



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104327841 A

(43) 申请公布日 2015. 02. 04

(21) 申请号 201310309705. 7

C07D 209/86 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 07. 22

H01L 51/54 (2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518052 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 深圳中一专利商标事务所  
44237

代理人 张全文

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

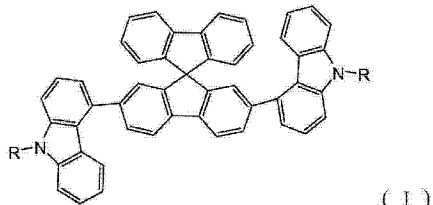
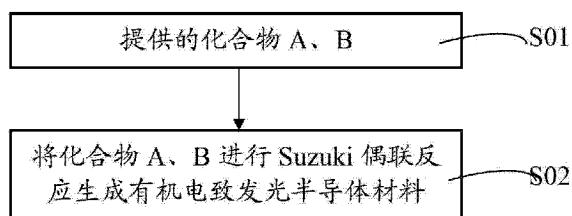
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

### (54) 发明名称

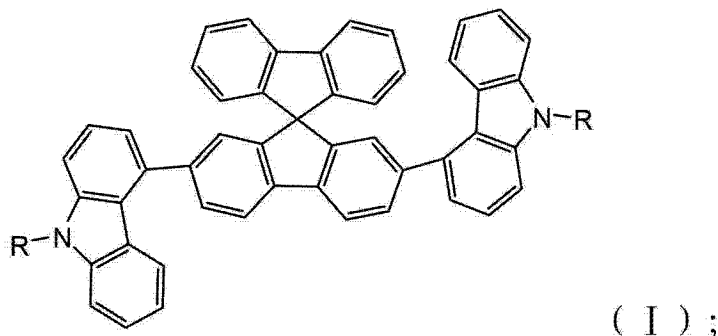
有机电致发光半导体材料及其制备方法和应用

### (57) 摘要

本发明公开了一种有机电致发光半导体材料及其制备方法和应用。该有机电致发光半导体材料分子结构通式为下述(I), (I) 式中的 R 为氢、甲基、苯基、氟原子中的任意一种。其制备方法包括提供化合物 A、B 和将化合物 A、B 进行 Suzuki 偶联反应生成有机电致发光半导体材料的步骤, 该有机电致发光半导体材料热稳定性优异, 避免了其薄膜再结晶现象发生。同时该有机电致发光半导体材料载流子传输性能和溶解性优异, 成膜性好, 应用范围宽。其制备方法工艺成熟, 产率高。

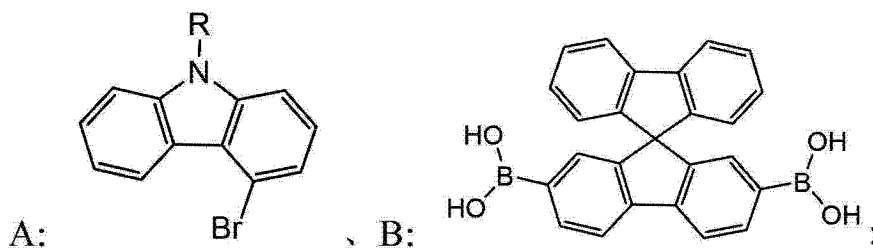


1. 一种有机电致发光半导体材料,其分子结构通式为下述(I):

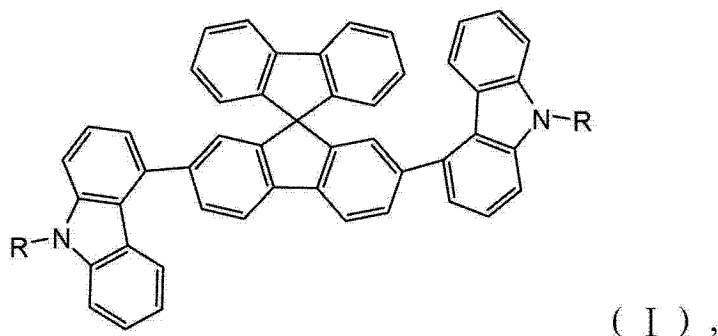


式中,R 为氢、甲基、苯基、氟原子中的任意一种。

2. 一种制备如权利要求 1 所述的有机电致发光半导体材料的方法,包括如下步骤:  
提供如下结构式通式的化合物 A、B:



在无氧、碱性环境中和有机金属催化剂、有机溶剂存在的条件下,将所述化合物 A 与 B 进行 Suzuki 偶联反应,得到如下结构通式为(I)表示的有机电致发光半导体材料:



其中,化合物 A、结构通式(I)中的 R 为氢、甲基、苯基、氟原子中的任意一种。

3. 根据权利要求 2 所述的制备有机电致发光半导体材料的方法,其特征在于:所述 Suzuki 偶联反应的温度为 75 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 48 小时。

4. 根据权利要求 2 所述的制备有机电致发光半导体材料的方法,其特征在于:所述化合物 A 与 B 的摩尔比为 1:(2 ~ 3)。

5. 根据权利要求 2 所述的制备有机电致发光半导体材料的方法,其特征在于:所述有机金属催化剂的用量与化合物 A 用量的摩尔比为 (0.001 ~ 0.1):1。

6. 根据权利要求 2 ~ 5 任一所述的制备有机电致发光半导体材料的方法,其特征在于:所述有机金属催化剂为有机钯。

7. 根据权利要求 6 所述的制备有机电致发光半导体材料的方法,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、三(二亚苄基丙酮)二钯中至少一种。

8. 根据权利要求 2 ~ 5、7 任一所述的制备有机电致发光半导体材料的方法,其特征在

于:所述有机溶剂为四氢呋喃、乙二醇二甲醚、甲苯中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的有机电致发光半导体材料在有机光电材料、聚合物太阳能电池、有机电致发光器件、有机场效应晶体管、有机光存储器件、有机非线性材料或/和有机激光器件中的应用。

