



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108977197 A

(43)申请公布日 2018.12.11

(21)申请号 201810952413.8

(22)申请日 2018.08.21

(71)申请人 电子科技大学

地址 610000 四川省成都市高新区西源大道2006号

(72)发明人 郑才俊 白美丹 陈志鹏 柯珂

(74)专利代理机构 成都惠迪专利事务所(普通合伙) 51215

代理人 刘勋

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 209/86(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

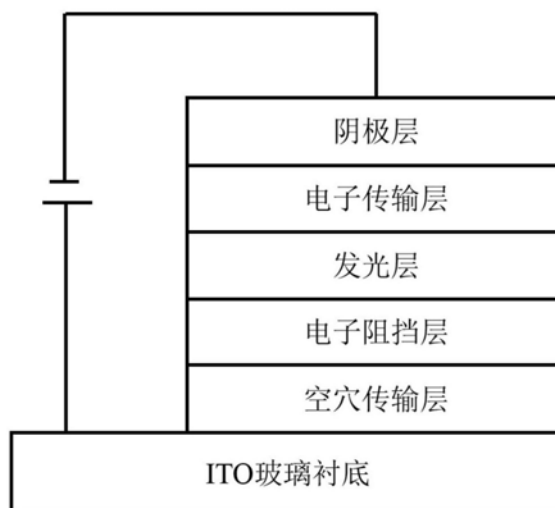
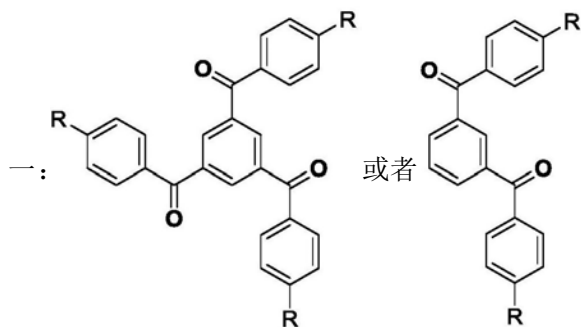
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

有机电致发光材料及制备方法和有机电致发光器件

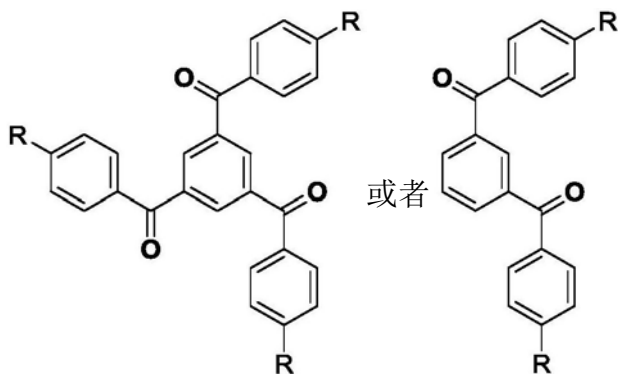
(57)摘要

有机电致发光材料及制备方法和有机电致发光器件,属于有机电致发光技术领域。本发明的有机电致发光材料的其成分包括下述材料之



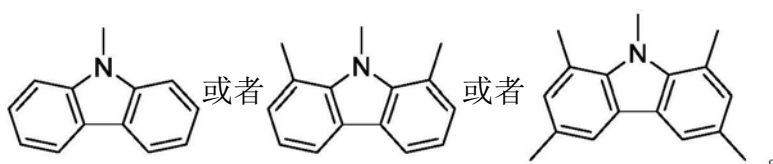
R表示包含至少一个氮的富电子芳香胺取代基。本发明的材料可以用于有机电致发光器件的荧光掺杂剂,基于本发明的材料的有机电致发光器件具有较低的驱动电压、较高效率以及低的效率滚降等特点。

1. 有机电致发光材料, 其特征在于, 含有下述材料之一:

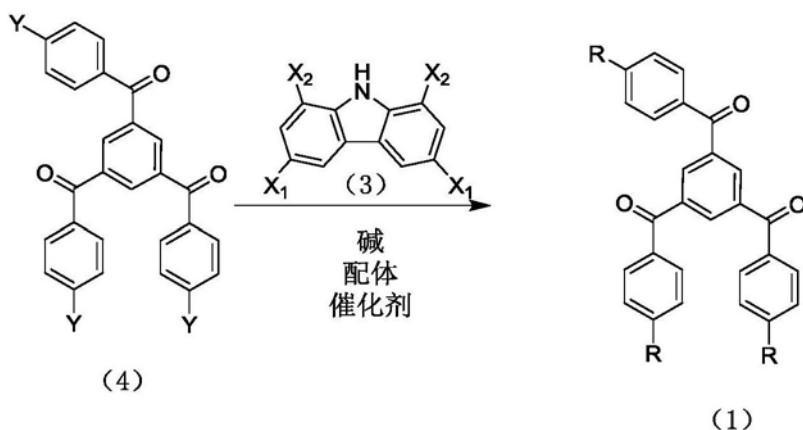


R表示包含至少一个氮的富电子芳香胺取代基。

2. 如权利要求1所述的有机电致发光材料, 其特征在于, R为:



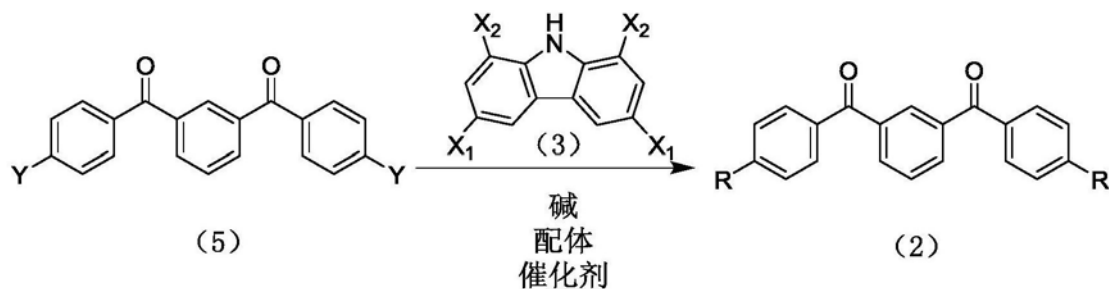
3. 有机电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 在碱和钯催化剂存在的条件下, 由下述通式(3)所示化合物和通式(4)所示化合物进行偶联反应制备:



其中, X_1 和 X_2 为氢原子或甲基, Y为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子;

按摩尔比, 化合物(4): 化合物(3) = 1:3~1:5。

4. 有机电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 在碱和钯催化剂存在的条件下, 由下述通式(3)所示化合物和下述通式(5)所示化合物进行偶联反应制备:



其中, X_1 和 X_2 为氢原子或甲基, Y为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子;

按摩尔比, 化合物(4): 化合物(3) = 1:3~1:5。

5. 采用权利要求1所述的有机电致发光材料的有机电致发光器件。

有机电致发光材料及制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光技术领域。

背景技术

[0002] 自邓青云博士等人发明有机薄膜电致发光器件以来,有机电致发光器件(OLED)在理论研究、材料开发、器件制备工艺等各方面都取得了迅速的发展。凭借其质地轻薄、低成本、可柔性显示,高亮度,高效率等优点,在众多发光技术中脱颖而出,备受人们关注。因此在平板显示和固态照明等领域有着广阔的应用前景和巨大的市场潜力。

[0003] 有机电致发光器件最重要的一个要素就是发光材料,到目前为止,发展材料已经经历了三个阶段:传统荧光材料、磷光材料和热激活延迟荧光(Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF)材料。第一代OLED主要采用传统荧光材料,具有很好的器件稳定性。但是由于传统荧光材料只能利用单重态激子发光,因此其外量子效率一般会小于5%(假设器件的外耦合输出为20%)。为了充分利用三重态激子,1998年美国普林斯顿大学的Forrest研制了第二代OLED材料,磷光材料。磷光材料由于可以同时利用单重态激子和三重态激子发光,因此其内量子效率上限为100%,是基于荧光材料OLED的4倍。但是由于磷光材料价格昂贵、蓝光材料不稳定、器件效率衰减严重等因素,仍未能满足人们的需求。为了克服荧光材料和磷光材料的不足。2008年,Adachi小组提出了热活化延迟荧光概念—当材料的三重态和单重态激子能量差很小时,三重态激子可以被热活化而转化为单重态激子,进而贡献延迟荧光,其理论内量子效100%。之后,TADF受到了极大的关注,OLED也取得了突破性的进展。作为第三代热激活延迟荧光(TADF)机制被认为是未来有机发光二极管(OLED)应用中最具吸引力的方法。

[0004] 为了实现TADF发光,有机材料需要具有极小的三重激发态-单重激发态能级差(ΔE_{st}),这样才能够保证在激发情况下,三重态激子可实现反系间窜越,从而实现热活化延迟荧光发光。在分子结构上,目前,TADF材料通常采用具有电子给体结构单元(D)和电子受体结构单元(A),由此组成的D-A型分子结构,可以使HOMO与LUMO的电子云分开,从而有利于实现热活化延迟荧光发光。

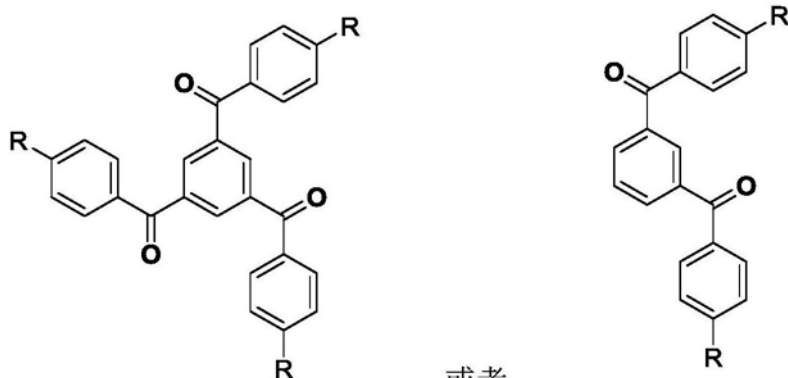
发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种基于热激活延迟的有机电致发光材料及制备方法,该材料具有很好的热力学稳定性、较高的玻璃化转变温度以及良好的成膜性等特点。

[0006] 本发明所要解决的第二个技术问题是,提供含有本发明的有机电致发光材料的有机电致发光器件。

[0007] 本发明解决所述技术问题采用的技术方案是,有机电致发光材料,其特征在于,含有下述材料之一:

[0008]

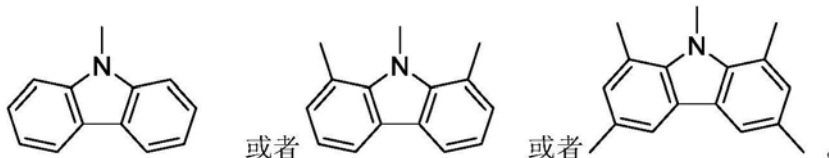


或者

[0009] R表示包含至少一个氮的富电子芳香胺取代基。

[0010] 进一步的,R为:

[0011]

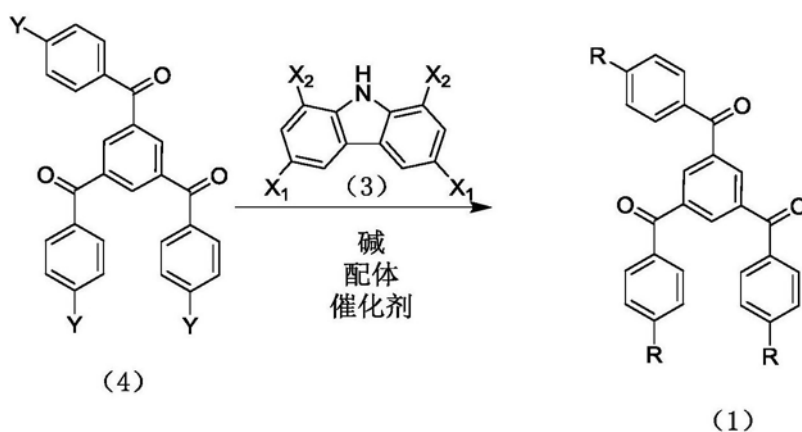


或者

或者

[0012] 本发明还提供有机电致发光材料的制备方法,在碱和钯催化剂存在的条件下,由下述通式(3)所示化合物和通式(4)所示化合物进行偶联反应制备:

[0013]



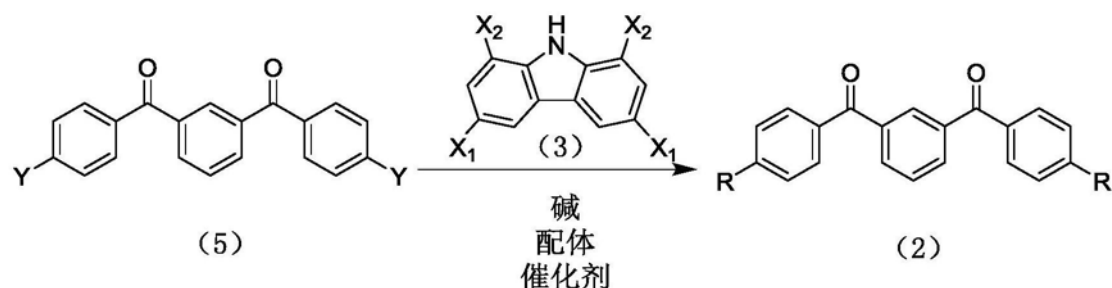
(1)

[0014] 其中, X_1 和 X_2 为氢原子或甲基,Y为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子;

[0015] 按摩尔比,化合物(4):化合物(3)=1:3~1:5;

[0016] 制备第二种材料的方法为,在碱和钯催化剂存在的条件下,由下述通式(3)所示化合物和下述通式(5)所示化合物进行偶联反应制备:

[0017]



(2)

[0018] 其中, X_1 和 X_2 为氢原子或甲基,Y为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子;

[0019] 按摩尔比,化合物(4):化合物(3)=1:3~1:5;

[0020] 5、采用权利要求1所述的有机电致发光材料的有机电致发光器件。

[0021] 具有低电压驱动、高效率 and 低效率滚降等优点。

[0022] 本发明的有益效果是：

[0023] 本发明的两类苯-1,3,5-三基三苯基甲酮和1,3-亚苯基双苯基甲酮衍生物，均具有拉电子的苯-1,3,5-三基三苯基甲酮和1,3-亚苯基双苯基甲酮结构单元，给电子的咪唑衍生物单元，使得这两类材料具有较小的三重激发态-单重激发态能级差 ΔE_{st} 从而实现热激活延迟荧光发光，这些材料可以作为小分子有机电致发光器件的发光层，应用于有机电致发光领域。

[0024] 本发明的材料具有适当的分子质量和良好的热稳定性，适用于有机电致发光器件的蒸镀过程。

[0025] 本发明的材料可以用于有机电致发光器件的荧光掺杂剂，基于本发明的材料的有机电致发光器件具有较低的驱动电压、较高效率以及低的效率滚降等特点。

附图说明

[0026] 图1为由本发明有机电致发光器件的剖面示意图。

[0027] 其中，1. 带有ITO透明电极的玻璃基板；2. 空穴传输层；3. 电子阻挡层；4. 发光层；5. 电子传输层；6. 阴极层。

[0028] 图2为本发明的电致有机发光器件的发光光谱曲线图。

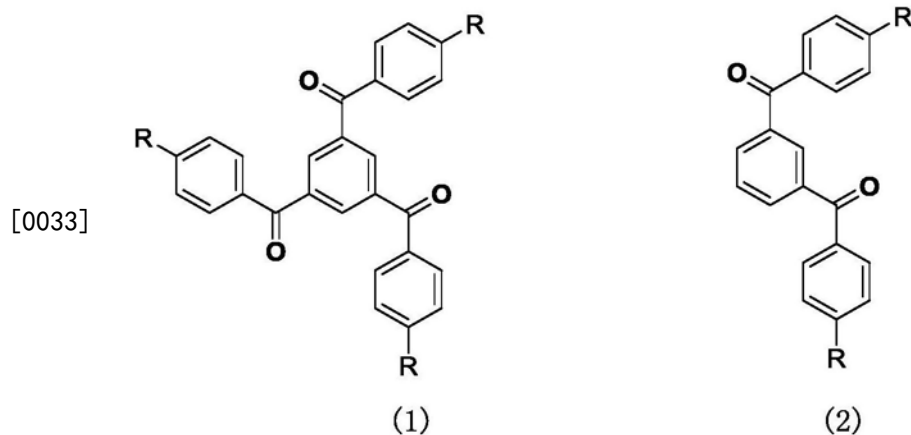
[0029] 图3为本发明的电致有机发光器件的功率效率和外量子效率随亮度变化曲线图。

[0030] 图4为本发明的电致有机发光器件电流效率和亮度随电压变化曲线图。

具体实施方式

[0031] 深入的研究，结果发现，本发明提供的苯-1,3,5-三基三苯基甲酮和1,3-亚苯基双苯基甲酮衍生物可以通过掺杂的真空蒸镀等一般方法形成无定形薄膜，将它们作为有机电致发光器件的荧光材料或者荧光掺杂剂，可降低驱动电压、提高外量子效率并且可以降低效率滚降。

