



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106544009 A

(43)申请公布日 2017. 03. 29

(21)申请号 201610907455.0

C07D 405/04(2006.01)

(22)申请日 2016.10.18

H01L 51/54(2006.01)

(71)申请人 中节能万润股份有限公司

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 高自良 张成新 石宇 李庆
胡葆华 孟凡民

(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 王澎

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 307/77(2006.01)

C07D 405/14(2006.01)

C07D 307/91(2006.01)

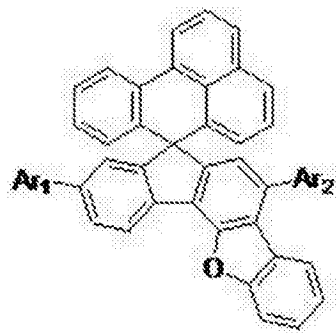
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

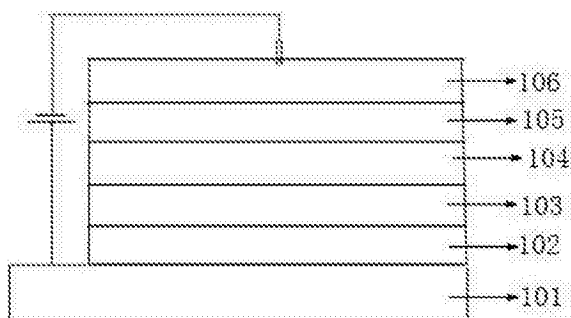
一种具有氧茚结构的有机电致发光材料及其制备方法和其应用

(57)摘要

本发明公开了一种具有氧茚结构的有机电致发光材料及其制备方法和其应用,所述有机电致发光材料具有下式所示的分子结构:

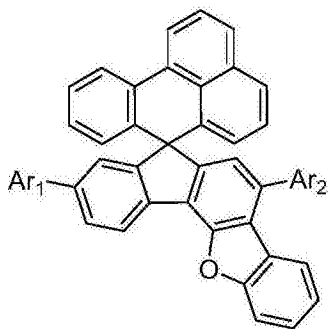


本发明提供的新



CN 106544009 A 型的具有氧茚结构的螺环类小分子有机电致发光材料具有分子间不易结晶、不易聚集及良好的成膜性等特点,具有适合的HOMO和LUMO能级,可以作为发光层,应用在有机电致发光器件中,使得该类有机电致发光器件具有较高的热稳定性及光电性能。

1. 一种具有氧茚结构的有机电致发光材料,其特征在于,所述有机电致发光材料具有式(I)所示的分子结构:



式 (I)

其中,Ar₁选自芳香取代基团,Ar₂选自芳香取代基团、氢原子中的一种。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其特征在于,所述Ar₁选自含有取代基或不含取代基的苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、联苯、荧蒽、三亚苯、9,9-二甲基芴、二苯并呋喃、三联苯、苯基咪唑中的一种。

3. 根据权利要求2所述的有机电致发光材料,其特征在于,所述Ar₂选自氢原子、含有取代基或不含取代基的苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、联苯、荧蒽、三亚苯、9,9-二甲基芴、二苯并呋喃、三联苯、苯基咪唑中的一种。

4. 一种根据权利要求1-3中任一所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

向反应瓶中装入称取的具有氧茚结构的溴代螺环化合物、硼酸,加入反应溶剂,再加入催化剂和碱,在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于90~120℃反应6~24小时,停止反应后经冷却、过滤、柱层析,得到所述有机电致发光材料。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述溴代螺环化合物选自单溴代螺环化合物、二溴代螺环化合物中的一种,并且,所述溴代螺环化合物与所述硼酸的摩尔比为1:1.0-4.0。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述反应溶剂选自甲苯、二甲苯、均三甲苯、四氢呋喃、二氯乙烷中的一种。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂选自Pd(PPh₃)₄、Pd(PPh₃)₂Cl₂中的一种,并且,所述催化剂与所述溴代螺环化合物的摩尔比为0.005-0.04:1。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述碱选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸铯、叔丁醇钠、叔丁醇钾中的一种,并且,所述碱与所述溴代螺环化合物的摩尔比为1.0-4.0:1。

9. 一种根据权利要求1-3任一所述的具有氧茚结构的有机电致发光材料在制备有机电致发光器件中的应用。

10. 一种有机电致发光器件,包括多个功能层,其特征在于,至少有一个所述功能层含有权利要求1-3任一所述的具有氧茚结构有机电致发光材料。

一种具有氧芴结构的有机电致发光材料及其制备方法和其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,尤其涉及一种具有氧芴结构的有机电致发光材料及其制备方法和其应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(OLED)产生于上世纪80年代,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,这使其成为下一代平板显示技术的最有利竞争者,受到人们极大的关注,并且经过二十余年的发展,该技术已逐步走向成熟。

[0003] 目前,有机电致发光技术,主要被应用在两个领域中,分别为全彩显示和白光照明,基于OLED显示技术的商品,已经逐步实现产业化,比如,在智能手机、曲面电视等商品中,已经较广泛地应用了该项技术。

[0004] 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。

[0005] 为了实现全彩显示,分别需要红、绿、蓝三种颜色的发光器件,与红光器件和绿光器件相比,蓝色发光器件尚不够成熟,器件寿命和效率偏低。人们正通过超净技术和封装技术,开发具有高玻璃化转变温度的蓝光材料等来提高蓝光器件的寿命,而掺杂技术和开发具有两极结构的新型材料,则是提高器件效率的方向。

[0006] 掺杂技术是通过将发光材料(客体材料)分散在其它材料(主体材料)之中,来降低发光材料的浓度,从而避免分子间聚集和浓度淬灭,进而实现提高器件效率,改善电致发光色纯度,延长器件寿命的目的。

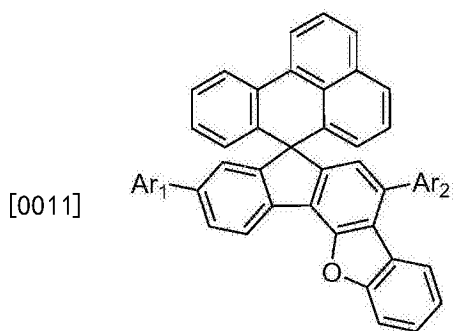
[0007] 就当前OLED显示照明产业的实际需求而言,目前OLED材料的发展还远远不够,落后于面板制造企业的要求,作为材料企业开发更高性能的有机功能材料显得尤为重要。

