



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104178123 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201310204466. 9

(22) 申请日 2013. 05. 28

(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 黄辉

(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)

C07D 519/00 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

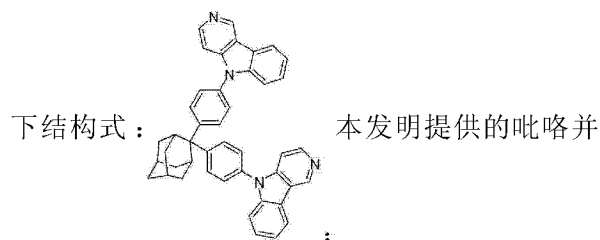
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

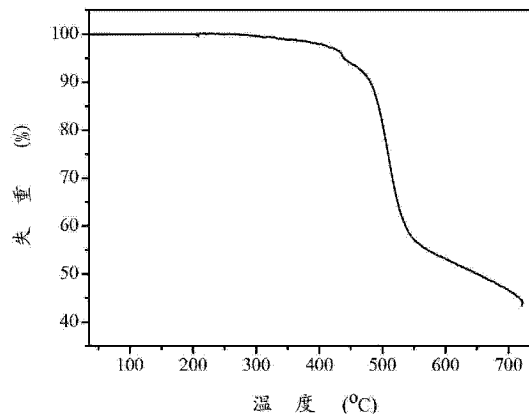
吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料及其制备方法和有机电致发光器件

(57) 摘要

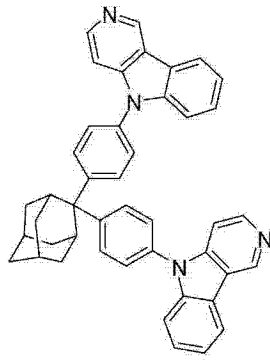
本发明属于有机半导体材料领域,其公开了一种吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料及其制备方法和有机电致发光器件;其中该主体材料具有如



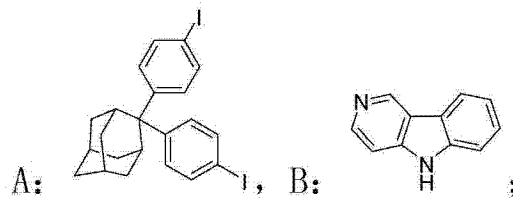
吡啶基蓝光磷光主体材料,具有较高的三线态能级,能有效的防止发光过程中能量回传给主体材料,大大提高发光效率。



1. 一种吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料,其特征在于,其结构式如下:

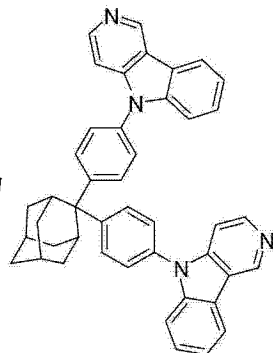


2. 一种吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:
分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B,



在无氧环境下,将化合物 A 溶解在有机溶剂中,再加入化合物 B、无机碱以及催化剂,得到混合液,将混合液在 70 ~ 120℃ 下反应 6 ~ 15 小时,停止反应冷却至室温,分离提纯反

应液,得到结构式为



的吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料;其中,化合物

A 和 B 摩尔比为 1:2 ~ 1:2.4。

3. 根据权利要求 2 所述的吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂选自四氢呋喃、乙腈、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

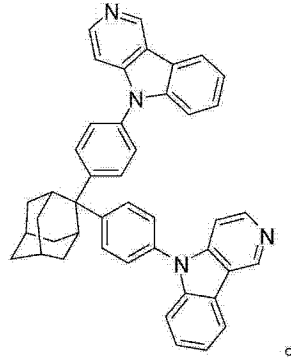
4. 根据权利要求 2 所述的吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述无机碱选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯及磷酸钾中的至少一种;所述无机碱与化合物 A 的摩尔比为 2:1 ~ 2.5:1。

5. 根据权利要求 2 所述的吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述催化剂为铜粉、碘化亚铜、氧化亚铜中的一种;所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:10 ~ 1:5。

6. 根据权利要求 2 所述的吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,分离提纯反应液包括:

停止反应并冷却到室温后,过滤并用水洗得到粗产物;将粗产物用正己烷为淋洗液经硅胶层析柱分离,再在真空下 50℃ 干燥 24h 后,得到吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料。