[0032] 本发明提供了两类苯-1,3,5-三基三苯基甲酮和1,3-亚苯基双苯基甲酮衍生物，所述衍生物如下述通式 (1) 和 (2) 所示：

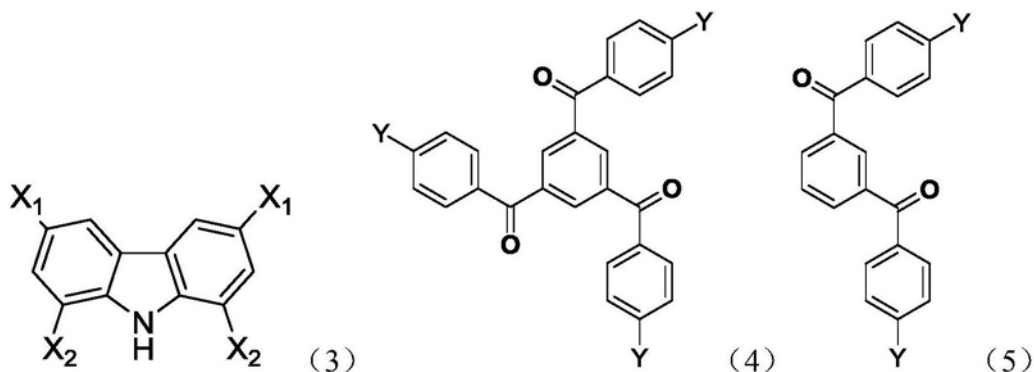


[0034] 通式 (1) 和 (2) 中的R是1,3,6,8-四甲基-9-咪唑基、1,8-二甲基-9-咪唑基、咪唑基。

[0035] 苯-1,3,5-三基三苯基甲酮和1,3-亚苯基双苯基甲酮衍生物的制备方法为，碱存在的条件下，在钨催化剂存在的条件下，使下述通式 (3) 所示化合物分别和下述通式 (4) 和

(5) 所示化合物进行偶联反应

[0036]



[0037] 其中,通式(3)中, X_1 和 X_2 各自独立为氢原子或甲基。通式(4)和(5)中, Y 表示离去基团,为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

[0038] 前述的钯催化剂为氯化钯、醋酸钯、三氟醋酸钯、硝酸钯、三叔丁基膦钯、乙酰丙酮钯或二氯双三苯基膦钯;所述钯催化剂与通式(3)所示化合物的摩尔比是1:30-1:10。

[0039] 前述的碱为碳酸铯、碳酸钾、叔丁醇钾、叔丁醇钠或乙醇钠;所述碱与通式(4)或(5)所示化合物的摩尔比例是1:1-3:1。

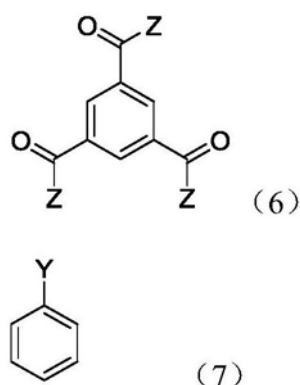
[0040] 前述的通式(3)所示的化合物和通式(4)以及(5)所示的化合物的摩尔比为2:1-5:1。

[0041] 前述的偶联反应在溶剂中实施,所述溶剂为甲苯、四氢呋喃,1,4-二氧六环、二甲亚砜、二甲基甲酰胺中的一种或几种的组合。

[0042] 所述通式(4)所示化合物的制备方法如下:

[0043] 在无水三氯化铝等路易斯酸的存在下,使得通式(6)和(7)所示化合物进行傅克反应,从而生成通式(4)所示化合物。

[0044]



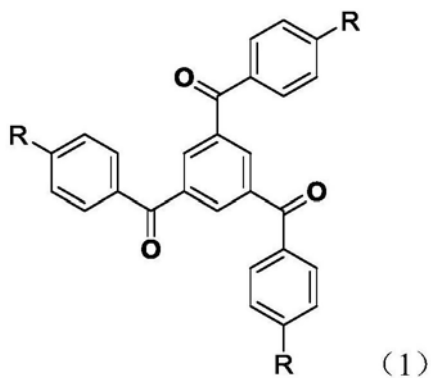
[0045] 通式(6)和(7)中, Y 、 Z 均表示离去基团,为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

[0046] 更具体的说明如下:

[0047] 本发明提供了一种苯-1,3,5-三基三苯基甲酮衍生物,所述衍生物如下述通式(1)所示。

[0048] 关于化学式(1)

[0049]



[0050] 通式(1)中,R表示包含至少一个氮的富电子芳香胺取代基,此处R如表1所示为咪唑衍生物,可以为1,3,6,8-四甲基-9-咪唑、1,8-二甲基-9-咪唑基、咪唑基。

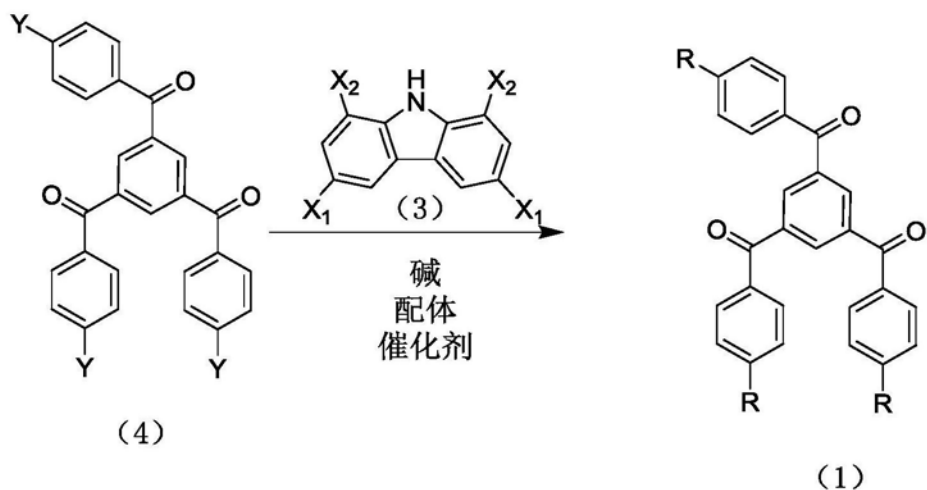
[0051] 表1R的种类

[0052]

R		咪唑基
		1,8-二甲基-9-咪唑基
		1,3,6,8-四甲基-9-咪唑基

[0053] 制备过程如下:

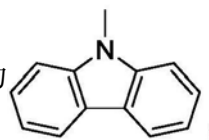
[0054]



