



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103450888 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 18

(21) 申请号 201310394683. 9

(22) 申请日 2013. 09. 03

(71) 申请人 太仓碧奇新材料研发有限公司

地址 215400 江苏省苏州市太仓市浏河镇新
闸村

(72) 发明人 蓝碧健

(74) 专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 柏尚春

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 333/76 (2006. 01)

C07D 339/08 (2006. 01)

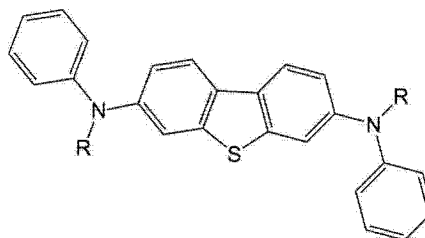
权利要求书3页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

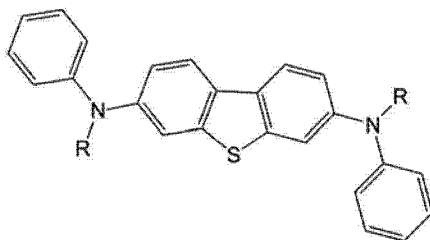
一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于有机发光材料领域,具体涉及一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法。本发明提出的发光材料在结构上含有二苯并噻吩及三芳胺,其优点如下:(1)是一种蓝光发光材料,发光效率高。(2)分子结构中含有二苯并噻吩基团,具有电子传输性能,在器件中发光层起电子传输层作用。(3)分子结构中含有三芳胺基团,具有空穴传输性能,在器件中发光层也可以起空穴传输层作用。该材料由3,7-二溴二苯并[b,d]噻吩、苯胺、碘、有机碘代物、氢氧化钠、碳酸钠、 FeCl_2 以及还原铁粉为起始原料,通过两步法制备获得,产业化前景明朗。

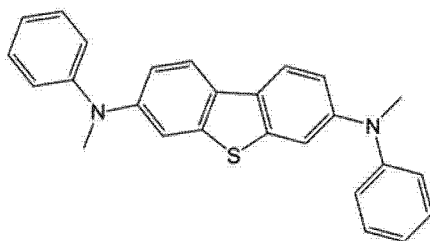


1. 一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法,其特征在于该材料在结构上含有二苯并噻吩,以及两个三芳胺,其结构式如下所示:



其中 R 为甲基、苯基、3- 甲基苯基、4- 甲基苯基、1- 萘基之一。

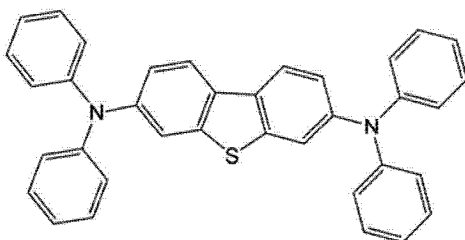
2. 根据权利要求 1 所述的发光材料,其特征在于 R 为甲基,材料的分子式为 $C_{26}H_{22}N_2S$, 化学结构式如下:



(A)

该化合物的名称为: N^3, N^7 -二甲基- N^3, N^7 -二苯基二苯并[b, d]噻吩-3, 7-二胺
英文名称为: N^3, N^7 -dimethyl- N^3, N^7 -diphenyldibenzo[b, d]thiophene-3, 7-diamine。

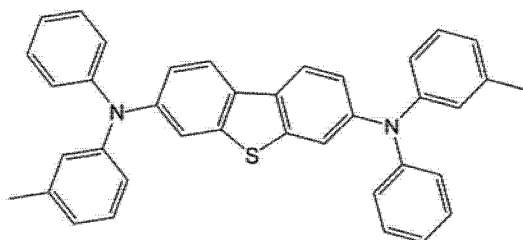
3. 根据权利要求 1 所述的发光材料,其特征在于 R 为苯基,材料的分子式为 $C_{36}H_{26}N_2S$, 化学结构式如下:



(B)

该化合物的名称为: N^3, N^3, N^7, N^7 -四苯基二苯并[b, d]噻吩-3, 7-二胺
英文名称为: N^3, N^3, N^7, N^7 -tetraphenyldibenzo[b, d]thiophene-3, 7-diamine。

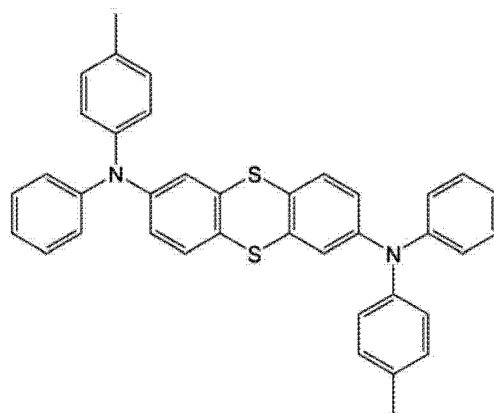
4. 根据权利要求 1 所述的发光材料,其特征在于 R 为 3- 甲基苯基,材料的分子式为 $C_{38}H_{30}N_2S$, 化学结构式如下:



(C)

该化合物的名称为： N^3, N^7 -二苯基- N^3, N^7 -二间甲苯基二苯并[b, d]噻吩-3, 7-二胺
英文名称为： N^3, N^7 -diphenyl- N^3, N^7 -dim-tolyldibenzo[b, d]thiophene-3, 7-diamine。

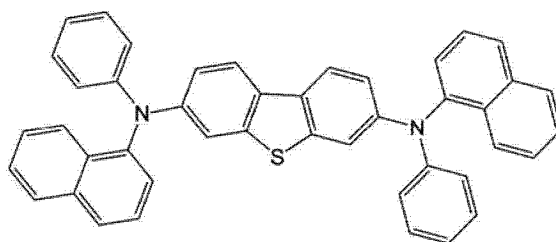
5. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于R为4-甲基苯基,材料的分子式为 $C_{38}H_{30}N_2S$,化学结构式如下:



(D)

该化合物的名称为： N^3, N^7 -二苯基- N^3, N^7 -二对甲苯基二苯并[b, d]噻吩-3, 7-二胺
英文名称为： N^3, N^7 -diphenyl- N^3, N^7 -dip-tolyldibenzo[b, d]thiophene-3, 7-diamine。

6. 根据权利要求1所述的发光材料,其特征在于R为1-萘基,材料的分子式为 $C_{44}H_{30}N_2S$,化学结构式如下:

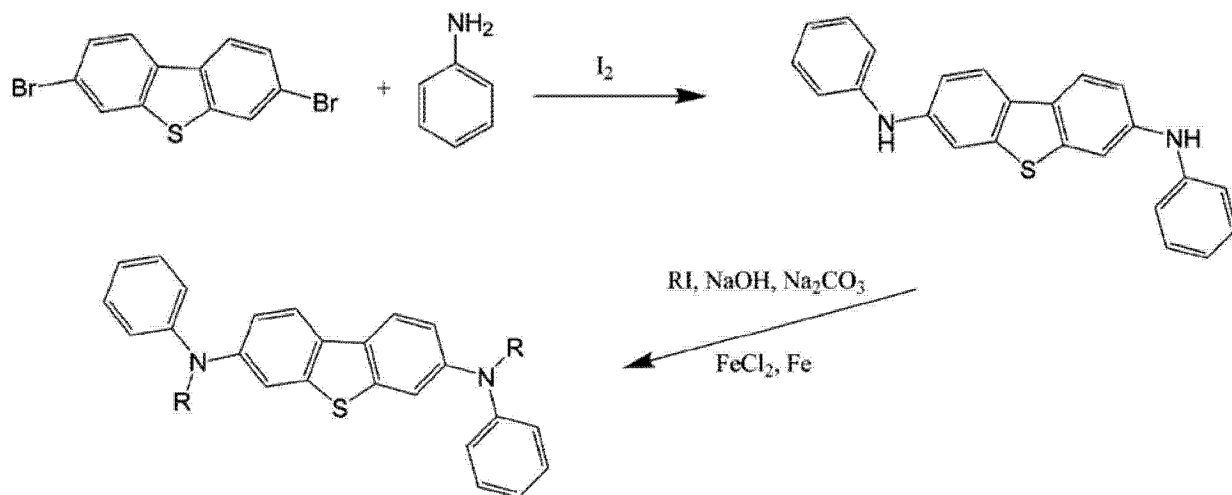


(E)

该化合物的名称为： N^3, N^7 -二1-萘基- N^3, N^7 -二苯基二苯并[b, d]噻吩-3, 7-二胺
英文名称为： N^3, N^7 -di(naphthalen-1-yl)- N^3, N^7 -diphenyldibenzo[b, d]thiophene-3, 7-diamine。

7. 一种如权利要求1~6所述的发光材料的制备方法,其特征在于该材料

由3, 7-二溴二苯并[b, d]噻吩、苯胺、碘、有机碘代物、氢氧化钠、碳酸钠、 $FeCl_2$ 以及还原铁粉为起始原料,通过两步法制备获得,反应方程式如下:



具体步骤如下：

氮气保护下，将 3,7-二溴二苯并[b,d]噻吩、苯胺、碘混合，加热至 100℃ 反应 8 小时，加入乙醇，过滤，固体与有机碘代物、氢氧化钠、碳酸钠、FeCl₂ 以及还原铁粉混合，加入正十二烷，加热至 180℃ 反应 6 小时，加入乙醇，过滤，固体用真空升华法纯化，得目标发光材料。

一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机发光材料技术领域,具体涉及一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 第3代显示技术中竞争最激烈的当属液晶显示(LCD),等离子体显示(PDP)、发光二极管(LED)、有机发光二极管(OLED)等。有机发光二极管(OLED)具有自发光、宽视角、工作电压低、反应时间快、可弯曲等优点,已成为国际上平板显示领域的一个研究热点。目前用于OLED的红、绿光材料已达到实用化要求。而蓝光材料则相对滞后,且蓝光通过色转换可获得红光和绿光,因此发明高性能的蓝光材料具有重要意义。对于全色显示来说,蓝光材料的发光效率要达到 $4 \sim 5 \text{cd/A}$, CIE色坐标需满足 $(0.14 \sim 0.16, <0.15)$,已经报道的蓝光材料主要有芳烃类、芳胺类、有机硼类、有机硅类等。其中芳烃类是研究较多的蓝光发光材料,包括芴类、苯乙烯类、蒽类等。研究者们常将几种结构集中到一个分子上来改善芳烃类蓝光材料的性能。

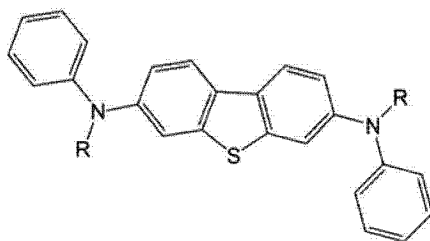
[0003] 本发明将二苯并噻吩与给三芳胺链接,是一种新型有机发光材料,其优点如下:(1)是一种蓝光发光材料,发光效率大于 5cd/A 。(2)分子结构中含有二苯并噻吩基团,具有电子传输性能,在器件中发光层本身起电子传输层作用。(3)分子结构中含有三芳胺基团,具有空穴传输性能,在器件中发光层本身也可以起空穴传输层作用。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提出一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法。

[0005] 本发明提出的蓝光有机电致发光材料,在结构上含有二苯并噻吩,以及三芳胺基团,其结构式如下所示:

[0006]