10. 根据权利要求9所述的有机电致发光半导体材料的应用,其特征在于:所述有机电致发光器件包括依次层叠结合的阳极层、有机功能层、阴极层,其中,所述有机功能层包括在外加电源的驱动下发光的发光层,且所述发光层材料为如权利要求1所述的有机电致发光半导体材料。

## 有机电致发光半导体材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于发电材料技术领域,具体的说是涉及一种有机电致发光半导体材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光器件(Organic Light Emission Diode,以下简称OLED)是基于有机材料的一种电流型半导体发光器件。OLED的发光原理是基于在外加电场的作用下,电子从阴极注入到有机物的最低未占有分子轨道(LUMO),而空穴从阳极注入到有机物的最高占有轨道(HOMO)。电子和空穴在发光层相遇、复合、形成激子,激子在电场作用下迁移,将能量传递给发光材料,并激发电子从基态跃迁到激发态,激发态能量通过辐射失活,产生光子,释放光能。

[0003] OLED具有发光效率高、材料选择范围宽、驱动电压低、全固化主动发光、轻、薄等优点,同时拥有高清晰、广视角、响应速度快、低成本以及色彩鲜艳等优势,是一种极具潜力的显示技术和光源,符合信息时代移动通信和信息显示的发展趋势,以及绿色照明技术的要求,因此,被业内人士认为是最有可能在未来的照明和显示器件市场上占据霸主地位的新一代器件。正是由于该OLED具有该优点,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,同时对制备OLED的材料提出了较高的要求。

[0004] 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。但是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。目前具有高效、稳定的蓝光材料较缺乏,影响了OLED器件效率和寿命的提升。

[0005] 蒽单晶是最早使用的蓝色有机电致发光材料,但由于其易结晶而使器件不稳定。为了防止其再结晶,提高热稳定性,本领域技术人员对有机蒽单晶蓝色有机电致发光材料的进行了分子结构上的改进和探索,但是制备的蓝色有机电致发光材料依然存在下述问题,制约了作为OLED三基色材料之一蓝光材料在OLED器件中的应用:1. 在电场下长时间工作或升温回火程序中,蓝光材料的薄膜形态依然不稳定且容易结晶,很难形成无定形的膜;2. 载流子传输性能差,荧光量子效率不高。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于克服现有技术的上述不足,提供一种有机电致发光半导体材料,以解决现有有机电致发光材料热稳定性和载流子传输性能差的技术问题。

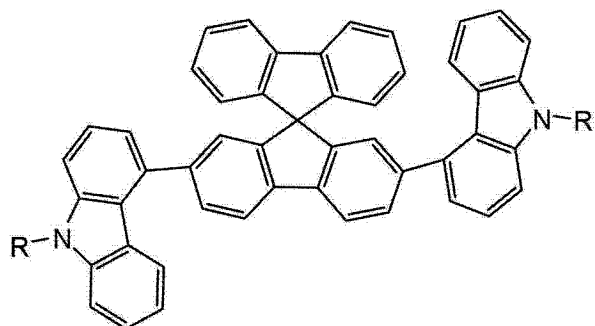
[0007] 本发明的另一目的在于提供一种产率高,易于操作和控制的有机电致发光半导体材料的制备方法。

[0008] 本发明进一步的目的在于提供上述有机电致发光半导体材料的应用。

[0009] 为了实现上述发明目的,本发明的技术方案如下:

[0010] 一种有机电致发光半导体材料,其分子结构通式为下述(I):

[0011]

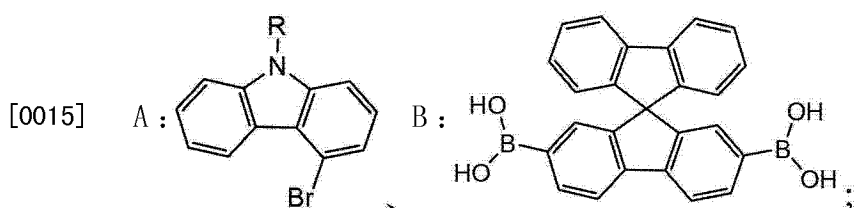


( I ) ;

[0012] 式中, R 为氢、甲基、苯基、氟原子中的任意一种。

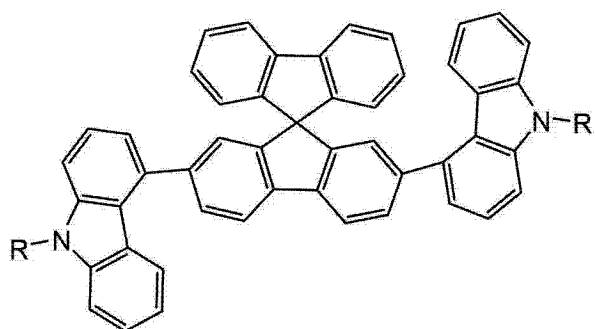
[0013] 以及, 一种制备上述有机电致发光半导体材料的方法, 包括如下步骤:

[0014] 提供如下结构式通式的化合物 A、B:



[0016] 在无氧、碱性环境中和有机金属催化剂、有机溶剂存在的条件下, 将所述化合物 A 与 B 进行 Suzuki 偶联反应, 得到如下结构通式为 ( I ) 表示的有机电致发光半导体材料:

[0017]



( I ) ,

[0018] 其中, 化合物 A、结构通式 ( I ) 中的 R 为 R 为氢、甲基、苯基、氟原子中的任意一种。

[0019] 以及, 上述有机电致发光半导体材料在有机光电材料、聚合物太阳能电池、有机电致发光器件、有机场效应晶体管、有机光存储器件、有机非线性材料或 / 和有机激光器件中的应用。

