



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113013343 A

(43) 申请公布日 2021.06.22

(21) 申请号 201911328099.7

(22) 申请日 2019.12.20

(71) 申请人 江苏三月科技股份有限公司
地址 214112 江苏省无锡市新洲路210号

(72) 发明人 王芳 张小庆 张兆超

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285
代理人 孙美焕 钟守期

(51) Int. Cl.

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

H01L 51/56 (2006.01)

H01L 27/32 (2006.01)

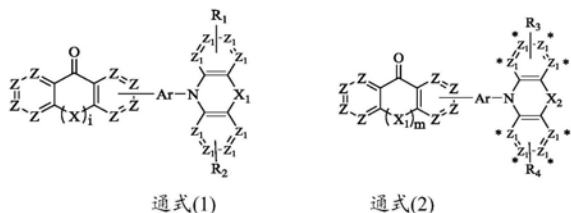
权利要求书11页 说明书32页 附图1页

(54) 发明名称

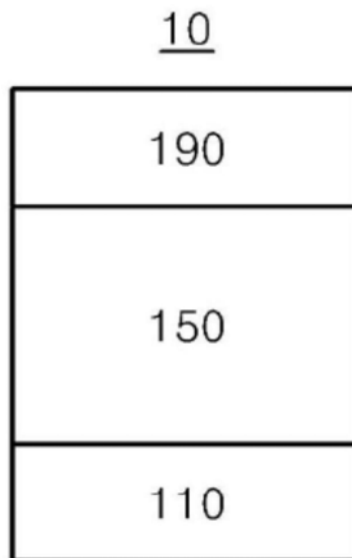
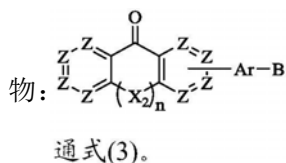
有机电致发光器件、其制备方法及其包含其的显示装置

(57) 摘要

本发明的目的是提供一种有机电致发光器件,其由下至上依次设置有基板、第一电极、有机层和第二电极,其中,第一电极为阳极,第二电极为阴极,或者,第一电极为阴极,第二电极为阳极,所述有机层包括发射层,其中所述发射层包括主体材料和掺杂材料,其中所述主体材料包括第一有机化合物和第二有机化合物,其中所述第一有机化合物为通式(1)或通式(2)所述化合物:



其中所述第二有机化合物为通式(3)所述化合物:

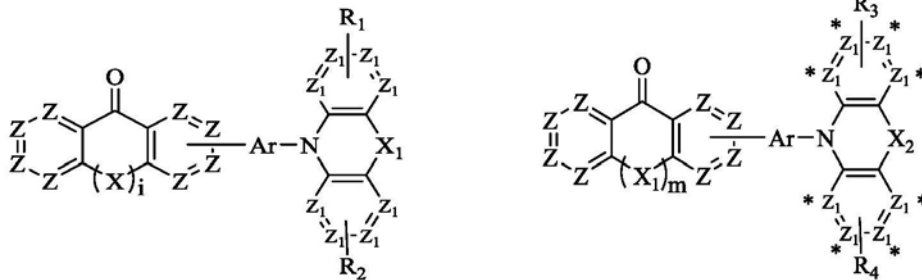


1. 一种有机电致发光器件,其由下至上依次设置有基板、第一电极、有机层和第二电极,其中,第一电极为阳极,第二电极为阴极,或者,第一电极为阴极,第二电极为阳极,所述有机层包括发射层,

其中发射层包括主体材料和掺杂材料,

其中发射层包括第一有机化合物和第二有机化合物,

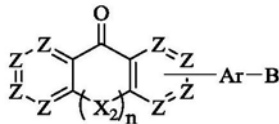
其中第一有机化合物为通式(1)或通式(2)所述化合物:



通式(1)

通式(2),

其中第二有机化合物为通式(3)所述化合物:



通式(3)

其中, X、X₁、X₂分别独立的表示为单键、氧原子、硫原子、C(R₅) (R₆) 或N(R₇);

i、m、n分别独立地表示0或1;

Ar表示为取代或未取代的C₆₋₃₀亚芳基、或者取代或未取代的含有一个或多个选自N、O和S的杂原子的5至30元亚杂芳基;

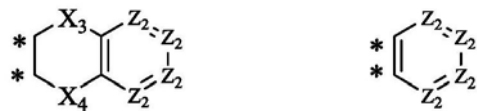
R₁、R₂分别独立的表示为氢原子、氘原子、氰基、卤素、C₁₋₃₀烷基、烷氧基、芳氧基、取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、取代或未取代的含有一个或多个选自N、O和S的杂原子的5至30元杂芳基或-N(A1) (A2);

每个Z独立地表示为氮原子或C(R₈);连接位点处的Z表示为碳原子;

每个Z₁独立地表示为氮原子或C(R₉);连接位点处的Z₁表示为碳原子;

通式(2)中的*表示R₃或R₄可能的连接位点;

R₃、R₄表示为氢原子、通式(4)或通式(5)所述结构,且R₃、R₄不同时表示为氢原子;



通式(4)

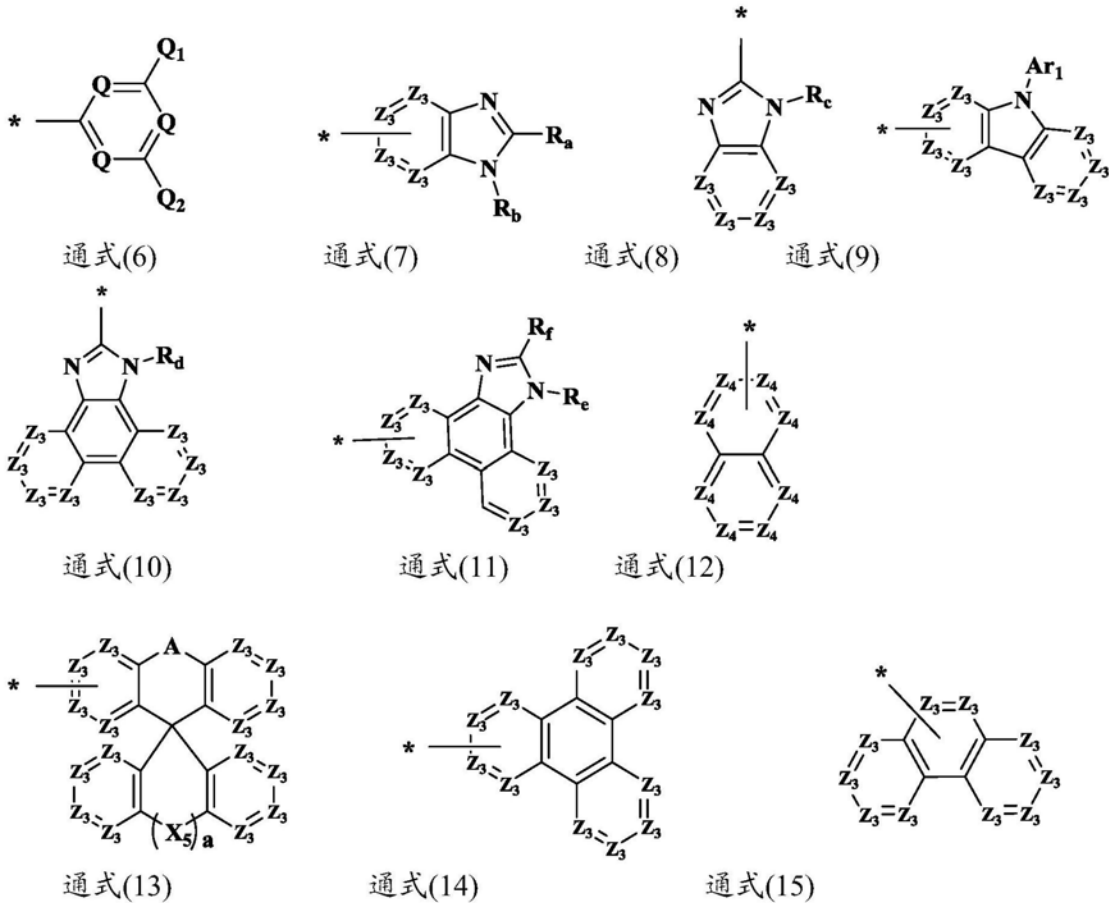
通式(5)

其中,通式(4)、通式(5)分别通过*标记的位置与通式(2)并环连接;

X₃、X₄分别独立的表示单键、氧原子、硫原子、C(R₁₀) (R₁₁) 或N(R₁₂);且X₃、X₄不同时表示单键;

每个Z₂独立地表示氮原子或C(R₁₃);连接位点处的Z₂表示碳原子;

B表示通式(6)、通式(7)、通式(8)、通式(9)、通式(10)、通式(11)、通式(12)、通式(13)、通式(14)或通式(15)所示结构;



其中,通式(6)–(15)中“*”表示与通式(3)中的Ar连接的位点;

A、X₅分别独立地表示单键、氧原子、硫原子、C(R₁₄)(R₁₅)或N(R₁₆);

a表示为0或1;

每个Z₃、每个Z₄分别独立地表示氮原子或C(R₁₇);连接位点处的Z₃、Z₄表示碳原子;

Q表示N原子或C-H,且至少有一个Q表示为氮原子;

Q₁、Q₂、Ar₁分别独立的表示为取代或未取代的C₁₋₆烷基、取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、或者取代或未取代的含有一个或多个选自N、O和S的杂原子的5至30元杂芳基;

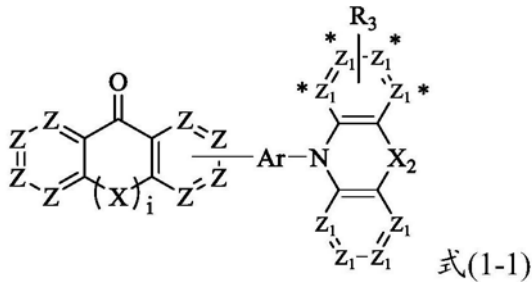
R_a、R_b、R_c、R_d、R_e、R_f分别独立的表示为取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、取代或未取代的含有一个或多个选自N、O和S的杂原子的5至30元杂芳基;

R₅–R₇、R₁₀–R₁₂、R₁₄–R₁₆分别独立地表示为C₁₋₆烷基、或者取代或未取代的C₆₋₃₀芳基;

R₈、R₉、R₁₃、R₁₇分别独立的表示为氢原子、氘、氰基、烷氧基、卤素、C₁₋₃₀烷基、芳氧基、取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、或者取代或未取代的含有一个或多个选自N、O和S的杂原子的5至30元杂芳基或–N(A₃)(A₄);

所述A₁至A₄分别独立的表示为取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、或者取代或未取代的含有一个或多个选自N、O和S的杂原子的5至30元杂芳基,

优选地,第一有机化合物为式(1-1)的化合物,

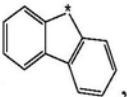


其中*表示式(1-1)中R₃与其余部分并环连接的可能位置；

(X)_i为氧原子、C(C₁₋₆烷基)₂或C(苯基)₂，优选地，C₁₋₆烷基为甲基；

每个Z独立地为CH或C(C₁₋₆烷基)，优选地，C₁₋₆烷基为叔丁基，其中连接点处的Z为碳原子；

Ar为亚苯基或单键；

X₂为单键、C(苯基)₂或C(C₁₋₆烷基)₂，优选地，C₁₋₆烷基为甲基，或者  其中*代表

与结构式其余部分的连接位点；

每个Z₁独立地为CH，其中连接点处的Z₁为碳原子；

R₃为氢原子、N(苯基)₂或通式(4)所示结构，通式(4)中X₃或X₄独立地为单键、C(C₁₋₆烷基)₂、N(苯基)或N(联苯基)，优选地，C₁₋₆烷基为甲基，其中通式(4)通过结构式上的*与式(1-1)上的标记*的相邻两个Z₁并环连接；

每个Z₂独立地为CH，

特别优选地，第二有机化合物为由式(3)表示的化合物，其中

每个Z独立地为CH、C(苯基)或C(C₁₋₆烷基)，优选地，C₁₋₆烷基为叔丁基，其中连接点处的Z为碳原子；

X₂为氧原子或单键；

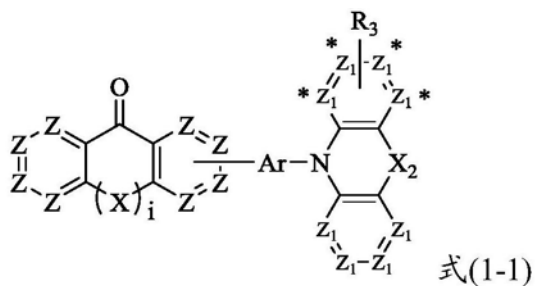
n为0或1；

Ar为单键、联苯、苯或N-苯基咔唑；

B选自：通式(6)，其中Q为N，Q₁和Q₂为苯基；通式(15)，其中每个Z₃独立地为CH，连接点处的Z₃为碳原子；通式(14)，其中每个Z₃独立地为CH或N，连接点处的Z₃为碳原子；通式(13)，其中A为单键，X₅为单键或氧原子，a为0或1，每个Z₃独立地为CH，连接点处的Z₃为碳原子；或通式(9)，其中每个Z₃独立地为N或CH，连接点处的Z₃为碳原子，Ar₁为苯基，

上述基团定义中，取代基任选自氘原子、氰基、烷氧基、芳氧基、C₁₋₃₀烷基、取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、取代或未取代的含有一个或多个选自N、O和S的杂原子的5至30元杂芳基中的一种或多种。

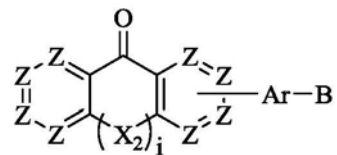
2. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件，其特征在于，在通式(1)、通式(2)和通式(3)中，Ar独立地表示被取代基取代或未被取代的下列基团：亚苯基、亚并环戊二烯基、亚茛萘基、亚萘基、亚甘菊环基、与螺茛萘基、亚庚搭烯基、亚引达省基、亚茛萘基、亚茛萘基、亚二苯并茛萘基、亚菲基、亚蒽基、亚荧蒽基、亚苯并[9,10]菲基、亚蒽基、亚蒽基、亚并四苯基、亚蒽基、亚蒽基、亚戊芬基、亚并六苯基、亚并五苯基、亚玉红省基、亚蒽基、亚卵苯基、亚吡咯基、亚噻吩基、亚咪唑基、亚吡唑基、亚噻唑基、亚异噻



