



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105694856 B

(45)授权公告日 2018.01.19

(21)申请号 201610151008.7

(22)申请日 2016.03.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105694856 A

(43)申请公布日 2016.06.22

(73)专利权人 中节能万润股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区五指山路11号

(72)发明人 张江峰 付文岗 林存生 盛磊
安仲霖 柳晓明

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司 11212

代理人 杨立

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

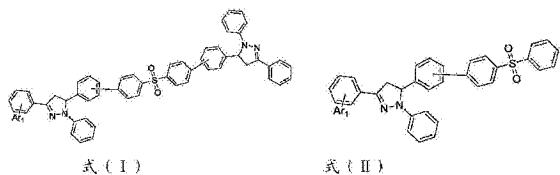
H01L 51/54(2006.01)

(54)发明名称

一种双极性有机电致发光材料及应用

(57)摘要

本发明涉及一种双极性有机电致发光材料及应用,该类材料包括具有符合式(I)或/和式(II)所示的分子结构,该材料具有较高的玻璃化温度、分子热稳定性和适合的分子能级,可以提高效率和寿命,使得器件的驱动寿命获得较大提升,且制备容易,成本较低,可以作为发光材料,应用在有机电致发光领域中。



(56)对比文件

CN 20030059646 A, 2003.07.10, 全文.

JP 200511804 A, 2005.01.13, 全文.

CN 2013216630 A, 2013.10.24, 全文.

钟渤凡 等.有机电致发光器件中的双极性蓝光荧光材料.《化学进展》.2015, 第27卷986-1001.

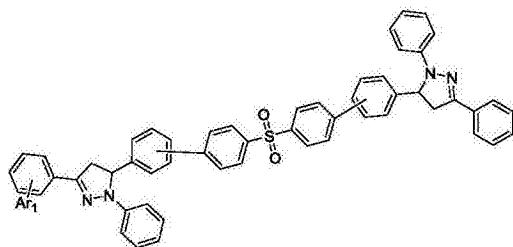
Zhong-Liang Gong 等.Synthesis, X-ray crystal structure and optical properties research of novel diphenyl sulfone-based bis-pyrazoline derivatives.《Journal of Luminescence》.2011, 第132卷318-324.

Zhan Chen 等.A high-efficiency hybrid white organic light emitting diode enabled by a new blue fluorophor.《J. Mater. Chem. C》.2015, 第3卷4283-4289.

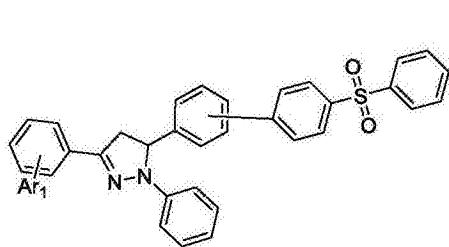
审查员 陈雅清

权利要求书3页 说明书11页 附图3页

1. 一种双极性有机电致发光材料, 其特征在于, 包括具有符合式(I)或(II)所示的分子结构:

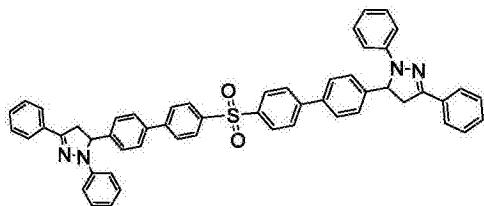


式 (I)

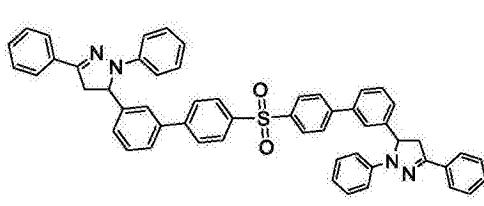


式 (II)

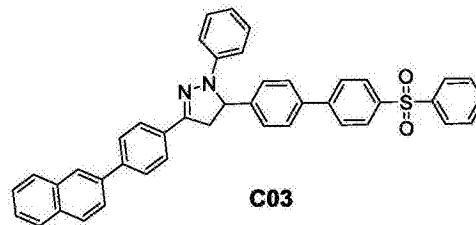
具体包括以下结构式:



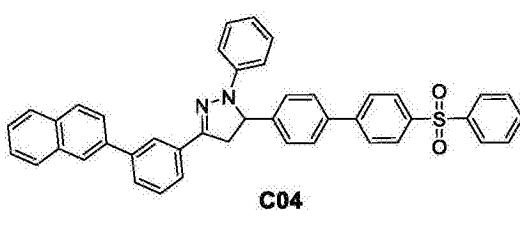
C01



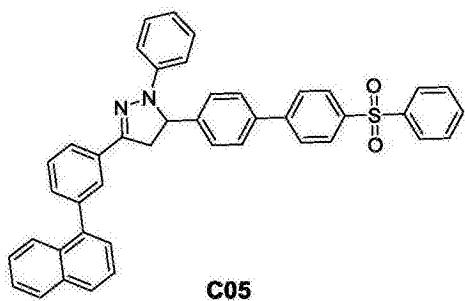
C02



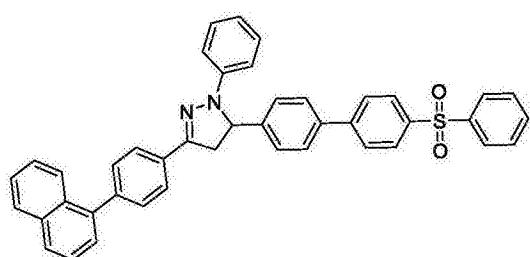
C03



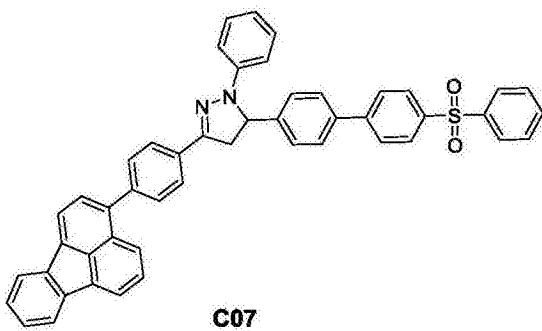
C04



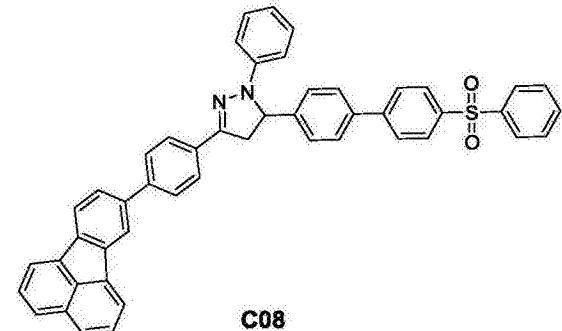
C05



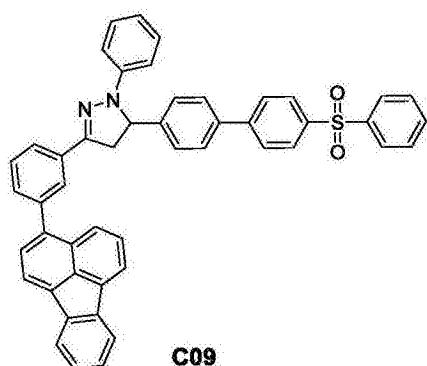
C06



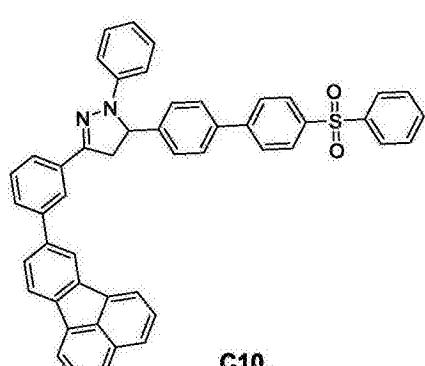
C07



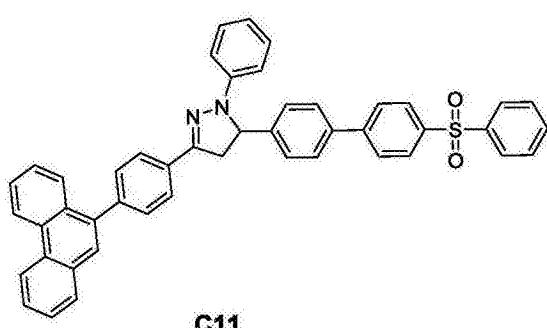
C08



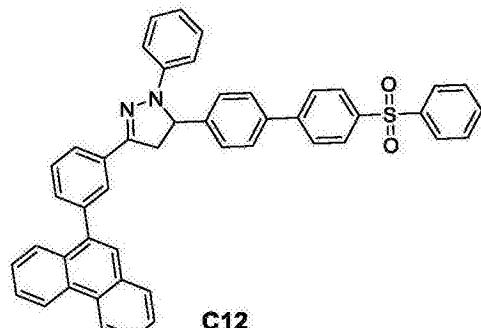
C09



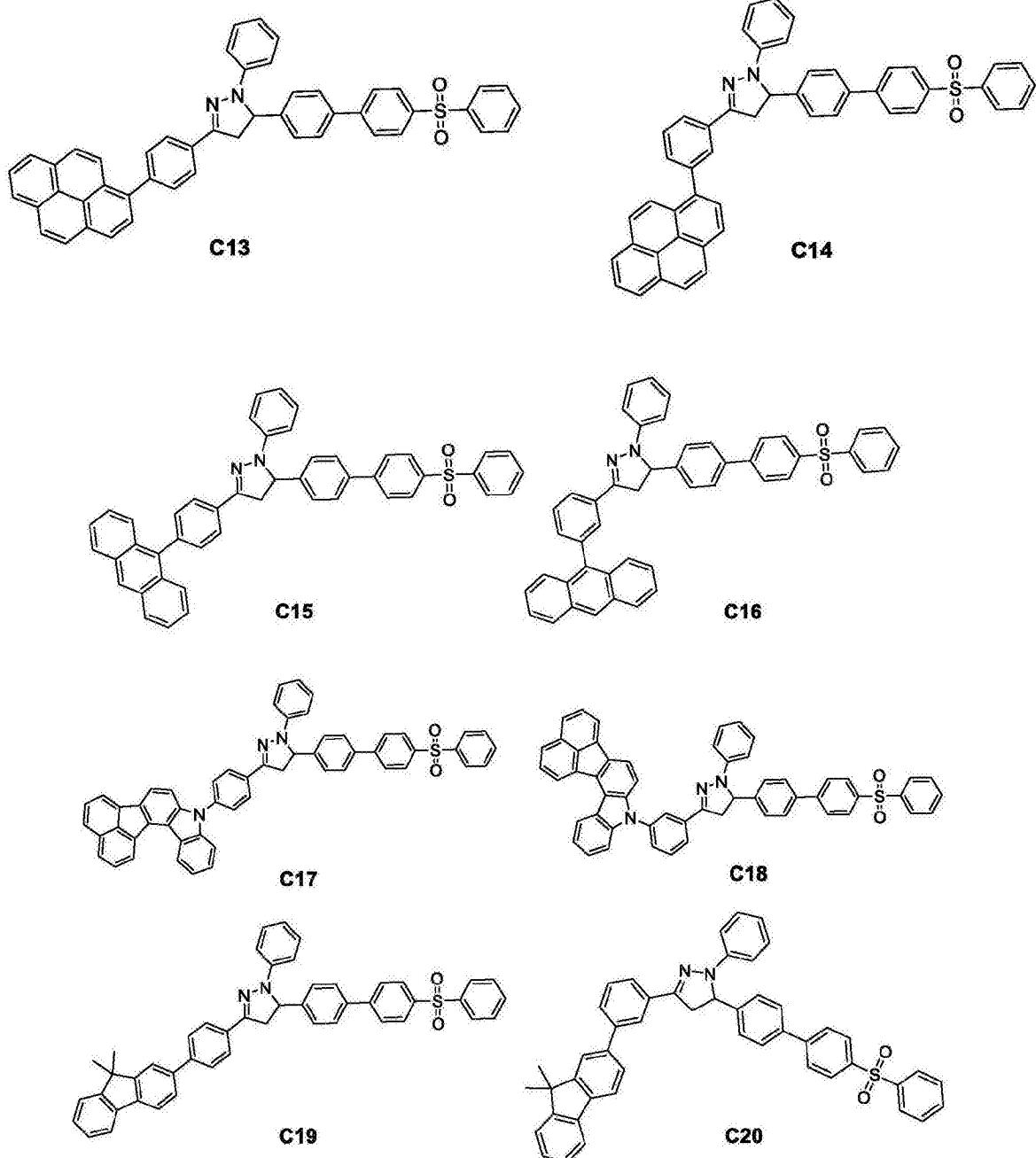
C10



C11



C12



2. 一种权利要求1所述有机电致发光材料在有机电致发光器件中的应用。
3. 一种有机电致发光器件，其特征在于，包括至少有一个功能层，所述功能层含有权利要求1所述一种双极性有机电致发光材料。

一种双极性有机电致发光材料及应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种双极性有机电致发光材料及应用,具体涉及一种具有吡唑啉和二苯砜结构的小分子有机电致发光材料,并涉及该材料在有机电致发光领域的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件的相关研究初始于19世纪60年代,直到80年代末OLED才蓬勃发展起来。OLED具有全固态、低压驱动、主动发光、响应快速、宽视角、发光面积大、发光波长覆盖整个可见光区以及色彩丰富等优点,在实现全色大面积显示领域具有很大的优势,成为极具前景的平板显示器件。目前,有机电致发光技术,主要被应用在两个领域中,分别为全彩显示和白光照明,基于OLED显示技术的商品,已经逐步实现产业化,比如,在智能手机、曲面电视等商品中,已经较广泛地应用了该项技术。

[0003] 为了实现全彩显示,显示面板需要同时具有红、绿、蓝三种颜色的显示单元。在小分子有机电致发光器件中,相对于红光器件和绿光器件,蓝光器件的发展尚不够成熟,蓝光器件的色纯度、效率和寿命都有待提高。

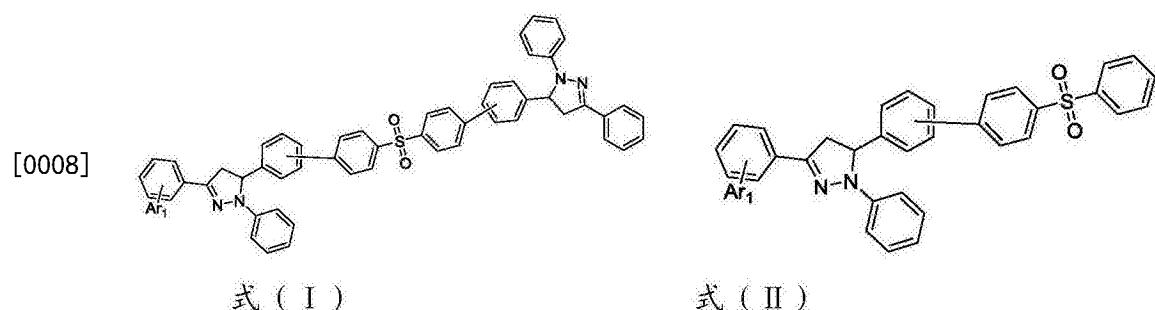
[0004] 吡唑啉及其衍生物是一类典型的有机生色基团,有完美的刚性共轭平面,发蓝色荧光,离域性好,物化稳定性高,是一类高量子效率的荧光增白剂,同时此类化合物具有高电离势,这类化合物具有良好的空穴传输性能和良好的蓝光发光性能。吡唑啉和二苯砜结构,能够有效避免分子聚集,从而增加材料的薄膜稳定性,通过在吡唑啉结构的适当位点,引入不同的取代基,能够较好地调节材料的光谱色,改善材料的热稳定性和薄膜稳定性。