[0020] 上述有机电致发光半导体材料通过螺二苈基团与咔唑基团以咔唑 4 位取代的方式连接构成, 赋予该有机电致发光半导体材料优异的热稳定性和载流子传输性能。另外, 螺二苈基团为扭曲的大平面刚性基团结构; 咔唑同样为平面刚性基团, 同时咔唑是含氮的富电子基团, 两者以咔唑 4 位取代的方式连接后, 使该有机电致发光半导体材料具有很高的三线态能级, 能够保证作为蓝光材料的主体材料。另外, 该有机电致发光半导体材料还具有优异的溶解性和成膜性。正是由于该有机电致发光半导体材料具有优异的热稳定性、载流子传输等性能, 拓宽了该有机电致发光半导体材料的应用范围。

[0021] 上述有机电致发光半导体材料制备方法采用成熟的 Suzuki 偶联反应, 将化合物 A 与 B 进行偶联, 从而使得目标产物的产率高, 且其偶联反应易于操作和控制, 适合于工业化

生产。

### 附图说明

[0022] 图 1 是本发明实施例有机电致发光半导体材料制备方法的流程图；

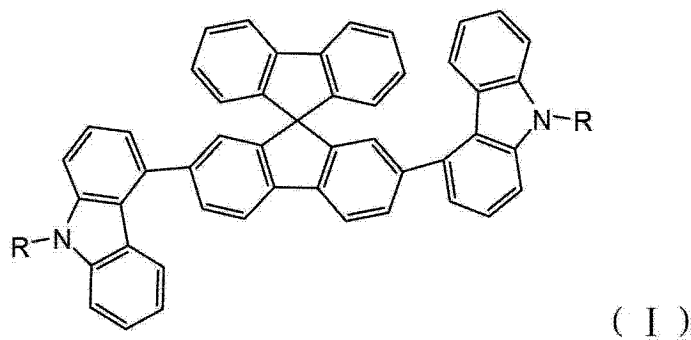
[0023] 图 2 利用本发明实施例有机电致发光半导体材料制备的 OLED 结构示意图。

### 具体实施方式

[0024] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

[0025] 本发明提供了一种具有优异热稳定性和载流子传输性能的有机电致发光半导体材料。该有机电致发光半导体材料的分子结构通式为下述 (I)：

[0026]

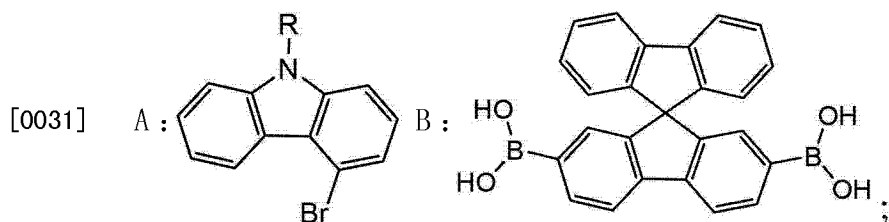


[0027] 具体地，通式 (I) 式中的 R 为氢 (H)、甲基 ( $-\text{CH}_3$ )、苯基 ( $-\text{Ph}$ )、氟 ( $-\text{F}$ ) 中的任意一种基团。其中，该 R 基团存在的除了能改善载流子传输性能之外，还能有效改善该有机电致发光半导体材料的溶解性，有利于提高加工过程中的成膜性能。

[0028] 这样，上述有机电致发光半导体材料通过螺二苄基团与咔唑基团以咔唑 4 位取代的方式连接构成，赋予该有机电致发光半导体材料优异的热稳定性和载流子传输性能。具体地，该有机电致发光半导体材料的热稳定性请参见下文表 1，载流子传输性能请参见下文表 2。另外，螺二苄基团为扭曲的大平面刚性基团结构；咔唑同样为平面刚性基团，同时咔唑是含氮的富电子基团，两者以咔唑 4 位取代的方式连接后，使该有机电致发光半导体材料具有很高的三线态能级，能够保证作为蓝光材料的主体材料。R 基团的存在能改进该有机电致发光半导体材料的溶解性，有利于提高加工过程中的成膜性能。

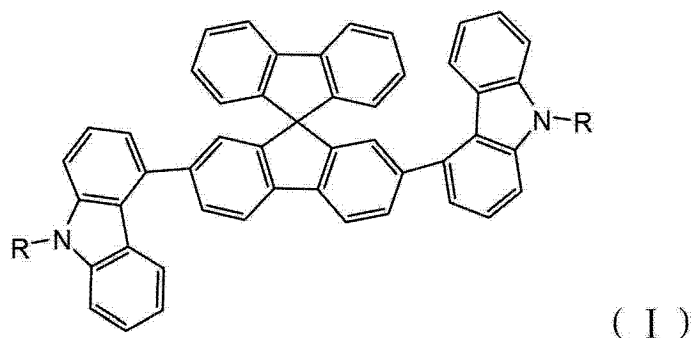
[0029] 相应地，本发明实施例还提供了一种制备上述分子结构通式 (I) 的有机电致发光半导体材料的方法，其制备方法流程如图 1 所示。该有机电致发光半导体材料制备方法包括如下步骤：

[0030] S01. 提供如下结构式通式的化合物 A、B：



[0032] S02. 将化合物 A、B 进行 Suzuki 偶联反应生成有机电致发光半导体材料：在无氧、碱性环境中和有机金属催化剂、有机溶剂存在的条件下，将步骤 S01 中的化合物 A 与 B 进行 Suzuki 偶联反应，得到如下结构通式为 (I) 表示的有机电致发光半导体材料：

