



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104073245 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201310106666. 0

(22) 申请日 2013. 03. 29

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 梁禄生 张娟娟

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07F 7/08 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

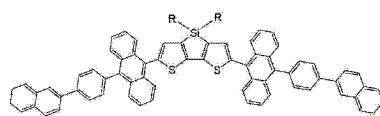
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种有机电致发光材料及其制备方法和有机
电致发光器件

(57) 摘要

本发明属于光电材料领域, 具体提供
了一种有机电致发光材料, 该有机
电致发光材料的结构式如式(1)所示:

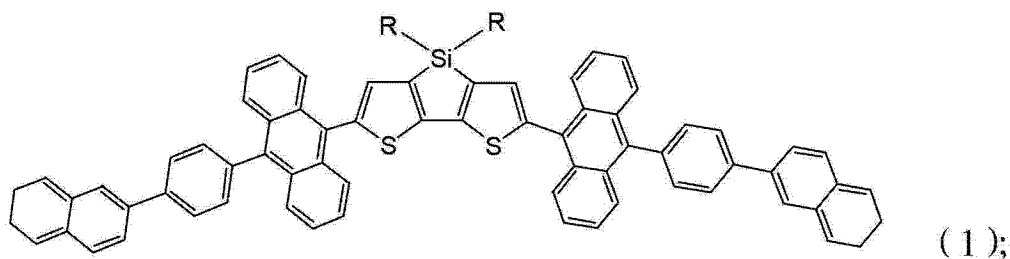


式中, R 为苯

(1);

基或 $C_1 \sim C_6$ 的烷基。该有机电致发光材料具有优
异的溶解性能、成膜性能和热稳定性, 并具有较高
的电子传输性能。本发明还提供了该有机电致发
光材料的制备方法和含有该有机电致发光材料的
有机电致发光器件。

1. 一种有机电致发光材料,其特征在于,所述有机电致发光材料的结构式如式(1)所示:

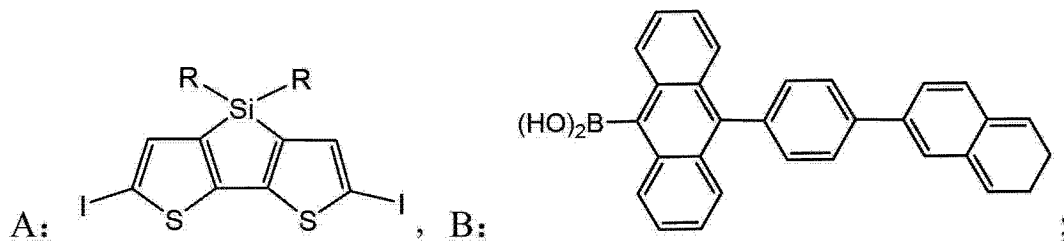


式中,R 苯基或 $C_1 \sim C_6$ 的烷基。

2. 如权利要求 1 所述的有机电致发光材料,其特征在于,所述 R 为苯基或 $C_1 \sim C_6$ 的直链烷基。

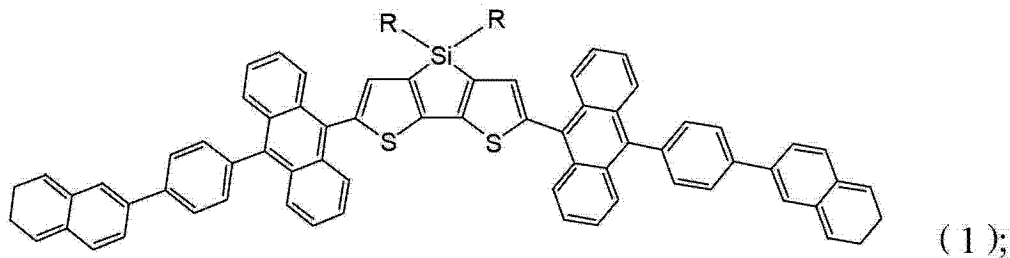
3. 一种有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S10、提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:



式中,R 苯基或 $C_1 \sim C_6$ 的烷基;

S20、在惰性气体、碱性溶液、有机溶剂和催化剂的条件下,将所述化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 1:2 ~ 1:3 混合,在 75 ~ 120°C 下进行 Suzuki 耦合反应 24 ~ 48 小时后,分离纯化,得到有机电致发光材料,其结构式如式(1)所示:



式中,R 苯基或 $C_1 \sim C_6$ 的烷基。

4. 如权利要求 3 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 R 为苯基或 $C_1 \sim C_6$ 的直链烷基。

5. 如权利要求 3 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S20 中,所述催化剂为有机钯。

6. 如权利要求 5 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述有机钯为四(三苯基膦)钯、双(三苯基膦)二氯化钯或三(二亚苄基丙酮)二钯。

