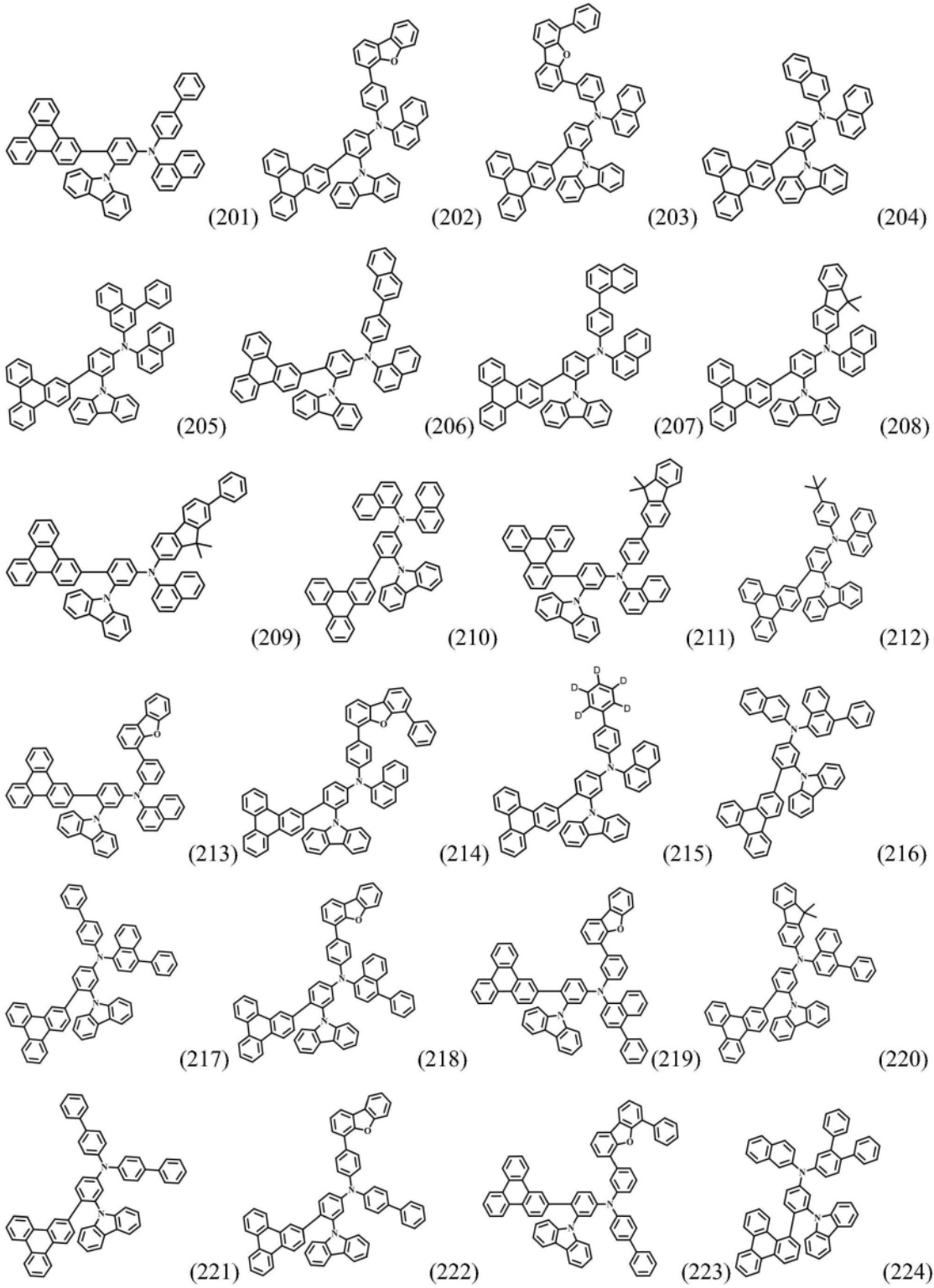


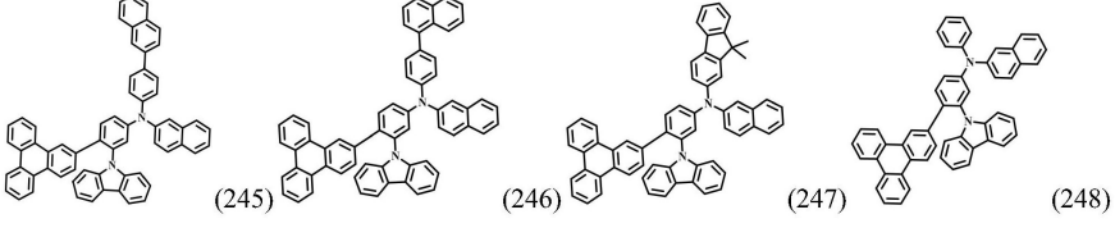
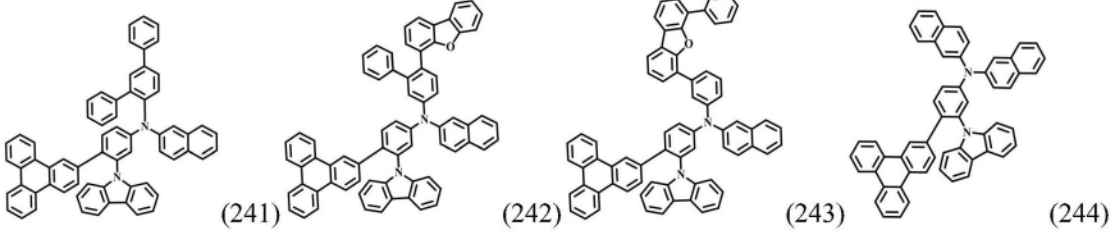
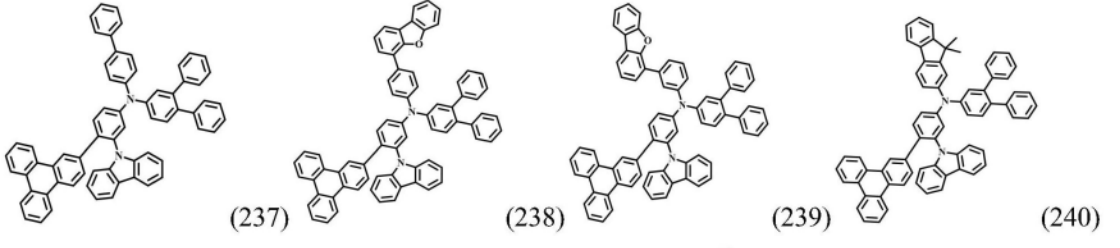
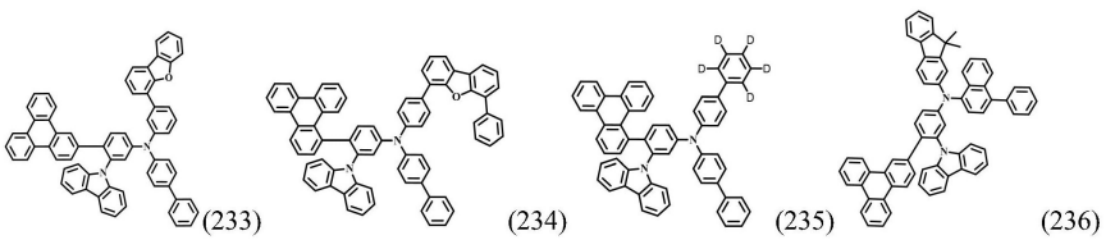
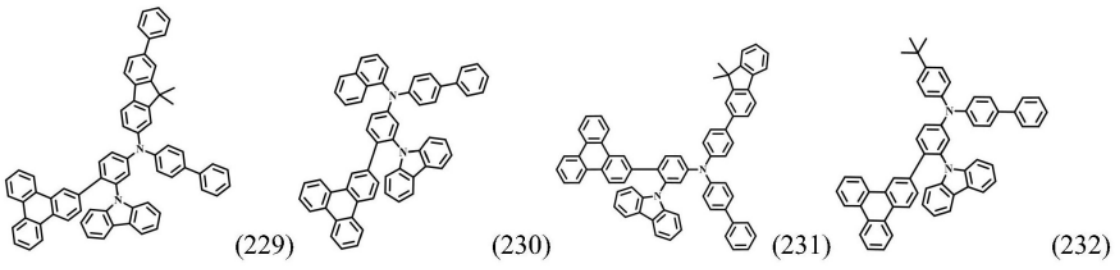
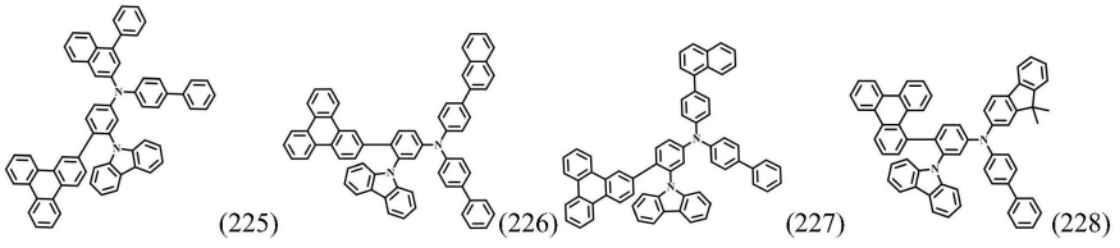


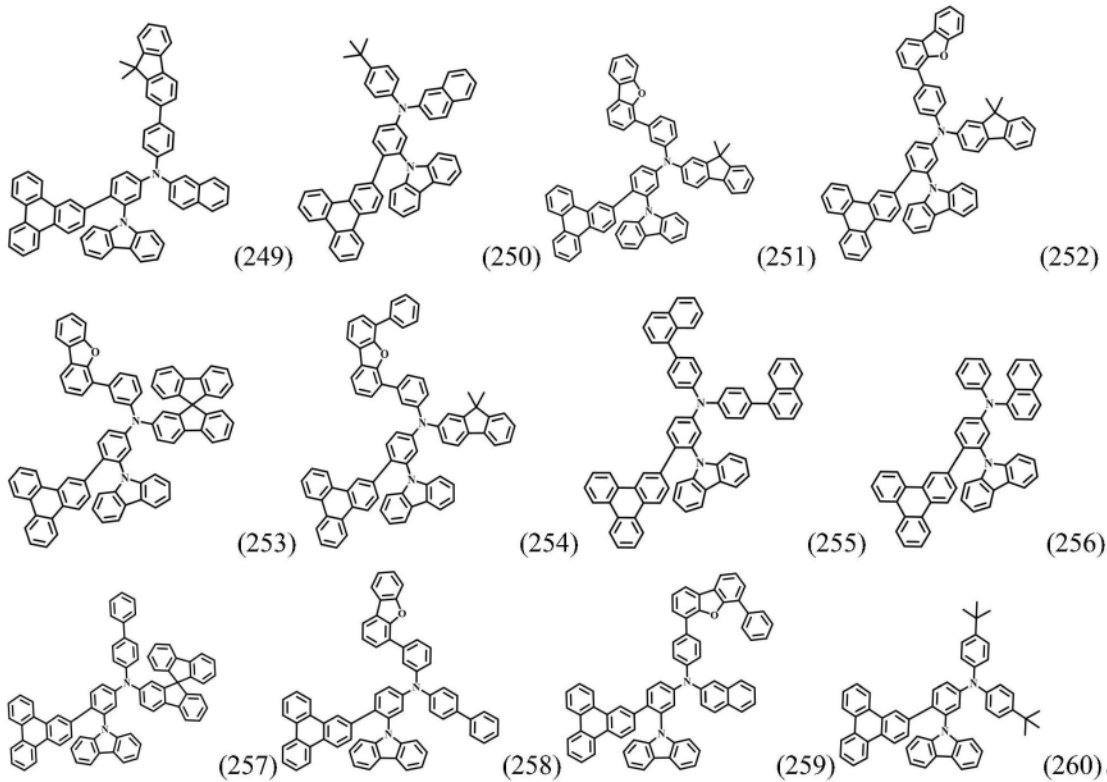




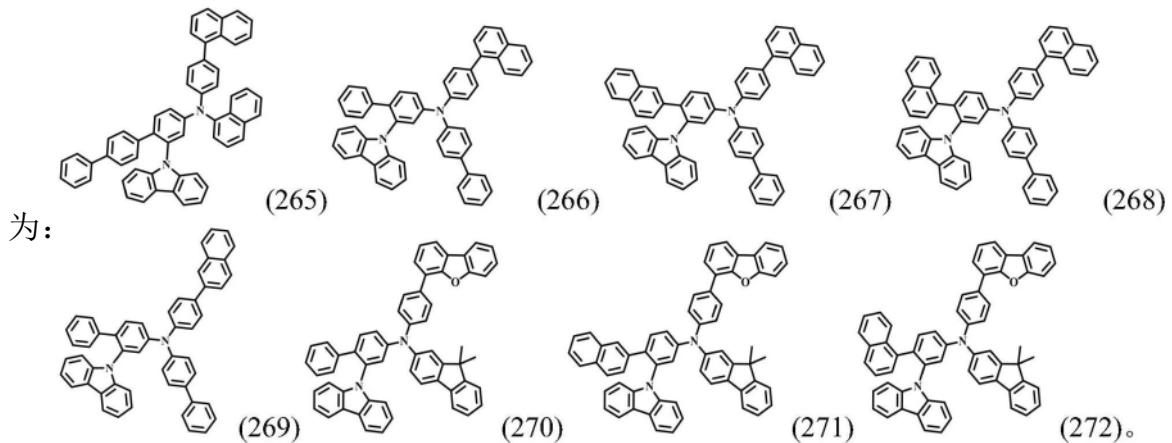








4. 一种以咔唑为核心的三芳胺类有机化合物,其特征在于,所述有机化合物具体结构



5. 一种有机电致发光器件,包括阴极、阳极和有机功能层,所述有机功能层位于所述阴极和阳极之间,其特征在于,所述有机电致发光器件至少一层有机功能层含有权利要求1-4任一项所述的以咔唑为核心的三芳胺类有机化合物。

6. 根据权利要求5所述的有机电致发光器件,所述有机功能层包括电子阻挡层,其特征在于,所述电子阻挡层含有权利要求1-4任一项所述的以咔唑为核心的三芳胺类有机化合物。

7. 一种照明或显示元件,其特征在于,包括权利要求5或6任一项所述的有机电致发光器件。

一种以咪唑为核心的三芳胺类有机化合物及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,尤其涉及一种以咪唑为核心的三芳胺类有机化合物及其应用。

背景技术

[0002] 当前,OLED显示技术已经在智能手机,平板电脑等领域获得应用,进一步还将向电视等大尺寸应用领域扩展,但是,和实际的产品应用要求相比,OLED器件的发光效率,使用寿命等性能还需要进一步提升。对于OLED发光器件提高性能的研究包括:降低器件的驱动电压,提高器件的发光效率,提高器件的使用寿命等。为了实现OLED器件的性能的不断提升,不但需要从OLED器件结构和制作工艺的创新,更需要OLED光电功能材料不断研究和创新,创制出更高性能OLED的功能材料。

