



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107057682 A

(43)申请公布日 2017. 08. 18

(21)申请号 201610264847.X

(22)申请日 2016.04.25

(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 徐凯 张兆超 王立春

(74)专利代理机构 无锡华源专利商标事务所
(普通合伙) 32228

代理人 冯智文 聂启新

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 471/04(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

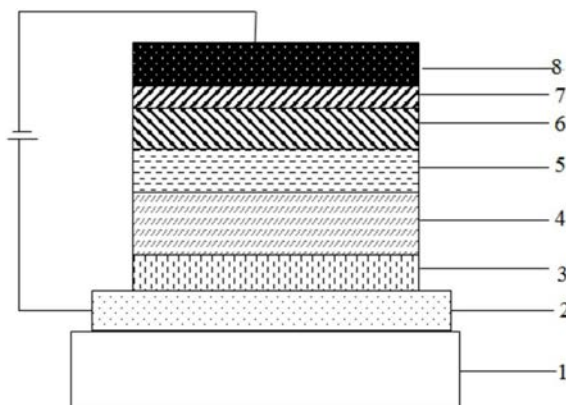
权利要求书8页 说明书22页 附图1页

(54)发明名称

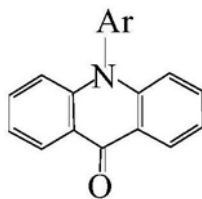
一种以吡啶酮为核心的化合物及其在有机电致发光器件上的应用

(57)摘要

本发明公开了一种以吡啶酮为核心的化合物及其在有机电致发光器件上的应用,该化合物以吡啶酮为核心,具有分子间不易结晶、不易聚集、具有良好成膜性的特点。本发明化合物作为OLED发光器件的发光层材料使用时,器件的电流效率,功率效率和外量子效率均得到很大改善;同时,对于器件寿命提升非常明显。



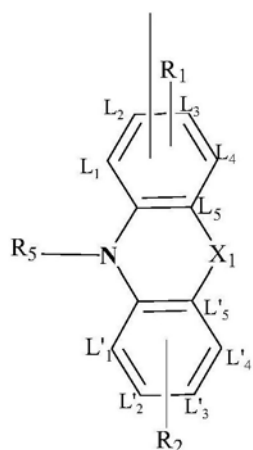
1. 一种以吡啶酮为核心的化合物,其特征在于该化合物结构如通式(1)所示:



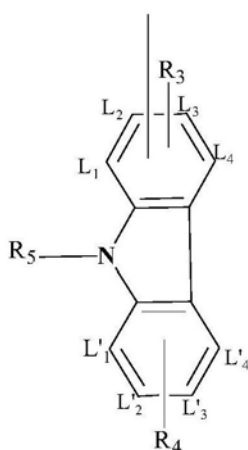
通式 (1)

通式(1)中,Ar表示为 $-\text{Ar}_1-\text{R}$ 或者 $-\text{R}$;其中,Ar₁表示苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基;

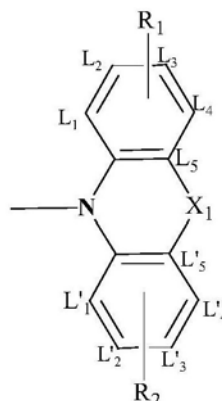
R采用通式(2)、通式(3)、通式(4)或通式(5)表示:



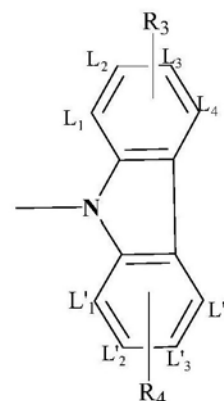
通式 (2)



通式 (3)

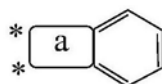


通式 (4)






通式 (5)

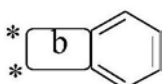
其中,R₁、R₂分别独立的选取氢或通式(6)所示结构:






通式 (6)

a为X₂、、X₃,X₂、X₃分别为氧原子、硫原子、硒原子、C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种;a通过C_{L1}-C_{L2}键、C_{L2}-C_{L3}键、C_{L3}-C_{L4}键、C_{L4}-C_{L5}键、C_{L'1}-C_{L'2}键、C_{L'2}-C_{L'3}键、C_{L'3}-C_{L'4}键或C_{L'4}-C_{L'5}键连接在通式(2)或通式(4)上;

R₃、R₄分别独立的选取氢或通式(7)所示结构,R₃、R₄不同时为氢;




通式 (7)

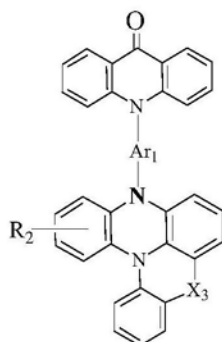
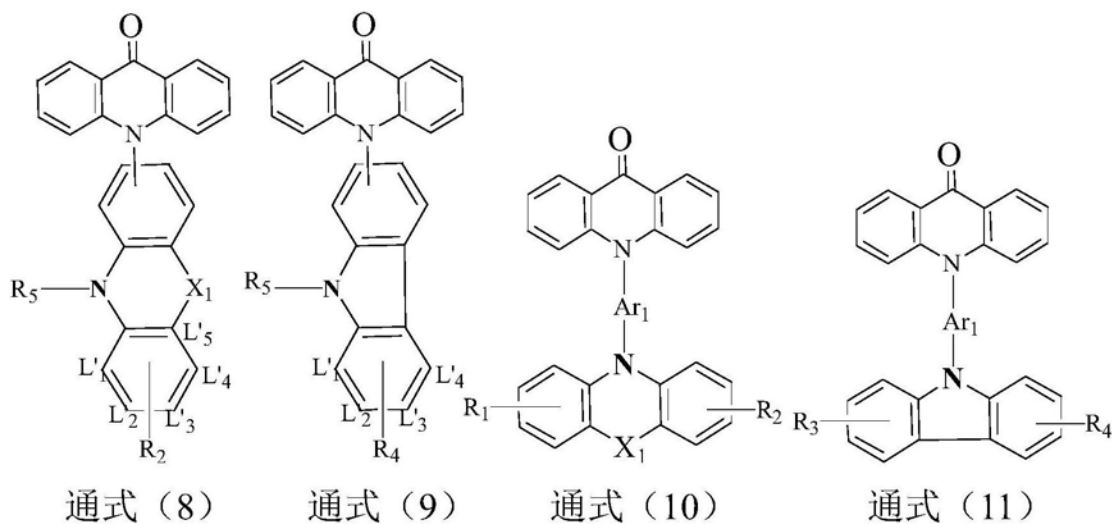
b为X₂、、X₃,X₂、X₃分别为氧原子、硫原子、硒原子、C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种;b通过C_{L1}-C_{L2}键、C_{L2}-C_{L3}键、C_{L3}-C_{L4}键、C_{L'1}-C_{L'2}键、C_{L'2}-C_{L'3}键或C_{L'3}-C_{L'4}键连接在通式(3)或通式(5)上;

R₅表示为苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基或菲基;X₁为氧原子、硫原子、硒原子、C₁₋₁₀

直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种。

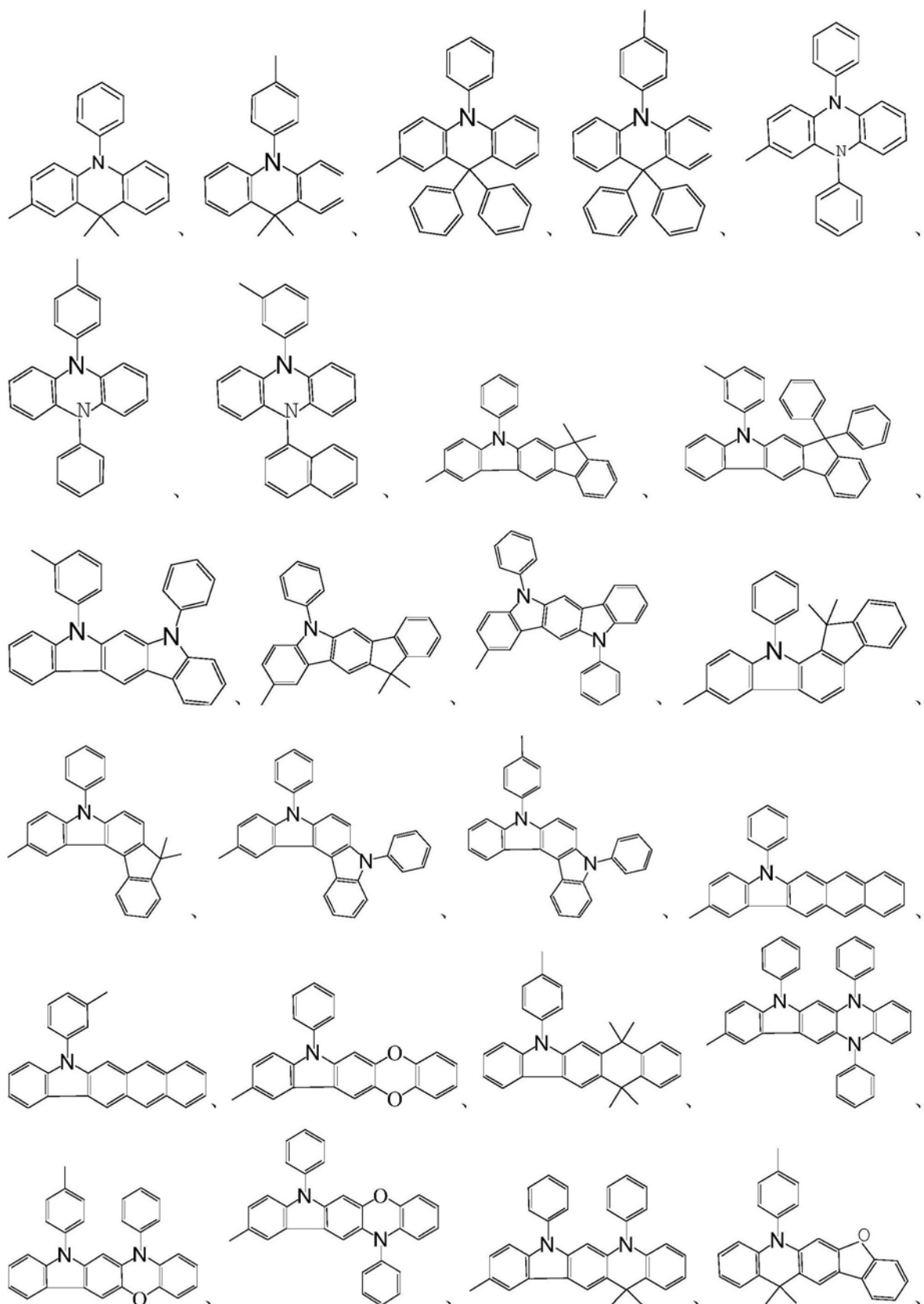
2. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于所述化合物中当a表示 X_2  X_3 ,且与 $C_{L'4}-C_{L'5}$ 键或 $C_{L'4}-C_{L'5}$ 键连接时, X_1 和 X_2 的位置重叠,只取 X_1 或者 X_2 ; X_3 表示为氧原子、硫原子、硒原子、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种。

