



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106711351 B

(45)授权公告日 2019.01.15

(21)申请号 201710055470.1

(22)申请日 2017.01.25

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106711351 A

(43)申请公布日 2017.05.24

(73)专利权人 上海道亦化工科技有限公司

地址 200231 上海市徐汇区华泾路509号7幢548室

(72)发明人 黄锦海 苏建华

(74)专利代理机构 上海容慧专利代理事务所

(普通合伙) 31287

代理人 于晓菁

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

(56)对比文件

CN 105622581 A,2016.06.01,参见权利要求4的化合物13-18、22-23、26-27.

WO 2012/071414 A3,2012.08.16,全文.

CN 105461685 A,2016.04.06,全文.

CN 105753849 A,2016.07.13,全文.

KR 10-2014-0094408 A,2014.07.30,参见权利要求1以及说明书第9页1-86,第17页3-55.

审查员 郭冰冰

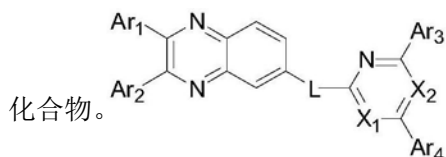
权利要求书3页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

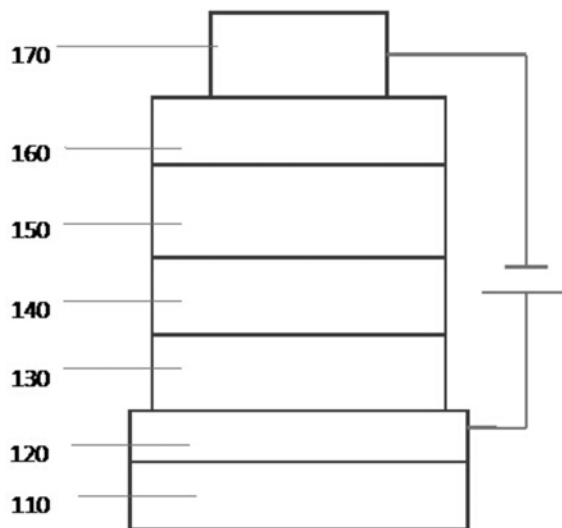
含有喹啉和联苯基团的化合物及其有机电致发光器件

(57)摘要

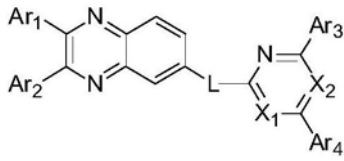
本发明提供了一种含有喹啉和联苯基团的有机电致发光化合物,该化合物具有较好热稳定性、高寿命、高发光纯度,可以用于制作有机电致发光器件,应用于有机太阳能电池、有机薄膜晶体管或有机光感受器领域.本发明还提供了一种有机电致发光器件,其包括阳极、阴极和有机层,有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层、电子传输层中的一层以上,有机层中至少一层包含有如结构式I的



I



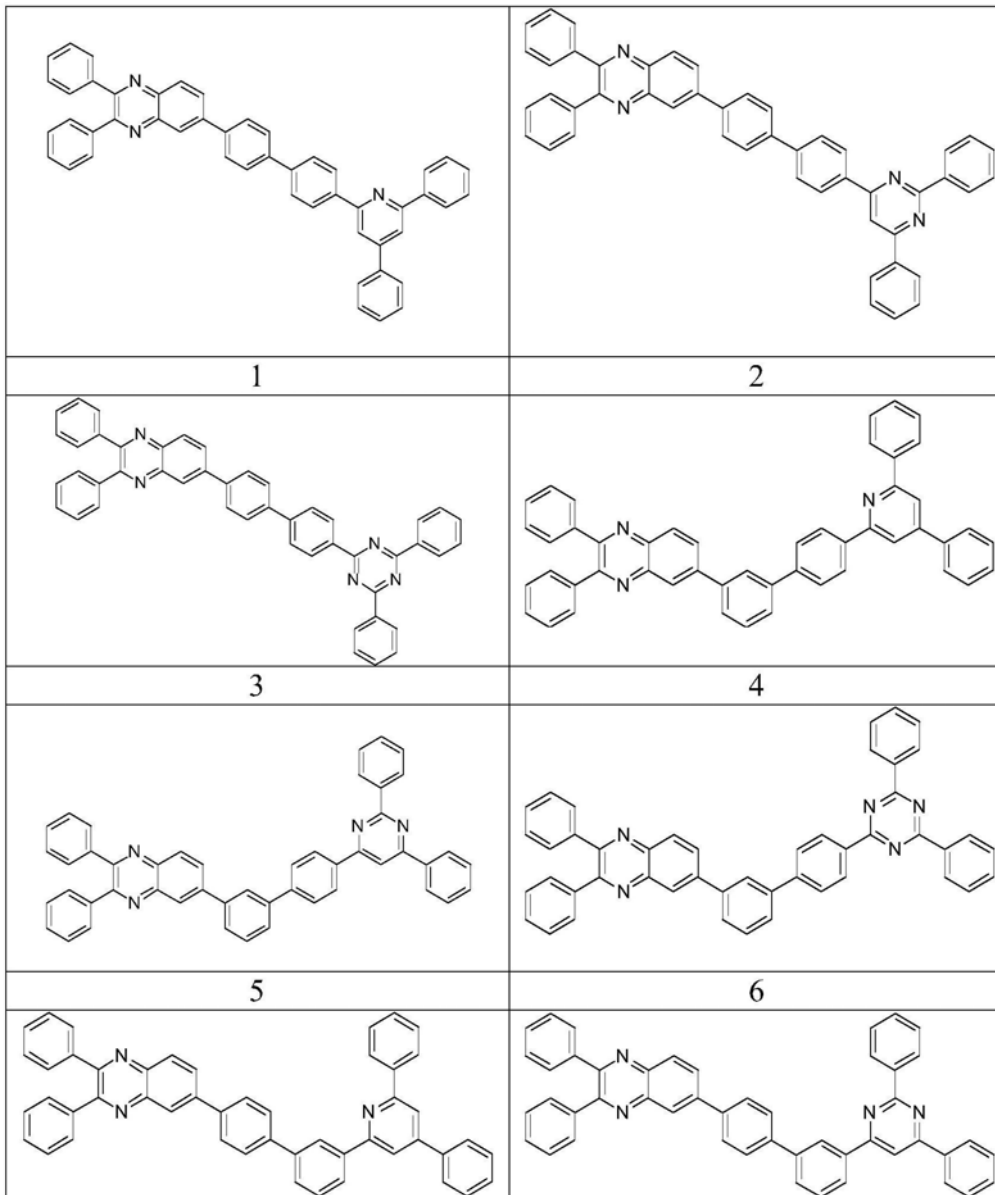
1. 一种含有喹喔啉和联苯基团的有机电致发光化合物,其特征在于其为具有如下结构式I的化合物:

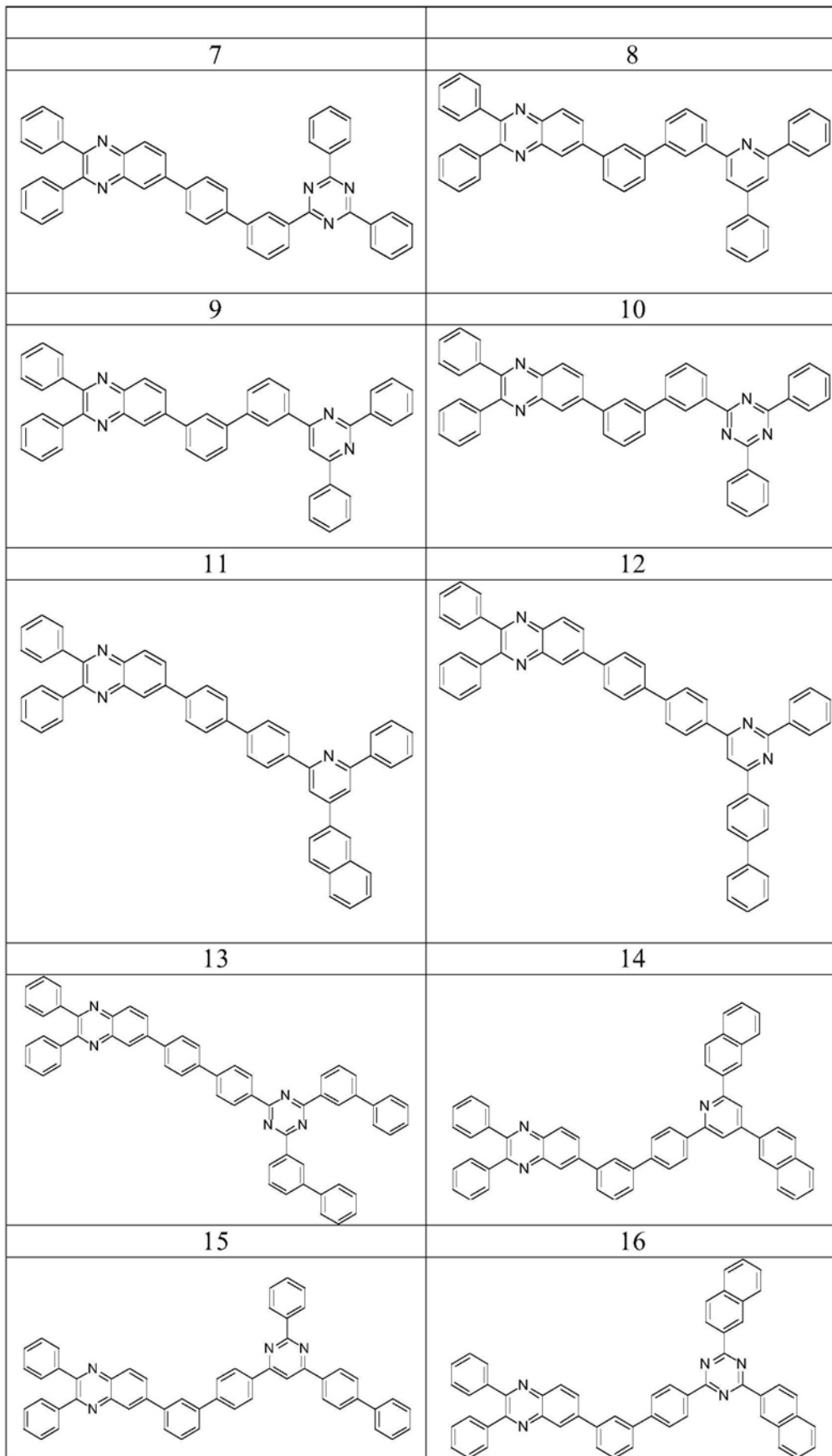


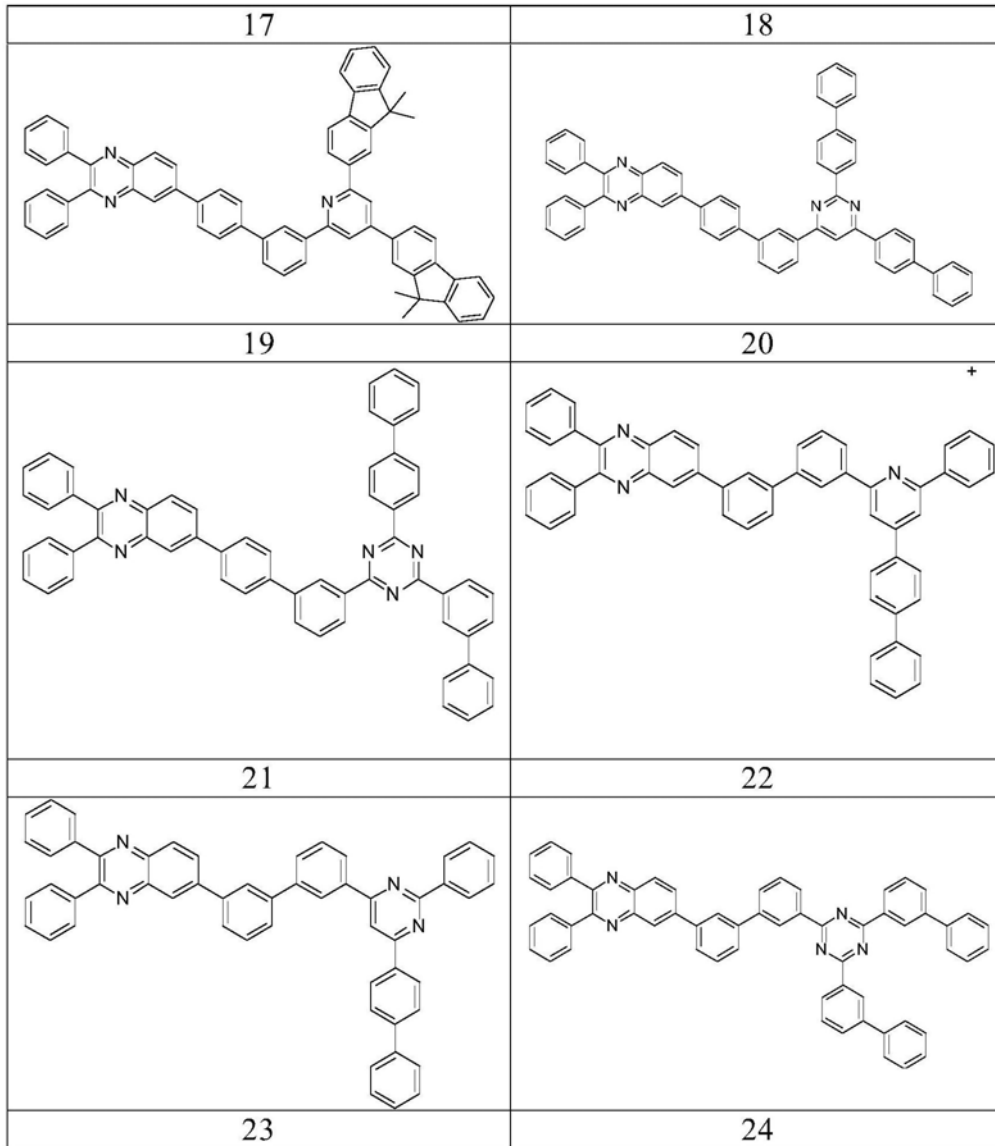
I

其中,Ar<sub>1</sub>-Ar<sub>4</sub>分别独立地选自苯基、联苯基、萘基、苄基,或以上这些基团进一步为C1-C10的烷基取代;L为联苯;X<sub>1</sub>和X<sub>2</sub>分别独立地选自N和CH。