[0003] 应用于OLED器件的OLED光电功能材料从用途上可划分为两大类,即电荷注入传输材料和发光材料,进一步,还可将电荷注入传输材料分为电子注入传输材料、电子阻挡材料、空穴注入传输材料和空穴阻挡材料,还可以将发光材料分为主体发光材料和掺杂材料。

[0004] 为了制作高性能的OLED发光器件,要求各种有机功能材料具备良好的光电特性,譬如,作为电荷传输材料,要求具有良好的载流子迁移率,高玻璃化转化温度等,作为发光层的主体材料要求材料具有良好双极性,适当的HOMO/LUMO能阶等。

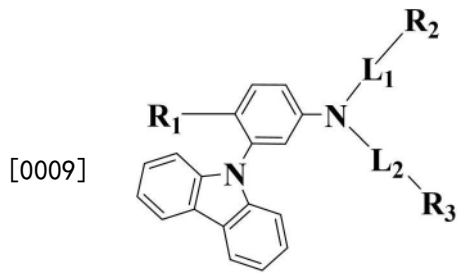
[0005] 构成OLED器件的OLED光电功能材料膜层至少包括两层以上结构,产业上应用的OLED器件结构,则包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层等多种膜层,也就是说应用于OLED器件的光电功能材料至少包含空穴注入材料,空穴传输材料,发光材料,电子传输材料等,材料类型和搭配形式具有丰富性和多样性的特点。另外,对于不同结构的OLED器件搭配而言,所使用的光电功能材料具有较强的选择性,相同的材料在不同结构器件中的性能表现,也可能完全迥异。

[0006] 因此,针对当前OLED器件的产业应用要求,以及OLED器件的不同功能膜层,器件的光电特性需求,必须选择更适合,具有高性能的OLED功能材料或材料组合,才能实现器件的高效率、长寿命和低电压的综合特性。就当前OLED显示照明产业的实际需求而言,目前OLED材料的发展还远远不够,落后于面板制造企业的要求,作为材料企业开发更高性能的有机功能材料显得尤为重要。

发明内容

[0007] 针对现有技术存在的上述问题,本发明申请人提供了一种以咪唑为核心的三芳胺类有机化合物及其应用。本发明化合物具有较高的玻璃化转变温度和分子热稳定性,合适的HOMO能级,通过器件结构优化,可有效提升OLED器件的光电性能以及OLED器件的寿命。

[0008] 本发明提供的技术方案如下:一种以咪唑为核心的三芳胺类有机化合物,该有机化合物的结构如通式(1)所示:



通式 (I)

[0010] 通式 (I) 中, L_1 、 L_2 分别独立地表示为单键、取代的或未取代的 C_{6-30} 亚芳基、取代的或未取代的 C_{2-30} 亚杂芳基, L_1 、 L_2 可以相同或不同;

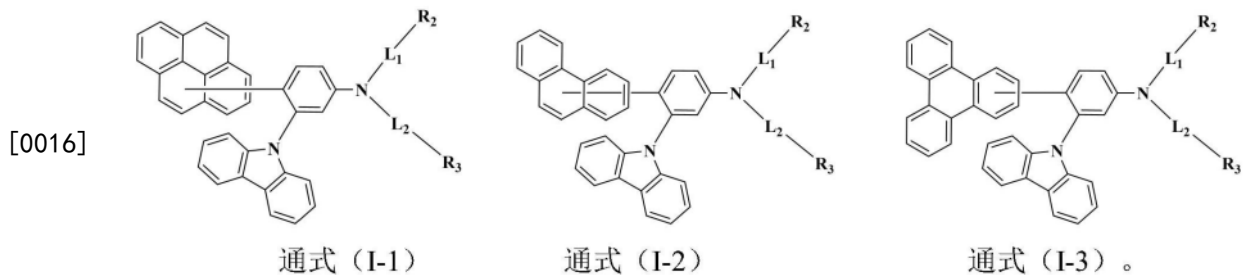
[0011] 所述 R_1 表示为取代的或未取代的 C_{6-30} 芳基;

[0012] 所述 R_2 、 R_3 分别独立地表示为取代的或未取代的 C_{6-30} 芳基、取代的或未取代的 C_{2-30} 杂芳基;

[0013] 所述“取代的”是指至少一个氢原子由以下取代基来替代: 氘原子、氚原子、氰基、卤素原子、 C_1-C_{10} 烷基、 C_6-C_{30} 芳基、 C_2-C_{30} 杂芳基中的一种或多种。

[0014] 作为本发明的进一步改进, 所述 R_1 表示为取代或未取代的萘基、取代的或未取代的蒽基、取代的或未取代的菲基、取代的或未取代的苯并菲基。

[0015] 作为本发明的进一步改进, 所述通式 (I) 可表示为通式 (I-1) 至通式 (I-3) 所示结构:

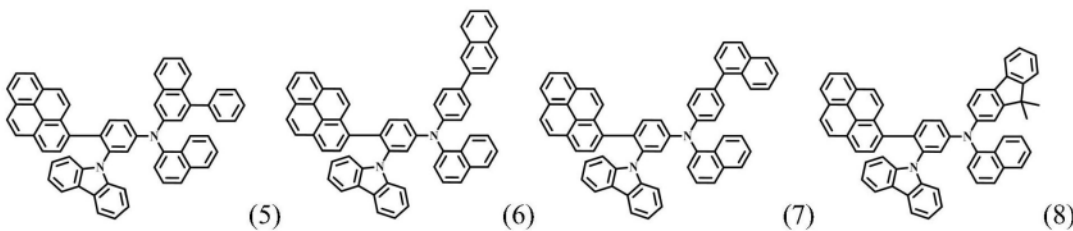
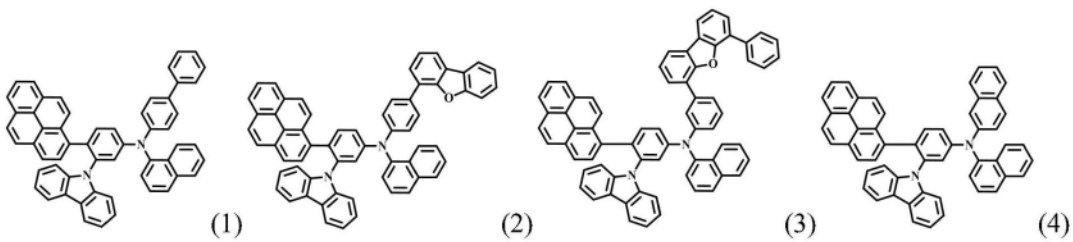


[0017] 作为本发明的进一步改进, 所述 L_1 、 L_2 分别独立地表示为单键、取代或未取代的亚苯基、取代或未取代的亚萘基、取代或未取代的亚蒽基、取代或未取代的亚二联苯基、取代或未取代的亚三联苯基、取代或未取代的亚吡啶基、取代或未取代的亚咪唑基、取代或未取代的亚二苯并咪唑基;

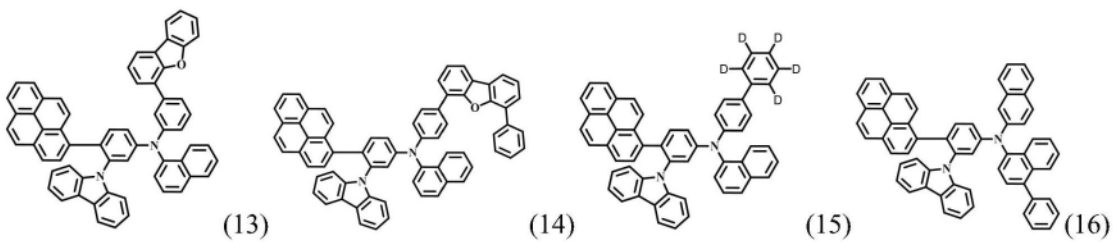
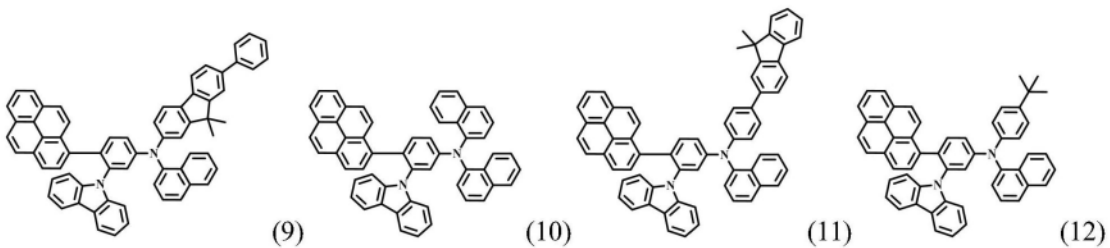
[0018] 所述 R_2 、 R_3 独立地表示为取代的或未取代的苯基、取代的或未取代的联苯基、取代的或未取代的萘基、取代的或未取代的菲基、取代的或未取代的二甲基苄基、取代的或未取代的二苯基苄基、取代的或未取代的螺苄基、取代的或未取代的二苯并咪唑基、取代的或未取代的二苯并噻吩基、取代的或未取代的咪唑基、取代的或未取代的二甲基氧杂蒽、取代的或未取代的二甲基硫杂蒽;

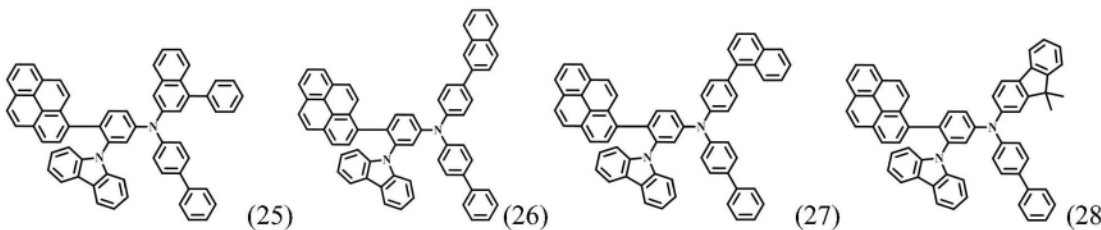
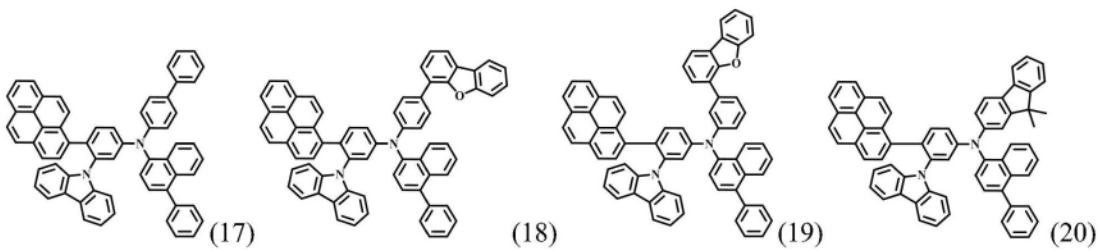
[0019] 所述可取代基团的取代基任选自氘原子、氚原子、氟原子、甲氧基、氰基、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、戊基、苯基、萘基、联苯基、菲基、苯并菲基、蒽基、二甲基苄基、二苯基苄基、螺苄基、二苯并咪唑基、二苯并噻吩基、咪唑基中的一种或多种。

[0020] 作为本发明的进一步改进, 所述有机化合物具体结构为:

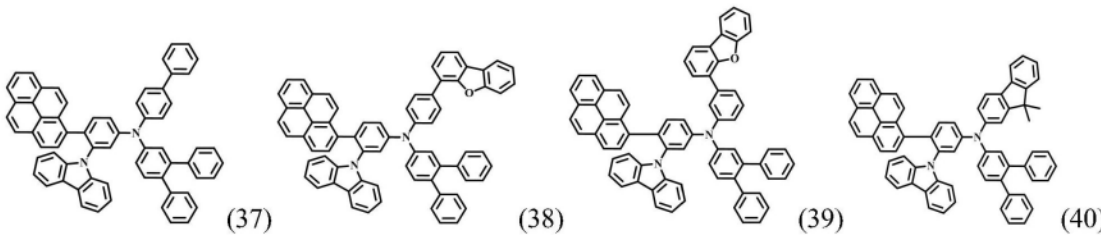
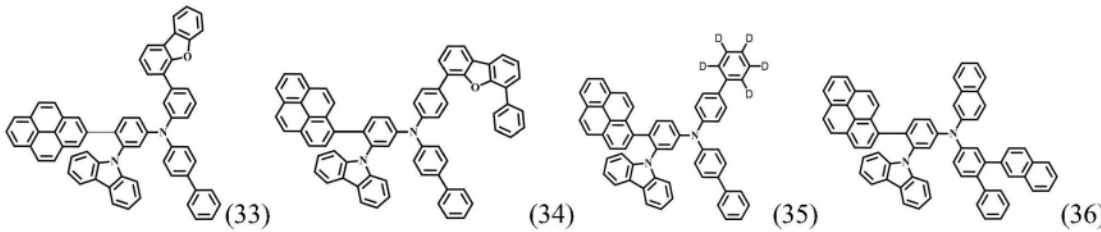
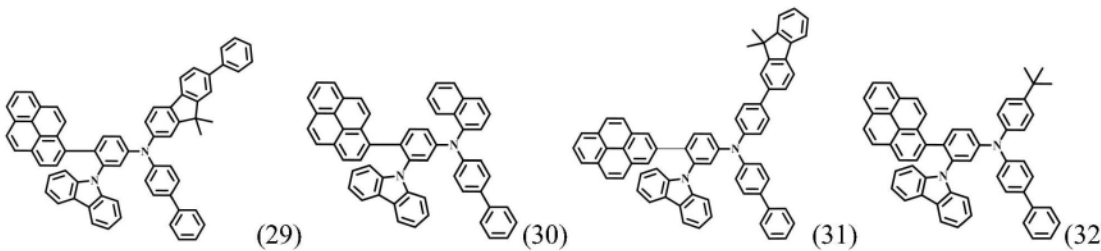