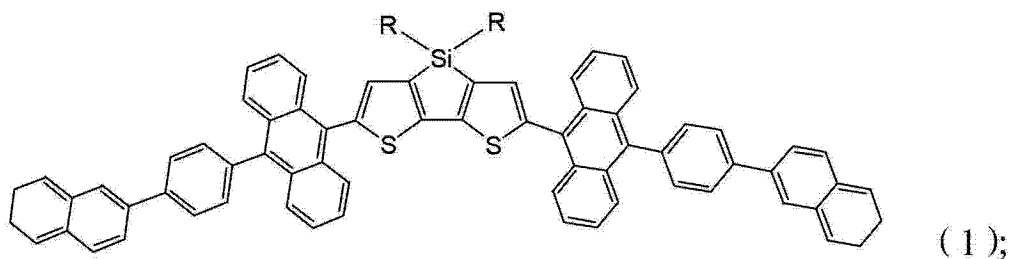
7. 如权利要求 3 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S20 中,所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 0.004:1 ~ 0.1:1。

8. 如权利要求 3 所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 S20 中,所述碱性溶液为碳酸铯、碳酸钾或碳酸钠溶液,所述有机溶剂为四氢呋喃、乙二醇二甲醚或甲

苯。

9. 根据权利要求3所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述S20中的分离纯化步骤包括:向反应液中加入饱和氯化铵水溶液,再采用二氯甲烷萃取,氯化钠水溶液洗涤,再经干燥,旋蒸,得到有机电致发光材料粗产物;最后将所述有机电致发光材料粗产物采用硅胶柱层析进行分离提纯,得到有机电致发光材料。

10. 一种有机电致发光器件,包括依次叠层设置的阳极导电基板、空穴传输层、发光层、电子传输层、缓冲层以及阴极层;其特征在于,所述发光层的材质为式(1)所示的有机电致发光材料:



式中,R 苯基或 $C_1 \sim C_6$ 的烷基。

一种有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及光电材料领域,具体涉及一种有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 随着信息时代的发展,具有高效、节能、轻质的有机电致发光平板显示器(OLEDs)及大面积白光照明越来越受到人们的关注。作为一种新型的LED技术,具有主动发光、轻、薄、对比度好、能耗低、可制成柔性器件等特点的有机电致发光器件对材料提出了较高的要求。

[0003] 1987年,美国Eastman Kodak公司的Tang和VanSlyke报道了有机电致发光研究中的突破性进展。而要实现全色显示及照明等应用目的,发光器件必须具有一定的效率和寿命,由于在有机材料电荷传输中的电子通常是少子,目前具有较好电子传输性能的有机电致发光材料还比较缺乏。

[0004] 联噻吩噻咯是一个二联噻吩,两个噻吩环的 β 位通过硅原子桥联形成三环体系联噻吩噻咯环,同一般的偶联芳香化合物相比,以硅原子为杂原子桥联的三环体系联噻吩噻咯环,由于硅原子的引入,有较低的LUMO能量水平和更大的共平面性,具有非常好的电子传输性能。

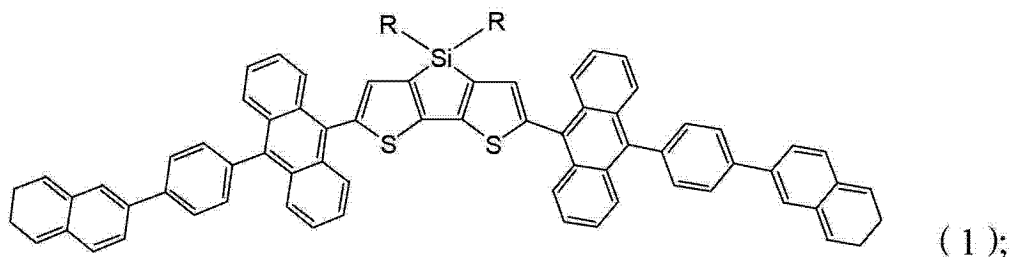
[0005] 简单的联噻吩噻咯发蓝光,由于 $\sigma^*-\pi^*$ 共轭降低了LUMO能量水平,因此联噻吩噻咯也可以作为多层有机电致发光器件的电子传输材料。然而,联噻吩噻咯薄膜层热不稳定,其应用中常会因结晶或熔化导致器件性能急剧降低。

发明内容

[0006] 为改进联噻吩噻咯的热稳定性,本发明提供了一种有机电致发光材料。所述有机电致发光材料具有较好的电子传输性能和热稳定性,有利于获得较高的发光效率并延长器件寿命;该有机电致发光材料还具有较高的溶解性能和成膜性能,加工简易。本发明还提供了该有机电致发光材料的制备方法以及含有该有机电致发光材料的有机电致发光器件。

[0007] 一方面,本发明提供了一种有机电致发光材料,所述有机电致发光材料的结构式如式(1)所示:

[0008]



[0009] 式中,R 苯基或 $C_1 \sim C_6$ 的烷基。

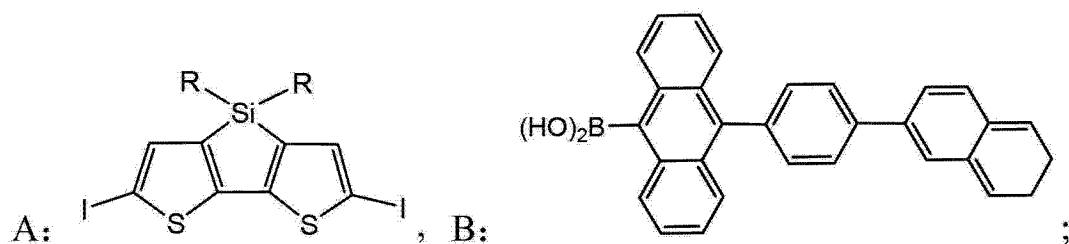
[0010] 优选地,所述 R 为苯基或 $C_1 \sim C_6$ 的直链烷基。

