(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110010773 A
(43)申请公布日 2019.07.12

(21)申请号 201810010633.9

(22)申请日 2018.01.05

(71)申请人 固安鼎材科技有限公司
地址 065500 河北省廊坊市固安县新兴产业示范区

(72)发明人 孙龙 马星辰 刘嵩

(74)专利代理机构 北京市创世宏景专利商标代理有限责任公司 11493
代理人 崔永华

(51)Int.Cl.
H01L 51/50(2006.01)
H01L 51/56(2006.01)

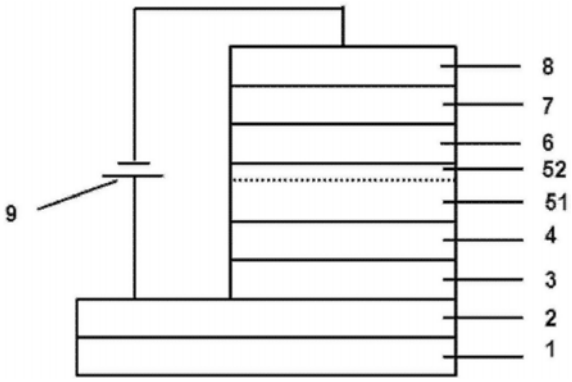
权利要求书7页 说明书32页 附图2页

(54)发明名称

一种调节载流子迁移率的发光层及有机电致发光器件

(57)摘要

本发明涉及一种有机电致发光器件，该器件包括阳极，有机功能层，阴极，其中有机功能层包括发光层，还包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、电子传输层、电子注入层中的至少一层；所述发光层由主体材料和具有减缓电子迁移率特性的电子迁移率减缓材料组成，并且发光层为电子迁移率减缓材料与主体材料两种物理预混后蒸镀而成；所述发光层包括第一发光层和第二发光层，且第一发光层与第二发光层的厚度之比为10:1～1:1。



CN 110010773 A

1.一种发光层,其特征在于,

所述发光层含有主体材料和电子迁移率减缓材料,所述主体材料的电子迁移率高于所述电子迁移率减缓材料的电子迁移率,

所述发光层包括第一发光层和第二发光层,所述第一发光层由所述主体材料蒸镀而成,所述第二发光层由所述主体材料与所述电子迁移率减缓材料预混而得的预混材料蒸镀而成,所述第一发光层与所述第二发光层的厚度之比为10:1～1:1,优选为3:1,

所述发光层中还含有荧光掺杂剂或磷光掺杂剂。

2.根据权利要求1所述的发光层,其特征在于,

所述主体材料与所述电子迁移率减缓材料的电子迁移率的比值为10:1～1.1:1,优选为1.1:1。

3.根据权利要求1或2所述的发光层,其特征在于,

以HOMO(主体材料)和HOMO(电子迁移率减缓材料)分别表示所述主体材料和所述电子迁移率减缓材料的最高占据分子轨道的能级,以LUMO(主体材料)和LUMO(电子迁移率减缓材料)分别表示所述主体材料和所述电子迁移率减缓材料的最低未占分子轨道的能级,满足:

|HOMO(电子迁移率减缓材料)-HOMO(主体材料)|≤0.2eV,

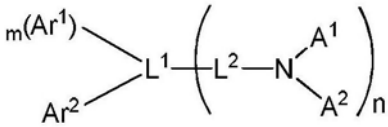
|LUMO(电子迁移率减缓材料)-LUMO(主体材料)|≤0.2eV。

4.根据权利要求1或2所述的发光层,其特征在于,

所述电子迁移率减缓材料的起始蒸镀温度比所述主体材料的起始蒸镀温度至少高50℃,所述起始蒸镀温度为蒸镀速率为0.1Å/s时的温度。

5.根据权利要求1或2所述的发光层,其特征在于,

所述电子迁移率减缓材料包含下述式(1)所示的荧蒽化合物:



(1)

式(1)中,Ar^1为被取代或未被取代的碳数为6～40的苯环、被取代或未被取代的碳数为6～40的缩合芳香族烃环、被取代或未被取代的碳数为1～40的单环芳香族杂环、或被取代或未被取代的碳数为1～40的缩合芳香族杂环;

m为0或1;

L^1及L^2是单键、被取代或未被取代的碳数为6～12的亚芳基、或被取代或未被取代的碳数为2～30的亚杂芳基;

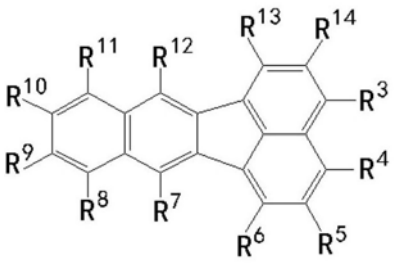
A^1及A^2分别表示被取代或未被取代的碳数为6～40的苯环、被取代或未被取代的碳数为6～40的缩合芳香族烃环、被取代或未被取代的碳数为1～40的单环芳香族杂环、或被取代或未被取代的碳数为1～40的缩合芳香族杂环,构成A^1及A^2的至少1个原子是电子接受性氮;

其中,在L^1、L^2均为单键的情况下,A^1及A^2并不都为具有2个以上电子接受性氮的基团;在L^1或L^2的任意一个为单键的情况下,另一个的L^1或L^2并不为具有2个以上电子接受性氮的碳数为2～30的亚杂芳基;

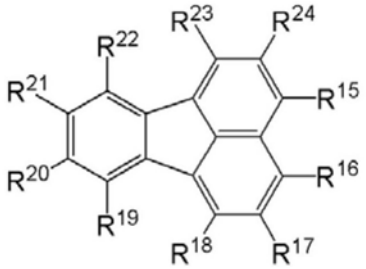
n为1或2;在n为2时,2个L^2-N(A^1)(A^2)相同或不同;其中,L^2为被取代或未被取代的碳数为2～30的亚杂芳基时,该亚杂芳基不包含亚咔唑基;在n为2、且L^2为单键的情况下,L^1不为3

环以上的并苯；

Ar^2为下述式(2)或式(3)所示的结构：



(2)

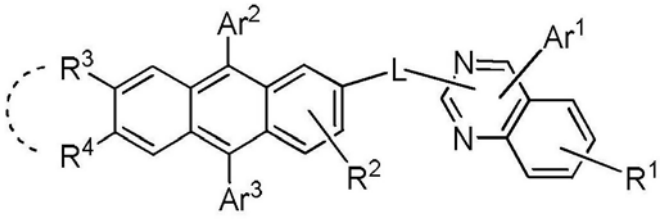


(3)

式(2)中，R^3～R^{14}分别相同或不同，选自由氢、碳数为1～20的烷基、碳数为3～20的环烷基、碳数为2～20的杂环基、碳数为2～20的烯基、环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基、碳数为2～20的炔基、碳数为1～20的烷氧基、碳数为1～20的烷硫基、碳数为6～40的芳基醚基、碳数为6～40的芳基硫醚基、碳数为6～40的芳基、碳数为2～30的杂芳基、卤素、羰基、羧基、氧基羰基及氨甲酰基所构成的群组；R^3～R^{14}中邻接的取代基彼此之间形成环或不形成环；其中，在R^3～R^{14}中的任意一个位置与L^1连结；

式(3)中，R^{15}～R^{24}分别相同或不同，选自由氢、碳数为1～20的烷基、碳数为3～20的环烷基、碳数为2～20的杂环基、碳数为2～20的烯基、环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基、碳数为2～20的炔基、碳数为1～20的烷氧基、碳数为1～20的烷硫基、碳数为6～40的芳基醚基、碳数为6～40的芳基硫醚基、碳数为6～40的芳基、碳数为2～30的杂芳基、卤素、羰基、羧基、氧基羰基及氨甲酰基所构成的群组；R^{15}～R^{24}中邻接的取代基彼此之间形成环或不形成环；其中，在R^{15}～R^{24}中的任意一个位置与L^1连结。

6.一种有机电致发光器件，包括有机功能层，其特征在于，所述有机功能层包含式(I)所示的化合物：



式（I）

其中，L选自化学键、C_6～C_{12}的亚芳基或亚稠环芳烃基团、C_3～C_{12}的亚杂芳基或亚稠杂环芳烃基团；

Ar^1、Ar^2和Ar^3相同或不同，分别独立地选自C_6～C_{30}的取代或非取代的芳基或稠环芳烃基团、C_3～C_{30}的取代或非取代的杂芳基或稠杂环芳烃基团，

优选所述Ar^1、Ar^2和Ar^3分别独立地选自C_6～C_{20}的取代的芳基或稠环芳烃基团、C_5～C_{20}的取代或非取代的杂芳基或稠杂环芳烃基团；

R^1、R^2、R^3、R^4分别独立地选自氢、C_1～C_{10}的烷基、卤素、氰基、硝基、C_6～C_{30}的取代或未取代的芳基或稠环芳烃基团、C_3～C_{30}的取代或未取代的杂芳基或稠杂环芳烃基团，

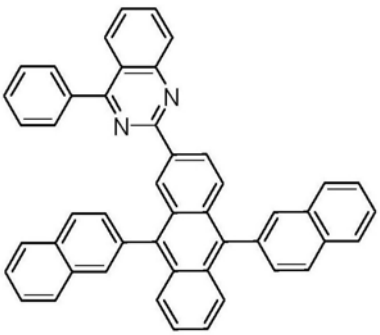
优选所述R^1、R^2、R^3和R^4分别独立地选自氢、C_1～C_5的烷基、卤素、氰基、硝基、C_6～C_{15}的取代或未取代的芳基或稠环芳烃基团、C_3～C_{15}的取代或未取代的杂芳基或稠杂环芳烃基团。

7.根据权利要求6所述的有机电致发光器件，其特征在于，

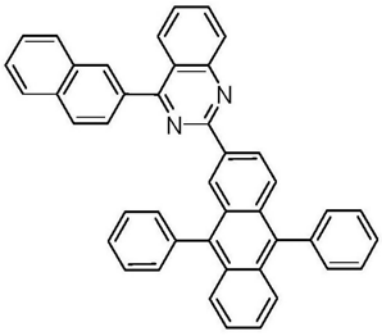
当所述Ar^1、Ar^2、Ar^3、R^1、R^2、R^3、R^4分别独立地选自取代的芳基、稠环芳烃基团、杂芳基或稠杂环芳烃基团时，其取代基独立地选自卤素、氰基、硝基、C_1～C_{10}的烷基、C_1～C_{10}的环烷基、烯基、C_1～C_6的烷氧基、C_1～C_6的硫代烷氧基或$Si(R^5)_3$，其中多个R^5分别独立地为C_1～C_6的烷基。

