



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108165260 A

(43)申请公布日 2018.06.15

(21)申请号 201711397005.2

H01L 51/50(2006.01)

(22)申请日 2017.12.21

(71)申请人 北京燕山集联石油化工有限公司

地址 102502 北京市房山区燕山东流水开发区

(72)发明人 班全志 杭德余 马天凯

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 王文君 陈征

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 235/18(2006.01)

C07D 417/14(2006.01)

C07D 471/04(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

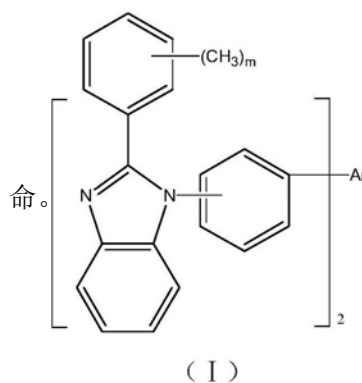
权利要求书20页 说明书38页

(54)发明名称

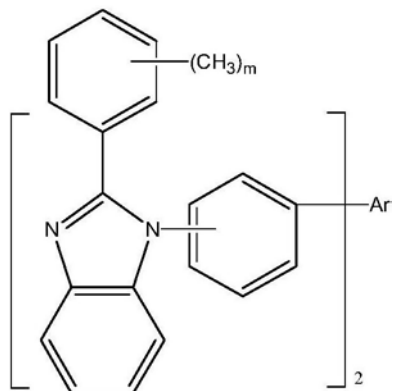
一种新型有机电致发光材料及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明涉及有机电致发光(OLED)显示领域,特别涉及一种新型有机电致发光材料及其在有机电致发光器件中的应用,本发明提供的新型OLED材料具有如通式I所示结构,由于末端苯环上含有甲基,从而可以增大分子间的距离,防止化合物之间的缔合,降低了分子的堆砌的几率。本发明所述有机电致发光材料蒸镀时不容易发生结晶化,应用到OLED器件中可有效提高OLED成品率,降低驱动电压,提高了发光效率,增加了寿

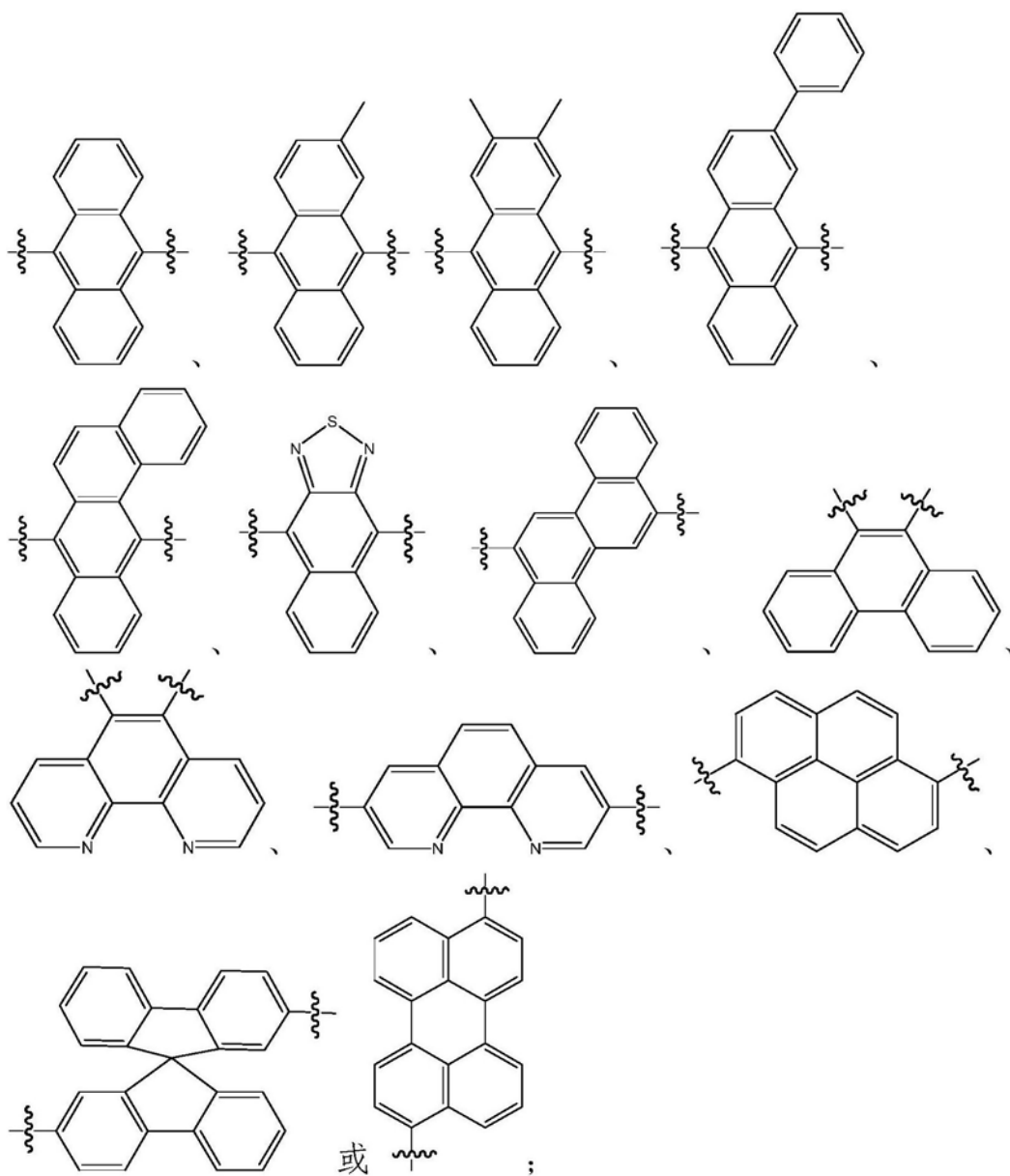


1. 一种新型有机电致发光材料,其特征在于:其结构如通式I所示:



(I)

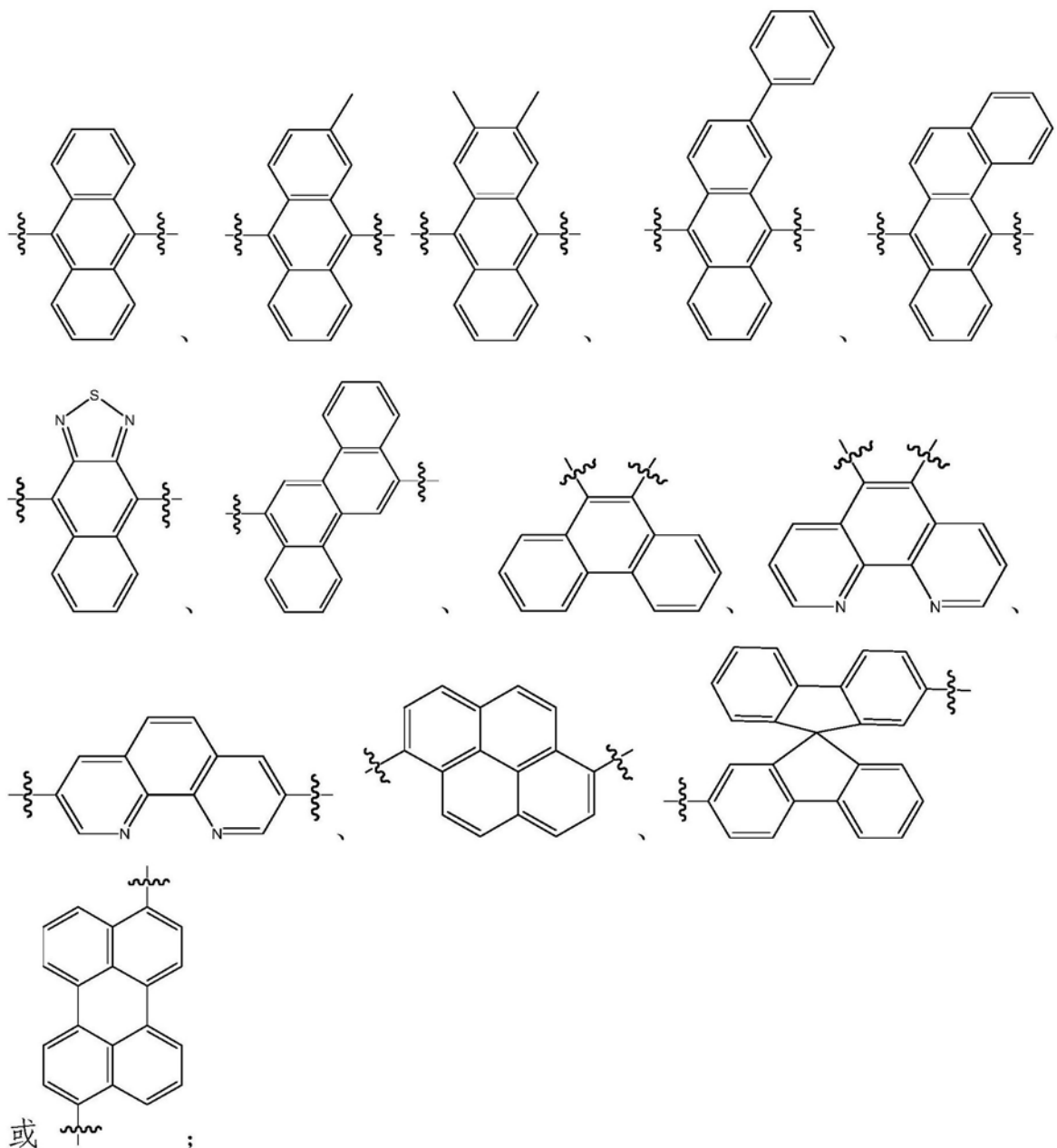
其中,Ar选自:



m选自1至4的整数;

~表示取代位。

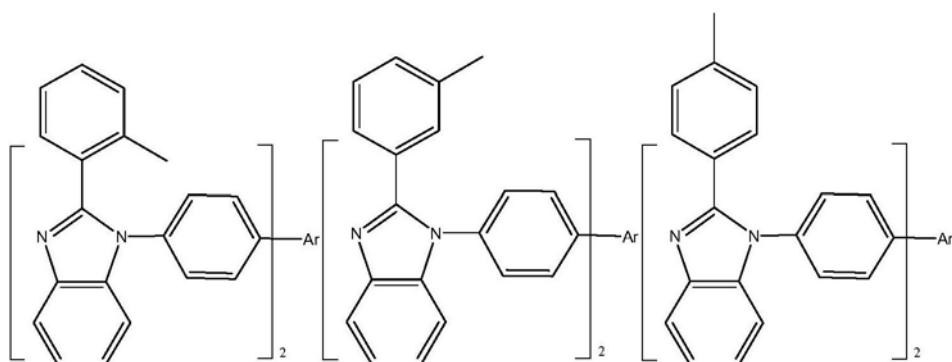
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其特征在于:在通式I中,Ar选自:



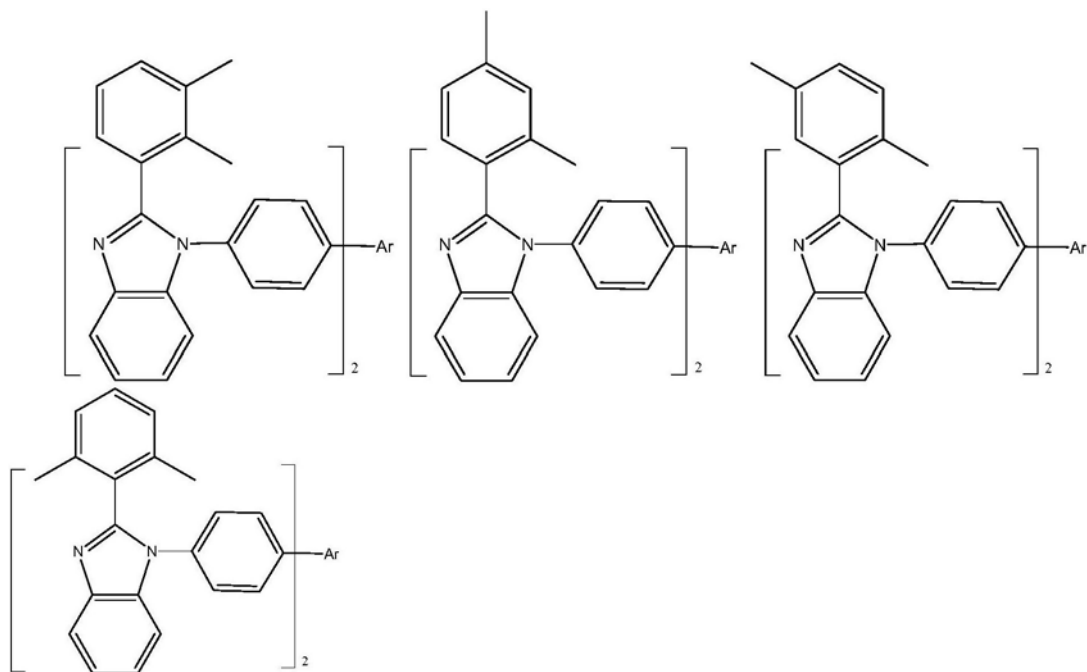
和/或,m为1或2或3;

优选地:

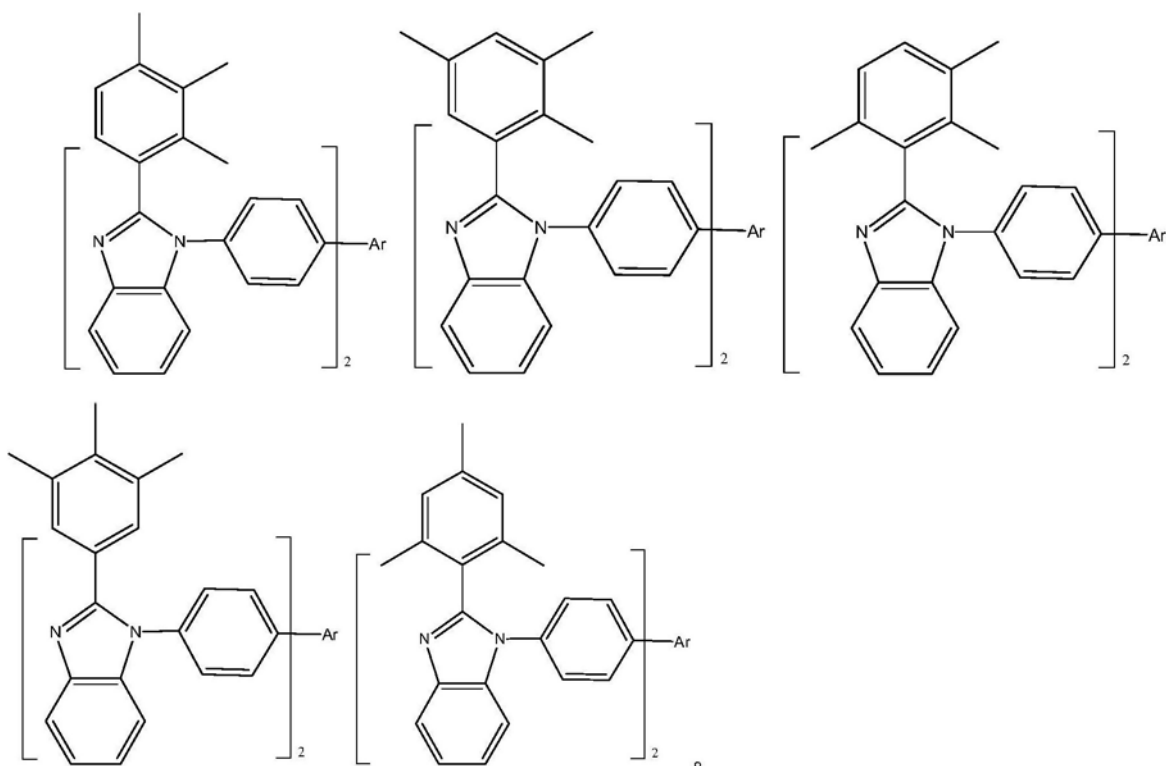
当m为1时,通式I所示结构选自如下中的一种:



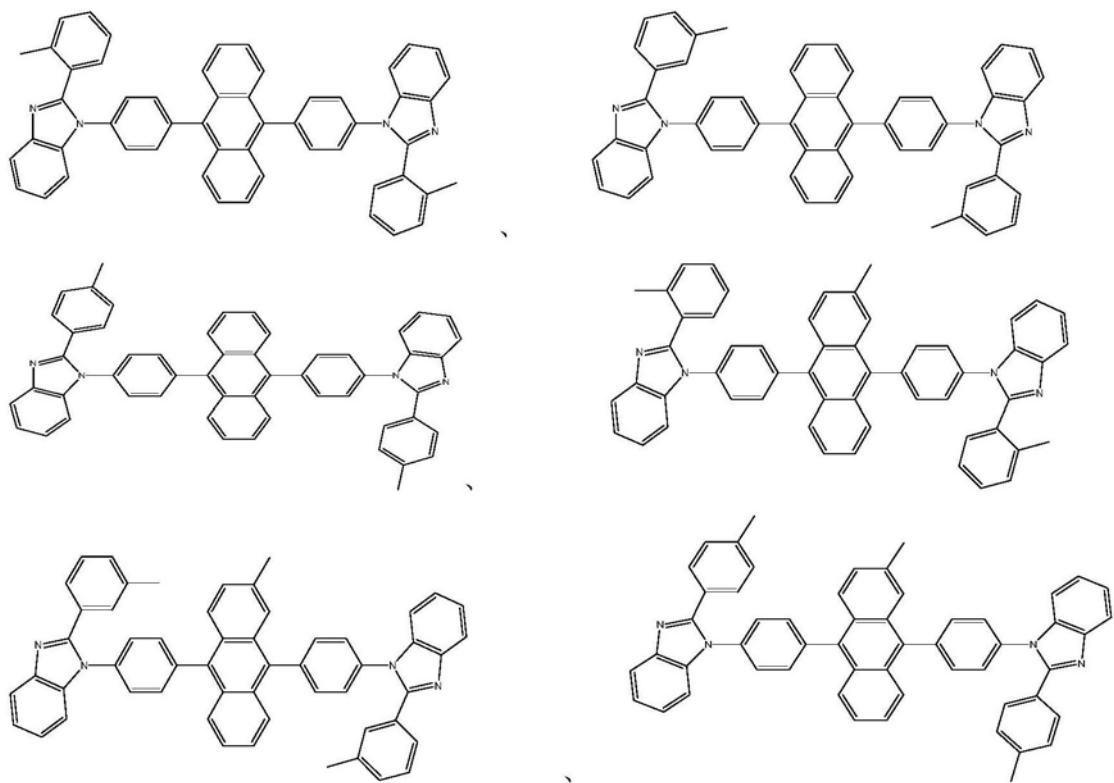
当m为2时,通式I所示结构选自如下中的一种:

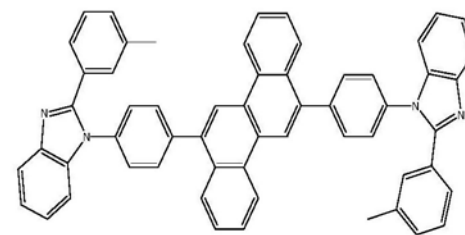
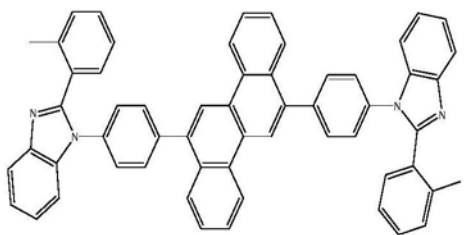
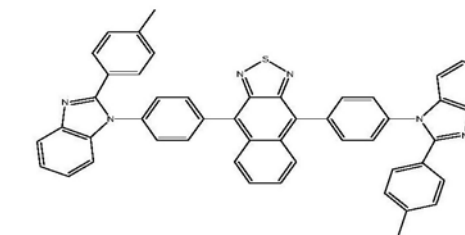
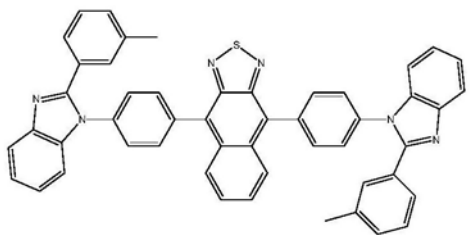
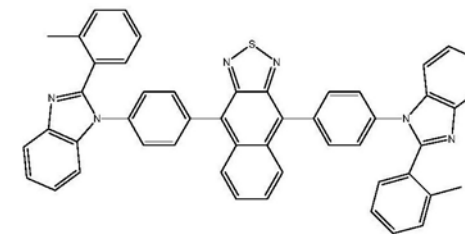
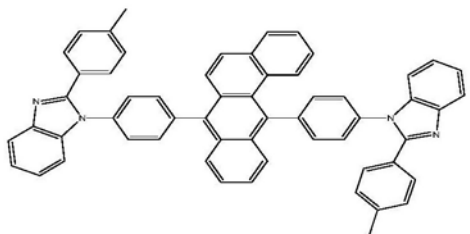
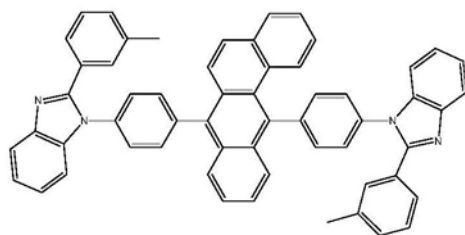
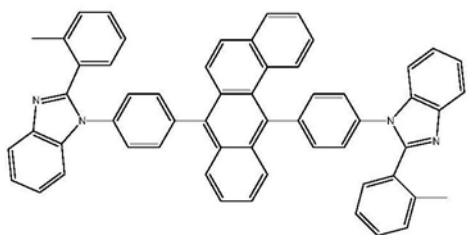
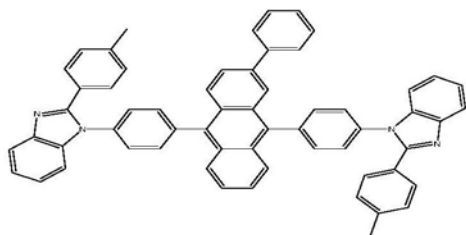
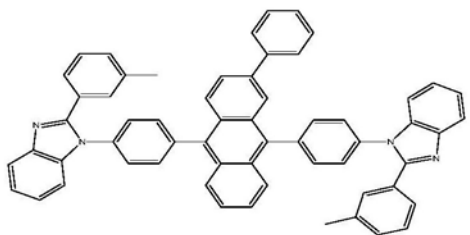
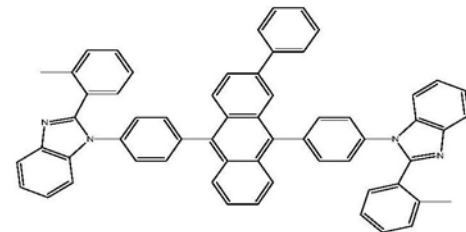
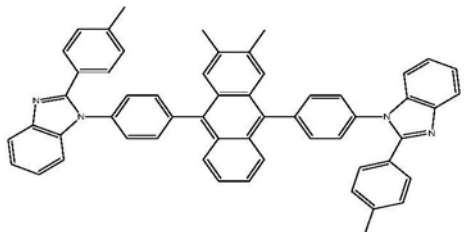
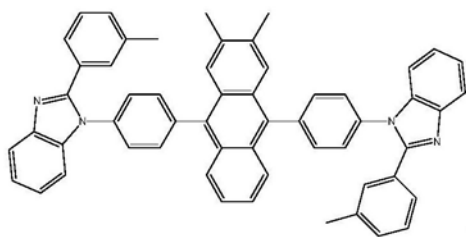
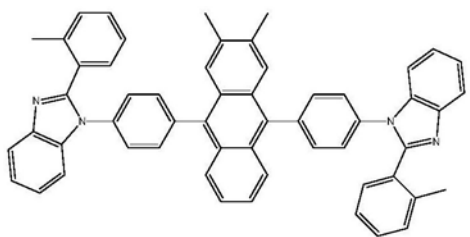


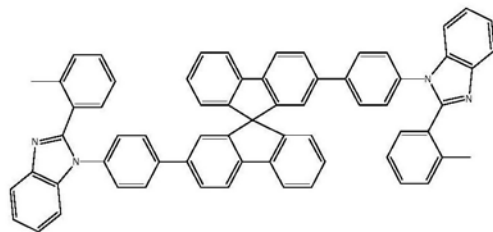
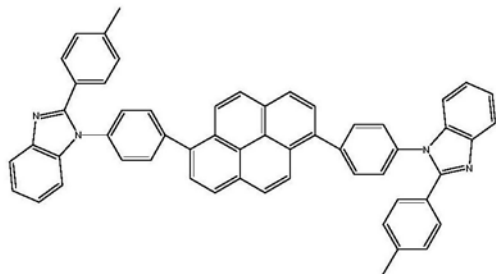
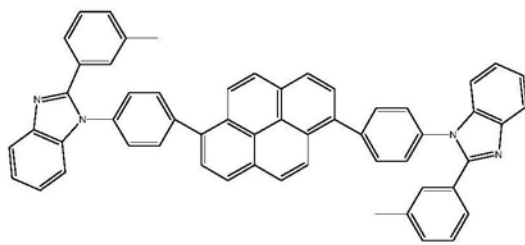
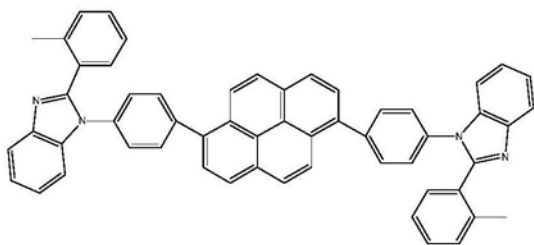
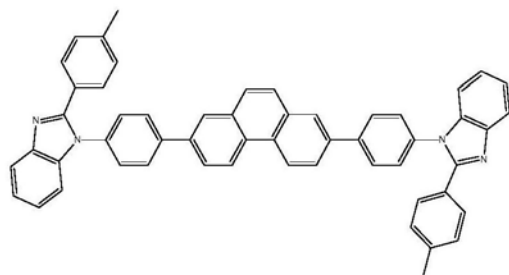
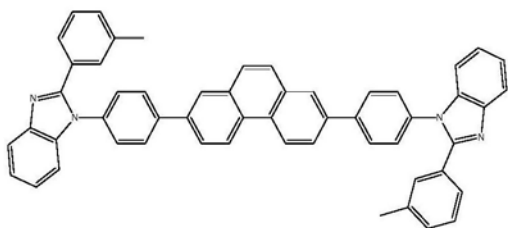
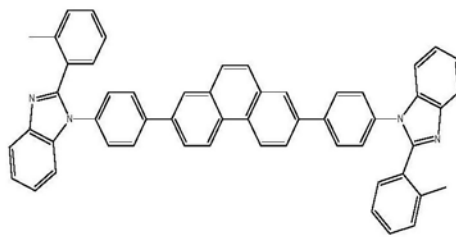
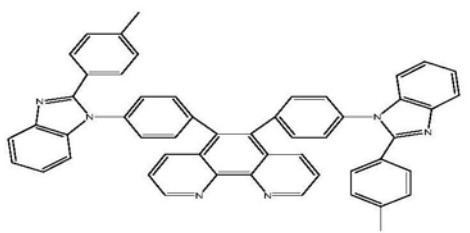
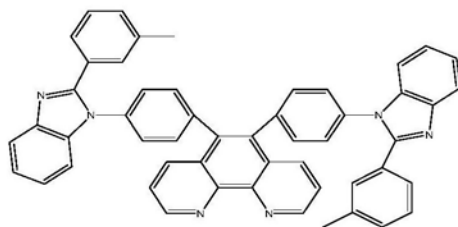
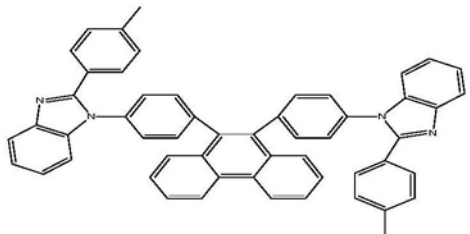
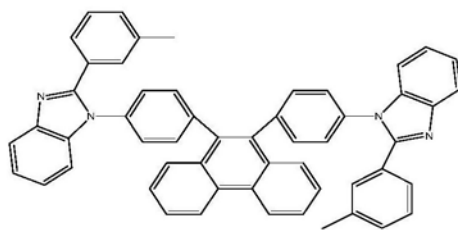
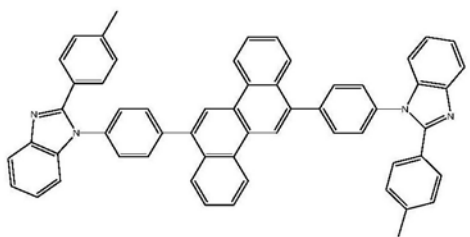
当m为3时,通式I所示结构选自如下中的一种:

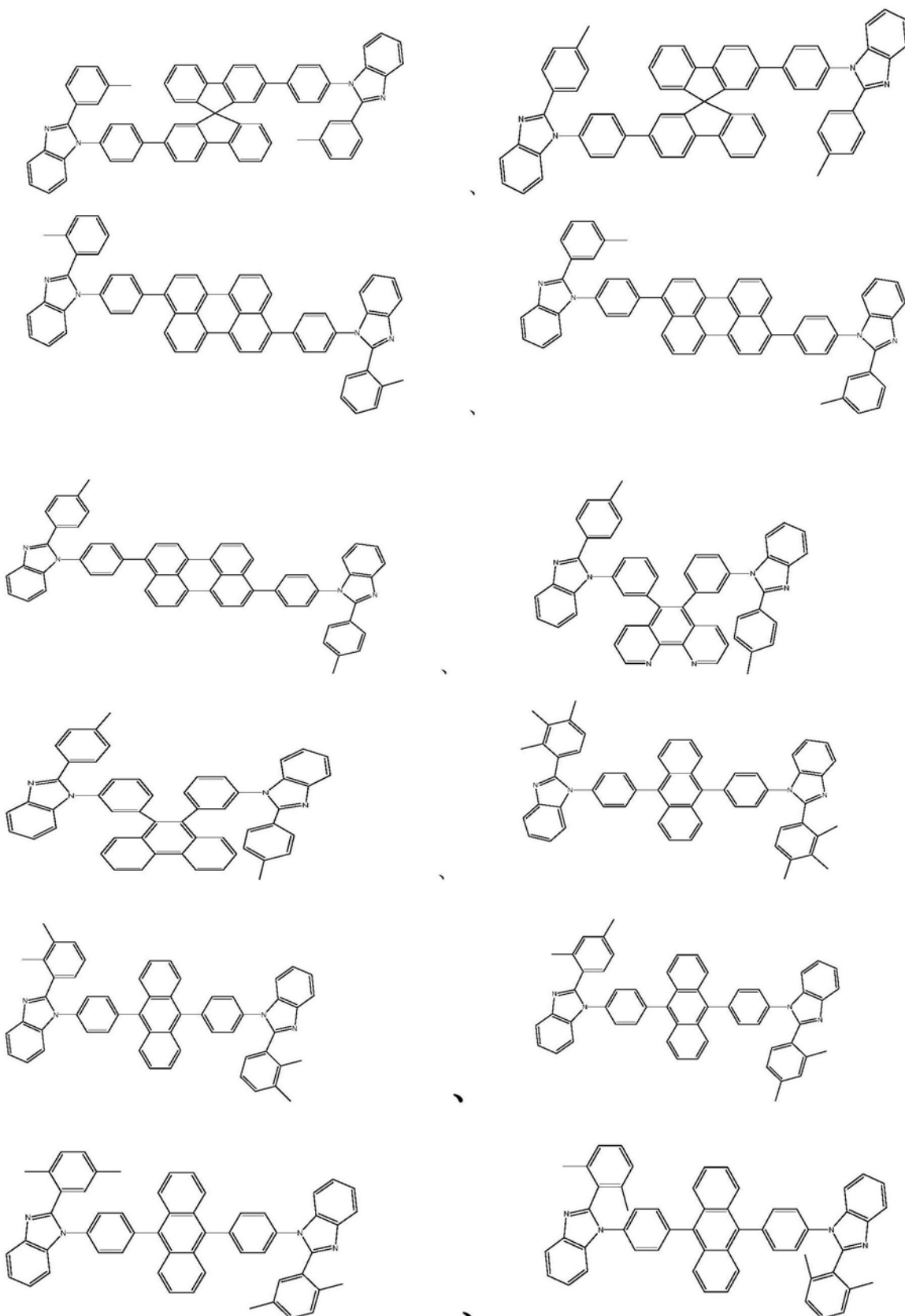


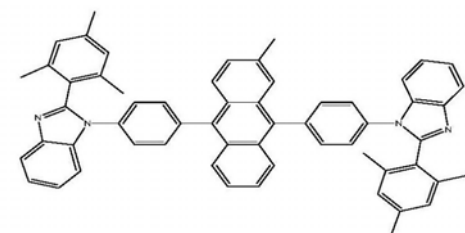
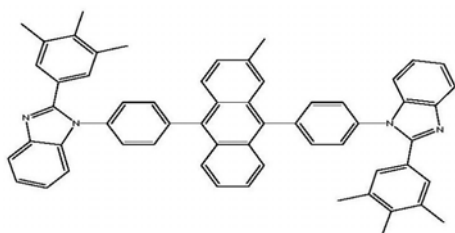
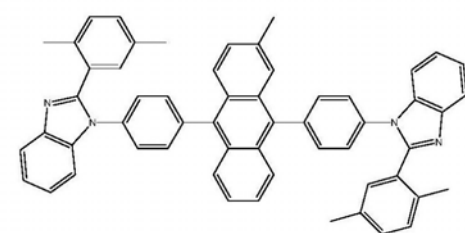
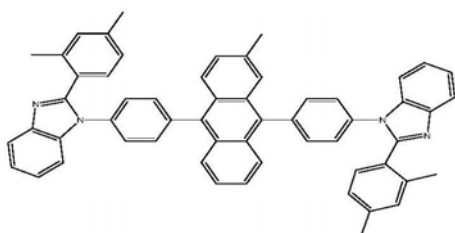
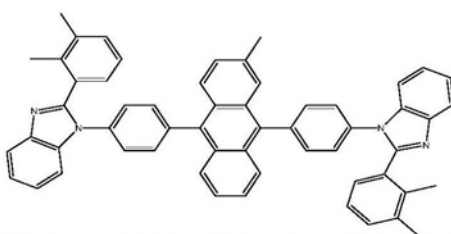
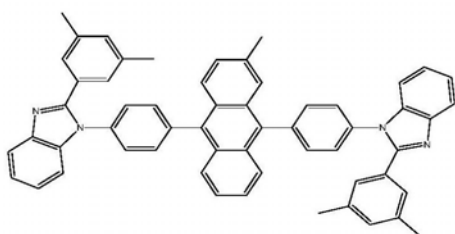
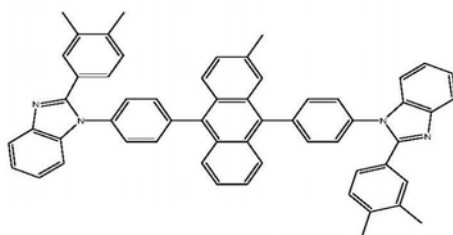
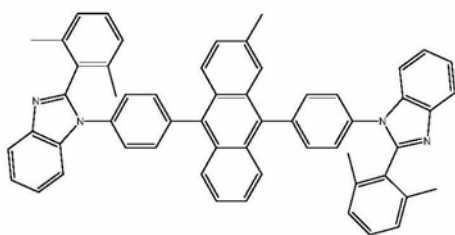
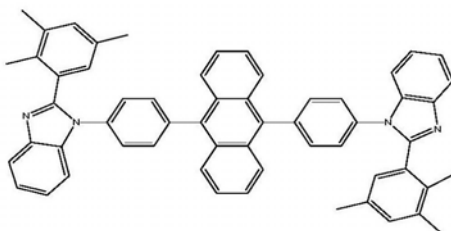
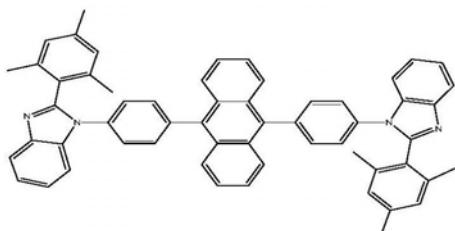
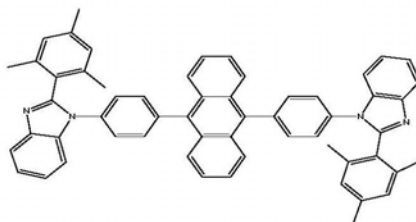
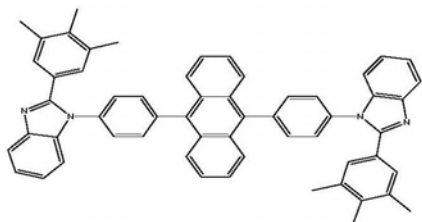
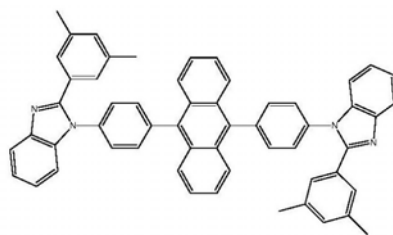
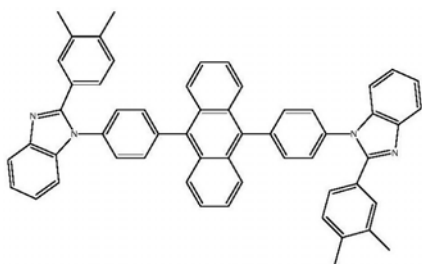
3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光材料,其特征在于:所述有机电致发光材料选自如下化合物的一种:

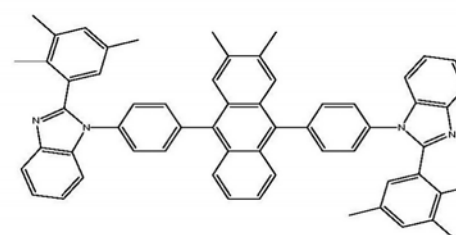
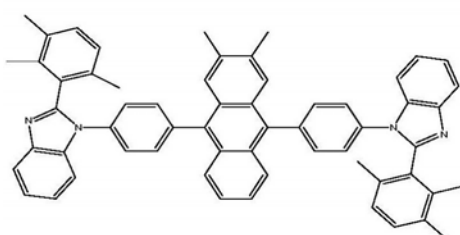
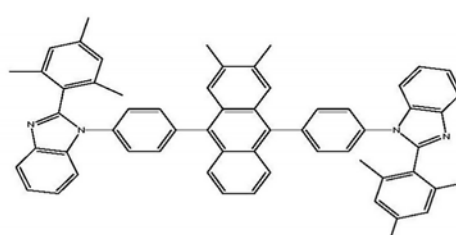
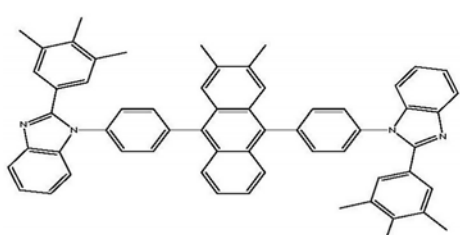
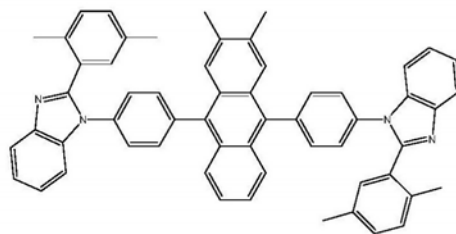
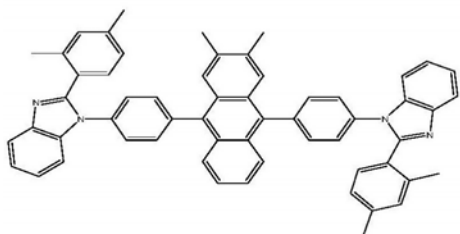
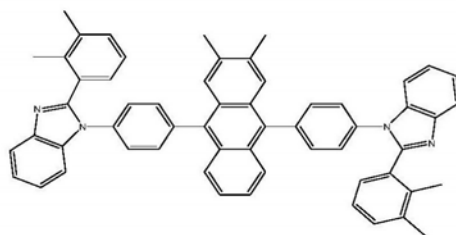
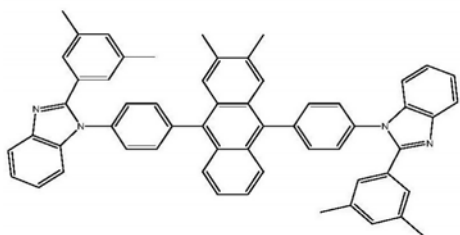
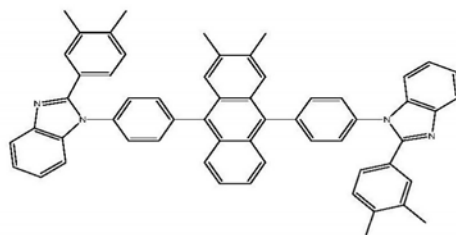
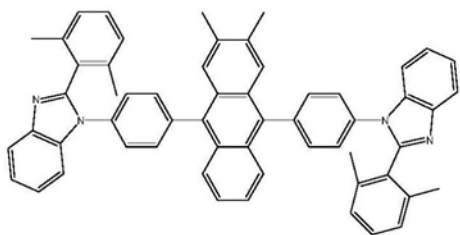
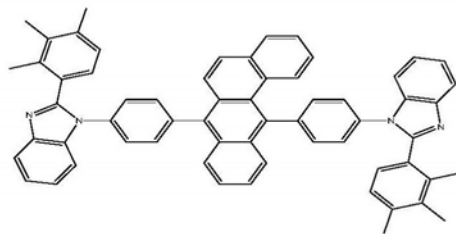
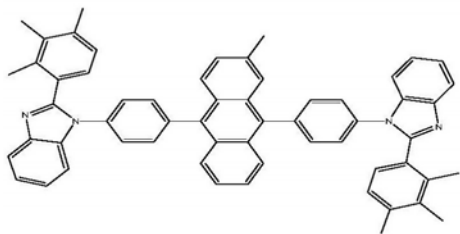
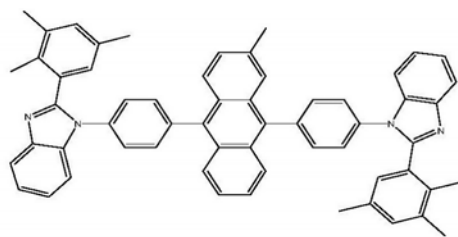
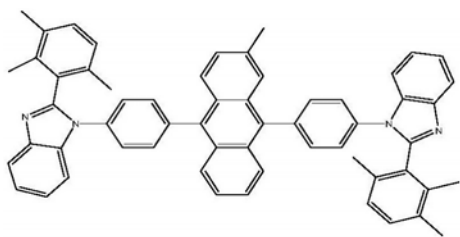


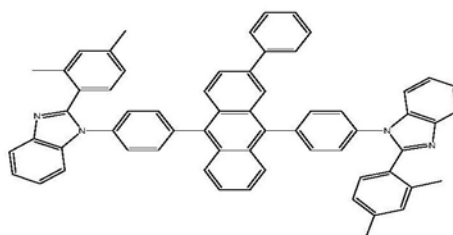
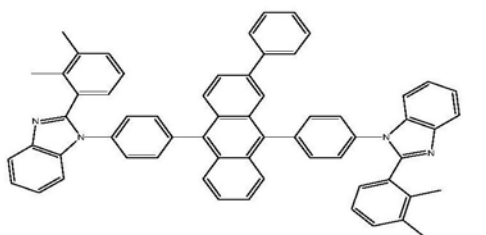
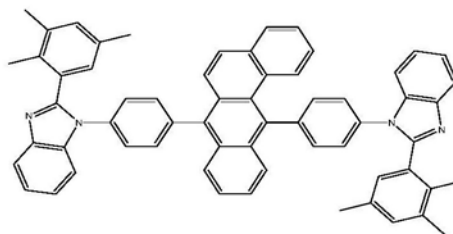
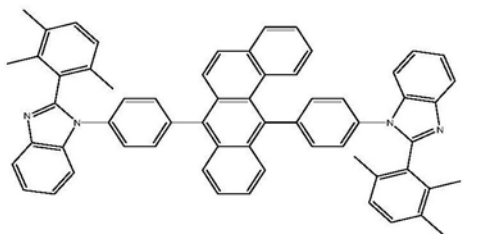
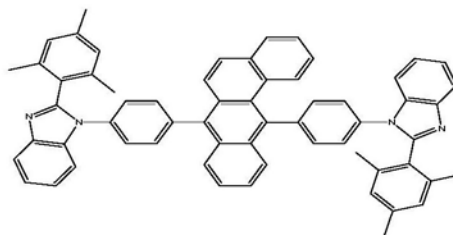
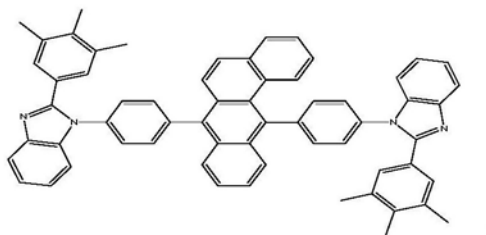
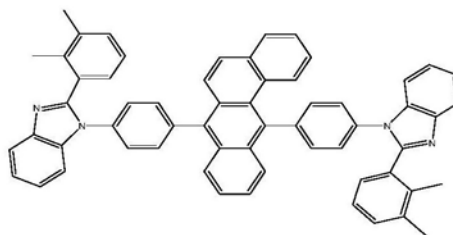
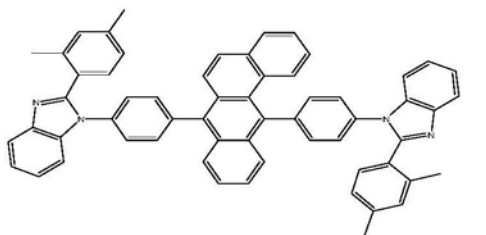
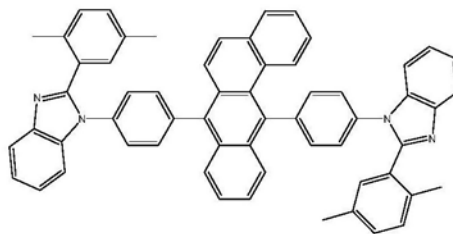
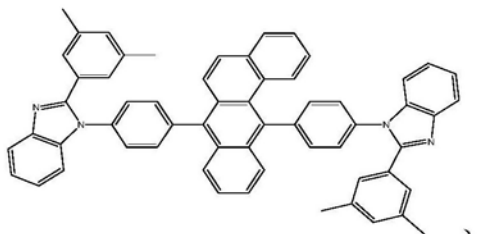
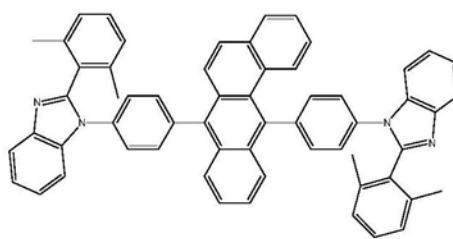
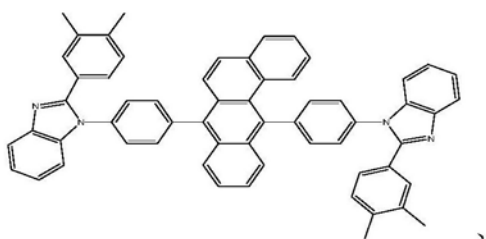