其中，

Ar、X、X₂、i、Z、Z₁和R₃如权利要求1或2中所定义；“*”表示R₃的可能的连接位点；

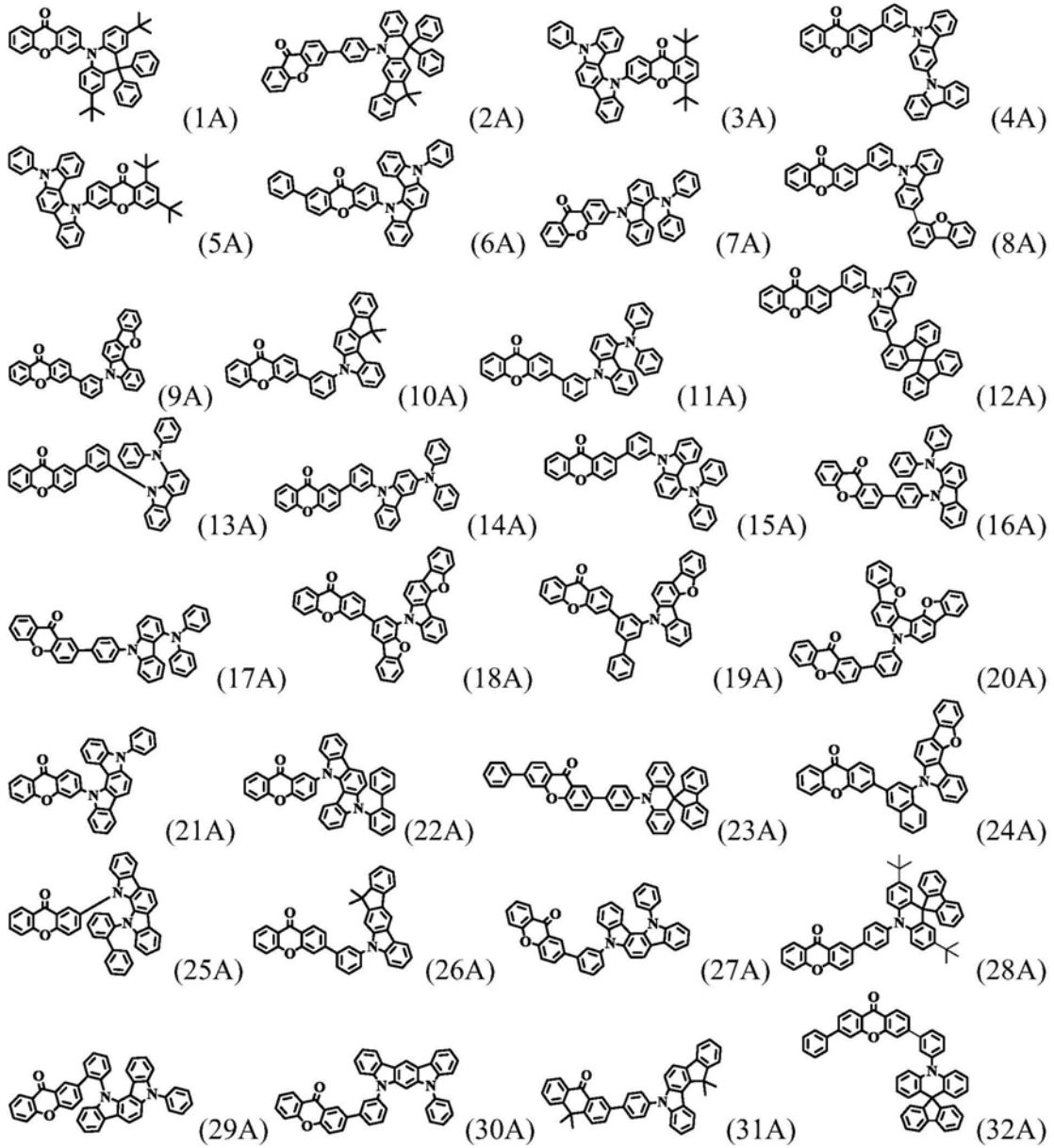
第二有机化合物由通式(3)表示：

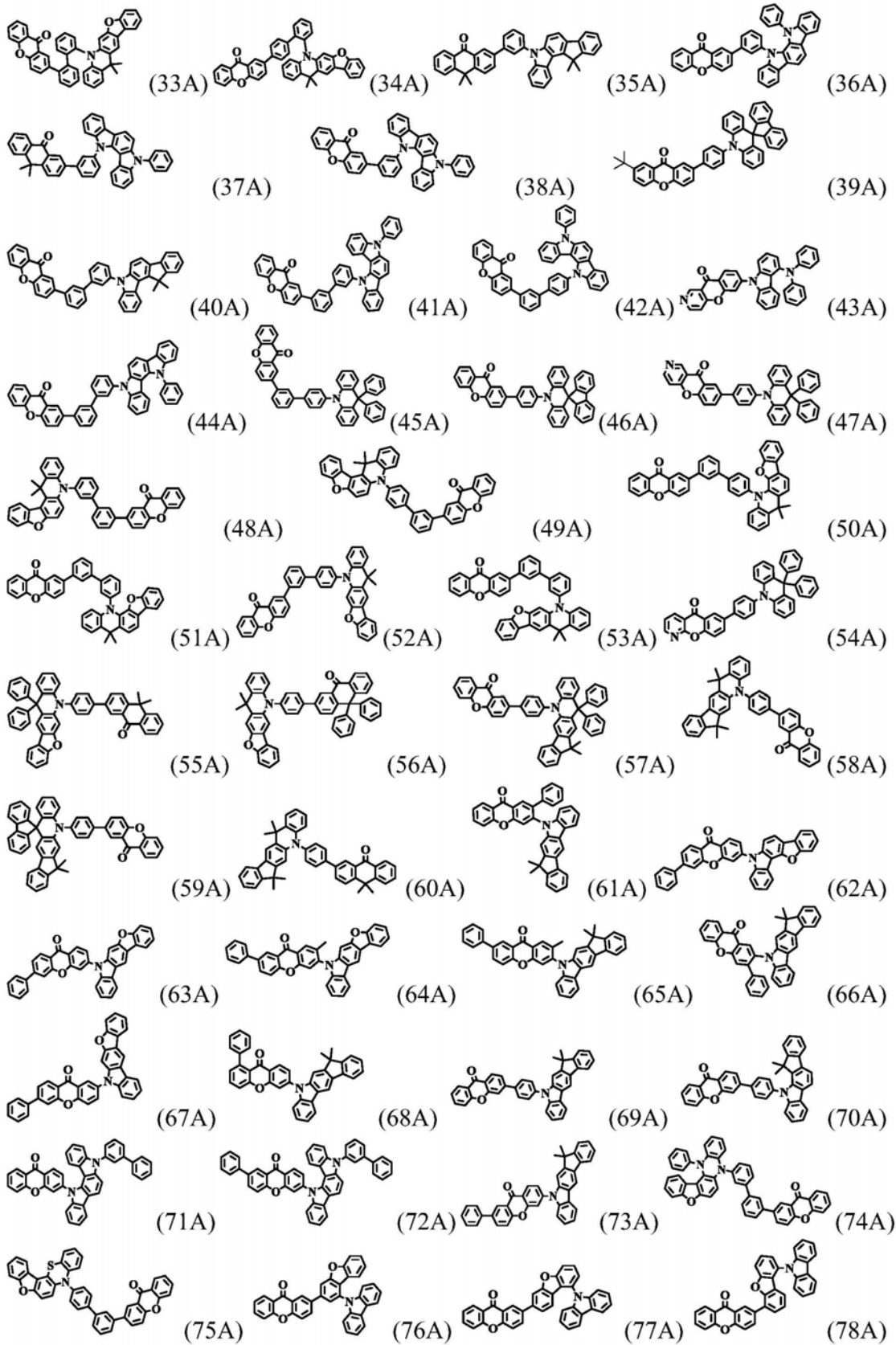


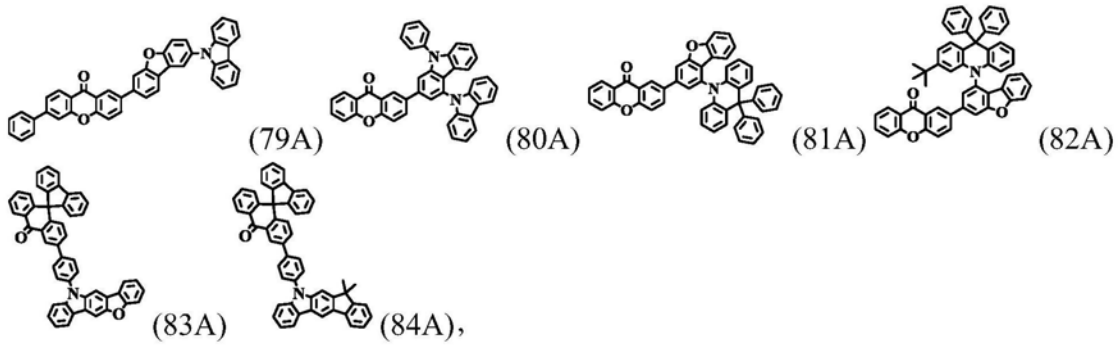
通式(3)

其中，Ar及Z、B、i和X₂如权利要求1中所定义。

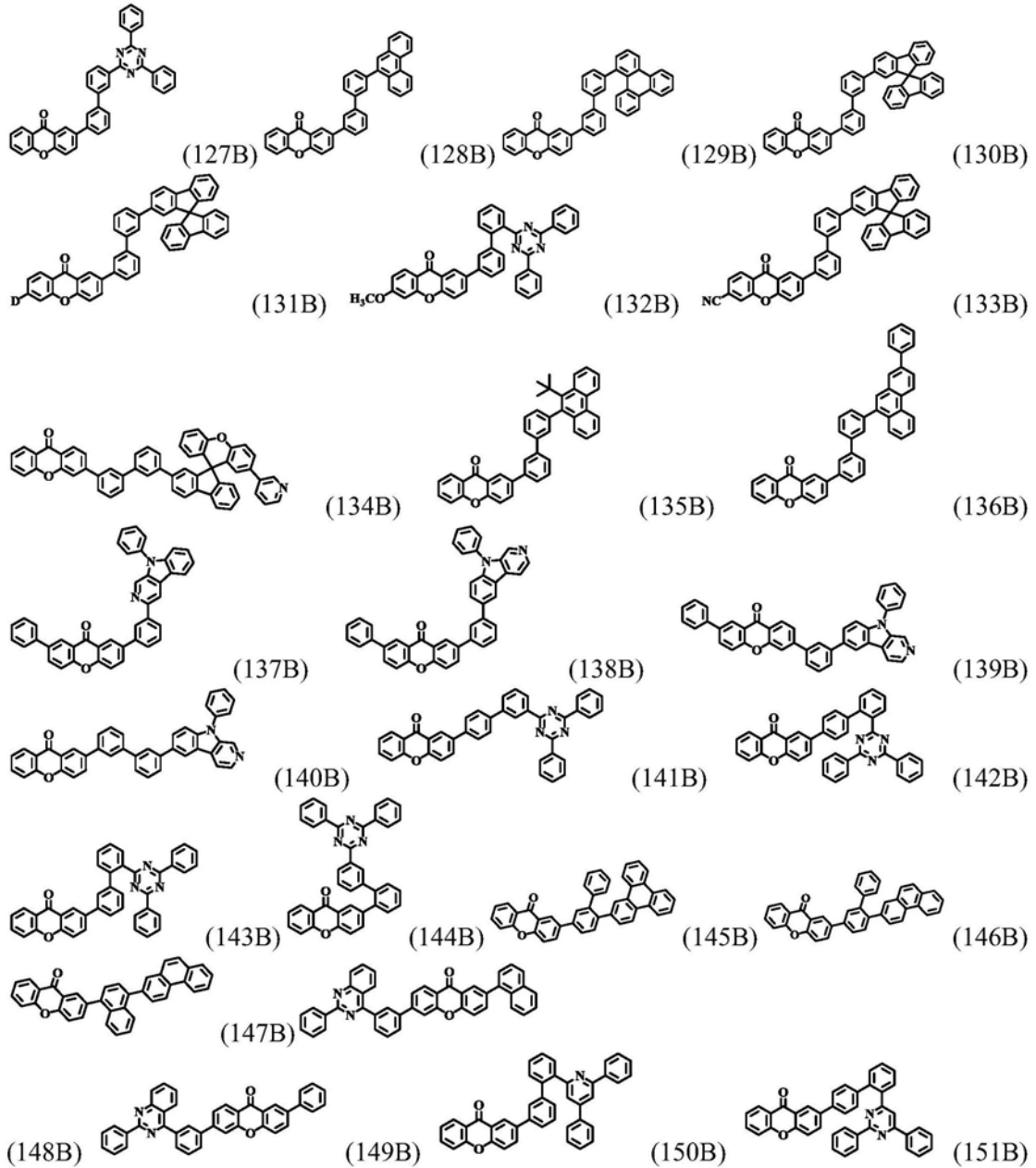
4. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件，其特征在于，第一有机化合物选自化合物1A至84A中的至少一种：

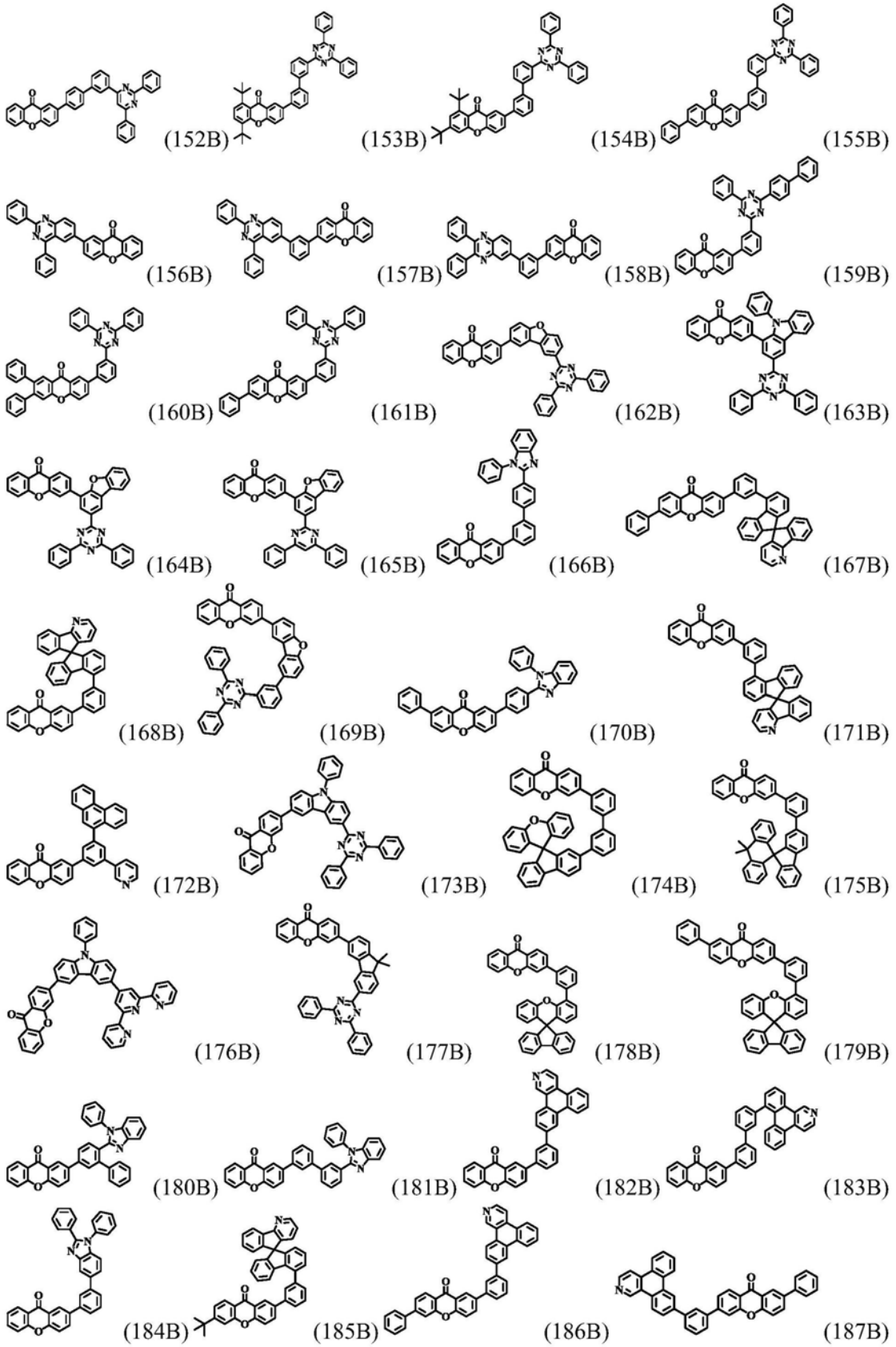


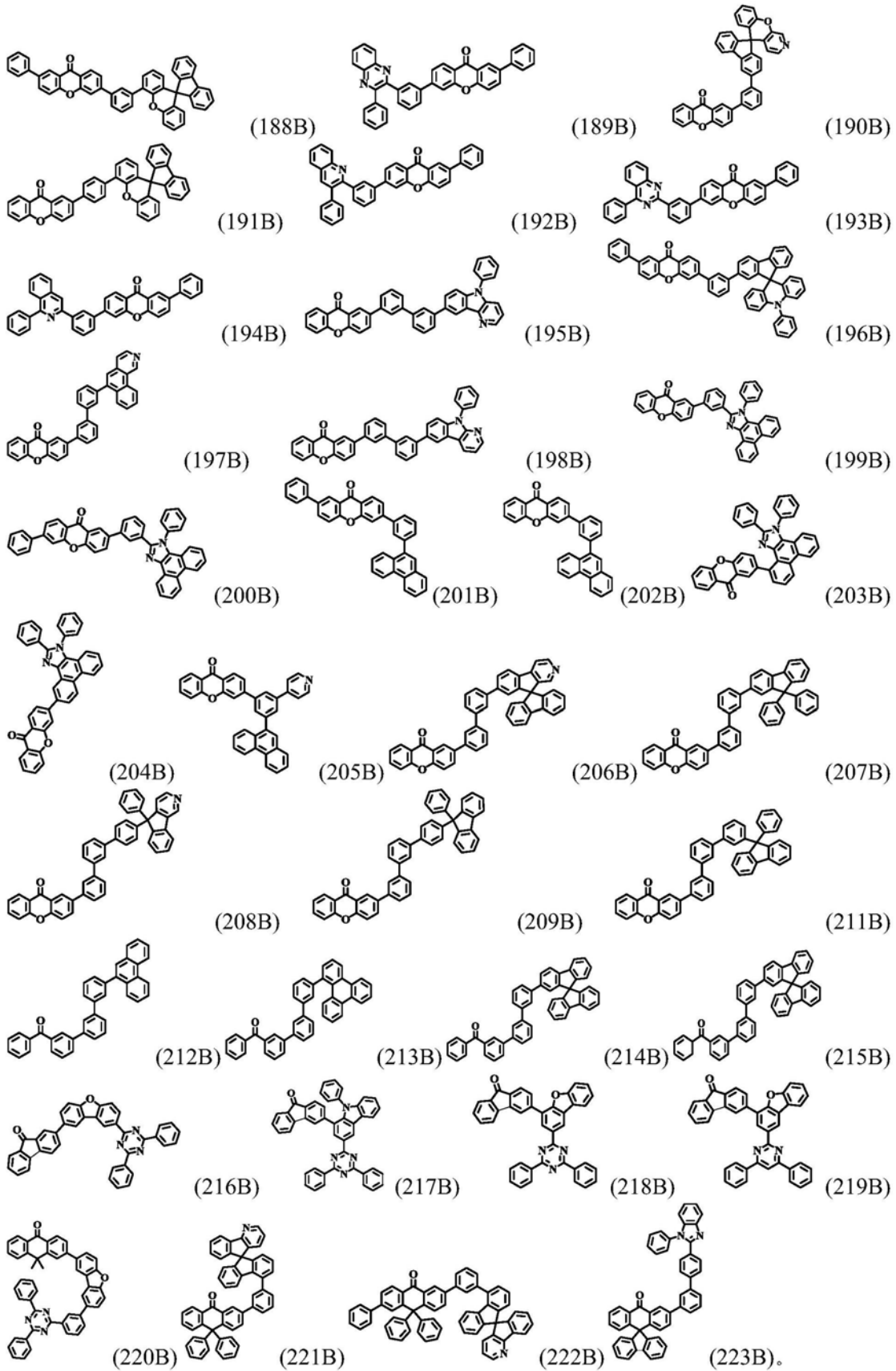




优选地,第二有机化合物选自化合物127B至223B中的至少一种:







5. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,第一有机化合物与第二有机化合物的重量比可以在约1:10至约10:1的范围内,例如,在约1:9至约9:1的范围内,优选在约2:8至约8:2的范围内,可以在约3:7至约7:3的范围内,或可以为约5:5。

6. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述发射层还包括荧光或磷光客体材料。

7. 根据权利要求6所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述荧光或磷光客体材料的量通常可以在约0.01-15、优选1-10、更优选2-8重量份的范围内,基于100重量份的第一有机化合物和第二有机化合物的总重量计。

8. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,其特征在于,当第一电极为阳极且第二电极为阴极时,有机层可以包括在第一电极和发射层之间的空穴传输区域,以及在发射层和第二电极之间的电子传输区域,

其中所述空穴传输区域由下至上依次包括空穴注入层、空穴传输层、缓冲层和电子阻挡层中的一种或更多种的组合;所述电子传输区域由下至上依次包括空穴阻挡层、电子传输层和电子注入层中的一种或更多种的组合。

9. 一种制备权利要求1-8中任一项所述的有机电致发光器件的方法,包括在基板上相继层压第一电极、有机层和第二电极,

所述层压通过真空沉积的方式在100-500°C的沉积温度下,以 10^{-8} - 10^{-3} 托的真空度和0.01-100Å/秒的沉积速率进行。

10. 一种显示装置,其包括如权利要求1-8中任一项所述的有机电致发光器件。

有机电致发光器件、其制备方法及其包含其的显示装置

技术领域

[0001] 本发明涉及光电器件技术领域。更具体而言，本发明涉及一种有机电致发光器件，尤其是包括发射层的有机电致发光器件。本发明还涉及一种制备所述有机电致发光器件的方法以及包含其的显示装置。