[0005] 吡唑啉和二苯砜结构可修饰性强,并在此基础上,经过适当的化学修饰,将有希望获得性能优良的有机电致发光材料。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是,提供一类具有吡唑啉和二苯砜结构的双极性小分子有机电致发光材料,该类材料可以作为蓝色发光材料,应用在有机电致发光器件中。

[0007] 本发明解决上述技术问题的方案如下:一种具有吡唑啉和二苯砜结构的双极性小分子有机电致发光材料,包括具有符合式(I)或/和(II)所示的分子结构:



[0009] 其中,所述Ar1代表芳香取代基团,并进一步优选自不含取代基或含有取代基的苯基、萘基、荧蒽基、菲基、芘基、蒽基、三亚苯基、芴基等,优选,所述Ar1的分子量在76~500之

间。该类材料可以作为小分子蓝色发光材料,应用于有机电致发光领域中。

[0010] 本发明的有益效果是:

[0011] 本发明提供了一类具有吡唑啉和二苯砜结构的双极性小分子有机电致发光材料,并提供了该类材料的合成方法,以该材料作为发光材料制作的有机电致发光器件,展示了较好的效能,其特点在于:

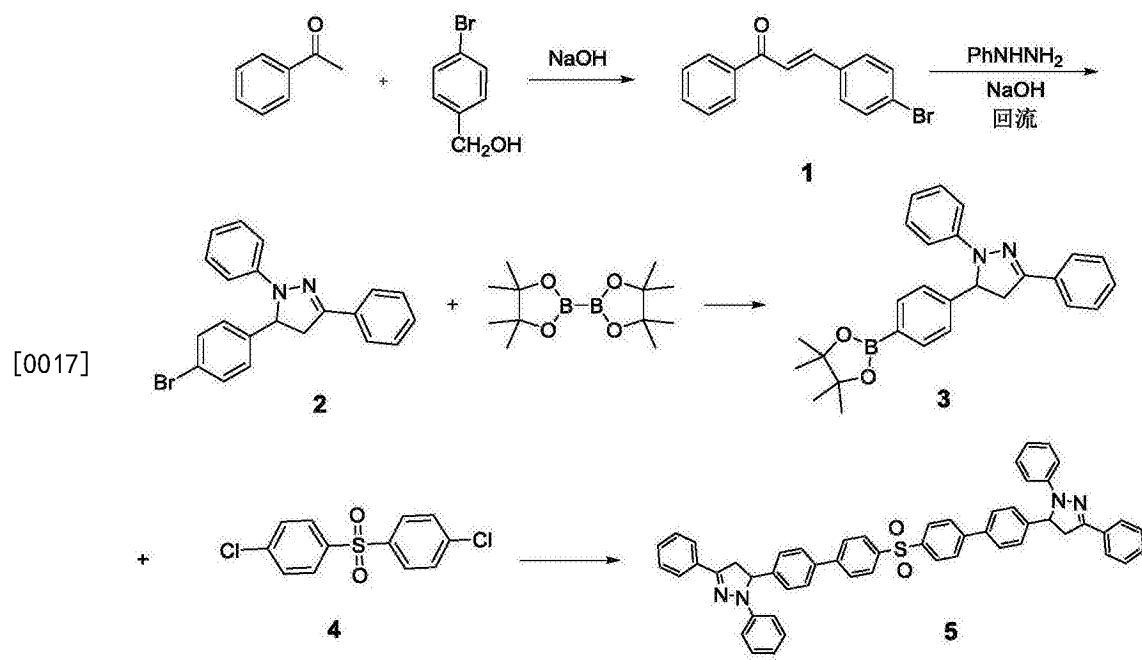
[0012] 1.通过一定的化学方法,制备了一类具有吡唑啉和二苯砜结构的小分子有机电致发光材料。

[0013] 2.该类材料具有较好的薄膜稳定性和适合的分子能级,可以作为蓝色发光材料,应用在有机电致发光领域中。

[0014] 3.以该类材料作为发光材料制作的有机电致发光器件,展示了较好的效能,器件CIE坐标(0.14-0.16, 0.06-0.19),是一类色纯度较好的蓝色发光器件,器件的最大亮度1000-6100cd/m²,最大电流效率0.75-2.5cd/A,器件效率较好。

[0015] 本发明中有机电致发光材料的制备方法如下:

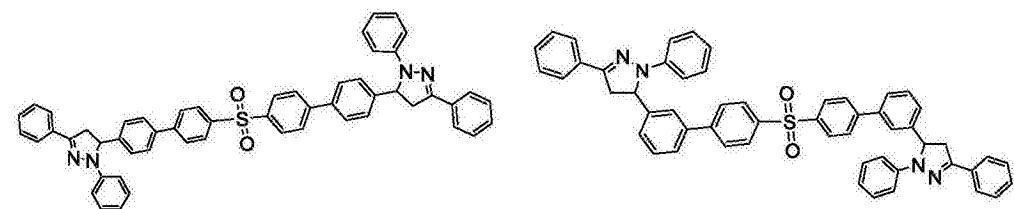
[0016] 以目标物C01的制备方法为例,其反应路线描述如下:



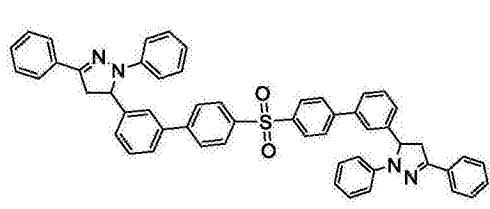
[0018] 其它目标物的制备方法,与目标物C01的制备方法相类似,具体合成方法详见后文实施例。

[0019] 下式所列化合物C01~C20,是符合本发明精神和原则的代表结构,应当理解,列出以下化合物结构,只是为了更好地解释本发明,并非是对本发明的限制。

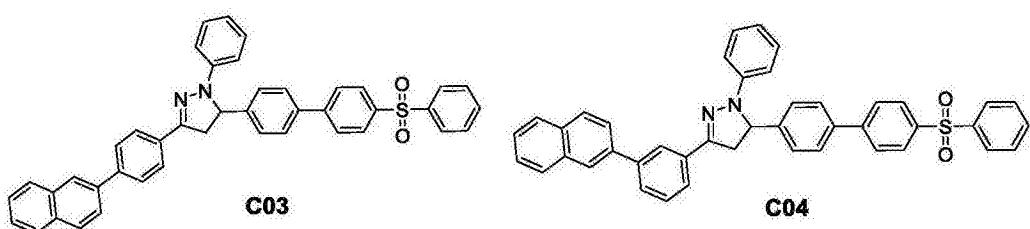
[0020]



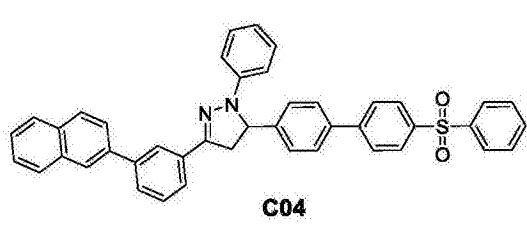
C01



C02

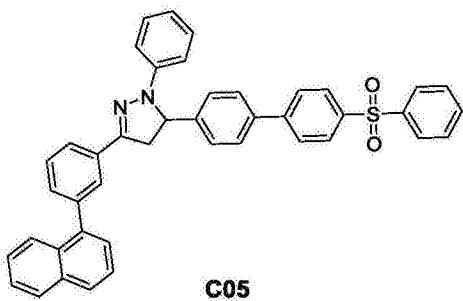


C03

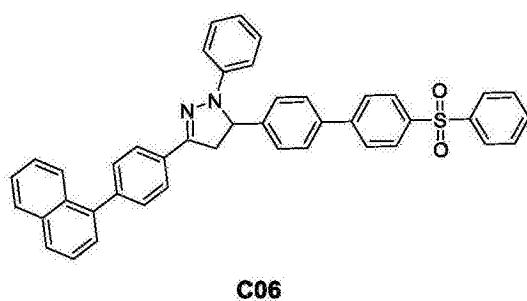


C04

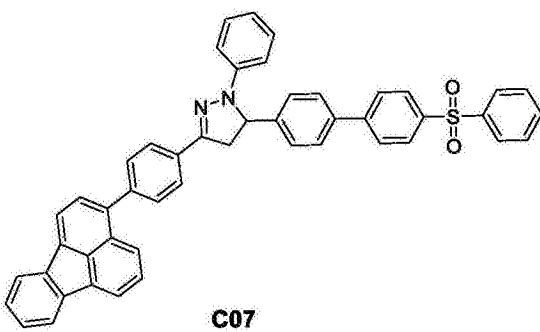
[0021]



