



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104592979 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 06

(21) 申请号 201310533105. 9

C07D 519/00(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 10. 31

H01L 51/54(2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518100 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 黄辉

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 何平

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

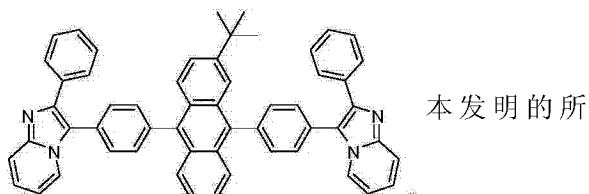
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用

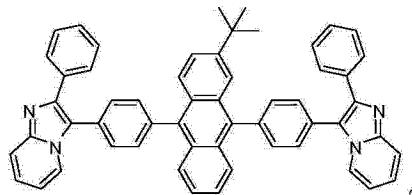
(57) 摘要

本发明属于有机电致发光器件材料领域, 其公开了一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用; 该材料的结构式如下:



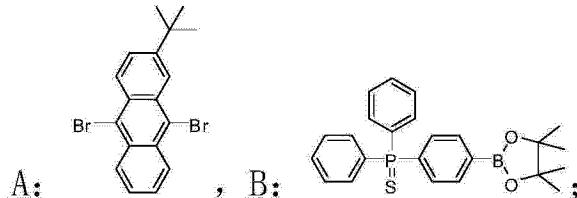
述的蓝光有机电致发光材料中, 咪唑并吡啶为缺电性基团且具有刚性平面结构, 是一个较好的电子传输单元且热稳定性能好; 蔗具有较高的荧光量子产率; 因此基于该材料的有机电致发光器件有利于发光效率的提高。

1. 一种蓝光有机电致发光材料,其特征在于,其结构如式如下:

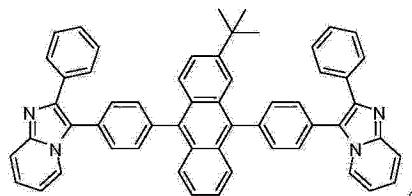


2. 一种如权利要求1所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,其步骤如下:

分别提供如下结构式表示的化合物A和B,



在无氧环境下,将摩尔比为1:2~2.4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,得到的混合溶液于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,得到如下结构式所述的所述蓝光有机电致发光材料:



3. 根据权利要求2所述的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,所述催化剂为有机钯与有机膦配体的混合物,所述有机钯与有机膦配体的摩尔比为1:4~8;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)膦或者2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯。

6. 根据权利要求5所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述混合物为醋酸钯与三邻甲苯基膦的混合物,或者所述混合物为三二氯苄基丙酮二钯与2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯的混合物。

7. 根据权利要求2所述的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,碱溶质与所述化合物A的摩尔比为20:1。

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

9. 根据权利要求 2 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法, 其特征在于, 所述分离提纯反应液包括:

Suzuki 耦合反应停止后, 用二氯甲烷萃取多次并合并有机相, 该有机相经无水硫酸镁干燥后旋干后, 得到粗产物, 该粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质, 该晶体物质在真空下 50℃ 干燥 24h 后, 即得所述蓝光有机电致发光材料。

10. 一种如权利要求 1 所述的蓝光有机电致发光材料在有机电致发光器件发光层中的应用。

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,尤其涉及一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用。

