



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104987859 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201510350585. 4

H01L 51/54(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 06. 24

(71) 申请人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)西
源大道 2006 号

(72) 发明人 陶斯禄 杨晓霞 杜晓扬 黄韵

(74) 专利代理机构 成都虹桥专利事务所(普通
合伙) 51124

代理人 梁鑫

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

G07F 15/00(2006. 01)

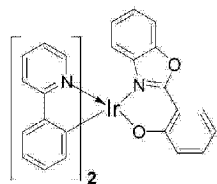
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

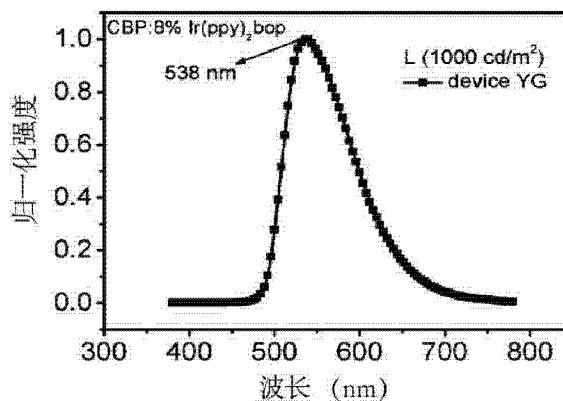
有机电致磷光发光材料及其制备方法和发光
器件

(57) 摘要

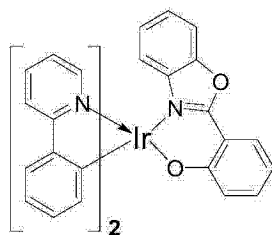
本发明属于有机电致发光显示技术领域,具
体涉及一种有机电致磷光发光材料及其制备方
法,以及含有该材料作为发光层的有机电致发
光器件。本发明所要解决的技术问题是提供一
种有机电致磷光发光材料及其制备方法和利
用其制备的发光器件,该有机电致磷光发光
材料的结构式如式 I,该材料制备的器件各
性能指标良好。



式 I



1. 有机电致磷光发光材料,其特征在于:为结构式如式 I 所示的化合物:



式 I

2. 权利要求 1 所述的有机电致磷光发光材料的制备方法,其特征在于:包括以下步骤:

a、在惰性气体下,将 2- 溴吡啶或者 2- 碘吡啶和苯基硼酸按摩尔比 1 ~ 1.5 : 1 和铯催化剂溶于溶剂中,再加入碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯中的任意一种,进行铃木反应,回流反应 8 ~ 24h,冷却,提纯,即得 2- 苯基吡啶;

b、在惰性气氛下,将 2- 苯基吡啶与三水合三氯化铱以摩尔比 2 ~ 3:1 溶于溶剂中,回流反应 8 ~ 24h,冷却,提纯析出的沉淀,得到中间体二聚铱络合物;

c、在惰性气体下,将中间体二聚铱络合物与 2-(2- 羟苯基) 苯并噁唑以摩尔比 1 : 2 ~ 1:4 溶于乙二醇二甲醚中,加入碳酸钠形成碱性条件,进行配体交换反应,回流反应 8 ~ 24h 后,提纯得式 I 所示化合物。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:步骤 a 中所述的溶剂为甲苯、N, N- 二甲基甲酰胺、1, 4- 二氧六环或者是体积比为 2 : 1 的甲苯和乙醇的混合溶液中的任意一种。

4. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于,步骤 a 中所述的铯催化剂为四三苯基膦铯或二(三苯基膦) 二氯化铯,铯催化剂的加入量为按 2- 溴吡啶或者 2- 碘吡啶的摩尔量的 0.001 ~ 0.005 倍加入。

5. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:步骤 b 中所述的溶剂体积比 2 : 1 的乙二醇二甲醚和水的混合溶液。