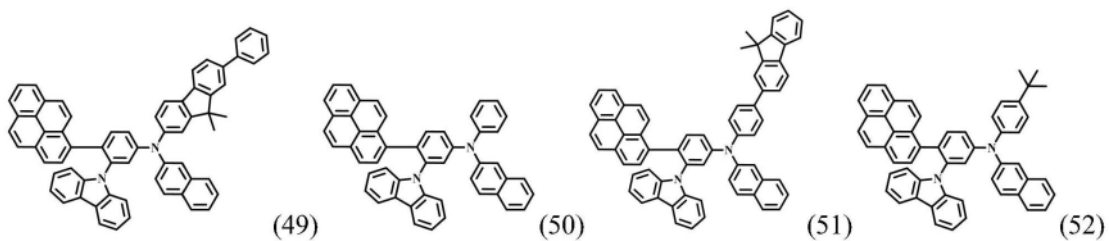
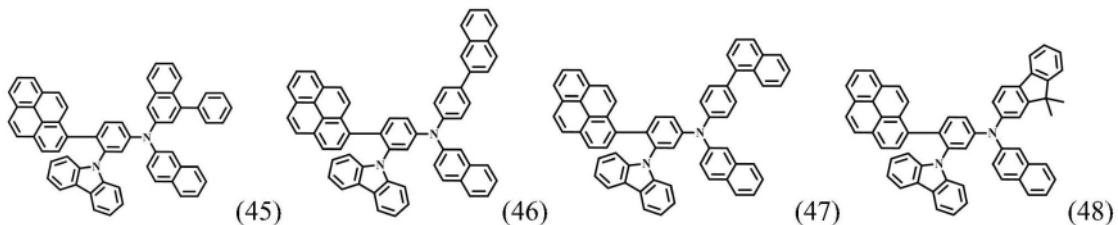
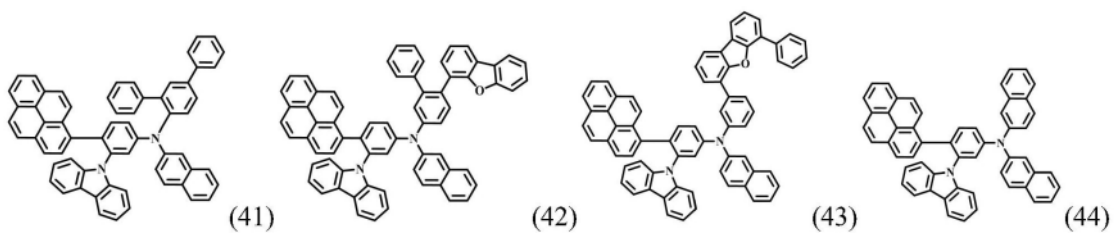
[0021]



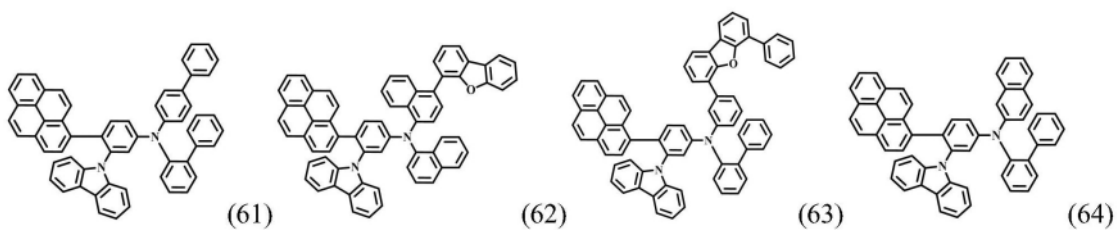
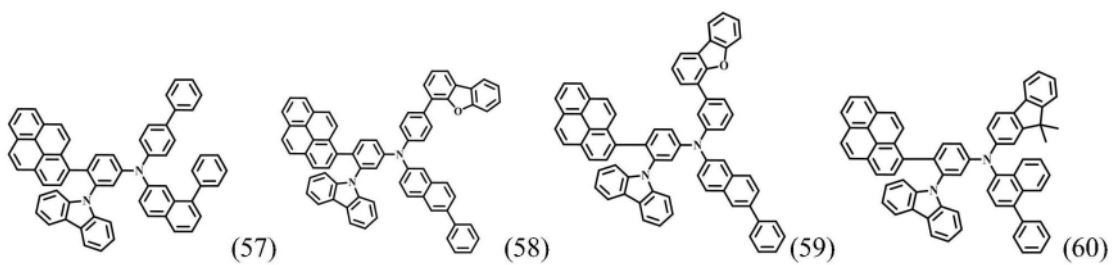
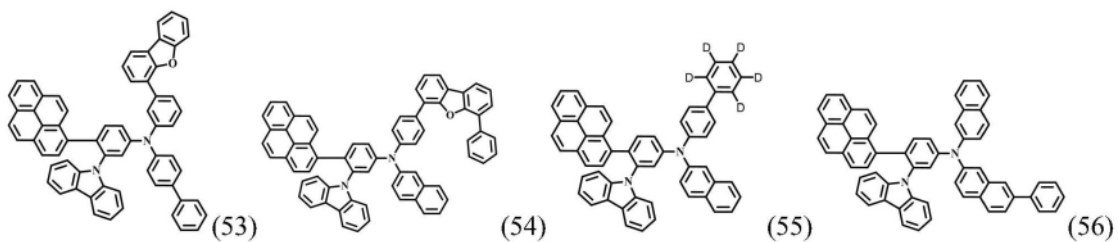


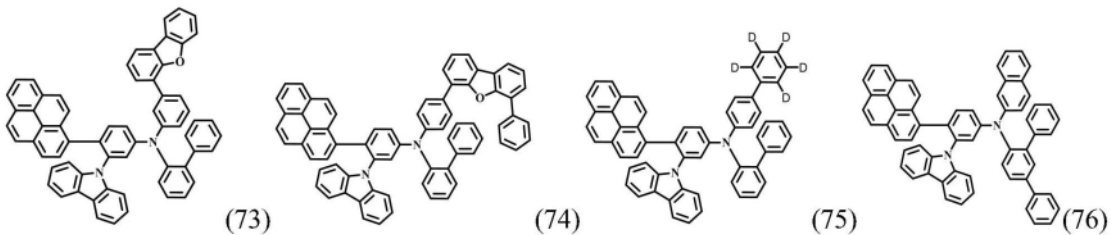
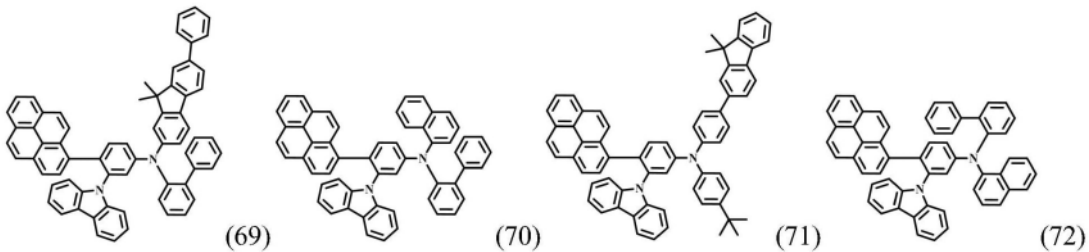
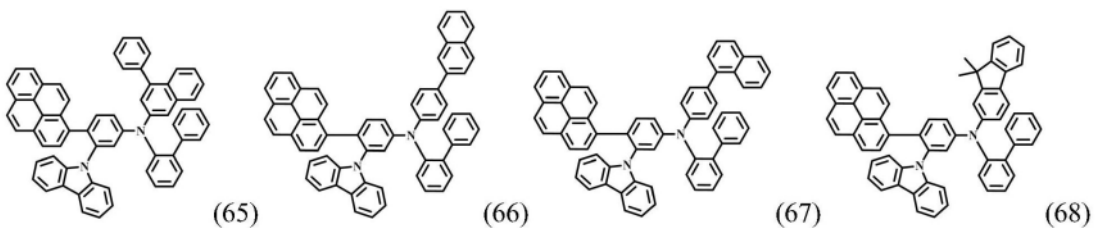
[0022]



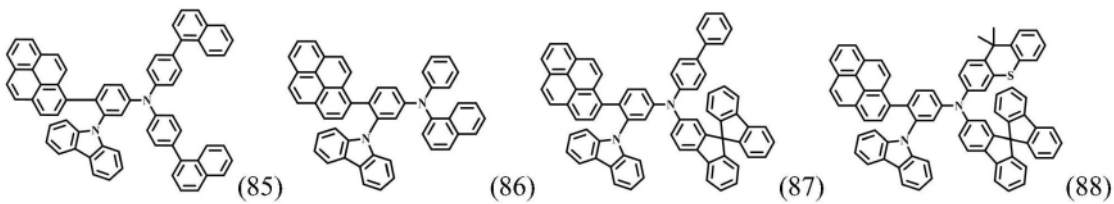
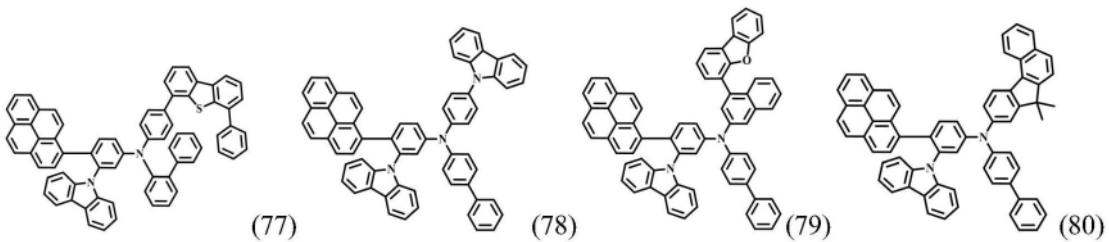


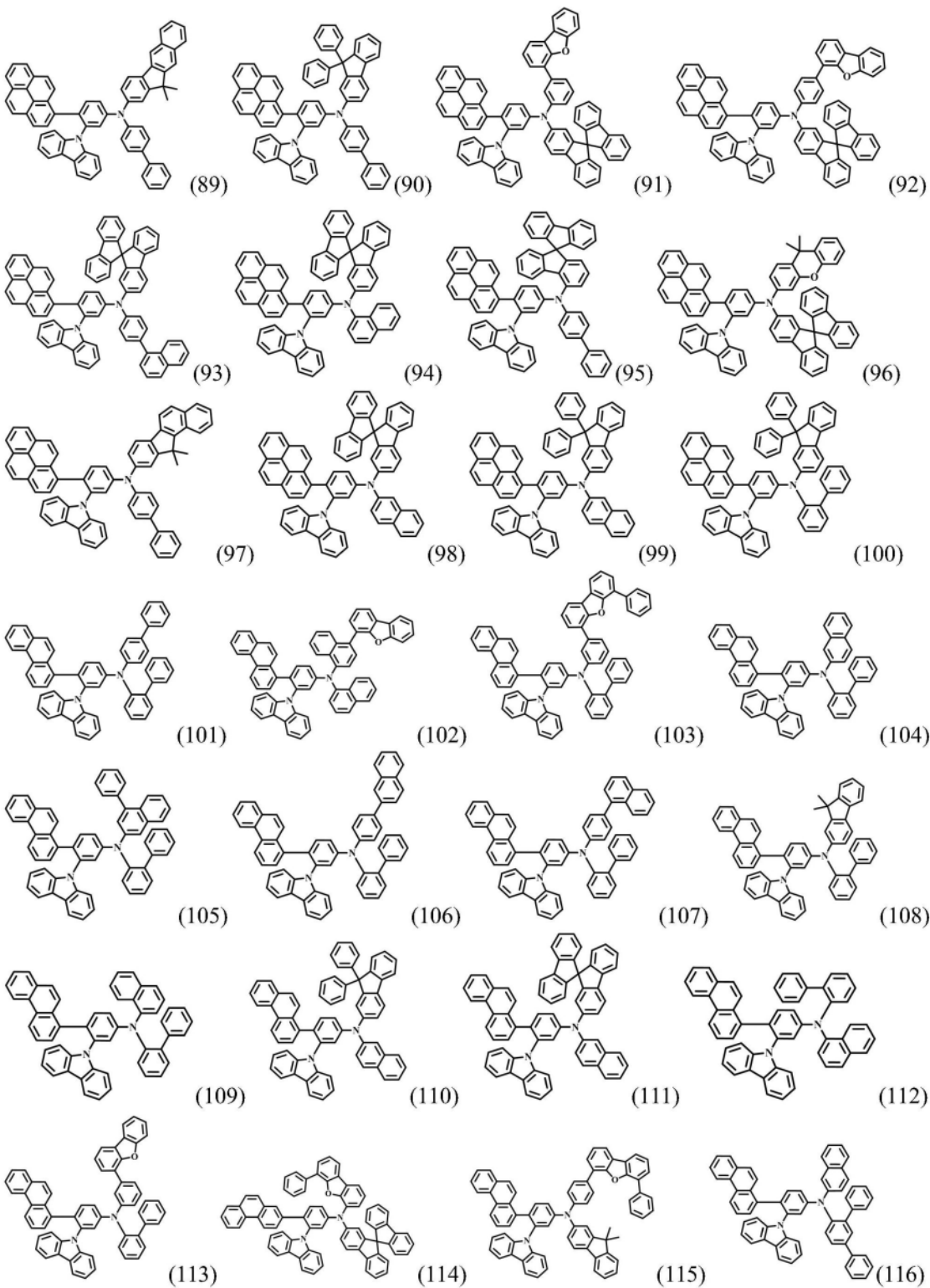
[0023]