背景技术

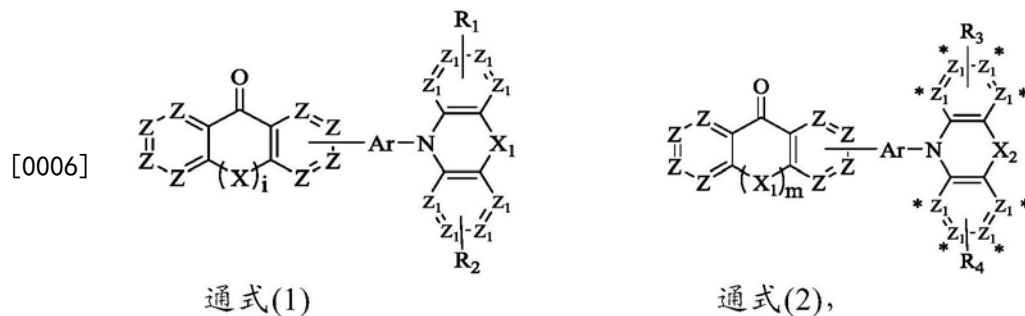
[0002] 有机电致发光器件是具有宽视角、高对比度、短响应时间以及良好的亮度、驱动电压和响应速度特性的自发射装置。有机电致发光器件产生全色图像。

[0003] 有机电致发光器件包括阳极、阴极以及设置在阳极和阴极之间的包括发射层的有机层，其中有机层是在阴极和阳极之间各层的总称。此外，在阳极和发射层之间可以存在空穴传输区域，并且在发射层和阴极之间可以存在电子传输区域。来自阳极的空穴可以通过空穴传输区域向发射层迁移，来自阴极的电子可以通过电子传输区域向发射层迁移。载流子（例如，空穴和电子）在发射层中复合以产生激子。当激子从激发态降至基态时，发射光。

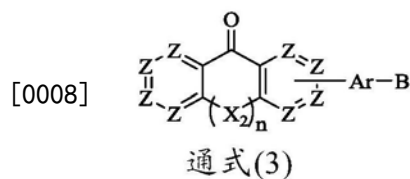
[0004] 为了提高有机电致发光器件的效率、稳定性和寿命，必须进行器件结构的改进以及新材料的开发，才能满足未来平板显示器的需求。因此，需要不断开发用于有机电致发光器件的性能更优异的材料。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种有机电致发光器件，其由下至上依次设置有基板、第一电极、有机层和第二电极，其中，第一电极为阳极，第二电极为阴极，或者，第一电极为阴极，第二电极为阳极，有机层包括发射层，其中发射层包括主体材料和掺杂材料，主体材料包括第一有机化合物和第二有机化合物，第一有机化合物为通式(1)或通式(2)所述化合物：



[0007] 第二有机化合物为通式(3)所述化合物：



[0009] 其中，X、X₁、X₂分别独立的表示为单键、氧原子、硫原子、C(R₅) (R₆) 或N(R₇)；

[0010] i、m、n分别独立地表示为0或1；

[0011] Ar表示为取代或未取代的C₆₋₃₀亚芳基、或者取代或未取代的含有一个或多个选自N、O和S的杂原子的5至30元亚杂芳基；

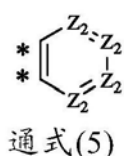
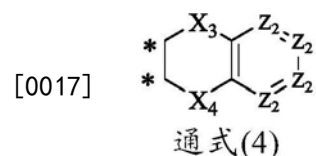
[0012] R₁、R₂分别独立的表示为氢原子、氘原子、氚原子、氟原子、氯原子、溴原子、碘原子、C₁₋₃₀烷基、烷氧基、芳氧基、取代或未取代的C₆₋₃₀芳基、取代或未取代的含有一个或多个选自N、O和S的杂原子的5至30元杂芳基、C₆₋₃₀芳基或-N(A1)(A2)；

[0013] 每个Z皆独立地表示为氮原子或C(R₈)；连接位点处的Z表示为碳原子；

[0014] 每个Z₁皆独立地表示为氮原子或C(R₉)；连接位点处的Z₁表示为碳原子；

[0015] 通式(2)中的*表示R₃或R₄可能的连接位点；

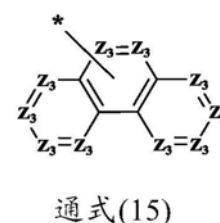
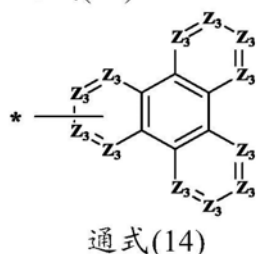
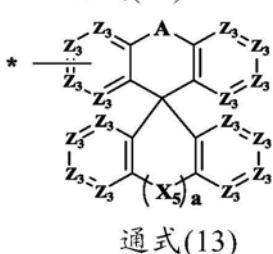
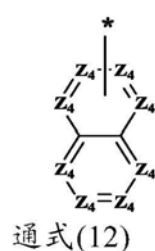
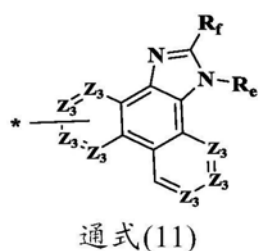
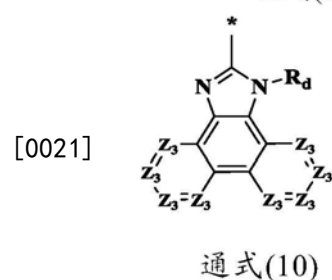
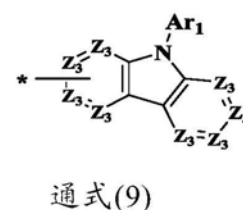
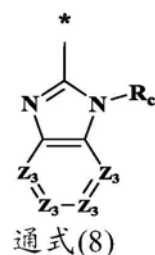
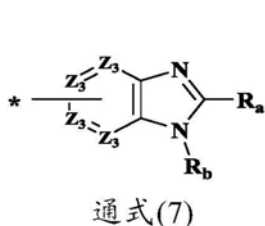
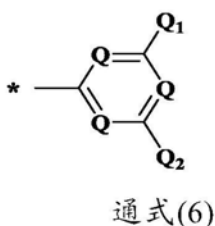
[0016] R₃、R₄表示为氢原子、通式(4)或通式(5)所述结构，且R₃、R₄不同时表示为氢原子；



[0018] 其中，通式(4)、通式(5)分别通过*标记的相邻位置与通式(2)中标记*的相邻的Z₁并环连接；所述X₃、X₄分别独立的表示单键、氧原子、硫原子、C(R₁₀)(R₁₁)或N(R₁₂)；且X₃、X₄不同时表示单键；

[0019] 每个Z₂独立地表示氮原子或C(R₁₃)；连接位点处的Z₂表示碳原子；

[0020] B表示通式(6)、通式(7)、通式(8)、通式(9)、通式(10)、通式(11)、通式(12)、通式(13)、通式(14)或通式(15)所示结构；



[0022] 其中，通式(6) - (15)中“*”表示与通式(3)中的Ar的连接位点；

[0023] A、X₅分别独立的表示为单键、氧原子、硫原子、C(R₁₄)(R₁₅)或N(R₁₆)；

[0024] a表示为0或1；

[0025] 每个Z₃、每个Z₄分别独立地表示氮原子或C(R₁₇)；连接位点处的Z₃、Z₄表示碳原子；

[0026] Q表示为N原子或C-H,且至少有一个Q表示为氮原子;

[0027] Q_1 、 Q_2 、 Ar_1 分别独立地表示取代或未取代的 C_{1-6} 烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 芳基、或者取代或未取代的含有一个或多个选自N、S和O的杂原子的5至30元杂芳基;

[0028] R_a 、 R_b 、 R_c 、 R_d 、 R_e 、 R_f 分别独立地表示取代或未取代的 C_{6-30} 芳基、或者取代或未取代的含有一个或多个选自N、S和O的杂原子的5至30元杂芳基;

[0029] R_5 – R_7 、 R_{10} – R_{12} 、 R_{14} – R_{16} 分别独立地表示为 C_{1-6} 烷基、或者取代或未取代的 C_{6-30} 芳基;

[0030] R_8 、 R_9 、 R_{13} 、 R_{17} 分别独立的表示为氢原子、氘、氰基、烷氧基、卤素、 C_{1-30} 烷基、芳氧基、取代或未取代的 C_{6-30} 芳基、取代或未取代的含有一个或多个杂原子的5至30元杂芳基、 C_{6-30} 芳基或–N(A3)(A4);

[0031] 其中A1至A4分别独立的表示为取代或未取代的 C_{6-30} 芳基、或者取代或未取代的含有一个或多个选自N、O和S的杂原子的5至30元杂芳基;

[0032] 上述基团定义中,取代基任选地选自氘原子、氰基、烷氧基、芳氧基、 C_{1-30} 烷基、取代或未取代的 C_{6-30} 芳基、或者取代或未取代的含有一个或多个杂原子的5至30元杂芳基中的一种或多种。

[0033] 本发明的目的还在于提供一种制备上述有机电致发光器件的方法,包括在基板上相继层压第一电极、有机层和第二电极。

[0034] 本发明的目的还在于提供一种显示装置,其包括上述有机电致发光器件。

[0035] 本发明的包含上述发射层的有机电致发光器件具有改进的效率和寿命。因此,本发明所提供的有机电致发光器件具有良好的应用效果及产业化前景。

附图说明

[0036] 利用附图对本发明作进一步的说明,但附图中的内容不构成对本发明的任何限制。

[0037] 图1示出本发明的有机电致发光器件的基本结构,其中:

[0038] 10. 有机电致发光器件

[0039] 190. 第二电极

[0040] 150. 有机层

[0041] 110. 第一电极

具体实施方式

[0042] 下文中将参照附图更详细地描述本发明,但不意欲限制本发明。

[0043] 在本发明中,如无相反说明,则所有操作均在室温、常压条件实施。

[0044] 应理解,在描述本发明的电极和有机电致发光器件,以及其他结构体时,所采用的“上”、“下”、“顶”和“底”等表示方位的词,仅表示在某种特定状态的方位,并不意味相关的结构仅只能按所述方位存在;相反,如果结构体可以变换位置,例如倒置,则结构体的方位作相应改变。具体而言,在本发明中,电极的“底”、“下”侧是指电极在制备过程中靠近基板的一侧,而远离基板的相对一侧为“顶”、“上”侧。

[0045] 应理解,所使用的术语“包括”和/或“包含”说明存在叙述的特征或组件,但不排除存在或添加一个或更多个其他特征或组件。

[0046] 如本文使用的,“X包括第一有机化合物”可以解释为“X可以包括式(1)的一类(种)第一有机化合物或式(1)的两类(种)不同的第一有机化合物”。类似地,“X包括第二有机化合物”可以解释为“X可以包括式(3)的一类(种)第二有机化合物或式(3)的两类(种)不同的第二有机化合物”。

[0047] 如本文使用的,术语“有机层”是指位于有机电致发光器件中的第一电极和第二电极之间的单层和/或多个层。包括在有机层中的材料不限于有机材料。

[0048] 本文使用的C₁₋₃₀烷基是指在主链中具有1至30个碳原子的直链或支链脂族单价烃基团。在本文中,优选使用C₂₋₁₀烷基,更优选C₃₋₆烷基。其非限制性实例可以包括甲基、乙基、丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基和己基。本文使用的C₁₋₃₀亚烷基指与C₁₋₃₀烷基具有相同结构的二价基团。特别地,本文使用的C₁₋₆烷基是指在主链中具有1至6个碳原子的直链或支链脂族单价烃基团。在本文中,优选使用甲基、乙基、丙基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基或己基。

[0049] 本文使用的烷氧基是指由-OA101(其中,A101是C₁₋₆₀烷基)表示的单价基团。在本文中,优选使用C₂₋₁₀烷氧基,更优选C₃₋₆烷氧基。其非限制性实例可以包括甲氧基、乙氧基和异丙氧基。

[0050] 本文使用的C₆₋₃₀芳基是指包括具有6个至30个作为成环原子的碳原子的碳环芳族体系的单价基团,本文使用的C₆₋₃₀亚芳基指包括具有6个至30个作为成环原子的碳原子的碳环芳族体系的二价基团。在本文中,优选使用C₅₋₁₀芳基或亚芳基,更优选C₆₋₈芳基或亚芳基。其非限制性实例可以包括苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基和蒄基。当C₆₋₃₀芳基和/或C₆₋₃₀亚芳基包括两个或更多个环时,这些环可以彼此稠合。

[0051] 本文使用的5至30元杂芳基是指包括具有作为成环原子的从N、O、P和S中选择的至少一种杂原子和1个至30个碳原子的碳环芳族体系的单价基团。本文使用的5至30元亚杂芳基指包括具有作为成环原子的从N、O、P和S中选择的至少一种杂原子和1个至30个碳原子的碳环芳族体系的二价基团。在本文中,优选使用C₄₋₁₀杂芳基或亚杂芳基,更优选C₅₋₈杂芳基或亚杂芳基。其非限制性实例可以包括吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、哒嗪基、三嗪基、喹啉基和异喹啉基。当5至30元杂芳基和5至30元亚杂芳基包括两个或更多个环时,这些环可以彼此稠合。

[0052] 本文使用的芳氧基是指由-OA102(其中,A102是C₆₋₃₀芳基)表示的基团,本文使用的C₆₋₃₀芳硫基指由-SA103(其中,A103是C₆₋₃₀芳基)表示的基团。优选地,本文使用C₆₋₁₀芳氧基,以及C₆₋₁₀芳硫基。

[0053] 如本文使用的,表述“Ph”代表苯基,表述“卤素”代表氟、氯、溴或碘。

[0054] 图1示例性示出本发明的有机电致发光器件的基本结构。

[0055] 参照图1,基板可以设置在第一电极110的下方或第二电极190的上方。基板可为常用于有机电致发光器件的任何基板。例如,基板可以是具有良好的机械强度、热稳定性、透明度、表面平整度、处理便利性和耐水性的玻璃基板或透明塑料基板,但不限于这些。基板的厚度范围可为50-700 μm 。

[0056] 第一电极110可为阳极,第二电极190可为阴极。

[0057] 或者,第一电极110可为阴极,第二电极190可为阳极。

[0058] 例如,可以在基板上通过沉积或溅射第一电极材料来形成第一电极110。当第一电

极110是阳极时,第一电极材料优选为具有高功函数的材料,以便空穴容易注入到有机层。第一电极材料的非限制性实例包括,但不限于,氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)、氧化锡(SnO₂)、氧化锌(ZnO)、镁(Mg)、铝(Al)、铝-锂(Al-Li)、钙(Ca)、镁-铟(Mg-In)和镁-银(Mg-Ag)。第一电极110可以具有单层结构或者包括两个层或更多层的多层结构。例如,第一电极110可以具有ITO/Ag/ITO的三层结构,但是不限于此。另外,第一电极的厚度取决于所使用的材料,通常为50-500nm,优选为70-300nm且更优选为100-200nm。

[0059] 包括发射层的有机层150位于第一电极110上。有机层150还可以包括在第一电极110和发射层之间的空穴传输区域,以及在发射层和第二电极190之间的电子传输区域。

[0060] 空穴传输区域可以包括,但不限于,空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL)、缓冲层和电子阻挡层(EBL);电子传输区域可以包括,但不限于,电荷控制层,并且还可以包括空穴阻挡层(HBL)、电子传输层(ETL)或电子注入层(EIL)。

[0061] 空穴传输区域可以具有由单一材料形成的单层结构、由多种不同材料形成的单层结构、或者具有由多种不同材料形成的多个层的多层结构。

[0062] 当空穴传输区域包括空穴注入层时,可以通过诸如真空沉积、旋涂、浇铸、朗格缪尔-布吉特(LB)法、喷墨印刷、激光印刷或激光诱导热成像(LITI)等方法在第一电极110上形成空穴注入层。

[0063] 当通过真空沉积形成空穴注入层时,根据用于形成空穴注入层的化合物和期望的空穴注入层的结构,可以在约100-500℃的沉积温度下,以约10⁻⁸-10⁻³托的真空度和约0.01-100Å/秒的沉积速率进行真空沉积。

[0064] 当通过旋涂形成空穴注入层时,根据用于形成空穴注入层的化合物和期望的空穴注入层的结构,可以在约80-200℃的温度下,以约2000-5000rpm的涂覆速率进行旋涂。

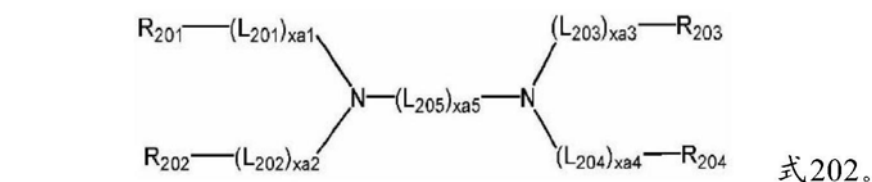
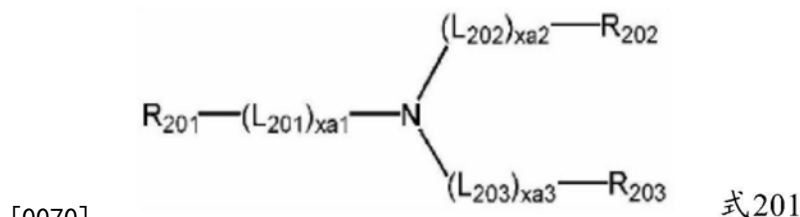
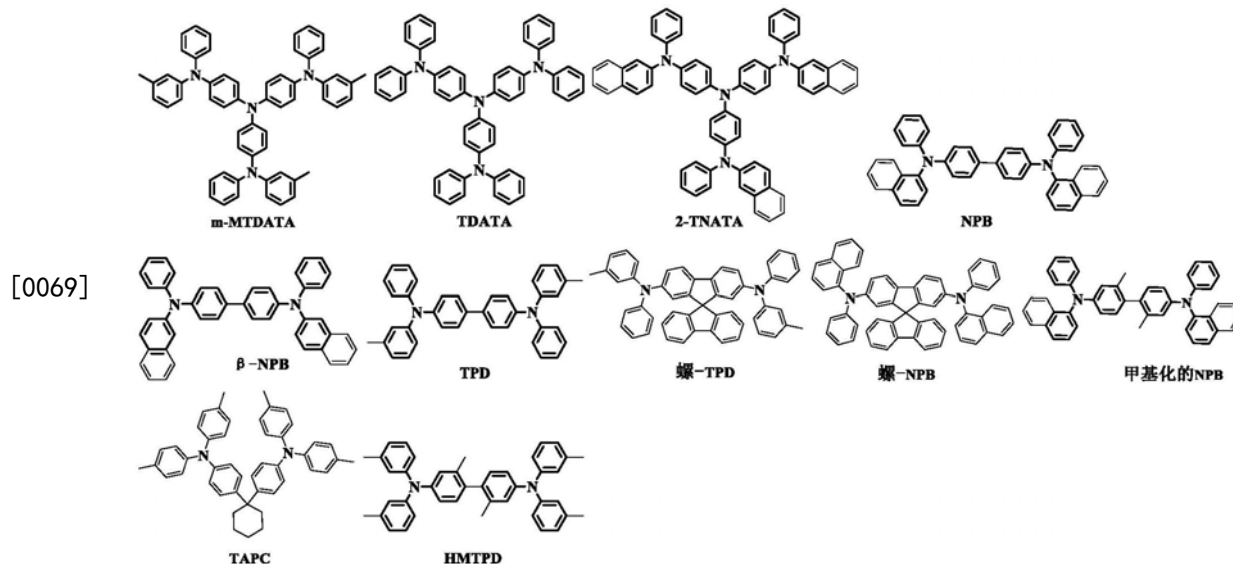
[0065] 空穴注入层的材料通常是优选具有高功函数的材料,使得空穴容易地注入有机材料层中。空穴注入层的材料的具体实例包括,但不限于,酞菁铜、N,N'-二苯基-N,N'-双-[4-(苯基-间甲苯-氨基)-苯基]-联苯-4,4'-二胺(DNTPD)、4,4',4''-三(3-甲基苯基苯基氨基)三苯胺(m-MTDATA)、4,4',4''-三(N,N-二苯基氨基)三苯胺(TDATA)、4,4',4''-三{N,-(2-萘基)-N-苯基氨基}-三苯胺(2TNATA)、聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸酯)(PEDOT/PSS)、聚苯胺/十二烷基苯磺酸(PANI/DBSA)、聚苯胺/樟脑磺酸(PANI/CSA)、(聚苯胺)/聚(4-苯乙烯磺酸酯)(PANI/PSS)或质量比为99:1、优选98:2、更优选97:3的HT23/NDP(下文将示出其具体结构式)。本发明的空穴注入层的厚度可以是5-100nm,优选是5-50nm且更优选是5-20nm。

