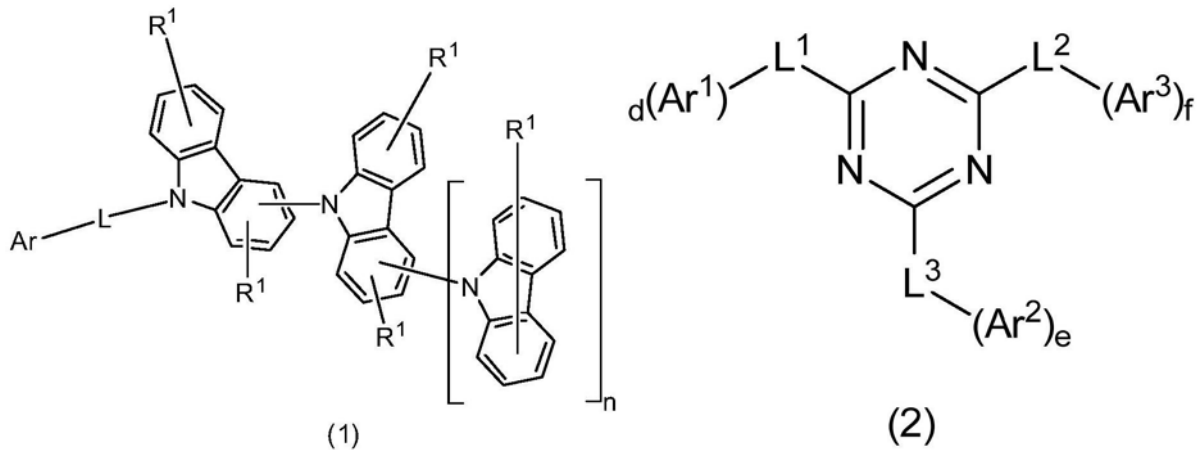


1. 一种材料组合物,其包含通式(1)所示的第一化合物和通式(2)所示的第二化合物:



式(1)中: n 为0或1;

Ar选自C1~C12烷基、C3~C12环烷基、C1~C12烷氧基、硅烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种;

L选自单键、取代或未取代的C6~C30亚芳基、取代或未取代的C3~C30亚杂芳基中的一种;

R^1 表示单取代基到最大允许取代基,式(1)中的各个 R^1 可以相同或不同,具体说, R^1 独立地选自氢、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、氨基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种;

上述 R^1 可以与其相连接的芳环稠合形成C9~C30芳基或杂芳基,所形成的芳基或杂芳基任选地被0、1、2、3、4或5个各自独立地选自取代或未取代的C1~C12烷基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的取代基所取代;

式(2)中:

d 、 e 和 f 各自独立地选自0~4的整数,且不同时为0;

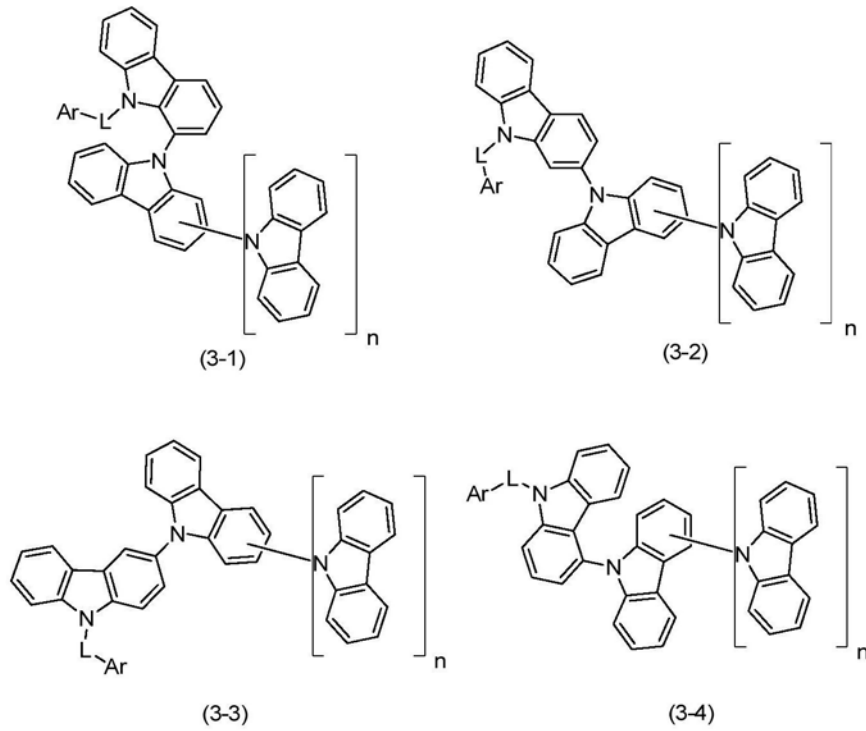
L^1 至 L^3 各自独立地选自单键、取代或未取代的C6~C30亚芳基、取代或未取代的C3~C30亚杂芳基中的一种;优选 L^1 、 L^2 和 L^3 分别独立地选自单键、取代或未取代的C6~C20亚芳基、取代或未取代的含有1或2个氮原子的C3~C12亚杂芳基的一种;

Ar^1 至 Ar^3 各自独立地选自取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种;

当上述基团存在取代基时,所述取代基团分别独立选自卤素、C1~C10的烷基或环烷基、C2~C10烯基、C1~C6的烷氧基或硫代烷氧基基团、C6~C30的单环芳烃或稠环芳烃基团、C3~C30的单环杂芳烃或稠环杂芳烃基团中的一种。

2. 根据权利要求1所述的材料组合物,其中所述的第一化合物和第二化合物的质量比为1:99~99:1,优选1:1~10:1。

3. 根据权利要求1或2所述的材料组合物,其中通式(1)如下述通式(3-1)至(3-4)所示:



上述式 (3-1) 至 (3-4) 中, Ar、L 和 n 的定义均与在式 (1) 中的定义相同。

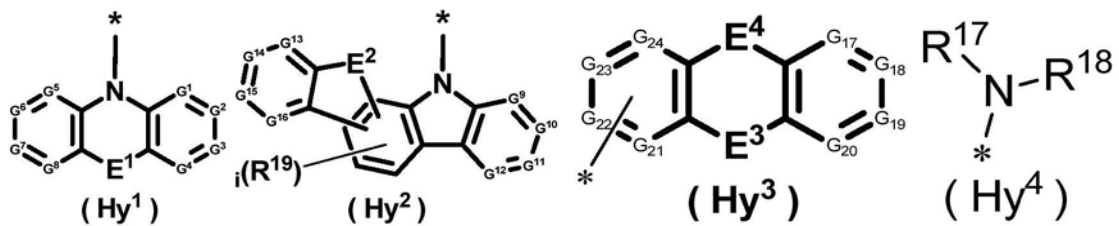
4. 根据权利要求 1 或 3 所述的材料组合物, 其中, 通式 (1) 和式 (3-1) 至 (3-4) 中:

L 选自取代或未取代的 C₆~C₃₀ 亚芳基、取代或未取代的含 1~2 个 N 原子的 C₃~C₃₀ 亚杂芳基中的一种;

Ar 为取代或未取代的 C₆~C₃₀ 芳基、取代或未取代的 C₃~C₃₀ 杂芳基、取代或未取代的 C₆~C₃₀ 芳基氨基、取代或未取代的 C₃~C₃₀ 杂芳基氨基中的一种; Ar 优选为 C₃~C₃₀ 给电子基团; Ar 更优选为取代或未取代的 C₃~C₃₀ 且含 N 原子的杂芳基、取代或未取代的 C₆~C₃₀ 芳基氨基、取代或未取代的 C₃~C₃₀ 杂芳基氨基中的一种。

5. 根据权利要求 1 或 3 所述的材料组合物, 其中, 通式 (1) 和式 (3-1) 至 (3-4) 中:

Ar 选自取代或未取代的下述结构:



*表示与 L¹ 和 L² 的连接位点;

式 (Hy¹) 中, E¹ 选自单键、CR⁵R⁶、NR⁷、O、S 或 Si, G¹-G⁸ 分别独立的选自 CR¹¹ 或 N;

式 (Hy²) 中, E² 选自 CR⁸R⁹、NR¹⁰、O 或 S, G⁹-G¹⁶ 分别独立的选自 CR¹² 或 N; i 选自 0~2 的整数;

式 (Hy³) 中, E³ 和 E⁴ 选自单键、CR¹³R¹⁴、NR¹⁵、O、S 或 Si, 且 E³ 和 E⁴ 不同时为单键, G¹⁷-G²⁴ 分别独立的选自 CR¹⁶ 或 N;

式 (Hy⁴) 中, R¹⁷ 和 R¹⁸ 独立地选自取代或未取代的 C₆~C₃₀ 芳基、取代或未取代的 C₃~C₃₀ 杂芳基中的一种;

R⁵~R⁷、R⁸~R¹⁰ 和 R¹³~R¹⁵ 彼此相同或不同, 各自独立地选自氢、C₁~C₁₂ 烷基、取代或未

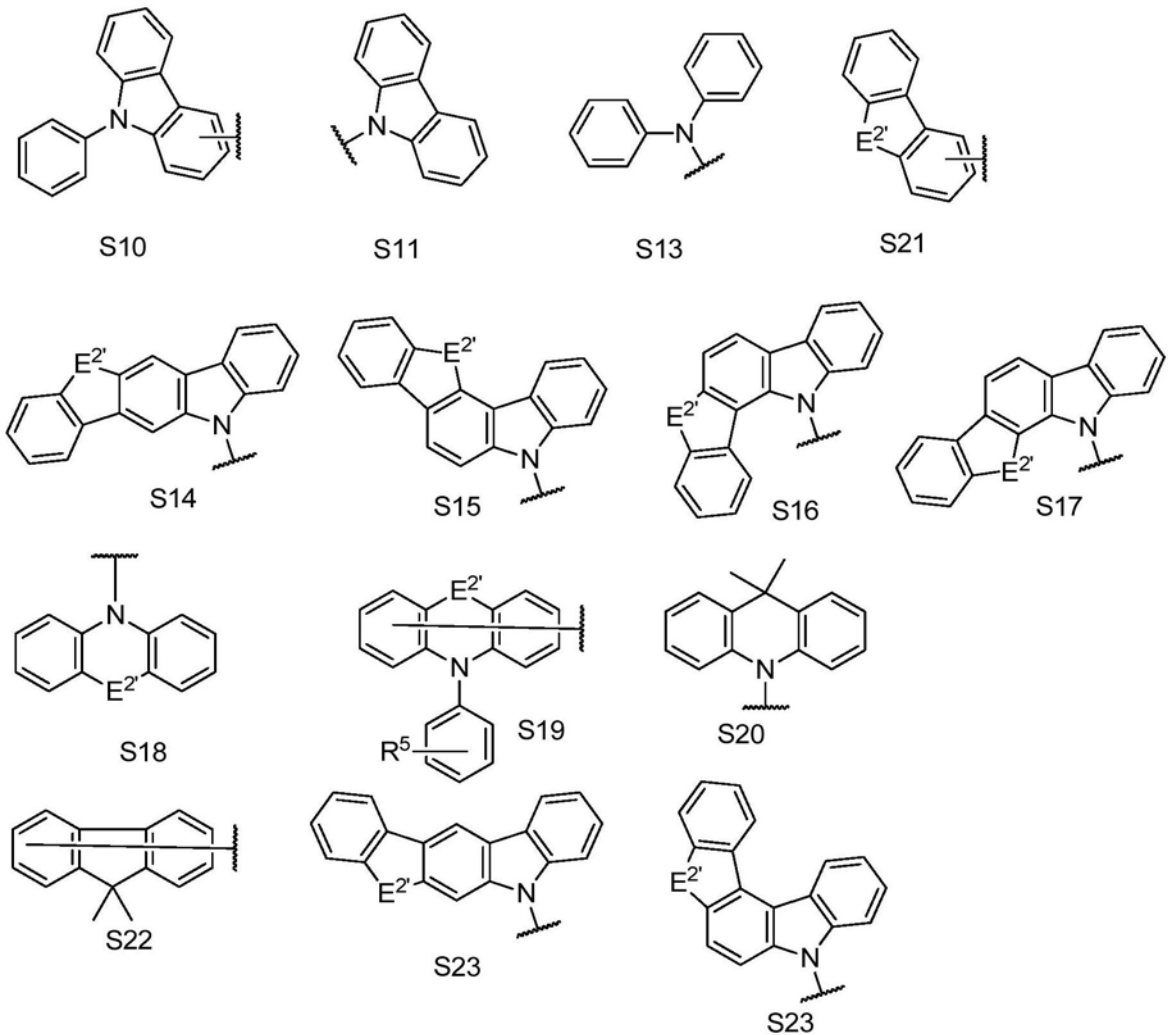
取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种；

R^{19} 、 R^{11} 、 R^{12} 和 R^{16} 彼此相同或不同，各自独立地选自氢、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、氨基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种；

上述的 R^{19} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{16} 中相邻的两个之间可以稠合成环，或者 R^{19} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{16} 各自独立地可以与相连接的苯环稠合形成C9~C30芳基或杂芳基，所形成的芳基或杂芳基任选地被0、1、2、3、4或5个各自独立地选自取代或未取代的C1~C12烷基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的取代基所取代。

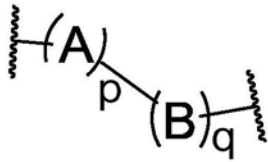
6. 根据权利要求1或3所述的材料组合物，其中，通式(1)和式(3-1)至(3-4)中：

Ar选自取代或未取代下述S10-S23所示的结构：



其中： $E^{2'}$ 选自O或S；波浪形代表连接位点。

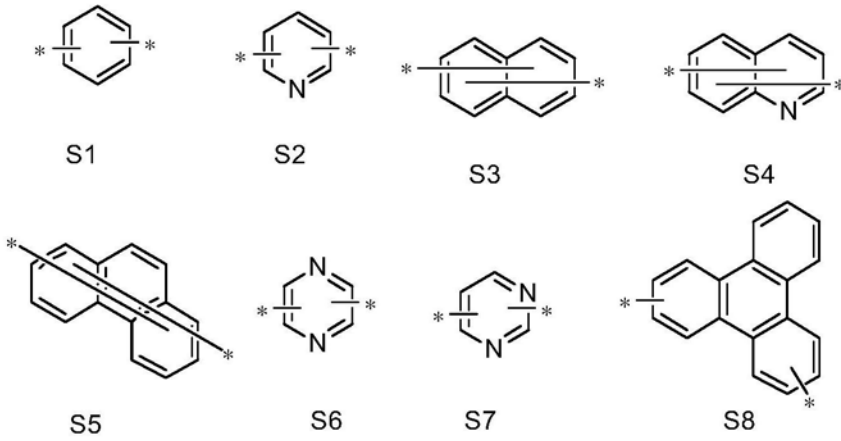
7. 根据权利要求1或3中所述的材料组合物，其中，通式(1)和式(3-1)至(3-4)中，L为单键或如下式(L-1)所示：



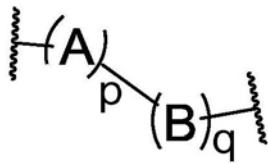
(L-1)

式 (L-1) 中:p和q分别独立选自0或1,且不同时为0;

A和B分别独立地选自取代或者未取代的以下S1-S8所示的结构:



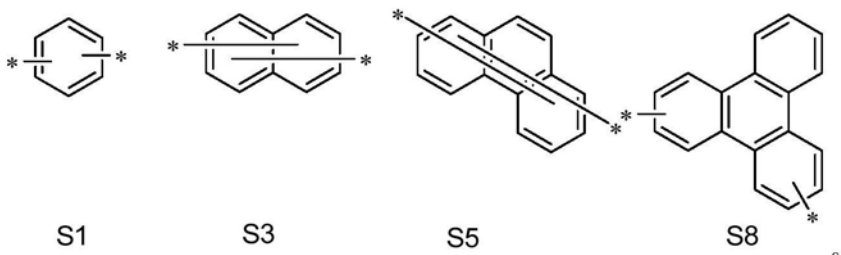
8. 根据权利要求1或3中所述的材料组合物,其中,通式 (1) 和式 (3-1) 至 (3-4) 中,L为单键或如下式 (L-1) 所示:



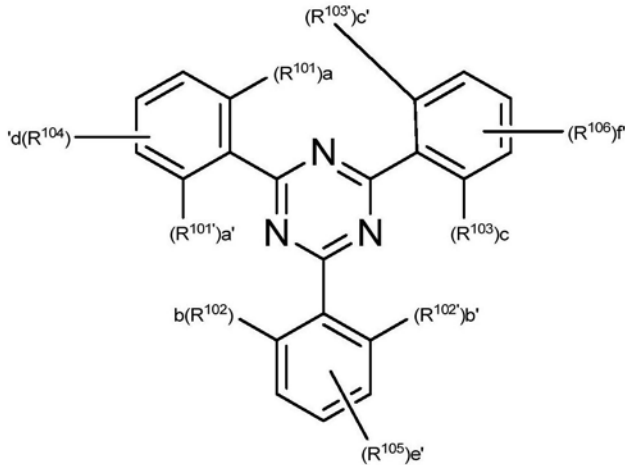
(L-1)

式 (L-1) 中:p和q分别独立选自0或1,且不同时为0;

A和B分别独立地选自取代或者未取代的以下所示的结构:



9. 根据权利要求1所述的材料组合物,其中通式 (2) 如下述通式 (4) 所示:



(4)

其中：

R^{101} 、 $R^{101'}$ 、 R^{102} 、 $R^{102'}$ 、 R^{103} 和 $R^{103'}$ 分别独立地选自C1~C10的烷基、C3~C10环烷基、取代或未取代的C6~C30的芳基、取代或未取代的C3~C30的杂芳基中的一种，

a 、 a' 、 b 、 b' 、 c 和 c' 分别独立地选自0或者1，且 $a+a'+b+b'+c+c' \geq 1$ ；

d' 、 e' 、 f' 分别独立地选自0、1、2或者3，且不同时为0；

R^{104} ~ R^{106} 分别独立地选自C1~C10的烷基、C3~C10环烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种，且 R^{104} ~ R^{106} 中至少有一个选自取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种；

当上述基团存在取代基时，所述取代基团分别独立选自卤素、C1-C10的烷基或环烷基、C2-C10烯基、C1-C6的烷氧基或硫代烷氧基基团、C6-C30的单环芳烃或稠环芳烃基团、C3-C30的单环杂芳烃或稠环杂芳烃基团中的一种。

10. 根据权利要求9所述的材料组合物，其中通式(4)中：

R^{101} 、 $R^{101'}$ 、 R^{102} 、 $R^{102'}$ 、 R^{103} 和 $R^{103'}$ 分别独立地选自C1~C6的烷基；更优选为C1~C4的烷基；

R^{104} ~ R^{106} 分别独立地选自取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种。

11. 根据权利要求9所述的材料组合物，其中通式(4)中：

优选 $a+a'+b+b'+c+c' \geq 3$ ；

更优选 $a+a'+b+b'+c+c' \geq 4$ ；

或者， $a+a' \geq 1$ ， $b+b' \geq 1$ ， $c+c' \geq 1$ ；优选的， $a+a' \geq 1$ ， $b+b' \geq 1$ ， $c+c' \geq 1$ ，且 $a+a'+b+b'+c+c' \geq 4$ ；更优选， a 和 a' 、 b 和 b' 、 c 和 c' 均为1。

12. 根据权利要求9所述的材料组合物，其中通式(4)中：

至少一个 R^{104} 位于 R^{101} 的邻位，且 d' 不为0、 a 为1；

或者，至少一个 R^{105} 位于 R^{102} 的邻位，且 e' 不为0、 b 为1；

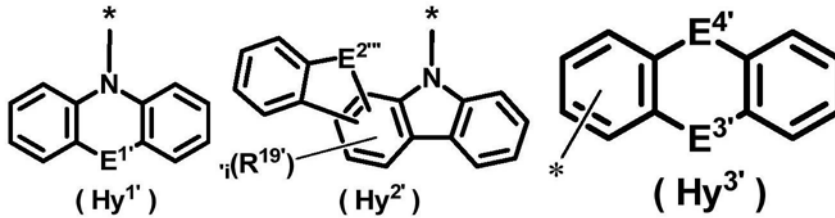
或者，至少一个 R^{106} 位于 R^{103} 的邻位，且 f' 不为0、 c 为1；

或者,至少一个 R^{104} 位于 R^{101} 的邻位,且 d' 不为0、 a 为1,且至少一个 R^{105} 位于 R^{102} 的邻位,且 e' 不为0、 b 为1;

或者,至少一个 R^{104} 位于 R^{101} 的邻位,且 d' 不为0、 a 为1,且至少一个 R^{105} 位于 R^{102} 的邻位,且 e' 不为0、 b 为1,且至少一个 R^{106} 位于 R^{103} 的邻位,且 f' 不为0、 c 为1。

13. 根据权利要求9所述的材料组合物,其中通式(4)中:

$R^{104} \sim R^{106}$ 分别独立地选自下述结构:



*表示连接位点;

式(Hy^1)中, E^1 选自单键、 $CR^5 R^6$ 、 NR^7 、O、S或Si;

式(Hy^2)中, $E^{2'''}$ 选自 $CR^8 R^9$ 、 NR^{10} 、O或S, i' 选自0~2的整数;

式(Hy^3)中, E^3 和 E^4 选自单键、 $CR^{13} R^{14}$ 、 NR^{15} 、O、S或Si,且 E^3 和 E^4 不同时为单键;

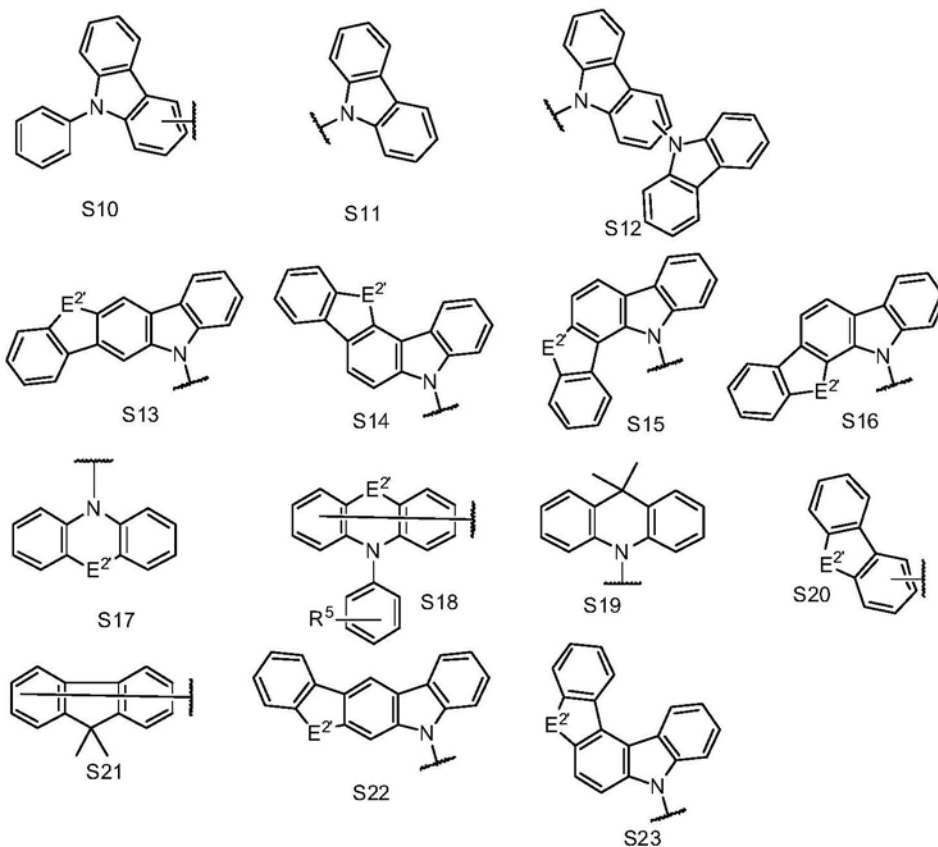
$R^5 \sim R^7$ 、 $R^8 \sim R^{10}$ 和 $R^{13} \sim R^{15}$ 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C1~C12烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种;

$R^{19'}$ 独立地选自氢、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、氨基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种;

