



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104073240 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 01

(21) 申请号 201310098682. X

C07D 409/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 03. 26

C07D 405/14 (2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

C07D 221/20 (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

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 梁禄生 王平 张娟娟

(74) 专利代理机构 深圳市隆天联鼎知识产权代
理有限公司 44232

代理人 刘抗美 刘耿

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

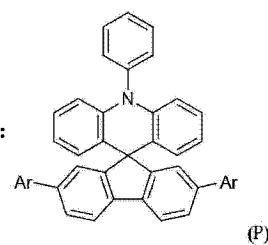
(54) 发明名称

有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件

(57) 摘要

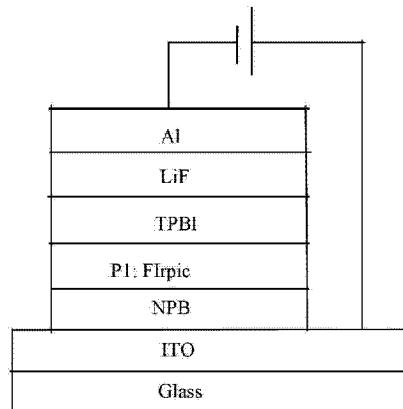
本发明涉及一种有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件，该有机电致磷光材料

具有如下通式 (P) :



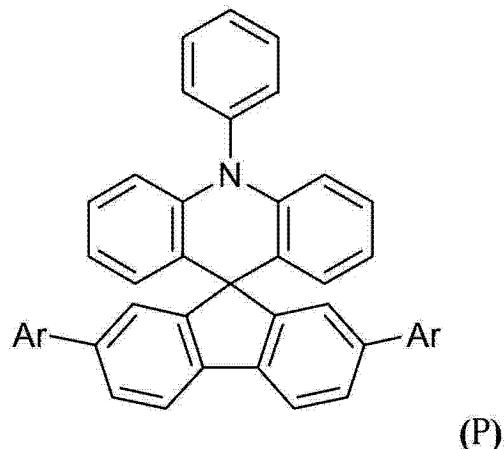
其中，

Ar 为 、或中的一



A
CN 104073240 A
一种。本发明的含吖啶的有机电致磷光材料，吖啶与芴在 9 位上形成螺共轭，其衍生物是一个含氮给电子体系结构，具有非常大的刚性，并且在其芴的 2, 7 位上引入具有较好电子传输性的芳环，会使本发明的有机电致磷光材料具有非常好的热稳定性，和双重载流子传输性能。

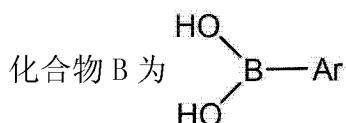
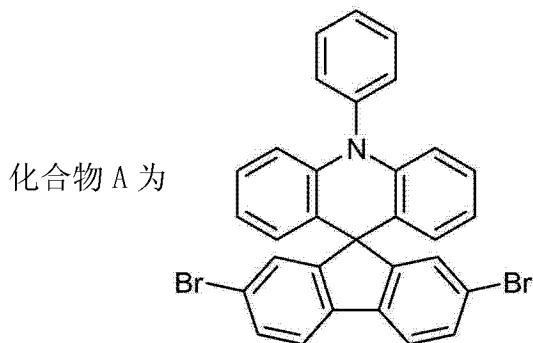
1. 下述通式 (P) 的有机电致磷光材料：



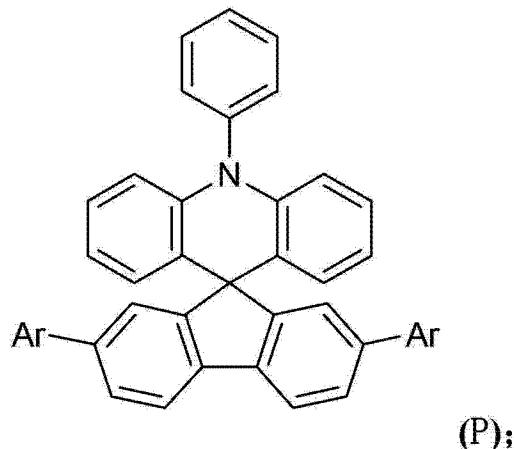
其中, Ar 为 、 或 中的一种。

2. 一种有机电致磷光材料的制备方法, 该方法包括以下步骤：

a) 提供如下化合物 A 和 B；



b) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 A 与所述化合物 B 按照 1:2 ~ 3 的摩尔比加入含有催化剂和碱性溶液的有机溶剂中, 于 75 ~ 120℃下进行 Suzuki 耦合反应 24 ~ 48 小时, 分离提纯, 得到下述通式 (P) 的有机电致磷光材料：



