



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104629723 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201310554025. 1

(22) 申请日 2013. 11. 08

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518000 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 钟铁涛

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 333/76(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

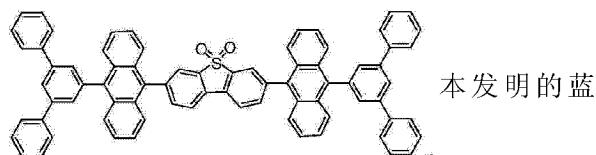
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

蓝光有机电致发光材料及其制备方法和应用

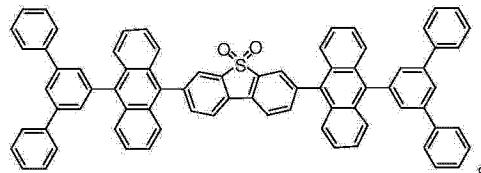
(57) 摘要

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：



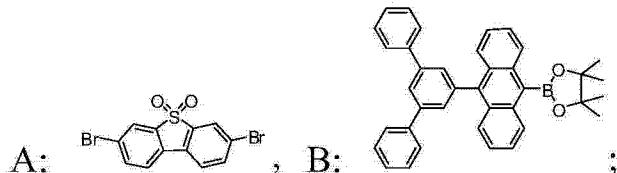
光有机电致发光材料，具有很高的荧光量子产率；二氧化硫为大平面刚性结构，是一个较好的电子传输单元，有利载流子传输平衡，大大提高发光效率。

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:

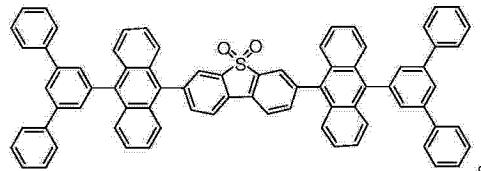


2. 一种如权利要求 1 所述的蓝光有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,其步骤如下:

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(邻甲基苯基)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,用二氯甲烷萃取反应液多次并合并有机相,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

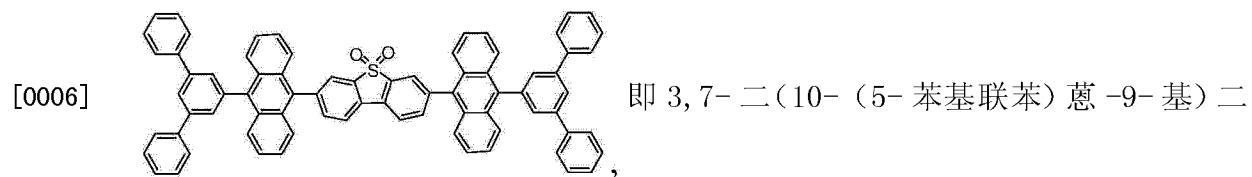
[0002] 自从 C. W. Tang 等第一次报道有机发光二极管(OLED)以来,无论是小分子还是聚合物发光二极管,都取得了巨大的发展。其潜在的应用是全彩色平板显示器和固态白光照明。在三基色中,红光和绿光二极管都已经接近实际应用的要求,但蓝光材料由于带隙较宽,以及较低的最高占据轨道(HOMO)能级,因此存在较大的载流子注入能垒;同时,由于发射能量高、不稳定、易发生能量转移而引起发射色不纯,所以发展相对缓慢。研发高效率、高稳定性能的蓝光发射材料,仍然是个难题。

[0003] 在材料的开发上,有两种思路可供选择,一是研发新型的蓝色磷光材料,另一是开发新型的蓝色荧光材料。荧光材料的一大优势是稳定,效率衰减不像磷光器件那样厉害。已经有许多新型的蓝色荧光材料见诸报道,如:二苯乙烯苯类(DSA),吡啶铍配合物,多苯基取代苯类,芴类,尤其是以螺芴类衍生物,蒽类衍生物以及芴蒽杂化体。最近,Lyu 等报道了一类以四苯基硅为核的蒽类衍生物,这类化合物具有较高的玻璃化转变温度($T_g=102 \sim 177^\circ\text{C}$),并具有较高的色纯度,其掺杂器件效率高达 $7.5\text{cd}/\text{A}$,发射峰在 460nm 。虽然许多蓝光材料已经被报道,但是高效率,发射性能稳定的材料还是少之又少。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题在于热稳定性较好和发光效率较高的蓝光有机电致发光材料。