7. 一种有机电致发光器件,其特征在於,该有机电致发光器件的发光层材质为双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱按照质量百分数为15%的比例添加到如下结构式的吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料中所形成的掺杂混合材料:



吡咯并吡啶基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] 本发明涉及有机半导体材料领域,尤其涉及一种吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料及其制备方法。本发明还涉及一种有机电致发光器件,其发光层材料包含有吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料。

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

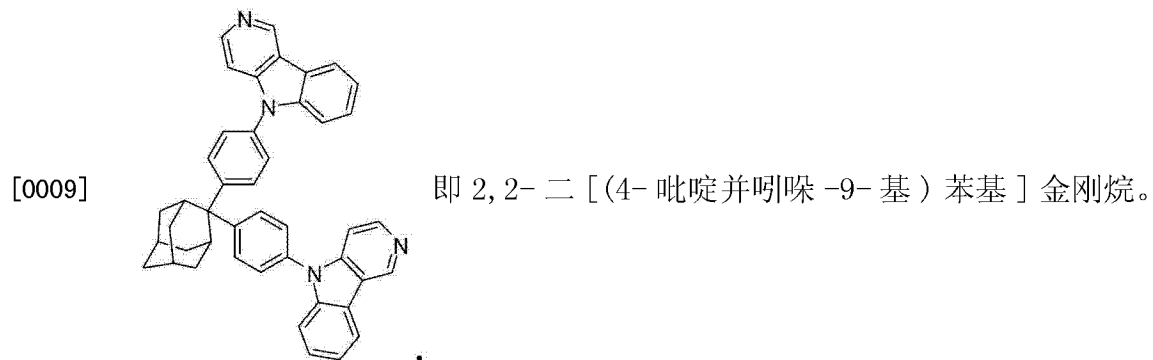
[0004] 本发明所要解决的问题之一在于提供一种具有较好的载流子传输性能和较高的三线态能级(E_T)的吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料。

[0005] 本发明所要解决的问题之二在于提供一种吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料的制备方法。

[0006] 本发明所要解决的问题之三在于提供一种有机电致发光器件,其发光层材料包含有吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料。

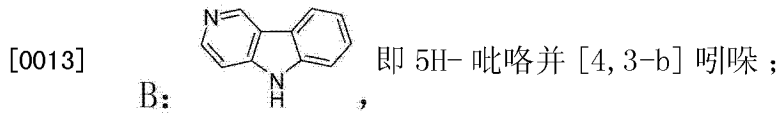
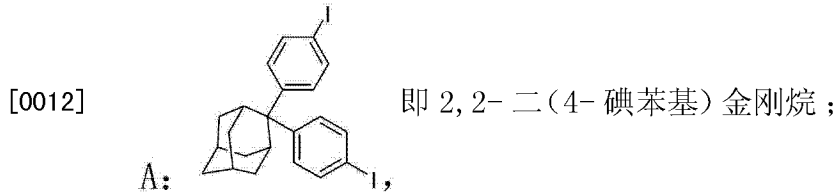
[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料,其结构式如下:

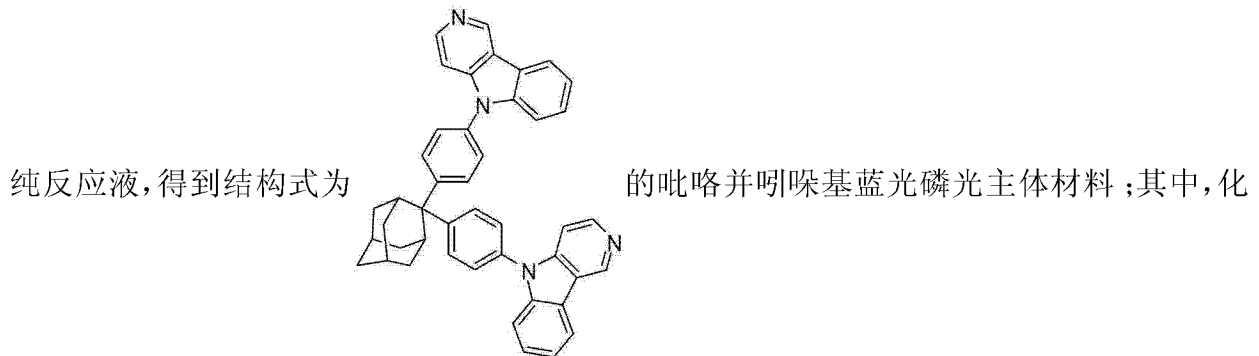


[0010] 上述吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料的制备方法,包括如下步骤:

[0011] 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B,



[0014] 在无氧环境下,将化合物 A 溶解在有机溶剂中,再加入化合物 B、无机碱以及催化剂,得到混合液,将混合液在 70 ~ 120°C 下反应 6 ~ 15 小时,停止反应冷却至室温,分离提



合物 A 和 B 摩尔比为 1:2 ~ 1:2.4;

[0015] 所述吡咯并吲哚基蓝光磷光主体材料的制备方法,其中,无氧环境主要是由氮气、氩气中的至少一种气体构成。

[0016] 所述吡咯并吲哚基蓝光磷光主体材料的制备方法,其中,所述有机溶剂选自四氢呋喃 (THF)、乙腈 (MeCN)、甲苯 (Tol)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中的至少一种。

[0017] 所述吡咯并吲哚基蓝光磷光主体材料的制备方法,其中,所述无机碱选自碳酸钠 (Na_2CO_3)、碳酸钾 (K_2CO_3)、碳酸铯 (Cs_2CO_3) 及磷酸钾 (K_3PO_4) 中的至少一种;所述无机碱与化合物 A 的摩尔比为 2:1 ~ 2.5:1。

[0018] 所述吡咯并吲哚基蓝光磷光主体材料的制备方法,其中,所述催化剂为铜 (Cu) 粉、碘化亚铜 (CuI)、氧化亚铜 (Cu_2O) 中的一种;所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:10 ~ 1:5。

[0019] 所述吡咯并吲哚基蓝光磷光主体材料的制备方法,其中,分离提纯反应液包括:

[0020] 停止反应并冷却到室温后,过滤并用水洗得到粗产物;将粗产物用正己烷为淋洗液经硅胶层析柱分离,再在真空下 50°C 干燥 24h 后,得到吡咯并吲哚基蓝光磷光主体材料。

[0021] 一种有机电致发光器件,包括基底,依次层叠在基底一表面的阳极层、空穴注入层、空穴传输/电子阻挡层、发光层、电子传输/空穴阻挡层、电子注入层以及阴极层;其中,各功能层的材质如下:

[0022] 基底,其材质为玻璃;

[0023] 阳极层,其材质为氧化铟锡 (ITO),与玻璃基底合在一起,统称 ITO 玻璃,或 ITO;

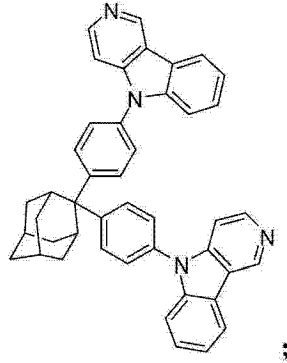
[0024] 空穴注入层,其材质为 CuPc;

[0025] 空穴传输/电子阻挡层,其材质为 N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯

基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)；

[0026] 发光层,其材质为双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(III)(FIrpic)按照质量百分数为15%的比例添加到如下结构式的吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料中所形成的掺杂混合材料：

[0027]



[0028] 电子传输/空穴阻挡层、其材质为4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen)

[0029] 电子注入层,其材质为LiF,以及

[0030] 阴极层,其材质为Al。

[0031] 本发明提供的吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料,具有较高的三线态能级,能有效的防止发光过程中能量回传给主体材料,大大提高发光效率;同时,该吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料的热稳定性较好。

[0032] 另,上述吡咯并吡啶基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是实施例1制得的吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料的热失重分析图；

