



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103421487 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 04

(21) 申请号 201310013301. 3

(22) 申请日 2013. 01. 14

(71) 申请人 烟台九目化学制品有限公司

地址 264006 山东省烟台市烟台开发区大季
家工业园成都大街 48 号

(72) 发明人 盛磊 张江峰 肖立新 陈志坚
龚旗煌 高志峰

(74) 专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限
公司 11212

代理人 杨立

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 209/86 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

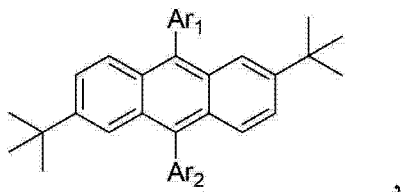
(54) 发明名称

一种新型电致发光材料及其应用

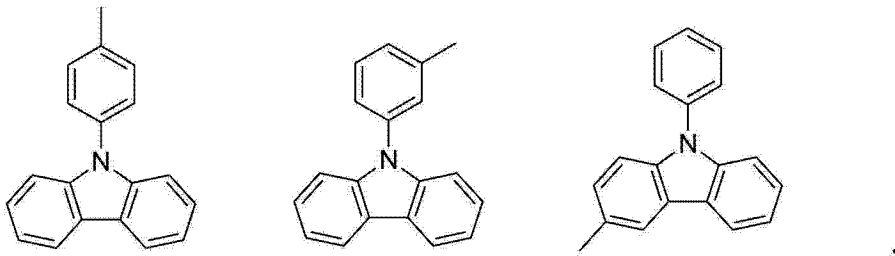
(57) 摘要

本发明涉及一种新型电致发光材料及其应用,具体涉及一种含 2,6-二叔丁基蒽和 N-苯基咔唑的小分子发光材料,并涉及该材料在有机电致发光领域的应用。该材料以 2,6-二叔丁基蒽和 N-苯基咔唑为中心,兼顾两者的优点,蒽结构具有较好的色纯度,通过引入两个大位阻的叔丁基,可有效避免分子间的聚集,而通过引入具有较大共轭结构的咔唑基团,能够增大分子质量,提高玻璃化温度,增加分子热稳定性。此外,咔唑单元有一定的空穴传输性质和非共面性,可以有效地减少激基复合物的产生,该材料具有适合的分子能级,可以被用作有机电致发光器件中的发光材料。

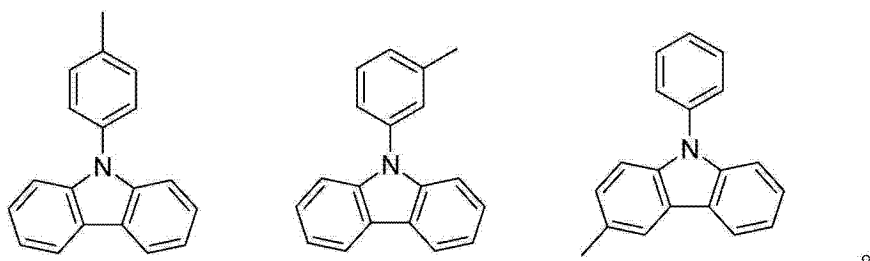
1. 一种新型电致发光材料,其特征在于,所述的电致发光材料的结构式如下:



式中,所述的 Ar_1 为以下结构式中的任意一种:



所述的 Ar_2 为以下结构式中的任意一种:



2. 如权利要求 1 所述的新型电致发光材料作为有机电致发光器件中蓝色发光材料的应用。

一种新型电致发光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型电致发光材料及其应用,具体涉及一种含 2,6-二叔丁基蒽和 N-苯基咔唑的小分子发光材料,并涉及该材料在有机电致发光领域的应用。

背景技术

[0002] 近年来,有机电致发光器件(OLED)作为一种有着巨大应用前景的显示技术,受到人们越来越多的关注。由于其固有的特性,如自发光、广视角、响应速度快、可实现柔性显示等诸多优点,使其成为下一代显示技术的最有利竞争者。由于各界多年来的持续投入和不懈努力,有机电致发光技术有了极大地发展,现如今,已经有很多基于 OLED 显示技术的商品实现了产业化。尽管如此,有机电致发光器件依旧存在着寿命短,效率低等诸多问题,有待人们作进一步的探索。

[0003] 用于有机电致发光器件的材料主要包括电极材料、载流子传输材料、发光材料。电极材料分为阴极材料和阳极材料,载流子传输材料包括电子传输材料和空穴传输材料,其中发光材料在 OLED 中占有重要位置。

[0004] 为了实现全彩显示,分别需要红、绿、蓝三种颜色的发光材料。目前,红光材料和绿光材料已经能够满足实用化的需要,而高效稳定的蓝色发光材料仍然较少,且存在着发光效率较低,使用寿命相对较短等问题,这在很大程度上影响了有机电致发光器件的发展。