[0005] 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:

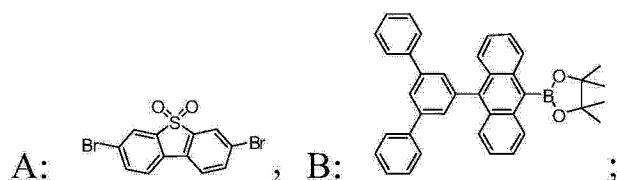


氧化硫芴。

[0007] 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:

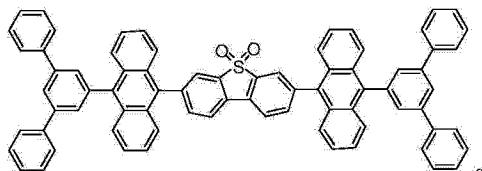
[0008] 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B,

[0009]



[0010] 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:

[0011]



[0012] 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,

[0013] 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苯基丙酮二钯,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;更优选,所述混合物为醋酸钯与三(邻甲基苯基)膦的混合物,或者所述混合物为三二氯苯基丙酮二钯与 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯的混合物。

[0014] 所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

[0015] 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。

[0016] 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。

[0017] 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。

[0018] 在优选的实施例中,所述分离提纯反应液包括:

[0019] Suzuki 耦合反应停止后,用二氯甲烷萃取反应液多次并合并有机相,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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 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。

[0023] 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传输层、发光层、电子传输/空穴阻挡层、电子注入层、阴极层;其中,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;空穴传输层的材质为 N,N'-二[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(NPD);发光层的材质为上述所述蓝光有机电致发光材料,即 3,7-二(10-(5-苯基联苯)蒽-9-基)二氧化硫芴掺杂 2% 质量百分比的 4,4'-双[4-(二对甲苯基氨基)苯乙烯基]联苯(DPAVBi)组成的掺杂混合物;电子传输/空穴阻挡层的材质为 2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲啰啉(BCP);

电子注入层的材质为 LiF ;阴极层的材质为 Al。

[0024] 本发明具有以下优点：

[0025] (1) 该蓝光有机电致发光材料中, 葸具有很高的荧光量子产率; 二氧化硫芴为大平面刚性结构, 是一个较好的电子传输单元, 有利载流子传输平衡, 大大提高发光效率。

[0026] (2) 该化合物具有良好的热稳定性, 其分解温度和玻璃化转变温度都很高。

[0027] 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

[0028] 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；

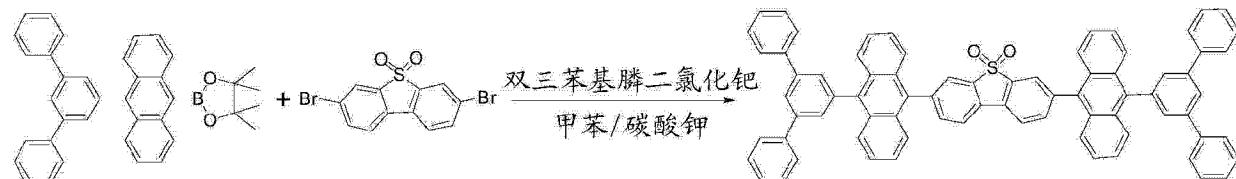
[0029] 图 2 为实施例 5 制得的有机电致发光器件结构示意图。

具体实施方式

[0030] 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, 但这些实施实例并不限制本发明, 其中化合物 A、化合物 B 均购自于百灵威科技。

[0031] 实施例 1 :本实施例的蓝光有机电致发光材料, 即 3, 7- 二(10- (5- 苯基联苯) 葸 -9- 基) 二氧化硫芴, 制备步骤如下：

[0032]