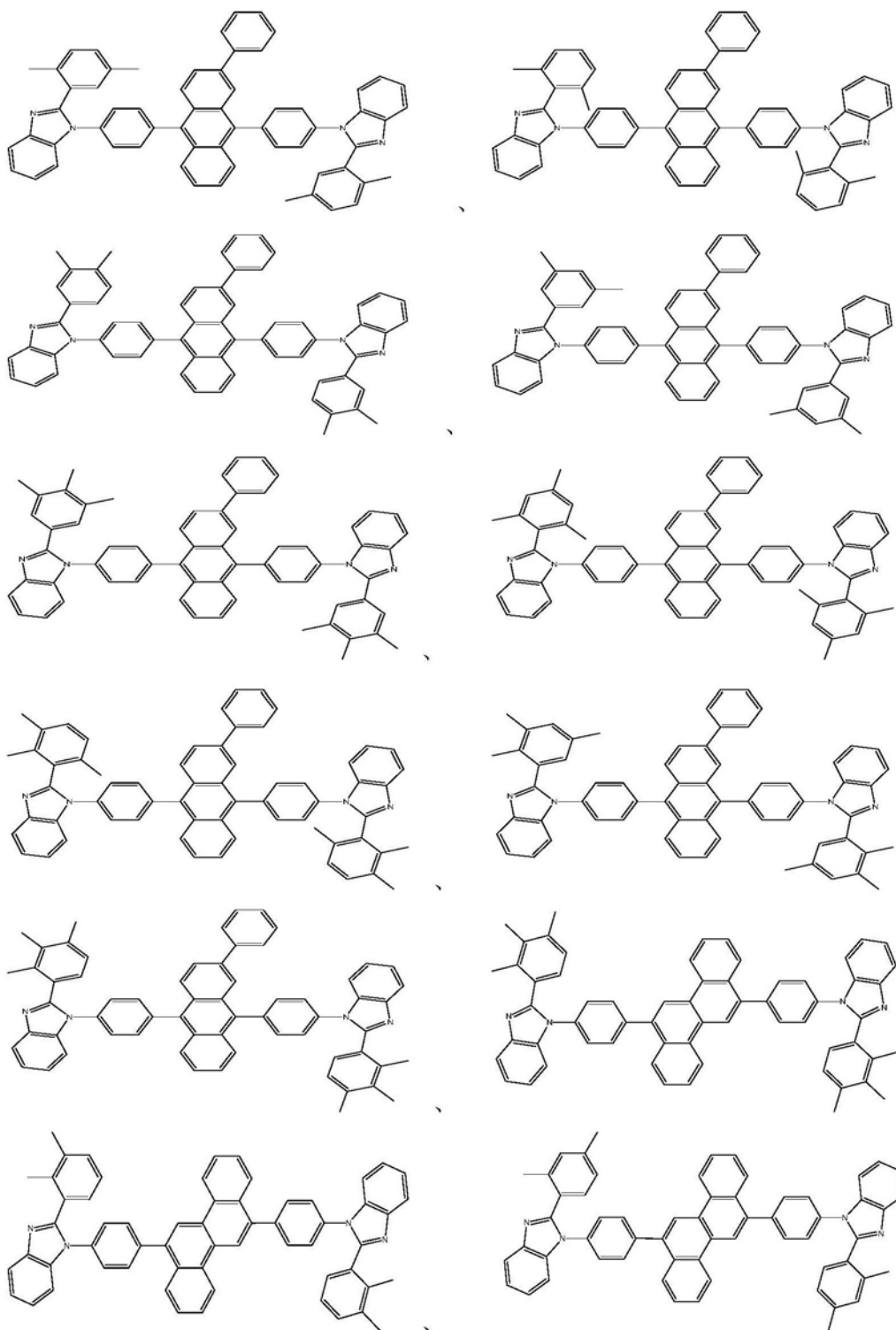


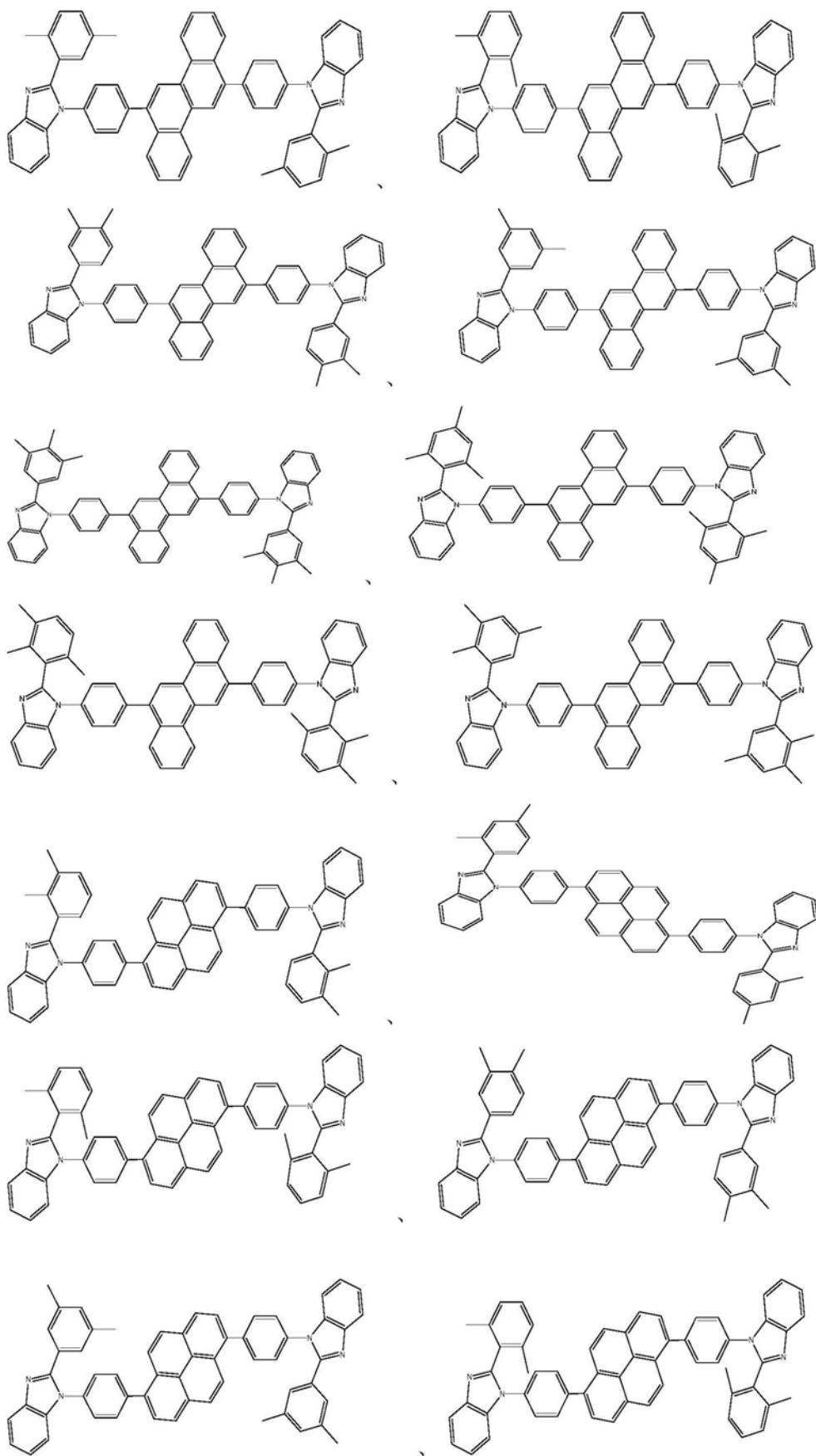


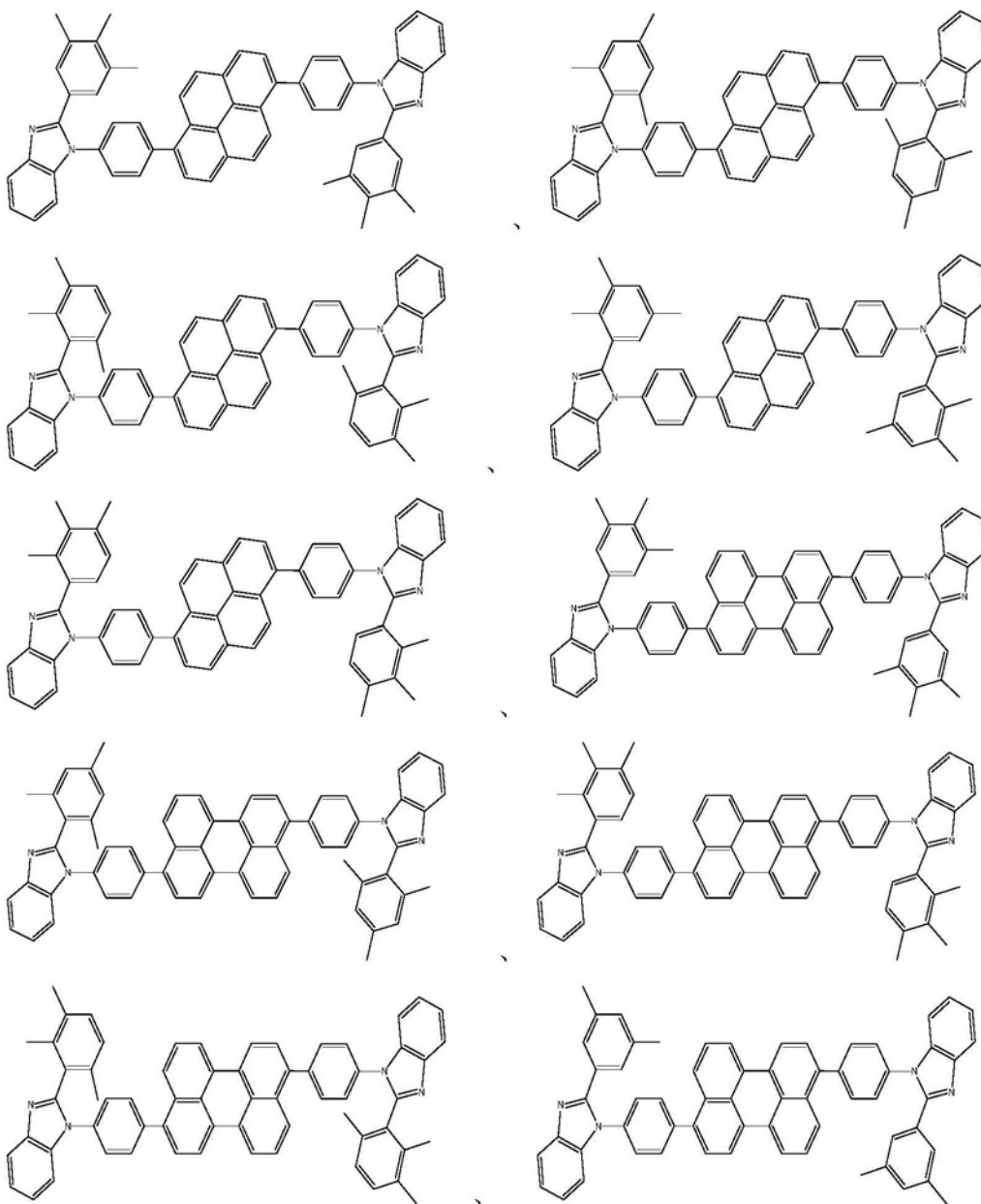


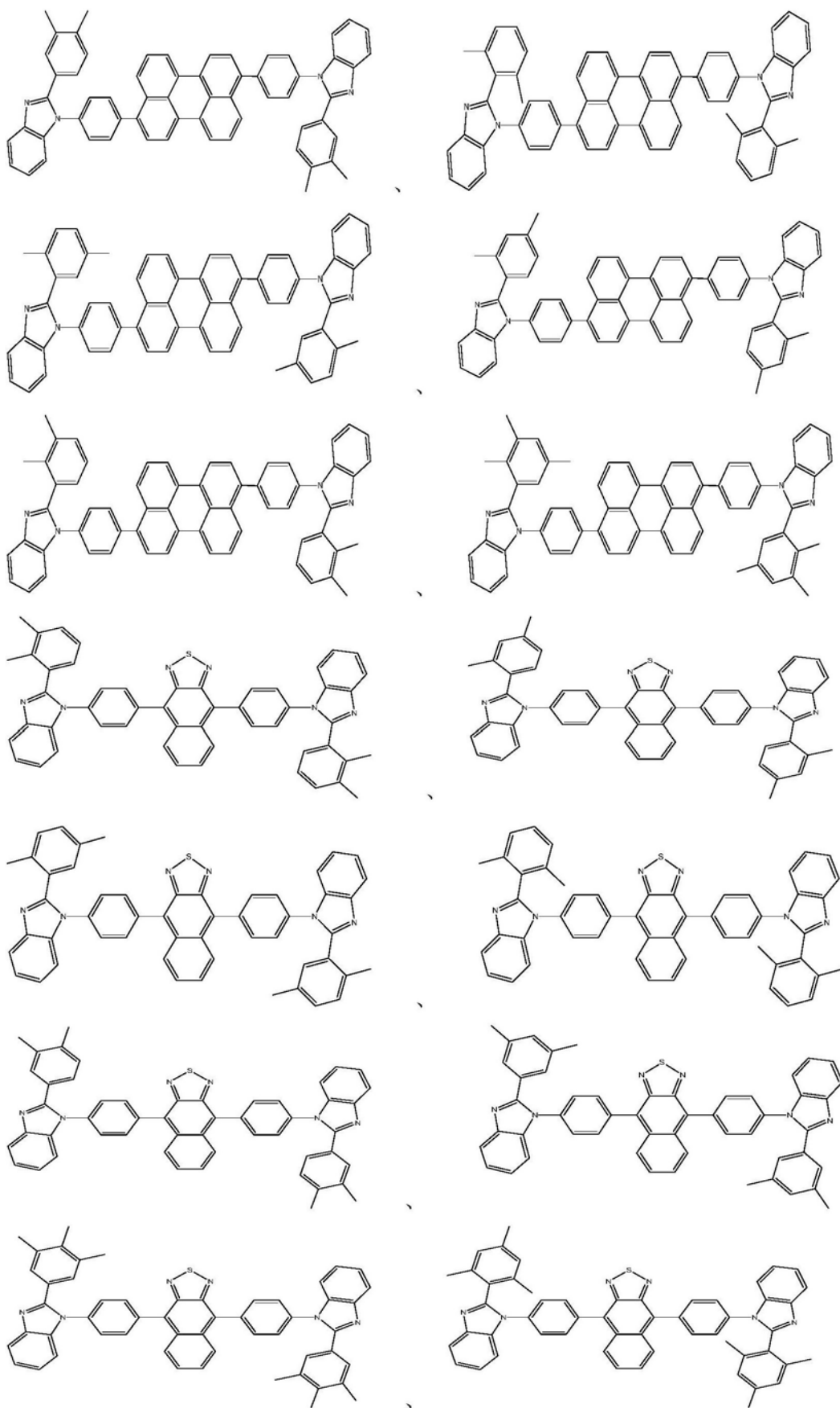


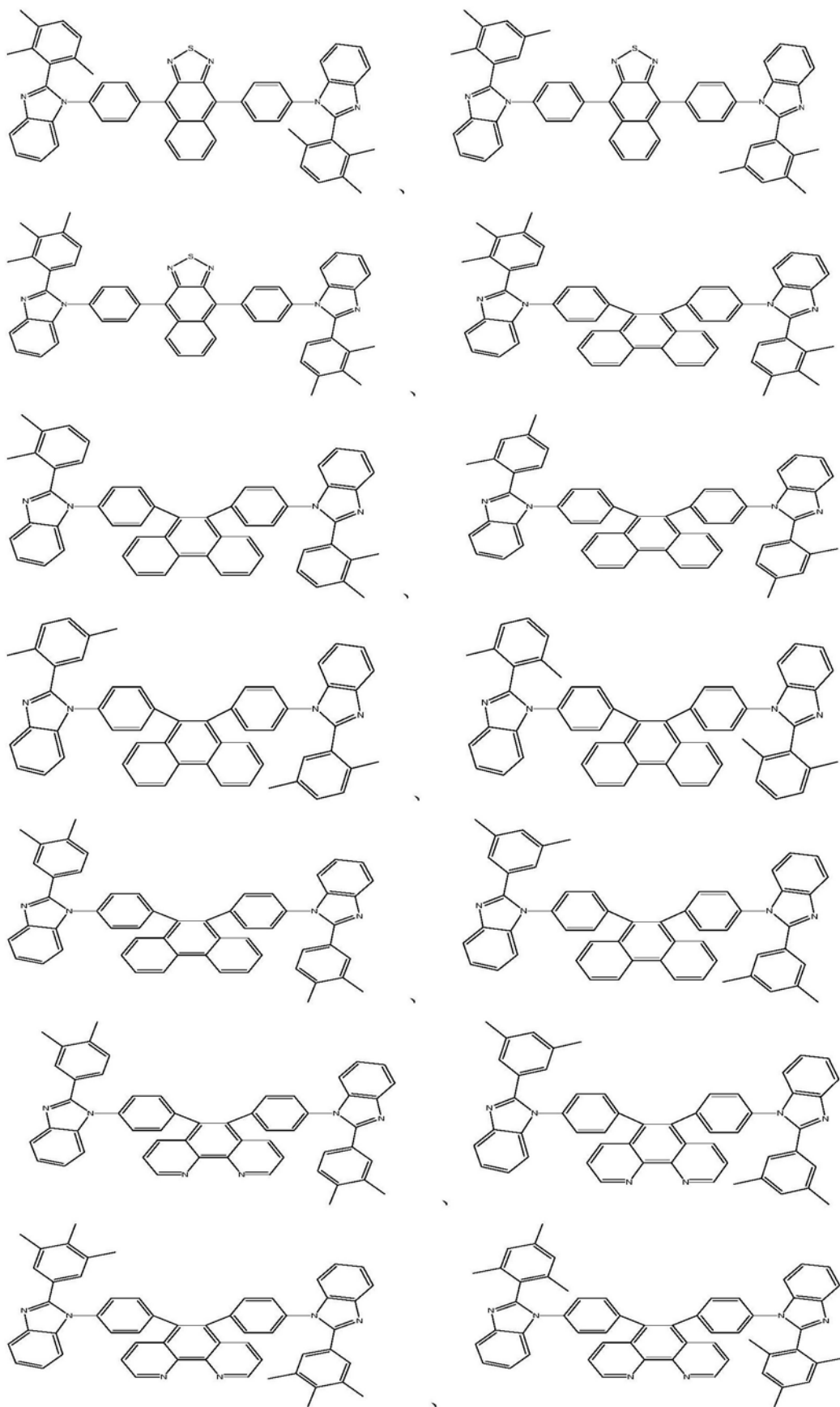


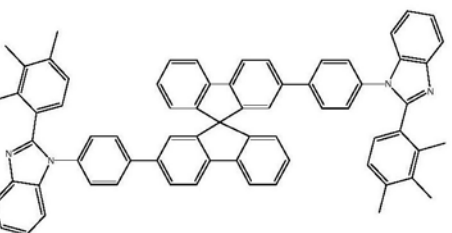
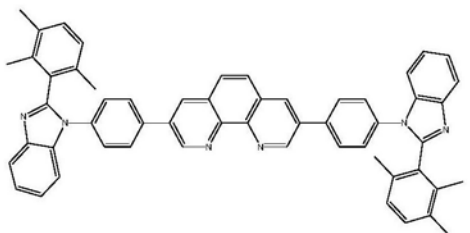
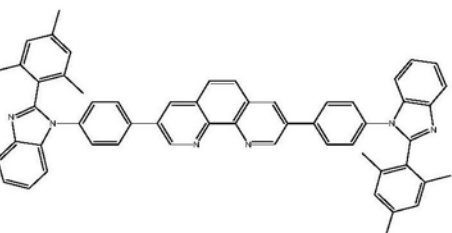
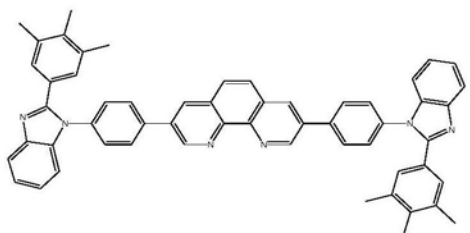
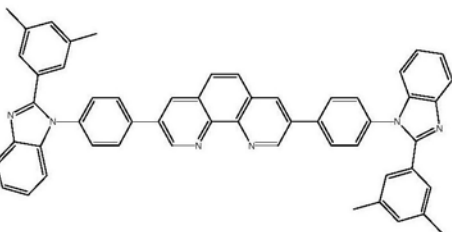
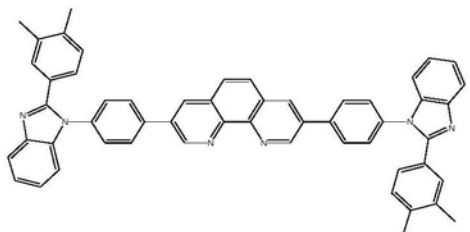
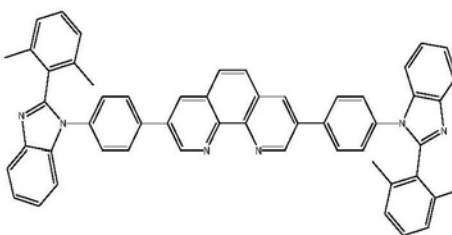
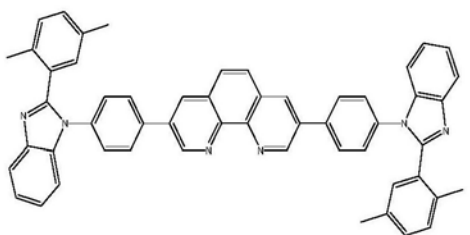
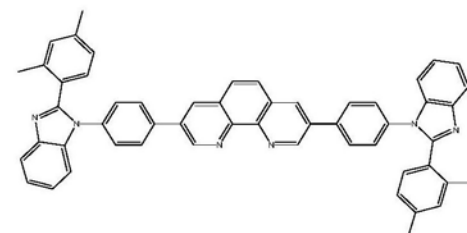
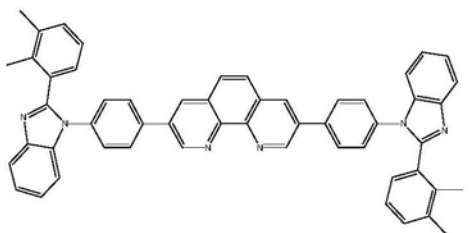
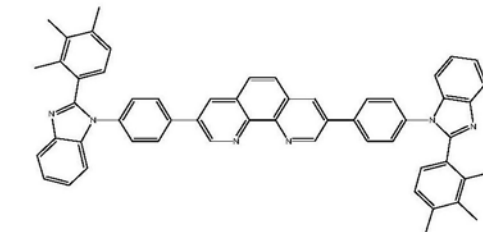
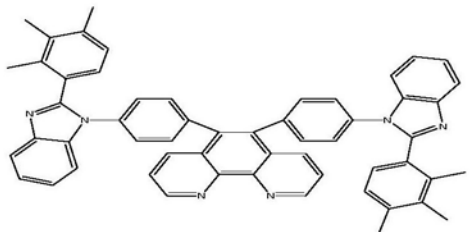
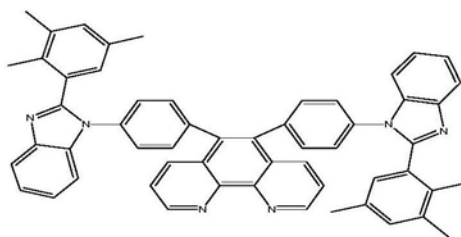
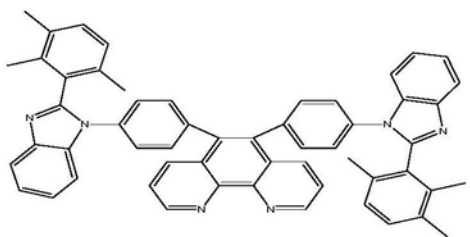


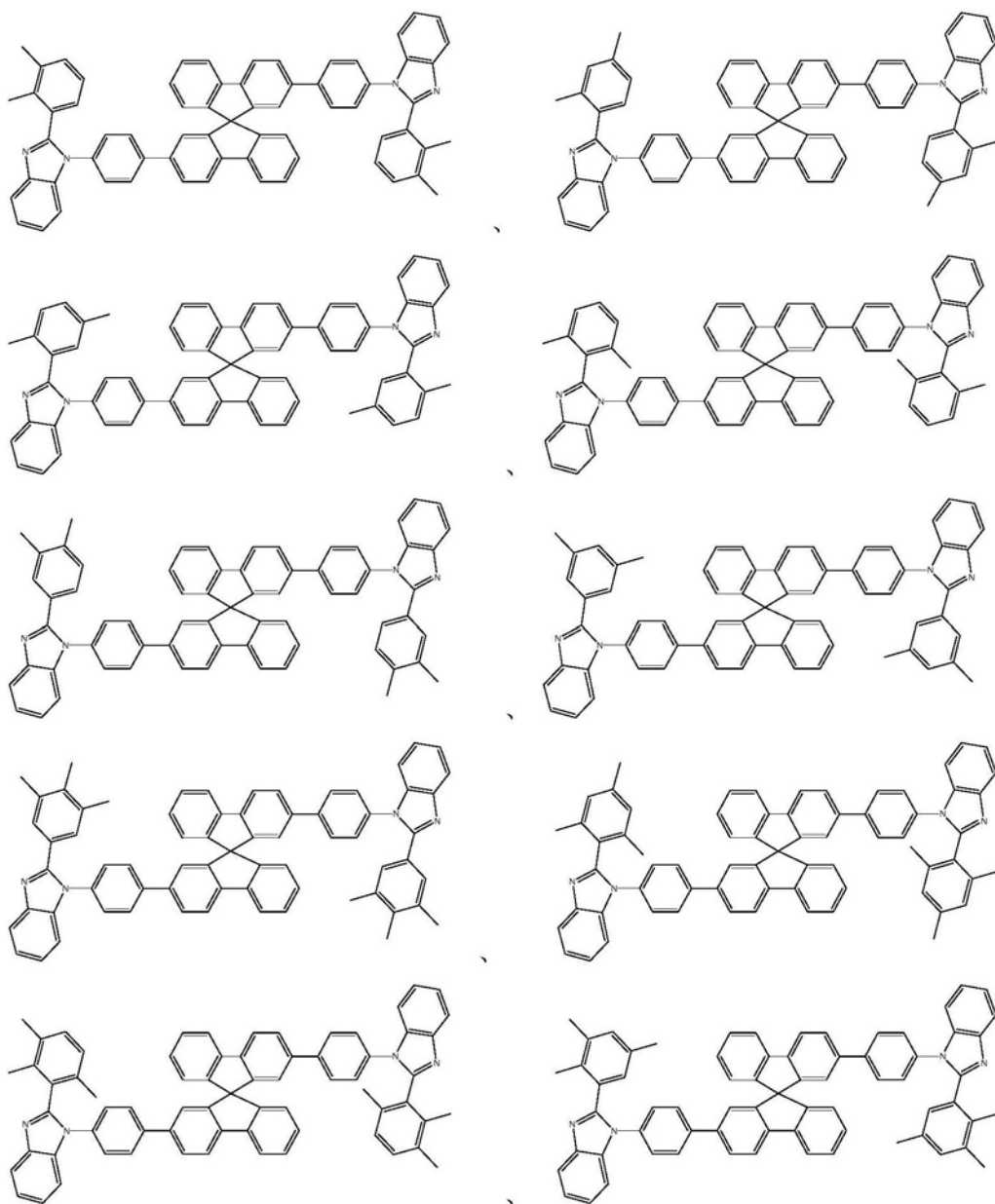




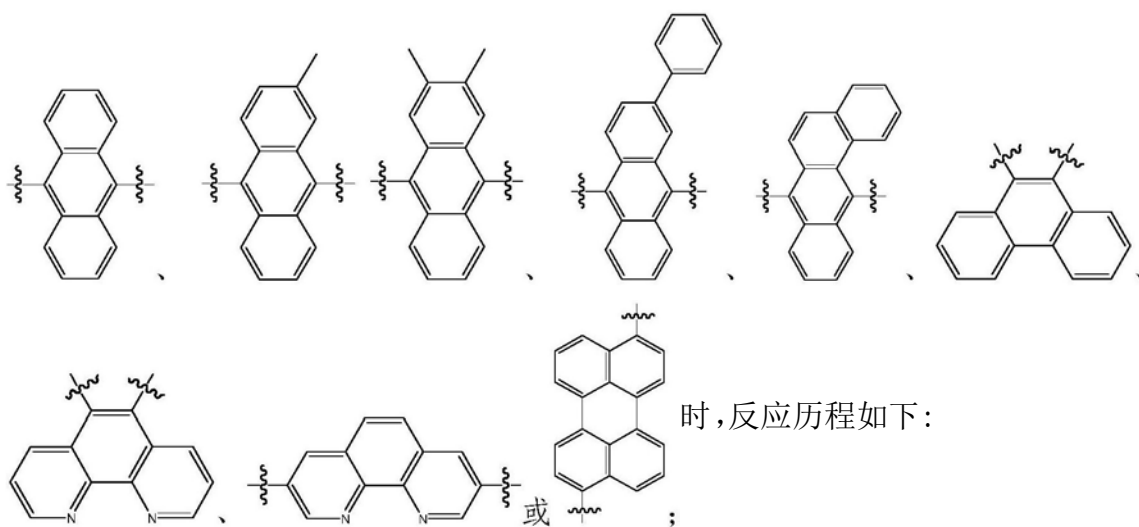


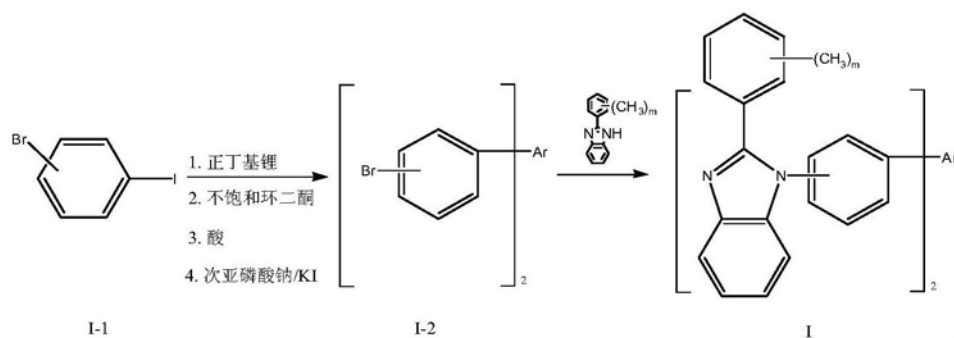






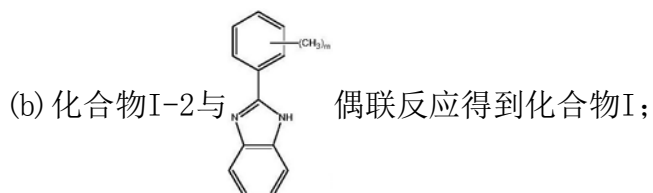
4. 权利要求1-3任一项所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于:当Ar为:





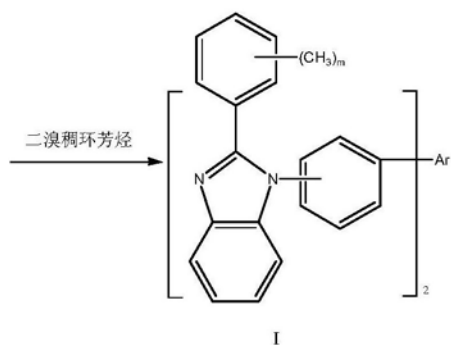
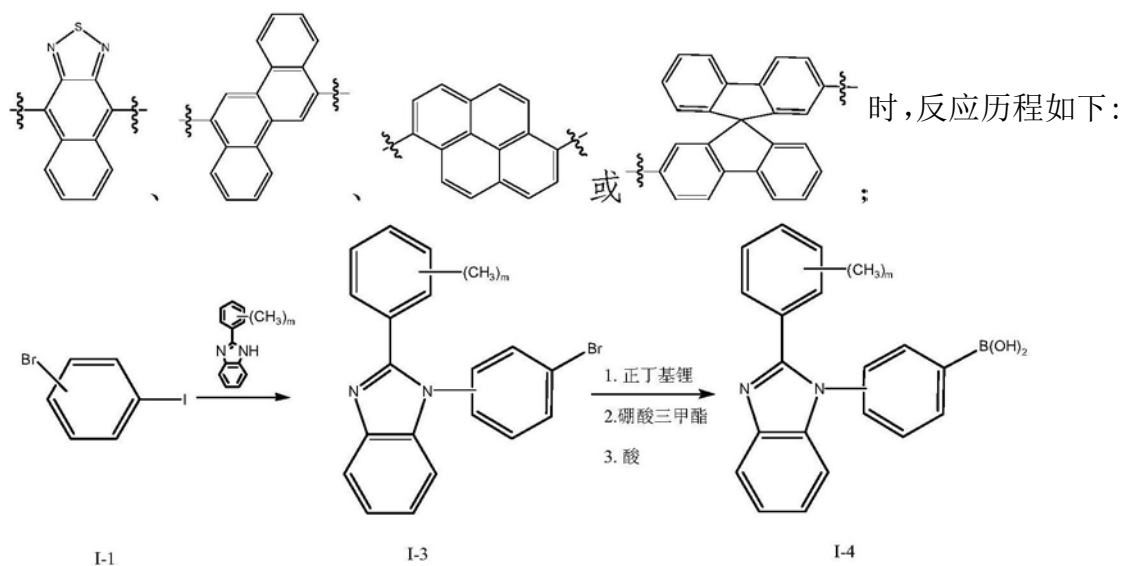
具体包括如下步骤:

(a) 以化合物I-1为起始原料先与正丁基锂反应得到锂化试剂,后与不饱和环二酮发生锂化反应,酸化后,在次亚磷酸钠和碘化钾的作用下得到化合物I-2;

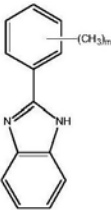


其中,m的指代同权利要求1-3任一项所述。

5. 权利要求1-3任一项所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于:当Ar为:



包括如下步骤:

(e) 以化合物I-1为起始原料,先与  偶联反应得到化合物I-3;

(f) 化合物I-3先与正丁基锂发生锂化反应,后与硼酸三甲酯反应,经酸化后得到化合物I-4;

(g) 化合物I-4与二溴稠环芳烃发生SUZUKI偶联反应,得到化合物I;
其中,m的指代同权利要求1-3任一项所述。

6. 权利要求1-3任一项所述的有机电致发光材料在有机电致发光器件中的应用。

7. 根据权利要求6所述的应用,其特征在于:所述有机电致发光材料在所述有机电致发光器件中用作电子传输层。

8. 一种有机电致发光器件,其特征在于:包括由权利要求1-3任一项所述的有机电致发光材料制成的电子传输层。

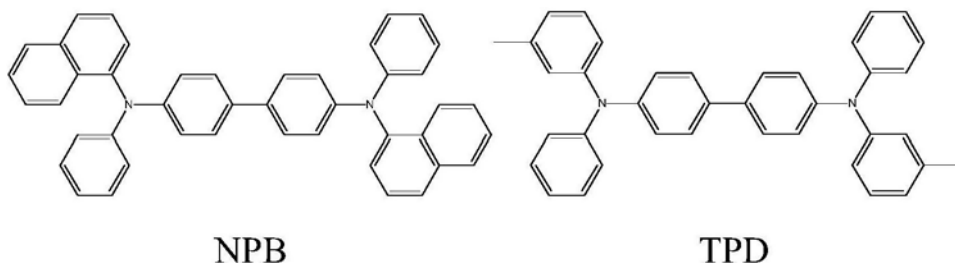
9. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件,其特征在于:所述有机电致发光器件由下至上依次由透明基片、阳极层、空穴传输层、有机发光层、所述电子传输层、电子注入层和阴极层组成;

优选:

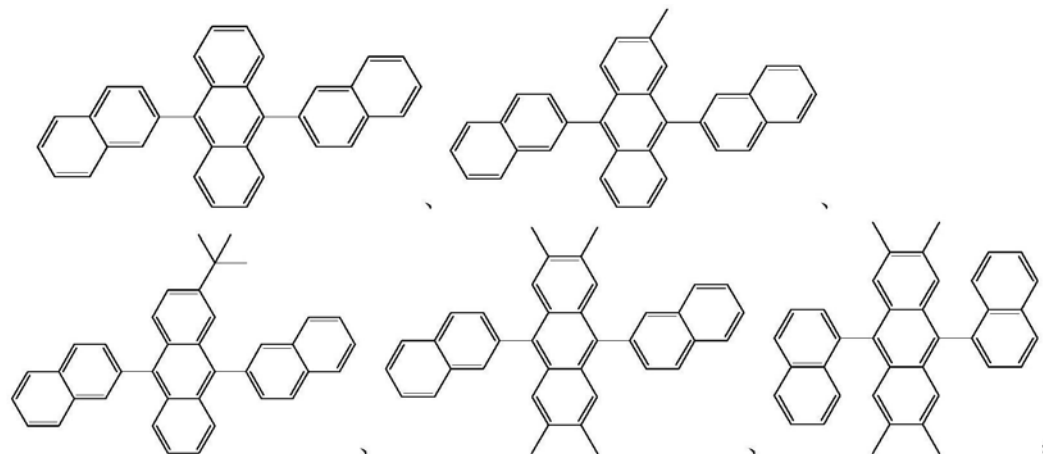
所述透明基片的材料为玻璃基板或柔性基片;

和/或;构成所述阳极层的材料选自氧化铟锡、氧化锌、氧化锡锌、金、银或铜中的至少一种;

和/或;构成所述空穴传输层的材料是NPB和TPD所示化合物中的至少一种:



和/或;构成所述有机发光层的主体材料为如下化合物中的任意一种:



和/或;构成所述电子注入层的材料选自LiF, Li₂O, MgO或Al₂O₃中的一种;

和/或;构成所述阴极的材料选自锂、镁、银、钙、锶、铝、镧、铜、金和银中的一种。

10.根据权利要求9所述的有机电致发光器件,其特征在于:所述空穴传输层的厚度为5-15nm;所述有机发光层的厚度为10-100nm;所述电子传输层的厚度为10-30nm;所述电子注入层的厚度为5-30nm;所述阴极的厚度为50-110nm。

一种新型有机电致发光材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型有机材料,及其在有机电致发光器件中的应用,属于有机电致发光显示技术领域。

背景技术

[0002] 有机电致发光(OLED)材料在信息显示材料、有机光电子材料等领域中的应用具有极大的研究价值和美好的应用前景。随着多媒体信息技术的发展,对平板显示器件性能的要求越来越高。目前主要的显示技术有等离子显示器件、场发射显示器件和有机电致发光显示器件(OLED)。其中,OLED具有自身发光、低电压直流驱动、全固化、视角宽、颜色丰富等一系列优点,与液晶显示器件相比,OLED不需要背光源,视角更宽,功耗低,其响应速度是液晶显示器件的1000倍,因此,OLED具有更广阔的应用前景。

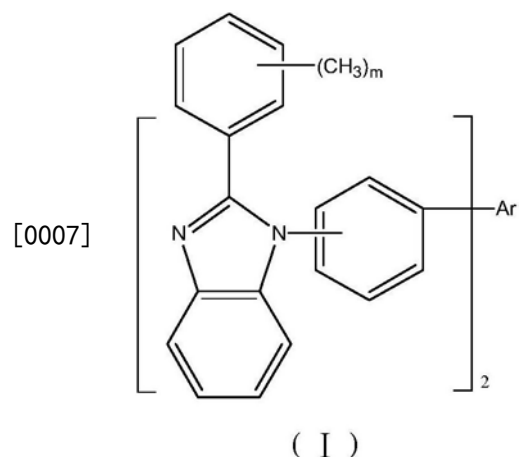
[0003] 目前报道的电子传输材料由于分子量普遍较小,材料的玻璃化温度较低,在材料使用过程中,反复充电放电,材料容易结晶,薄膜的均一性被破坏,从而影响材料使用寿命。因此,开发稳定高效的电子传输材料,从而降低驱动电压,提高器件发光效率,延长器件寿命,具有很重要的实际应用价值。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供可进行低电压驱动、长寿命并且已高效率化的OLED元件、以及可提供这样的OLED元件的化合物。