[0066] 当空穴传输区域包括空穴传输层时,可以通过诸如真空沉积、旋涂、浇铸、LB法、喷墨印刷、激光印刷或LITI等方法在第一电极110或空穴注入层上形成空穴传输层。当通过真空沉积或旋涂形成空穴传输层时,沉积或涂覆条件可以类似于用于形成空穴注入层的沉积或涂覆条件。

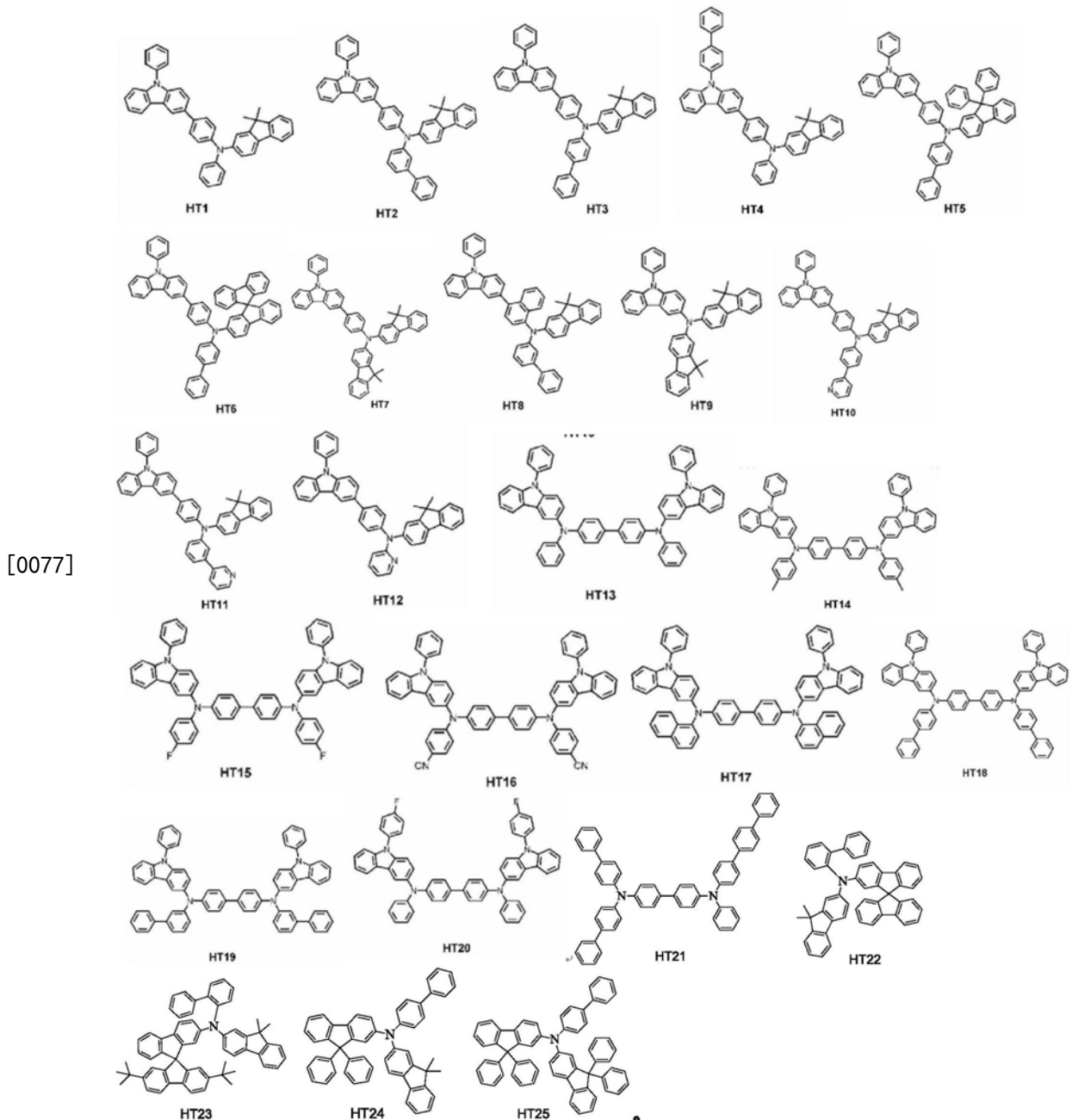
[0067] 可以通空穴传输层的材料的具体实例包括,但不限于:基于咔唑的衍生物,例如N-苯基咔唑或聚乙烯咔唑;基于芴的衍生物;基于三苯胺的衍生物,例如N,N'-双(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1-联苯]-4,4'-二胺(TPD)和4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺(TCTA)、N,N'-二(1-萘基)-N,N'-二苯基联苯胺(NPB)、4,4'-亚环己基双[N,N-双(4-甲基苯基)苯胺](TAPC)和HT23(下文将示出其具体结构式)。根据本发明,优选使用HT23作为空穴传输层

材料。本发明的空穴传输层的厚度可以是5-200nm、优选是10-150nm且更优选是20-120nm。

[0068] 空穴传输区域可以包括至少一种选自下列的化合物：例如，m-MTDATA、TDATA、2-TNATA、NPB、β-NPB、TPD、螺-TPD、螺-NPB、甲基化的NPB、TAPC、HMTPD、4,4',4''-三(N-咔唑基)三苯胺(TCTA)、聚苯胺/十二烷基苯磺酸(Pani/DBSA)、聚(3,4-乙撑二氧噻吩)/聚(4-苯乙烯磺酸盐)(PEDOT/PSS)、聚苯胺/樟脑磺酸(Pani/CSA)、(聚苯胺)/聚(4-苯乙烯磺酸盐)(PANI/PSS)、由式201表示的化合物和由式202表示的化合物。



- [0071] 在式201和式202中，
- [0072] L₂₀₁至L₂₀₅彼此独立地如本文中Ar的定义；
- [0073] x_{a1}至x_{a4}彼此独立地选自0、1、2和3；
- [0074] x_{a5}选自1、2、3、4和5；以及
- [0075] R₂₀₁至R₂₀₄彼此独立地如本文中R₁的定义。
- [0076] 在具体的实施方案中，由式201和式202表示的化合物可以彼此独立地包括下列的化合物HT1至HT25，但是不限于此：

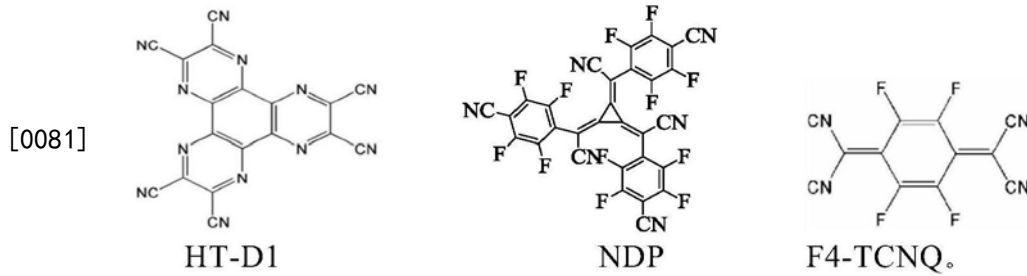


[0078] 空穴传输区域的厚度可以在约100–10000 Å的范围内，例如，可以在约100–5000 Å的范围内。当空穴传输区域包括空穴注入层和空穴传输层时，空穴注入层的厚度可以在约100–10000 Å（例如，9950 Å或9900 Å）的范围内，例如，可以在约100–1000 Å的范围内，空穴传输层的厚度可以在约50–2000 Å的范围内，例如，可以在约100–1500 Å的范围内。当空穴传输区域、空穴注入层和空穴传输层的厚度在上述任意范围内时，可以获得令人满意的空穴传输性质而不显著增大驱动电压。

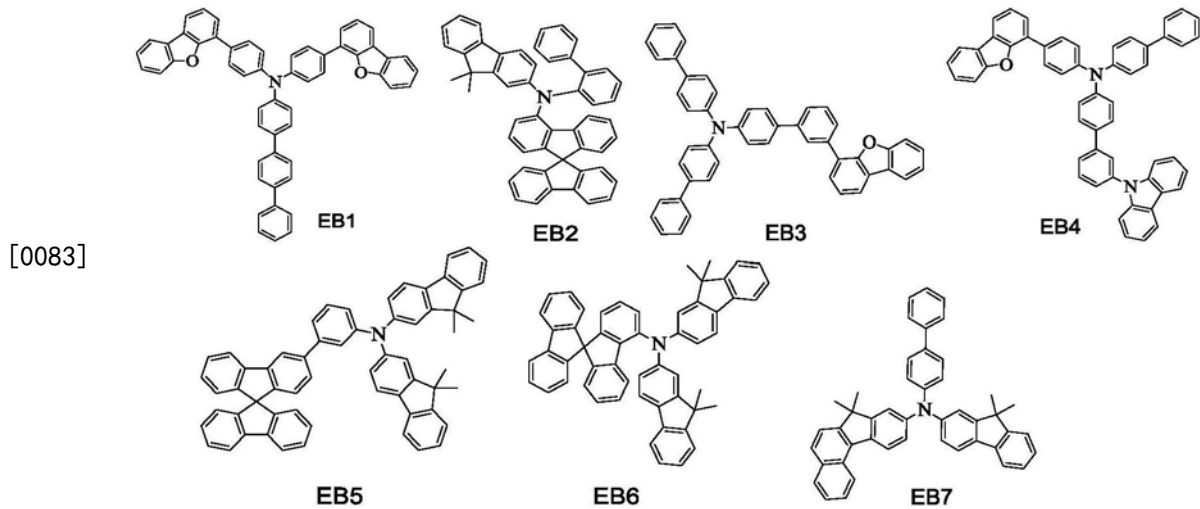
[0079] 除了上述材料之外，空穴传输区域还可以包括电荷产生材料，以改善导电性质。电荷产生材料可以均匀地或非均匀地分散在空穴传输区域中。

[0080] 电荷产生材料可以是例如p掺杂剂。p掺杂剂可以包括至少一种选自下列的化合物：醌衍生物，例如四氰基醌二甲烷(TCNQ)或2,3,5,6-四氟-四氰基-1,4-苯醌二甲烷(F4-TCNQ)；金属氧化物，例如氧化钨或氧化钼；或含氰基的化合物，例如下面示出的化合物HT-

D1、NDP和F4-TCNQ:



[0082] 除了空穴注入层和空穴传输层之外,空穴传输区域还可以包括缓冲层、电子阻挡层,或其结合。缓冲层可以根据从发射层发射的光的波长来补偿光学谐振距离,因此可以改善有机电致发光器件的发光效率。电子阻挡层可以防止电子从电子传输区域注入。在具体的实施方案中,电子阻挡层化合物包括下列的化合物EB1至EB7,但是不限于此:



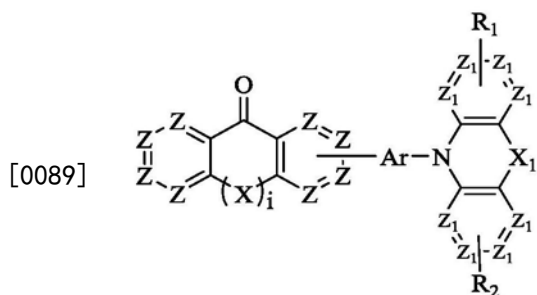
[0084] 本发明的电子阻挡层的厚度可为1-200nm、优选为5-150nm且更优选为10-100nm。

[0085] 在本发明的一个实施方案中,可以通过诸如真空沉积、旋涂、浇铸、LB法、喷墨印刷、激光印刷或激光诱导热成像等方法在第一电极110上或在空穴传输区域上形成发射层。当通过真空沉积或旋涂形成发射层时,用于发射层的沉积和涂覆条件可以类似于用于形成空穴注入层的沉积和涂覆条件。

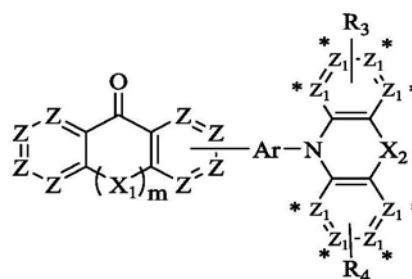
[0086] 当有机电致发光器件10是全色有机电致发光器件时,可以将发射层图案化为均与子像素对应的红色发射层、绿色发射层或蓝色发射层。任选地,发射层可以发射白光,并且可以具有红色发射层、绿色发射层和蓝色发射层的堆叠结构,或者可以包括一起混合在单层中的红光发射材料、绿光发射材料和蓝光发射材料。任选地,发射层可以是白色发射层,并且还可以包括将白光转换成期望的颜色的光的色转换层或滤色器。

[0087] 发射层可以包括主体材料和客体材料。

[0088] 在本发明的一个实施方案中,发射层中的主体材料可以包括由通式(1)或通式(2)所述的第一有机化合物:

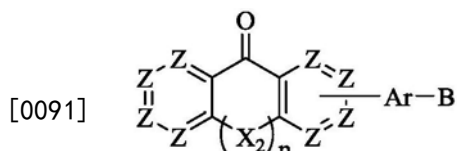


通式(1)



通式(2),

[0090] 和,由式(3)所表示的第二有机化合物:



通式(3)

[0092] 其中,Z、Z₁、X、X₁-X₂、Ar、R₁-R₄、i、m、n和B以及*如上所定义。

[0093] 在本发明的一个优选的实施方案中,在通式(1)、通式(2)和通式(3)中,Ar独立地表示被取代基取代或未被取代的下列基团:亚苯基、亚并环戊二烯基、亚茛基、亚萘基、亚甘菊环基、与螺茛基、亚庚搭烯基、亚引达省基、亚茛基、亚茛基、亚螺茛基、亚苯并茛基、亚二苯并茛基、亚非那烯基、亚菲基、亚蒽基、亚荧蒽基、亚苯并[9,10]菲基、亚苊基、亚蒾基、亚并四苯基、亚苊基、亚茛基、亚戊芬基、亚并六苯基、亚并五苯基、亚玉红省基、亚蔻基、亚卵苯基、亚吡咯基、亚噻吩基、亚呋喃基、亚咪唑基、亚吡唑基、亚噻唑基、亚异噻唑基、亚噁唑基、亚异噁唑基、亚吡啶基、亚吡嗪基、亚嘧啶基、亚哒嗪基、亚异吡啶基、亚吡啶基、亚吡啶基、亚嘌呤基、亚喹啉基、亚异喹啉基、亚苯并喹啉基、亚吡嗪基、亚萘啶基、亚喹啉基、亚喹啉基、亚噻吩基、亚噻吩基、亚吡啶基、亚吡啶基、亚菲咯啉基、亚吩嗪基、亚苯并咪唑基、亚苯并呋喃基、亚苯并噻吩基、亚异苯并噻吩基、亚苯并噻吩基、亚异苯并噻吩基、亚三唑基、亚四唑基、亚噁二唑基、亚三嗪基、亚二苯并呋喃基、亚二苯并噻吩基、亚苯并咪唑基或亚二苯并咪唑基;

[0094] R₁、R₂、R₈、R₁₂、R₁₆分别独立地表示被取代基取代或未被取代的下列基团:甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、苯基、萘基、二联苯基、三联苯基、二甲基茛基、二苯基茛基、螺茛基、咪唑基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、蒽基、菲基、苯并菲基、吡嗪基、嘧啶基、喹啉基、异喹啉基、咪唑基、苯并喹啉基、萘啶基、喹啉基、喹啉基、菲啶基、吡啶基、菲咯啉基、吩嗪基、苯并咪唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、三唑基、三嗪基、咪唑并嘧啶基、吡啶并苯并呋喃基、嘧啶并苯并呋喃基、吡啶并苯并噻吩基、嘧啶并苯并噻吩基、噻噁基、吩噻噁基或二苯并二氧芑基;

[0095] R₅-R₇、R₉-R₁₁、R₁₃-R₁₅分别独立地表示甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的二联苯基或者取代或未取代的三联苯基;

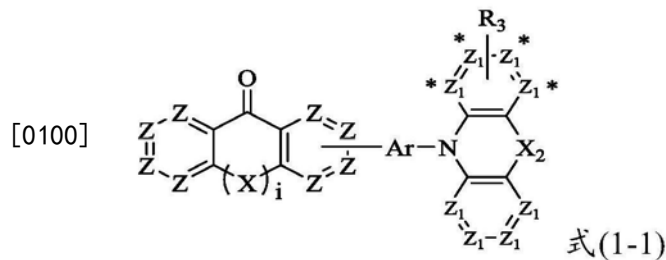
[0096] Q₁、Q₂、Ar₁分别独立地表示为被取代基取代或未被取代的下列基团:苯基、萘基、二联苯基、三联苯基、二甲基茛基、二甲基茛基、二苯基茛基、咪唑基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、蒽基、菲基、苯并菲基、吡嗪基、嘧啶基、喹啉基、异喹啉基、咪唑基、苯并喹啉基、萘啶