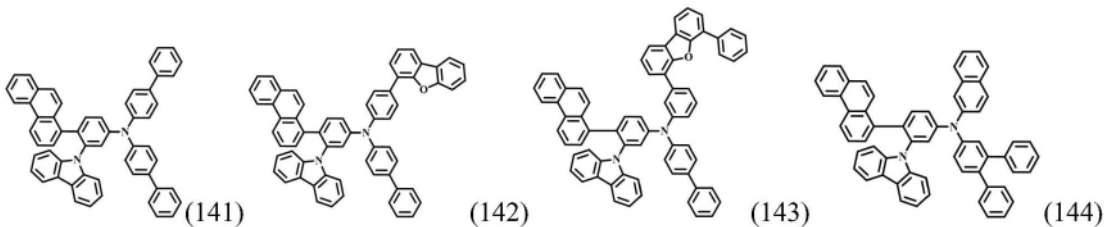
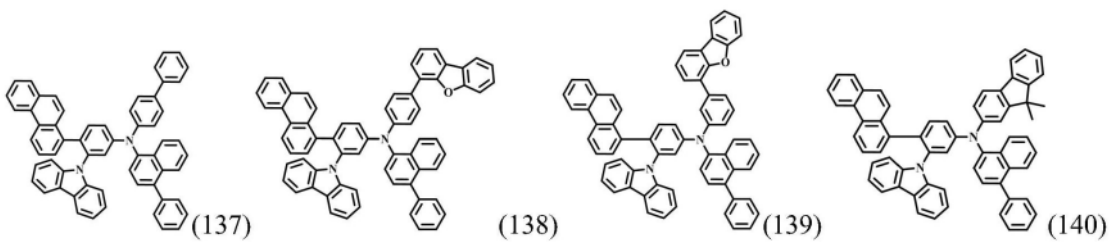
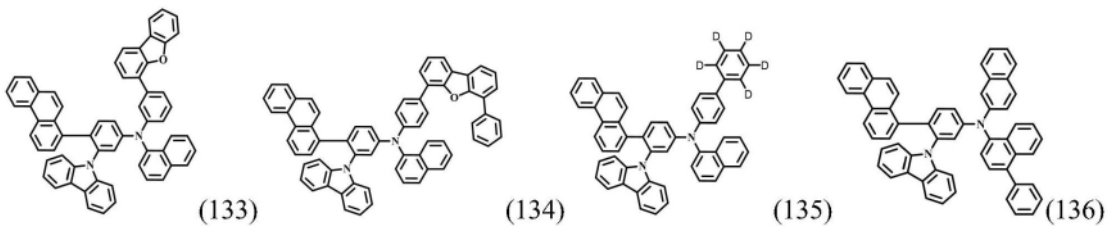
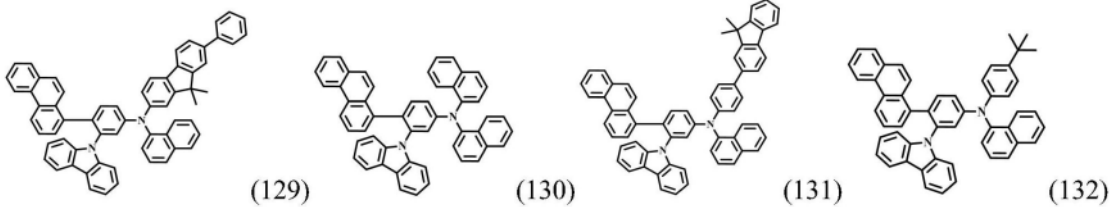
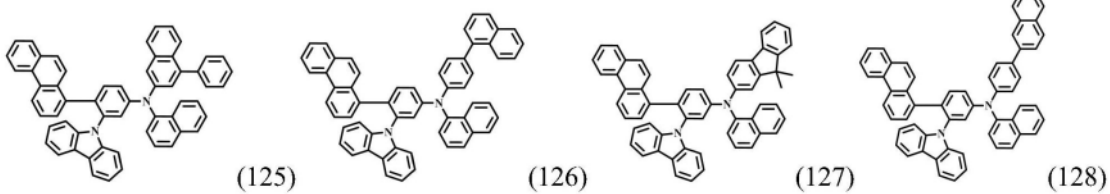
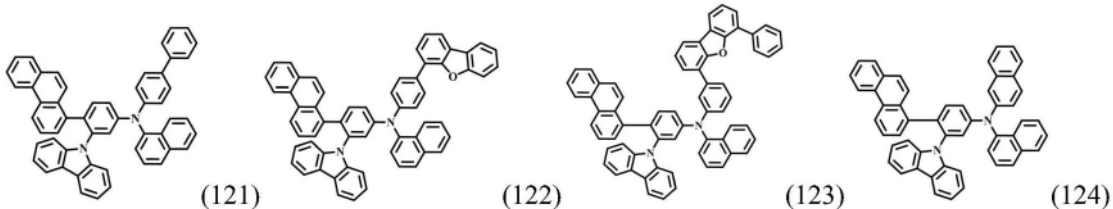
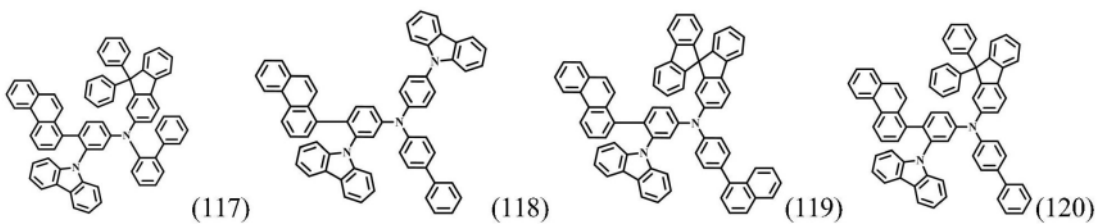


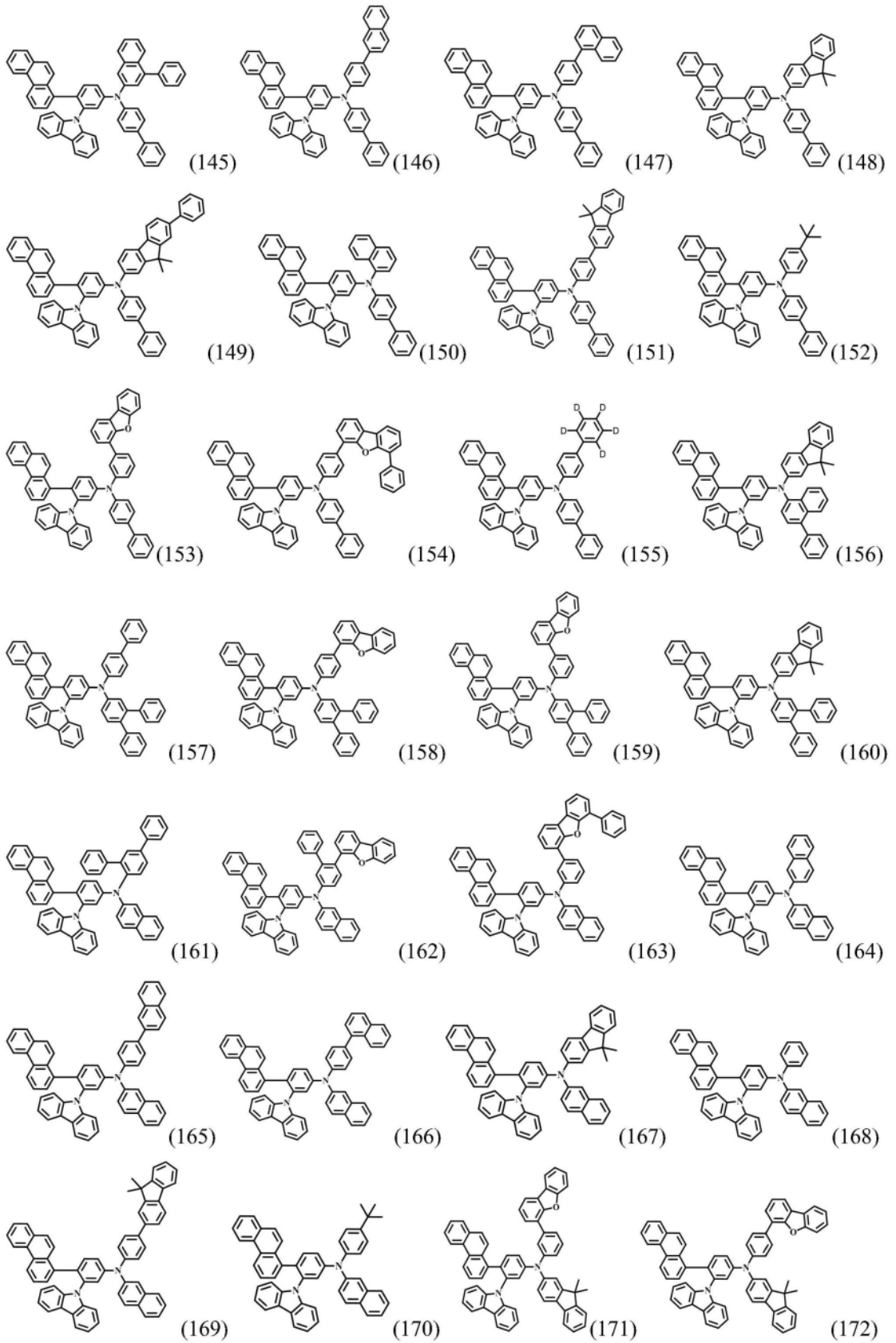
[0024]

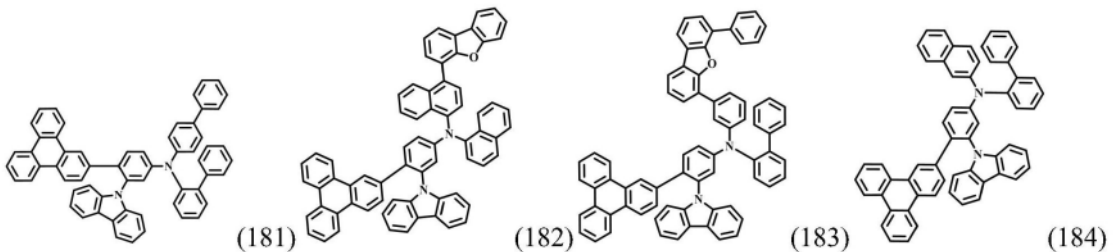
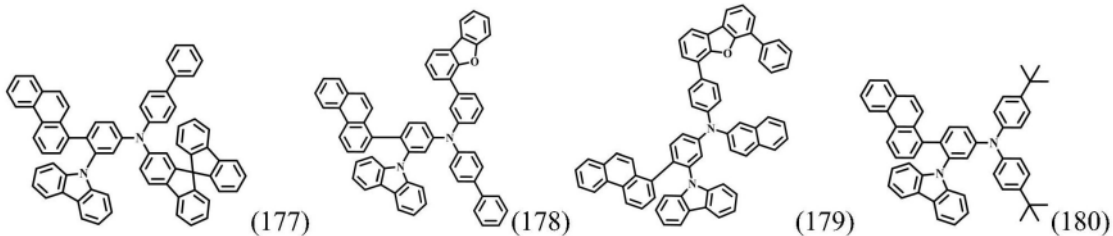
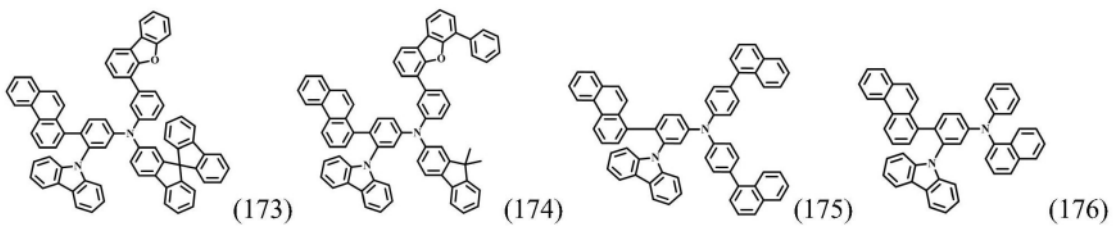




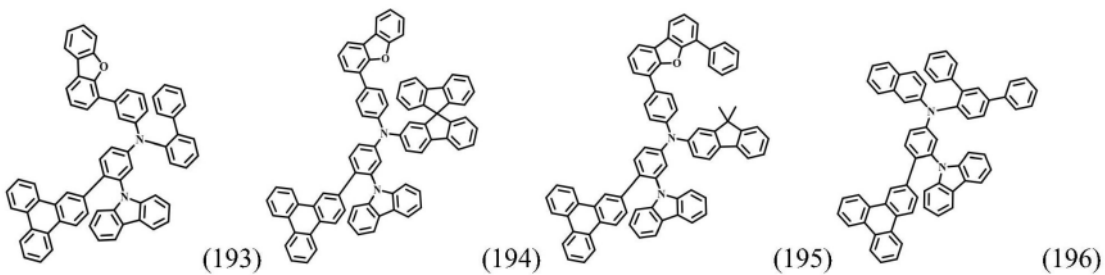
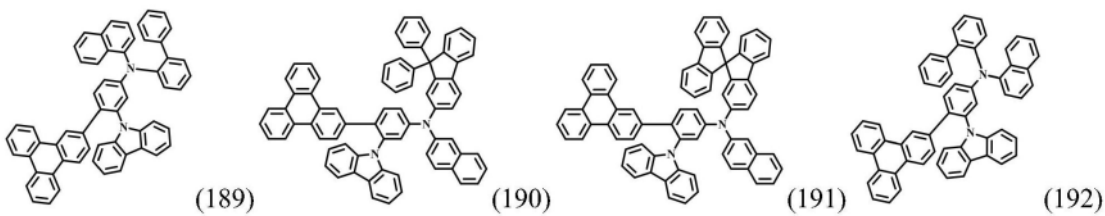
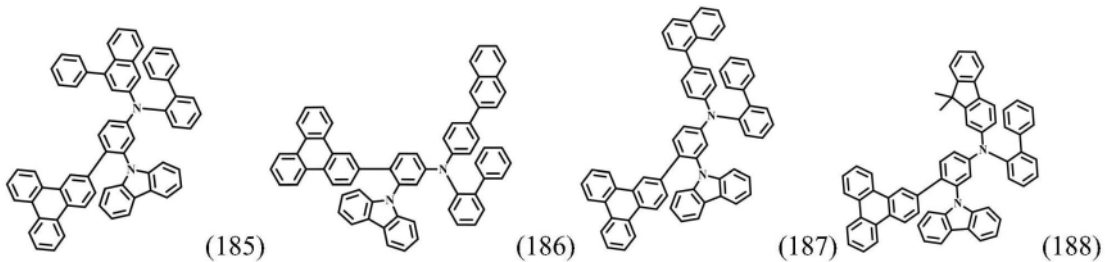
[0026]

