



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104073239 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201310098670. 7

(22) 申请日 2013. 03. 26

(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 梁禄生 王平 张娟娟

(74) 专利代理机构 深圳市隆天联鼎知识产权代
理有限公司 44232

代理人 刘抗美 刘耿

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 333/76 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

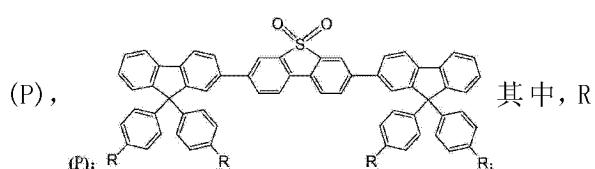
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

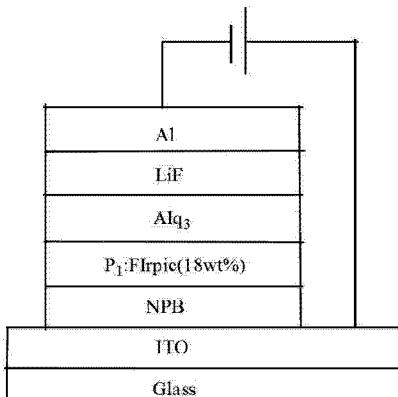
有机电致发光材料及其制备方法与有机电致
发光器件

(57) 摘要

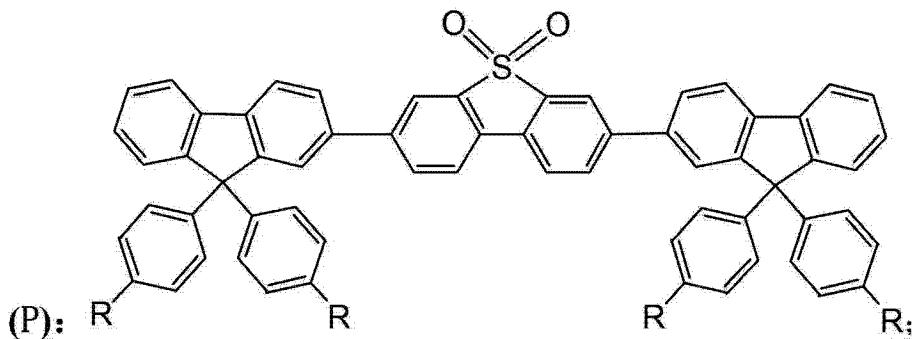
本发明涉及一种有机电致发光材料及其制备
方法与采用该有机电致发光材料制得的有机电
致发光器件，该有机电致发光材料具有如下通式



表示 C₁~C₆烷基中的一种。本发明的有机电致发
光材料具有良好的载流子传输性能和热稳定性，
以及优异的溶解性能和成膜性能。



1. 一种有机电致发光材料, 其通式 (P) 如下,



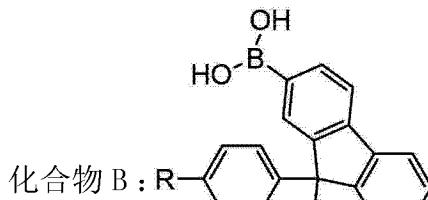
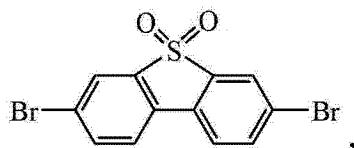
其中, R 为 C₁ ~ C₆ 烷基中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光材料, 其特征在于, R 为甲烷基、丙烷基、或己烷基。

3. 一种权利要求 1 所述的有机电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 该制备方法包括以下步骤:

(a) 提供如下化合物 A 和化合物 B;

化合物 A :



其中, R 为 C₁ ~ C₆ 烷基中的一种;

(b) 将所述化合物 A、所述化合物 B 和催化剂混合, 在惰性气体氛围内, 加入碱性溶液与有机溶剂, 于 75 ~ 120℃ 下进行 Suzuki 耦合反应 24 ~ 48 小时, 制得反应液, 萃取提纯, 得到所述的有机电致发光材料; 其中, 所述化合物 A 和化合物 B 摩尔比为 1:2 ~ 3。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 所述催化剂为有机钯, 所述有机钯与所述化合物 A 的摩尔比为 0.001 ~ 0.1:1。

