



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103805168 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 21

(21) 申请号 201210457443. 4

H01L 51/54 (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 11. 14

(71) 申请人 吉林奥来德光电材料股份有限公司

地址 130012 吉林省长春市高新区繁荣路
5299 号

(72) 发明人 马晓宇 王辉 李国强

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所 22210

代理人 南小平

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 209/88 (2006. 01)

C07C 211/61 (2006. 01)

C07C 209/10 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

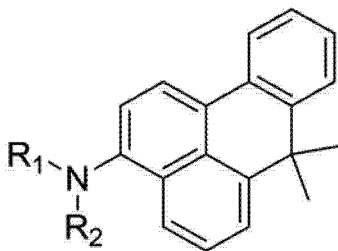
(54) 发明名称

苯并蒽类有机电致发光材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种苯并蒽类有机电致发光材料及其制备方法和应用。解决现有技术中蓝光材料效率低,寿命短的技术问题。本发明提供的苯并蒽类有机电致发光材料,是以 R_1 、 R_2 取代基的胺类化合物和 3- 溴 -7, 7 - 二甲基 -7H- 苯并蒽为原料反应得到的。该类材料由于取代基的引入,使其溶解性提高,成膜性能良好,适合用于制作 OLED 器件。并且该材料的制备方法简单,成本低;同时,将以往有机材料制备过程中用到的比较有毒的溶剂改为常见的溶剂甲苯,便于操作,产品容易提纯,产率提高。可作为发光材料、发光主体材料或传输材料,应用在电致发光器件上,是非常有前景的一类有机电致发光材料。

1. 苯并蒽类有机电致发光材料,其特征在于,该材料的具体结构通式如式(1)所示:



式(1)

其中, R_1 、 R_2 各自独立地选自 N- 苯基 -2- 呋唑基、苯基、对联苯基或 2- 萘基。

2. 根据权利要求 1 所述的苯并蒽类有机电致发光材料,其特征在于, R_1 为 N- 苯基 -2- 呋唑基, R_2 为苯基。

3. 根据权利要求 1 所述的苯并蒽类有机电致发光材料,其特征在于, R_1 为 N- 苯基 -2- 呋唑基, R_2 为对联苯基。

4. 根据权利要求 1 所述的苯并蒽类有机电致发光材料,其特征在于, R_1 为 N- 苯基 -2- 呋唑基, R_2 为 2- 萘基。

5. 根据权利要求 1 所述的苯并蒽类有机电致发光材料,其特征在于, R_1 为苯基, R_2 为 2- 萘基。

6. 根据权利要求 1 所述的苯并蒽类有机电致发光材料,其特征在于, R_1 为对联苯基, R_2 为 2- 萘基。

7. 根据权利要求 1 所述的苯并蒽类有机电致发光材料,其特征在于, R_1 为苯基, R_2 为对联苯基。

8. 根据权利要求 1-7 任意一项所述的苯并蒽类有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,该制备方法的具体步骤和条件如下:

(1)按摩尔比为 1:2.0~2.5 称取苯并蒽类溴取代物与含 R_1 、 R_2 取代基的胺类化合物,用溶剂溶解;

(2)再加入叔丁醇钾、乙酸铯、三叔丁基磷,叔丁醇钾与苯并蒽类溴取代物的摩尔比为 2.0~2.5:1,乙酸铯与苯并蒽类溴取代物的摩尔比为 1:20~15,三叔丁基磷与苯并蒽类溴取代物的摩尔比为 1:20~15;

(3)在氮气保护条件下,反应温度为 85℃~90℃,反应 7~8 小时;

