



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104513661 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 15

(21) 申请号 201310460233. 5

C07D 409/04(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 09. 30

H01L 51/54(2006. 01)

(71) 申请人 北京鼎材科技有限公司

地址 100192 北京市海淀区西小口路 66 号
中关村东升科技园北领地 D 区 2 号楼 3
层

申请人 北京维信诺科技有限公司
清华大学

(72) 发明人 李银奎 段炼 范洪涛

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 209/86(2006. 01)

C07D 405/04(2006. 01)

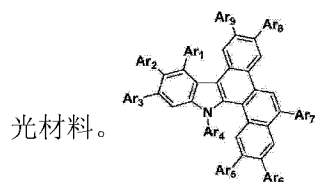
权利要求书4页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

一种有机发光材料及其应用

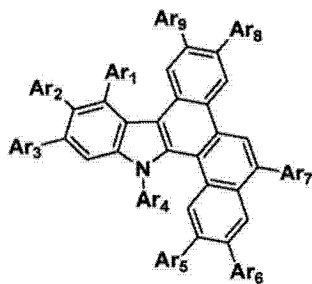
(57) 摘要

本发明涉及一类如式(I)所示的一种有机发光材料,其中:Ar₁-Ar₉独立选自H、C6-C30取代或未取代的芳烃基团,C6-C30取代或未取代的稠环芳烃基团,C6-C30取代或未取代的稠杂环基团,或五元、六元的杂环或取代杂环,C6-C30取代或未取代的三芳胺基团,或芳醚基团,C1-C12取代或未取代的脂肪族烷基基团中的一种,Ar₁-Ar₈不同时为H。本发明还保护此类化合物在有机电致发光器件中的应用,尤其是作为OLED器件中的空穴注入材料、空穴传输层材料、荧光主体材料或发



(I)

1. 一种有机发光材料,其特征在于,具有如式(I)所示的结构:



(I)

其中:

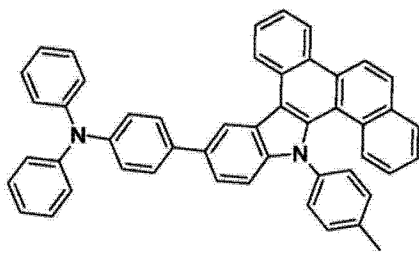
独立选自 H, C6-C30 取代或未取代的芳烃基团, C6-C30 取代或未取代的稠环芳烃基团, C6-C30 取代或未取代的稠杂环基团, 或五元、六元的杂环或取代杂环, C6-C30 取代或未取代的三芳胺基团, 或芳醚基团, C1-C12 取代或未取代的脂肪族烷基基团中的一种, Ar₁-Ar₈ 不同时为 H。

2. 根据权利要求 1 所述的有机发光材料, 其特征在于, 所述的 Ar₅、Ar₆、Ar₇、Ar₈、Ar₉ 同时为 H。

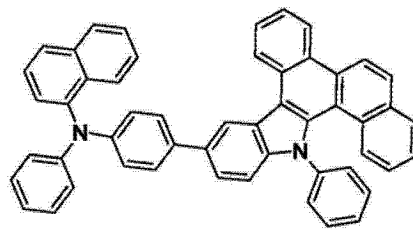
3. 根据权利要求 1 所述的有机发光材料, 其特征在于, 所述 Ar₄ 选自苯基、取代苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基、茈基、茈基。

4. 根据权利要求 1 所述的有机发光材料, 其特征在于, 所述 Ar₁、Ar₂、Ar₃ 分别独立地选自苯基、萘基、蒽基、菲基、茈基、屈基、苯并菲基、取代苯基、取代萘基、取代茈基、取代屈基、取代蒽基、咔唑基、三亚苯基、取代咔唑基、二苯并噻吩基、取代二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、取代二苯并呋喃基、三芳胺基、取代三芳胺基。

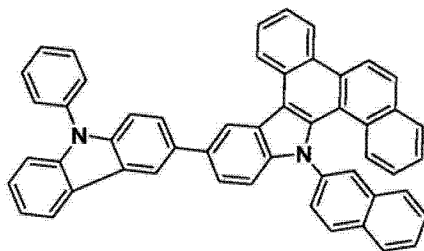
5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的有机发光材料, 其特征在于, 所述化合物选自以下结构式:



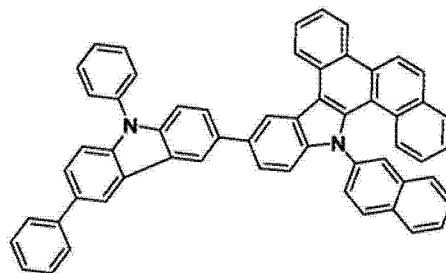
化合物 1



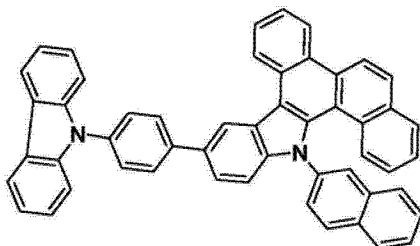
化合物 2



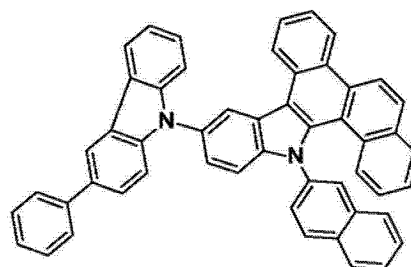
化合物 3



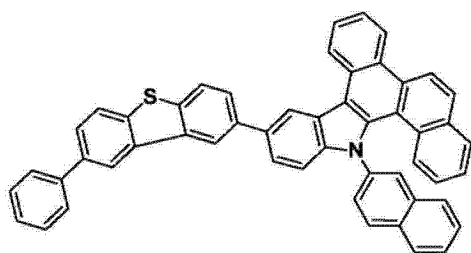
化合物 4



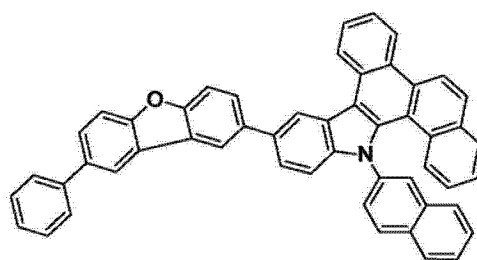
化合物 5



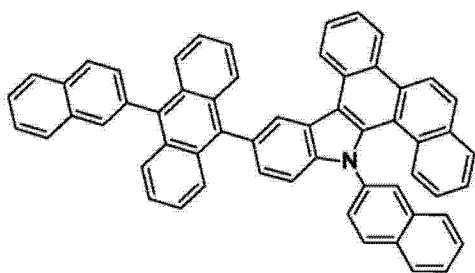
化合物 6



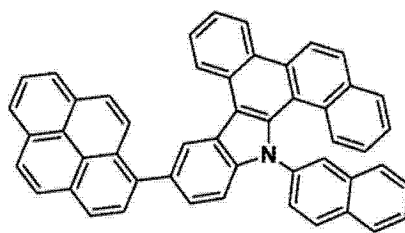
化合物 7



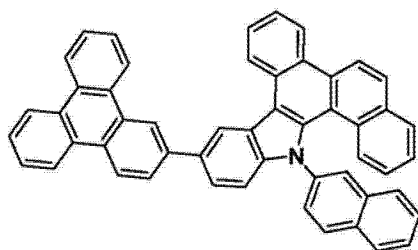
化合物 8



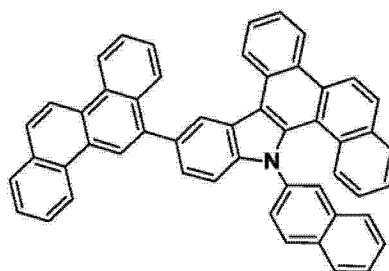
化合物 9



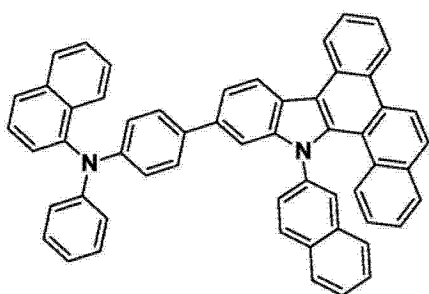
化合物 10



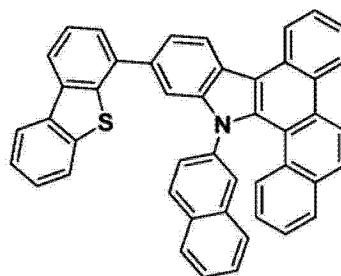
化合物 11



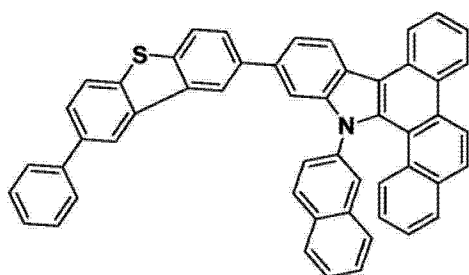
化合物 12



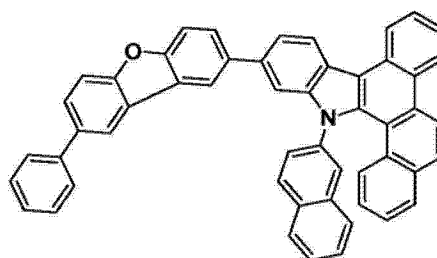
化合物 13



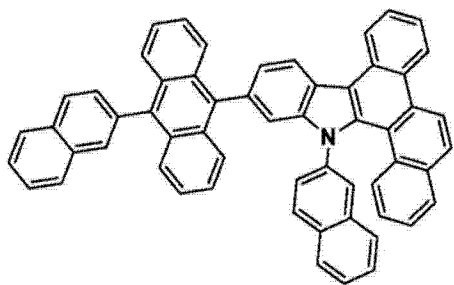
化合物 14



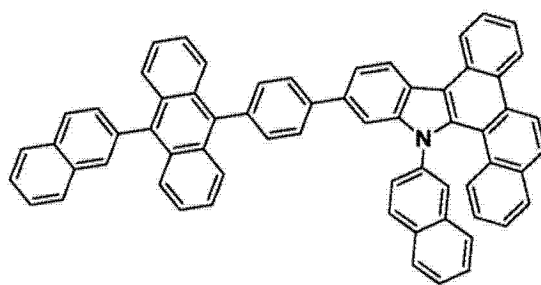
化合物 15



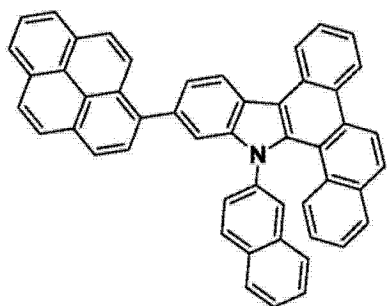
化合物 16



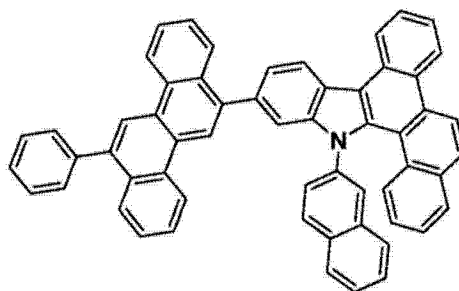
化合物 17



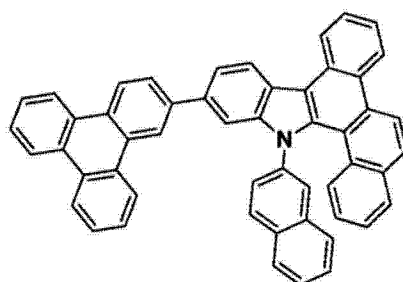
化合物 18



化合物 19



化合物 20



化合物 21。

6. 一种权利要求 1-5 中任一项所述的有机发光材料,应用于有机电致发光器中。

7. 根据权利要求 6 所述的有机发光材料,其特征在于,所述的有机发光材料可用作空穴注入材料、空穴传输材料或主体材料。

8. 一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次形成在所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层;

所述的有机发光功能层包括空穴传输层、有机发光层以及电子传输层,其特征在于:所述的空穴传输层的基质材料含有权利要求 1-5 中任一项所述的有机发光材料。

9. 一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次形成在所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层;

所述的有机发光功能层包括空穴传输层、有机发光层以及电子传输层,其特征在于:所述有机发光层的基质材料含有权利要求 1-5 中任一项所述的有机发光材料。

一种有机发光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型有机发光材料,尤其涉及一种用于有机电致发光器件的化合物及在有机电致发光器件中的应用。

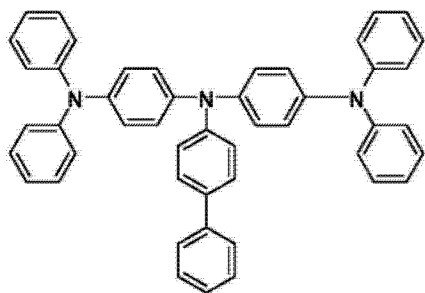
背景技术

[0002] 有机电致发光显示器(以下简称 OLED)具有自主发光、低电压直流驱动、全固化、视角宽、重量轻、组成和工艺简单等一系列的优点,与液晶显示器相比,有机电致发光显示器不需要背光源,视角大,功率低,其响应速度可达液晶显示器的 1000 倍,其制造成本却低于同等分辨率的液晶显示器,因此,有机电致发光器件具有广阔的应用前景。

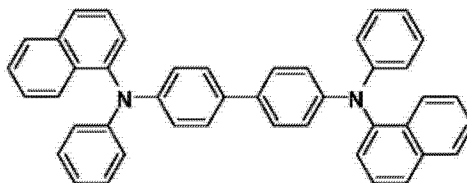
[0003] 有机电致发光的产生靠的是在有机电致材料中传输的载流子(电子和空穴)的重组,众所周知,有机材料的导电性很差,与无机半导体不同的是,有机半导体中没有延续的能带,载流子的传输常用跳跃理论来描述,即在一电场的驱动下,电子在被激发或注入至分子的 LUMO 能级中,经由跳跃至另一个分子的 LUMO 能级来达到电荷传输的目的。为了使有机电致发光器件在应用方面达到突破,必须克服有机材料电荷注入及传输能力差的困难。科学家们通过器件结构的调整,例如增加器件有机材料层的数目,并且使不同的有机层扮演不同的角色,例如有的功能材料帮助电子从阴极以及空穴从阳极注入,有的材料帮助电荷的传输,有的材料则起到阻挡电子及空穴传输的作用,当然在有机电致发光里最重要的各种颜色的发光材料也要达到与相邻功能材料相匹配的目的,一个效率好寿命长的有机电致发光器件通常是器件结构以及各种有机材料的优化搭配的结果,这就为化学家们设计开发各种结构的功能化材料提供了极大的机遇和挑战。