其中, Ar 为 、 或 中的一种。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 所述催化剂为有机钯, 所述有机钯与所述化合物 A 的摩尔比为 0.001 ~ 0.1:1。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 所述有机钯为四 (三苯基膦) 钯、双 (三苯基膦) 二氯化钯或三 (二亚苄基丙酮) 二钯。

5. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 所述惰性气体为氮气、氩气中的一种或两种。

6. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 所述碱性溶液为 Cs_2CO_3 、 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 溶液, 所述碱性溶液的浓度为 2mol/L, 所述碱性溶液中的溶质与所述化合物 A 的摩尔比为 20 ~ 25:1。

7. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 所述有机溶剂为四氢呋喃、乙二醇二甲醚或甲苯。

8. 根据权利要求 2 所述的制备方法, 其特征在于, 所述分离提纯步骤如下: 将 Suzuki 耦合反应得到的反应液倒入饱和氯化铵水溶液中, 用二氯甲烷进行萃取, 萃取出的有机相用氯化钠水溶液洗、干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 再将所述粗产物进行硅胶柱层析分离提纯。

9. 一种有机电致发光器件, 包括阳极、功能层、发光层和阴极, 其特征在于, 所述发光层的材质为权利要求 1 所述的有机电致磷光材料。

有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料领域,尤其涉及一种有机电致磷光材料。本发明还涉及该有机电致磷光材料的制备方法与其在有机电致发光器件中的应用。

背景技术

[0002] 随着信息时代的发展,具有高效、节能、轻质的有机电致发光平板显示器(OLEDs)及大面积白光照明越来越受到人们的关注。作为一种新型的LED技术,有机发光二极管(Organic Light Emitting Diode,OLED)技术被全球的科学家关注,相关的企业和实验室都在进行这项技术的研发。因具有主动发光、轻、薄、对比度好、能耗低、可制成柔性器件等特点,所以有机电致发光器件对制备材料提出了较高的要求。

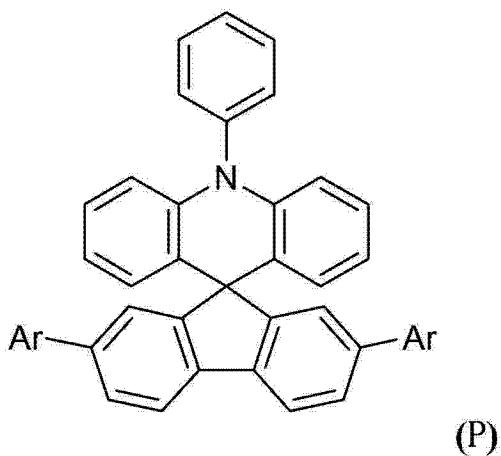
[0003] 1987年,美国Eastman Kodak公司的Tang和VanSlyke报道了有机电致发光研究中的突破性进展。而要实现全色显示及照明等应用目的,发光器件必须具有一定的效率和寿命。由于目前缺乏具有高效、稳定的蓝光材料,所以影响了OLED器件效率和寿命的提升。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于解决上述现有技术存在的问题和不足,提供一种有机电致磷光材料,在该有机电致磷光材料的结构中,吖啶与芴在9位上形成螺共轭,其衍生物是一个含氮给电子体系结构,具有非常大的刚性,并且在其芴的2,7位上引入具有较好电子传输性的芳环,会使本发明的有机电致磷光材料具有非常好的热稳定性和双重载流子传输性能。

[0005] 本发明针对上述技术问题而提出的技术方案为:一种具有下述通式(P)的有机电致磷光材料:

[0006]

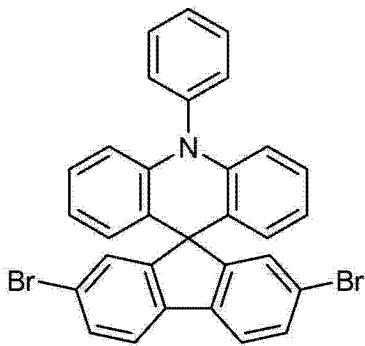


[0007] 其中R为C₁~C₈烷基中的一种。

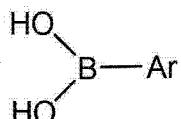
[0008] 本发明还提供了上述有机电致磷光材料的制备方法,该方法包括以下步骤:

[0009] a) 提供如下化合物A和B;

[0010] 化合物 A 为



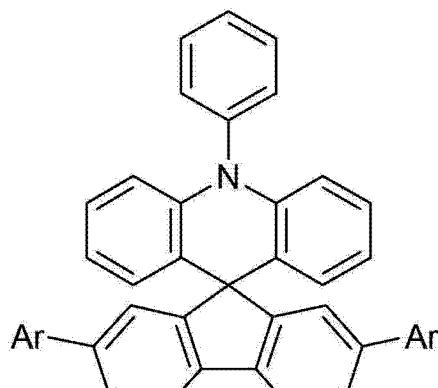
[0011] 化合物 B 为



[0012] 化合物 A 可按照文献(Organic Letters, 2004, 6, (26):4845-4848)上公开的方法制得, 化合物 B 可从百灵威科技有限公司购买得到。

