



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105932173 B

(45)授权公告日 2018.04.24

(21)申请号 201610364982.1

C09K 11/06(2006.01)

(22)申请日 2016.05.27

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105932173 A

CN 102077379 A, 2011.05.25,

CN 103804244 A, 2014.05.21,

CN 104119290 A, 2014.10.29,

US 2015/0318511 A1, 2015.11.05,

(43)申请公布日 2016.09.07

(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

审查员 陈刚

(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 51/52(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

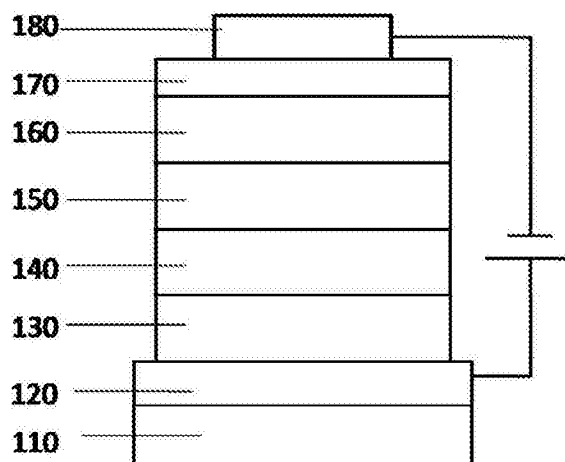
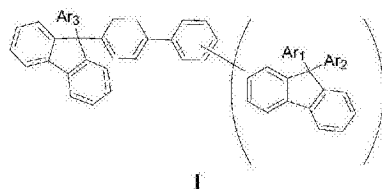
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54)发明名称

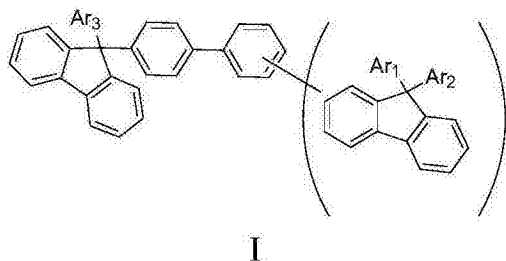
一种基于茚的磷光主体化合物及其有机电致发光器件

(57)摘要

本发明提供了一种基于茚的化合物,该化合物具有较好热稳定性、高发光效率、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、电子传输层中的至少一层,有机层中至少一层包含有如结构式I的化合物。



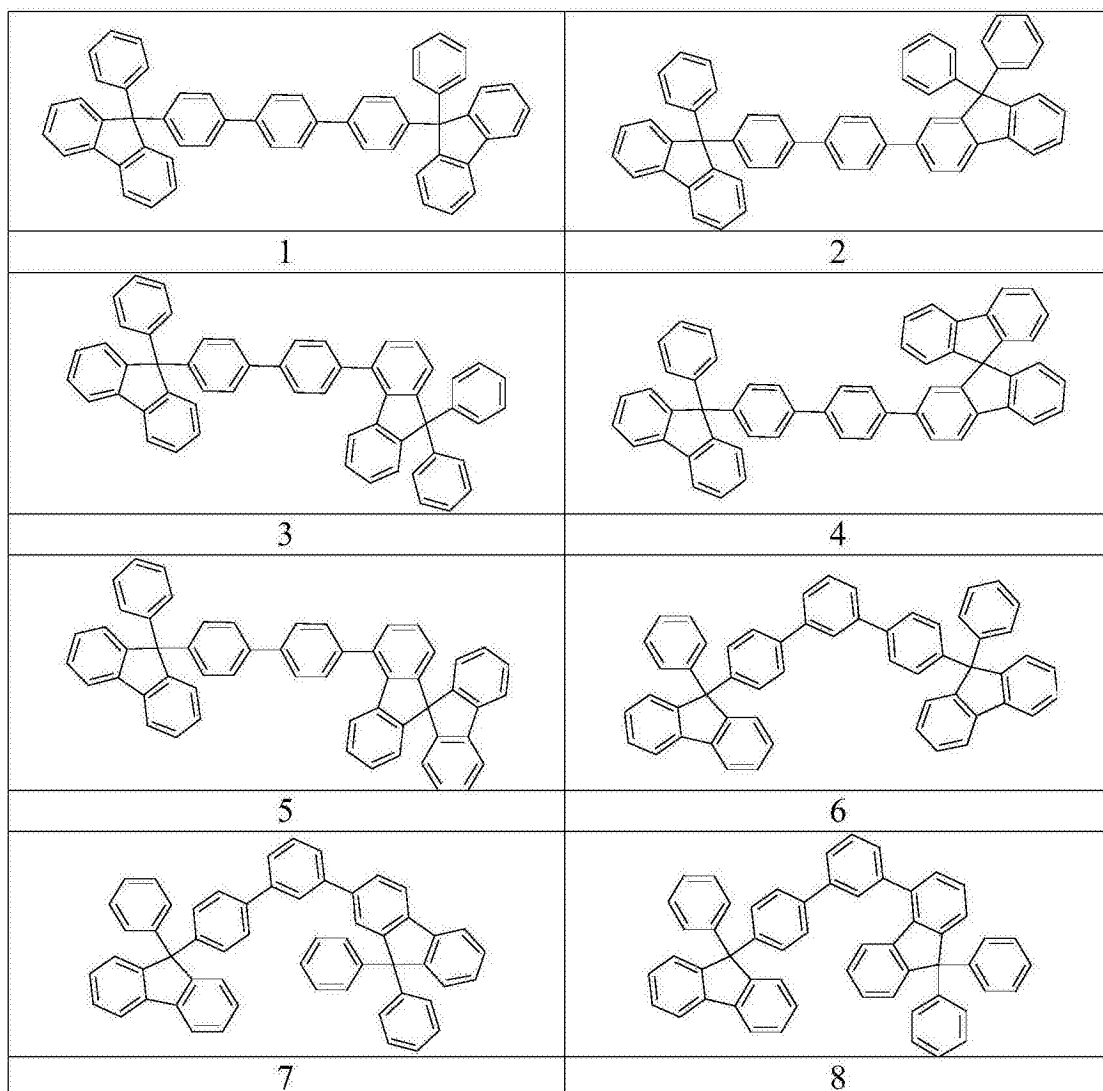
1. 一种基于芴的磷光主体化合物,其特征在于其为具有如下结构式I的化合物:

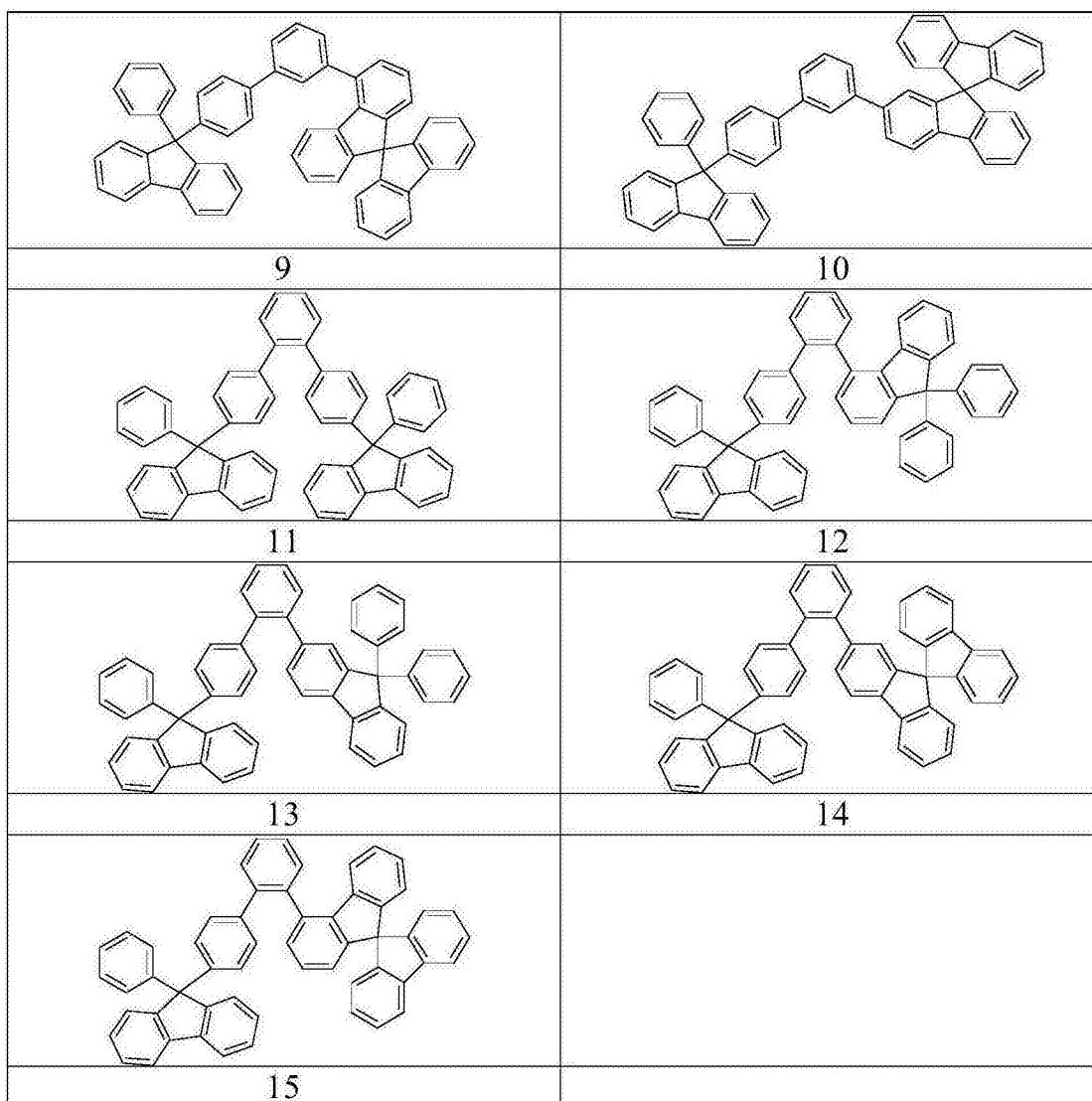


其中,Ar₁-Ar₃独立地选自C₁-C₁₂取代或者未取代的芳基、C₁-C₁₂取代或者未取代的杂芳基,其中Ar₁和Ar₂不相连或用单键连起来。

2. 根据权利要求1所述的基于芴的磷光主体化合物,其特征在于Ar₁-Ar₃分别独立地选自苯基、甲苯基、联苯基、萘基。

3. 根据权利要求1所述的基于芴的磷光主体化合物,其特征在于其为下列结构式1-15的化合物:





4. 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、电子传输层中的至少一层,其特征在于所述有机层中至少有一层含有如权利要求1所述的基于芴的磷光主体化合物。

5. 根据权利要求4所述的有机电致发光器件,其特征在于如结构式I所述的基于芴的磷光主体化合物所在层为发光层。

6. 根据权利要求4所述的有机电致发光器件,其特征在于如结构式I所述的基于芴的磷光主体化合物单独使用,或和其它化合物混合使用。

7. 根据权利要求4所述的有机电致发光器件,其特征在于如结构式I所述的基于芴的磷光主体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。

一种基于芴的磷光主体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,具体涉及一种基于芴的磷光主体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。

