



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108134011 A

(43)申请公布日 2018.06.08

(21)申请号 201711380313.4

(22)申请日 2017.12.19

(71)申请人 天津大学

地址 300350 天津市津南区海河教育园雅
观路135号天津大学北洋园校区

(72)发明人 李祥高 张羽腾 王世荣 肖殷

(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

代理人 王丽

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

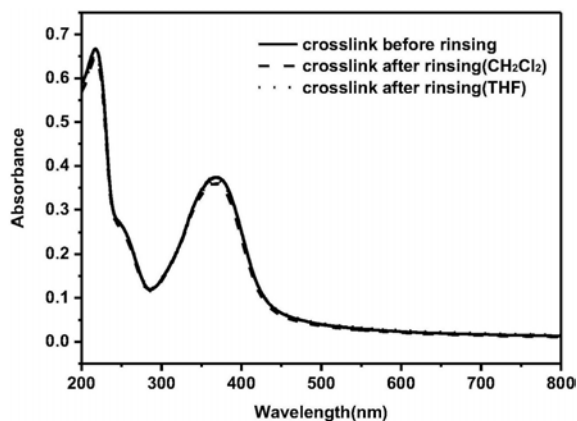
权利要求书3页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

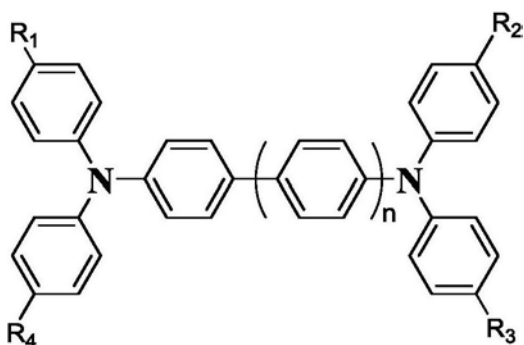
基于交联型联苯类空穴传输材料的有机电
致发光器件及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种基于交联型联苯类空穴传输材料的有机电致发光器件及其制备方法。空穴传输材料为基于联苯结构的一类化合物,其端位含乙烯基以实现热引发的交联。使用本发明材料制备有机电致发光器件的空穴传输或注入层时,通过热引发的方式制备,在基底上旋转涂布交联型联苯类空穴传输材料,在惰性气体环境中热引发,得到热引发后的空穴传输或注入层。可以用于制作有机电致发光器件,应用于有机太阳能电池、有机薄膜晶体管等有机半导体领域。本发明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或一层以上,有机层中至少一层包含有本发明材料。

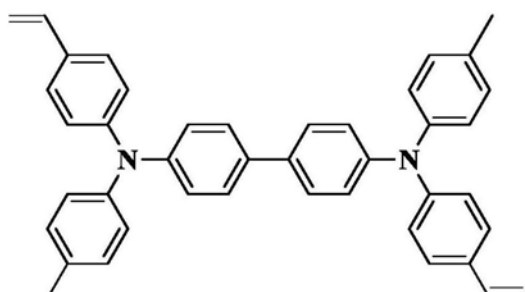


1. 一种用于有机电致发光器件的交联型联苯类空穴传输材料,其特征在于所述空穴传输材料为如下结构中任一种:

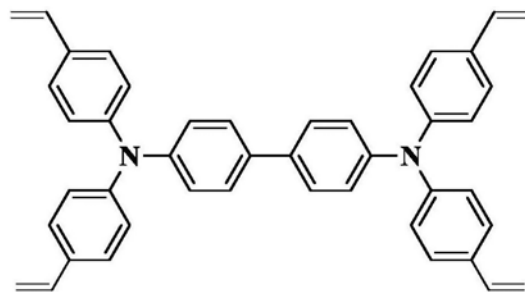


其中,R1、R2、R3、R4中至少一个为含端位乙烯基的取代基,即乙烯基、苯乙烯基以及氧苯乙烯基中任一种,剩余的R取代基分别独立地选自氢或甲基或C1-C18的烷基、C1-C15的烷氧基、C6-C38的取代或者未取代的芳基;n=0-2。

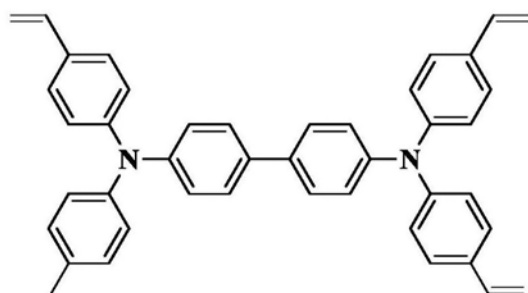
2. 根据权利要求1所述的传输材料;其特征在于包括下列结构式1~8的化合物:



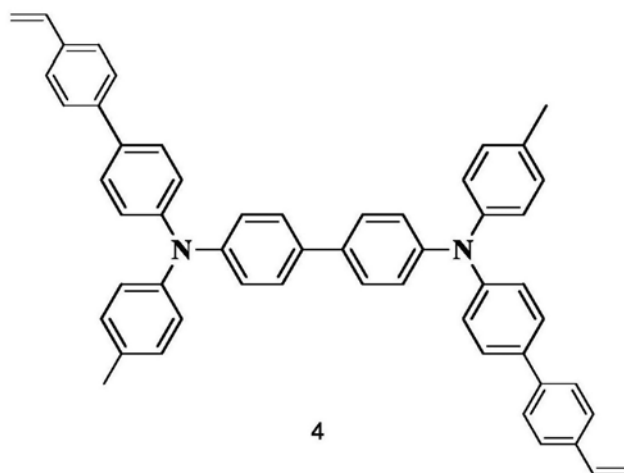
1



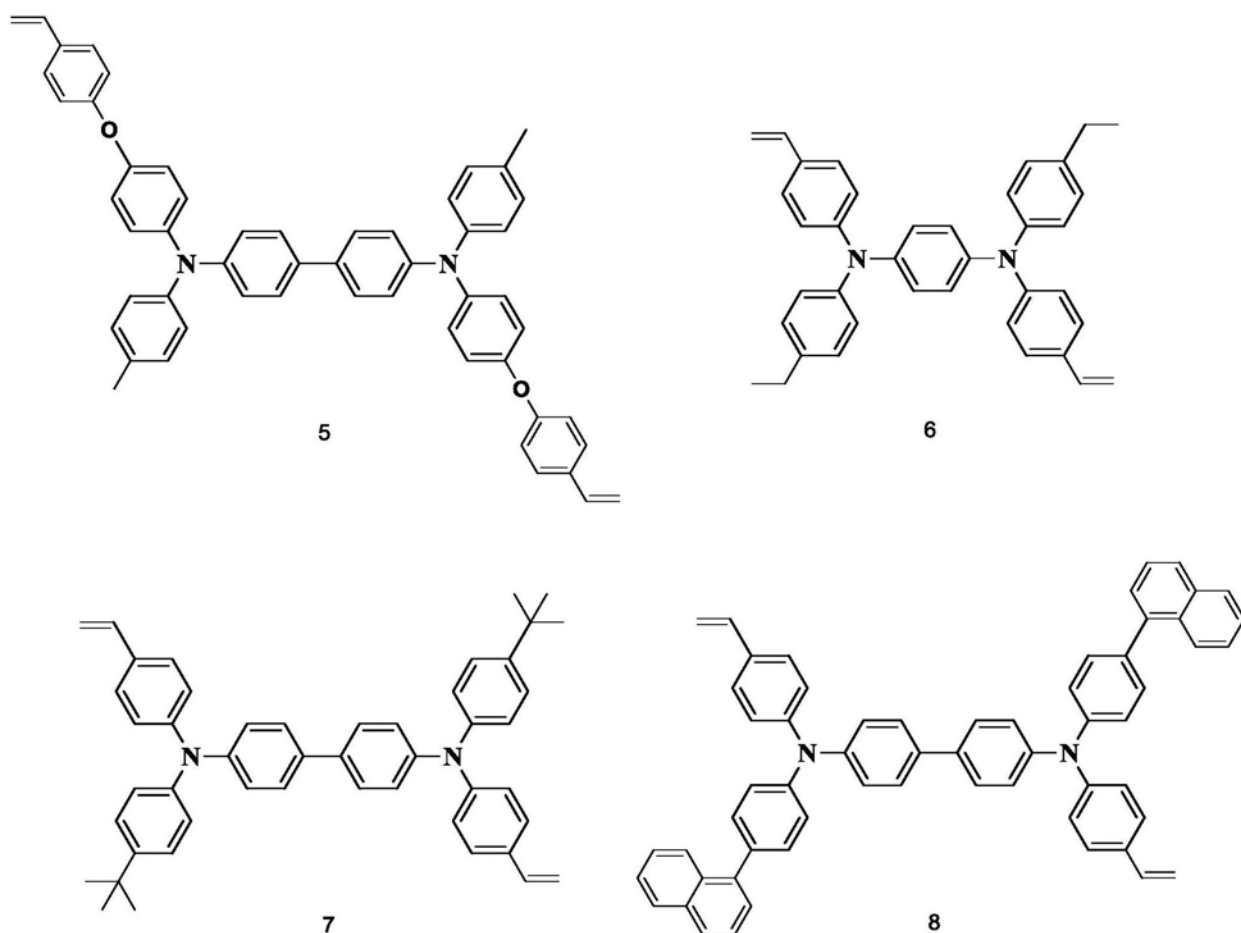
2



3



4



3. 权利要求1的空穴传输材料用于有机电致发光器件,其特征是发光器件包含阳极、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或一层以上,其中所述有机层中至少有一层含有交联型空穴传输材料。

4. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于空穴传输层或空穴注入层应用交联型空穴传输材料。

5. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于交联型空穴传输材料单独使用或和其他化合物混合使用。

6. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于其他化合物包括权利要求1的化合物或现有使用的传输材料,以任意比例混合使用。

7. 权利要求3所述基于交联型联苯类空穴传输材料制备的有机电致发光器件,其特征在于使用结构式所述材料制备有机电致发光器件的空穴传输或注入层时,通过热引发的方式制备,在基底上旋转涂布交联型联苯类空穴传输材料,在惰性气体环境中热引发,得到热引发后的空穴传输或注入层。

8. 如权利要求7所述的方法,其特征是交联型空穴传输材料热引发的温度在100-300℃;热引发的时间为15-150分钟;旋转涂布交联型空穴传输层厚度为20-200nm。

9. 如权利要求7所述的方法,其特征是交联型空穴传输材料热引发的环境气氛为惰性气体或氮气气氛环境。

10. 根据权利要求3所述的有机电致发光器件,其特征在于有机电致发光器件中除空穴传输或注入层以外的有机层,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的方式制备;对于金属电极使用蒸镀法或者溅射法进行制备。

基于交联型联苯类空穴传输材料的有机电致发光器件及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光技术领域,具体涉及一种基于交联型联苯类空穴传输材料的有机电致发光器件及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,有机电致发光(OLED)作为新一代照明与显示的应用正吸引着越来越多的注意。与现有照明与显示手段相比,OLED有着更低成本,更好的光输出,且易于大面积制备,有望实现柔性显示等突出优点。

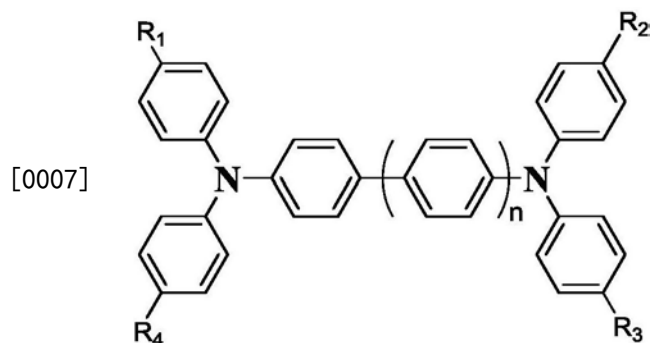
[0003] OLED为在两个金属电极之间通过旋涂或者真空蒸镀沉积一层或几层有机材料制备而成的器件,有机材料包含发光层、空穴注入层、空穴传输层、空穴阻挡层、电子注入层、电子传输层中的一层或一层以上。有机电致发光器件可以根据需要通过改变发光层的材料来调节发射各种需要的光,而空穴传输层可以平衡载流子的传输,这对提高器件效率,增加器件寿命有很大帮助。