发明内容

[0008] 针对现有的OLED材料存在的上述问题,现提供一种新型的具有氧芴结构的螺环类小分子有机电致发光材料及其制备方法和其应用,该类材料可以作为发光材料应用在有机电致发光器件中,使得该类有机电致发光器件具有较高的热稳定性及发光效率。

[0009] 具体技术方案如下:

[0010] 本发明的第一个方面是提供一种具有氧芴结构的有机电致发光材料,具有这样的特征,有机电致发光材料具有式(I)所示的分子结构:



式 (I)

[0012] 其中, Ar₁和Ar₂分别独立地选自芳香取代基团、氢原子中的一种。

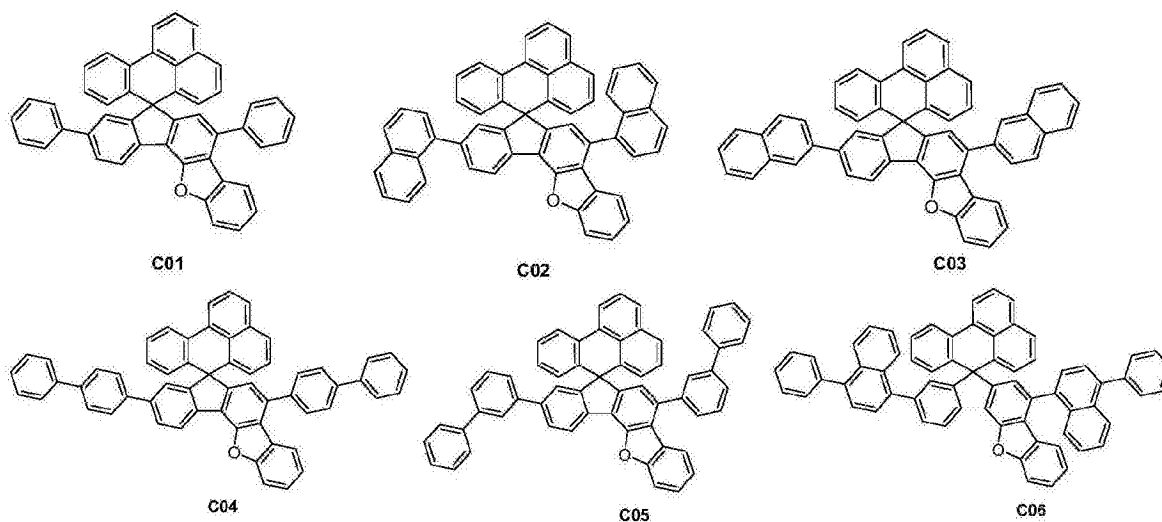
[0013] 优选的, Ar₁选自含有取代基或不含取代基的苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、联苯、荧蒽、三亚苯、9,9-二甲基芴、二苯并呋喃、三联苯、苯基咪唑中的一种。

[0014] 优选的, Ar₂选自氢原子、含有取代基或不含取代基的苯环、萘环、蒽环、菲环、芘环、联苯、荧蒽、三亚苯、9,9-二甲基芴、二苯并呋喃、三联苯、苯基咪唑中的一种。

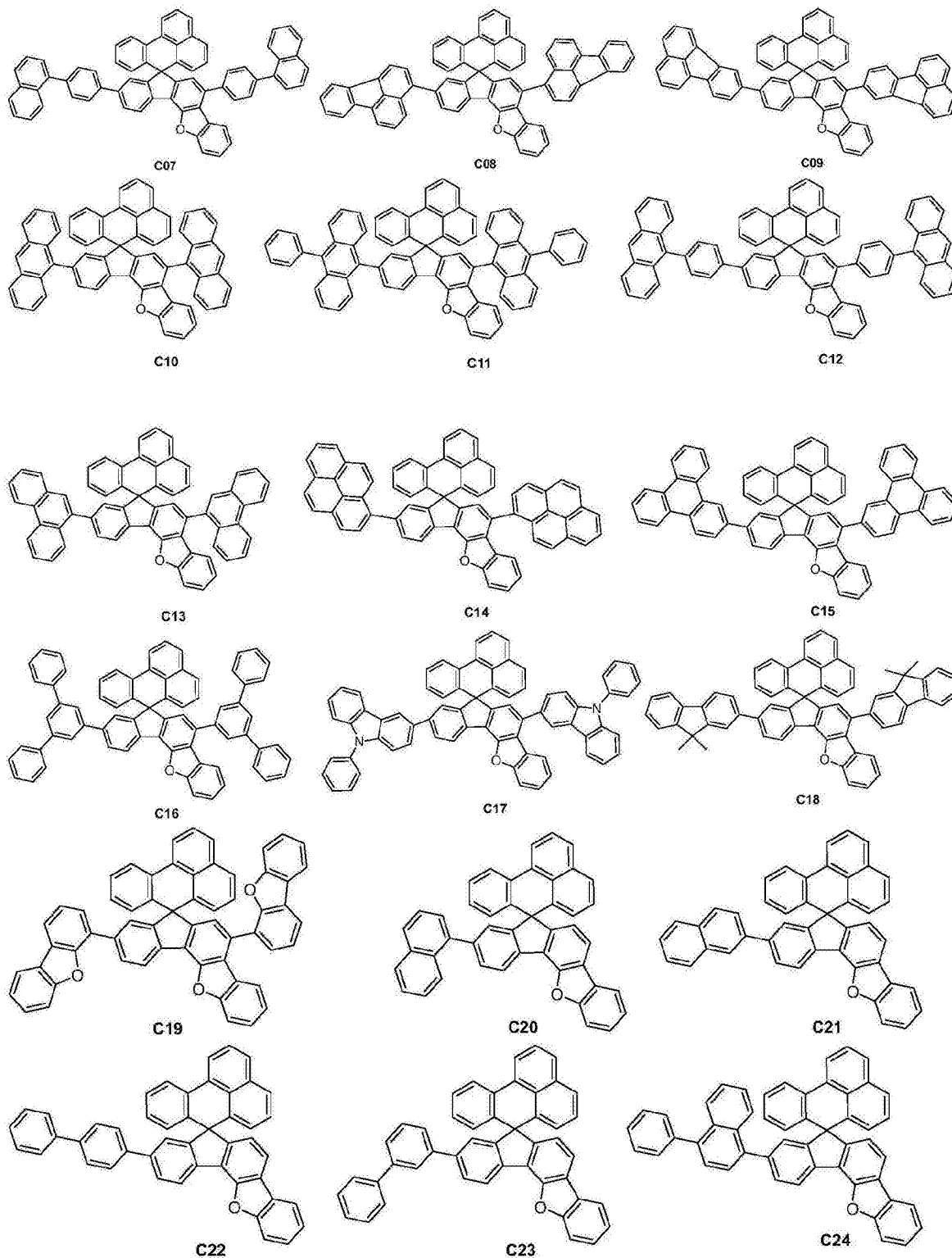
[0015] 具体的, 本发明中上述取代基可以是烷基, 优选为甲基。

[0016] 优选的, 本发明中提供的具有氧芴结构的有机电致发光材料为如下C01-C40结构式中的任意一个:

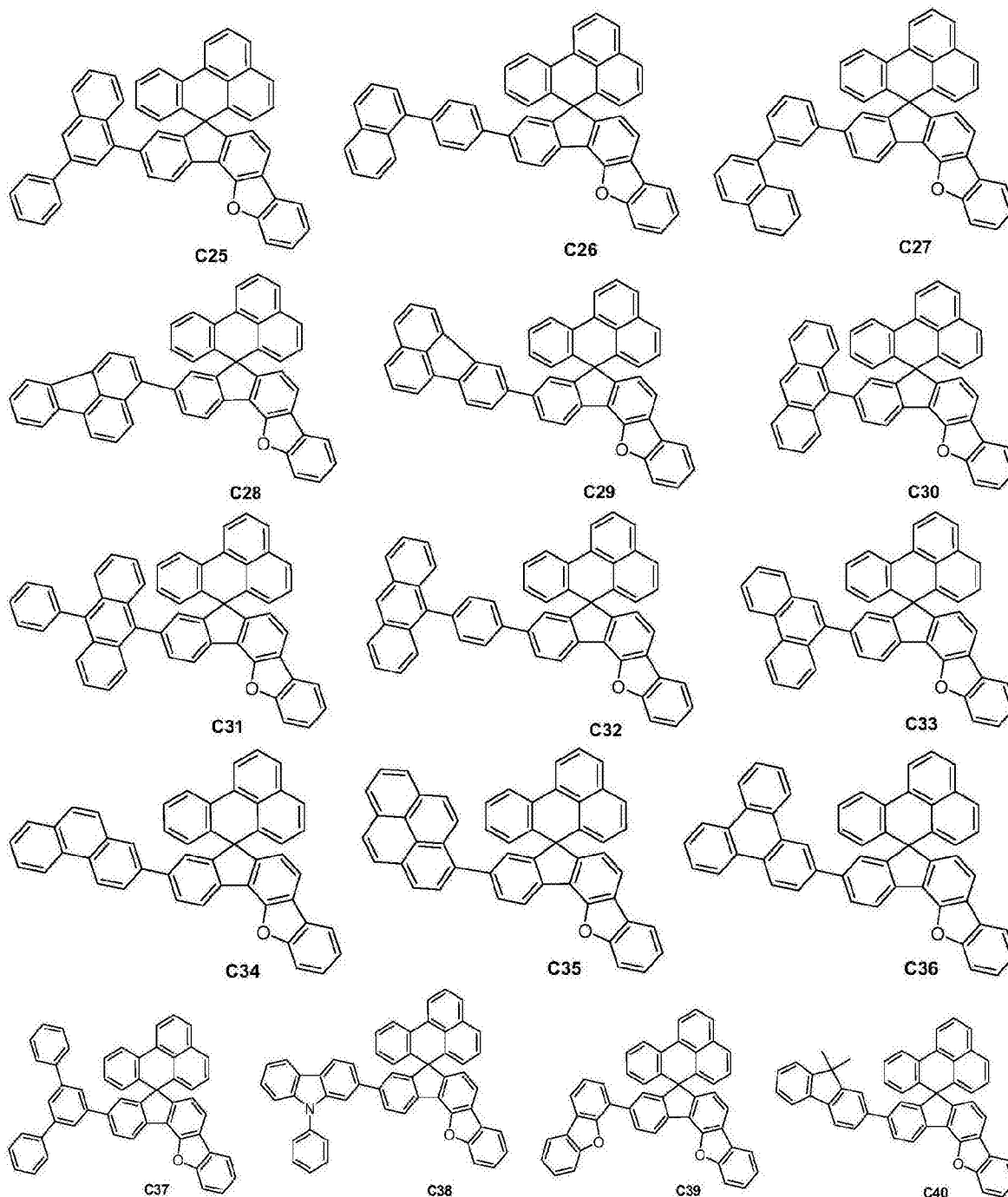
[0017]



[0018]



[0019]



[0020] 以上为一些具体的结构形式,但本发明中提供的具有氧茱结构的有机电致发光材料不局限于所列的这些化学结构,凡是以式(I)为基础,Ar₁和Ar₂分别为定义的所有范围内基团的简单变换的化合物都应包含在内。

[0021] 本发明的第二个方面是提供一种上述有机电致发光材料的制备方法,具有这样的特征,包括如下步骤:

[0022] 向反应瓶中装入称取的具有氧茱结构的溴代螺环化合物、硼酸,加入反应溶剂,再加入催化剂和碱,在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于90-120℃反应6-24小时,停止反应后经冷却、过滤、柱层析,得到有机电致发光材料。

[0023] 优选的,溴代螺环化合物选自单溴代螺环化合物、二溴代螺环化合物中的一种。

[0024] 优选的, 溴代螺环化合物与硼酸的摩尔比为1:1.0-4.0, 具体的, 当溴代螺环化合物选自单溴代螺环化合物时, 单溴代螺环化合物与硼酸的摩尔比为1:1.0-2.0, 当溴代螺环化合物选自二溴代螺环化合物时, 二溴代螺环化合物与硼酸的摩尔比为1:2.0-4.0。

