



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103265946 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 28

(21) 申请号 201310201133. 0

(22) 申请日 2013. 05. 27

(71) 申请人 烟台万润精细化工股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
五指山路 11 号

(72) 发明人 盛磊 王元勋 肖立新 陈志坚
龚旗煌 郝明

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 杨立

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页 附图10页

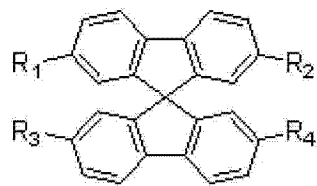
(54) 发明名称

一种新型 OLED 材料及其应用

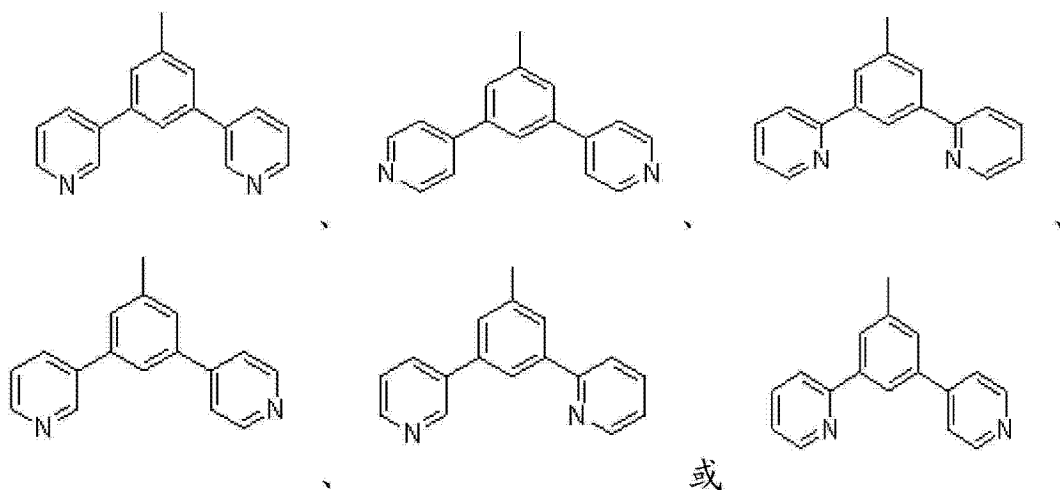
(57) 摘要

本发明涉及一种新型 OLED 材料及其应用, 该材料以 9, 9'-螺二芴为中心, 通过在 9, 9'-螺二芴的活泼位置, 引入具有电子传输性能的取代基 (3, 5-二吡啶基苯), 获得了一类既可以作为深蓝色电致发光材料, 又可以作为电子传输材料的新型 OLED 材料。本发明提供的新型 OLED 材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级, 可以被应用在有机电致发光领域, 作为发光材料和 / 或电子传输材料使用。

1. 一种新型 OLED 材料,其特征在于:具有如下结构:



其中,所述 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 分别为 H 原子,或者以下结构式中的任意一种:



2. 一种新型 OLED 材料的应用,其特征在于:所述新型 OLED 材料应用在有机电致发光领域,作为发光材料和 / 或电子传输材料使用。

一种新型 OLED 材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型 OLED 材料及其应用,具体涉及一种含 9,9'-螺二芴和 3,5-二吡啶基苯结构单元的小分子 OLED 材料,并涉及该材料在有机电致发光领域的应用。

背景技术

[0002] 与传统液晶相比,有机发光二极管(以下简称 OLED)具有自发光、广视角、响应速度快、可实现柔性显示等诸多优点,这使其成为下一代显示技术的最有利竞争者,受到人们极大的关注。经过二十余年的不断发展,现如今,已经有多种基于 OLED 显示技术的商品实现了产业化。尽管如此,有机电致发光器件依旧存在着寿命短,效率低等诸多问题,有待人们作进一步的探索。

[0003] 用于有机电致发光器件的材料主要包括电极材料、载流子传输材料、发光材料,其中发光材料在 OLED 中占有重要位置。

[0004] 为了实现全彩显示,分别需要红、绿、蓝三种颜色的发光材料。目前,红光材料和绿光材料已经相对成熟,而高效稳定的蓝色发光材料,特别是深蓝色发光材料仍然较少,这在很大程度上影响了有机电致发光器件的发展。

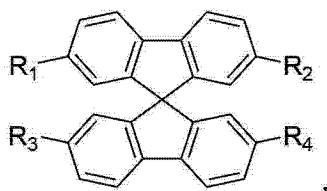
[0005] 一个优良的蓝色发光材料不仅需要具有较好的色纯度,同时也要考虑其薄膜稳定性,效率,升华性能等,所以性能优良的蓝色,特别是深蓝色发光材料不易获取,如果进一步考虑到载流子平衡和加工工艺过程,那么同时具有载流子传输性能和深蓝色发光性能的材料将更具优势。因此,这种具有多重功能的 OLED 材料,近年来受到越来越多的关注。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是提供一种被用于有机电致发光器件中,既具有电子传输性能,又具有蓝色发光性能的新型 OLED 材料。

[0007] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种新型 OLED 材料,具有如式 1 所示的结构:

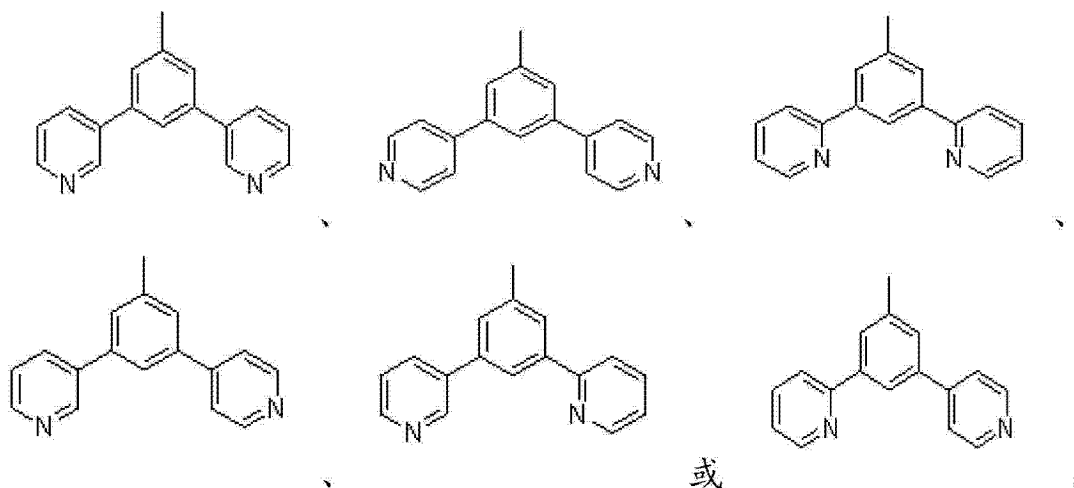
[0008]



[0009] 式 1

[0010] 其中,所述 R_1, R_2, R_3, R_4 分别为 H 原子,或者在以下结构中独立选择(式 2),可以相同也可以不同:

[0011]



[0012] 式 2

[0013] 本发明的有益效果是：本发明所述的新型 OLED 材料，被应用在有机电致发光领域，展示了较好的效能，具体如下：

[0014] 1. 通过在 9,9'-螺二芴的特定位置，引入 3,5-二吡啶基苯作为取代基，获得了一类新型 OLED 材料。

[0015] 2. 该类材料同时具有发光和电子传输的多重功能，在 OLED 器件中，可以作为发光层与电子传输层使用。

[0016] 3. 以该类材料作为 OLED 器件的发光层，或同时作为发光层与电子传输层时，器件的主峰波长 430-440nm，CIE 坐标 (0.15-0.17, 0.07-0.14)，最大亮度 2000-3500cd/m²。

[0017] 4. 以该类材料作为 OLED 器件的电子传输层，Alq₃ 作为发光层时，器件的最大亮度 3000-5000cd/m²，最大电流效率 1.0-2.2cd/A，功率效率 0.5-1.5lm/W。

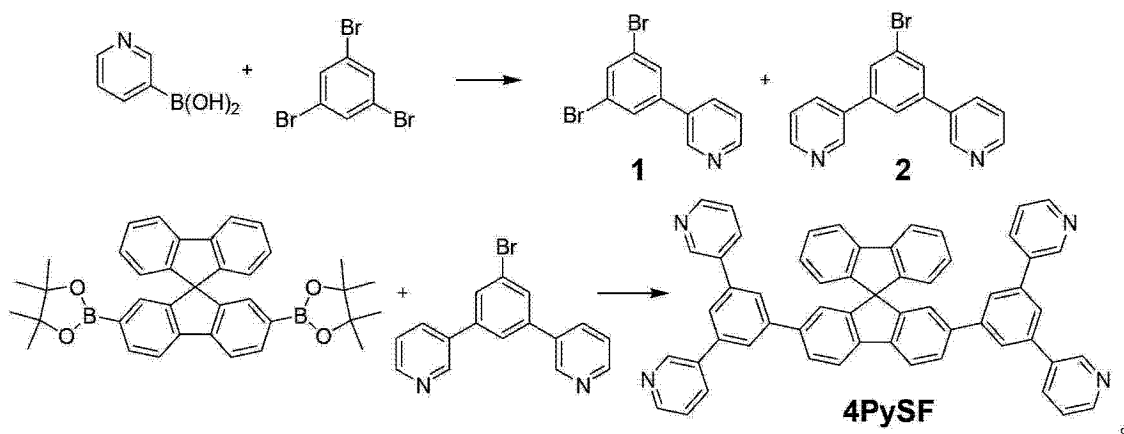
[0018] 9,9'-螺二芴具有非共平面的刚性骨架，不易结晶，同时又具有较好的发光特性，并且其 2 位和 7 位具有较高的反应活性，可以方便地进行化学修饰，而“3,5-二吡啶基苯”结构单元具有较好的电子传输性。通过将两者相结合，在 9,9'-螺二芴的特定位置，引入 3,5-二吡啶基苯作为取代基，将得到既具有电子传输性能，又具有蓝色发光性能的新型 OLED 材料。