[0034] 图2是实施例6制得的有机电致发光器件结构示意图。

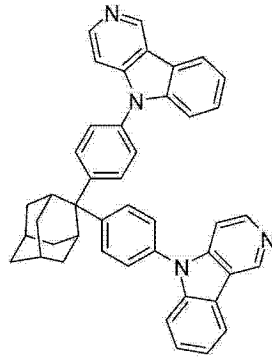
具体实施方式

[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,化合物B均从市场上购买得到。

[0036] 实施例1：

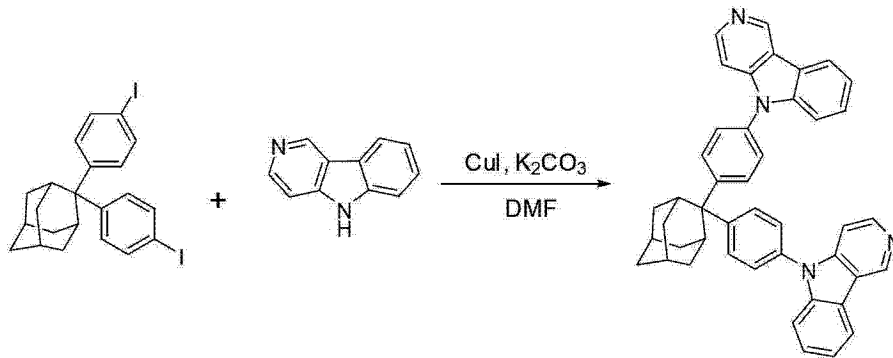
[0037] 本实施例的吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料,其结构为:2,2-二[(4-吡啶并吡啶-9-基)苯基]金刚烷,结构式如下：

[0038]



[0039] 该化合物的制备工艺如下：

[0040]



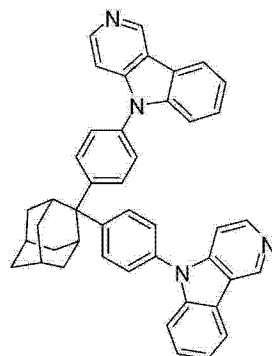
[0041] 在氮气保护下，将 2,2-二(4-碘苯基)金刚烷 (43.2g, 80mmol) 溶解在 200mLN, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中，然后加入 5H-吡咯并 [4,3-b] 吲哚 (26.9g, 160mmol)，碳酸钾 (22.1g, 160mmol)，碘化亚铜 (1.52g, 8mmol)。混合物在 120℃ 下搅拌反应 6 小时。停止反应冷却至室温，过滤，用蒸馏水洗固体三次，粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离，再在真空下 50℃ 干燥 24h 得到灰白色固体吡咯并吲哚基蓝光磷光主体材料。产率为 74%。质谱： m/z 620.3 ($M^+ + 1$)；元素分析 (%) $C_{44}H_{36}N_4$ ：理论值：C85.13, H5.85, N9.03；实测值：C85.07, H5.92, N9.08。

[0042] 图 1 是实施例 1 制得的吡咯并吲哚基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，5% 的热失重温度 (T_d) 是 436℃。

[0043] 实施例 2

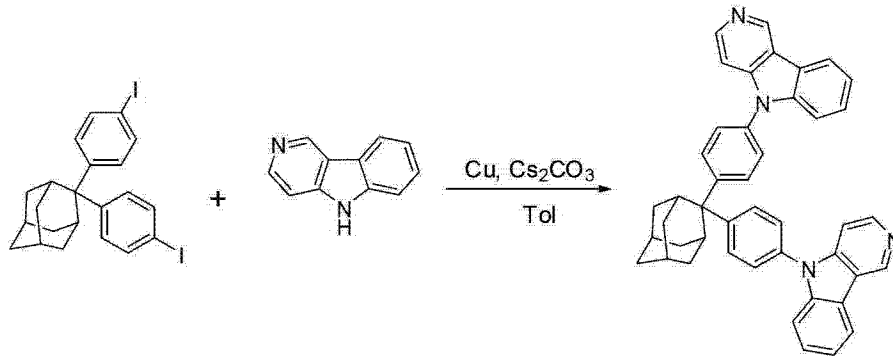
[0044] 本实施例的吡咯并吲哚基蓝光磷光主体材料，其结构为：2,2-二[(4-吡啶并吲哚-9-基)苯基]金刚烷，结构式如下：

[0045]



[0046] 该化合物的制备工艺如下：

[0047]

