



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104513661 B

(45)授权公告日 2018.07.06

(21)申请号 201310460233.5

C07D 405/04(2006.01)

(22)申请日 2013.09.30

C07D 409/04(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104513661 A

(43)申请公布日 2015.04.15

(73)专利权人 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
层专利权人 北京维信诺科技有限公司
清华大学

(56)对比文件

WO 2010114264 A2,2010.10.07,

US 2012097929 A1,2012.04.26,

KR 20120081539 A,2012.07.19,

张亚平.检索记录.《STN》.2017,

审查员 张亚平

(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)

权利要求书2页 说明书16页 附图1页

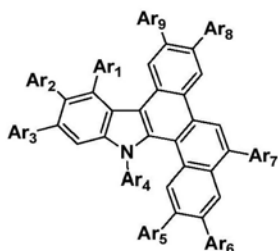
(54)发明名称

一种有机发光材料及其应用

(57)摘要

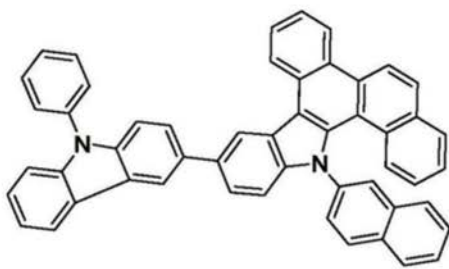
本发明涉及一类如式(I)所示的一种有机发光材料,其中:Ar₁-Ar₉独立选自H、C6-C30取代或未取代的芳烃基团,C6-C30取代或未取代的稠环芳烃基团,C6-C30取代或未取代的稠杂环基团,或五元、六元的杂环或取代杂环,C6-C30取代或未取代的三芳胺基团,或芳醚基团,C1-C12取代或未取代的脂肪族烷基基团中的一种,Ar₁-Ar₈不同时为H。本发明还保护此类化合物在有机电致发光器件中的应用,尤其是作为OLED器件中的空穴注入材料、空穴传输层材料、荧光主体材料

或发光材料。

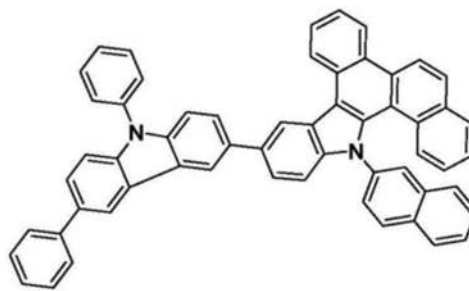


(I)

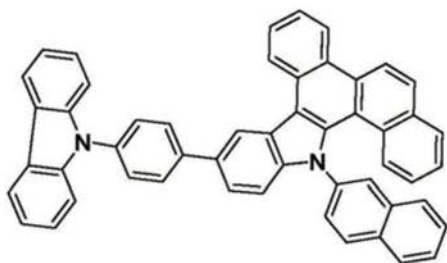
1. 一类用于有机电致发光器件中的空穴传输材料或空穴注入材料的化合物,选自以下结构式:



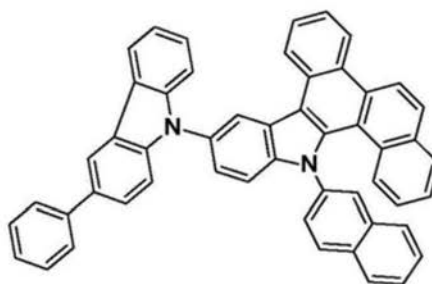
化合物 3



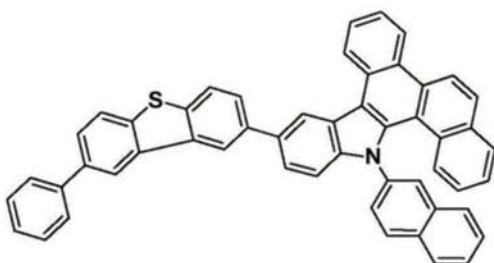
化合物 4



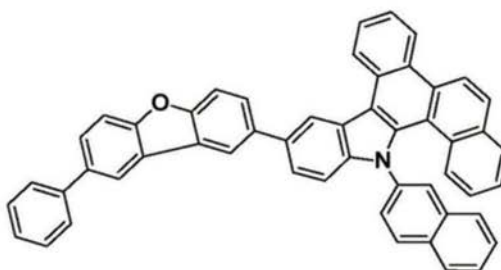
化合物 5



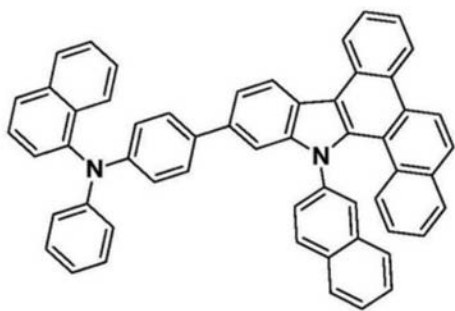
化合物 6



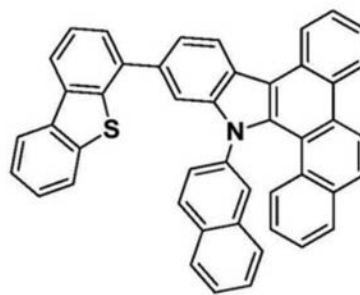
化合物 7



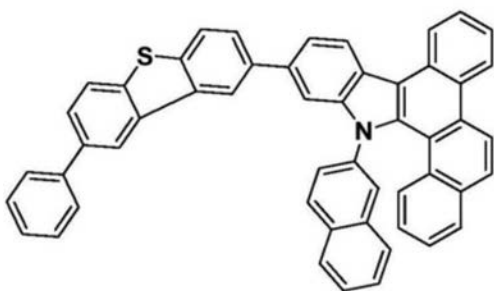
化合物 8



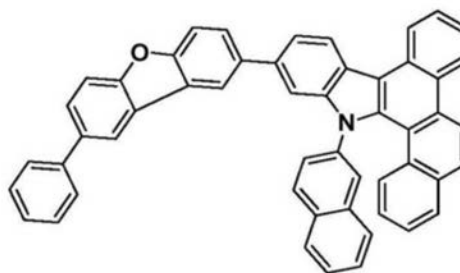
化合物 13



化合物 14



化合物 15



化合物 16

2. 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:

所述空穴传输层的基质材料含有权利要求1所述的用于有机电致发光器件中的空穴传输材料或空穴注入材料的化合物。

一种有机发光材料及其应用

技术领域

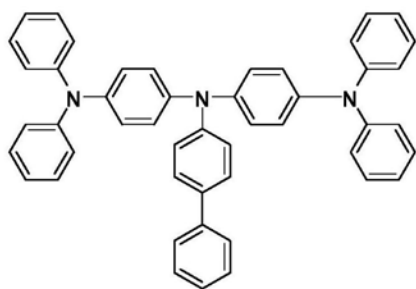
[0001] 本发明涉及一种新型有机发光材料,尤其涉及一种用于有机电致发光器件的化合物及在有机电致发光器件中的应用。

背景技术

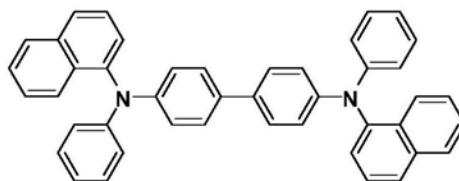
[0002] 有机电致发光显示器(以下简称OLED)具有自主发光、低电压直流驱动、全固化、视角宽、重量轻、组成和工艺简单等一系列的优点,与液晶显示器相比,有机电致发光显示器不需要背光源,视角大,功率低,其响应速度可达液晶显示器的1000倍,其制造成本却低于同等分辨率的液晶显示器,因此,有机电致发光器件具有广阔的应用前景。

[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] 在有机电致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。