8.根据权利要求6或7所述的有机电致发光器件，其特征在于，

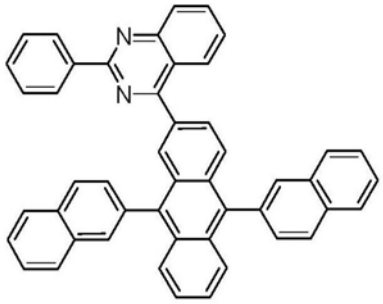
式(I)所示的化合物选自如下的化合物A1～A27中的一种或多种：



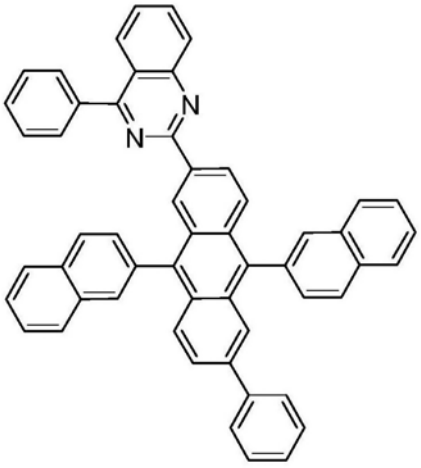
A1



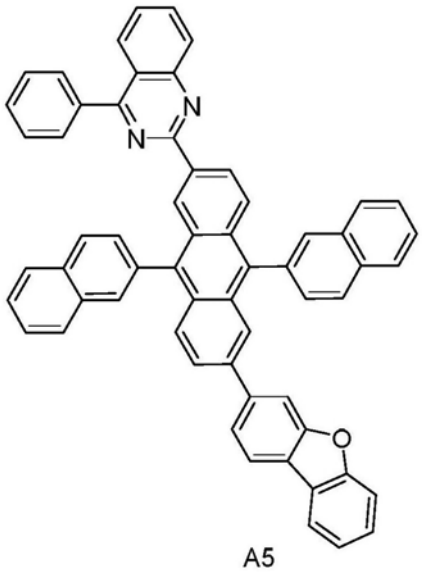
A2



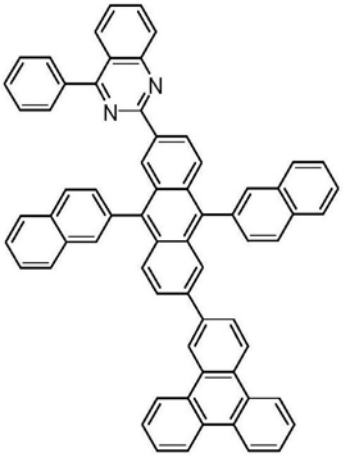
A3



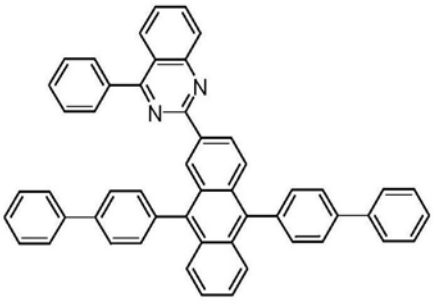
A4



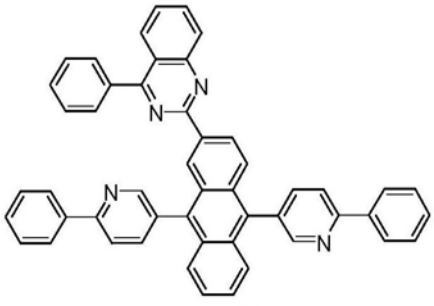
A5



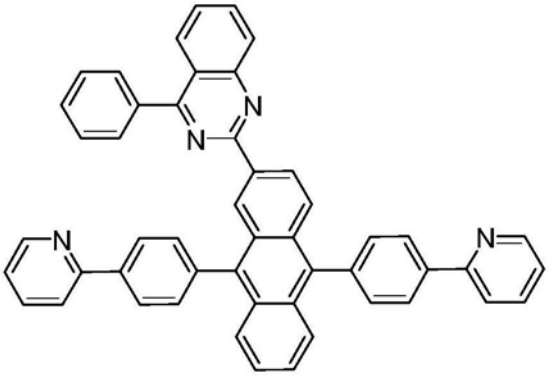
A6



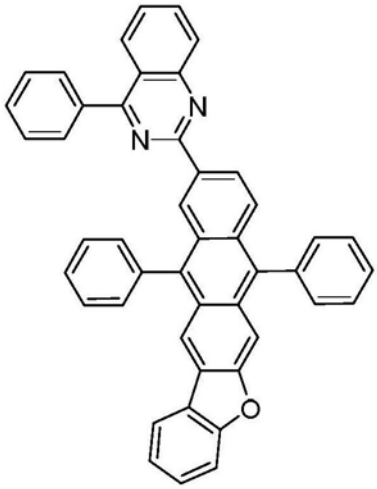
A7



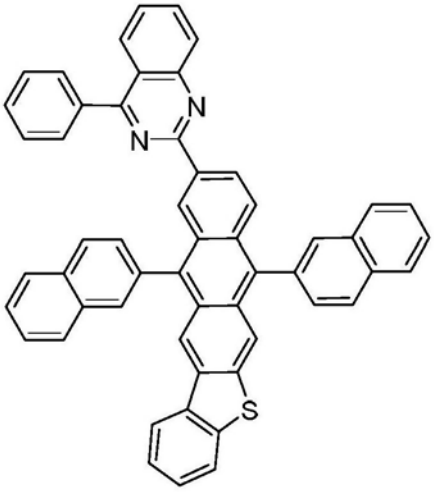
A8



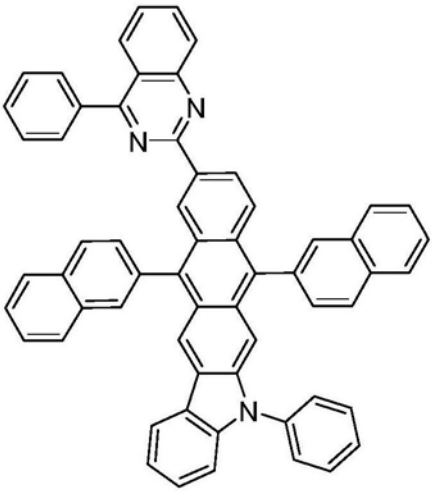
A9



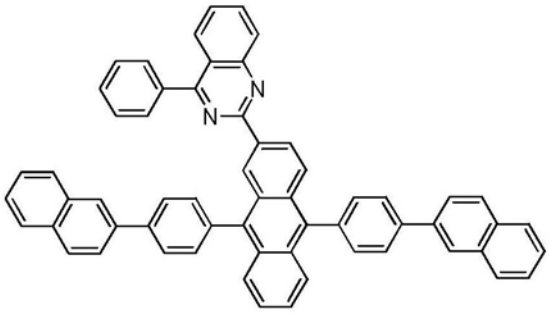
A10



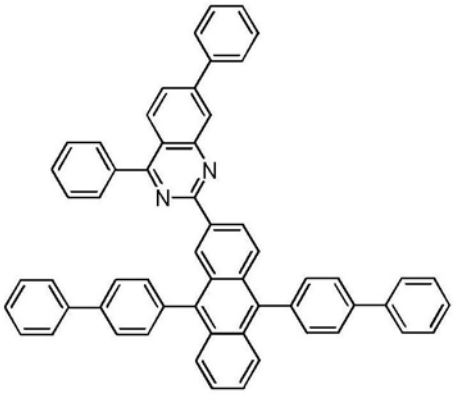
A11



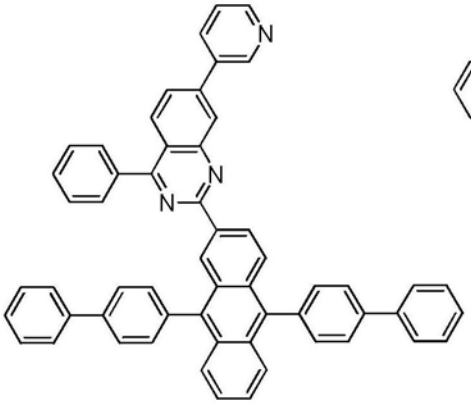
A12



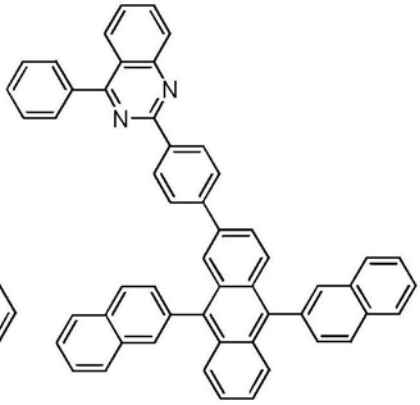
A13



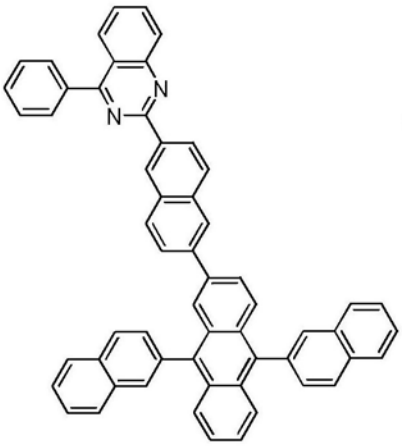
A14



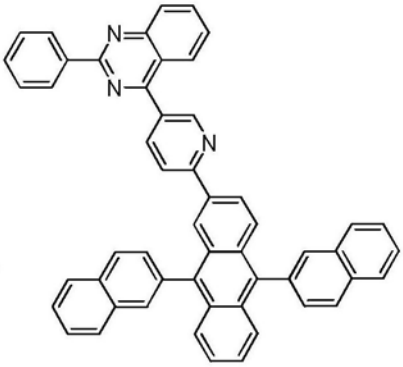
A15



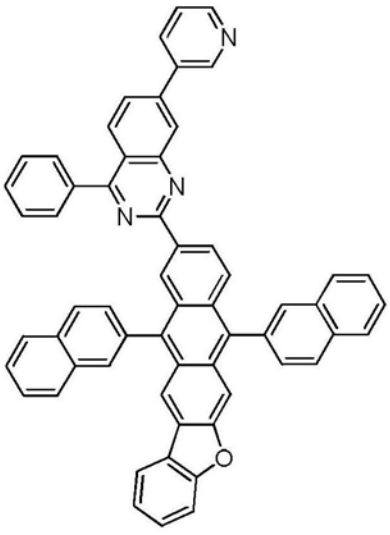
A16



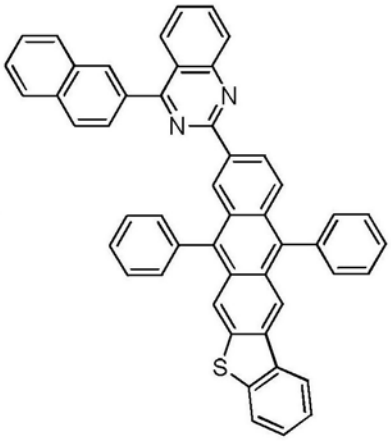
A17



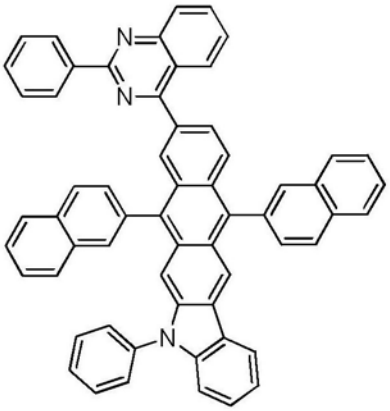
A18



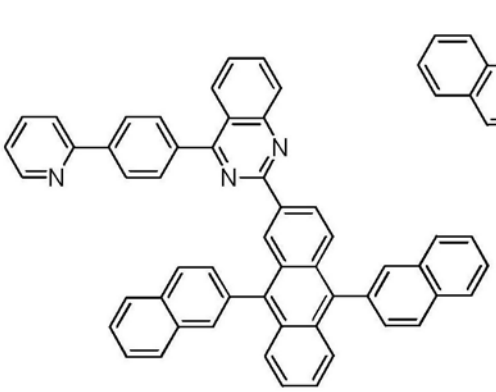
A19



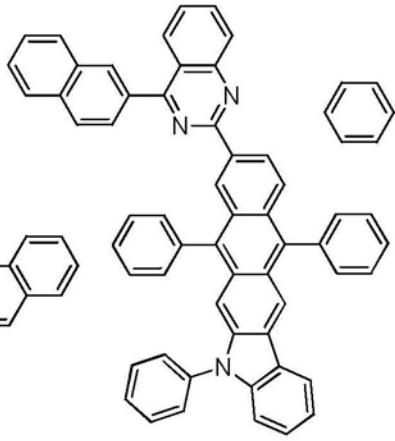
A20



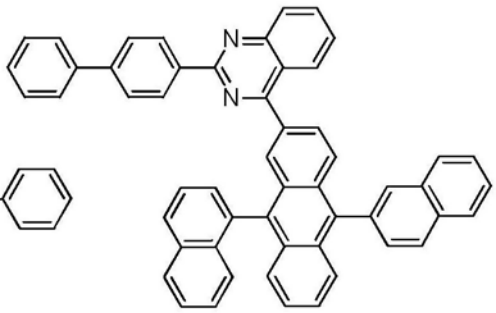
A21



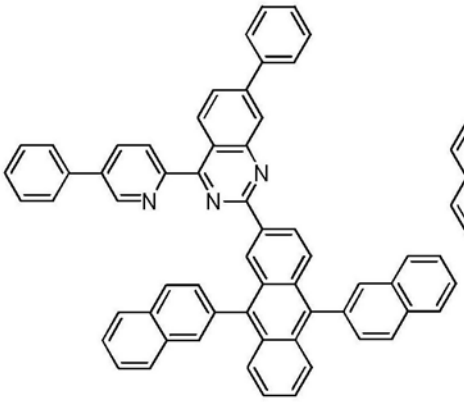
A22



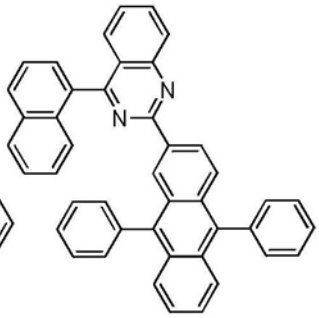
A23



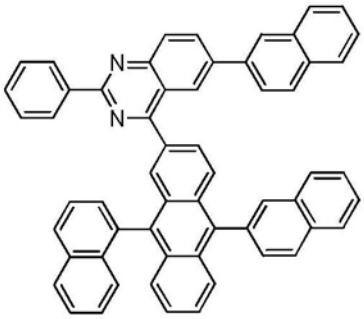
A24



A25



A26



A27

9.根据权利要求1或2所述的发光层,其特征在于,

所述电子迁移率减缓材料中包含权利要求6所述的有机电致发光器件中包含的式(I)所示的化合物。

10.一种权利要求1～5、9中任一项所述的发光层的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

制作第一发光层:将所述主体材料与所述电子迁移率减缓材料通过物理预混形成单一均匀的预混材料,升高温度以对所述预混材料进行蒸镀,当升温至$T_1<T<T_2$时,蒸镀所述第一发光层;

制作第二发光层:当升温至$T_2<T$时,蒸镀所述第二发光层,其中,

T:所述预混材料的起始蒸镀温度

T_1:所述主体材料的起始蒸镀温度

T_2:所述电子迁移率减缓材料的起始蒸镀温度

$T_2-T_1\geq 50℃$,

所述起始蒸镀温度为蒸镀速率为$0.1Å/s$时的温度。

11.一种有机电致发光器件,包括阳极、有机功能层和阴极,其特征在于,所述有机功能层包括权利要求1～5、9中任一项所述的发光层、或由权利要求10所述的制备方法得到的发光层,

所述有机功能层还包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、电子传输层、电子注入

层中的至少一层。

一种调节载流子迁移率的发光层及有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光器件技术领域，特别涉及一种具有电子迁移率减缓特性的预混发光层结构，以及带有该发光层的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光显示器(英文全称为Organic Light-Emitting Display，简称OLED)具有主动发光、轻薄、视角大、响应速度快、节能、温度耐受范围大、能实现轻柔显示和透明显示等优点。有机电致发光显示器OLED为平面光源，不需要导光板或扩散板，而且驱动电压低，散热量较小。OLED较容易实现透明和柔性的显示，可应用于特殊场合并开拓出新的照明市场，因此被视为下一代最具潜力的新型平板显示技术。

[0003] 自从Tang设计了OLED以后，研究人员纷纷致力于充分利用三重态激子和单重态激子得到高效率的OLED(参见专利文献1和专利文献2)。但是，由于空穴载流子和电子载流子的传输不是理想的，可能存在两种载流子的不平衡注入，且注入的载流子不能保证能够百分之百的发光。同时，载流子复合形成的激子可能发生淬灭，使得器件的发光效率降低。现有技术中有很多方式来改善上述现象。例如，在设置于阳极和阴极之间的多个有机功能层的层间设置空穴(电子阻挡层)，即，在有机电致发光器件中直接引入电子阻挡层，或者在发光层中设置载流子调节层等。

[0004] 但是，因为引入了较多的功能层，器件所包含的功能层数大大增加，即层与层之间的界面增加，功能层数量的增加无疑会导致器件内各层间界面势垒升高，进而造成工作电压升高，而且器件中任何一层的成膜质量等因素都会影响到整个发光器件的发光效率，所以上述方式导致器件的其他性能受到影响。另外，引入较多功能层也增加了工艺难度和生产成本。

[0005] 因此，现实中存在减少有机电致发光器件所包含的层数、降低其工作电压、提高其发光效率、延长发光寿命的需要。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献1:WO2014/057874A1；

[0008] 专利文献2:US6465115B2。

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 鉴于现有技术中存在的以上缺陷，本发明的目的在于提供一种发光层及其制备方法，使用该发光层的有机电致发光器件能够具有降低的工作电压、更高的发光效率、更长的发光寿命。另外，本发明的目的还在于提供包含作为电子迁移率减缓材料的化合物的有机电致发光器件。

[0011] 解决问题的手段

[0012] 为实现上述目的，本发明提供了一种发光层，其通过具有电子迁移率减缓特性的

材料与主体材料预混蒸镀形成，由此得到能够自调节内部载流子迁移率的发光层器件结构。

[0013] 本发明还提供了一种有机电致发光器件，其带有能够自调节载流子迁移率的发光层结构，该有机电致发光器件在不引入其他功能层的条件下，依然蒸镀出可调节载流子迁移率的发光层，从而起到调节有机电致发光器件的效率并延长其发光寿命的作用。

[0014] 在本发明中，推测是由于电子迁移率减缓材料具有较低的电子迁移率，与一种电子迁移率高于空穴迁移率的主体材料结合，能够有效降低从电子传输层到复合中心过程中的电子迁移率，从而调节发光层复合中心的位置，同时还保证了激子在发光层中有效的形成，从而将激子能量传递染料分子发光，解决了本发明的技术问题。

[0015] 具体地，本发明提供了：

[0016] <1>.一种发光层，其中，所述发光层含有主体材料和电子迁移率减缓材料，所述主体材料的电子迁移率高于所述电子迁移率减缓材料的电子迁移率，

[0017] 所述发光层包括第一发光层和第二发光层，所述第一发光层由所述主体材料蒸镀而成，所述第二发光层由所述主体材料与所述电子迁移率减缓材料预混而得的预混材料蒸镀而成，所述第一发光层与所述第二发光层的厚度之比为10:1～1:1，优选为3:1。

[0018] <2>.根据<1>所述的发光层，其中，所述发光层中还含有荧光掺杂剂或磷光掺杂剂。

[0019] <3>.根据<1>或<2>所述的发光层，其中，所述主体材料与所述电子迁移率减缓材料的电子迁移率的比值为10:1～1.1:1，优选为1.1:1。

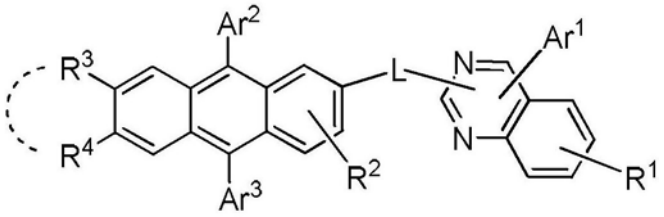
[0020] <4>.根据<1>或<2>所述的发光层，其中，以HOMO(主体材料)和HOMO(电子迁移率减缓材料)分别表示所述主体材料和所述电子迁移率减缓材料的最高占据分子轨道的能级，以LUMO(主体材料)和LUMO(电子迁移率减缓材料)分别表示所述主体材料和所述电子迁移率减缓材料的最低未占分子轨道的能级，满足：

[0021] |HOMO(电子迁移率减缓材料)-HOMO(主体材料)|≤0.2eV，

[0022] |LUMO(电子迁移率减缓材料)-LUMO(主体材料)|≤0.2eV。

[0023] <5>.根据<1>或<2>所述的发光层，其中，所述电子迁移率减缓材料的起始蒸镀温度比所述主体材料的起始蒸镀温度至少高50℃，所述起始蒸镀温度为蒸镀速率为0.1Å/s时的温度。

[0024] <6>.一种有机电致发光器件，包括有机功能层，其中，所述有机功能层中包含式(I)所示的化合物：

[0025] 

式（I）

[0026] 其中，L选自化学键、C_6～C_{12}的亚芳基或亚稠环芳烃基团、C_3～C_{12}的亚杂芳基或亚稠杂环芳烃基团；

[0027] Ar^1、Ar^2和Ar^3相同或不同，分别独立地选自C_6～C_{30}的取代或非取代的芳基或稠环

芳烃基团、C_3～C_{30}的取代或非取代的杂芳基或稠杂环芳烃基团；

[0028] R^1、R^2、R^3、R^4分别独立地选自氢、C_1～C_{10}的烷基、卤素、氰基、硝基、C_6～C_{30}的取代或未取代的芳基或稠环芳烃基团、C_3～C_{30}的取代或未取代的杂芳基或稠杂环芳烃基团。

[0029] <7>.根据<6>所述的有机电致发光器件，其中，当所述Ar^1、Ar^2、Ar^3、R^1、R^2、R^3、R^4分别独立地选自取代的芳基、稠环芳烃基团、杂芳基或稠杂环芳烃基团时，其取代基独立地选自卤素、氰基、硝基、C_1～C_{10}的烷基、C_1～C_{10}的环烷基、烯基、C_1～C_6的烷氧基、C_1～C_6的硫代烷氧基或$Si(R^5)_3$，其中多个R^5分别独立地为C_1～C_6的烷基。

[0030] <8>.根据<6>或<7>所述的有机电致发光器件，其中，式(I)所示的化合物为电子迁移率减缓材料。

[0031] <9>.根据<1>或<2>所述的发光层，其中，所述电子迁移率减缓材料中包含<6>所述的式(I)所示的化合物。

[0032] <10>.一种<1>～<5>、<9>中任一项所述的发光层的制备方法，其中包括如下步骤：

[0033] 制作第一发光层：将所述主体材料与所述电子迁移率减缓材料通过物理预混形成单一均匀的预混材料，升高温度以对所述预混材料进行蒸镀，当升温至$T_1<T<T_2$时，蒸镀所述第一发光层；

[0034] 制作第二发光层：当升温至$T_2<T$时，蒸镀所述第二发光层，其中，

[0035] T：所述预混材料的起始蒸镀温度

[0036] T_1：所述主体材料的起始蒸镀温度

[0037] T_2：所述电子迁移率减缓材料的起始蒸镀温度

[0038] $T_2-T_1\geq 50℃$，

[0039] 所述起始蒸镀温度为蒸镀速率为$0.1Å/s$时的温度。

[0040] <11>.一种有机电致发光器件，包括阳极、有机功能层和阴极，其中，所述有机功能层包括<1>～<5>、<9>任一项所述的发光层、或由<10>所述的制备方法得到的发光层。

[0041] <12>.根据<11>所述的有机电致发光器件，其中，所述有机功能层还包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、电子传输层、电子注入层中的至少一层。

[0042] 发明效果

[0043] 本发明通过在发光层中包括电子迁移率低于主体材料的电子迁移率减缓材料，得到了能够自调节内部载流子迁移率的发光层以及包括该发光层的有机电致发光器件，能够实现降低工作电压、提高发光效率、延长发光寿命的优异的技术效果。

具体实施方式

[0044] 本发明中的发光层含有主体材料和电子迁移率低于所述主体材料的电子迁移率减缓材料。主体材料与具有减缓电子迁移率特性的电子迁移率减缓材料通过物理预混结合在一起，形成预混材料。所述发光层包含第一发光层和第二发光层，其中第一发光层由预混材料中的主体材料单独蒸镀而成，第二发光层由预混材料中的电子迁移率减缓材料与主体材料共同蒸镀而成。

[0045] 所述第一发光层与所述第二发光层的厚度之比为10:1～1:1。将第一发光层与第二发光层的厚度之比限定在上述范围内，有助于降低工作电压、提高发光效率、延长发光寿命。另外，第一发光层与第二发光层的厚度之比优选8:1～1:1，更优选7:1～1:1，进一步优

选6:1～1:1,最优选3:1。

[0046] 所述主体材料与所述电子迁移率减缓材料的电子迁移率的比值为10:1～1.1:1。两种不同迁移率的材料搭配形成发光层,通过调节电子在发光层中的传输特性,从而平衡电子和空穴在发光层的复合过程。将主体材料与电子迁移率减缓材料的电子迁移率的比值限定在上述范围内,有助于降低工作电压、提高发光效率、延长发光寿命。另外,主体材料与电子迁移率减缓材料的电子迁移率的比值优选8:1～1.1:1,更优选5:1～1.1:1,进一步优选3:1～1.1:1,最优选1.1:1。

[0047] 所述主体材料与电子迁移率减缓材料的能级具有特定的关系,其满足:

[0048] |HOMO(电子迁移率减缓材料)-HOMO(主体材料)|≤0.2eV,

[0049] |LUMO(电子迁移率减缓材料)-LUMO(主体材料)|≤0.2eV。

[0050] 其中,HOMO(主体材料)和HOMO(电子迁移率减缓材料)分别表示主体材料和电子迁移率减缓材料的最高占据分子轨道的能级,LUMO(主体材料)和LUMO(电子迁移率减缓材料)分别表示主体材料和电子迁移率减缓材料的最低未占分子轨道的能级。将主体材料与电子迁移率减缓材料的能级限定为以上关系,有助于降低工作电压、提高发光效率、延长发光寿命。进一步地,主体材料与电子迁移率减缓材料的能级满足:

[0051] |HOMO(电子迁移率减缓材料)-HOMO(主体材料)|≤0.1eV,

[0052] |LUMO(电子迁移率减缓材料)-LUMO(主体材料)|≤0.1eV。

[0053] 在本发明中,将材料的蒸镀速率为0.1Å/s时的温度设为起始蒸镀温度。将主体材料的起始蒸镀温度设为T_1,电子迁移率减缓材料的起始蒸镀温度设为T_2,满足:$T_2-T_1\geq 50$℃,即电子迁移率减缓材料的起始蒸镀温度比主体材料的起始蒸镀温度至少高50℃。

