



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108269925 B

(45)授权公告日 2019.07.23

(21)申请号 201611253070.3

(22)申请日 2016.12.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108269925 A

(43)申请公布日 2018.07.10

(73)专利权人 广东阿格蕾雅光电材料有限公司

地址 528300 广东省佛山市顺德区大良街道五沙社区新辉路8号

(72)发明人 彭嘉欢 戴雷 蔡丽菲

(74)专利代理机构 北京兆君联合知识产权代理
事务所(普通合伙) 11333

代理人 胡敬红

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(56)对比文件

CN 102471680 A,2012.05.23,

CN 104583176 A,2015.04.29,

JP 2014208602 A,2014.11.06,

DE 102006039423 A1,2008.02.28,

Siva Senthil Kumar Boominathan等

.sequential one-pot approach to 1,2,4,5-tetrasubstituted-2H-imidazole synthesis from disubstituted alkynes.《New Journal Of Chemistry》.2015,第39卷(第9期),第6914-6918页.

审查员 孙宁宁

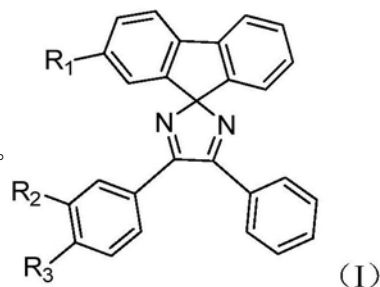
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

含有螺[芴-9,2'-咪唑]基团的双极主体材料的有机电致发光器件

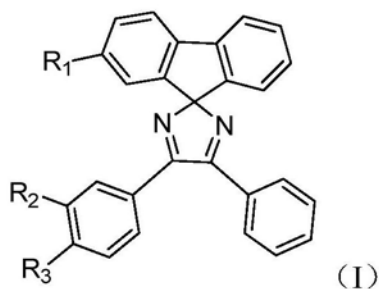
(57)摘要

本发明涉及有机电致发光器件,包括阴极、阳极和有机层,所述有机层为空穴阻挡层、电子传输层、发光层中的一层或多层,所述有机层具有式(I)所述结构的化合物,其中, R_1 - R_3 为示为C1-C4烷基或烷氧基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、咪唑、二苯胺,氢,卤素,C1-C4烷基。实验表明,本发明的器件由于采用的双极材料具有较高的玻璃化转变温度($T_g=158^\circ\text{C}$),双极材料有利于载流子注入和传输平衡,因此发光效率



高,使用寿命长。

1. 一种有机电致发光器件, 包括阴极、阳极和有机层, 所述有机层为空穴阻挡层、电子传输层、发光层中的一层或多层, 所述有机层具有式 (I) 所述结构的化合物,



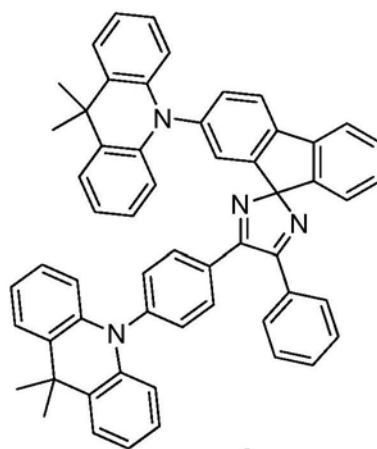
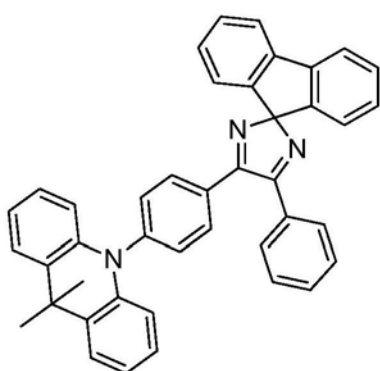
其中, R_1 、 R_2 、 R_3 独立选自 C1—C4 烷基或烷氧基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、呋唑基或二苯胺基以及氢、卤素、C1—C4 烷基, R_1 、 R_2 、 R_3 至少一个为 C1—C4 烷基或烷氧基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、呋唑基或二苯胺基。

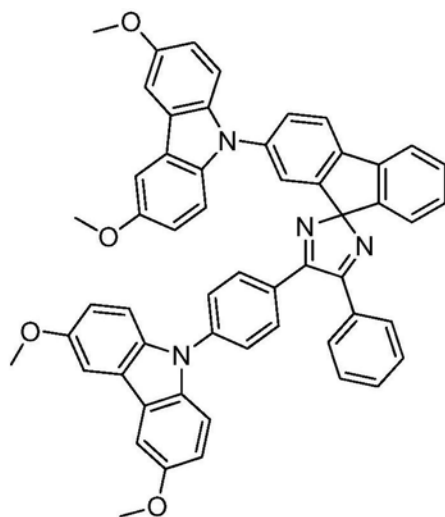
2. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 其中, R_1 表示为 C1—C4 烷基或烷氧基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、呋唑基或二苯胺基, R_2 、 R_3 中至少一个为 C1—C4 烷基或烷氧基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、呋唑基或二苯胺基, 其余为氢或烷基。