6. 根据权利要求 2 所述的有机电致磷光发光材料的制备方法,其特征在于:步骤 a 中,所述的提纯为:将体系浓缩后用二氯甲烷萃取并合并有机相,水洗有机相,无水硫酸镁干燥有机相,过滤,除去二氯甲烷,硅胶柱色谱分离即得化合物 2- 苯基吡啶。

7. 根据权利要求 2 所述的有机电致磷光发光材料的制备方法,其特征在于:步骤 b 中所述的提纯为:过滤得到冷却后析出的沉淀,水洗固体,即得中间体二聚铱络合物。

8. 根据权利要求 2 所述的有机电致磷光发光材料的制备方法,其特征在于:步骤 c 中,所述的提纯为:将体系浓缩后,用二氯甲烷萃取并合并有机相,水洗有机相,无水硫酸镁干燥有机相,过滤,除去二氯甲烷,再用四氢呋喃重结晶即得式 I 所示化合物。

9. 由权利要求 1 所述的有机电致磷光发光材料为原料制备得到的有机电致发光器件。

10. 根据权利要求 9 所述的有机电致发光器件,其特征在于:其结构为依次叠层的玻璃基片 /ITO/MoO₃/TAPC/CBP: Ir(ppy)₂bop/TPBi/LiF/Al。

有机电致磷光发光材料及其制备方法和发光器件

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光显示技术领域,具体涉及一种有机电致磷光发光材料及其制备方法,以及含有该材料作为发光层的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 目前,虽然以液晶显示技术为主流的平板显示技术已经非常成熟,但是,其仍然存在一些难以克服的困难。因此,在最近几年来,新型的有机电致发光脱颖而出,成为平板显示技术中最热门的显示技术。有机电致发光器件由于具有材料的选择性广,自发光,发光亮度和发光效率高,视角广,响应速度快,超薄,重量轻,主动发光,功耗低,成本较低等优异特性,在平板显示技术上有明显的优势,得到了广泛研究与快速发展。

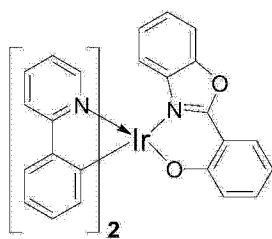
[0003] 早在 1963 年,美国 New York 大学的 Pope 首次发现单晶蒽的电致发光,但由于其驱动电压高,量子效率低,未能引起广泛的研究兴趣。直到 1987 年,Eastern Kodak 公司 Tang 采用 8-羟基喹啉铝成功制成性能优良的 EL 器件 (Tang C W, Vanslyke S A. Appl Phys Lett, 1987, 51:913; 美国专利,专利号:4356429),有机电致发光的研究开始进入一个崭新的时代。有机电致发光材料由其跃迁的始发态的不同分为荧光材料与磷光材料。理论表明,激发三重态与激发单重态的比例为 3 : 1,而在荧光材料中,仅有 25% 用于发光,因此量子效率不高。1998 年,Thompson 和 Forrest 将磷光材料八乙基卟啉铂 (PtOEP) 作为发光层,使得器件的量子效率突破原有限制,从而开辟了磷光电致发光的新领域 (Baldo M A, O'Brien D F. Nature, 1998, 395:151)。基于重原子效应,强烈的自旋轨道耦合作用可以使得单重激发态与三重激发态的能阶相互混合,从而原本被禁止的三重态能够以磷光形式发光。近年来,含铱,铂,钌,铜等磷光材料得到广泛研究,其中因为铱的化合物稳定,发光性能好,在研究中占据着重要的地位。

[0004] 为了满足显示器件的全彩显示,一般需要用到红光,绿光和蓝光。由于在器件中添加黄光可以提高器件的饱和度,因此,用黄绿光替代绿光可有效实现器件性能的提高。因此,黄绿光材料开发具有实际的应用意义,但是目前黄绿光有机电致磷光发光材料的研究还很薄弱,本领域需要有合适的黄绿光有机电致磷光发光材料以用于制备有机电致发光器件。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的第一个技术问题是提供一种黄绿光有机电致磷光发光材料,该材料为结构式如式 I 所示的化合物:

[0006]



式 I

[0007] 式 I 中的 Ir 表示铱 Iridium。该化合物可命名为苯并噁唑基-苯氧基二(2-苯基吡啶-C2, N) 合铱, 其英文命名可缩写为 Ir(ppy)₂bop。

[0008] 本发明所要解决的第二个技术问题是提供上述黄绿光有机电致磷光发光材料的制备方法。

[0009] 该方法包括以下步骤:

[0010] a、在惰性气体下, 将 2-溴吡啶或者 2-碘吡啶和苯基硼酸按摩尔比 1 ~ 1.5 : 1 和钯催化剂溶于溶剂中, 再加入碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯中的任意一种, 进行铃木反应, 回流反应 8 ~ 24h, 冷却, 提纯, 即得 2-苯基吡啶;

[0011] b、在惰性气氛下, 将 2-苯基吡啶与三水合三氯化铱以摩尔比 2 ~ 3:1 溶于溶剂中, 回流反应 8 ~ 24h, 冷却, 提纯, 得到中间体二聚铱络合物;

[0012] c、在惰性气体下, 将中间体二聚铱络合物与 2-(2-羟苯基) 苯并噁唑以摩尔比 1 : 2 ~ 1:4 溶于乙二醇二甲醚中, 加入碳酸钠形成碱性条件, 进行配体交换反应, 回流反应 8 ~ 24h, 提纯, 得式 I 所示化合物。

[0013] 其中, 上述方法步骤 a 中所述的溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、1,4-二氧六环或者是体积比为 2 : 1 的甲苯和乙醇的混合溶液中的任意一种。

[0014] 其中, 上述方步骤 a 中所述的钯催化剂为四三苯基膦钯或二(三苯基膦)二氯化钯, 钯催化剂加入的摩尔量为按 2-溴吡啶或者 2-碘吡啶的摩尔量的 0.001 ~ 0.005 倍加入。

[0015] 其中, 上述方法步骤 b 中所述的溶剂为体积比 2 : 1 的乙二醇二甲醚和水的混合溶液。

[0016] 其中, 上述方法步骤 a 中, 所述的提纯为: 将体系浓缩后用二氯甲烷萃取并合并有机相, 水洗有机相, 无水硫酸镁干燥有机相, 过滤, 除去二氯甲烷, 硅胶柱色谱分离即得化合物 2-苯基吡啶。

[0017] 其中, 上述方法步骤 b 中所述的提纯为: 过滤得到冷却后析出的沉淀, 水洗固体, 即得中间体二聚铱络合物。

[0018] 其中上述方法步骤 c 中所述的提纯为: 将体系浓缩后, 用二氯甲烷萃取并合并有机相, 水洗有机相, 无水硫酸镁干燥有机相, 过滤, 除去二氯甲烷, 再用四氢呋喃重结晶即得式 I 所示化合物。

[0019] 本发明所要解决的第三个技术问题是提供上述由有机电致磷光发光材料制备得到的有机电致发光器件。该有机电致发光器件是以本发明式 I 所示化合物为电致发光原料, 按本领域常用方法即可制备得到。比如, 可使用常用的真空蒸镀的方法进行各层的制备。本发明化合物在制备有机电致发光器件时, 用作发光层中的掺杂客体, 作用在于激发磷

光发光。

[0020] 进一步的,上述的有机电致发光器件的一个典型结构为依次叠层的玻璃基片 /ITO/MoO₃/TAPC/CBP:Ir(ppy)₂bop/TPBi/LiF/Al。此结构通过在玻璃基片上真空蒸镀的方法容易获得。

