



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104178124 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201310204467. 3

H01L 51/54 (2006. 01)

(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 403/14 (2006. 01)

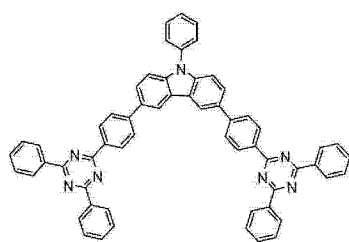
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和有机电致发光器件

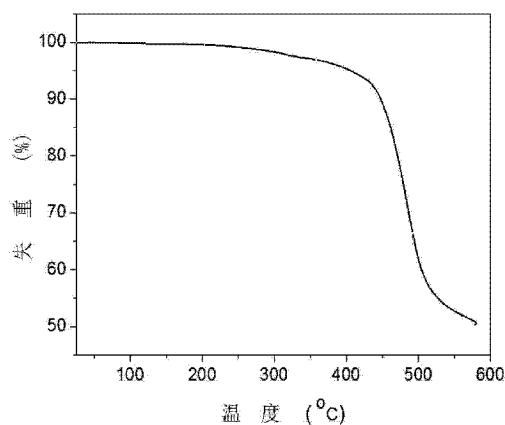
(57) 摘要

本发明属于有机半导体材料领域,其公开了双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和有机电致发光器件;该电子传输材料具有如下结构式:

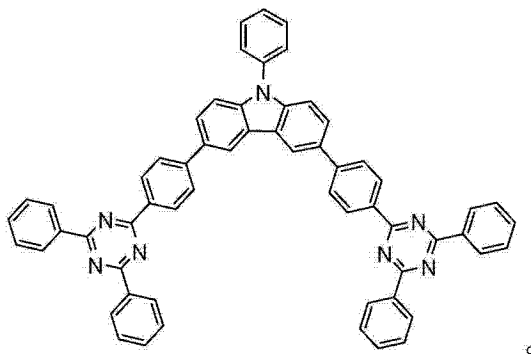


本发明提供的双极

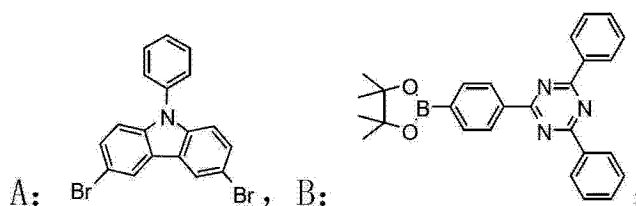
性蓝光磷光主体材料,具有双极性载流子传输能力,同时具有空穴传输性质和电子传输性质,使在发光层中空穴和电子的传输平衡,且较高的三线态能级,能效的防止发光过程中能量回传给主体材料,大大提高发光效率。



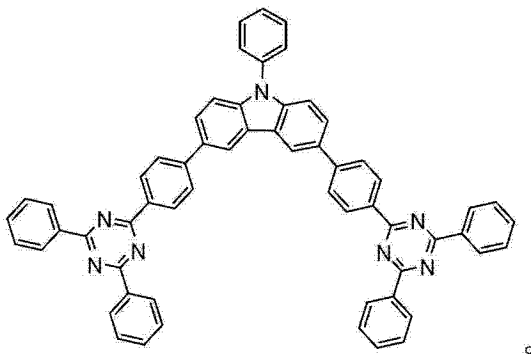
1. 一种双极性蓝光磷光主体材料,其特征在于,其结构式如下:



2. 一种双极性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,将摩尔比为 1:2 ~ 2.4 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,随后于 70 ~ 130℃下进行 Suzuki 耦合反应 12 ~ 48 小时,停止耦合反应后,分离提纯反应液,得到如下结构式的双极性蓝光磷光主体材料:



3. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,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。

4. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述催化剂为有机钯与有机膦配体的混合物,且混合物中,有机膦配体的摩尔量是有机钯摩尔量的 4 ~ 8 倍;所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

