



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108269949 B

(45)授权公告日 2019.09.10

(21)申请号 201710680564.8

(22)申请日 2017.08.10

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108269949 A

(43)申请公布日 2018.07.10

(66)本国优先权数据  
201611253612.7 2016.12.30 CN

(73)专利权人 广东阿格蕾雅光电材料有限公司  
地址 528300 广东省佛山市顺德区大良街  
道五沙社区新辉路8号

(72)发明人 彭嘉欢 戴雷 蔡丽菲

(74)专利代理机构 北京兆君联合知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11333  
代理人 胡敬红

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

(56)对比文件

CN 105968062 A,2016.09.28,

CN 103539751 A,2014.01.29,

Yepeng Xiang等.Asymmetric-triazine-  
cored Triads as Thermally Activated  
Delayed for High-efficiency Yellow OLEDs  
with Slow Efficiency Roll-off.《Journal of  
Materials Chemistry C》.2016,第4卷(第42  
期),第9998-10004页.

审查员 孙宁宁

权利要求书3页 说明书9页 附图2页

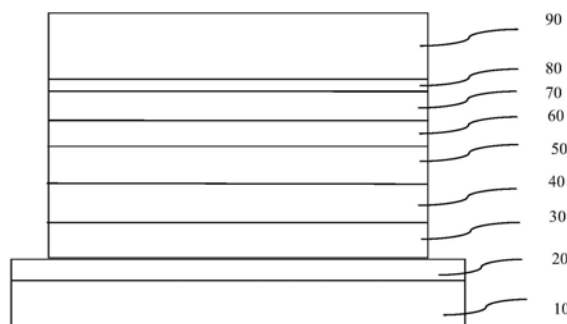
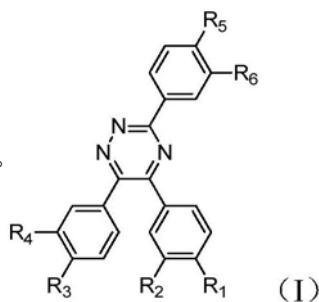
(54)发明名称

含有1,2,4-三嗪基团的双极性主体材料的  
有机电致发光器件

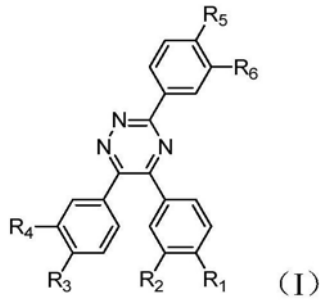
(57)摘要

本发明涉及含有1,2,4-三嗪基团的双极性  
主体材料的有机电致发光器件,该有机电致发光  
器件,包括阴极、阳极和有机层,所述有机层为空  
穴传输层,空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输  
层、发光层中的一层或多层,所述有机层具有式  
(I)所述结构的化合物,其中,R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub>表示为取代  
或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、咪唑、  
二苯胺、氢、卤素、取代或未取代的烷基。R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub>至  
少一个为取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩  
噁嗪基、咪唑、二苯胺。实验表明,使用本发明的  
双极性主体材料制备的电致发光器件,启亮电压  
更低,在相同电流密度下,电流效率更高,更利于  
载流子注入和传输平衡,具有更好的电致发光性  
能,更符合高性能有机半导体器件对主体材料的

要求。



1. 一种有机电致发光器件,包括阴极、阳极和有机层,所述有机层为空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、发光层中的一层或多层,所述有机层具有式(I)所述结构的化合物,

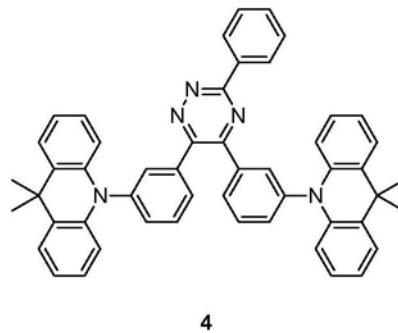
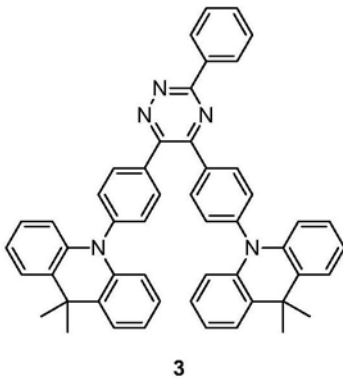
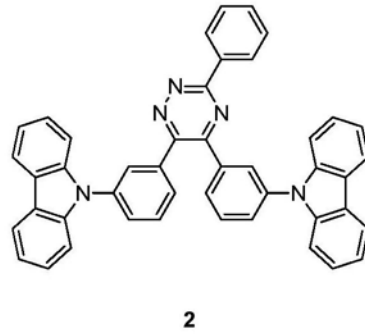
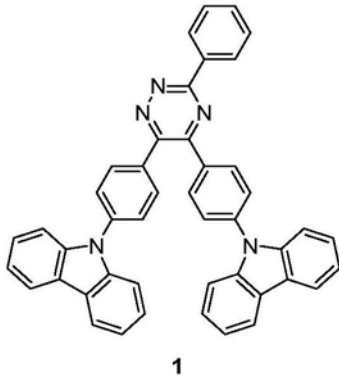