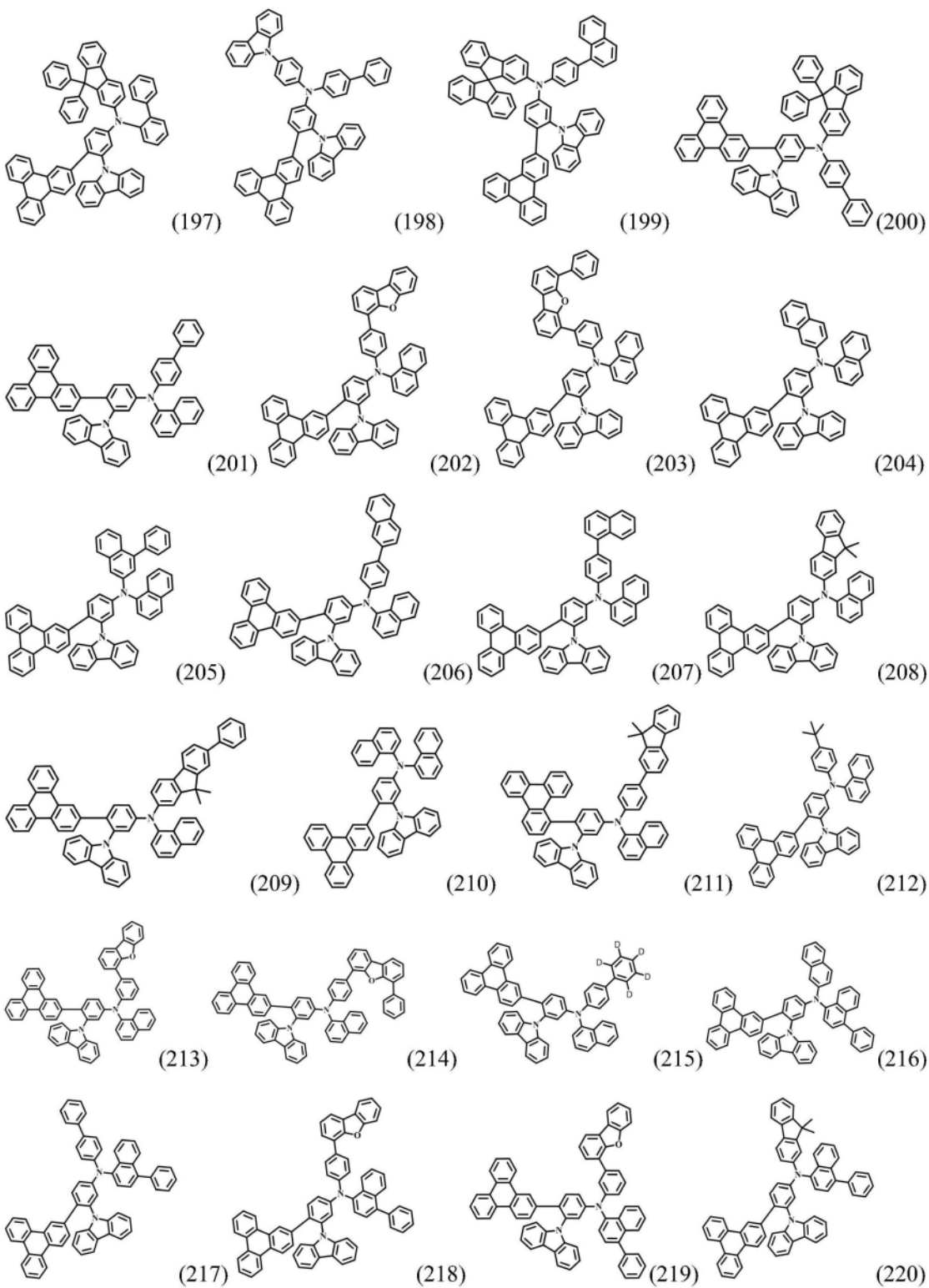


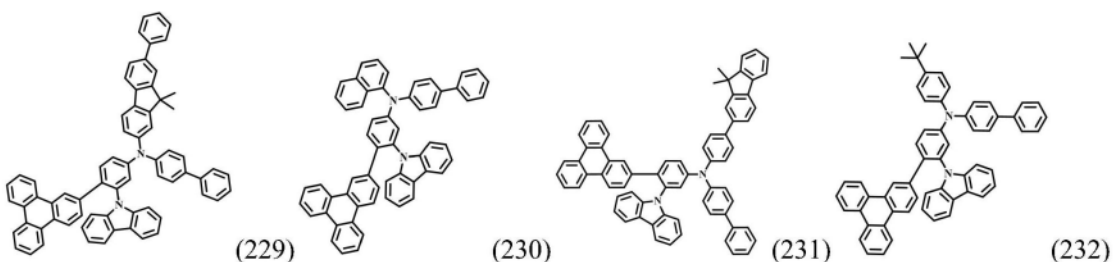
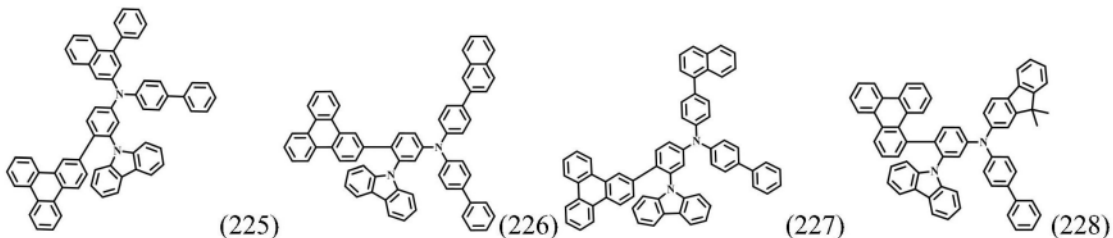
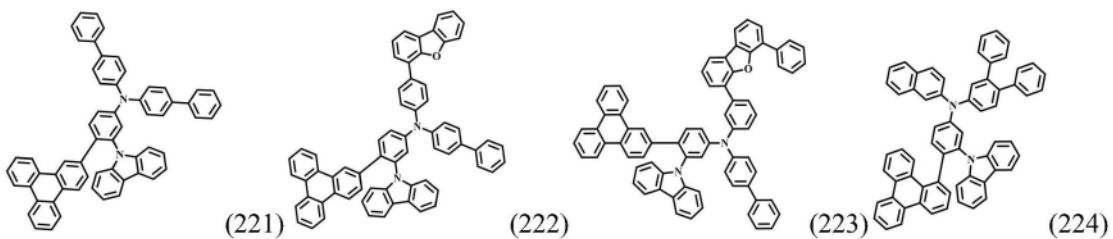




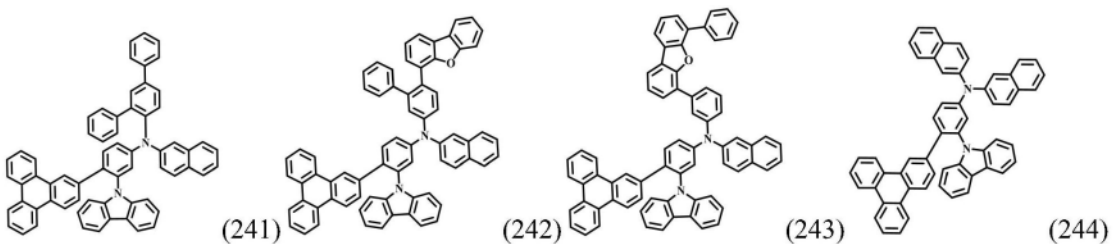
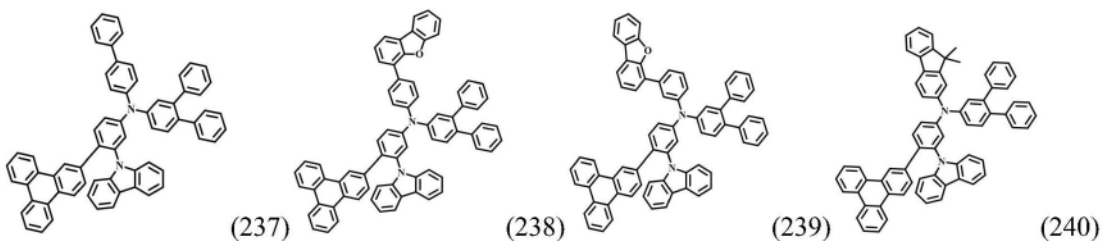
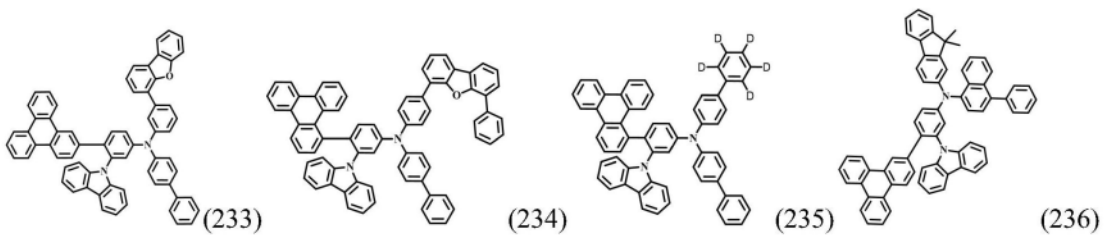
[0028]

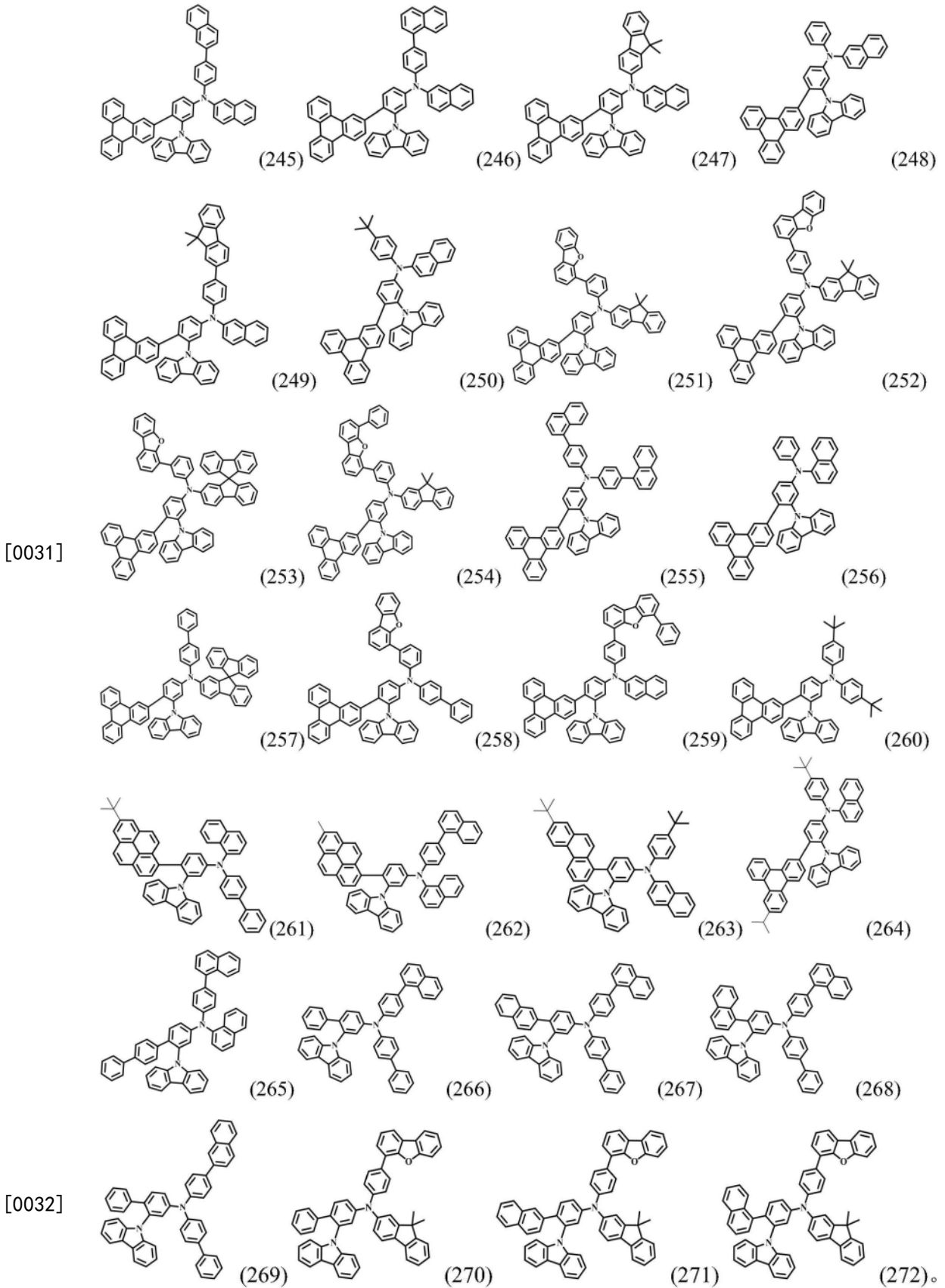






[0030]





[0033] 本发明的第二个方面是提供上述以咪唑为核心的三芳胺类的有机化合物在制备有机电致发光器件中的应用。

[0034] 本发明的第三个方面是提供一种有机电致发光器件,包括阴极、阳极和有机功能

层,所述有机功能层位于所述阴极和阳极之间,具有这样的特征,上述有机功能层含有所述以咪唑为核心的三芳胺类有机化合物。

[0035] 本发明的第四个方面是提供一种有机电致发光器件,包括电子阻挡层,具有这样的特征,上述电子阻挡层含有所述以咪唑为核心的三芳胺类有机化合物。

[0036] 本发明的第五个方面是提供一种全彩显示装置,其由下至上依次包括基板、第一电极、有机功能材料层和第二电极,所述有机功能材料层包括:空穴传输区域,其位于第一电极之上;发光层,其位于空穴传输区域之上,该发光层具有分别在一红色像素区域、一绿色像素区域和一蓝色像素区域被构图的一红色发光层、一绿色发光层和一蓝色发光层;电子传输区域,其位于发光层之上;其中所述空穴传输区域由下至上依次包括空穴注入层、空穴传输层和空穴传输辅助层,所述空穴注入层包含P型掺杂材料,其中红色像素单元、绿色像素单元和蓝色像素单元具有共同的空穴注入层和空穴传输层,且具有各自的空穴传输辅助层,其中所述空穴传输区域包含通式(I)所述的以咪唑为核心的三芳胺类有机化合物。

[0037] 本发明的第六个方面是提供一种照明或显示元件,具有这样的特征,包括上述的有机电致发光器件。

[0038] 与现有技术相比,本发明有益的技术效果在于:

[0039] (1)本发明的化合物以咪唑为核心,可以适当的调整LUMO能级,起到了电子阻挡的作用,提升激子在发光层中的复合效率;同时可以提高的化合物的单线态能级(T1),增加了TTA效应(单线态-单线态湮灭,使一个分子处于激发单线态),可有效提高激子利用率,降低器件电压,提高器件的电流效率和寿命。本发明的化合物在OLED发光器件中具有良好的应用效果,具有良好的产业化前景。

[0040] (2)本发明化合物支链呈放射状,使得分子间的距离变大,使得本发明申请化合物具有较高的Tg温度,且具有较小的分子间作用力。分子间作用力较小使得本发明申请化合物具有较小的蒸镀温度,既保证了材料在量产时长时间蒸镀材料不分解,又降低了由于蒸镀温度的热辐射对Mask的形变影响。

[0041] (3)本发明化合物结构因为含有咪唑结构,使得本发明化合物具有较宽的带隙,以确保本发明化合物在可见光领域无吸收;除此之外,还使得分子间的距离变大,分子间相互作用力减弱,所以具有了较低的蒸镀温度,从而使得材料的工业加工窗口变宽。

附图说明

[0042] 图1为本发明所列举的材料应用于OLED器件的结构示意图;

[0043] 其中,1为透明基板层,2为阳极层,3为空穴注入层,4为空穴传输层,5为电子阻挡层,6为发光层,7为电子传输或空穴阻挡层,8为电子注入层,9为阴极层,10为CPL层。

具体实施方式


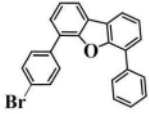
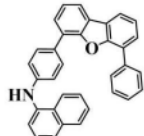
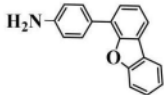
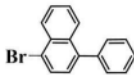
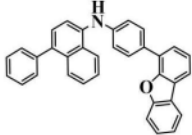
[0044] 实施例1:中间体B1的合成:



[0046] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.01mol原料1-1,0.012mol原料2-1,150ml甲苯搅拌混合,然后加入 5×10^{-5} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 5×10^{-5} mol $\text{P}(\text{t-Bu})_3$,0.03mol叔丁醇钠,加热至105℃,回流反应24小时,取样点板,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到目标产物中间体B1;HPLC纯度99.37%,收率73.4%;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{34}\text{H}_{23}\text{NO}$):理论值C,88.48;H,5.02;N,3.03;测试值:C,88.45;H,5.01;N,3.01。ESI-MS(m/z) (M⁺):理论值为461.18,实测值为461.21。

