



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109748899 B

(45) 授权公告日 2023.04.07

(21) 申请号 201711071819.7

C07C 45/68 (2006.01)

(22) 申请日 2017.11.03

C09K 11/06 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H10K 50/10 (2023.01)

申请公布号 CN 109748899 A

H10K 85/00 (2023.01)

(43) 申请公布日 2019.05.14

(56) 对比文件

(73) 专利权人 江苏三月科技股份有限公司

CN 102870248 A, 2013.01.09

地址 214112 江苏省无锡市新洲路210号

CN 102870248 A, 2013.01.09

(72) 发明人 陈海峰 李崇 张兆超 张小庆

CN 103189368 A, 2013.07.03

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司

CN 103189368 A, 2013.07.03

公司 11212

JP 2011231033 A, 2011.11.17

专利代理师 杨立 王丹

CN 106467542 A, 2017.03.01

CN 106831744 A, 2017.06.13

审查员 刘维舟

(51) Int. Cl.

C07D 311/96 (2006.01)

C07D 311/86 (2006.01)

C07C 49/755 (2006.01)

权利要求书9页 说明书29页 附图1页

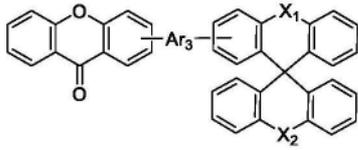
(54) 发明名称

一种含有酮的化合物及其在有机电致发光器件上的应用

(57) 摘要

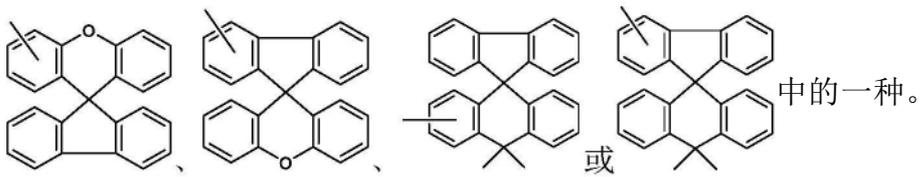
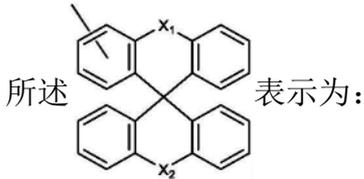
本发明公开了一种含有酮的化合物及其在有机电致发光器件上的应用,该化合物由酮和螺蒽芴类基团组成,具有深的HOMO能级和高电子迁移率,适合作为空穴阻挡材料或电子传输材料应用;本发明含有空穴基团的结构,可平衡材料的电子和空穴,使得材料可作为偏电子型发光层主体材料使用;另外,本发明化合物基团刚性较强,具有分子间不易结晶、不易聚集、具有良好成膜性的特点。作为有机电致发光功能层材料应用于OLED器件后,器件的电流效率,功率效率和外量子效率均得到很大改善;同时,对于器件寿命提升非常明显。

1. 一种含有酮的化合物,其特征在于,该化合物的结构如通式(4)所示:

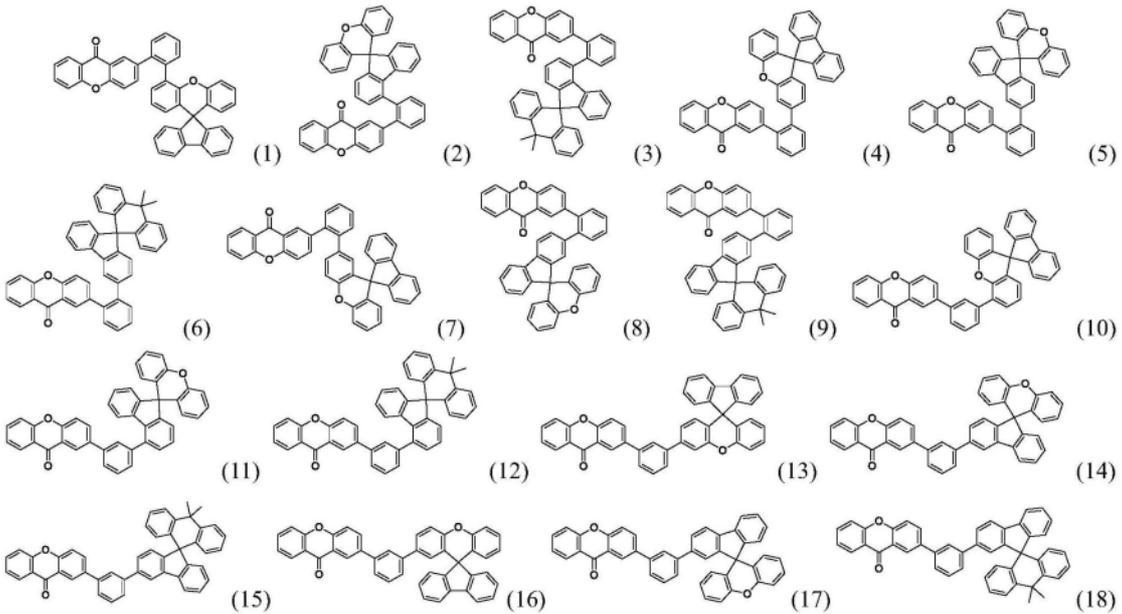


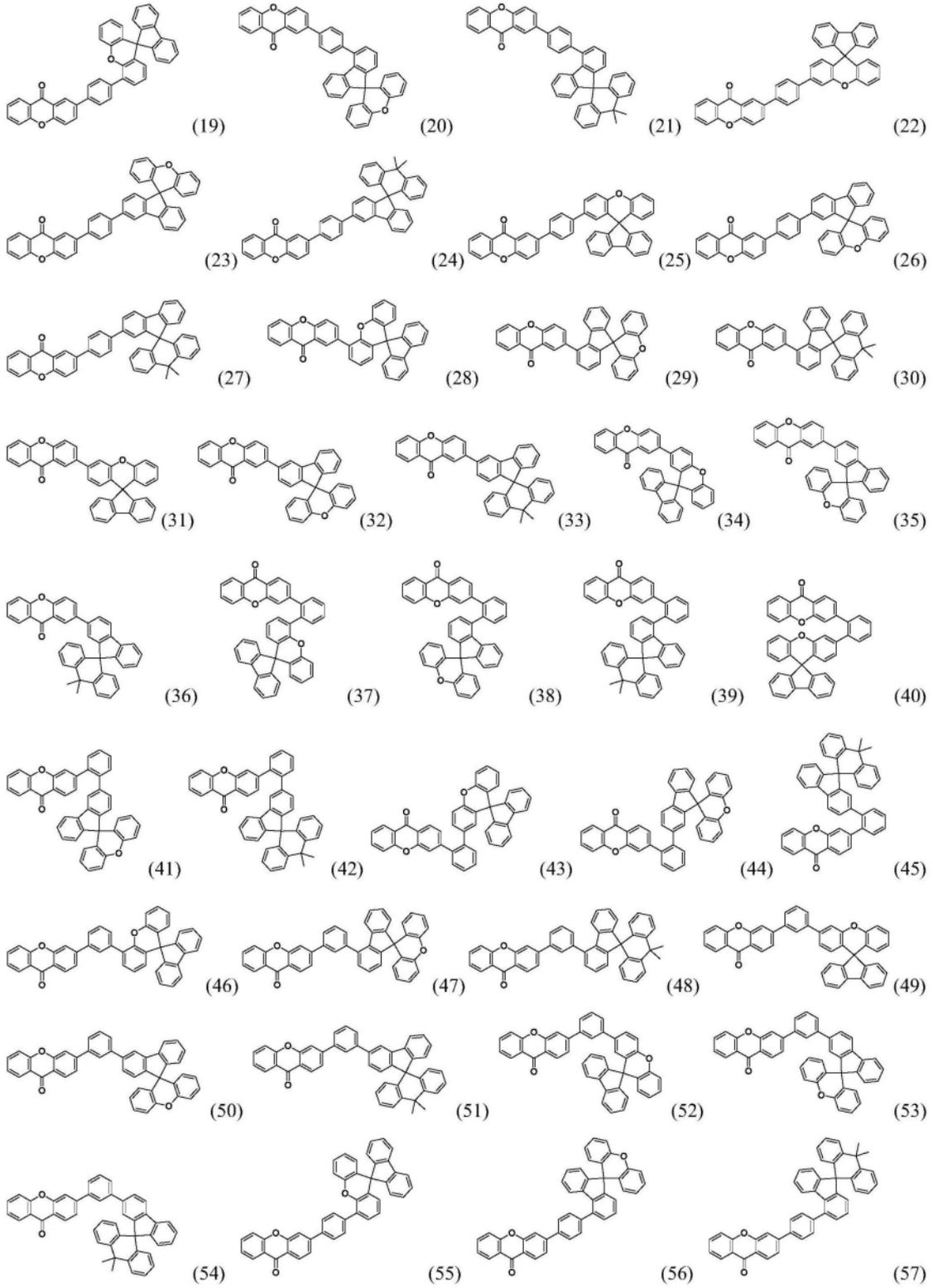
通式(4)

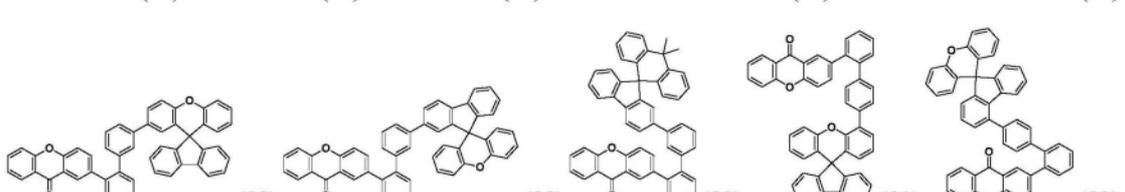
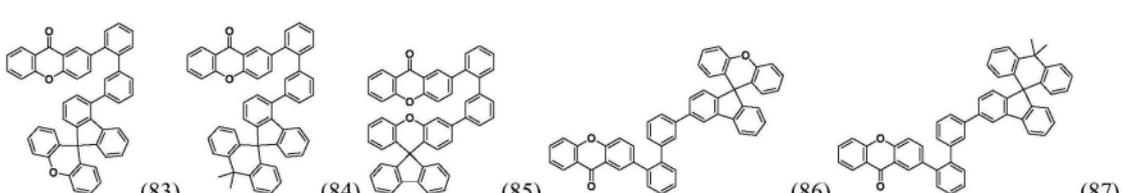
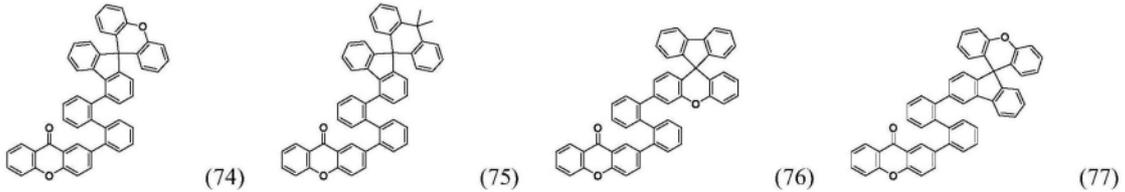
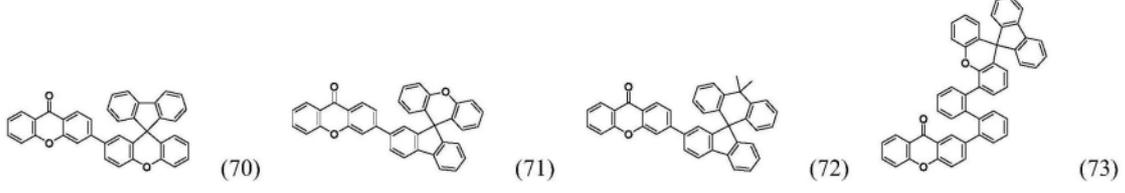
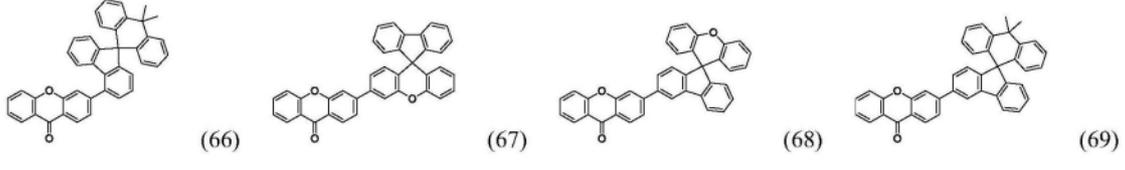
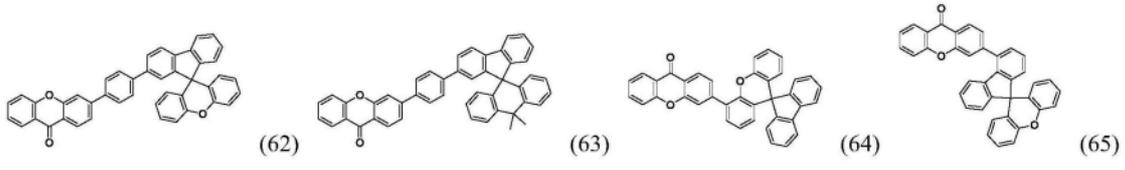
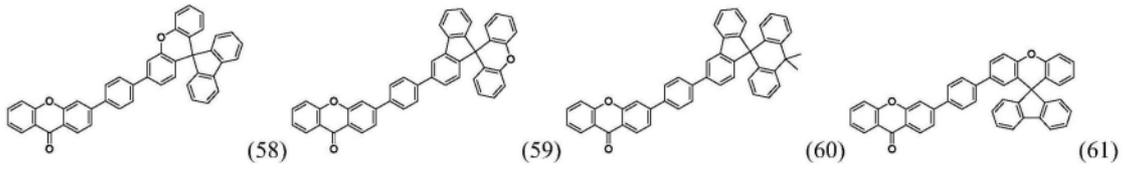
所述Ar₃表示为单键、亚苯基、亚联苯基或亚萘基中的一种;

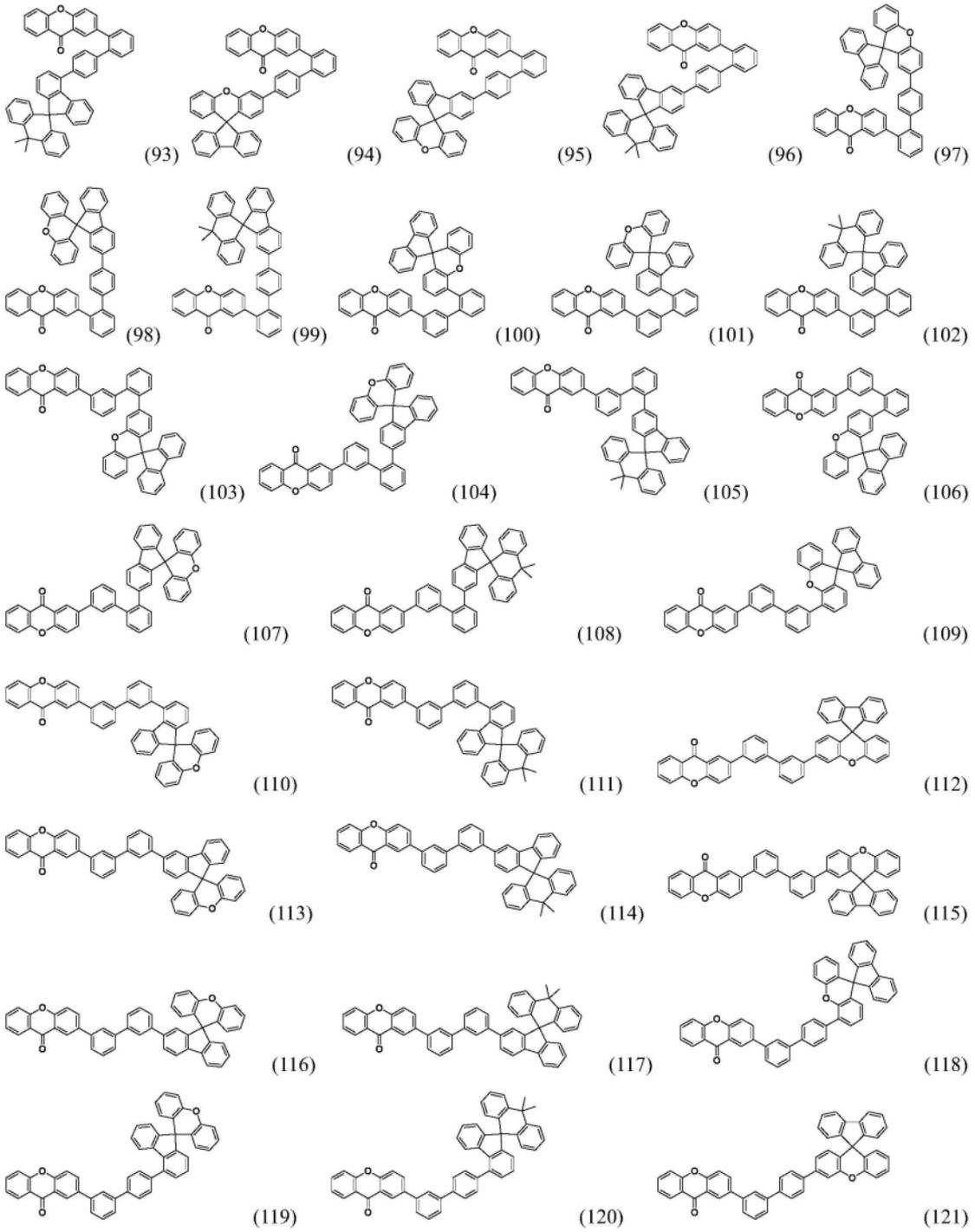


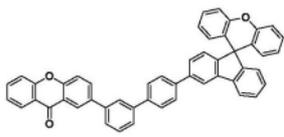
2. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于,所述化合物的具体结构式为:



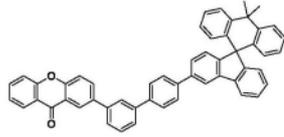




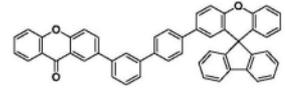




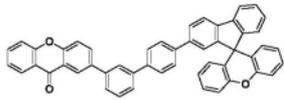
(122)



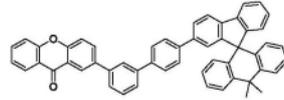
(123)



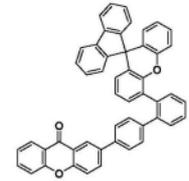
(124)



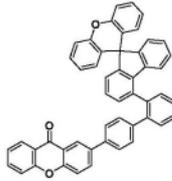
(125)



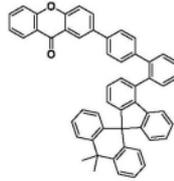
(126)



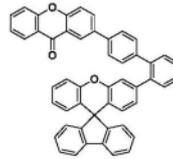
(127)



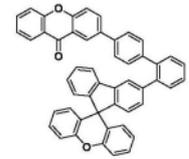
(128)



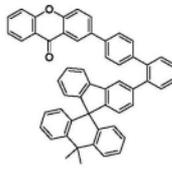
(129)



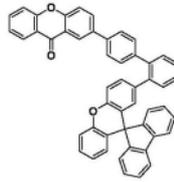
(130)



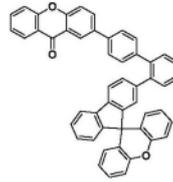
(131)



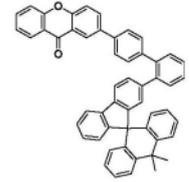
(132)



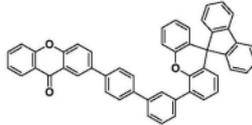
(133)



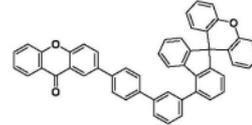
(134)



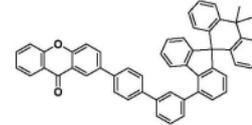
(135)



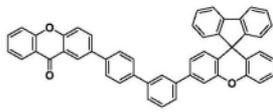
(136)



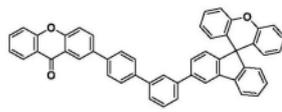
(137)



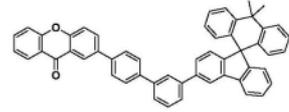
(138)



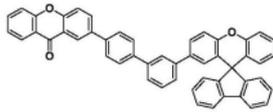
(139)



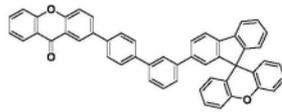
(140)



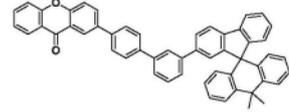
(141)



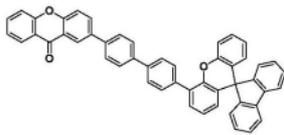
(142)



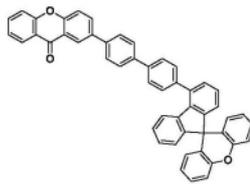
(143)



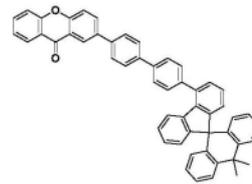
(144)



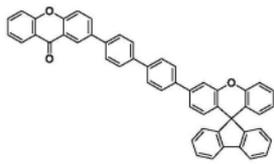
(145)



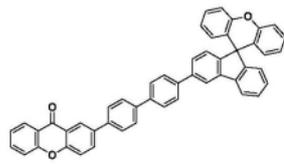
(146)



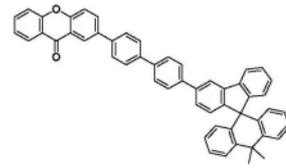
(147)



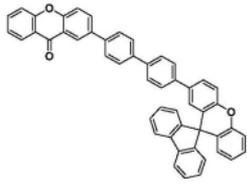
(148)



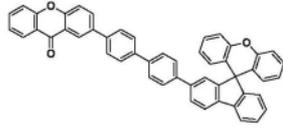
(149)



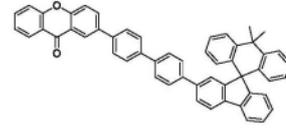
(150)



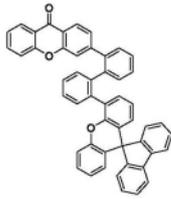
(151)



(152)



(153)



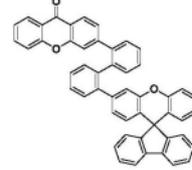
(154)



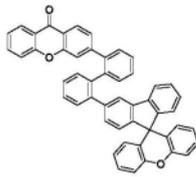
(155)



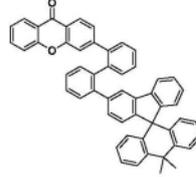
(156)



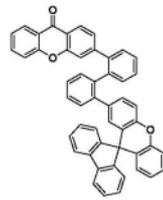
(157)



(158)



(159)



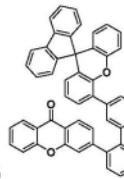
(160)



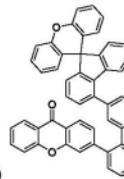
(161)



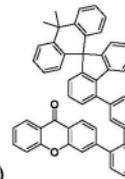
(162)



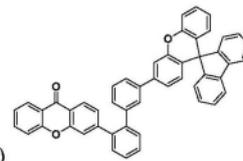
(163)



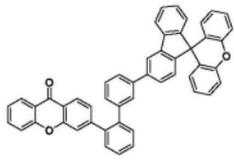
(164)



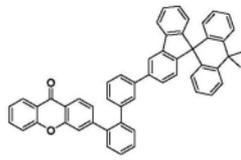
(165)



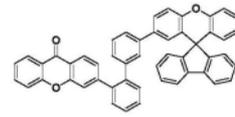
(166)



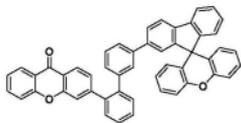
(167)



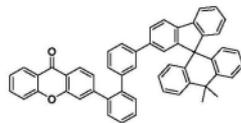
(168)



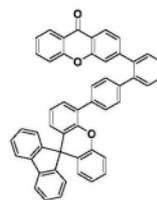
(169)



(170)



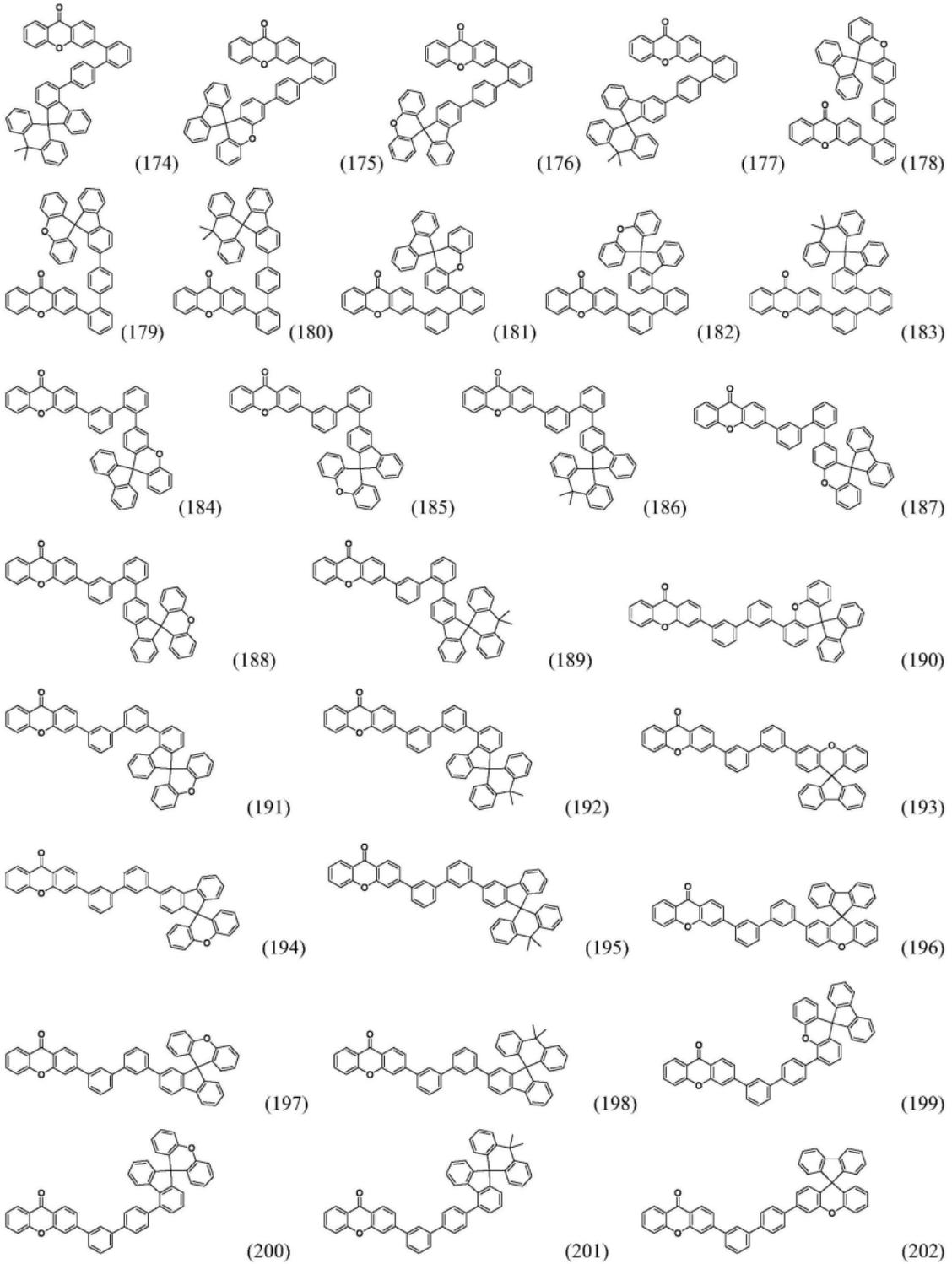
(171)

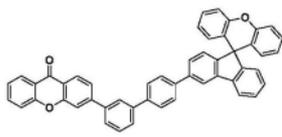


(172)

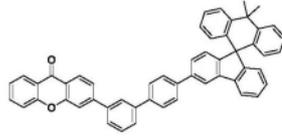


(173)

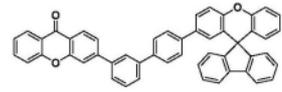




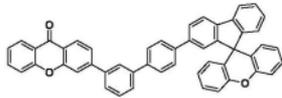
(203)



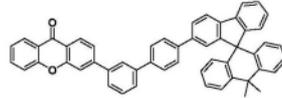
(204)



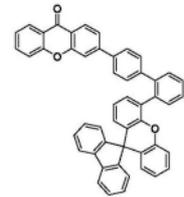
(205)



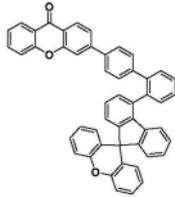
(206)



(207)



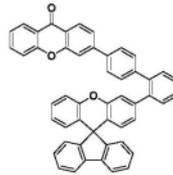
(208)



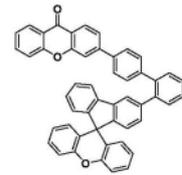
(209)



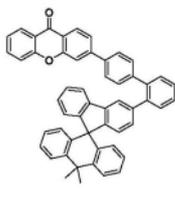
(210)



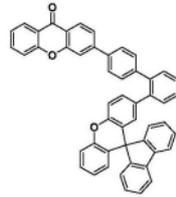
(211)



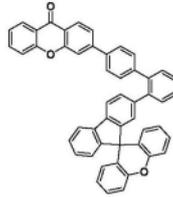
(212)



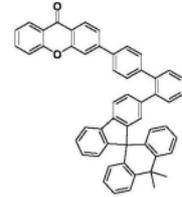
(213)



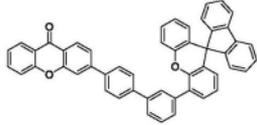
(214)



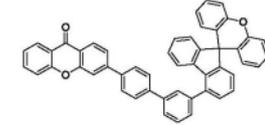
(215)



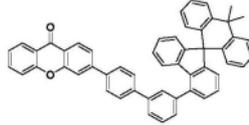
(216)



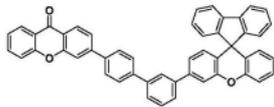
(217)



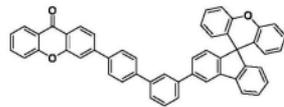
(218)



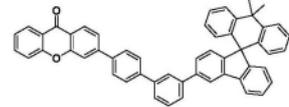
(219)



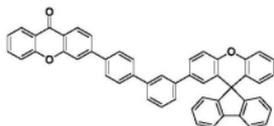
(220)



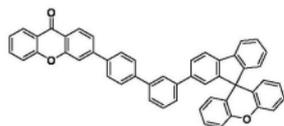
(221)



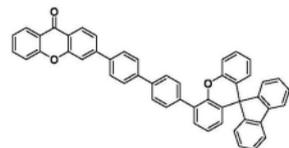
(222)



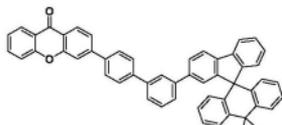
(223)



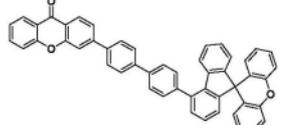
(224)



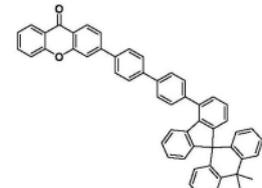
(225)



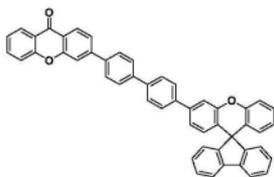
(226)



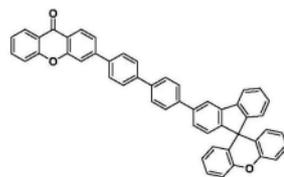
(227)



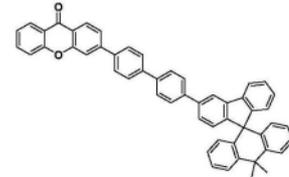
(228)