[0025] 优选的,反应溶剂采用甲苯、二甲苯、均三甲苯、四氢呋喃、二氯乙烷中的一种。

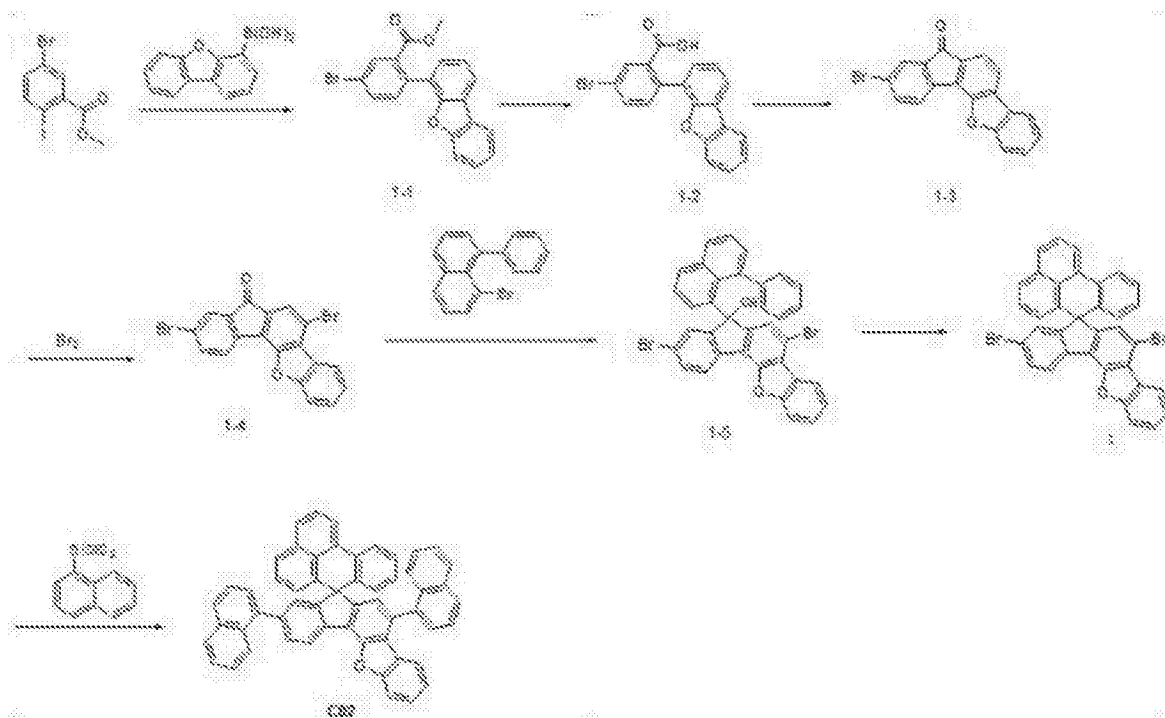
[0026] 优选的, 催化剂选自 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 中的一种, 并且, 催化剂与溴代螺环化合物的摩尔比为0.005-0.04:1, 具体的, 当溴代螺环化合物选自单溴代螺环化合物时, 催化剂与单溴代螺环化合物的摩尔比为0.005-0.02:1, 当溴代螺环化合物选自二溴代螺环化合物时, 催化剂与二溴代螺环化合物的摩尔比为0.005-0.04:1。

[0027] 优选的,碱选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸氢钠、碳酸铯、叔丁醇钠、叔丁醇钾中的一种,并且,碱与溴代螺环化合物的摩尔比为1.0-4.0:1,具体的,当溴代螺环化合物选自单溴代螺环化合物时,碱与单溴代螺环化合物的摩尔比为1.0-4.0:1,当溴代螺环化合物选自二溴代螺环化合物时,碱与二溴代螺环化合物的摩尔比为2.0-4.0:1。

[0028] 需要说明的是,本领域的技术人员在上述技术方案的基础上,应可以合理的选择、量取溶剂。

[0029] 本发明中提供的具有氧芴结构的有机电致发光材料的制备方法以目标物C02为例,其合成路线如下所示:

[0030]



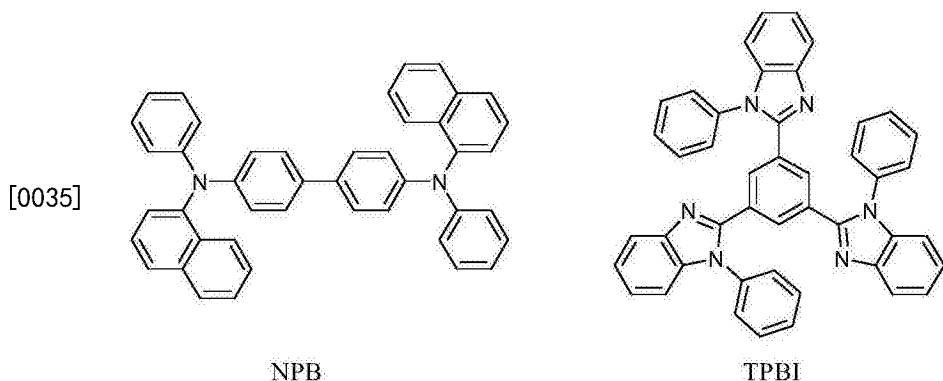
[0031] 本发明中其他目标物的制备方法与目标物C02的制备方法类似,具体合成方法详见后文实施例。

[0032] 本发明的第三个方面是提供一种具有氧芴结构的有机电致发光材料在制备有机电致发光器件中的应用。

[0033] 本发明的第四个方面是提供一种有机电致发光器件,该有机电致发光器件中含有多个功能层,还具有这样的特征,至少有一个功能层含有上述的有机电致发光材料。

[0034] 本发明中所制备的有机电致发光材料一般包括依次叠加的ITO导电玻璃衬底、空

穴传输层(NPB)、发光层(涉及本发明中提供的具有氧芴结构的有机电致发光材料)、电子传输层(TBP1)、电子注入层(LiF)和阴极层(A1),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结构式如下所示:



[0036] 本发明中,器件的发光层可以采用复合材料代替,以期待进一步改善器件性能,如本发明中发光层可用本发明中提供的有机电致发光材料与9,10-二(2-萘基)蒽的复合材料。

[0037] 应当理解,本发明中制作OLED器件的目的,只是为了更好地说明,本发明中提供的具有氧芴结构的有机电致发光材料所具有的电致发光能力,而并非是对本发明所提供的有机电致发光材料的应用范围的限制。

[0038] 上述技术方案的有益效果:

[0039] 本发明提供的新型的具有氧芴结构的螺环类小分子有机电致发光材料具有分子间不易结晶、不易聚集及良好的成膜性等特点,并且具有适合的HOMO和LUMO能级,可以作为发光层应用于有机电致发光器件中,使得该类有机电致发光器件具有较高的热稳定性及光电性能。

附图说明

[0040] 图1为本发明的实施例中提供的有机电致发光器件的结构示意图,由下层至上层,依次为导电玻璃衬底(101)、空穴传输层(102)、发光层(103)、电子传输层(104)、电子注入层(105)和阴极层(106),其中,发光层(103)涉及到本发明中所提供的具有氧芴结构的有机电致发光材料。

