



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107936949 A

(43)申请公布日 2018.04.20

(21)申请号 201711106007.1

(22)申请日 2017.11.10

(71)申请人 苏州大学

地址 215000 江苏省苏州市工业园区仁爱  
路199号

(72)发明人 廖良生 胡云 袁熠 蒋佐权

(74)专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限  
公司 32200

代理人 楼高潮

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07C 211/54(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

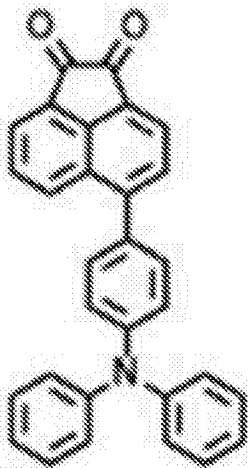
一种荧光OLED材料及其在电致发光器件中的应用

### (57)摘要

本发明提供了一种荧光OLED材料及其在电致发光器件中的应用。该材料载流子迁移率高,带隙小,HOMO值低,有利于载流子注入。合成的收率较高,且该材料合成路线简单易操作,具有很好的工业化前景。该OLED材料可以适用于有机电致器件中,作为发光层中的掺杂层或者主体,或者单独作为发光层,传输层中的任何一层。使用此OLED材料制备的有机电致器件,可以实现深红光、低电压、高效率的效果。

阴极层
电子注入层
电子传输层
有机发光层
空穴传输层
空穴注入层
阳极层
基板

1. 一种荧光OLED材料,其特征在于,所述材料结构如式(1)所示:



(式1)。

2. 权利要求1所述的荧光OLED材料在制备电致发光器件中的应用,其特征在于:所述电致发光器件中,所述的荧光OLED材料为构成有机发光层的材料。

3. 根据权利要求2所述的应用,其特征在于:所述电致发光器件由基片、阳极层、空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层、阴极层构成。

4. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于:所述基片的材料为玻璃或柔性塑料。

5. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于:所述阳极层的材料为无机材料或者有机导电聚合物材料;其中无机材料为氧化铟锡、氧化锌锡或银的一种;有机导电聚合物为聚噻吩、聚乙烯基苯磺酸钠、聚苯胺中的一种。

6. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于:所述空穴注入材料为2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲,厚度5-10 nm。

7. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于:所述空穴传输材料为1,1'-二[4-[N,N'-二(p-甲基)氨基]苯基]环己烷或N'-二苯基-4,4'-联苯二胺,厚度30-100 nm。

8. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于:所述有机发光层的材料为由权利要求1所述荧光OLED材料和3,4-双(4-(二苯胺)苯基)茚并吡嗪-8,9-二甲腈组成的混合物,两者质量比为0.05-0.3;或者有机发光层的材料仅由权利要求1所述荧光OLED材料组成,厚度10-30 nm。

9. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于:所述电子传输材料为1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯或三(8-羟基喹啉)铝,厚度35-100 nm。

10. 根据权利要求3所述的应用,其特征在于:所述电子注入材料为8-羟基喹啉-锂,厚度2 nm,所述阴极层材料为金、银、铜、铝或镁的一种或两种组合,厚度100-200 nm。

## 一种荧光OLED材料及其在电致发光器件中的应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光材料、器件领域,具体涉及一种荧光OLED材料及其在电致发光器件中的应用。

### 背景技术

[0002] 波长为630-700 nm范围内的红光照射对生物体具有光化学作用,因此,红光治疗仪广泛应用于医院、家庭。细胞中线粒体对红光的吸收最大,在红光照射后,线粒体的过氧化氢酶活性增加,这样可以增加细胞的新陈代谢;使糖元含量增加,蛋白合成增加和三磷酸腺苷分解增加,从而加强细胞的新生,促进伤口和溃疡的愈合;同时也增加白血球的吞噬作用,提高机体的免疫功能。因而在临床上可以治疗多种疾病。