上述的 $R^{19'}$ 独立地可以与相连接的苯环稠合形成C9~C30芳基或杂芳基,所形成的芳基或杂芳基任选地被0、1、2、3、4或5个各自独立地选自取代或未取代的C1~C12烷基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的取代基所取代。

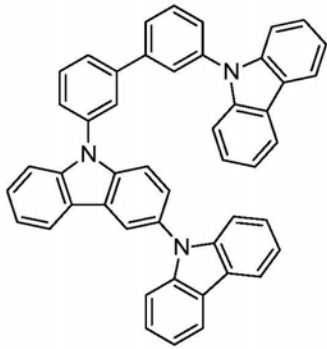
14. 根据权利要求9所述的材料组合物,其中通式(4)中:

$R^{104} \sim R^{106}$ 分别独立地选自取代或未取代的S10-S23所示的结构:

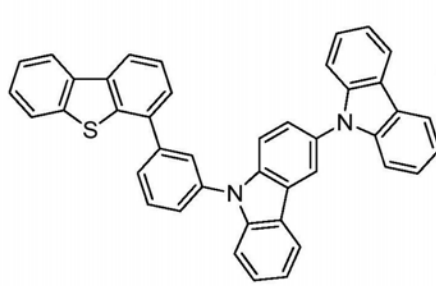


其中： E^Z 选自O或S，波浪形代表连接位点。

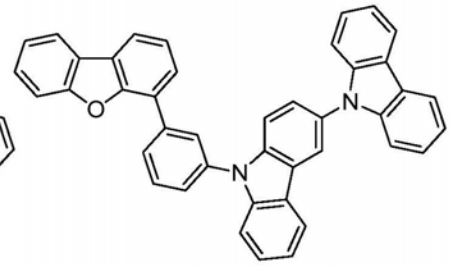
15. 根据权利要求1所述的材料组合物，所述的第一化合物选自下述具体结构化合物：



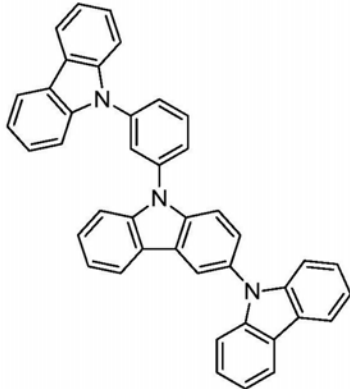
A1



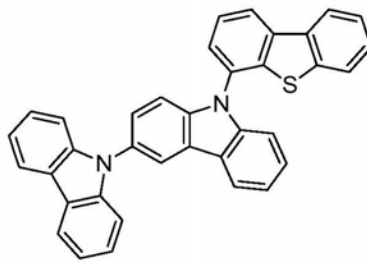
A2



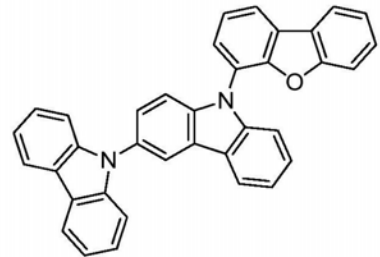
A3



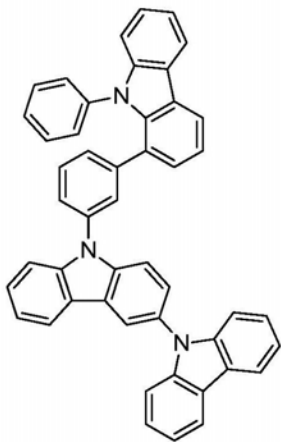
A4



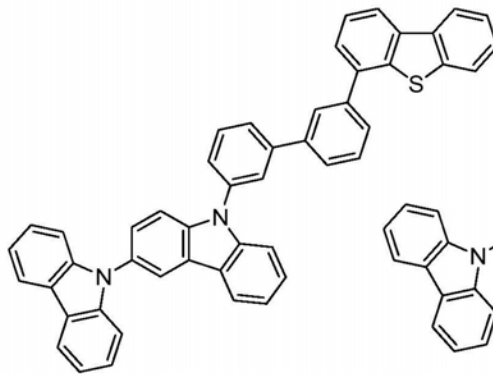
A5



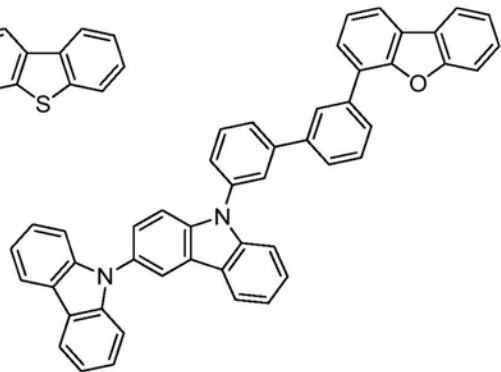
A6



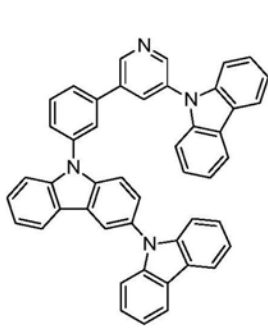
A7



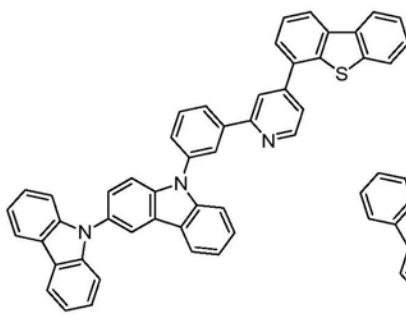
A8



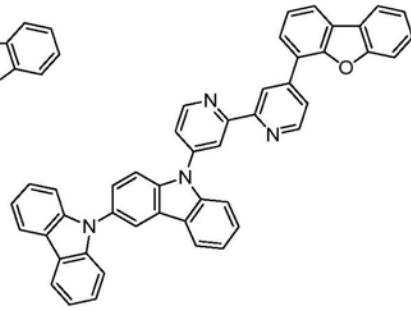
A9



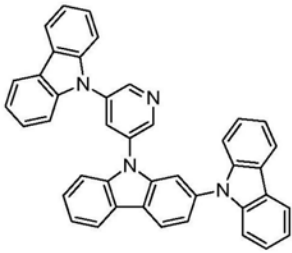
A22



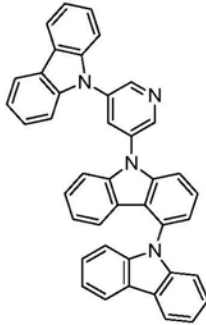
A23



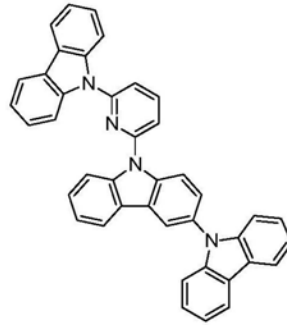
A24



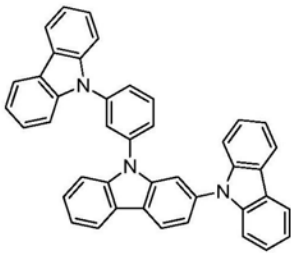
A25



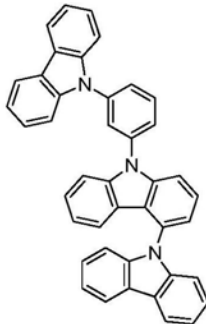
A26



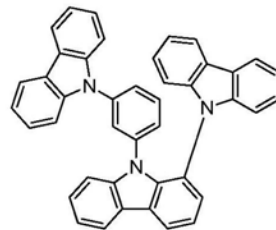
A27



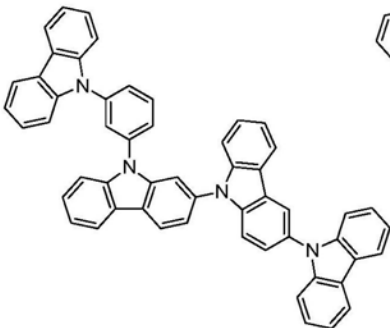
A28



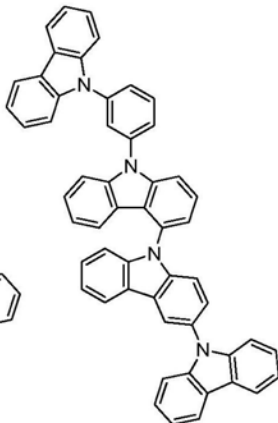
A29



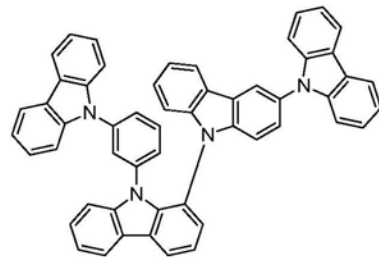
A30



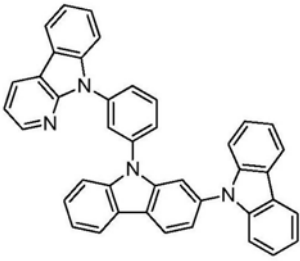
A31



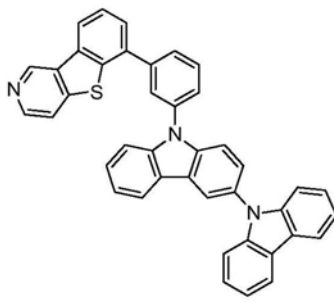
A32



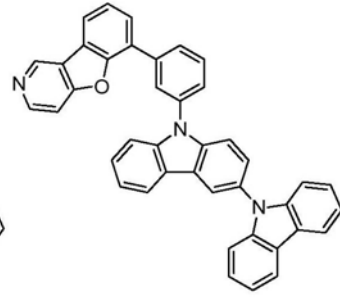
A33



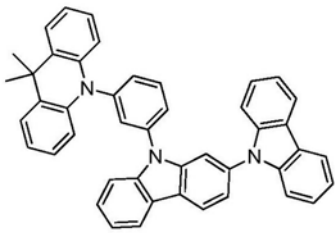
A34



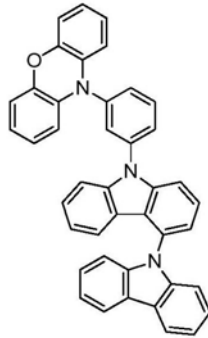
A35



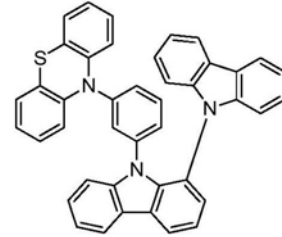
A36



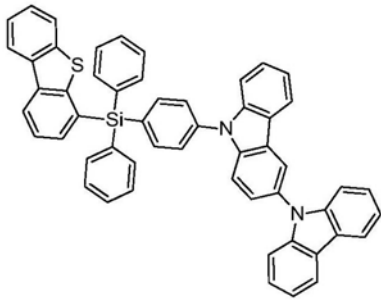
A37



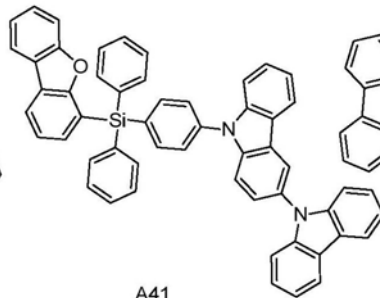
A38



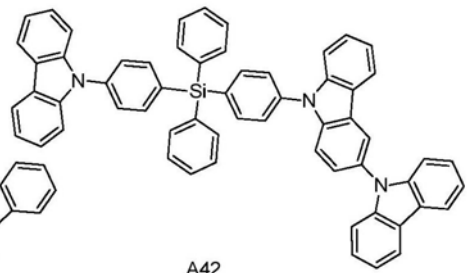
A39



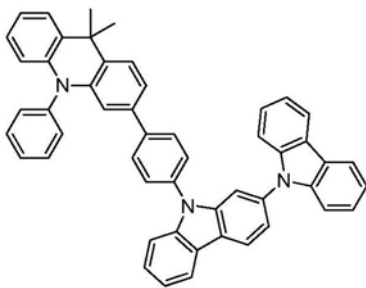
A40



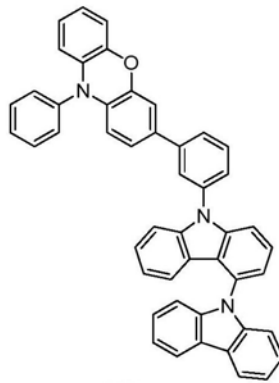
A41



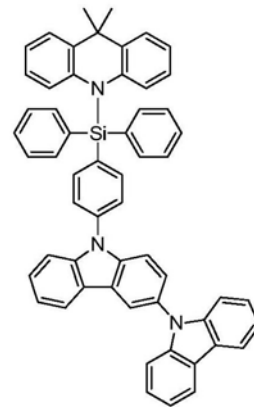
A42



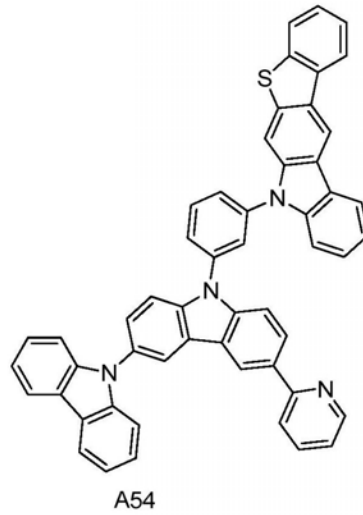
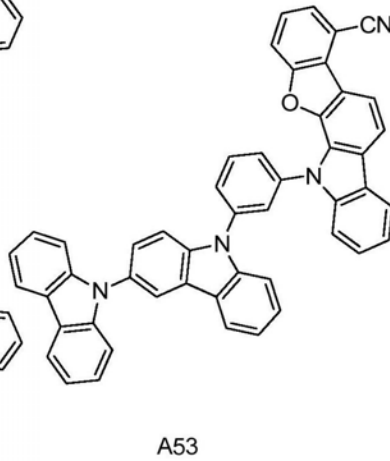
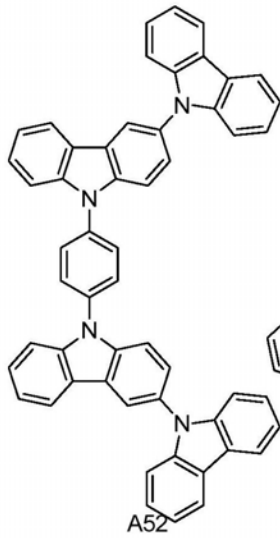
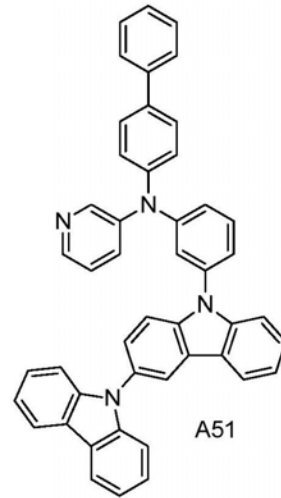
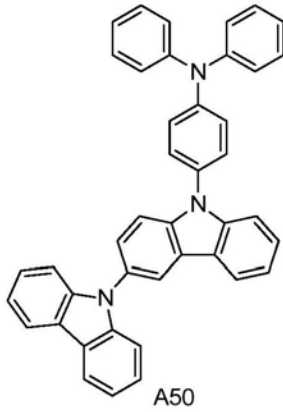
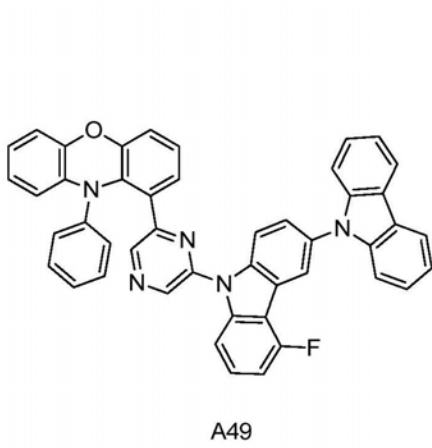
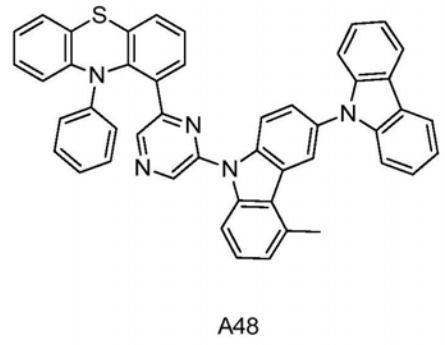
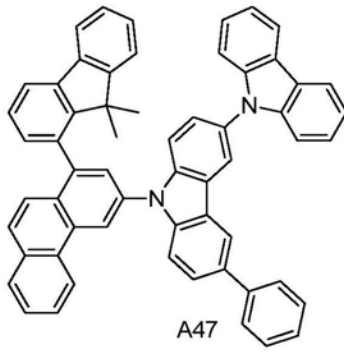
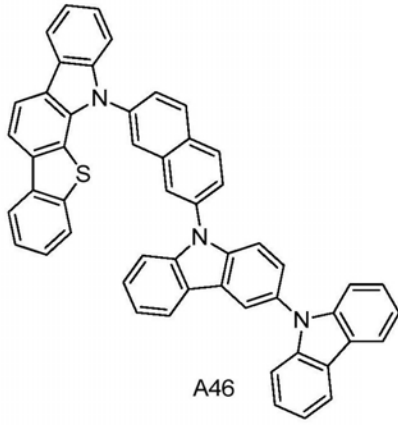
A43

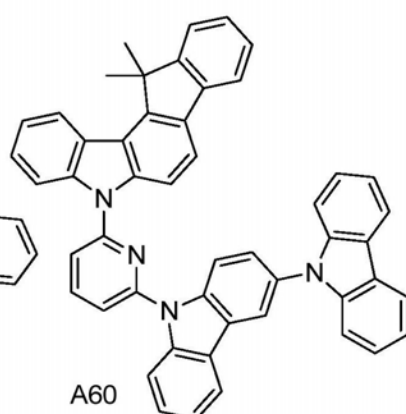
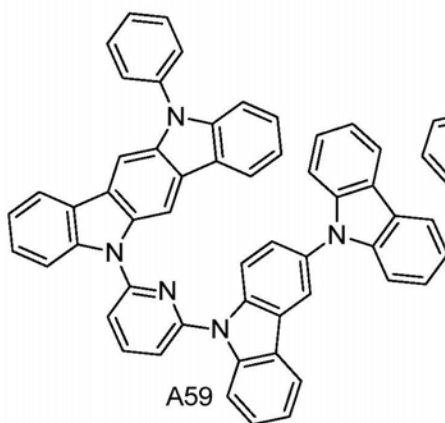
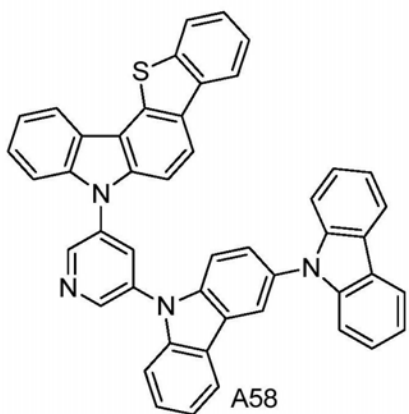
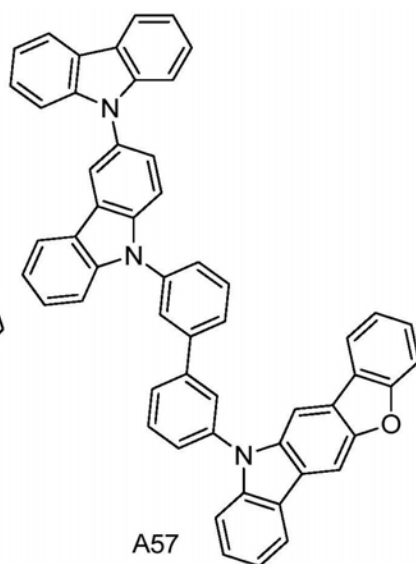
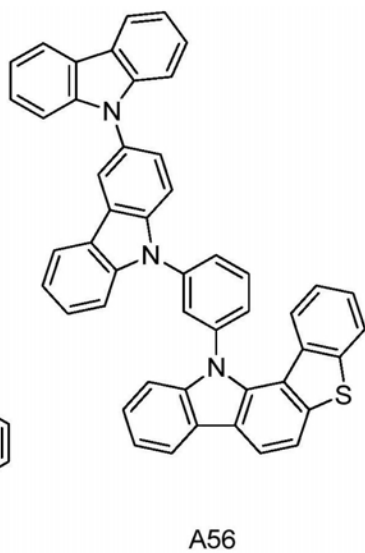
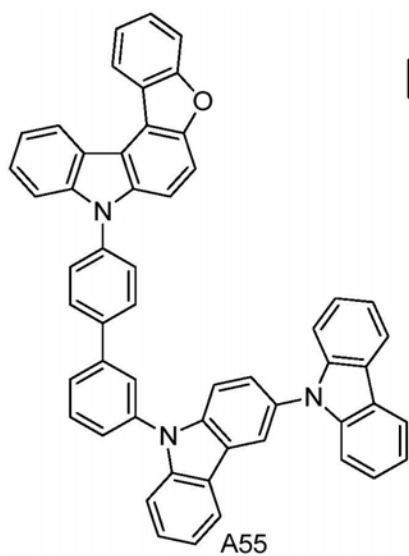


A44



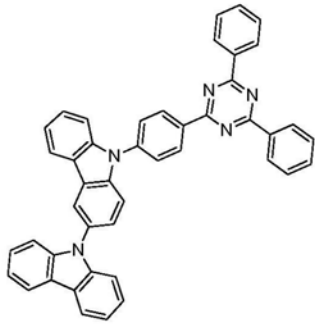
A45



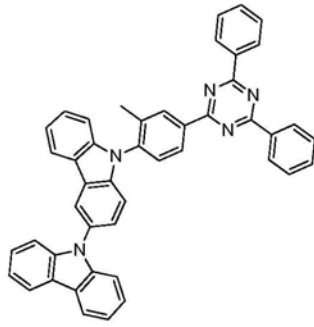


;

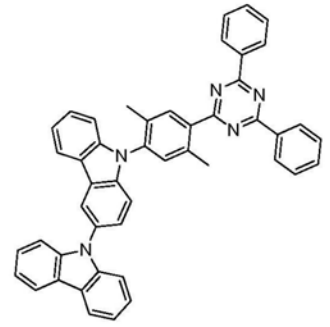
所述的第二化合物选自下述具体结构化合物:



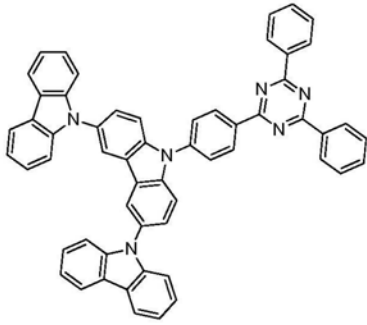
B1



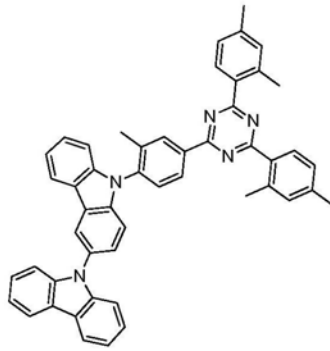
B2



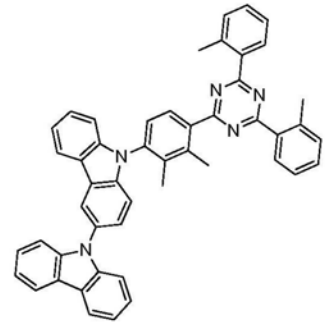
B3



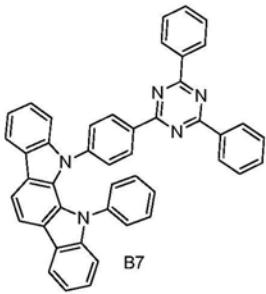
B4



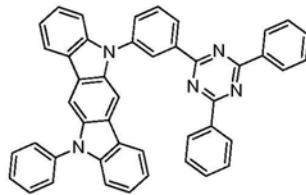
B5



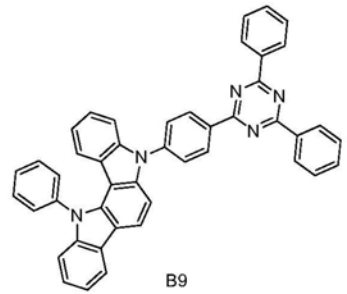
B6



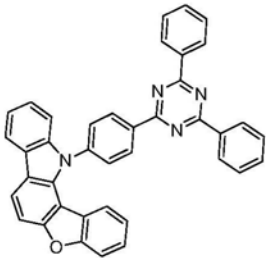
B7



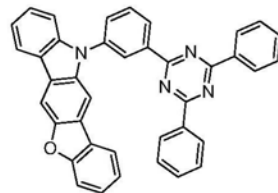
B8



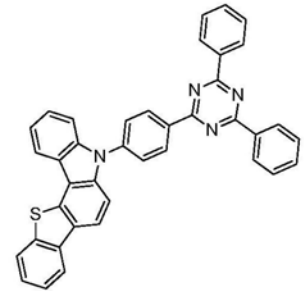
B9



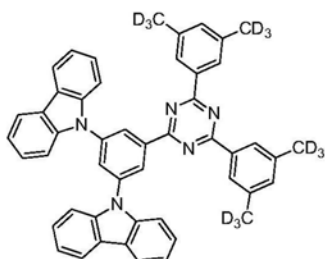
B10



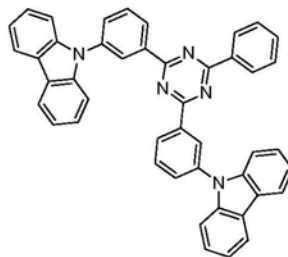
B11



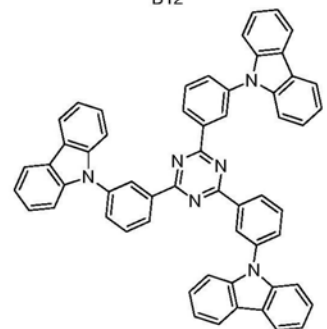
B12



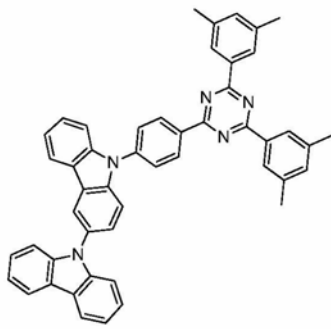
B13



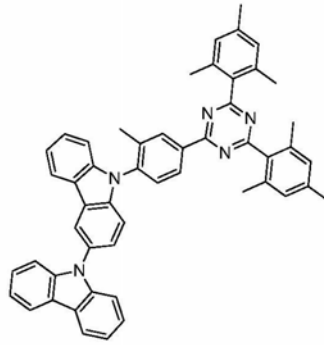
B14



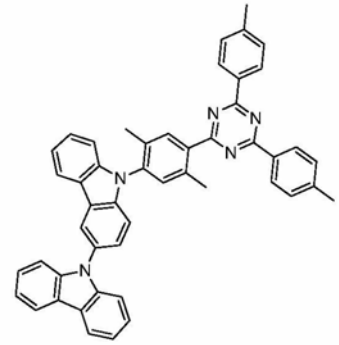
B15



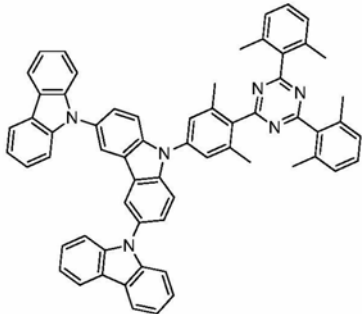
B16



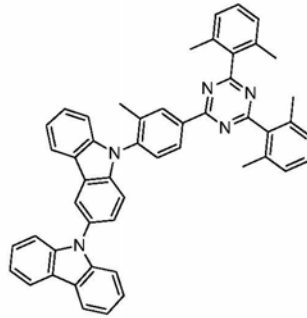
B17



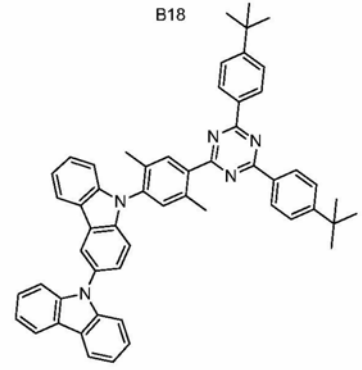
B18



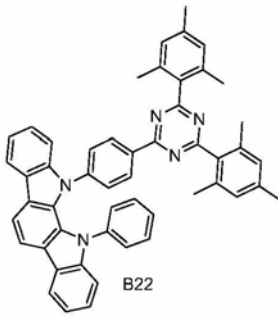
B19



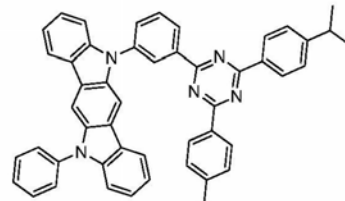
B20



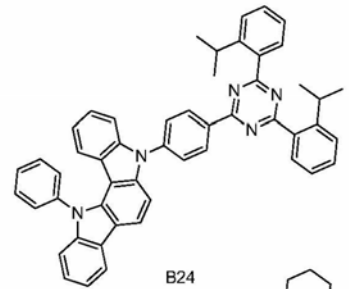
B21



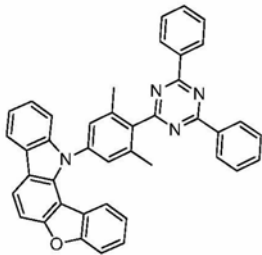
B22



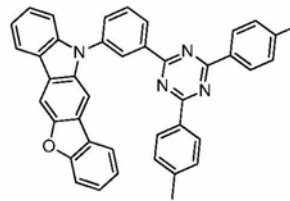
B23



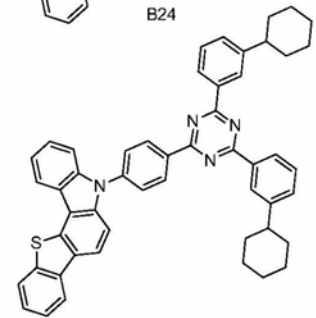
B24



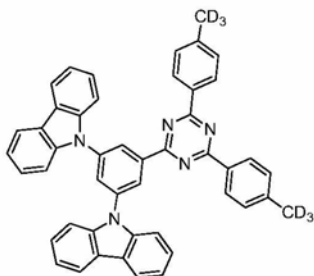
B25



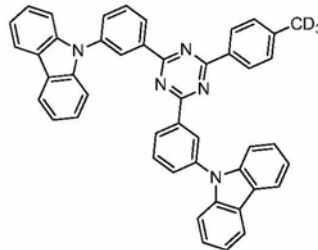
B26



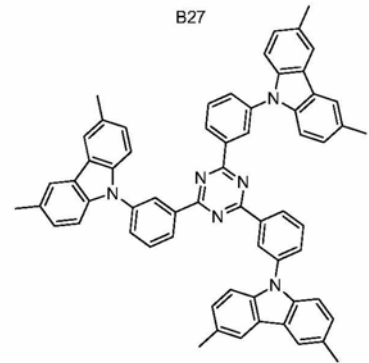
B27



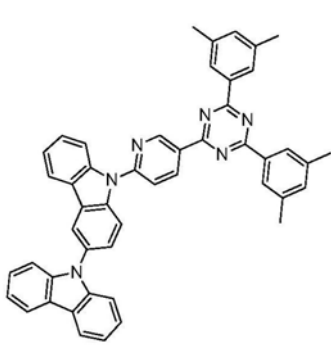
B28



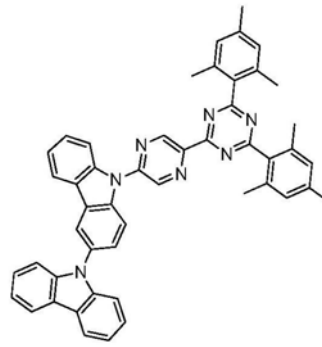
B29



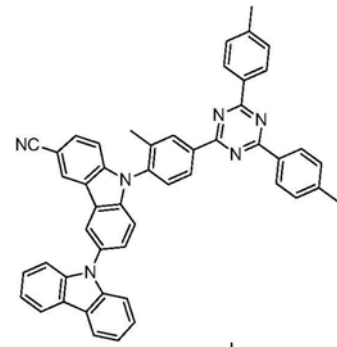
B30



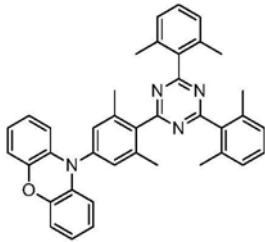
B31



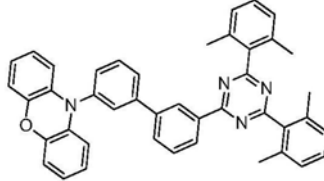
B32



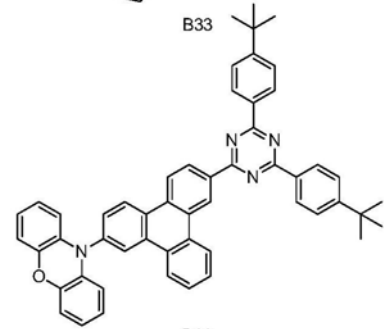
B33



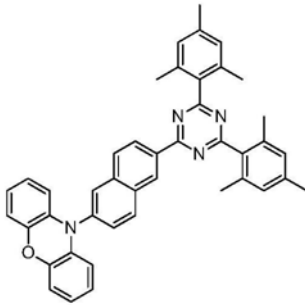
B34



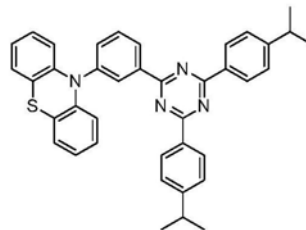
B35



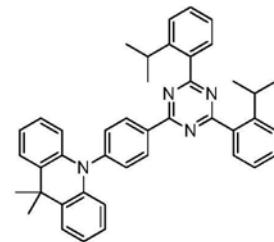
B36



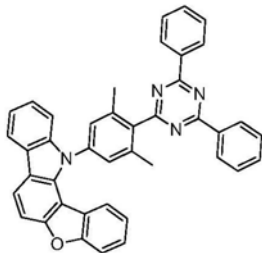
B37



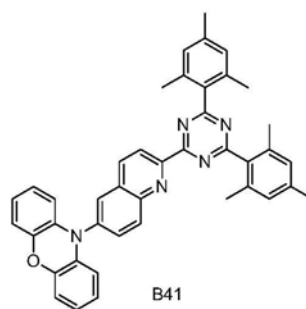
B38



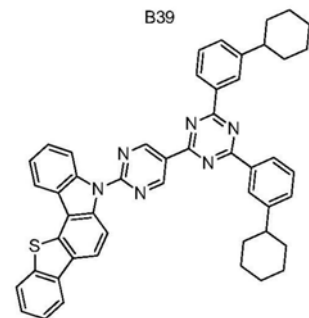
B39



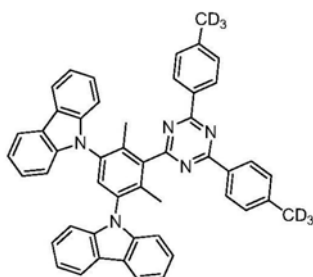
B40



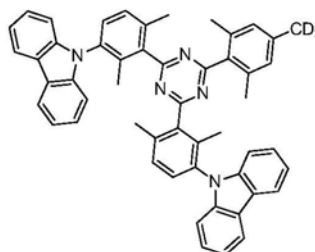
B41



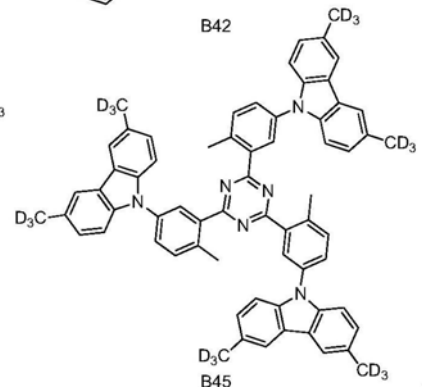
B42



B43



B44



B45

16. 权利要求1所述的组合化合物的应用,所述应用为在有机电致发光器件中作为发光层中的材料,优选作为发光主体材料。

17. 一种有机电致发光器件,该器件包括第一电极、第二电极和插入所述第一电极和第二电极之间的一层或多层有机层,其特征在于,所述有机层中包括至少一种由权利要求1中的具有通式(1)结构的第一化合物和具有通式(2)结构的第二化合物构成的组合化合物;

或者所述有机层中包括至少一种由权利要求15中的第一化合物和第二化合物构成的组合化合物。

18. 根据权利要求17所述的有机电致发光器件,其特征在于,用于有机层中的第一化合物和第二化合物的质量比为1:99-99:1,优选1:1-10:1。

一种有机电致发光材料组合物及其应用

[0001] 本发明涉及一种有机化合物材料组合,其可以用作有机电致发光器件发光层;本发明还涉及该化合物在有机电致发光器件中的应用。

背景技术

[0002] 当前,OLED显示技术已经在智能手机,平板电脑等领域获得应用,进一步还将向电视等大尺寸应用领域扩展,但是,和实际的产品应用要求相比,OLED的发光效率和使用寿命等性能还需要进一步提升。

[0003] OLED中最早利用的染料是纯有机小分子发光材料。基于此类材料的器件,寿命长并且效率滚降小。但是,材料只能利用25%的S1发光,而占75%的T1因为自旋禁阻的原因只能通过非辐射跃迁的途径损失掉。1998年,美国普林斯顿大学的Forrest等首次报道了基于T1发光的PHOLEDs。利用重金属Pt原子造成的旋轨耦合效应使得T1在室温下即可有效的发光,从而能够理论上实现100%的内量子效率。但是,同样也是因为重金属的存在,使得磷光染料的价格昂贵,特别是稀有金属Ir配合物。2012年,日本九州大学的Adachi教授发现的基于三线态-单线态跃迁的热激活延迟荧光(TADF)材料利用环境热量可实现能量从三线态激发态向单线态激发态的逆向系间窜越,无需使用高成本的稀有金属即可实现高发光效率。但是TADF材料在实现高效率的同时,实现长寿命的难度大。

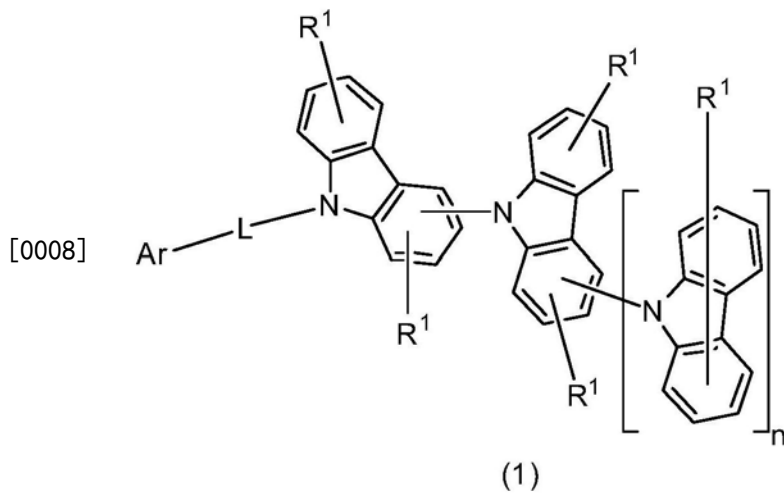
[0004] 在磷光材料体系中,通过发光层中主客体掺杂可以有效地提高OLED的效率,但是在荧光材料体系中,由于三线态激子的辐射跃迁是禁阻的,对电致发光材料的贡献很小,三线态能量的损失导致器件效率较低。

发明内容

[0005] 为了在有机电致发光器件中得到高的发光效率,降低器件的效率滚降,本发明提供一种有机电致发光器件用的有机发光材料组合物作为发光层中的主体材料,该类组合物中含有一类具有TADF性质的化合物。通过使用本发明所述的材料组合物,可实现激子在主体上复合形成激子,通过反向系间穿越过程实现三线态激子能量的利用,使得有机电致发光器件的效率和寿命得到很大提升。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种材料组合物,其包含通式(1)所示的第一化合物和通式(2)所示的第二化合物,



[0009] 在通式(1)中, n 选自0或1;

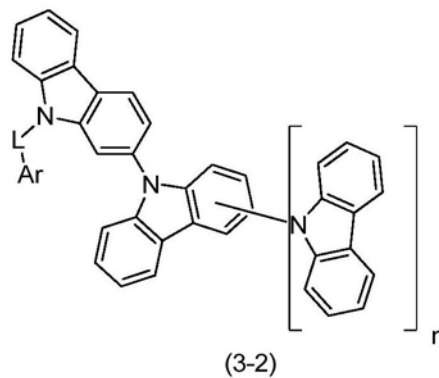
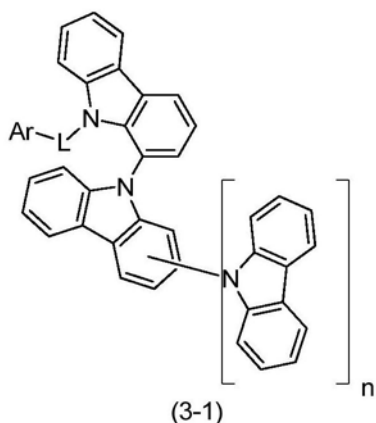
[0010] Ar选自C1~C12烷基、C3~C12环烷基、C1~C12烷氧基、硅烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种;

[0011] L选自单键、取代或未取代的C6~C30亚芳基、取代或未取代的C3~C30亚杂芳基中的一种;

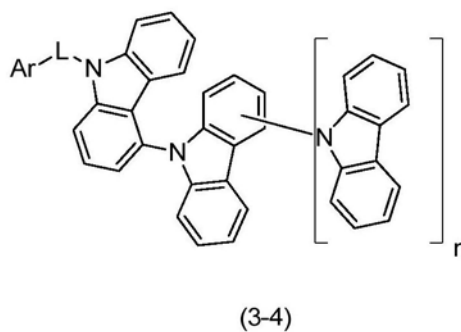
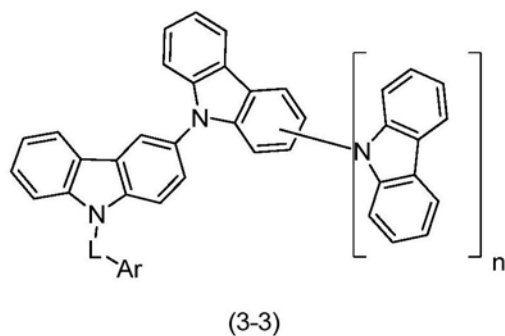
[0012] R^1 表示单取代基到最大允许取代基,式(1)中的各个 R^1 可以相同或不同,具体说, R^1 独立地选自氢、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、氨基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种;

[0013] R^1 可以与相连接的芳环稠合形成C9~C30芳基或杂芳基,所形成的芳基或杂芳基任选地被0、1、2、3、4或5个各自独立地选自取代或未取代的C1~C12烷基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的取代基所取代。

[0014] 进一步的,通式(1)优选为下述通式(3-1)至(3-4),其中最优选为式(3-3):



[0015]

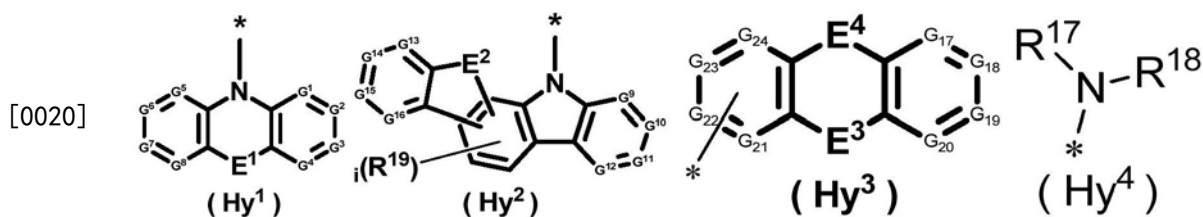


[0016] 上述式(3-1)至(3-4)中,Ar、L和n的定义均与在式(1)中的定义相同。

[0017] 进一步的,式(1)和式(3-1)至(3-4)中,L选自取代或未取代的C₆~C₃₀亚芳基、取代或未取代的含1~2个N原子的C₃~C₃₀亚杂芳基;

[0018] Ar优选为取代或未取代的C₆~C₃₀芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀杂芳基、取代或未取代的C₆~C₃₀芳基氨基、取代或未取代的C₃~C₃₀杂芳基氨基中的一种;进一步的,Ar优选为C₃~C₃₀给电子基团;更进一步的,Ar优选为取代或未取代的C₃~C₃₀且含N原子的杂芳基,取代或未取代的C₆~C₃₀芳基氨基、取代或未取代的C₃~C₃₀杂芳基氨基中的一种。

[0019] 再进一步的,Ar优选为取代或未取代的下述结构:



[0021] *表示与L¹和L²的连接位点;

[0022] 式(Hy¹)中,E¹选自单键、CR⁵R⁶、NR⁷、O、S或Si,G¹-G⁸分别独立的选自CR¹¹或N;

[0023] 式(Hy²)中,E²选自CR⁸R⁹、NR¹⁰、O或S,G⁹-G¹⁶分别独立的选自CR¹²或N;i选自0~2的整数;

[0024] 式(Hy³)中,E³和E⁴选自单键、CR¹³R¹⁴、NR¹⁵、O、S或Si,且E³和E⁴不同时为单键,G¹⁷-G²⁴分别独立的选自CR¹⁶或N;

[0025] 式(Hy⁴)中,R¹⁷和R¹⁸独立地选自取代或未取代的C₆~C₃₀芳基、取代或未取代的C₃

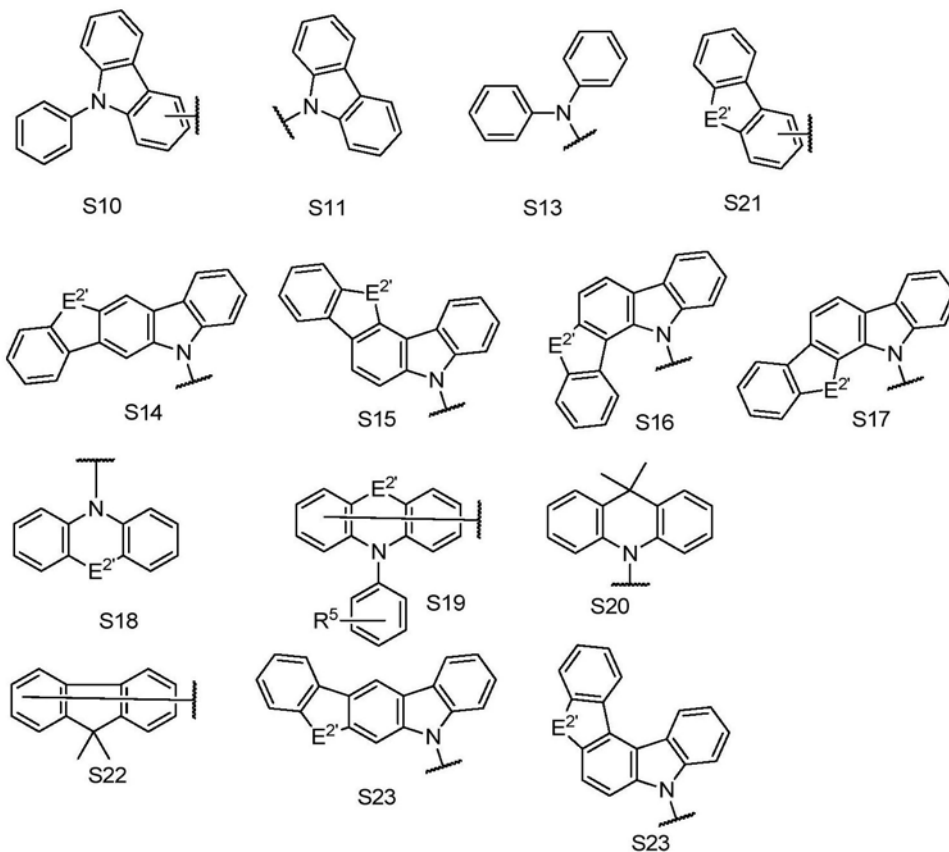
~C30杂芳基中的一种；

[0026] $R^5 \sim R^7, R^8 \sim R^{10}$ 和 $R^{13} \sim R^{15}$ 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C1~C12烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种；

