



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107068877 B

(45)授权公告日 2018.12.28

(21)申请号 201610260633.5

审查员 杨芳

(22)申请日 2016.04.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107068877 A

(43)申请公布日 2017.08.18

(73)专利权人 中节能万润股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区五指山路11号

(72)发明人 李崇 张兆超 徐凯

(74)专利代理机构 无锡华源专利商标事务所

(普通合伙) 32228

代理人 冯智文 聂启新

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

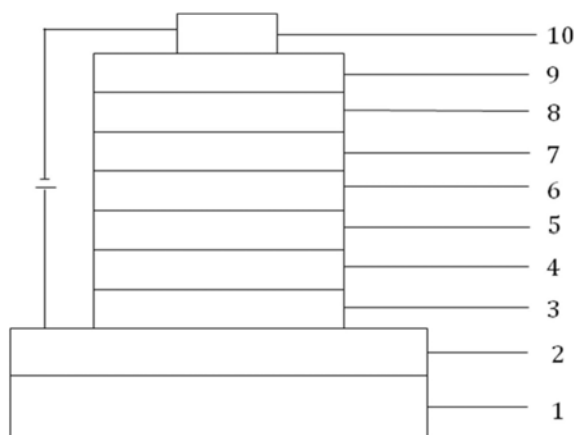
权利要求书9页 说明书28页 附图1页

(54)发明名称

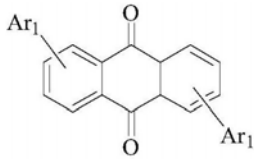
一种含9,10-蒽醌类化合物的有机电致发光器件及其应用

(57)摘要

本发明公开了一种含9,10-蒽醌类化合物的有机电致发光器件及其应用,该器件包括空穴传输层、发光层、电子传输层,该器件发光层材料包括含有9,10-蒽醌基团的化合物,结构式如通式(1)所示。本发明所用9,10-蒽醌基团类材料因为具有较小的三线态和单线态能量差,易于实现主客体材料之间能量传递,使原本以热的形式散失的能量易于获得利用,从而更易于获得器件的高效率,更进一步的,当9,10-蒽醌类化合物化合物材料直接作为掺杂材料使用,或9,10-蒽醌类化合物作为主体材料,选择为荧光材料作为掺杂材料时,更易于获得掺杂材料的发光辐射,从而更容易获得材料的长寿命。

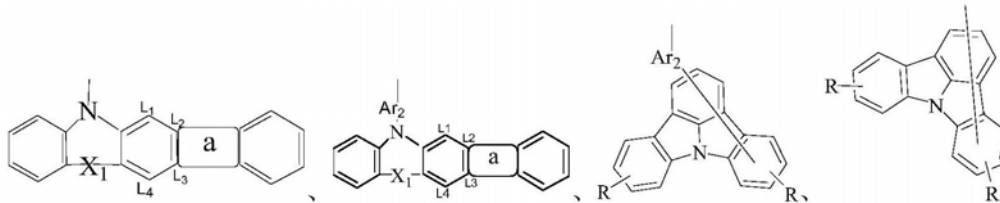


1. 一种含9,10-蒽醌类化合物的有机电致发光器件,该器件包括空穴传输层、发光层、电子传输层,其特征在于该器件发光层材料包括含有9,10-蒽醌基团的化合物,所述化合物的结构式如通式(1)所示:



通式(1)

通式(1)中,Ar₁采用通式(2)、通式(3)、通式(4)或通式(5)表示:





通式(2)

通式(3)

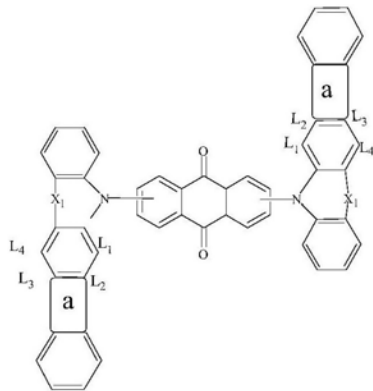
通式(4)

通式(5)

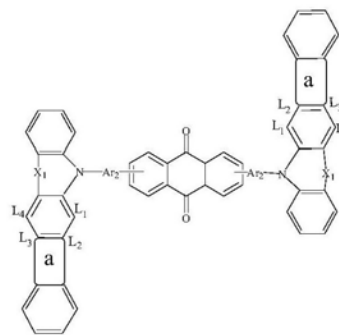
其中,Ar₂表示苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基或菲基;R为氢、C₁₋₁₀的直链或支链烷基中的一种;X₁为氧原子、硫原子、硒原子、C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种;

其中,a为X₂、X₃中的一种,X₂、X₃分别表示为氧原子、硫原子、硒原子、C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种;a与C_{L1}-C_{L2}键、C_{L2}-C_{L3}键或C_{L3}-C_{L4}键连接。

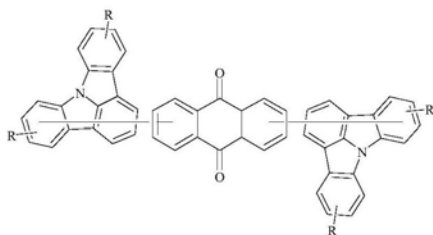
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于所述化合物的结构通式为:



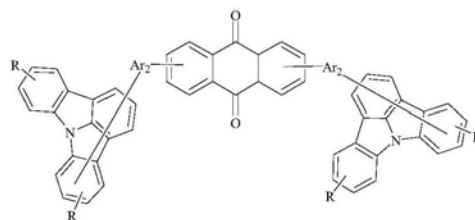
通式(6)



通式(7)

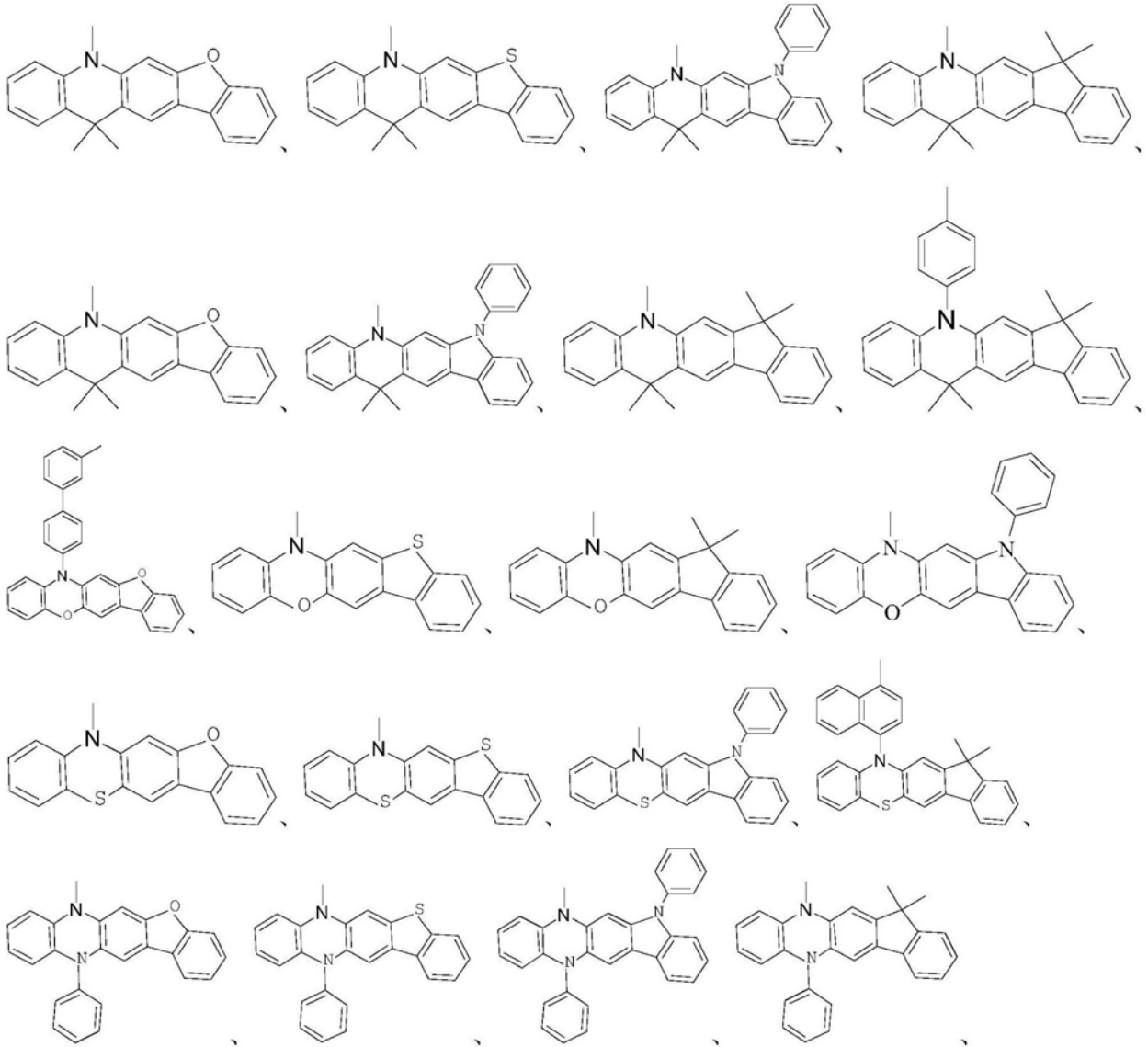


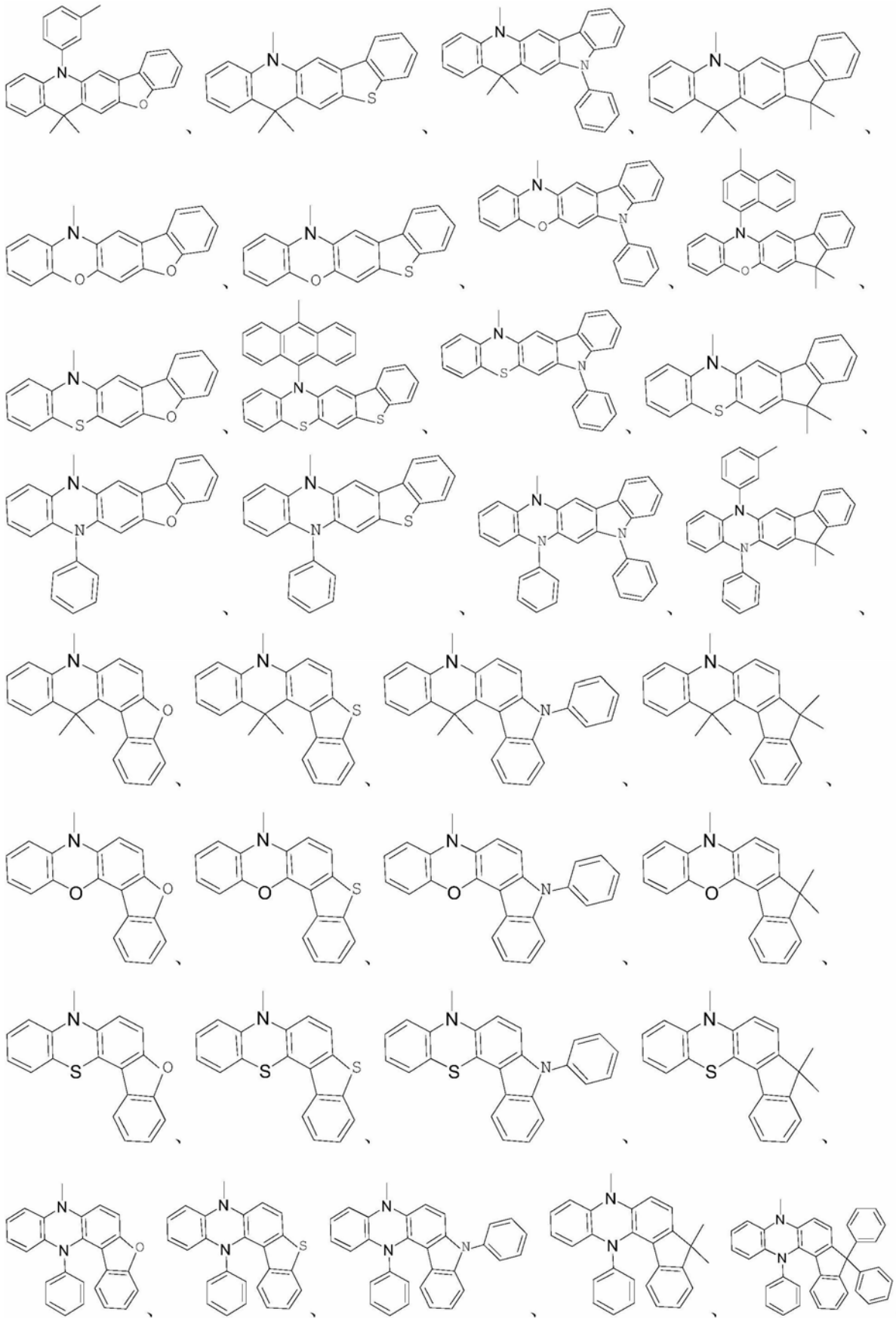
通式(8)

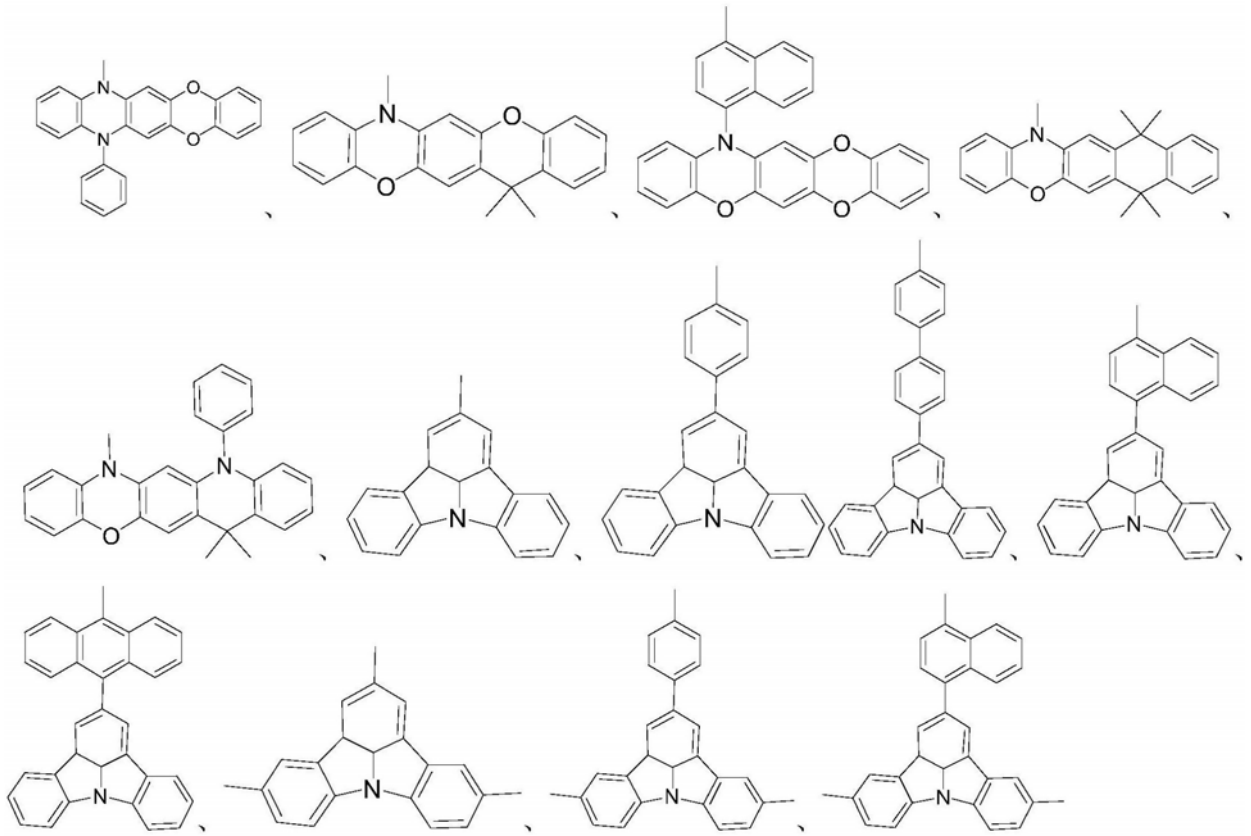


通式(9)中的一种。

3. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于所述通式(1)中Ar₁为:

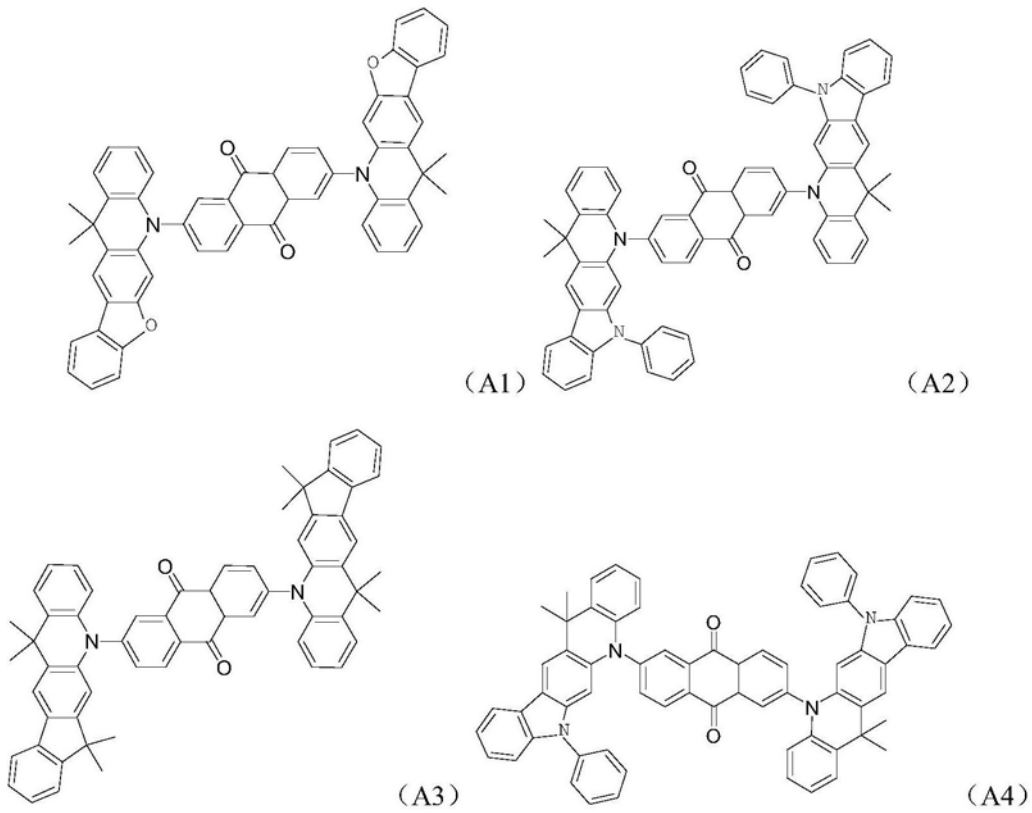


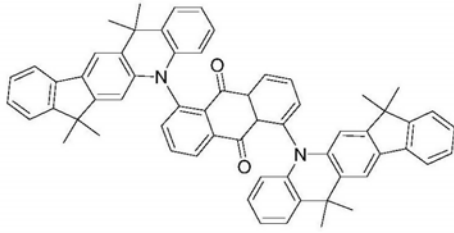




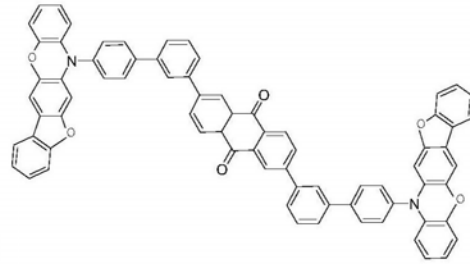
中的任一种。

4. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于该化合物的具体结构式为:

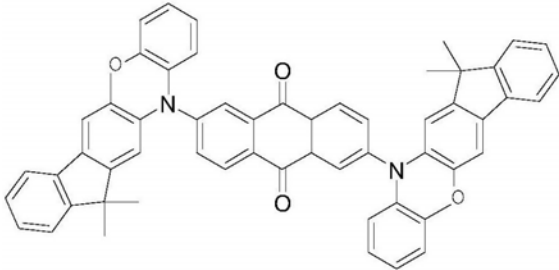




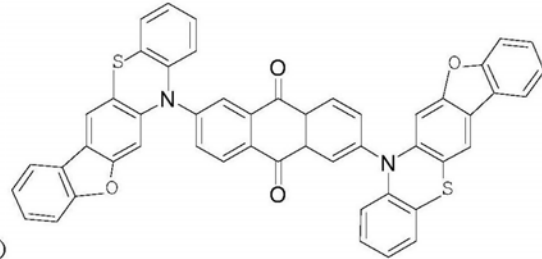
(A5)



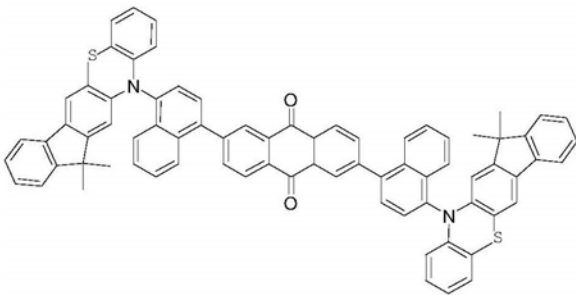
(A6)



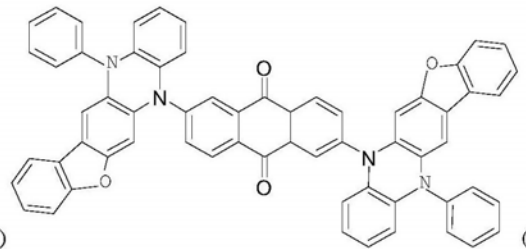
(A7)



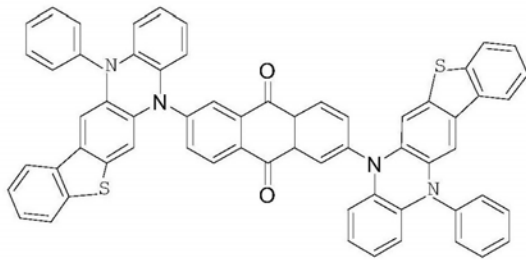
(A8)



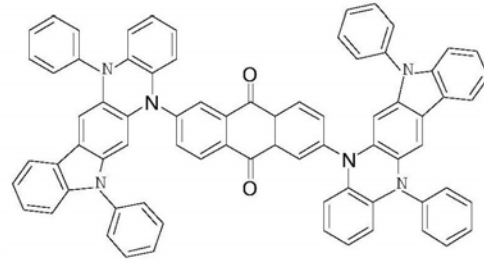
(A9)



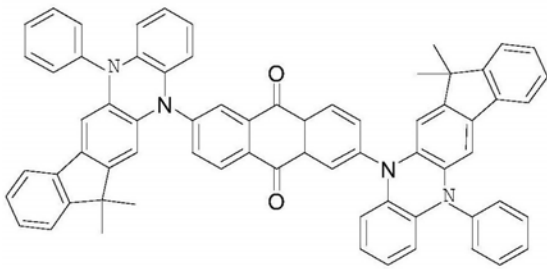
(A10)



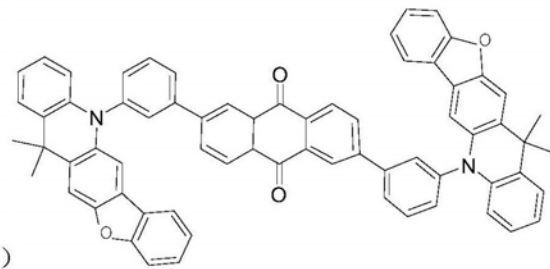
(A11)



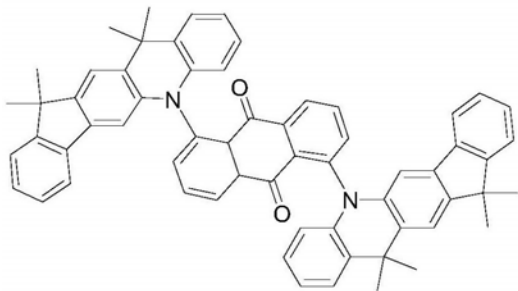
(A12)



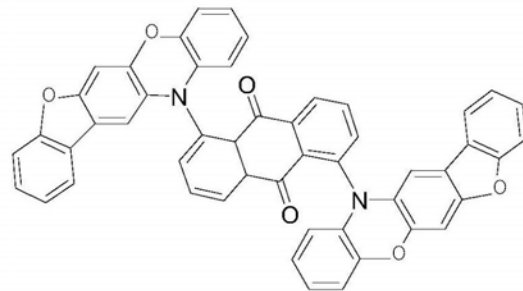
(A13)



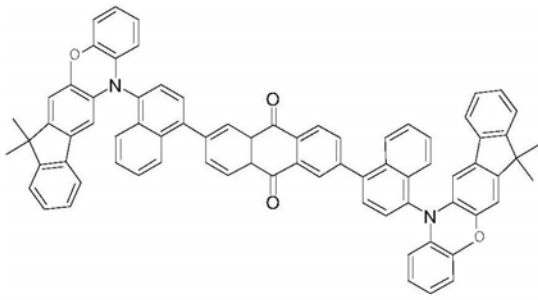
(A14)



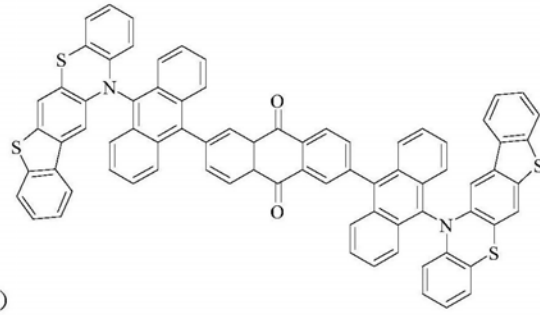
(A15)



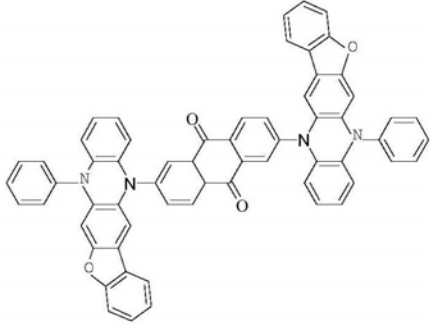
(A16)



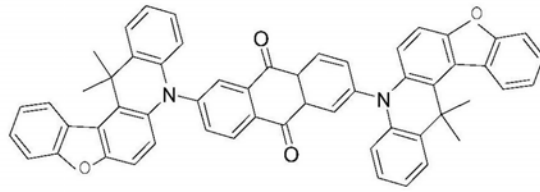
(A17)



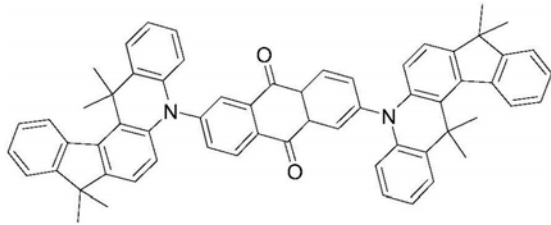
(A18)



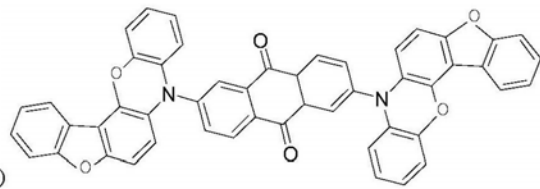
(A19)



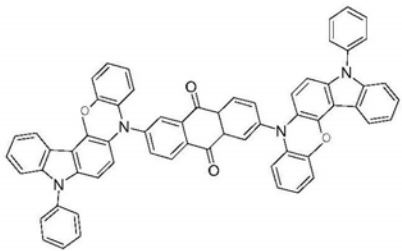
(A20)



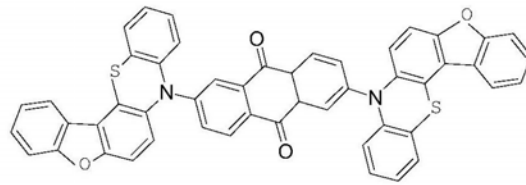
(A21)



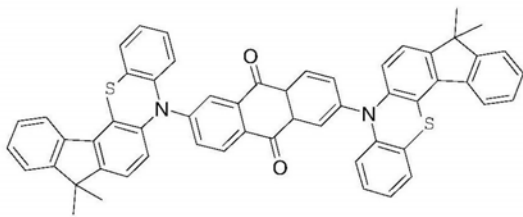
(A22)



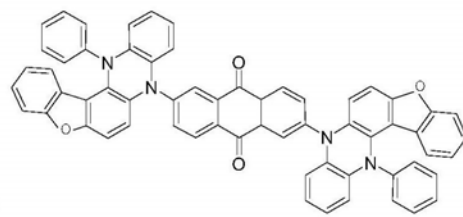
(A23)



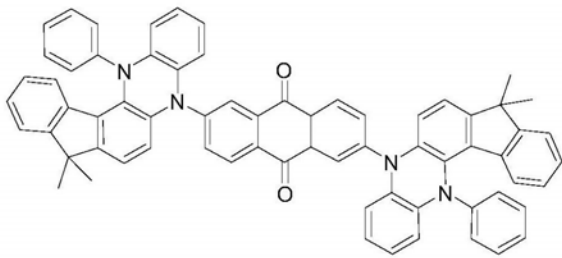
(A24)



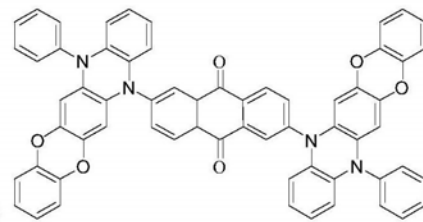
(A25)



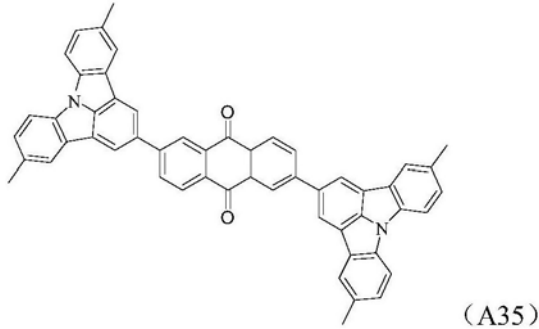
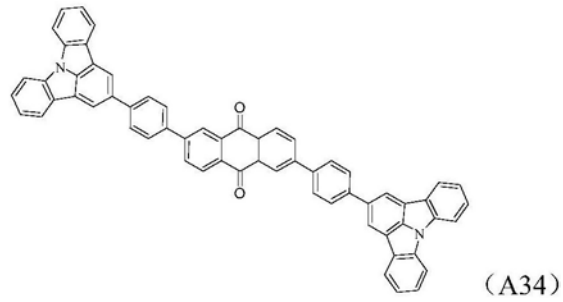
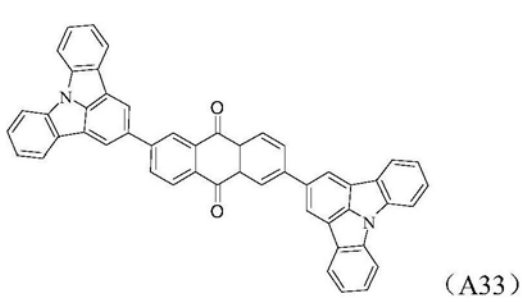
(A26)



(A27)

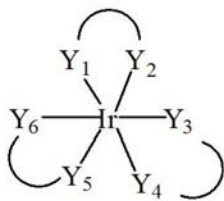


(A29)

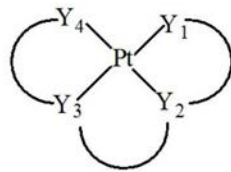


中的任一种。

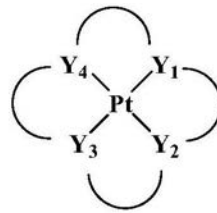
5. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于所述通式(1)所示材料作为发光层的主体材料;所述发光层的掺杂材料使用下列通式(10)、(11)、(12)所示材料中的一种:



通式 (10)



通式 (11)

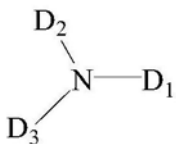


通式 (12)

通式(10)中, Y1~Y6各自独立的表示为氧、碳、氮原子的一种; $\overset{\curvearrowright}{Y_1}$ 、 $\overset{\curvearrowright}{Y_2}$ 、 $\overset{\curvearrowright}{Y_3}$ 、 $\overset{\curvearrowright}{Y_4}$ 、 $\overset{\curvearrowright}{Y_5}$ 、 $\overset{\curvearrowright}{Y_6}$ 分别表示为含有两个原子的基团通过任意化学键相连成环;

通式(11)、通式(12)中 Y1~Y4各自独立的表示为氧、碳、氮原子的一种; $\overset{\curvearrowright}{Y_1}$ 、 $\overset{\curvearrowright}{Y_2}$ 、 $\overset{\curvearrowright}{Y_3}$ 、 $\overset{\curvearrowright}{Y_4}$ 分别表示为含有两个原子的基团通过任意化学键相连成环。

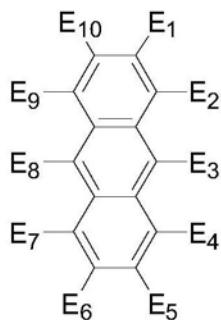
6. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于所述空穴传输层的材料为含有三芳基胺基团的化合物,该化合物的结构如通式(13)所示:



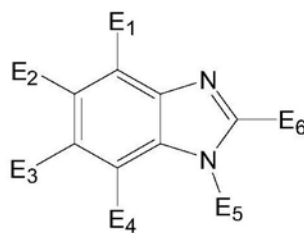
通式 (13)

通式(13)中 D1-D3各自独立表示取代或未取代的 C₆₋₃₀ 芳基、取代或未取代的 3 元至 30 元杂芳基中的一种; D1-D3 可以相同或者不同。

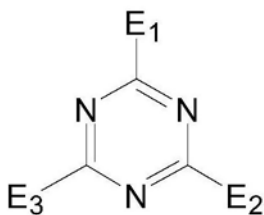
7. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于所述电子传输层的材料为下列通式(14)、(15)、(16)、(17)、(18)所示材料中的一种:



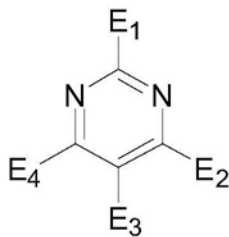
通式 (14)



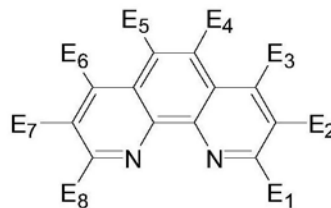
通式 (15)



通式 (16)



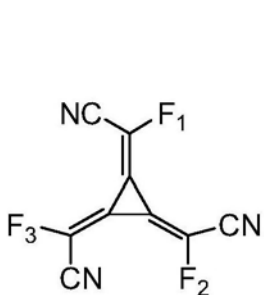
通式 (17)



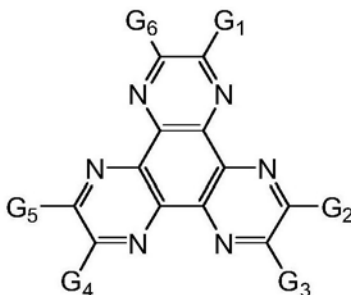
通式 (18)

通式(14)、通式(15)、通式(16)、通式(17)、通式(18)中E1-E10选择为氢、C₁₋₃₀直链或支链烷基取代的烷基或烷氧基、取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、取代或未取代的3元至30元杂芳基中的一种;E1-E10不同时为氢。

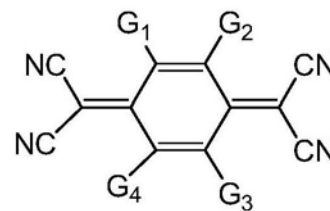
8. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于所述发光器件还包括空穴注入层;所述空穴注入层材料为下列结构通式(19)、(20)、(21)所示材料中的一种:



通式 (19)



通式 (20)



通式 (21)

通式(19)中,F1-F3各自独立表示取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、取代或未取代的3元至30元杂芳基中的一种;F1-F3可以相同或者不同;

通式(20)、通式(21)中,G1-G6各自独立的表示氢、腈基、卤素、酰胺基、烷氧基、酯基、硝基、C₁₋₃₀直链或支链烷基取代的碳原子、取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、3元至30元杂芳基中的一种;G1-G6不同时为氢。

9. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于所述发光器件还包括电子注入层;所述电子注入层材料为锂、锂盐或铯盐中的一种;所述锂盐为8-羟基喹啉锂、氟化锂、碳酸锂、叠氮化锂中的一种;所述铯盐为氟化铯、碳酸铯、叠氮化铯中的一种。

10. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于所述通式(1)所示化合物还可以作为发光层的掺杂材料使用。

11. 一种权利要求1~10任一项所述有机电致发光器件的应用,其特征在于所述有机电

致发光器件用于制备顶发光OLED发光器件。

12. 一种权利要求1~10任一项所述有机电致发光器件的应用,其特征在于所述有机电致发光器件应用于AM-OLED显示器。

一种含9,10-蒽醌类化合物的有机电致发光器件及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,尤其是涉及一种发光层材料为9,10-蒽醌类化合物的有机电致发光器件及其应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光(OLED:Organic Light Emission Diodes)器件技术既可以用来制造新型显示产品,也可以用于制作新型照明产品,有望替代现有的液晶显示和荧光灯照明,应用前景十分广泛。

[0003] OLED发光器件犹如三明治的结构,包括电极材料膜层,以及夹在不同电极膜层之间的有机功能材料,各种不同功能材料根据用途相互叠加在一起共同组成OLED发光器件。作为电流器件,当对OLED发光器件的两端电极施加电压,并通过电场作用有机层功能材料膜层中的正负电荷,正负电荷进一步在发光层中复合,即产生OLED电致发光。

[0004] 有机发光二极管(OLED)在大面积平板显示和照明方面的应用引起了工业界和学术界的广泛关注。然而,传统有机荧光材料只能利用电激发形成的25%单线态激子发光,器件的内量子效率较低(最高为25%)。外量子效率普遍低于5%,与磷光器件的效率还有很大差距。尽管磷光材料由于重原子中心强的自旋-轨道耦合增强了系间窜越,可以有效利用电激发形成的单线态激子和三线态激子发光,使器件的内量子效率达100%。但磷光材料存在价格昂贵,材料稳定性较差,器件效率滚落严重等问题限制了其在OLEDs的应用。热激活延迟荧光(TADF)材料是继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第三代有机发光材料。该类材料一般具有小的单线态-三线态能级差(ΔE_{ST}),三线态激子可以通过反系间窜越转变成单线态激子发光。这可以充分利用电激发下形成的单线态激子和三线态激子,器件的内量子效率可以达到100%。同时,材料结构可控,性质稳定,价格便宜无需贵金属,在OLED领域的应用前景广阔。

[0005] 虽然理论上TADF材料可以实现100%的激子利用率,但实际上存在如下问题:

[0006] (1)设计分子的T₁和S₁态具有强的CT特征,非常小的S₁-T₁态能隙,虽然可以通过TADF过程实现高T₁→S₁态激子转化率,但同时导致低的S₁态辐射跃迁速率,因此,难于兼具(或同时实现)高激子利用率和高荧光辐射效率;

[0007] (2)即使已经采用掺杂器件减轻T激子浓度猝灭效应,大多数TADF材料的器件在高电流密度下效率滚降严重。

[0008] 就当前OLED显示照明产业的实际需求而言,目前OLED材料的发展还远远不够,落后于面板制造企业的要求,作为材料企业开发更高性能的有机功能材料显得尤为重要。

发明内容

[0009] 针对现有技术存在的上述问题,本发明提供了一种含9,10-蒽醌类化合物的有机电致发光器件及其应用。本发明基于TADF机理的9,10-蒽醌类化合物作为发光层主体材料或掺杂材料应用于有机发光二极管上,具有良好的光电性能,能够满足OLED器件企业,特别

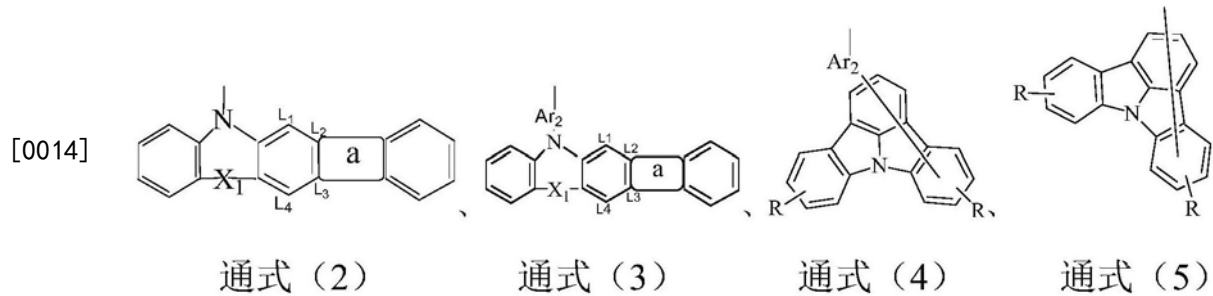
是OLED显示面板和OLED照明企业的需求。

[0010] 本发明的技术方案如下：

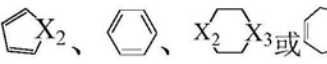
[0011] 一种含9,10-蒽醌类化合物的有机电致发光器件,该器件包括空穴传输层、发光层、电子传输层,该器件发光层材料包括含有9,10-蒽醌基团的化合物,所述化合物的结构式如通式(1)所示：



[0013] 通式(1)中,Ar₁采用通式(2)、通式(3)、通式(4)或通式(5)表示：

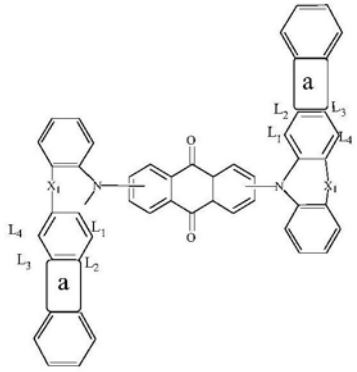


[0015] 其中,Ar₂表示苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基或菲基;R为氢、C₁₋₁₀的直链或支链烷基;X₁为氧原子、硫原子、硒原子、C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种；

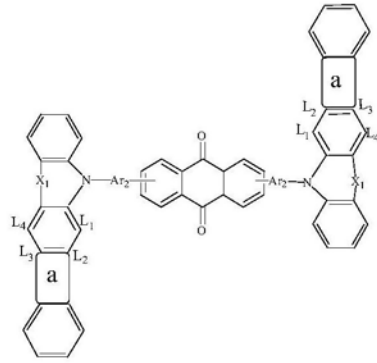
[0016] 其中,a为 , X₂、X₃分别表示为氧原子、硫原子、硒原子、C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种；a与C_{L1}-C_{L2}键、C_{L2}-C_{L3}键、C_{L3}-C_{L4}键连接。

[0017] 所述化合物的结构通式为：

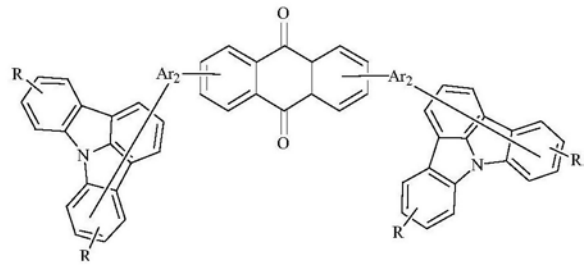
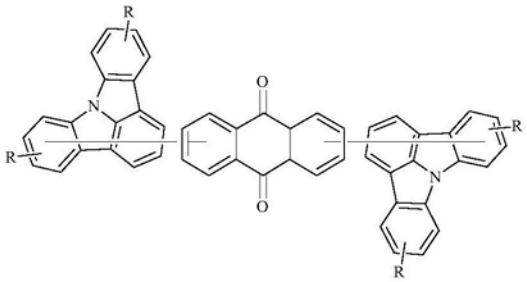
[0018]



通式 (6)



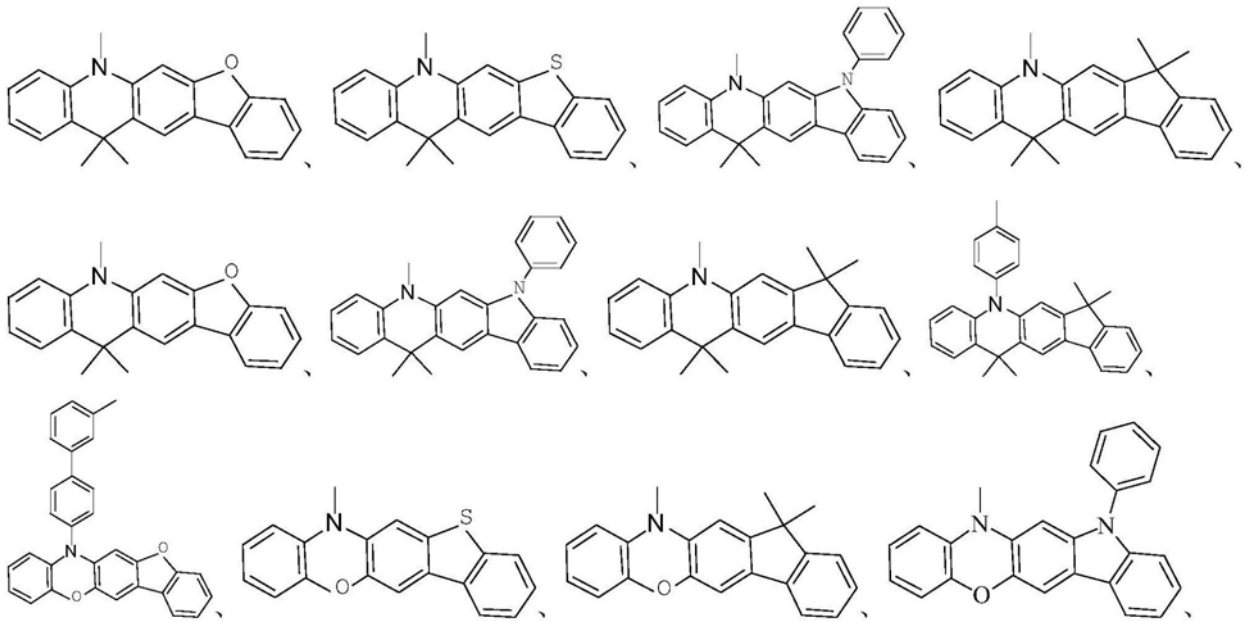
通式 (7)



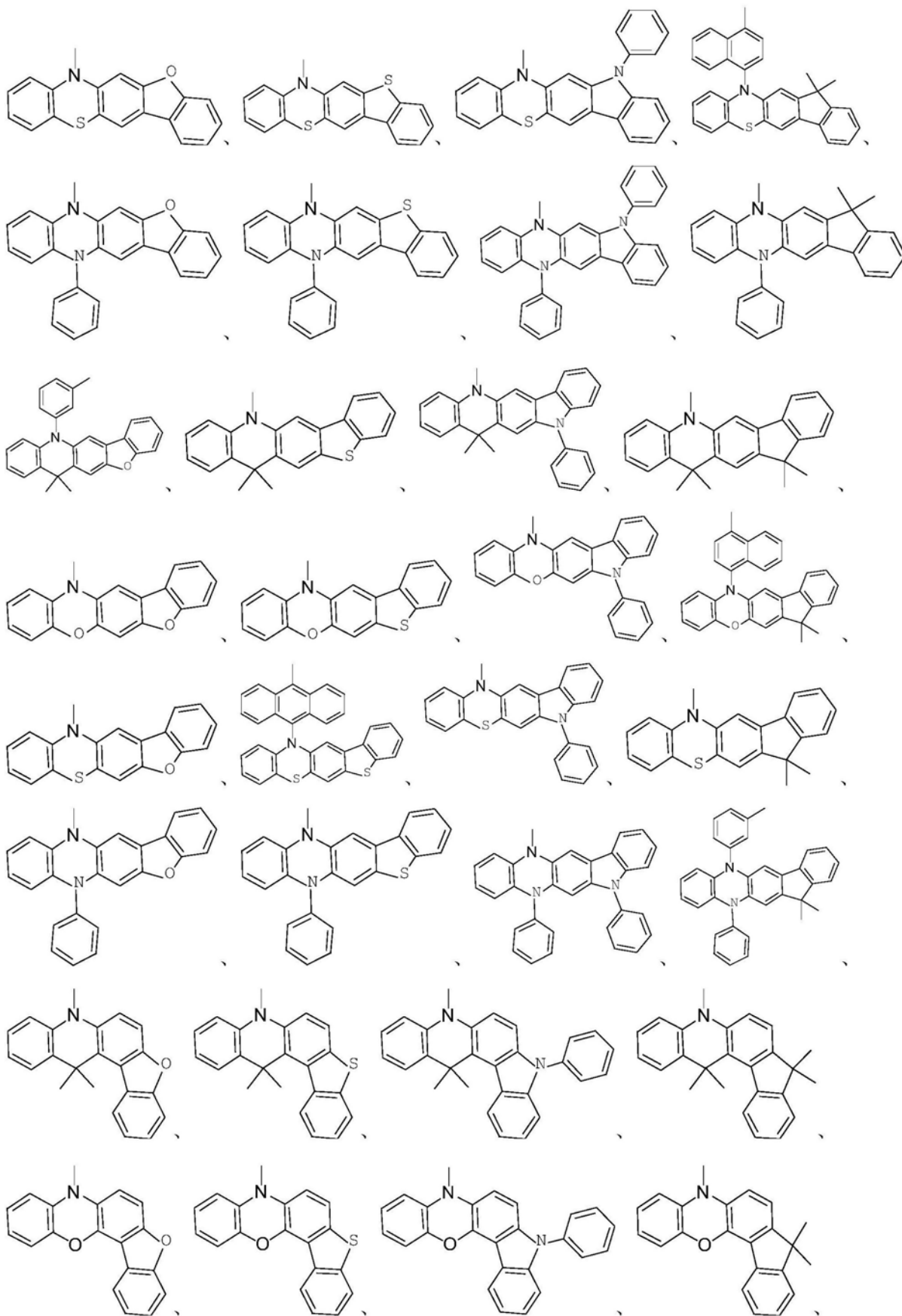
[0019] 通式(8)通式(9)中的任一种。

[0020] 所述通式(1)中Ar₁为:

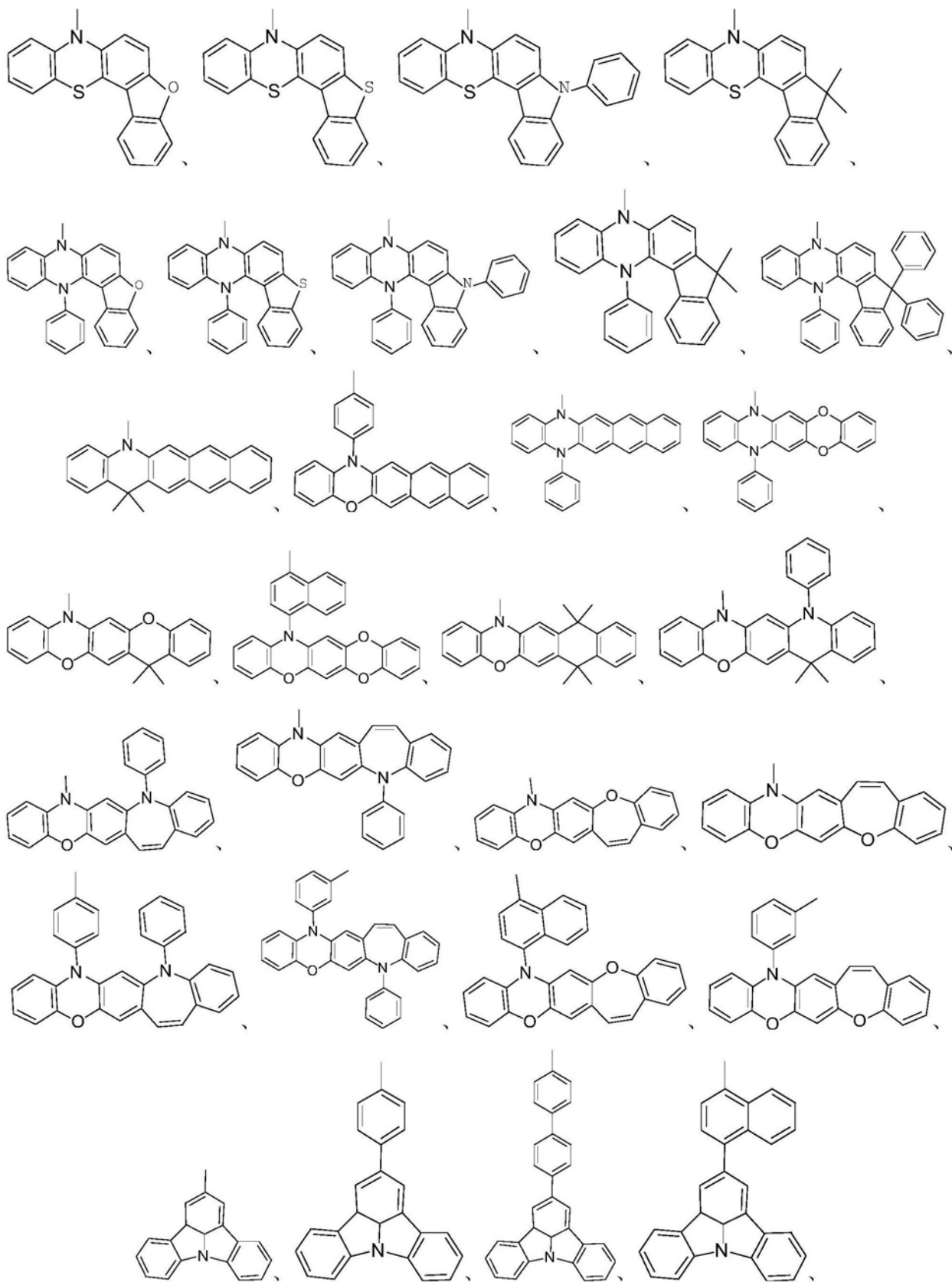
[0021]



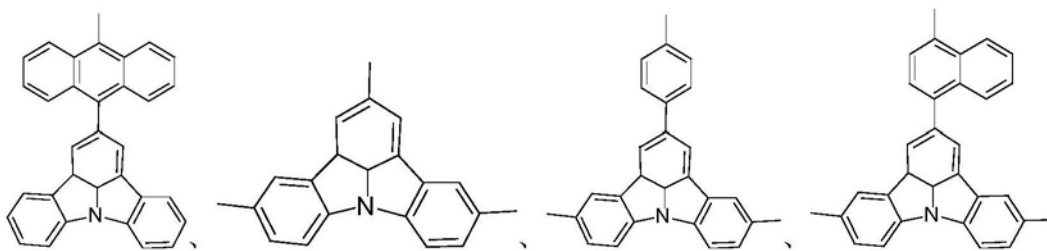
[0022]



[0023]



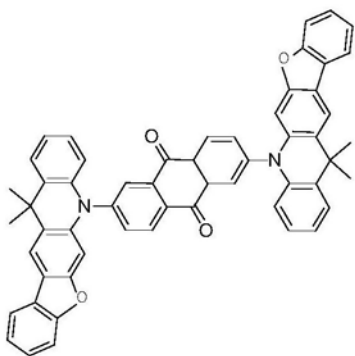
[0024]



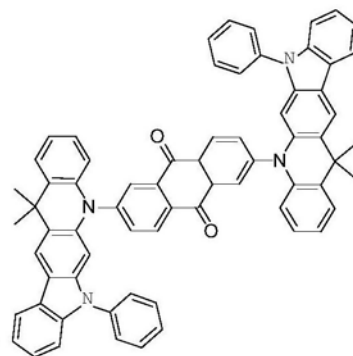
[0025] 中的任一种。

[0026] 该化合物的具体结构式为

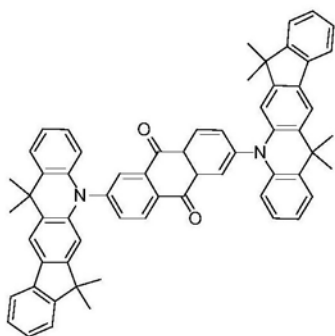
[0027]



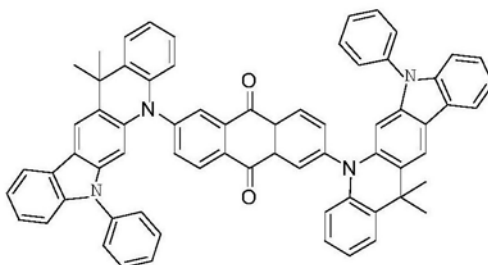
(A1)



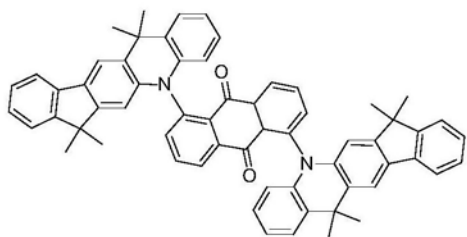
(A2)



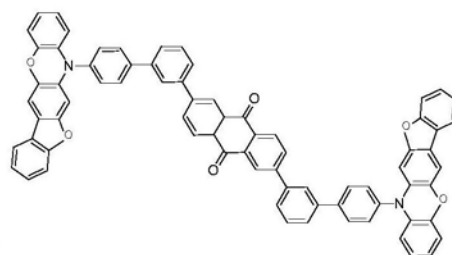
(A3)



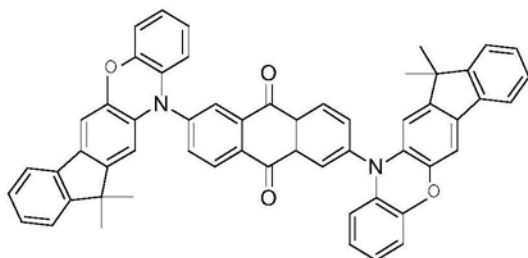
(A4)



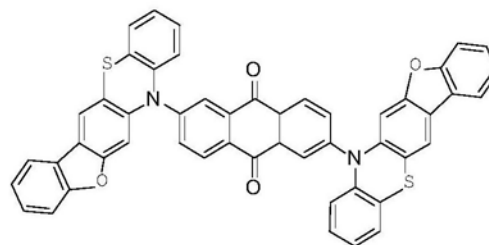
(A5)



(A6)

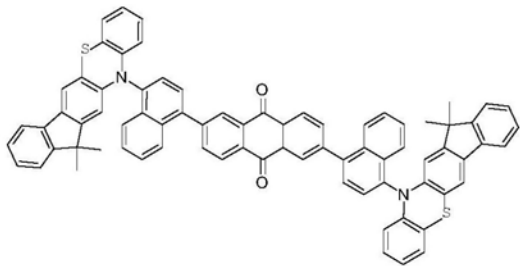


(A7)

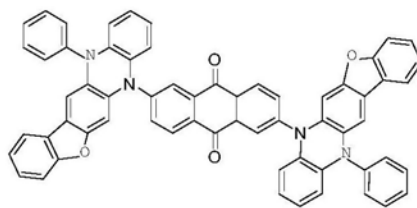


(A8)

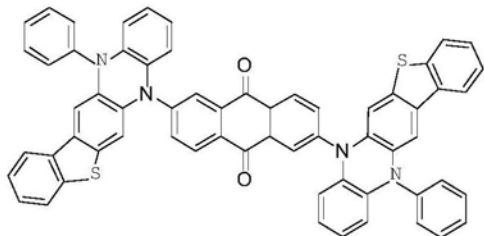
[0028]



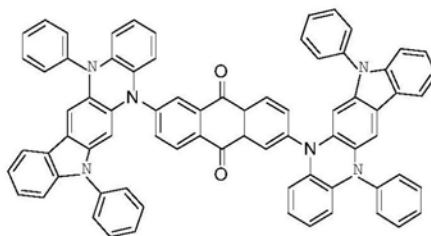
(A9)



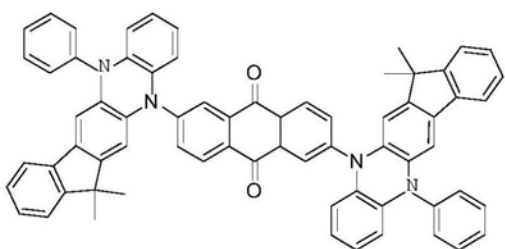
(A10)



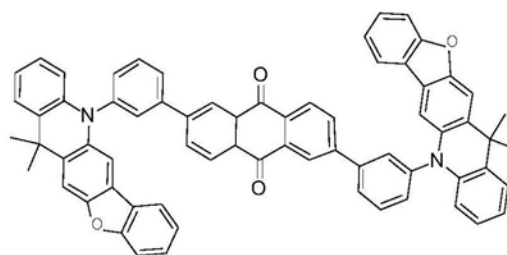
(A11)



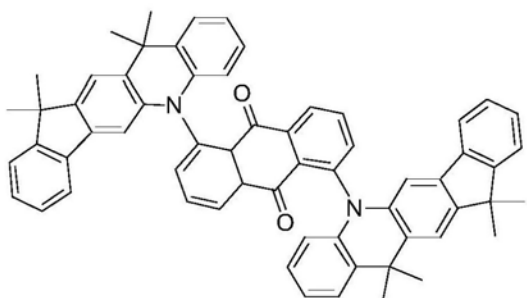
(A12)



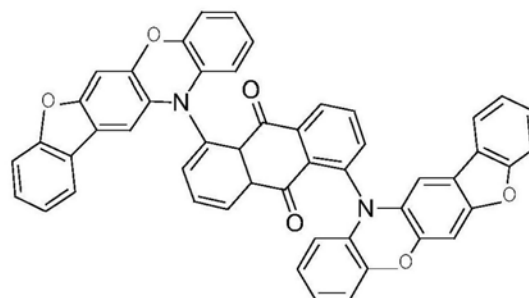
(A13)



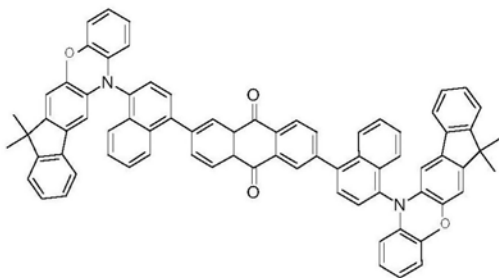
(A14)



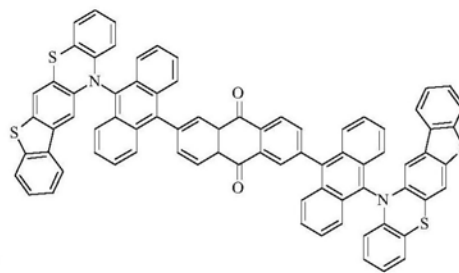
(A15)



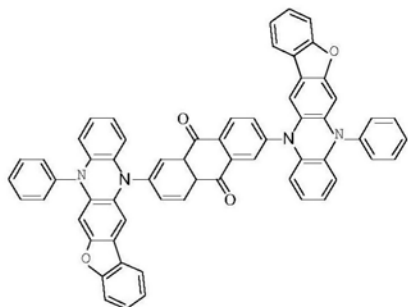
(A16)



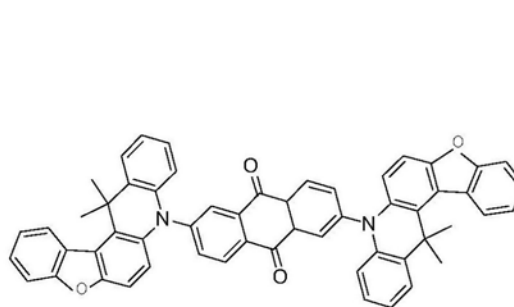
(A17)



(A18)

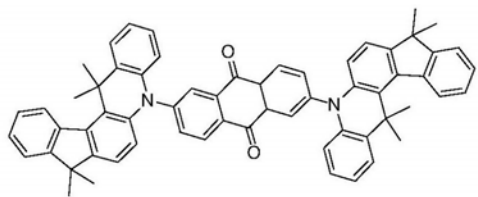


(A19)

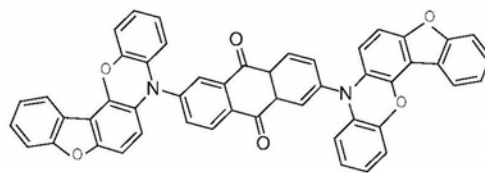


(A20)

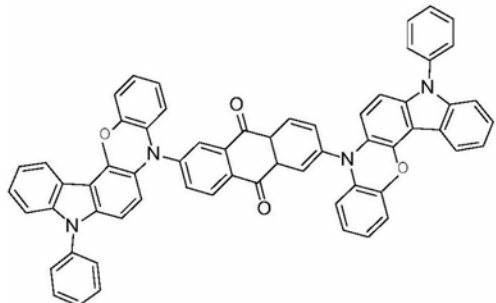
[0029]



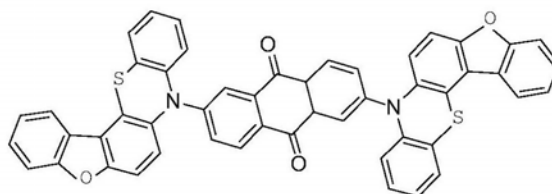
(A21)



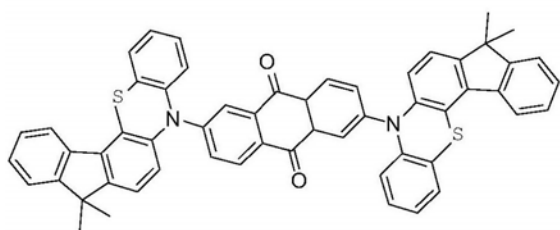
(A22)



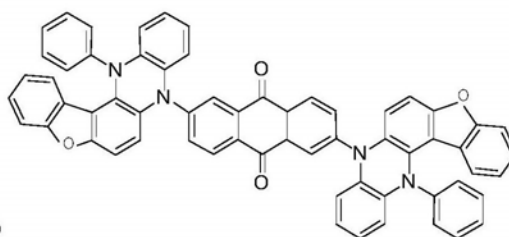
(A23)



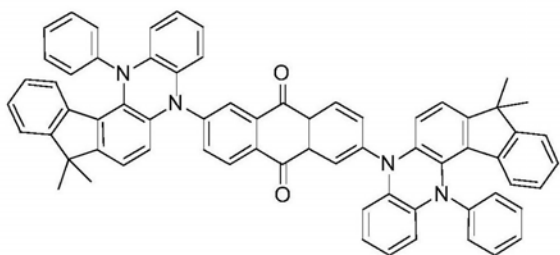
(A24)



