



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104560011 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201310503795. 3

C07C 211/54(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 10. 23

C07C 209/68(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

(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 张振华 王平 钟铁涛

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

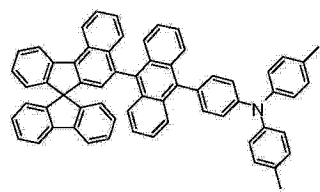
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

蒽类蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

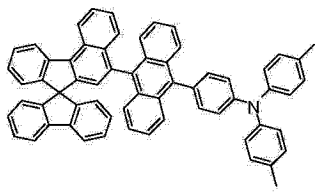
本发明为有机电致发光材料领域, 公开了一种蒽类蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用; 该材料的结构式为:



本发明提供的蒽类蓝

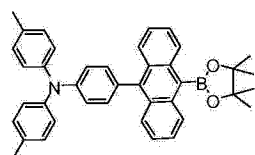
光有机电致发光材料中, 芴具有较好的刚性和平面性, 热稳定性能良好; 三苯胺具有优良的空穴传输性能; 蒽具有高的荧光量子产率, 适合做蓝光材料, 基于所述蓝光材料的有机发光器件效率较高, 且热稳定性好。

1. 一种蒽类蓝光有机电致发光材料,其特征在于,其结构式如下:



2. 一种如权利要求 1 所述的蒽类蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,其如下步骤:

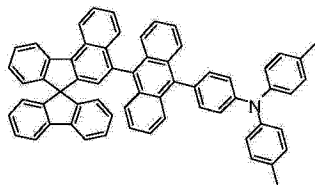
在无氧环境下,将摩尔比为 1:1 ~ 1.2 的结构式为



的化合物 B 添加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中溶解,获得混合溶

液;该混合溶液于 70 ~ 130℃ 下进行 Suzuki 耦合反应 12 ~ 48 小时后,停止反应并冷却到

室温,提纯反应液,得到结构式为



料。

3. 根据权利要求 2 所述的蒽类蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述催化剂为双三苯基膦二氯化钯或四三苯基膦钯,所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

4. 根据权利要求 2 所述的蒽类蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述催化剂为摩尔比为 1:4 ~ 8 的有机钯与有机膦配体的混合物,所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

5. 根据权利要求 4 所述的蒽类蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述有机钯为醋酸钯或三二氯苄基丙酮二钯,所述有机膦配体为三(邻甲基苯基)膦或 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯。

6. 根据权利要求 2 所述的蒽类蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述碱溶液选自碳酸钠溶液、碳酸钾溶液及碳酸氢钠溶液中的至少一种,所述碱溶液中的碱溶质与化合物 A 的摩尔比为 20:1。

7. 根据权利要求 2 所述的蒽类蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂选自溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

8. 根据权利要求 2 所述的蒽类蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述 Suzuki 耦合反应的反应温度为 90 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 36 小时。

9. 根据权利要求 2 至 8 任一所述的蒽类蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在

于,提纯反应液过程还包括步骤:

Suzuki 耦合反应停止冷却至室温后,用二氯甲烷萃取反应液多次并合并萃取得到的有机相,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产物,粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,将该晶体物质置于真空状态 50℃环境中干燥 24h 后,得到所述蒽类蓝光有机电致发光材料。

10. 一种权利要求 1 所述的蒽类蓝光有机电致发光材料在有机电致发光器件发光层领域中的应用。

蒽类蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,尤其涉及一种蒽类蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 自从 C. W. Tang 等第一次报道有机发光二极管(OLED)以来,无论是小分子还是聚合物发光二极管,都取得了巨大的发展。其潜在的应用是全彩色平板显示器和固态白光照明。在三基色中,红光和绿光二极管都已经接近实际应用的要求,但蓝光材料由于带隙较宽,以及较低的最高占据轨道(HOMO)能级,因此存在较大的载流子注入能垒;同时,由于发射能量高、不稳定、易发生能量转移而引起发射色不纯,所以发展相对缓慢。研发高效率、高稳定性能的蓝光发射材料,仍然是个难题。

[0003] 在材料的开发上,有两种思路可供选择,一是研发新型的蓝色磷光材料,另一是开发新型的蓝色荧光材料。荧光材料的一大优势是稳定,效率衰减不像磷光器件那样厉害。虽然许多蓝光材料已经被报道,但是高效率,发射性能稳定的材料还是少之又少。