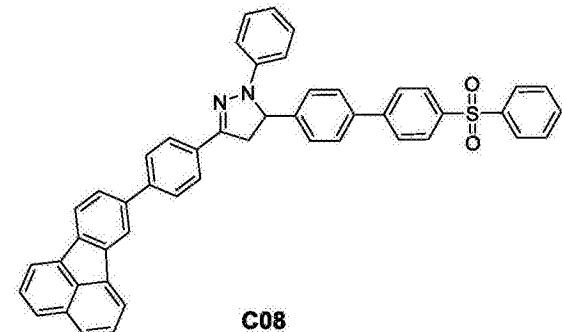
C05



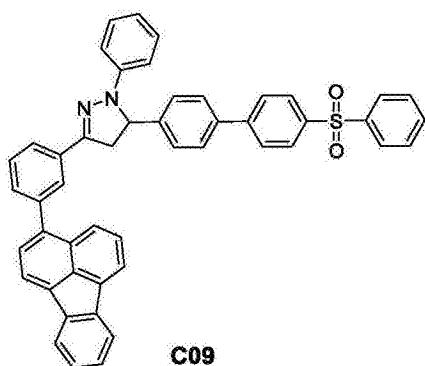
C06



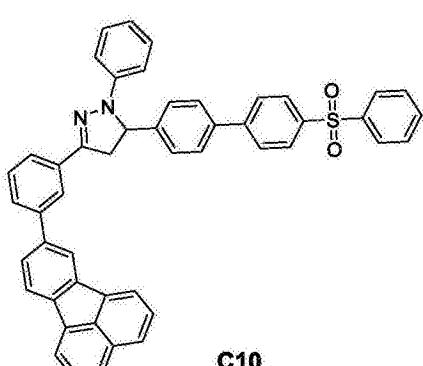
C07



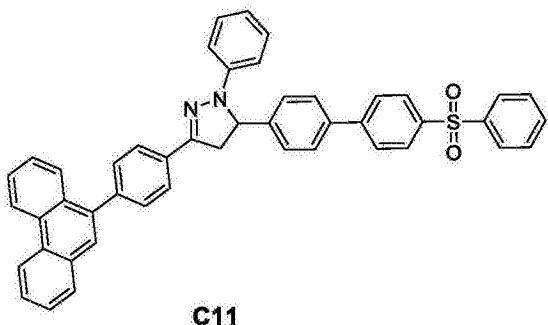
C08



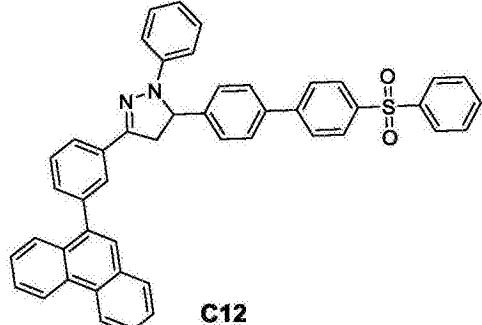
C09



C10

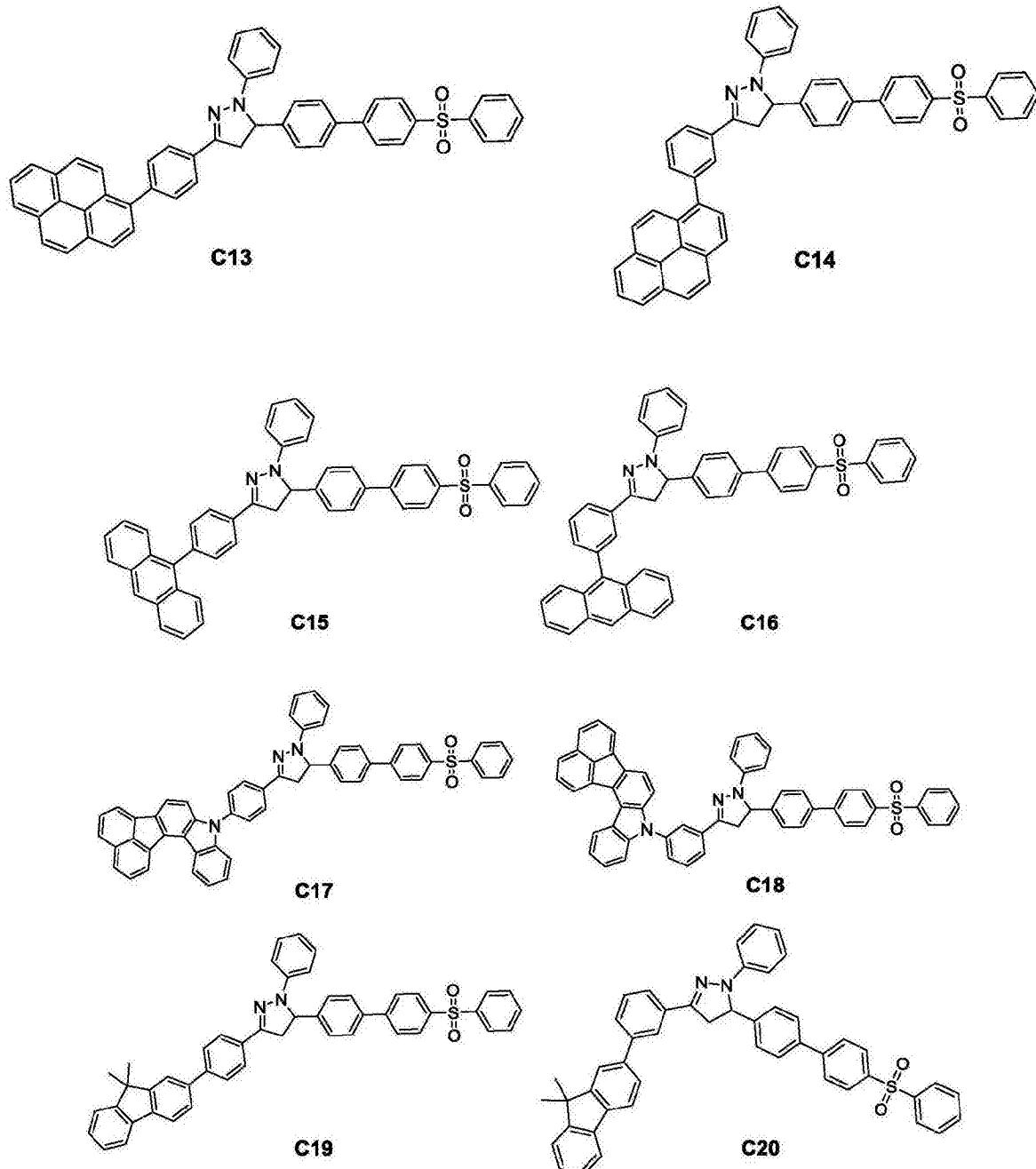


C11



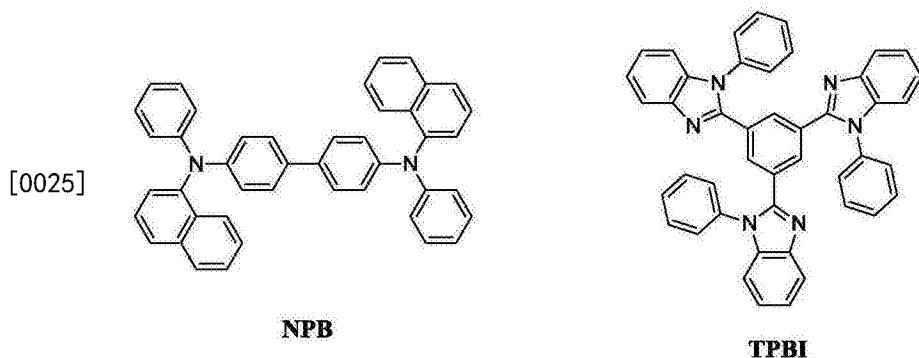
C12

[0022]