3. 根据权利要求 2 所述的有机电致发光器件, 其中, R_1 、 R_3 为 C1—C4 烷基或烷氧基取代或者未取代的吡啶基、吩噻嗪基、呋唑基或二苯胺基。

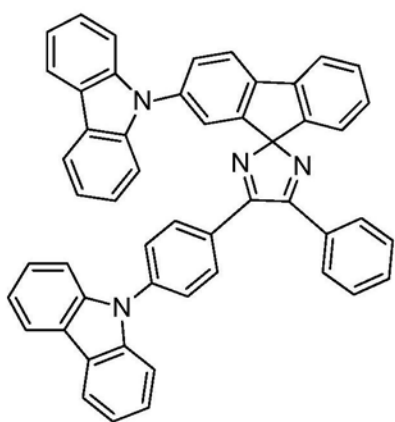
4. 根据权利要求 3 所述的有机电致发光器件, 其中 R_1 、 R_3 相同。

5. 根据权利要求 1 所述的有机电致发光器件, 其中, 所述有机层具有下列结构化合物之一:

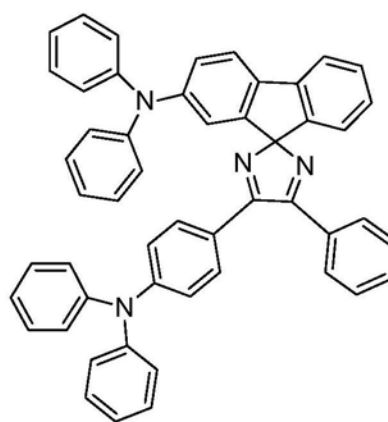




3

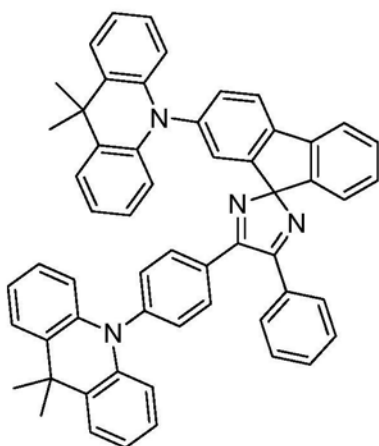


5



6

6. 根据权利要求5所述的有机电致发光器件,所述有机层具有下列结构化合物:



7. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,所述式(I)所述的化合物为发光层的材料。

8. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,所述有机层的总厚度为1-1000nm。

9. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,所述有机层的总厚度为1-500nm。

10. 根据权利要求1所述的有机电致发光器件,所述有机层通过蒸渡或旋涂形成薄膜。

含有螺[芴-9,2'-咪唑]基团的双极主体材料的有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光器件,具体涉及一种以螺[芴-9,2'-咪唑]为中心核的双极主体材料制备的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)具有相应速度快、耗能低、亮度高、视角广、可弯曲、主动发光等特性,受到了科学界和产业界的高度重视。其在显示、照明等方面的应用具有较大的潜力。电致荧光和电致磷光分别被称为第一代和第二代OLED。基于荧光材料的OLED具有稳定性高的特点,但受限于量子统计学定律,在电激活作用下,产生的单线态激子和三线态激子的比例为1:3,所以荧光材料电致发光内量子效率最大仅有25%。而磷光材料具有重原子的自旋轨道耦合作用,可以综合利用单线态激子和三线态激子,理论的内量子效率可达100%,但是基于磷光的OLED具有明显的效率滚降效应,在高亮度应用中有一定的阻碍。另外,磷光材料需用使用Pt, Ir等贵价金属,因此磷光材料价格较高。而目前,OLED器件中客体材料主要应用磷光材料。

[0003] 磷光材料可以综合利用单线态激子和三线态激子,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,研究者们常将磷光材料掺杂于有机主体材料中。因此,对于高效有机发光二极管,开发高性能的主体材料以及客体材料十分重要。

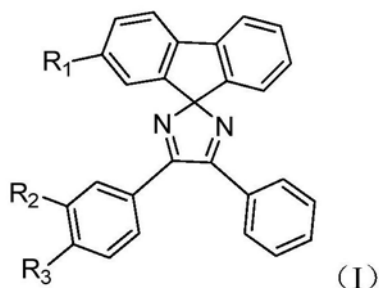
[0004] 目前,广泛应用于磷光器件的主体材料为CBP(4,4'-二(9-咔唑基)联苯),但是它要求的驱动电压较高、玻璃化转变温度(T_g)低($T_g=62^\circ\text{C}$),易于结晶。另外,CBP是一种P型材料,空穴迁移率远高于电子迁移率,不利于载流子注入和传输平衡,且发光效率低。

发明内容

[0005] 针对现有主体(CBP)材料要求的驱动电压较高、玻璃化转变温度易于结晶、载流子注入和传输不平衡等问题,本发明提供一种有机电致发光器件,其发光层主体材料为双极性主体材料,该材料以螺[芴-9,2'-咪唑]作为强拉电子中心核,具有强给电子能力的二苯胺类、咔唑、吡啶等衍生物作为连接基团,形成D-A型、D-A-D型双极性材料。