[0004] 在有机电发光器件中一直使用的空穴注入和传输材料一般是三芳胺类衍生物(例如出光专利:公开号 CN1152607C,公开日 2004,6,2),其一般的结构特点是,作为注入材料,在一个分子中其三芳胺结构单元至少在三个以上,且二个 N 之间用一个苯环隔开,见式 1;作为传输材料,在一个分子中其三芳胺结构单元一般是二个,且二个 N 之间用联苯隔开,在这类材料中,典型的例子是 NPB,其结构见式 2。

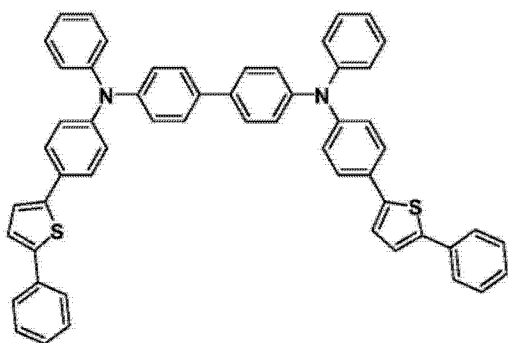
[0005]



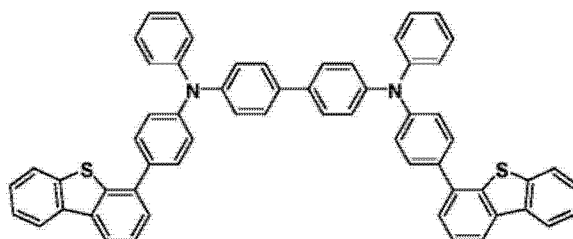
式 1



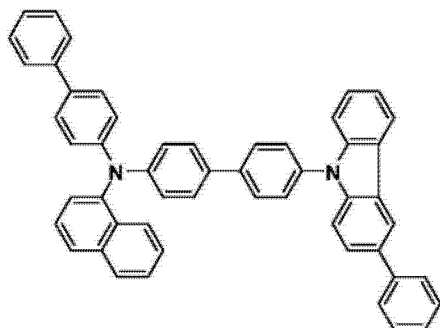
式 2



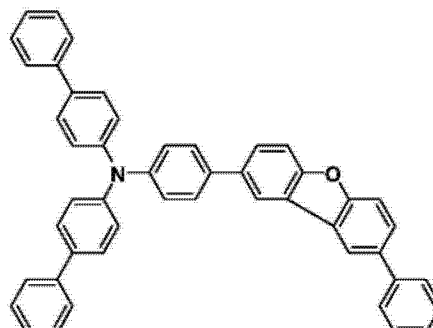
式 3



式 4



式 5



式 6

[0006] 近年来,这类材料的研究有了一些新的进展,在分子中引入一个或多个噻吩基,或者引进一个或多个苯并噻吩基,见式 3 和式 4 (出光专利:公开号 CN101506191A,公开日 2009,8,12),结果是大大增加了材料的空穴注入能力;作为传输材料,当将材料中的一个三芳胺结构单元用咔唑或二苯并呋喃取代时,材料的传输能力都有较大幅度提高。见式 5 和式 6 (出光专利:公开号 CN102334210A,申请日 2012,1,25;公开号:WO 2010/114017A1,公开日 2010,10,7)。

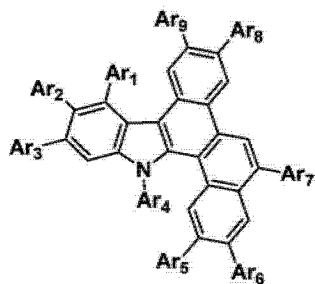
发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一类新型有机发光材料,该类有机发光材料可以用于有机电致发光显示领域。

[0008] 为此,本发明采取的技术方案为:

[0009] 一种有机发光材料,具有如式(I)所示的结构:

[0010]



(I)

[0011] 其中:

[0012] Ar₁-A₉独立选自H,C6-C30取代或未取代的芳烃基团,C6-C30取代或未取代的稠环芳烃基团,C6-C30取代或未取代的稠杂环基团,或五元、六元的杂环或取代杂环,C6-C30取代或未取代的三芳胺基团,或芳醚基团,C1-C12取代或未取代的脂肪族烷基基团中的一种,Ar₁-Ar₈不同时为H。

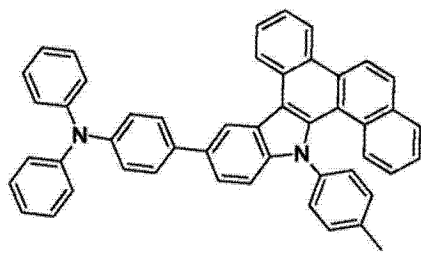
[0013] 进一步的,所述的Ar₅、Ar₆、Ar₇、Ar₈、Ar₉同时为H。

[0014] 进一步的,所述Ar₄选自苯基、取代苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基、花基、茈基。

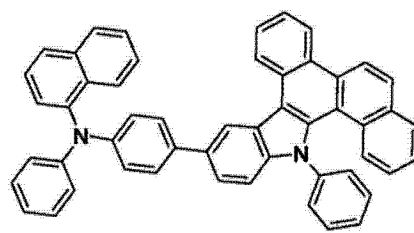
[0015] 进一步的,所述Ar₁、Ar₂、Ar₃分别独立地选自苯基、萘基、蒽基、菲基、茈基、屈基、苯并菲基、取代苯基、取代萘基、取代茈基、取代屈基、取代蒽基、咔唑基、三亚苯基、取代咔唑基、二苯并噻吩基、取代二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、取代二苯并呋喃基、三芳胺基、取代三芳胺基。

[0016] 为了更清楚说明本发明内容,下面具体叙述本发明涉及到的化合物的优选结构:

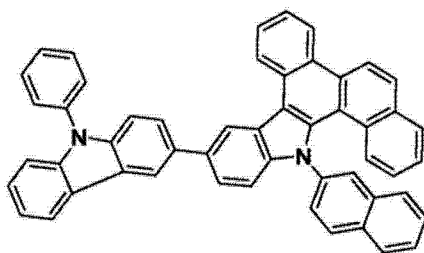
[0017]