[0011] 所述有机电致发光材料的化学结构包括联噻吩噻咯、蒽和萘基团,其优势在于:(1)蒽、萘基团具有较大的刚性和位阻,能提高材料的热稳定性,有利于延长器件寿命;(2)萘在常规的溶剂中是可溶的,能溶于常见的有机溶剂(如四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷、甲苯等)中,所述含萘的材料具有良好的可加工性,能形成高均匀的膜;(3)联噻吩噻咯基团有较低的 LUMO 能量水平,有较好的电子传输性能,有利于载流子在复合区域的电荷平衡,能提高器件的发光效率。

[0012] 另一方面,本发明还提供了一种上述有机电致发光材料的制备方法,其步骤如下:

[0013] S10、提供如下结构式表示的化合物 A 和化合物 B:

[0014]

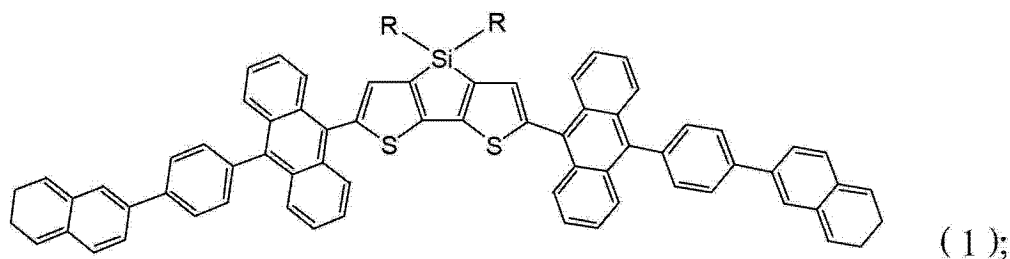


[0015] 式中, R 苯基或 $C_1 \sim C_6$ 的烷基。

[0016] 优选地,所述 R 为苯基或 $C_1 \sim C_6$ 的直链烷基。

[0017] S20、在惰性气体、碱性溶液、有机溶剂和催化剂的条件下,将所述化合物 A 和化合物 B 按摩尔比 1:2 ~ 1:3 混合,在 $75 \sim 120^\circ\text{C}$ 下进行 Suzuki 耦合反应 24 ~ 48 小时后,分离纯化,得到有机电致发光材料,其结构式如式(1)所示:

[0018]

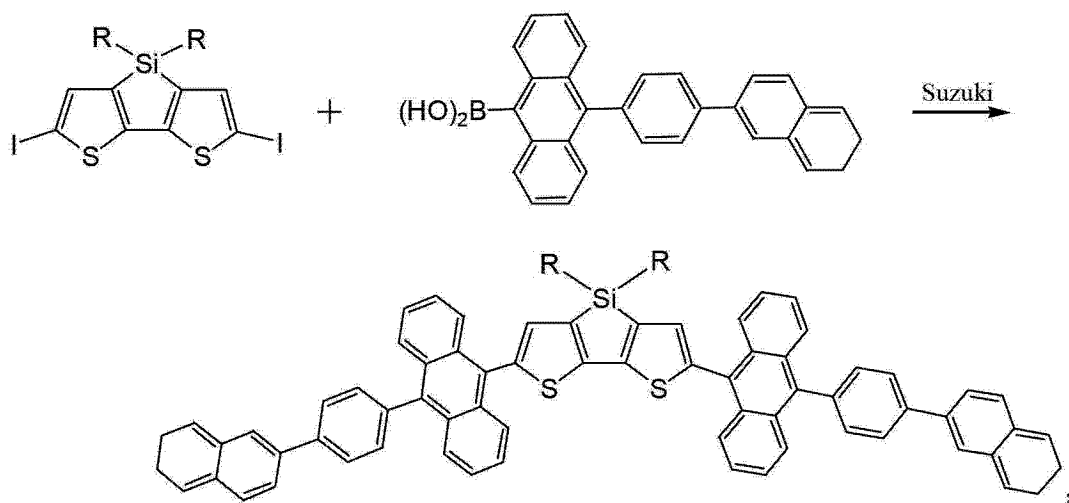


[0019] 式中, R 苯基或 $C_1 \sim C_6$ 的烷基。

[0020] 优选地,所述 R 为苯基或 $C_1 \sim C_6$ 的直链烷基。

[0021] 具体地,在 S20 中, Suzuki 耦合反应的反应式如下:

[0022]



[0023] 式中, R 苯基或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 的烷基。

[0024] 优选地, 所述 R 为苯基或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 的直链烷基。

[0025] 优选地, 所述 S20 中, 所述催化剂为有机钯。

[0026] 优选地, 所述有机钯为四(三苯基膦)钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$)、双(三苯基膦)二氯化钯($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$)或三(二亚苄基丙酮)二钯($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$)。

[0027] 优选地, 所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 $0.004:1 \sim 0.1:1$ 。