2. 根据权利要求1所述的含有喹喔啉和联苯基团的有机电致发光化合物,其特征在于其为下列结构式1-24的化合物:







3. 一种有机电致发光器件,其包括阳极、阴极和有机层,有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层、电子传输层中的一层以上,其特征在于所述电子传输层和/或电子注入层含有如权利要求1所述的含有喹喔啉和联苯基团的有机电致发光化合物。

4. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于如结构式I所述的含有喹喔啉和联苯基团的有机电致发光化合物为如权利要求2所示的结构式1-24的化合物。

5. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于如结构式I所述的含有喹喔啉和联苯基团的有机电致发光化合物单独使用,或和其它化合物混合使用。

6. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于如结构式I所述的含有喹喔啉和联苯基团的有机电致发光化合物单独使用其中的一种化合物,或同时使用结构式I中的两种以上的化合物。

7. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于其包含阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极,其特征在于电子传输层和/或电子注入层中含有结构式I的化合物。

## 含有喹啉和联苯基团的化合物及其有机电致发光器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,具体涉及一种含有喹啉和联苯基团的有机电致发光化合物及其有机电致发光器件,属于有机电致发光器件显示技术领域。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光器件(OLEDs)为在两个金属电极之间通过旋涂或者真空蒸镀沉积一层有机材料制备而成的器件,一个经典的三层有机电致发光器件包含空穴传输层、发光层和电子传输层。由阳极产生的空穴经空穴传输层跟由阴极产生的电子经电子传输层结合在发光层形成激子,而后发光。有机电致发光器件可以根据需要通过改变发光层的材料来调节发射各种需要的光。

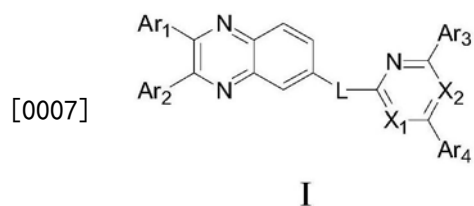
[0003] 有机电致发光器件作为一种新型的显示技术,具有自发光、宽视角、低能耗、效率高、薄、色彩丰富、响应速度快、适用温度范围广、低驱动电压、可制作柔性可弯曲与透明的显示面板以及环境友好等独特优点,可以应用在平板显示器和新一代照明上,也可以作为LCD的背光源。

[0004] 自从20世纪80年代底发明以来,有机电致发光器件已经在产业上有所应用,比如作为相机和手机等屏幕,但是目前的OLED器件由于效率低,使用寿命短等因素制约其更广泛的应用,特别是大屏幕显示器,因此需要提高器件的效率。而制约其中的一个重要因素就是有机电致发光器件中的有机电致发光材料的性能。另外由于OLED器件在施加电压运行的时候,会产生焦耳热,使得有机材料容易发生结晶,影响了器件的寿命和效率,因此,也需要开发稳定高效的有机电致发光材料。

[0005] 在OLED材料中,由于大多有机电致发光材料传输空穴的速度要比传输电子的速度快,容易造成发光层的电子和空穴数量不平衡,这样器件的效率就比较低。三(8-羟基喹啉)铝( $Alq_3$ )自发明以来,已经被广泛地研究,但是作为电子传输材料它的电子迁移率还是很低,并且自身会降解的内在特性,在以之为电子传输层的器件中,会出现电压下降的情况,同时,由于较低电子迁移率,使得大量的空穴进入到 $Alq_3$ 层中,过量的空穴以非发光的形式辐射能量,并且在作为电子传输材料时,由于它发绿光的特性,在应用上受到了限制。因此,发展稳定并且具有较大电子迁移率的电子传输材料,对有机电致发光器件的广泛使用具有重大的价值。

### 发明内容

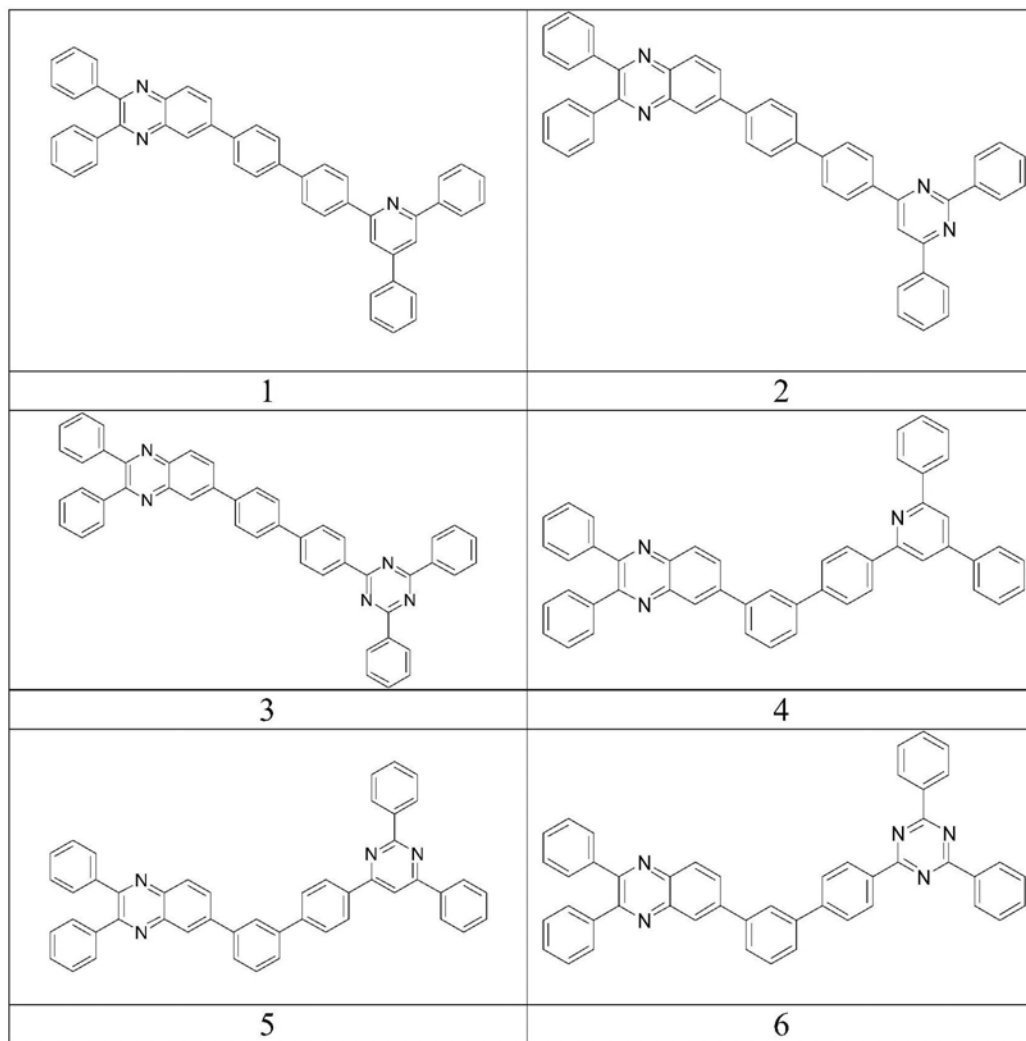
[0006] 本发明首先提供一种含有喹啉和联苯基团的有机电致发光化合物,其为具有如下结构式I的化合物:



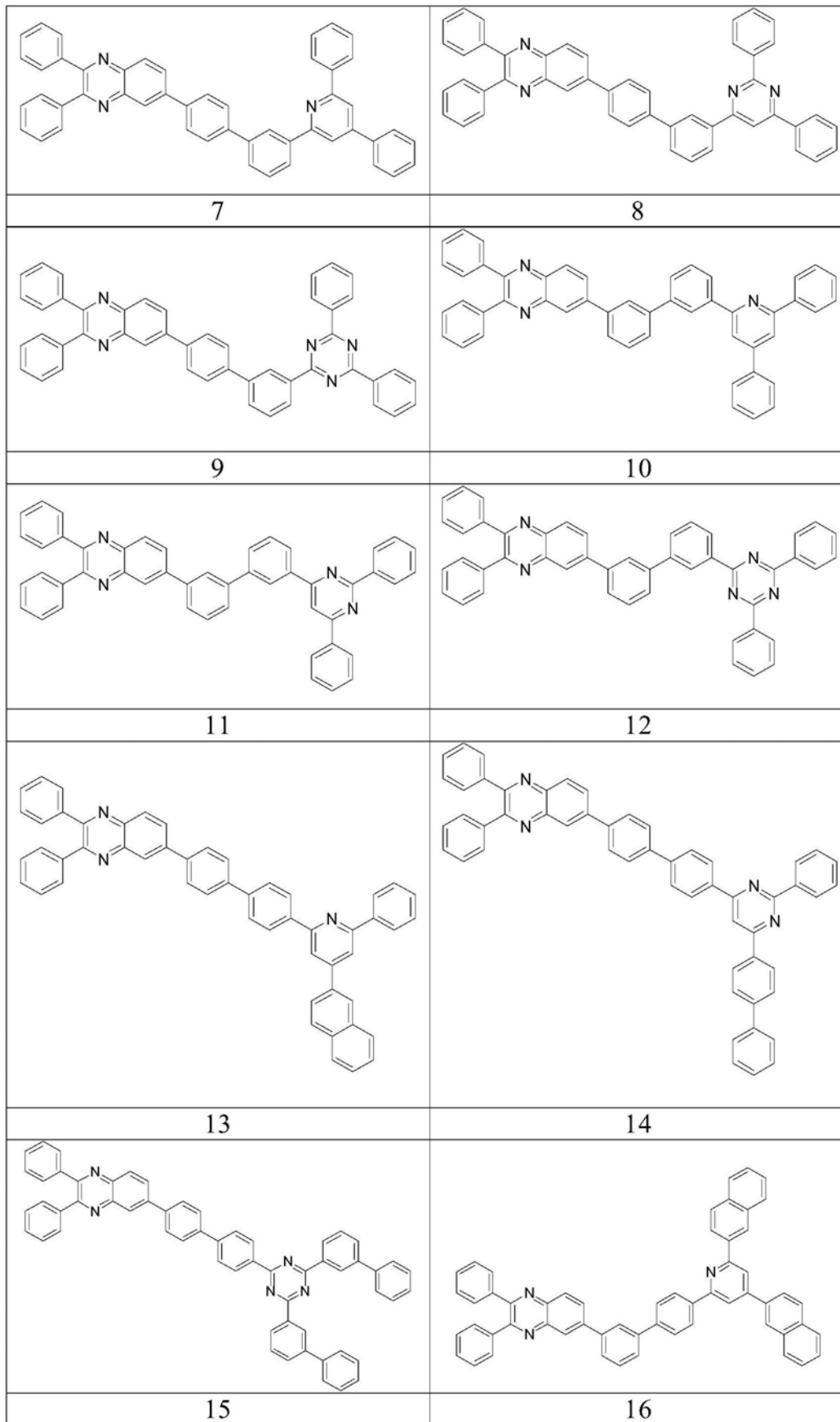
[0008] 其中,Ar<sub>1</sub>-Ar<sub>4</sub>分别独立地选自C1-C8烷基、C1-C8烷氧基、C6-C30的取代或者未取代的芳基、C3-C30的取代或者未取代的含有一个或者多个的杂原子芳基;L为联苯;X<sub>1</sub>和X<sub>2</sub>分别独立地选自N和CH。

[0009] 优选地,Ar<sub>1</sub>-Ar<sub>4</sub>分别独立地选自苯基、联苯基、萘基、苄基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基,以上这些基团可以进一步为C1-C10的烷基或者烷氧基取代。