5. 根据权利要求 4 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述有机钯为醋酸钯或者三二氢苄基丙酮二钯;有机膦配体为三邻甲苯基膦或 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯。

6. 根据权利要求 3 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,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,碱溶质的摩尔量为化合物 A 摩尔量的 20 倍。

7. 根据权利要求 3 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述有

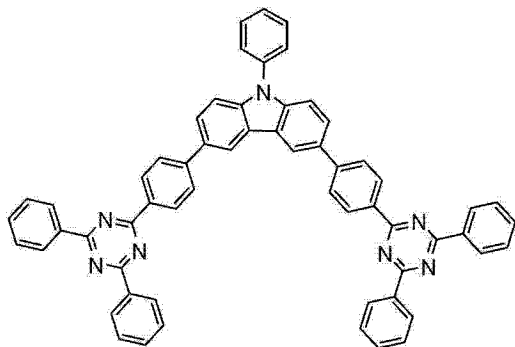
机溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

8. 根据权利要求3所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,Suzuki耦合反应温度为90~120℃,反应时间为24~36小时。

9. 根据权利要求2所述的双极性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:

耦合反应后,用二氯甲烷萃取多次反应液,得到有机相;接着用无水硫酸镁干燥后旋干有机相,得到粗产物;粗产物采用体积比为10:1的石油醚与乙酸乙酯为淋洗液,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,得到所述双极性蓝光磷光主体材料。

10. 一种有机电致发光器件,其特征在于,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12%的比例添加到结构式为



的双极性蓝光磷光主体材料中所形成的掺杂混合材料。

料。

双极性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,尤其涉及一种双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法。本发明还涉及使用双极性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

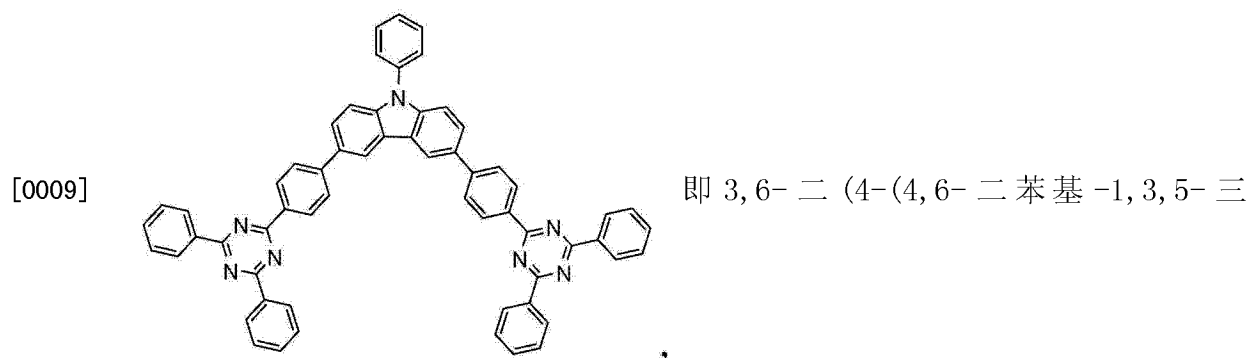
[0004] 本发明所要解决的问题之一在于提供一种具有较好的载流子传输性能和较高的三线态能级(E_T)的双极性蓝光磷光主体材料。

[0005] 本发明所要解决的问题之二在于提供一种双极性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双极性蓝光磷光主体材料。

[0007] 本发明的技术方案如下:

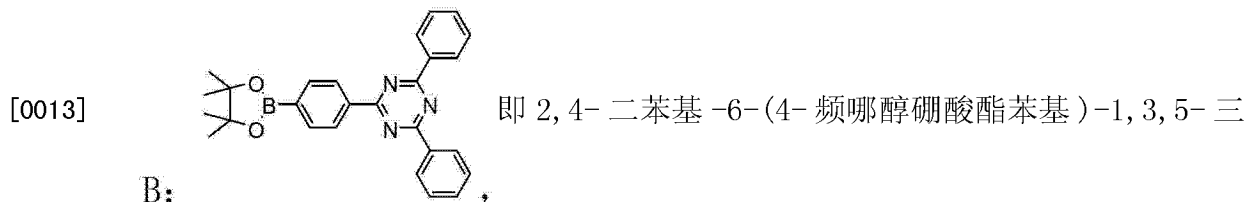
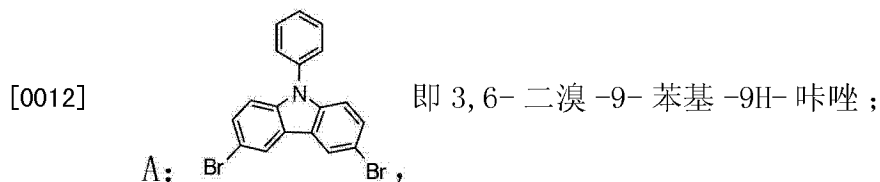
[0008] 一种双极性蓝光磷光主体材料,其结构式如下:



嗟-2-基)苯基)-9-苯基-9H-咔唑。

[0010] 本发明还提供上述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,包括如下步骤:

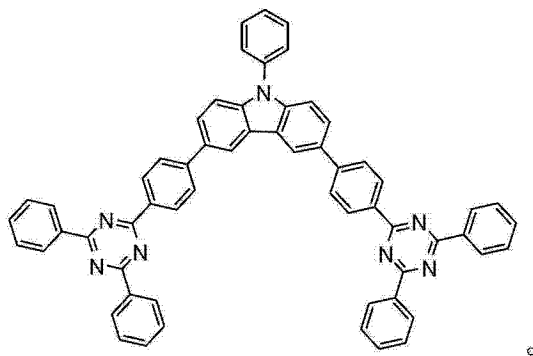
[0011] 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B,



嗟;

[0014] 在无氧环境下,将摩尔比为 1:2 ~ 2.4 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,随后于 70 ~ 130℃ 下进行 Suzuki 耦合反应 12 ~ 48 小时,停止耦合反应后,分离提纯反应液,得到如下结构式的双极性蓝光磷光主体材料:

[0015]



[0016] 所述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其中,无氧环境由氩气、氮气中的一种或两种构成。

[0017] 所述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其中,所述催化剂为双三苯基膦二氯化钯或四三苯基膦钯;或者

[0018] 所述催化剂为有机钯与有机膦配体的混合物,且混合物中,有机膦配体的摩尔量是有机钯摩尔量的 4 ~ 8 倍;所述有机钯为醋酸钯或者三二氯苄基丙酮二钯;有机膦配体为三邻甲苯基膦或 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯;

[0019] 所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

[0020] 所述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其中,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,碱溶质的摩尔量为化合物 A 摩尔量的 20 倍。

[0021] 所述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其中,所述有机溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

[0022] 所述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其中,Suzuki 耦合反应温度为 90 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 36 小时。

[0023] 所述双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其中,分离提纯反应液包括:

[0024] 耦合反应后,用二氯甲烷萃取多次反应液,得到有机相;接着用无水硫酸镁干燥后旋干有机相,得到粗产物;粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯为淋洗液,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,得到所述双极性蓝光磷光主体材料。

[0025] 本发明还涉及一种有机电致发光器件,包括基底,以及依次层叠在基底一表面的阳极层、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层以及阴极层;其中,各功能层的材质如下:

[0026] 基底,其材质为玻璃;