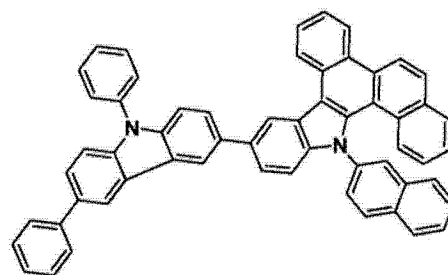
化合物 1



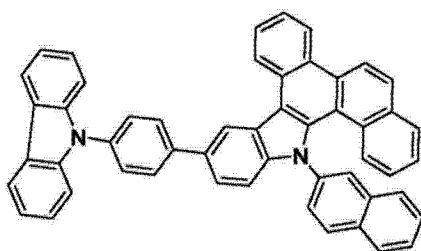
化合物 2



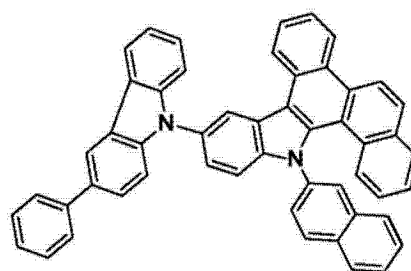
化合物 3



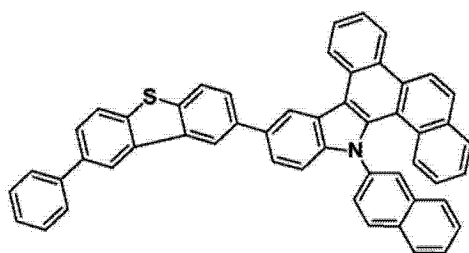
化合物 4



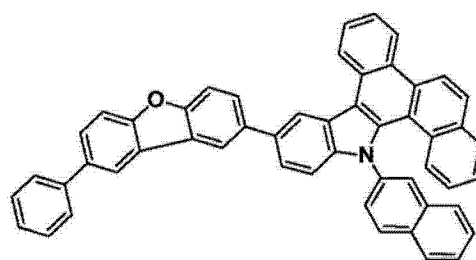
化合物 5



化合物 6

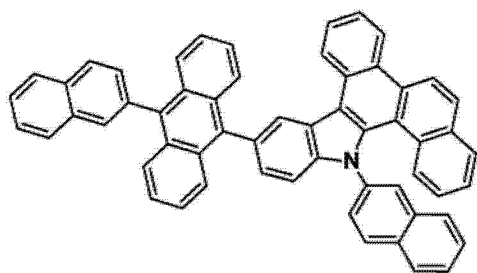


化合物 7

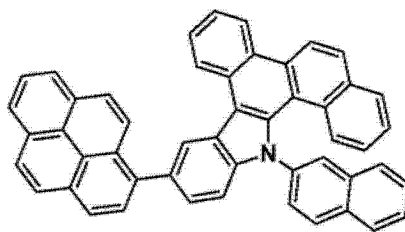


化合物 8

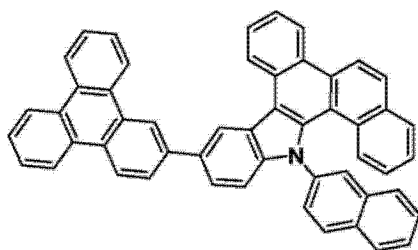
[0018]



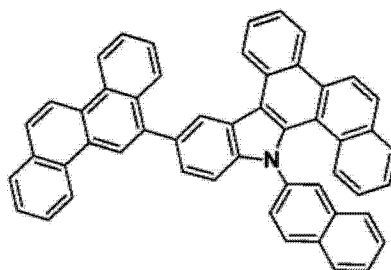
化合物 9



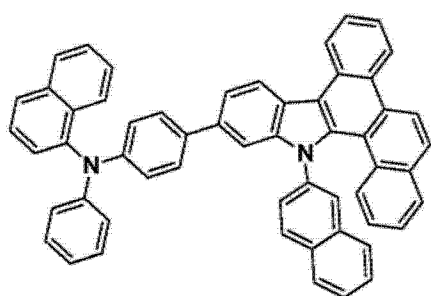
化合物 10



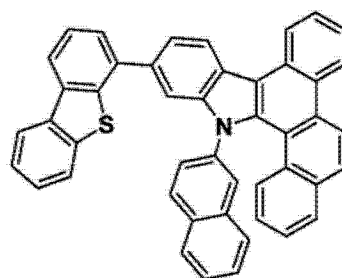
化合物 11



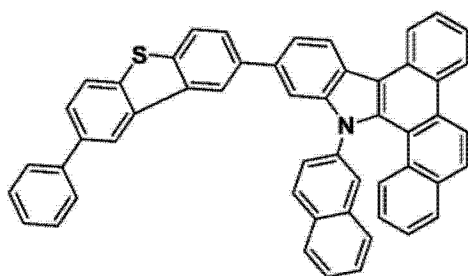
化合物 12



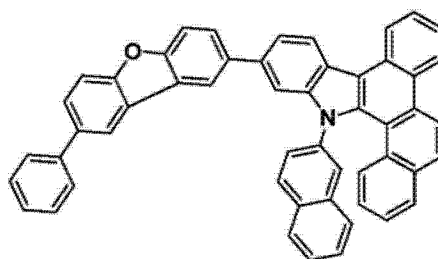
化合物 13



化合物 14

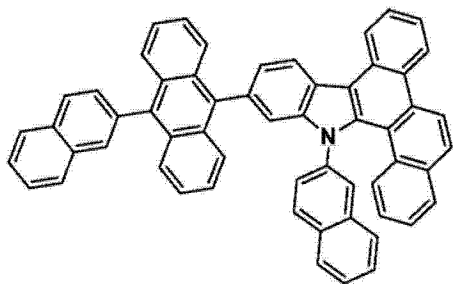


化合物 15

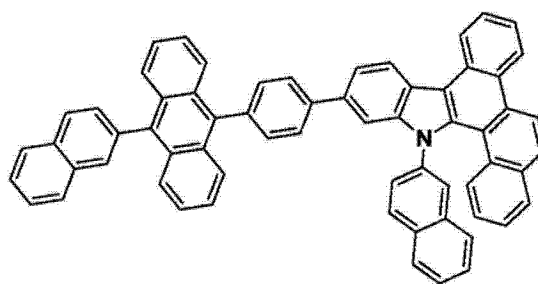


化合物 16

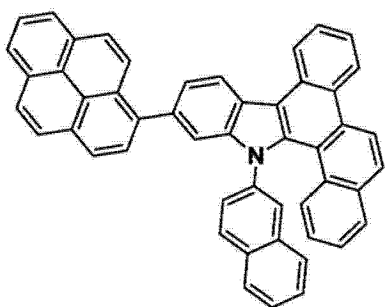
[0019]



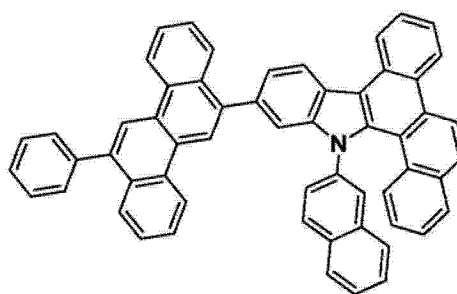
化合物 17



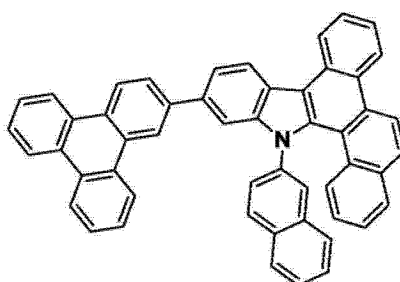
化合物 18



化合物 19



化合物 20



化合物 21

[0020] 本发明提供了一种有机发光材料,应用于有机电致发光器件中。

[0021] 进一步的,所述有机发光材料在有机电致发光器件中可用作空穴注入材料、空穴传输材料或主体材料。

[0022] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次形成在所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层;

[0023] 所述的有机发光功能层包括空穴传输层、有机发光层以及电子传输层;

[0024] 所述空穴传输层的基质材料含有所述的有机发光材料。

[0025] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,包括基板,以及依次形成在所述基板上的阳极层、有机发光功能层和阴极层;

[0026] 所述的有机发光功能层包括空穴传输层、有机发光层以及电子传输层;

[0027] 所述有机发光层的基质材料含有所述的有机发光材料。

[0028] 为了方便描述,本申请后续内容中所指的空穴传输材料即为空穴传输层的基质材

料,主体材料即为有机发光层的基质材料。

[0029] 与现有技术相比,本发明具有如下优点:

[0030] 在本发明中,我们提出了一种新材料,是以在母核  上键连一个咔唑为通式的一系列化合物,这种新材料既适合作主体材料又作空穴传输材料,当母核上连接稠环芳烃时,这样的材料适合作为发光主体材料,应用在器件上,能够对发光效率有较大提高,器件寿命较长。当母核上连接有三芳胺或稠杂环芳烃时,例如咔唑基团,二苯并噻吩基团,二苯并呋喃基团等,这样的材料适合作为空穴传输材料。这种新材料在红光器件中作为空穴传输材料应用较好,本发明材料的使用,降低了器件的启亮电压,提高了器件的发光效率,增加了器件的使用寿命。

[0031] (2) 本发明化合物的制备工艺简单易行,且这些化合物具有良好的热稳定性,高的空穴迁移率,用该材料制作的电致发光器件,器件的启亮电压大大降低,发光效率有所提高,同时器件的使用寿命显著增加,可以在有机电致发光器件中用作空穴传输材料或有机发光层的主体材料。

附图说明

[0032] 为了使本发明的内容更容易被理解,本发明中用 Gaussian03B3LYP/6-31G (d) 方法分别求得化合物的最高占有分子轨道(HOMO)、最低空轨道(LUMO)和三线态能级(T1)。

[0033] 图1是本发明实施例10中化合物9的最高占有分子轨道,HOMO能级为-5.040ev,三线态能级 T1=1.7362ev;

[0034] 图2是本发明实施例10中化合物9的最低空轨道,LUMO能级为-1.542ev。

具体实施方式

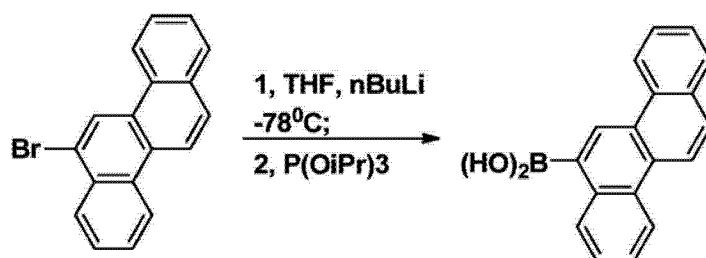
[0035] 本发明中所用的基本原材料,6-溴 , 2,4-二溴硝基苯,2,5-二溴硝基苯,以及溴代咔唑衍生物,溴代二苯并呋喃,溴代二苯并噻吩,溴代  衍生物,溴代三亚苯、溴代芘、溴代蒽衍生物等,可在国内各大化工原料市场买到,上述各溴代稠环芳烃可用普通实验室方法合成出其硼酸衍生物。

[0036] 实施例1

[0037] 为本发明中间体的制备实施例:

[0038] 主要中间体  -6-硼酸的合成

[0039]



[0040] 将 6.12g 的 6-溴  (分子量 306,0.02mol) 溶于 100ml 干燥的 THF 中, -80℃滴

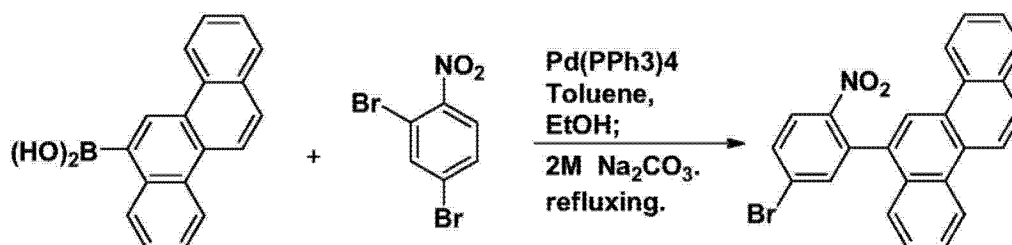
加正丁基锂 10ml (2.5M, 0.025mol), 搅拌 15min, 再滴加三异丙基硼酸酯 16ml。水解, 调节 pH 至中性析出白色硼酸衍生物 5.5g, 产率近乎 100%。

[0041] 实施例 2

[0042] 化合物 1 的合成,

[0043] (1) 第一步

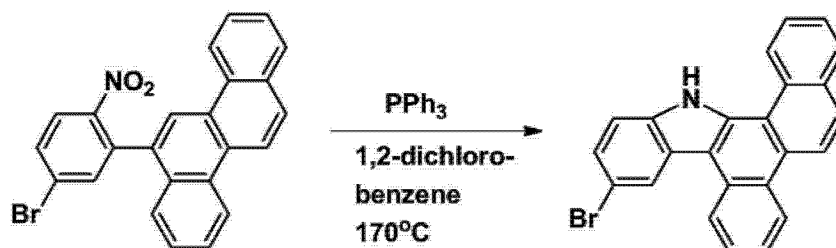
[0044]



[0045] 1000 毫升一口瓶, 配磁力搅拌, 加入 羧-6- 硼酸 5.5g (分子量 272, 0.02mol), 2,4- 二溴硝基苯 5.84g (分子量 278, 0.021mol), Pd(PPh₃)₄ 使用量 1.5g (分子量 1154, 0.0013mol), 碳酸钠 150ml (2M), 甲苯 150ml, 乙醇 150ml。氩气置换后, 回流, 用 TLC 监控反应, 3 小时后反应完全, 降温, 分出有基层, 蒸干, 用 1/10 的乙酸乙酯/石油醚进行柱分离, 得到 7.82g 产品, 分子量 427, 产率 91.5%。

[0046] (2) 第二步

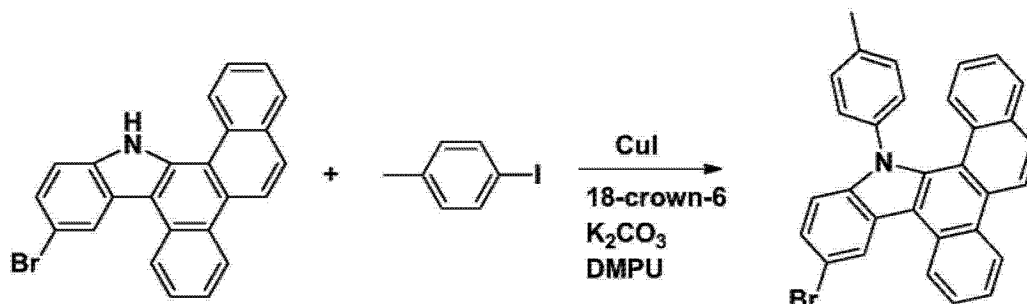
[0047]



[0048] 50 毫升一口瓶, 配磁力搅拌, 加入第一步的最终产物 7.82g (分子量 427, 0.0183mol), 三苯基膦 5.76g (分子量 262, 0.022mol), 邻二氯苯 150ml。混合物加热至 175°C, 搅拌, 用 TCL 板监控反应过程, 反应 15 小时完成。冷却, 真空蒸除溶剂, 水洗, 干燥, 用柱色谱分离, 乙酸乙酯和石油醚混合物淋洗, 得到目标分子 6.5g, 分子量 395, 产率 89.6%。

[0049] (3) 第三步

[0050]

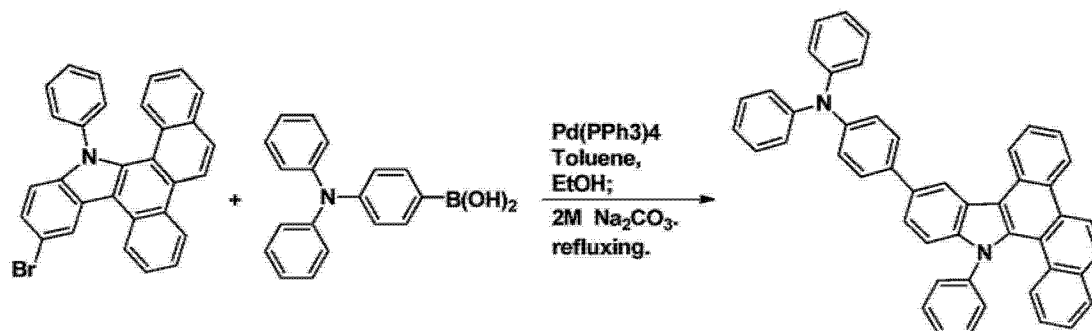


[0051] 500 毫升一口瓶, 配磁力搅拌, 加入第二步最终产物 6.5g (分子量 395, 0.0164mol), 对甲碘苯 5.45g (分子量 218, 0.025mol), 碘化亚铜 1.0g (分子量 190,