[0006] 有机电致发光器件,包括阴极、阳极和有机层,所述有机层为空穴阻挡层、电子传输层、发光层中的一层或多层,所述有机层具有式(I)所述结构的化合物,

[0007]



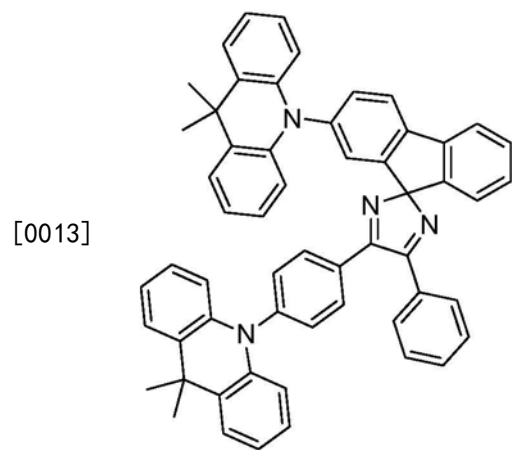
[0008] 其中, R_1 、 R_2 、 R_3 表示为C1—C4烷基或烷氧基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、咔唑、二苯胺, 氢, 卤素, C1—C4的烷基, R_1 、 R_2 、 R_3 至少一个为C1—C4烷基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、咔唑、二苯胺。

[0009] 优选: R_1 表示为C1—C4烷基或烷氧基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、咔唑、二苯胺, R_2 、 R_3 中至少一个为C1—C4烷基或烷氧基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、咔唑、二苯胺, 其余为氢或C1—C4的烷基。

[0010] 优选: R_1 、 R_3 为C1—C4烷基或烷氧基取代或者未取代的吡啶基、吩噻嗪基、咔唑、二苯胺。

[0011] 优选: R_1 、 R_3 相同。

[0012] 式(I)所述的化合物具有下列结构:

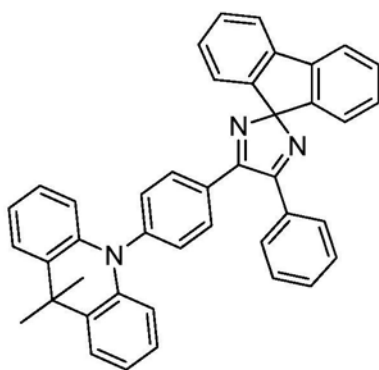


[0014] 所述式(I)所述的化合物为发光层的材料。

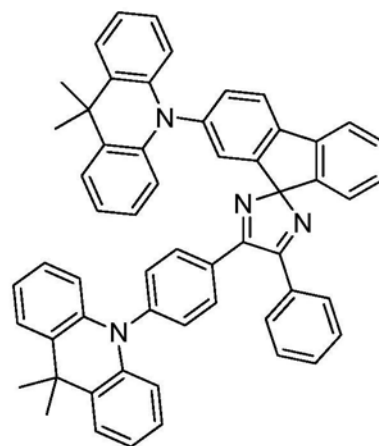
[0015] 本发明的电子器件有机层的总厚度为1-1000nm, 优选1-500nm, 更优选5-300nm。

[0016] 所述有机层可以通过蒸渡或旋涂形成薄膜。

[0017] 如上面提到, 本发明的式(I)所述的化合物如下, 但不限于所列举的结构:

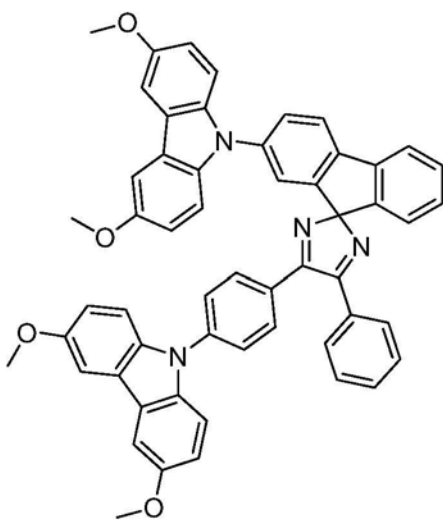


1

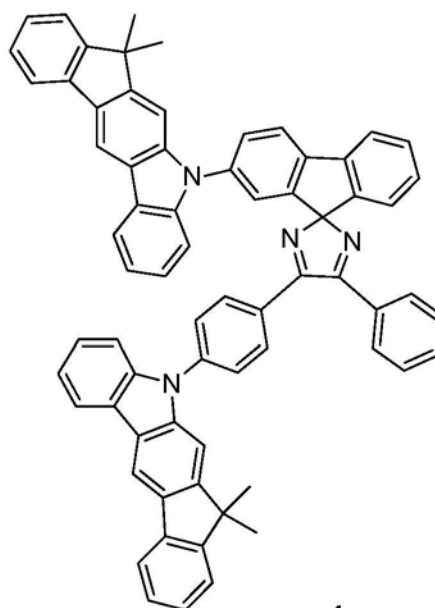


2

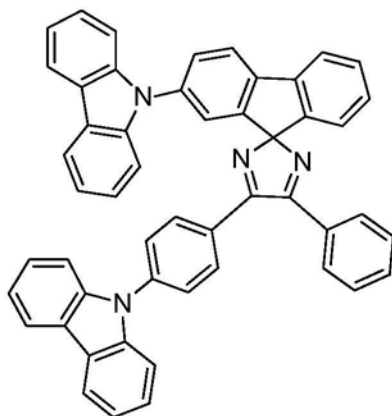
[0018]