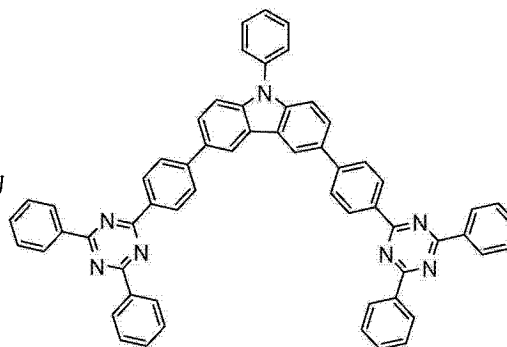
[0027] 阳极层,其材质为氧化铟锡(ITO),与玻璃基底合在一起,统称 ITO 玻璃,或 ITO;

[0028] 空穴注入层,其材质为聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)与聚苯乙烯磺酸复合材料(PSS)的混合物,表示为 PEDOT:PSS;

[0029] 空穴传输层,其材质为 N,N'-二[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(NPD);

[0030] 发光层,其材质为双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(FIrpic)按照质

量百分数为 12% 的比例添加到结构式为



的双极性蓝

光磷光主体材料中所形成的掺杂混合材料;

[0031] 电子传输层,其材质为 8-羟基喹啉铝(Alq3);

[0032] 电子注入层,其材质为 LiF,以及

[0033] 阴极层,其材质为 Al。

[0034] 本发明提供的双极性蓝光磷光主体材料,具有双极性载流子传输能力,同时具有空穴传输性质和电子传输性质,使在发光层中空穴和电子的传输平衡,且较高的三线态能级,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。

[0035] 另,上述双极性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

[0036] 图 1 是实施例 1 制得的双极性蓝光磷光主体材料的热失重分析图。

[0037] 图 2 是实施例 5 的有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

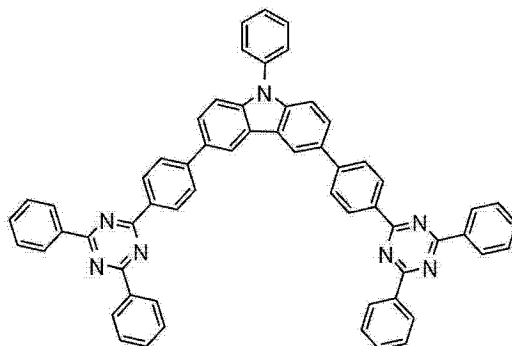
[0038] 为了更好地理解本发明的内容,下面通过具体的实例和图例来进一步说明本发明的技术案,具体包括材料制备和器件制备,但这些实施实例并不限制本发明,其中化合

物 A、化合物 B 均从市场上购买得到。

[0039] 实施例 1

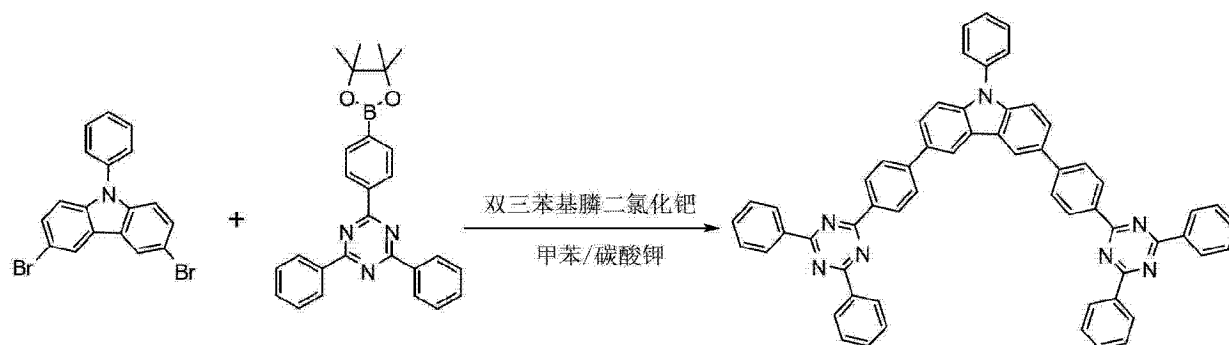
[0040] 本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,即 3,6-二(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9-苯基-9H-咔唑,结构式如下:

[0041]



[0042] 该化合物的制备工艺如下:

[0043]



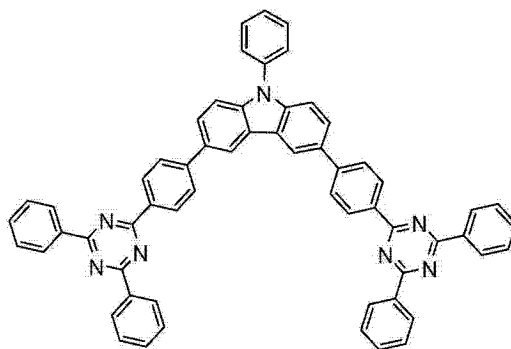
[0044] 在氩气保护下,3,6-二溴-9-苯基-9H-咔唑 (80mg, 0.2mmol)、2,4-二苯基-6-(4-频哪醇硼酸酯苯基)-1,3,5-三嗪 (174mg, 0.4mmol) 加入盛有 10ml 甲苯溶剂的烧瓶中,充分溶解后将碳酸钾 (2mL, 2mol/L) 溶液加入到烧瓶中,抽真空除氧并充入氩气,然后加入双三苯基膦二氯化钯 (5.6mg, 0.008mmol);将烧瓶加热到 100 °C 进行 Suzuki 耦合反应 24h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥后旋干,粗产物采用石油醚:乙酸乙酯 (10:1) 为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体 3,6-二(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9-苯基-9H-咔唑。最后真空下 50 °C 干燥 24h。产率为 72%。质谱: m/z 857.3 ($M^+ + 1$);元素分析(%) $C_{60}H_{39}N_7$: 理论值: C83.99, H4.58, N11.43;实测值: C83.93, H4.66, N11.50。

[0045] 图 1 是实施例 1 制得的双极性蓝光磷光主体材料的热失重分析图;热失重分析是由 Perkin-Elmer Series 7 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 408 °C。

[0046] 实施例 2

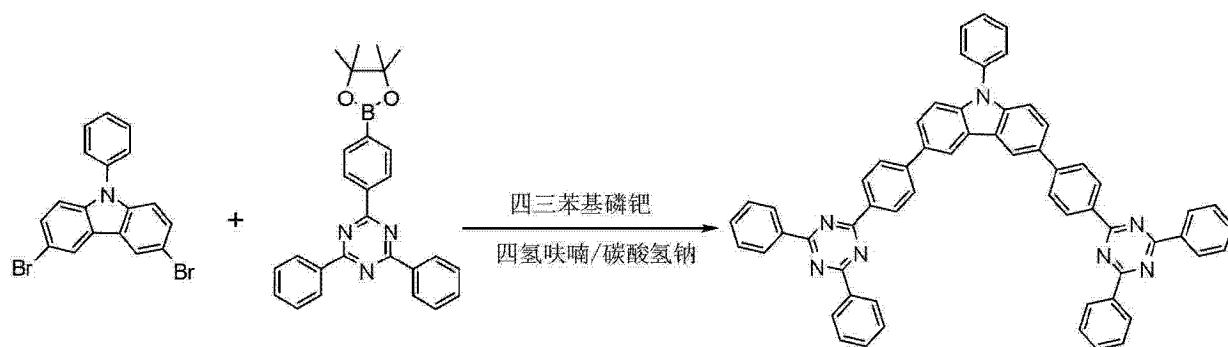
[0047] 本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,即 3,6-二(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9-苯基-9H-咔唑,结构式如下:

[0048]



[0049] 该化合物的制备工艺如下：

[0050]

