



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 108336235 B

(45)授权公告日 2020.07.10

(21)申请号 201710041791.6

(22)申请日 2017.01.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108336235 A

(43)申请公布日 2018.07.27

(73)专利权人 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 缪康健 徐凯 张兆超 李崇

(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.

H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件

CN 104795503 A,2015.07.22,

CN 105073737 A,2015.11.18,

US 2014158992 A1,2014.06.12,

US 2012326134 A1,2012.12.27,

WO 2015180524 A1,2015.12.03,

审查员 郭冰冰

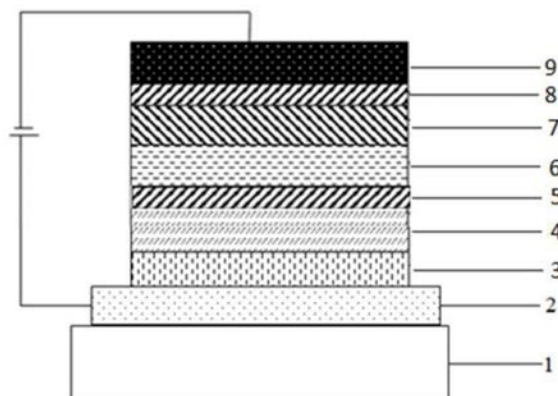
权利要求书16页 说明书30页 附图1页

(54)发明名称

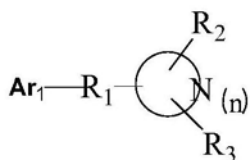
一种双主体材料的有机电致发光器件

(57)摘要

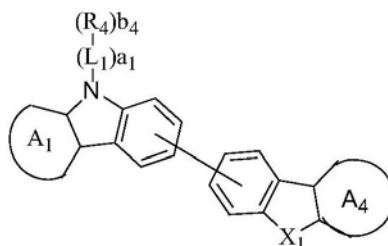
本发明提供了一种双主体材料的有机电致发光器件,该器件包括空穴传输区域、电子传输区域和发光层,所述发光层包括第一主体材料和第二主体材料,所述第一主体材料:第二主体材料的质量比为1:99-99:1。本发明提供的双主体材料的有机电致发光器件,通过使用双主体材料可以使三线态激子分散在两个主体上,从而减少了TTA,降低了有机电致发光器件的效率滚降,使得有机电致发光器件的效率和寿命得到了很大提升。



1. 一种双主体材料的有机电致发光器件, 该器件包括空穴传输区域、电子传输区域和发光层, 其特征在于, 所述发光层包括通式 (1) 所示的第一主体材料和通式 (9) 所示的第二主体材料, 所述第一主体材料: 第二主体材料的质量比为 1:99-99:1;



通式 (1)

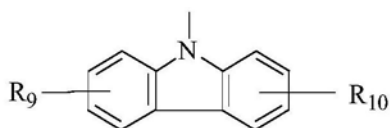


通式 (9)

其中, 在通式 (1) 中, R_1 表示为取代或者未被取代的 C6-C30 亚芳香基、取代或者未被取代的 C6-C30 亚杂芳基, R_2 、 R_3 分别独立的表示为氢原子、取代或者未被取代的 C6-C30 芳香基、取代或者未被取代的 C6-C30 杂芳基;

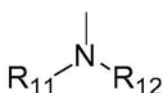
$\bigcirc N_{(n)}$ 表示为含氮六元杂环, $n=1, 2$ 或 3;

Ar_1 为通式 (3) 所示的结构:



通式 (3)

其中, R_9 、 R_{10} 分别独立的表示氢原子、C1-C10 直链或支链的烷基、C5-C20 的环烷基、C5-C20 的芳基、C5-C20 的杂芳基或通式 (4) 所示结构:



通式 (4)

其中, R_{11} 、 R_{12} 分别独立的表示 C1-C10 直链或支链烷基、C5-C20 的环烷基、C5-C20 的芳基或 C5-C20 的杂芳基;

在通式 (9) 中, A_1 和 A_4 分别独立的表示为苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、喹啉基、异喹啉基、2,6-萘啶基、1,8-萘啶基、1,5-萘啶基、1,6-萘啶基、1,7-萘啶基、2,7-萘啶基、喹喔啉基、酞嗪基、喹啉基或噌啉基中的任意一种;

X_1 表示氧原子、硫原子、C (R_{13}) (R_{14})、Si (R_{13}) (R_{14})、P (R_{13})、B (R_{13})、P (=O) (R_{13}) 或 N-[(L_3) a_3 - (R_{15}) b_{15}];

a_1 和 a_3 分别独立的表示为 1、2、3、4 或 5 中的任一个数值; b_4 和 b_{15} 分别独立的表示为 1、2、3 或 4 中的任一个数值;

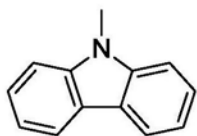
L_1 和 L_3 分别独立的表示为被取代或未被取代的 C3-C10 的环烷基、取代或未被取代的 C1-C10 的杂环烷基、取代或未被取代的 C6-C60 的芳香基、取代或未被取代的 C1-C60 的杂芳基、取代或未被取代的二价非芳香族稠合多环基、取代或未被取代的二价非芳香族稠合杂多环基中的任意一种;

R_4 和 R_{15} 分别独立的表示为被取代或未被取代的C3-C10的环烷基、取代或未被取代的C1-C10的杂环烷基、取代或未被取代的C6-C60的芳香基、取代或未被取代的C1-C60的杂芳基、取代或未被取代的二价非芳香族稠合多环基、取代或未被取代的一价非芳香族稠合杂多环基、 $-N(Q_1)(Q_2)$ 、 $-Si(Q_3)(Q_4)(Q_5)$ 或 $-B(Q_6)(Q_7)$ 中的任意一种；

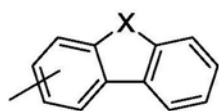
其中, Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 、 Q_6 、 Q_7 分别独立的表示为氢原子、C1-C60的烷基、C1-C60的烷氧基、C6-C60芳香基、C1-C60的杂芳基、一价非芳香族稠合多环基或者一价非芳香族稠合杂环基中的任意一种；

R_{13} 和 R_{14} 分别独立的表示为氢原子、氘原子、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、羟基、氰基、硝基、氨基、肼基、胂基、腈基、羧基、羧酸盐、磺酸基、磺酸盐、磷酸基、磷酸盐、取代或未被取代的C1-C60的烷基、取代或未被取代的C2-C60的烯基、取代或未被取代的C2-C60的炔基、取代或未被取代的C1-C60的烷氧基、取代或未被取代的C3-C10的环烷基、取代或未被取代的C1-C10的杂环烷基、取代或未被取代的C3-C60的环烯基、取代或未被取代的C1-C60的杂环烯基、取代或未被取代的C6-C60芳香基、取代或未被取代的C6-C60芳氧基、取代或未被取代的C6-C60的芳硫基、取代或未被取代的C1-C60的杂芳基、取代或未被取代的一价非芳香族稠合多环基、取代或未被取代的一价非芳香族稠合杂环基中的任意一种。

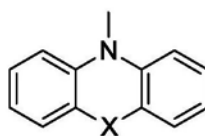
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,通式(3)中, R_9 、 R_{10} 分别独立的表示为通式(5)、通式(6)或通式(7)中任一所示的结构:



通式(5)



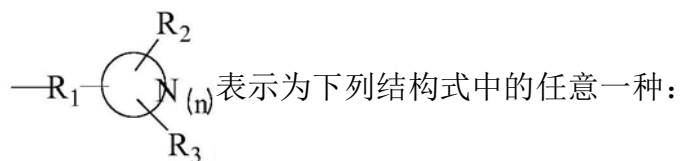
通式(6)

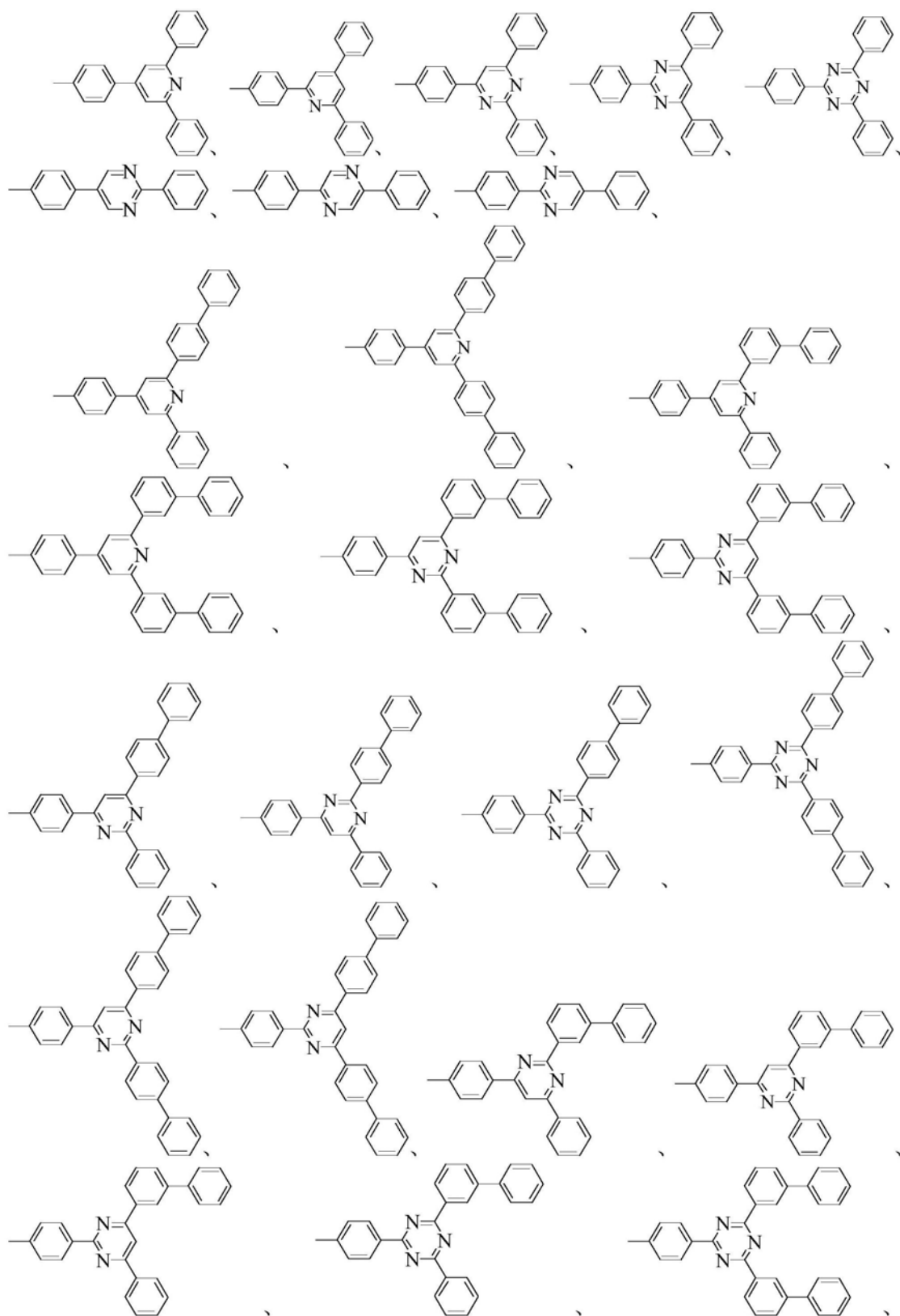


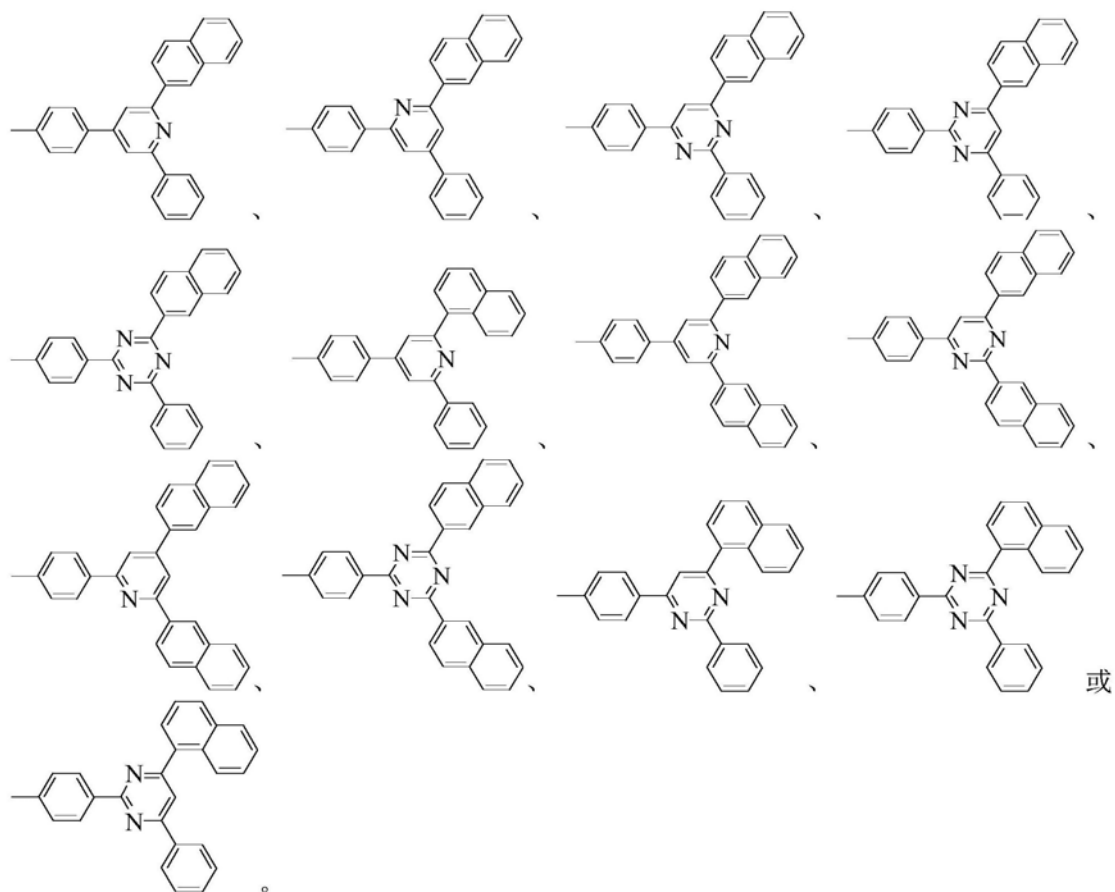
通式(7)

其中,X表示为氧原子、硫原子、C1-10直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的仲胺基中的任意一种。

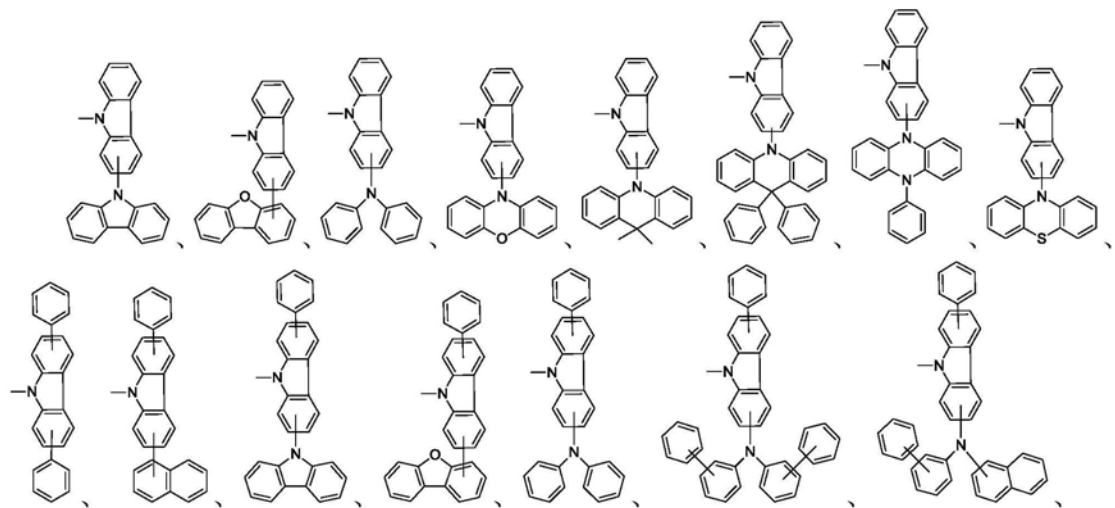
3. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述通式(1)中,

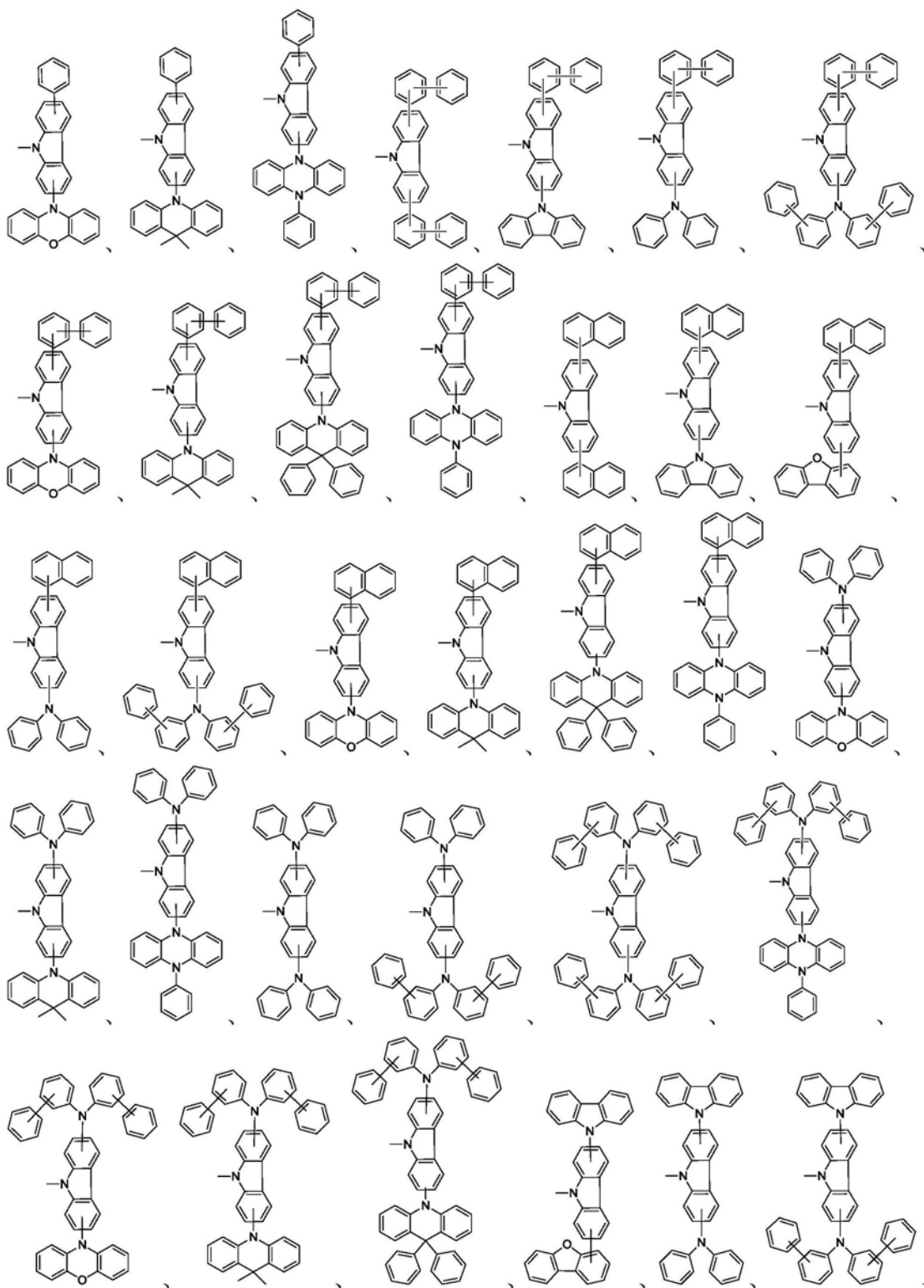


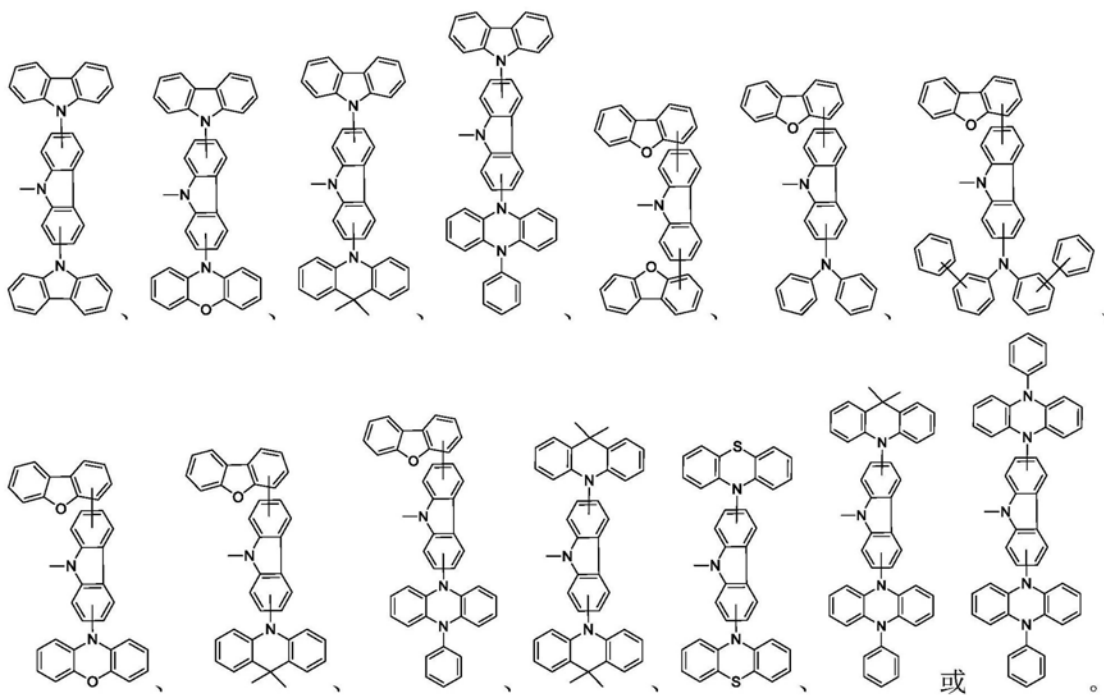




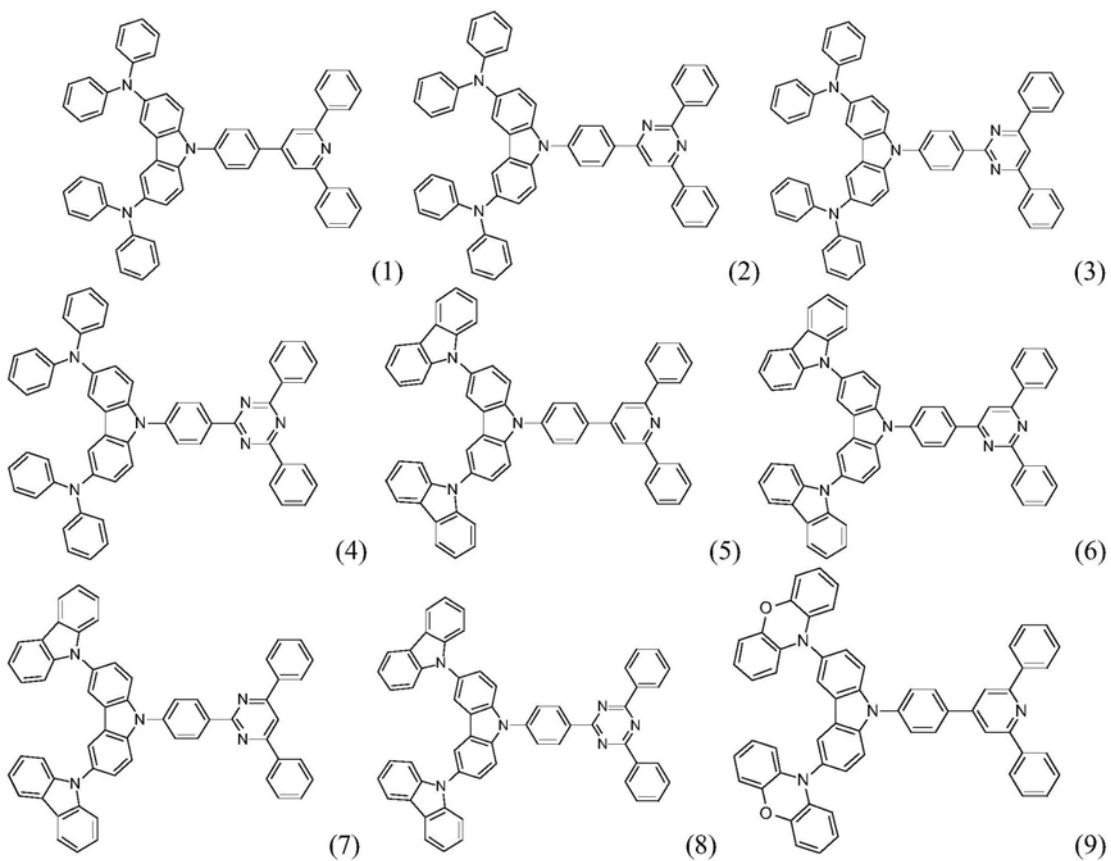
4. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述通式(1)中, Ar1采用如下结构式中的任意一种:

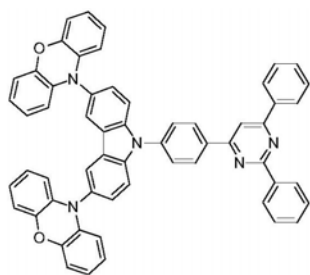




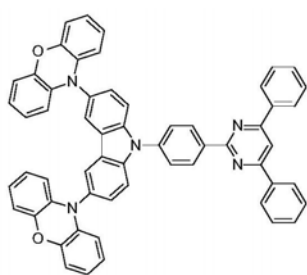


5. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述第一主体材料采用如下任一结构式的化合物:

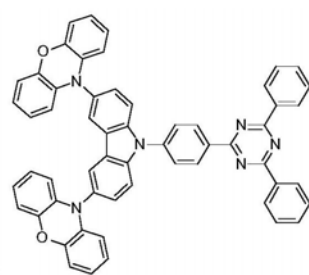




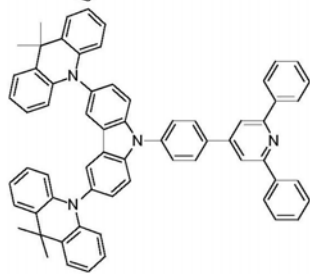
(10)



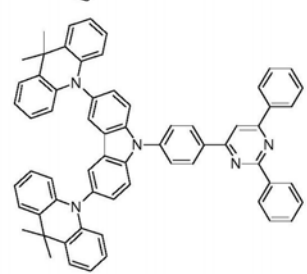
(11)



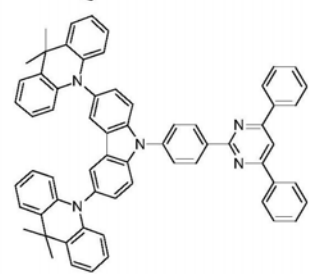
(12)



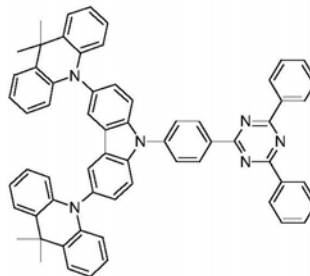
(13)



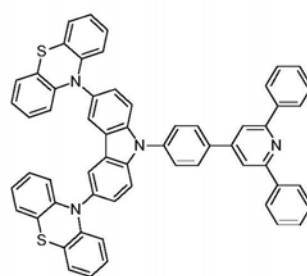
(14)



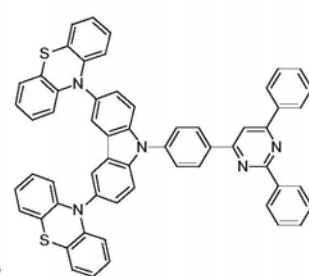
(15)



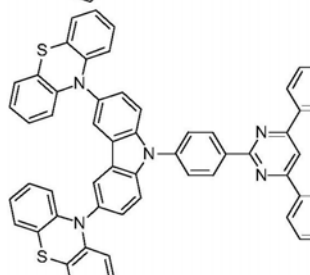
(16)



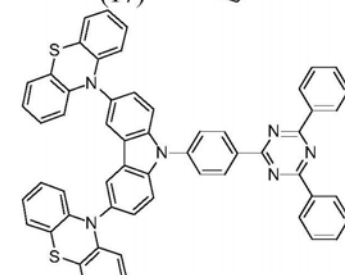
(17)



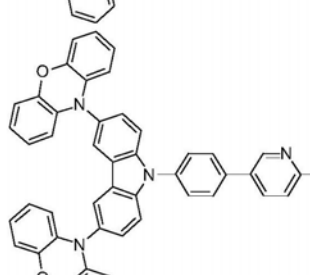
(18)



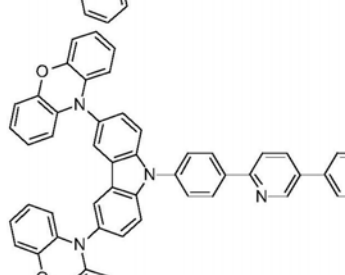
(19)



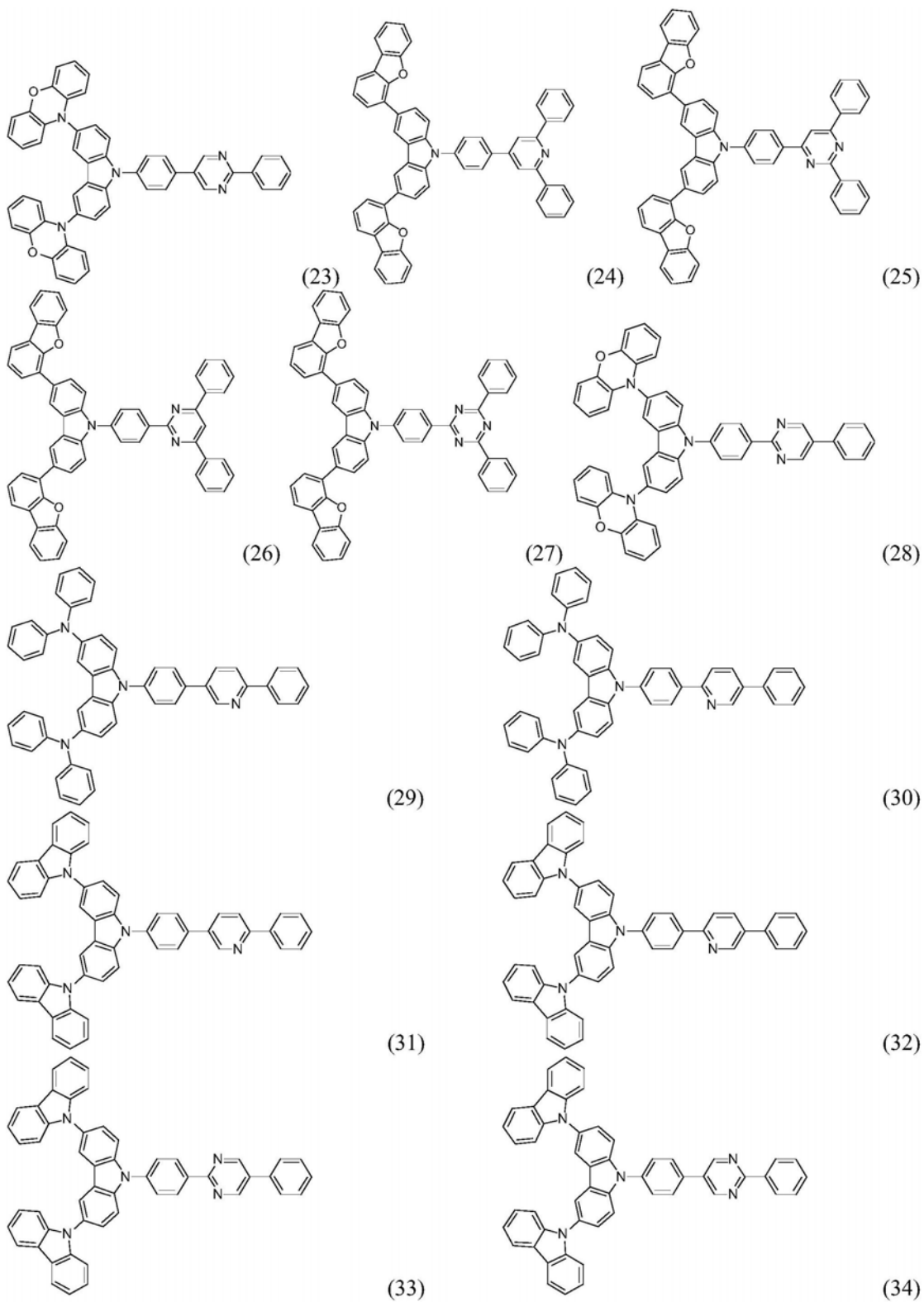
(20)

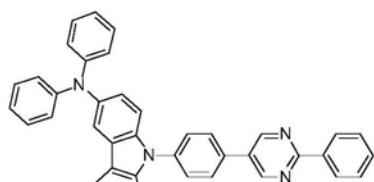


(21)

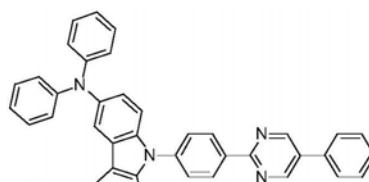


(22)

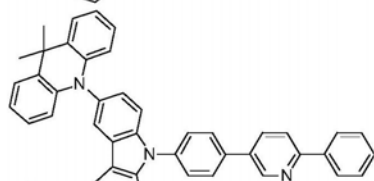




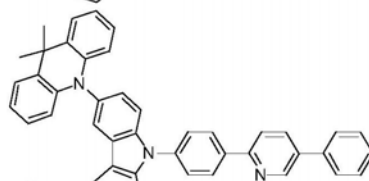
(35)



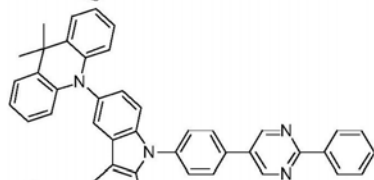
(36)



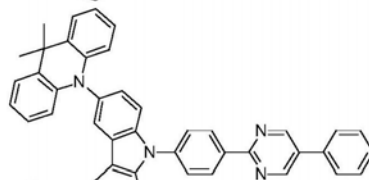
(37)



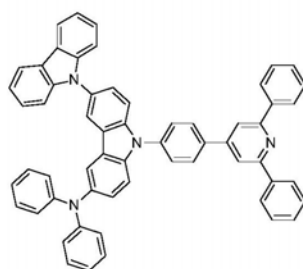
(38)



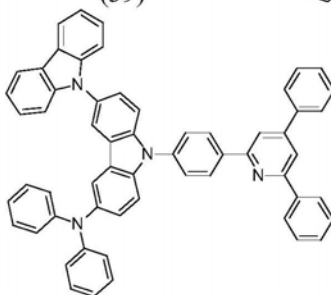
(39)



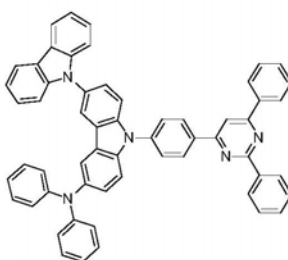
(40)



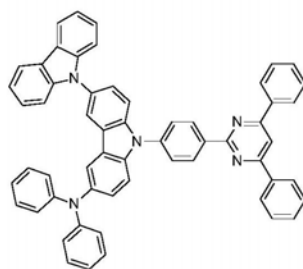
(41)



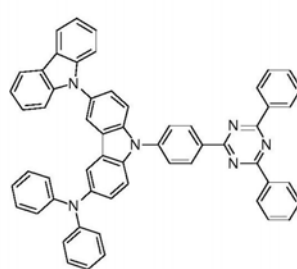
(42)



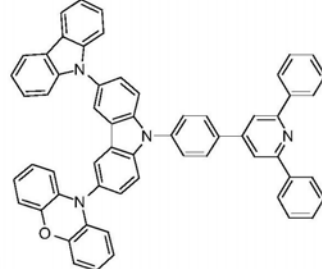
(43)



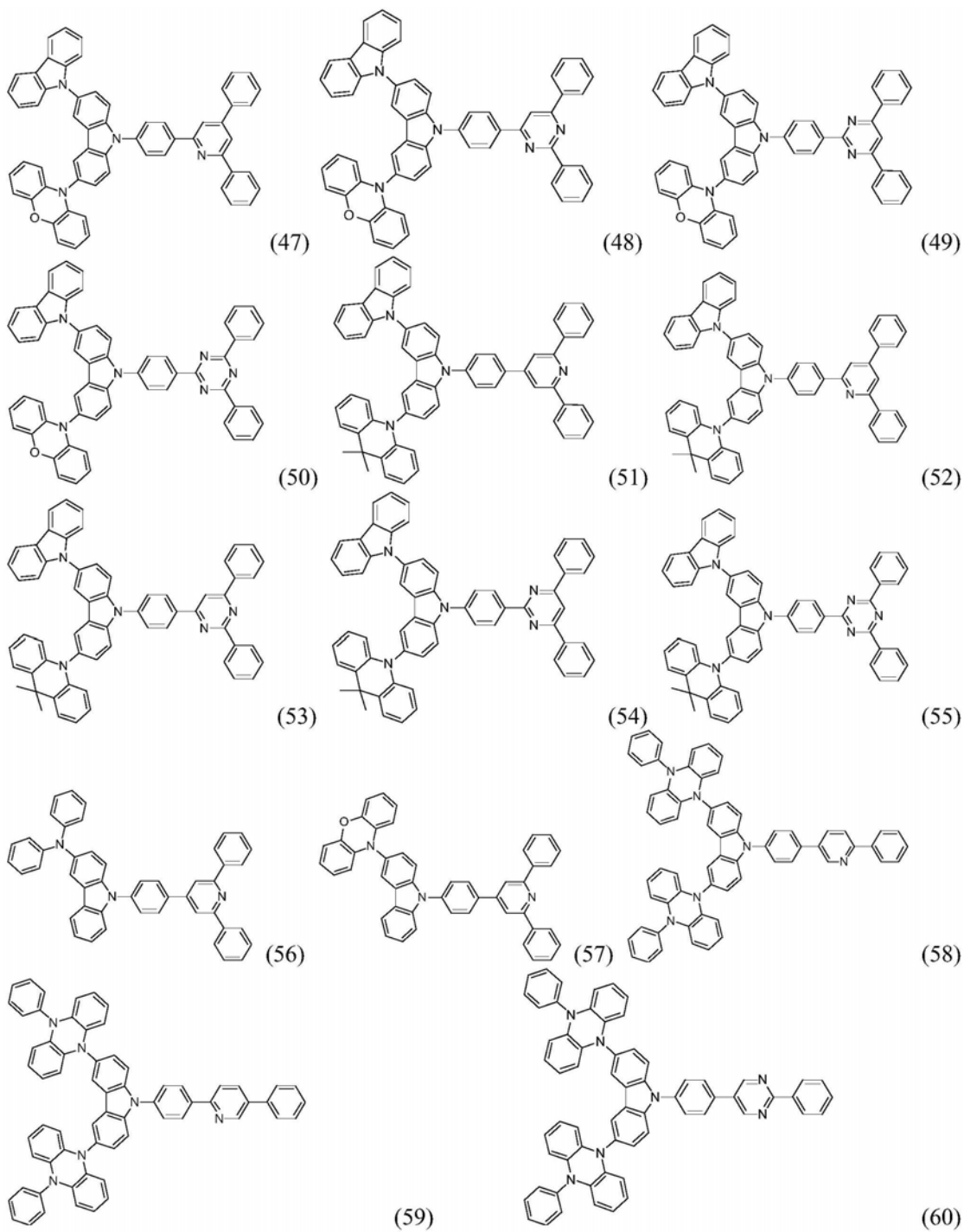
(44)

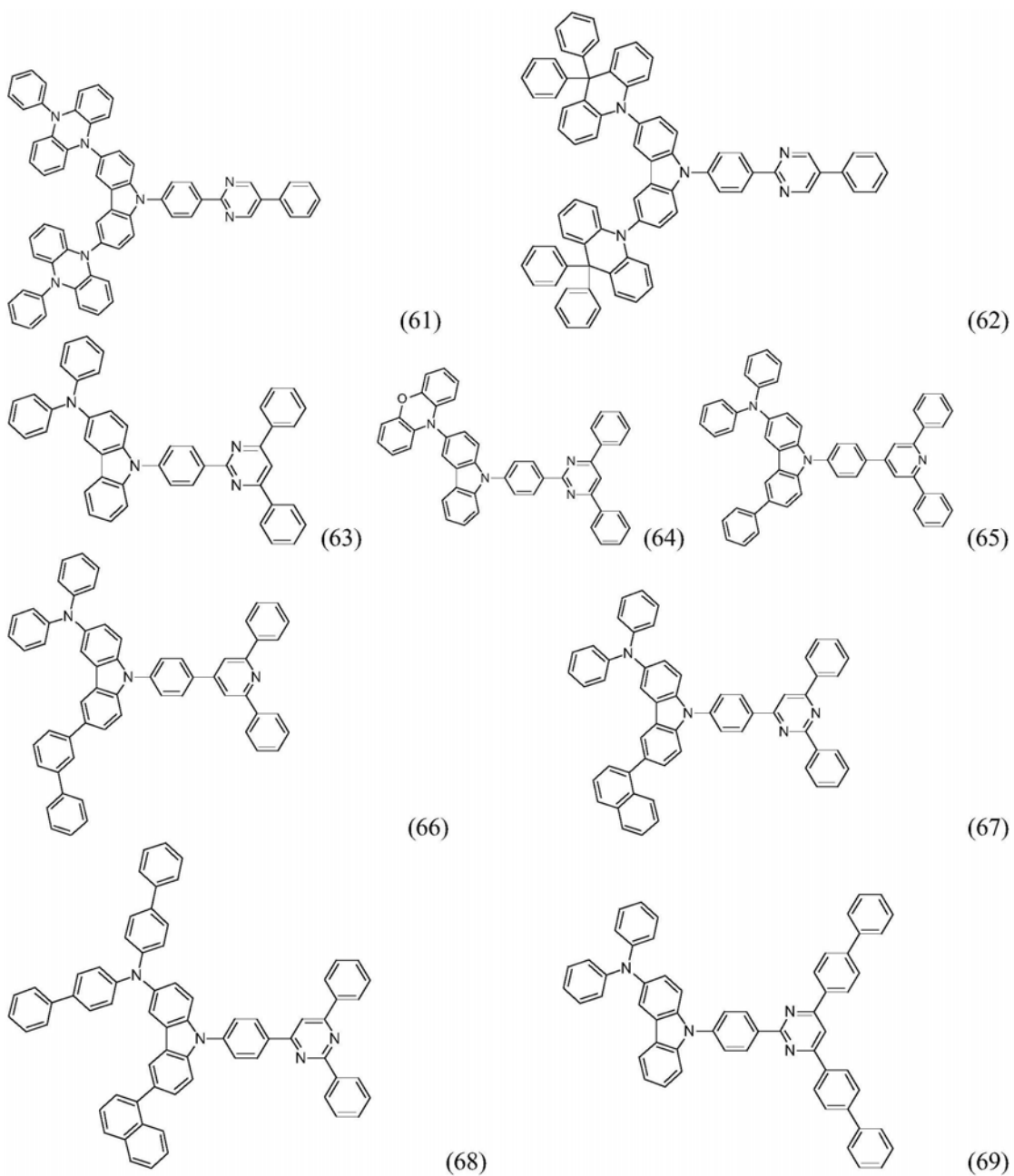


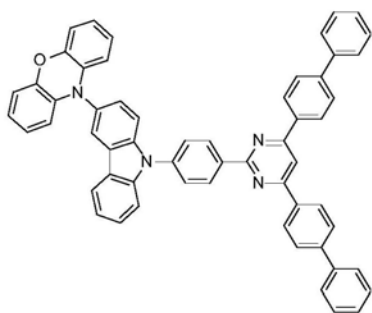
(45)



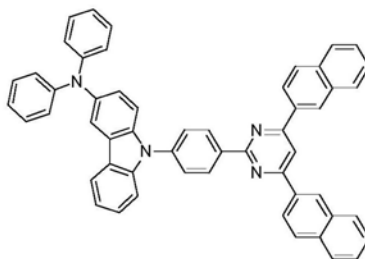
(46)



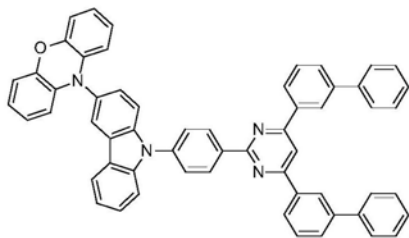




(70)