[0028] 优选地, 所述碱性溶液为碳酸铯(Cs_2CO_3)、碳酸钾(K_2CO_3)或碳酸钠(Na_2CO_3)溶液, 所述有机溶剂为四氢呋喃、乙二醇二甲醚或甲苯。

[0029] 优选地, 所述碱性溶液的浓度为 2mol/L , 所述碱性溶液中的溶质与所述化合物 A 的摩尔比为 $15:1 \sim 20:1$ 。

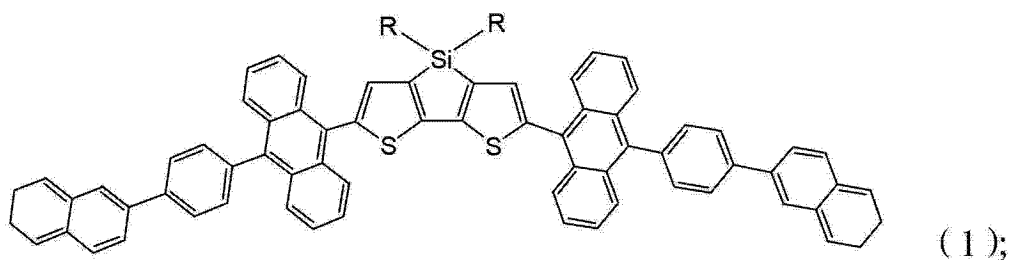
[0030] 所述有机溶剂的加入量为足量, 以保证反应的顺利进行。

[0031] 所述 S20 中, 经过抽真空, 通氮气或氩气达到所述无氧环境。

[0032] 优选地, 所述 S20 中的分离纯化步骤进一步包括: 向反应液中加入饱和氯化铵水溶液, 再采用二氯甲烷萃取, 氯化钠水溶液洗涤, 再经干燥, 旋蒸, 得到有机电致发光材料粗产物; 将所述有机电致发光材料粗产物采用硅胶柱层析进行分离提纯, 得到有机电致发光材料。

[0033] 第三方面, 本发明还涉及一种有机电致发光器件, 包括依次叠层设置的阳极导电基板、空穴传输层、发光层、电子传输层、缓冲层以及阴极层; 所述发光层的材质为式(1)所示的有机电致发光材料:

[0034]



[0035] 式中, R 苯基或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 的烷基。

[0036] 优选地, 所述 R 为苯基或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 的直链烷基。

[0037] 在后续实施例中,为方便表述,化合物 A 分别用 A1、A2、A3、A4……表示,具体命名以各实施例为准。

[0038] 本发明提供的有机电致发光器件,采用式(1)所示的有机电致发光材料作为发光层的材质,该材料易加工,成膜性能好,有利于简化器件制备工艺;该材料含蒽和萘基团,具有较高的热稳定性,有利于延长器件寿命;该有机电致发光材料含联噻吩噻咯,具有较好的电子传输性能,有利于载流子在复合区域的电荷平衡,能提高器件的发光效率。

[0039] 本发明提供的一种有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件,其具有的有益效果为:

[0040] (1) 本发明提供的有机电致发光材料包括联噻吩噻咯基团、蒽和萘基团,蒽和萘基团为刚性基团,能提高材料的热稳定性,有利于延长器件寿命,联噻吩噻咯有较低的 LUMO 能量水平,有较好的电子传输性能,有利于载流子在复合区域的电荷平衡,能提高器件的发光效率。

[0041] (2) 本发明提供的有机电致发光材料,能溶于常见的有机溶剂(如四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷、甲苯等)中,具有良好的可加工性,能形成高均匀的膜;

[0042] (3) 本发明提供的有机电致发光材料的制备方法,工艺简单,易于制备;

[0043] (4) 本发明提供的有机电致发光器件具有很好的热稳定性和较高的发光效率。

附图说明

[0044] 图 1 是本发明实施例 5 制得的有机电致发光器件的结构示意图;

[0045] 图 2 是本发明实施例 5 制得的有机电致发光器件的电致发光光谱图。

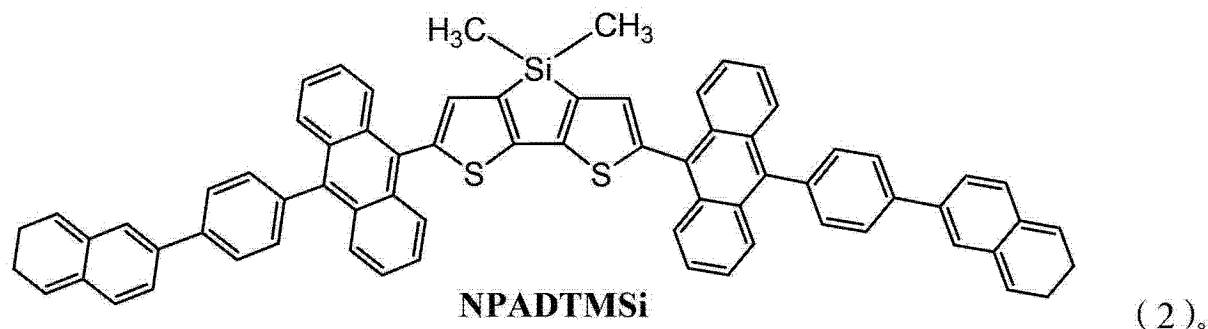
具体实施方式

[0046] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中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。