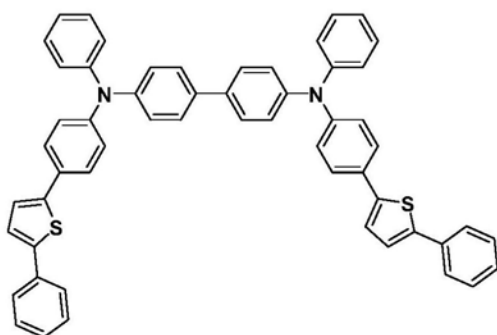


式 1

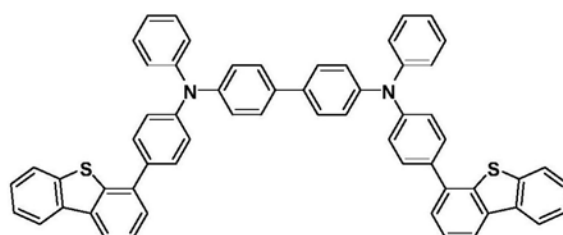


式 2

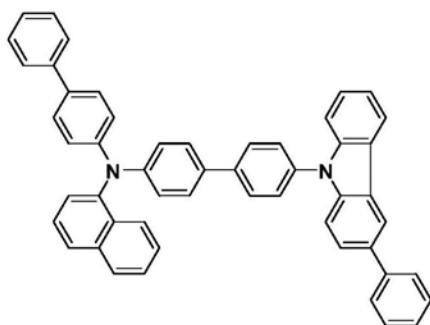
[0005]



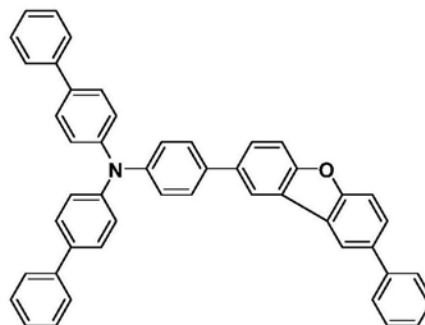
式 3



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)。

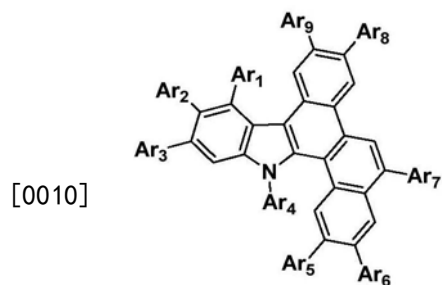
发明内容

[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:



(I)

[0011] 其中:

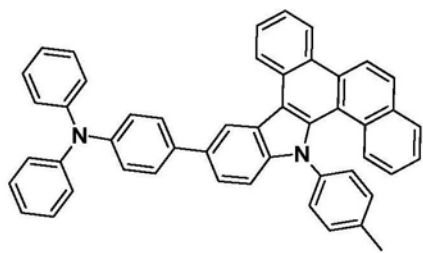
[0012] Ar₁-Ar₉独立选自H,C₆-C₃₀取代或未取代的芳烃基团,C₆-C₃₀取代或未取代的稠环芳烃基团,C₆-C₃₀取代或未取代的稠杂环基团,或五元、六元的杂环或取代杂环,C₆-C₃₀取代或未取代的三芳胺基团,或芳醚基团,C₁-C₁₂取代或未取代的脂肪族烷基基团中的一种,Ar₁-Ar₈不同时为H。

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

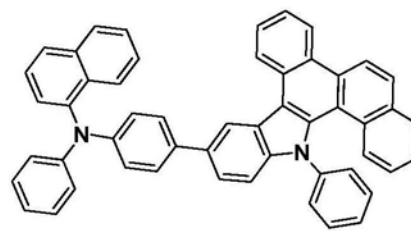
[0014] 进一步的,所述Ar₄选自苯基、取代苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基、花基、茚基。

[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、茚基、屈基、苯并菲基、取代苯基、取代萘基、取代茚基、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。

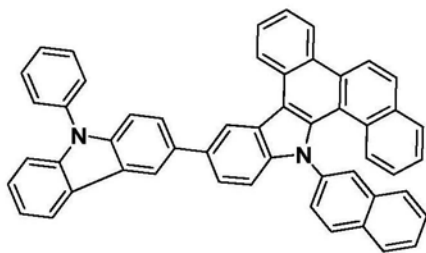
[0016] 为了更清楚说明本发明内容,下面具体叙述本发明涉及到的化合物的优选结构:



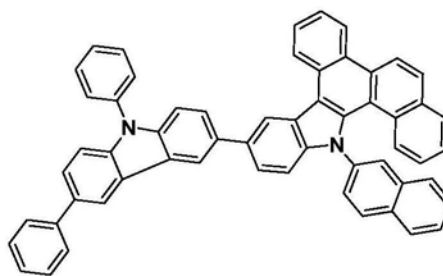
化合物 1



化合物 2

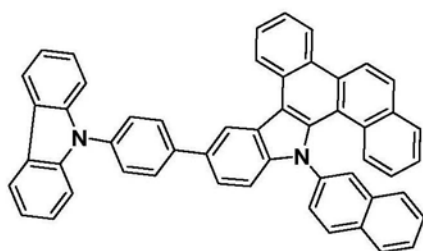


化合物 3

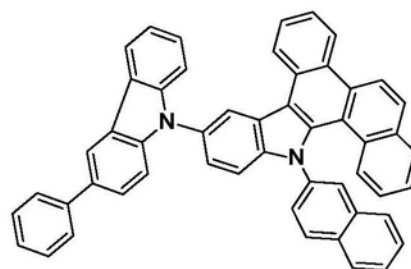


化合物 4

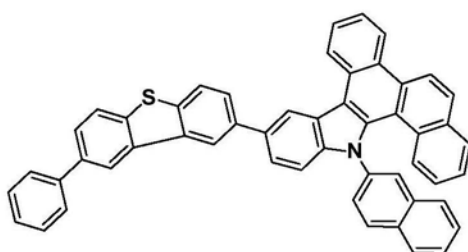
[0017]



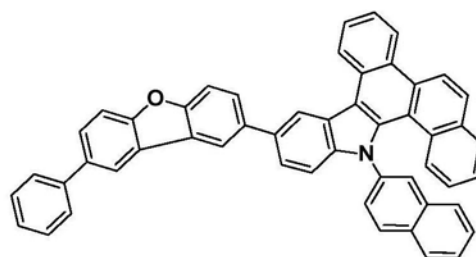
化合物 5



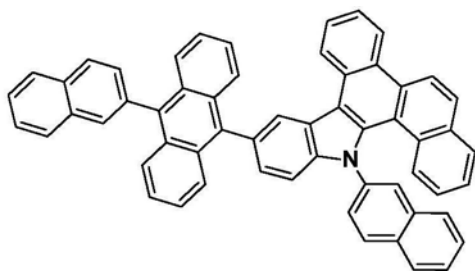
化合物 6



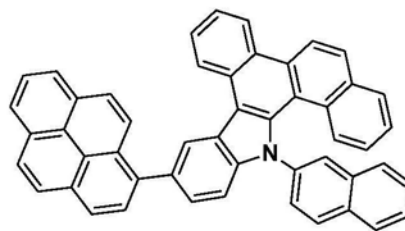
化合物 7



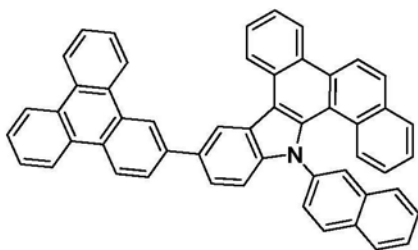
化合物 8



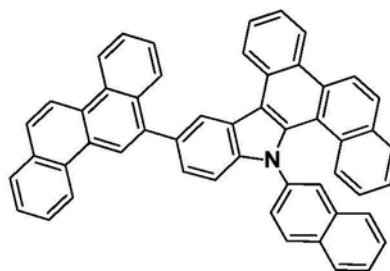
化合物 9



化合物 10

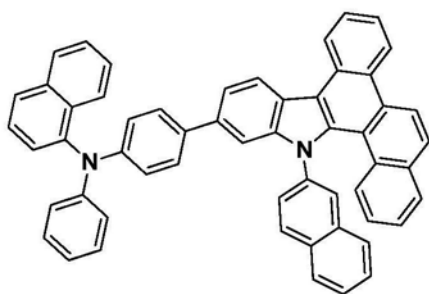


化合物 11

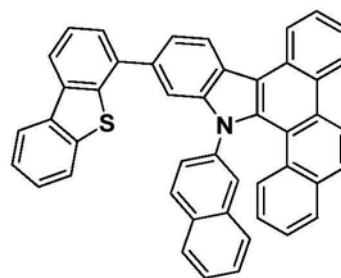


化合物 12

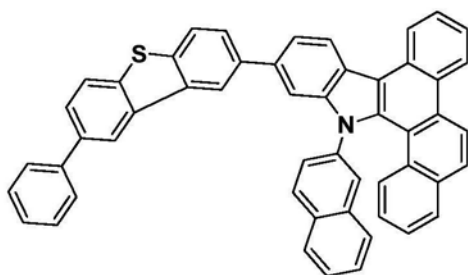
[0018]