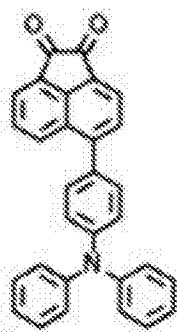
[0003] 红色在光谱里是传播最远的波段,穿透力很强,在雾天雨天是能传的最远的颜色,所以对于安全来说是很重要的,因此转向灯,尾灯采用比较醒目红色光。

[0004] 目前,获得红光的主要方法是红色LED、荧光灯加滤光片。有机发光二极管(OLED)具有工作电压低,发热量低,面板薄等优点,具有取代传统光源的趋势,通过设计新型的发光材料可以定制光谱颜色。有机电致发光主要分为荧光和磷光,单线态和三线态激子的概率为1:3,对于磷光理论量子产率为100%,而荧光的理论极限也已经通过调控单线态和三线态的间距来实现100%的量子产率。然而荧光材料因为不含有贵金属而更具有成本优势。

### 发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种红色有机荧光材料及其应用于OLED器件。

[0006] 为达到上述目的,本发明提供的荧光OLED材料,其结构式如式(1)所示,



式(1)

本发明提供的制备式(1)所示化合物的方法,包括如下步骤:

将5-溴苊烯-1,2-二酮、(4-(二苯胺)苯基)硼酸混合于溶剂中,所述溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃溶剂中的一种。反应气体为惰性气体,惰性气体为氮气或者氩气。加入催化剂,催化剂为醋酸钯、四(三苯基膦)钯( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ )、双(二亚苄基丙酮)钯( $\text{Pd}(\text{dba})_2$ )中的一种。

[0007] 5-溴苊烯-1,2-二酮:(4-(二苯胺)苯基)硼酸:催化剂的投料摩尔用量比为2:2.4:0.092、2.2:2.4:0.092、2.3:2.4:0.092、2.4:2.4:0.092、2.5:2.4:0.092的其中一种。

[0008] 混合溶液在50摄氏度下加热10分钟后,加入浓度为2M的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液。 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液与四氢呋喃溶剂的体积比为1:4。反应时间为12-24小时,反应温度为50-60摄氏度。

[0009] 本发明提供了所述的荧光OLED材料在制备电致发光器件中的应用,所述电致发光器件中,所述的荧光OLED材料为构成有机发光层的材料。

[0010] 进一步的,所述电致发光器件由基片、阳极层、空穴注入层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层、阴极层构成。

[0011] 优选的,所述基片材料为玻璃或柔性塑料。

[0012] 优选的,所述阳极层材料为无机材料或者有机导电聚合物材料;其中无机材料为氧化铟锡、氧化锌锡或银的一种;有机导电聚合物为聚噻吩、聚乙烯基苯磺酸钠、聚苯胺中的一种。

[0013] 优选的,所述空穴注入材料为2,3,6,7,10,11-六氰基-1,4,5,8,9,12-六氮杂苯并菲(HATCN),厚度5-10 nm。

[0014] 优选的,所述空穴传输材料为1,1-二[4-[N,N'-二(p-甲苯基)氨基]苯基]环己烷(TAPC)或N'-二苯基-4,4'-联苯二胺(NPB),厚度30-100 nm。