[0019] 本发明中新型 OLED 材料的制备方法如下：

[0020] 以不同取代位置的 9,9'-螺二芴的硼酸酯和 3,5-二吡啶基溴苯为原料，通过 Suzuki 偶联反应，得到目标化合物。在上述步骤中，Suzuki 偶联反应在氮气保护下进行，催化剂为 Pd(PPh₃)₄ 或醋酸钯，反应温度 60 ~ 100℃，反应时间 12 ~ 36 小时。

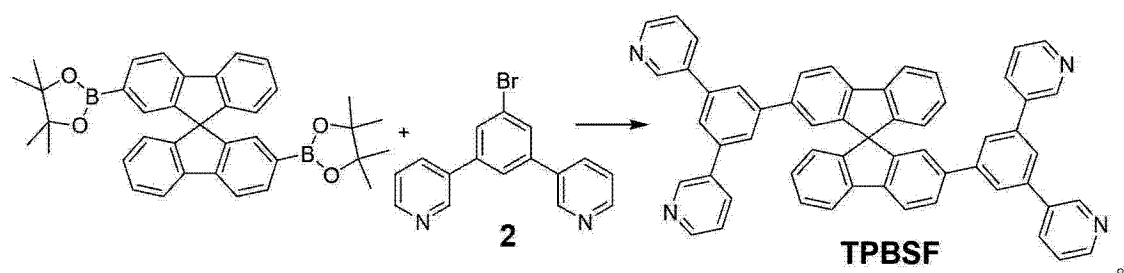
[0021] 通过上述方法，制备材料 4PySF (式 a)，TPBSF (式 b) 和 MPSF (式 c) 的反应式如下：

[0022]



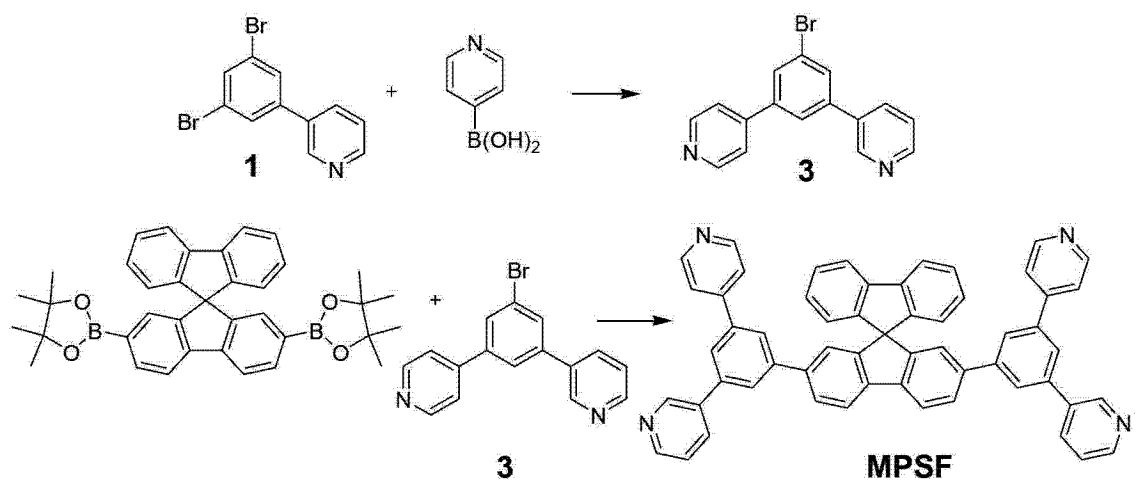
[0023] 式(a)

[0024]



[0025] 式(b)

[0026]



[0027] 式(c)

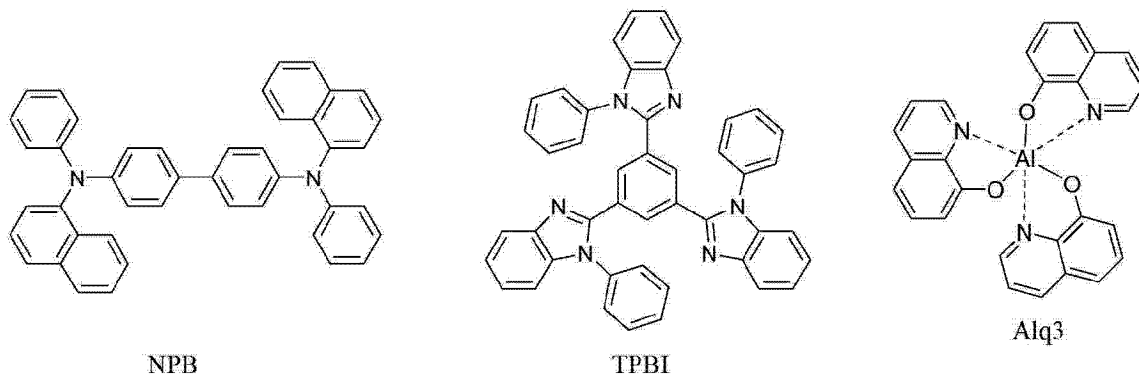
[0028] 4PySF, TPBSF, MPSF 反应式

[0029] 本发明提供的新型 OLED 材料以 9,9'-螺二芴为中心,通过在 9,9'-螺二芴的活泼位置,引入具有电子传输性能的取代基(3,5-二吡啶基苯),获得了一类既具有电子传输性能,又具有蓝色发光性能的新型 OLED 材料。该类材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级,可以被应用在有机电致发光领域,作为发光材料或电子传输材料使用。

[0030] 本发明解决上述技术问题的另一技术方案如下:所述新型 OLED 材料应用在有机电致发光领域,作为发光材料使用,或电子传输材料使用,或者同时作为发光材料与电子传输材料使用。

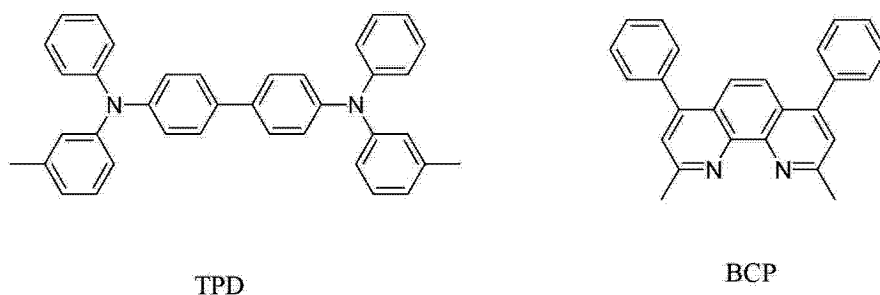
[0031] 所制备的有机电致发光器件一般包括依次叠加的 ITO 导电玻璃衬底(阳极)、空穴传输层(NPB)、发光层(4PySF, MPSF 或 Alq_3)、电子传输层(4PySF, MPSF 或 TPBI)、电子注入层(LiF)和阴极层(Al)。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成。该类器件中所用到的一些有机化合物的分子结构式如下：

[0032]



[0033] 本发明中,器件的功能层并不限于使用上述材料,这些材料可以用其他材料代替,以期待进一步改善器件性能,如空穴传输层可以用 TPD 等代替,电子传输层可以用 BCP 等代替。这些材料的分子结构式如下：

[0034]



附图说明

[0035] 图 1 为根据实施例 2 制备的 4PySF 在氯仿溶液中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱；

[0036] 图 2 为实施例 3 中,以 4PySF 同时作为蓝色有机电致发光器件的发光层和电子传输层,器件的电压-电流密度曲线；

[0037] 图 3 为实施例 3 中,以 4PySF 同时作为蓝色有机电致发光器件的发光层和电子传输层,器件的电压-亮度曲线；

[0038] 图 4 为实施例 3 中,以 4PySF 同时作为蓝色有机电致发光器件的发光层和电子传输层,器件在亮度为 2800cd/m^2 时的电致发光光谱图；

[0039] 图 5 为实施例 4 中,以 4PySF 作为蓝色有机电致发光器件的发光层,TPBI 作为电子传输层,器件的电压-电流密度曲线；

[0040] 图 6 为实施例 4 中,以 4PySF 作为蓝色有机电致发光器件的发光层,TPBI 作为电子传输层,器件的电压-亮度曲线；

[0041] 图 7 为实施例 4 中,以 4PySF 作为蓝色有机电致发光器件的发光层,TPBI 作为电子传输层,器件在亮度为 $2050\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电致发光光谱图;

[0042] 图 8 为根据实施例 5 制备的 TPBSF 在氯仿溶液中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱;

[0043] 图 9 为实施例 6 中,以 TPBSF 作为器件的电子传输层, Alq_3 作为发光层,器件的电压-电流密度曲线;

[0044] 图 10 为实施例 6 中,以 TPBSF 作为器件的电子传输层, Alq_3 作为发光层,器件的电压-亮度曲线;

[0045] 图 11 为实施例 6 中,以 TPBSF 作为器件的电子传输层, Alq_3 作为发光层,器件的电流密度-电流效率曲线;

[0046] 图 12 为实施例 6 中,以 TPBSF 作为器件的电子传输层, Alq_3 作为发光层,器件的电流密度-功率效率曲线;

[0047] 图 13 为实施例 6 中,以 TPBSF 作为器件的电子传输层, Alq_3 作为发光层,器件在亮度为 $4450\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电致发光光谱图;

