



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108346756 B

(45)授权公告日 2020.03.20

(21)申请号 201710062699.8

C09K 11/06(2006.01)

(22)申请日 2017.01.24

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108346756 A

CN 105340101 A, 2016.02.17, 说明书第 0142-0252段及附图1.

(43)申请公布日 2018.07.31

CN 104761547 A, 2015.07.08, 全文.

(73)专利权人 中节能万润股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区五指山路11号

CN 103189368 A, 2013.07.03, 全文.

WO 2014203840 A1, 2014.12.24, 全文.

US 2013221340 A1, 2013.08.29, 全文.

审查员 杨芳

(72)发明人 缪康健 徐凯 张兆超 李崇

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 杨立

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

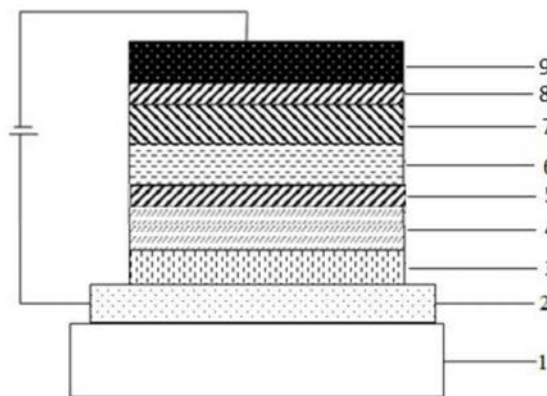
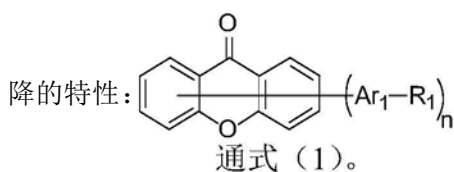
权利要求书12页 说明书27页 附图1页

(54)发明名称

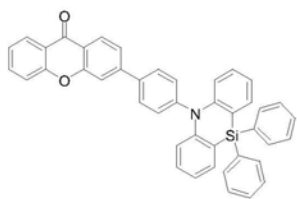
一种有机电致发光器件

(57)摘要

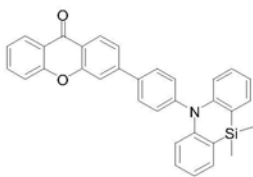
本发明涉及一种有机电致发光器件,属于光电材料领域。本发明制备的有机发光器件的结构包括:空穴传输区域、电子传输区域和发光层,所述的发光层包含由通式(1)表示的主体材料,该有机发光器件具有高效率、长寿命和低的效率滚



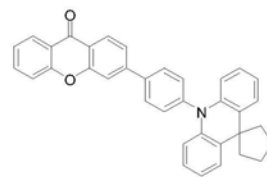
1. 一种有机电致发光器件,其特征在于,该器件包括空穴传输区域、电子传输区域和发光层,所述的发光层包含如下具体结构的主体材料:



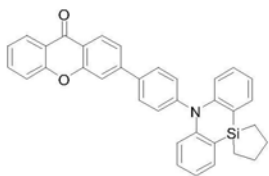
(6)



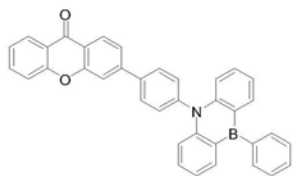
(7)



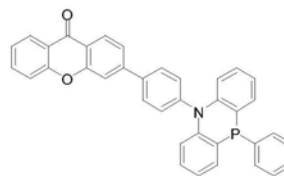
(8)



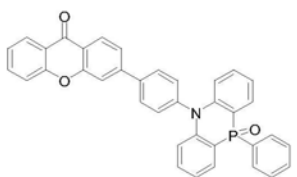
(9)



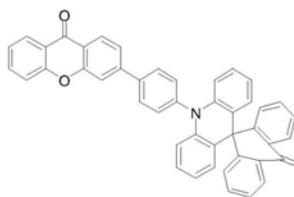
(10)



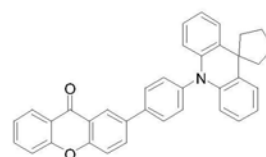
(11)



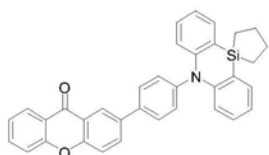
(12)



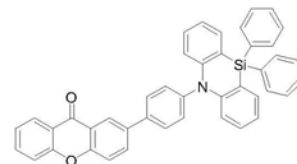
(18)



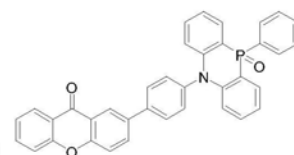
(19)



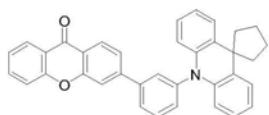
(20)



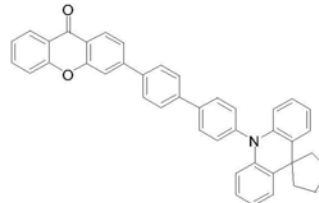
(21)



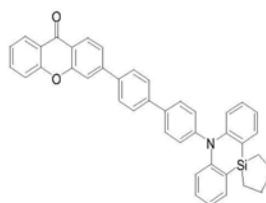
(22)



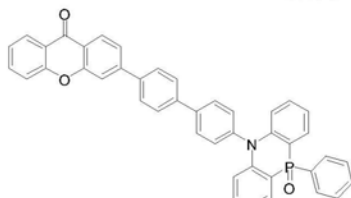
(27)



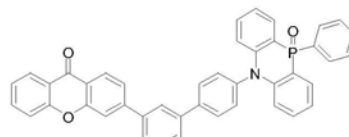
(32)



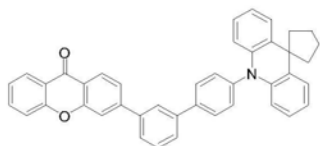
(33)



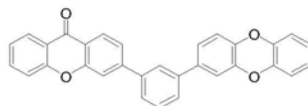
(35)



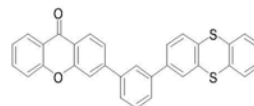
(40)



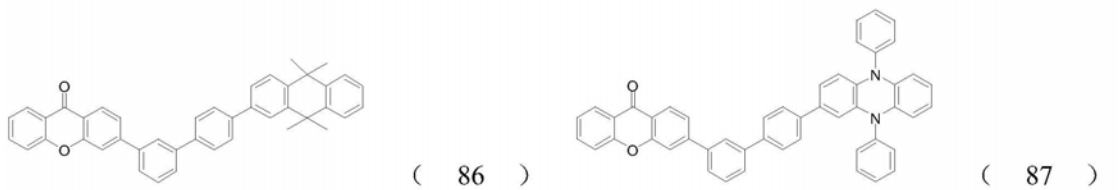
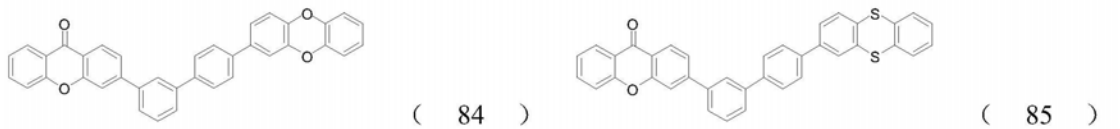
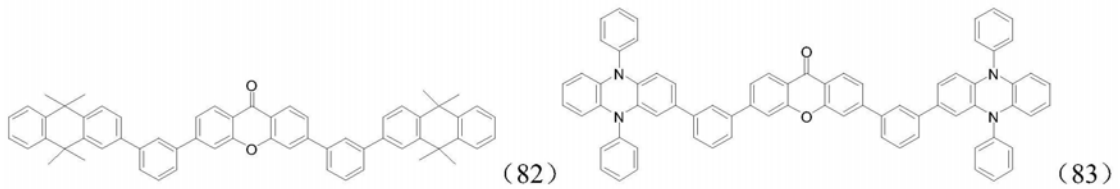
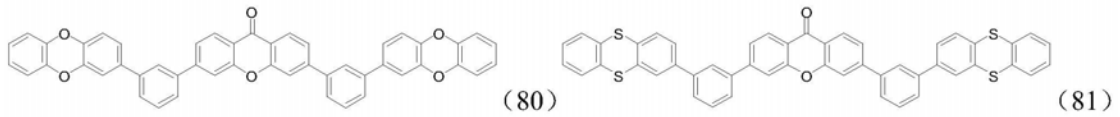
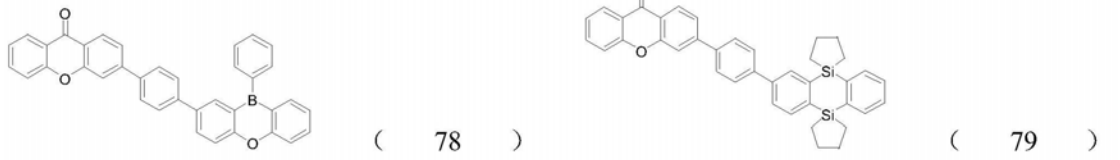
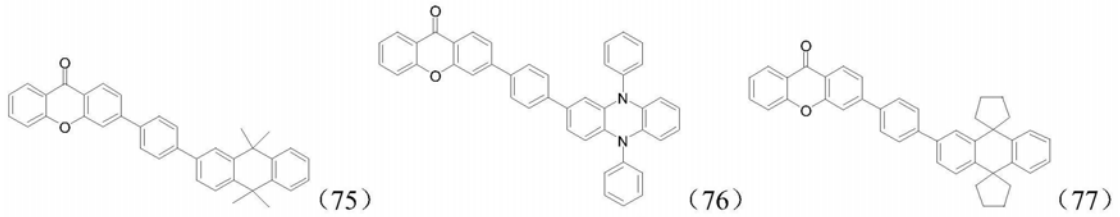
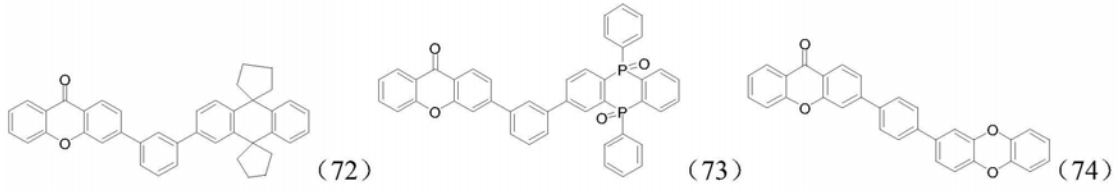
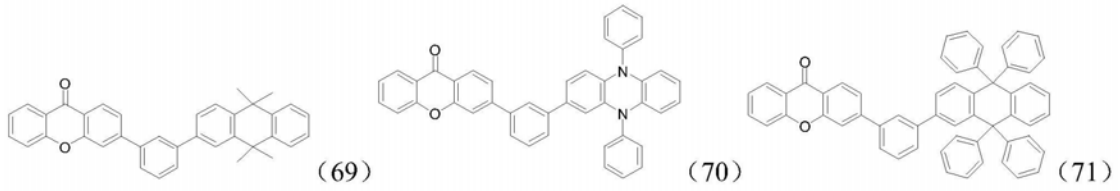
(42)

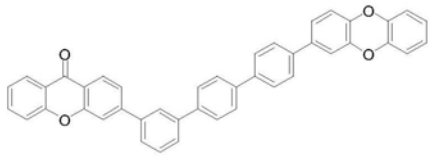


(67)

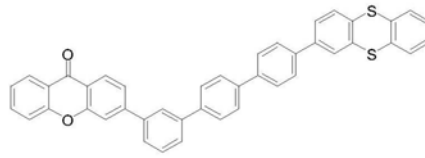


(68)

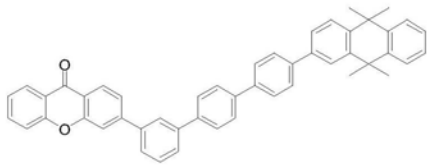




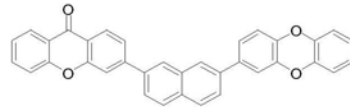
(88)



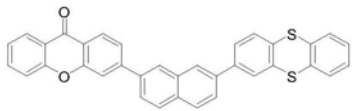
(89)



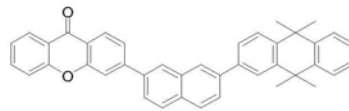
(90)



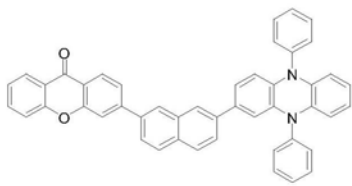
(91)



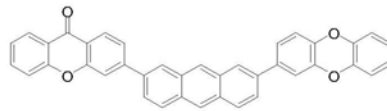
(92)



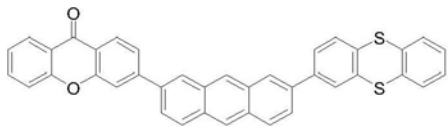
(93)



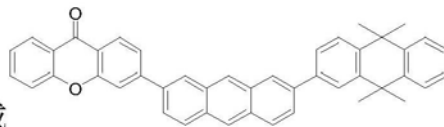
(94)



(95)



(96) 或



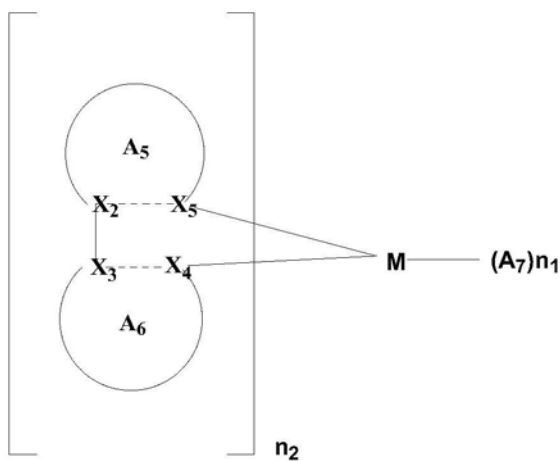
(97)

中的任意一

个。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的发光层还包括客体掺杂剂。

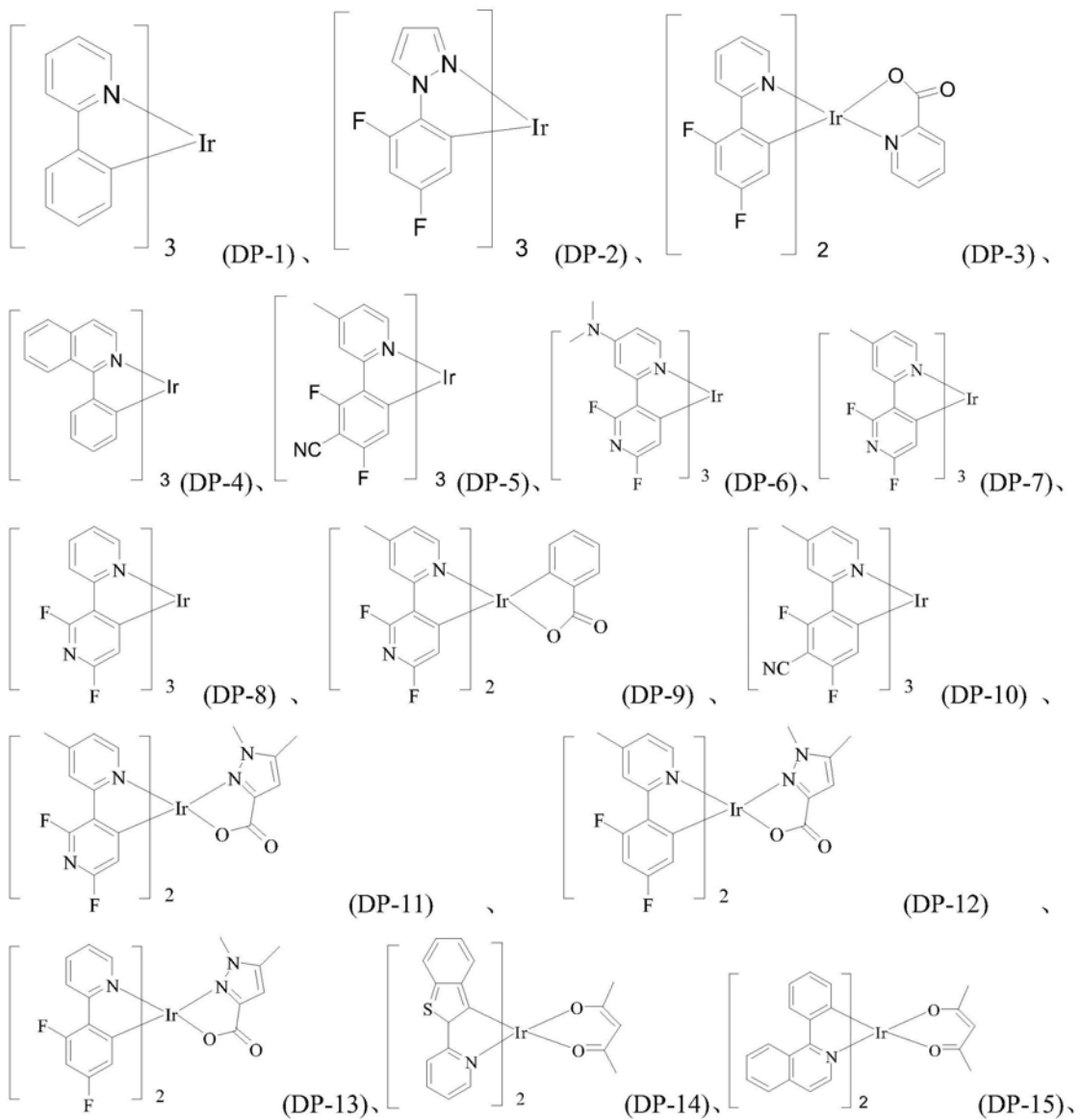
3. 根据权利要求2所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的客体掺杂剂由通式(4)表示:

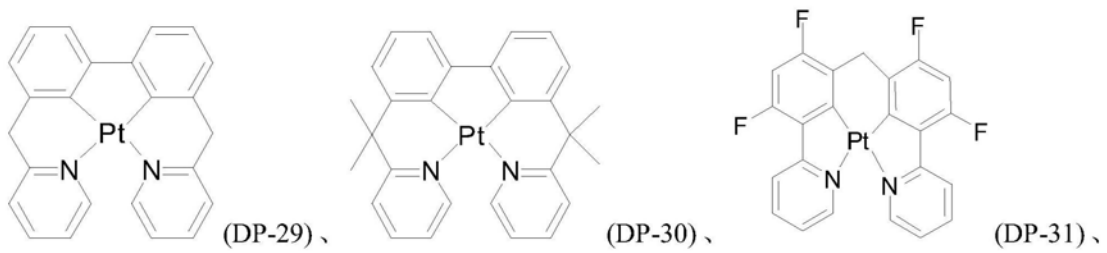
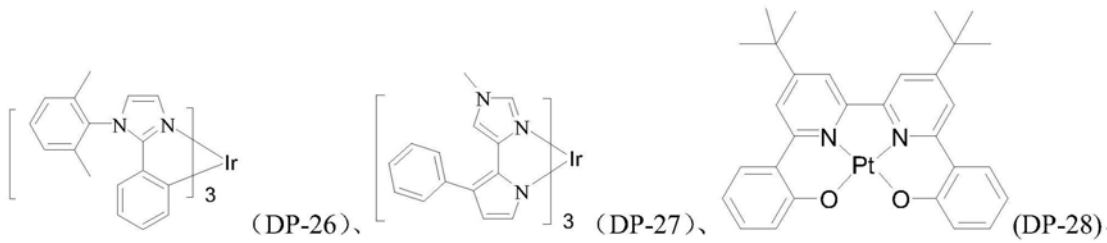
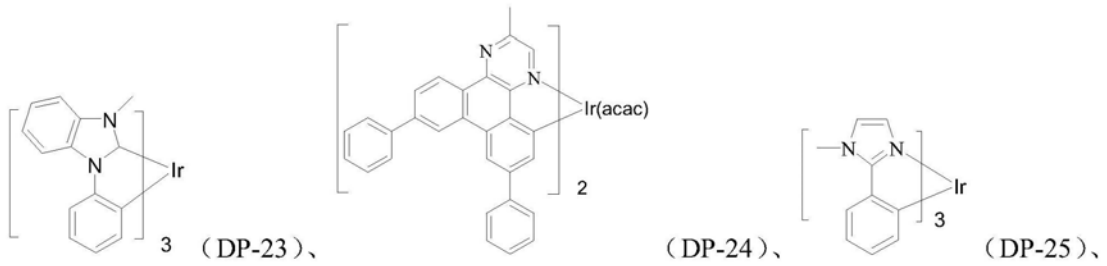
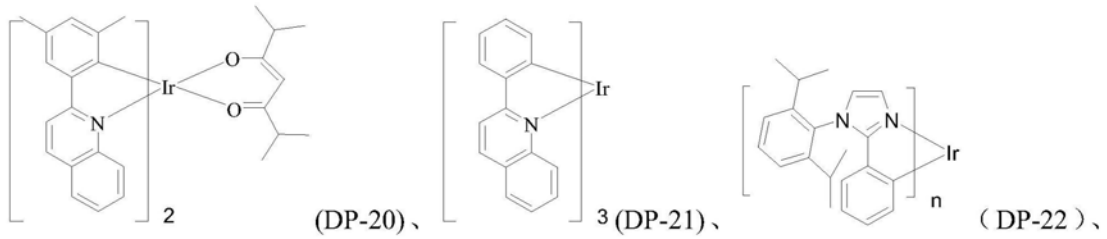
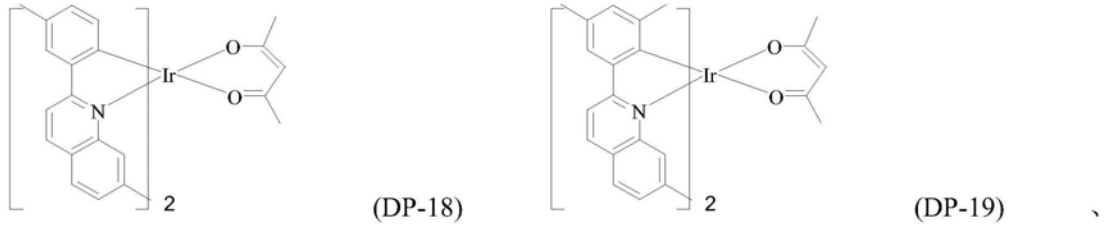
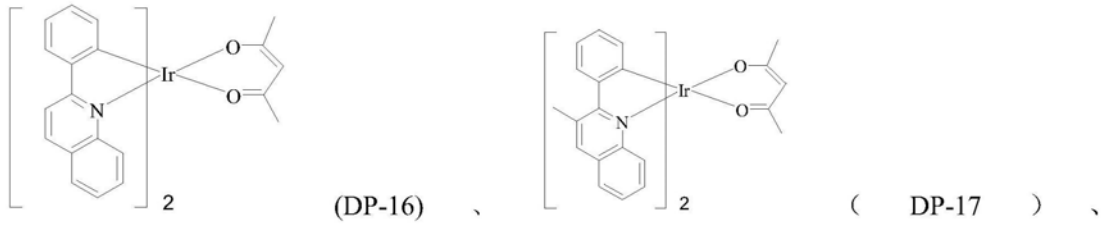


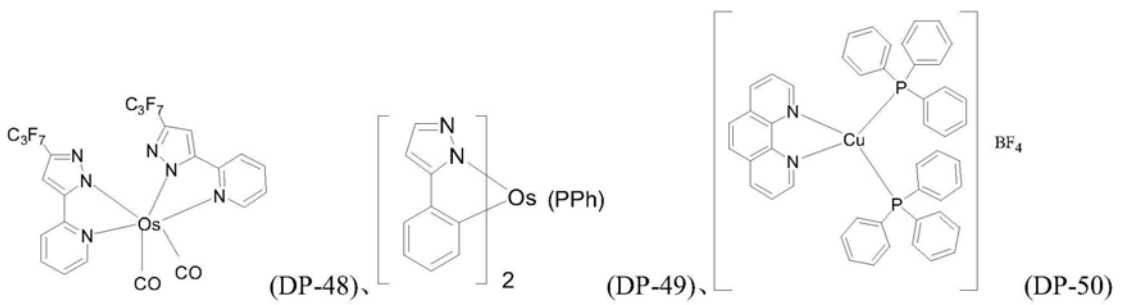
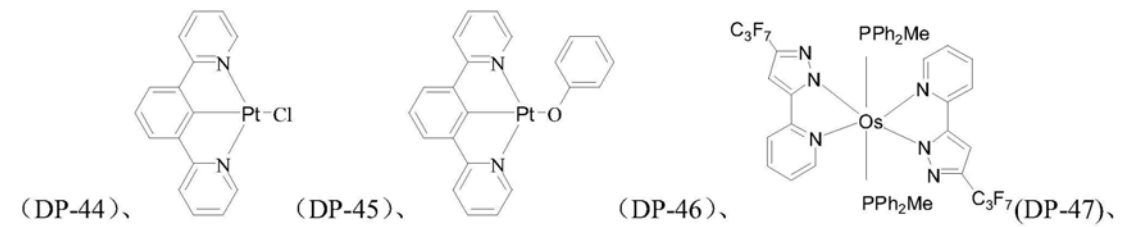
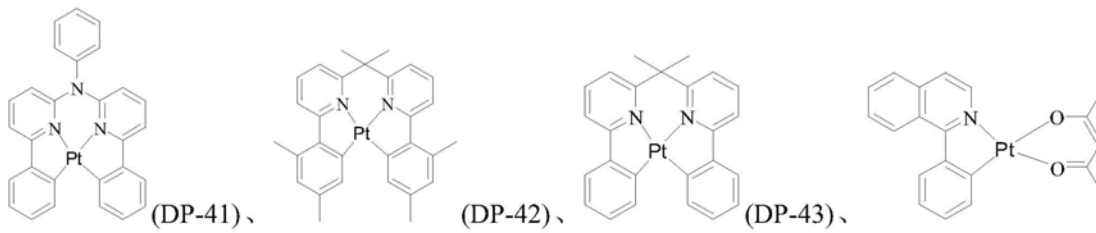
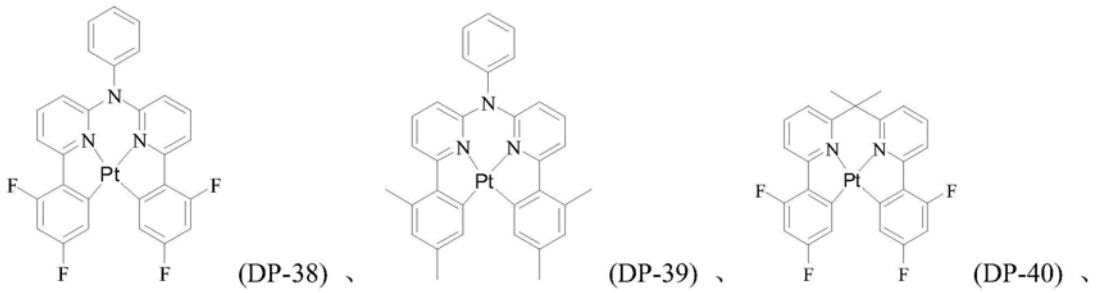
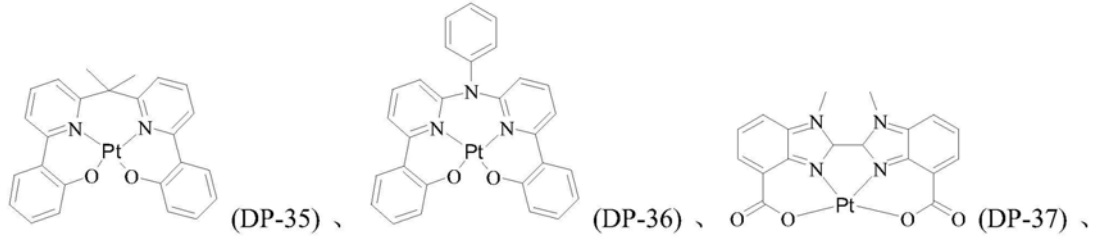
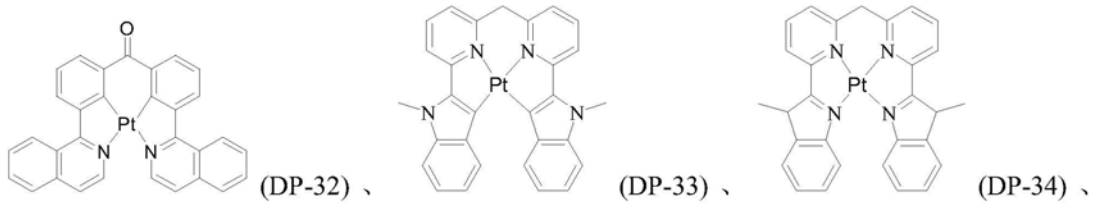
通式 (4)

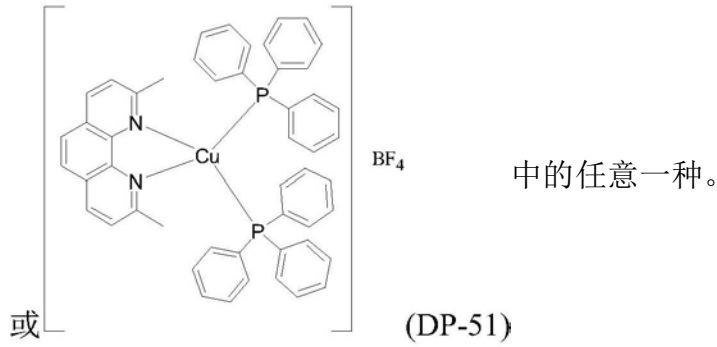
其中,M为金属铂(Pt)、铱(Ir)、锇(Os)或铜(Cu)中的一种;X₂、X₃、X₄和X₅分别独立的表示为氧、碳、或氮原子中的一种;A₅、A₆为芳香基团,A₇为有机配体;n₁=0、1、2或3;n₂=1、2或3。

4. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于,通式(4)表示的化合物的具体结构式为:



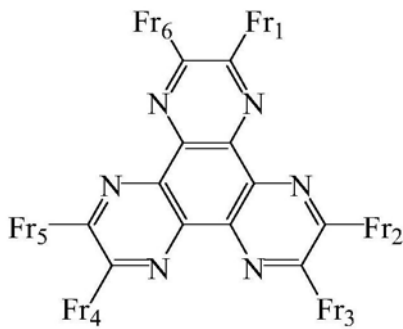






5. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的空穴传输区域包括空穴注入层、空穴传输层、缓冲层和电子阻挡层中的一种或多种。

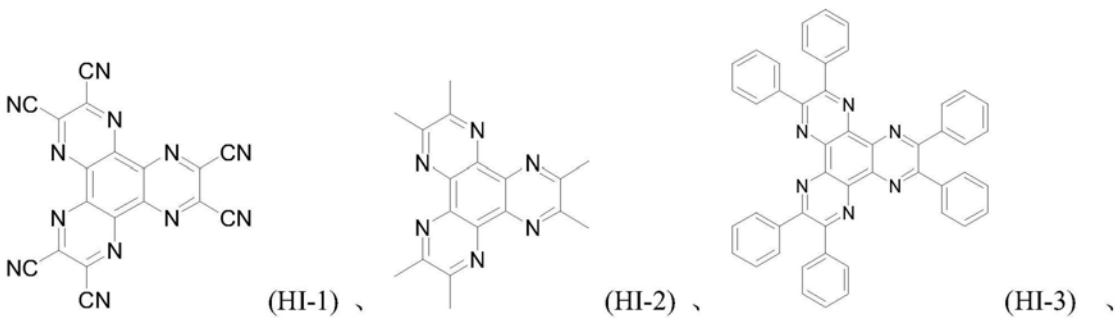
6. 根据权利要求5所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的空穴注入层材料为下列结构通式(6)中的一种:

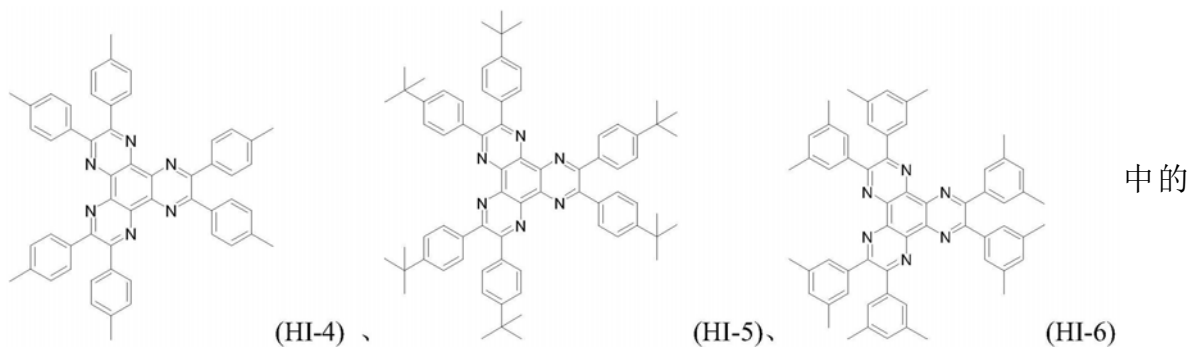


通式(6)

其中,通式(6)中,Fr₁-Fr₆分别独立的表示为氢原子、腈基、卤素、酰胺基、烷氧基、酯基、硝基、C₁-C₆₀直链或支链烷基取代的碳原子、取代或未被取代的C₆-C₆₀芳基、取代或未被取代的C₁-C₆₀杂芳基中的一种。

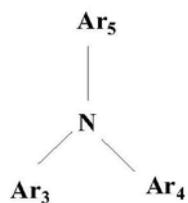
7. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述通式(6)表示的化合物的具体结构式为:





任意一种。

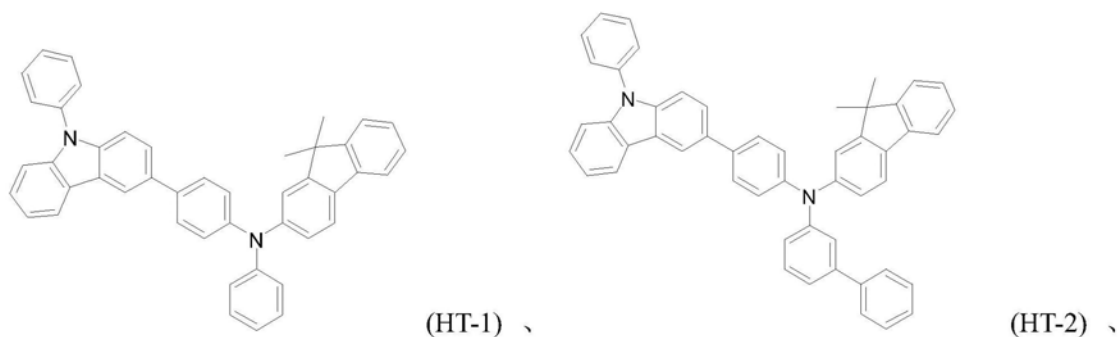
8. 根据权利要求5所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的空穴传输层材料为三芳基胺基团的化合物,结构式如通式(8)所示:

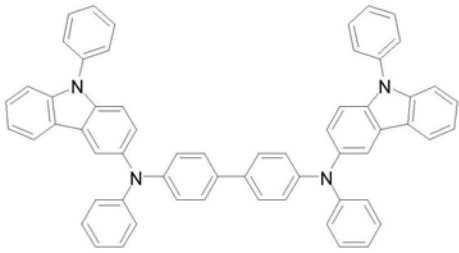


通式(8)

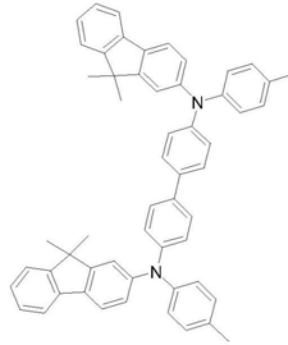
其中,通式(8)中Ar₃、Ar₄和Ar₅分别独立的表示为取代或未被取代的C₆-C₆₀芳基、取代或未被取代C₁-C₆₀的杂芳基中的任意一种。

9. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件,其特征在于,通式(8)表示的化合物的具体结构式为:

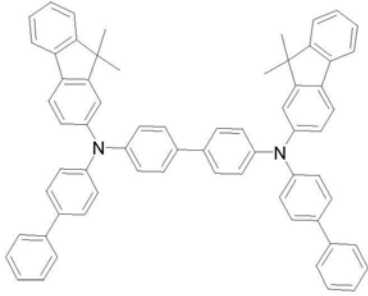




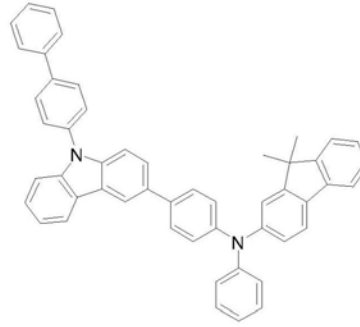
(HT-3) 、



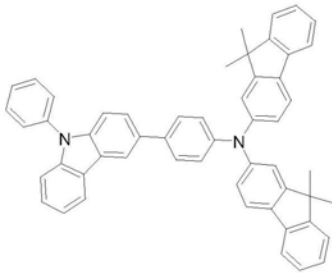
(HT-4) 、



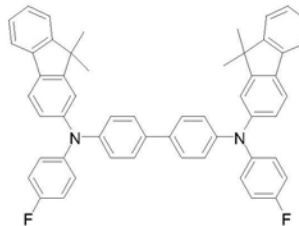
(HT-5) 、



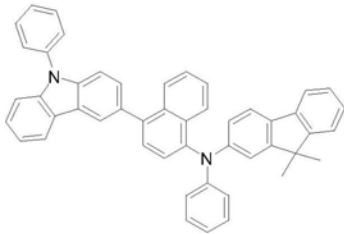
(HT-6) 、



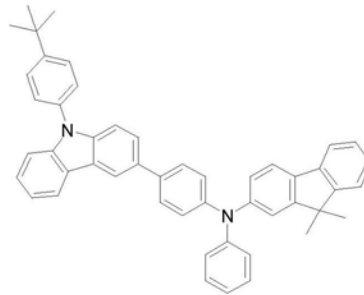
(HT-7) 、



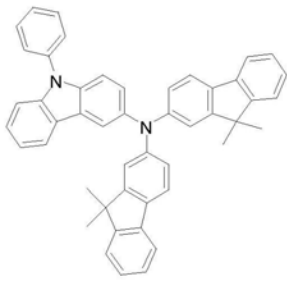
(HT-8) 、



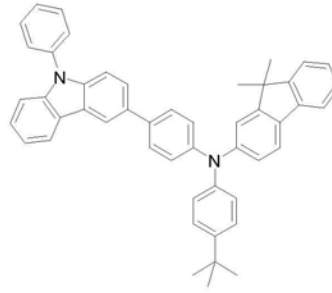
(HT-9) 、



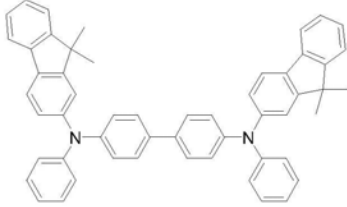
(HT-10) 、



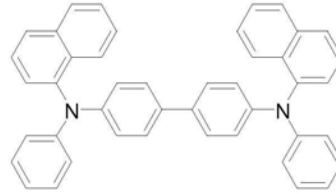
(HT-11) 、



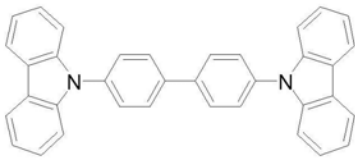
(HT-12) 、



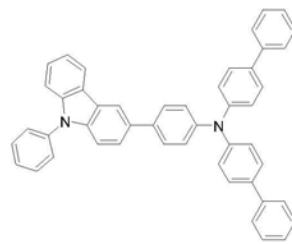
(HT-13) 、



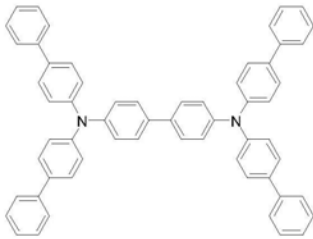
(HT-14) 、



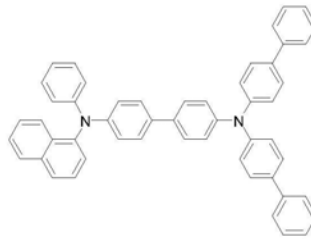
(HT-15) 、



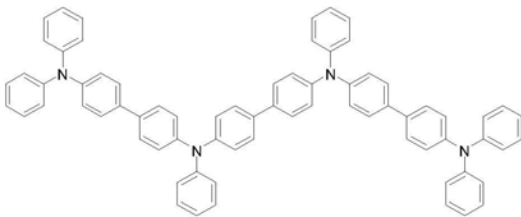
(HT-16) 、



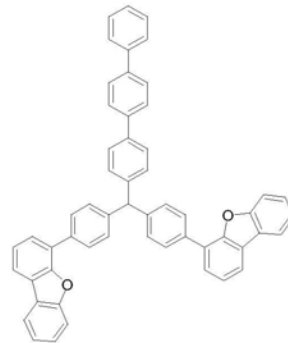
(HT-17) 、



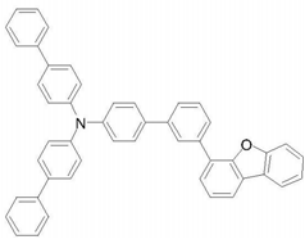
(HT-18) 、



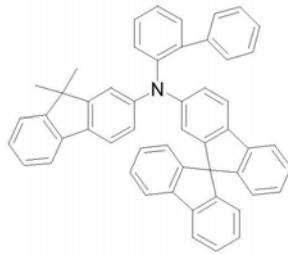
(HT-19)、



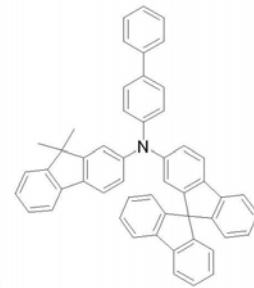
(HT-20)、

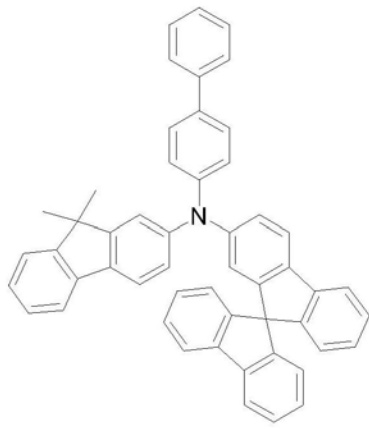


(HT-21)、

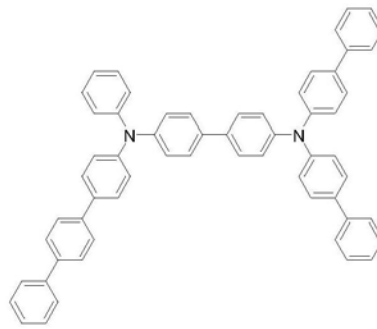


(HT-22)、





(HT-23)、



(HT-24)

中的任意一

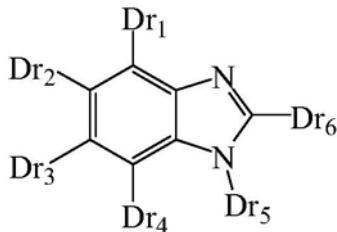
种。

10. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的电子传输区域包括电子注入层、电子传输层和空穴阻挡层中的一种或多种。

11. 根据权利要求10所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的电子注入层的材料为锂、锂盐或铯盐中的一种。

12. 根据权利要求11所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述锂盐为8-羟基喹啉锂、氟化锂、碳酸锂或叠氮化锂;所述铯盐为氟化铯、碳酸铯、氯化铯或叠氮化铯。

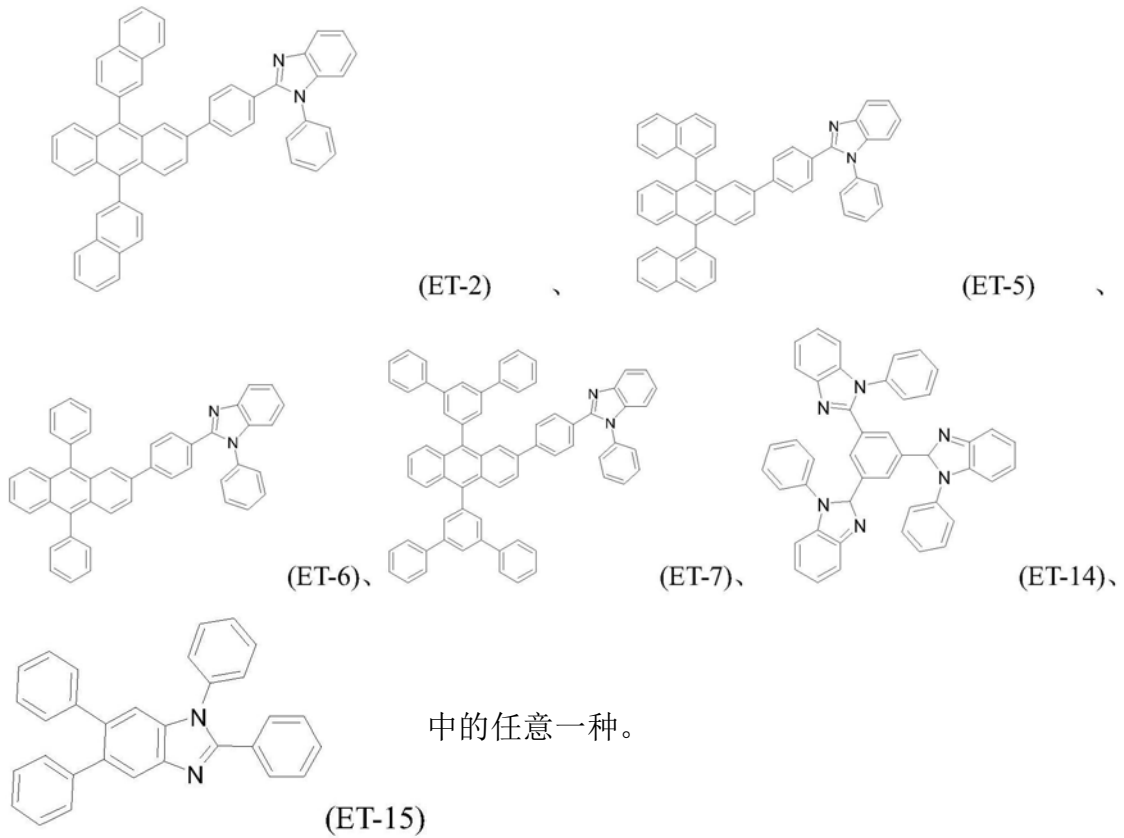
13. 根据权利要求10所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的电子传输层的材料为下列通式(10)所示化合物:



通式(10)

其中,通式(10)中Dr₁-Dr₁₀分别独立地表示为氢原子、取代或未被取代的C₆-C₆₀芳基、取代或未被取代的C₁-C₆₀杂芳基中的任意一种。

14. 根据权利要求13所述的有机电致发光器件,其特征在于,通式(10)表示的化合物的具体结构式为:



15. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述的有机发光器件自下而上依次包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层和电子注入层,所述发光层包括主体材料和客体掺杂剂。

一种有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,尤其是涉及一种有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLEDs)在大面积平板显示和照明方面的应用引起了工业界和学术界的广泛关注。然而,传统有机荧光材料只能利用电激发形成的25%单线态激子发光,器件的内量子效率较低(最高为25%)。外量子效率普遍低于5%,与磷光器件的效率还有很大差距。尽管磷光材料由于重原子中心强的自旋-轨道耦合增强了系间窜越,可以有效利用电激发形成的单线态激子和三线态激子发光,使器件的内量子效率达100%。但磷光材料存在价格昂贵,材料稳定性较差,器件效率滚落严重等问题限制了其在OLEDs的应用。热激活延迟荧光(TADF)材料是继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第三代有机发光材料。该类材料一般具有小的单线态-三线态能级差(ΔE_{ST}),三线态激子可以通过反系间窜越转变成单线态激子发光。这可以充分利用电激发下形成的单线态激子和三线态激子,器件的内量子效率可以达到100%。同时,材料结构可控,性质稳定,价格便宜无需贵金属,在OLEDs领域的应用前景广阔。

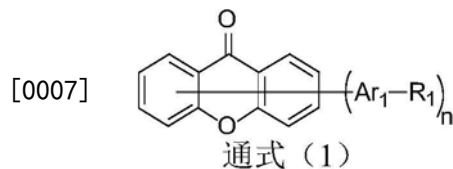
[0003] 虽然理论上TADF材料可以实现100%的激子利用率,但实际上存在如下问题:(1)设计分子的T1和S1态具有强的CT特征,非常小的S1-T1态能隙,虽然可以通过TADF过程实现高T₁→S₁态激子转化率,但同时导致低的S1态辐射跃迁速率,因此,难于兼具(或同时实现)高激子利用率和高荧光辐射效率;(2)即使已经采用掺杂器件减轻T激子浓度猝灭效应,大多数TADF材料的器件在高电流密度下效率滚降严重。

[0004] 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

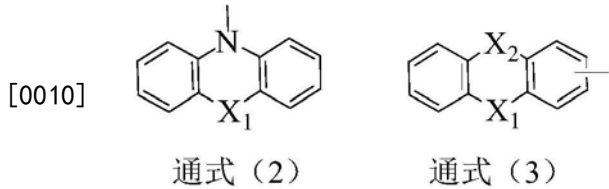
[0005] 针对目前现有技术存在的问题,本发明提供了一种有机电致发光器件,能够有效提高有机发光器件的效率和寿命,降低效率滚降。

[0006] 本发明的技术方案如下:一种有机电致发光器件,该器件包括空穴传输区域、电子传输区域和发光层,所述的发光层包含由通式(1)表示的主体材料:



[0008] 通式(1)中,n=1或者2;

[0009] Ar₁表示C1-C10的烷基取代或未取代的苯基、C1-C10的烷基取代或未取代的二联苯基、C1-C10的烷基取代或未取代的三联苯基、C1-C10的烷基取代或未取代的萘基、C1-C10的烷基取代或未取代的蒽基中的一种;

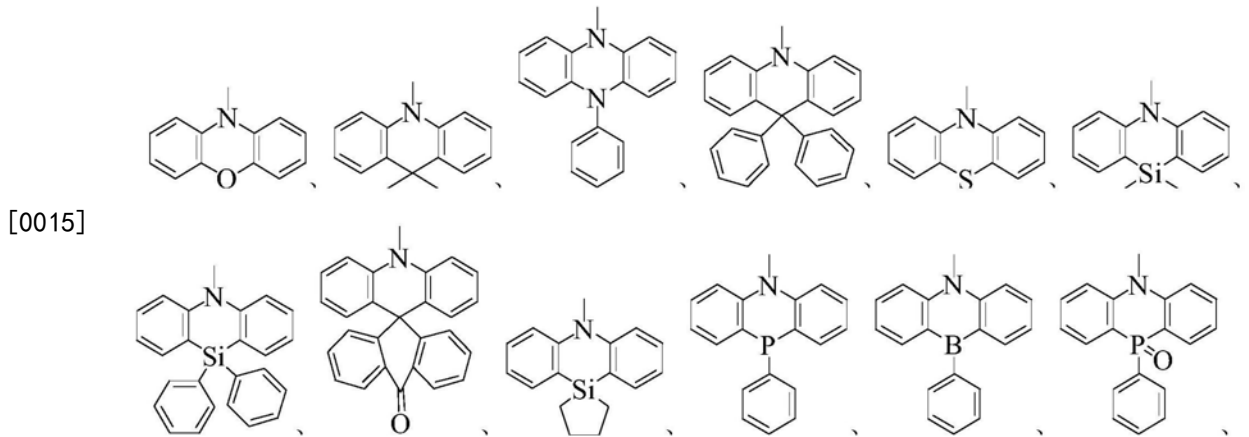


[0011] 在通式 (2) 和通式 (3) 中, X₁和X₂分别独立地表示氧原子、硫原子、C(R₂)(R₃)、Si(R₂)(R₃)、P(R₂)、B(R₂)、P(=O)(R₂) 或者N(R₂) ;

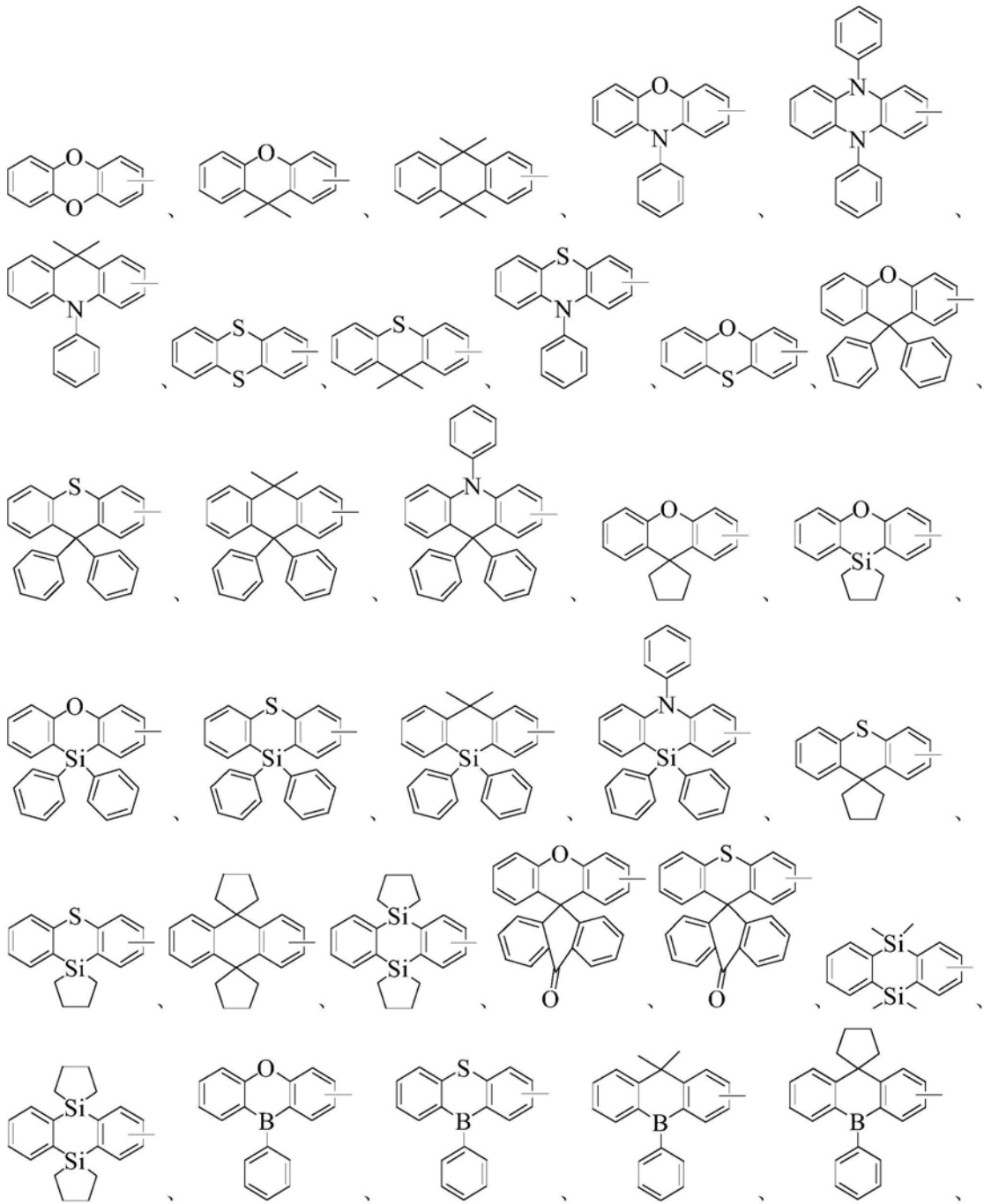
[0012] R₂和R₃分别独立地表示取代或者未被取代的C1-C60的烷基、取代或者未被取代的C2-C60的烯基、取代或者未被取代的C2-C60的炔基、取代或者未被取代的C1-C60的烷氧基、取代或者未被取代的C3-C10的环烷基、取代或者未被取代的C1-C10的杂环烷基、取代或者未被取代的C3-C60的环烯基、取代或者未被取代的C1-C60的杂环烯基、取代或者未被取代的C6-C60芳香基、取代或者未被取代的C1-C60的杂芳基中的一种。

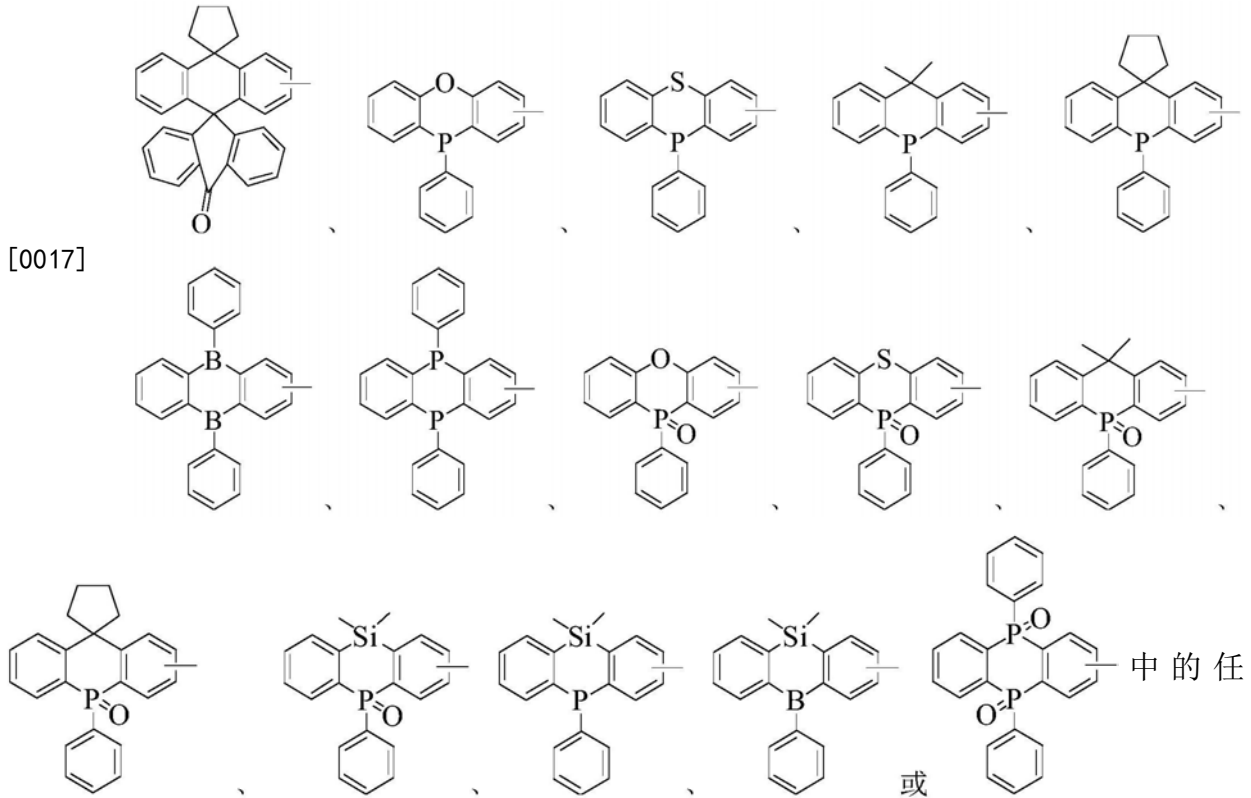
[0013] 在上述技术方案的基础上, 本发明还可以做如下改进。

[0014] 进一步, 所述通式 (1) 中的R₁表示为:



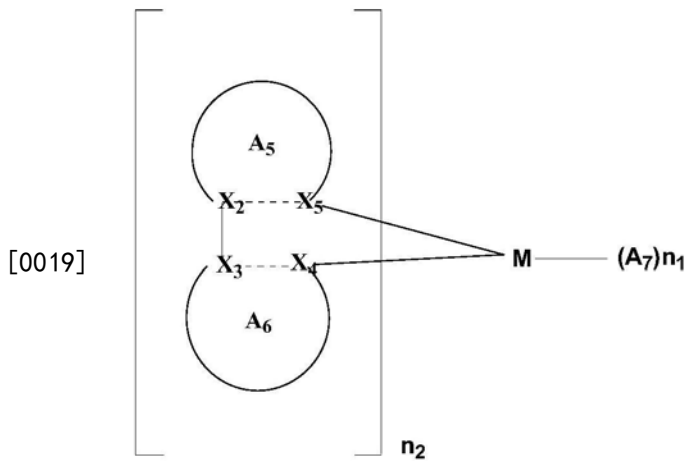
[0016]





意一个。

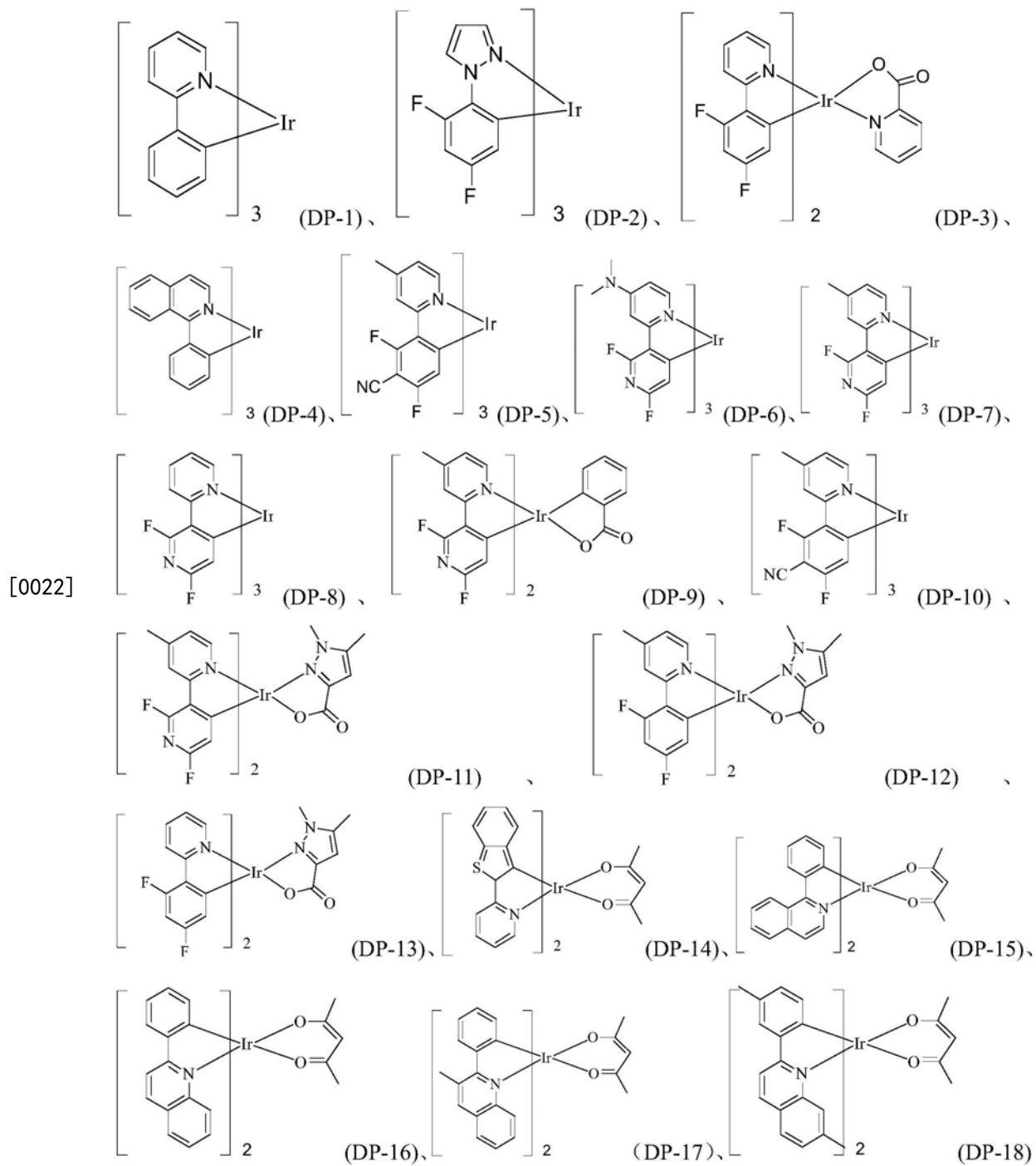
[0018] 进一步,所述的发光层还包括客体掺杂剂,其中,所述的客体掺杂剂由通式(4)表示:

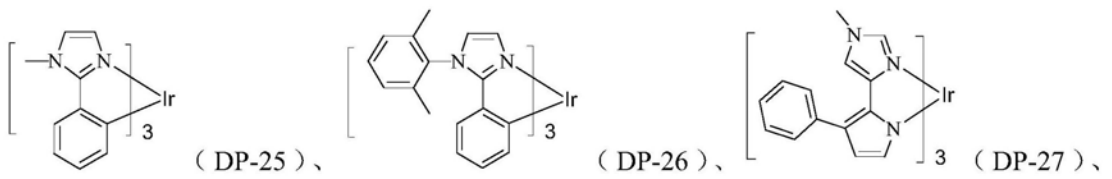
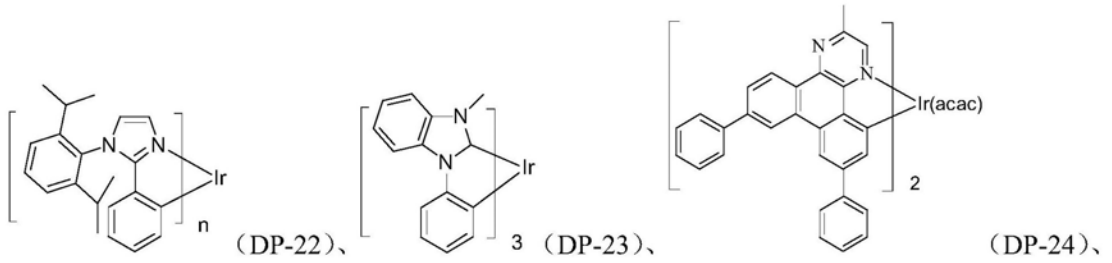
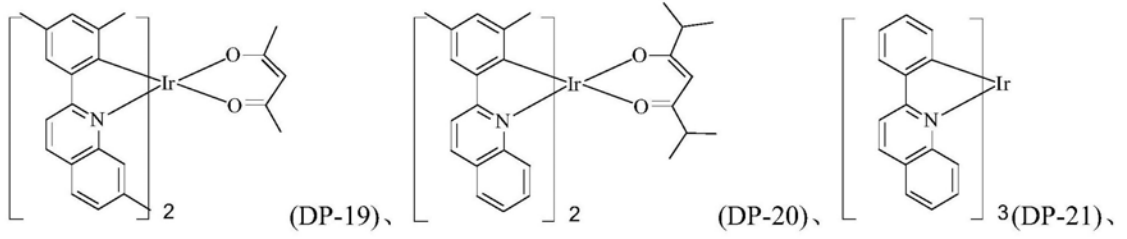


通式(4)

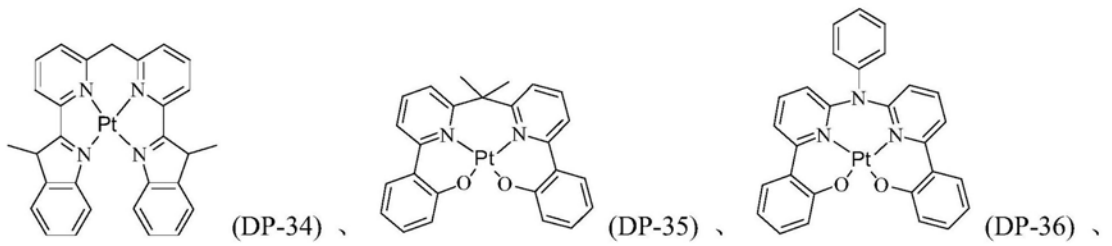
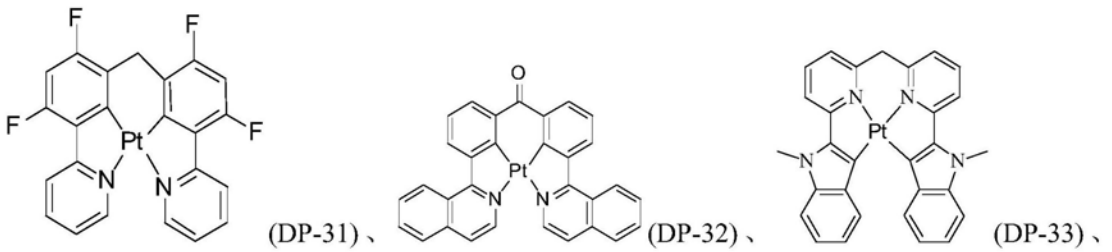
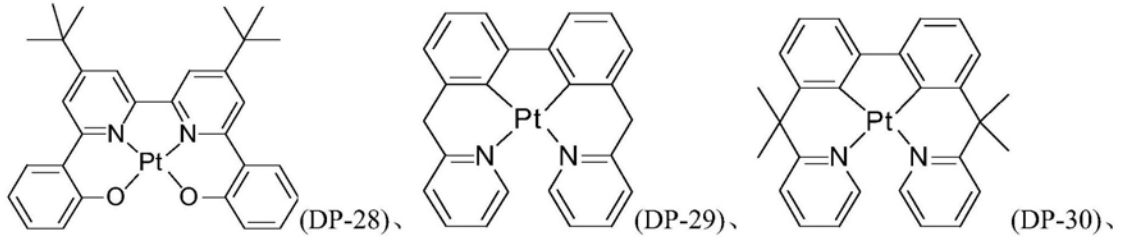
[0020] 其中,M为金属铂(Pt)、铱(Ir)、铱(Os)或铜(Cu)中的一种;X₂、X₃、X₄和X₅分别独立的表示为氧、碳、或氮原子中的一种;A₅、A₆为芳香基团,A₇为有机配体;n₁=0、1、2或3;n₂=1、2或3。

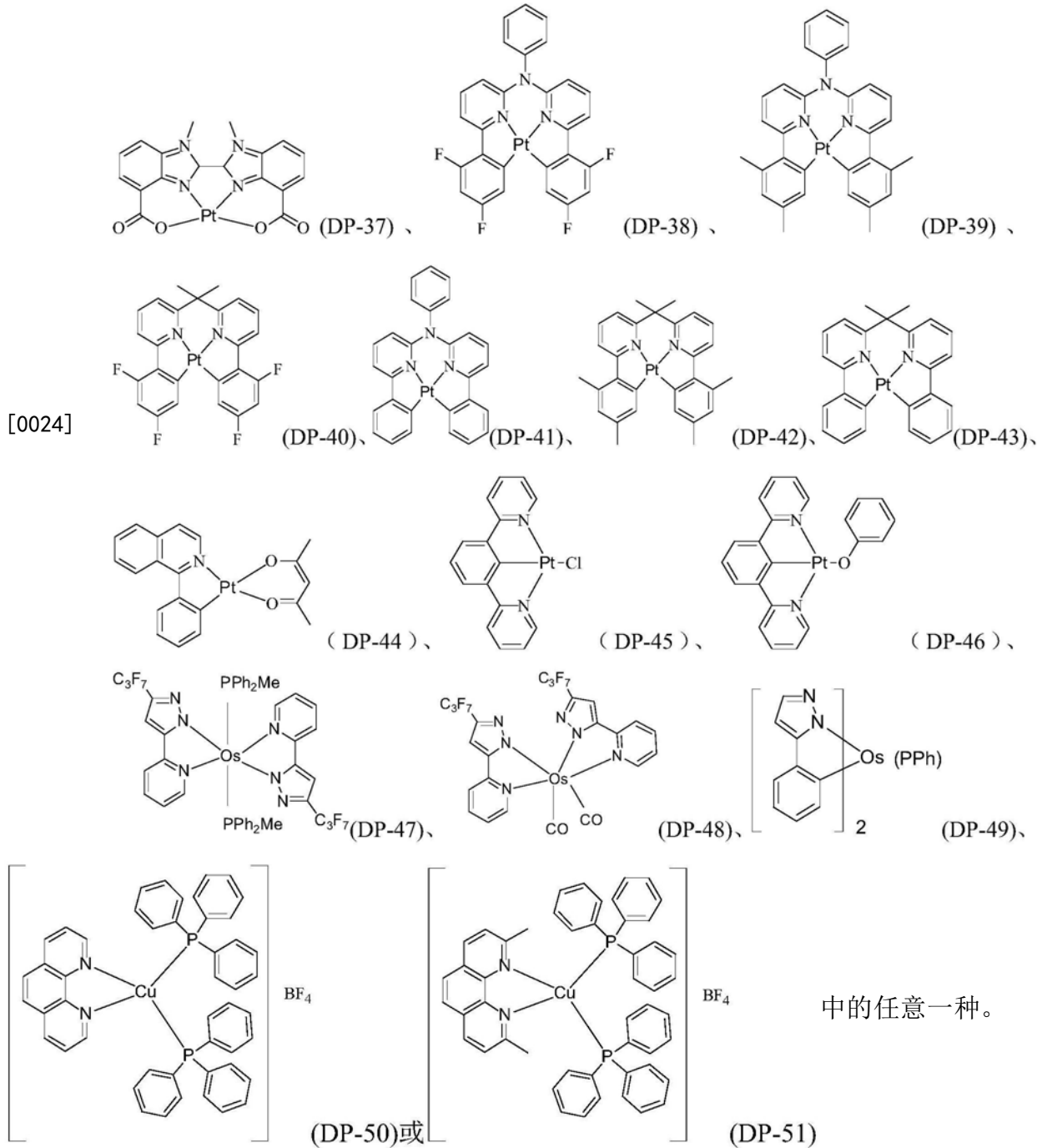
[0021] 进一步,通式(4)表示的化合物的具体结构式为:



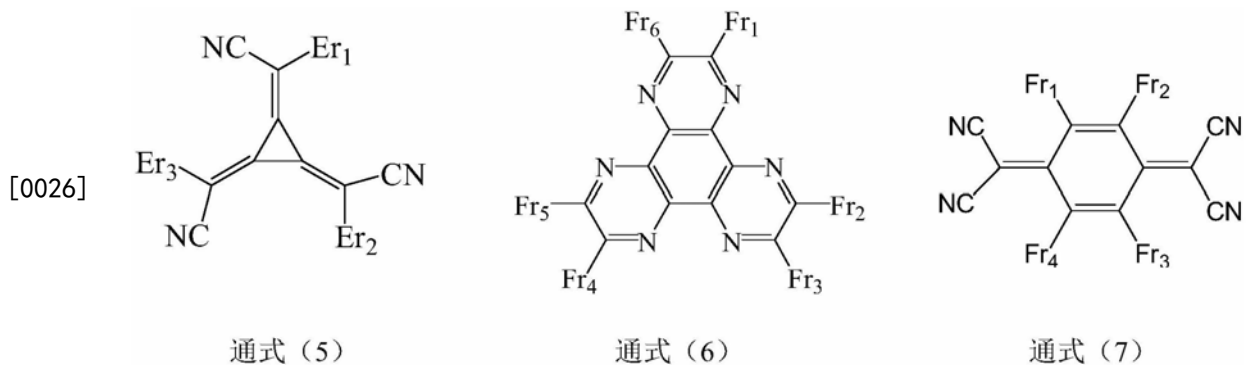


[0023]





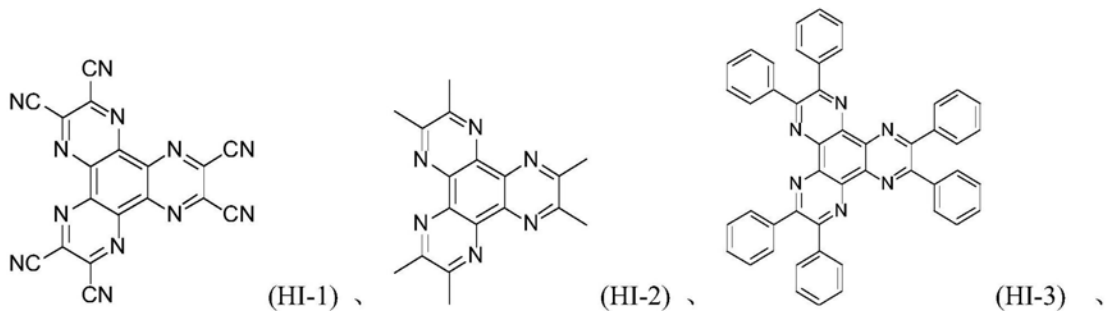
[0025] 进一步,所述的空穴传输区域包括空穴注入层、空穴传输层、缓冲层和电子阻挡层中的一种或多种,其中,所述的空穴注入层材料为下列结构通式(5)、(6)或(7)中的一种:



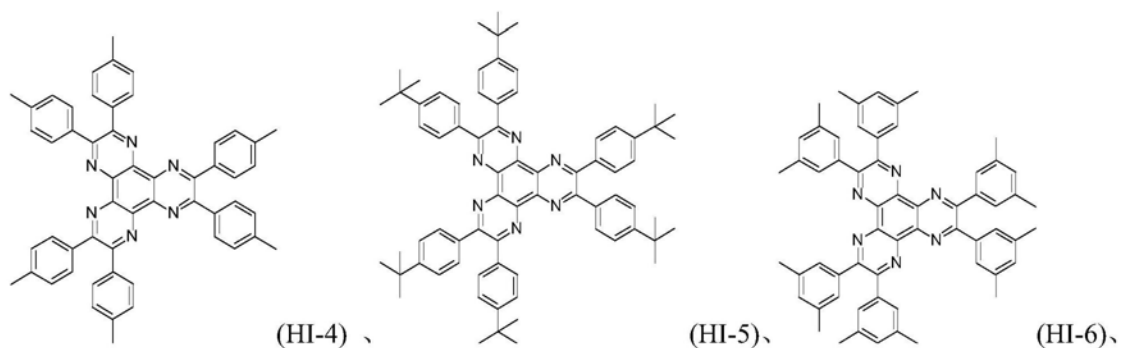
[0027] 其中,通式(5)中, Er_1 - Er_3 分别独立的表示为取代或未被取代的C6-C60芳基、取代或未被取代的C1-C60杂芳基中的一种; Er_1 - Er_3 可以相同或者不同;

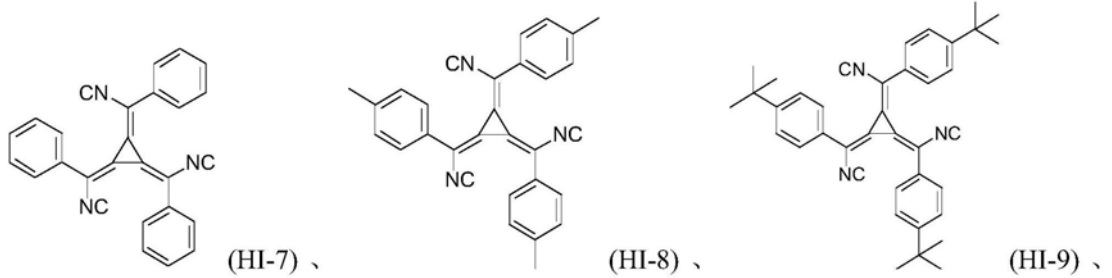
[0028] 其中,通式(6)、通式(7)中, Fr_1 - Fr_6 分别独立的表示为氢原子、腈基、卤素、酰胺基、烷氧基、酯基、硝基、C1-C60直链或支链烷基取代的碳原子、取代或未被取代的C6-C60芳基、取代或未被取代的C1-C60杂芳基中的一种。

[0029] 进一步,所述通式(5)、(6)和(7)表示的化合物的具体结构式为:

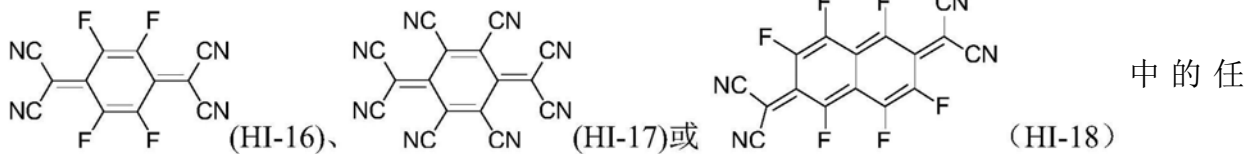
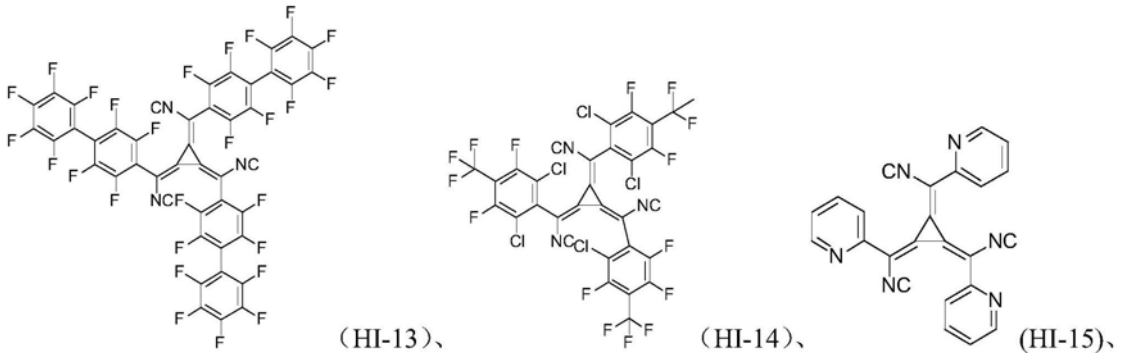
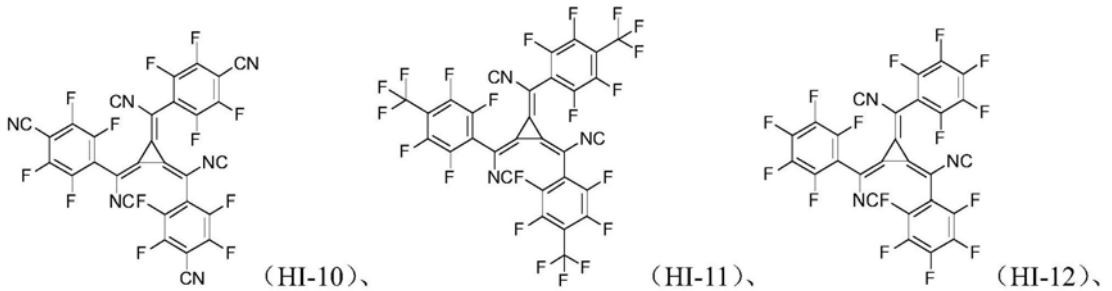


[0030]



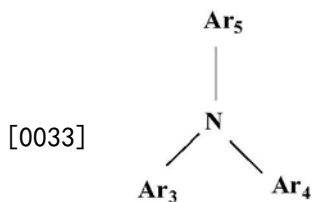


[0031]



意一种。

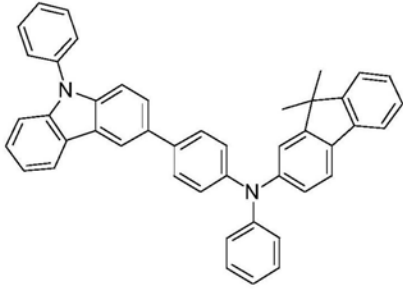
[0032] 进一步,所述的空穴传输层材料为三芳基胺基团的化合物,结构式如通式(8)所示:



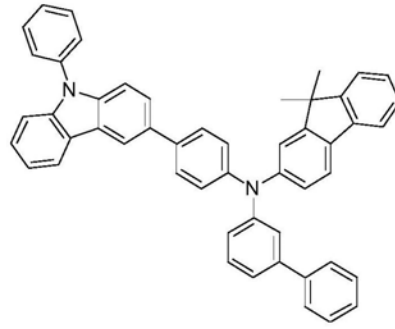
通式(8)

[0034] 其中,通式(8)中Ar₃、Ar₄和Ar₅分别独立的表示为取代或未被取代的C₆-C₆₀芳基、取代或未被取代C₁-C₆₀的杂芳基中的任意一种。

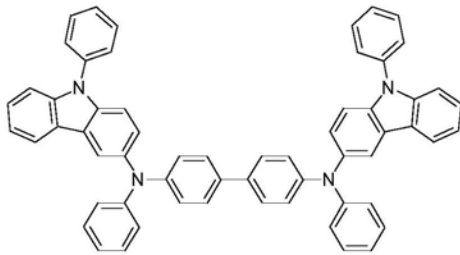
[0035] 进一步,通式(8)表示的化合物的具体结构式为:



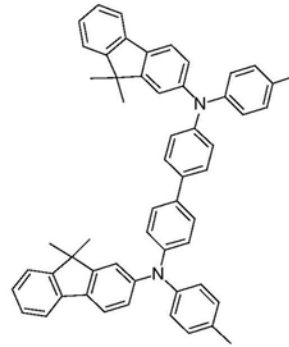
(HT-1) 、



(HT-2) 、

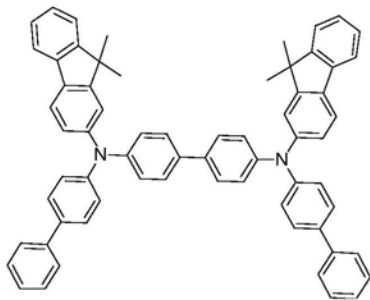


(HT-3) 、

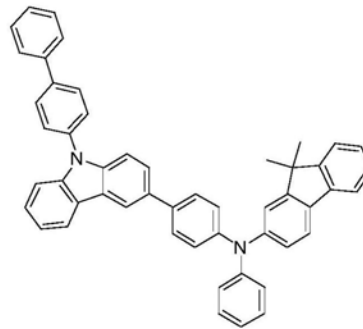


(HT-4) 、

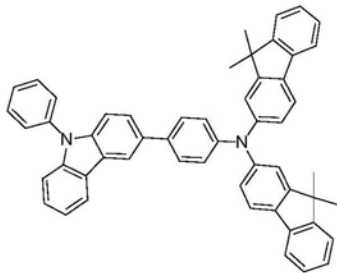
[0036]



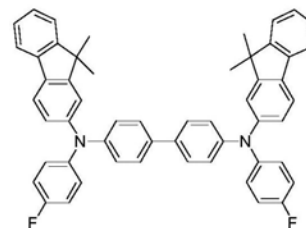
(HT-5) 、



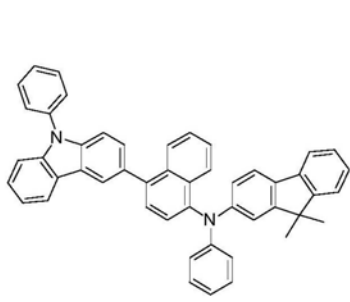
(HT-6) 、



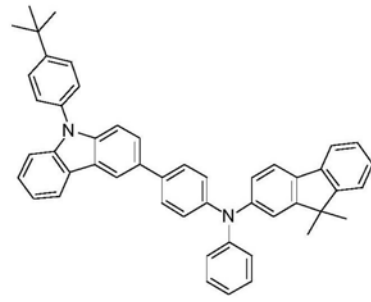
(HT-7) 、



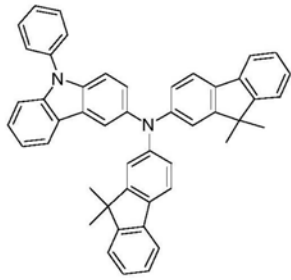
(HT-8) 、



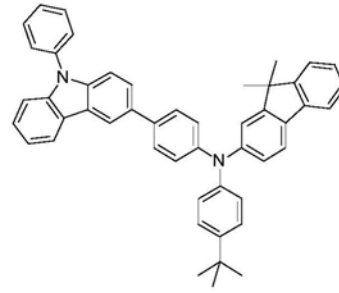
(HT-9) 、



(HT-10) 、

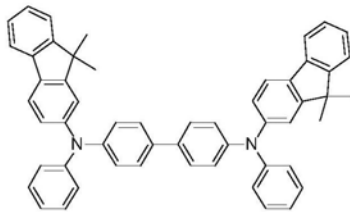


(HT-11) 、

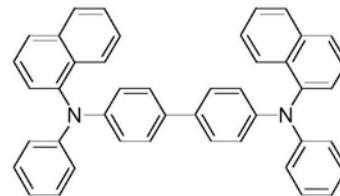


(HT-12) 、

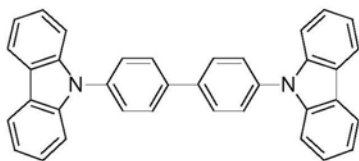
[0037]



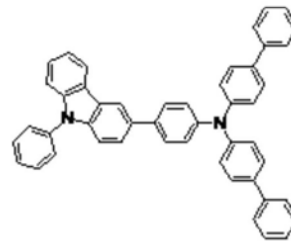
(HT-13) 、



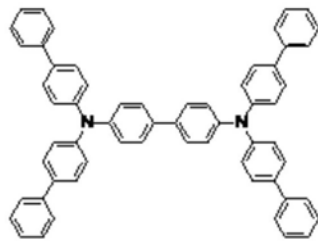
(HT-14) 、



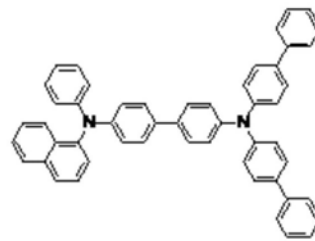
(HT-15) 、



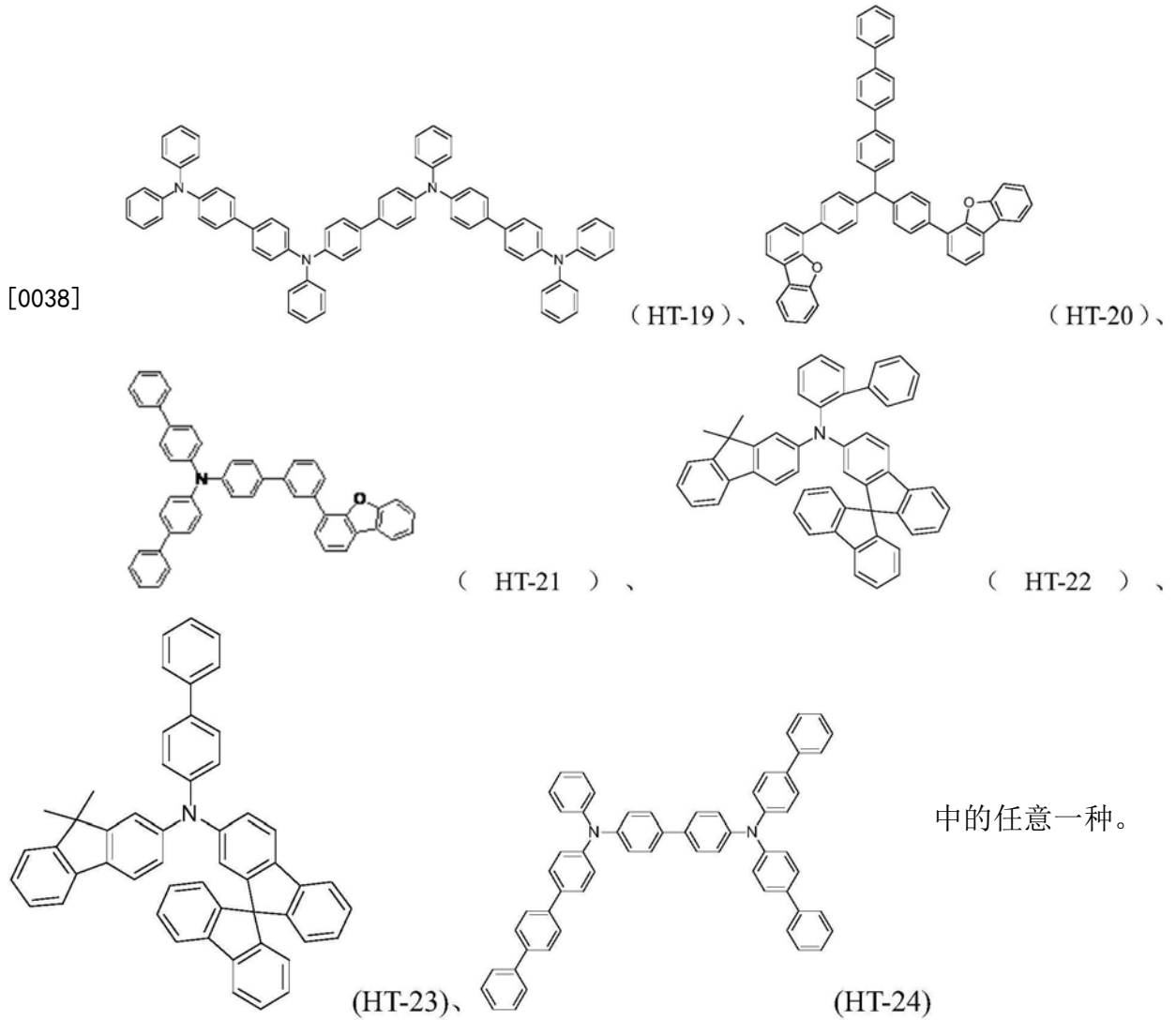
(HT-16) 、



(HT-17) 、



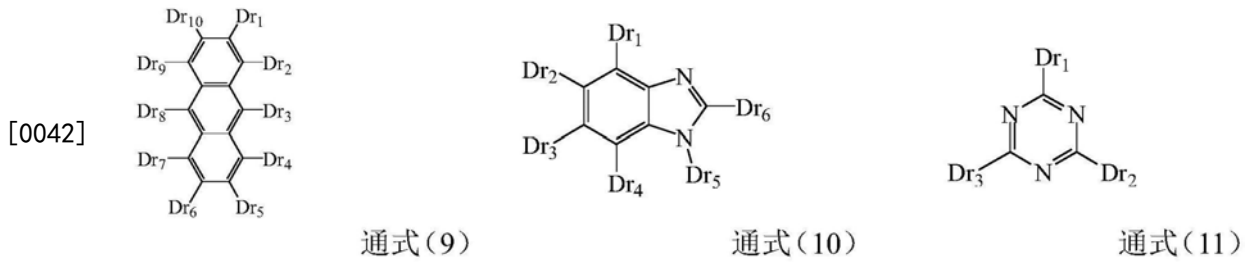
(HT-18) 、

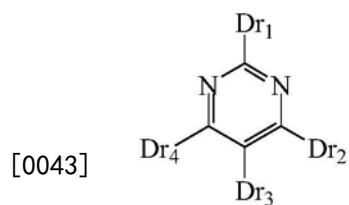


[0039] 进一步,所述的电子传输区域包括电子注入层、电子传输层和空穴阻挡层中的一种或多种。

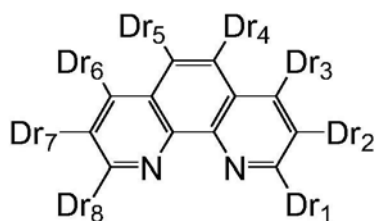
[0040] 进一步,所述的电子注入层的材料为锂、锂盐或铯盐中的一种,其中,所述锂盐为8-羟基喹啉锂、氟化锂、碳酸锂或叠氮化锂;所述铯盐为氟化铯、碳酸铯、氯化铯或叠氮化铯。

[0041] 进一步,所述的电子传输层的材料为下列通式(9)、(10)、(11)、(12)或(13)所示化合物中任意的一种:





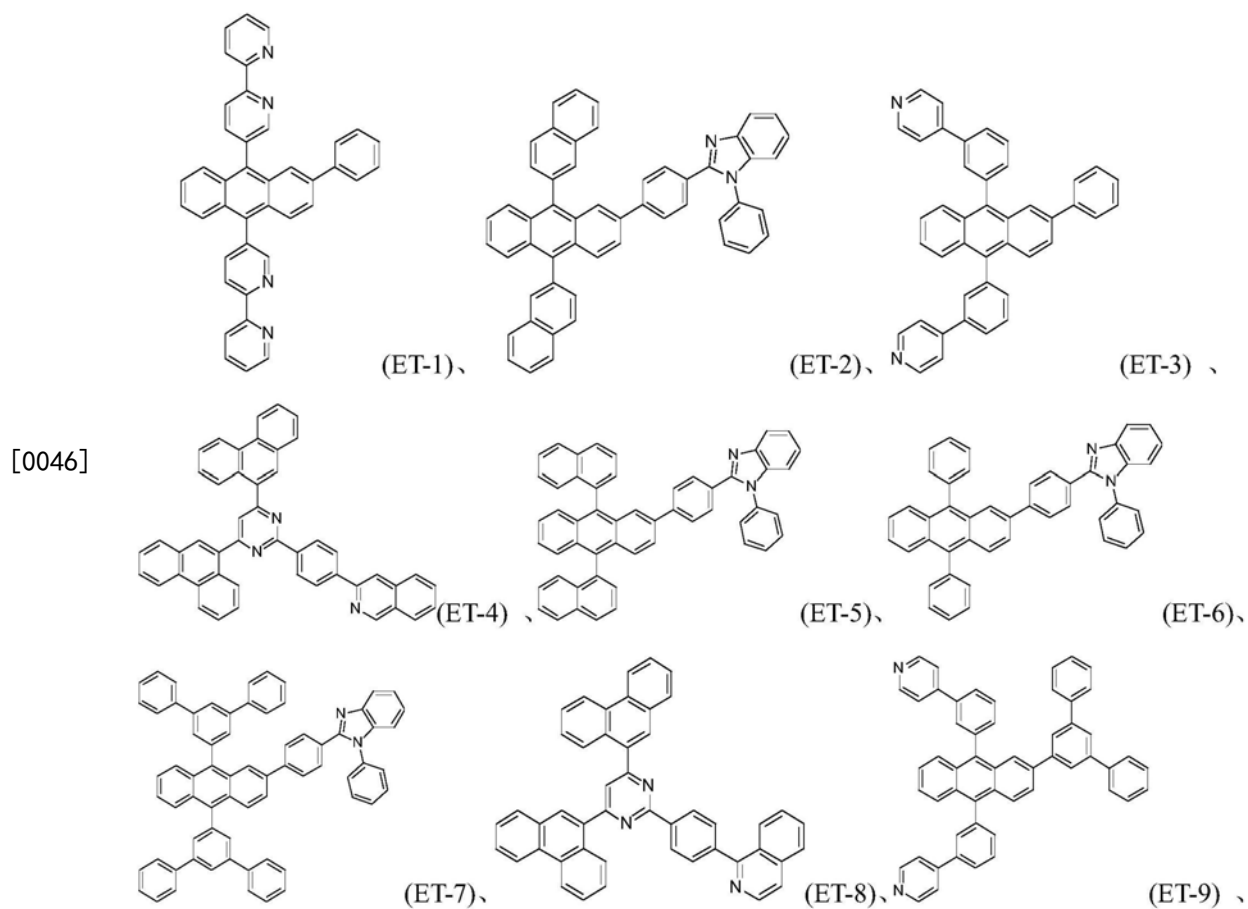
通式 (12)

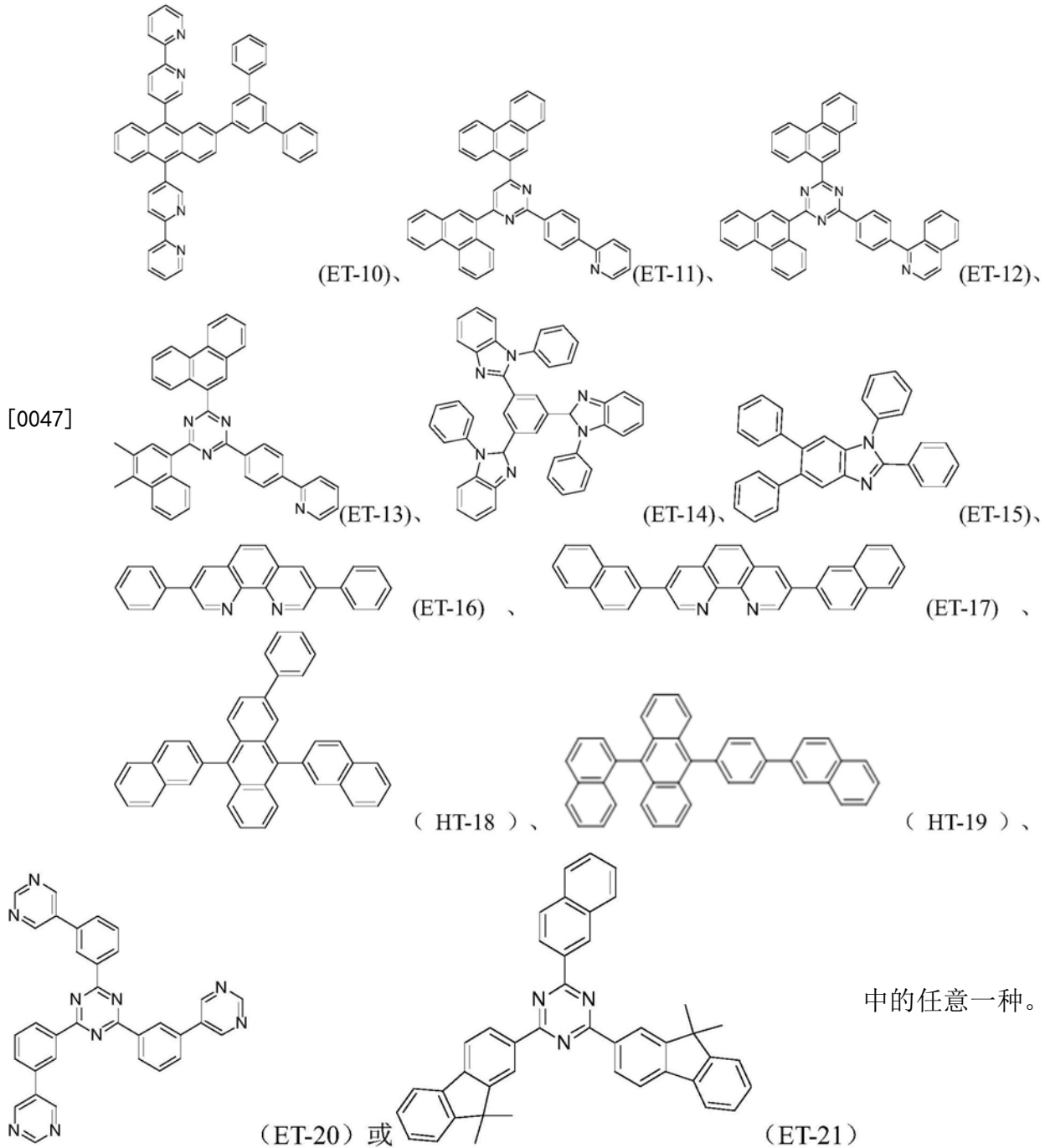


通式 (13)

[0044] 其中,通式(9)、(10)、(11)、(12)和(13)中 Dr_1 - Dr_{10} 分别独立地表示为氢原子、取代或未被取代的C6-C60芳基、取代或未被取代的C1-C60杂芳基中的任意一种。

[0045] 进一步,通式(9)、(10)、(11)、(12)和(13)表示的化合物的具体结构式为:





[0048] 进一步,所述的有机发光器件自下而上依次包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层和电子注入层,所述发光层包括主体材料和客体掺杂剂。

[0049] 本发明的有益效果为:

[0050] 本发明提供了一种有机电致发光器件,其发光层的主体材料为以氧杂蒽酮为核心的化合物,该类化合物具有小的S1态和T1态的能级差,从而在热刺激条件下实现反向系间窜越,实现能量的有效利用,提高器件的发光效率。以氧杂蒽酮为母核,破坏分子的结晶性,避免了分子间的聚集作用,分子中多为刚性基团,具有好的成膜性和荧光量子效率,以该类化合物为主体材料的有机电致发光器件具有高效率 and 长寿命的特性。本发明所述有机电致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

[0051] 图1是本发明一个实施例制备的有机电致发光器件的结构示意图。值得说明的是，图1的结构只是为了方便实施例的理解，并不代表本发明的全部结构。

[0052] 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为空穴阻挡/电子传输层，8为电子注入层，9为阴极反射电极层。

具体实施方式

[0053] 参照图1，透明基板层1可以是具有良好机械强度、热稳定性、透明度、表面平坦性、处理便利性和耐水性的玻璃基底或塑料基底。

[0054] 阳极层2可由具有高功函数的导体制得(具体来说4.0eV以上)，以帮助空穴注入。阳极可以是金属、金属氧化物及/或导电聚合物，例如：金属镍、铂、钒、铬、铜、锌、金或合金、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、聚(3-甲基噻吩)、聚(3,4-(伸乙基-1,2-二氧基)噻吩)、聚吡咯以及聚苯胺，但不限于此。

[0055] 阴极反射电极层9可由具有低功函数的导体制得(具体来说3.8eV以下)，以帮助电子注入。阴极可以是金属、金属氧化物及/或导电聚合物，例如：镁、钙、钠、钾、钛、铟、铝、银及其类似物；多层结构，如：LiF/Al、LiF/Ca、LiO₂/Al、BaF₂/Ca，但不限于此。

[0056] 空穴传输区域可以包括空穴注入层3(HIL)、空穴传输层4(HTL)、缓冲层(附图中未标出，但是本申请提供的有机发光器件可以包括这一层)和电子阻挡层5(EBL)中的一种或多种；空穴传输区域可以具有由单一材料形成的单层结构、由多种不同材料形成的单层结构或者具有由多种不同材料形成的多层结构。例如，空穴传输区域可以是由不同材料形成的单层结构，或者可以具有空穴注入层/空穴传输层的结构、空穴注入层/空穴传输层/缓冲层的结构、空穴注入层/缓冲层的结构、空穴传输层/缓冲层的结构、空穴注入层/空穴传输层/电子阻挡层的结构或者空穴传输层/电子阻挡层的结构，但是空穴传输区域不限于此。

[0057] 电子传输区域可以包括空穴阻挡层(HBL)/电子传输层7(ETL)和电子注入层8(EIL)中的一种或多种。例如，电子传输区域可以具有电子传输层/电子注入层的结构、空穴阻挡层/电子传输层/电子注入层的结构，但不限于此。

[0058] 作为本实施方式中的有机发光器件的各层形成方法可以采用真空蒸渡、旋涂、滴铸、喷墨打印、激光打印或者LB膜方法。

[0059] 当通过真空蒸渡形成薄膜时，可以100℃至500℃范围内沉积温度下、以0.01Å/s至100Å/s的范围内积速率进行真空沉积。当通过旋涂形成薄膜时，可以以2000rpm至大约5000rpm的范围内的旋涂速率和20℃至200℃的范围内的温度下执行旋涂。

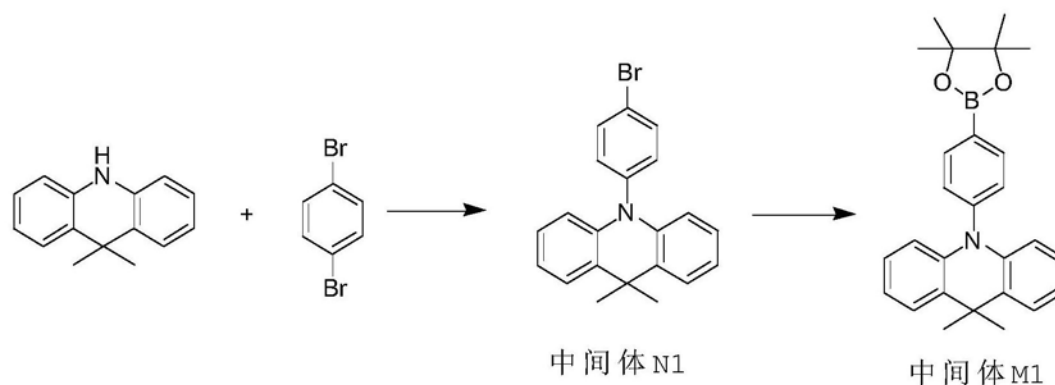
[0060] 本实施方式中有机发光器件，所述的各层薄膜的厚度没有限制，一般而言，若膜过薄则容易产生针孔等缺陷，相反，若过厚则需要高的施加电压而效率变差，因此通常优选0.1nm~1000nm的范围。

[0061] 下面结合实施例对本发明作进一步的详细说明。

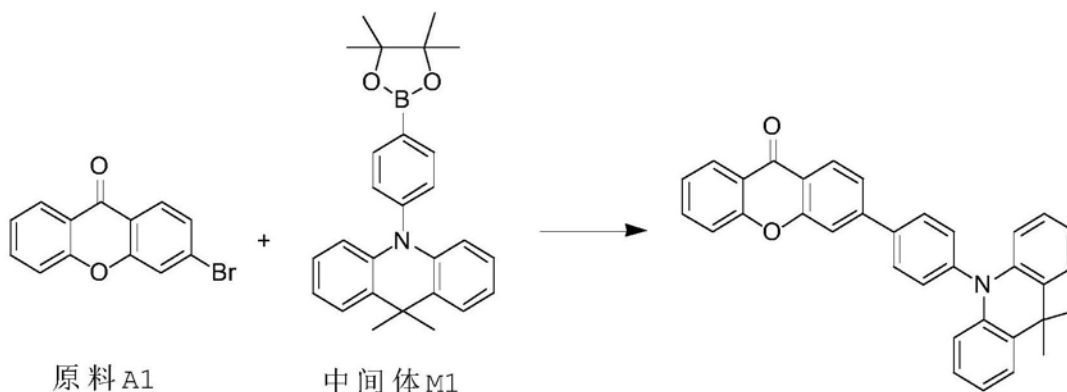
[0062] 化合物的合成：

[0063] 实施例1：化合物3的合成：

[0064] 合成路线：



[0065]



[0066] 在氮气保护下,依次称取0.3mol吡啶、0.3mol对二溴苯、0.3mol叔丁醇钠、0.015molPd₂(dba)₃和0.3mol三叔丁基膦,用500mL甲苯搅拌混合,加热至110℃,回流反应24小时,取样点板,显示无吡啶剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体N1;

[0067] 在通氮气保护下,称取0.2mol中间体N1、0.25mol联硼酸频那醇酯、0.25mol乙酸钾、0.01mol Pd(dppf)Cl₂、250mL 1,4-二氧六环,混合搅拌,加热至100℃,反应24小时,取样点板,显示无中间体N1剩余,反应完全;自然冷却至室温,加水后有固体析出,过滤,取滤饼用真空干燥箱烘干,然后过中性硅胶柱,得到中间体M1;

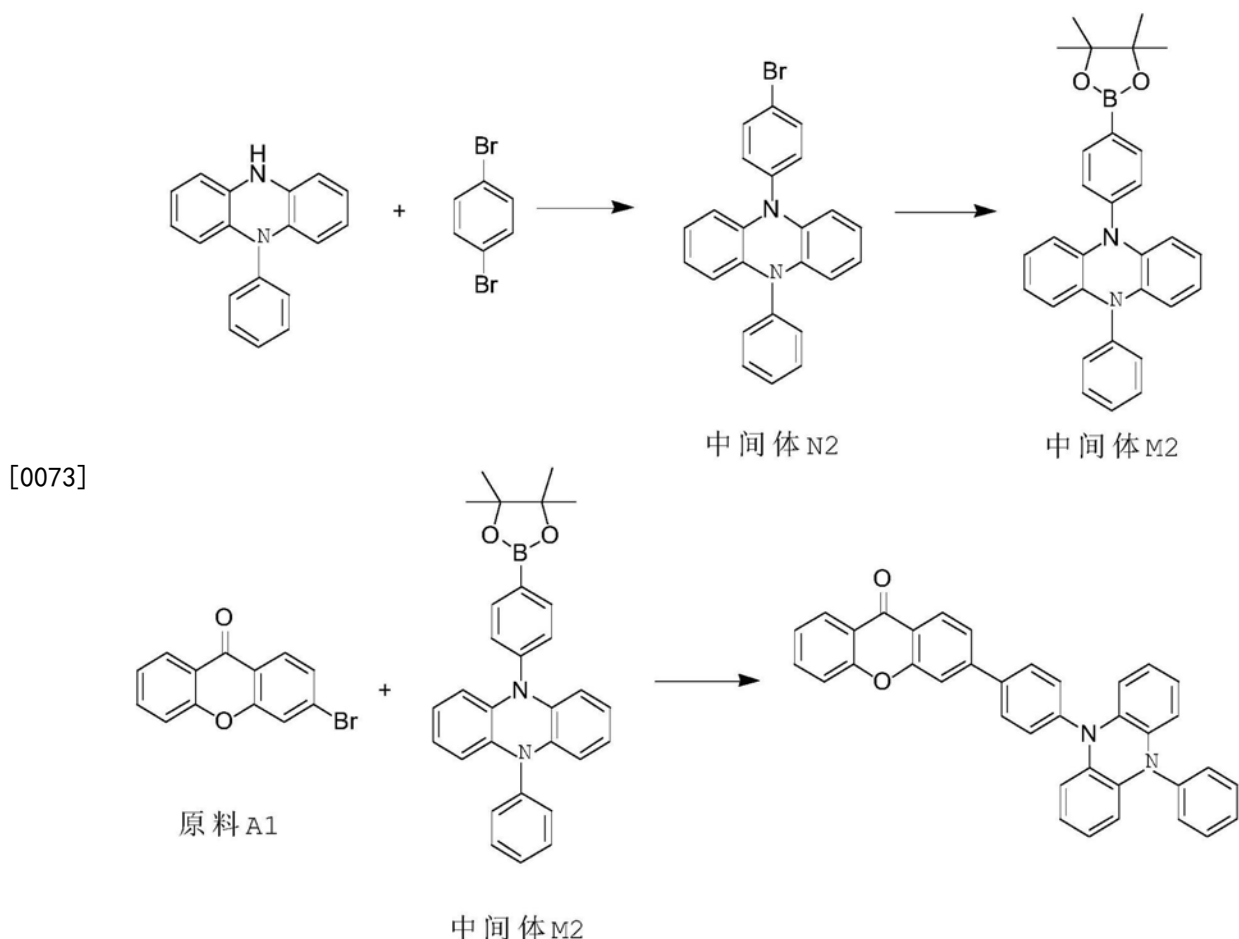
[0068] 将0.1mol原料A1与0.12mol中间体M1溶解于150mL无水甲苯中,除氧后加入0.005molPd₂(dba)₃和0.15mol三叔丁基膦,在惰性气氛下110℃反应24个小时,反应过程中不断用TLC监测反应进程,待原料反应完全后,冷却、过滤,将滤液旋蒸除去溶剂,粗产品过硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.1%,收率75.7%;

[0069] 元素分析结构(分子式C₃₄H₂₅N₂O₂):理论值C,85.15;H,5.25;N,2.92;测试值:C,85.21;H,5.24;N,2.92。

[0070] HPLC-MS:材料分子量为479.57,实测分子量479.99。

[0071] 实施例2:化合物4的合成:

[0072] 合成路线:



[0074] 在氮气保护下,依次称取0.3mol 15-苯基-5,10-二氢吩嗪、0.3mol 对二溴苯、0.3mol 叔丁醇钠、0.015mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和0.3mol 三叔丁基膦,用500mL 甲苯搅拌混合,加热至110℃,回流反应24小时,取样点板,显示无原料剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体N2;

[0075] 在通氮气保护下,称取0.2mol 中间体N2、0.25mol 联硼酸频那醇酯、0.25mol 乙酸钾、0.01mol $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 、250mL 1,4-二氧六环,混合搅拌,加热至100℃,反应24小时,取样点板,显示无中间体N2剩余,反应完全;自然冷却至室温,加水后有固体析出,过滤,取滤饼用真空干燥箱烘干,然后过中性硅胶柱,得到中间体M2;