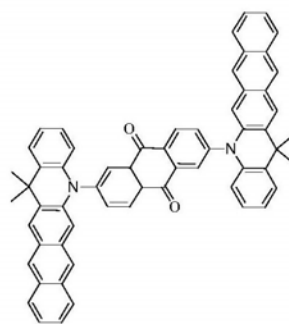
(A25)



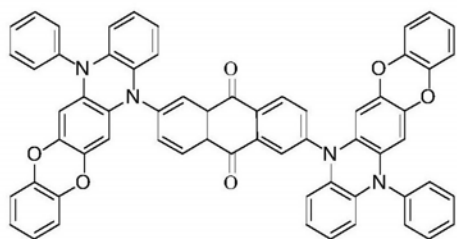
(A26)



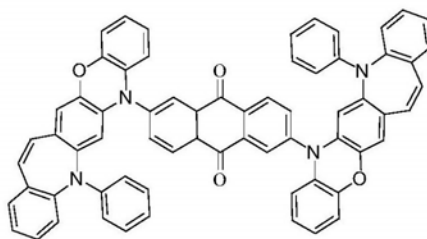
(A27)



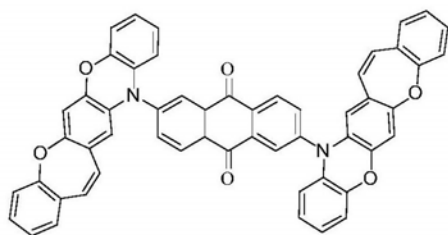
(A28)



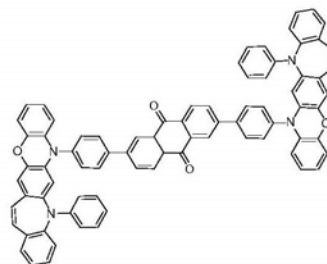
(A29)



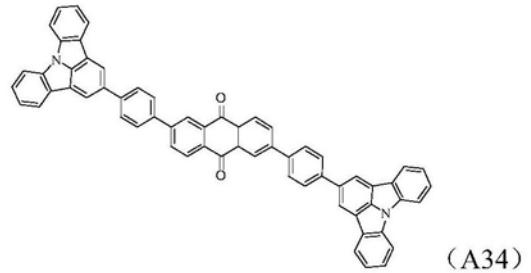
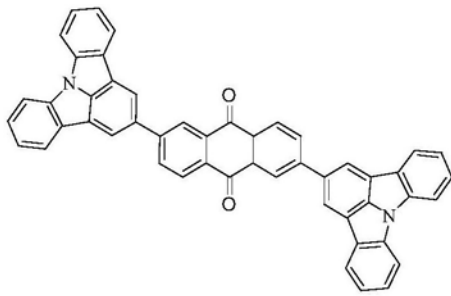
(A30)



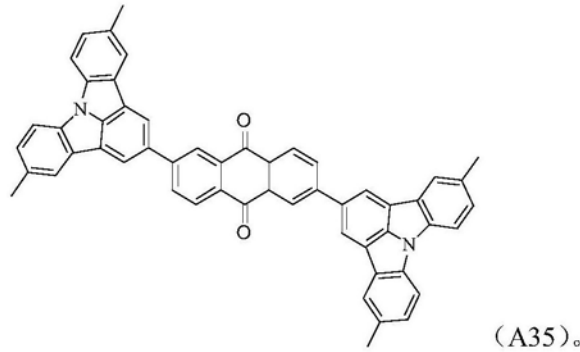
(A31)



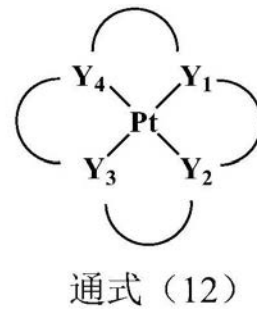
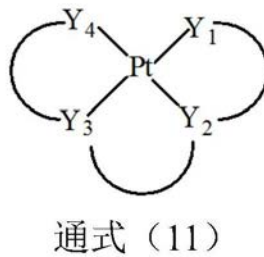
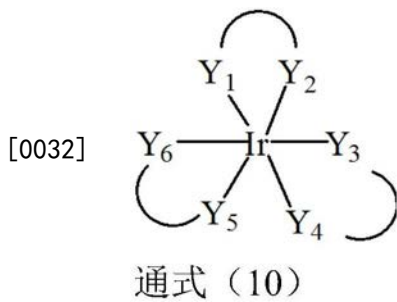
(A32)



[0030]



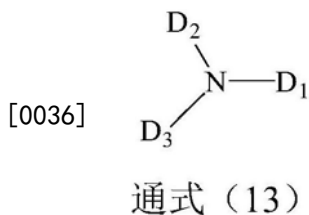
[0031] 所述通式(1)所示材料作为发光层的主体材料;所述发光层的掺杂材料使用下列通式(10)、(11)、(12)所示材料中的一种:



[0033] 通式(10)中,Y1~Y6各自独立的表示为氧、碳、氮原子的一种; $\overset{\frown}{Y_1}$ 、 $\overset{\frown}{Y_2}$ 、 $\overset{\frown}{Y_3}$ 、 $\overset{\frown}{Y_4}$ 、 $\overset{\frown}{Y_5}$ 、 $\overset{\frown}{Y_6}$ 分别表示为含有两个原子的基团通过任意化学键相连成环;

[0034] 通式(11)、通式(12)中Y1~Y4各自独立的表示为氧、碳、氮原子的一种; $\overset{\frown}{Y_1}$ 、 $\overset{\frown}{Y_2}$ 、 $\overset{\frown}{Y_3}$ 、 $\overset{\frown}{Y_4}$ 、 $\overset{\frown}{Y_1}$ 分别表示为含有两个原子的基团通过任意化学键相连成环。

[0035] 所述空穴传输层的材料为含有三芳基胺基团的化合物,该化合物的结构式通式如通式(13)所示:

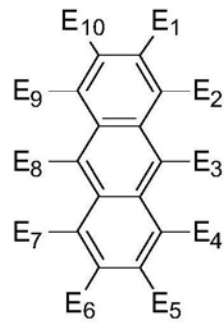


[0037] 通式(13)中D1-D3各自独立表示取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、取代或未取代的3元至30元杂芳基;D1-D3可以相同或者不同。

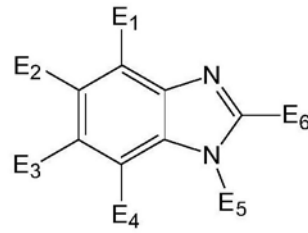
[0038] 所述电子传输层的材料为下列通式(14)、(15)、(16)、(17)、(18)所示材料中的一

种:

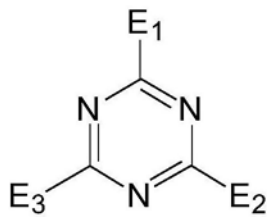
[0039]



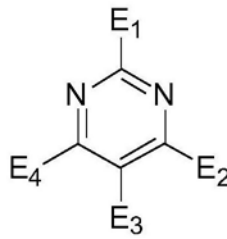
通式 (14)



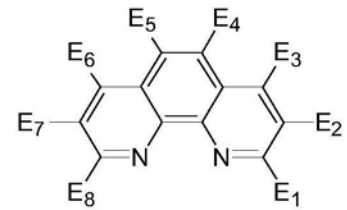
通式 (15)



通式 (16)



通式 (17)

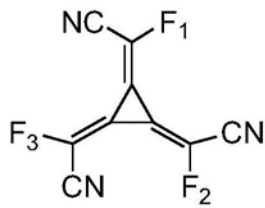


通式 (18)

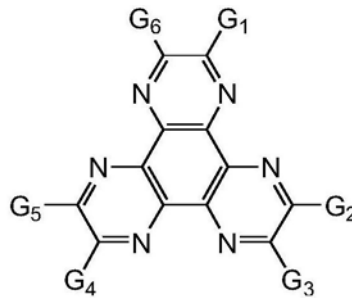
[0040] 通式(14)、通式(15)、通式(16)、通式(17)、通式(18)中E1-E10选择为氢、C₁₋₃₀直链或支链烷基取代的烷基或烷氧基、取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、取代或未取代的3元至30元杂芳基;E1-E10不同时为氢。

[0041] 所述的有机电致发光器件还包括空穴注入层;所述空穴注入层材料为下列结构通式(19)、(20)、(21)所示材料中的一种:

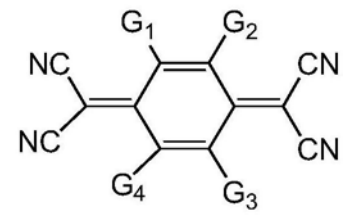
[0042]



通式 (19)



通式 (20)



通式 (21)

[0043] 通式(19)中,F1-F3各自独立表示取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、取代或未取代的3元至30元杂芳基;F1-F3可以相同或者不同;

[0044] 通式(20)、通式(21)中,G1-G6各自独立的表示氢、腈基、卤素、酰胺基、烷氧基、酯基、硝基、C₁₋₃₀直链或支链烷基取代的碳原子、取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、3元至30元杂芳基;G1-G6不同时为氢。

[0045] 所述的有机电致发光器件还包括电子注入层;所述电子注入层材料为锂、锂盐或铯盐中的一种;所述锂盐为8-羟基喹啉锂、氟化锂、碳酸锂、叠氮化锂;所述铯盐为氟化铯、碳酸铯、叠氮化铯。

[0046] 所述通式(1)所示化合物还可以作为发光层的掺杂材料使用。

[0047] 一种所述有机电致发光器件的应用,用于制备顶发光OLED发光器件。

[0048] 一种所述有机电致发光器件的应用,应用于AM-OLED显示器。

[0049] 本发明有益的技术效果在于:

[0050] 组成本发明所述OLED发光器件的9,10-蒽醌类化合物具有TADF的结构特点,容易实现非常小的S1-T1态能隙差,在激发情况下,容易实现三线态到单线态的反系间窜越,使原本不能发光,以热的形式散失的热量转化为可产生光能的能量,并有望获得极高的效率。

[0051] 基于以上原理分析,本发明所述OLED发光器件,既可以选择荧光材料作为掺杂材料,也可以选择磷光材料作为掺杂材料,亦可以将本发明所述TADF材料直接作为掺杂材料使用。

[0052] 所述9,10-蒽醌化合物作为OLED发光器件的主体材料搭配铱,铂类磷光材料使用时,器件的电流效率,功率效率和外量子效率均得到很大改善;同时,对于器件寿命提升非常明显。进一步的,在OLED器件层结构搭配上,引入空穴和电子注入层后,使透明阳极、金属阴极和有机材料接触界面更稳定,空穴、电子注入效果提升;空穴传输层又可叠层为两层或多层,邻接发光层一侧的空穴传输层又可以命名为电子阻挡层(EBL),提供电子阻挡作用,使发光层内激子复合效率提升,邻接空穴注入层一侧的空穴传输层则起到空穴传输及降低激子传递壁垒的作用;电子传输层又可叠层为两层或多层,邻接发光层一侧的电子传输层又可以命名为空穴阻挡层(HBL),提供空穴阻挡作用,使发光层内激子复合效率提升,邻接电子注入层一侧的电子传输层则起到电子传输及降低激子传递壁垒的作用。然而,应当指出,这些层中的每个都并非必须存在。

[0053] 本发明所述OLED器件化合物的组合效果:使得器件的驱动电压降低,电流效率、功率效率、外量子效率得到进一步提高,器件寿命提升效果明显。在OLED发光器件中具有良好的应用效果,具有良好的产业化前景。

[0054] 令人预料不到地,已经发现,在下文中更详细描述的组合实现了这个目的,并且导致有机电致发光器件的改进,特别是电压、效率和寿命的改进。这特别适用于红色或绿色磷光的电致发光器件,尤其是在使用本发明的器件结构及材料组合时,情况如此。

附图说明

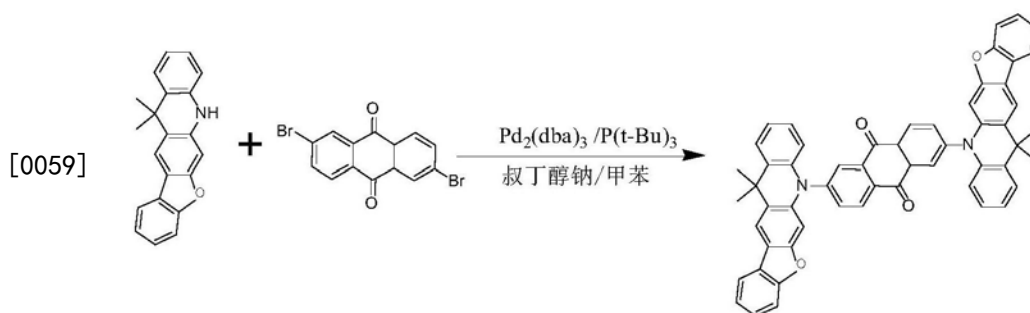
[0055] 图1为本发明实施例叠层OLED器件的结构示意图;

[0056] 图1中:1为透明衬底、2为ITO阳极层、3为空穴注入层(HIL)、4为空穴传输层(HTL)、5为电子阻挡层(EBL)、6为发光层(EML)、7为空穴阻挡层(HBL)、8为电子传输层(ETL)、9为电子注入层(EIL)、10为阴极反射电极层。

具体实施方式

[0057] 下面结合附图和实施例,对本发明进行具体描述。

[0058] 实施例1 化合物A1

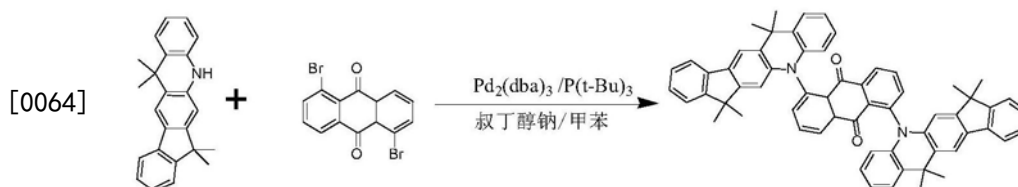


[0060] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2,6-二溴-4a,9a-二氢-蒽醌,0.025mol 6,6-二甲基-6,11-二氢-13-氧杂-11-氮杂-吡啶[1,2-b]蒽,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全;自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度97.2%,收率75.00%。

[0061] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$):理论值C,83.56;H,5.01;N,3.48;O,7.95;测试值:C,83.65;H,5.04;N,3.41;O,7.90。

[0062] HPLC-MS:材料分子量为804.30,实测分子量804.96。

[0063] 实施例2 化合物A5

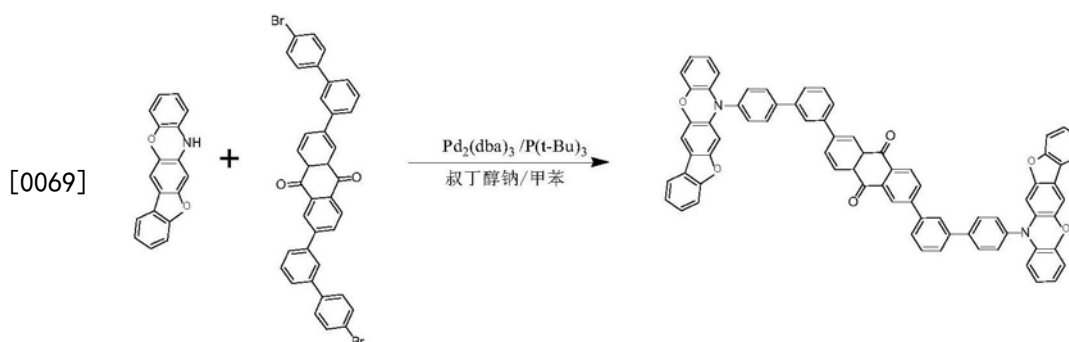


[0065] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 1,5-二溴-4a,9a-二氢-蒽醌,0.025mol 6,6,13,13-四甲基-11,13-二氢-11-氮杂-吡啶[1,2-b]蒽,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全;自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度99.2%,收率72.00%。

[0066] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{62}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_2$):理论值C,86.88;H,6.12;N,3.27;O,3.73;测试值:C,86.93;H,6.11;N,3.20;O,3.76。