[0027] R^{19}, R^{11}, R^{12} 和 R^{16} 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、氨基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种；

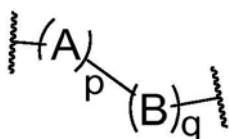
[0028] 上述的 $R^{19}, R^{11}, R^{12}, R^{17}, R^{18}$ 和 R^{16} 中相邻的两个之间可以稠合成环,或者 $R^{19}, R^{11}, R^{12}, R^{17}, R^{18}$ 和 R^{16} 各自独立地可以与相连接的苯环稠合形成C9~C30芳基或杂芳基,所形成的芳基或杂芳基任选地被0、1、2、3、4或5个各自独立地选自取代或未取代的C1~C12烷基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的取代基所取代。

[0029] 再进一步的,Ar优选为取代或未取代下述S10-S23所示的结构：



[0031] 其中： $E^{2'}$ 选自0或S；波浪形代表连接位点。

[0032] 进一步的,式(1)和式(3-1)至(3-4)中,L优选为单键或如下式(L-1)所示：



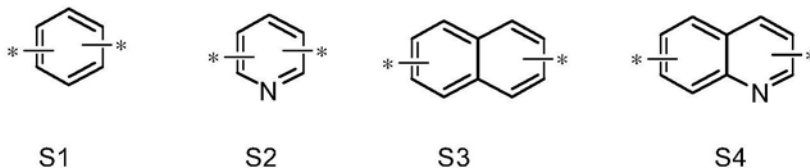
[0033]

(L-1)

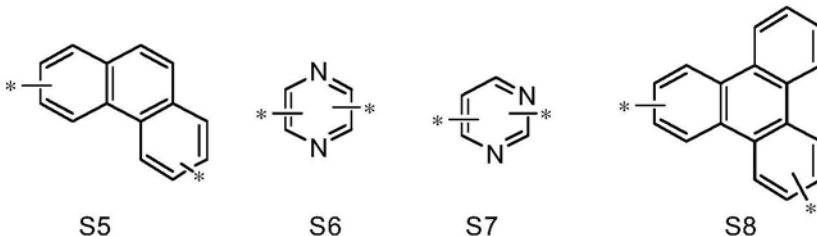
[0034] 式(L-1)中:p和q分别独立选自0或1,且不同时为0；

[0035] A和B独立地选自取代或未取代的C6~C30亚芳基或者取代或未取代的含1~2个N原子的C3~C30 亚杂芳基；

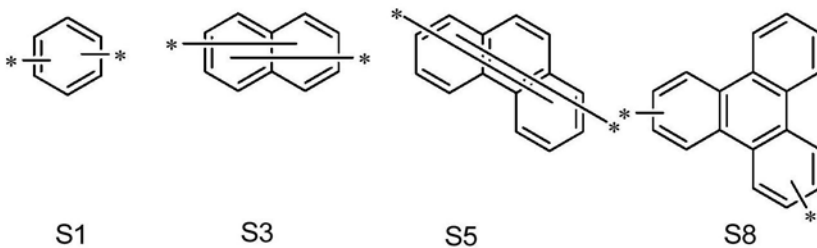
[0036] A和B独立地选自取代或者未取代的以下S1-S8所示的结构：



[0037]

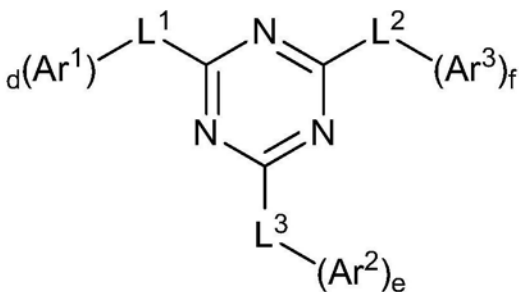


[0038] 进一步优选的,A和B分别独立地选自取代或者未取代的以下所示的结构：



[0039]

[0040] 本发明中的第二化合物如下述通式 (2) 所示：



[0041]

(2)

[0042] 在通式 (2) 中,d、e和f各自独立地选自0~4的整数,且不同时为0；

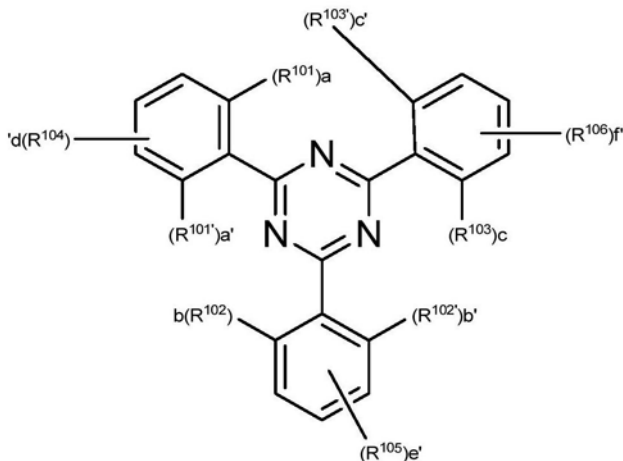
[0043] L¹至L³各自独立地选自单键、取代或未取代的C6~C30亚芳基、取代或未取代的C3~C30亚杂芳基中的一种；

[0044] 进一步的,L¹、L²和L³分别独立优选为单键、取代或未取代的C6~C20亚芳基、取代或未取代的至少含有1个氮原子的C3~C12亚杂芳基的一种；

[0045] 更进一步的,L¹、L²和L³分别独立优选为单键、取代或未取代的C₆-C₂₀亚芳基、取代或未取代的含有1或2个氮原子的C3~C12亚杂芳基的一种。

[0046] Ar¹至Ar³各自独立地选自取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种。

[0047] 进一步的,通式(2)如下述通式(4)所示:



[0048]

(4)

[0049] 其中, R^{101} 、 $R^{101'}$ 、 R^{102} 、 $R^{102'}$ 、 R^{103} 和 $R^{103'}$ 分别独立地选自C1~C10的烷基、C3~C10环烷基、取代或未取代的C6~C30的芳基、取代或未取代的C3~C30的杂芳基中的一种,

[0050] a 、 a' 、 b 、 b' 、 c 和 c' 分别独立地选自0或者1,且 $a+a'+b+b'+c+c' \geq 1$;

[0051] d' 、 e' 、 f' 分别独立地选自0、1、2或者3,且不同时为0,优选 $1 \leq d+e+f \leq 3$;

[0052] $R^{104} \sim R^{106}$ 分别独立地选自C1~C10的烷基、C3~C10环烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种,且 $R^{104} \sim R^{106}$ 中至少有一个选自取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种;

[0053] 当上述基团存在取代基时,所述取代基团分别独立选自卤素、C1-C10的烷基或环烷基、C2-C10烯基、C1-C6的烷氧基或硫代烷氧基基团、C6-C30的单环芳烃或稠环芳烃基团、C3-C30的单环杂芳烃或稠环杂芳烃基团中的一种。

[0054] 进一步优选的, R^{101} 、 $R^{101'}$ 、 R^{102} 、 $R^{102'}$ 、 R^{103} 和 $R^{103'}$ 分别独立地选自C1~C6的烷基;更优选为C1~C4的烷基;

[0055] $R^{104} \sim R^{106}$ 分别独立地选自取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基中的一种。

[0056] 进一步优选的, $a+a'+b+b'+c+c' \geq 3$;

[0057] 更进一步优选的, $a+a'+b+b'+c+c' \geq 4$;

[0058] 或者, $a+a' \geq 1$, $b+b' \geq 1$, $c+c' \geq 1$;优选的, $a+a' \geq 1$, $b+b' \geq 1$, $c+c' \geq 1$,且 $a+a'+b+b'+c+c' \geq 4$;更优选的, a 和 a' 、 b 和 b' 、 c 和 c' 均为1。

[0059] 再进一步优选的,通式(4)中:

[0060] 至少一个 R^{104} 位于 R^{101} 的邻位,且 d' 不为0、 a 为1;

[0061] 或者,至少一个 R^{105} 位于 R^{102} 的邻位,且 e' 不为0、 b 为1;

[0062] 或者,至少一个 R^{106} 位于 R^{103} 的邻位,且 f' 不为0、 c 为1;

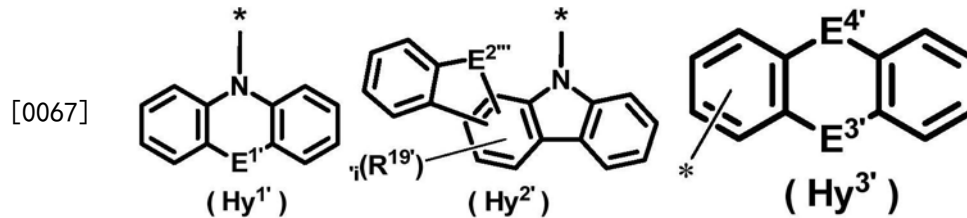
[0063] 或者,至少一个 R^{104} 位于 R^{101} 的邻位,且 d' 不为0、 a 为1,且至少一个 R^{105} 位于 R^{102} 的邻

位,且 e' 不为0、 b 为1;

[0064] 或者,至少一个 R^{104} 位于 R^{101} 的邻位,且 d' 不为0、 a 为1,且至少一个 R^{105} 位于 R^{102} 的邻位,且 e' 不为0、 b 为1,且至少一个 R^{106} 位于 R^{103} 的邻位,且 f' 不为0、 c 为1。

[0065] 通式(4)中:

[0066] $R^{104} \sim R^{106}$ 分别独立地选自下述结构:



[0068] *表示连接位点;

[0069] 式(Hy^{1'})中, E^1 选自单键、 $CR^5 R^6$ 、 NR^7 、O、S或Si;

[0070] 式(Hy^{2'})中, $E^{2'''}$ 选自 $CR^8 R^9$ 、 NR^{10} 、O或S, i 选自0~2的整数;

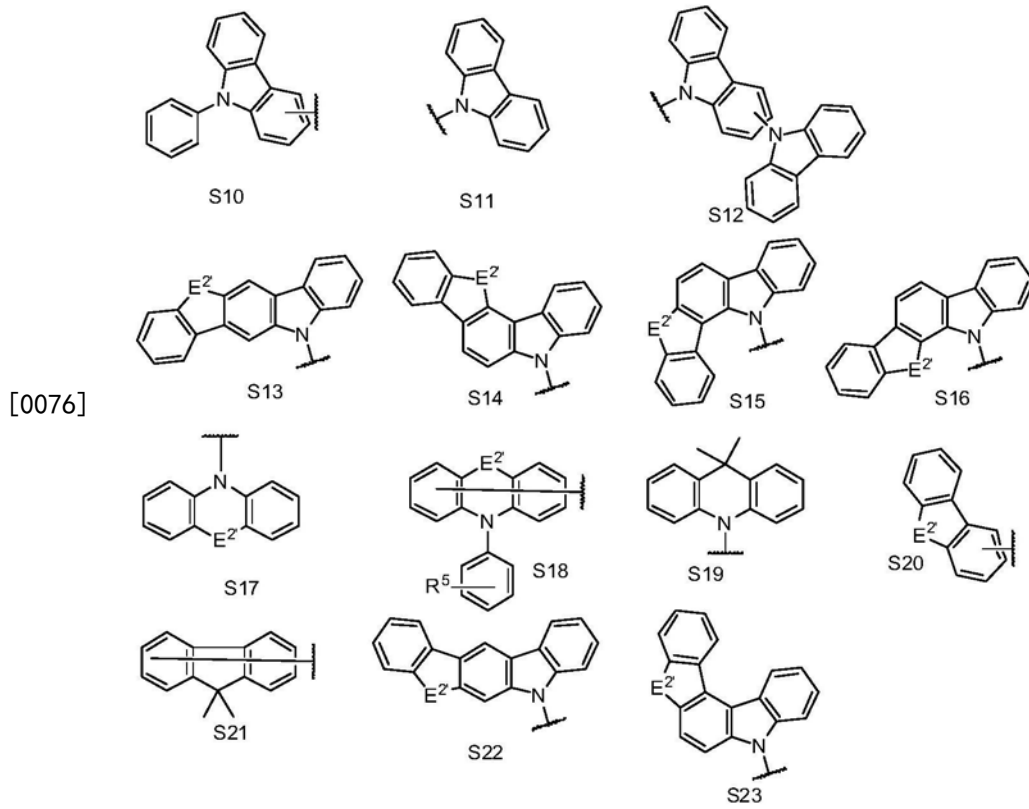
[0071] 式(Hy^{3'})中, E^3 和 E^4 选自单键、 $CR^{13} R^{14}$ 、 NR^{15} 、O、S或Si,且 E^3 和 E^4 不同时为单键;

[0072] $R^5 \sim R^7$ 、 $R^8 \sim R^{10}$ 和 $R^{13} \sim R^{15}$ 彼此相同或不同,各自独立地选自氢、C1~C12烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种;

[0073] R^{19} 独立地选自氢、C1~C12烷基、C1~C12烷氧基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、氨基、取代或未取代的C6~C30芳基氨基、取代或未取代的C3~C30杂芳基氨基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的一种;

[0074] 上述的 R^{19} 独立地可以与相连接的苯环稠合形成C9~C30芳基或杂芳基,所形成的芳基或杂芳基任选地被0、1、2、3、4或5个各自独立地选自取代或未取代的C1~C12烷基、卤素、氰基、硝基、羟基、硅烷基、取代或未取代的C6~C30芳基、取代或未取代的C3~C30杂芳基中的取代基所取代。

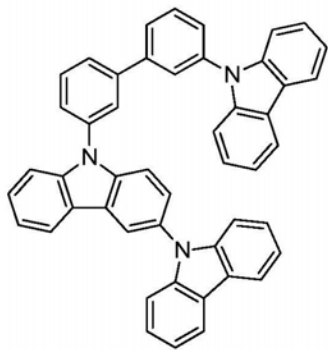
[0075] 再进一步的, $R^{104} \sim R^{106}$ 分别独立地选自取代或未取代的S10-S23所示的结构:



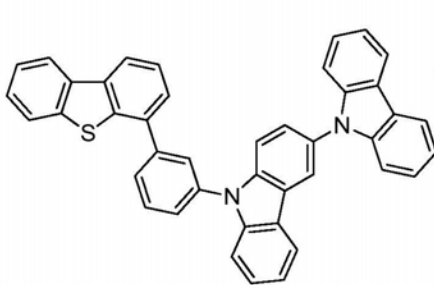
[0077] 其中： E^2 选自O或S，波浪形代表连接位点。

[0078] 更进一步的，本发明的材料组合物中，所述第一化合物采用如下任一结构式的化合物：

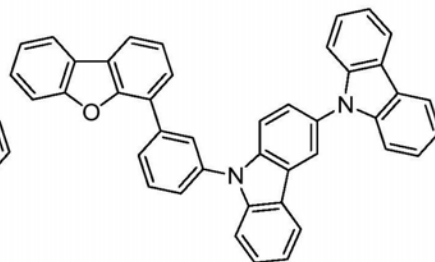
[0079]



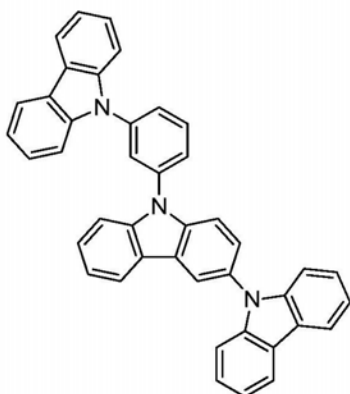
A1



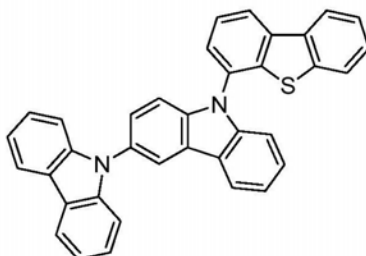
A2



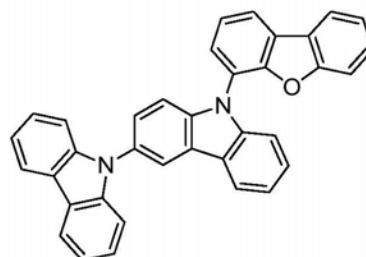
A3



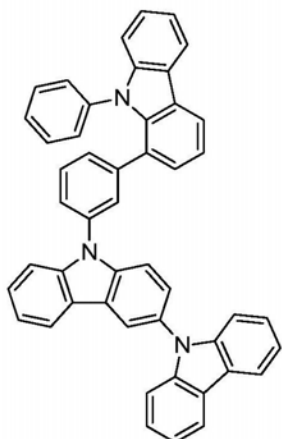
A4



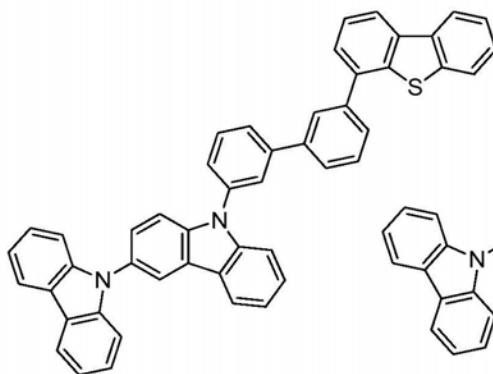
A5



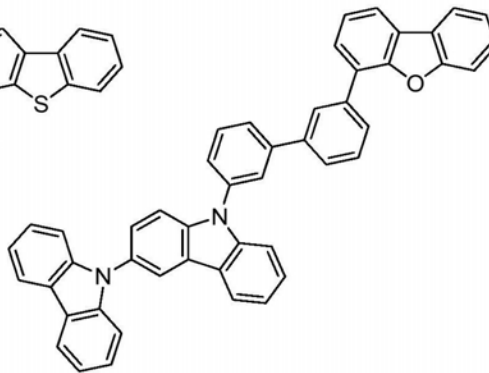
A6



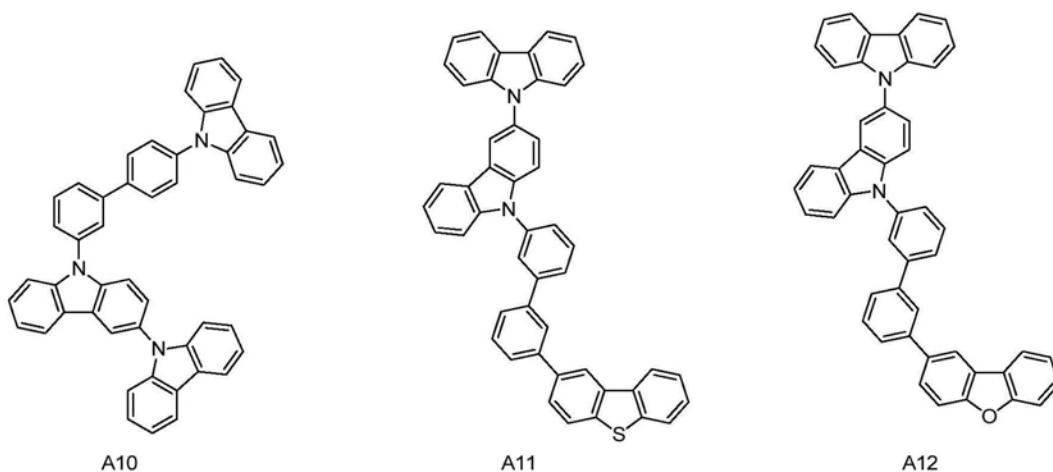
A7



A8



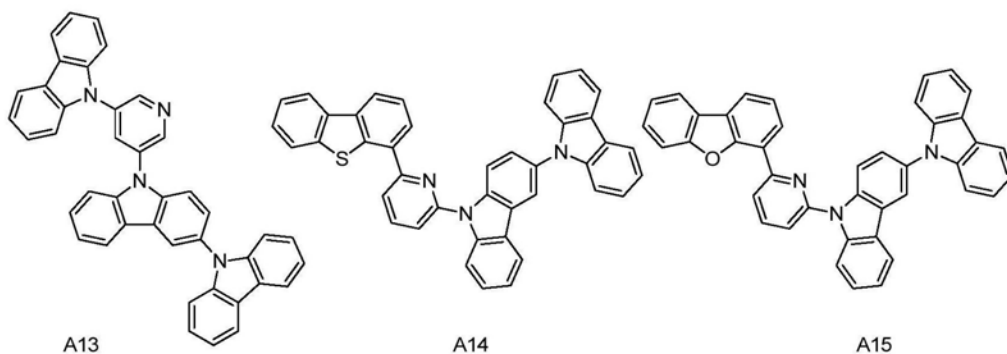
A9



A10

A11

A12

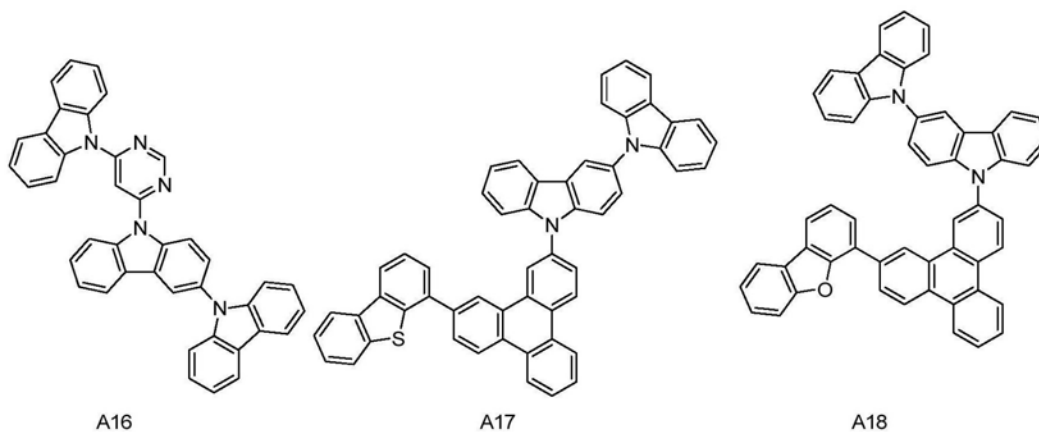


A13

A14

A15

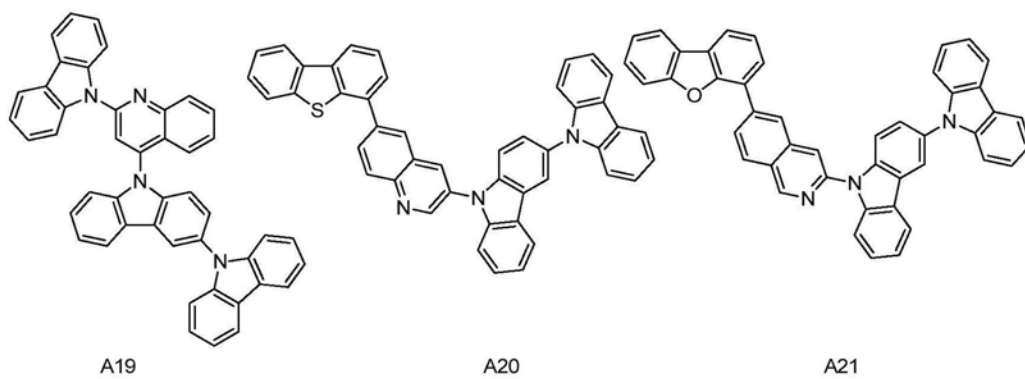
[0080]