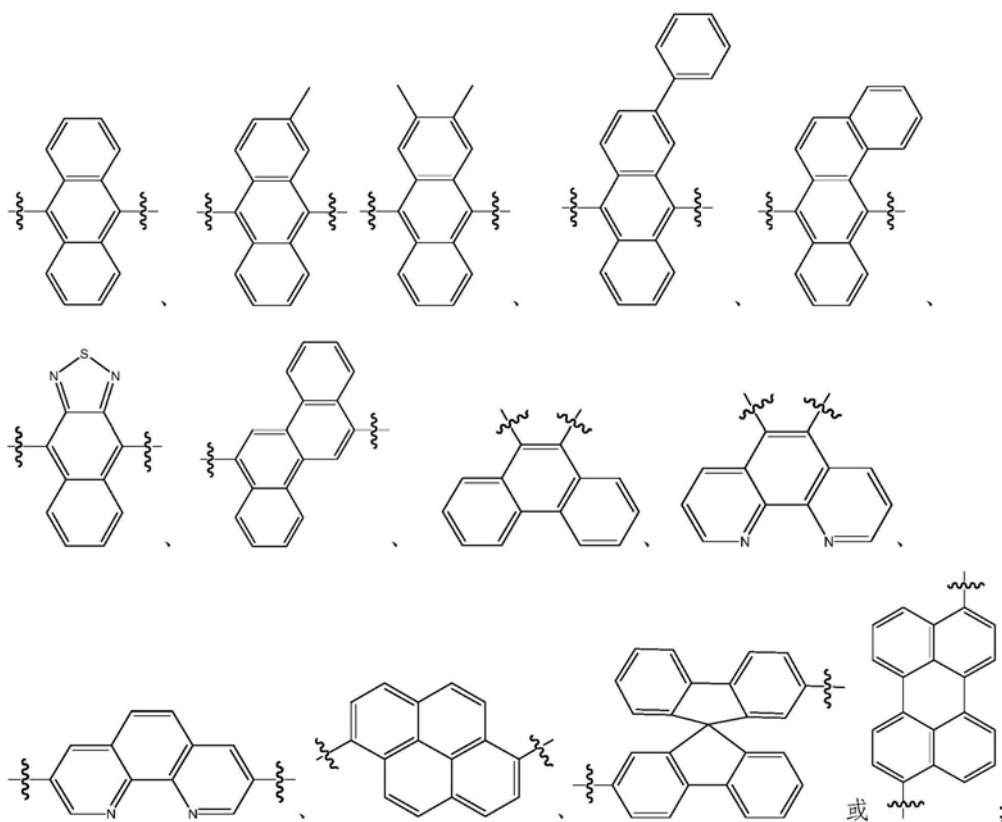
[0005] 为了开发具有前述性质的化合物及使用了此类化合物的OLED元件,结果发现,通过利用通式(1)表示的化合物可达到上述目的。

[0006] 即,本发明提出一种新型的有机电致发光材料,其结构通式如下所示:



[0008] 上式中,Ar选自:

[0009]



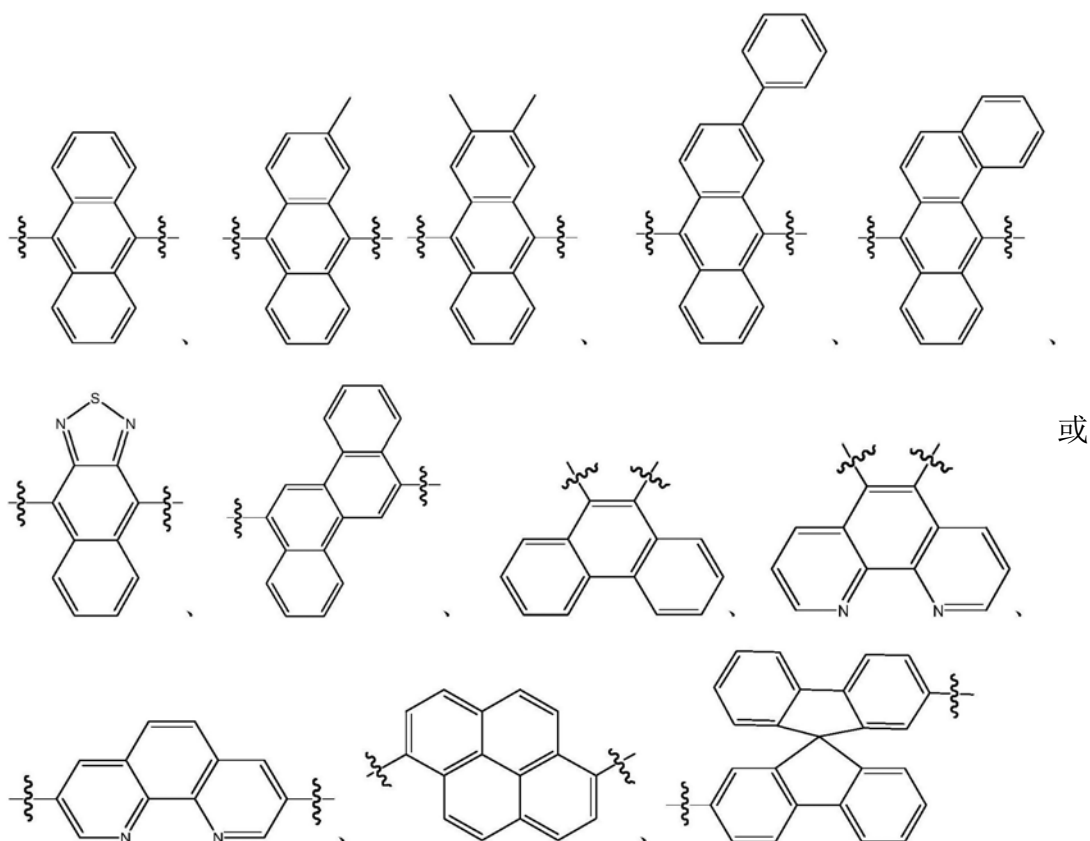
[0010] m选自1至4的整数；

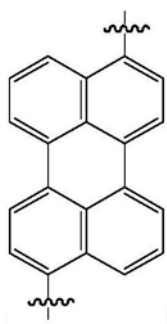
[0011] 表示取代位。

[0012] 优选的,在通式I中:

[0013] Ar选自:

[0014]

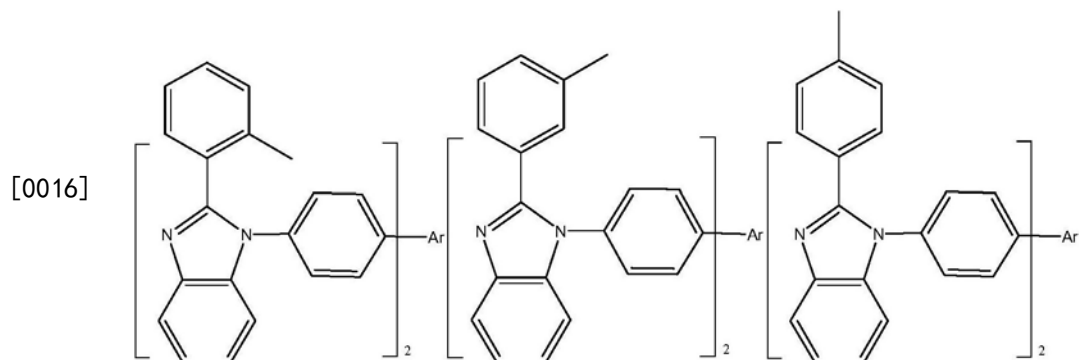




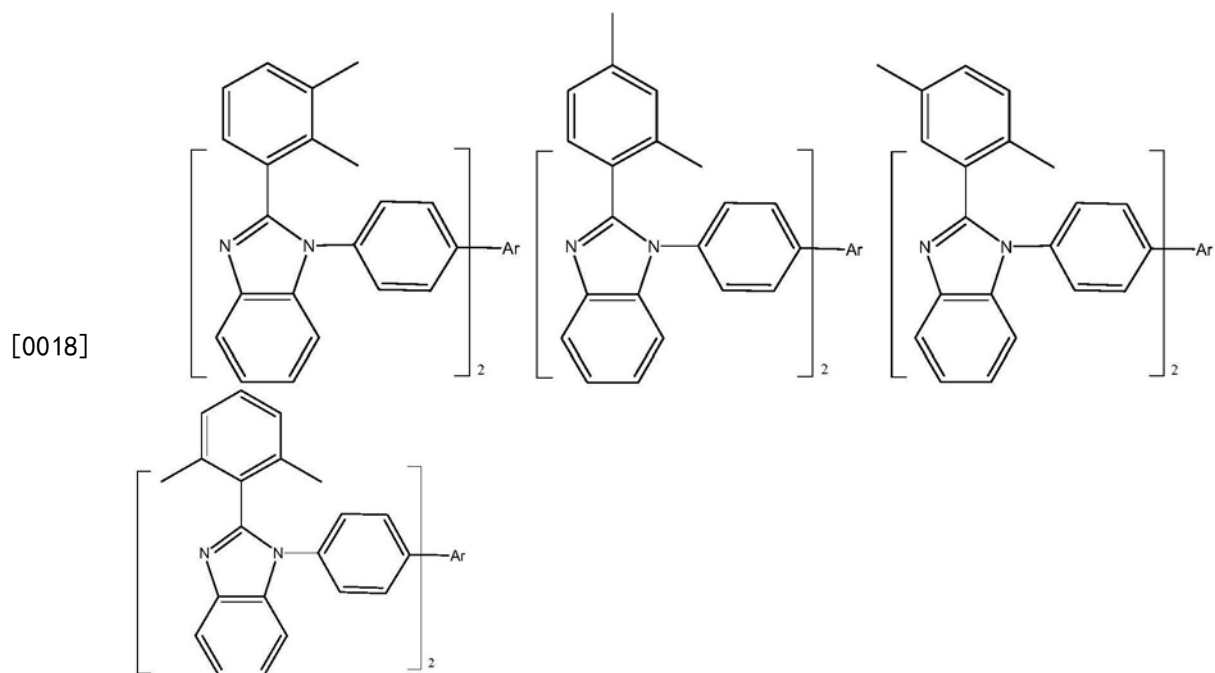
和/或, m 为 1、2 或 3。

;

[0015] 优选地, 当 m 为 1 时, 通式 I 所示结构选自如下中的一种:

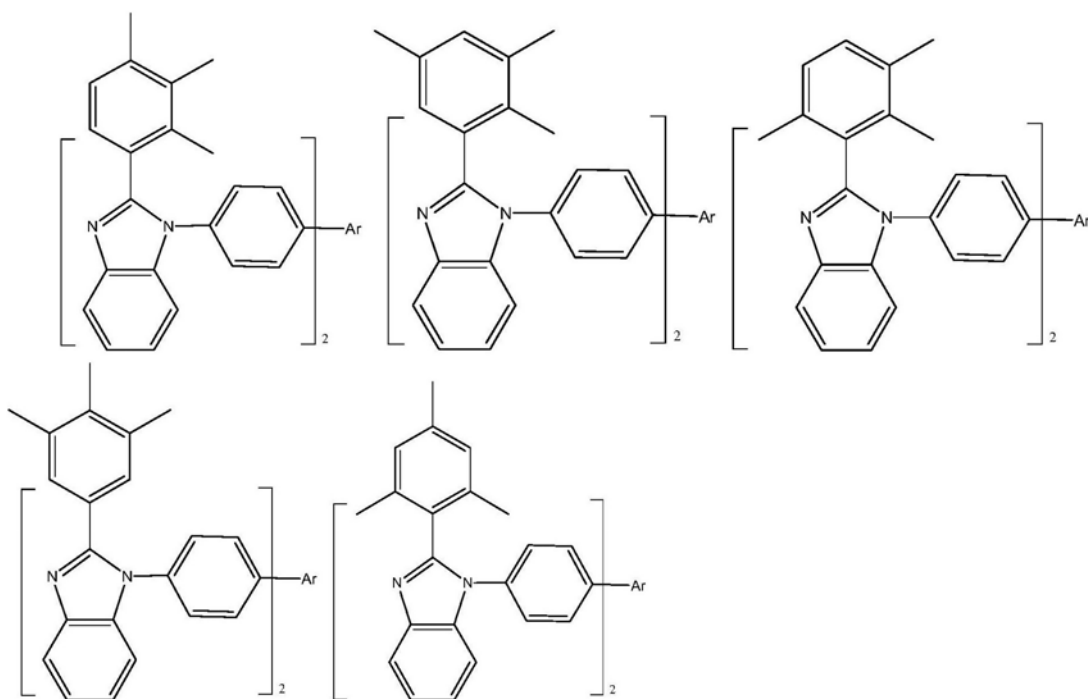


[0017] 优选地, 当 m 为 2 时, 通式 I 所示结构选自如下中的一种:



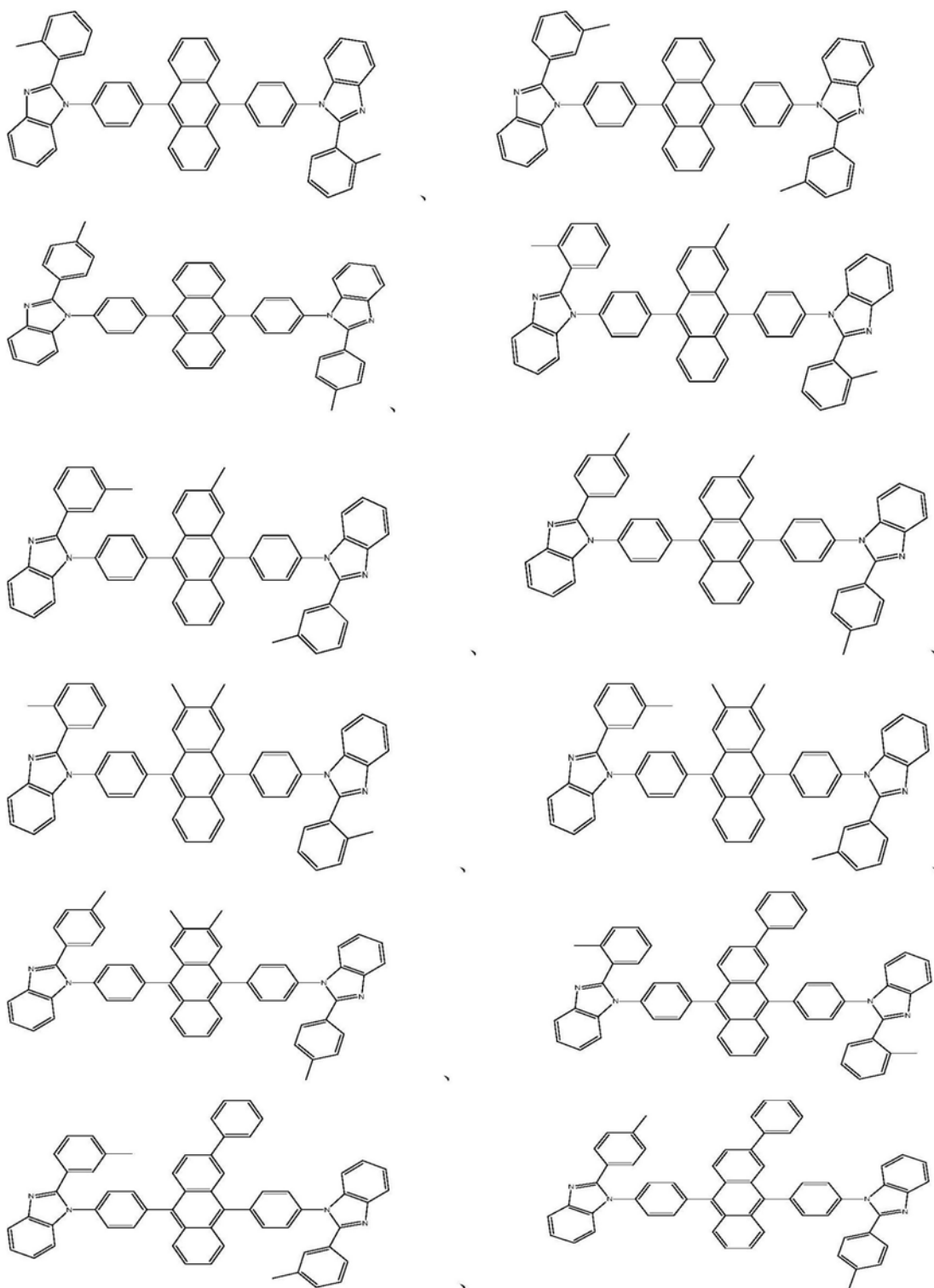
[0019] 优选地, 当 m 为 3 时, 通式 I 所示结构选自如下中的一种:

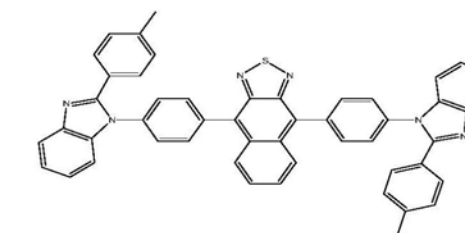
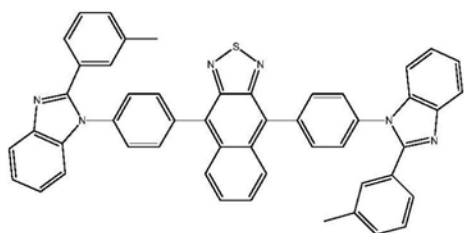
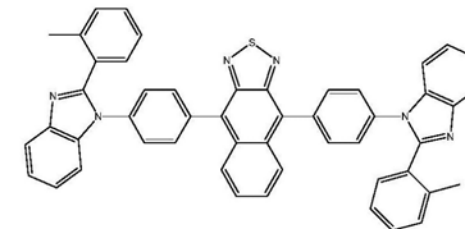
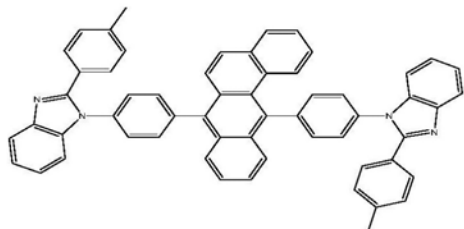
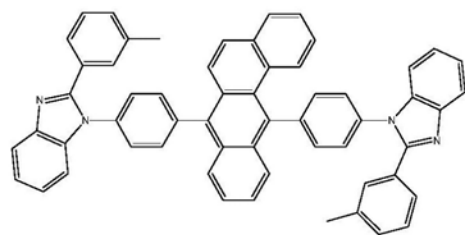
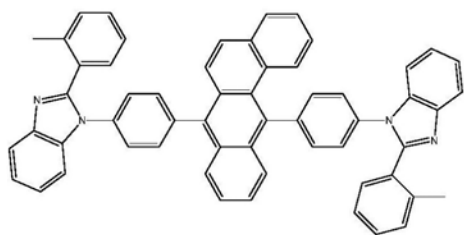
[0020]



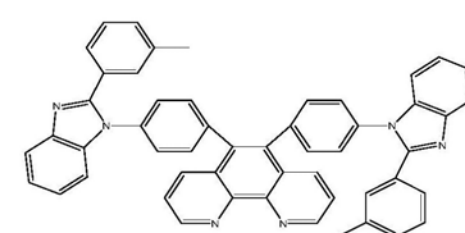
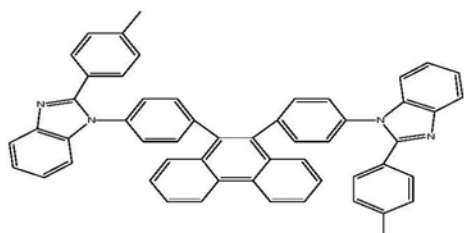
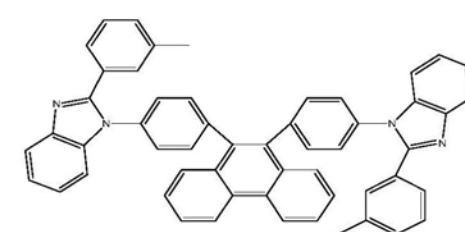
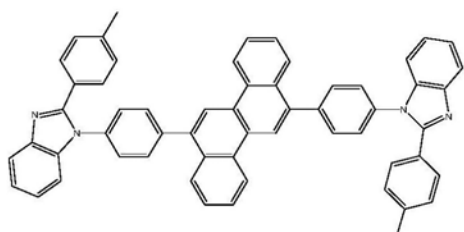
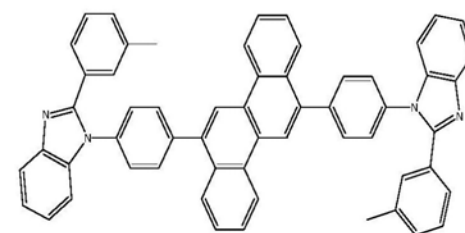
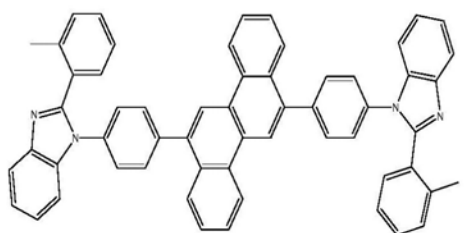
[0021] 作为进一步优选的技术方案,所述有机电致发光材料选自如下化合物的一种:

[0022]

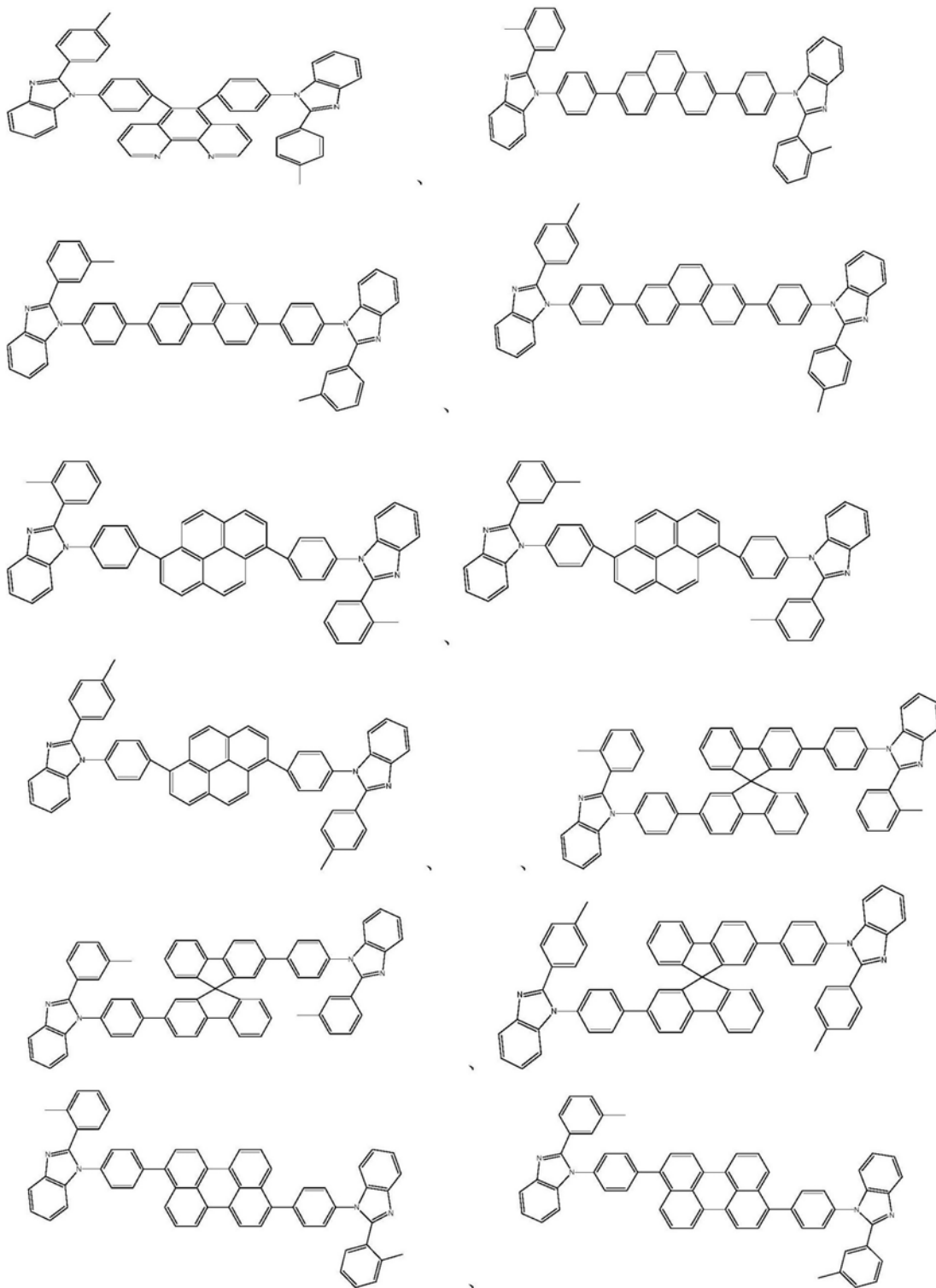


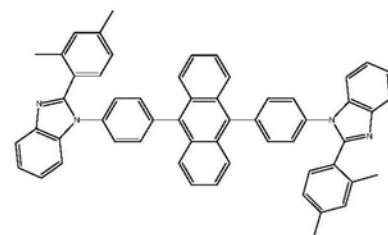
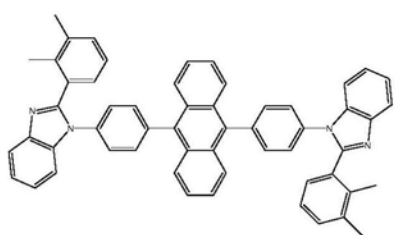
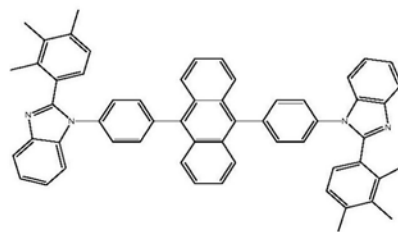
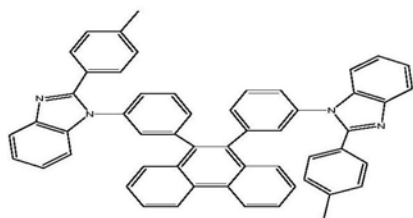
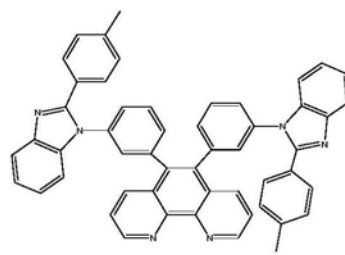
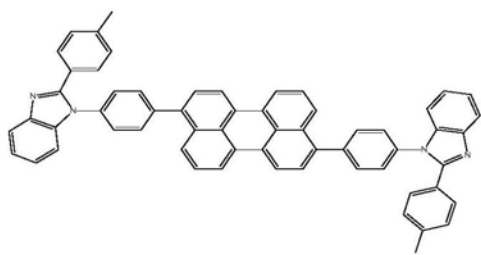


[0023]

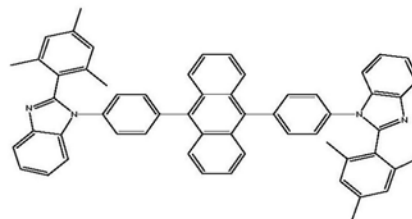
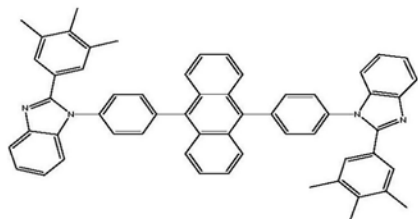
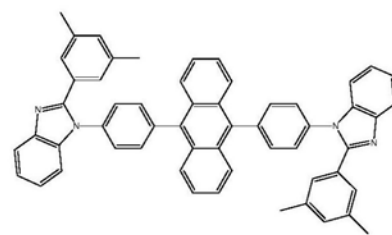
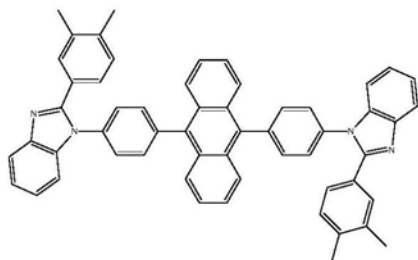
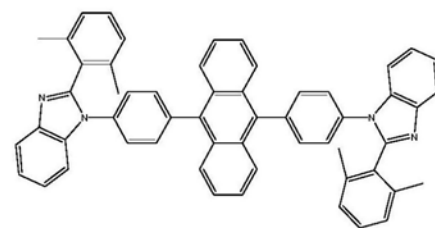
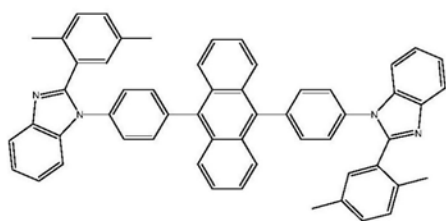


[0024]