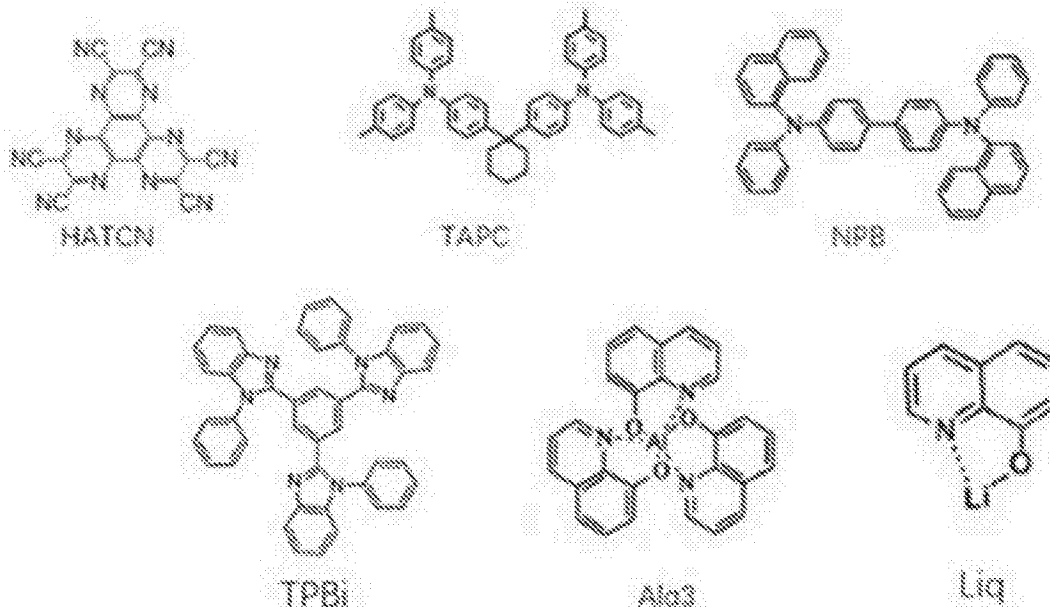
[0015] 优选的,所述有机发光层的材料为由本发明所述荧光OLED材料和3,4-双(4-(二苯胺)苯基)苝并吡嗪-8,9-二甲腈(TPBi)组成的混合物,两者质量比为0.05-0.3;或者有机发光层的材料仅由权利要求1所述荧光OLED材料组成,厚度10-30 nm。

[0016] 优选的,所述电子传输材料为1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(TPBi)或三(8-羟基喹啉)铝( $\text{Alq}_3$ ),厚度35-100 nm。

[0017] 优选的,所述电子注入材料为8-羟基喹啉-锂(Liq),厚度2 nm。

[0018] 优选的,所述阴极层材料为金、银、铜、铝或镁的一种或两种组合,厚度100-200 nm。

[0019] 本发明所用到的化合物的化学结构如下:



有益效果:本发明提供了一种包含拉电子和推电子基团组成的荧光OLED材料。该材料载流子迁移率高,带隙小,HOMO值低,有利于载流子注入。合成的收率较高,可以降低成本,且该材料合成路线简单易操作,具有很好的工业化前景。该OLED材料可以适用于有机电致

器件中,作为发光层中的掺杂层或者主体,或者单独作为发光层,传输层中的任何一层。使用此OLED材料制备的有机电致器件,可以实现深红光,低电压,高效率的效果。

#### 附图说明

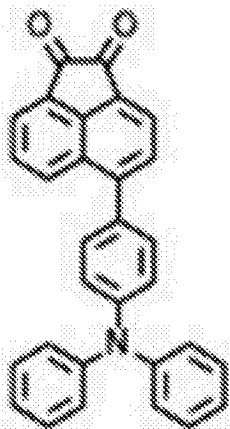
- [0020] 图1为本发明采用的OLED器件结构示意图。  
 [0021] 图2 实施例1所制备的式(1)的氧化电位测试。  
 [0022] 图3 实施例2所制备的电致发光器件的电致光谱图。  
 [0023] 图4 实施例2所制备的电致发光器件的电流与电压图。  
 [0024] 图5实施例3所制备的电致发光器件的电致光谱图。  
 [0025] 图6 实施例3所制备的电致发光器件的电压与亮度关系图。  
 [0026] 图7对比例1所制备的电致发光器件的电致光谱图。  
 [0027] 图8 对比例1所制备的电致发光器件的电流与电压图。

#### 具体实施方式

[0028] 下面结合具体实施例来进一步描述本发明,但实施例仅是范例性的,并不对本发明的范围构成任何限制。所述方法如无特别说明均为常规方法。所述原材料如无特别说明均能从公开商业途径获得。