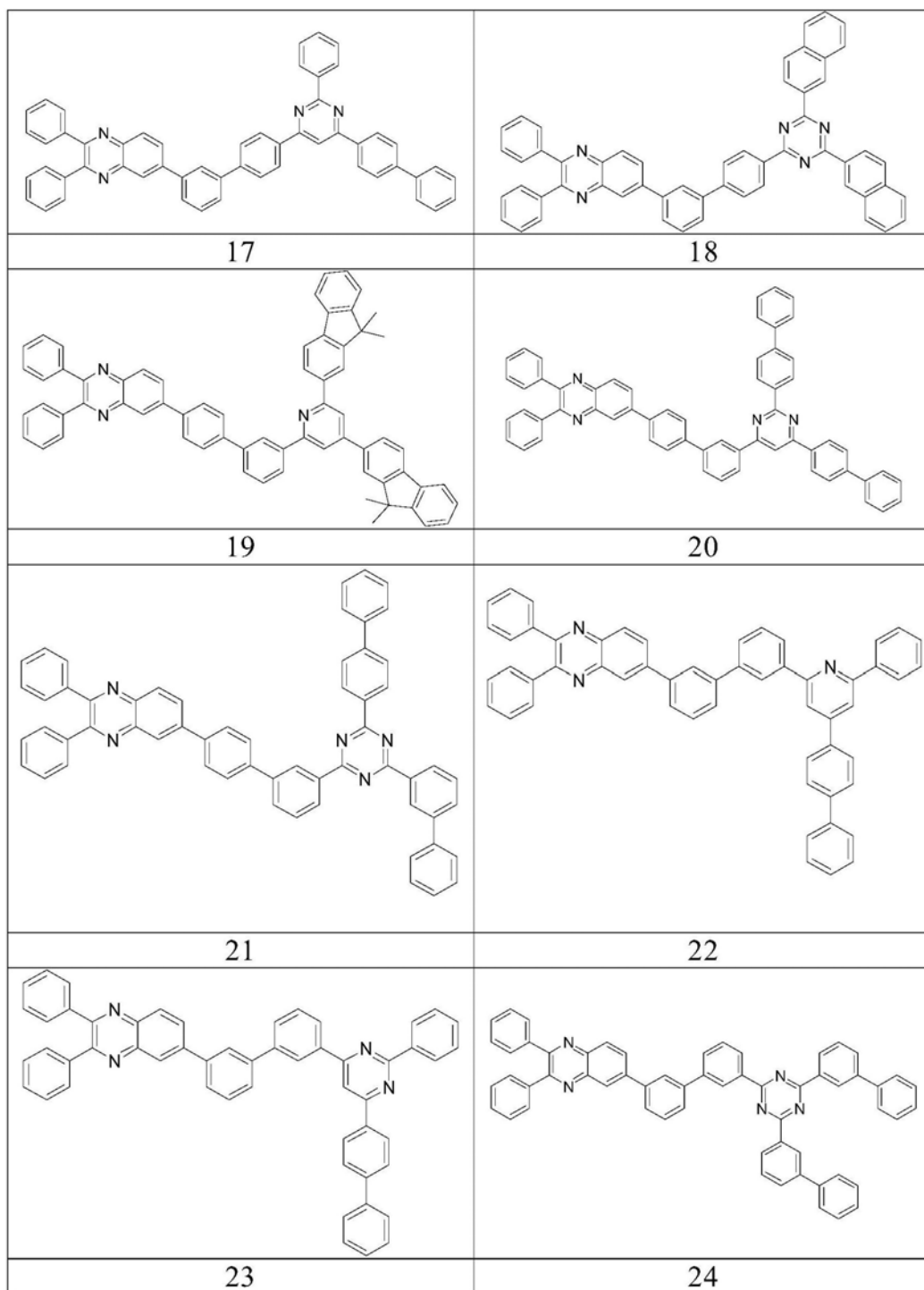
[0010] 进一步优选地,本发明的含有喹喔啉和联苯基团的化合物为下列结构式1-24的化合物:



[0011]



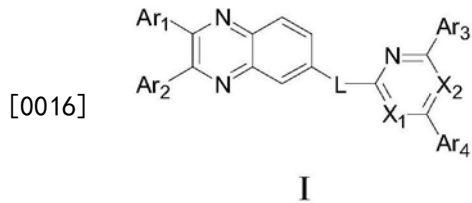
[0012]



[0013]

[0014] 本发明的含有喹喔啉和联苯基团的有机电致发光化合物可以应用在有机电致发光器件、有机太阳能电池、有机薄膜晶体管或有机光感受器领域。

[0015] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,该器件包含阳极、阴极和有机层,有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层、电子传输层中的一层以上,其中所述有机层中至少有一层含有如结构式I所述的含有喹喔啉和联苯基团的有机电致发光化合物:



[0017] 其中Ar<sub>1</sub>-Ar<sub>4</sub>、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>和L的定义如前所述。

[0018] 其中有机层为发光层和电子传输层；

[0019] 或者有机层为发光层、空穴注入层、空穴传输层和电子传输层；

[0020] 或者有机层为发光层、空穴注入层、空穴传输层、电子传输层和电子注入层；

[0021] 或者有机层为发光层、空穴注入层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层和阻挡层；

[0022] 或者有机层为发光层、空穴传输层、电子传输层、电子注入层和阻挡层；

[0023] 或者有机层为发光层、空穴传输层、电子注入层和阻挡层。

[0024] 优选地，如结构式I所述的含有喹喔啉和联苯基团的有机电致发光化合物所在层为电子传输层和/或电子注入层。

[0025] 优选地，如结构式I所述的含有喹喔啉和联苯基团的有机电致发光化合物为结构式1-24的化合物。

[0026] 如结构式I所述的含有喹喔啉和联苯基团的有机电致发光化合物用于发光器件制备时，可以单独使用，也可以和其它化合物混合使用；如结构式I所述的含有喹喔啉和联苯基团的有机电致发光化合物可以单独使用其中的一种化合物，也可以同时使用结构式I中的两种以上的化合物。

[0027] 本发明的有机电致发光器件，进一步优选的方式为，该有机电致发光器件包含阳极、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极，其中电子传输层和/或电子注入层中含有结构式I的化合物；进一步优选地，电子传输层和/或电子注入层中含有结构式1-24的化合物。

[0028] 在本发明的有机电致发光器件中，结构式I化合物作为电子传输层时也可以兼做电子注入层。

[0029] 本发明的有机电致发光器件有机层的总厚度为1-1000nm，优选50-500nm。

[0030] 本发明的有机电致发光器件在使用本发明具有结构式I的化合物时，可以搭配使用其它材料，如在空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阻挡层中等，而获得蓝光、绿光、黄光、红光或者白光。

[0031] 本发明有机电致发光器件的空穴传输层和空穴注入层，所需材料具有很好的空穴传输性能，能够有效地把空穴从阳极传输到发光层上。可以包括其它小分子和高分子有机化合物，包括但不限于咪唑类化合物、三芳香胺化合物、联苯二胺化合物、茈类化合物、酞菁类化合物、六氰基六杂三苯(hexanitrihexaazatriphenylene)、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氟二甲基对苯醌(F4-TCNQ)、聚乙烯基咪唑、聚噻吩、聚乙烯或聚苯磺酸。

[0032] 本发明的有机电致发光器件的发光层，具有很好的发光特性，可以根据需要调节可见光的范围。可以含有如下化合物，包括但不限于萘类化合物、茈类化合物、茈类化合物、菲类化合物、屈类化合物、荧蒹类化合物、蒹类化合物、并五苯类化合物、茈类化合物、二芳乙烯类化合物、三苯胺乙烯类化合物、胺类化合物、咪唑类化合物、苯并咪唑类化合物、咪

喃类化合物、金属有机荧光络合物、金属有机磷光络合物(如Ir、Pt、Os、Cu、Au)、聚乙烯咪唑、聚有机硅化合物、聚噻吩等有机高分子发光材料,它们可以单独使用,也可以多种混合物使用。

[0033] 本发明有机电致发光器件的有机电子传输材料要求具有很好的电子传输性能,能够有效地把电子从阴极传输到发光层中,具有很大的电子迁移率。除本发明的具有结构式I化合物外,还可以选择或者搭配如下化合物,但是不限于此:氧杂恶唑、噻唑类化合物、三氮唑类化合物、三氮嗪类化合物、三氮杂苯类化合物、喹啉类化合物、二氮蒽类化合物、含硅杂环类化合物、喹啉类化合物、菲啰啉类化合物、金属螯合物(如Alq<sub>3</sub>、8-羟基喹啉锂)、氟取代苯类化合物、苯并咪唑类化合物。

