



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104726087 A

(43) 申请公布日 2015. 06. 24

(21) 申请号 201310724031. 7

C07D 401/04(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 12. 24

H01L 51/54(2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518100 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 陈吉星

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 何平

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

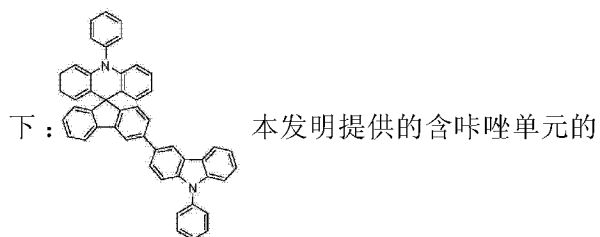
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

含咔唑单元的蓝光磷光主体材料及其制备方法
和有机电致发光器件

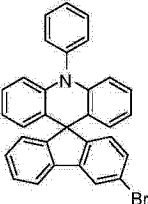
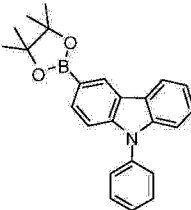
(57) 摘要

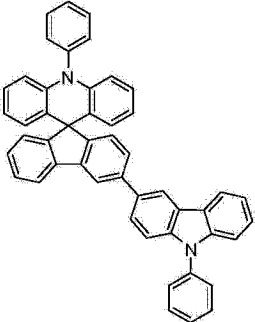
本发明属于有机电致发光材料领域,其公开了一种含咔唑单元的蓝光磷光主体材料及其制备方法和有机电致发光器件;该材料的结构式如



蓝光磷光主体材料中,咔唑是一类含有富电子的氮芳香杂环化合物,具有很好的空穴传输能力和较高的三线态能级,能有效的防止发光过程中能量回传给主体材料,从而提高了发光效率。

1. 一种含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,其特征在于,其通过如下步骤制得:

在无氧环境下,将结构式为  的化合物 A 和结构式为  的化合物 B 按照摩尔比为 1:1 ~ 1.2 比例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,得到结构式为  的所述含咔唑单元的蓝光磷光主体材料。

2. 根据权利要求 1 所述的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,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。

3. 根据权利要求 1 所述的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,其特征在于,所述催化剂为摩尔比为 1:4 ~ 8 的有机钯与有机膦配体的组成混合物;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 3 所述的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,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。

5. 根据权利要求 4 所述的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,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。

6. 根据权利要求 1 所述的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,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。

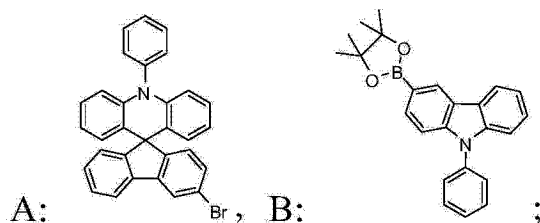
7. 根据权利要求 1 所述的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂选自为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

8. 根据权利要求 1 至 7 任一所述的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,其特征在于,所述分离提纯反应液包括:

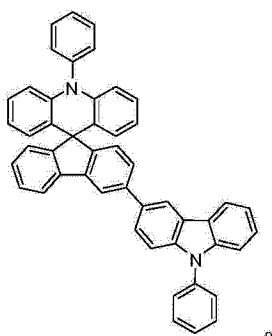
Suzuki 耦合反应停止后,用二氯甲烷萃取反应液多次并合并有机相,该有机相经无水硫酸镁干燥后旋干后,得到粗产物,该粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,该晶体物质在真空下 50℃ 干燥 24h 后,即得所述含咔唑单元的蓝光磷光主体材料。

9. 一种如权利要求 1 所述的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料的制备方法,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 1:1 ~ 1.2 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含咔唑单元的蓝光磷光主体材料:



10. 一种有机电致发光器件,其特征在于,其发光层的材料为主体材料掺杂 15% 质量百分比的客体材料组成的混合材料,所述主体材料为权利要求 1 所述的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,所述客体材料为双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱。

含咔唑单元的蓝光磷光主体材料及其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,尤其涉及一种含咔唑单元的蓝光磷光主体材料及其制备方法。本发明还涉及一种使用该含咔唑单元的蓝光磷光主体材料作为发光层主体材料的有机电致发光器件。