[0048] 图 14 为根据实施例 8 制备的 MPSF 在氯仿溶液中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱;

[0049] 图 15 为实施例 9 中,以 MPSF 同时作为蓝色有机电致发光器件的发光层和电子传输层,器件的电压-电流密度曲线;

[0050] 图 16 为实施例 9 中,以 MPSF 同时作为蓝色有机电致发光器件的发光层和电子传输层,器件的电压-亮度曲线;

[0051] 图 17 为实施例 9 中,以 MPSF 同时作为蓝色有机电致发光器件的发光层和电子传输层,器件的电流密度-电流效率曲线;

[0052] 图 18 为实施例 9 中,以 MPSF 同时作为蓝色有机电致发光器件的发光层和电子传输层,器件的电流密度-功率效率曲线;

[0053] 图 19 为实施例 9 中,以 MPSF 同时作为蓝色有机电致发光器件的发光层和电子传输层,器件在亮度为 $3011\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电致发光光谱图。

具体实施方式

[0054] 以下结合附图对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0055] 实施例 1

[0056] 中间体 3-(3,5-二溴苯基)吡啶 1 和 3-(3-溴-5-(3-吡啶)-苯基)吡啶 2 的制备及结构表征:

[0057] 中间体 1 和 2 的合成:

[0058] 在 500mL 三口瓶中,加入均三溴苯(12.6g,40mmol),吡啶-3-硼酸(10.5g,85mmol), K_2CO_3 (22g,160mmol),二氧六环(160mL),去离子水(80mL), N_2 保护,加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (800mg),回流反应 18 小时,TLC 分析,单取代产物 1 与双取代产物 2 的比例大约为 2:1,停反应。分液,收集有机相,无水 Na_2SO_4 干燥,过滤,脱溶剂,粗产品经过硅胶柱层析,梯度洗脱,首先使用石油醚,而后使用石油醚:乙酸乙酯=1:2,分别收集单取代产物 1 和双

取代产物 2。得到单取代产物 15.0g, 收率 40%, 得到双取代产物 23.1g, 收率 25%。

[0059] 中间体 1 和 2 的核磁数据:

[0060] 中间体 1:

[0061] ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 500MHz): 8.795 (s, 1H), 8.653 (s, 1H), 7.815–7.838 (m, 1H), 7.705–7.712 (m, 1H), 7.649–7.672 (m, 2H), 7.382–7.407 (m, 1H)。

[0062] 中间体 2:

[0063] ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 500MHz): 8.872–8.876 (d, 2H, $J=2.0\text{Hz}$), 8.659–8.669 (d, 2H, $J=5\text{Hz}$), 7.902–7.917 (d, 2H, $J=7.5\text{Hz}$), 7.763 (s, 2H), 7.683 (s, 1H), 7.408–7.434 (m, 2H)。

[0064] 实施例 20LED 材料 4PySF 的制备及性质:

[0065] 1、OLED 材料 4PySF 的合成与结构表征:

[0066] 在 250mL 三口瓶中, 加入 2,7-螺二苄硼酸酯 (1.7g, 3mmol), 中间体 2 (2.05g, 6.6mmol), K_2CO_3 (4.1g, 30mmol), N,N-二甲基乙酰胺 (60mL), 去离子水 (25mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (500mg), N_2 保护, 回流反应 24 小时, 停反应。加入 50mL 水, 搅拌 10min, 抽滤, 50mL 甲醇淋洗滤饼, 收集滤饼, 滤饼通过硅胶柱层析纯化, 洗脱剂为甲醇:乙酸乙酯 = 1:10, 得到目的物 0.82g, 收率 35.2%, 使用化学气相沉积系统进一步升华提纯, 升华温度 345°C , 得到 0.38g 目标物, 产率 16.3%。

[0067] ^1H NMR (CDCl_3 , TMS, 500MHz): 8.852–8.856 (d, 4H, $J=2.0\text{Hz}$), 8.611–8.623 (dd, 4H, $J=4.5\text{Hz}$, $J=1.5\text{Hz}$), 8.012–8.027 (d, 2H, $J=7.5\text{Hz}$), 7.870–7.897 (m, 6H), 7.736–7.755 (m, 2H), 7.628–7.632 (m, 6H), 7.364–7.409 (m, 6H), 7.147–7.163 (m, 2H), 7.003–7.006 (d, 2H, $J=1.5\text{Hz}$), 6.853–6.868 (d, 2H, $J=7.5\text{Hz}$)。

[0068] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 $\text{C}_{57}\text{H}_{36}\text{N}_4$, 理论值 ($\text{M}^+ + 1$, $\text{C}_{57}\text{H}_{37}\text{N}_4$) 777.3013, 测试值 ($\text{M}^+ + 1$, $\text{C}_{57}\text{H}_{37}\text{N}_4$) 777.3027。

[0069] 2、OLED 材料 4PySF 的性质:

[0070] 4PySF 纯品在溶液状态下的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱如附图 1 所示, 使用的溶剂为氯仿。4PySF 的 HOMO 能级为 5.8eV, 使用光电子发射谱仪测得, gap 为 3.2eV, LUMO 能级为 2.6eV。

[0071] 实施例 30LED 材料 4PySF 在有机电致发光器件中的应用一

[0072] 本实施例按照下述方法制备深蓝色有机电致发光器件:

[0073] a) 清洗 ITO (氧化铟锡) 玻璃: 分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗 ITO 玻璃各 30 分钟, 然后在等离子体清洗器中处理 5 分钟;

[0074] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴传输层 NPB, 厚度为 50nm;

[0075] c) 在空穴传输层 NPB 之上, 真空蒸镀同时作为发光层和电子传输层的 4PySF, 厚度为 60nm;

[0076] d) 在 4PySF 之上, 真空蒸镀电子注入层 LiF, 厚度为 1nm;

[0077] e) 在电子注入层 LiF 之上, 真空蒸镀阴极 Al, 厚度为 100nm。

[0078] 器件的结构为 ITO/NPB (50nm)/4PySF (60nm)/LiF (1nm)/Al (100nm)。以实施例 2 制备的 4PySF 作为该器件的发光层和电子传输层, 该器件的电压-电流密度曲线如附图 2 所示, 电压-亮度曲线如附图 3 所示, 器件的启亮电压为 7.0V, 最大亮度 $2800\text{cd}/\text{m}^2$, 最大电流效率 $0.14\text{cd}/\text{A}$ 。附图 4 为该器件在亮度为 $2800\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电致发光光谱图, CIE 坐标位于

(0.153, 0.080)。

[0079] 实施例 40LED 材料 4PySF 在有机电致发光器件中的应用二

[0080] 本实施例按照下述方法制备深蓝色有机电致发光器件：

[0081] a) 清洗 ITO (氧化铟锡) 玻璃：分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗 ITO 玻璃各 30 分钟，然后在等离子体清洗器中处理 5 分钟；

[0082] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴传输层 NPB，厚度为 50nm；

[0083] c) 在空穴传输层 NPB 之上，真空蒸镀发光层 4PySF，厚度为 30nm；

[0084] d) 在发光层 4PySF 之上，真空蒸镀电子传输层 TPBI，厚度为 30nm；

[0085] e) 在电子传输层 TPBI 之上，真空蒸镀电子注入层 LiF，厚度为 1nm；

[0086] f) 在电子注入层 LiF 之上，真空蒸镀阴极 Al，厚度为 100nm。

[0087] 器件的结构为 ITO/NPB(50nm)/4PySF(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。以实施例 2 制备的 4PySF 作为该器件的发光层，TPBI 作为电子传输层，该器件的电压-电流密度曲线如附图 5 所示，电压-亮度曲线如附图 6 所示。器件的启亮电压为 6.5V，最大亮度 2050cd/m²，最大电流效率 0.32cd/A。附图 7 为该器件在亮度为 2050cd/m² 时的电致发光光谱图，CIE 坐标位于 (0.153, 0.083)。

[0088] 实施例 50LED 材料 TPBSF 的制备及性质：

[0089] 1、OLED 材料 TPBSF 的合成：

[0090] 在 250mL 三口瓶中，加入 2,2'-螺二苄硼酸酯(1.02g, 1.8mmol)，中间体 2 (1.24g, 4mmol)，K₂CO₃ (2.76g, 36mmol)，N,N-二甲基乙酰胺(85mL)，去离子水(30mL)，Pd(PPh₃)₄ (500mg)，N₂ 保护，回流反应 18 小时，停反应。加入 100mL 水，搅拌 30min，抽滤，50mL 去离子水淋洗滤饼，收集滤饼，风干，所得粗产品经过硅胶柱层析，洗脱剂为甲醇：乙酸乙酯=1：3，得到产物 1.0g，使用 70mL 无水乙醇重结晶，得到产物 620mg，使用化学气相沉积系统进一步升华提纯，升华温度 355℃，得到 0.21g 目标物，产率 15%。

[0091] ¹H NMR (CDCl₃, TMS, 500MHz) : 8.842 (s, 4H), 8.599-8.608 (d, 4H, J=4.5Hz), 7.979-7.995 (d, 2H, J=8.0Hz), 7.869-7.918 (m, 6H), 7.731-7.747 (d, 2H, J=8.0Hz), 7.610-7.644 (m, 6H), 7.343-7.424 (m, 6H), 7.139-7.169 (t, 2H, J=7.5Hz), 7.069 (s, 2H), 6.789-6.804 (d, 2H, J=7.5Hz)。

[0092] 高分辨质谱, ESI 源, 正离子模式, 分子式 C₅₇H₃₆N₄, 理论值 (M⁺+1, C₅₇H₃₇N₄) 777.3013, 测试值 (M⁺+1, C₅₇H₃₇N₄) 777.3018。