(4)冷却,过滤,柱层析,重结晶,干燥后,得到所述的苯并蒽类有机电致发光材料。

9. 根据权利要求 1-7 任意一项所述的苯并蒽类有机电致发光材料的应用,其特征在于,该材料可作为发光材料、发光主体材料或传输材料,应用在电致发光器件上。

苯并蒽类有机电致发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电材料领域,具体涉及一种苯并蒽类有机电致发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件(OLED)经过十年来的发展,已经成为了下一代平面显示器件最有力的竞争者。与液晶平面显示器相比,有机电致发光平面显示器(OLED)具有主动发光、无角度依赖性、对比度好、轻、薄、能耗低等显著特点,具有广阔的应用前景。红、绿、蓝三原色是实现有效全色显示的必备条件。而在红绿蓝三基色发光材料中,绿光和红光材料不论从效率还是寿命都已经达到或接近实用化的要求,相比之下,蓝光材料在效率和寿命上都有较大的差距。

[0003] 目前,蓝光有机发光材料主要集中在三芳胺体系,蒽类衍生物,咔唑衍生物,金属配合物等一些经典化合物体系。但是,这些蓝光有机发光材料因寿命短,发光效率低等问题,无法满足产业化的需求。并且,这些材料的合成方法复杂,提纯困难,合成过程中还会用到比较有毒性的原料。因此,如何开发性能优良的蓝光有机发光材料就是当务之急。

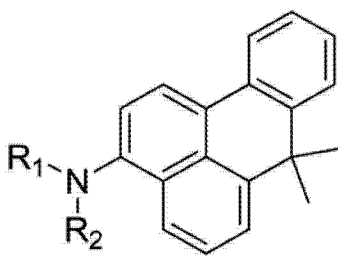
发明内容

[0004] 本发明为解决现有技术中蓝光材料发光效率低,寿命短的技术问题,而提供了一种制备方法简单,发光效率高,寿命长的苯并蒽类有机电致发光材料及其制备方法和应用。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明的技术方案具体如下:

[0006] 苯并蒽类有机电致发光材料,该材料的具体结构通式如式(1)所示:

[0007]



[0008] 式(1)

[0009] 其中, R_1 、 R_2 各自独立地选自N-苯基-2-咔唑基、苯基、对联苯基或2-萘基。

[0010] 优选本发明的苯并蒽类有机电致发光材料为:

[0011] R_1 为N-苯基-2-咔唑基、 R_2 为苯基;

[0012] R_1 为N-苯基-2-咔唑基、 R_2 为对联苯基;

[0013] R_1 为N-苯基-2-咔唑基、 R_2 为2-萘基;

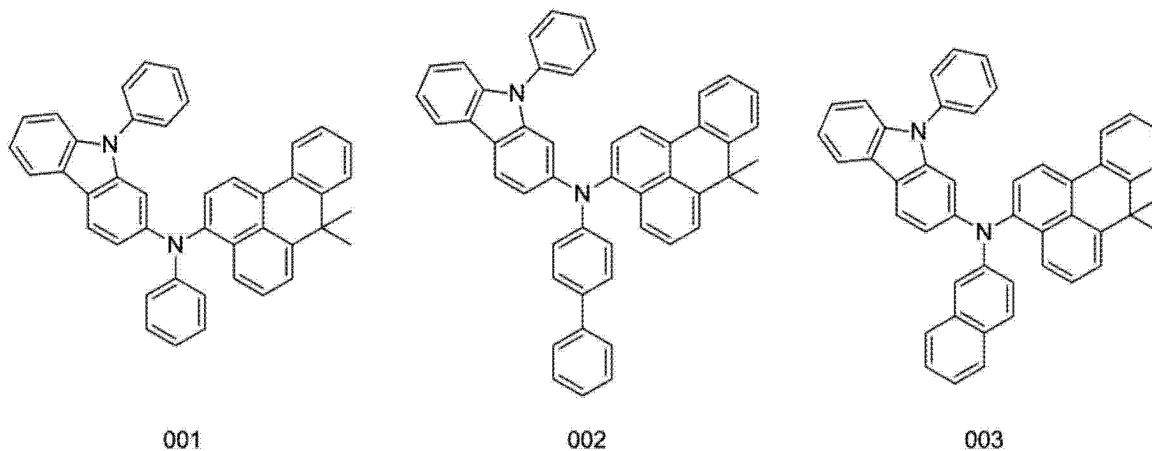
[0014] R_1 为苯基、 R_2 为2-萘基;