0.00526mol), 碳酸钾 8.3g (138,0.06mol), DMPU 溶剂 100ml。混合物加热至 175℃, 搅拌, 用 TLC 板监控反应过程, 反应 13 小时完成。冷却, 倾入水中, 滤出, 干燥, 用柱色谱分离, 乙酸乙酯和石油醚混合物淋洗, 得到目标分子 6.88g, 分子量 487, 产率 86.1%。

[0052] (4) 第四步

[0053]



[0054] 1000 毫升一口瓶, 配磁力搅拌, 加入上述第三步最终产物 6.88g (分子量 487, 0.0141mol), 三苯胺-4-硼酸 4.74g (分子量 289, 0.0164mol), Pd(PPh₃)₄ 使用量 1.50g (分子量 1154, 0.0013mol), 碳酸钠水溶液 130ml (2M), 甲苯 130ml, 乙醇 130ml。氩气置换后, 回流, 用 TLC 监控反应, 4 小时后反应完全, 降温, 产物固体大部分析出, 过滤, 用重结晶方法提纯(必要时也可用柱分离方法提纯), 得到 6.73g 产品, 分子量 636, 产率 75%。

[0055] 实施例 3

[0056] 化合物 2 的合成

[0057] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应, 只是在第三步将对甲碘苯改变为碘苯, 在第四步, 将三苯胺-4-硼酸改变为 4-(N-苯基-(1-萘基)氨基)苯硼酸, 得到化合物 2。

[0058] 实施例 4

[0059] 化合物 3 的合成

[0060] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应, 在第三步将对甲碘苯改换为 2-碘萘; 第四步, 将三苯胺-4-硼酸改变为 N-苯基吡啶-3-硼酸, 得到化合物 3。

[0061] 实施例 5

[0062] 化合物 4 的合成

[0063] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应, 在第三步将对甲碘苯改换为 2-碘萘; 第四步, 将三苯胺-4-硼酸改变为 6,9-二苯基吡啶-3-硼酸, 得到化合物 4。

[0064] 实施例 6

[0065] 化合物 5 的合成

[0066] 合成步骤共分四步, 前三步同于实施例 2 中的前三步反应, 在第三步将对甲碘苯改换为 2-碘萘; 而第四步反应同于实施例 2 中的第三步反应, 只是将对甲碘苯改变为 4-(吡啶-9-基)碘苯, 得到化合物 5。

[0067] 实施例 7

[0068] 化合物 6 的合成

[0069] 合成步骤共分四步, 前三步同于实施例 2 中的前三步反应, 在第三步将对甲碘苯改换为 2-碘萘; 而第四步反应同于实施例 2 中的第三步反应, 只是将对甲碘苯改变为 3-苯基吡啶, 得到化合物 6。

[0070] 实施例 8

[0071] 化合物 7 的合成

[0072] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应, 在第三步将对甲碘苯改换为 2- 碘萘; 第四步, 将三苯胺 -4- 硼酸改变为 8- 苯基二苯并噻吩 -2- 硼酸, 得到化合物 7。

[0073] 实施例 9

[0074] 化合物 8 的合成

[0075] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应, 只是在第三步将对甲碘苯改换为 2- 碘萘; 第四步, 将三苯胺 -4- 硼酸改变为 8- 苯基二苯并呋喃 -2- 硼酸, 得到化合物 8。

[0076] 实施例 10

[0077] 化合物 9 的合成

[0078] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应, 只是在第三步将对甲碘苯改换为 2- 碘萘; 第四步, 将三苯胺 -4- 硼酸改变为 10- (2- 萘基) 蒽 -9- 硼酸, 得到化合物 9。

[0079] 实施例 11

[0080] 化合物 10 的合成

[0081] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应, 只是在第三步将对甲碘苯改换为 2- 碘萘; 第四步, 将三苯胺 -4- 硼酸改变为芘 -1- 硼酸, 得到化合物 10。

[0082] 实施例 12

[0083] 化合物 11 的合成

[0084] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应, 只是在第三步将对甲碘苯改换为 2- 碘萘; 第四步, 将三苯胺 -4- 硼酸改变为三亚苯 -2- 硼酸, 得到化合物 11。

[0085] 实施例 13

[0086] 化合物 12 的合成

[0087] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应, 只是在第三步将对甲碘苯改换为 2- 碘萘; 第四步, 将三苯胺 -4- 硼酸改变为屈 -6- 硼酸, 得到化合物 12。

[0088] 实施例 14

[0089] 化合物 13 的合成

[0090] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应, 只是在第一步将 2,4- 二溴硝基苯改变为 2,5- 二溴硝基苯; 在第三步将对甲碘苯改换为 2- 碘萘; 第四步, 将三苯胺 -4- 硼酸改变为 4- (N- 苯基 -N (1- 萘基) 氨基) 苯硼酸, 得到化合物 13。

[0091] 实施例 15

[0092] 化合物 14 的合成

[0093] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应, 只是在第一步将 2,4- 二溴硝基苯改变为 2,5- 二溴硝基苯; 在第三步将对甲碘苯改换为 2- 碘萘; 第四步, 将三苯胺 -4- 硼酸改变为二苯并噻吩 -4- 硼酸, 得到化合物 14。

[0094] 实施例 16

[0095] 化合物 15 的合成

[0096] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应, 只是在第一步将 2,4- 二溴硝基苯 改变为 2,5- 二溴硝基苯; 在第三步将对甲碘苯改换为 2- 碘萘; 第四步, 将三苯胺 -4- 硼酸改变为 8- 苯基二苯并噻吩 -2- 硼酸, 得到化合物 15。

[0097] 实施例 17

[0098] 化合物 16 的合成

[0099] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应,只是在第一步将 2,4-二溴硝基苯改变为 2,5-二溴硝基苯;在第三步将对甲碘苯改换为 2-碘萘;在第四步将三苯胺-4-硼酸改变为 8-苯基二苯并呋喃-2-硼酸,得到化合物 16。

[0100] 实施例 18

[0101] 化合物 17 的合成

[0102] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应,只是在第一步将 2,4-二溴硝基苯改变为 2,5-二溴硝基苯;在第三步将对甲碘苯改换为 2-碘萘;在第四步将三苯胺-4-硼酸改变为 10-(2-萘基)蒽-9-硼酸,得到化合物 17。

[0103] 实施例 19

[0104] 化合物 18 的合成

[0105] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应,只是在第一步将 2,4-二溴硝基苯改变为 2,5-二溴硝基苯;在第三步将对甲碘苯改换为 2-碘萘;在第四步将三苯胺-4-硼酸改变为 4-(10-(2-萘基)蒽-9-基)苯硼酸,得到化合物 18。

[0106] 实施例 20

[0107] 化合物 19 的合成

[0108] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应,只是在第一步将 2,4-二溴硝基苯改变为 2,5-二溴硝基苯;在第三步将对甲碘苯改换为 2-碘萘;在第四步将三苯胺-4-硼酸改变为 芘-1-硼酸,得到化合物 19。