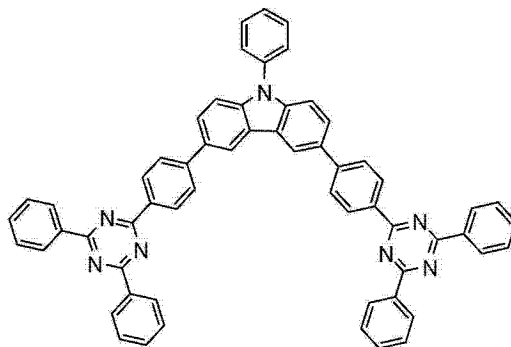


[0051] 氮气和氩气混合气保护下，将 3,6-二溴-9-苯基-9H-咔唑 (120mg, 0.3mmol)、2,4-二苯基-6-(4-频哪醇硼酸酯苯基)-1,3,5-三嗪 (287mg, 0.66mmol) 和 15mL 四氢呋喃加入 50mL 规格的两口瓶中，充分溶解后通入氮气和氩气的混合气排空气约 20min 后，然后将四三苯基磷钾 (4mg, 0.003mmol) 加入其中，充分溶解后再加入碳酸氢钠 (3mL, 2mol/L) 溶液。再充分通氮气和氩气的混合气排空气约 10min 后，将两口瓶加入到 70℃ 进行 Suzuki 耦合反应 48h。停止反应并冷却到室温，用二氯甲烷萃取三次，合并有机相，无水硫酸镁干燥后旋干，粗产物采用石油醚：乙酸乙酯 (10:1) 为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体 3,6-二(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9-苯基-9H-咔唑。最后真空下 50℃ 干燥 24h。产率为 77%。

[0052] 实施例 3

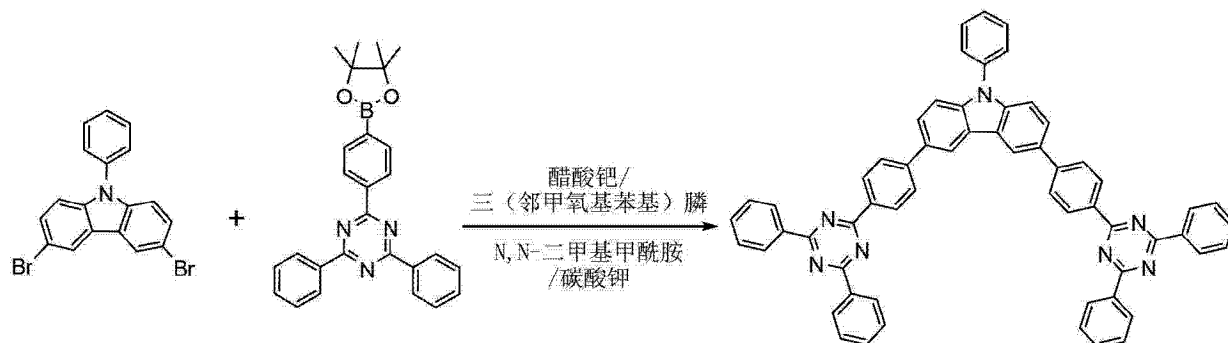
[0053] 本实施例的双极性蓝光磷光主体材料，即 3,6-二(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9-苯基-9H-咔唑，结构式如下：

[0054]



[0055] 该化合物的制备工艺如下：

[0056]