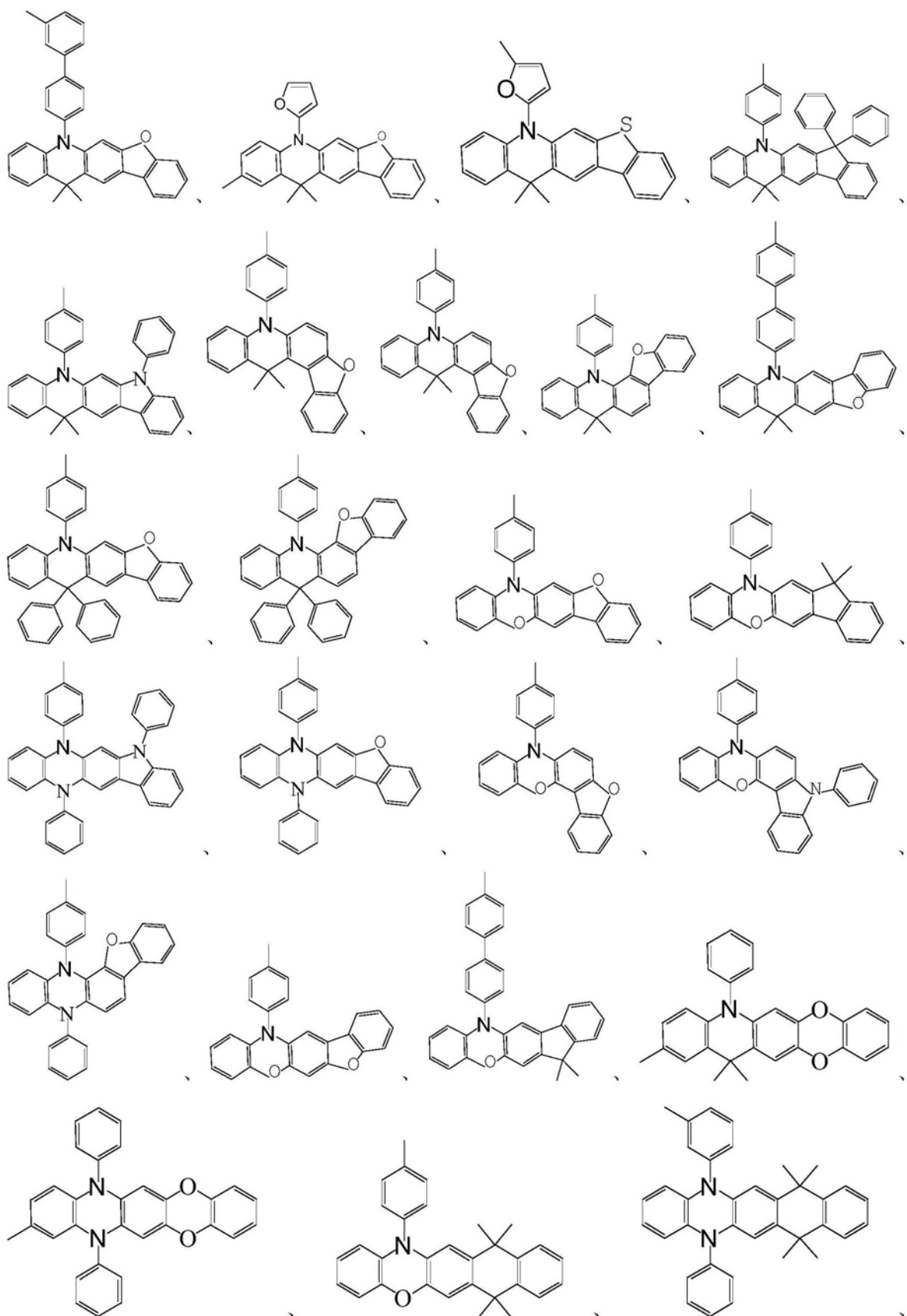
3. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于所述化合物的结构通式为:

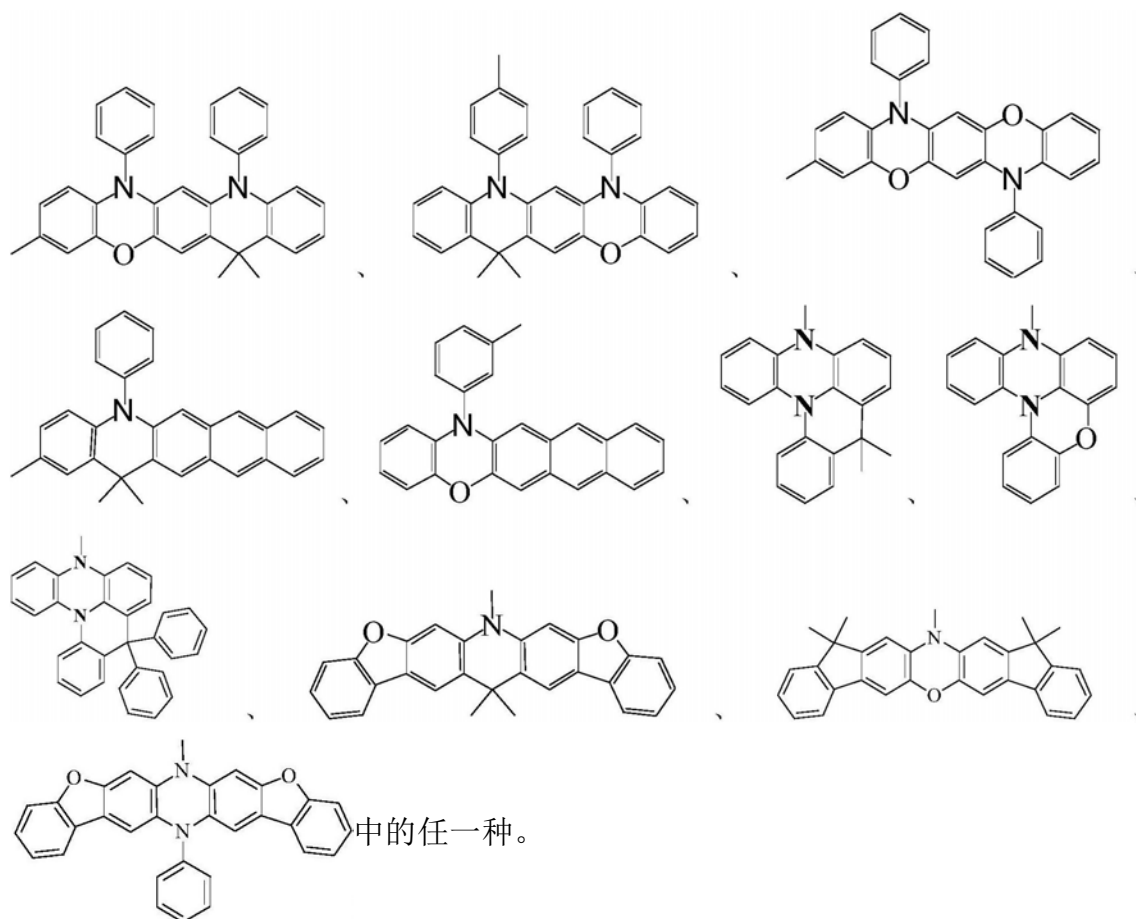


通式 (12) 中的任一种。

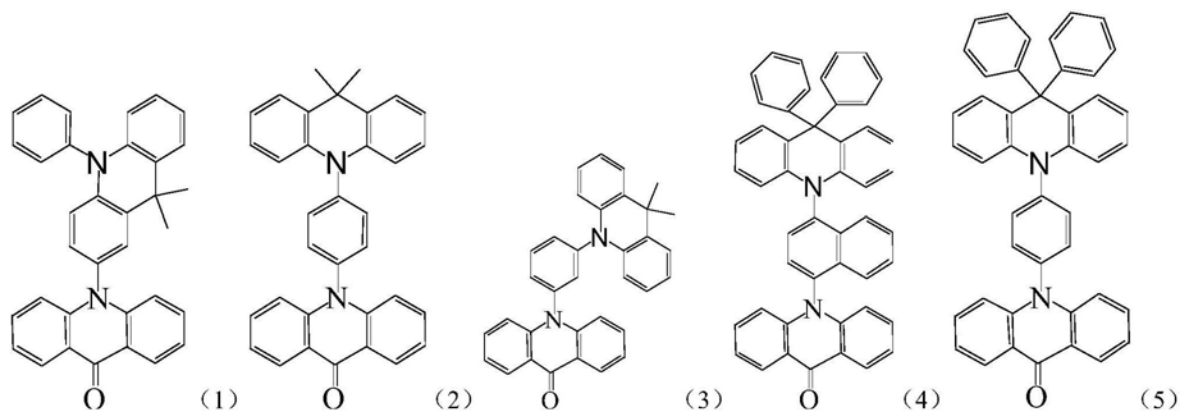
4. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于所述通式(1)中Ar为:

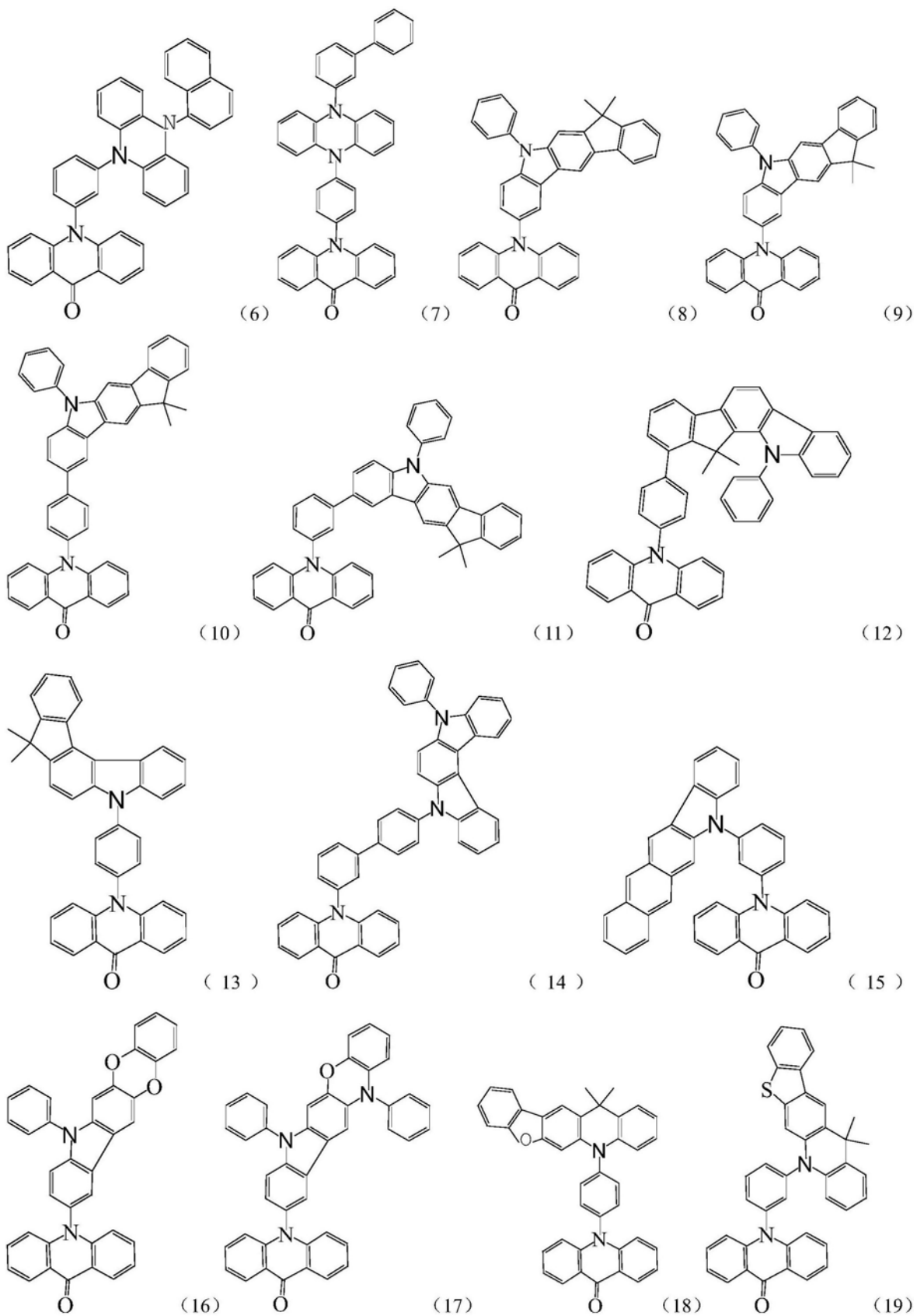


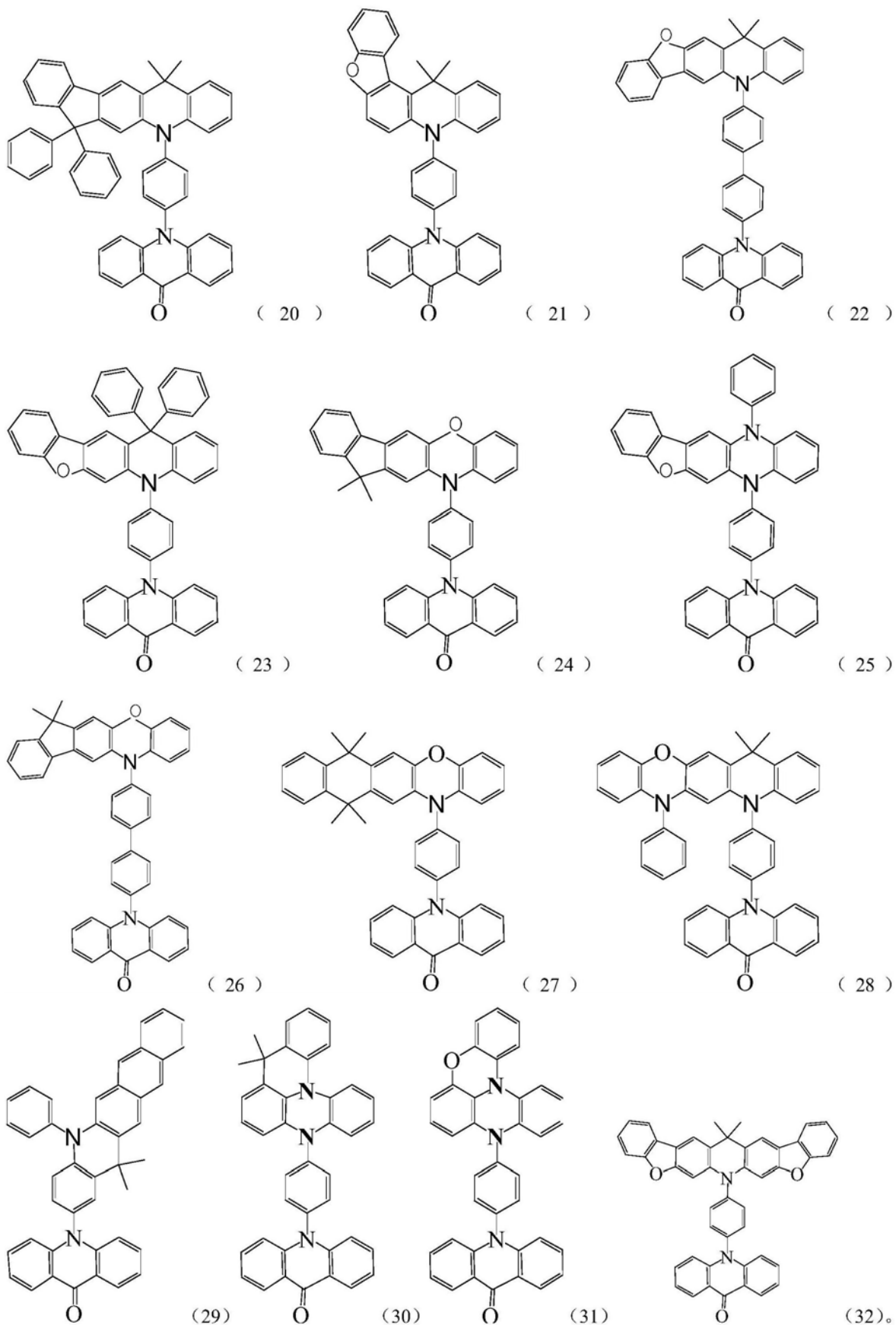




5. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于所述化合物的具体结构式为:



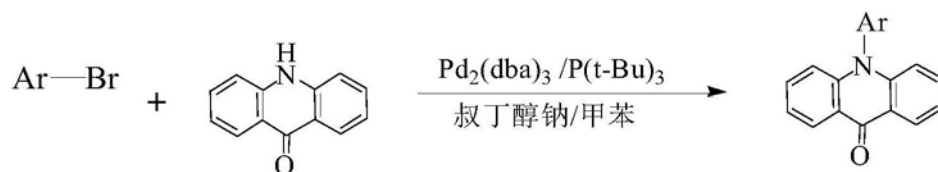




6. 一种包含权利要求1~5任一项所述化合物的发光器件,其特征在于所述化合物作为发光层的主体材料,用于制作OLED器件。

7. 一种包含权利要求1~5任一项所述化合物的发光器件,其特征在于所述化合物作为发光层的掺杂材料,用于制作OLED器件。

8. 一种制备权利要求1~5任一项所述的化合物的方法,其特征在于反应方程式是:



反应过程是:

称取Ar-Br和喹啉酮,用甲苯溶解;再加入Pd₂(dba)₃、三叔丁基膦、叔丁醇钠;在惰性气氛下,将上述反应物的混合溶液于反应温度95~110℃,反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物;所述Ar-Br与喹啉酮的摩尔比为1:2.0~3.0, Pd₂(dba)₃与Ar-Br的摩尔比为0.006~0.02:1,三叔丁基膦与Ar-Br的摩尔比为0.006~0.02:1,叔丁醇钠与Ar-Br的摩尔比为1.0~3.0:1。

一种以吡啶酮为核心的化合物及其在有机电致发光器件上的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及半导体技术领域,尤其是涉及一种吡啶酮为核心的化合物,以及其作为发光层材料在有机发光二极管上的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光(OLED:Organic Light Emission Diodes)器件技术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。

[0003] OLED发光器件犹如三明治的结构,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发光器件。作为电流器件,当对OLED发光器件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。

[0004] 有机发光二极管(OLEDs)在大面积平板显示和照明方面的应用引起了工业界和学术界的广泛关注。然而,传统有机荧光材料只能利用电激发形成的25%单线态激子发光,器件的内量子效率较低(最高为25%)。外量子效率普遍低于5%,与磷光器件的效率还有很大差距。尽管磷光材料由于重原子中心强的自旋-轨道耦合增强了系间窜越,可以有效利用电激发形成的单线态激子和三线态激子发光,使器件的内量子效率达100%。但磷光材料存在价格昂贵,材料稳定性较差,器件效率滚落严重等问题限制了其在OLEDs的应用。热激活延迟荧光(TADF)材料是继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第三代有机发光材料。该类材料一般具有小的单线态-三线态能级差(ΔE_{ST}),三线态激子可以通过反系间窜越转变成单线态激子发光。这可以充分利用电激发下形成的单线态激子和三线态激子,器件的内量子效率可以达到100%。同时,材料结构可控,性质稳定,价格便宜无需贵重金属,在OLEDs领域的应用前景广阔。

[0005] 虽然理论上TADF材料可以实现100%的激子利用率,但实际上存在如下问题:(1)设计分子的T₁和S₁态具有强的CT特征,非常小的S₁-T₁态能隙,虽然可以通过TADF过程实现高T₁→S₁态激子转化率,但同时导致低的S₁态辐射跃迁速率,因此,难于兼具(或同时实现)高激子利用率和高荧光辐射效率;(2)即使已经采用掺杂器件减轻T激子浓度猝灭效应,大多数TADF材料的器件在高电流密度下效率滚降严重。

[0006] 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。

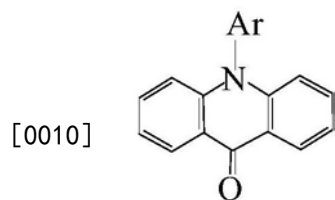
发明内容

[0007] 针对现有技术存在的上述问题,本申请人提供了一种以吡啶酮为核心的化合物及其在有机电致发光器件上的应用。本发明化合物基于TADF机理以吡啶酮为核心,作为发光层材料应用于有机发光二极管,本发明制作的器件具有良好的光电性能,能够满足面板制

造企业的要求。

[0008] 本发明的技术方案如下：

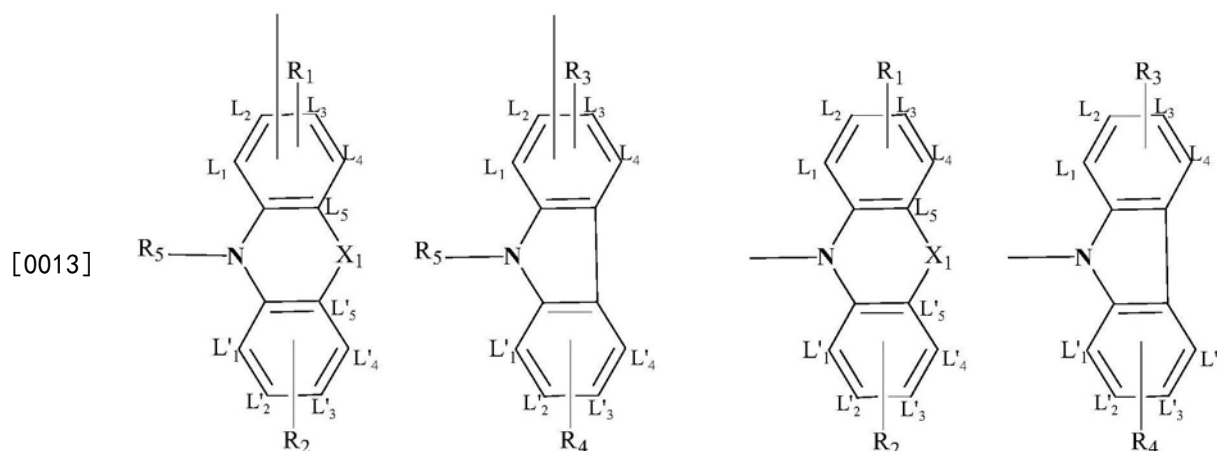
[0009] 一种以吡啶酮为核心的化合物，该化合物结构如通式(1)所示：



通式 (1)

[0011] 通式(1)中，Ar表示为—Ar₁—R或者—R；其中，Ar₁表示苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基；

[0012] R采用通式(2)、通式(3)、通式(4)或通式(5)表示：



通式 (2)

通式 (3)



通式 (4)

通式 (5)

[0014] 其中，R₁、R₂分别独立的选取氢或通式(6)所示结构：





通式 (6)

[0016] a为 X₂、X₃，X₂、X₃分别为氧原子、硫原子、硒原子、C₁₋₁₀直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种；a通过C_{L1}-C_{L2}键、C_{L2}-C_{L3}键、C_{L3}-C_{L4}键、C_{L4}-C_{L5}键、C_{L'1}-C_{L'2}键、C_{L'2}-C_{L'3}键、C_{L'3}-C_{L'4}键或C_{L'4}-C_{L'5}键连接在通式(2)或通式(4)上；

[0017] R₃、R₄分别独立的选取氢或通式(7)所示结构，R₃、R₄不同时为氢；



通式 (7)