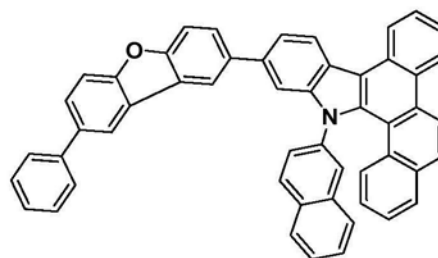
化合物 13



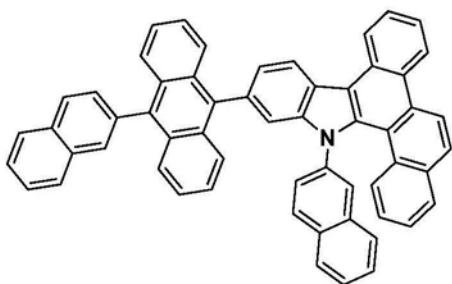
化合物 14



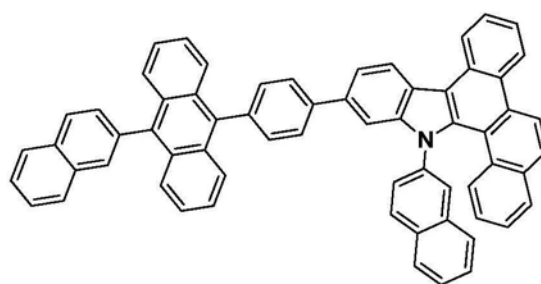
化合物 15



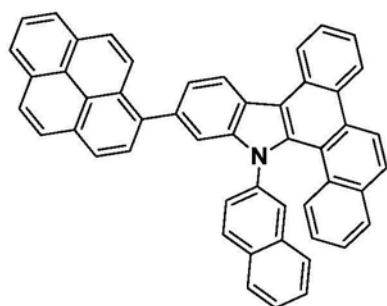
化合物 16



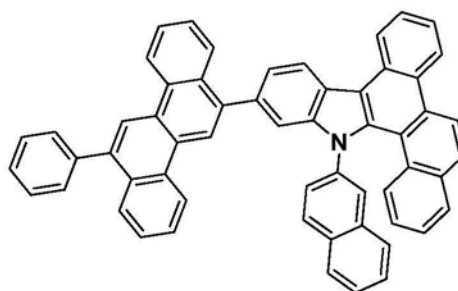
化合物 17



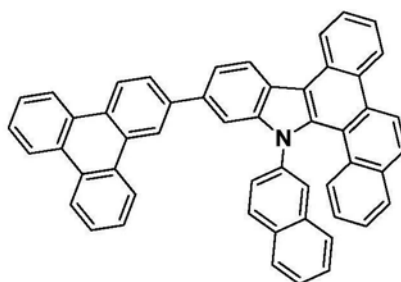
化合物 18



化合物 19



化合物 20



化合物 21

[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 Fluorene 上键连一个咪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,例如咪唑基团,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。

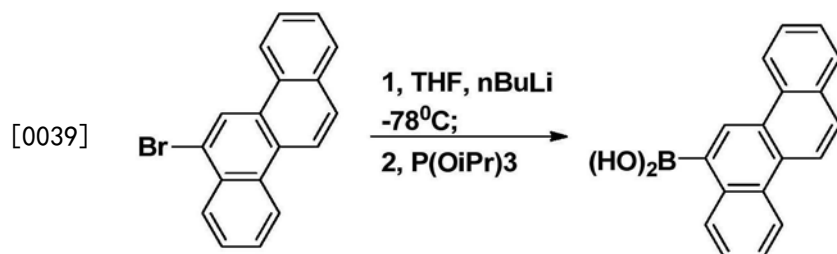
具体实施方式

[0035] 本发明中所用的基本原材料,6-溴 Fluorene ,2,4-二溴硝基苯,2,5-二溴硝基苯,以及溴代咪唑衍生物,溴代二苯并呋喃,溴代二苯并噻吩,溴代 Fluorene 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 Fluorene -6-硼酸的合成