[0067] HPLC-MS:材料分子量为856.40,实测分子量857.10。

[0068] 实施例3 化合物A6

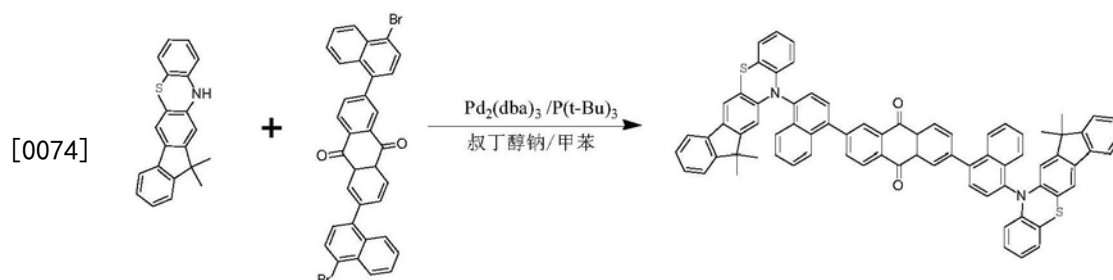


[0070] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2,6-二-(4'-溴联苯-3-基)-4a,9a-二氢-蒽醌,0.025mol 11H-6,13-二氧杂-11-氮杂-吡啶[1,2-b]蒽,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全;自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度99.5%,收率68.00%。

[0071] 元素分析结构(分子式 $C_{74}H_{44}N_2O_6$):理论值C,84.07;H,4.20;N,2.65;O,9.08;测试值:C,84.21;H,4.15;N,2.65;O,8.99。

[0072] HPLC-MS:材料分子量为1056.32,实测分子量1056.80。

[0073] 实施例4 化合物A9



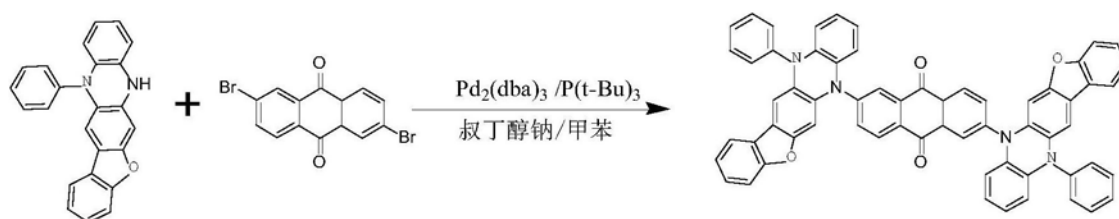
[0075] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2,6-二-(4'-溴萘-1-基)-4a,9a-二氢-蒽醌,0.025mol 13,13-二甲基-11,13-二氢-6-硫杂-11-氮杂-吡啶[1,2-b]蒽,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $Pd_2(dba)_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全;自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度99.4%,收率58.00%。

[0076] 元素分析结构(分子式 $C_{76}H_{52}N_2O_2S_2$):理论值C,83.79;H,4.81;N,2.57;O,2.94;S,5.89;测试值:C,83.85;H,4.75;N,2.59;O,2.90;S,5.91。

[0077] HPLC-MS:材料分子量为1088.35,实测分子量1088.70。

[0078] 实施例5 化合物A10

[0079]

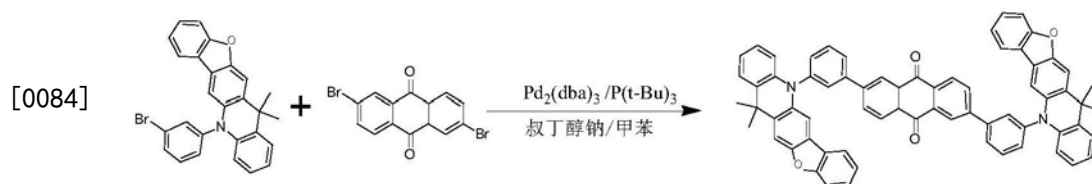


[0080] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2,6-二溴-4a,9a-二氢-蒽醌,0.025mol 6-苯基-6,11-二氢-13-氧杂-6,11-二氮杂-吡啶[1,2-b]蒽,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $Pd_2(dba)_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全。自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度99.4%,收率63.00%。

[0081] 元素分析结构(分子式 $C_{62}H_{38}N_4O_4$):理论值C,82.47;H,4.24;N,6.20;O,7.09;测试值:C,82.53;H,4.20;N,6.15;O,7.12。

[0082] HPLC-MS:材料分子量为902.29,实测分子量903.0。

[0083] 实施例6 化合物A14



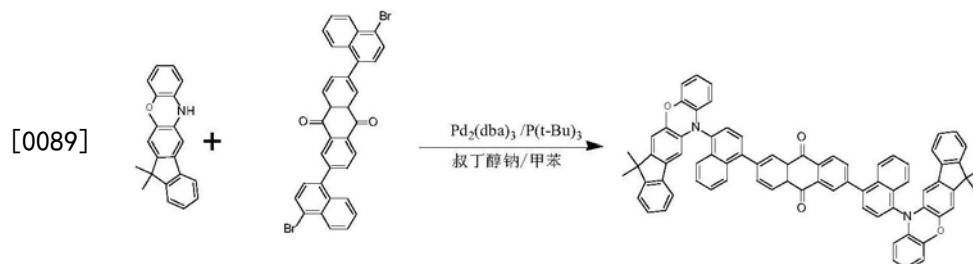
[0085] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2,6-二溴-4a,9a-二氢-蒽醌,0.025mol 6-(3-溴苯基)-11,11-二甲基-6,11-二氢-13-氧杂-6-氮杂-吡啶[1,2-b]蒽,

0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦, 150ml甲苯, 加热回流24小时, 取样点板, 反应完全; 自然冷却, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱, 得到目标产物, 纯度99.6%, 收率55.00%。

[0086] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{68}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_4$): 理论值C, 85.33; H, 5.05; N, 2.93; O, 6.69; 测试值: C, 85.62; H, 5.02; N, 2.92; O, 6.44。

[0087] HPLC-MS: 材料分子量为956.36, 实测分子量956.89。

[0088] 实施例7 化合物A17



[0090] 250ml的四口瓶, 在通入氮气的气氛下, 加入0.01mol 2,6-二(4-溴萘-1-基)-4a,9a-二氢-蒽醌, 0.025mol 13,13-二甲基-6,13-二氢-11-氧杂-6-氮杂-吡啶[1,2-b]蒽, 0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦, 150ml甲苯, 加热回流24小时, 取样点板, 反应完全; 自然冷却, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱, 得到目标产物, 纯度99.6%, 收率55.00%。

[0091] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_4$): 理论值C, 86.34; H, 4.96; N, 2.65; O, 6.05; 测试值: C, 86.54; H, 4.80; N, 2.65; O, 6.01。

[0092] HPLC-MS: 材料分子量为1056.39, 实测分子量1056.40。

[0093] 实施例8 化合物A19

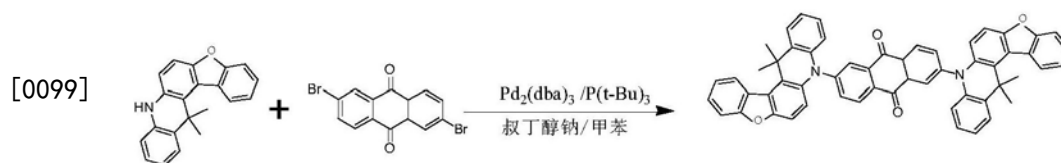


[0095] 250ml的四口瓶, 在通入氮气的气氛下, 加入0.01mol 2,6-二溴-4a,9a-二氢-蒽醌, 0.025mol 11-苯基-6,11-二氢-13-氧杂-6,11-二氮杂-吡啶[1,2-b]蒽, 0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦, 150ml甲苯, 加热回流24小时, 取样点板, 反应完全; 自然冷却, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱, 得到目标产物, 纯度99.6%, 收率55.00%。

[0096] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{62}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$): 理论值C, 82.47; H, 4.24; N, 6.20; O, 7.09; 测试值: C, 82.33; H, 4.31; N, 6.15; O, 7.21。

[0097] HPLC-MS: 材料分子量为902.29, 实测分子量902.33。

[0098] 实施例9 化合物A20

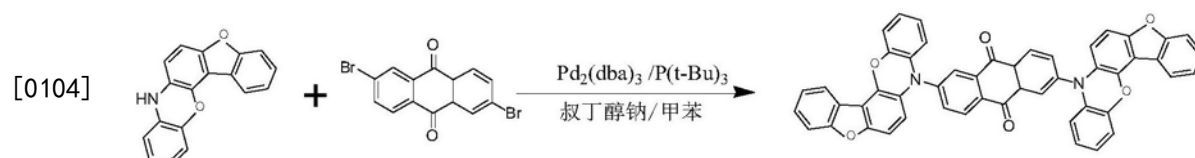


[0100] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2,6-二溴-4a,9a-二氢-蒽醌,0.025mol13,13-二甲基-5,13-二氢-8-氧杂-5-氮杂-吡啶[1,2-a]蒽,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全;自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度99.1%,收率62.00%。

[0101] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_4$):理论值C,83.56;H,5.01;N,3.48;O,7.95;测试值:C,83.59;H,5.05;N,3.45;O,7.91。

[0102] HPLC-MS:材料分子量为804.03,实测分子量804.69。

[0103] 实施例10 化合物A22



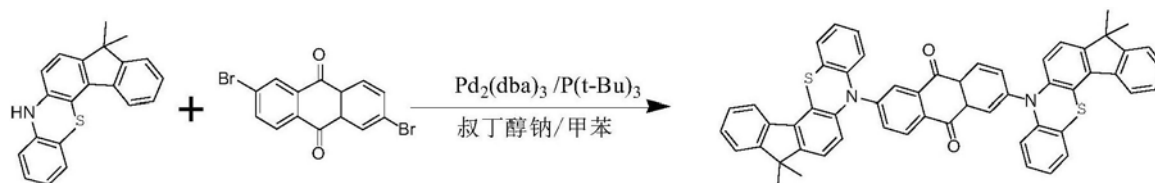
[0105] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2,6-二溴-4a,9a-二氢-蒽醌,0.025mol15H-8,13-二氧杂-5-氮杂-吡啶[1,2-a]蒽,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全;自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度99.1%,收率62.0%。

[0106] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{50}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_6$):理论值C,79.78;H,3.75;N,3.72;O,12.75;测试值:C,79.68;H,3.80;N,3.70;O,12.82。

[0107] HPLC-MS:材料分子量为752.19,实测分子量752.23。

[0108] 实施例11 化合物A25

[0109]

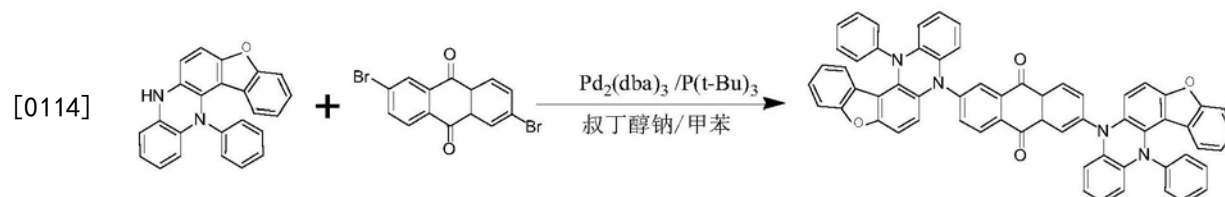


[0110] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2,6-二溴-4a,9a-二氢-蒽醌,0.025mol8,8-二甲基-5,8-二氢-13-硫杂-5-氮杂-吡啶[1,2-a]蒽,0.03mol叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol三叔丁基膦,150ml甲苯,加热回流24小时,取样点板,反应完全;自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度99.3%,收率72.0%。

[0111] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{56}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$):理论值C,80.35;H,4.82;N,3.35;O,3.82;S,7.66;测试值:C,80.55;H,4.80;N,3.30;O,3.72;S,7.63。

[0112] HPLC-MS:材料分子量为836.25,实测分子量836.56。

[0113] 实施例12 化合物A26



[0115] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2,6-二溴-4a,9a-二氢-蒽醌,0.025mol13-苯基-5,13-二氢-8-氧杂-5,13-二氮杂-吡啶[1,2-a]蒽,0.03mol叔丁醇

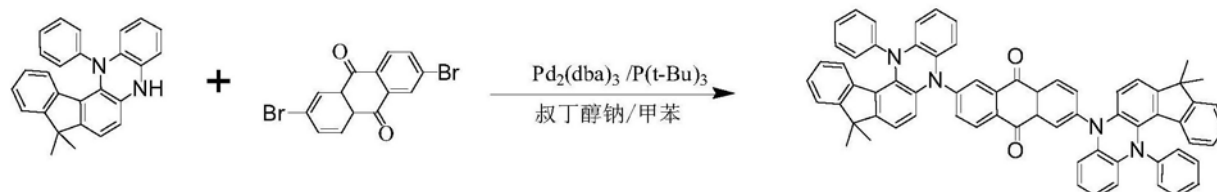
钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol 三叔丁基膦, 150ml 甲苯, 加热回流24小时, 取样点板, 反应完全; 自然冷却, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱, 得到目标产物, 纯度99.3%, 收率72.0%。

[0116] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{62}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_4$): 理论值C, 82.47; H, 4.24; N, 6.20; O, 7.09; 测试值: C, 82.55; H, 4.28; N, 6.08; O, 7.09。

[0117] HPLC-MS: 材料分子量为902.29, 实测分子量902.66。

[0118] 实施例13 化合物A27

[0119]

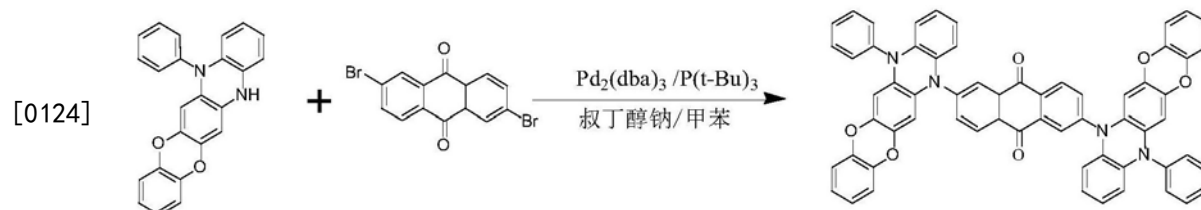


[0120] 250ml的四口瓶, 在通入氮气的气氛下, 加入0.01mol 2,6-二溴-4a,9a-二氢-蒽醌, 0.025mol 18,8-二甲基-13-苯基-8,13-二氢-5H-5,13-二氮杂-吡啶[1,2-a]蒽, 0.03mol 叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol 三叔丁基膦, 150ml 甲苯, 加热回流24小时, 取样点板, 反应完全; 自然冷却, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱, 得到目标产物, 纯度99.8%, 收率73.5%。

[0121] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{68}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_2$): 理论值C, 87.11; H, 5.75; N, 3.33; O, 3.80; 测试值: C, 87.19; H, 5.72; N, 3.20; O, 3.89。

[0122] HPLC-MS: 材料分子量为954.39, 实测分子量954.60。

[0123] 实施例14 化合物A29



[0125] 250ml的四口瓶, 在通入氮气的气氛下, 加入0.01mol 2,6-二溴-4a,9a-二氢-蒽醌, 0.025mol 17-苯基-7,12-二氢-5,14-二氧杂-7,12-二氮杂-并五苯, 0.03mol 叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol 三叔丁基膦, 150ml 甲苯, 加热回流24小时, 取样点板, 反应完全; 自然冷却, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱, 得到目标产物, 纯度99.8%, 收率73.5%。

[0126] 元素分析结构(分子式 $\text{C}_{62}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_6$): 理论值C, 79.64; H, 4.10; N, 5.99; O, 10.27; 测试值: C, 79.72; H, 4.04; N, 5.92; O, 10.32。

[0127] HPLC-MS: 材料分子量为934.28, 实测分子量934.38。

[0128] 实施例15 化合物A30



[0130] 化合物A30的制备方法同实施例14, 不同之处在于采用原料5-苯基-12-苯基-5H-

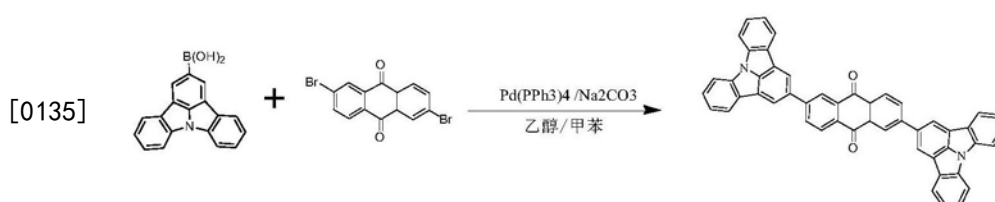
5,7,12-三氮杂-苯并[b,f]吡庚因[2,3-b]吩噻嗪替换了7-苯基-7,12-二氢-5,14-二氧杂-7,12-二氮杂-并五苯。

[0131] 实施例16 化合物A31



[0133] 化合物A31的制备方法同实施例14,不同之处在于采用原料6,14-二氢12,14-二氧杂-7-氮杂-苯并[a,d]环庚烯[1,2-b]蒽替换了7-苯基-7,12-二氢-5,14-二氧杂-7,12-二氮杂-并五苯。