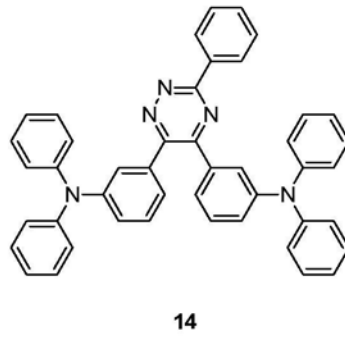
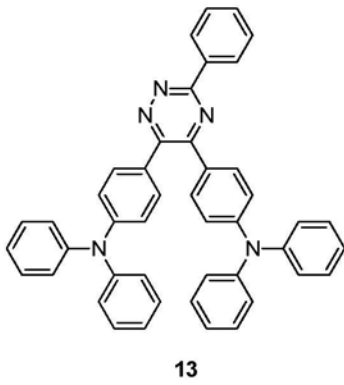
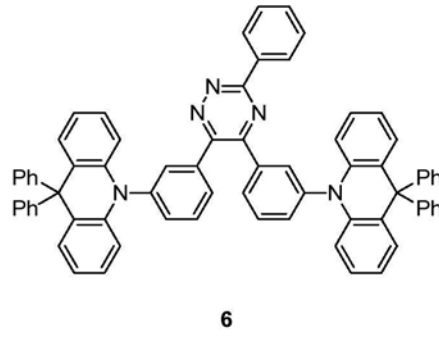
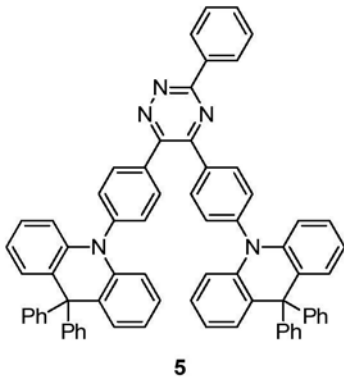
其中,  $R_5$ 、 $R_6$  为氢;  $R_1$  与  $R_2$  中的一个为氢, 另一个为取代或者未取代的吡啶基、咪唑基或二苯胺基;  $R_3$  与  $R_4$  中的一个为氢, 另一个为烷基取代或者未取代的吡啶基、咪唑基或二苯胺基, 所述取代为 C1-C4 的烷基取代、苯基取代、或烷基苯基取代。

2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 其中  $R_1$  与  $R_3$  相同,  $R_2$  与  $R_4$  相同。

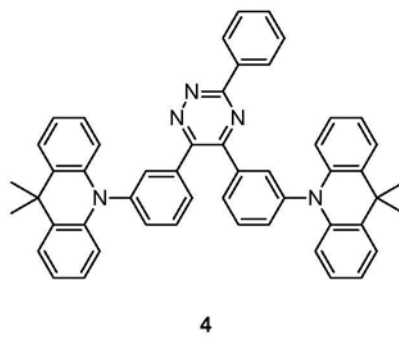
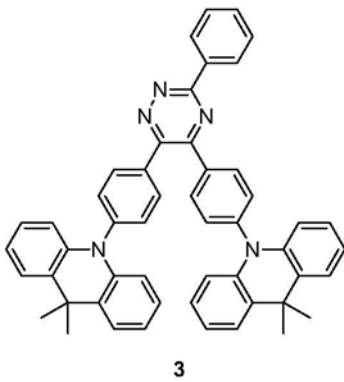
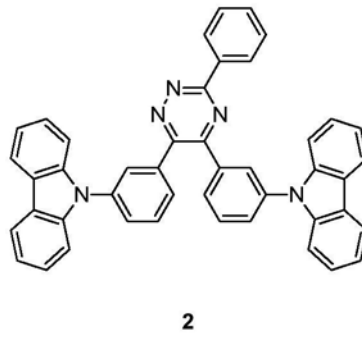
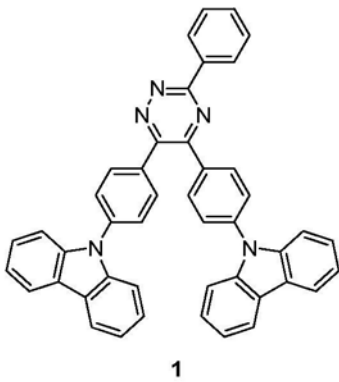
3. 根据权利要求 2 所述的有机电致发光器件,  $R_1$ 、 $R_3$  为氢,  $R_2$ 、 $R_4$  为 C1-C4 烷基或苯基取代或者未取代的吡啶基或咪唑基。

4. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 所述有机层具有下述结构的化合物之一:





5. 根据权利要求4所述的有机电致发光器件,所述有机层具有下述结构的化合物之一:



6. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,所述式(I)所述的化合物为发光层的材料。

7. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,所述有机层的总厚度为1-1000nm。
8. 根据权利要求7所述的有机电致发光器件,所述有机层的总厚度为5-300nm。
9. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,所述有机层通过蒸镀 或旋涂形成薄膜。

## 含有1,2,4-三嗪基团的双极性主体材料的有机电致发光器件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光器件,属于有机发光材料技术领域,具体涉及一种用以1,2,4-三嗪为中心核的双极性主体材料制备的有机电致发光器件。

### 背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)具有相应速度快、耗能低、亮度高、视角广、可弯曲、主动发光等特性,受到了科学界和产业界的高度重视。其在显示、照明等方面的应用具有较大的潜力。电致荧光和电致磷光分别被称为第一代和第二代OLED。基于荧光材料的OLED具有稳定性高的特点,但受限于量子统计学定律,在电激活作用下,产生的单线态激子和三线态激子的比例为1:3,所以荧光材料电致发光内量子效率最大仅有25%。而磷光材料具有重原子的自旋轨道耦合作用,可以综合利用单线态激子和三线态激子,理论的内量子效率可达100%,但是基于磷光的OLED具有明显的效率滚降效应,在高亮度应用中有一定的阻碍。另外,磷光材料需用使用Pt, Ir等贵价金属,因此磷光材料价格较高。而目前,OLED器件中客体材料主要应用磷光材料。

[0003] 磷光材料可以综合利用单线态激子和三线态激子,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,研究者们常将磷光材料掺杂于有机主体材料中。因此,对于高效有机发光二极管,开发高性能的主体材料以及客体材料十分重要。