[0015] R_1 为对联苯基、 R_2 为2-萘基;

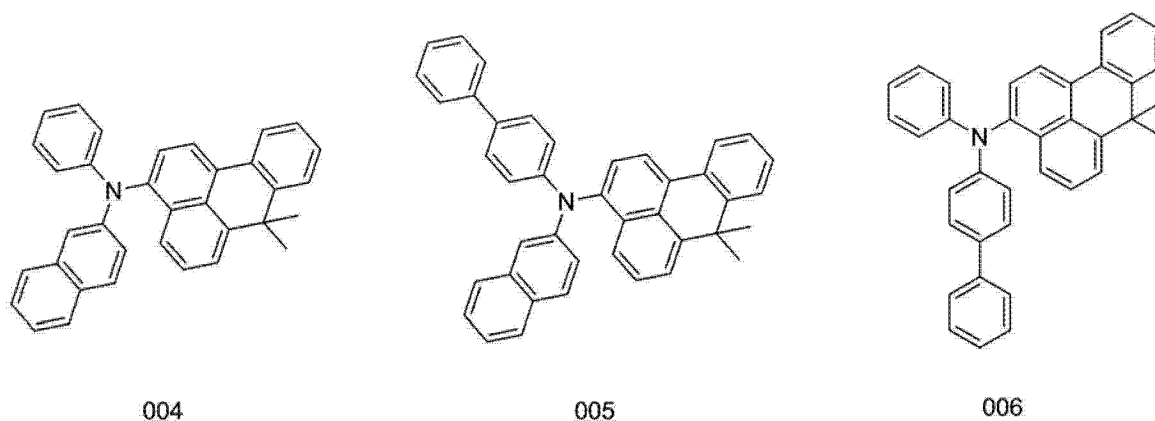
[0016] R_1 为苯基、 R_2 为对联苯基。

[0017] 上述优选本发明的苯并蒽类有机电致发光材料,具体的结构式分别对应为如下 001-006 的化学结构式:

[0018]



[0019]



[0020] 以上一些就是该化合物的具体的结构形式,但是这系列化合物不局限与所列的这些化学结构。凡是以结构式(1)为基础, R_1 和 R_2 基团分别为之前给出的具体结构的任意组合都应该包含在内。

[0021] 苯并蒽类有机电致发光材料的制备方法,该制备方法的具体步骤和条件如下:

[0022] (1) 按摩尔比为 1 : 2.0~2.5 称取苯并蒽类溴取代物与含 R_1 、 R_2 取代基的胺类化合物,用溶剂溶解;

[0023] (2) 再加入叔丁醇钾、乙酸铯、三叔丁基磷,叔丁醇钾与苯并蒽类溴取代物的摩尔比为 2.0~2.5 : 1,乙酸铯与苯并蒽类溴取代物的摩尔比为 1 : 20~15,三叔丁基磷与苯并蒽类溴取代物的摩尔比为 1 : 20~15;

[0024] (3) 在氮气保护条件下,反应温度为 $85^{\circ}\text{C} \sim 90^{\circ}\text{C}$,反应 7~8 小时;

[0025] (4) 冷却,过滤,柱层析,重结晶,干燥后,得到所述的苯并蒽类有机电致发光材料。

[0026] 本发明的有益效果是:

[0027] 1、本发明提供的苯并蒽类有机电致发光材料是以苯并蒽类化合物为基础,在此基础上引入取代基合成的一类新型有机电致发光材料。取代基的引入不仅使该类材料的溶解性能提高,而且相比单纯的苯并蒽有更好的平面结构和共轭体系,可以通过调节电子跃迁来调节发光峰位,得到所需的蓝色有机电致发光材料。该材料在稀溶液中的发光效率为