[0007] 其中R为甲基、苯基、3-甲基苯基、4-甲基苯基、1-萘基之一。

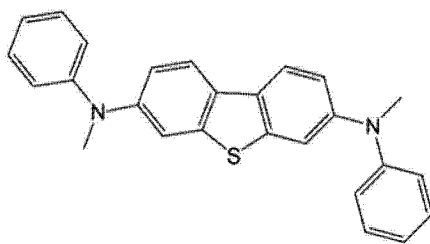
[0008] 本发明特别提出以下几种有机电致发光材料:

[0009] (1) N^3, N^7 -二甲基- N^3, N^7 -二苯基二苯并[b,d]噻吩-3,7-二胺

[0010] 英文名称: N^3, N^7 -dimethyl- N^3, N^7 -diphenyldibenzob[b,d]thiophene-3,7-diamine

[0011] 分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{S}$,化学结构式如下:

[0012]



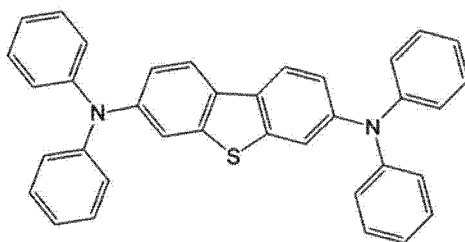
(A)

[0013] (2) 中文名称： N^3, N^3, N^7, N^7 -四苯基二苯并[b,d]噻吩-3,7-二胺

[0014] 英文名称： N^3, N^3, N^7, N^7 -tetraphenyldibenzo[b,d]thiophene-3,7-diamine

[0015] 分子式为 $C_{36}H_{26}N_2S$, 化学结构式如下：

[0016]



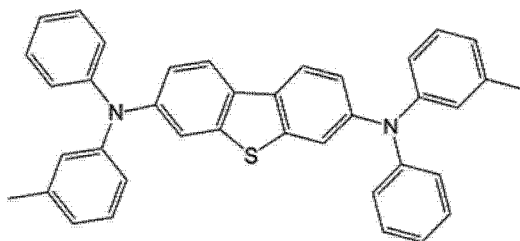
(B)

[0017] (3) 中文名称： N^3, N^7 -二苯基- N^3, N^7 -二间甲苯基二苯并[b,d]噻吩-3,7-二胺

[0018] 英文名称： N^3, N^7 -diphenyl- N^3, N^7 -dim-tolyldibenzo[b,d]thiophene-3,7-diamine

[0019] 分子式为 $C_{38}H_{30}N_2S$, 化学结构式如下：

[0020]



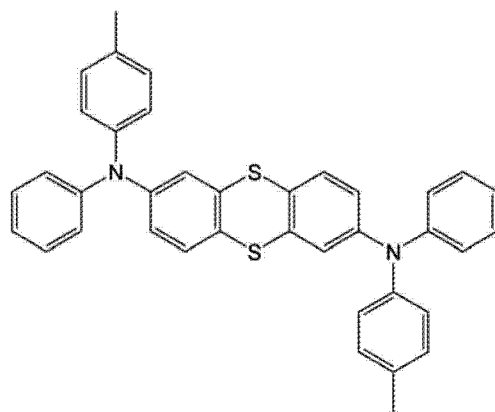
(C)

[0021] (4) 中文名称： N^3, N^7 -二苯基- N^3, N^7 -二对甲苯基二苯并[b,d]噻吩-3,7-二胺

[0022] 英文名称： N^3, N^7 -diphenyl- N^3, N^7 -dip-tolyldibenzo[b,d]thiophene-3,7-diamine

[0023] 分子式为 $C_{38}H_{30}N_2S$, 化学结构式如下：

[0024]