基、喹啉基、喹唑啉基、菲啶基、吡啶基、菲咯啉基、吩嗪基、苯并咪唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、三唑基、三嗪基、咪唑并嘧啶基、吡啶并苯并呋喃基、嘧啶并苯并呋喃基、吡啶并苯并噻吩基、嘧啶并苯并噻吩基、噻蒎基、吩噻噻基或二苯并二氧芑基；

[0097] $R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f$ 分别独立地表示被取代基取代或未被取代的下列基团：苯基、萘基、萘基、蒽基、蒽基、茚基、菲基、芴基、呋唑基、二甲基芴基、二苯基芴基、呋唑基、二苯并呋喃基或螺芴基；

[0098] 取代基选自：氘、F、Cl、Br、I、氰基、氨基、脒基、 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 烷氧基、环戊基、环己基、环庚基、环戊烯基、环己烯基、苯基、联苯基、并环戊二烯基、茛基、萘基、甘菊环基、庚搭烯基、引达省基、茛基、芴基、螺芴基、苯并芴基、二苯并芴基、非那烯基、菲基、蒽基、荧蒽基、苯并[9,10]菲基、茚基、蒽基、并四苯基、茚基、茚基、戊芬基、并六苯基、五苯基、玉红省基、蔻基、卵苯基、吡咯基、噻吩基、呋喃基、咪唑基、吡唑基、噻唑基、异噻唑基、噻唑基、异噻唑基、吡啶基、吡嗪基、嘧啶基、哒嗪基、异吡啶基、吡啶基、吡啶基、嘌呤基、喹啉基、异喹啉基、苯并喹啉基、酞嗪基、萘啶基、喹啉基、喹唑啉基、噌啉基、呋唑基、菲啶基、吡啶基、菲咯啉基、吩嗪基、苯并咪唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、异苯并噻唑基、苯并噻唑基、异苯并噻唑基、三唑基、四唑基、噁二唑基、三嗪基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、苯并呋唑基、二苯并呋唑基、噻二唑基和/或咪唑并吡啶基。

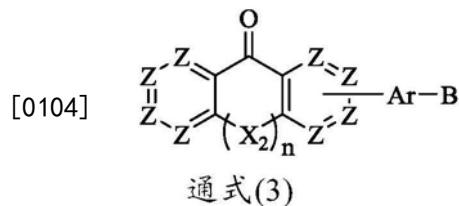
[0099] 在本发明的一个优选的实施方案中，第一有机化合物可以由式(1-1)表示：



[0101] 其中，

[0102] Ar、X、 X_2 、i、Z、 Z_1 和 R_3 如上所定义；“*”表示式(1-1)中 R_3 与其余部分并环连接的可能位置；且

[0103] 第二有机化合物由式(3)表示：



[0105] 其中，

[0106] Ar、Z、B、n、 X_2 如上所定义。

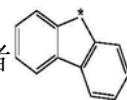
[0107] 在本发明的一个更优选的实施方案中，第一有机化合物为式(1-1)的化合物，其中*表示式(1-1)中 R_3 与其余部分并环连接的可能位置；

[0108] $(X)_i$ 为氧原子、 $C(C_{1-6}烷基)_2$ 或 $C(苯基)_2$ ，优选 $C(C_{1-6}烷基)_2$ 为 $C(甲基)_2$ ；

[0109] 每个Z独立地表示CH或 $C(C_{1-6}烷基)$ ，优选地 $C_{1-6}烷基$ 为叔丁基，其中连接点处的Z为碳原子；

[0110] Ar为亚苯基或单键；

[0111] X_2 为单键、C(苯基)₂或C(C₁₋₆烷基)₂，优选地，C₁₋₆烷基为甲基，或者



其中*

代表与结构式其余部分的连接位点；

[0112] 每个 Z_1 独立地为CH，其中连接点处的 Z_1 为碳原子；

[0113] R_3 为氢原子、N(苯基)₂或通式(4)所示结构，通式(4)中 X_3 或 X_4 独立地为单键、C(C₁₋₆烷基)₂、N(苯基)或N(联苯基)，优选地，C₁₋₆烷基为甲基，其中通式(4)通过其结构式上的相邻的*与式(1-1)上的标记*的相邻两个 Z_1 并环连接；

[0114] 每个 Z_2 独立地为CH，

[0115] 特别优选地，第二有机化合物为由式(3)表示的化合物，其中

[0116] 每个 Z 独立地为CH、C(苯基)或C(C₁₋₆烷基)，优选地，C₁₋₆烷基为叔丁基，其中连接点处的 Z 为碳原子；

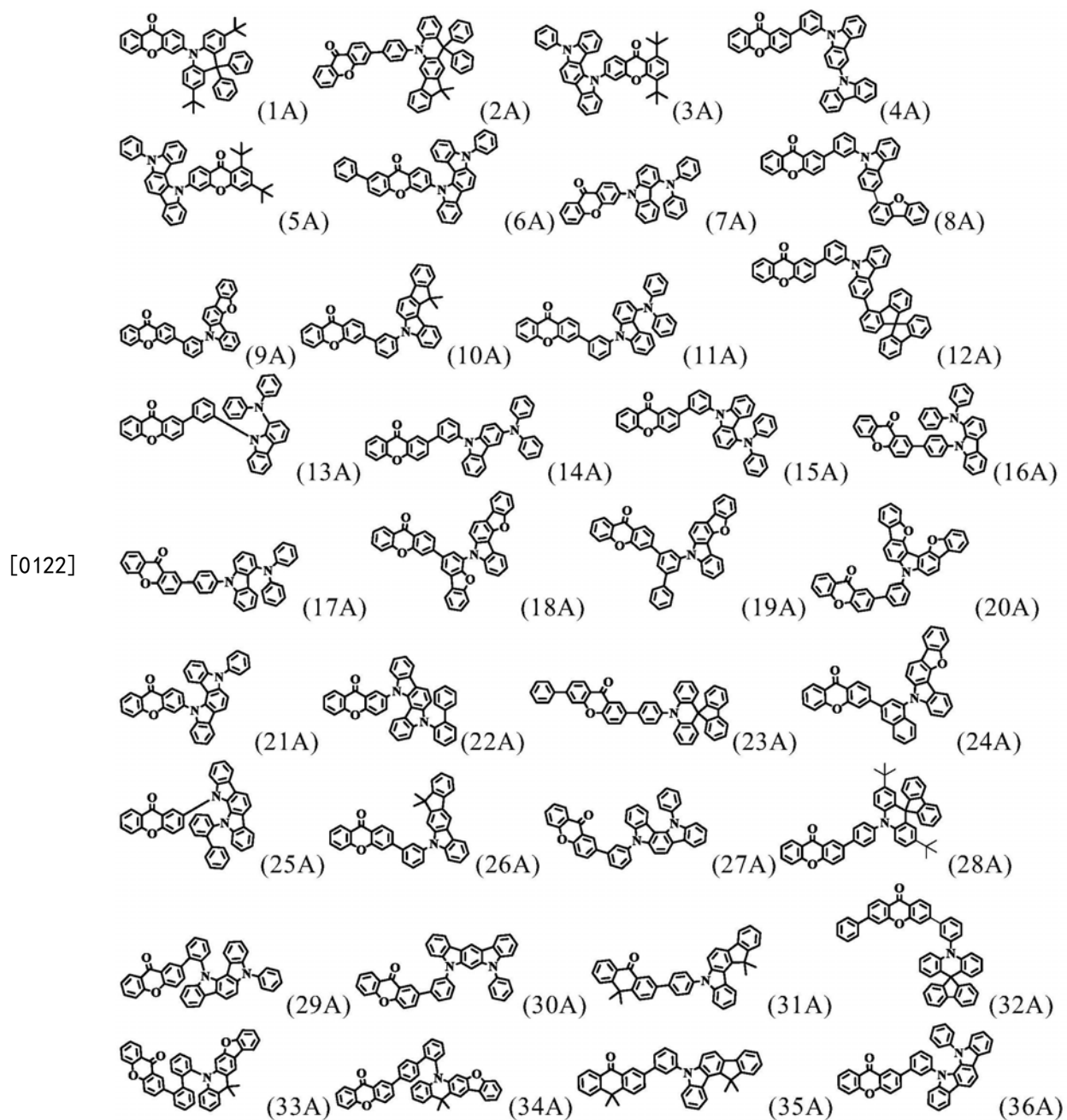
[0117] X_2 为氧原子或单键；

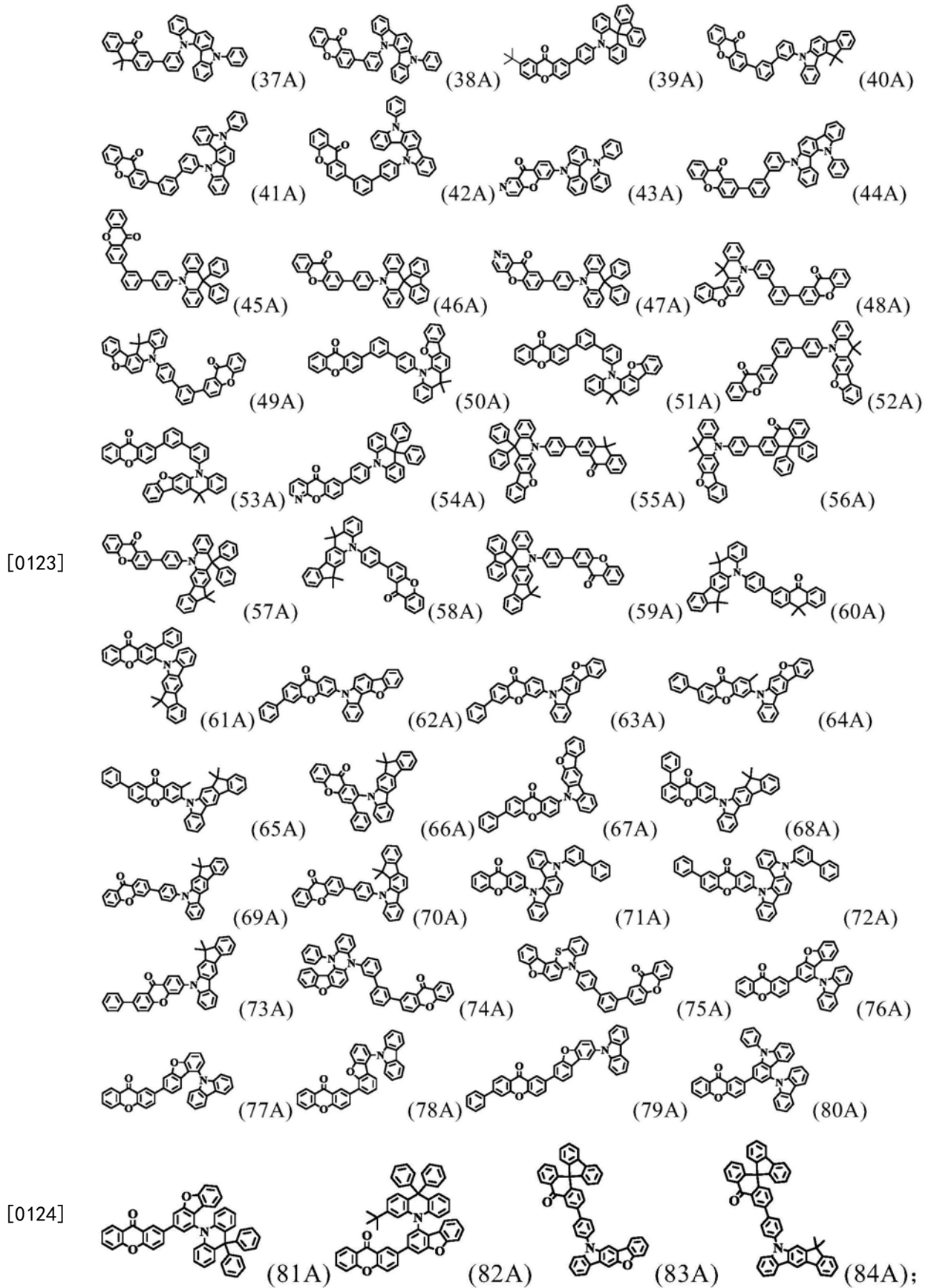
[0118] n 为0或1；

[0119] Ar为单键、联苯、苯或N-苯基咪唑；

[0120] B代表：通式(6)，其中Q为N， Q_1 和 Q_2 为苯基；通式(15)，其中每个 Z_3 独立地为CH，连接点处的 Z_3 为碳原子；通式(14)，其中每个 Z_3 独立地为CH或N，连接点处的 Z_3 为碳原子；通式(13)，其中A为单键， X_5 为单键或氧原子， a 为0或1，每个 Z_3 独立地为CH，连接点处的 Z_3 为碳原子；或通式(9)，其中每个 Z_3 独立地为N或CH，连接点处的 Z_3 为碳原子， Ar_1 为苯基。

[0121] 在本发明的一个实施方案中，第一有机化合物可以选自化合物1A至84A，但不限于此：



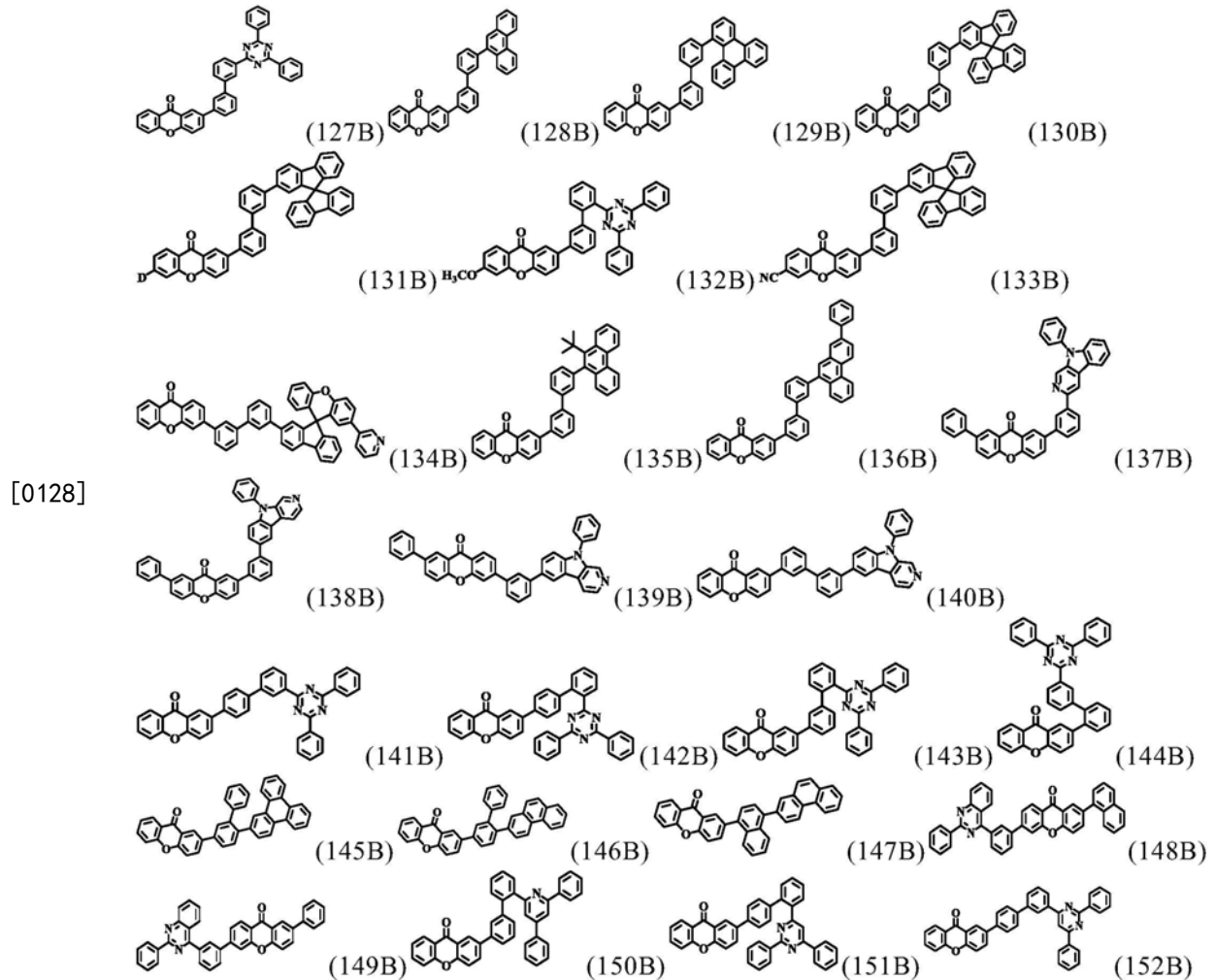


[0125] 上述化合物1A至84A可以根据本领域技术人员已知的方法合成,例如记载于申请号为2016102620883、201610599615X、2016102592879、201610689673.1、2016102592972、