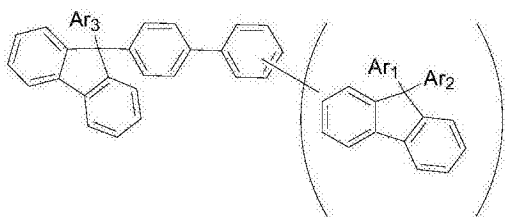
[0004] 自从20世纪80年代底发明以来,有机电致发光器件已经在产业上有所应用,比如作为相机和手机等屏幕,但是目前的OLED器件由于效率低,使用寿命短等因素制约其更广泛的应用,特别是大屏幕显示器,因此需要提高器件的效率。而制约其中的一个重要因素就是有机电致发光器件中的有机电致发光材料的性能。另外由于OLED器件在施加电压运行的时候,会产生焦耳热,使得有机材料容易发生结晶,影响了器件的寿命和效率,因此,也需要开发稳定高效的有机电致发光材料。

[0005] 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%(BaIdo 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-carbazolyl)-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。

发明内容

[0006] 本发明首先提供一种基于芴的纯碳氢的磷光主体化合物,其为具有如下结构式I的化合物:

[0007]



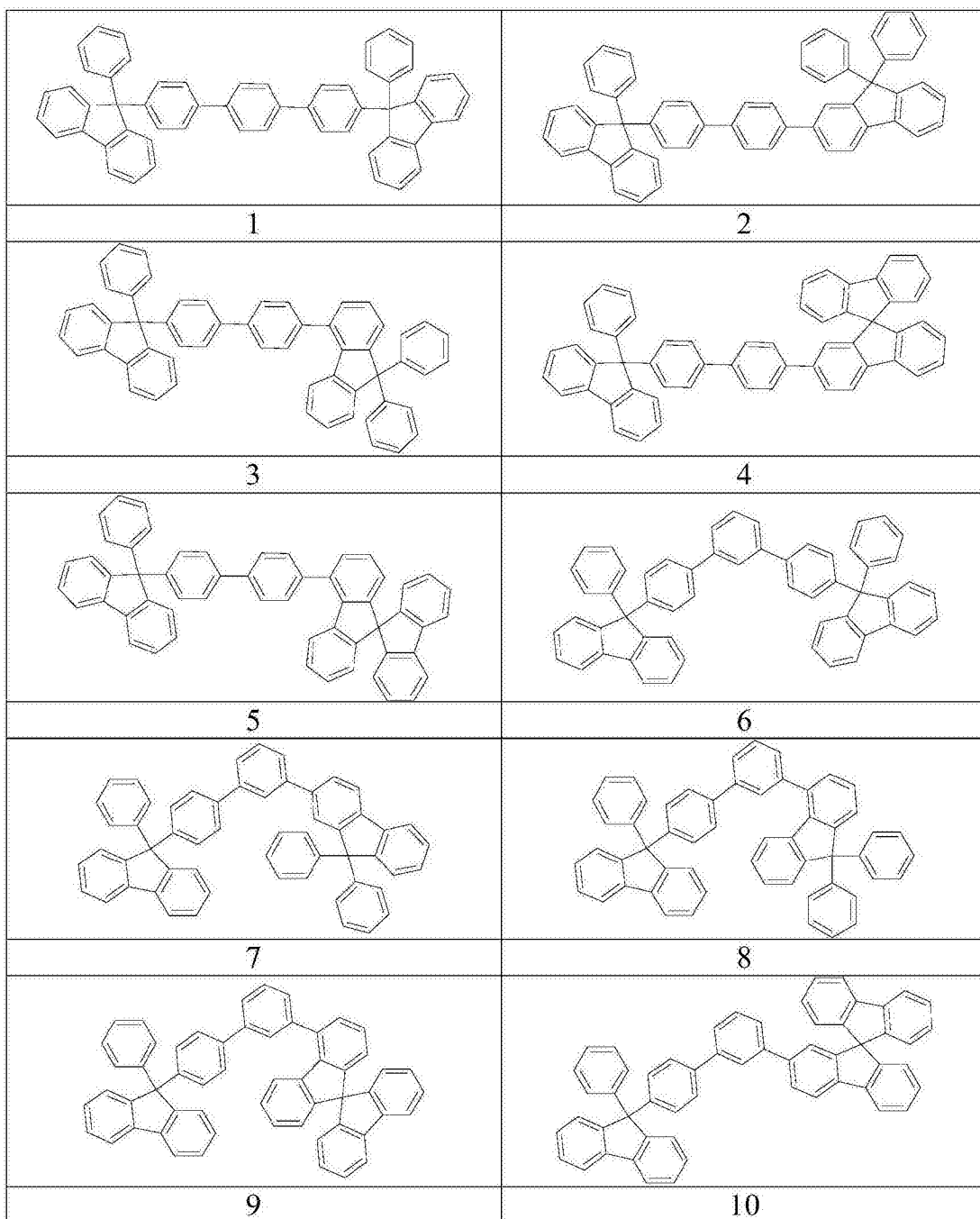
I

[0008] 其中, Ar₁-Ar₃独立地选自C1-C12取代或者未取代的芳基、C1-C12取代或者未取代的杂芳基,进一步,其中Ar₁和Ar₂可用单键连起来。

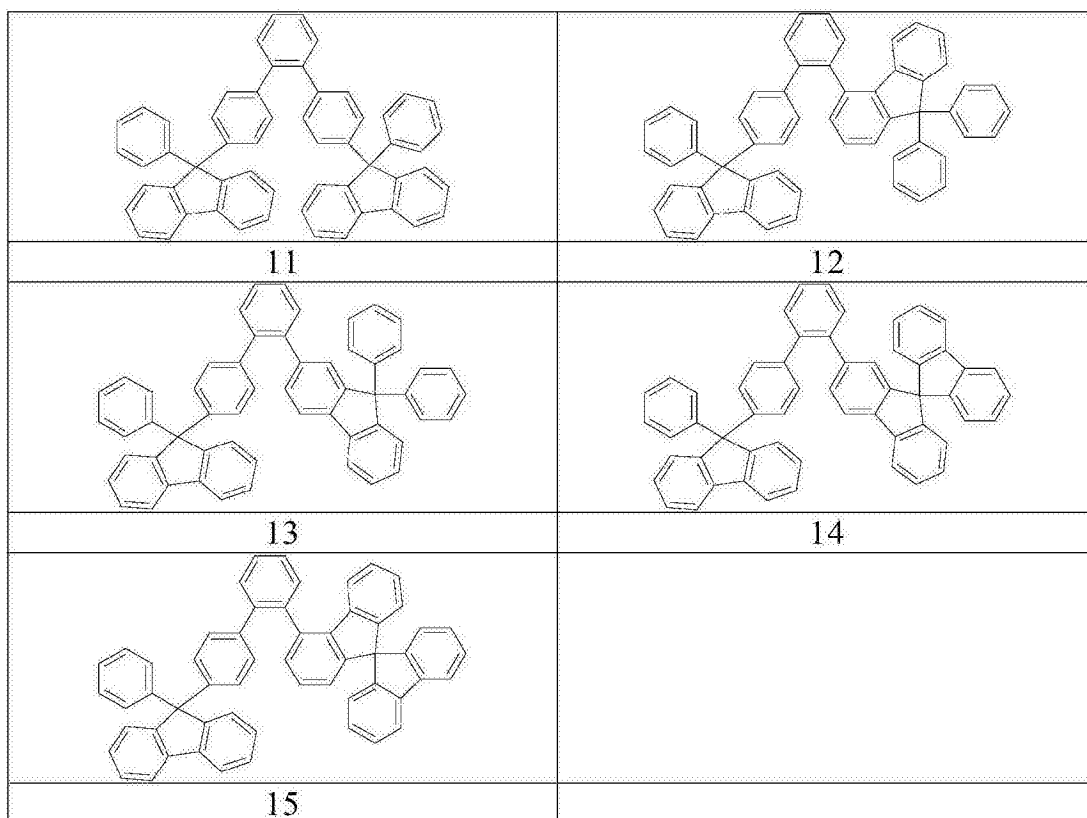
[0009] 优选地, Ar₁-Ar₃分别独立地选自苯基、甲苯基、联苯基、萘基。

[0010] 进一步优选地,本发明的基于芴的化合物为下列结构式1-15的化合物:

[0011]



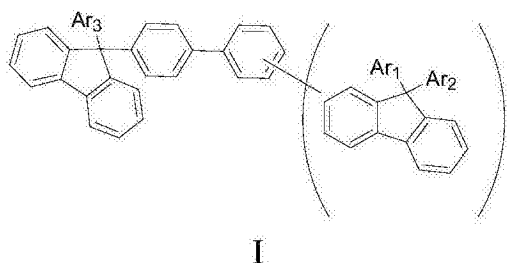
[0012]



[0013] 本发明的基于芴的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。

[0014] 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,其中所述有机层中至少有一层含有如结构式I所述的基于芴的化合物:

[0015]



[0016] 其中Ar₁-Ar₃的定义如前所述。

[0017] 其中有机层为发光层;

[0018] 或者有机层为发光层和电子传输层;

[0019] 或者有机层为发光层、电子传输层和电子注入层;

[0020] 或者有机层为空穴传输层和发光层;

[0021] 或者有机层为空穴注入层、空穴传输层和发光层;

[0022] 或者有机层为空穴传输层、发光层和电子传输层;

[0023] 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;

[0024] 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;

[0025] 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;

[0026] 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；