[0021] 本发明的有益效果在于通过对 Ir 络合物的修饰,创造性地采用了新的辅助配体,得到了一种全新的高效黄绿光发光材料,该化合物作为为客体材料掺杂在有机电致发光器件发光层中可以得到高效稳定的黄绿光发射,利用本发明化合物制备的有机发光器件表现出高亮度、高效率的优异性能。本发明的有机发光材料可以提供白光器件所需的黄绿光材料,其发光品质佳,效率高;且制备方法简单,适合大量生产,具有广泛的应用前景。

附图说明

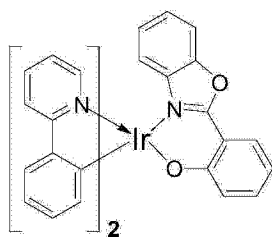
[0022] 图 1 为实施方式的有机电致发光器件的结构示意图。

[0023] 图 2 为实施方式的电致发光材料的发射光谱图。

具体实施方式

[0024] 本发明的主要思路是通过对化合物的修饰和调整,实现材料的发光有无以及对发光波长和量子效率进行调节,得到合适的材料。在大量的研究基础上,我们希望通过结合不同的辅助配体,以期改变 MLCT 电荷转移的能量,进而改变铱化合物分子的 HOMO 能级。最后利用具有给电子性能的辅助配体苯并噁唑基-苯氧基 (2-(benzo[d]oxazol-2-yl)phenol(bop)) 合成得到了新型的铱化合物。该铱化合物是一种新型的能发黄绿光的掺杂材料,其结构式如下 I :

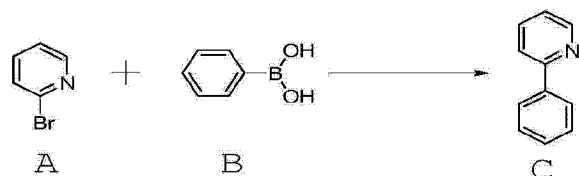
[0025]



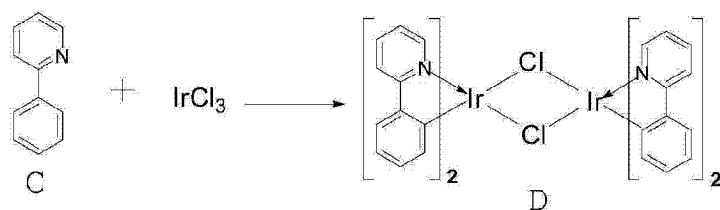
式 I

[0026] 而上述有机电致磷光发光材料的制备的典型合成路线,可用以下反应方程式表示:

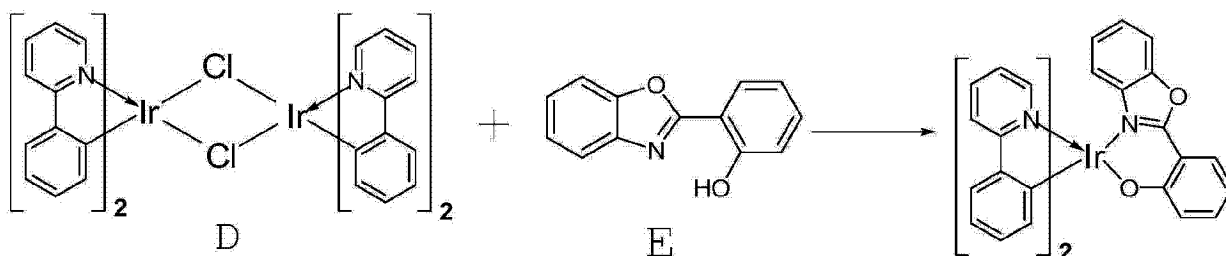
[0027]



式 II



式 III



式 IV

[0028] 上述反应式中的化合物

[0029] A 为 2- 溴吡啶,也可使用 2- 碘吡啶;

[0030] B 为苯基硼酸;

[0031] C 为 2- 苯基吡啶;

[0032] D 为二聚铱络合物中间体;