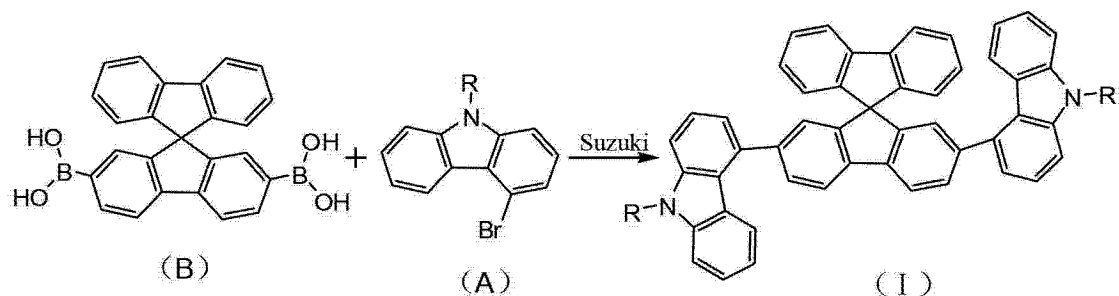
[0033]



[0034] 具体地，上述步骤 S01 中，关于化合物 A 分子结构式中的 R 为氢 (-H)、甲基 (-CH<sub>3</sub>)、苯基 (-Ph)、氟 (-F) 中的任意一种基团。另外，化合物 A、化合物 B 可以直接市购或者按照文献的记载或按照有机化学反应原理制备获得。

[0035] 上述步骤 S02 中，化合物 A、B 之间的 Suzuki 偶联反应化学式如下：

[0036]



[0037] 在该 Suzuki 偶联反应中，该 Suzuki 偶联反应的条件可以直接按照现有常规的 Suzuki 偶联反应的条件进行设置，在本发明中为了提高化合物 A、B 之间的 Suzuki 偶联反应速率，提高有机电致发光半导体材料的产率，在优选实施例中，该 Suzuki 偶联反应的条件设置为：Suzuki 偶联反应的温度为 75 ~ 120℃，反应时间为 24 ~ 48 小时。

[0038] 步骤 S02 中，反应物化合物 A、B 的用量可以直接按照两者的化学反应式中比例添加。在本发明中，为了促使化合物 A、B 之间的 Suzuki 偶联反应向正向进行，提高 Suzuki 偶联反应速率，提高有机电致发光半导体材料的产率，在优选实施例中，反应物化合物 A、B 用量的摩尔比为 1: (2 ~ 3)。

[0039] 步骤 S02 中，有机金属催化剂优选为有机钯催化剂，在进一步优选实施例中，该有机钯催化剂为四（三苯基膦）钯、双（三苯基膦）二氯化钯、三（二亚苄基丙酮）二钯中的至少一种。

[0040] 步骤 S02 中，作为优选实施例，该有机金属催化剂的用量与化合物 A 用量的摩尔比为 (0.001 ~ 0.1):1。

[0041] 作为进一步优选实施例，有机钯催化剂为四（三苯基膦）钯、双（三苯基膦）二氯化钯、三（二亚苄基丙酮）二钯中的至少一种，且有机钯催化剂的用量与化合物 A 用量的摩尔比为 (0.001 ~ 0.1):1。

[0042] 上述优选种类和用量的催化剂能提供 Suzuki 偶联反应速率,提高本发明实施例目标产物的产率,当然还可以降低 Suzuki 偶联反应的条件,如使得上述有机电致发光半导体材料制备方法实施例 Suzuki 偶联反应可以在温度为 75 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 48 小时条件下顺利进行。

[0043] 由上述,上述有机电致发光半导体材料制备方法实施例中,反应物化合物 A、B 之间的 Suzuki 偶联反应条件可以至少是以下优选实施方式:

[0044] 作为一优选实施例,化合物 A、B 用量的摩尔比为 1: (2 ~ 3); 化合物 A、B 的 Suzuki 偶联反应温度为 75 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 48 小时;有机金属催化剂为有机钯催化剂。

[0045] 作为另一优选实施例,化合物 A、B 用量的摩尔比为 1: (2 ~ 3); 化合物 A、B 的 Suzuki 偶联反应温度为 75 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 48 小时;有机金属催化剂为四(三苯基膦)钯、双(三苯基膦)二氯化钯、三(二亚苄基丙酮)二钯中至少一种的有机钯催化剂。

[0046] 作为又一优选实施例,化合物 A、B 用量的摩尔比为 1: (2 ~ 3); 化合物 A、B 的 Suzuki 偶联反应温度为 75 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 48 小时;有机金属催化剂为四(三苯基膦)钯、双(三苯基膦)二氯化钯、三(二亚苄基丙酮)二钯中至少一种的有机钯催化剂,且有机钯催化剂的用量与化合物 A 用量的摩尔比为 (0.001 ~ 0.1):1。

[0047] 该步骤 S02 中,在上述有机电致发光半导体材料制备方法各实施例中, Suzuki 偶联反应需在碱的参与下进行, Suzuki 偶联反应中碱的影响不仅取决于碱(负离子)的强弱,而且要兼顾阳离子的性质,阳离子如果太小不利于生成中间的过渡态  $\eta^5$ -Cp(Pd) 中间体,当阳离子太小而被屏蔽反应的速率和效率将显著下降,适当大的阳离子的碱,会加速 Suzuki 反应的速率。因此,在本发明中,该碱  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中的一种或两种以上的复合物,其添加量为化合物 A 摩尔用量的 8 ~ 12 倍。

[0048] 该步骤 S02 中,在上述有机电致发光半导体材料制备方法各实施例中, Suzuki 偶联反应必须在无氧环境中进行反应,这是因为 Suzuki 反应的有机金属催化剂都是怕氧,如果反应体系中有氧的存在,会导致催化剂失活,从而导致 Suzuki 耦合反应无法进行。反应体系中的无氧环境可以采用真空或充满惰性气体来实现,优选充满惰性气体来实现无氧环境,该惰性气体是本技术领域常用的惰性气体,例如氮气、氩气等,优选氮气。