[0027] 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。

[0028] 优选地，如结构式I所述的基于芴的化合物所在层为发光层。

[0029] 优选地，如结构式I所述的基于芴的化合物为结构式1-15的化合物。

[0030] 如结构式I所述的基于芴的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所述的基于芴的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。

[0031] 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，其中发光层中含有至少一种结构式I的化合物；进一步优选地，发光层中含有至少一种结构式1-15的化合物。

[0032] 有机电致发光器件的发光层含有磷光发光客体材料和具有结构式I的化合物作为主体材料，其中结构式I化合物作为主体材料，其浓度为整个发光层重量的20-99.9%，优选80-99%，更优选为90-99%。

[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。

[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。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、芴类化合物、酞菁类化合物、六氰基六杂三苯(hexanitriIehexaazatriphenylene)、2,3,5,6-四氟-7,7',8,8'-四氰二甲基对苯醌(F4-TCNQ)、聚乙烯基咪唑、聚噻吩、聚乙烯或聚苯磺酸。

[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化合物作为磷光主体材料外，还可以搭配其他磷光主体材料，磷光发光客体材料可以包含选自钪、铜、铈、银、铟、铂、金和钕中的至少一种金属的有机金属络合物。

[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、三氮唑类化合物、三氮杂苯类化合物、噁唑类化合物、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，可以有效地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所述的基于芴的化合物,具有较好热稳定性、高发光效率、高发光纯度。采用该基于芴的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为化合物6的质谱图;

[0042] 图2为化合物7的质谱图;

[0043] 图3为本发明一种有机电致发光器件结构示意图,

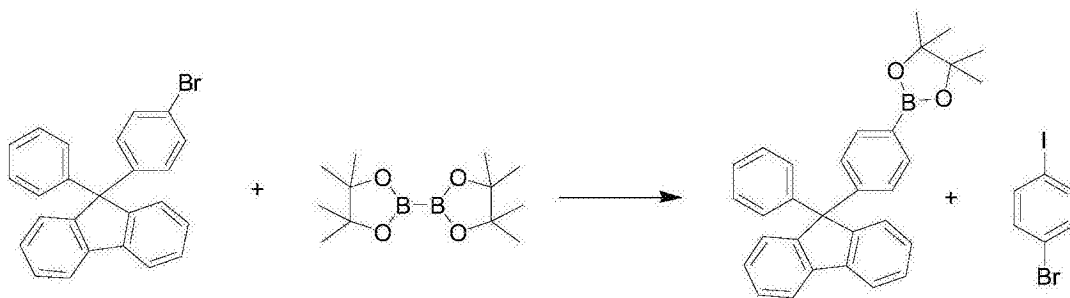
[0044] 其中,110代表为玻璃基板,120代表为阳极,130代表为空穴注入层,140代表为空穴传输层,150代表为发光层,160代表为电子传输层,170代表为电子注入层,180代表为阴极。

