



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110729408 B

(45) 授权公告日 2021.09.28

(21) 申请号 201911013744.6

(22) 申请日 2019.10.23

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110729408 A

(43) 申请公布日 2020.01.24

(73) 专利权人 昆山国显光电有限公司

地址 215300 江苏省昆山市开发区龙腾路1号4幢

(72) 发明人 李国孟 张跃威 魏金贝 李梦真

(74) 专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205

代理人 朱颖 刘芳

(51) Int.Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 109411633 A, 2019.03.01

CN 108948056 A, 2018.12.07

EP 3054498 A1, 2016.08.10

WO 2005075600 A1, 2005.08.18

CN 109817818 A, 2019.05.28

CN 110317139 A, 2019.10.11

审查员 赵同音

权利要求书15页 说明书32页

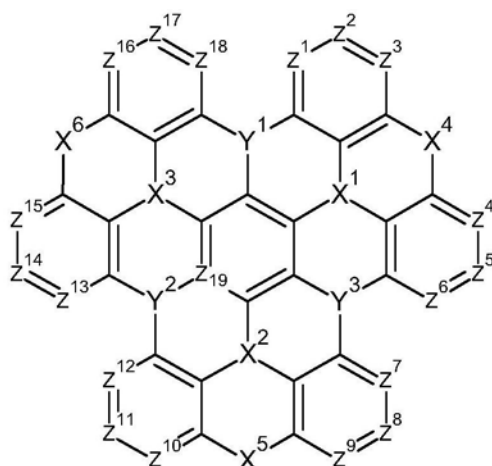
(54) 发明名称

一种有机电致发光器件和显示装置

(57) 摘要

本发明提供一种有机电致发光器件和显示装置,有机电致发光器件包括发光层,所述发光层包括主体材料和染料,所述主体材料为三重态-三重态湮灭材料,所述染料为式1所示的硼氮材料。本发明的有机电致发光器件的具有优异的发光效率以及色纯度。

1. 一种有机电致发光器件, 包括发光层, 其特征在于, 所述发光层包括主体材料和染料, 所述主体材料为三重态-三重态湮灭材料, 所述染料为式1所示的硼氮材料;



式 1

其中, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 分别独立地选自H或B, 且其中最多一个为H;

X^1 、 X^2 和 X^3 分别独立地选自N或H, 且其中最多一个为H;

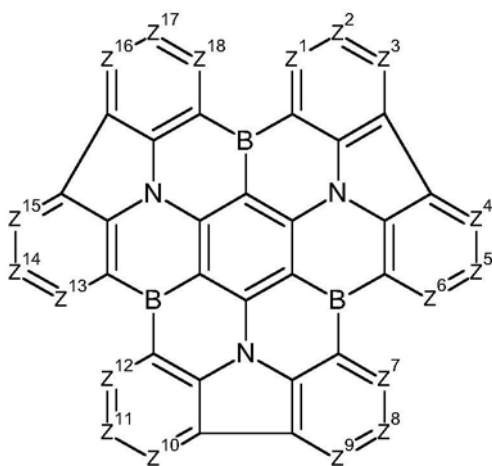
X^4 、 X^5 和 X^6 分别独立地选自H、单键、O、S或 CR_a , 当 X^4 、 X^5 和 X^6 分别独立地选自H时, 最多两个为H, 其中 R_a 分别独立地选自取代或未取代的下述基团中的一种: C1-C10的烷基、C6-C30的单环芳烃或稠环芳烃、C5-C30的单环杂芳烃或稠环杂芳烃;

Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 Z^7 、 Z^8 、 Z^9 、 Z^{10} 、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{13} 、 Z^{14} 、 Z^{15} 、 Z^{16} 、 Z^{17} 、 Z^{18} 分别独立地选自N或 CR_b , 其中 R_b 分别独立地选自氢、氘、卤素、氰基、或者取代或未取代的下述基团中的一种: C1-C36的烷基、C2-C6的烯基、C1-C6的烷氧基或硫代烷氧基、C6-C48的单环芳烃或稠环芳烃、C3-C48的单环杂芳烃或稠环杂芳烃, 且相邻的两个基团 R_b 彼此独立或者至少两个相邻的基团 R_b 彼此键合形成C3-C10的环烷烃、C6-C30的芳烃或C5-C30的杂芳烃;

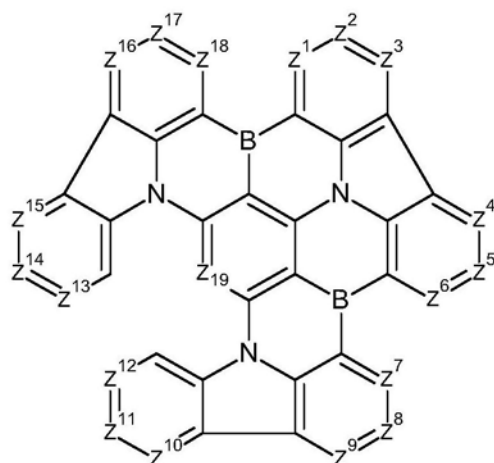
Z^{19} 选自N或C;

当上述基团存在取代基时, 所述取代基分别独立地选自氘、氰基、卤素、C1-C10的烷基或环烷基、C2-C6的烯基或环烯基、C1-C6的烷氧基或硫代烷氧基、硝基、胺基、羰基、羧基、酯基、C6-C30的芳基、C3-C30的杂芳基中的一种。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述硼氮材料为式1-1或式1-2所示的结构,



式 1-1



式 1-2

其中, Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 Z^7 、 Z^8 、 Z^9 、 Z^{10} 、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{13} 、 Z^{14} 、 Z^{15} 、 Z^{16} 、 Z^{17} 、 Z^{18} 分别独立地选自 N 或 CR_b ;

Z^{19} 选自 N 或 C。

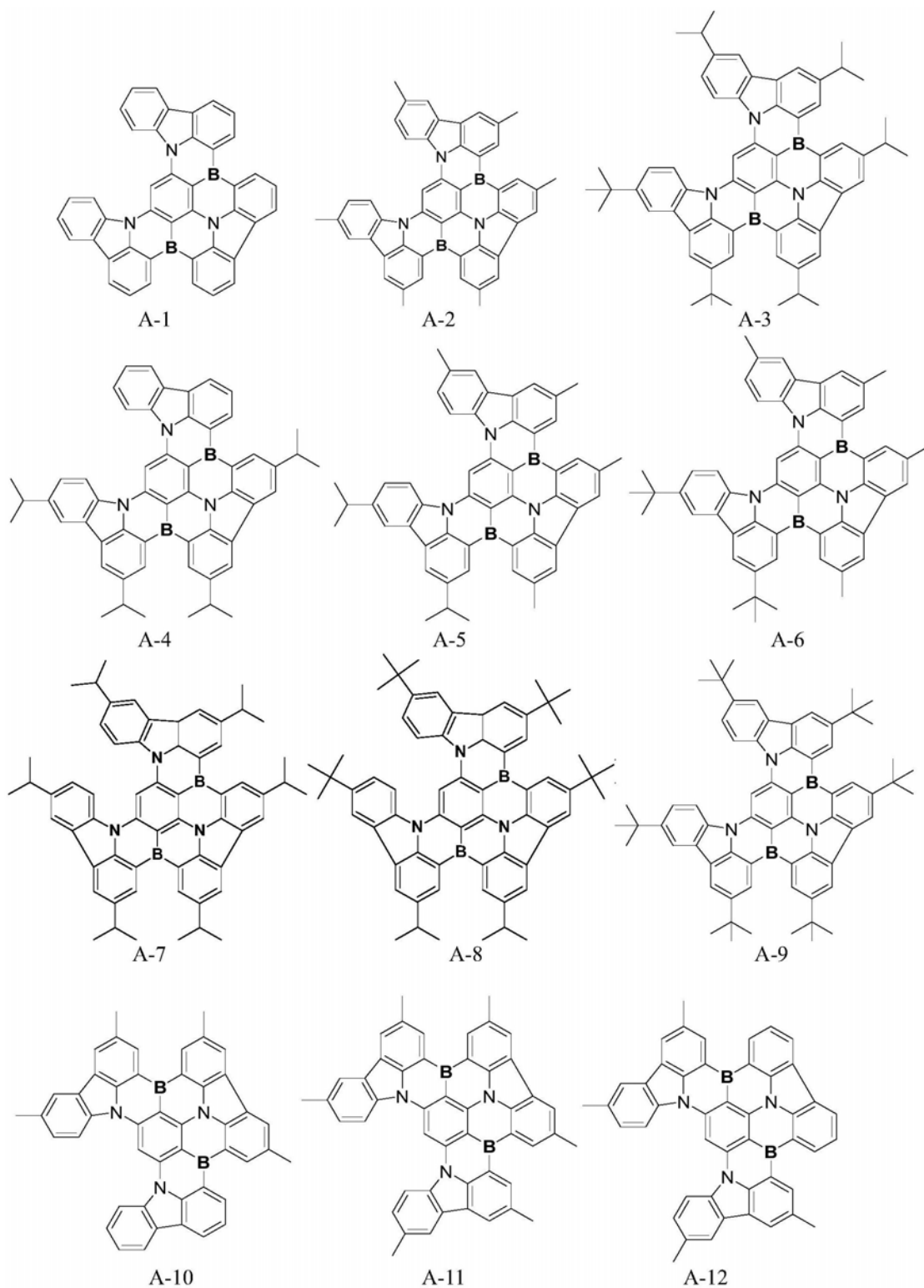
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 Z^7 、 Z^8 、 Z^9 、 Z^{10} 、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{13} 、 Z^{14} 、 Z^{15} 、 Z^{16} 、 Z^{17} 、 Z^{18} 、 Z^{19} 中至多有六个为 N 原子。

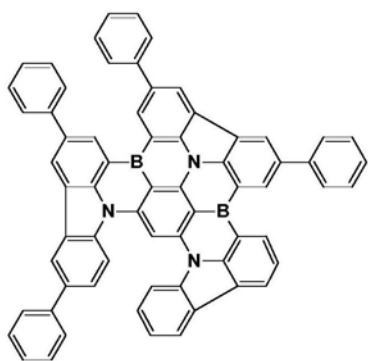
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 Z^7 、 Z^8 、 Z^9 、 Z^{10} 、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{13} 、 Z^{14} 、 Z^{15} 、 Z^{16} 、 Z^{17} 、 Z^{18} 、 Z^{19} 中至最多有三个为 N 原子。

5. 根据权利要求 2 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 式 1-1 和式 1-2 中, Z^2 、 Z^5 、 Z^8 、 Z^{11} 、 Z^{14} 、 Z^{17} 中至少有一个为 N 原子。

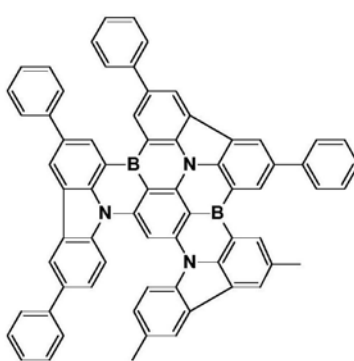
6. 根据权利要求 1-5 所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述 R_b 各自独立选自: 氢、氘、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、甲氧基、苯基、萘基、蒽基、苯并蒽基、菲基、苯并菲基、芘基、蒽基、苝基、荧蒽基、并四苯基、并五苯基、苯并苝基、联苯基、偶苯基、三联苯基、三聚苯基、四联苯基、苐基、螺二苐基、二氢菲基、二氢苝基、四氢苝基、顺式或反式茚并苐基、三聚茚基、异三聚茚基、螺三聚茚基、螺异三聚茚基、呋喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、噻吩基、甲基取代的噻吩基、苯并噻吩基、异苯并噻吩基、二苯并噻吩基、吡咯基、异吡咯基、咪唑基、茚并咪唑基、吡啶基、甲基取代的吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吲哚基、菲啶基、苯并-5,6-喹啉基、苯并-6,7-喹啉基、苯并-7,8-喹啉基、吡啶基、吡啶基、咪唑基、苯并咪唑基、萘并咪唑基、菲并咪唑基、吡啶并咪唑基、吡啶并咪唑基、喹啉并咪唑基、喹啉基、苯并喹啉基、萘并喹啉基、蒽并喹啉基、菲并喹啉基、1,2-噻唑基、1,3-噻唑基、苯并噻唑基、吡啶基、苯并吡啶基、喹啉基、1,5-二氮杂蒽基、2,7-二氮杂蒽基、2,3-二氮杂苝基、1,6-二氮杂苝基、1,8-二氮杂苝基、4,5-二氮杂苝基、4,5,9,10-四氮杂苝基、吡啶基、吩嗪基、吩嗪基、萘吩基、氮杂吡啶基、苯并吡啶基、菲咯啉基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、苯并三唑基、1,2,3-噁二唑基、1,2,4-噁二唑基、1,2,5-噁二唑基、1,2,3-噁二唑基、1,2,4-噁二唑基、1,2,5-噁二唑基、1,3,4-噁二唑基、1,3,5-三嗪基、1,2,4-三嗪基、1,2,3-三嗪基、四唑基、1,2,4,5-四唑基、1,2,3,4-四唑基、1,2,3,5-四唑基、嘌呤基、蝶啶基、吡嗪基、苯并噻二唑基、9,9-二甲基吲哚基、(多)卤代苯、(多)氰基苯、(多)三氟甲基苯中的一种, 或者选自以上两种取代基团的组合。

7. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述硼氮材料选自下述结构所示的化合物,

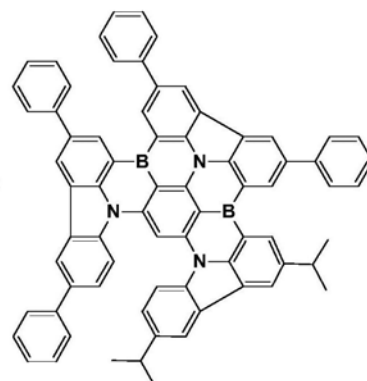




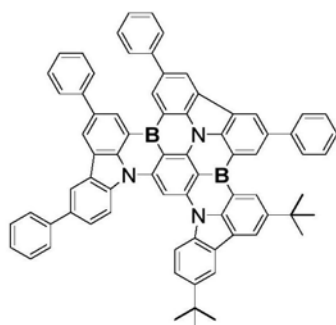
A-13



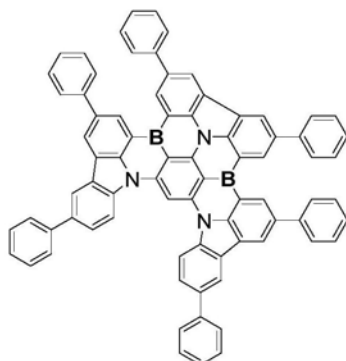
A-14



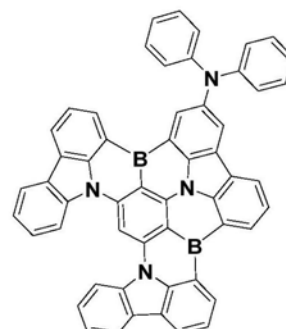
A-15



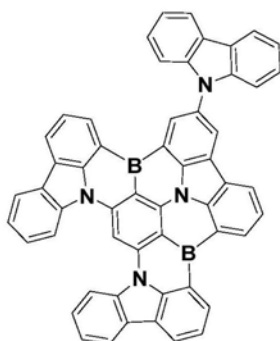
A-16



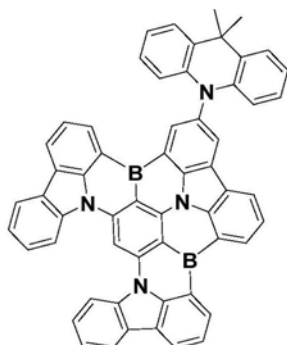
A-17



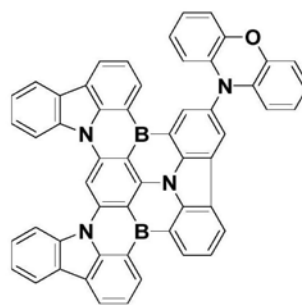
A-18



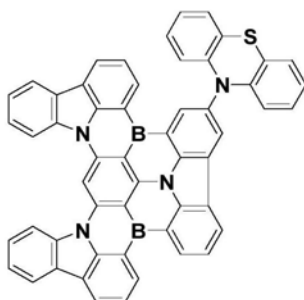
A-19



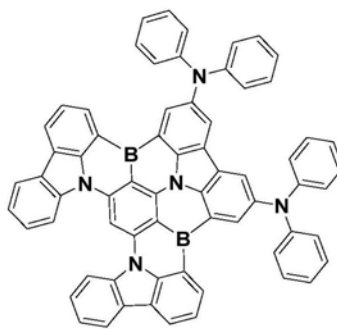
A-20



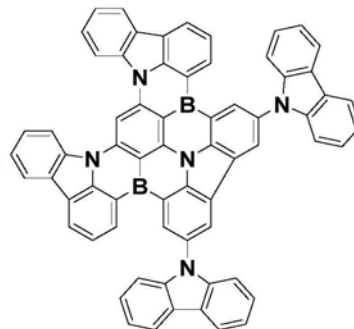
A-21



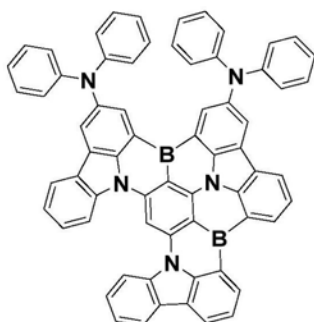
A-22



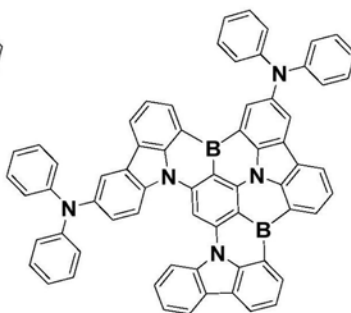
A-23



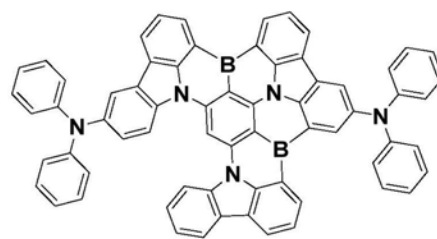
A-24



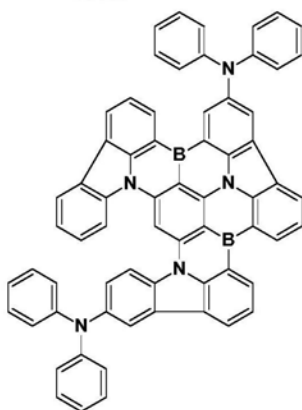
A-25



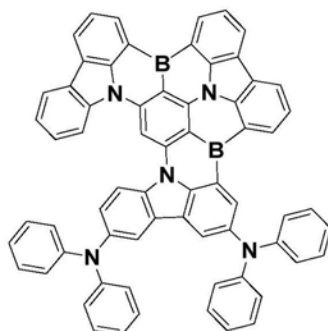
A-26



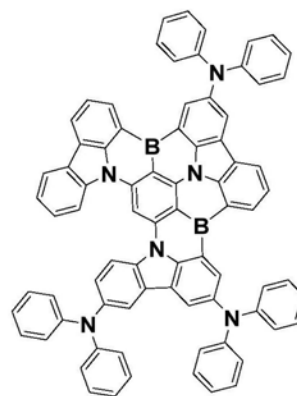
A-27



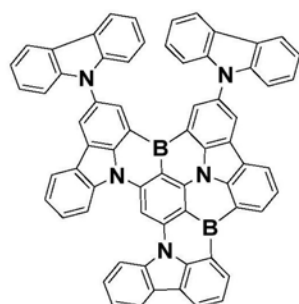
A-28



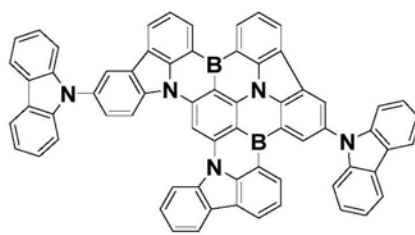
A-29



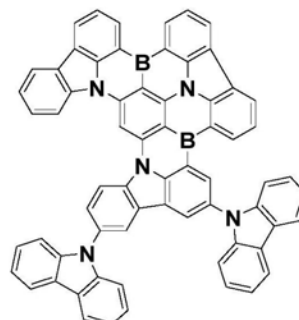
A-30



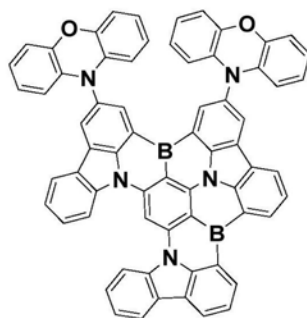
A-31



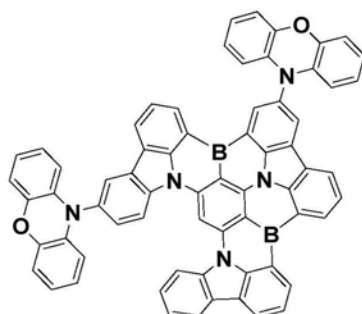
A-32



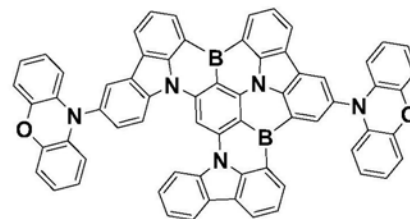
A-33



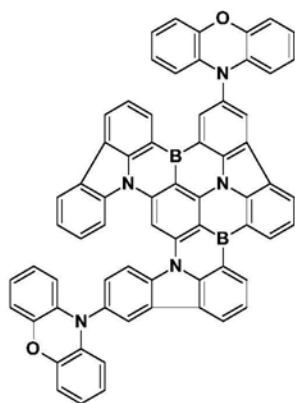
A-34



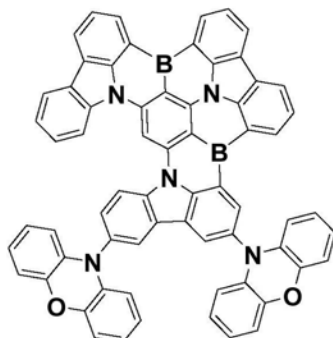
A-35



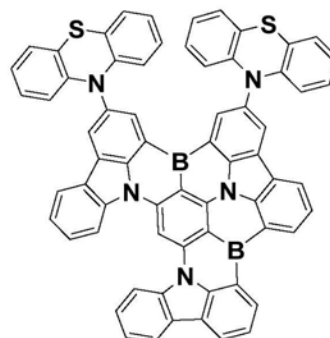
A-36



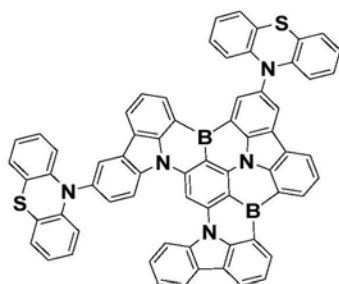
A-37



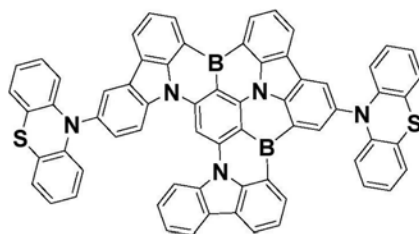
A-38



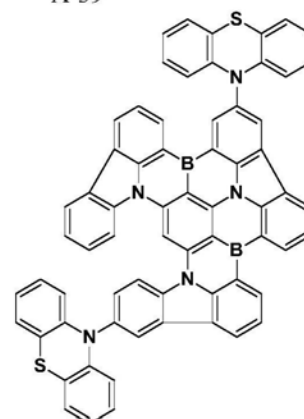
A-39



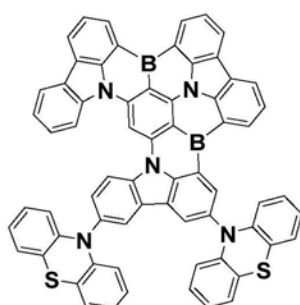
A-40



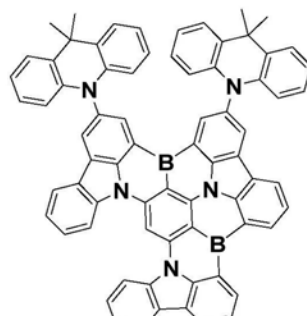
A-41



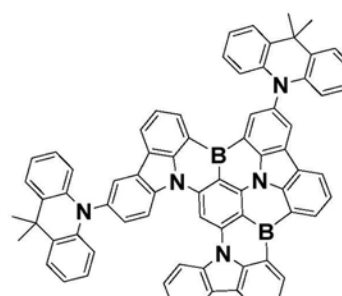
A-42



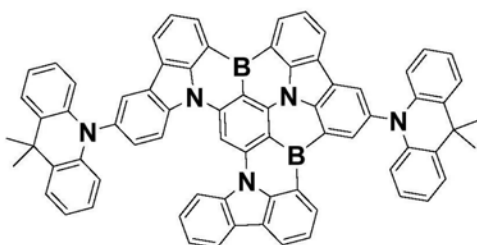
A-43



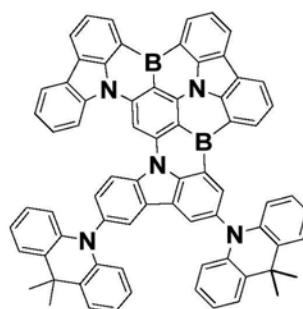
A-44



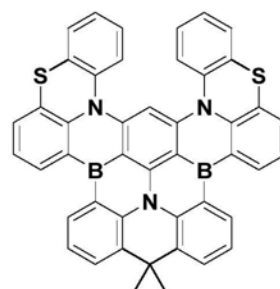
A-45



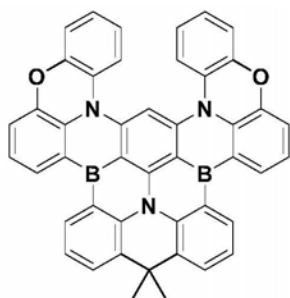
A-46



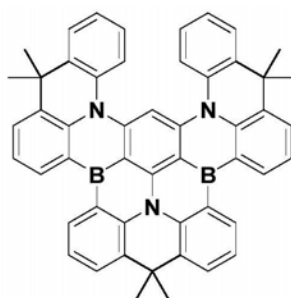
A-47



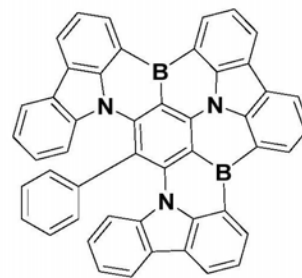
A-48



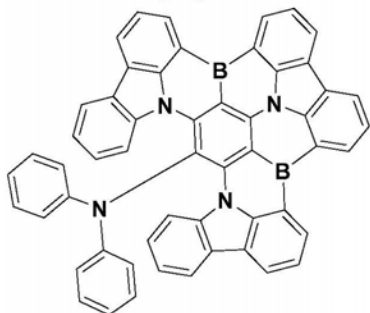
A-49



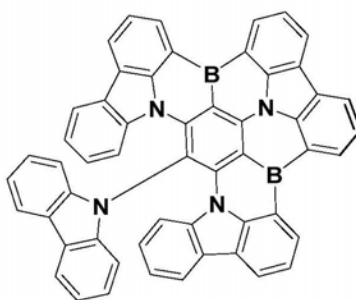
A-50



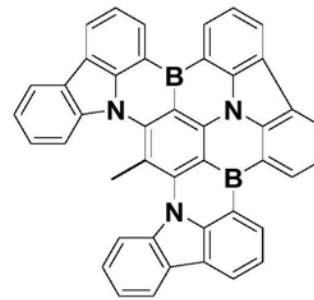
A-51



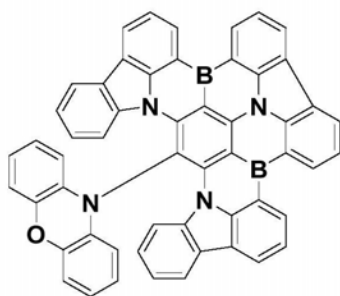
A-52



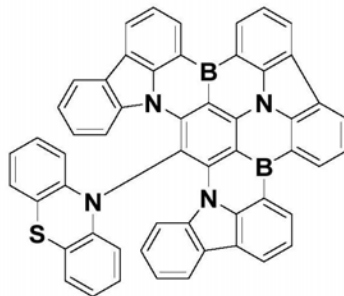
A-53



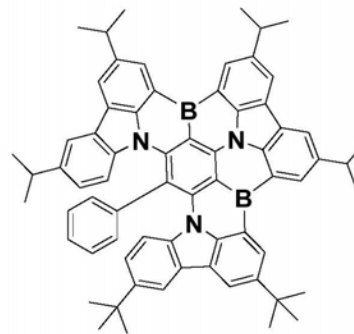
A-54



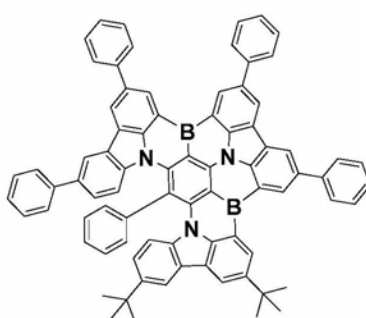
A-55



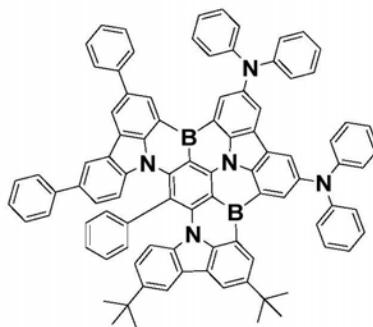
A-56



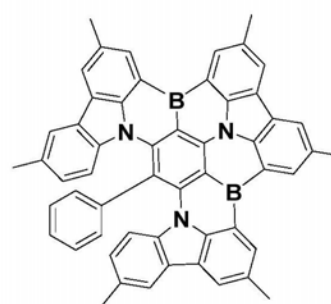
A-57



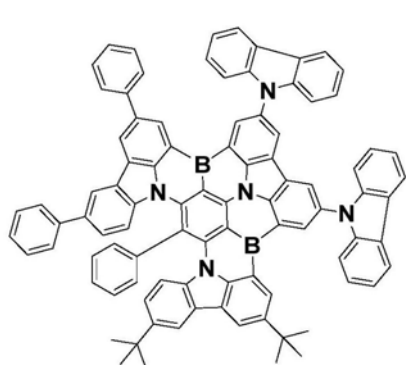
A-58



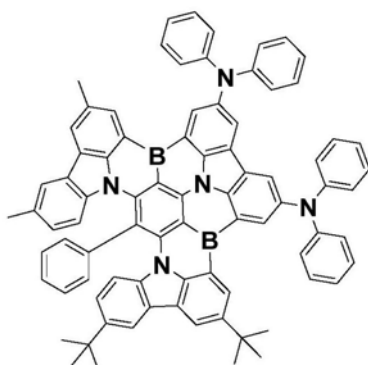
A-59



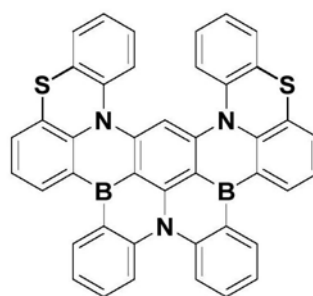
A-60



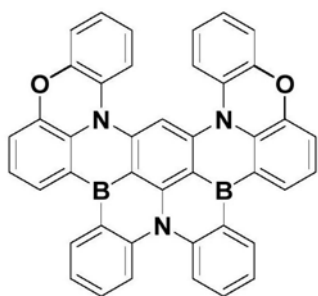
A-61



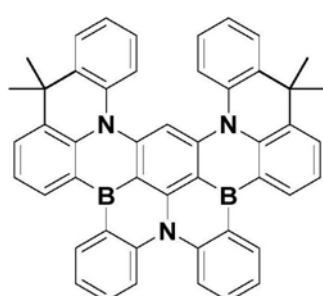
A-62



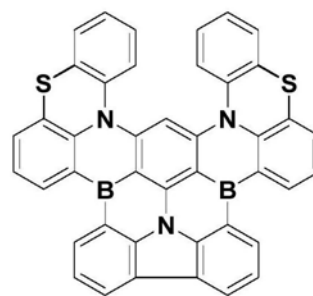
A-63



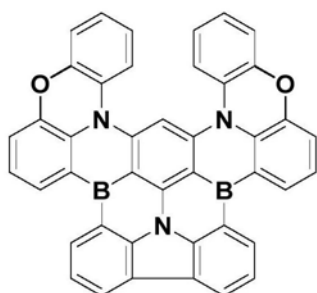
A-64



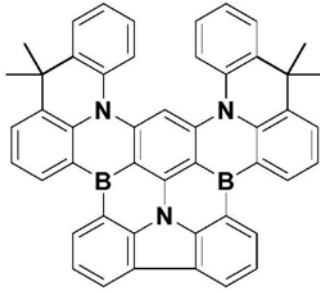
A-65



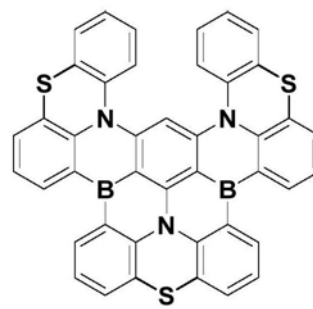
A-66



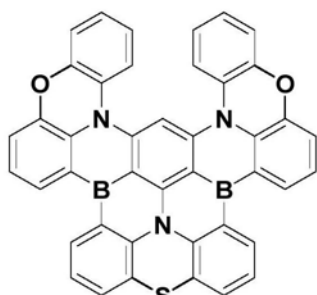
A-67



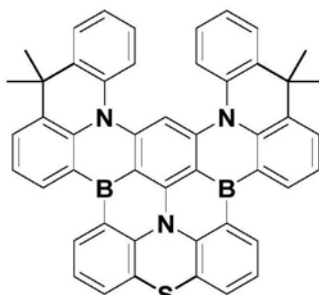
A-68



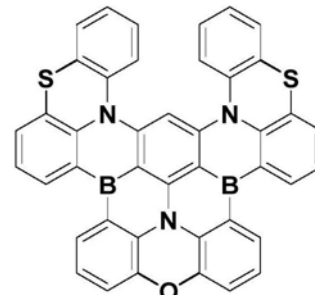
A-69



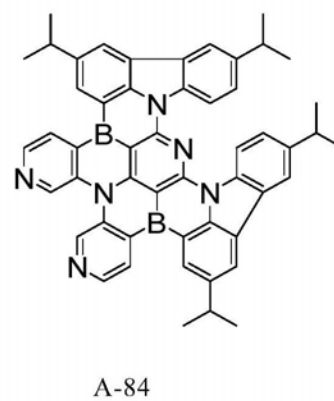
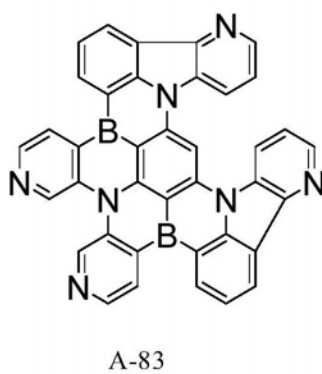
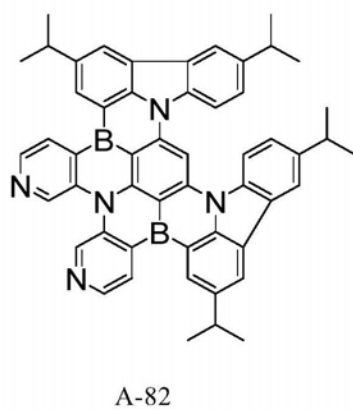
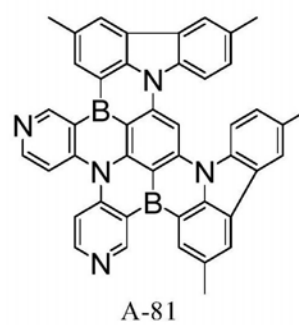
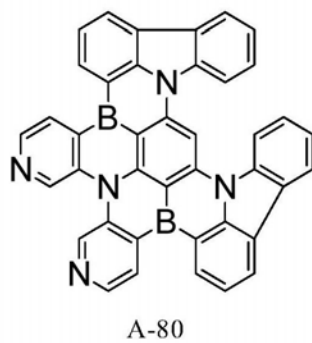
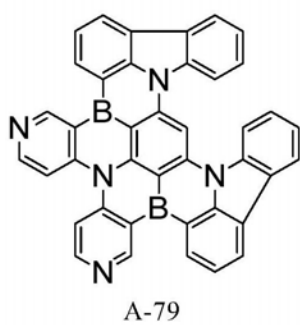
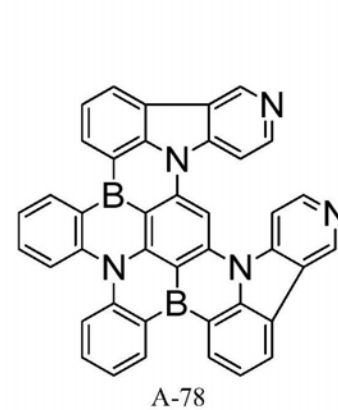
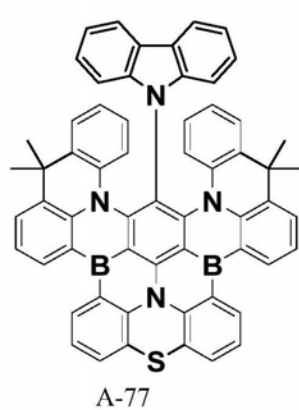
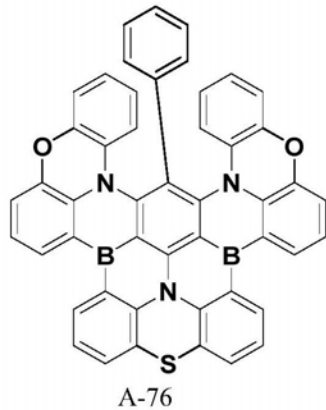
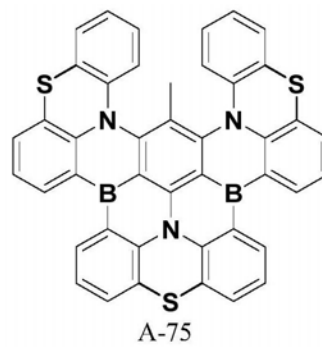
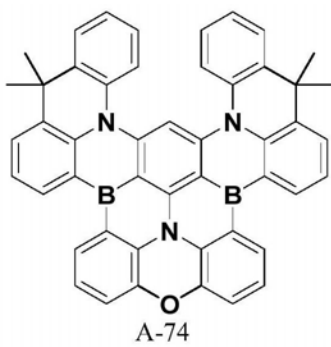
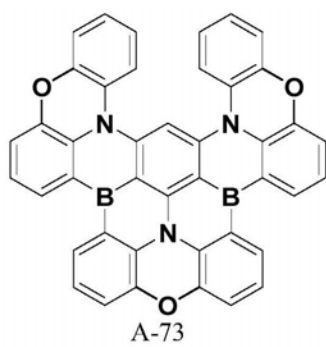
A-70