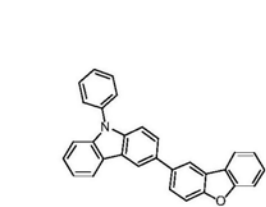


(71)

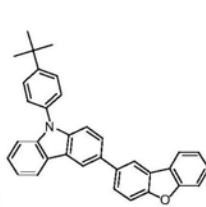


(72)。

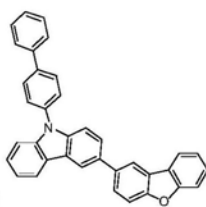
6. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述第二主体材料采用如下任一结构式的化合物:



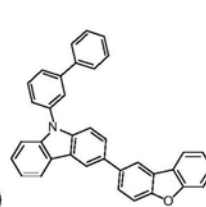
(73)



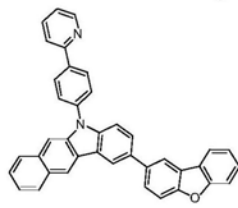
(74)



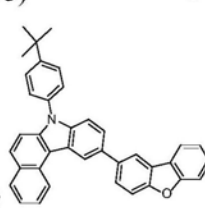
(75)



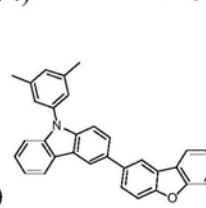
(76)



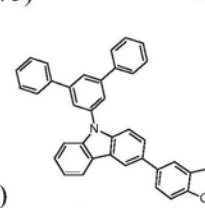
(77)



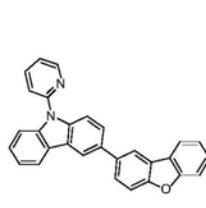
(78)



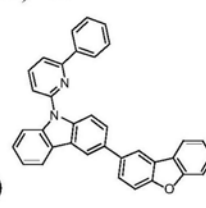
(79)



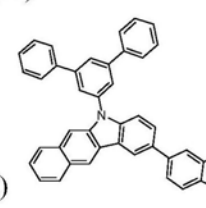
(80)



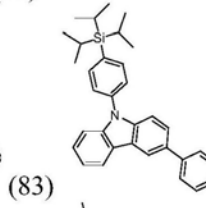
(81)



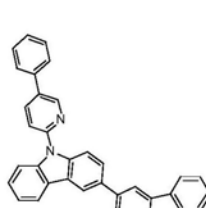
(82)



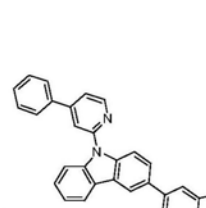
(83)



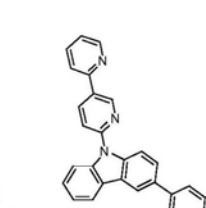
(84)



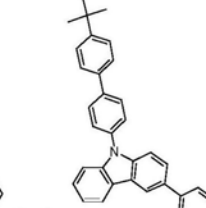
(85)



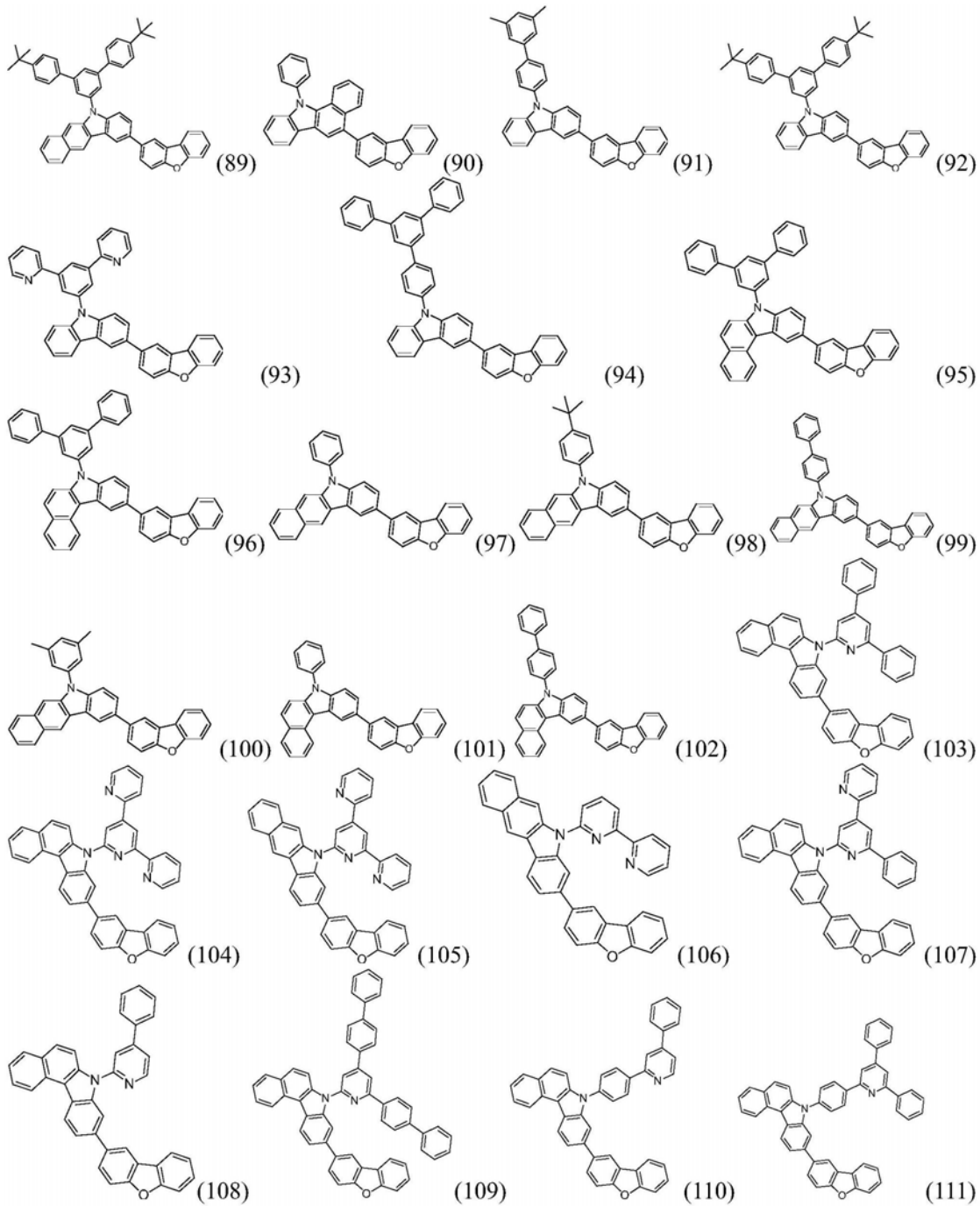
(86)

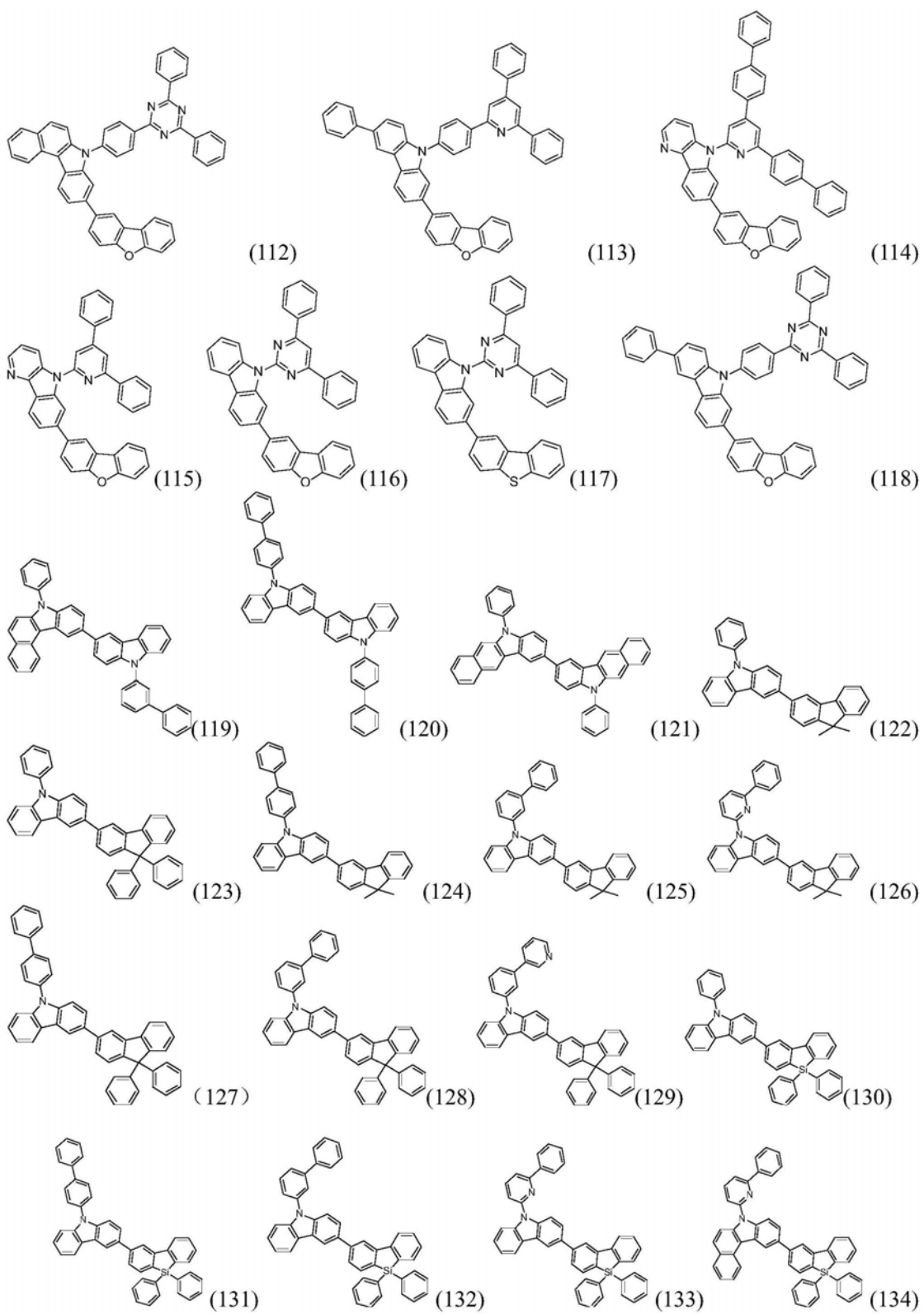


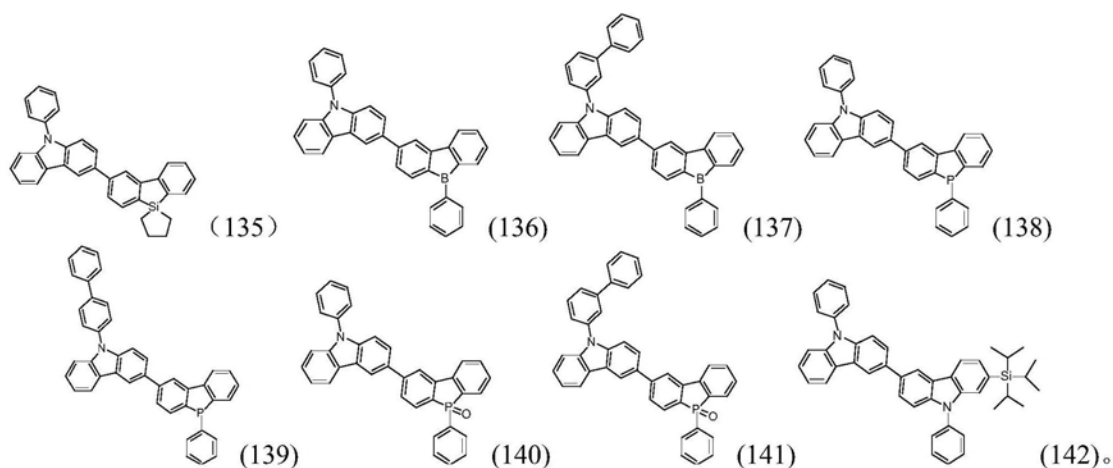
(87)



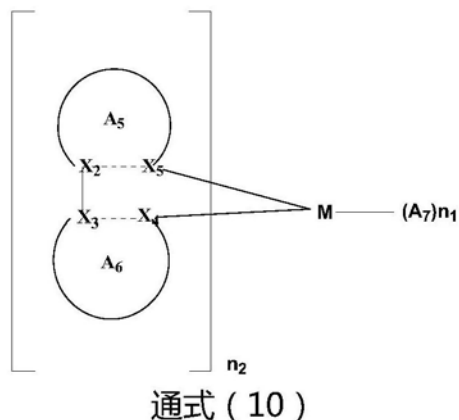
(88)





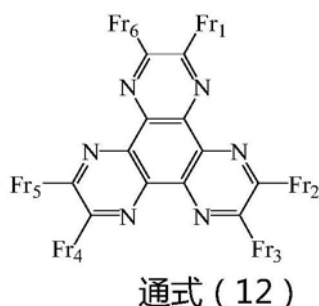


7. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述发光层还包括通式(10)所示的客体掺杂剂,所述客体掺杂剂质量与第一主体材料、第二主体材料总质量的比为(0.5:100) - (20:100),



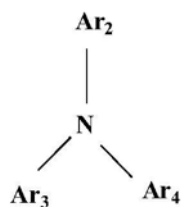
其中,M为铂、铱、钕或铜中的一种; X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 分别独立的表示为氧、碳、或氮原子中的一种; A_5 、 A_6 分别独立的表示为芳香基团, A_7 为有机配体; $n_1=0$ 、1、2或3中的任一个数值; $n_2=1$ 、2或3的任一个数值。

8. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述空穴传输区域包括空穴注入层、空穴传输层、缓冲层和电子阻挡层中的一种或多种,所述空穴注入层所用材料为通式(12)所示的结构:



通式(12)中, Fr_1 - Fr_6 分别独立的表示为氢原子、腈基、卤素、酰胺基、烷氧基、酯基、硝基、C1-C60直链或支链烷基取代的碳原子、取代或未被取代的C6-C60芳基、取代或未被取代的C1-C60杂芳基中的一种;

所述空穴传输层所用材料为三芳基胺基团的化合物,其结构如通式(14)所示:



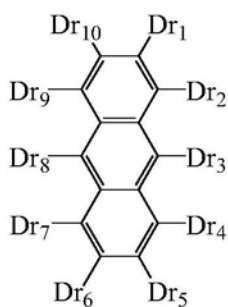
通式 (14)

其中, Ar₂、Ar₃、Ar₄分别独立的表示为取代或未被取代的C₆-C₆₀芳基、取代或未被取代C₁-C₆₀的杂芳基中的任一种。

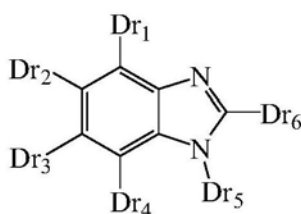
9. 根据权利要求8所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述的电子传输区域包括电子注入层、电子传输层和空穴阻挡层中的一种或多种,

所述电子注入层所用材料为锂、锂盐或铯盐中的任一种;

所述电子传输层所用材料为通式 (15)、(16) 中的任一种所示的结构:



通式 (15)



通式 (16)

其中, Dr₁-Dr₁₀分别独立地表示为氢原子、取代或未被取代的C₆-C₆₀芳基、取代或未被取代的C₁-C₆₀杂芳基中的任意一种。

10. 根据权利要求9所述的有机电致发光器件, 其特征在于, 所述有机电致发光器件包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、电子传输层、电子注入层和发光层。

一种双主体材料的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,尤其是涉及一种双主体材料的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(Organic Light Emission Device,OLED)既可以用来制造新型显示产品,也可以用于制作新型照明产品,有望替代现有的液晶显示和荧光灯照明,应用前景十分广泛。OLED犹如三明治的结构,包括电极材料膜层,以及夹在不同电极膜层之间的有机功能材料,各种不同功能材料根据用途相互叠加在一起共同组成OLED。作为电流器件,当对OLED的两端电极施加电压,并通过电场作用有机层功能材料膜层中的正负电荷,正负电荷进一步在发光层中复合,即产生OLED电致发光。

[0003] 当前,OLED显示技术已经在智能手机,平板电脑等领域获得应用,进一步还将向电视等大尺寸应用领域扩展,但是,和实际的产品应用要求相比,OLED的发光效率和使用寿命等性能还需要进一步提升。

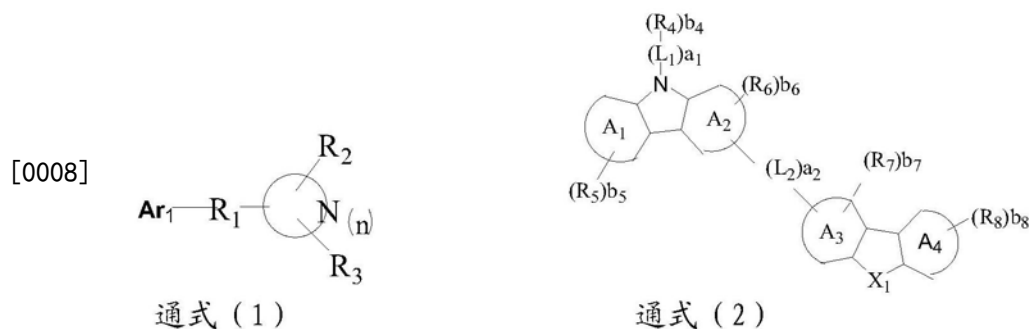
[0004] 通过发光层中主客体掺杂可以有效地提高OLED的效率,这是由于大多数有机分子的三重态激子的辐射跃迁是禁阻的,对电致发光的贡献很小,通过掺杂铂、铱、铕等有机金属配合物可以使有机分子的三重态激子转移到金属配合物的三线态上,大大地提高了有机发光器件的效率。但是三重态激子在转移过程中会产生三重态-三重态湮灭(TTA)从而造成能量损失,使得有机发光器件产生效率滚降。

发明内容

[0005] 为了解决上述问题,本发明提供了一种双主体材料的有机电致发光器件,通过使用双主体材料可以使三线态激子分散在两个主体上,从而减少了TTA,降低了有机电致发光器件的效率滚降,使得有机电致发光器件的效率和寿命得到了很大提升。

[0006] 本发明采用的技术方案如下:

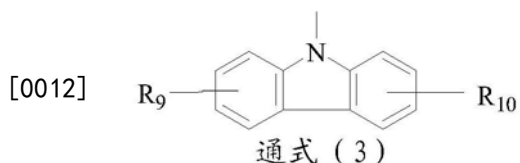
[0007] 一种双主体材料的有机电致发光器件,该器件包括空穴传输区域、电子传输区域和发光层,所述发光层包括通式(1)所示的第一主体材料和通式(2)所示的第二主体材料,所述第一主体材料:第二主体材料的质量比为1:99-99:1;



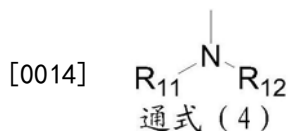
[0009] 其中,在通式(1)中, R_1 、 R_2 、 R_3 分别独立的表示为氢原子、取代或者未被取代的C6-C30芳香基、取代或者未被取代的C6-C30杂芳基;

[0010]  $N_{(n)}$ 表示为含氮六元杂环, $n=1, 2$ 或 3 ;

[0011] Ar_1 为通式 (3) 所示的结构:



[0013] 其中, R_9 、 R_{10} 分别独立的表示氢原子、C1-C10直链或支链的烷基、C5-C20的环烷基、C5-C20的芳基、C5-C20的杂芳基或通式 (4) 所示结构:



[0015] 其中, R_{11} 、 R_{12} 分别独立的表示C1-C10直链或支链烷基、C5-C20的环烷基、C5-C20的芳基或C5-C20的杂芳基;

[0016] 在通式 (2) 中, A_1 、 A_2 、 A_3 和 A_4 分别独立的表示为苯基、萘基、吡啶基、嘧啶基、喹啉基、异喹啉基、2,6-萘啶基、1,8-萘啶基、1,5-萘啶基、1,6-萘啶基、1,7-萘啶基、2,7-萘啶基、喹喔啉基、酞嗪基、喹啶基或噌啉基中的任意一种;

[0017] X_1 表示氧原子、硫原子、 $C(R_{13})(R_{14})$ 、 $Si(R_{13})(R_{14})$ 、 $P(R_{13})$ 、 $B(R_{13})$ 、 $P(=O)(R_{13})$ 或 $N-(L_3)a_3-(R_{15})b_{15}$;

[0018] a_1 、 a_2 和 a_3 分别独立的表示为1、2、3、4或5中的任一个数值; b_4 、 b_5 、 b_6 、 b_7 、 b_8 和 b_{15} 分别独立的表示为1、2、3或4中的任一个数值;

[0019] L_1 、 L_2 和 L_3 分别独立的表示为被取代或未被取代的C3-C10的环烷基、取代或未被取代的C1-C10的杂环烷基、取代或未被取代的C6-C60的芳香基、取代或未被取代的C1-C60的杂芳基、取代或未被取代的二价非芳香族稠合多环基、取代或未被取代的二价非芳香族稠合杂多环基中的任意一种;

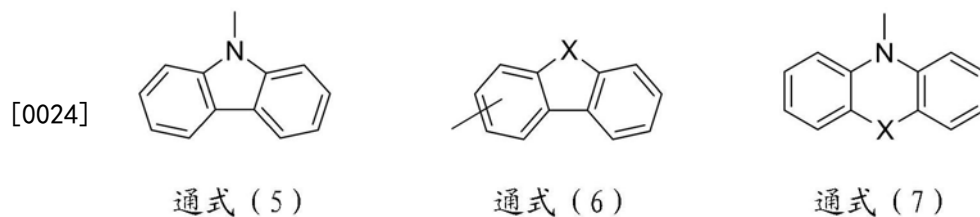
[0020] R_4 和 R_{15} 分别独立的表示为被取代或未被取代的C3-C10的环烷基、取代或未被取代的C1-C10的杂环烷基、取代或未被取代的C6-C60的芳香基、取代或未被取代的C1-C60的杂芳基、取代或未被取代的二价非芳香族稠合多环基、取代或未被取代的价非芳香族稠合杂多环基、 $-N(Q_1)(Q_2)$ 、 $-Si(Q_3)(Q_4)(Q_5)$ 或 $-B(Q_6)(Q_7)$ 中的任意一种;

[0021] 其中, Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 、 Q_5 、 Q_6 、 Q_7 分别独立的表示为氢原子、C1-C60的烷基、C1-C60的烷氧基、C6-C60芳香基、C1-C60的杂芳基、一价非芳香族稠合多环基或者一价非芳香族稠合杂环基中的任意一种;