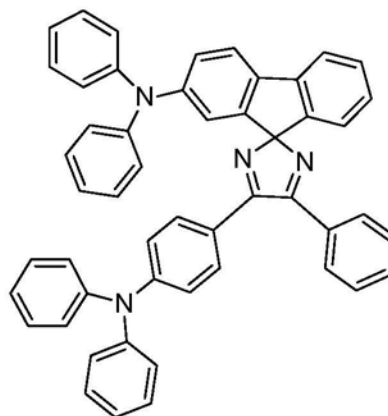
3



4



5



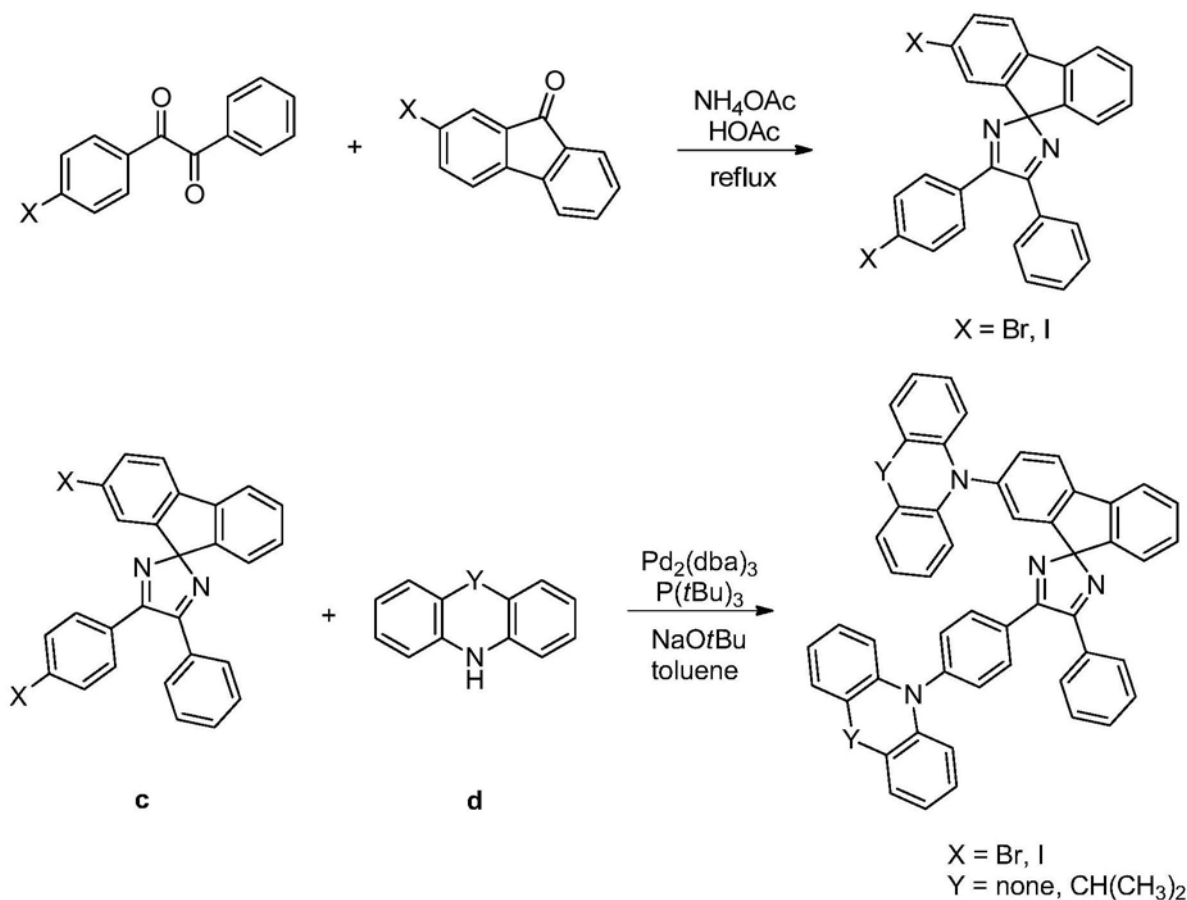
6

[0019] 上述双极材料的制备方法,包括以下制备步骤:

[0020] 首先将卤素取代芳基乙二酮与卤素取代或未取代的9-芴酮在醋酸铵和乙酸条件下反应,得到卤素取代的4',5'-二芳基螺(芴-9,2'-咪唑),最后卤素取代的4',5'-二芳基螺(芴-9,2'-咪唑)与C1-C4烷基或烷氧基取代或未取代的吡啶、吩噻嗪基、呋唑、二苯胺通

过钯催化的Buchwald反应,得到所述的双极性主体材料。

[0021]



[0022] 实验表明,本发明的器件由于采用的双极主体材料具有较高的玻璃化转变温度($T_g=158^{\circ}\text{C}$),双极主体材料有利于载流子注入和传输平衡,因此发光效率高,使用寿命长。

附图说明

[0023] 图1为化合物2的DSC曲线;

[0024] 图2为本发明的器件结构图,其中10代表为玻璃基板,20代表为阳极,30代表为空穴注入层,40代表为空穴传输层,50代表发光层,60代表为空穴阻挡,70代表为电子传输,80代表为电子注入层,90代表为阴极。

具体实施方式

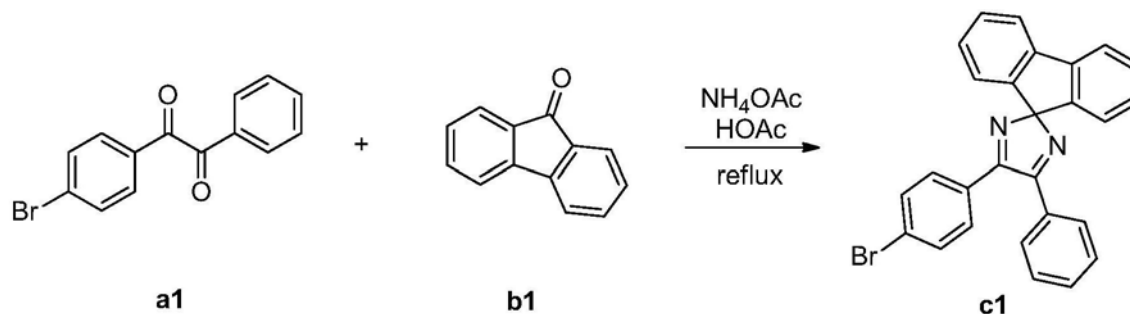
[0025] 下面结合实施例对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式不限于此。

[0026] 实施例1

[0027] (1) 4'-(4-溴苯基)-5'-苯基螺(茚-9,2'-咪唑)(c1)的合成

[0028] 合成路线如下所示:

[0029]

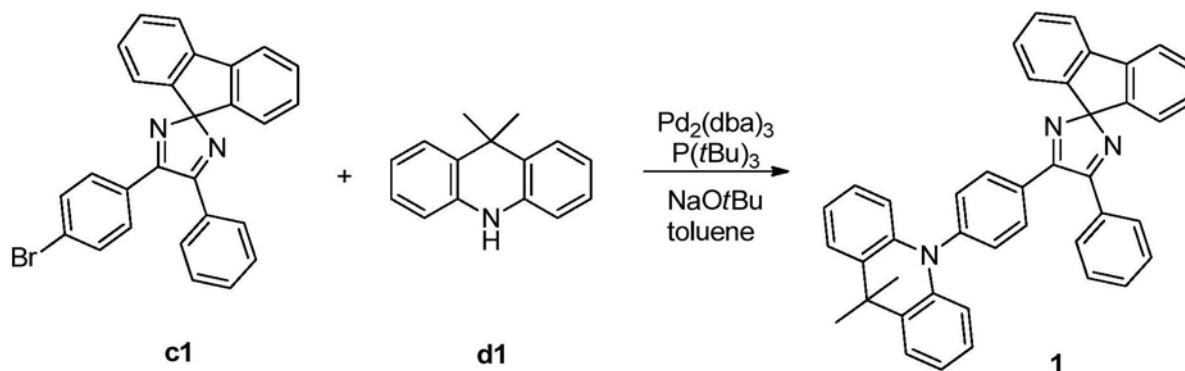


[0030] 具体合成步骤为:

[0031] 称取1-(4-溴苯基)-2-苯基乙基-1,2-二酮(14.5g, 50mmol) (a1) (通过Sonogashira偶联反应,再氧化制备), 9-芴酮(7.2g, 40mmol) (b1), 醋酸铵(19.2g, 250mmol), 150mL冰醋酸于250mL的圆底烧瓶中, 升温至回流反应搅拌16小时。反应结束后, 自然冷却至室温, 倒入200mL纯净水中, 析出黄色固体。砂芯漏斗抽滤, 水洗。硅胶柱层析分离得到9.9g黄色固体。产率: 55%。(2) 9,9-二甲基-10-[4-[4'-苯基螺(芴-9,2'-咪唑)-5'-基]苯基]-9,10-二氢吡啶(1)的合成

[0032] 合成路线如下所示:

[0033]



[0034] 具体合成步骤为:

[0035] 称取4'-(4-溴苯基)-5'-苯基螺(芴-9,2'-咪唑) (0.9g, 2mmol) (c1), 9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶 (0.46g, 2.2mmol) (d1), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.18g, 0.2mmol), NaOtBu (0.39g, 4mmol) 于25mL三口烧瓶中, 换氮气三次。三叔丁基膦甲苯溶液 (0.15g, 0.42mmol) 溶于10mL干燥的甲苯中, 注入到反应瓶中。升温回流16小时。反应结束后, 加入5%的亚硫酸氢钠溶液, 二氯甲烷萃取, 合并有机层, 无水硫酸镁干燥。砂芯漏斗过滤, 旋干溶剂, 以正己烷:乙酸乙酯=10:1为洗脱剂, 硅胶层析柱提纯, 分离得到1.03g黄色粉末固体。再用4mL二氯甲烷溶解, 加入20mL甲醇, 放置于5℃冰箱析晶, 得到0.85g黄色晶体。产率: 73%。产物鉴定数据如下:

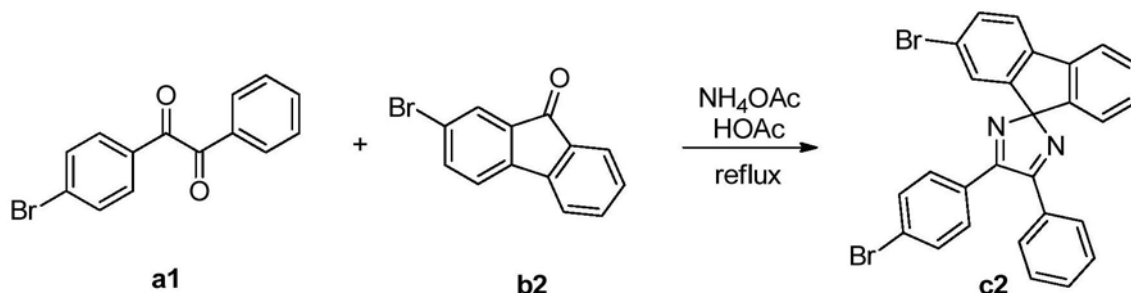
[0036] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ =8.02-7.94 (m, J =8.3Hz, 2H), 7.80 (d, J =7.1Hz, 2H), 7.83 (d, J =7.8Hz, 2H), 7.53 (d, J =7.3Hz, 1H), 7.51-7.37 (m, 8H), 7.30-7.22 (m, 2H), 7.05-6.90 (m, 6H), 6.37-6.31 (m, J =8.1Hz, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ =168.5, 167.9, 143.7, 142.4, 140.6, 138.7, 132.2, 132.1, 131.9, 131.5, 131.0, 130.3, 129.8, 129.2, 128.6, 128.0, 126.4, 125.4, 123.2, 121.0, 121.0, 114.1, 110.3, 53.5, 36.1, 31.2ppm. Ms (ESI: $M+1$)

[0037] 实施例2

[0038] (1) 2-溴-4'-(4-溴苯基)-5'-苯基螺(芴-9,2'-咪唑)(c2)的合成

[0039] 合成路线如下所示:

[0040]

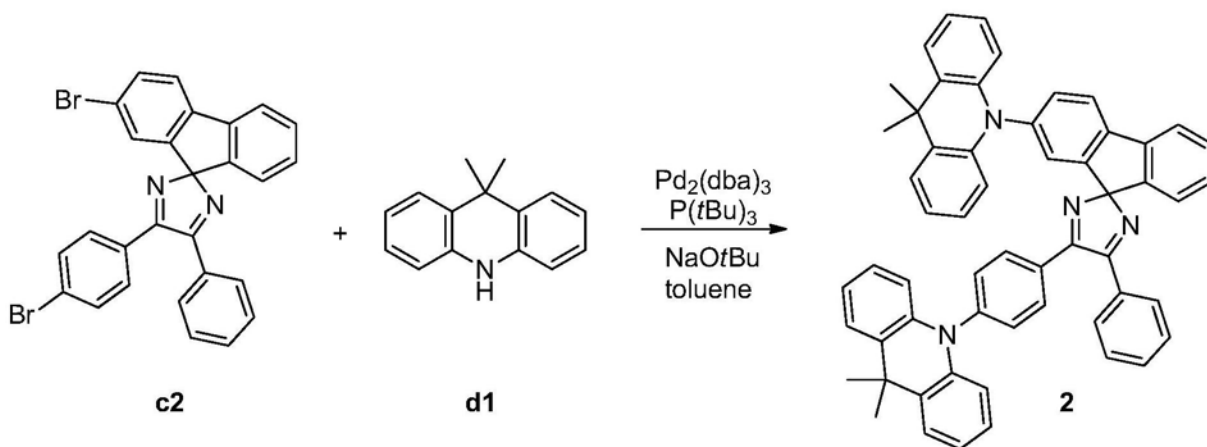


[0041] 称取1-(4-溴苯基)-2-苯基乙基-1,2-二酮(4.34g,15mmol)(a1)(通过Sonogashira偶联反应,再氧化制备),2-溴-9-芴酮(3.89g,15mmol),醋酸铵(5.8g,75mmol),30mL冰醋酸于50mL的圆底烧瓶中,升温至回流反应搅拌16小时。反应结束后,自然冷却至室温,倒入100mL纯净水中,析出黄色固体。砂芯漏斗抽滤,水洗。硅胶柱层析分离得到4.1g黄色固体。产率:52%。