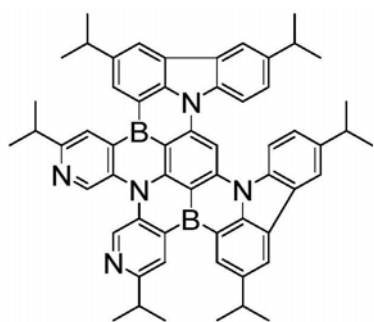


A-71

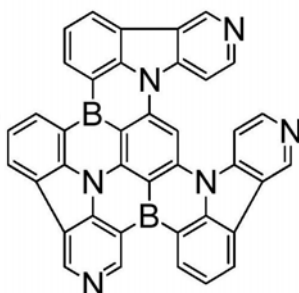


A-72

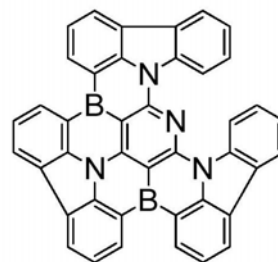




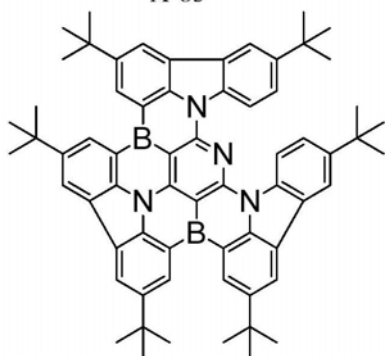
A-85



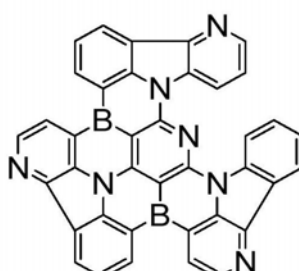
A-86



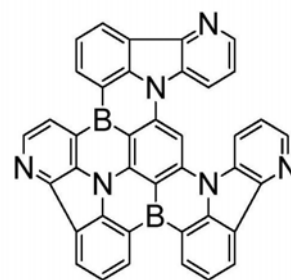
A-87



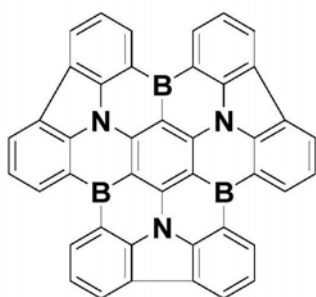
A-88



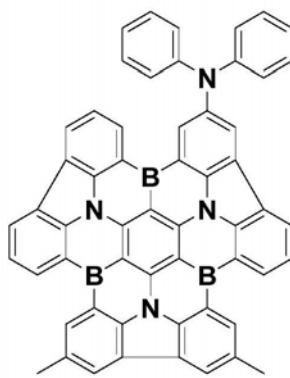
A-89



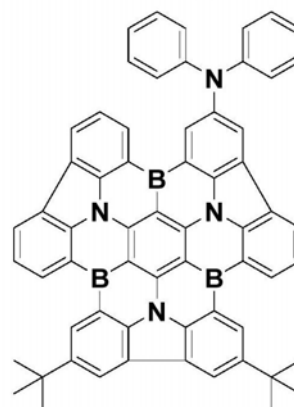
A-90



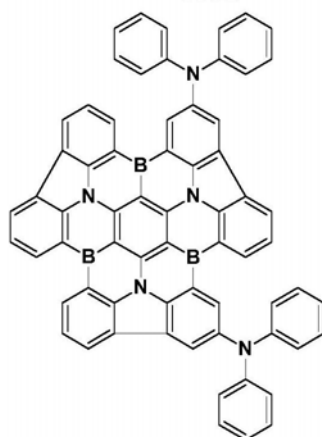
A-91



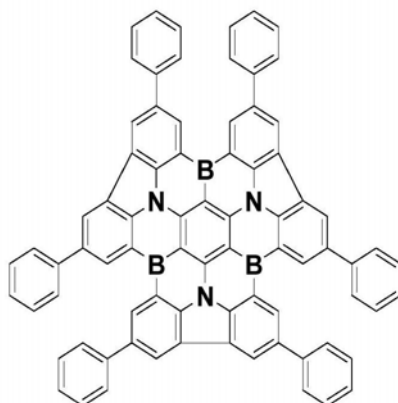
A-92



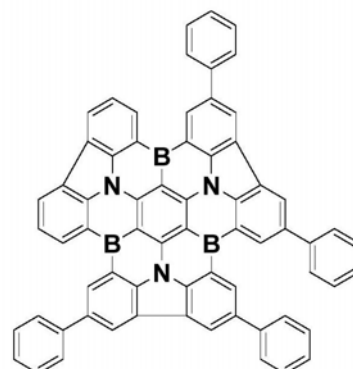
A-93



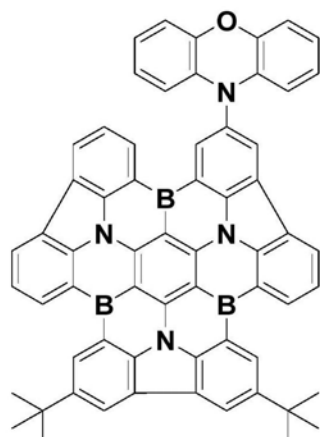
A-94



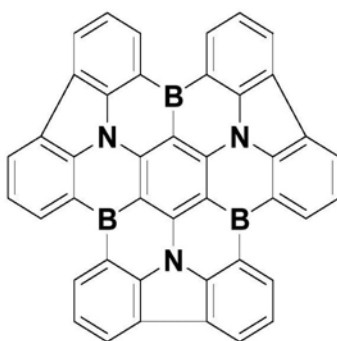
A-95



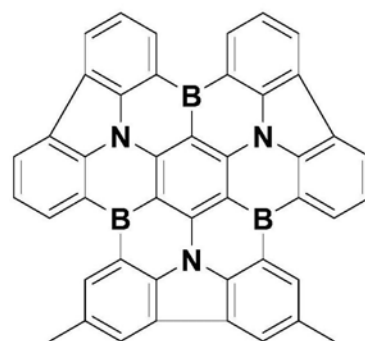
A-96



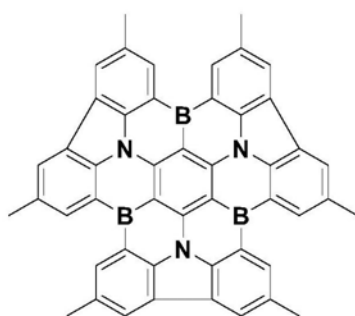
A-97



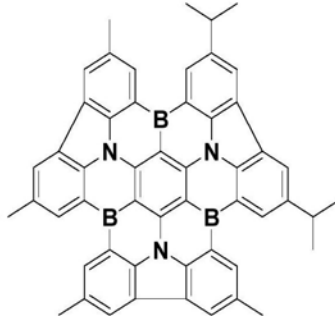
A-98



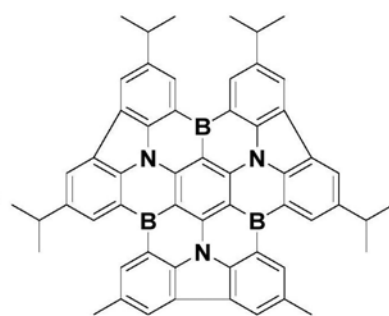
A-99



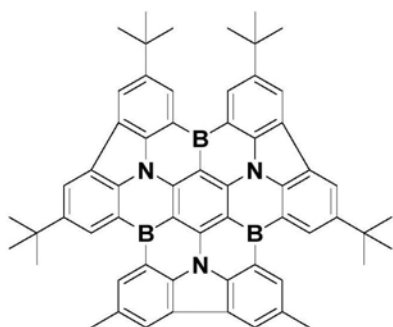
A-100



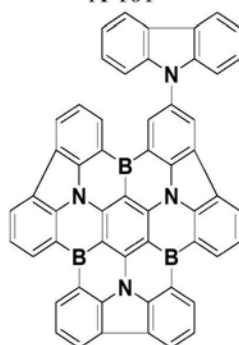
A-101



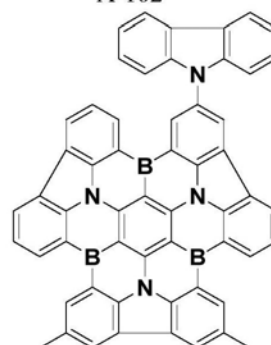
A-102



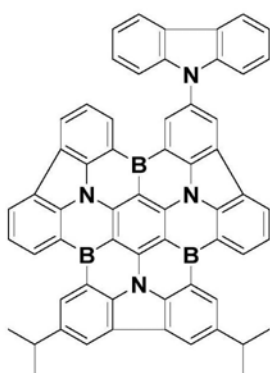
A-103



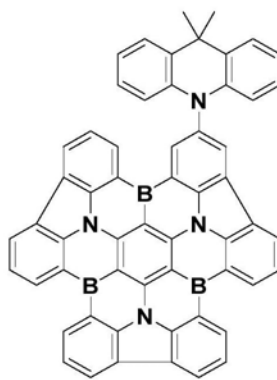
A-104



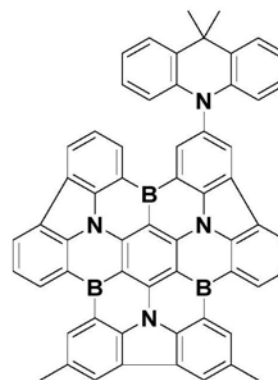
A-105



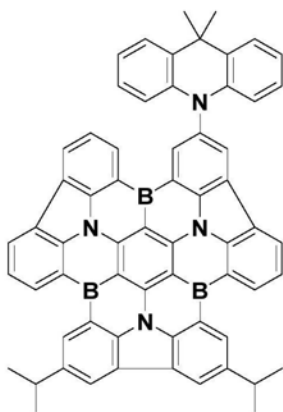
A-106



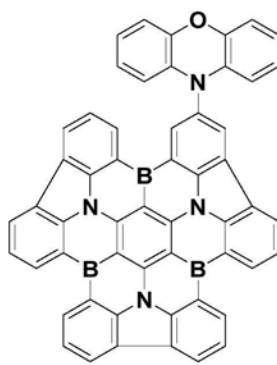
A-107



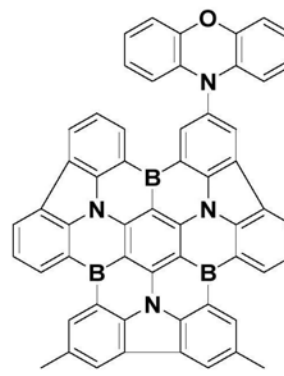
A-108



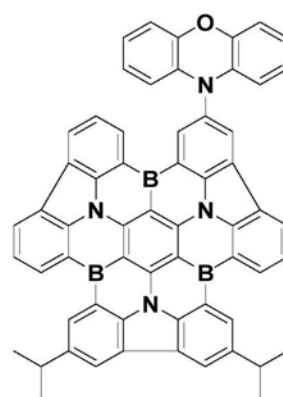
A-109



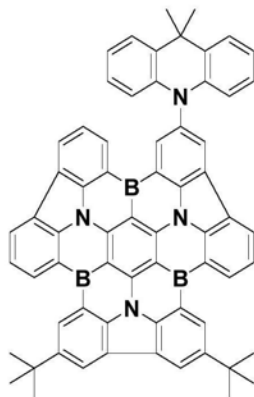
A-110



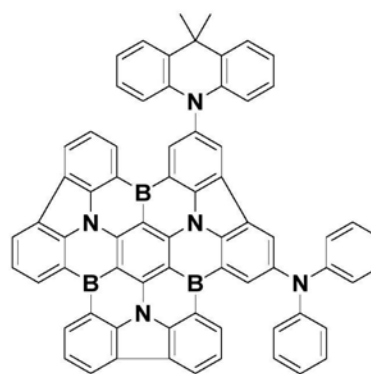
A-111



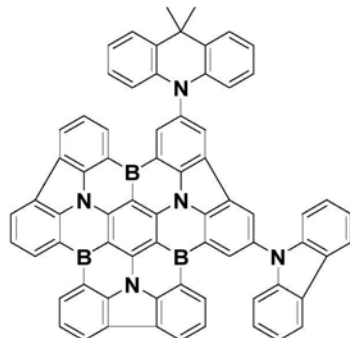
A-112



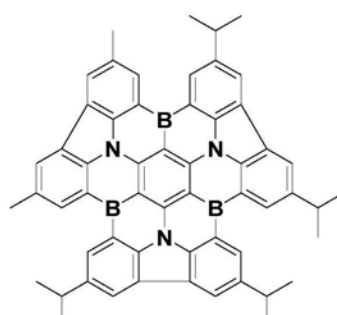
A-113



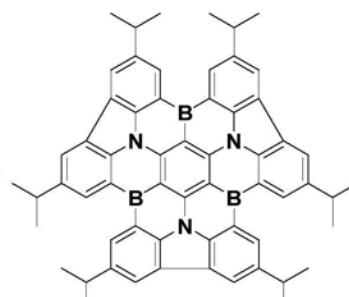
A-114



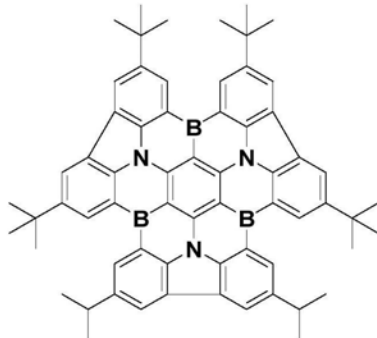
A-115



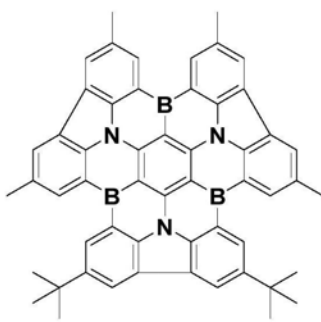
A-116



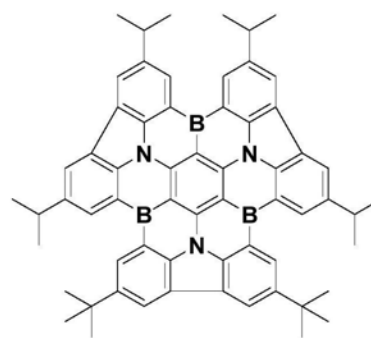
A-117



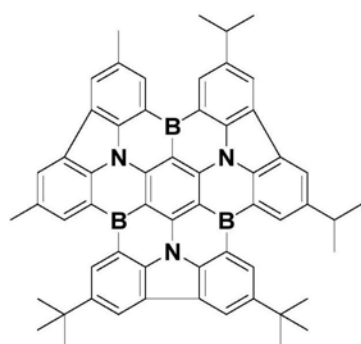
A-118



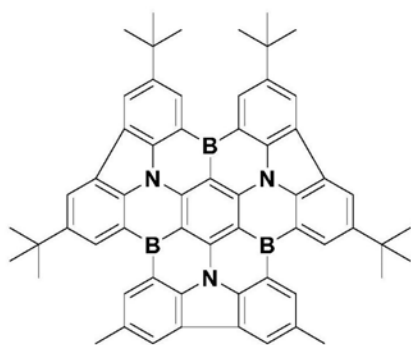
A-119



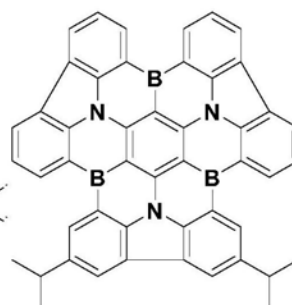
A-120



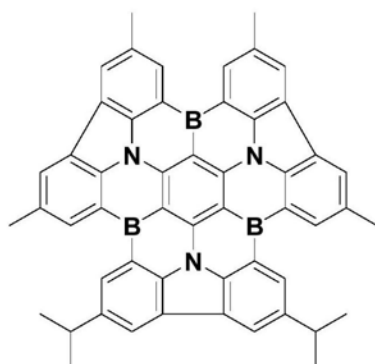
A-121



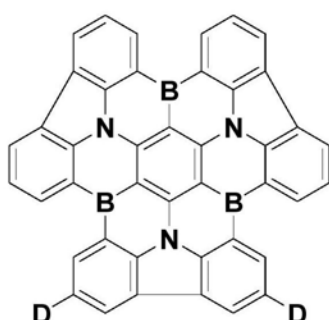
A-122



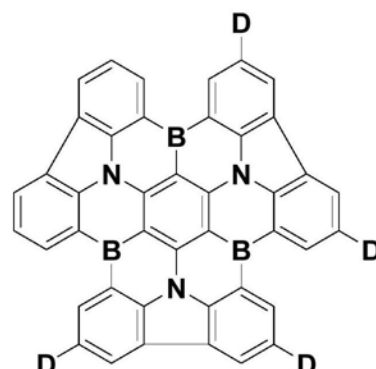
A-123



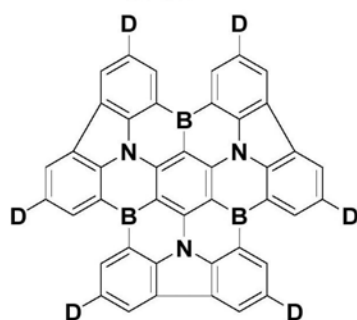
A-124



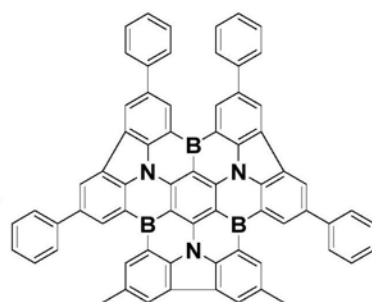
A-125



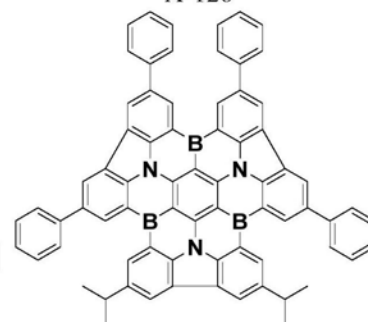
A-126



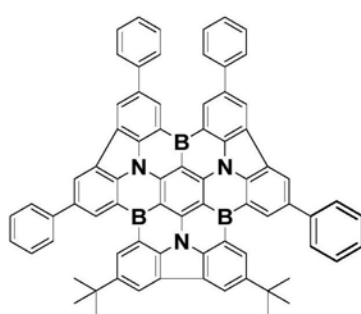
A-127



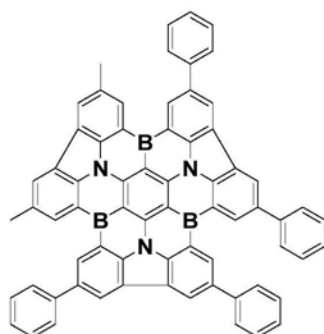
A-128



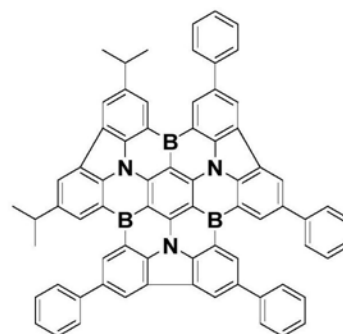
A-129



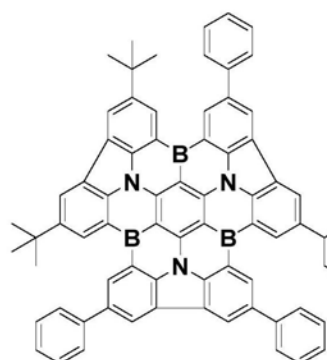
A-130



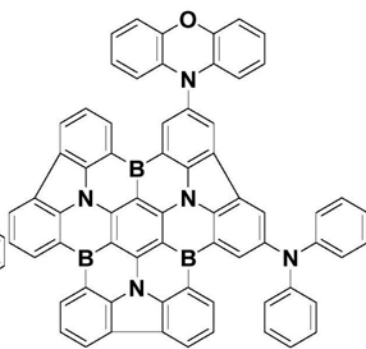
A-131



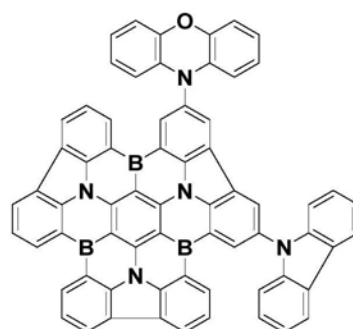
A-132



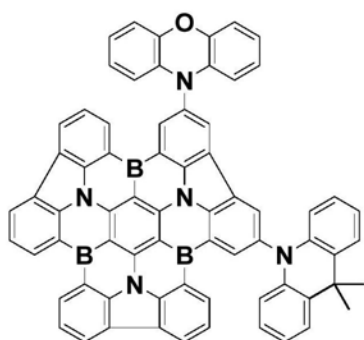
A-133



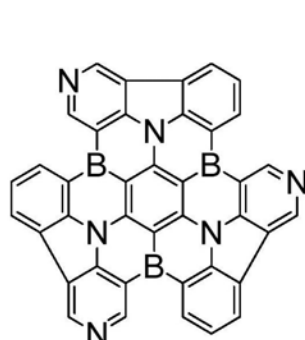
A-134



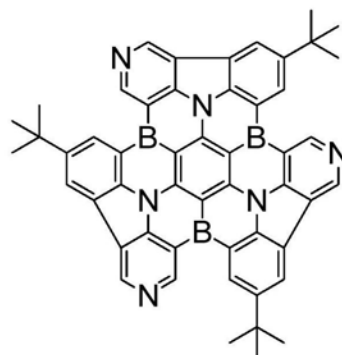
A-135



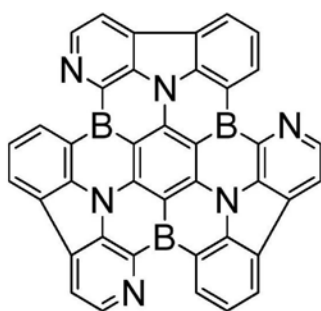
A-136



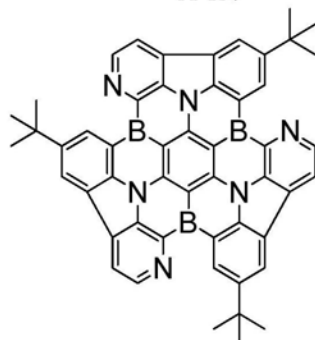
A-137



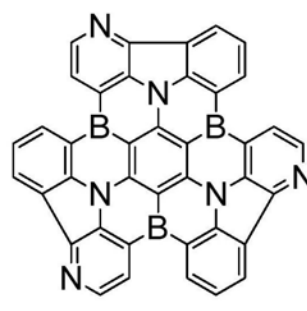
A-138



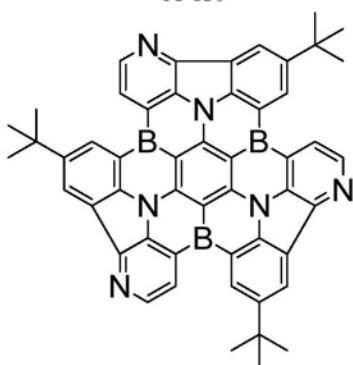
A-139



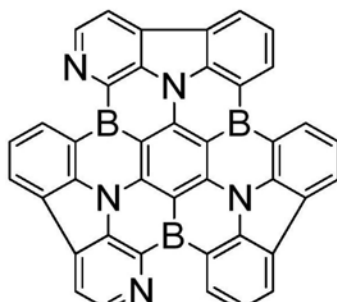
A-140



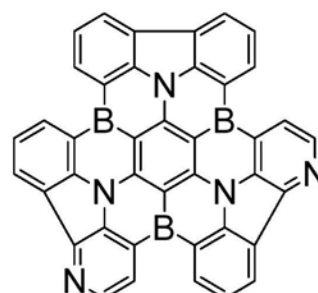
A-141



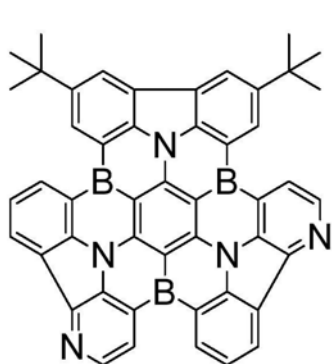
A-142



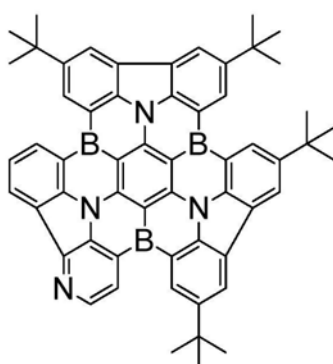
A-143



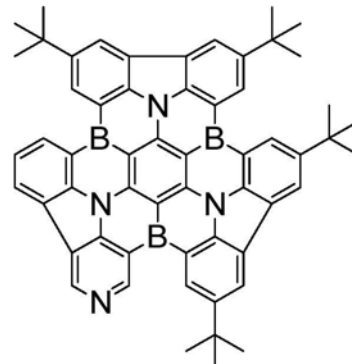
A-144



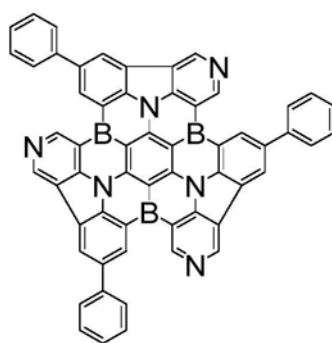
A-145



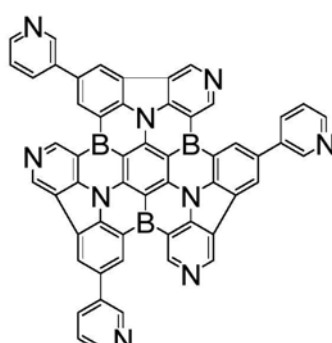
A-146



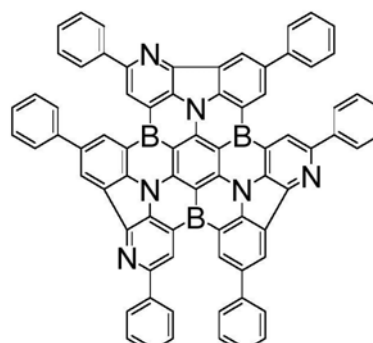
A-147



A-148



A-149



A-150。

8. 根据权利要求1-7任一所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述染料在所述发光层中的质量占比为0.1%-20%。

9. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述三重态-三重态湮灭材料的单重态能级大于所述硼氮材料的单重态能级,所述三重态-三重态湮灭材料的三重态能级小于所述硼氮材料的三重态能级。

10. 一种显示装置,其特征在于,包括权利要求1-9任一所述的有机电致发光器件。

一种有机电致发光器件和显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光器件和显示装置,属于有机电致发光技术领域。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(Organic Light Emitting Diode,简称:OLED),是一种通过电流驱动而达到发光目的的器件,其主要特性来自于其中的有机发光层,当施加适当电压后,电子和空穴会在有机发光层中结合产生激子并根据有机发光层的特性发出不同波长的光。

[0003] 现阶段中,发光层由主体材料和染料构成,而染料多选自传统荧光材料、传统磷光材料。其中,传统磷光材料虽然效率高,但是价格昂贵其稳定性差,而传统荧光材料虽然价格低廉,但是效率极低。

[0004] 即使将传统荧光材料作为染料搭配三重态-三重态湮灭材料的主体材料,蓝色荧光器件的内量子效率也较低,且仍然存在器件色纯度不足等问题。

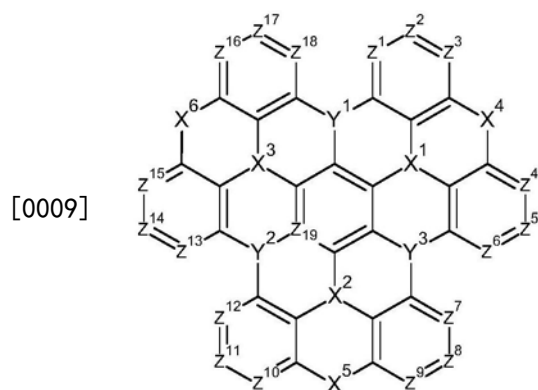
发明内容

[0005] 本发明提供一种有机电致发光器件,通过调控其发光层的组成,能够有效提升有机电致发光器件的发光效率以及色纯度。

[0006] 本发明还提供一种显示装置,该显示装置由于包括上述有机电致发光器件,因此具有优异的发光效率以及色纯度。

[0007] 本发明提供一种有机电致发光器件,包括发光层,所述发光层包括主体材料和染料,所述主体材料为三重态-三重态湮灭材料,所述染料为式1所示的硼氮材料;

[0008] 所述三重态-三重态湮灭材料的单重态能级大于所述硼氮材料的单重态能级,所述三重态-三重态湮灭材料的三重态能级小于所述硼氮材料的三重态能级;



式 1

[0010] 其中, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 分别独立地选自H或B,且其中最多一个为H;

[0011] X^1 、 X^2 和 X^3 分别独立地选自N或H,且其中最多一个为H;

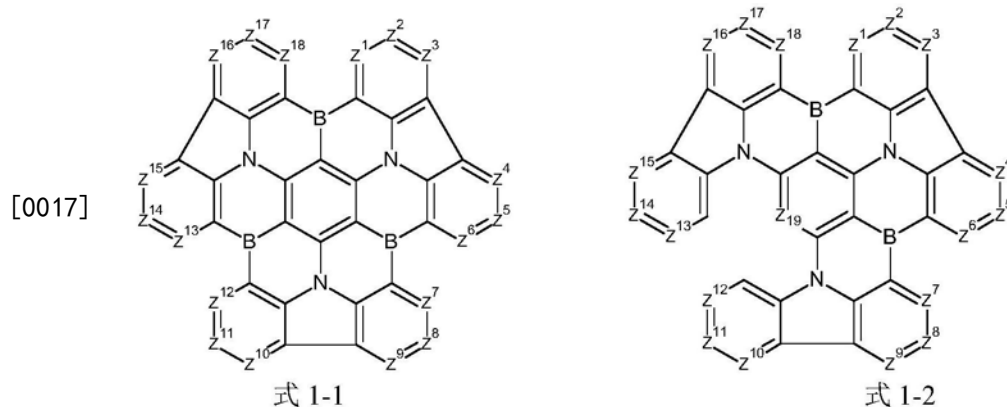
[0012] X^4 、 X^5 和 X^6 分别独立地选自H、单键、O、S或 CR_a ,当 X^4 、 X^5 和 X^6 分别独立地选自H时,最多两个为H,其中 R_a 分别独立地选自取代或未取代的下述基团中的一种:C1-C10的烷基、C6-C30的单环芳烃或稠环芳烃、C5-C30的单环杂芳烃或稠环杂芳烃;

[0013] $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6, Z^7, Z^8, Z^9, Z^{10}, Z^{11}, Z^{12}, Z^{13}, Z^{14}, Z^{15}, Z^{16}, Z^{17}, Z^{18}$ 分别独立地选自N或CR_b, 其中R_b分别独立地选自氢、氘、卤素、氰基、或者取代或未取代的下述基团中的一种: C1-C36的烷基、C2-C6的烯基、C1-C6的烷氧基或硫代烷氧基、C6-C48的单环芳烃或稠环芳烃、C3-C48的单环杂芳烃或稠环杂芳烃, 且相邻的两个基团R_b彼此独立或者至少两个相邻的基团R_b彼此键合形成C3-C10的环烷烃、C6-C30的芳烃或C5-C30的杂芳烃;

[0014] Z^{19} 选自N或C;

[0015] 当上述基团存在取代基时, 所述取代基分别独立地选自氘、氰基、卤素、C1-C10的烷基或环烷基、C2-C6的烯基或环烯基、C1-C6的烷氧基或硫代烷氧基、硝基、胺基、羰基、羧基、酯基、C6-C30的芳基、C3-C30的杂芳基中的一种。

[0016] 可选地, 所述硼氮材料为式1-1或式1-2所示的结构,



[0018] 其中, $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6, Z^7, Z^8, Z^9, Z^{10}, Z^{11}, Z^{12}, Z^{13}, Z^{14}, Z^{15}, Z^{16}, Z^{17}, Z^{18}, Z^{19}$ 分别独立地选自N或CR_b;

[0019] Z^{19} 选自N或C。

[0020] 可选地, $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6, Z^7, Z^8, Z^9, Z^{10}, Z^{11}, Z^{12}, Z^{13}, Z^{14}, Z^{15}, Z^{16}, Z^{17}, Z^{18}, Z^{19}$ 中至多有六个为N原子。

[0021] 可选地, $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6, Z^7, Z^8, Z^9, Z^{10}, Z^{11}, Z^{12}, Z^{13}, Z^{14}, Z^{15}, Z^{16}, Z^{17}, Z^{18}, Z^{19}$ 中至多有三个为N原子。

[0022] 可选地, 式1-1和式1-2中, $Z^2, Z^5, Z^8, Z^{11}, Z^{14}, Z^{17}$ 中至少有一个为N原子。

[0023] 可选地, 所述R_b各自独立选自: 氢、氘、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、甲氧基、苯基、萘基、蒽基、苯并蒽基、菲基、苯并菲基、蒽基、蒽基、蒽基、并四苯基、并五苯基、苯并蒽基、联苯基、偶苯基、三联苯基、三聚苯基、四联苯基、苄基、螺二苄基、二氢菲基、二氢蒽基、四氢蒽基、顺式或反式茚并苄基、三聚茚基、异三聚茚基、螺三聚茚基、螺异三聚茚基、呋喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、噻吩基、甲基取代的噻吩基、苯并噻吩基、异苯并噻吩基、二苯并噻吩基、吡咯基、异吡咯基、吡唑基、茚并吡唑基、吡啶基、甲基取代的吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吡啶基、菲啶基、苯并-5,6-喹啉基、苯并-6,7-喹啉基、苯并-7,8-喹啉基、吡唑基、吡唑基、咪唑基、苯并咪唑基、萘并咪唑基、菲并咪唑基、吡啶并咪唑基、吡啶并咪唑基、喹啉并咪唑基、喹啉基、苯并喹啉基、萘并喹啉基、蒽并喹啉基、菲并喹啉基、1,2-噻唑基、1,3-噻唑基、苯并噻唑基、吡嗪基、苯并吡嗪基、嘧啶基、苯并嘧啶

基、喹啉基、1,5-二氮杂蒽基、2,7-二氮杂芘基、2,3-二氮杂芘基、1,6-二氮杂芘基、1,8-二氮杂芘基、4,5-二氮杂芘基、4,5,9,10-四氮杂芘基、吡嗪基、吩嗪基、吩噻嗪基、萘啶基、氮杂咪唑基、苯并咪唑基、菲咯啉基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、苯并三唑基、1,2,3-噁二唑基、1,2,4-噁二唑基、1,2,5-噁二唑基、1,2,3-噻二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,2,5-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基、1,3,5-三嗪基、1,2,4-三嗪基、1,2,3-三嗪基、四唑基、1,2,4,5-四唑基、1,2,3,4-四唑基、1,2,3,5-四唑基、嘌呤基、蝶啶基、吡啶基、苯并噻二唑基、9,9-二甲基吡啶基、(多)卤代苯、(多)氰基苯、(多)三氟甲基苯中的一种,或者选自以上两种取代基团的组合。

