

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H05B 33/14

C09K 11/06



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310108989. X

[43] 公开日 2004 年 11 月 17 日

[11] 公开号 CN 1547422A

[22] 申请日 2003.12.1

[21] 申请号 200310108989. X

[71] 申请人 复旦大学

地址 200433 上海市邯郸路 220 号

[72] 发明人 吕银祥 刘春明 周 辉 徐 伟

[74] 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

代理人 陆 飞 盛志范

权利要求书 2 页 说明书 5 页

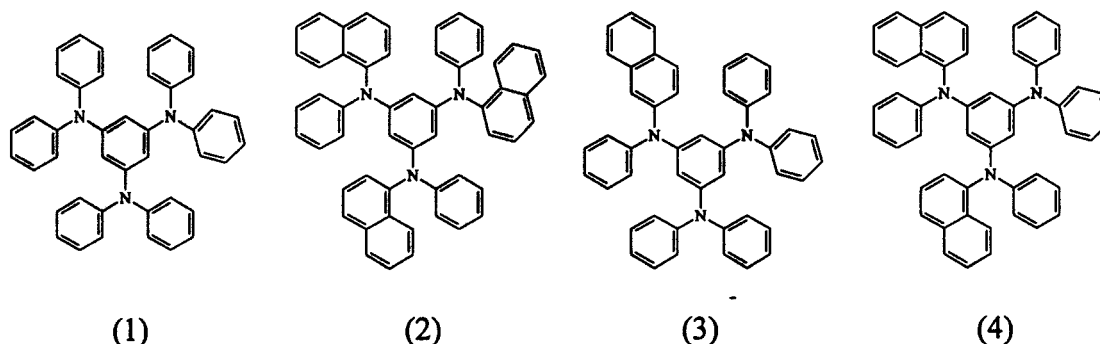
[54] 发明名称 一类高效空穴传输材料及其制备方法和应用

[57] 摘要

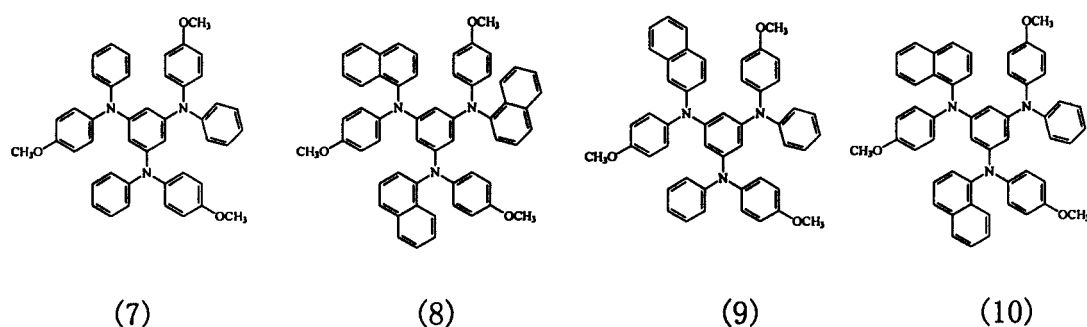
本发明属于有机功能分子材料和有机电致发光材料技术领域，具体涉及高效空穴传输材料及其制备和应用。本发明提出的空穴传输材料是多种芳香性叔胺的混合物，用芳香性仲胺和多种芳香性碘代物一步反应来制备。该类空穴传输材料有很好的热稳定性，很高的空穴传输效率，真空成膜后，薄膜能长久保持无定形态。该类分子材料可以用做有机电致发光器件中的空穴传输层，能制作高亮度的有机电致发光器件。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种空穴传输材料, 其特征在于是四种三芳胺的混合物, 这四种芳胺分别是(1) 1, 3, 5-三(二苯胺基) 苯, (2) 1, 3, 5-三(N-(1-萘基) 苯胺基) 苯, (3) 1-(N-(1-萘基) 苯胺基)-3, 5-二(二苯胺基) 苯及(4) 1-(二苯胺基)-3, 5-二(N-(1-萘基) 苯胺基) 苯, 四种芳胺的结构如下图所示:



2. 根据权利要求1所述的空穴传输材料, 其特征在于这四种芳胺分别是(5) 1, 3, 5-三(N-(4-甲氧基苯基) 苯胺基) 苯, (6) 1, 3, 5-三(N-(1-萘基), N-(4-甲氧基苯基) 胺基) 苯, (7) 1-(N-(4-甲氧基苯基) 苯胺基)-3, 5-二(N-(1-萘基), N-(4-甲氧基苯基) 胺基) 苯及(8) 1-(N-(1-萘基), N-(4-甲氧基苯基) 胺基)-3, 5-二(N-(4-甲氧基苯基) 苯胺基) 苯, 四种芳胺的结构依次如下式所示:



3. 一种空穴传输材料的制备方法, 其特征在于: 在氮气保护下, 在三颈瓶中加入 1, 3, 5 三(芳胺基) 苯, 1-碘代萘, 碱, Cu 粉以及溶剂, 加热至 140~220℃, 反应 2~12h, 然后加入碘苯, 继续反应 6~12h; 上述步骤中, 1-碘代萘、碱、Cu 粉、碘苯与 1, 3, 5 三(芳胺基) 苯的用量摩尔比分别为 2~4、4~6、2~4、2~4; 反应结束后, 冷却, 加入甲醇, 过滤, 固体用二氯甲烷提取, 合并有机层, 浓缩, 粗产物柱层析纯化。

4. 根据权利要求3所述的空穴传输材料的制备方法, 其特征在于所用的 1, 3, 5 三(芳胺基) 苯为 1, 3, 5 三(苯胺基), 得到 H40。

-
5. 根据权利要求3所述的空穴传输材料的制备方法, 其特征在于所用的1, 3, 5三(芳氨基)苯为1, 3, 3三(4-甲氧基苯氨基)苯, 得到H41。
 6. 根据权利要求3所述的空穴传输材料的制备方法, 其特征在于所用的碱为NaOH或KOH。
 7. 根据权利要求3所述的空穴传输材料的制备方法, 其特征在于所用的溶剂为十氢萘、正十烷、正十二烷、二苯醚之一。
 8. 一种如权利要求1~2所述的空穴传输材料的应用, 其特征在于用于制作有机电致发光器件中的空穴传输层。

一类高效空穴传输材料及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于有机功能分子材料和有机电致发光材料技术领域，具体涉及一类高效空穴传输材料以及制备方法，以及在有机电致发光器件中的应用。

技术背景

由于在平板彩色显示方面广泛的应用前景，有机电致发光器件引起人们的广泛关注。自从Kodak公司的C. W. Tang ([1] C W Tang, S A Vanslyke. Appl Phys Lett, 1987, 12, 913) 利用双层有机器件成功实现低驱动发光以后，研究人员在有机电致发光领域取得大量的进展 ([2] R H Friend, R W Gymer, A B Holmes et al. Nature, 1999, 397, 121; [3] L S Hung, C H Chen. Materials Science and Engineering, 2002, 39, 143.)。目前研究的焦点集中在提高发光效率和增加器件的稳定性，而降低空穴传输材料HTM (Hole Transport Material) 的空穴注入势垒，提高载流子迁移率则是提高发光效率的一个重要手段 ([4] C Giebeler, H Antoniadis, D D C Bradley, et al. J Appl Phys, 1999, 85, 608; [5] Z D Popovic, S Xie, N X Hu, A M Hor, et al. Thin Solid Films, 2000, 6, 363.)。同时，大量研究揭示 ([6] C Adachi, K Nagai, N Tamoto. Appl Phys Lett, 1995, 66, 2679; [7] S Tokito, H Tanaka, K Noda, et al. Appl Phys Lett, 1997, 70, 1929.) 空穴传输层在热作用下失效是器件失效的一个重要原因，而提高空穴传输材料的热稳定性可以有效的防止这种失效发生。

本发明制备了一类具有优良性能的空穴传输材料 H40、H41，该类空穴传输材料有很好的热稳定性，很高的空穴传输效率，真空成膜后，薄膜能长久保持无定形态。该类分子材料可以用做有机电致发光器件中的空穴传输层，能够制作性能优良的有机电致发光器件。

本发明提出高效空穴传输材料是多种芳香性叔胺的混合物，用芳香性仲胺和多种芳香性碘代物一步反应来制备；这种混合物材料既能保持一般芳胺类材料优良的空穴传输性能，又能提高功能薄膜形态的稳定性；一步法就能得到含有四种三芳胺的混合物，制备工艺简单，实用性强。