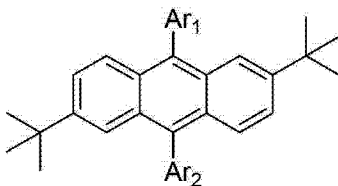
[0005] 一个优良的蓝色发光材料不仅需要具有较好的色纯度,同时也要考虑其薄膜稳定性,效率,升华性能等。蒽类结构具有较好的色纯度,但易于结晶,通过引入大位阻的叔丁基,可以有效避免分子聚集,而通过引入具有非平面结构的 N-苯基咔唑单元,能够增大分子质量,提高玻璃化温度,增加薄膜稳定性。因此,通过将 2,6-二叔丁基蒽和 N-苯基咔唑基团相结合,将有希望获得性能良好的蓝色发光材料。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种被用于有机电致发光器件中,能得到高效蓝光的新型电致发光材料。

[0007] 本发明解决上述技术问题的方案如下:一种新型电致发光材料,具有如式 1 所示的结构:

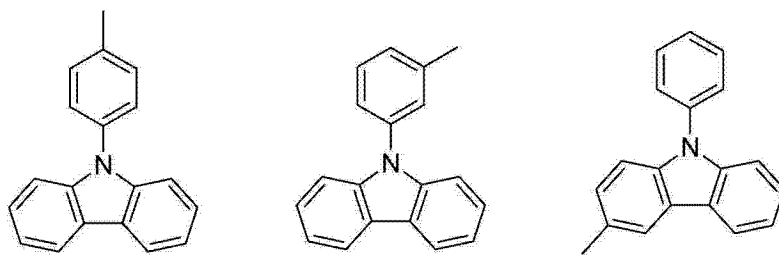
[0008]



[0009] 式 1,

[0010] 其中,所述 Ar₁ 和 Ar₂ 分别在以下结构中独立选择(式 2),可以相同也可以不同:

[0011]



[0012] 式 2

[0013] 即,所述的 Ar_1 为式 2 中的任意一种,所述的 Ar_2 为式 2 中的任意一种。

[0014] 本发明的有益效果是:

[0015] 本发明所述的新型电致发光材料被应用于蓝色有机电致发光器件中,显示出较高的效率,其特点在于:

[0016] 1. 以 2,6-二叔丁基蒽和 N-苯基咔唑为中心,兼顾两者的优点,蒽结构具有较好的色纯度,通过引入两个大位阻的叔丁基,可有效避免分子间的聚集,而通过引入具有较大共轭结构的咔唑基团,能够增大分子质量,提高玻璃化温度,增加分子热稳定性。

[0017] 2. 具有较好的电致发光特性。以该类化合物为发光材料的蓝色有机电致发光器件,器件的主峰波长 440-452nm, CIE 坐标 (0.15, 0.15-0.17), 最大亮度 3000-4500cd/m²。

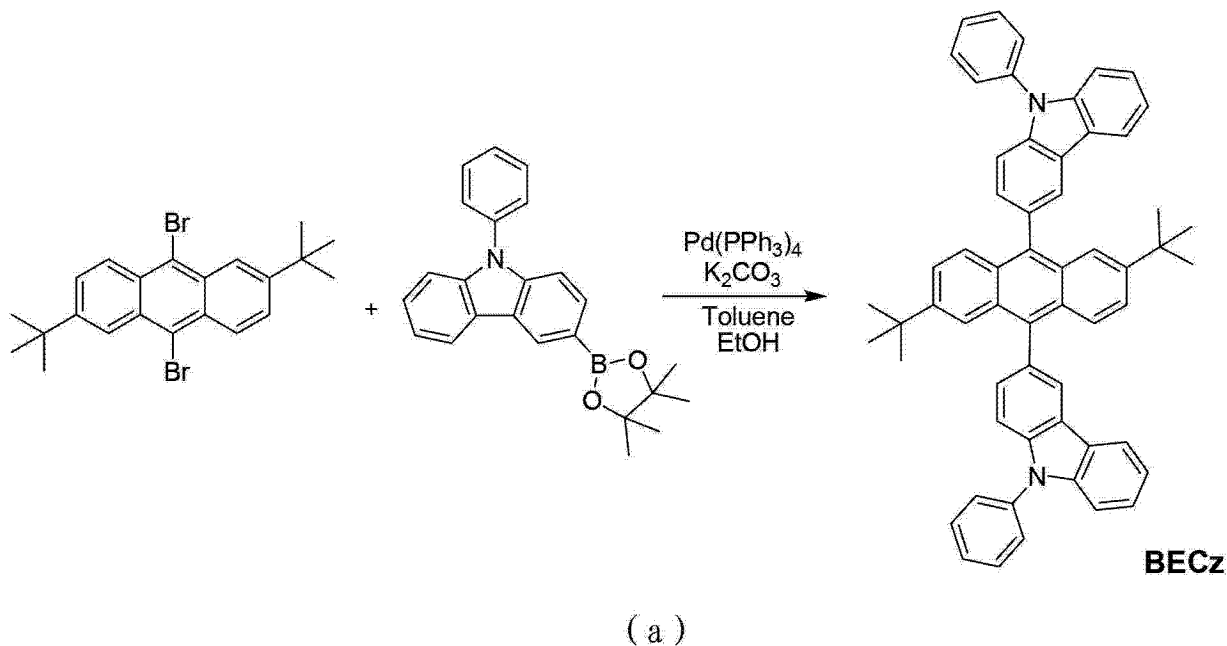
[0018] 本发明中新型电致发光材料的制备方法如下:

[0019] 通过 2,6-二叔丁基-9,10-二溴蒽分别与不同取代位置的 N-苯基咔唑的硼酸或硼酸酯进行 Suzuki 偶联反应,得到目标化合物。

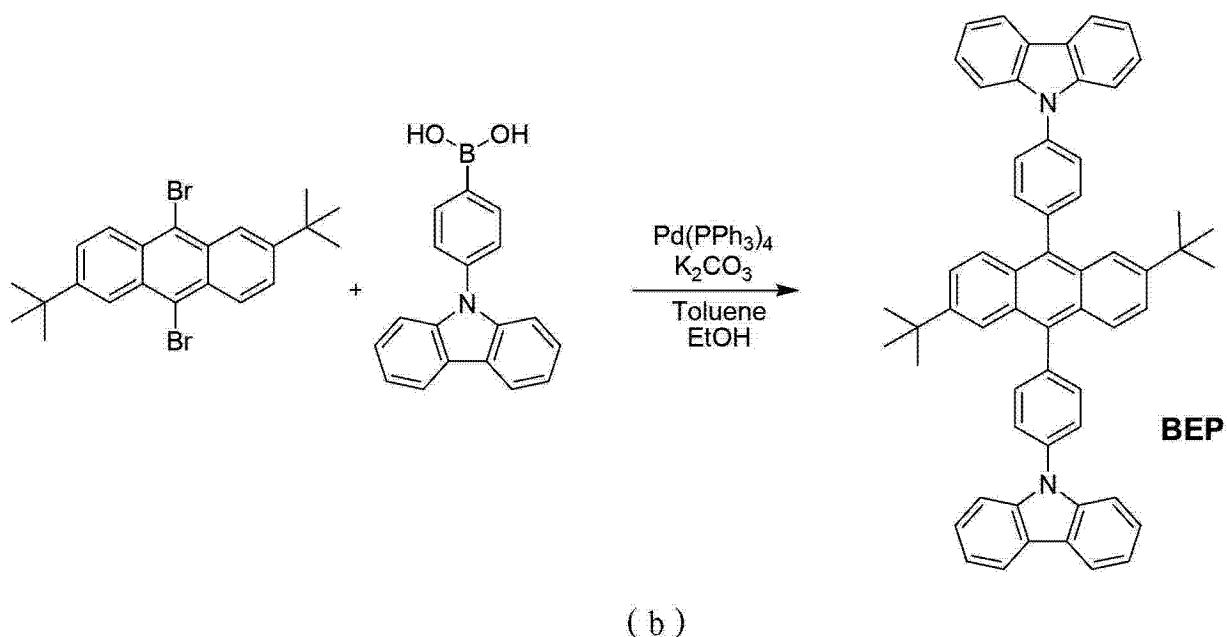
[0020] 在上述步骤中, Suzuki 偶联反应在氮气保护下进行,催化剂为 $Pd(PPh_3)_4$ 或醋酸钯,反应温度 60 ~ 100℃,反应时间 12 ~ 36 小时。

[0021] 通过上述方法,制备发光材料 BECz (式 a) 和 BEP (式 b) 的反应流程如下:

[0022]



[0023]

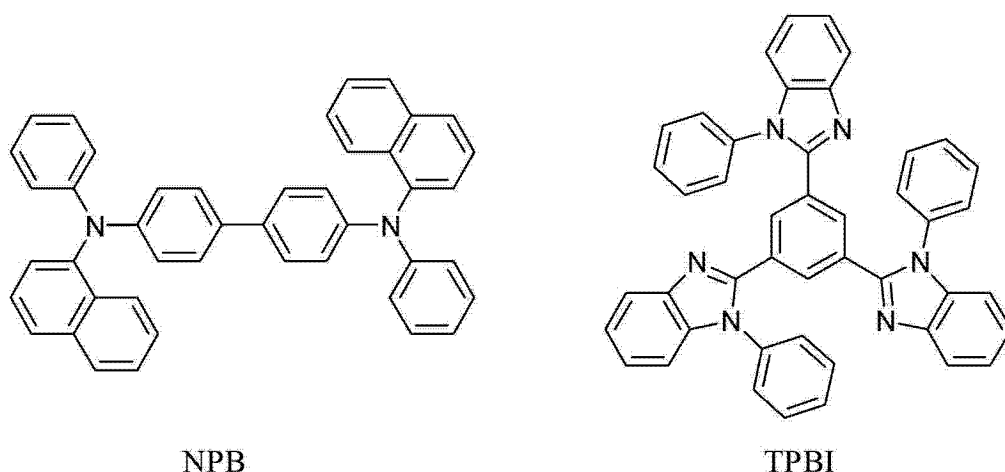


[0024] 反应流程

[0025] 本发明提供的新型电致发光材料以 2,6-二叔丁基蒽和 N-苯基咔唑为中心,兼顾两者的优点,蒽结构具有较好的色纯度,通过引入两个大位阻的叔丁基,可有效避免分子间的聚集,而通过引入具有较大共轭结构的咔唑基团,能够增大分子质量,提高玻璃化温度,增加分子热稳定性。此外,咔唑单元有一定的空穴传输性质和非共面性,可以有效地减少激基复合物的产生,该材料具有适合的分子能级,可以被用作有机电致发光器件中的蓝色发光材料。