5. 根据权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于, 所述有机钯为四(三苯基膦)钯、双(三苯基膦)二氯化钯或者三(二亚苄基丙酮)二钯。

6. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 所述惰性气体为氮气、氩气中的一种或几种。

7. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 所述碱性溶液为 Cs₂CO₃、K₂CO₃ 或 Na₂CO₃ 溶液, 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 ~ 20:1。

8. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 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 所述的制备方法, 其特征在于, 所述萃取提纯步骤如下: 将步骤(b)

中所述的反应液倒入饱和氯化铵水溶液中,用二氯甲烷萃取,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,随后将粗产物进行硅胶柱层析分离提纯。

10. 一种有机电致发光器件,其包括阳极、发光层和阴极,其特征在于,所述发光层的材料为权利要求 1 所述的有机电致发光材料。

有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及光电材料领域,尤其涉及一种有机电致发光材料。本发明还涉及所述有机电致发光材料的制备方法以及采用所述有机电致发光材料而制得的有机电致发光器件。

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。OLED技术被全球的科学家关注,相关的企业和实验室都在进行这项技术的研发。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。目前具有高迁移率、高稳定性的材料较缺乏,影响了OLED器件效率和寿命的提升。

发明内容

[0004] 针对上述背景技术存在的缺陷或不足,本发明的第一目的在于设计、合成了一种有机电致发光材料,该有机电致发光材料具有很好的电子注入、传输性能和热稳定性能。

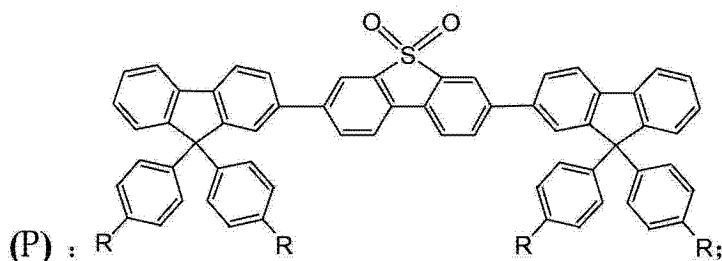
[0005] 本发明的第二目的在于提供一种有机电致发光材料的制备方法。

[0006] 本发明的第三目的在于提供一种由该有机电致发光材料而制得的有机电致发光器件。

[0007] 为了实现本发明的第一个目的,本发明所采用的技术方案为:

[0008] 本发明的有机电致发光材料具有下述通式(P),

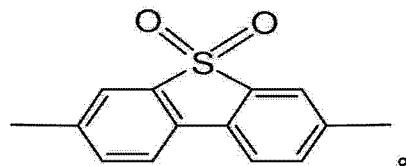
[0009]



[0010] 其中R表示C₁~C₆烷基中的一种。优选地,R表示为甲烷基、丙烷基、或己烷基。

[0011] 在本技术方案中,所公开的有机电致发光材料含二苯并噻吩砜基团,该二苯并噻吩砜基团的结构式如下:

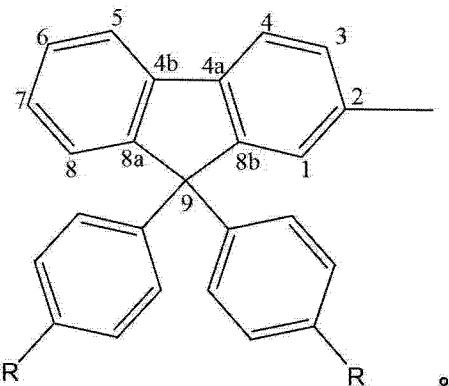
[0012]



[0013] 该二苯并噻吩基团为缺电子基团,其基团的引入可以改善该有机电致发光材料的电子传输性能,同时二苯并噻吩基团由于其刚性结构使该有机电致发光材料具有较高的热稳定性。

[0014] 在本技术方案中,所公开的有机电致发光材料含 9,9 位苯基取代的芴基团,该 9,9 位苯基取代的芴基团的结构式如下:

[0015]