A16

A17

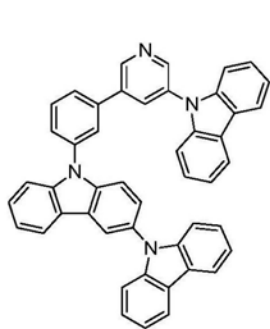
A18



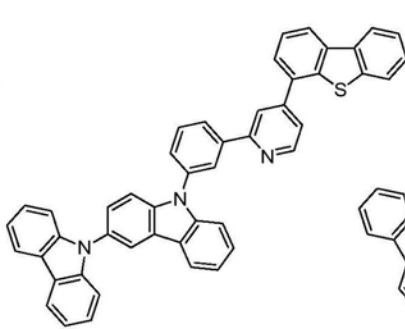
A19

A20

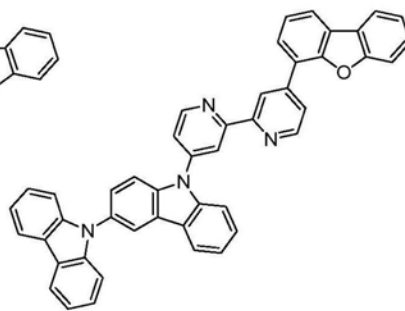
A21



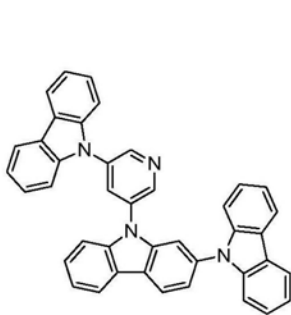
A22



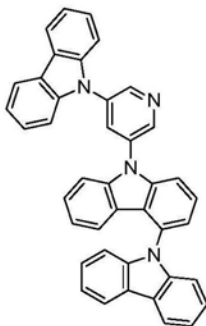
A23



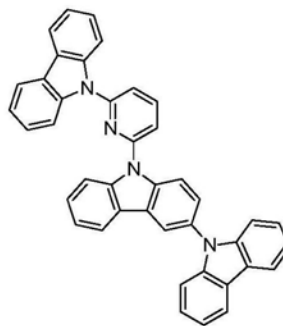
A24



A25

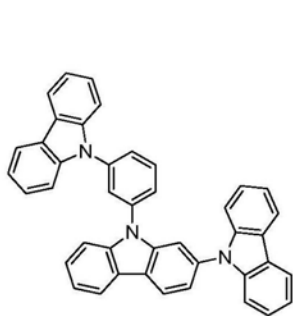


A26

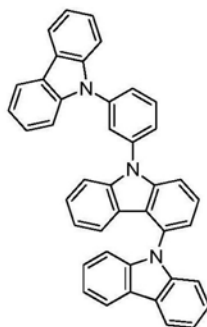


A27

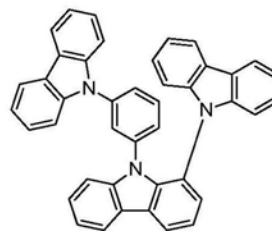
[0081]



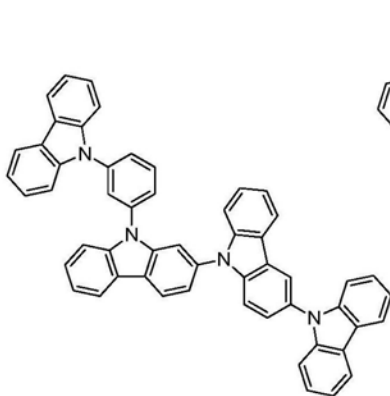
A28



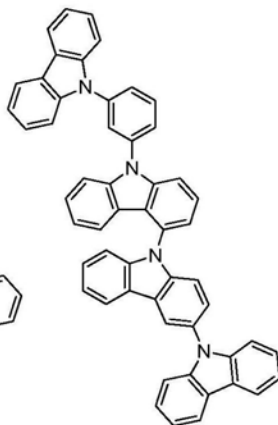
A29



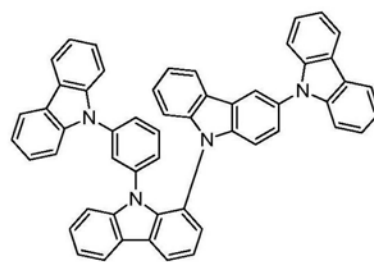
A30



A31

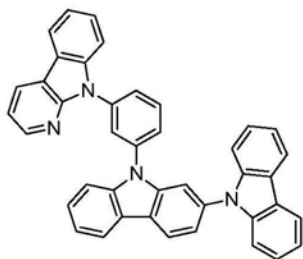


A32

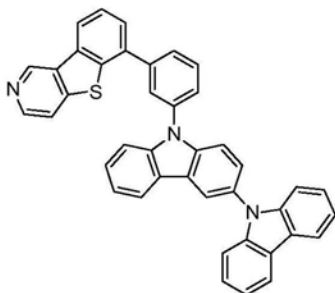


A33

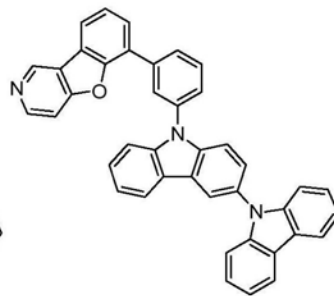
[0082]



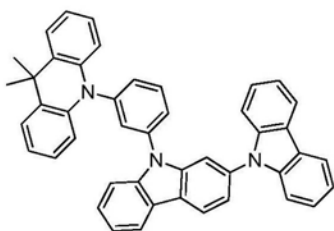
A34



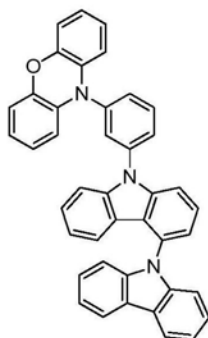
A35



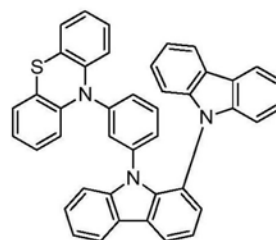
A36



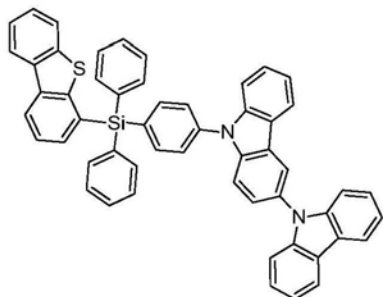
A37



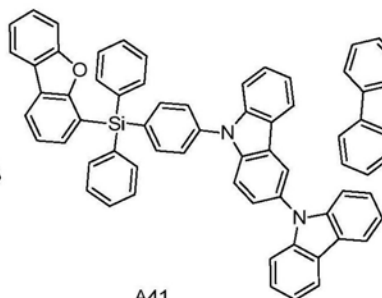
A38



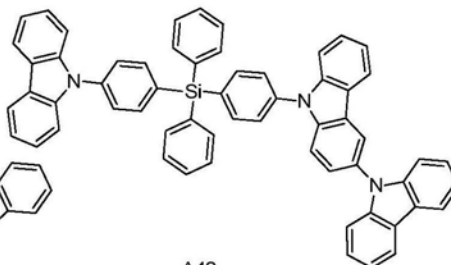
A39



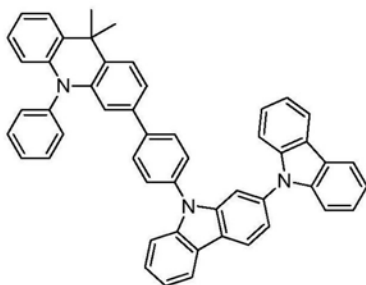
A40



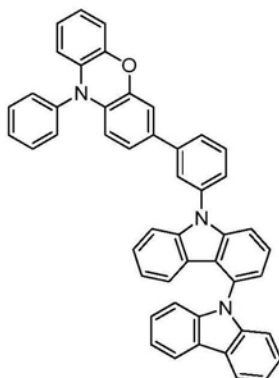
A41



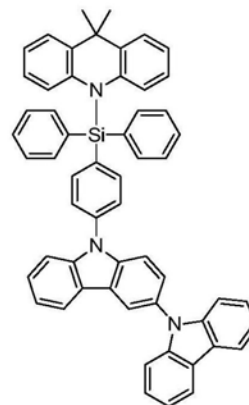
A42



A43

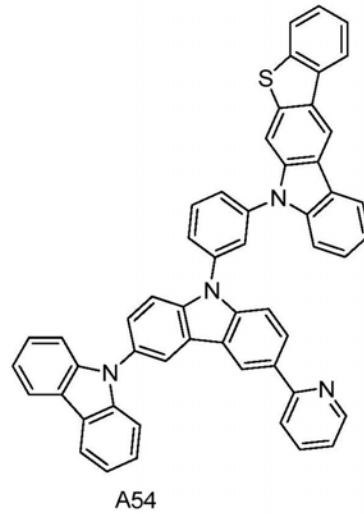
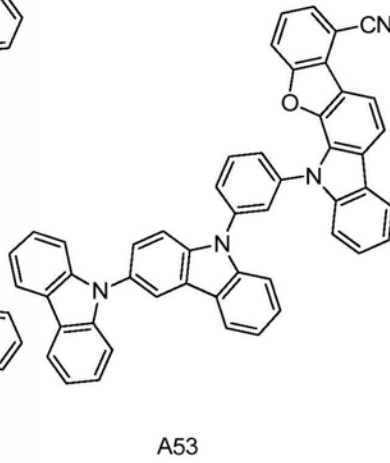
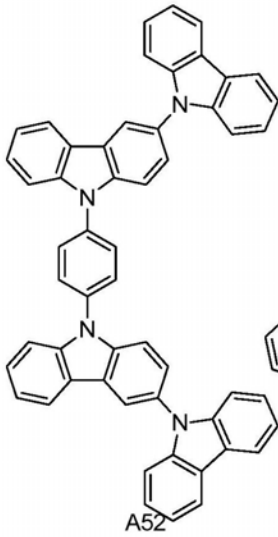
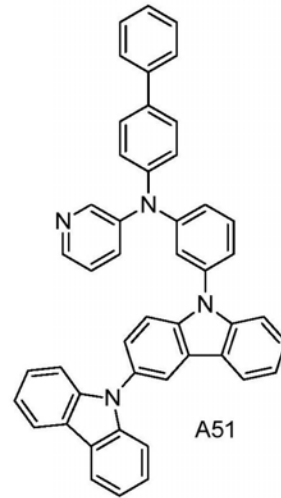
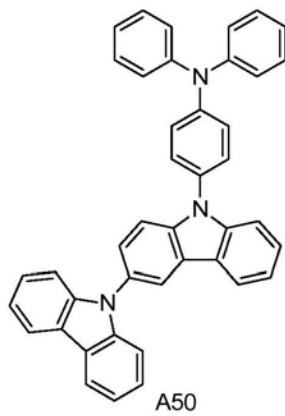
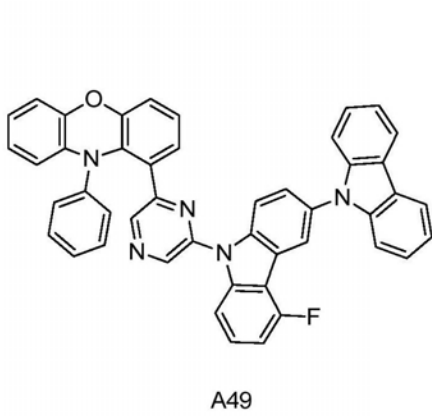
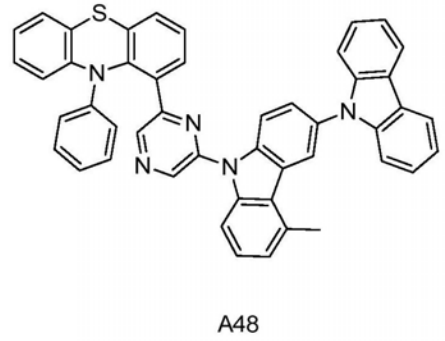
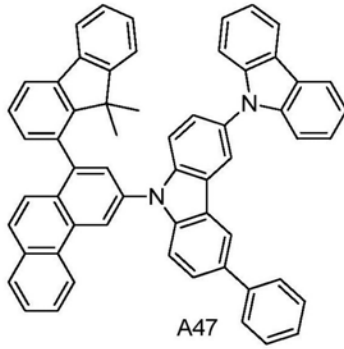
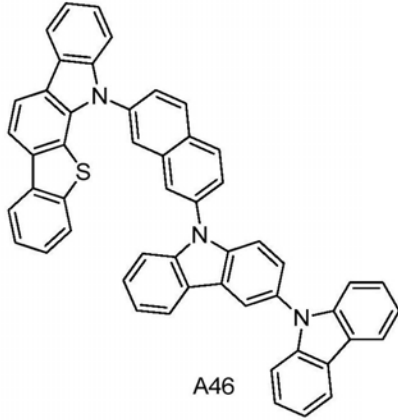


A44

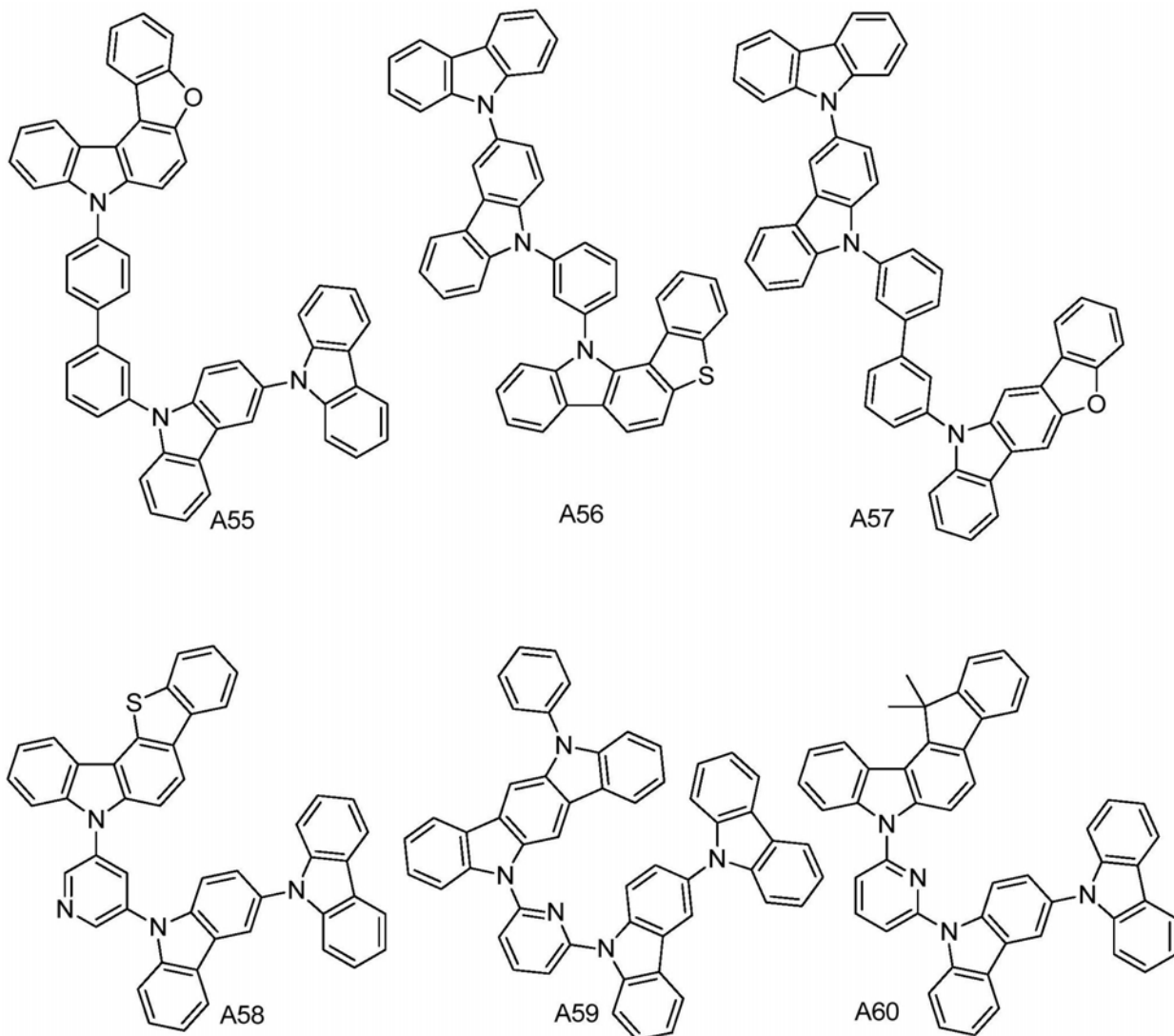


A45

[0083]



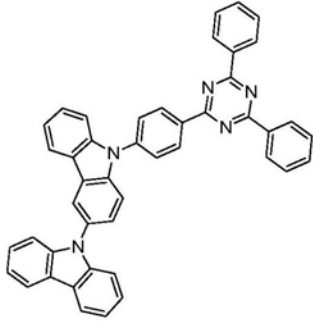
[0084]



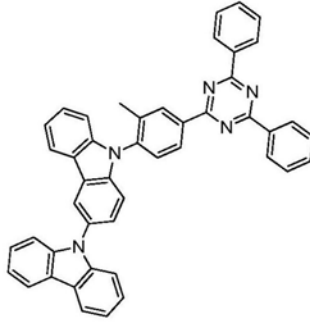
;

[0085] 进一步的,本发明的材料组合物中所述第二化合物采用如下任一结构式的化合物:

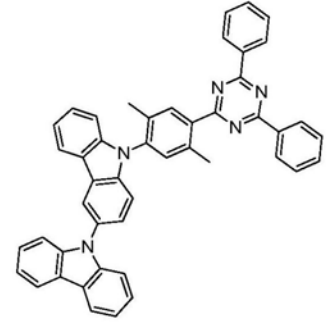
[0086]



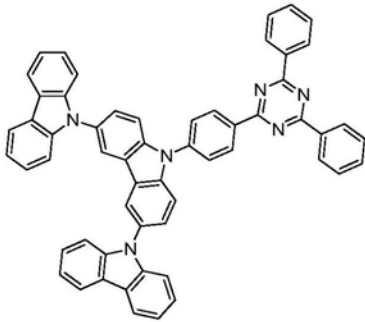
B1



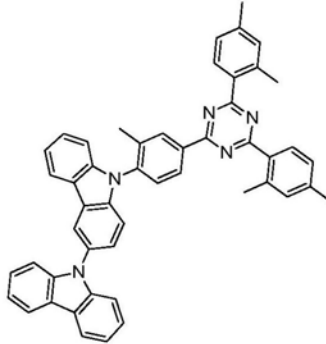
B2



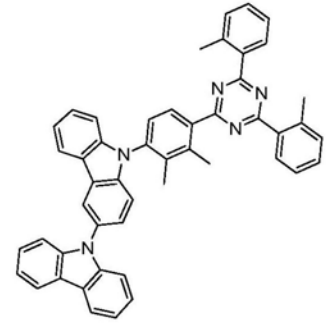
B3



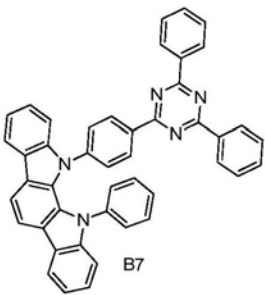
B4



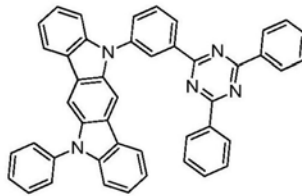
B5



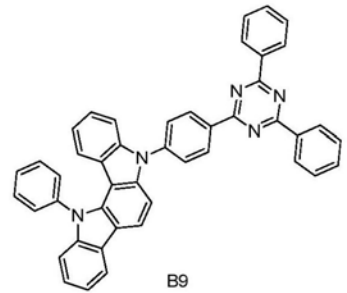
B6



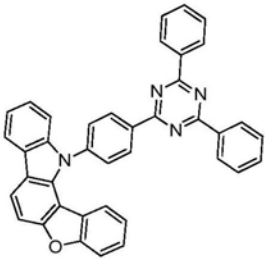
B7



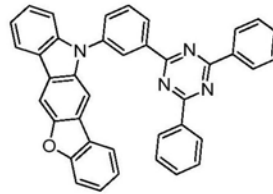
B8



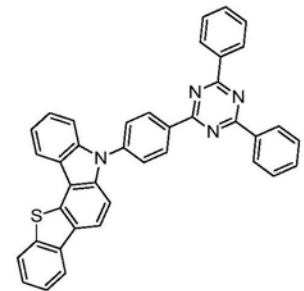
B9



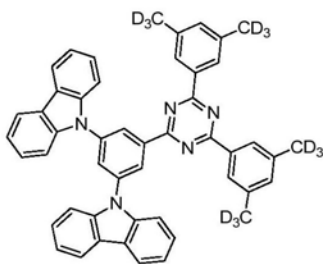
B10



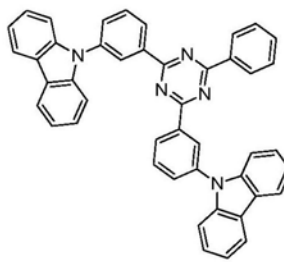
B11



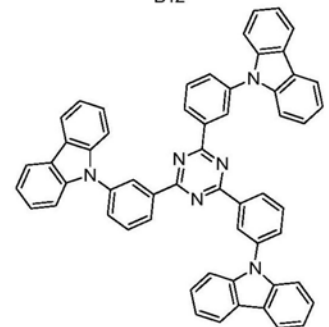
B12



B13

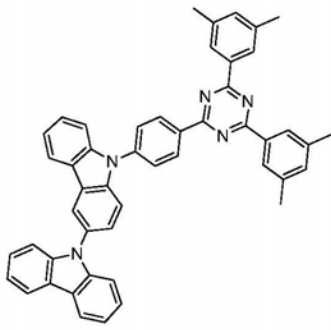


B14

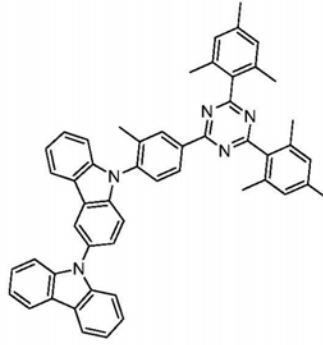


B15

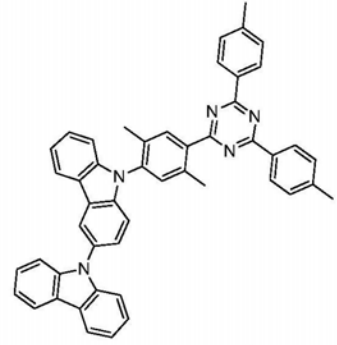
[0087]