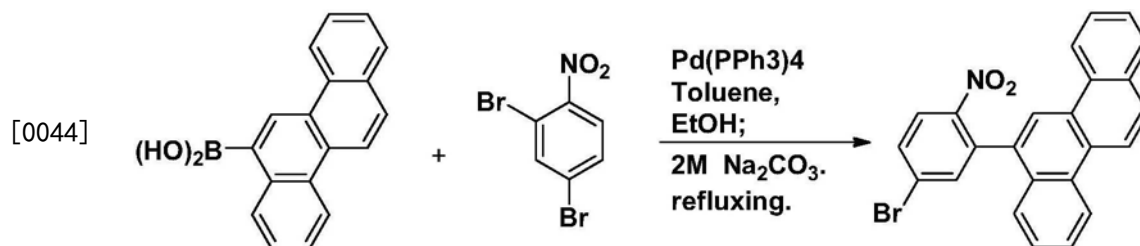


[0040] 将6.12g的6-溴 Fluorene (分子量306,0.02mol)溶于100ml干燥的THF中,-80℃滴加正丁基锂10ml(2.5M,0.025mol),搅拌15min,再滴加三异丙基硼酸酯16ml。水解,调节pH至中性析出白色硼酸衍生物5.5g,产率近乎100%。

[0041] 实施例2

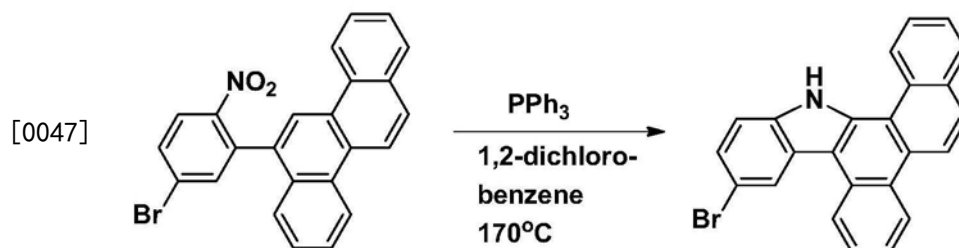
[0042] 化合物1的合成,

[0043] (1) 第一步



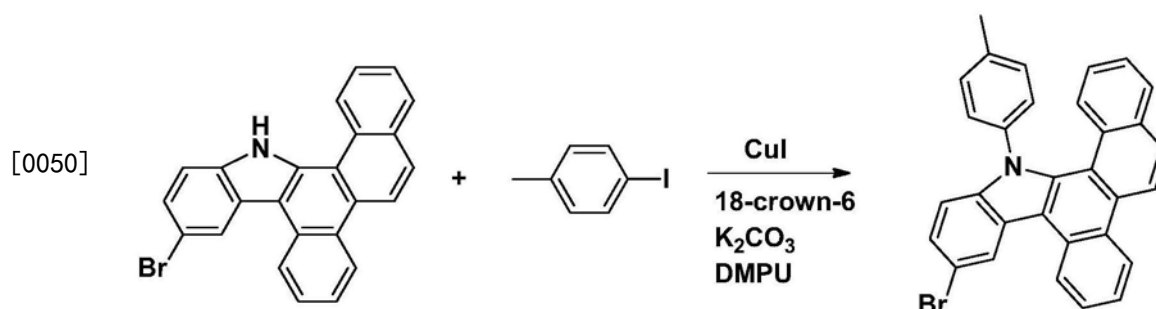
[0045] 1000毫升一口瓶,配磁力搅拌,加入6-硼酸5.5g(分子量272,0.02mol),2,4-二溴硝基苯5.84g(分子量278,0.021mol), $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 使用量1.5g(分子量1154,0.0013mol),碳酸钠150ml(2M),甲苯150ml,乙醇150ml。氩气置换后,回流,用TLC监控反应,3小时后反应完全,降温,分出有基层,蒸干,用1/10的乙酸乙酯/石油醚进行柱分离,得到7.82g产品,分子量427,产率91.5%。