[0022] R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_{13} 和 R_{14} 分别独立的表示为氢原子、氘原子、 $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ 、羟基、氰基、硝基、氨基、脒基、胂基、胍基、羧基、羧酸盐、磺酸基、磺酸盐、磷酸基、磷酸盐、取代或未被取代的C1-C60的烷基、取代或未被取代的C2-C60的烯基、取代或未被取代的C2-C60的炔基、取代或未被取代的C1-C60的烷氧基、取代或未被取代的C3-C10的环烷基、取代或未被取代的C1-C10的杂环烷基、取代或未被取代的C3-C60的环烯基、取代或未被取代的C1-C60的杂环烯基、取代或未被取代的C6-C60芳香基、取代或未被取代的C6-C60芳氧基、取代或未被取代的C6-C60的芳硫基、取代或未被取代的C1-C60的杂芳基、取代或未被取代的一价非芳

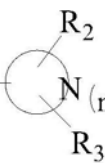
香族稠合多环基、取代或未被取代一价非芳香族稠合杂环基中的任意一种。

[0023] 进一步的,通式(3)中, R_9 、 R_{10} 分别独立的表示为通式(5)、通式(6)或通式(7)中任一所示的结构:

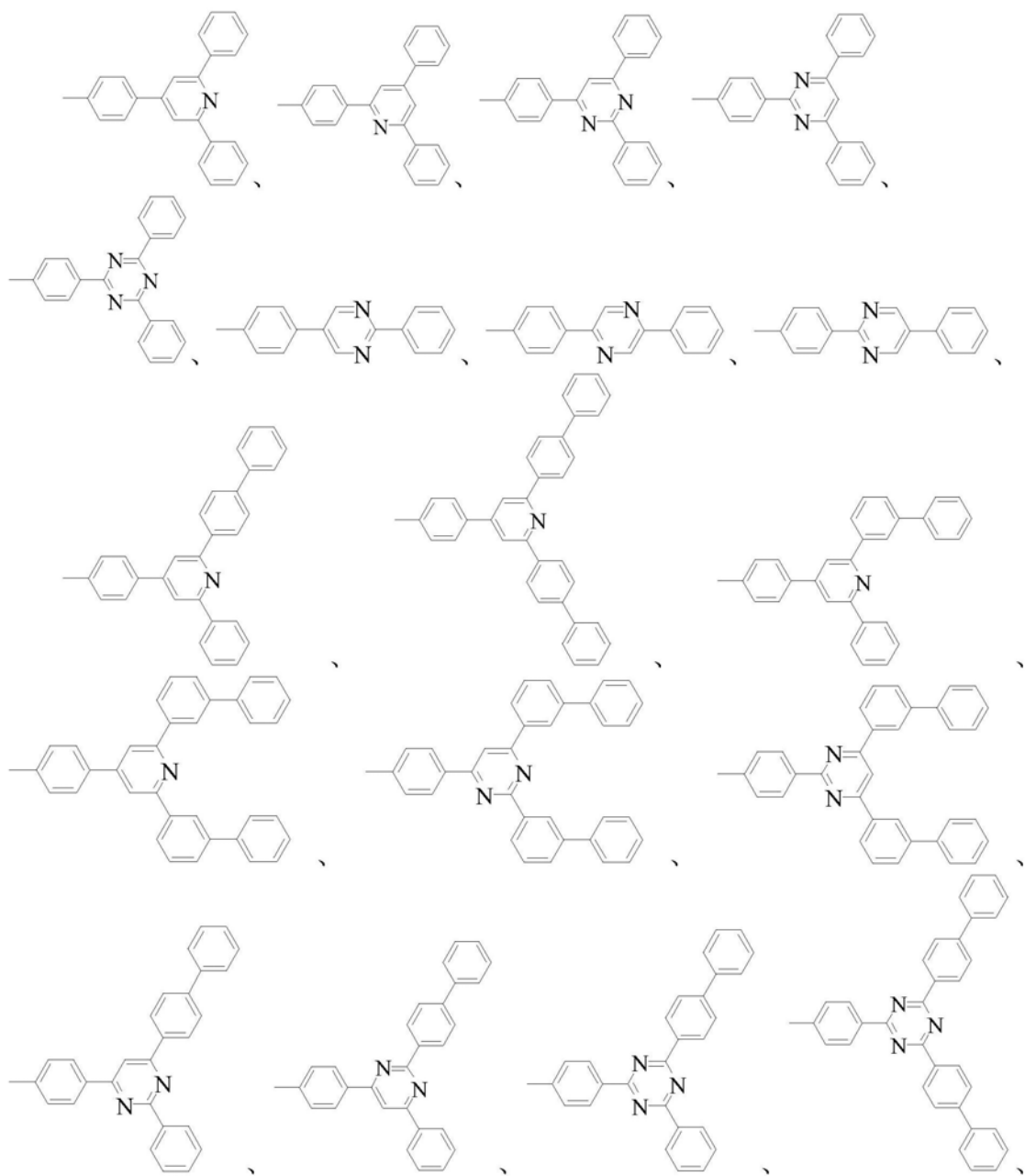


[0025] 其中,X表示为氧原子、硫原子、C1-10直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的仲胺基中的任意一种。

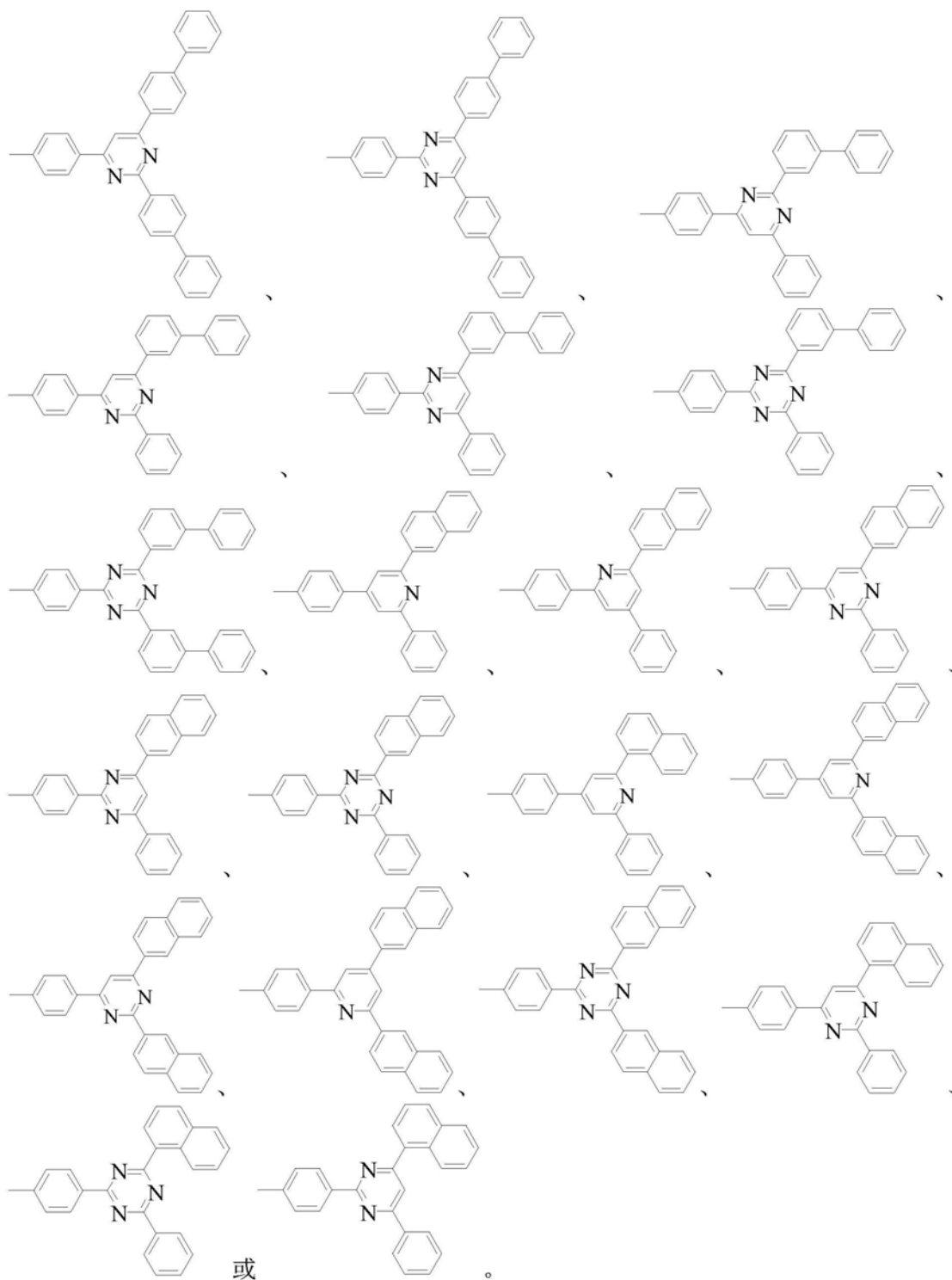
[0026] 进一步的,所述通式(1)中, $-R_1-\text{N}_{(n)}$ 表示为下列结构式中的任意一种:



[0027]

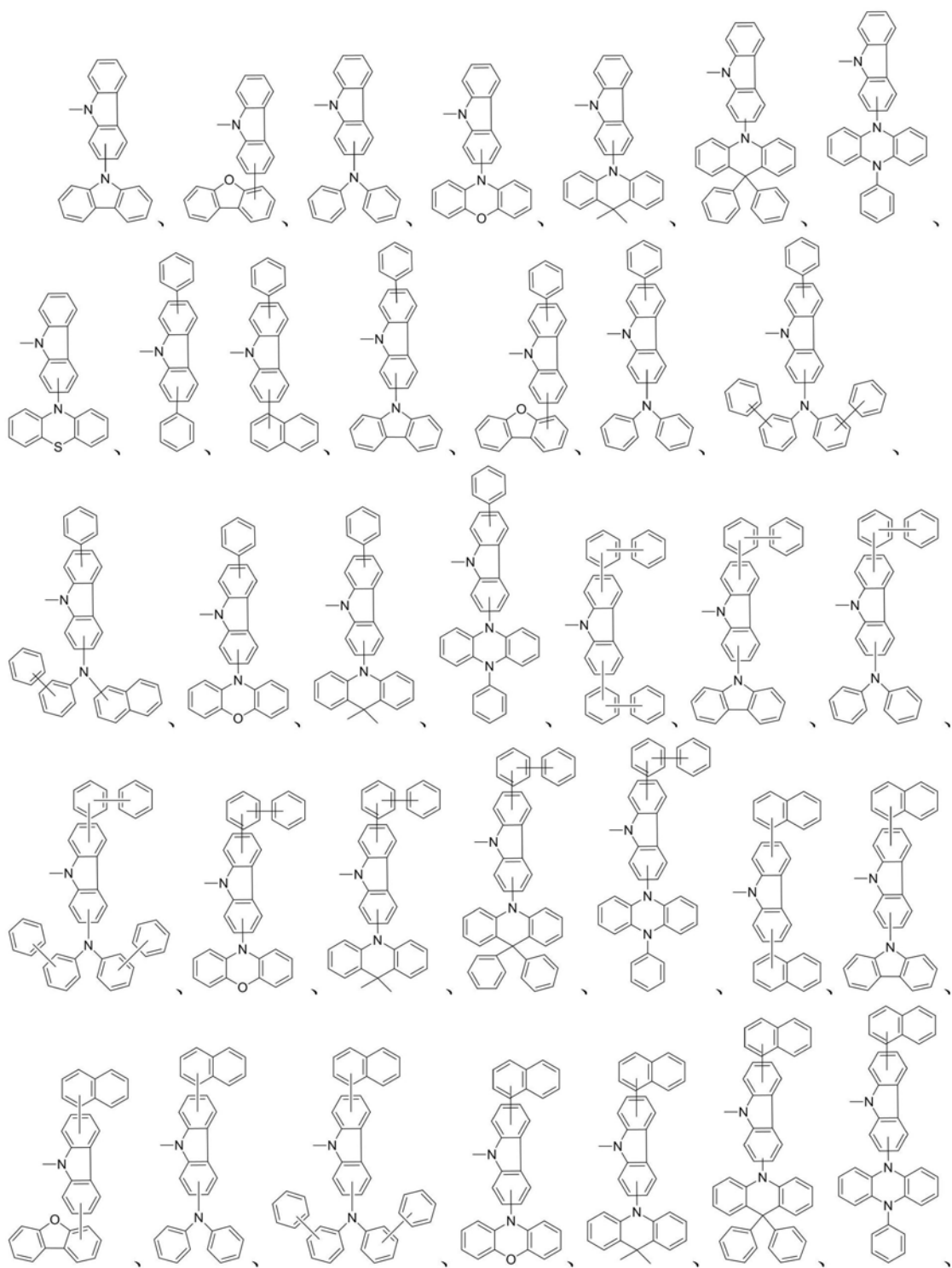


[0028]

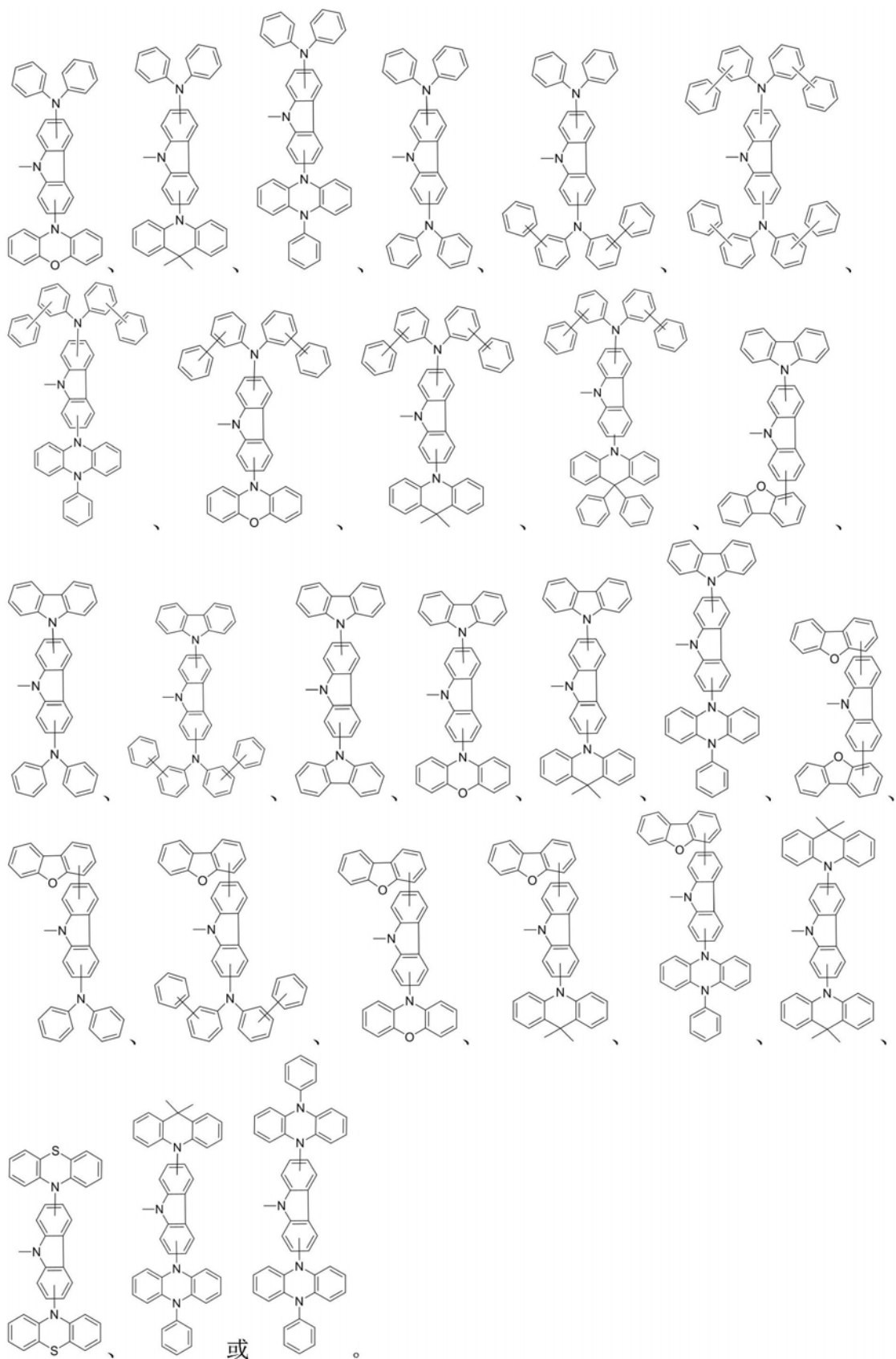


[0029] 进一步的,所述通式(1)中,Ar采用如下结构式中的任意一种:

[0030]

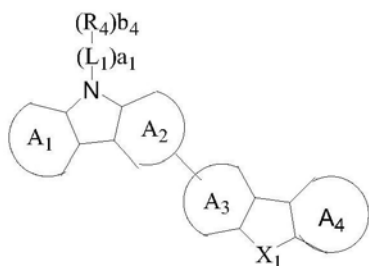


[0031]



[0032] 进一步的,所述第二主体材料为通式(8)所示的结构:

[0033]

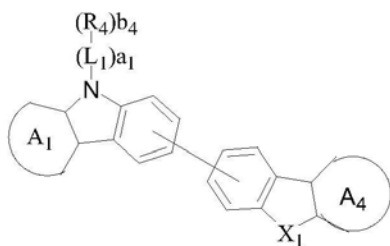


通式 (8)

[0034]

进一步的,所述第二主体材料为通式(9)所示的结构:

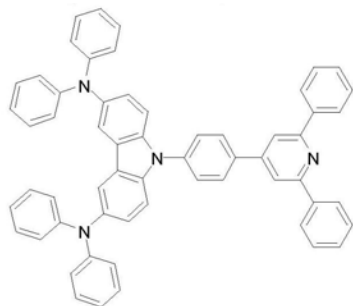
[0035]



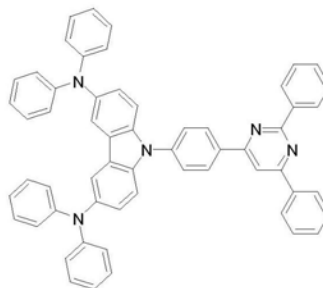
通式 (9)

[0036]

进一步的,所述第一主体材料采用如下任一结构式的化合物:

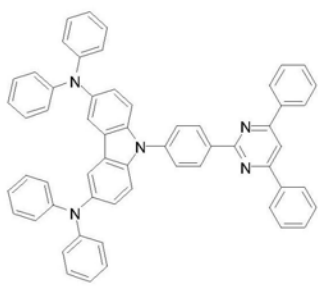


(1)

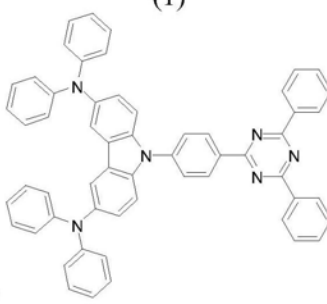


(2)

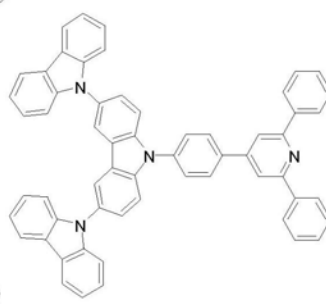
[0037]



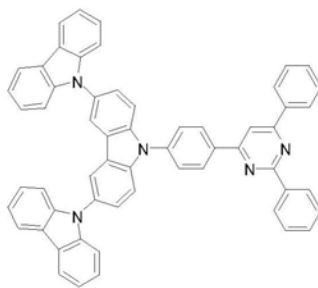
(3)



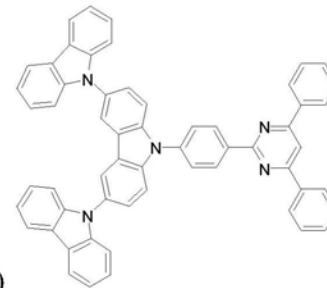
(4)



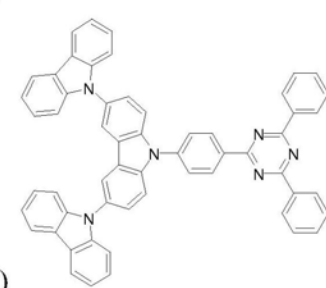
(5)



(6)

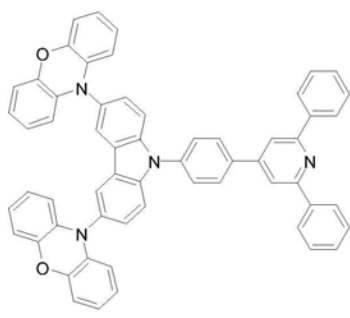


(7)

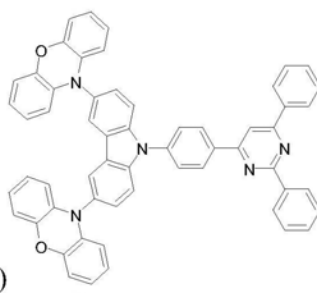


(8)

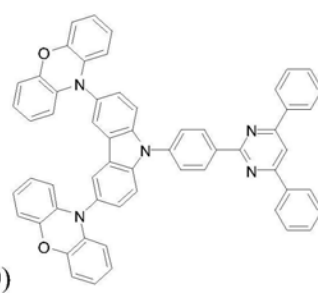
[0038]



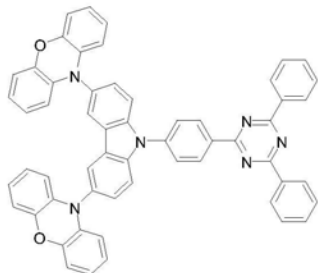
(9)



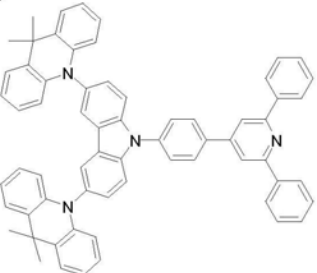
(10)



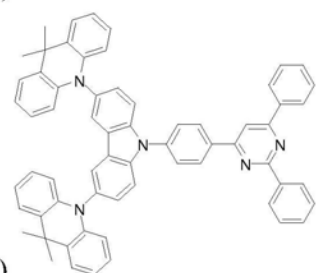
(11)



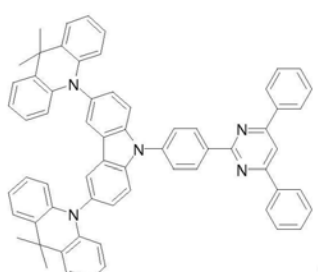
(12)