[0049] 该步骤 S02 中,在上述有机电致发光半导体材料制备方法各实施例中, Suzuki 偶联反应的反应溶剂可以直接选用 Suzuki 偶联反应常规的溶剂。作为优选实施例,上述 Suzuki 偶联反应的溶剂为有机溶剂。具体地,该有机溶剂为四氢呋喃、乙二醇二甲醚、甲苯中的任一种或两种以上的复合溶剂。该优选的溶剂能有效溶解各反应组分,从而提高上述 Suzuki 偶联反应的反应速率以及目标产物的得率。

[0050] 由上述步骤 S02 中 Suzuki 偶联反应之后,生成如上述结构通式为(I)的有机电致发光半导体材料。在该结构通式(I)中,R 为氢、甲基、苯基、氟原子中的任意一种。也就是说,该结构通式(I)中 R 基团与上述步骤 S01 中化合物 A 分子结构中的 R 基团是一一对应的。

[0051] 另外,理所当然地,如同其他有机合成一样,还包括对结构通式(I)的有机电致发光半导体材料的纯化步骤。该纯化步骤优选按照如下方法进行:将经 Suzuki 偶联反应后所得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,最后得到纯的有机电致发光半导体材料。

[0052] 由上述,上述有机电致发光半导体材料制备方法采用成熟的 Suzuki 偶联反应,将化合物 A 与 B 进行偶联,从而使得目标产物的产率高,且其偶联反应易于操作和控制,无需特殊的设备和环境要求,其制备方法工艺简单,且条件温和,易于操作和控制,适合于工业化生产。

[0053] 另外,如果将上文所述有机电致发光半导体材料分子结构通式(I)的中两个 R 设定同时为不相同的基团,且该 R 基团为氢(-H),甲基(-CH<sub>3</sub>),苯基(-Ph)、氟(-F)中的任意一种基团时,也在本发明公开的范围。该只对 R 基团改变的有机电致发光半导体材料可以通过设定上文所述有机电致发光半导体材料制备方法的化合物 A 来制备获得。

[0054] 相应地,本发明实施例还提供了上文所述的有机电致发光半导体材料的应用领域。正是由于上文所述的有机电致发光半导体材料具有如上述优异的热稳定性、载流子传输性、溶解性和成膜性能,其优异的热稳定性能避免其薄膜再结晶现象发生,优异的载流子传输性能提高有机电致发光半导体材料的发光效率。因此,该有机电致发光半导体材料可以在有机光电材料、聚合物太阳能电池、有机电致发光器件、有机场效应晶体管、有机光存储器件、有机非线性材料或 / 和有机激光器件中的应用。如在应用过程中,将该有机电致发光半导体材料作为蓝光有机电致发光材料,使得该制备的有机电致发光器件稳定性好,光效高,使用寿命长。

[0055] 在具体的应用实施例中,利用该有机电致发光半导体材料制备有机电致发光器件。该有机电致发光器件结构如图 2 所示,其包括阳极层 1、有机功能层 2、阴极层 3。其中,有机功能层 2 包括依次层叠的空穴传输层 21、发光层 22 和电子传输层 23,且电子传输层 23 与阴极层 3 层叠结合,空穴传输层 21 与阳极层 1 层叠结合,发光层 22 材料为上文所述的有机电致发光半导体材料。另外,阳极层 1、阴极层 3、空穴传输层 21、电子传输层 23 各层材料均可以选用本领域常用的材料。各层的厚度也可以按照本领域常规的厚度设置。

[0056] 当然,作为该有机电致发光半导体材料的优选应用实施例,该有机功能层 2 还可以包括空穴注入层和电子注入层(图未显示),或者进一步包括电子阻挡层、空穴阻挡层(图未显示)。该优选含有的空穴注入层、电子注入层、电子阻挡层、空穴阻挡层各层层叠顺序按照本领域有机电致发光器件常规的结构进行层叠,在本发明没有特别要求。

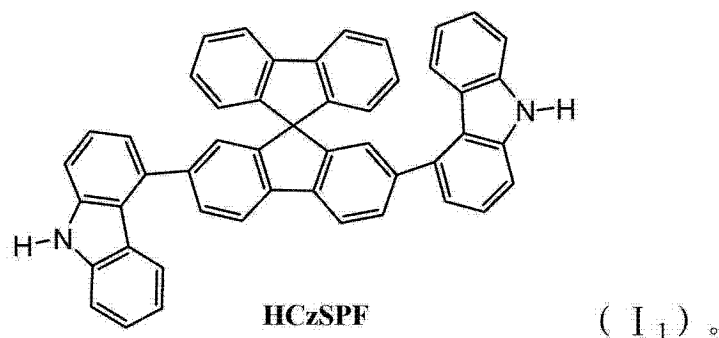
[0057] 当然,作为该有机电致发光半导体材料的优选应用实施例,有机电致发光器件还包括基底(图未显示),该基底可以与阴极层 3 外表面层叠结合构成倒置有机电致发光器件,或者与阳极层 1 外表面层叠结合。

[0058] 现结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。

[0059] 实施例 1

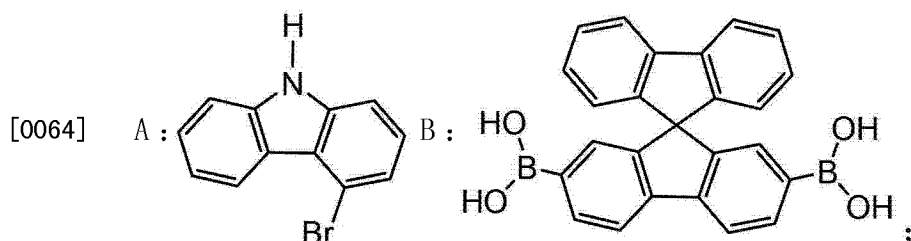
[0060] 一种含咔唑的有机电致发光半导体材料 2,7-二(9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴(命名为 HCzSPF),其分子结构式如下述 I<sub>1</sub> 所示:

[0061]



[0062] 该有机电致发光半导体材料 I<sub>1</sub> 的制备方法包括如下步骤：

[0063] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A(4-溴-9H-咔唑)和化合物 B(9,9'-(螺二芴-2,7-二基)二硼酸),



[0065] (2) 将化合物 A(4-溴-9H-咔唑)4.0mmol, 化合物 B(9,9'-(螺二芴-2,7-二基)二硼酸)8.0mmol, 催化剂(四(三苯基膦)钯)0.4mmol 加入到反应瓶中, 抽真空、通氮气循环 3 次后, 使反应体系处于无氧状态, 氮气保护下, 加入四氢呋喃溶液 55mL、2mol/L 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 40mL, 将混合液加热进行 Suzuki 耦合反应, 75~80℃ 回流反应 48h, 制得含咔唑的有机半导体材料 2,7-二(9H-咔唑-4-基)-9,9'-(螺二芴)的反应液, 将所述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(9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴。该 2,7-二(9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴的产率为 54%。

[0066] 将本实施例 1 制备的 2,7-二(9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴化合物进行质谱分析和元素分析, 分析结果如下：

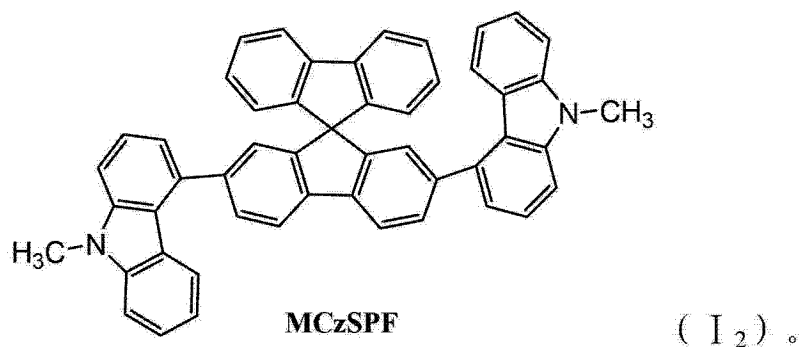
[0067] 质谱测试结果为：MS:m/z647(M<sup>+</sup>)；

[0068] 元素分析：C<sub>49</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>, C, 90.91; H, 4.64; N, 4.36。

[0069] 实施例 2：

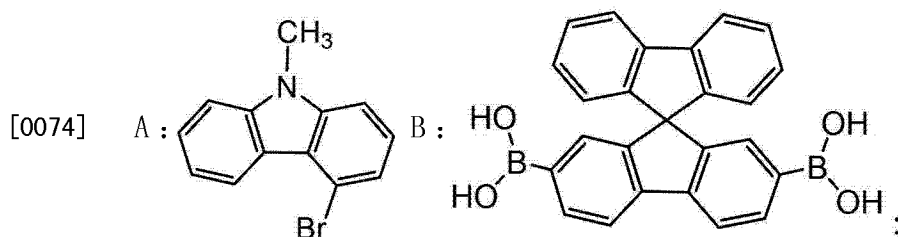
[0070] 一种含咔唑的有机电致发光半导体材料 2,7-二(9-甲基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴(命名为 MCzSPF), 其分子结构式如下述 I<sub>2</sub> 所示：

[0071]



[0072] 该有机电致发光半导体材料 I<sub>2</sub> 的制备方法包括如下步骤：

[0073] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A (4-溴-9-甲基-9H-咔唑) 和化合物 B ((9,9'-(螺二芴-2,7-二基)二硼酸),



[0075] (2) 将化合物 A (4-溴-9-甲基-9H-咔唑) 4.0mmol, 化合物 B ((9,9'-(螺二芴-2,7-二基)二硼酸) 4.4mmol, 催化剂(三(二亚苄基丙酮)二钯) 0.12mmol 加入到反应瓶中, 抽真空、通氮气循环 3 次后, 使反应体系处于无氧状态, 氮气保护下, 加入乙二醇二甲醚 70mL、2mol/L 的 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 45mL, 将混合液加热进行 Suzuki 耦合反应, 95℃回流反应 40h, 制得含有含咔唑的有机半导体材料 2,7-二(9-甲基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴的反应液, 将所述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-甲基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-(螺二芴)。该 2,7-二(9-甲基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴的产率为 66%。

[0076] 将本实施例 2 制备的 2,7-二(9-甲基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴化合物进行质谱分析和元素分析, 分析结果如下：

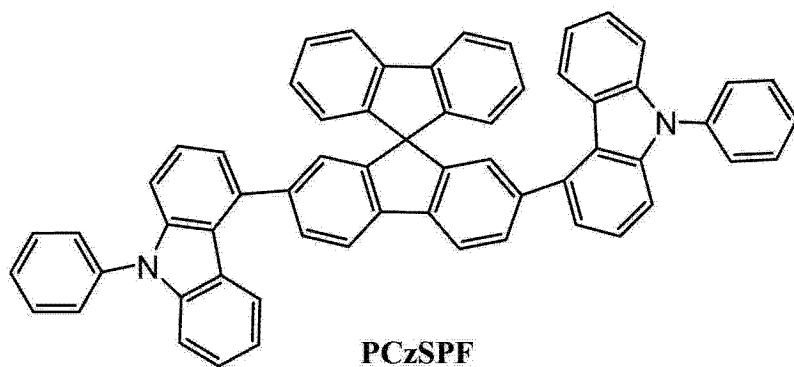
[0077] 质谱测试结果为：MS:m/z675 (M<sup>+</sup>)。

[0078] 元素分析：C<sub>51</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>, C, 90.88; H, 5.11; N, 4.17.