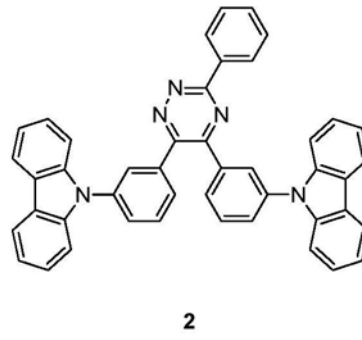
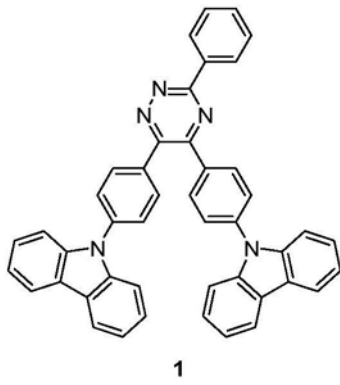
[0004] 目前,广泛应用于磷光器件的主体材料为CBP(4,4'-二(9-咔唑基)联苯),但是它要求的驱动电压较高、玻璃化转变温度( $T_g$ )低( $T_g=62^\circ\text{C}$ ),易于结晶。另外,CBP是一种P型材料,空穴迁移率远高于电子迁移率,不利于载流子注入和传输平衡,且发光效率低。

### 发明内容

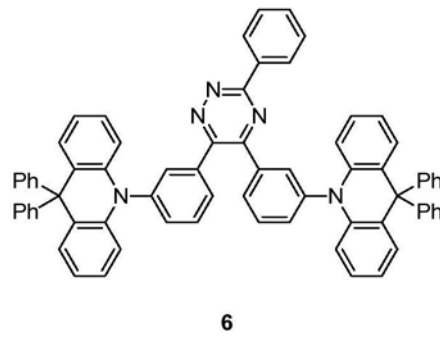
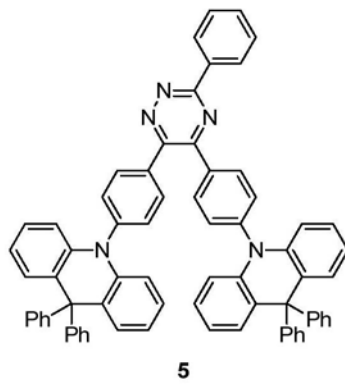
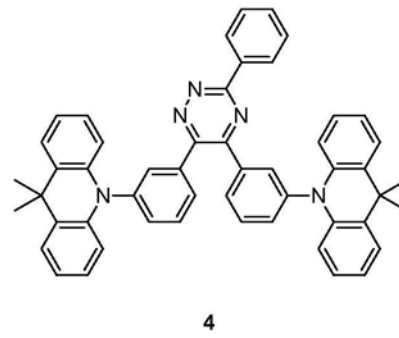
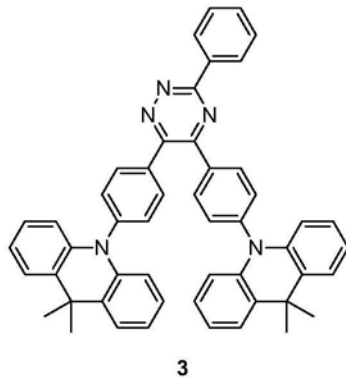
[0005] 针对现有主体(CBP)材料要求的驱动电压较高、玻璃化转变温度易于结晶、载流子注入和传输不平衡等问题,本发明提供一种含有1,2,4-三嗪基团的双极性主体材料的有机电致发光器件,以1,2,4-三嗪基团的双极性主体材料作为发光层主体材料,该1,2,4-三嗪基作为强拉电子中心核,具有强给电子能力的二苯胺类、咪唑、吡啶等衍生物作为连接基团,形成D-A型、D-A-D型双极性材料,该有机电致发光器件,稳定性好,启动电压低,发光效率高,具有更好的应用前景。

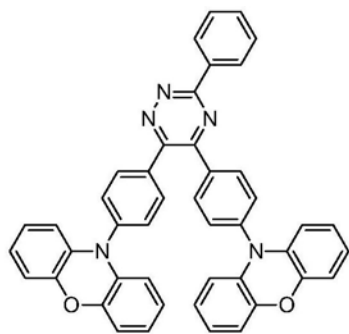
[0006] 有机电致发光器件,包括阴极、阳极和有机层,所述有机层为空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、发光层中的一层或多层,所述有机层具有式(I)所述结构的化合物,



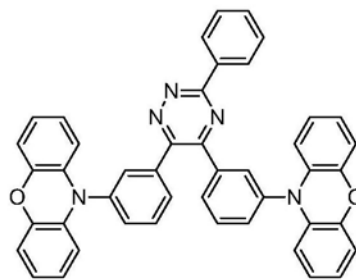


[0019]

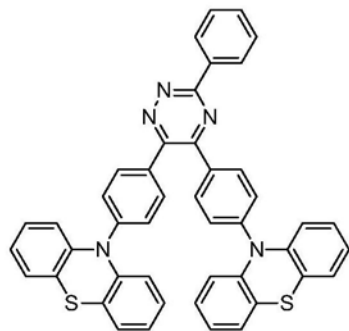




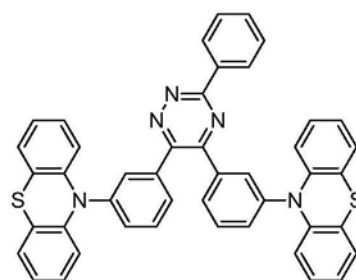
7



8

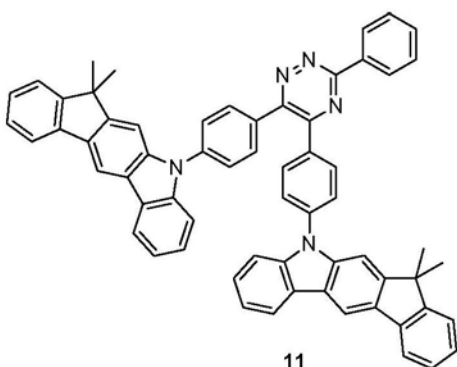


9

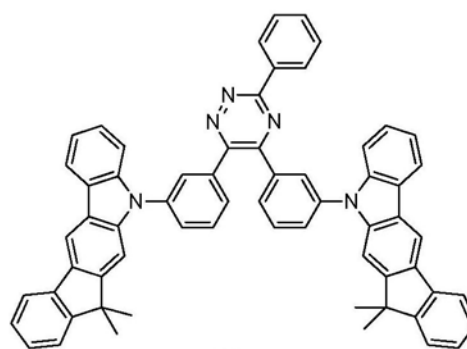


10

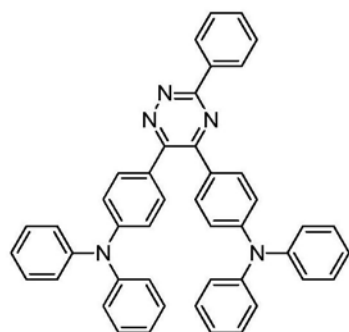
[0020]