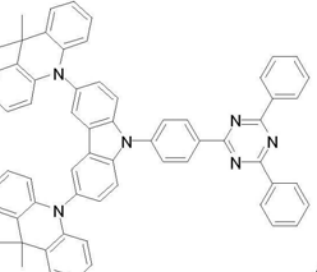
(13)



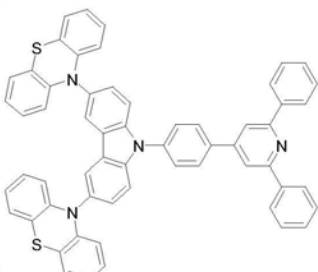
(14)



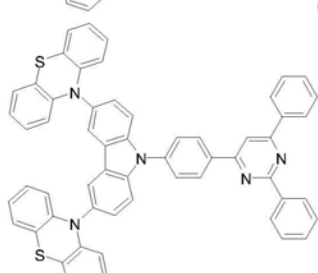
(15)



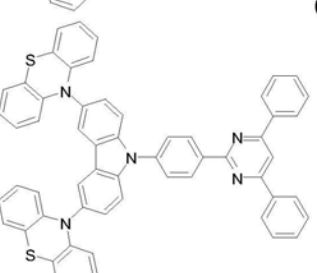
(16)



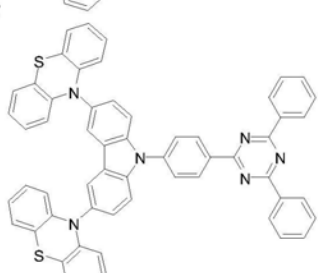
(17)



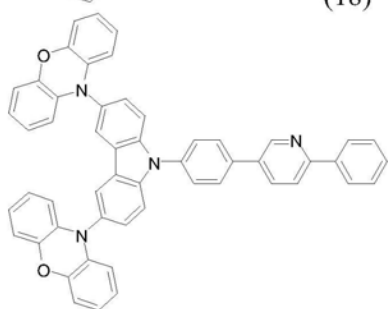
(18)



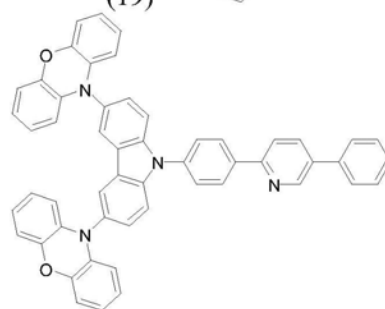
(19)



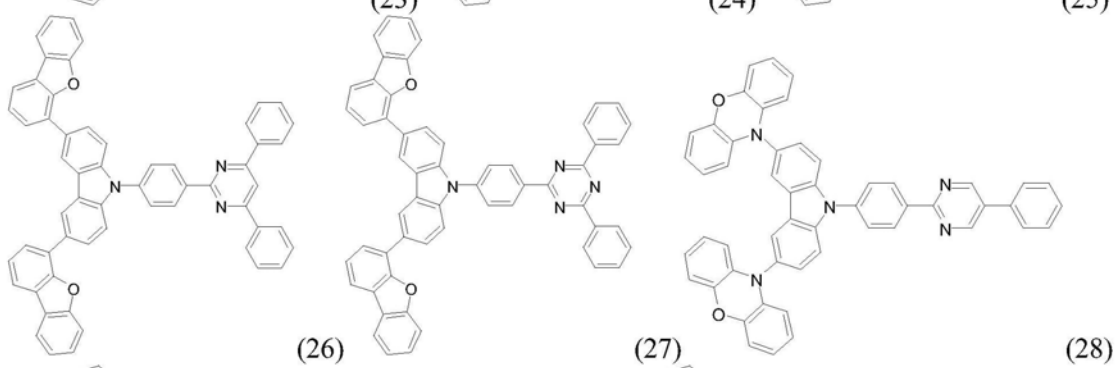
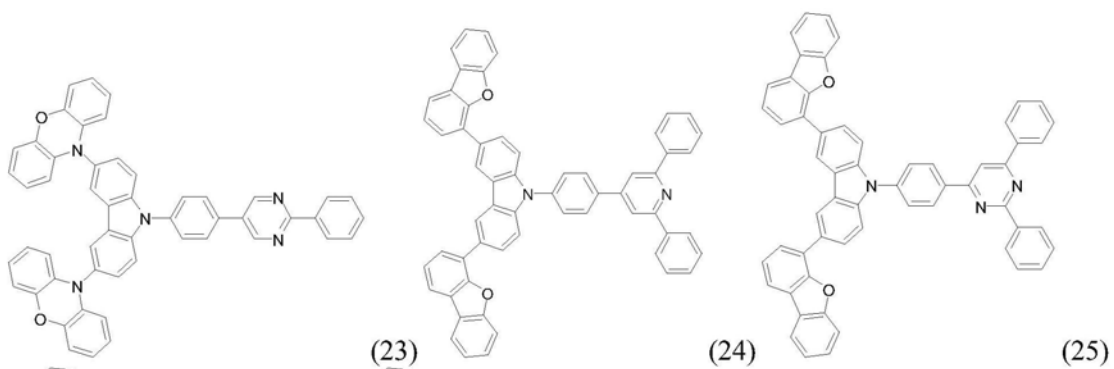
(20)



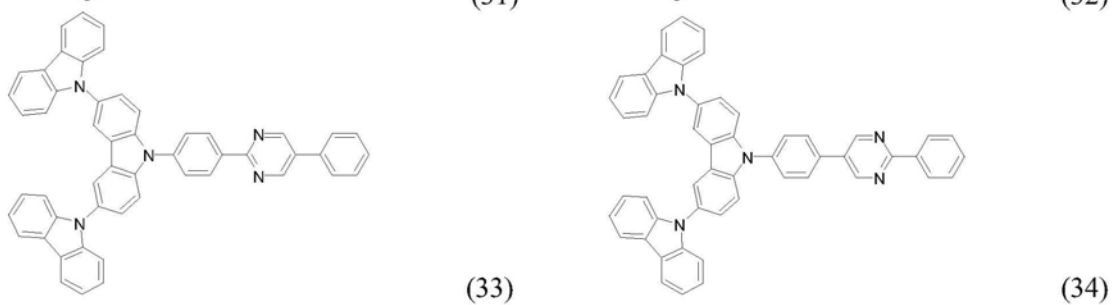
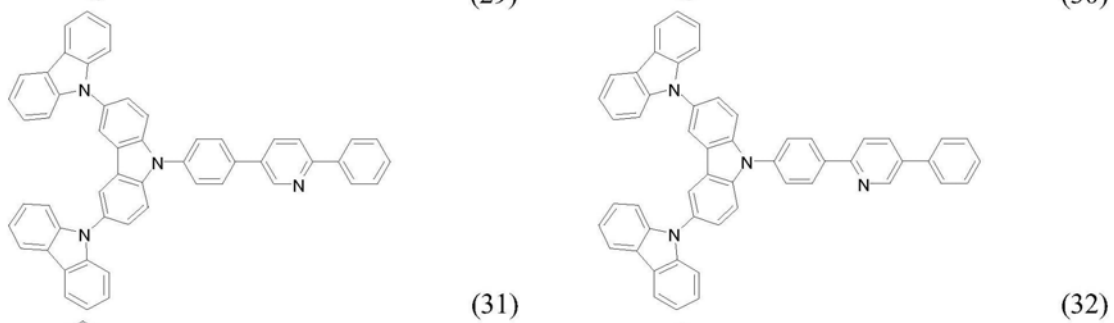
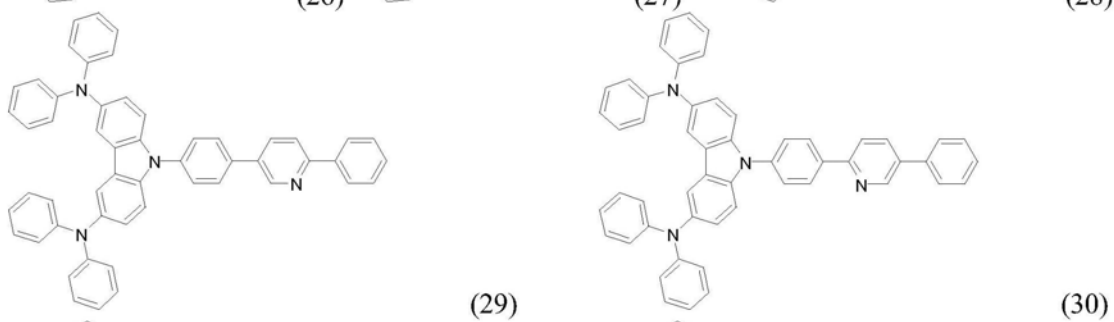
(21)

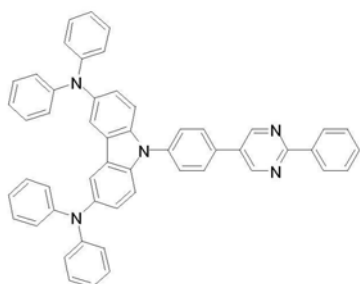


(22)

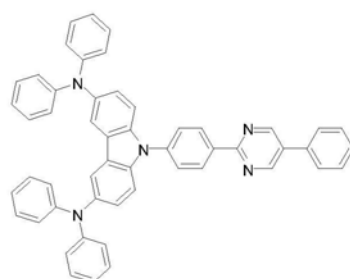


[0039]

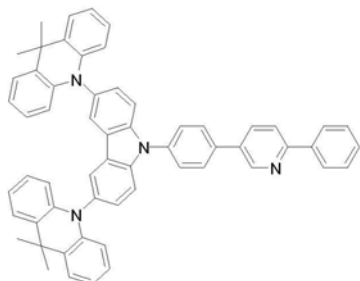




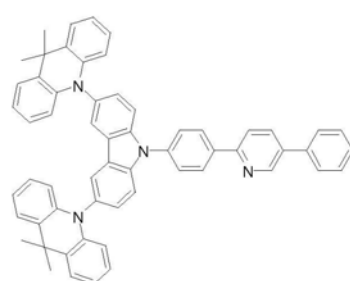
(35)



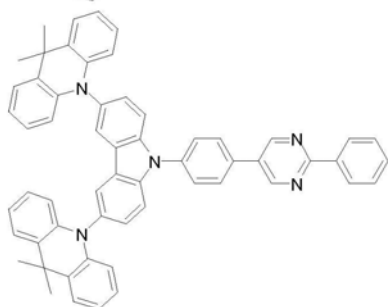
(36)



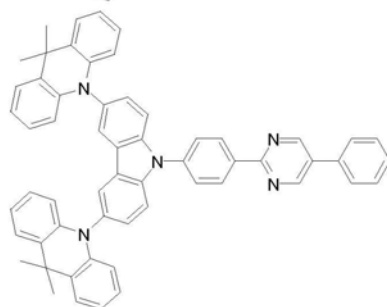
(37)



(38)

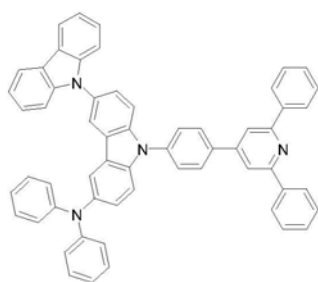


(39)

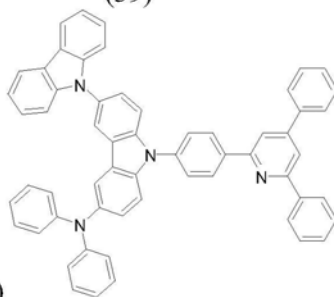


(40)

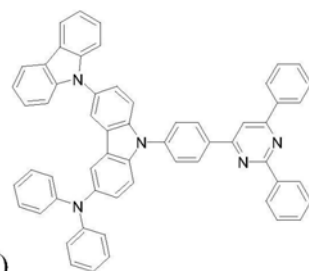
[0040]



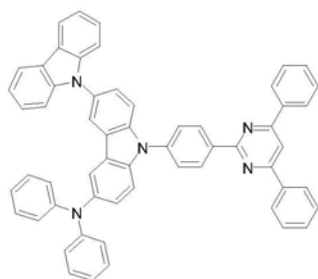
(41)



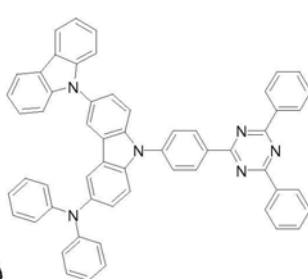
(42)



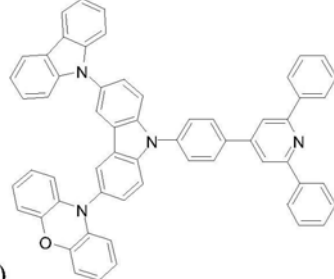
(43)



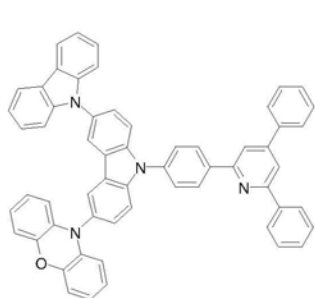
(44)



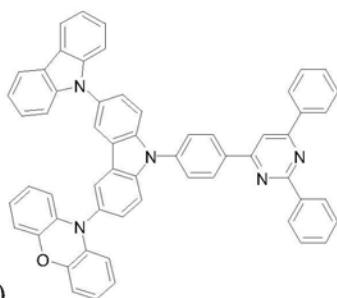
(45)



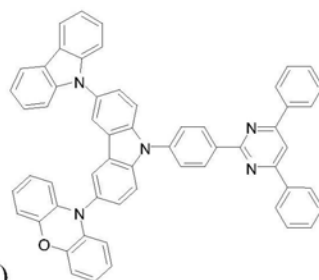
(46)



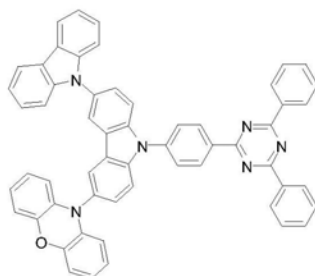
(47)



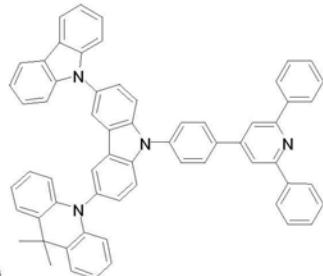
(48)



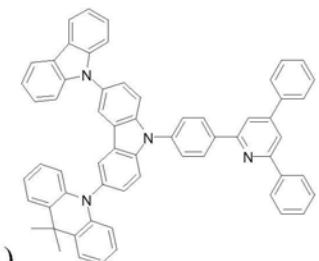
(49)



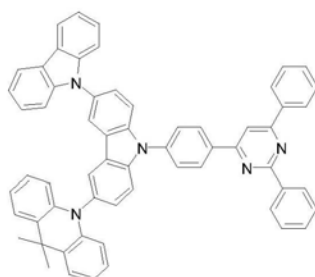
(50)



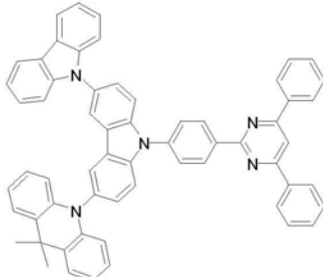
(51)



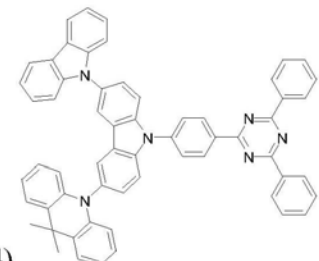
(52)



(53)

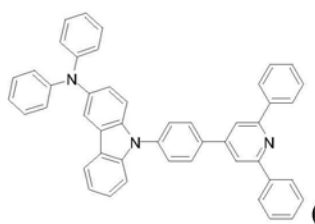


(54)

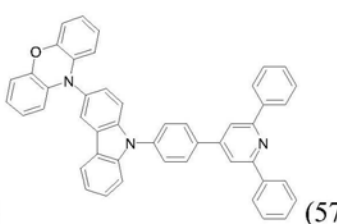


(55)

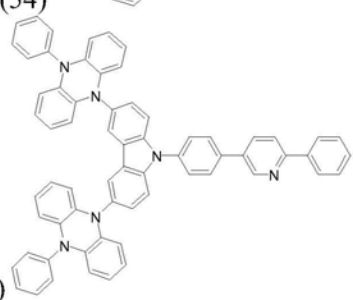
[0041]



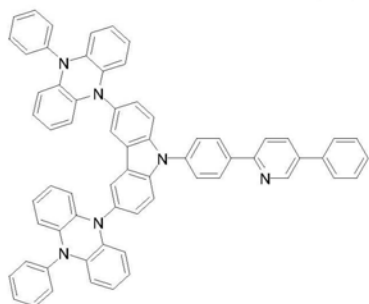
(56)



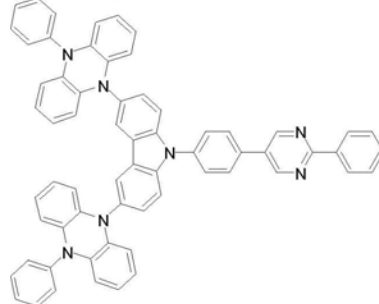
(57)



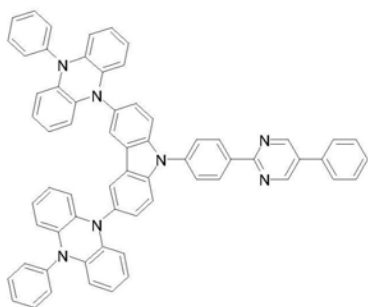
(58)



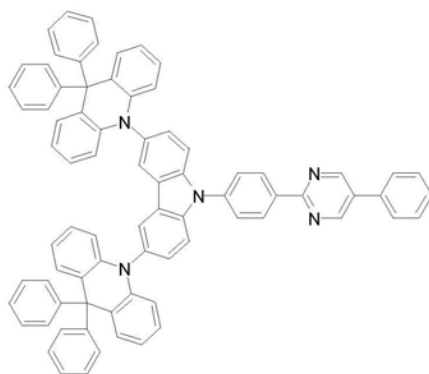
(59)



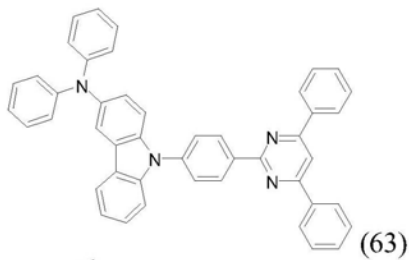
(60)



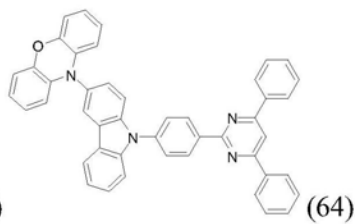
(61)



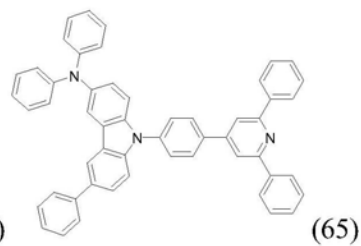
(62)



(63)

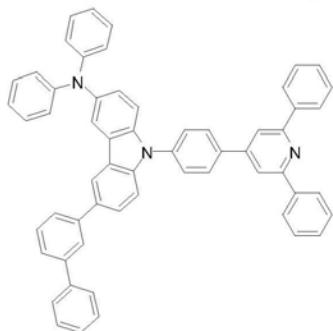


(64)

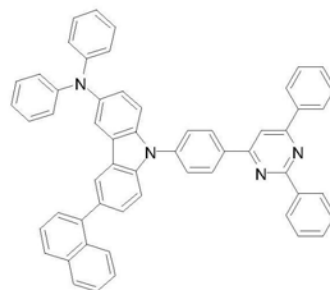


(65)

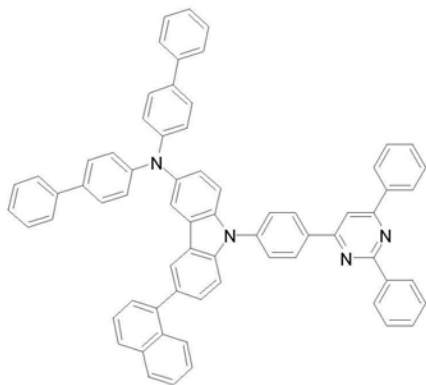
[0042]



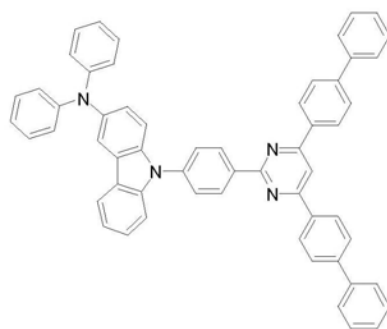
(66)



(67)

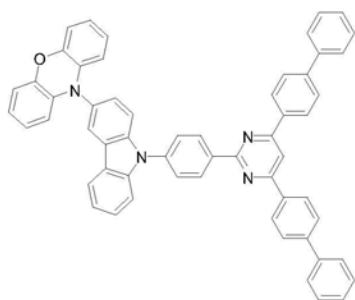


(68)

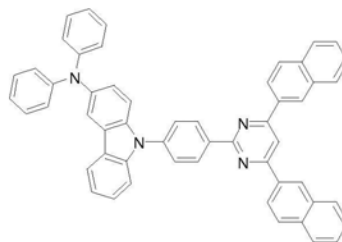


(69)

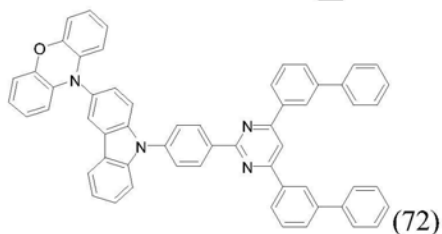
[0043]



(70)