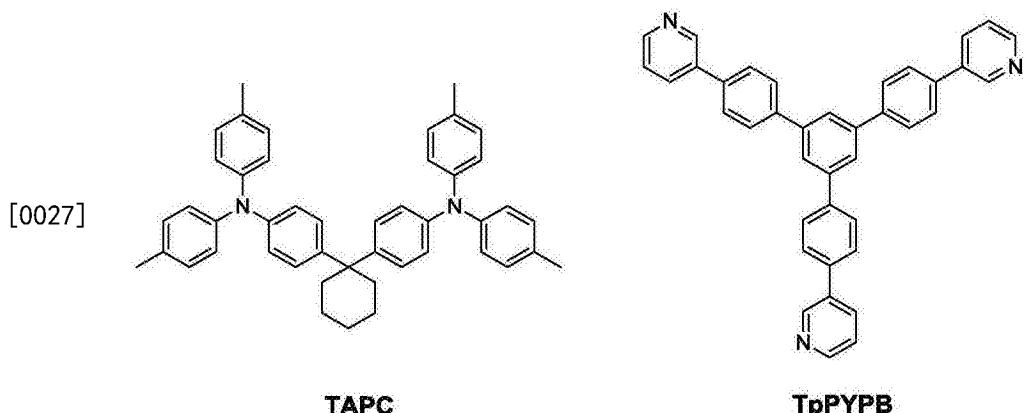


[0023] 本发明提供了一类具有吡唑啉和二苯砜结构的双极性小分子有机电致发光材料，并提供了该类材料的合成方法，同时，本发明还将提供上述材料用于有机电致发光器件的发光层的应用实例，所述实施过程与结果，只是为了更好地解释本发明，并非是对本发明的限制。

[0024] 所制备的有机电致发光器件一般包括依次叠加的ITO导电玻璃衬底(阳极)、空穴传输层(NPB)、发光层(本发明中的材料)、电子传输层(TPBI)、电子注入层(LiF)和阴极层(AI)。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成,该类器件中所用到的一些有机化合物的分子结构式如下所示。



[0026] 本发明中,器件的功能层并不限于使用上述材料,这些材料可以用其它材料代替,以期待进一步改善器件性能,如空穴传输层可以用TAPC等代替,电子传输层可以用TpPYPB等代替,这些材料的分子结构式如下:



附图说明

[0028] 图1为本发明所制备的有机电致发光器件的结构示意图,由下层至上层,依次为ITO导电玻璃衬底(101)、空穴传输层(102)、发光层(103)、电子传输层(104)、电子注入层(105)和阴极层(106),其中发光层(103)涉及到本发明所述的有机电致发光材料。

[0029] 图2为实施例5中,以化合物C11作为有机电致发光器件二的发光层,器件二的电压-电流密度曲线;

[0030] 图3为实施例5中,以化合物C11作为有机电致发光器件二的发光层,器件二的电压-亮度曲线;

[0031] 图4为实施例5中,以化合物C11作为有机电致发光器件二的发光层,器件二的电流密度-电流效率曲线;

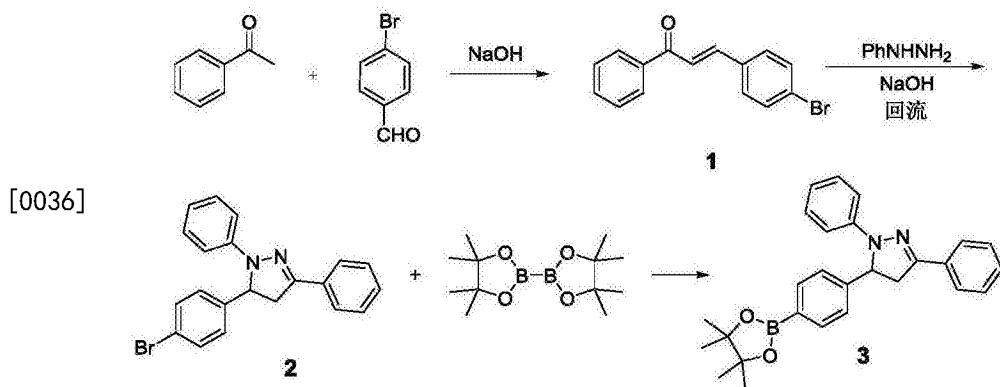
[0032] 图5为实施例5中,以化合物C11作为有机电致发光器件二的发光层,器件二在亮度为100cd/m²时的电致发光光谱图;

具体实施方式

[0033] 以下对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0034] 化合物制备实施例:

[0035] 实施例1 中间体3的制备



[0036] 化合物1的制备：

[0038] 在装有恒压滴液漏斗、温度计、搅拌磁子的100mL圆底烧瓶中,于冰浴冷却和搅拌条件下,将0.1mol对溴苯甲醛溶于20mL乙醇并加入10%的NaOH水溶液5mL,混合均匀后,待温度降至室温,缓慢滴加0.1mol苯乙酮溶液。维持反应温度在15~20℃之间,搅拌反应3h,待冷却后,抽滤,用甲苯-无水乙醇重结晶,过滤、干燥,得到化合物1,淡黄色固体23.1g,收率80.5%,MS (m/s) : 286.0。

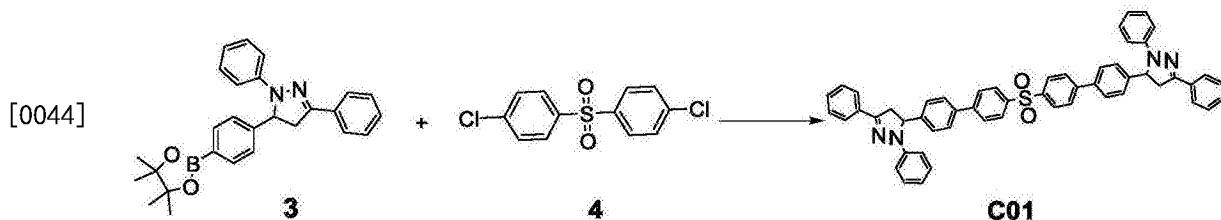
[0039] 化合物2的制备：

[0040] 在500mL三口瓶中,加入化合物1(57.4g,0.2mol),苯肼(26.0g,0.24mol),KOH(22.4g,0.4mol),无水乙醇(300g),N₂保护,升温至回流,反应2小时,停反应,降温,抽滤,50mL去离子水洗1次,100g无水乙醇淋洗一次,得到淡黄色化合物2,67.7g,收率89.7%,GC 98.85%。