[0093] 2、OLED 材料 TPBSF 的性质：

[0094] TPBSF 纯品在溶液状态下的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱如附图 8 所示，使用的溶剂为氯仿。TPBSF 的 HOMO 能级为 5.8eV，使用光电子发射谱仪测得，gap 为 3.5eV，LUMO 能级为 2.3eV。

[0095] 实施例 60LED 材料 TPBSF 在有机电致发光器件中的应用一

[0096] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件：

[0097] a) 清洗 ITO (氧化铟锡) 玻璃：分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗 ITO 玻璃各 30 分钟，然后在等离子体清洗器中处理 5 分钟；

[0098] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴传输层 NPB，厚度为 50nm；

[0099] c) 在空穴传输层 NPB 之上，真空蒸镀作为发光层的 Alq₃，厚度为 30nm；

[0100] d) 在发光层 Alq_3 之上,真空蒸镀作为电子传输层的 TPBSF,厚度为 30nm;

[0101] e) 在电子传输层 TPBSF 之上,真空蒸镀电子注入层 LiF,厚度为 1nm;

[0102] f) 在电子注入层 LiF 之上,真空蒸镀阴极 Al,厚度为 100nm。

[0103] 器件的结构为 ITO/NPB(50nm)/ Alq_3 (30nm)/MPSF(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。

以实施例 5 制备的 TPBSF 作为器件的电子传输层,以 Alq_3 作为器件的发光层,该器件的电压-电流密度曲线如附图 9 所示,电压-亮度曲线如附图 10 所示,电流密度-电流效率曲线如附图 11 所示,电流密度-功率效率曲线如附图 12 所示。器件的启亮电压为 5.0V,最大亮度 4450cd/m²,最大电流效率 1.14cd/A,功率效率 0.73lm/W。附图 13 为该器件在亮度为 4450cd/m² 时的电致发光光谱图,CIE 坐标位于 (0.35, 0.53)。

[0104] 实施例 7 中间体 3-(3-溴-5-(4-吡啶)-苯基)吡啶 3 的制备及结构表征:

[0105] 1、中间体 3 的合成:

[0106] 在 250mL 三口瓶中,加入 3-(3,5-二溴苯基)吡啶 1(4.6g, 14.7mmol),吡啶-4-硼酸(2.55g, 17.6mmol), K_2CO_3 (8g, 58mmol), 二氧六环(80mL), 去离子水(40mL), N_2 保护,加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (800mg), 回流反应 18 小时,停反应,加入 100g 去离子水,减压蒸出二氧六环,过滤,收集滤饼,硅胶柱层析,梯度洗脱,首先使用乙酸乙酯,而后使用甲醇:乙酸乙酯=1:8,得到中间体 32.7g,收率 59%。

[0107] 2、中间体 3 的结构表征:

[0108] ^1H NMR(CDCl_3 , TMS, 500MHz): 8.871(s, 1H), 8.714-8.726(d, 2H, J=6Hz), 8.664-8.676(m, 1H), 7.890-7.909(m, 1H), 7.788-7.804(d, 2H, J=8Hz), 7.726(s, 1H), 7.516-7.529(m, 2H), 7.403-7.429(m, 1H)。

[0109] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{BrN}_2$, 理论值(M^++1 , $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_2$) 311.0184, 测试值(M^++1 , $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_2$) 311.0180。

[0110] 实施例 8 OLED 材料 MPSF 的制备及性质:

[0111] 1、OLED 材料 MPSF 的合成:

[0112] 在 250mL 三口瓶中,加入 2,7-螺二苄硼酸酯(1.91g, 3.36mmol), 中间体 3(2.33g, 7.49mmol), K_2CO_3 (2.5g, 18mmol), N,N-二甲基乙酰胺(100mL), 去离子水(40mL), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (600mg), N_2 保护,回流反应 24 小时,停反应。加入 120mL 水,搅拌 1 小时,抽滤,150mL 去离子水淋洗,100mL 无水乙醇淋洗,收集滤饼,滤饼经过硅胶柱层析纯化,洗脱剂为甲醇:乙酸乙酯=1:5,得到目的物 2.0g,使用氯仿:无水乙醇=1:4 重结晶,得到淡黄色固体 1.3g,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度 340℃,得到 0.65g 目标物,产率 25%。

[0113] ^1H NMR(CDCl_3 , TMS, 500MHz): 8.847-8.851(d, 2H, J=2.0Hz), 8.668-8.680(m, 4H), 8.617-8.630(m, 2H), 8.015-8.031(d, 2H, J=8.0Hz), 7.871-7.894(m, 4H), 7.729-7.748(m, 2H), 7.649-7.675(m, 6H), 7.509-7.521(m, 4H), 7.362-7.413(m, 4H), 7.138-7.168(m, 2H), 6.997-6.999(d, 2H, J=1.0Hz), 6.854-6.869(d, 2H, J=7.5Hz)。

[0114] 高分辨质谱,ESI 源,正离子模式,分子式 $\text{C}_{57}\text{H}_{36}\text{N}_4$, 理论值(M^++1 , $\text{C}_{57}\text{H}_{37}\text{N}_4$) 777.3013, 测试值(M^++1 , $\text{C}_{57}\text{H}_{37}\text{N}_4$) 777.3029。

[0115] 2、OLED 材料 MPSF 的性质:

[0116] MPSF 纯品在溶液状态下的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱如附图 14 所示,使用的

溶剂为氯仿。MPSF 的 HOMO 能级为 5.8eV, 使用光电子发射谱仪测得, gap 为 3.4eV, LUMO 能级为 2.4eV。

[0117] 实施例 9 OLED 材料 MPSF 在有机电致发光器件中的应用一

[0118] 本实施例按照下述方法制备蓝色有机电致发光器件：

[0119] a) 清洗 ITO (氧化铟锡) 玻璃：分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗 ITO 玻璃各 30 分钟，然后在等离子体清洗器中处理 5 分钟；

[0120] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴传输层 NPB，厚度为 50nm；

[0121] c) 在空穴传输层 NPB 之上，真空蒸镀同时作为发光层和电子传输层的 MPSF，厚度为 60nm；

[0122] d) 在 MPSF 之上，真空蒸镀电子注入层 LiF，厚度为 1nm；

[0123] e) 在电子注入层 LiF 之上，真空蒸镀阴极 Al，厚度为 100nm。

[0124] 器件的结构为 ITO/NPB(50nm)/MPSF(60nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。以实施例 8 制备的 MPSF 作为该器件的发光层和电子传输层，该器件的电压-电流密度曲线如附图 15 所示，电压-亮度曲线如附图 16 所示，电流密度-电流效率曲线如附图 17 所示，电流密度-功率效率曲线如附图 18 所示。器件的启亮电压为 4.5V，最大亮度 3011cd/m²，最大电流效率 0.63cd/A，功率效率 0.43lm/W。附图 19 为该器件在亮度为 3011cd/m² 时的电致发光光谱图，CIE 坐标位于 (0.161, 0.135)。

[0125] 本发明旨在提供一类既具有电子传输性能，又具有发光性能的新型 OLED 材料，以本发明所提供的材料制作的 OLED 器件，器件性能有进一步提升的空间，如使用其它材料代替 NPB 作为空穴传输层，使用其它材料代替 TPBI 作为电子传输层，或使用掺杂的方式制作器件等，类似改进都应该被理解为，属于本发明的保护范畴。