[0134] 实施例17 化合物A33

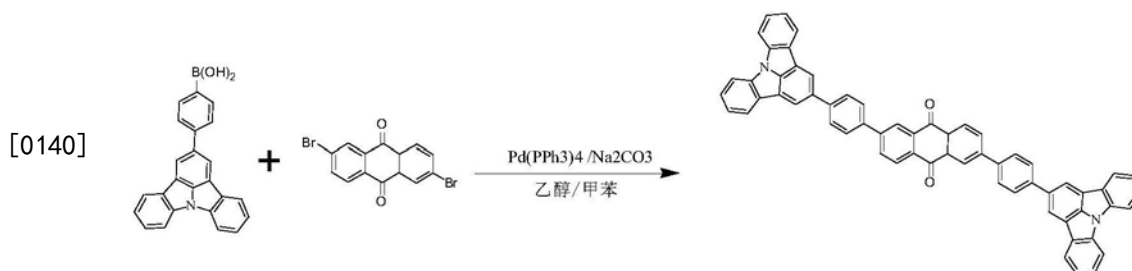


[0136] 500ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2,6-二溴-4a,9a-二氢-蒽醌,0.02mol2-硼酸-吡啶[3,2,1-jk]咪唑,用混合溶剂溶解(180ml甲苯,90ml乙醇),然后加入0.03molNa₂CO₃水溶液(2M),然后加入0.0001molPd(PPh₃)₄,加热回流10小时,取样点板,反应完全;自然冷却,过滤,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物,纯度99.50%,收率73.9%。

[0137] 元素分析结构(分子式C₅₀H₂₈N₂O₂):理论值C,87.19;H,4.10;N,4.07;O,4.65;测试值:C,87.33;H,4.06;N,4.01;O,4.6。

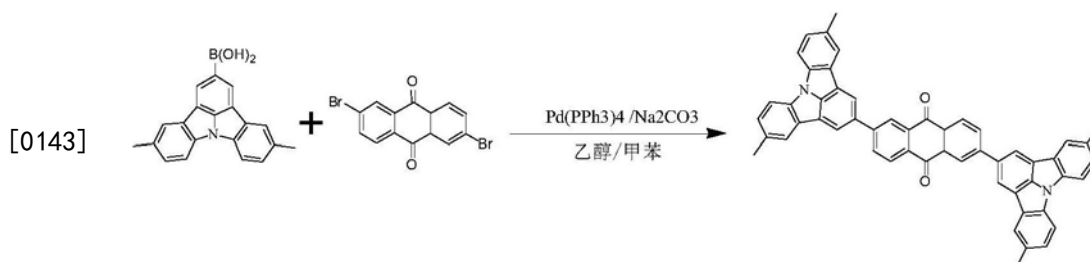
[0138] HPLC-MS:材料分子量为688.22,实测分子量688.93。

[0139] 实施例18 化合物A34



[0141] 化合物A34的制备方法同实施例17,不同之处在于采用原料2,6-二(4-溴苯基)-4a,9a-二氢-蒽醌替换了2,6-二溴-4a,9a-二氢-蒽醌。

[0142] 实施例19 化合物A35



[0144] 化合物A35的制备方法同实施例17,不同之处在于采用原料2-硼酸5,11-二甲基-吡啶[3,2,1-jk]咪唑替换了2-硼酸-吡啶[3,2,1-jk]咪唑。

[0145] 本发明化合物可以作为发光层材料使用,对本发明化合物1、化合物34、现有材料CBP进行热性能、发光光谱、荧光量子效率以及循环伏安稳定性的测定,测试结果如表1所示。

[0146] 表1

[0147]

化合物	Td (°C)	λ_{PL} (nm)	Φ_f	循环伏安稳定性
化合物1	435	653	82.9	优
化合物34	421	642	79.2	优
材料CBP	353	369	26.1	差

[0148] 注:热失重温度Td是在氮气气氛中失重1%的温度,在日本岛津公司的TGA-50H热重分析仪上进行测定,氮气流量为20mL/min; λ_{PL} 是样品溶液荧光发射波长,利用日本拓普康SR-3分光辐射度计测定; Φ_f 是固体粉末荧光量子效率(利用美国海洋光学的Maya2000Pro光纤光谱仪,美国蓝菲公司的C-701积分球和海洋光学LLS-LED光源组成的测试固体荧光量子效率测试系统,参照文献Adv.Mater.1997,9,230-232的方法进行测定);循环伏安稳定性是通过循环伏安法观测材料的氧化还原特性来进行鉴定;测试条件:测试样品溶于体积比为2:1的二氯甲烷和乙腈混合溶剂,浓度1mg/mL,电解液是0.1M的四氟硼酸四丁基铵或六氟磷酸四丁基铵的有机溶液。参比电极是Ag/Ag+电极,对电极为钛板,工作电极为ITO电极,循环次数为20次。

[0149] 由上表数据可知,本发明化合物具有较好的氧化还原稳定性,较高的热稳定性,适合作为发光层的主体材料;同时,本发明化合物具有合适的发光光谱,较高的 Φ_f ,使得应用本发明化合物作为掺杂材料的OLED器件效率和寿命得到提升。

[0150] 以下通过器件实施例1~16和器件比较例1详细说明本发明化合物组合在器件中应用效果。本发明所述器件实施例2~16、器件比较例1与器件实施例1相比所述器件的制作工艺完全相同,并且所采用了相同的基板材料和电极材料,所不同的是,器件测层叠结构、搭配材料及膜层厚度有所不同。器件叠层结构如表2所示。所用关键原料的结构式如表3所示。各器件的性能测试结果见表4。

[0151] 器件实施例1

[0152] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0153] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴传输层4(厚度:190nm,材料:HT6)/发光层6(厚度:40nm,材料:化合物A1和RD1按重量比95:5混掺构成)/电子传输层8(厚度:35nm,材料:ET2和EI1,质量比1:1)/Al(厚度:100nm)。

[0154] 具体制备过程如下:

[0155] 对ITO阳极层2(膜厚为150nm)洗涤,依次进行碱洗涤、纯水洗涤、干燥后进行紫外线-臭氧洗涤以清除透明ITO表面的有机残留物。

[0156] 在所述洗涤后的ITO阳极层2上,利用真空蒸镀装置,蒸镀空穴传输层,空穴传输层材料使用HT6,膜厚为190nm,此层作为器件结构中的空穴传输层4;

[0157] 在空穴传输层4上,通过真空蒸镀方式,蒸镀发光层6,发光层材料使用化合物A1作

为主体材料, RD1作为掺杂材料, 掺杂质量比例为95:5, 发光层膜厚为40nm, 此层作为器件结构中的发光层6;

[0158] 在发光层6上, 通过真空蒸镀方式, 蒸镀电子传输层8, 电子传输层材料使用ET2和EI1混合掺杂, 掺杂质量比为1:1, 膜厚为35nm, 此层作为器件结构中的电子传输层8;

[0159] 在电子传输层8上, 通过真空蒸镀方式, 蒸镀阴极铝(A1)层, 膜厚为100nm, 此层为阴极反射电极层10使用;

[0160] 如上所述地完成OLED发光器件制作后, 用公知的驱动电路将阳极和阴极连接起来, 测量器件的寿命, 发光光谱以及器件的电流-电压特性。测试结果见表4。

[0161] 器件实施例2

[0162] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0163] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm, 材料:HI1)/空穴传输层4(厚度:180nm, 材料:HT2)/发光层6(厚度:40nm, 材料:化合物A6和RD2按重量比96:4混掺构成)/电子传输层8(厚度:35nm, 材料:ET02和EI1, 质量比1:1)/A1(厚度:100nm)。

[0164] 器件实施例3

[0165] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0166] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm, 材料:HI2)/空穴传输层4(厚度:180nm, 材料:HT4)/发光层6(厚度:40nm, 材料:化合物A10和RD2按重量比96:4混掺构成)/电子传输层8(厚度:35nm, 材料:ET3和EI1, 质量比1:1)/电子注入层9(厚度:1nm, 材料:LiN3)/A1(厚度:100nm)。

[0167] 器件实施例4

[0168] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0169] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm, 材料:HI1)/空穴传输层4(厚度:160nm, 材料:HT3)/电子阻挡层5(厚度:20nm, 材料:EB2)/发光层6(厚度:40nm, 材料:化合物A14和RD3按重量比96:4混掺构成)/电子传输层8(厚度:35nm, 材料:ET3和EI1, 质量比1:1)/A1(厚度:100nm)。

[0170] 器件实施例5

[0171] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0172] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:50nm, 材料:HI3和HT3, 按质量比5:95混掺构成)/空穴传输层4(厚度:140nm, 材料:HT3)/发光层6(厚度:40nm, 材料:化合物A17和RD3按重量比96:4混掺构成)/电子传输层8(厚度:35nm, 材料:ET3)/电子注入层9(厚度:1nm, 材料:Li)/A1(厚度:100nm)。

[0173] 器件实施例6

[0174] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0175] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:50nm, 材料:HI4和HT3, 按质量比5:95混掺构成)/空穴传输层4(厚度:140nm, 材料:HT6)/发光层6(厚度:40nm, 材料:化合物A19和RD4按重量比96:4混掺构成)/电子传输层8(厚度:35nm, 材料:ET4和EI1, 质量比1:1)/电子注入层9(厚度:1nm, 材料:LiF)/A1(厚度:100nm)。

[0176] 器件实施例7

[0177] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0178] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HI1)/空穴传输层4(厚度:160nm,材料:HT6)/电子阻挡层5(厚度:20nm,材料:EB1)/发光层6(厚度:40nm,材料:化合物A20和RD4按重量比96:4混掺构成)/空穴阻挡层7(厚度:20nm,材料:HB1)/电子传输层8(厚度:15nm,材料:ET2和EI1,质量比1:1)/Al(厚度:100nm)。

[0179] 器件实施例8

[0180] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0181] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:50nm,材料:HI5和HT3,按质量比5:95混掺构成)/空穴传输层4(厚度:120nm,材料:HT5)/电子阻挡层5(厚度:20nm,材料:EB3)/发光层6(厚度:40nm,材料:化合物A26和RD5按重量比94:6混掺构成)/电子传输层8(厚度:35nm,材料:ET2和EI1,质量比1:1)/电子注入层9(厚度:1nm,材料:Cs₂C₀₃)/Al(厚度:100nm)。

[0182] 器件实施例9

[0183] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0184] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:50nm,材料:HI6和HT4,按质量比5:95混掺构成)/空穴传输层4(厚度:120nm,材料:HT6)/电子阻挡层5(厚度:20nm,材料:EB2)/发光层6(厚度:40nm,材料:化合物A27和RD7按重量比94:6混掺构成)/电子传输层8(厚度:35nm,材料:ET2和EI1,质量比1:1)/电子注入层9(厚度:1nm,材料:EI1)/Al(厚度:100nm)。

[0185] 器件实施例10

[0186] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0187] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:10nm,材料:HI1)/空穴传输层4(厚度:50nm,材料:HT3)/电子阻挡层5(厚度:140nm,材料:EB1)/发光层6(厚度:40nm,材料:化合物A29和RD5按重量比94:6混掺构成)/空穴阻挡层7(厚度:25nm,材料:HB1)/电子传输层8(厚度:10nm,材料:ET5)/电子注入层9(厚度:1nm,材料:EI1)/Al(厚度:100nm)。

[0188] 器件实施例11

[0189] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0190] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:50nm,材料:HI5和HT6,按质量比5:95混掺构成)/空穴传输层4(厚度:120nm,材料:HT6)/电子阻挡层5(厚度:20nm,材料:EB2)/发光层6(厚度:40nm,材料:化合物A30和RD4按重量比96:4混掺构成)/空穴阻挡层7(厚度:15nm,材料:HB1)/电子传输层8(厚度:20nm,材料:ET2和EI1,质量比1:1)/电子注入层9(厚度:1nm,材料:Li₂C₀₃)/Al(厚度:100nm)。

[0191] 器件实施例12

[0192] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0193] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:50nm,材料:HI5和HT3,按质量比5:95混掺构成)/空穴传输层4(厚度:140nm,材料:HT6)/发光层6(厚度:40nm,材料:化合物A33和RD6按重量比94:6混掺构成)/空穴阻挡层7(厚度:15nm,材料:HB1)/电子传输层8(厚度:20nm,材料:ET6)/电子注入层9(厚度:1nm,材料:CsF)/Al(厚度:100nm)。

[0194] 器件实施例13

[0195] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0196] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:50nm,材料:HI5和HT3,按质量比5:

95混掺构成)/空穴传输层4(厚度:120nm,材料:HT6)/电子阻挡层5(厚度:20nm,材料:EB2)/发光层6(厚度:40nm,材料:化合物A34和RD2按重量比96:4混掺构成)/电子传输层8(厚度:35nm,材料:ET2和EI1,质量比1:1)/电子注入层9(厚度:1nm,材料:CsN3)/Al(厚度:100nm)。

[0197] 器件实施例14

[0198] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0199] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:50nm,材料:HI5和HT3,按质量比5:95混掺构成)/空穴传输层4(厚度:120nm,材料:HT6)/电子阻挡层5(厚度:20nm,材料:EB2)/发光层6(厚度:40nm,材料:化合物A35、RH2和RD2按重量比78:18:4混掺构成)/空穴阻挡层7(厚度15nm,材料:EB2)/电子传输层8(厚度:20nm,材料:ET2和EI1,质量比1:1)/Al(厚度:100nm)。

[0200] 器件实施例15

[0201] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0202] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:50nm,材料:HI4和HT3,按质量比5:95混掺构成)/空穴传输层4(厚度:140nm,材料:HT6)/发光层6(厚度:40nm,材料:RH1和化合物A1按重量比96:4混掺构成)/电子传输层8(厚度:35nm,材料:ET4和EI1,质量比1:1)/电子注入层9(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0203] 器件实施例16

[0204] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0205] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴注入层3(厚度:50nm,材料:HI5和HT3,按质量比5:95混掺构成)/空穴传输层4(厚度:140nm,材料:HT6)/发光层6(厚度:40nm,材料:RH2和化合物A35按重量比96:4混掺构成)/空穴阻挡层7(厚度:15nm,材料:HB1)/电子传输层8(厚度:20nm,材料:ET6)/电子注入层9(厚度:1nm,材料:CsF)/Al(厚度:100nm)。

[0206] 器件比较例1

[0207] 器件叠层结构如器件结构示意图1所示:

[0208] ITO阳极层2(厚度:150nm)/空穴传输层4(厚度:190nm,材料:HTI)/发光层6(厚度:40nm,材料:RH1和RD1按重量比95:5混掺构成)/电子传输层8(厚度:35nm,材料:ET1)/电子注入层9(厚度:1nm,材料:LiF)/Al(厚度:100nm)。

[0209] 通过标准方法表征所述OLED,从呈现朗伯发射特性的电流/电压/发光密度特性线计算,和测量寿命。确定在1000cd/m²亮度下的电致发光光谱,计算CIE_x和_y颜色坐标,器件测试数据如表4所示。

[0210] 表2

[0211]

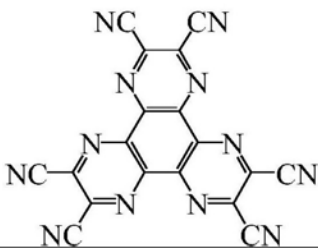
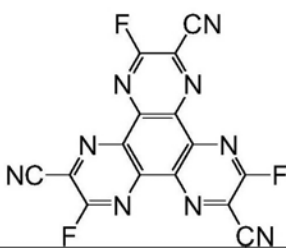
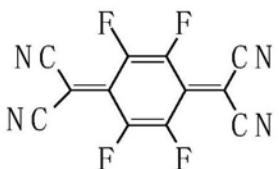
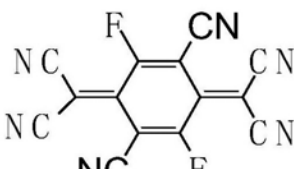
器件实施 例	HIL 厚度	HTL 厚度	EBL 厚度	EML 厚度	HBL 厚度	ETL 厚度	EIL 厚度
1	---	HT6 190nm	---	化合物 A1: RD1 (95%:5%)40nm	---	ET2: EI1 (50%:50%)35nm	---
2	HI1 10nm	HT2 180nm	---	化合物 A6: RD2 (96%:4%)40nm	---	ET2: EI1 (50%:50%)35nm	---
3	HI2 10nm	HT4 180nm	---	化合物 A10: RD2 (88%:12%)40nm	---	ET3: EI1 (50%:50%)35nm	LiN3 1nm
4	HI1 10nm	HT3 160nm	EB2 20nm	化合物 A14: RD3 (89%:11%)40nm	---	ET3: EI1 (50%:50%)35nm	---
5	HI3: HT3 (5%:95%)50nm	HT3 140nm	---	化合物 A17: RD3 (89%:11%)40nm	---	ET3 35nm	Li 1nm
6	HI4: HT3 (5%:95%)50nm	HT6 140nm	---	化合物 A19: RD4 (92%:8%)40nm	---	ET4: EI1 (50%:50%)35nm	LiF 1nm
7	HI1 10nm	HT6 160nm	EB1 20nm	化合物 A20: RD4 (92%:8%)40nm	HB1 20nm	ET2: EI1 (50%:50%)15nm	---
8	HI5: HT3 (5%:95%)50nm	HT5 120nm	EB3 20nm	化合物 A26: RD5 (94%:6%)40nm	---	ET2: EI1 (50%:50%)35nm	Cs2CO3 1nm
9	HI6: HT4	HT6	EB2	化合物 A27: RD7	---	ET2: EI1	EI1

