



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109545992 A

(43)申请公布日 2019.03.29

(21)申请号 201811356148.3

(22)申请日 2018.11.15

(71)申请人 长春海谱润斯科技有限公司

地址 130000 吉林省长春市北湖科技开发  
区盛北大街3333号北湖科技园产业一  
期A5栋

(72)发明人 杜明珠 蔡辉

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书4页 说明书24页

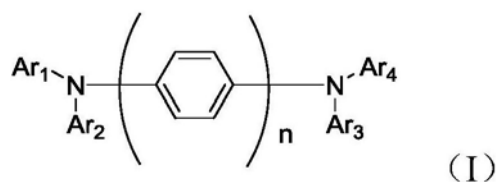
### (54)发明名称

有机电致发光器件用材料及其有机电致发  
光器件

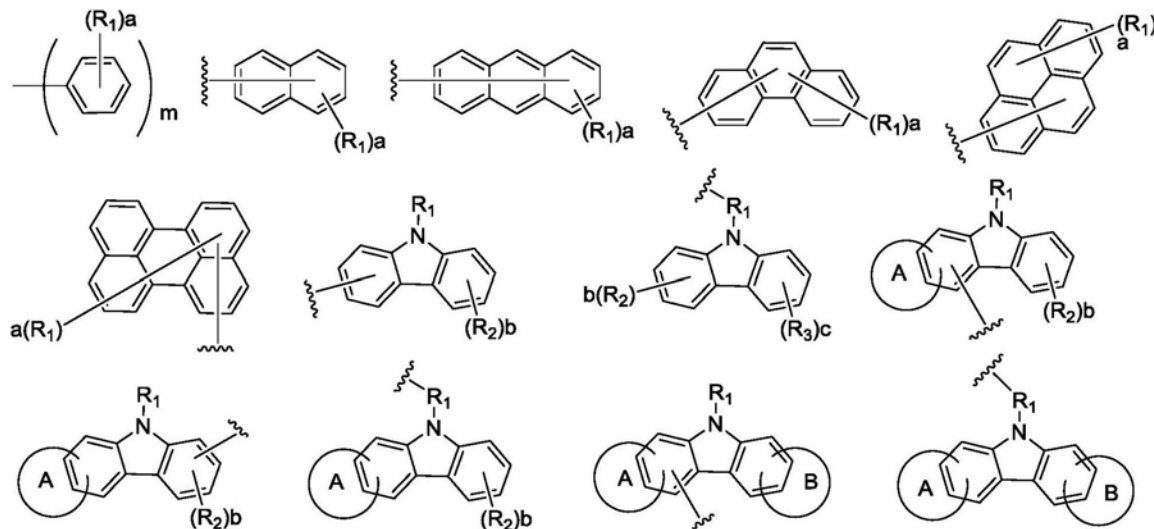
### (57)摘要

本发明提供一种有机电致发光器件用材料及其有机电致发光器件,属于有机电致发光技术领域。本发明提供的有机电致发光器件用材料,包括主体材料和掺杂材料,所述掺杂材料通过在环丙烷的主体结构中连接芳基、杂芳基或苄烯等基团,一方面增大了化合物的分子量,使之具有高玻璃化温度,另一方面提高了化合物的导电率,增加了载流子的迁移速率,进而降低有机电致发光器件的驱动电压,提高其寿命。将本发明的掺杂材料与具有特定结构的联苯胺主体材料组合,可以整体上提高电导率以及整体的热稳定性,降低有机电致发光器件的驱动电压,进而提高有机电致发光器件的发光性能。

1. 一种有机电致发光器件用材料,其特征在于,包括主体材料和掺杂材料,所述主体材料具有式(I)所示结构:



其中,Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>独立地选自如下基团中的任意一种:

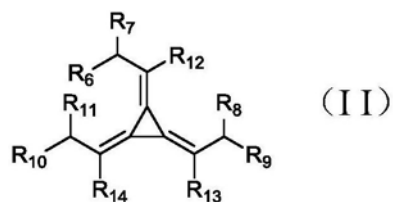


R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>独立地选自H、取代或未取代的C1-C10烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基,m选自1至4的自然数,a、b、c独立地选自0至4的整数,A、B独立地选自氢、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基;

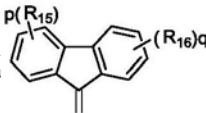
Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>独立地选自取代或未取代的C6-C60芳基、取代或未取代的C3-C60杂芳基;

n选自1至4的自然数;

所述掺杂材料具有式(I I)所示结构:



其中,R<sub>6</sub>~R<sub>11</sub>独立地选自卤素、硝基、氰基、三氟甲基、取代或未取代的C6~C30的芳基、

取代或未取代的C3~C30的杂芳基或  中的一种,或者R<sub>6</sub>与R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>与R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>与R<sub>11</sub>

之间独立地稠合成环;

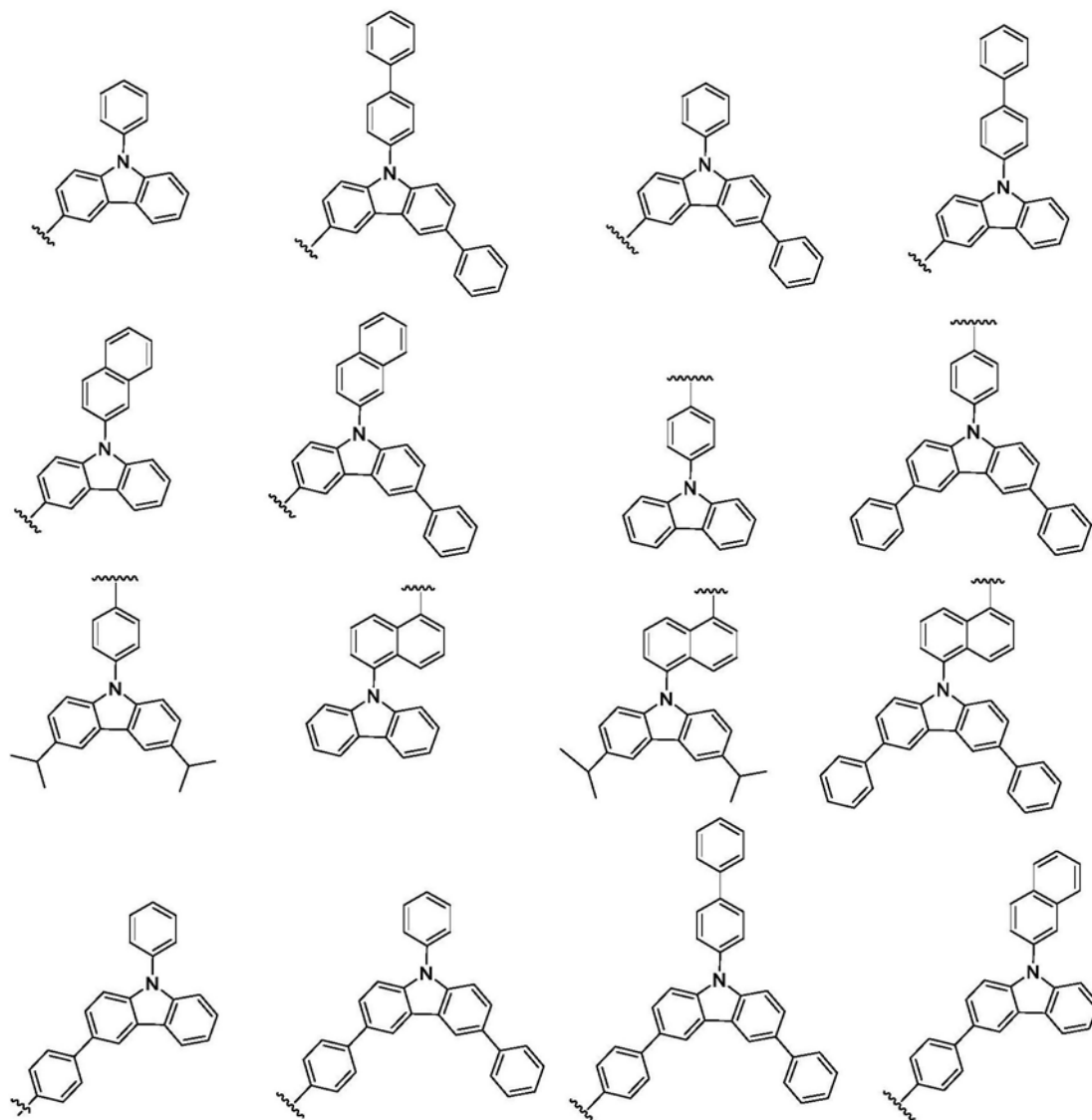
R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、三氟甲基、C1~C10的烷基、取代或未取代的C6~C30的芳基、取代或未取代的C3~C30的杂芳基中的一种;

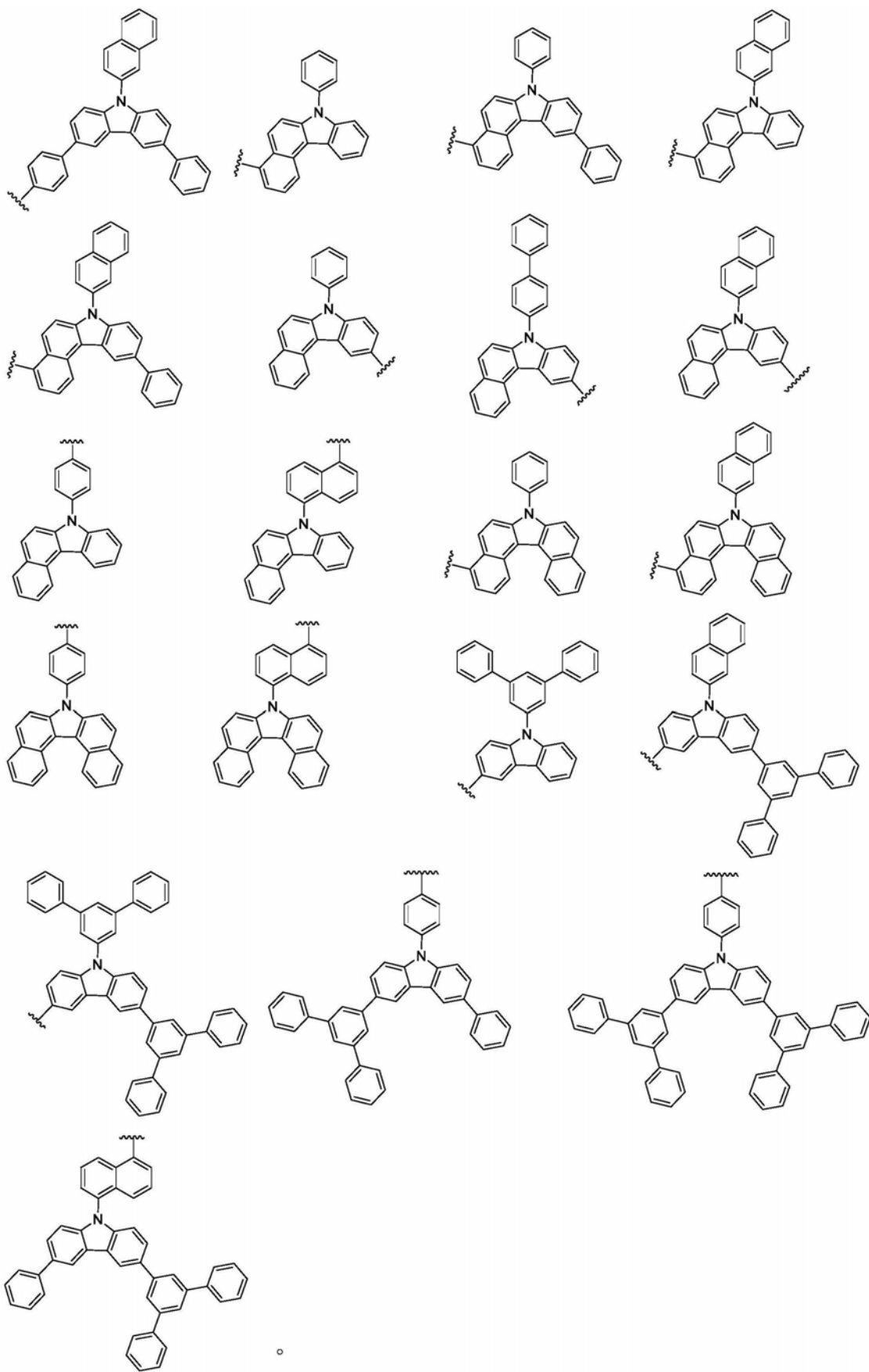
p、q独立地选自0至4的整数;

R<sub>12</sub>~R<sub>14</sub>独立地选自卤素、硝基、氰基或三氟甲基中的一种。

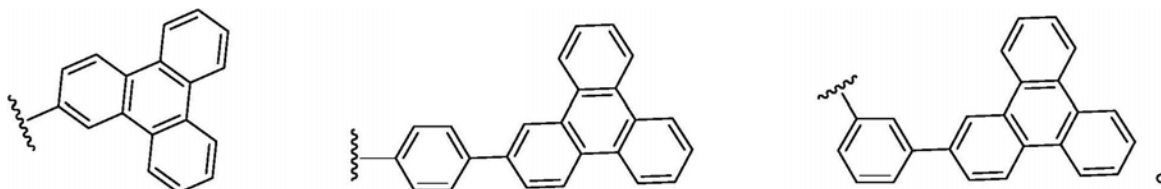
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件用材料,其特征在于,式(I)所述主体材料

中, Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>中至少一个选自如下所示基团中的任意一种:

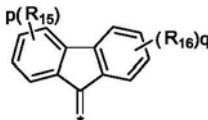




3. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件用材料,其特征在于,式(I)所述主体材料中,Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>至少一种选自如下所示基团中的任意一种:



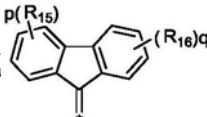
4. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件用材料,其特征在于,式(II)所示掺杂材料中, $R_6 \sim R_{11}$ 独立地选自卤素、硝基、氰基、三氟甲基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的

吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的三嗪基或  中的一种,其中,

$R_{15}$ 、 $R_{16}$ 独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、三氟甲基、 $C_1 \sim C_{10}$ 的烷基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 的芳基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{30}$ 的杂芳基中的一种;

$p$ 、 $q$ 独立地选自0至4的整数。

5. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件用材料,其特征在于,式(II)所示掺杂材料

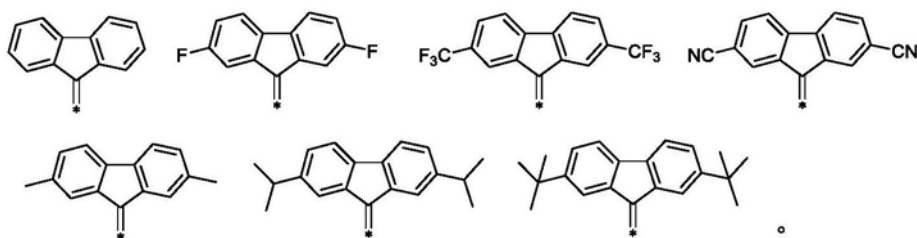
中, $R_6 \sim R_{11}$ 独立地选自氰基、三氟甲基或  中的一种,其中, $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 独立地选自