[0054] 本发明的发光层由预混材料蒸镀而成。在制作本发明的发光层的过程中,将主体材料与电子迁移率减缓材料通过物理预混形成单一均匀的预混材料,通过调节蒸镀温度和速率,预混材料中的主体材料首先被蒸镀出形成第一发光层;然后升高蒸镀温度调节速率,主体材料和电子迁移率减缓材料同时蒸镀出形成第二发光层,即整体发光层蒸镀完毕。

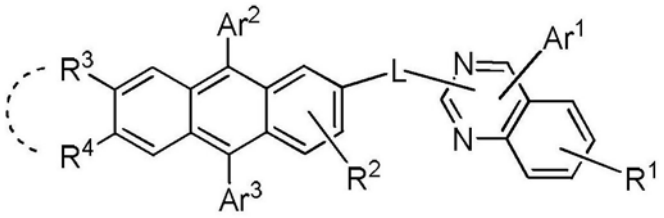
[0055] 具体地,将预混材料的起始蒸镀温度设为T,制作本发明的发光层的方法包括如下步骤:

[0056] 制作第一发光层:升高温度以对预混材料进行蒸镀,当升温至$T_1<T<T_2$时,蒸镀所述第一发光层;

[0057] 制作第二发光层:当升温至$T_2<T$时,蒸镀所述第二发光层,

[0058] 其中,$T_2-T_1\geq 50$℃。

[0059] 本发明的电子迁移率减缓材料为一类敏感材料,其优选为由下述式(I)所示的化合物:

[0060] 

式(I)

[0061] 其中,L选自化学键、C_6～C_{12}的亚芳基或亚稠环芳烃基团、C_3～C_{12}的亚杂芳基或亚

稠杂环芳烃基团。

[0062] 式(I)中，Ar^1、Ar^2和Ar^3分别独立地选自C_6～C_{30}的取代或非取代的芳基或稠环芳烃基团、C_3～C_{30}的取代或非取代的杂芳基或稠杂环芳烃基团。

[0063] 当Ar^1、Ar^2和Ar^3分别独立地选自取代的芳基、稠环芳烃基团、杂芳基或稠杂环芳烃基团时，其取代基独立地选自卤素、氰基、硝基，或选自C_1～C_{10}的烷基或环烷基、烯基、C_1～C_6的烷氧基或硫代烷氧基基团，或者选自$Si(R^5)_3$，R^5为C_1～C_6的烷基。

[0064] 式(I)中，R^1、R^2、R^3、R^4分别独立地选自氢、C_1～C_{10}的烷基、卤素、氰基、硝基、C_6～C_{30}的取代或未取代的芳基或稠环芳烃基团、C_3～C_{30}的取代或未取代的杂芳基或稠杂环芳烃基团。

[0065] 当R^1、R^2、R^3、R^4分别独立地选自取代的芳基、稠环芳烃基团、杂芳基或稠杂环芳烃基团时，其取代基独立地选自卤素、氰基、硝基，或选自C_1～C_{10}的烷基或环烷基、烯基、C_1～C_6的烷氧基或硫代烷氧基基团，或者选自$Si(R^5)_3$，R^5为C_1～C_6的烷基。

[0066] 进一步地，所述R^3与R^4之间可以互相连接形成环状结构。此时，该环状结构可以是脂肪族的单环或多环、芳香族的单环或稠环，这些环中可以包含杂原子。

[0067] 其中，作为脂肪族的单环的例子，例如，R^3与R^4中任意相邻的两个基团连接形成脂肪族的五元环、六元环，这些环的构成原子除了碳原子之外还可以是杂原子，这些环可以具有取代基，构成环的碳原子也可以形成酮基。

[0068] 作为这些环的例子，可举出环戊烷环、环己烷环、二环戊烯环、四氢吡咯环、四氢呋喃环、哌啶环、以及环戊烷环和环己烷环中的碳原子被酮基取代得到的酯环等。

[0069] 作为芳香族的单环或稠环，优选为C_6～C_{30}的单环或稠环，作为例子可举出苯环、萘环等。

[0070] 作为包含杂原子的单环或多环，优选的是吡咯环、苯并吡咯环、吡啶环、吲哚环、N-苯基取代吲哚环、噻吩环、苯并噻吩环、呋喃环、苯并呋喃环等。

[0071] 具体说，当定义上述Ar^1、Ar^2和Ar^3与R^1、R^2、R^3和R^4分别独立地选自芳基时，是指选自具有一定数目环骨架碳原子的芳族环系，包括单环结构取代基团例如苯基等，也包括共价连接结构的芳环取代基团例如联苯基、三联苯基等。

[0072] 进一步地，式(I)中，Ar^1、Ar^2和Ar^3分别独立地优选自C_6～C_{20}的取代的芳基或稠环芳烃基团、C_5～C_{20}的取代或非取代的杂芳基或稠杂环芳烃基团。

[0073] 当Ar^1、Ar^2和Ar^3分别独立地选自取代的芳基、稠环芳烃基团、杂芳基或稠杂环芳烃基团时，其取代基独立地选自氟原子、氰基、选自C_1～C_5的烷基、环烷基、$Si(CH_3)_3$、烯基、烷氧基或硫代烷氧基。

[0074] 进一步地，当Ar^1、Ar^2和Ar^3分别独立地选自取代或非取代的杂芳基或稠杂环芳烃基团时，所述杂原子优选为一个或多个的O、S和N。

[0075] 更进一步地，式(I)中，Ar^1、Ar^2和Ar^3可以相同也可以不同，优选为Ar^1、Ar^2和Ar^3不同。

[0076] 进一步地，式(I)中，Ar^1、Ar^2和Ar^3分别独立地优选的芳基或稠环芳基基团包括：苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、茚基、荧蒽基、三亚苯基、芘基、苝基、䓛基、并四苯基、2-联苯基、3-联苯基、4-联苯基、对-三联苯基-4-基、对-三联苯基-3-基、对-三联苯基-2-基、间-三联苯基-4-基、间-三联苯基-3-基、间-三联苯基-2-基、苯联萘基、4-萘基苯基、

6-苯基萘基或7-苯基菲基，以及被呋喃基、噻吩基、吡咯基和/或吡啶基取代的苯基等。

[0077] 其中，所述萘基选自由1-萘基和2-萘基所组成的组中；所述蒽基选自由1-蒽基、2-蒽基和9-蒽基所组成的组中；所述芘基选自由1-芘基、2-芘基和4-芘基所组成的组中；所述并四苯基选自由1-并四苯基、2-并四苯基和9-并四苯基所组成的组中。

[0078] 进一步地，式(I)中，Ar^1、Ar^2和Ar^3分别独立地优选的杂芳基基团包括：呋喃基、苯基呋喃基、噻吩基、苯基噻吩基、吡咯基、苯基吡咯基、吡啶基、苯基吡啶基、吡嗪基、芴基及其衍生物、茚并芴基、喹啉、三嗪基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并三嗪、苯并吡嗪、异苯并呋喃基、吲哚基、苯并喹啉、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、二苯并吡咯基、咔唑基及其衍生物、苯基取代的二唑、啡啉基、啡啉并噻唑基和苯并间二氧杂环戊烯基中的至少一种。

[0079] 其中，所述咔唑基衍生物可以包括但不限于9-苯基咔唑、9-萘基咔唑苯并咔唑、二苯并咔唑、和吲哚并咔唑中的至少一种。所述芴基选自由1-芴基、2-芴基、3-芴基、4-芴基和9-芴基所组成的组中，所述芴基衍生物选自由9,9'-二甲基芴，9,9'-螺二芴和苯并芴所组成的组中。

[0080] 进一步地，式(I)中，R^1、R^2、R^3和R^4分别独立优选自氢、C_1～C_5的烷基、卤素、氰基、硝基、C_6～C_{15}的取代或未取代的芳基或稠环芳烃基团、C_3～C_{15}的取代或未取代的杂芳基或稠杂环芳烃基团。

[0081] 当R^1、R^2、R^3和R^4分别独立选自取代的芳基、稠环芳烃基团、杂芳基或稠杂环芳烃基团时，其取代基独立地选自氟原子、氰基，选自C_1～C_5的烷基、环烷基、$Si(CH_3)_3$、烯基、烷氧基或硫代烷氧基。

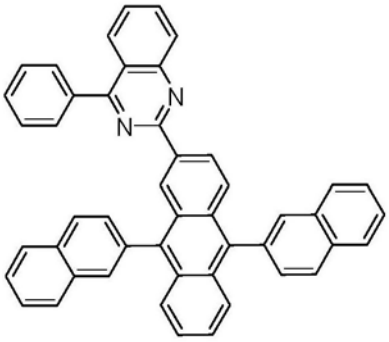
[0082] 进一步地，当R^1、R^2、R^3和R^4分别独立地选自取代或非取代的杂芳基或稠杂环芳烃基团时，所述杂原子优选为一个或多个的O、S和N。

[0083] 更进一步地，式(I)中，R^1、R^2、R^3和R^4分别独立选自下述基团：甲基、乙基、异丙基、叔丁基、环戊基、环己基、氰基、硝基、苯(I)基、萘基、三亚苯基、9,9二甲基芴、螺二芴基、呋喃基、苯基呋喃基、噻吩基、苯基噻吩基、吡咯基、苯基吡咯基、吡啶基、苯基吡啶基、吡嗪基、芴基、茚并芴基、喹啉、三嗪基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并三嗪、苯并吡嗪、异苯并呋喃基、吲哚基、苯并喹啉、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、二苯并吡咯基、咔唑基及其衍生物、苯基取代的二唑、啡啉基、啡啉并噻唑基和苯并间二氧杂环戊烯基中的至少一种。

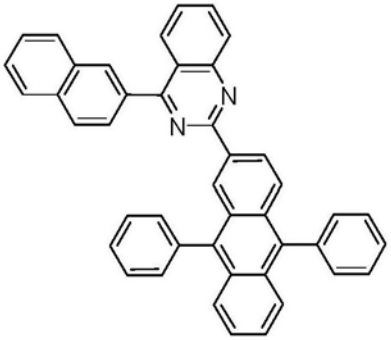
[0084] 其中，所述咔唑基衍生物可以包括但不限于9-苯基咔唑、9-萘基咔唑苯并咔唑、二苯并咔唑、和吲哚并咔唑中的至少一种。

[0085] 具体地，式(I)所示化合物可为如下所示的化合物A1～A27：

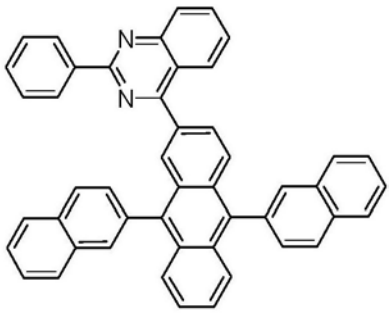
[0086]



A1

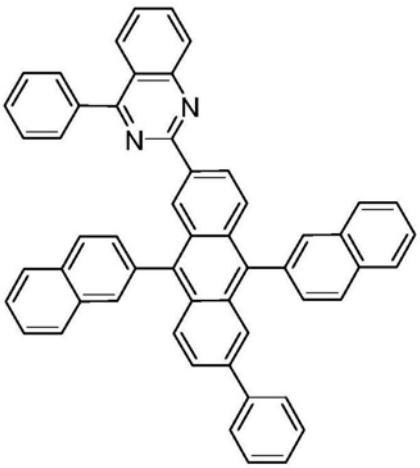


A2

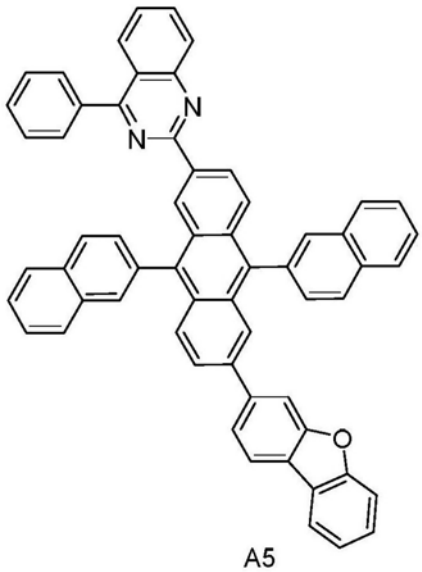


A3

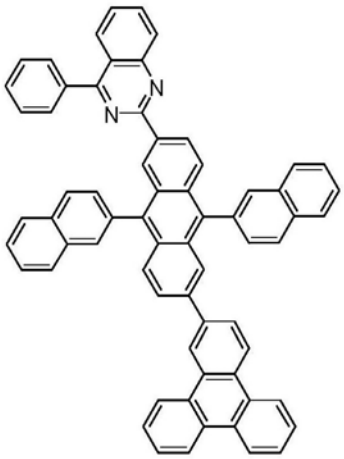
[0087]



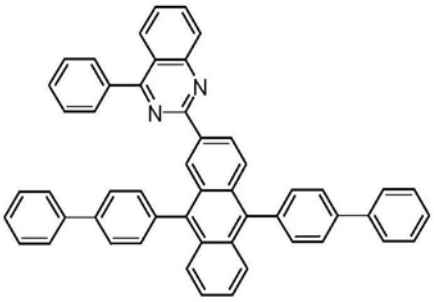
A4



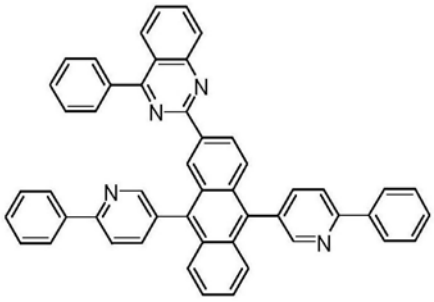
A5



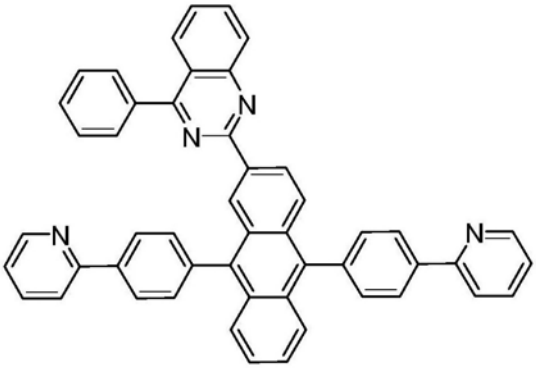
A6



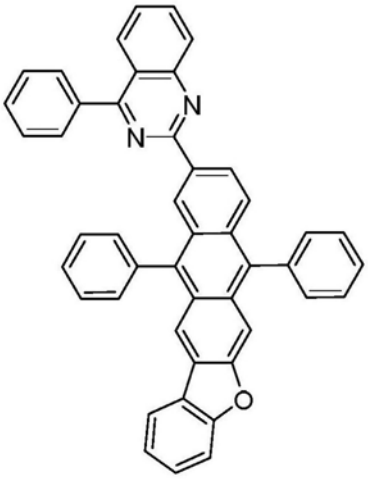
A7



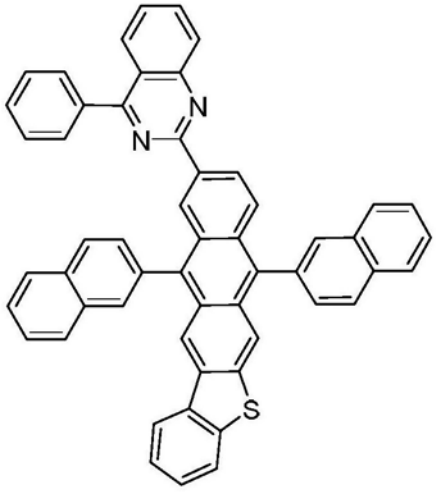
A8



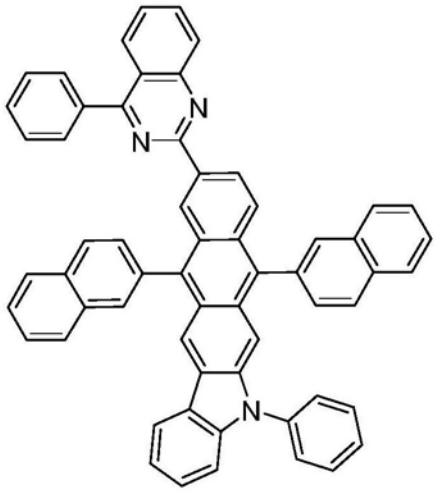
A9



A10

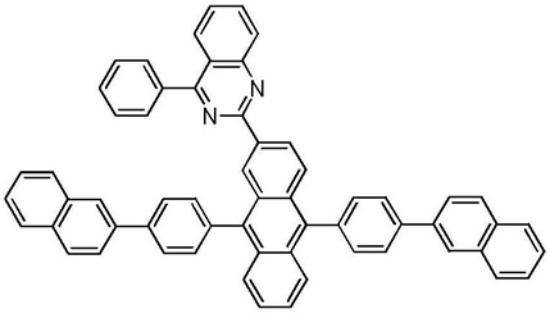


A11

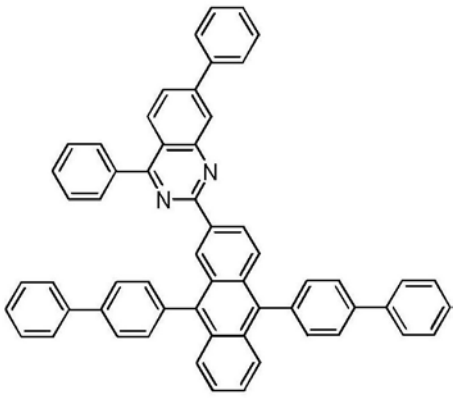


A12

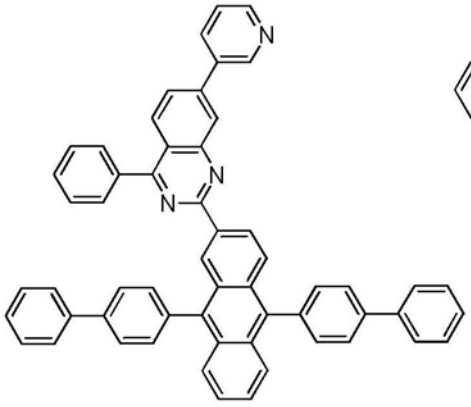
[0088]