[0024] 可选地,所述硼氮材料选自具有本发明中A-1~A-150所示结构之一的化合物。

[0025] 可选地,所述染料在所述发光层中的质量占比为0.1-20%。

[0026] 可选地,所述三重态-三重态湮灭材料的单重态能级大于所述硼氮材料的单重态能级,所述三重态-三重态湮灭材料的三重态能级小于所述硼氮材料的三重态能级。

[0027] 本发明还提供一种显示装置,该显示装置包括上述任一所述的有机电致发光器件。

[0028] 本发明的有机电致发光器件采用三重态-三重态湮灭材料作为主体材料敏化式1所示结构的硼氮材料发光。该硼氮材料由于特殊的结构,因此具有发射极窄光谱的特点,故而有利于提高有机电致发光器件的色纯度;此外,该硼氮材料的单重态与三重态的能级差极低,将其与三重态-三重态湮灭材料组合后,能够有效抑制TPA(三重态极化子湮灭)现象,进一步提高激子的利用率,从而有助于增加器件的发光效率。

具体实施方式

[0029] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合本发明的实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

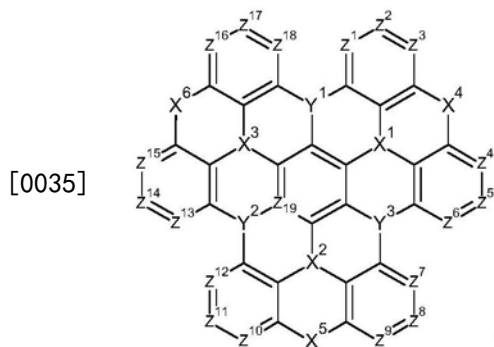
[0030] 本发明的有机电致发光器件包括在基板上依次沉积的阳极、空穴传输区、发光层、电子传输区以及阴极。

[0031] 其中,基板、阳极、空穴传输区、电子传输区以及阴极可以采用本领域常用的材料。例如,基板可以采用具有机械强度、热稳定性、防水性、透明度优异的玻璃或聚合物材料;阳极材料可以采用铟锡氧(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;阴极可以采用镁(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。

[0032] 以下,对发光层进行详细的介绍。

[0033] 本发明的发光层包括主体材料和染料,所述主体材料为三重态-三重态湮灭材料,所述染料为式1所示的硼氮材料;

[0034] 三重态-三重态湮灭材料的单重态能级大于硼氮材料的单重态能级,三重态-三重态湮灭材料的三重态能级小于硼氮材料的三重态能级;



[0036] 其中, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 分别独立地选自H或B,且其中最多一个为H;

[0037] X^1 、 X^2 和 X^3 分别独立地选自N或H,且其中最多一个为H;

[0038] X^4 、 X^5 和 X^6 分别独立地选自H、单键、O、S或 CR_a ,当 X^4 、 X^5 和 X^6 分别独立地选自H时,最多两个为H,其中 R_a 分别独立地选自取代或未取代的下述基团中的一种:C1-C10的烷基、C6-C30的单环芳烃或稠环芳烃、C5-C30的单环杂芳烃或稠环杂芳烃;

[0039] Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 Z^7 、 Z^8 、 Z^9 、 Z^{10} 、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{13} 、 Z^{14} 、 Z^{15} 、 Z^{16} 、 Z^{17} 、 Z^{18} 分别独立地选自N或 CR_b ,其中 R_b 分别独立地选自氢、氘、卤素、氰基、或者取代或未取代的下述基团中的一种:C1-C36的烷基、C2-C6的烯基、C1-C6的烷氧基或硫代烷氧基、C6-C48的单环芳烃或稠环芳烃、C3-C48的单环杂芳烃或稠环杂芳烃,且相邻的两个基团 R_b 彼此独立或者至少两个相邻的基团 R_b 彼此键合形成C3-C10的环烷烃、C6-C30的芳烃或C5-C30的杂芳烃;

[0040] Z^{19} 选自N或C;

[0041] 当上述基团存在取代基时,所述取代基分别独立地选自氘、氰基、卤素、C1-C10的烷基或环烷基、C2-C6的烯基或环烯基、C1-C6的烷氧基或硫代烷氧基、硝基、胺基、羰基、羧基、酯基、C6-C30的芳基、C3-C30的杂芳基中的一种。

[0042] 式1中, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 中至少两个为B原子, X^1 、 X^2 和 X^3 中至少两个为N原子;

[0043] 当 X^4 、 X^5 和 X^6 分别独立地选自H原子时,最多可同时两个为氢原子,即,至少一个必须是单键、O、S或 CR_a ;

[0044] Z^{19} 选自N原子或C原子,能够理解的是,当 Z^{19} 选自N原子时,则 Z^{19} 除了作为中心吡啶的杂原子外,不与任何基团连接;

[0045] 进一步地, R_b 分别独立地选自氢、氘、卤素、氰基、或者取代或未取代的下述基团中的一种:C1-C36的烷基,进一步为C1-C10的烷基;C2-C6的烯基;C1-C6的烷氧基或硫代烷氧基;C6-C48的单环芳烃或稠环芳烃,进一步为C6-C30的单环芳烃或稠环芳烃;C3-C48的单环杂芳烃或稠环杂芳烃,进一步为C3-C30的单环杂芳烃或稠环杂芳烃;相邻的两个基团 R_b 可以彼此独立无任何连接关系,或者,至少两个相邻的基团 R_b 可以彼此键合形成C3-C10的环烷烃、C6-C30的芳烃或C5-C30的杂芳烃,其中,相邻的两个 R_b 是指与两个 R_b 连接的碳原子具有键结关系;

[0046] 当 R_a 和 R_b 具有取代基时,取代基分别独立地选自氘、氰基、卤素、C1-C10的烷基或环烷基、C2-C6的烯基或环烯基、C1-C6的烷氧基或硫代烷氧基、硝基、胺基、羰基、羧基、酯基、C6-C30的芳基(包括单环芳基或稠环芳基)、C3-C30的杂芳基(包括单环杂芳基或稠环杂芳基)中的一种。

[0047] 根据上述记载能够理解,本发明式1所示的硼氮材料可以分为三类。第一类为: Z^1 、

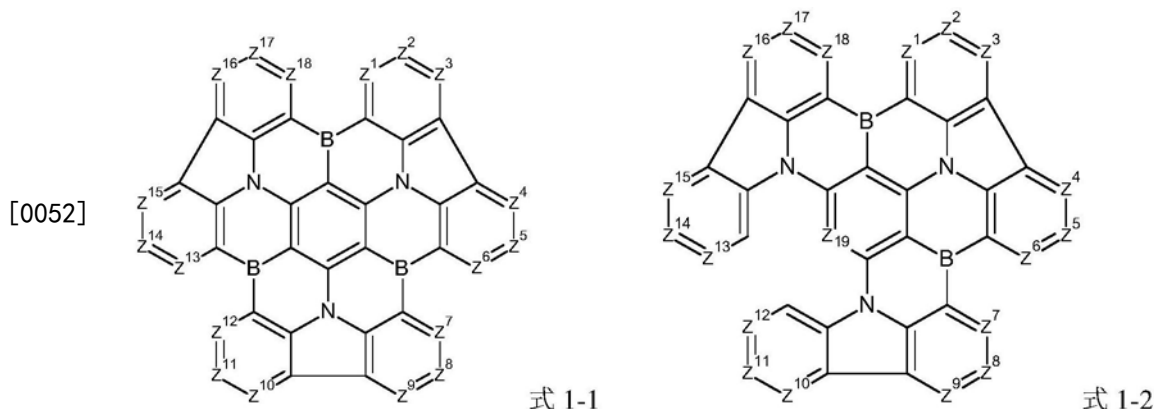
$Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6, Z^7, Z^8, Z^9, Z^{10}, Z^{11}, Z^{12}, Z^{13}, Z^{14}, Z^{15}, Z^{16}, Z^{17}, Z^{18}, Z^{19}$ 全部独立地选自 CR_b ; 第二类为 $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6, Z^7, Z^8, Z^9, Z^{10}, Z^{11}, Z^{12}, Z^{13}, Z^{14}, Z^{15}, Z^{16}, Z^{17}, Z^{18}, Z^{19}$ 全部选自N; 第三类为 $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6, Z^7, Z^8, Z^9, Z^{10}, Z^{11}, Z^{12}, Z^{13}, Z^{14}, Z^{15}, Z^{16}, Z^{17}, Z^{18}, Z^{19}$ 中既含有N原子, 也含有相同或不同的 CR_b 。在具体应用时, 硼氮材料可以是上述三种材料的任意一种。

[0048] 根据本发明提供的技术方案, 通过将三重态-三重态湮灭材料作为主体材料搭配上述组成的染料作为发光层, 可显著改善有机电致发光器件的蓝光色纯度以及发光效率。发明人基于此现象进行分析, 认为可能是: 本发明的硼氮材料同时在苯环或吡啶环的2、4、6位置引入2-3个的硼原子, 一定程度上增大了分子的吸电子能力, 形成与相邻的咪唑衍生物给体扣环, 从而使分子结构HOMO-LUMO集中、平面共轭性良好且分子内部不存在明显的分子内电荷转移激发态, 因此能够获得较窄的发光光谱, 故而有助于器件光谱的窄化, 提高器件色纯度; 同时, 该硼氮材料中心苯环或吡啶环的1、3和5位置分别引入刚性的咪唑、吩噻嗪或吩噻嗪及其衍生物给体, 与2-3个的硼原子匹配后使分子刚性的增大, 有利于进一步减少其振动弛豫, 并使光谱蓝移; 而且, 当 X^4, X^5 和 X^6 中最多两个为氢原子时, 能够进一步使配体与中心硼原子配位刚性增加, 减少不必要的振转能量损失, 通过提升外量子发光效率改善器件的发光效率。

[0049] 此外, 相对于单个硼原子而言, 上述引入2-3个硼原子的硼氮材料的单重态和三重态的能级差更小, 从而使更多的三重态激子容易发生上转换向单重态迁移而产生延迟荧光, 因此相较于传统荧光染料与三重态-三重态湮灭材料搭配而言, 本发明的硼氮材料作为染料能够提高激子的利用率而使器件的发光效率得到进一步改善; 而且, 由于硼氮材料的三重态能级高于三重态-三重态湮灭材料的三重态能级, 部分来不及上转化的三重态激子也会向低能级的三重态-三重态湮灭材料的三重态能级迁移, 解决了硼氮材料的三重态激子自身淬灭的问题, 也有利于器件发光效率的提高;

[0050] 并且, 当硼氮材料选自上述第二类或第三类材料时, 具有更为显著的器件发光效率的提升, 可能是: 由于在硼氮材料中引入一类含有N杂环的配体, 将其与B原子配合后, 有利于分子电负性的提升, 并且对化合物的HOMO/LUMO能级具有调控作用, 从而可以较大程度上改变分子的电子传输能力, 有利于进一步提升器件效率。

[0051] 进一步地, 本发明的硼氮材料可以为式1-1或式1-2所示的结构,



[0053] 其中, $Z^1, Z^2, Z^3, Z^4, Z^5, Z^6, Z^7, Z^8, Z^9, Z^{10}, Z^{11}, Z^{12}, Z^{13}, Z^{14}, Z^{15}, Z^{16}, Z^{17}, Z^{18}$ 分别独立地选自N或 CR_b , R_b 与前述限定相同, 此处不再赘述;

[0054] 式1-2中, Z^{19} 选自N或C。

[0055] 具体在式1-1中, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 全部选自B原子, 且 X^1 、 X^2 和 X^3 全部选自N原子;

[0056] 在式1-2中, Y^1 、 Y^2 和 Y^3 中的两个选自B原子, 一个为H原子, 且 X^1 、 X^2 和 X^3 全部选自N原子。

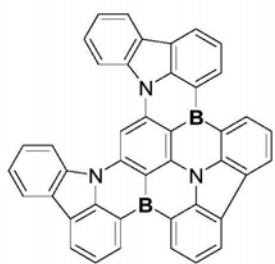
[0057] 在一种实施方式中, 当式1、式1-1以及式1-2中的 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 Z^7 、 Z^8 、 Z^9 、 Z^{10} 、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{13} 、 Z^{14} 、 Z^{15} 、 Z^{16} 、 Z^{17} 、 Z^{18} 、 Z_{19} 中含有N原子时, 其中最多含有六个氮原子, 其余皆为 CR_b 。这种结构的化合物能够进一步提升材料的电子传输性能, 进而提高器件性能, 若N杂原子过多, 与B配位的难度增大, 分子结构稳定性不足; 且合成难度大, 不利于大规模生产。进一步地, 当式1、式1-1以及式1-2中的 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 Z^7 、 Z^8 、 Z^9 、 Z^{10} 、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{13} 、 Z^{14} 、 Z^{15} 、 Z^{16} 、 Z^{17} 、 Z^{18} 、 Z_{19} 中含有N原子时, 其中最多含有三个氮原子。

[0058] 为了能够优化硼氮材料中的N杂环配体与B原子的配合度, 发明人对N杂环配体进行了调节, 发现当N杂环配体中的N原子在咔唑基中的 γ 位时, 这种特定N杂位置的N配体与B原子的配合度最优, 极利于改善分子的电子传输能力, 进而使器件的发光效率得到进一步的提升。具体地, 在式1、式1-1以及式1-2中, Z^2 、 Z^5 、 Z^8 、 Z^{11} 、 Z^{14} 、 Z^{17} 中至少有一个为N原子。

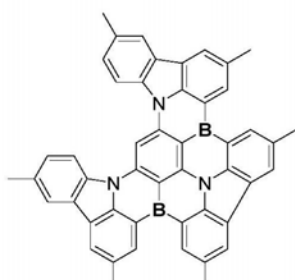
[0059] 当本发明的 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 、 Z^6 、 Z^7 、 Z^8 、 Z^9 、 Z^{10} 、 Z^{11} 、 Z^{12} 、 Z^{13} 、 Z^{14} 、 Z^{15} 、 Z^{16} 、 Z^{17} 、 Z^{18} 中的至少一个为 CR_b 时, R_b 各自独立选自: 氢、氘、甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、2-甲基丁基、正戊基、仲戊基、环戊基、新戊基、正己基、环己基、新己基、正庚基、环庚基、正辛基、环辛基、2-乙基己基、三氟甲基、五氟乙基、2,2,2-三氟乙基、甲氧基、苯基、萘基、蒽基、苯并蒽基、菲基、苯并菲基、茈基、蒽基、茈基、荧蒽基、并四苯基、并五苯基、苯并茈基、联苯基、偶苯基、三联苯基、三聚苯基、四联苯基、苐基、螺二苐基、二氢菲基、二氢茈基、四氢茈基、顺式或反式茈并苐基、三聚茈基、异三聚茈基、螺三聚茈基、螺异三聚茈基、呋喃基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、二苯并呋喃基、噻吩基、甲基取代的噻吩基、苯并噻吩基、异苯并噻吩基、二苯并噻吩基、吡咯基、异吡咯基、咔唑基、茈并咔唑基、吡啶基、甲基取代的吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吡啶基、菲啶基、苯并-5,6-喹啉基、苯并-6,7-喹啉基、苯并-7,8-喹啉基、吡唑基、吡唑基、咪唑基、苯并咪唑基、萘并咪唑基、菲并咪唑基、吡啶并咪唑基、吡啶并咪唑基、喹啉并咪唑基、喹啉并咪唑基、喹啉基、苯并喹啉基、萘并喹啉基、蒽并喹啉基、菲并喹啉基、1,2-噻唑基、1,3-噻唑基、苯并噻唑基、吡嗪基、苯并吡嗪基、嘧啶基、苯并嘧啶基、喹啉基、1,5-二氮杂蒽基、2,7-二氮杂茈基、2,3-二氮杂茈基、1,6-二氮杂茈基、1,8-二氮杂茈基、4,5-二氮杂茈基、4,5,9,10-四氮杂茈基、吡嗪基、吩嗪基、吩噻嗪基、萘啶基、氮杂咔唑基、苯并咔唑基、菲咯啉基、1,2,3-三唑基、1,2,4-三唑基、苯并三唑基、1,2,3-噁二唑基、1,2,4-噁二唑基、1,2,5-噁二唑基、1,2,3-噻二唑基、1,2,4-噻二唑基、1,2,5-噻二唑基、1,3,4-噻二唑基、1,3,5-三嗪基、1,2,4-三嗪基、1,2,3-三嗪基、四唑基、1,2,4,5-四嗪基、1,2,3,4-四嗪基、1,2,3,5-四嗪基、嘌呤基、蝶啶基、吡嗪基、苯并噻二唑基、9,9-二甲基吡啶基、(多)卤代苯、(多)氰基苯、(多)三氟甲基苯中的一种, 或者选自以上两种取代基团的组合。

[0060] 具体地, 本发明的硼氮材料优选具有以下结构之一的化合物:

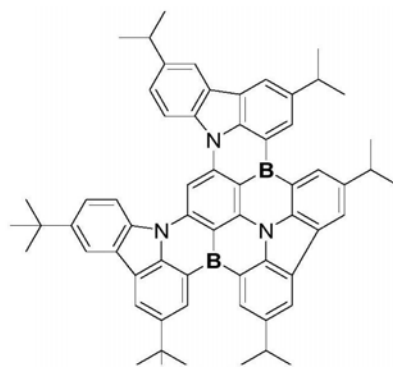
[0061]



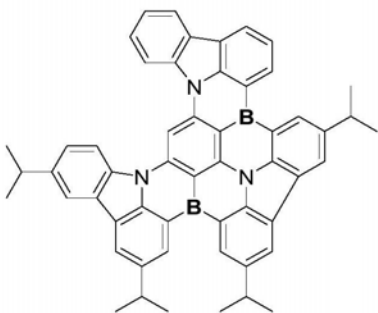
A-1



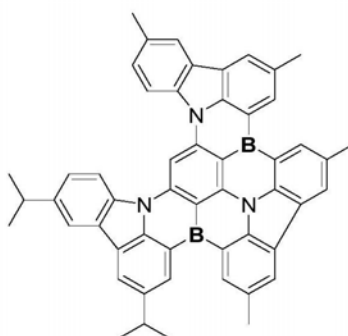
A-2



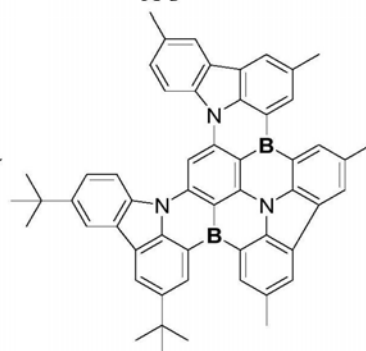
A-3



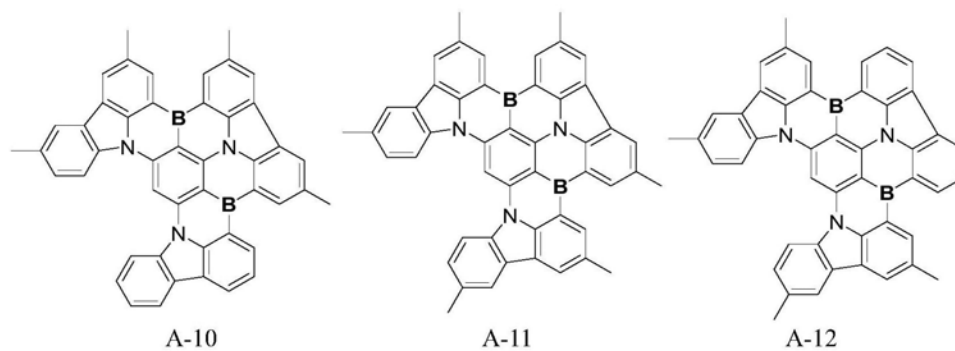
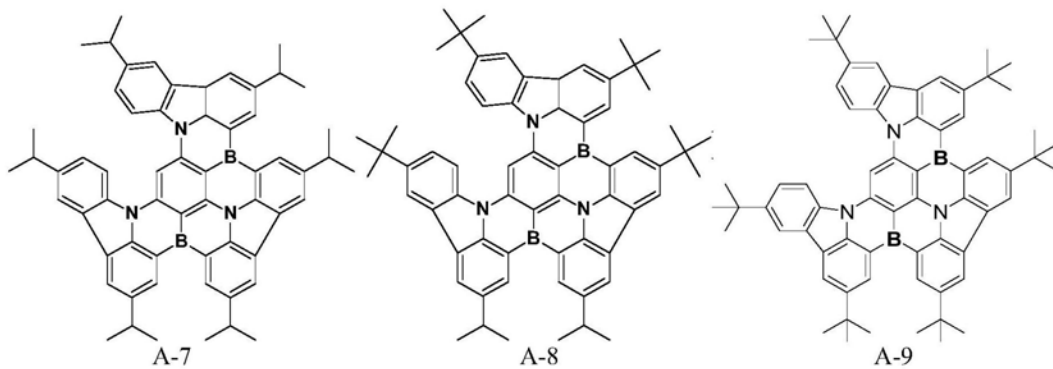
A-4



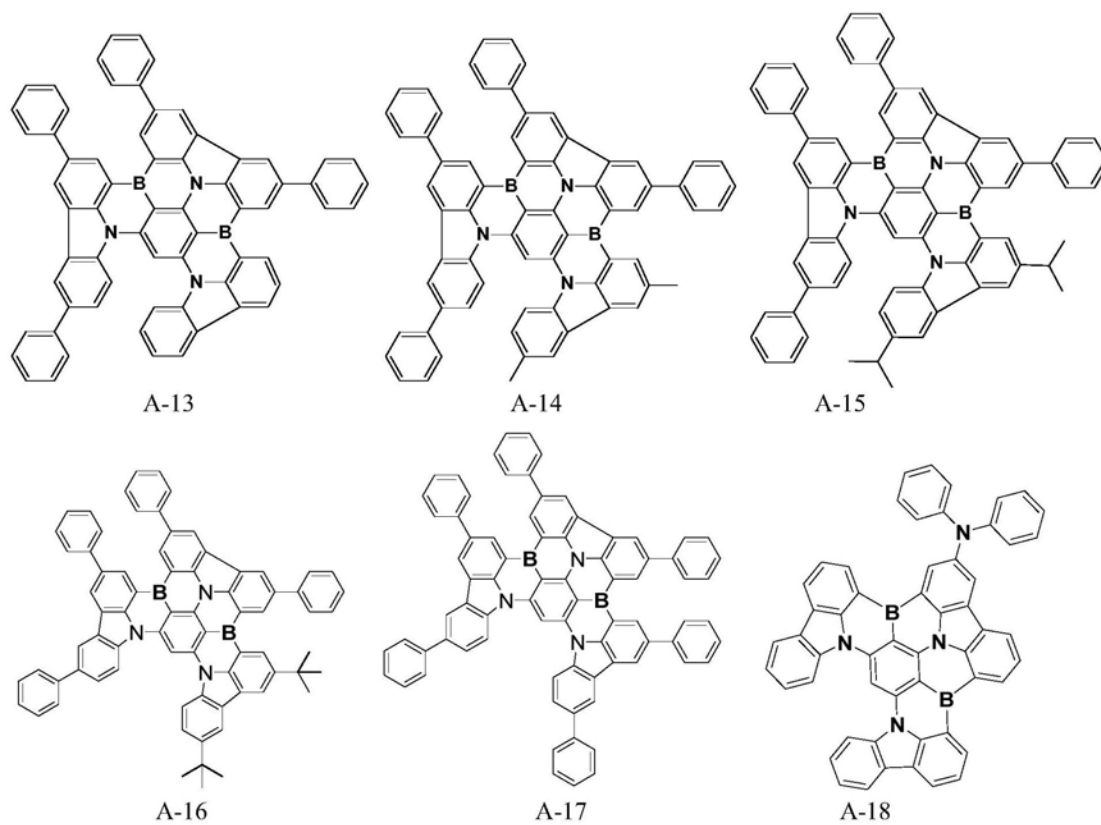
A-5

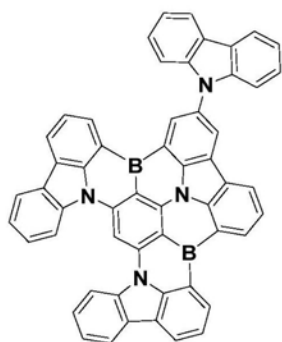


A-6

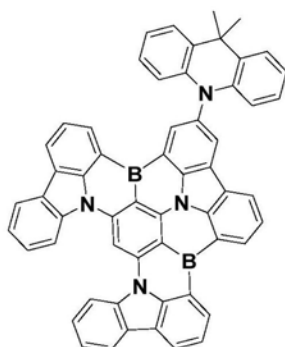


[0062]