氢、卤素、硝基、氰基、三氟甲基、 $C_1 \sim C_4$ 的烷基、取代或未取代的 $C_6 \sim C_{30}$ 的芳基、取代或未取代的 $C_3 \sim C_{30}$ 的杂芳基中的一种;

$p$ 、 $q$ 独立地选自0至4的整数。

6. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件用材料,其特征在于,式(II)所示掺杂材料中, $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、三氟甲基、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、联苯基或吡啶基。

7. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件用材料,其特征在于,式(II)所示掺杂材料中, $R_6 \sim R_{11}$ 独立地选自氰基、三氟甲基或如下所示结构中的任一种:



8. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件用材料,其特征在于,式(II)所示掺杂材料中, $R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_{10}$ 中至少一个为氰基或三氟甲基。

9. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件用材料,其特征在于,式(II)所示掺杂材料中, $R_6$ 与 $R_7$ 、 $R_8$ 与 $R_9$ 、 $R_{10}$ 与 $R_{11}$ 之间独立地耦合成取代或未取代的吡啶。

10. 一种有机电致发光器件,包括阳极、阴极以及位于所述阳极与所述阴极之间的一层以上的有机物层,其特征在于,所述一层以上的有机物层中的至少一层包含权利要求1~9任一项所述的有机电致发光器件用材料。

## 机电致发光器件用材料及其机电致发光器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及机电致发光技术领域,具体涉及一种机电致发光器件用材料及其机电致发光器件。

### 背景技术

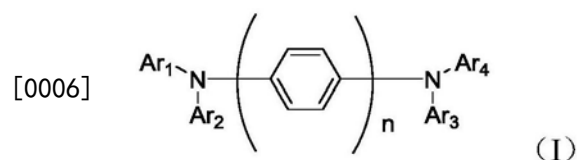
[0002] 机电致发光二极管 (Organic Light-Emitting Diode, OLED) 是指有机发光材料在电流或电场的作用下发光的二极管,它能够直接将电能转化为光能。1987年Kodak公司的Tang 等发明了三明治型有机双层薄膜发光器件,这一突破性进展,让人们看到了OLED技术走向实用化、走向商业市场的巨大潜力,掀起了有机发光二极管的研究热潮。30年来, OLED 技术取得了日新月异的发展,已经从实验室研究走向工业化生产。OLED技术的全固态、主动发光、高对比度、超薄、可柔性显示、低功耗、宽视角、响应速度快、工作温度范围宽、易于实现3D显示等诸多优点,被业内人士称为“梦幻般的显示器”,将成为未来最具发展潜力的新型显示技术。

[0003] 但就当前机电致发光产业的实际需求而言,机电致发光材料的发展落后于面板制造企业的要求,因此作为材料型企业,开发具有更高性能的有机功能材料显得尤为重要。

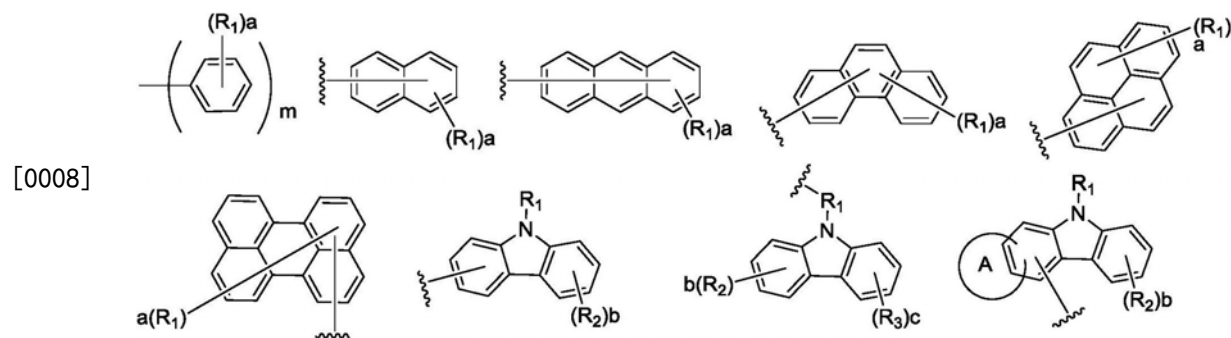
### 发明内容

[0004] 针对现有技术存在的上述问题,本发明提供一种机电致发光器件用材料及其机电致发光器件。

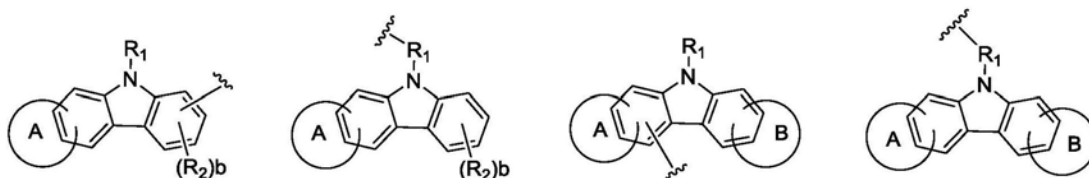
[0005] 本发明提供了一种机电致发光器件用材料,包括主体材料和掺杂材料,所述主体材料具有式 (I) 所示结构:



[0007] 其中, Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>独立地选自如下基团中的任意一种:



[0009]



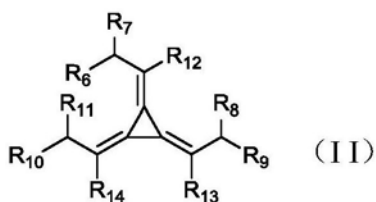
[0010]  $R_1, R_2, R_3$  独立地选自 H、取代或未取代的 C1-C10 烷基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C3-C30 杂芳基,  $m$  选自 1 至 4 的自然数,  $a, b, c$  独立地选自 0 至 4 的整数, A、B 独立地选自氢、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C3-C30 杂芳基;

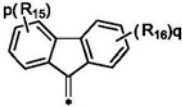
[0011]  $Ar_3, Ar_4$  独立地选自取代或未取代的 C6-C60 芳基、取代或未取代的 C3-C60 杂芳基;

[0012]  $n$  选自 1 至 4 的自然数;

[0013] 所述掺杂材料具有式 (II) 所示结构:

[0014]



[0015] 其中,  $R_6 \sim R_{11}$  独立地选自卤素、硝基、氰基、三氟甲基、取代或未取代的 C6~C30 的芳基、取代或未取代的 C3~C30 的杂芳基或  中的一种, 或者  $R_6$  与  $R_7, R_8$  与  $R_9, R_{10}$

与  $R_{11}$  之间独立地稠合成环;

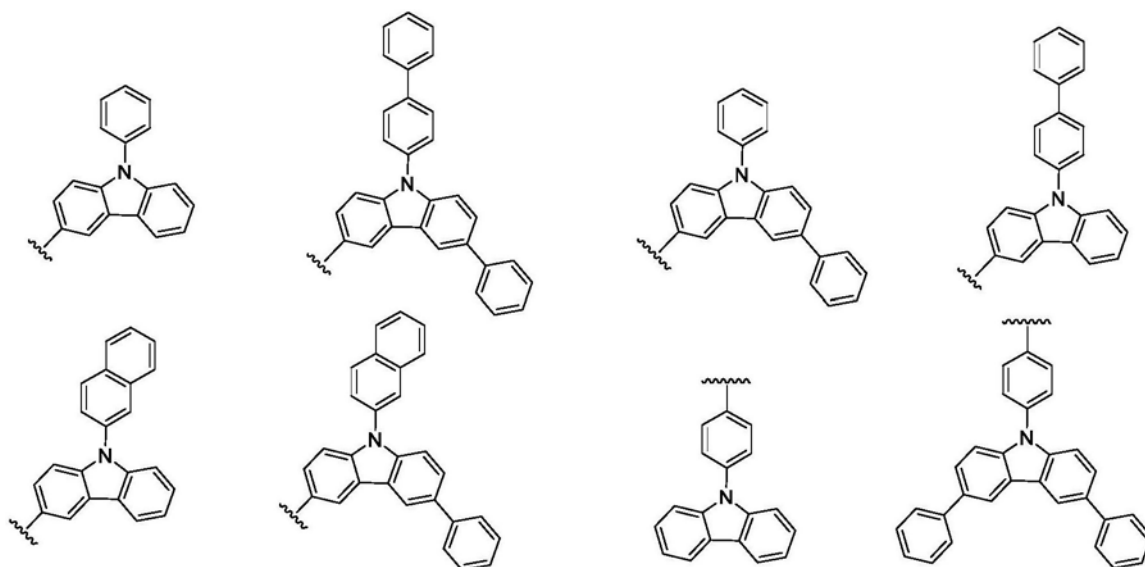
[0016]  $R_{15}, R_{16}$  独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、三氟甲基、C1~C10 的烷基、取代或未取代的 C6~C30 的芳基、取代或未取代的 C3~C30 的杂芳基中的一种;

[0017]  $p, q$  独立地选自 0 至 4 的整数;

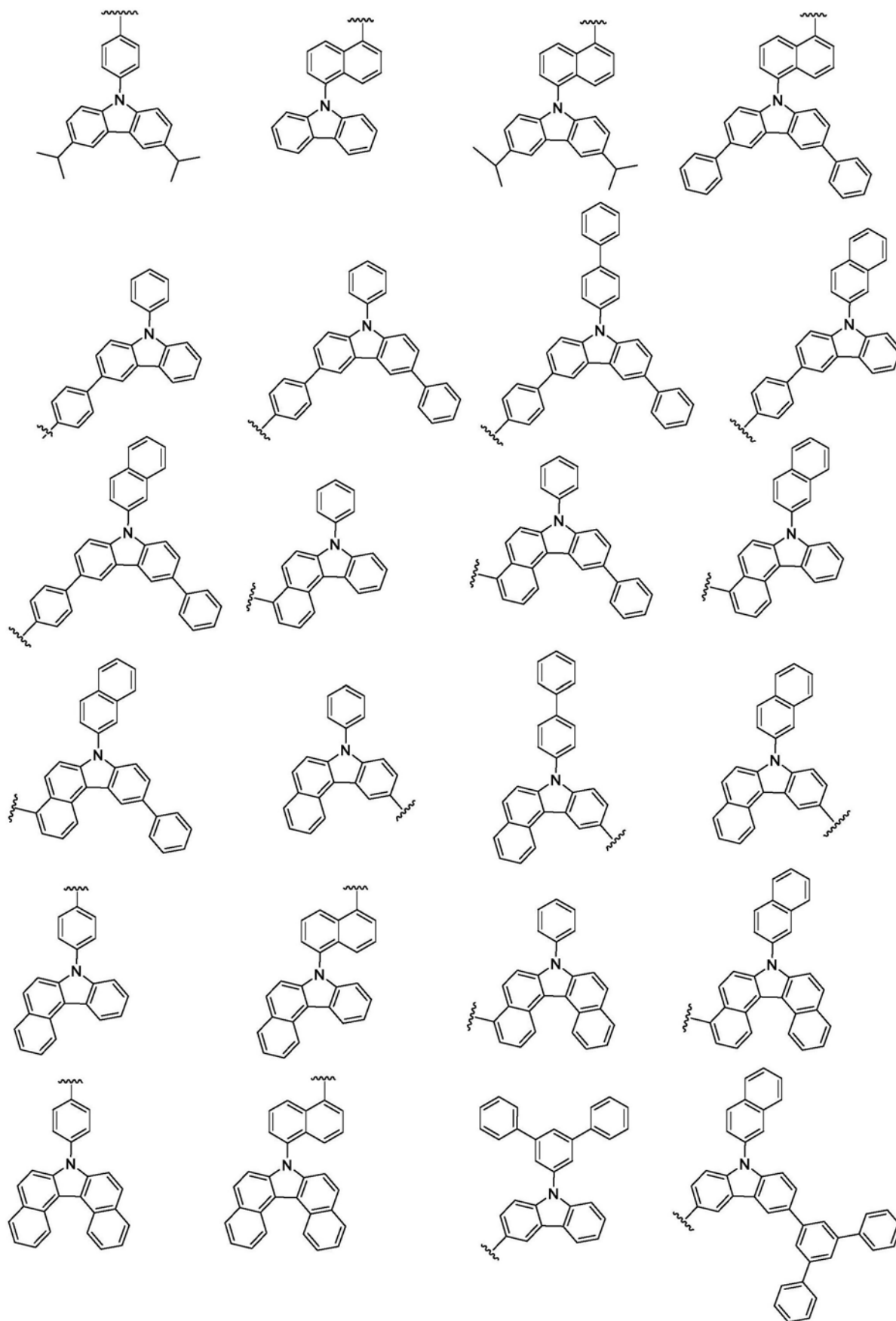
[0018]  $R_{12} \sim R_{14}$  独立地选自卤素、硝基、氰基或三氟甲基中的一种。

[0019] 优选的, 式 (I) 所示主体材料中,  $Ar_1, Ar_2$  中至少一个选自如下所示基团中的任意一种:

[0020]

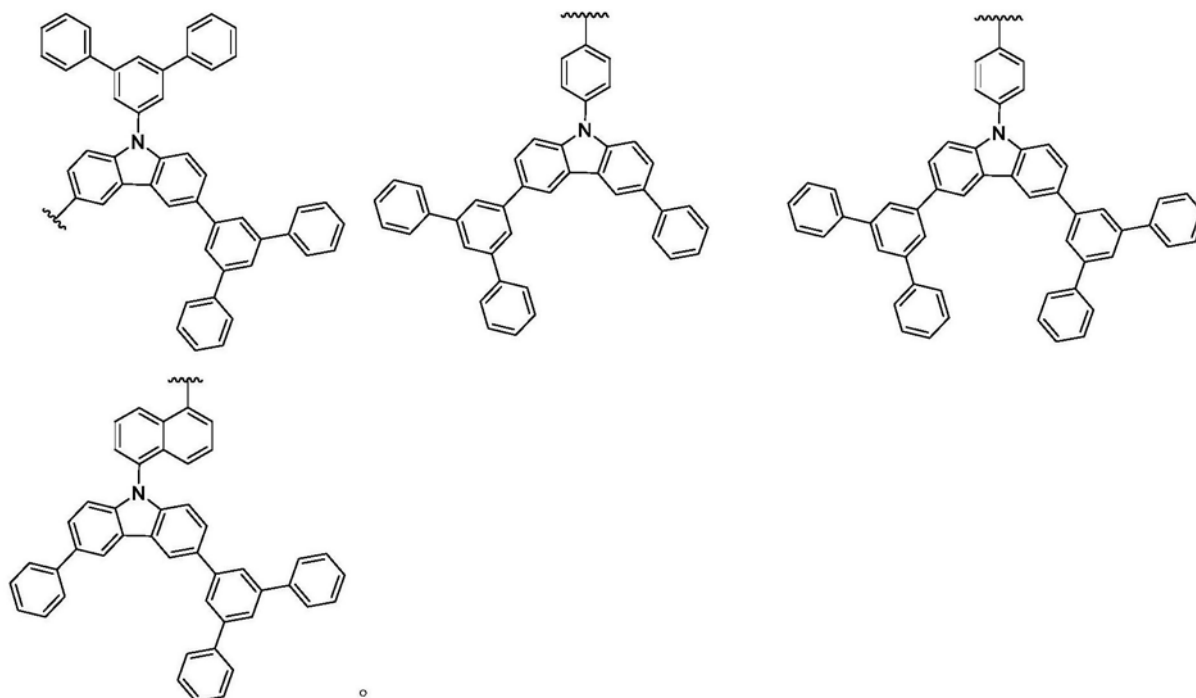


[0021]

