



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107369775 B

(45)授权公告日 2018.12.25

(21)申请号 201710568865.1

(22)申请日 2017.07.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107369775 A

(43)申请公布日 2017.11.21

(73)专利权人 长春海谱润斯科技有限公司

地址 130000 吉林省长春市北湖科技开发
区盛北大街3333号北湖科技园产业一
期A5栋

(72)发明人 孙可一 蔡辉

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

审查员 黄宇

权利要求书3页 说明书14页

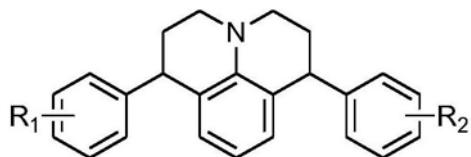
(54)发明名称

一种有机电致发光材料及其有机发光器件

(57)摘要

本发明提供一种有机电致发光材料及其有机发光器件，属于有机光电材料技术领域。解决现有技术中有机光电材料发光效率低、驱动电压较高、使用寿命短等发光性能差的技术问题。与现有技术相比，本发明的基于一种有机电致发光材料及有机发光器件，驱动电压最低为3.7V，发光效率最高可达19.1cd/A，是一种优异的OLED材料。

1. 一种有机电致发光材料,其结构通式如式I所示:

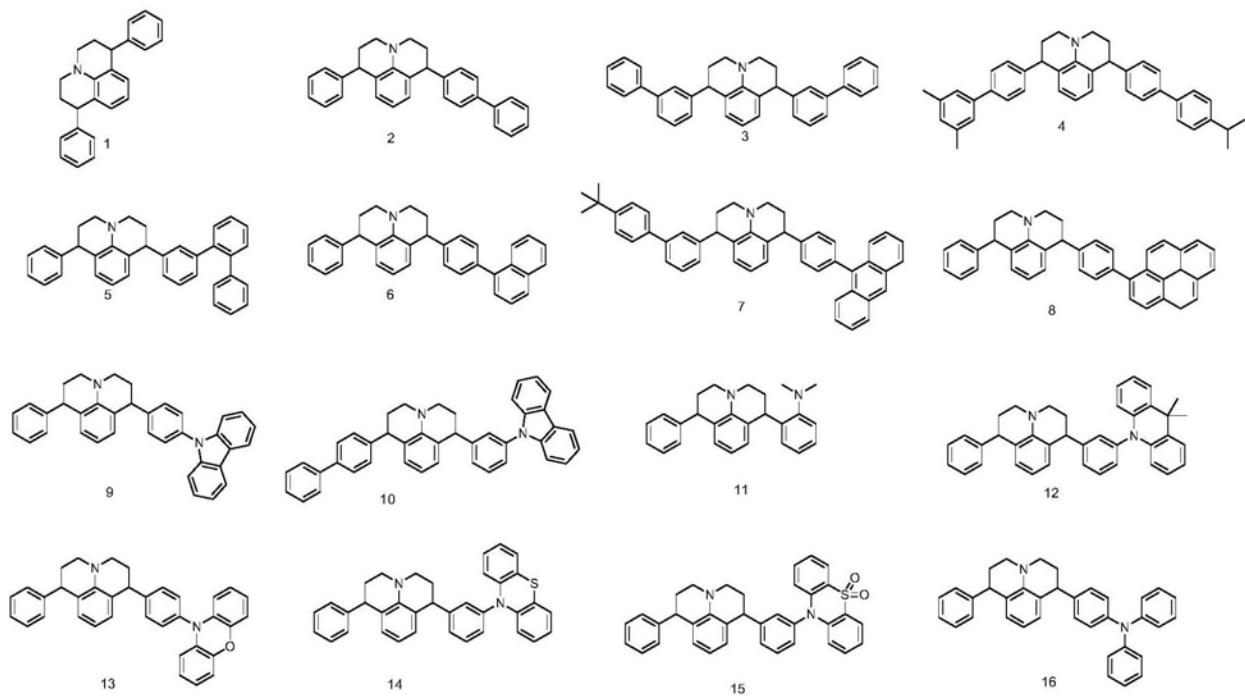


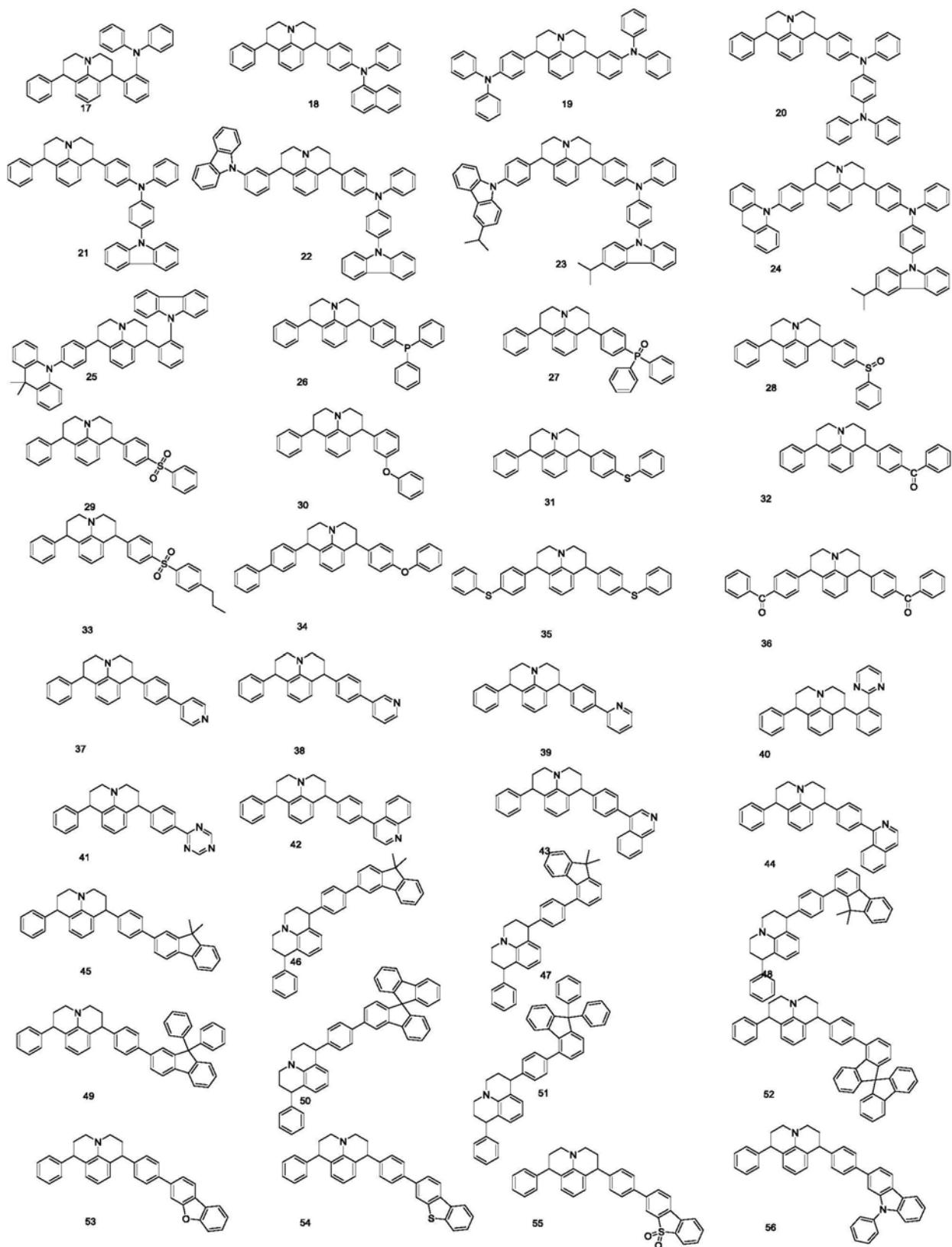
I

其中,R₁,R₂独立的选自氢、取代或未取代的C6-C50芳基、取代或未取代的C7-C50芳烷基、取代或未取代的C6-C50芳胺基、取代或未取代的C6-C50芳基膦、取代或未取代的C3-C50杂芳基中的任意一种。