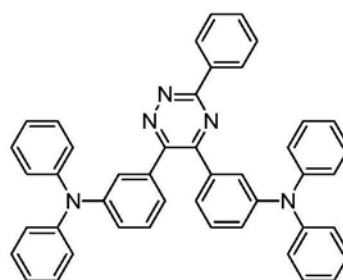
11



12



13

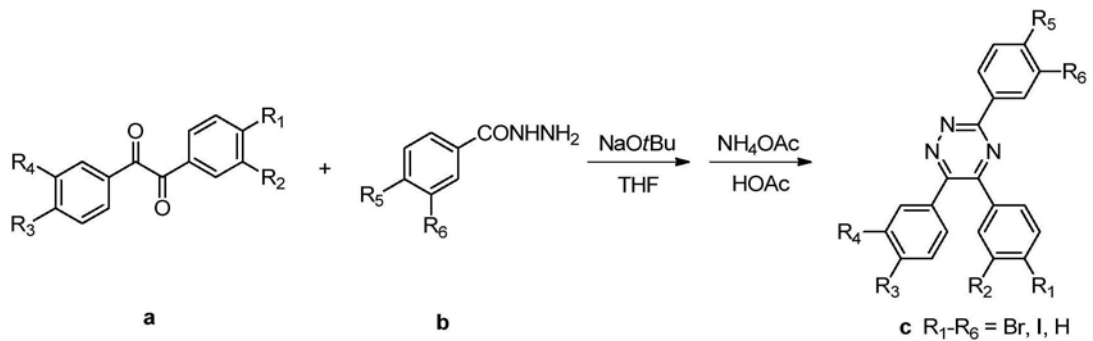


14

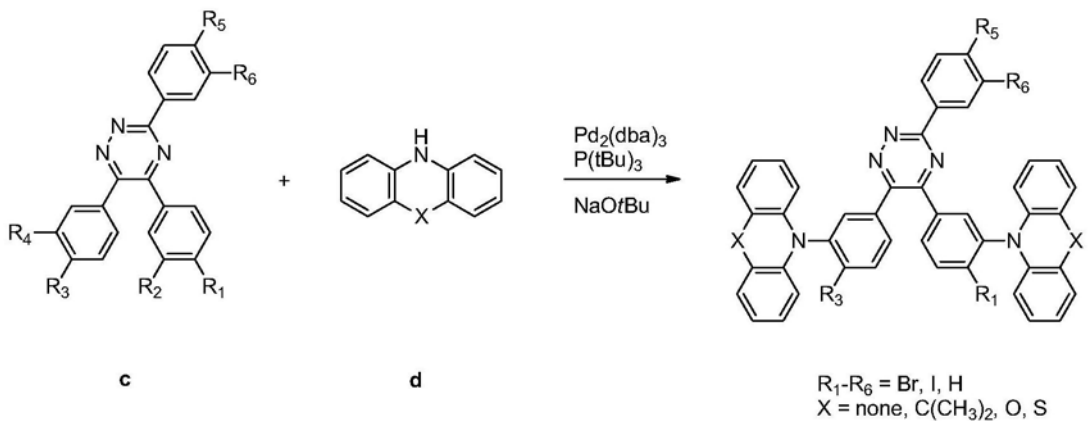
[0021] 上述双极材料的制备方法,包括以下制备步骤:

[0022] 首先将二卤素取代芳基乙二酮 (a) 与取代或未取代的芳酰肼 (b) 在叔丁醇钠条件下反应,得到亚胺中间体溶液,抽滤的溶液,减压除去溶剂后加入醋酸,并加入醋酸铵加热回流。得到3,5,6-(取代或未取代的苯基)-1,2,4-三嗪 (c)。最后3,5,6-三(卤素取代苯)-1,

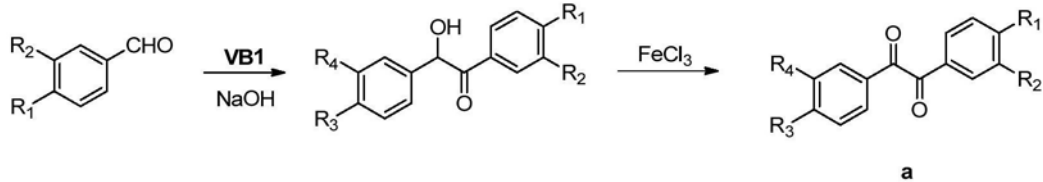
2,4-三嗪(c)与取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噁嗪基、咪唑、二苯胺(d)通过钯催化的Buchwald反应,得到所述的双极主体材料。



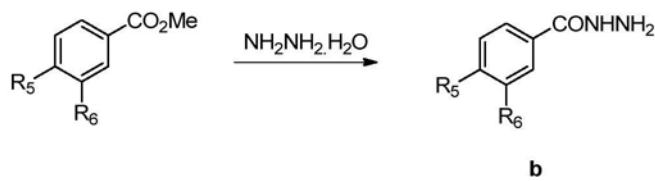
[0023]



[0024] 化合物a是由卤代苯甲醛通过安息香缩合反应,再氧化所得;化合物b是通过取代的苯甲酸甲酯的酰肼化制得;化合物d为市售所得。



[0025]