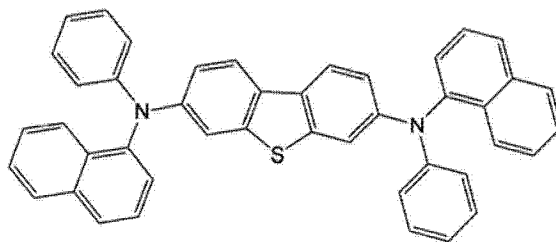
(D)

[0025] (5) 中文名称： N^3, N^7 -二(1-萘基)- N^3, N^7 -二苯基二苯并[b, d]噻吩-3, 7-二胺

[0026] 英文名称： N^3, N^7 -di(naphthalen-1-yl)- N^3, N^7 -diphenyldibenzo[b, d]thiophene-3, 7-diamine

[0027] 分子式为 $C_{44}H_{30}N_2S$, 化学结构式如下：

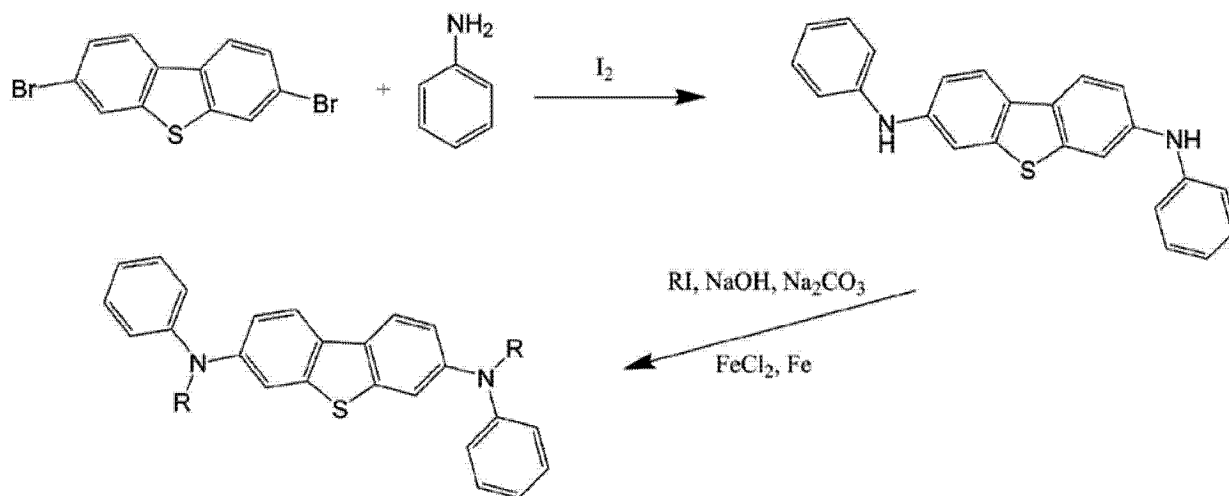
[0028]



(E)

[0029] 本发明还提出了该类发光材料的制备方法, 该材料由 3, 7-二溴二苯并[b, d]噻吩、苯胺、碘、有机碘代物、氢氧化钠、碳酸钠、 $FeCl_2$ 以及还原铁粉为起始原料, 通过两步法制备获得, 反应方程式如下：

[0030]



[0031] 具体步骤如下：

[0032] 氮气保护下, 将 3, 7-二溴二苯并[b, d]噻吩、苯胺、碘混合, 加热至 $100^\circ C$ 反应 8 小时, 加入乙醇, 过滤, 固体与有机碘代物、氢氧化钠、碳酸钠、 $FeCl_2$ 以及还原铁粉混合, 加入