[0047] 实施例 1

[0048] 本实施例提供了一种 5,5'-二(10-(4-(萘-2-基)苯基)蒽-9-基)-1,1'-二甲基二联噻吩噻咯(NPDTMSi),其化学结构如式(2)所示:

[0049]

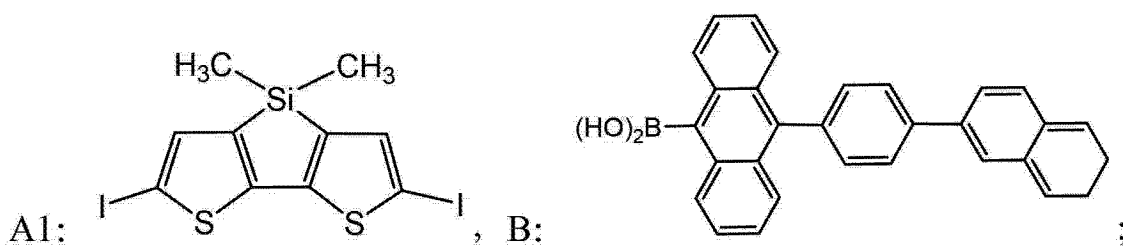


[0050] 上述 NPDTMSi 的制备步骤如下:

[0051] S10、提供如下结构式表示的化合物 A1 (5,5'-二碘-1,1'-二甲基二联噻吩噻咯

咯)和化合物 B (9-(4-(萘-2-基)苯基)蒽-10-基硼酸):

[0052]



[0053] S20、Suzuki 耦合反应制备 NPADTMSi

[0054] 将 5.0mmol 的 A1、10.0mmol 的 B 和 0.02mmol 的四(三苯基膦)钯加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下加入 65ml 的四氢呋喃溶液和 37.5ml 的 Na_2CO_3 (2mol/L) 水溶液,75 ~ 80℃回流,Suzuki 耦合反应 48 小时,制得含有 NPADTMSi 的反应液;

[0055] S30、NPADTMSi 的分离纯化

[0056] 将 S20 所得反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中混合,混合液用二氯甲烷萃取三次,所得有机相用氯化钠水溶液洗涤后,干燥,旋蒸,除去溶剂得到 NPADTMSi 粗产物,粗产物经过硅胶柱层析分离提纯,制得化学结构如式(2)所示 NPADTMSi 固体,产率为 56%。

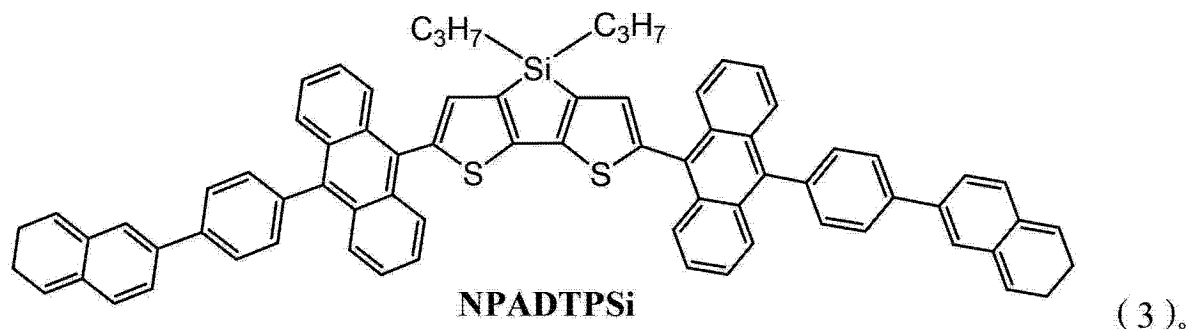
[0057] 质谱测试结果为:MS:m/z983(M^+)。

[0058] 元素分析: $\text{C}_{70}\text{H}_{50}\text{S}_2\text{Si}$, C, 85.47;H, 5.16;S, 6.51;Si, 2.89。

[0059] 实施例 2

[0060] 本实施例提供了一种 5,5'-二(10-(4-(萘-2-基)苯基)蒽-9-基)-1,1'-二丙基二联噻吩噻咯(NPADTPSi),其化学结构如式(3)所示:

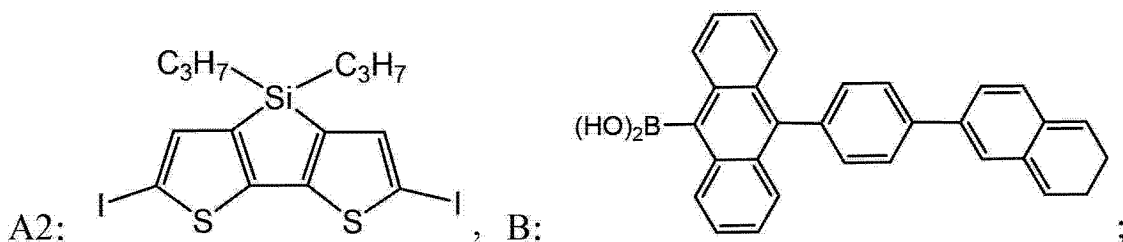
[0061]