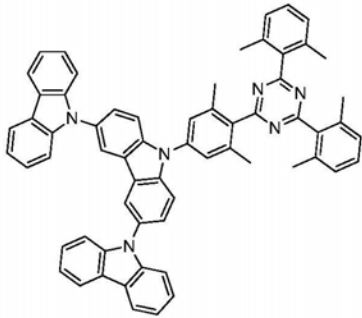
B16



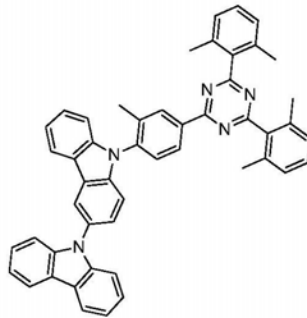
B17



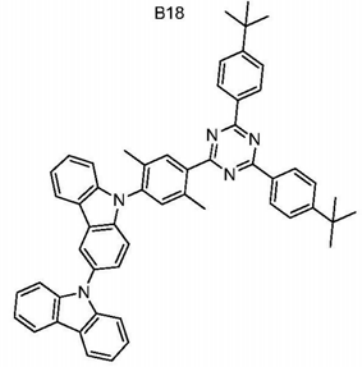
B18



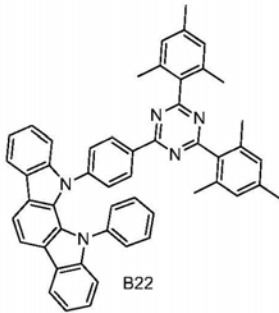
B19



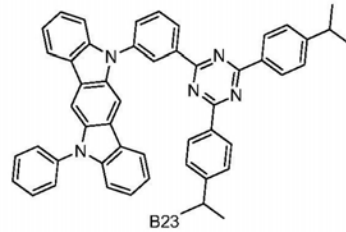
B20



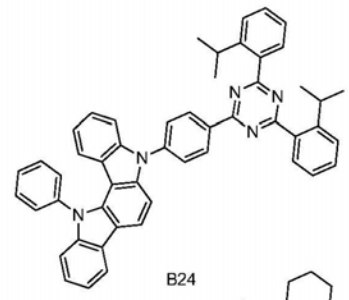
B21



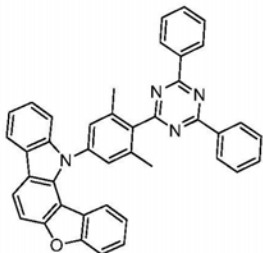
B22



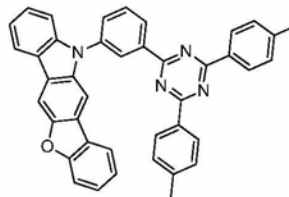
B23



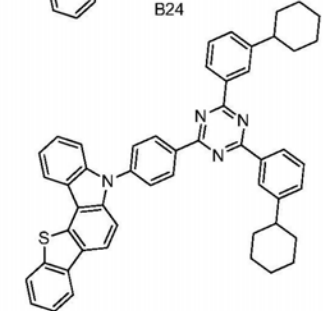
B24



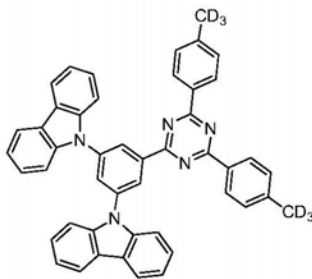
B25



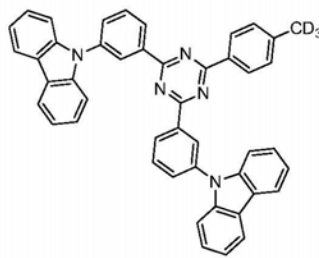
B26



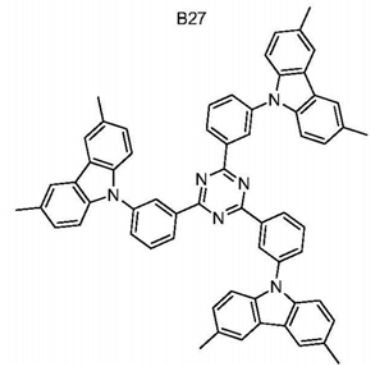
B27



B28

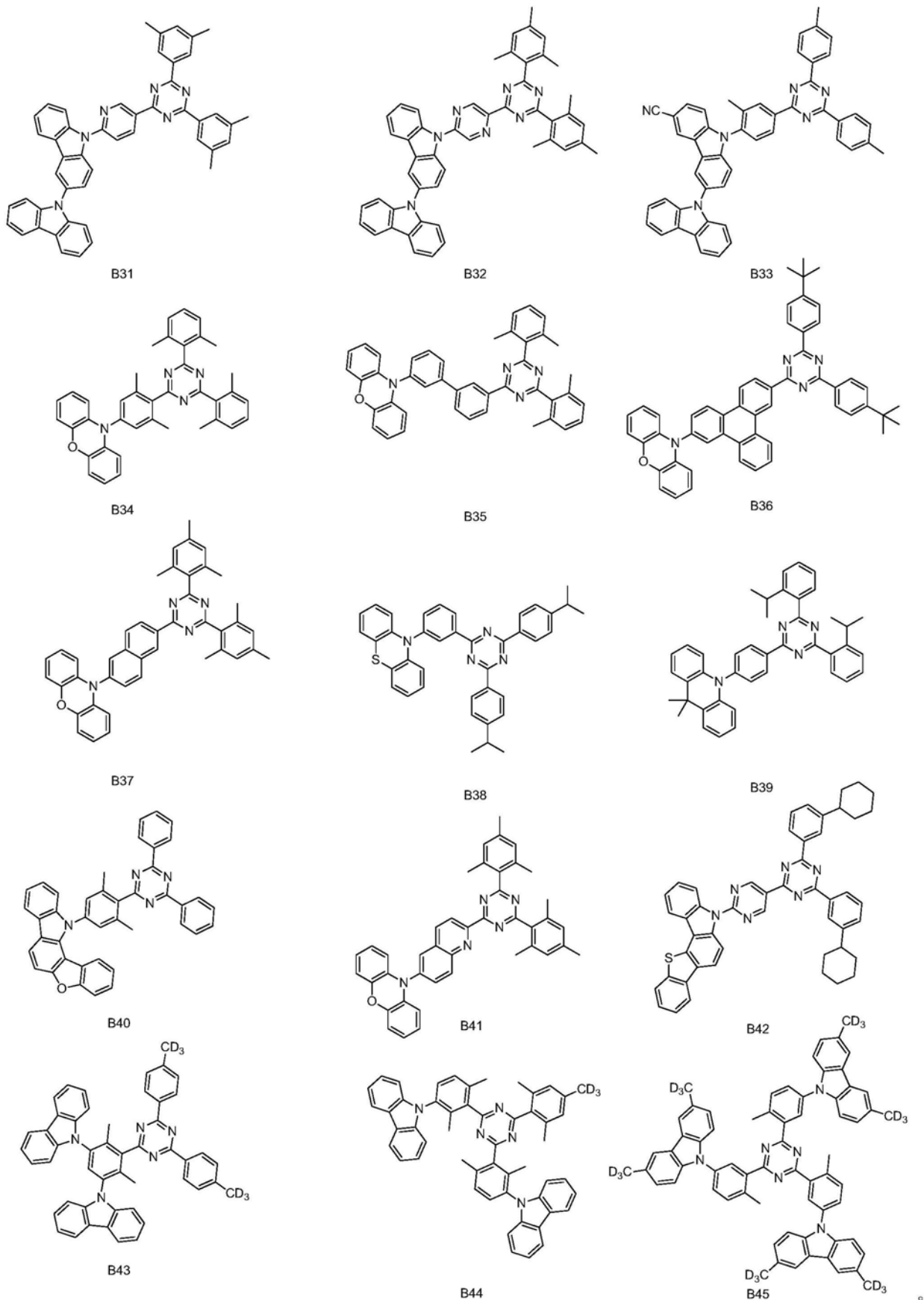


B29



B30

[0088]



[0089] 作为本发明的另一个方面,本发明还提供了一种如上所述的组合化合物在有机电

致发光器件中的应用。优选用作发光层中的材料,更具体说,优选用作发光层中的发光主体材料。

[0090] 作为本发明的又一个方面,本发明还提供了一种有机电致发光器件,包括第一电极、第二电极和插入在所述第一电极和第二电极之间的若干有机层,包括发光层和其他功能层,所述有机层中含有如上所述的由第一化合物和第二化合物构成的组合化合物。

[0091] 进一步的,上述的用于有机层中的第一化合物和第二化合物的质量比为1:99-99:1,优选1:1-10:1。

[0092] 进一步的,本发明的有机电致发光器件中,所述发光层中含有第一化合物和第二化合物的材料组合外,还有第三化合物,第三化合物可以是荧光化合物,也可以是磷光化合物。所述第三化合物质量与第一化合物、第二化合物总质量的比为0.1:100-20:100。

[0093] 本发明所述的化合物组合的优点在于:

[0094] 本发明所述的化合物组合能够用作有机发光器件的发光材料主体材料,尤其用作荧光材料主体时,可实现激子三线态能量的有效利用,使得有机分子的三线态激子通过热活化延迟荧光材料的反向系间穿越过程得到利用,从而大大提高了有机发光器件的效率。同时当利用作磷光材料的主体时,通过使用本发明所述的材料组合,可以使三纤体激子分散在主体材料上,减少三线态激子在转移过程三线态-三线态湮灭造成的能量损失,有效地降低了效率滚将。

具体实施方式

[0095] 为了使本领域技术人员更好地理解本发明,下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细说明。

[0096] 本发明中未提到的合成方法的化合物的都是通过商业途径获得的原料产品。实施例中所用的各种化学药品如石油醚、乙酸乙酯、正己烷、甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、1,2-双(溴甲基)苯、CuI、邻苯二甲酰氯、碳酸铯、磷酸钾、乙二胺、叔丁醇钠、1-溴-2-甲基萘、邻二溴苯、丁基锂、二溴乙烷、邻二溴苯、N-溴代丁二酰亚胺、甲氧甲基三甲基氯化磷、三(二亚苄基丙酮)二钨、四(三苯基膦)钨、1,3-双二苯基膦丙烷氯化镍、咪唑、3,6-二叔丁基咪唑、N-苯基咪唑-3-溴、2-(4-溴苯)-4,6-二苯基三嗪等基础化工原料均可在国内化工产品市场买到。

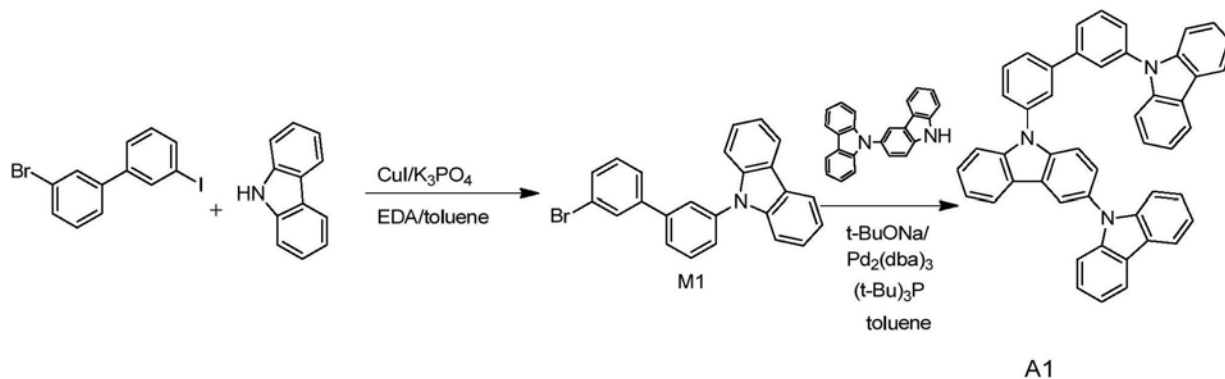
[0097] 本发明中的中间体和化合物的分析检测使用ABSCIEX质谱仪(4000QTRAP)和布鲁克核磁共振仪(400M Hz)。

[0098] 下面对本发明化合物的合成方法进行简要的说明。

[0099] 合成实施例1

[0100] 化合物A1的合成:

[0101]



[0102] 中间体M1的合成:

[0103] 在1000mL单口瓶中加入3-溴-3'-碘-1,1'-联苯基46.9g (131mmol, 1.1eq)、咪唑20g (120mmol, 1.0eq)、碘化亚铜11.4g (60mmol, 0.5eq)、乙二胺7.2g (120mmol, 1.0eq)、磷酸钾76g (359mmol, 3.0eq) 和 甲苯 (500mL), 抽充氮气3次, 升温至回流温度, 反应过夜。TLC显示咪唑反应完全, 停止反应。降至室温, 过滤, 旋干溶剂, 用二氯甲烷溶解拌硅胶, 石油醚:乙酸乙酯=40:1过硅胶柱, 得到油状液体, 乙醇煮洗, 降至室温, 旋干乙醇, 得固体32g。

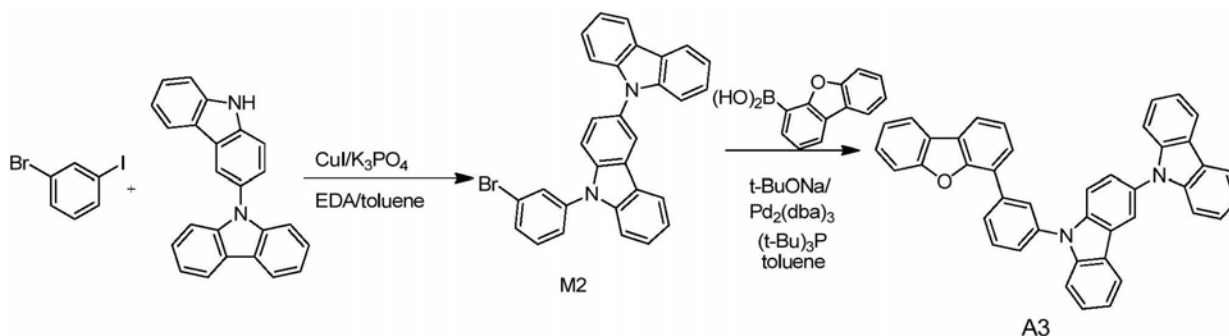
[0104] 化合物A1的合成:

[0105] 室温下在一个装有磁力搅拌的1000mL单口瓶中加入中间体M1 30g (93mmol, 1eq)、3,9-联咪唑 34g (102mmol, 1.1eq)、叔丁醇钠17.9g (186mmol, 2eq)、三叔丁基膦0.75g (3.72mmol, 4%eq) 和甲 苯 (600mL), 加毕, 开启搅拌, 置换氮气3次, 加入Pd₂(dba)₃ 1.7g (1.86mmol, 2%eq), 置换氮气3 次, 油浴加热升温至回流 (油浴温度120℃) 反应过夜。TLC跟踪反应显示9-(3-溴苯基)-9H-咪唑反应 完全, 停止反应。降至室温, 过滤, 用二氯甲烷溶解过短硅胶柱, 然后在用甲苯乙醇进行重结晶得到 产品19g, 产物MS (m/e): 649.3。

[0106] 合成实施例2

[0107] 化合物A3的合成

[0108]



[0109] 中间体M2的合成:

[0110] 合成方法同中间体M1, 不同之处在于, 用3,9-联咪唑代替咪唑进行反应, 得到淡黄色固体8.23g。

[0111] 化合物A3的合成:

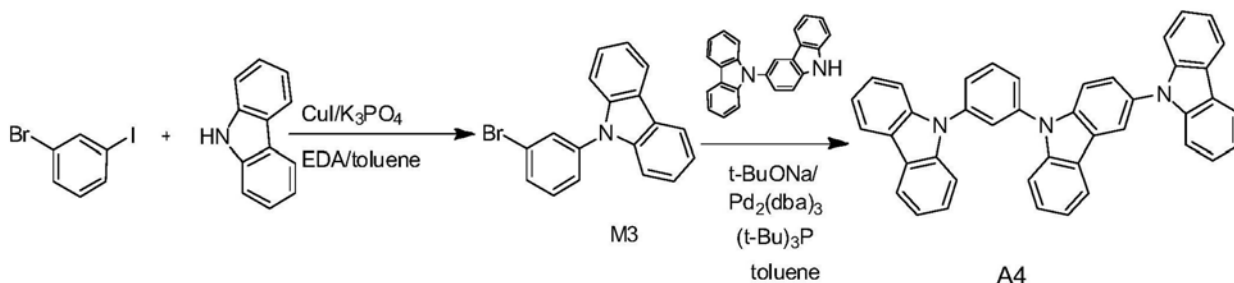
[0112] 在500mL反应瓶中加入中间体M2 (14.09g, 29mmol), 4-硼酸苯并咪唑 (6.15g, 29mmol), 二氧六环 (100mL), 加入K₃PO₄ (12.35g, 58.16mmol), Pd(PPh₃)₄ (6.72g,

5.82mmol), 氮气保护下加热到90℃, 反应4小时, TLC监测至反应完全, 过滤掉固体, 浓缩溶液, 通过硅胶柱纯化, 浓缩后用甲苯重结晶 得4.8g化合物A3。产物MS (m/e) :574.22.

[0113] 合成实施例3

[0114] 化合物A4的合成:

[0115]



[0116] 中间体M3的合成:

[0117] 合成方法同中间体M1, 不同之处在于, 用3,9-联咪唑代替咪唑进行反应, 得到淡黄色固体5.46g, 产物MS (m/e) :321.0。

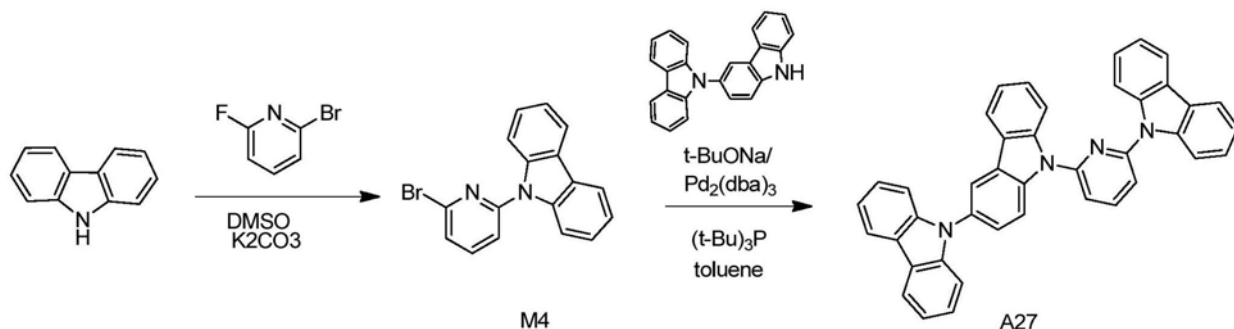
[0118] 化合物A4的合成:

[0119] 合成方法同化合物A1, 不同之处在于, 用中间体M3代替中间体M1进行反应, 得到固体4.48g, 产物MS (m/e) :573.2。

[0120] 合成实施例4

[0121] 化合物A27的合成:

[0122]



[0123] 中间体M4的合成:

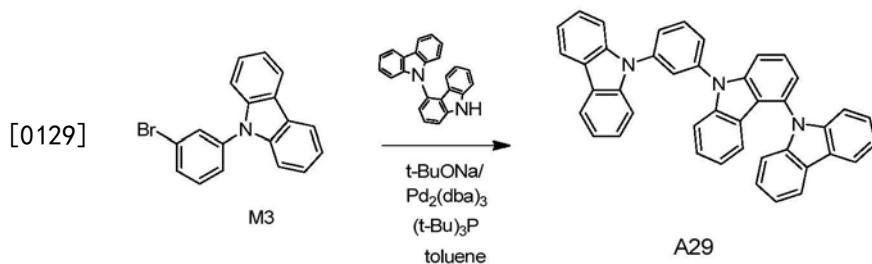
[0124] 在250mL单口瓶中加入咪唑 (20g, 120mmol)、2-溴-6-氟吡啶 (11g, 60mmol)、碳酸钾 (17g, 120mmol) 和DMSO (500mL), 抽充氮气3次, 升温至90℃, 反应过夜。TLC检测2-溴-6-氟吡啶完全, 停止反应。降至室温, 将反应体系倒入水中析出沉淀, 过滤沉淀, 将沉淀溶解于DCM中过硅胶柱, 得白色固体18g。

[0125] 化合物A27的合成:

[0126] 室温下在一个装有磁力搅拌的1000mL单口瓶中加入3,9-联咪唑 (15g, 45mmol)、中间体M4 (16g, 49.5mmol)、叔丁醇钠 (8.7g, 90mmol)、三叔丁基膦 (0.4g, 1.8mmol) 和甲苯 (300mL), 加毕, 开启 搅拌, 置换氮气3次, 加入Pd2(dba)3 (0.8g, 0.9mmol), 置换氮气3次, 油浴加热升温至回流, TLC跟踪反应显示3,9-联咪唑反应完全, 停止反应。降至室温, 旋干溶剂, 过硅胶柱, 得到固体15g。产物 MS (m/e) :574.22.

[0127] 合成实施例5

[0128] 化合物A29的合成:

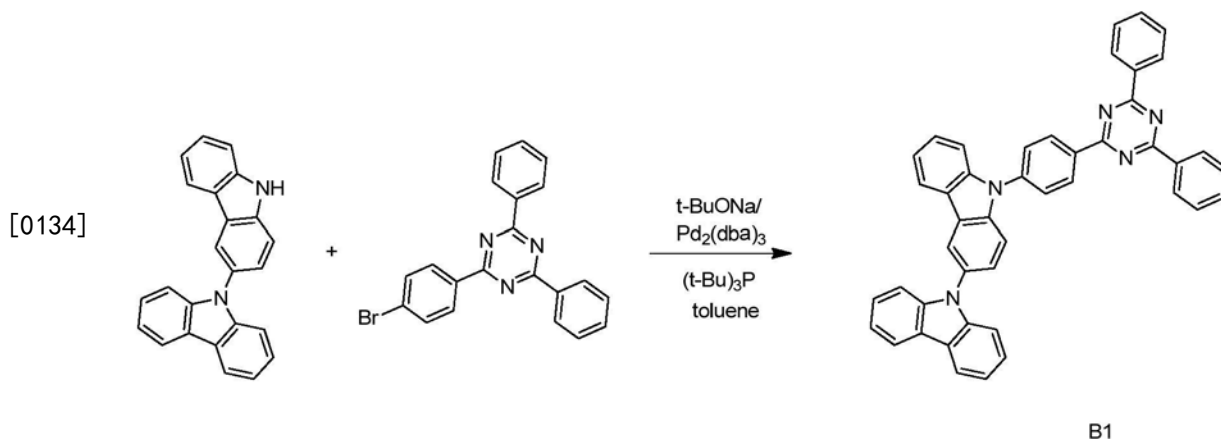


[0130] 化合物A29的合成:

[0131] 合成方法同化合物A4,不同之处在于,用4,9-联咪唑代替3,9-联咪唑进行反应,得到固体18.5g。产物MS (m/e) :573.22.

[0132] 合成实施例6

[0133] 化合物B1的合成:

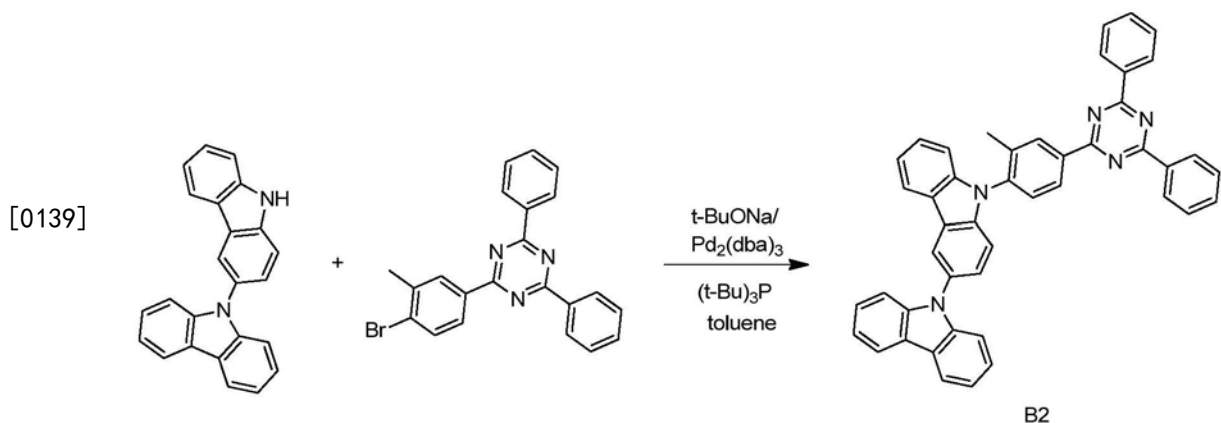


[0135] 化合物B1的合成:

[0136] 合成方法同化合物A27,不同之处在于,用2-(4-溴苯)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪代替中间体M4进行反应,得到固体8.5g。产物MS (m/e) :639.21.

[0137] 合成实施例7

[0138] 化合物B2的合成:



[0140] 化合物B2的合成:

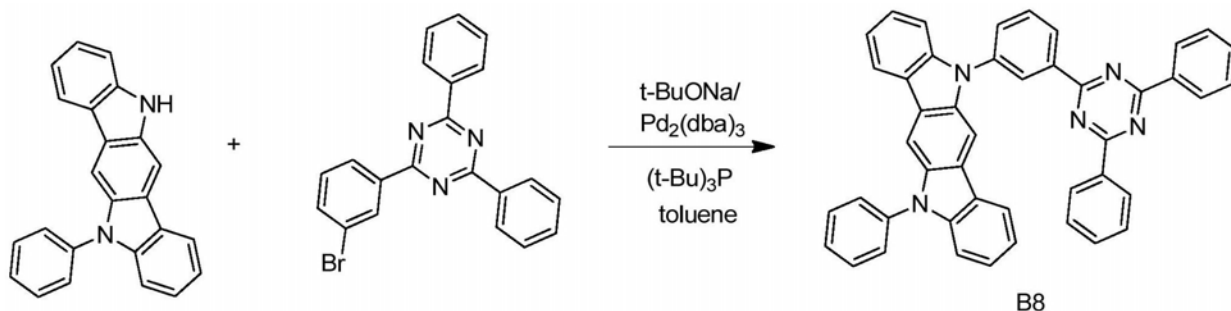
[0141] 合成方法同化合物B1,不同之处在于,用2-(3-甲基-4-溴苯)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪代替2-(4-溴苯)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪进行反应,得到固体7.5g。产物MS (m/e) :

653.30.

