



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104017564 A

(43) 申请公布日 2014. 09. 03

(21) 申请号 201310066112. 2

代理人 郝传鑫 熊永强

(22) 申请日 2013. 02. 28

(51) Int. Cl.

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

C09K 11/06 (2006. 01)

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

C07D 403/14 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

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 王平 张振华 黄辉

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

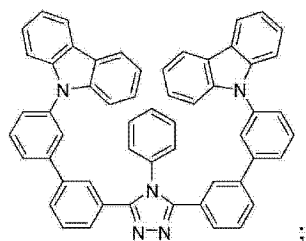
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

双极性蓝光磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件

(57) 摘要

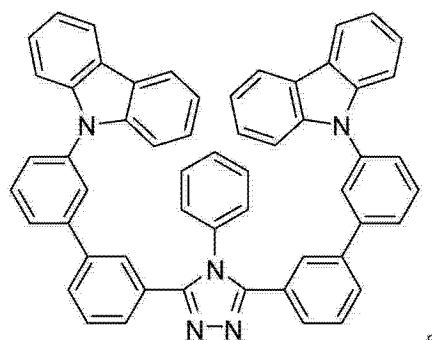
本发明属于有机电致发光材料,其公开了一种双极性蓝光磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件;该材料具有构式如下:



本发明提供的双极性蓝

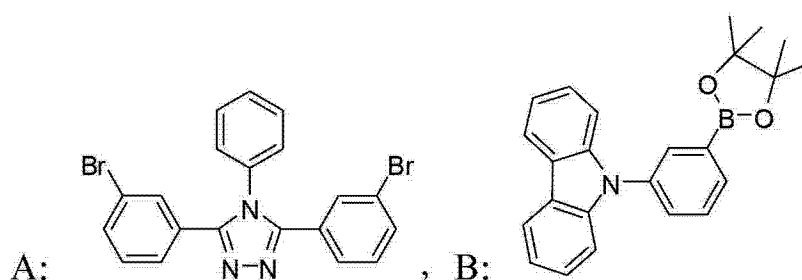
光磷光材料,具有空穴传输性质和电子传输性质,使在发光层中空穴和电子的传输平衡,大大提高发光效率;同时,双极性蓝光磷光材料为具有双极性载流子传输能力和较高的三线态能级,能有效的防止发光过程中将能量回传给发光层的主体材料;另外,该双极性蓝光磷光材料还具有热稳定性较好,可用于有机电致发光器件的发光层的主体材料。

1. 一种双极性蓝光磷光材料,其特征在于,其结构式如下:

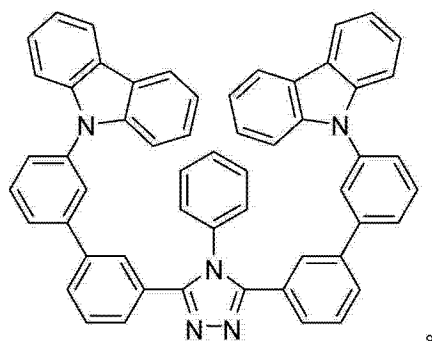


2. 根据权利要求1所述的双极性蓝光磷光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

分别提供如下结构式表示的化合物A和B:



在无氧环境下,将化合物A和B按照1:2~2.4的摩尔比例加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中溶解后,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双极性蓝光磷光材料:



3. 根据权利要求2所述的双极性蓝光磷光材料的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

4. 根据权利要求2所述的双极性蓝光磷光材料的制备方法,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。

5. 根据权利要求2所述的双极性蓝光磷光材料的制备方法,其特征在于,所述催化剂为摩尔比为1:4~8的醋酸钯与三邻甲苯基膦混合物或者摩尔比为1:4~8的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;所述催化剂与所述化合物A的摩尔比为1:20~1:100。

6. 根据权利要求2所述的双极性蓝光磷光材料的制备方法,其特征在于,所述碱溶

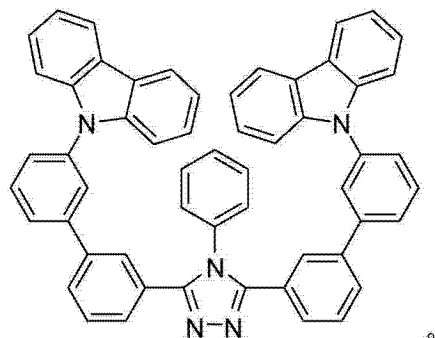
液选自碳酸钠溶液、碳酸钾溶液及碳酸氢钠溶液中的至少一种；所述碱溶液的摩尔浓度为 2mol/L；所述碱溶液中，碱与化合物 A 的摩尔比为 20:1。

7. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光材料的制备方法，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。

8. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光材料的制备方法，其特征在于，所述 Suzuki 耦合反应停止并冷却到室温，分离提纯反应液包括如下步骤：

用二氯甲烷萃取多次反应液，然后合并有机相，并用无水硫酸镁干燥有机相后旋干，得到粗产物，所述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状固体，将所述固体在真空下 50℃干燥 24h，得到所述双极性蓝光磷光材料。

9. 一种有机电致发光器件，包括依次层叠的阳极导电基底、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层以及阴极层，其特征在于，所述发光层的材质为双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱按照 10% 的质量百分比掺杂到如下结构式表示的双极性蓝光磷光材料中得到的掺杂混合材料：



双极性蓝光磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及,尤其涉及一种双极性蓝光磷光材料及其制备方法。本发明还涉及一种采用双极性蓝光磷光材料作为发光层主体材料的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件具有驱动电压低、响应速度快、视角范围宽以及可通过化学结构微调改变发光性能使色彩丰富,容易实现分辨率高、重量轻、大面积平板显示等优点,被誉为“21 世纪平板显示技术”,成为材料、信息、物理等学科和平板显示领域研究的热点。未来高效的商业化有机发光二极管将很可能会含有有机金属磷光体,因为它们可以将单线态和三线态激子均捕获,从而实现 100% 的内量子效率。然而,由于过渡金属配合物的激发态激子寿命相对过长,导致不需要的三线态-三线态(T_1-T_1)在器件实际工作中淬灭。为了克服这个问题,研究者们常将三线态发光物掺杂到有机主体材料中。

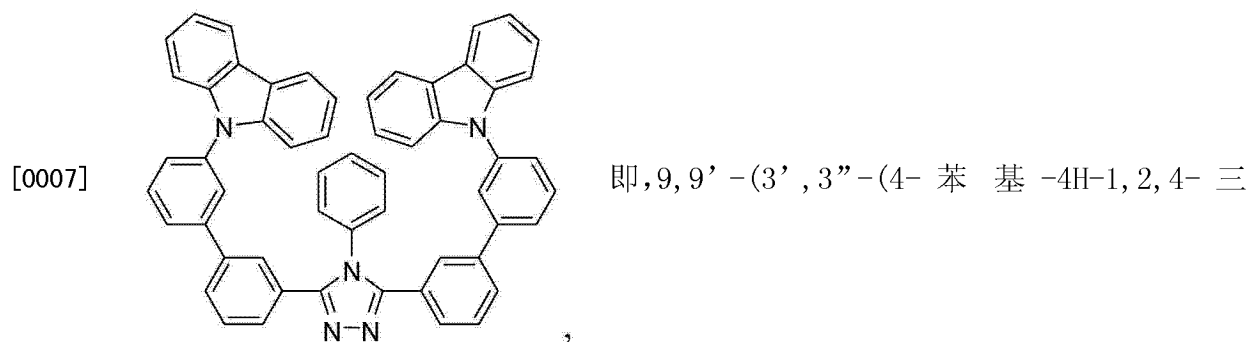
[0003] 近年来,绿色和红色磷光 OLED 器件展示出令人满意的电致发光效率。而高效的蓝色磷光器件却很少,主要原因是缺乏同时具有较好的载流子传输性能和较高的三线态能级(E_T)的主体材料。

发明内容

[0004] 本发明目的在于提供一种双极性蓝光磷光材料。

[0005] 本发明的又一目的在于提供一种制备上述双极性蓝光磷光材料的方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供的双极性蓝光磷光材料,其结构如式如下所示:

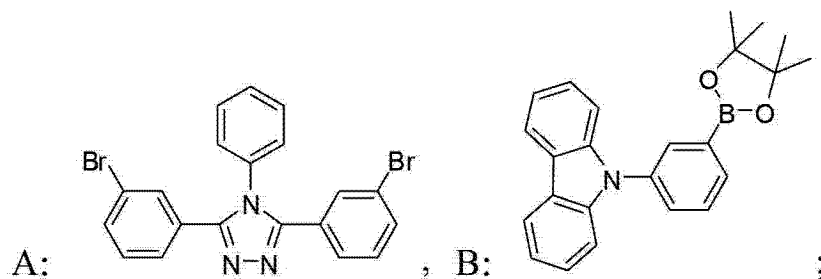


唑-3,5-二基)二(二苯基-3',3-二基))二(9H-吡唑)。

[0008] 本发明实施例的另一目的在于提供所述双极性蓝光磷光材料的制备方法,包括如下步骤:

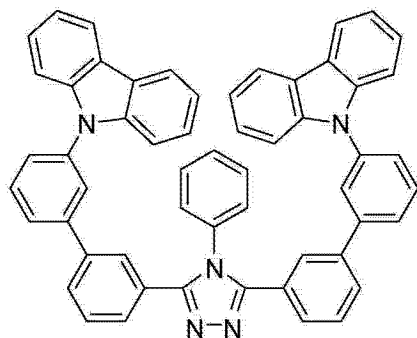
[0009] 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B,

[0010]



[0011] 在无氧环境下,将摩尔比为 1:2 ~ 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后,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双极性蓝光磷光材料:

[0012]



[0013] 在优选的实施例中,无氧环境为氮气、氩气至少一种组成的无氧环境。

[0014] 在优选的实施例中,有机溶剂选自甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

[0015] 在优选的实施例中,所述催化剂为三苯基膦二氯化钯、四三苯基膦钯、摩尔比为 1:4 ~ 8 的醋酸钯与三邻甲苯基膦混合物或者摩尔比为 1:4 ~ 8 的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;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;所述碱溶液的摩尔浓度为 2mol/L;所述碱溶液中,碱与化合物 A 的摩尔比为 20:1。

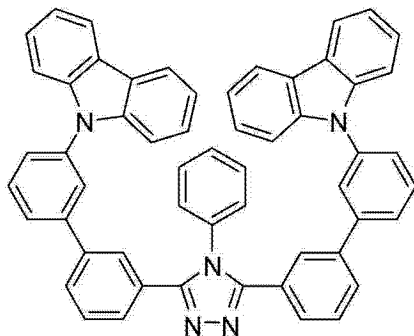
[0017] 在优选的实施例中,Suzuki 反应的反应温度为 90 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 36 小时。

[0018] 在优选的实施例中,所述 Suzuki 耦合反应停止并冷却到室温,分离提纯反应液过程包括如下步骤:

[0019] 用二氯甲烷萃取多次反应液,然后合并有机相,并用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产物,所述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状固体,将所述固体在真空下 50℃ 干燥 24h,得到所述双极性蓝光磷光材料。

[0020] 本发明的又一目的在于提供一种有机电致发光器件,包括依次层叠的阳极导电基底、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层以及阴极层,其中,所述发光层的材质为双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(FIrpic)按照 10% 的质量百分比掺杂到如下结构式表示的双极性蓝光磷光材料(用 P 表示)中得到的掺杂混合材料:

[0021]



[0022] 有机电致发光器件中,阳极导电基底采用铟锡氧化物(ITO)玻璃,阳极层为ITO,基底为玻璃;

[0023] 空穴注入层的材质采用PEDOT:PSS,其中,冒号“:”表示混合;PEDOT是聚(3,4-亚乙二氧基噻吩),PSS是聚(苯乙烯磺酸)。

[0024] 空穴传输层的材质为NPD,NPD为N,N'-二[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-联苯基-4,4'-二胺;

[0025] 电子传输层的材质为Alq₃,Alq₃是8-羟基喹啉铝;

[0026] 电子注入层的材质为LiF;

[0027] 阴极层的材质为铝(Al);

[0028] 因此,所述有机电致发光器件可按如下结构表示,其中斜杠“/”表示层状结构:

[0029] ITO玻璃/PEDOT:PSS/NPD/P:FIrpic/Alq₃/LiF/Al。

[0030] 本发明提供的双极性蓝光磷光材料,具有空穴传输性质和电子传输性质,使在发光层中空穴和电子的传输平衡,大大提高发光效率;同时,双极性蓝光磷光材料为具有双极性载流子传输能力和较高的三线态能级,能有效的防止发光过程中将能量回传给发光层的主体材料;另外,该双极性蓝光磷光材料还具有热稳定性较好,可用于有机电致发光器件的发光层的主体材料。