[0034] 本发明有机电致发光器件的电子注入层,可以有效地把电子从阴极注入到有机层中,除本发明的具有结构式I化合物外,主要选自碱金属或者碱金属的化合物,或选自碱土金属或者碱土金属的化合物或者碱金属络合物,可以选择如下化合物,但是不限于此:碱金属、碱土金属、稀土金属、碱金属的氧化物或者卤化物、碱土金属的氧化物或者卤化物、稀土金属的氧化物或者卤化物、碱金属或者碱土金属的有机络合物;优选为锂、氟化锂、氧化锂、氮化锂、8-羟基喹啉锂、铯、碳酸铯、8-羟基喹啉铯、钙、氟化钙、氧化钙、镁、氟化镁、碳酸镁、氧化镁,这些化合物可以单独使用也可以混合物使用,也可以跟其他有机电致发光材料配合使用。

[0035] 本发明的有机电致发光器件中有机层的每一层,可以通过真空蒸镀法、分子束蒸镀法、溶于溶剂的浸涂法、旋涂法、棒涂法或者喷墨打印等方式制备。对于金属电极可以使用蒸镀法或者溅射法进行制备。

[0036] 器件实验表明,本发明如结构式I所述的含有喹啉和联苯基团的有机电致发光化合物,具有较好热稳定性、高寿命、高发光纯度。采用该有机电致发光化合物制作的有机电致发光器件具有电致发光效率良好和色纯度优异以及寿命长的优点。

## 附图说明

[0037] 图1是本发明的一种有机电致发光器件结构示意图;

[0038] 其中,110代表为玻璃基板,120代表为阳极,130代表为空穴传输层,140代表为发光层,150代表为电子传输层,160代表为电子注入层,170代表为阴极。

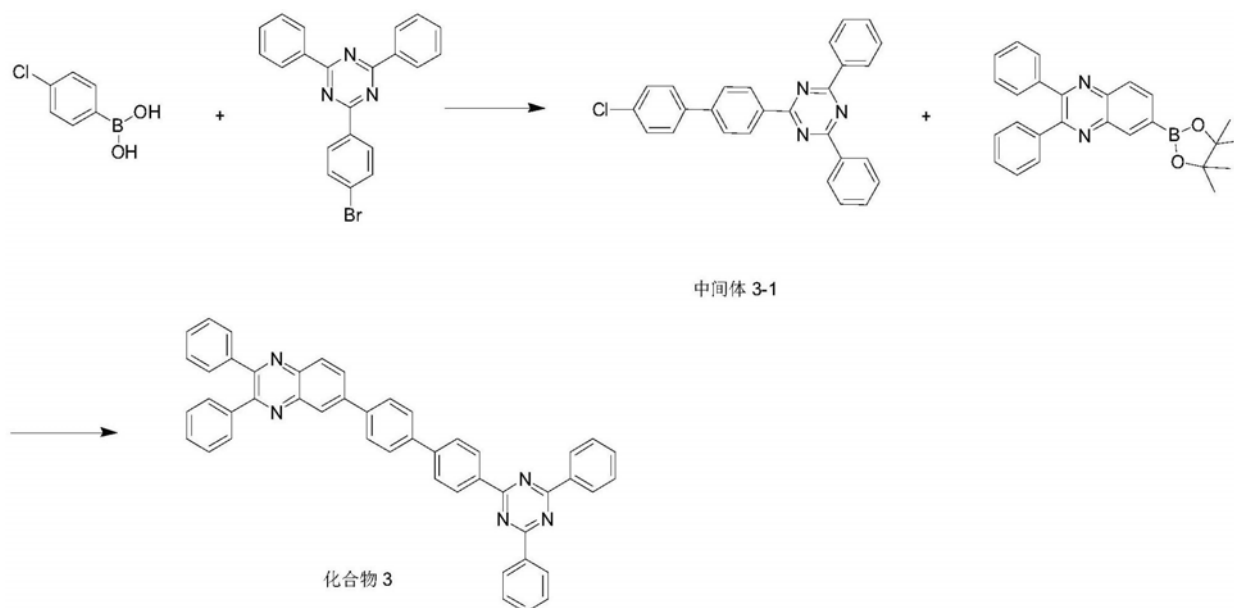
## 具体实施方式

[0039] 为了更详细叙述本发明,特举以下例子,但是不限于此。

[0040] 实施例1

[0041] 化合物3的合成

[0042]



[0043] 中间体3-1的合成

[0044] 在三口烧瓶中,加入对氯苯硼酸(2g,12.8mmol)、2-(4-溴苯基)-4,6-二苯基-1,3,5-三嗪(5g,12.8mmol)、碳酸钾(3.5g,25.6mmol)、四三苯基磷钯(0.2g)、四氢呋喃(50ml)和水(15ml),在氮气保护下加热回流10小时,冷却,浓缩,过滤,粗产品用四氢呋喃和乙醇重结晶得到产率4.9g,产率91%。

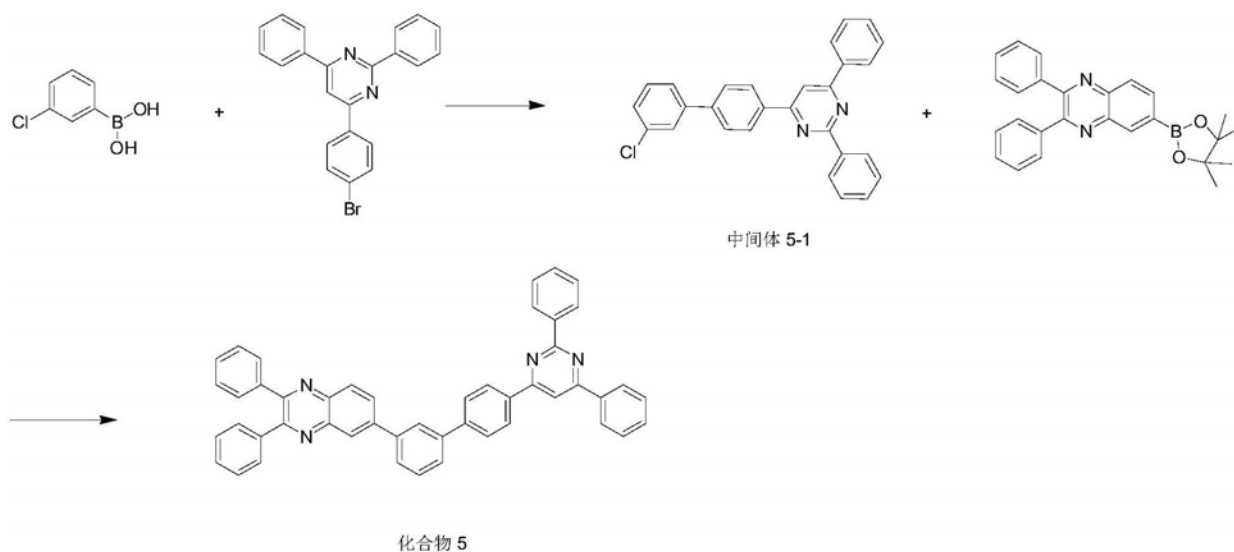
[0045] 化合物3的合成

[0046] 在三口烧瓶中,加入中间体3-1(3g,7.2mmol)、2,3-二苯基-6-(4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧基-硼基)-喹啉(2.9g,7.2mmol)、碳酸钾(2g,15mmol)、醋酸钯(0.2g)、X-phos(0.4g)、四氢呋喃(50ml)和水(15ml),在氮气保护下加热回流10小时,冷却,浓缩,过滤,粗产品用四氢呋喃和乙醇重结晶得到产率3.9g,产率82%。质谱665.51。