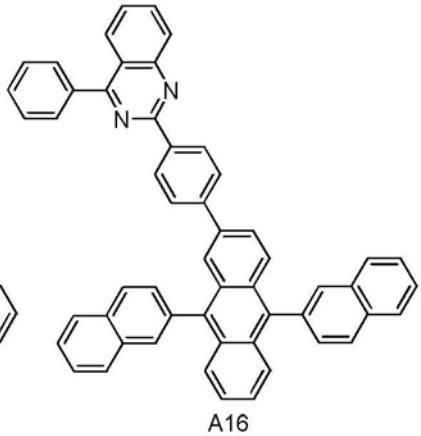
A13



A14

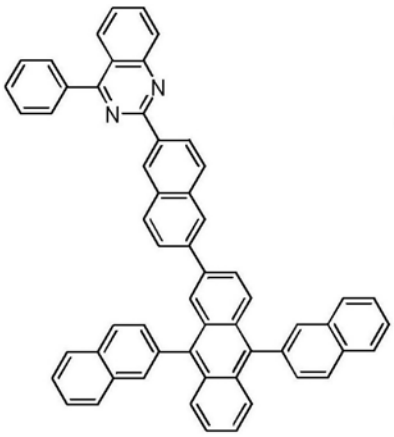


A15

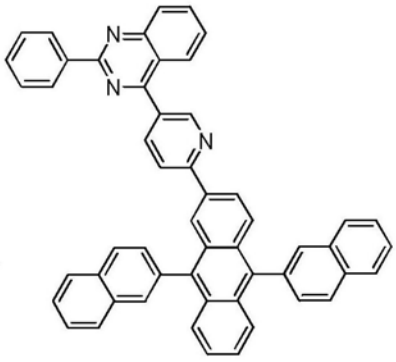


A16

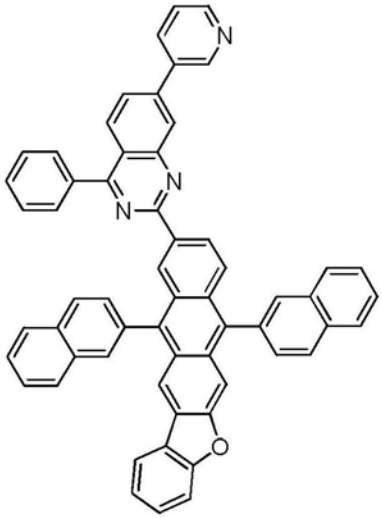
[0089]



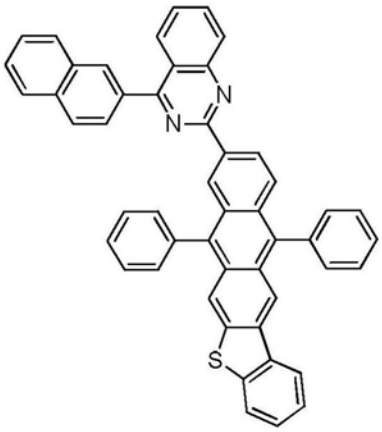
A17



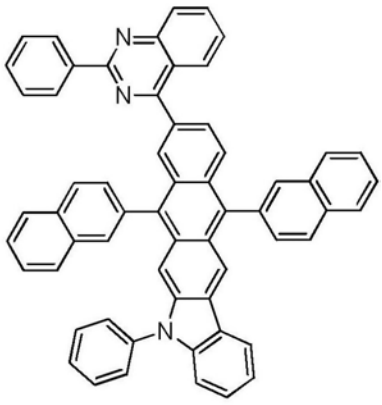
A18



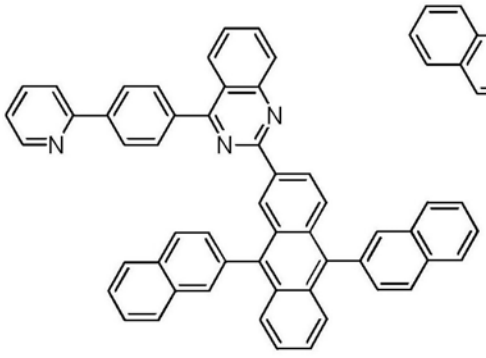
A19



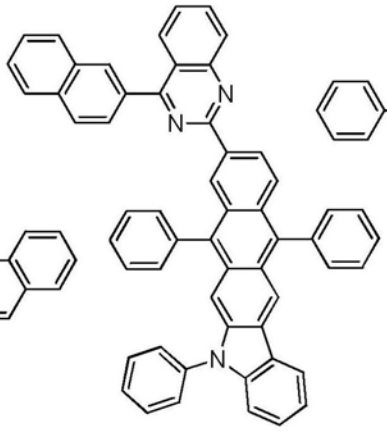
A20



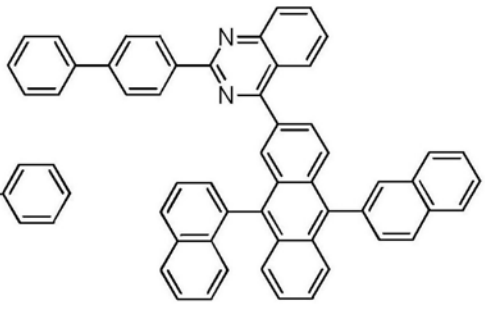
A21



A22

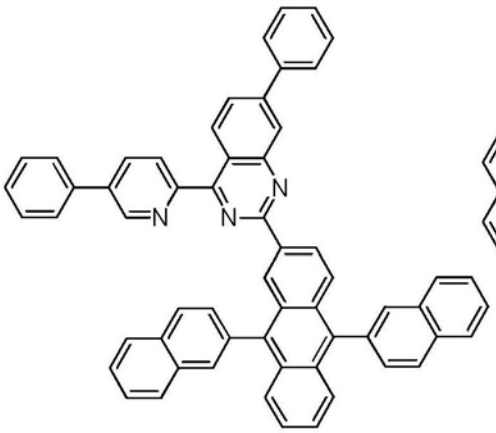


A23

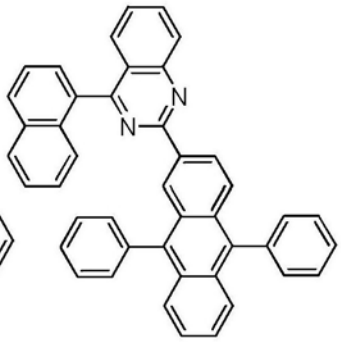


A24

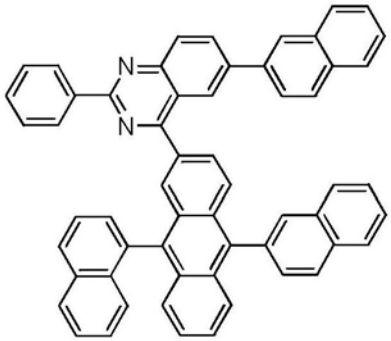
[0090]



A25



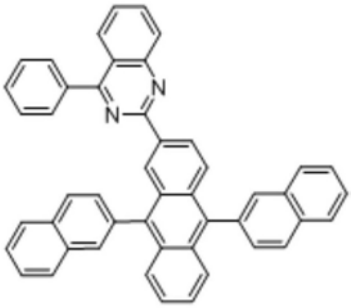
A26



A27

[0091] 其中，式(I)所示化合物优选如下所示的化合物A1。将化合物A1作为电子迁移率减缓材料时，HOMO＝-5.6，LUMO＝-2.9，电子迁移率为$3.17\times10^{-5}cm^2/Vs$(550电场强度下)，起始蒸镀温度T_1为260℃(当蒸镀速率为1Å/s时，蒸镀温度为290℃左右)。

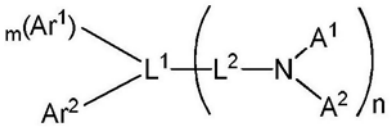
[0092]



A1

[0093] 另外，本发明的电子迁移率减缓材料还优选包含荧蒽化合物。例如，一种1,2-苯并芘衍生物，其以下述通式(1)表示：

[0094]



(1)

[0095] 式(1)中，Ar^1为被取代或未被取代的碳数为6～40的苯环、被取代或未被取代的碳数为6～40的缩合芳香族烃环、被取代或未被取代的碳数为1～40的单环芳香族杂环、或被取代或未被取代的碳数为1～40的缩合芳香族杂环；

[0096] m为0或1；

[0097] L^1及L^2是单键、被取代或未被取代的碳数为6～12的亚芳基、或被取代或未被取代的碳数为2～30的亚杂芳基；

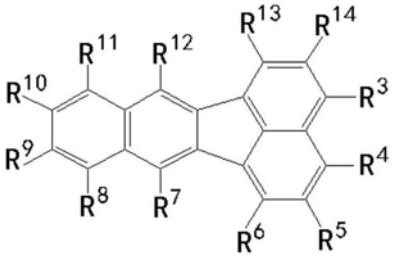
[0098] A^1及A^2分别表示被取代或未被取代的碳数为6～40的苯环、被取代或未被取代的碳数为6～40的缩合芳香族烃环、被取代或未被取代的碳数为1～40的单环芳香族杂环、或被取代或未被取代的碳数为1～40的缩合芳香族杂环；其中，构成A^1及A^2的至少1个原子是电子接受性氮；而且，在L^2是被取代或未被取代的碳数为6～12的亚芳基，且A^2为被取代或未被取代的碳数为6～40的苯环、或被取代或未被取代的碳数为6～40的缩合芳香族烃环的情况下，也可由L^2与A^2形成环；在L^1、L^2、A^1、A^2被取代的情况下的取代基分别选自由碳数为1～20

的烷基、碳数为3～20的环烷基、碳数为2～20的杂环基、碳数为2～20的烯基、环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基、碳数为2～20的炔基、碳数为1～20的烷氧基、碳数为1～20的烷硫基、碳数为6～40的芳基醚基、碳数为6～40的芳基硫醚基、碳数为6～40的芳基、碳数为2～30的杂芳基、卤素、氰基、羰基、羧基、氧基羰基、氨甲酰基及-P(=O)R^1R^2所构成的群组；R^1及R^2是碳数为6～40的芳基或碳数为2～30的杂芳基；而且R^1及R^2也可缩合而形成环；其中，在L^1、L^2均为单键的情况下，A^1及A^2并不都成为具有2个以上电子接受性氮的基团；而且，在L^1或L^2的任意一个为单键的情况下，另一个的L^1或L^2并不成为具有2个以上电子接受性氮的碳数为2～30的亚杂芳基；

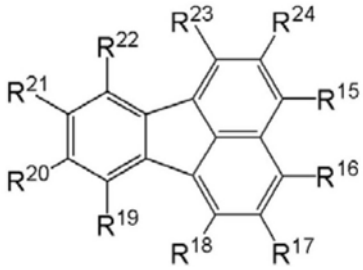
[0099] n为1或2；在n为2时，2个L^2-N(A^1)(A^2)可相同也可不同；其中，L^2为被取代或未被取代的碳数为2～30的亚杂芳基时，该亚杂芳基不包含亚咔唑基；而且，在n为2、且L^2为单键的情况下，L^1不为3环以上的并苯；

[0100] Ar^2为通式(2)或通式(3)所示的结构：

[0101]



(2)

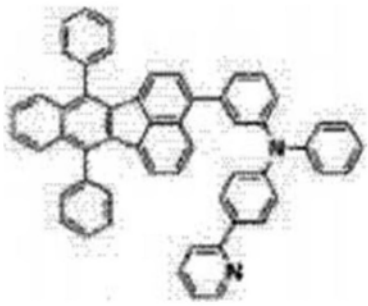


(3)

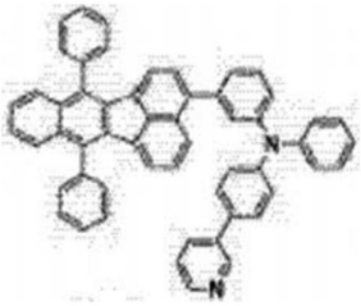
[0102] 式(2)中，R^3～R^{14}可分别相同也可不同，选自由氢、碳数为1～20的烷基、碳数为3～20的环烷基、碳数为2～20的杂环基、碳数为2～20的烯基、环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基、碳数为2～20的炔基、碳数为1～20的烷氧基、碳数为1～20的烷硫基、碳数为6～40的芳基醚基、碳数为6～40的芳基硫醚基、碳数为6～40的芳基、碳数为2～30的杂芳基、卤素、羰基、羧基、氧基羰基及氨甲酰基所构成的群组；R^3～R^{14}也可以邻接的取代基彼此之间形成环；其中，在R^3～R^{14}中的任意一个位置与L^1连结；

[0103] 式(3)中，R^{15}～R^{24}可分别相同也可不同，选自由氢、碳数为1～20的烷基、碳数为3～20的环烷基、碳数为2～20的杂环基、碳数为2～20的烯基、环戊烯基、环戊二烯基、环己烯基、碳数为2～20的炔基、碳数为1～20的烷氧基、碳数为1～20的烷硫基、碳数为6～40的芳基醚基、碳数为6～40的芳基硫醚基、碳数为6～40的芳基、碳数为2～30的杂芳基、卤素、羰基、羧基、氧基羰基及氨甲酰基所构成的群组；R^{15}～R^{24}也可以邻接的取代基彼此之间形成环；其中，在R^{15}～R^{24}中的任意一个位置与L^1连结。

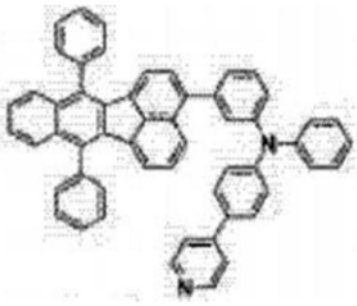
[0104]



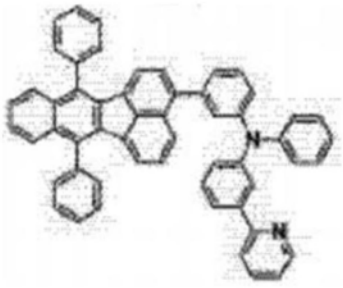
B1



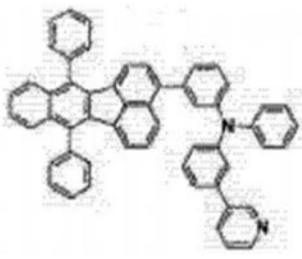
B2



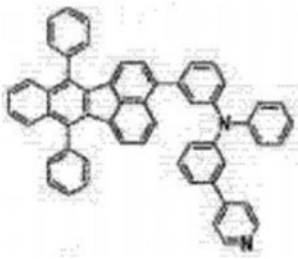
B3



B4

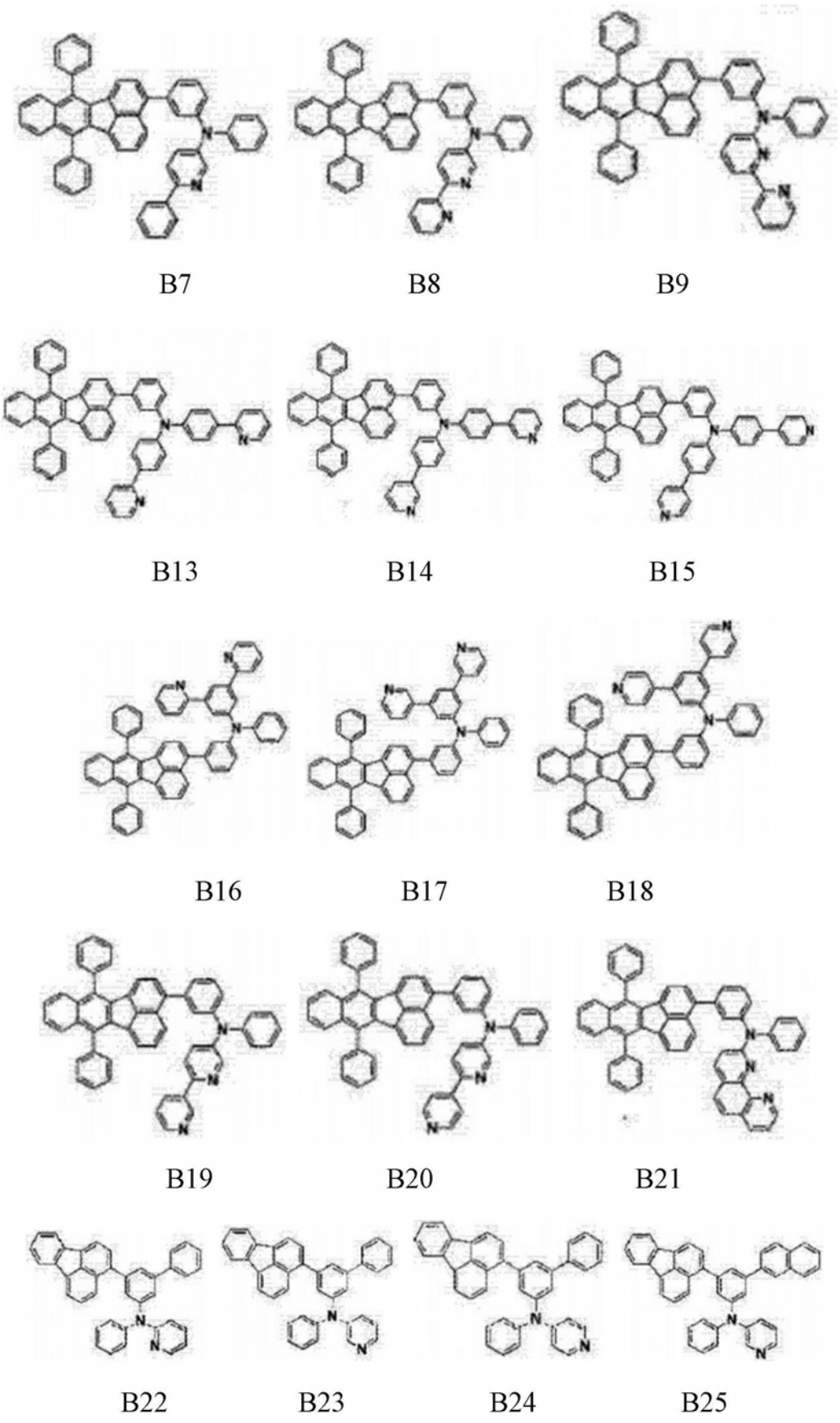


B5

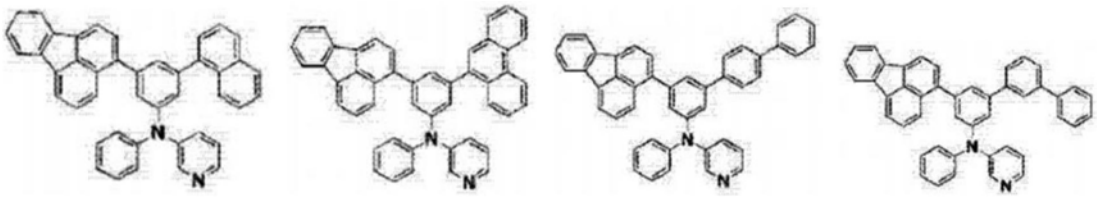


B6

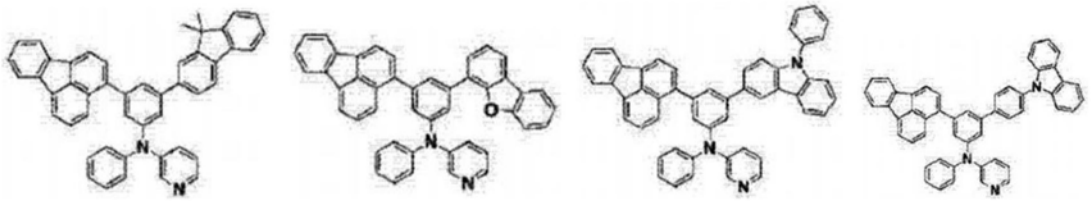
[0105]