2. 根据权利要求1所述的一种有机电致发光材料,其特征在于,R₁,R₂独立的选自氢、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C7-C30芳烷基、取代或未取代的C6-C30芳胺基、取代或未取代的C6-C30芳基膦、取代或未取代的C3-C30杂芳基中的任意一种。

3. 根据权利要求1所述的一种有机电致发光材料,其特征在于,选自如下结构中的任意一种:





4. 一种有机电致发光材料的有机发光器件，包括第一电极、第二电极和置于所述两电极之间的一个或多个有机化合物层，其特征在于，至少一个有机化合物层包含至少一种如权利要求1~3任意一项中所述的一种有机电致发光材料。

5. 根据权利要求4所述的一种有机电致发光材料的有机发光器件，其特征在于，所述有

机化合物层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层中的至少一层。

一种有机电致发光材料及其有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电材料技术领域,具体涉及一种有机电致发光材料及其有机发光器件。

背景技术

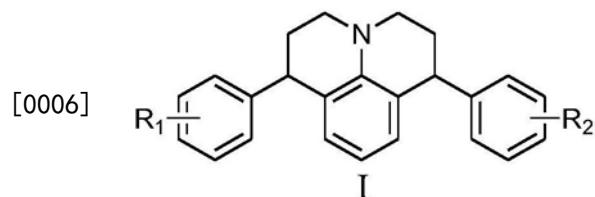
[0002] 自1987年美国Kodak公司Tang C.W.和Vanslyke S.A.制作了第一个性能优良的有机电致发光器件以来,有机电致发光显示由于其具有的优点引起了人们的极大兴趣。荧光材料作为第一代发光材料经常被用在发光层中。除此之外,磷光材料作为第二代发光主体材料也受到相当的重视。如Applied Physics letters, Vol 74, No. 3, P442-444, 1999; US patent 6097147, 6306238等。OLED中用到的有机材料主要有空穴注入材料、空穴传输材料、发光材料、电子传输材料及电子注入材料等。

[0003] 在使用磷光材料制备的有机发光器件中,一般地说,所有的空穴或电子传输型主体材料掺杂客体材料形成发光层,如TAPC等材料当作发光层的主体材料。然而,这一类材料作为主体材料使用时,激子复合区域会选择性地偏上某一边,从而导致器件效率与光色的改变,甚为严重的可能会引起三重态之间的能量淬灭,导致高亮度下发光效率滚降严重。此外,器件的驱动电压较高,也不甚理想。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种有机电致发光材料。采用本发明所述一种有机电致发光材料制备的有机发光器件,具有更高的发光效率,及更低的驱动电压。

[0005] 本发明首先提供了一种有机电致发光材料,具有如式I所示的结构式:

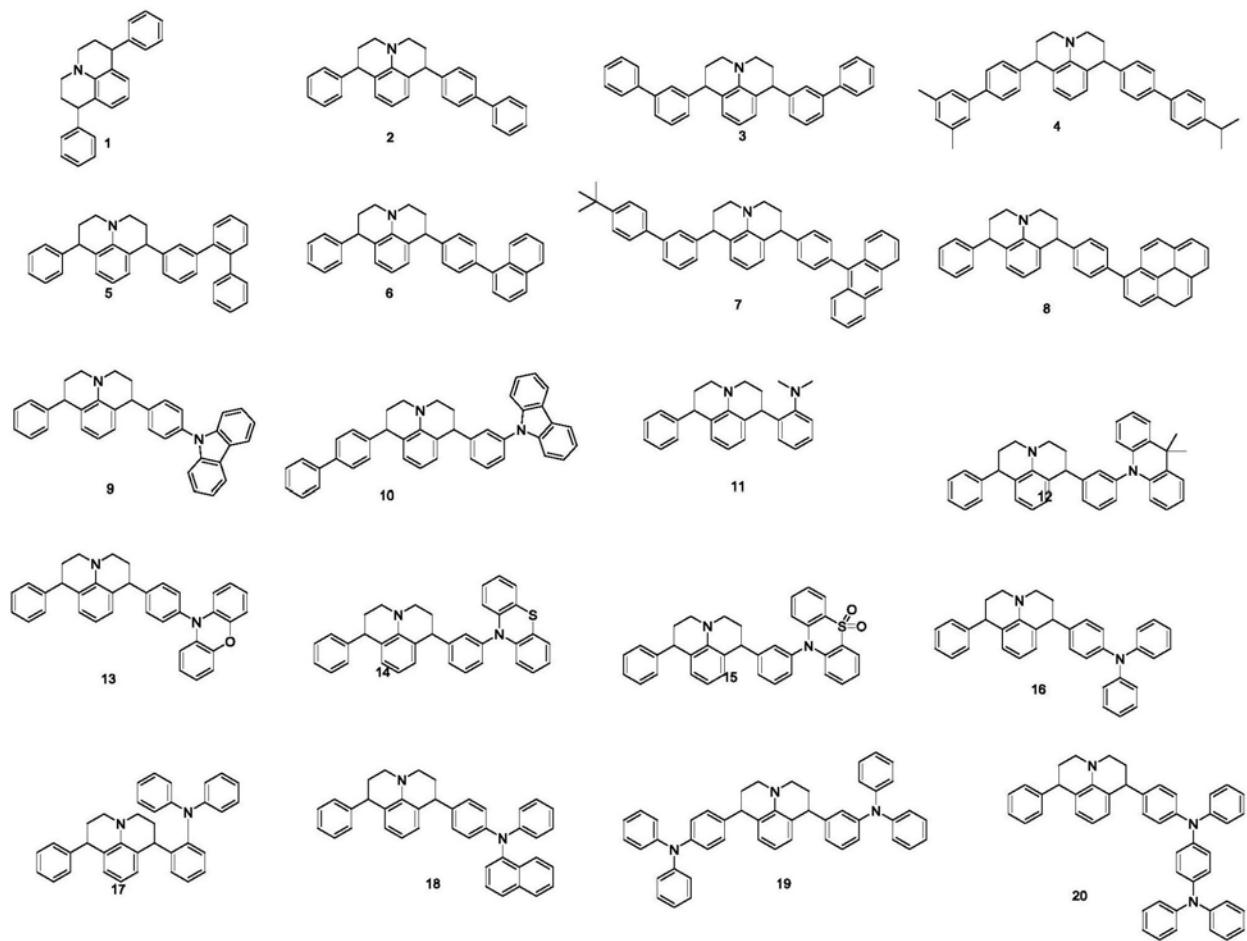


[0007] 其中,R₁,R₂独立的选自氢、取代或未取代的C6-C50芳基基、取代或未取代的C7-C50芳烷基、取代或未取代的C6-C50芳胺基、取代或未取代的C6-C50芳基膦、取代或未取代的C3-C50杂芳基中的任意一种。