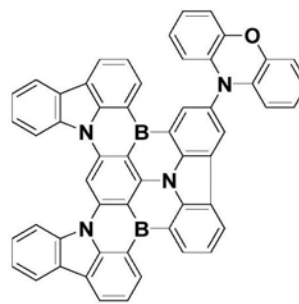




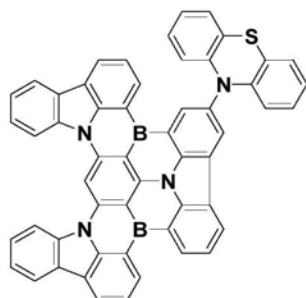
A-19



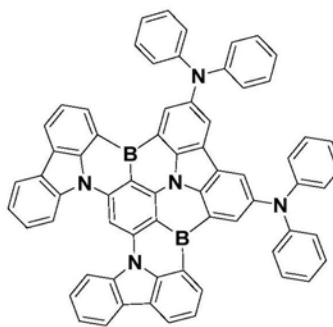
A-20



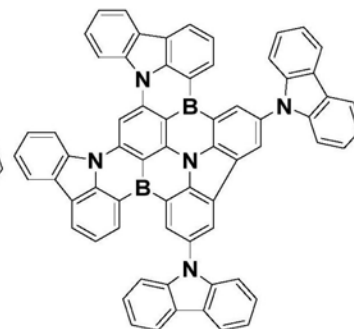
A-21



A-22

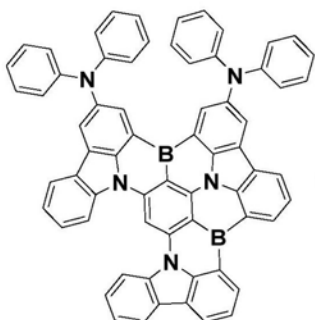


A-23

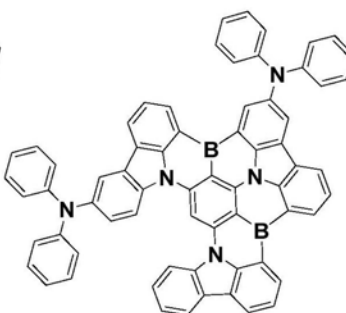


A-24

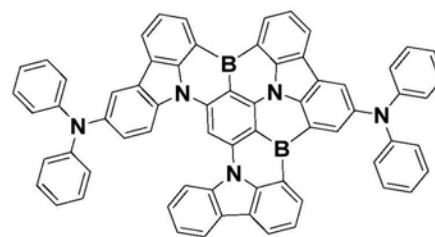
[0063]



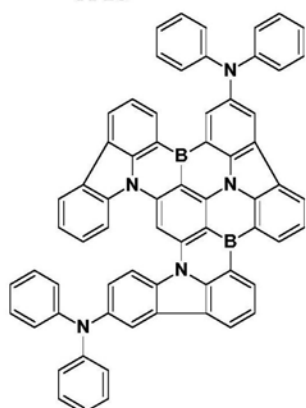
A-25



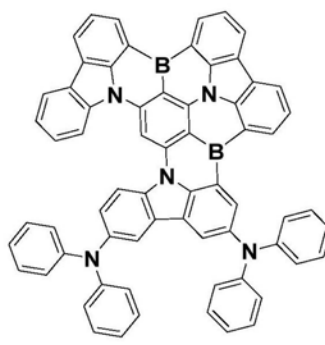
A-26



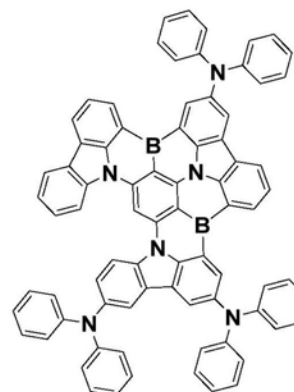
A-27



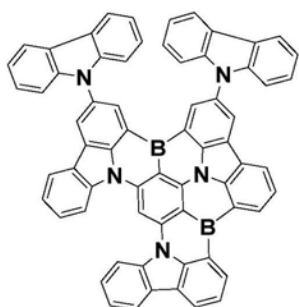
A-28



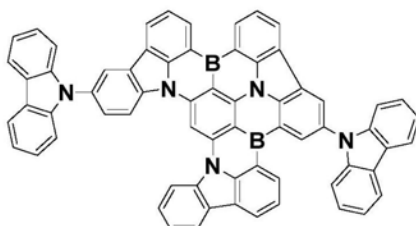
A-29



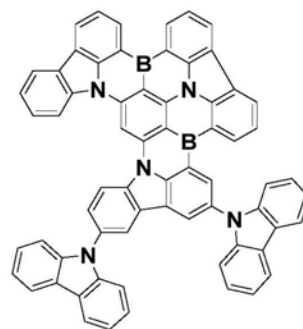
A-30



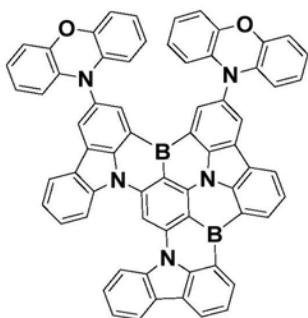
A-31



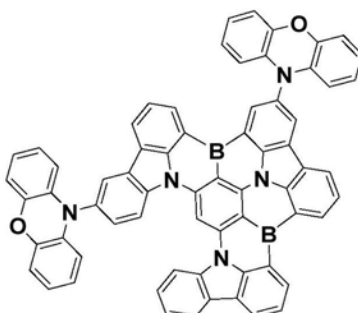
A-32



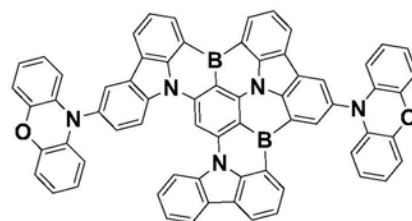
A-33



A-34

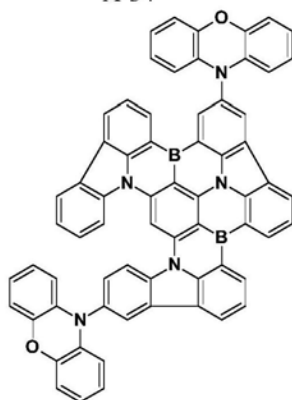


A-35

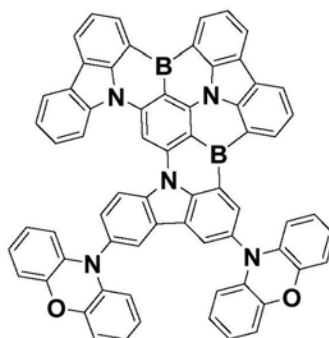


A-36

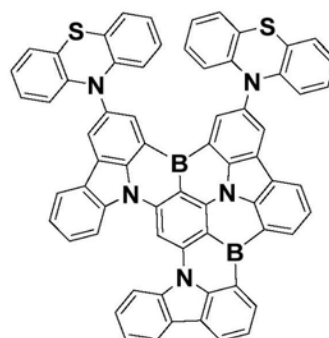
[0064]



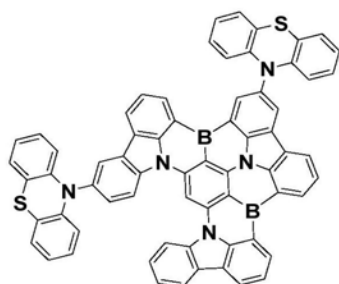
A-37



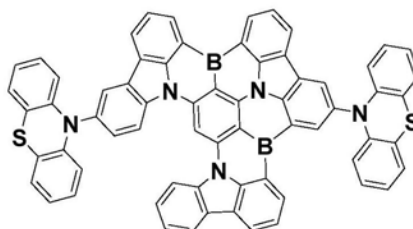
A-38



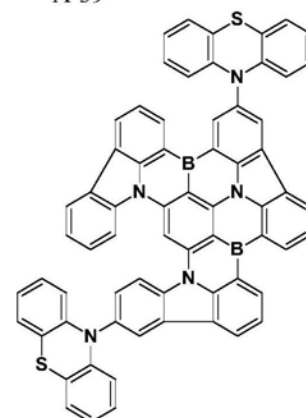
A-39



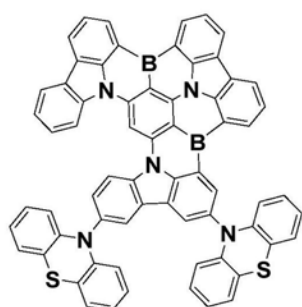
A-40



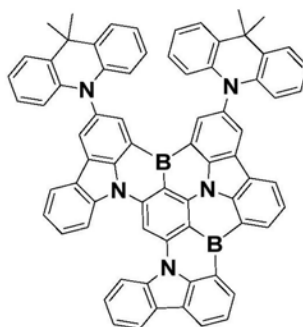
A-41



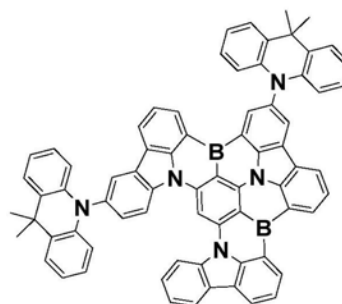
A-42



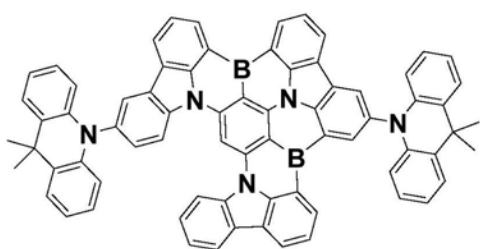
A-43



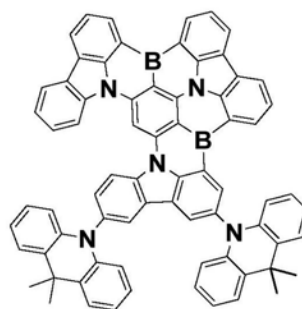
A-44



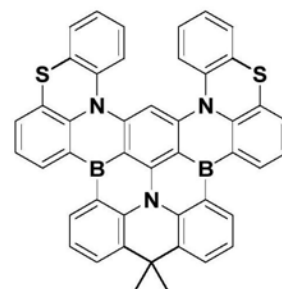
A-45



A-46

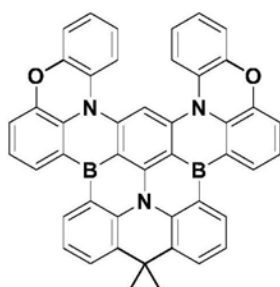


A-47

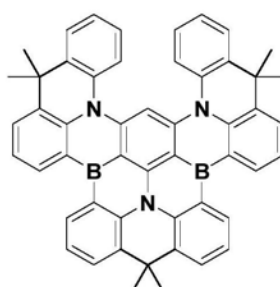


A-48

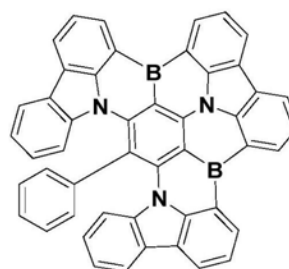
[0065]



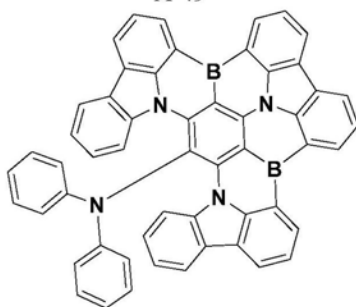
A-49



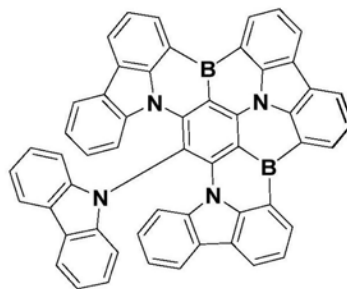
A-50



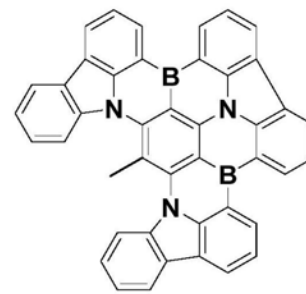
A-51



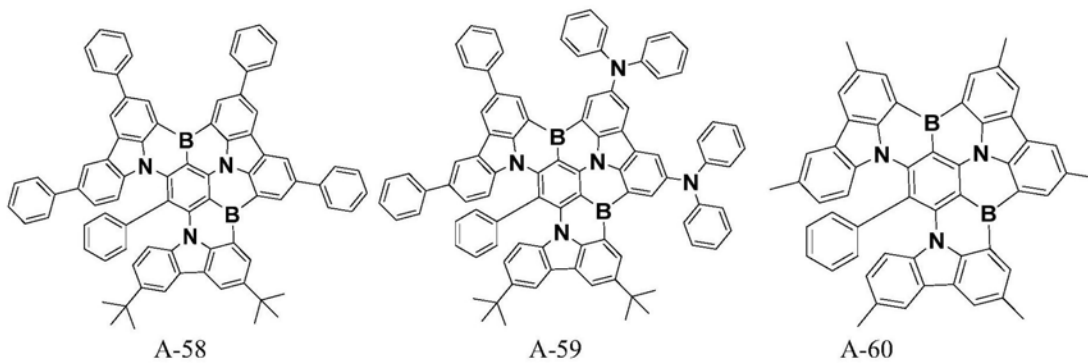
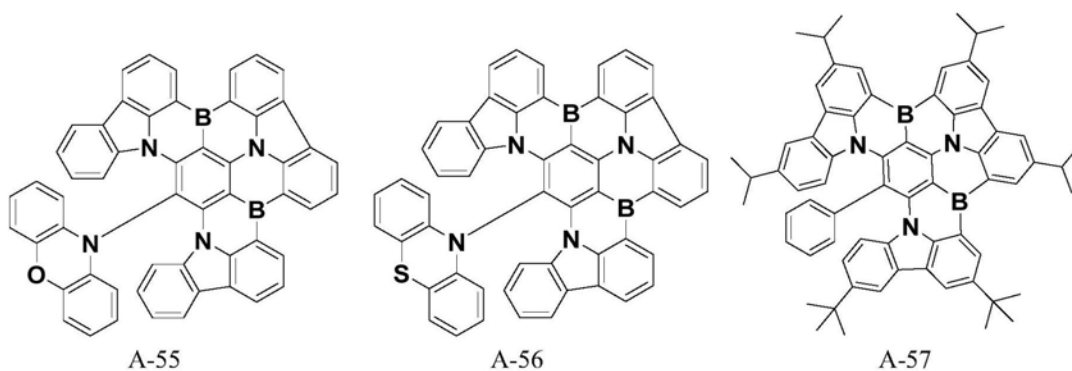
A-52



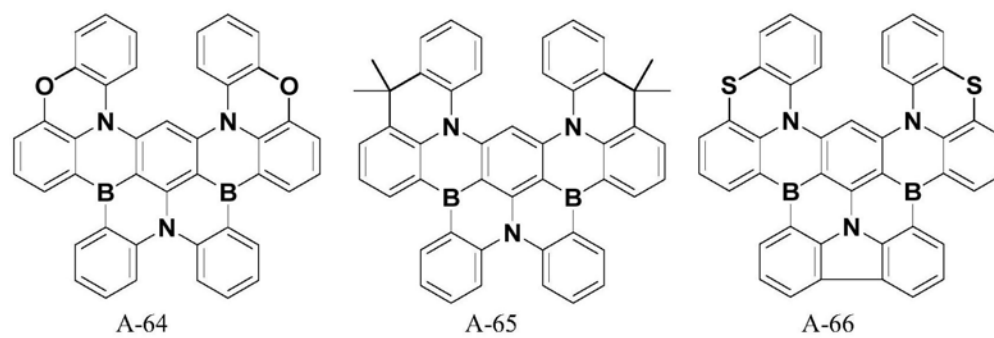
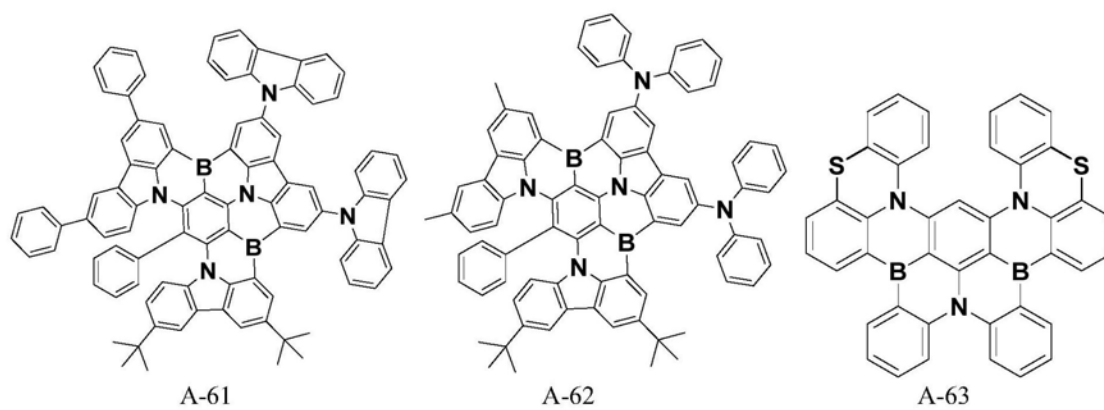
A-53

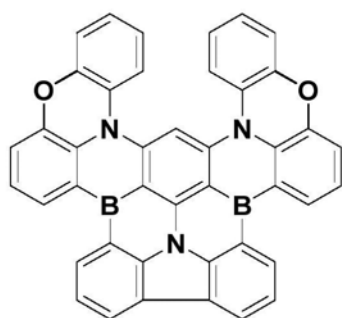


A-54

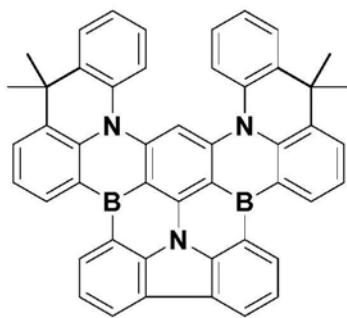


[0066]

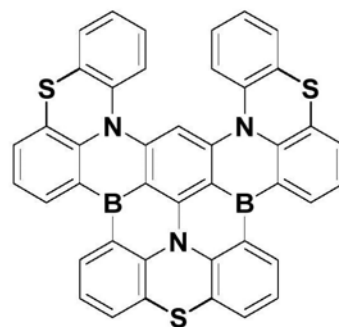




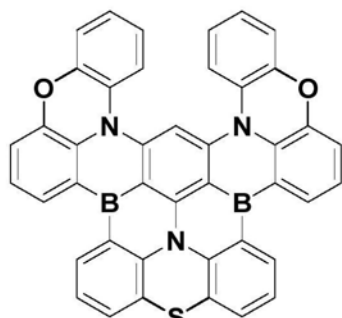
A-67



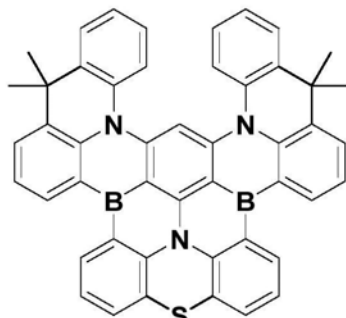
A-68



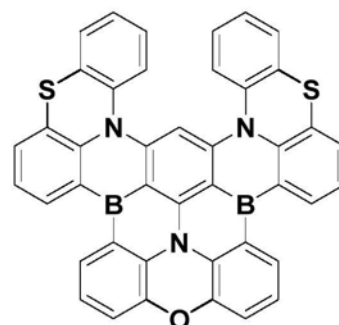
A-69



A-70

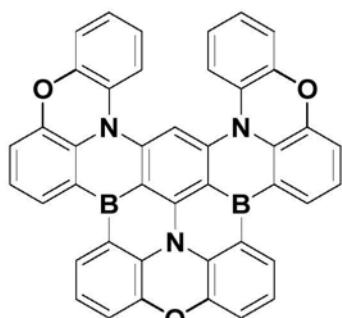


A-71

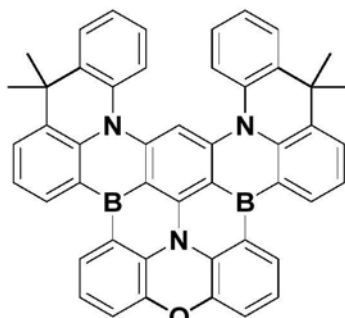


A-72

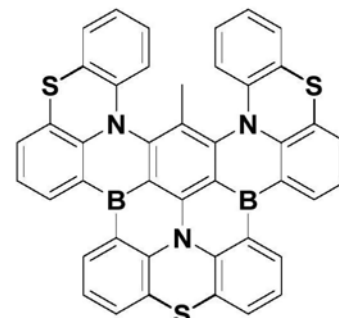
[0067]



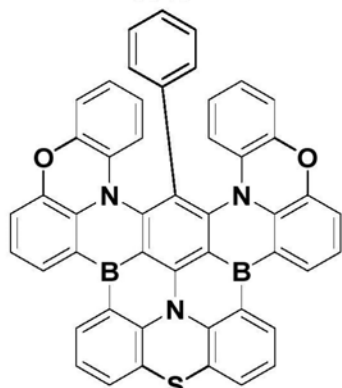
A-73



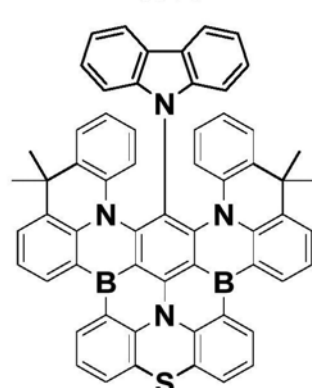
A-74



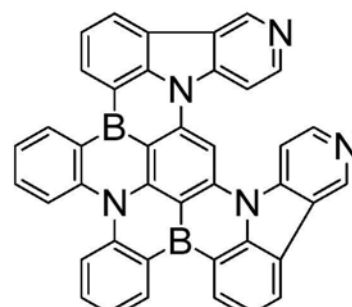
A-75



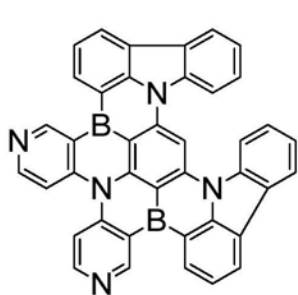
A-76



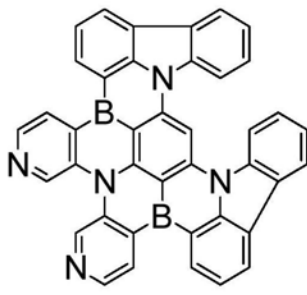
A-77



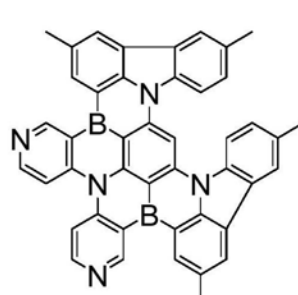
A-78



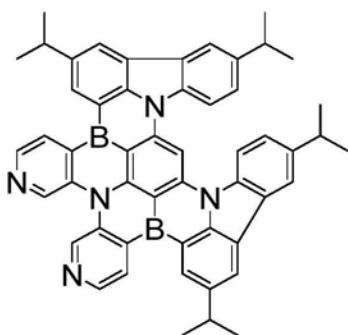
A-79



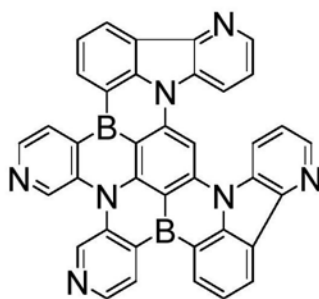
A-80



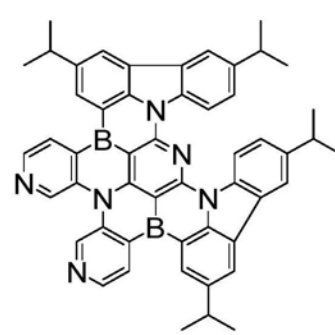
A-81



A-82

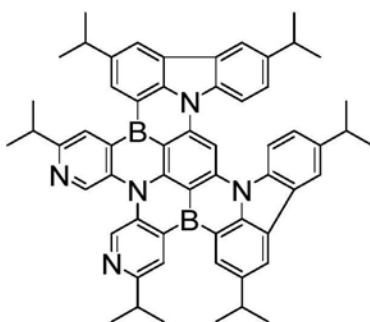


A-83

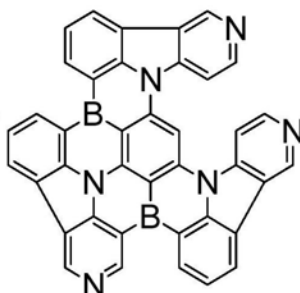


A-84

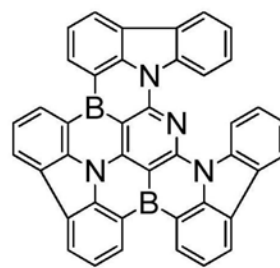
[0068]