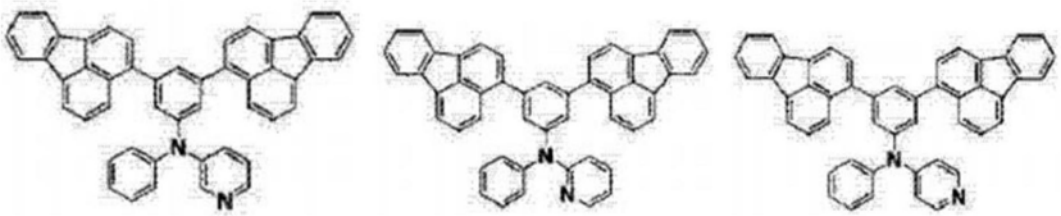
[0106]



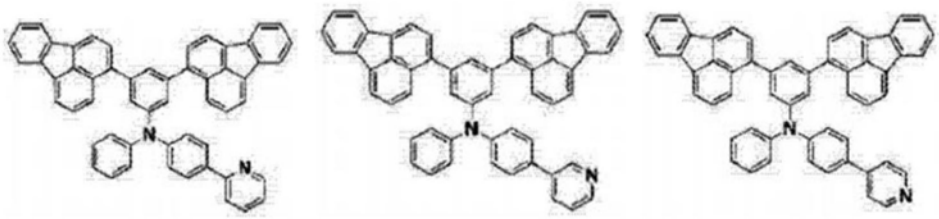
B26 B27 B28 B29



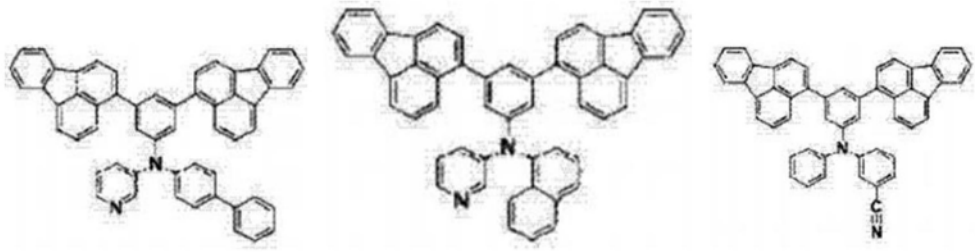
B30 B31 B32 B33



B34 B35 B36



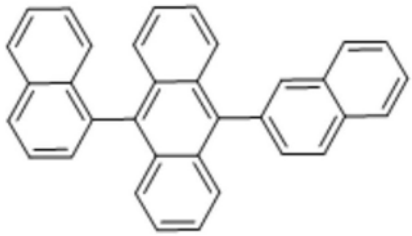
B37 B38 B39



B40 B41 B42

[0107] 将上述化合物B39作为电子迁移率减缓材料时，其HOMO＝-5.7，LUMO＝-2.6，电子迁移率为$6.0\times10^{-6}cm^2/Vs$(550电场强度下)，起始蒸镀温度T_1为270℃(当蒸镀速率为1Å/s时，蒸镀温度为290℃左右)。

[0108] 主体材料可为常用的形成发光层的化合物，选择合适的主体材料与电子迁移率减缓材料进行搭配，以满足电子迁移率减缓材料与主体材料的HOMO、LUMO差值不大于0.2eV。本发明中主体材料为如下所示化合物：

[0109] 

[0110] 另外，除了主体材料和电子迁移率减缓材料之外，本发明的发光层中还可以含有荧光掺杂剂或磷光掺杂剂。此时，第一发光层和第二发光层由预混材料与荧光掺杂剂掺杂后形成，或由预混材料与磷光掺杂剂掺杂后形成。

[0111] 现有技术中，在器件结构中未引入电子阻挡层及任何具有减缓电子迁移率的功能层的情况下，器件内部电子与空穴复合不平衡，导致复合中心位置靠近发光层与空穴传输层，从而激子部分能量传递到空穴传输材料中，导致器件效率较低且寿命较低。

[0112] 而如果引入了电子阻挡层作为器件的功能层，则由于电子阻挡层材料的较高LUMO能级和单线态能级，使得激子可以限制在发光层内，但是发光层内部复合中心的位置却无法调节，并且引入的电子阻挡层也在一定程度上带入注入势垒，导致器件效率不高、电压较高，寿命较低。

[0113] 当在发光层中引入具有电子迁移率减缓效果的材料与主体材料作为主体时，可以在一定程度上减缓主体材料中因电子迁移过快导致的复合不平衡现象，器件电压有所下降，并且效率显著提升。但是由于电子迁移率减缓材料的能量传输特性不及主体材料，因此发光层均覆盖电子迁移率减缓材料并未达到器件结构的最佳化，且寿命较低。

[0114] 当发光层中包含电子迁移率减缓材料的部分较厚时，相对于电子迁移率减缓材料均匀分布的情况，效率并未提升，但电压有所上升，寿命相对于其他结构有所提升。

[0115] 本发明中，发光层中包含电子迁移率减缓材料的部分(第二发光层)较薄时，可以显著提升发光效率，改善工作电压。推测这是因为，第二发光层的厚度较薄时，在减缓电子迁移率的基础上，还能有效地形成激子，并且控制发光层位置，所以能够提升器件效率，明显延长发光寿命。而当选择与主体材料搭配效果更佳的电子迁移率减缓材料时，可以进一步延长发光寿命。

[0116] 本发明还涉及一种有机电致发光器件，其包括阳极、有机功能层和阴极，其中有机功能层包括空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层、电子注入层中的一层或几层，且包括上述的本发明的发光层。例如，本发明的有机电致发光器件可以具有阳极/空穴注入层/发光层/阴极、阳极/发光层/电子注入层/阴极、阳极/空穴注入层/发光层/电子注入层/阴极、阳极/空穴注入层/空穴传输层/发光层/电子注入层/阴极等结构。

[0117] 对于有机电致发光器件而言，通过使用上述多层结构，可以防止淬灭所致的亮度、寿命下降。可以根据需要组合使用发光材料、掺杂材料、空穴注入材料、电子注入材料。另外，空穴注入层、发光层、电子注入层可以分别由两层以上的层构成形成。此时，在空穴注入层的情况下，将从电极注入空穴的层称为空穴注入层；将从空穴注入层接受空穴并将空穴传输至发光层的层称为空穴传输层。同样地，在电子注入层的情况下，将从电极注入电子的层称作电子注入层；将从电子注入层受电子并将电子传输至发光层的层称作电子传输层。这些各层可以根据材料的能级、耐热性、与有机层或金属电极的密合性等各因素选择使用。

[0118] 本发明的有机电致发光器件中，阳极可以采用无机材料或有机导电聚合物。无机

材料一般为氧化铟锡(ITO)、氧化锌(ZnO)、氧化铟锌(IZO)等金属氧化物或金、银、铜等功函数较高的金属，优选ITO。

[0119] 本发明的有机电致发光器件中，阴极一般采用锂、镁、钙、锶、铝、铟等功函数较低的金属和它们与铜、银、金的合金，或金属与金属氟化物交替形成的电极层，优选Al层。

[0120] 作为能够与上述主体材料和电子迁移率减缓共同用于发光层的材料，例如可举出萘、菲、红荧烯、蒽、并四苯、芘、苉、䓛、十环烯、晕苯、四苯基环戊二烯、五苯基环戊二烯、芴、螺芴等稠合多环芳香族化合物和它们的衍生物；三(8-羟基喹啉)铝等有机金属络合物；三芳基胺衍生物、苯乙烯基胺衍生物、芪衍生物、香豆素衍生物、吡喃衍生物、噁嗪酮(oxazone)衍生物、苯并噻唑衍生物、苯并噁唑衍生物、苯并咪唑衍生物、吡嗪衍生物、肉桂酸酯衍生物、二酮吡咯并吡咯衍生物、吖啶酮衍生物、喹吖啶酮衍生物等，但并不限定于这些。

[0121] 在本发明的有机电致发光器件中，除了上述的发光材料之外，还可以根据需要在发光层中含有发光性掺杂剂(磷光性掺杂剂和/或荧光性掺杂剂)。另外，可以在包含上述化合物的发光层上层叠包含这些掺杂剂的发光层。

[0122] 荧光性掺杂剂是能由单线态激子发光的化合物。作为荧光性掺杂剂，优选为与所要求的发光色相适应地从胺系化合物、芳香族化合物、三(8-羟基喹啉)铝络合物等螯合络合物、香豆素衍生物、四苯基丁二烯衍生物、双苯乙烯基亚芳基衍生物、噁二唑衍生物等中选出的化合物，更优选苯乙烯基胺化合物、苯乙烯基二胺化合物、芳基胺化合物、芳基二胺化合物、荧蒽化合物，进一步优选稠合多环胺衍生物。这些荧光性掺杂剂可以单独使用或组合多种使用。

[0123] 作为空穴注入材料，优选具有传输空穴的能力、具有自阳极的空穴注入效果、对于发光层或发光材料具有优异的空穴注入效果、且薄膜形成能力优异的化合物。具体地可以举出酞菁衍生物、萘酞菁衍生物、卟啉衍生物、联苯胺型三苯基胺、二胺型三苯基胺、六氰基六氮杂三亚苯等、和它们的衍生物、以及聚乙烯基咔唑、聚硅烷、导电性高分子等高分子材料，但并不限于这些。其中，优选酞菁衍生物。

[0124] 空穴传输材料优选为芳香族叔胺衍生物。作为芳香族叔胺衍生物，例如为N,N’-二苯基-N,N’-二萘基-1,1’-联苯-4,4’-二胺、N,N,N’,N’-四联苯-1,1’-联苯-4,4’-二胺等、或者具有这些芳香族叔胺骨架的低聚物或聚合物，但并不限于这些。

[0125] 作为电子注入材料，优选具有传输电子的能力、具有自阴极的电子注入效果、对于发光层或发光材料具有优异的电子注入效果、且薄膜形成能力优异的化合物。更有效的电子注入材料是金属络合物化合物及含氮杂环衍生物。作为所述金属络合物化合物，可以举出例如8－羟基喹啉锂、双(8－羟基喹啉)锌、三(8－羟基喹啉)铝、三(8－羟基喹啉)镓、双(10－羟基苯并[h]喹啉)铍、双(10－羟基苯并[h]喹啉)锌等，但并不限于这些。作为所述含氮杂环衍生物，优选例如噁唑、噻唑、噁二唑、噻二唑、三唑、吡啶、嘧啶、三嗪、菲绕啉、苯并咪唑、咪唑并吡啶等，其中优选苯并咪唑衍生物、菲绕啉衍生物、咪唑并吡啶衍生物。

[0126] 作为优选的方式，在这些电子注入材料中还含有掺杂剂，为了容易接受来自阴极的电子，更优选在有机层的阴极界面附近掺杂以碱金属为代表的掺杂剂。作为掺杂剂，可以举出供体性金属、供体性金属化合物及供体性金属络合物，这些还原性掺杂剂可以单独使用1种，也可以组合使用2种以上。

[0127] 在本发明的有机电致发光器件中，各个层结构的形成可以应用真空蒸镀法、溅射法、等离子体法、离子镀敷法等干式成膜法或旋涂法、浸渍法、流涂法等湿式成膜法中的任一方法。膜厚没有特别限定，但需要设定为适当的膜厚。若膜厚过厚，则为了得到一定的光输出而需要大的施加电压，由此导致效率变差。若膜厚过薄则产生针孔等，即使施加电场也不能得到充分的发光亮度。在湿式成膜法的情况下，将形成各层的材料溶解或分散于乙醇、氯仿、四氢呋喃、二氧六环等适当的溶剂中而形成薄膜，该溶剂可以是任意一种或多种。

[0128] 在任意有机功能层中，为了提高成膜性、防止膜的针孔等，均可以使用适当的树脂或添加剂。

[0129] 本发明的有机电致发光器件可以用于各种电子设备，可以用于例如壁挂式电视的平板显示器等平面发光体、复印机、打印机、液晶显示器的背光灯或计量仪器类等的光源、显示板、标识灯等。

附图说明

[0130] 图1为现有技术中有机电致电致发光器件的结构示意图；

[0131] 图2为本发明实施例1中的有机电致发光器件的结构示意图；

[0132] 图3为本发明实施例1中的发光层蒸镀机理和顺序示意图。

[0133] 实施例

[0134] 为使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案，下面结合附图和具体实施方式对本发明的发光层、有机电致发光器件及其制备方法做进一步详细描述。需要注意的是，以下描述并不视为对本发明的限定。

[0135] 合成例

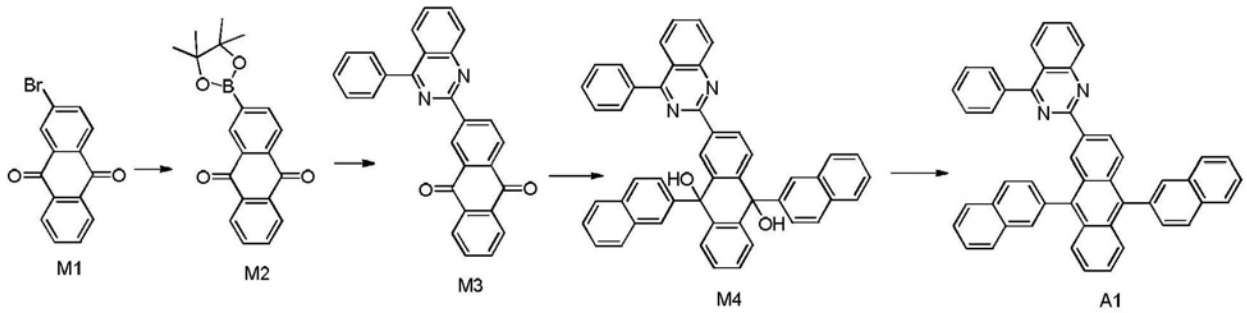
[0136] 通式(I)化合物合成实施例中所用的各种化学药品如石油醚、乙酸乙酯、正己烷、甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、四氯化碳、丙酮、1,2-双(溴甲基)苯、CuI、邻苯二甲酰氯、盐酸苯肼、三氟乙酸、乙酸、反式-二氨基环已烷、碘苯、碳酸铯、磷酸钾、乙二胺、二苯甲酮、环戊酮、9-芴酮、叔丁醇钠、甲烷磺酸、1-溴-2-甲基萘、邻二溴苯、丁基锂、二溴乙烷、邻二溴苯、过氧化苯甲酰、1-(2-溴苯基)-2-甲基萘、N-溴代丁二酰亚胺、甲氧甲基三甲基氯化鏻、三(二亚苄基丙酮)二钯、四(三苯基膦)钯、1,3-双二苯基膦丙烷氯化镍、咔唑、3,6-二甲基咔唑、3-(2-萘基)-6-苯基咔唑、N-苯基咔唑-3-硼酸、9-(2-萘基)咔唑-3-硼酸、1,4-二溴-2,5-二氨基苯等基础化工原料均可在国内化工产品市场买到。本发明中未提到的合成方法的化合物的都是通过商业途径获得的原料产品。

[0137] 本发明中的中间体和化合物的分析检测使用AB SCIEX质谱仪(4000QTRAP)和布鲁克核磁共振仪(400M)。

[0138] 合成实施例1.化合物A1的合成

[0139] 合成过程如下所示：

[0140]



[0141] 具体步骤为：

[0142] 氮气保护下，2-溴蒽醌M1(26.5g，0.01mol)、频哪醇硼酸酯(0.015mol)、Pd(dppf)Cl2(1％)、碳酸钾混合溶于500ml甲苯，加热至回流，反应过夜，反应液柱层析，浓缩，石油醚煮洗，得到中间体M2(20.1g，收率89.6％)。

[0143] 氮气保护下，向装有机械搅拌，中间体M2(6.7g，22mmol，1.1eq)三口瓶中加入4-苯基-2-氯吡嗪(1eq.)，碳酸钾5eq，Pd(Pph3)4(2％)，甲苯1000ml+乙醇500ml+300ml水，开启搅拌，加热至回流，反应8h。有机相硅胶柱层析，浓缩，用甲苯重结晶得黄色粉末M3(9.0g，93.7％)。

[0144] 氮气保护下，(25mmol)2-溴萘溶于四氢呋喃，冰乙醇浴降至-78℃，滴加正丁基锂溶液，保持低温条件，滴加完毕，控温30min，将中间体M3(4.8g，10mmol)溶于四氢呋喃，滴加入反应瓶中，滴加完毕，自然升温，反应8h。反应液中加入稀盐酸，用乙酸乙酯萃取，有机相浓缩，固体析出，过滤得到中间体M4(4.8g，93.1％)。

[0145] 中间体M4(5.1g，10mmol)，加入反应瓶中，加入100ml冰醋酸，加入碘化钾(20mmol)，加入次磷酸氢钠(20mmol)，加热至回流，反应5h。过滤，用水、乙醇淋洗，收集得到黄色粉末A1(5.3g，79.1％)。

[0146] 化合物A1的核磁波谱数据：1H NMR(400MHz，Chloroform)δ8.40(s，2H)，8.33(s，3H)，7.75(s，3H)，7.55(s，4H)，7.48(t，J＝28.0Hz，10H)，7.24(d，J＝4.0Hz，8H)。

[0147] 合成实施例2.化合物A3的合成

[0148] 合成步骤同化合物A1，不同在于将4-苯基-2-氯吡嗪替换为等当量的2-苯基-4-氯吡嗪，反应结束后，分离得到白色固体6.4。

[0149] 化合物A3的核磁波谱数据：1H NMR(400MHz，Chloroform)δ9.11(s，2H)，8.90(s，2H)，8.31(d，J＝12.0Hz，50H)，7.86(dd，J＝8.0，59.0Hz，6H)，7.65(s，1H)，7.65(s，2H)，7.62(s，4H)，7.55(s，2H)，7.49(s，2H)，7.41(s，1H)。

[0150] 合成实施例3.化合物A4的合成

[0151] 合成步骤同化合物A1，不同在于将2-溴蒽醌替换为等当量的2，6-二溴蒽醌，得到中间体M2B 4.6g。氮气保护下，向装有机械搅拌，中间体M2B(6.7g，22mmol，1.1eq)三口瓶中加入4-苯基-2-氯吡嗪(1eq.)，碳酸钾5eq，Pd(Pph3)4(2％)，甲苯1000ml+乙醇500ml+300ml水，开启搅拌，加热至回流，反应8h。有机相硅胶柱层析，浓缩，用甲苯重结晶得黄色粉末M3B(9.0g，93.7％)。

[0152] 氮气保护下，向装有机械搅拌，中间体M3B(6.7g，22mmol，1.1eq)三口瓶中加入溴苯(1eq.)，碳酸钾5eq，Pd(Pph3)4(2％)，甲苯1000ml+乙醇500ml+300ml水，开启搅拌，加热