背景技术

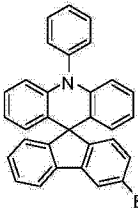
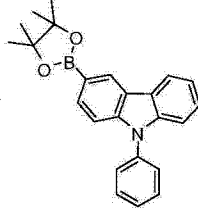
[0002] 有机电致发光器件具有驱动电压低、响应速度快、视角范围宽以及可通过化学结构微调改变发光性能使色彩丰富,容易实现分辨率高、重量轻、大面积平板显示等优点,被誉为“21 世纪平板显示技术”,成为材料、信息、物理等学科和平板显示领域研究的热点。未来高效的商业化有机发光二极管将很可能会含有有机金属磷光体,因为它们可以将单线态和三线态激子均捕获,从而实现 100% 的内量子效率。然而,由于过渡金属配合物的激发态激子寿命相对过长,导致不需要的三线态-三线态(T_1-T_1)在器件实际工作中淬灭。为了克服这个问题,研究者们常将三线态发光物掺杂到有机主体材料中。

[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。

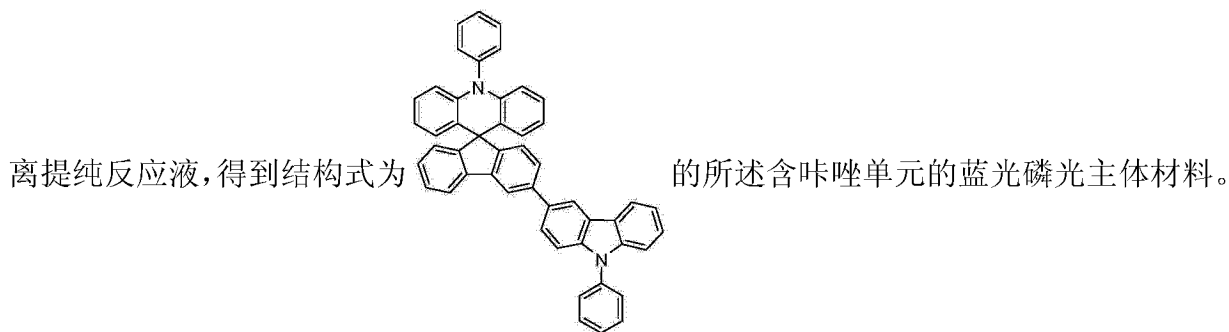
发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题在于提供一种载流子传输性能和三线态能级较高的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料。

[0005] 为实现上述目的,本发明提供的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,其通过如下步骤制得:

[0006] 在无氧环境下,将结构式为  的化合物 A 和结构式为  的化

合物 B 按照摩尔比为 1:1 ~ 1.2 比例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



[0007] 在优选的实施例中,所述催化剂为双三苯基膦二氯化钯或四三苯基膦钯;或者,

[0008] 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;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。

[0009] 所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

[0010] 在优选的实施例中,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。

[0011] 在优选的实施例中,有机溶剂选自溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

[0012] 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。

[0013] 所述分离提纯反应液包括:

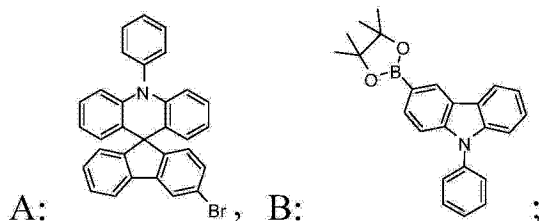
[0014] Suzuki 耦合反应停止后,用二氯甲烷萃取反应液多次并合并有机相,该有机相经无水硫酸镁干燥后旋干后,得到粗产物,该粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,该晶体物质在真空下 50℃干燥 24h 后,即得所述含咔唑单元的蓝光磷光主体材料。

[0015] 在优选的实施例中,无氧环境由氩气、氮气中的至少一种气体构成。

[0016] 本发明的另一目的在于提供一种合成路线简单、材料价廉易得的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

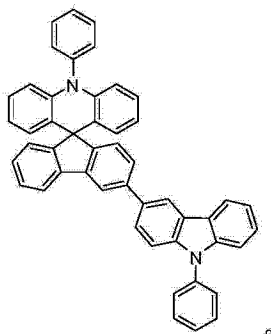
[0017] 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B,

[0018]



[0019] 在无氧环境下,将化合物 A 和 B 添加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中溶解,化合物 A 和 B 摩尔比为 1:1 ~ 1.2,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含咔唑单元的蓝光磷光主体材料:

[0020]