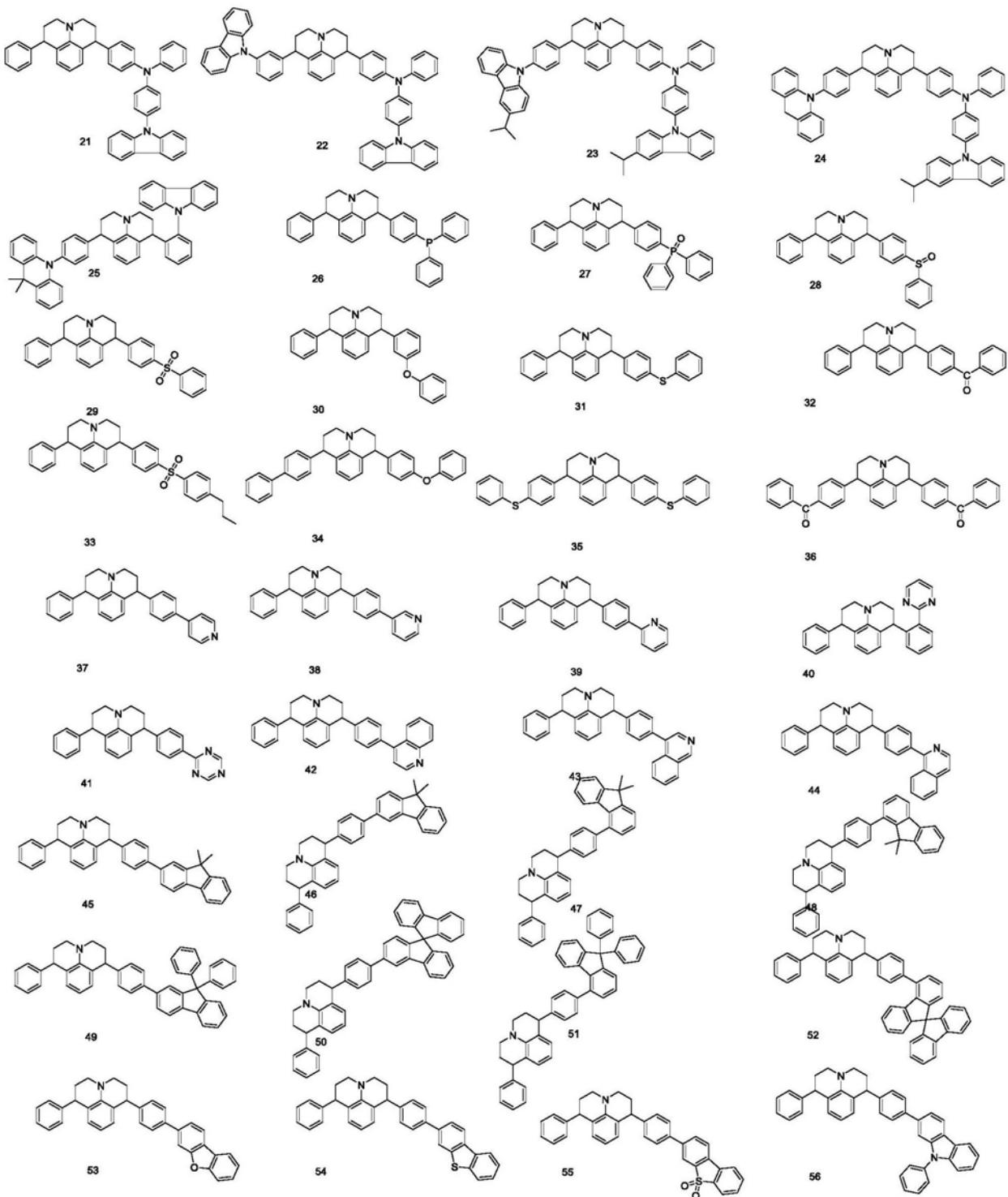
[0008] 优选的,所述的R₁,R₂独立的选自氢、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C7-C30芳烷基、取代或未取代的C6-C30芳胺基、取代或未取代的C6-C30芳基膦、取代或未取代的C3-C30杂芳基中的任意一种。

[0009] 优选的,所述一种有机电致发光材料,选自如下结构中的任意一种:

[0010]



[0011]



[0012] 本发明还提供一种有机电致发光材料的有机发光器件，包括第一电极、第二电极和置于所述两电极之间的一个或多个有机化合物层，至少一个有机化合物层包含至少一种所述的一种有机电致发光材料。

[0013] 优选的，所述有机化合物层包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层中的至少一层。

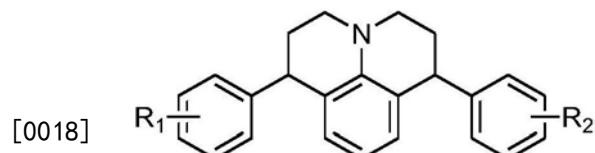
[0014] 本发明的有益效果：

[0015] 与现有技术相比,本发明的一种有机电致发光材料的有机发光器件,发光效率最高可达19.1cd/A,驱动电压最低为3.7V,是一种优异的OLED材料。

具体实施方式

[0016] 下面将结合本发明实施例的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0017] 本发明首先提供一种有机电致发光材料,具有如式I所示的结构式:



I

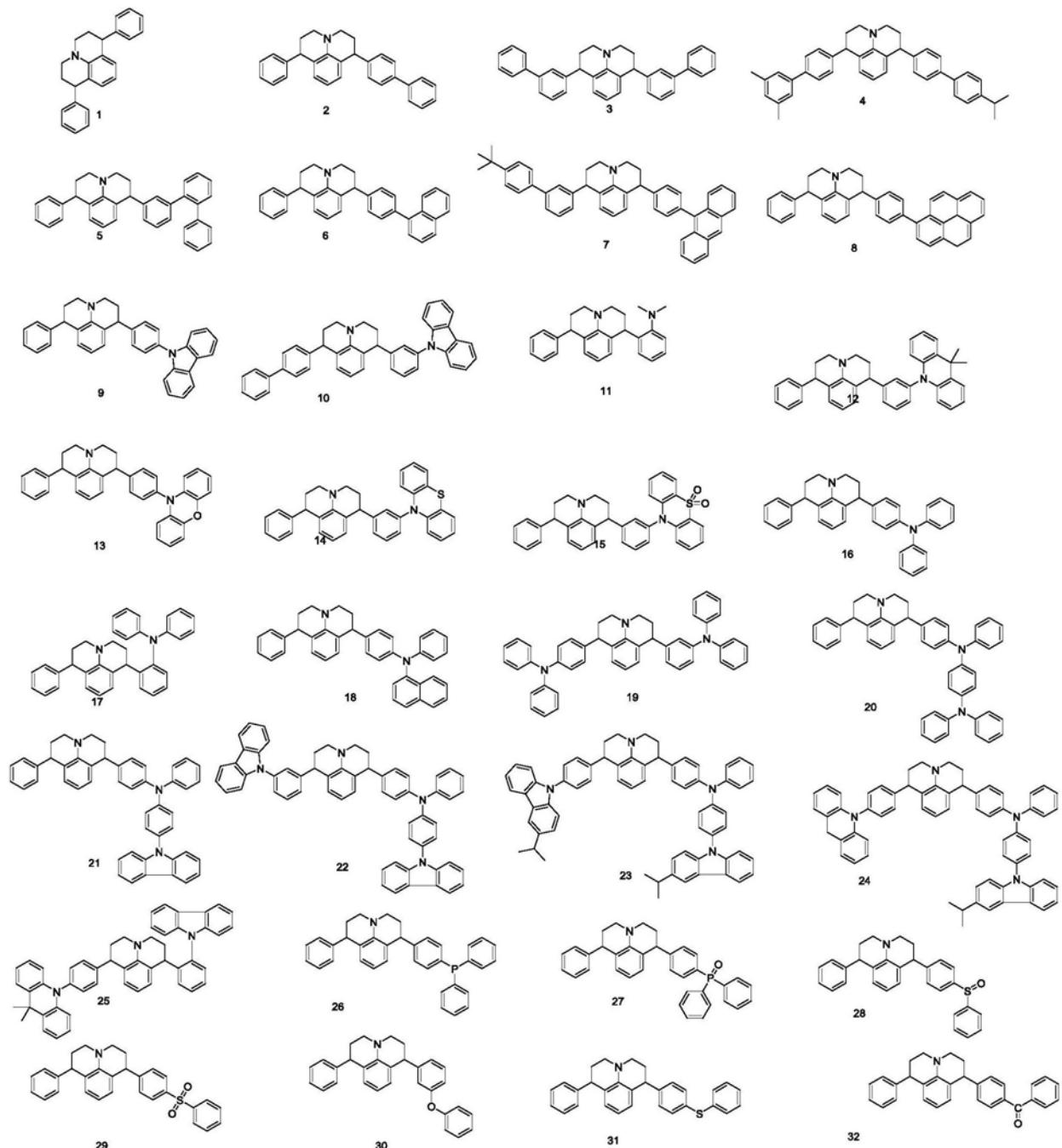
[0019] 其中,R₁,R₂独立的选自氢、取代或未取代的C6-C50芳基、取代或未取代的C7-C50芳烷基、取代或未取代的C6-C50芳胺基、取代或未取代的C6-C50芳基膦、取代或未取代的C3-C50杂芳基中的任意一种。

