



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108346753 A

(43)申请公布日 2018.07.31

(21)申请号 201810122857.9

(22)申请日 2018.02.07

(71)申请人 上海道亦化工科技有限公司

地址 200232 上海市徐汇区喜泰路239号1
幢3层301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 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

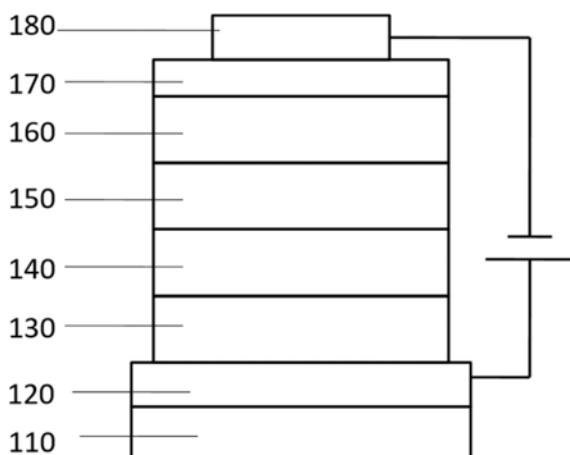
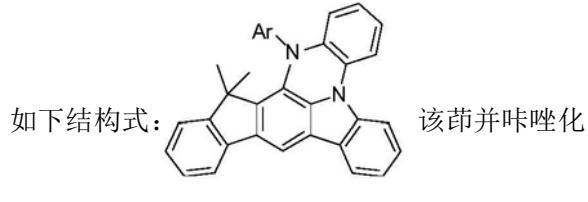
权利要求书5页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

一种茚并咔唑化合物及其用途和有机电致发光器件

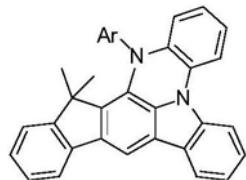
(57)摘要

本发明提供了一种茚并咔唑化合物，其具有



A
CN 108346753 A
该茚并咔唑化
合物具有较好的热稳定性，可以应用于有机电致发光器件、有机太阳能电池，钙钛矿电池，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，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、电子传输层中的至少一层，有机层中至少有一层含有如结构式I的茚并咔唑化合物，采用茚并咔唑化合物制作的有机电致发光器件具有较高的发光效率和光纯度。

1. 一种茚并咔唑化合物,其特征在于,为具有如下结构式I的化合物:



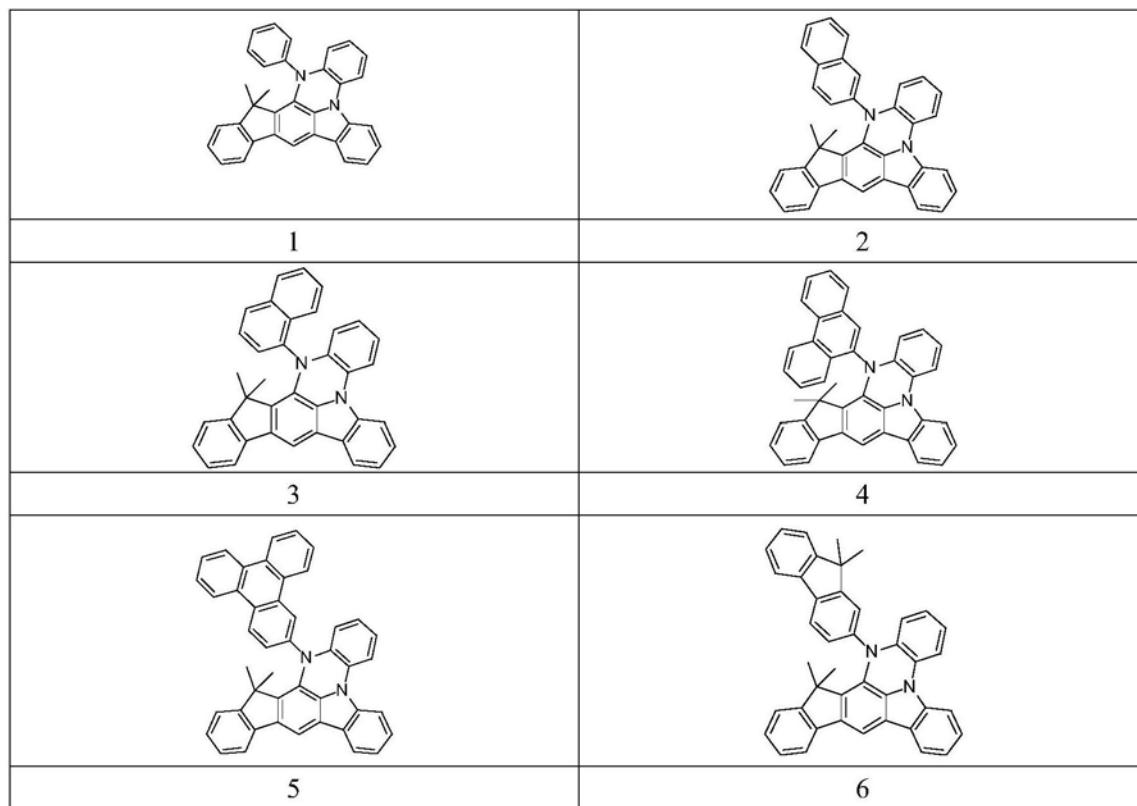
I

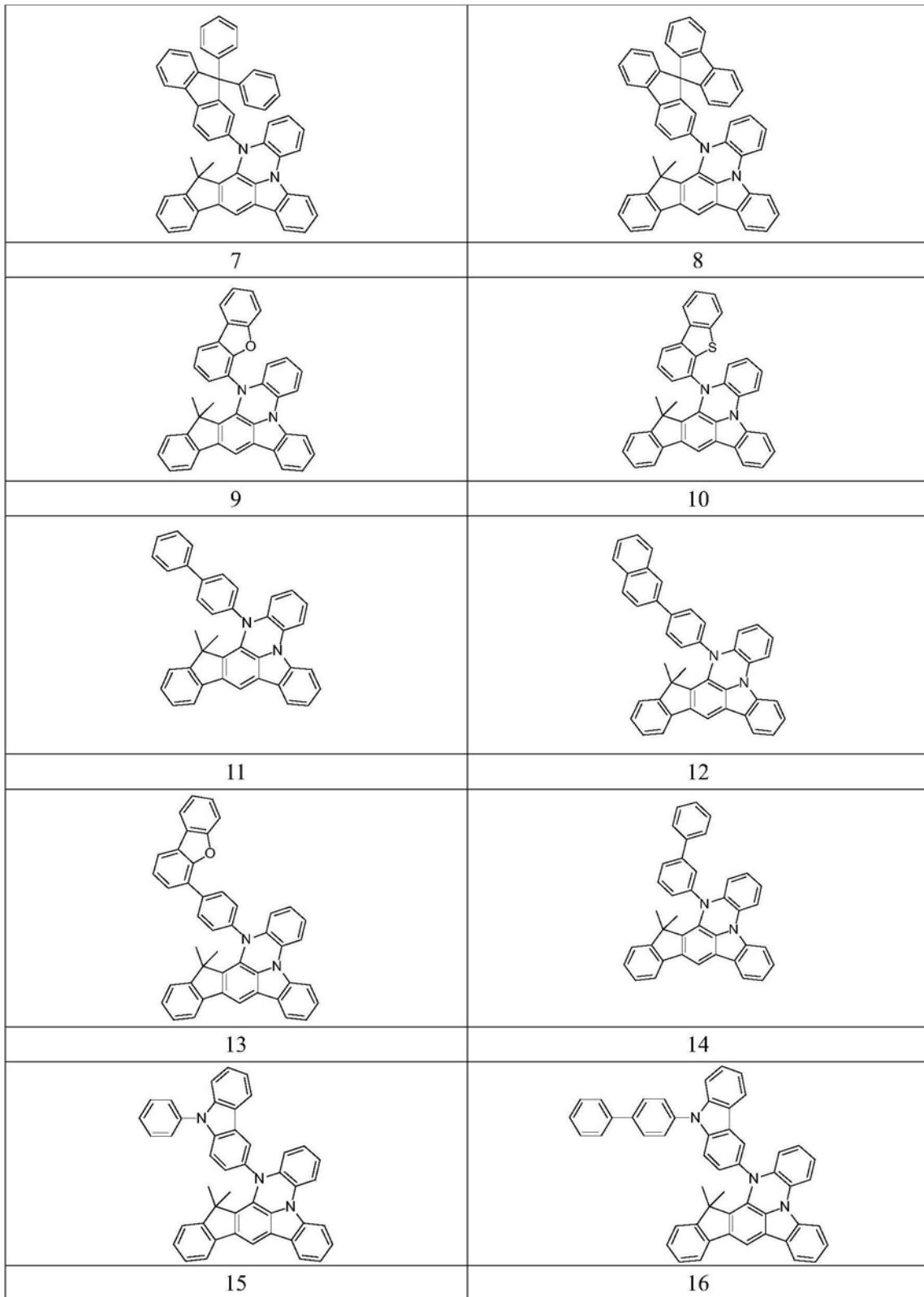
其中,Ar选自取代或者未取代的C6-C30的芳基、取代或者未取代的C3-C30的杂芳基、取代或者未取代C12-C30的二芳香胺基、取代或者未取代的C18-C30的三芳香胺基。