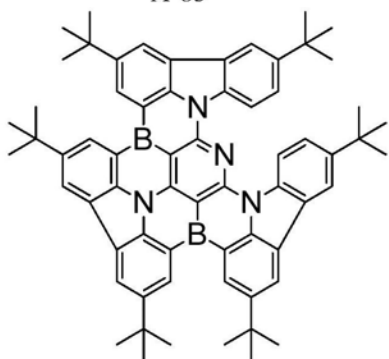
A-85



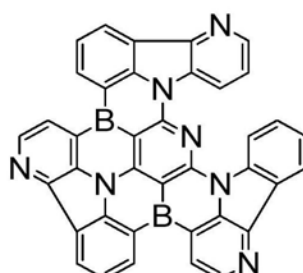
A-86



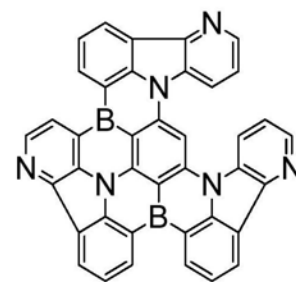
A-87



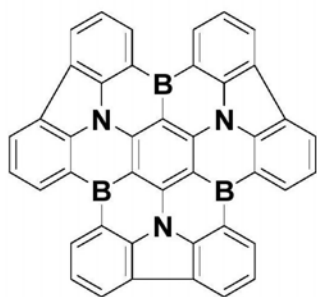
A-88



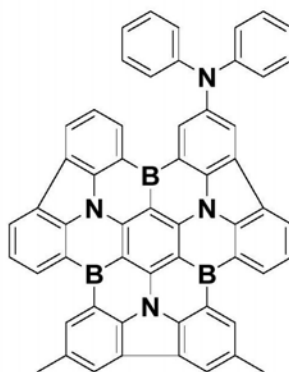
A-89



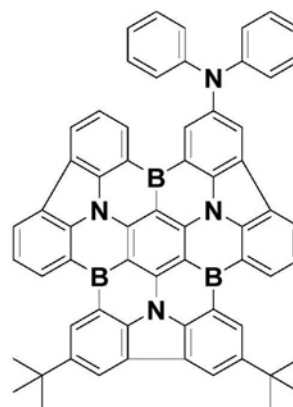
A-90



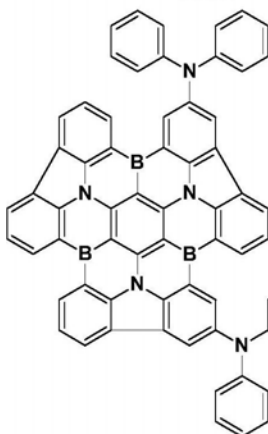
A-91



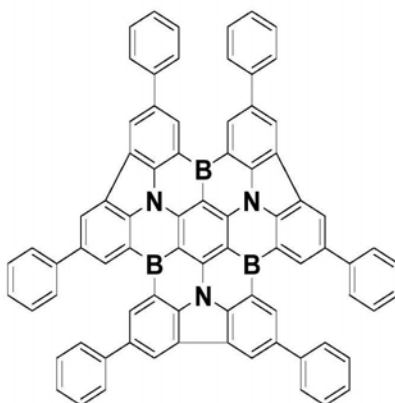
A-92



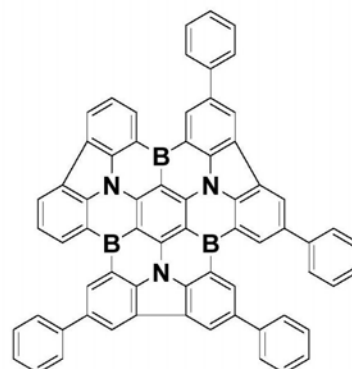
A-93



A-94

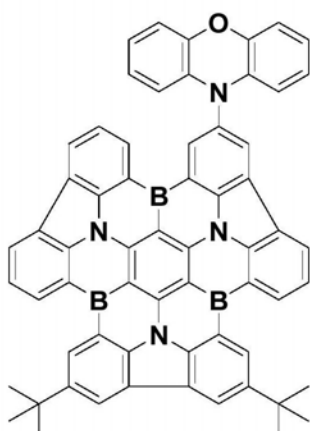


A-95

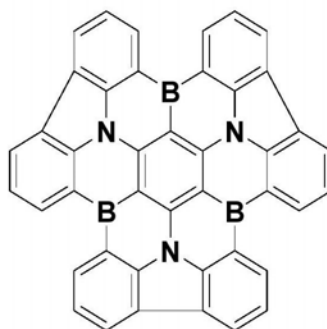


A-96

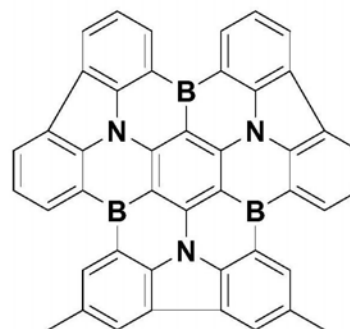
[0069]



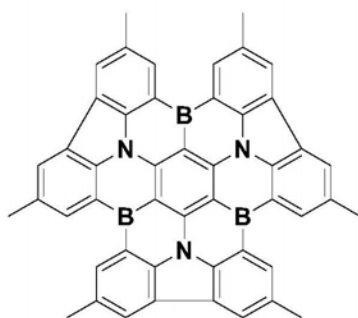
A-97



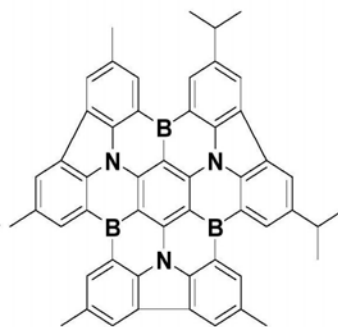
A-98



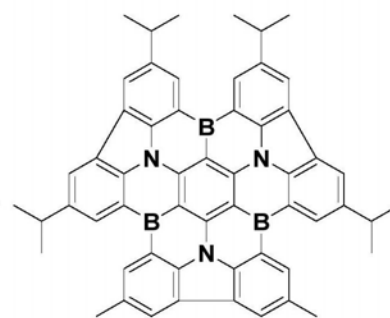
A-99



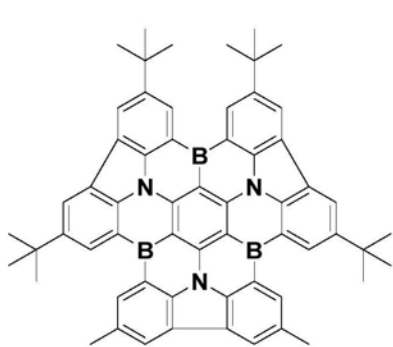
A-100



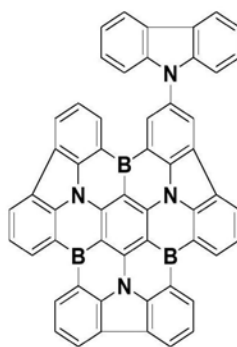
A-101



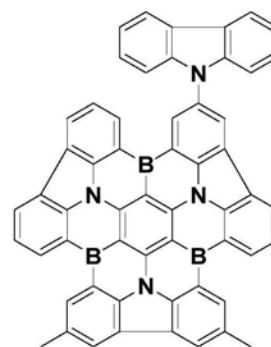
A-102



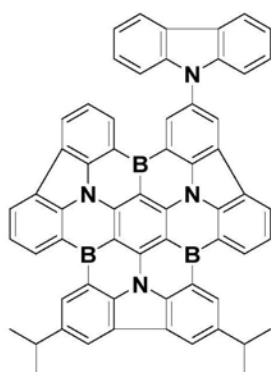
A-103



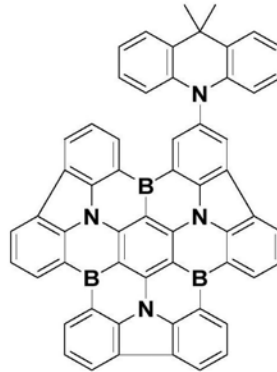
A-104



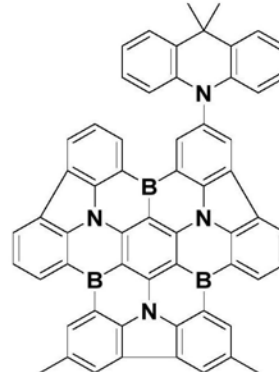
A-105



A-106

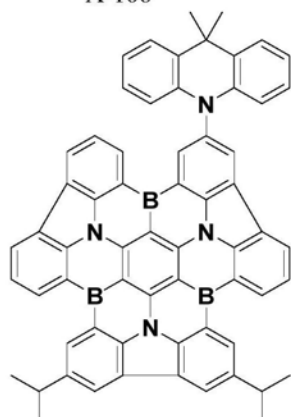


A-107

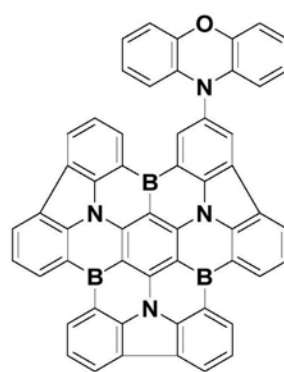


A-108

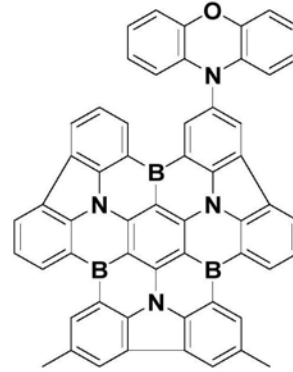
[0070]



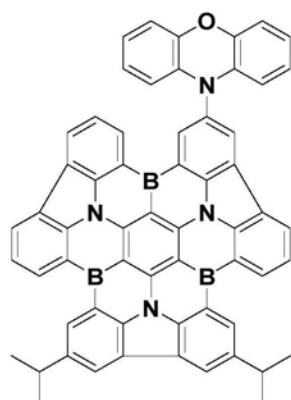
A-109



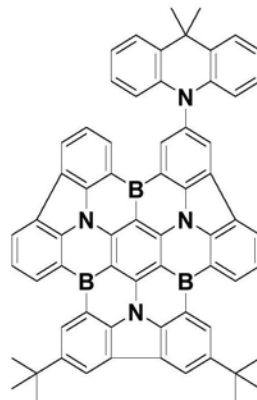
A-110



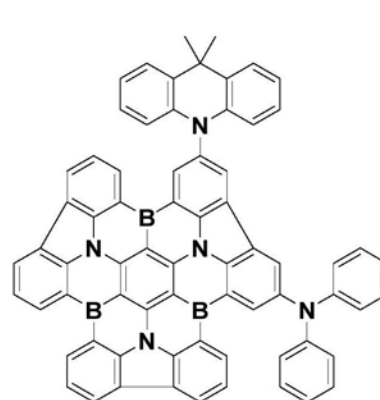
A-111



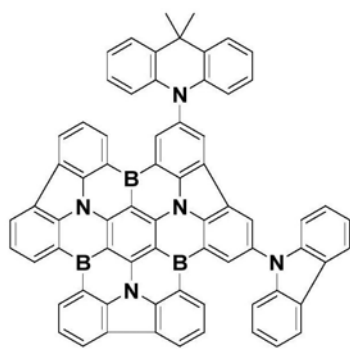
A-112



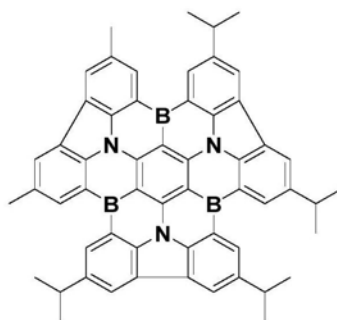
A-113



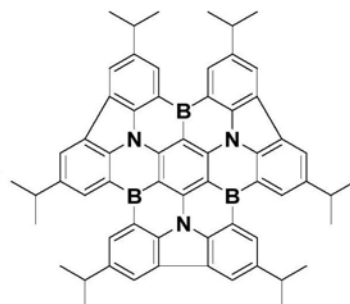
A-114



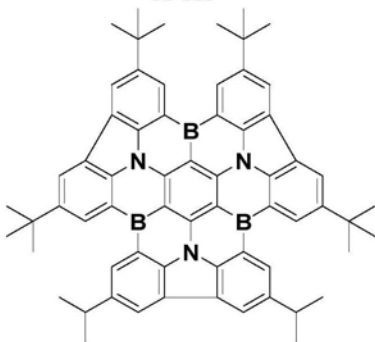
A-115



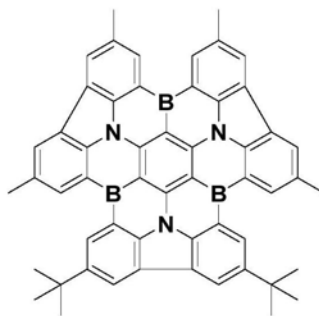
A-116



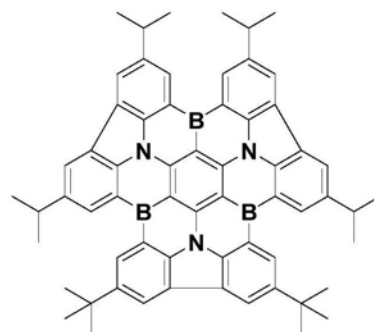
A-117



A-118

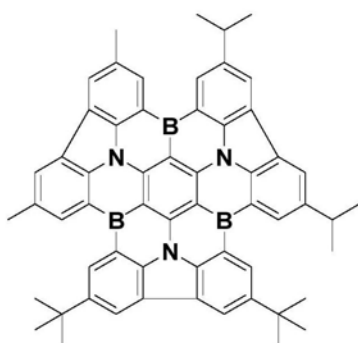


A-119

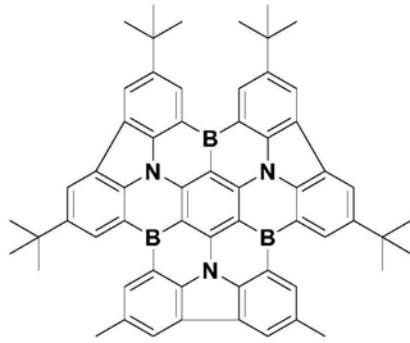


A-120

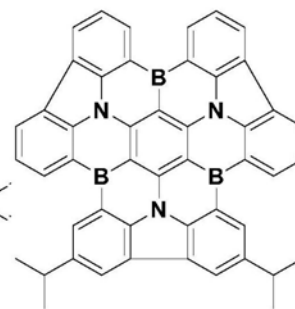
[0071]



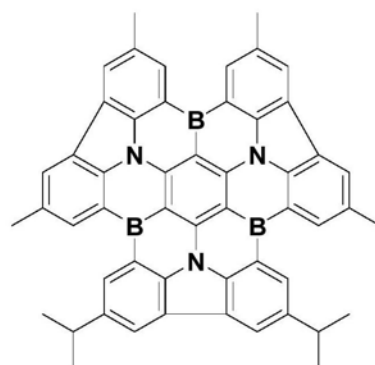
A-121



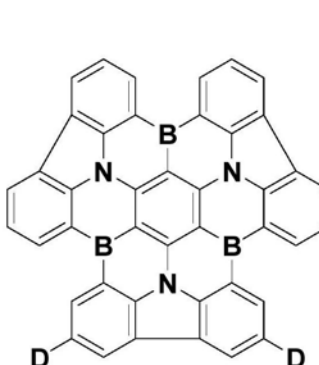
A-122



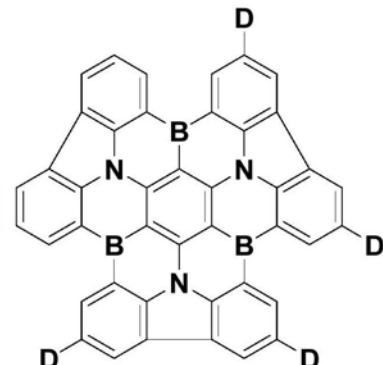
A-123



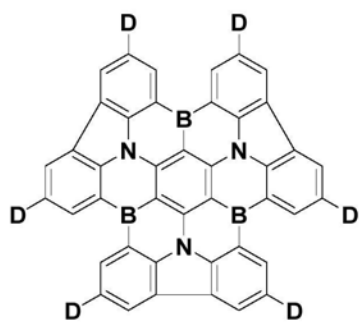
A-124



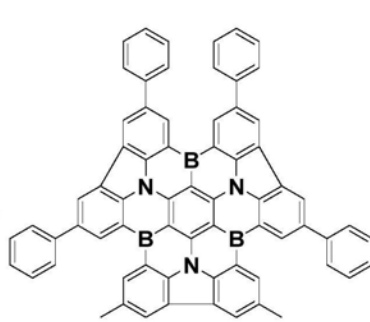
A-125



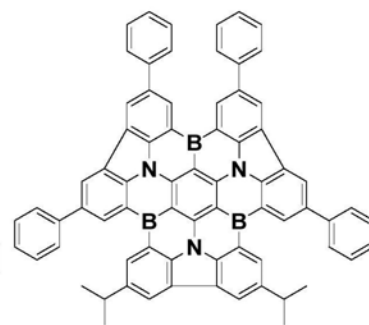
A-126



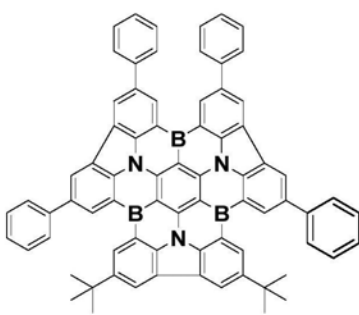
A-127



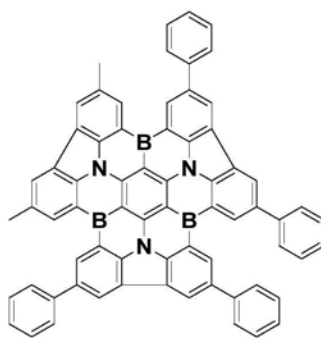
A-128



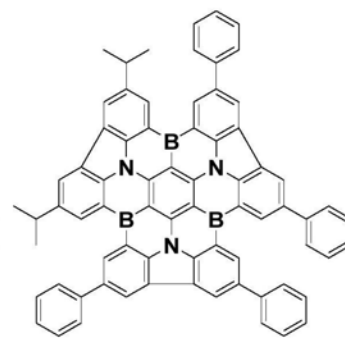
A-129



A-130

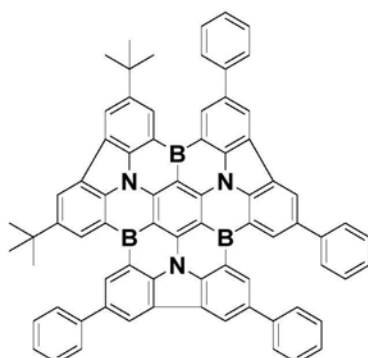


A-131

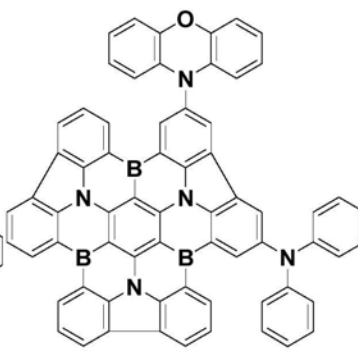


A-132

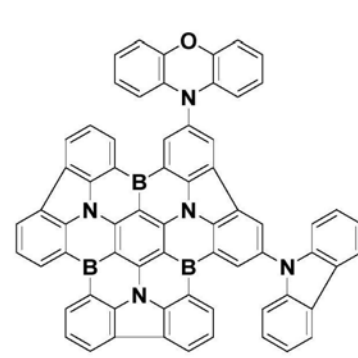
[0072]



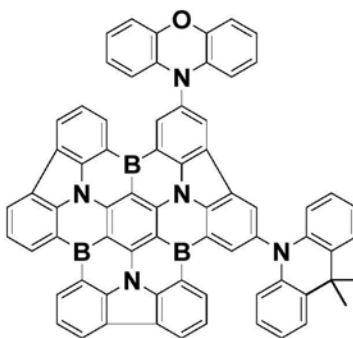
A-133



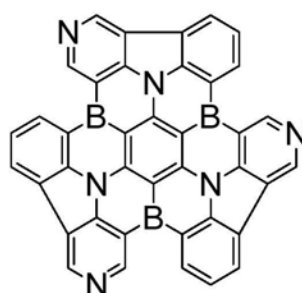
A-134



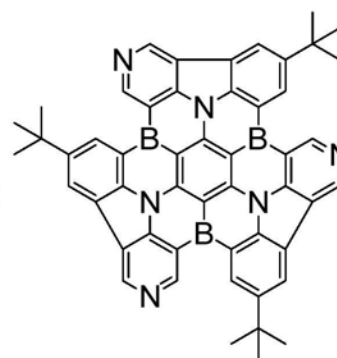
A-135



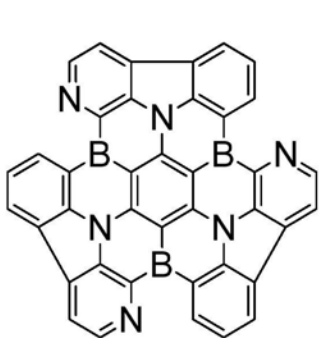
A-136



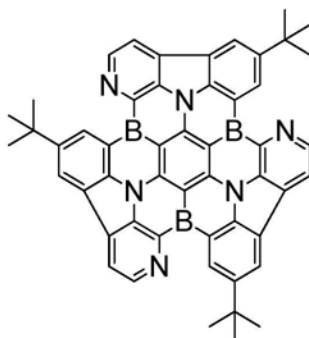
A-137



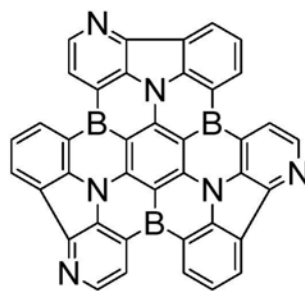
A-138



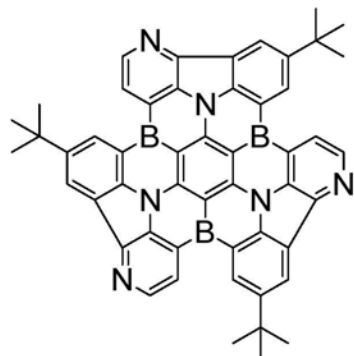
A-139



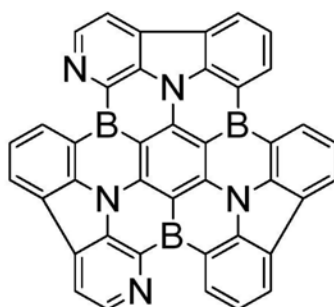
A-140



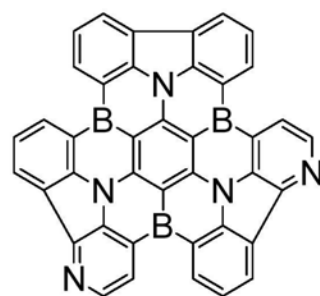
A-141



A-142

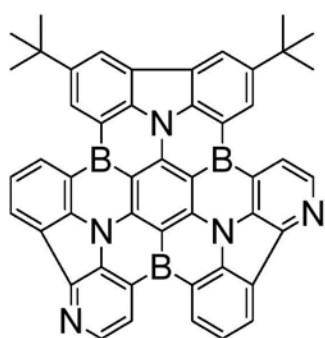


A-143

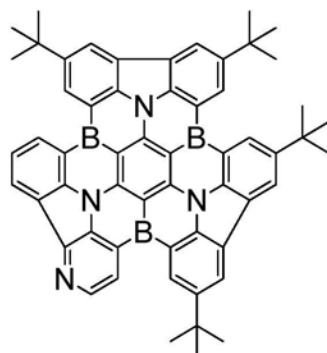


A-144

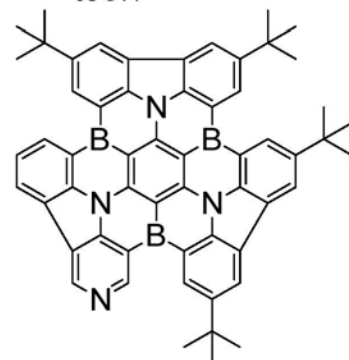
[0073]