[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屏幕等,但是目前的商业化的OLED由于只能使用蒸镀方法制备,制约着其更广泛的应用,特别是大屏幕显示器方面。而其中的一个重要因素就是溶液法过程中存在着层间互溶的问题,导致有机电致发光器件的性能有所下降。因此,设计和开发具有优异的空穴传输性能 of 交联型空穴传输材料,利用交联后材料不溶的特性,解决层与层之间的溶剂侵蚀问题,满足溶液法的制备需求,显得尤为重要。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提出一种基于交联型联苯类空穴传输材料的有机电致发光器件及其制备方法。

[0006] 本发明提出的一类可交联固化的联苯型空穴传输材料,其特征在于所述空穴传输材料为如下结构式中任一种:



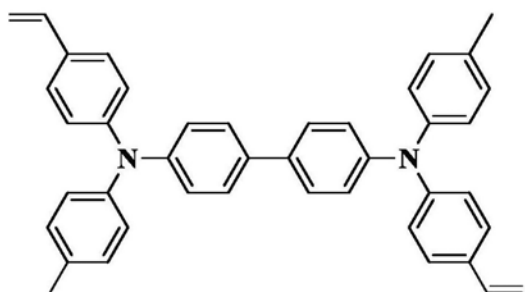
[0008] 其中,R1、R2、R3、R4中至少一个为含端位乙烯基的取代基,即乙烯基、苯乙烯基以及氧苯乙烯基中任一种,剩余的R取代基分别独立地选自氢或甲基或C1-C18的烷基、C1-C15的烷氧基、C6-C38的取代或者未取代的芳基;n=0-2。

[0009] 优选地, 剩余的R取代基分别独立地选自氢或甲基或C1-C18的烷基、C6-C38的取代或者未取代的芳基; $n=0$ 或1。

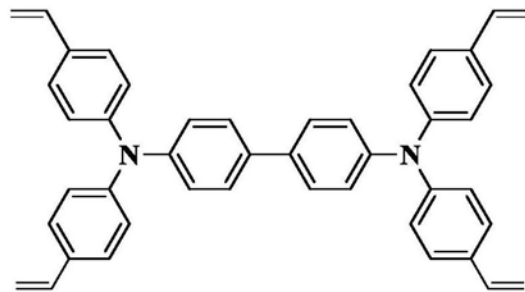
[0010] 更优选地, R1、R2、R3、R4分别独立地选自于甲基、乙基、丙基、异丙基、叔丁基、正丁基、正己基、苯基、萘基、联苯基、蒽基; $n=1$ 。

[0011] 进一步优选地, 本发明的交联型联苯类空穴传输材料为下列结构为1-8的化合物:

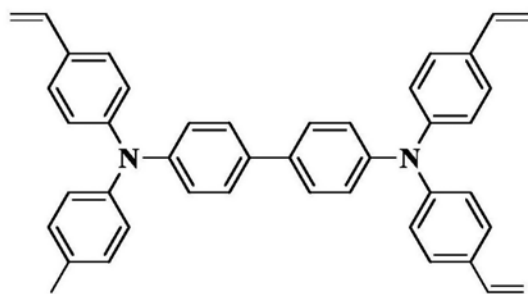
[0012]