[0021] 上述制备方法原理简单,操作简便,对设备要求低,可广泛应用。

[0022] 本发明的又一目的在于提供一种有机电致发光器件,其发光层的主体材料掺杂 7% 质量百分比的客体材料组成的混合材料,所述主体材料为上述含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,所述客体材料为双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱。

[0023] 该有机电致发光器件的结构包括导电衬底、以及依次层叠在导电衬底的空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层、阴极层;其中:

[0024] 导电衬底包括玻璃基底以及沉积在玻璃基底表面的阳极层,该阳极层的材质为铟锡氧化物(ITO);因此,该导电衬底又称为 ITO 玻璃;

[0025] 空穴注入层的材质为 PEDOT:PSS;

[0026] 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);

[0027] 发光层的材质为上述所述含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,即 10-苯基-3'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-10H-螺[吡啶-9,9'-芴]掺杂 15% 质量百分比的双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(FIrpic)组成的掺杂混合物;

[0028] 电子传输层的材质为 8-羟基喹啉铝(Alq₃);

[0029] 电子注入层的材质为 LiF;

[0030] 阴极层的材质为 Al。

[0031] 本发明提供的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料中,咔唑是一类含有富电子的氮芳香杂环化合物,具有很好的空穴传输能力和较高的三线态能级,能有效的防止发光过程中能量回传给主体材料,从而提高了发光效率。另外,该材料还具有较好的热稳定性。

[0032] 上述含咔唑单元的蓝光磷光主体材料的制备方法,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

[0033] 图 1 为实施例 1 制得的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料的热失重分析图;

[0034] 图 2 为实施例 5 制得的有机电致发光器件结构示意图。

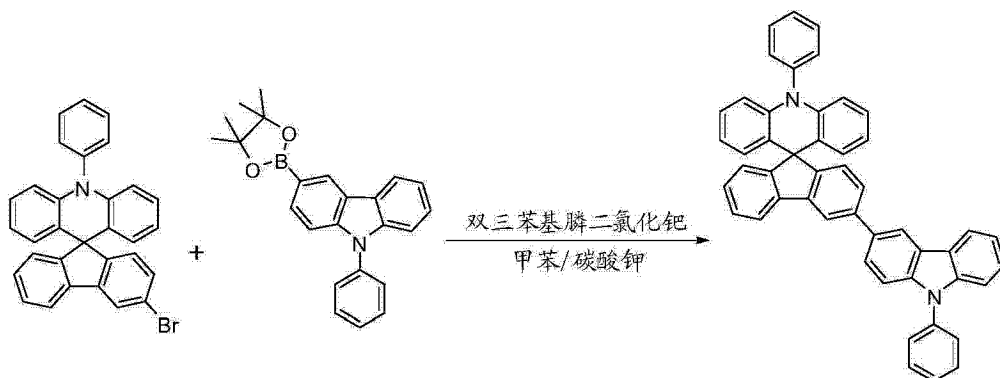
具体实施方式

[0035] 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 参照文献(Chem. Commun. 2009, 3892.)公开的方法制备得到、化合物 B 购自于百灵威

科技。

[0036] 实施例 1: 本实施例的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料, 即 10- 苯基 -3'-(9- 苯基 -9H- 咔唑 -3- 基)-10H- 螺 [吡啶 -9, 9' - 芴], 制备步骤如下:

[0037]

