

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/52 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051561.9

[43] 公开日 2009 年 5 月 6 日

[11] 公开号 CN 101423757A

[22] 申请日 2008.12.9

[21] 申请号 200810051561.9

[71] 申请人 吉林大学

地址 130023 吉林省长春市朝阳区前进大街
2699 号

[72] 发明人 马於光 杨 兵 沈方中 唐 诗
路 萍 许 海 顾 成 刘丹丹
李维军

[74] 专利代理机构 长春吉大专利代理有限责任公
司

代理人 张景林 刘喜生

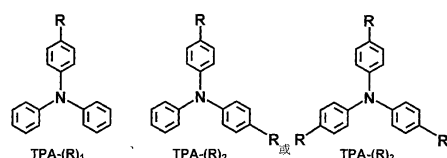
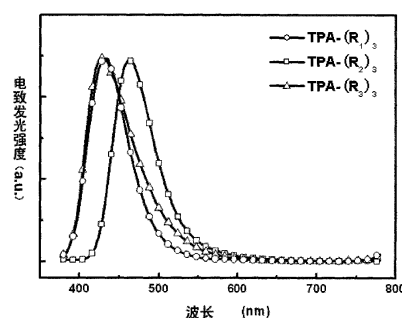
权利要求书 4 页 说明书 22 页 附图 7 页

[54] 发明名称

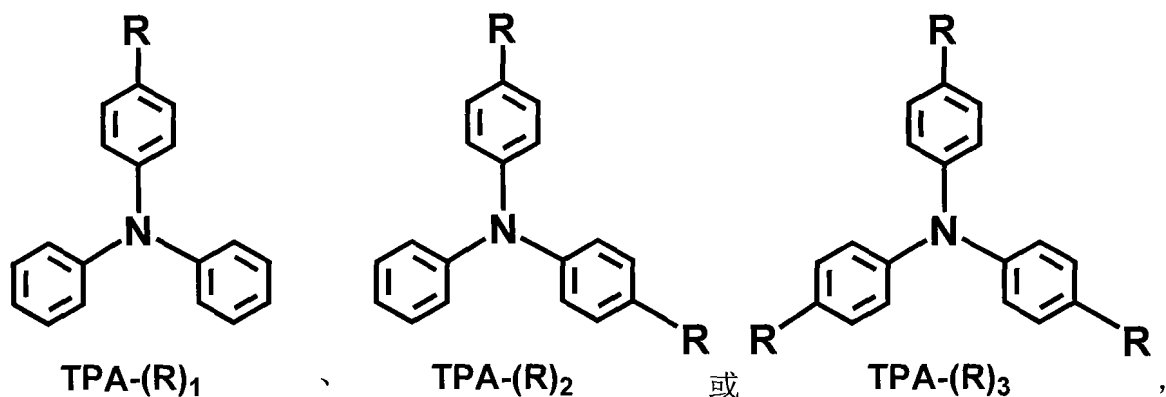
高性能有机电致发光材料及在有机电致发光
器件中的应用

[57] 摘要

本发明属于有机电致发光技术领域，具体涉及一类以三苯胺为核、稠/杂环芳香基团外围取代的有机电致发光材料，其结构式为如右所示的单臂线型、双臂角型或三臂星型化合物，其中，外围基团 R 为取代或未取代的稠/杂环芳香基团，稠/杂环芳香基团的 C 原子数目为 6~50 个。本发明的化合物可以用作电致发光材料制备电致发光器件，尤其是可以用于电致发光器件的活性层。

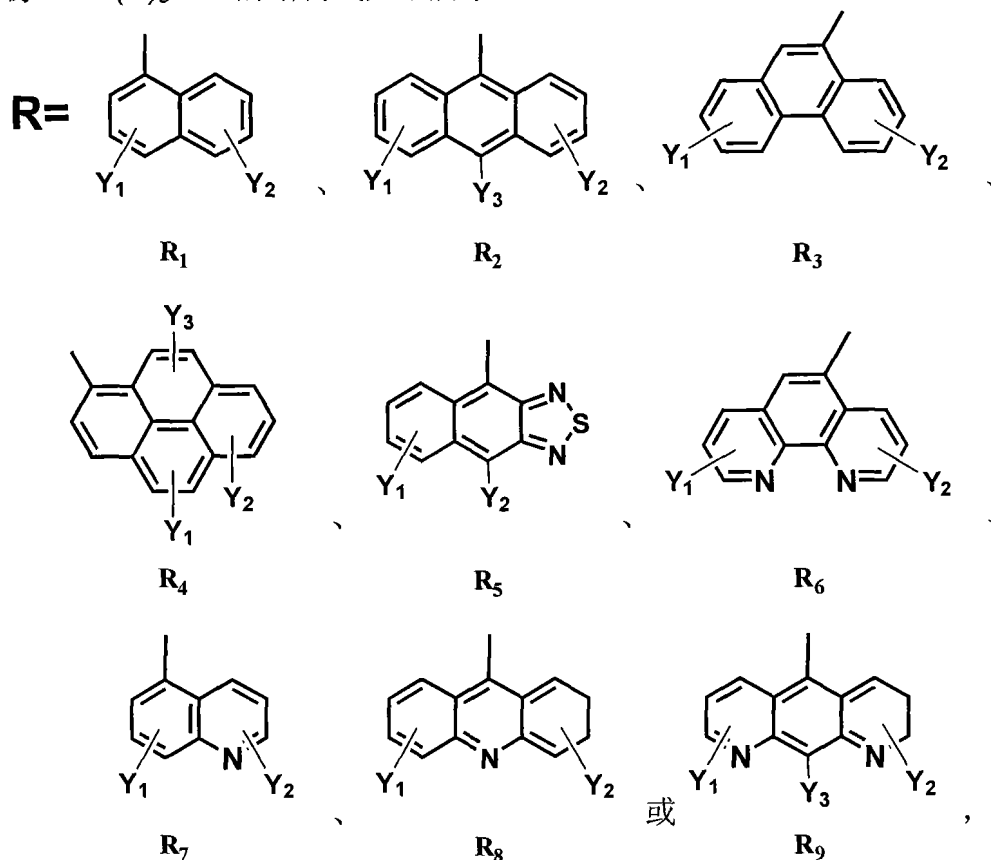


- 1、高性能有机电致发光材料，其结构式为如下所示的单臂线型 TPA-(R)₁、双臂角型 TPA-(R)₂ 或三臂星型 TPA-(R)₃ 化合物：



其中，外围基团 R 为取代或未取代的稠/杂环芳香基团，稠/杂环芳香基团的 C 原子数目为 6~50 个。

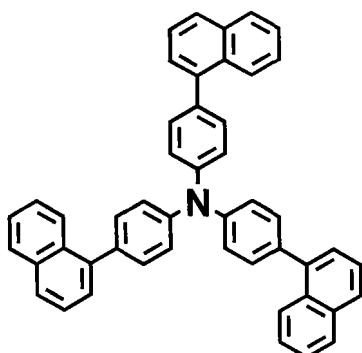
- 2、如权利要求 1 所述的高性能有机电致发光材料，其特征在于：外围基团 R 为取代或未取代的苯、萘、蒽、四并苯、五并苯、菲、芘、花、屈、茈烯、苯并菲、苯并芘、喹啉、异喹啉、喹啉、萘并噻二唑、邻二氮菲、吡啶、菲啶、苯并菲啶、吩噻嗪或吡啶并喹啉。
- 3、如权利要求 2 所述的高性能有机电致发光材料，其特征在于：为三臂星型化合物 TPA-(R)₃，R 的结构式如下所示，



外围稠/杂环芳香基团 R 上的取代基团 Y₁~Y₃ 相同或不相同，为氢原子、

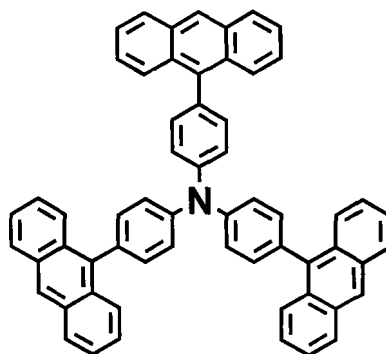
卤素原子、羟基、氨基、氰基、酯基、羧基、卤代烷基、烷基、烷氧基、硅烷基、芳基、芳烷基、芳氧基、芳硫基、芳胺基或芳族杂环基。

- 4、如权利要求 3 所述的高性能机电致发光材料，其特征在于：外围稠/杂环芳香基团 R 上的取代基团 $Y_1 \sim Y_3$ 相同或不相同，为氢原子、F、Cl、Br、I、氨基、氰基、三氟甲基之一，或 1~10 个碳原子的直链、支链或环链烷基之一，或 1~10 个碳原子的直链、支链或环链烷氧基之一，或苯基、联苯基、间位三联苯、三苯基苯、苐基、萘基、菲基、蒽基、二苯胺基、吡啶、噻吩、呋喃、喹啉、吲哚、吡嗪、吡唑、恶唑之一。
- 5、如权利要求 4 所述的高性能机电致发光材料，其特征在于：外围稠/杂环芳香基团 R 上的取代基团 $Y_1 \sim Y_3$ 相同或不相同，为 1~6 个碳原子的直链、支链或环链烷基之一，或 1~6 个碳原子的直链、支链或环链烷氧基之一。
- 6、如权利要求 5 所述的高性能机电致发光材料，其特征在于：外围稠/杂环芳香基团 R 上的取代基团 $Y_1 \sim Y_3$ 相同或不相同，为甲基、乙基、己基、叔丁基或甲氧基。
- 7、如权利要求 4 所述的高性能机电致发光材料，其特征在于：其结构式如下所示，



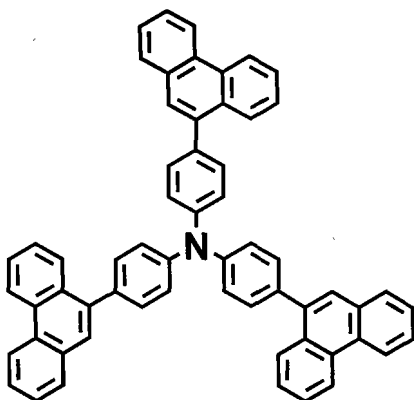
三(4-(1-萘基)苯基)胺

TPA-(R₁)₃



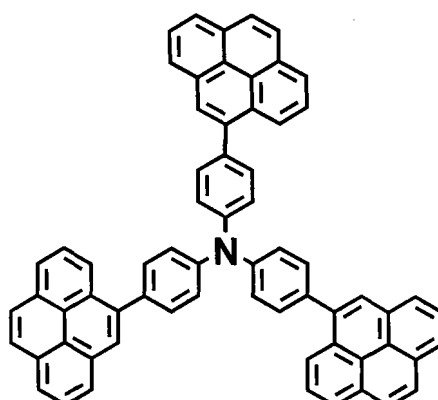
三(4-(9-蒽基)苯基)胺

TPA-(R₂)₃



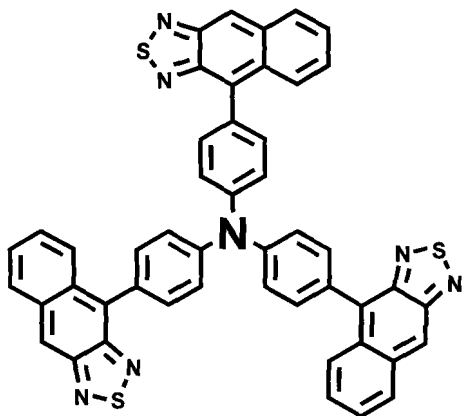
三(4-(9-菲基)苯基)胺

TPA-(R₃)₃



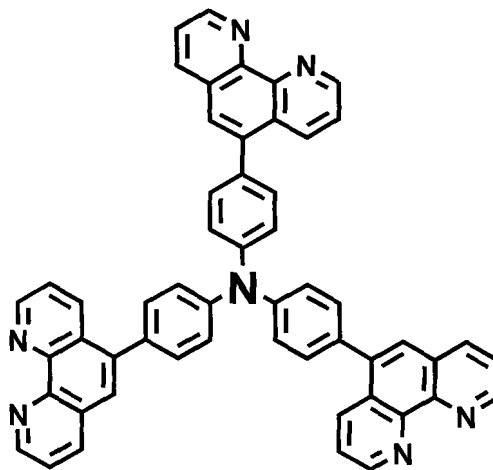
三(4-(1-芘基)苯基)胺

TPA-(R₄)₃



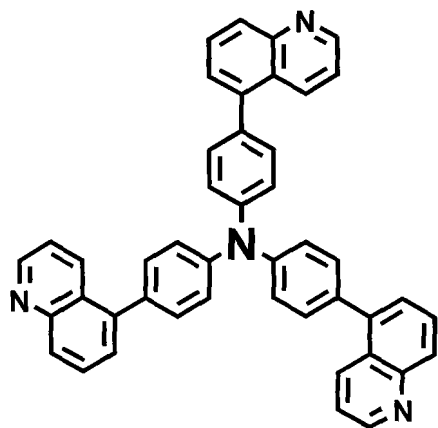
三(4-(4-萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑基)苯基)胺、

TPA-(R₅)₃



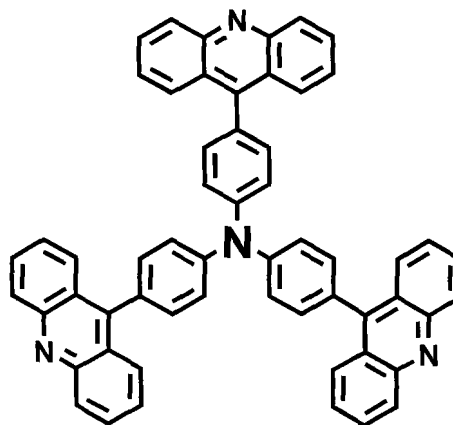
三(4-(5-邻二氮菲基)苯基)胺、

TPA-(R₆)₃



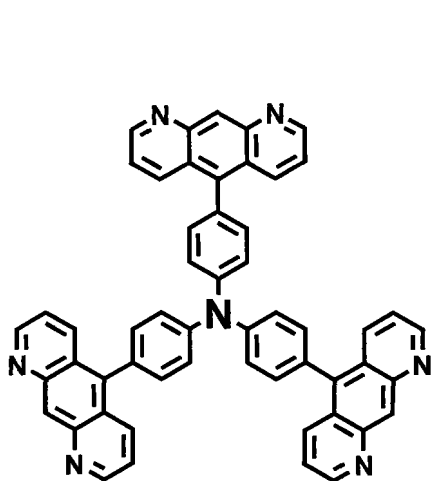
三(4-(5-喹啉基)苯基)胺

TPA-(R₇)₃

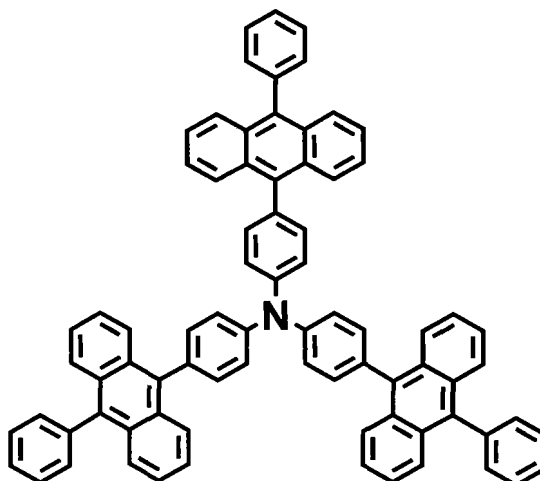


三(4-(9-吡啶基)苯基)胺、

TPA-(R₈)₃



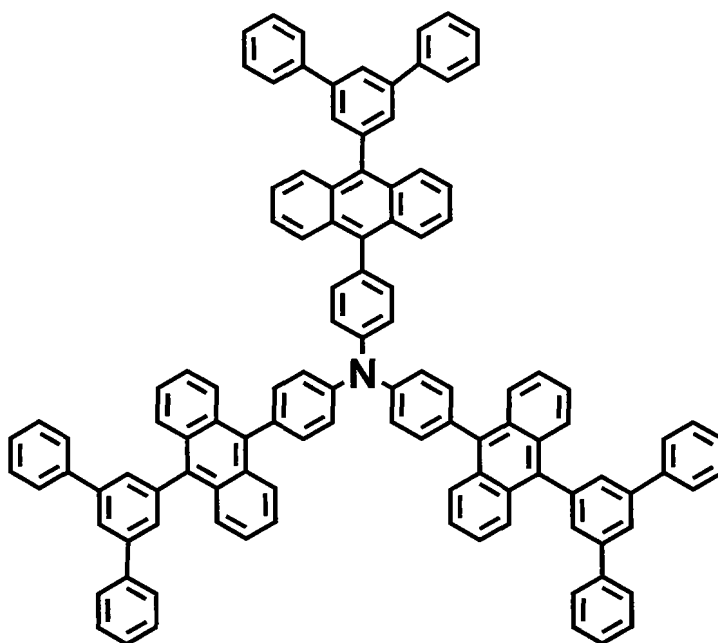
三 (4- (5-[3, 2-g]吡啶并咪唑基) 苯基) 胺

TPA-(R₉)₃

三 (4- (10-苯基-9-蒽基) 苯基) 胺

TPA-(R₂')₃

或



三 (4- (10- (3, 5-二苯基) 苯基-9-蒽基) 苯基) 胺

TPA-(R₂'')₃

- 8、 权利要求 1 所述的高性能有机电致发光材料在制备有机电致发光器件方面的应用。
- 9、 如权利要求 8 所述的高性能有机电致发光材料在制备有机电致发光器件方面的应用，其特征在于：有机电致发光器件带有一个或多个活性层，在这些活性层中至少包含一种或多种高性能有机电致发光材料。
- 10、 如权利要求 9 所述的高性能有机电致发光材料在制备有机电致发光器件方面的应用，其特征在于：高性能有机电致发光材料用作发光层。