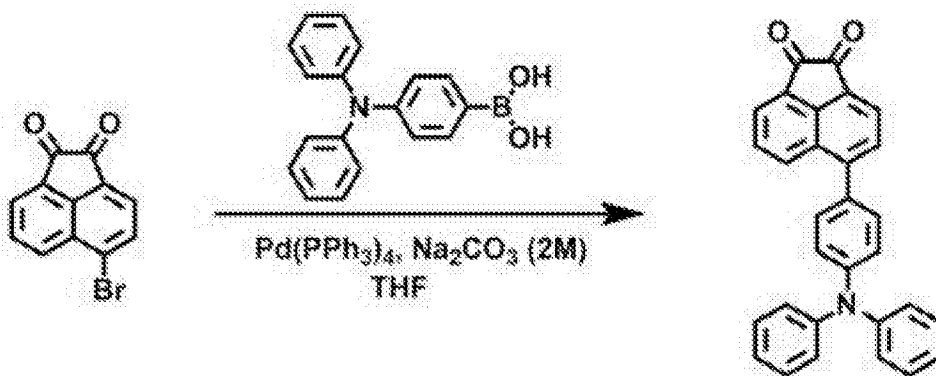
##### [0029] 实施例1

本发明提供的荧光OLED材料,其结构式如式(1)所示,



式(1)

本发明提供的制备式(1)所示化合物的方法,包括如下步骤:



将5-溴苊烯-1,2-二酮(0.52 g, 2.0 mmol)、(4-(二苯胺) 苯基) 硼酸 (0.69 g, 2.4 mmol) 混合于60 mL四氢呋喃(THF)溶剂中。反应环境为惰性气体,惰性气体为氩气。加入催化剂,催化剂为Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.092 mmol)。

[0030] 混合溶液在50摄氏度下加热10分钟后,加入浓度为2M的Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液15 mL。反应时间为12小时,反应温度为50摄氏度。等待混合液体温度降到室温,在真空条件下除去THF,残余固体中加入100 mL 二氯甲烷,然后加水100mL清洗,重复3次,最后在真空条件下除水。得到的残余物过硅胶柱纯化,石油醚/二氯甲烷 (1/1, v/v) 淋洗得到红色固体。收率84.71%。

[0031] 该产物的结构及性能检测结果如下:

(1)<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 8.48 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.12 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H), 8.07 (d, *J* = 6.9 Hz, 1H), 7.82 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.50 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.33 (t, *J* = 7.8 Hz, 4H), 7.21 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H), 7.11 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H)。

(2)<sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ 189.15, 188.04, 149.07, 147.70, 147.04, 146.43, 132.02, 131.67, 130.76, 129.86, 129.65, 129.26, 129.00, 128.70, 127.80, 125.49, 124.11, 122.89, 122.33, 122.06, 54.39, 54.12, 53.85, 53.58, 53.31. 该化合物结构正确。

[0032] (3) 质谱MS (MALDI-TOF): *m/z* 425.12 [M]<sup>+</sup>。

(4) 玻璃化温度T<sub>g</sub>: 90 °C;

(5) 紫外吸收波长:303nm, 422nm;

(6) 荧光发射波长:645nm;

(7) HOMO值:5.3 eV,循环伏安法测得,如图(2)所示。

[0033] 实施例2

制备电致发光器件。由实施例1制备的式(1)所示化合物制备电致发光器件中的应用,其中,所述电致发光器件中,本发明式(1)所示化合物为构成有机发光层的材料;

第一步:将ITO透明导电玻璃基片在商用清洗剂中超声处理,在去离子水中冲洗,用去离子水、丙酮、乙醇反复清洗三次,在洁净的环境下烘烤至完全出去水分。再紫外臭氧10分钟。