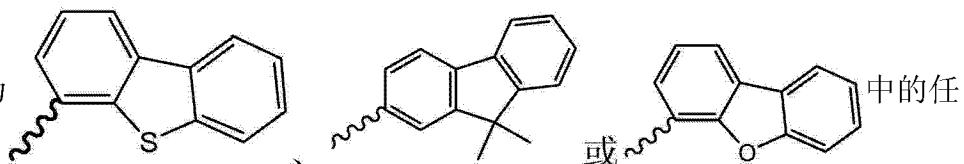
[0013] b) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物 A 与所述化合物 B 按照 1:2 ~ 3 的摩尔比加入含有催化剂和碱性溶液的有机溶剂中, 于 75 ~ 120℃下进行 Suzuki 耦合反应 24 ~ 48 小时, 分离提纯, 得到下述通式 (P) 的有机电致磷光材料:

[0014]



(P);

[0015] 其中, Ar 为



意一种。

[0016] 所述催化剂为有机钯, 所述有机钯与所述化合物 A 的摩尔比为 0.001 ~ 0.1:1。

[0017] 所述有机钯为四(三苯基膦)钯、双(三苯基膦)二氯化钯或三(二亚苄基丙酮)二钯。

[0018] 所述惰性气体为氮气、氩气中的一种或两种。

[0019] 所述碱性溶液为 Cs_2CO_3 、 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 溶液, 所述碱性溶液的浓度为 2mol/L, 所述碱性溶液中的溶质与所述化合物 A 的摩尔比为 20 ~ 25:1。

[0020] 所述有机溶剂为四氢呋喃、乙二醇二甲醚或甲苯。

[0021] 所述分离提纯步骤如下: 将 Suzuki 耦合反应得到的反应液倒入饱和氯化铵水溶

液中,用二氯甲烷进行萃取,萃取出的有机相用氯化钠水溶液洗、干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,再将所述粗产物进行硅胶柱层析分离提纯。

[0022] 本发明还包括含有上述有机电致磷光材料的有机电致发光器件。该有机电致发光器件包括阳极、功能层、发光层和阴极,所述发光层的材质为上述有机电致磷光材料。

[0023] 与现有技术相比,本发明的有机电致磷光材料,存在以下的优点:

[0024] 本发明的有机电致磷光材料的结构中,吖啶与芴在9位上形成螺共轭,其衍生物是一个含氮给电子体系结构,具有非常大的刚性,并且在其芴的2,7位上引入具有较好电子传输性的芳环,会使本发明的有机电致磷光材料具有非常好的热稳定性和双重载流子传输性能。

附图说明

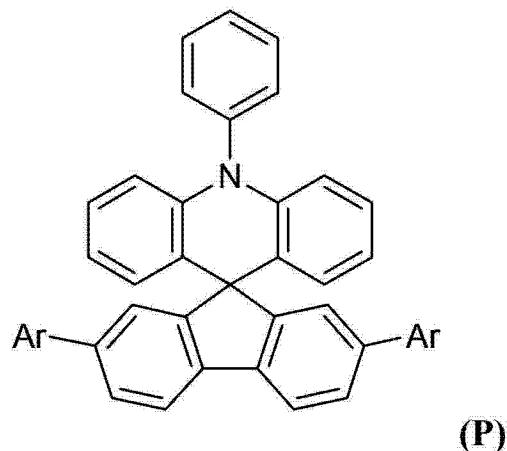
[0025] 图1是实施例1制备的有机电致发光器件的结构图。

具体实施方式

[0026] 以下结合实施例,对本发明予以进一步地详尽阐述。

[0027] 本发明的有机电致磷光材料具有以下通式(P):

[0028]



[0029] 其中,Ar为

或

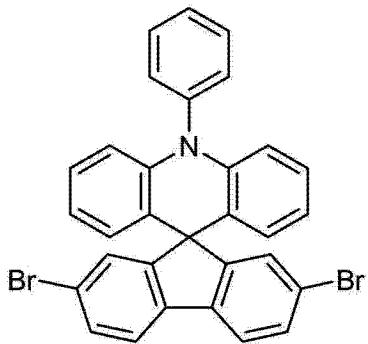
其中的一

种。

[0030] 本发明还包括上述有机电致磷光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0031] a) 取如下化合物A和B:

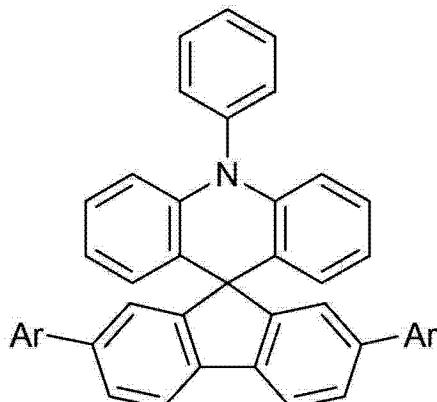
[0032] 其中，化合物 A 为



[0033] 化合物 B 为 $\text{HO}-\text{B}-\text{Ar}$

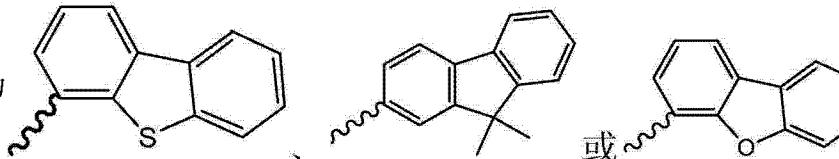
[0034] 在惰性气体氛围下，将所述化合物 A 与所述化合物 B 按照 1:2 ~ 3 的摩尔比加入含有催化剂和碱性溶液的有机溶剂中，于 75 ~ 120℃下进行 Suzuki 耦合反应 24 ~ 48 小时，分离提纯，得到下述通式 (P) 的有机电致磷光材料：

[0035]



(P);

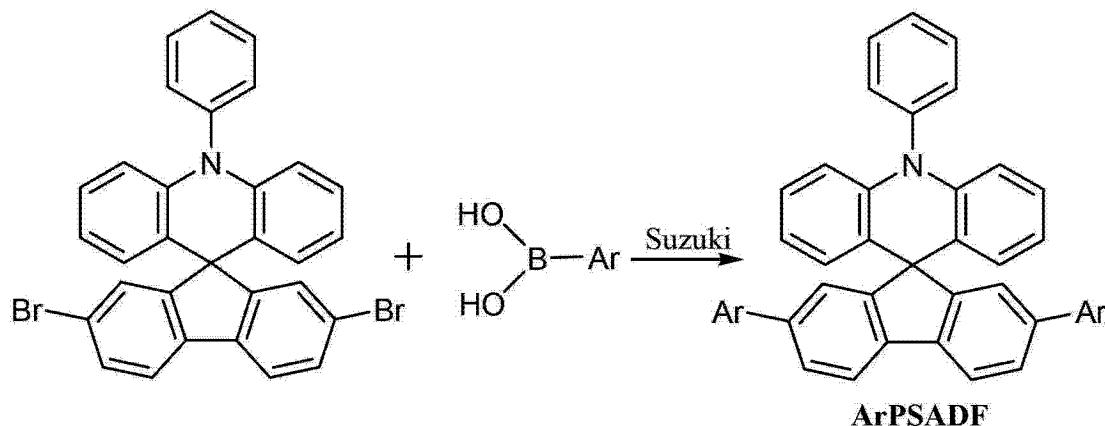
[0036] 其中，Ar 为



种。

[0037] 所述制备方法中耦合反应的反应式如下：

[0038]



[0039] 其中, Ar 为 、 或 中的一种。

[0040] 催化剂为有机钯, 有机钯与化合物 A 的摩尔比为 0.001 ~ 0.1:1, 有机钯可以为四(三苯基膦)钯、双(三苯基膦)二氯化钯或三(二亚苄基丙酮)二钯。

[0041] 惰性气体为氮气、氩气中的一种或两种, 碱性溶液为 Cs_2CO_3 、 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 溶液, 碱性溶液的浓度为 2mol/L, 碱性溶液中的溶质与化合物 A 的摩尔比为 20 ~ 25:1。有机溶剂为四氢呋喃、乙二醇二甲醚或甲苯。

[0042] 此外, 上述步骤 b) 中的萃取提纯的具体步骤如下: 将 Suzuki 耦合反应得到的反应液倒入饱和氯化铵水溶液中, 用二氯甲烷进行萃取, 萃取出的有机相用氯化钠水溶液洗、干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 再将所述粗产物进行硅胶柱层析分离提纯。

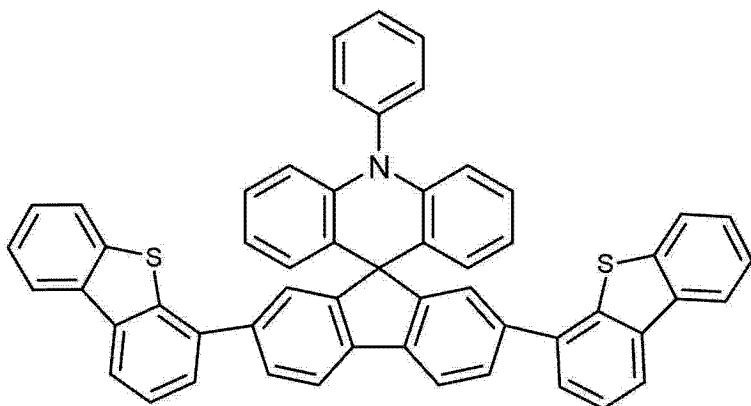
[0043] 本发明还包括利用上述制备方法制得的有机电致磷光材料, 该有机电致磷光材料可应用于有机电致发光器件中。有机电致发光器件一般包括阳极、功能层、发光层和阴极, 本发明的有机电致磷光材料可应用于其中的发光层中。