[0062] 上述 NPADTPSi 的制备步骤如下:

[0063] S10、提供如下结构式表示的化合物 A2 (5,5'-二碘-1,1'-二丙基二联噻吩噻咯)和化合物 B (9-(4-(萘-2-基)苯基)蒽-10-基硼酸):

[0064]



[0065] S20、Suzuki 耦合反应制备 NPADTPSi

[0066] 将 5.0mmol 的 A2、15.0mmol 的 B 和 0.15mmol 的三(二亚苄基丙酮)二钯加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下加入 70ml 的乙二醇二甲醚和 40ml 的 K_2CO_3 (2mol/L) 水溶液,100℃回流, Suzuki 耦合反应 40 小时,制得含有 NPADTPSi 的反应液;

[0067] S30、NPADTPSi 的分离纯化

[0068] 将 S20 所得反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中混合,混合液用二氯甲烷萃取三次,所得有机相用氯化钠水溶液洗涤后,干燥,旋蒸,除去溶剂得到 NPADTPSi 粗产物,粗产物经过硅胶柱层析分离提纯,制得化学结构如式(3)所示 NPADTPSi 固体,产率为 77%。

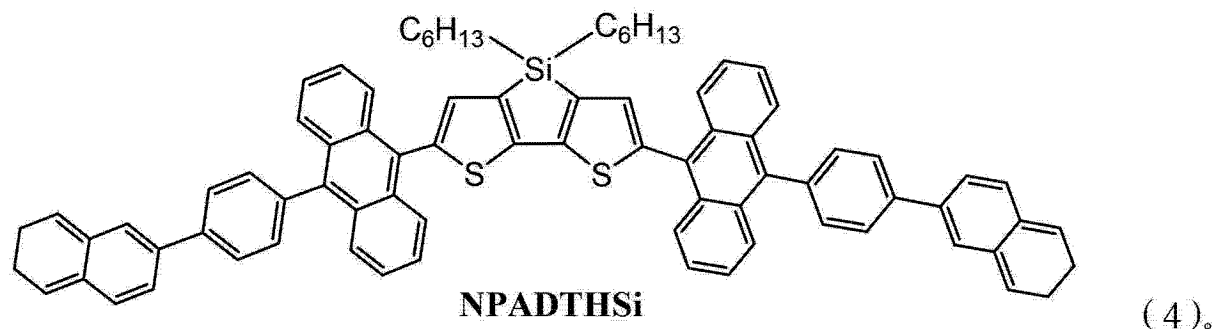
[0069] 质谱测试结果为:MS:m/z1039(M^+)。

[0070] 元素分析: $C_{74}H_{58}S_2Si$, C, 85.52; H, 5.65; S, 6.20; Si, 2.65。

[0071] 实施例 3

[0072] 本实施例提供了一种 5,5'-二(10-(4-(萘-2-基)苯基)蒽-9-基)-1,1'-二己基二联噻吩噻咯(NPADTHSi),其化学结构如式(4)所示:

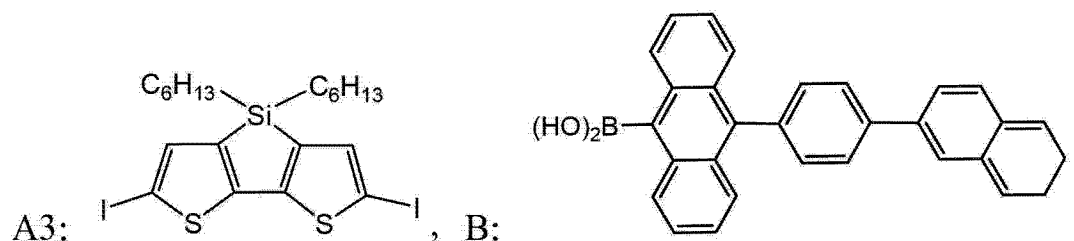
[0073]



[0074] 上述 NPADTHSi 的制备步骤如下:

[0075] S10、提供如下结构式表示的化合物 A3 (5,5'-二碘-1,1'-二己基二联噻吩噻咯) 和化合物 B (9-(4-(萘-2-基)苯基)蒽-10-基硼酸):

[0076]



[0077] S20、Suzuki 耦合反应制备 NPADTHSi

[0078] 将 5.0mmol 的 A3、12.5mmol 的 B 和 0.5mmol 的双(三苯基膦)二氯化钯加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下加入 60ml 的甲苯溶液和 45ml 的 CS_2CO_3 (2mol/L) 水溶液,120℃回流, Suzuki 耦合反应 24 小时,制得含有 NPADTHSi 的反应液;

[0079] S30、NPADTHSi 的分离纯化

[0080] 将 S20 所得反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中混合,混合液用二氯甲烷萃取三次,所得有机相用氯化钠水溶液洗涤后,干燥,旋蒸,除去溶剂得到 NPADTHSi 粗产物,粗产