[0026] 实验表明,本发明的化合物比常用主体材料CBP具有更高的玻璃化转变温度,本发明显著提高了主体材料的热稳定性。使用本发明的双极性主体材料制备的电致发光器件,比于广泛使用的主体材料CBP制备的器件,启亮电压更低,在相同电流密度下,电流效率更高,更利于载流子注入和传输平衡,使用本发明的有机材料制备的器件具有更好的电致发光性能,更符合高性能有机半导体器件对主体材料的要求。

## 附图说明

[0027] 图1为化合物4的DSC曲线;

[0028] 图2为本发明的器件结构图,其中10代表为玻璃基板,20代表为阳极,30代表为空穴注入层,40代表为空穴传输层,50代表发光层,60代表为空穴阻挡,70代表为电子传输,80

代表为电子注入层,90代表为阴极。

[0029] 图3为实施例器件与比较例器件电流密度-电流效率图(其中4为实施例,5为比较例)

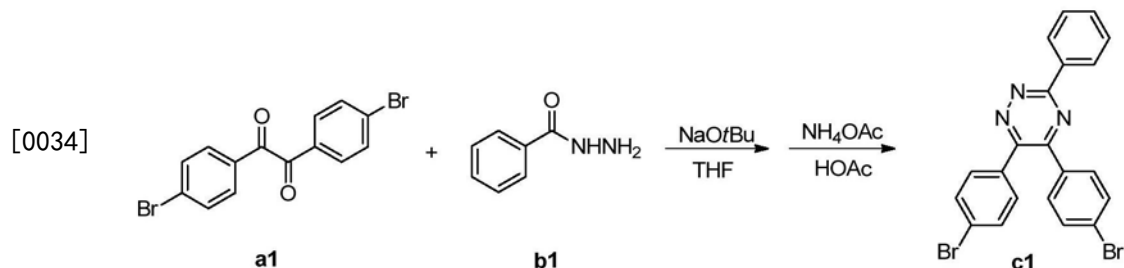
### 具体实施方式

[0030] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0031] 实施例1

[0032] (1) 5,6-二(4-溴苯基)-3-苯基-1,2,4-三嗪(c1)的合成

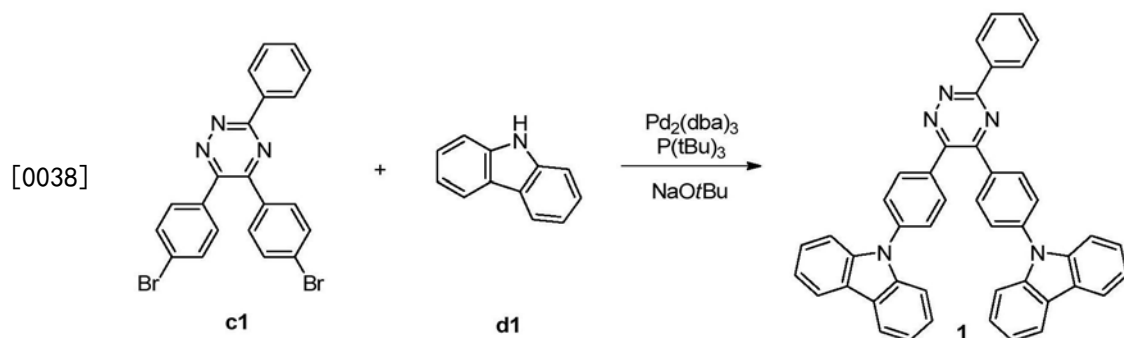
[0033] 合成路线如下所示:



[0035] 具体合成步骤为:

[0036] 称取叔丁醇钠(1.44g,15mmol)加至干燥四氢呋喃(50mL)中,加入苯酰肼(1.36g,10mmol)(b1),随后加入1,2-二(4-溴苯基)乙基-1,2-二酮(3.68g,10mmol)(a1)(通过4-溴苯甲醛的安息香缩合再氧化制备),搅拌1小时,抽滤并用二氯甲烷洗涤,得滤液。旋转蒸发仪除去溶剂后,加入20mL冰醋酸和醋酸铵(7.7g,100mmol),升温至回流反应搅拌4小时。反应结束后,自然冷却至室温,析出黄色固体,砂芯漏斗抽滤,水洗。硅胶柱层析分离得到3g黄色固体。产率:64%。(2) 9,9'-((3-苯基-1,2,4-三嗪-5,6-二基)二(4,1-亚苯基))二(9H-咔唑)(1)的合成

[0037] 合成路线如下所示:



[0039] 具体合成步骤为:

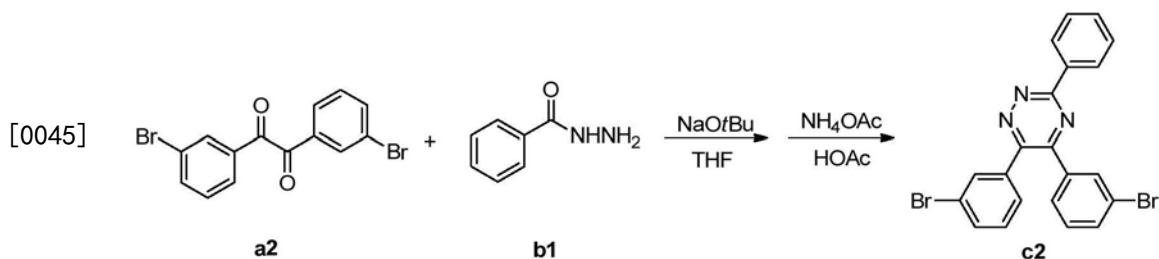
[0040] 称取5,6-二(4-溴苯基)-3-苯基-1,2,4-三嗪(0.93g,2mmol)(c1),咔唑(0.67g,4mmol),Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>(0.19g,0.2mmol),NaOtBu(0.77g,8mmol)于25mL三口烧瓶中,换氮气三次。三叔丁基膦甲苯溶液(0.16g,0.4mmol)溶于10mL干燥的甲苯中,注入到反应瓶中。升温回流16小时。反应结束后,加入5%的亚硫酸氢钠溶液,二氯甲烷萃取,合并有机层,无水硫酸镁干燥。砂芯漏斗过滤,旋干溶剂,以正己烷:二氯甲烷=2:1为洗脱剂,硅胶层析柱提纯,分离得到1.27g黄色粉末固体。产率:93.5%。产物鉴定数据如下:

[0041]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 8.80-8.69 (m, 2H), 8.16 (d,  $J$  = 7.7Hz, 4H), 8.06 (d,  $J$  = 8.4Hz, 2H), 7.99 (d,  $J$  = 8.4Hz, 2H), 7.73 (d,  $J$  = 8.4Hz, 4H), 7.67-7.57 (m, 3H), 7.56-7.48 (m, 4H), 7.44 (t,  $J$  = 7.6Hz, 4H), 7.32 (dt,  $J$  = 3.2, 7.2Hz, 4H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) = 161.6, 154.8, 154.6, 140.4, 140.2, 139.3, 134.6, 134.2, 134.2, 131.9, 131.6, 131.1, 129.0, 128.5, 127.0, 126.7, 126.3, 126.2, 123.9, 123.7, 120.6, 120.5, 120.5, 120.5, 109.7 ppm. Ms (ESI: Mz 640) (M+1)

[0042] 实施例2

[0043] (1) 5,6-二(3-溴苯基)-3-苯基-1,2,4-三嗪(c2)的合成

[0044] 合成路线如下所示:

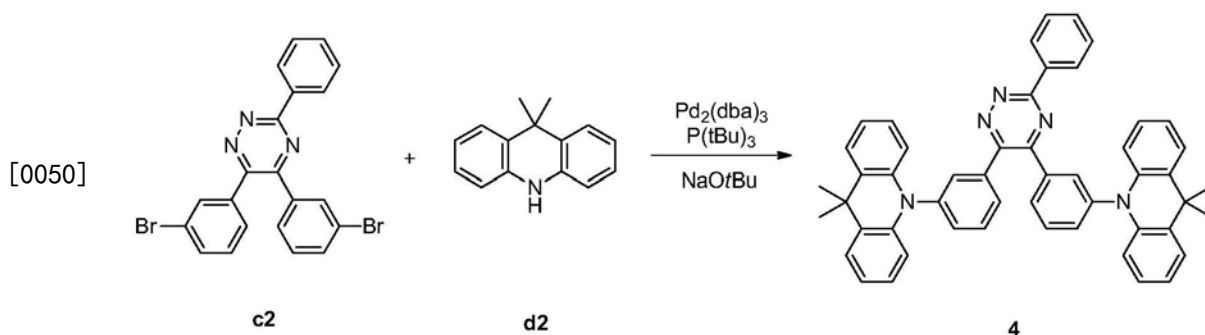


[0046] 具体合成步骤为:

[0047] 称取叔丁醇钠(1.44g, 15mmol)加至干燥四氢呋喃(50mL)中,加入苯酰肼(1.36g, 10mmol) (b1),随后加入1,2-二(3-溴苯基)乙基-1,2-二酮(3.68g, 10mmol) (a2) (通过3-溴苯甲醛的安息香缩合再氧化制备),搅拌1小时,抽滤并用二氯甲烷洗涤,得滤液。旋转蒸发仪除去溶剂后,加入20mL冰醋酸和醋酸铵(7.7g, 100mmol),升温至回流反应搅拌4小时。反应结束后,减压旋干过量的醋酸。硅胶柱层析分离得到3.2g浅黄色油状物。产率:69%。

[0048] (2) 10,10' - ((3-苯基-1,2,4-三嗪-5,6-二基)二(3,1-亚苯基))二(9,9-二甲基吡啶) (4)的合成

[0049] 合成路线如下所示:



[0051] 具体合成步骤为:

[0052] 称取5,6-二(4-溴苯基)-3-苯基-1,2,4-三嗪(0.93g, 2mmol) (c1), 9,9-二甲基吡啶(0.84g, 4mmol) (d2),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0.19g, 0.2mmol),  $\text{NaOtBu}$  (0.77g, 8mmol) 于25mL三口烧瓶中,换氮气三次。三叔丁基膦甲苯溶液(0.16g, 0.4mmol)溶于10mL干燥的甲苯中,注入到反应瓶中。升温回流16小时。反应结束后,加入5%的亚硫酸氢钠溶液,二氯甲烷萃取,合并有机层,无水硫酸镁干燥。砂芯漏斗过滤,旋干溶剂,以正己烷:二氯甲烷=2:1为洗脱剂,硅胶层析柱提纯,分离得到1.21g黄色粉末固体。再用10mL二氯甲烷溶解,加入20mL乙酸乙酯,放置于5℃冰箱析晶,得到1g黄色晶体。产率:69%。

[0053] 产物鉴定数据如下:

[0054]  $^1\text{H}$  NMR (400MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ =8.81-8.67 (m, 2H), 8.03 (d,  $J$ =8.4Hz, 2H), 7.97 (d,  $J$ =8.3Hz, 2H), 7.67-7.56 (m, 3H), 7.52-7.38 (m, 8H), 6.92 (dt,  $J$ =3.4, 6.4Hz, 8H), 6.34 (dd,  $J$ =3.5, 5.9Hz, 4H), 1.68 (s, 12H) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ =161.8, 155.1, 155.0, 144.0, 142.8, 140.6, 140.5, 135.3, 135.3, 134.6, 132.5, 132.1, 132.0, 131.8, 131.2, 130.7, 130.4, 129.0, 128.6, 126.5, 125.3, 125.2, 121.2, 121.0, 114.3, 114.0, 36.1, 36.1, 31.6, 31.0, 30.9, 22.7, 14.2

[0055] 实施例3

[0056] 玻璃化转变温度测试:

[0057] 氮气保护下,以20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热和冷却速率用示差扫描量热法(DSC)测试化合物4的玻璃化转变温度。测得化合物4的玻璃化转变温度 $T_g$ 为129 $^\circ\text{C}$ (图1)。而文献所报道的CBP的玻璃化转变温度仅为62 $^\circ\text{C}$ 。

[0058] 可见,本发明中的化合物比常用主体材料CBP具有更高的玻璃化转变温度,本发明显著提高了主体材料的热稳定性。

[0059] 实施例4

[0060] 有机电致发光器件的制备

[0061] 器件结构为ITO/MoO<sub>3</sub> (10nm)/NPB (40nm)/化合物4: Ir (ppy) : (7wt%, 30nm)/BCP (10nm)/Alq<sub>3</sub> (30nm)/LiF (1nm)/AL (100nm)

[0062] 器件制备方式描述如下:

[0063] 首先,将透明导电ITO玻璃基板(包含10和20)按照以下步骤处理:预先用洗涤剂溶液、去离子水,乙醇,丙酮,去离子水洗净,再经氧等离子处理30秒。

[0064] 然后,在ITO上蒸渡10nm厚的MoO<sub>3</sub>作为空穴注入层30。

[0065] 然后,在空穴注入层上蒸渡40nm厚的NPB作为空穴传输层40。

[0066] 然后,在空穴传输层上蒸渡30nm厚的化合物4: Ir (ppy) : (7wt%)作为发光层50。

[0067] 然后,在发光层上蒸渡10nm厚的BCP作为空穴阻挡层60。

[0068] 然后,在空穴阻挡层上蒸渡30nm厚的Alq<sub>3</sub>作为电子传输层70。

[0069] 然后,在电子传输层上蒸渡1nm厚的Alq<sub>3</sub>作为电子注入层80。

[0070] 最后,在电子注入层上蒸渡100nm厚的铝作为器件阴极90。

[0071] 所制备的器件器件启亮电压为4.1V,在1000nit亮度下,电流密度为3.33mA/cm<sup>2</sup>,电流效率为30.33cd/A,发光效率为14.16lm/W,发射绿光CIE<sub>x</sub>为0.303,CIE<sub>y</sub>为0.626;电流在20mA/cm<sup>2</sup>的工作电流密度下,亮度4836cd/m<sup>2</sup>,电流效率为24.18cd/A,发射绿光CIE<sub>x</sub>为0.299,CIE<sub>y</sub>为0.626。

[0072] 比较例

[0073] 有机电致发光器件的制备

[0074] 器件结构为ITO/MoO<sub>3</sub> (10nm)/NPB (40nm)/CBP: Ir (ppy) : (7wt%, 30nm)/BCP (10nm)/Alq<sub>3</sub> (30nm)/LiF (1nm)/AL (100nm)

[0075] 方法同实施例4,但使用常用市售化合物CBP作为主体材料,制作对比用电致发光有机半导体二极管器件。

[0076] 所制备的器件启亮电压为6.2V,在1000nit亮度下,电流密度为3.89mA/cm<sup>2</sup>,电流

效率为25.52cd/A,发光效率为6.85lm/W,发射绿光CIE<sub>x</sub>为0.312,CIE<sub>y</sub>为0.612;在20mA/cm<sup>2</sup>的工作电流密度下,亮度4579cd/m<sup>2</sup>,电流效率为22.9cd/A,发射绿光CIE<sub>x</sub>为0.311,CIE<sub>y</sub>为0.612。

[0077] 实验表明,使用本发明的双极性主体材料制备的电致发光器件,比于广泛使用的主体材料CBP制备的器件,启亮电压更低,在相同电流密度下,电流效率更高,更利于载流子注入和传输平衡,使用本发明的有机材料制备的器件具有更好的电致发光性能,更符合高性能有机半导体器件对主体材料的要求。

