



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103865524 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 18

(21) 申请号 201410118587. 6

(22) 申请日 2014. 03. 27

(71) 申请人 陕西莱特光电科技有限公司

地址 710075 陕西省西安市高新区锦业路都
市之门 D 座 1508

(72) 发明人 王亚龙

(74) 专利代理机构 西安亿诺专利代理有限公司

61220

代理人 康凯

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 405/12 (2006. 01)

C07D 409/12 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

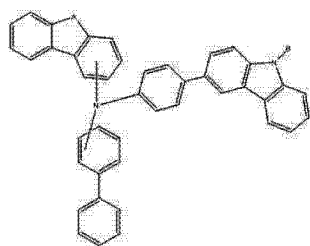
权利要求书6页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种空穴类有机电致发光材料及其应用

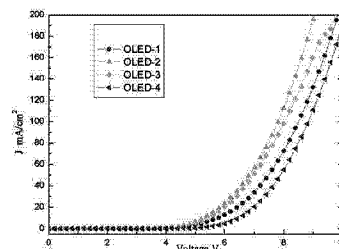
(57) 摘要

一种空穴类有机电致发光材料,其特征在
于该材料为具有如通式(1)所示的一类化合物:

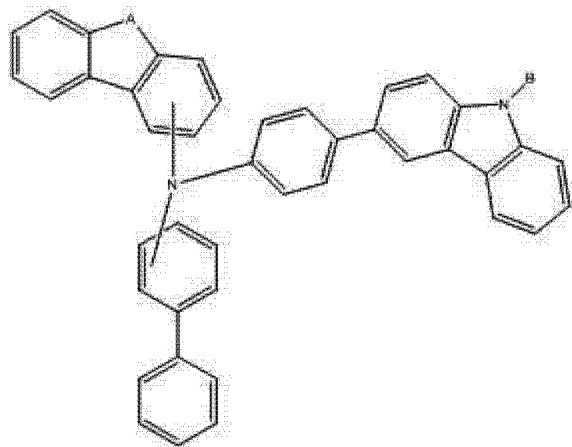


通式(1) 所述通式(1)

中 A 独立选 O, S, Se, 中的任意一个;所述通式(1)
中 B 具有 6~30 个核碳数的芳香基团,及 C1---C8
的烷基基团,及该材料用于 OLED 中的空穴传输或
空穴注入。本发明的电致发光材料制备的 OLED 可
表现出高亮度、高效率、以及低的驱动电压等优越
性能。



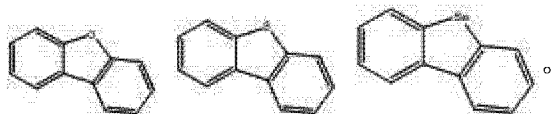
1. 一种空穴类有机电致发光材料,其特征在于该材料为具有如通式(1)所示的一类化合物:



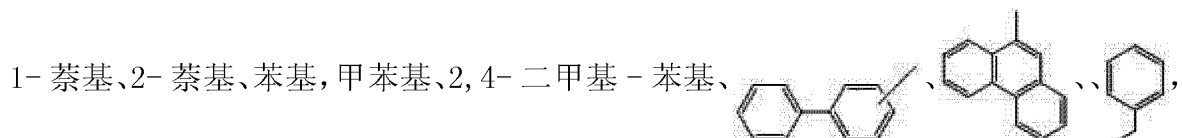
通式(1)

所述通式(1)中 A 独立选 O, S, Se, 中的任意一个;所述通式(1)中 B 具有 6 ~ 30 个核碳数的芳香基团,及 C1---C8 的烷烃基团。

2. 根据权利要求 1 所述空穴类有机电致发光材料,其特征在于,所述通式(1)中 A 独立选 O, S, Se, 中的任意一个包括:

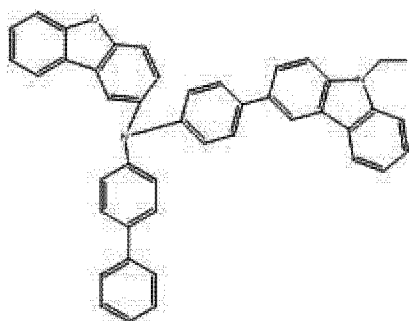


3. 根据权利要求 1 所述空穴类有机电致发光材料,其特征在于,所述通式(1)中 B 具有 6 ~ 30 个核碳数的芳香基团,及 C1---C8 的烷烃基团包括:

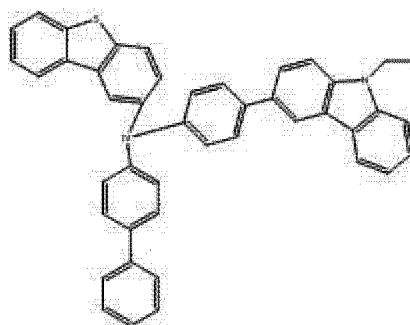


甲苯基, 甲基及乙基。

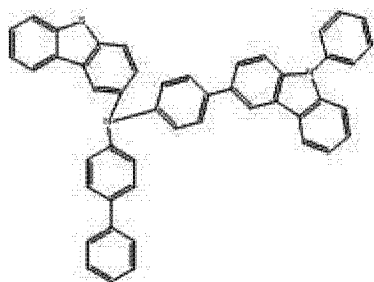
4. 根据权利要求 1 ~ 3 所述空穴类有机电致发光材料,其特征在于,所述通式(1)的具体结构包括:



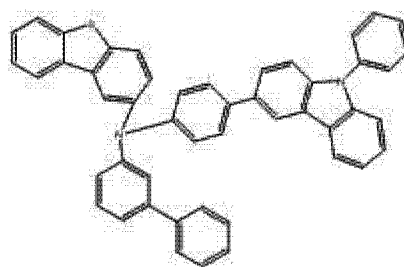
V1



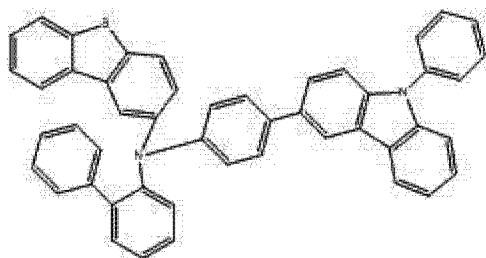
V2



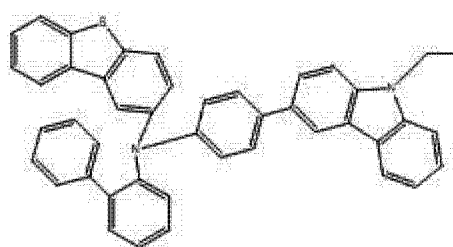
V3



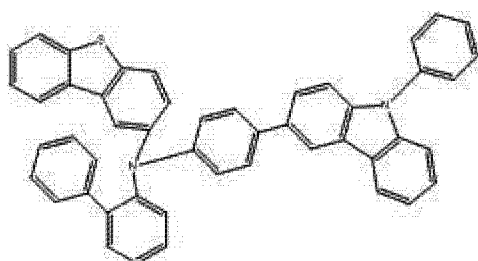
V4



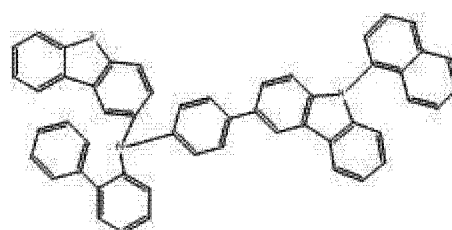
V5



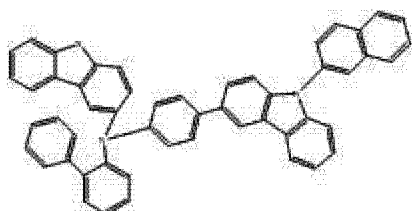
V6



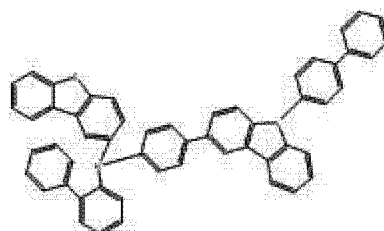
V7



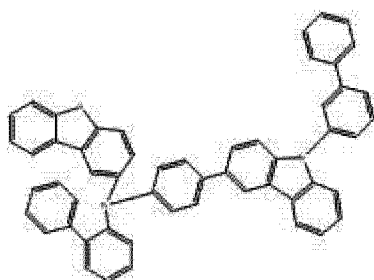
V8



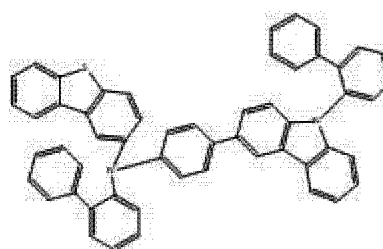
V9



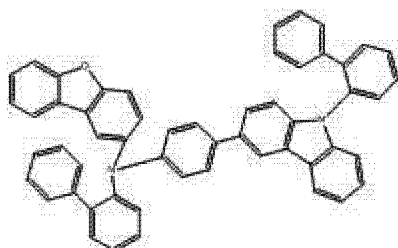
V10



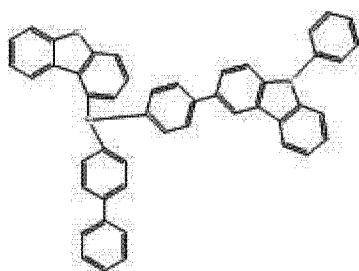
V11



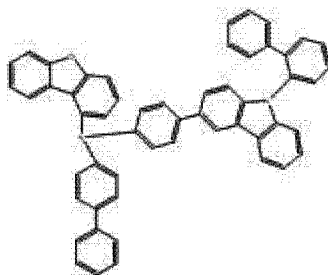
V12



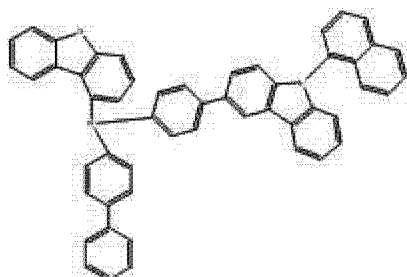
V13



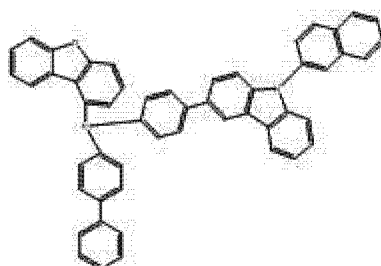
V14



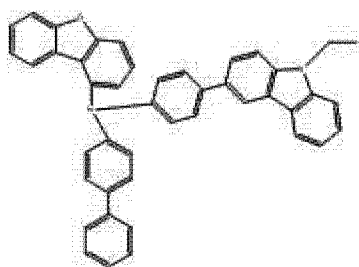
V15



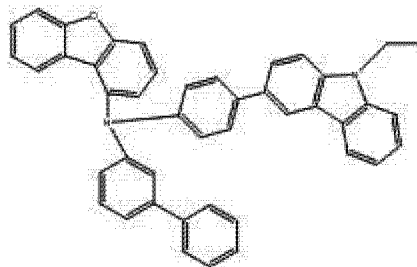
V16



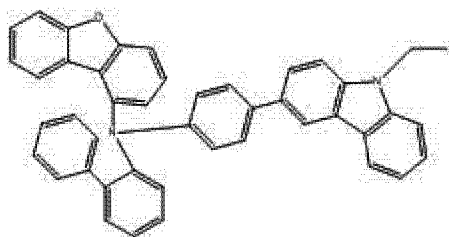
V17



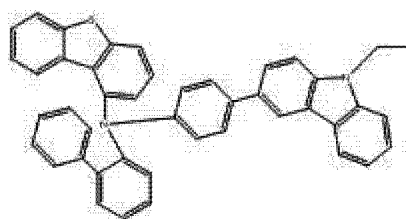
V18



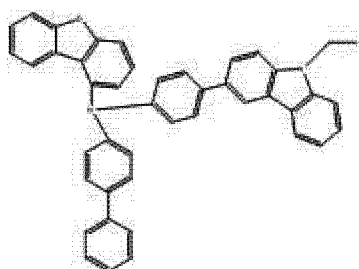
V19



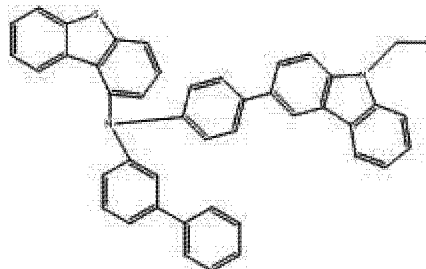
V20



V21



V22

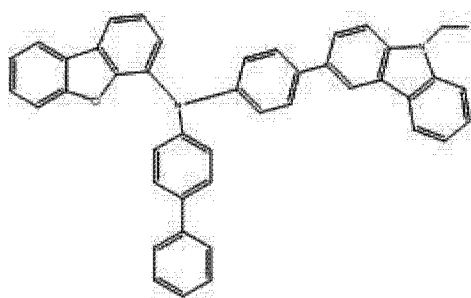


V23

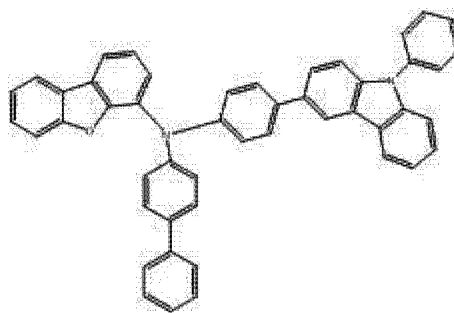


V24

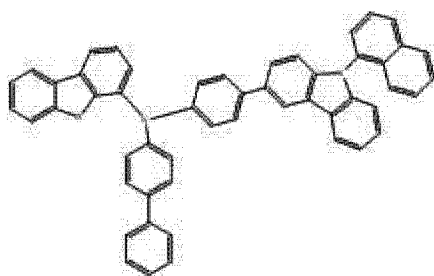




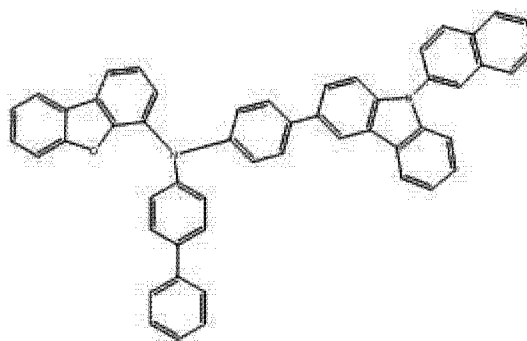
V25



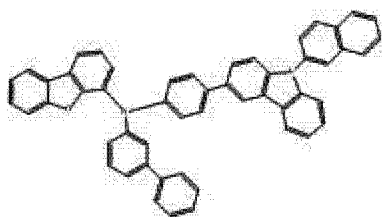
V26



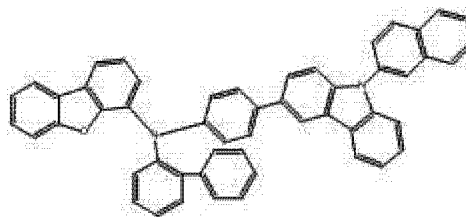
V27



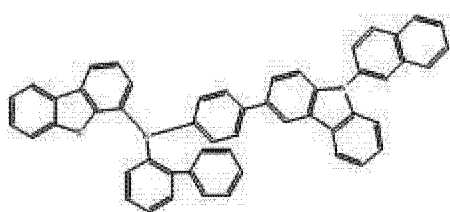
V28



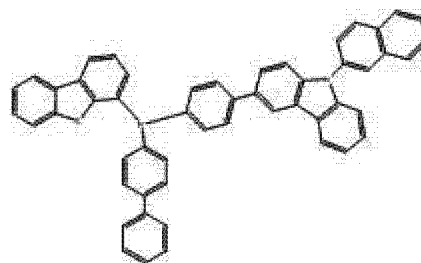
V29



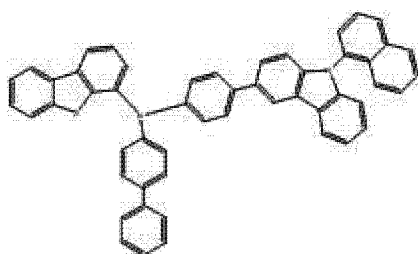
V30



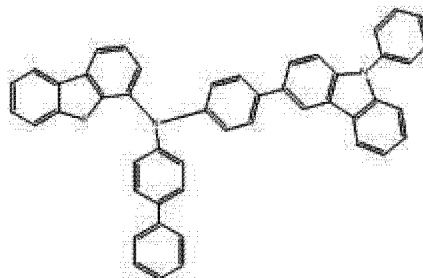
V31



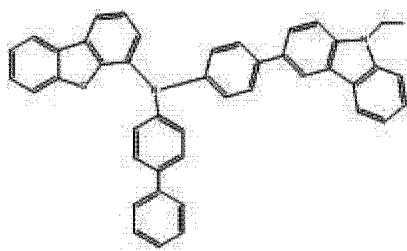
V32



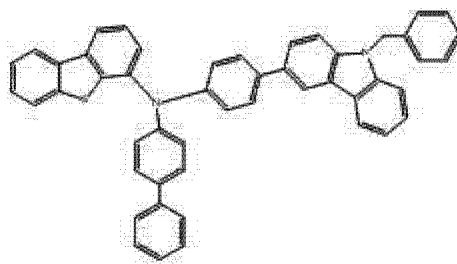
V33