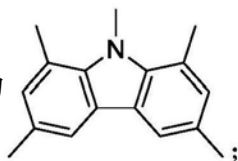
工序1

[0055] 通式中Y、X₁、X₂以及R如前所示。

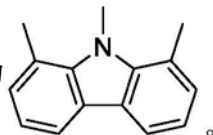
[0056] 其中,通式(3)中,当 X_1 与 X_2 均为氢原子时,R为



[0057] 当 X_1 与 X_2 均为甲基时,R为



[0058] 当 X_1 为氢原子, X_2 为甲基时,R为



[0059] Y与R没有直接关系。

[0060] 工序1是在碱存在的条件下,在钯催化剂存在的条件下让化合物(4)和化合物(3)通过一般的偶联反应,从而能够以良好的收率获得目标产物(1)。

[0061] 该工序中,考虑收率问题,化合物(4)与化合物(3)的摩尔比在1:3-1:5是最优选择。

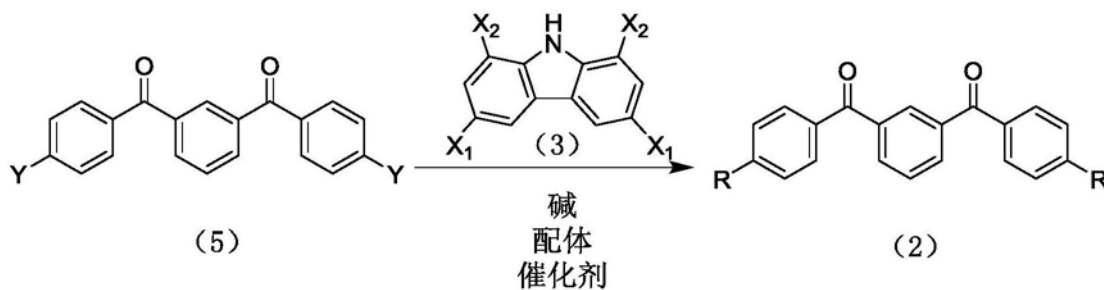
[0062] 除此之外,该工序中所用到的碱可以是碳酸铯、碳酸钠、碳酸钾、叔丁醇钠以及叔丁醇钾等,从收率良好的观点看,碳酸铯是优选的。对碱与化合物(3)的摩尔比例没有特别的限制,从收率良好的观点看,2:1是优选的。

[0063] 作为可以在工序1中使用的催化剂具体例子,可以举出醋酸钯、氯化钯、乙酰丙酮钯等盐。其中,以三叔丁基膦做配体的醋酸钯从收率良好的观点看是优选的。工序1中所使用的催化剂只要是所谓的催化量即可,没有特别的限制。从收率良好的观点看,钯催化剂与化合物(3)摩尔比是1:30-1:10是优选的。

[0064] 工序1的反应可以在溶剂中实施。作为可以在工序1中适用的溶剂,可以举出甲苯、二甲苯、二甲亚砜、二甲基甲酰胺等。这些溶剂可以适当组合使用,从收率良好和后处理简单的观点看,使用甲苯是优选的。

[0065] 化合物(1)可以在工序1结束之后通过进行通常的处理来获得。根据需要可以通过重结晶、柱色谱法或者升华等方式进行纯化。

[0066] 关于化学式2



[0067]

工序2

[0068] 通式中Y、 X_1 、 X_2 以及R如前所示。

[0069] 工序2是在碱存在的条件下,在钯催化剂存在的条件下让化合物(5)和化合物(3)通过一般的偶联反应,从而能够以良好的收率获得目标产物(2)。

[0070] 该工序中,考虑收率问题,化合物(5)与化合物(3)的摩尔比在1:2-1:3.5是最优选择。

[0071] 工序2中所用到的碱可以是碳酸铯、碳酸钠、叔丁醇钠以及叔丁醇钾等,从收率良好的观点看,碳酸铯是优选的。对碱与化合物(3)的摩尔比例没有特别的限制,从收率良好的观点看,2:1是优选的。

[0072] 作为可以在工序2中使用的催化剂具体例子,可以举出醋酸钯、氯化钯、乙酰丙酮钯等盐。其中,以三叔丁基膦做配体的醋酸钯从收率良好的观点看是优选的。工序2中所使用的催化剂只要是所谓的催化量即可,没有特别的限制。从收率良好的观点看,钯催化剂与化合物(3)摩尔比是1:30-1:10是优选的。

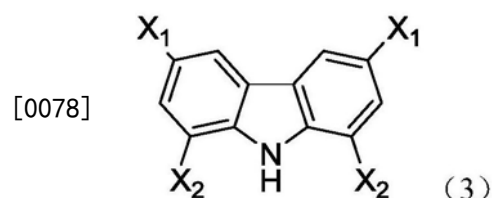
[0073] 工序2的反应可以在溶剂中实施。作为可以在工序2中适用的溶剂,可以举出甲苯、二甲苯、二甲亚砜、二甲基甲酰胺等。这些溶剂可以适当组合使用,从收率良好和后处理简单的观点看,使用甲苯是优选的。

[0074] 化合物(2)可以在工序2结束之后通过进行通常的处理来获得。根据需要可以通过重结晶、柱色谱法或者升华等方式进行纯化。

[0075] 通式(5)所示的化合物可以使用但不限于“参考-1”的方法来制备。

[0076] 参考-1:Lee S Y,Yasuda T,Yang Y S,et al.Luminous Butterflies:Efficient Exciton Harvesting by Benzophenone Derivatives for Full-Color Delayed Fluorescence OLEDs[J].Angewandte Chemie International Edition,2014,53(25):6402.