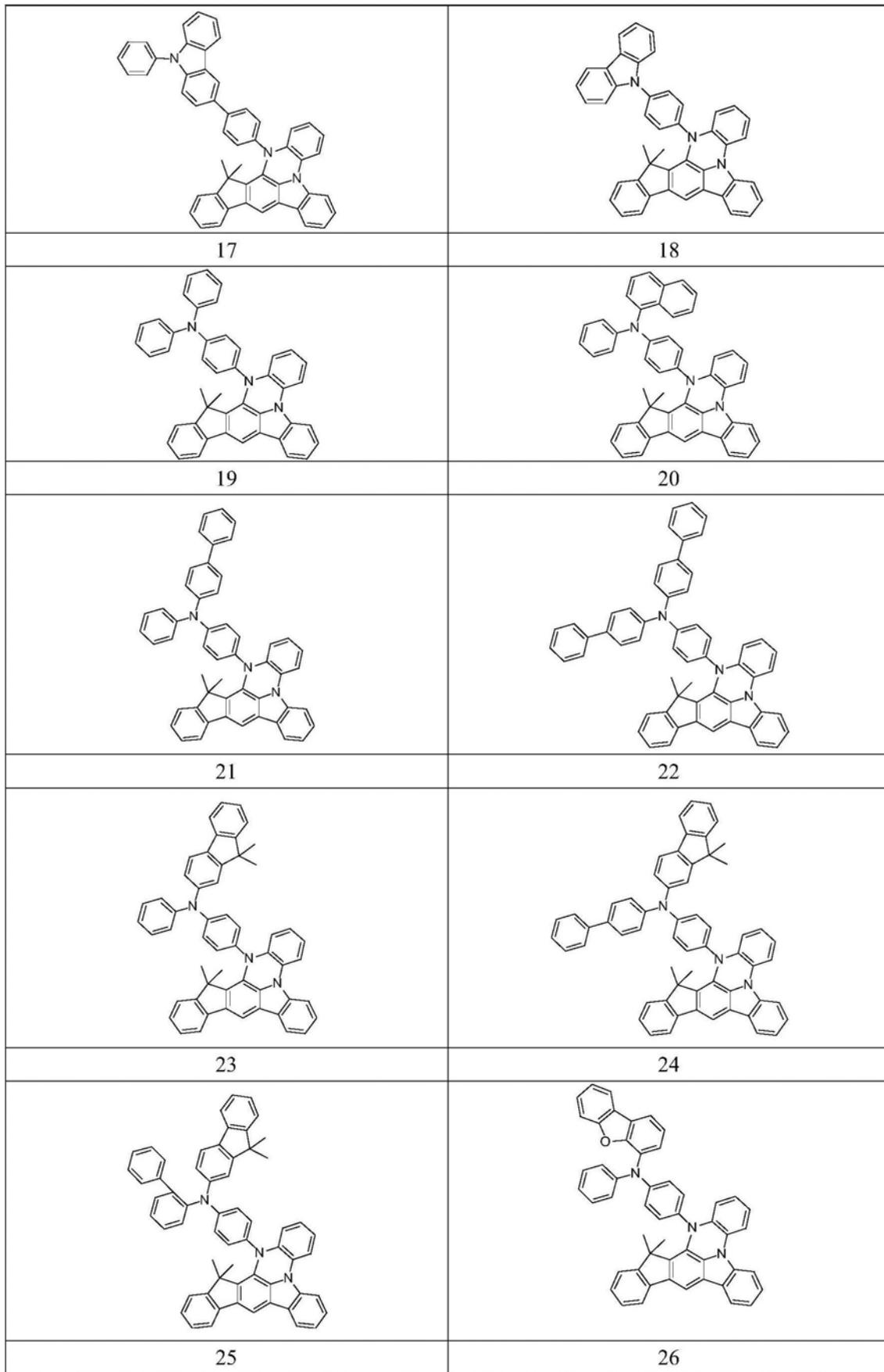
2. 如权利要求1所述的茚并咔唑化合物,其特征在于,Ar选自苯基、萘基、联苯基、三并苯基、蒽基、菲基、芘基、花基、荧蒽基、(9,9-二烷基)芴基、(9,9-二取代或者未取代的芳基)芴基、C6-C30的N-芳基或者C1-C4的烷基取代的咔唑基、吲哚基、咔唑吲哚基、芴咔唑基9,9-螺芴基、C18-C60的三芳香胺基、取代或者未取代的二苯并噻吩基、取代或者未取代的二苯并呋喃基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、三嗪基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、噁二唑基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、氮杂二苯并呋喃基、氮杂二苯并噻吩基、咪唑基。