[0020] 优选的,所述的R₁,R₂独立的选自氢、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C7-C30芳烷基、取代或未取代的C6-C30芳胺基、取代或未取代的C6-C30芳基膦、取代或未取代的C3-C30杂芳基中的任意一种。

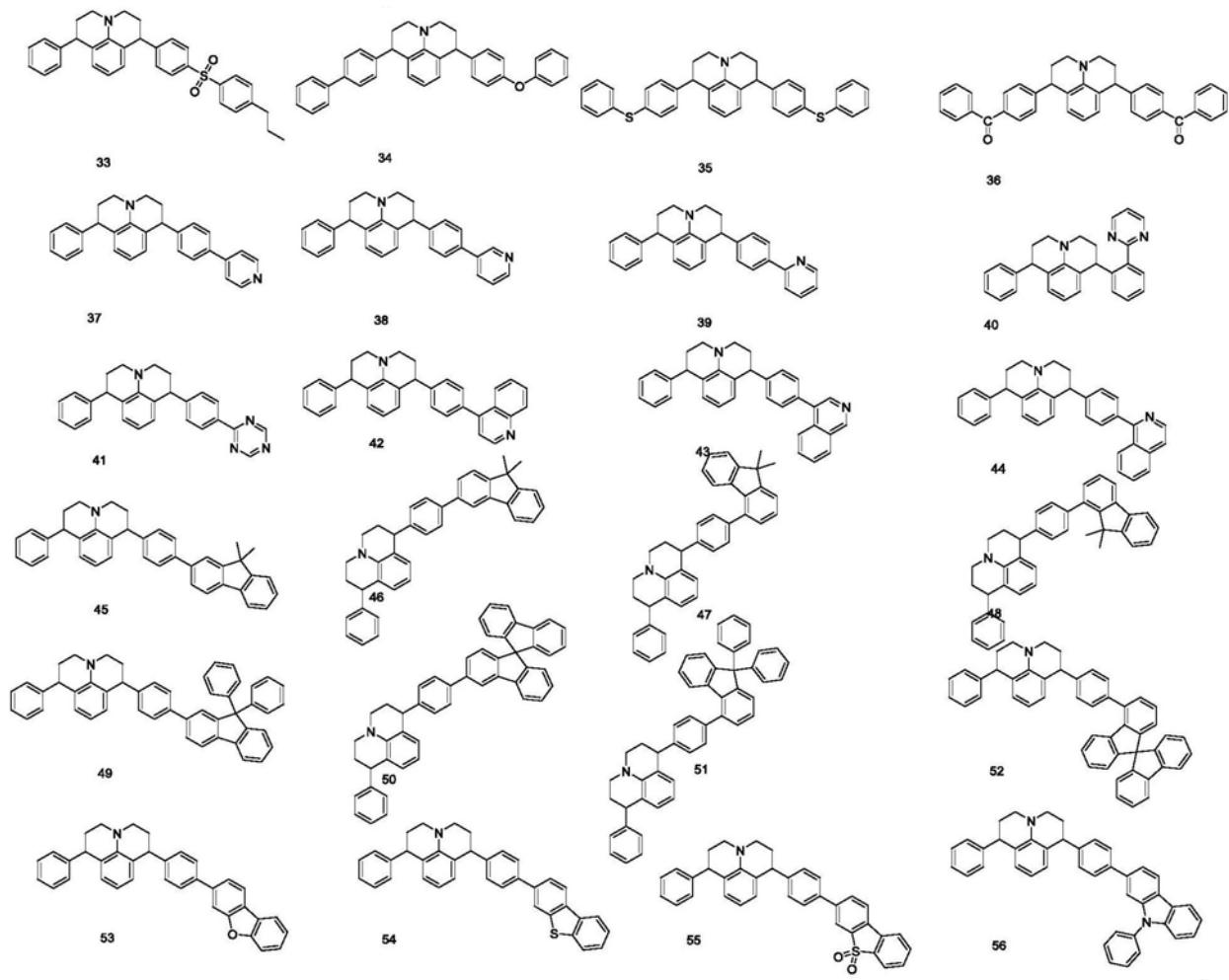
[0021] 按照本发明,所述取代的芳基、取代的芳烷基、取代的芳胺基、取代的芳基膦、取代的杂芳基中,所述取代基可选自C1~C4烷基、C6-C18芳基、C6-C18芳氧基或C6-C18芳硫基,所述取代基的个数优选为1~3个。所述杂芳基中的杂原子优选为O、S、N或P。

[0022] 作为举例,没有特别限定,本发明所述一种有机电致发光材料,优选选自如下结构中的任意一种:

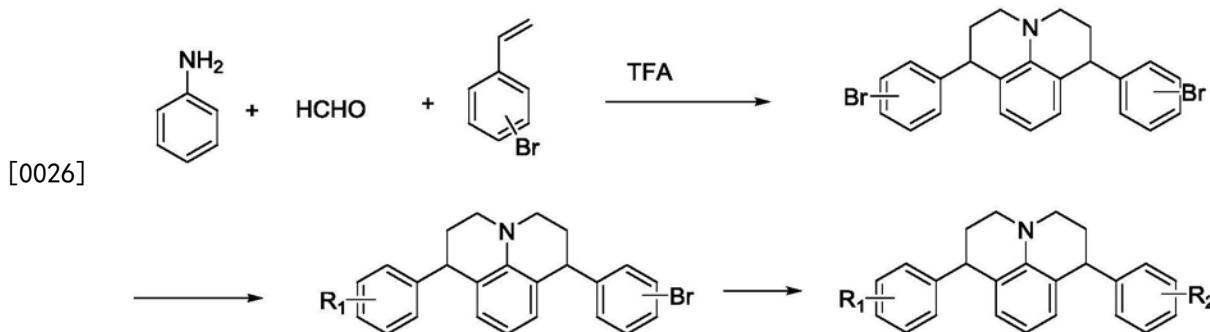
[0023]



[0024]



[0025] 本发明所述一种有机电致发光材料制备方法：



[0027] 其中, R_1, R_2 独立的选自氢、取代或未取代的C6-C50芳基、取代或未取代的C7-C50芳烷基、取代或未取代的C6-C50芳胺基、取代或未取代的C6-C50芳基膦、取代或未取代的C3-C50杂芳基中的任意一种。

[0028] 本发明对上述各类反应的反应条件没有特殊要求,以本领域技术人员熟知的此类反应的常规条件即可。本发明对上述各类反应中所采用的原料的来源没有特别的限制,可以为市售产品或采用本领域技术人员所熟知的制备方法制备得到。其中,所述R₁,R₂的选择同上所述,在此不再赘述。

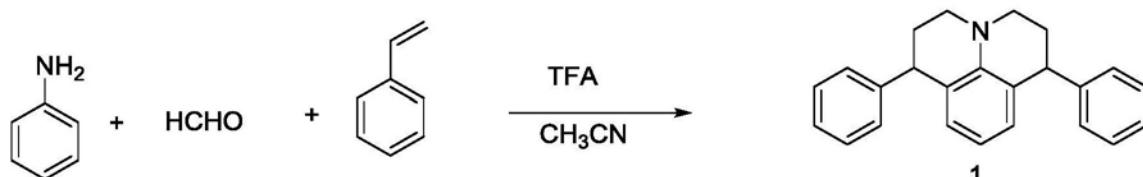
[0029] 本发明还提供一种有机电致发光材料的有机发光器件，所述有机发光器件为本领