[0109] 实施例 21

[0110] 化合物 20 的合成

[0111] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应,只是在第一步将 2,4-二溴硝基苯改变为 2,5-二溴硝基苯;在第三步将对甲碘苯改换为 2-碘萘;在第四步将三苯胺-4-硼酸改变为 12-苯基屈-6-硼酸,得到化合物 20。

[0112] 实施例 22

[0113] 化合物 21 的合成

[0114] 合成步骤同于实施例 2 中的四步反应,只是在第一步将 2,4-二溴硝基苯改变为 2,5-二溴硝基苯;在第三步将对甲碘苯改换为 2-碘萘;在第四步将三苯胺-4-硼酸改变为三亚苯-2-硼酸,得到化合物 21。

[0115] 所得化合物 1-21 的质谱检测数据及元素分析数据详见表 1。

[0116] 以下是本发明的化合物 1 至化合物 21 的质谱和元素分析数据:

[0117]

化合物	质谱 (m/z)	元素分析 (EA)
1	650	实测值 C: 90.40%, H: 5.26%, N: 4.34% 计算值 (C ₄₉ H ₃₄ N ₂): C: 90.43%, H: 5.27%, N: 4.30%;
2	686	实测值 C: 90.91%, H: 4.97%, N: 4.12% 计算值 (C ₅₂ H ₃₄ N ₂): C: 90.93%, H: 4.99%, N: 4.08%
3	684	实测值 C: 91.24%, H: 4.72%, N: 4.04% 计算值 (C ₅₂ H ₃₂ N ₂): C: 91.20%, H: 4.71%, N: 4.09%
4	760	实测值 C: 91.57%, H: 4.78%, N: 3.65% 计算值 (C ₅₈ H ₃₆ N ₂): C: 91.55%, H: 4.77%, N: 3.68%
5	684	实测值 C: 91.23%, H: 4.72%, N: 4.05% 计算值 (C ₅₂ H ₃₂ N ₂): C: 91.20%, H: 4.71%, N: 4.09%
6	684	实测值 C: 91.21%, H: 4.73%, N: 4.06% 计算值 (C ₅₂ H ₃₂ N ₂): C: 91.20%, H: 4.71%, N: 4.09%
7	701	实测值 C: 88.96%, H: 4.46%, N: 2.02%, S: 4.56%; 计算值 (C ₅₂ H ₃₁ NS): C: 88.98%, H: 4.45%, N: 2.00%, S: 4.57%
8	685	实测值 C: 91.03%, H: 4.58%, N: 2.05%, O: 2.34%; 计算值 (C ₅₂ H ₃₁ NO): C: 91.07%, H: 4.56%, N: 2.04%, O: 2.33%
9	745	实测值 C: 93.36%, H: 4.77%, N: 1.87% 计算值 (C ₅₈ H ₃₅ N): C: 93.39%, H: 4.73%, N: 1.88%

[0118]

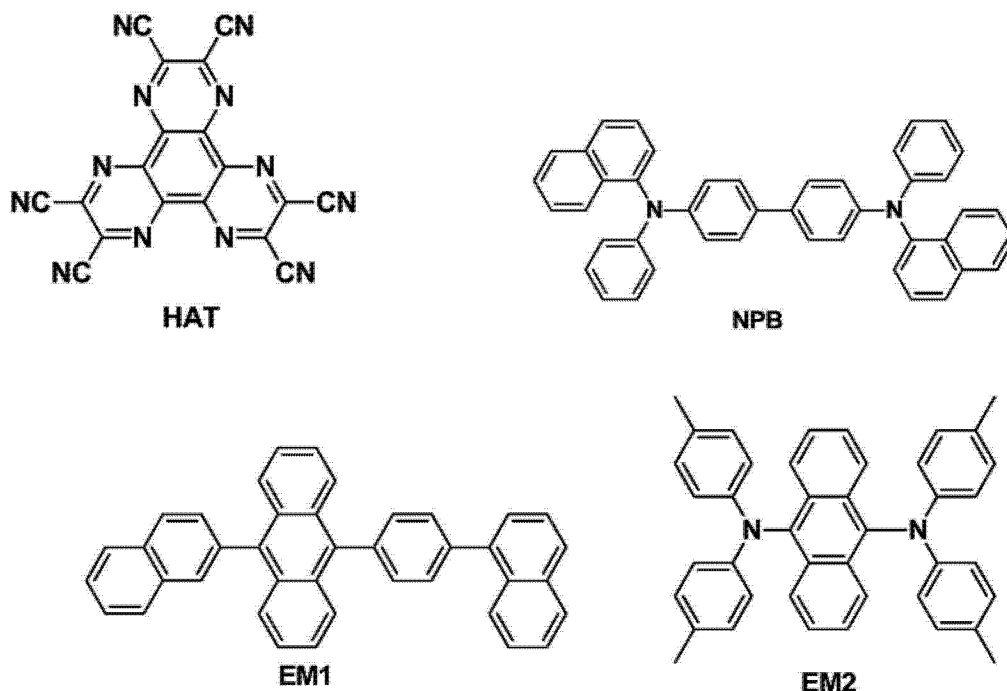
10	643	实测值 C: 93.26%, H: 4.51%, N: 2.23% 计算值 (C ₅₀ H ₂₉ N): C: 93.28%, H: 4.54%, N: 2.18%
11	669	实测值 C: 93.27%, H: 4.68%, N: 2.05% 计算值 (C ₅₂ H ₃₁ N): C: 93.24%, H: 4.66%, N: 2.09%
12	669	实测值 C: 93.23%, H: 4.65%, N: 2.12% 计算值 (C ₅₂ H ₃₁ N): C: 93.24%, H: 4.66%, N: 2.09%
13	736	实测值 C: 91.25%, H: 4.93%, N: 3.82% 计算值 (C ₅₆ H ₃₆ N ₂): C: 91.27%, H: 4.92%, N: 3.80%
14	625	实测值 C: 88.27%, H: 4.34%, N: 2.26%, S: 5.13%; 计算值 (C ₄₆ H ₂₇ NS): C: 88.29%, H: 4.35%, N: 2.24%, S: 5.12%
15	701	实测值 C: 88.96%, H: 4.44%, N: 2.02%, S: 4.58%; 计算值 (C ₅₂ H ₃₁ NS): C: 88.98%, H: 4.45%, N: 2.00%, S: 4.57%
16	685	实测值 C: 91.05%, H: 4.53%, N: 2.06%, O: 2.36%; 计算值 (C ₅₂ H ₃₁ NO): C: 91.07%, H: 4.56%, N: 2.04%, O: 2.33%
17	745	实测值 C: 93.36%, H: 4.74%, N: 1.90% 计算值 (C ₅₈ H ₃₅ N): C: 93.39%, H: 4.73%, N: 1.88%
18	821	实测值 C: 93.54%, H: 4.77%, N: 1.69% 计算值 (C ₆₄ H ₃₉ N): C: 93.51%, H: 4.78%, N: 1.70%
19	643	实测值 C: 93.24%, H: 4.56%, N: 2.20% 计算值 (C ₅₀ H ₂₉ N): C: 93.28%, H: 4.54%, N: 2.18%
20	745	实测值 C: 93.31%, H: 4.53%, N: 2.16% 计算值 (C ₅₀ H ₂₉ N): C: 93.28%, H: 4.54%, N: 2.18%
21	669	实测值 C: 93.21%, H: 4.65%, N: 2.14% 计算值 (C ₅₂ H ₃₁ N): C: 93.24%, H: 4.66%, N: 2.09%