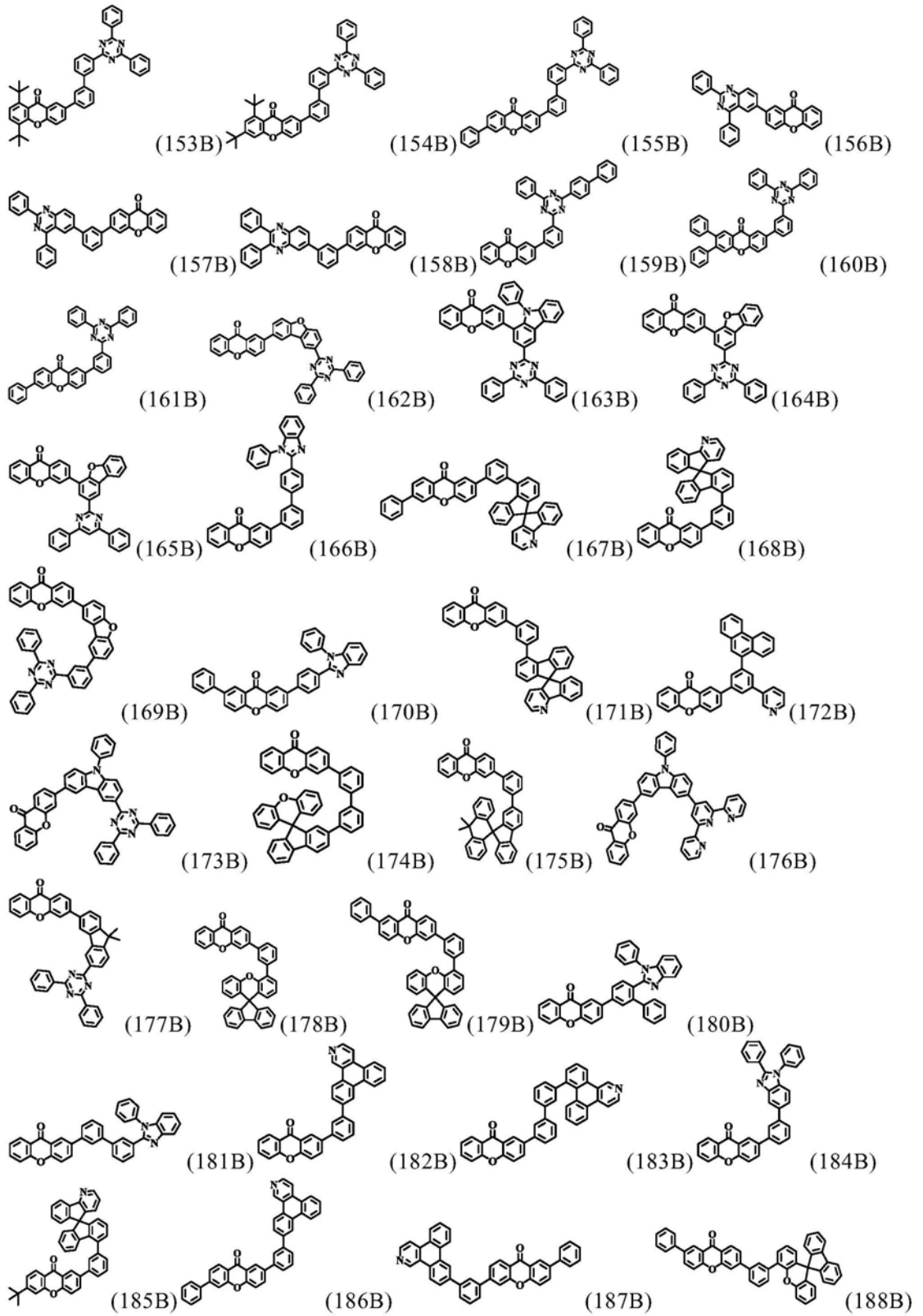
201610265142X、2016102648253、2016102652028、2018103328302、2018103312304、2018105605225、201810547204.5、201811160661.5的中国专利申请中的方法。

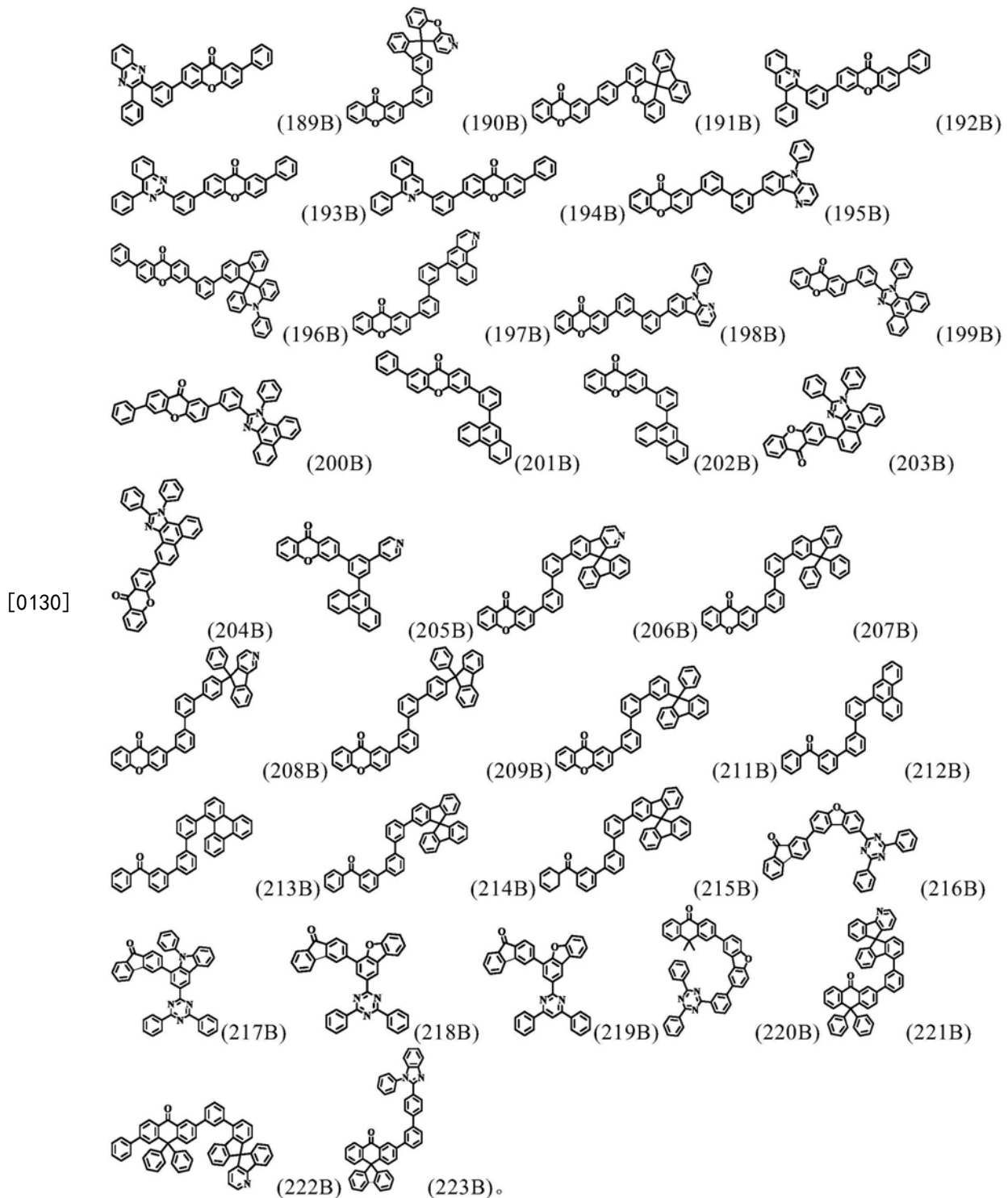
[0126] 作为本发明的第一有机化合物,优选使用上述2A、3A、5A、7A、9A、10A、12A、17A、21A、26A、30A、31A、39A、43A、47A、56A、62A、63A、69A、71A、72A、66A、79A、81A、82A、67A、45A、49A、35A、15A的一种或多种,更优选使用上述2A、5A、7A、21A、31A、39A、47A、56A、69A、71A、72A中的一种或多种。

[0127] 在本发明的一个实施方案中,第二有机化合物可以选自化合物127B至223B,但不限于此:



[0129]



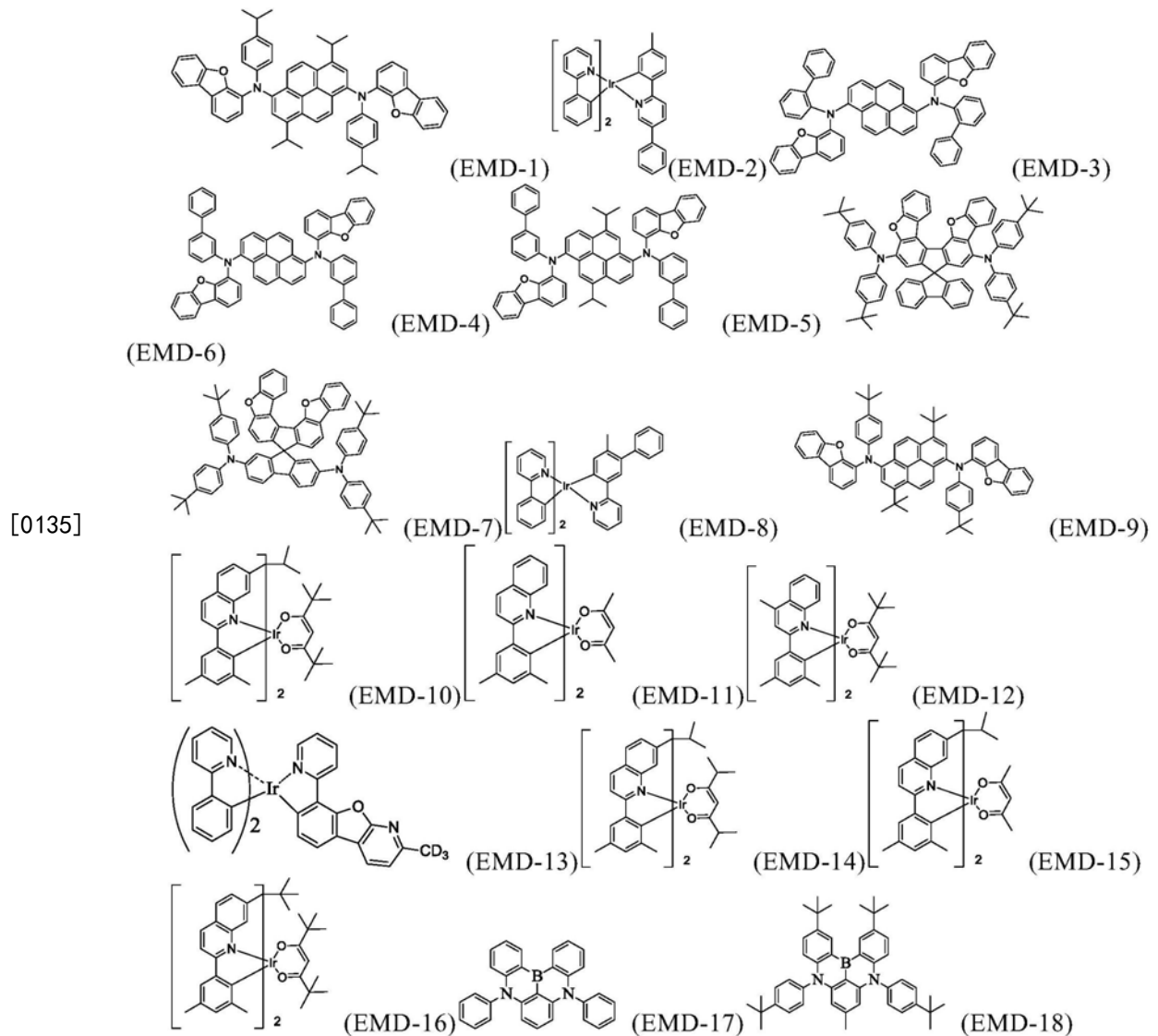


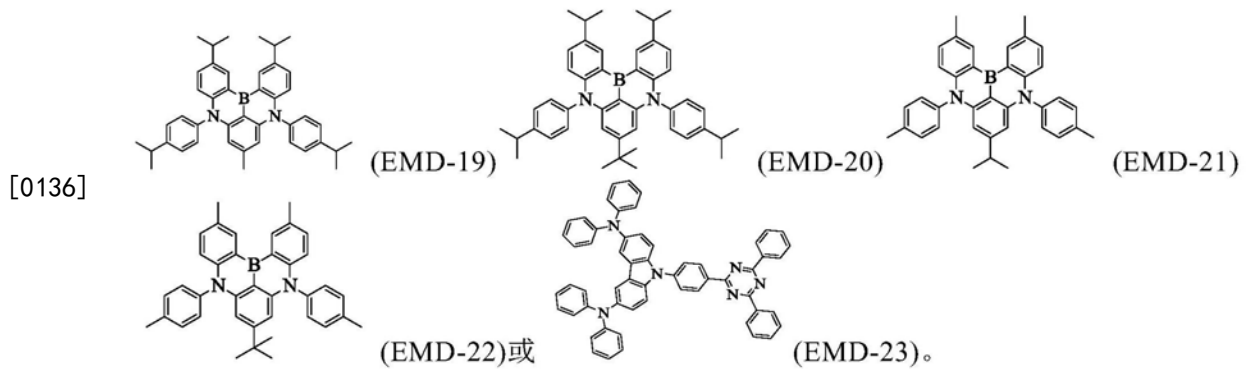
[0131] 上述化合物127B至223B可以根据本领域技术人员已知的方法合成,例如记载于申请号为2018114483566、201811158828.4、2018111610926、201811160661.5、2017110718197、2017110811069的专利申请中的方法。

[0132] 作为本发明的第二有机化合物,优选使用上述127B、129B、130B、139B、140B、153B、155B、160B、161B、162B、163B、173B、174B、187B、188B、199B、207B、209B、215B、216B的一种或多种,更优选使用上述127B、129B、130B、139B、153B、173B、174B、187B、207B、215B中的一种或多种。

[0133] 第一有机化合物与第二有机化合物的重量比可以根据第一有机化合物和第二有机化合物的电特性而改变。在本发明的一个实施方案中,第一有机化合物与第二有机化合物的重量比可以在约1:10至约10:1的范围内,例如,在约1:9至约9:1的范围内。例如,第一有机化合物与第二有机化合物的重量比可以在约2:8至约8:2的范围内,可以在约3:7至约7:3的范围内,或可以为约5:5,但是其不限于此。

[0134] 此外,为了改进荧光或磷光特性,发射层中的客体材料可以包括磷光或荧光材料。磷光材料包括铱、铂等的金属络合物等磷光材料。例如,可以使用Ir(ppy)₃[fac-三(2-苯基吡啶)铱]等绿色磷光材料,FIrpic、FIr6等蓝色磷光材料和Btp2Ir(acac)等红色磷光材料。对于荧光材料,可使用本领域中通常使用的那些。在本发明的一个优选实施方案中,所使用的发射层的客体材料选自下述EMD-1至EMD-23之一,但是其不限于此:





[0137] 基于100重量份的主体材料(即,第一有机化合物和第二有机化合物的总重量),发射层中的客体材料的量通常可以在约0.01-15、优选1-10、更优选2-8重量份的范围内,但是其不限于此。

[0138] 发射层的厚度可以在约100-1000 Å的范围内,或者例如,在约200-600 Å的范围内。当发射层的厚度在这些范围的任意范围内时,可以改善发射层的发光特性而不显著增大驱动电压。

[0139] 在本发明中,电子传输区域可以包括空穴阻挡层、电子传输层(ETL)、电子注入层,但是其不限于此。

[0140] 电子传输区域可以包括空穴阻挡层。当在发射层中包括磷光材料时,可以包括空穴阻挡层,以阻止三线态激子或空穴扩散到电子传输层中。

[0141] 当电子传输区域包括空穴阻挡层时,可以通过诸如真空沉积、旋涂、浇铸、LB法、喷墨印刷、激光印刷或LITI等方法在发射层上形成空穴阻挡层。当通过真空沉积或旋涂形成空穴阻挡层时,沉积条件或涂覆条件可以类似于用于形成空穴注入层的沉积条件或涂覆条件。

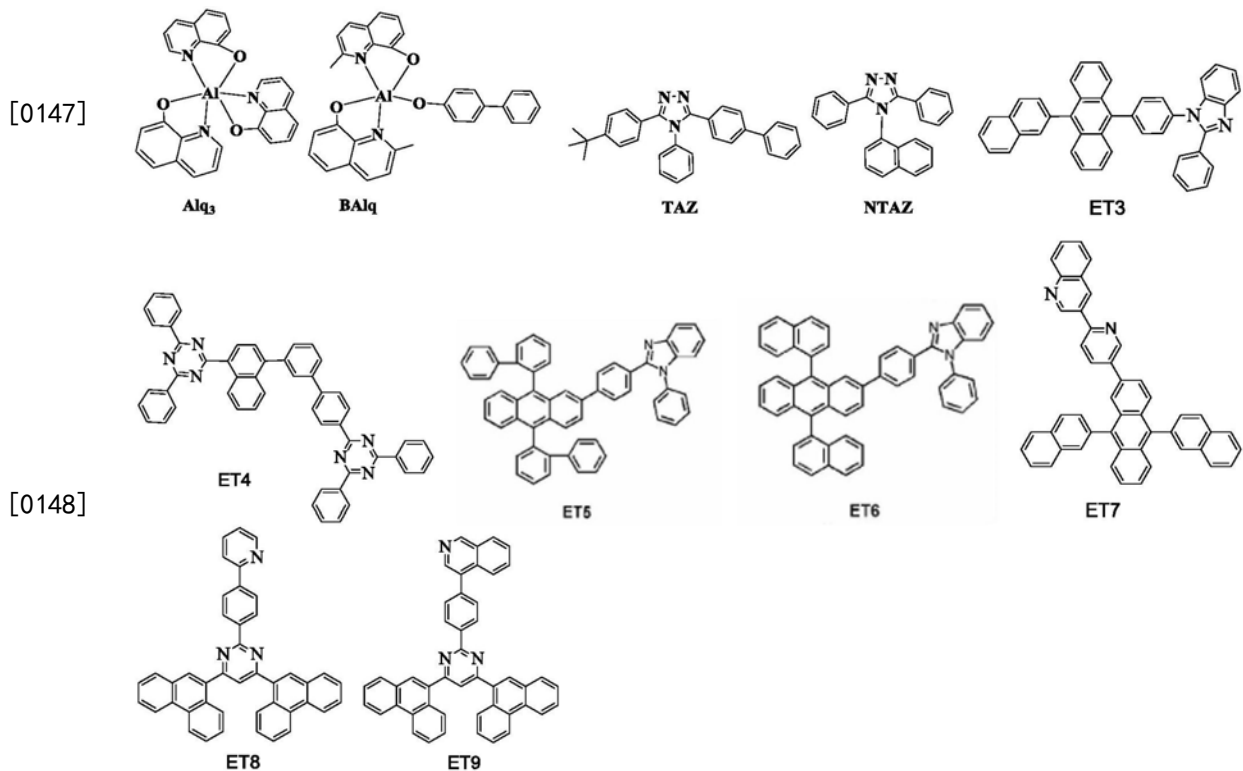
[0142] 例如,空穴阻挡层可以包括从BCP和Bphen中选择的至少一个,但是其不限于此。



[0144] 空穴阻挡层的厚度可以在约20-1000 Å的范围内,例如,可以在约30-300 Å的范围内。当空穴阻挡层的厚度在这些范围中的任意范围时,可以改善空穴阻挡层的空穴阻挡特性而不显著增大驱动电压。