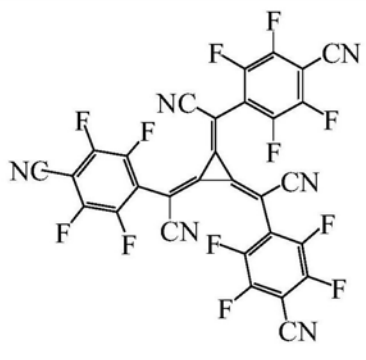
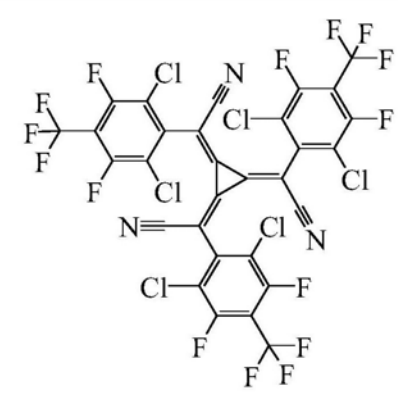
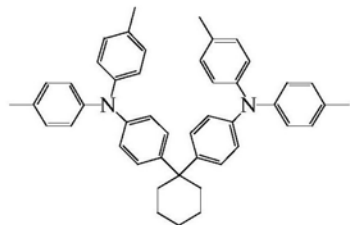
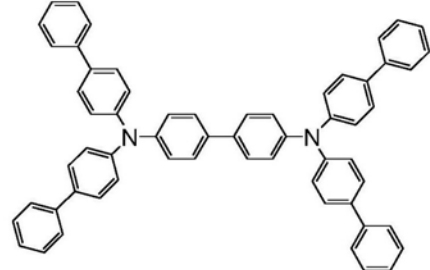
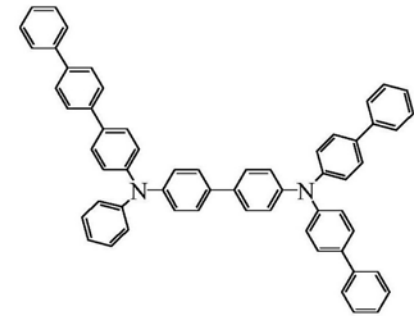
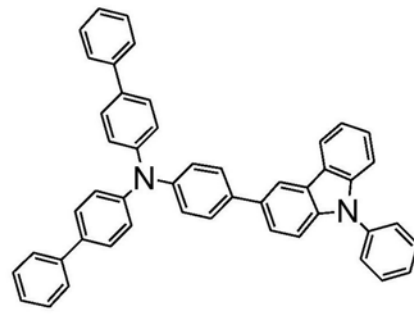
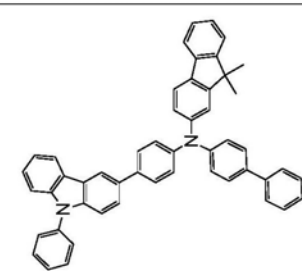
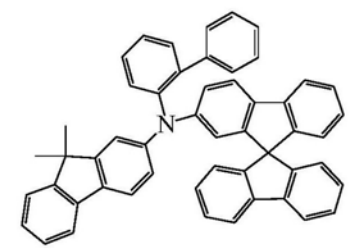
[0212]

	(5%:95%)50nm	120nm	20nm	(94%:6%)40nm		(50%:50%)35nm	1nm
10	HI1 10nm	HT3 160nm	EB1 20nm	化合物 A29: RD5 (94%:6%)40nm	HB1 25nm	ET5 10nm	EI1 1nm
11	HI5: HT6 (5%:95%)50nm	HT6 120nm	EB2 20nm	化合物 A30: RD4 (96%:4%)40nm	HB1 15nm	ET2: EI1 (50%:50%)20nm	Li2CO3 1nm
12	HI5: HT3 (5%:95%)50nm	HT6 140nm	---	化合物 A33: RD6 (95%:5%)40nm	HB1 15nm	ET6 20nm	CsF 1nm
13	HI5: HT3 (5%:95%)50nm	HT6 120nm	EB2 20nm	化合物 A34: RD2 (94%:6%)40nm	---	ET2: EI1 (50%:50%)35nm	CsN3 1nm
14	HI5: HT3 (5%:95%)50nm	HT6 120nm	EB2 20nm	化合物 A35: RH2: RD2 (78%:18%:4%)40nm	HB1 15nm	ET2: EI1 (50%:50%)20nm	---
15	HI4: HT3 (5%:95%)50nm	HT6 140nm	---	RH1: 化合物 A1 (92%:8%)40nm	---	ET4: EI1 (50%:50%)35nm	LiF 1nm
16	HI5: HT3 (5%:95%)50nm	HT6 140nm	---	RH2: 化合物 A35 (95%:5%)40nm	HB1 15nm	ET6 20nm	CsF 1nm
比较例 1	---	HT1 190nm	---	RH1: RD1 (95%:5%)40nm	---	ET1 35nm	LiF 1nm

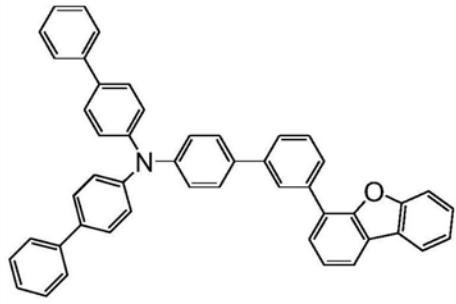
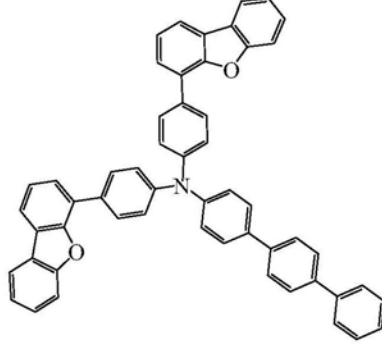
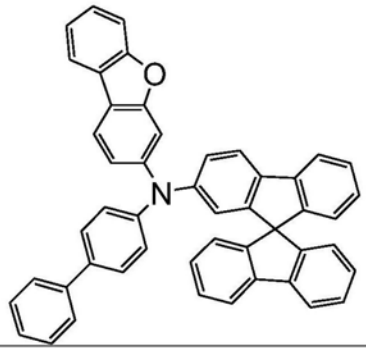
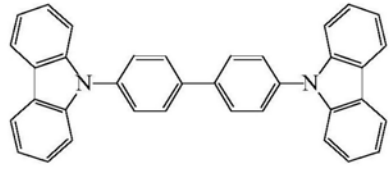
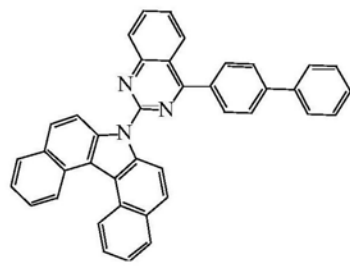
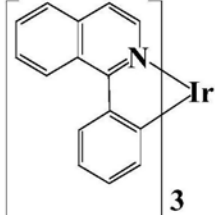
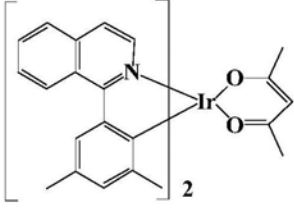
[0213] 表3

[0214]

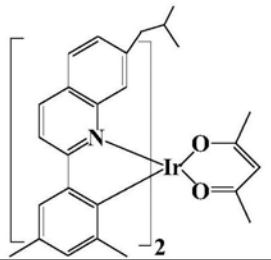
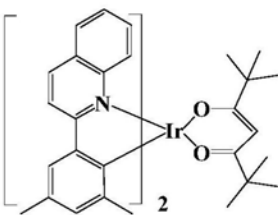
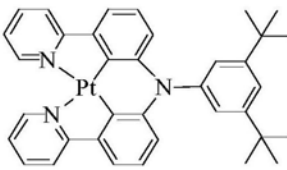
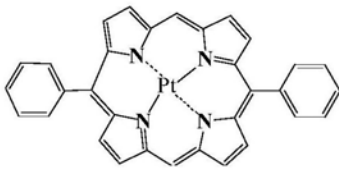
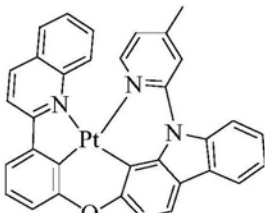
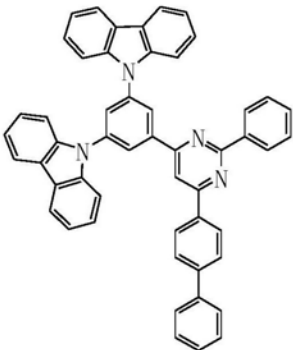
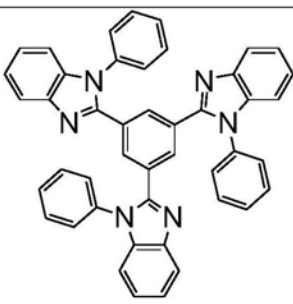
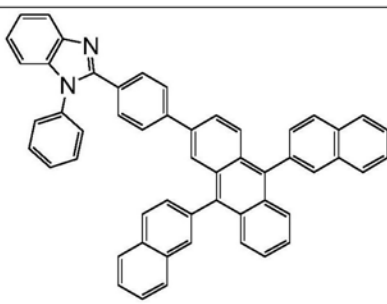
功能层	结构式	
HIL		
	HI1	HI2
		
	HI3	HI4

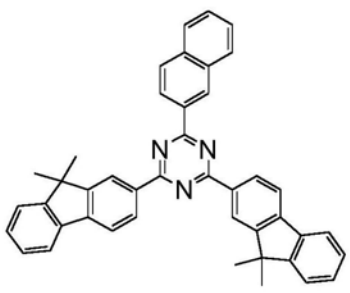
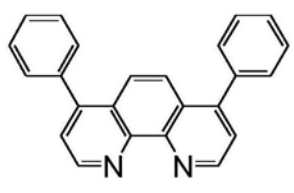
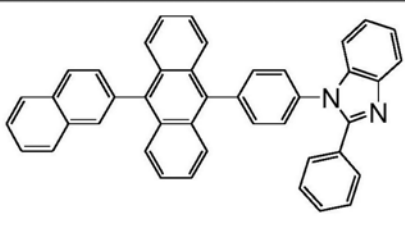
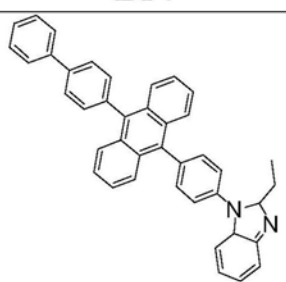
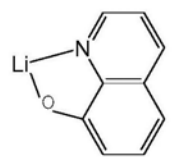
			
	HI5	HI6	
[0215]			
	HT1	HT2	
	HTL		
		HT3	HT4
			
		HT5	HT6

[0216]

EBL		
	EB1	EB2
		
EB3		
EML		
	RH1	RH2
		
	RD1	RD2

[0217]

		
	RD3	RD4
		
	RD5	RD6
		
	RD7	
HBL		
	HB1	
ETL		

[0218]	ET1	ET2
		
	ET3	ET4
		
	ET5	ET6
	EIL	EI1
		
	EI1	

[0219] 表4

编号	电压 (v)	电流效率 (cd/A)	颜色	寿命 @3000cd/m ² LT (95)
器件实施例1	0.87	1.4	红色	6.6
器件实施例2	0.84	1.5	红色	7.0
器件实施例3	0.80	1.5	红色	6.6
器件实施例4	0.78	1.7	红色	7.9
器件实施例5	0.81	1.5	红色	7.9
器件实施例6	0.82	1.6	红色	8.6
器件实施例7	0.76	1.7	红色	9.7

[0220]

[0221]	器件实施例8	0.79	1.6	红色	8.7
	器件实施例9	0.79	1.9	红色	7.9
	器件实施例10	0.81	1.6	红色	7.6
	器件实施例11	0.69	1.8	红色	6.8
	器件实施例12	0.80	1.7	红色	9.9
	器件实施例13	0.82	1.9	红色	8.2
	器件实施例14	0.65	2.0	红色	10.3
	器件实施例15	0.70	1.2	红色	4.8
	器件实施例16	0.73	1.1	红色	5.0
	器件比较例1	1.0	1.0	红色	1.0

[0222] 注：器件测试性能以比较例1作为参照，比较例1器件各项性能指标设为1.0。比较例1的电流效率为11.2cd/A (@1000cd/m²)；驱动电压为5.4v (@1000cd/m²)；3000亮度下LT95寿命衰减为8Hr。

[0223] 表4总结了所述OLED器件在1000cd/m²亮度所需的电压，达到的电流效率以及在3000cd/m²亮度下LT95衰减寿命。

[0224] 器件实施例1对比器件比较例1，更换本发明的发光层主体材料，并按本发明的材料组合成叠层器件后，器件电压降低，电流效率提升40%，寿命提升6倍；实施例2-16按本发明设计的材料搭配和器件叠层组合，使得器件数据进一步提升；如器件实施例14所示，本发明的9,10-蒽醌类化合物作为混合主体材料时，进一步的获得了非常好的性能数据；如器件实施例15、16所示，本发明9,10-蒽醌类化合物作为发光层掺杂材料使用时，同样获得了非常好的性能数据。

[0225] 综上，以上所述仅为本发明的较佳实施例，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

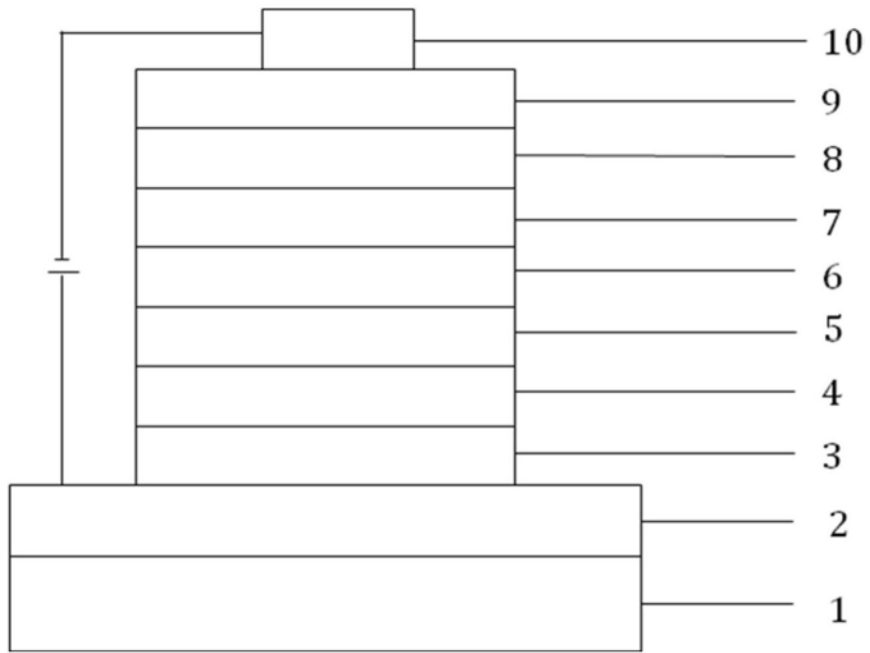


图1

专利名称(译)	一种含9,10-蒽醌类化合物的有机电致发光器件及其应用		
公开(公告)号	CN107068877B	公开(公告)日	2018-12-28
申请号	CN201610260633.5	申请日	2016-04-25
[标]申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	李崇 张兆超 徐凯		
发明人	李崇 张兆超 徐凯		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0052 H01L51/0058 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/5012		
代理人(译)	冯智文		
审查员(译)	杨芳		
其他公开文献	CN107068877A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种含9,10-蒽醌类化合物的有机电致发光器件及其应用，该器件包括空穴传输层、发光层、电子传输层，该器件发光层材料包括含有9,10-蒽醌基团的化合物，结构式如通式(1)所示。本发明所用9,10-蒽醌基团类材料因为具有较小的三线态和单线态能量差，易于实现主客体材料之间能量传递，使原本以热的形式散失的能量易于获得利用，从而更易于获得器件的高效率，更进一步的，当9,10-蒽醌类化合物化合物材料直接作为掺杂材料使用，或9,10-蒽醌类化合物作为主体材料，选择为荧光材料作为掺杂材料时，更易于获得掺杂材料的发光辐射，从而更容易获得材料的长寿命。