高性能有机电致发光材料及在有机电致发光器件中的应用

技术领域

本发明属于有机电致发光技术领域，具体涉及一类以三苯胺为核、稠/杂环芳香基团外围取代的有机电致发光材料，及其该类材料在制备高效率、高稳定性的有机电致发光器件方面的应用。

背景技术

有机电致发光现象的发现已有 40 余年的历史。1965 年 Gurnee 等首次发表了关于有机电致发光器件的专利 (U.S. Pat. No. 3,172,862, 3,173,050)。1973 年 Dresner 也发表了有机电致发光器件的专利 (U.S. Pat. No. 3,170,167)。在这些发明中多芳环有机化合物如蒽、并四苯、并五苯等被用于有机电致发光材料。早期的器件结构主要为单层结构，有机发光层的厚度大于 1 μm ，器件的开启电压在 200 V 以上。由于有机电致发光器件的开启电压太高 (>200V)，限制了其进一步研究应用。

直到 1987 年，美国的 Kodak 公司 Tang 等首先发明了超薄多层器件结构，使得器件的开启电压大大降低 (U.S. Pat. No. 4,356,429)。其器件的基本特征为：以导电玻璃为衬底，先蒸镀上一层空穴注入层 (100 nm)，同时也是传输层，然后旋涂上一层有机电子传输层，同时也是电子发光层，最后蒸镀上一层金属作为负极，该器件开启电压为 20 V，亮度为 5 cd/m^2 。之后 Kodak 公司 VanSlyke 等采用芳香多胺为空穴传输层制备器件，使器件性能大大提高，亮度可达 340 cd/m^2 。这些研究工作发表后，立刻引起了人们对有机电致发光材料和器件研究的重视，并引领有机电致发光材料的研究进入了一个崭新的时代。

有机电致发光器件 (OLED) 具有材料选择范围广、能耗低、超薄、全固化、响应速度快、主动发光、可大面积柔性显示、以及加工成本低等诸多优点，有望成为继阴极射线显示技术 (CRT) 和液晶显示技术 (LCD) 后最具竞争力的第三代平板显示技术。此外，随着世界能源日趋紧缺，有机电致发光技术在发展白光照明方面也有着重大的应用前景。因此，许多大公司竞相投入，力争率先发展，尽早取得自主知识产权，占领市场。如：美国的杜邦显示公司、柯达公司、摩托罗拉、英国的 CDT 公司、荷兰飞利浦、德国的西门子公司、日本的先锋、NEC、东芝、索尼、中国台湾的铼宝公司、韩国的三星公司，以及国内的北京维信诺、京东方、上海欧德、深圳先科等。

然而，有机电致发光器件进一步发展以及大规模商业化的基础和关键是有机的

发光材料，特别是高性能（高效率、高稳定性等）、低成本的三基色有机发光材料。作为全彩色 OLED 显示，不仅需要发光材料有高的电致发光（红、绿、蓝）效率、好的色纯度，还需要电致发光器件具有高的稳定性（长寿命）。目前，国际上最好的红色荧光（0.67, 0.23）材料的效率为 11 cd/A，寿命超过 100,000h；最好的绿色荧光（0.29, 0.64）材料的效率为 21 cd/A，寿命超过 100,000h；最好的蓝色荧光（0.14, 0.16）材料的效率为 7 cd/A，寿命仅仅 12,000h (*SID Int. Symp. Dig. Tech.*, 2006, 1: 37-40.)。由此可见，绿色发光材料基本上已经满足了商业化的要求。但是，由于红色发光和蓝色发光材料分别具有较窄和较宽的电子能隙，导致其发光层在器件结构中能级不匹配、载流子传输不平衡，从而影响了它们的发光效率和稳定性的提高。因此，迄今为止，具备商业化前景的高性能红色和蓝色发光材料仍然缺乏，尤其是蓝光材料，其发光效率和稳定性距离实用化程度还有很大差距。

目前，有机小分子蓝光材料的研究主要集中在以下几类体系：芳基取代蒽类、二苯乙烯基芳基类、茚类、茈类，以及芳胺类、有机硅类和有机硼类等体系。多环芳香化合物由于大的 π 共轭程度和一定的分子平面刚性，通常具有较高的发光效率，如蒽是最早研究的蓝色电致发光材料，其具有深蓝色发光。但是由于多环芳香化合物平面刚性结构，使得其存在诸多问题。比如，薄膜容易结晶、稳定性差；平面分子间强的 π - π 相互作用导致的荧光猝灭，固态发光效率低等问题。为了解决以上问题，人们普遍采用的方法是进行大的侧基取代，把发光中心包围保护起来，形成外柔内刚的结构特征；利用外围取代基团的空间位阻，抑制发光中心的分子间聚集，从而降低固体的荧光猝灭。

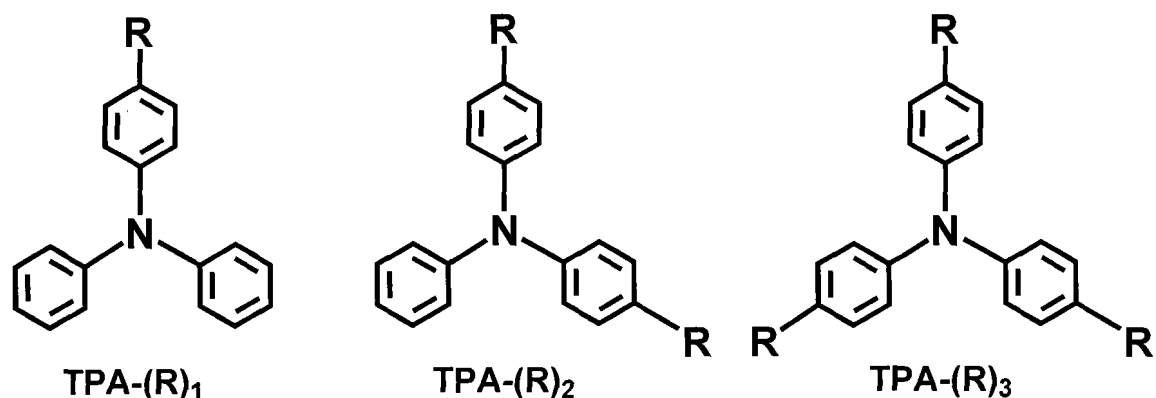
与之相反，我们采用的是内柔外刚的设计思想。即采用柔性的三苯胺基团为中心，稠（杂）环芳香化合物以大的二面角（芳香化合物平面与三苯胺苯环平面）的二面角近似等于 90° ）沿分子短轴方向外围取代包围三苯胺中心核，这种刚性联接使分子形成三维立体结构，更类似于金属配合物中金属原子与配体所形成的三维立体分子构型。这种三维立体结构同样可以达到阻止平面刚性的芳香分子间聚集的目的，降低荧光猝灭效率。而且，这种三维立体结构具有更高的热稳定性（相对于通常采用外围基团取代方法构筑的外柔内刚结构，具有更高的玻璃化转变温度 T_g ）。更重要的是设计的所有分子都具有空间局域分离的最高占有轨道（HOMO）、最低空轨道（LUMO）电子云分布特征，这种 HOMO、LUMO 分离特征不但赋予有机发光分子高的电致发光器件效率，更重要的是可以提高器件的稳定性能（主要依赖于发光材料的电化学稳定性）。

发明内容

本发明的目的是提供一类高性能有机电致发光材料，以及该类材料在制备高效率、高稳定性的有机电致发光器件方面的应用。

1、高性能有机电致发光材料的设计合成

本发明所提供的以三苯胺为核，稠/杂环芳香基团外围取代的一类具有分子内电子和空穴捕获位点分离特征的有机发光分子结构通式如下：

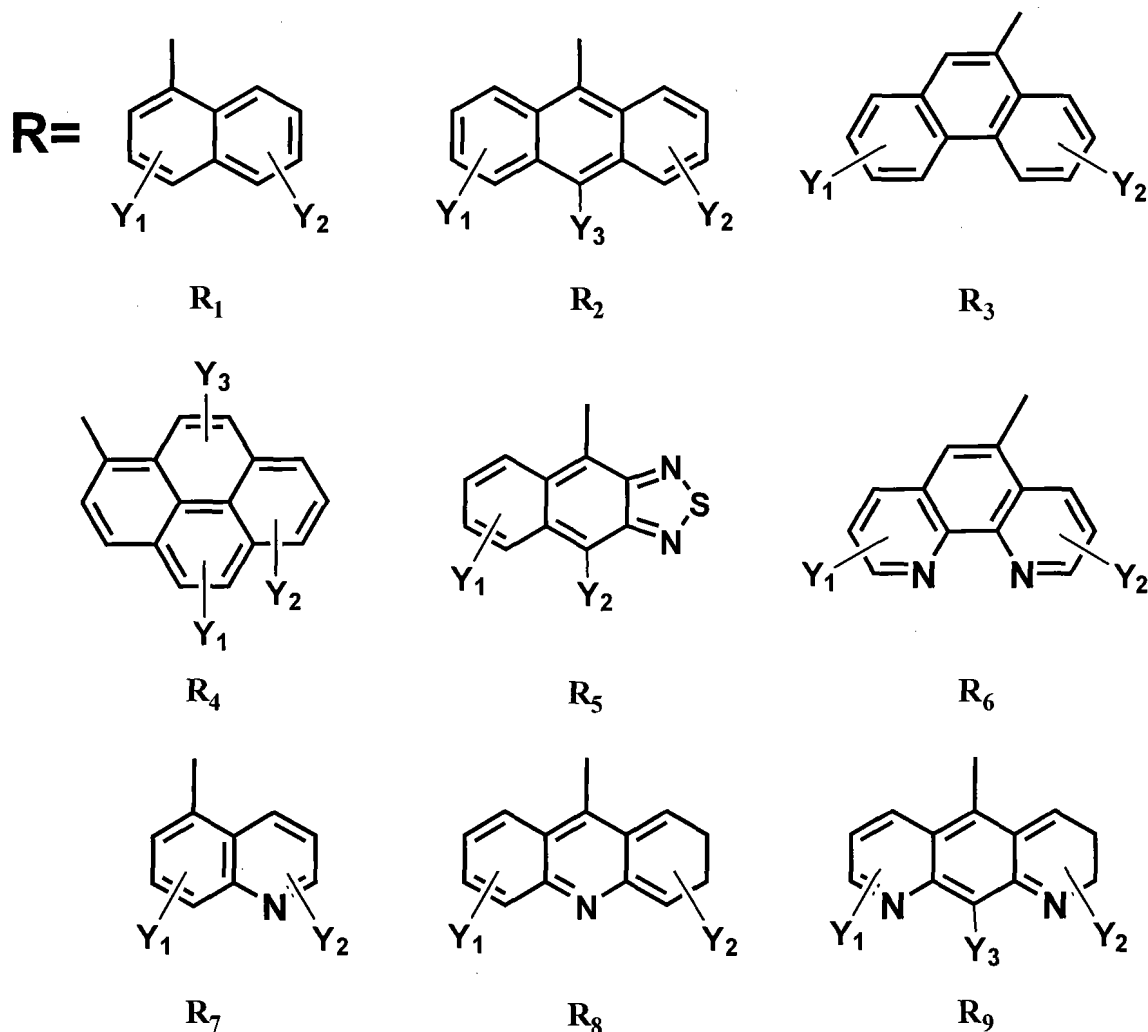


本发明中有机发光分子的内核为三苯胺基团，外围基团 R 可以为取代或未取代的稠/杂环芳香基团，稠/杂环芳香基团 C 原子数目为 6~50 个。分别组成三苯胺基团与稠/杂环芳香基团之间数目比例为 1:1、1:2 和 1:3 的单臂 $\text{TPA}-(\text{R})_1$ 、双臂 $\text{TPA}-(\text{R})_2$ 和三臂 $\text{TPA}-(\text{R})_3$ 化合物，分别对应于线型、角型和星型分子结构；

外围基团 R 优选为取代或未取代的苯、萘、蒽、四并苯、五并苯、菲、芘、花、屈、茈烯、苯并菲、苯并芘、喹啉、异喹啉、喹唑啉、蔡并噻二唑、邻二氮菲、吡啶、菲啶、苯并菲啶、吩噻嗪、吡啶并喹啉等，以三苯胺为核形成线型、角型和星型分子结构；

外围基团 R 进一步优选为取代或未取代的萘、蒽、菲、芘、蔡并噻二唑、邻二氮菲、喹啉、吡啶和吡啶并喹啉等，以三苯胺为核形成线型、角型和星型分子结构；

经更进一步优选，外围基团 R 为取代或未取代的萘、蒽、菲、芘、蔡并噻二唑、邻二氮菲、喹啉、吡啶和吡啶并喹啉的三臂星型化合物 $\text{TPA}-(\text{R})_3$ ；R 的结构式如下所示：



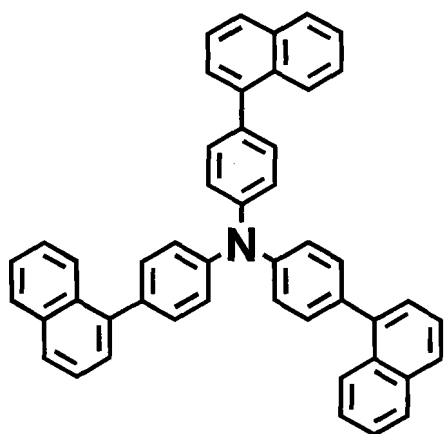
设计分子结构的外围稠/杂环芳香基团 **R** 上的取代基团 $Y_1 \sim Y_3$ 可以相同也可以不相同, 可以为氢原子、卤素原子、羟基、氨基、氰基、酯基、羧基、卤代烷基、烷基、烷氧基、硅烷基、芳基、芳烷基、芳氧基、芳硫基、芳胺基和芳族杂环基等;

优选的取代基团 $Y_1 \sim Y_3$ 可以相同也可以不相同, 可以为氢原子、卤素原子 (F、Cl、Br、I)、氨基、氰基、三氟甲基、烷基 (1~10 碳原子的直链、支链或环链)、烷氧基 (1~10 碳原子直链、支链或环链)、苯基、联苯基、间位三联苯、三苯基苯、苄基、萘基、菲基、蒽基、二苯胺基和杂环芳基 (吡啶、噻吩、呋喃、喹啉、吲哚、吡嗪、吡唑和恶唑) 等。

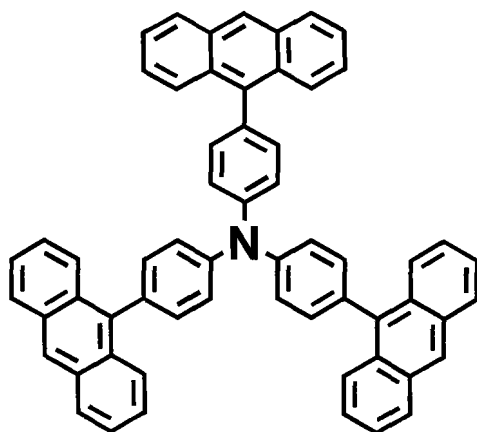
进一步优选的取代基团 $Y_1 \sim Y_3$ 可以相同也可以不相同, 可以为氢原子、氟原子、氨基、氰基、三氟甲基、烷基 (1~6 碳原子, 直链、支链或环链)、烷氧基 (1~6 碳原子, 直链、支链或环链)、苯基、联苯基、间位三联苯、三苯基苯、苄基、萘基、二苯胺基和杂环芳基 (呋喃、噻吩、呋喃、喹啉、吲哚、吡嗪、吡唑和恶唑) 等。