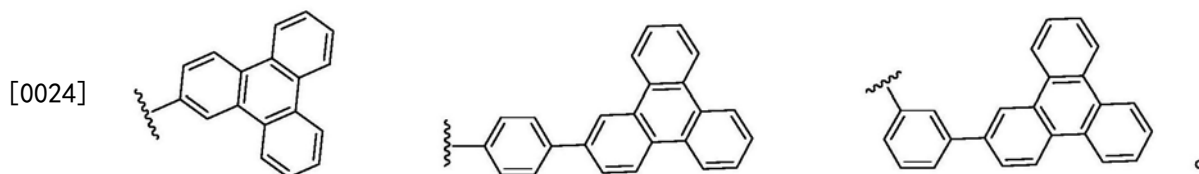


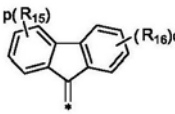


[0022]



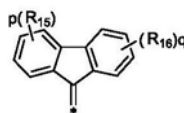
[0023] 优选的, 式 (I) 所示主体材料中,  $Ar_3$ 、 $Ar_4$  至少一种选自如下所示基团中的任意一种:



[0025] 优选的, 式 (II) 所示掺杂材料中,  $R_6 \sim R_{11}$  独立地选自卤素、硝基、氰基、三氟甲基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的三嗪基或  中的一种, 其中,  $R_{15}$ 、 $R_{16}$  独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、三氟甲基、 $C_1 \sim C_{10}$  的烷基、取代或未取代的  $C_6 \sim C_{30}$  的芳基、取代或未取代的  $C_3 \sim C_{30}$  的杂芳基中的一种;

[0026]  $p$ 、 $q$  独立地选自 0 至 4 的整数。

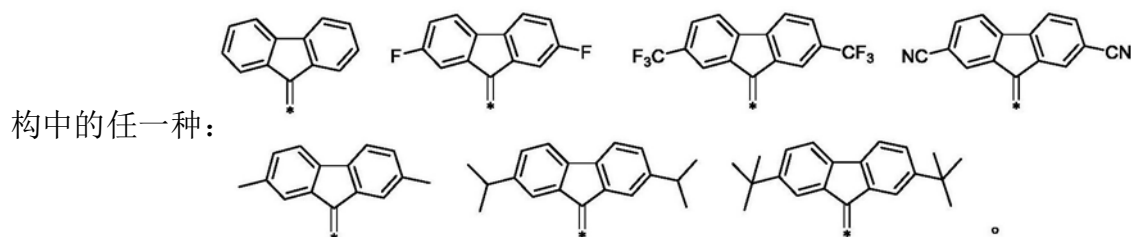
[0027] 优选的, 式 (II) 所示掺杂材料中,  $R_6 \sim R_{11}$  独立地选自氰基、三氟甲基或

 中的一种, 其中,  $R_{15}$ 、 $R_{16}$  独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、三氟甲基、 $C_1 \sim C_4$  的烷基、取代或未取代的  $C_6 \sim C_{30}$  的芳基、取代或未取代的  $C_3 \sim C_{30}$  的杂芳基中的一种;

[0028]  $p$ 、 $q$  独立地选自 0 至 4 的整数。

[0029] 优选的, 式 (II) 所示掺杂材料中,  $R_{15}$ 、 $R_{16}$  独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、三氟甲基、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、联苯基或吡啶基。

[0030] 优选的, 式 (II) 所示掺杂材料中,  $R_6 \sim R_{11}$  独立地选自氰基、三氟甲基或如下所示结



[0031] 优选的,式(II)所示掺杂材料中, $R_6$ 、 $R_8$ 、 $R_{10}$ 中至少一个为氰基或三氟甲基。

[0032] 优选的,式(II)所示掺杂材料中, $R_6$ 与 $R_7$ 、 $R_8$ 与 $R_9$ 、 $R_{10}$ 与 $R_{11}$ 之间独立地稠合成取代或未取代的吡啶。

[0033] 本发明还提供一种有机电致发光器件,包括阳极、阴极以及位于所述阳极与所述阴极之间的一层以上的有机物层,所述一层以上的有机物层中的至少一层包含所述的有机电致发光器件用材料。

[0034] 本发明的有益效果:

[0035] 本发明提供的有机电致发光器件用材料,包括主体材料和掺杂材料,所述掺杂材料通过在环丙烷的主体结构中连接芳基、杂芳基或苄烯等基团,一方面增大了化合物的分子量,使之具有高玻璃化温度,另一方面提高了化合物的导电率,增加了载流子的迁移速率,进而降低有机电致发光器件的驱动电压,提高其寿命。进一步的,苄烯基团的引入,使化合物整体具有立体构型,材料的成膜性更好,并且不容易结晶。更进一步的,化合物整体具有不对称性,可进一步减少了结晶作用。更进一步的,通过在苄烯基团上引入 $R_{15}$ 、 $R_{16}$ 取代基团,可以增加化合物的溶解性,在制备有机电致发光器件时,可以采用旋涂、喷墨打印等溶液涂布或真空蒸镀等多种方法。将本发明的掺杂材料与具有特定结构的联苯胺主体材料组合,可以整体上提高电导率以及整体的热稳定性,降低有机电致发光器件的驱动电压,进而提高有机电致发光器件的发光性能。

## 具体实施方式

[0036] 下面将结合本发明具体实施例的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明的保护范围。

[0037] 需要说明的是,除非另有规定,本发明所使用的科技术语的含义与本领域技术人员通常所理解的含义相同。

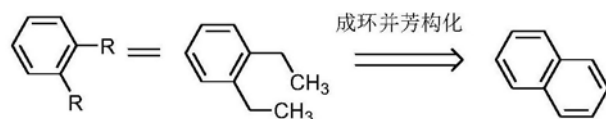
[0038] 本发明所述的芳基是指芳烃分子的一个芳核碳上去掉一个氢原子后,剩下的基团的总称,其可以为单环芳基或稠环芳基,例如可选自苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、苊基或苯并菲基等,但不限于此。

[0039] 本发明所述杂芳基是指芳基中的一个或多个芳核碳被杂原子替换得到的基团的总称,所述杂原子包括但不限于氧、硫或氮原子,所述杂芳基可以为单环杂芳基或稠环杂芳基,例如可以选自吡啶基、喹啉基、呋喃基、噻吩基、苯并噻吩基、咪唑基、苯并咪唑基、嘧啶基、苯并嘧啶基、咪唑基或苯并咪唑基等,但不限于此。

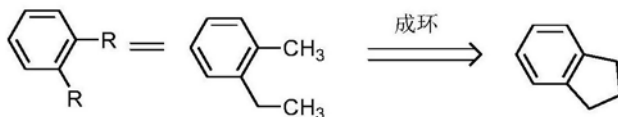
[0040] 本发明所述烷基是指烷烃分子中少掉一个或几个氢原子而成的烃基,其可以为直链烷基、支链烷基、环烷基,实例可包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、

叔丁基、戊基、异戊基、环戊基、环己基等,但不限于此。

[0041] 本发明所述的稠合成环是指两个基团通过化学键彼此连接。如下所示:

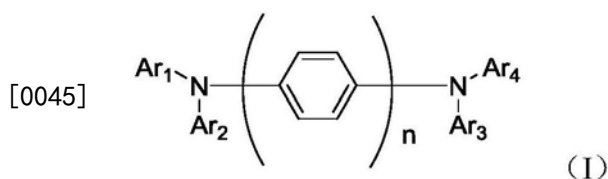


[0042]

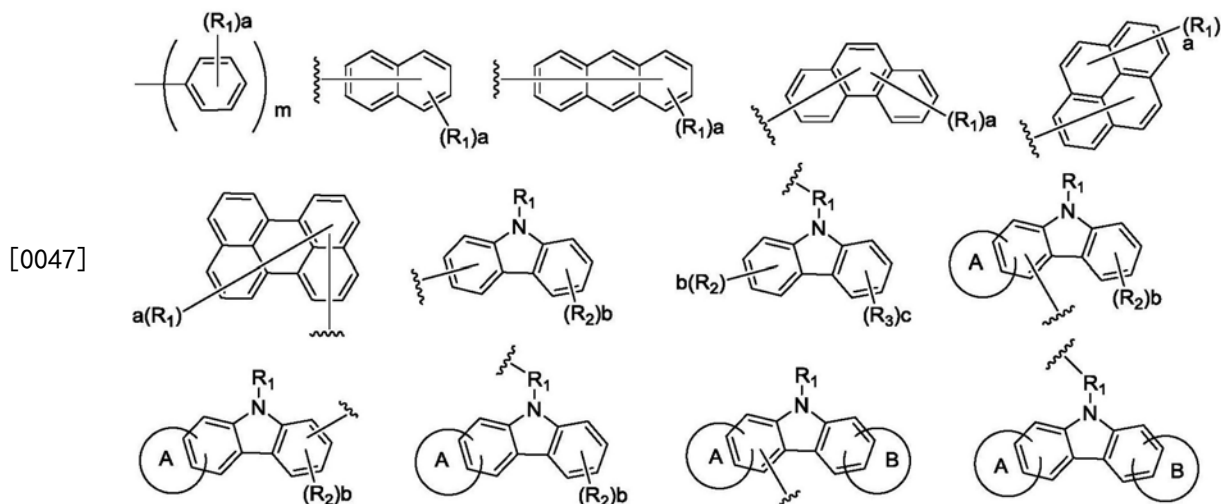


[0043] 本发明中,稠合成的环可以为五元环或六元环,例如苯基、萘基、环己烷并苯基、喹啉基、异喹啉基、二苯并噻吩基、菲基或芘基,但不限于此。

[0044] 本发明首先提供一种有机电致发光器件用材料,包括主体材料和掺杂材料,所述主体材料具有式(I)所示结构:



[0046] 其中,Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>独立地选自如下基团中的任意一种:

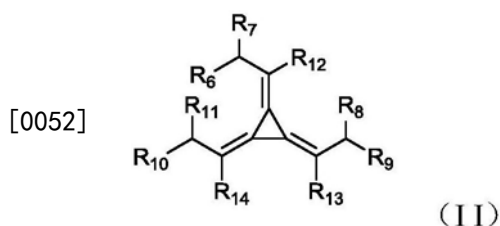


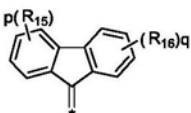
[0048] R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>独立地选自H、取代或未取代的C1-C10烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基,m选自1至4的自然数,a、b、c独立地选自0至4的整数,A、B独立地选自氢、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基;

[0049] Ar<sub>3</sub>、Ar<sub>4</sub>独立地选自取代或未取代的C6-C60芳基、取代或未取代的C3-C60杂芳基;

[0050] n选自1至4的自然数;

[0051] 所述掺杂材料具有式(II)所示结构:



[0053] 其中,  $R_6 \sim R_{11}$  独立地选自卤素、硝基、氰基、三氟甲基、取代或未取代的  $C_6 \sim C_{30}$  的芳基、取代或未取代的  $C_3 \sim C_{30}$  的杂芳基或  中的一种, 或者  $R_6$  与  $R_7$ 、 $R_8$  与  $R_9$ 、 $R_{10}$

与  $R_{11}$  之间独立地稠合成环;

[0054]  $R_{15}$ 、 $R_{16}$  独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、三氟甲基、 $C_1 \sim C_{10}$  的烷基、取代或未取代的  $C_6 \sim C_{30}$  的芳基、取代或未取代的  $C_3 \sim C_{30}$  的杂芳基中的一种;

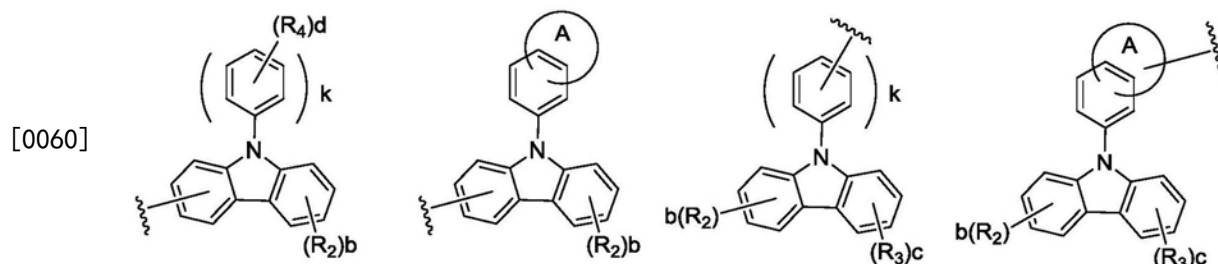
[0055]  $p$ 、 $q$  独立地选自 0 至 4 的整数;