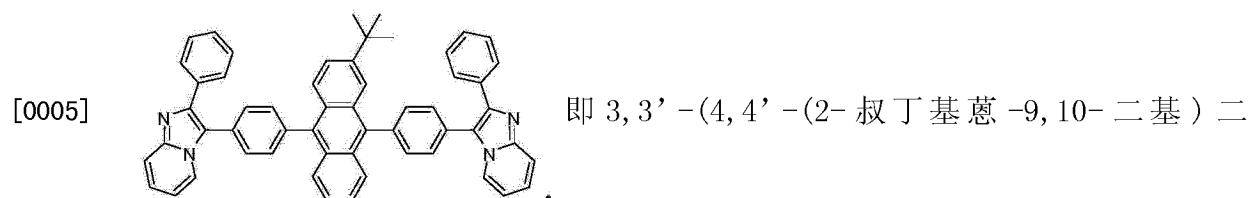
背景技术

[0002] 有机电致发光具有低电压直流驱动、亮度高、视度广等特点,被认为是下一代最有希望的平面显示技术之一(C. W. Tang and S. A. Vanslyke. Appl. Phys. Lett., 1987, 51(12):913-915)。有机分子电致发光器件大多由二层以上有机分子薄膜组成,他们分别具有电子和空穴传输性能。而有机聚合物电致发光器件仅需单层有机薄膜(J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns and A. B. Holms. Nature, 1990, 347:539-541),因而其制备工艺更为方便。分子界面的减少,对器件的稳定性有利。有机分子电致发光器件需要两层以上薄膜,是由于使用的有机分子的载流子传输特性的限制,它们或者以传输电子为主,或者以传输空穴为主。有机分子的性能取决于其结构,其载流子传输特性与分子的共轭体系有关,多芳烃共轭体系往往具有电子传输性能,而三芳基胺类分子具有空穴传输能力,目前虽然可以通过分子设计,得到种类繁多、性能各异的有机发光分子材料,但是存在诸如价格高、制备复杂、玻璃化转变温度(T_g)低、载流子传输性能不高等不足。

发明内容

[0003] 本发明所要解决的问题在于提供一种玻璃化转变温度较高、载流子传输性能较好的蓝光有机电致发光材料。

[0004] 为实现上述目的,本发明提供的蓝光有机电致发光材料,其结构如式如下:

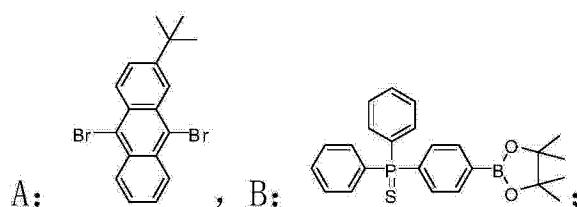


(4,1-苯撑))二(2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶)。

[0006] 本发明的另一目的在于提供一种合成路线简单、材料价廉易得的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:

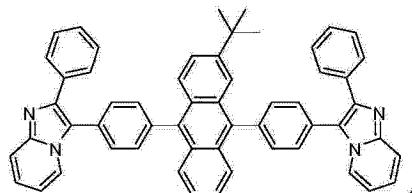
[0007] 分别提供如下结构式表示的化合物A和B,

[0008]



[0009] 在无氧环境下,将摩尔比为 1:2 ~ 2.4 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,溶解后得到的混合溶液于 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,得到如下结构式所述蓝光有机电致发光材料:

[0010]



[0011] 其中,所述催化剂为双三苯基膦二氯化钯或四三苯基膦钯;或者,

[0012] 所述催化剂为有机钯与有机膦配体的混合物,所述有机钯与有机膦配体的摩尔比为 1:4 ~ 8;优选,所述有机钯为醋酸钯或三二氯基丙酮二钯,所述有机膦配体为三(邻甲基苯基)膦或者 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯;更有选,所述混合物为醋酸钯与三邻甲苯基膦的混合物,或者所述混合物为三二氯基丙酮二钯与 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯的混合物。

[0013] 所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

[0014] 所述制备方法中,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,碱溶质与所述化合物 A 的摩尔比为 20:1。

[0015] 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。

[0016] 在优选的实施例中,Suzuki 耦合反应的反应温度为 90 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 36 小时。

[0017] 在优选的实施例中,所述分离提纯反应液包括:

[0018] Suzuki 耦合反应停止后,用二氯甲烷萃取多次并合并有机相,该有机相经无水硫酸镁干燥后旋干后,得到粗产物,该粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合淋洗液(可以表示为其结构为石油醚:乙酸乙酯(10:1))经硅胶层析柱分离得到晶体物质,该晶体物质在真空下 50℃干燥 24h 后,即得所述蓝光有机电致发光材料。