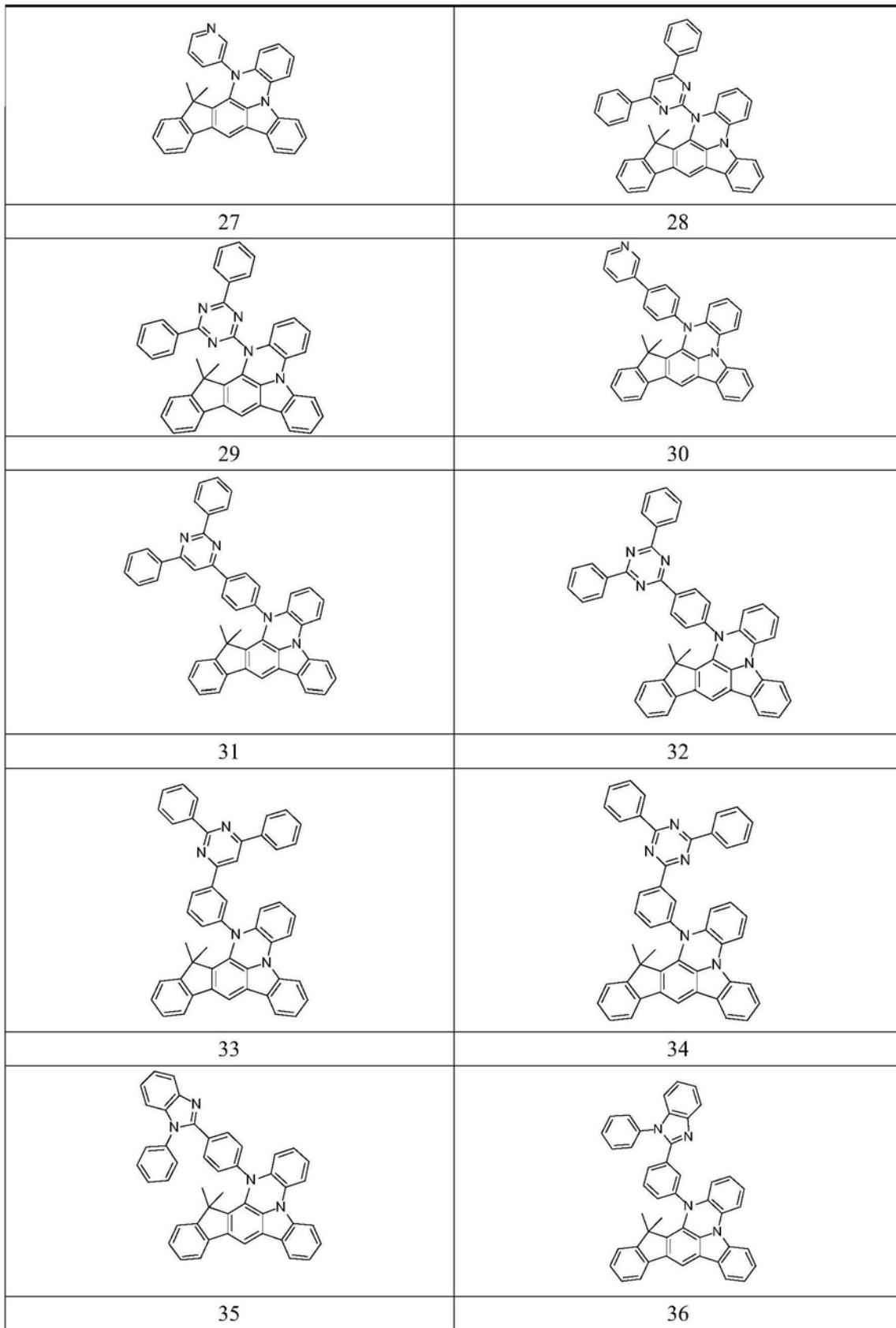
3. 如权利要求2所述的茚并咔唑化合物,其特征在于所述芳基和杂芳基为C1-C12的烷基取代。

4. 如权利要求1所述的茚并咔唑化合物,其特征在于,为下列结构式1-36的化合物:









5. 权利要求1所述的茚并咔唑化合物在有机电致发光器件中的应用。
6. 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、电子传输层中的至少一层，其特征在于，所

述有机层中至少一层含有如权利要求1所述的茚并咔唑化合物。

7. 如权利要求5所述的有机电致发光器件,其特征在于,权利要求1所述的茚并咔唑化合物所在的有机层为发光层、空穴传输层或空穴注入层中的至少一层。

8. 如权利要求5所述的有机电致发光器件,其特征在于,权利要求1所述的茚并咔唑化合物单独使用,或和其它化合物混合使用。

9. 如权利要求5所述的有机电致发光器件,其特征在于,单独使用一种选自如权利要求4所述的结构式1-36的茚并咔唑化合物,或同时使用两种以上选自如权利要求4所述的结构式1-36的茚并咔唑化合物。

10. 如权利要求5所述的有机电致发光器件,其特征在于,所述有机层的总厚度为1-1000nm。

一种茚并咔唑化合物及其用途和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,具体涉及一种茚并咔唑化合物及其用途,还涉及一种有机电致发光器件。

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。

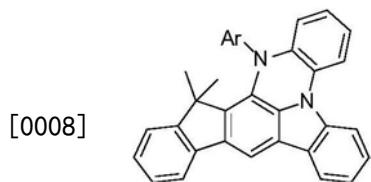
[0004] 自从20世纪80年代底发明以来,有机电致发光器件已经在产业上有所应用,比如作为相机和手机等屏幕,但是目前的OLED器件由于效率低,使用寿命短等因素制约其更广泛的应用,特别是大屏幕显示器。而制约其中的一个重要因素就是有机电致发光器件中的有机电致发光材料的性能。另外由于OLED器件在施加电压运行的时候,会产生焦耳热,使得有机材料容易发生结晶,影响了器件的寿命和效率,因此,也需要开发稳定高效的有机电致发光材料。

[0005] 有机电致磷光现象,突破了有机电致发光量子效率低于25%的理论限制,提升到100% (Baldo M.A., Forrest S.R. Et al, Nature, 1998, 395, 151-154),其应用也大大地提高了有机电致发光器件的效率。一般地,电致磷光需要采用主客体掺杂技术,常用的作为磷光主体材料的CBP(4,4'-bis(9-carbazoyl)-biphenyl)具有高效和高三线态能级,当其作为主体材料时,三线态能量能够有效地从发光主体材料转移到客体磷光发光材料。但是由于CBP的空穴易传输而电子难流动的特性,使得发光层的电荷不平衡,结果降低了器件的效率。

[0006] 在有机电致发光器件中,空穴传输材料和注入材料的引入,可以有效地降低正电荷从正极传输到发光层的能力,提高器件的效率和热稳定。传统的空穴注入材料,如copper phthalocyanine (CuPc),降解慢,制备耗能高,不利于环境保护,而且其会吸收光,影响器件的效率。NPB等原始的空穴传输材料,热稳定性比较差,也很大程度影响器件寿命。因而,需要开发高效稳定的有机电致发光材料。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种茚并咔唑化合物,其为具有如下结构式I的化合物:



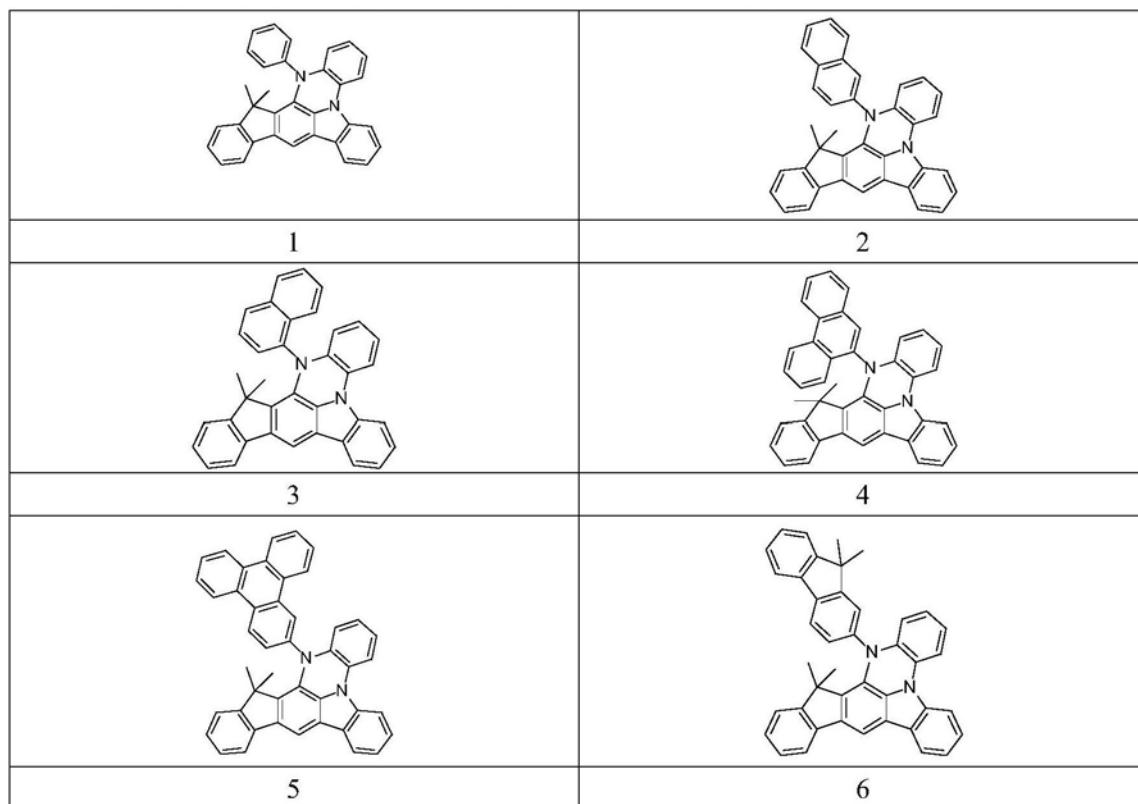
I

[0009] 其中,Ar选自取代或者未取代的C6-C30的芳基、取代或者未取代的C3-C30的杂芳基、取代或者未取代C12-C30的二芳香胺基、取代或者未取代的C18-C30的三芳香胺基。

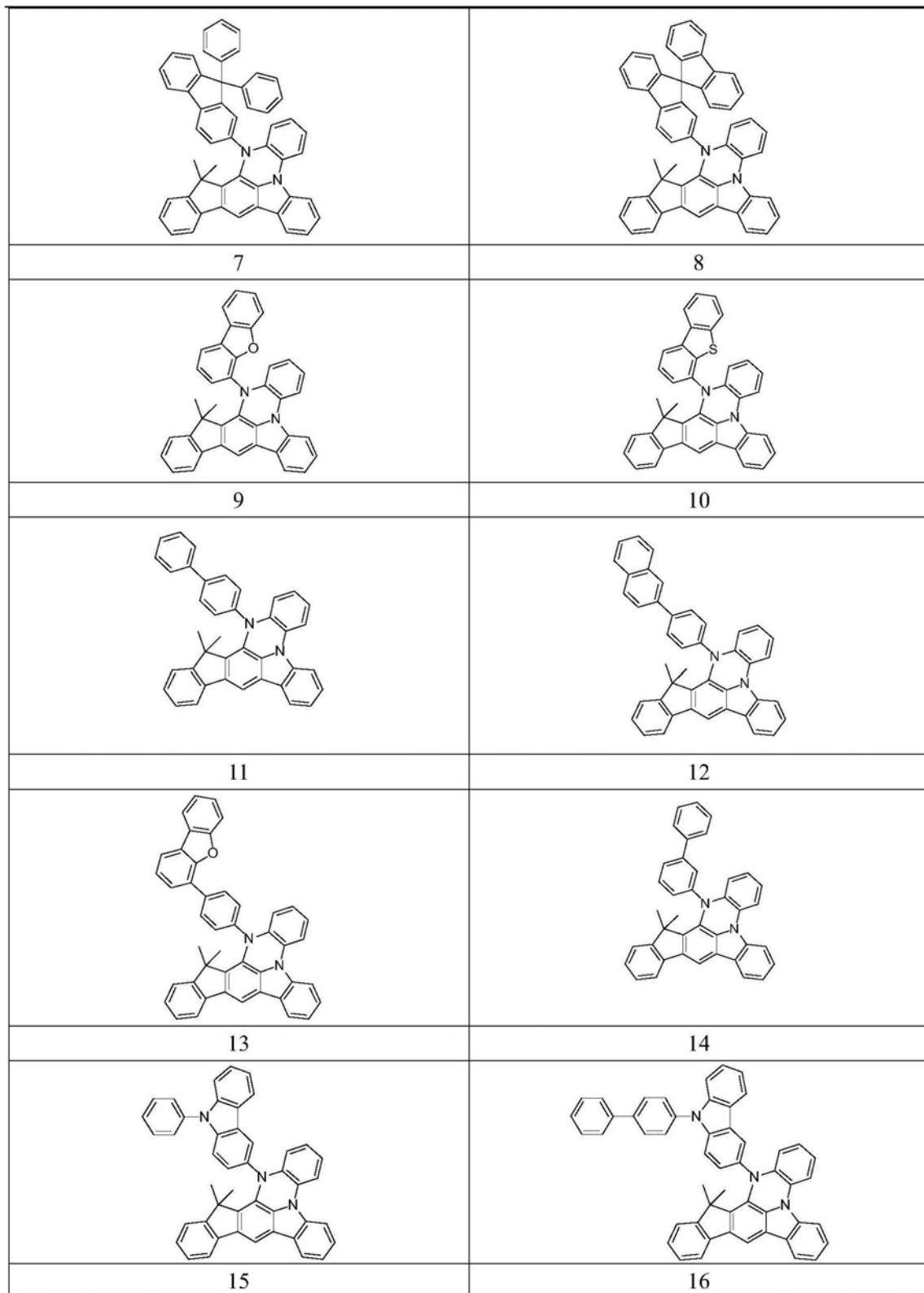
[0010] 可选的,Ar选自苯基、萘基、联苯基、三并苯基、蒽基、菲基、芘基、花基、荧蒽基、(9,9-二烷基)芴基、(9,9-二取代或者未取代的芳基)芴基、C6-C30的N-芳基或者C1-C4的烷基取代的咔唑基、吲哚基、咔唑吲哚基、芴咔唑基9,9-螺芴基、C18-C60的三芳香胺基、取代或者未取代的二苯并噻吩基、取代或者未取代的二苯并呋喃基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、三嗪基、咪唑基、噁唑基、噻唑基、噻二唑基、喹啉基、异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、氮杂二苯并呋喃基、氮杂二苯并噻吩基、咪唑基,进一步可选的,以上芳基和杂芳基进一步为C1-C12的烷基取代。

[0011] 可选的,所述的氮杂环化合物为下列结构式1-36的化合物:

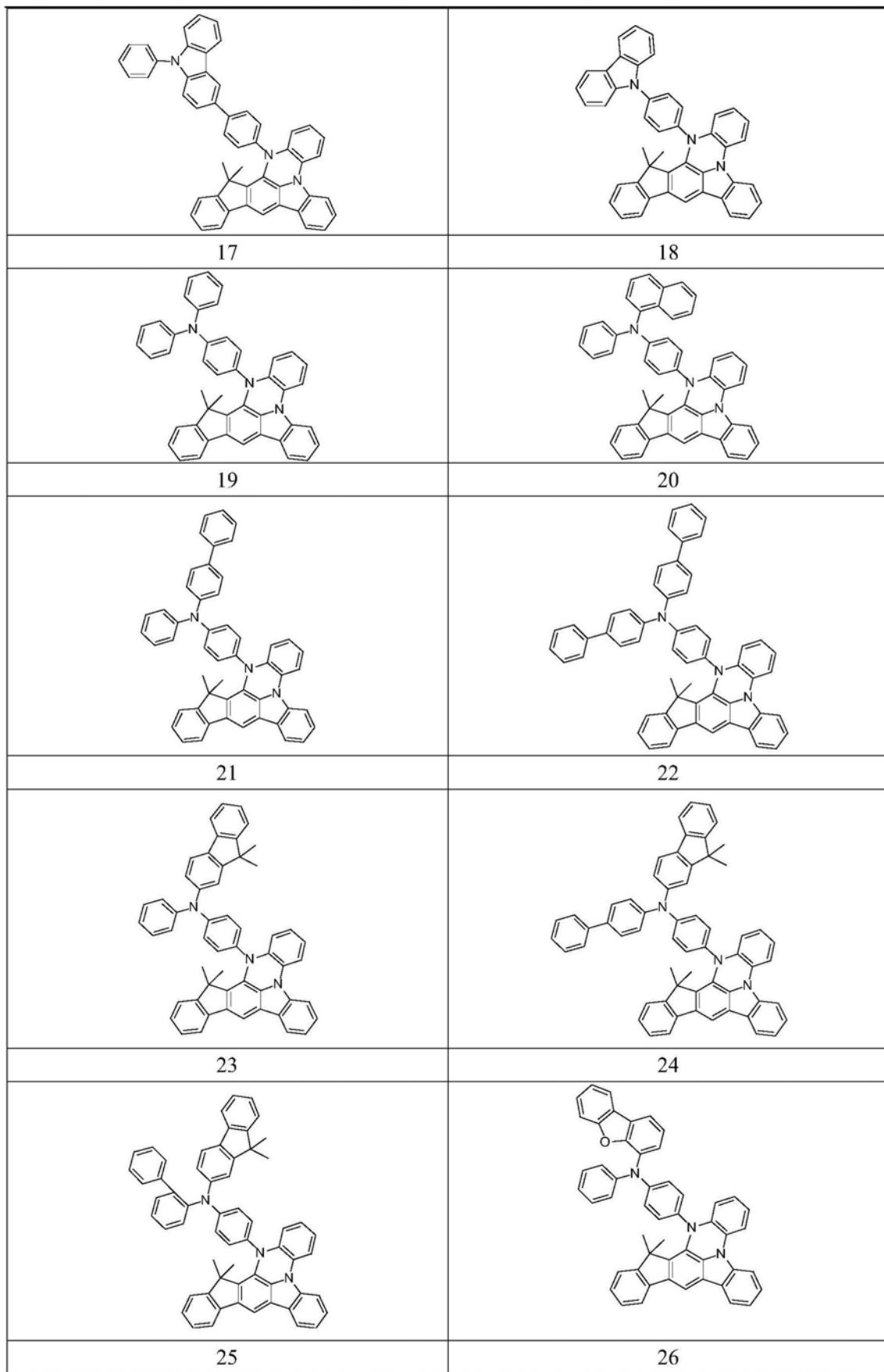
[0012]



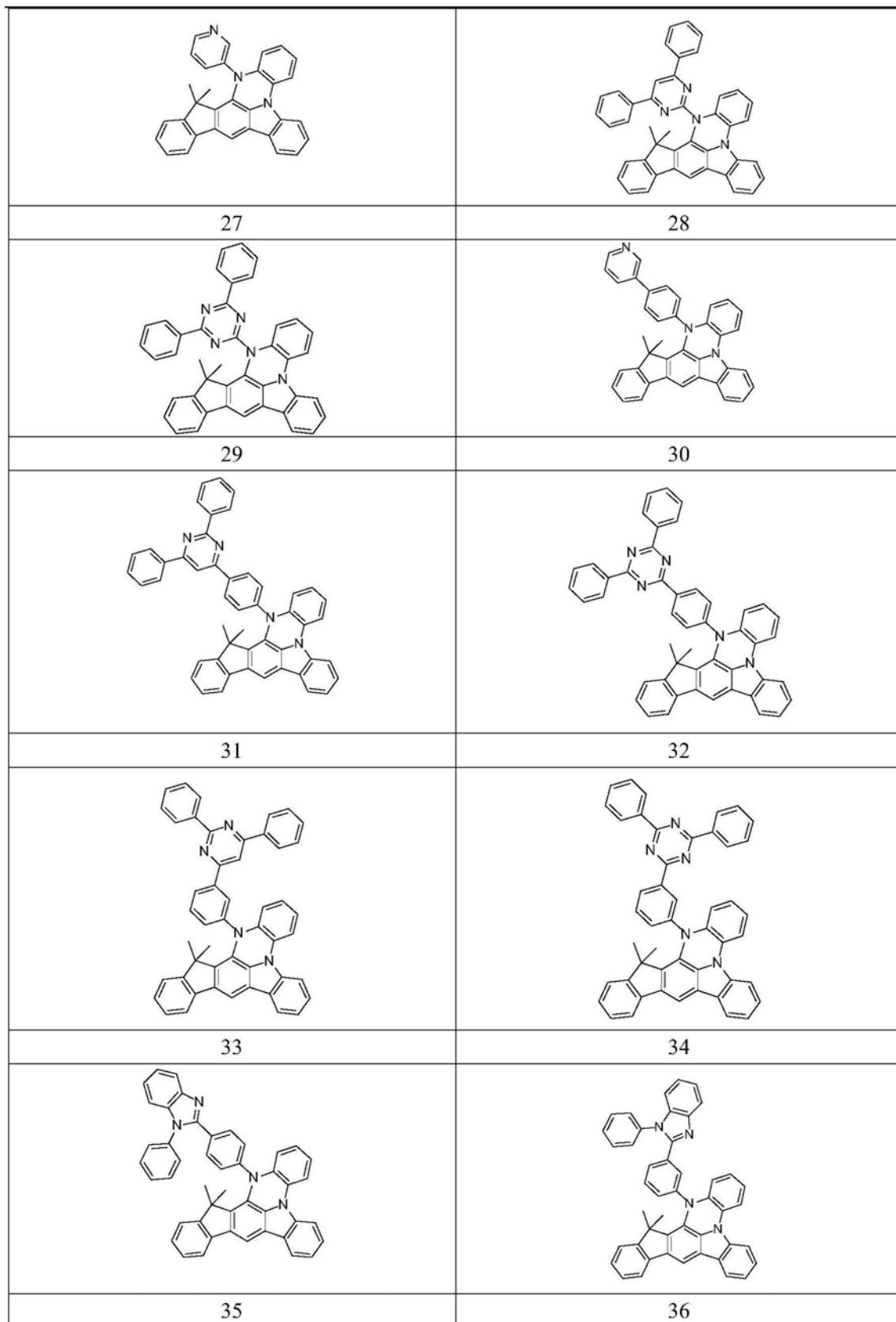
[0013]



[0014]



[0015]



[0016] 本发明的一种基于茚并咔唑化合物可以通过Buchwald-Hartwig反应和乌尔曼反、suzuki制备得到。

[0017] 本发明的茚并咔唑化合物可以应用于有机电致发光器件、有机太阳能电池、有机薄膜晶体管或有机光感受器领域。

[0018] 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、激子阻挡层、电子传输层中的至少一层，其中所述有机层中至少有一层含有如结构式I所述的茚并咔唑化合物。

[0019] 其中有机层为发光层；

[0020] 或者有机层为发光层和电子传输层；

[0021] 或者有机层为发光层、电子传输层和电子注入层；

[0022] 或者有机层为空穴传输层和发光层；

[0023] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层和发光层；

[0024] 或者有机层为空穴传输层、发光层和电子传输层；

[0025] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、发光层和电子传输层；

[0026] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层和电子注入层；

[0027] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层、阻挡层、发光层、电子传输层和电子注入层；

[0028] 或者有机层为空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和空穴阻挡层；

[0029] 或者有机层为空穴传输层、发光层、电子注入层和空穴阻挡层。

[0030] 进一步可选的，所述的茚并咔唑化合物所在的有机层为发光层、空穴传输层或空穴注入层中的至少一层。

[0031] 如结构式I所述的茚并咔唑化合物单独使用，或和其它化合物混合使用；如结构式I所述的茚并咔唑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中的两种或两种以上的化合物；单独使用一种选自结构式1-36的茚并咔唑化合物，或同时使用两种以上选自结构式1-36的茚并咔唑化合物。