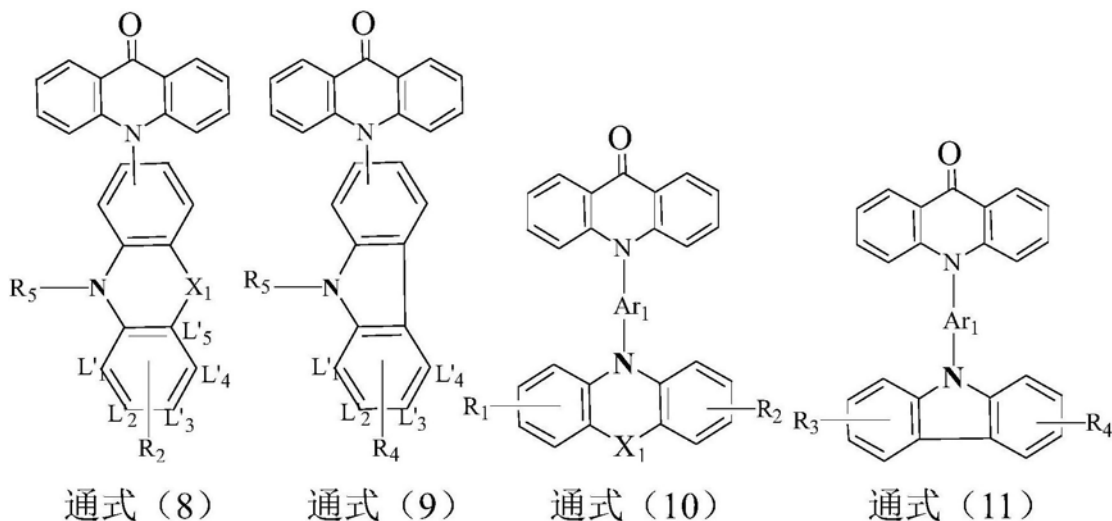
[0019] b为 X₂、X₃，X₂、X₃分别为氧原子、硫原子、硒原子、C₁₋₁₀直链或支链烷基

基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种；b通过 $C_{L1}-C_{L2}$ 键、 $C_{L2}-C_{L3}$ 键、 $C_{L3}-C_{L4}$ 键、 $C_{L'1}-C_{L'2}$ 键、 $C_{L'2}-C_{L'3}$ 键或 $C_{L'3}-C_{L'4}$ 键连接在通式(3)或通式(5)上；

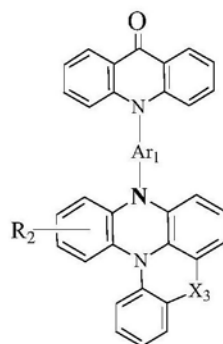
[0020] R_5 表示为苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基或菲基； X_1 为氧原子、硫原子、硒原子、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种。

[0021] 所述化合物当a表示 X_2 且与 $C_{L4}-C_{L5}$ 键或 $C_{L'4}-C_{L'5}$ 键连接时， X_1 和 X_2 的位置重叠，只取 X_1 或者 X_2 ； X_3 表示氧原子、硫原子、硒原子、 C_{1-10} 直链或支链烷基取代的亚烷基、芳基取代的亚烷基、烷基或芳基取代的胺基中的一种。

[0022] 所述以吡啶酮为核心的化合物的结构通式为：



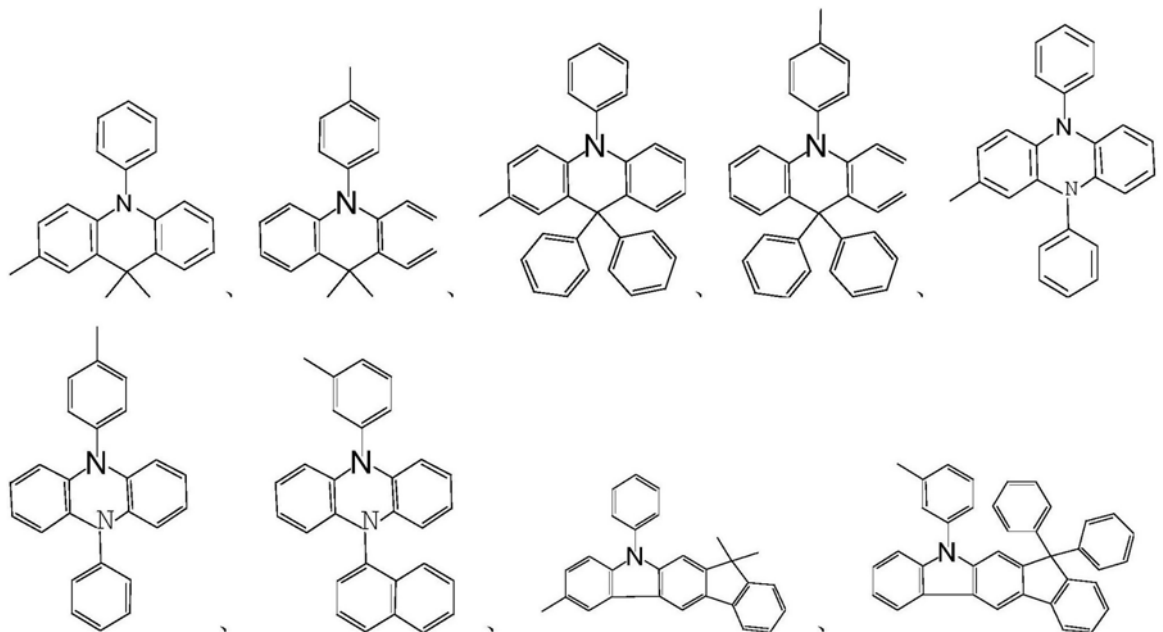
[0023]



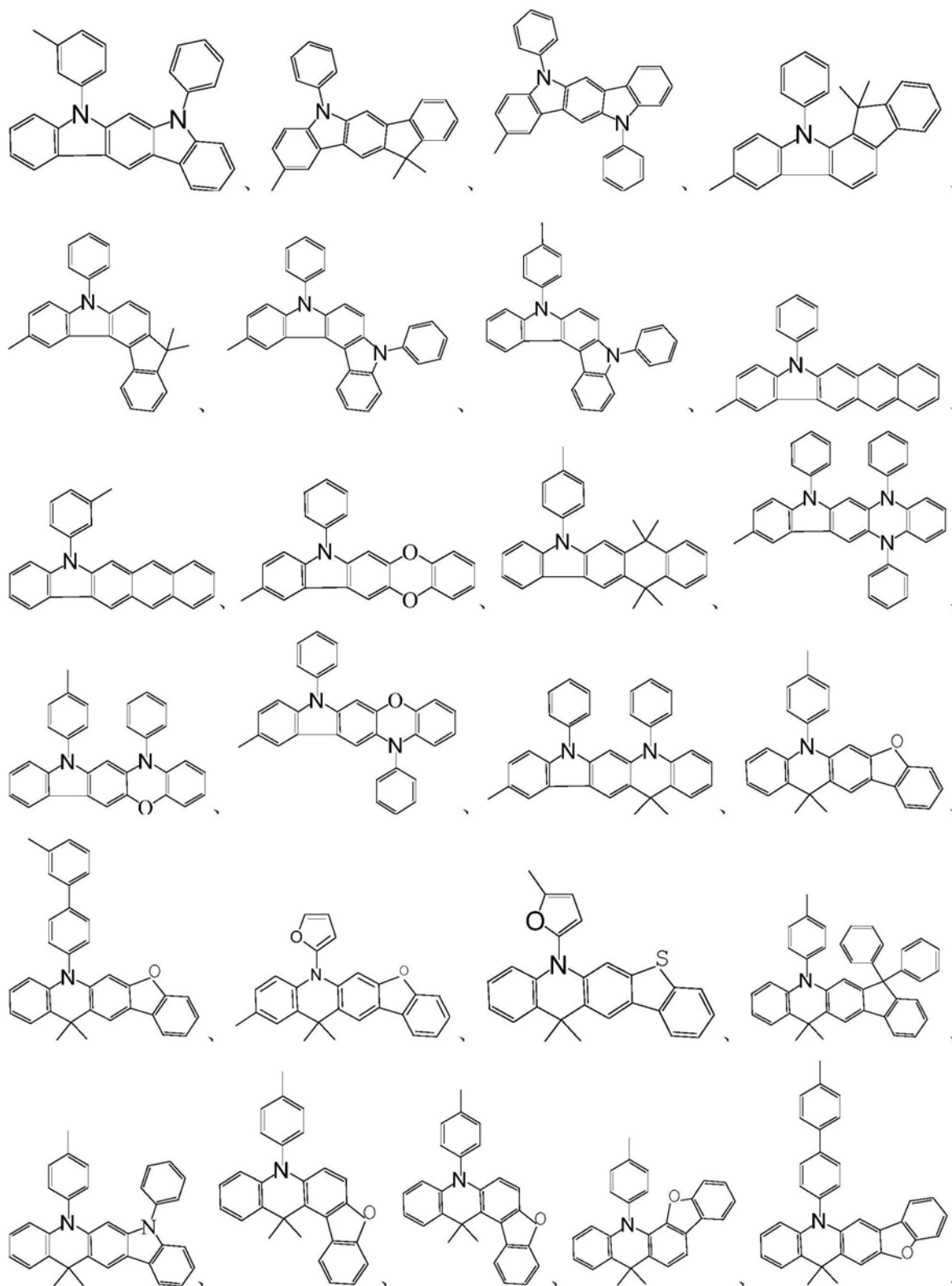
通式 (12) 中的任一种。

[0024] 所述通式(1)中Ar为：

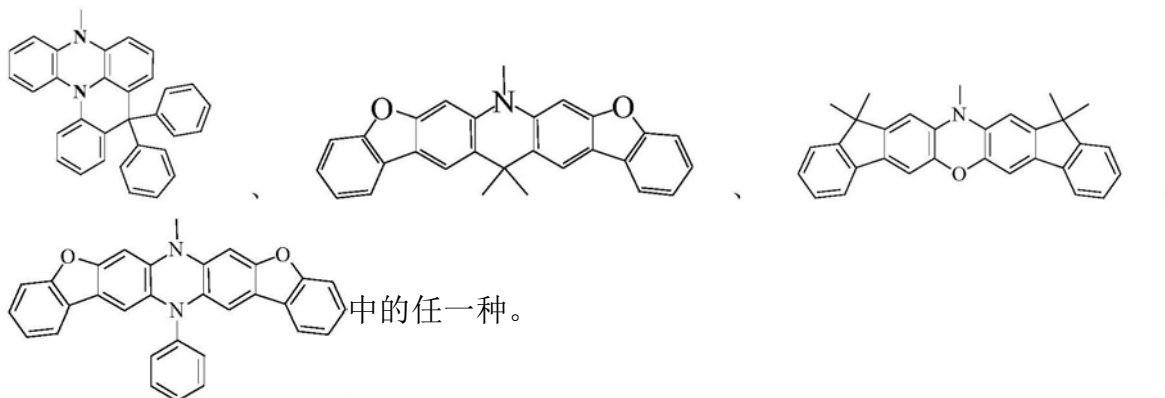
[0025]



[0026]