[0142] 合成实施例8

[0143] 化合物B8的合成:

[0144]

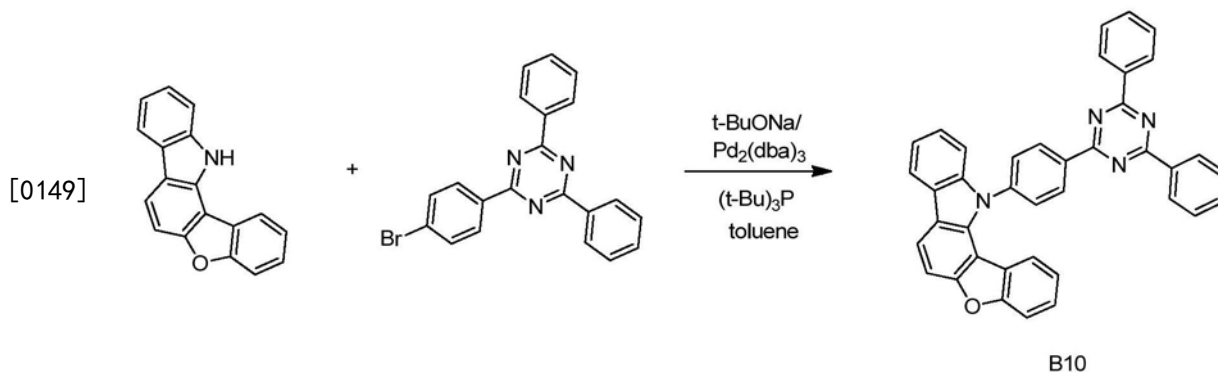


[0145] 化合物B8的合成:

[0146] 合成方法同化合物B1,不同之处在于,用2-(3-溴苯)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪代替2-(4-溴苯)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪,用5-苯基-5,11-二氢吲哚[3,2-b]咪唑代替3,9-联咪唑进行反应,得到固体8.3g。产物 MS (m/e) :639.24.

[0147] 合成实施例9

[0148] 化合物B10的合成:



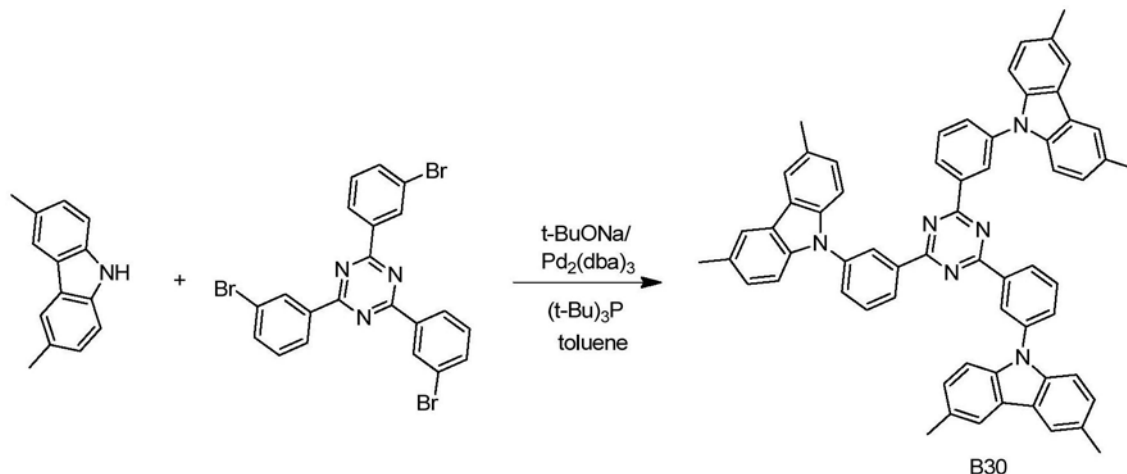
[0150] 化合物B10的合成:

[0151] 合成方法同化合物B1,不同之处在于,用12H-苯并咪喃[3,2-a]咪唑代替3,9-联咪唑进行反应,得到固体6.2g。产物MS (m/e) :564.20.

[0152] 合成实施例10

[0153] 化合物B30的合成:

[0154]



[0155] 化合物B30的合成:

[0156] 合成方法同化合物B1,不同之处在于,用3倍当量的3,6-二甲基咪唑代替3,9-联咪唑,用2,4,6-三(3-溴苯)-1,3,5-三嗪代替2-(4-溴苯)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪进行反应,得到固体7.2g。产物MS (m/e):888.39。

[0157] 需要说明的是,本发明化合物可以由上述合成方法得到,但不限于这些方法。本领域技术人员也可以选取其他方法,例如Stille偶联法、格氏试剂法、Kumada-Tamao等已知的方法,任何等同的合成方法使用能实现目标化合物制备的目的,都可以根据需要选择。

[0158] 器件实施例

[0159] 实施方式

[0160] OLED包括位于第一电极和第二电极,以及位于电极之间的有机材料层。该有机材料层又可以分为多个区域。比如,该有机材料层可以包括空穴传输区、发光层、电子传输区。

[0161] 在具体实施例中,在第一电极下方或者第二电极上方可以使用基板。基板均为具有机械强度、热稳定性、防水性、透明度优异的玻璃或聚合物材料。此外,作为显示器用的基板上也可以带有薄膜晶体管(TFT)。

[0162] 第一电极可以通过在基板上溅射或者沉积用作第一电极的材料的方式来形成。当第一电极作为阳极时,可以采用铟锡氧(ITO)、铟锌氧(IZO)、二氧化锡(SnO₂)、氧化锌(ZnO)等氧化物透明导电材料和它们的任意组合。第一电极作为阴极时,可以采用镁(Mg)、银(Ag)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镁-铟(Mg-In)、镁-银(Mg-Ag)等金属或合金以及它们之间的任意组合。

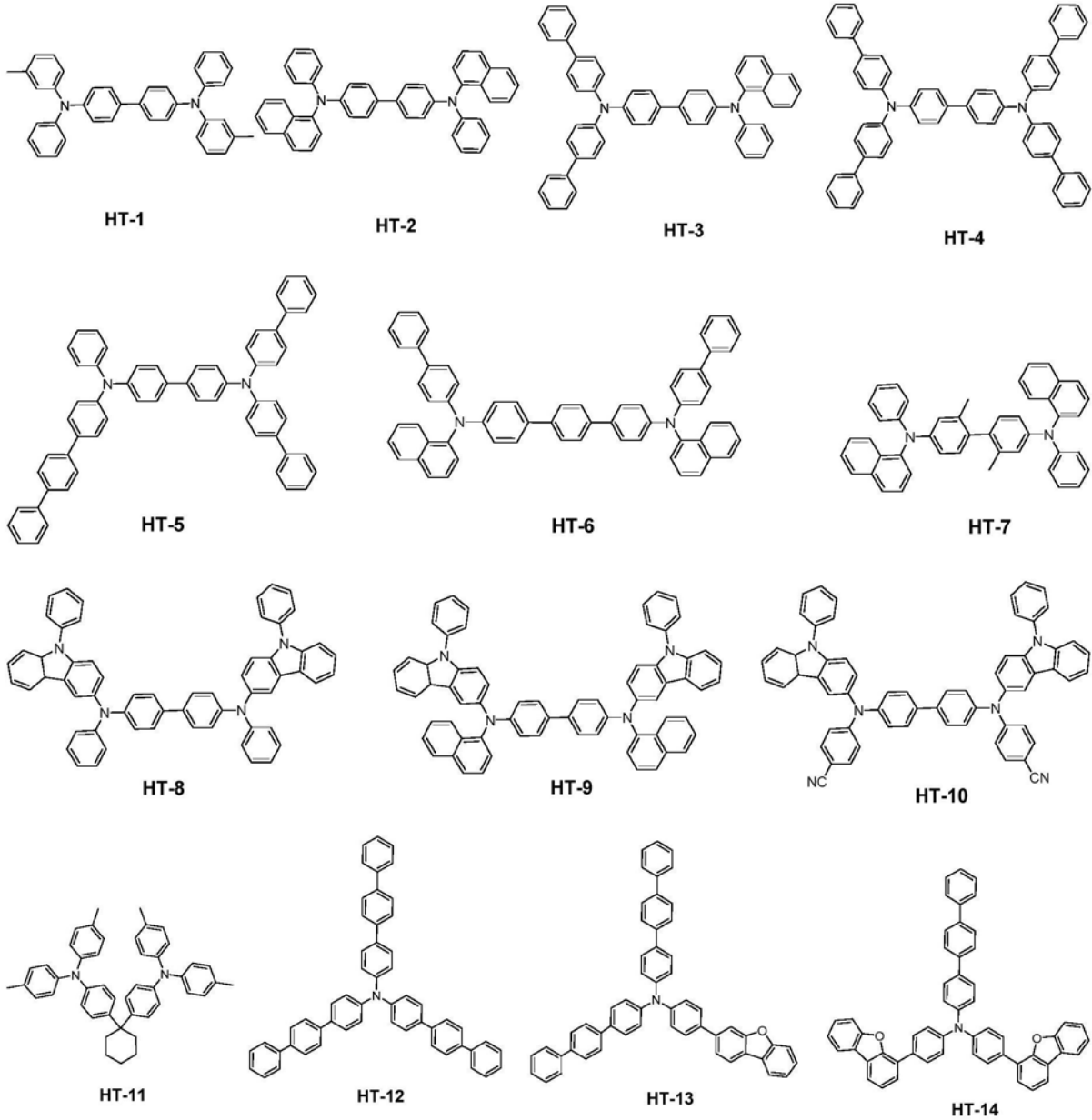
[0163] 有机材料层可以通过真空热蒸镀、旋转涂敷、打印等方法形成于电极之上。用作有机材料层的化合物可以为有机小分子、有机大分子和聚合物,以及它们的组合。

[0164] 空穴传输区位于阳极和发光层之间。空穴传输区可以为单层结构的空穴传输层(HTL),包括只含有一种化合物的单层空穴传输层和含有多种化合物的单层空穴传输层。空穴传输区也可以为包括空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子阻挡层(EBL)中的至少一层的多层结构。

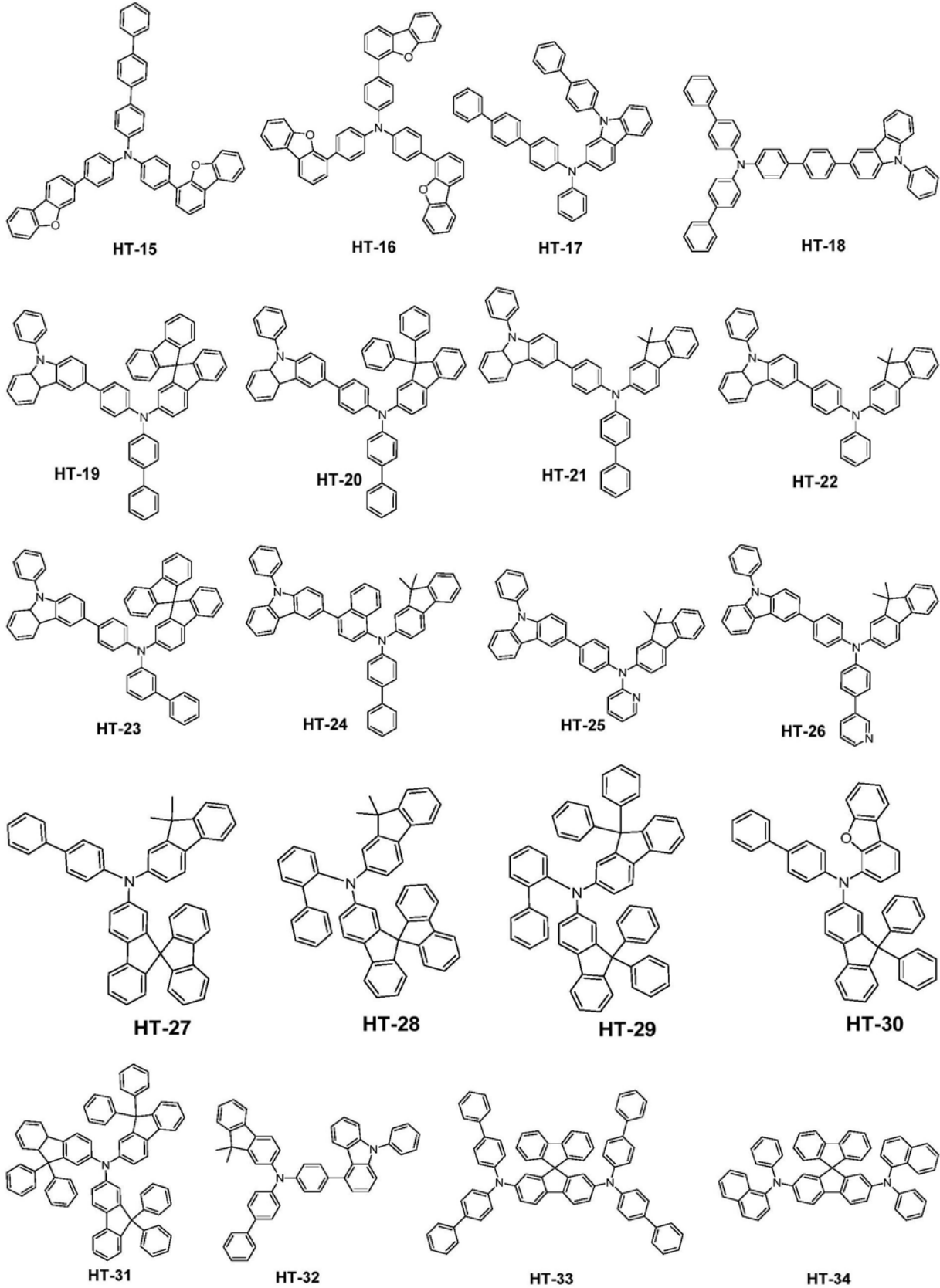
[0165] 空穴传输区的材料可以选自、但不限于酞菁衍生物如CuPc、导电聚合物或含导电掺杂剂的聚合物如聚苯撑乙烯、聚苯胺/十二烷基苯磺酸(Pani/DBSA)、聚(3,4-乙撑二氧

噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐) (PEDOT/PSS)、聚苯胺/樟脑磺酸(Pani/CSA)、聚苯胺/聚(4-苯乙烯磺酸盐) (Pani/PSS)、芳香胺衍生物如 下面HT-1至HT-34所示的化合物;或者其任意组合。

[0166]

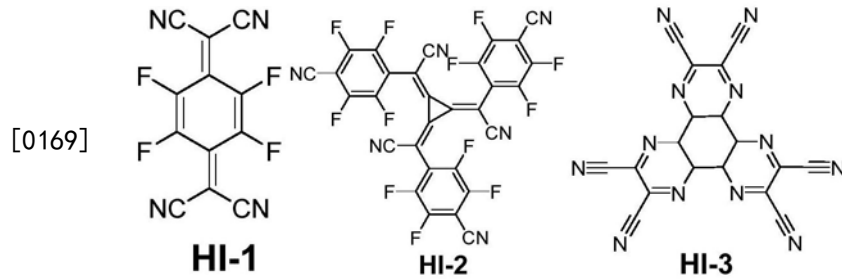


[0167]



[0168] 空穴注入层位于阳极和空穴传输层之间。空穴注入层可以是单一化合物材料，也可以是多种化合物的组合。例如，空穴注入层可以采用上述HT-1至HT-34的一种或多种化合物，或者采用下述HI1-HI3中的一种或多种化合物；也可以采用HT-1至HT-34的一种或多

种化合物掺杂下述HI1-HI3中的一种 或多种化合物。

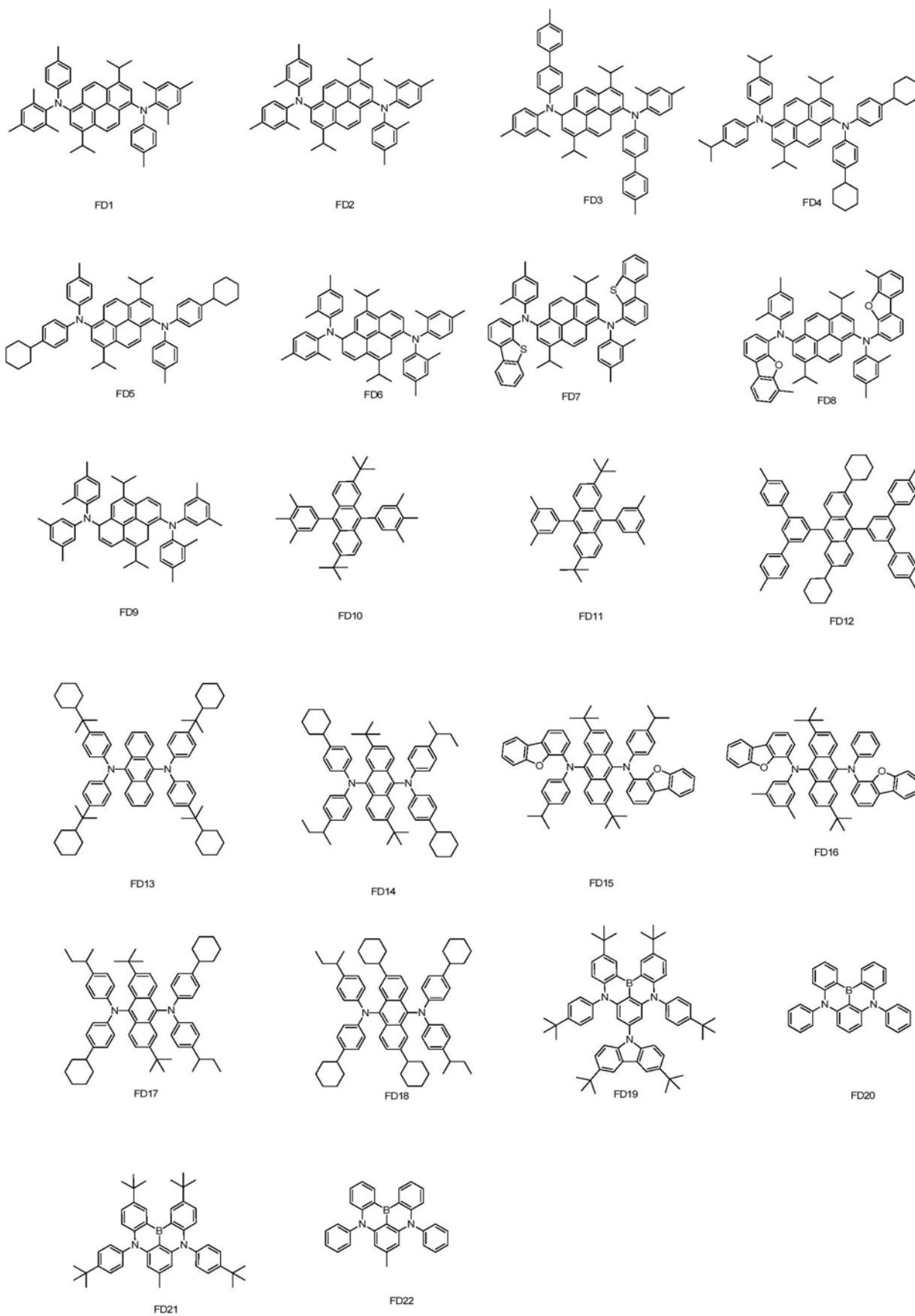


[0170] 发光层包括可以发射不同波长光谱的的发光染料(即掺杂剂, dopant), 还可以同时包括主体材料 (Host)。发光层可以是发射红、绿、蓝等单一颜色的单色发光层。多种不同颜色的单色发光层可以按 照像素图形进行平面排列, 也可以堆叠在一起而形成彩色发光层。当不同颜色的发光层堆叠在一起时, 它们可以彼此隔开, 也可以彼此相连。发光层也可以是能同时发射红、绿、蓝等不同颜色的单一彩色 发光层。

[0171] 根据不同的技术, 发光层材料可以采用荧光电致发光材料、磷光电致发光材料、热活化延迟荧光 发光材料等不同的材料。在一个OLED器件中, 可以采用单一的发光技术, 也可以采用多种不同的发 光技术的组合。这些按技术分类的不同发光材料可以发射同种颜色的光, 也可以发射不同种颜色的光。

[0172] 具体说, 上述的可作为第三化合物的荧光染料可以但不限于以下所罗列的FD1-FD22的一种或多 种的组合。

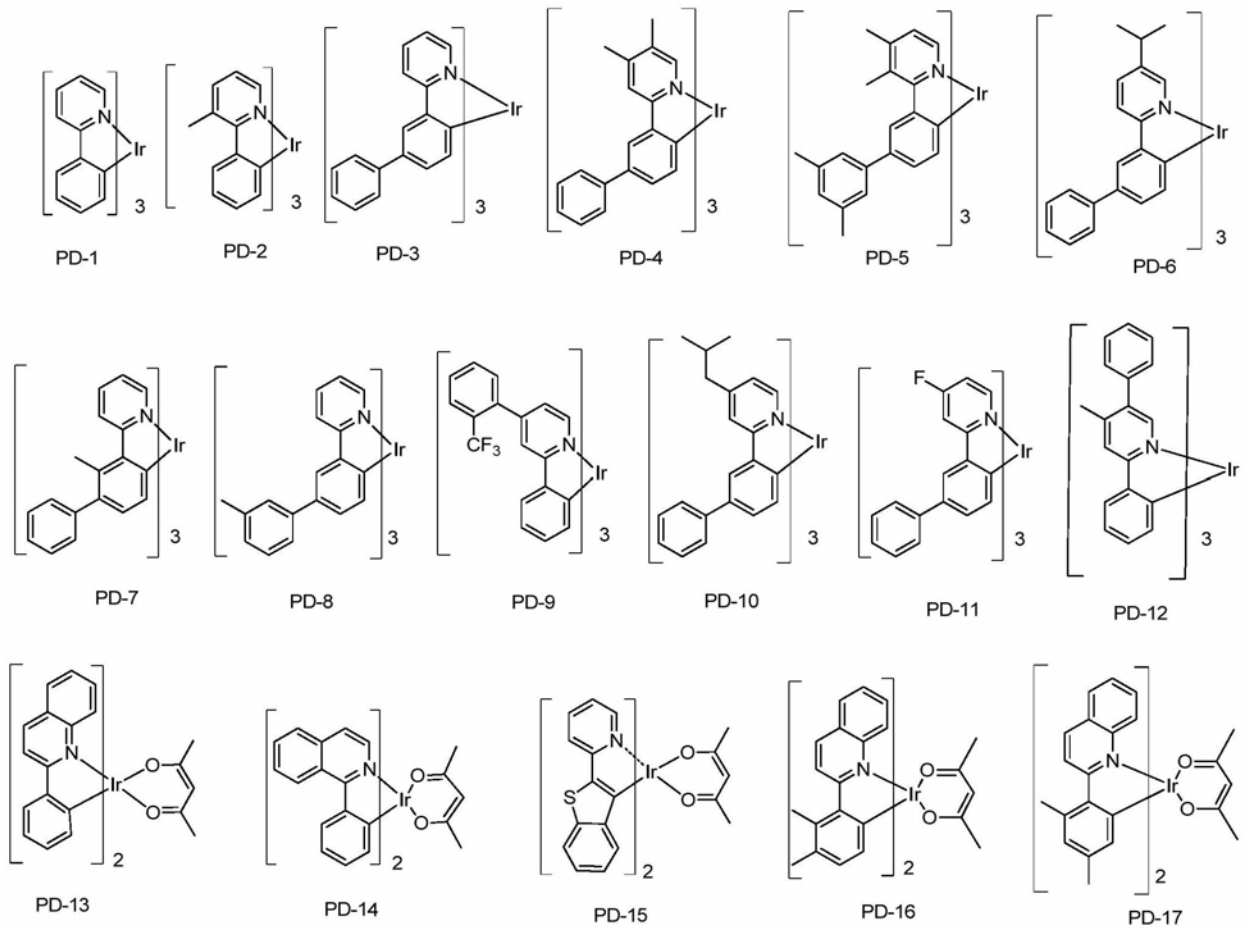
[0173]