[0032] 进一步可选地，本发明的有机电致发光器件包含阳极、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层和阴极，其中发光层中含有一种或一种以上的结构式I的化合物；进一步优选地，发光层和/或空穴传输层中含有一种或一种以上的结构式1-36的化合物。

[0033] 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。

[0034] 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，可以搭配使用其他材料，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。

[0035] 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。除了可以使用具有本发明的化合物外，还可以包括其他小分子和高分子有机化合物，包括但不限于咔唑类化合物、三芳香胺化合物、联苯二胺化合物、芴类化合物、酞菁类化合物、六氰基六杂三苯(hexanitrilehexaaazatriphenylene)、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌(F4-TCNQ)、聚乙烯基咔唑、聚噻吩、聚乙烯或聚苯磺酸。

[0036] 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。除本发明的具有结构式I化合物外，还可以含有如下化合物，但是不限于此，

萘类化合物,茈类化合物,芴类化合物,菲类化合物,蒽类化合物,荧蒽类化合物,蒽类化合物,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,苯并咪唑类化合物,呋喃类化合物,有机金属螯合物。

[0037] 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、喔啉类化合物、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。

[0038] 本发明有机电致发光器件的电子注入层,可以有效的把电子从阴极注入到有机层中,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。

[0039] 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。

[0040] 器件实验表明,本发明如结构式I所述的茚并咔唑化合物,具有较好热稳定性,高发光效率,高发光纯度。采用该茚并咔唑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

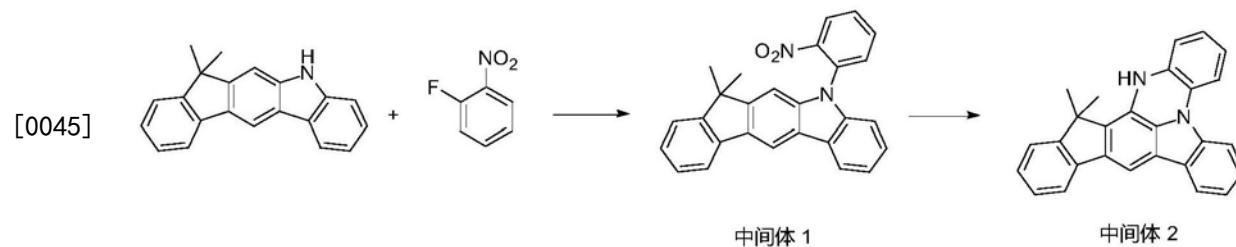
[0041] 图1为本发明的一种有机电致发光器件结构示意图,

[0042] 其中,110代表为玻璃基板,120代表为阳极,130代表为空穴注入层,140代表为空穴传输层,150代表为发光层,160代表为电子传输层,170代表为电子注入层,180代表为阴极。

具体实施方式

[0043] 为了更详细叙述本发明,特举以下例子,但是不限于此。

[0044] 中间体的合成路线



[0046] 中间体1的合成方法

[0047] 在烧瓶中,加入5,7-二氢-7,7-二甲基-茚并[2,1-b]咔唑(50g,0.18mol),邻氟硝

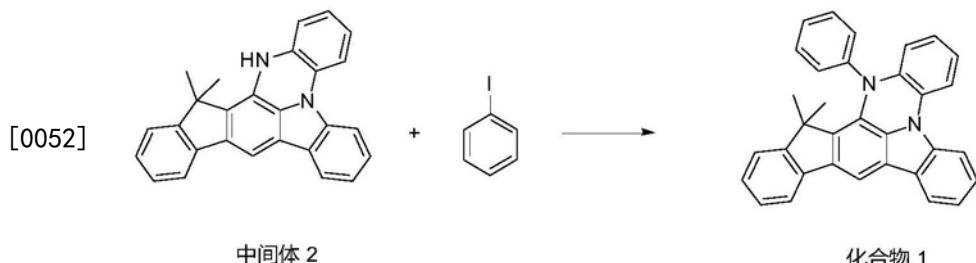
基苯(17.5g,0.19mol),氢氧化钠(11g,0.27mol),二甲基亚砜(150mL),在30℃下搅拌反应12小时,加水,过滤,滤饼用乙醇搅拌,过滤,干燥,得到产物62g,产率为85%。

[0048] 中间体2的合成方法

[0049] 在烧瓶中,加入中间体1(60g,148mmol),三苯基膦(78g,300mmol),邻二氯苯(500mL)氮气保护,加热搅拌回流6小时,反应完全,冷却,除去溶剂,粗产品经柱层析纯化得到35g,产率为64%。

[0050] 实施例1

[0051] 化合物1的合成路线



[0053] 在100mL圆底烧瓶中,投入中间体8-3(2g,5.4mmol),碘苯(1.3g,6.5mmol),叔丁醇钠(1g,10mmol),加入甲苯(20mL),醋酸钯(0.1g)和Xphos(0.2g),氮气保护,下加热搅拌回流10小时,反应完全,冷却,经过水洗,二氯甲烷萃取后,旋干,并通过柱层析纯化得到产物1.8g,产率为65%。

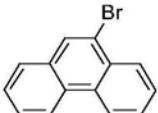
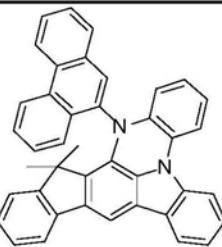
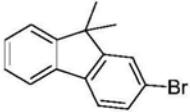
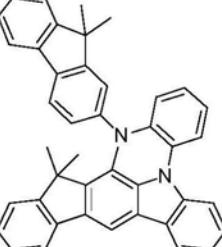
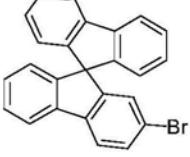
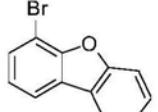
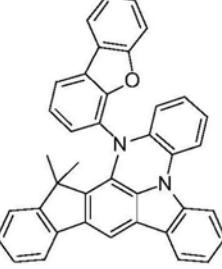
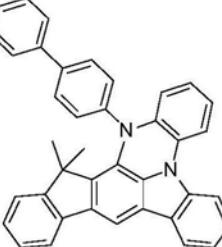
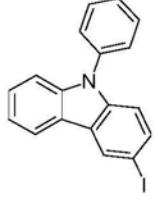
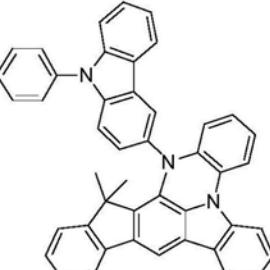
[0054] 其他实施例的合成方法与化合物1的合成方法一样，且均使用中间体2作为原料，且用其他溴代物代替碘苯，具体如下表1：