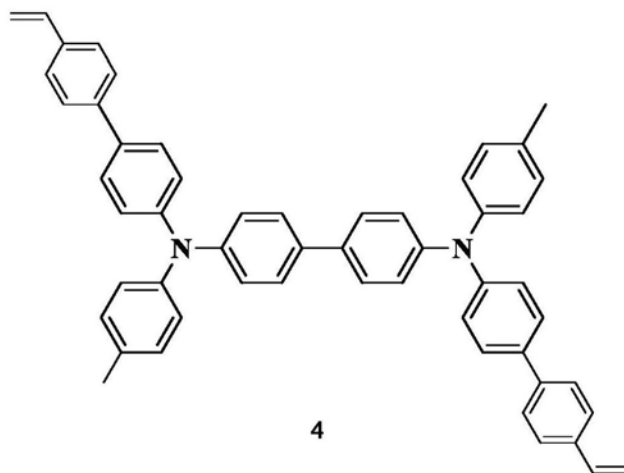
1



2

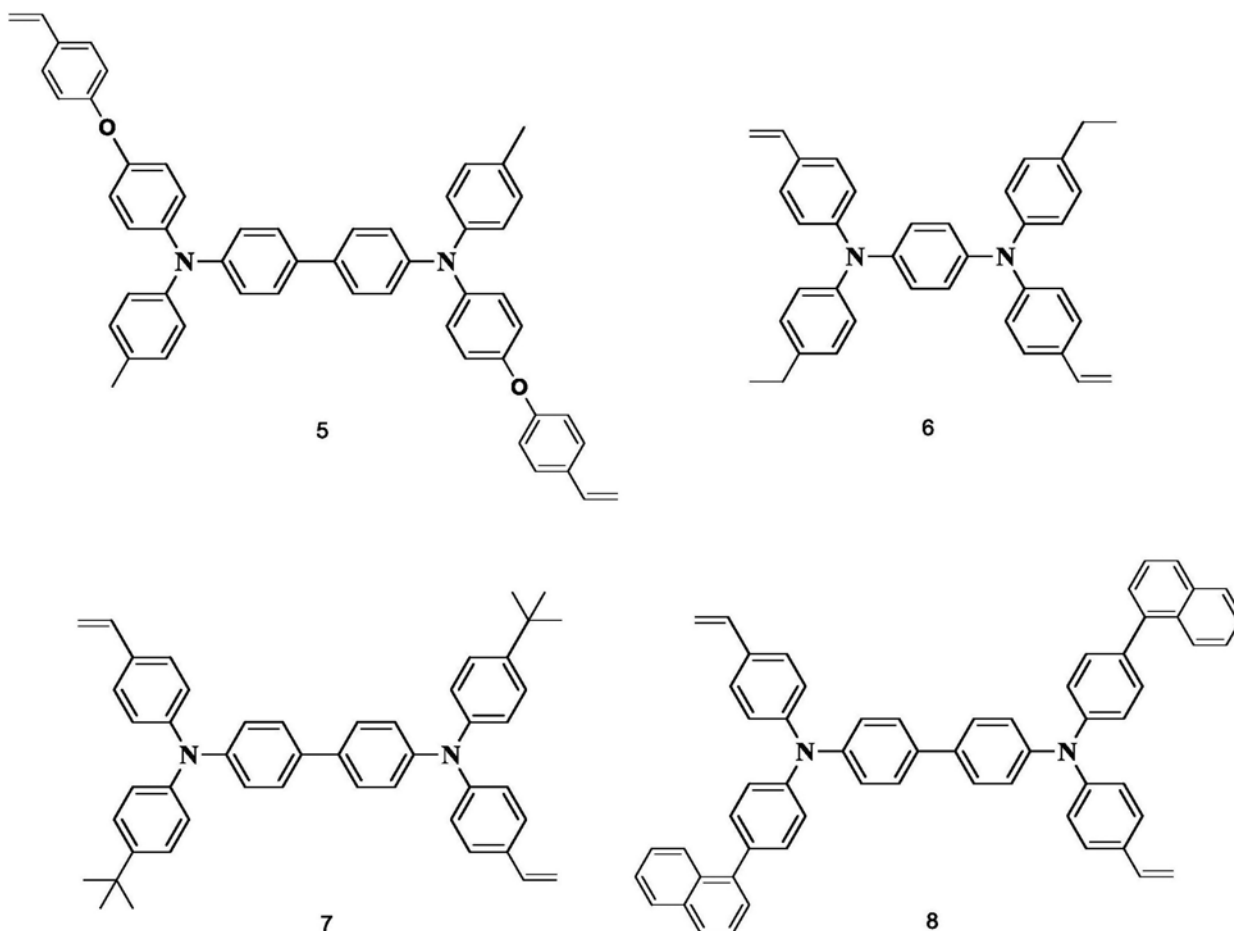


3



4

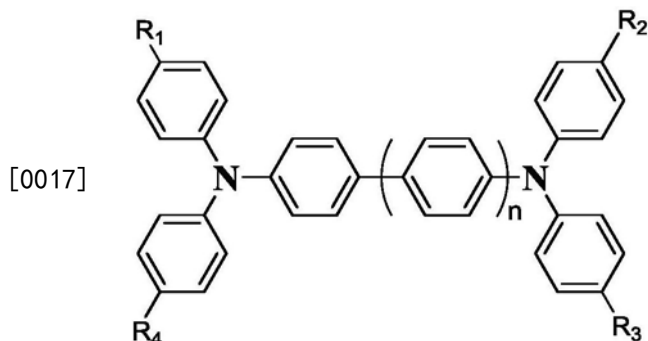
[0013]



[0014] 以化合物1为例,采用易得的4,4'-二碘联苯,与4-甲基二苯胺反应制备出中间体,醛基化后通过wittig反应成烯即可得到目标产物,结构式所述的材料均可通过此步骤合成得到。

[0015] 本发明的交联型联苯类空穴传输材料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。

[0016] 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或一层以上,其中所述有机层中至少有一层含有如结构式所述的交联型空穴传输材料:



[0017] 其中 R_1 - R_4 , n 的定义如前所述。

[0019] 其中有机层包含发光层、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或一层以上;

[0020] 优选地,其中如结构式所述的交联型联苯类空穴传输材料所在的层为空穴传输层或空穴注入层;

[0021] 如结构式所述的交联型联苯类空穴传输材料用于有机电致发光器件制备时,可以单独使用,也可以与其他现有空穴传输材料任意比例混合使用;如结构式的化合物可以通过热引发的方式,实现单体自聚合,也可以将其作为交联剂实现任意比例多元组分的交联固化以实现混合使用。

[0022] 使用结构式所述材料制备有机电致发光器件的空穴传输或注入层时,通过热引发的方式制备,在基底上旋转涂布交联型联苯类空穴传输材料,在惰性气体环境中热引发,得到热引发后的空穴传输或注入层。

[0023] 本发明的交联型空穴传输材料热引发的温度在100-300℃,优选150℃。

[0024] 本发明的交联型空穴传输材料热引发的环境气氛为惰性气体或氮气气氛环境。

[0025] 本发明的交联型空穴传输材料热引发的时间为15-150分钟,优选30分钟。

[0026] 本发明的交联型空穴传输层厚度为20-200nm,优选40nm。

[0027] 本发明的有机电致发光器件中除空穴传输或注入层以外的有机层,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。

附图说明

[0028] 图1为本发明的一种有机电致发光器件结构示意图;