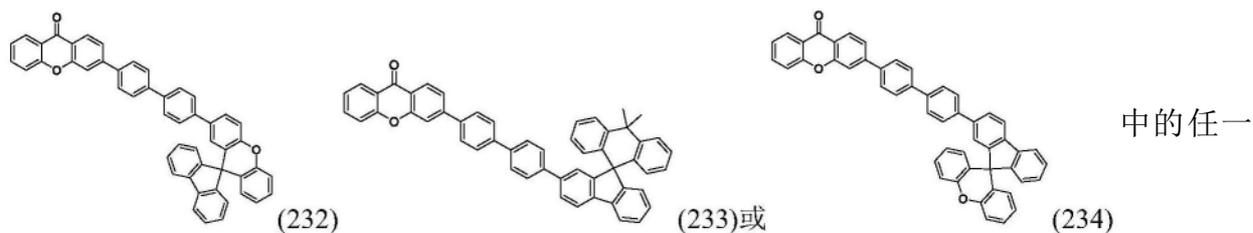
(229)



(230)

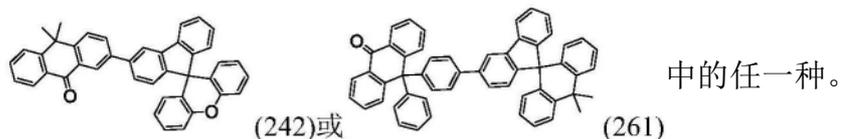


(231)



种。

3. 一种含有酮的化合物,其特征在于,所述化合物的具体结构式为:



4. 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至少一层功能层含权利要求1~3任一项所述的含有酮的化合物。

5. 根据权利要求4所述的有机电致发光器件,其特征在于,包括发光层,所述发光层含权利要求1~3任一项所述的含有酮的化合物。

6. 根据权利要求4所述的有机电致发光器件,其特征在于,包括空穴阻挡层/电子传输层,所述空穴阻挡层/电子传输层含权利要求1~3任一项所述的含有酮的化合物。

7. 一种照明或显示元件,其特征在于,包括如权利要求4-6任一项所述的有机电致发光器件。

一种含有酮的化合物及其在有机电致发光器件上的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,尤其是涉及一种含有酮的化合物,以及其在有机电致发光器件上的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光(OLED:Organic Light Emission Diodes)器件技术既可以用来制造新型显示产品,也可以用于制作新型照明产品,有望替代现有的液晶显示和荧光灯照明,应用前景十分广泛。OLED发光器件犹如三明治的结构,包括电极材料膜层,以及夹在不同电极膜层之间的有机功能材料,各种不同功能材料根据用途相互叠加在一起共同组成OLED发光器件。作为电流器件,当对OLED发光器件的两端电极施加电压,并通过电场作用有机层功能材料膜层中的正负电荷,正负电荷进一步在发光层中复合,即产生OLED电致发光。

[0003] 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。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。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。

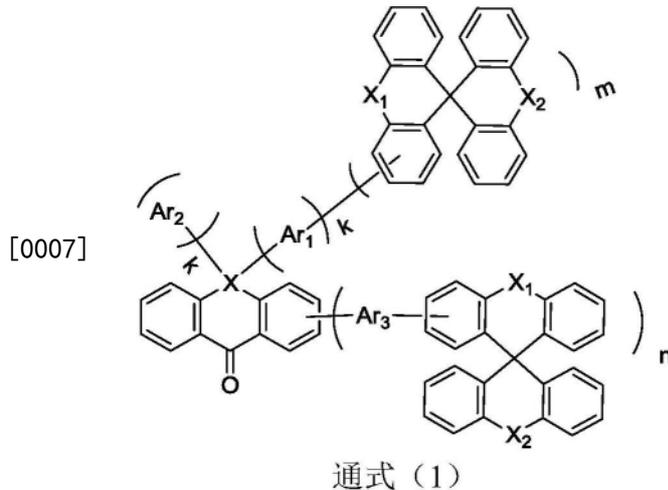
[0004] 构成OLED器件的OLED光电功能材料膜层至少包括两层以上结构,产业上应用的OLED器件结构,则包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层等多种膜层,也就是说应用于OLED器件的光电功能材料至少包含空穴注入材料,空穴传输材料,发光材料,电子传输材料等,材料类型和搭配形式具有丰富性和多样性的特点。另外,对于不同结构的OLED器件搭配而言,所使用的光电功能材料具有较强的选择性,相同的材料在不同结构器件中的性能表现,也可能完全迥异。因此,针对当前OLED器件的产业应用要求,以及OLED器件的不同功能膜层,器件的光电特性需求,必须选择更适合,具有高性能的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

[0005] 针对现有技术存在的上述问题,本申请人提供了一种含有酮的化合物及其在有机电致发光器件上的应用。本发明化合物含有酮类结构,具有较高的玻璃化温度和分子热稳

定性,合适的HOMO和LUMO能级,高电子迁移率,应用于OLED器件制作后,可有效提高器件的发光效率和OLED器件的使用寿命。

[0006] 本发明的技术方案如下:一种含有酮的化合物,该化合物的结构如通式(1)所示:



[0008] 通式(1)中,Ar₂表示为经取代或未经取代的C₁₋₁₀烷基、取代或未经取代的C₆₋₃₀芳基、经取代或未经取代的C₅₋₃₀杂芳基中的一种;

[0009] 通式(1)中,Ar₁、Ar₃分别独立的表示为单键、经取代或未经取代的C₆₋₃₀亚芳基、经取代或未经取代的C₅₋₃₀亚杂芳基中的一种;Ar₁还可以表示为经取代或未经取代的C₁₋₁₀烷基、经取代或未经取代的C₆₋₃₀芳基、经取代或未经取代的C₅₋₃₀杂芳基中的一种;

[0010] 通式(1)中,X表示为碳原子、氧原子或硫原子;

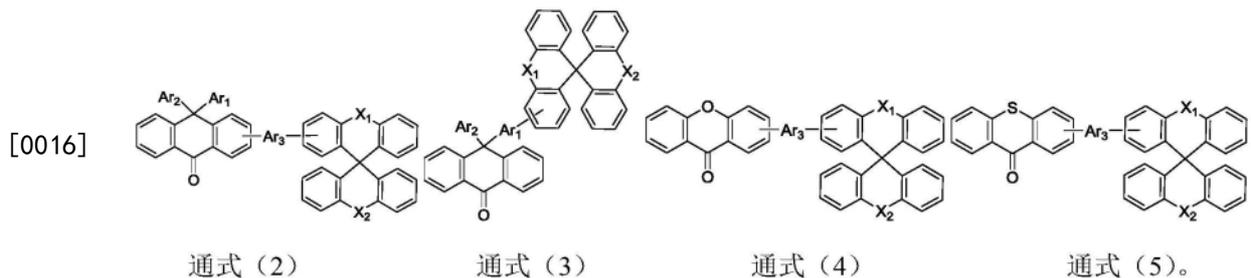
[0011] 当X为碳原子时,k=1,m,n分别独立的表示为0或者1,且m,n不相同;

[0012] 当X为氧原子或硫原子时,k=0,m=0,n=1。

[0013] 通式(1)中,X₁、X₂分别独立的表示为单键、氧原子、C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基取代的亚胺基或芳基取代的亚胺基中的一种;X₁、X₂至少一个为单键。

[0014] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

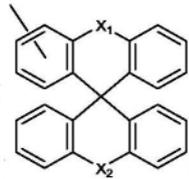
[0015] 进一步,所述化合物的结构如通式(2)、通式(3)、通式(4)或通式(5)所示:



[0017] 进一步,所述Ar₁、Ar₃分别独立地表示为单键、亚苯基、亚联苯基或亚萘基中的一种;Ar₁还可以表示为甲基、苯基、联苯基或萘基中的一种;

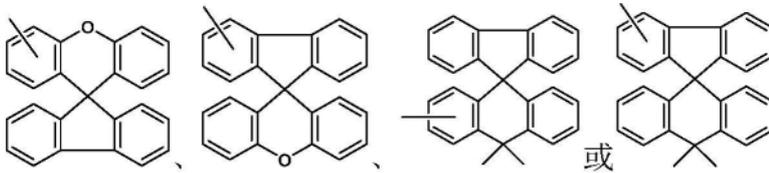
[0018] Ar₂表示为甲基、苯基、联苯基或萘基中的一种。

[0019] 进一步,所述通式(1)中的



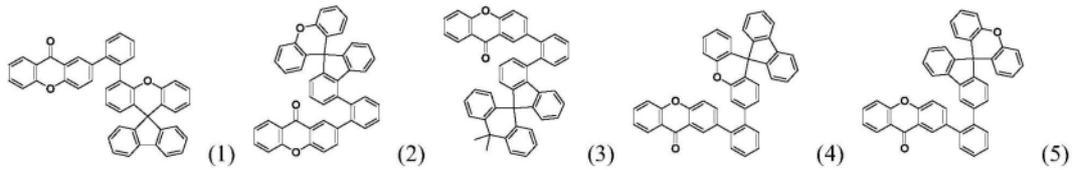
表示为:

[0020]

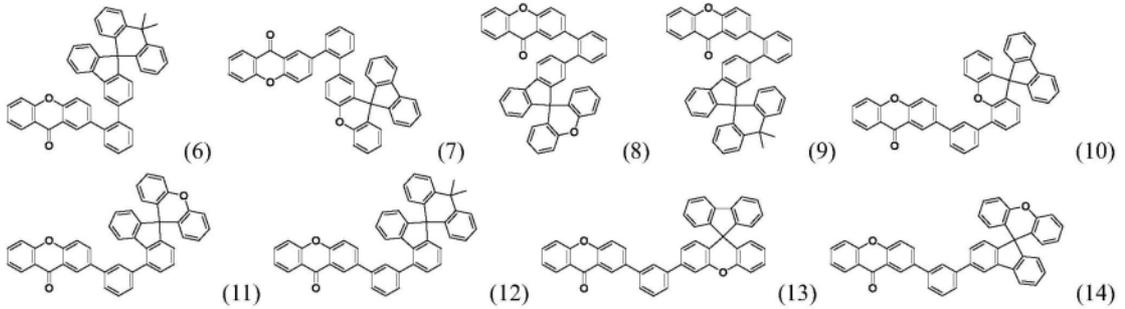


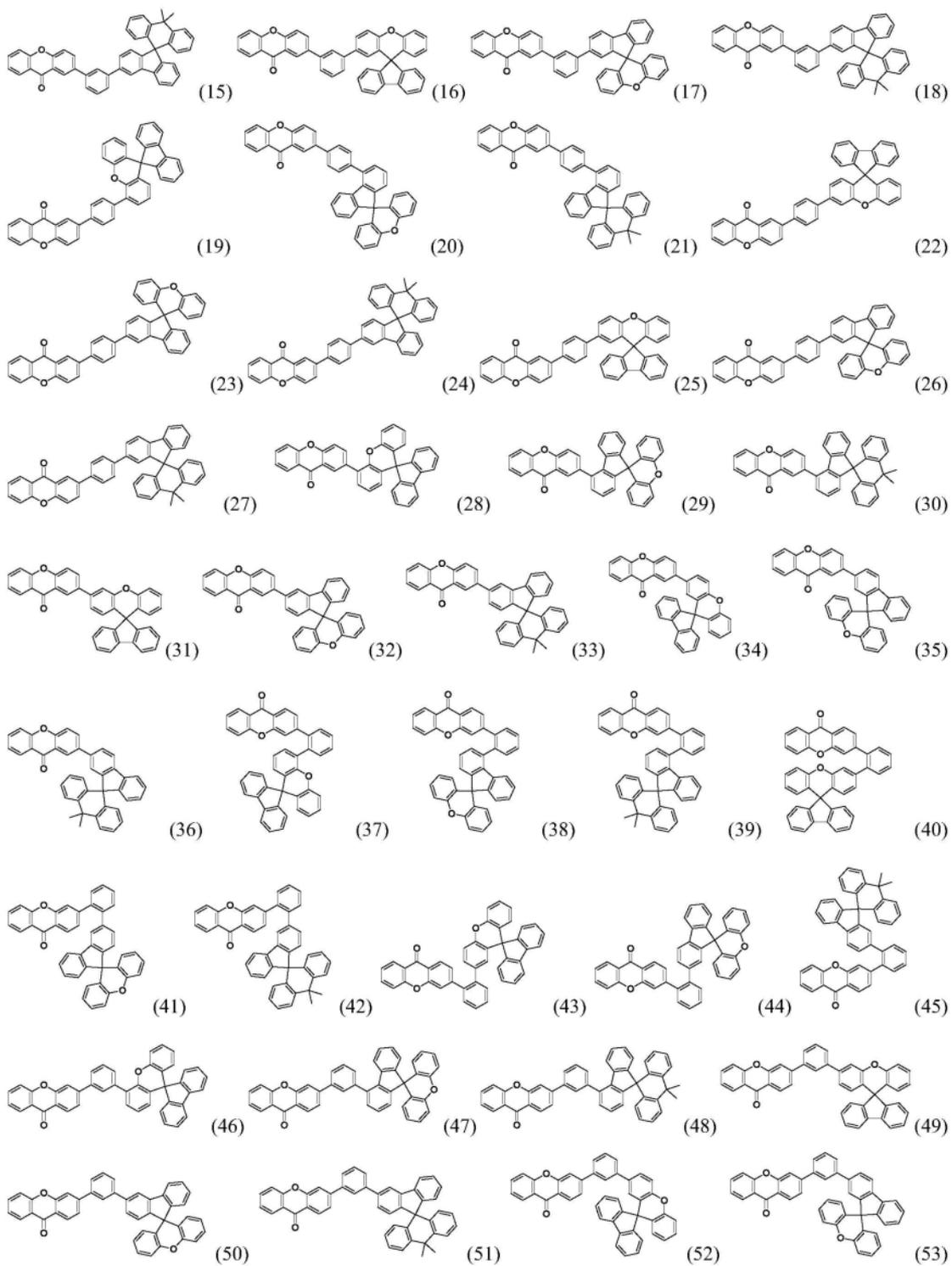
中的一种。

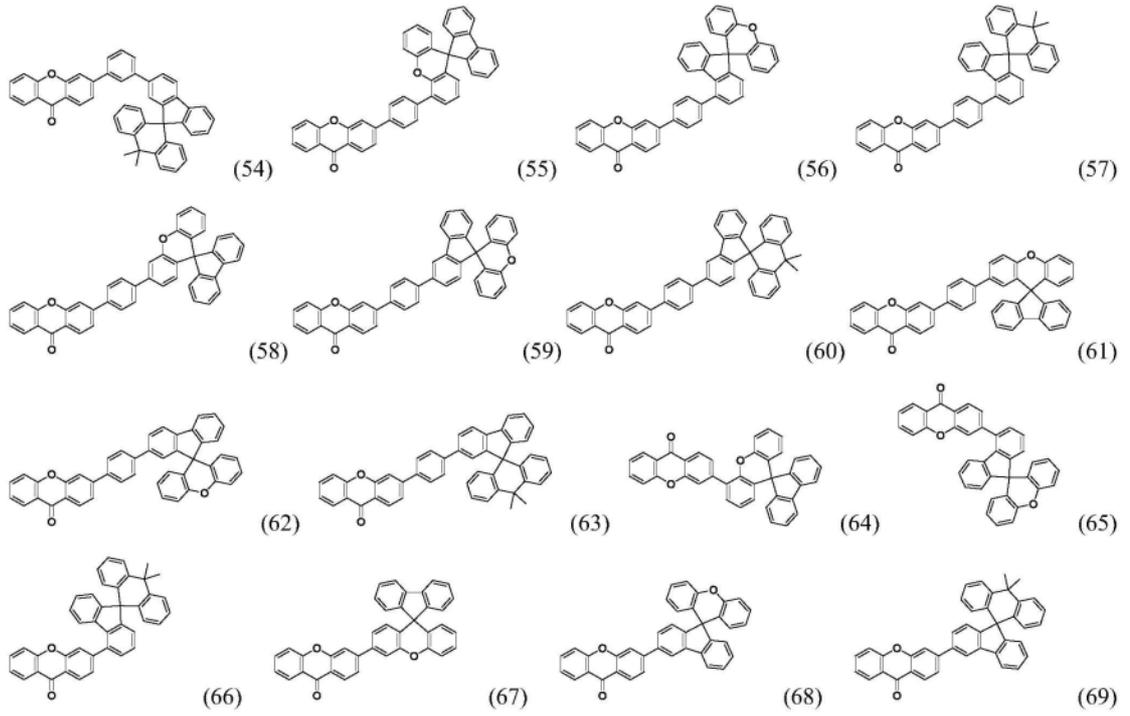
[0021] 进一步,所述化合物的具体结构式为:



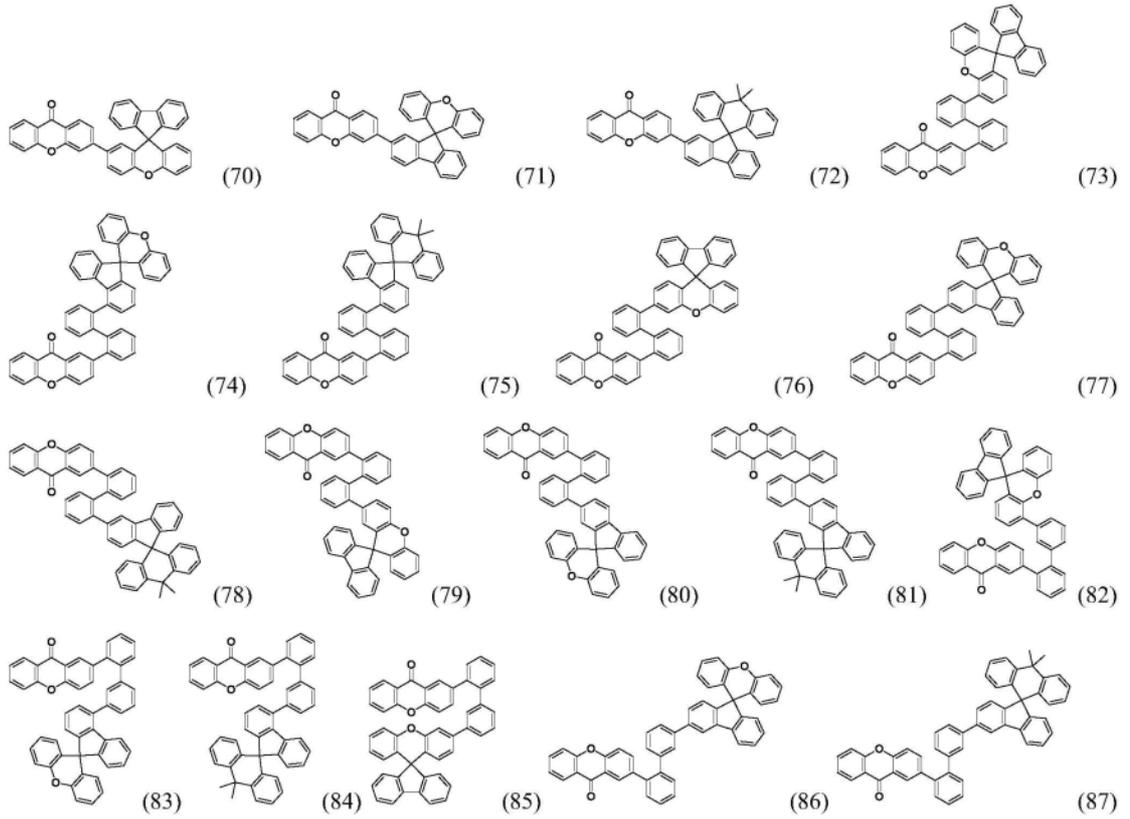
[0022]



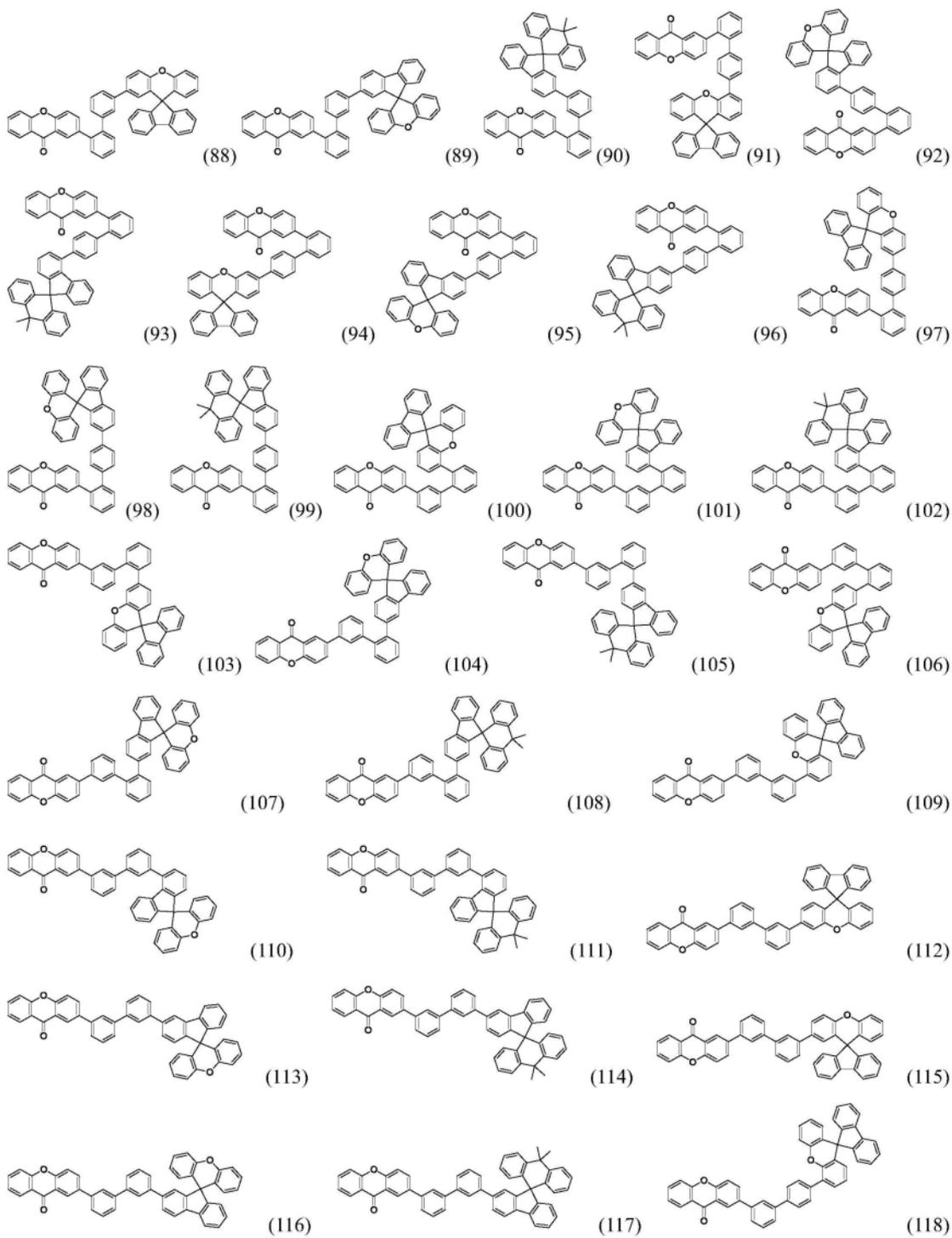




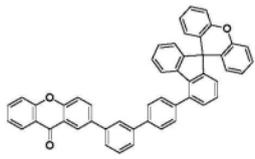
[0024]



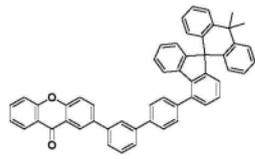
[0025]



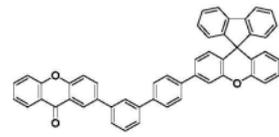
[0026]



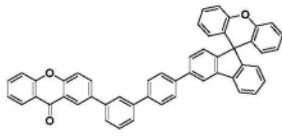
(119)



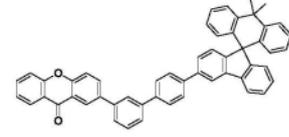
(120)



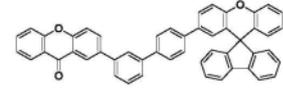
(121)



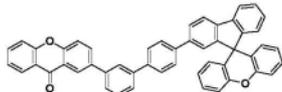
(122)



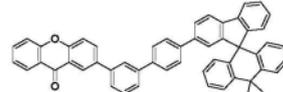
(123)



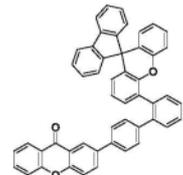
(124)



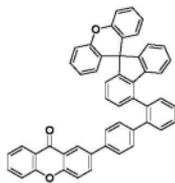
(125)



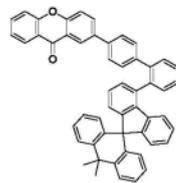
(126)



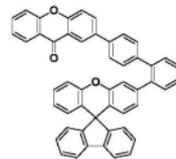
(127)



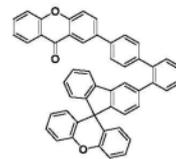
(128)



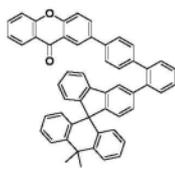
(129)



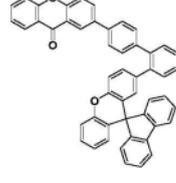
(130)



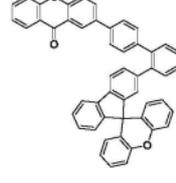
(131)



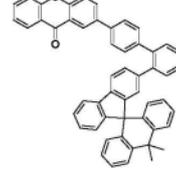
(132)



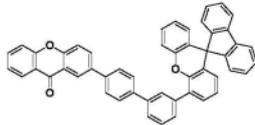
(133)



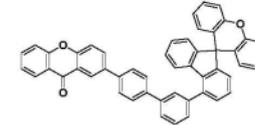
(134)



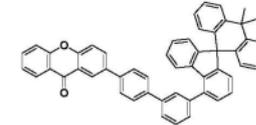
(135)



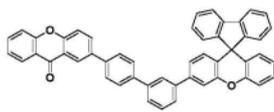
(136)



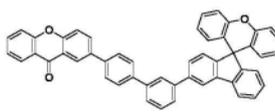
(137)



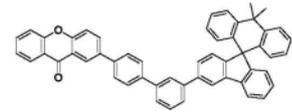
(138)



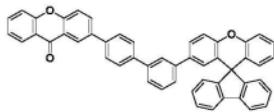
(139)



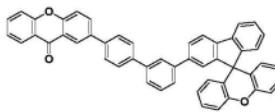
(140)



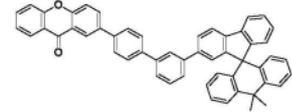
(141)



(142)

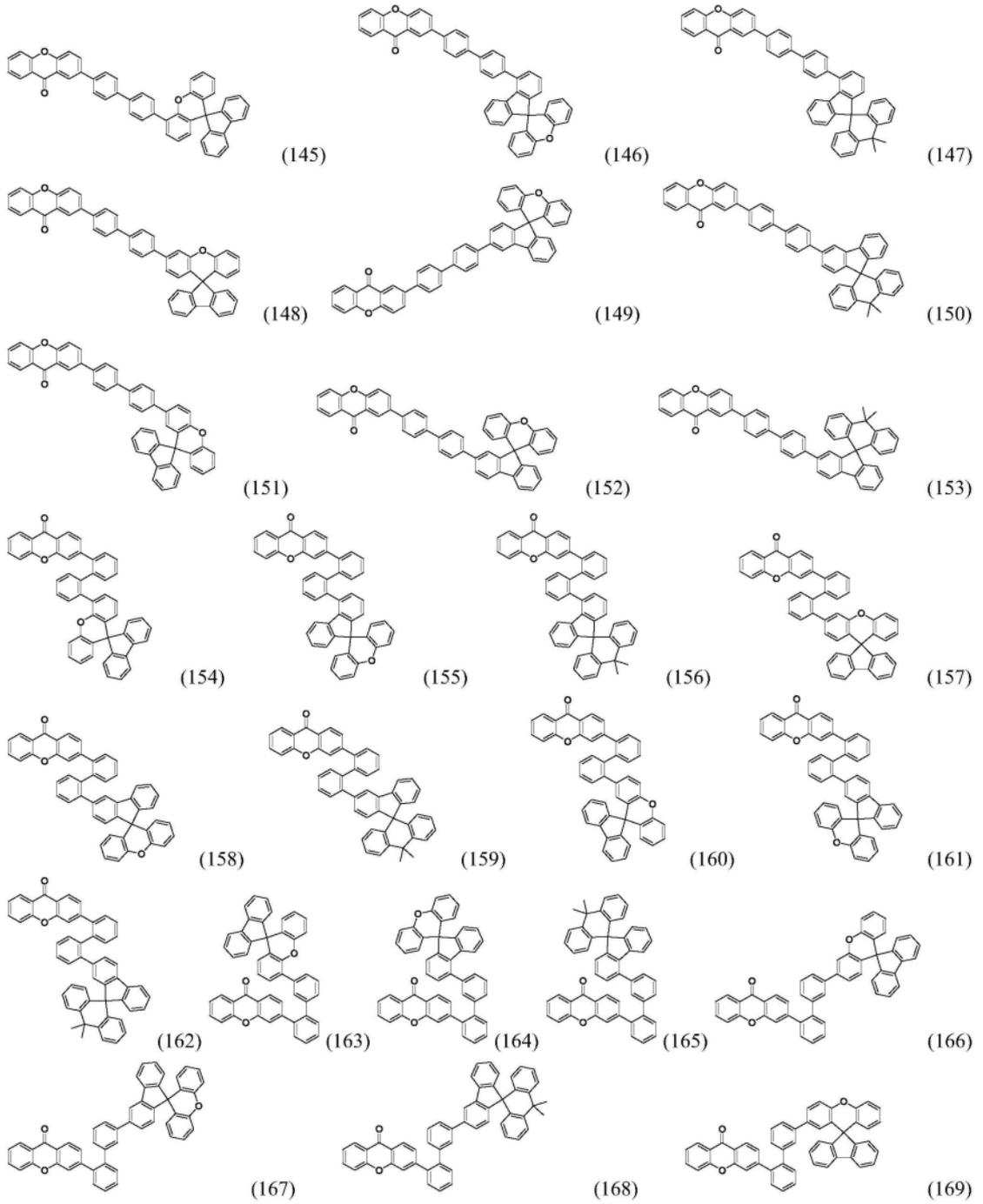


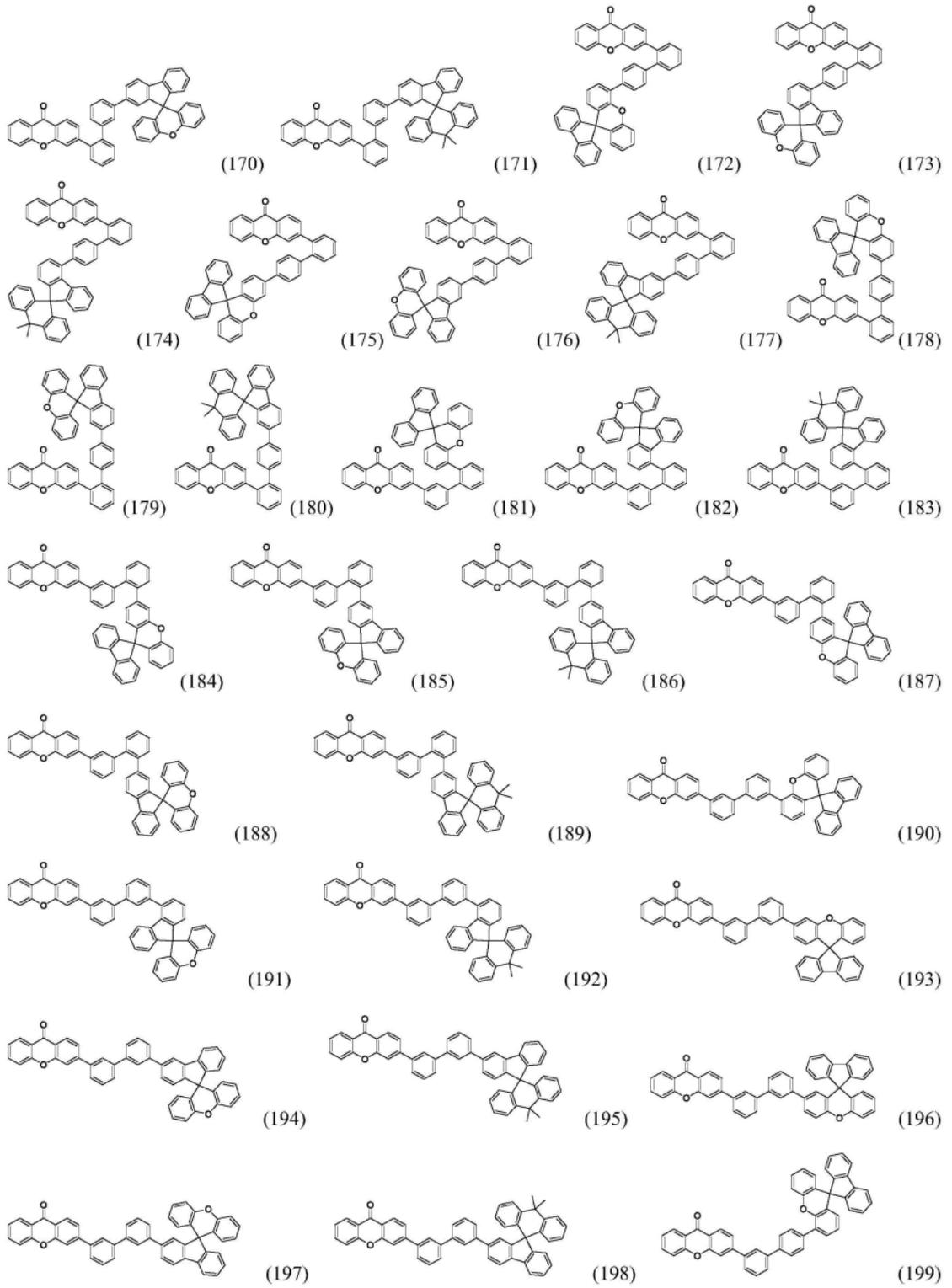
(143)