[0004] 蒽衍生物凭借其超高的荧光量子产率以及优良的电致发光性质和电化学性质而成为研究的热点,广泛的用于构建高效率有机电致发光器件中。在众多蒽类衍生物中,9,10-二萘蒽(ADN)由于优异的荧光性质和良好的电化学性能而成为蓝色荧光材料的标志性分子。然而它并不能形成出高质量的薄膜,而且通过蒸镀沉积的薄膜易于结晶,导致表面粗糙、晶界以及针孔,最终导致器件失败。通常来说,具有高的玻璃化转变温度无定型材料薄膜,更能经受得住热的煎熬,因此器件性能要稳定的多。由此,拥有较高的 T_g 发光材料,在器件使用过程中更能够保持薄膜形貌的稳定性。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的问题在于提供一种稳定性好,发光效率高的蒽类蓝光有机电致发光材料。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供的蒽类蓝光有机电致发光材料,其结构如式所示:

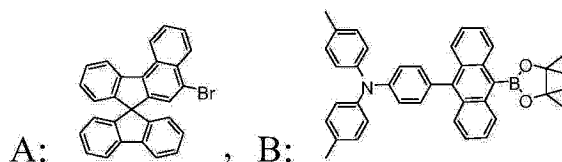


芴-7,9'-芴]-5-yl)蒽-9-基)苯基)-N-p-甲苯胺。

[0008] 本发明实施例的另一目的在于提供一种合成路线简单、材料价廉易得的蒽类蓝光有机电致发光材料的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

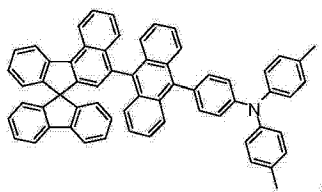
[0009] 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B,

[0010]



[0011] 在无氧环境下,将摩尔比为 1:1 ~ 1.2 的化合物 A 和 B 添加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中溶解,得到混合溶液,混合溶液于 70 ~ 130℃ 下进行 Suzuki 耦合反应 12 ~ 48 小时,停止反应并冷却到室温,分离提纯反应液,即得如下结构式表示的所述蒽类蓝光有机电致发光材料:

[0012]



[0013] 其中,所述催化剂为有机钯双三苯基膦二氯化钯或四三苯基膦钯;或者

[0014] 所述催化剂为摩尔比为 1:4 ~ 8 的有机钯与有机膦配体的混合物,且所述有机钯为醋酸钯或三二氯苄基丙酮二钯,所述有机膦配体为三(邻甲基苯基)膦或 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯;混合物可以为醋酸钯与三(邻甲基苯基)膦混合物或者三二氯苄基丙酮二钯与 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯混合物;

[0015] 所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

[0016] 所述碱溶液选自碳酸钠溶液、碳酸钾溶液及碳酸氢钠溶液中的至少一种,所述碱溶液中的碱溶质与化合物 A 的摩尔比为 20:1。

[0017] 在优选的实施例中,有机溶剂选自溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

[0018] 在优选的实施例中,所述 Suzuki 耦合反应的反应温度为 90 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 36 小时。

[0019] 优选实施例中,提纯反应液过程还包括步骤:

[0020] Suzuki 耦合反应停止冷却至室温后,用二氯甲烷萃取反应液多次并合并萃取得到的有机相,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产物,粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,将该晶体物质置于真空状态 50℃ 环境中干燥 24h 后,得到所述蒽类蓝光有机电致发光材料。

[0021] 所述制备方法中,无氧环境是由氮气、氩气中至少一种气体构成的。

[0022] 上述制备方法原理简单,操作简便,对设备要求低,可广泛应用。

[0023] 本发明的又一目的在于提供上述蒽类蓝光有机电致发光材料在有机电致发光器件发光层领域中的应用。

[0024] 采用上述蒽类蓝光有机电致发光材料制得有机电致发光器件,其结构包括依次层叠的基底、阳极层、空穴注入层、空穴传输/电子阻挡层、发光层、电子传输/空穴阻挡层、电子注入层以及阴极层;其中,各功能层的材质如下:

[0025] 基底为玻璃;