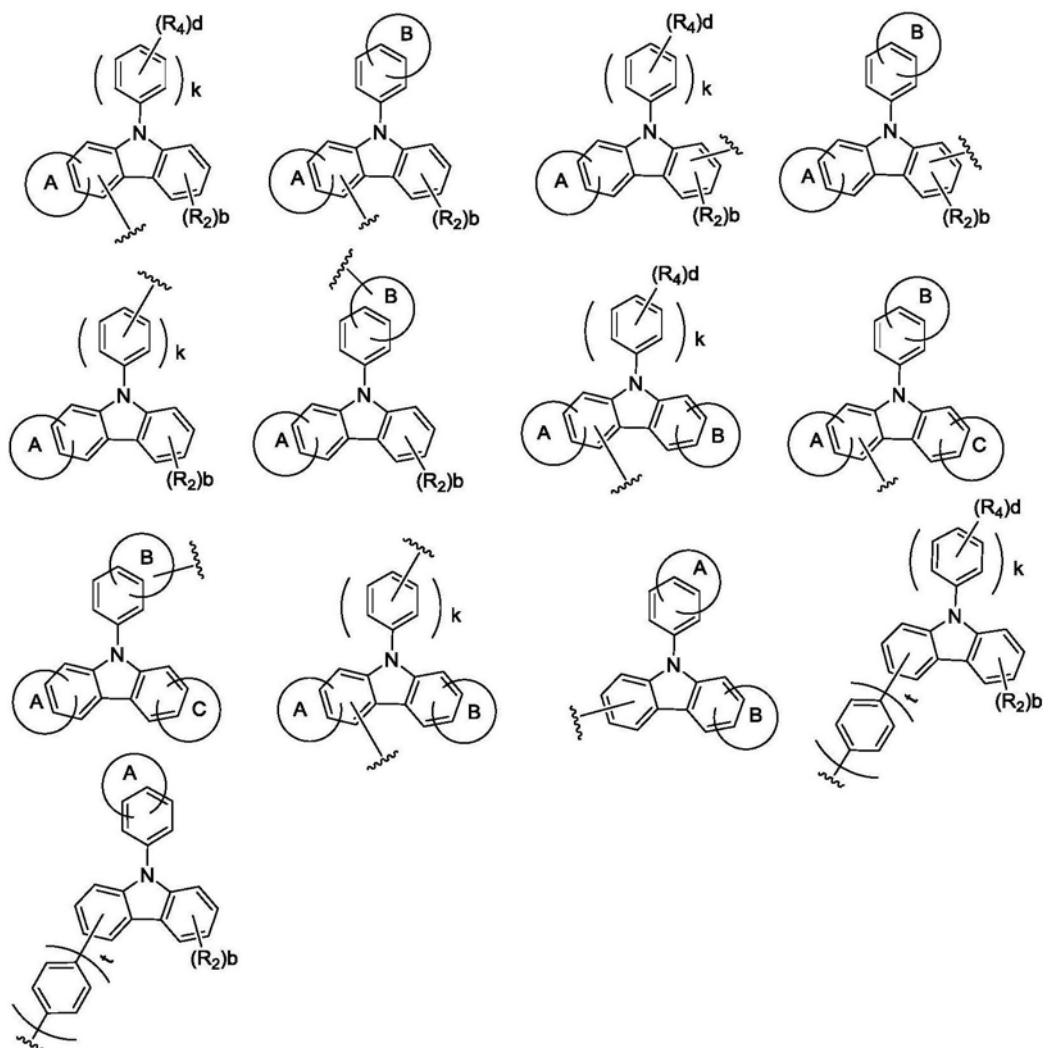
[0056]  $R_{12} \sim R_{14}$  独立地选自卤素、硝基、氰基或三氟甲基中的一种。

[0057] 本发明中所述“取代或未取代的”, 所述取代基独立的选自氘原子、氰基、硝基、卤素原子、 $C_1 \sim C_{10}$  的烷基、 $C_1 \sim C_{10}$  的烷氧基、 $C_1 \sim C_{10}$  的烷硫基、 $C_6 \sim C_{30}$  的芳基、 $C_6 \sim C_{30}$  的芳氧基、 $C_6 \sim C_{30}$  的芳硫基、 $C_3 \sim C_{30}$  的杂芳基、 $C_1 \sim C_{30}$  的硅烷基、 $C_2 \sim C_{10}$  的烷基胺基、 $C_6 \sim C_{30}$  的芳胺基等, 例如氘原子、氰基、硝基、卤素、甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、甲氧基、甲硫基、苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、苯并菲基、花基、茈基、茆基、茆基、9,9-二甲基茆基、苯甲基、苯氧基、苯硫基、二苯胺基、二甲胺基、吡啶基、9-苯基吡啶基、呋喃基、噻吩基、三苯基硅基、三甲基硅基、三氟甲基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、吡啶基、哌啶基、吡啶基、吡嗪基、三嗪基、嘧啶基等, 但不限于此。

[0058] 按照本发明, 所述掺杂材料和所述主体材料优选以 1%~15% 的浓度进行掺杂, 更优选为 2%~10%, 最优选为 3%~7%。

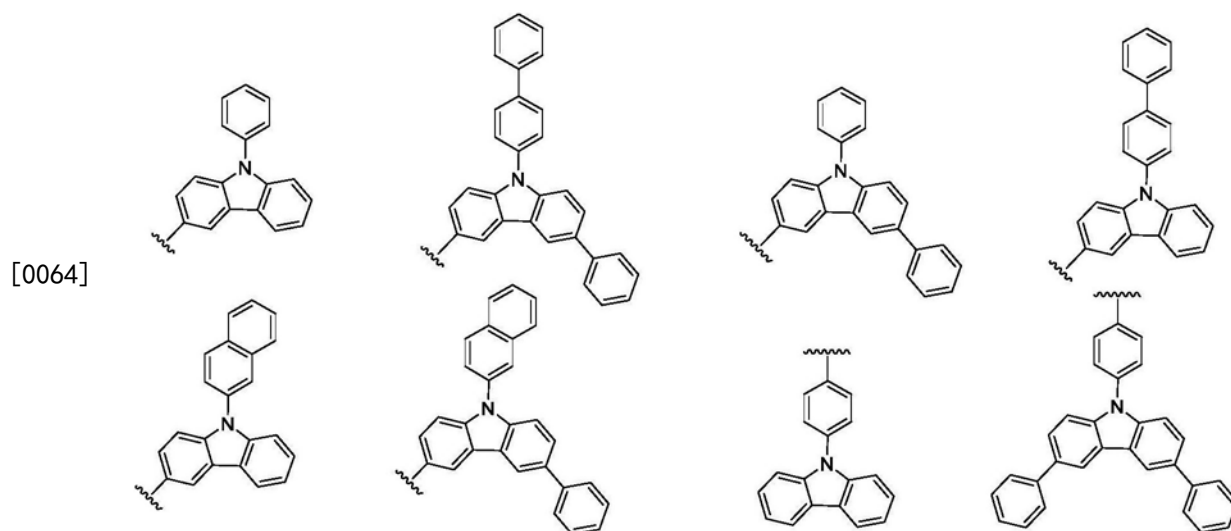
[0059] 优选的, 式 (I) 所示主体材料中,  $Ar_1$ 、 $Ar_2$  中至少一个选自如下所示的基团:



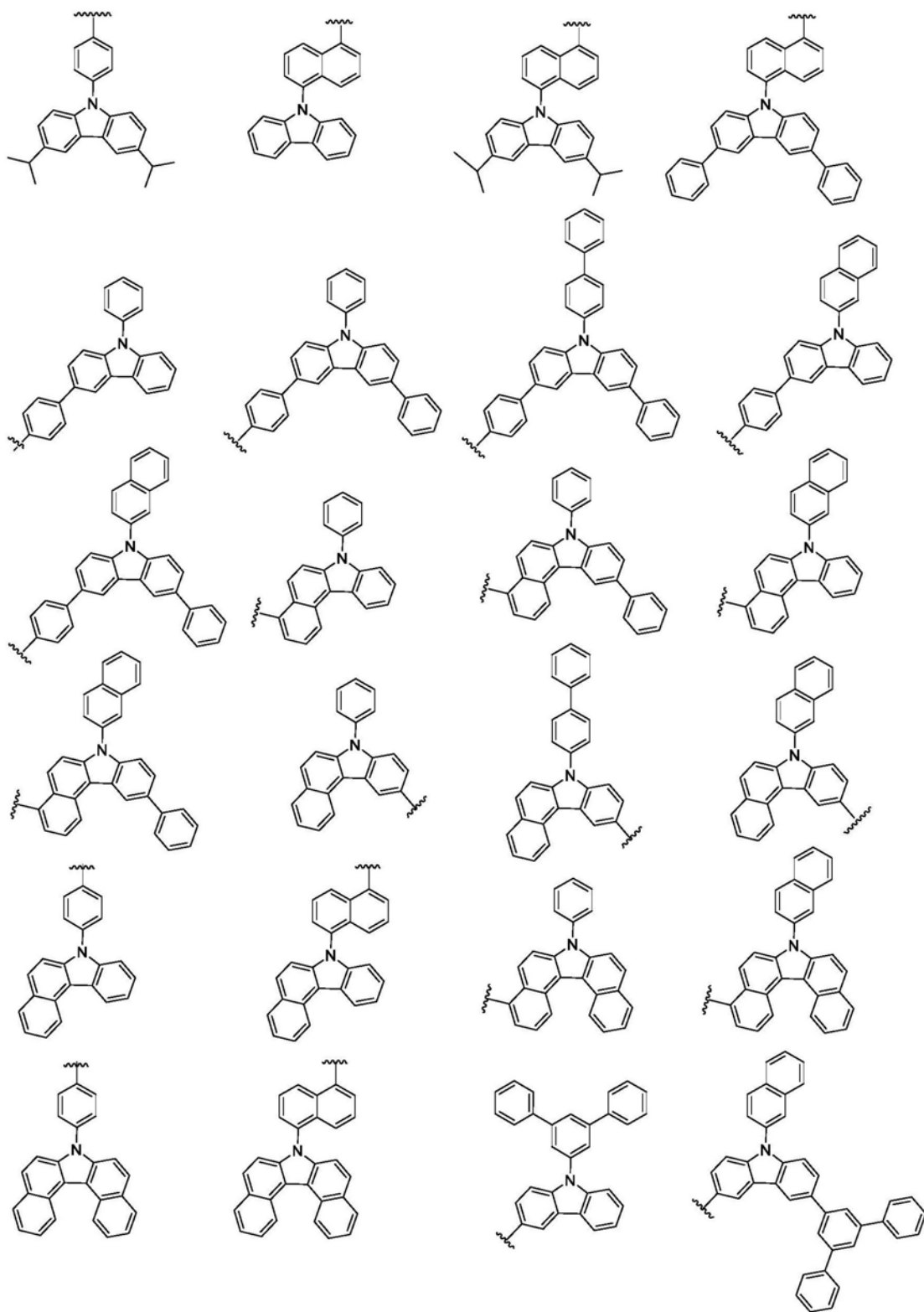


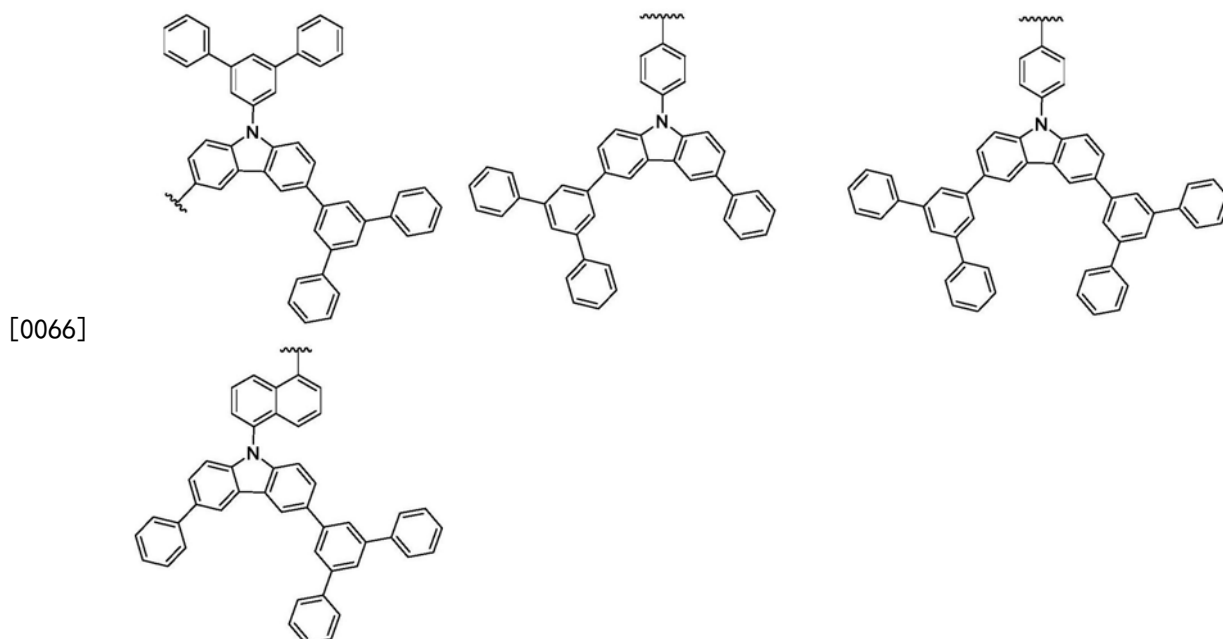
[0062] 其中, R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>独立地选自氢、取代或未取代的C1-C10烷基、取代或未取代的C6-C30 芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基, k, t选自0至4的整数, b、c、d独立地选自0至5 的整数, A、B、C独立地选自氢、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C8-C30 杂芳基。

[0063] 优选的, 式(I)所示主体材料中, Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>中至少一个选自如下所示基团中的任意一种:

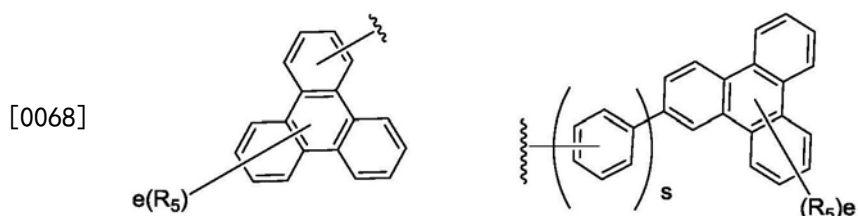


[0065]



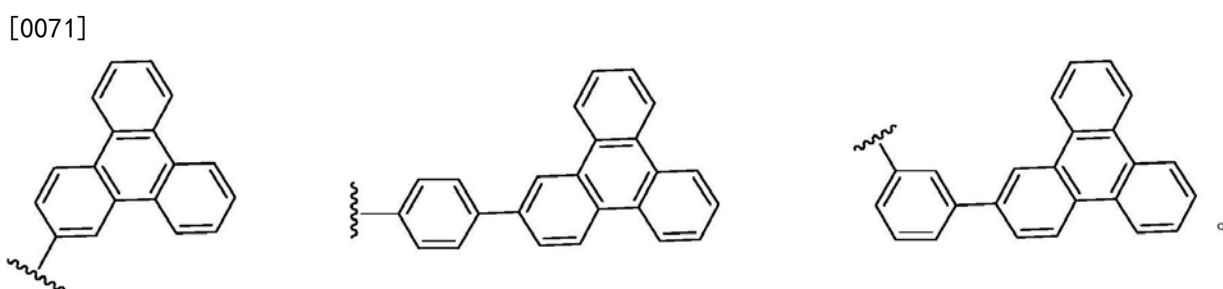


[0067] 优选的, 式 (I) 所示主体材料中,  $Ar_3$ 、 $Ar_4$  中至少一个选自如下所示的基团:

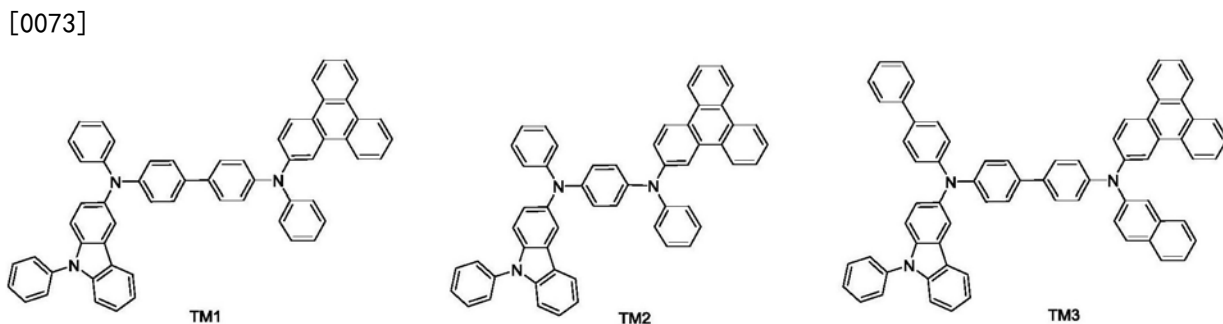


[0069] 其中,  $R_5$  选自氢、取代或未取代的  $C_1$ - $C_{10}$  的烷基、取代或未取代的  $C_6$ - $C_{30}$  的芳基、取代或未取代的  $C_3$ - $C_{30}$  的杂芳基,  $s$  选自 0 至 4 的整数,  $e$  选自 0 至 4 的整数。

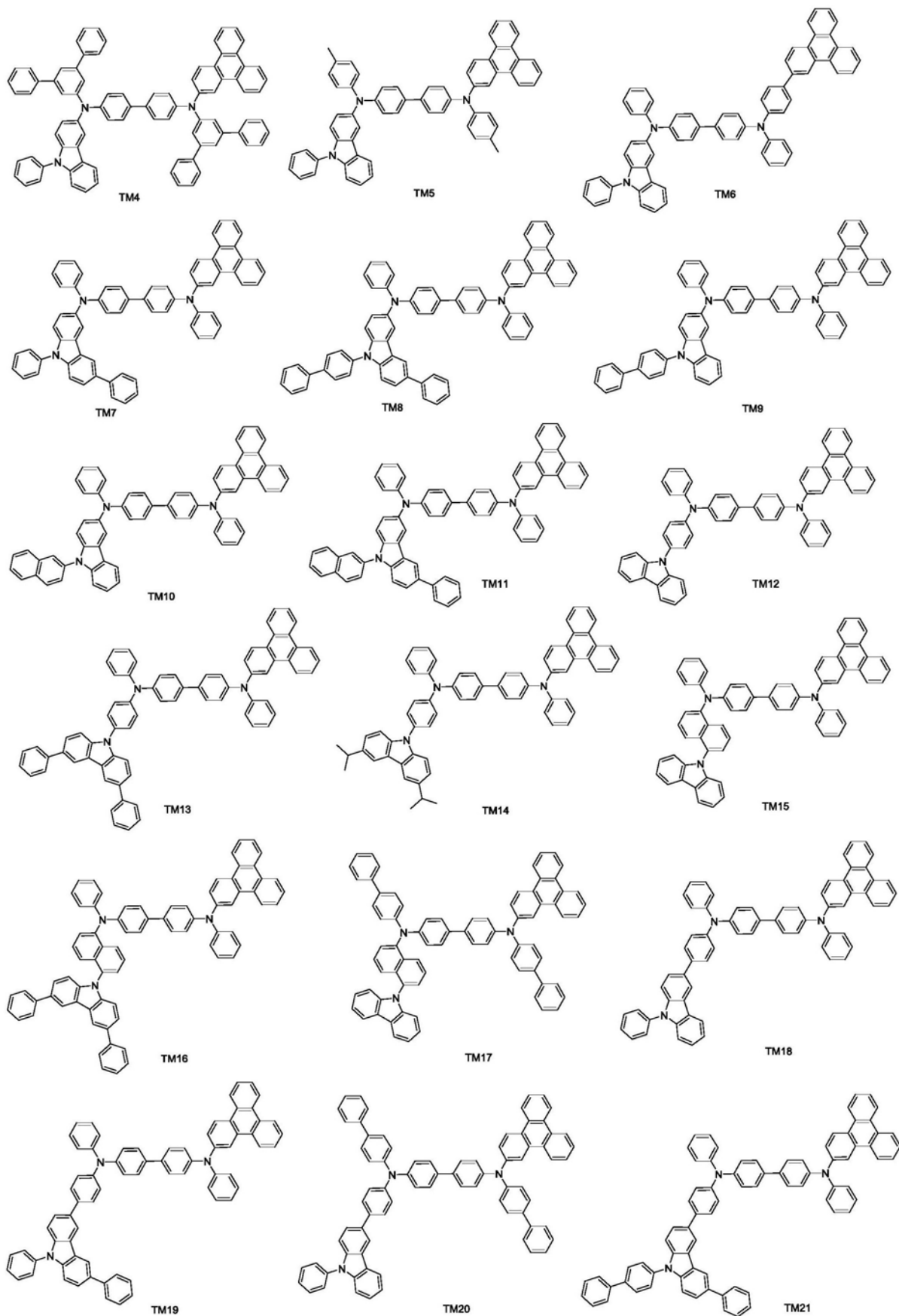
[0070] 优选的, 式 (I) 所示主体材料中,  $Ar_3$ 、 $Ar_4$  至少一种选自如下所示基团中的任意一种:



[0072] 优选的, 式 (I) 所示主体材料中, 选自如下所示化学结构中的任意一种:

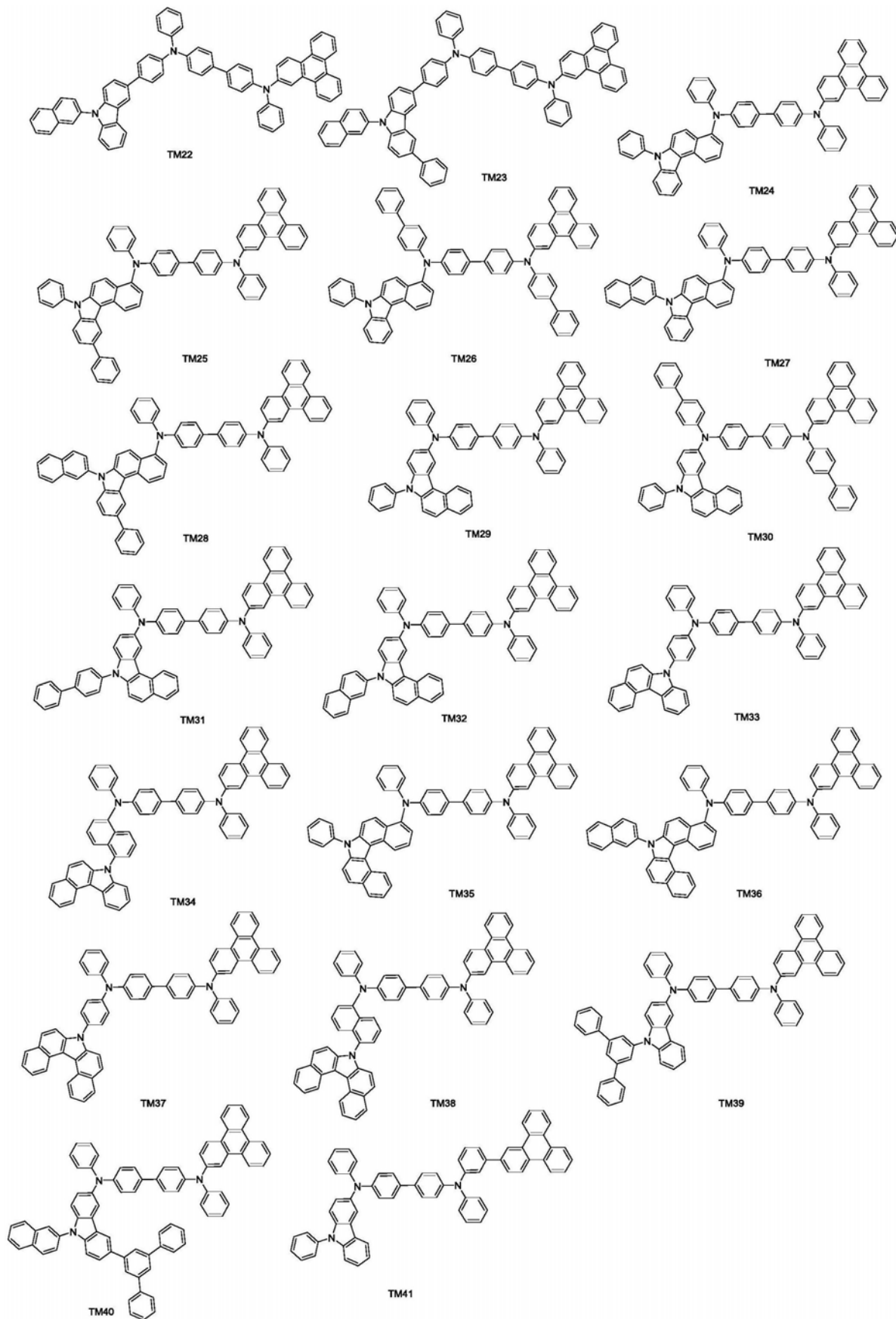


[0074]

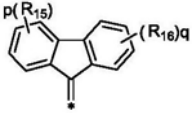




[0075]

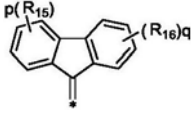


[0076] 优选的, 式(II)所示掺杂材料中,  $R_6 \sim R_{11}$  独立地选自卤素、硝基、氰基、三氟甲基、

取代或未取代的苯基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的三嗪基或  中的一种,其中,R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、三氟甲基、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基中的一种;

[0077] p、q独立地选自0至4的整数。

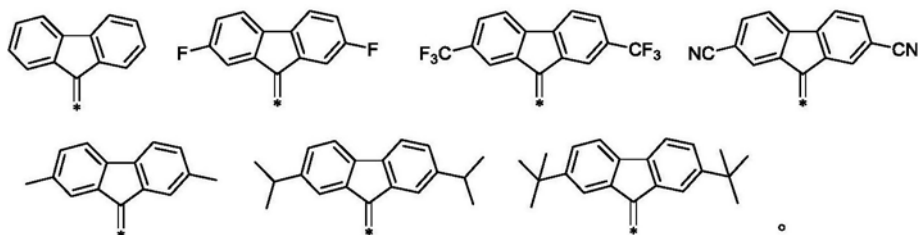
[0078] 优选的,式(II)所示掺杂材料中,R<sub>6</sub>~R<sub>11</sub>独立地选自氰基、三氟甲基或

 中的一种,其中,R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、三氟甲基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>的烷基、取代或未取代的C<sub>6</sub>~C<sub>30</sub>的芳基、取代或未取代的C<sub>3</sub>~C<sub>30</sub>的杂芳基中的一种;

[0079] p、q独立地选自0至4的整数。

[0080] 优选的,式(II)所示掺杂材料中,R<sub>15</sub>、R<sub>16</sub>独立地选自氢、卤素、硝基、氰基、三氟甲基、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、联苯基或吡啶基。

[0081] 优选的,式(II)所示掺杂材料中,R<sub>6</sub>~R<sub>11</sub>独立地选自氰基、三氟甲基或如下所示结构中的任一种:

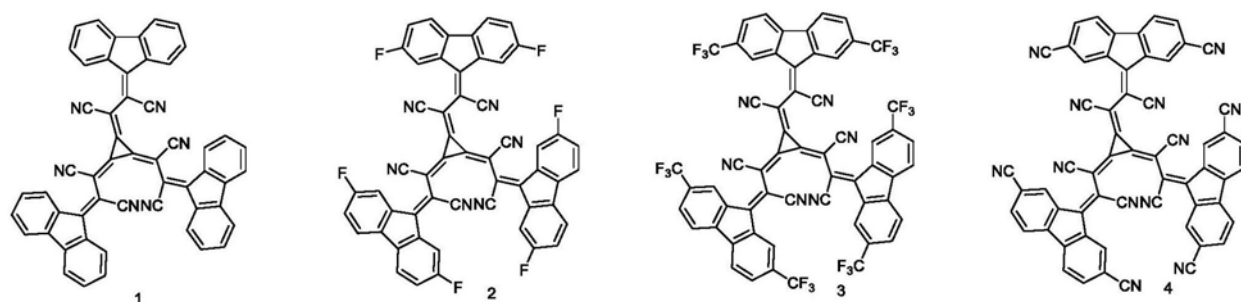


[0083] 优选的,式(II)所示掺杂材料中,R<sub>6</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>10</sub>中至少一个为氰基或三氟甲基。