[0041] 化合物3的制备：

[0042] 取2L三口瓶,安装氮气导管、温度计(量程0~300℃)、液封装置、球形冷凝管及机械搅拌装置。通入N₂(60mL/min) 10min,向体系内加入79.2g(0.21mol)化合物2、61.9g(0.063mol)KOAc、53.9g(0.252mol)双联频哪醇硼酸酯、0.09g(0.42mmol)醋酸钯、0.3g(0.84mmol)CXA和700g甲苯机械搅拌,回流,反应9hr,体系呈灰色浑浊液。冷却至室温,抽滤,滤饼用100mL甲苯淋洗。向滤液中加入100mL×2次水洗涤至中性,收集上层有机相,无水硫酸钠干燥,减压脱溶剂(-0.095MPa,65℃)至恒重,得80g灰色固体,加入80g甲苯升温至75℃全溶,加入640无水乙醇(6g/g理论量产品),自然降温至35~40℃打浆1h,10~15℃抽滤得白色固体,干燥称重63.5g,收率79.5%,GC:98.9%。

[0043] 实施例2 化合物C01的制备

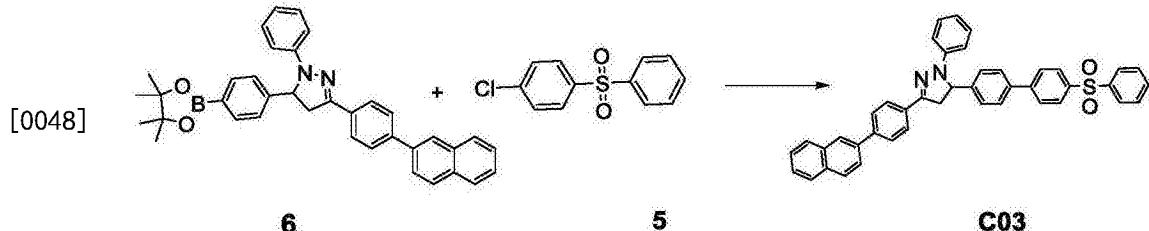


[0045] 在250mL三口瓶中,加入化合物4(1.43g,5mmol),化合物3(5.10g,12mmol),K₂CO₃(5.5g,40mmol),甲苯(85mL),去离子水(24mL),N₂保护,加入Pd(PPh₃)₄(320mg),升温至回流,反应16小时,停反应,降温,分液,50mL去离子水洗1次,收集有机相,脱去溶剂,所得粗品使用硅胶柱层析纯化,洗脱剂为正己烷:二氯甲烷=5:1(V/V),得到目标物C01,粗品重量2.4g,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度350℃,得到1.9g目标物C01,收率

79.1%。

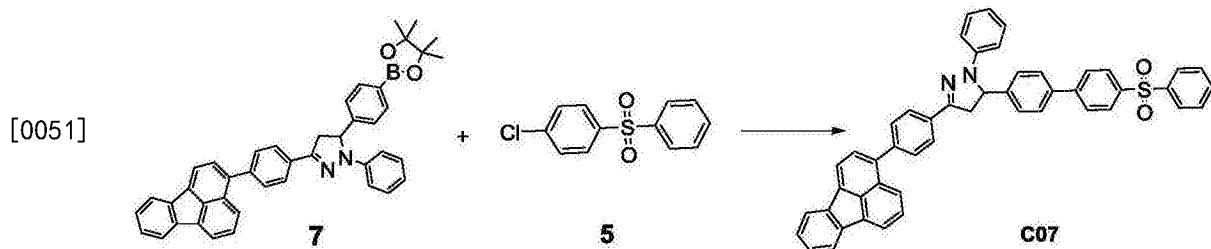
[0046] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式C₅₄H₄₂N₄O₂S,理论值810.3061测试值810.2667。元素分析(C₅₄H₄₂N₄O₂S),理论值C:79.97,H:5.22,N:6.91,O:3.95,S:3.95,实测值C:79.80,H:5.20,N:6.89,O:3.90,S:3.92。

[0047] 实施例3 化合物C03的制备



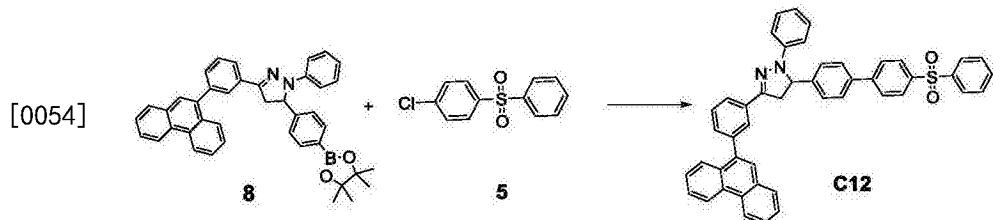
[0049] 以化合物6和化合物5为原料,按照实施例2所述方法,合成化合物C03,收率61.1%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式C₄₃H₃₂N₂O₂S,理论值640.22测试值640.32。

[0050] 实施例4 化合物C07的制备



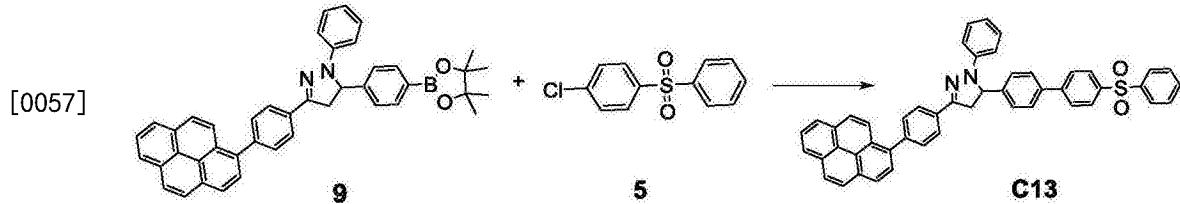
[0052] 以化合物7和化合物5为原料,按照实施例2所述方法,合成化合物C07,收率59.5%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式C₄₉H₃₄N₂O₂S,理论值714.23测试值714.20。

[0053] 实施例5 化合物C12的制备



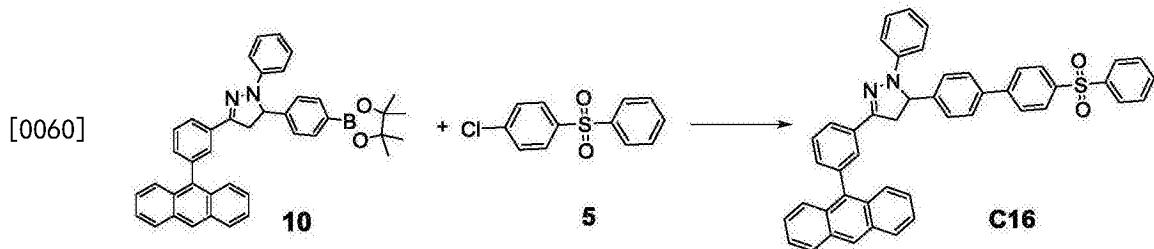
[0055] 以化合物8和化合物5为原料,按照实施例2所述方法,合成化合物C12,收率59.3%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式C₄₇H₃₄N₂O₂S,理论值690.23测试值690.13。

[0056] 实施例6 化合物C13的制备



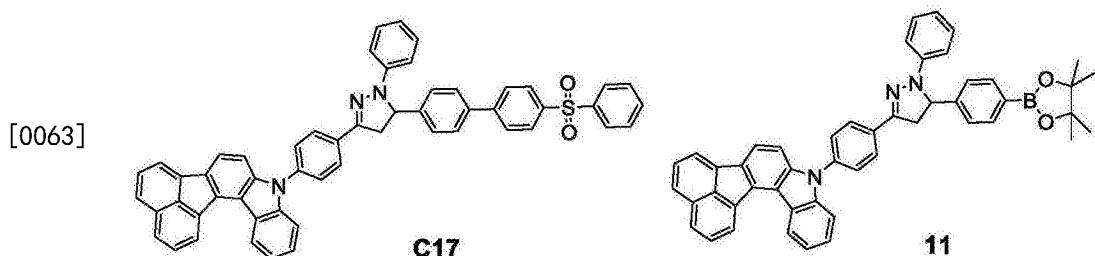
[0058] 以化合物9和化合物5为原料,按照实施例2所述方法,合成化合物C13,收率51.4%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式C₄₉H₃₄N₂O₂S,理论值714.23测试值714.13。