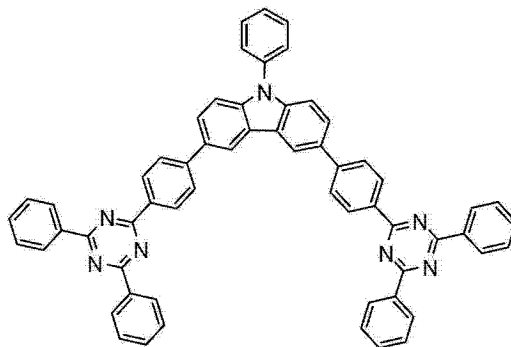


[0057] 氮气保护下,将 3,6-二溴-9-苯基-9H-咔唑 (120mg, 0.3mmol)、2,4-二苯基-6-(4-频哪醇硼酸酯苯基)-1,3,5-三嗪 (313mg, 0.72mmol)、醋酸钯 (3.5mg, 0.015mmol) 和三(邻甲氧基苯基)膦 (21mg, 0.06mmol) 加入到盛有 12mL 的 N,N-二甲基甲酰胺的烧瓶中,充分溶解后加入碳酸钾 (3mL, 2mol/L) 溶液,随后往烧瓶中通氮气排空气约 30min 后;将烧瓶加热到 130℃ 进行 Suzuki 耦合反应 12h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥后旋干,粗产物采用石油醚:乙酸乙酯 (10:1) 为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体 3,6-二(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9-苯基-9H-咔唑。最后真空下 50℃ 干燥 24h。产率为 75%。

[0058] 实施例 4

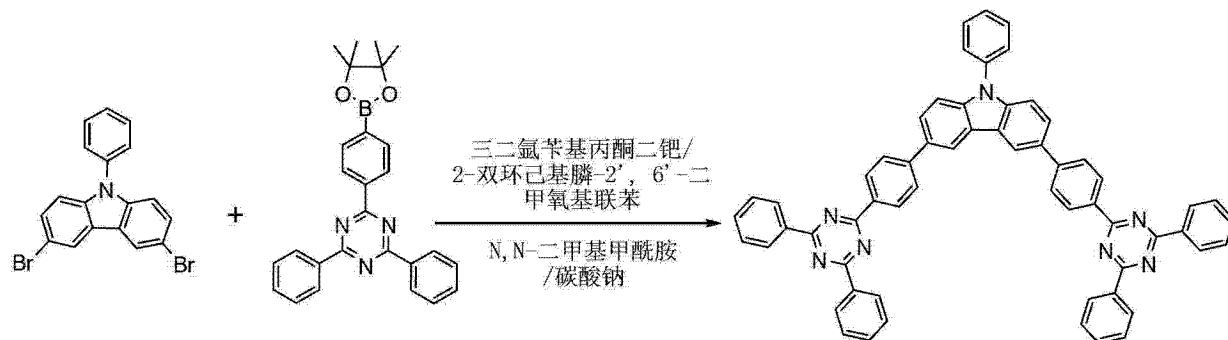
[0059] 本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,即 3,6-二(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9-苯基-9H-咔唑,结构式如下:

[0060]



[0061] 该化合物的制备工艺如下:

[0062]



[0063] 氮气保护下,将 3,6-二溴-9-苯基-9H-咔唑 (120mg, 0.3mmol)、2,4-二苯基

基-6-(4-频哪醇硼酸酯苯基)-1,3,5-三嗪(300mg, 0.69mmol)、三二氯苄基丙酮二钯(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,用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,无水硫酸镁干燥后旋干,粗产物采用石油醚:乙酸乙酯(10:1)为淋洗液经硅胶层析柱分离得到白色晶体3,6-二(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9-苯基-9H-咔唑。最后真空下50℃干燥24h。产率为80%。

[0064] 实施例5

[0065] 本实施例为有机电致发光器件,其采用上述实施例1至4任一制得的3,6-二(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9-苯基-9H-咔唑(用P表示)作为发光层的主体材料。

[0066] 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/空穴传输层4/发光层5/电子传输层6/电子注入层7/阴极层8;其中,斜杠“/”表示层状结构。

[0067] 上述有机电致发光器件的功能层材质及厚度如下:

[0068] 基底1采用玻璃;

[0069] 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;

[0070] 空穴注入层3的材质为聚(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)与聚苯乙烯磺酸复合材料(PSS)的混合物,表示为PEDOT:PSS,厚度为30nm;

[0071] 空穴传输层层4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),厚度为20nm;

[0072] 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FIrpic用作客体发光材料,按照12%的质量比掺杂到3,6-二(4-(4,6-二苯基-1,3,5-三嗪-2-基)苯基)-9-苯基-9H-咔唑(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;