[0019] 所述制备方法中,无氧环境由氩气、氮气中的至少一种气体构成。

[0020] 上述制备方法原理简单,操作简便,对设备要求低,可广泛推广应用。

[0021] 本发明的又一目的在于提供上述蓝光有机电致发光材料在有机电致发光器件发光层中的应用。

[0022] 该有机电致发光器件的结构包括导电阳极基底、以及依次层叠在导电阳极基底的空穴注入层、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、阴极层;其中:

[0023] 导电阳极基底包括以玻璃基底,以及沉积在玻璃基底表面的导电阳极层,改导电阳极层的材质为铟锡氧化物(ITO),因此,该导电阳极基底又称为 ITO 玻璃,或直接简称 ITO;

[0024] 空穴注入层的材质为 PEDOT:PSS;

[0025] 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)；

[0026] 发光层的材质为上述所述蓝光有机电致发光材料,即3,3'-(4,4'-(2-叔丁基蒽-9,10-二基)二(4,1-苯撑))二(2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶)；

[0027] 电子传输/空穴阻挡层的材质为4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen)；

[0028] 电子注入层的材质为LiF；

[0029] 阴极层的材质为Al。

[0030] 本发明的所述的蓝光有机电致发光材料中,咪唑并吡啶为缺电性基团且具有刚性平面结构,是一个较好的电子传输单元且热稳定性能好;蒽具有较高的荧光量子产率;因此基于该材料的有机电致发光器件有利于发光效率的提高。

[0031] 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

[0032] 图1为实施例1制得的蓝光有机电致发光材料的热失重分析图;

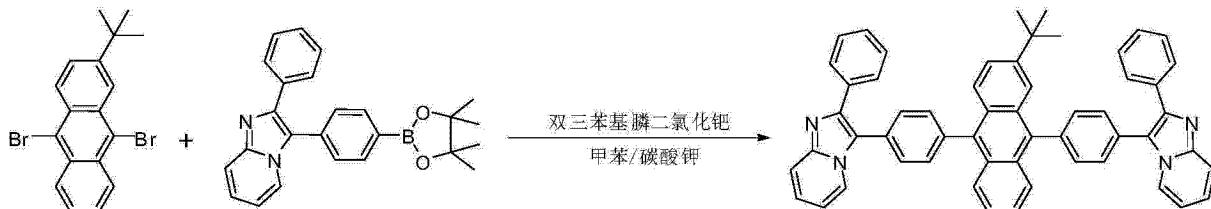
[0033] 图2为实施例5制得的有机电致发光器件结构示意图。

具体实施方式

[0034] 为了更好地理解本发明专利的内容,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。

[0035] 实施例1:本实施例的蓝光有机电致发光材料,即3,3'-(4,4'-(2-叔丁基蒽-9,10-二基)二(4,1-苯撑))二(2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶),制备步骤如下:

[0036]