具体实施方式

[0041] 下面将结合本发明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,所描述的实施例仅仅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作出创造性劳动的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。

[0042] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0043] 实施例1中间体1的制备

[0044] 中间体1-1的制备:在500mL三口瓶中,加入5-溴-2-碘甲酸甲酯(34.1g,0.10mol),二苯并呋喃-4-硼酸(23.3g,0.11mmol),碳酸钾(27.6g,0.20mol),82.8g水,Pd(PPh₃)₄

(578mg, 0.5mmol), 甲苯 (150mL), 无水乙醇 (50mL), N_2 保护, 升温至回流, 保温反应, 4小时, 停反应, 降温至 25℃, 分液, 收集有机相, 水洗至中性, 有机相减压脱去溶剂, 得到中间体 1-1 粗品, 粗品不经精制, 直接投入下一步反应中。

[0045] 中间体 1-2 的制备: 在 500mL 三口瓶中, 加入中间体 1-1 (38.1g, 0.10mol), 氢氧化钠 (12.0g, 0.30mol), 无水乙醇 (200mL), N_2 保护, 升温至回流, 保温反应 3 小时, 降温至 25℃, 滴加 10% 稀盐酸溶液 (0.35mol) 搅拌 0.5h, 乙酸乙酯萃取, 有机相过硅胶柱, 减压脱除溶剂, 得到粗品中间体 1-2, 甲苯、无水乙醇重结晶, 得到精品中间体 1-2, HPLC 纯度 99.50%, 收率 90.12%。

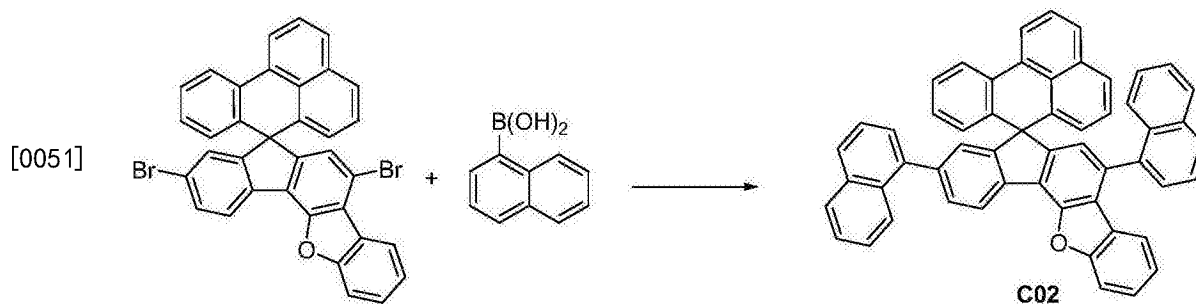
[0046] 中间体 1-3 的制备: 在 1L 三口瓶中, 加入中间体 1-2 (73.4g, 0.2mol), 甲磺酸 (734g), N_2 保护, 升温至 70~75℃, 保温反应 4 小时, 降温至 25℃, 将反应液缓慢倒入 200g 碎冰中, 搅拌, 抽滤, 50mL 水淋洗, 得到粗品中间体 1-3, 甲苯重结晶得到精品, HPLC 纯度 99.95%, 收率 83.71%。

[0047] 中间体 1-4 的制备: 在 500mL 三口瓶中, 加入中间体 1-3 (34.9g, 0.10mol), 二氯乙烷 (200g), 冰水浴降温至 0~5℃, 缓慢滴加溴素 (19.2g, 0.12mol), 0~5℃ 保温反应 6 小时, 加亚硫酸钠溶液淬灭反应, 分液, 水洗, 有机相过硅胶柱, 减压脱除溶剂, 得到粗品中间体 1-4, 甲苯石油醚重结晶, 得到精品, HPLC 纯度 99.90%, 收率 78.52%。

[0048] 中间体 1-5 的制备: 在配有恒压滴液漏斗的 2L 三口瓶中, 加入金属镁 (5.1g, 0.21mol), 将 1-溴-8-苯基萘 (56.6g, 0.2mol) 溶解在 300g 四氢呋喃, 并置于恒压滴液漏斗中, 使用氮气保护, 加热三口瓶至瓶内温度达到 65℃, 通过恒压滴液漏斗加入 1-溴-8-苯基萘的四氢呋喃溶液, 首先一次性加入 50mL, 待反应引发后, 慢慢滴入剩余部分, 1h 滴加完毕, 回流温度下反应 2h, 待用。将中间体 1-4 (85.6g, 0.2mol) 溶解在 400g 四氢呋喃之中, 而后慢慢倾入以上三口瓶, 回流温度下反应 3h, 反应结束后, 降温至 25℃, 将以上反应液慢慢倾入 250g 质量浓度为 10% 的稀盐酸中, 搅拌, 分液, 收集有机相, 减压脱去溶剂, 得到中间体 1-5 的粗产品, 粗产品不再进行精制, 直接用于下一步反应中。

[0049] 中间体 1 的制备: 收集以上中间体 1-5 的粗产品于 2L 三口瓶中, 加入冰乙酸 (350g), 质量浓度 35% 的浓盐酸 (1.0g), 氮气保护下, 升温至回流, 有灰色固体逐渐析出, 回流下保温反应 8h, 降温至 25℃, 抽滤, 250mL 去离子水淋洗滤饼, 200g 无水乙醇淋洗滤饼, 以甲苯为溶剂重结晶, 得到中间体 1, HPLC 纯度 99.36%, 收率 71.85%。高分辨质谱, ES1 源, 正离子模式, 分子式 $C_{35}H_{18}Br_2O$, 理论值 611.9724, 测试值 611.9727。

[0050] 实施例 2 化合物 C02 的制备



[0052] 在 250mL 三口瓶中, 加入中间体 1 (6.14g, 10mmol), 1-萘硼酸 (3.78g, 22mmol), 碳酸钾 (4.15g, 30mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (58mg, 0.05mmol), 混合二甲苯 (80mL), N_2 保护, 升温至回流,

保温反应8小时,停反应,降温至25℃,加入50mL去离子水,搅拌5min,分液,收集有机相,脱去溶剂,得到C02粗产品,使用硅胶柱层析纯化,得到目标化合物C01,HPLC纯度99.83%,收率82.65%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{55}H_{32}O$,理论值708.2453,测试值708.2456。元素分析($C_{55}H_{32}O$),理论值C:93.19,H:4.55,O:2.26,实测值C:93.17,H:4.56,O:2.27。