正十二烷,加热至 180℃反应 6 小时,加入乙醇,过滤,固体用真空升华法纯化,得目标发光材料。

附图说明

[0033] 图 1 为蓝光有机电致发光材料结构式。

具体实施方式

[0034] 下面通过实施例进一步描述本发明

[0035] 实施例 1

[0036] 氮气保护下,在三颈瓶中,将 0.01mol 3,7-二溴二苯并 [b, d] 噻吩、0.024mol 苯胺、50mg 碘混合,加热至 100℃反应 8 小时,加入乙醇 100mL,过滤,固体与 0.025mol 碘甲烷、0.02mol 氢氧化钠、0.02mol 碳酸钠、0.02mol FeCl_2 以及 0.2g 还原铁粉混合,加入正十二烷 100mL,加热至 180℃反应 6 小时,加入乙醇 200mL,过滤,固体用真空升华法纯化,得发光材料 N^3, N^7 -二甲基- N^3, N^7 -二苯基二苯并 [b, d] 噻吩-3,7-二胺 (A),收率:71%,熔点:269-270℃,元素分析:C, 79.12;H, 5.65;N, 7.13;S, 8.10, 计算值 C, 79.15;H, 5.62;N, 7.10;S, 8.13, 质谱测试:m/z:394(100.0%)。

[0037] 以真空蒸镀法制作结构为 ITO/NPB(100nm)/发光材料 (A) (60nm)/Alq3(100nm)/Mg:Ag 的器件,器件发蓝光,发光效率为 5.1cd/A。

[0038] 实施例 2

[0039] 氮气保护下,在三颈瓶中,将 0.01mol 3,7-二溴二苯并 [b, d] 噻吩、0.024mol 苯胺、50mg 碘混合,加热至 100℃反应 8 小时,加入乙醇 100mL,过滤,固体与 0.025mol 碘苯、0.02mol 氢氧化钠、0.02mol 碳酸钠、0.02mol FeCl_2 以及 0.2g 还原铁粉混合,加入正十二烷 100mL,加热至 180℃反应 6 小时,加入乙醇 200mL,过滤,固体用真空升华法纯化,得发光材料 $\text{N}^3, \text{N}^3, \text{N}^7, \text{N}^7$ -四苯基二苯并 [b, d] 噻吩-3,7-二胺 (B),收率:45%,熔点:>300℃,元素分析:C, 83.33;H, 5.08;N, 5.42;S, 6.17, 计算值 C, 83.36;H, 5.05;N, 5.40;S, 6.18, 质谱测试:m/z:518(100.0%)。

[0040] 以真空蒸镀法制作结构为 ITO/NPB(100nm)/发光材料 (B) (60nm)/Alq3(100nm)/Mg:Ag 的器件,器件发蓝光,发光效率为 5.3cd/A。

[0041] 实施例 3

[0042] 氮气保护下,在三颈瓶中,将 0.01mol 3,7-二溴二苯并 [b, d] 噻吩、0.024mol 苯胺、50mg 碘混合,加热至 100℃反应 8 小时,加入乙醇 100mL,过滤,固体与 0.025mol 3-甲基碘苯、0.02mol 氢氧化钠、0.02mol 碳酸钠、0.02mol FeCl_2 以及 0.2g 还原铁粉混合,加入正十二烷 100mL,加热至 180℃反应 6 小时,加入乙醇 200mL,过滤,固体用真空升华法纯化,得发光材料 N^3, N^7 -二苯基- N^3, N^7 -二间甲苯基二苯并 [b, d] 噻吩-3,7-二胺 (C),收率:29%,熔点:>300℃,元素分析:C, 83.45;H, 5.56;N, 5.15;S, 5.84, 计算值 C, 83.48;H, 5.53;N, 5.12;S, 5.86, 质谱测试:m/z:546(100.0%)。

[0043] 以真空蒸镀法制作结构为 ITO/NPB(100nm)/发光材料 (C) (60nm)/Alq3(100nm)/Mg:Ag 的器件,器件发蓝光,发光效率为 5.2cd/A。