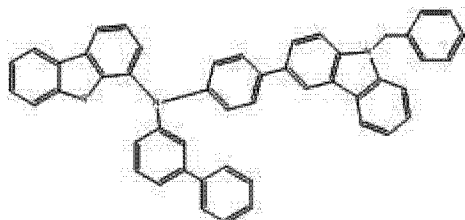
V34



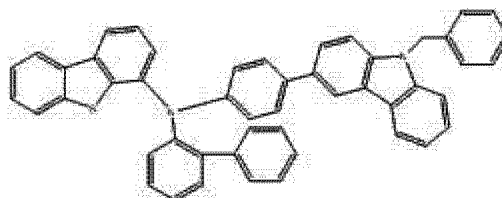
V35



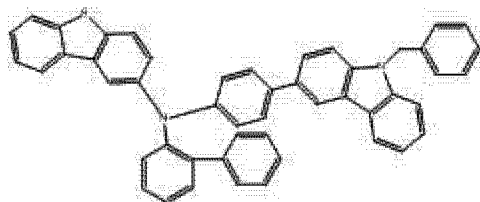
V36



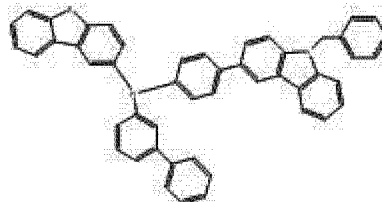
V37



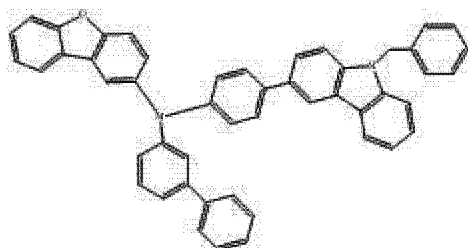
V38



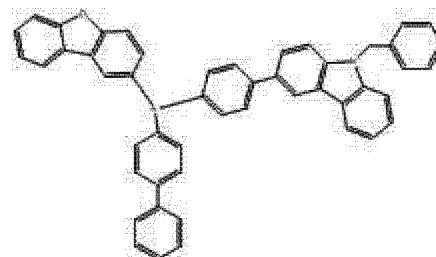
V39



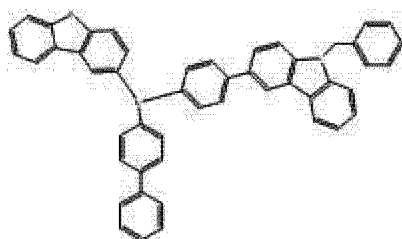
V40



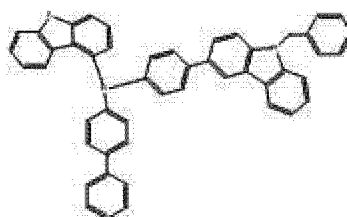
V41



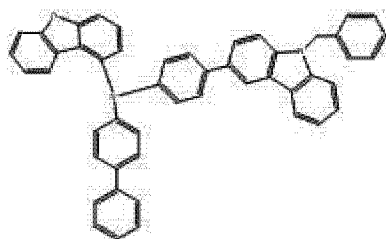
V42



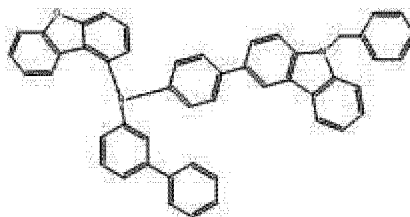
V43



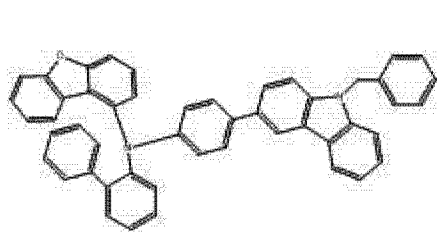
V44



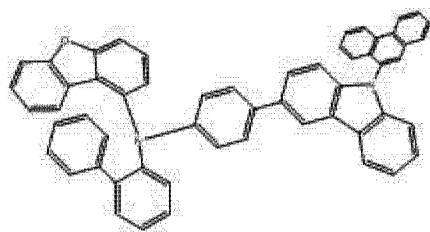
V45



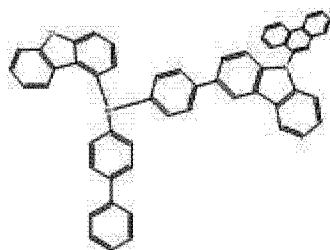
V46



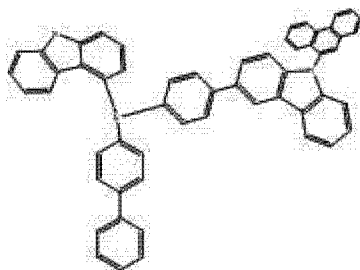
V47



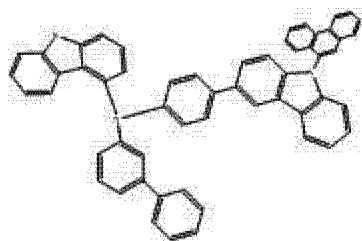
V48



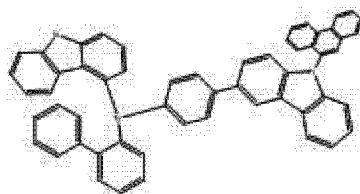
V49



V50



V51



V52

中的任意一种。

5. 一种如权利要求 1 所述空穴类有机电致发光材料的应用,其特征在于:该材料用于 OLED 中的空穴传输或空穴注入。

一种空穴类有机电致发光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型空穴类有机电致发光材料及其应用,属于光电材料领域。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件 (*Organic Light-emitting Device*, 以下简称 OLED) 具有轻、薄、自发光、低功耗、无视角限制、极短响应时间以及可制作软性、透明基板器件等优良特性,已被视为平板显示器和白光照明的未来。尽管有机电致发光器件有许多优点,但与无机电致发光器件相比还存在驱动电压较高稳定性较差的缺憾。为了改变这种现状各国科学家做出了各自的贡献尤其在最近几年伴随着新材料的不断涌现 oled 器件性能从颜色,稳定性,效率制备稳定性各方面有了很大的进步。这些进展在 US. Pat. No:5061569, US. Pat. No:5409783, US. Pat. No:5554450, US. Pat. No:5593788, US. Pat. No:5683823 等专利中有所体现。

[0003] 经过近二十年的发展,在三明治结构基础上磷光材料的应用已经非常普遍尤其在红光和绿光,黄光和黄绿光发射上而且无论从三线态机理方面还是实际应用方面都证实不难实现因大部分基质材料的三重态能级在 520-530 之间的发射波长。但对于具有波长小于 520nm 及尤其小于 470nm 的发射几乎没有合适的基质材料。因许多磷光配合物可以很好地传输电子,所以,需要配备能传输空穴的主体材料,同时,更需要具有高三重态的空穴传输材料。