[0031] 本发明提供的双极性蓝光磷光材料制备方法,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

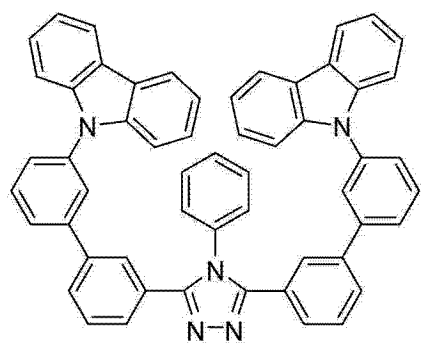
[0032] 图1为实施例1制得的双极性蓝光磷光材料的热失重分析图;

[0033] 图2为实施例5制得的有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

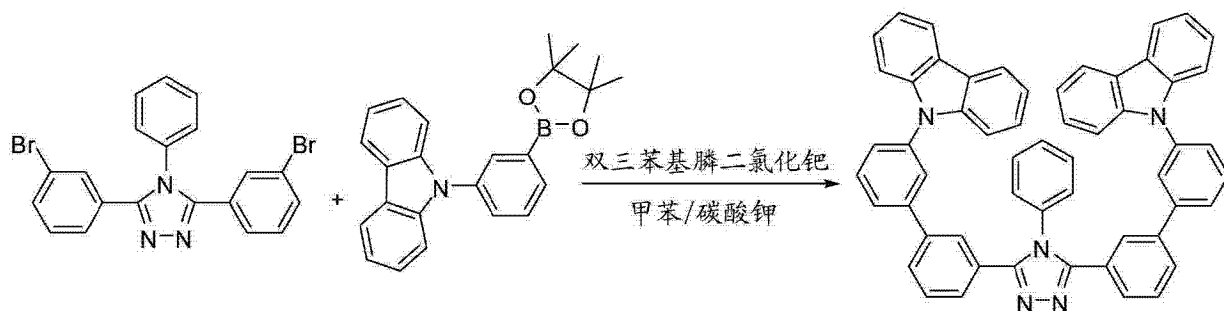
[0034] 为了更好地理解本发明的内容,下面通过具体的实例和图例来进一步说明本发明的技术案,具体包括材料制备和器件制备,但这些实施实例并不限制本发明,其中,化合物A的单体参照文献(Organic Electronics, 2012, DOI:org/10.1016/j.orgel.2012.06.025.)公开的方法合成得到,化合物B的单体从市场上购买得到。

[0035] 实施例1:本实施例的双极性蓝光磷光材料,其结构为



制备步骤如下：

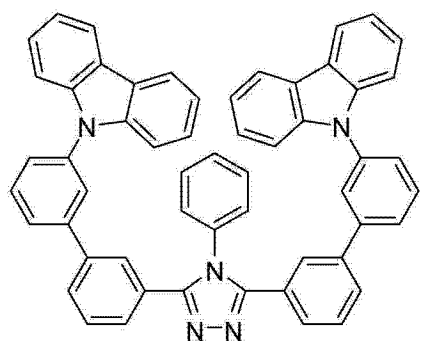
[0036]



[0037] 在氩气保护下,3,5-二(3-溴苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑(91mg,0.2mmol)、9-(3-频哪醇硼酸酯苯基)-9H-咔唑(148mg,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钾(5.6mg,0.008mmol);将烧瓶加热到100℃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。产率为76%。质谱: m/z 779.3 (M^+);元素分析(%) $C_{56}H_{37}N_5$:理论值:C86.24,H4.78,N8.98;实测值:C86.25,H4.80,N8.96。

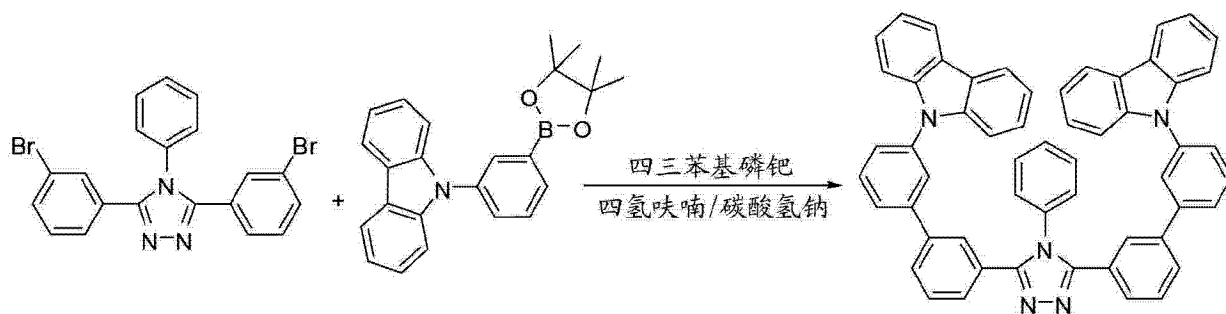
[0038] 图1为实施例1制得的双极性蓝光磷光材料的热失重分析图;热失重分析是由Perkin-Elmer Series7热分析系统测量完成的,所有测量均在室温大气中完成。由图1可知,5%的热失重温度(T_d)是398℃。