[0077] 关于化学式3



[0079] 在通式(3)中, X_1 和 X_2 各自独立为氢原子或甲基。

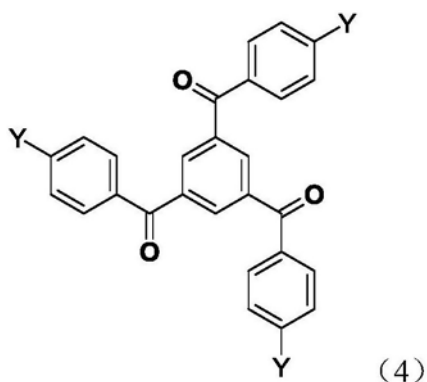
[0080] 通式(3)所示的化合物可以使用但不限于“参考-2”和“参考-3”的方法来制备。

[0081] 参考-2:Cui L,Nomura H,Geng Y,et al.Controlling Singlet-Triplet Energy Splitting for Deep-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters[J].Angewandte Chemie,2016,129(6).

[0082] 参考-3:Majchrzak M,Grzelak M,Marciniec B.Synthesis of novel styryl-N-isopropyl-9H-carbazoles for designing trans-conjugated regular silicon hybrid materials[J].Organic&Biomolecular Chemistry,2016,14(39):9406.

[0083] 关于化学式4:

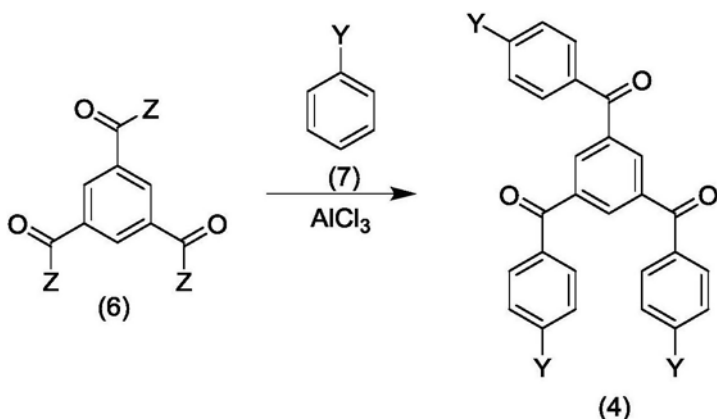
[0084]



[0085] 在通式(4)中,Y表示离去基团,为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。从制备容易和收率良好的观点看,溴原子是优选的。

[0086] 制备过程如下:

[0087]



工序3

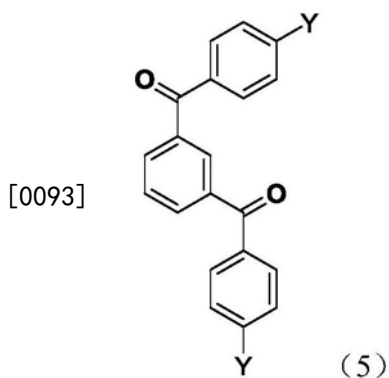
[0088] 通式(4)、(6)、(7)中的Y、Z如前所示。

[0089] 工序3是在无水三氯化铝等路易斯酸的存在下,使得通式(6)和(7)所示化合物进行傅克反应,生成通式(4)所示化合物。从制备容易和收率良好的观点看,对于化合物(6),氯原子是优选的。在通式(7)中,从制备容易和收率良好的观点看,溴原子是优选的。

[0090] 在工序3中,化合物(6)与化合物(7)的摩尔比没有特别的限制,1:5-1:10都是优选,但从收率角度,1:8是最佳条件。同样,对于氯化铝的摩尔量也没有严格的限制,实验发现(6)与氯化铝的摩尔比为1:2时收率较好。

[0091] 化合物(4)可以在工序3结束之后通过通常的处理来获得。根据需要可以通过重结晶、柱色谱法或者升华等方式进行纯化。

[0092] 关于化学式5:



[0094] 在通式(5)中,Y表示离去基团,为氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。从制备容易和收率良好的观点看,溴原子是优选的。

[0095] 本发明提供的苯-1,3,5-三基三苯基甲酮和1,3-亚苯基双苯基甲酮衍生物所形成的有机电致发光器件用薄膜的制备方法没有特殊的限制。这些材料的分子量合适,且具有很好的热力学稳定性、较高的玻璃化转变温度以及良好的成膜性。因此可以在通用的真空蒸镀装置内进行真空蒸镀法制膜。

[0096] 另外,苯-1,3,5-三基三苯基甲酮和1,3-亚苯基双苯基甲酮衍生物由于在氯仿、二氯甲烷、氯苯、甲苯、乙酸乙酯或四氢呋喃等中溶解度较好,因此还可以使用通常的装置通过旋转涂膜法、喷墨法、浇铸法(cast method)或浸渍法等来成膜。

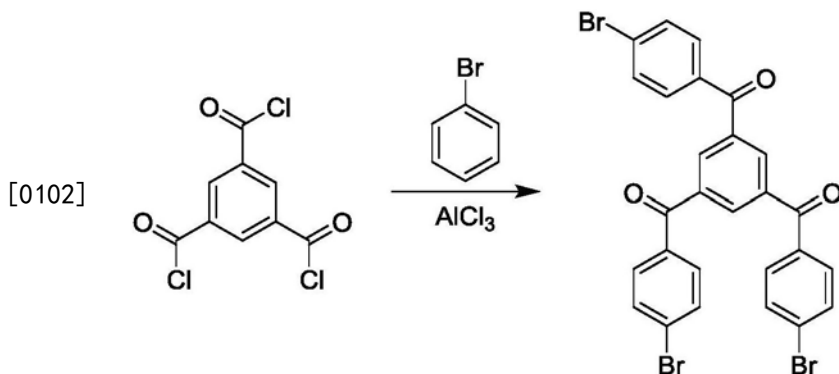
[0097] 考虑到有机电致发光器件的制造节拍时间(tact time)、制造成本,用真空蒸镀法成膜时,真空槽的真空度优先通过一般使用的扩散泵、涡轮分子泵(Turbo Molecular Pump)、低温泵等能达到 1×10^{-2} 到 1×10^{-5} Pa左右。蒸镀速度取决于所形成膜的厚度,但0.05-1nm/s是优选的。