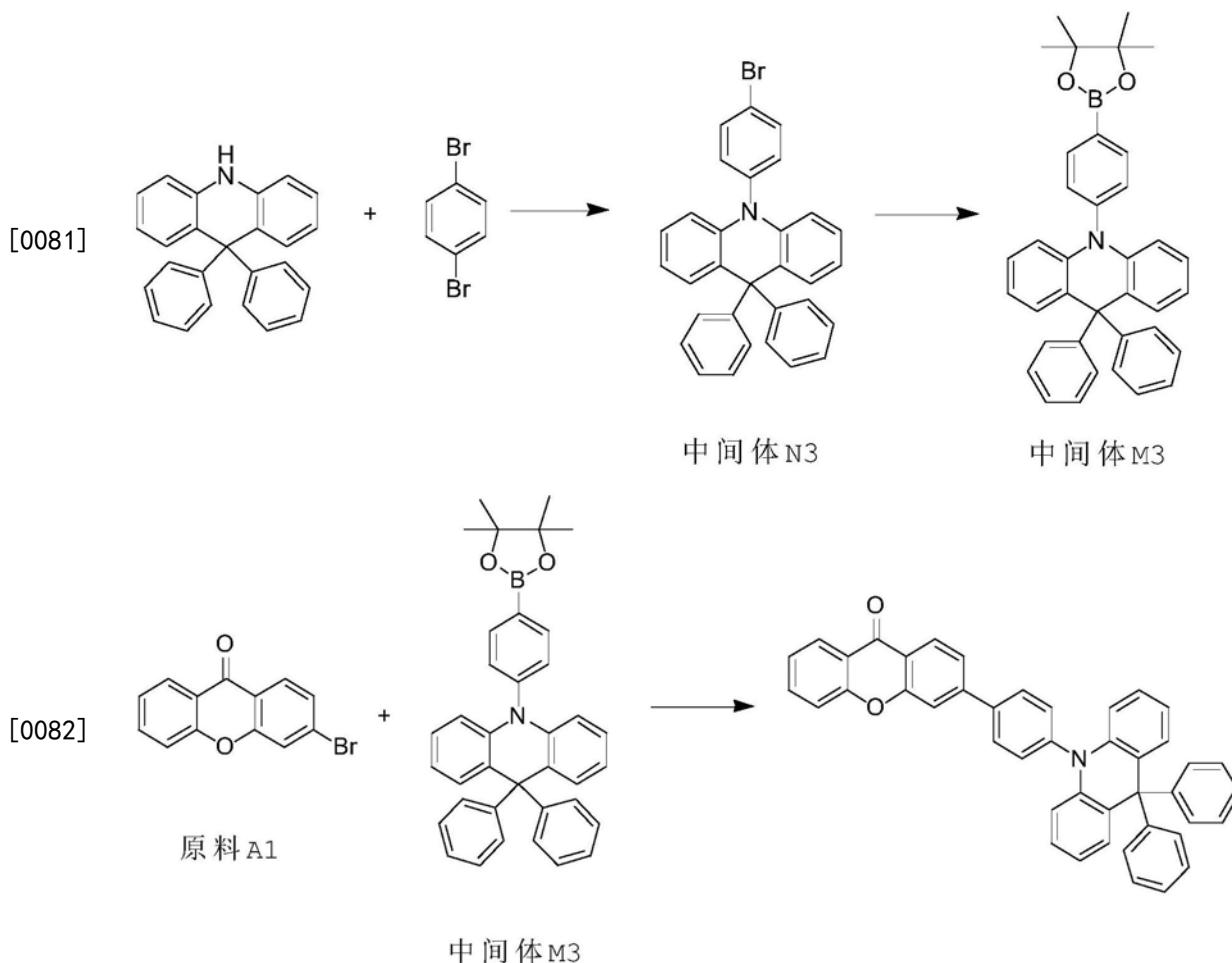
[0076] 将0.1mol 原料A1与0.12mol 中间体M2溶解于150mL 无水甲苯中,除氧后加入0.005mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和0.15mol 三叔丁基膦,在惰性气氛下110℃反应24个小时,反应过程中不断用TLC监测反应进程,待原料反应完全后,冷却、过滤,将滤液旋蒸除去溶剂,粗产品过硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.5%,收率77.4%;

[0077] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{37}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$):理论值C,84.07;H,4.58;N,5.30;测试值:C,84.12;H,4.55;N,5.31。

[0078] HPLC-MS:材料分子量为528.60,实测分子量528.66。

[0079] 实施例3:化合物5的合成:

[0080] 合成路线:



[0083] 在氮气保护下,依次称取0.3mol 19,9-二苯基-5,10-二氢吩吡啶、0.3mol 对二溴苯、0.3mol 叔丁醇钠、0.015mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和0.3mol 三叔丁基膦,用500mL 甲苯搅拌混合,加热至110℃,回流反应24小时,取样点板,显示无原料剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体N3;

[0084] 在通氮气保护下,称取0.2mol 中间体N3、0.25mol 联硼酸频那醇酯、0.25mol 乙酸钾、0.01mol $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ 、250mL 1,4-二氧六环,混合搅拌,加热至100℃,反应24小时,取样点板,显示无中间体N3剩余,反应完全;自然冷却至室温,加水后有固体析出,过滤,取滤饼用真空干燥箱烘干,然后过中性硅胶柱,得到中间体M3;

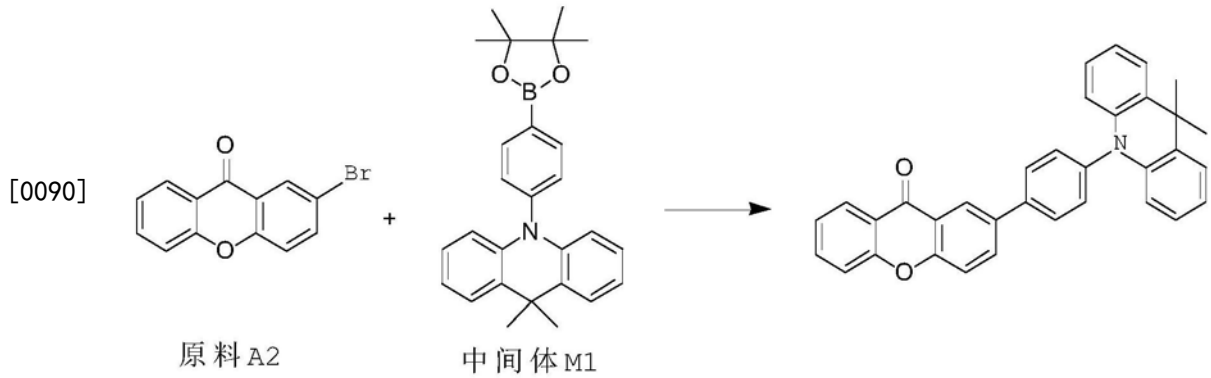
[0085] 将0.1mol 原料A1与0.12mol 中间体M3溶解于150mL 无水甲苯中,除氧后加入0.005mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 和0.15mol 三叔丁基膦,在惰性气氛下110℃反应24个小时,反应过程中不断用TLC监测反应进程,待原料反应完全后,冷却、过滤,将滤液旋蒸除去溶剂,粗产品过硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.4%,收率75.8%;

[0086] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{NO}_2$):理论值C,87.54;H,4.84;N,2.32;测试值:C,87.58;H,4.82;N,2.33。

[0087] HPLC-MS:材料分子量为603.71,实测分子量603.99。

[0088] 实施例4:化合物15的合成:

[0089] 合成路线:



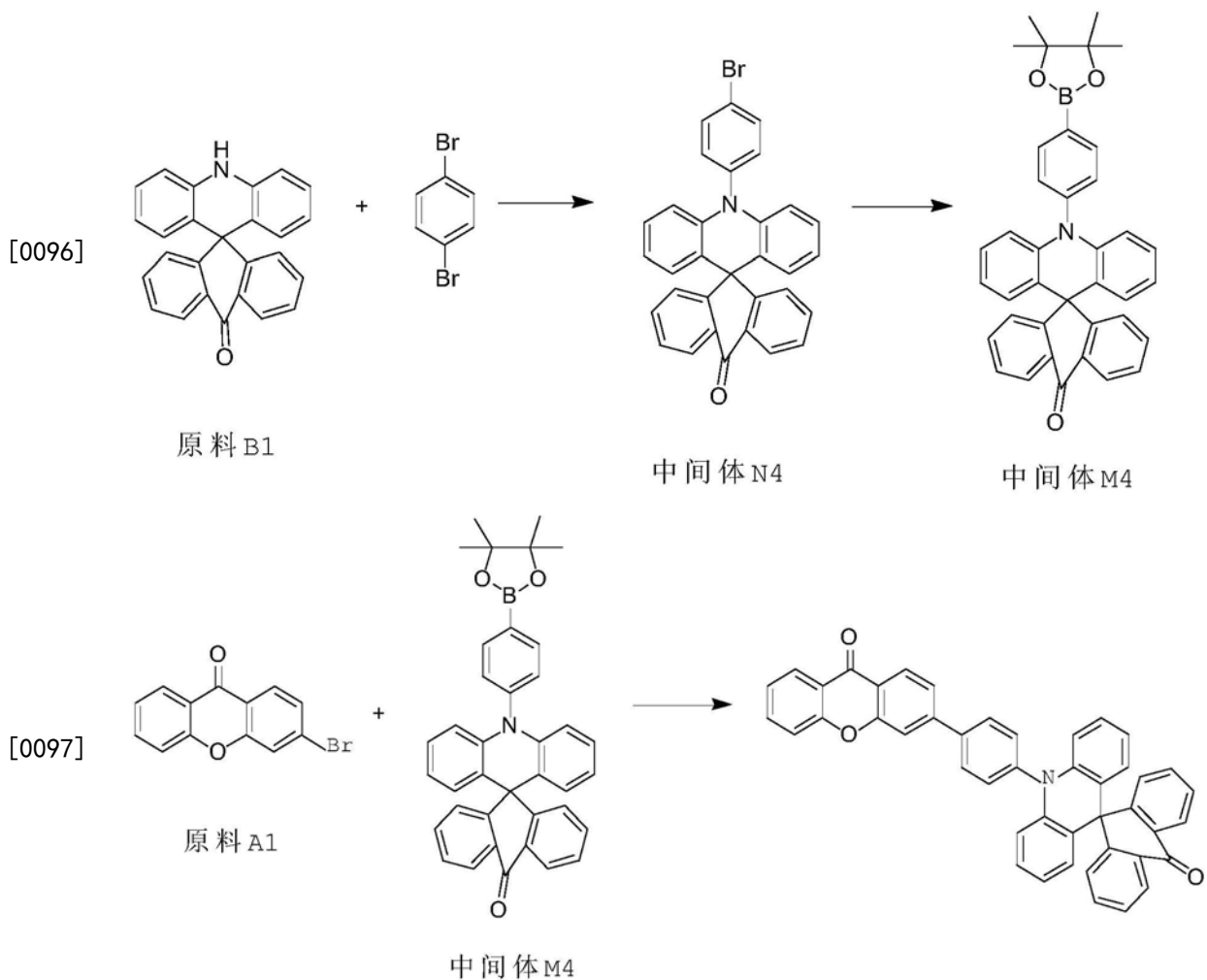
[0091] 将0.1mol原料A2与0.12mol中间体M1溶解于150mL无水甲苯中,除氧后加入0.005molPd₂(dba)₃和0.15mol三叔丁基磷,在惰性气氛下110℃反应24个小时,反应过程中不断用TLC监测反应进程,待原料反应完全后,冷却、过滤,将滤液旋蒸除去溶剂,粗产品过硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.6%,收率79.3%;

[0092] 元素分析结构(分子式C₃₄H₂₅N₂O₂):理论值C,85.15%;H,5.25%;N,2.92%;测试值:C,85.20%;H,5.25%;N,2.91%。

[0093] HPLC-MS:材料分子量为479.57,实测分子量479.94。

[0094] 实施例5:化合物18的合成:

[0095] 合成路线:



[0098] 在氮气保护下,依次称取0.3mol的原料B1、0.3mol对二溴苯、0.3mol叔丁醇钠、0.015molPd₂(dba)₃和0.3mol三叔丁基膦,用500mL甲苯搅拌混合,加热至110℃,回流反应24小时,取样点板,显示无原料剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体N4;

[0099] 在通氮气保护下,称取0.2mol中间体N4、0.25mol联硼酸频那醇酯、0.25mol乙酸钾、0.01mol Pd(dppf)Cl₂、250mL 1,4-二氧六环,混合搅拌,加热至100℃,反应24小时,取样点板,显示无中间体N4剩余,反应完全;自然冷却至室温,加水后有固体析出,过滤,取滤饼用真空干燥箱烘干,然后过中性硅胶柱,得到中间体M4;

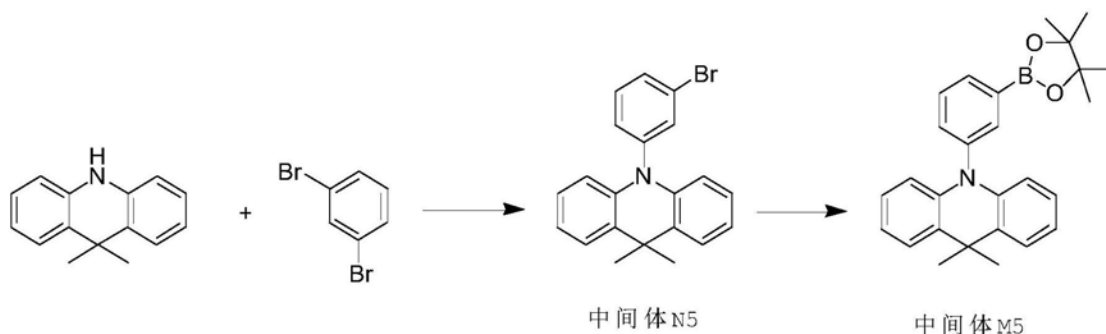
[0100] 将0.1mol原料A1与0.12mol中间体M4溶解于150mL无水甲苯中,除氧后加入0.005molPd₂(dba)₃和0.15mol三叔丁基膦,在惰性气氛下110℃反应24个小时,反应过程中不断用TLC监测反应进程,待原料反应完全后,冷却、过滤,将滤液旋蒸除去溶剂,粗产品过硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.5%,收率70.4%;

[0101] 元素分析结构(分子式C₄₅H₂₇N₃O₃):理论值C,85.83;H,4.32;N,2.22;测试值:C,85.91;H,4.33;N,2.20。

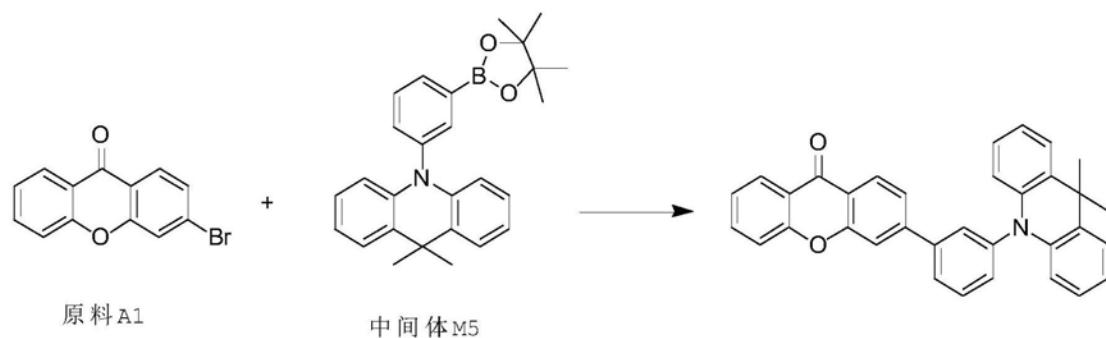
[0102] HPLC-MS:材料分子量为629.70,实测分子量629.84。

[0103] 实施例6:化合物25的合成:

[0104] 合成路线:



[0105]



[0106] 在氮气保护下,依次称取0.3mol吡啶、0.3mol邻二溴苯、0.3mol叔丁醇钠、0.015molPd₂(dba)₃和0.3mol三叔丁基膦,用500mL甲苯搅拌混合,加热至110℃,回流反应24小时,取样点板,显示无吡啶剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体N5;

[0107] 在通氮气保护下,称取0.2mol中间体N5、0.25mol联硼酸频那醇酯、0.25mol乙酸钾、0.01mol Pd(dppf)Cl₂、250mL 1,4-二氧六环,混合搅拌,加热至100℃,反应24小时,取样点板,显示无中间体N5剩余,反应完全;自然冷却至室温,加水后有固体析出,过滤,取滤

饼用真空干燥箱烘干,然后过中性硅胶柱,得到中间体M5;

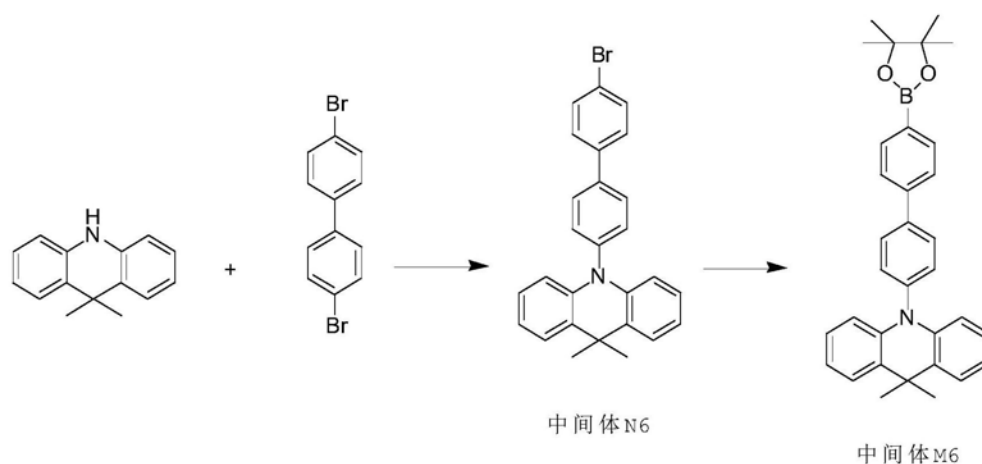
[0108] 将0.1mol原料A1与0.12mol中间体M5溶解于150mL无水甲苯中,除氧后加入0.005molPd₂(dba)₃和0.15mol三叔丁基磷,在惰性气氛下110℃反应24个小时,反应过程中不断用TLC监测反应进程,待原料反应完全后,冷却、过滤,将滤液旋蒸除去溶剂,粗产品过硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.4%,收率75.9%;

[0109] 元素分析结构(分子式C₃₄H₂₅N₂O₂):理论值C,85.15%;H,5.25%;N,2.92%;测试值:C,85.22%;H,5.24%;N,2.91%。

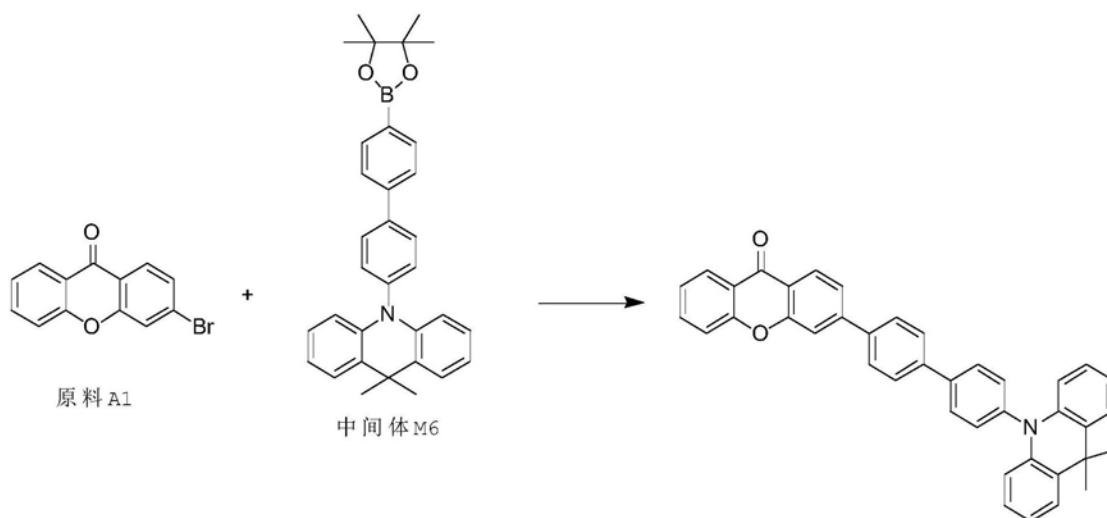
[0110] HPLC-MS:材料分子量为479.57,实测分子量479.87。