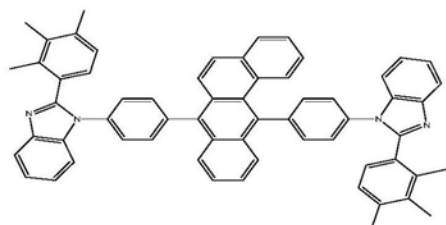
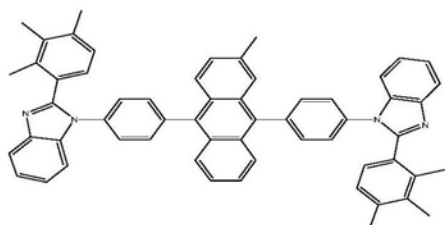
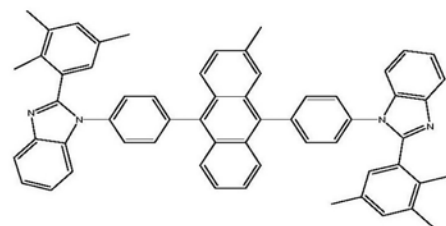
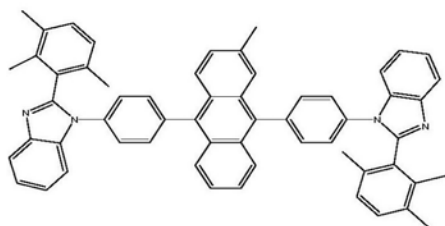
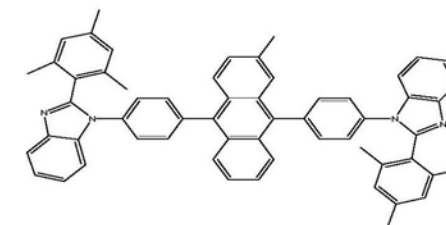
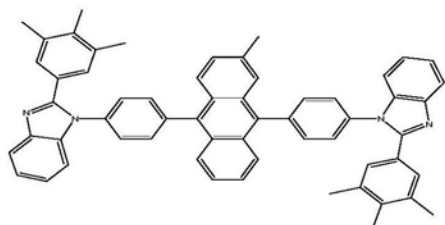
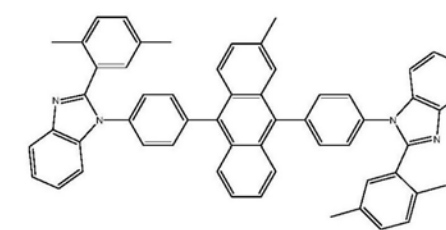
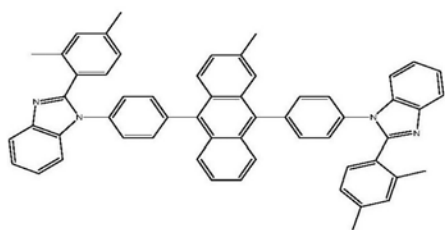
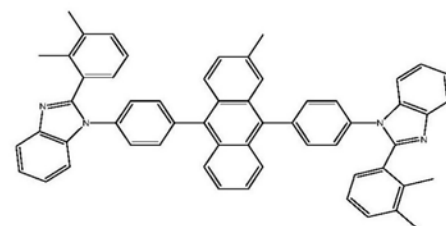
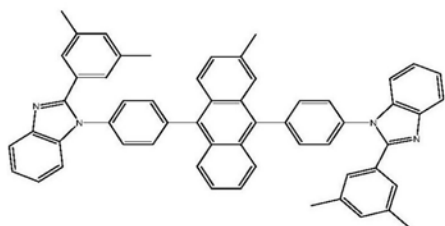
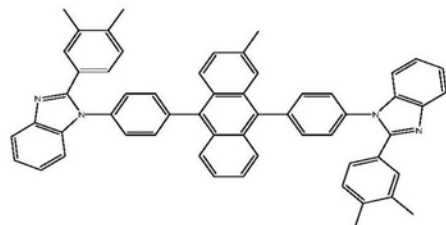
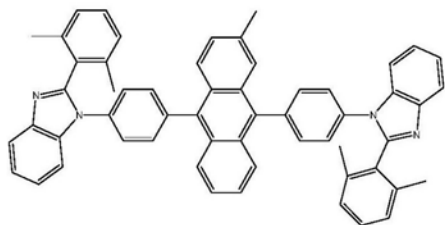
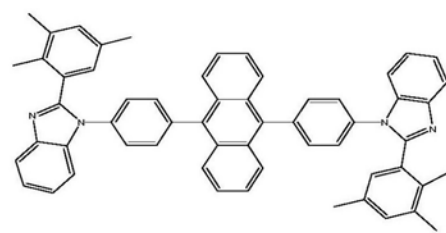
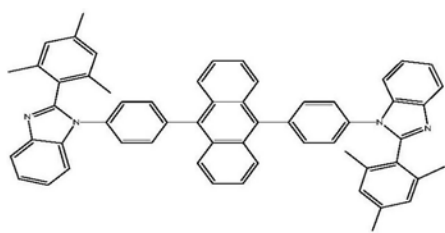




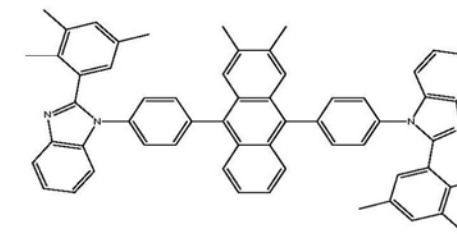
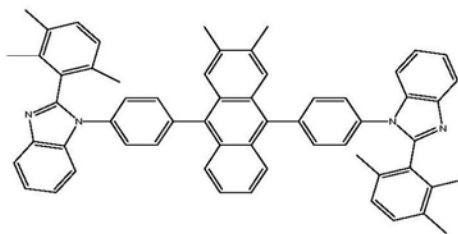
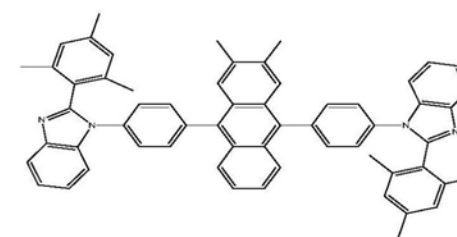
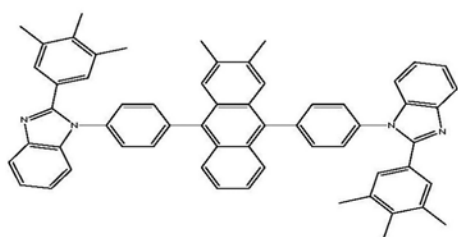
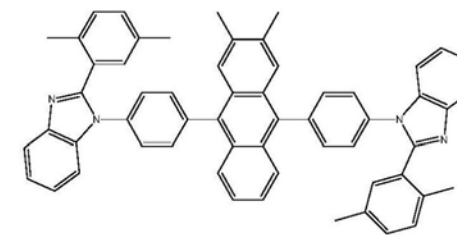
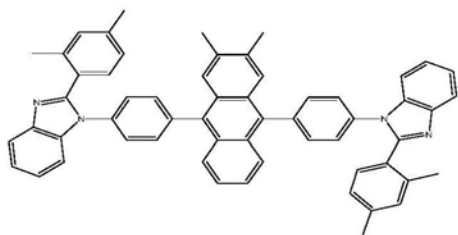
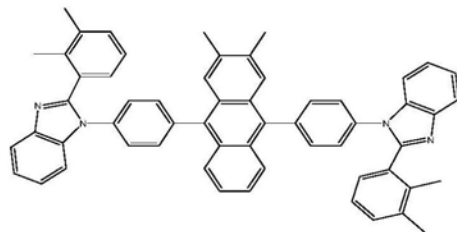
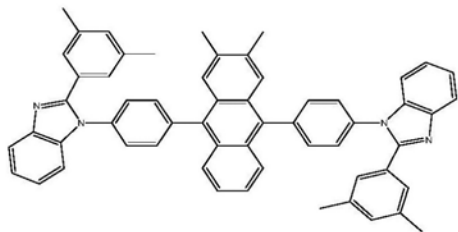
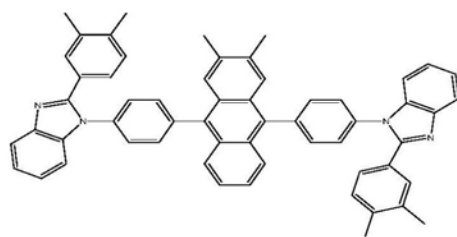
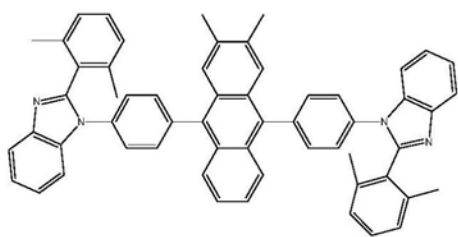
[0025]

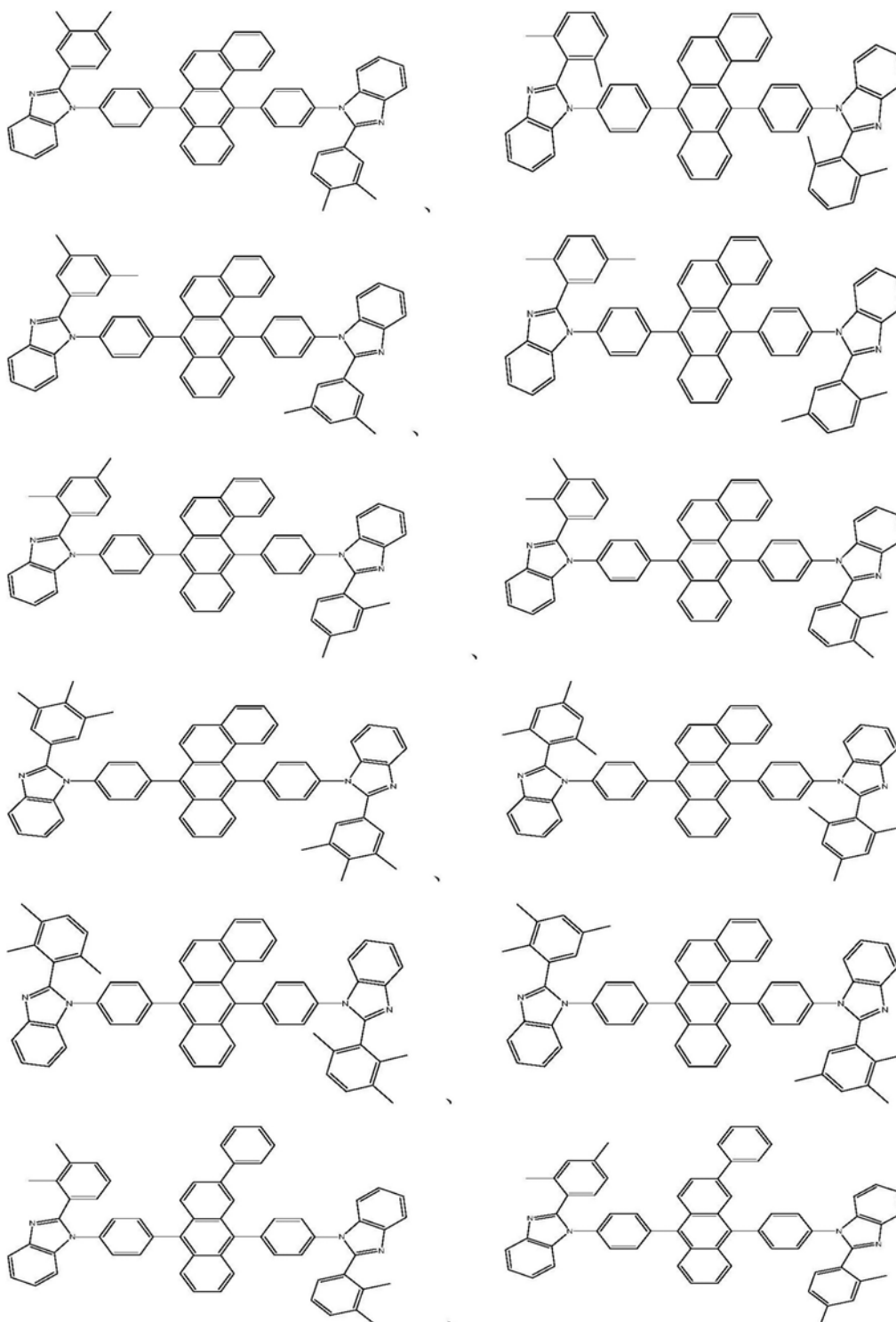


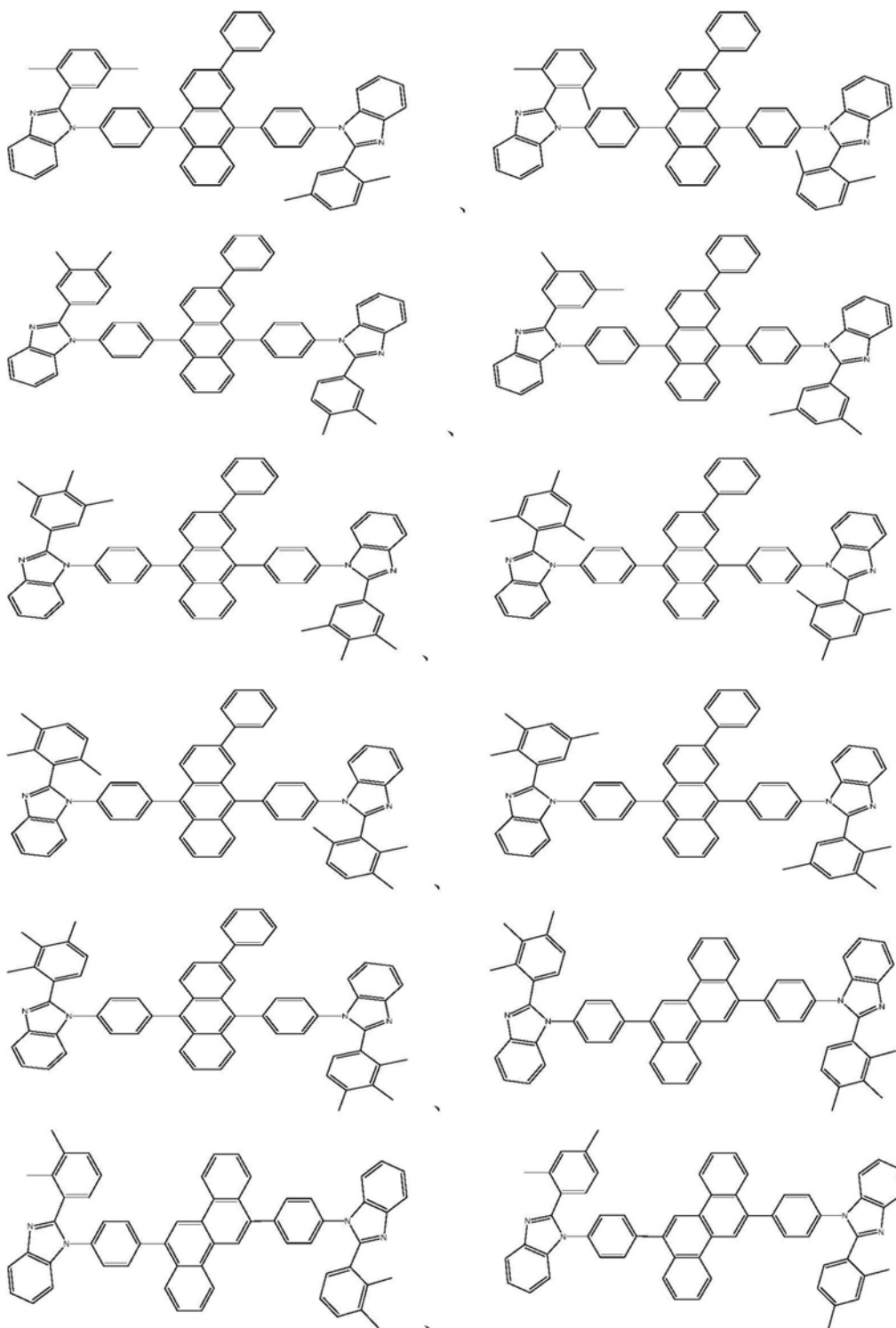
[0026]



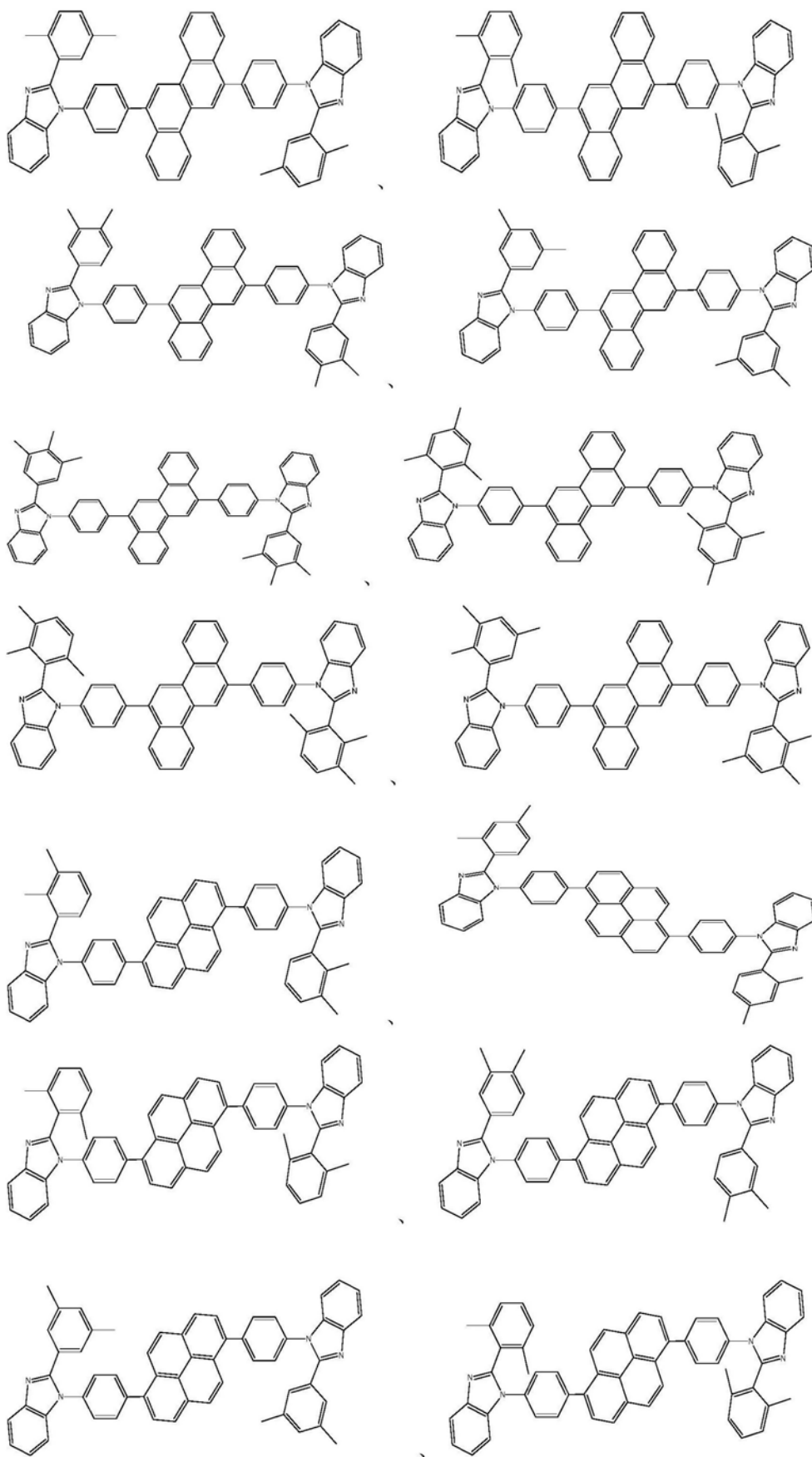
[0027]



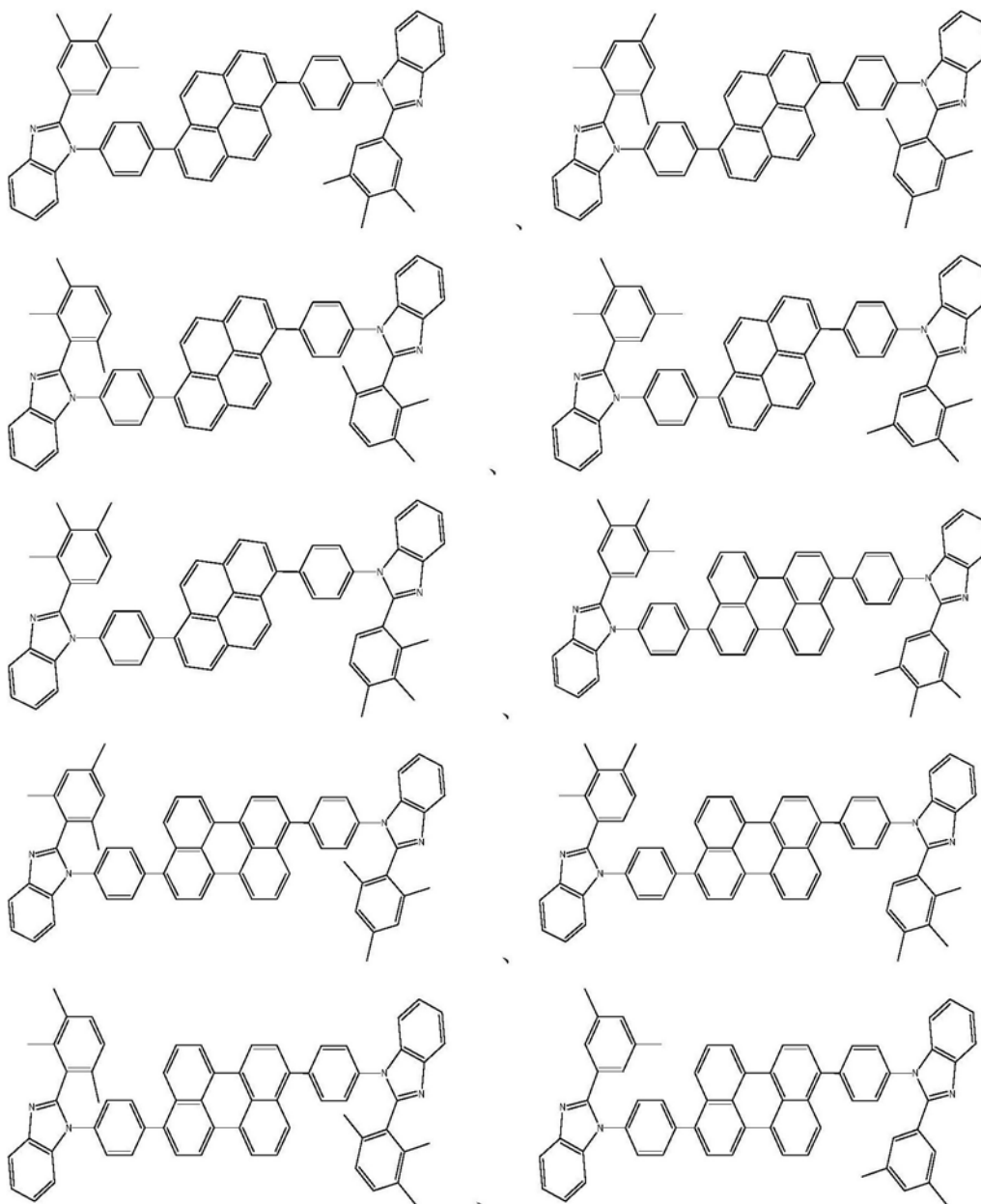




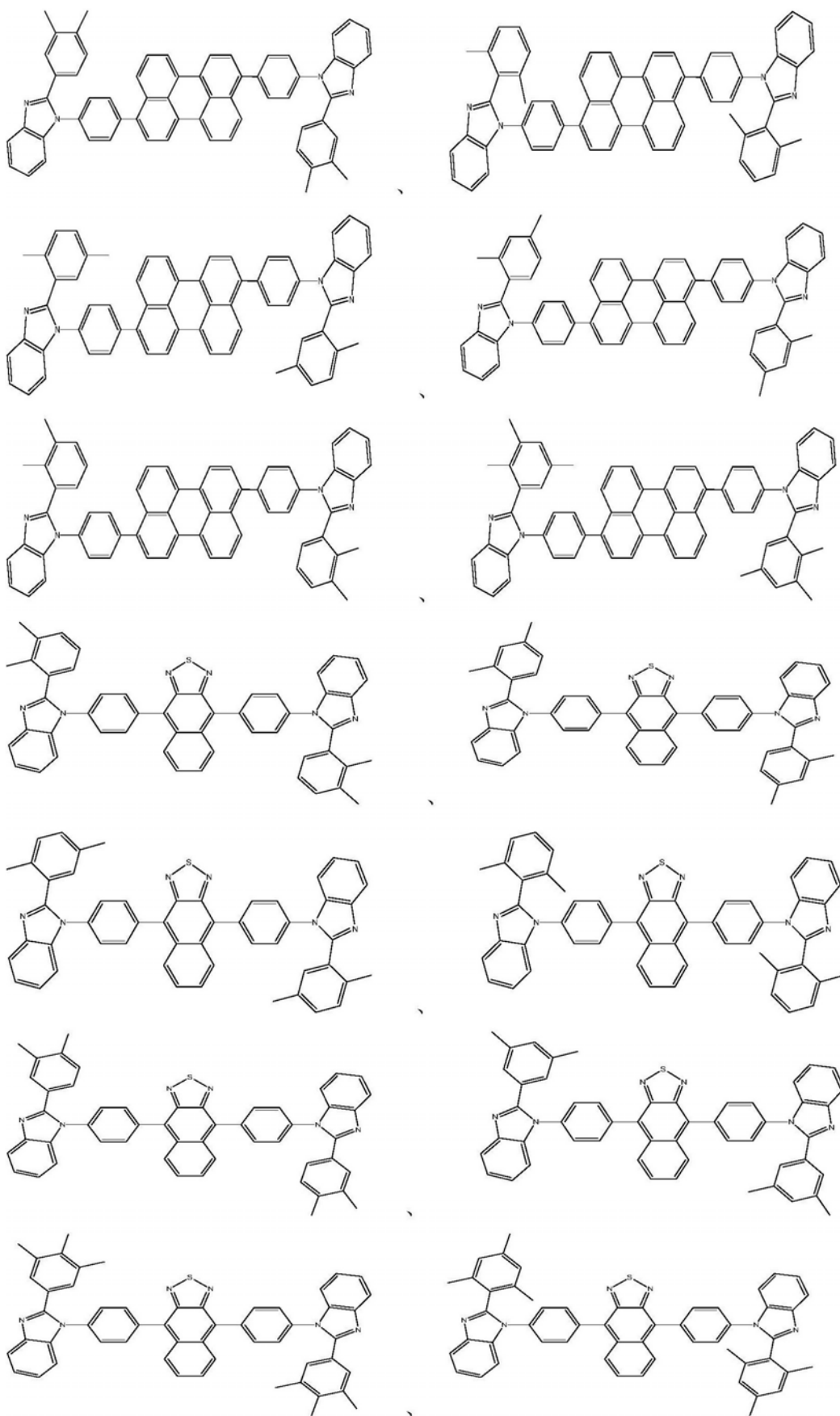
[0030]



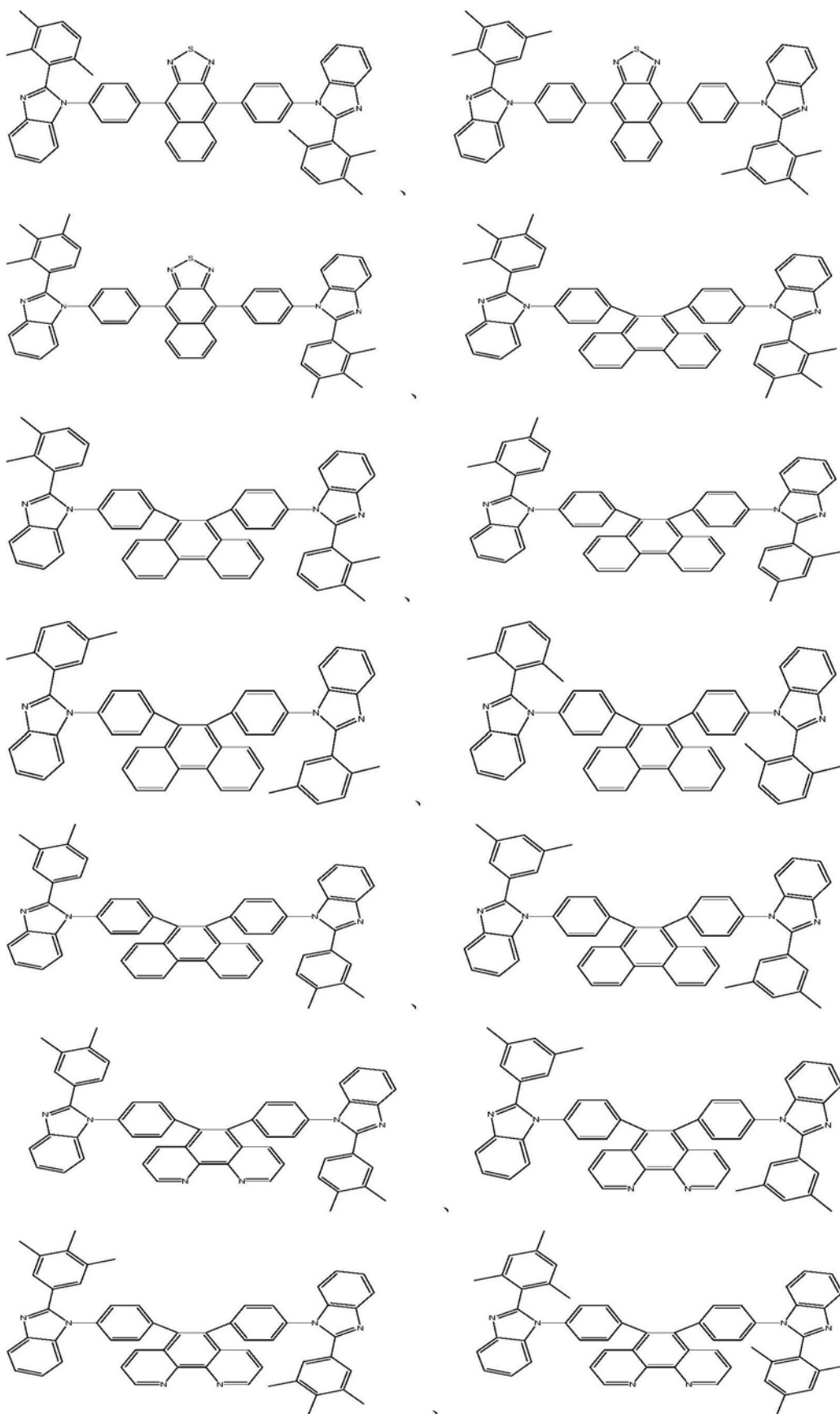
[0031]