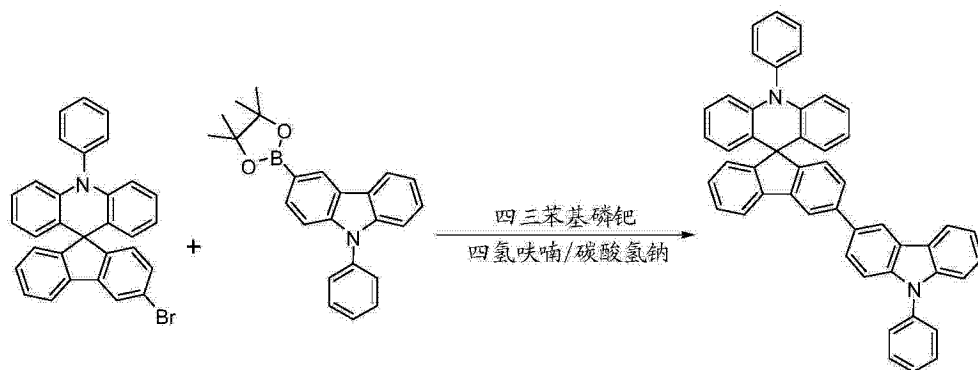


[0038] 在氩气保护下, 10- 苯基 -2', 7' - 二溴 -10H- 螺 [吡啶 -9, 9' - 芴] (97mg, 0.2mmol)、9- 苯基 -3- 频哪醇硼酸酯 -9H- 咔唑 (74mg, 0.2mmol) 加入盛有 10ml 甲苯溶剂的烧瓶中, 充分溶解后将碳酸钾 (2mL, 2mol/L) 溶液加入到烧瓶中, 抽真空除氧并充入氩气, 然后加入双三苯基膦二氯化钙 (5.6mg, 0.008mmol); 将烧瓶加热到 100℃ 进行 Suzuki 耦合反应 24h。停止反应并冷却到室温, 用二氯甲烷萃取反应液多次并合并有机相, 该有机相经无水硫酸镁干燥后旋干后, 得到粗产物, 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, 即得所述含咔唑单元的蓝光磷光主体材料。产率为 88%。质谱: m/z 648.3 (M^+); 元素分析 (%) $C_{49}H_{32}N_2$ 理论值: C90.71, H4.97, N4.32; 实测值: C90.82, H4.86, N4.40。

[0039] 图 1 为实施例 1 制得的含咔唑单元的蓝光磷光主体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, 含咔唑单元的蓝光磷光主体材料 5% 的热失重温度 (Td) 是 412℃。

[0040] 实施例 2: 本实施例的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料, 即 10- 苯基 -3'-(9- 苯基 -9H- 咔唑 -3- 基)-10H- 螺 [吡啶 -9, 9' - 芴], 制备步骤如下:

[0041]

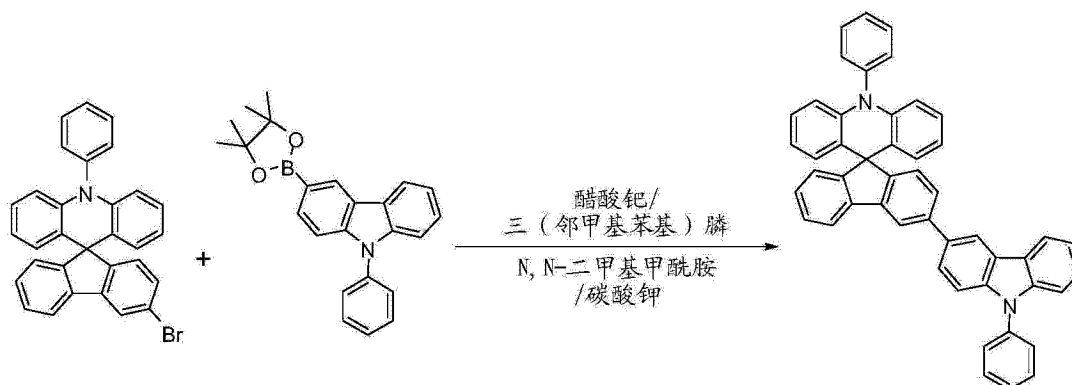


[0042] 氮气和氩气混合气保护下, 将 10- 苯基 -2', 7' - 二溴 -10H- 螺 [吡啶 -9, 9' - 芴] (146mg, 0.3mmol)、9- 苯基 -3- 频哪醇硼酸酯 -9H- 咔唑 (122mg, 0.33mmol) 和 15mL 四氢呋喃加入 50mL 规格的两口瓶中, 充分溶解后通入氮气和氩气的混合气排空气约 20min 后, 然后将四三苯基膦钙 (4mg, 0.003mmol) 加入其中, 充分溶解后再加入碳酸氢钠 (3mL, 2mol/L)

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,即得所述含咔唑单元的蓝光磷光主体材料。产率为 80%。

[0043] 实施例 3:本实施例的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,即 10- 苯基 -3'-(9- 苯基 -9H- 咔唑 -3- 基)-10H- 螺 [吡啶 -9,9'- 芴],制备步骤如下:

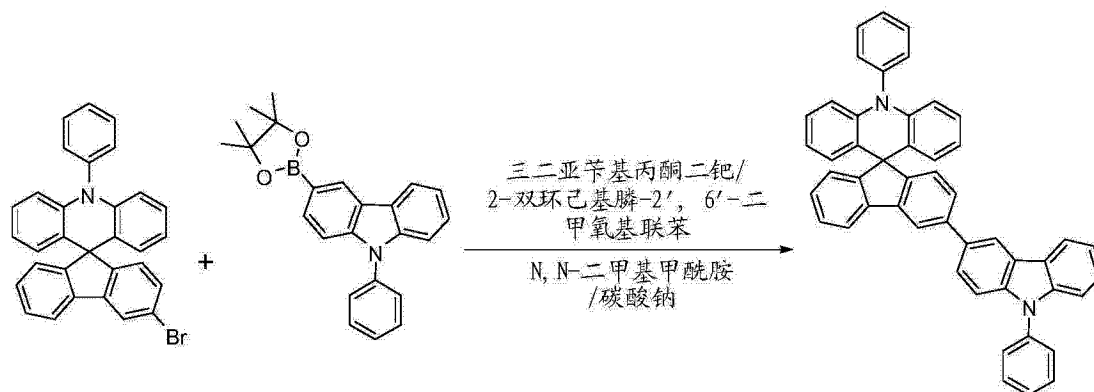
[0044]



[0045] 氮气保护下,将 10- 苯基 -2',7'- 二溴 -10H- 螺 [吡啶 -9,9'- 芴] (146mg, 0.3mmol)、9- 苯基 -3- 频哪醇硼酸酯 -9H- 咔唑 (133mg, 0.36mmol)、醋酸钯 (3.5mg, 0.015mmol) 和三(邻甲基苯基)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,即得所述含咔唑单元的蓝光磷光主体材料。产率为 78%。

[0046] 实施例 4:本实施例的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,即 10- 苯基 -3'-(9- 苯基 -9H- 咔唑 -3- 基)-10H- 螺 [吡啶 -9,9'- 芴],制备步骤如下:

[0047]



[0048] 氮气保护下,将 10- 苯基 -2',7'- 二溴 -10H- 螺 [吡啶 -9,9'- 芴] (146mg, 0.3mmol)、9- 苯基 -3- 频哪醇硼酸酯 -9H- 咔唑 (125mg, 0.34mmol)、三二亚苄基丙酮二钯/ 2- 二环己基膦 -2', 6'- 二甲氧基联苯

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,即得所述含咔唑单元的蓝光磷光主体材料。产率为 75%。

[0049] 实施例 5:

[0050] 本发明为有机电致发光器件,其发光层采用本发明制得的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,即 10-苯基-3'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-10H-螺[吡啶-9,9'-芴]作为发光层的主体材料。

[0051] 如图 2 所示,该有机电致发光器件的结构包括导电衬底 1、以及依次层叠在导电衬底的空穴注入层 2、空穴传输层 3、发光层 4、电子传输层 5、电子注入层 6、阴极层 7;其中:

[0052] 导电衬底 1 包括玻璃基底以及沉积在玻璃基底表面的阳极层,该阳极层的材质为铟锡氧化物(ITO);因此,该导电衬底又称为 ITO 玻璃;

[0053] 空穴注入层 2 的材质为 PEDOT:PSS;

[0054] 空穴传输层 3 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);

[0055] 发光层 4 的材质为上述所述含咔唑单元的蓝光磷光主体材料,即 10-苯基-3'-(9-苯基-9H-咔唑-3-基)-10H-螺[吡啶-9,9'-芴](用 P 表示)掺杂 15% 质量百分比的双(4,6-二氟苯基)吡啶-N,C2) 吡啶甲酰合铱(FIrpic)组成的掺杂混合物,表示为 P:FIrpic;

[0056] 电子传输层 5 的材质为 8-羟基喹啉铝(Alq₃);

[0057] 电子注入层 6 的材质为 LiF;

[0058] 阴极层 7 的材质为 Al。

[0059] 该有机电致发光器件制作的具体方法如下:

[0060] 即在经过清洗的导电衬底 1 的阳极层(ITO)表面旋涂 PEDOT:PSS,制得空穴注入层 2;然后再空穴注入层 2 表面依次层叠蒸镀空穴传输层 3(NPD)、发光层 4(P:FIrpic)、电子传输层 5(BPhen)、电子注入层 6(LiF)以及阴极层 7(Al)。因此,该有机电致发光器件的结构也可以表示为:玻璃/ITO(150nm)/PEDOT:PSS(30nm)/NPD(20nm)/P:FIrpic(20nm)/Alq₃(30nm)/LiF(1.5nm)/Al(150nm);其中,斜杆表示层状结构,括号中的数值表示功能层的厚度。