[0053] 实施例3化合物C04的制备

[0054] 参照实施例2进行,原料为中间体1和4-联苯硼酸,得到C04化合物,HPLC纯度99.95%,收率78.52%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{59}H_{36}O$,理论值760.2766,测试值760.2761。元素分析($C_{59}H_{36}O$),理论值C:93.13,H:4.77,O:2.10,实测值C:93.11,H:4.76,O:2.13。

[0055] 实施例4化合物C08的制备

[0056] 参照实施例2进行,原料为中间体1和茛菪-3-硼酸,得到C08化合物,HPLC纯度99.88%,收率77.62%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{67}H_{36}O$,理论值856.2766,测试值856.2763。元素分析($C_{67}H_{36}O$),理论值C:93.90,H:4.23,O:1.87,实测值C:93.91,H:4.25,O:1.84。

[0057] 实施例5化合物C10的制备

[0058] 参照实施例2进行,原料为中间体1和9-葱硼酸,得到C10化合物,HPLC纯度99.79%,收率80.25%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{63}H_{36}O$,理论值808.2766,测试值808.2769。元素分析($C_{63}H_{36}O$),理论值C:93.53,H:4.49,O:1.98,实测值C:93.57,H:4.47,O:1.96。

[0059] 实施例6化合物C14的制备

[0060] 参照实施例2进行,原料为中间体1和茈-1-硼酸,得到C14化合物,HPLC纯度99.81%,收率76.39%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{67}H_{36}O$,理论值856.2766,测试值856.2763。元素分析($C_{67}H_{36}O$),理论值C:93.90,H:4.23,O:1.87,实测值C:93.88,H:4.24,O:1.88。

[0061] 实施例7化合物C15的制备

[0062] 参照实施例2进行,原料为中间体1和三亚苯-2-硼酸,得到C15化合物,HPLC纯度99.92%,收率76.85%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{71}H_{40}O$,理论值908.3079,测试值908.3077。元素分析($C_{71}H_{40}O$),理论值C:93.81,H:4.44,O:1.76,实测值C:93.82,H:4.43,O:1.75。

[0063] 实施例8化合物C17的制备

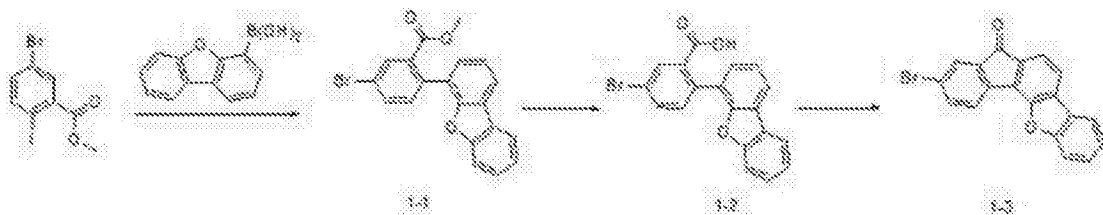
[0064] 参照实施例2进行,原料为中间体1和9-苯基吡唑-3-硼酸,得到C17化合物,HPLC纯度99.84%,收率79.27%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{71}H_{42}N_2O$,理论值938.3297,测试值938.3294。元素分析($C_{71}H_{42}N_2O$),理论值C:90.81,H:4.51,N:2.98,O:1.70,实测值C:90.83,H:4.52,N:2.95,O:1.70。

[0065] 实施例9化合物C18的制备

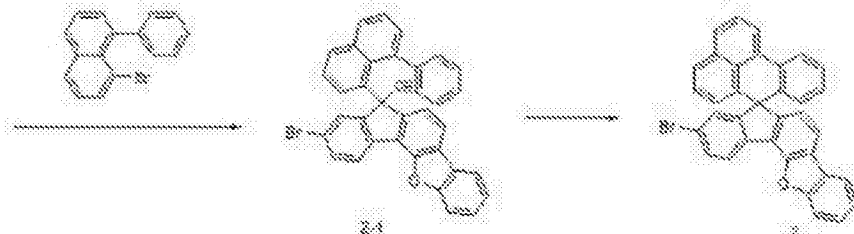
[0066] 参照实施例2进行,原料为中间体1和9,9-二甲基茛-2-硼酸,得到C18化合物,HPLC纯度99.90%,收率78.88%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{64}H_{43}O$,理论值827.3314,测试值827.3317。元素分析($C_{64}H_{43}O$),理论值C:92.83,H:5.23,O:1.94,实测值C:

92.82, H:5.23, O:1.95。

[0067] 实施例10中间体2的制备



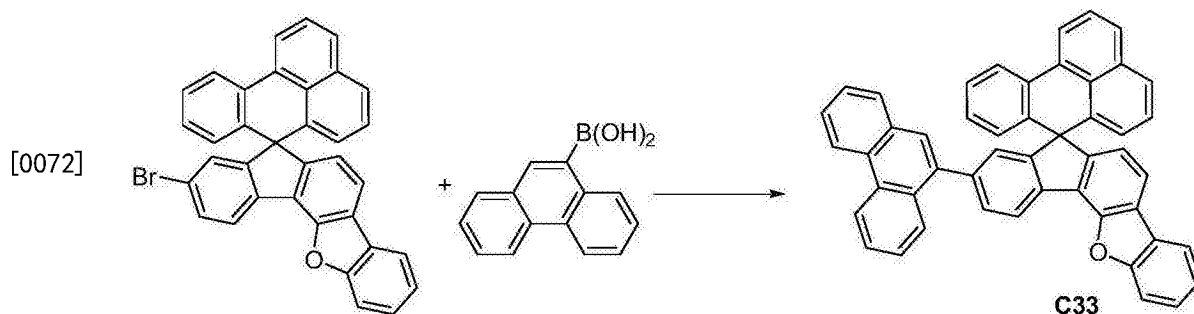
[0068]



[0069] 中间体2-1的制备：参照中间体1-5的制备进行，原料为中间体1-3和1-溴-8-苯基萘。

[0070] 中间体2的制备：参照中间体1的制备进行，原料为中间体2-1，得到中间体2，HPLC纯度99.50%，收率75.31%。高分辨质谱，ESI源，正离子模式，分子式 $C_{35}H_{19}BrO$ ，理论值534.0619，测试值534.0617。