具体实施方式

[0045] 为了更详细叙述本发明,特举以下例子,但是不限于此。

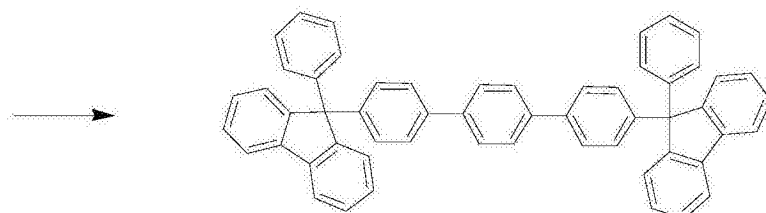
[0046] 实施例1

[0047] 化合物1的合成



[0048]

中间体 1-1



化合物 1

[0049] 中间体1-1的合成

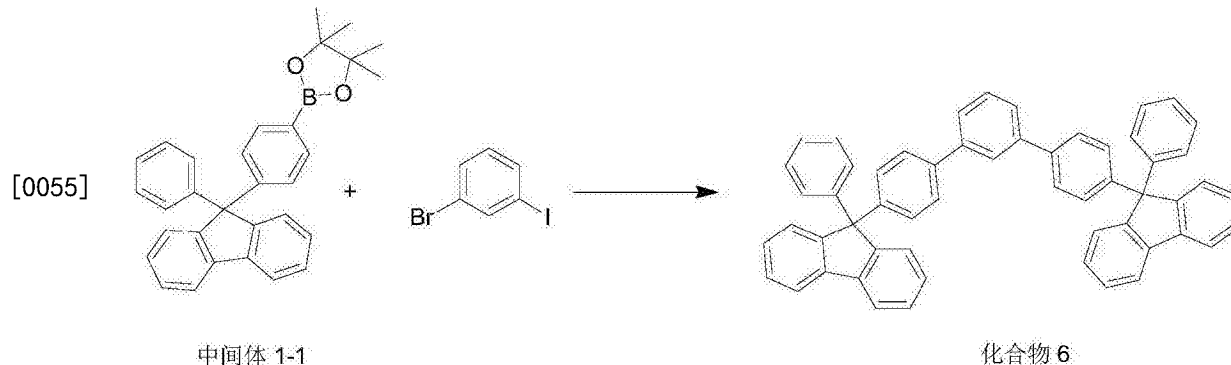
[0050] 在250mL的三口烧瓶中,依次加入9-苯基-9-(4-溴苯基)-芴(15g,38mmol)、联硼酸频哪醇酯(11.6g,45mmol)、乙酸钾(6g,76mmol)、二氯二三苯基膦钯(200mg)、二氧六环(150mL),在氮气保护下回流6h,冷却后除去溶剂,加水,用二氯甲烷萃取,干燥,过滤,浓缩,再用乙醇和二氯甲烷重结晶,得到产物13g,产率78%。

[0051] 化合物1的合成

[0052] 在三口烧瓶中加入中间体1-1 (2.0g, 4.5mmol)、对溴碘苯 (0.56g, 2mmol)、四三苯基磷钯 (50mg)、碳酸钾 (1.2g, 9mmol)、四氢呋喃 (20mL)、水 (10mL), 在氮气保护下, 加热回流 12 小时, 冷却, 用二氯甲烷萃取, 干燥, 浓缩, 粗产品经柱层析纯化得到 1g, 产率 73%。