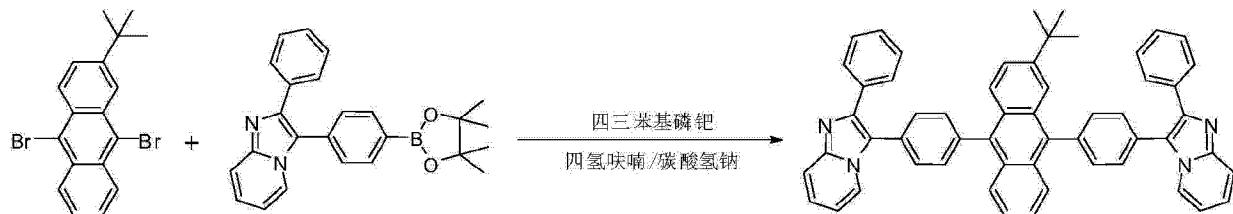


[0037] 在氩气保护下,将9,10-二溴-2-叔丁基蒽(78mg,0.2mmol)、2-苯基-3-(4-频哪醇硼酸酯苯基)咪唑并[1,2-a]吡啶(158mg,0.4mmol)加入盛有10ml甲苯溶剂的烧瓶中,充分溶解后将碳酸钾(2mL,2mol/L)溶液加入到烧瓶中,抽真空除氧并充入氩气,然后加入双三苯基膦二氯化钯(5.6mg,0.008mmol);将烧瓶加热到120℃进行Suzuki耦合反应24h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥后旋干,粗产物采用石油醚:乙酸乙酯(10:1)为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体。最后真空下50℃干燥24h得到蓝光有机电致发光材料。产率为81%。质谱:m/z770.9 (M⁺+1);元素分析(%) C₅₆H₄₂N₄: 理论值:C87.24, H5.49, N7.27; 实测值:C87.14, H5.59, N7.30。

[0038] 图1为实施例1制得的蓝光有机电致发光材料的热失重分析图;热失重分析是由Perkin-Elmer Series7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可知,蓝光有机电致发光材料5%的热失重温度(T_d)是401℃。

[0039] 实施例 2: 本实施例的蓝光有机电致发光材料, 即 3,3'-(4,4'-(2-叔丁基蒽-9,10-二基)二(4,1-苯撑))二(2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶), 制备步骤如下:

[0040]

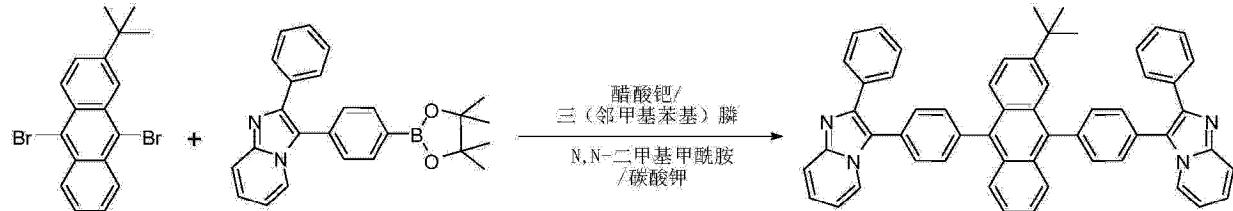


[0041] 氮气和氩气混合气保护下, 将 9,10-二溴-2-叔丁基蒽 (118mg, 0.3mmol)、2-苯基-3-(4-频哪醇硼酸酯苯基)咪唑并[1,2-a]吡啶 (261mg, 0.66mmol) 和 15mL 四氢呋喃加入 50mL 规格的两口瓶中, 充分溶解后通入氮气和氩气的混合气排空气约 20min 后, 然后将四三苯基膦钯 (4mg, 0.003mmol) 加入其中, 充分溶解后再加入碳酸氢钠 (3mL, 2mol/L) 溶液。再充分通氮气和氩气的混合气排空气约 10min 后, 将两口瓶加入到 70℃ 进行 Suzuki 耦合反应 48h。停止反应并冷却到室温, 用二氯甲烷萃取三次, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥后旋干, 粗产物采用石油醚:乙酸乙酯 (10:1) 为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体。最后真空下 50℃ 干燥 24h 得到蓝光有机电致发光材料。产率为 77%。

[0042] 。

[0043] 实施例 3: 本实施例的蓝光有机电致发光材料, 即 3,3'-(4,4'-(2-叔丁基蒽-9,10-二基)二(4,1-苯撑))二(2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶), 制备步骤如下:

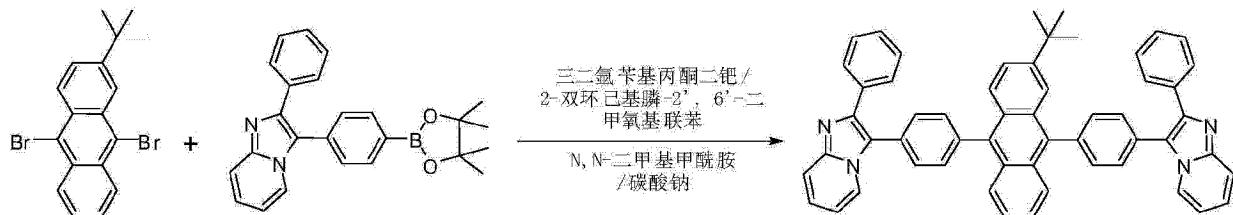
[0044]



[0045] 氮气保护下, 将 9,10-二溴-2-叔丁基蒽 (118mg, 0.3mmol)、2-苯基-3-(4-频哪醇硼酸酯苯基)咪唑并[1,2-a]吡啶 (273mg, 0.69mmol)、醋酸钯 (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, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥后旋干, 粗产物采用石油醚:乙酸乙酯 (10:1) 为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体。最后真空下 50℃ 干燥 24h 得到蓝光有机电致发光材料。产率为 75%。

[0046] 实施例 4: 本实施例的蓝光有机电致发光材料, 即 3,3'-(4,4'-(2-叔丁基蒽-9,10-二基)二(4,1-苯撑))二(2-苯基咪唑并[1,2-a]吡啶), 制备步骤如下:

[0047]



[0048] 氮气保护下, 将 9, 10-二溴-2-叔丁基蒽 (118mg, 0. 3mmol)、2-苯基-3-(4-频哪醇硼酸酯苯基)咪唑并[1, 2-a]吡啶 (285mg, 0. 72mmol)、三二氯苄基丙酮二钯 (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, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥后旋干, 粗产物采用石油醚: 乙酸乙酯 (10:1) 为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体。最后真空下 50℃ 干燥 24h 得到蓝光有机电致发光材料。产率为 84%。

[0049] 实施例 5：

[0050] 本实施例为有机电致发光器件，其发光层的材质为本发明制得的蓝光有机电致发光材料，即 $3,3'-(4,4'-(2-\text{叔丁基}-9,10-\text{二基})-\text{二}(4,1-\text{苯撑})-\text{二}(2-\text{苯基咪唑并}[1,2-\text{a}]\text{吡啶})$ (用 P 表示)。

[0051] 如图 2 所示,该有机电致发光器件的结构包括导电阳极基底 1、以及依次层叠在导电阳极基底的空穴注入层 2、空穴传输 / 电子阻挡层 3、发光层 4、电子传输 / 空穴阻挡层 5、电子注入层 6、阴极层 7;其中:

[0052] 导电阳极基底包括以玻璃基底,以及沉积在玻璃基底表面的导电阳极层,改导电阳极层的材质为铟锡氧化物(ITO),因此,该导电阳极基底又称为ITO玻璃,或直接简称ITO;

[0053] 作空穴注入层的材质为 PEDOT:PSS；

[0054] 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)；

[0055] 发光层的材质为 $3,3'-(4,4'-(2-\text{叔丁基}-9,10-\text{二基})\text{二}(4,1-\text{苯撑})\text{二}(2-\text{苯基咪唑并}[1,2-\text{a}]\text{吡啶})$ ：

[0056] 电子传输 / 空穴阻挡层的材质为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen)；

[0057] 由于注入层的材质为LiF,

[0058] 阴极层的材质为Al -

〔0059〕 该有机电致发光器件制作的具体方法为：

[0060] 在经过清洗的导电阳极基底的导电阳极层(ITO)表面上旋涂PEDOT:PSS,制得空穴注入层;

[0061] 然后,在空穴注入层表面依次层次蒸镀空穴传输 / 电子阻挡层(TPD)、发光层(P)、电子传输 / 空穴阻挡层(BPhen)、电子注入层(LiF) 阻极层(Al)。