物经过硅胶柱层析分离提纯,制得化学结构如式(4)所示 NPADTHSi 固体,产率为 75%。

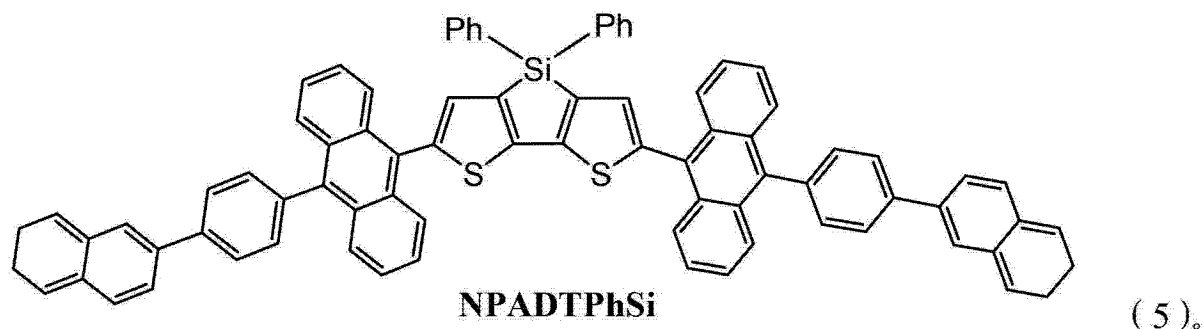
[0081] 质谱测试结果为:MS:m/z1124(M⁺)。

[0082] 元素分析为:C₈₀H₇₀S₂Si, C, 85.56;H, 6.30;S, 5.68;Si, 2.51。

[0083] 实施例 4

[0084] 本实施例提供了一种 5,5'-二(10-(4-(萘-2-基)苯基)蒽-9-基)-1,1'-二苯基二联噻吩噻咯(NPADTPhSi),其化学结构如式(5)所示:

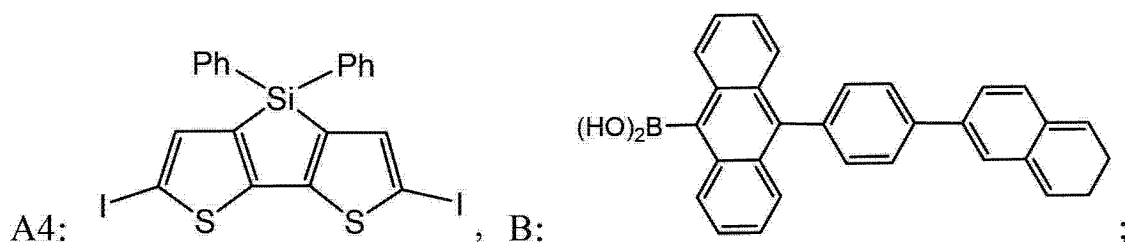
[0085]



[0086] 上述 NPADTPhSi 的制备步骤如下:

[0087] S10、提供如下结构式表示的化合物 A4 (5,5'-二碘-1,1'-二苯基二联噻吩噻咯)和化合物 B (9-(4-(萘-2-基)苯基)蒽-10-基硼酸):

[0088]



[0089] S20、Suzuki 耦合反应制备 NPADTPhSi

[0090] 将 5.0mmol 的 A4、10.5mmol 的 B 和 0.5mmol 的双(三苯基膦)二氯化钯加入到反应瓶中,抽真空、通氮气循环 3 次后,使反应体系处于无氧状态,氮气保护下加入 60ml 的甲苯溶液和 50ml 的 Cs₂CO₃ (2mol/L)水溶液,115℃回流,Suzuki 耦合反应 24 小时,制得含有 NPADTPhSi 的反应液;

[0091] S30、NPADTPhSi 的分离纯化

[0092] 将 S20 所得反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中混合,混合液用二氯甲烷萃取三次,所得有机相用氯化钠水溶液洗涤后,干燥,旋蒸,除去溶剂得到 NPADTPhSi 粗产物,粗产物经过硅胶柱层析分离提纯,制得化学结构如式(5)所示 NPADTPhSi 固体,产率为 44%。

[0093] 质谱测试结果为:MS:m/z1107(M⁺)。

[0094] 元素分析为:C₈₀H₅₄S₂Si, C, 86.80;H, 4.88;S, 5.81;Si, 2.56。

[0095] 为有效证明本发明有机电致发光材料及其制备方法的有益效果采用热重分析仪(TGA)对上述实施例 1 至 4 制得的有机电致发光材料进行了检测,结果如表 1 所示:

[0096] 表 1. 有机电致发光材料的热分解温度

	化合物	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
[0097]	热分解温度 (5%热失重)/℃	411	416	417	420

[0098] 表 1 是实施例 1 ~ 4 制得的有机电致发光材料的热分解温度,分析条件为氮气气氛,扫描速度为 10℃ /min,由表可知,所述有机电致发光材料热分解温度在 410℃ (5% 热失重) 以上,说明该材料具有相当高的热稳定性。

[0099] 实施例 5

[0100] 本实施例提供了一种绿光有机电致发光器件,该绿光有机电致发光器件包括依次叠层设置的阳极导电基板、空穴传输层、发光层、电子传输层、缓冲层以及阴极层,具体结构为:Glass/ITO/NPB/P4/Alq₃/LiF/Al。