[0055] 表1其他实施例的原料与产量

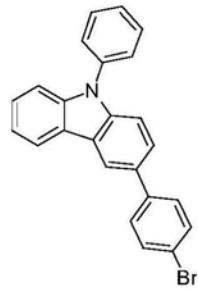
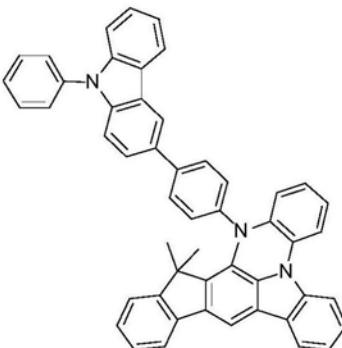
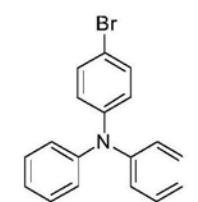
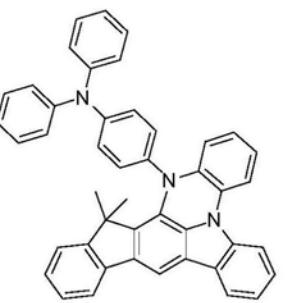
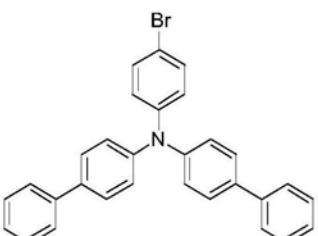
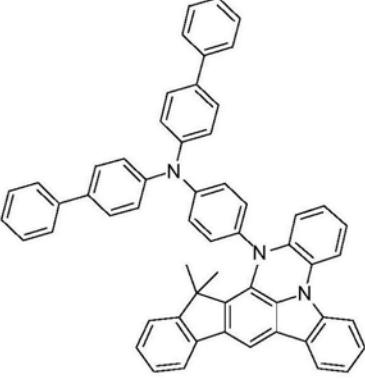
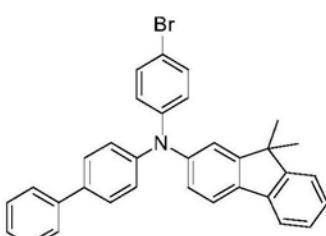
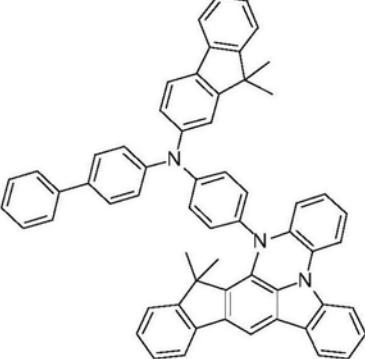
[0056]

实施例	化合物	溴代物	产物	产率 (100%)
-----	-----	-----	----	--------------

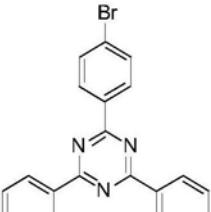
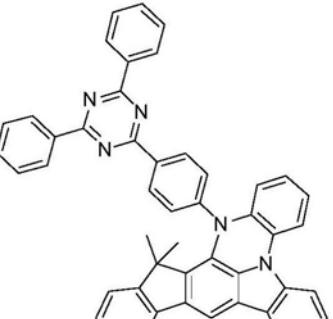
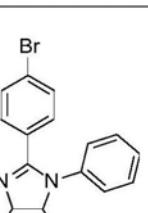
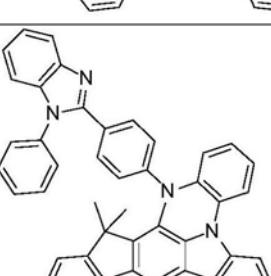
[0057]

2	4			58
3	6			69%
4	8			59%
5	9			62%
6	11			72%
7	15			71%

[0058]

8	17			73%
9	19			59%
10	22			58
11	24			55

[0059]

12	32			46%
13	35			51%

[0060] 实施例14-21

[0061] 有机电致发光器件的制备

[0062] 使用实施例的化合物制备OLED

[0063] 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。

[0064] 然后，在ITO上蒸镀3nm厚的MnO₃(氧化钼)为空穴注入层130。

[0065] 然后，在空穴注入层上蒸镀50nm厚的TAPC为空穴传输材料140。

[0066] 然后，蒸镀TCTA，形成5nm厚的电子阻挡层150。

[0067] 然后，在电子阻挡层上蒸镀20nm厚的发光层160，其中，本发明化合物为主体发光材料，而以重量比值为3%的Ir(ppy)₃作为磷光掺杂客体材料。

[0068] 然后，在发光层上蒸镀40nm厚的BmPYPB作为电子传输层170。

[0069] 最后,蒸镀1nm LiF为电子注入层180和80nm Al作为器件阴极190。

[0070] 所制备的器件(结构示意图见图1)用Photo Research PR650光谱仪测得的在5000cd/m²的亮度下的电流效率为如表2。

[0071] 比较例1

[0072] 除了用CBP代替本发明化合物作为主体材料外，比较例1制备的器件与实施例14-21器件制备方法一样。

[0073] 表2电流效率结果

[0074]

实施例	化合物	电流效率 (cd/A)	发光颜色
14	1	51	绿光

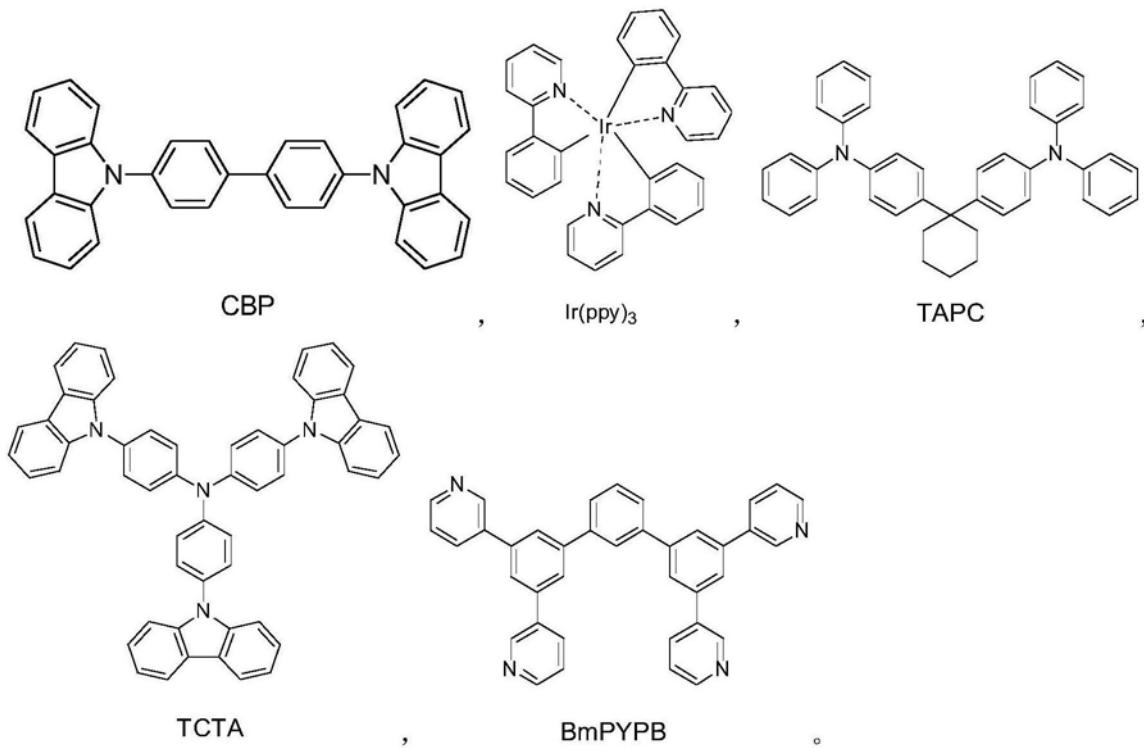
[0075]

15	4	50	绿光
16	6	52	绿光
17	8	52	绿光
18	9	53	绿光
19	11	52	绿光
20	32	60	绿光
21	35	58	绿光
比较例 1	CBP	45	绿光

[0076] 从表2中可以看出,本发明的化合物用于有机电致发光器件,可以降低工作电压,提高器件效率,是具有优良性能的磷光主体材料。如上所述,本发明的化合物具有高的稳定性,制备的有机电致发光器件具有高的效率和光纯度。