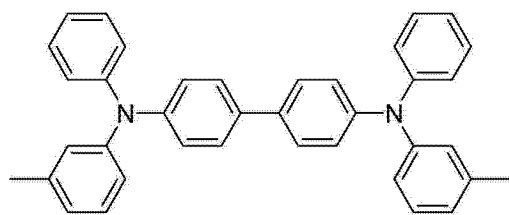
[0026] 本发明还提供了上述发光材料用于有机电致发光器件发光层的应用实例。所制备的蓝色有机电致发光器件一般包括依次叠加的 ITO 导电玻璃衬底(阳极)、空穴传输层(NPB),发光层(BECz)、电子传输层(TPBI)、电子注入层(LiF)和阴极层(Al)。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成。该器件中所用到的一些有机化合物的分子结构式如下所示:

[0027]

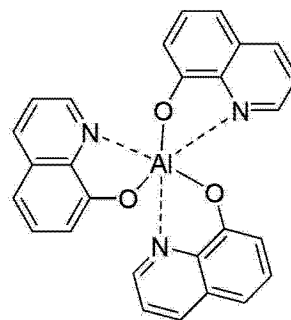


[0028] 本发明器件的功能层并不限于使用上述材料,这些材料可以用其他材料代替,以期待进一步改善器件性能,如空穴传输层可以用 TPD 等代替,电子传输层可以用 Alq₃ 等代替。这些材料的分子结构式如下所示:

[0029]



TPD



Alq3

[0030] 当然,以本发明所提供的材料作为发光层制得的 OLED 器件,器件性能有进一步提升的空间,如使用参杂方式,将发光材料进行分散等,这也应该被理解为,属于本发明的保护范畴。

附图说明

[0031] 图 1 为根据实施例 1 制备的 BECz 在氯仿溶液中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱;

[0032] 图 2 为实施例 2 中以 BECz 作为蓝色有机电致发光器件的发光层,器件的电压-电流密度曲线;

[0033] 图 3 为实施例 2 中以 BECz 作为蓝色有机电致发光器件的发光层,器件的电压-亮度曲线;

[0034] 图 4 为实施例 2 中以 BECz 作为蓝色有机电致发光器件的发光层,器件的电流密度-电流效率曲线;

[0035] 图 5 为实施例 2 中以 BECz 作为蓝色有机电致发光器件的发光层,器件的电流密度-功率效率曲线;

[0036] 图 6 为实施例 2 中以 BECz 作为蓝色有机电致发光器件的发光层,器件在亮度为 4200cd/m^2 时的电致发光光谱图;

[0037] 图 7 为根据实施例 3 制备的 BEP 在氯仿溶液中的紫外-可见吸收光谱和荧光发射光谱;

具体实施方式

[0038] 以下结合附图对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0039] 实施例 1 发光材料 BECz 的制备及性质:

[0040] 1 发光材料 BECz 的合成

[0041] 在 250mL 三口烧瓶中,加入 1.3g 2,6-二叔丁基-9,10-二溴蒽(2.9mmol)和 2.5g N-苯基-3-吡唑硼酸酯(6.8mmol),加入混合溶剂(70mL 甲苯,35mL 乙醇),然后加入 20mL K_2CO_3 水溶液(2M),通氮气搅拌 1 小时,以除去反应瓶中的氧气,加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.183g (0.158mmol),强力搅拌下回流,连续反应 24h。向反应液中加入 50mL 去离子水,150mL 乙酸乙酯,分液,收集有机相,减压浓缩,粗产品经过柱层析进行纯化,淋洗剂为乙酸乙酯:正己烷(1:10),得到 1.8g 黄色固体,使用四氢呋喃:无水乙醇(1:2)重结晶,得到 1.5g 淡黄色固

体,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度 370℃,得到 1.05g 淡黄色目标物,产率 47%。

[0042] ^1H NMR(CDCl_3 , TMS, δ): 8.28–8.29(d, 2H), 8.11–8.16(dd, 2H), 7.72–7.78(m, 8H), 7.62–7.71(m, 6H), 7.50–7.57(m, 6H), 7.44–7.49(m, 2H), 7.38–7.42(m, 2H), 7.28–7.34(m, 2H), 1.23(s, 18H)。高分辨质谱,分子式 $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{N}_2$, 理论值 772.3817, 测试值 772.3794。

[0043] 2 BECz 的紫外-可见吸收光谱以及荧光光谱

[0044] BECz 纯品在溶液状态下的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱如附图 1 所示,使用的溶剂为氯仿。BECz 的荧光光谱主峰 447nm,为天蓝色发光。

[0045] 实施例 2 发光材料 BECz 在有机电致发光器件中的应用

[0046] 本实施例按照下述方法制备蓝色有机电致发光器件:

[0047] a) 清洗 ITO (氧化铟锡) 玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗 ITO 玻璃各 30 分钟,然后在等离子体清洗器中处理 5 分钟;