[0062] 该有机电致发光器件的结构也可以表示如下：

[0063] 玻璃 / ITO (150nm) / PEDOT:PSS (30nm) / TPD (40nm) / P (30nm) / BPhen (35nm) / LiF (1.5nm) / Al (150nm) . 其中, 斜杆表示层状结构, 括号中数值, 为各功能层的厚度值。

[0064] 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(Keithley2400Sourcemeter、Keithley2000Cuirrentmeter)完成的, 所有测量均在室温大气中完成。测试结果显示: 器件的启动电压为 4.5V, 在 1000cd/m² 的亮度下, 流明效率为 5.31m/W。

[0065] 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, 但并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。

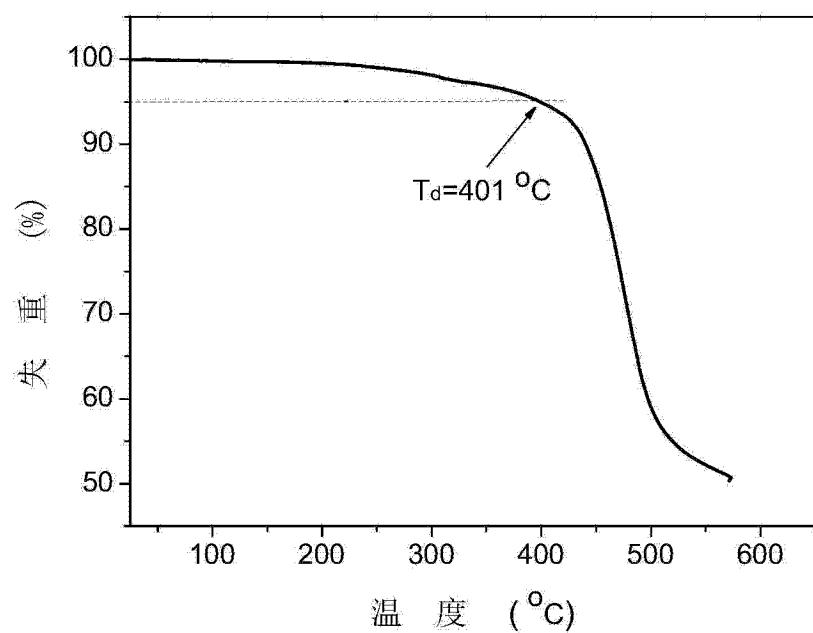


图 1

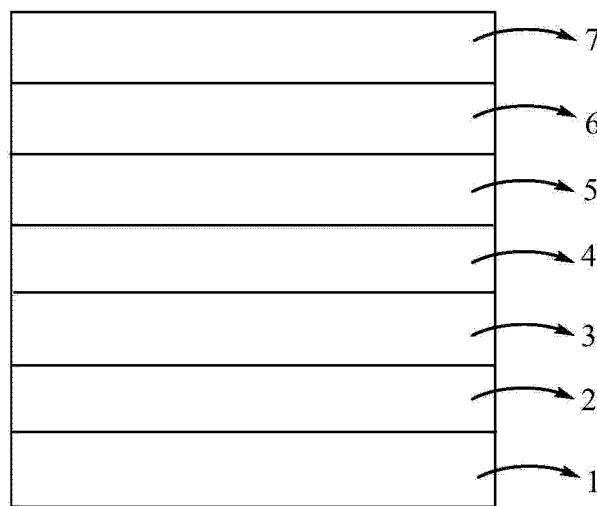


图 2

专利名称(译)	蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN104592979A	公开(公告)日	2015-05-06
申请号	CN201310533105.9	申请日	2013-10-31
[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 黄辉		
发明人	周明杰 张振华 王平 黄辉		
IPC分类号	C09K11/06 C07D519/00 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光器件材料领域，其公开了一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用；该材料的结构式如下：本发明的所述的蓝光有机电致发光材料中，咪唑并吡啶为缺电性基团且具有刚性平面结构，是一个较好的电子传输单元且热稳定性能好；蒽具有较高的荧光量子产率；因此基于该材料的有机电致发光器件有利于发光效率的提高。