[0174] 具体说,上述的可作为第三化合物的磷光染料可以但不限于以下所罗列的PD1-

PD17的一种或多种的组合。

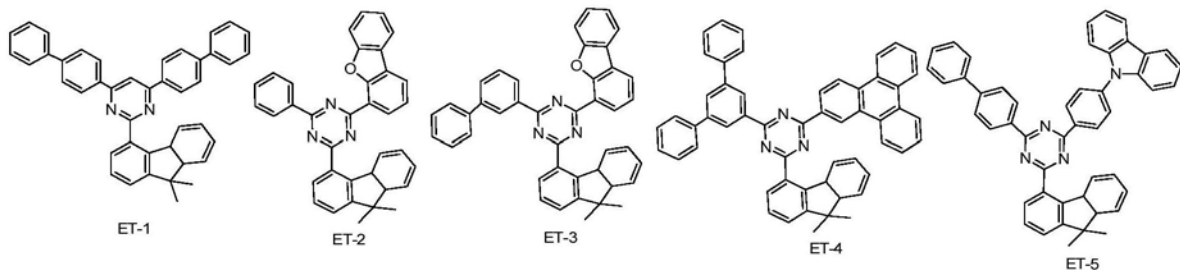
[0175]



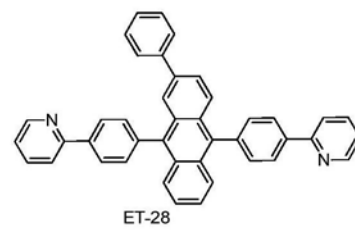
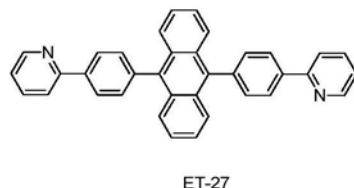
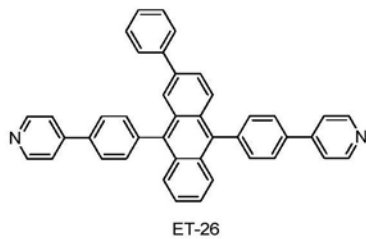
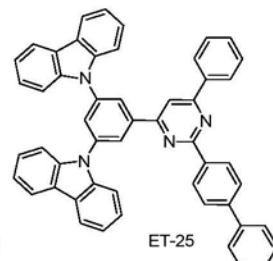
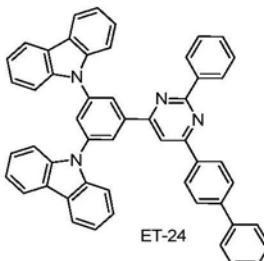
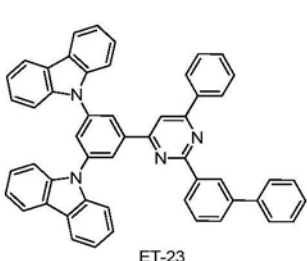
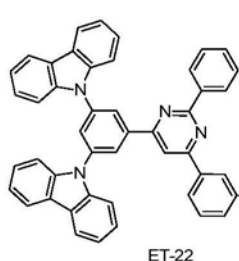
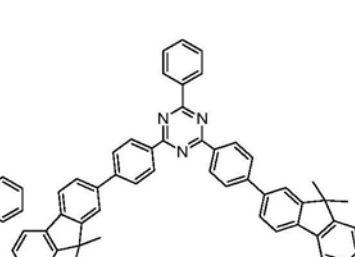
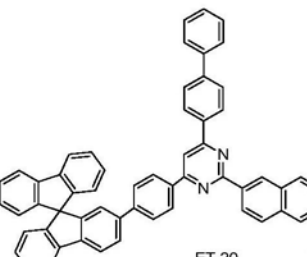
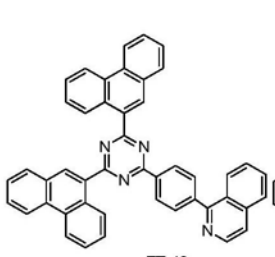
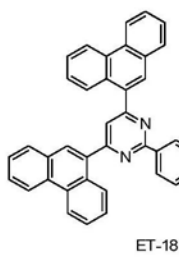
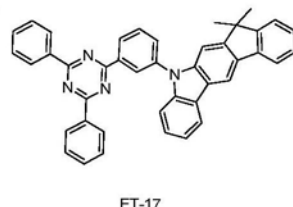
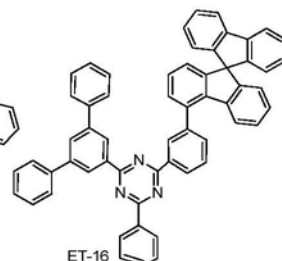
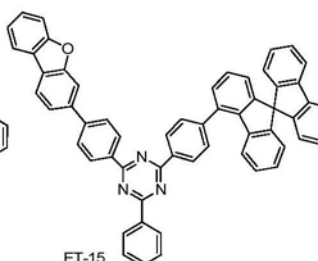
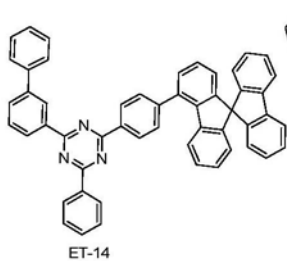
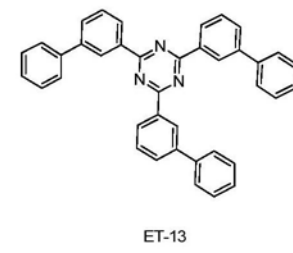
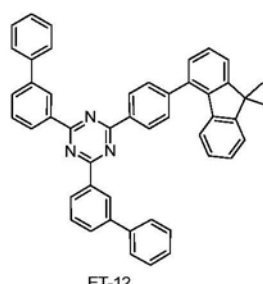
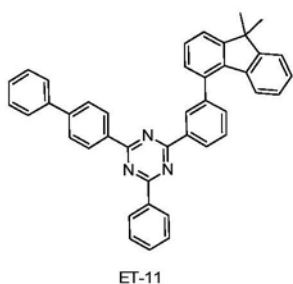
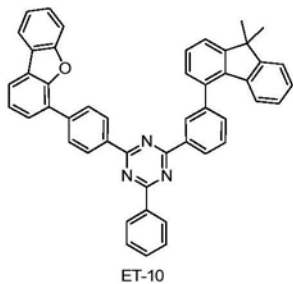
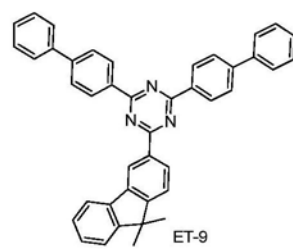
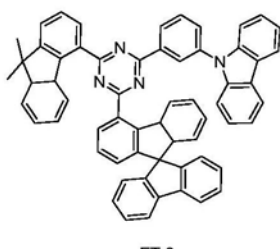
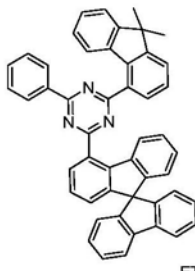
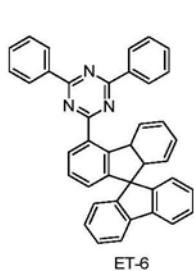
[0176] OLED有机材料层还可以包括发光层与阴极之间的电子传输区。电子传输区可以为单层结构的电子传输层(ETL),包括只含有一种化合物的单层电子传输层和含有多种化合物的单层电子传输层。电子传输区也可以为包括电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)、空穴阻挡层(HBL)中的至少一层的多层结构。

[0177] 本发明的一方面,电子传输层材料可以选自、但不限于以下所罗列的ET-1至ET-57的一种或多种的组合。

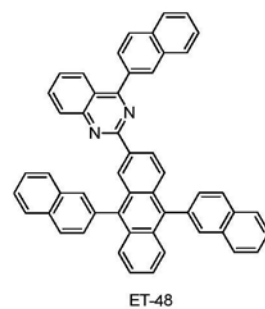
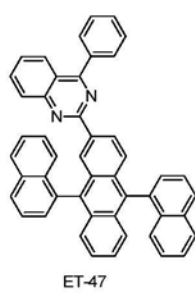
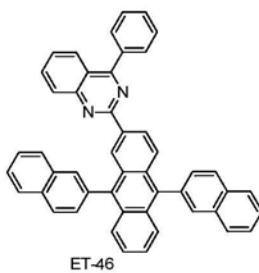
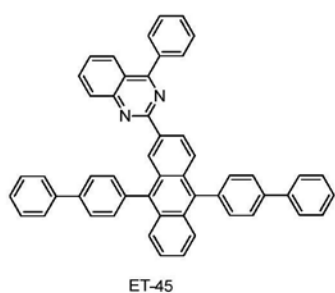
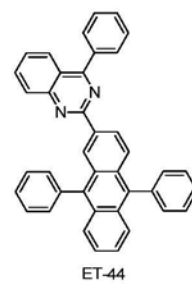
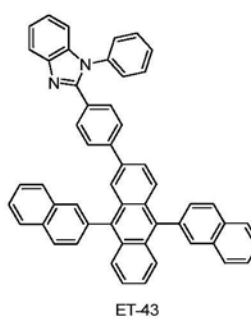
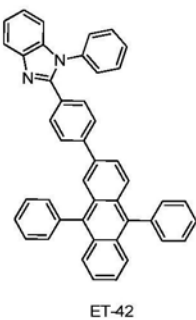
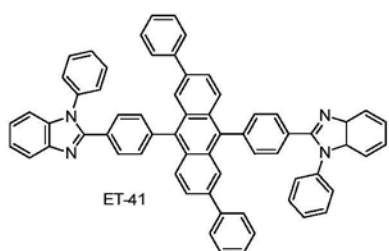
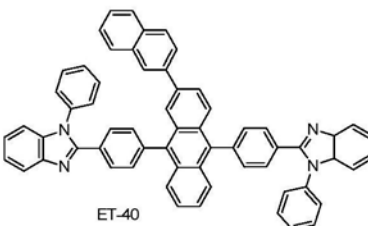
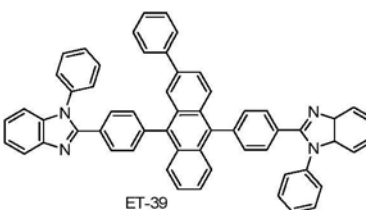
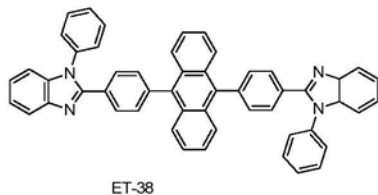
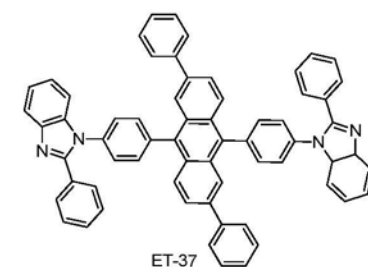
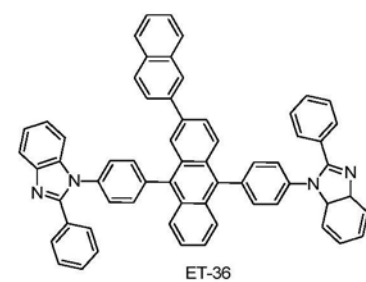
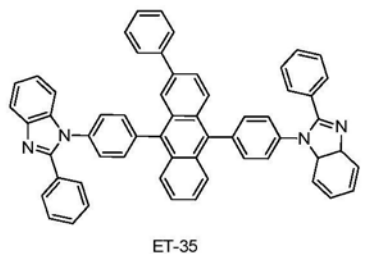
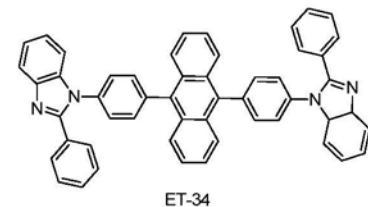
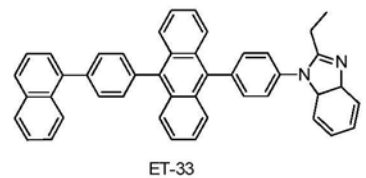
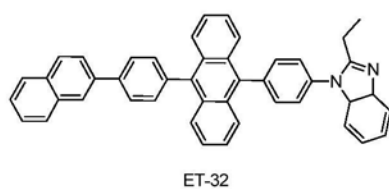
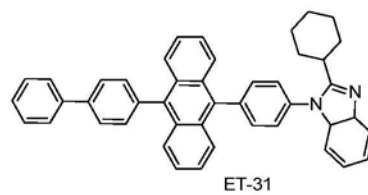
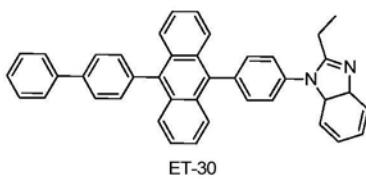
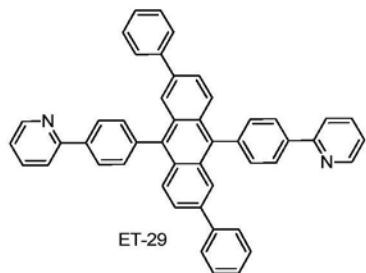
[0178]



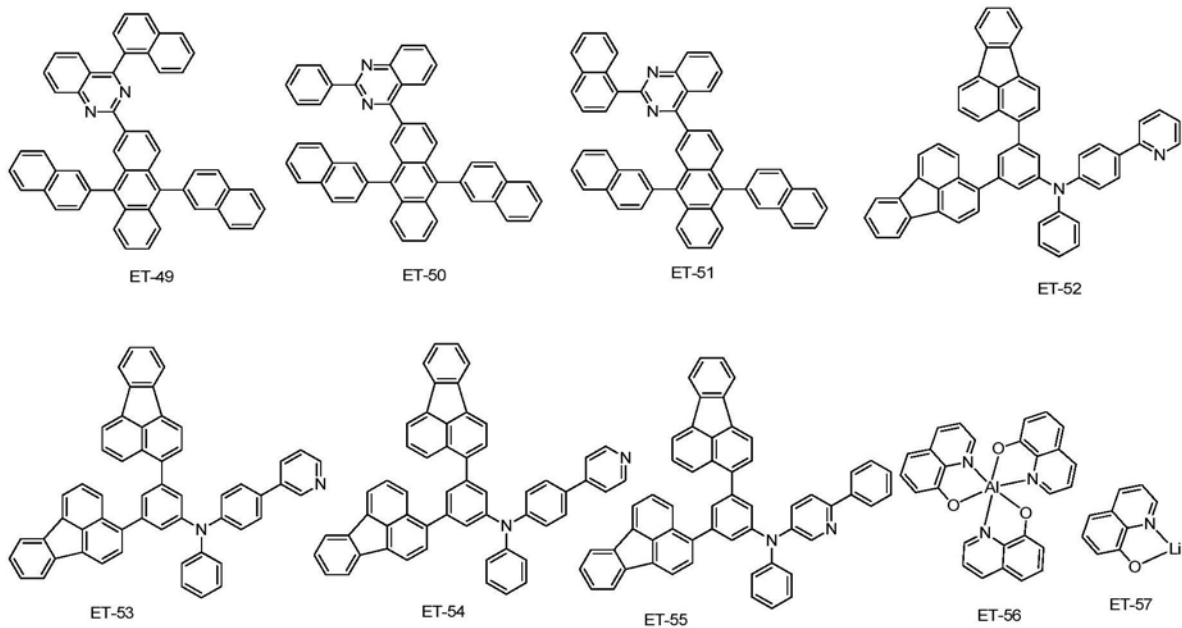
[0179]



[0180]



[0181]

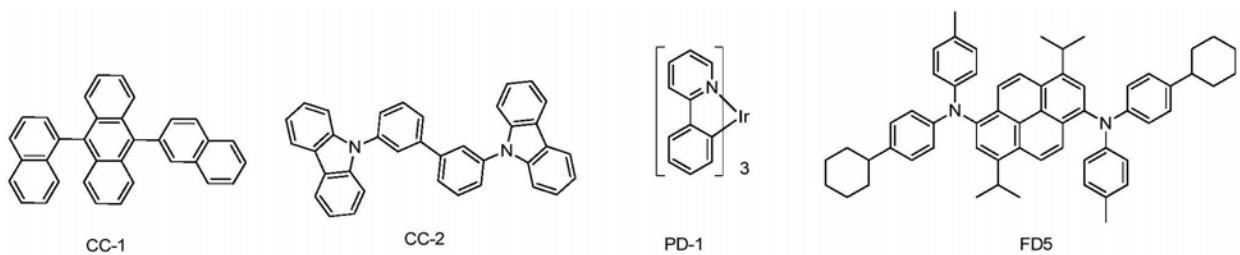


[0182] 器件中还可以包括位于电子传输层与阴极之间的电子注入层,电子注入层材料包括但不限于以下 罗列的一种或多种的组合。

[0183] LiQ, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, Cs₂CO₃, BaO, Na, Li, Ca。

[0184] 以下通过实施例1-8和比较例1-2详细说明本发明所述的化合物组合在器件中应用于荧光器件的效果;实施例9-10和比较例3-4说明本发明合成的化合物在器件中应用于磷光器件的效果;所述器件 的制作工艺相同,并且采用相同的基板材料和电极材料,电极材料的膜厚也保持一致,所不同的是器 件的发光层材料发生了变化。所用到化合物分子式如下:

[0185]



[0186] 本实施例中有机电致发光器件制备过程如下:

[0187] 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;

[0188] 把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa,在上述阳极层膜上真空 蒸镀HI-2作为空穴注入层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀膜厚为10nm;

[0189] 在空穴注入层之上真空蒸镀HT-2作为器件的空穴传输层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为40nm;

[0190] 在空穴传输层之上真空蒸镀HT-28作为器件的第二空穴传输层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜 厚为20nm;

[0191] 在空穴传输层之上真空蒸镀器件的发光层,发光层包括主体材料和染料材料,调节第一化合物 A1蒸镀速率为0.1nm/s,第二化合物B1的蒸镀速率为第一化合物蒸镀速率的20%,荧光染料FD-5 的蒸镀速率为主体材料蒸镀速率的3%比例设定,蒸镀总膜厚为30nm

[0192] 在发光层之上真空蒸镀器件的电子传输层材料ET-34,其蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为30 nm;

[0193] 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。

[0194] 按照上文所述的方法制备以下各器件,使其具有以下结构:

[0195] 实施例1:

[0196] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A1:B1 (20%) :FD5 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5n m) /Al (150nm)

[0197] 其中,20%表示B1相对于A1的重量比为20%,3%表示FD5相对于A1+B1的总重量比为3%,以下实施例也按此方式表达。

[0198] 实施例2:

[0199] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A1:B2 (20%) :FD5 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5n m) /Al (150nm)

[0200] 实施例3:

[0201] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A2:B2 (50%) :FD5 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5n m) /Al (150nm)

[0202] 实施例4:

[0203] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A4:B8 (20%) :FD5 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5n m) /Al (150nm)

[0204] 实施例5:

[0205] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A4:B10 (20%) :FD5 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5n m) /Al (150nm)

[0206] 实施例6:

[0207] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A13:B10 (20%) :FD5 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5 nm) /Al (150nm)

[0208] 实施例7:

[0209] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A13:B30 (100%) :FD5 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0. 5nm) /Al (150nm)

[0210] 实施例8:

[0211] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A28:B30 (20%) :FD5 (3%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5 nm) /Al (150nm)

[0212] 实施例9:

[0213] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A1:B1 (20%) :PD-1 (10%) (30nm) /ET-34 (20nm) /LiF (0.5 nm) /Al (150nm)

[0214] 实施例10:

[0215] ITO (150nm) /HI-2 (10nm) /HT-2 (40nm) /HT-28 (20nm) /A1:B2 (20%) :PD-1 (3%)

(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0216] 实施例11:

[0217] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A2:B2(50%):PD-1(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0218] 实施例12:

[0219] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A4:B8(20%):PD-1(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0220] 实施例13:

[0221] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A4:B10(20%):PD-1(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0222] 实施例14:

[0223] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A13:B10(100%):PD-1(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0224] 实施例15:

[0225] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A13:B30(20%):PD-1(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0226] 实施例16:

[0227] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A28:B30(20%):PD-1(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0228] 比较例1:

[0229] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A1:FD5(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0230] 比较例2:

[0231] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/B1:FD5(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0232] 比较例3:

[0233] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/CC-1:FD5(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0234] 比较例4:

[0235] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/A1:PD-1(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0236] 比较例5:

[0237] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/B1:PD-1(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0238] 比较例6:

[0239] ITO(150nm)/HI-2(10nm)/HT-2(40nm)/HT-28(20nm)/CC-2:PD-1(3%)(30nm)/ET-34(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)

[0240] 对由上述过程制备的有机电致发光器件进行如下性能测定:

[0241] 在同样亮度下,使用数字源表及亮度计测定实施例1~16以及比较例1~6中制备

得到的有机电致发光器件的驱动电压和电流效率以及器件的寿命。具体而言,以每秒0.1V的速率提升电压,测定当有机电致发光器件的亮度达到要求亮度时的电压即驱动电压,同时测出此时的电流密度;亮度与电流密度的比值即为电流效率;LT80的寿命测试如下:使用亮度计在要求亮度下,保持恒定的电流,测量有机电致发光器件的亮度降为80%初始亮度的时间,单位为小时。结果见表1。

[0242] 表1有机电致发光器件性能

实施例 编号	要求亮度 (cd/m ²)	工作电压 (V)	电流效率 (cd/A)	LT80 (h)
实施例 1	1000	5.1	11.3	19
实施例 2	1000	5.2	12.1	21
实施例 3	1000	5.2	13.4	25
实施例 4	1000	5.0	12.3	19
实施例 5	1000	5.6	14.4	27
实施例 6	1000	5.6	11.6	22
实施例 7	1000	5.3	11.5	16
实施例 8	1000	5.4	13.5	26
实施例 9	5000	4.2	44.5	152
实施例 10	5000	4.2	43.1	155
实施例 11	5000	4.3	44.7	148
实施例 12	5000	4.5	45.2	149
实施例 13	5000	4.6	44.8	146
实施例 14	5000	4.3	46.2	152
实施例 15	5000	4.6	48.1	148
实施例 16	5000	4.4	47.8	151
比较例 1	1000	7.3	5.2	13

[0243]

[0244]	比较例 2	1000	6.4	5.8	11
	比较例 3	1000	5.5	8.2	9
	比较例 4	5000	6.1	21.6	72
	比较例 5	5000	5.6	22.2	83
	比较例 6	5000	6.1	31.6	95

[0245] 由上表数据可以看到：

[0246] 通过实施例1-8和比较例1-3对比可见，本发明合成的化合物在器件中应用于发光层主体时无论是效率还是寿命都比已知OLED材料CC-1获得较大改观，特别是效率提升明显；当第一化合物1和 第二化合物组合使用时，器件性能比单独使用时得到大幅提升，特别是寿命提升明显。

[0247] 实施例9-16和比较例4-6对比说明本发明合成的化合物在磷光器件中应用于发光层时，能实现有效的能量传递，有效抑制TTA过程，从而获得优异的器件性能，特别是寿命提升明显。当第一化合物 1和第二化合物组合使用时，器件性能比单独使用时得到大幅提升，特别是寿命提升明显。

[0248] 以上结果表明，本发明的新型有机材料组合用于有机电致发光器件，可以有效提高器件电流效率，且具有良好的稳定性能，提升器件寿命，是性能良好的有机电致发光材料主体。

[0249] 尽管结合实施例对本发明进行了说明，但本发明并不局限于上述实施例，应当理解，在本发明构思的引导下，本领域技术人员可进行各种修改和改进，所附权利要求概括了本发明的范围。

专利名称(译)	一种有机电致发光材料组合物及其应用		
公开(公告)号	CN111384250A	公开(公告)日	2020-07-07
申请号	CN201811609348.5	申请日	2018-12-27
[标]申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	北京鼎材科技有限公司		
[标]发明人	高文正 魏金贝 孙磊		
发明人	高文正 魏金贝 孙磊		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开一种材料组合物，其包含通式(1)所示的第一化合物和通式(2)所示的第二化合物，该第一化合物和第二化合物的质量比为1:99-99:1；本发明的化合物作为OLED器件中的发光材料时，表现出优异的器件性能和稳定性。本发明同时保护采用上述通式化合物的有机电致发光器件。