[0079] 实施例 3：

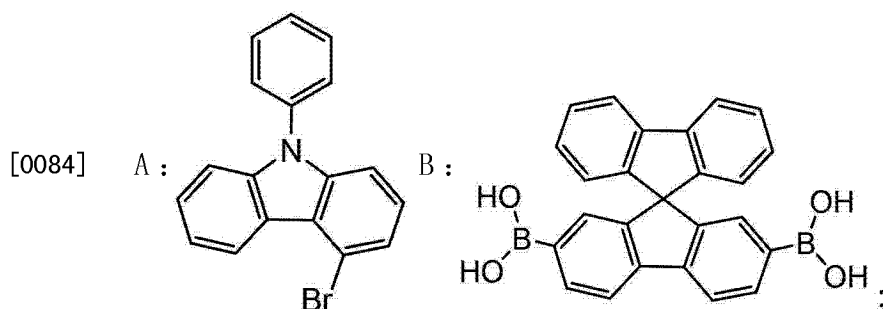
[0080] 一种含咔唑的有机电致发光半导体材料 2,7-二(9-苯基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴(命名为 PCzSPF), 其分子结构式如下述 I<sub>3</sub> 所示：

[0081]

( I<sub>3</sub> )。

[0082] 该有机电致发光半导体材料 I<sub>3</sub> 的制备方法包括如下步骤：

[0083] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A (4-溴-9-苯基-9H-咔唑) 和化合物 B ((9,9'-(螺二芴-2,7-二基)二硼酸),



[0085] (2) 将化合物 A (4-溴-9-苯基-9H-咔唑) 4.0mmol, 化合物 B ((9,9'-(螺二芴-2,7-二基)二硼酸) 8.0mmol, 催化剂(双(三苯基膦)二氯化钯) 0.004mmol 加入到反应瓶中, 抽真空、通氮气循环 3 次后, 使反应体系处于无氧状态, 氮气保护下, 加入甲苯溶液 60mL、2mol/L 的 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 50ml, 将混合液加热进行 Suzuki 耦合反应, 120℃回流反应 24h, 制得含有含咔唑的有机半导体材料 2,7-二(9-苯基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴的反应液, 将所述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-苯基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴。该 2,7-二(9-苯基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴的产率为 70%。

[0086] 将本实施例 3 制备的 2,7-二(9-苯基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴化合物进行质谱分析和元素分析, 分析结果如下：

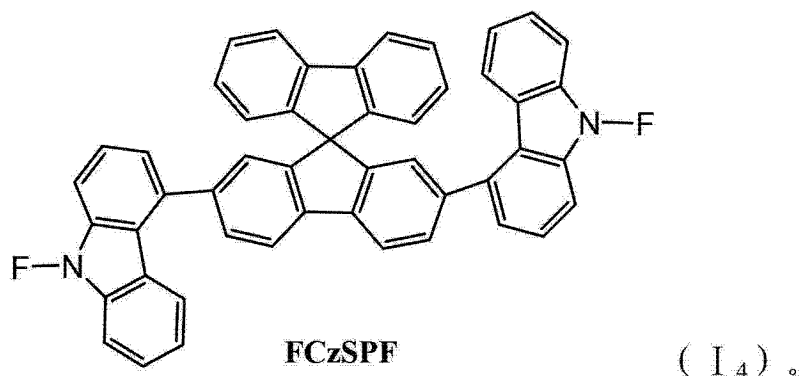
[0087] 质谱测试结果为：MS:m/z799 (M<sup>+</sup>)。

[0088] 元素分析：C<sub>61</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>, C, 91.82; H, 4.77; N, 3.55.

[0089] 实施例 4：

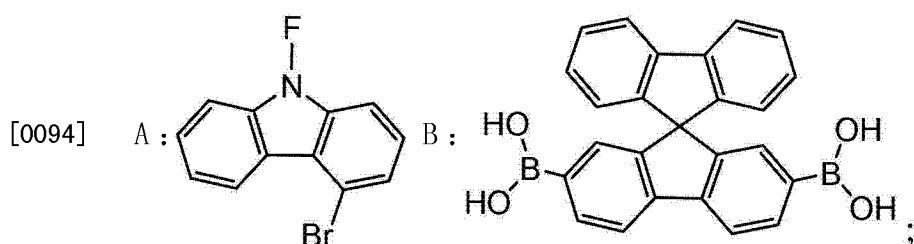
[0090] 一种含咔唑的有机电致发光半导体材料 2,7-二(9-氟基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴(命名为 FCzSPF), 其分子结构式如下述 I<sub>4</sub> 所示：

[0091]



[0092] 该有机电致发光半导体材料 I<sub>4</sub> 的制备方法包括如下步骤：

[0093] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A (4-溴-9-氟基-9H-咔唑) 和化合物 B ((9,9'-(螺二芴-2,7-二基)二硼酸),



[0095] (2) 将化合物 A (4-溴-9-氟基-9H-咔唑) 4.0mmol, 化合物 B ((9,9'-(螺二芴-2,7-二基)二硼酸) 8.0mmol, 催化剂(双(三苯基膦)二氯化钯) 0.004mmol 加入到反应瓶中, 抽真空、通氮气循环 3 次后, 使反应体系处于无氧状态, 氮气保护下, 加入甲苯溶液 60mL、2mol/L 的 Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液 50ml, 将混合液加热进行 Suzuki 耦合反应, 120℃回流反应 24h, 制得含有 P4 含咔唑的有机半导体材料 2,7-二(9-氟基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴的反应液, 将所述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-氟基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴。该 2,7-二(9-氟基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴的产率为 65%。

[0096] 将本实施例 3 制备的 2,7-二(9-氟基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴化合物进行质谱分析和元素分析, 分析结果如下：

[0097] 质谱测试结果为：MS:m/z683(M<sup>+</sup>)。

[0098] 元素分析：C<sub>49</sub>H<sub>28</sub>F<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C, 86.31; H, 4.16; N, 4.07.