[0061] 对该有机电致发光器件的电流-电压特性测试是由带有校正过的硅光电二极管的 Keithley 源测量系统(Keithley2400Sourcemeter)完成,亮度由日本柯尼卡美能达公司的 CS-100A 色度计测试,所有测量均在室温大气中完成。测试结果显示:该有机电致发光器件的最大电流效率为 7.3cd/A,最大亮度为 19170cd/m²。

[0062] 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。

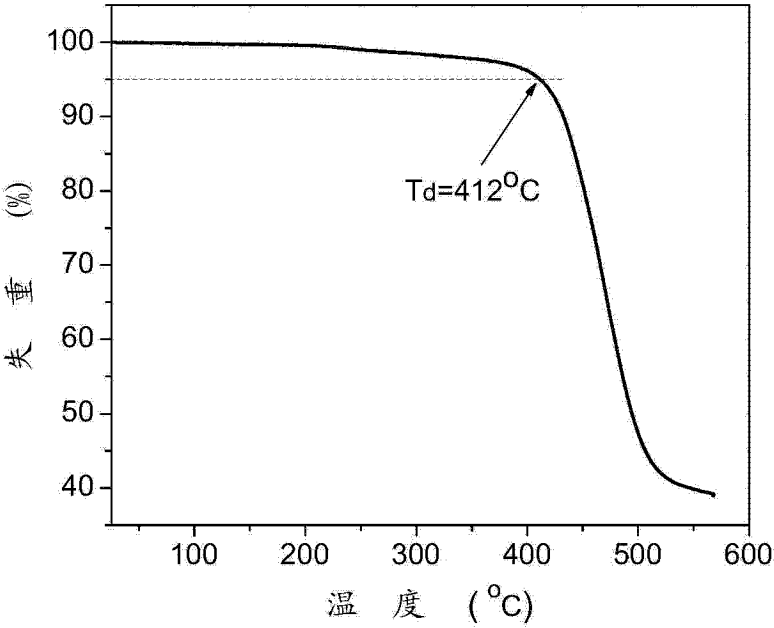


图 1

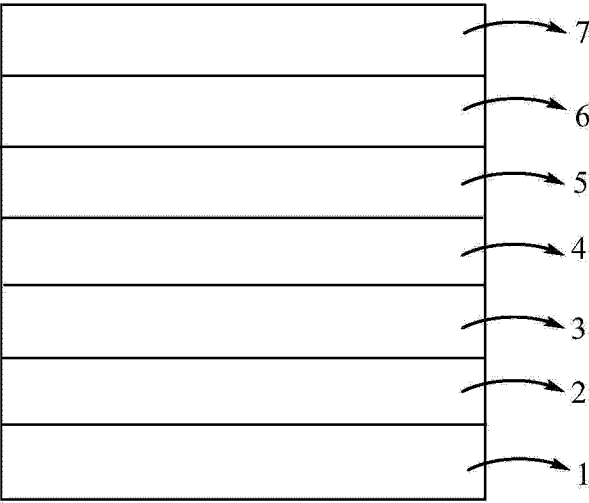
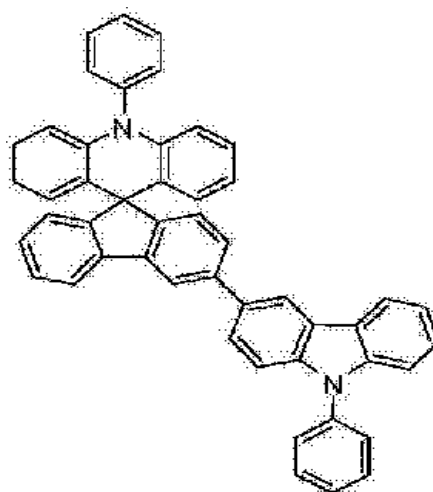


图 2

专利名称(译)	含咔唑单元的蓝光磷光主体材料及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104726087A	公开(公告)日	2015-06-24
申请号	CN201310724031.7	申请日	2013-12-24
[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 陈吉星		
发明人	周明杰 张振华 王平 陈吉星		
IPC分类号	C09K11/06 C07D401/04 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光材料领域，其公开了一种含咔唑单元的蓝光磷光主体材料及其制备方法和有机电致发光器件；该材料的结构式如下：本发明提供的含咔唑单元的蓝光磷光主体材料中，咔唑是一类含有富电子的氮芳香杂环化合物，具有很好的空穴传输能力和较高的三线态能级，能有效的防止发光过程中能量回传给主体材料，从而提高了发光效率。



本发