[0126] 以上所述仅为本发明的较佳实施例，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

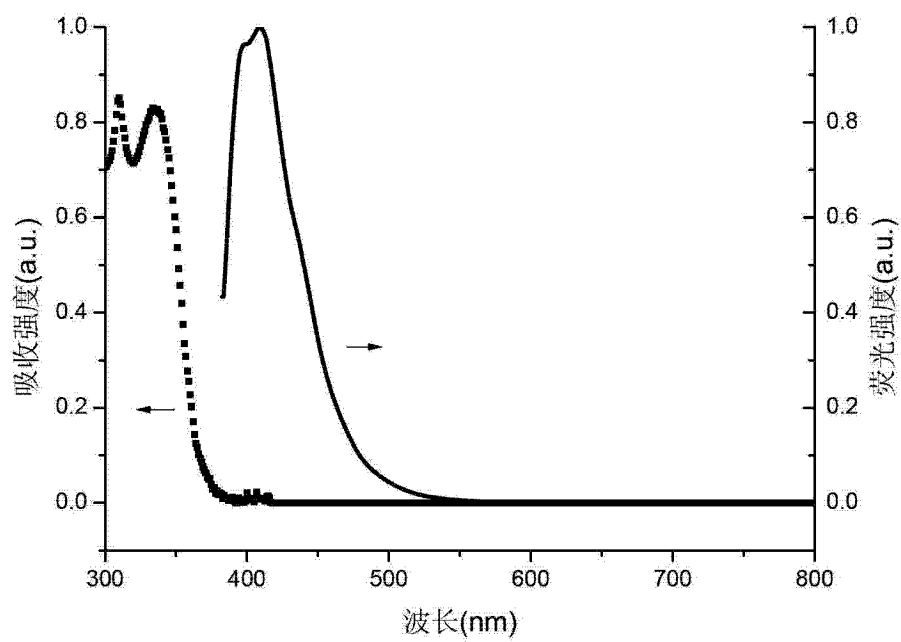


图 1

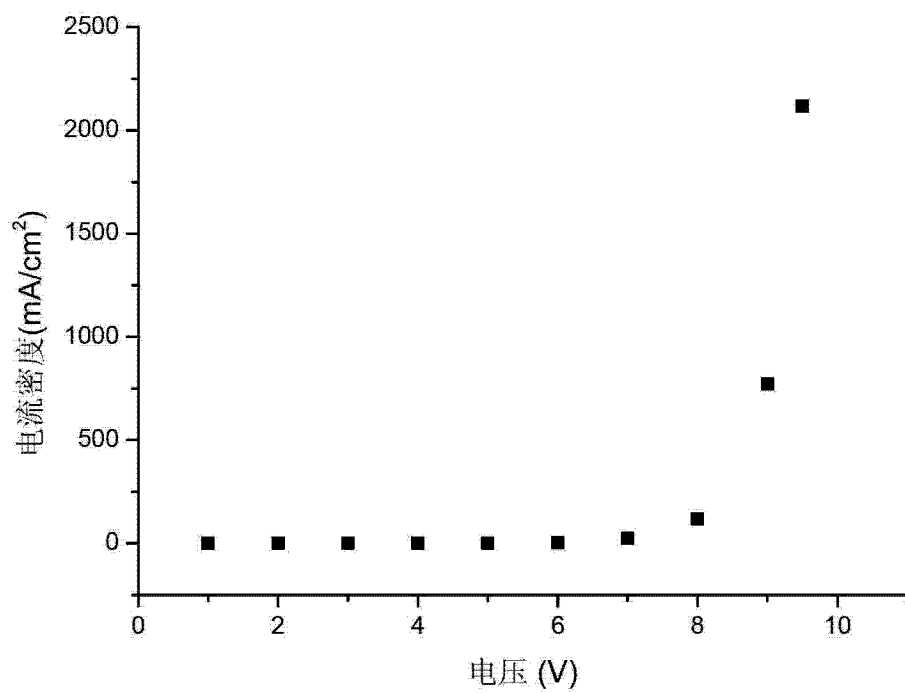


图 2

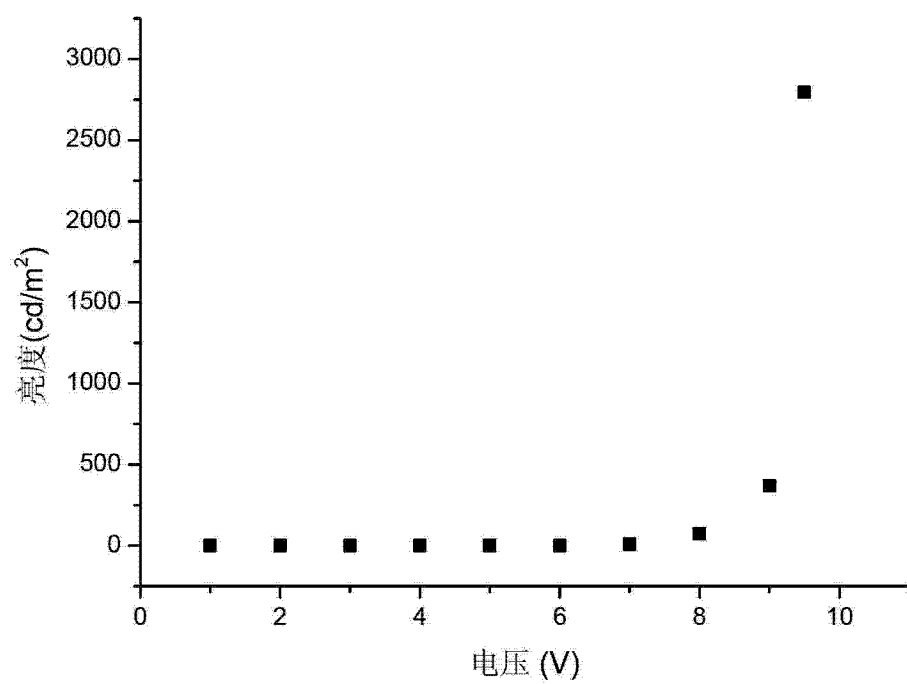


图 3

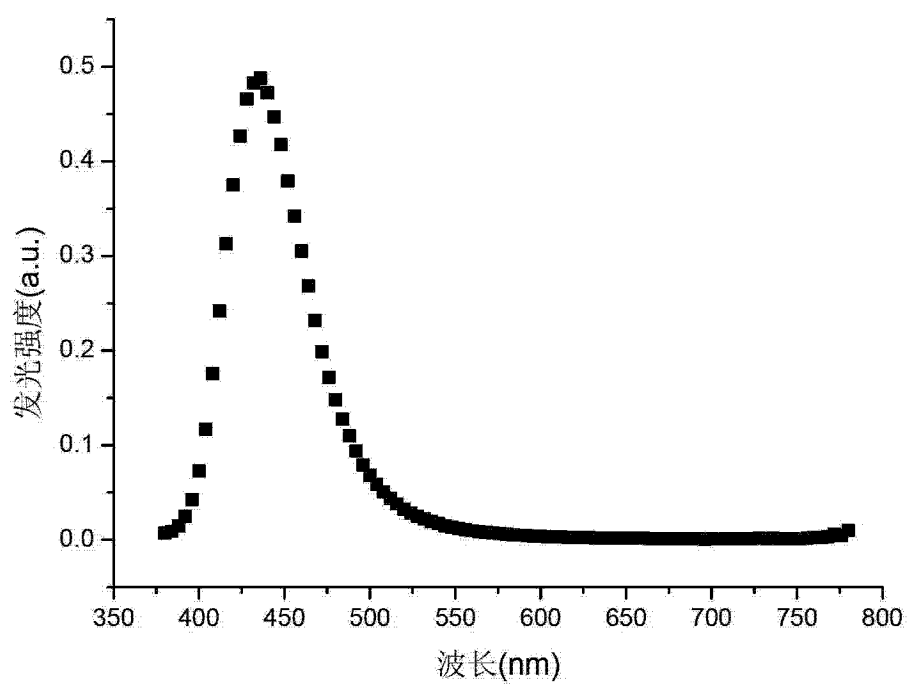


图 4

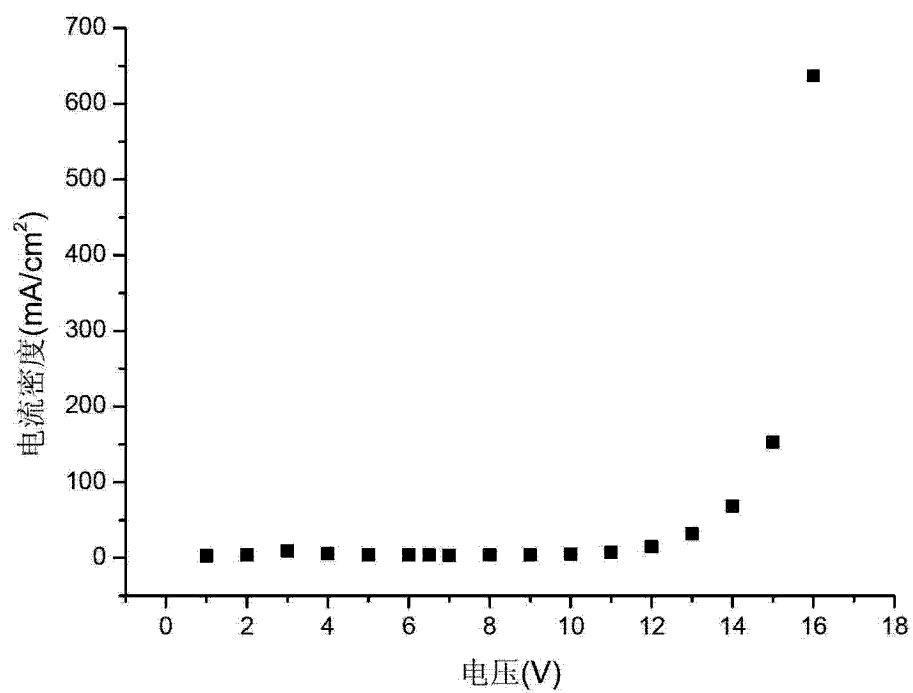


图 5

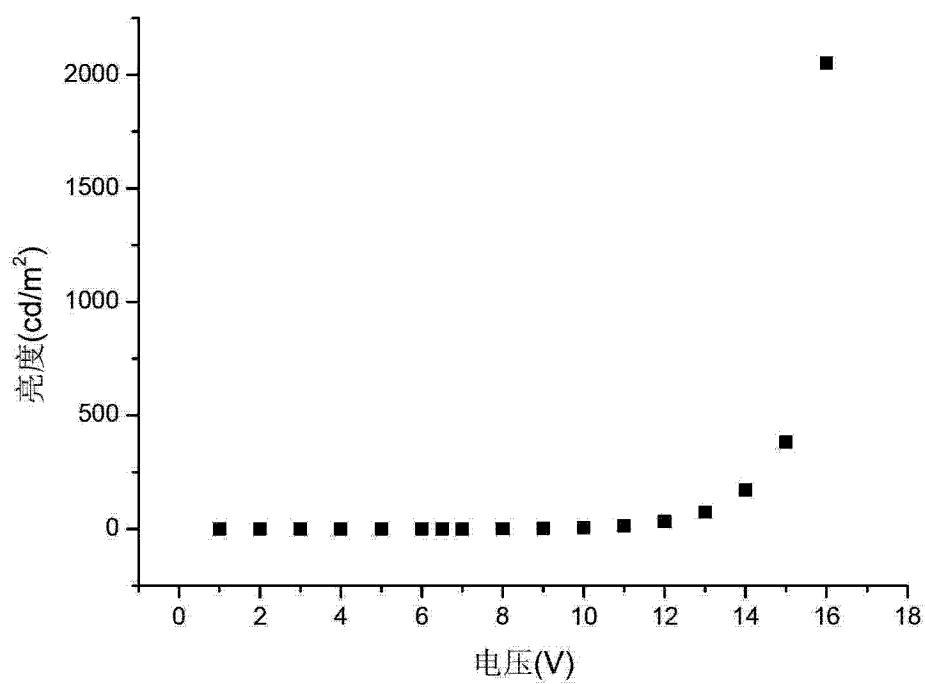


图 6

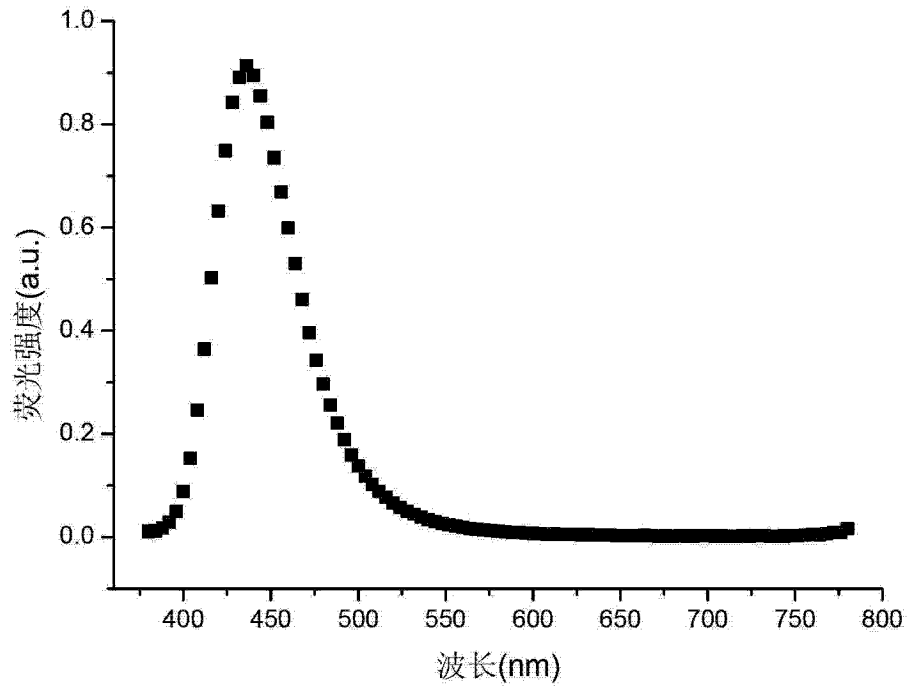