[0053] 实施例 2

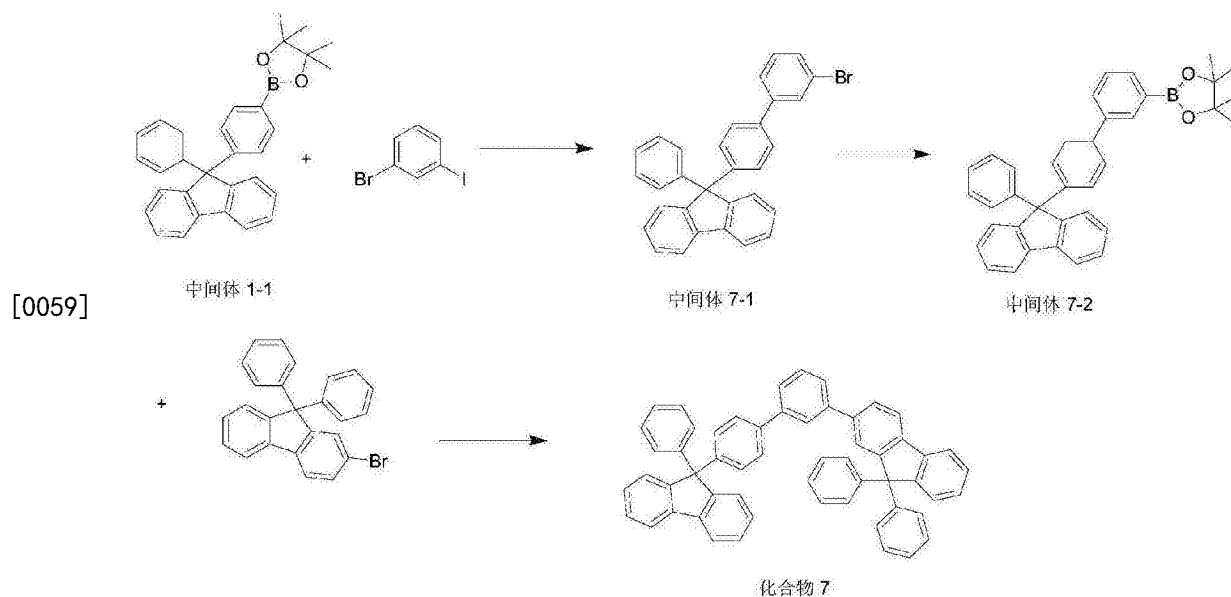
[0054] 化合物 6 的合成



[0056] 合成方法跟化合物 1 的合成一样, 除了用间溴碘苯代替对溴碘苯外, 产率 82%。

[0057] 实施例 3

[0058] 化合物 7 的合成



[0060] 中间体 7-1 的合成

[0061] 在三口烧瓶中加入中间体 1-1 (10.0g, 22.5mmol)、对溴碘苯 (6.3g, 22.5mmol)、四三苯基磷钯 (150mg)、碳酸钾 (6.2g, 45mmol)、四氢呋喃 (200mL)、水 (100mL), 在氮气保护下, 加热回流 12 小时, 冷却, 用二氯甲烷萃取, 干燥, 浓缩, 粗产品经柱层析纯化得到 7.86g, 产率 75%。

[0062] 中间体 7-2 的合成

[0063] 合成方法跟中间体 1-1 的一样, 除了用中间体 7-1 代替化合物 9-苯基-9-(4-溴苯基)-芴外, 产率为 85%。

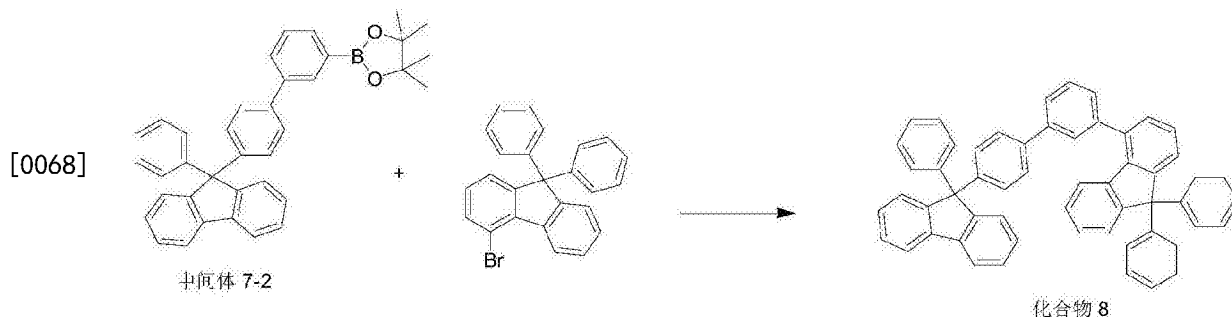
[0064] 化合物 7 的合成

[0065] 在三口烧瓶中加入中间体 7-2 (1.0g, 1.9mmol)、2-溴-9,9-二苯基芴 (0.8g,

2mmol)、四三苯基磷钾 (50mg)、碳酸钾 (0.56g, 4mmol)、四氢呋喃 (20mL)、水 (10mL), 在氮气保护下, 加热回流12小时, 冷却, 用二氯甲烷萃取, 干燥, 浓缩, 粗产品经柱层析纯化得到1g, 产率72%。