更进一步优选的取代基团 $Y_1 \sim Y_3$ 可以相同也可以不相同, 可以为氢原子、氟原子、氨基、氰基、三氟甲基、甲基、乙基、己基、叔丁基、甲氧基、苯基、间位三联苯、三苯基苯、苄基、萘基、二苯胺基、噻吩、喹啉、吡嗪、吡啶和恶唑等。

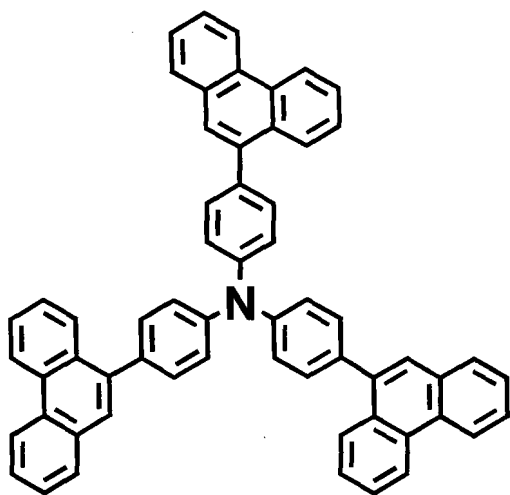
为了清楚叙述本发明的内容, 下面具体叙述本发明涉及的化合物类型中进一步优选的结构, 其中 R_{1-9} 分别为外围稠/杂环芳香基团: 蔡、蒽、菲、芘、蔡并噻二唑、邻二氮菲、喹啉、吡啶、吡啶并喹啉, R_2' 为 10-苯基蒽, R_2'' 为 10-(3, 5-二苯基) 苯基蒽。



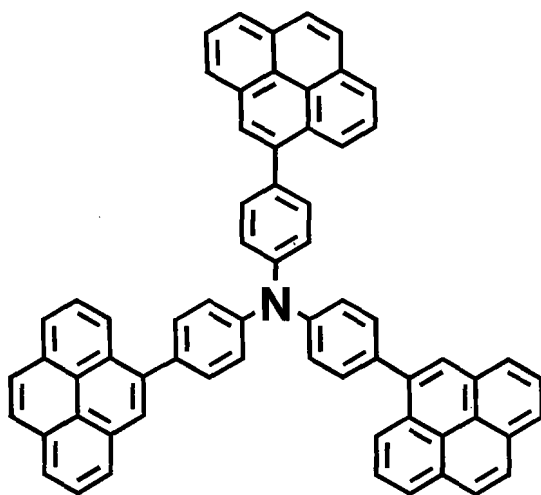
三(4-(1-萘基)苯基)胺

TPA-(R_1)₃

三(4-(9-蒽基)苯基)胺

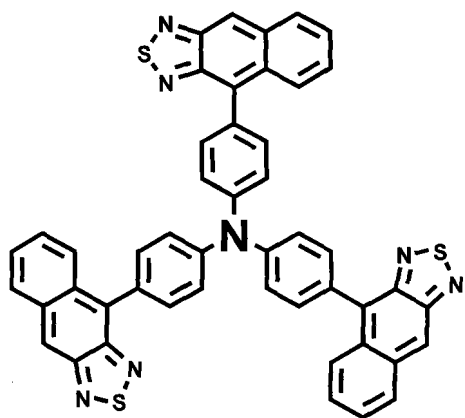
TPA-(R_2)₃

三(4-(9-菲基)苯基)胺

TPA-(R_3)₃

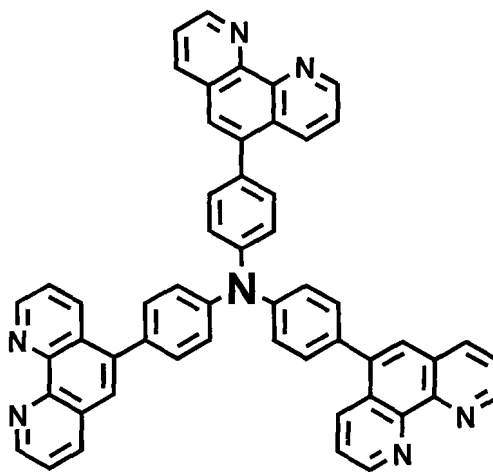
三(4-(1-芘基)苯基)胺

TPA-(R_4)₃



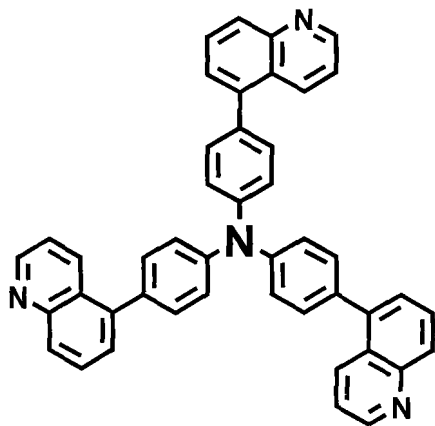
三(4-(4-蔡并[2,3-c][1,2,5]
噻二唑基)苯基)胺

TPA-(R₅)₃



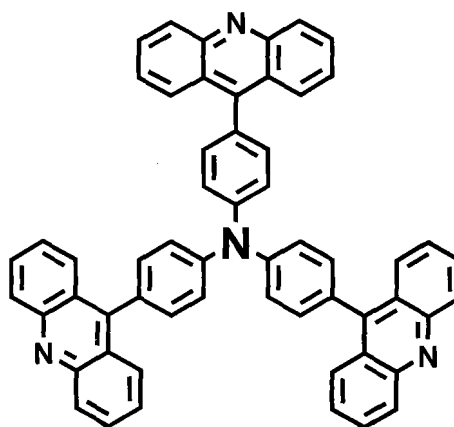
三(4-(5-邻二氮菲基)苯基)胺

TPA-(R₆)₃



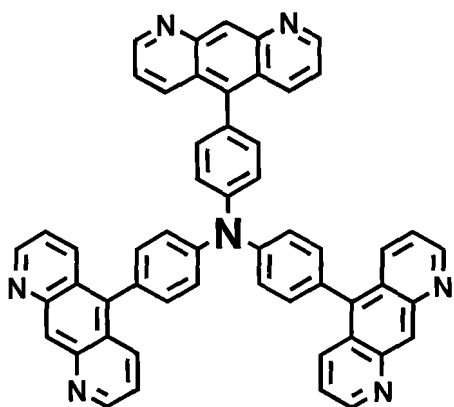
三(4-(5-喹啉基)苯基)胺

TPA-(R₇)₃

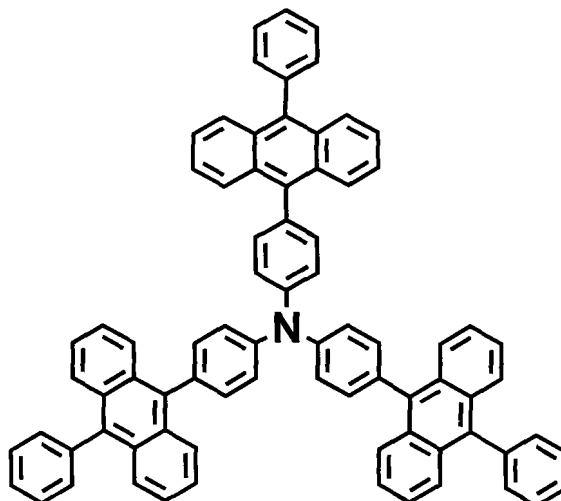


三(4-(9-吡啶基)苯基)胺

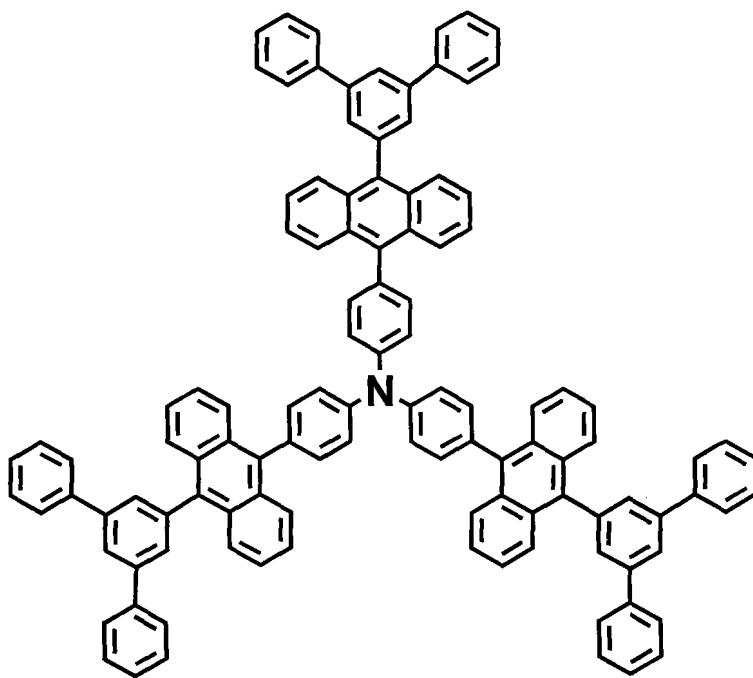
TPA-(R₈)₃



三(4-(5-[3,2-g]吡啶并喹啉基)苯基)胺

TPA-(R₉)₃

三(4-(10-苯基-9-蒽基)苯基)胺

TPA-(R_{2'})₃

三(4-(10-(3,5-二苯基)苯基-9-蒽基)苯基)胺

TPA-(R_{2''})₃

本发明化合物的主要设计思想是：优选利用分子内核三苯胺的苯环与外围取代的稠/杂环芳香基团上邻位氢之间强烈的排斥相互作用，来构筑三苯胺基团和外围稠/杂环芳香基团之间大的扭曲角度，达到打断分子内核与外围取代基团之间的电子共轭效应，保持各自电子结构性质相对独立，形成空间局域分离的最高占有轨道（HOMO）、最低空轨道（LUMO）电子云特征。具体说，HOMO 局域于三苯

胺基团上, LUMO 局域于外围的稠/杂环芳香基团上(见附图 1)。相应地, 这种 HOMO、LUMO 局域分离的电子云特征意味着空穴和电子注入、传输和捕获位点的分离, 以及氧化、还原电学位点的分离。

因本发明所设计的化合物中空穴和电子注入、传输和捕获位点的分离, 易于通过空穴和电子捕获基团比例调节, 促进载流子注入、传输和捕获的平衡, 提高空穴和电子的复合效率, 使得该类材料具有高的电致发光效率; 同时, 利用空间局域分离的 HOMO、LUMO 电子云分布特征, 实现了氧化和还原部位的分离, 易于单独调控氧化态(阳离子)和还原态(阴离子)的稳定性(电化学稳定性), 提高材料带电状态的稳定性(主要依赖于三苯胺阳离子的稳定性), 进而达到提高器件稳定性的目的。另一方面, 通过调控分子内刚性和柔性基团的比例, 提高材料的热稳定性(提高玻璃化转变温度), 以及改善成膜稳定性能。从而, 发展一类具有高效率、载流子平衡迁移和高稳定性的综合性能优异的新型有机电致发光材料体系。

综上所述, 该类材料的高效率和高稳定性特点, 可广泛用于制备高效率、高稳定性的有机电致发光器件。

本发明所涉及的以三苯胺为核、取代或未取代的稠/杂环芳香基团外围取代的化合物, 可以通过优选的 Suzuki 偶联反应方法合成, 具体优选采用稠(杂)环芳基硼酯(或硼酸)与溴代苯胺反应制得, 具体合成反应步骤见具体实施方式部分。

2、有机发光材料在制备电致发光器件中的应用

本发明的化合物可以用作电致发光材料制备电致发光器件, 尤其是可以用于电致发光器件的活性层。所谓活性层就是在一定驱动电压下可以发光或具有电荷注入、传输性能的有机薄膜层。活性层可以为空穴传输层、有机发光层、电子传输层。电致发光器件带有一个或多个活性层, 在这些活性层中至少包含一种或多种本发明所述的化合物。本发明的化合物作为电致发光材料, 可以优选单独作为发光层, 或者作为掺杂染料, 混合在其他母体材料中用作发光层。

有机电致发光器件的基本结构如图 8 所示: 基片 / 阳极 / 空穴注入层 / 空穴传输层 / 有机发光层 / 电子传输层 / 电子注入层 / 阴极。

基片为有机和无机透明材料, 这里优选玻璃。

阳极材料一般可以采用氧化铟锡(ITO)、氧化锡锌和氧化锌等金属氧化物, 或者为金、银、铜等具有高功函的金属, 我们优选 ITO 作为阳极。

空穴注入层可以为旋涂而成的 PEDOT:PSS 层, 或者蒸镀酞菁铜(CuPc)、m-MTDATA、2-TNATA 等其他空穴注入材料, 厚度为 10~80 nm;

空穴传输层、电子传输层和发光层中至少有一种是本发明所述的化合物。

空穴传输层一般为三苯胺类材料，本发明中空穴传输层优选为 NPB，厚度为 30~60 nm。

电子传输层可以是唑类化合物、金属螯合物、喹啉衍生物、噻啉衍生物、二氮蒽衍生物、二氮菲衍生物、含硅的杂环化合物等，厚度为 10 ~ 200 nm。在进一步的优选的实施方式中，蒸镀的电子传输层可以是唑类化合物、金属螯合物、喹啉衍生物、二氮菲衍生物等，厚度为 10 ~ 100 nm。在更进一步的优选的实施方式中，电子传输层可以是唑类化合物、金属螯合物、二氮菲衍生物等（如 BCP、PBD、TAZ、Alq₃、TPBi 等），厚度为 10 ~ 80 nm。本发明中电子注入和传输层优选为 TPBi。

发光层为本发明所述的有机蓝色发光化合物，厚度一般为 10 ~ 60 nm。

阴极材料一般采用锂、镁、铝、钡、钙等低功函的金属，或者为它们与铜、银和金的合金，也可以是 LiF、KF、CsF、BaF₂、Li₂CO₃、Cs₂CO₃、CaCO₃、BaCO₃ 与上述金属组成的复合电极，电极厚度为 10~2000 nm。在进一步优选的实施方式中，阴极材料依次选择为 LiF 层和铝层的双层结构，厚度分别为 0.1~5 nm 和 50~180 nm。

本发明的对象可用于制备带有一个或多个活性层的电致发光器件，而且这些活性层中至少含有一种或多种本发明的化合物。优选的发光器件结构包括依次复合的 ITO 层、PEDOT:PSS 层、NPB 层、本发明的发光材料层、TPBi 层、LiF 层、铝层。

附图说明

图 1：理论计算的 TPA-(R₁)₃、TPA-(R₂)₃、TPA-(R₃)₃、TPA-(R₁₀)₃ 的前线轨道电子云分布图；

图 2：(a) TPA-(R₁)₃、(b)TPA-(R₂)₃、(c)TPA-(R₃)₃ 的氢核磁谱图，横坐标是化学位移（ppm）；

图 3：TPA-(R₁)₃、TPA-(R₂)₃、TPA-(R₃)₃ 的 DSC 和热失重（TGA）曲线；

图 4：TPA-(R₂)₃、TPA-(R₃)₃ 的电化学工作曲线；

图 5：(a) TPA-(R₁)₃、(b)TPA-(R₂)₃、(c)TPA-(R₃)₃ 的溶液吸收（UV）和发射（PL）光谱图；

图 6：TPA-(R₁)₃、TPA-(R₂)₃、TPA-(R₃)₃ 的电致发光光谱；

图 7：电致发光器件电流密度-电压曲线，TPA-(R₁)₃、TPA-(R₂)₃、TPA-(R₃)₃ 为发光层，器件结构为：ITO /PEDOT:PSS /NPB (40 nm) / 发光层 (30 nm) /TPBi

(40 nm) /LiF (0.5 nm) /Al (150 nm);

图 8: 本发明所述的化合物应用于发光器件的结构示意图。

如图 1 所示, 由于三苯胺基团与外围稠环芳香基团之间大的扭曲角度, 打断了它们之间的电子的离域, 形成空间局域分离的 HOMO-LUMO 电子云特征。具体说, HOMO 局域于三苯胺基上, LUMO 局域于外围的蒽、蔡、菲芳香基团上。

如图 2 所示, (a) 为 TPA-(R₁)₃ 的氢核磁谱图; (b) 为 TPA-(R₂)₃ 的氢核磁谱图; (c) 为 TPA-(R₃)₃ 的氢核磁谱图。以上数据表明我们得到了需要的目标化合物, 并且其纯度满足 OLED 器件制备要求。

如图 3 所示, 在氮气保护下, 加热速率 10 °C min⁻¹ 条件下测得 TPA-(R₁)₃、TPA-(R₂)₃、TPA-(R₃)₃ 的玻璃化温度 (T_g) 分别为: 110°C、180°C、160°C。因此, 薄膜具有高的热稳定性。