[0044] 实施例 4

[0045] 氮气保护下,在三颈瓶中,将 0.01mol 3,7-二溴二苯并 [b, d] 噻吩、0.024mol 苯胺、50mg 碘混合,加热至 100℃ 反应 8 小时,加入乙醇 100mL,过滤,固体与 0.025mol 4-甲基碘苯、0.02mol 氢氧化钠、0.02mol 碳酸钠、0.02mol FeCl_2 以及 0.2g 还原铁粉混合,加入正十二烷 100mL,加热至 180℃ 反应 6 小时,加入乙醇 200mL,过滤,固体用真空升华法纯化,得发光材料 N^3, N^7 -二苯基 - N^3, N^7 -二对甲苯基二苯并 [b, d] 噻吩 -3,7-二胺 (D), 收率:35%, 熔点: > 300℃, 元素分析: C, 83.41; H, 5.56; N, 5.16; S, 5.87, 计算值 C, 83.48; H, 5.53; N, 5.12; S, 5.86, 质谱测试: m/z : 546 (100.0%)。

[0046] 以真空蒸镀法制作结构为 ITO/NPB(100nm)/发光材料 (D) (60nm)/Alq3(100nm)/Mg:Ag 的器件,器件发蓝光,发光效率为 5.2cd/A。

[0047] 实施例 5

[0048] 氮气保护下,在三颈瓶中,将 0.01mol 3,7-二溴二苯并 [b, d] 噻吩、0.024mol 苯胺、50mg 碘混合,加热至 100℃ 反应 8 小时,加入乙醇 100mL,过滤,固体与 0.025mol 11-碘代萘、0.02mol 氢氧化钠、0.02mol 碳酸钠、0.02mol FeCl_2 以及 0.2g 还原铁粉混合,加入正十二烷 100mL,加热至 180℃ 反应 6 小时,加入乙醇 200mL,过滤,固体用真空升华法纯化,得发光材料 N^3, N^7 -二 1-萘基 - N^3, N^7 -二苯基二苯并 [b, d] 噻吩 -3,7-二胺 (E), 收率:19%, 熔点: > 300℃, 元素分析: C, 85.44; H, 4.85; N, 4.56; S, 5.15, 计算值 C, 85.40; H, 4.89; N, 4.53; S, 5.18, 质谱测试: m/z : 618 (100.0%)。

[0049] 以真空蒸镀法制作结构为 ITO/NPB(100nm)/发光材料 (E) (60nm)/Alq3(100nm)/Mg:Ag 的器件,器件发蓝光,发光效率为 5.5cd/A。

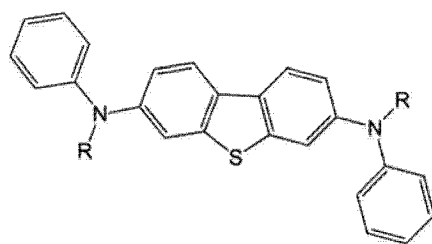


图 1

专利名称(译)	一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN103450888A	公开(公告)日	2013-12-18
申请号	CN201310394683.9	申请日	2013-09-03
[标]申请(专利权)人(译)	太仓碧奇新材料研发有限公司		
申请(专利权)人(译)	太仓碧奇新材料研发有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	太仓碧奇新材料研发有限公司		
[标]发明人	蓝碧健		
发明人	蓝碧健		
IPC分类号	C09K11/06 C07D333/76 C07D339/08		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机发光材料领域，具体涉及一种蓝光有机电致发光材料及其制备方法。本发明提出的发光材料在结构上含有二苯并噻吩及三芳胺，其优点如下：（1）是一种蓝光发光材料，发光效率高。（2）分子结构中含有二苯并噻吩基团，具有电子传输性能，在器件中发光层起电子传输层作用。（3）分子结构中含有三芳胺基团，具有空穴传输性能，在器件中发光层也可以起空穴传输层作用。该材料由3,7-二溴二苯并[b,d]噻吩、苯胺、碘、有机碘代物、氢氧化钠、碳酸钠、FeCl₂以及还原铁粉为起始原料，通过两步法制备获得，产业化前景明朗。