94.5%,在薄膜中的发光效率为58.7%,表明该苯并蒽类化合物具有高的发光效率。该材料制作的器件在10v电压下观察到,效率为27Lm/w,色坐标(CIE)值为 $x:0.15$; $y:0.16$,器件的半衰期寿命为20000小时,表明该材料的寿命也提高了。

[0028] 2、本发明提供的苯并蒽类机电致发光材料的制备方法,首先,该制备方法通过优化反应条件,寻求了一条简单,易操作的合成路线,产品的产率也大幅度提高,并且制备成本低。其次,该制备方法将以往合成有机发光材料使用的有毒的溶剂改为常见的溶剂甲苯,使最终合成的产品更容易提纯;其产率可以达到93%,HPLC纯度大于98%。

[0029] 3、本发明的苯并蒽类机电致发光材料的应用,化合物001制作的器件001在10v电压下观察到,效率为27Lm/w,色坐标(CIE)值为 $x:0.15$; $y:0.16$,器件的半衰期寿命为20000小时,表明该材料是一类性能优良的机电致发光材料,可作为发光材料、发光主体材料或传输材料,应用在电致发光器件上,有非常广阔的应用前景。

具体实施方式

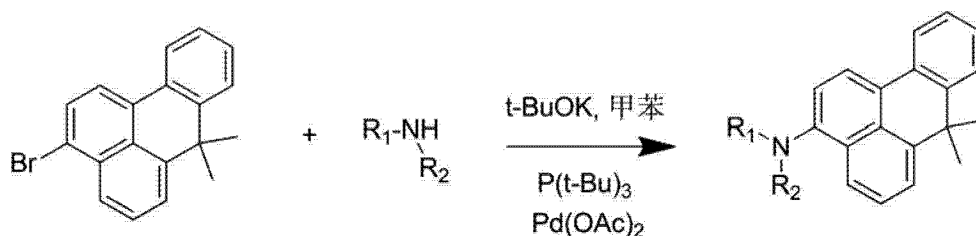
[0030] 本发明的发明思想为:

[0031] 本发明提供的苯并蒽类机电致发光材料,主要是参考目前有机电致发光材料的特点,以苯并蒽类化合物为基础,在此基础上引入取代基为设计思想,合成了一类新型机电致发光材料。取代基的引入不仅使该类材料的溶解性能提高,而且相比单纯的苯并蒽有更好的平面结构和共轭体系。因此,可以通过调节电子跃迁来调节发光峰位,得到所需的蓝色机电致发光材料。

[0032] 本发明还提供了苯并蒽类机电致发光材料的制备方法,首先,该制备方法通过优化反应条件,寻求了一条简单,易操作的合成路线,产品的产率也大幅度提高,并且制备成本低。其次,该制备方法将以往合成有机发光材料使用的有毒的溶剂改为常见的溶剂甲苯,使最终合成的产品更容易提纯;由该方法制备得到的机电致发光材料具有高的发光效率,适合用于制作有机电子器件,具有较好的应用前景。

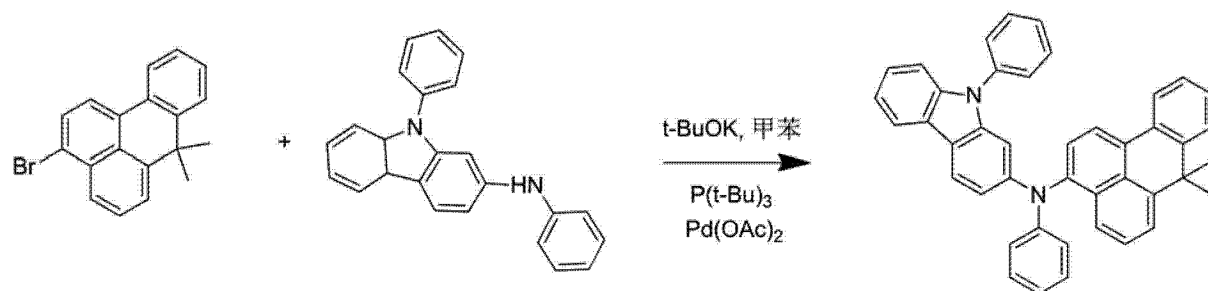
[0033] 本发明提供的苯并蒽类机电致发光材料,是以 R_1 、 R_2 取代基的胺类化合物和3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽为原料,反应得到含有 R_1 取代基和 R_2 取代基的苯并蒽类化合物,其具体合成路线如下:

[0034]



[0035] 实施例1:化合物001的合成

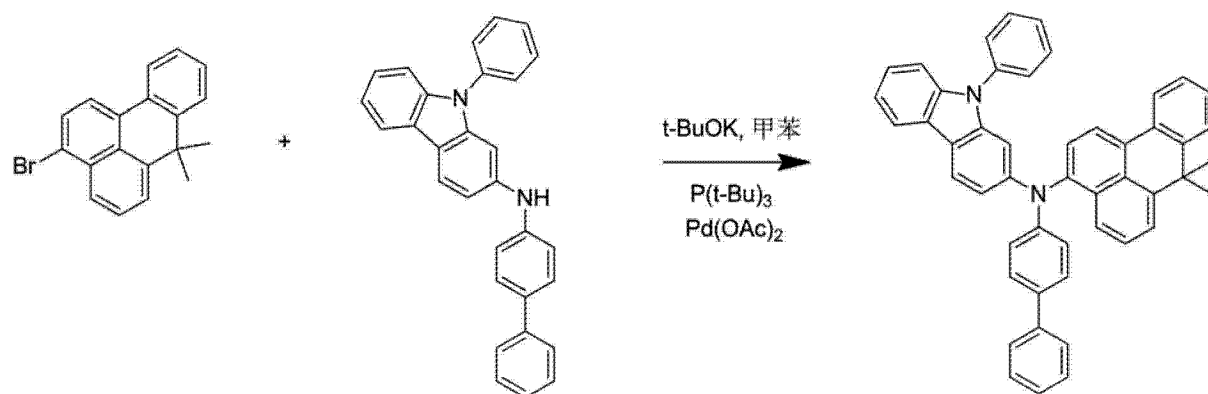
[0036] 具体合成路线如下式所示:



[0037] 称取 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 16.16g, N-苯基-2-喹唑基苯基胺 42.05g, 叔丁醇钾 12.32g, 乙酸钯(II) 0.56g, 三叔丁基磷 0.51g, 用 250ml 甲苯溶解, 在氮气保护下, 于 85℃ 反应 7 小时。过滤反应溶液, 用硅胶色谱精制得到的粗产物, 再用甲苯对得到的固体进行重结晶, 干燥, 得到 27.39g 黄白色固体化合物 001, 产率 95% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 576.23; 测试值为 576.24。元素分析: 计算值为 C: 89.55%; H: 5.59%; N: 4.86%; 测试值为 C: 89.52%; H: 5.60%; N: 4.87%。

[0038] 实施例 2: 化合物 002 的合成

[0039] 具体合成路线如下式所示:

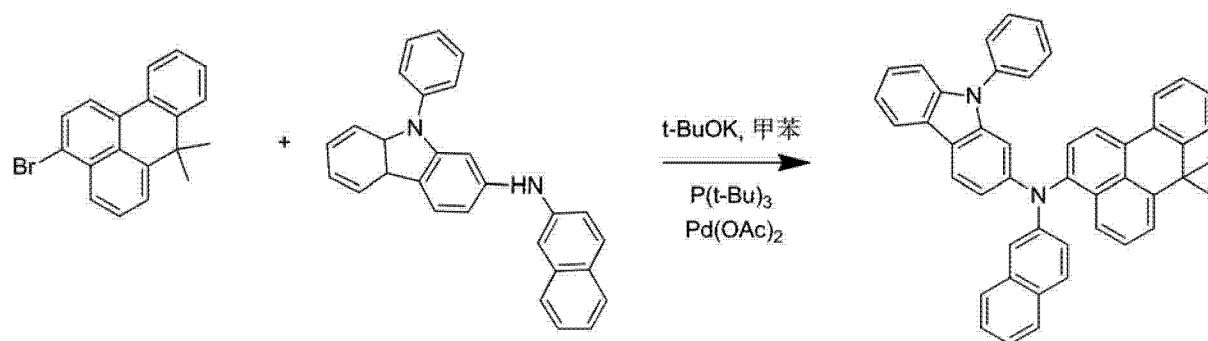


[0040] 称取 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 16.16g, N-苯基-2-喹唑基对联苯基胺 45.15g, 叔丁醇钾 12.32g, 乙酸钯(II) 0.56g, 三叔丁基磷 0.51g, 用 250ml 甲苯溶解, 在氮气保护下, 于 86℃ 反应 8 小时。过滤反应溶液, 用硅胶色谱精制得到的粗产物, 用甲苯对得到的固体进行重结晶, 干燥, 得到 30.03g 黄白色固体化合物 002, 产率 92% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 652.82; 测试值为 652.80。元素分析: 计算值为 C: 90.15%; H: 5.56%; N: 4.29%; 测试值为 C: 90.13%; H: 5.57%; N: 4.30%。

[0041] 实施例 3: 化合物 003 的合成

[0042] 具体合成路线如下式所示:

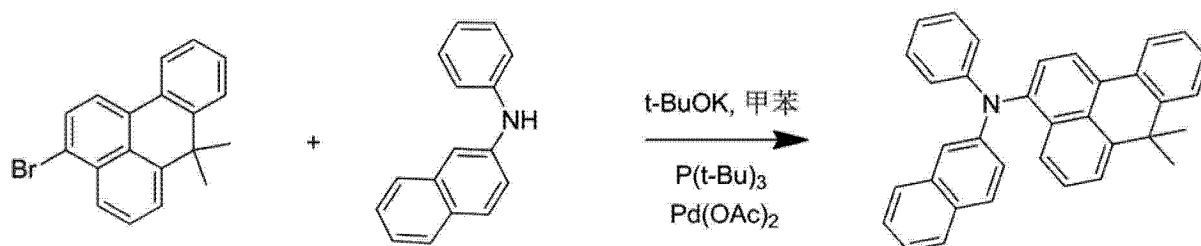
[0043]



[0044] 称取 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 16.16g, N-苯基-2-吡啶基萘基胺 46.38g, 叔丁醇钾 12.32g, 乙酸钯(II) 0.56g, 三叔丁基磷 0.51g, 用 250ml 甲苯溶解, 在氮气保护下, 于 88℃ 反应 8 小时。过滤反应溶液, 用硅胶色谱精制得到的粗产物, 用甲苯对得到的固体进行重结晶, 干燥, 得到 29.15g 黄白色固体化合物 003, 产率 93% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 461.60; 测试值为 461.58。元素分析: 计算值为 C: 91.07%; H: 5.90%; N: 3.03%; 测试值为 C: 91.05%; H: 5.91%; N: 3.04%。

[0045] 实施例 4: 化合物 004 的合成

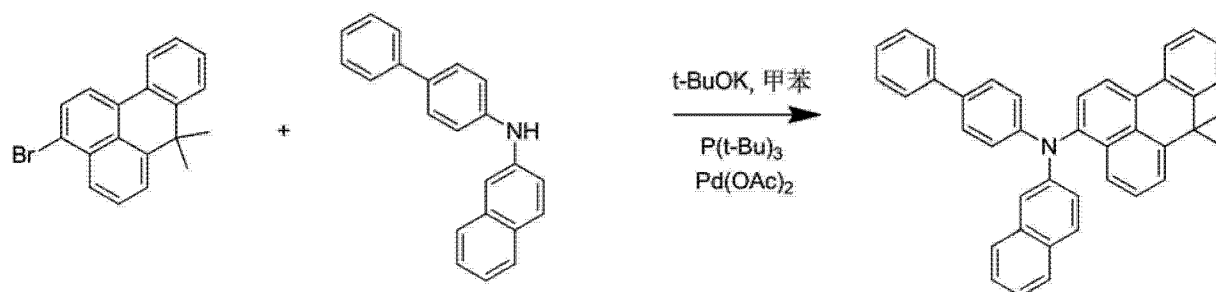
[0046] 具体合成路线如下式所示:



[0047] 称取 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 16.16g, 2-萘基苯基胺 48.24g, 叔丁醇钾 12.32g, 乙酸钯(II) 0.56g, 三叔丁基磷 0.51g, 用 250ml 甲苯溶解, 在氮气保护下, 于 87℃ 反应 7 小时。过滤反应溶液, 用硅胶色谱精制得到的粗产物, 用甲苯对得到的固体进行重结晶, 干燥, 得到 21.70g 黄白色固体化合物 004, 产率 94% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 461.60; 测试值为 461.58。元素分析: 计算值为 C: 91.07%; H: 5.90%; N: 3.03%; 测试值为 C: 91.05%; H: 5.91%; N: 3.04%。

[0048] 实施例 5: 化合物 005 的合成

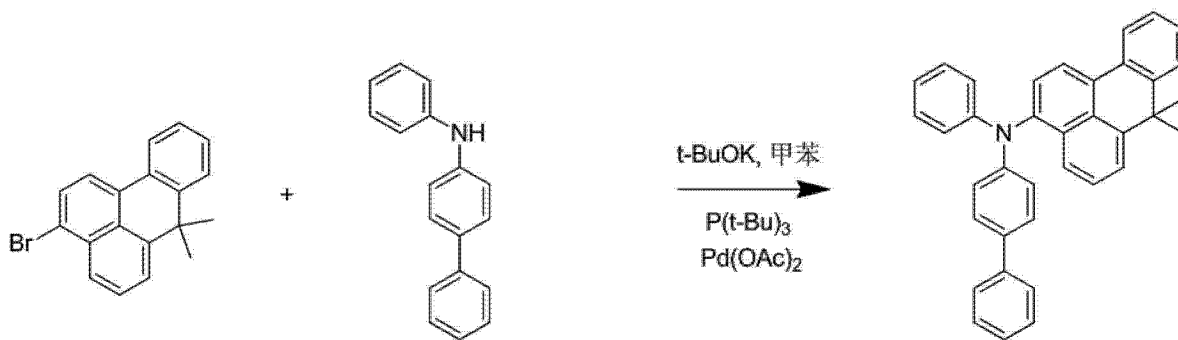
[0049] 具体合成路线如下式所示:



[0050] 称取 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 16.16g, 2-萘基对联苯基胺 32.49g, 叔丁醇钾 12.32g, 乙酸钯(II) 0.56g, 三叔丁基磷 0.51g, 用 250ml 甲苯溶解, 在氮气保护下, 于 89℃ 反应 7 小时。过滤反应溶液, 用硅胶色谱精制得到的粗产物, 用甲苯对得到的固体进行重结晶, 干燥, 得到 25.00g 黄白色固体化合物 005, 产率 93% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 537.69; 测试值为 537.67。元素分析: 计算值为 C: 91.58%; H: 5.81%; N: 2.60%; 测试值为 C: 91.56%; H: 5.82%; N: 2.61%。

[0051] 实施例 6: 化合物 006 的合成

[0052] 具体合成路线如下式所示:



[0053] 称取 3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽 16.16g, 苯基对联苯基胺 26.98g, 叔丁醇钾 12.32g, 乙酸钯(II) 0.56g, 三叔丁基磷 0.51g, 用 250ml 甲苯溶解, 在氮气保护下, 于 90℃ 反应 8 小时。过滤反应溶液, 用硅胶色谱精制得到的粗产物, 用甲苯对得到的固体进行重结晶, 干燥, 得到 22.18g 黄白色固体化合物 006, 产率 91% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 487.63; 测试值为 487.62。元素分析: 计算值为 C: 91.13%; H: 5.99%; N: 2.87%; 测试值为 C: 91.12%; H: 5.98%; N: 2.89%。