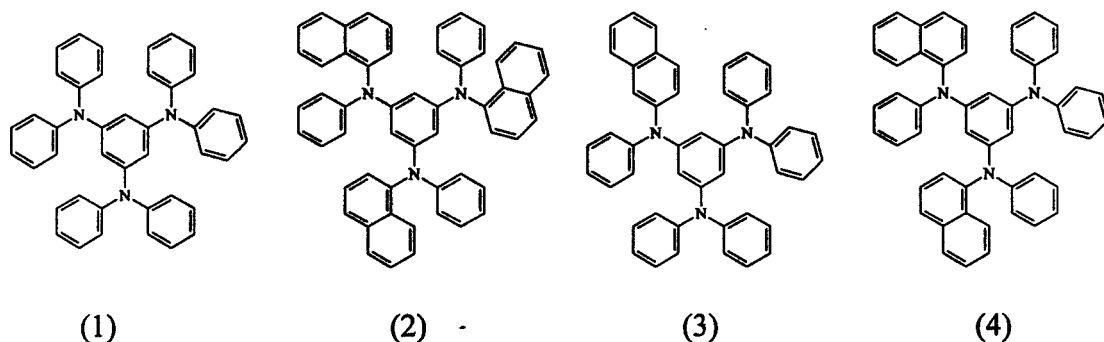
发明内容

本发明的目的在于提出一类热稳定性好，空穴传输率高的空穴传输材料，并提出该类

材料的制备方法及其应用。

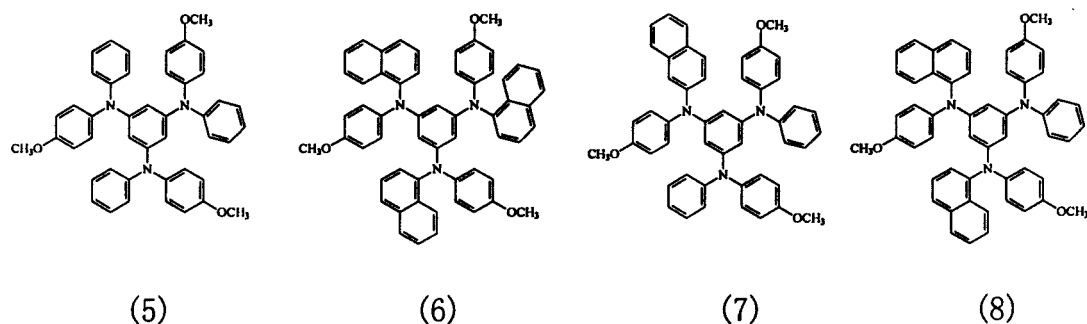
本发明提出的空穴传输材料，是四种三芳胺的混合物。

本发明提出的空穴传输材料，是四种三芳胺的混合物，这四种芳胺分别是(1)1,3,5-三(二苯胺基)苯，(2)1,3,5-三(N-(1-萘基)苯胺基)苯，(3)1-(N-(1-萘基)苯胺基)-3,5-二(二苯胺基)苯及(4)1-(二苯胺基)-3,5-二(N-(1-萘基)苯胺基)苯，四种芳胺的结构依次如下式所示：



记该空穴传输材料为 H40。

本发明提出的空穴传输材料，还可以是下述四种三芳胺的混合物：(5)1,3,5-三(N-(4-甲氧基苯基)苯胺基)苯，(6)1,3,5-三(N-(1-萘基),N-(4-甲氧基苯基)胺基)苯，(7)1-(N-(4-甲氧基苯基)苯胺基)-3,5-二(N-(1-萘基),N-(4-甲氧基苯基)胺基)苯及(8)1-(N-(1-萘基),N-(4-甲氧基苯基)胺基)-3,5-二(N-(4-甲氧基苯基)苯胺基)苯，四种芳胺的结构依次如下式所示：



记该空穴传输材料为 H41。

本发明还提出了上述空穴传输材料的制备方法：在氮气保护下，在三颈瓶中加入1,3,5-三(芳胺基)苯，1-碘代萘，碱(比如 NaOH、KOH 等)，Cu 粉以及溶剂(比如十氢萘、正十烷、正十二烷、二苯醚等)，加热至 140~220℃，反应 2~12h，然后加入碘苯，继续反应 6~12h；上述步骤中，1-碘代萘、碱、Cu 粉、碘苯与 1,3,5-三(苯胺基)苯的用量摩尔比分别为 2~4、4~6、2~4、2~4。反应结束后，冷却，加入甲醇，过滤，固体用二氯甲烷提

取, 合并有机层, 浓缩, 粗产物柱层析纯化, 得白色晶体, 产率 50~85%.