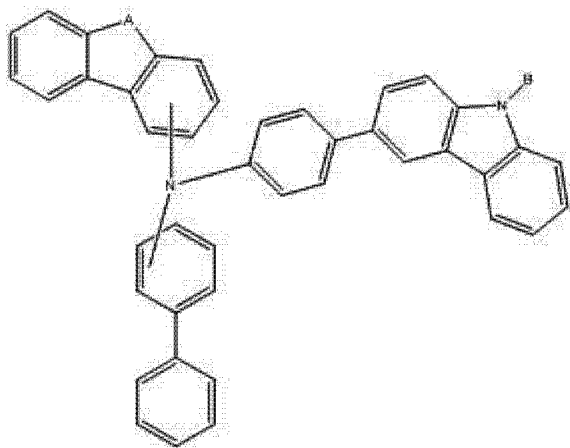
发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种包含具有高三重态能级的新颖 oled 用空穴类材料及其应用,其制备的 OLED 可表现出高亮度、高效率、以及低的驱动电压等优越性能。

[0005] 本发明的技术方案是:

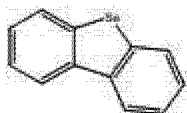
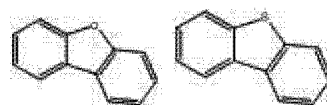
为实现上述目的,本发明对该类材料进行了深入的研究,研究结果发现具有下面通式(1)所示的一类化合物具有较好的空穴输运性能和较高的三线态能隙,正是基于此发现而完成本发明。

[0006] 本发明提供了一种通式如(1)所示的一类化合物:



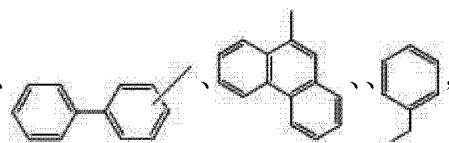
通式(1)

通式(1)中A独立选O, S, Se, 中的任意一个, 例如:



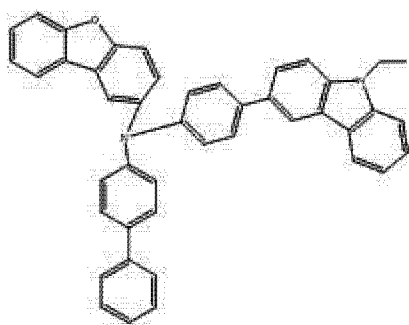
通式(1)中B具有6~30个核碳数的芳香基团, 及C1—C8的烷基基团, 如下面表示的一些基团:

1-萘基、2-萘基、苯基、甲苯基、2,4-二甲基-苯基、

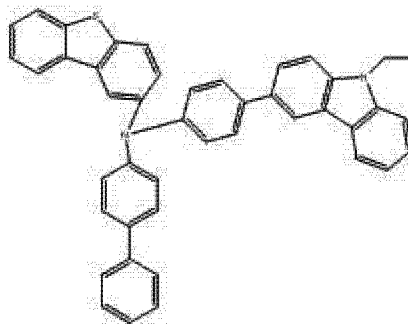


甲苯基, 甲基, 乙基, 等。

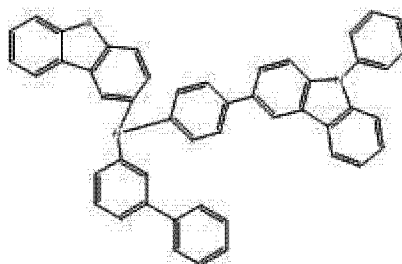
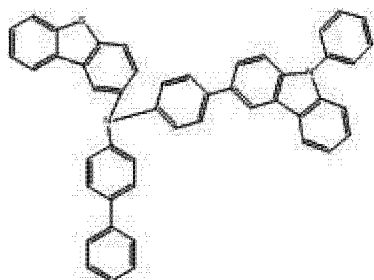
[0007] 为了更清楚叙述本发明的内容, 本发明通式(1)所示的电致发光用材料优选实例结构如下文所示, 但通式(1)所示的电致发光用材料并不局限于这些优选实例所示的化合物。优选实例结构为:



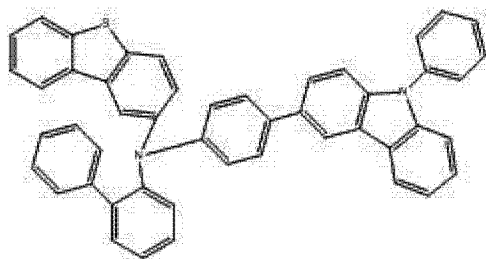
V1



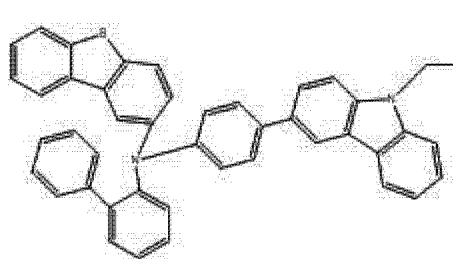
V2



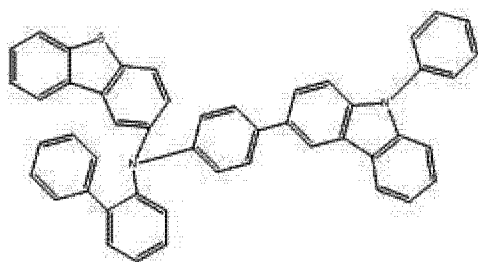
V3



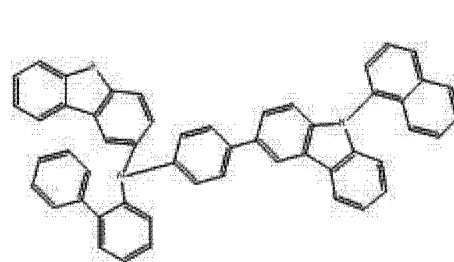
V4



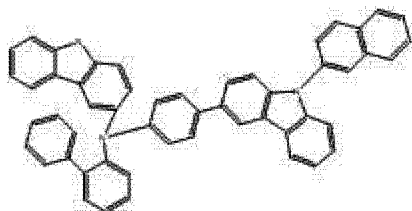
V5



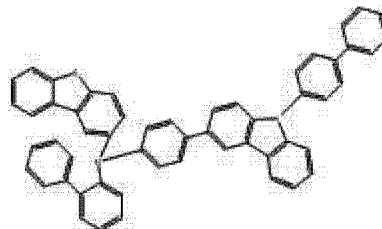
V6



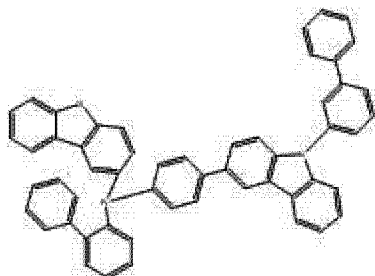
V7



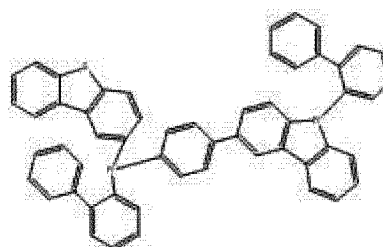
V8



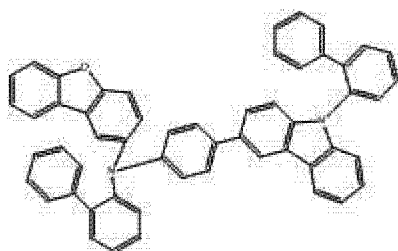
V9



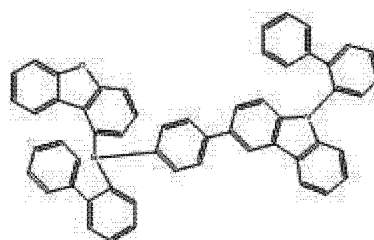
V10



V11



V12

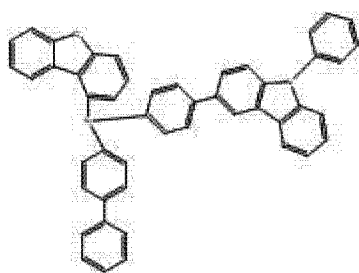


V13

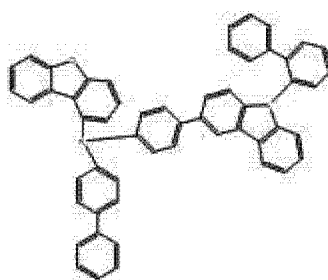


V14

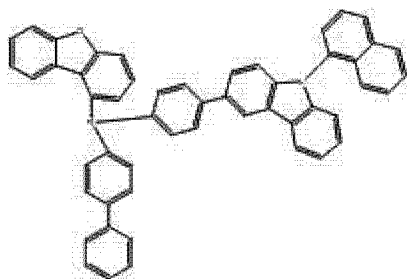




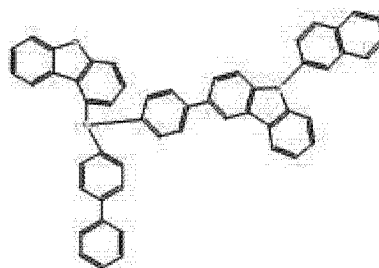
V15



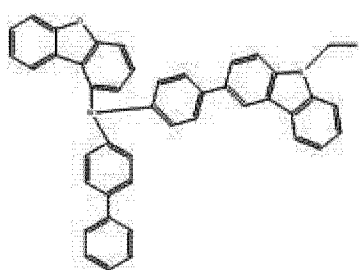
V16



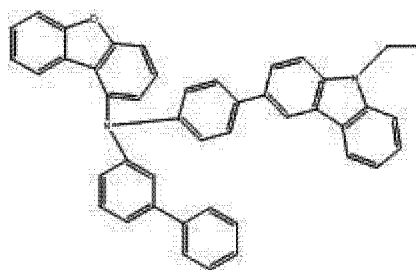
V17



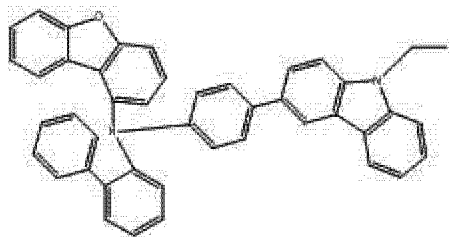
V18



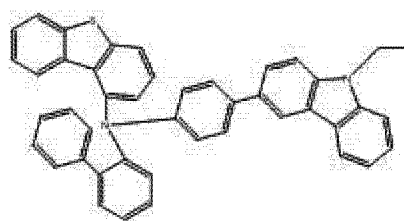
V19



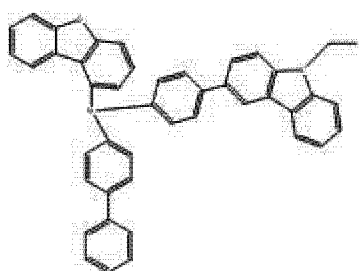
V20



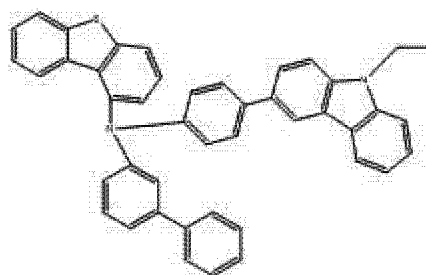
V21



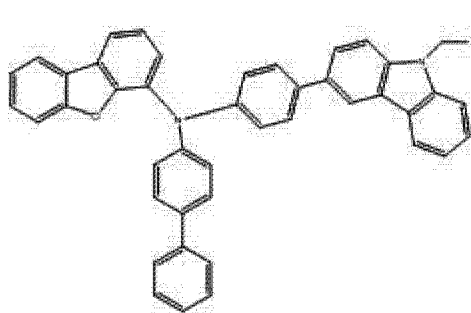
V22



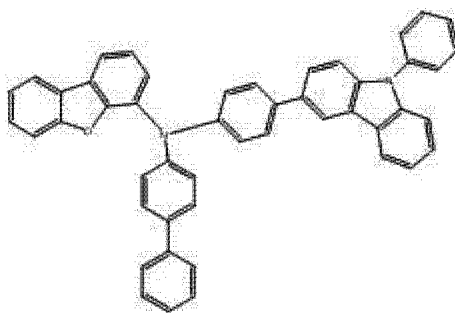
V23



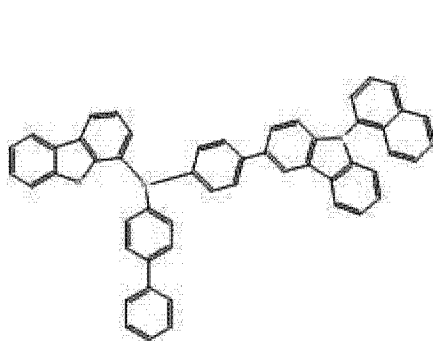
V24



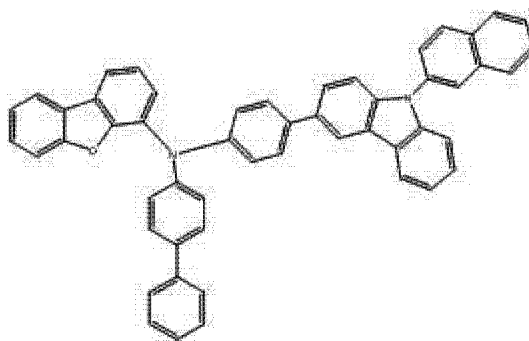
V25



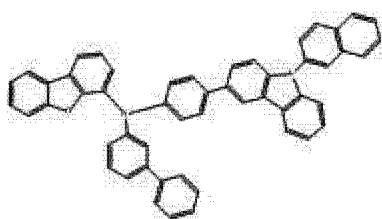
V26