[0039] 实施例2:本实施例的双极性蓝光磷光材料,其结构为



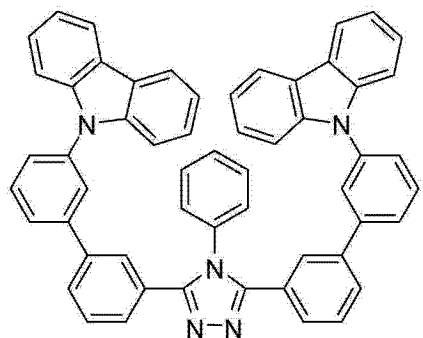
制备步骤如下：

[0040]



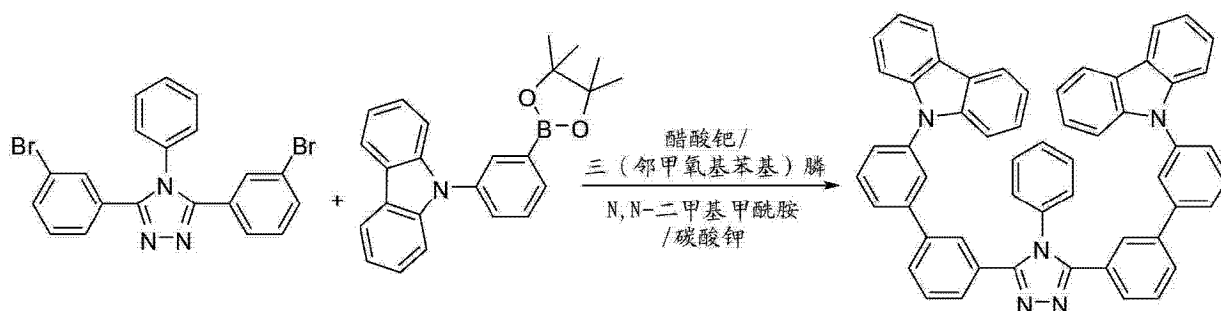
[0041] 氮气和氩气混合气保护下,将 3,5-二(3-溴苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑 (137mg, 0.3mmol)、9-(3-频哪醇硼酸酯苯基)-9H-咔唑 (244mg, 0.66mmol) 和 15mL 四氢呋喃加入 50mL 规格的两口瓶中,充分溶解后通入氮气和氩气的混合气排空气约 20min 后,然后将四三苯基膦钾 (4mg, 0.003mmol) 加入其中,充分溶解后再加入碳酸氢钠 (3mL, 2mol/L) 溶液。再充分通氮气和氩气的混合气排空气约 10min 后,将两口瓶加入到 70℃ 进行 Suzuki 耦合反应 48h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,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。产率为 82%。

[0042] 实施例 3: 本实施例的双极性蓝光磷光材料,其结构为



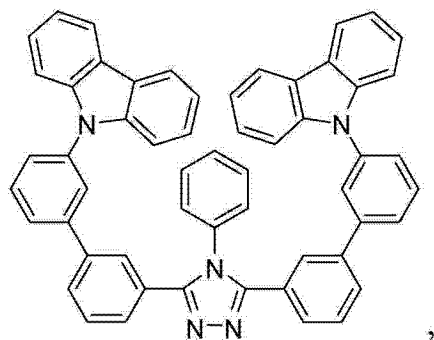
制备步骤如下:

[0043]