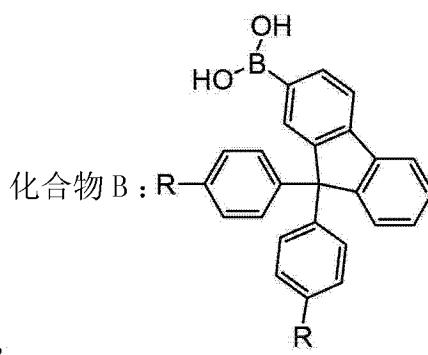
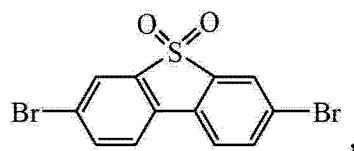
[0016] 该 9,9 位苯基取代的芴基团具有一定的平面刚性,是一种较好的载流子传输基团,同时能够增加该有机电致发光材料的热稳定性。

[0017] 为了实现本发明的第二目的,本发明所采用的技术方案为:

[0018] 上述有机电致发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0019] (a) 提供如下化合物 A 和 B;

[0020] 化合物 A :



[0021] 其中, R 表示 C₁ ~ C₆ 烷基中的一种。

[0022] (b) 将所述化合物 A、所述化合物 B 和催化剂混合,在惰性气体氛围内,加入碱性溶液与有机溶剂,于 75 ~ 120℃下进行 Suzuki 耦合反应(亦称 Suzuki 耦合反应)24 ~ 48 小时,制得反应液,萃取提纯,得到所述的有机电致发光材料;其中,所述化合物 A 和化合物 B 摩尔比为 1:2 ~ 3。

[0023] 在上述步骤(b)中,所述催化剂为有机钯,所述有机钯与所述化合物 A 的摩尔比为 0.001 ~ 0.1:1。

[0024] 在上述步骤(b)中,所述有机钯为四(三苯基膦)钯、双(三苯基膦)二氯化钯或

者三（二亚苄基丙酮）二钯。

[0025] 在上述步骤(b)中，所述惰性气体为氮气、氩气中的一种或几种。

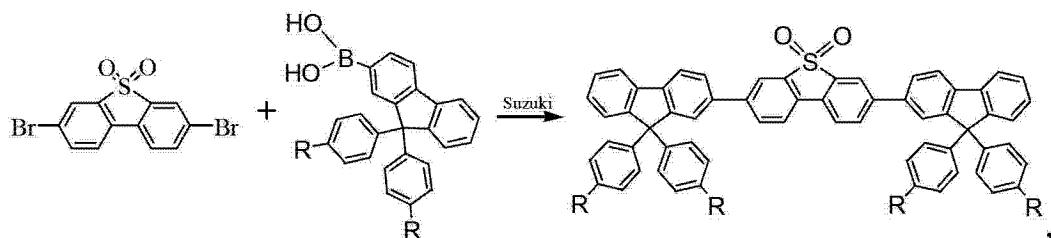
[0026] 在上述步骤(b)中,所述碱性溶液为 Cs_2CO_3 、 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 溶液,所述碱性溶液的浓度为2mol/L,所述碱性溶液中的溶质与所述化合物A的摩尔比为15~20:1。

[0027] 在上述步骤(b)中，所述有机溶剂为四氢呋喃、乙二醇二甲醚或甲苯。

[0028] 在上述步骤(b)中,所述萃取提纯步骤如下:将所述的反应液倒入饱和氯化铵水溶液中,用二氯甲烷萃取,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,随后将粗产物进行硅胶柱层析分离提纯。

[0029] 上述有机电致发光材料的制备方法中所涉及的反应式如下：

〔0030〕



[0031] 式中, R 为 $C_1 \sim C_6$ 烷基中的一种。

[0032] 为了实现本发明的第三目的，本发明所采用的技术方案为：

[0033] 一种有机电致发光器件，其包括阳极、功能层、发光层和阴极。所述发光层的材质为上述的有机电致发光材料。

[0034] 与现有技术相比,本发明有机电致发光材料具有良好的载流子传输性能和热稳定性。本发明有机电致发光材料还具有优异的溶解性能和成膜性能,能够溶于常见的如四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷、甲苯等常用的有机溶剂中。采用所述有机电致发光材料制得的有机电致发光器件使用理想。

附图说明

[0035] 图 1 是由实施例 1 制备的有机电致发光器件的结构图。

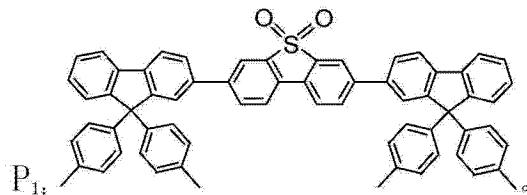
具体实施方式

[0036] 以下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调整，这些改进和调整也视为在本发明的保护范围内。