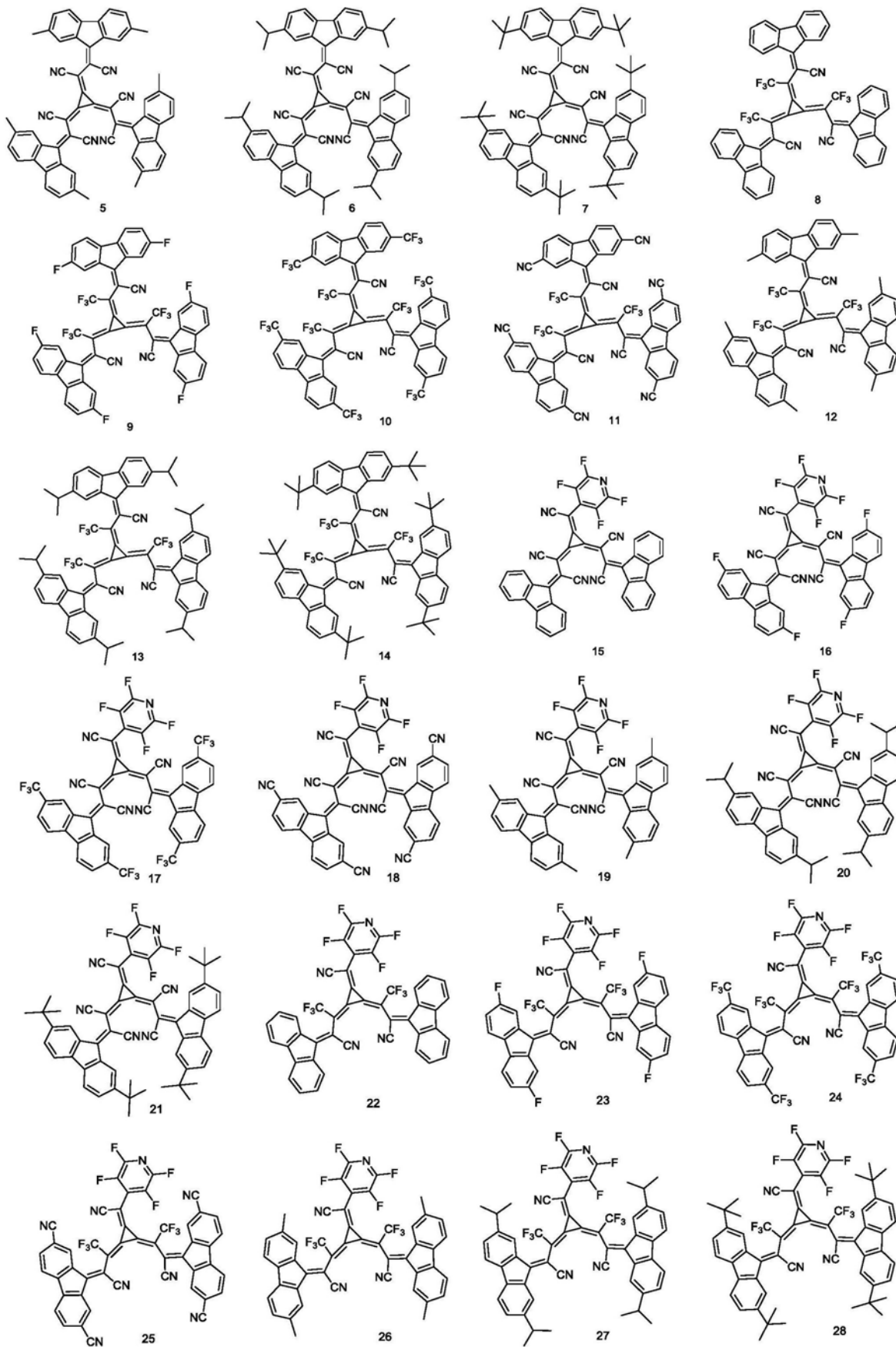
[0084] 优选的,式(II)所示掺杂材料中,R<sub>6</sub>与R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>与R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>与R<sub>11</sub>之间独立地稠合成取代或未取代的吡啶。

[0085] 优选的,式(II)所示掺杂材料选自如下所示结构中的任意一种:

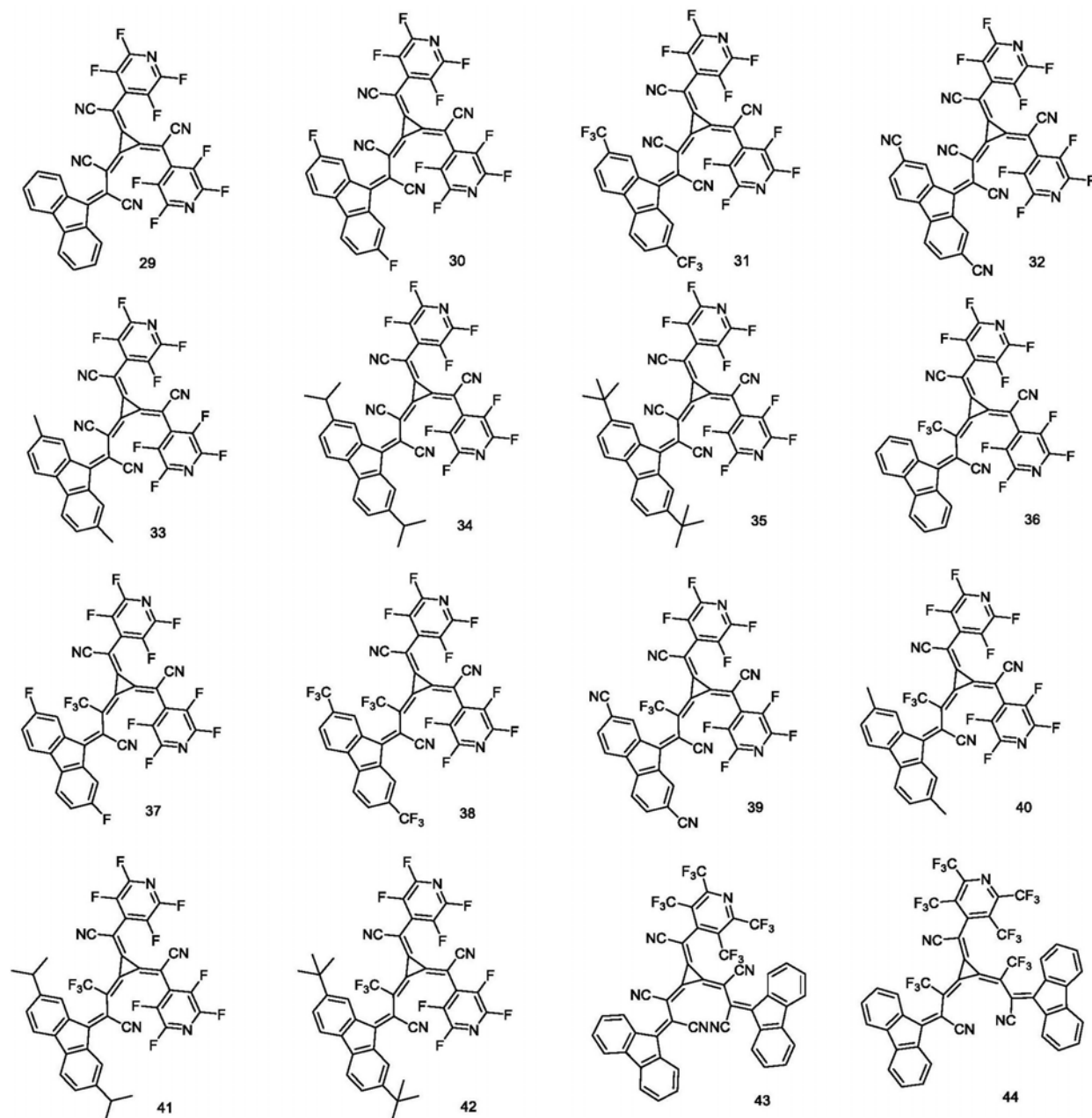
[0086]



[0087]

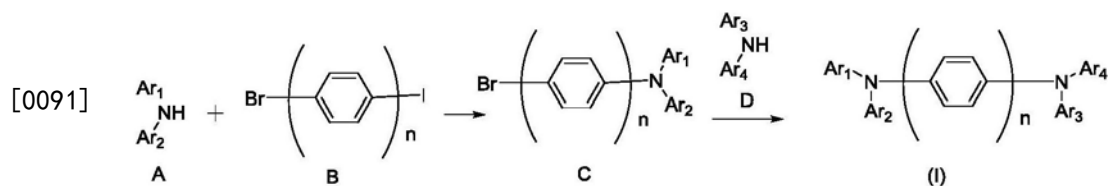


[0088]



[0089] 以上列举了本发明所述主体材料和掺杂材料的一些具体结构形式,但本发明并不局限于所列这些化学结构,凡是以式 (I) 和式 (II) 所示结构为基础,取代基为如上所限定的基团都应包含在内。

[0090] 本发明式 (I) 所示主体材料可通过常规的偶联反应制备得到,例如可通过如下合成路线制备得到,但本发明不限于此:



[0092] 芳胺化合物A与同时被溴和碘取代的化合物B通过偶联反应,得到中间体C;中间体C再与芳胺化合物D通过偶联反应,得到目标化合物(I)。

[0093] 其中,Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>、Ar<sub>3</sub>和Ar<sub>4</sub>的限定如上所述,在此不再赘述。

[0094] 本发明式(II)所示主体材料的制备方法,可通过将四氯环丙烯和含有R<sub>6</sub>~R<sub>14</sub>基团的物质在氢化锂和乙二醇二甲醚等参与下反应完成,但本发明不限于此。本发明对上述反应的反应条件没有特殊的限制,采用本领域技术人员所熟知的反应条件即可。本发明对上述各反应中所采用的原料的来源没有特别的限制,可以为市售产品或采用本领域技术人员所熟知的制备方法制备自行制备或定制得到。

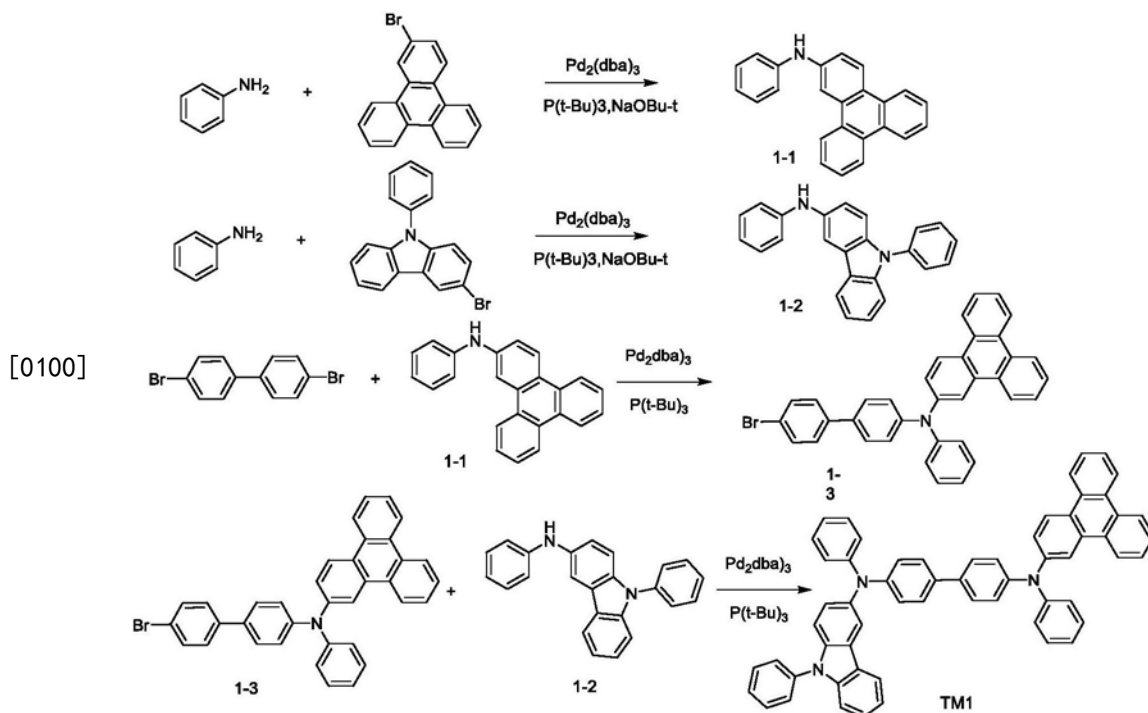
[0095] 本发明还提供一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件为本领域技术人员所熟知的有机电致发光器件即可,本发明所述有机电致发光器件包括阳极、阴极以及位于所述阳极与所述阴极之间的一层以上的有机物层,所述一层以上的有机物层中的至少一层包含所述的有机电致发光器件用化合物。

[0096] 所述有机物层层可以包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层与电子注入层中的至少一层,优选的,包含所述有机发光化合物的有机物层为空穴注入层或空穴传输层。

[0097] 关于本发明的有机电致发光器件,除了所述一层以上的有机物层中的至少一层包含所述的有机电致发光器件用化合物以外,均可以利用本领域中公知的材料和方法来制造。

[0098] 本发明对以下实施例中所采用的原料的来源没有特别的限制,可以为市售产品或采用本领域技术人员所熟知的制备方法制备得到。

[0099] 实施例1:化合物TM1的制备



[0101] 步骤一:反应器中加入苯胺(0.75g,8mmol)、2-溴-三苯基(2.05g,6.67mmol)、Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(0.17g,0.2mmol)、P(t-Bu)<sub>3</sub>(0.14,0.67mmol)、NaOt-Bu(2.24g,20mmol)、甲苯溶液100mL,100℃条件下反应24h,反应结束后用乙醚和水萃取有机相,有机层用MgSO<sub>4</sub>干燥,浓缩有机物,过柱层析、重结晶得到中间体1-1(1.56g,73%)。

[0102] 步骤二:反应器中加入苯胺(0.75g,8mmol)的、3-溴-9-苯基-9H-咔唑(2.15g,

6.67mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.17g, 0.2mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  (0.14, 0.67mmol)、 $\text{NaOt-Bu}$  (2.24g, 20mmol)、甲苯溶液100mL, 100℃条件下反应24h, 反应结束后用乙醚和水萃取有机相, 有机层用 $\text{MgSO}_4$ 干燥, 浓缩有机物, 过柱层析、重结晶得到中间体1-2 (1.67g, 75%)。

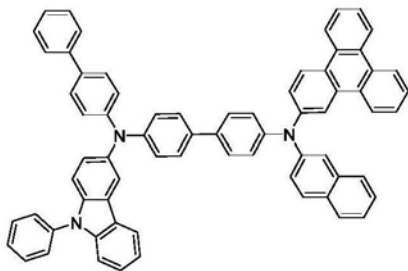
[0103] 步骤三: 反应容器里加入中间体1-1 (2.68g, 8.4mmol)、4,4'-二溴-1,1-联苯 (2.87g, 9.2 mmol)、叔丁醇钾 (2.83g, 25.2mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.07g, 0.08mmol)、超声除氧的二甲苯 40mL, 搅拌溶解, 置换空气三次, 加入 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  (0.07g, 0.34mmol), 再次置换空气三次, 回流反应6h, 冷却至室温, 加入足量的二氯甲烷使得产品完全溶解, 过少量硅胶漏斗, 除掉催化剂和盐, 滤液浓缩至粘稠状, 过柱层析, 得到化合物1-3 (3.14g, 68%)。

[0104] 步骤四: 反应容器里加入中间体1-3 (4.62g, 8.4mmol)、中间体1-2 (3.08g, 9.2mmol)、叔丁醇钾 (2.83g, 25.2mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.07g, 0.08mmol)、超声除氧的二甲苯 40mL, 搅拌溶解, 置换空气三次, 加入 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$  (0.07g, 0.34mmol), 再次置换空气三次, 回流反应 6h, 冷却至室温, 加入足量的二氯甲烷使得产品完全溶解, 过少量硅胶漏斗, 除掉催化剂和盐, 滤液浓缩至粘稠状, 过柱层析, 得到化合物TM1 (4.39g, 65%)。

[0105] 实施例2: 化合物TM3的制备

[0106] 按照化合物TM1的合成方法得到化合物TM3 (4.84g, 62%)。

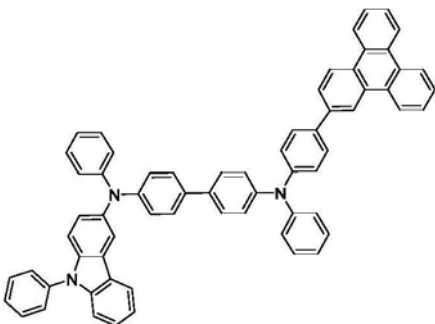
[0107]