[0066] 实施例4

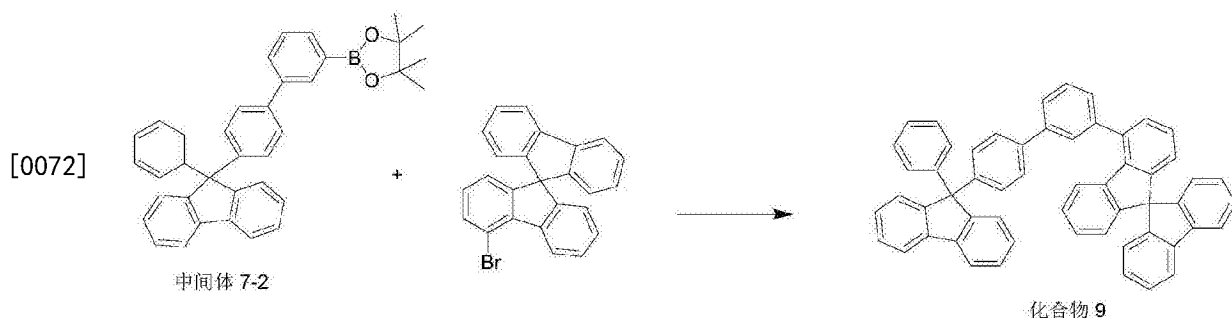
[0067] 化合物8的合成



[0069] 合成方法跟化合物7的一样, 除了用4-溴-9,9-二苯基芴代替2-溴-9,9-二苯基芴外, 产率87%。

[0070] 实施例5

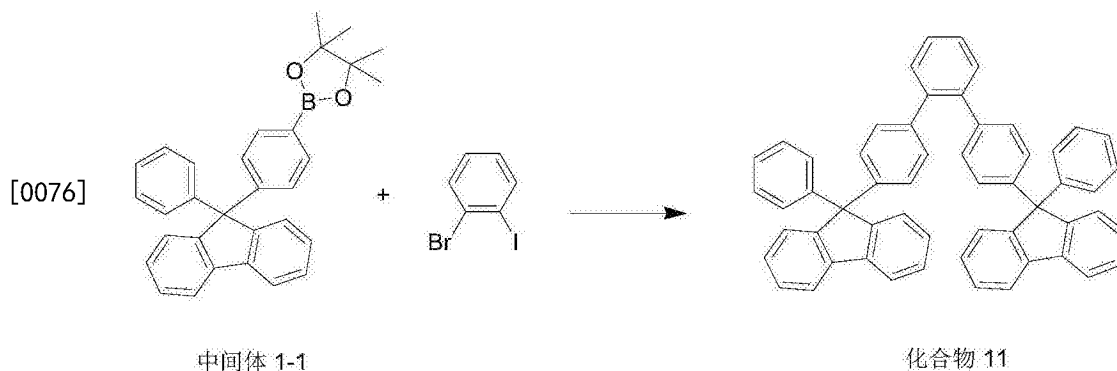
[0071] 化合物9的合成



[0073] 合成方法跟化合物7的一样, 除了用4-溴-9,9-螺芴代替2-溴-9,9-二苯基芴外, 产率64%。

[0074] 实施例6

[0075] 化合物11的合成



[0077] 合成方法跟化合物1的一样, 除了用邻溴碘苯代替对溴碘苯外, 产率86%。

[0078] 实施例7-12

[0079] 有机电致发光器件的制备

[0080] 使用实施例的化合物制备OLED。

[0081] 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。

[0082] 然后,在ITO上蒸镀3nm厚的 MnO_3 (氧化钼)为空穴注入层130。

[0083] 然后,在空穴注入层上蒸镀15nm厚的CBP为空穴传输材料140。

[0084] 然后,在空穴传输层上蒸镀15nm厚的发光层150,其中,本发明化合物为主体发光材料,而以8%重量比的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 作为磷光掺杂客体材料。

[0085] 然后,在发光层上蒸镀40nm厚的TPBi作为电子传输层160。

[0086] 最后,蒸镀0.6nm LiF为电子注入层170和150nm Al作为器件阴极180。

[0087] 所制备的器件(结构示意图见图3)用Photo Research PR650光谱仪测得的在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下的电压如下表1所示。

[0088] 比较例

[0089] 除了发光层用BP代替本发明化合物外,其他的跟实施例7-12一样。

[0090] 所制备的器件(结构示意图见图3)用Photo Research PR650光谱仪测得的在 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下的电压如下表1所示。

[0091] 表1

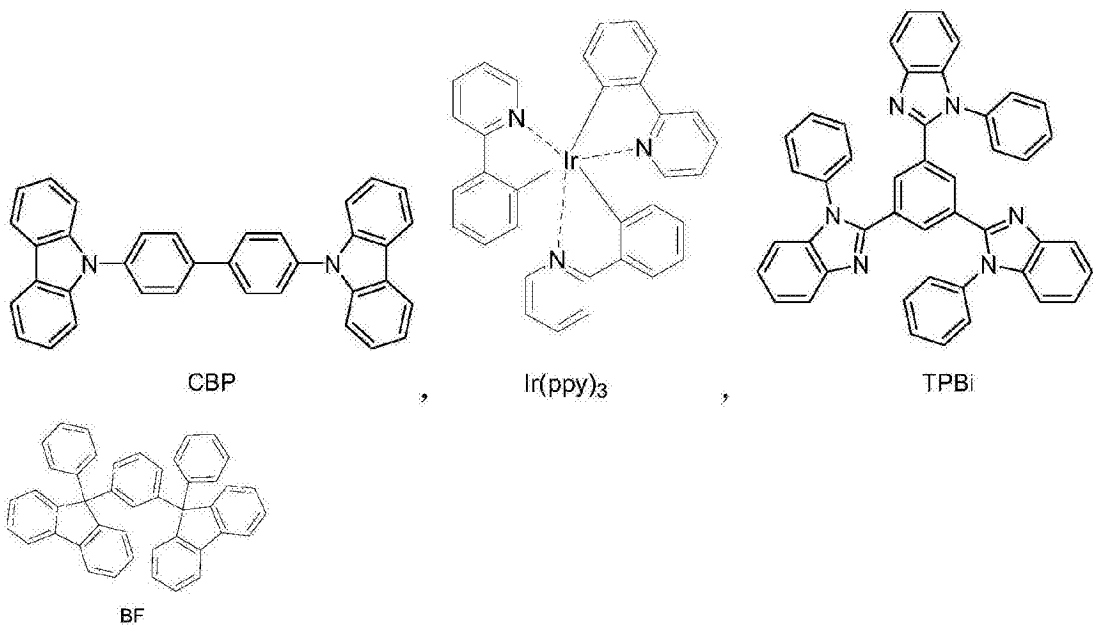
[0092]

实施例	化合物	电压 (V)	发光颜色
7	1	6.5	绿光
8	6	6.2	绿光
9	7	6.1	绿光
10	8	6.0	绿光
11	9	6.0	绿光
12	11	6.6	绿光
比较例	BF	7.2	绿光