域技术人员所熟知的有机发光器件即可。本发明所述有机发光器件包括第一电极、第二电极和置于两电极之间的一个或多个有机化合物层，至少一个有机化合物层包含至少一种本发明所述的一种有机电致发光材料。

[0030] 所述有机化合物层优选包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层与电子注入层中的至少一层，优选所述的发光层中含有本发明所述的一种有机电致发光材料。

[0031] 实施例1：化合物1的制备

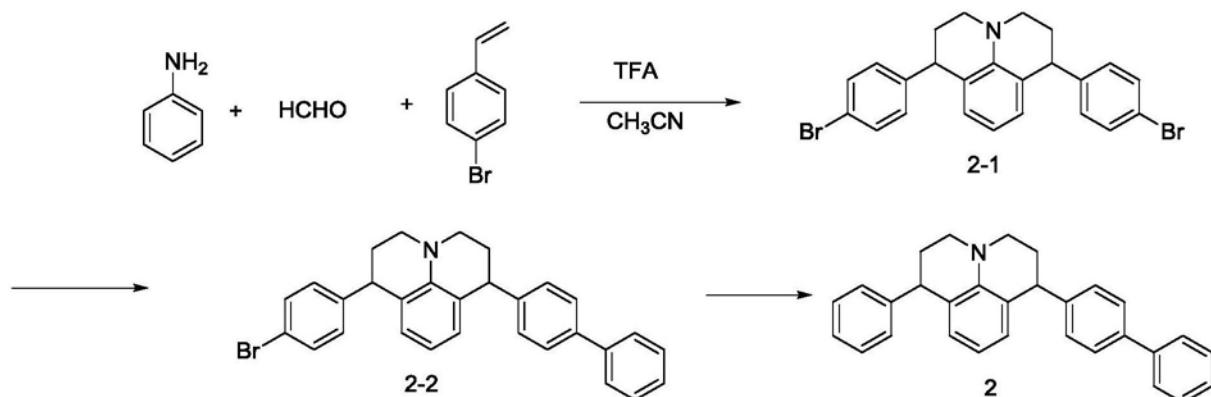
[0032]



[0033] Step1, 将100mmol苯胺溶解在溶剂乙腈中，在氩气保护下，加入1当量的三氟乙酸，搅拌下加入5当量的苯乙烯，和5当量的甲醛水溶液。搅拌，有黄色固体产生，加热至回流黄色固体重新溶解，反应30min，冷却至室温，过滤，用乙腈洗涤滤饼，产品经由柱层析，得到终产品41mmol化合物1。

[0034] 实施例2：化合物2的合成

[0035]



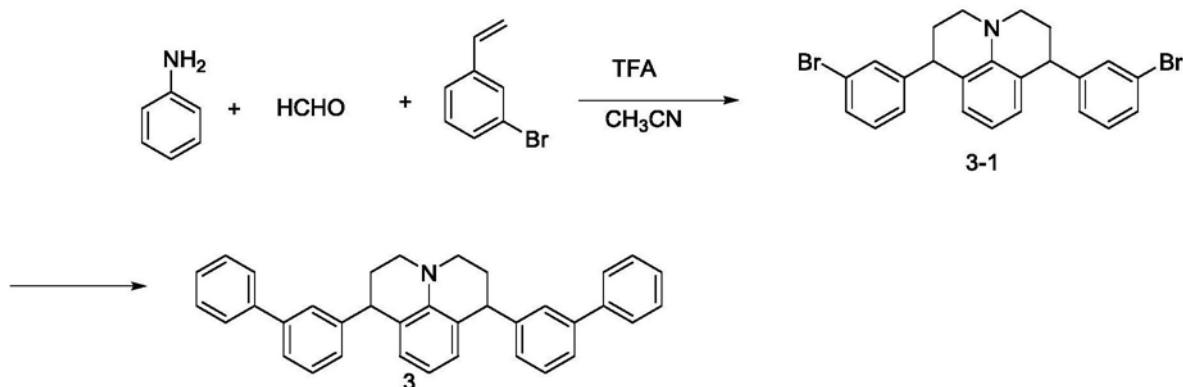
[0036] Step1, 将100mmol苯胺溶解在溶剂乙腈中，在氩气保护下，加入1当量的三氟乙酸，搅拌下加入5当量的对溴苯乙烯，和5当量的甲醛水溶液。搅拌，有黄色固体产生，加热至回流黄色固体重新溶解，反应30min，冷却至室温，过滤，用乙腈洗涤滤饼，产品经由柱层析，得到终产品41mmol化合物2-1。

[0037] Step2, 取41mmol的化合物2-1，加入41mmol的苯硼酸，120mmol碳酸钠，0.4mmol四三苯基磷钯，甲苯，乙醇、水的混合溶液。氩气置换三次，回流温度下反应10h，粗产品经由柱层析，得到产品33mmol化合物2-2。

[0038] Step3, 取33mmol的2-2，加入溶剂甲醇，10%的Pd/C，氩气置换三次，再次氢气置换三次。室温下剧烈搅拌反应3h，过滤除掉Pd/C，有机相浓缩，经由柱层析得到产品23mmol化合物2。

[0039] 实施例3：化合物3的合成

[0040]

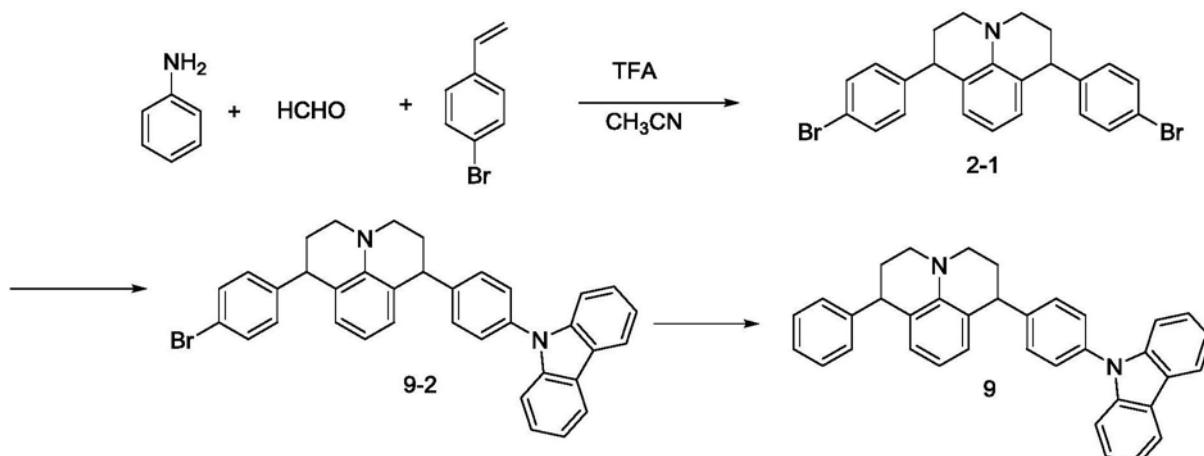


[0041] Step1, 将100mmol苯胺溶解在溶剂乙腈中, 在氩气保护下, 加入1当量的三氟乙酸, 搅拌下加入5当量的间溴苯乙烯, 和5当量的甲醛水溶液。搅拌, 有黄色固体产生, 加热至回流黄色固体重新溶解, 反应30min, 冷却至室温, 过滤, 用乙腈洗涤滤饼, 产品经由柱层析, 得到终产品41mmol化合物3-1。