如图 4 所示, TPA-(R₂)₃、TPA-(R₃)₃ 分别有一对可逆的氧化峰, 氧化电位与三苯胺 (TPA) 的氧化电位基本一致。在还原区域, TPA-(R₂)₃、TPA-(R₃)₃ 分别有一对可逆的还原峰, 还原电位与蒽 (R₂)、菲 (R₃) 的还原电位基本一致。由此计算的 HOMO 能级与三苯胺的 HOMO 能级近似; LUMO 能级分别对应于蒽、蔡和菲的 LUMO 能级。以上电化学测定结果证实了该类分子体系 HOMO-LUMO 分别由不同基团提供, 具有 HOMO-LUMO 空间局域分离的电子云特征。

如图 5 所示, (a)、(b)、(c) 分别为 TPA-(R₁)₃、TPA-(R₂)₃、TPA-(R₃)₃ 在氯仿溶剂中测定的溶液吸收 (UV) 和发射 (PL) 光谱图, 浓度均为 1.0×10⁻⁵ 摩尔/升。UV 吸收峰位分别为: 340 nm; 388 nm 和 345.5 nm; PL 发射峰位分别为: 426 nm; 464 nm 和 425nm。说明这三种发光材料都是蓝色发光。

如图 6 所示, 在器件结构 ITO/PEDOT:PSS/NPB (40 nm)/发光层(30nm)/TPBI (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm) 下测得的 TPA-(R₁)₃、TPA-(R₂)₃、TPA-(R₃)₃ 电致发光光谱图, EL 发射峰位分别为: 432 nm、468 nm 和 428 nm, 与薄膜的 PL 谱基本保持一致。

如图 7 所示, 根据不同发光层的有机电致发光器件的电流密度对电压依赖特性可知, 此曲线是典型的半导体二极管电流-电压特征曲线, 且开启电压低 (小于等于 4 伏)。

如图 8 所示, 本发明所采用的器件结构为多层有机电致发光器件结构。

具体实施方式

实施例 1: TPA-(R₁)₃ 的合成

化合物 1: 9- (4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷) -蔡的合成

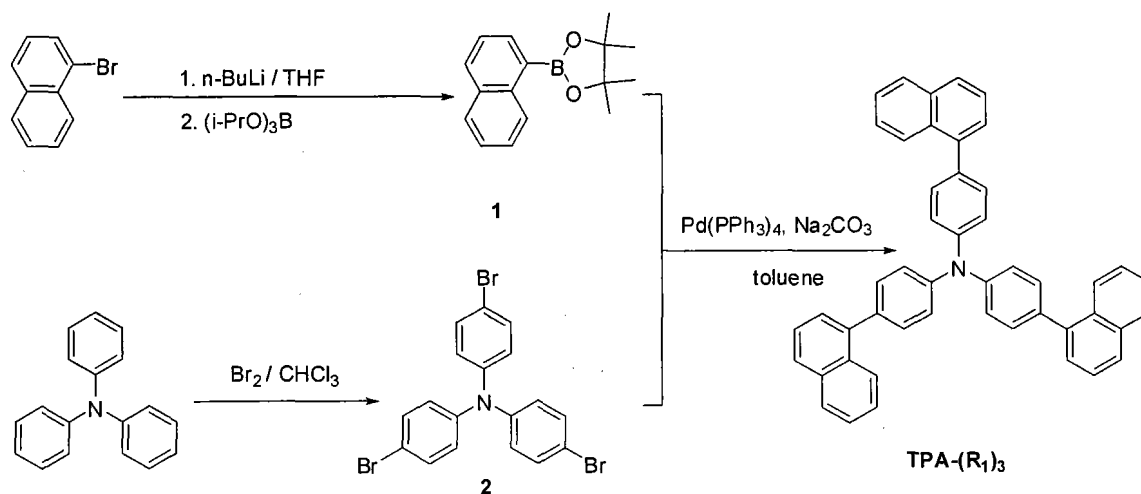
量取 1.4 毫升 (2.09 克) 单溴代萘, 溶于约 50 毫升精制四氢呋喃 (THF) 中, 置于低温反应仪中至 -78°C , 慢慢注射 4.1 毫升正丁基锂 ($n\text{-BuLi}$) (2.5 摩尔/升), 一小时后注射 5.0 毫升硼酯, 半小时后取出室温搅拌 2 天。得浅土红色混浊液。水洗, 然后乙醚萃取 3-4 次, 合并乙醚液, 无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂, 滤液旋干再用石油醚: 二氯甲烷 (4: 1) 为洗脱剂走柱子, 分离出纯的目标产物。产率: 52%。

化合物 2: 三 (4-溴苯基) 胺的合成

称取 8.0 克三苯胺, 加入约 60 毫升氯仿溶解, 避光冰水浴搅拌下慢慢滴加 5.2 毫升液溴 (Br_2) 后搅拌一小时, 再室温搅拌一小时。得灰绿色混浊液, 加入 100 毫升乙醇和水 (1:1) 混合液, 用氯仿萃取 3-4 次, 合并有机相并干燥过夜。过滤干燥剂, 滤液减压旋干, 再用乙醇进行重结晶提纯的纯白色晶体。产率: 86%。

TPA-(R_1)₃: 三 (4- (1-萘基) 苯基) 胺的合成

称取 216.9 毫克三 (4-溴苯基) 胺和 457.2 毫克萘硼化产物于圆底烧瓶, 再加入 4.5 毫升精制甲苯和 3.0 毫升碳酸钾溶液 (2 摩尔/升) 溶解原料, 最后加入 52 毫克三苯基膦钯 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 催化剂, 氮气保护下油浴控温 90°C 避光反应 2 天。得黑褐色混液。水洗, 用氯仿萃取 3-4 次, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂, 旋干滤液, 用石油醚: 二氯甲烷 (5:2) 为洗脱剂走柱子, 分离出纯的目标产物 TPA-(R_1)₃。产率: 43%。元素分析按化学式 $\text{C}_{48}\text{H}_{33}\text{N}$ 计算: C, 92.42%; H, 5.33%; N, 2.25%; 实验值: C, 92.24%; H, 5.98%; N, 2.14%。



实施例 2: TPA-(R_2)₃ 的合成

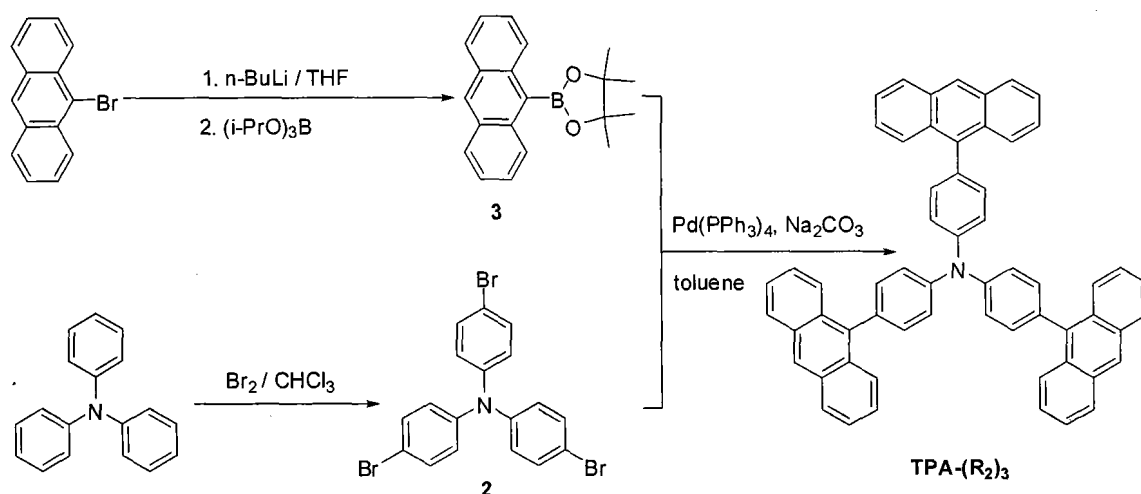
化合物 3: 9- (4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷) -蒽的合成

称取 2.57 克单溴代蒽, 溶于约 120 毫升精制四氢呋喃 (THF) 中, 置于低温

反应仪中至-78℃，慢慢注射 4.1 毫升正丁基锂（n-BuLi）（2.5 摩尔/升），一小时后注射 5.0 毫升硼酯，半小时后取出室温搅拌 2 天。得到暗橙红色混浊液。水洗，然后乙醚萃取 3-4 次，合并乙醚液，无水硫酸镁（MgSO₄）干燥过夜。过滤干燥剂，滤液旋干再用石油醚:二氯甲烷（5:2）为洗脱剂走柱子，分离出纯的目标产物。产率：63%。

TPA-(R₂)₃: 三（4-（9-蒽基）苯基）胺的合成

称取 216.9 毫克三（4-溴苯基）胺和 547.2 毫克蒽硼化产物于圆底烧瓶，再加入 4.5 毫升精制甲苯和 3.0 毫升碳酸钾溶液（2 摩尔/升）溶解原料，最后加入 52 毫克 三苯基膦钯 Pd(PPh₃)₄ 催化剂，氮气保护下油浴控温 90℃ 避光反应 2 天。得墨绿色混液。水洗，用氯仿萃取 3-4 次，合并有机相，无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂，旋干滤液，用石油醚:二氯甲烷（5:1）为洗脱剂走柱子，分离出纯的目标产物 TPA-(R₂)₃。产率：40%。质谱分子离子峰 773.5。元素分析按化学式 C₆₀H₃₉N 计算：C, 93.11%; H, 5.08%; N, 1.81%; 实验值：C, 92.73%; H, 5.22%; N, 1.70%。



实施例 3: TPA-(R₃)₃ 的合成

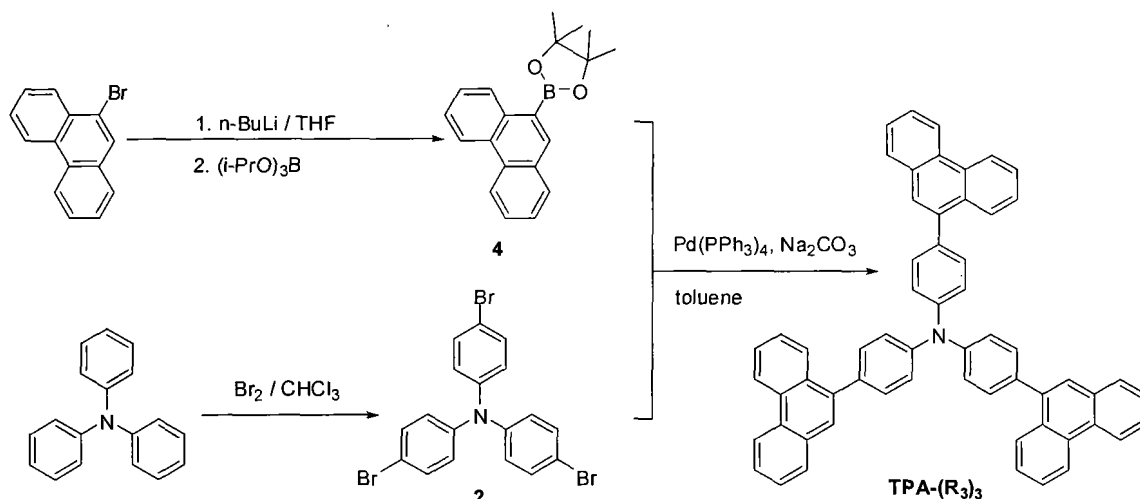
化合物 4: 9-（4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷）-菲的合成

称取 2.0 克单溴代菲，溶于约 100 毫升精制四氢呋喃（THF）中，置于低温反应仪中至-78℃，慢慢注射 3.2 毫升正丁基锂（2.5 摩尔/升），一小时后注射 5.0 毫升硼酯，半小时后取出室温搅拌 2 天。得浅绿色混浊液。水洗，然后乙醚萃取 3-4 次，合并乙醚液，无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂，滤液旋干再用石油醚:二氯甲烷（5:2）为洗脱剂走柱子，分离出纯的目标产物。产率：26%。

TPA-(R₃)₃: 三（4-（9-菲基）苯基）胺的合成

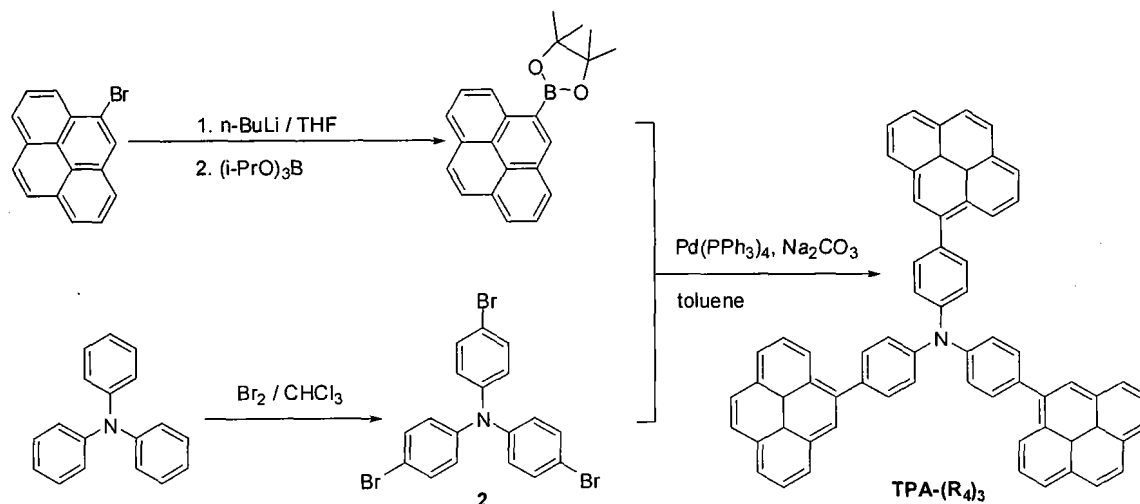
称取 216.9 毫克三（4-溴苯基）胺和 547.2 毫克菲硼化产物于圆底烧瓶，再加

入 4.5 毫升精制甲苯和 3.0 毫升碳酸钾溶液（2 摩尔/升）溶解原料，最后加入 52 毫克三苯基膦钯催化剂，氮气保护下油浴控温 90℃ 避光反应 2 天。得灰绿色混液。水洗，用氯仿萃取 3-4 次，合并有机相，无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂，旋干滤液，用石油醚:二氯甲烷（5:2）为洗脱剂走柱子，分离出纯的目标产物 TPA-(R₃)₃。产率：40%。质谱分子离子峰 773.6。元素分析按化学式 C₆₀H₃₉N 计算：C, 93.13%; H, 5.08%; N, 1.81%; 实验值：C, 93.24%; H, 4.98%; N, 2.14%。



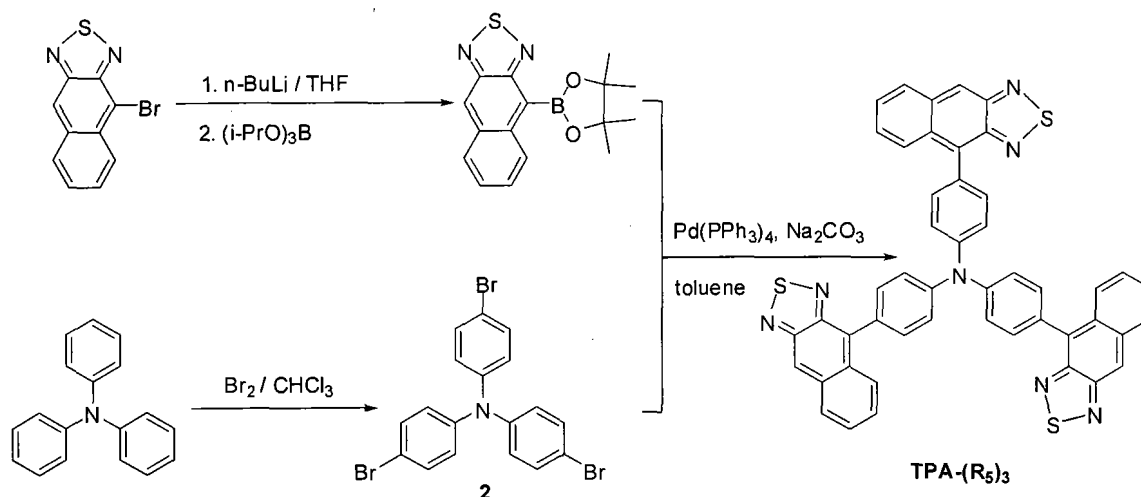
实施例 4：TPA-(R₄)₃ 的合成

TPA-(R₄)₃ 的合成方法与实施例 1、2、3 类似，原料为单溴代芘，经过硼化，得芘的氧硼烷，再与三（4-溴苯基）胺发生 Suzuki 偶联反应，产物为：三（4-（1-芘基）苯基）胺，产率 44%。质谱显示分子离子峰：852。元素分析，按分子式 C₆₆H₄₅N 计算，C: 93.03%，H: 5.32%，N: 1.64%；实验值：C: 93.41%，H: 5.21%，N: 1.24%。