[0111] 实施例7:化合物30的合成

[0112] 合成路线:



[0113]



[0114] 在氮气保护下,依次称取0.3mol吲哚、0.3mol4,4'-二溴联苯、0.3mol叔丁醇钠、0.015molPd₂(dba)₃和0.3mol三叔丁基磷,用500mL甲苯搅拌混合,加热至110℃,回流反应24小时,取样点板,显示无吲哚剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体N6;

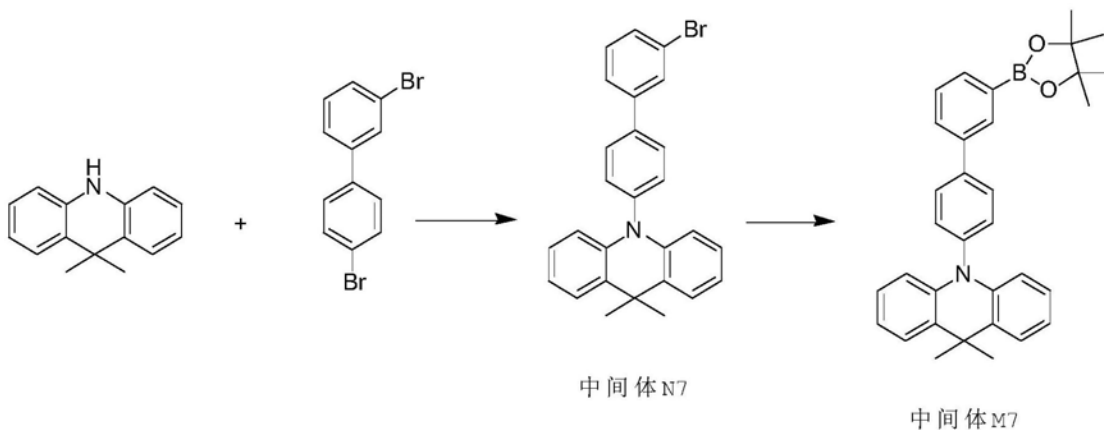
[0115] 在通氮气保护下,称取0.2mol中间体N6、0.25mol联硼酸频那醇酯、0.25mol乙酸钾、0.01mol Pd(dppf)Cl₂、250mL 1,4-二氧六环,混合搅拌,加热至100℃,反应24小时,取样点板,显示无中间体N6剩余,反应完全;自然冷却至室温,加水后有固体析出,过滤,取滤饼用真空干燥箱烘干,然后过中性硅胶柱,得到中间体M6;

[0116] 将0.1mol原料A1与0.12mol中间体M6溶解于150mL无水甲苯中,除氧后加入0.005molPd₂(dba)₃和0.15mol三叔丁基磷,在惰性气氛下110℃反应24个小时,反应过程中不断用TLC监测反应进程,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,HPLC纯度99.5%,收率70.6%;

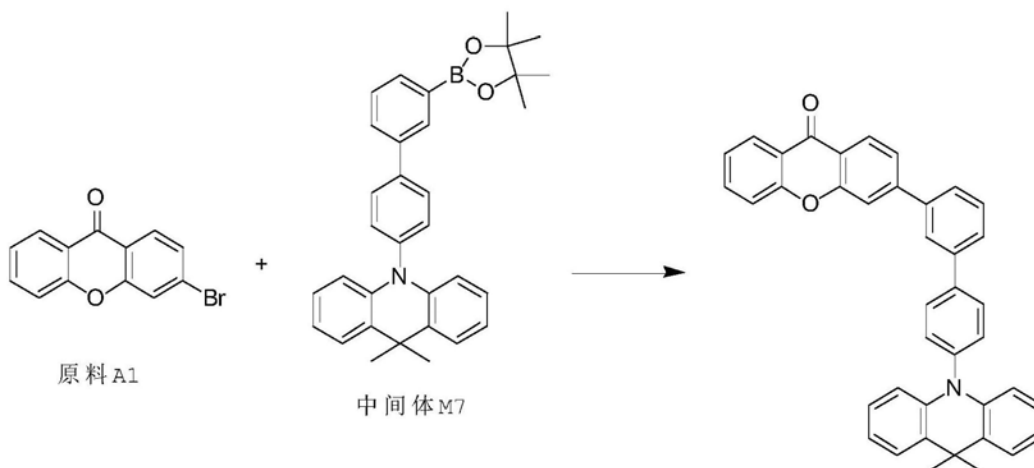
[0117] 元素分析结构(分子式C₄₀H₂₉N₂O₂):理论值C,86.46;H,5.26;N,2.52;测试值:C,86.52;H,5.24;N,2.51。

[0118] HPLC-MS:材料分子量为555.66,实测分子量555.87。

[0119] 实施例8:化合物38的合成:



[0120]



[0121] 在氮气保护下,依次称取0.3mol吡啶、0.3mol3,4'-二溴联苯、0.3mol叔丁醇钠、0.015molPd₂(dba)₃和0.3mol三叔丁基磷,用500mL甲苯搅拌混合,加热至110℃,回流反应24小时,取样点板,显示无吡啶剩余,反应完全;自然冷却至室温,过滤,滤液进行减压旋蒸至无馏分,过中性硅胶柱,得到中间体N7;

[0122] 在通氮气保护下,称取0.2mol中间体N7、0.25mol联硼酸频那醇酯、0.25mol乙酸钾、0.01mol Pd(dppf)Cl₂、250mL 1,4-二氧六环,混合搅拌,加热至100℃,反应24小时,取样点板,显示无中间体N7剩余,反应完全;自然冷却至室温,加水后有固体析出,过滤,取滤饼用真空干燥箱烘干,然后过中性硅胶柱,得到中间体M7;

[0123] 将0.1mol原料A1与0.12mol中间体M7溶解于150mL无水甲苯中,除氧后加入0.005molPd₂(dba)₃和0.15mol三叔丁基磷,在惰性气氛下110℃反应24个小时,反应过程中不断用TLC监测反应进程,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

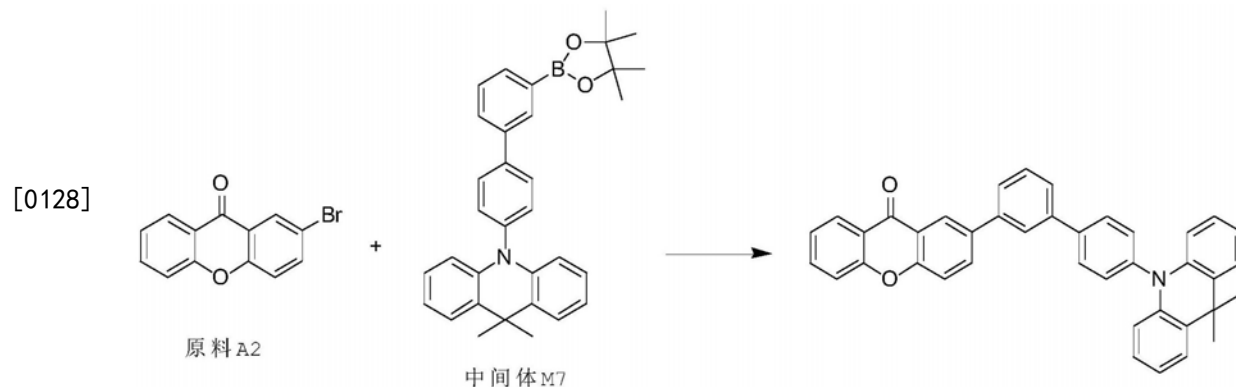
硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.5%,收率71.3%;

[0124] 元素分析结构(分子式 $C_{40}H_{29}NO_2$):理论值C,86.46;H,5.26;N,2.52;测试值:C,86.52;H,5.24;N,2.51。

[0125] HPLC-MS:材料分子量为555.66,实测分子量555.89。

[0126] 实施例9:化合物44的合成:

[0127] 合成路线:

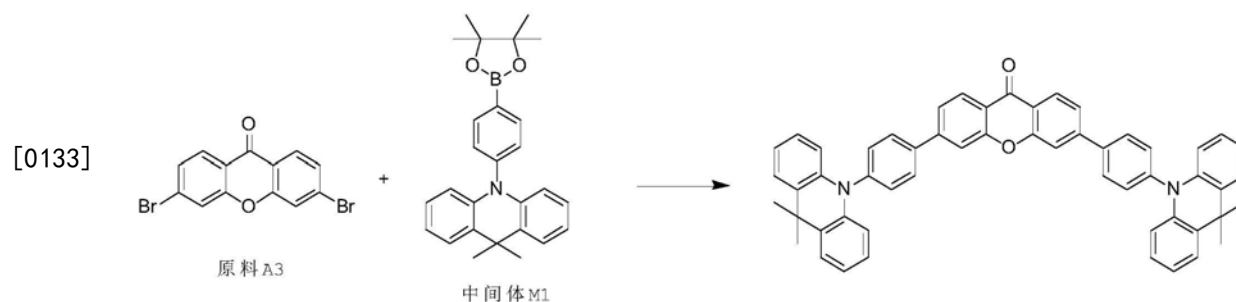


[0129] 将0.1mol原料A2与0.12mol中间体M7溶解于150mL无水甲苯中,除氧后加入0.005mol $Pd_2(dba)_3$ 和0.15mol三叔丁基磷,在惰性气氛下110℃反应24个小时,反应过程中不断用TLC监测反应进程,待原料反应完全后,冷却、过滤,将滤液旋蒸除去溶剂,粗产品过硅胶柱,得到目标产物,HPLC纯度99.6%,收率74.2%;

[0130] 元素分析结构(分子式 $C_{40}H_{29}NO_2$):理论值C,86.46;H,5.26;N,2.52;测试值:C,86.53;H,5.24;N,2.52。

[0131] HPLC-MS:材料分子量为555.66,实测分子量555.97。

[0132] 实施例10:化合物66的合成:



[0134] 将0.1mol原料A3与0.12mol中间体M1溶解于150mL无水甲苯中,除氧后加入0.005mol $Pd_2(dba)_3$ 和0.15mol三叔丁基磷,在惰性气氛下110℃反应24个小时,反应过程中不断用TLC监测反应进程,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,HPLC纯度99.2%,收率74.5%;

[0135] 元素分析结构(分子式 $C_{55}H_{42}N_2O_2$):理论值C,86.59;H,5.55;N,3.67;测试值:C,86.62;H,5.54;N,3.66。

[0136] HPLC-MS:材料分子量为762.93,实测分子量763.15。

[0137] 器件的制备:

[0138] 以下通过实施例11~20和比较例1和2详细说明本发明合成的化合物在器件中作为发光层主体材料的应用效果。实施例12~20以及比较例1和2与实施例11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,所不同的是器件中发光层材料发生了改变。

[0139] 实施例11

[0140] 实施例使用ITO作为阳极,A1作为阴极,化合物DP-1作为客体材料,化合物HI-1作为空穴注入层材料,化合物HT-14作为空穴传输层和电子阻挡层材料,化合物ET-14作为电子传输层材料,LiF作为电子注入层材料。具体的制作步骤如下:

[0141] 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;

[0142] 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HI-1,厚度为10nm,该层作为空穴注入层3;

[0143] 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HT-14,厚度为60nm,该层为空穴传输4;

[0144] d) 在空穴传输层4上,通过真空蒸镀方式蒸镀电子阻挡层材料HT-14,厚度为20nm,该层为电子阻挡层5;

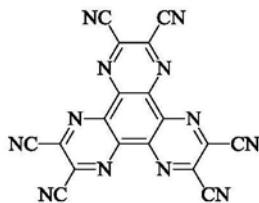
[0145] e) 在电子阻挡层5之上蒸镀发光层6,使用本发明实施例制备的化合物3作为主体材料,DP-1作为掺杂材料,化合物3和DP-1的质量比为9:1厚度为30nm;

[0146] f) 在发光层6之上,通过真空蒸镀方式蒸镀电子传输材料ET-14,厚度为40nm,这层有机材料作为空穴阻挡/电子传输层7使用;

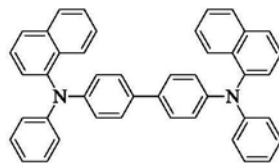
[0147] g) 在空穴阻挡/电子传输层7之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm,该层为电子注入层8;

[0148] h) 在电子注入层8之上,真空蒸镀阴极A1(100nm),该层为阴极反射电极层9。

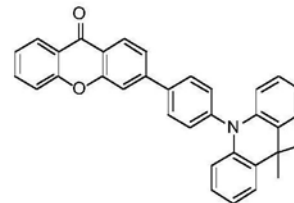
[0149] 按照上述步骤完成电致发光器件的制作后,测量器件的IVL数据、光衰寿命和色坐标(CIE),其结果见表2所示。相关材料的分子机构式如下所示:



HI-1

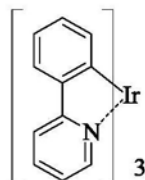


HT-14

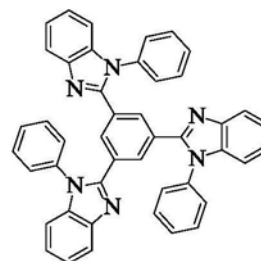


化合物 3

[0150]



DP-1



ET-14

[0151] 实施例12-20和比较例1

[0152] 实施例12-20和比较例1-2与实施例11的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,不同之处在于主体所用的材料不相同。具体的数据参见表1。

[0153] 表1

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(质量比) 厚度	电子传输层 厚度	电子注入层 厚度
12	HI-1 10nm	HT-14 60nm	HT-14 20nm	化合物 4: DP-1=9:1 30nm	ET-14 40nm	LiF 1nm
13	HI-1 10nm	HT-14 60nm	HT-14 20nm	化合物 5: DP-1=9:1 30nm	ET-14 40nm	LiF 1nm
14	HI-1 10nm	HT-14 60nm	HT-14 20nm	化合物 15: DP-1=9:1 30nm	ET-14 40nm	LiF 1nm
15	HI-1 10nm	HT-14 60nm	HT-14 20nm	化合物 18: DP-1=9:1 30nm	ET-14 40nm	LiF 1nm
16	HI-1 10nm	HT-14 60nm	HT-14 20nm	化合物 25:GHN:DP-1=6:3:1 30nm	ET-14 40nm	LiF 1nm
	10nm	60nm	20nm	30nm	40nm	
17	HI-1 10nm	HT-14 60nm	HT-14 20nm	化合物 30:GHN:DP-1=6:3:1 30nm	ET-14 40nm	LiF 1nm
18	HI-1 10nm	HT-14 60nm	HT-14 20nm	化合物 38:GHN:DP-1=6:3:1 30nm	ET-14 40nm	LiF 1nm
19	HI-1 10nm	HT-14 60nm	HT-14 20nm	化合物 44:GHN:DP-1=6:3:1 30nm	ET-14 40nm	LiF 1nm
20	HI-1 10nm	HT-14 60nm	HT-14 20nm	化合物 66:GHN:DP-1=6:3:1 30nm	ET-14 40nm	LiF 1nm
比较 例 1	HI-1 10nm	HT-14 60nm	HT-14 20nm	CBP: DP-1=9:1 30nm	ET-14 40nm	LiF 1nm
比较 例 2	HI-1 10nm	HT-14 60nm	HT-14 20nm	CBP:GHN:DP-1=6:3:1 30nm	ET-14 40nm	LiF 1nm

[0156] 各实施例和比较例器件的效率和寿命数据见表2所示。

[0157] 表2

编号	电压 (v)	亮度 (cd/m ²)	电流效率 (cd/A)	寿命 LT95	CIE (x, y)
实施例11	4.3	1000.0	40.3	46.2	0.33, 0.60
实施例12	4.4	1000.0	41.2	40.5	0.34, 0.61
实施例13	4.2	1000.0	44.8	65.2	0.34, 0.62
实施例14	3.7	1000.0	51.3	53.7	0.33, 0.61
实施例15	3.6	1000.0	54.4	51.9	0.32, 0.62
实施例16	3.5	1000.0	48.6	64.5	0.33, 0.62
实施例17	3.2	1000.0	56.5	70.6	0.32, 0.63
实施例18	3.2	1000.0	53.5	73.5	0.33, 0.62
实施例19	3.3	1000.0	51.7	71.7	0.32, 0.63
实施例20	3.1	1000.0	52.3	60.4	0.33, 0.63
比较例1	4.8	1000.0	21.1	25.2	0.32, 0.61
比较例2	4.5	1000.0	25.7	28.4	0.31, 0.62

[0160] 由表2的器件数据结果可以看出,本发明的双主体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。

[0161] 为了比较不同器件在高电流密度下效率衰减的情况,定义效率衰减系数 Φ 进行表示,它表示驱动电流为100mA/cm²时器件的最大效率 μ_{100} 与器件的最大效率 μ_m 之差与最大效率之间的比值, Φ 值越大,说明器件的效率滚降越严重,反之,说明器件在高电流密度下快速衰减的问题得到了控制。对实施例11-20和比较例1-2分别进行效率衰减系数 Φ 的测定,检测结果如表3所示:

[0162] 表3

[0163]

器件代号	效率衰减系数 φ
实施例11	0.23
实施例12	0.29
实施例13	0.21
实施例14	0.29
实施例15	0.22
实施例16	0.28
实施例17	0.20
实施例18	0.21
实施例19	0.27
实施例20	0.21
比较例1	0.40
比较例2	0.39

[0164] 从表3的数据来看,通过实施例和比较例的效率衰减系数对比我们可以看出,本发明的有机发光器件能够有效地降低效率滚降。

[0165] 可以理解的是,上述所描述的具体实例仅仅用于解释本发明,而非对本发明的限制。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。

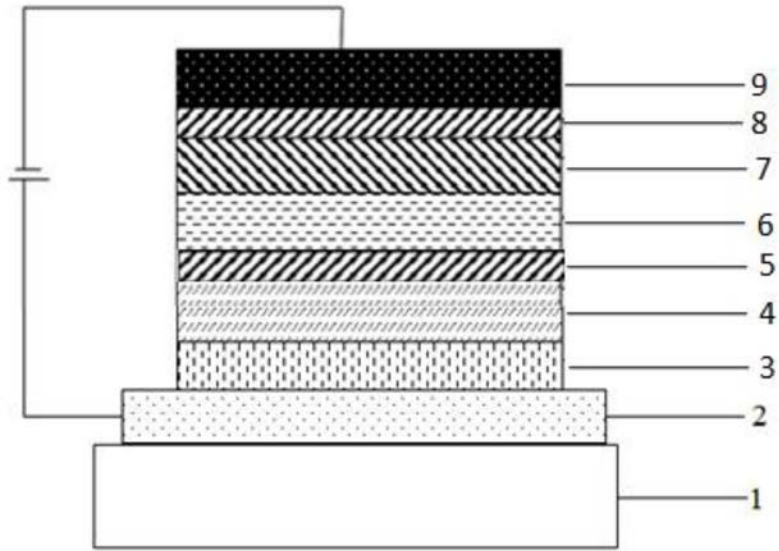


图1