[0099] 性能测试

[0100] 将上述实施例 1-4 制备的 HCzSPF、MCzSPF、PCzSPF、FCzSPF 化合物分别进行热稳定性、空穴迁移率的测定, 测得结果分别如下：

[0101] 1. 热稳定性测定：

[0102] 采用热重分析仪 (TGA) 检测, 分析条件为氮气气氛, 扫描速度为 10℃/min 时, 分析结果如表 1 所示：

[0103] 表 1 实施例 1-4 制备的有机半导体材料的热分解温度

[0104]

测试项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
热分解温度 (5%热失重) /℃	450	455	469	457

[0105] 由表 1 可知,本发明实施例有机电致发光半导体材料具有高的热分解温度,其热分解温度高达 450℃ (5% 热失重) 以上,其中,热分解温度最低的如实施例 1 制备的有机电致发光半导体材料的热分解温度高达 450℃,实施例 3 制备的有机电致发光半导体材料的热分解温度高达 469℃,热稳定性高。

[0106] 2. 空穴传输性能测定:

[0107] 采用飞行时间法 (Time of Flight, TOF) 检测,测得结果如下表 2 所示:

[0108] 表 2 实施例 1-4 制备的有机半导体材料的空穴迁移率

[0109]

测试项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
空穴迁移率 / $\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$	$6.8 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-5}$	$7.4 \times 10^{-5}$	$7.0 \times 10^{-5}$

[0110] 由表 2 可知,在电场为  $6.5 \times 10^5 \text{Vcm}^{-1}$  时,本发明实施例有机半导体材料的空穴迁移率在  $1.0 \times 10^{-5} \text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$  以上,说明本发明实施例有机电致发光半导体材料具有良好的空穴传输性能。

[0111] 应用实施例 1:

[0112] 利用上述实施例 3 制备的含咔唑的有机电致发光半导体材料含咔唑的有机半导体材料 2,7-二(9-苯基-9H-咔唑-4-基)-9,9'-螺二芴(命名为 PCzSPF)制备 OLED,该 OLED 结构参照图 2,其包括依次层叠结合的玻璃基板/ITO 阳极层(130nm)/NPB 空穴传输层(40nm)/PCzSPF:FIrpic(16wt%) 发光层(30nm)/TPBI 电子传输层(20nm)/LiF 缓冲层(1nm)/Al 阴极层(120nm)。

[0113] 其中,阳极层 ITO (氧化铟锡)的方块电阻为 10-20  $\Omega/\square$  的 ITO;PCzSPF 占 PCzSPF 与 FIrpic 总重量的 16wt%。OLED 各层采用高真空镀膜系统(沈阳科学仪器研制中心有限公司)真空蒸镀的方法制备,真空蒸镀的工艺按照现有工艺参数设定。

[0114] 将该 OLED 进行相关性能测试,测试设备为:美国吉时利公司的 Keithley2400 测试电学性能,日本柯尼卡美能达公司的 CS-100A 色度计测试亮度和色度。

[0115] 将本应用实施例制备的 OLED 在室温下、大气环境下测试,该 OLED 取得了 16.3cd/A 的最大外量子效率。说明本发明实施例制备的有机电致发光半导体材料(如 PCzSPF)具有优异的稳定性和载流子传输性能,赋予该 OLED 器件优异的稳定性和发光效率,有效延长了该器件的使用寿命。

[0116] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

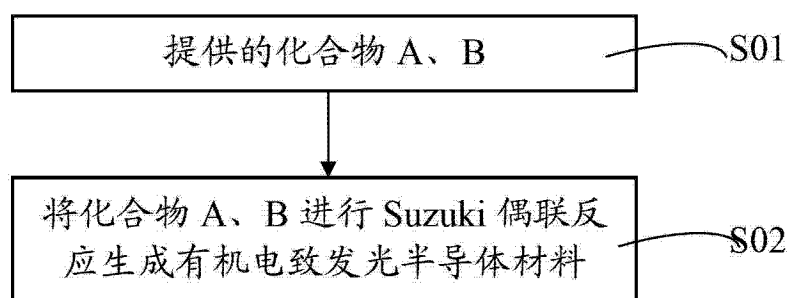


图 1

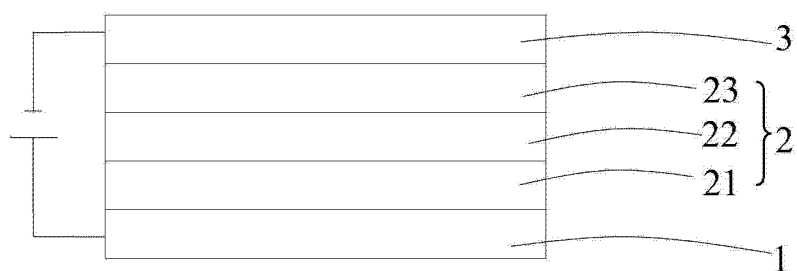


图 2

专利名称(译)	有机电致发光半导体材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN104327841A</a>	公开(公告)日	2015-02-04
申请号	CN201310309705.7	申请日	2013-07-22
[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 C07D209/86 H01L51/54		
代理人(译)	张全文		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

#### 摘要(译)

本发明公开了一种有机电致发光半导体材料及其制备方法和应用。该有机电致发光半导体材料分子结构通式为下述 (I)，(I) 式中的R为氢、甲基、苯基、氟原子中的任意一种。其制备方法包括提供化合物A、B和将化合物A、B进行Suzuki偶联反应生成有机电致发光半导体材料的步骤，该有机电致发光半导体材料热稳定性优异，避免了其薄膜再结晶现象发生。同时该有机电致发光半导体材料载流子传输性能和溶解性优异，成膜性好，应用范围宽。其制备方法工艺成熟，产率高。