[0026] 阳极层的材质为采用氧化铟锡,即 ITO, ITO 与玻璃结合后,又简称为 ITO 玻璃,或

直接简称 ITO；

[0027] 空穴注入层的材质为 PEDOT:PSS；

[0028] 空穴传输/电子阻挡层的材质为 N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)；

[0029] 发光层的材质为 4-甲基-N-(4-(10-(螺[苯并[c]芴-7,9'-芴]-5-yl)蒽-9-基)苯基)-N-p-甲苯胺(用 P 表示)；

[0030] 电子传输/空穴阻挡层的材质为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen)；

[0031] 电子注入层的材质为 LiF；

[0032] 阴极层的材质为 Al。

[0033] 上述有机电致发光器件的结构也可以表示为：

[0034] ITO/PEDOT:PSS/TPD/P/BPhen/LiF/Al；其中，斜杆表示层状结构。

[0035] 本发明提供的蒽类蓝光有机电致发光材料中，芴具有较好的刚性和平面性，热稳定性良好；三苯胺具有优良的空穴传输性能；蒽具有高的荧光量子产率，适合做蓝光材料，基于所述蓝光材料的有机发光器件效率较高，且热稳定性好。

[0036] 另，上述蓝光有机电致发光材料的制备方法，采用了较简单的合成路线，从而减少工艺流程，原材料价廉易得，使得制造成本降低。

附图说明

[0037] 图 1 为实施例 1 制得的蒽类蓝光有机电致发光材料的差示扫描量热曲线；

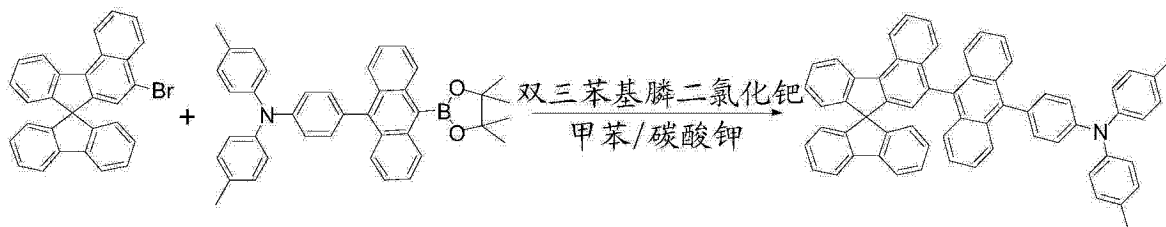
[0038] 图 2 为实施例 5 制得的有机电致发光器件结构示意图。

具体实施方式

[0039] 为了更好地理解本发明的内容，下面通过具体的实例和图例来进一步说明本发明的技术案，具体包括材料制备和器件制备，但这些实施实例并不限制本发明，其中化合物 A、化合物 B 均购自于百灵威科技有限公司。

[0040] 实施例 1：本实施例的蒽类蓝光有机电致发光材料，为：4-甲基-N-(4-(10-(螺[苯并[c]芴-7,9'-芴]-5-yl)蒽-9-基)苯基)-N-p-甲苯胺，制备步骤如下：

[0041]



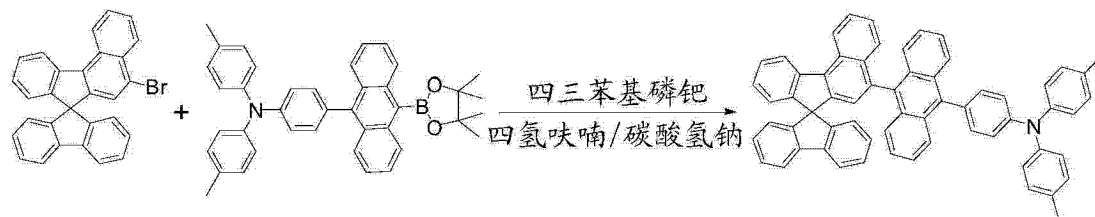
[0042] 在氩气保护下，将 5-溴螺[苯并[c]芴-7,9'-芴](89mg, 0.2mmol)、4-甲基-N-(4-(10-频哪醇硼酸酯蒽-9-基)苯基)-N-p-甲基苯胺(115mg, 0.2mmol)加入盛有 10ml 甲苯溶剂的烧瓶中，充分溶解后将碳酸钾(2mL, 2mol/L)溶液加入到烧瓶中，抽真空除氧并充入氩气，然后加入双三苯基膦二氯化钯(5.6mg, 0.008mmol)；将烧瓶加热到 120℃进行 Suzuki 耦合反应 24h。停止反应并冷却到室温，用二氯甲烷萃取三次，然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干，得到粗产物，粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为

淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,将该晶体物质置于真空状态 50℃环境中干燥 24h 后,得到所述蒽类蓝光有机电致发光材料。产率为 76%。质谱: m/z 813.4 (M^+);元素分析(%) $C_{63}H_{43}N$: 理论值 C92.95, H5.32, N1.72;实测值 C92.83, H5.46, N1.77。

[0043] 图 1 为实施例 1 制得的蒽类蓝光有机电致发光材料的差示扫描量热曲线;差示扫描量热曲线(DSC)是由 Perkin-Elmer DSC-7 热分析系统测量完成的,所有测量均在室温大气中完成。由图 1 所示,玻璃化转变温度(T_g)为 134℃。

[0044] 实施例 2:本实施例的蒽类蓝光有机电致发光材料,为:4-甲基-N-(4-(10-(螺[苯并[c]芴-7,9'-芴]-5-yl)蒽-9-基)苯基)-N-p-甲苯胺,制备步骤如下:

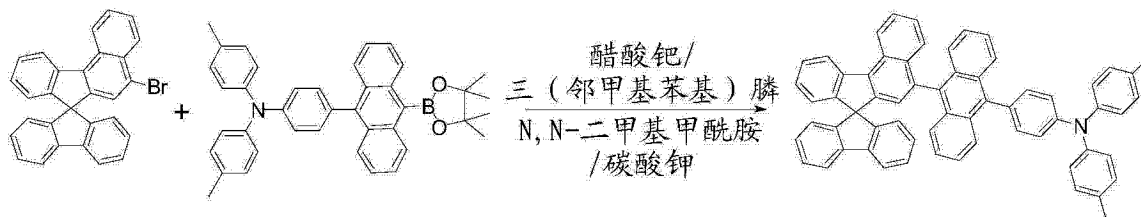
[0045]



[0046] 氮气和氩气混合气保护下,将 5-溴螺[苯并[c]芴-7,9'-芴](134mg, 0.3mmol)、4-甲基-N-(4-(10-频哪醇硼酸酯蒽-9-基)苯基)-N-p-甲基苯胺(190mg, 0.33mmol)和 15mL 四氢呋喃加入 50mL 规格的两口瓶中,充分溶解后通入氮气和氩气的混合气排空气约 20min 后,然后将四三苯基磷钯(4mg, 0.003mmol)加入其中,充分溶解后再加入碳酸氢钠(3mL, 2mol/L)溶液。再充分通氮气和氩气的混合气排空气约 10min 后,将两口瓶加入到 70℃进行 Suzuki 耦合反应 48h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产物,粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,将该晶体物质置于真空状态 50℃环境中干燥 24h 后,得到所述蒽类蓝光有机电致发光材料。产率为 82%。

[0047] 实施例 3:本实施例的蒽类蓝光有机电致发光材料,为:4-甲基-N-(4-(10-(螺[苯并[c]芴-7,9'-芴]-5-yl)蒽-9-基)苯基)-N-p-甲苯胺,制备步骤如下:

[0048]