[0093] 从表中可以看出,本发明的新型有机材料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。

[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。

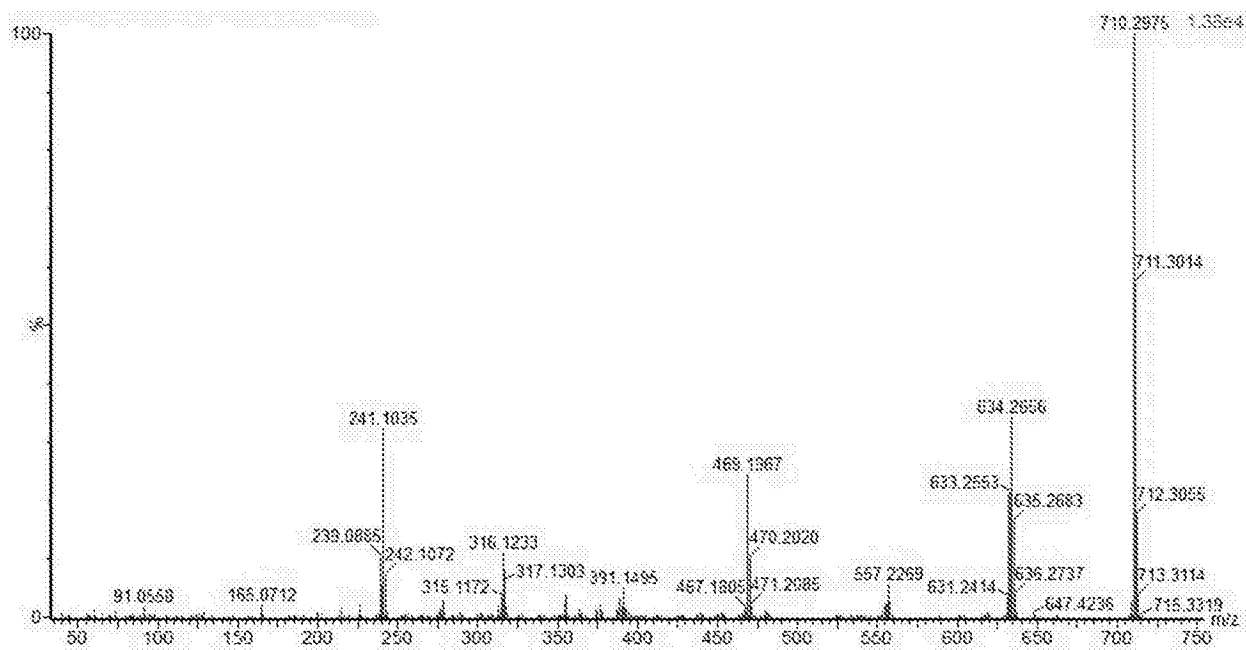


图1

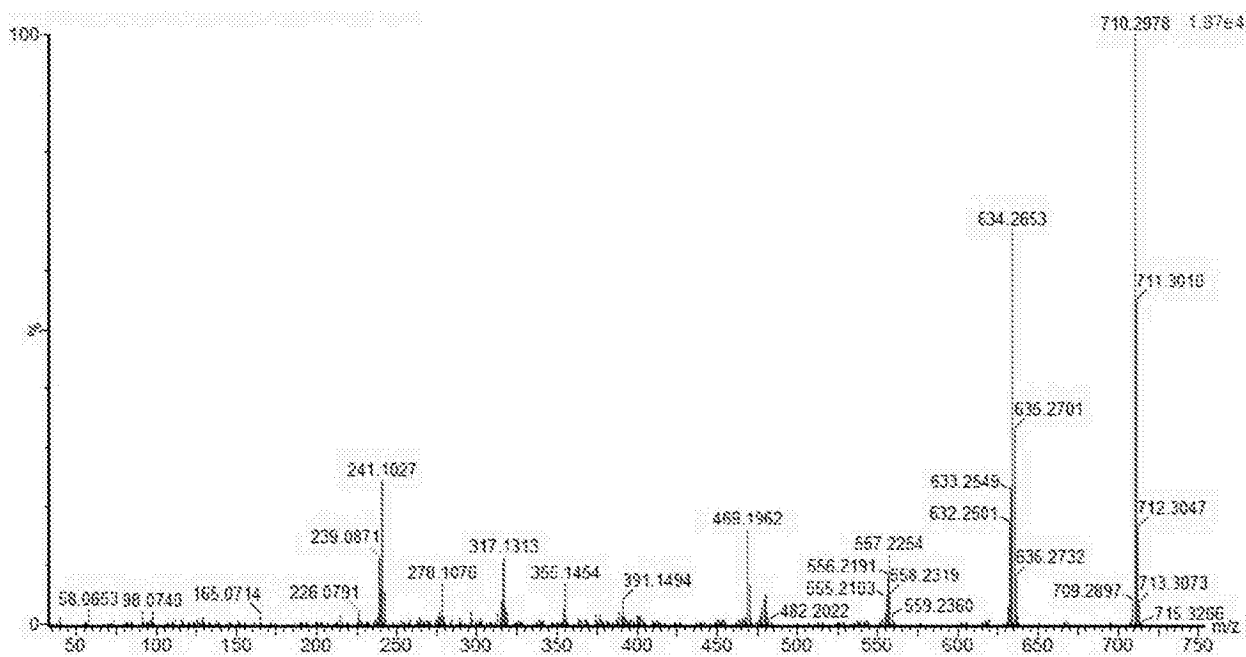


图2

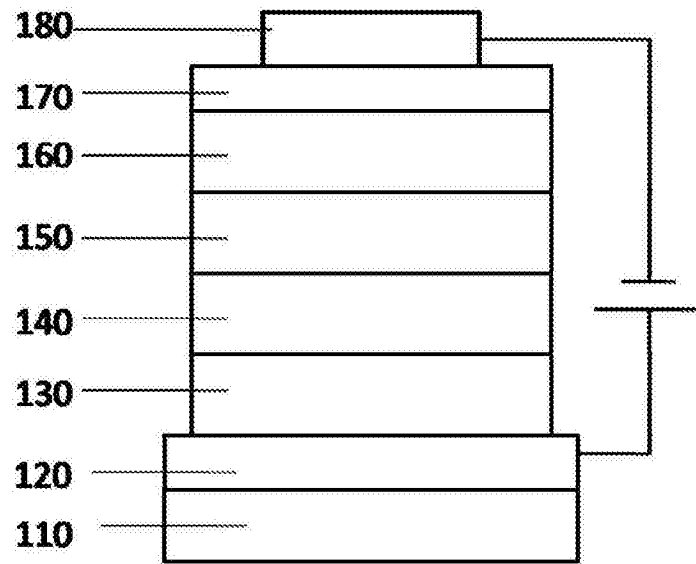


图3

专利名称(译)	一种基于芴的磷光主体化合物及其有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN105932173B	公开(公告)日	2018-04-24
申请号	CN201610364982.1	申请日	2016-05-27
[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	H01L51/52 H01L51/54 C09K11/06		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/0062 H01L51/52		
代理人(译)	于晓菁		
审查员(译)	陈刚		
其他公开文献	CN105932173A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种基于芴的化合物，该化合物具有较好热稳定性、高发光效率、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、电子传输层中的至少一层，有机层中至少一层包含有如结构式I的化合物。