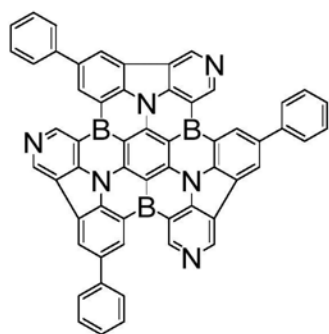
A-145



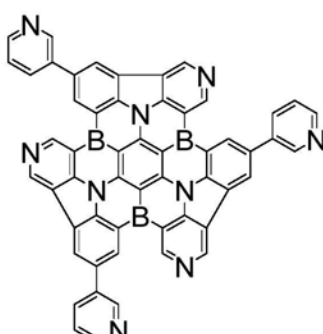
A-146



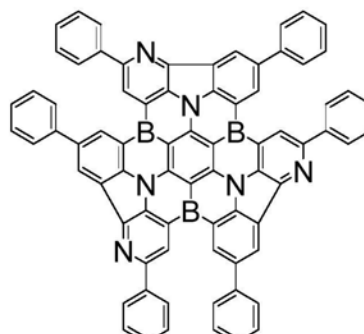
A-147



A-148



A-149



A-150。

[0074] 此外,还可以通过控制染料在发光层中的质量占比进一步优化器件的性能。

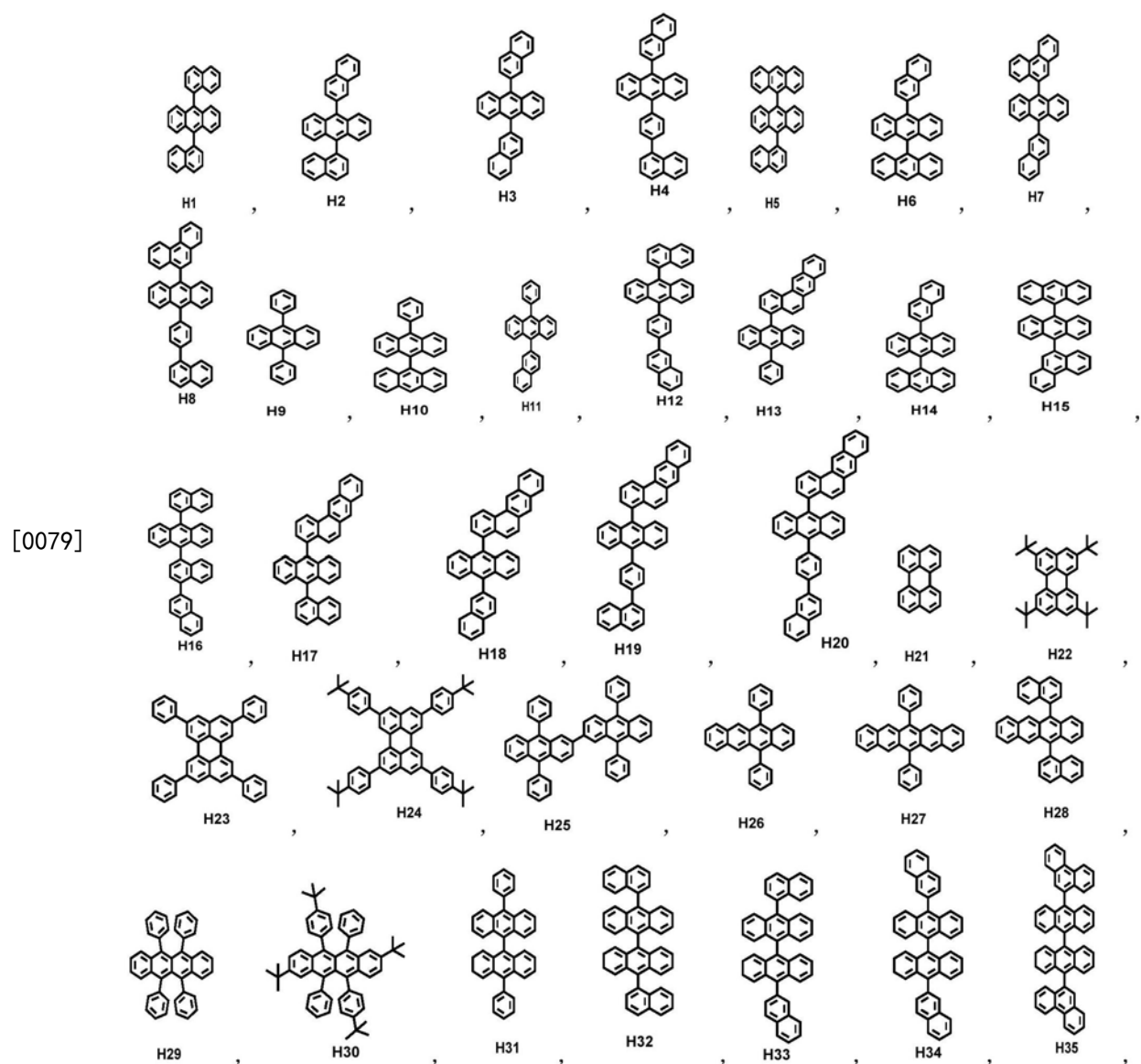
[0075] 在本发明具体实施过程中,一般控制染料在发光层中的质量占比为0.01%以上。合理控制染料在发光层中的掺杂量,有利于进一步提高器件的效率以及色纯度,因此可将染料的质量含量控制在0.1%以上。发明人研究发现,随着染料在发光层中的占比在一定范

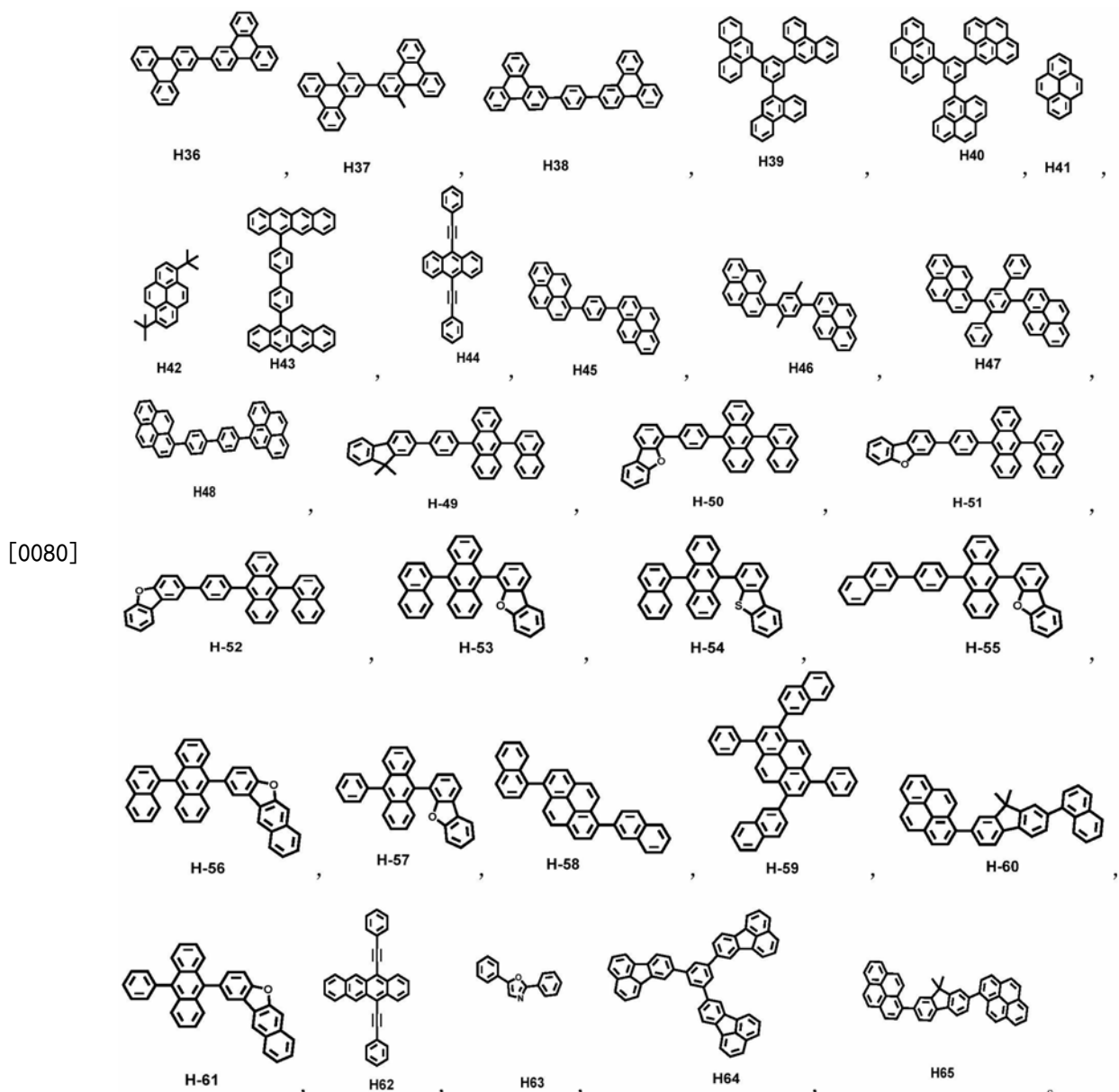
围内增加,器件的效率以及色纯度都会出现逐步改善的现象,后基本保持不变或出现轻微下降趋势,因此出于性能优异化且制备经济性的考虑,一般将染料在发光层中的质量占比控制在0.1%-20%。

[0076] 当然,本发明有机电致发光器件中的发光层中不同的主体材料和染料对于器件的性能都会产生影响。因此大致而言,对于不同的主体材料和染料等情况,当将染料在发光层中的质量占比控制在0.5%~5%,可基本保证器件具有优异的效率以及色纯度。

[0077] 本发明的主体材料为三重态-三重态湮灭材料,其单重态能级高于硼氮材料的单重态能级,从而能够发生主体材料的单重态激子向染料单重态的迁移,有利于主体材料对染料的敏化发光;主体材料的三重态能级低于硼氮材料的三重态能级,从而能够发生染料的三重态激子向主体材料三重态的迁移,抑制染料自身激子的淬灭,有利于器件效率的提升。

[0078] 进一步地,本发明的主体材料优选可以为具有以下结构之一的化合物:

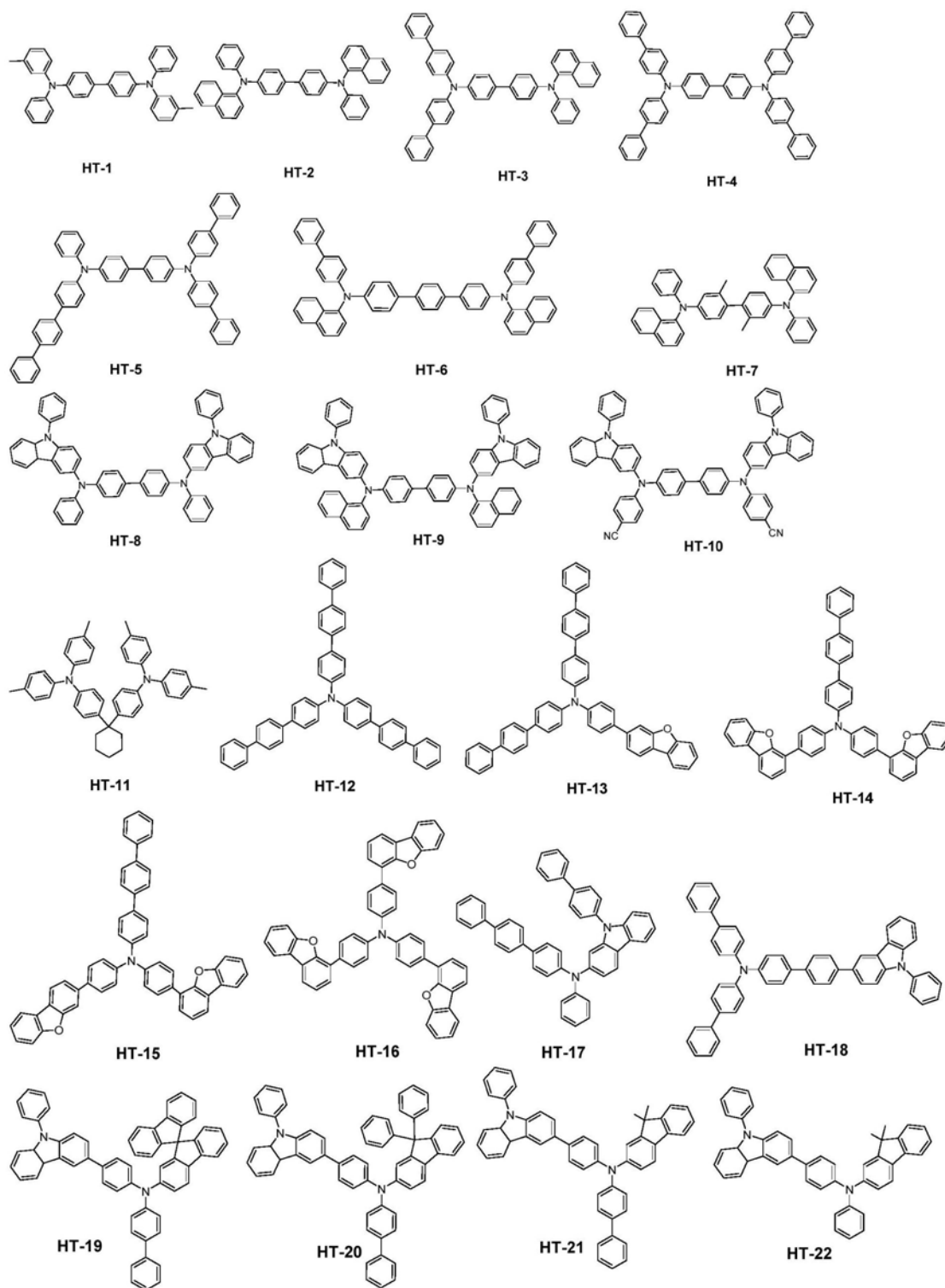


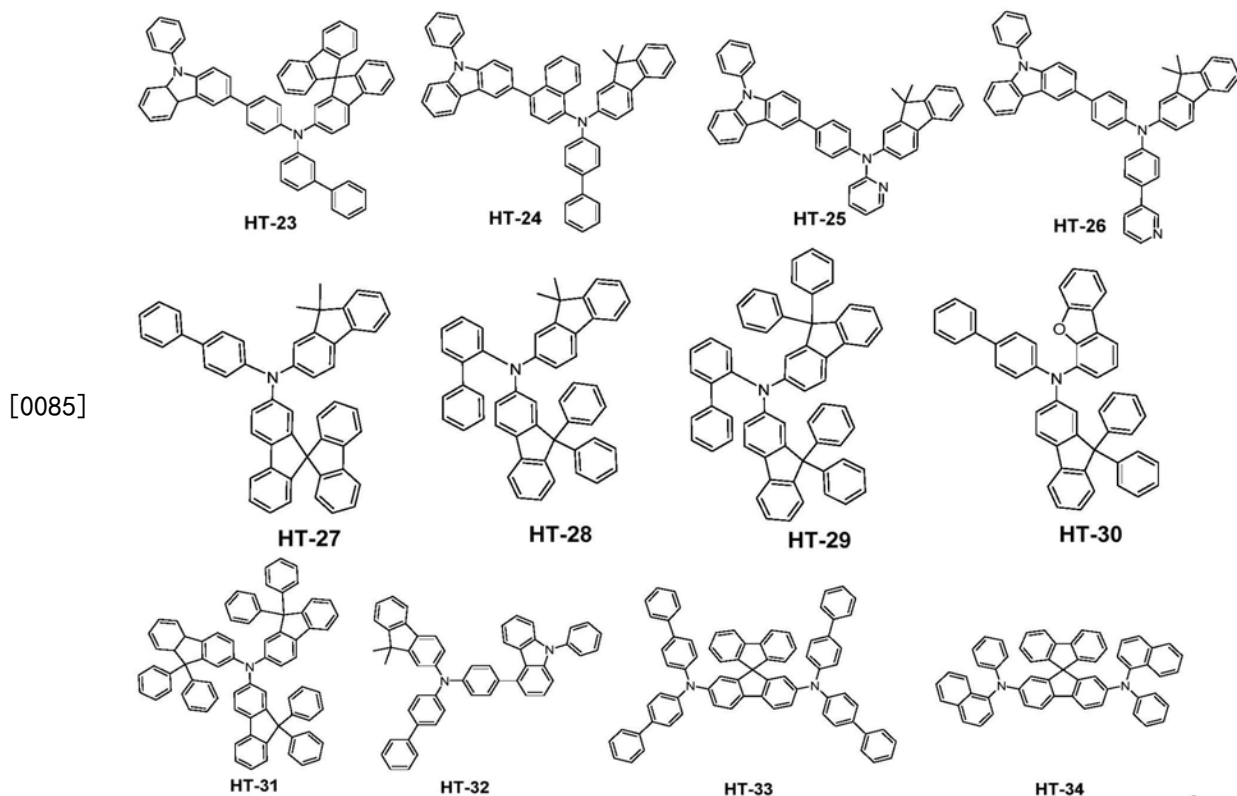


[0081] 以下,对本发明的空穴传输区、电子传输区以及阴极进行介绍。空穴传输区位于阳极和发光层之间。空穴传输区可以为单层结构的空穴传输层(HTL),包括只含有一种化合物的单层空穴传输层和含有多种化合物的单层空穴传输层。空穴传输区也可以为包括空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、电子阻挡层(EBL)中的至少两层的多层结构。

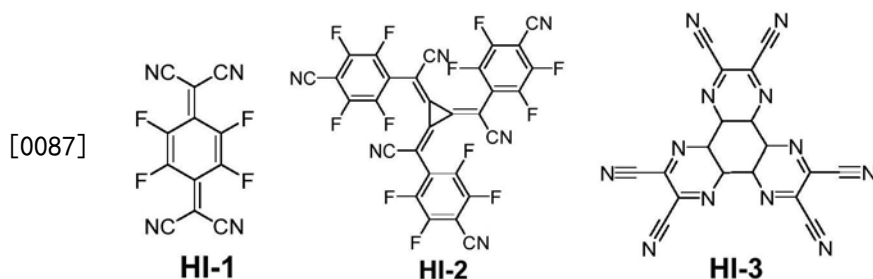
[0082] 空穴传输区的材料(包括HIL、HTL以及EBL)可以选自但不限于酞菁衍生物如CuPc、导电聚合物或含导电掺杂剂的聚合物如聚苯撑乙烯、聚苯胺/十二烷基苯磺酸(Pani/DBSA)、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐)(PEDOT/PSS)、聚苯胺/樟脑磺酸(Pani/CSA)、聚苯胺/聚(4-苯乙烯磺酸盐)(Pani/PSS)、芳香胺衍生物。

[0083] 其中,芳香胺衍生物如下面HT-1至HT-34所示的化合物。若空穴传输区3的材料为芳香胺衍生物,可以为HT-1至HT-34所示的化合物的一种或多种。



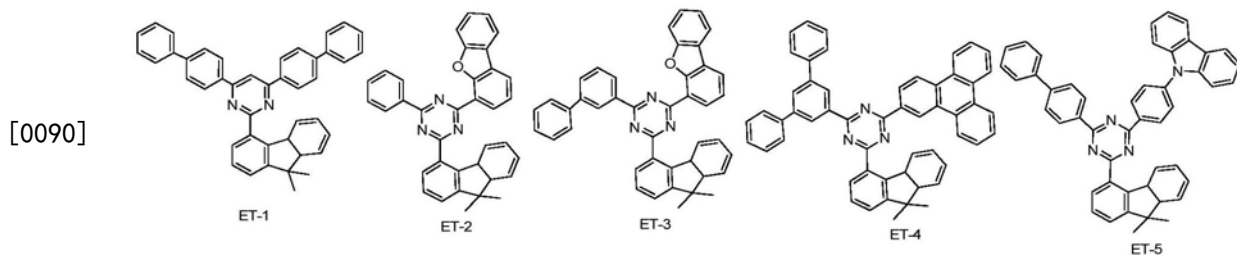


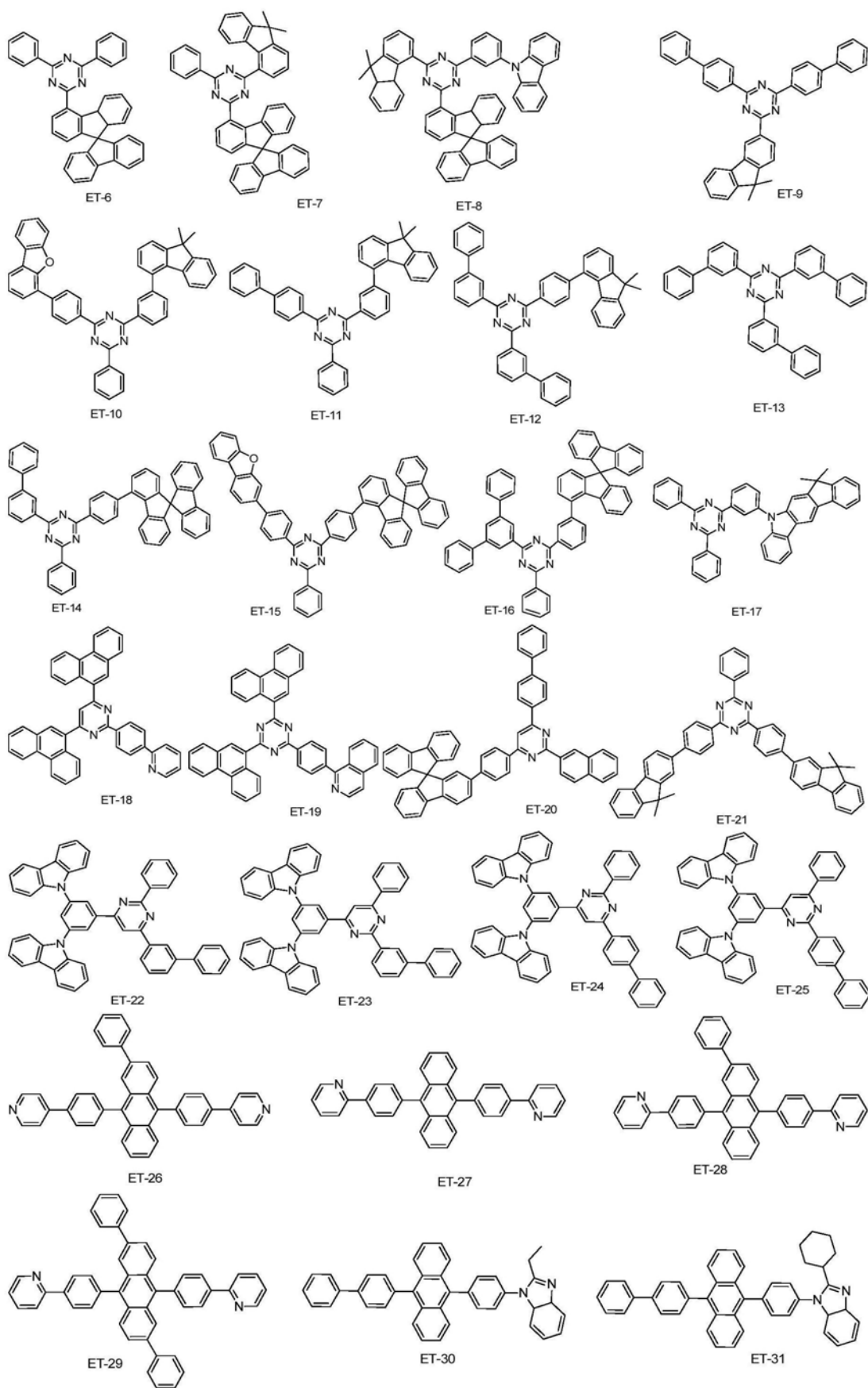
[0086] 空穴注入层位于阳极和空穴传输层之间。空穴注入层可以是单一化合物材料，也可以是多种化合物的组合。例如，空穴注入层可以采用上述HT-1至HT-34的一种或多种化合物，或者采用下述HI1-HI3中的一种或多种化合物；也可以采用HT-1至HT-34的一种或多种化合物掺杂下述HI1-HI3中的一种或多种化合物。