[0033] E 为 2-(2- 羟基苯基) 苯并噁唑。

[0034] 具体而言本发明化合物可以以下的具体方法获得:

[0035] a、在惰性气体下,将化合物 A 和化合物 B 以摩尔比 1.5 : 1 和铱催化剂溶于溶剂中,再加入碳酸钠,回流反应 24h,冷却,提纯,得化合物 C;所述的溶剂为体积比 2 : 1 的甲苯和乙醇的混合溶液;所述的铱催化剂为四三苯基膦铱;所述碳酸钠的添加量为化合物 B 的两倍;

[0036] b、在惰性气体下,将化合物 C 与三水合三氯化铱以摩尔比 2.35 : 1 溶于溶剂中,回流反应 24h,冷却,提纯,得到二聚铱络合物中间体;所述的溶剂为体积比 2 : 1 的乙二醇二甲醚和水的混合溶液;

[0037] c、在惰性气体下,将二聚铱络合物中间体与化合物 E 以摩尔比 1 : 2 ~ 4 溶于溶剂中,加入碳酸钠反应后即可得到有机电致磷光材料 I;所述的溶剂为乙二醇二甲醚。

[0038] 具体的,上述有机电致磷光发光材料的制备方法步骤 a 中,所述的提纯为:减压浓缩,用二氯甲烷萃取并合并有机相,水洗有机相,无水硫酸镁干燥有机相,过滤,除去二氯甲烷,硅胶柱色谱分离即得化合物 C。

[0039] 具体的,上述有机电致磷光发光材料的制备方法步骤 b 中,所述的提纯为:过滤冷

却后析出的沉淀,水洗固体,即得二聚铱络合物中间体。

[0040] 具体的,上述有机电致磷光发光材料的制备方法,步骤c中,所述的提纯为:减压浓缩,用二氯甲烷萃取并合并有机相,水洗有机相,无水硫酸镁干燥有机相,过滤,除去二氯甲烷,再用四氢呋喃重结晶即得式 I 所示的化合物。

[0041] 实施例一本发明有机电致磷光发光材料的制备

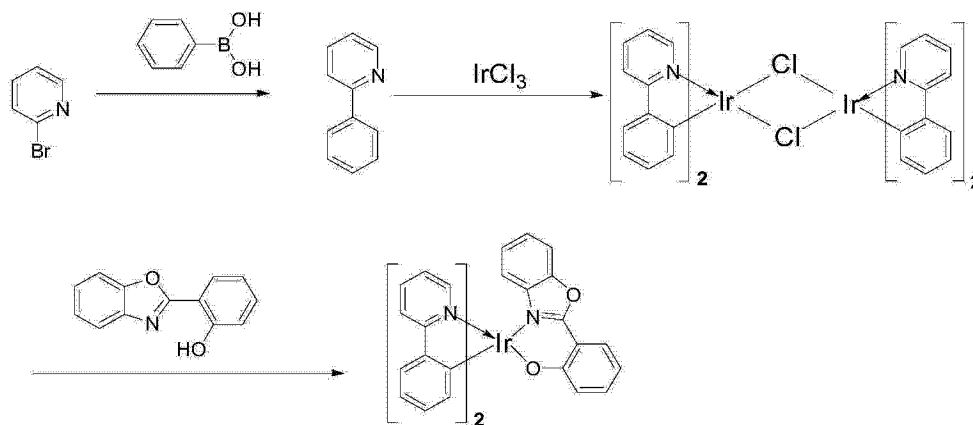
[0042] a、在 250mL 双口圆底烧瓶中加入 4.74g 2-溴吡啶,2.44g 苯基硼酸,四三苯基膦铷 0.1g(催化剂),30mL 甲苯,15mL 乙醇,20mL 浓度为 2mol/L 的碳酸钠溶液,在氮气的保护下于 110℃ 下搅拌反应 24h;反应结束后,待反应液冷却至室温,多次用二氯甲烷分液,合并所有有机相,利用柱色谱分离,烘干,得到 2.56g 的 2-苯基吡啶,产率为 85%;