[0108] 实施例3: 化合物TM6的制备

[0109] 按照化合物TM1的合成方法得到化合物TM6 (4.66g, 63%)。

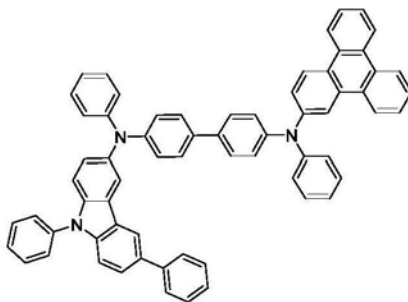
[0110]



[0111] 实施例4: 化合物TM7的制备

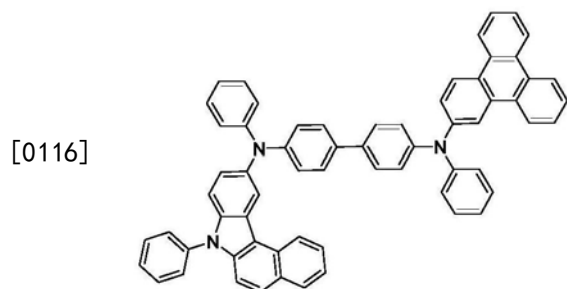
[0112] 按照化合物TM1的合成方法得到化合物TM7 (4.58g, 62%)。

[0113]



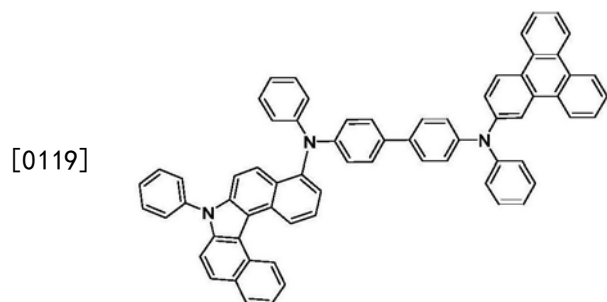
[0114] 实施例5:化合物TM29的制备

[0115] 按照化合物TM1的合成方法得到化合物TM29 (4.3g, 60%)。



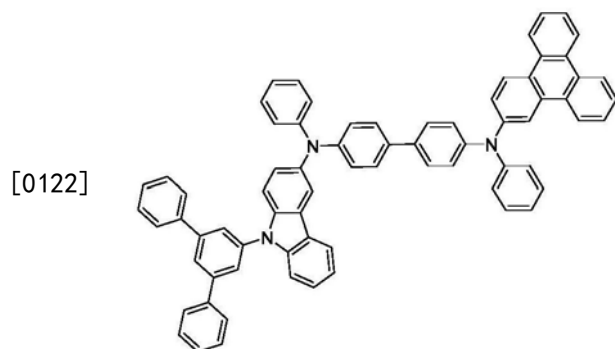
[0117] 实施例6:化合物TM35的制备

[0118] 按照化合物TM1的合成方法得到化合物TM35 (4.48g, 59%)。



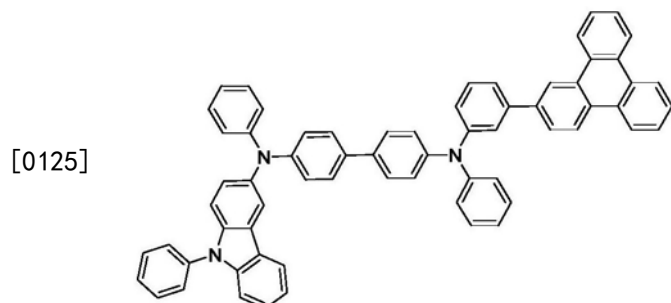
[0120] 实施例7:化合物TM39的制备

[0121] 按照化合物TM1的合成方法得到化合物TM39 (4.9g, 61%)。



[0123] 实施例8:化合物TM41的制备

[0124] 按照化合物TM1的合成方法得到化合物TM41 (4.58g, 62%)。



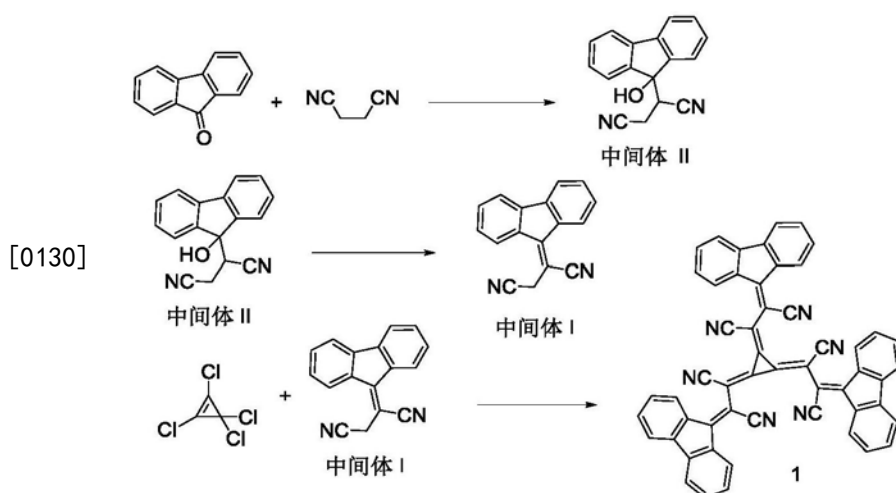
[0126] 本发明实施例合成的掺杂材料的FD-MS值如表1所示。

[0127] 【表1】

[0128]

实施例	FD-MS
实施例1	m/z=803.24 (C <sub>60</sub> H <sub>41</sub> N <sub>3</sub> =803.33)
实施例2	m/z=929.26 (C <sub>70</sub> H <sub>47</sub> N <sub>3</sub> =929.38)
实施例3	m/z=879.41 (C <sub>66</sub> H <sub>45</sub> N <sub>3</sub> =879.36)
实施例4	m/z=879.29 (C <sub>66</sub> H <sub>45</sub> N <sub>3</sub> =879.36)
实施例5	m/z=853.42 (C <sub>64</sub> H <sub>43</sub> N <sub>3</sub> =853.35)
实施例6	m/z=903.29 (C <sub>68</sub> H <sub>45</sub> N <sub>3</sub> =903.36)
实施例7	m/z=955.27 (C <sub>72</sub> H <sub>49</sub> N <sub>3</sub> =955.39)
实施例8	m/z=879.32 (C <sub>66</sub> H <sub>45</sub> N <sub>3</sub> =879.36)

[0129] 实施例9:化合物1的制备



[0131] 步骤一、将搅拌中的无水四氢呋喃 (20ml), 在Ar保护下降温到 $-80^{\circ}\text{C}$ , 加入1.6M正丁基锂的正己烷溶液 (13.4ml, 21.46mmol), 接着加入混有丁二腈 (1.56g, 19.51mmol) 的四氢呋喃 (15ml)。反应液在 $-80^{\circ}\text{C}$ 继续反应1h, 得到白色悬浊液, 在5min的时间内, 滴加茚酮 (3.55g, 19.5mmol) 的四氢呋喃溶液 (20ml), 继续搅拌30分钟。撤掉冰浴, 反应液呈现淡黄色溶液, 将反应液倒入冰水和盐酸的混合液中, 继续搅拌, 静止后反应液分层。收集有机相, 水相用乙酸乙酯萃取, 合并有机相, 用无水硫酸钠干燥, 浓缩, 得到粗品。通过柱层析 (石油醚/乙酸乙酯, 8.5:1.5), 得到白色中间 II (4.3g, 16.5mmol), 收率87%。

[0132] 步骤二、在Ar气保护下, 向中间 II (4.07g, 15.6mmol) 的干燥二氯甲烷溶液30ml中, 加入干燥的吡啶 (1.50ml, 18.52mmol), 然后用冰盐浴将反应液冷却到 $0^{\circ}\text{C}$ , 反应20min。在 $0^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 10min内加入二氯亚砷 (1.27ml, 17.42mmol), 逐步升温到室温继续反应3小时。反应完成后, 加入冰水混合物10ml, 二氯甲烷30ml, 分离有机相, 依次用稀盐酸、水、和碳酸氢钠 (5%, 15ml) 洗涤。分离有机相, 用无水硫酸钠干燥, 浓缩, 得到粗品, 通过柱层析 (石油醚/乙酸乙酯, 9.9:0.1) 得到中间 I, 收率92%。

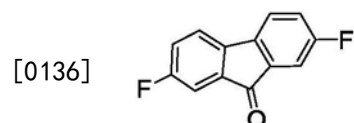
[0133] 步骤三、将4.4当量的98%的氢化锂加入到60ml的乙二醇二甲醚中, 冷却到 $0^{\circ}\text{C}$ 。在将中间 I (3.38g, 15.0mmol) 溶解在6ml的乙二醇二甲醚中, 并在1min内滴加完毕。撤掉冰浴, 反应液逐步升温到室温, 并在室温下反应15min。反应液再次冷却到 $0^{\circ}\text{C}$ , 将四氯环丙烯 (0.712g, 4mmol) 的乙二醇二甲醚溶液4ml, 滴入反应液中。反应液逐步变为暗红色, 升温到



室温,继续搅拌44小时。将反应液倒入1.2L的冰水中,得到的混合液用浓盐酸调节pH 值到1 (约加入24ml盐酸),接着用3×50ml乙酸乙酯萃取,合并有机相,依次用饱和食盐水、去离子水、碳酸氢钠水溶液洗涤,最后再用去离子水洗涤一次。有机相用无水硫酸钠干燥、浓缩,得到深色粗品。该粗品不经过提纯直接继续反应。

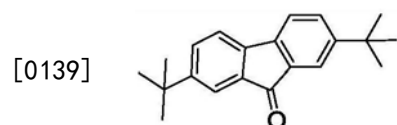
[0134] 将上述深色粗品溶解到140ml的冰醋酸中,加入盐酸和硝酸的混酸溶液(混酸溶液制备如下:将36ml,48%的稀盐酸和12ml,65%的浓硝酸混合,现用现制),混合液继续搅拌1.5 小时,过滤,得到的橙色滤饼用去离子水洗涤、干燥得到粗品,粗品用升华的方法得到最终产品(1.15g,1.52mmol),收率38% (以四氯环丙烯为基准)。质谱m/z:756.29(计算值:756.21)。理论元素含量(%)  $C_{54}H_{24}N_6$ :C,85.70;H,3.20;N,11.10;实测元素含量(%) : C,85.75;H,3.21;N,11.12。上述证实获得产物为目标产物1。

[0135] 实施例10:化合物2的制备



[0137] 将实施例9中的茚酮替换为如上结构,得到化合物2。质谱m/z:864.24(计算值:864.15)。理论元素含量(%)  $C_{54}H_{18}F_6N_6$ :C,75.00;H,2.10;F,13.18;N,9.72;实测元素含量(%) :C,75.07;H,2.10;F,13.20;N,9.73。上述证实获得产物为目标产物2。

[0138] 实施例11:化合物7的制备



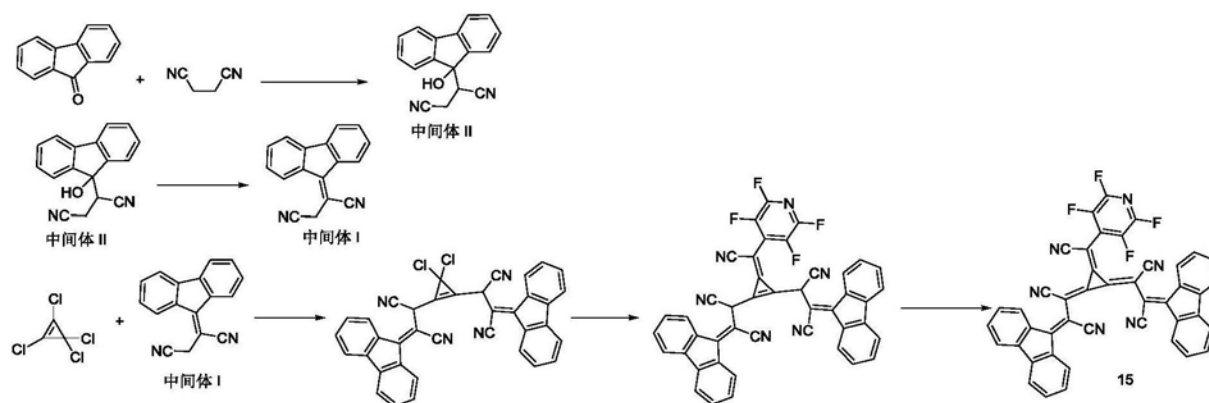
[0140] 将实施例9中的茚酮替换为如上结构,得到化合物7。质谱 m/z:1092.69(计算值:1092.58)。理论元素含量(%)  $C_{78}H_{72}N_6$ :C,85.68;H,6.64;N, 7.69;实测元素含量(%) :C,85.74;H,6.66;N,7.72。上述证实获得产物为目标产物7。

[0141] 实施例12:化合物8的制备

[0142] 将实施例9中的丁二腈替换为4,4,4-三氟丁腈,得到化合物8。质谱m/z:885.26(计算值:885.18)。理论元素含量(%)  $C_{54}H_{24}F_9N_3$ :C,73.22;H,2.73;F,19.30;N,4.74;实测元素含量(%) :C,73.26;H,2.73;F,19.33;N,4.72。上述证实获得产物为目标产物8。

[0143] 实施例13:化合物15的制备

[0144]



[0145] 步骤一、将搅拌中的无水四氢呋喃(20ml),在Ar保护下降温到 $-80^{\circ}\text{C}$ ,加入1.6M正丁基锂的正己烷溶液(13.4ml,21.46mmol),接着加入混有丁二腈(1.56g,19.51mmol)的四氢呋喃(15ml)。反应液在 $-80^{\circ}\text{C}$ 下继续反应1h,得到白色悬浊液,在5min的时间内,滴加茚酮(3.55g,19.5mmol)的四氢呋喃溶液(20ml),继续搅拌30分钟。撤掉冰浴,反应液呈现淡黄色溶液,将反应液倒入冰水和盐酸的混合液中,继续搅拌,静止后反应液分层。收集有机相,水相用乙酸乙酯萃取,合并有机相,用无水硫酸钠干燥,浓缩,得到粗品。通过柱层析(石油醚/乙酸乙酯,8.5:1.5),得到白色中间体II(4.3g,16.5mmol),收率87%。