[0119] 实施例 23

[0120] 本发明各化合物的应用实施例

[0121] 为了方便比较这些空穴传输材料和荧光主体材料的性能,本发明设计了一简单电发光器件,空穴注入层材料我们选用 HAT,空穴传输材料 NPB 作为比较材料。有机发光层由发光主体和掺杂材料组成,我们使用传统的发光主体材料 EM1 作为比较材料,EM2 作为发光掺杂材料,其中 HAT、NPB、EM1、EM2 的结构分别为:

[0122]



[0135] 将涂布了 ITO 透明导电层的玻璃板在商用清洗剂中超声处理,在去离子水中冲洗,在丙酮:乙醇混合溶剂中超声除油,在洁净环境下烘烤至完全除去水份,用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳离子束轰击表面;

[0136] 把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$,在上述阳极层膜上真空蒸镀 HAT 作为空穴注入层,蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀膜厚为 5nm ;

[0137] 在空穴注入层之上再蒸镀一层本发明中的具体化合物 1、3、4、6、7、8、11、13、14、15 或 NPB 作为空穴传输层,蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀膜厚为 40nm ;

[0138] 在空穴传输层之上真空蒸镀发光层 EM1 和 EM2(比例 95%:5%),蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀总膜厚为 30nm ;

[0139] 在发光层之上分别真空蒸镀一层 Alq3 作为电子传输材料,其蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀总膜厚为 20nm ;

[0140] 在电子传输层(ETL)上真空蒸镀厚度为 0.5nm 的 LiF 作为电子注入层,厚度为 150nm 的 Al 层作为器件的阴极。

[0141] 有机电致发光器件性能见下表:

[0142]

化合物编号	要求亮度 cd/m^2	电压 V	电流效率 cd/A
NPB	5000.00	6.8	25.1
1	5000.00	6.3	27.0
3	5000.00	6.5	27.2
4	5000.00	6.0	26.8
6	5000.00	6.1	28.1
7	5000.00	6.4	28.3
8	5000.00	6.2	28.1
11	5000.00	6.3	28.0
13	5000.00	6.6	27.9
14	5000.00	6.3	27.3
15	5000.00	6.2	27.6

[0143]

[0144] 实施例 25

[0145] 本实施例中的化合物作为有机电致发光器件中的空穴传输材料,共制备了多个有机电致发光器件,其结构为:ITO/HAT (40nm)/NPB (40nm)/发光主体材料:EM2(85%:15%, 30nm)/Alq3 (20nm)/LiF (0.5nm)/Al (150nm);

[0146] 一个对比有机电致发光器件,发光主体材料选用 EM1,其余有机电致发光器件选用本发明的材料。

[0147] 本实施例中有机电致发光器件制备过程如下:

[0148] 将涂布了 ITO 透明导电层的玻璃板在商用清洗剂中超声处理,在去离子水中冲洗,在丙酮:乙醇混合溶剂中超声除油,在洁净环境下烘烤至完全除去水份,用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳离子束轰击表面;

[0149] 把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$,在上述阳极层膜上真空蒸镀 HAT 作为空穴注入层,蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀膜厚为 40nm ;

[0150] 在空穴注入层之上再蒸镀一层 NPB 作为空穴传输层,蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀膜厚为 40nm ;

[0151] 在空穴传输层之上真空蒸镀发光层本发明中的化合物 1、9、11、12、17、18、19、20 或 EM1, 掺杂蒸镀 EM2 (比例 85%:15%), 蒸镀速率为 0.1nm/s, 蒸镀总膜厚为 30nm;

[0152] 在发光层之上分别真空蒸镀一层 AlQ3 作为电子传输材料, 其蒸镀速率为 0.1nm/s, 蒸镀总膜厚为 20nm;

[0153] 在电子传输层(ETL)上真空蒸镀厚度为 0.5nm 的 LiF 作为电子注入层, 厚度为 150nm 的 Al 层作为器件的阴极。

[0154] 发光器件性能见下表:

[0155]

化合物编号	要求亮度 cd/m ²	电压 V	电流效率 cd/A
EM1	5000.00	6.8	25.1
1	5000.00	6.3	26.9
9	5000.00	6.4	27.3
11	5000.00	6.3	27.7
12	5000.00	6.6	26.7
17	5000.00	6.2	28.1
18	5000.00	6.1	28.3
19	5000.00	6.5	28.5
20	5000.00	6.0	28.0

[0156] 以上结果表明, 本发明的新型有机发光材料用于有机电致发光器件, 可以有效的降低起降电压, 提高电流效率, 是性能良好的空穴传输材料和发光主体材料。

[0157] 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。

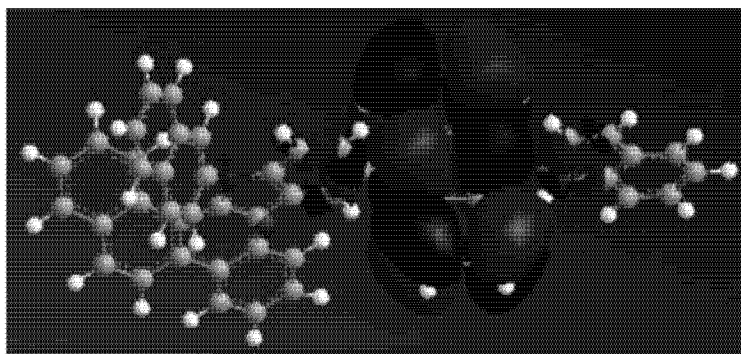


图 1

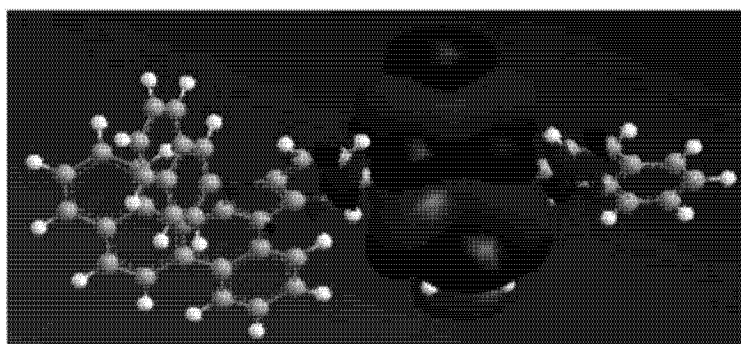


图 2

专利名称(译)	一种有机发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN104513661A	公开(公告)日	2015-04-15
申请号	CN201310460233.5	申请日	2013-09-30
[标]申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司 北京维信诺科技有限公司 清华大学		
申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司 北京维信诺科技有限公司 清华大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司 北京维信诺科技有限公司 清华大学		
[标]发明人	李银奎 段炼 范洪涛		
发明人	李银奎 段炼 范洪涛		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07D405/04 C07D409/04 H01L51/54		
其他公开文献	CN104513661B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一类如式 (I) 所示的一种有机发光材料，其中：Ar1-Ar9独立选自H、C6-C30取代或未取代的芳烃基团，C6-C30取代或未取代的稠环芳烃基团，C6-C30取代或未取代的稠杂环基团，或五元、六元的杂环或取代杂环，C6-C30取代或未取代的三芳胺基团，或芳醚基团，C1-C12取代或未取代的脂肪族烷基基团中的一种，Ar1-Ar8不同时为H。本发明还保护此类化合物在有机电致发光器件中的应用，尤其是作为OLED器件中的空穴注入材料、空穴传输层材料、荧光主体材料或发光材料。