[0043] b、在 250mL 双口圆底烧瓶中加入 2.56g 的 2-苯基吡啶和 2.1g 三水合三氯化铱,80mL 乙二醇二甲醚和 40mL 水,在氮气的保护下于回流温度下搅拌反应 24h;反应结束后,待反应液冷却至室温,抽滤,固体水洗,干燥,得到 1.86g 含铱中间体;该粗成品不用进一步提纯,可直接用于下一步反应中;

[0044] c、在 100mL 双口圆底烧瓶中加入 1.07g 步骤 b 获得的含铱中间体,0.63g 2-(2-羟苯基)苯并噁唑,1.5g 碳酸钠,50mL 乙二醇二甲醚;在氮气的保护作用下回流温度下搅拌反应 24h;反应结束后,待反应液冷却至室温,抽滤,将所得固体用四氢呋喃重结晶,得到 0.97g 有机电致发光材料 Ir(ppy)₂bop,产率为 68%。

[0045] 本实施例的主要方程式为:

[0046]



式 V

[0047] 本实施例制得的产物有机电致磷光发光材料检测数据如下:

[0048] 质谱 (m/z): 711.2 (M⁺), 理论计算: C₃₅H₂₄IrN₃O₂: 710.

[0049] 元素分析: C₃₅H₂₄IrN₃O₂

[0050] 理论值 (%): C, 59.14; H, 3.4; N, 5.9.

[0051] 实测值 (%): C, 59.45; H, 3.82; N, 5.56.

[0052] 检验证明,获得了式 I 所示的化合物。

[0053] 实施例 2 制备有机电致发光器件

[0054] 本实例制备的有机电致发光器件内部结构顺序为:阳极、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。

[0055] 本实施例的有机电致发光器件结构如图 1 所示,该器件包括依次叠层的玻璃基片/ITO/MoO₃/TAPC/CBP:Ir(ppy)₃bop/TPBi/LiF/Al。(玻璃基片/氧化铟锡/氧化钼/4,4'-环己基二[N,N-二(4-甲基苯基)苯胺]/4,4'-二(9-咔唑)联苯:苯并噁唑基-苯氧基二(2-苯基吡啶-C2,N)合铱/1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯/氟化锂/铝)。

[0056] 本实施例有机电致发光器件可参考本领域常用的各种真空蒸镀法制备。

[0057] 也可具体采用以下方法制备:在清洗过并用臭氧处理过的 ITO(氧化铟锡)膜覆盖的玻璃基片上,通过真空蒸镀技术,在不破坏真空的情况下,依次在 ITO 上蒸镀厚度为 0.5nm 的 MoO₃ 作为空穴注入层;厚度为 40nm 的 TAPC 作为空穴传输层;厚度为 30nm 掺杂有 8% wt(质量百分比)的苯并噁唑基-苯氧基二(2-苯基吡啶-C2,N)合铱的 CBP 作为发光层;厚度为 40nm TPBi 作为电子传输层;厚度为 1nm 的 LiF 作为电子注入缓冲层;最后蒸镀上 120nm 的 Al 作为器件阴极,该器件的结构参见图 1。本例制备得到发光面积约为 0.1cm² 的样品)

[0058] 本实施例所得器件的主要性能指标见表 1:

[0059] 表 1 所得器件的主要性能指标

[0060]

OLED	开启电压(V)	最大电流效率 (cd/A)	最大功率效率 (lm/W)	发光峰 (nm)	亮度 (10V 时, cd/m ²)	CIE (X,Y)
	2.9	43.3	37.5	538	46600	(0.39,0.58)

[0061] 可以看出,本发明所提供的有机电致磷光材料可用于制备高性能、高效率的掺杂电致磷光器件,尤其是其最大功率效率指标大于同类产品,为电致磷光材料提供了新的选择。