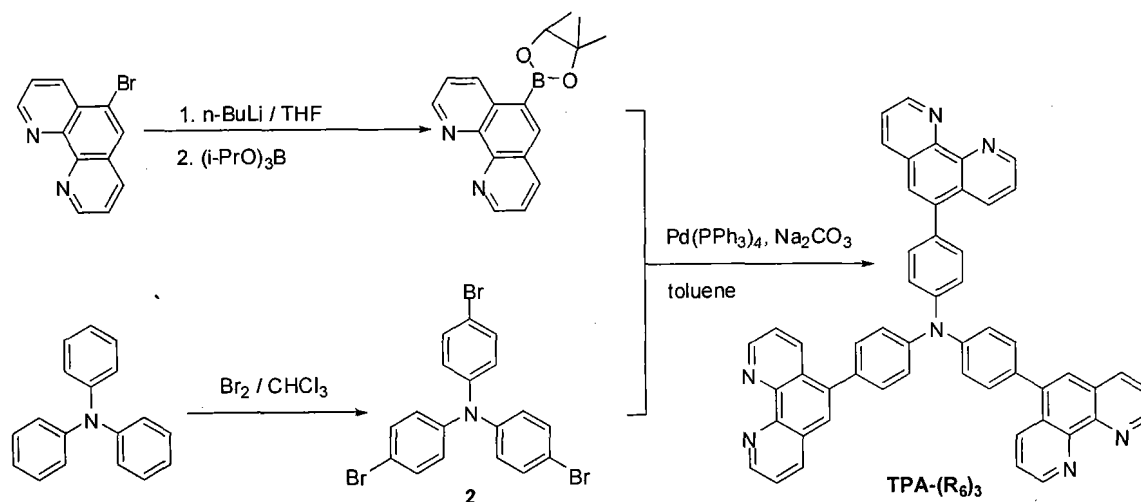
实施例 5: TPA-(R₅)₃ 的合成

TPA-(R₅)₃ 的合成方法与实施例 1、2、3 类似, 原料为单溴代萘并噻二唑, 经过硼化, 得萘并噻二唑的氧硼烷, 再与三(4-溴苯基)胺发生 Suzuki 偶联反应, 产物为: 三(4-(4-萘并[2,3-c][1,2,5]噻二唑基)苯基)胺。产率 54%。质谱显示分子离子峰: 798.0。元素分析, 按分子式 C₄₈H₂₇N₇S₃ 算, C: 72.25%, H: 3.41%, N: 12.29%, S: 12.05%; 实验值: C: 72.60%, H: 3.68%, N: 12.46%, S: 11.82%。



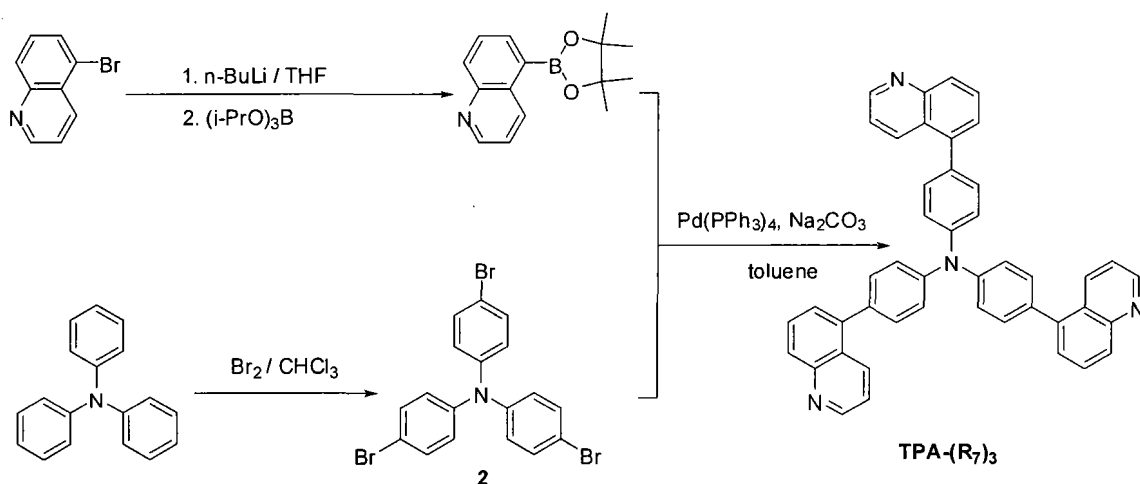
实施例 6: TPA-(R₆)₃ 的合成

TPA-(R₆)₃ 的合成方法与实施例 1、2、3 类似, 原料为单溴代邻二氮菲, 经过硼化, 得邻二氮菲的氧硼烷, 再与三(4-溴苯基)胺发生 Suzuki 偶联反应, 产物为: 三(4-(5-邻二氮菲基)苯基)胺。产率 64%。质谱显示分子离子峰: 779.9。元素分析, 按分子式 C₅₄H₃₃N₇ 计算, C: 83.16%, H: 4.26%, N: 12.57%; 实验值: C: 83.46%, H: 4.81%, N: 12.87%。

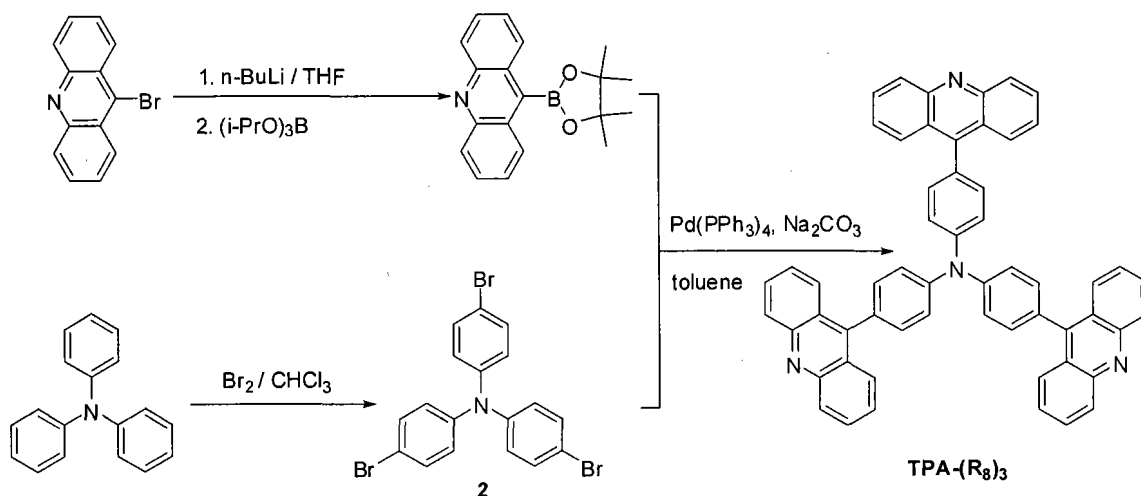


实施例 7: TPA-(R₇)₃ 的合成

TPA-(R₇)₃ 的合成方法与实施例 1、2、3 类似, 原料为单溴喹啉, 经过硼化, 得喹啉的氧硼烷, 再与三(4-溴苯基)胺发生 Suzuki 偶联反应, 产物为: 三(4-(5-喹啉基)苯基)胺。产率 45%。质谱显示分子离子峰: 626.8。元素分析, 按分子式 C₄₅H₃₀N₄ 计算, C: 86.24%, H: 4.82%, N: 8.94%; 实验值: C: 86.65%, H: 4.90%, N: 8.61%。

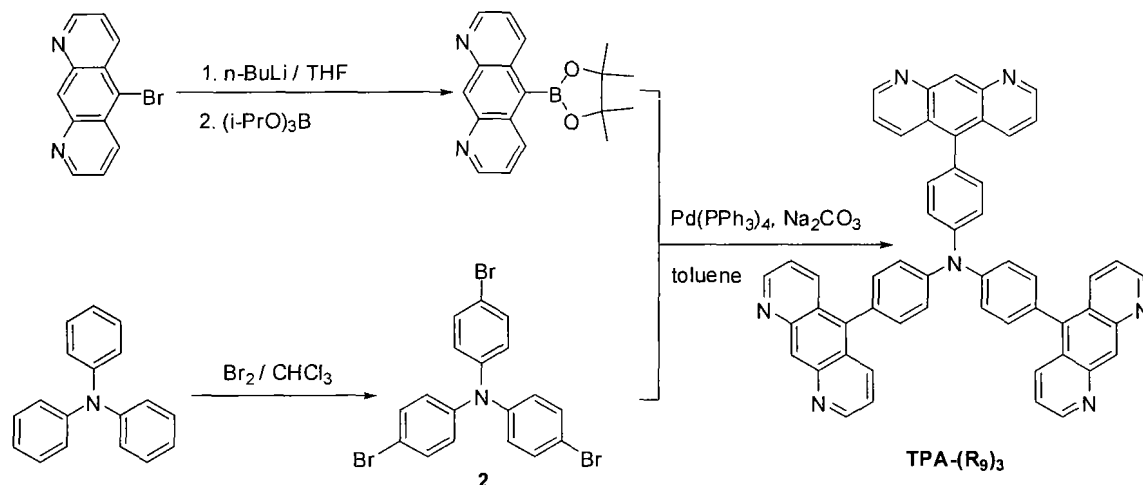
**实施例 8: TPA-(R₈)₃ 的合成**

TPA-(R₈)₃ 的合成方法与实施例 1、2、3 类似, 原料为单溴代吡啶, 经过硼化, 得吡啶的氧硼烷, 再与三(4-溴苯基)胺发生 Suzuki 偶联反应, 产物为: 三(4-(9-吡啶基)苯基)胺。产率 54%。质谱显示分子离子峰: 776.9。元素分析, 按分子式 C₅₇H₃₆N₄ 计算, C: 88.12%, H: 4.67%, N: 7.21%; 实验值: C: 88.54%, H: 4.90%, N: 7.02%。



实施例 9: TPA-(R₉)₃ 的合成

TPA-(R₉)₃ 的合成方法与实施例 1、2、3 类似, 原料为单溴代吡啶并喹啉, 经过硼化, 得二氮杂蒽的氧硼烷, 再与三(4-溴苯基)胺发生 **Suzuki** 偶联反应, 产物为: 三(4-(5-[3,2-g]吡啶并喹啉基)苯基)胺。产率 64%。质谱显示分子离子峰: 779.9。元素分析, 按分子式 C₅₄H₃₃N₇ 计算, C: 83.16%, H: 4.26%, N: 12.57%; 实验值: C: 83.28%, H: 4.49%, N: 12.91%。

**实施例 10: TPA-(R₂')₃ 的合成****化合物 5: 9-溴-10-苯基-蒽的合成**

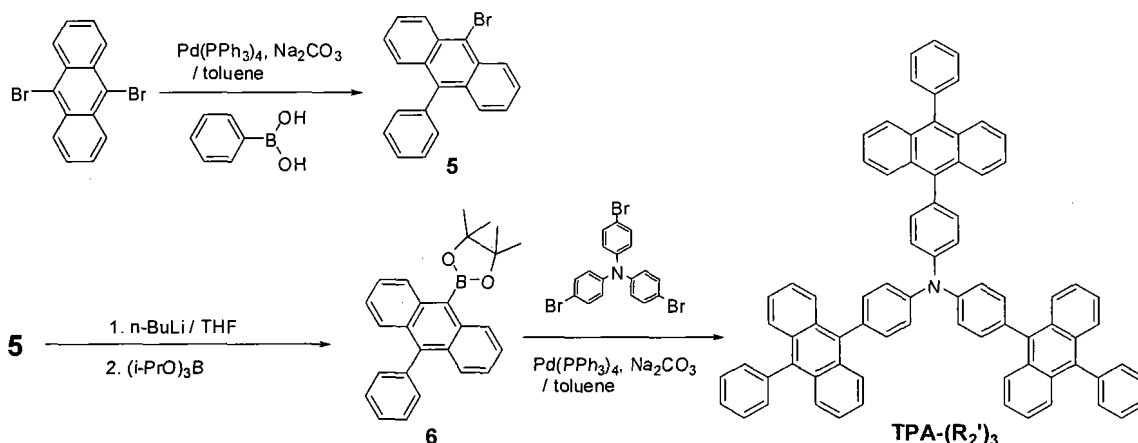
称取 4.03 克 9,10-二溴基-蒽和 1.90 克苯硼酸于圆底烧瓶, 再加入约 60 毫升精制甲苯和约 30 毫升碳酸钾溶液(2 摩尔/升)溶解原料, 最后加入 280 毫克三苯基膦钯催化剂, 氮气保护下油浴控温 90℃避光反应 2 天。得浅黄色混液。水洗, 用氯仿萃取 3-4 次, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂, 旋干滤液, 用环己烷为洗脱剂走柱子, 分离出纯的目标产物。产率: 53%。

化合物 6: 9-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷)-10-苯基-蒽的合成

称取 900 毫克 9-溴-10-苯基-蒽, 溶于约 100 毫升精制四氢呋喃(THF)中, 置于低温反应仪中至-78℃, 慢慢注射 1.2 毫升 正丁基锂(n-BuLi)(2.5 摩尔/升), 一小时后注射 1.5 毫升硼酯, 半小时后取出室温搅拌 2 天。得橘红色混浊液。水洗, 然后乙醚萃取 3-4 次, 合并乙醚液, 无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂, 滤液旋干再用石油醚:二氯甲烷(10:3)为洗脱剂走柱子, 分离出纯的目标产物。产率: 50%。

TPA-(R₂')₃: 三(4-(10-苯基-9-蒽基)苯基)胺的合成

称取 144.6 毫克三(4-溴苯基)胺和 456.0 毫克化合物 6 于圆底烧瓶, 再加入 3.0 毫升精制甲苯和 2.0 毫升碳酸钾溶液(2 摩尔/升)溶解原料, 最后加入 35 毫克三苯基膦钯催化剂, 氮气保护下油浴控温 90℃ 避光反应 2 天。得浅黄色粘稠混液。水洗, 用氯仿萃取 3-4 次, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂, 旋干滤液, 用石油醚:二氯甲烷(5:2)为洗脱剂走柱子, 分离出纯的目标产物 TPA-(R₂')₃。产率: 30%。质谱分子离子峰 1002.3。元素分析按化学式 C₇₈H₅₁N 计算: C, 93.47%; H, 5.13%; N, 1.40%; 实验值: C, 93.24%; H, 4.98%; N, 1.64%。



实施例 11: TPA-(R₂')₃ 的合成

化合物 7: 4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼苯的合成

量取溴苯 15 毫升, 加入 150 毫升精制四氢呋喃(THF)中, 置于低温反应仪中搅拌至-78℃, 慢慢注射 85 毫升正丁基锂(n-BuLi)(2.5 摩尔/升), 一小时后注射 40 克硼酯, 半小时后取出室温搅拌 2 天。得橘红色混浊液。水洗, 然后乙醚萃取 3-4 次, 合并乙醚液, 无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂, 滤液旋干再用正己烷:三氯甲烷(1:1)为洗脱剂走柱子, 分离出纯的目标产物。产率: 84%。

化合物 8: 1-溴-(3, 5-二苯基)苯的合成

分别称取 10 克 1, 3, 5-三溴苯和 1.75 克三苯基膦钯催化剂置于圆底烧瓶中, 加入 150 毫升精制四氢呋喃(THF), 再加入 16 克化合物 7 和 25 毫升碳酸钾水溶液(2 摩尔/升), 氮气保护下油浴控温 65℃ 避光反应 5 小时。水洗, 然后乙醚萃取 3-4 次, 合并乙醚液, 无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂, 滤液旋干再用正己烷:三氯甲烷(1:19)为洗脱剂走柱子, 分离出纯的目标产物(白色固体)。产率: 62%。

化合物 9: 1-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷)-3, 5-二苯基苯的合成

称取 6 克化合物 8 溶于约 150 毫升精制四氢呋喃 (THF) 中, 置于低温反应仪中至 -78°C , 慢慢注射 25 毫升正丁基锂 (n-BuLi) (2.5 摩尔/升), 一小时后注射 6 克硼酯, 半小时后取出室温搅拌 2 天。得橘红色混浊液。水洗, 然后乙醚萃取 3-4 次, 合并乙醚液, 无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂, 滤液旋干, 用过量甲醇冲洗 3-4 次过滤, 正己烷:三氯甲烷 (1:1) 为洗脱剂走柱子, 分离出纯的目标产物 (白色固体)。产率: 94%。