[0145] 电子传输区域还可以包括电子传输层。可以通过诸如真空沉积、旋涂、浇铸、LB法、喷墨印刷、激光印刷或激光诱导热成像等方法在发射层上或在电荷控制层上形成电子传输层。当通过真空沉积或旋涂形成电子传输层时,用于电子传输层的真空沉积和涂覆的条件可以类似于用于空穴注入层的真空沉积和涂覆的条件。

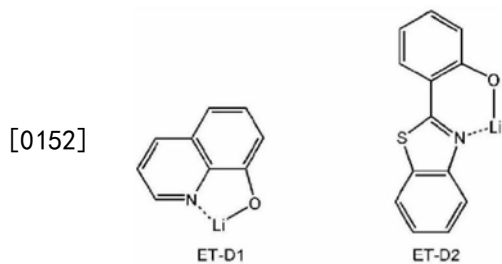
[0146] 电子传输层可以包括上述BCP和Bphen以及下述Alq3、Balq、TAZ、NTAZ和ET1至ET9:



[0149] 电子传输层的厚度可以在约100-1000 Å的范围内,例如,可以在约150-500 Å的范围内。当电子传输层的厚度在这些范围中的任意范围内时,可以改善电子传输层的电子传输特性而不显著增大驱动电压。

[0150] 另外,除了上述材料之外,电子传输层还可以包括含金属的材料。

[0151] 含金属的材料可以包括Li配合物。Li配合物可以包括例如化合物ET-D1(羟基喹啉锂,LiQ)或ET-D2:



[0153] 特别优选电子传输层包括质量比为1:1的ET1/LiQ。

[0154] 电子传输区域可以包括可促进电子从第二电极190注入的电子注入层。

[0155] 可以通过诸如真空沉积、旋涂、浇铸、LB法、喷墨印刷、激光印刷或LITI等方法在电子传输层上形成电子注入层。当通过真空沉积或旋涂形成电子注入层时,用于电子注入层的真空沉积和涂覆的条件可以类似于用于空穴注入层的真空沉积和涂覆的条件。

[0156] 电子注入层可以包括,但不限于,Yb、LiF、NaCl、CsF、Li₂O、BaO和LiQ。

[0157] 电子注入层的厚度可以在约1-100 Å的范围内,例如,可以在约3-90 Å的范围内。当电子注入层的厚度在这些范围中的任意范围内时,可以改善电子注入层的电子注入特性而不显著增大驱动电压。

[0158] 第二电极190可以位于电子传输区域上。第二电极190可以是阴极(即,电子注入电

极)。当第二电极190是阴极时,用于形成第二电极190的材料可以是具有低逸出功的材料,诸如金属、合金、导电化合物或它们的混合物。第二电极190的非限制性示例可以包括锂(Li)、镱(Yb)、镁(Mg)、铝(Al)、钙(Ca),以及质量比范围为9:1-1:9的铝-锂(Al-Li)、镁-镱(Mg-In)和镁-银(Mg-Ag)。在本发明的一个实施方案中,用于形成第二电极190的材料可以是ITO或IZO。第二电极的厚度取决于所使用的材料,通常为5-100nm,优选为7-30nm且更优选为10-20nm。

[0159] 为了提高有机电致发光器件的出光效率,还可在器件的阴极上增加一层光取出层(即CPL层)。根据光学吸收、折射原理,CPL覆盖层材料的折射率应越高越好,且吸光系数应越小越好。可使用本领域公知的任何材料作为CPL层材料,例如Alq₃。CPL覆盖层的厚度通常为5-300nm,优选为20-100nm且更优选为40-80nm。

[0160] 有机电致发光器件还可包括封装结构。所述封装结构可为防止外界物质例如湿气和氧气进入有机电致发光器件的有机层的保护结构。所述封装结构可为例如罐,如玻璃罐或金属罐;或覆盖有机层整个表面的薄膜。

[0161] 本发明还涉及一种制备有机电致发光器件的方法,其包括在基板上相继层压第一电极、有机层和第二电极。关于此点,可使用真空沉积、旋涂、浇铸、LB法、喷墨印刷、激光印刷或LITI等方法,但不限于此。在本发明中,优选使用真空沉积法来形成所述各个层,其中可以在约100-500°C的沉积温度下,以约 10^{-8} - 10^{-3} 托的真空度和约0.01-100Å/秒的沉积速率进行真空沉积。优选地,所述沉积温度为200-400°C,更优选250-300°C,所述真空度为 10^{-7} - 10^{-4} 托,更优选 10^{-6} - 10^{-5} 托,所述沉积速率为约0.05-90Å/秒,更优选为约5-70Å/秒。

[0162] 另外,需要说明的是,本发明所述的用于形成各个层的材料均可以单独成膜而作为单层使用,也可以与其他材料混合后成膜而作为单层使用,还可以为单独成膜的层之间的层叠结构、混合后成膜的层之间的层叠结构或者单独成膜的层与混合后成膜的层的层叠结构。

[0163] 本发明还涉及一种包括有机电致发光器件10的显示装置,特别是平板显示装置。所述显示装置还可以包括至少一个薄膜晶体管。薄膜晶体管可以包括栅电极、源电极和漏电极、栅极绝缘层以及活性层,其中源电极和漏电极中的一个可以电连接到有机电致发光器件10的第一电极110。活性层可以包括晶体硅、非晶硅、有机半导体或氧化物半导体,但是其不限于此。

[0164] 本文中已经公开了示例性的实施方案,虽然其中使用了特定的术语,但是这些术语仅用于且仅解释为一般和描述性含义,而并非出于限制的目的。在一些情况下,如随着本申请的递交而对本领域普通技术人员所显而易见的,除非具体地表示,否则结合特定实施方案描述的特征、特性和/或元件可单独地使用或者与结合其他实施方案描述的特征、特性和/或元件组合使用。相应地,本领域技术人员将理解,在不背离本发明的精神和范围的前提下,可在形式和细节方面作出多种变化。

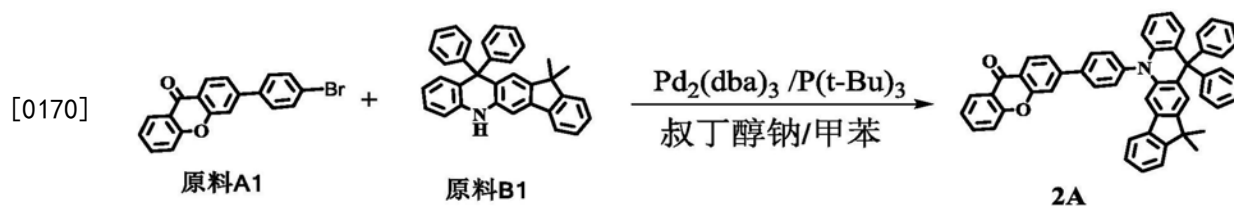
[0165] 以下实施例旨在更好地解释本发明,但本发明的范围不限于此。

[0166] 实施例

[0167] 除非另有说明,在以下实施例和对比例中所使用的各种材料均是市售可得的,或可通过本领域技术人员已知的方法获得。

[0168] I. 制备第一有机化合物材料

[0169] 1. 化合物2A的合成



[0171] 在500ml的四口瓶中,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol 2-溴氧杂蒽酮(原料A1)、0.015mol原料B1、0.03mol叔丁醇钠、 1×10^{-4} mol三(二亚苄基丙酮)二钯 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ 、 1×10^{-4} mol三叔丁基膦 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ 和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99.26%,收率57.62%。

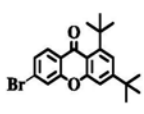
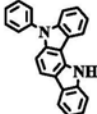
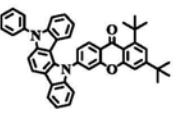
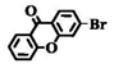

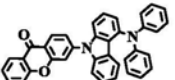
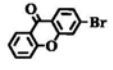
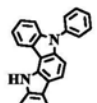
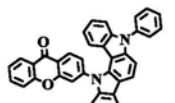
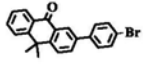
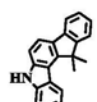
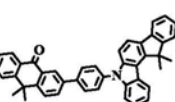
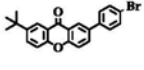
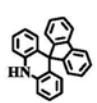
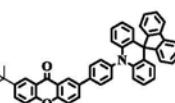
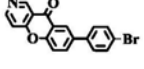
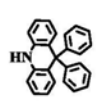
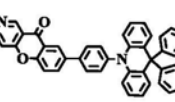
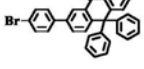
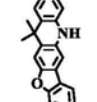
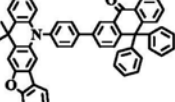
[0172] 元素分析结构($\text{C}_{53}\text{H}_{37}\text{NO}_2$)理论值:C,88.43;H,5.18;N,1.95测试值:C,88.47;H,5.19;N,1.93.HRMS(EI):理论值:719.28,实测值:719.23。

[0173] 以与化合物2A相同或类似的方法制备下列化合物(所用原料均采购于中节能万润有限公司),合成原料与质谱数据如下表1所示;

[0174] 表1

[0175]	化	原料 A	原料 B	产物	测试结果
--------	---	------	------	----	------

[0176]

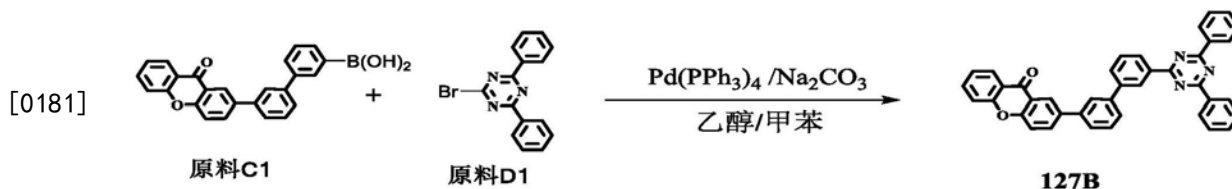
合物				
5A				HPLC 纯度 99.91%, 收率 59.32%; 元素分析结构(C ₄₅ H ₃₈ N ₂ O ₂)理论值: C, 84.61; H, 6.00; N, 4.39 测试值: C,84.63;H,6.01; N,4.37。 HRMS(EI): 理论值: 638.29, 实测值: 638.23
7A				HPLC 纯度 99.77%, 收率 63.2%; 元素分析结构(C ₃₇ H ₂₄ N ₂ O ₂)理论值: C, 84.07; H, 4.58; N, 5.30 测试值: C,84.06;H,4.55; N, 5.27。 HRMS(EI): 理论值: 528.18, 实测值: 528.23
21A				HPLC 纯度 99.55%, 收率 64.32%; 元素分析结构(C ₃₇ H ₂₂ N ₂ O ₂)理论值: C, 84.39; H, 4.21; N, 5.32 测试值: C,84.34;H,4.19; N, 5.35。 HRMS(EI): 理论值: 526.17, 实测值: 526.19
31A				HPLC 纯度 99.54%, 收率 60.9%; 元素分析结构(C ₄₃ H ₃₃ NO)理论值: C, 89.09; H, 5.74; N, 2.42 测试值: C,89.07;H,5.73; N, 2.45。 HRMS(EI): 理论值: 579.26, 实测值: 579.31
39A				HPLC 纯度 99.16%, 收率 57.5%; 元素分析结构(C ₄₆ H ₂₉ NO ₃)理论值: C, 85.83; H, 4.54; N, 2.18 测试值: C,85.84;H,4.57; N, 2.19。 HRMS(EI): 理论值: 657.27, 实测值: 657.32
47A				HPLC 纯度 99.35%, 收率 59.5%; 元素分析结构(C ₄₃ H ₂₈ N ₂ O ₂)理论值: C, 85.41; H, 4.67; N, 4.63 测试值: C, 85.43; H,4.64; N,4.65,HRMS(EI): 理论值: 604.22, 实测值: 604.35
56A				HPLC 纯度 99.66%, 收率 61.9%; 元素分析结构(C ₅₃ H ₃₇ NO ₂)理论值: C, 88.43; H, 5.18; N, 1.95 测试值: C, 88.46; H, 5.16;N,1.97。 HRMS(EI): 理论值: 719.28, 实测值: 719.33

	69A			HPLC 纯度 99.51%, 收率 64.3%; 元素分析结构(C ₄₀ H ₂₇ NO ₂)理论 值: C, 86.78; H, 4.92; N, 2.53 测试 值: C, 86.79; H, 4.95; N, 2.56。 HRMS(EI): 理论值: 553.20, 实 测值: 553.2
[0177]	71A			HPLC 纯度 99.27%, 收率 65.8%; 元素分析结构(C ₄₃ H ₂₆ N ₂ O ₂)理论 值: C, 85.69; H, 4.35; N, 4.65 测试 值: C, 85.67; H, 4.38; N, 4.66。 HRMS(EI): 理论值: 602.20, 实 测值: 602.34
	72A			HPLC 纯度 99.46%, 收率 63.2%; 元素分析结构(C ₄₉ H ₃₀ N ₂ O ₂)理论 值: C, 86.70; H, 4.45; N, 4.13 测试 值: C, 86.73; H, 4.42; N, 4.15。 HRMS(EI): 理论值: 678.23, 实 测值: 678.34

[0178] 以上材料的合成均参考本发明申请人已申请专利(2016102620883、201610599615X、2016102592879、201610689673.1、2016102592972、201610265142X、2016102648253、2016102652028、2018103328302、2018103312304、2018105605225、201810547204.5、201811160661.5)。

[0179] II. 制备第二有机化合物

[0180] 1. 化合物127B的合成



[0182] 在500ml的四口瓶中,在通入氮气的气氛下,加入0.01mol原料C1、0.015mol原料D2,用180ml甲苯和90ml乙醇的混合溶剂溶解,然后加入0.03mol Na₂CO₃水溶液(2M),然后加入0.0001mol四(三苯基膦)钯Pd(PPh₃)₄,加热回流10-24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,HPLC纯度98.98%,收率65.32%。

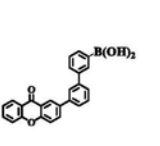
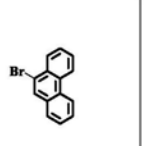
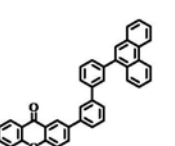
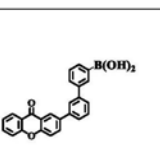
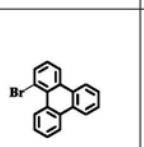
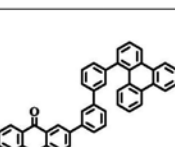
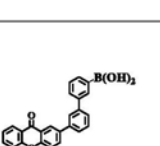
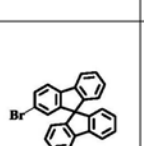
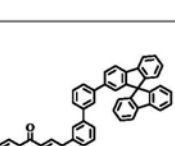
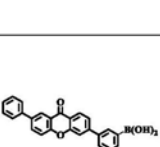
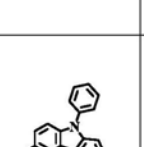
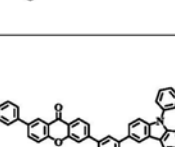
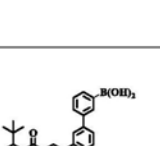
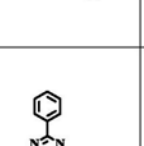
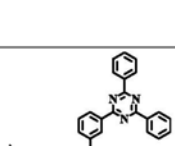
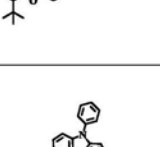
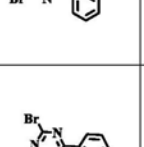
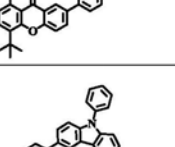
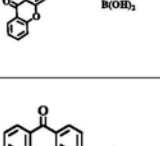
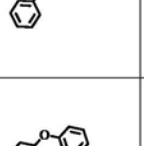
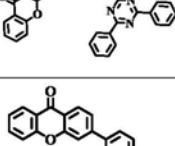
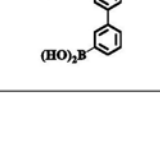
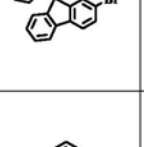
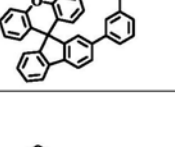
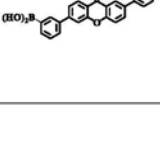
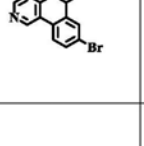
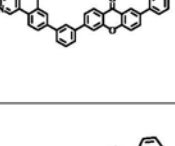
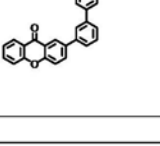
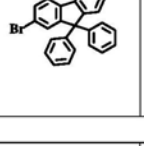
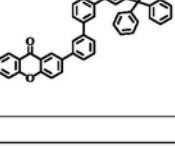
[0183] 元素分析结构(C₄₀H₂₅N₃O₂)理论值:C, 82.88;H, 4.35;N, 7.25测试值:C, 82.86;H, 4.37;N, 7.27。HRMS(EI):理论值:579.19,实测值:579.21。

[0184] 以与化合物127B相同或类似的方法制备下列化合物(所用原料均采购于中节能万润有限公司),合成原料与质谱数据如下表2所示;

[0185] 表2

化合物	原料 C	原料 5	产物	测试结果
[0186]				

[0187]