在上述方法中, 如果 1, 3, 5 三(芳胺基)苯为 1, 3, 5 三(苯胺基)苯, 则得空穴传输材料 H40, 玻璃化温度 T_g 为 91℃. 其结构式和分子式等同前述.

在上述方法中, 如果 1, 3, 5 三(芳胺基)苯为 1, 3, 5 三(4-甲氧基苯胺基)苯, 则得空穴传输材料 H41. 其结构式和分子式等同前述.

本发明制备的空穴传输材料 H40、H41, 该类材料有很好的热稳定性, 很高的空穴传输效率, 真空成膜后, 薄膜能长久保持无定形态. 该类分子材料可以用做有机电致发光器件中的空穴传输层, 用于制作有机电致发光器件.

本发明提出高效空穴传输材料是多种芳香性叔胺的混合物, 用芳香性仲胺和多种芳香性碘代物一步反应来制备; 这种混合物材料既能保持一般芳胺类材料优良的空穴传输性能, 又能提高功能薄膜形态的稳定性; 一步法就能得到含有四种三芳胺的混合物, 制备工艺简单, 制备成本很低, 容易大量生产, 因此有实际应用价值.

本发明还提出空穴传输材料 H40、H41 的用途, 比如用于制作有机电致发光器件中的空穴传输层. 举例如下:

在真空环境中, 用真空蒸发镀膜方法制备有机电致发光器件:

- (1), ITO/ H40(50nm)/Alq₃(60nm)/LiF/Al (50nm);
- (2), ITO/ H40(50nm)/Alq₃(60nm)/Mg:Ag(50nm);
- (3), ITO/ H40(50nm)/ AOSCN (1%~30%) :Alq₃(60nm)/Mg:Ag(50nm);
- (4), ITO/ H41(50nm)/Alq₃(60nm) /TPP (50nm) /Mg:Ag(50nm);
- (5), ITO/H41(50nm)/Alq₃:Rubrene(60nm) /Mg:Ag(50nm).

其中, H40、H41 为空穴传输层, Alq₃ 为 8-羟基喹啉铝, TPP 为四苯基卟啉, Rubrene 为红荧烯, AOSCN 为 3, 9-双(10-(二氰基亚甲基)-9-亚甲蒽基)-2, 4, 8, 10-四硫杂螺[5, 5]十一烷. 器件(1)(2)发明亮的绿光, 器件(4)发明亮的红光, 器件(5)发明亮的黄光, 器件(3)的发光颜色随着 AOSCN 的含量变化而变化.

具体实施方式

下面通过实施例进一步描述本发明

实施例 1,

氮气保护下, 在三颈瓶中加入 1, 3, 5 三(苯胺基)苯, 1-碘代萘, KOH, Cu 粉以及正十烷, 加热至 150℃反应 12h, 然后加入碘苯, 继续反应 6h; 上述步骤中, 1-碘代萘、KOH、Cu 粉、碘苯与 1, 3, 5 三(苯胺基)苯的用量摩尔比分别为 2~4、4~6、2~4、2~4, 冷却, 加入甲醇, 过滤, 固体用二氯甲烷提取, 合并有机层, 浓缩, 粗产物柱层析纯化, 得空穴

传输材料 H40, 白色固体, 产率 50%. M. p. 240~248°C; Tg: 91°C; MS (EI) m/z 729 (100); 元素分析 C 88.24%, H 5.75%, N 5.54%.