[0029] 图2是本发明中化合物1在热引发交联后的薄膜及其在经过溶剂超声5min后的紫外可见吸收光谱图。

[0030] 图3是本发明中化合物1在不经热引发交联时的薄膜及其在经过溶剂超声5min后的紫外可见吸收光谱图。

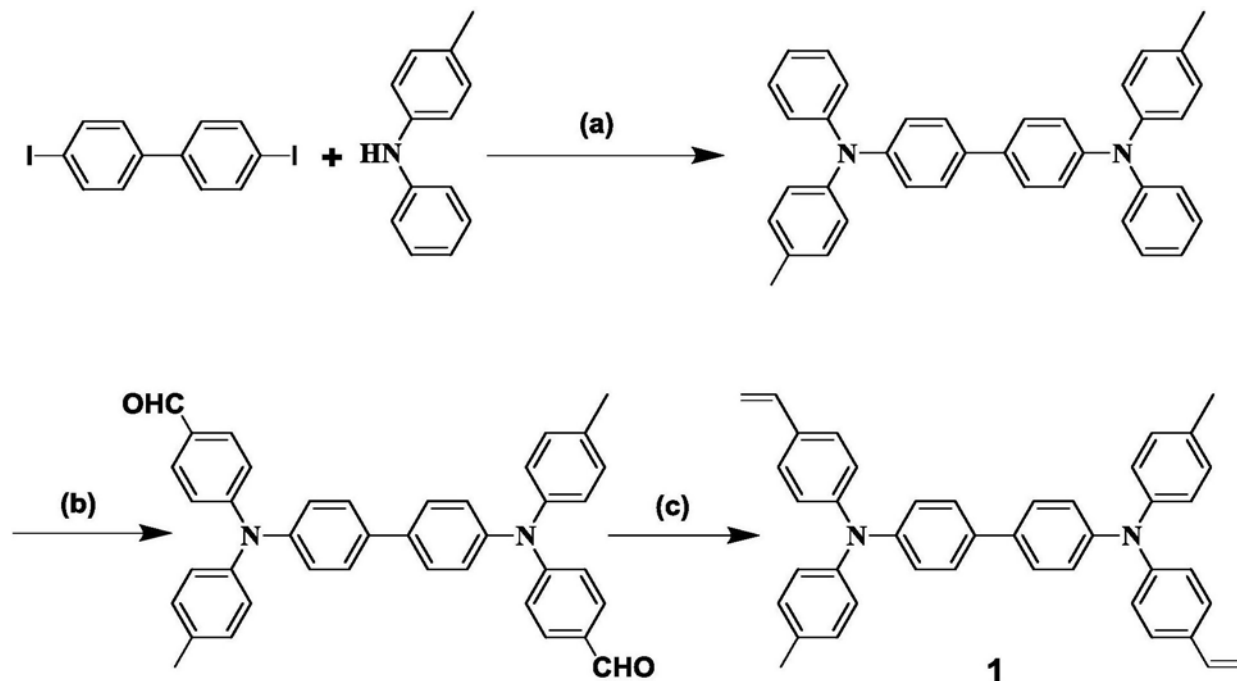
具体实施方式

[0031] 为了更详细叙述本发明,特举以下例子,但是不限于此。

[0032] 化合物1的合成

[0033] 初始物质为4,4'-二碘联苯,与另一初始物质4-甲基二苯胺反应制备出中间体,然后醛基化,再通过wittig反应成烯得到目标产物。该制备方法所用的合成路线如下:

[0034]



[0035] 式中：

[0036] (a) : CuCl, KOH, 邻菲罗啉, N₂, 180℃回流, 20h, 二甲苯回流；[0037] (b) : POCl₃, DMF, 90℃回流, 12h, CHCl₃；[0038] (c) : MePh₃PBr, t-BuOK, N₂, rt, 4h, THF。

[0039] 1. 制备4,4'-双取代(4-甲基二苯胺)联苯: 在装有机机械搅拌、分水器、冷凝管和氮气导入装置的500mL四口烧瓶中依次加入4,4'-二碘联苯14.0 (35mmol), 4-甲基二苯胺14.7g (80mmol), 氢氧化钾1.58g (0.28mol), 氯化亚铜0.70g (7mmol), 邻菲罗啉1.40g (7mmol) 和二甲苯150mL, 在氮气保护下回流7h, 冷却至室温后向反应瓶中加入100mL去离子水和50mL二甲苯, 继续搅拌30min, 滤出不溶物后分液, 有机层洗至中性, 取有机相加入无水硫酸钠干燥, 过夜。将上述反应液抽滤, 取滤液加入20g活性白土回流脱色4h, 抽滤后浓缩有机相, 加入乙醇析出淡黄色产品, 经二甲苯重结晶后得到白色固体产物。产物熔点: 165~167℃。

[0040] 2. 制备4,4'-双取代(4-甲基-4-醛基二苯胺)联苯: 在50mL烧瓶中加入DMF (3mL, 0.04mol), 惰性气体保护下将三氯氧磷 (3.2mL, 0.034mol) 在0℃滴加到烧瓶中, 搅拌一小时。将4,4'-双取代(4-甲基二苯胺)联苯 (5.16g, 0.01mol) 和氯仿 (30mL) 加入烧瓶中, 90℃回流反应12小时。点板检测反应结束, 倒入大量冰水中, 加入氢氧化钠溶液调至中性, 用二氯甲烷萃取, 旋蒸除去溶剂。经柱层析分离 (二氯甲烷: 石油醚=8:1v/v), 得到黄色固体, 产率80%。

[0041] 产品核磁氢谱数据如下:

[0042] ¹HNMR (400MHz, CDCl₃) : δ9.80 (s, 2H, CHO), 7.67 (d, J=8.6Hz, 4H, Ph), 7.52 (d, J=8.4Hz, 4H, Ph), 7.21 (d, J=8.4Hz, 4H, Ph), 7.18 (d, J=8.2Hz, 4H, Ph), 7.10 (d, J=8.2Hz, 4H, Ph), 7.04 (d, J=8.5Hz, 4H, Ph), 2.36 (s, 6H, CH₃)。

[0043] 3. 制备4,4'-双取代(4-甲基-4-乙烯基二苯胺)联苯: 将甲基三苯基溴化磷 (2.288, 0.0064mol) 溶解在干燥的四氢呋喃中 (25mL) 加入100mL三口烧瓶中, 在0℃惰性气体保护下

搅拌15分钟。持续通氮气,将叔丁醇钾(0.73g,0.0064mol)加入烧瓶中搅拌15min。将4,4-双取代(4-甲基-4-醛基二苯胺)联苯(1.22g,0.0021mol)溶解在干燥的四氢呋喃中(10mL)搅拌30分钟,停止通氮气。在室温下反应4h,用二氯甲烷萃取,旋蒸除去溶剂。经柱层析分离(二氯甲烷:石油醚=1:10,v/v),得到白色固体,产率70.2%。