[0046] (2) 第二步



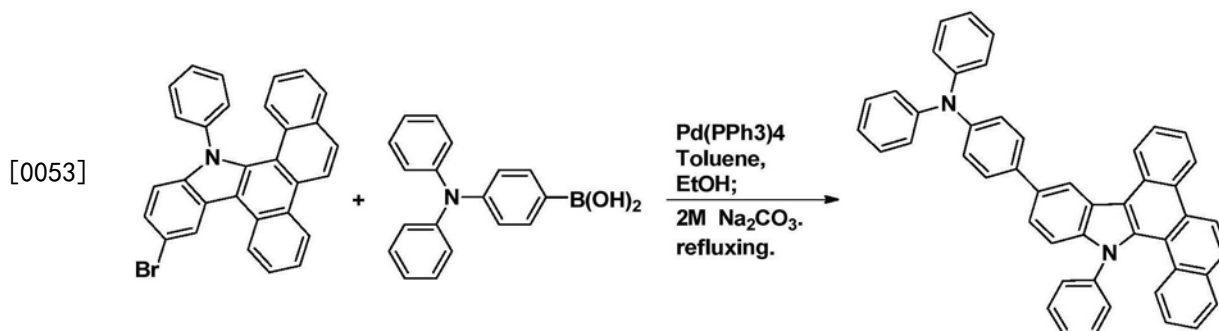
[0048] 50毫升一口瓶,配磁力搅拌,加入第一步的最终产物7.82g(分子量427,0.0183mol),三苯基膦5.76g(分子量262,0.022mol),邻二氯苯150ml。混合物加热至 175°C ,搅拌,用TCL板监控反应过程,反应15小时完成。冷却,真空蒸除溶剂,水洗,干燥,用柱色谱分离,乙酸乙酯和石油醚混合物淋洗,得到目标分子6.5g,分子量395,产率89.6%。

[0049] (3) 第三步



[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°C ,搅拌,用TCL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



[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-苯基呋唑-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6,9-二苯基呋唑-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-(呋唑-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-苯基呋唑,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-硼酸改变为茈-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-硼酸改变为蒽-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-苯基蒽-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%

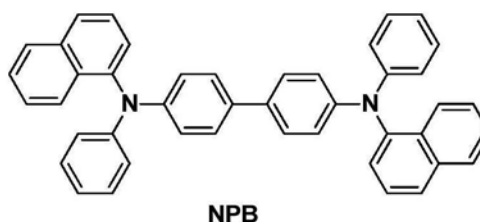
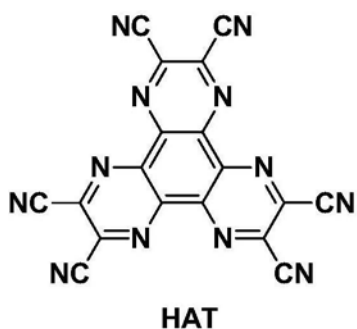
[0118]

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%

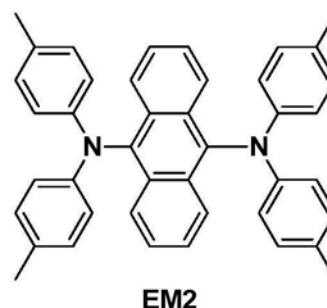
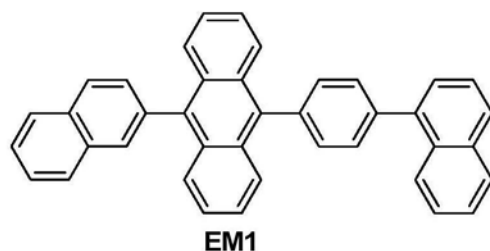
[0119] 实施例23

[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]



[0123] 本发明实施例中有机电致发光器件的结构为：

[0124] 基片/阳极/空穴注入层 (HIL) /空穴传输层 (HTL) /有机发光层 (EL) /电子传输层 (ETL) /阴极。

[0125] 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。在本发明的有机电致发光器件制作中选用玻璃基板，ITO作阳极材料。