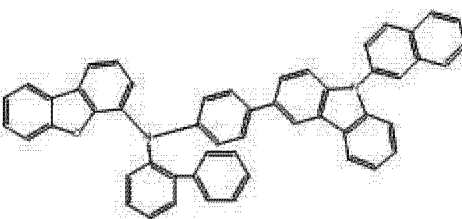
V27



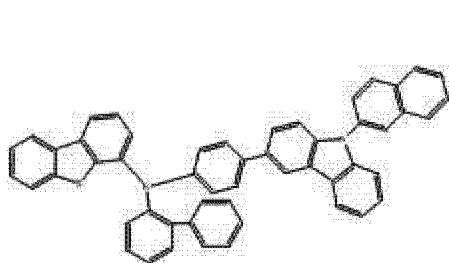
V28



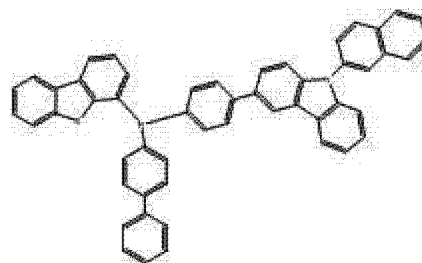
V29



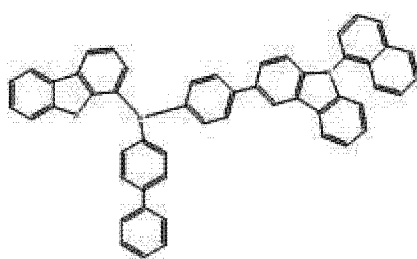
V30



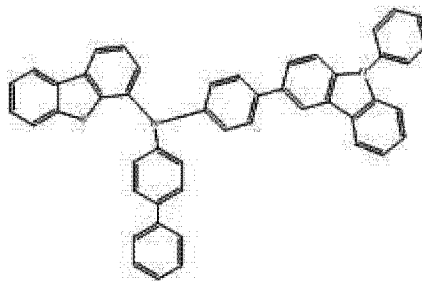
V31



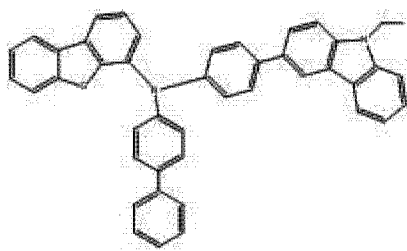
V32



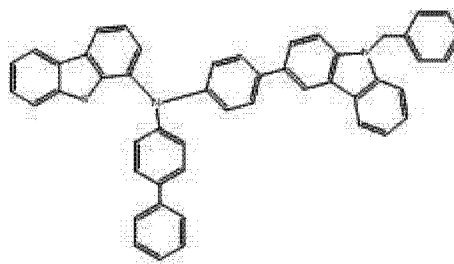
V33



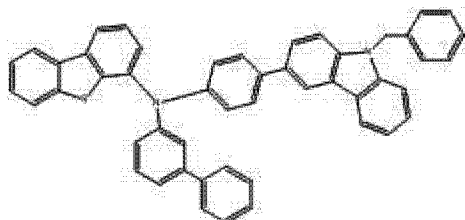
V34



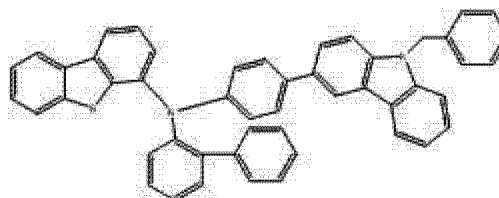
V35



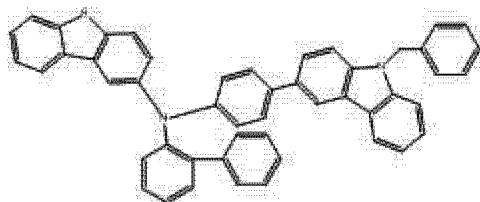
V36



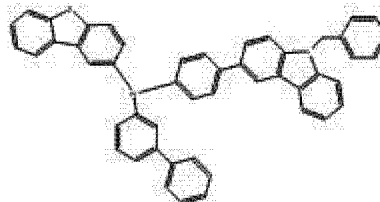
V37



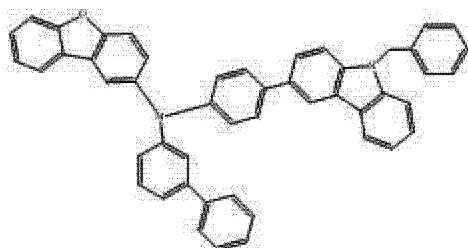
V38



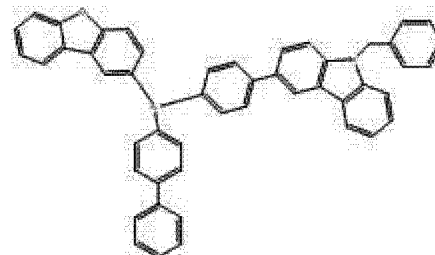
V39



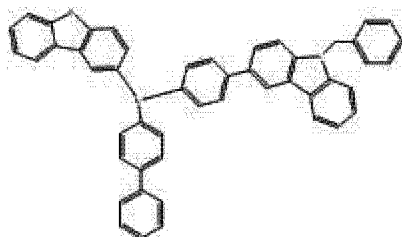
V40



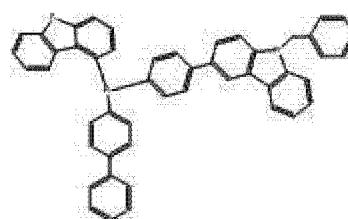
V41



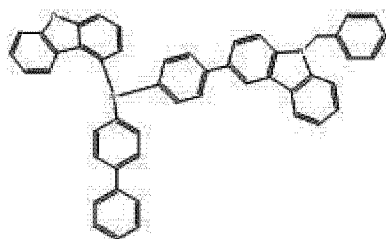
V42



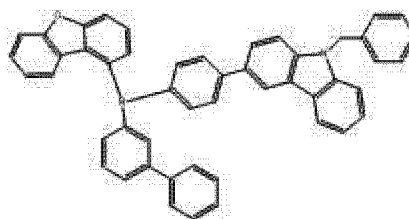
V43



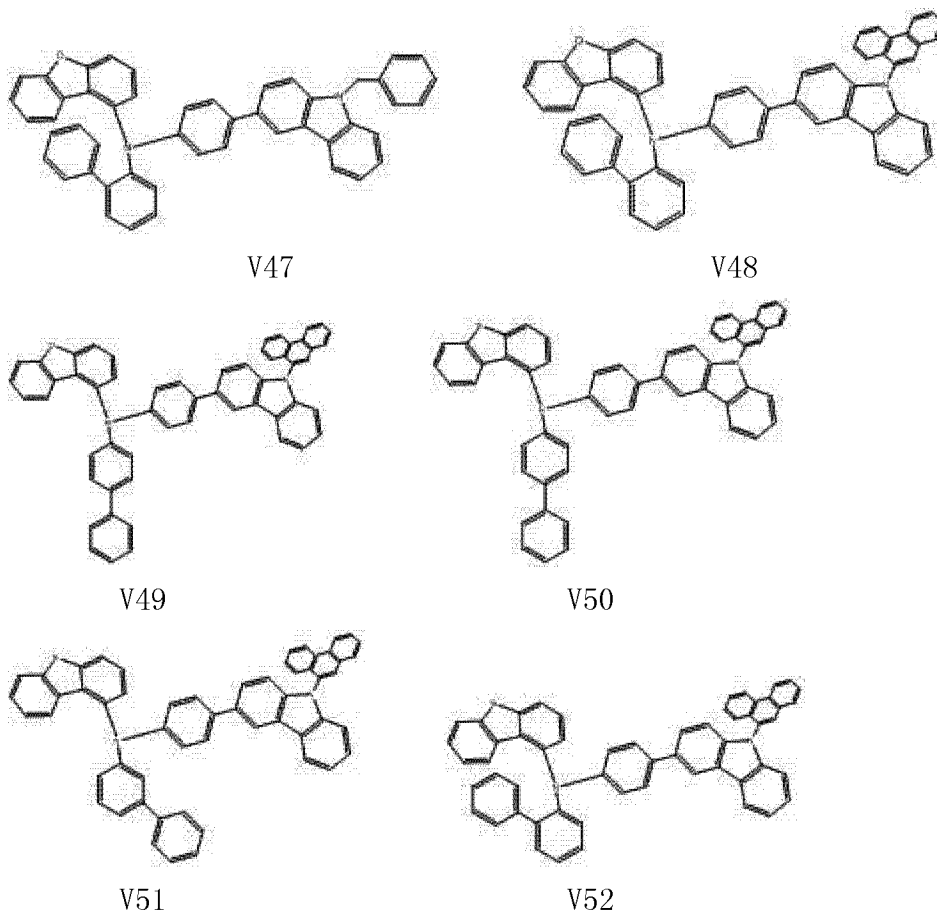
V44



V45



V46



本发明中有机电致发光空穴材料,是一类新的可用于 OLED 的空穴类材料。该类材料可用作 OLED 中的空穴传输或空穴注入。

[0008] 本发明的优点在于:利用本发明的电致发光材料制备的 OLED 可表现出高亮度、高效率、以及低的驱动电压等优越性能。

附图说明

[0009] 图 1:器件 OLED1 ~ 器件 OLED4 的电流效率——电流密度曲线;

[0010] 图 2:器件 OLED1 ~ 器件 OLED4 的发光效率——电流密度曲线图。

具体实施方式

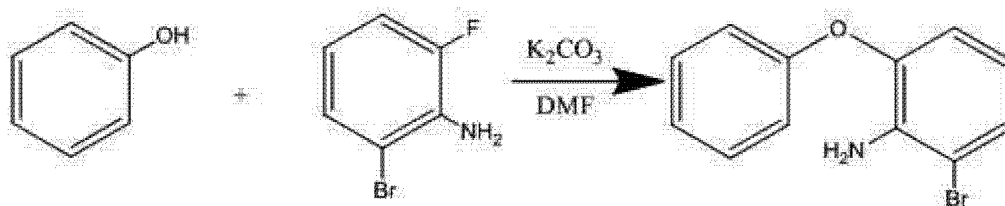
[0010] 参照下面实施例对本发明进行具体描述,但本发明不局限于这些实施例。

[0011] 下面是本发明的化合物的合成实施例:

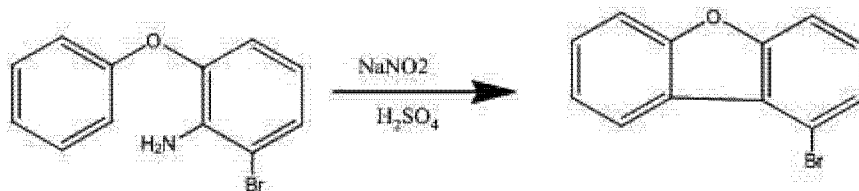
除特别声明外,本发明中所用的原料、中间体均为市售商品。

[0012] 部分中间体的制备:

1- 溴 - 二苯并呋喃的制备

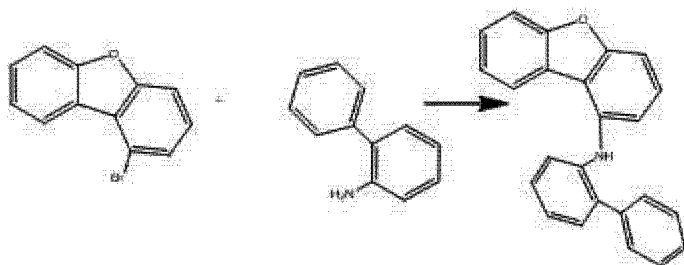


250 ml 三口瓶中加入苯酚 9.5 g (0.1 mol)、2-溴-6-氟苯胺 17.9 g (0.1 mol)、 K_2CO_3 5g, DMF 200 ml, 室温反应 2 h 取样, 转化率 96%, 得淡黄色粉末状产品 2-溴-6-苯氧基苯胺 10.2 g, 收率 83.4%。



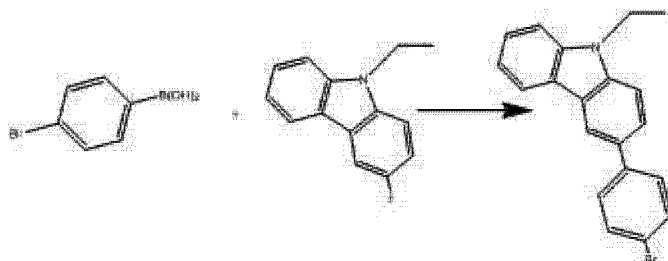
[0013] 500 ml 三口瓶中加入 2-溴-6-苯氧基苯胺 26.2 克 (0.1mol), $NaNO_2$ 20.7g (0.3mol) 和 100ml 水, 降温至 0-5 度缓慢滴加 45ml 浓硫酸控温在 0-5 度内, 保温反应 2 小时, 升温至 45 度反应 2 小时, 降至室温过滤出固体 100ml 乙酸乙酯溶解水洗至中性浓缩至干, 乙醇重结晶得白色晶体 15g, 收率 50%

N-(联苯基-2-)-二苯并[b,d]呋喃-1-胺的合成(中间体 1)



[0044] 250 ml 三口瓶中加入 1-溴二苯并呋喃 2.45g (0.01 mol)、2-氨基联苯 1.69g (0.01 mol)、甲苯、120ml, 三叔丁基膦 0.2 克, 叔丁醇钠 0.5 克, $Pd_2(dba)_3$ 0.05 克, 回流反应 3h, 自然降至 60 度, 过滤滤液降至室温过滤得白色粉末状产品 2.11 g, 收率 60%。

[0014] (4-溴苯基)-9-乙基-9-氢-吡唑的合成(中间体 2)

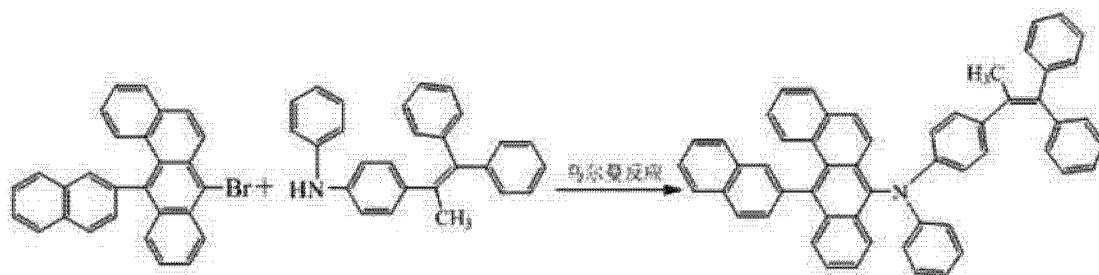


在 250ml 三口瓶中加入 1.98 克 (0.01mol) 4-溴苯硼酸和 3-碘-9-乙基吡唑 3.43 克, 甲苯 70ml, 乙醇 30ml, 水 30ml, 四丁基溴化铵 0.5 克, 四三苯基膦钯 0.02 克, 氮气保护下升温至回流 72 度反应 8 小时降至室温分液甲苯相浓缩至 30ml 冷却至室温的固体 4 克收率 80%。

[0015] 化合物 V21 的合成

在 250ml 三口瓶中加入中间体 1, 3.35 克 (0.01mol), 中间体 2 (3.48 克, 0.01mol), 甲苯 100ml, 三叔丁基膦 5ml, 叔丁醇钠 3 克, $Pa_2(dba)_3$, 0.02 克。氮气保护下加热到 80 度 2 小时停止反应, 降至室温过硅胶柱, 过柱液浓缩至 20ml, 放置到室温过滤得到白色固体 V21, 4 克收率 67%。

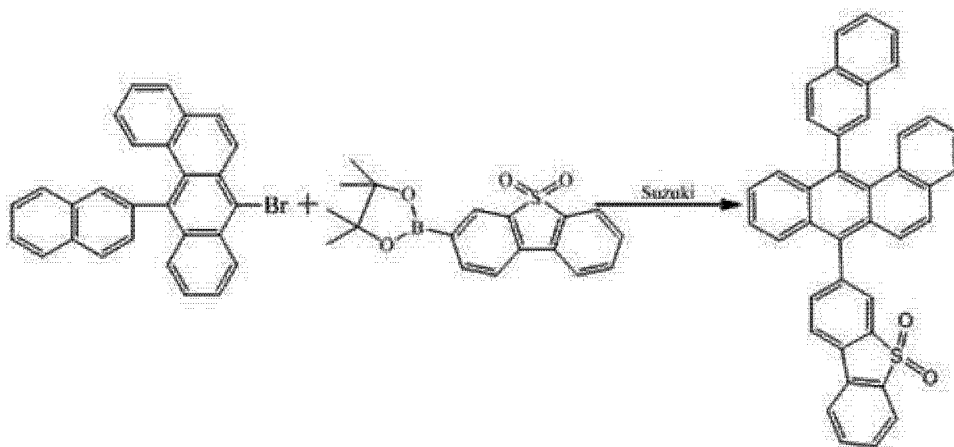
[0016] 实施例 3 化合物 V11 的合成



中间体 7-溴-12-(2-萘基)丁苯的合成与实施例 1 中相同,目标产物合成只是将 4-(9H-咔唑基)苯硼酸换成 4-(1,1-二苯基丙烯基-2-甲基)-N-苯基苯胺,催化剂用二(二亚苄基丙酮)钯($\text{Pd}(\text{dba})_2$)三叔丁基膦、甲苯体系,得到 4.8 g 灰白色产物,收率 60.4%。

[0017] 产物 LC-MS(m/z): 712, 对应于 $\text{C}_{55}\text{H}_{39}\text{N}$, 元素分析: $\text{C}_{55}\text{H}_{39}\text{N}$, 理论值: C, 92.53, H, 5.51, N, 1.96; 实验值: C, 92.55, H, 5.49, N, 1.94; 证明该化合物是目标产物 V11。

[0018] 实施例 4 化合物 V19 的合成



中间体 7-溴-12-(2-萘基)丁苯的合成与实施例 1 中相同,目标产物合成只是将 4-(9H-咔唑基)苯硼酸换成 2-二苯基二氧化噻吩硼酸酯,催化剂用四三苯基磷钯、甲苯体系,得到 5.8g 淡黄色产物,收率 58.2%。

[0019] 产物 LC-MS(m/z): 566, 对应于 $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$, 元素分析: $\text{C}_{40}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$, 理论值: C, 92.53, H, 5.51, N, 1.96; 实验值: C, 92.55, H, 5.49, N, 1.94; 证明该化合物是目标产物 V19。