[0044] 产品核磁氢谱数据如下:

[0045] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3): δ 7.55 (d, $J=8.1$ Hz, 4H, Ph), 7.44 (d, $J=8.5$ Hz, 4H, Ph), 7.40-7.29 (m, 12H, Ph), 7.22 (d, $J=8.5$ Hz, 2H, Ph), 7.15-7.04 (m, 18H, Ph), 6.98 (d, $J=16.3$ Hz, 2H, CH), 6.87 (d, $J=16.2$ Hz, 2H, CH), 4.08 (s, 4H, CH_2), 2.33 (s, 6H, CH_3)。

[0046] 通过对反应物作简单的替换,结构式所述的材料均可通过上述步骤合成得到。

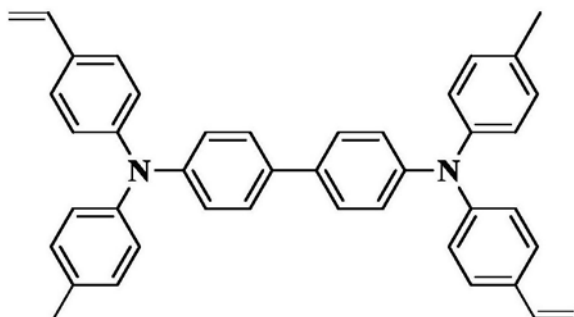
[0047] 实施例1:

[0048] 有机电致发光器件的制备

[0049] 双层绿光OLED的制备

[0050] 使用化合物1制备OLED。

[0051]



1

[0052] 首先,将透明导电ITO玻璃基板依次经去离子水、乙醇、丙酮和去离子水洗净,再用氧等离子处理2分钟。

[0053] 然后,在ITO上,旋涂化合物1得到薄膜,经热引发(氮气气氛,150℃下保持30min,厚度40nm)形成交联固化后的空穴传输层。

[0054] 然后,在空穴传输层上蒸镀60nm厚的Alq3作为发光层和电子传输层。

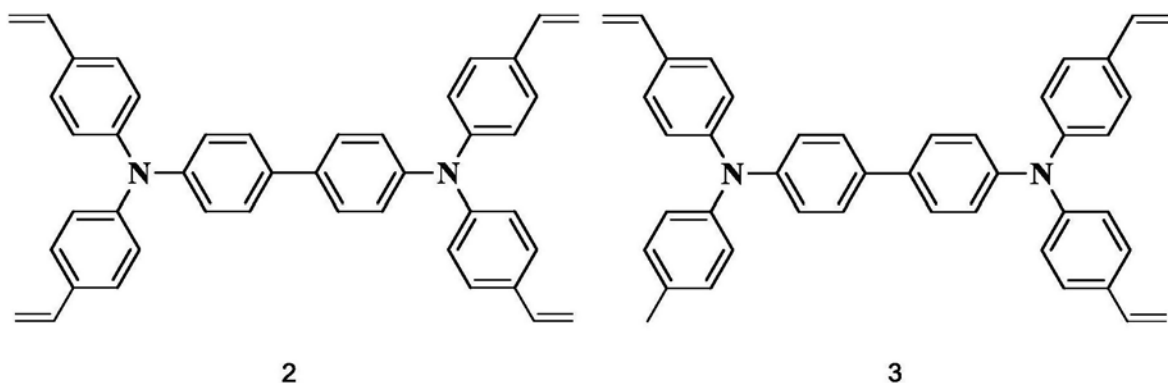
[0055] 最后,蒸镀1nm CsF为电子注入层和100nm Al作为器件阴极。

[0056] 所制备的器件启亮电压3.0V,电流密度为20mA/cm²时的电流效率为3.92cd/A,发射绿光。

[0057] 实施例2:

[0058] 二元混合空穴传输层的双层OLED的制备

[0059]

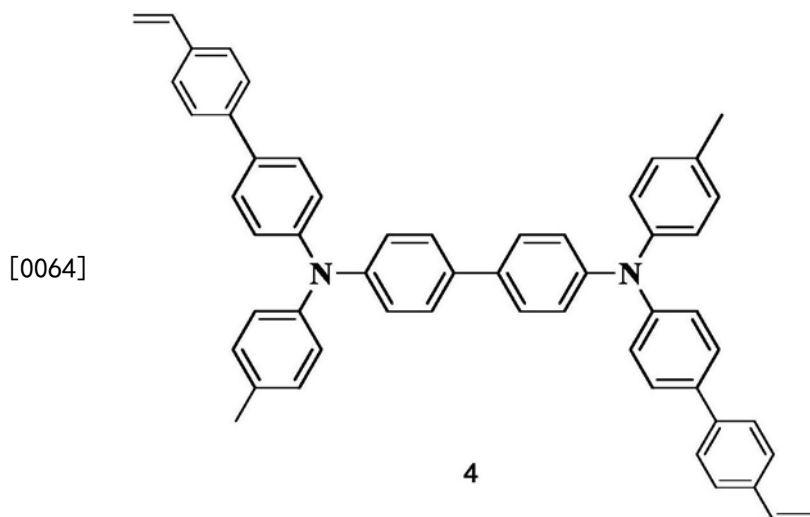


[0060] 除了空穴传输层用化合物2与化合物3(摩尔比1:1)实现多元组分混合外,其他的与实施例1一样。

[0061] 所制备的器件启亮电压3.2V,电流密度为20mA/cm²时的电流效率为3.51cd/A,发射绿光。

[0062] 实施例3:

[0063] 含空穴注入层的三层OLED(含空穴注入层、空穴传输层、发光层)的制备



[0065] 除了增加使用化合物4制备20nm的空穴注入层外,其他的与实施例1一样。

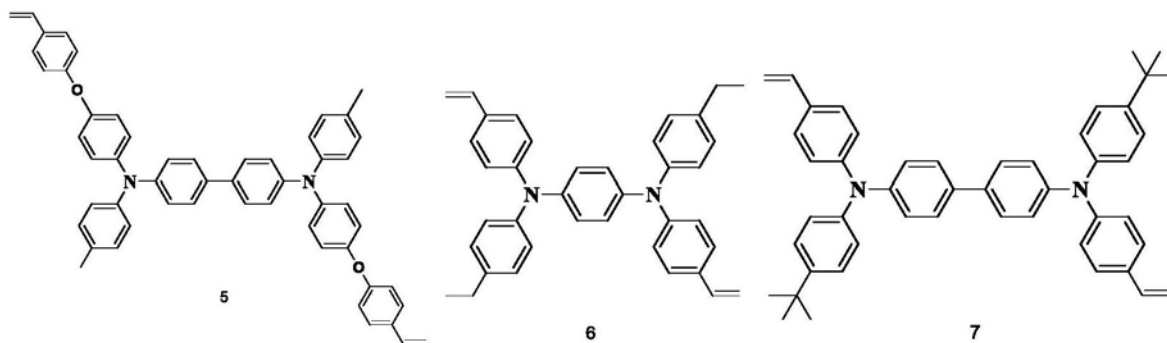
[0066] 所制备的器件启亮电压3.6V,电流密度为20mA/cm²时的电流效率为3.79cd/A,发射绿光。

[0067] 实施例4:

[0068] 三元混合空穴传输层的双层OLED的制备

[0069] 除了空穴传输层用化合物5、化合物6与化合物7(摩尔比3:2:1)实现多元组分混合外,其他的与实施例1一样。

[0070]

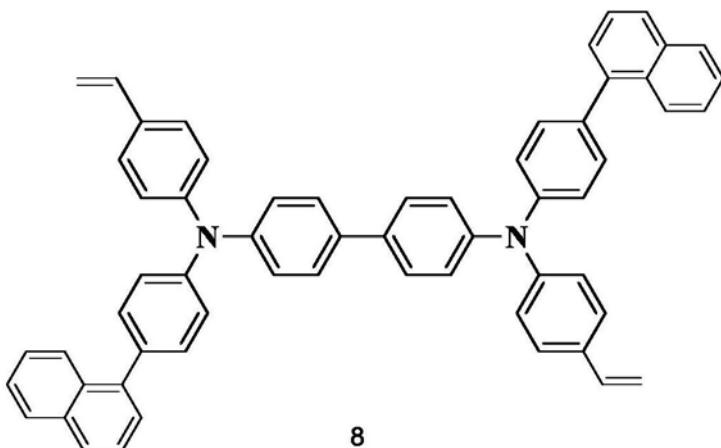


[0071] 所制备的器件启亮电压3.8V,电流密度为20mA/cm²时的电流效率为4.15cd/A,发射绿光。

[0072] 实施例5:

[0073] 不同热引发条件得到的空穴传输层制备OLED(氩气气氛,100℃下保持15min,厚度20nm)

[0074]



[0075] 除了用化合物8得到空穴传输层外,其他的与实施例1一样。

[0076] 所制备的器件启亮电压3.4V,电流密度为20mA/cm²时的电流效率为3.28cd/A,发射绿光。

[0077] 实施例6:

[0078] 不同热引发条件得到的空穴传输层制备OLED(氮气气氛,300℃下保持150min,厚度200nm)

[0079] 除了用化合物8得到空穴传输层外,其他的与实施例1一样。

[0080] 所制备的器件启亮电压3.7V,电流密度为20mA/cm²时的电流效率为3.19cd/A,发射绿光。

[0081] 实施例7:

[0082] 除了发光层用Alq3:1%C545T代替Alq3外,其他的与实施例1一样。

[0083] 所制备的器件启亮电压3.3V,电流密度为20mA/cm²时的电流效率为4.23cd/A,发射绿光。

[0084] 此例选用Alq3:1%C545T作发光层,但不限于Alq3:1%C545T。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,包括但是不限于萘类化合物、苊类化合物、芴类化合物、菲类化合物、咔唑类化合

物、苯并咪唑类化合物、蒽类化合物、并五苯类化合物、金属有机荧光络合物、金属有机磷光络合物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。

[0085] 实施例8:

[0086] 四层OLED(含空穴传输层、发光层、电子传输层)

[0087] 除了增加了30nm厚的电子传输层TPBi外,其他的与实施例3一样。

[0088] 所制备的器件启亮电压3.1V,电流密度为20mA/cm²时的电流效率为4.97cd/A,发射绿光。

[0089] 此例选用TPBi作电子传输层,但不限于TPBi。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,可以选择如下化合物,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Alq3)、氟取代苯类化合物、苯并咪唑类化合物。

[0090] 比较例1:

[0091] 首先,将透明导电ITO玻璃基板依次经去离子水、乙醇、丙酮和去离子水洗净,再用氧等离子处理2分钟。

[0092] 然后,在ITO上,蒸镀40nm厚的TPD形成空穴传输层。

[0093] 然后,在空穴传输层上蒸镀60nm厚的Alq3作为发光层和电子传输层。

[0094] 最后,蒸镀1nmCsF为电子注入层和100nm Al作为器件阴极。

[0095] 所制备的器件启亮电压3.5V,电流密度为20mA/cm²时的电流效率为2.79cd/A,发射绿光。

[0096] 在相同的条件下,应用本发明的有机电致发光空穴传输材料制备的有机电致发光器件的效率高于比较例,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效率和光纯度。

[0097] 以上详细描述了本发明的较佳具体实施例。应当理解,本领域的普通技术无需创造性劳动就可以根据本发明的构思做出诸多修改和变化。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。