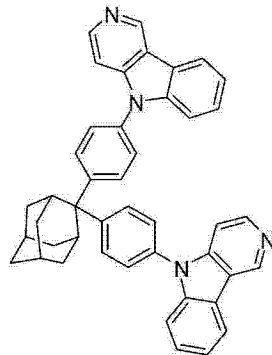


[0048] 在氮气保护下，将 2,2-二(4-碘苯基)金刚烷 (43.2g, 80mmol) 溶解在 200mL 甲苯 (Tol) 溶液中，然后加入 5H-吡咯并 [4,3-b] 吲哚 (30.0g, 176mmol)，碳酸铯 (57.2g, 176mmol)，铜粉 (0.768g, 12mmol)。混合物在 110℃ 下搅拌反应 9 小时。停止反应冷却至室温，过滤，用蒸馏水洗固体三次，粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离，再在真空下 50℃ 干燥 24h 得到灰白色固体吡咯并吲哚基蓝光磷光主体材料。产率为 79%。

[0049] 实施例 3

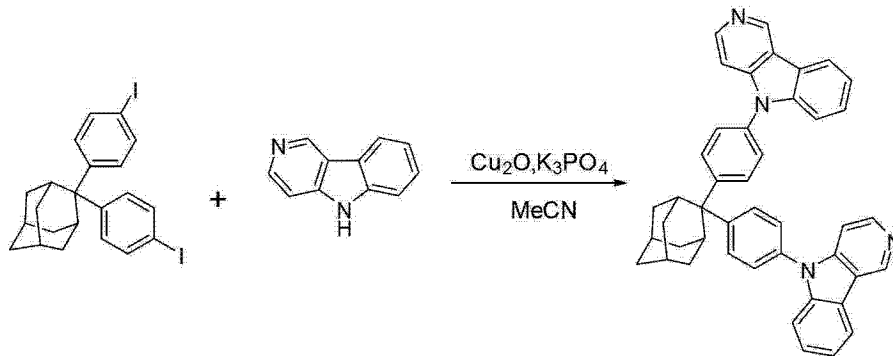
[0050] 本实施例的吡咯并吲哚基蓝光磷光主体材料，其结构为：2,2-二 [(4-吡咯并吲哚-9-基) 苯基] 金刚烷，结构式如下：

[0051]



[0052] 该化合物的制备工艺如下：

[0053]



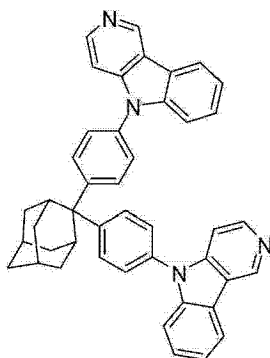
[0054] 在氮气保护下，将 2,2-二(4-碘苯基)金刚烷 (43.2g, 80mmol) 溶解在 200mL 乙腈 (MeCN) 溶液中，然后加入 5H-吡咯并 [4,3-b] 吲哚 (32.3g, 192mmol)，磷酸钾 (39g, 184mmol)，氧化亚铜 (2.3g, 16mmol)。混合物在 90℃ 下搅拌反应 12 小时。停止反应

冷却至室温,过滤,用蒸馏水洗固体三次,粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离,再在真空下 50°C 干燥 24h 得到灰白色固体吡咯并吲哚基蓝光磷光主体材料。产率为 76%。

[0055] 实施例 4

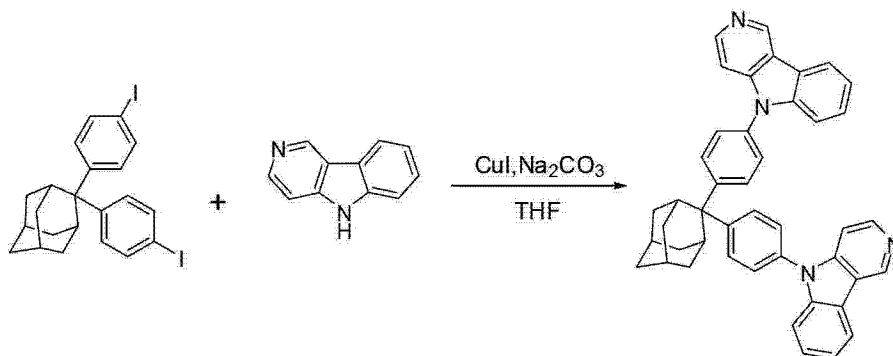
[0056] 本实施例的吡咯并吲哚基蓝光磷光主体材料,其结构为:2,2-二[(4-吡啶并吲哚-9-基)苯基]金刚烷,结构式如下:

[0057]



[0058] 该化合物的制备工艺如下:

[0059]

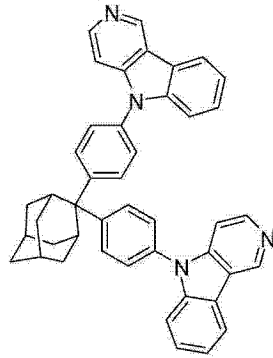


[0060] 在氮气保护下,将 2,2-二(4-碘苯基)金刚烷(43.2g, 80mmol)溶解在 200mL 四氢呋喃(THF)溶液中,然后加入 5H-吡咯并[4,3-b]吲哚(30.9g, 184mmol),碳酸钠(20.4g, 192mmol),碘化亚铜(2.6g, 13.6mmol)。混合物在 70°C 下搅拌反应 15 小时。停止反应冷却至室温,过滤,用蒸馏水洗固体三次,粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离,再在真空下 50°C 干燥 24h 得到灰白色固体吡咯并吲哚基蓝光磷光主体材料。产率为 83%。

[0061] 实施例 5

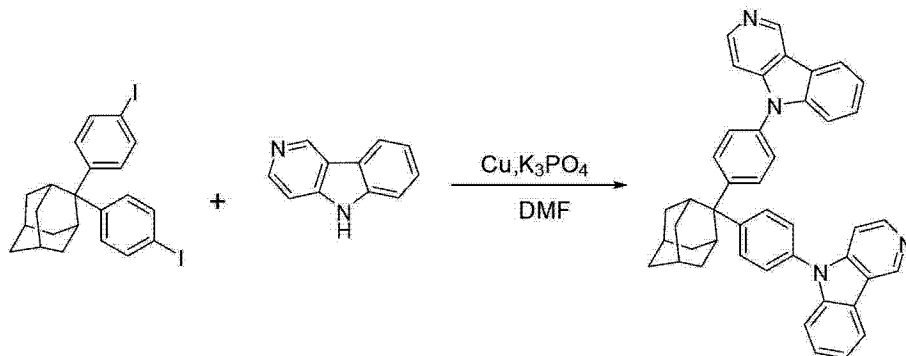
[0062] 本实施例的吡咯并吲哚基蓝光磷光化合物,为:2,2-二[(4-吡啶并吲哚-9-基)苯基]金刚烷,结构式如下:

[0063]



[0064] 该化合物的制备工艺如下：

[0065]



[0066] 在氮气保护下，将 2,2-二(4-碘苯基)金刚烷 (43.2g, 80mmol) 溶解在 200mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中，然后加入 5H-吡咯并[4,3-b]吡啶 (28.2g, 168mmol)，磷酸钾 (42.4g, 200mmol)，铜粉 (1g, 16mmol)。混合物在 100℃ 下搅拌反应 15 小时。停止反应冷却至室温，过滤，用蒸馏水洗固体三次，粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离得到灰白色固体吡咯并吡啶基蓝光磷光主体材料。产率为 81%。

[0067] 实施例 6

[0068] 本实施例为有机电致发光器件，其采用上述实施例 1 至 5 任一制得的 2,2-二[(4-吡啶并吡啶-9-基)苯基]金刚烷(用 P 表示)作为发光层的主体材料。

[0069] 该有机电致发光器件，如图 2 所示，包括依次层叠结构：基底 1/ 阳极层 2/ 空穴注入层 3/ (空穴传输 / 电子阻挡层)4/ 发光层 5/ (电子传输 / 空穴阻挡层)6/ 电子注入层 7/ 阴极层 8；其中，斜杠“/”表示层状结构。

[0070] 上述有机电致发光器件的功能层材质及厚度如下：

[0071] 基底 1 采用玻璃；

[0072] 阳极层 2 采用 ITO (氧化铟锡化合物)，厚度 150nm；ITO 制备在玻璃表面后，简称 ITO 玻璃；

[0073] 空穴注入层 3 的材质为酞菁铜 (CuPc)，厚度为 30nm；

[0074] 空穴传输层 / 电子阻挡层 4 的材质为 N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺 (TPD)，厚度为 20nm；