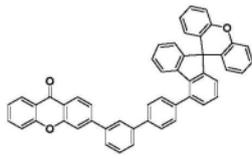
(144)

[0027]

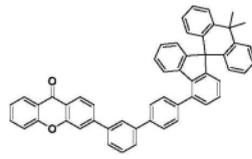




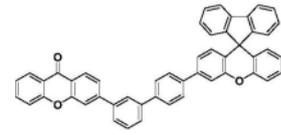
[0029]



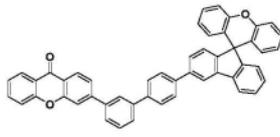
(200)



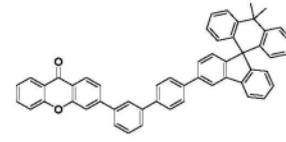
(201)



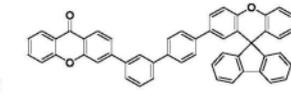
(202)



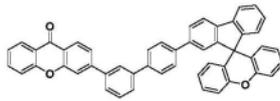
(203)



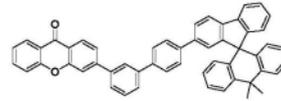
(204)



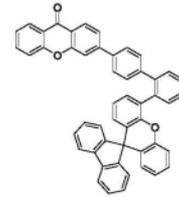
(205)



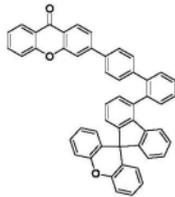
(206)



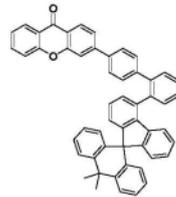
(207)



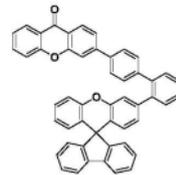
(208)



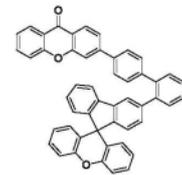
(209)



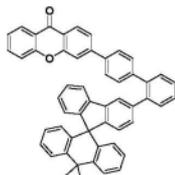
(210)



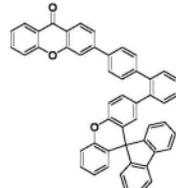
(211)



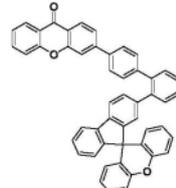
(212)



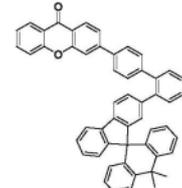
(213)



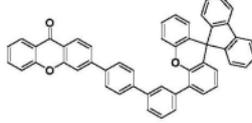
(214)



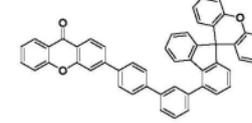
(215)



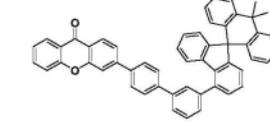
(216)



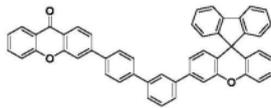
(217)



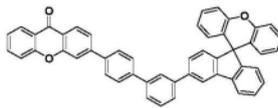
(218)



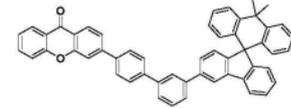
(219)



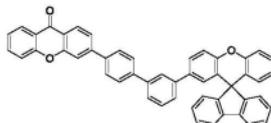
(220)



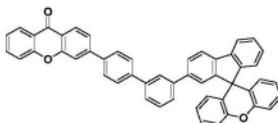
(221)



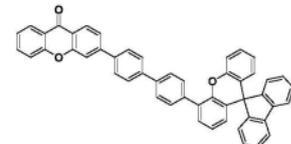
(222)



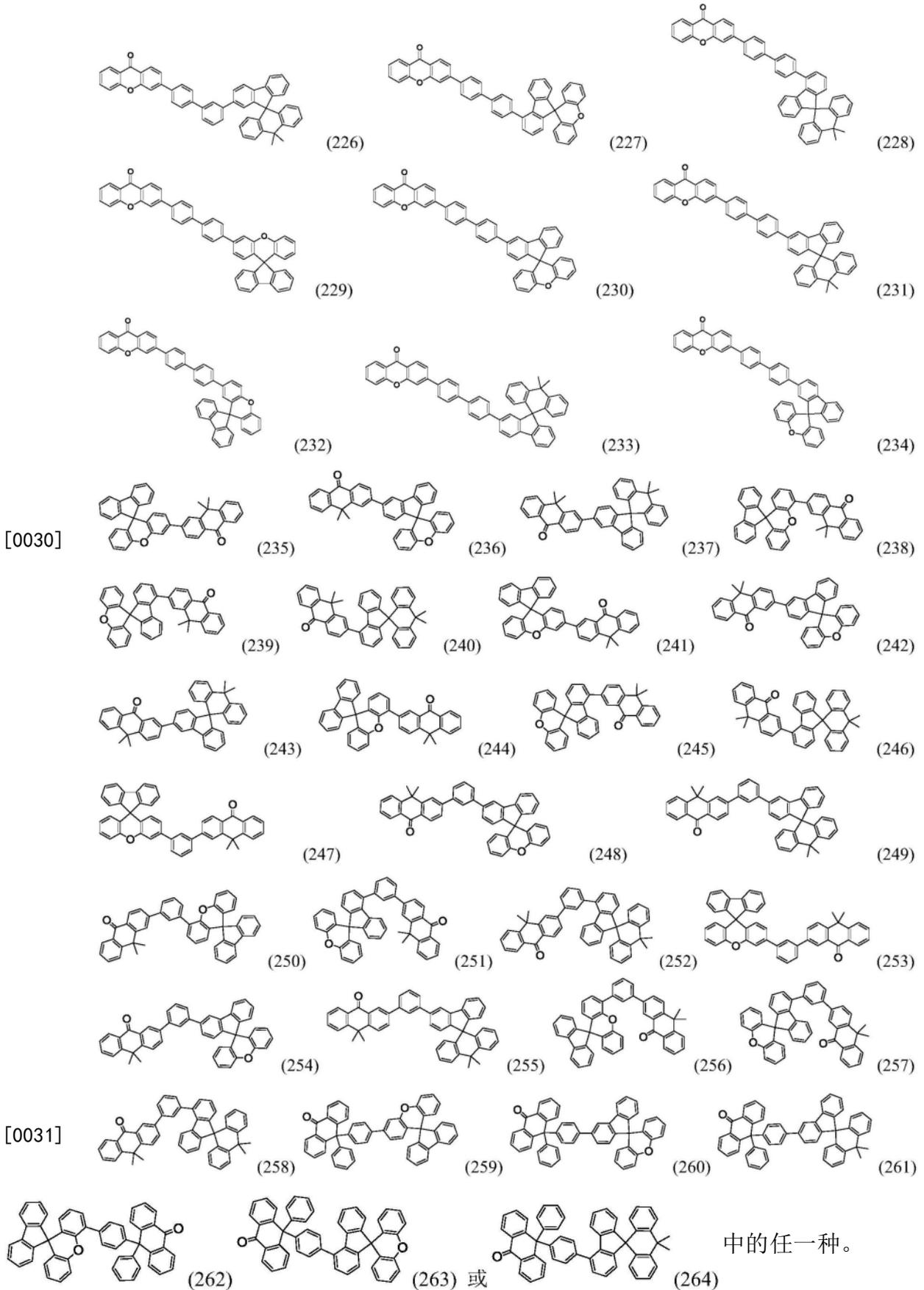
(223)



(224)



(225)



[0032] 本发明还提供一种如上所述的化合物的制备方法,制备过程中发生的反应方程式

为：

[0033] (1) 当X为氧原子或硫原子时, $k=0, m=0, n=1$ ：

[0034] 当 Ar_3 不表示单键时：

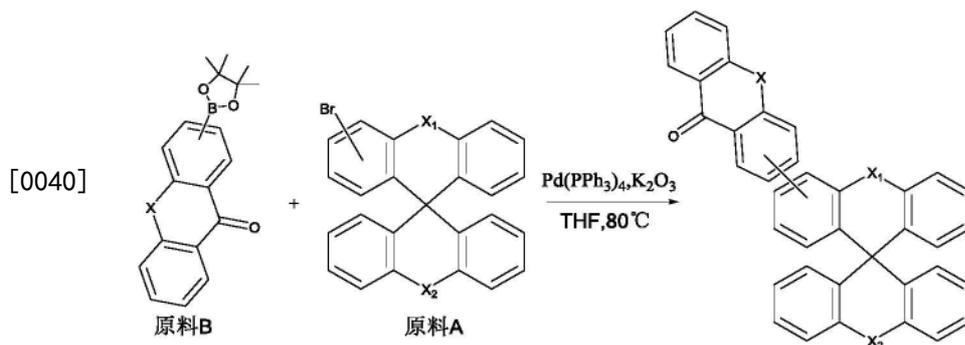


[0036] 上述反应方程式的具体反应过程为：

[0037] 将原料A和中间体M溶解于甲苯和乙醇的混合溶液中, 除氧后加入 $Pd(PPh_3)_4$ 和 K_2CO_3 , 在惰性气氛下 $95\sim 110^\circ C$ 反应 $10\sim 24$ 个小时; 待原料反应完全后, 冷却、过滤, 将滤液旋蒸除去溶剂, 粗产品过硅胶柱, 得到目标化合物;

[0038] 其中, 所述的甲苯和乙醇的用量为每克原料A使用 $30\sim 50$ mL甲苯和 $5\sim 10$ mL乙醇, 中间体M与原料A的摩尔比为 $(1\sim 1.5) : 1$, $Pd(PPh_3)_4$ 与原料A的摩尔比为 $(0.006\sim 0.02) : 1$, K_2CO_3 与原料A的摩尔比为 $(1.5\sim 2) : 1$;

[0039] 当 Ar_3 表示单键时：



[0041] 上述反应方程式的具体反应过程为：

[0042] 氮气氛围下, 称取原料A溶解于四氢呋喃中, 再将原料B及四(三苯基膦)钯加入, 搅拌混合物, 再加入碳酸钾水溶液, 将上述反应物的混合溶液于反应温度 $70\sim 90^\circ C$ 下加热回流 $5\sim 20$ 小时; 反应结束后, 冷却加水, 混合物用二氯甲烷萃取, 萃取液用无水硫酸钠干燥, 过滤并在减压下浓缩, 所得残余物过硅胶柱纯化, 得到目标化合物;

[0043] 其中, 所述原料A与原料B的摩尔比为 $1 : (1.0\sim 1.5)$, 四(三苯基膦)钯与原料A的摩尔比为 $(0.001\sim 0.02) : 1$, 碳酸钾与原料A的摩尔比为 $(1.0\sim 2.0) : 1$, THF与原料A的用量比为 $1g : (10\sim 30)$ ml。

[0044] (2) 当X为碳原子时, $k=1, m=0, n=1$ ：

[0045] 当 Ar_3 不表示单键时：

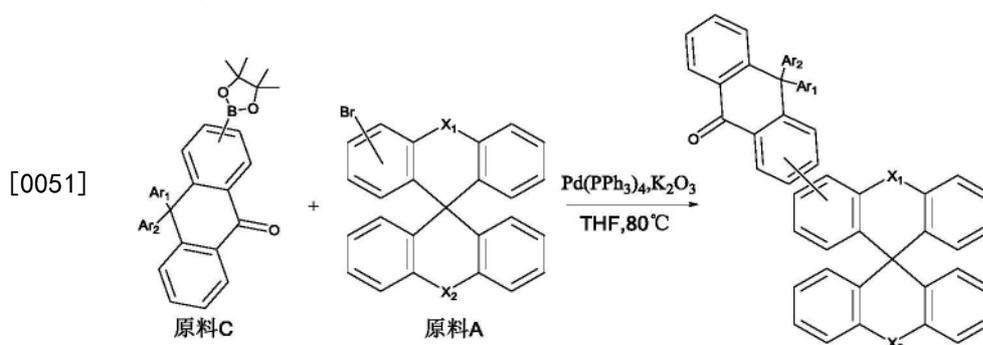


[0047] 上述反应方程式的具体反应过程为：

[0048] 将原料A和中间体N溶解于甲苯和乙醇的混合溶液中，除氧后加入Pd(PPh₃)₄和K₂CO₃，在惰性气氛下95~110℃反应10~24个小时；待原料反应完全后，冷却、过滤，将滤液旋蒸除去溶剂，粗产品过硅胶柱，得到目标化合物；

[0049] 其中，所述的甲苯和乙醇的用量为每克原料A使用30~50mL甲苯和5~10mL乙醇，中间体N与原料A的摩尔比为(1~1.5):1，Pd(PPh₃)₄与原料A的摩尔比为(0.006~0.02):1，K₂CO₃与原料A的摩尔比为(1.5~2):1；

[0050] 当Ar₃表示单键时：

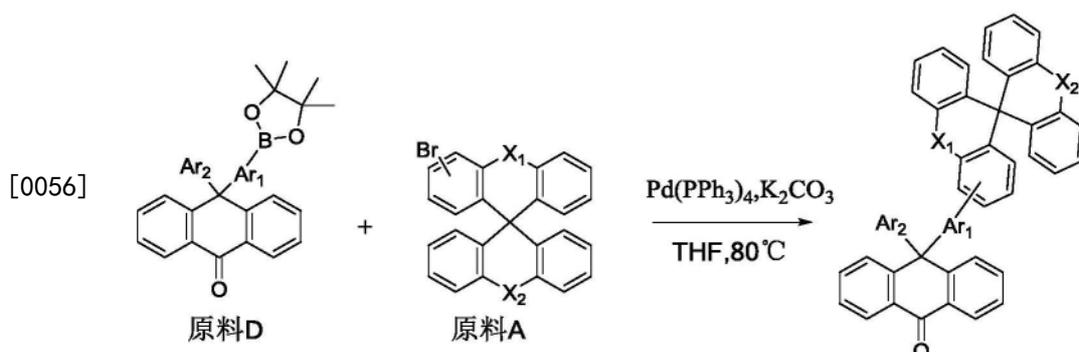


[0052] 上述反应方程式的具体反应过程为：

[0053] 氮气氛围下，称取原料A溶解于四氢呋喃中，再将原料C及四(三苯基膦)钯加入，搅拌混合物，再加入碳酸钾水溶液，将上述反应物的混合溶液于反应温度70-90℃下加热回流5-20小时；反应结束后，冷却加水，混合物用二氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤并在减压下浓缩，所得残余物过硅胶柱纯化，得到目标化合物；