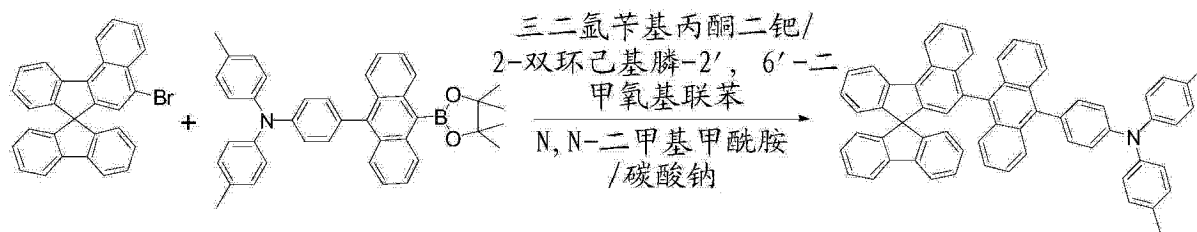


[0049] 氮气保护下,将 5-溴螺[苯并[c]芴-7,9'-芴](134mg, 0.3mmol)、4-甲基-N-(4-(10-频哪醇硼酸酯蒽-9-基)苯基)-N-p-甲基苯胺(207mg, 0.36mmol)、醋酸钾(3.5mg, 0.015mmol)和三(邻甲基苯基)膦(21mg, 0.06mmol)加入到盛有 12mL 的 N,N-二甲基甲酰胺的烧瓶中,充分溶解后加入碳酸钾(3mL, 2mol/L)溶液,随后往烧瓶中通氮气排空气约 30min 后;将烧瓶加热到 130℃进行 Suzuki 耦合反应 12h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产物,粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,将该晶体物质置于真空状态 50℃环境中干燥 24h 后,得到所述蒽类蓝光有机电致发光材料。产率为

79%。

[0050] 实施例 4: 本实施例的蒽类蓝光有机电致发光材料, 为: 4-甲基-N-(4-(10-(螺[苯并[c]芴-7,9'-芴]-5-yl)蒽-9-基)苯基)-N-p-甲苯胺, 制备步骤如下:

[0051]



[0052] 氮气保护下, 将 5-溴螺[苯并[c]芴-7,9'-芴](134mg, 0.3mmol)、4-甲基-N-(4-(10-频哪醇硼酸酯蒽-9-基)苯基)-N-p-甲基苯胺(207mg, 0.36mmol)、三二苄基丙酮二钯(9mg, 0.009mmol)和 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯(29mg, 0.072mmol)加入到盛有 12mL 的 N,N-二甲基甲酰胺的烧瓶中, 充分溶解后加入碳酸钠(3mL, 2mol/L)溶液。随后往烧瓶中通氮气排空气约 30min 后; 将烧瓶加热到 90℃ 进行 Suzuki 耦合反应 36h。停止反应并冷却到室温, 用二氯甲烷萃取三次, 然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干, 得到粗产物, 粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质, 将该晶体物质置于真空状态 50℃ 环境中干燥 24h 后, 得到所述蒽类蓝光有机电致发光材料。产率为 83%。

[0053] 实施例 5:

[0054] 本实施例为有机电致发光器件, 其以本发明实施例 1 制得的蒽类蓝光有机电致发光材料, 即 4-甲基-N-(4-(10-(螺[苯并[c]芴-7,9'-芴]-5-yl)蒽-9-基)苯基)-N-p-甲苯胺作为发光层材料。

[0055] 如图 2 所示, 该有机电致发光器件包括由玻璃基底以及沉积在玻璃基底一表面的阳极层构成的衬底层 1 (用 ITO 表示)、空穴注入层 2 (材质为 PEDOT:PSS)、空穴传输/电子阻挡层 3 (材质为 N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD))、发光层 4 (材质为 4-甲基-N-(4-(10-(螺[苯并[c]芴-7,9'-芴]-5-yl)蒽-9-基)苯基)-N-p-甲苯胺(用 P 表示))、电子传输/空穴阻挡层 5 (材质为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen)), 电子注入层 6 (材质为 LiF) 以及阴极层 7 (材质为 Al)。

[0056] 该有机电致发光器件制作的具体方法为:

[0057] 首先, 在经过清洗的衬底层的阳极层(ITO)旋涂 PEDOT:PSS, 干燥, 制得空穴注入层;

[0058] 其次, 采用热蒸镀工艺, 在空穴注入层表面依次蒸镀空穴传输/电子阻挡层(TPD)、发光层、电子传输/空穴阻挡层(BPhen), 电子注入层(LiF)以及阴极层(Al);

[0059] 待上述工艺完后, 制得有机电致发光器件。

[0060] 该有机电致发光器件的结构可以表示为: ITO (150nm)/PEDOT:PSS(30nm)/TPD(40nm)/P (30nm)/BPhen(35nm)/LiF(1.5nm)/Al(150nm); 其中, 括号内数值表示各功能层的厚度。

[0061] 对该有机电致发光器件的电流-亮度-电压特性进行测试, 测试是由带有校正过得硅光电二极管的 Keithley 源测量系统(Keithley2400 Sourcemeter、