化合物 10: 9-(3, 5-二苯基苯)-蒽的合成

分别称取 1.5 克化合物 9, 1.2 克 9-溴蒽, 0.1 克醋酸钯催化剂和 0.1 克三环己基膦置于圆底烧瓶中, 加入 100 毫升精制甲苯, 再加入 5 毫升 (20wt%) 氢氧化四乙基铵, 氮气保护下油浴控温 110°C 避光反应 2 小时。反应完毕, 水洗, 然后三氯甲烷萃取 3-4 次, 合并三氯甲烷液, 无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂, 滤液旋干, 再溶解于三氯甲烷并加入甲醇, 微黄色粉末再用正己烷:三氯甲烷 (5:1) 为洗脱剂走柱子, 分离出纯的目标产物。产率: 89%。

化合物 11: 9-溴-10-(3, 5-二苯基苯)-蒽的合成

分别称取 1.3 克化合物 10, 0.65 克 NBS 置于圆底烧瓶中, 加入 100 毫升三氯甲烷, 氮气保护下油浴控温 60°C 避光反应半小时。反应完毕, 滤液旋干, 再溶解于丙酮, 再加入甲醇, 用过量甲醇冲洗 3-4 次过滤, 分离出纯的目标产物。产率: 95%。

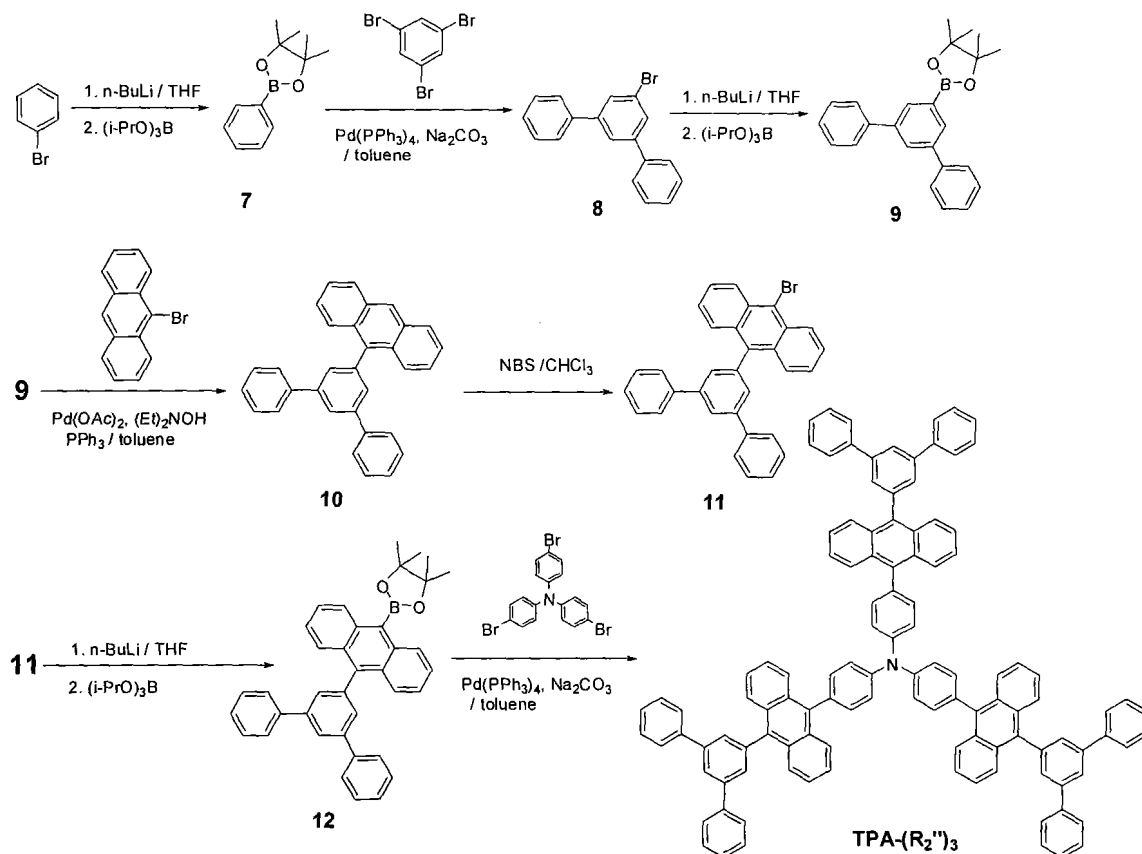
化合物 12: 9-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂硼烷)-10-(3, 5-二苯基) 苯基-蒽的合成

称取 3.65 克化合物 11, 溶于约 100 毫升精制四氢呋喃 (THF) 中, 置于低温反应仪中至 -78°C , 慢慢注射 4.1 毫升 正丁基锂 (n-BuLi) (2.5 摩尔/升), 一小时后注射 5.0 毫升硼酯, 半小时后取出室温搅拌 2 天。得橘红色混浊液。水洗, 然后乙醚萃取 3-4 次, 合并乙醚液, 无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂, 滤液旋干再用石油醚:二氯甲烷 (10:3) 为洗脱剂走柱子, 分离出纯的目标产物。产率: 43%。

TPA-(R₂'')₃: 三 (4-(10-(3, 5-二苯基) 苯基-9-蒽基) 苯基) 胺的合成

称取 144.6 毫克三 (4-溴苯基) 胺和 549.6 毫克化合物 12 于圆底烧瓶, 再加

入 3.0 毫升精制甲苯和 2.0 毫升碳酸钾溶液（2 摩尔/升）溶解原料，最后加入 35 毫克三苯基膦钯催化剂，氮气保护下油浴控温 90℃ 避光反应 2 天。得浅黄色粘稠混液。水洗，用氯仿萃取 3-4 次，合并有机相，无水硫酸镁干燥过夜。过滤干燥剂，旋干滤液，用石油醚:二氯甲烷（5:2）为洗脱剂走柱子，分离出纯的目标产物 $\text{TPA}-(\text{R}_2'')_3$ 。产率：40%。质谱分子离子峰 1458.8。元素分析按化学式 $\text{C}_{114}\text{H}_{75}\text{N}$ 计算：C, 93.86%; H, 5.18%; N, 0.96%; 实验值：C, 93.44%; H, 4.98%; N, 1.14%。



实施例 12：以 $\text{TPA}-(\text{R}_1)_3$ 为发光层的电致发光器件

我们用 $\text{TPA}-(\text{R}_1)_3$ 作为发光层制备了具有多层结构的非掺杂电致发光器件，器件结构为：ITO/PEDOT:PSS(60 nm)/NPB(40 nm)/ 发光层 $\text{TPA}-(\text{R}_1)_3$ (30 nm)/TPBI (40 nm)/ LiF(0.5 nm)/ Al(150 nm)，制备电致发光器件（OLED）的具体实施步骤为：

- (1) 将 ITO 电极玻璃板在 KESH-1281A 玻璃清洗剂中超声处理，然后在去离子水中冲洗，接着用丙酮-乙醇（1:3）混合溶剂进行超声处理除油，在洁净环境下烘烤至完全除去水分，用紫外光清洗机照射 10 分钟；
- (2) 在上述 ITO 玻璃板上旋涂 PEDOT（PEDOT 由德国拜耳公司直接购买）层作为空穴注入层，旋涂速率为 1500 转/min，旋涂膜厚为 60nm；

- (3) 将上述覆盖有 PEDOT 层的 ITO 玻璃置于真空腔内, 抽真空至 $9 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-5}$ Pa, 在上述空穴注入层上面, 蒸镀 NPB 作为空穴传输层, 蒸镀速率为 0.1nm/s, 蒸镀膜厚为 40nm;
- (4) 在空穴传输层上面, 继续蒸镀本发明设计的有机发光材料 TPA-(R₁)₃, 蒸镀速率为 0.1nm/s, 蒸镀膜厚为 30nm;
- (5) 在发光层 TPA-(R₁)₃ 上面, 继续蒸镀一层 TPBI 作为电子传输层, 蒸镀速率为 0.1nm/s, 蒸镀膜厚为 40nm;
- (6) 最后, 在电子传输层上面, 依次蒸镀 LiF 和 Al 层, 作为阴极, 蒸镀速率为 0.1nm/s, 蒸镀膜厚为 0.5nm 和 150nm。

该电致发光器件发光峰位为 432nm, CIE 坐标 (0.16, 0.06), 是深蓝色发光, 开启电压为 2.8 伏, 最大亮度可达 3083 cd/m², 流明效率为 0.98 cd/A。

实施例 13: 以 TPA-(R₂)₃ 为发光层的电致发光器件

电致发光器件的制备步骤与实施例 12 相同, 仅发光层材料更换为 TPA-(R₂)₃, 发光器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/NPB (40 nm)/ TPA-(R₂)₃ (30 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。器件发光峰位 468nm, CIE 坐标 (0.15, 0.18), 是天蓝色发光, 开启电压为 2.8 伏, 最大亮度可达 24910 cd/m², 流明效率为 4.54 cd/A。

实施例 14: 以 TPA-(R₃)₃ 为发光层的电致发光器件

电致发光器件的制备步骤与实施例 12 相同, 仅发光层材料更换为 TPA-(R₃)₃, 发光器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/NPB (40 nm)/ TPA-(R₃)₃ (30 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。器件发光峰位 428nm, CIE 坐标 (0.16, 0.07), 是深蓝色发光, 开启电压为 2.8 伏, 最大亮度可达 11970 cd/m², 流明效率为 5.28 cd/A, 外量子效率为 8.7%。

实施例 15: 以 TPA-(R₄)₃ 为发光层的电致发光器件

电致发光器件的制备步骤与实施例 12 相同, 仅发光层材料更换为 TPA-(R₄)₃, 发光器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/NPB (40 nm)/ TPA-(R₄)₃ (30 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。器件发光峰位 514 nm, CIE 坐标 (0.32, 0.65), 是绿色发光, 开启电压为 2.8 伏, 最大亮度可达 20500 cd/m², 流明效率为 3.52

cd/A。

实施例 16: 以 TPA-(R₅)₃ 为发光层的电致发光器件

电致发光器件的制备步骤与实施例 12 相同, 仅发光层材料更换为 TPA-(R₅)₃, 发光器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/NPB (40 nm)/ TPA-(R₅)₃ (30 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。器件发光峰位 620nm, CIE 坐标 (0.66, 0.32), 是红色发光, 开启电压为 2.8 伏, 最大亮度可达 6430 cd/m², 流明效率为 5.58 cd/A。

实施例 17: 以 TPA-(R₆)₃ 为发光层的电致发光器件

电致发光器件的制备步骤与实施例 12 相同, 仅发光层材料更换为 TPA-(R₆)₃, 发光器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/NPB (40 nm)/ TPA-(R₆)₃ (30 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。器件发光峰位 449nm, CIE 坐标 (0.15, 0.09), 是蓝色发光, 开启电压为 2.8 伏, 最大亮度可达 28910 cd/m², 流明效率为 5.36 cd/A。

实施例 18: 以 TPA-(R₇)₃ 为发光层的电致发光器件

电致发光器件的制备步骤与实施例 12 相同, 仅发光层材料更换为 TPA-(R₇)₃, 发光器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/NPB (40 nm)/ TPA-(R₇)₃ (30 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。器件发光峰位 462nm, CIE 坐标 (0.15, 0.19), 是天蓝色发光, 开启电压为 2.8 伏, 最大亮度可达 4860 cd/m², 流明效率为 1.27 cd/A。

实施例 19: 以 TPA-(R₈)₃ 为发光层的电致发光器件

电致发光器件的制备步骤与实施例 12 相同, 仅发光层材料更换为 TPA-(R₈)₃, 发光器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/NPB (40 nm)/ TPA-(R₈)₃ (30 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。器件发光峰位 478nm, 色坐标(CIE) (0.26, 0.35), 是蓝绿色发光, 开启电压为 2.8 伏, 最大亮度可达 35300 cd/m², 流明效率为 7.69 cd/A。

实施例 20: 以 TPA-(R₉)₃ 为发光层的电致发光器件

电致发光器件的制备步骤与实施例 12 相同, 仅发光层材料更换为 $\text{TPA}-(\text{R}_9)_3$, 发光器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/NPB (40 nm)/ $\text{TPA}-(\text{R}_9)_3$ (30 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。器件发光峰位 517nm, CIE 坐标 (0.31, 0.64), 是绿色发光, 开启电压为 2.8 伏, 最大亮度可达 37800 cd/m^2 , 流明效率为 8.46 cd/A 。

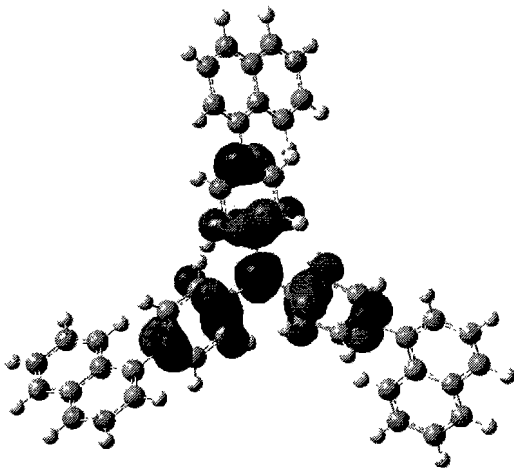
实施例 21: 以 $\text{TPA}-(\text{R}_2')_3$ 为发光层的电致发光器件

电致发光器件的制备步骤与实施例 12 相同, 仅发光层材料更换为 $\text{TPA}-(\text{R}_2')_3$, 发光器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/NPB (40 nm)/ $\text{TPA}-(\text{R}_2')_3$ (30 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。器件发光峰位 468nm, CIE 坐标 (0.15, 0.18), 是天蓝色发光, 开启电压为 2.8 伏, 最大亮度可达 29910 cd/m^2 , 流明效率为 7.83 cd/A 。

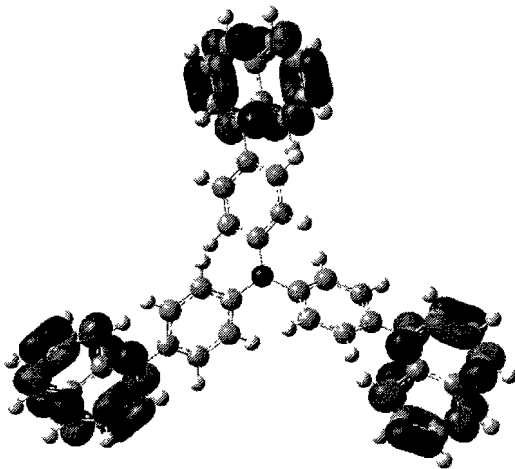
实施例 22: 以 $\text{TPA}-(\text{R}_2'')_3$ 为发光层的电致发光器件

电致发光器件的制备步骤与实施例 12 相同, 仅发光层材料更换为 $\text{TPA}-(\text{R}_2'')_3$, 发光器件结构为 ITO/PEDOT:PSS/NPB (40 nm)/ $\text{TPA}-(\text{R}_2'')_3$ (30 nm)/TPBI (40 nm)/LiF (0.5 nm)/Al (150 nm)。器件发光峰位 468nm, CIE 坐标 (0.15, 0.18), 是天蓝色发光, 开启电压为 2.8 伏, 最大亮度可达 32150 cd/m^2 , 流明效率为 9.54 cd/A 。

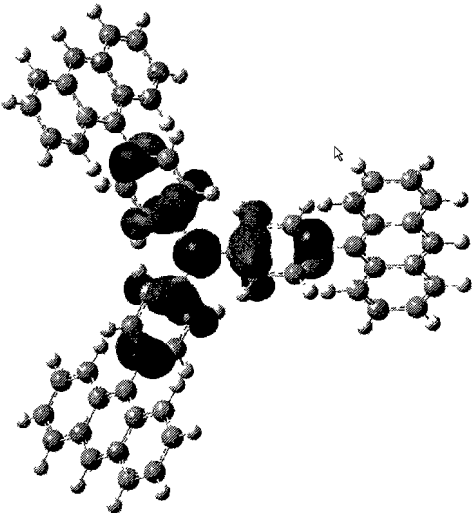
通过对以上三苯胺为核, 稠/杂环芳香基团外围取代的一类有机发光分子的电致发光器件性能研究, 发现此类材料单独用作发光层 (非掺杂器件), 具有较高的电致发光性能, 特别是 $\text{TPA}-(\text{R}_3)_3$ 具有目前蓝色电致发光材料中的最高的外量子效率 (8.7%)。此类材料也可用作掺杂染料掺杂在母体材料中作为有机电致发光器件的发光层。该类发明的化合物应用于电致发光器件, 具有开启电压低、亮度高、发光效率高, 稳定性好等特点, 是一类具有商业化前景的有机电致发光材料。