[0054] 应用实例

[0055] 将其在上面形成有 1000 Å 厚度的 ITO 玻璃基板, 放在有洗涤液的超声中清洗 30 分钟, 然后用蒸馏水超声清洗 10 分钟两次。蒸馏水洗涤完毕后, 分别用异丙醇, 甲苯, 丙酮, 乙醇分别超声清洗 30 分钟, 然后干燥。最后放入等离子洗涤机, 用氧等离子清洗基板 5 分钟, 送入真空蒸镀设备进行加工。

[0056] 将 NPB, 化合物 001, AlQ, LiF, Al 分别蒸镀到器件上, 行成目标结构器件: [ITO/ NPB(20nm)/ 化合物 001(30nm)/ AlQ(20nm)/ LiF(5nm)/ Al(10nm)], 有机物的蒸发速度为 1 Å/s, LiF 的蒸发速度为 0.5 Å/s, Al 的蒸发速度为 2 Å/s, 真空度保持为 10^{-5} pa 以下的真空度。

[0057] 化合物 001 制作的器件 001 的测试结果为开启电压 4v, 最大亮度为 3500 cd/m², 10v 电压下观察到效率为 27 Lm/w, 色坐标(CIE)值为 x: 0.15; y: 0.16, 得到一个蓝色器件, 器件的半衰期寿命为 20000 小时。

[0058] 表 1 实施例 1-6 制备的化合物的发光效率

[0059]

样品	稀溶液中的发光效率	薄膜中的发光效率
化合物 001	94%	58%
化合物 002	93%	59%
化合物 003	92%	58%
化合物 004	95%	62%
化合物 005	95%	55%
化合物 006	98%	60%

[0060] 从表 1 数据可以看出, 实施例 1-6 制备的化合物在稀溶液中的发光效率为 94.5%, 在薄膜中的发光效率为 58.7%, 表明本发明的苯并蒽类化合物具有高的发光效率, 可作为发光材料或发光主体材料和传输材料, 应用在电致发光器件中。同时根据应用实例, 我们将实施例 1 制备的化合物 001 应用到有机电致发光器件中, 通过数据测试与比较, 本发明实施例 1 制备的化合物 001 制作的器件在 10v 电压下观察到, 效率为 27 Lm/w, 色坐标(CIE)值为 x: 0.15; y: 0.16, 器件的半衰期寿命为 20000 小时。我们发现这类化合物是性能优良的有机电致发光材料, 特别是, 作为性能比较好的发光主体材料和传输材料, 是非常有前景的一类有

机电致发光材料。

[0061] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

专利名称(译)	苯并蒽类机电致发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN103805168A	公开(公告)日	2014-05-21
申请号	CN201210457443.4	申请日	2012-11-14
[标]申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
[标]发明人	马晓宇 王辉 李国强		
发明人	马晓宇 王辉 李国强		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/88 C07C211/61 C07C209/10 H01L51/54		
其他公开文献	CN103805168B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种苯并蒽类机电致发光材料及其制备方法和应用。解决现有技术中蓝光材料效率低，寿命短的技术问题。本发明提供的苯并蒽类机电致发光材料，是以R₁、R₂取代基的胺类化合物和3-溴-7,7-二甲基-7H-苯并蒽为原料反应得到的。该类材料由于取代基的引入，使其溶解性提高，成膜性能良好，适合用于制作OLED器件。并且该材料的制备方法简单，成本低；同时，将以往有机材料制备过程中用到的比较有毒的溶剂改为常见的溶剂甲苯，便于操作，产品容易提纯，产率提高。可作为发光材料、发光主体材料或传输材料，应用在电致发光器件上，是非常有前景的一类机电致发光材料。