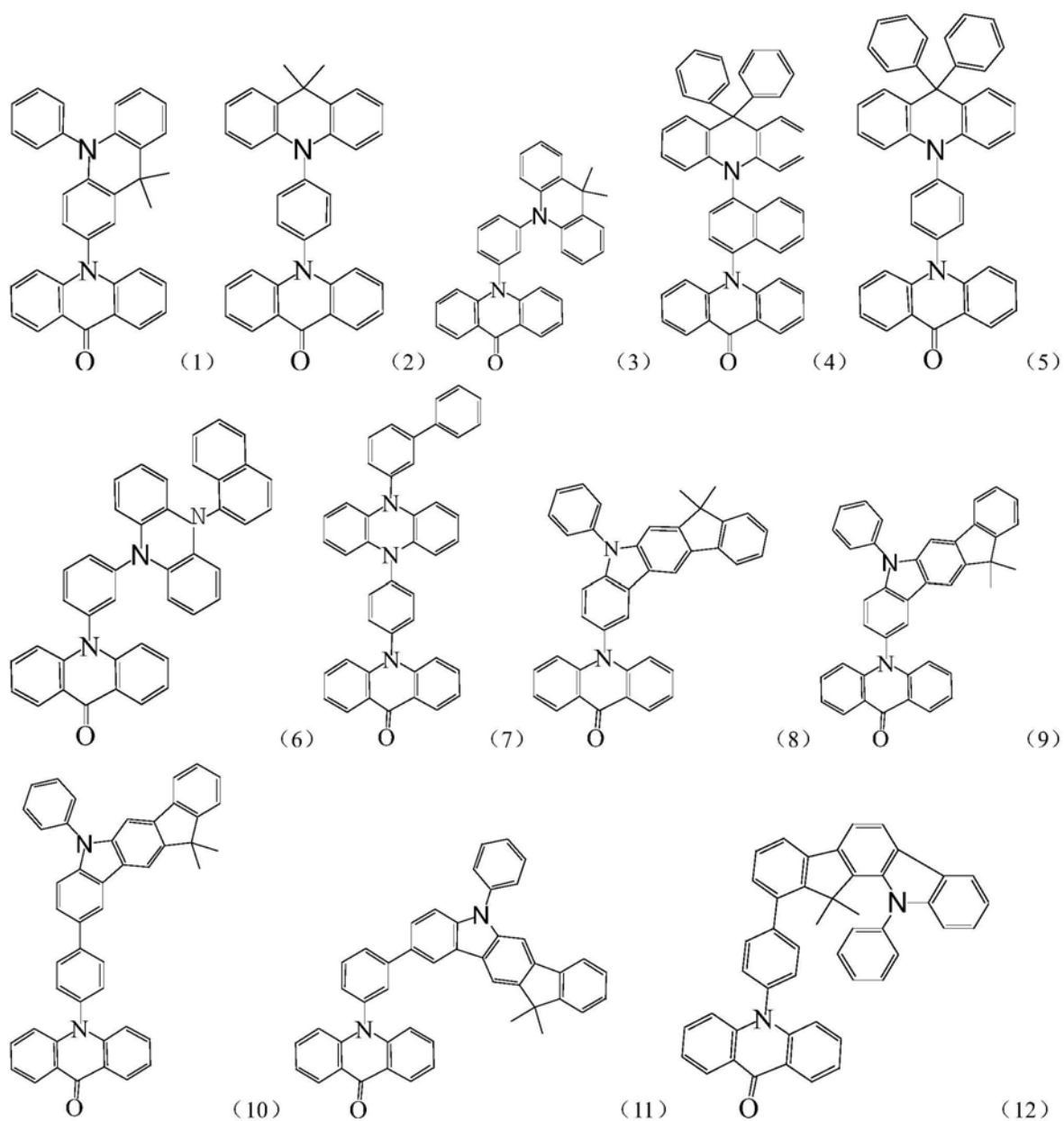


[0028]

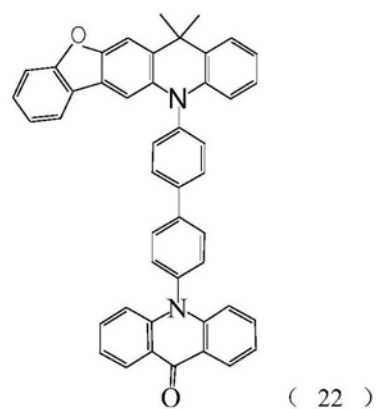
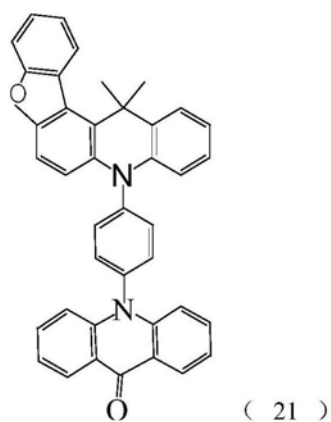
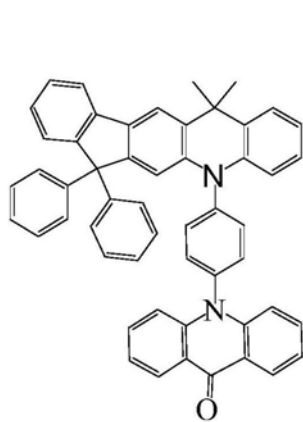
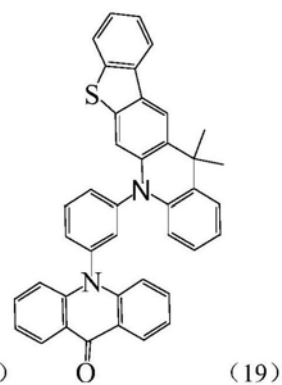
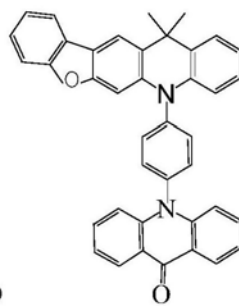
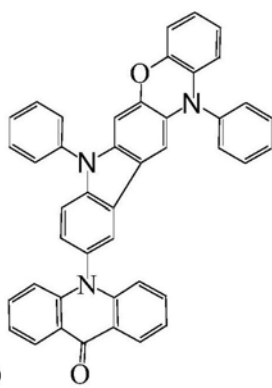
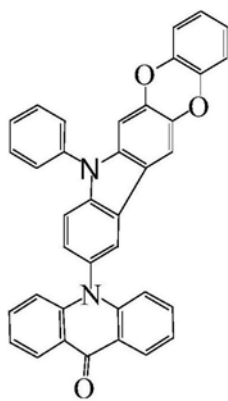
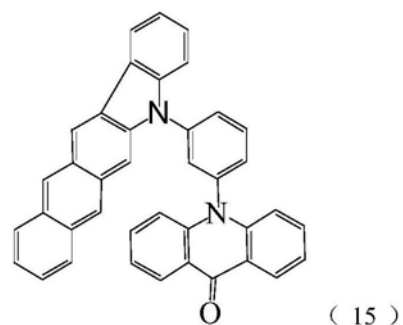
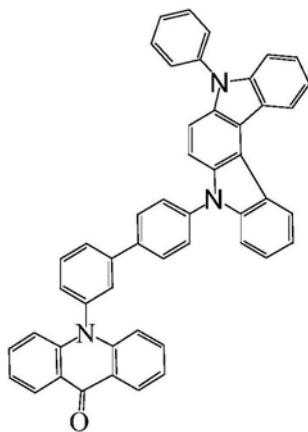
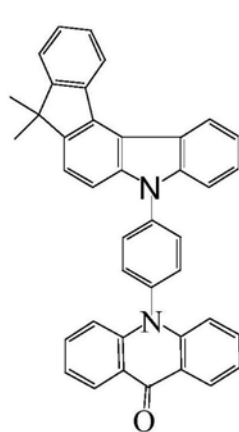


[0029] 所述以吡啶酮为核心的化合物的具体结构式为:

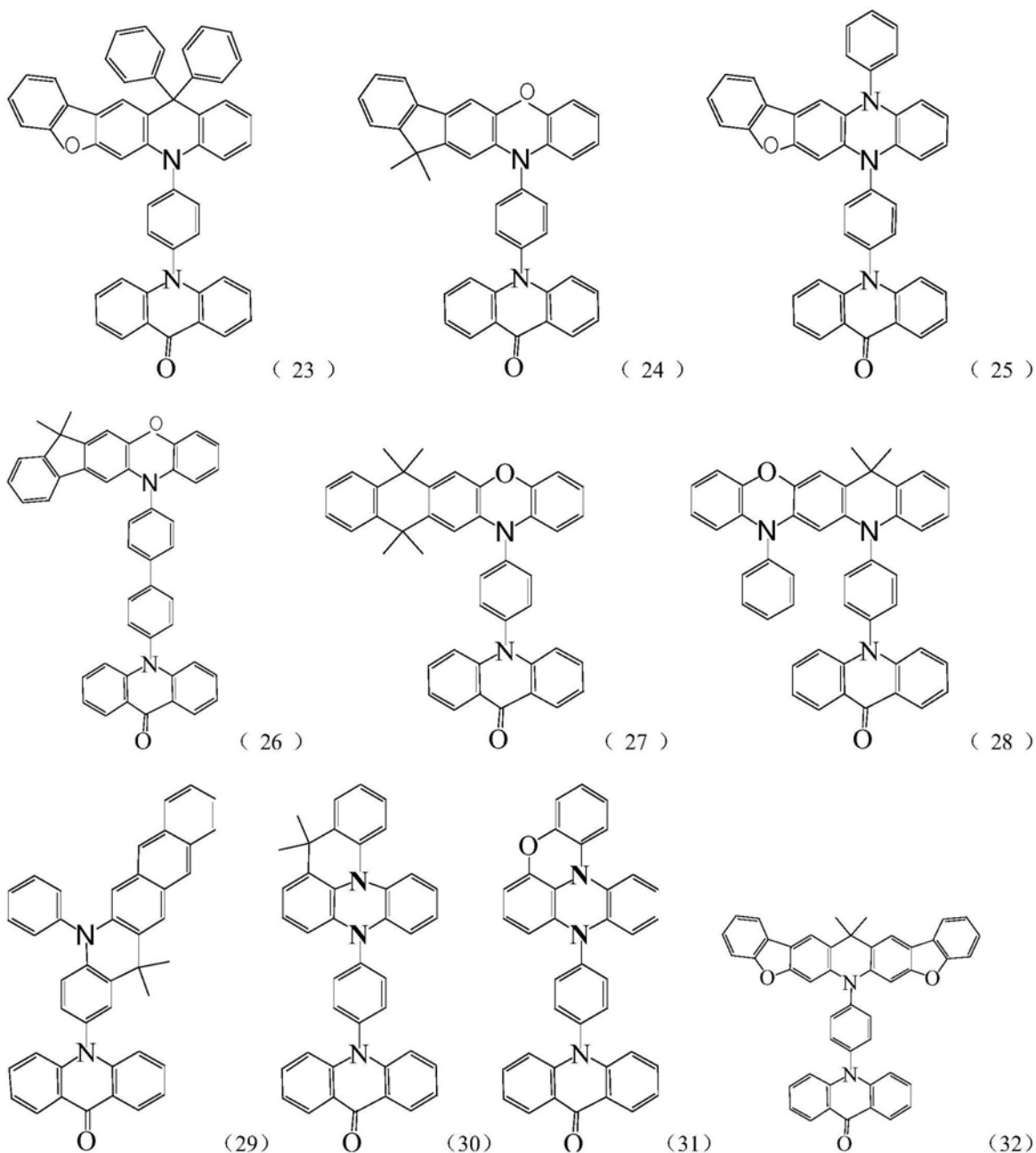
[0030]



[0031]



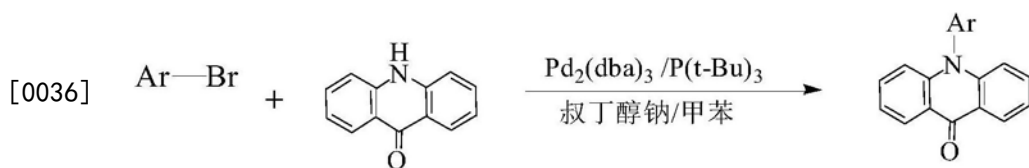
[0032]