[0037] 实施例 1

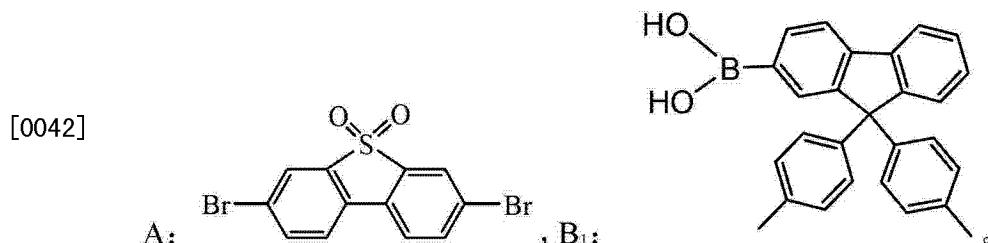
[0038] 本实施例公开有机半导体材料中的一种有机电致发光材料P₁:2,7-二(9,9-二对甲苯基-9H-芴-2-基)二苯并噻吩砜,其简写为DMPFFS0,所述有机电致发光材料P₁的结构式如下,

[0039]



[0040] 为制备所述化合物 P_1 , 所涉及的方法包括如下步骤 :

[0041] (1) 分别取如下结构式表示的化合物 A (2, 7- 二溴二苯并噻吩砜) 和化合物 B₁ (9, 9- 二对甲苯基 -9H- 芳 -2- 基硼酸) ;



[0043] (2) 将 4. 0mmol 的化合物 A(2, 7- 二溴二苯并噻吩砜)、8. 0mmol 的化合物 B₁(9, 9- 二对甲苯基 -9H- 芳 -2- 基硼酸) 和 0. 4mmol 的催化剂(四 (三苯基膦) 钯) 加入到反应瓶中, 抽真空后通氮气循环 3 次, 使反应体系处于无氧状态, 在氮气保护下, 加入 55ml 四氢呋喃溶液、35ml 的 2mol/L 的 Na_2CO_3 溶液, 将混合液加热进行耦合反应, 75℃回流反应 48h, 制得含 2, 7- 二 (9, 9- 二对甲苯基 -9H- 芳 -2- 基) 二苯并噻吩砜的反应液, 将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中, 二氯甲烷萃取三次, 有机相用氯化钠水溶液洗, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 经过硅胶柱层析分离提纯, 最后得到纯化后的固体产物 2, 7- 二 (9, 9- 二对甲苯基 -9H- 芳 -2- 基) 二苯并噻吩砜, 即所述有机电致发光材料 P_1 。

[0044] 本实施例中, 2, 7- 二 (9, 9- 二对甲苯基 -9H- 芳 -2- 基) 二苯并噻吩砜的产率为 47%。

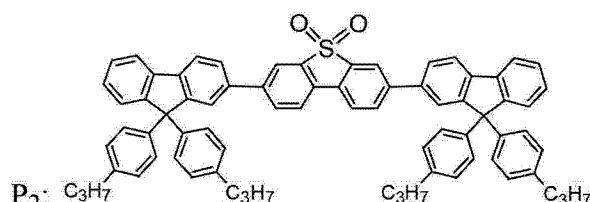
[0045] 对所述 2, 7- 二 (9, 9- 二对甲苯基 -9H- 芳 -2- 基) 二苯并噻吩砜进行质谱分析, 得到的测试结果为 :MS:m/z905 (M^+)。

[0046] 对所述 2, 7- 二 (9, 9- 二对甲苯基 -9H- 芳 -2- 基) 二苯并噻吩砜进行元素分析, 得到的测试结果为 :分子式为 $C_{66}\text{H}_{48}\text{O}_2\text{S}$, 其中 C 的质量分数为 87. 59%; H 的质量分数为 5. 35%; O 的质量分数为 3. 57%; S 的质量分数为 3. 51%。