[0101] 以玻璃为基片,在玻璃基片上沉积一层方块电阻为 10-20 Ω / 口的氧化铟锡(ITO)作为透明阳极,形成厚度为 150nm 的阳极导电基板,通过真空蒸镀的方法在阳极导电基板上依次蒸镀厚度为 40nm 空穴传输层、厚度为 20nm 的发光层、厚度为 40nm 的电子传输层、厚度为 1nm 的缓冲层以及厚度为 120nm 的阴极层,得到所述绿光有机电致发光器件,其中,空穴传输层的材质为 N,N'-二(α-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺(NPB),发光层的材质为本发明实施例 4 制得的 NPADTPhSi(P4) 有机电致发光材料,电子传输层的材质为 8-羟基喹啉铝(Alq₃),缓冲层的材质为氟化锂(LiF),阴极层的材质为金属铝(Al)。

[0102] 经过室温、大气环境下测试,该蓝光有机电致发光器件具有 8.41m/W 的最大光效,说明采用本发明有机电致发光材料组装的有机电致发光器件热稳定性好,且具有较高的发光效率。

[0103] 图 1 是本发明实施例 5 制备的绿光有机电致发光器件的结构示意图。如图 1 所示,该绿光有机电致发光器件包括依次叠层设置的玻璃基片 11、导电层 12、空穴传输层 13、发光层 14、电子传输层 15、缓冲层 16 以及阴极层 17,其中,玻璃基板 11 和导电层 12 构成阳极导电基板,P4 为本发明实施例 4 制得的 NPADTPhSi 有机电致发光材料。

[0104] 图 2 是对实施例 5 制备的蓝光有机电致发光器件进行电致发光光谱分析所得的电致发光光谱图。该图显示器件的最大发光波长在 504nm 处,说明本发明有机电致发光材料有较好的发光效果。

[0105] 以上所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

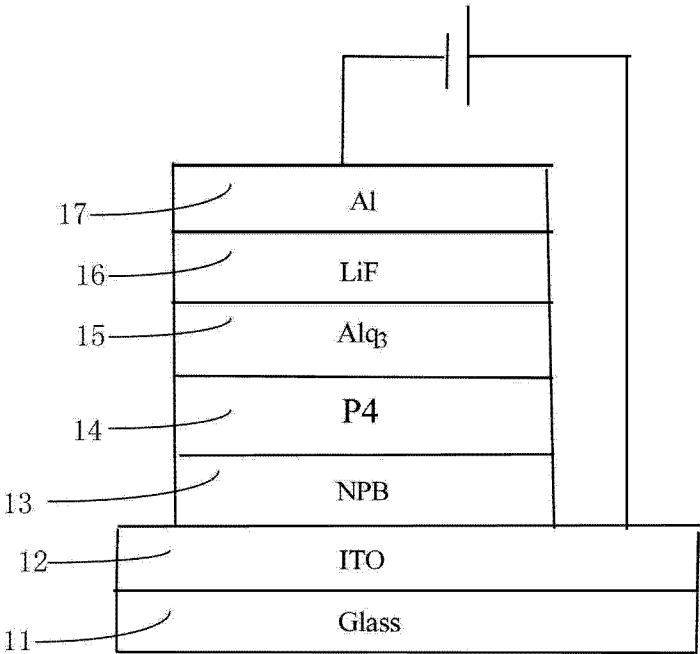


图 1

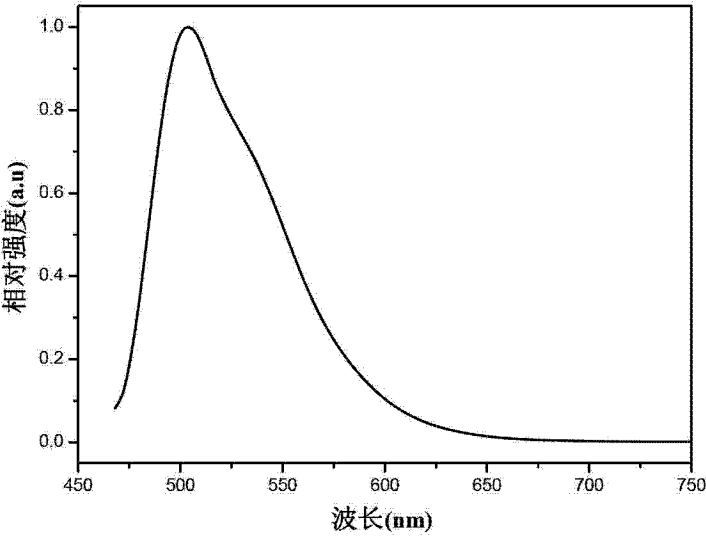


图 2

专利名称(译)	一种有机电致发光材料及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104073245A	公开(公告)日	2014-10-01
申请号	CN201310106666.0	申请日	2013-03-29
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 梁禄生 张娟娟		
发明人	周明杰 王平 梁禄生 张娟娟		
IPC分类号	C09K11/06 C07F7/08 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于光电材料领域，具体提供了一种有机电致发光材料，该有机电致发光材料的结构式如式(1)所示：式中，R为苯基或C1~C6的烷基。该有机电致发光材料具有优异的溶解性能、成膜性能和热稳定性，并具有较高的电子传输性能。本发明还提供了该有机电致发光材料的制备方法和含有该有机电致发光材料的有机电致发光器件。