图 7

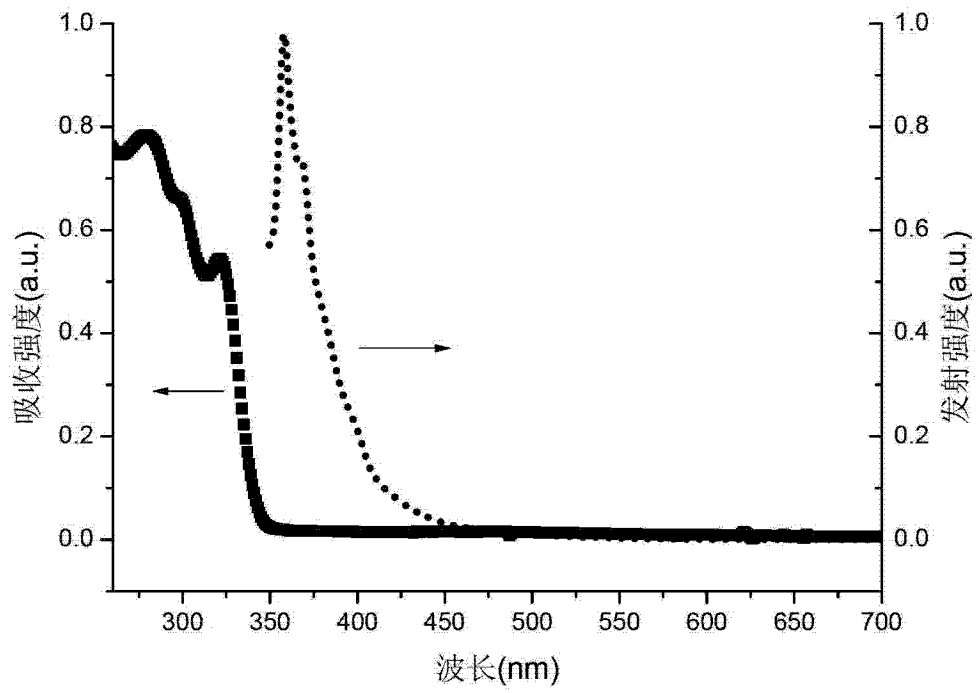


图 8

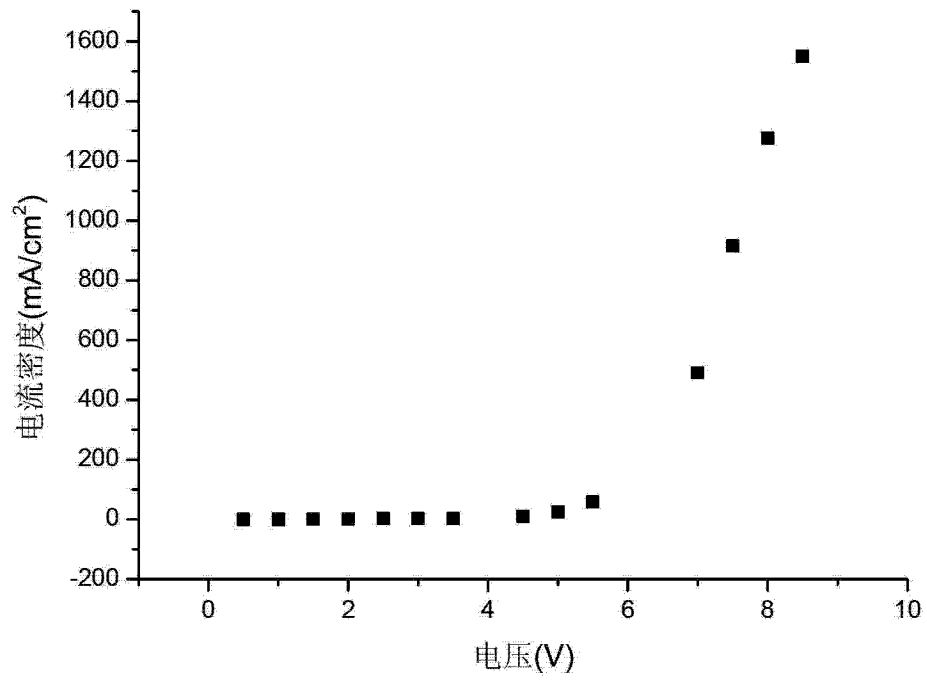


图 9

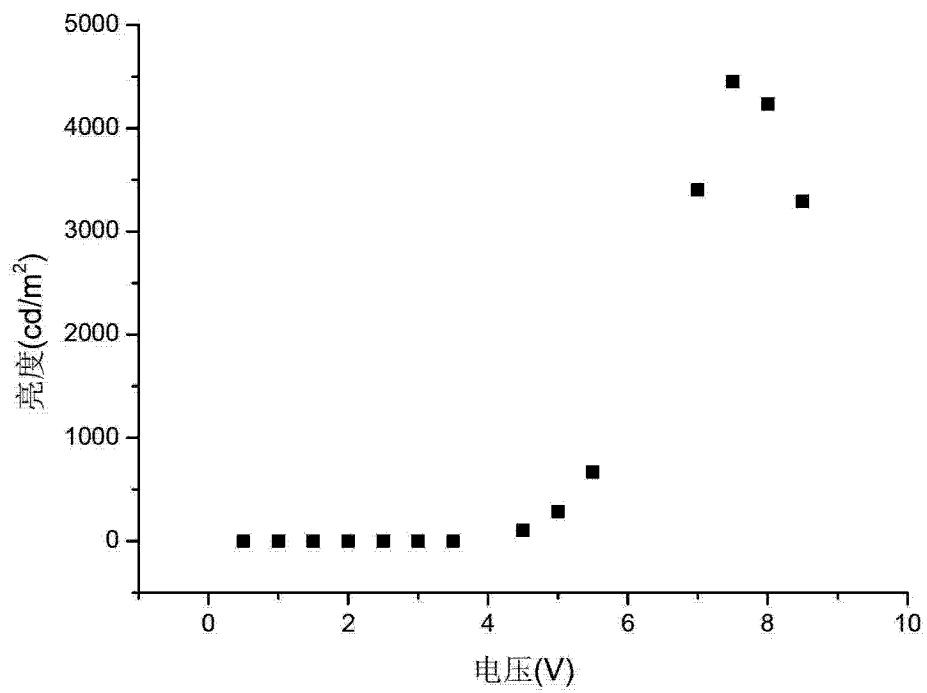


图 10

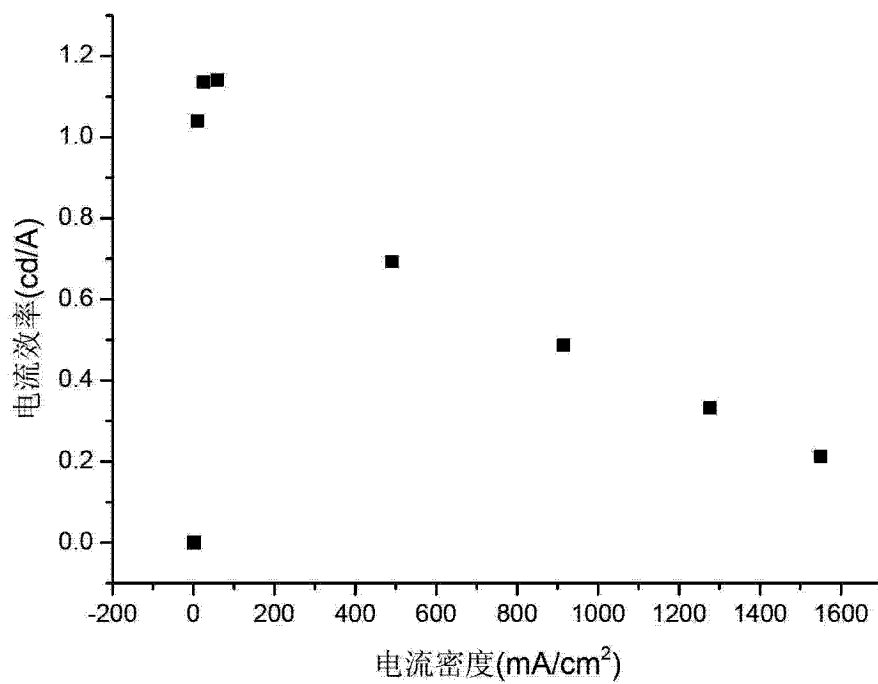


图 11

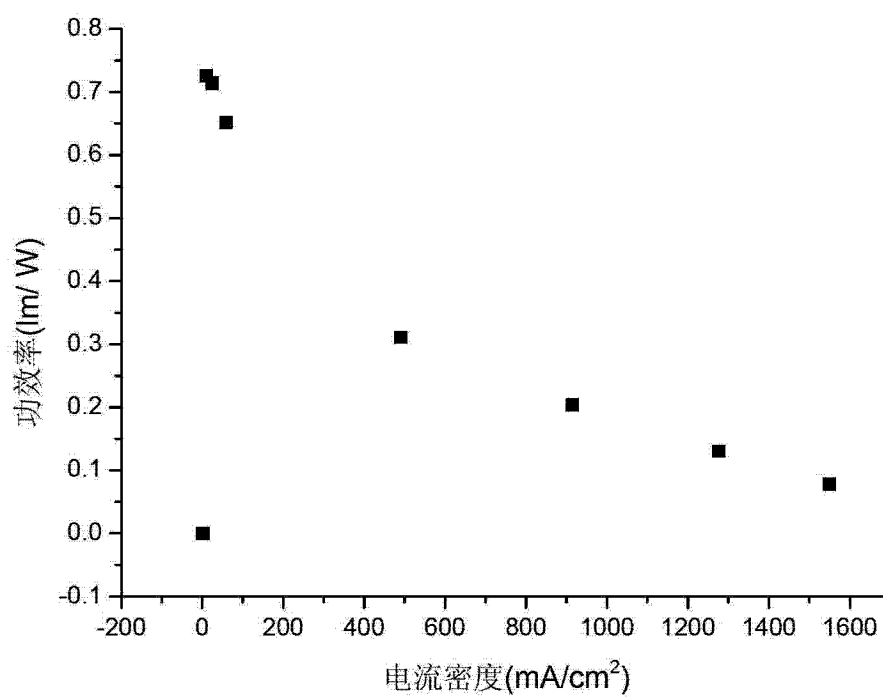


图 12

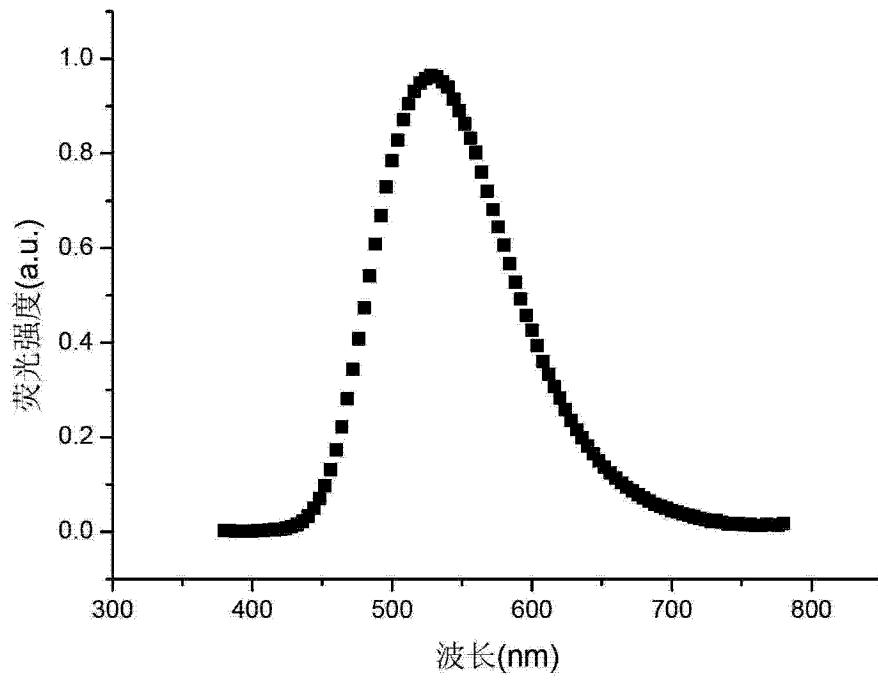


图 13

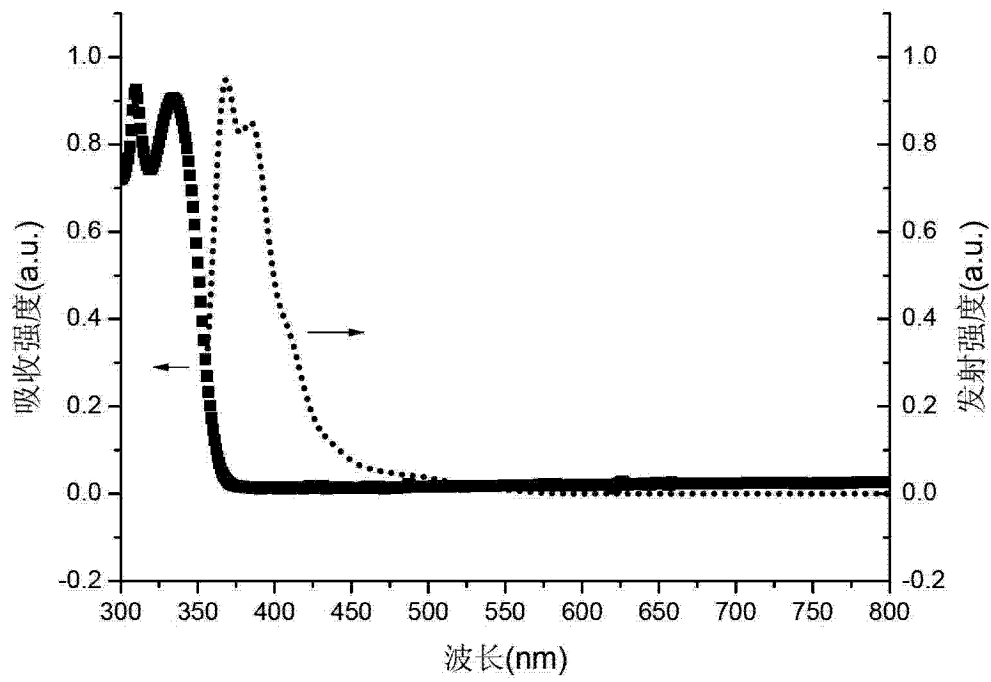


图 14

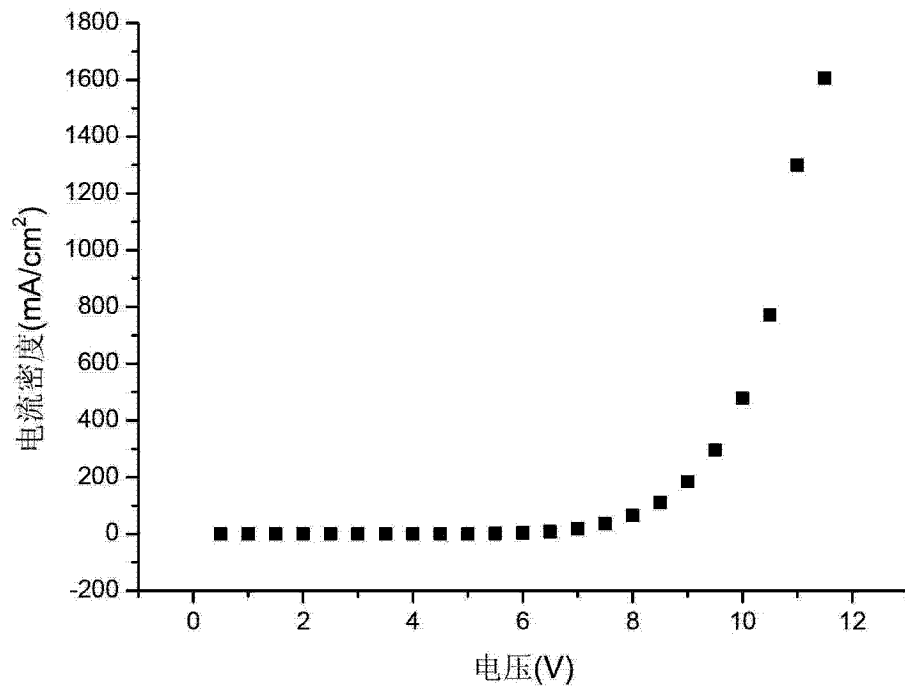


图 15