[0075] 发光层 5 的材质为双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱 (III)FIrpic 用作客体发光材料，按照 15% 的质量比掺杂到 2,2-二[(4-吡啶并吡啶-9-基)苯基]金刚烷(用 P 表示)主体材料中得到的掺杂混合材料，表示为 P:FIrpic，厚度为 20nm；

- [0076] 电子传输层 / 空穴阻挡层 6 的材质为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen),厚度为 30nm ;
- [0077] 电子注入层 7 的材质为氟化锂(LiF),厚度为 1nm ;
- [0078] 阴极层 8 的材质为铝(Al),厚度为 100nm。
- [0079] 上述有机电致发光器件可以表示为 :
- [0080] 玻璃 /ITO/CuPc/TPD/P:FIrpic/BPhen/LiF/Al ;其中,斜杠“/”表示层状结构。
- [0081] 该有机电致发光器件,其制备工艺如下 :
- [0082] 首先,在清洗干净的玻璃表面通过磁控溅射制备一层 ITO 层,得到 ITO 玻璃 ;
- [0083] 其次,将 ITO 玻璃移至真空蒸镀设备中,在 ITO 层表面依次层叠蒸镀 CuPc、TPD、P:FIrpic、BPhen、LiF、Al ;
- [0084] 待上述工艺步骤完成后,得到有机电致发光器件。
- [0085] 有机电致发光器件的电流 - 亮度 - 电压特性是由带有校正过得硅光电二极管的 Keithley 源测量系统(Keithley2400SourceMeter、Keithley2000CurrentMeter)完成的。
- [0086] 测试结果为,有机电致发光器件的启动电压为 3.2V,在 1000cd/m² 的亮度下,流明效率为 7.01lm/W。

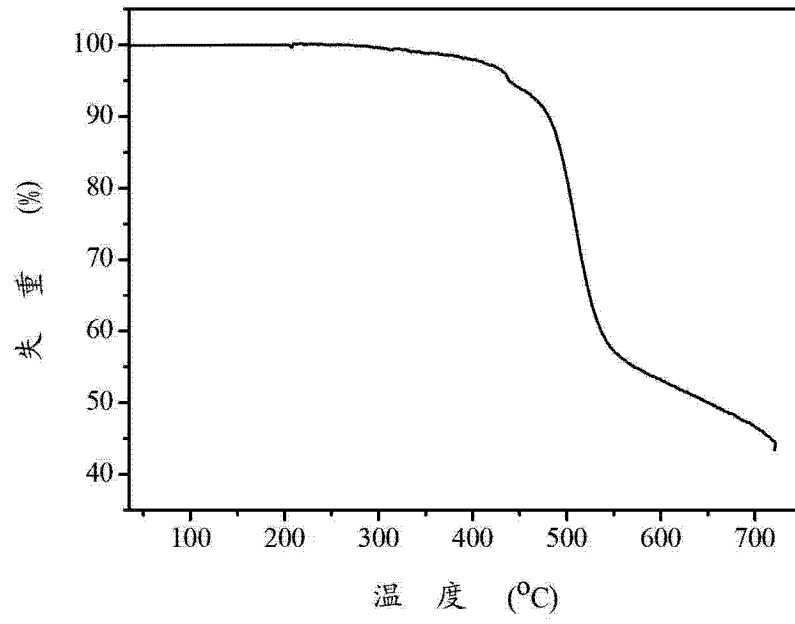


图 1

1
2
3
4
5
6
7
8

图 2

专利名称(译)	吡咯并咪唑基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	CN104178123A	公开(公告)日	2014-12-03
申请号	CN201310204466.9	申请日	2013-05-28
[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 黄辉		
发明人	周明杰 张振华 王平 黄辉		
IPC分类号	C09K11/06 C07D519/00 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机半导体材料领域，其公开了一种吡咯并咪唑基蓝光磷光主体材料及其制备方法和有机电致发光器件；其中该主体材料具有如下结构式：本发明提供的吡咯并咪唑基蓝光磷光主体材料，具有较高的三线态能级，能有效的防止发光过程中能量回传给主体材料，大大提高发光效率。