[0048] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀空穴传输层 NPB,厚度为 50nm;

[0049] c) 在空穴传输层 NPB 之上,真空蒸镀发光层 BECz,厚度为 30nm;

[0050] d) 在发光层 BECz 之上,真空蒸镀电子传输层 TPBI,厚度为 30nm;

[0051] e) 在电子传输层 TPBI 之上,真空蒸镀电子注入层 LiF,厚度为 1nm;

[0052] f) 在电子注入层 LiF 之上,真空蒸镀阴极 Al,厚度为 100nm。

[0053] 器件的结构为 ITO/NPB(50nm)/BECz(30nm)/TPBI(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。以实施例 1 制备的 BECz 作为该器件的发光层,该器件的电压-电流密度曲线如图 2 所示,电压-亮度曲线如图 3 所示,电流密度-电流效率曲线如图 4 所示,电流密度-功率效率曲线如图 5 所示。器件的启亮电压为 5.0V,最大亮度达 4200cd/m²,最大电流效率 2.27cd/A,功率效率 0.65lm/W。图 6 为该器件在亮度为 4200cd/m² 时的电致发光光谱图, CIE 坐标位于 (0.15, 0.17)。

[0054] 实施例 3 发光材料 BEP 的制备及性质:

[0055] 1 发光材料 BEP 的合成

[0056] 在 500mL 三口烧瓶中,加入 1.2g 2,6-二叔丁基-9,10-二溴蒽(2.67mmol) 和 2.84g 4-吡啶苯硼酸(6.4mmol),加入混合溶剂(75mL 甲苯,38mL 乙醇),然后加入 25mL K_2CO_3 水溶液(2M),通氮气搅拌 1 小时,以除去反应瓶中的氧气,加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 0.21g,强力搅拌下回流,连续反应 36h。向反应液中加入 70mL 去离子水,150mL 乙酸乙酯,分液,收集有机相,减压浓缩,粗产品经过柱层析进行纯化,淋洗剂为三氯甲烷:正己烷(1:3),得到 1.6g 粗产品,使用三氯甲烷:乙酸乙酯(1:10)重结晶,得到 1.2g 白色固体,使用化学气相沉积系统进一步升华提纯,升华温度 330℃,得到 1.02g 白色目标物,产率 49.4%。

[0057] ^1H NMR(CDCl_3 , TMS, δ): 8.22–8.23(d, 4H), 7.82–7.88(m, 6H), 7.74–7.79(m, 6H), 7.62–7.66(d, 4H), 7.57–7.60(m, 2H), 7.50–7.55(m, 4H), 7.35–7.40(m, 4H), 1.36(s, 18H)。高分辨质谱,分子式 $\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{N}_2$, 理论值 772.3817, 测试值 772.3802。

[0058] 2 BEP 的紫外-可见吸收光谱以及荧光光谱

[0059] BEP 纯品在溶液状态下的紫外-可见吸收光谱和荧光光谱如附图 7 所示,使用的溶剂为氯仿。BEP 的荧光光谱主峰 435nm,为蓝色发光。

[0060] 以上所述仅为本发明的实施例,并不是对本发明的限制。本发明旨在提供一种高

效的蓝光材料,以本发明所提供的材料作为发光层的 OLED 器件,器件性能有进一步提升的空间,如使用参杂方式,将发光材料进行分散,或使用其它材料代替 TPBI 作为电子传输层等,类似改进都应该被理解为,属于本发明的保护范畴。