[0042] (2) 10-(4-(2-(9,9-二甲基吡啶-10(9H)-基)-4'-苯基螺(苧-9,2'-咪唑)-5'-基)苯基]-9,9-二甲基-9,10-二氢吡啶(2)的合成

[0043] 合成路线如下所示:

[0044]



[0045] 具体合成步骤为:

[0046] 称取2-溴-4'-(4-溴苯基)-5'-苯基螺(苐-9,2'-咪唑)(1g,1.9mmol)(c2),9,9-二甲基-9,10-二氢吖啶(0.79g,3.8mmol)(d1),Pd₂(dba)₃(0.18g,0.2mmol),NaOtBu(0.73g,7.6mmol)于25mL三口烧瓶中,换氮气三次。三叔丁基膦甲苯溶液(0.12g,0.6mmol)溶于10mL干燥的甲苯中,注入到反应瓶中。升温回流16小时。反应结束后,加入5%的亚硫酸氢钠溶液,二氯甲烷萃取,合并有机层,无水硫酸镁干燥。砂芯漏斗过滤,旋干溶剂,以正己烷:乙酸乙酯=10:1为洗脱剂,硅胶层析柱提纯,分离得到1.35g黄色粉末固体。再用4mL二氯甲烷溶解,加入20mL甲醇,放置于5℃冰箱析晶,得到1.1g黄色晶体。产率:73%。产物鉴定数据如下:

[0047] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ = 8.08 (d, J = 7.9Hz, 1H), 7.95–7.87 (m, 3H), 7.72 (d, J =

7.2Hz, 2H), 7.56-7.48 (m, 2H), 7.48-7.41 (m, 7H), 7.38 (d, J=8.3Hz, 2H), 7.32 (s, 1H), 7.04-6.86 (m, 10H), 6.43-6.36 (m, 2H), 6.34-6.27 (m, 2H), 1.67 (s, 12H) ppm. ^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ =168.9, 168.3, 143.8, 142.5, 141.7, 141.5, 140.8, 140.7, 140.5, 139.1, 133.1, 131.9, 131.7, 131.5, 131.1, 130.3, 130.1, 129.9, 129.2, 128.6, 128.4, 126.5, 126.5, 126.4, 125.4, 125.3, 123.3, 123.1, 121.3, 120.9, 120.7, 114.3, 114.1, 110.0, , 53.5, 36.0, 36.0, 31.6, 31.2 ppm. Ms (ESI: Mz 784) (M+1). T_g =158°C.

[0048] 实施例3

[0049] 玻璃化转变温度测试

[0050] 氮气保护下,以20°C/min的加热和冷却速率用示差扫描量热法(DSC)测试化合物2的玻璃化转变温度。测得化合物2的玻璃化转变温度 T_g 为158°C(图1)。而文献所报道的CBP的玻璃化转变温度仅为62°C。

[0051] 可见,本发明中的化合物比常用主体材料CBP具有更高的玻璃化转变温度,本发明显著提高了主体材料的热稳定性。

[0052] 实施例4

[0053] 电致发光器件的制备

[0054] 器件结构为ITO/MoO₃(10nm)/NPB(40nm)/化合物2:Ir(ppy):(7wt%, 30nm)/BCP(10nm)/Alq₃(30nm)/LiF(1nm)/AL(100nm)(见图2)

[0055] 器件制备方式描述如下:

[0056] 首先,将透明导电ITO玻璃基板(包含10和20)按照以下步骤处理:预先用洗涤剂溶液、去离子水,乙醇,丙酮,去离子水洗净,再经氧等离子处理30秒。

[0057] 然后,在ITO上蒸渡10nm厚的MoO₃作为空穴注入层30。

[0058] 然后,在空穴注入层上蒸渡40nm厚的NPB作为空穴传输层40。

[0059] 然后,在空穴传输层上蒸渡30nm厚的化合物2:Ir(ppy):(7wt%)作为发光层50。

[0060] 然后,在发光层上蒸渡10nm厚的BCP作为空穴阻挡层60。

[0061] 然后,在空穴阻挡层上蒸渡30nm厚的Alq₃作为电子传输层70。

[0062] 然后,在电子传输层上蒸渡1nm厚的Alq₃作为电子注入层80。

[0063] 最后,在电子注入层上蒸渡100nm厚的铝作为器件阴极90。

[0064] 所制备的器件在20mA/cm²的工作电流密度下,亮度5224cd/m²,电流效率为26.12cd/A,发射绿光CIE_x为0.307,CIE_y为0.620。

[0065] 比较例

[0066] 电致发光器件的制备

[0067] 器件结构为ITO/MoO₃(10nm)/NPB(40nm)/CBP:Ir(ppy):(7wt%, 30nm)/BCP(10nm)/Alq₃(30nm)/LiF(1nm)/AL(100nm)