[0059] 实施例7 化合物C16的制备



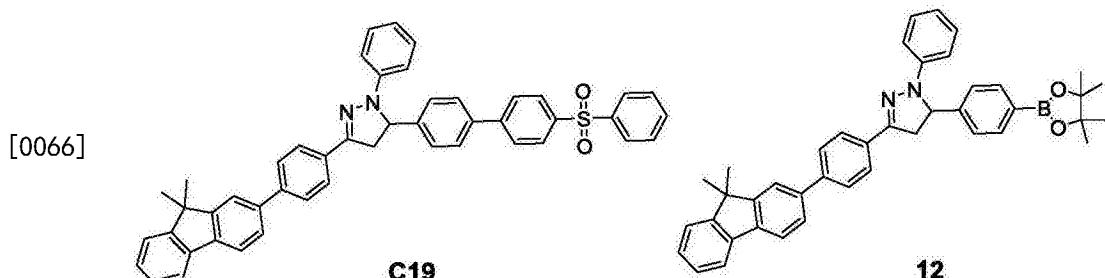
[0061] 以化合物10和化合物5为原料,按照实施例2所述方法,合成化合物C10,收率52.5%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式C₄₇H₃₄N₂O₂S,理论值690.23测试值690.13。

[0062] 实施例8 化合物C17的制备



[0064] 以化合物11和化合物5为原料,按照实施例2所述方法,合成化合物C17,收率60.2%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式C₅₅H₃₇N₃O₂S,理论值803.26测试值803.16。

[0065] 实施例9 化合物C19的制备



[0067] 以化合物12和化合物5为原料,按照实施例2所述方法,合成化合物C19,收率55.5%。高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式C₄₈H₃₈N₂O₂S,理论值706.27测试值706.17。

[0068] 有机电致发光器件实施例:

[0069] 本发明选取化合物C01、化合物C04、化合物C07、化合物C10、化合物C11、化合物C16、化合物C18制作有机电致发光器件,应当理解,器件实施过程与结果,只是为了更好地解释本发明,并非对本发明的限制。

[0070] 实施例10化合物C01在有机电致发光器件中的应用

[0071] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件一:

[0072] a) 清洗ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗ITO玻璃各30分钟,然后在等离子体清洗器中处理5分钟;

[0073] b) 在阳极ITO玻璃上真空蒸镀空穴传输层NPB,厚度为50nm;

[0074] c) 在空穴传输层NPB之上,真空蒸镀发光层化合物C01,厚度为30nm;

[0075] d) 在发光层之上,真空蒸镀作为电子传输层的TPBI,厚度为30nm;

[0076] e) 在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm;

[0077] f) 在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0078] 器件一的结构为ITO/NPB (50nm) /化合物C01 (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm) ,真空蒸镀过程中,压力<1.0X10⁻³Pa,器件一的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据列于后文表1中。

[0079] 实施例11 化合物C04在有机电致发光器件中的应用

[0080] 以化合物C04代替化合物C01,按照实施例10所述方法,制备有机电致发光器件二,器件二的结构为ITO/NPB (50nm) /化合物C04 (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm) ,

[0081] 实施例12 化合物C07在有机电致发光器件中的应用

[0082] 以化合物C07代替化合物C01,按照实施例17所述方法,制备有机电致发光器件三,器件三的结构为ITO/NPB (50nm) /化合物C07 (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm) ,器件三的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如后文表1所示。

[0083] 实施例13 化合物C10在有机电致发光器件中的应用

[0084] 以化合物C10代替化合物C01,按照实施例17所述方法,制备有机电致发光器件四,器件四的结构为ITO/NPB (50nm) /化合物C10 (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm) ,器件四的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如后文表1所示。

[0085] 实施例14 化合物C11在有机电致发光器件中的应用

[0086] 以化合物C11代替化合物C01,按照实施例17所述方法,制备有机电致发光器件五,器件五的结构为ITO/NPB (50nm) /化合物C11 (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm) 。以化合物C11作为器件二的发光层,器件二的电压-电流密度曲线如图2所示,电压-亮度曲线如图3所示,电流密度-电流效率曲线如图4所示,器件二的启亮电压为4.0V,最大亮度1600cd/m²,最大电流效率1.7cd/A,图5为器件二在亮度为100cd/m²时的电致发光光谱图,CIE坐标位于(0.16,0.06),为深蓝色发光,器件五的光电数据列于后文表1中。

[0087] 实施例15 化合物C16在有机电致发光器件中的应用

[0088] 以化合物C16代替化合物C01,按照实施例17所述方法,制备有机电致发光器件六,器件六的结构为ITO/NPB (50nm) /化合物C16 (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm) ,器件六的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如后文表1所示。

[0089] 实施例16 化合物C18在有机电致发光器件中的应用

[0090] 以化合物C18代替化合物C01,按照实施例17所述方法,制备有机电致发光器件七,器件七的结构为ITO/NPB (50nm) /化合物C18 (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm) ,器件七的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如后文表1所示。

[0091] 实施例17 化合物C22在有机电致发光器件中的应用

[0092] 以化合物C22代替化合物C01,按照实施例17所述方法,制备有机电致发光器件八,器件八的结构为ITO/NPB (50nm) /化合物C22 (30nm) /TPBI (30nm) /LiF (1nm) /Al (100nm) ,器件八的启亮电压、最大电流效率、色纯度等光电数据如下表1所示。

[0093] 表1器件一至器件七光电数据表

[0094]

器件编号	发光材料	启亮电压 (V)	最大亮度 (cd/m ²)	最大电流效率 (cd/A)	色度坐标 (x, y)
器件一	化合物 C01	4.2	1020	0.96	(0.16, 0.06)
器件二	化合物 C04	4.0	1630	1.6	(0.16, 0.06)
器件三	化合物 C07	4.5	3510	2.2	(0.15, 0.14)
器件四	化合物 C10	4.7	3900	1.8	(0.16, 0.16)
器件五	化合物 C11	4.9	6100	2.6	(0.16, 0.19)
器件六	化合物 C16	5.0	5700	1.8	(0.15, 0.16)
器件七	化合物 C18	4.7	960	0.87	(0.15, 0.06)

[0095] 以上所述仅为本发明的实施例，并不是对本发明的限制。本发明旨在提供一种具有吡唑啉和二苯砜结构的新型有机电致发光材料，以本发明所提供的材料制作的有机电致发光器件，器件性能有进一步提升的空间，如使用其它材料代替NPB作为空穴传输层，使用掺杂的方式制作发光层等，类似改进都应该被理解为，属于本发明的保护。