[0047] 实施例2

[0048] 化合物5的合成

[0049]



[0050] 中间体5-1

[0051] 合成方法跟中间体3-1一样,所用原料为3-氯-苯硼酸和4-(4-溴苯基)-2,6-二苯基嘧啶,产率87%。

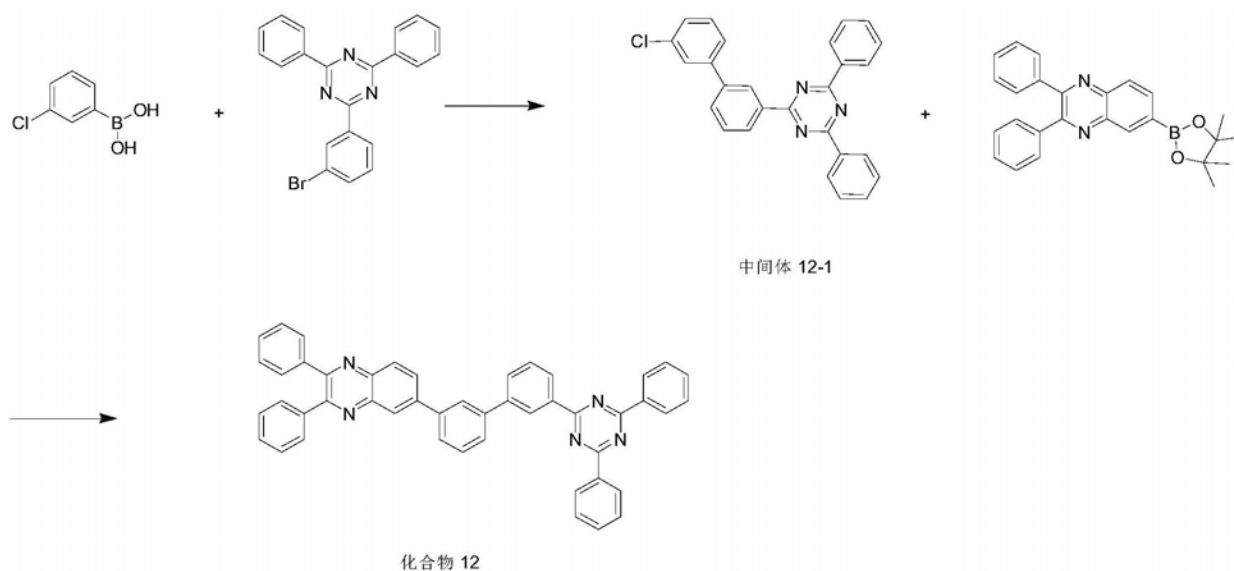
[0052] 化合物5的合成

[0053] 合成方法跟化合物3一样,用中间体5-1代替中间体3-1,产率71%。质谱664.71。

[0054] 实施例3

[0055] 化合物12的合成

[0056]



[0057] 中间体12-1的合成

[0058] 合成方法跟中间体3-1一样,所用原料为3-氯-苯硼酸和4-(3-溴苯基)-2,6-二苯基-1,3,5-三嗪,产率93%。

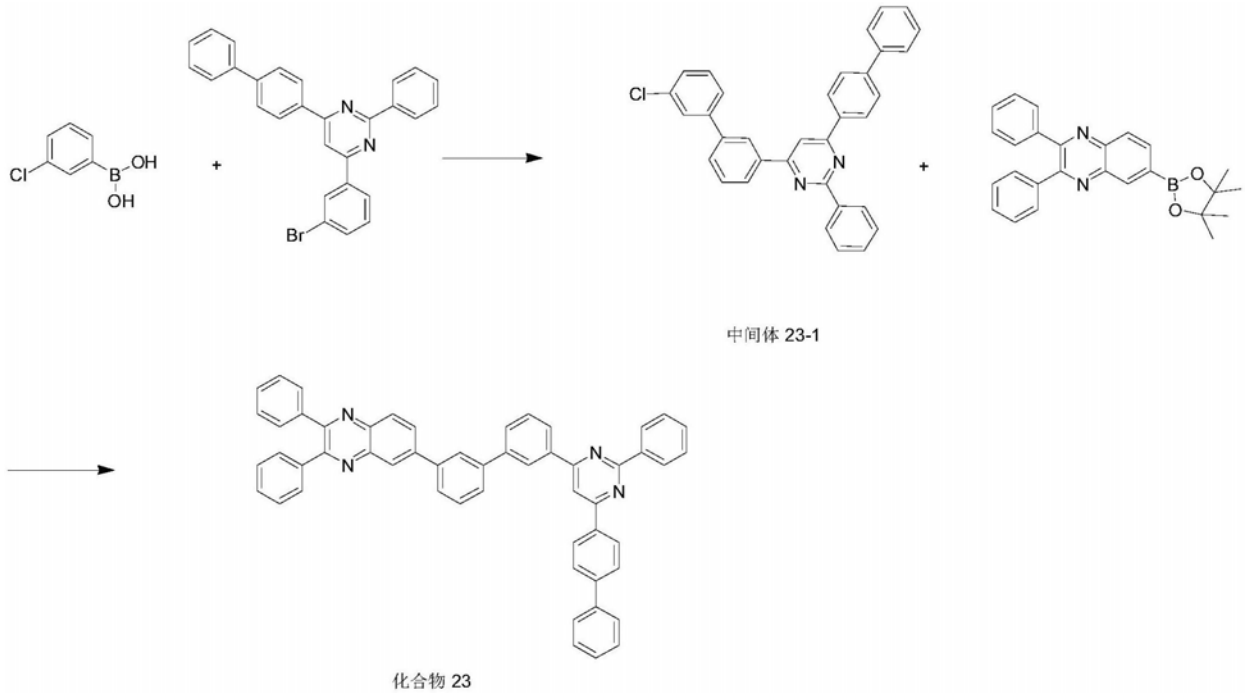
[0059] 化合物12的合成

[0060] 合成方法跟化合物3一样,除了用中间体12-1代替中间体3-1外,产率75%。质谱665.49。

[0061] 实施例4

[0062] 化合物23的合成

[0063]



[0064] 中间体23-1的合成

[0065] 合成方法跟中间体3-1一样,所用原料为3-氯苯硼酸和2-苯基-4-(4-联苯基)-6-(3-溴苯基)-嘧啶,产率86%。

[0066] 化合物23的合成

[0067] 合成方法跟化合物3的合成一样,除了有用中间体23-1代替3-1外,产率87%。质谱740.31。

[0068] 实施例5-8

[0069] 有机电致发光器件的制备

[0070] 使用本发明的化合物制备OLED。

[0071] 首先,将透明导电ITO玻璃基板110(上面带有阳极120)(中国南玻集团股份有限公司)依次经:去离子水、乙醇、丙酮和去离子水洗净,再用氧等离子处理30秒。