至回流，反应8h。有机相硅胶柱层析，浓缩，用甲苯重结晶得黄色粉末M4B。

[0153] 氮气保护下，(25mmol)2-溴萘溶于四氢呋喃，冰乙醇浴降至-78℃，滴加正丁基锂溶液，保持低温条件，滴加完毕，控温30min，将中间体M4B(4.8g,10mmol)溶于四氢呋喃，滴加入反应瓶中，滴加完毕，自然升温，反应8h。反应液中加入稀盐酸，用乙酸乙酯萃取，有机相浓缩，固体析出，过滤得到中间体M5(4.8g,93.1％)。

[0154] 中间体M5(5.1g,10mmol)，加入反应瓶中，加入100ml冰醋酸，加入碘化钾(20mmol)，加入次磷酸氢钠(20mmol)，加热至回流，反应5h。过滤，用水、乙醇淋洗，收集得到黄色粉末A4(5.3g,79.1％)。

[0155] 化合物A4的核磁波谱数据：1H NMR(400MHz,Chloroform)δ9.11(s,1H)，8.84(s,1H)，8.31(d,J＝10.0Hz,3H)，8.04(dd,J＝10.0,6.0Hz,4H)，7.96-7.96(m,2H)，7.85(d,J＝8.0Hz,2H)，7.63(s,1H)，7.57(d,J＝10.0Hz,3H)，7.49(s,1H)，7.38(s,1H)。

[0156] 合成实施例4.化合物A5的合成

[0157] 合成步骤同化合物A4，不同在于将溴苯替换为等当量的2-溴二苯并呋喃，反应结束后，分离得到白色固体5.2g。

[0158] 化合物A5的核磁波谱数据：1H NMR(400MHz,Chloroform)δ8.97(s,1H)，8.56(s,2H)，8.35(s,1H)，8.28(s,2H)，7.79(t,J＝8.0Hz,4H)，7.65(s,2H)，7.63-7.47(m,4H)，7.41(s,1H)，7.28(s,1H)。

[0159] 合成实施例5.化合物A11的合成

[0160] 合成步骤同化合物A1，不同在于将2-溴蒽醌替换为等当量的2-溴-苯并噻吩并蒽醌，反应结束后，分离得到白色固体4.9g。

[0161] 1H NMR(400MHz,Chloroform)δ9.57(s,2H)，9.09(s,4H)，8.97(s,2H)，15 8.35(s,2H)，7.65(s,4H)，7.54(d,J＝12.0Hz,7H)，7.41(s,1H)，7.25(s,8H)。

[0162] 合成实施例6.化合物A25的合成

[0163] 合成步骤同化合物A1，不同在于将4-苯基-2-氯吡嗪替换为等当量的7-苯基-4-(4-苯基-吡啶-2)-2-氯吡嗪，得到淡黄色固体5.8g。

[0164] 化合物A25的核磁波谱数据：1H NMR(400MHz,Chloroform)δ9.18(s,2H)，8.49(s,2H)，8.43(d,J＝8.0Hz,4H)，8.34-7.83(m,23H)，8.01(d,J＝16.7Hz,6H)，8.01(d,J＝16.7Hz,6H)，7.73(d,J＝16.0Hz,7H)，7.63(s,4H)，7.52(dt,J＝20.0,12.0Hz,25H)，7.39(d,J＝12.0Hz,8H)。

[0165] 材料性能的测试方法如下：

[0166] (1)蒸发速率

[0167] 使用膜厚监测仪检测材料的蒸发速率，探测器位于对应蒸发源的上方20～30cm，晶振频率6MHz。测试时预先在膜厚监测仪中设定工具因子为15，在当前条件下以1Å/s的蒸发速率蒸镀厚度为1000Å的薄膜(真空度<2.0×10^{-4}Pa)，利用台阶仪或椭偏仪对薄膜样品的厚度进行测试并根据测试结果调整膜厚监测仪的工具因子，再次使用校正过的工具因子重新进行膜厚标定，如膜厚监测仪的显示厚度与实际测量厚度相同，标膜结束，否则重复进行上述工作，直至膜厚仪显示值与真实值相同，此时，通过膜厚监测仪显示的蒸发速率即为材料的实际蒸发速率。

[0168] (2)蒸发温度

[0169] 首先使用目标材料标定膜厚，重新设置膜厚监测仪的工具因子。然后，使用真空蒸镀设备在2.0×10^{-4}Pa真空度下升温至有速率产生，保持该温度并持续蒸发10分钟后，继续以20℃/min的频率升高温度，当蒸发速率接近0.2Å/s调整升温速率至2℃/min，到达该蒸发速率后保持当前温度，稳定蒸发5分钟后记录当前温度，随后重复升温操作查找并记录速率在0.3~1.2Å/s时的蒸发温度。温度探测器位于圆柱形坩埚的底部。

[0170] (3)三线态能级(T1)

[0171] 使用荧光光谱仪测试。将样品溶解于二甲基四氢呋喃或二氯甲烷或甲苯中并使用低温附件进行液氮冷却，荧光光谱仪激发波长为该材料在紫外吸收光谱中最强的吸收峰对应的波长，扫描速率240nm/min，光电倍增管电压250V。

[0172] (4)HOMO&LUMO

[0173] 使用电化学工作站对样品进行循环伏安法测试，工作站采用三电极系统，铂电极为工作电极，铂丝电极为对电极，Ag丝电极为参考电极。样品溶解于10mL干二氯甲烷或超干四氢呋喃中，电解质盐使用四正丁基高氯酸按或四正丁基六氟磷酸铵，测试样品通氩气保护，电压范围-2～2V，扫描速度50～200mV/s，扫描圈数2～50。

[0174] (5)电子迁移率

[0175] TOF方法测量材料的载流子迁移率；即制备好的薄膜器件，并施加偏转电压；开启激光器，激光激发材料产生光生载流子；载流子在电场的作用下会定向运动，由示波器记录漂移电流与时间的关系并最终计算得到载流子的迁移率。

[0176] (6)亮度、效率、色度是通过OSM软件联动光谱仪完成测试，电压从0V增加至8V，步长为0.01V，在有机电致发光器件两端施加电压，设置起始电压，通过逐步增大外加电压，测得一系列亮度、效率、色度随电压变化曲线。

[0177] (7)寿命通过MC-6000完成测试的，通过设定不同的测试亮度，得出有机电致发光器件的亮度与寿命衰减曲线，从而取得器件在要求衰减亮度下的寿命数值。

[0178] 器件实施例

[0179] 有机发光二极管包括位于基板上的阳极和阴极，以及位于电极之间有机材料，阳极以上依次为空穴传输层、发光层、电子传输层。

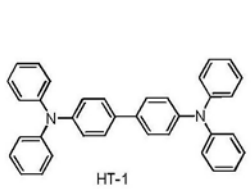
[0180] 基板使用有机发光显示器所用的基板，例如：玻璃、聚合物材料以及带有TFT元器件的玻璃和聚合物材料等。

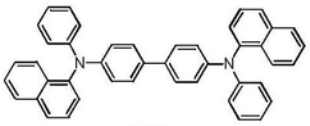
[0181] 阳极材料可以采用铟锡氧(ITO)、铟锌氧(IZO)、二氧化锡(SnO2)、氧化锌(ZnO)等透明导电材料，也可以是银及其合金、铝及其合金等金属材料，也可以是PEDOT等有机导电材料，及上述材料的多层结构。

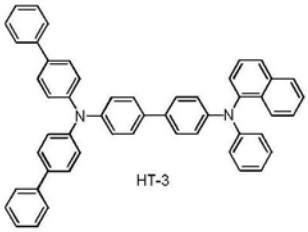
[0182] 阴极为镁银混合物、LiF/Al、ITO等金属、金属混合物、氧化物等。

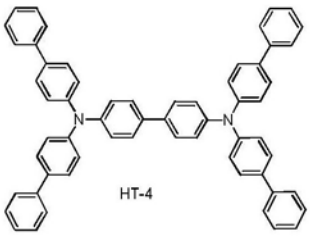
[0183] 空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层包括以下所罗列的化合物HT-1～HT-31等：

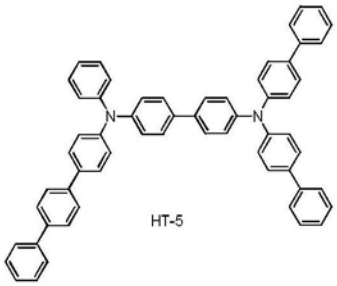
[0184]

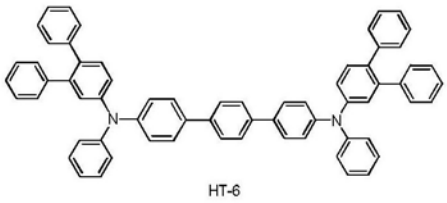

HT-1

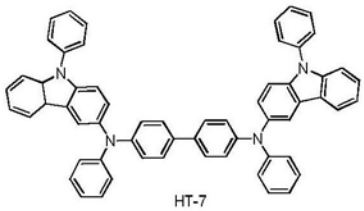

HT-2

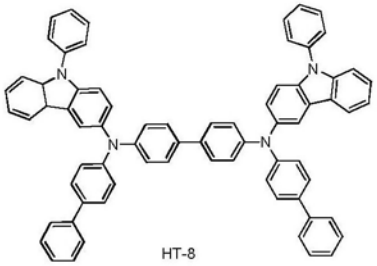

HT-3

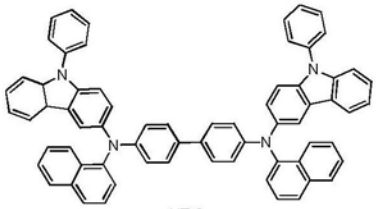

HT-4

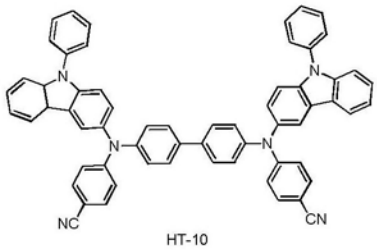

HT-5

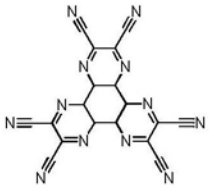

HT-6

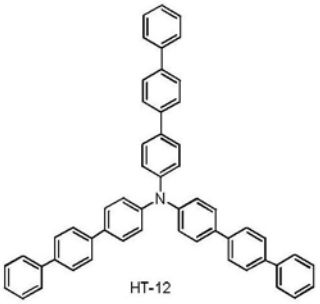

HT-7

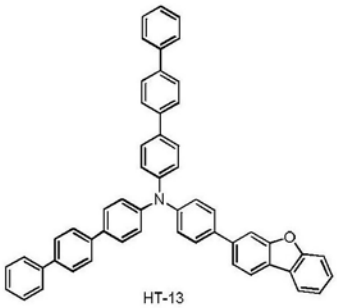

HT-8

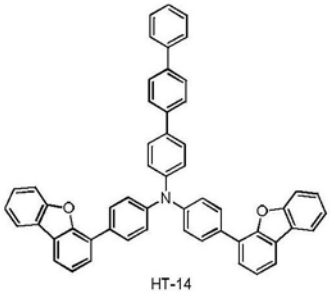

HT-9

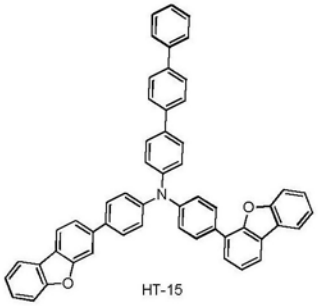

HT-10

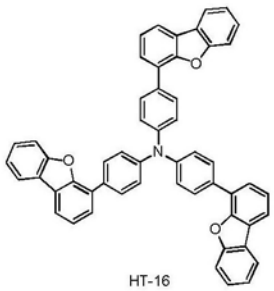

HT-11

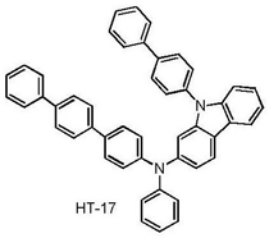

HT-12

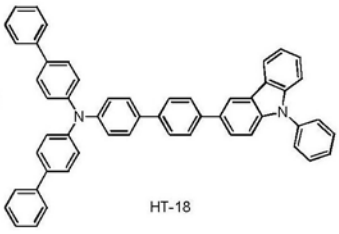

HT-13


HT-14

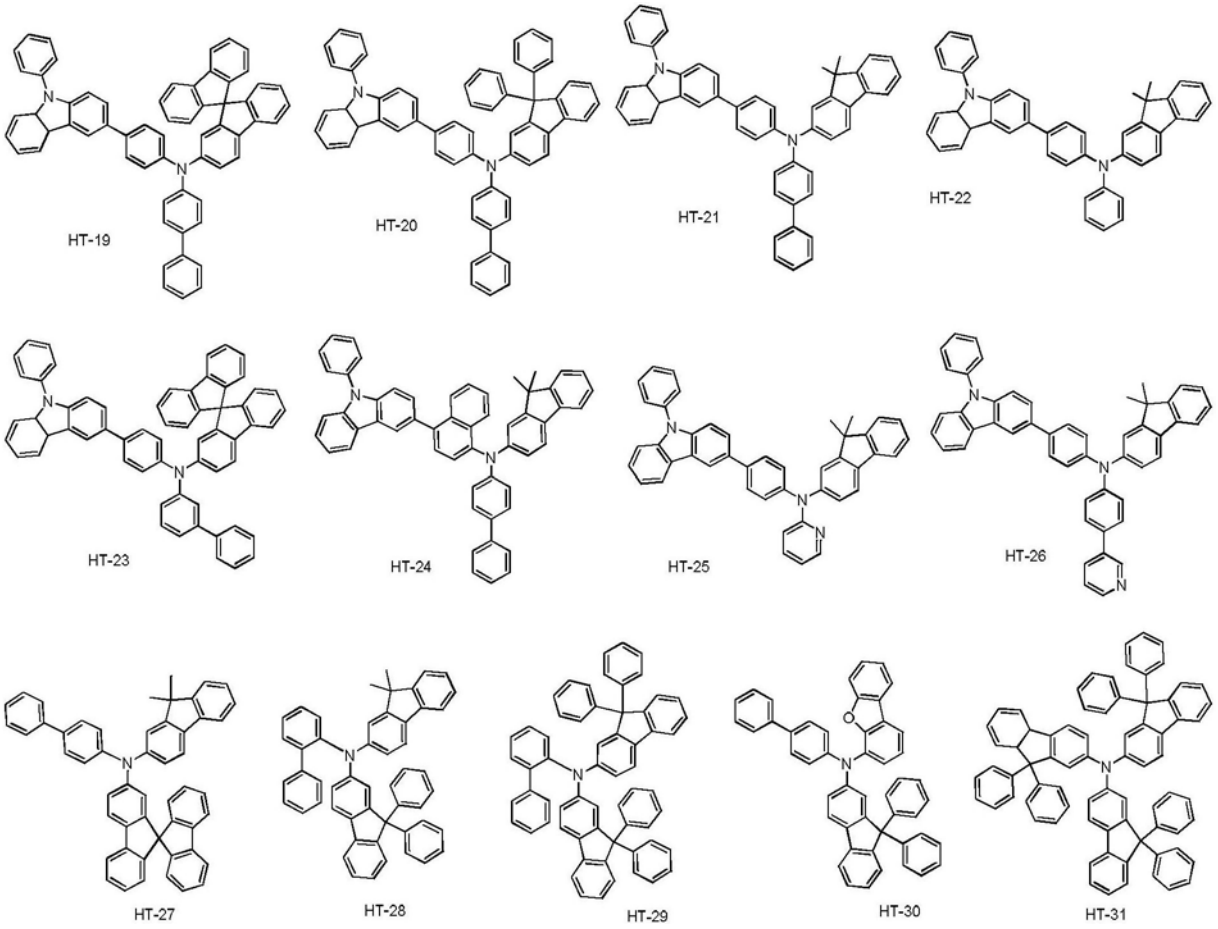

HT-15


HT-16


HT-17

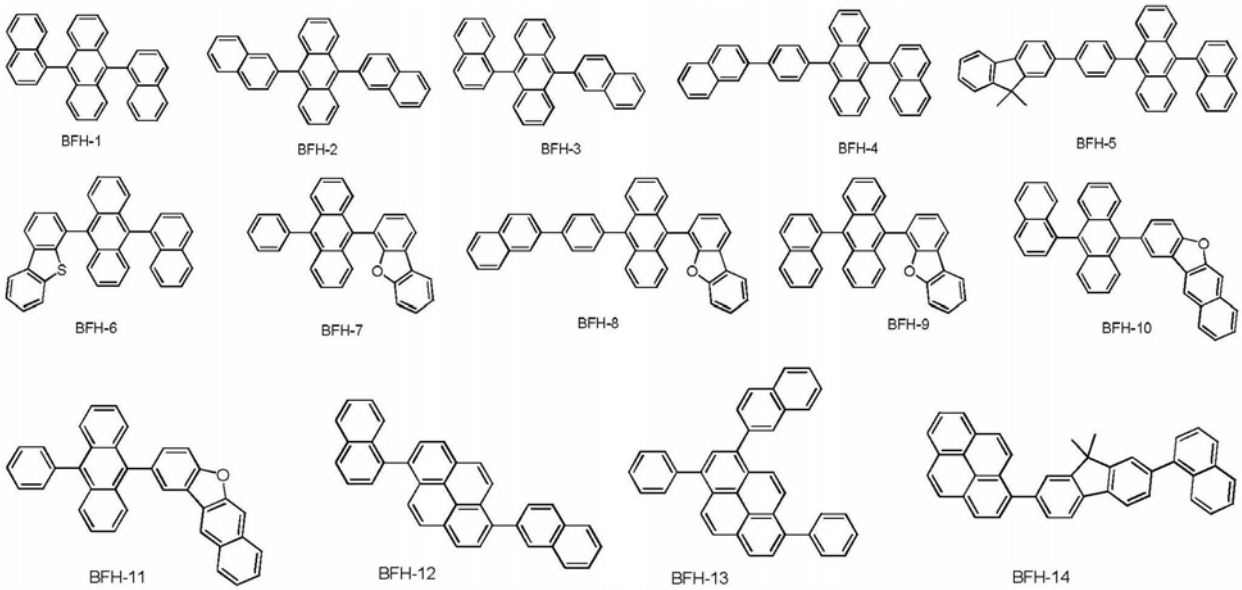

HT-18

[0185]