[0047] 实施例 2

[0048] 本实施例公开有机半导体材料中的一种有机电致发光材料 P_2 :2, 7- 二 (9, 9- 二对丙苯基 -9H- 芳 -2- 基) 二苯并噻吩砜, 其简写为 DPPFFS0, 所述有机电致发光材料 P_2 的结构式如下 :

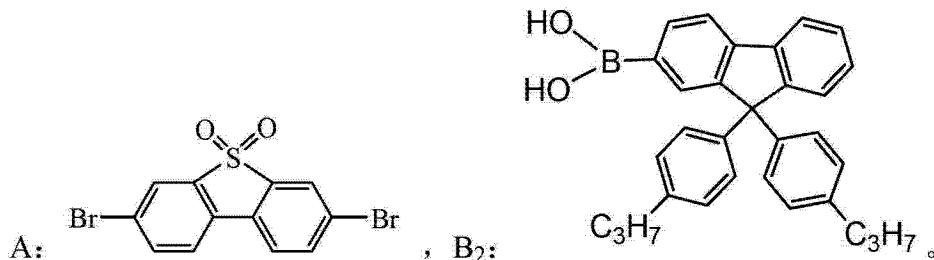
[0049]



[0050] 为制备所述化合物 P_2 , 所涉及的方法包括如下步骤 :

[0051] (1) 分别取如下结构式表示的化合物 A (2, 7- 二溴二苯并噻吩砜) 和化合物 B₂ (9, 9- 二对丙苯基 -9H- 芳 -2- 基硼酸),

[0052]



[0053] (2) 将 4.0mmol 的化合物 A(2, 7- 二溴二苯并噻吩砜)、9.0mmol 的化合物 B₂(9, 9- 二对丙苯基 -9H- 芳 -2- 基硼酸) 和 0.12mmol 的催化剂(三 (二亚苄基丙酮) 二钯) 加入到反应瓶中, 抽真空后通氩气循环 3 次, 使反应体系处于无氧状态, 在氩气保护下, 加入 70mL 乙二醇二甲醚、40ml 的 2mol/L 的 K₂CO₃ 溶液, 将混合液加热进行 Suzuki 耦合反应, 95℃回流反应 40h, 制得含 2, 7- 二 (9, 9- 二对丙苯基 -9H- 芳 -2- 基) 二苯并噻吩砜的反应液, 将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中, 二氯甲烷萃取三次, 有机相用氯化钠水溶液洗, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 经过硅胶柱层析分离提纯, 最后得到纯化后的固体产物 2, 7- 二 (9, 9- 二对丙苯基 -9H- 芳 -2- 基) 二苯并噻吩砜, 即所述有机电致发光材料 P₂。

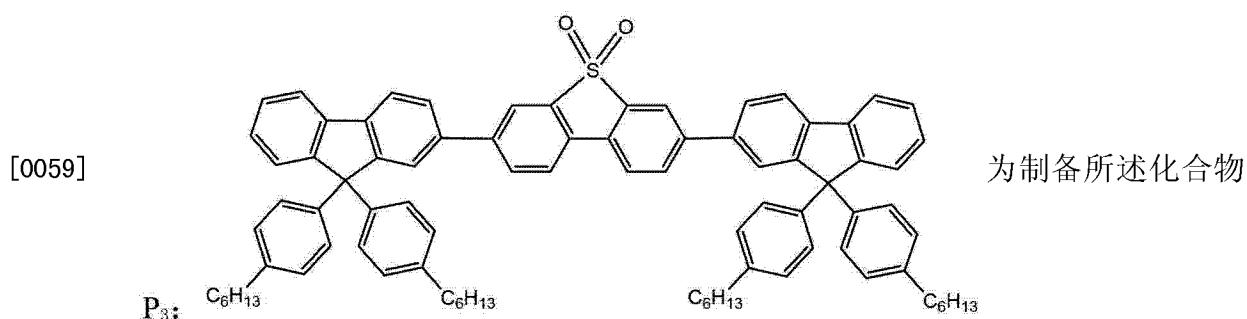
[0054] 本实施例中, 2, 7- 二 (9, 9- 二对丙苯基 -9H- 芳 -2- 基) 二苯并噻吩砜的产率为 64%。

[0055] 对所述 2, 7- 二 (9, 9- 二对丙苯基 -9H- 芳 -2- 基) 二苯并噻吩砜进行质谱分析, 得到的测试结果为 :MS:m/z 1017 (M₊)。