实施例 2,

氮气保护下, 在三颈瓶中加入 1, 3, 5 三(4-甲氧基苯胺基)苯, 1-碘代萘, KOH, Cu 粉以及正十烷, 加热至 200°C 反应 4h, 然后加入碘苯, 继续反应 12h; 上述步骤中, 1-碘代萘、KOH、Cu 粉、碘苯与 1, 3, 5 三(苯胺基)苯的用量摩尔比分别为 2~4、4~6、2~4、2~4, 冷却, 加入甲醇, 过滤, 固体用二氯甲烷提取, 合并有机层, 浓缩, 粗产物柱层析纯化, 得空穴传输材料 H41, 白色固体, 产率 75%; M. p. 190~198°C.

实施例 3,

在真空环境中, 用真空蒸发镀膜方法制备有机电致发光器件:

- (1), ITO/ H40(50nm)/Alq₃(60nm)/LiF/Al (50nm);
- (2), ITO/ H40(50nm)/Alq₃(60nm)/Mg:Ag(50nm);
- (3), ITO/ H40(50nm)/ AOSCN (1%~30%) : Alq₃(60nm)/Mg:Ag(50nm);
- (4), ITO/ H41(50nm)/Alq₃(60nm) /TPP (50nm)/Mg:Ag(50nm);
- (5), ITO/H41(50nm)/Alq₃:Rubrene(60nm) /Mg:Ag(50nm).

通用的制备方法如下:

基底为 ITO 透明导电玻璃, 方块电阻为 250 欧姆。在 ITO 玻璃上依次蒸镀上空穴传输材料、发光材料以及阴极。

整个蒸镀过程中真空度维持在 2×10^{-3} Pa. 空穴传输材料和发光材料采用石英坩锅进行蒸发; 金属电极材料用钼舟加热蒸发。器件的测试过程在大气环境中进行。

以上述方法制备的有机电致发光薄膜器件(1), 结构为 ITO/H40/ Alq₃/LiF/Al, 发明亮的绿光(峰值波长 524nm), 最大发光亮度超过 10000cd/m²; 工作电压为 9V 时有最大发光效率为 1.8cd/A.

以上述方法制备的有机电致发光薄膜器件(2), 结构为 ITO/H40/ Alq₃/Mg:Ag, 器件在 6V 的驱动电压下, 在未采取任何封装、83%的湿度环境下, 从 150cd/m²(20mA)的亮度衰减到 50cd/m²(180mA)的时间超过 60 分钟, 器件发明亮的绿光, 峰值波长 524nm. 如果用常用的空穴传输材料(比如 TPD)代替 H40, 并在相同的工艺条件下制作发光器件, 在上述条件下测试, 发光寿命不超过 30 分钟。说明 H40 的性能更优。

以上述方法制备的有机电致发光薄膜器件(3), 结构为 ITO/H40/Alq₃:AOSCN /Mg:Ag, 根据 AOSCN 用量的不同, 器件发出绿、黄、紫色的光, 掺杂后器件的发光波长范围比未掺杂时的要宽。

以上述方法制备的有机电致发光薄膜器件(4), 器件结构为 ITO/H41/Alq₃/TPP/Mg:Ag, 发明亮的红光, 发光波长峰值为 655nm.

以上述方法制备的有机电致发光薄膜器件(5), 器件结构为 ITO/H41/ Alq₃:Rubrene /Mg:Ag, 发明亮的黄光, 发光波长峰值为 560nm.

专利名称(译)	一类高效空穴传输材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN1547422A	公开(公告)日	2004-11-17
申请号	CN200310108989.X	申请日	2003-12-01
[标]申请(专利权)人(译)	复旦大学		
申请(专利权)人(译)	复旦大学		
当前申请(专利权)人(译)	复旦大学		
[标]发明人	吕银祥 刘春明 周辉 徐伟		
发明人	吕银祥 刘春明 周辉 徐伟		
IPC分类号	C09K11/06 H05B33/14		
代理人(译)	陆飞		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机功能分子材料和有机电致发光材料技术领域，具体涉及高效空穴传输材料及其制备和应用。本发明提出的空穴传输材料是多种芳香性叔胺的混合物，用芳香性仲胺和多种芳香性碘代物一步反应来制备。该类空穴传输材料有很好的热稳定性，很高的空穴传输效率，真空成膜后，薄膜能长久保持无定形态。该类分子材料可以用做有机电致发光器件中的空穴传输层，能制作高亮度的有机电致发光器件。