[0034] 第二步:把处理过的ITO导电玻璃置于真空腔内,抽真空至4.0×10<sup>-4</sup>Pa左右。

[0035] 第三步:依次蒸镀空穴注入材料为HATCN,厚度为10 nm;空穴传输材料为TAPC,厚度为50 nm;蒸镀速率为2Å/s。

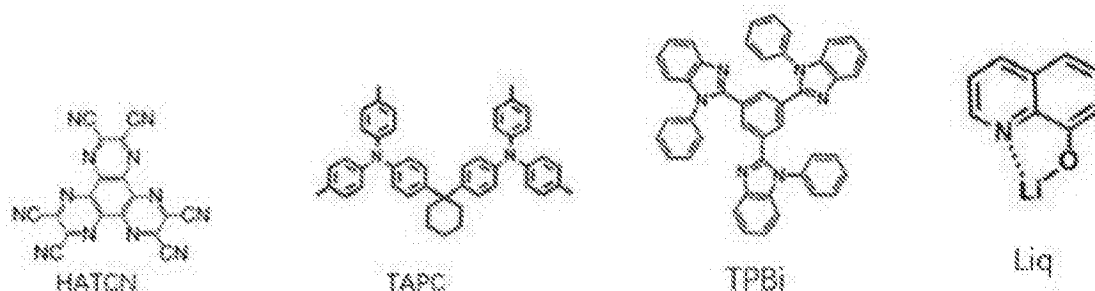
[0036] 第四步:接着蒸镀发光层,本发明所述式(1)材料,厚度为20 nm;蒸镀速率为2Å/s。

[0037] 第五步:在有机发光层之上真空蒸镀一层TPBi作为电子传输层,蒸镀速率为2Å/s,镀膜厚度为50 nm。

第六步:在电子传输层上真空蒸镀Liq作为电子注入层,厚度为2 nm,蒸镀速率为0.2Å/s,

第七步:在电子传输层上真空蒸镀铝作为器件阴极,厚度为120 nm。

[0038] 实施例2中所用材料的化学结构如下:



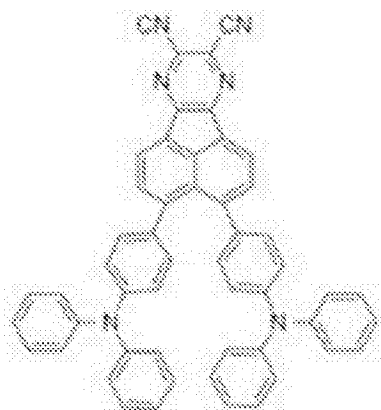
实施例2所制备的电致发光器件的电致光谱图如图3所示。

[0039] 所制备的器件发光峰值在645 nm,说明式(1)作为发光层是很好的,该材料带隙小,HOMO值低,有利于载流子注入,因此器件工作电压低,9 V时电流密度达到100 mA/cm<sup>2</sup>。器件的电流与电压曲线如图4所示。器件光谱适合制作成车尾灯及提示灯,满足实际应用。

[0040] 实施例3

与实施例2的区别在于,第四步,发光层为掺杂层。本发明所述式(1)结构材料作为主体,式(2)3,4-双(4-(二苯胺)苯基)苊并吡嗪-8,9-二甲腈作为客体,双源共蒸发,客体质量与主体质量的比值为1:4。这一层厚度为20 nm;蒸镀速率为2Å/s。

[0041] 式(2)结构如下:



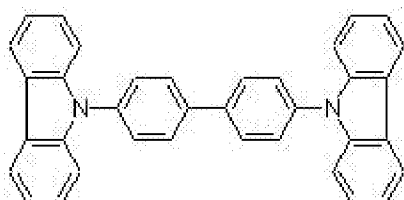
实施例3所制备的电致发光器件的电致光谱图如图5所示,其电压与亮度关系图如图6所示。

[0042] 所制备的器件发光峰值在735 nm,说明式(1)作为主体也是极好的。该材料带隙小,HOMO值低,有利于载流子注入,器件在9 V驱动下,可以实现38 cd/cm<sup>2</sup>,满足实际应用。

[0043] 对比例1

与实施例2的区别在于,第四步,发光层采用常用的4,4'-双(9H-咔唑-9-基)联苯(CBP)作为主体材料,式(2)作为客体材料,双源共蒸发,客体质量与主体质量的比值为1:4。这一层厚度为20 nm;蒸镀速率为2Å/s。

[0044] CBP分子结构如下:



对比例1所制备的电致发光器件的电致光谱图如图7所示。器件的电流与电压曲线如图

8所示。在9 V时,电流密度只有不到10 mA/cm<sup>2</sup>。

[0045] 所以在相同电流密度下,实施例3对比比例1的器件所需要的驱动电压更小。说明式(1)比CBP更适合制作深红光器件。而且式(1)制作的器件发光峰更加红移(波长长,传播距离远)。