[0054] 其中，所述原料A与原料C的摩尔比为1:(1.0~1.5)，四(三苯基膦)钯与原料A的摩尔比为(0.001~0.02):1，碳酸钾与原料A的摩尔比为(1.0~2.0):1，THF与原料A的用量比为1g:(10~30)ml；

[0055] (3) 当X为碳原子时，k=1，m=1，n=0：



[0057] 具体反应过程为：

[0058] 氮气氛围下，称取原料A溶解于四氢呋喃中，再将原料D及四(三苯基膦)钯加入，搅拌混合物，再加入碳酸钾水溶液，将上述反应物的混合溶液于反应温度70-90℃下加热回流5-20小时；反应结束后，冷却加水，混合物用二氯甲烷萃取，萃取液用无水硫酸钠干燥，过滤并在减压下浓缩，所得残余物过硅胶柱纯化，得到目标化合物；

[0059] 所述原料A与原料D的摩尔比为1:1.0~1.5，四(三苯基膦)钯与原料A的摩尔比为0.001~0.02:1，碳酸钾与原料A的摩尔比为1.0~2.0:1，原料A与THF的用量比为1g:10~30ml。

[0060] 本发明还提供一种有机电致发光器件，所述有机电致发光器件包括至少一层功能层含有上述的含有酮的化合物。

[0061] 在上述技术方案的基础上，本发明还可以做如下改进。

[0062] 进一步，所述有机电致发光器件包括发光层，所述发光层含有上述的含有酮的化合物。

[0063] 进一步，所述有机电致发光器件包括空穴阻挡层/电子传输层，所述空穴阻挡层/电子传输层含有上述的含有酮的化合物。

[0064] 本发明还提供一种照明或显示元件包括如上所述的有机电致发光器件。

[0065] 本发明有益的技术效果在于：

[0066] 本发明化合物以酮和螺蒽茈类基团为骨架，通过单键或者芳香基团连接，酮和螺蒽茈类基团均为电子性基团，具有深的HOMO能级和高电子迁移率，通过其他芳香基团的修饰，使HOMO能级自由调整，可以作为电子型发光材料使用，也可以作为空穴阻挡或电子传输层材料使用。本发明含有空穴基团的结构，可平衡材料的电子和空穴，使得材料可作为偏电子型发光层主体材料使用。

[0067] 另外，酮和螺蒽茈类基团都是吸电子基团，构成的分子不具有对称性，避免分子间的聚集作用，本发明化合物基团刚性较强，具有分子间不易结晶、不易聚集、具有良好成膜性的特点，具有高的玻璃化温度及热稳定性，所以，本发明化合物应用于OLED器件时，可保持材料成膜后的膜层稳定性，提高OLED器件使用寿命。

[0068] 本发明所述化合物作为有机电致发光功能层材料应用于OLED器件后，器件的电流效率，功率效率和外量子效率均得到很大改善；同时，对于器件寿命提升非常明显，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。

附图说明

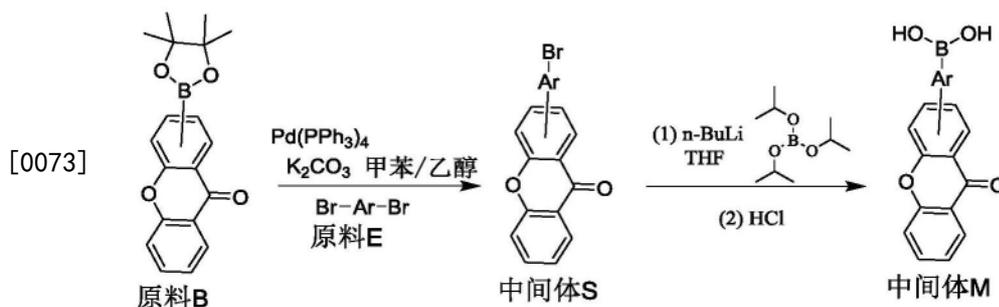
[0069] 图1为本发明所列举的材料应用于OLED器件的结构示意图；

[0070] 其中，1为透明基板层，2为ITO阳极层，3为空穴注入层，4为空穴传输或电子阻挡层，5为发光层，6为电子传输或空穴阻挡层，7为电子注入层，8为阴极反射电极层。

[0071] 图2为电流效率随温度的变化曲线。

具体实施方式

[0072] 实施例1：中间体M的合成：



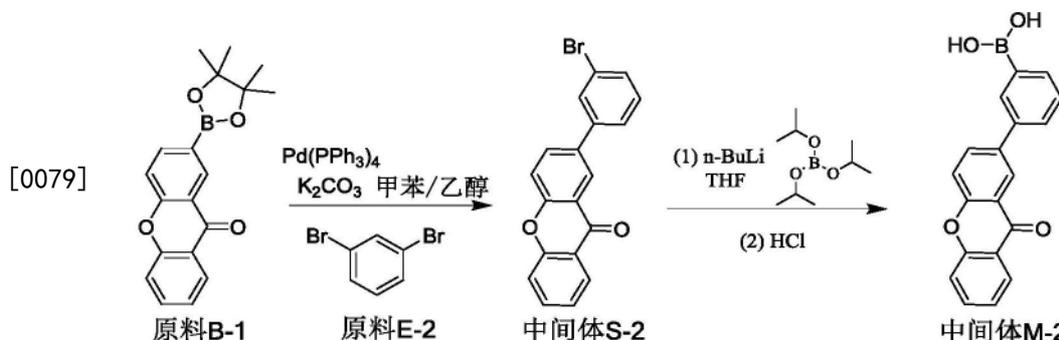
[0074] (1) 将原料B和原料E溶解于甲苯和乙醇的混合溶液中,除氧后加入Pd(PPh₃)₄和K₂CO₃,在惰性气氛下95~110℃反应10~24个小时;待原料反应完全后,冷却、过滤,将滤液旋蒸除去溶剂,粗产品过硅胶柱,得到目标化合物;

[0075] 其中,所述的甲苯和乙醇的用量为每克原料E使用30~50mL甲苯和5~10mL乙醇,原料B与原料E的摩尔比为(1~1.5):1,Pd(PPh₃)₄与原料E的摩尔比为(0.006~0.02):1,K₂CO₃与原料E的摩尔比为(1.5~2):1。

[0076] (2) 在氮气保护下,称取中间体S溶于四氢呋喃中,冷却至-78℃,然后向反应体系中加入1.6mol/L正丁基锂的四氢呋喃溶液,在-78℃下反应3h后加入硼酸三异丙酯,反应2h,然后将反应体系升至0℃,加入2mol/L盐酸溶液,搅拌3h,反应完全,加入乙醚萃取,萃取液加入无水硫酸镁干燥,旋蒸,用乙醇溶剂重结晶,得到中间体M;

[0077] 其中,所述中间体S与正丁基锂的摩尔比为1:(1~1.5);所述中间体S与硼酸三异丙酯的摩尔比为1:(1~1.5)。

[0078] 以中间体M-1合成为例:



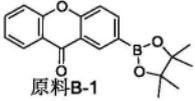
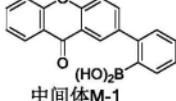
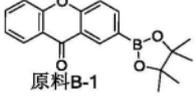
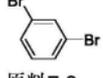
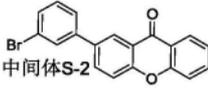
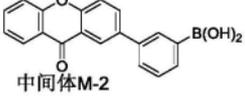
[0080] (1) 将0.01mol原料E-2和0.012mol原料B-1溶解于甲苯和乙醇的150mL($V_{\text{甲苯}}:V_{\text{乙醇}}=5:1$)混合溶液中,除氧后加入0.0002mol Pd(PPh₃)₄和0.02mol K₂CO₃,在惰性气氛下110℃反应24个小时,待原料反应完全后,冷却、过滤,将滤液旋蒸除去溶剂,粗产品过硅胶柱,得到中间体目标产物S-2;元素分析结构(分子式C₁₉H₁₁BrO₂):理论值C,64.98;H,3.16;Br,22.75;测试值:C,64.98;H,3.16;Br,22.74;ESI-MS(m/z)(M⁺):理论值为349.99,实测值为350.55。

[0081] (2) 在氮气保护下,称取0.01mol中间体S-2溶于四氢呋喃中,冷却至-78℃,然后向反应体系中加入8ml 1.6mol/L正丁基锂的四氢呋喃溶液,在-78℃下反应3h后加入0.013mol硼酸三异丙酯,反应2h,然后将反应体系升至0℃,加入10ml 2mol/L盐酸溶液,搅拌3h,反应完全,加入乙醚萃取,萃取液加入无水硫酸镁干燥,旋蒸,用乙醇溶剂重结晶,得到中间体M-2;元素分析结构(分子式C₁₉H₁₃BO₄):理论值C,72.19;H,4.15;B,3.42;测试值:C,72.19;H,4.15;B,3.43。ESI-MS(m/z)(M⁺):理论值为316.09,实测值为316.49。

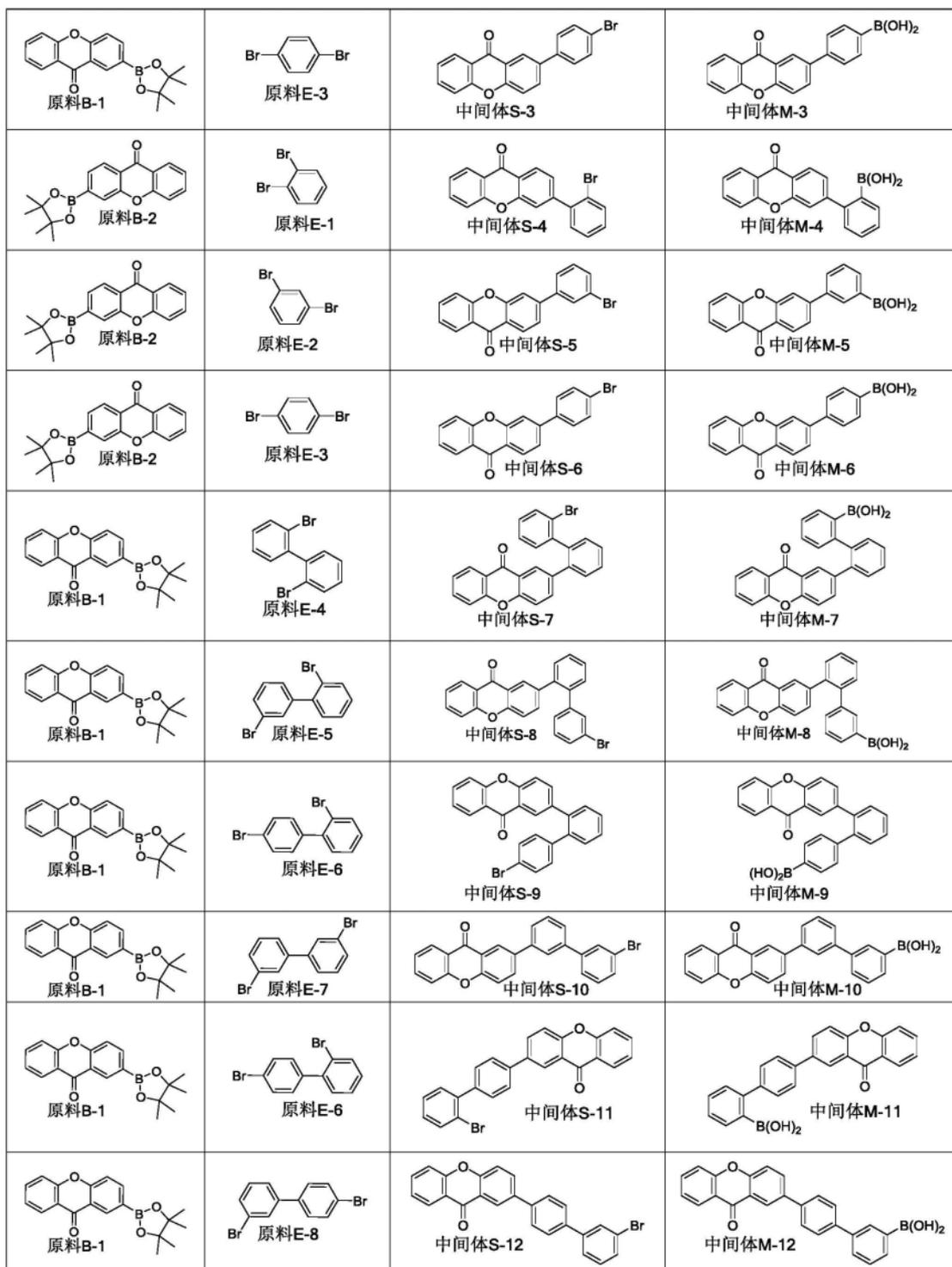
[0082] 以中间体M-1的合成方法制备中间体M,具体结构如表1所示。

[0083] 表1

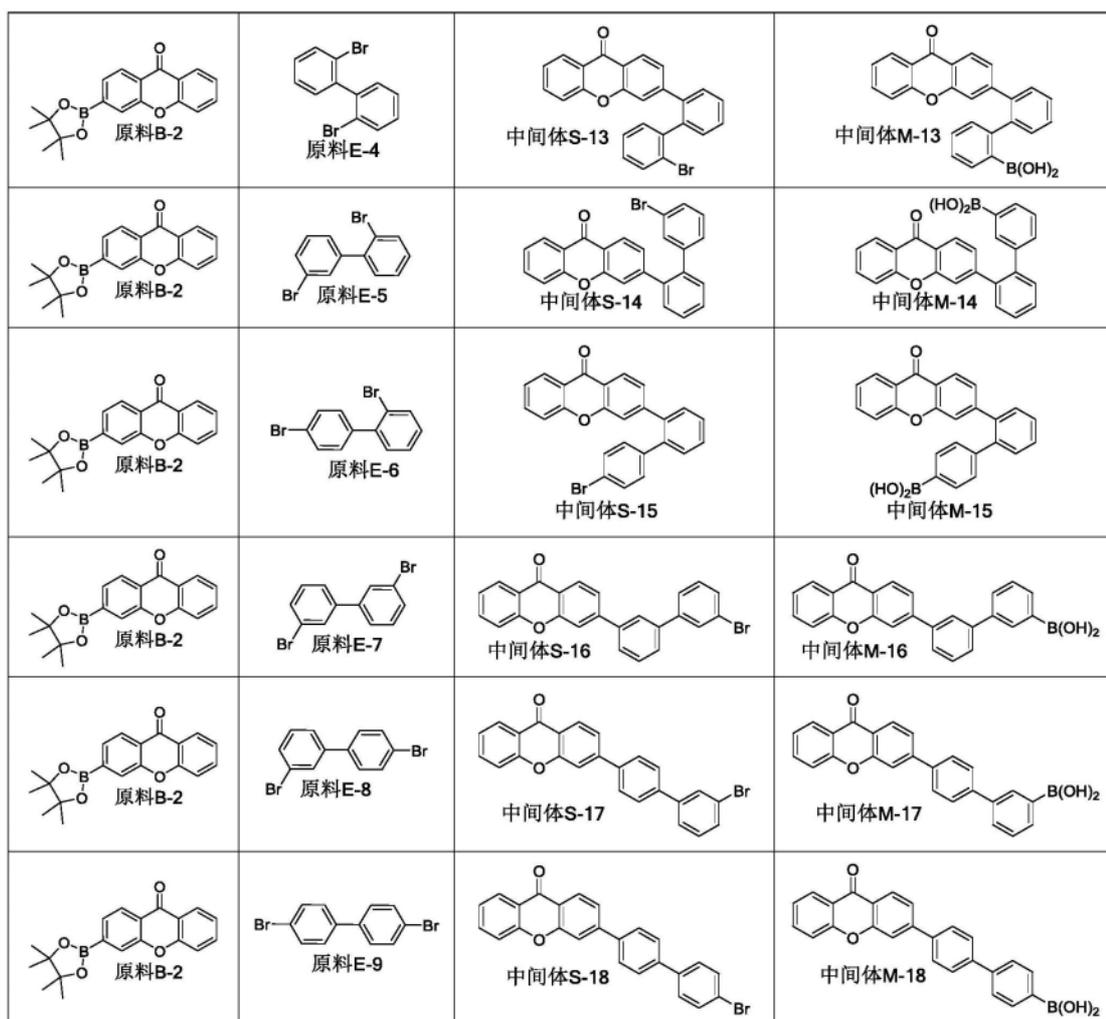
[0084]