[0098] 由本发明的苯-1,3,5-三基三苯基甲酮(化合物(1))和1,3-亚苯基双苯基甲酮(化合物(2))衍生物所形成的掺杂薄膜具有高表面平滑性、耐热性、抗氧化还原性、耐水性、耐氧性、高发光效率、热激活延迟荧光性能等,因此可以用作有机电致发光器件材料,尤其可用作发光层掺杂染料等。

[0099] 因此,将化合物(1)和化合物(2)作为有机电致发光器件的荧光掺杂剂可降低有机电致发光器件的驱动电压、提高外量子效率并且可以降低效率滚降。

[0100] 以下对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

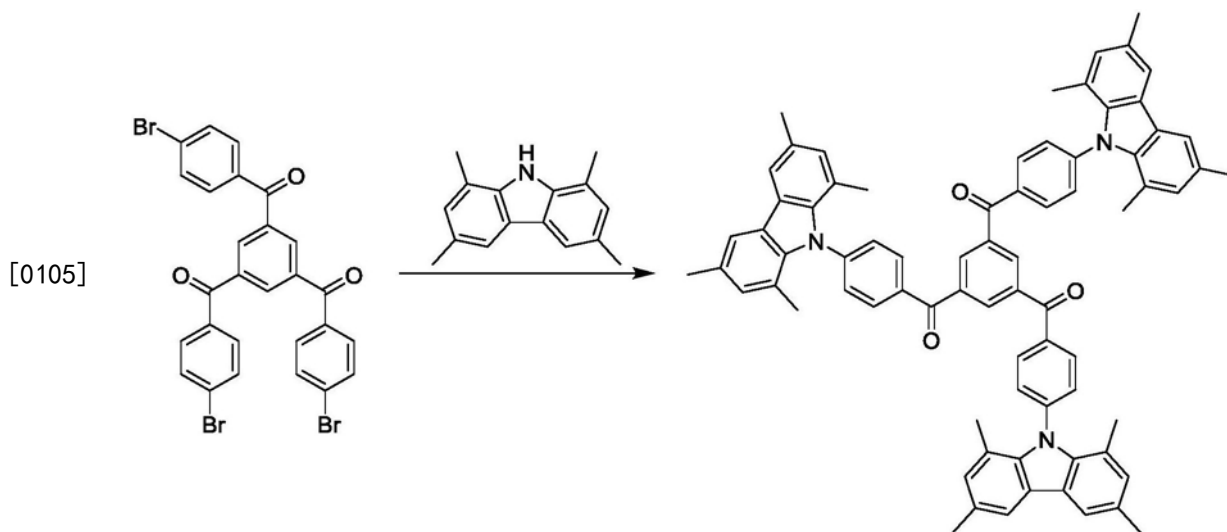
[0101] 实施例1:通式(4)化合物的制备



[0103] 在氩气下,向100mL两口反应器加入苯-1,3,5-三基三氯化物2.65g,溴苯10mL,

干燥无水的氯化铝2.67g。将所得混合物在室温下搅拌9小时,之后加热到90℃继续反应2小时。冷却到室温后,将反应液倒入冰的甲醇溶液析出固体,过滤收集固体,之后用氯仿和甲醇重结晶,过滤干燥得白色粉末(产量5.1g,产率81%。)

[0104] 实施例2:通式(1)化合物的制备



[0106] 在氩气氛围下,在安装有回流管的250mL两口反应器加入苯-1,3,5-三基三-4-溴苯基甲酮3.14g,之后依次加入1,3,6,8-四甲基-9-吡唑3.46g、三叔丁基膦506mg、碳酸铯9.77g以及醋酸钼458mg。之后加入50mL除氧甲苯。将所得溶液加热至90℃并回流搅拌过夜。冷却到室温后,蒸馏除去有机溶剂。加入大量水和二氯甲烷萃取有机相并用无水硫酸钠干燥,蒸馏除去有机液相后,产物用石油醚和二氯甲烷通过柱色谱法纯化。干燥后得到黄绿色粉末(产量4.2g,收率80%)。

[0107] 实施例3

[0108] 以苯-1,3,5-三基三-4-1,3,6,8-四甲基-9-吡唑-9-基苯基甲酮为荧光掺杂染料的有机电致发光器件的制作与性能评价。

[0109] 作为基板,使用2mm宽的氧化铟锡(ITO)透明电极的玻璃基板。在进行真空蒸镀制作有机发光器件前,首先要对ITO基板进行预处理,用异丙醇、水和丙酮将玻璃基板洗涤干净,然后放入100℃的鼓风干燥箱中烘干,再通过紫外臭氧清洗机进行表面处理。在预处理之后的基板上用真空蒸镀法进行各层的真空蒸镀,制作如图1所示的发光面积4mm²的有机电致发光器件。

[0110] 在蒸镀时,首先,将之前经过处理的玻璃基板放入真空蒸镀槽内,减压至 1×10^{-4} Pa。然后在图1中所示的透明ITO玻璃基板上,依次镀膜成空穴传输层、电子阻挡层、发光层、电子传输层以及阴极层。以35nm厚的膜厚真空蒸镀的4,4'-环己基二[N,N-(4-甲基苯基)苯胺](TAPC)作为空穴传输层,以10nm厚的膜厚真空蒸镀的4,4',4''-三(吡唑-9-基)三苯胺(TCTA)为电子阻挡层,以20nm厚的膜厚真空蒸镀比例为90:10(质量%)的9,9'-(1,3-苯基)二-9H-吡唑(mCP)与本发明实施例2中合成的苯-1,3,5-三基三-4-1,3,6,8-四甲基-9-吡唑-9-基苯基甲酮作为发光层,以40nm厚的膜厚真空蒸镀的3,3'-[5'-[3-(3-吡啶基)苯基][1,1':3',1''-三联苯]-3,3''-二基]二吡啶(TmPyPb)作为电子传输层。其中各个有机材料通过电阻加热方式成膜。加热化合物以0.3-0.5nm的成膜速率真空蒸镀。最后以与ITO条纹正交的方式配置金属掩膜,蒸镀阴极层。阴极层是分别以1nm和100nm的膜厚真空蒸镀