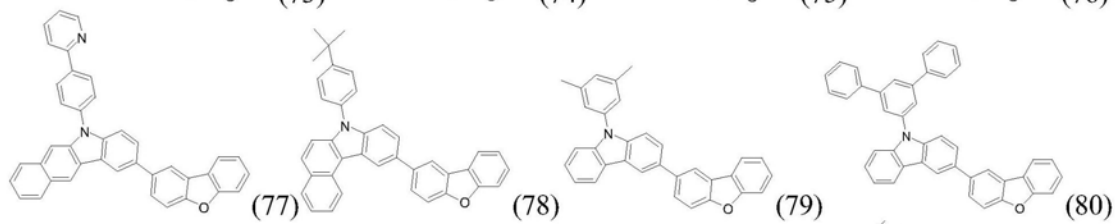
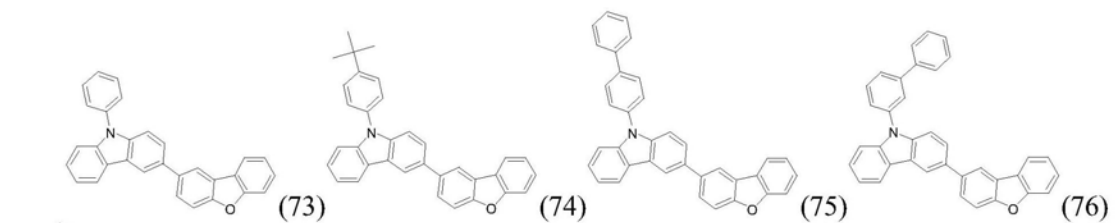
(71)



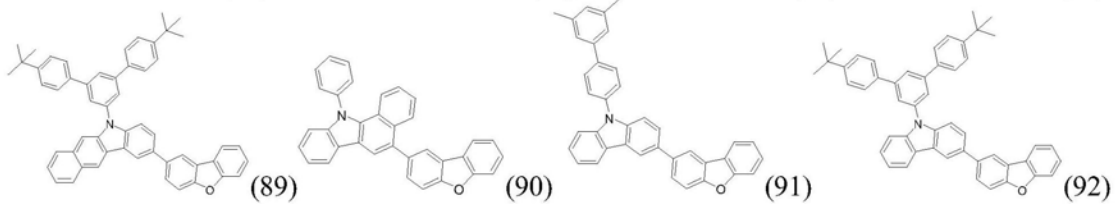
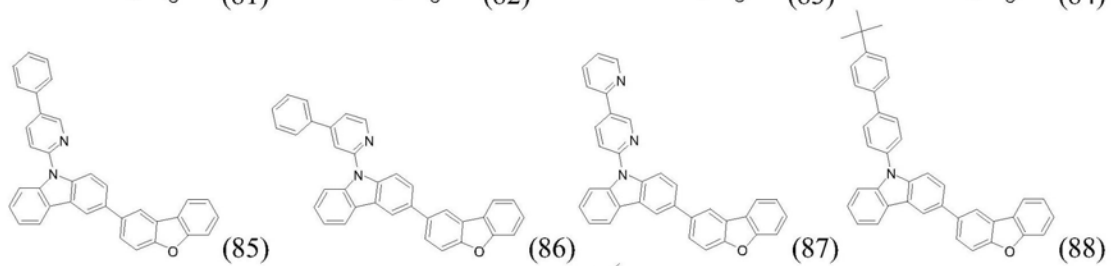
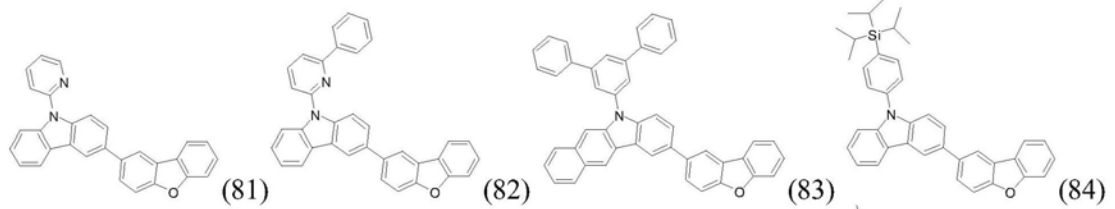
(72)

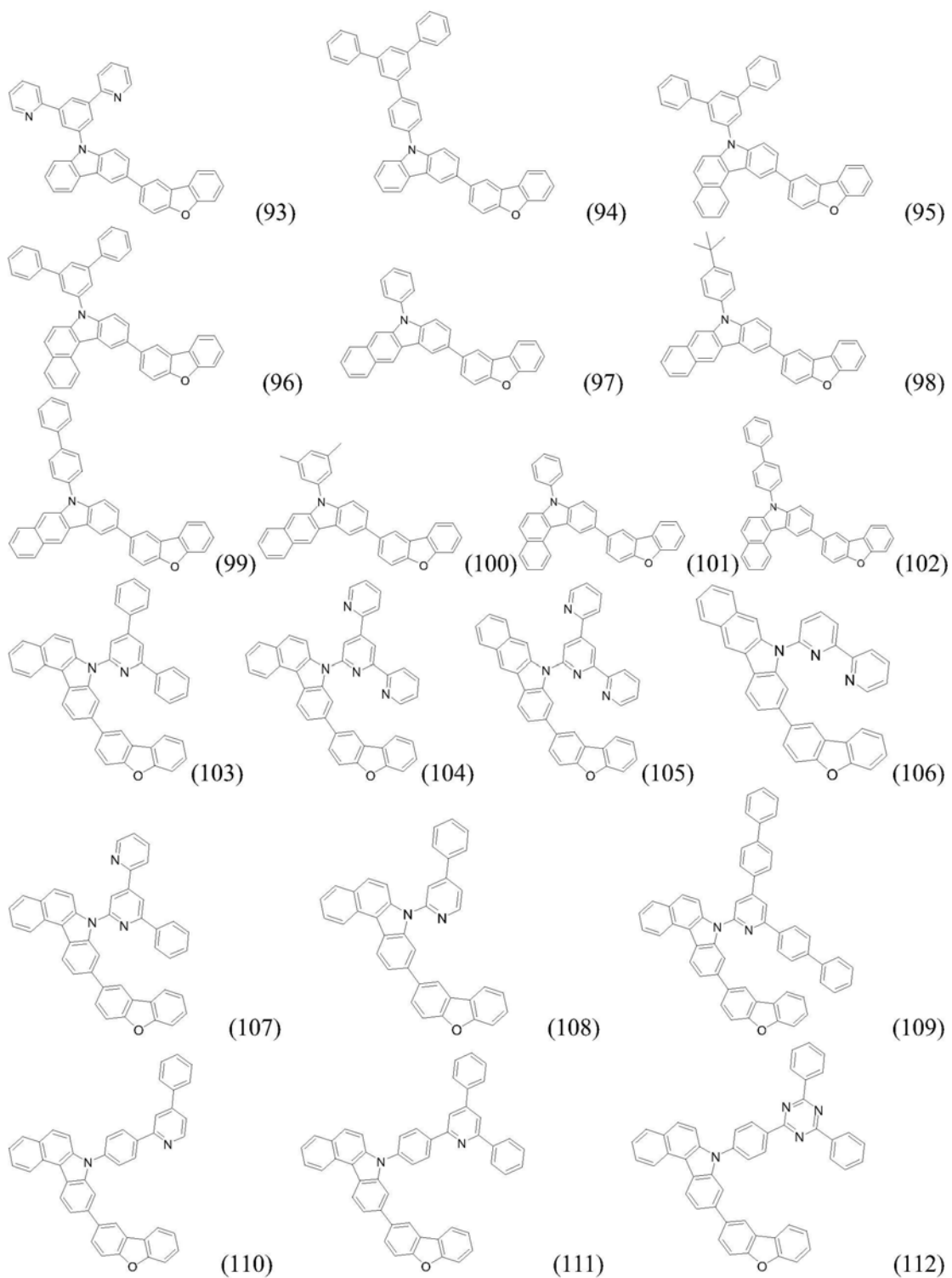
或

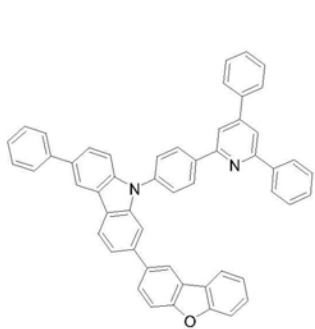
[0044] 进一步的,所述第二主体材料采用如下任一结构式的化合物:



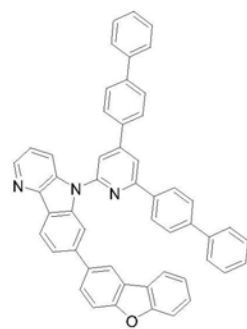
[0045]



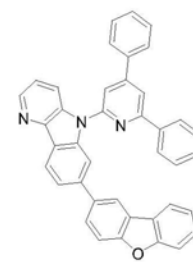




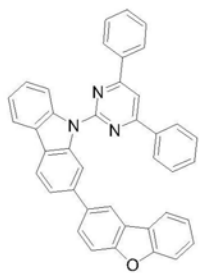
(113)



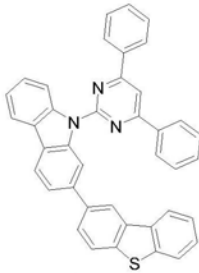
(114)



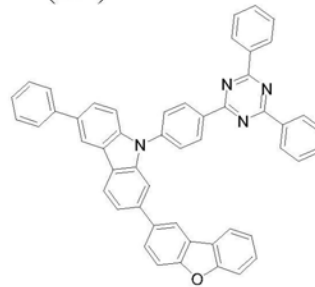
(115)



(116)

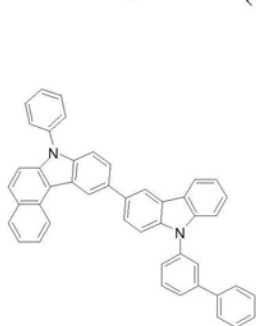


(117)

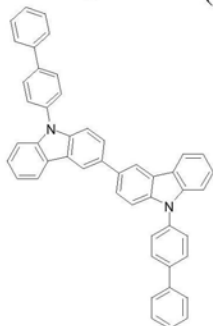


(118)

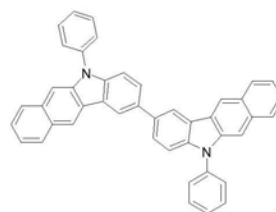
[0047]



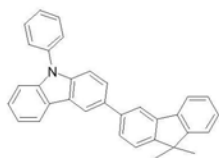
(119)



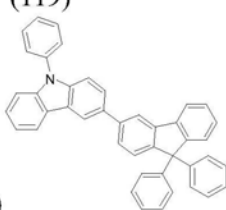
(120)



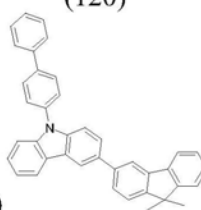
(121)



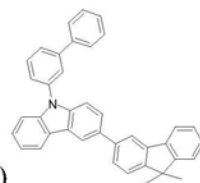
(122)



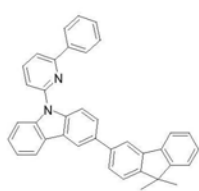
(123)



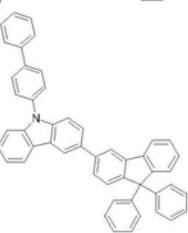
(124)



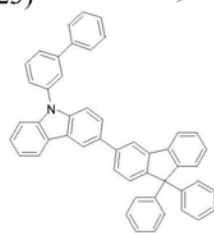
(125)



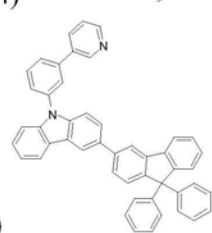
(126)



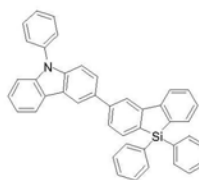
(127)



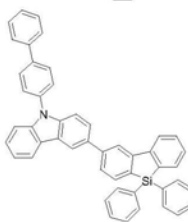
(128)



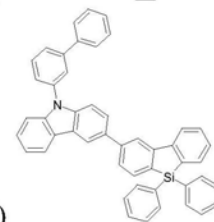
(129)



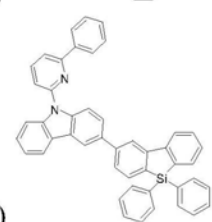
(130)



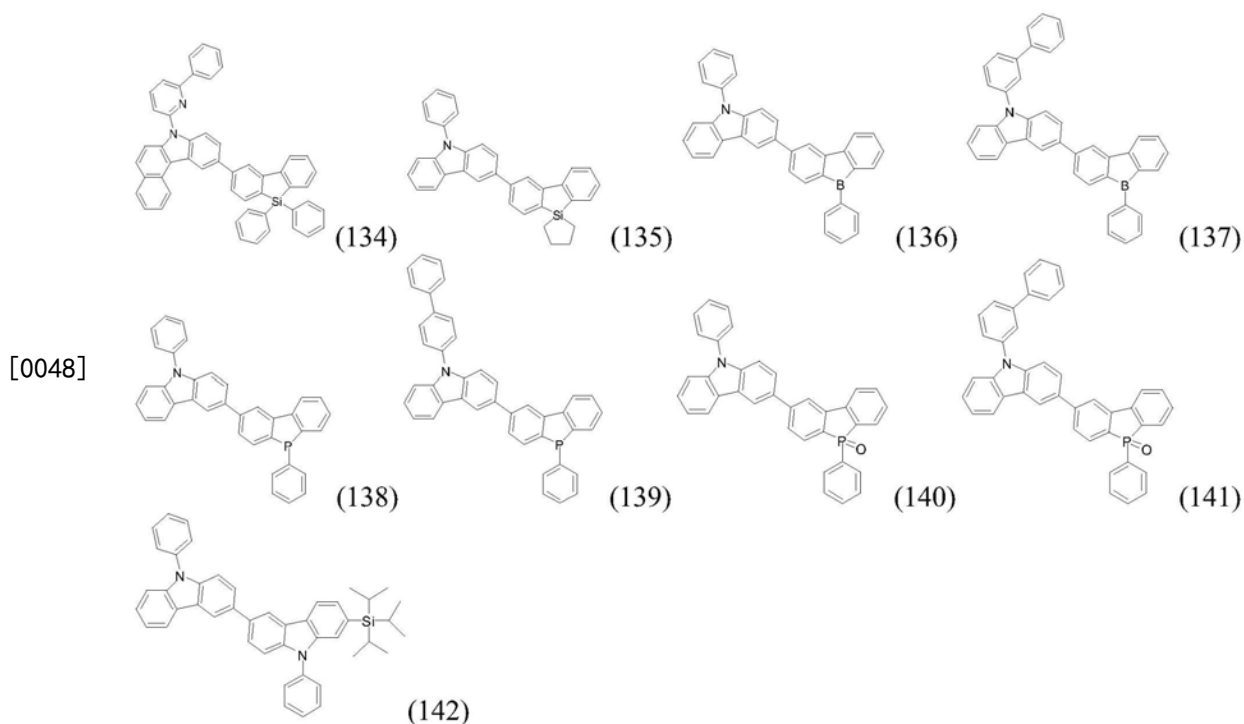
(131)



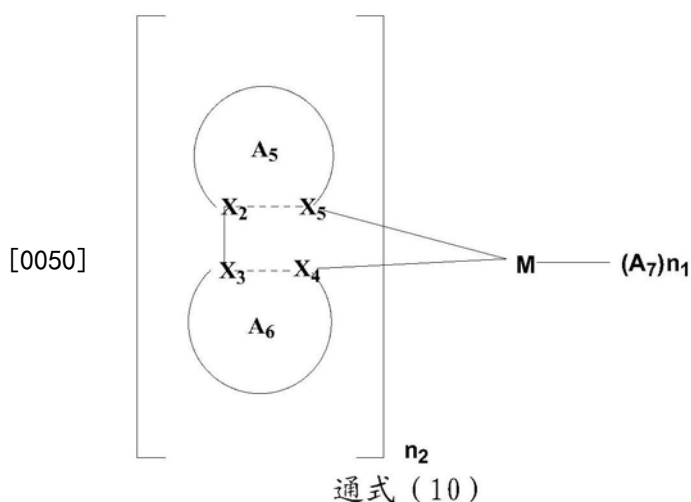
(132)



(133)

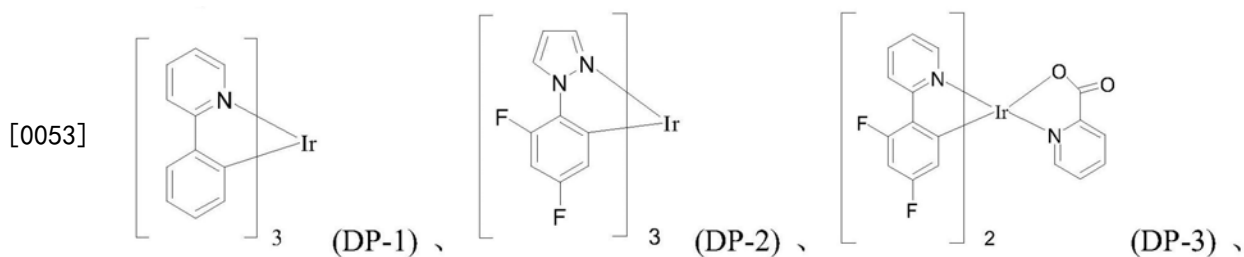


[0049] 进一步的,所述发光层还包括通式(10)所示的客体掺杂剂,所述客体掺杂剂质量与第一主体材料、第二主体材料总质量的比为0.5-20:100,

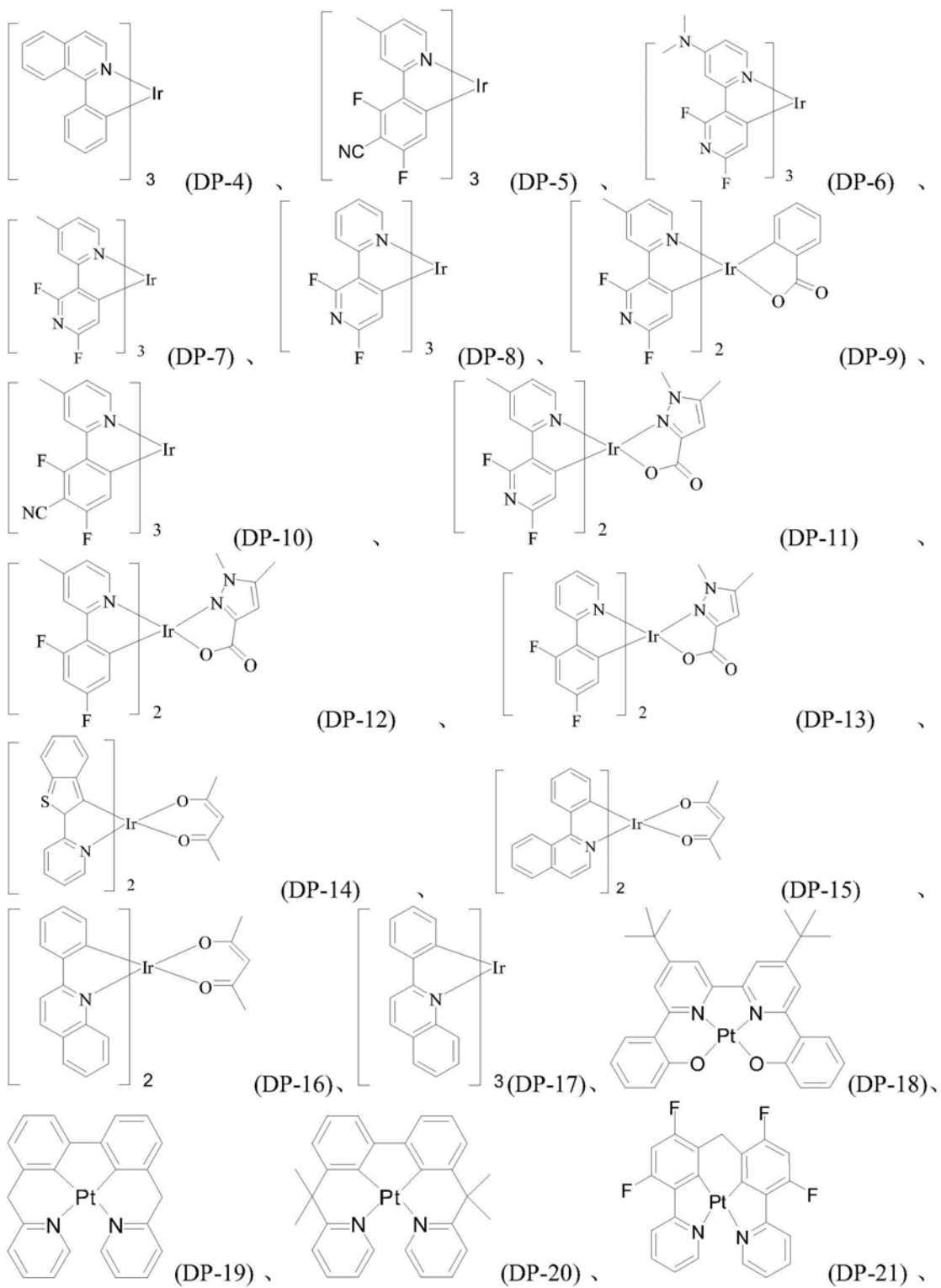


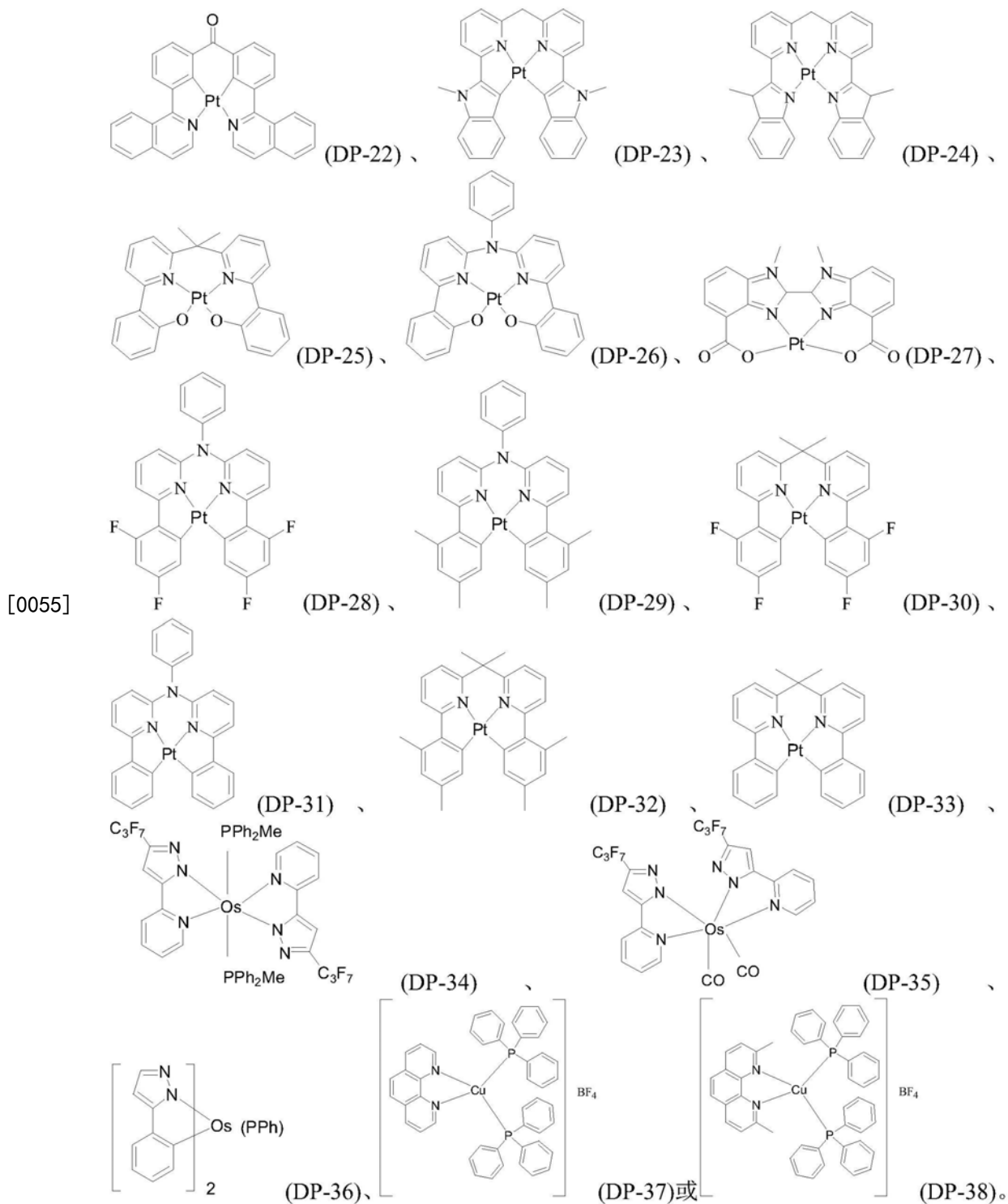
[0051] 其中,M为铂、铱、钕或铜中的一种; X_2 、 X_3 、 X_4 、 X_5 分别独立的表示为氧、碳、或氮原子中的一种; A_5 、 A_6 分别独立的表示为芳香基团, A_7 为有机配体; $n_1=0$ 、1、2或3中的任一个数值; $n_2=1$ 、2或3的任一个数值。