[0077] 器件中所述化合物的结构式如下:

[0078]



[0079] 实施例22-26

[0080] 有机电致发光器件的制备

[0081] 使用实施例的化合物制备OLED

[0082] 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。

[0083] 然后,在ITO上旋涂45nm厚的PEDOT:PSS(聚乙撑二氧噻吩-聚(苯乙烯磺酸盐))为空穴注入层130,150度下干燥30分钟;

[0084] 然后,在空穴注入层上蒸镀40nm厚的本发明化合物作为空穴传输材料140。

[0085] 然后,在电子阻挡层上蒸镀30nm厚的发光层150,其中,CBP为主体发光材料,而以

重量比值为8%的Ir(ppy)₃作为磷光掺杂客体材料。

[0086] 然后,在发光层上蒸镀40nm厚的TMPYPB作为电子传输层160。

[0087] 最后,蒸镀1nm LiF为电子注入层170和80nm Al作为器件阴极180。

[0088] 所制备的器件(结构示意图见图1)用Photo Research PR650光谱仪测得的在100mA/cm²的电流密度下的外量子效率为如表3。

[0089] 比较例2

[0090] 除了用NPB、HT1代替本发明化合物作为空穴传输材料外。比较例2制备的器件与实施例22-26器件制备方法一样。

[0091] 表3外量子效率结果

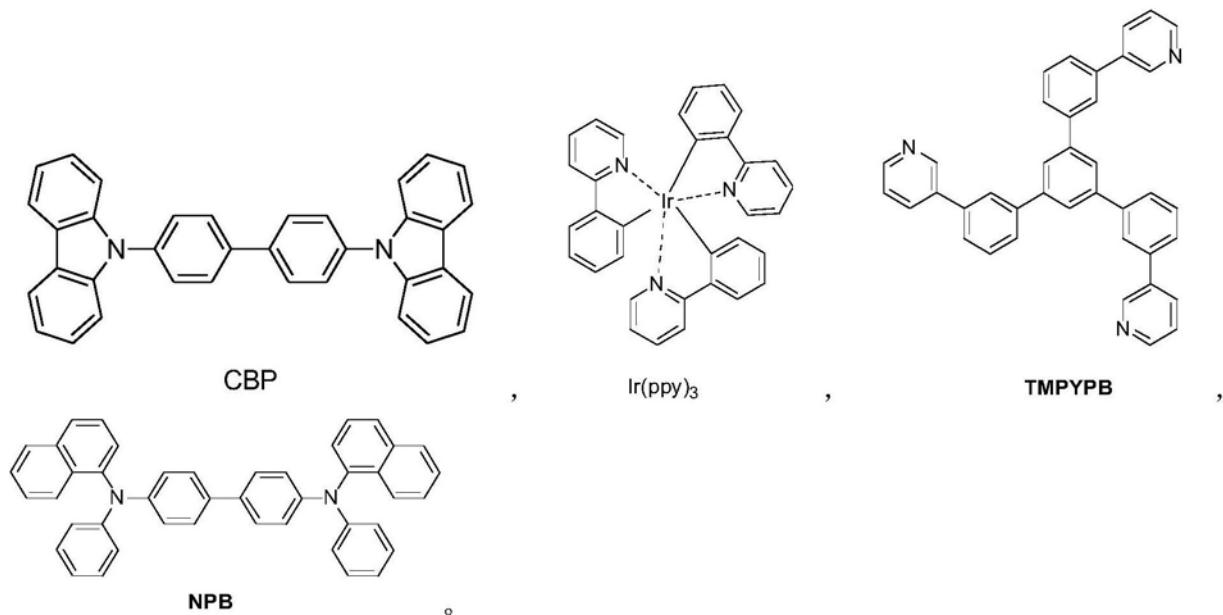
[0092]

实施例	化合物	电流效率(100%)	发光颜色
22	15	9.8	绿光
23	17	9.6	绿光
24	19	10.1	绿光
25	22	10.5	绿光
26	24	11	绿光
比较例2	NPB	6.1	绿光

[0093] 从表中可以看出,本发明的化合物用于有机电致发光器件,可以降低工作电压,提高器件效率,是具有优良性能的空穴传输材料。如上所述,本发明的化合物具有高的稳定性,制备的有机电致发光器件具有高的效率和光纯度。

[0094] 器件中所述化合物的结构式如下:

[0095]



[0096] 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,凡本技术领域中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。

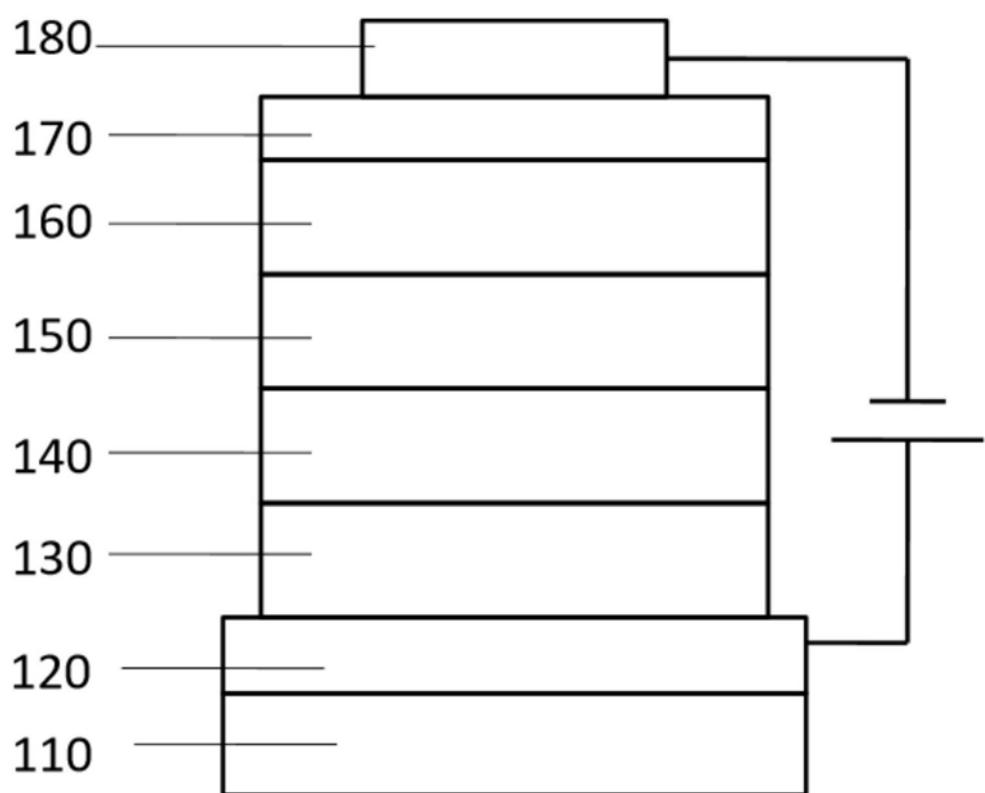


图1

专利名称(译)	一种茚并咔唑化合物及其用途和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN108346753A	公开(公告)日	2018-07-31
申请号	CN201810122857.9	申请日	2018-02-07
[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	H01L51/50 H01L51/54		
代理人(译)	于晓菁		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明提供了一种茚并咔唑化合物，其具有如下结构式：该茚并咔唑化合物具有较好的热稳定性，可以应用于有机电致发光器件、有机太阳能电池，钙钛矿电池，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，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、电子传输层中的至少一层，有机层中至少有一层含有如结构式I的茚并咔唑化合物，采用茚并咔唑化合物制作的有机电致发光器件具有较高的发光效率和光纯度。