Al
LiF
TPBi
CBP:Ir(ppy) ₂ bop
TAPC
MoO ₃
ITO

图 1

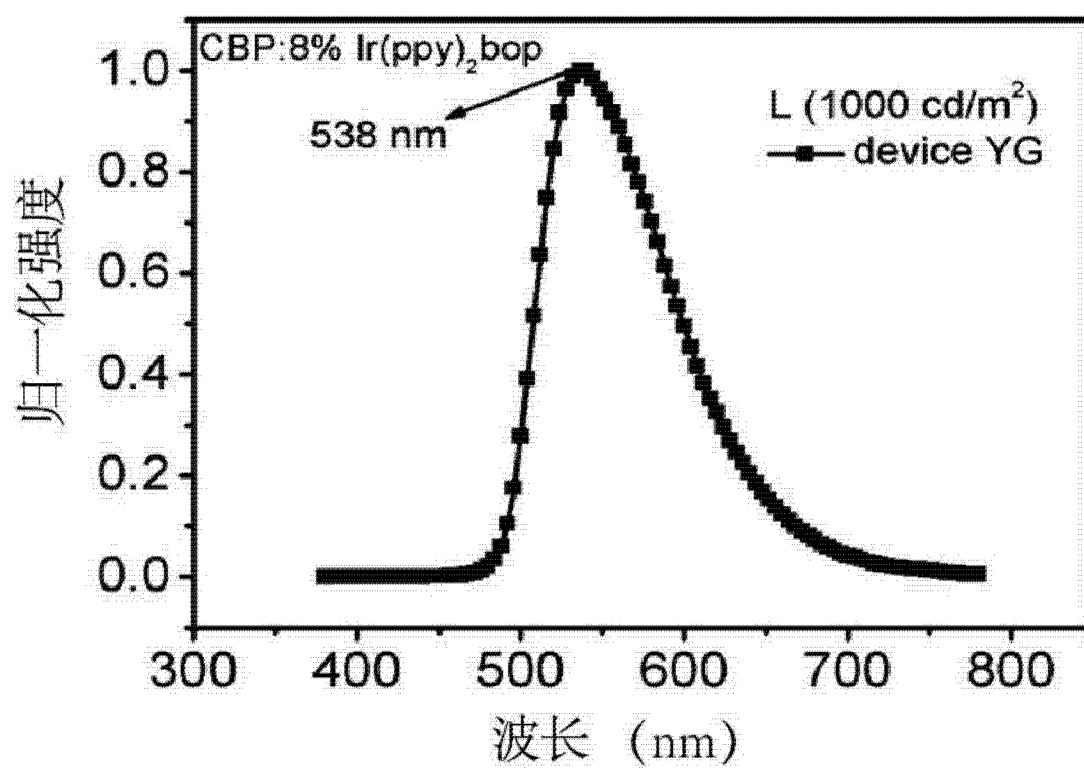


图 2

专利名称(译)	有机电致磷光发光材料及其制备方法和发光器件		
公开(公告)号	CN104987859A	公开(公告)日	2015-10-21
申请号	CN201510350585.4	申请日	2015-06-24
[标]申请(专利权)人(译)	电子科技大学		
申请(专利权)人(译)	电子科技大学		
当前申请(专利权)人(译)	电子科技大学		
[标]发明人	陶斯禄 杨晓霞 杜晓扬 黄韵		
发明人	陶斯禄 杨晓霞 杜晓扬 黄韵		
IPC分类号	C09K11/06 C07F15/00 H01L51/54		
代理人(译)	梁鑫		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光显示技术领域，具体涉及一种有机电致磷光发光材料及其制备方法，以及含有该材料作为发光层的有机电致发光器件。本发明所要解决的技术问题是提供一种有机电致磷光发光材料及其制备方法和利用其制备的发光器件，该有机电致磷光发光材料的结构式如式I，该材料制备的器件各性能指标良好。