[0042] Step2, 取41mmol的化合物3-1, 加入82mmol的苯硼酸, 120mmol碳酸钠, 0.4mmol四三苯基磷钯, 甲苯, 乙醇、水的混合溶液。氩气置换三次, 回流温度下反应10h, 粗产品经由柱层析, 得到产品33mmol化合物3。

[0043] 实施例4: 化合物9的合成

[0044]



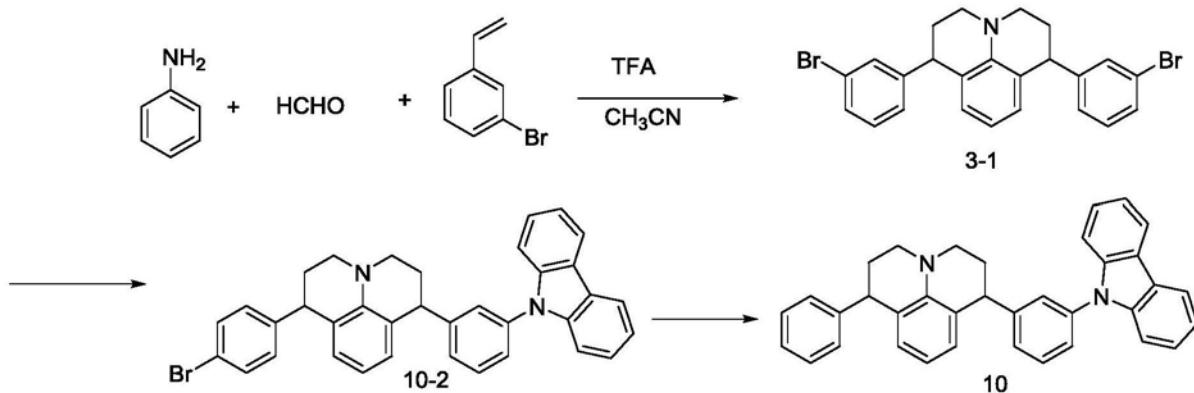
[0045] Step1, 将100mmol苯胺溶解在溶剂乙腈中, 在氩气保护下, 加入1当量的三氟乙酸, 搅拌下加入5当量的对溴苯乙烯, 和5当量的甲醛水溶液。搅拌, 有黄色固体产生, 加热至回流黄色固体重新溶解, 反应30min, 冷却至室温, 过滤, 用乙腈洗涤滤饼, 产品经由柱层析, 得到终产品41mmol化合物2-1。

[0046] Step2, 取41mmol的2-1, 加入41mmol的咔唑, 120mmol叔丁醇钾, 0.4mmol $Pd_2(dba)_3$, 甲苯, 氩气置换三次, 加入0.8mmol三叔丁基膦, 再次氩气置换三次, 回流温度下反应10h, 粗产品经由柱层析, 得到产品33mmol化合物9-2。

[0047] Step3, 取33mmol的9-2, 加入溶剂甲醇, 10%的Pd/C, 氩气置换三次, 再次氢气置换三次。室温下剧烈搅拌反应3h, 过滤除掉Pd/C, 有机相浓缩, 经由柱层析得到产品23mmol化合物9。

[0048] 实施例5: 化合物10的合成

[0049]



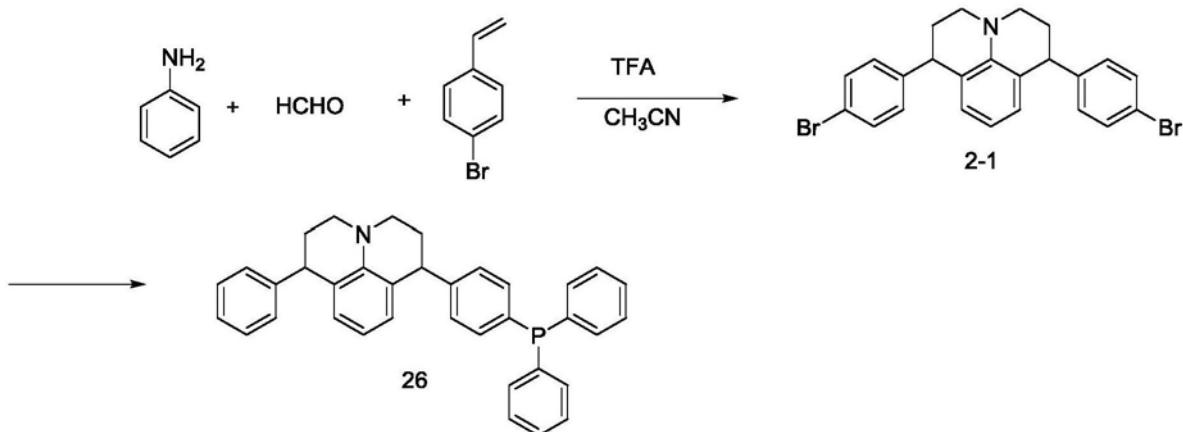
[0050] Step1, 将100mmol苯胺溶解在溶剂乙腈中, 在氩气保护下, 加入1当量的三氟乙酸, 搅拌下加入5当量的间溴苯乙烯, 和5当量的甲醛水溶液。搅拌, 有黄色固体产生, 加热至回流黄色固体重新溶解, 反应30min, 冷却至室温, 过滤, 用乙腈洗涤滤饼, 产品经由柱层析, 得到终产品41mmol化合物3-1。

[0051] Step2, 取41mmol的化合物3-1, 加入41mmol的咔唑, 120mmol叔丁醇钾, 0.4mmol $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 甲苯, 氩气置换三次, 加入0.8mmol三叔丁基膦, 再次氩气置换三次, 回流温度下反应10h, 粗产品经由柱层析, 得到产品33mmol化合物10-2。

[0052] Step3, 取33mmol的10-2, 加入溶剂甲醇, 10%的Pd/C, 氩气置换三次, 再次氢气置换三次。室温下剧烈搅拌反应3h, 过滤除掉Pd/C, 有机相浓缩, 经由柱层析得到产品23mmol化合物10。

[0053] 实施例6: 化合物26的合成

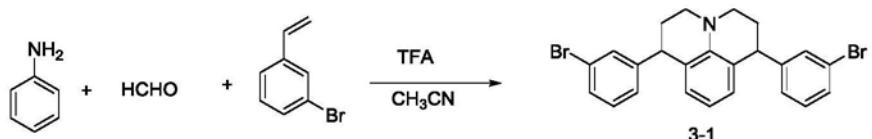
[0054]



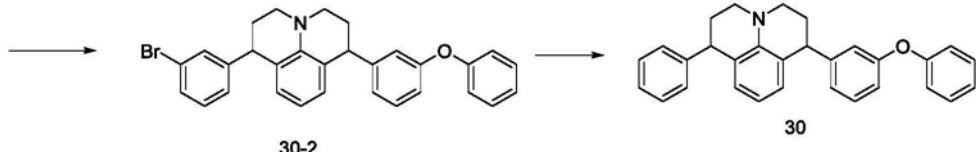
[0055] Step1, 将100mmol苯胺溶解在溶剂乙腈中, 在氩气保护下, 加入1当量的三氟乙酸, 搅拌下加入5当量的对溴苯乙烯, 和5当量的甲醛水溶液。搅拌, 有黄色固体产生, 加热至回流黄色固体重新溶解, 反应30min, 冷却至室温, 过滤, 用乙腈洗涤滤饼, 产品经由柱层析, 得到终产品41mmol化合物2-1。

[0056] Step2, 取90mmol新制备的镁屑, 加入到乙醚中, 氮气保护下加入41mmol化合物2-1, 加热到回流, 反应0.5h。将反应液冷却到-10℃。缓慢加入三氯化磷, 加完后, 升温到室温继续反应0.5h。反应完成后, 加入水淬灭反应。用乙醚萃取反应液, 干燥、浓缩、过柱得到产品18mmol化合物26。

[0057] 实施例7:化合物30的合成



[0058]