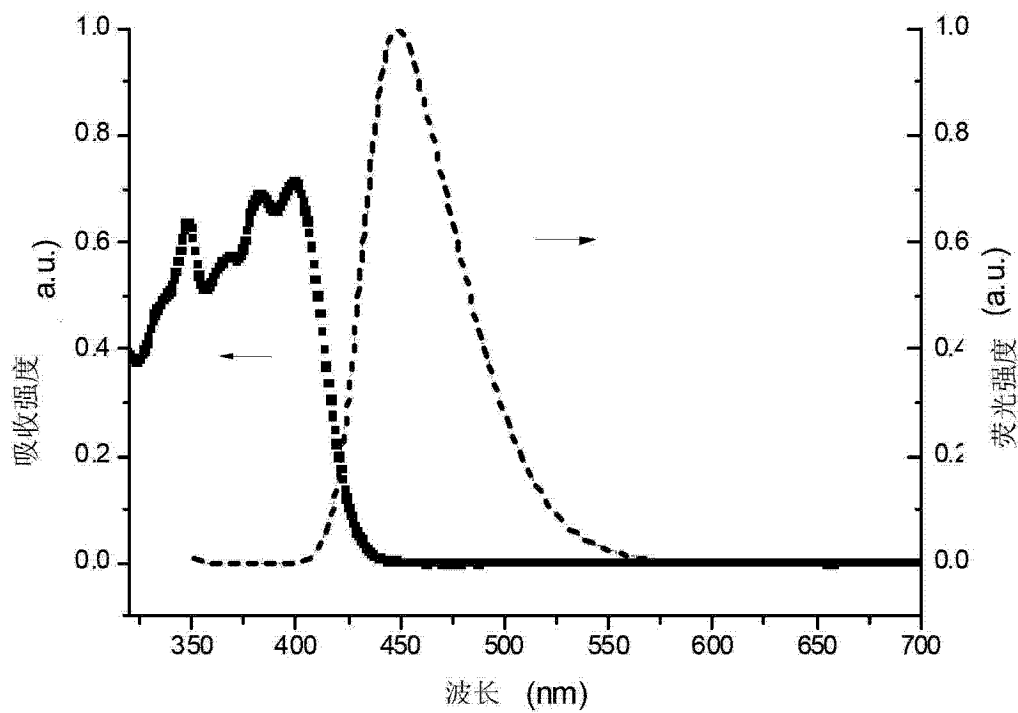


图 1

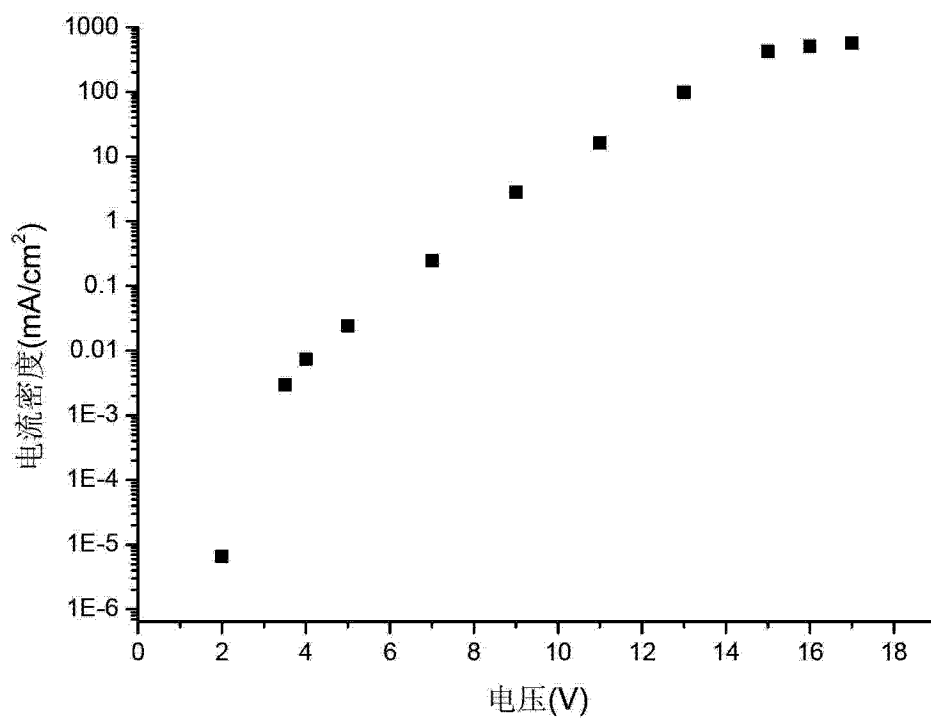


图 2

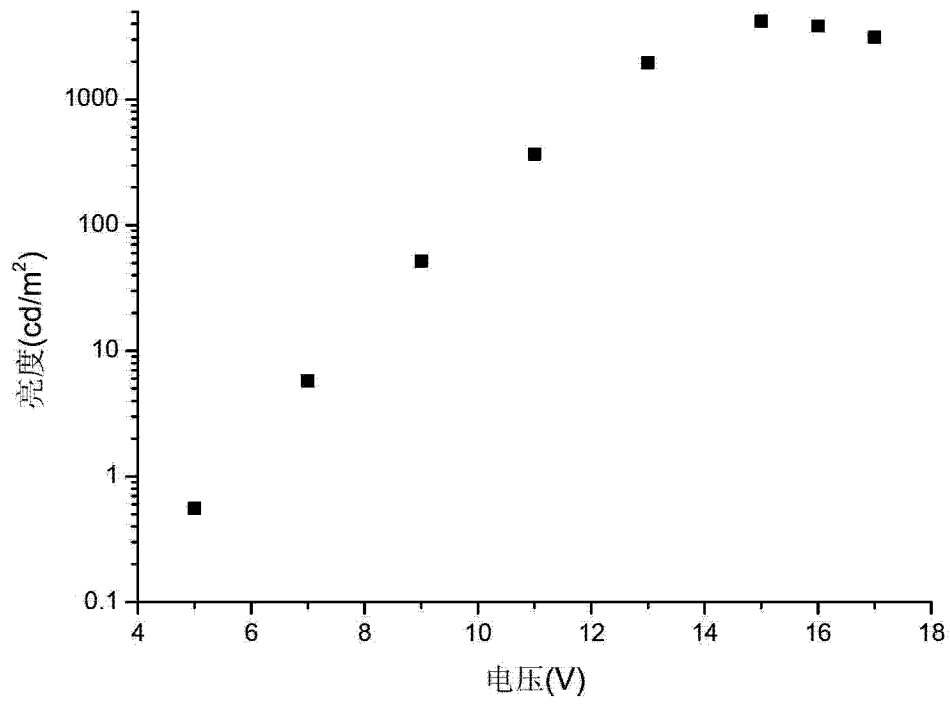


图 3

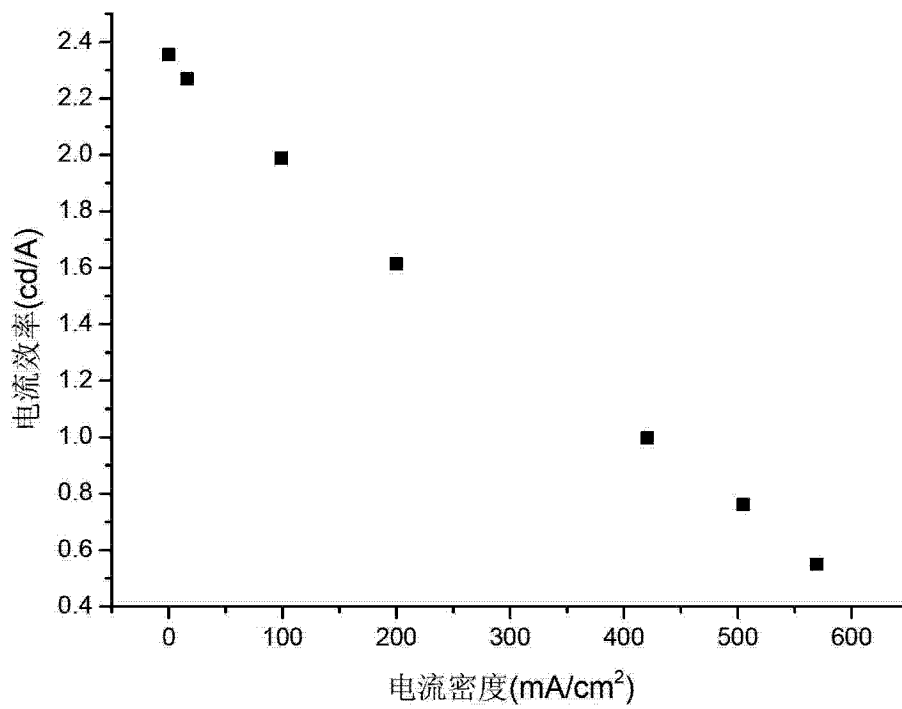


图 4

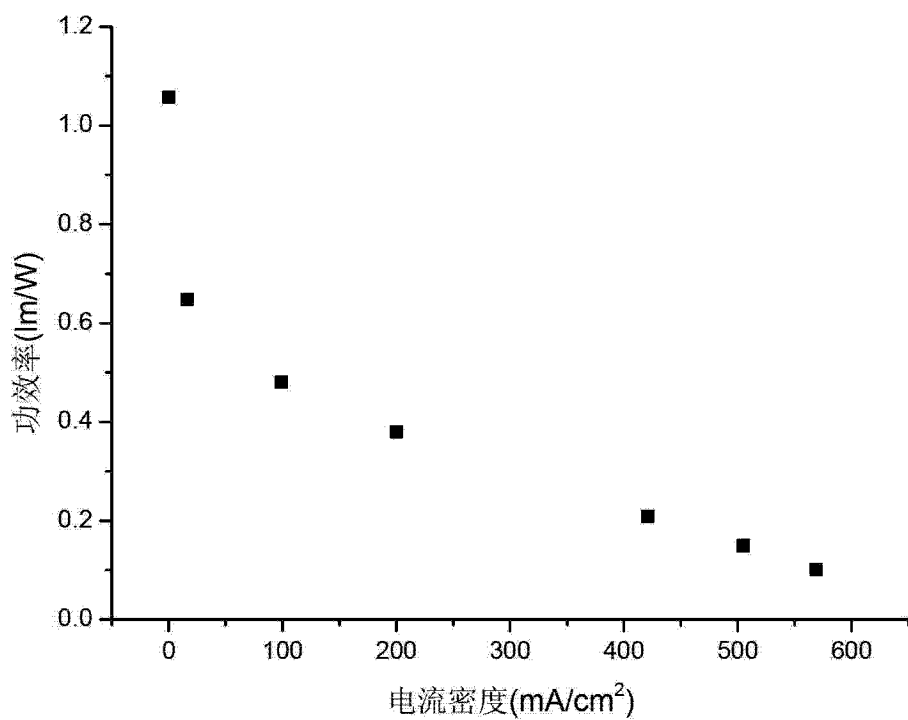


图 5

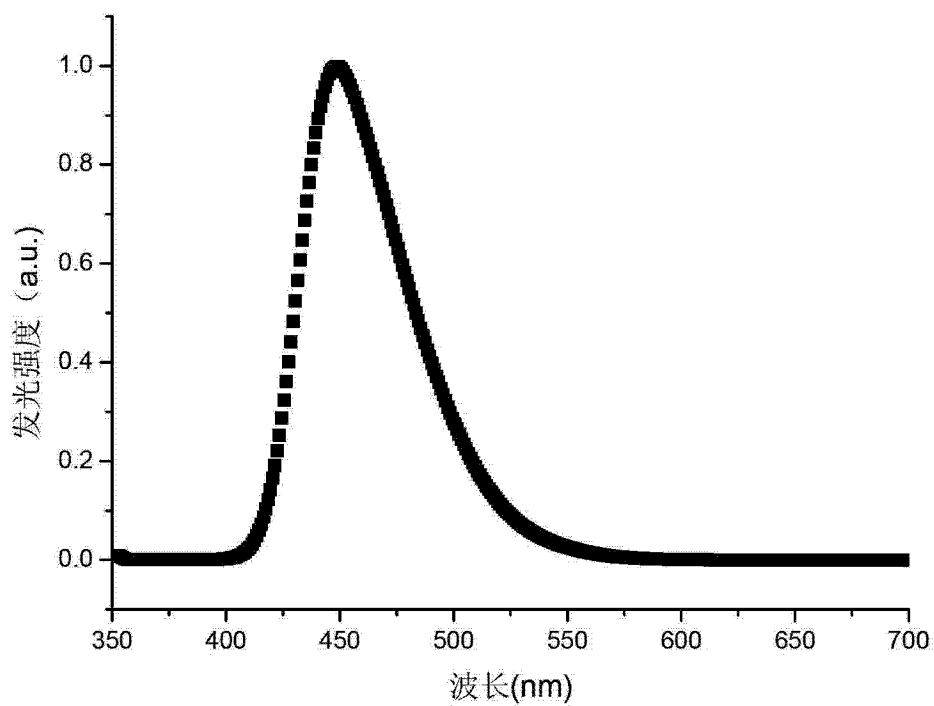


图 6

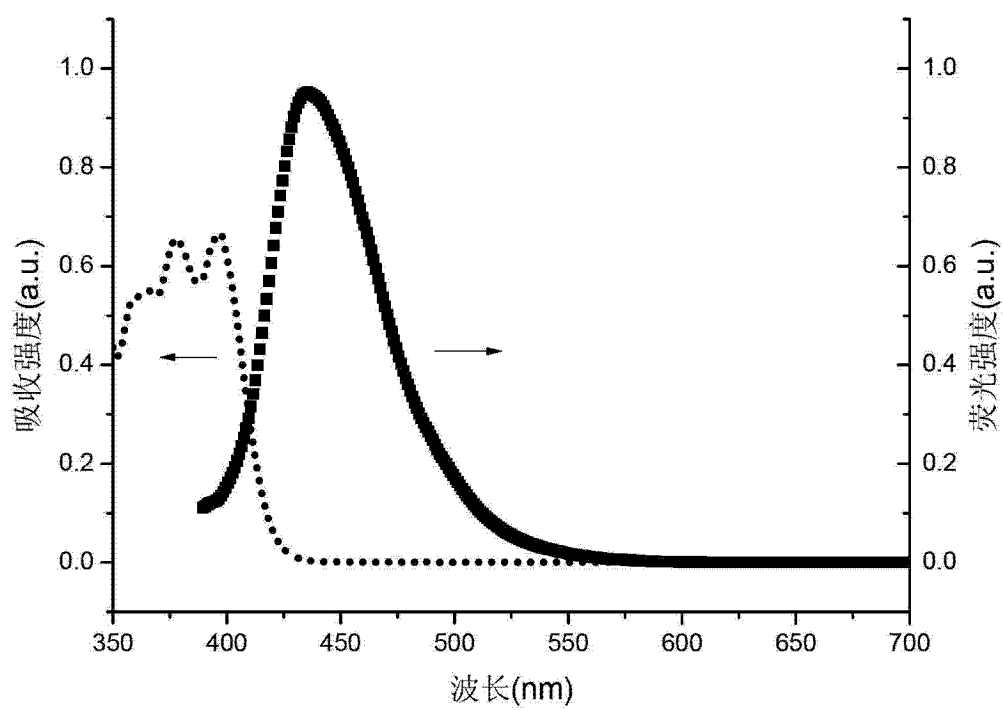


图 7