原料 B	原料 E	中间体 S	中间体 M
 原料B-1	 原料E-1	 中间体S-1	 中间体M-1
 原料B-1	 原料E-2	 中间体S-2	 中间体M-2

[0085]

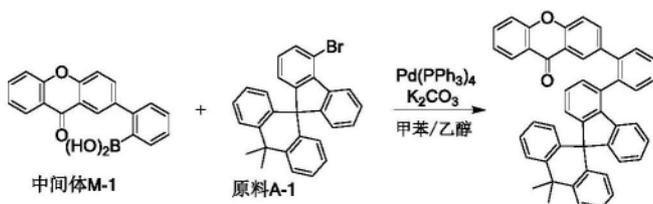


[0086]



[0087] 实施例2:化合物3的合成:

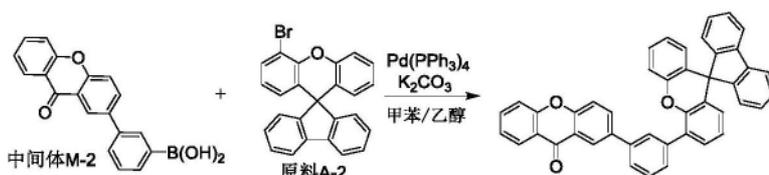
[0088]



[0089] 在250mL三口瓶中,将0.01mol原料A-1和0.012mol中间体M-1溶解于甲苯和乙醇的150mL ($V_{\text{甲苯}}:V_{\text{乙醇}}=5:1$) 混合溶液中,除氧后加入0.0002mol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和0.02mol K_2CO_3 ,在惰性气氛下110℃反应24个小时,待原料反应完全后,冷却、过滤,将滤液旋蒸除去溶剂,粗产品过硅胶柱,得到目标产物;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{47}\text{H}_{32}\text{O}_2$):理论值C,89.78;H,5.13;测试值:C,89.77;H,5.13;ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为628.24,实测值为628.55。

[0090] 实施例3:化合物10的合成:

[0091]



[0092] 在250mL三口瓶中,将0.01mol原料A-2和0.012mol中间体M-2溶解于甲苯和乙醇的

150mL ($V_{\text{甲苯}}:V_{\text{乙醇}}=5:1$) 混合溶液中,除氧后加入0.0002mol $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 和0.02mol K_2CO_3 ,在惰性气氛下110℃反应24个小时,待原料反应完全后,冷却、过滤,将滤液旋蒸除去溶剂,粗产品过硅胶柱,得到目标产物;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{O}_3$):理论值C,87.69;H,4.35;测试值:C,87.68;H,4.35;ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为602.19,实测值为602.77。

[0093] 实施例4:化合物19的合成:



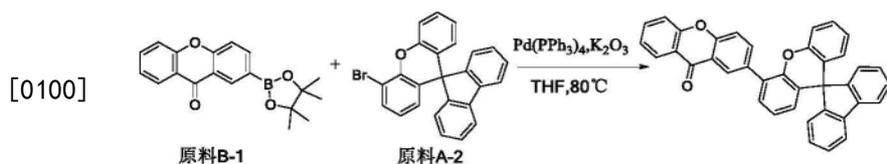
[0095] 化合物19的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-2替换原料A-1,用中间体M-3替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{O}_3$):理论值C,87.69;H,4.35;测试值:C,87.70;H,4.35。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为602.19,实测值为602.61。

[0096] 实施例5:化合物20的合成:



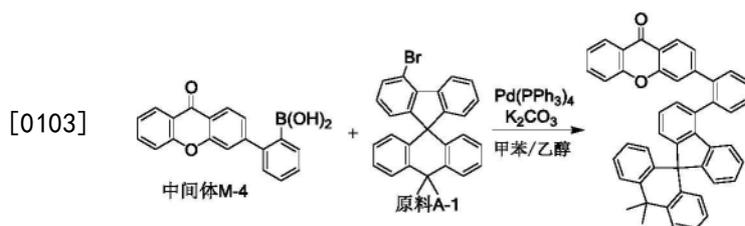
[0098] 化合物20的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-3替换原料A-1,用中间体M-3替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $\text{C}_{44}\text{H}_{26}\text{O}_3$):理论值C,87.69;H,4.35;测试值:C,87.69;H,4.35。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为602.19,实测值为602.74。

[0099] 实施例6:化合物28的合成:



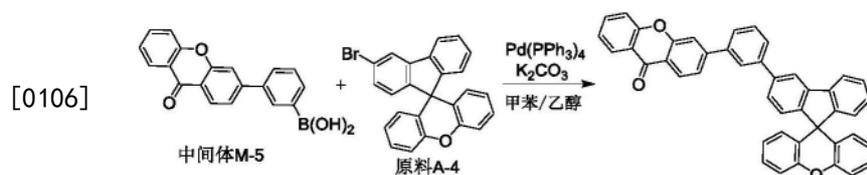
[0101] 在250mL三口瓶中,氮气氛围下,称取0.01mol原料A-2溶解于100ml四氢呋喃中,再将0.012mol原料B-1及0.0002mol四(三苯基膦)钯加入,搅拌混合物,再加入0.02mol碳酸钾水溶液,将上述反应物的混合溶液于反应温度90℃下加热回流20小时;反应结束后,冷却加水,混合物用二氯甲烷萃取,萃取液用无水硫酸钠干燥,过滤并在减压下浓缩,所得残余物过硅胶柱纯化,得到目标化合物;元素分析结构(分子式 $\text{C}_{38}\text{H}_{22}\text{O}_3$):理论值C,86.67;H,4.21;测试值:C,86.66;H,4.21。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为526.16,实测值为526.74。

[0102] 实施例7:化合物39的合成:



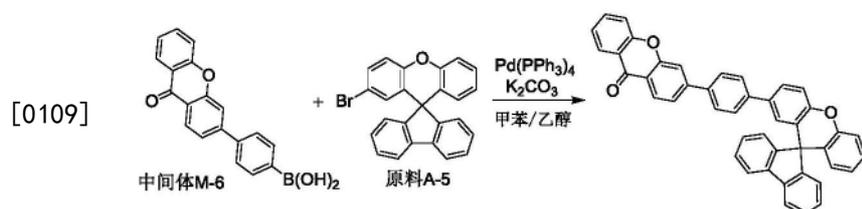
[0104] 化合物39的制备方法同实施例2,不同之处在于,用中间体M-4替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{47}H_{32}O_2$):理论值C,89.78;H,5.13;测试值:C,89.79;H,5.13。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为628.24,实测值为628.53。

[0105] 实施例8:化合物50的合成:



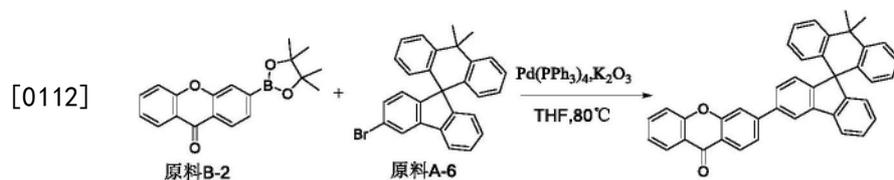
[0107] 化合物50的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-4替换原料A-1,用中间体M-5替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{44}H_{26}O_3$):理论值C,87.69;H,4.35;测试值:C,87.68;H,4.35。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为602.19,实测值为602.49。

[0108] 实施例9:化合物61的合成:



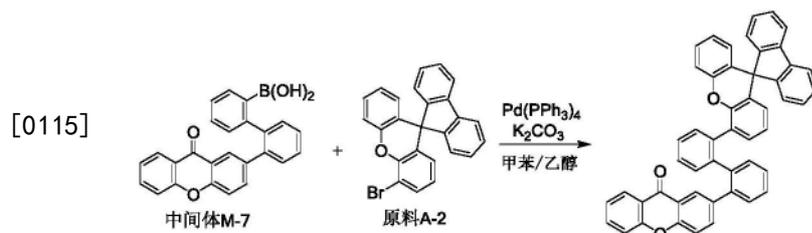
[0110] 化合物61的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-5替换原料A-1,用中间体M-6替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{44}H_{26}O_3$):理论值C,87.69;H,4.35;测试值:C,87.69;H,4.34。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为602.19,实测值为602.82。

[0111] 实施例10:化合物69的合成:



[0113] 在250mL三口瓶中,氮气氛围下,称取0.01mol原料A-6溶解于100ml四氢呋喃中,再将0.012mol原料B-2及0.0002mol四(三苯基膦)钯加入,搅拌混合物,再加入0.02mol碳酸钾水溶液,将上述反应物的混合溶液于反应温度90°C下加热回流20小时;反应结束后,冷却加水,混合物用二氯甲烷萃取,萃取液用无水硫酸钠干燥,过滤并在减压下浓缩,所得残余物过硅胶柱纯化,得到目标化合物;元素分析结构(分子式 $C_{41}H_{28}O_2$):理论值C,89.10;H,5.11;测试值:C,89.10;H,5.12。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为552.21,实测值为552.54。

[0114] 实施例11:化合物73的合成:



[0116] 化合物73的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-2替换原料A-1,用中间体

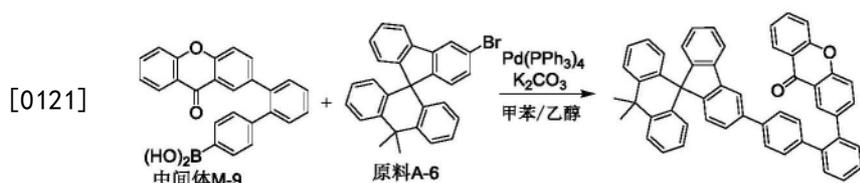
M-7替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{50}H_{30}O_3$):理论值C, 88.47;H, 4.46;测试值:C, 88.47;H, 4.47。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为678.22, 实测值为678.74。

[0117] 实施例12:化合物83的合成:



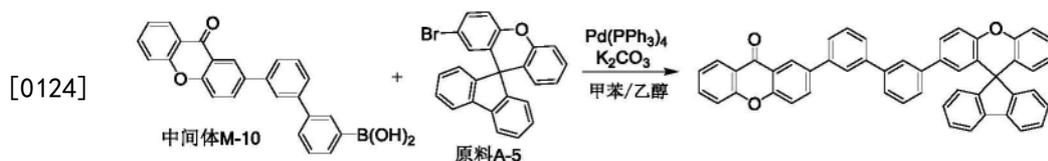
[0119] 化合物83的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-3替换原料A-1,用中间体M-8替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{50}H_{30}O_3$):理论值C, 88.47;H, 4.46;测试值:C, 88.46;H, 4.46。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为678.22, 实测值为678.81。

[0120] 实施例13:化合物96的合成:



[0122] 化合物96的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-6替换原料A-1,用中间体M-9替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{53}H_{36}O_2$):理论值C, 90.31;H, 5.15;测试值:C, 90.31;H, 5.14。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为704.27, 实测值为704.91。

[0123] 实施例14:化合物115的合成:



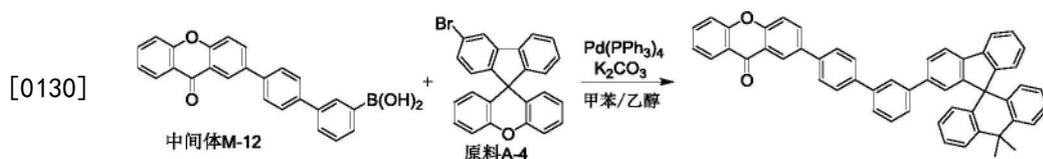
[0125] 化合物115的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-5替换原料A-1,用中间体M-10替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{50}H_{30}O_3$):理论值C, 88.47;H, 4.46;测试值:C, 88.47;H, 4.47。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为678.22, 实测值为678.88。

[0126] 实施例15:化合物128的合成:



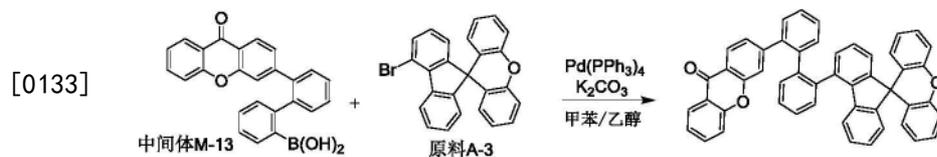
[0128] 化合物128的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-3替换原料A-1,用中间体M-11替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{50}H_{30}O_3$):理论值C, 88.47;H, 4.46;测试值:C, 88.46;H, 4.46。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为678.22, 实测值为678.76。

[0129] 实施例16:化合物144的合成:



[0131] 化合物144的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-4替换原料A-1,用中间体M-12替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{53}H_{36}O_2$):理论值C,90.31;H,5.15;测试值:C,90.30;H,5.15。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为704.27,实测值为704.74。

[0132] 实施例17:化合物155的合成:



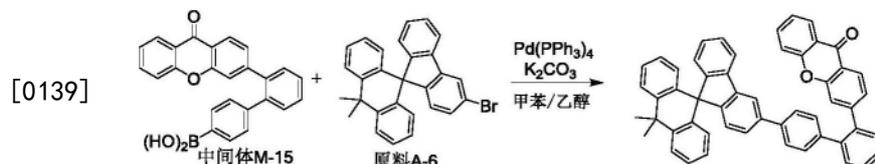
[0134] 化合物155的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-3替换原料A-1,用中间体M-13替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{50}H_{30}O_3$):理论值C,88.47;H,4.46;测试值:C,88.46;H,4.46。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为678.22,实测值为678.84。

[0135] 实施例18:化合物163的合成:



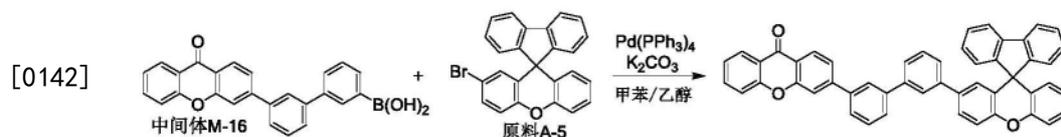
[0137] 化合物163制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-2替换原料A-1,用中间体M-14替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{50}H_{30}O_3$):理论值C,88.47;H,4.46;测试值:C,88.46;H,4.46。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为678.22,实测值为678.46。

[0138] 实施例19:化合物177的合成:



[0140] 化合物177制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-6替换原料A-1,用中间体M-15替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{53}H_{36}O_2$):理论值C,90.31;H,5.15;测试值:C,90.31;H,5.15。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为704.27,实测值为704.89。

[0141] 实施例20:化合物196的合成:



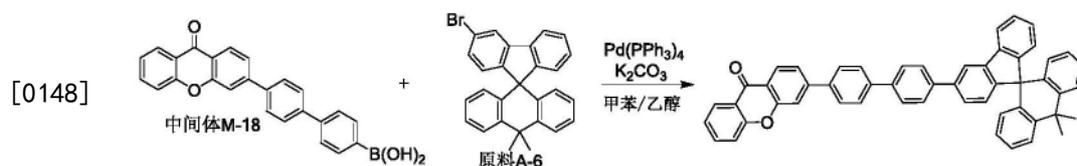
[0143] 化合物196的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-5替换原料A-1,用中间体M-16替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{50}H_{30}O_3$):理论值C,88.47;H,4.46;测试值:C,88.47;H,4.45。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为678.22,实测值为678.86。

[0144] 实施例21:化合物218的合成:



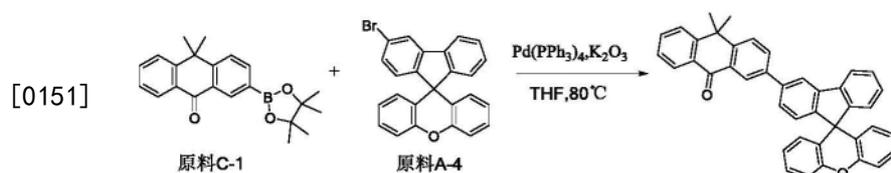
[0146] 化合物218的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-3替换原料A-1,用中间体M-17替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{50}H_{30}O_3$):理论值C,88.47;H,4.46;测试值:C,88.46;H,4.46。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为678.22,实测值为678.59。

[0147] 实施例22:化合物231的合成:



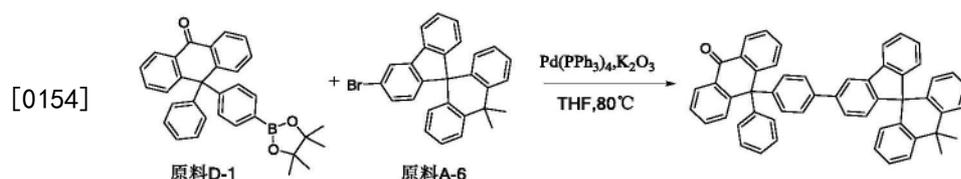
[0149] 化合物231的制备方法同实施例2,不同之处在于用原料A-6替换原料A-1,用中间体M-18替换中间体M-1。元素分析结构(分子式 $C_{53}H_{36}O_2$):理论值C,90.31;H,5.15;测试值:C,90.30;H,5.15。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为704.27,实测值为704.95。

[0150] 实施例23:化合物242的合成:



[0152] 化合物242的制备方法同实施例6,不同之处在于用原料C-1替换原料B-1,用原料A-4替换原料A-1。元素分析结构(分子式 $C_{41}H_{28}O_2$):理论值C,89.10;H,5.11;测试值:C,89.11;H,5.11。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为552.21,实测值为552.74。

[0153] 实施例24:化合物261的合成:



[0155] 化合物261的制备方法同实施例6,不同之处在于用原料D-1替换原料B-1,用原料A-6替换原料A-1。元素分析结构(分子式 $C_{54}H_{38}O$):理论值C,92.27;H,5.45;测试值:C,92.26;H,5.45。ESI-MS (m/z) (M^+):理论值为702.29,实测值为702.66。

[0156] 本有机化合物在发光器件中使用,具有高的Tg(玻璃转化温度)温度和三线态能级(T1),合适的HOMO、LUMO能级,可作为空穴阻挡/电子传输材料使用,也可作为发光层材料使用。对本发明化合物及现有材料分别进行热性能、T1能级以及HOMO能级测试,结果如表2所示。

[0157] 表2

化合物	T1 (ev)	Tg (°C)	Td (°C)	HOMO 能级 (ev)	功能层
化合物 3	2.94	145	405	-6.42	空穴阻挡/电子传输层
化合物 10	2.72	142	412	-6.23	发光层
化合物 19	2.77	140	412	-6.22	发光层
化合物 20	2.99	146	409	-6.42	空穴阻挡/电子传输层

[0158]

[0159]	化合物 28	2.76	148	400	-6.24	发光层
	化合物 39	2.97	140	415	-6.40	空穴阻挡/电子传输层
	化合物 50	2.71	145	418	-6.21	发光层
	化合物 61	2.78	142	417	-6.21	发光层
	化合物 69	2.76	149	400	-6.22	发光层
	化合物 73	2.73	143	425	-6.21	发光层
	化合物 83	2.97	146	427	-6.42	空穴阻挡/电子传输层
	化合物 96	2.79	141	425	-6.21	发光层
	化合物 115	2.79	147	420	-6.21	发光层
	化合物 128	2.90	152	427	-6.43	空穴阻挡/电子传输层
	化合物 144	2.81	146	432	-6.21	发光层
	化合物 155	2.96	151	430	-6.40	空穴阻挡/电子传输层
	化合物 163	2.78	148	421	-6.20	发光层
	化合物 177	2.74	141	434	-6.20	发光层
	化合物 196	2.81	151	428	-6.21	发光层
	化合物 218	2.96	144	426	-6.40	空穴阻挡/电子传输层
	化合物 231	2.80	151	428	-6.20	发光层
	化合物 242	2.95	146	410	-6.41	空穴阻挡/电子传输层
	化合物 261	2.81	155	435	-6.21	发光层
	CBP	2.52	-	373	-6.17	发光层
	TPBi	2.58	121	390	-6.44	空穴阻挡/电子传输层

[0160] 注：三线态能级T1是由日立的F4600荧光光谱仪测试，材料的测试条件为 2×10^{-5} 的甲苯溶液；玻璃化温度T_g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°C/min;热失重温度T_d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20mL/min;最高占据分子轨道HOMO能级是由电离能量测试系统(IPS3)测试,测试为大气环境。

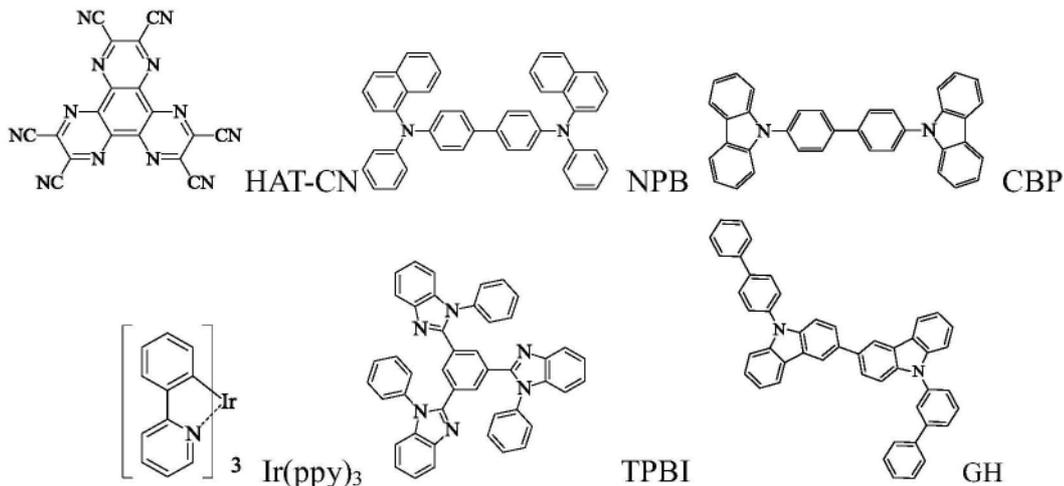
[0161] 由上表数据可知,对比目前应用的CBP和TPBi材料,本发明的有机化合物具有高的玻璃转化温度,可提高材料膜相态稳定性,进一步提高器件使用寿命;具有高的三线态能级,可以阻挡发光层能量损失,从而提升器件发光效率。同时本发明材料和应用材料具有相似的HOMO能级。因此,本发明含有酮的有机材料在应用于OLED器件的不同功能层后,可有效提高器件的发光效率及使用寿命。

[0162] 以下通过器件实施例1~23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。本发明所述器件实施例2~23、器件比较例1与器件实施例1相比所述器件的制作工艺完全相同,并且所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,所不同的是器件实施例2~15对器件中的发光层材料做了变换;器件实施例16~23对器件的空穴阻挡/电子传输层材料做了变换,各实施例所得器件的性能测试结果如表3所示。

[0163] 器件实施例1:

[0164] 如图1所示,一种电致发光器件,其制备步骤包括:a)清洗透明基板层1上的ITO阳极层2,分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗各15分钟,然后在等离子体清洗器中处理2分钟;b)在ITO阳极层2上,通过真空蒸镀方式蒸镀空穴注入层材料HAT-CN,厚度为10nm,这层作为空穴注入层3;c)在空穴注入层3上,通过真空蒸镀方式蒸镀空穴传输材料NPB,厚度为80nm,该层为空穴传输层/电子阻挡层4;d)在空穴传输/电子阻挡层4之上蒸镀发光层5,主体材料为本发明实施例制备的化合物10和化合物GH,掺杂材料为Ir(ppy)₃,化合物10、GH和Ir(ppy)₃三者质量比为50:50:10,厚度为30nm;e)在发光层5之上,通过真空蒸镀方式蒸镀电子传输材料TPBI,厚度为40nm,这层有机材料作为空穴阻挡/电子传输层6使用;f)在空穴阻挡/电子传输层6之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm,该层为电子注入层7;g)在电子注入层7之上,真空蒸镀阴极Al(100nm),该层为阴极反射电极层8;按照上述步骤完成电致发光器件的制作后,测量器件的驱动电压,电流效率,其结果见表3所示。相关材料的分子结构式如下所示:



[0165]

[0166] 器件实施例2:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物19、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0167] 器件实施例3:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物28、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0168] 器件实施例4:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物50、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0169] 器件实施例5:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物61、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0170] 器件实施例6:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物69、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0171] 器件实施例7:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物73、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0172] 器件实施例8:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物96、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0173] 器件实施例9:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物115、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0174] 器件实施例10:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物144、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0175] 器件实施例11:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物163、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0176] 器件实施例12:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物177、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0177] 器件实施例13:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物196、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0178] 器件实施例14:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物231、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:

35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0179] 器件实施例15:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:本发明实施例制备的化合物261、GH和Ir(ppy)₃按重量比50:50:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0180] 器件实施例16:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:CBP和Ir(ppy)₃按重量比90:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:本发明实施例制备的化合物3)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0181] 器件实施例17:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:CBP和Ir(ppy)₃按重量比90:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:本发明实施例制备的化合物20)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0182] 器件实施例18:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:CBP和Ir(ppy)₃按重量比90:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:本发明实施例制备的化合物39)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0183] 器件实施例19:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:CBP和Ir(ppy)₃按重量比90:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:本发明实施例制备的化合物83)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0184] 器件实施例20:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:CBP和Ir(ppy)₃按重量比90:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:本发明实施例制备的化合物128)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0185] 器件实施例21:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:CBP和Ir(ppy)₃按重量比90:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:本发明实施例制备的化合物155)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0186] 器件实施例22:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:CBP和Ir(ppy)₃按重量比90:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:本发明实施例制备的化合物218)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0187] 器件实施例23:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:CBP和Ir(ppy)₃按重量比90:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:本发明实施例制备的化合物242)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0188] 器件比较例1:ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HAT-CN)/空穴传输层4(厚度:80nm,材料:NPB)/发光层5(厚度:40nm,材料:CBP和Ir(ppy)₃按重

量比90:10混掺构成)/空穴阻挡/电子传输层6(厚度:35nm,材料:TPBI)/电子注入层7(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。所得电致发光器件的检测数据见表3所示。

[0189] 表3

编号	电流效率 (cd/A)	色彩	LT90寿命 (Hr)@5000nits	编号	电流效率 (cd/A)	色彩	LT90寿命 (Hr)@5000nits
器件实施例1	62.1	绿光	107.2	器件实施例13	60.3	绿光	117.2
器件实施例2	63.6	绿光	116.1	器件实施例14	64.0	绿光	105.6
器件实施例3	61.5	绿光	107.7	器件实施例15	62.5	绿光	106.6
器件实施例4	61.2	绿光	109.1	器件实施例16	48.8	绿光	88.2
器件实施例5	62.3	绿光	127.2	器件实施例17	47.0	绿光	76.1
器件实施例6	60.5	绿光	107.8	器件实施例18	47.9	绿光	87.2
器件实施例7	63.0	绿光	118.7	器件实施例19	48.4	绿光	96.5
器件实施例8	62.5	绿光	106.5	器件实施例20	46.2	绿光	85.0
器件实施例9	65.2	绿光	125.3	器件实施例21	49.8	绿光	75.7
器件实施例10	63.6	绿光	118.2	器件实施例22	49.5	绿光	75.4
器件实施例11	60.9	绿光	116.3	器件实施例23	49.2	绿光	85.1
器件实施例12	59.8	绿光	108.1	器件比较例1	28	绿光	10.5

[0191] 由表3的结果可以看出,本发明有机化合物可应用于OLED发光器件制作,并且与比较例相比,无论是效率还是寿命均比已知OLED材料获得较大改观,特别是器件的使用寿命获得较大的提升。

[0192] 进一步的本发明材料制备的OLED器件在低温下工作时效率也比较稳定,将器件实施例4、12、21和器件比较例1在-10~80℃区间进行效率测试,所得结果如表4和图2所示。

[0193] 表4

温度(℃)											
	-10	0	10	20	30	40	50	60	70	80	
电流效率 (cd/A)	器件实施例 4	58.2	59.8	60.7	61.2	62.1	62.9	64.7	63.8	62.7	63.1
器件实施例 12	57.1	57.8	58.7	59.8	60.5	61.5	62.7	62.4	61.6	62.2	
器件实施例 21	47.0	48.0	48.7	49.8	50.7	51.4	51.9	52.1	51.5	51.1	
器件比较例 1	23.5	25.1	27.1	28	28.5	28.9	28.9	27.1	25.3	22.4	

[0195] 从表4和图2的数据可知,器件实施例4、12、21为本发明材料和已知材料搭配的器件结构,和器件比较例1相比,不仅低温效率高,而且在温度升高过程中,效率平稳升高。

[0196] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和

原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

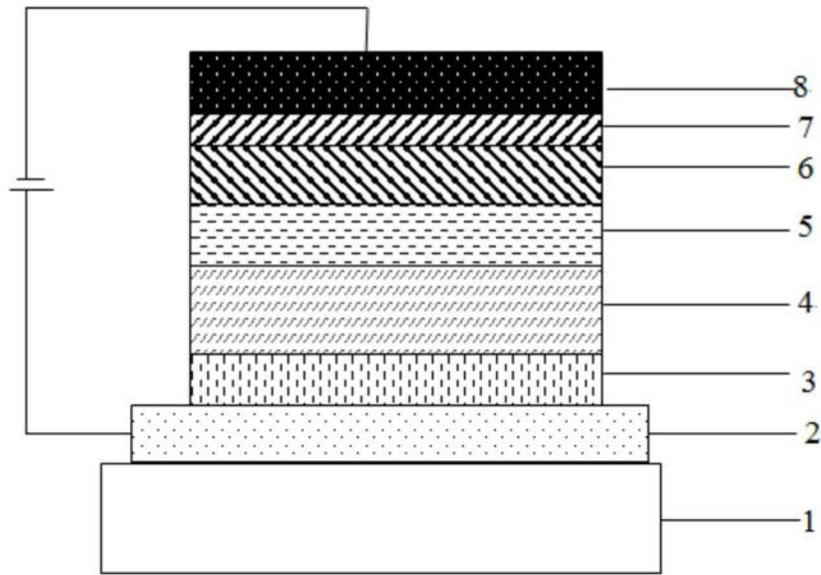


图1

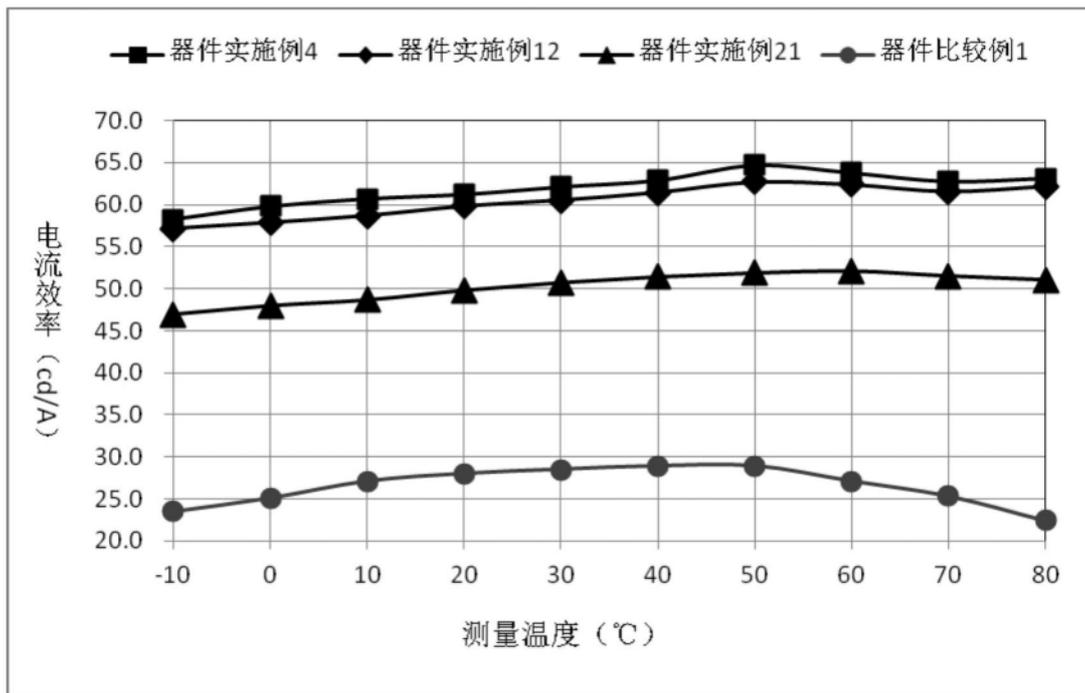


图2