[0044] 以下结合附图, 对本发明的较佳实施例进行进一步说明:

[0045] 实施例 1

[0046] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为化合物 P1 :2', 7'-二(4-二苯并噻吩)-10-苯基-10H-螺[吖啶-9, 9'-芴] (本发明中命名为 BTPSADF), 其结构式如下:

[0047]



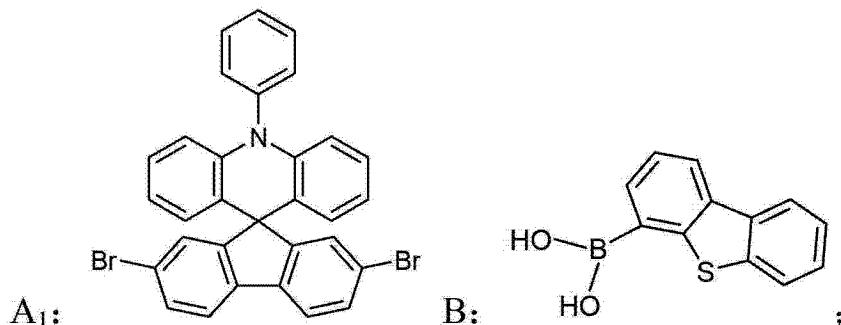
P1:

BTPSADF

[0048] 为制备该有机电致磷光材料,所涉及的方法包括如下步骤:

[0049] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A₁ (2', 7'-二溴-10-苯基-10H-螺[吖啶-9, 9'-芳]) 和化合物 B (4-二苯并噻吩硼酸),

[0050]



[0051] (2) 将 5.0mmol 化合物 A₁ (2', 7'-二溴-10-苯基-10H-螺[吖啶-9, 9'-芳])、10.0mmol 化合物 B (4-二苯并噻吩硼酸)和 0.5mmol 催化剂(四(三苯基膦)钯)加入到反应瓶中,抽真空后通氮气循环 3 次,使反应体系处于无氧状态,在氮气保护下,加入 55ml 四氢呋喃溶液、2mol/L 的 Na₂CO₃水溶液 50ml,将混合液加热进行耦合反应,75℃回流反应 48h,制得含有 P1 含吖啶的有机半导体材料 2', 7'-二(4-二苯并噻吩)-10-苯基-10H-螺[吖啶-9, 9'-芳]的反应液,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,二氯甲烷萃取三次,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,最后得到纯化后的固体产物 2', 7'-二(4-二苯并噻吩)-10-苯基-10H-螺[吖啶-9, 9'-芳]。

[0052] 本实施例中,2', 7'-二(4-二苯并噻吩)-10-苯基-10H-螺[吖啶-9, 9'-芳]的产率为 59%。

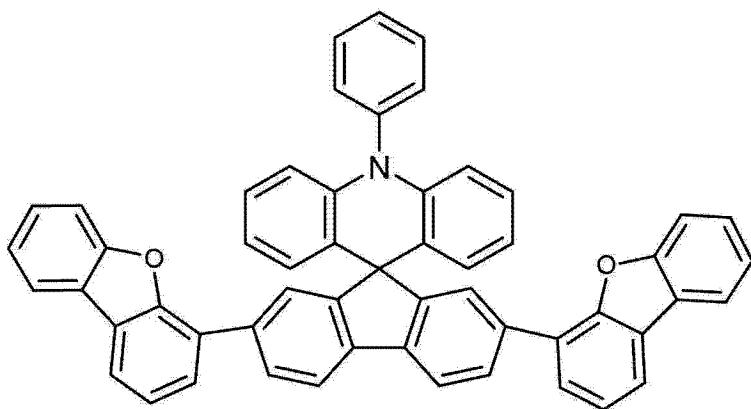
[0053] 对所得化合物进行质谱分析,得到的测试结果为:MS:m/z 772 (M⁺)。

[0054] 对所得化合物进行元素分析,得到的测试结果为:C₅₅H₃₃NS₂ 其中, C : 85.59、H : 4.35、N : 1.82、S : 8.35。

[0055] 实施例 2

[0056] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为化合物 P2:2', 7'-二(4-二苯并呋喃)-10-苯基-10H-螺[吖啶-9, 9'-芳] (本发明中命名为 BFPSADF),其结构式如下:

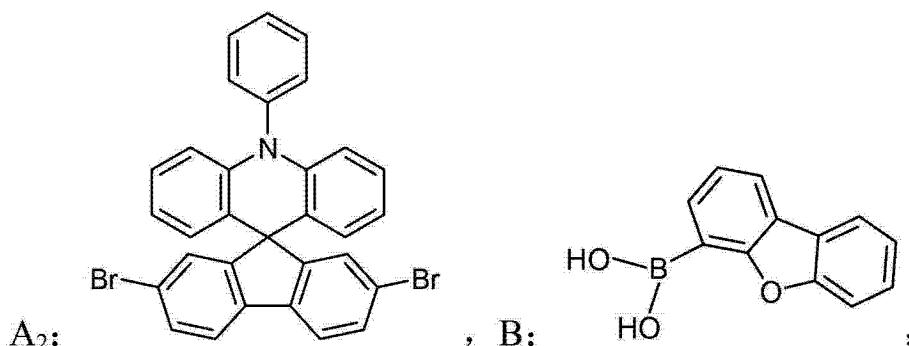
[0057]



[0058] 为制备该有机电致磷光材料,所涉及的方法包括如下步骤:

[0059] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A_2 ($2', 7'$ -二溴- 10 -苯基- $10H$ -螺[吖啶- $9, 9'$ -芴]) 和化合物 B (4-二苯并呋喃硼酸),

[0060]



[0061] (2) 将 5.0mmol 化合物 A_2 ($2', 7'$ -二溴- 10 -苯基- $10H$ -螺[吖啶- $9, 9'$ -芴])、11.0mmol 化合物 B (4-二苯并呋喃硼酸) 和 0.2mmol 催化剂(三(二亚苄基丙酮)二钯)加入到反应瓶中, 抽真空后通氩气循环 3 次, 使反应体系处于无氧状态, 在氩气保护下, 加入 70ml 四氢呋喃溶液、2mol/L 的 Na_2CO_3 水溶液 60ml, 将混合液加热进行耦合反应, 95℃回流反应 40h, 制得含有 P2 含吖啶的有机半导体材料 $2', 7'$ -二(4-二苯并呋喃)- 10 -苯基- $10H$ -螺[吖啶- $9, 9'$ -芴]的反应液, 将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中, 二氯甲烷萃取三次, 有机相用氯化钠水溶液洗, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 经过硅胶柱层析分离提纯, 最后得到纯化后的固体产物 $2', 7'$ -二(4-二苯并呋喃)- 10 -苯基- $10H$ -螺[吖啶- $9, 9'$ -芴]。

[0062] 本实施例中, $2', 7'$ -二(4-二苯并呋喃)- 10 -苯基- $10H$ -螺[吖啶- $9, 9'$ -芴]的产率为 68%。

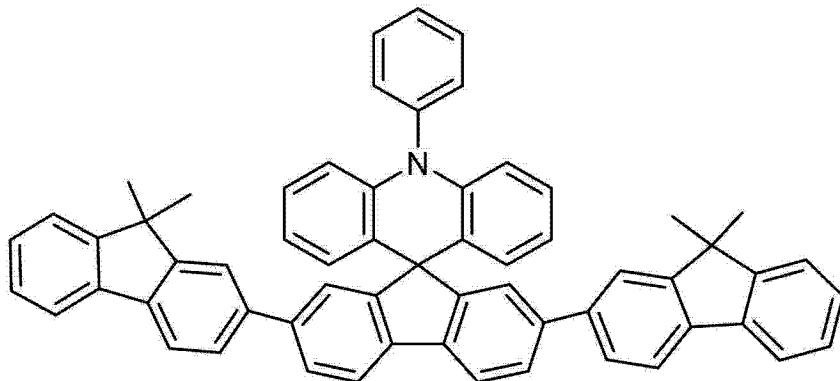
[0063] 对所得化合物进行质谱分析, 得到的测试结果为: MS:m/z 740 (M^+)。

[0064] 对所得化合物进行元素分析, 得到的测试结果为: C₅₅H₃₃N₀₂, 其中, C: 89.35、H: 4.54、N: 1.92、O: 4.29。

[0065] 实施例 3

[0066] 本实施例中公开的有机电致磷光材料为化合物 P3: $2', 7'$ -二(9, 9-二甲基芴-2-基)- 10 -苯基- $10H$ -螺[吖啶- $9, 9'$ -芴] (本发明中命名为 MFPSADF), 其结构式如下:

[0067]