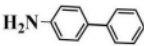
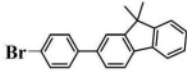
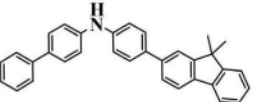
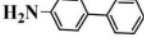
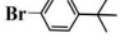
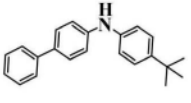
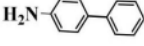
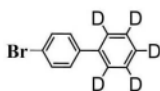
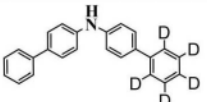
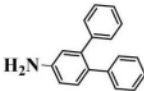
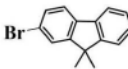
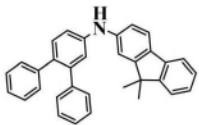
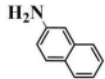
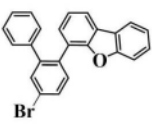
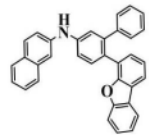
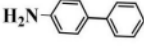
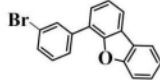
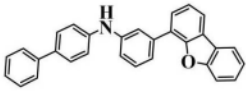
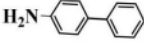

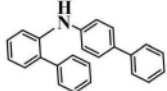
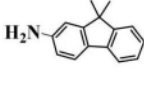

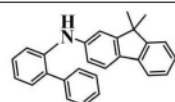
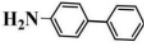
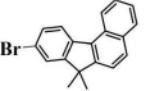
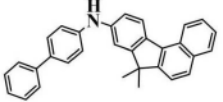
[0047] 实施例中所需的中间体B合成原料如表1:

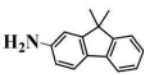
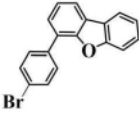
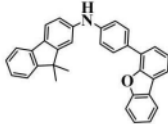
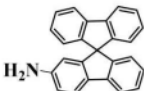
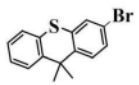
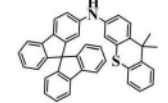
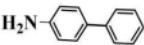
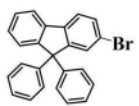
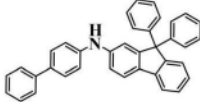
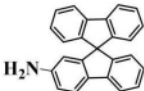
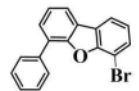
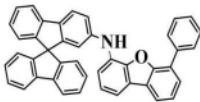
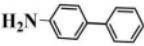
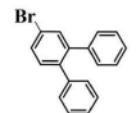
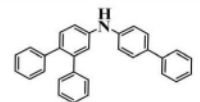
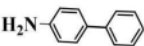
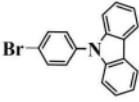
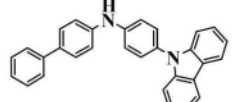
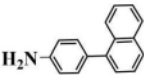
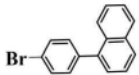
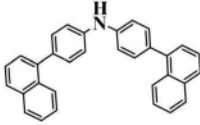
[0048] 表1

| 原料 1 | 原料 2 | 中间体 B |
|---|---|---|
|  |  |  中间体 B1 |
|  |  |  中间体 B2 |

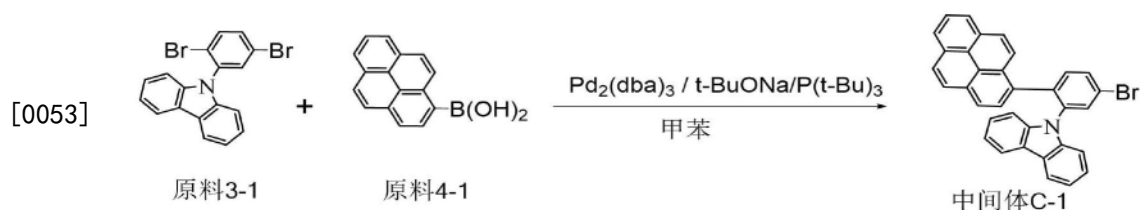
[0049]

[0050]

| | | |
|---|---|--|
|  |  |  中间体 B3 |
|  |  |  中间体 B4 |
|  |  |  中间体 B5 |
|  |  |  中间体 B6 |
|  |  |  中间体 B7 |
|  |  |  中间体 B8 |
|  |  |  中间体 B9 |
|  |  |  中间体 B10 |
|  |  |  中间体 B11 |

| | | | |
|--------|---|---|--|
| |  |  |  中间体 B12 |
| |  |  |  中间体 B13 |
| |  |  |  中间体 B14 |
| [0051] |  |  |  中间体 B15 |
| |  |  |  中间体 B16 |
| |  |  |  中间体 B17 |
| |  |  |  中间体 B18 |

[0052] 实施例2: 中间体C1的合成:

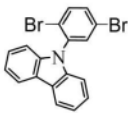
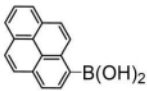
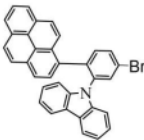
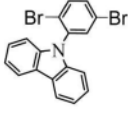
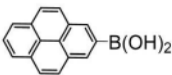
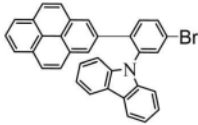
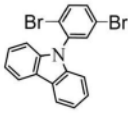
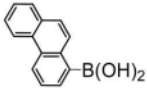
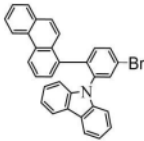
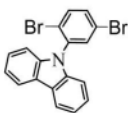
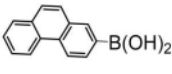
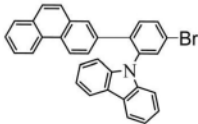
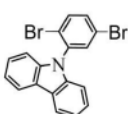
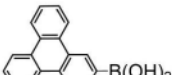
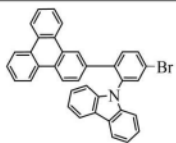
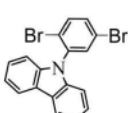
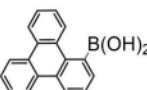
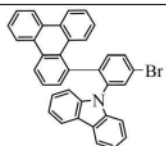


[0054] 在氮气气氛下,向500ml三口烧瓶中加入0.01mol原料3-1、0.025mol原料4-1、0.03mol叔丁醇钠、 5×10^{-5} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和 5×10^{-5} mol三叔丁基磷,然后加入150ml甲苯将其溶解,加热至 100°C ,回流24小时,利用TLC观察反应,直至反应完全。自然冷却至室温,过滤,将滤液旋蒸至无馏分。所得物质通过硅胶柱(石油醚作为洗脱剂)纯化,得到中间体C-1。HPLC纯度98.18%,收率82.6%;元素分析结构($\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{BrN}$)理论值:C,78.17%;H,3.86%;Br,

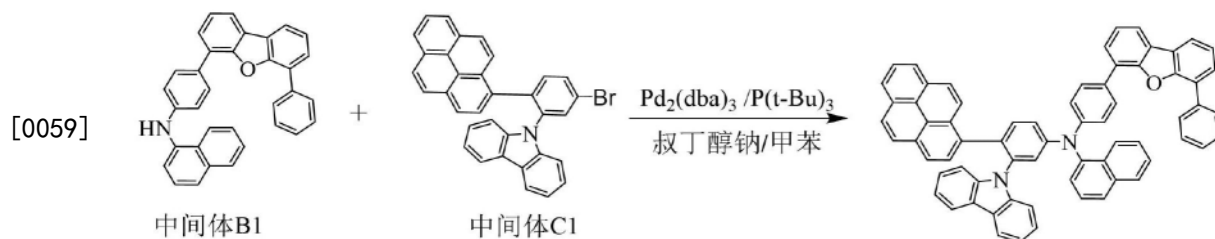
15.29;N,2.68;测试值:C,78.17;H,3.86;Br,15.29;N,2.68。ESI-MS(m/z) (M⁺):材料分子量为521.08,实测分子量521.27。

[0055] 实施例中所需的中间体C合成原料如表2:

[0056] 表2

| 原料 3 | 原料 4 | 中间体 C |
|---|---|---|
|  |  |  中间体 C1 |
|  |  |  中间体 C2 |
|  |  |  中间体 C3 |
|  |  |  中间体 C4 |
|  |  |  中间体 C5 |
|  |  |  中间体 C6 |

[0058] 实施例3:化合物14的合成:



[0060] 在250ml的三口瓶中,通氮气保护下,加入0.01mol中间体B1,0.012mol中间体C1,

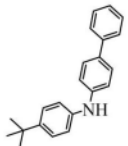
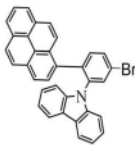
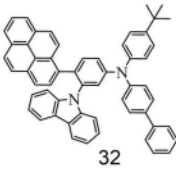
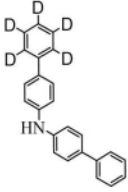
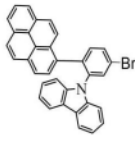
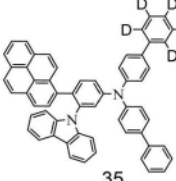
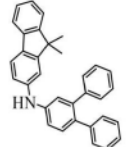
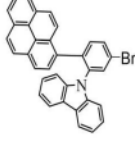
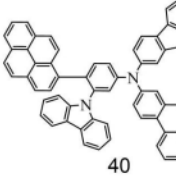
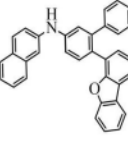
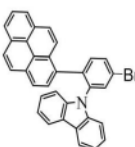
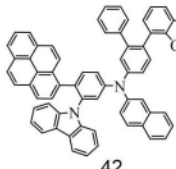
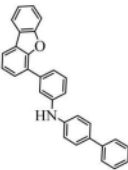
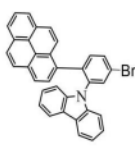
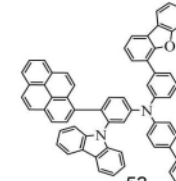
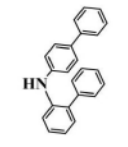
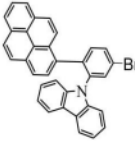
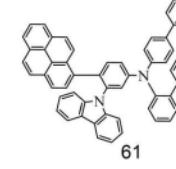
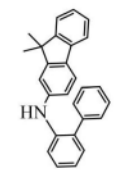
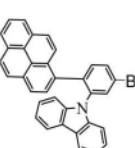
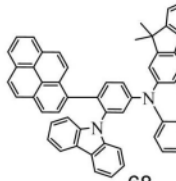
150ml 甲苯搅拌混合, 然后加入 5×10^{-5} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 5×10^{-5} mol $\text{P}(\text{t-Bu})_3$, 0.03 mol 叔丁醇钠, 加热至 105°C , 回流反应 24 小时, 取样点板, 反应完全; 自然冷却至室温, 过滤, 滤液旋蒸至无馏分, 过中性硅胶柱, 得到目标产物, HPLC 纯度 99.63%, 收率 79.4%。元素分析结构 (分子式 $\text{C}_{68}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}$): 理论值: C, 90.44; H, 4.69; N, 3.10; 测试值 C, 90.47; H, 4.65; N, 3.12。ESI-MS (m/z) (M^+): 计算值 902.33, 实测值 902.39。 ^1H NMR (500MHz, Chloroform-d) δ 8.22 (dt, 1H), 8.17-8.10 (m, 2H), 8.06-7.94 (m, 8H), 7.87-7.76 (m, 3H), 7.76 (dt, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.67-7.53 (m, 9H), 7.53-7.37 (m, 7H), 7.37-7.31 (m, 1H), 7.31-7.23 (m, 4H), 7.23-7.11 (m, 5H)。

[0061] 实施例 4-22 的制备方法与实施例 3 的制备方法类似, 本实施例用到的中间体 B、中间体 C 和产物的具体结构以及最终产物的结构表征如表 3a 和表 3b 所示。

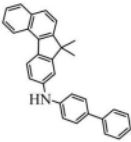
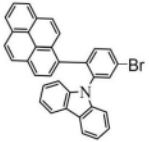
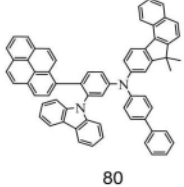
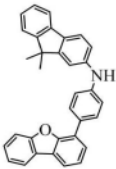
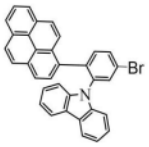
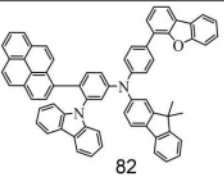
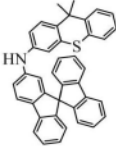
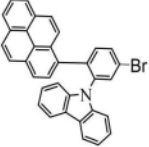
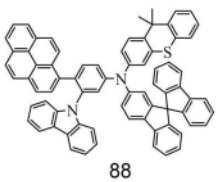
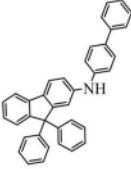
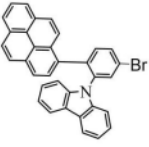
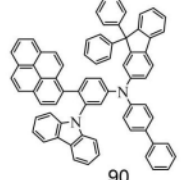
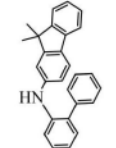
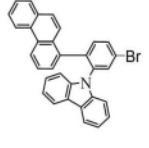
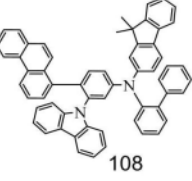
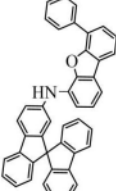
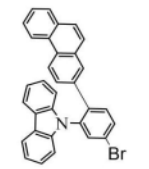
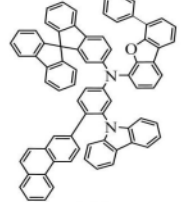
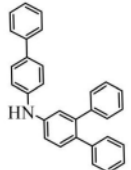
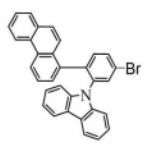
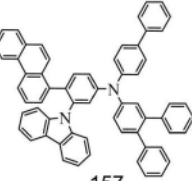
[0062] 表 3a