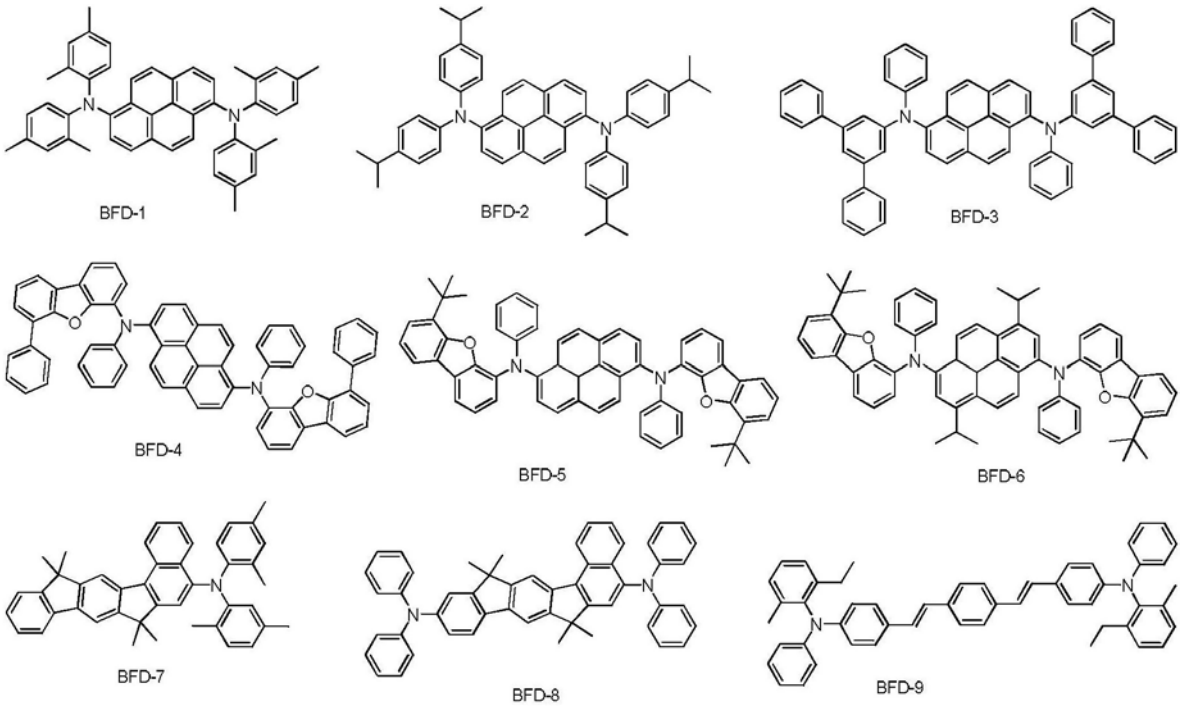
[0186] 其中,蓝色荧光主体材料包括以下所罗列的化合物BFH-1～BFH-14等:

[0187]



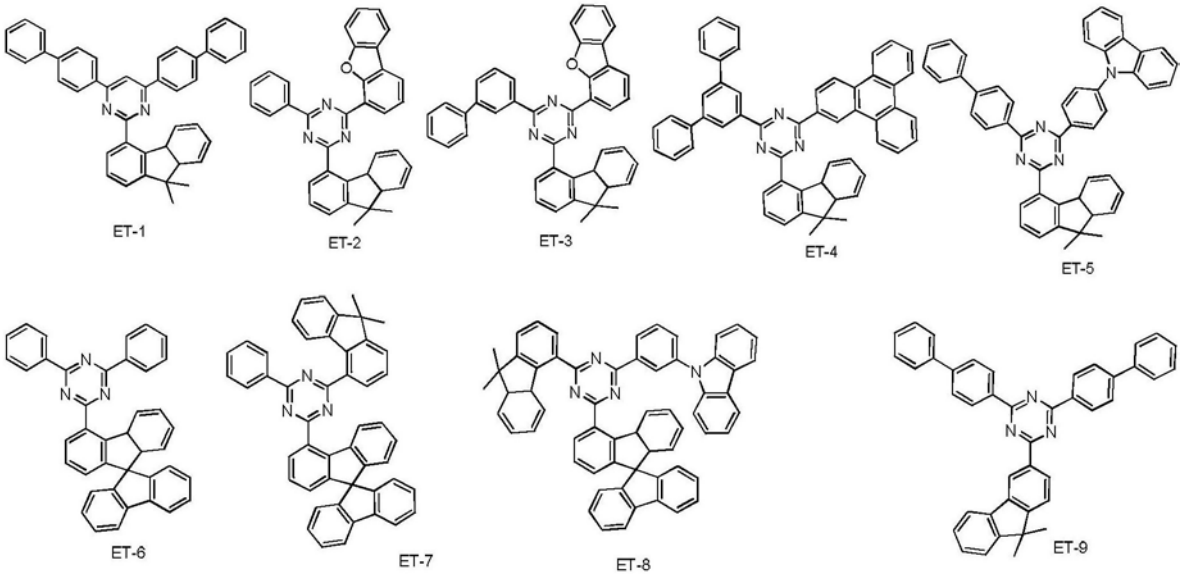
[0188] 蓝色荧光染料包括以下所罗列的化合物BFD-1～BFD-9等:

[0189]

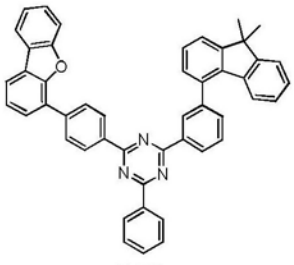


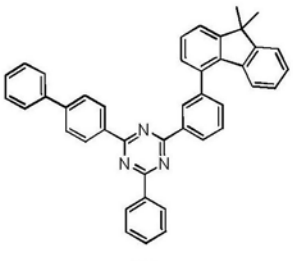
[0190] 电子传输层包括以下所罗列的化合物ET-1～ET-57等：

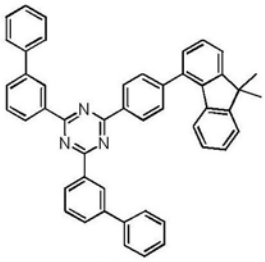
[0191]

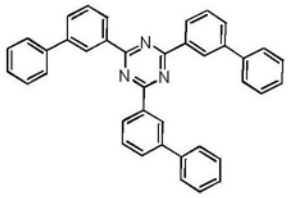


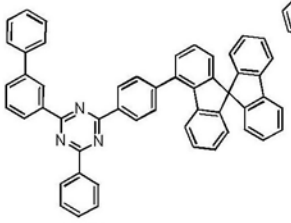
[0192]

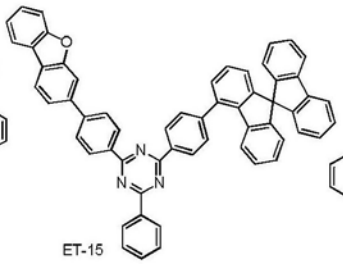

ET-10

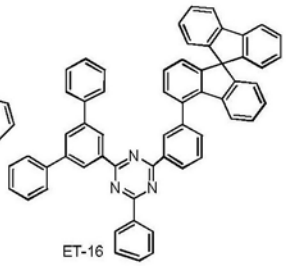

ET-11

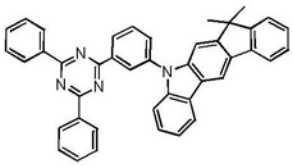

ET-12

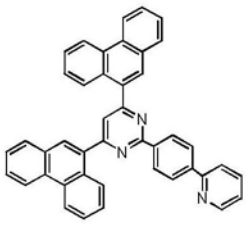

ET-13

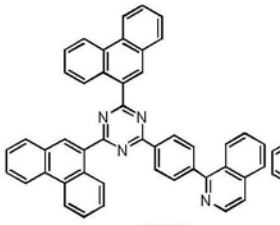

ET-14

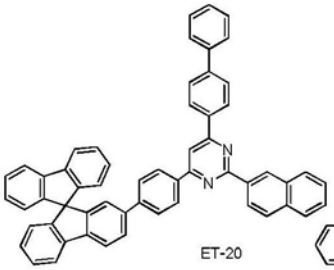

ET-15

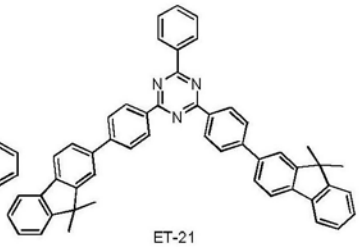

ET-16

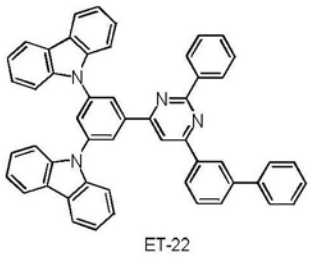

ET-17

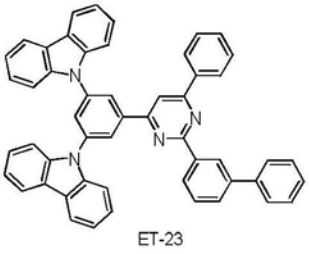

ET-18

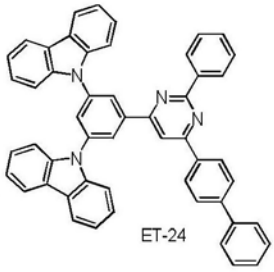

ET-19

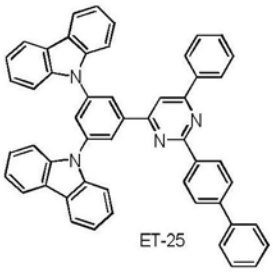

ET-20

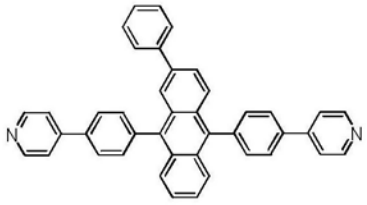

ET-21

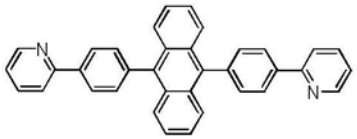

ET-22

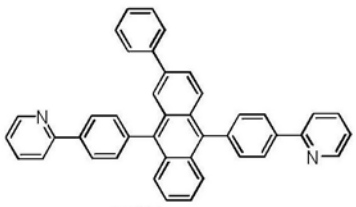

ET-23

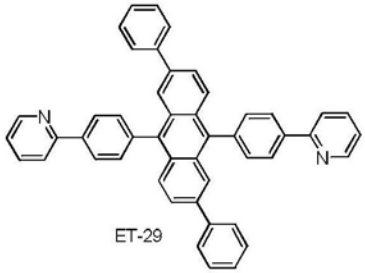

ET-24

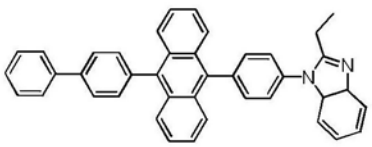

ET-25

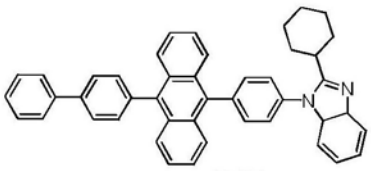

ET-26


ET-27

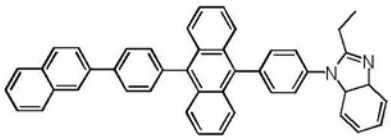

ET-28

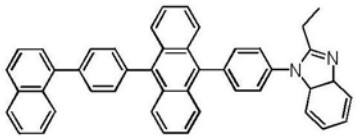

ET-29

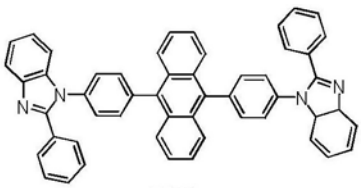

ET-30

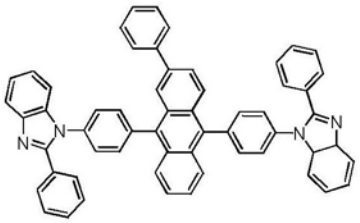

ET-31

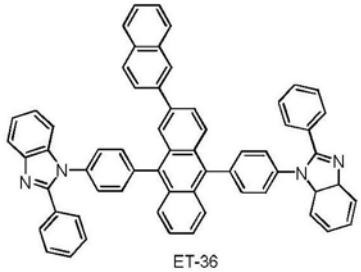
[0193]

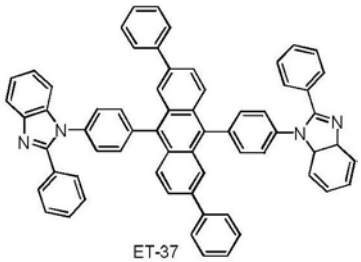

ET-32


ET-33

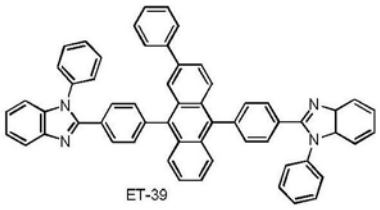

ET-34

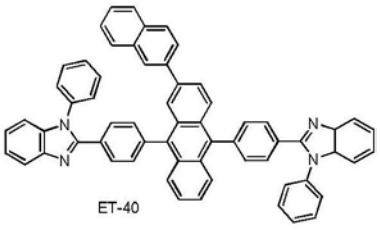

ET-35

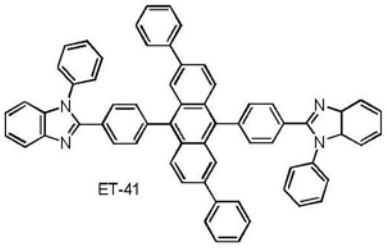

ET-36

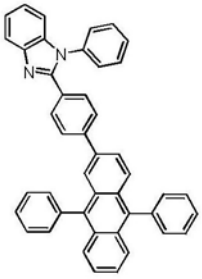

ET-37

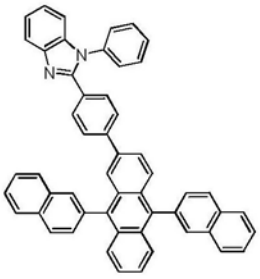

ET-38

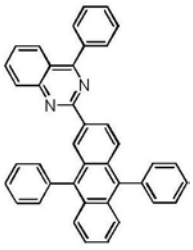

ET-39

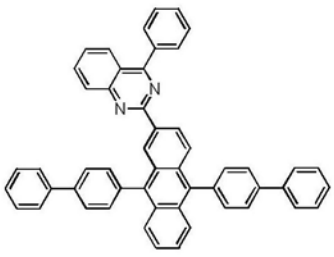

ET-40


ET-41

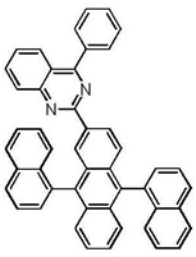

ET-42

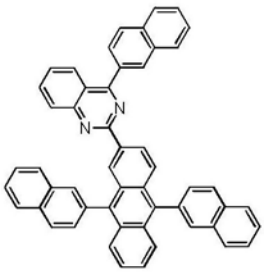

ET-43

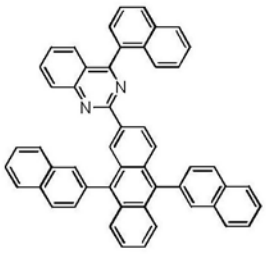

ET-44

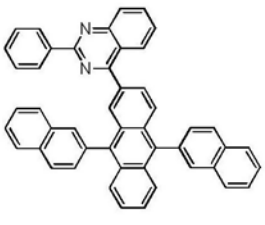

ET-45

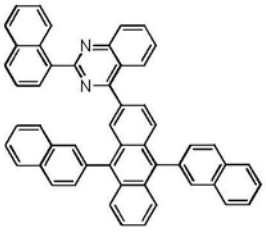

ET-46

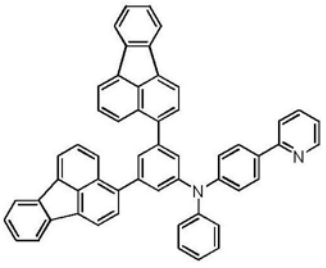

ET-47


ET-48

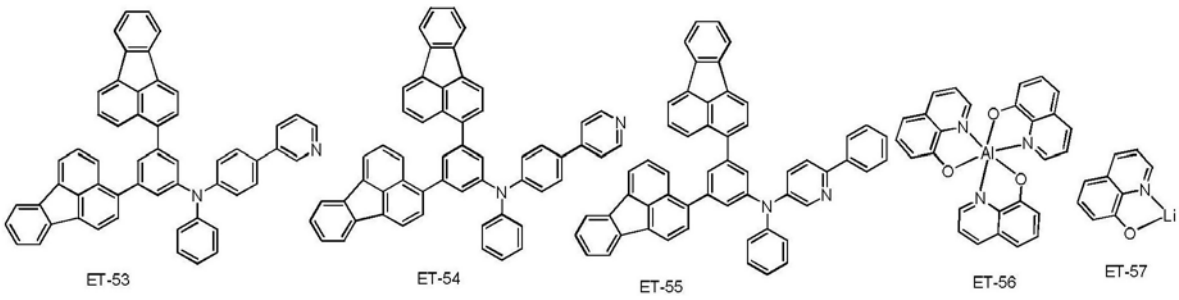

ET-49


ET-50


ET-51


ET-52

[0194]



[0195] 其中，相关材料的能级、电子迁移率、起始蒸镀温度如下述表1所示：

[0196] 表1

[0197]

材料	HOMO/eV	LUMO/eV	电子迁移率/cm^2/Vs	起始蒸镀温度/℃
B39	-5.7	-2.6	6.0×10^{-6}	270
A1	-5.6	-2.9	3.17×10^{-5}	260
BFH-3	-5.8	-2.8	4.7×10^{-5}	180

[0198] 器件实施例1

[0199] 制备器件1的详细实施步骤如下：

[0200] (1)将导电基片上的ITO作为器件的阳极，对其用洗涤剂和去离子水进行超声清洗，清洗后将其放置于烘箱内进行烘干，烘干后的ITO玻璃再进行紫外臭氧清洗和低能氧离子束轰击的预处理，ITO的方块电阻为5Ω～100Ω，膜厚为1500Å；

[0201] (2)将烘干后的ITO玻璃置于真空腔室内，抽真空至2×10^{-4}Pa，然后在上述ITO膜上蒸镀一层HT-11作为器件的空穴注入层，HT-11的蒸镀速率为0.2~0.3Å/s，膜厚为100Å；

[0202] (3)在上述空穴注入层上继续蒸镀空穴传输层材料HT-28，蒸镀速率为0.8~0.9Å/s，厚度为800Å；

[0203] (4)在上述空穴传输层上继续蒸镀预混材料(BFH-3+B39)、两种单一材料的物理预混比例为3:1；荧光染料采用BFD-3，将预混材料和染料进行蒸镀；分别将预混材料(BFH-3+B39)、染料BFD-3置于两个不同的蒸发源中，在蒸镀的同时分别用两个膜厚检测仪探头对两个蒸发源的蒸发速率进行检测；首先调节蒸镀速率，当温度达到180℃时，此时的预混材料中，主体材料开始有速率出现，后继续升高温度，当蒸镀速率达到1Å/s左右时(此时温度大约在200℃)，此时染料的速率控制在0.05Å/s，待速率稳定后打开挡板开始蒸镀第一发光层，蒸镀厚度为180Å；当第一发光层蒸镀完毕后，关闭挡板，继续升高预混材料的蒸镀温度，当蒸镀温度升高至270℃左右时，电子迁移率减缓材料B39和主体材料BFH-3共同被蒸镀出，调节预混材料速率至3Å/s，染料速率至0.15Å/s，打开挡板开始蒸镀第二发光层，蒸镀膜厚为20Å；发光层最终蒸镀厚度为200Å；