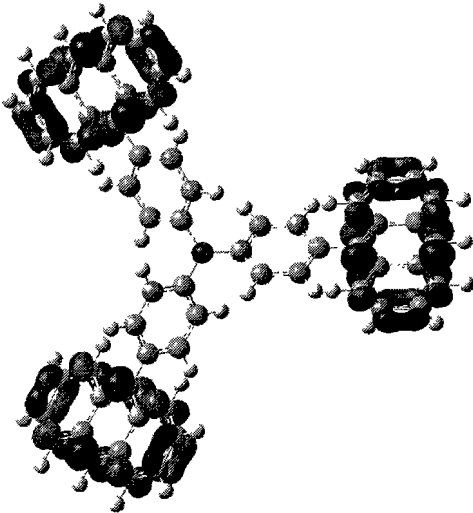
(HOMO) TPA-(R₁)₃



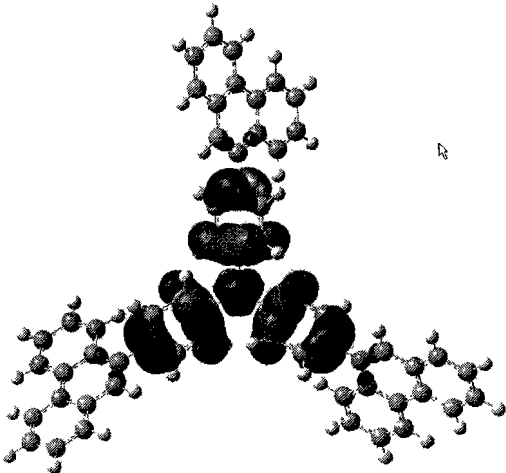
(LUMO)



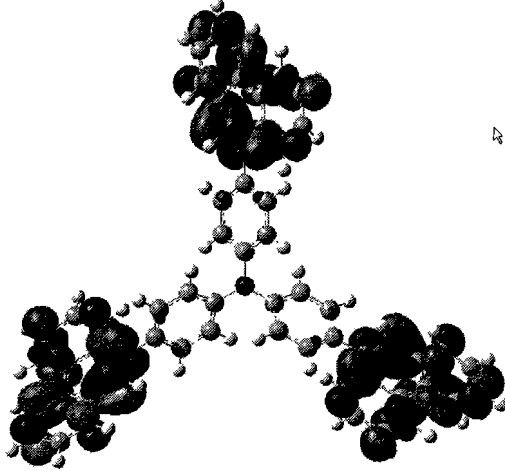
(HOMO) TPA-(R₂)₃



(LUMO)



(HOMO) TPA-(R₃)₃



(LUMO)

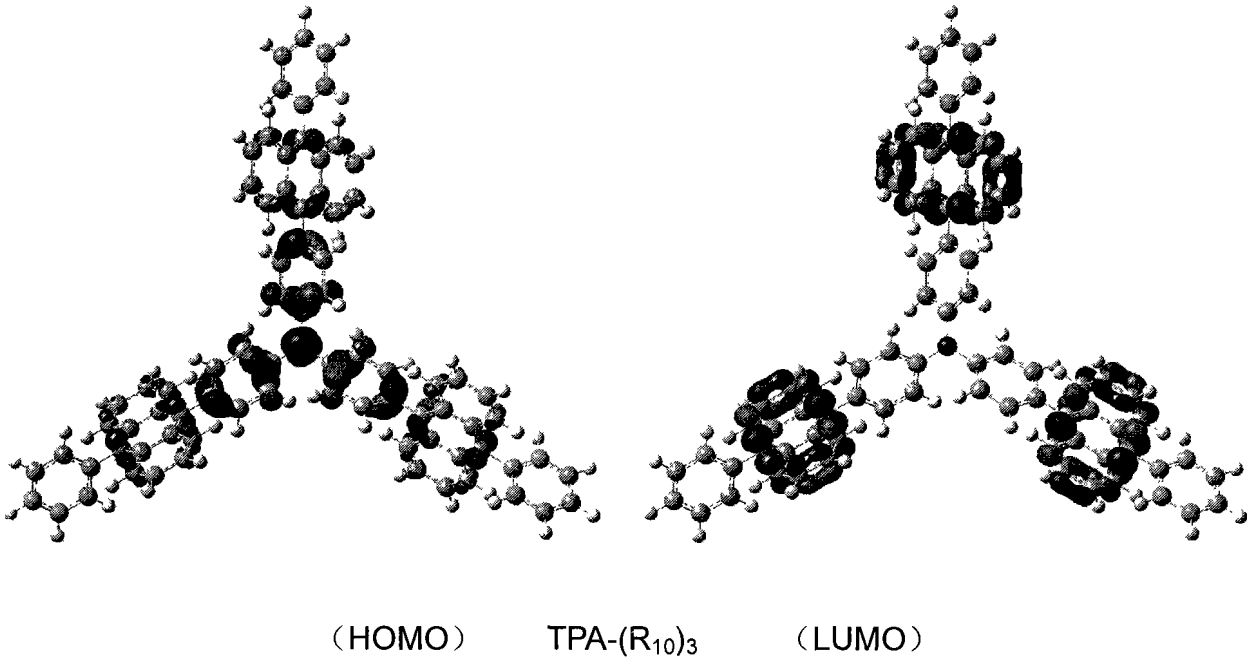
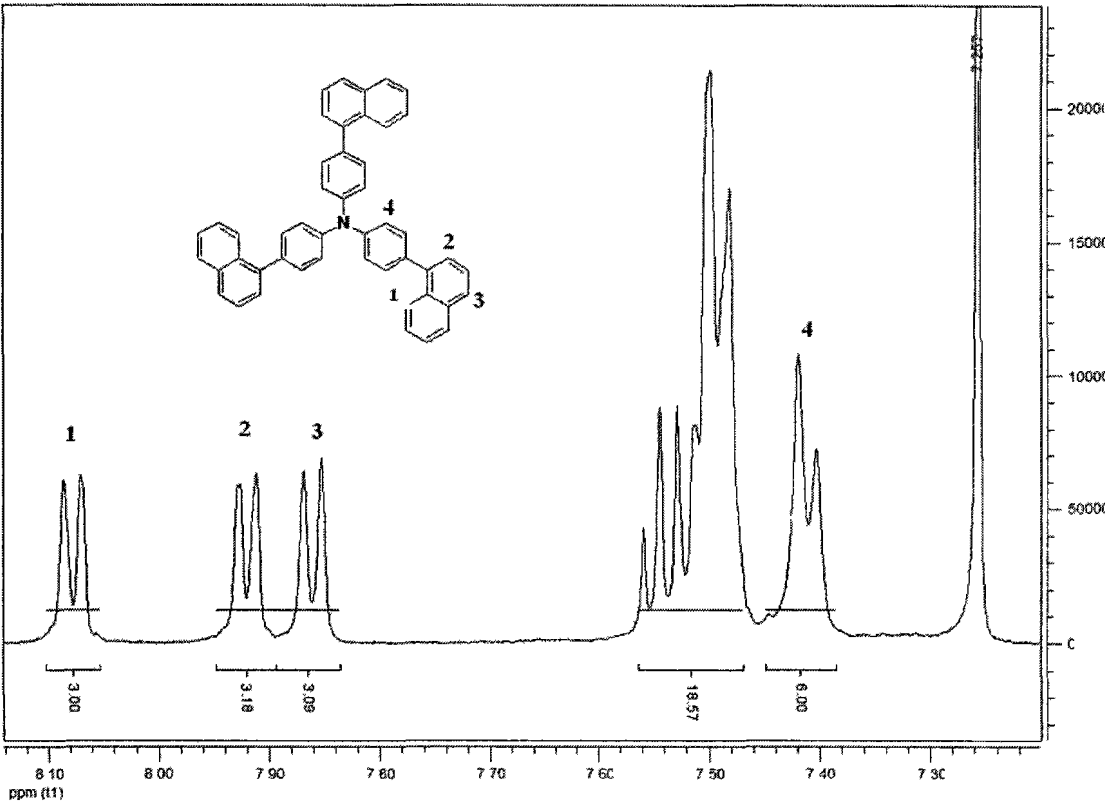
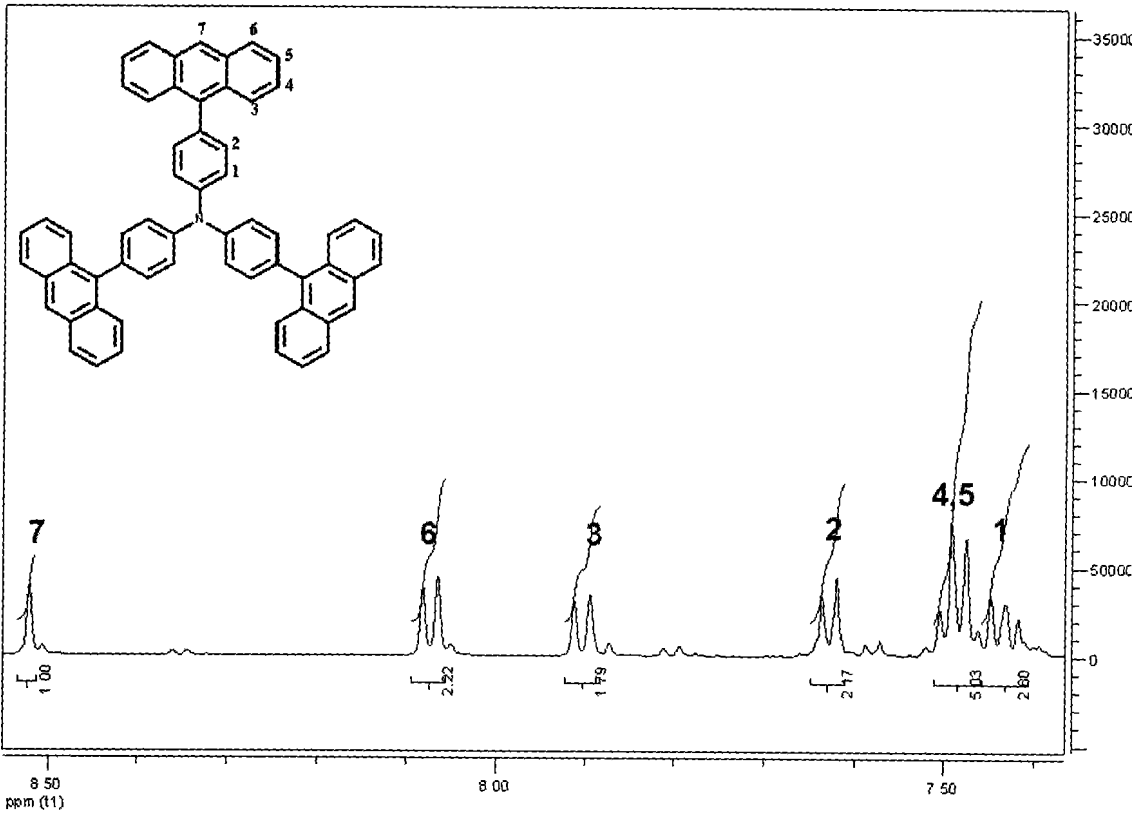