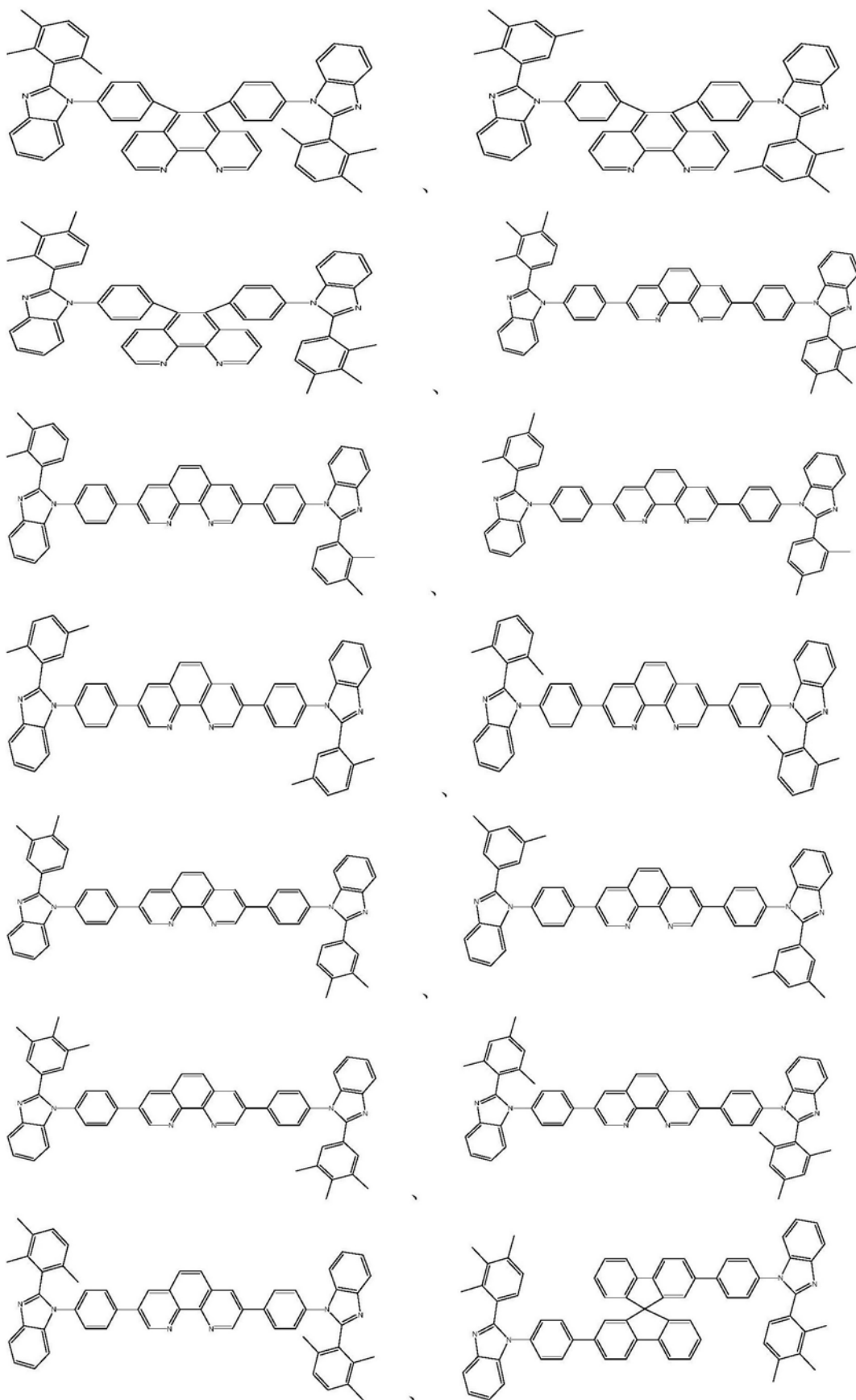
[0032]



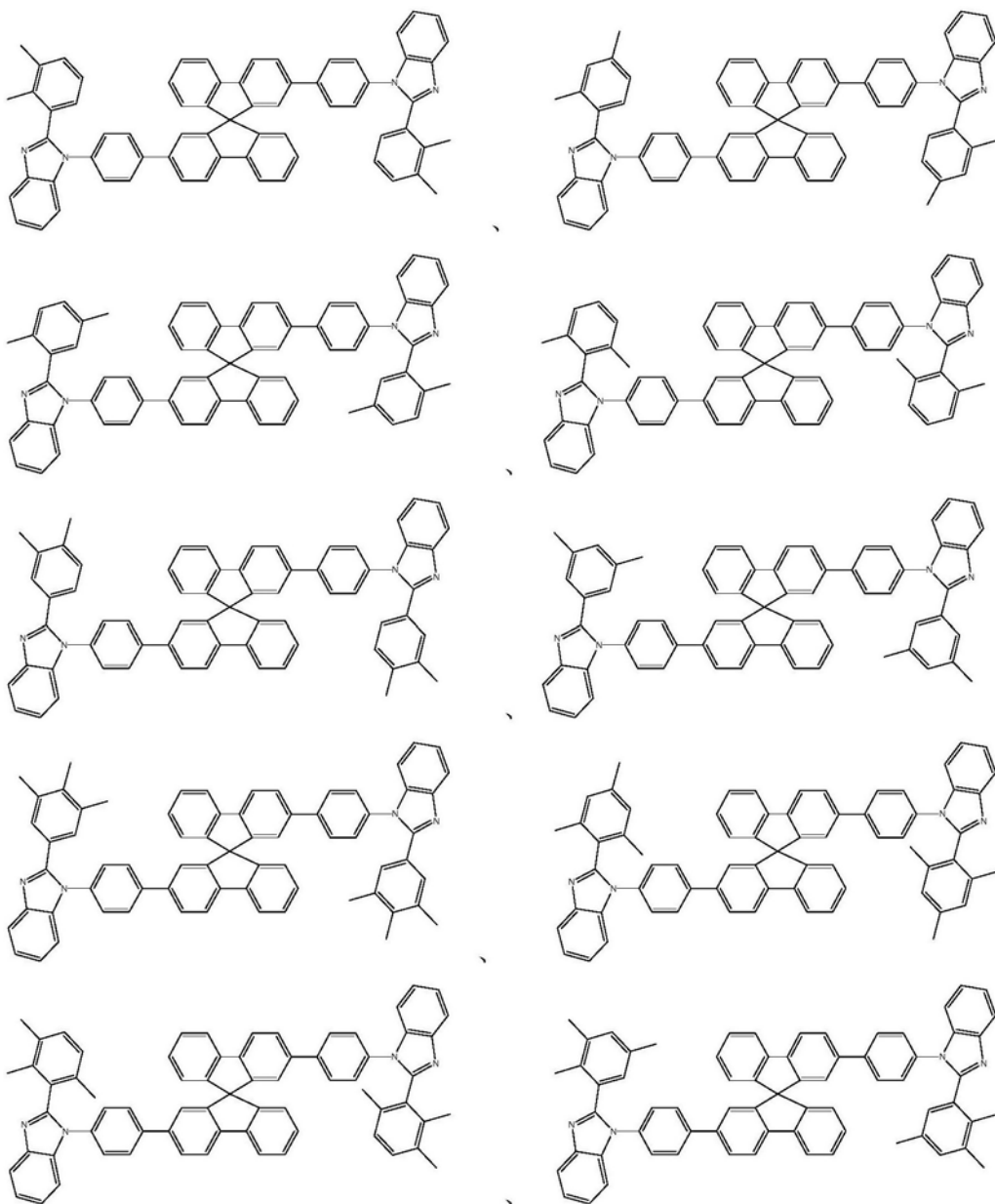
[0033]



[0034]



[0035]

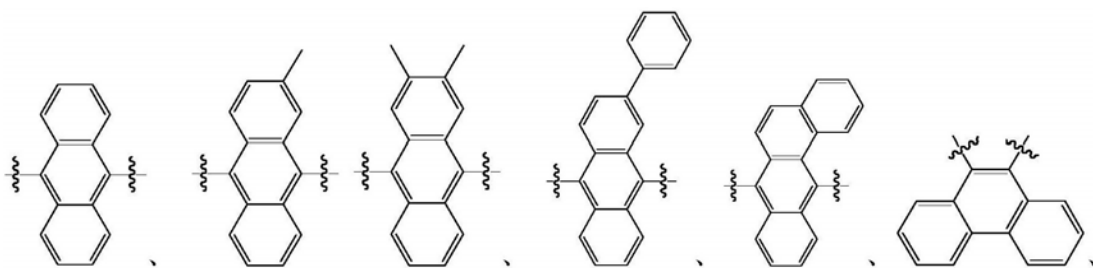


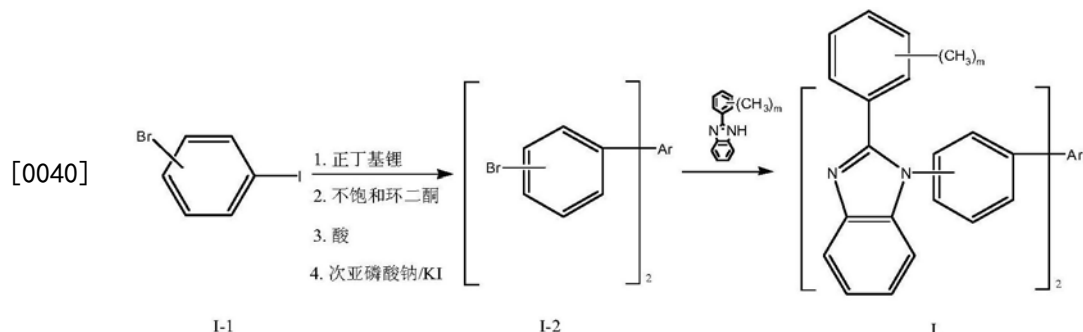
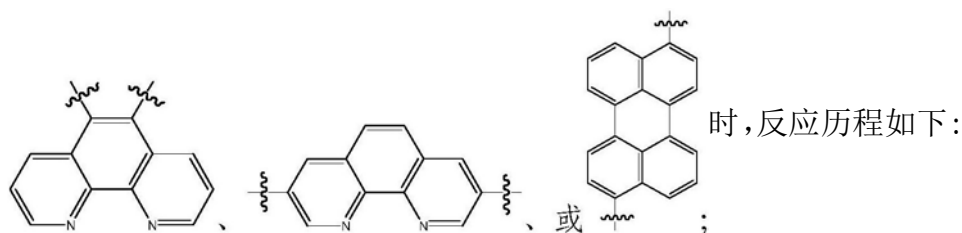
[0036] 上述有机电致发光材料由于末端苯并咪唑上含有甲基,从而可以增大分子间的距离,防止化合物之间的缔合,降低了分子的堆砌的几率。蒸镀时不容易发生结晶化,应用到OLED器件中可有效提高OLED成品率,降低驱动电压,提高了发光效率,增加了寿命。。

[0037] 本发明同时提供了上述有机电致发光材料的制备方法,包括两个并列方案:

[0038] 作为方案之一,当Ar为:

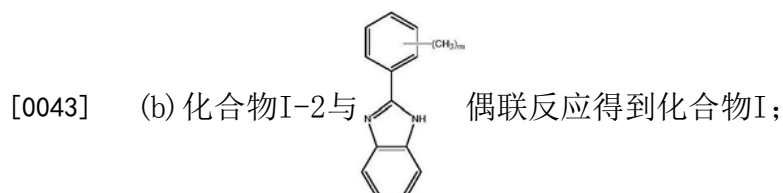
[0039]





[0041] 具体包括如下步骤:

[0042] (a) 以化合物I-1为起始原料先与正丁基锂反应得到锂化试剂,后与不饱和环二酮发生锂化反应,酸化后经常规处理,在次亚磷酸钠和碘化钾的作用下得到化合物I-2;

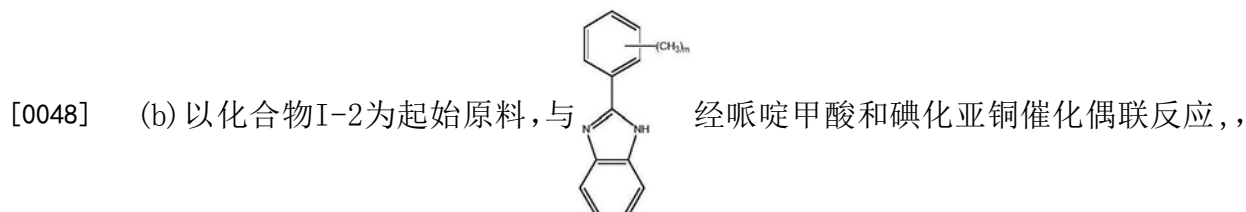


[0044] 其中,m为1至4的整数(与上述有机电致发光材料中的限定一致)。

[0045] 上述的2个步骤本领域技术人员可采用已知的常见手段来实现,如选择合适的催化剂,溶剂,确定适宜的反应温度,时间等。

[0046] 作为优选地,上述制备方法包括如下步骤:

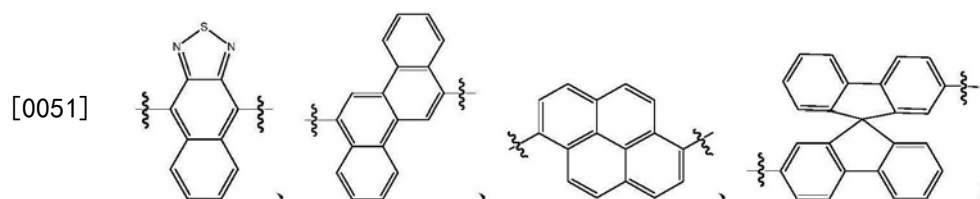
[0047] (a) 以化合物I-1为起始原料,四氢呋喃为溶剂,与正丁基锂在 $-90^{\circ}\text{C} \sim -80^{\circ}\text{C}$ 反应,后控温 $-90^{\circ}\text{C} \sim -80^{\circ}\text{C}$ 加入不饱和环二酮,搅拌 30 ± 2 小时。盐酸酸化,经常规处理后以乙酸为溶剂,与次亚磷酸钠和碘化钾回流反应 30 ± 2 小时,得到化合物I-2;



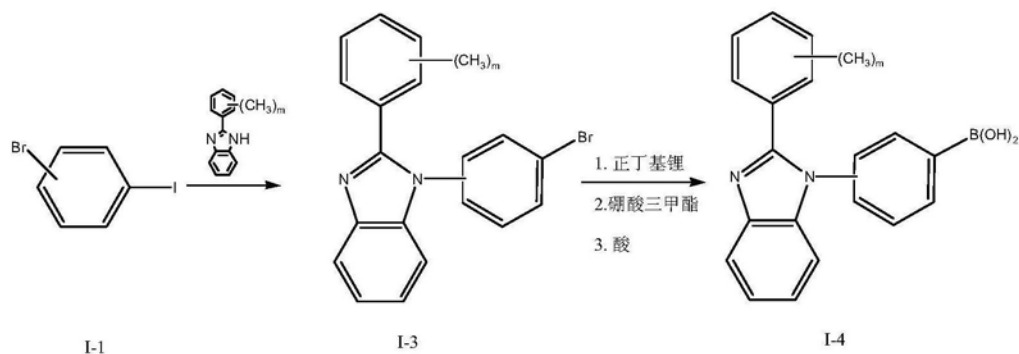
得到化合物I

[0049] 其中,m为1至4的整数(与上述有机电致发光材料中的限定一致)。

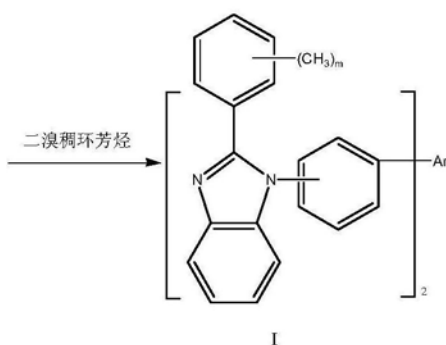
[0050] 作为方案之二,当Ar为:



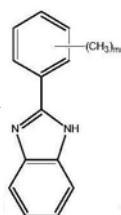
[0052] 时,反应历程如下:




[0053]



[0054] 包括如下步骤:



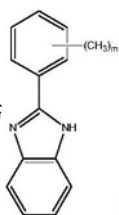
[0055] (e) 以化合物I-1为起始原料, 先与  偶联反应得到化合物I-3;


[0056] (f) 化合物I-3先与正丁基锂发生锂化反应,后与硼酸三甲酯反应,经酸化后得到化合物 I-4;

[0057] (g) 化合物I-4与二溴稠环芳烃发生SUZUKI偶联反应,得到化合物I;

[0058] 其中,m为1至4的整数。

[0059] 更优选地,所述方法包括如下步骤:



[0060] 以化合物I-1为起始原料,与经哌啶甲酸和碘化亚铜催化偶联反应,得到

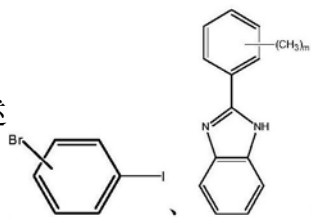
化合物 I-3;

[0061] (f) 以化合物I-3为起始原料,四氢呋喃为溶剂,先与正丁基锂 $-80\pm 2^{\circ}\text{C}$ 锂化反应,后与硼酸三甲酯反应,盐酸酸化,得到化合物I-4;

[0062] (g) 以甲苯,乙醇,水为溶剂,四三苯基膦合钯为催化剂,碳酸钠为碱,氮气保护,回流下,化合物I-4与二溴稠环芳烃发生SUZUKI偶联反应,得到化合物I;

[0063] 其中, m 为 1 至 4 的整数。

[0064] 上述



硼酸三甲酯、哌啶甲酸和正丁基锂等均可以通过公开

商业途径或者文献中本身已知的方法合成得到。

[0065] 本发明进一步提供了上述有机电致发光材料在有机电致发光器件中的应用。

[0066] 优选地,本发明所述的有机电致发光材料在有机电致发光器件中用作电子传输层。

[0067] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,其有机功能层中包括上述通式化合物,该类化合物用作有机功能层中的电子传输材料。

[0068] 优选地,上述有机电致发光器件由下至上依次由透明基片、阳极层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层、电子注入层和阴极层组成。

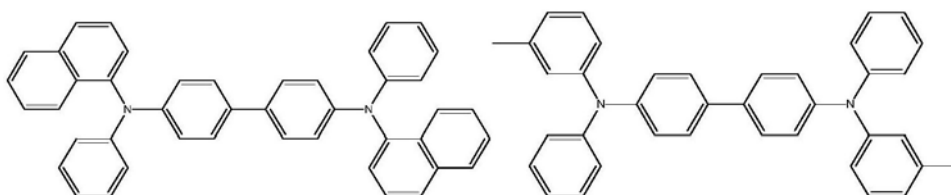
[0069] 构成所述透明基片的材料为玻璃基板或柔性基片;

[0070] 基片可以使用传统有机发光器件中的基板,例如:玻璃或塑料。在本发明的器件制作中选用玻璃基板,ITO作阳极材料。

[0071] 构成所述阳极层的材料为无机材料;其中,所述无机材料具体为氧化铟锡(ITO)、氧化锌、氧化锡锌、金、银或铜中的至少一种,优选氧化铟锡(ITO);

[0072] 构成所述空穴传输层的材料选自各种三芳胺类材料。在本发明的器件制作中所选用的空穴传输材料是NPB和TPD所示化合物中的至少一种:

[0073]



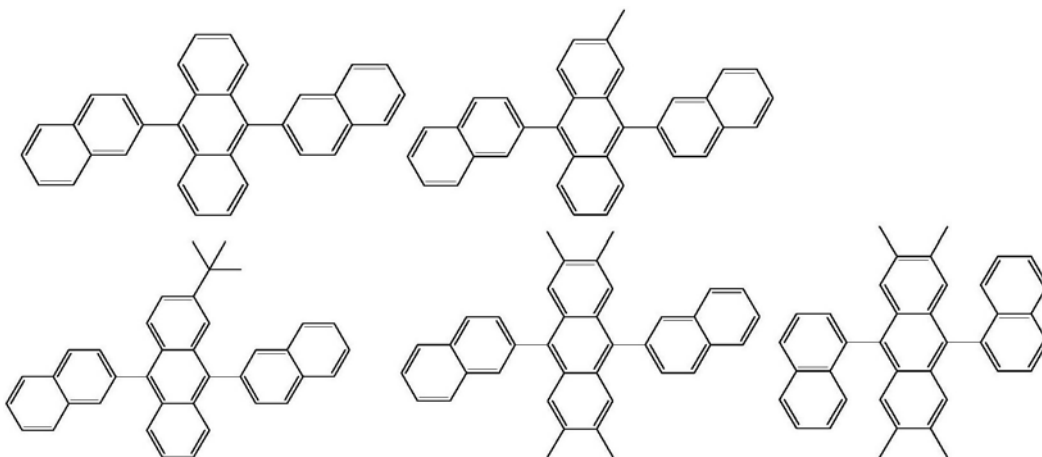
NPB

TPD

[0074] 构成所述有机发光层的材料由主体材料组成;

[0075] 其中,所述主体材料为如下化合物中的任意一种:

[0076]



[0077] 构成所述电子传输层的材料为式I所示的化合物;

[0078] 构成所述电子注入层的材料选自LiF, Li₂O, MgO, Al₂O₃, 优选LiF;

- [0079] 构成所述阴极的材料选自锂、镁、银、钙、锶、铝、铟、铜、金和银，优选铝。
- [0080] 具体的，
- [0081] 所述空穴传输层的厚度为5-15nm，优选为11nm；
- [0082] 所述有机发光层的厚度为10-100nm，优选为60nm；
- [0083] 所述电子传输层的厚度为10-30nm，优选为20nm；
- [0084] 所述电子注入层的厚度为5-30nm，优选为20nm；
- [0085] 所述A1层的厚度为50-110nm，优选为100nm。
- [0086] 本发明提供的新型OLED材料以稠环芳香族化合物为中心，以含甲基的苯并咪唑为端基，通过在稠环芳香族化合物的活泼位置，引入具有电子传输性能的取代基(2-苯基咪唑)，获得了一类具有电子传输性能的新型OLED材料。该类材料具有高的电子迁移率，较好的薄膜稳定性和适合的分子能级，可以被应用在有机电致发光领域，作为电子传输材料使用。

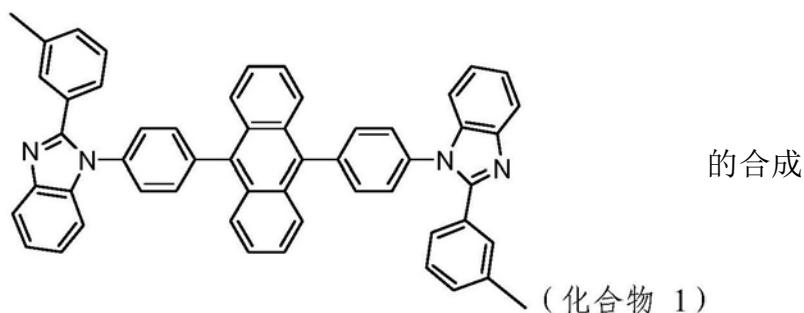
具体实施方式

[0087] 本发明中所用的各种苯基苯并咪唑硼酸、各种溴代蒽、溴代芘、溴代茈、蒽醌、苯并蒽醌等基础化工原料均可在国内化工产品市场方便买到，各种苯基苯并咪唑基硼酸均可用普通有机方法合成。

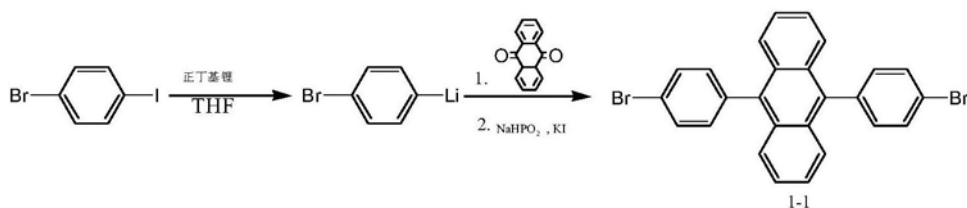
[0088] 在本发明中的化合物合成都可参照实施例1、实施例2和实施例3方法进行。下面阐述本发明中部分主要化合物的合成方法。

[0089] 实施例1

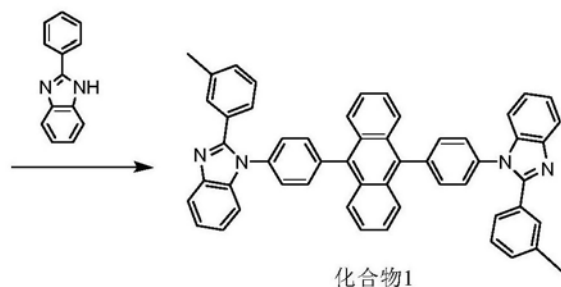
[0090]



[0091] 合成路线如下：



[0092]



[0093] 1) 化合物1-1的合成

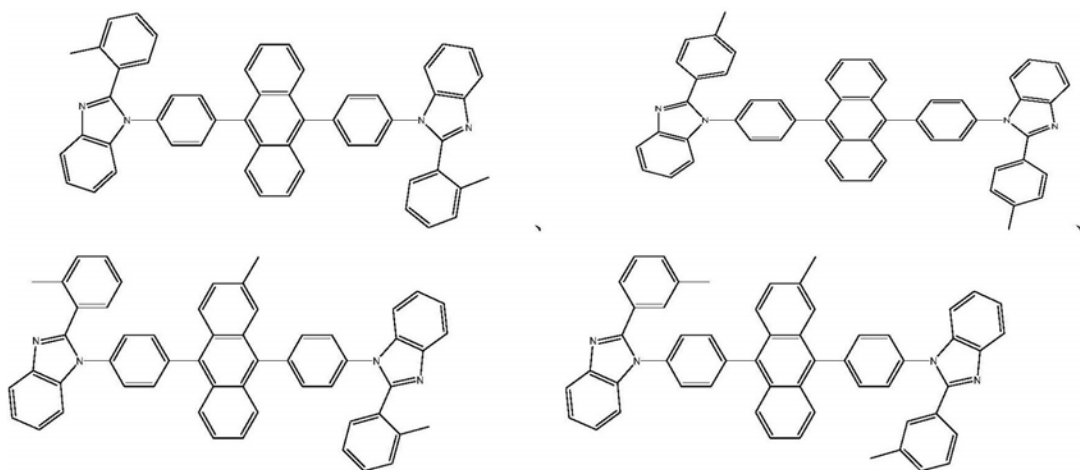
[0094] 1000毫升三口瓶,配磁力搅拌,氩气置换后依次按上述量加入1-溴-4-碘苯26.49g (纯度99%,0.094mol)、THF500ml。在-80℃下滴加n-BuLi 38ml (浓度2.5M,0.095mol),后加入8.4g 蒽醌(纯度99%,0.04mol)。加完后,自然升温至室温,溶液呈亮黄色。加入500ml水水解,分液,水相用二氯甲烷提取,合并有机层,蒸干溶剂,加入乙酸600ml,36g的KI和36g的次亚磷酸钠,回流,反应3小时,降温,过滤,用水淋洗之,得到17.49g 黄色产物,纯度99.5%,产率90%。

[0095] 2) 化合物1的合成

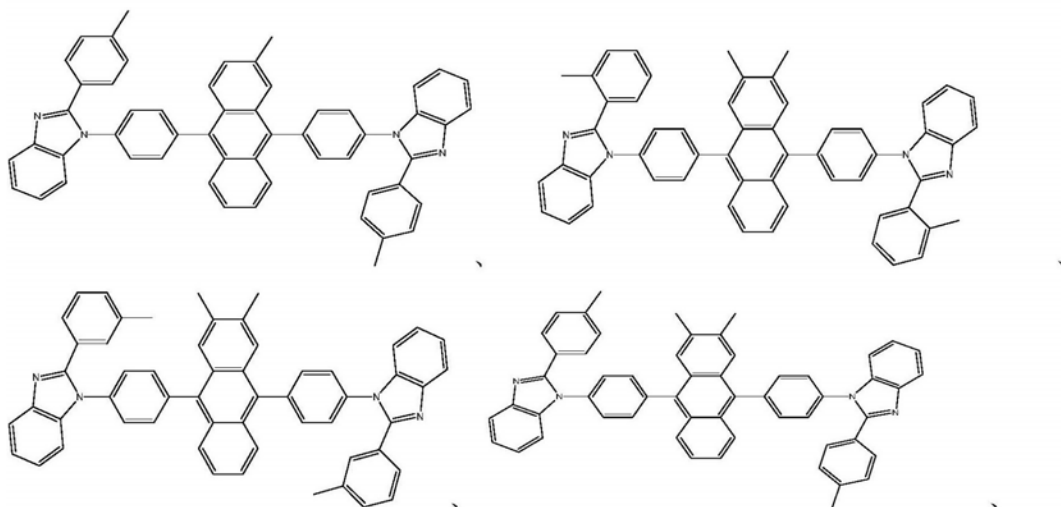
[0096] N₂气保护下,在一500mL三口瓶中加入9,10-二-(4-溴苯基)蒽16.53g (纯度94.5%,0.034mol),5-甲基-2-苯基苯并咪唑21.23g (纯度99%0.102mol),碘化铜 2.6g (纯度AR 0.0136mol),哌啶甲酸5.4g (纯度AR 0.0136mol),碳酸钾35g (纯度AR 0.254mol)。DMF用500ml,磁力搅拌,回流50小时,放冷过滤,将黄色固体粗产物用乙醇反复煮沸几次,得黄色固体17.62g,纯度99.3%,收率70%。