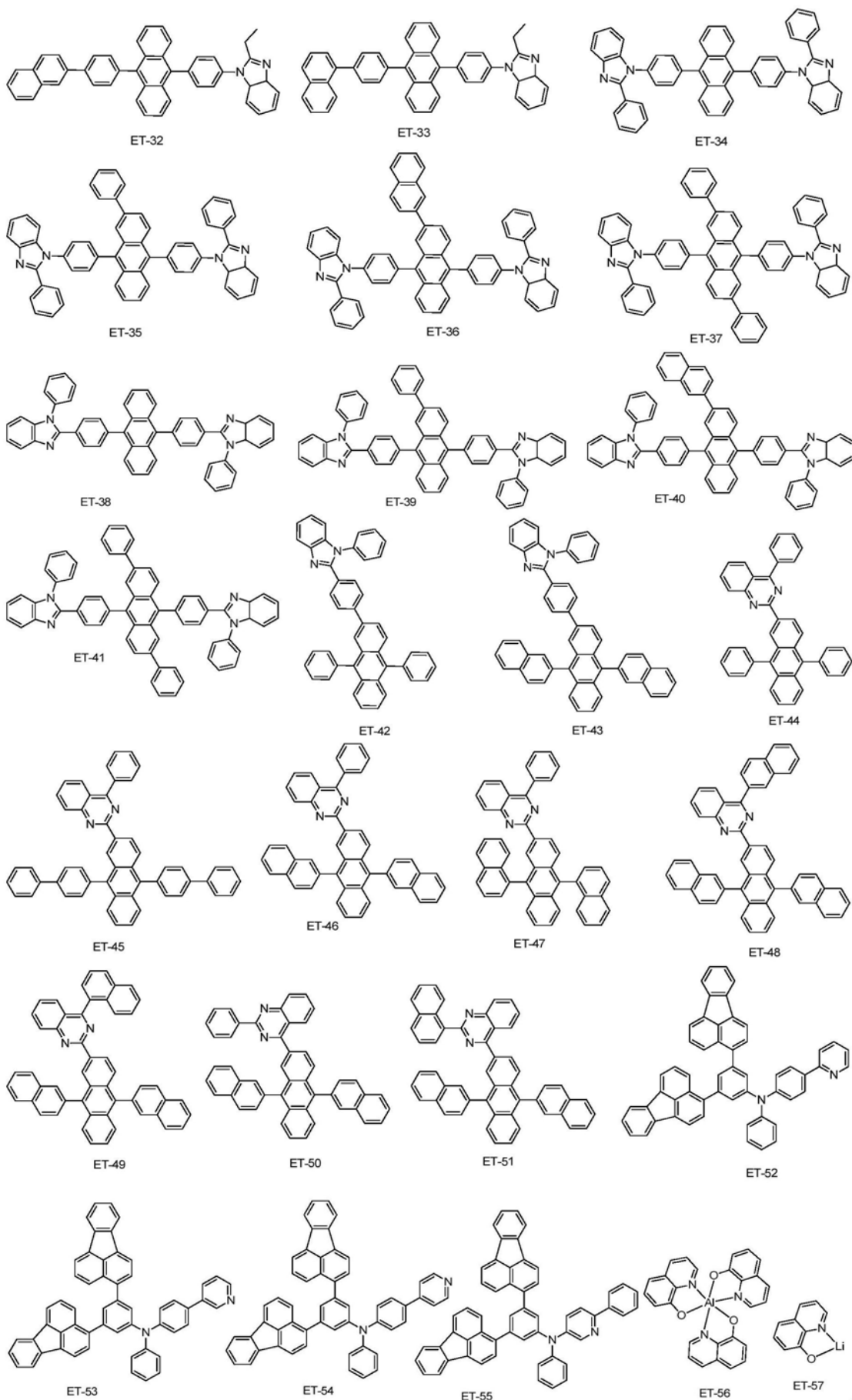
[0088] 电子传输区可以为单层结构的电子传输层(ETL)，包括只含有一种化合物的单层电子传输层和含有多种化合物的单层电子传输层。电子传输区也可以为包括电子注入层(EIL)、电子传输层(ETL)、空穴阻挡层(HBL)中的至少两层的多层结构。

[0089] 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。





[0091]



[0094] 发光器件的结构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。

[0095] LiQ, LiF, NaCl, CsF, Li₂O, Cs₂CO₃, BaO, Na, Li, Ca。

[0096] 上述各层的厚度可以采用本领域中的这些层的常规厚度。

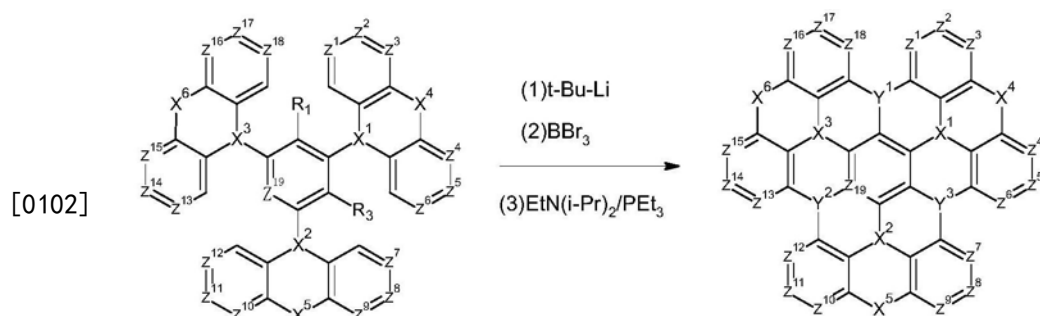
[0097] 本发明还提供该有机电致发光器件的制备方法,包括在基板上依次沉积阳极、空穴传输区、发光层、电子传输区、阴极,然后封装。其中,在制备发光层时,利用多源共蒸的方法,调节主体材料的蒸镀速率和染料的蒸镀速率使染料达到预设掺杂比例,通过三重态-三重态湮灭材料源和上述任一所述的硼氮材料源共同蒸镀的方法形成发光层。而阳极、空穴传输区、电子传输区、阴极的沉积方式与本领域现有的方式相同。

[0098] 本发明实施例还提供一种显示装置,所述显示装置包括如上述提供的有机电致发光器件。该显示装置具体可以为OLED显示器等显示器件,以及包括该显示器件的电视、数码相机、手机、平板电脑等任何具有显示功能的产品或者部件。该显示装置与上述有机电致发光器件相对于现有技术所具有的优势相同,在此不再赘述。

[0099] 下面将以多个合成实施例为例来详述本发明的硼氮材料的具体制备方法,但本发明的制备方法并不限于这些合成实施例。

[0100] 本发明中所用的各种化学药品如石油醚、叔丁苯、乙酸乙酯、硫酸钠、甲苯、二氯甲烷、碳酸钾、三溴化硼、N,N-二异丙基乙胺、反应中间体等基础化工原料均购自上海泰坦科技股份有限公司和西陇化工股份有限公司。确定下述化合物所用的质谱仪采用的是ZAB-HS型质谱仪测定(英国Micromass公司制造)。

[0101] 下面对本发明的式1所示的硼氮材料的合成方法进行简要的说明(流程(1)),首先,利用正丁基锂或叔丁基锂等对X¹、X²与X³之间的氢原子进行邻位金属化。继而,添加三溴化硼或三氯化磷等,进行锂-硼或锂-磷的金属交换后,添加N,N-二异丙基乙基胺等布朗斯特碱(Bronsted base),由此进行串联式硼杂弗里德-克拉夫茨反应(Tandem Bora-Friedel-Crafts Reaction),而可获得目标物。

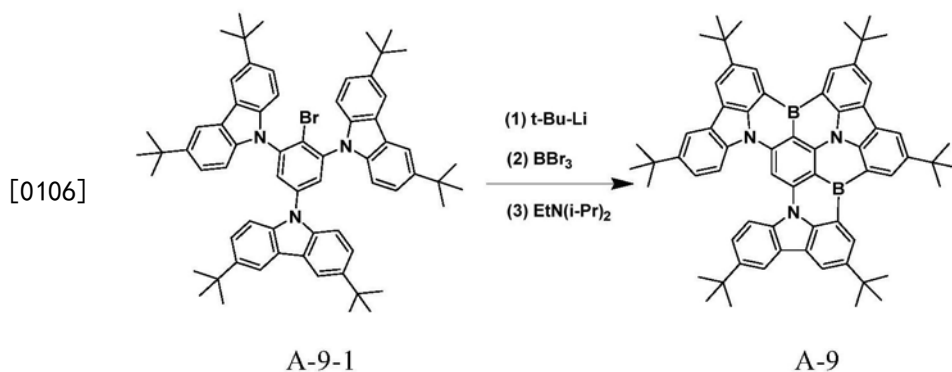


流程(1)

[0103] 更具体地,以下给出本发明的代表性具体化合物的合成方法。

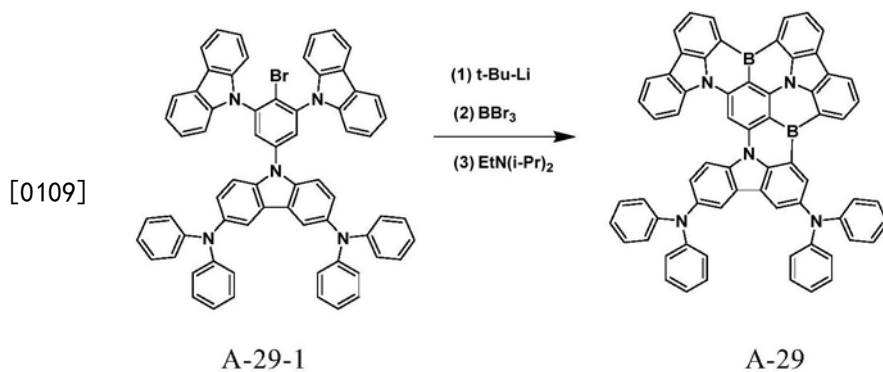
[0104] 合成实施例

[0105] 合成实施例1:化合物A-9的合成



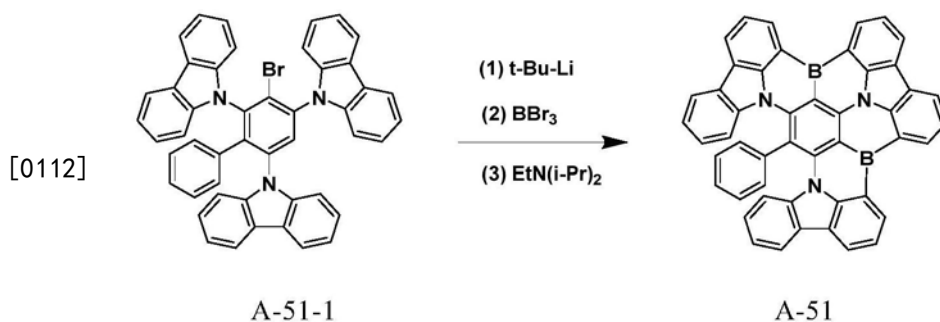
[0107] 氮气气氛下,将叔丁基锂的戊烷溶液(18.96mL,1.60M,30.34mmol)缓慢加入到0℃的Br代前驱体A-9-1(13.62g,13.79mmol)的叔丁苯(150mL)溶液中,而后依次升温至80℃、100℃、120℃各反应1小时。反应结束后降温至-30℃,缓慢加入三溴化硼(7.6g,30.34mmol),室温继续搅拌0.5小时。室温下加入N,N-二异丙基乙胺(5.35g,41.37mmol),并在145℃下继续反应5小时后停止。真空旋干溶剂,过硅胶柱(展开剂:乙酸乙酯:石油醚=50:1),得目标化合物C-9(1.00g,8%收率,HPLC分析纯度99.56%),为黄色固体。MALDI-TOF-MS结果:分子离子峰:926.45元素分析结果:理论值:C:85.62%;H:7.51%;B:2.33%;N:4.545%;实验值:C:85.72%;H:7.66%;B:2.83%;N:3.79%。

[0108] 合成实施例2:化合物A-29的合成



[0110] 本实施例与合成实施例1基本相同,其不同之处在于:本例中需将A-9-1换为等物质的量的A-29-1。目标化合物A-29(1.29g,10%收率,HPLC分析纯度99.36%),为黄色固体。MALDI-TOF-MS结果:分子离子峰:923.31元素分析结果:理论值:C,85.82%;H,4.26%;B,2.34%;N,7.58%;实验值:C,85.83%;H,4.25%;B,2.24%;N,7.68%。

[0111] 合成实施例3:化合物A-51的合成

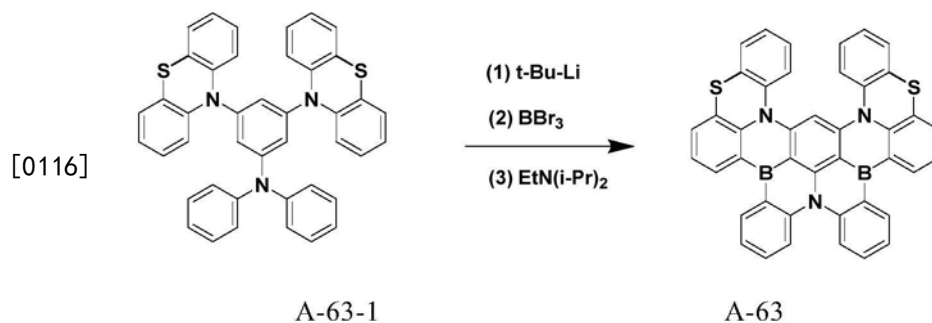


[0113] 本实施例与合成实施例1基本相同,其不同之处在于:本例中需将A-9-1换为等物质的量的A-51-1。目标化合物A-51(0.92g,10%收率,HPLC分析纯度99.55%),为黄色固体。

MALDI-TOF-MS结果:分子离子峰:665.62元素分析结果:理论值:C,86.65%;H,3.79%;B,3.25%;N,6.32%;实验值:C,86.85%;H,3.59%;B,3.05%;N,6.52%。

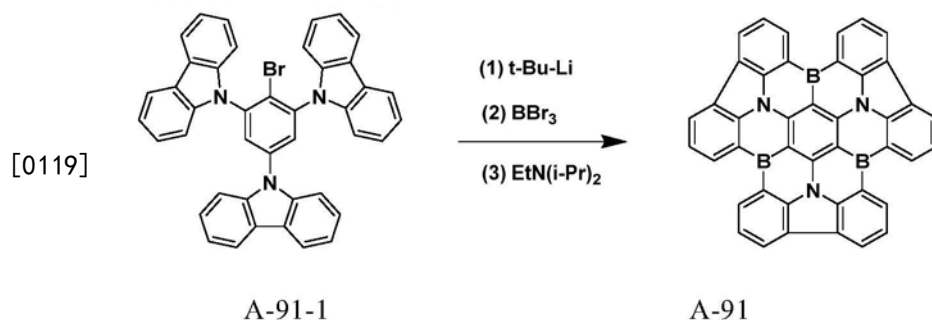
[0114] 合成实施例4:

[0115] 化合物A-63的合成



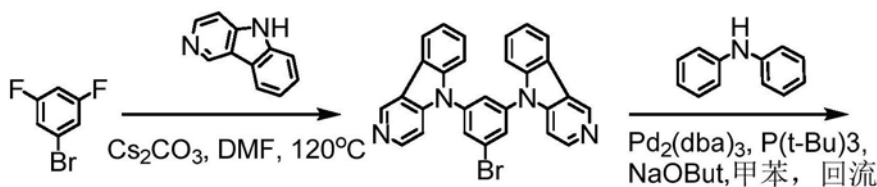
[0117] 本实施例与合成实施例1基本相同,其不同之处在于:本例中需将A-9-1换为等物质的量的A-63-1。目标化合物A-63 (0.90g, 10%收率, HPLC分析纯度99.55%), 为黄色固体。MALDI-TOF-MS结果:分子离子峰:655.48元素分析结果:理论值:C,76.97%;H,3.54%;B,3.30%;N,6.41%;S,9.78%;实验值:C,76.77%;H,3.74%;B,3.50%;N,6.31%;S,9.68%。

[0118] 合成实施例5:化合物A-91的合成

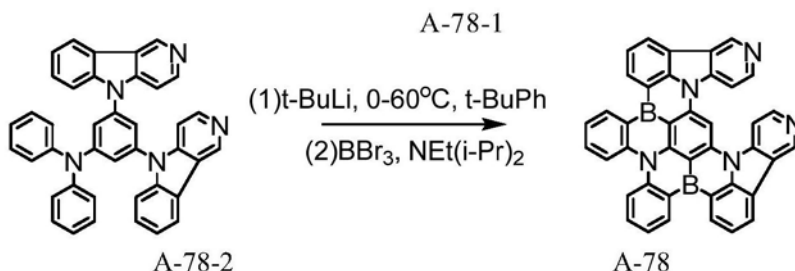


[0120] 氮气气氛下,将叔丁基锂的戊烷溶液 (31.03mL, 1.60M, 49.64mmol) 缓慢加入到0℃的A-91-1 (9.0g, 13.79mmol) 的叔丁苯 (150mL) 溶液中,而后依次升温至80℃、100℃、120℃各反应1小时。反应结束后降温至-30℃,缓慢加入三溴化硼 (12.43g, 49.64mmol), 室温继续搅拌0.5小时。室温下加入N,N-二异丙基乙胺 (8.99g, 41.37mmol), 并在145℃下继续反应5小时后停止。真空旋干溶剂,过硅胶柱 (展开剂:乙酸乙酯:石油醚=50:1), 得目标化合物A-91 (0.60g, 7.3%收率, HPLC分析纯度99.56%), 为黄色固体。MALDI-TOF-MS结果:分子离子峰:597.68元素分析结果:理论值:C:84.49%;H:3.04%;B:5.43%;N:7.04%;实验值:C:84.64%;H:3.35%;B:4.83%;N:7.18%。

[0121] 合成实施例6:化合物A-78的合成:



[0122]



[0123] (1) 中间体A-78-1的制备:

[0124] 室温下向1L单口瓶中加入 γ -吡啶 (38.3g, 227.9mmol, 2.2eq), 1-溴-3,5-二氟苯 (50.36g, 103.60mmol, 1eq), 碳酸铯 (148.5g, 455.8mmol, 4.5eq), N,N-二甲基甲酰胺 (600mL), 氮气保护下, 120°C 反应过夜。

[0125] 停止加热, 待冷却至室温后加入1000mL水搅拌10min, 有大量浅白色固体析出, 抽滤, PE:EA=30:1进行柱层析, 得白色固体44.9g, 即中间体A-78-1。

[0126] (2) 中间体A-78-2的制备:

[0127] 室温下, 将中间体A-78-1 (24.4g, 50mmol, 1q), 二苯胺 (9.3g, 55mmol, 1.1eq), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (2.54g, 2.5mmol, 0.05eq), s-Phos (2.05g, 5mmol, 0.1eq), 叔丁醇钠 (21.6g, 225mmol, 4.5eq), 甲苯 (500mL) 加入至1000mL单口瓶中, 抽充三次氮气, 加热至130°C 反应过夜。

[0128] 反应液降至室温, 拌硅藻土过滤。滤液浓缩, 加入二氯甲烷溶解拌硅胶浓缩, 柱层析 (PE:EA=30:1) 得到白色固体粗品29.6g, 加入乙醇煮洗3小时得到白色固体产品26.6g, 即中间体A-78-2。

[0129] (3) 化合物A-78的制备:

[0130] 冰浴中, 氮气保护下, 向中间体A-78-2 (8.82g, 15.3mmol) 的4-叔丁基甲苯 (200mL) 溶液中滴加正丁基锂的戊烷溶液 (23mL, 36.68mmol, 1.6M), 滴加完毕后继续冰浴搅拌10分钟, 然后移至油浴中80°C 反应。反应4小时后, 降至室温, 冷却至-40°C 以下, 用针管取三溴化硼 (4.36mL, 11.5g, 46mmol) 快速加至体系中, 逐步恢复至室温反应1h。冰浴下, 用注射器向体系中加入N,N-二异丙基乙胺 (10.76mL, 7.9g, 61.2mmol) 然后移至油浴中130°C 反应5小时。降至室温, 用装有硅藻土的布氏漏斗抽滤, 滤液减压浓缩, 加入二氯甲烷溶解拌硅胶浓缩, 准备柱层析。

[0131] 柱层析 (PE/DCM=25:1) 得到5.9g黄色固体粗品, 加入50mL正己烷煮洗5h, 得到4.8g黄色固体, TLC (PE/EA=50:1) 多次过柱子, 得到纯品约1.6g, 即化合物A-78, 纯度99.8%。

[0132] 结构表征:

[0133] 质谱分子量理论值: 593.26, 分子量检测值: 593.21。

[0134] 元素分析理论值: C, 80.98%; H, 3.57%; N, 11.81%, 元素分析检测值: C, 80.85%; H, 3.91%; N, 12.10%

[0135] 以下通过具体实施例对本发明的有机电致发光器件进行进一步的介绍。

[0136] 实施例1-26

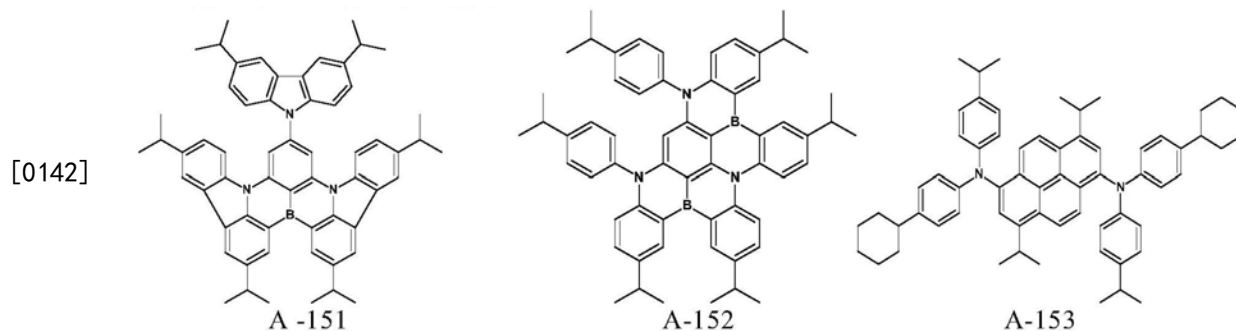
[0137] 实施例1-26分别提供一种有机电致发光器件,其器件结构依次包括ITO阳极、空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、发光层(EML)、电子传输层(ETL)、电子注入层(EIL)和阴极。

[0138] 其中,空穴注入层的材料为HI-3,一般总厚度为1-10nm,本实施例为2nm。空穴传输层的材料为HT-28,总厚度一般为5-50nm,本实施例为30nm。发光层的主体材料为三重态-三重态湮灭材料,染料为式1所示的硼氮材料,发光层的厚度一般为1-60nm,本实施例为20nm。电子传输层的材料为ET-52,厚度一般为5-30nm,本实施例为25nm。电子注入层的材料为LiQ(1nm)、阴极材料为Al(150nm)。

[0139] 实施例1-26所提供的有机电致发光器件中,主体材料和染料的具体选择和掺杂浓度(在发光层中的质量占比)见表1。

[0140] 对比例1-5

[0141] 对比例1-5提供一种有机电致发光器件,其器件结构与实施例1-26一致,相应功能层的参数与实施例1-26也基本一致,区别仅在于发光层的主体材料与染料所用材料不一致或者掺杂浓度不一致。具体材料的选择如表1所示。



[0143] 对实施例以及对比例中的器件进行以下测试,测试结果见表1。

[0144] 对由上述过程制备的有机电致发光器件(实施例1-26、对比例1-5)进行如下性能测定:制备得到器件的电流、电压、亮度、发光光谱、电流效率、外量子效率等特性采用PR 655光谱扫描亮度计和Keithley K 2400数字源表系统同步测试。

[0145] 表1

[0146]

	主体材料	染料及掺杂浓度	半峰宽 (nm)	外量子效率@1000nit
实施例 1	H2	A7, 1%	21nm	11.9%
实施例 2	H2	A9, 1%	22.3nm	13.9%
实施例 3	H2	A17, 1%	24.1nm	12.6%
实施例 4	H2	A19, 1%	22.2nm	13.6%
实施例 5	H2	A27, 1%	20.6nm	13.1%
实施例 6	H2	A48, 1%	22.8nm	12.2%
实施例 7	H2	A51, 1%	20.6nm	12.3%
实施例 8	H2	A66, 1%	22.6nm	11.9%
实施例 9	H2	A67, 1%	22.1nm	13.1%
实施例 10	H2	A68, 1%	22.9nm	12.4%
实施例 11	H2	A88, 1%	24.1nm	14.9%
实施例 12	H2	A91, 1%	23.2nm	15.2%
实施例 13	H2	A118, 1%	21.7nm	11.7%
实施例 14	H2	A127, 1%	23.6nm	12.6%
实施例 15	H2	A137, 1%	24.3nm	13.9%
实施例 16	H2	A141, 1%	22.7nm	14.4%
实施例 17	H6	A9, 1%	22.1nm	11.9%
实施例 18	H17	A9, 1%	22.4nm	11.7%
实施例 19	H34	A9, 1%	22.2nm	12.1%
实施例 20	H50	A9, 1%	22.7nm	12.9%
实施例 21	H2	A9, 0.1%	24nm	9.7%
实施例 22	H2	A9, 0.5%	22.5nm	10.9%
实施例 23	H2	A9, 3%	22.3nm	13.3%
实施例 24	H2	A9, 5%	22.9nm	12.7%
实施例 25	H2	A9, 10%	24.2nm	11.8%
实施例 26	H2	A9, 35%	26.2nm	10.6%
对比例 1	H2	A151, 1%	30.4nm	11.4%
对比例 2	H2	A152, 1%	24.1nm	9.9%
对比例 3	H17	A151, 1%	31.2nm	11.2%
对比例 4	H17	A152, 1%	24.4nm	10.2%
对比例 5	H2	A153, 1%	33nm	8.6%

[0147] 根据表1可知:

[0148] 1、与对比例相比,当发光层采用式1所示的化合物作为染料时,有机电致发光器件的半峰宽较窄进而表现出较好的色纯度,同时发光效率得到显著改善,其整体特性明显优于对比例;

[0149] 2、根据实施例2、21-26的对比可知,本发明的染料在发光层中的占比为0.1wt%-20wt%时,器件在寿命、半峰宽以及发光效率中表现较为优越,当染料在发光层中的占比在0.5wt%-5wt%时,器件在寿命、半峰宽以及发光效率中表现更为优越。

[0150] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。