[0068] 方法同实施例4,但使用常用市售化合物CBP作为主体材料,制作对比用电致发光有机半导体二极管器件。

[0069] 所制备的器件在20mA/cm²的工作电流密度下,亮度3875cd/m²,电流效率为19.38cd/A,发射绿光CIE_x为0.312,CIE_y为0.620。

[0070] 通过对比实施例4和比较例的实验结果可见,本发明中的双极主体材料相比于广泛使用的主体材料CBP,更利于载流子注入和传输平衡,使用本发明的有机材料制备的器件

具有更好的电致发光性能,更符合高性能有机半导体器件对主体材料的要求。

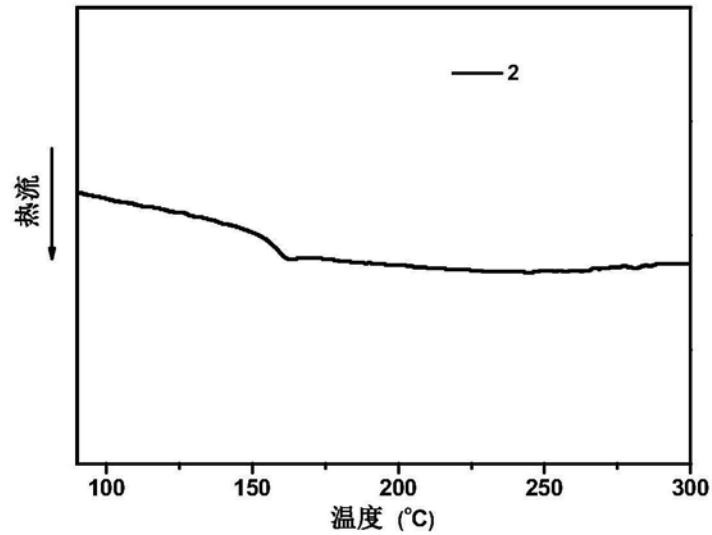


图1

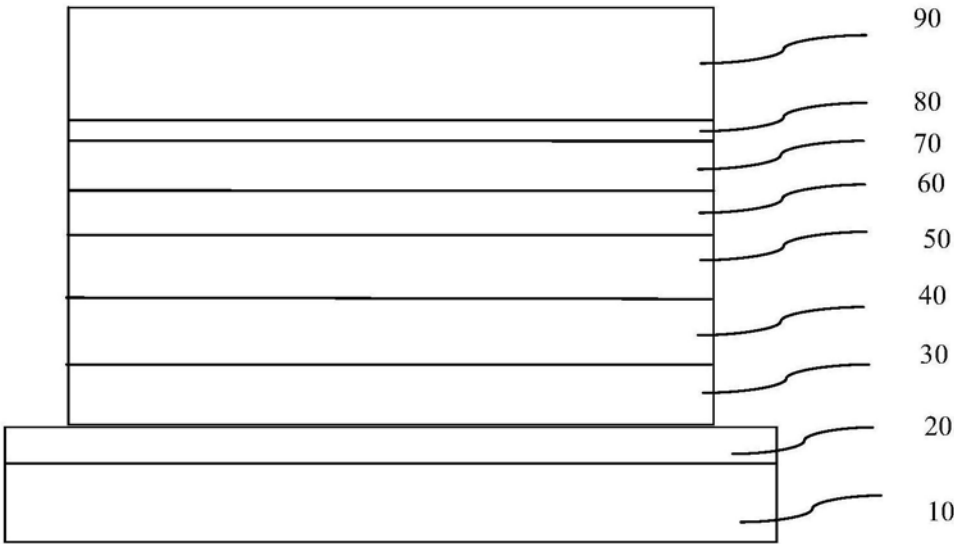


图2

专利名称(译)	含有螺[芴-9,2'-咪唑]基团的双极主体材料的有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN108269925B	公开(公告)日	2019-07-23
申请号	CN201611253070.3	申请日	2016-12-30
[标]申请(专利权)人(译)	广东阿格蕾雅光电材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	广东阿格蕾雅光电材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	广东阿格蕾雅光电材料有限公司		
[标]发明人	彭嘉欢 戴雷 蔡丽菲		
发明人	彭嘉欢 戴雷 蔡丽菲		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 H01L51/50		
审查员(译)	孙宁宁		
其他公开文献	CN108269925A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及有机电致发光器件，包括阴极、阳极和有机层，所述有机层为空穴阻挡层、电子传输层、发光层中的一层或多层，所述有机层具有式(I)所述结构的化合物，其中，R₁-R₃为示为C₁ - C₄烷基或烷氧基取代或未取代的吡啶基、吩噻嗪基、呋唑、二苯胺，氢，卤素，C₁ - C₄烷基。实验表明，本发明的器件由于采用的双极材料具有较高的玻璃化转变温度(T_g = 158°C)，双极材料有利于载流子注入和传输平衡，因此发光效率高，使用寿命长。