专利名称(译)	一种新型电致发光材料及其应用		
公开(公告)号	CN103421487A	公开(公告)日	2013-12-04
申请号	CN201310013301.3	申请日	2013-01-14
[标]申请(专利权)人(译)	烟台九目化学制品有限公司		
申请(专利权)人(译)	烟台九目化学制品有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	烟台九目化学制品有限公司		
[标]发明人	盛磊 张江峰 肖立新 陈志坚 龚旗煌 高志峰		
发明人	盛磊 张江峰 肖立新 陈志坚 龚旗煌 高志峰		
IPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 H01L51/54		
代理人(译)	杨立		
其他公开文献	CN103421487B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种新型电致发光材料及其应用，具体涉及一种含2，6-二叔丁基蒽和N-苯基咔唑的小分子发光材料，并涉及该材料在有机电致发光领域的应用。该材料以2，6-二叔丁基蒽和N-苯基咔唑为中心，兼顾两者的优点，蒽结构具有较好的色纯度，通过引入两个大位阻的叔丁基，可有效避免分子间的聚集，而通过引入具有较大共轭结构的咔唑基团，能够增大分子质量，提高玻璃化温度，增加分子热稳定性。此外，咔唑单元有一定的空穴传输性质和非共面性，可以有效地减少激基复合物的产生，该材料具有适合的分子能级，可以被用作有机电致发光器件中的发光材料。