[0072] 然后,蒸镀NPB,形成60nm厚的空穴传输层130。

[0073] 然后,在空穴传输层上蒸镀37.5nm厚的Alq<sub>3</sub>掺杂1%C-545T作为发光层140。

[0074] 然后,在发光层上蒸镀37.5nm厚作为电子传输层150,包含75%本发明化合物和25%的LiQ。

[0075] 最后,蒸镀1nm LiF为电子注入层160和100nm Al作为器件阴极170。

[0076] 比较例

[0077] 除了电子传输层用Alq<sub>3</sub>代替本发明化合物外,其它的跟实施例5-8一样。[0078] 所制备的器件(结构示意图见图1)在6000cd/m<sup>2</sup>亮度下工作24小时后的寿命如表1所示。

[0079] 表1

[0080]

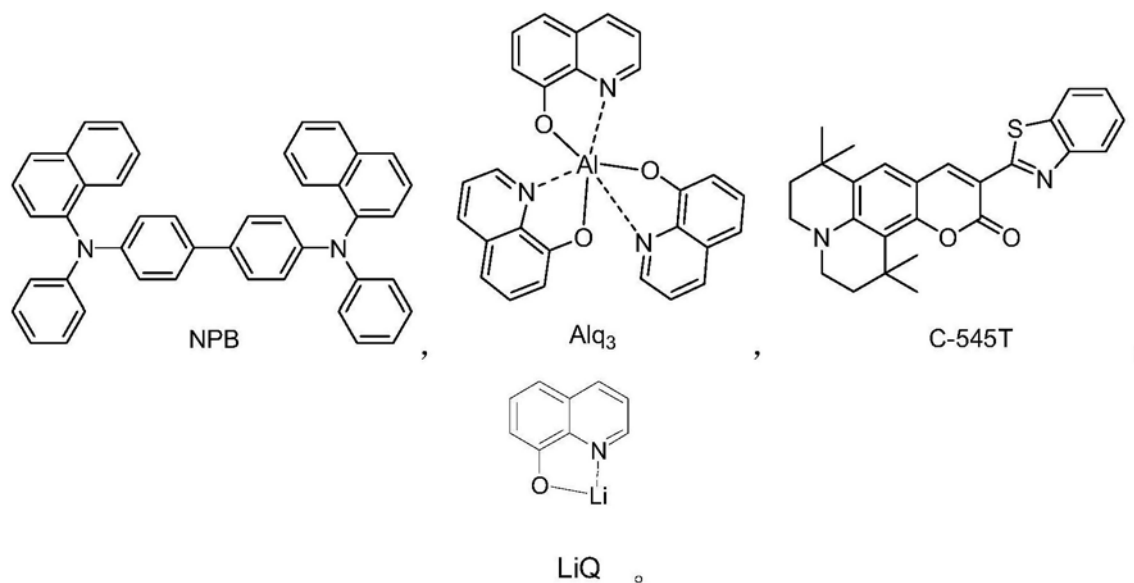
实施例	化合物	寿命	颜色
-----	-----	----	----

5	3	82%	绿光
6	5	83%	绿光
7	12	84%	绿光
8	23	84%	绿光
比较例	Alq <sub>3</sub>	75%	绿光

[0081] 在相同的条件下,应用本发明的有机电致发光化合物制备的有机电致发光器件的寿命都高于比较例,如上所述,本发明的化合物具有高的稳定性,本发明制备的有机电致发光器件具有高的寿命和光纯度。

[0082] 器件中所述化合物的结构式如下:

[0083]



[0084] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解,本领域的普通技术人员无需创造性劳动就可以根据本发明的构思作出诸多修改和变化。因此,凡本技术领域技术人员依本发明的构思在现有技术的基础上通过逻辑分析、推理或者有限的实验可以得到的技术方案,皆应在由权利要求书所确定的保护范围内。

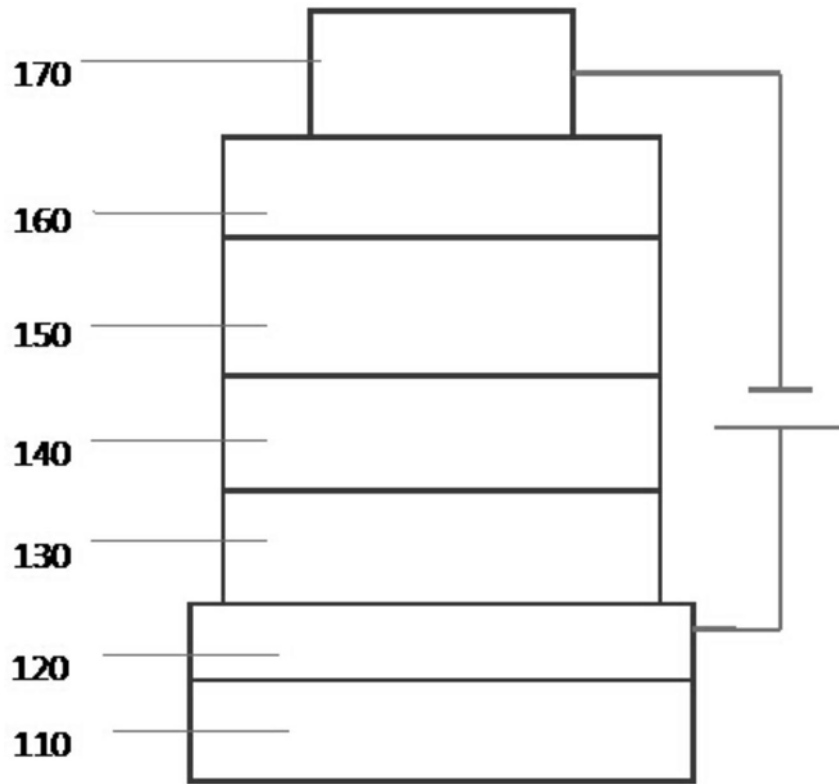


图1

专利名称(译)	含有喹啉和联苯基团的化合物及其有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN106711351B</a>	公开(公告)日	2019-01-15
申请号	CN201710055470.1	申请日	2017-01-25
[标]申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海道亦化工科技有限公司		
[标]发明人	黄锦海 苏建华		
发明人	黄锦海 苏建华		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/0034 H01L51/5072 H01L51/5092		
代理人(译)	于晓菁		
审查员(译)	郭冰冰		
其他公开文献	CN106711351A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供了一种含有喹啉和联苯基团的有机电致发光化合物，该化合物具有较好热稳定性、高寿命、高发光纯度，可以用于制作有机电致发光器件，应用于有机太阳能电池、有机薄膜晶体管或有机光感受器领域。本发明还提供了一种有机电致发光器件，其包括阳极、阴极和有机层，有机层包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层、电子传输层中的一层以上，有机层中至少一层包含有如结构式I的化合物。