[0071] 实施例11化合物C33的制备



[0073] 在250mL三口瓶中，加入中间体1 (5.35g, 10mmol)，9-菲硼酸 (2.44g, 11mmol)，碳酸钾 (2.08g, 15mmol)， $Pd(PPh_3)_4$ (58mg, 0.05mmol)，混合二甲苯 (80mL)， N_2 保护，升温至回流，保温反应6小时，停反应，降温至25℃，加入50mL去离子水，搅拌5min，分液，收集有机相，脱去溶剂，得到C33粗产品，使用硅胶柱层析纯化，得到目标化合物C33，HPLC纯度99.79%，收率81.84%。高分辨质谱，ESI源，正离子模式，分子式 $C_{49}H_{28}O$ ，理论值632.2140，测试值632.2143。元素分析 ($C_{49}H_{28}O$)，理论值C:93.01, H:4.46, O:2.53，实测值C:93.03, H:4.43, O:2.54。

[0074] 实施例12化合物C35的制备

[0075] 参照实施例11进行，原料为中间体2和萘-1-硼酸，得到C35化合物，HPLC纯度99.69%，收率78.86%。高分辨质谱，ESI源，正离子模式，分子式 $C_{51}H_{28}O$ ，理论值656.2140，测试值656.2144。元素分析 ($C_{51}H_{28}O$)，理论值C:93.27, H:4.30, O:2.44，实测值C:93.25, H:4.32, O:2.43。

[0076] 实施例13化合物C36的制备

[0077] 参照实施例11进行，原料为中间体2和三亚苯-2-硼酸，得到C36化合物，HPLC纯度

99.70%，收率73.24%。高分辨质谱，ESI源，正离子模式，分子式 $C_{53}H_{30}O$ ，理论值682.2297，测试值682.2299。元素分析($C_{53}H_{30}O$)，理论值C:93.23，H:4.43，O:2.34，实测值C:93.25，H:4.42，O:2.33。

[0078] 有机电致发光器件实施例

[0079] 本发明选取化合物C02、化合物C04、化合物C08、化合物C10、化合物C14、化合物C15、化合物C17、化合物C18、化合物C33、化合物C35、化合物C36制作有机电致发光器件，应当理解，器件实施过程与结果，只是为了更好地解释本发明，并非对本发明的限制。

[0080] 实施例14化合物C02在有机电致发光器件中的应用

[0081] 本实施例中以实施例2中制备的化合物C02制备有机电致发光器件一，制备方法如下：

[0082] 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；

[0083] b) 在阳极ITO玻璃上真空蒸镀空穴传输层NPB，厚度为50nm；

[0084] c) 在空穴传输层NPB之上，真空蒸镀发光层化合物BH1和C02，厚度为30nm；

[0085] d) 在发光层之上，真空混合蒸镀作为电子传输层TPB1，厚度为30nm；

[0086] e) 在电子传输层之上，真空蒸镀电子注入层LiF，厚度为1nm；

[0087] f) 在电子注入层之上，真空蒸镀阴极Al，厚度为100nm。

[0088] 器件一的结构为ITO/NPB(50nm)/(BH1、化合物C02)(30nm)/TPB1(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)，其中，BH1:化合物C02为95:5(W:W)。

[0089] 实施例15化合物C04在有机电致发光器件中的应用

[0090] 本实施例中以实施例3中制备的化合物C04代替化合物C02，按照实施例14中所述的制备工艺制备有机电致发光器件二，器件二的结构为ITO/NPB(50nm)/(BH1、化合物C04)(30nm)/TPB1(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)，其中，BH1:化合物C04为95:5(W:W)。

[0091] 实施例16化合物C08在有机电致发光器件中的应用

[0092] 本实施例中以实施例4中制备的化合物C08代替化合物C02，按照实施例14中所述的制备工艺制备有机电致发光器件三，器件三的结构为ITO/NPB(50nm)/(BH1、化合物C08)(30nm)/TPB1(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)，其中，BH1:化合物C08为95:5(W:W)。

[0093] 实施例17化合物C10在有机电致发光器件中的应用

[0094] 本实施例中以实施例5中制备的化合物C10代替化合物C02，按照实施例14中所述的制备工艺制备有机电致发光器件四，器件四的结构为ITO/NPB(50nm)/(BH1、化合物C10)(30nm)/TPB1(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)，其中，BH1:化合物C10为95:5(W:W)。

[0095] 实施例18化合物C14在有机电致发光器件中的应用

[0096] 本实施例中以实施例6中制备的化合物C14代替化合物C02，按照实施例14中所述的制备工艺制备有机电致发光器件五，器件五的结构为ITO/NPB(50nm)/(BH1、化合物C14)(30nm)/TPB1(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)，其中，BH1:化合物C14为95:5(W:W)。

[0097] 实施例19化合物C15在有机电致发光器件中的应用

[0098] 本实施例中以实施例7中制备的化合物C15代替化合物C02，按照实施例14中所述的制备工艺制备有机电致发光器件六，器件六的结构为ITO/NPB(50nm)/(BH1、化合物C15)(30nm)/TPB1(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)，其中，BH1:化合物C15为95:5(W:W)。

[0099] 实施例20化合物C17在有机电致发光器件中的应用

[0100] 本实施例中以实施例8中制备的化合物C17代替化合物C02,按照实施例14中所述的制备工艺制备有机电致发光器件七,器件七的结构为ITO/NPB (50nm) / (BH1、化合物C17) (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm),其中,BH1:化合物C17为95:5 (W:W)。

[0101] 实施例21化合物C18在有机电致发光器件中的应用

[0102] 本实施例中以实施例9中制备的化合物C18代替化合物C02,按照实施例14中所述的制备工艺制备有机电致发光器件八,器件八的结构为ITO/NPB (50nm) / (BH1、化合物C18) (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm),其中,BH1:化合物C18为95:5 (W:W)。

[0103] 实施例22化合物C33在有机电致发光器件中的应用

[0104] 本实施例中以实施例11中制备的化合物C33代替化合物C02,按照实施例14中所述的制备工艺制备有机电致发光器件九,器件九的结构为ITO/NPB (50nm) / (BH1、化合物C33) (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm),其中,BH1:化合物C33为95:5 (W:W)。