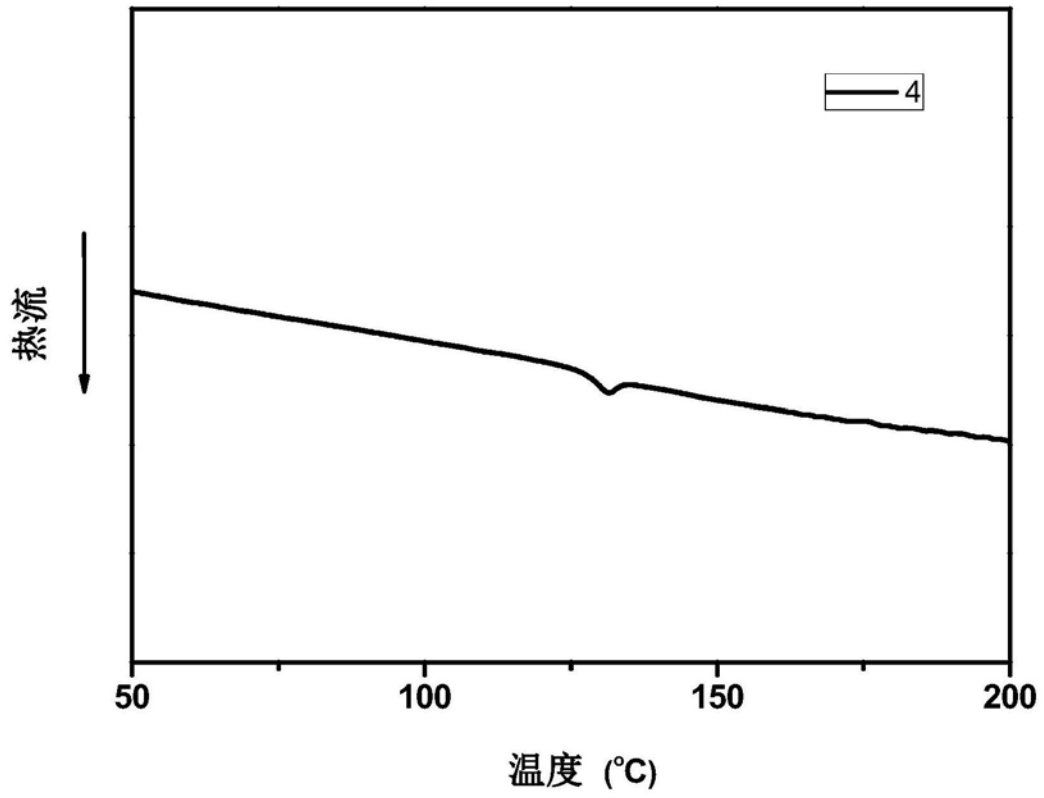


图1

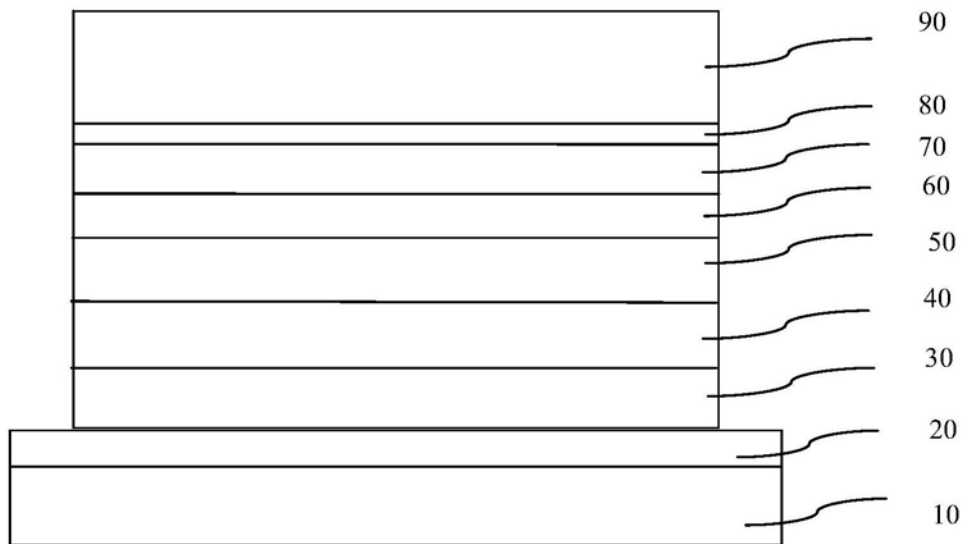


图2

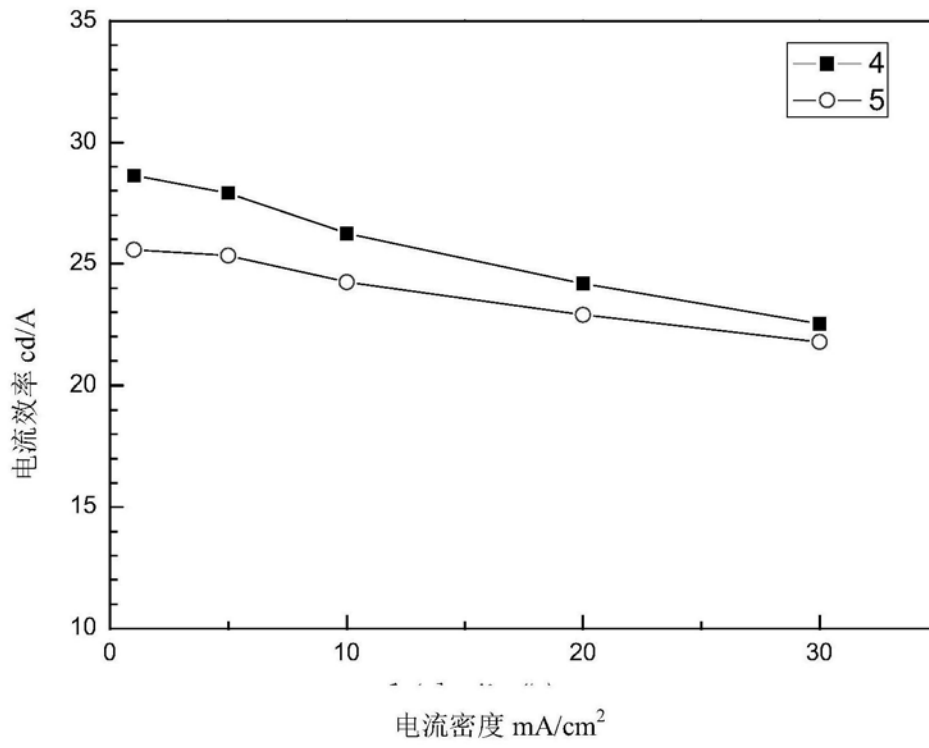


图3

专利名称(译)	含有1,2,4-三嗪基团的双极性主体材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	<a href="#">CN108269949B</a>	公开(公告)日	2019-09-10
申请号	CN2017110680564.8	申请日	2017-08-10
[标]申请(专利权)人(译)	广东阿格蕾雅光电材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	广东阿格蕾雅光电材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	广东阿格蕾雅光电材料有限公司		
[标]发明人	彭嘉欢 戴雷 蔡丽菲		
发明人	彭嘉欢 戴雷 蔡丽菲		
IPC分类号	H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0059 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0072		
审查员(译)	孙宁宁		
优先权	201611253612.7 2016-12-30 CN		
其他公开文献	CN108269949A		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及含有1,2,4-三嗪基团的双极性主体材料的有机电致发光器件，该有机电致发光器件，包括阴极、阳极和有机层，所述有机层为空入传输层，空穴传输层、空穴阻挡层、电子传输层、发光层中的一层或多层，所述有机层具有式(I)所述结构的化合物，其中，R1-R6表示为取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、咪唑、二苯胺、氢、卤素、取代或未取代的烷基。R1-R6至少一个为取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、咪唑、二苯胺。实验表明，使用本发明的双极性主体材料制备的电致发光器件，启亮电压更低，在相同电流密度下，电流效率更高，更利于载流子注入和传输平衡，具有更好的电致发光性能，更符合高性能有机半导体器件对主体材料的要求。