[0033] 一种包含所述化合物的发光器件,所述化合物作为发光层的主体材料,用于制作 OLED 器件。

[0034] 一种包含所述化合物的发光器件,所述化合物作为发光层的掺杂材料,用于制作 OLED 器件。

[0035] 一种制备所述的化合物的方法,反应方程式是:



[0037] 反应过程是:

[0038] 称取 Ar-Br 和吡啶酮,用甲苯溶解;再加入 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、三叔丁基膦、叔丁醇钠;在惰

性气氛下,将上述反应物的混合溶液于反应温度95~110℃,反应10~24小时,冷却并过滤反应溶液,滤液旋蒸,过硅胶柱,得到目标产物;所述Ar-Br与吡啶酮的摩尔比为1:2.0~3.0, $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 与Ar-Br的摩尔比为0.006~0.02:1,三叔丁基膦与Ar-Br的摩尔比为0.006~0.02:1,叔丁醇钠与Ar-Br的摩尔比为1.0~3.0:1。

[0039] 本发明有益的技术效果在于:

[0040] 本发明化合物以吡啶酮为母核,氮原子上再连接一个芳香杂环基团,破坏了分子对称性,从而破坏分子的结晶性,避免了分子间的聚集作用,分子中多为刚性基团,具有好的成膜性和荧光量子效率,可以作为发光层掺杂材料使用;所述化合物结构分子内包含电子给体(donor, D)与电子受体(acceptor, A)的组合可以增加轨道重叠、提高发光效率,同时连接芳香杂环基团以获得HOMO、LUMO空间分离的电荷转移态材料,实现小的S1态和T1态的能级差,从而在热刺激条件下实现反向系间窜越,适合作为发光层主体材料使用。

[0041] 本发明所述化合物可作为发光层材料应用于OLED发光器件制作,并且分别作为发光层主体材料和掺杂材料,均可以获得良好的器件表现,器件的电流效率,功率效率和外量子效率均得到很大改善;同时,对于器件寿命提升非常明显。

[0042] 本发明所述化合物材料在OLED发光器件中具有良好的应用效果,具有良好的产业化前景。

附图说明

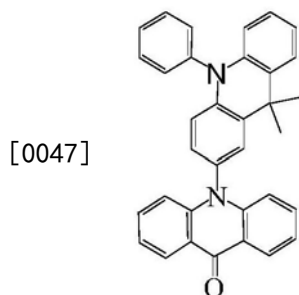
[0043] 图1为使用本发明化合物的器件结构示意图;

[0044] 其中,1为透明基板层,2为ITO阳极层,3为空穴注入层,4为空穴传输层,5为发光层,6为电子传输层,7为电子注入层,8为阴极反射电极层。

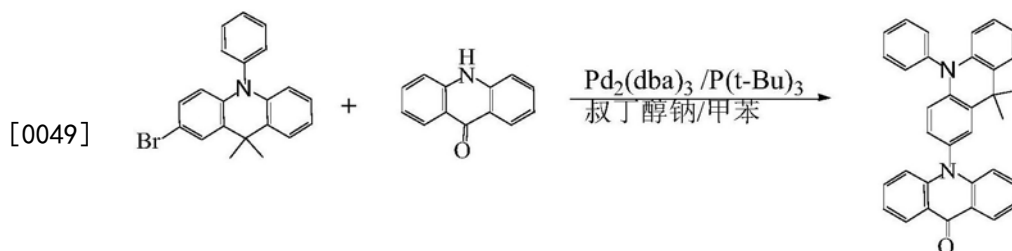
具体实施方式

[0045] 下面结合附图和实施例,对本发明进行具体描述。

[0046] 实施例1 化合物1的合成



[0048] 现提供该化合物的具体合成路线:

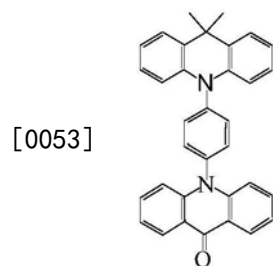


[0050] 250ml的四口瓶,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-

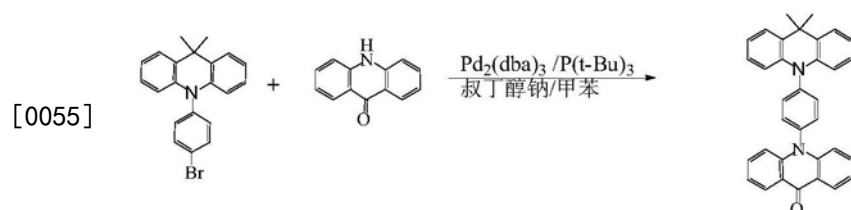
9,10-二氢-吲哚, 0.025mol 吲哚酮, 0.03mol 叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol 三叔丁基膦, 150ml 甲苯, 加热回流24小时, 取样点板, 反应完全, 自然冷却, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱, 得到目标产物, 纯度99.56%, 收率55.32%。

[0051] HPLC-MS: 材料分子量为478.20, 实测分子量478.39。

[0052] 实施例2 化合物2的合成



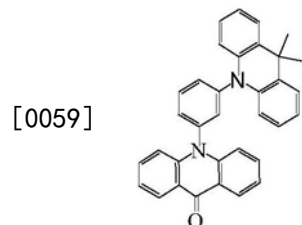
[0054] 现提供该化合物的具体合成路线:



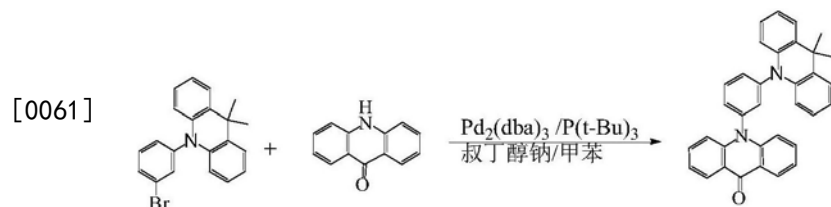
[0056] 250ml的四口瓶, 在通入氮气的气氛下, 加入0.01mol 10-(4-溴苯基)-9,9-二甲基-9,10-二氢-吲哚, 0.025mol 吲哚酮, 0.03mol 叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol 三叔丁基膦, 150ml 甲苯, 加热回流24小时, 取样点板, 反应完全, 自然冷却, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱, 得到目标产物, 纯度99.81%, 收率65.20%。

[0057] HPLC-MS: 材料分子量为478.20, 实测分子量478.62。

[0058] 实施例3 化合物3的合成



[0060] 现提供该化合物的具体合成路线:

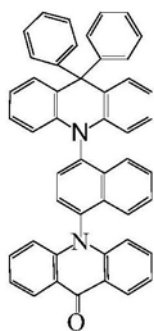


[0062] 250ml的四口瓶, 在通入氮气的气氛下, 加入0.01mol 10-(3-溴苯基)-9,9-二甲基-9,10-二氢-吲哚, 0.025mol 吲哚酮, 0.03mol 叔丁醇钠, 1×10^{-4} mol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 1×10^{-4} mol 三叔丁基膦, 150ml 甲苯, 加热回流24小时, 取样点板, 反应完全, 自然冷却, 过滤, 滤液旋蒸, 过硅胶柱, 得到目标产物, 纯度98.95, 收率78.00%。

[0063] HPLC-MS: 材料分子量为478.20, 实测分子量478.59。

[0064] 实施例4 化合物4的合成

[0065]

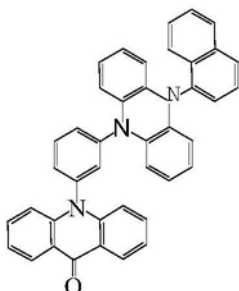


[0066] 化合物4的制备方法同实施例1,不同之处在于原料10-(4-溴萘-1-基)-9,9-二苯基-9,10-二氢-吡啶替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吡啶。

[0067] HPLC-MS:材料分子量为652.25,实测分子量652.78。

[0068] 实施例5 化合物6的合成

[0069]

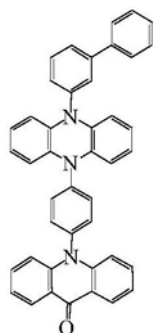


[0070] 化合物6的制备方法同实施例1,不同之处在于原料5-(3-溴苯基)-10-萘-1-yl-5,10-二氢-吩嗪替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吡啶。

[0071] HPLC-MS:材料分子量为577.22,实测分子量577.29。

[0072] 实施例6 化合物7的合成

[0073]

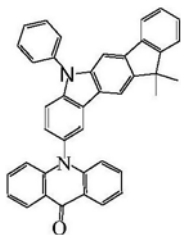


[0074] 化合物7的制备方法同实施例1,不同之处在于原料5-联苯-3-基-10-(4-溴苯基)-5,10-二氢-吩嗪替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吡啶。

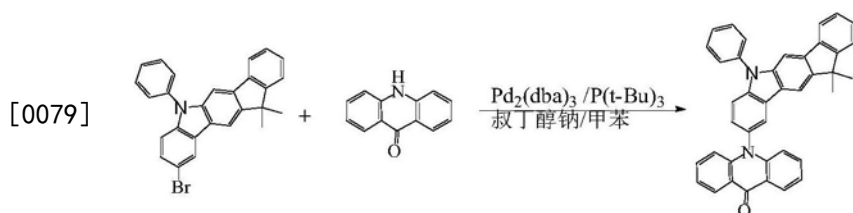
[0075] HPLC-MS:材料分子量为603.23,实测分子量603.32。

[0076] 实施例7 化合物9的合成

[0077]



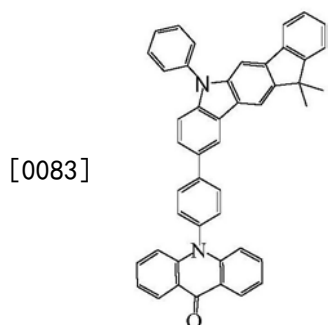
[0078] 现提供该化合物的具体合成路线:



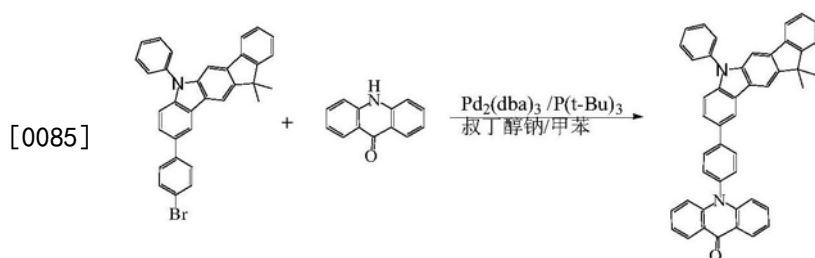
[0080] 化合物9的制备方法同实施例1,不同之处在于原料9-溴-12,12-二甲基-6-苯基-6,12-二氢-6-氮杂-吲哚[1,2-b]苊替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吲哚。

[0081] HPLC-MS:材料分子量为552.22,实测分子量552.38。

[0082] 实施例8 化合物10的合成



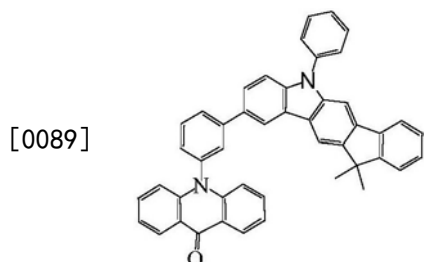
[0084] 现提供该化合物的具体合成路线:



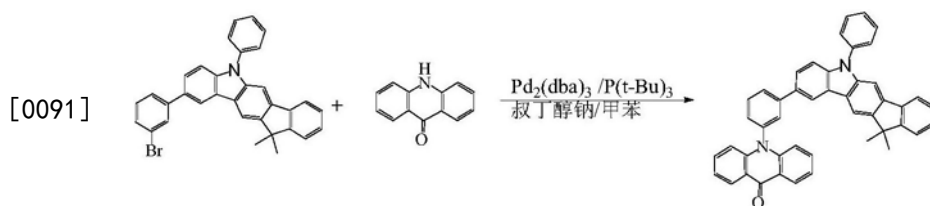
[0086] 化合物10的制备方法同实施例1,不同之处在于原料9-(4-溴苯基)-12,12-二甲基-6-苯基-6,12-二氢-6-氮杂-吲哚[1,2-b]苊替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吲哚。

[0087] HPLC-MS:材料分子量为628.25,实测分子量628.36。

[0088] 实施例9 化合物11的合成



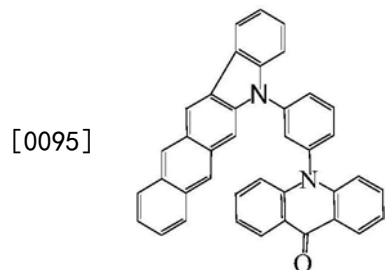
[0090] 现提供该化合物的具体合成路线:



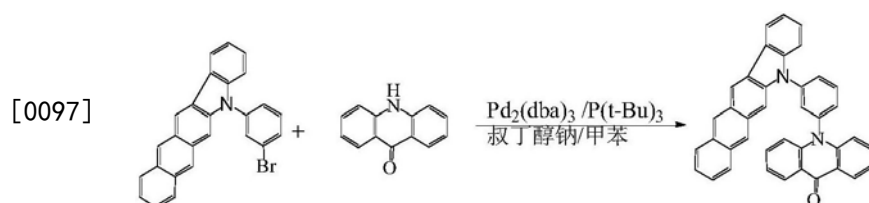
[0092] 化合物11的制备方法同实施例1,不同之处在于原料9-(3-溴苯基)-12,12-二甲基-6-苯基-6,12-二氢-6-氮杂-吲哚[1,2-b]茚替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吲啶。

[0093] HPLC-MS:材料分子量为628.25,实测分子量628.86。

[0094] 实施例10 化合物15的合成



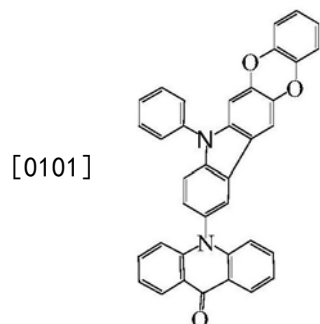
[0096] 现提供该化合物的具体合成路线:



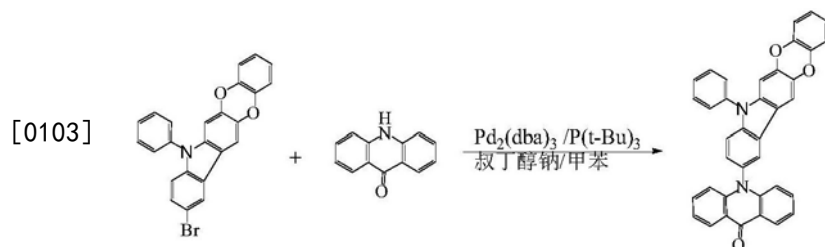
[0098] 化合物15的制备方法同实施例1,不同之处在于原料13-(3-溴苯基)-13H-13-氮杂-吲哚[1,2-b]茚替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吲啶。

[0099] HPLC-MS:材料分子量为536.19,实测分子量536.36。

[0100] 实施例11 化合物16的合成



[0102] 现提供该化合物的具体合成路线:

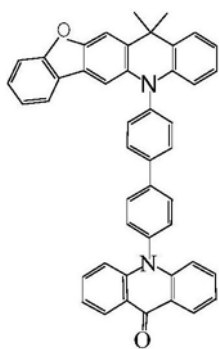


[0104] 化合物16的制备方法同实施例1,不同之处在于原料3-溴-13-苯基-13H-6,11-二氧杂-13-氮杂-吲哚[1,2-b]茚替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吲啶。

[0105] HPLC-MS:材料分子量为542.16,实测分子量542.63。

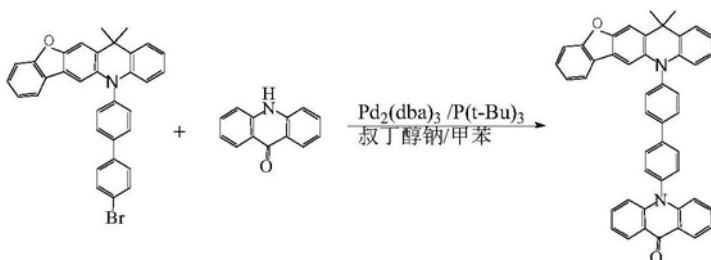
[0106] 实施例12 化合物22的合成

[0107]



[0108] 现提供该化合物的具体合成路线：

[0109]

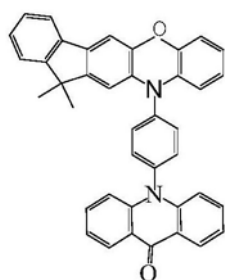


[0110] 化合物22的制备方法同实施例1,不同之处在于原料6-(4'-溴联苯-4-基)-11,11-二甲基-6,11-二氢-13-氧杂-6-氮杂-吲哚[1,2-b]蒽替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吡啶。

[0111] HPLC-MS:材料分子量为644.25,实测分子量644.62。

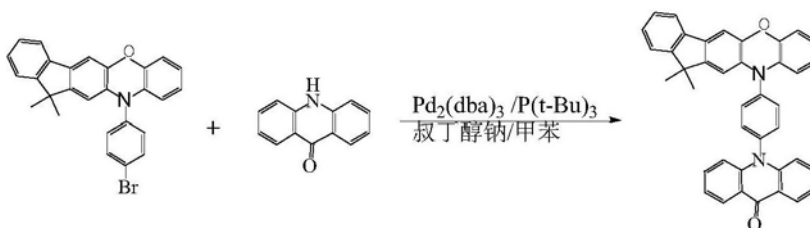
[0112] 实施例13 化合物24的合成

[0113]



[0114] 现提供该化合物的具体合成路线：

[0115]

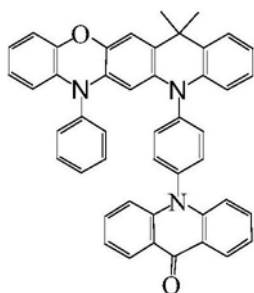


[0116] 化合物24的制备方法同实施例1,不同之处在于原料11-(4-溴苯基)-13,13-二甲基-11,13-二氢-6-氧杂-11-氮杂-吲哚[1,2-b]蒽替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吡啶。

[0117] HPLC-MS:材料分子量为568.22,实测分子量568.45。

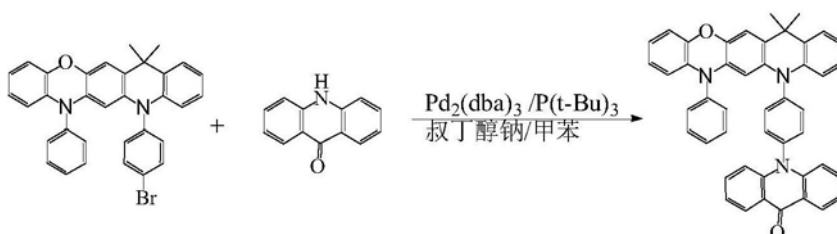
[0118] 实施例14 化合物28的合成

[0119]



[0120] 现提供该化合物的具体合成路线：

[0121]

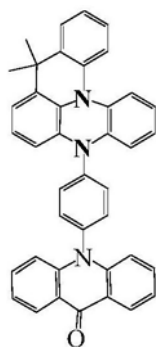


[0122] 化合物28的制备方法同实施例1,不同之处在于原料5-(4-溴苯基)-14,14-二甲基-7-苯基-7,14-二氢-5H-12-氧杂-5,7-二氮杂-并五苯替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吡啶。

[0123] HPLC-MS:材料分子量为659.26,实测分子量659.27。

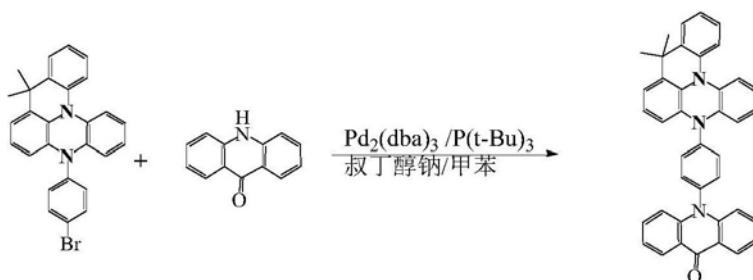
[0124] 实施例15 化合物30的合成

[0125]



[0126] 现提供该化合物的具体合成路线：

[0127]

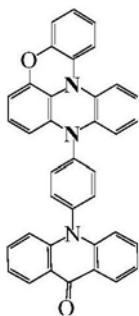


[0128] 化合物30的制备方法同实施例1,不同之处在于原料5-(4-溴苯基)-9,9-二甲基-5H,9H-5,13b-二氮杂-萘并[3,2,1-de]蒽替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吡啶。

[0129] HPLC-MS:材料分子量为567.23,实测分子量567.71。

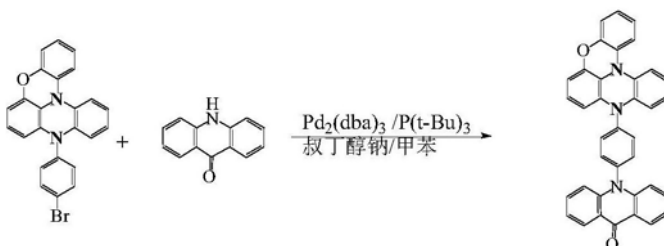
[0130] 实施例16 化合物31的合成

[0131]



[0132] 现提供该化合物的具体合成路线：

[0133]

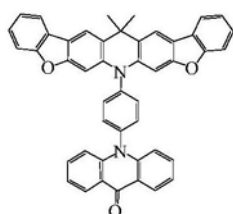


[0134] 化合物31的制备方法同实施例1,不同之处在于原料9-(4-溴苯基)-9H-5-氧杂-9,13b-二氮杂-萘并[3,2,1-de]蒽替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吡啶。

[0135] HPLC-MS:材料分子量为541.18,实测分子量541.65。

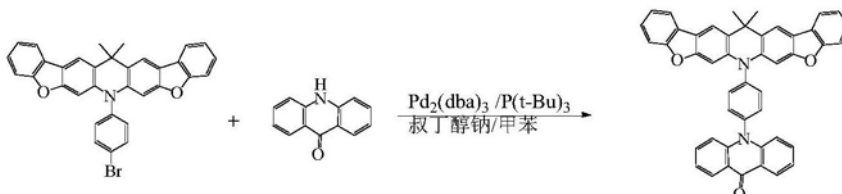
[0136] 实施例17 化合物32的合成

[0137]



[0138] 现提供该化合物的具体合成路线：

[0139]



[0140] 化合物32的制备方法同实施例1,不同之处在于原料11-(4-溴苯基)-6,6-二甲基-6,11-二氢-13,13'-二氧杂-11,11'-二氮杂-吡啶[1,2-b]蒽替换2-溴-9,9-二甲基-10-苯基-9,10-二氢-吡啶。