[0020] 本发明的其他化合物均可按本发明中所提供的方法合成得到。下表 1 为本发明中部分化合物的质谱及元素分析数据:

表 1

化合物编号	分子式及分子量	FD-MS (m/z)	元素分析 (C、H、N)	
			理论值	实验值
V1	$C_{16}H_{25}N$ 595.73	595.23	92.74, 4.91, 2.35	92.70, 4.83, 2.01
V4	$C_{16}H_{25}N$ 597.75	598.02	92.43, 5.23, 2.34	92.40, 5.22, 2.30
V8	$C_{16}H_{25}N_2$ 584.71	586.16	92.38, 4.83, 4.79	92.30, 4.83, 4.70
V9	$C_{16}H_{21}OP$ 630.71	630.21	87.60, 4.95, 2.54, 4.91	87.58, 4.90, 2.54, 4.92
V12	$C_{19}H_{29}$ 636.82	634.12	94.30, 5.70	94.20, 5.60
V20	$C_{19}H_{29}$ 546.70	596.25	94.47, 5.53	94.42, 5.50
V29	$C_{16}H_{21}OP$ 630.71	628.58	87.60, 4.95, 2.54, 4.91	87.52, 4.90, 2.53, 4.90
V41	$C_{16}H_{25}N$ 696.85	696.04	93.21, 4.78, 2.01	93.20, 4.74, 2.02
V61	$C_{13}H_{17}N$ 675.86	674.86	92.41, 5.52, 2.07	92.40, 5.52, 2.00
V71	$C_{16}H_{25}N$ 663.93	664.12	90.45, 7.44, 2.11	90.40, 7.40, 2.09

基片 / 阳极 / 空穴传输层 (HTL) / 有机发光层 (EL) / 电子传输层 (ETL) / 阴极。

[0021] 基片可以使用传统有机发光器件中的基本,例如:玻璃或塑料。阳极材料可以采用透明的高导电性材料,例如铟锡氧化物(ITO),铟锌氧(IZO),二氧化锡(SnO_2),氧化锌(ZnO)等。本发明的器件制作中选用玻璃基板,ITO作阳极材料。

[0022] 空穴传输层可采用TPD,NPB等三芳胺类空穴传输材料,在本发明的器件制作中选用空穴传输层材料为NPB。

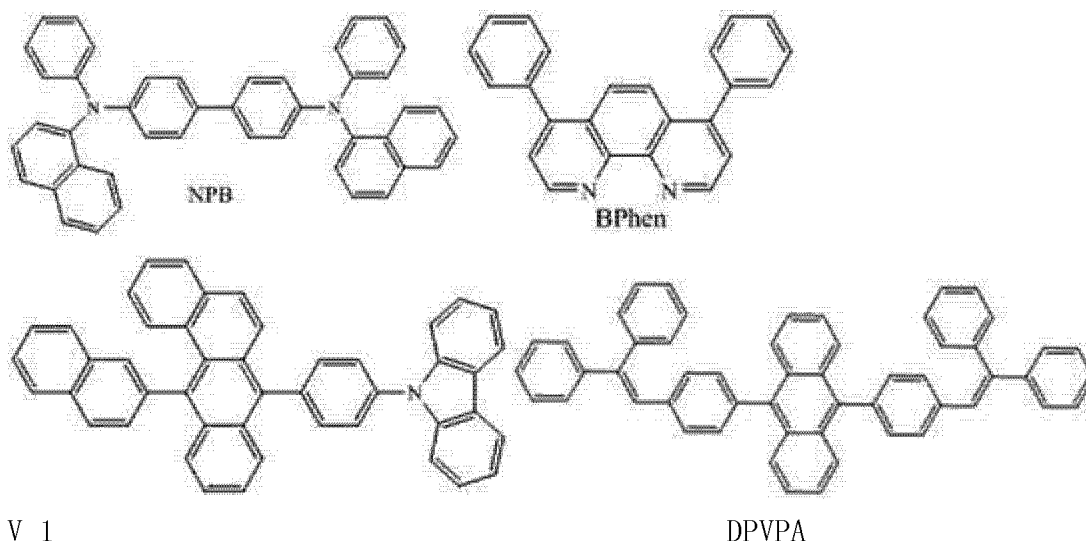
[0023] 发光层可选取单发光层或多发光层;发光层可以是单一材料构成也可以是掺杂结构;发光染料可以选用荧光材料也可以选用磷光材料;发光颜色不限。本发明的器件制作中所选用主发光材料是本发明化合物V1,掺杂材料选用DPVPA。

[0024] 电子传输材料选用通常的缺电子型结构如菲罗啉衍生物(BPhen)和 Alq_3 ,在本发明器件制作中使用BPhen。

[0025] 阴极可以采用金属及其混合物结构,如:Mg:Ag、Ca:Ag等,也可以是电子注入层 /

金属层结构,如 LiF/Al、Li₂O 等常见阴极结构,其中电子注入层可以是碱金属、碱土金属、过渡金属单质、化合物、混合物,也可以是多层材料构成的复合阴极结构。在本发明的器件制作中选取 LiF/Al。

[0026] 本发明中器件实施例中所用的几种材料结构如下:



实施例 5 本发明具体器件结构:ITO/HIL001(120nm)/NPB (60nm)/ 化合物 V1 : DPVPA(30 nm)/BPhen(25nm)/ LiF(10 nm)/Al(200 nm)

使用上述器件结构时的器件性能为:最大发光效率 9.8 cd/A, 最大发光亮度 64511 cd/m², 最佳色坐标:(0.13,0.22)。

[0027] 使用实施例 5 的器件结构,通过改变化合物 V1: 掺杂材料的浓度比较电致发光器件各性能差异。

[0028] 详细性能如表 1 所示:V1:DPVPA 掺杂比例:800:3%、800:6%、800:9%、800:12%。具体效果参见图 1 及图 2。

器件 编号	max (cd/m ²)	max (cd)	V _{on} (V)	1000cd/m ²					寿命 3000ni
				v	mA/c	CIE(x,y)	cd/	Lm/	
1	37712	9.3	3.	4.7	18.9	0.2186, 0.	8.3	4.5	/
2	49277	9.1	3.	5.9	11.1	0.198, 0.4	9.0	4.8	24
3	68894	9.6	3.	5.3	10.4	0.1949, 0.	9.6	5.7	33
4	64511	9.8	4.	6.5	10.3	0.181, 0.4	9.7	4.7	25

[0029] 尽管结合实施例对本发明进行了说明,但本发明并不局限于上述实施例和附图。在本发明构思的引导下,本领域技术人员可进行修改和改进,所附权利要求概括了本发明的范围。

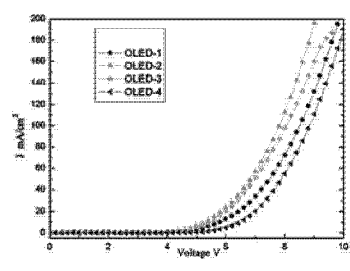


图 1

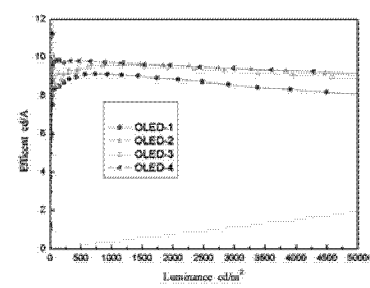


图 2

专利名称(译)	一种空穴类机电致发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN103865524A	公开(公告)日	2014-06-18
申请号	CN201410118587.6	申请日	2014-03-27
[标]发明人	王亚龙		
发明人	王亚龙		
IPC分类号	C09K11/06 C07D405/12 C07D409/12 H01L51/54		
代理人(译)	康凯		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种空穴类机电致发光材料，其特征在于该材料为具有如通式（1）所示的一类化合物：通式（1）所述通式（1）中A独立选O,S,Se,中的任意一个；所述通式（1）中B具有6~30个核碳数的芳香基团，及C1---C8的烷基基团，及该材料用于OLED中的空穴传输或空穴注入。本发明的电致发光材料制备的OLED可表现出高亮度、高效率、以及低的驱动电压等优越性能。