[0056] 对所述 2, 7- 二 (9, 9- 二对丙苯基 -9H- 芳 -2- 基) 二苯并噻吩砜进行元素分析, 得到的测试结果为 :分子式为 C₇₄H₆₄O₂S, C 的质量分数为 87.39%; H 的质量分数为 6.33%; O 的质量分数为 3.16%; S 的质量分数为 3.14%。

[0057] 实施例 3

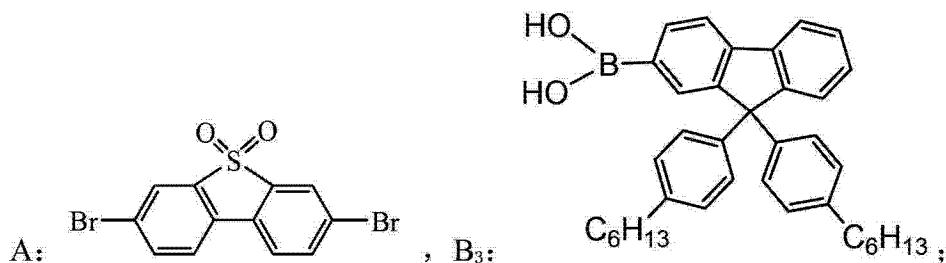
[0058] 本实施例公开有机半导体材料中的一种有机电致发光材料 P₃ :2, 7- 二 (9, 9- 二对己苯基 -9H- 芳 -2- 基) 二苯并噻吩砜, 其简写为 DHPFFS0, 所述有机电致发光材料 P₃ 的结构式如下 :



P₃, 所涉及的方法包括如下步骤 :

[0060] (1) 分别取如下结构式表示的化合物 A (2, 7- 二溴二苯并噻吩砜) 和化合物 B₃ (9, 9- 二对己苯基 -9H- 芳 -2- 基硼酸),

[0061]



[0062] (2) 将 4.0mmol 的化合物 A (2,7-二溴二苯并噻吩砜)、12.0mmol 的化合物 B₃ (9,9-二对己基-9H-芴-2-基硼酸) 和 0.004mmol 的催化剂(双(三苯基膦)二氯化钯)加入到反应瓶中, 抽真空后通氮气和氩气混合气体循环 3 次, 使反应体系处于无氧状态, 在氮气和氩气混合气体保护下, 加入 60mL 甲苯溶液、30ml 的 2mol/l Cs₂CO₃ 溶液, 将混合液加热进行 Suzuki 耦合反应, 120℃回流反应 48h, 制得含 2,7-二(9,9-二对己基-9H-芴-2-基)二苯并噻吩砜的反应液, 将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中, 二氯甲烷萃取三次, 有机相用氯化钠水溶液洗, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 经过硅胶柱层析分离提纯, 最后得到纯化后的固体产物 2,7-二(9,9-二对己基-9H-芴-2-基)二苯并噻吩砜, 即所述有机电致发光材料 P₃。

[0063] 本实施例中, 2,7-二(9,9-二对己基-9H-芴-2-基)二苯并噻吩砜的产率为 64%。

[0064] 对所述 2,7-二(9,9-二对己基-9H-芴-2-基)二苯并噻吩砜进行分析, 得到的质谱测试结果为: MS:m/z 1185(M⁺)。

[0065] 对所得 2,7-二(9,9-二对己基-9H-芴-2-基)二苯并噻吩砜化合物进行元素分析分析, 得到的质谱测试结果为: 分子式为 C₈₆H₈₈O₂S, 其中 C 的质量分数为 87.10%; H 的质量分数为 7.51%; O 的质量分数为 2.71%; S 的质量分数为 2.74%。

[0066] 有机电致发光材料的热稳定性测试

[0067] 以下对上述实施例 1 至 3 有机电致发光材料利用热重分析仪 (TGA) 进行检测。该热重分析的分析条件为氮气气氛、扫描速度为 10℃ /min。

[0068] 表 1 为由热重分析仪测得的实施例 1 至 3 有机电致发光材料的热分解温度数据。由表 1 可知, 实施例 1 至 3 有机电致发光材料的热分解温度高达 380℃ (5% 热失重) 以上, 说明此类化合物具有相当高的热稳定性。

[0069] 表 1

[0070]