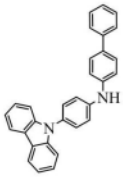
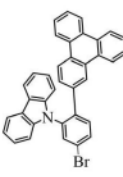
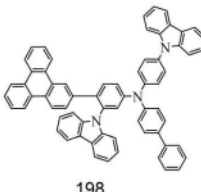
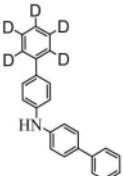
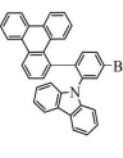
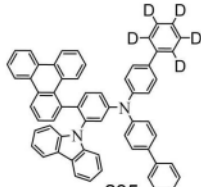
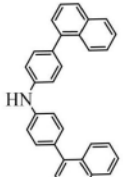
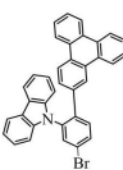
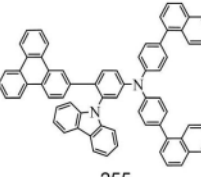
[0063]

| 编号 | 中间体 B | 中间体 C | 化合物 | 测试结果 |
|-------|-------|-------|-----|--|
| 实施例 3 | | | | HPLC 纯度 99.63%, 收率 79.4%; 元素分析结构 ($\text{C}_{68}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}$) 理论值: C, 90.44; H, 4.69; N, 3.10; 测试值: C, 90.47; H, 4.65; N, 3.12; N, 5.93; ESI-MS(m/z)(M^+): 计算值为 902.33, 实测值 902.39; |
| 实施例 4 | | | | HPLC 纯度 99.34%, 收率 84.12%; 元素分析结构 ($\text{C}_{68}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}$) 理论值: C, 90.44; H, 4.69; N, 3.10; 测试值: C, 90.46; H, 4.66; N, 3.12; ESI-MS(m/z)(M^+): 计算值为 902.33, 实测值 902.22; |
| 实施例 5 | | | | HPLC 纯度 98.31%, 收率 77.5%; 元素分析结构 ($\text{C}_{67}\text{H}_{46}\text{N}_2$) 理论值: C, 91.54; H, 5.27; N, 3.19; 测试值: C, 91.52; H, 5.29; N, 3.19; ESI-MS(m/z)(M^+): 计算值为 878.37, 实测值 878.47; |

| | | | | |
|-----------------|---|---|---|--|
| 实施例 6 |  |  |  | HPLC 纯度 98.33%，收率 81.6%； 元素分析结构(C ₅₆ H ₄₂ N ₂)理论值： C, 90.53; H, 5.70; N, 3.77 测试 值: C, 90.51; H, 5.72; N, 3.78; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 742.33, 实测值 742.09; |
| 实施例 7 |  |  |  | HPLC 纯度 97.89%，收率 74.3%； 元素分析结构(C ₅₈ H ₃₃ D ₅ N ₂)理论 值: C, 90.71; H, 5.64; N, 3.65; 测试值: C, 90.71; H, 5.64; N, 3.65; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值 为 767.33, 实测值 767.28; |
| 实施例 8 |  |  |  | HPLC 纯度 99.21%，收率 79.5%； 元素分析结构(C ₆₇ H ₄₆ N ₂)理论值： C, 91.54; H, 5.27; N, 3.19; 测试 值: C, 91.55; H, 5.26; N, 3.19; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 878.37, 实测值 878.41; |
| [0064] 实施例 9 |  |  |  | HPLC 纯度 97.9%，收率 93.4%； 元素分析结构(C ₆₈ H ₄₂ N ₂ O)理论 值: C, 90.44; H, 4.69; N, 3.10; 测 试值: C, 90.44; H, 4.69; N, 3.10; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 902.33, 实测值 902.14; |
| 实施例 10 |  |  |  | HPLC 纯度 98.18%，收率 83.4%； 元素分析结构(C ₆₄ H ₄₀ N ₂ O)理论 值: C, 90.11; H, 4.73; N, 3.28; 测 试值: C, 90.11; H, 4.73; N, 3.28; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 852.31, 实测值 852.24; |
| 实施例 11 |  |  |  | HPLC 纯度 98.64%，收率 76.4%； 元素分析结构(C ₅₈ H ₃₈ N ₂)理论值： C, 91.31; H, 5.02; N, 3.67; 测试 值: C, 91.34; H, 5.01; N, 3.65; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 762.30, 实测值 762.12; |
| 实施例 12 |  |  |  | HPLC 纯度 99.41%，收率 76.5%； 元素分析结构(C ₆₁ H ₄₂ N ₂)理论值： C, 91.24; H, 5.27; N, 3.49; 测试 值: C, 91.24; H, 5.27; N, 3.49; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 802.33, 实测值 802.12; |

[0065]

| | | | | |
|--------|---|---|---|--|
| 实施例 13 |  |  |  80 | HPLC 纯度 98.56%, 收率 80.4%; 元素分析结构(C ₆₅ H ₄₄ N ₂)理论值: C, 91.52; H, 5.20; N, 3.28; 测试 值: C, 91.54; H, 5.21; N, 3.29; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 852.35, 实测值 852.13; |
| 实施例 14 |  |  |  82 | HPLC 纯度 98.64%, 收率 73.6%; 元素分析结构(C ₆₇ H ₄₄ N ₂ O)理论值: C, 90.11; H, 4.97; N, 3.14; 测试 值: C, 90.11; H, 4.97; N, 3.14; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 892.35, 实测值 892.44; |
| 实施例 15 |  |  |  88 | HPLC 纯度 99.54%, 收率 79.3%; 元素分析结构(C ₇₄ H ₄₈ N ₂ S)理论值: C, 89.12; H, 4.85; N, 2.81; S, 3.21; 测试值: C, 89.12; H, 4.85; N, 2.81; S, 3.21; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 996.35, 实测值 996.38; |
| 实施例 16 |  |  |  90 | HPLC 纯度 98.4%, 收率 80.5%; 元素分析结构(C ₇₁ H ₄₆ N ₂)理论值: C, 91.98; H, 5.00; N, 3.02; 测试 值: C, 91.99; H, 5.01; N, 3.04; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 926.37, 实测值 926.44; |
| 实施例 17 |  |  |  108 | HPLC 纯度 97.3%, 收率 82.1%; 元素分析结构(C ₅₉ H ₄₂ N ₂)理论值: C, 90.97; H, 5.43; N, 3.60; 测试值: C, 90.95; H, 5.41; N, 3.60; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 778.33, 实测值 778.24; |
| 实施例 18 |  |  |  114 | HPLC 纯度 96.12%, 收率 75.6%; 元素分析结构(C ₇₅ H ₄₆ N ₂ O)理论值: C, 90.88; H, 4.68; N, 2.83; O, 1.61; 测试值: C, 90.87; H, 4.69; N, 2.83; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 990.36, 实测值 990.17; |
| 实施例 19 |  |  |  157 | HPLC 纯度 97.93%, 收率 85.2%; 元素分析结构(C ₆₂ H ₄₂ N ₂)理论值: C, 91.37; H, 5.19; N, 3.44; 测试值: C, 91.39; H, 5.18; N, 3.43; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 814.33, 实测值 814.09; |

| | | | | |
|---------------|---|---|---|--|
| 实施例 20 |  |  |  198 | HPLC 纯度 99.12%，收率 74.2%； 元素分析结构(C ₆₆ H ₄₃ N ₃)理论值： C, 90.28; H, 4.94; N, 4.79; 测试值： C, 90.28; H, 4.94; N, 4.79; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 877.35, 实测值 877.48; |
| [0066] 实施例 21 |  |  |  235 | HPLC 纯度 98.23%，收率 80.6%； 元素分析结构(C ₆₀ H ₃₅ D ₅ N ₂)理论值： C, 90.76; H, 5.71; N, 3.53; 测试值： C, 90.79; H, 5.70; N, 3.51; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 793.35, 实测值 793.14; |
| 实施例 22 |  |  |  255 | HPLC 纯度 98.66%，收率 74.0%； 元素分析结构(C ₆₈ H ₄₄ N ₂)理论值： C, 91.86; H, 4.99; N, 3.15; 测试值： C, 91.89; H, 4.97; N, 3.14; ESI-MS(m/z)(M ⁺): 计算值为 888.35, 实测值 888.23; |

[0067] 表3b

| 编号 | 核磁氢谱 |
|---------------|---|
| 化合物 14 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.22 (dt, 1H), 8.17 – 8.10 (m, 2H), 8.06 – 7.94 (m, 8H), 7.87 – 7.76 (m, 3H), 7.76 (dt, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.67 – 7.53 (m, 9H), 7.53 – 7.37 (m, 7H), 7.37 – 7.31 (m, 1H), 7.31 – 7.23 (m, 4H), 7.23 – 7.11 (m, 5H). |
| 化合物 18 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.22 (dt, 1H), 8.17 – 8.10 (m, 2H), 8.09 – 7.94 (m, 8H), 7.88 (dd, 1H), 7.82 (dd, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.64 (dd, 2H), 7.61 – 7.53 (m, 8H), 7.53 – 7.31 (m, 9H), 7.31 – 7.23 (m, 4H), 7.19 – 7.13 (m, 5H). |
| 化合物 31 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.60 (d, 2H), 8.19 – 8.10 (m, 4H), 8.00 (t, 1H), 7.83 – 7.75 (m, 3H), 7.75 – 7.69 (m, 1H), 7.62 – 7.51 (m, 12H), 7.48 – 7.31 (m, 7H), 7.31 – 7.23 (m, 5H), 7.22 – 7.16 (m, 4H), 7.14 (dd, 1H), 1.57 (s, 6H). |
| [0068] 化合物 32 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.14 (ddd, 3H), 8.07 – 7.94 (m, 5H), 7.71 (d, 1H), 7.69 – 7.52 (m, 9H), 7.42 – 7.22 (m, 10H), 7.22 – 7.16 (m, 2H), 7.13 (dd, 1H), 7.05 – 6.99 (m, 2H), 1.36 (s, 9H). |
| 化合物 35 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.14 (ddt, 3H), 8.04 (dd, 1H), 8.03 – 7.94 (m, 4H), 7.71 (d, 1H), 7.69 – 7.52 (m, 9H), 7.52 – 7.47 (m, 2H), 7.42 – 7.32 (m, 3H), 7.32 – 7.23 (m, 5H), 7.22 – 7.16 (m, 4H), 7.12 (dd, 1H). |
| 化合物 40 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.22 (dt, 1H), 8.17 – 8.10 (m, 2H), 8.06 – 7.94 (m, 5H), 7.74 – 7.53 (m, 13H), 7.46 – 7.31 (m, 9H), 7.31 – 7.23 (m, 5H), 7.25 – 7.17 (m, 3H), 7.14 (dd, 1H), 6.95 (d, 1H), 1.58 (s, 6H). |
| 化合物 42 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.22 (dt, 1H), 8.17 – 8.10 (m, 2H), 8.06 – 7.94 (m, 7H), 7.79 (ddt, 3H), 7.74 – 7.52 (m, 11H), 7.50 – 7.31 (m, 9H), 7.31 – 7.22 (m, 6H), 7.24 – 7.18 (m, 2H), 7.14 (dd, 1H). |
| 化合物 53 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.22 (dt, 1H), 8.17 – 8.10 (m, 2H), 8.06 – 7.94 |

[0069]

| | |
|---------|--|
| | (m, 7H), 7.84 (dd, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.64 (dd, 2H), 7.61 – 7.51 (m, 8H), 7.46 (td, 1H), 7.43 – 7.31 (m, 6H), 7.31 – 7.23 (m, 6H), 7.22 – 7.16 (m, 3H), 7.16 – 7.10 (m, 2H). |
| 化合物 61 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.14 (ddt, 3H), 8.04 (dd, 1H), 8.03 – 7.94 (m, 4H), 7.71 (d, 1H), 7.64 (dd, 2H), 7.61 – 7.52 (m, 8H), 7.47 – 7.40 (m, 2H), 7.43 – 7.34 (m, 3H), 7.34 – 7.30 (m, 5H), 7.30 – 7.22 (m, 5H), 7.21 – 7.11 (m, 4H). |
| 化合物 68 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.17 – 8.09 (m, 3H), 8.04 (dd, 1H), 8.03 – 7.94 (m, 4H), 7.74 – 7.69 (m, 2H), 7.69 – 7.60 (m, 3H), 7.60 – 7.53 (m, 4H), 7.49 (dd, 1H), 7.46 – 7.39 (m, 3H), 7.42 – 7.35 (m, 1H), 7.38 – 7.31 (m, 1H), 7.35 – 7.25 (m, 8H), 7.28 – 7.16 (m, 3H), 7.14 (dd, 1H), 6.96 (d, 1H), 1.58 (s, 6H). |
| 化合物 80 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.22 (dt, 1H), 8.17 – 8.10 (m, 2H), 8.06 – 8.01 (m, 2H), 8.01 – 7.94 (m, 3H), 7.90 (dt, 1H), 7.82 (dd, 1H), 7.77 (dd, 2H), 7.72 – 7.51 (m, 10H), 7.49 (d, 1H), 7.46 – 7.32 (m, 5H), 7.32 – 7.23 (m, 6H), 7.22 – 7.16 (m, 2H), 7.13 (dd, 1H), 7.04 (d, 1H), 1.61 (s, 6H). |
| 化合物 82 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.22 (dt, 1H), 8.17 – 8.10 (m, 2H), 8.06 – 7.94 (m, 7H), 7.82 (dd, 1H), 7.74 – 7.67 (m, 2H), 7.66 (d, 1H), 7.63 (dd, 2H), 7.60 – 7.52 (m, 6H), 7.50 – 7.33 (m, 6H), 7.31 – 7.23 (m, 5H), 7.21 (dd, 1H), 7.20 – 7.15 (m, 2H), 7.13 (dd, 1H), 6.95 (d, 1H), 1.58 (s, 6H). |
| 化合物 88 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.26 (dt, 1H), 8.17 – 8.10 (m, 2H), 8.05 (dq, 2H), 8.02 – 7.95 (m, 3H), 7.84 (dd, 3H), 7.69 (d, 1H), 7.67 – 7.60 (m, 3H), 7.59 – 7.52 (m, 4H), 7.41 – 7.12 (m, 18H), 7.10 (d, 1H), 6.99 (dd, 1H), 6.91 – 6.84 (m, 2H), 6.82 (dd, 1H), 1.57 (s, 6H). |
| 化合物 90 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.22 (dt, 1H), 8.17 – 8.10 (m, 2H), 8.06 – 7.94 (m, 5H), 7.84 (dd, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.67 – 7.61 (m, 3H), 7.61 – 7.54 (m, 4H), 7.57 – 7.51 (m, 3H), 7.42 – 7.32 (m, 4H), 7.32 – 7.17 (m, 15H), 7.15 (d, 1H), 7.12 (dtd, 6H). |
| 化合物 108 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.17 – 8.09 (m, 2H), 8.05 – 8.00 (m, 1H), 7.89 (dt, 1H), 7.80 (ddd, 2H), 7.72 (dd, 1H), 7.70 – 7.59 (m, 5H), 7.61 – 7.24 (m, 19H), 7.24 – 7.16 (m, 3H), 7.12 (dd, 1H), 6.96 (d, 1H), 1.58 (s, 6H). |
| 化合物 114 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.87 (d, 1H), 8.17 – 8.10 (m, 2H), 7.97 (ddd, 2H), 7.94 – 7.86 (m, 2H), 7.86 – 7.80 (m, 5H), 7.70 (ddd, 2H), 7.66 – 7.51 (m, 9H), 7.45 – 7.20 (m, 17H), 7.17 (d, 1H), 7.13 (dd, 1H), 6.91 – 6.84 (m, 2H), 6.82 (dd, 2H). |
| 化合物 157 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.17 – 8.09 (m, 2H), 8.03 (dd, 1H), 7.89 (dt, 1H), 7.80 (ddd, 2H), 7.70 – 7.51 (m, 16H), 7.47 (t, 1H), 7.45 – 7.16 (m, 18H), 7.13 (dd, 1H). |
| 化合物 198 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 9.49 (d, 1H), 8.24 (dt, 1H), 8.17 – 8.07 (m, 5H), 7.84 (dd, 1H), 7.70 (dd, 1H), 7.64 – 7.51 (m, 15H), 7.51 – 7.46 (m, 2H), 7.42 – 7.31 (m, 3H), 7.31 – 7.22 (m, 9H), 7.25 – 7.16 (m, 4H), 7.13 (dd, 1H). |
| 化合物 235 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 8.40 – 8.34 (m, 1H), 8.18 (dd, 1H), 8.17 – 8.10 (m, 3H), 7.88 (t, 1H), 7.86 – 7.80 (m, 1H), 7.71 (dd, 1H), 7.65 – 7.46 (m, 14H), 7.42 – 7.33 (m, 3H), 7.36 – 7.23 (m, 5H), 7.22 – 7.16 (m, 4H), 7.14 (dd, 1H). |
| 化合物 255 | ¹ H NMR (500 MHz, Chloroform- <i>d</i>) δ 9.49 (d, 1H), 8.24 (dt, 1H), 8.17 – 8.09 (m, 3H), 7.99 – 7.89 (m, 4H), 7.89 – 7.81 (m, 3H), 7.70 (dd, 1H), 7.64 – 7.43 (m, 21H), 7.31 – 7.23 (m, 5H), 7.19 – 7.11 (m, 5H). |