[0141] HPLC-MS:材料分子量为658.23,实测分子量658.63。

[0142] 本发明化合物可以作为发光层材料使用,对本发明化合物4、化合物32和现有材料CBP进行热性能、发光光谱及HOMO、LUMO能级的测试,检测结果如表1所示。

[0143] 表1

[0144]

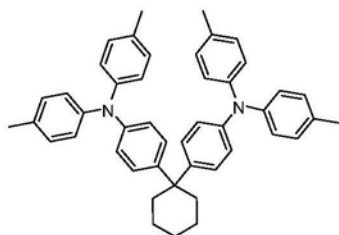
化合物	Td (°C)	λ_{PL} (nm)	Φf	HOMO 能级 (eV)	LUMO 能级 (eV)
化合物 4	420	493	78.6	-5.65	-2.59
化合物 32	462	489	72.9	-5.78	-2.68
材料 CBP	353	369	26.1	-5.9	-2.6

[0145] 注：热失重温度Td是在氮气气氛中失重1%的温度，在日本岛津公司的TGA-50H热重分析仪上进行测定，氮气流量为20mL/min； λ_{PL} 是样品溶液荧光发射波长，利用日本拓普康SR-3分光辐射度计测定； Φf 是固体粉末荧光量子效率(利用美国海洋光学的Maya2000Pro光纤光谱仪，美国蓝菲公司的C-701积分球和海洋光学LLS-LED光源组成的测试固体荧光量子效率测试系统，参照文献Adv.Mater.1997,9,230-232的方法进行测定)；最高占据分子轨道HOMO能级及最低占据分子轨道LUMO能级是由光电子发射谱仪(AC-2型PESA)、紫外可见分光光度计测定，测试为大气环境。

[0146] 由上表数据可知，本发明化合物具有合适的HOMO、LUMO能级以及较高的热稳定性，适合作为发光层的主体材料；同时，本发明化合物具有合适的发光光谱，较高的 Φf ，使得应用本发明化合物作为掺杂材料的OLED器件效率和寿命得到提升。以下通过实施例18-34和比较例1详细说明本发明合成的化合物在器件中作为发光层主体材料的应用效果。实施例19-34与实施例18相比，所述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，所不同的是器件中发光层材料发生了改变。实施例18-34与比较例1相比，比较例1所述器件的发光层材料采用的是现有常用原料，而实施例18-34的器件发光层材料采用的是本发明化合物。各实施例所得器件的结构组成如表2所示。各器件的性能测试结果如表3所示。

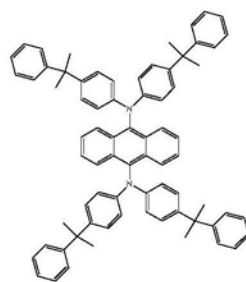
[0147] 实施例18

[0148] IT0阳极层2/空穴注入层3(三氧化钼MoO₃,厚度10nm)/空穴传输层4(TAPC,厚度80nm)/发光层5(化合物1和GD-19按照100:5的重量比混掺,厚度30nm)/电子传输层6(TPBI,厚度40nm)/电子注入层7(LiF,厚度1nm)/Al

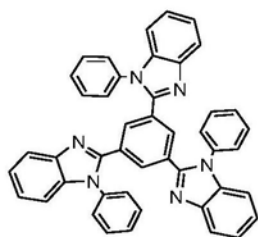


[0149]

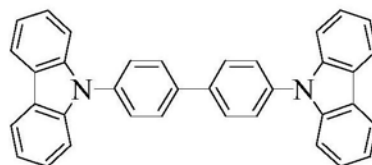
TAPC



GD-19



TPBI



CBP

[0150] 具体制备过程如下：

[0151] 对ITO阳极层2(膜厚为150nm)进行洗涤,即依次进行碱洗涤、纯水洗涤、干燥后再进行紫外线-臭氧洗涤以清除透明ITO表面的有机残留物。

[0152] 在进行了上述洗涤之后的ITO阳极层2上,利用真空蒸镀装置,蒸镀膜厚为10nm的三氧化钼 MoO_3 作为空穴注入层3使用。紧接着蒸镀80nm厚度的TAPC作为空穴传输层4。

[0153] 上述空穴传输材料蒸镀结束后,制作OLED发光器件的发光层5,其结构包括OLED发光层5所使用材料化合物1作为主体材料,GD-19作为掺杂材料,掺杂材料掺杂比例为5%重量比,发光层膜厚为30nm。

[0154] 在上述发光层5之后,继续真空蒸镀电子传输层材料为TPBI。该材料的真空蒸镀膜厚为40nm,此层为电子传输层6。

[0155] 在电子传输层6上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为1nm的氟化锂(LiF)层,此层为电子注入层7。

[0156] 在电子注入层7上,通过真空蒸镀装置,制作膜厚为80nm的铝(Al)层,此层为阴极反射电极层8使用。

[0157] 如上所述地完成OLED发光器件后,用公知的驱动电路将阳极和阴极连接起来,测量器件的发光效率,发光光谱以及器件的电流-电压特性。所制作的OLED发光器件的测试结果见表3。

[0158] 表2

[0159]

实施例	空穴注入层	空穴传输层	发光层	电子传输层	电子注入层
-----	-------	-------	-----	-------	-------

[0160]

	厚度	厚度	厚度	厚度	厚度
19	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 2: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
20	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 3: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
21	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 4: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
22	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 6: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
23	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 7: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
24	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 9: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
25	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 10: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
26	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 11: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
27	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 15: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
28	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 16: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
29	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 22: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
30	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 24: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
31	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 28: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
32	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 30: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
33	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 31: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
34	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	化合物 32: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
比较例 1	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	CBP: GD-19=100:5 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm

[0161] 表3

[0162]

器件代号	电流效率	色彩	LT95寿命
实施例18	1.8	绿光	3.4
实施例19	1.9	绿光	4.3
实施例20	1.6	绿光	3.6
实施例21	1.5	绿光	2.6
实施例22	1.5	绿光	3.6
实施例23	1.8	绿光	2.2
实施例24	1.9	绿光	3.9
实施例25	2.0	绿光	2.2
实施例26	1.9	绿光	4.9
实施例27	1.6	绿光	3.0

[0163]

实施例28	1.8	绿光	2.3
实施例29	1.6	绿光	3.4
实施例30	1.7	绿光	2.1
实施例31	2.1	绿光	4.1
实施例32	2.2	绿光	3.2
实施例33	1.7	绿光	4.1
实施例34	2.1	绿光	2.9
比较例1	1.0	绿光	1.0

[0164] 说明:器件测试性能以比较例1作为参照,比较例1器件各项性能指标设为1.0。比较例1的电流效率为6.5cd/A(@10mA/cm²);CIE色坐标为(0.32,0.61);5000亮度下LT95寿命衰减为3.8Hr。寿命测试系统为本发明所有权人与上海大学共同研究的OLED器件寿命测试仪。

[0165] 以下通过实施例35-42和比较例2说明本发明合成的化合物在器件中作为发光层掺杂材料的应用效果。本发明所述35-42、比较例2与实施例18相比所述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,所不同的是对器件中的发光层材料做了变换,掺杂浓度为7%。各实施例所得器件的结构组成如表4所示。各器件的性能测试结果如表5所示。

[0166] 表4

[0167]

实施例	空穴注入层 厚度	空穴传输层 厚度	发光层 厚度	电子传输层 厚度	电子注入层 厚度
35	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	CBP: 化合物 1=100:7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
36	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	CBP: 化合物 4=100:7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
37	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	CBP: 化合物 6=100:7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
38	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	CBP: 化合物 9=100:7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
39	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	CBP: 化合物 15=100:7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
40	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	CBP: 化合物 22=100:7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
41	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	CBP: 化合物 28=100:7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
42	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	CBP: 化合物 32=100:7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm
比较例 2	MoO ₃ 10nm	TAPC 80nm	CBP: GD-19 =100:7 30nm	TPBI 40nm	LiF 1nm

[0168] 表5

[0169]

器件代号	电流效率	色彩	LT95寿命
实施例35	1.8	绿光	3.6

实施例36	2.0	绿光	3.0
实施例37	1.9	绿光	3.9
实施例38	1.8	绿光	2.8
实施例39	2.1	绿光	4.0
实施例40	1.9	绿光	2.7
实施例41	1.6	绿光	2.4
实施例42	2.0	绿光	2.9
比较例2	1.0	绿光	1.0

[0170] 说明：器件测试性能以比较例2作为参照，比较例2器件各项性能指标设为1.0。比较例2的电流效率为9.5cd/A(@10mA/cm²)；CIE色坐标为(0.27,0.65)；5000亮度下LT95寿命衰减为8.2Hr。寿命测试系统为本发明所有权人与上海大学共同研究的OLED器件寿命测试仪。

[0171] 表3的结果可以看出本发明所述化合物作为发光层主体材料可应用与OLED发光器件制作，并且与比较例1相比，无论是效率还是寿命均比已知OLED材料获得较大改观，特别是器件的驱动寿命获得较大的提升。

[0172] 表5的结果可以看出本发明所述化合物作为发光层掺杂材料可应用与OLED发光器件制作，并且与比较例2相比，无论是效率还是寿命均比已知OLED材料获得较大改观，特别是器件的驱动寿命获得较大的提升。

[0173] 从以上数据应用来看，本发明化合物作为发光层材料在OLED发光器件中具有良好的应用效果，具有良好的产业化前景。

[0174] 虽然已通过实施例和优选实施方式公开了本发明，但应理解，本发明不限于所公开的实施方式。相反，本领域技术人员应明白，其意在涵盖各种变型和类似的安排。因此，所附权利要求的范围应与最宽的解释相一致以涵盖所有这样的变型和类似的安排。

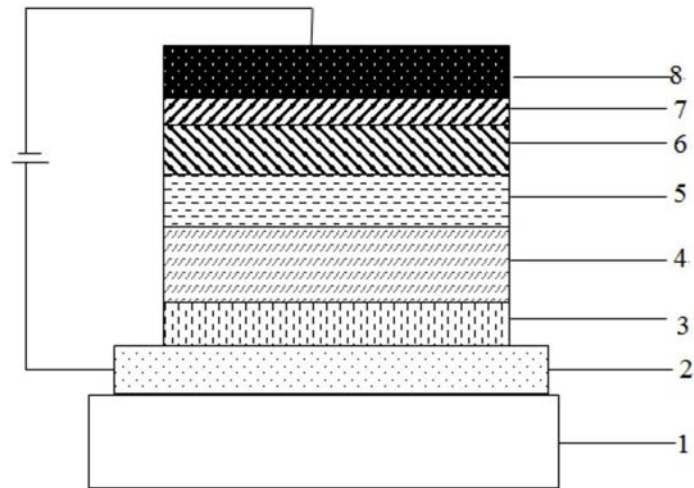


图1

专利名称(译)	一种以吡啶酮为核心的化合物及其在有机电致发光器件上的应用		
公开(公告)号	CN107057682A	公开(公告)日	2017-08-18
申请号	CN201610264847.X	申请日	2016-04-25
[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	徐凯 张兆超 王立春		
发明人	徐凯 张兆超 王立春		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/04 H01L51/54 H01L51/50		
CPC分类号	C09K11/06 C07D471/04 H01L51/0035 H01L51/5012 H01L2251/30 H01L2251/50		
代理人(译)	冯智文		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种以吡啶酮为核心的化合物及其在有机电致发光器件上的应用，该化合物以吡啶酮为核心，具有分子间不易结晶、不易聚集、具有良好成膜性的特点。本发明化合物作为OLED发光器件的发光层材料使用时，器件的电流效率，功率效率和外量子效率均得到很大改善；同时，对于器件寿命提升非常明显。