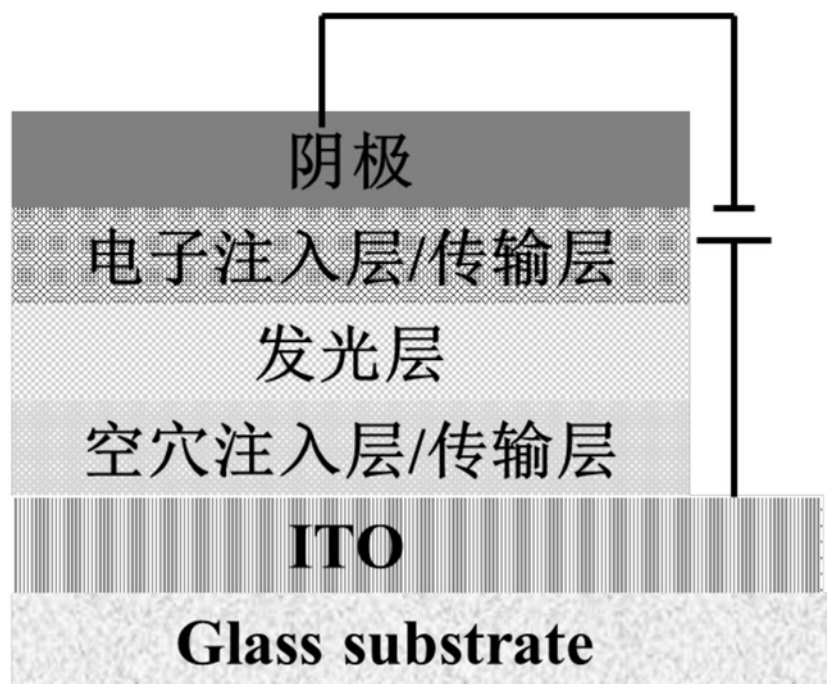


图1

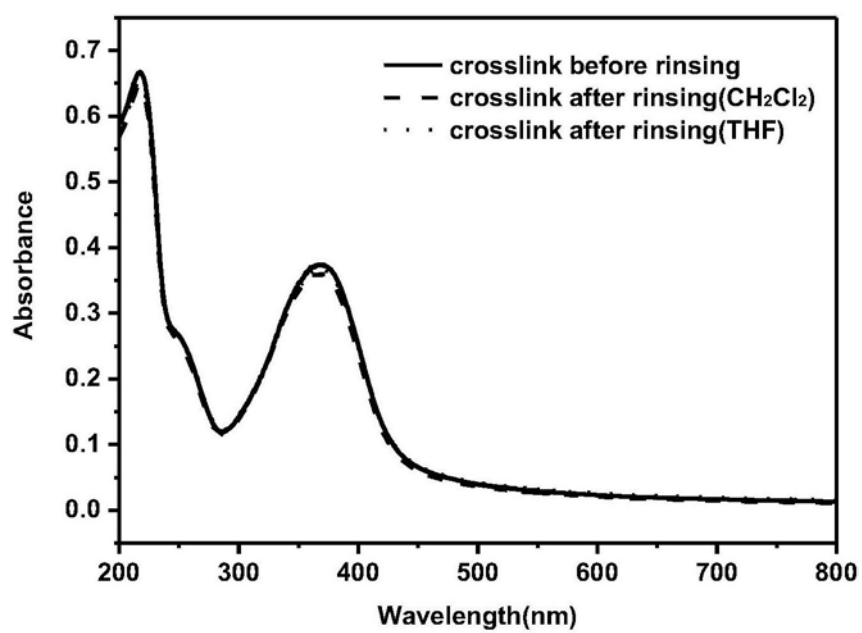


图2

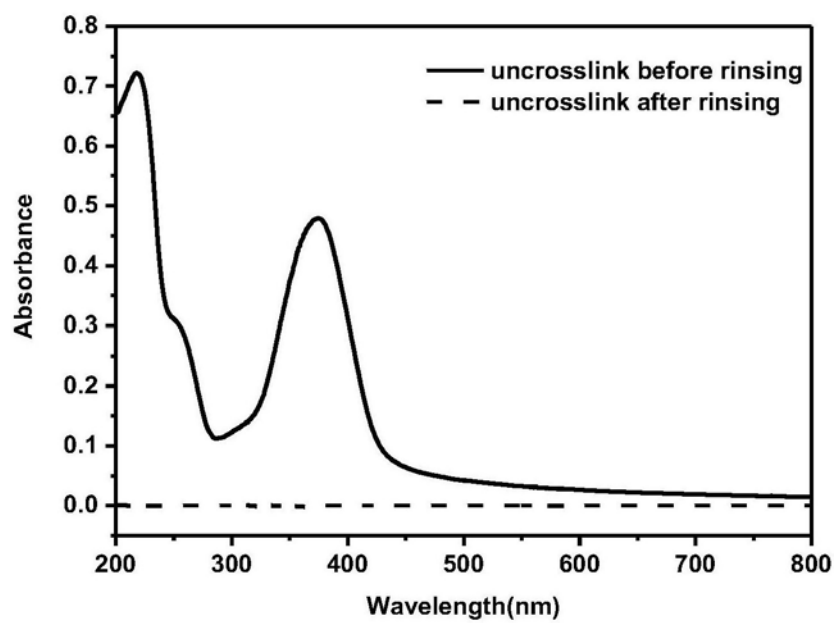


图3

专利名称(译)	基于交联型联苯类空穴传输材料的有机电致发光器件及其制备方法		
公开(公告)号	CN108134011A	公开(公告)日	2018-06-08
申请号	CN2017111380313.4	申请日	2017-12-19
[标]申请(专利权)人(译)	天津大学		
申请(专利权)人(译)	天津大学		
当前申请(专利权)人(译)	天津大学		
[标]发明人	李祥高 张羽腾 王世荣 肖殷		
发明人	李祥高 张羽腾 王世荣 肖殷		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/5056 H01L51/0035		
代理人(译)	王丽		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种基于交联型联苯类空穴传输材料的有机电致发光器件及其制备方法。空穴传输材料为基于联苯结构的一类化合物，其端位含乙烯基以实现热引发的交联。使用本发明材料制备有机电致发光器件的空穴传输或注入层时，通过热引发的方式制备，在基底上旋转涂布交联型联苯类空穴传输材料，在惰性气体环境中热引发，得到热引发后的空穴传输或注入层。可以用于制作有机电致发光器件，应用于有机太阳能电池、有机薄膜晶体管等有机半导体领域。本发明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或一层以上，有机层中至少一层包含有本发明材料。