[0204] (5)保持上述的真空腔室内压力不变，在上述有机发光层上继续蒸镀一层ET-34作为电子传输层，ET-34的蒸镀速率为0.7~0.8Å/s，总厚度为200Å；

[0205] (6)保持上述的真空腔室内压力不变，在上述ET-34电子传输层上继续蒸镀LiF作为电子注入层，蒸镀速率为0.1~0.2Å/s，膜厚为10Å；

[0206] (7)保持上述的真空腔室内压力不变,在上述的LiF电子注入层之上蒸镀Al层,蒸镀速率为6~10Å/s,膜厚为800Å。

[0207] 所得器件1具有以下结构:

[0208] ITO(1500)/HT-11(100)/HT-28(800)/BFH-3:BFD-3(180:5%)/(BFH-3+B39):BFD-3(20:5%)/ET-34(200)/LiF(10)/Al(800)

[0209] 器件实施例2

[0210] 制备器件2的详细实施步骤如下:

[0211] (1)将导电基片上的ITO作为器件的阳极,对其用洗涤剂和去离子水进行超声清洗,清洗后将其放置于烘箱内进行烘干,烘干后的ITO玻璃再进行紫外臭氧清洗和低能氧离子束轰击的预处理,ITO的方块电阻为5Ω～100Ω,膜厚为1500Å;

[0212] (2)将烘干后的ITO玻璃置于真空腔室内,抽真空至2×10^{-4}Pa,然后在上述ITO膜上蒸镀一层HT-11作为器件的空穴注入层,HT-11的蒸镀速率为0.2~0.3Å/s,膜厚为100Å;

[0213] (3)在上述空穴注入层上继续蒸镀空穴传输层材料HT-28,蒸镀速率为0.8~0.9Å/s,厚度为800Å;

[0214] (4)在上述空穴传输层上继续蒸镀预混材料(BFH-3+A1)、两种单一材料的物理预混比例为3:1;荧光染料采用BFD-3,将预混材料和染料进行蒸镀;分别将预混材料(BFH-3+A1)、染料BFD-3置于两个不同的蒸发源中,在蒸镀的同时分别用两个膜厚检测仪探头对两个蒸发源的蒸发速率进行检测;首先调节蒸镀速率,当温度达到180℃时,此时的预混材料中,主体材料开始有速率出现,后继续升高温度,当蒸镀速率达到1Å/s左右时(此时温度大约在200℃),此时染料的速率控制在0.05Å/s,待速率稳定后打开挡板开始蒸镀第一发光层,蒸镀厚度为180Å;当第一发光层蒸镀完毕后,关闭挡板,继续升高预混材料的蒸镀温度,当蒸镀温度升高至280℃左右时,电子迁移率减缓材料A1和主体材料BFH-3共同被蒸镀出,调节预混材料速率至3Å/s,染料速率至0.15Å/s,打开挡板开始蒸镀第二发光层,蒸镀膜厚为20Å;发光层最终蒸镀厚度为200Å;

[0215] (5)保持上述的真空腔室内压力不变,在上述有机发光层上继续蒸镀一层ET-34作为电子传输层,ET-34的蒸镀速率为0.7~0.8Å/s,总厚度为200Å;

[0216] (6)保持上述的真空腔室内压力不变,在上述ET-34电子传输层上继续蒸镀LiF作为电子注入层,蒸镀速率为0.1~0.2Å/s,膜厚为10Å;

[0217] (7)保持上述的真空腔室内压力不变,在上述的LiF电子注入层之上蒸镀Al层,蒸镀速率为6~10Å/s,膜厚为800Å。

[0218] 所得器件2具有以下结构:

[0219] ITO(1500)/HT-11(100)/HT-28(800)/BFH-3:BFD-3(180:5%)/(BFH-3+A1):BFD-3(20:5%)/ET-34(200)/LiF(10)/Al(800)

[0220] 器件实施例3

[0221] 器件3相对于实施例2的具体实施步骤区别在于:第一发光层的蒸镀厚度为150Å,第二发光层的蒸镀厚度为50Å,其结构如下:

[0222] ITO(1500)/HT-11(100)/HT-28(800)/BFH-3:BFD-3(150:5%)/(BFH-3+A1):BFD-3

(50:5%)/ET-34(200)/LiF(10)/Al(800)

[0223] 器件实施例4

[0224] 制备器件4的详细实施步骤如下：

[0225] (1)将导电基片上的ITO作为器件的阳极，对其用洗涤剂和去离子水进行超声清洗，清洗后将其放置于烘箱内进行烘干，烘干后的ITO玻璃再进行紫外臭氧清洗和低能氧离子束轰击的预处理，ITO的方块电阻为5Ω～100Ω，膜厚为1500Å；

[0226] (2)将烘干后的ITO玻璃置于真空腔室内，抽真空至2×10^{-4}Pa，然后在上述ITO膜上蒸镀一层HT-11作为器件的空穴注入层，HT-11的蒸镀速率为0.2~0.3Å/s，膜厚为100Å；

[0227] (3)在上述空穴注入层上继续蒸镀空穴传输层材料HT-28，蒸镀速率为0.8~0.9Å/s，厚度为800Å；

[0228] (4)在上述空穴传输层上继续蒸镀预混材料(BFH-3+A11)、两种单一材料的物理预混比例为3:1；荧光染料采用BFD-3，将预混材料和染料进行蒸镀；分别将预混材料(BFH-3+A11)、染料BFD-3置于两个不同的蒸发源中，在蒸镀的同时分别用两个膜厚检测仪探头对两个蒸发源的蒸发速率进行检测；首先调节蒸镀速率，当温度达到180℃时，此时的预混材料中，主体材料开始有速率出现，后继续升高温度，当蒸镀速率达到1Å/s左右时(此时温度大约在200℃)，此时染料的速率控制在0.05Å/s，待速率稳定后打开挡板开始蒸镀第一发光层，蒸镀厚度为150Å；当第一发光层蒸镀完毕后，关闭挡板，继续升高预混材料的蒸镀温度，当蒸镀温度升高至280℃左右时，电子迁移率减缓材料A11和主体材料BFH-3共同被蒸镀出，调节预混材料速率至3Å/s，染料速率至0.15Å/s，打开挡板开始蒸镀第二发光层，蒸镀膜厚为50Å；发光层最终蒸镀厚度为200Å；

[0229] (5)保持上述的真空腔室内压力不变，在上述有机发光层上继续蒸镀一层ET-34作为电子传输层，ET-34的蒸镀速率为0.7~0.8Å/s，总厚度为200Å；

[0230] (6)保持上述的真空腔室内压力不变，在上述ET-34电子传输层上继续蒸镀LiF作为电子注入层，蒸镀速率为0.1~0.2Å/s，膜厚为10Å；

[0231] (7)保持上述的真空腔室内压力不变，在上述的LiF电子注入层之上蒸镀Al层，蒸镀速率为6~10Å/s，膜厚为800Å。

[0232] 所得器件4具有以下结构：

[0233] ITO(1500)/HT-11(100)/HT-28(800)/BFH-3:BFD-3(150:5%)/(BFH-3+A11):BFD-3(50:5%)/ET-34(200)/LiF(10)/Al(800)

[0234] 器件实施例5

[0235] 制备器件5的详细实施步骤如下：

[0236] (1)将导电基片上的ITO作为器件的阳极，对其用洗涤剂和去离子水进行超声清洗，清洗后将其放置于烘箱内进行烘干，烘干后的ITO玻璃再进行紫外臭氧清洗和低能氧离子束轰击的预处理，ITO的方块电阻为5Ω～100Ω，膜厚为1500Å；

[0237] (2)将烘干后的ITO玻璃置于真空腔室内，抽真空至2×10^{-4}Pa，然后在上述ITO膜上蒸镀一层HT-11作为器件的空穴注入层，HT-11的蒸镀速率为0.2~0.3Å/s，膜厚为100Å；

[0238] (3)在上述空穴注入层上继续蒸镀空穴传输层材料HT-28，蒸镀速率为

0.8~0.9Å/s,厚度为800Å;

[0239] (4)在上述空穴传输层上继续蒸镀预混材料(BFH-3+A25)、两种单一材料的物理预混比例为3:1;荧光染料采用BFD-3,将预混材料和染料进行蒸镀;分别将预混材料(BFH-3+A25)、染料BFD-3置于两个不同的蒸发源中,在蒸镀的同时分别用两个膜厚检测仪探头对两个蒸发源的蒸发速率进行检测;首先调节蒸镀速率,当温度达到180℃时,此时的预混材料中,主体材料开始有速率出现,后继续升高温度,当蒸镀速率达到1Å/s左右时(此时温度大约在200℃),此时染料的速率控制在0.05Å/s,待速率稳定后打开挡板开始蒸镀第一发光层,蒸镀厚度为150Å;当第一发光层蒸镀完毕后,关闭挡板,继续升高预混材料的蒸镀温度,当蒸镀温度升高至280℃左右时,电子迁移率减缓材料A25和主体材料BFH-3共同被蒸镀出,调节预混材料速率至3Å/s,染料速率至0.15Å/s,打开挡板开始蒸镀第二发光层,蒸镀膜厚为50Å;发光层最终蒸镀厚度为200Å;

[0240] (5)保持上述的真空腔室内压力不变,在上述有机发光层上继续蒸镀一层ET-34作为电子传输层,ET-34的蒸镀速率为0.7~0.8Å/s,总厚度为200Å;

[0241] (6)保持上述的真空腔室内压力不变,在上述ET-34电子传输层上继续蒸镀LiF作为电子注入层,蒸镀速率为0.1~0.2Å/s,膜厚为10Å;

[0242] (7)保持上述的真空腔室内压力不变,在上述的LiF电子注入层之上蒸镀Al层,蒸镀速率为6~10Å/s,膜厚为800Å。

[0243] 所得器件5具有以下结构:

[0244] ITO(1500)/HT-11(100)/HT-28(800)/BFH-3:BFD-3(150:5%)/(BFH-3+A25):BFD-3(50:5%)/ET-34(200)/LiF(10)/Al(800)

[0245] 对比器件实施例1

[0246] 对比器件1相对于实施例1的具体实施步骤区别在于:发光层中无电子迁移率减缓层,而且对比器件1中也没有电子阻挡层,其结构如下:

[0247] ITO(1500)/HT-11(100)/HT-28(800)/BFH-3:BFD-3(200:5%)/ET-34(200)/LiF(10)/Al(800)

[0248] 对比器件实施例2

[0249] 对比器件2相对于实施例1的具体实施步骤区别在于:在空穴传输层和发光层中蒸镀一层100Å厚度的电子阻挡层,发光层未蒸镀电子迁移率减缓层,其结构如下:

[0250] ITO(1500)/HT-11(100)/HT-28(800)/HT21(100)/BFH-3:BFD-3(200:5%)/ET-34(200)/LiF(10)/Al(800)

[0251] 对比器件实施例3

[0252] 对比器件3相对于实施例2的具体实施步骤区别在于:第一发光层的蒸镀厚度为100Å,第二发光层的蒸镀厚度为100Å,其结构如下:

[0253] ITO(1500)/HT-11(100)/HT-28(800)/BFH-3:BFD-3(100:5%)/(BFH-3+A1):BFD-3(100:5%)/ET-34(200)/LiF(10)/Al(800)

[0254] 对比器件实施例4

[0255] 对比器件4相对于实施例2的具体实施步骤区别在于:第一发光层的蒸镀厚度为

50Å,第二发光层的蒸镀厚度为150Å,其结构如下:

[0256] ITO(1500)/HT-11(100)/HT-28(800)/BFH-3:BFD-3(50:5%)/(BFH-3+A1):BFD-3(150:5%)/ET-34(200)/LiF(10)/Al(800)

[0257] 各个器件与对比器件的性能测试结果如下述表2所示:

[0258] 表2

[0259]

分类	条件				电压 V	效率 cd/A	蒸发源数量	100mA/cm^2 下的寿命
	第一发光层厚度	第二发光层厚度	第二发光层的电子迁移率减缓材料	电子阻挡层				
器件 1	180Å	20Å	B39	无	5.4	5.3	7	13 小时
器件 2	180Å	20Å	A1	无	5.4	5.8	7	18 小时
器件 3	150Å	50Å	A1	无	4.3	6.2	7	26 小时
器件 4	150Å	50Å	A11	无	3.9	7.0	7	30 小时
器件 5	150Å	50Å	A25	无	4.9	6.5	7	23 小时
对比器件 1	200Å	/	/	无	5.4	4.3	7	10 小时
对比器件 2	200Å	/	/	HT21	5.5	5.1	8	13 小时
对比器件 3	100Å	100Å	A1	无	4.5	5.5	7	22 小时
对比器件 4	50Å	150Å	A1	无	5.3	5.2	7	26 小时

[0260] 对比器件1～4为对比器件的相关数据,器件1为使用B39材料制作成第二发光层结构的相关数据,器件2和3为使用A1材料制作成第二发光层结构的相关数据,第一发光层与第二发光层厚度比例为9:1或3:1,器件4为第二发光层中电子减缓材料为A11的相关数据,器件5为第二发光层中电子减缓材料为A25的相关数据。

[0261] 由上述对比器件1～4和器件1～5的比较可知,本发明的有机电致发光器件的发光层中包括含有电子迁移率减缓材料的第二发光层,第二发光层的厚度小于第一发光层,且厚度比例为(第一发光层:第二发光层)=(10:1～3:1),从而可以在减缓电子迁移率的基础上,有效地形成激子,并且控制发光层位置,进而提升器件效率,最终提高了发光效率,降低了工作电压,延长了发光寿命。而且,化合物A11与主体材料的搭配效果更佳,所以能够进一步地提高发光效率、降低工作电压、延长发光寿命。

[0262] 产业上的应用

[0263] 本发明的有机电致发光器件发光效率高、工作电压低、发光寿命长,可用作在省耗电力化所必须的低电压下驱动的、效率高、寿命长的有机电致发光器件。

[0264] 符号说明

[0265] 1 衬底

[0266] 2 空穴注入层

[0267] 3 空穴传输层

[0268] 4 电子阻挡层

[0269] 5 发光层

[0270] 6 电子传输层

[0271] 7 电子注入层

[0272] 8 阴极

[0273] 9 外加电源

[0274] 51 第一发光层

[0275] 52 第二发光层

[0276] A 主体材料

[0277] B 电子迁移率减缓材料

[0278] I 第一发光层形成区域

[0279] II 第二发光层形成区域

[0280] T_1 预混材料中主体材料A的起始蒸镀温度

[0281] T_2 预混材料中电子迁移率减缓材料B的起始蒸镀速率

[0282] R_{11} 当蒸镀温度T达到$T_1<T<T_2$时的第一发光层成膜速率

[0283] R_{22} 当蒸镀温度T达到$T_2<T$时的第二发光层成膜速率

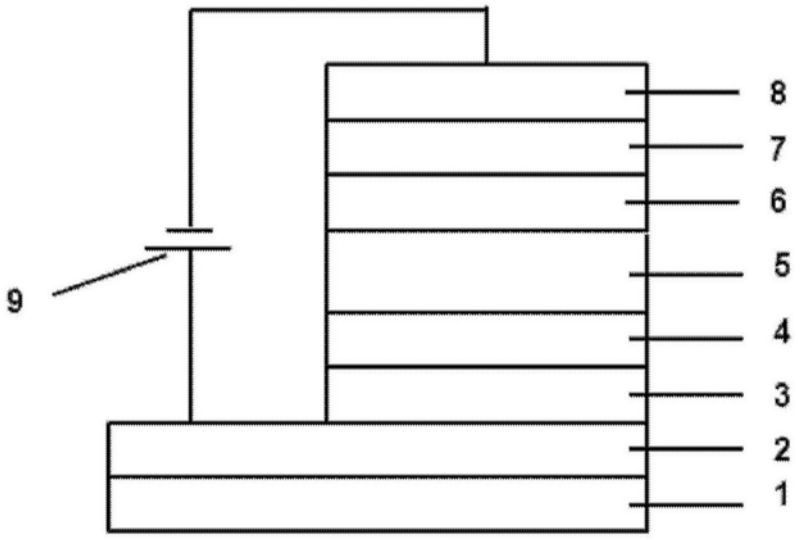


图1

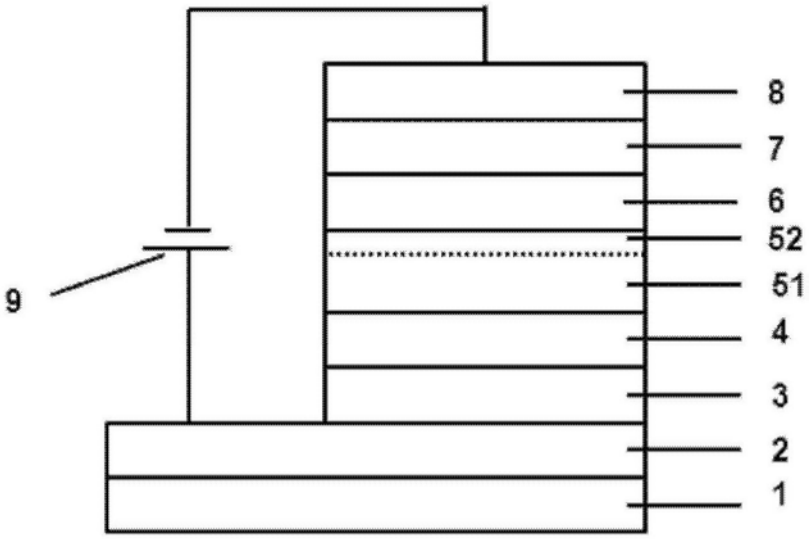


图2

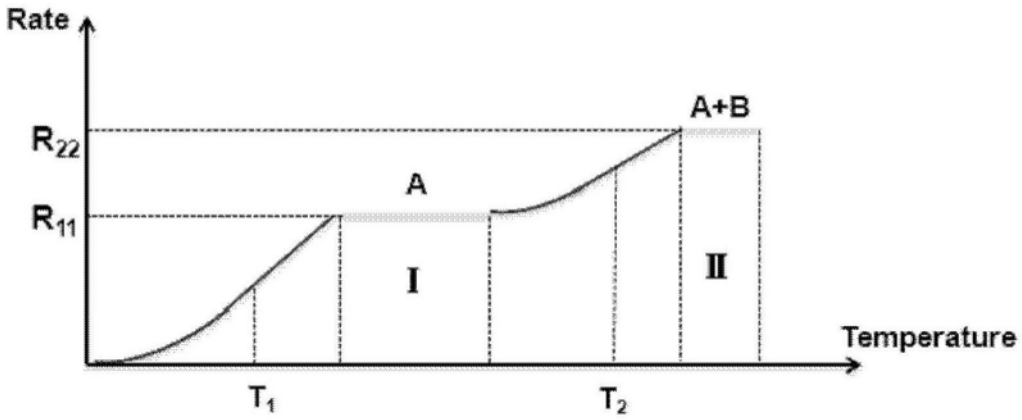


图3