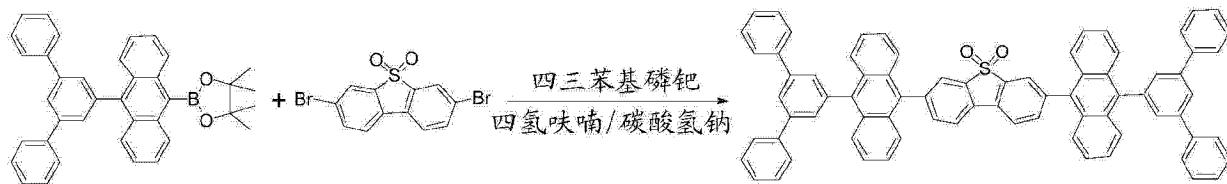


[0033] 在氩气保护下, 3, 7- 二溴二氧化硫芴 (75mg, 0. 2mmol)、10- (5- 苯基联苯) 葸 -9- 频哪醇硼酸酯 (213mg, 0. 4mmol) 加入盛有 10ml 甲苯溶剂的烧瓶中, 充分溶解后将碳酸钾 (2mL, 2mol/L) 溶液加入到烧瓶中, 抽真空除氧并充入氩气, 然后加入双三苯基膦二氯化钯 (5. 6mg, 0. 008mmol) ; 将烧瓶加热到 120 °C 进行 Suzuki 耦合反应 24h。停止反应并冷却到室温, 用二氯甲烷萃取反应液多次并合并有机相, 该有机相经无水硫酸镁干燥后旋干后, 得到粗产物, 该粗产物采用体积比为 10:1 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 °C 干燥 24h 后, 即得所述蓝光有机电致发光材料。产率为 72%。质谱 :m/z 1025. 3 (M⁺+1) ; 元素分析 (%) C₇₆H₄₈O₂S: 理论值 : C89. 03, H4. 72, O3. 12, S3. 13 ; 实测值 : C89. 15, H4. 61, O3. 18, S3. 06。

[0034] 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 397°C。

[0035] 实施例 2 :本实施例的蓝光有机电致发光材料, 其结构为 3, 7- 二(10- (5- 苯基联苯) 葸 -9- 基) 二氧化硫芴, 制备步骤如下：

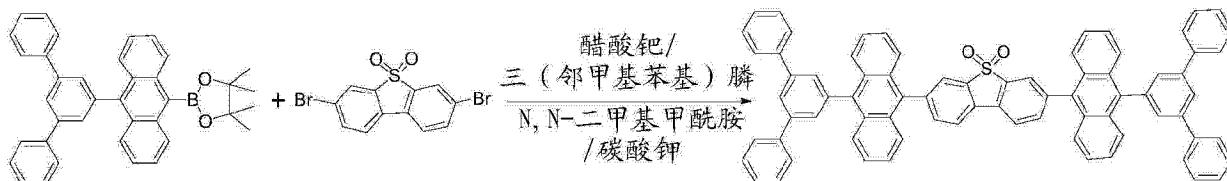
[0036]



[0037] 氮气和氩气混合气保护下,将 3,7-二溴二氧硫芴 (112mg, 0.3mmol)、10- (5- 苯基联苯) 蔓-9- 频哪醇硼酸酯 (351mg, 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,用二氯甲烷萃取反应液多次并合并有机相,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。产率为 78%。

[0038] 实施例 3:本实施例的蓝光有机电致发光材料,其结构为 3,7- 二(10- (5- 苯基联苯) 蔓-9- 基) 二氧化硫芴,制备步骤如下:

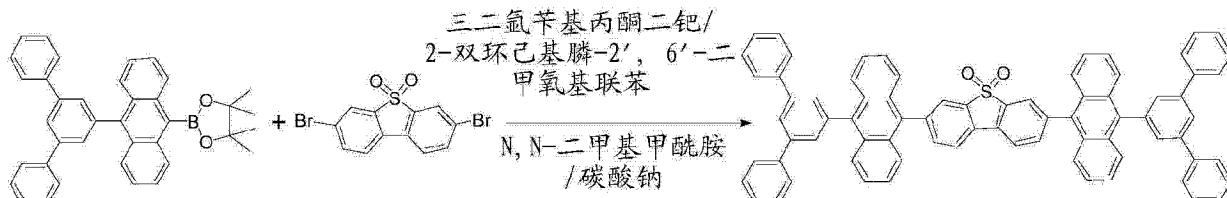
[0039]



[0040] 氮气保护下,将 3,7-二溴二氧硫芴 (112mg, 0.3mmol)、10-(5- 苯基联苯) 蔓-9- 频哪醇硼酸酯 (383mg, 0.72mmol)、醋酸钯 (3.5mg, 0.015mmol) 和三(邻甲基苯基) 脍 (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,用二氯甲烷萃取反应液多次并合并有机相,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。产率为 82%。