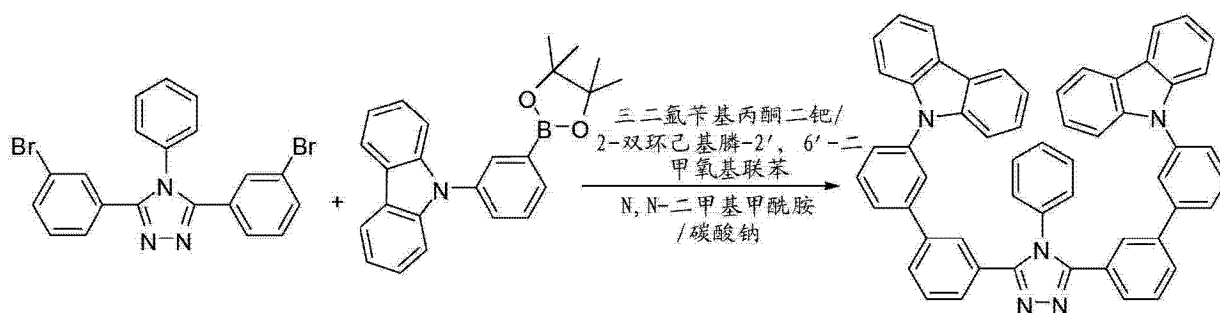
[0044] 氮气保护下,将 3,5-二(3-溴苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑 (137mg, 0.3mmol)、9-(3-频哪醇硼酸酯苯基)-9H-咔唑 (266mg, 0.72mmol)、醋酸钾 (3.5mg, 0.015mmol) 和三(邻甲氧基苯基)膦 (21mg, 0.06mmol) 加入到盛有 12mL 的 N,N-二甲基甲酰胺的烧瓶中,充分溶解后加入碳酸钾 (3mL, 2mol/L) 溶液,随后往烧瓶中通氮气排空气约 30min 后;将烧瓶加热到 130℃ 进行 Suzuki 耦合反应 12h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥后旋干,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。产率为 75%。

[0045] 实施例 4：本实施例的双极性蓝光磷光材料，其结构为



制备步骤如下：

[0046]



[0047] 氮气保护下，将，将 3,5-二(3-溴苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑 (137mg, 0.3mmol)、9-(3-频哪醇硼酸酯苯基)-9H-咔唑 (266mg, 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 120℃ 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。产率为 79%。

[0048] 实施例 5：

[0049] 本实施例为有机电致发光器件，其发光层的主体材料采用本发明制得的双极性蓝光磷光材料，即 9,9'-(3',3''-(4-苯基-4H-1,2,4-三唑-3,5-二基)二(二苯基-3',3-二基))二(9H-咔唑)(用 P 表示)。该有机电致发光器件，其结构如图 2 所示，包括依次层叠的 ITO 玻璃(即玻璃和 ITO 阳极层)衬底层 1、材质为 PEDOT:PSS 的空穴注入层 2、材质为 NPD 的空穴传输层 3、发光层 4(以本发明制得的双极性蓝光磷光材料 P 作为主体材料，掺杂 10wt% 的 FIrpic，表示为 P:FIrpic)、材质为 Alq₃ 的电子传输层 5、材质为 LiF 的电子注入层 6、材质为铝的阴极层 7；该有机电致发光器件的各功能层的厚度依次分别为：ITO 玻璃(150nm)、PEDOT:PSS(30nm)、NPD (20nm)、P:FIrpic(20nm)、Alq₃(30nm)、LiF(1.5nm)、Al(150nm)，括号内数值为各功能的厚度值。

[0050] 该有机电致发光器件制作的具体方法为：

[0051] 在经过清洗的阳极导电玻璃(ITO 玻璃)衬底的 ITO 层上首先旋涂 PEDOT:PSS，待 PEDOT:PSS 干燥后再 PEDOT:PSS 表面依次层叠蒸镀 NPD、P:FIrpic、Alq₃、LiF 和 Al。

[0052] 对所制得的有机电致发光器件的电流-亮度-电压特性进行测试，其中

电流-亮度-电压特性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, 结果表明: 器件的启动电压为 3.5V, 在 1000cd/m^2 的亮度下, 流明效率为 12.2lm/W 。

[0053] 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, 本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