[0097] 产物MS (m/e): 742.31;元素分析(C₅₄H₃₃N₄):理论值C:87.30%,H:5.16%,N:7.54%;实测值C:87.33%,H:5.22%,N:7.45%。

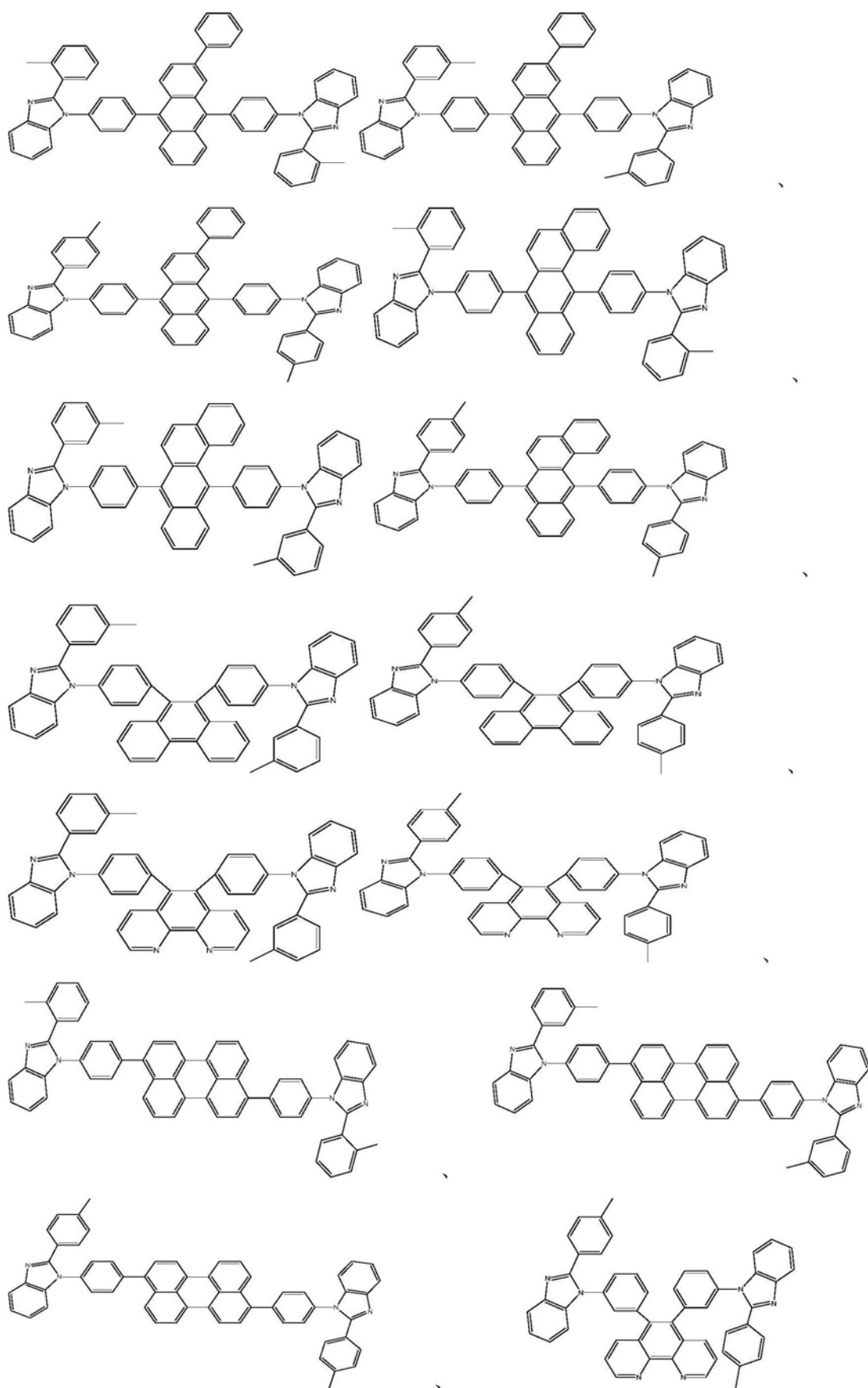
[0098] 依据实施例1的技术方案,只需要简单替换对应的原料,不改变任何实质性操作,可以合成以下化合物。



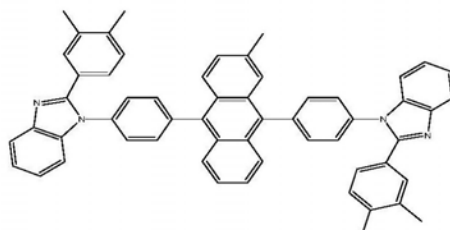
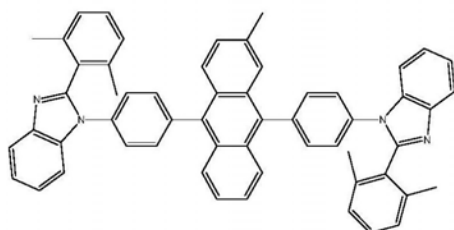
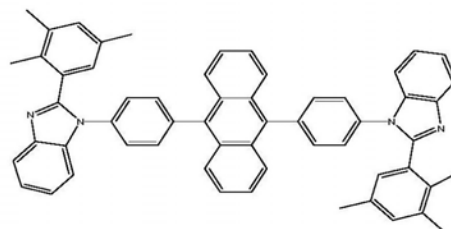
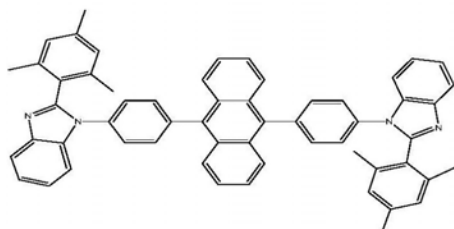
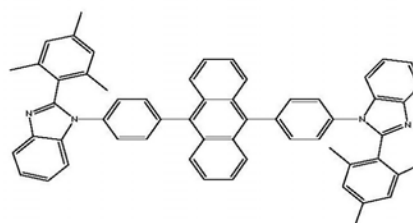
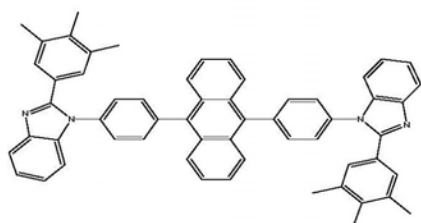
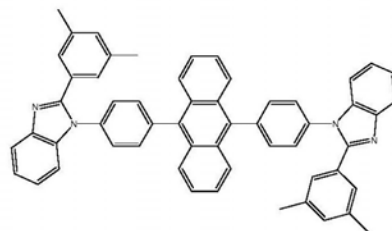
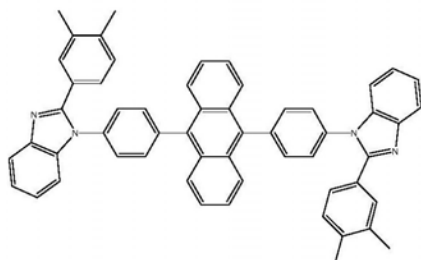
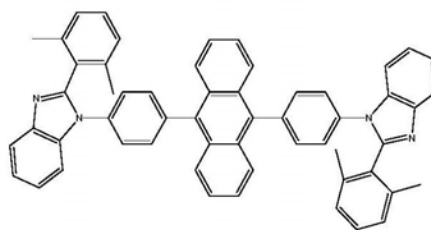
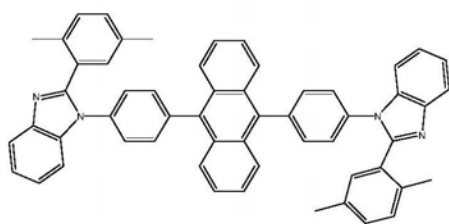
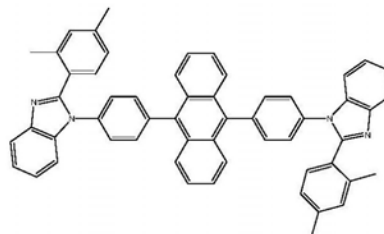
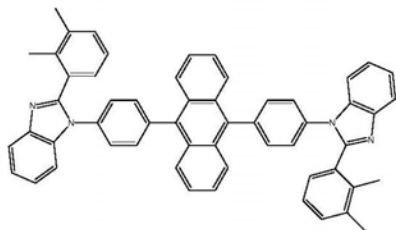
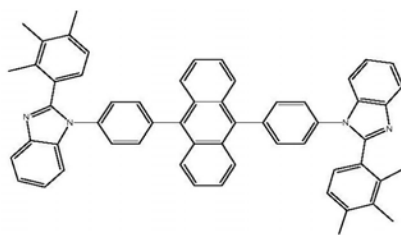
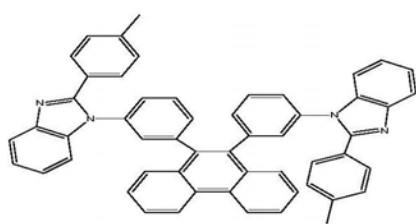
[0099]



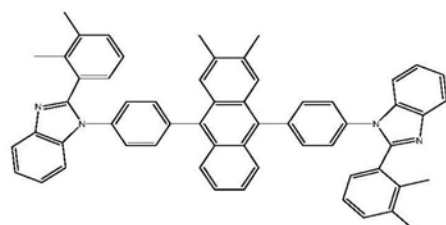
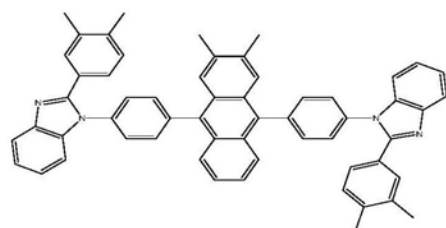
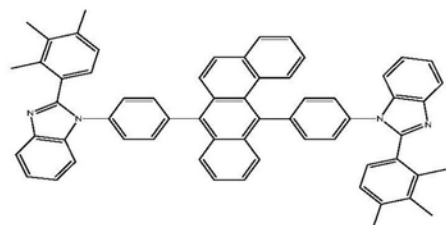
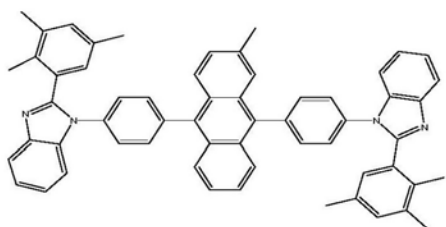
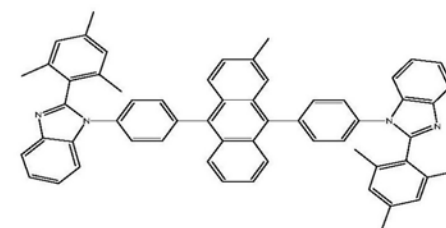
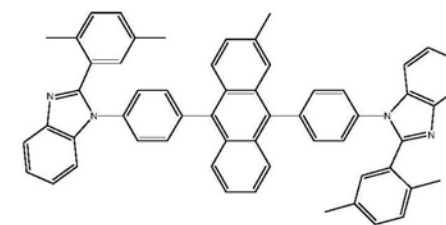
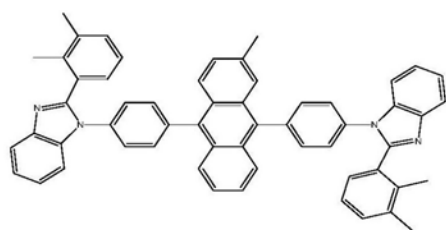
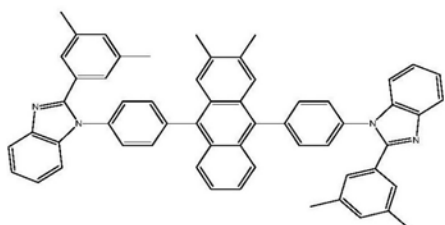
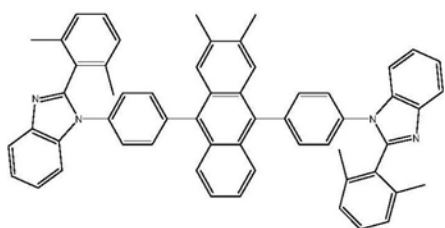
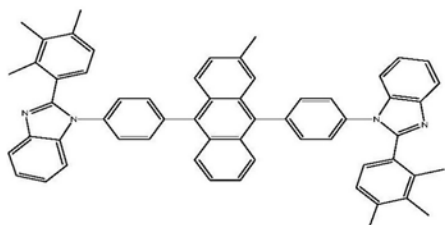
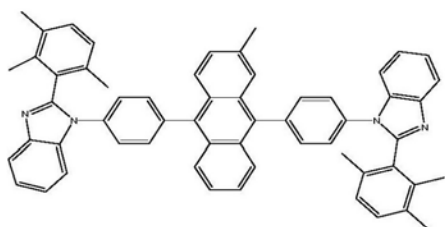
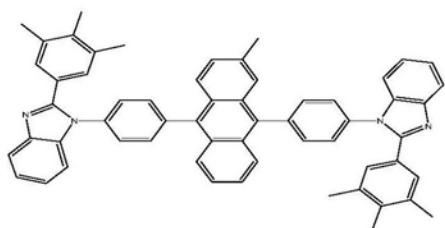
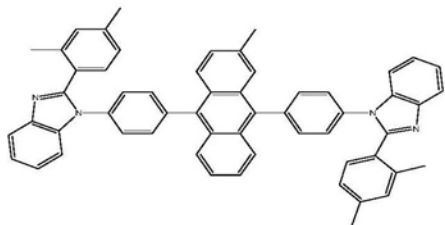
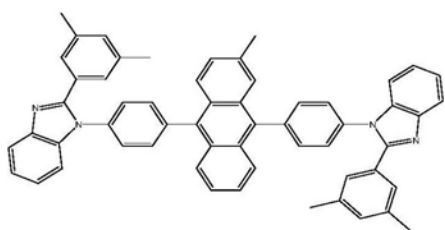
[0100]



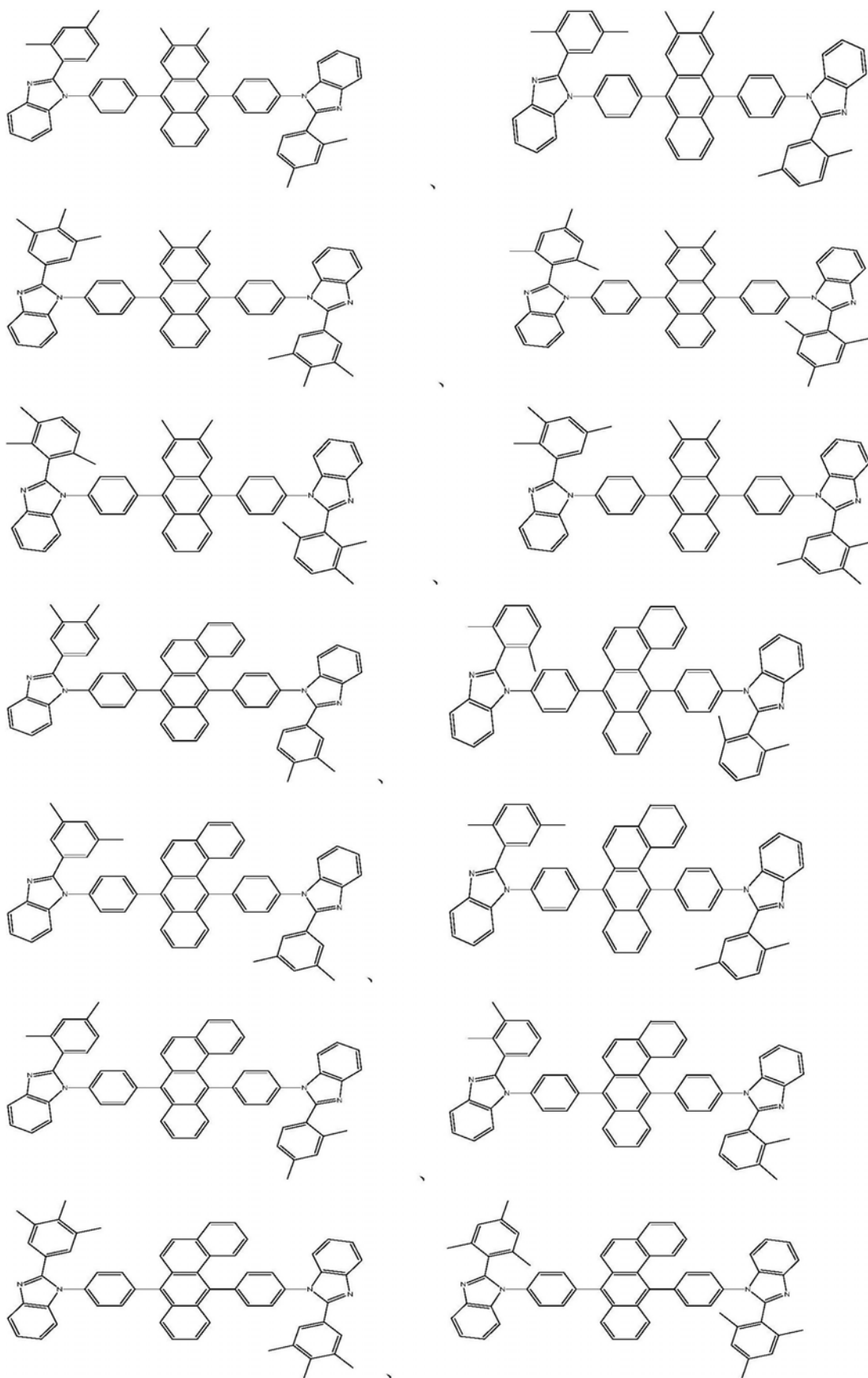
[0101]



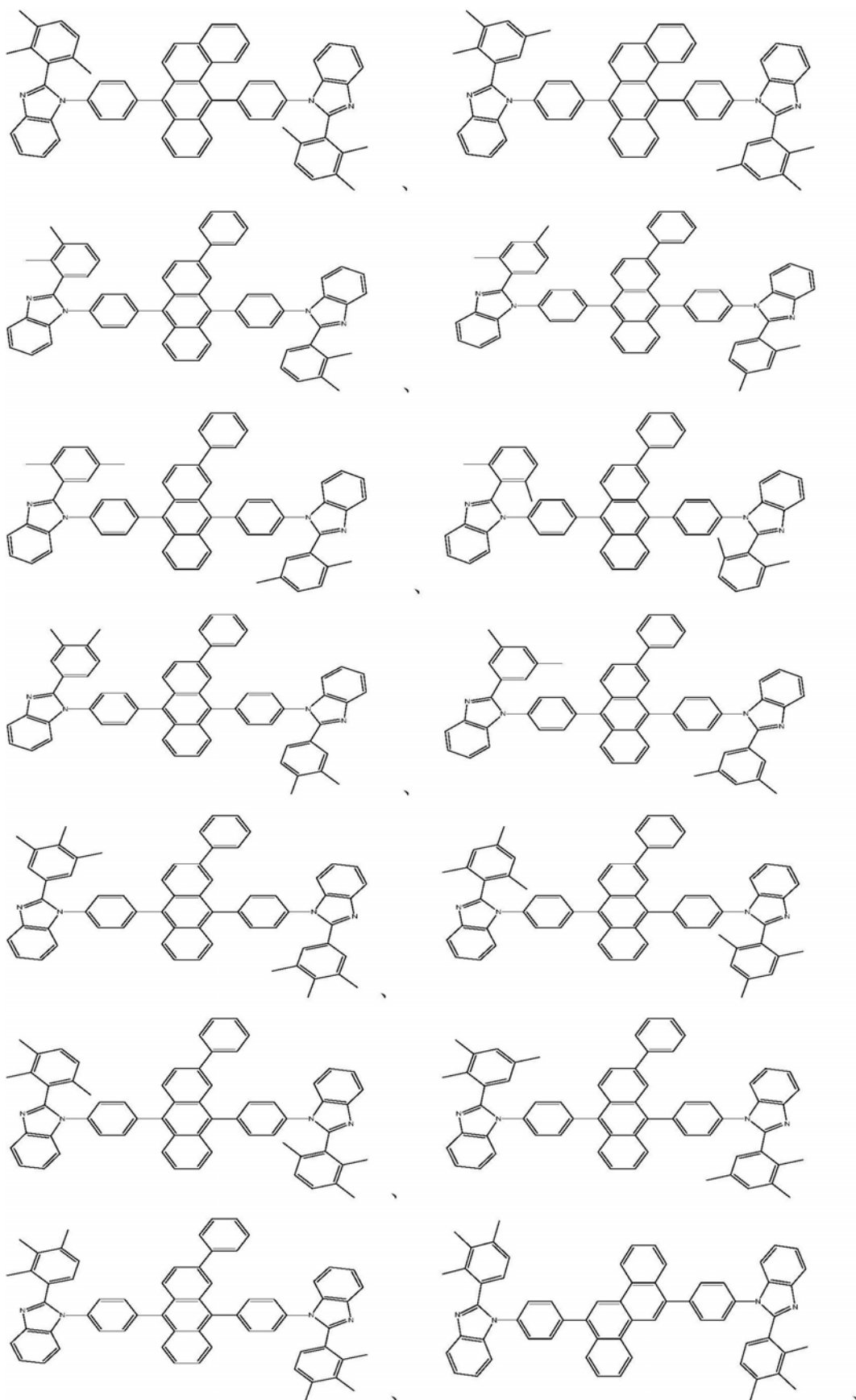
[0102]



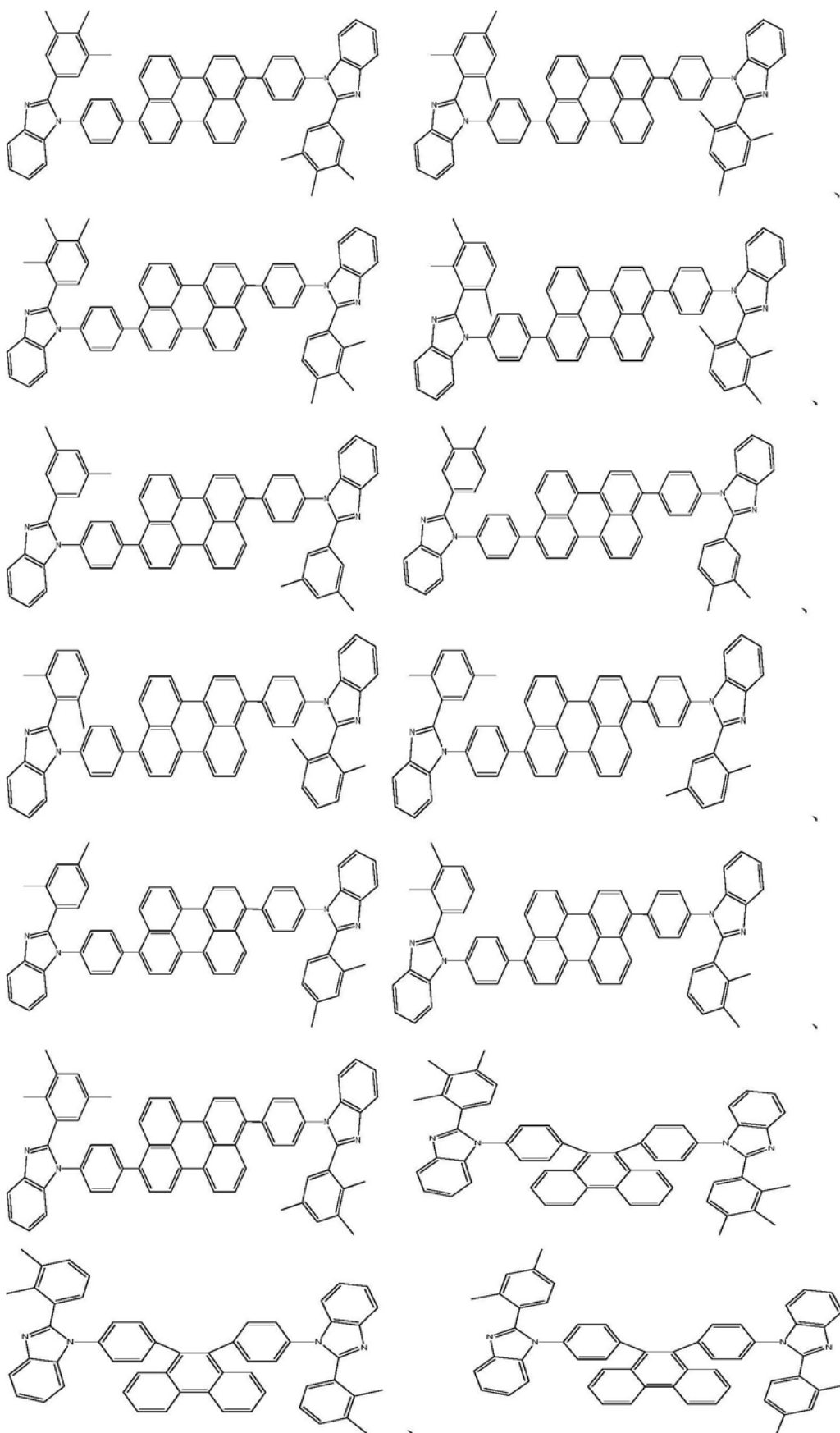
[0103]

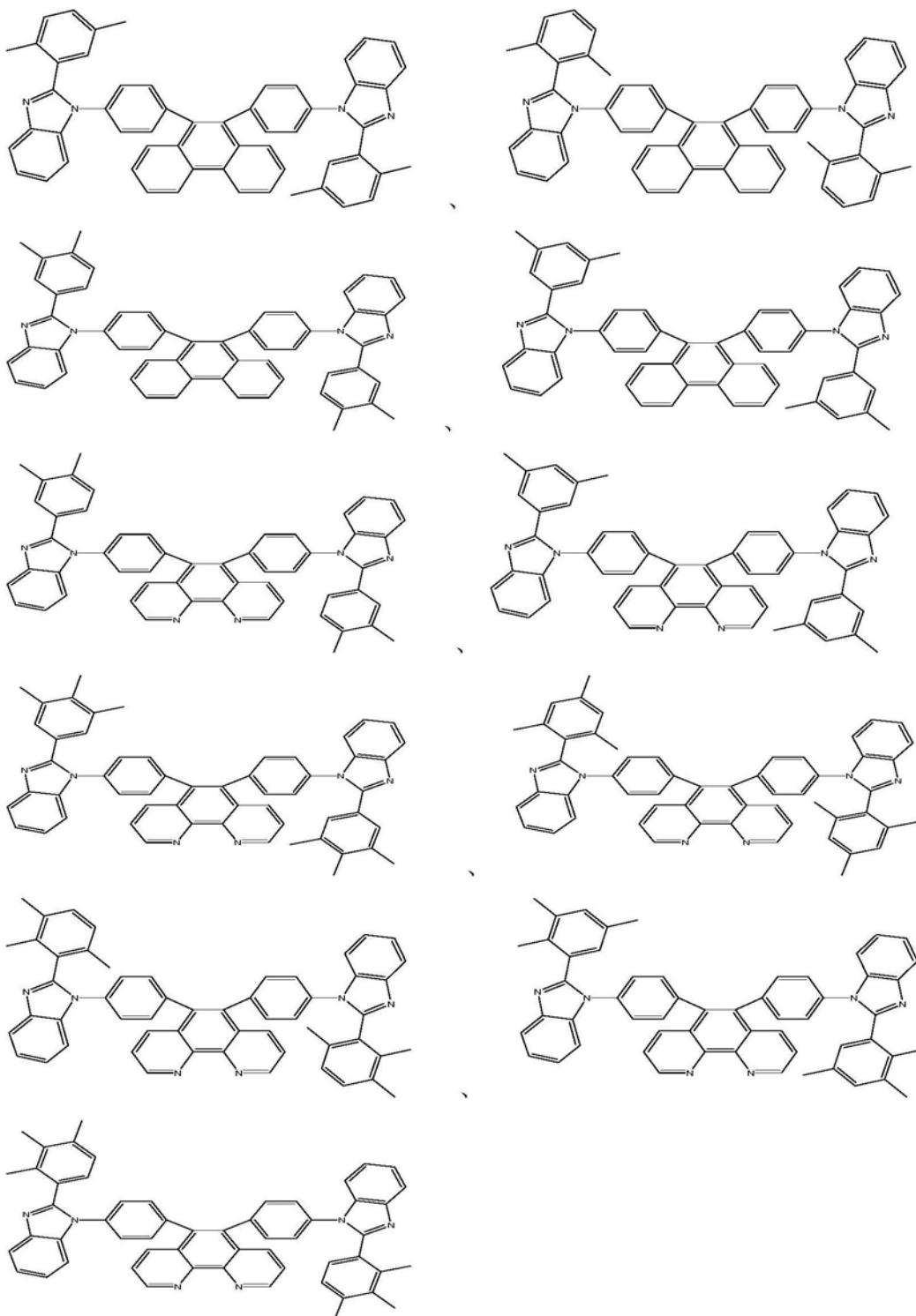


[0104]



[0105]

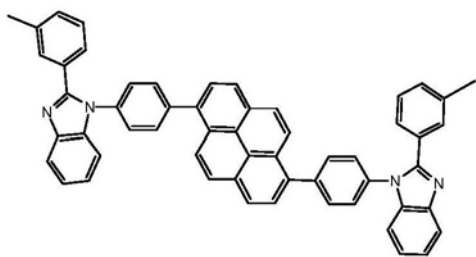




[0106]

[0107] 实施例2:

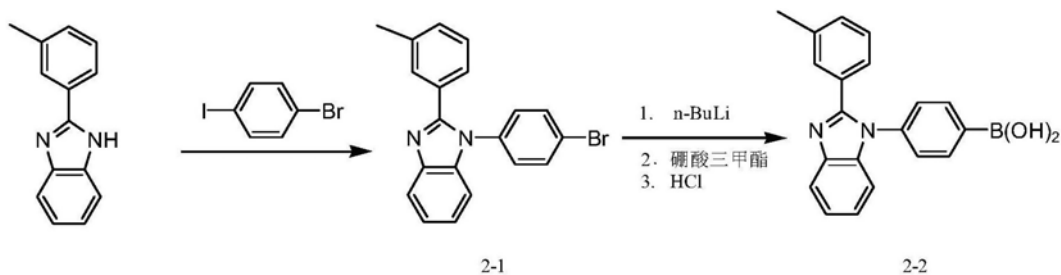
[0108]



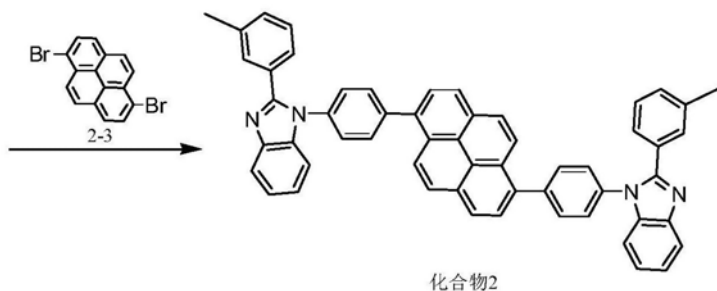
的合成

(化合物2)

[0109] 合成路线如下:



[0110]



[0111] 1) 化合物2-1的合成

[0112] N_2 气保护下,在一500mL三口瓶中加入4-溴碘苯9.58g (0.034mol), 2-(3-甲基苯基) 苯并咪唑基21.23g (0.102mol), 碘化铜2.6g (纯度AR 0.0136mol), 哌啶甲酸5.4g (纯度AR 0.0136mol), 碳酸钾35g (纯度AR 0.254mol)。DMF用600ml, 磁力搅拌, 回流30小时, 放冷过滤, 将黄色固体粗产物用乙醇反复煮沸几次, 得黄色固体9.36g, 纯度99.6%, 收率76%。

[0113] 2) 化合物2-2的合成

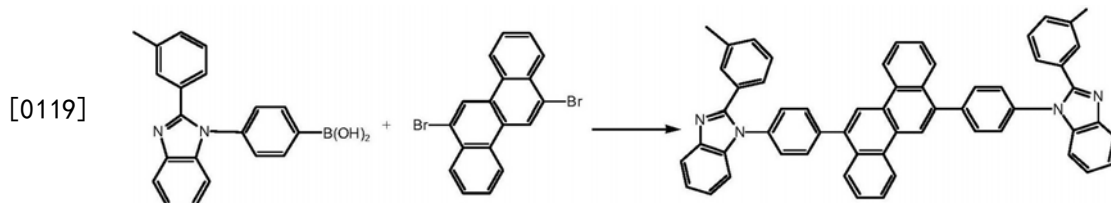
[0114] 2L干燥洁净的三口瓶中加入72.41g 4-(5-甲基-2-苯基苯并咪唑基) 溴苯 (化合物1-1, 0.2mol), 1000ml四氢呋喃, 氮气保护, 液氮降温至 -80°C , 滴加80ml丁基锂, 滴毕控温反应1h, 滴加32g硼酸三甲酯 (0.30mol), 滴毕, 控温 -80°C 反应30分钟后自然升温至 -20°C , 滴加600ml盐酸水溶液。分液, 水相用400ml \times 2乙酸乙酯提取两次, 合并有机相, 旋干得白色固体, 液相纯度 (LC) 99.1%, 理论产量65.63g, 实际产量59.72g, 收率 91%;

[0115] 3) 化合物2的合成

[0116] N_2 气保护下,在一1000mL三口瓶中加入1,6-二-溴苊7.34g (纯度98%, 0.02mol), 4-(2-(3-甲基苯基) 苯并咪唑基) 苯硼酸16.41g (纯度98%, 328.14, 0.050mol), 四三苯基膦钯0.46g (纯度AR, 0.0004mol), 碳酸钾17.3g (纯度AR, 0.125mol), 甲苯200ml, 乙醇150ml, 水100ml。上述物料, 加热回流。10小时后停止反应, 放冷, 过滤, 得到黄色固体, 固体用10倍THF重结晶, 重复二次。得到14.25g淡黄色产物, 纯度99.80%, 产率93%。

[0117] 产物MS (m/e): 766.31.; 元素分析 ($C_{56}H_{38}N_4$): 理论值C: 87.70%, H: 4.99%, N: 7.31%; 实测值C: 87.71%, H: 5.00%, N: 7.29%

[0118] 实施例3化合物3的合成

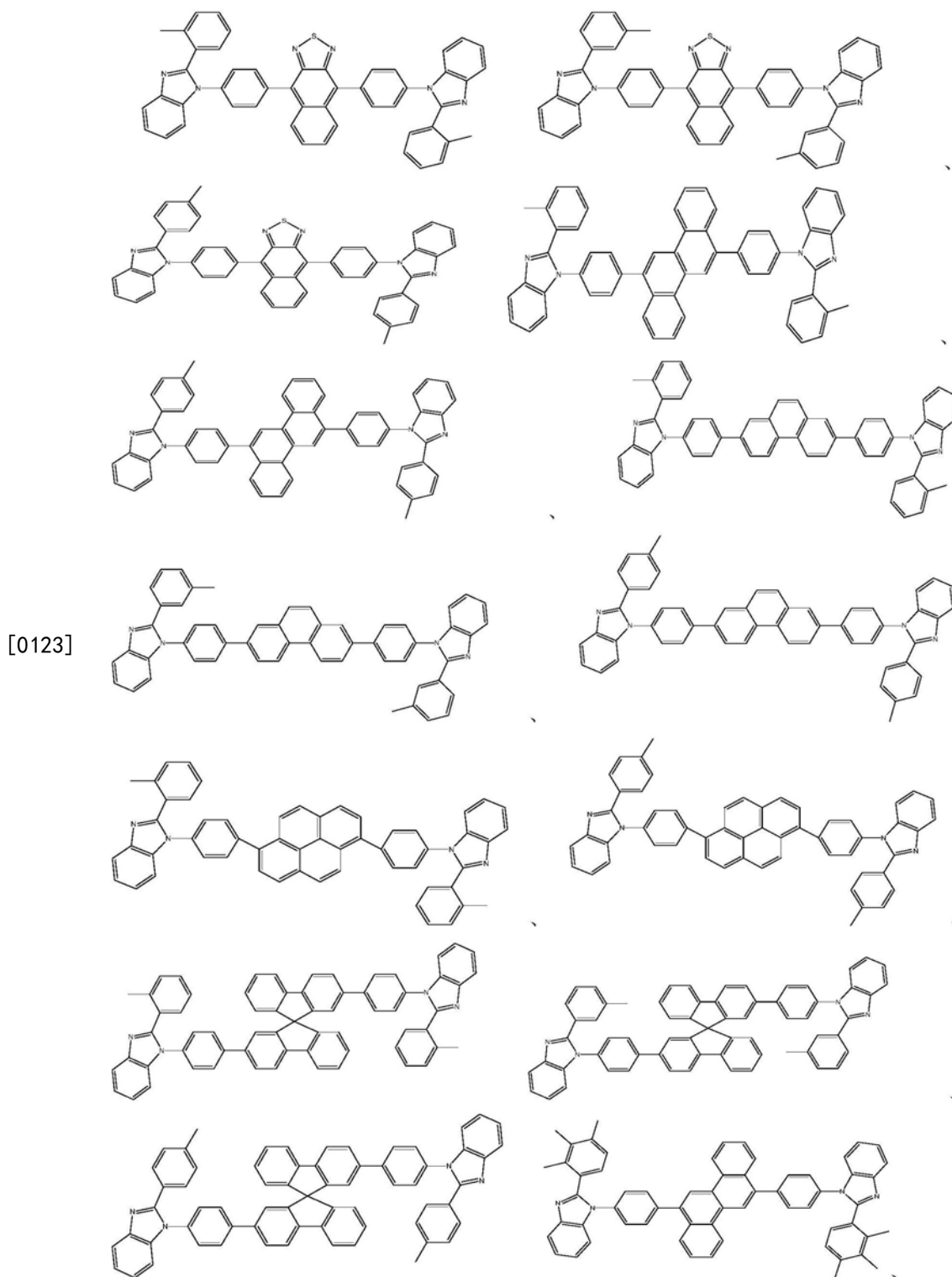


[0120] N_2 气保护下,在一500mL三口瓶中加入6,12-二溴苊11.52g (纯度98%, 0.03mol), 4-(2-(3-甲基苯基) 苯并咪唑基) 苯硼酸24.61g (纯度98%, 328.14, 0.075mol), 四三苯基膦

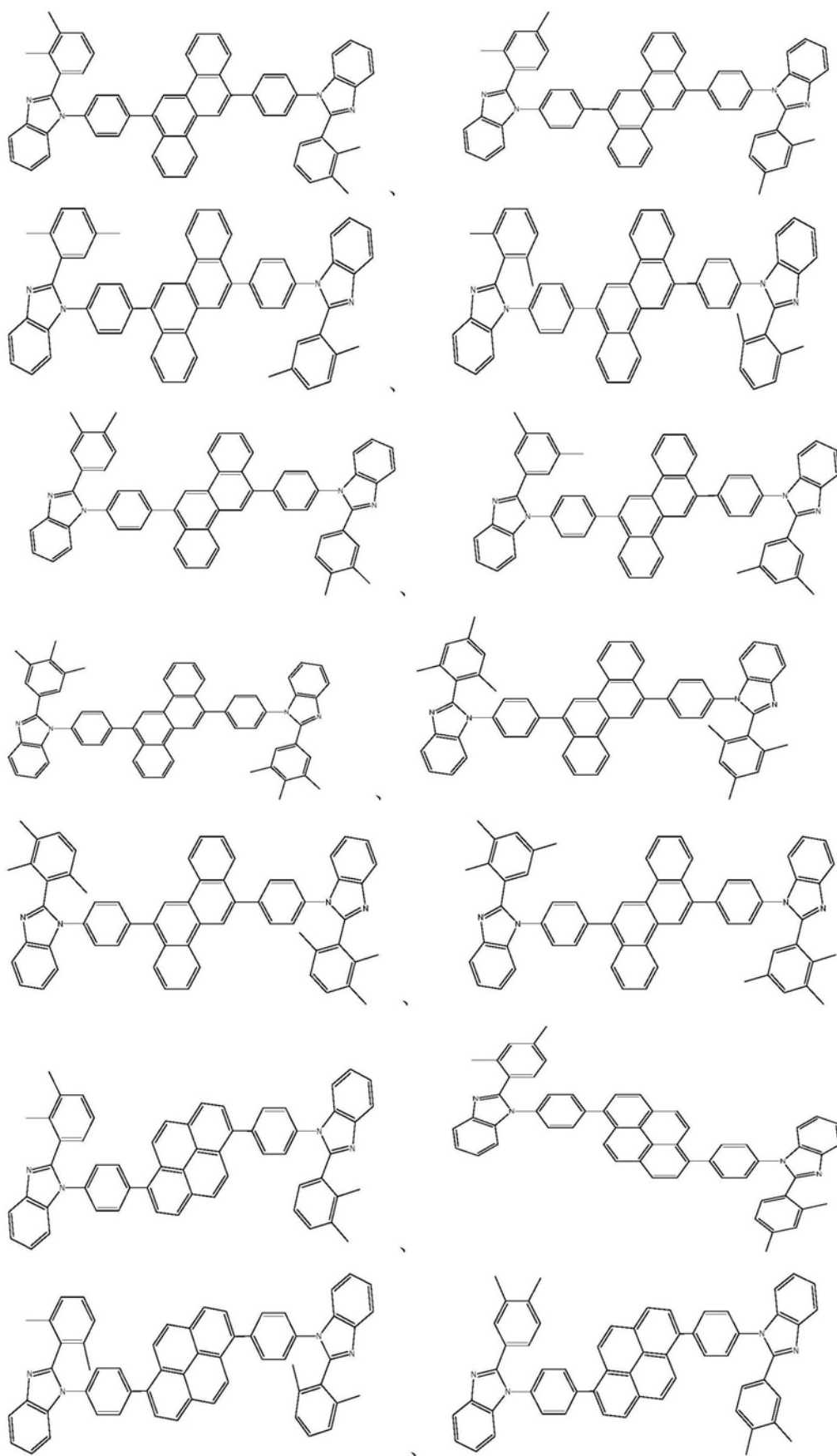
钯0.69g (纯度AR, 0.0006mol), 碳酸钾25.88g (纯度AR, 0.188mol), 甲苯500ml, 乙醇200ml, 水200ml。上述物料, 加热回流。12小时后停止反应, 放冷, 过滤得到黄色固体, 固体用THF重结晶, 重复二遍。得到19.01g淡黄色产物, 纯度99.80%, 产率80%。

[0121] 产物MS (m/e): 792.33.; 元素分析 (C₅₈H₄₀N₄): 理论值C: 87.85%, H: 5.08%, N: 7.07%; 实测值C: 87.88%, H: 5.14%, N: 6.98%。

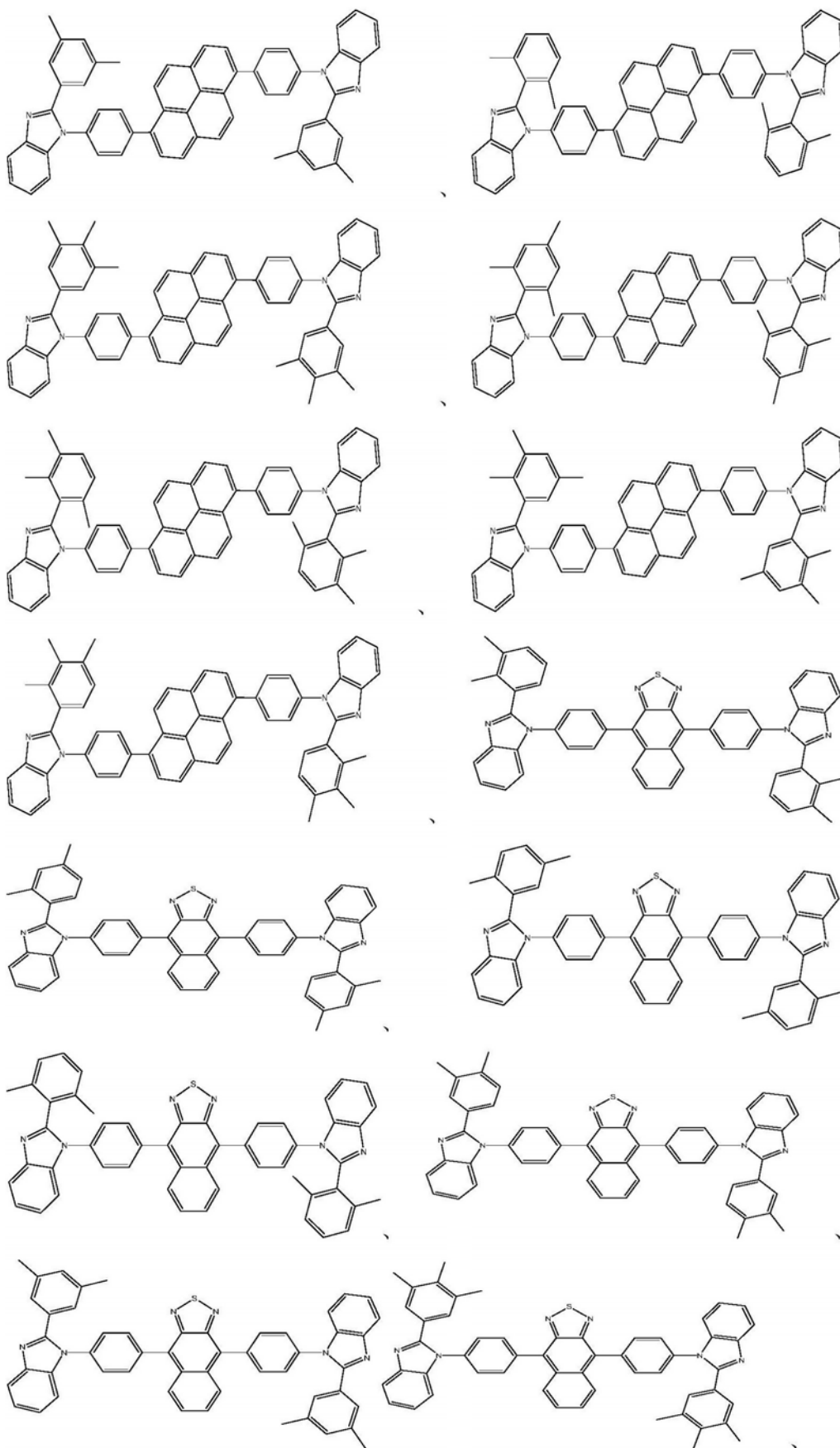
[0122] 依据实施例2和实施例3的技术方案, 只需要简单替换对应的原料, 不改变任何实质性操作, 可以合成以下化合物。



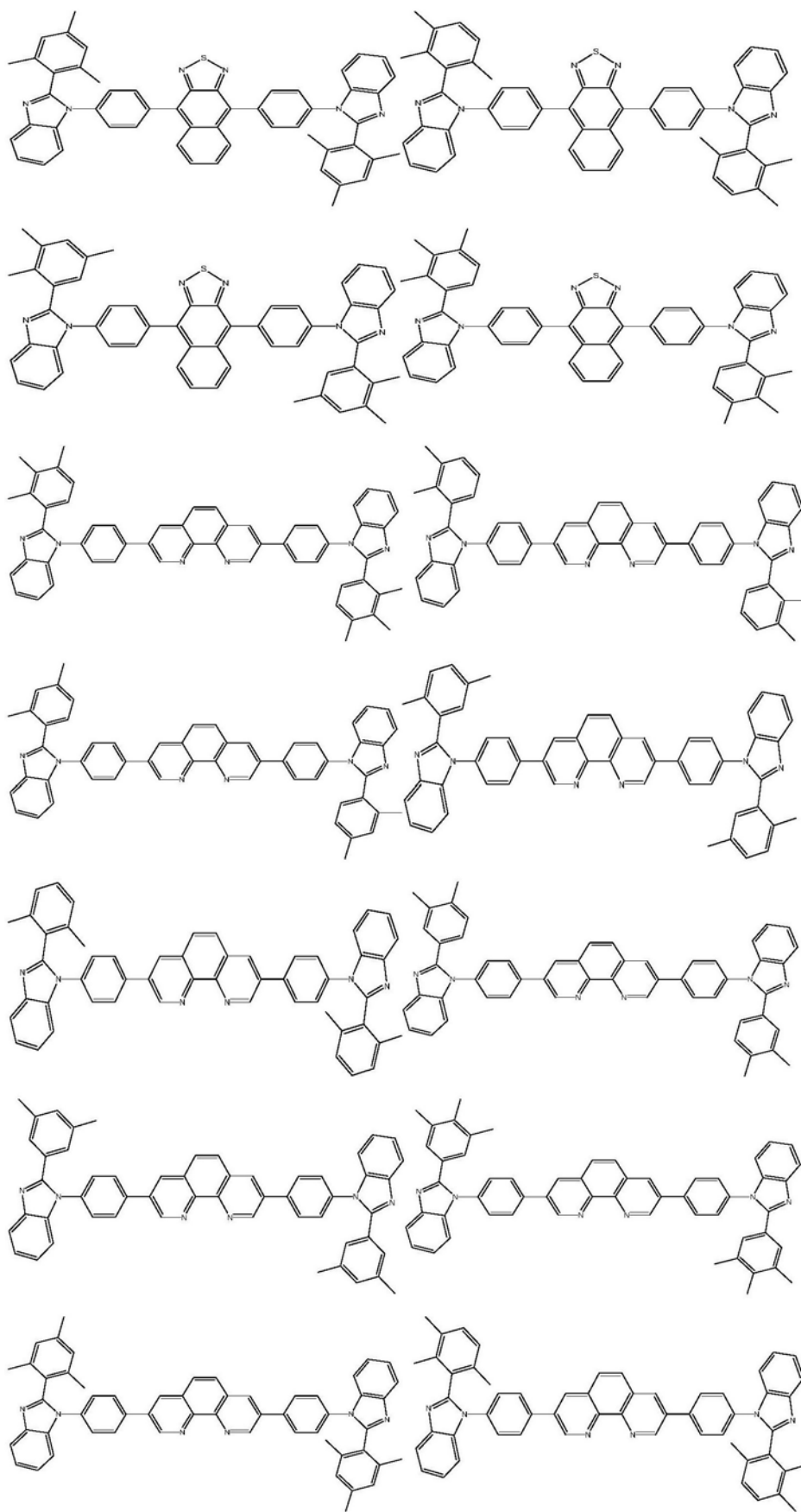
[0124]

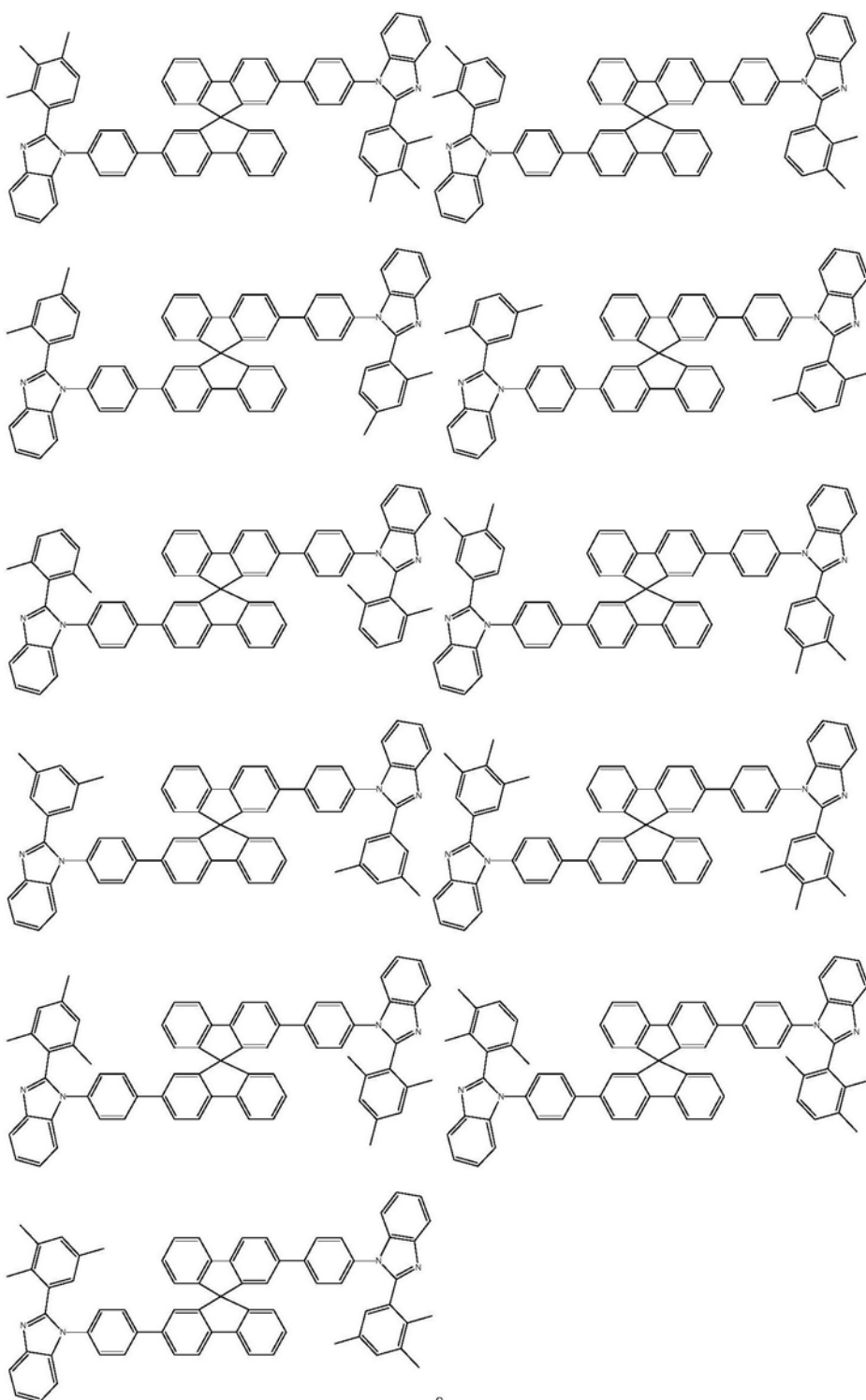


[0125]



[0126]



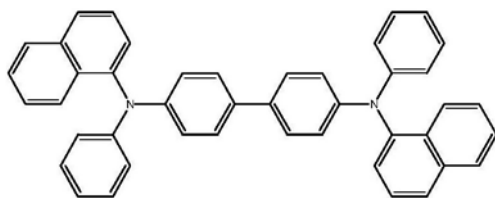


[0128] 实施例4、制备器件OLED-1~OLED-4

[0129] 1) 将涂布了ITO导电层的玻璃基片在清洗剂中超声处理30分钟,在去离子水中冲洗,在丙酮/乙醇混合溶剂中超声30分钟,在洁净的环境下烘烤至完全干燥,用紫外光清洗机照射10分钟,并用低能阳离子束轰击表面。

[0130] 2) 把上述处理好的ITO玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-4}$ Pa,在上述阳极层膜上蒸镀化合物NPB为空穴传输层,蒸镀速率为0.2nm/s,蒸镀膜厚为11nm;

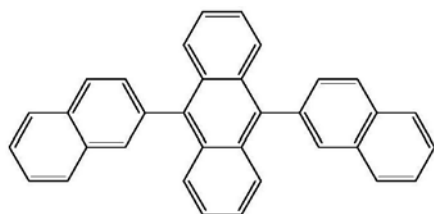
[0131]



NPB

[0132] 3) 在空穴传输层上继续蒸镀ADN作为主体材料,作为器件的有机发光层,蒸镀速率为 0.2nm/s,蒸镀所得有机发光层的膜厚为60nm;

[0133]



ADN

[0134] 4) 在有机发光层上继续蒸镀一层实施例1制备所得归属式I的化合物1作为器件的电子传输层,蒸镀速率为0.2nm/s,蒸镀膜厚为20nm;

[0135] 5) 在电子传输层之上继续蒸镀一层LiF作为器件的电子注入层,蒸镀速率为 0.2nm/s,蒸镀膜厚为20nm;

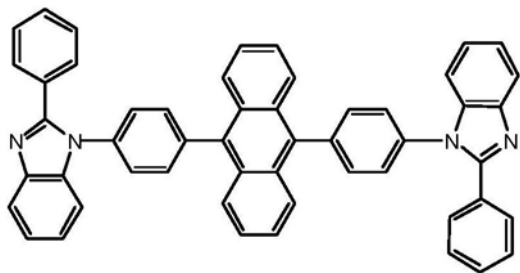
[0136] 6) 在电子注入层之上继续蒸镀一层Al作为器件的阴极,蒸镀速率为0.2nm/s,蒸镀膜厚为100nm;得到本发明提供的OLED器件,记为OLED-1;

[0137] 按照与上相同的步骤,将步骤4)中的化合物1替换为实施例2制备所得化合物2,得到本发明提供的OLED-2;

[0138] 按照与上相同的步骤,将步骤4)中的化合物1替换为实施例3制备所得化合物3,得到本发明提供的OLED-3;

[0139] 按照与上相同的步骤,将步骤4)中的化合物1替换为ET1,得到对比器件OLED-4;

[0140]



ET1(对比化合物 1)

[0141] 所得器件OLED-1至OLED-4在相同检测条件下的性能检测结果如表1所示。

[0142] 表1 OLED-1至OLED-4的性能检测结果

[0143]

器件编号	电子传输材料	评价结果			
		要求亮度 cd/m ²	启亮电压 (V)	电流效率 cd/A	寿命 (LT 90) (小时)
OLED-1	化合物1	1000.00	4.8	54.5	6200
OLED-2	化合物2	1000.00	5.2	52.1	5800
OLED-3	化合物3	1000.00	5.6	50.1	5500
OLED-4	ET1	1000.00	8.3	30.2	3200

[0144] 由上可知,利用本发明提供的式I所示有机电致发光材料制备成的器件OLED-1至OLED-4的起亮电压更低,在亮度相同的条件下,电流效率明显比ET1作为电子传输材料的器件OLED-4高很多,而且器件的寿命明显延长很多。

[0145] 尽管结合实施例对本发明进行了说明,但本发明并不局限于上述实施例,应当理解,在本发明构思的引导下,本领域技术人员可进行各种修改和改进,所附权利要求概括了本发明的范围。

专利名称(译)	一种新型有机电致发光材料及其制备方法与应用		
公开(公告)号	CN108165260A	公开(公告)日	2018-06-15
申请号	CN201711397005.2	申请日	2017-12-21
[标]发明人	班全志 杭德余 马天凯		
发明人	班全志 杭德余 马天凯		
IPC分类号	C09K11/06 C07D235/18 C07D417/14 C07D471/04 H01L51/54 H01L51/50		
代理人(译)	王文君 陈征		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光(OLED)显示领域，特别涉及一种新型有机电致发光材料及其在有机电致发光器件中的应用，本发明提供的新型OLED材料具有如通式I所示结构，由于末端苯环上含有甲基，从而可以增大分子间的距离，防止化合物之间的缔合，降低了分子的堆砌的几率。本发明所述有机电致发光材料蒸镀时不容易发生结晶化，应用到OLED器件中可有效提高OLED成品率，降低驱动电压，提高了发光效率，增加了寿命。