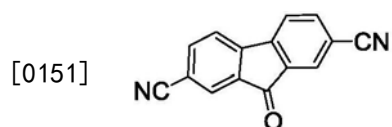
[0146] 步骤二、在Ar气保护下,向中间体II(4.07g,15.6mmol)的干燥二氯甲烷溶液(30ml)中,加入干燥的吡啶(1.50ml,18.52mmol),然后用冰盐浴将反应液冷却到 $0^{\circ}\text{C}$ ,反应20min。在 $0^{\circ}\text{C}$ 的条件下,10min内加入二氯亚砷(1.27ml,17.42mmol),逐步升温到室温继续反应3小时。反应完成后,加入冰水混合物10ml,二氯甲烷30ml,分离有机相,依次用稀盐酸、水、和碳酸氢钠(5%,15ml)洗涤。分离有机相,用无水硫酸钠干燥,浓缩,得到粗品,通过柱层析(石油醚/乙酸乙酯,9.9:0.1)得到中间体I(3.38g,15.0mmol),收率92%。

[0147] 步骤三、将2.2当量的98%的氢化锂加入到60ml的乙二醇二甲醚中,冷却到 $0^{\circ}\text{C}$ 。在将中间体I(1.85g,8.2mmol)溶解在6ml的乙二醇二甲醚中,并在1min内滴加完毕。撤掉冰浴,反应液逐步升温到室温,并在室温下反应15min。反应液再次冷却到 $0^{\circ}\text{C}$ ,将四氯环丙烯(0.712g,4mmol)的乙二醇二甲醚溶液4ml,滴入反应液中。反应液逐步变为暗红色,升温到室温,继续搅拌44小时。将反应液倒入1.2L的冰水中,得到的混合液用浓盐酸调节pH值到1(约加入24ml盐酸),接着用 $3\times 50\text{ml}$ 乙酸乙酯萃取,合并有机相,依次用饱和食盐水、去离子水、碳酸氢钠水溶液洗涤,最后再用去离子水洗涤一次。有机相用无水硫酸钠干燥、浓缩,得到深色粗品。该粗品不经过提纯直接继续反应。

[0148] 步骤四、将2.2当量的98%的氢化锂加入到60ml的乙二醇二甲醚中,冷却到 $0^{\circ}\text{C}$ 。再将上步得到的粗品溶解在6ml的乙二醇二甲醚中,并在1min内滴加完毕。撤掉冰浴,反应液逐步升温到室温,并在室温下反应15min。反应液再次冷却到 $0^{\circ}\text{C}$ ,将四氟吡啶类原料(0.78g,4.1mmol)的乙二醇二甲醚溶液4ml,滴入反应液中。反应液逐步变为暗红色,升温到室温,继续搅拌44小时。将反应液倒入1.2L的冰水中,得到的混合液用浓盐酸调节pH值到1(约加入24ml盐酸),接着用 $3\times 50\text{ml}$ 乙酸乙酯萃取,合并有机相,依次用饱和食盐水、去离子水、碳酸氢钠水溶液洗涤,最后再用去离子水洗涤一次。有机相用无水硫酸钠干燥、浓缩,得到深色粗品。该粗品不经过提纯直接继续反应。

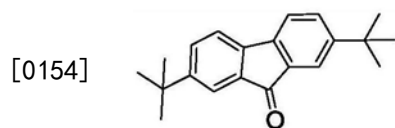
[0149] 将上述深色粗品溶解到140ml的冰醋酸中,加入盐酸和硝酸的混酸溶液(混酸溶液制备如下:将36ml,48%的稀盐酸和12ml,65%的浓硝酸混合,现用现制),混合液继续搅拌1.5小时,过滤,得到的橙色滤饼用去离子水洗涤、干燥得到粗品,粗品用升华的方法得到最终产品(1.07g,1.52mmol),收率38%(以四氯环丙烯为基准)。质谱 $m/z$ :704.19(计算值:704.14)。理论元素含量(%) $\text{C}_{44}\text{H}_{16}\text{F}_4\text{N}_6$ :C,75.00;H,2.29;F,10.78;N,11.93;实测元素含量(%) :C,75.07;H,2.28;F,10.77;N,11.95。上述证实获得产物为目标产物 15。

[0150] 实施例14:化合物18的制备



[0152] 将实施例13中的茚酮替换为如上结构,得到化合物18。质谱 $m/z$ :804.18(计算值:804.12)。理论元素含量(%)  $C_{48}H_{12}F_4N_{10}$ :C,71.65;H,1.50;F,9.44;N,17.41;实测元素含量(%) :C,71.71;H,1.50;F,9.43;N,17.45。上述证实获得产物为目标产物 18。

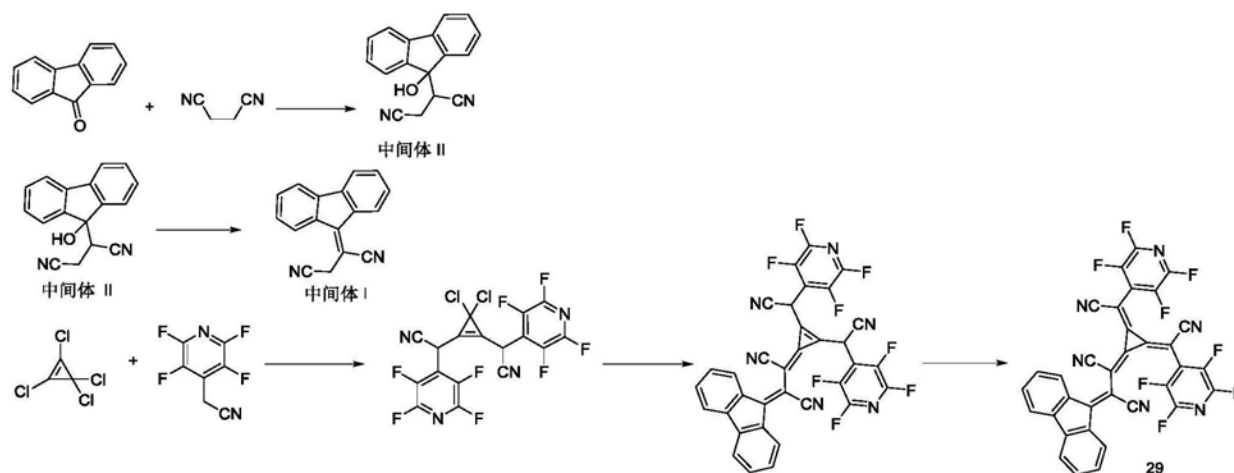
[0153] 实施例15:化合物21的制备



[0155] 将实施例13中的茚酮替换为如上结构,得到化合物21。质谱 $m/z$ :928.49(计算值:928.39)。理论元素含量(%)  $C_{60}H_{48}F_4N_6$ :C,77.57;H,5.21;F,8.18;N,9.05;实测元素含量(%) :C,77.61;H,5.20;F,8.19;N,9.07。上述证实获得产物为目标产物21。

[0156] 实施例16:化合物29的制备

[0157]



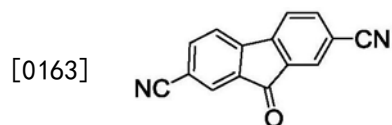
[0158] 步骤一、步骤二同实施例9。

[0159] 步骤三、将2.2当量的98%的氢化锂加入到60ml的乙二醇二甲醚中,冷却到0℃。在将四氟吡啶类原料(1.56g,8.2mmol)溶解在6ml的乙二醇二甲醚中,并在1min内滴加完毕。撤掉冰浴,反应液逐步升温到室温,并在室温下反应15min。反应液再次冷却到0℃,将四氯环丙烯(0.712g,4mmol)的乙二醇二甲醚溶液4ml,滴入反应液中。反应液逐步变为暗红色,升温到室温,继续搅拌44小时。将反应液倒入1.2L的冰水中,得到的混合液用浓盐酸调节pH值到1(约加入24ml盐酸),接着用3×50ml乙酸乙酯萃取,合并有机相,依次用饱和食盐水、去离子水、碳酸氢钠水溶液洗涤,最后再用去离子水洗涤一次。有机相用无水硫酸钠干燥、浓缩,得到深色粗品。该粗品不经过提纯直接继续反应。

[0160] 步骤四、将2.2当量的98%的氢化锂加入到60ml的乙二醇二甲醚中,冷却到0℃。在将上步得到的粗品溶解在6ml的乙二醇二甲醚中,并在1min内滴加完毕。撤掉冰浴,反应液逐步升温到室温,并在室温下反应15min。反应液再次冷却到0℃,将中间体II(4.07g,15.6mmol)的乙二醇二甲醚溶液4ml,滴入反应液中。反应液逐步变为暗红色,升温到室温,继续搅拌44小时。将反应液倒入1.2L的冰水中,得到的混合液用浓盐酸调节pH值到1(约加入24ml盐酸),接着用3×50ml乙酸乙酯萃取,合并有机相,依次用饱和食盐水、去离子水、碳酸氢钠水溶液洗涤,最后再用去离子水洗涤一次。有机相用无水硫酸钠干燥、浓缩,得到深色粗品。该粗品不经过提纯直接继续反应。

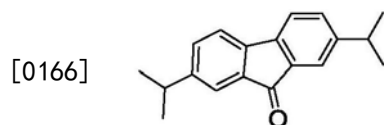
[0161] 将上述深色粗品溶解到140ml的冰醋酸中,加入盐酸和硝酸的混酸溶液(混酸溶液制备如下:将36ml,48%的稀盐酸和12ml,65%的浓硝酸混合,现用现制),混合液继续搅拌1.5 小时,过滤,得到的橙色滤饼用去离子水洗涤、干燥得到粗品,粗品用升华的方法得到最终产品(0.99g,1.52mmol),收率38%(以四氯环丙烯为基准)。质谱m/z:652.15(计算值:652.07)。理论元素含量(%)  $C_{34}H_8F_8N_6$ :C,62.59;H,1.24;F,23.29;N,12.88;实测元素含量(%) :C,62.67;H,1.23;F,23.32;N,12.86。上述证实获得产物为目标产物 29。

[0162] 实施例17:化合物32的制备



[0164] 将实施例16中的茚酮替换为如上结构,得到化合物32。质谱m/z:702.13(计算值:702.06)。理论元素含量(%)  $C_{36}H_6F_8N_8$ :C,61.55;H,0.86;F,21.64;N,15.95;实测元素含量(%) :C,61.60;H,0.86;F,21.63;N,15.99。上述证实获得产物为目标产物 32。

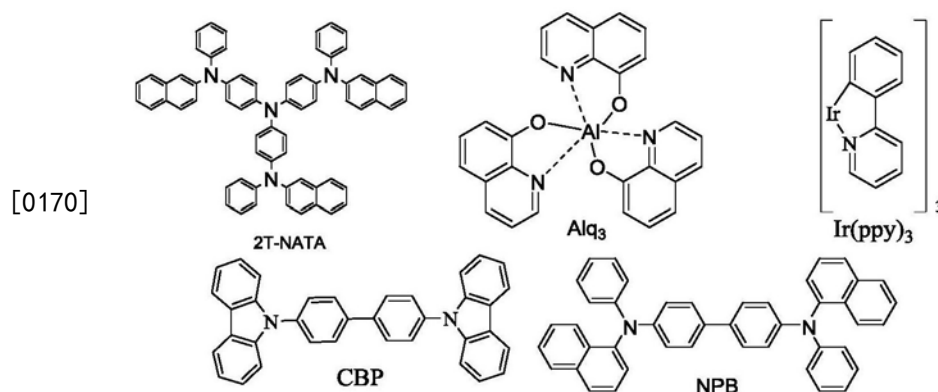
[0165] 实施例18:化合物34的制备



[0167] 将实施例16中的茚酮替换为如上结构,得到化合物34。质谱m/z:736.27(计算值:736.16)。理论元素含量(%)  $C_{40}H_{20}F_8N_6$ :C,65.22;H,2.74;F,20.63;N,11.41;实测元素含量(%) :C,65.28;H,2.74;F,20.65;N,11.42。上述证实获得产物为目标产物 34。

[0168] 应用实施例1-10

[0169] 将透明阳极电极ITO基板分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗各15分钟,然后在等离子清洗器中清洗2分钟,干燥并且抽真空至 $5 \times 10^{-5}$ Pa。随后将处理后的ITO基板进行蒸镀。逐层蒸镀空穴注入层为本发明有机电致发光器件用材料(掺杂5%)/25nm、蒸镀空穴传输层NPB/30nm、蒸镀主体CBP:掺杂Ir(ppy)<sub>3</sub> 10%混合/30nm、然后蒸镀电子传输层 Alq<sub>3</sub>/25nm、电子注入层LiF/0.5nm、阴极Al/200nm。



[0171] 对比例1

[0172] 蒸镀空穴注入层为2T-NATA/25nm,其他步骤与应用实施例1-10相同。

[0173] 对上述应用实施例1-10和对比例1中制造的各个器件测定电流密度为10mA/cm<sup>2</sup>时的发光性能,结果如下表2所示。

[0174] 表2

[0175]

器件	空穴注入层	发光效率 (cd/A)	色彩	驱动电压 (V)
对比例	—	35.6	绿光	6.6
应用实施例1	化合物1+TM1	36.2	绿光	5.0
应用实施例2	化合物2+TM3	36.3	绿光	5.4
应用实施例3	化合物7+TM6	36.9	绿光	5.1
应用实施例4	化合物8+TM7	35.5	绿光	5.3
应用实施例5	化合物15+TM29	36.4	绿光	5.0
应用实施例6	化合物18+TM35	36.5	绿光	5.3
应用实施例7	化合物21+TM39	37.9	绿光	4.8
应用实施例8	化合物29+TM43	36.1	绿光	5.4
应用实施例9	化合物32+TM1	36.8	绿光	5.0
应用实施例10	化合物34+TM3	37.5	绿光	4.8

[0176] 以上结果表明,本发明的材料应用于有机电致发光器件中,发光效率高,驱动电压低,是性能良好的有机发光材料。

[0177] 显然,以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于所述技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明的保护范围内。

专利名称(译)	有机电致发光器件用材料及其有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN109545992A</a>	公开(公告)日	2019-03-29
申请号	CN201811356148.3	申请日	2018-11-15
[标]申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
[标]发明人	杜明珠 蔡辉		
发明人	杜明珠 蔡辉		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/50 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0072		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光器件用材料及其有机电致发光器件，属于有机电致发光技术领域。本发明提供的有机电致发光器件用材料，包括主体材料和掺杂材料，所述掺杂材料通过在环丙烷的主体结构中连接芳基、杂芳基或苄烯等基团，一方面增大了化合物的分子量，使之具有高玻璃化温度，另一方面提高了化合物的导电率，增加了载流子的迁移速率，进而降低有机电致发光器件的驱动电压，提高其寿命。将本发明的掺杂材料与具有特定结构的联苯胺主体材料组合，可以整体上提高电导率以及整体的热稳定性，降低有机电致发光器件的驱动电压，进而提高有机电致发光器件的发光性能。