[0105] 实施例23化合物C35在有机电致发光器件中的应用

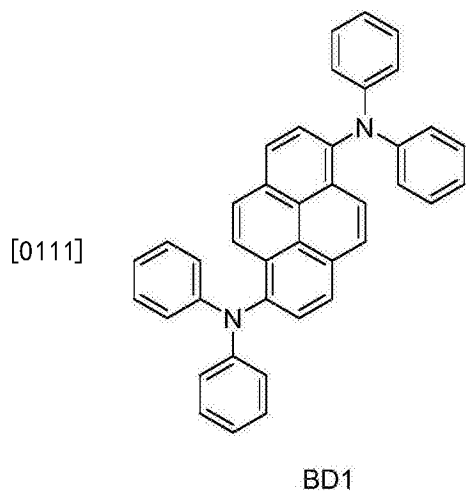
[0106] 本实施例中以实施例12中制备的化合物C35代替化合物C02,按照实施例14中所述的制备工艺制备有机电致发光器件十,器件十的结构为ITO/NPB (50nm) / (BH1、化合物C35) (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm),其中,BH1:化合物C35为95:5 (W:W)。

[0107] 实施例24化合物C36在有机电致发光器件中的应用

[0108] 本实施例中以实施例13中制备的化合物C36代替化合物C02,按照实施例14中所述的制备工艺制备有机电致发光器件十一,器件十一的结构为ITO/NPB (50nm) / (BH1、化合物C36) (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm),其中,BH1:化合物C36为95:5 (W:W)。

[0109] 实施例25对比器件的制备

[0110] 本实施例中以化合物BD1代替化合物C02,按照实施例14中所述的制备工艺制备对比器件,对比器件的结构为ITO/NPB (50nm) / (BH1、BD1) (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm),其中,BH1:BD1为95:5 (W:W),化合物BD1的结构式如下:



[0112] 上述制备获得的器件一至器件十一以及对比器件的光电数据如表1所示。

[0113] 表1器件一至器件十一以及对比器件的光电数据表

[0114]

实施例	器件编号	发光材料	启亮电压 (V)	最大亮度 (cd/m ²)	最大电流效率 (cd/A)	色度坐标 (x,y)
14	器件一	化合物 C02	4.9	5210	0.95	(0.16, 0.12)
15	器件二	化合物 C04	4.7	5180	1.11	(0.15, 0.12)
16	器件三	化合物 C08	4.6	5260	1.03	(0.16, 0.14)

[0115]

17	器件四	化合物 C10	4.8	5130	1.05	(0.14, 0.13)
18	器件五	化合物 C14	4.5	5500	1.12	(0.13, 0.15)
19	器件六	化合物 C15	4.7	5160	0.92	(0.14, 0.16)
20	器件七	化合物 C17	4.6	5200	1.09	(0.13, 0.14)
21	器件八	化合物 C18	4.7	5120	1.11	(0.13, 0.17)
22	器件九	化合物 C33	5.1	5380	0.89	(0.14, 0.13)
23	器件十	化合物 C35	5.0	4980	0.98	(0.15, 0.16)
24	器件十一	化合物 C36	5.1	4900	0.88	(0.14, 0.16)
25	对比器件	化合物 BD1	5.1	4800	0.89	(0.16, 0.16)

[0116] 由表1对比可知,本专利中以具有氧芴结构的有机电致发光材料制备的器件具有更低的驱动电压及更好的色纯度,可被应用于有机电致发光器件的制备中。

[0117] 以上所述仅为本发明的实施例,并不是对本发明的限制。本发明旨在提供一类新型的具有氧芴结构的螺环类小分子有机电致发光材料,以本发明所提供的材料制作的OLED器件,器件结构和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,使用其它主体材料或掺杂材料制作发光层等,类似改进都应该被理解为,属于本发明的保护范畴。

[0118] 以上仅为本发明较佳的实施例,并非因此限制本发明的实施方式及保护范围,对于本领域技术人员而言,应当能够意识到凡运用本发明说明书及图示内容所作出的等同替换和显而易见的变化所得到的方案,均应当包含在本发明的保护范围内。

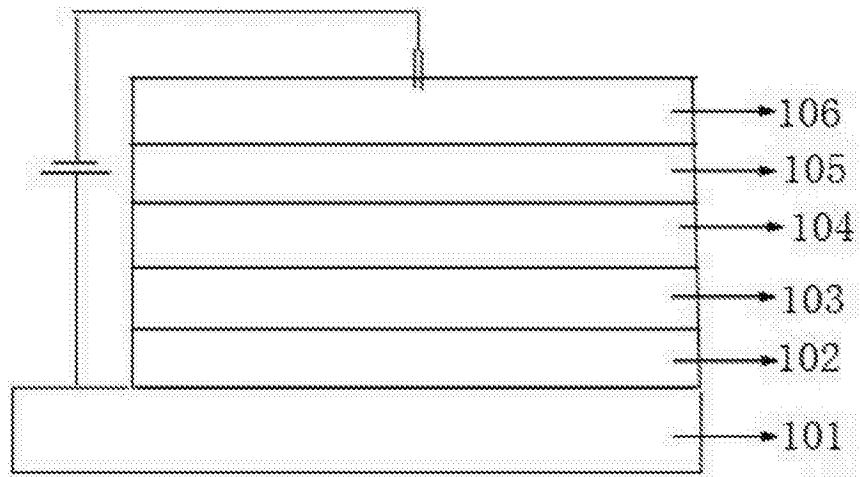


图1

专利名称(译)	一种具有氧芴结构的有机电致发光材料及其制备方法和其应用		
公开(公告)号	CN106544009A	公开(公告)日	2017-03-29
申请号	CN201610907455.0	申请日	2016-10-18
[标]申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	高自良 张成新 石宇 李庆 胡葆华 孟凡民		
发明人	高自良 张成新 石宇 李庆 胡葆华 孟凡民		
IPC分类号	C09K11/06 C07D307/77 C07D405/14 C07D307/91 C07D405/04 H01L51/54		
CPC分类号	C07D307/77 C07D307/91 C07D405/04 C07D405/14 C09K11/06 C09K2211/1029 C09K2211/1088 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/5012		
代理人(译)	王澎		
其他公开文献	CN106544009B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种具有氧芴结构的有机电致发光材料及其制备方法和其应用，所述有机电致发光材料具有下式所示的分子结构：本发明提供的新型的具有氧芴结构的螺环类小分子有机电致发光材料具有分子间不易结晶、不易聚集及良好的成膜性等特点，具有适合的HOMO和LUMO能级，可以作为发光层，应用在有机电致发光器件中，使得该类有机电致发光器件具有较高的热稳定性及光电性能。