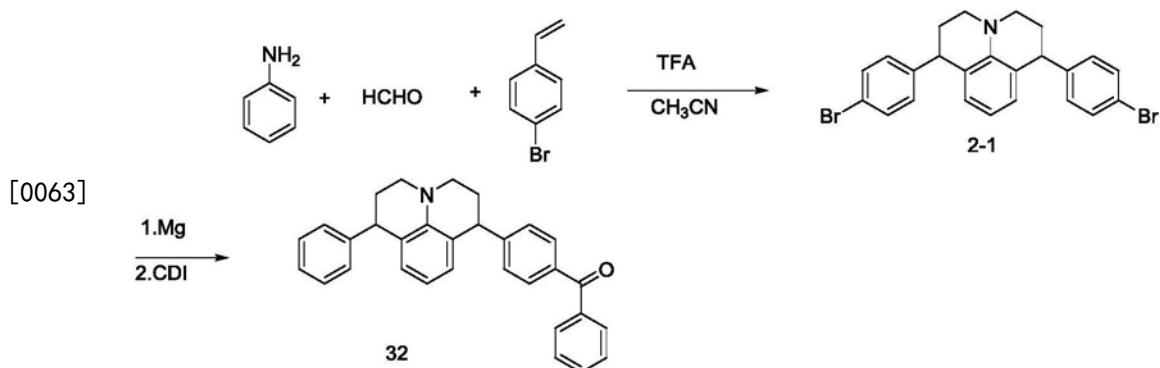


[0059] Step1, 将100mmol苯胺溶解在溶剂乙腈中, 在氩气保护下, 加入1当量的三氟乙酸, 搅拌下加入5当量的间溴苯乙烯, 和5当量的甲醛水溶液。搅拌, 有黄色固体产生, 加热至回流黄色固体重新溶解, 反应30min, 冷却至室温, 过滤, 用乙腈洗涤滤饼, 产品经由柱层析, 得到终产品41mmol化合物3-1。

[0060] Step2, 取41mmol的化合物3-1, 加入41mmol的苯酚, 120mmol叔丁醇钾, 4mmol CuI, DMF, 氩气置换三次, 加入8mmol林菲罗啉, 再次氩气置换三次, 回流温度下反应6h, 粗产品经由柱层析, 得到产品33mmol化合物30-2。

[0061] Step3, 取33mmol的化合物30-2, 加入溶剂甲醇, 10%的Pd/C, 氩气置换三次, 再次氢气置换三次。室温下剧烈搅拌反应3h, 过滤除掉Pd/C, 有机相浓缩, 经由柱层析得到产品23mmol化合物30。

[0062] 实施例8:化合物32的合成

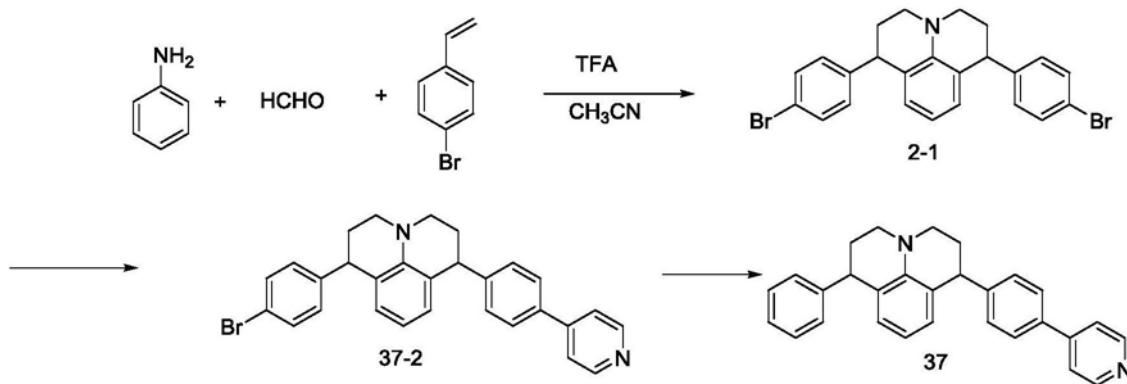


[0064] Step1, 将100mmol苯胺溶解在溶剂乙腈中, 在氩气保护下, 加入1当量的三氟乙酸, 搅拌下加入5当量的对溴苯乙烯, 和5当量的甲醛水溶液。搅拌, 有黄色固体产生, 加热至回流黄色固体重新溶解, 反应30min, 冷却至室温, 过滤, 用乙腈洗涤滤饼, 产品经由柱层析, 得到终产品41mmol化合物2-1。

[0065] Step2, 取90mmol新制备的镁屑, 加入到乙醚中, 氮气保护下加入41mmol化合物2-1, 加热到回流, 反应0.5h。将反应液冷却到-80℃。缓慢加入羰基二咪唑CDI, 在此温度下反应0.5h。升温到室温继续反应1h。反应完成后, 加入水淬灭反应。用乙酸乙酯萃取反应液, 干燥、浓缩、过柱得到产品25mmol化合物32。

[0066] 实施例9:化合物37的合成

[0067]

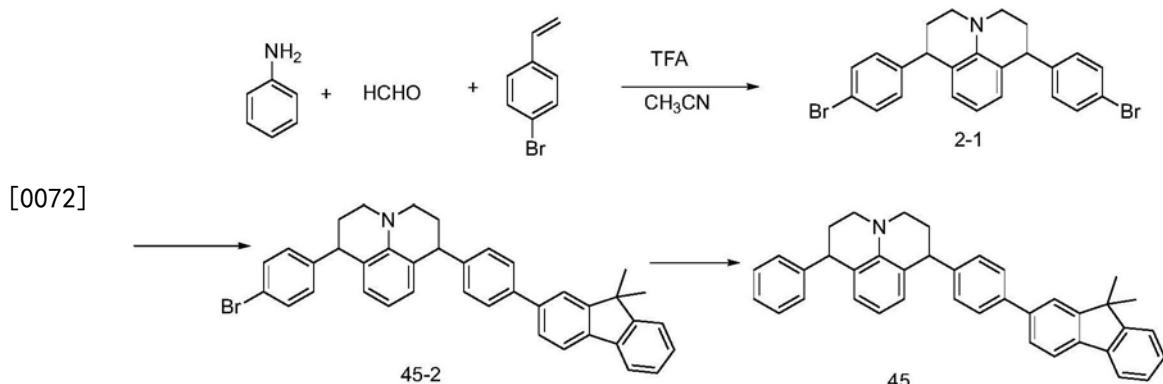


[0068] Step1, 将100mmol苯胺溶解在溶剂乙腈中, 在氩气保护下, 加入1当量的三氟乙酸, 搅拌下加入5当量的对溴苯乙烯, 和5当量的甲醛水溶液。搅拌, 有黄色固体产生, 加热至回流黄色固体重新溶解, 反应30min, 冷却至室温, 过滤, 用乙腈洗涤滤饼, 产品经由柱层析, 得到终产品41mmol化合物2-1。

[0069] Step2, 取41mmol的化合物2-1, 加入41mmol的吡啶硼酸, 120mmol碳酸钠, 0.4mmol四三苯基磷钯, 甲苯, 乙醇、水的混合溶液。氩气置换三次, 回流温度下反应10h, 粗产品经由柱层析, 得到产品33mmol化合物37-2。

[0070] Step3, 取33mmol化合物37-2, 加入溶剂甲醇, 10%的Pd/C, 氩气置换三次, 再次氢气置换三次。室温下剧烈搅拌反应3h, 过滤除掉Pd/C, 有机相浓缩, 经由柱层析得到产品23mmol化合物37。

[0071] 实施例10: 化合物45的合成



[0072] Step1, 将100mmol苯胺溶解在溶剂乙腈中, 在氩气保护下, 加入1当量的三氟乙酸, 搅拌下加入5当量的对溴苯乙烯, 和5当量的甲醛水溶液。搅拌, 有黄色固体产生, 加热至回流黄色固体重新溶解, 反应30min, 冷却至室温, 过滤, 用乙腈洗涤滤饼, 产品经由柱层析, 得到终产品41mmol化合物2-1。