氟化锂和铝而形成的两层结构。各个膜厚用触针式膜厚测定器 (DEKTAK) 测定。之后,将器件密封在水和氧分浓度1ppm以下的氮气手套箱内。密封使用玻璃质的密封盖和前述成膜基板环氧性紫外线固化树脂 (Nagase ChemteX Corporation制造)。

[0111] 对所制备的有机电致发光器件施加直流电流,使用Spectrascan PR655亮度计来评价发光性能,使用电脑控制的Keithley 2400数字源表测量电流-电压特性。作为发光特性,测定在随外加直流电压变化下的CIE色坐标值、最大亮度 (cd/m^2)、外量子效率(%)、功率效率 (lm/W)。

[0112] 所制作的器件的测定值为(0.24,0.49), $10940\text{cd}/\text{m}^2$, 18.3%和47.71 lm/W 。

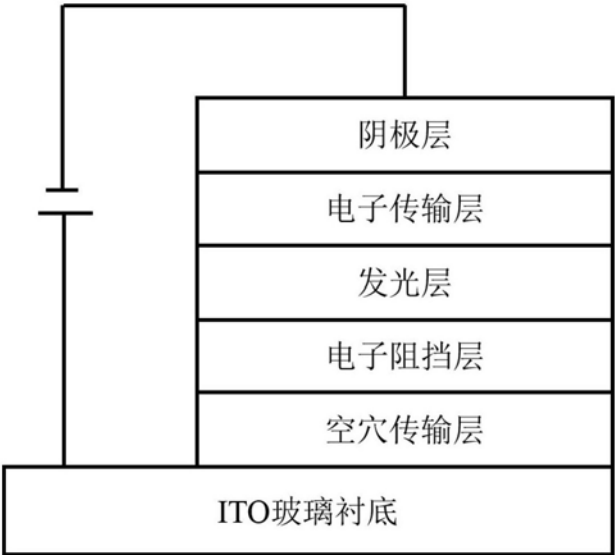


图1

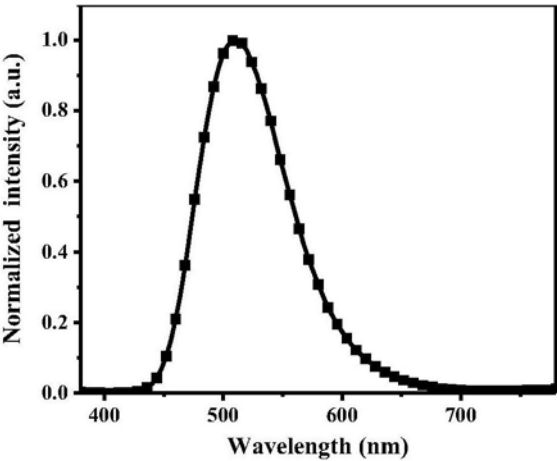


图2

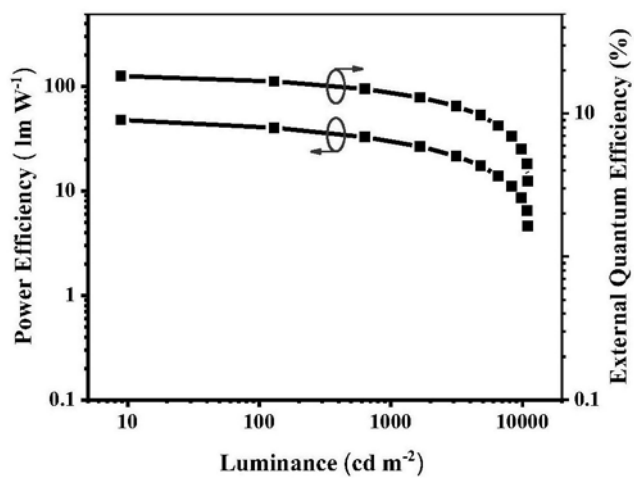


图3

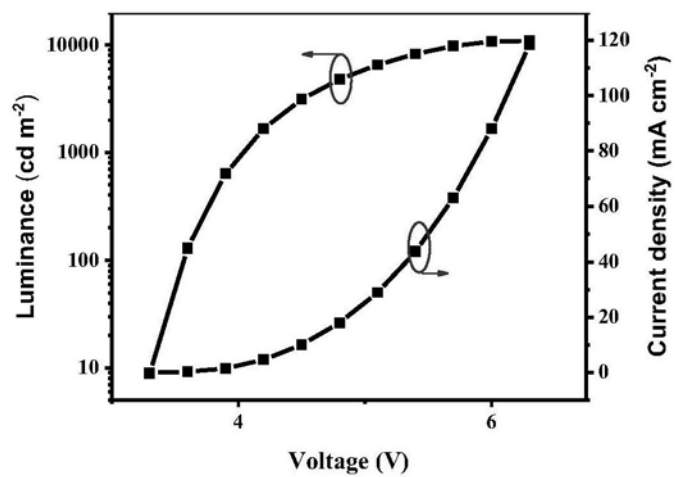


图4

专利名称(译)	有机电致发光材料及制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN108977197A	公开(公告)日	2018-12-11
申请号	CN201810952413.8	申请日	2018-08-21
[标]申请(专利权)人(译)	电子科技大学		
申请(专利权)人(译)	电子科技大学		
当前申请(专利权)人(译)	电子科技大学		
[标]发明人	郑才俊 白美丹 陈志鹏 柯珂		
发明人	郑才俊 白美丹 陈志鹏 柯珂		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C09K2211/1007 C09K2211/1029 H01L51/0072 H01L51/5012		
代理人(译)	刘勋		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

有机电致发光材料及制备方法和有机电致发光器件，属于有机电致发光技术领域。本发明的有机电致发光材料的其成分包括下述材料之一：或者R表示包含至少一个氮的富电子芳香胺取代基。本发明的材料可以用于有机电致发光器件的荧光掺杂剂，基于本发明的材料的有机电致发光器件具有较低的驱动电压、较高效率以及低的效率滚降等特点。