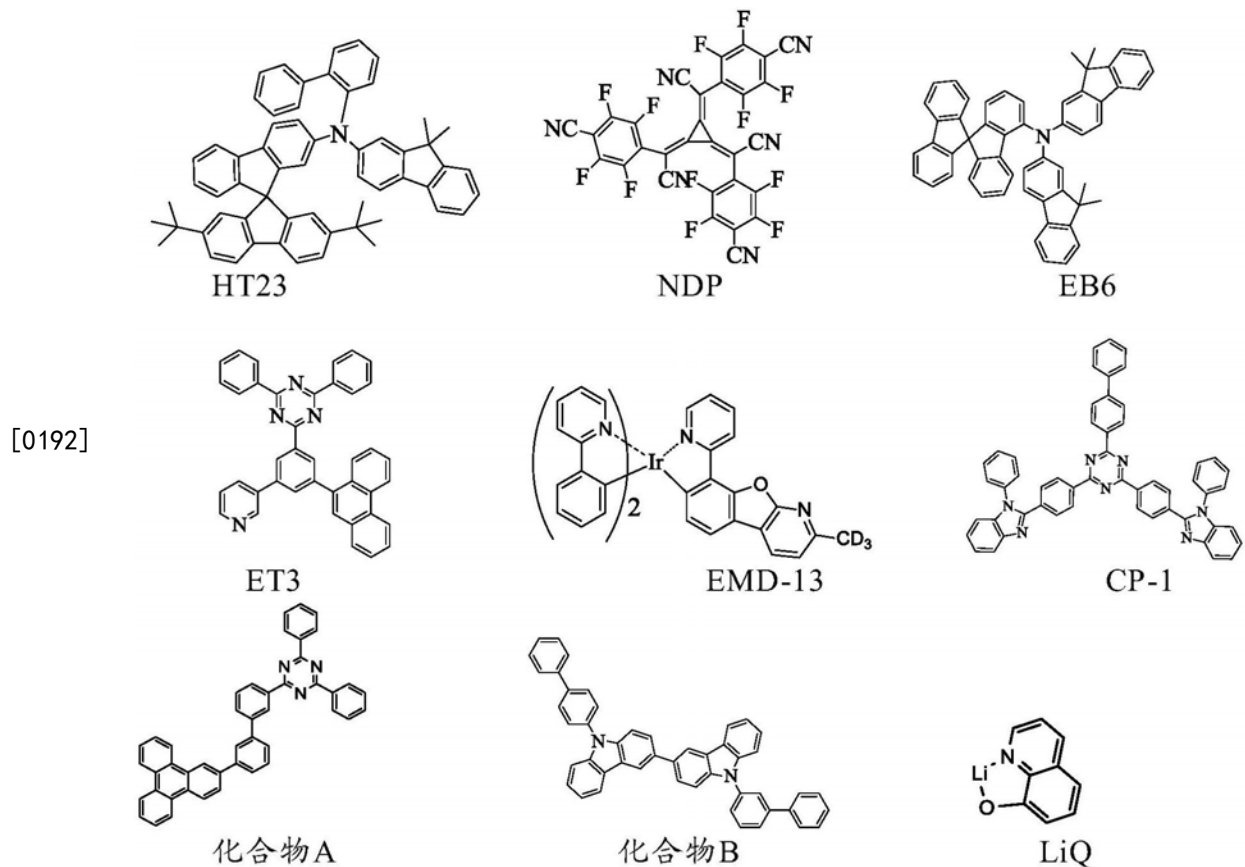
128B				HPLC 纯度 99.72%，收率 61.5%；元素分析结构(C ₃₉ H ₂₄ O ₂)理论值：C, 89.29； H,4.61 测试值：C,89.31;H,4.59。HRMS(EI): 理论值: 524.18, 实测值: 524.2
129B				HPLC 纯度 99.42%，收率 65.4%；元素分析结构(C ₄₃ H ₂₆ O ₂)理论值：C, 89.87； H, 4.56 测试值：C,89.86;H,4.55。HRMS(EI): 理论值: 574.19, 实测值: 574.15
130B				HPLC 纯度 99.37%，收率 65.21%；元素分析结构(C ₅₀ H ₃₀ O ₂)理论值：C, 90.61； H, 4.56 测试值：C,90.64;H,4.54。HRMS(EI): 理论值: 662.22, 实测值: 662.19
139B				HPLC 纯度 99.31%，收率 65.1%；元素分析结构(C ₄₂ H ₂₆ N ₂ O ₂)理论值：C, 85.40； H, 4.44； N, 4.74 测试值：C,85.42;H,4.41; N, 4.76。HRMS(EI): 理论值: 590.20, 实测值: 590.27
153B				HPLC 纯度 99.57%，收率 60.9%；元素分析结构(C ₄₈ H ₄₁ N ₃ O ₂)理论值：C, 83.33； H, 5.97； N, 6.07 测试值：C,83.35;H,5.98; N, 6.08。HRMS(EI): 理论值: 691.32, 实测值: 691.43
173B				HPLC 纯度 99.63%，收率 64.7%；元素分析结构(C ₄₆ H ₂₈ N ₄ O ₂)理论值：C, 82.62； H, 4.22； N, 8.38 测试值：C, 82.64； H, 4.21； N, 8.39。HRMS(EI): 理论值: 668.22, 实测值: 668.27
174B				HPLC 纯度 99.63%，收率 63.8%；元素分析结构(C ₅₀ H ₃₀ O ₃)理论值：C, 88.47； H, 4.46 测试值：C, 88.49； H,4.45HRMS(EI): 理论值: 678.22, 实测值: 678.31
187B				HPLC 纯度 99.58%，收率 64.2%；元素分析结构(C ₄₂ H ₂₅ NO ₂)理论值：C, 87.63； H, 4.38； N, 2.43 测试值：C, 87.65； H, 4.35;N,2.46。HRMS(EI): 理论值: 575.19, 实测值: 575.24
207B				HPLC 纯度 99.63%，收率 63.7%；元素分析结构(C ₅₀ H ₃₂ O ₂)理论值：C, 90.33； H, 4.85 测试值：C, 90.35； H, 4.86。HRMS(EI): 理论值: 664.24, 实测值: 664.35
215B				HPLC 纯度 99.55%，收率 67.1%；元素分析结构(C ₅₀ H ₃₂ O)理论值：C, 92.56； H, 4.97 测试值：C, 92.53； H, 4.99。HRMS(EI): 理论值: 648.25, 实测值: 948.32

[0188]

[0189] 以上材料的合成均参考本发明申请人已申请专利(2018114483566、201811158828.4、2018111610926、201811160661.5、2017110718197、2017110811069)。

[0190] III. 制备有机电致发光器件

[0191] 在以下制备过程中所涉及到的材料的结构式如下:



[0193] 实施例1

[0194] 作为阳极,将分别以70Å/1000Å/70Å的厚度沉积ITO/Ag/ITO的玻璃基板切割成50mm×50mm×0.4mm的尺寸。将基板分别在异丙醇和纯水中各超声处理10分钟、用臭氧清洗10分钟、然后安装在真空沉积器上。

[0195] 在阳极上沉积化合物HT23和NDP(HT23和NDP的质量比为97:3)以形成厚度为100Å的空穴注入层,在空穴注入层上沉积化合物HT23以形成厚度为1270Å的空穴传输层,在空穴传输层上沉积化合物EB4以形成厚度为400Å的电子阻挡层,然后在电子阻挡层上以47:47:6的重量比共沉积化合物2A(第一有机化合物)、化合物127B(第二有机化合物)和化合物EMD-13(客体材料),以形成厚度为400Å的发射层。

[0196] 随后,在发射层上以100:100的重量比共沉积化合物ET3和LiQ,以形成具有350Å的厚度的电子传输层,在电子传输层上沉积Yb以形成厚度约为10Å的电子注入层,然后在电子注入层上以1:9的重量比共沉积Mg和Ag,以形成具有150Å的厚度的阴极,然后在阴极层上沉积CP-1,以形成具有700Å厚度的光取出层(即,CPL覆盖层),由此制造有机电致发光器件1。

[0197] 实施例2至实施例60

[0198] 按照与实施例1相同的方法制备有机电致发光器件2-60,不同之处在于以表3所示的化合物形成实施例2至实施例60的发射层。

[0199] 对比实施例1至对比实施例24

[0200] 按照与实施例1相同的方法制备有机电致发光器件(参见表4中的对比1-24),不同之处在于以表3所示的化合物形成对比实施例1至对比实施例11的发射层。

[0201] 表3

[0202]

实施例编号	第一有机化合物	第二有机化合物	客体材料	第一有机化合物: 第二有机化合物
实施例 1	2A	127B	EMD-13	50:50
实施例 2	2A	127B	EMD-13	40:60
实施例 3	2A	127B	EMD-13	60:40
实施例 4	5A	128B	EMD-13	50:50
实施例 5	5A	128B	EMD-13	40:60
实施例 6	5A	128B	EMD-13	60:40
实施例 7	7A	130B	EMD-13	50:50
实施例 8	7A	130B	EMD-13	40:60
实施例 9	7A	130B	EMD-13	60:40
实施例 10	21A	129B	EMD-13	50:50
实施例 11	21A	129B	EMD-13	40:60
实施例 12	21A	129B	EMD-13	60:40
实施例 13	31A	139B	EMD-13	50:50
实施例 14	31A	139B	EMD-13	40:60
实施例 15	31A	139B	EMD-13	60:40
实施例 16	39A	153B	EMD-13	50:50
实施例 17	39A	153B	EMD-13	40:60
实施例 18	39A	153B	EMD-13	60:40
实施例 19	47A	174B	EMD-13	50:50
实施例 20	47A	174B	EMD-13	40:60
实施例 21	47A	174B	EMD-13	60:40
实施例 22	56A	187B	EMD-13	50:50
实施例 23	56A	187B	EMD-13	40:60
实施例 24	56A	187B	EMD-13	60:40
实施例 25	69A	207B	EMD-13	50:50
实施例 26	69A	207B	EMD-13	40:60
实施例 27	69A	207B	EMD-13	60:40
实施例 28	71A	215B	EMD-13	50:50
实施例 29	71A	215B	EMD-13	40:60
实施例 30	71A	215B	EMD-13	60:40
实施例 31	21A	127B	EMD-13	50:50
实施例 32	21A	127B	EMD-13	40:60
实施例 33	21A	127B	EMD-13	60:40
实施例 34	21A	130B	EMD-13	50:50
实施例 35	21A	130B	EMD-13	40:60

[0203]

实施例 36	21A	130B	EMD-13	60:40
实施例 37	21A	153B	EMD-13	50:50
实施例 38	21A	153B	EMD-13	40:60
实施例 39	21A	153B	EMD-13	60:40
实施例 40	21A	174B	EMD-13	50:50
实施例 41	21A	174B	EMD-13	40:60
实施例 42	21A	174B	EMD-13	60:40
实施例 43	21A	207B	EMD-13	50:50
实施例 44	21A	207B	EMD-13	40:60
实施例 45	21A	207B	EMD-13	60:40
实施例 46	21A	173B	EMD-13	50:50
实施例 47	21A	173B	EMD-13	40:60
实施例 48	21A	173B	EMD-13	60:40
实施例 49	69A	139B	EMD-13	50:50
实施例 50	69A	139B	EMD-13	40:60
实施例 51	69A	139B	EMD-13	60:40
实施例 52	69A	174B	EMD-13	50:50
实施例 53	69A	174B	EMD-13	40:60
实施例 54	69A	174B	EMD-13	60:40
实施例 55	72A	215B	EMD-13	50:50
实施例 56	72A	215B	EMD-13	40:60
实施例 57	72A	215B	EMD-13	60:40
实施例 58	72A	187B	EMD-13	50:50
实施例 59	72A	187B	EMD-13	40:60
实施例 60	72A	187B	EMD-13	60:40
对比实施 例 1	2A		EMD-13	--
对比实施 例 2	5A		EMD-13	--
对比实施 例 3	7A		EMD-13	--
对比实施 例 4	21A		EMD-13	--
对比实施 例 5	31A		EMD-13	--
对比实施 例 6	39A		EMD-13	--
对比实施 例 7	47A		EMD-13	--
对比实施 例 8	56A		EMD-13	--
对比实施 例 9	69A		EMD-13	--
对比实施	72A		EMD-13	--

	例 10				
	对比实施 例 11		127B	EMD-13	--
	对比实施 例 12		128B	EMD-13	--
	对比实施 例 13		129B	EMD-13	--
	对比实施 例 14		130B	EMD-13	--
	对比实施 例 15		139B	EMD-13	--
	对比实施 例 16		153B	EMD-13	--
[0204]	对比实施 例 17		174B	EMD-13	--
	对比实施 例 18		187B	EMD-13	--
	对比实施 例 19		207B	EMD-13	--
	对比实施 例 20		215B	EMD-13	--
	对比实施 例 21		173B	EMD-13	--
	对比实施 例 22	化合物 A	化合物 B	EMD-13	50:50
	对比实施 例 23	化合物 A	化合物 B	EMD-13	40:60
	对比实施 例 24	化合物 A	化合物 B	EMD-13	60:40

[0205] IV. 测试实施例

[0206] 使用CS-2000分光辐射亮度计测量单元(购自KONICA MINOLTA制造)评估在实施例1-60以及对比实施例1-24中制备的有机电致发光器件的驱动电压、电流密度、亮度、发射的光的颜色、效率和寿命。当电流密度为10mA/cm²时的亮度为初始亮度,将T95寿命定义为有机电致发光器件的亮度衰减到其初始亮度的95%时消耗的时间。结果在表4中示出。

[0207] 表4

[0208]

有机电致发光器件编号	@10mA/cm ²				LT95 寿命 (Hr)@10000nits
	驱动电压 (V)	效率 (cd/A)	CIE _x	CIE _y	
1	3.36	148.98	0.257	0.717	206.3
2	3.44	143.43	0.246	0.736	239.1
3	3.47	148.98	0.24	0.729	244.8
4	3.49	136.07	0.257	0.721	239.3

[0209]

5	3.7	131.78	0.231	0.735	259.9
6	3.32	151.43	0.257	0.727	201.1
7	3.49	135.25	0.246	0.729	230.5
8	3.51	131.79	0.244	0.722	258
9	3.48	140.66	0.239	0.734	207.6
10	3.64	132.22	0.236	0.717	234.2
11	3.7	128.05	0.235	0.723	257.9
12	3.66	132.92	0.236	0.732	225.6
13	3.69	138.52	0.234	0.715	246.3
14	3.37	144.32	0.258	0.727	203.6
15	3.31	153.67	0.245	0.719	205.7
16	3.66	136.18	0.242	0.728	219.3
17	3.57	137.05	0.26	0.735	246
18	3.35	149.4	0.233	0.729	208.7
19	3.33	152.13	0.237	0.735	202.8
20	3.51	130.41	0.242	0.712	219.1
21	3.75	132.87	0.239	0.717	232.4
22	3.49	138.98	0.256	0.715	221.6
23	3.61	133.27	0.244	0.717	254.5
24	3.63	127.27	0.242	0.72	219.2
25	3.59	131.75	0.23	0.729	245
26	3.63	139.45	0.248	0.724	250.2
27	3.65	144.01	0.244	0.735	227.9
28	3.49	136.14	0.231	0.726	238
29	3.44	141.89	0.24	0.734	217.5
30	3.55	141.32	0.246	0.714	233.1
31	3.6	134.29	0.245	0.737	257.7
32	3.62	130.29	0.242	0.733	253.3
33	3.55	126.61	0.251	0.717	264.7
34	3.69	132.59	0.238	0.711	256.5
35	3.45	143.79	0.248	0.724	206.5
36	3.68	137.2	0.232	0.723	203.3
37	3.45	142.16	0.258	0.72	253.7
38	3.56	133.88	0.236	0.713	215.4
39	3.7	128.94	0.251	0.717	253.6
40	3.53	143.48	0.236	0.716	253.2
41	3.45	140.2	0.248	0.734	259.3
42	3.65	138.9	0.232	0.727	252.6
43	3.64	141.08	0.242	0.729	235.9
44	3.65	147.76	0.251	0.736	244.9

	45	3.62	127.27	0.257	0.733	207.8
	46	3.52	130.17	0.255	0.717	208.7
	47	3.56	144.4	0.246	0.72	201.1
	48	3.49	142.31	0.24	0.728	251.6
	49	3.33	149.73	0.257	0.737	203.9
	50	3.62	138.89	0.231	0.712	230.5
	51	3.69	135.86	0.257	0.735	233.6
	52	3.56	125.45	0.246	0.736	212.2
	53	3.42	141.58	0.244	0.724	226.6
	54	3.53	128.99	0.239	0.719	253.3
	55	3.65	122.58	0.236	0.731	213.4
	56	3.39	152.37	0.235	0.736	208.5
	57	3.69	132.97	0.236	0.734	258.7
	58	3.38	155.88	0.232	0.72	207.6
	59	3.45	141.47	0.258	0.717	203
	60	3.41	133.53	0.245	0.712	255
	对比 1	4.19	106.33	0.239	0.726	115.5
	对比 2	4.11	105.93	0.233	0.722	116.4
	对比 3	4.01	124.1	0.23	0.724	141.3
[0210]	对比 4	4.18	111.08	0.214	0.739	114.8
	对比 5	4.07	134.66	0.222	0.712	149.8
	对比 6	4.09	122.74	0.235	0.725	110.2
	对比 7	4.18	119.95	0.211	0.713	118.1
	对比 8	4.23	126.72	0.224	0.715	120.6
	对比 9	4.11	126.4	0.23	0.713	132
	对比 10	4.37	105.12	0.213	0.739	117.7
	对比 11	4.1	139.43	0.23	0.738	139.8
	对比 12	4.3	122.35	0.228	0.729	149.2
	对比 13	4.37	115.61	0.232	0.73	141.7
	对比 14	4.27	107.16	0.211	0.73	135.8
	对比 15	4.35	139.43	0.227	0.714	138.4
	对比 16	4.03	128.15	0.232	0.726	123.9
	对比 17	4.11	115.25	0.232	0.734	120.5
	对比 18	4.38	117.17	0.221	0.734	125.3
	对比 19	4.27	121.4	0.218	0.713	146.8
	对比 20	4.11	109.79	0.239	0.734	115.9
	对比 21	4.01	116.29	0.238	0.734	111.9
	对比 22	4.27	101.32	0.217	0.729	131.7
	对比 23	4.39	127.27	0.23	0.729	127.1
	对比 24	3.7	132.17	0.23	0.735	160.2

[0211] 如表4中示出的结果所示出的,与使用现有技术的主体材料或仅使用一种主体材料作为发射层制备的对比有机电致发光器件1-24相比,使用本发明的主体材料作为发射层制备的有机电致发光器件1-60可以具有总体上改善的特性,特别地,降低了驱动电压,减少

了能耗;大大地提高了效率;极大地提高了有机电致发光器件的寿命。

[0212] 最后说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制。本领域技术人员在不偏离本发明技术方案的宗旨和范围的情况下,对本发明的技术方案进行的修改或者等同替代,均应涵盖在本发明的权利要求范围当中。

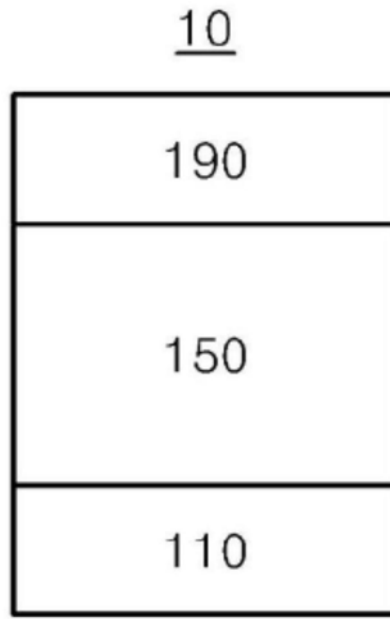


图1