[0073] 电子传输层层6的材质为8-羟基喹啉铝(Alq₃),厚度为30nm;

[0074] 电子注入层7的材质为氟化锂(LiF),厚度为1.5nm;

[0075] 阴极层8的材质为铝(Al),厚度为150nm。

[0076] 上述有机电致发光器件可以表示为:

[0077] 玻璃/ITO/PEDOT:PSS/NPD/P:FIrpic/Alq₃/LiF/Al;其中,斜杠“/”表示层状结构。

[0078] 该有机电致发光器件,其制备工艺如下:

[0079] 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;

[0080] 其次,在ITO层表面旋涂制备PEDOT:PSS材质空穴注入层,干燥;

[0081] 最后,将制备有PEDOT:PSS的ITO玻璃移至真空蒸镀设备中,在PEDOT:PSS层表面依次层叠蒸镀NPD、P:FIrpic、Alq₃、LiF、Al;其中,真空度为 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ pa,薄膜的厚度采用膜厚监控仪器监视,NPD、P:FIrpic和lq₃的蒸发速率为3Å/秒,氟化锂的蒸发速率为

1Å/秒,金属铝的蒸发速率为10Å/秒;

[0082] 待上述工艺步骤完成后,得到有机电致发光器件。

[0083] 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(Keithley 2400 Sourcemeter、Keithley 2000 Cuirrentmeter)完成的。

[0084] 测试结果为,有机电致发光器件的启动电压为 4.2V,在 1000cd/m² 的亮度下,流明效率为 6.8lm/W。

[0085] 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,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

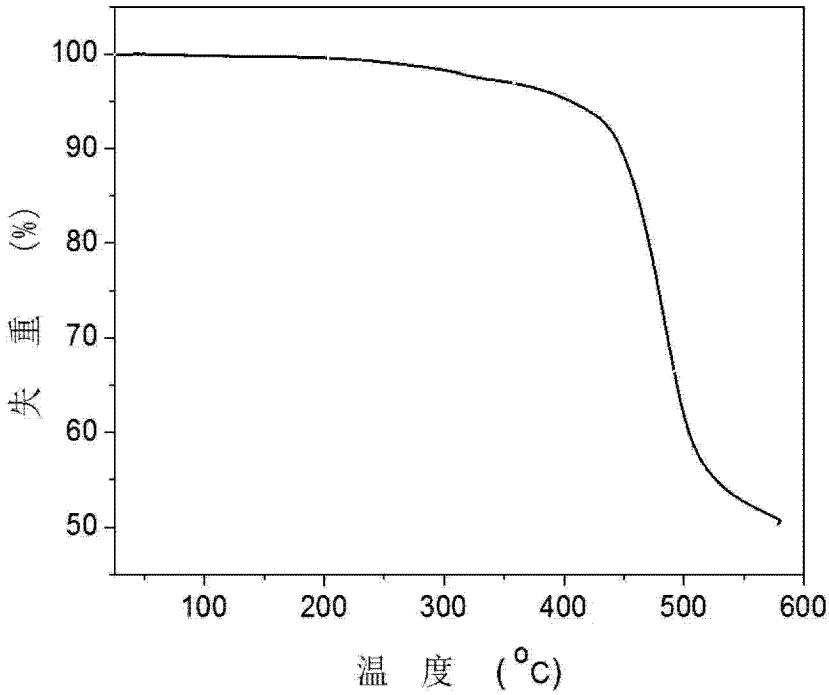


图 1

1
2
3
4
5
6
7
8

图 2

专利名称(译)	双极性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	CN104178124A	公开(公告)日	2014-12-03
申请号	CN201310204467.3	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 C07D403/14 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，其公开了双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和有机电致发光器件；该电子传输材料具有如下结构式：本发明提供的双极性蓝光磷光主体材料，具有双极性载流子传输能力，同时具有空穴传输性质和电子传输性质，使在发光层中空穴和电子的传输平衡，且较高的三线态能级，能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。