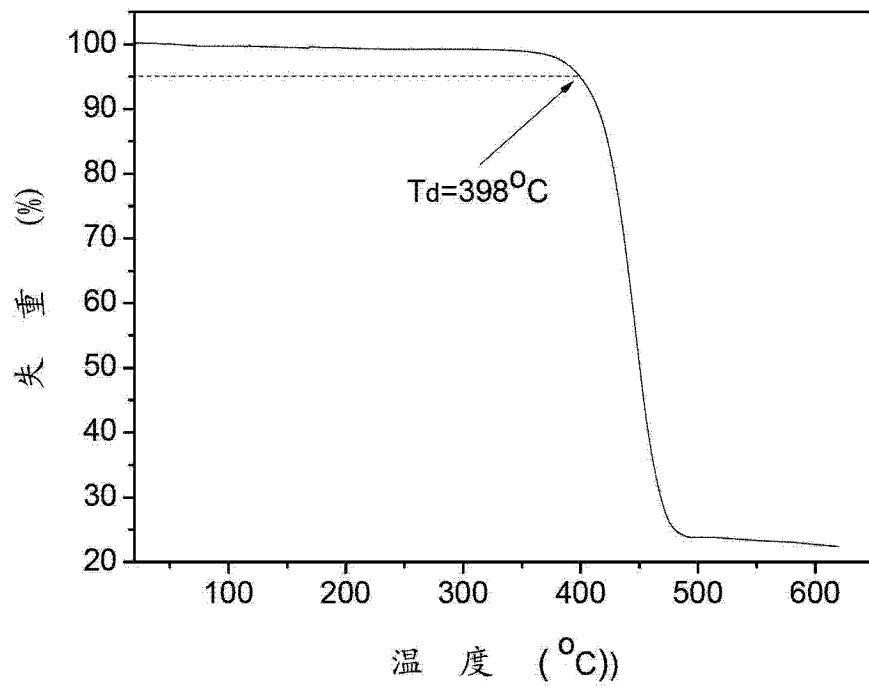


图 1

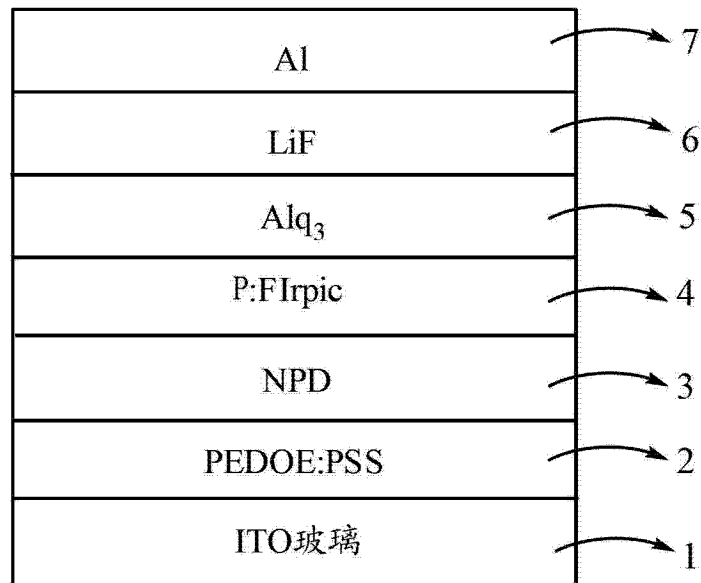
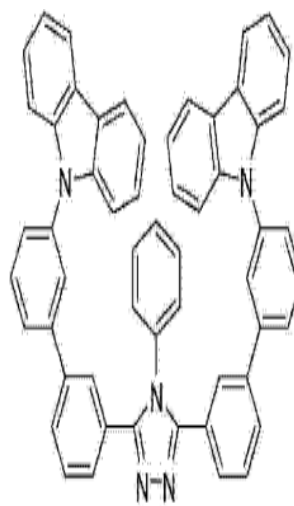


图 2

专利名称(译)	双极性蓝光磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104017564A	公开(公告)日	2014-09-03
申请号	CN201310066112.2	申请日	2013-02-28
[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 王平 张振华 黄辉		
发明人	周明杰 王平 张振华 黄辉		
IPC分类号	C09K11/06 C07D403/14 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光材料，其公开了一种双极性蓝光磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件；该材料具有构式如下：本发明提供的双极性蓝光磷光材料，具有空穴传输性质和电子传输性质，使在发光层中空穴和电子的传输平衡，大大提高发光效率；同时，双极性蓝光磷光材料为具有双极性载流子传输能力和较高的三线态能级，能有效的防止发光过程中将能量回传给发光层的主体材料；另外，该双极性蓝光磷光材料还具有热稳定性较好，可用于有机电致发光器件的发光层的主体材料。



本发明提供的双极性蓝