[0052] 进一步的,所述客体掺杂剂采用如下任一结构式的化合物:

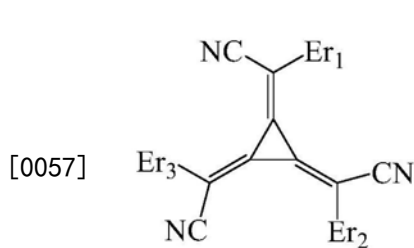


[0054]

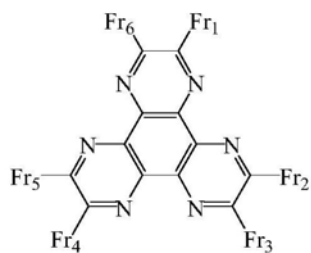




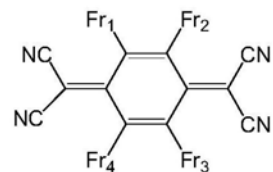
[0056] 进一步的,所述空穴传输区域包括空穴注入层、空穴传输层、缓冲层和电子阻挡层中的一种或多种,所述空穴注入层所用材料为通式(11)、(12)或(13)中的任一种所示的结构:



通式 (11)



通式 (12)

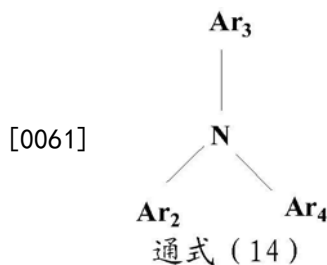


通式 (13)

[0058] 其中,通式(11)中, Er_1 、 Er_2 和 Er_3 分别独立的表示为取代或未被取代的C6-C60芳基、取代或未被取代的C1-C60杂芳基中的一种;

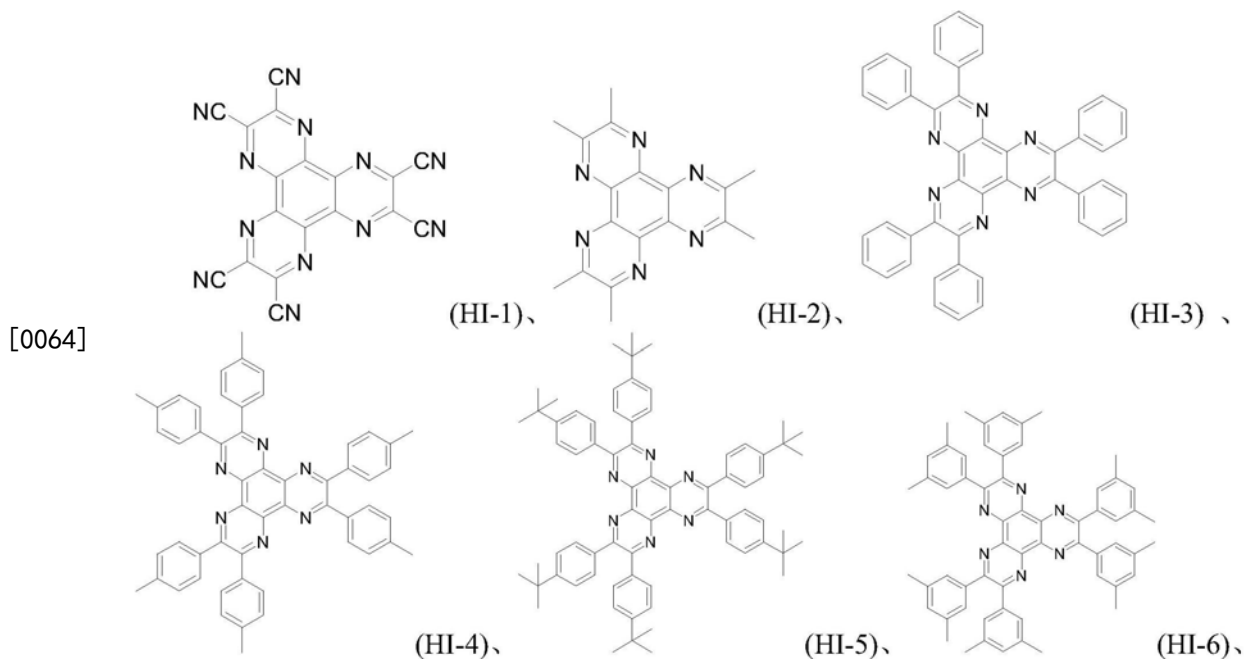
[0059] 通式(12)和通式(13)中, Fr_1 - Fr_6 分别独立的表示为氢原子、腈基、卤素、酰胺基、烷氧基、酯基、硝基、C1-C60直链或支链烷基取代的碳原子、取代或未被取代的C6-C60芳基、取代或未被取代的C1-C60杂芳基中的一种;

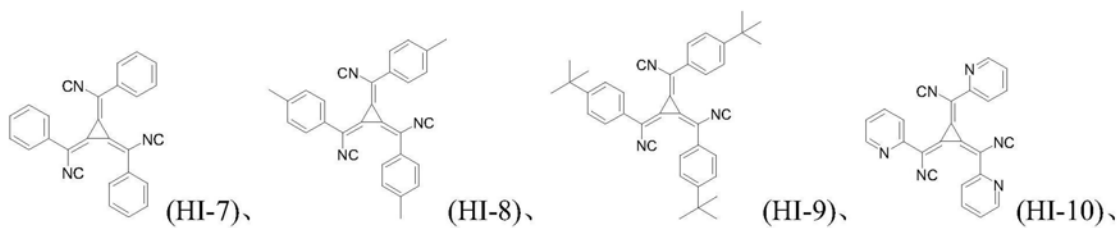
[0060] 所述空穴传输层所用材料为三芳基胺基团的化合物,其结构如通式(14)所示:



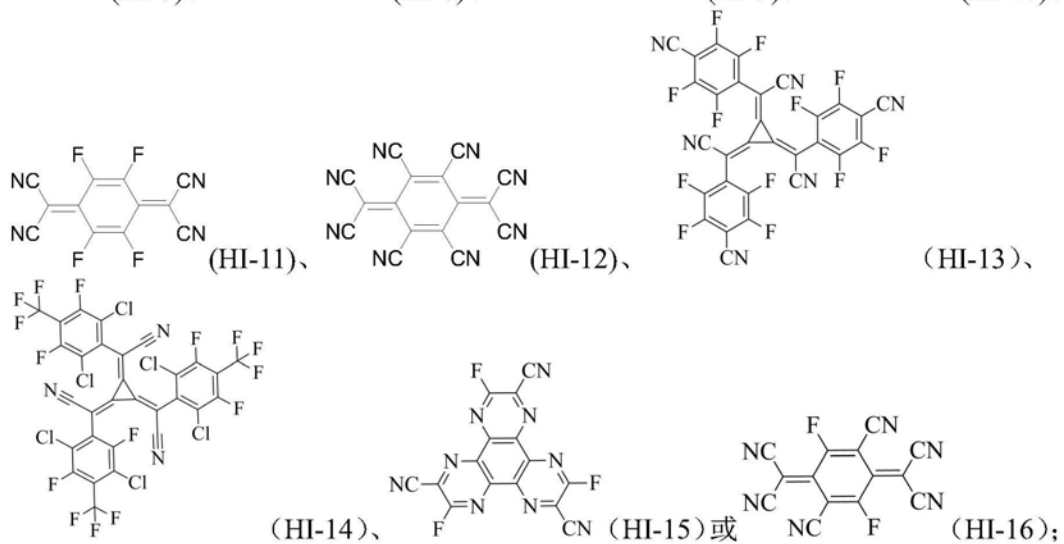
[0062] 其中, Ar_2 、 Ar_3 、 Ar_4 分别独立的表示为取代或未被取代的C6-C60芳基、取代或未被取代C1-C60的杂芳基中的任一种。

[0063] 进一步的,所述空穴注入层采用如下任一结构式表示的化合物:



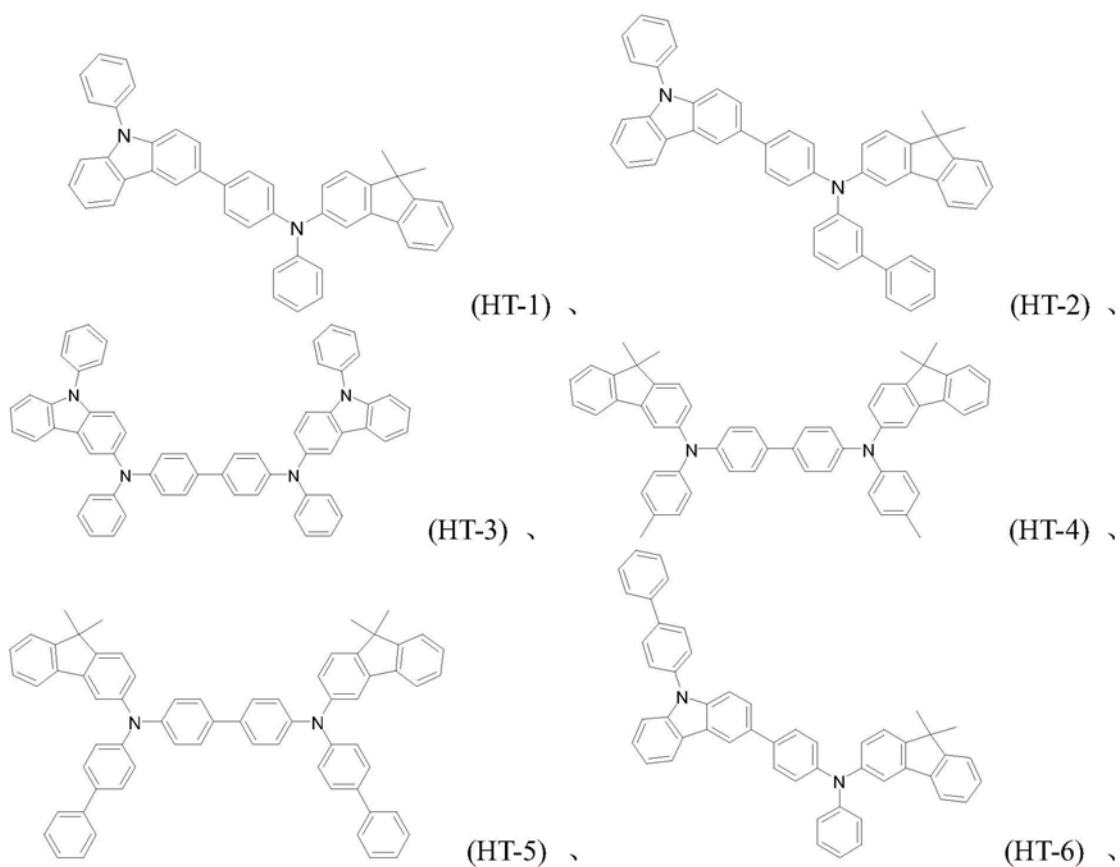


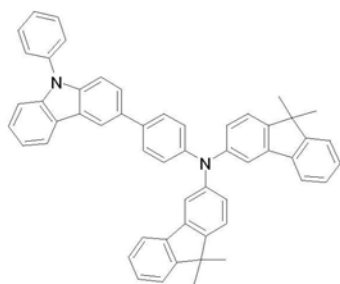
[0065]



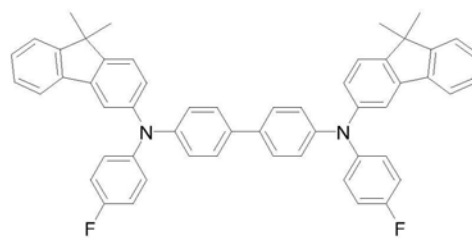
[0066] 所述空穴传输层采用如下任一结构式表示的化合物：

[0067]

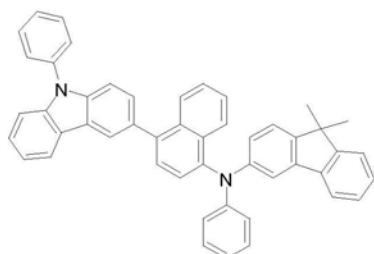




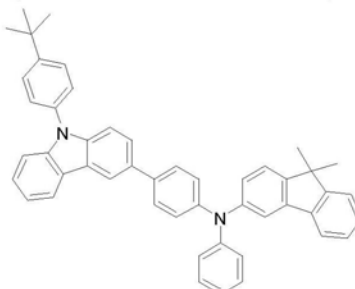
(HT-7) 、



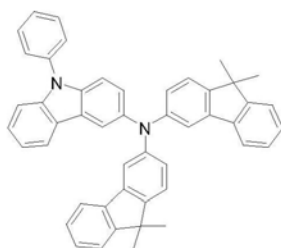
(HT-8) 、



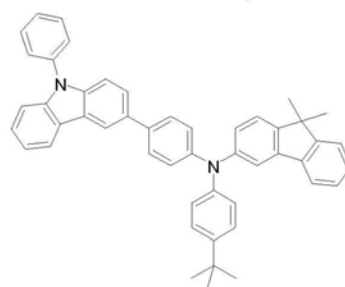
(HT-9) 、



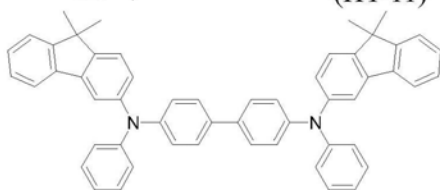
(HT-10) 、



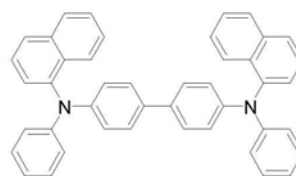
(HT-11) 、



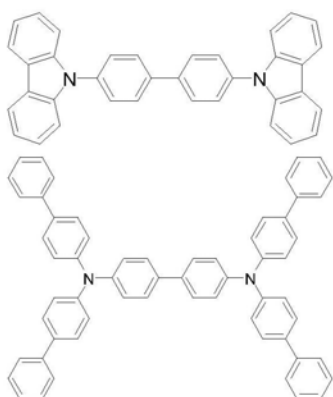
(HT-12) 、



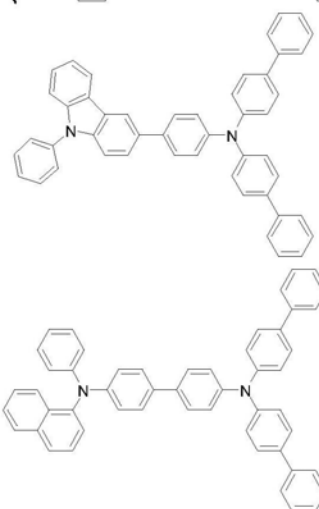
(HT-13) 、



(HT-14) 、



(HT-15) 、

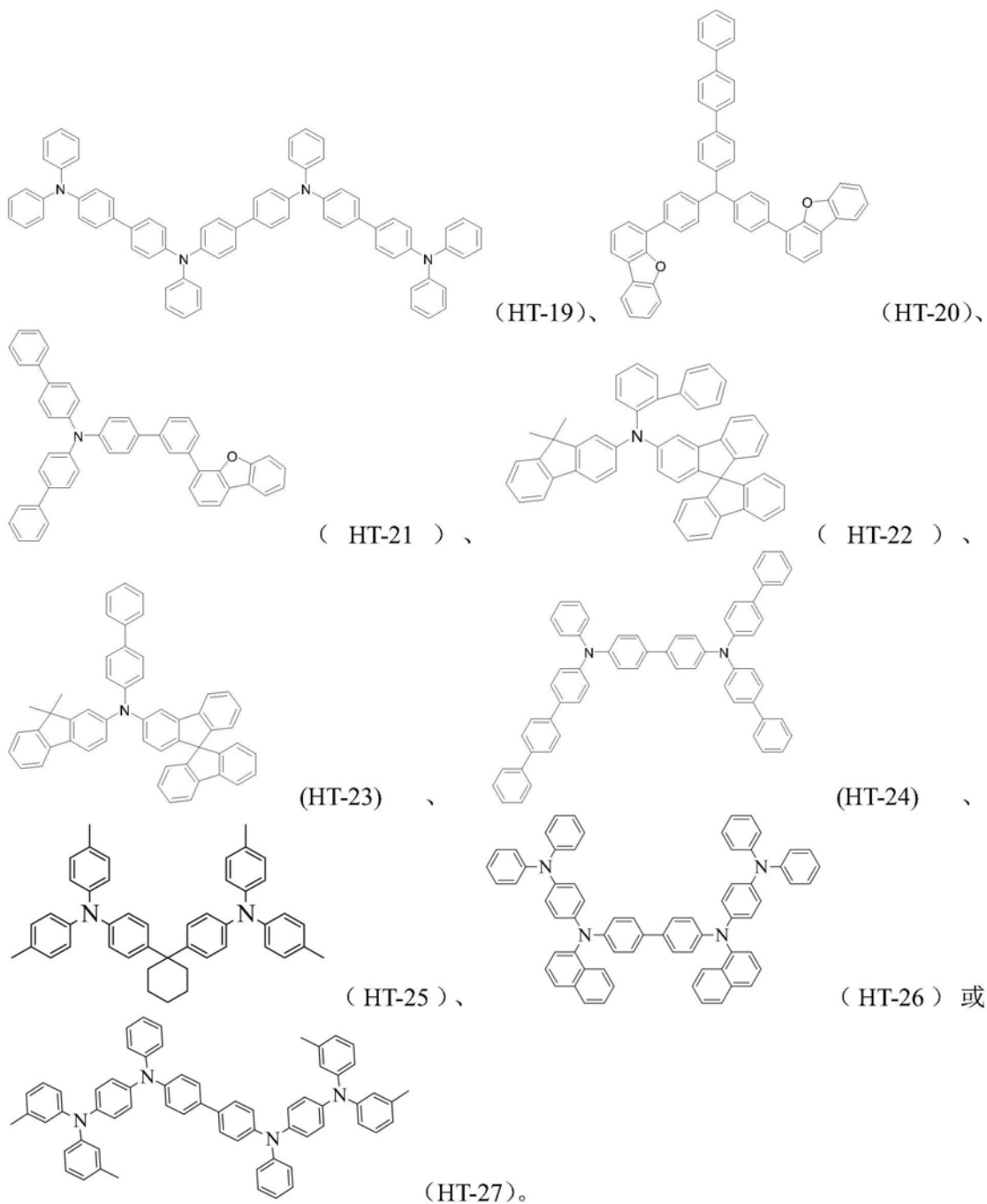


(HT-16) 、

(HT-17) 、

(HT-18) 、

[0068]

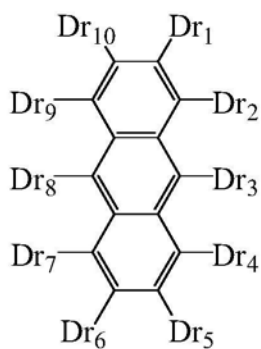


[0070] 进一步的,所述的电子传输区域包括电子注入层、电子传输层和空穴阻挡层中的一种或多种,

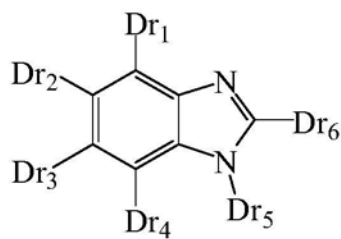
[0071] 所述电子注入层所用材料为锂、锂盐或铯盐中的任一种;

[0072] 所述电子传输层所用材料为通式 (15)、(16)、(17)、(18) 或 (19) 中的任一种所示的结构:

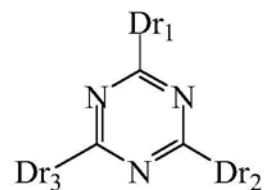
[0073]



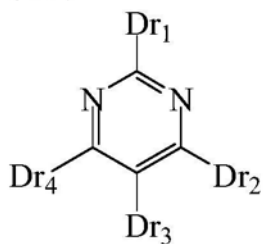
通式 (15)



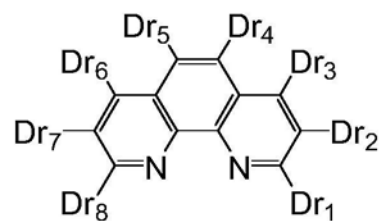
通式 (16)



通式 (17)



通式 (18)

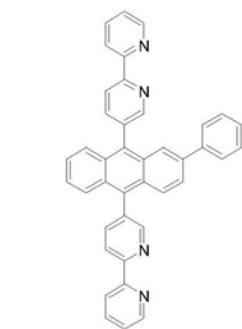


通式 (19)