化合物	实施例 1	实施例 2	实施例 3
热分解温度(5% 热失重)/℃	385	389	390

[0071] 表 2 是通过飞行时间法方法测得的实施例 1 至 3 有机电致发光材料的电子迁移率数据。测试结果显示, 在电场为 5.0 × 10⁵Vcm⁻¹ 时, 实施例 1 至 3 有机电致发光材料的电子迁移率在 1.0 × 10⁻⁶cm²(Vs)⁻¹ 以上, 说明本发明有机电致发光材料具有良好的电子传输性能。

[0072] 表 2

[0073]

化合物	实施例 1	实施例 2	实施例 3
电子迁移率 / $\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$	1.8×10^{-5}	7.6×10^{-6}	4.1×10^{-6}

[0074] 实施例 4

[0075] 图 1 示出本实施例的有机电致发光器件，该有机电致发光器件采用实施例 1 制得的有机电致发光材料 P₁ 而制得。

[0076] 该有机电致发光器件包括依次层叠的基底、阳极层、空穴传输层、发光层、电子传输层、缓冲层以及阴极层。其中：

[0077] 基底的材料采用玻璃(glass)；

[0078] 阳极层的材料优选为方块电阻为 10–20 Ω / 口的 ITO (氧化铟锡)，厚度为 160nm；

[0079] 空穴传输层的材质为 N,N' - 二 (a-萘基)-N,N' - 二苯基-4,4' - 二胺(NPB)，厚度 40nm；

[0080] 发光层的主体材料为 2,7-二 (9,9-二对甲苯基-9H-芴-2-基) 二苯并噻吩砜，即实施例 1 制得的有机电致发光材料 P₁，发光层的客体材料为双 (4,6-二氟苯基吡啶-N,C2) 吡啶甲酸合铱(FIrpic)；FIrpic 按 18% 的质量百分比掺杂到 2,7-二 (9,9-二对甲苯基-9H-芴-2-基) 二苯并噻吩砜中，发光层的厚度为 25nm；

[0081] 电子传输层的材质为 8-羟基喹啉铝(Alq₃)，厚度 40nm；

[0082] 缓冲层的材料为氟化锂，即 LiF，厚度为 1nm；

[0083] 阴极层的材质为铝层，厚度 120nm。

[0084] 因此，如图 1 所示，该有机电致发光器件为复合层状结构，其结构为：glass/ITO/NPB/P1:FIrpic/Alq₃/LiF/Al；其中，斜杆“/”表示层状结构，P1:FIrpic 中的冒号“：“表示掺杂。

[0085] 该有机电致发光器件经过在室温下、大气环境中测试，蓝光的该有机电致发光器件取得了 26cd/A 的最大电流效率。

[0086] 上述内容，仅为本发明的较佳实施例，并非用于限制本发明的实施方案，本领域普通技术人员根据本发明的主要构思和精神，可以十分方便地进行相应的变通或修改，故本发明的保护范围应以权利要求书所要求的保护范围为准。

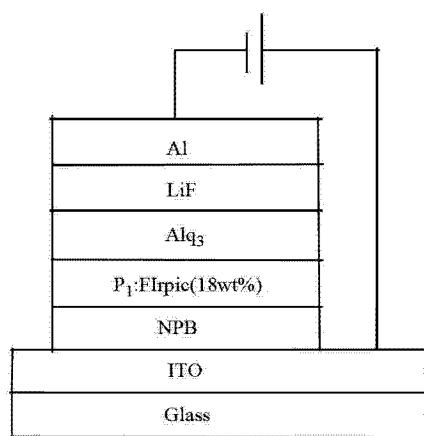


图 1

专利名称(译)	有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104073239A	公开(公告)日	2014-10-01
申请号	CN201310098670.7	申请日	2013-03-26
[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 梁禄生 王平 张娟娟		
发明人	周明杰 梁禄生 王平 张娟娟		
IPC分类号	C09K11/06 C07D333/76 H01L51/54		
代理人(译)	刘耿		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光材料及其制备方法与采用该有机电致发光材料制得的有机电致发光器件，该有机电致发光材料具有如下通式(P)，其中，R表示C1~C6烷基中的一种。本发明的有机电致发光材料具有良好的载流子传输性能和热稳定性，以及优异的溶解性能和成膜性能。