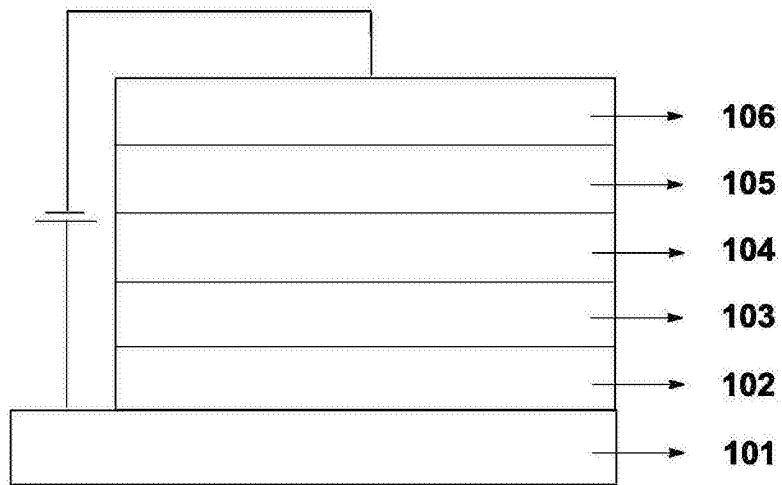


图1

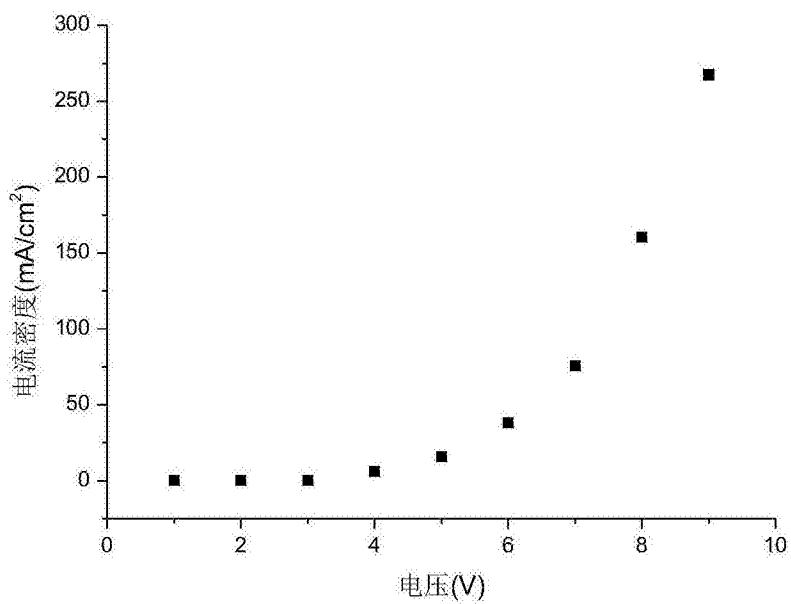


图2

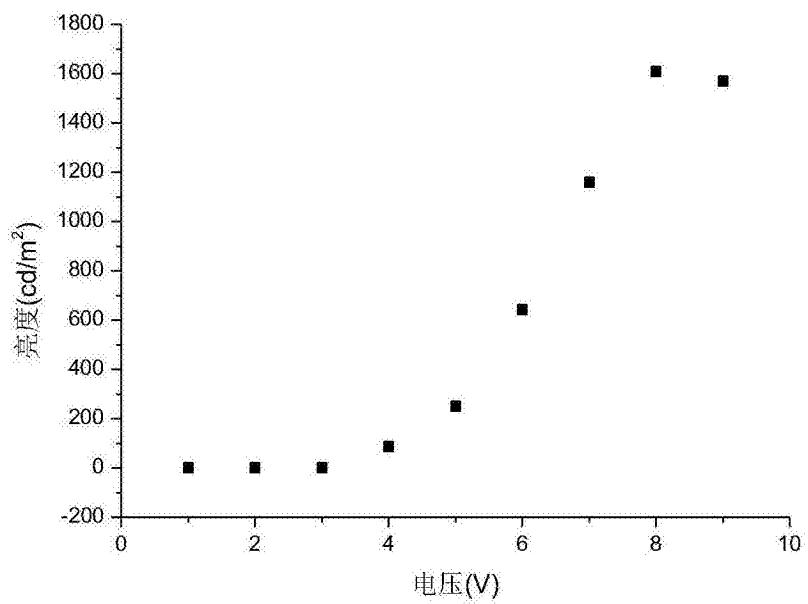


图3

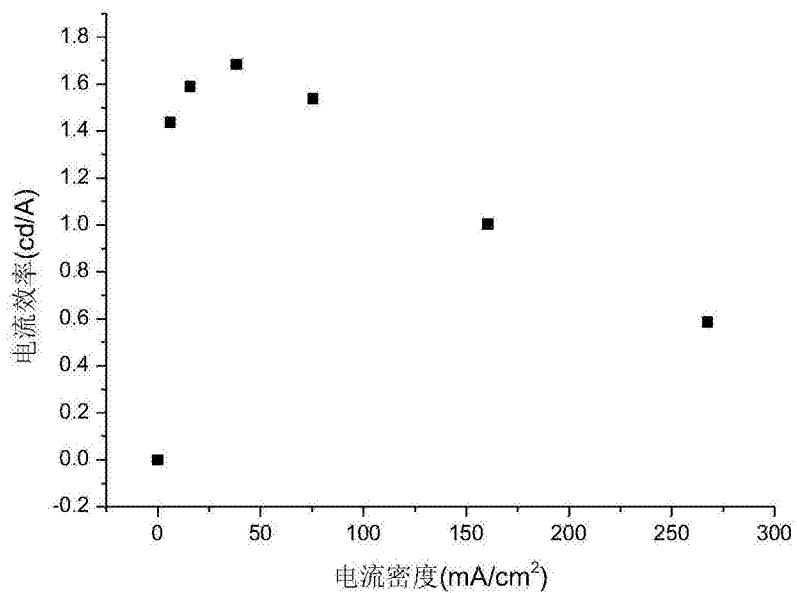


图4

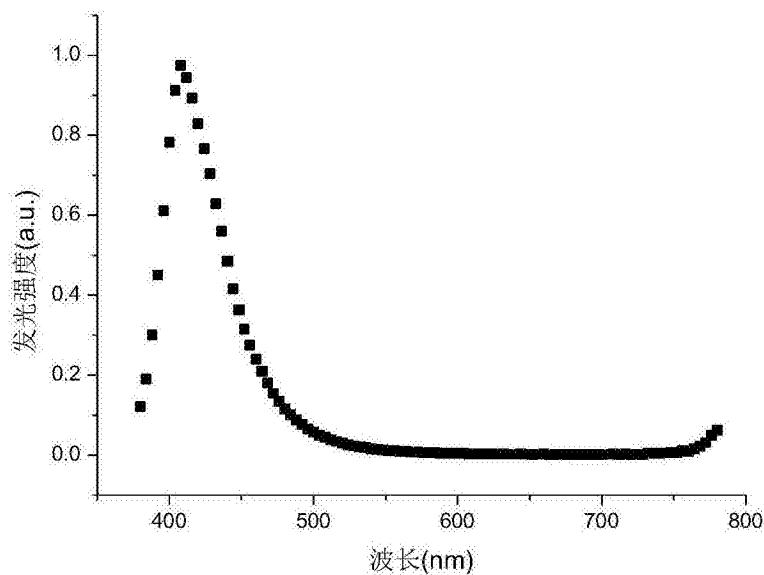
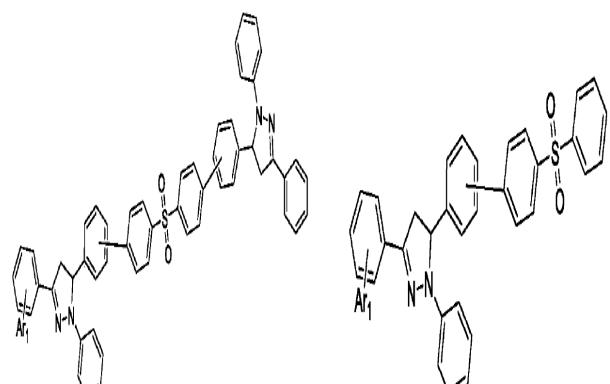


图5

专利名称(译)	一种双极性有机电致发光材料及应用		
公开(公告)号	CN105694856B	公开(公告)日	2018-01-19
申请号	CN201610151008.7	申请日	2016-03-16
[标]申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	张江峰 付文岗 林存生 盛磊 安仲霖 柳晓明		
发明人	张江峰 付文岗 林存生 盛磊 安仲霖 柳晓明		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C09K2211/1018 C09K2211/1044 H01L51/0032 H01L51/5012		
代理人(译)	杨立		
其他公开文献	CN105694856A		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明涉及一种双极性有机电致发光材料及应用，该类材料包括具有符合式(I)或/和式(II)所示的分子结构，该材料具有较高的玻璃化温度、分子热稳定性和适合的分子能级，可以提高效率和寿命，使得器件的驱动寿命获得较大提升，且制备容易，成本较低，可以作为发光材料，应用在有机电致发光领域中。



式(I)

式(II)