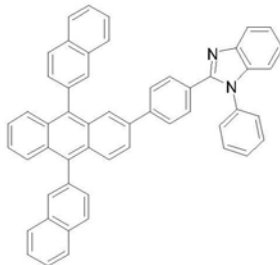
[0074] 其中, Dr₁-Dr₁₀分别独立地表示为氢原子、取代或未被取代的C₆-C₆₀芳基、取代或未被取代的C₁-C₆₀杂芳基中的任意一种。

[0075] 进一步的, 所述电子传输层采用如下任一结构式所示的化合物:

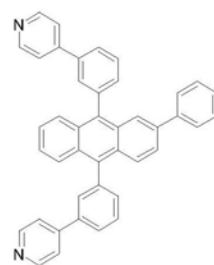
[0076]



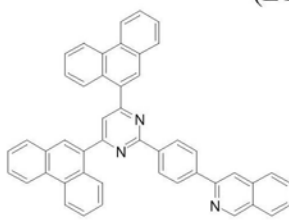
(ET-1)、



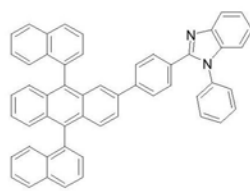
(ET-2)、



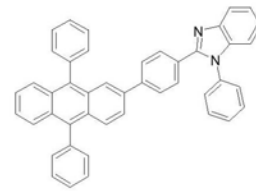
(ET-3)、



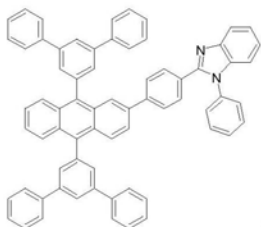
(ET-4)、



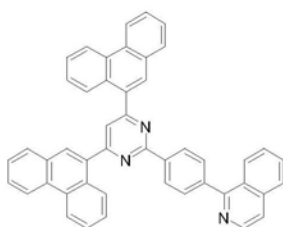
(ET-5)、



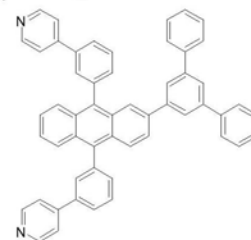
(ET-6)、



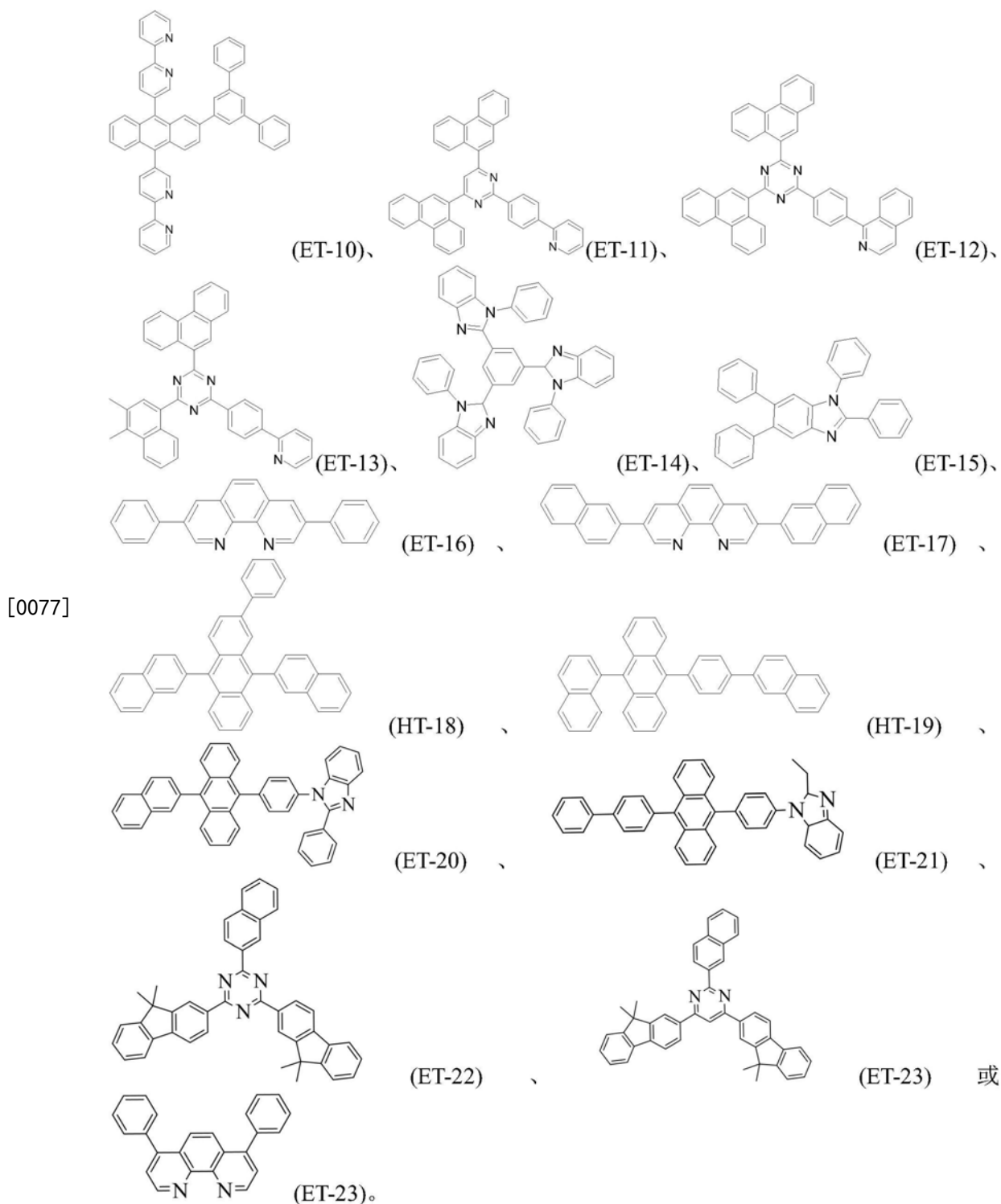
(ET-7)、



(ET-8)、



(ET-9)、



[0078] 进一步的,所述有机发光器件包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、电子传输层、电子注入层和发光层,所述发光层包括第一主体材料和第二主体材料。

[0079] 进一步的,所述有机发光器件包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、电子传输层、电子注入层和发光层,所述的发光层包括第一主体材料、第二主体材料和客体掺杂剂。

[0080] 进一步的,所述第一主体材料和第二主体材料的质量比为1:5-5:1

[0081] 本发明提供了一种双主体结构的有机发光器件,有效的解决了传统主客体掺杂技

术存在的问题。传统的技术通过掺杂铂、铱、铕等有机金属配合物可以使有机分子的三重态激子转移到金属配合物的三线态上,大大地提高了有机发光器件的效率,但是三重态激子在转移过程中会产生三重态-三重态湮灭(TTA)从而造成能量损失,使得有机发光器件产生效率滚降。通过使用本发明的双主体结构可以使三线态激子分散在两个主体上,从而减少TTA,进而提高了有机发光器件的效率,有效地降低了效率滚降。

附图说明

[0082] 图1为本发明双主体材料的有机电致发光器件的结构示意图。

[0083] 附图标记说明:1—透明基板层;2—阳极层;3—空穴注入层;4—空穴传输层;5—电子阻挡层;6—发光层;7—空穴阻挡/电子传输层;8—电子注入层;9—阴极反射电极层。

具体实施方式

[0084] 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。

[0085] 图1是本发明双主体材料的有机电致发光器件的结构示意图,其中透明基板层1可以是具有良好机械强度、热稳定性、透明度、表面平坦性、处理便利性和耐水性的玻璃基底或塑料基底;

[0086] 阳极层2可由具有高功函数的导体制得(具体来说4.0eV以上),以帮助空穴注入;阳极包括但不限于金属、金属氧化物和/或导电聚合物,例如:金属镍、铂、钒、铬、铜、锌、金或合金、氧化锌、氧化铟、氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、聚(3-甲基噻吩)、聚(3,4-(伸乙基-1,2-二氧基)噻吩)、聚吡咯以及聚苯胺;

[0087] 阴极反射电极层9可由具有低功函数的导体制得(具体来说3.8eV以下),以帮助电子注入。阴极包括但不限于金属、金属氧化物和/或导电聚合物,例如:镁、钙、钠、钾、钛、铟、铝、银及其类似物、LiF/Al、LiF/Ca、LiO₂/Al、BaF₂/Ca;

[0088] 空穴传输区域可以由单一材料形成的单层结构、多种不同材料形成的单层结构或者是由多种不同材料形成的多层结构,例如,空穴传输区域可以由不同材料形成的单层结构,或者可以具有空穴注入层/空穴传输层的结构、空穴注入层/空穴传输层/缓冲层的结构、空穴注入层/缓冲层的结构、空穴传输层/缓冲层的结构、空穴注入层/空穴传输层/电子阻挡层的结构或者空穴传输层/电子阻挡层的结构,但是空穴传输区域不限于此;在图1中,所述空穴传输区域包括空穴注入层3、空穴传输层4、缓冲层(附图中未标出)和电子阻挡层5;

[0089] 电子传输区域包括空穴阻挡层、电子传输层和电子注入层中的一种或多种;例如,电子传输区域可以具有电子传输层/电子注入层的结构、空穴阻挡层/电子传输层/电子注入层的结构,但不限于此;在图1中,所述电子传输区域包括空穴阻挡/电子传输层7和电子注入层8;

[0090] 发光层6包含第一主体材料、第二主体材料和客体掺杂剂,在本实施例中,第一主体材料和第二主体材料的质量比在1:99-99:1之间,优选1:10-10:1之间,更优选1:5-5:1;客体掺杂剂质量与主体材料总质量的比在0.5-20:100之间,优选0.1-1:10之间。

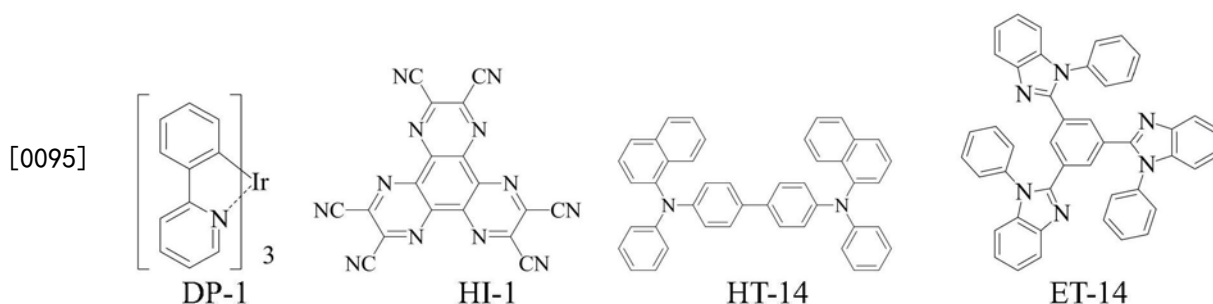
[0091] 有机电致发光器件的各层形成方法可以采用真空蒸渡、旋涂、滴铸、喷墨打印、激

光打印或者LB膜方法。当通过真空蒸镀形成薄膜时,可以大约100℃至大约500℃范围能的沉积温度下、以大约0.01Å/s至100Å/s的范围能沉积速率进行真空沉积;当通过旋涂形成薄膜时,以2000-5000rpm范围内的旋涂速率、20-200℃范围内的温度下执行旋涂。

[0092] 本发明的有机电致发光器件,所述的各层薄膜的厚度没有限制,一般而言,若膜过薄则容易产生针孔等缺陷,相反,若过厚则需要高的施加电压而效率变差,因此通常优选0.1-1000nm的范围。

[0093] 下面结合实施例对本发明作进一步的详细说明。

[0094] 本实施例使用ITO作为阳极,A1作为阴极,化合物(1)-(72)中的一种作为发光层6的第一主体材料,化合物(73)-(142)中的一种作为发光层6的第二主体材料,DP-1作为客体掺杂材料,化合物HI-1作为空穴注入层3的材料,化合物HT-14作为空穴传输层4和电子阻挡层5的材料,化合物ET-14作为空穴阻挡/电子传输层7的材料,LiF作为电子注入层8的材料,DP-1、HI-1、HT-14和ET-14的分子结构式如下所示:



[0096] a) 清洗透明基板层1上的ITO阳极层2,分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗各15分钟,然后在等离子体清洗器中处理2分钟;b) 在ITO阳极层2上,通过真空蒸镀方式蒸镀材料HI-1,厚度为10nm,这层作为空穴注入层3;c) 在空穴注入层3上,通过真空蒸镀方式蒸镀HT-14,厚度为60nm,该层为空穴传输层4;d) 在空穴传输层4上,通过真空蒸镀方式蒸镀HT-14,厚度为20nm,该层为电子阻挡层5;e) 在电子阻挡层5之上蒸镀发光层6,本实施例分别采用化合物(2)和化合物(75)作为第一主体材料和第二主体材料,DP-1作为掺杂材料,化合物(2):化合物(75):DP-1的质量比为5:5:1,厚度为30nm;f) 在发光层6之上,通过真空蒸镀方式蒸镀ET-14,厚度为40nm,这层有机材料作为空穴阻挡/电子传输层7;g) 在空穴阻挡/电子传输层7之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm,该层为电子注入层8;h) 在电子注入层8之上,真空蒸镀阴极A1(100nm),该层为阴极反射电极层9。

[0097] 按照上述步骤完成电致发光器件的制作后,测量器件的IVL数据、光衰寿命和色坐标(CIE),其结果见表2所示。

[0098] 实施例2-16和对照例1-11

[0099] 实施例2-16和对照例1-11与实施例1的器件的制作工艺完全相同,并且所采用了相同的基板材料和电极材料,电极材料的膜厚也保持一致,不同之处在于:两个主体材料不相同,和/或两个主体材料的质量比不相同。具体参数见表1。

[0100] 表1实施例1-16与对照例1-11所用参数

[0101]

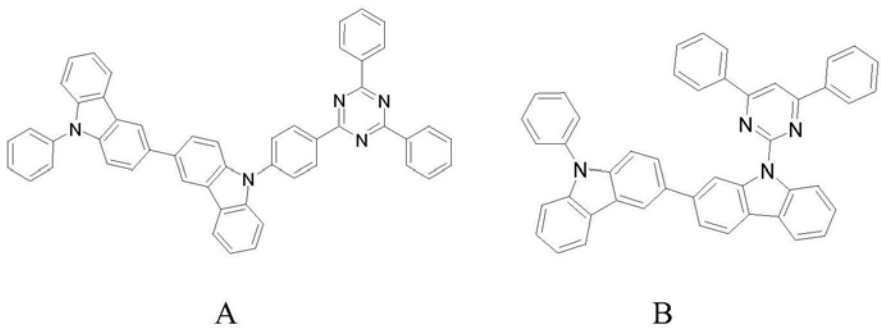
编号	第一主体材料	第二主体材料	客体掺杂材料	质量比 (第一主体材料: 第二主体材料: 客体掺杂材料)
实施例 1	化合物 2	化合物 75	化合物 DP-1	5: 5: 1
实施例 2	化合物 2	化合物 75	化合物 DP-1	7: 3: 1
实施例 3	化合物 5	化合物 81	化合物 DP-1	5: 5: 1
实施例 4	化合物 5	化合物 81	化合物 DP-1	7: 3: 1
实施例 5	化合物 12	化合物 90	化合物 DP-1	5: 5: 1
实施例 6	化合物 12	化合物 90	化合物 DP-1	7: 3: 1

[0102]

实施例 7	化合物 23	化合物 105	化合物 DP-1	5: 5: 1
实施例 8	化合物 23	化合物 105	化合物 DP-1	7: 3: 1
实施例 9	化合物 30	化合物 112	化合物 DP-1	5: 5: 1
实施例 10	化合物 30	化合物 112	化合物 DP-1	7: 3: 1
实施例 11	化合物 42	化合物 120	化合物 DP-1	5: 5: 1
实施例 12	化合物 42	化合物 120	化合物 DP-1	7: 3: 1
实施例 13	化合物 50	化合物 127	化合物 DP-1	5: 5: 1
实施例 14	化合物 50	化合物 127	化合物 DP-1	7: 3: 1
实施例 15	化合物 68	化合物 139	化合物 DP-1	5: 5: 1
实施例 16	化合物 68	化合物 139	化合物 DP-1	7: 3: 1
对照例 1	化合物 2	-	化合物 DP-1	10: 0: 1
对照例 2	-	化合物 75	化合物 DP-1	0: 10: 1
对照例 3	化合物 5	-	化合物 DP-1	10: 0: 1
对照例 4	-	化合物 81	化合物 DP-1	0: 10: 1
对照例 5	化合物 12	-	化合物 DP-1	10: 0: 1
对照例 6	-	化合物 90	化合物 DP-1	0: 10: 1
对照例 7	化合物 23	-	化合物 DP-1	10: 0: 1
对照例 8	-	化合物 105	化合物 DP-1	0: 10: 1
对照例 9	化合物 42	-	化合物 DP-1	10: 0: 1
对照例 10	化合物 A	化合物 B	化合物 DP-1	5: 5: 1
对照例 11	化合物 A	化合物 B	化合物 DP-1	7: 3: 1

[0103] 表格中的化合物A和B为已知材料的OLED器件,A和B的结构如下所示:

[0104]



[0105] 表2各实施例和对照例的器件的效率和寿命

[0106]

编号	电压 (v)	亮度 (cd/m2)	电流效率 (cd/A)	寿命 (LT95)	CIE (x,y)
实施例1	4.2	1000.0	51.4	60.1	0.33,0.60
实施例2	4.4	1000.0	54.5	76.2	0.34,0.61
实施例3	4.0	1000.0	64.7	78.7	0.32,0.62
实施例4	3.9	1000.0	68.3	75.8	0.33,0.61
实施例5	3.5	1000.0	66.7	74.9	0.31,0.63
实施例6	4.2	1000.0	59.5	80.6	0.32,0.61
实施例7	3.6	1000.0	66.6	93.5	0.33,0.62
实施例8	4.1	1000.0	68.0	87.7	0.32,0.61
实施例9	3.5	1000.0	61.7	94.1	0.33,0.62
实施例10	3.7	1000.0	57.4	85.6	0.34,0.61
实施例11	4.5	1000.0	65.8	82.4	0.31,0.63
实施例12	4.3	1000.0	67.2	76.8	0.30,0.61
实施例13	3.8	1000.0	66.1	69.8	0.32,0.63
实施例14	4.0	1000.0	54.8	86.5	0.33,0.61
实施例15	3.5	1000.0	62.8	90.6	0.31,0.63
实施例16	3.8	1000.0	54.9	93.2	0.30,0.60
对照例1	5.1	1000.0	26.9	32.5	0.30,0.62
对照例2	4.7	1000.0	35.6	36.3	0.32,0.61
对照例3	5.4	1000.0	33.5	35.2	0.31,0.62
对照例4	5.3	1000.0	31.4	26.8	0.31,0.63
对照例5	5.4	1000.0	30.3	30.6	0.32,0.61
对照例6	4.8	1000.0	29.6	29.5	0.33,0.63
对照例7	4.8	1000.0	31.1	31.2	0.32,0.61
对照例8	5.5	1000.0	28.6	35.8	0.31,0.63
对照例9	5.1	1000.0	29.1	32.4	0.31,0.62
对照例10	4.5	1000.0	32.4	40.3	0.32,0.61
对照例11	4.8	1000.0	34.1	38.4	0.33,0.60

[0107] 从表2可以看出,本发明的双主体有机发光器件无论是在效率还是寿命均相对于单主体器件以及已知材料的OLED器件获得较大的提升。

[0108] 表3效率衰减系数

[0109]

编号	效率衰减系数 ϕ	编号	效率衰减系数 ϕ
实施例 1	0.27	实施例 15	0.30
实施例 2	0.24	实施例 16	0.28
实施例 3	0.23	对照例 1	0.43
实施例 4	0.28	对照例 2	0.45
实施例 5	0.26	对照例 3	0.47
实施例 6	0.25	对照例 4	0.46
实施例 7	0.27	对照例 5	0.49
实施例 8	0.32	对照例 6	0.54
实施例 9	0.28	对照例 7	0.50
实施例 10	0.24	对照例 8	0.48
实施例 11	0.23	对照例 9	0.50
实施例 12	0.31	对照例 10	0.41
实施例 13	0.22	对照例 11	0.43
实施例 14	0.29		

[0110] 从表3的数据来看,通过实施例和对照例的效率衰减系数对比我们可以看出,本发明的有机发光器件能够有效地降低效率滚降。

[0111] 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。

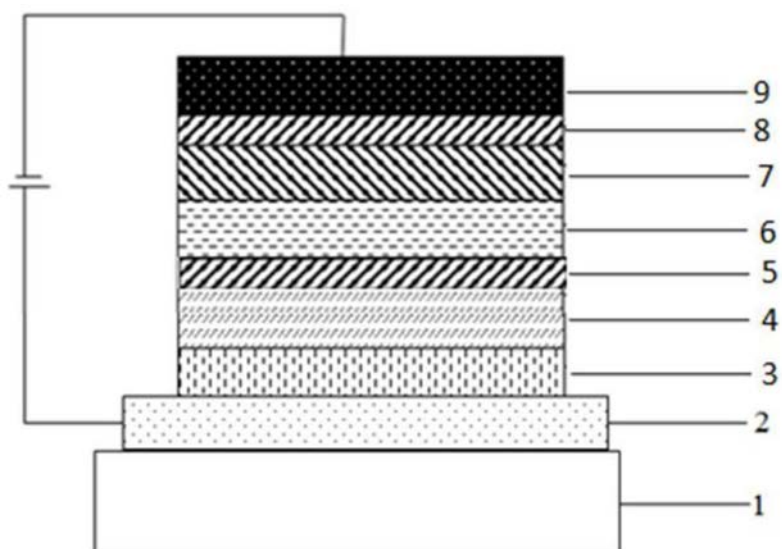


图1

专利名称(译)	一种双主体材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN108336235B	公开(公告)日	2020-07-10
申请号	CN201710041791.6	申请日	2017-01-20
[标]申请(专利权)人(译)	江苏三月光电科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	江苏三月光电科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	缪康健 徐凯 张兆超 李崇		
发明人	缪康健 徐凯 张兆超 李崇		
IPC分类号	H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/5024		
代理人(译)	杨立		
审查员(译)	郭冰冰		
其他公开文献	CN108336235A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种双主体材料的有机电致发光器件，该器件包括空穴传输区域、电子传输区域和发光层，所述发光层包括第一主体材料和第二主体材料，所述第一主体材料：第二主体材料的质量比为1:99-99:1。本发明提供的双主体材料的有机电致发光器件，通过使用双主体材料可以使三线态激子分散在两个主体上，从而减少了TTA，降低了有机电致发光器件的效率滚降，使得有机电致发光器件的效率和寿命得到了很大提升。