[0070] 本发明化合物在发光器件中使用,可以作为电子阻挡层材料使用。对本发明上述实施例制备的化合物分别进行热性能、T1能级、HOMO能级和空穴迁移率的测试,检测结果如表4所示:

[0071] 表4

| 化合物 | HOMO (eV) | Eg (eV) | Tg (°C) | Td (°C) | T1 (eV) | 空穴迁移率 (cm ² /(V·s)) | 功能层 |
|---------|--------------|---------|------------|------------|------------|-----------------------------------|-------|
| 化合物 14 | 5.67 | 3.13 | 153 | 421 | 2.75 | 6.43E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 18 | 5.68 | 3.16 | 149 | 413 | 2.76 | 5.49E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 31 | 5.75 | 3.13 | 153 | 412 | 2.69 | 5.28E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 32 | 5.70 | 3.02 | 152 | 414 | 2.68 | 5.02E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 35 | 5.73 | 3.15 | 156 | 412 | 2.73 | 4.52E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 40 | 5.72 | 3.14 | 151 | 414 | 2.70 | 5.69E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 42 | 5.65 | 3.11 | 158 | 414 | 2.67 | 6.35E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 53 | 5.75 | 3.07 | 146 | 413 | 2.66 | 4.65E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 61 | 5.70 | 3.18 | 152 | 410 | 2.75 | 5.09E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 68 | 5.73 | 3.02 | 154 | 418 | 2.74 | 5.97E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 80 | 5.74 | 3.18 | 157 | 414 | 2.71 | 4.88E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 82 | 5.68 | 3.11 | 156 | 421 | 2.69 | 5.37E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 88 | 5.72 | 3.12 | 153 | 423 | 2.70 | 5.22E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 90 | 5.72 | 3.10 | 160 | 412 | 2.73 | 5.42E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 108 | 5.75 | 3.04 | 156 | 412 | 2.69 | 5.72E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 114 | 5.64 | 3.00 | 157 | 416 | 2.72 | 6.00E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 157 | 5.66 | 3.16 | 159 | 420 | 2.67 | 5.26E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 198 | 5.72 | 3.05 | 148 | 411 | 2.68 | 5.53E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 235 | 5.76 | 3.11 | 150 | 421 | 2.75 | 4.83E-03 | 电子阻挡层 |
| 化合物 255 | 5.65 | 3.09 | 156 | 418 | 2.74 | 5.68E-03 | 电子阻挡层 |

[0072]

[0073] 注：三线态能级T1是由Horiba的Fluorolog-3系列荧光光谱仪测试，材料的测试条件为 2×10^{-5} mol/L的甲苯溶液；玻璃化转变温度Tg由示差扫描量热法(DSC,德国耐驰公司DSC204F1示差扫描量热仪)测定，升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；热失重温度Td是在氮气气氛中失重1%的温度，在日本岛津公司的TGA-50H热重分析仪上进行测定，氮气流量为 $20\text{mL}/\text{min}$ ；最高占据分子轨道HOMO能级是由电离能量测试系统(IPS-3)测试，测试为氮气环境；Eg通过双光束紫外可见分光光度计(型号：TU-1901)进行测试；空穴迁移率测试，将本发明材料制成单电荷器件，用SCLC方法测定。

[0074] 由上表数据可知，本发明的有机化合物具有较为合适的HOMO能级，可应用于电子阻挡层，本发明的有机化合物具有较高的空穴迁移率及较高的热稳定性，使得所制作的含有本发明有机化合物的OLED器件效率和寿命均得到提升。

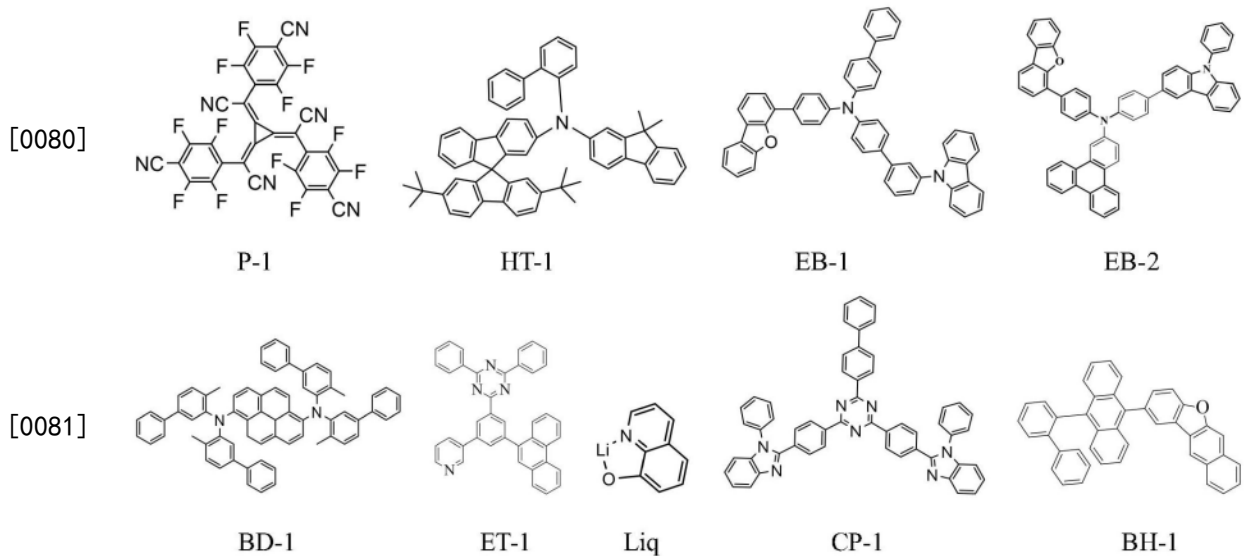
[0075] 以下通过器件实施例1-20和器件比较例1详细说明本发明合成的OLED材料在器件中的应用效果。本发明器件实施例1-20与器件比较例1相比器件的制作工艺完全相同，并且采用了相同的基板材料和电极材料，电极材料的膜厚也保持一致，所不同的是对器件中的电子阻挡层材料做了更换。

[0076] 器件比较例1

[0077] 具体制备过程如下：

[0078] 如图1所示,透明基板层1,对阳极层2(ITO(15nm)/Ag(150nm)/ITO(15nm))进行洗涤,即依次进行碱洗涤、纯水洗涤、干燥,再进行紫外线-臭氧洗涤以清除阳极层表面的有机残留物。在进行了上述洗涤之后的阳极层2上,利用真空蒸镀装置,蒸镀膜厚为10nm的HT-1和P-1作为空穴注入层3,HT-1和P-1的质量比为97:3。接着蒸镀130nm厚度的HT-1作为空穴传输层4。随后蒸镀10nm厚度的EB-1作为电子阻挡层5。上述电子阻挡材料蒸镀结束后,制作OLED发光器件的发光层6,其结构包括OLED发光层6所使用BH-1作为主体材料,BD-1作为掺杂材料,掺杂材料掺杂比例为3%重量比,发光层膜厚为20nm。在上述发光层6之后,继续蒸镀ET-1和Liq,ET-1和Liq质量比为1:1。该材料的真空蒸镀膜厚为35nm,此层为空穴阻挡/电子传输层7。在空穴阻挡/电子传输层7上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为1nm的Yb层,此层为电子注入层8。在电子注入层8上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为15nm的Mg:Ag电极层,Mg和Ag质量比为1:9,此层为阴极层9使用。在阴极层9上,真空蒸镀70nm的CP-1,作为CPL层10。

[0079] 相关材料的分子结构式如下所示：



[0082] 如上所述地完成OLED发光器件后,用公知的驱动电路将阳极和阴极连接起来,测量器件的电流效率,发光光谱以及器件的寿命。用同样的方法制备的器件实施例1-20和器件比较例2具体结构如表5所示;所得器件的电流效率、电压和寿命的测试结果如表6所示。

[0083] 表5

[0084]

| 器件 实施例 | 空穴注入 层/厚度 | 空穴传输 层/厚度 | 电子阻挡 层/厚度 | 发光层 /厚度 | 空穴阻挡/ 电子传输 层/厚度 | 电子注 入层/ 厚度 | 阴极层/厚 度 | CPL 层/厚 度 |
|-----------|------------------------|---------------|----------------|-------------------------|-----------------------|------------------|--------------------|-----------------|
| 实施例 1 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 14 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 2 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 18 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 3 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 31 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 4 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 32 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 5 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 35 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 6 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 40 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 7 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 42 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 8 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 53 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 9 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 61 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |

[0085]

| | | | | | | | | |
|-----------|------------------------|---------------|-----------------|-------------------------|-----------------------|--------|--------------------|--------------|
| 实施例 10 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 68 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 11 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 80 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 12 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 82 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 13 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 88 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 14 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 90 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 15 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 108 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 16 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 114 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 17 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 157 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 18 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 198 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 19 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 235 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 实施例 20 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | 化合物 255 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 比较例 1 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | EB-1 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |
| 比较例 2 | HT-1:P-1= 97:3 10nm | HT-1 130nm | EB-2 10nm | BH-1:BD-1= 97:3 20nm | ET-1:Liq= 1:1 35nm | Yb 1nm | Mg:Ag =1:9 15nm | CP-1 70nm |

[0086] 表6

[0087]

| 编号 | 电压 | 电流效率 (cd/A) | CIE _x | CIE _y | LT95 寿命 (Hr)@1000nits |
|---------|------|----------------|------------------|------------------|--------------------------|
| 器件实施例 1 | 3.54 | 7.01 | 0.1418 | 0.0458 | 302.5 |

| | | | | | | |
|--------|----------|------|------|--------|--------|-------|
| | 器件实施例 2 | 3.61 | 7.28 | 0.1370 | 0.0458 | 317.3 |
| | 器件实施例 3 | 3.51 | 7.47 | 0.1380 | 0.0488 | 298.8 |
| | 器件实施例 4 | 3.62 | 7.02 | 0.1367 | 0.0429 | 307.7 |
| | 器件实施例 5 | 3.64 | 6.97 | 0.1433 | 0.0415 | 301.0 |
| | 器件实施例 6 | 3.52 | 7.07 | 0.1360 | 0.0468 | 303.5 |
| | 器件实施例 7 | 3.64 | 7.60 | 0.1386 | 0.0481 | 314.8 |
| | 器件实施例 8 | 3.58 | 7.14 | 0.1431 | 0.0429 | 314.7 |
| | 器件实施例 9 | 3.59 | 7.00 | 0.1421 | 0.0434 | 304.5 |
| | 器件实施例 10 | 3.61 | 6.70 | 0.1405 | 0.0435 | 303.9 |
| | 器件实施例 11 | 3.62 | 7.05 | 0.1403 | 0.0449 | 305.1 |
| [0088] | 器件实施例 12 | 3.60 | 7.21 | 0.1379 | 0.0462 | 308.7 |
| | 器件实施例 13 | 3.64 | 6.99 | 0.1364 | 0.0457 | 304.4 |
| | 器件实施例 14 | 3.53 | 7.17 | 0.1378 | 0.0448 | 317.4 |
| | 器件实施例 15 | 3.54 | 7.28 | 0.1418 | 0.0443 | 295.8 |
| | 器件实施例 16 | 3.56 | 7.22 | 0.1365 | 0.0460 | 314.4 |
| | 器件实施例 17 | 3.58 | 7.39 | 0.1414 | 0.0438 | 304.0 |
| | 器件实施例 18 | 3.50 | 7.41 | 0.1405 | 0.0469 | 301.3 |
| | 器件实施例 19 | 3.55 | 7.22 | 0.1424 | 0.0429 | 316.7 |
| | 器件实施例 20 | 3.64 | 7.43 | 0.1363 | 0.0441 | 303.7 |
| | 器件比较例 1 | 3.80 | 6.40 | 0.1397 | 0.045 | 210 |
| | 器件比较例 2 | 3.87 | 6.23 | 0.1385 | 0.0424 | 215.6 |

[0089] 注:电压、电流效率和色坐标是使用IVL(电流-电压-亮度)测试系统(苏州弗士达科学仪器有限公司)测试的,测试时的电流密度为 $10\text{mA}/\text{cm}^2$;寿命测试系统为日本系统技研公司EAS-62C型OLED器件寿命测试仪;LT95指的是在特定亮度(蓝光:1000nits)下,器件亮度衰减到95%所用时间。

[0090] 由器件数据结果可以看出,与器件比较例相比,本发明的有机发光器件无论是在效率还是寿命均相对于已知材料的OLED器件获得较大的提升。

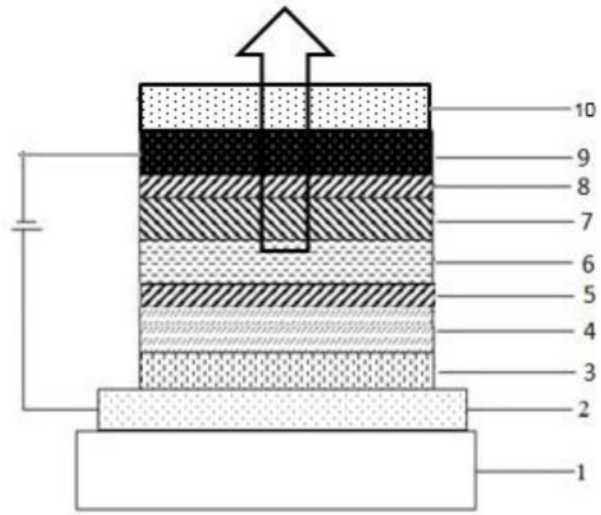


图1