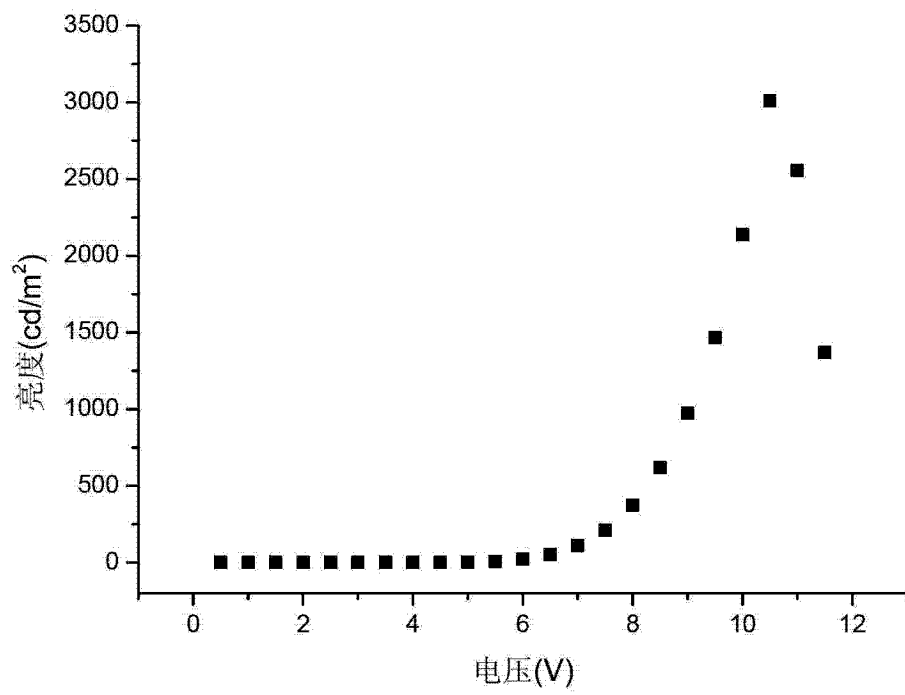


图 16

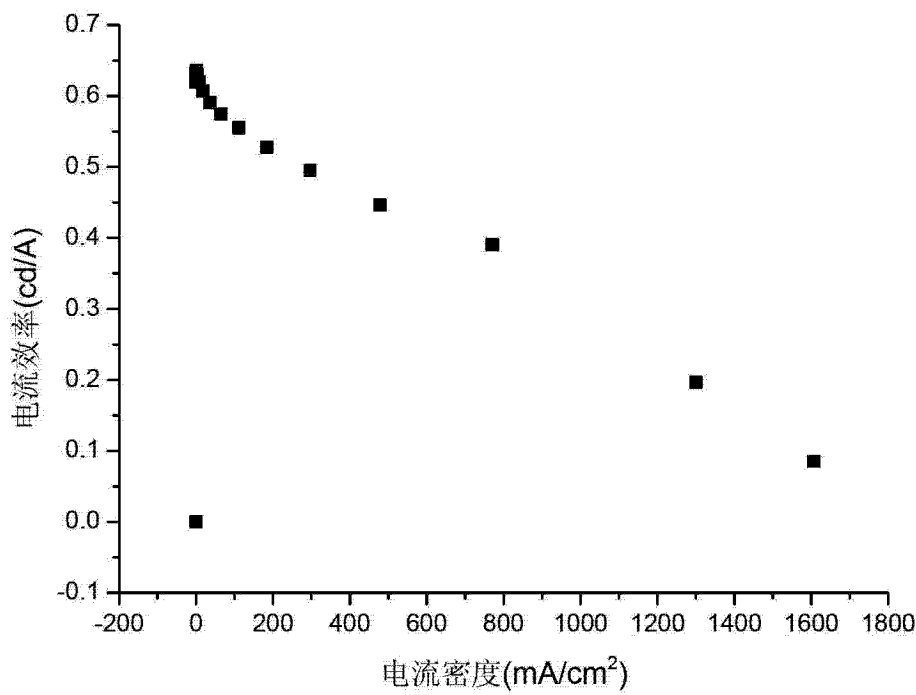


图 17

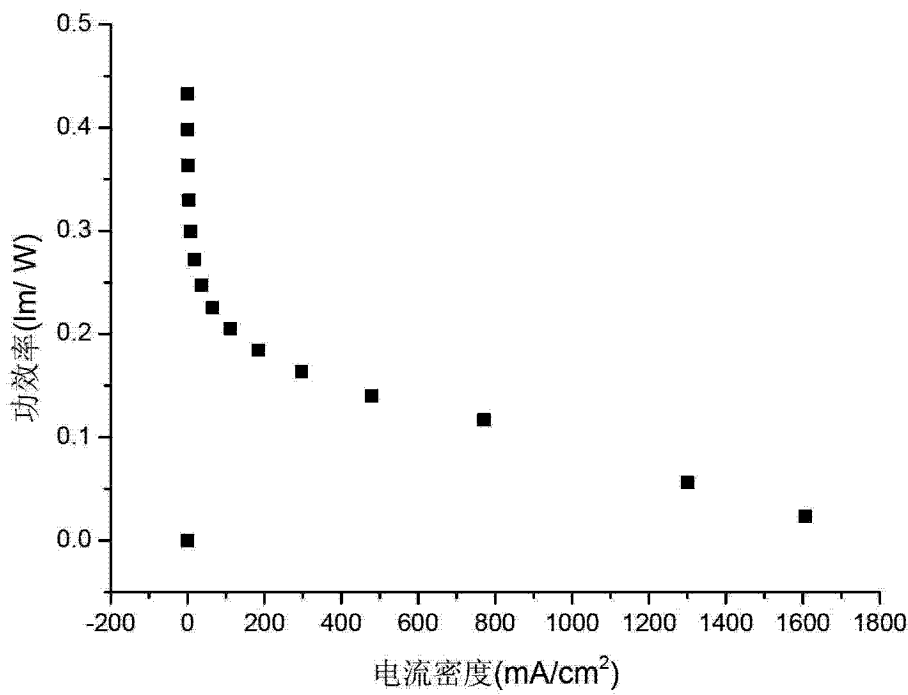


图 18

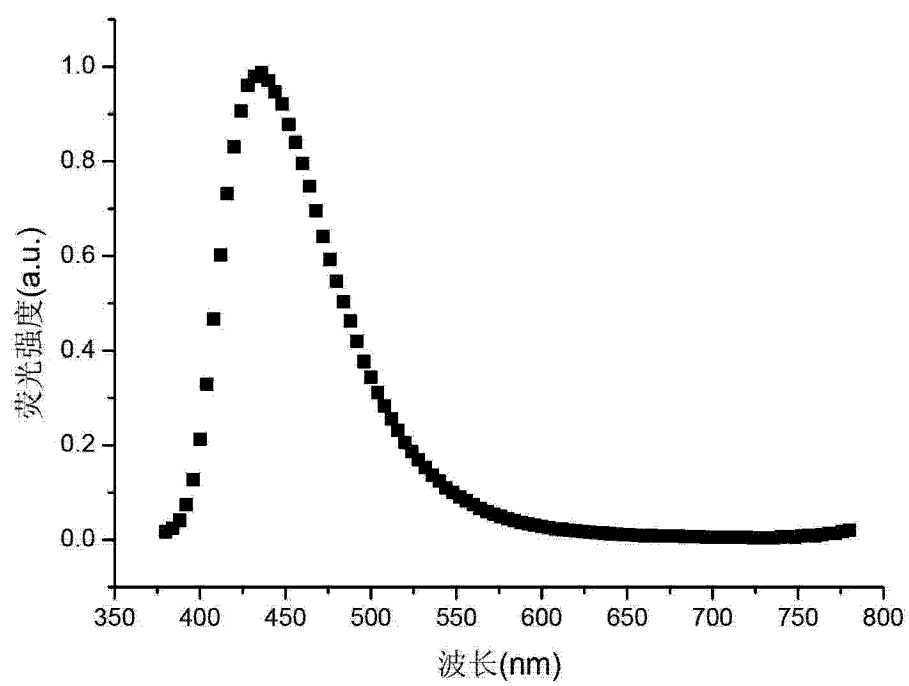
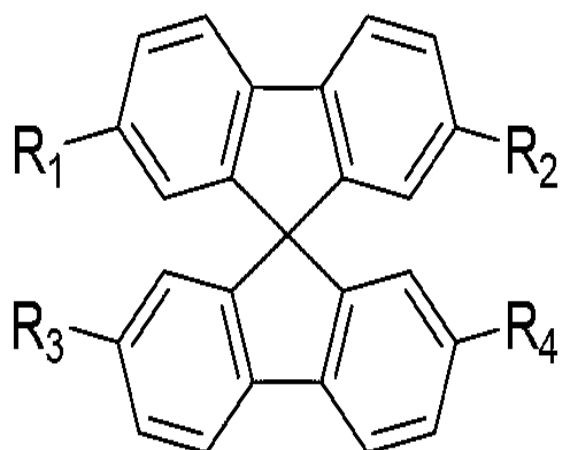


图 19

专利名称(译)	一种新型OLED材料及其应用		
公开(公告)号	CN103265946A	公开(公告)日	2013-08-28
申请号	CN201310201133.0	申请日	2013-05-27
申请(专利权)人(译)	烟台万润精细化工股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	盛磊 王元勋 肖立新 陈志坚 龚旗煌 郝明		
发明人	盛磊 王元勋 肖立新 陈志坚 龚旗煌 郝明		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
代理人(译)	杨立		
其他公开文献	CN103265946B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种新型OLED材料及其应用，该材料以9,9'-螺二芴为中心，通过在9,9'-螺二芴的活泼位置，引入具有电子传输性能的取代基(3, 5-二吡啶基苯)，获得了一类既可以作为深蓝色电致发光材料，又可以作为电子传输材料的新型OLED材料。本发明提供的新型OLED材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级，可以被应用在有机电致发光领域，作为发光材料和/或电子传输材料使用。



,