[0126] 电子注入材料可使用各种极易给出电子的多芳胺，也可使用极端缺电子的多氰基类材料，这样的分子常常使用其最低空轨道 (LUMO) 来传递电子。本发明中所使用的空穴注入材料是HAT。

[0127] 空穴传输层可以采用各种三芳胺类材料。本发明中所表述的材料在电发光器件中可用作空穴传输材料，与传统的空穴传输材料NPB进行比较。

[0128] 发光层材料有许多种。本发明中所表述的材料在电发光器件中可用作发光主体材料，发光掺杂材料是EM2。

[0129] 电子传输层材料有许多种。为了表征本发明中所表述的材料，这里我们使用普通的AlQ3作为电子传输材料，目的是比较本发明中材料性能，不在于追求器件性能的优异。

[0130] 阴极可以采用金属及其混合物结构，如Mg:Ag、Ca:Ag等，也可以是电子注入层/金属层结构，如LiF/Al、Li2O/Al等常见阴极结构。在本发明的有 机电致发光器件制作中所选用的阴极材料是LiF/Al。

[0131] 实施例24

[0132] 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 (5nm) /空穴传输材料 (40nm) /EM1:EM2 (30nm) /Alq3 (20nm) /LiF (0.5nm) /Al (150nm) ；

[0133] 一个对比有机电致发光器件，空穴传输材料选用NPB，其余有机电致发光器件选用本发明的材料。

[0134] 本实施例中有机电致发光器件制备过程如下：

[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

[0143]

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

[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。

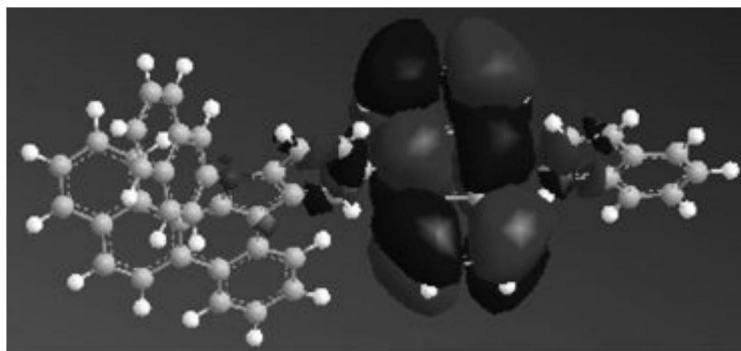


图1

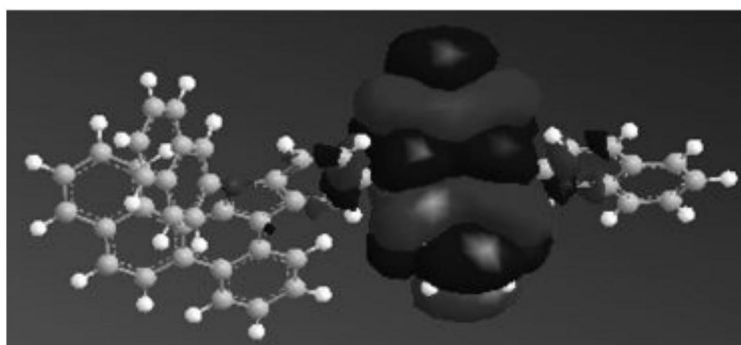
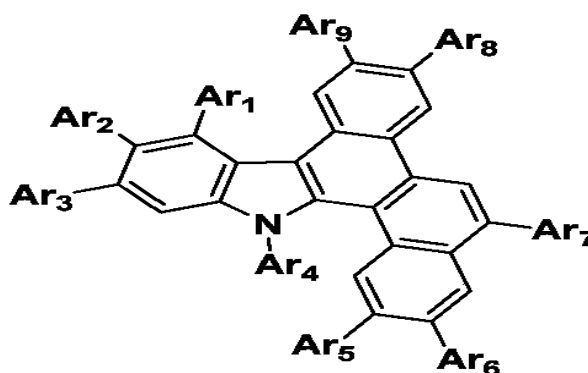


图2

专利名称(译)	一种有机发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN104513661B	公开(公告)日	2018-07-06
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		
审查员(译)	张亚平		
其他公开文献	CN104513661A		
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。



(I)