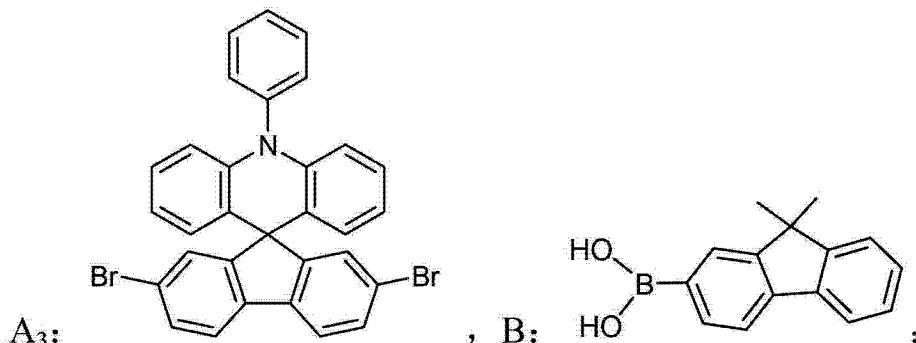
P3:

◦

[0068] 为制备该有机电致磷光材料,所涉及的方法包括如下步骤:

[0069] (1) 分别提供如下结构式表示的化合物 A₃ (2', 7'-二溴-10-苯基-10H-螺[吖啶-9, 9'-芳]) 和化合物 B (9, 9-二甲基芴-2-硼酸),

[0070]



[0071] (2) 取 4.0mmol 化合物 A₃ (2', 7'-二溴-10-苯基-10H-螺[吖啶-9, 9'-芳])、12.0mmol 化合物 B (9, 9-二甲基芴-2-硼酸) 和 0.004mmol 催化剂(双(三苯基膦)二氯化钯)加入到反应瓶中, 抽真空后通氮气和氩气的混合气体循环 3 次, 使反应体系处于无氧状态, 在氮气和氩气的混合气体保护下, 加入 60ml 四氢呋喃溶液、2mol/L 的 Na₂CO₃ 水溶液 50ml, 将混合液加热进行耦合反应, 120℃回流反应 24h, 制得含有 P3 含吖啶的有机半导体材料 2', 7'-二(9, 9-二甲基芴-2-基)-10-苯基-10H-螺[吖啶-9, 9'-芳]的反应液, 将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中, 二氯甲烷萃取三次, 有机相用氯化钠水溶液洗, 干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 经过硅胶柱层析分离提纯, 最后得到纯化后的固体产物 2', 7'-二(9, 9-二甲基芴-2-基)-10-苯基-10H-螺[吖啶-9, 9'-芳]。

[0072] 本实施例中, 2', 7'-二(9, 9-二甲基芴-2-基)-10-苯基-10H-螺[吖啶-9, 9'-芳]的产率为 85%。

[0073] 对所得化合物进行质谱分析, 得到的测试结果为: MS:m/z 792(M⁺)。

[0074] 对所得化合物进行元素分析, 得到的测试结果为: C₆₁H₄₅N, 其中, C: 92.55, H: 5.68, N: 1.79。

[0075] 上述实施例 1 至 3 中, 化合物 A₁、A₂ 和 A₃ 可按照文献(Angew. Chem. 2012, 124:1-6)公开的方法获得, 化合物 B 可直接(如百灵威科技有限公司)购得。

[0076] 有机电致磷光材料热稳定性测试

[0077] 对上述实施例 1 至 3 制得的含三聚茚有机电致磷光材料利用热重分析仪 (TGA) 进行检测, 分析是在氮气气氛条件下进行的, 扫描速度为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0078] 实施例 1 至 3 中的有机电致磷光材料的热分解温度如表 1 中所示:

[0079] 表 1

| | 有机电致磷光材料 | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 |
|--------|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| [0080] | 热分解温度/ $^{\circ}\text{C}$ (5%热失重) | 438 | 445 | 429 |

[0081] 从表 1 中可以看出, 实施例 1 至 3 中的有机电致磷光材料的热分解温度可高达 420°C (5%热失重下) 以上, 这说明本发明制备的有机电致磷光材料具有极高的热稳定性。

[0082] 电子迁移率测试

[0083] 表 2 是通过飞行时间法 (Time of Flight, TOF) 方法测得的上述实施例 1 至 3 制备的有机电致磷光材料的电子迁移率。测试结果显示, 在电场为 $8.5 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ 时, 化合物的电子迁移率在 $1.0 \times 10^{-6} \text{ cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ 以上, 说明本发明含三聚茚的有机电致磷光材料具有良好的电子传输性能。

[0084] 表 2

[0085]

| 有机电致磷光材料 | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 |
|---------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 空穴迁移率 / $\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ | 5.5×10^{-5} | 6.7×10^{-5} | 8.1×10^{-5} |
| 电子迁移率 / $\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$ | 4.0×10^{-6} | 5.9×10^{-6} | 1.7×10^{-6} |

[0086] 实施例 4

[0087] 本实施例的有机电致发光器件, 其发光层的主体材料采用实施例 1 制得的有机电致磷光材料 P1 (TMIPBI)。

[0088] 该有机电致发光器件包括依次层叠的基底、阳极层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、阴极缓冲层以及阴极层。其中:

[0089] 基底采用玻璃 (Glass), 阳极层的材质为 ITO, ITO 制备在玻璃表面, 与玻璃一起简称 ITO 玻璃。当然, 阳极层的材质也可以是 FTO、AZO、IZO。优选为方块电阻为 $10\text{--}20 \Omega$ 的 ITO (氧化铟锡), 厚度为 130nm ;

[0090] 空穴传输层的材质为 N,N' - 二 (α -萘基)- N,N' - 二苯基-4,4' - 二胺 (NPB), 厚度 40nm ;

[0091] 发光层的材质为双 ($4,6$ -二氟苯基吡啶-N, C2) 吡啶甲酸合铱按照 13wt\% 的质量百分比掺杂到有机电致磷光材料 (P1) 中组成掺杂混合材料, 表示为 P1:FIrpic (13wt\%), 厚度 30nm ;

[0092] 电子传输层的材质为 $1,3,5$ -三 (1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基) 苯 (TPBI), 厚度 20nm ;

[0093] 阴极缓冲层的材质为 LiF 为缓冲层, 厚度 1nm ;

[0094] 阴极层的材质为 Al 层, 厚度 120nm 。

[0095] 因此,如图1所示,该有机电致发光器件的结构为:Glass/ITO/NPB/P1:FIrpic/TPBI/LiF/A1;其中,斜杆“/”表示层状结构,P1:FIrpic中的冒号“:”表示掺杂。

[0096] 该有机电致发光器件的制备工艺如下:

[0097] 在ITO玻璃的ITO层依次层叠真空蒸镀空穴传输层、发光层、电子传输层、阴极缓冲层以及阴极层;完后,制得有机电致发光器件。

[0098] 该有机电致发光器件经过在室温下、大气环境中测试,该有机电致发光器件取得了最大241m/W的光效。

[0099] 本实施例中的有机电致发光器件,所用制备设备为:高真空镀膜系统(沈阳科学仪器研制中心有限公司)。

[0100] 所用测试设备为:美国海洋光学Ocean Optics的USB4000光纤光谱仪测试电致发光光谱,美国吉时利公司的Keithley2400测试电学性能,日本柯尼卡美能达公司的CS-100A色度计测试亮度和色度。

[0101] 上述内容,仅为本发明的较佳实施例,并非用于限制本发明的实施方案,本领域普通技术人员根据本发明的主要构思和精神,可以十分方便地进行相应的变通或修改,故本发明的保护范围应以权利要求书所要求的保护范围为准。

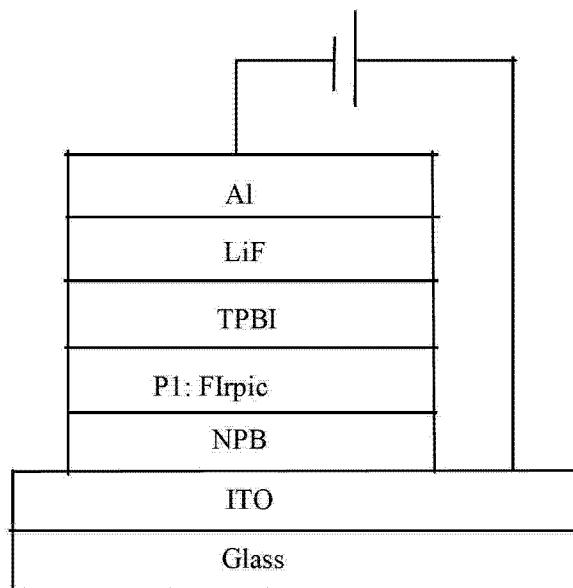


图 1

| | | | |
|----------------|--|---------|------------|
| 专利名称(译) | 有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件 | | |
| 公开(公告)号 | CN104073240A | 公开(公告)日 | 2014-10-01 |
| 申请号 | CN201310098682.X | 申请日 | 2013-03-26 |
| [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 梁禄生 王平 张娟娟 | | |
| 发明人 | 周明杰 梁禄生 王平 张娟娟 | | |
| IPC分类号 | C09K11/06 C07D409/14 C07D405/14 C07D221/20 H01L51/54 | | |
| 代理人(译) | 刘耿 | | |
| 外部链接 | Espacenet Sipo | | |

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致磷光材料及其制备方法与有机电致发光器件，该有机电致磷光材料具有如下通式(P)：其中，Ar为中的一种。本发明的含吖啶的有机电致磷光材料，吖啶与芴在9位上形成螺共轭，其衍生物是一个含氮给电子体系结构，具有非常大的刚性，并且在其芴的2,7位上引入具有较好电子传输性的芳环，会使本发明的有机电致磷光材料具有非常好的热稳定性和双重载流子传输性能。