[0073] Step2, 取41mmol的化合物2-1, 加入41mmol的9,9-二甲基-9H-芴-2-硼酸, 120mmol碳酸钠, 0.4mmol四三苯基磷钯, 甲苯, 乙醇、水的混合溶液。氩气置换三次, 回流温度下反应10h, 粗产品经由柱层析, 得到产品33mmol化合物45-2。

[0074] Step3, 取45mmol 45-2, 加入溶剂甲醇, 10%的Pd/C, 氩气置换三次, 再次氢气置换三次。室温下剧烈搅拌反应3h, 过滤除掉Pd/C, 有机相浓缩, 经由柱层析得到产品23mmol化合物45。

[0076] 本发明实施例制备得到的一种有机电致发光材料的FD-MS值见表1所示。

[0077] 表1本发明实施例制备的化合物FD-MS值

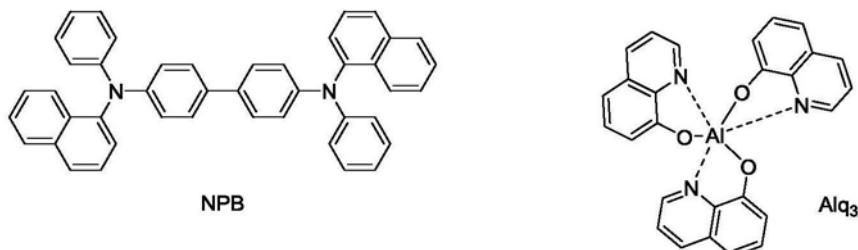
[0078]

化合物	FD-MS
1	M/z: 325.14, C ₂₄ H ₂₃ N (325.18)
2	M/z: 401.17, C ₃₀ H ₂₇ N (401.21)
3	M/z: 477.35, C ₃₆ H ₃₁ N (477.25)
9	M/z: 490.24, C ₃₆ H ₃₀ N ₂ (490.24)
10	M/z: 566.38, C ₄₂ H ₃₄ N ₂ (566.27)
26	M/z: 509.21, C ₃₆ H ₃₂ NP (509.23)

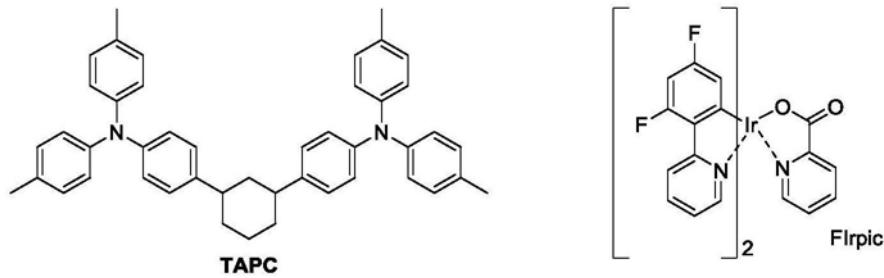
[0079]

30	M/z: 417.08, C ₃₀ H ₂₇ NO (417.21)
32	M/z: 429.00, C ₃₁ H ₂₇ NO (429.21)
37	M/z: 402.44, C ₂₉ H ₂₆ N ₂ (402.21)
45	M/z: 517.10, C ₃₉ H ₃₅ N (517.28)

[0080] 对比应用实施例1:



[0081]



[0082] 取ITO透明玻璃为阳极,超声清洗后干燥至于真空腔中,抽真空至 5×10^{-5} Pa,在上述阳极基板上真空蒸镀NPB作为空穴传输层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀厚度为70nm。在空穴传输层上真空蒸镀TAPC/Flrpic作为发光层,掺杂浓度为10wt%,蒸镀速率为0.005nm/s,蒸镀厚度为30nm。在发光层上真空蒸镀Alq₃作为电子传输层,蒸镀速率为0.01nm/s,蒸镀厚度

为50nm。在电子传输层上真空蒸镀Al层作为阴极,厚度为200nm。

[0083] 应用实施例1:

[0084] 取ITO透明玻璃为阳极,超声清洗后干燥至于真空腔中,抽真空至 5×10^{-5} Pa,在上述阳极基板上真空蒸镀NPB作为空穴传输层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀厚度为70nm。在空穴传输层上真空蒸镀化合物1/FIrpic作为发光层,掺杂浓度为10wt%,蒸镀速率为0.005nm/s,蒸镀厚度为30nm。在发光层上真空蒸镀Alq₃作为电子传输层,蒸镀速率为0.01nm/s,蒸镀厚度为50nm。在电子传输层上真空蒸镀Al层作为阴极,厚度为200nm。

[0085] 应用实施例2:

[0086] 将应用实施例1中的化合物1换成化合物2。测量该器件的发光性能,结果见表2。

[0087] 应用实施例3:

[0088] 将应用实施例1中的化合物1换成化合物3。测量该器件的发光性能,结果见表2。

[0089] 应用实施例4:

[0090] 将应用实施例1中的化合物1换成化合物9。测量该器件的发光性能,结果见表2。

[0091] 应用实施例5:

[0092] 将应用实施例1中的化合物1换成化合物10。测量该器件的发光性能,结果见表2。

[0093] 应用实施例6:

[0094] 将应用实施例1中的化合物1换成化合物26。测量该器件的发光性能,结果见表2。

[0095] 应用实施例7:

[0096] 将应用实施例1中的化合物1换成化合物30。测量该器件的发光性能,结果见表2。

[0097] 应用实施例8:

[0098] 将应用实施例1中的化合物1换成化合物32。测量该器件的发光性能,结果见表2。

[0099] 应用实施例9:

[0100] 将应用实施例1中的化合物1换成化合物37。测量该器件的发光性能,结果见表2。

[0101] 应用实施例10:

[0102] 将应用实施例1中的化合物1换成化合物45。测量该器件的发光性能,结果见表2。

[0103] 测量实施例1:对比样品以及样品的发光性能

[0104] 对比样品以及样品是采用Keithley SMU235,PR650评价发光效率和驱动电压,结果列于表2中:

[0105] 表2本发明实施例制备的发光器件的发光特性

化合物编号	主体化合物	驱动电压 (V)	发光效率 (Cd/A)
[0106]	对比样品	TAPC	6.5
	1	1	3.8
	2	2	3.7
	3	3	4.0
	4	9	4.2
	5	10	3.8
	6	26	4.4
	7	30	4.5
	8	32	4.4
	9	37	3.9
	10	45	4.5

[0107] 以上可以看出,本发明的一种有机电致发光材料在有机发光器件中进行应用,发光效率最高可达19.1cd/A,驱动电压最低为3.7V,较大的提高了器件的发光效率,是性能良好的有机发光材料。

[0108] 虽然本发明用示范性实施方案进行了特别的描述,但应该理解在不偏离权利要求所限定的本发明的精神与范围的情况下,本领域普通技术人员可对其进行各种形式和细节上的改变。

专利名称(译)	一种有机电致发光材料及其有机发光器件		
公开(公告)号	CN107369775B	公开(公告)日	2018-12-25
申请号	CN201710568865.1	申请日	2017-07-13
[标]申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
[标]发明人	蔡辉		
发明人	孙可一 蔡辉		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0036 H01L51/5012 H01L51/5048 H01L51/5088		
审查员(译)	黄宇		
其他公开文献	CN107369775A		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明提供一种有机电致发光材料及其有机发光器件，属于有机光电材料技术领域。解决现有技术中有机光电材料发光效率低、驱动电压较高、使用寿命短等发光性能差的技术问题。与现有技术相比，本发明的基于一种有机电致发光材料及有机发光器件，驱动电压最低为3.7V，发光效率最高可达19.1cd/A，是一种优异的OLED材料。