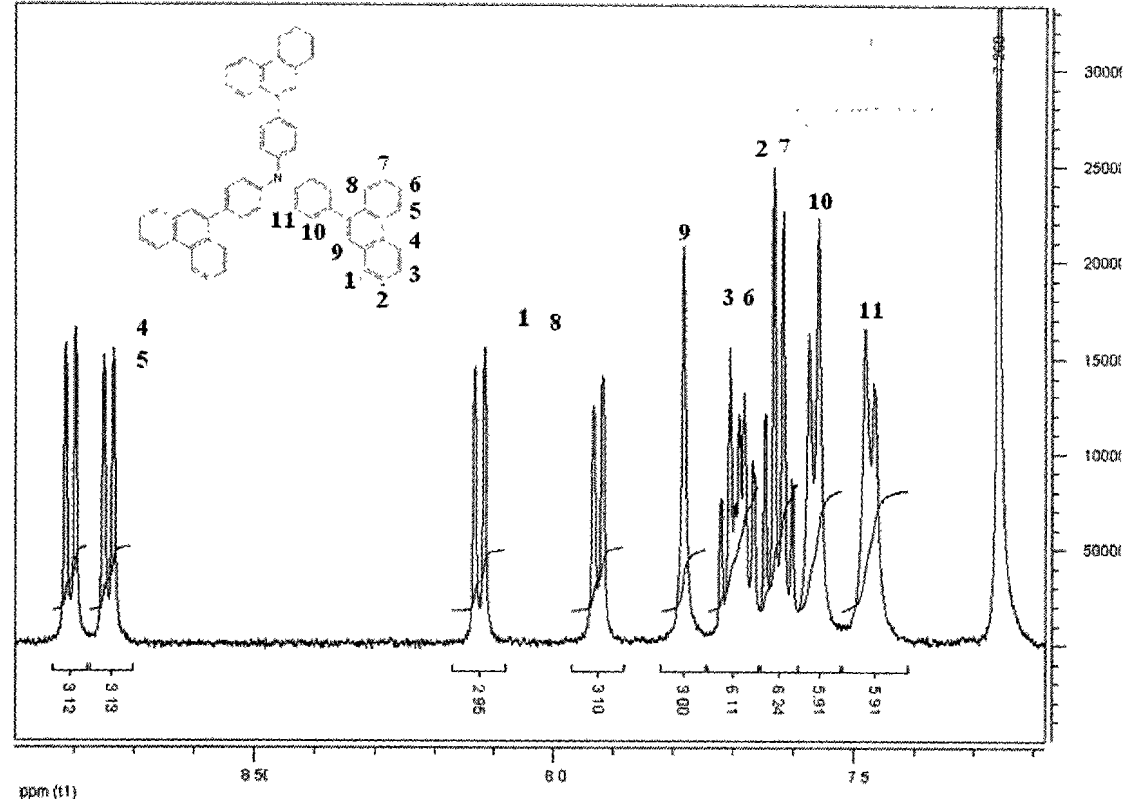
图 1



(a) TPA-(R₁)₃



(b) TPA-(R₂)₃



(c) TPA-(R₃)₃

图 2

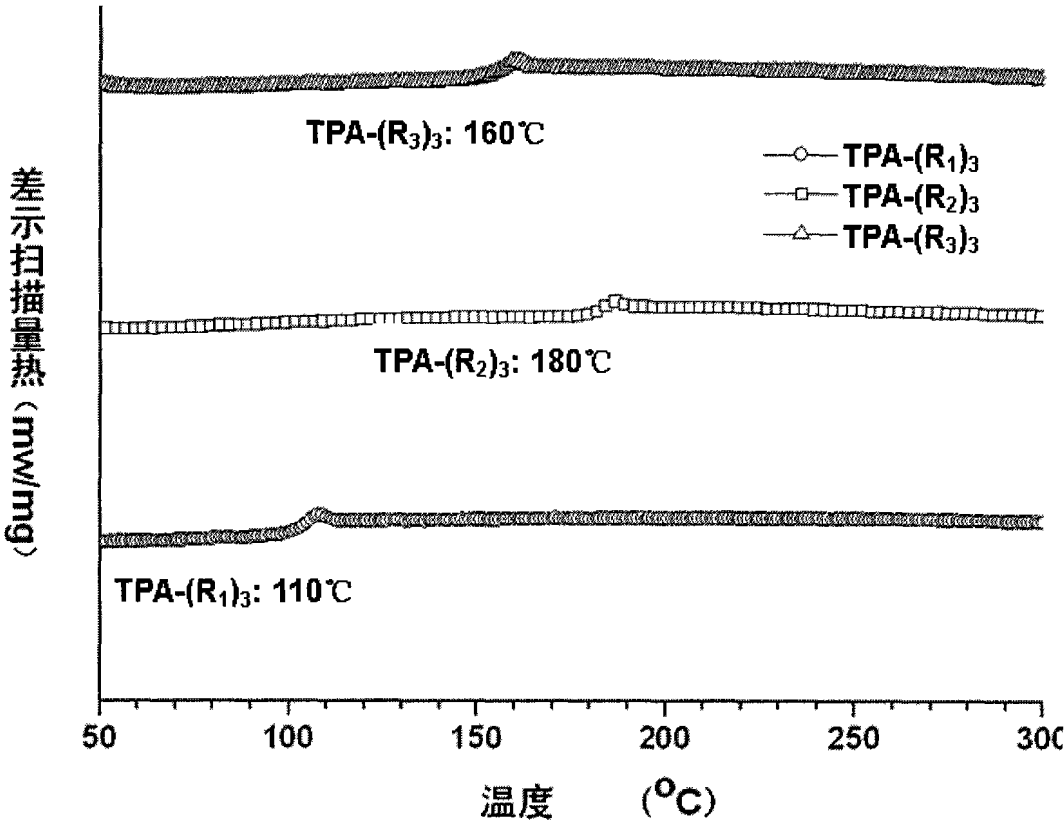


图 3

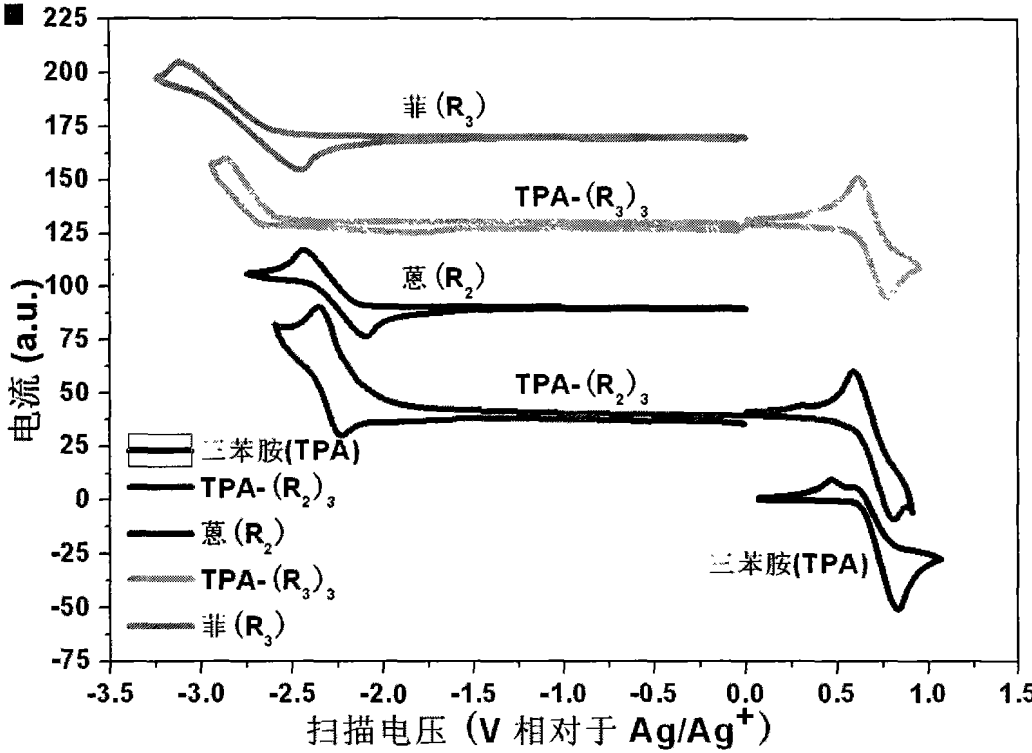
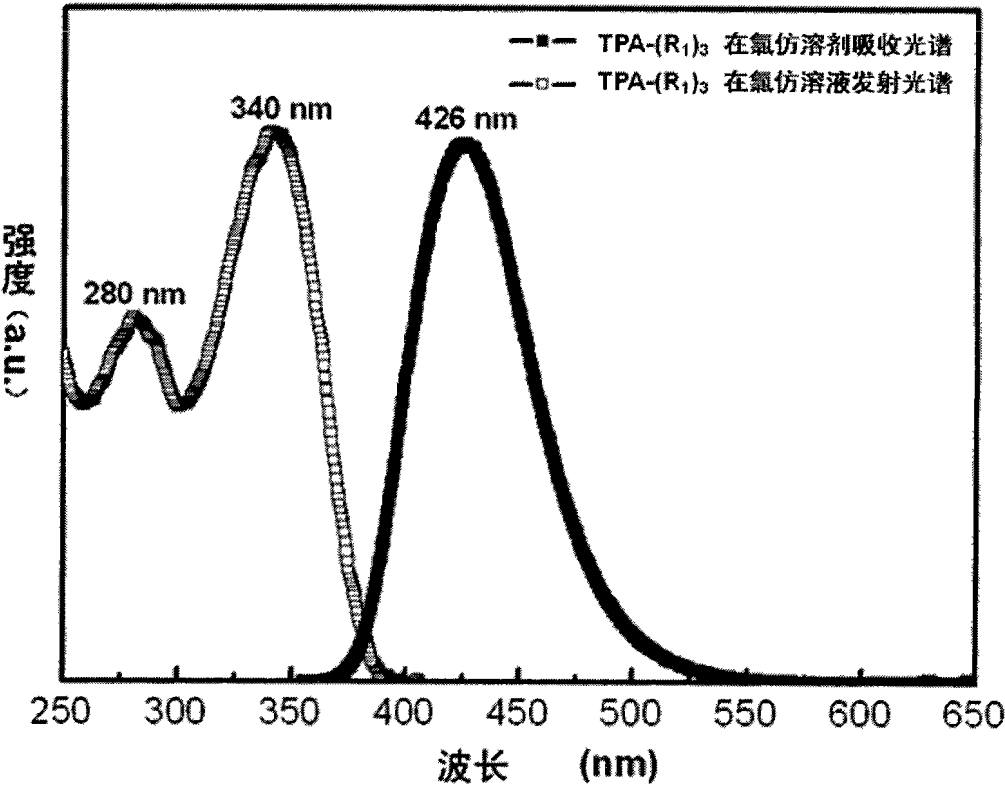
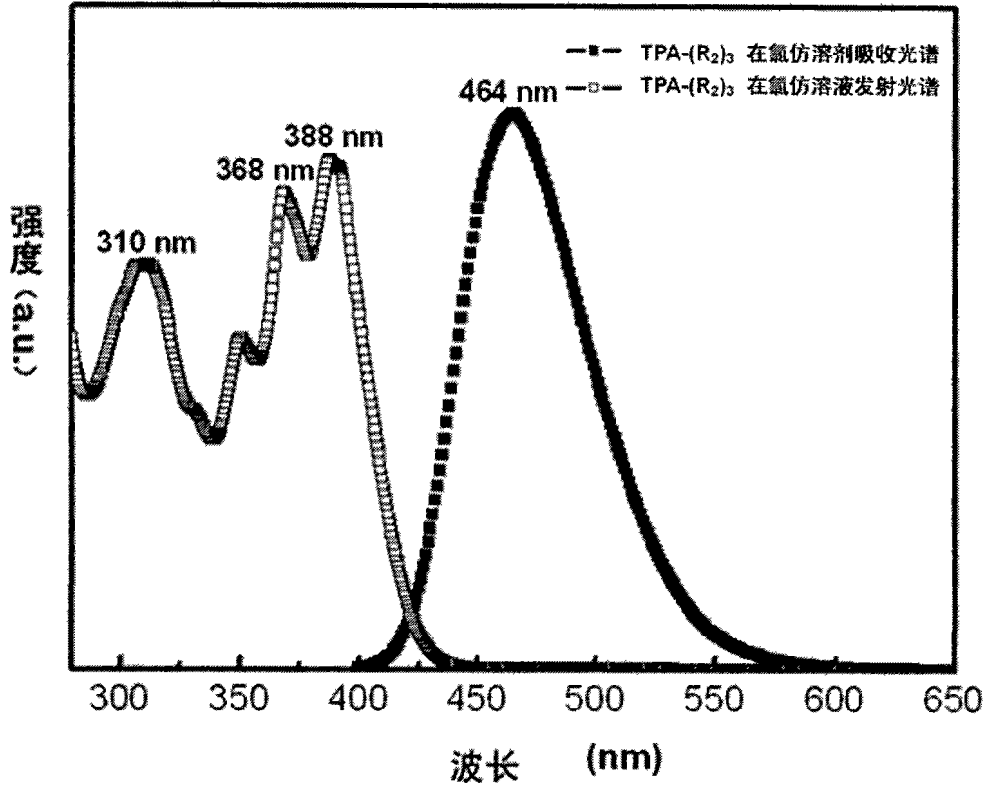


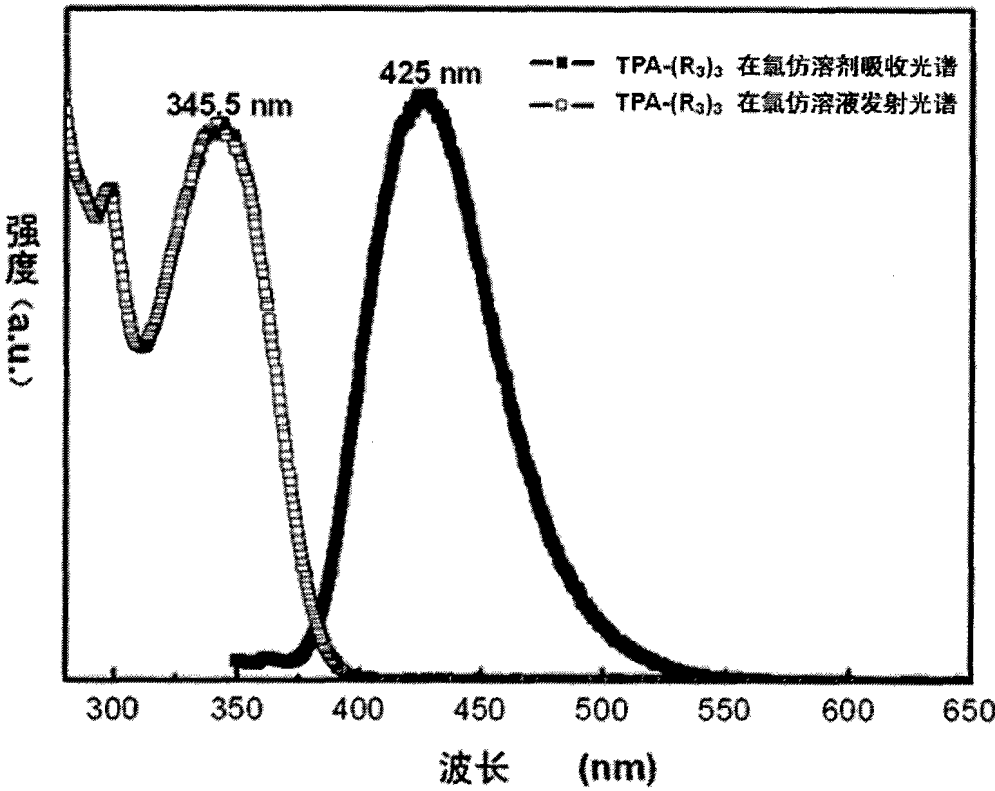
图 4



(a) TPA-(R₁)₃



(b) TPA-(R₂)₃



(c) TPA-(R₃)₃

图 5

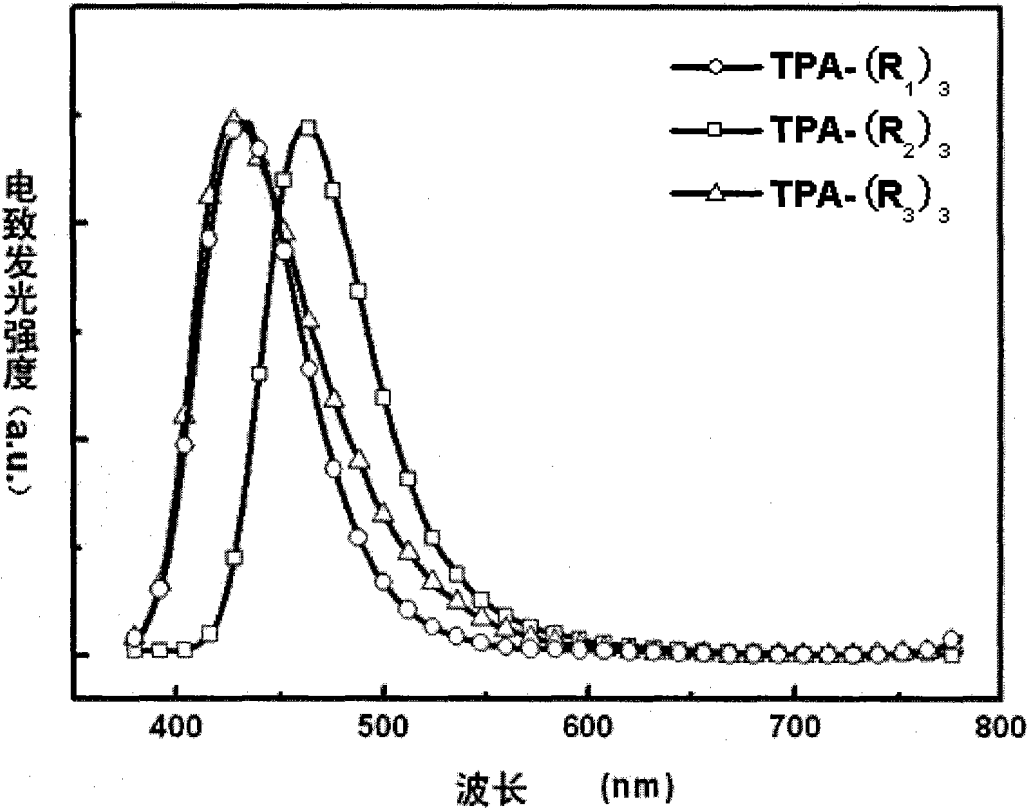


图 6

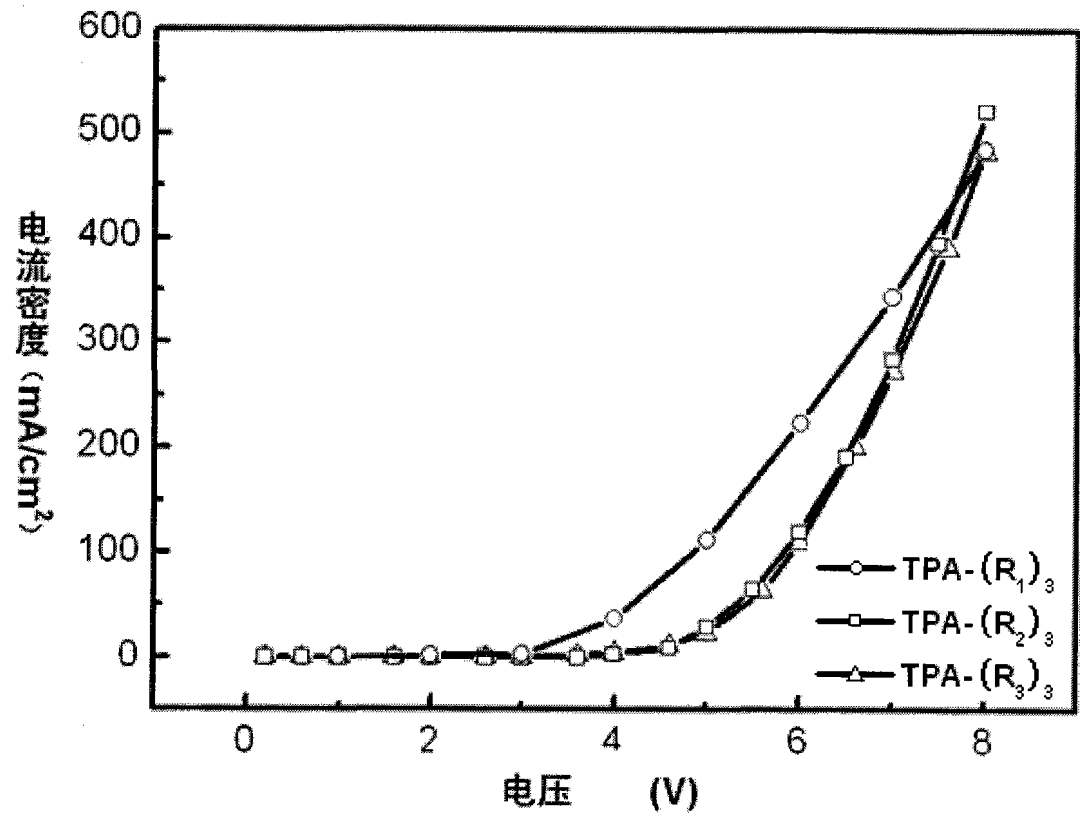


图 7



图 8

专利名称(译)	高性能有机电致发光材料及在有机电致发光器件中的应用		
公开(公告)号	CN101423757A	公开(公告)日	2009-05-06
申请号	CN200810051561.9	申请日	2008-12-09
[标]申请(专利权)人(译)	吉林大学		
申请(专利权)人(译)	吉林大学		
当前申请(专利权)人(译)	吉林大学		
[标]发明人	马於光 杨兵 沈方中 唐诗 路萍 许海 顾成 刘丹丹 李维军		
发明人	马於光 杨兵 沈方中 唐诗 路萍 许海 顾成 刘丹丹 李维军		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54 H01L51/52		
代理人(译)	张景林 刘喜生		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光技术领域，具体涉及一类以三苯胺为核、稠/杂环芳香基团外围取代的有机电致发光材料，其结构式为如右所示的单臂线型、双臂角型或三臂星型化合物，其中，外围基团R为取代或未取代的稠/杂环芳香基团，稠/杂环芳香基团的C原子数目为6~50个。本发明的化合物可以用作电致发光材料制备电致发光器件，尤其是可以用于电致发光器件的活性层。