[0041] 实施例 4:本实施例的蓝光有机电致发光材料,其结构为 3,7- 二(10- (5- 苯基联苯) 蔓-9- 基) 二氧化硫芴,制备步骤如下:

[0042]



[0043] 氮气保护下,将 3,7-二溴二氧硫芴 (112mg, 0.3mmol)、10-(5- 苯基联苯) 蔓-9- 频哪醇硼酸酯 (383mg, 0.72mmol)、三三氟甲基丙酮二钯 (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,用二氯甲烷萃取反应液多次并合并有机相,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。产率为75%。

[0044] 实施例5:

[0045] 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3,7-二(10-(5-苯基联苯)蒽-9-基)二氧化硫芴。

[0046] 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传输层2、发光层3、电子传输/空穴阻挡层4、电子注入层5、阴极层6;其中,导电阳极基底1包括以玻璃基底,以及沉积在玻璃基底表面的导电阳极层,该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;空穴传输层2的材质为N,N'-二[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(NPD);发光层3的材质为3,7-二(10-(5-苯基联苯)蒽-9-基)二氧化硫芴(用P表示)掺杂2%质量百分比的4,4'-双[4-(二对甲苯基氨基)苯乙烯基]联苯(DPAVBi)组成的掺杂混合物,表示为P:DPAVBi;电子传输/空穴阻挡层4的材质为2,9-二甲基-4,7-二苯基-1,10-菲啰啉(BCP);电子注入层5的材质为LiF;阴极层6的材质为Al。

[0047] 电致发光器件制作的具体方法为:

[0048] 在经过清洗的导电阳极基底的导电阳极层(ITO)表面依次层叠蒸镀空穴传输层(NPD)、发光层(P:DPAVBi)、电子传输/空穴阻挡层(BCP)、电子注入层(LiF)、阴极层(Al)。因此该有机电致发光器件的结构也可以表示为:

[0049] 玻璃/ITO(150nm)/NPD(20nm)/P:DPAVBi(20nm)/BCP(30nm)/LiF(1.5nm)/Al(150nm);其中,斜杆表示层状结构,括号中的数值为各功能层的厚度值。

[0050] 对该有机电致发光器件的电流-亮度-电压特性进行擦拭,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4.8V,在1000cd/m²的亮度下,流明效率为4.01m/W。

[0051] 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。

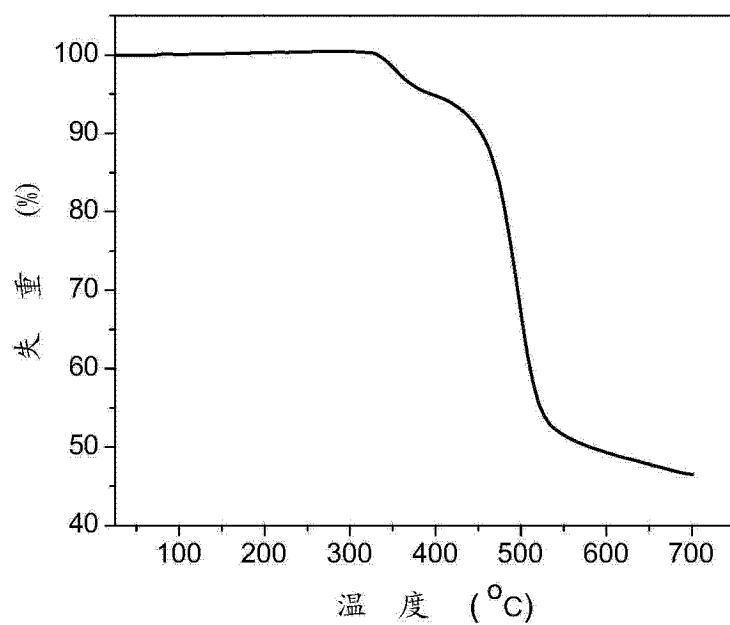


图 1



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	CN104629723A	公开(公告)日	2015-05-20
申请号	CN201310554025.1	申请日	2013-11-08
[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 钟铁涛		
发明人	周明杰 张振华 王平 钟铁涛		
IPC分类号	C09K11/06 C07D333/76 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：本发明的蓝光有机电致发光材料，具有很高的荧光量子产率；二氧化硫为大平面刚性结构，是一个较好的电子传输单元，有利载流子传输平衡，大大提高发光效率。