Keithley2000Cuirrentmeter)完成的;测试结果为:有机电致发光器件的最大发光效率为7.0cd/A,最大亮度为22740cd/m²。

[0062] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

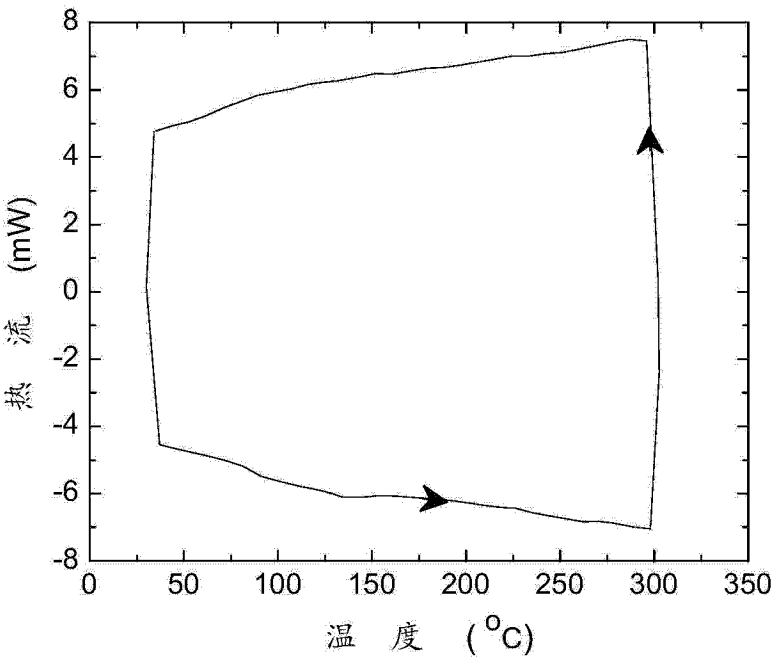


图 1

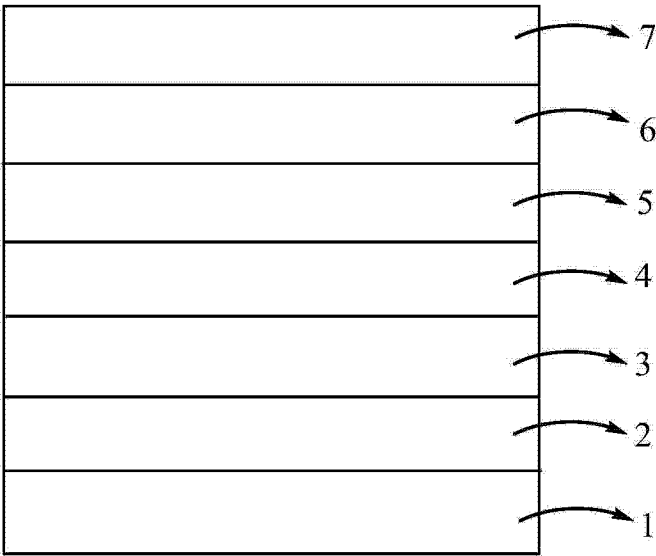
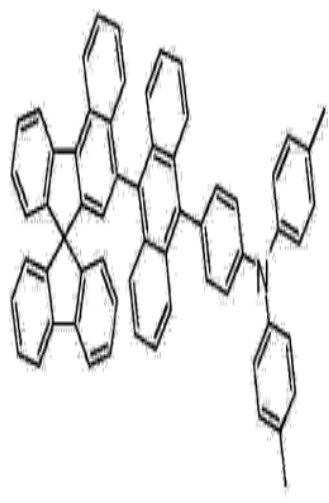


图 2

专利名称(译)	蒽类蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN104560011A	公开(公告)日	2015-04-29
申请号	CN201310503795.3	申请日	2013-10-23
[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 张振华 王平 钟铁涛		
发明人	周明杰 张振华 王平 钟铁涛		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 C07C209/68 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明为有机电致发光材料领域，其公开了一种蒽类蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用；该材料的结构式为：本发明提供的蒽类蓝光有机电致发光材料中，芴具有较好的刚性和平面性，热稳定性良好；三苯胺具有优良的空穴传输性能；蒽具有高的荧光量子产率，适合做蓝光材料，基于所述蓝光材料的有机发光器件效率较高，且热稳定性好。



本发明提供的蒽类蓝