图1

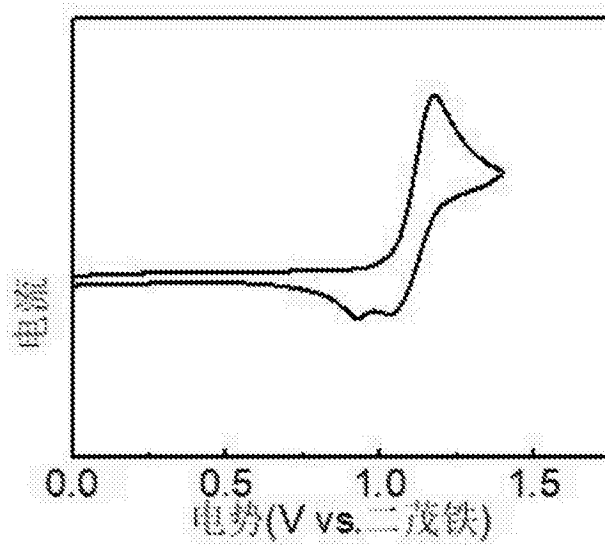


图2

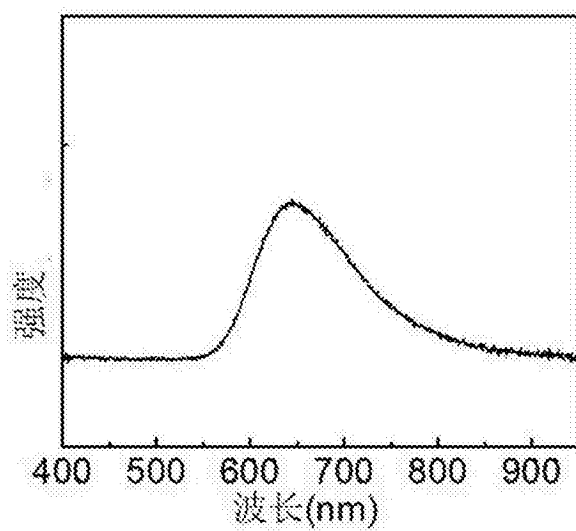


图3

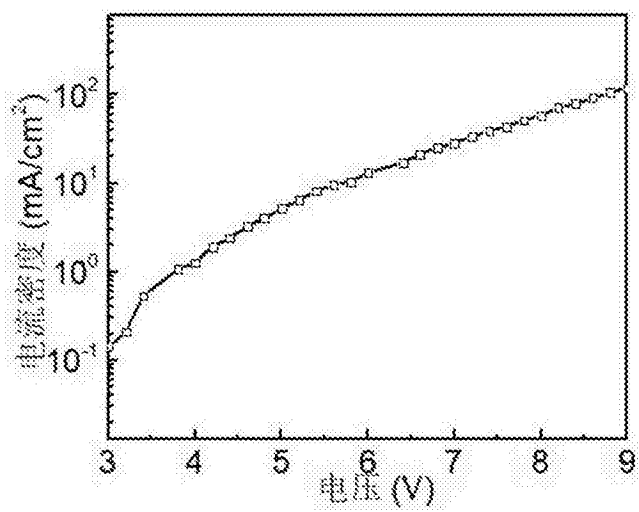


图4

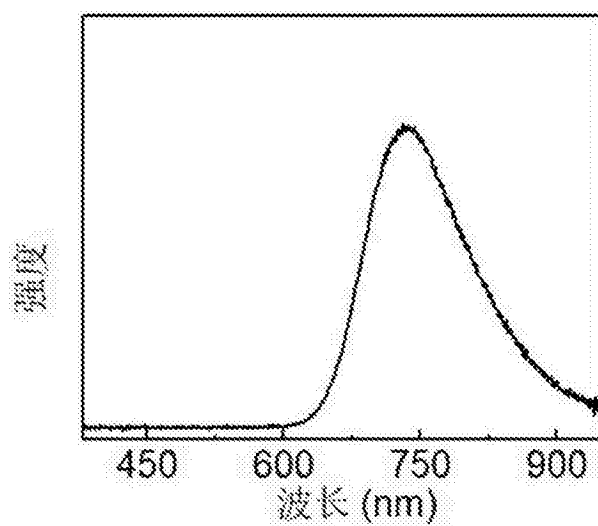


图5

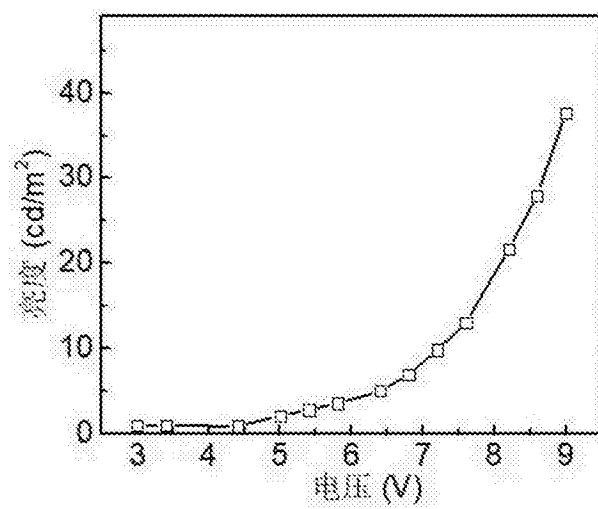


图6

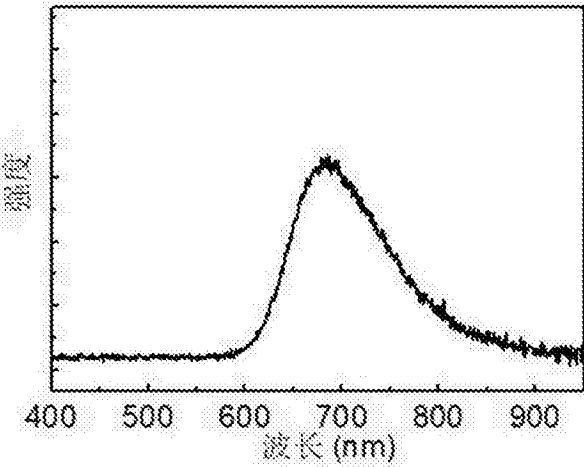


图7

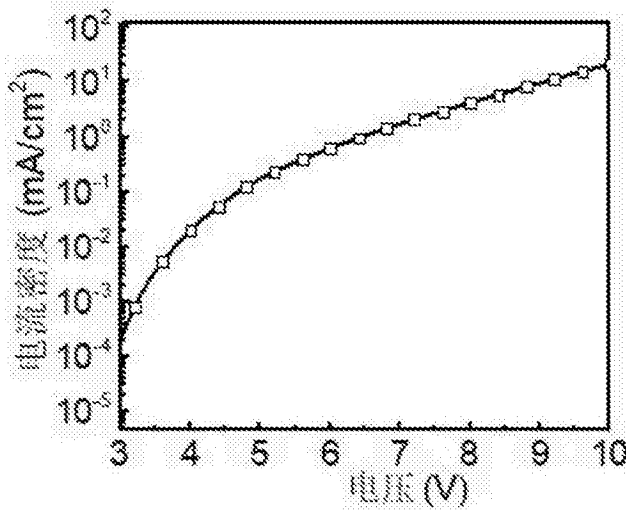


图8

专利名称(译)	一种荧光OLED材料及其在电致发光器件中的应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN107936949A</a>	公开(公告)日	2018-04-20
申请号	CN201711106007.1	申请日	2017-11-10
[标]申请(专利权)人(译)	苏州大学		
申请(专利权)人(译)	苏州大学		
当前申请(专利权)人(译)	苏州大学		
[标]发明人	廖良生 胡云 袁熠 蒋佐权		
发明人	廖良生 胡云 袁熠 蒋佐权		
IPC分类号	C09K11/06 C07C211/54 H01L51/54		
CPC分类号	C07C211/54 C09K11/06 C09K2211/1007 C09K2211/1011 H01L51/0052 H01L51/0059		
其他公开文献	CN107936949B		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明提供了一种荧光OLED材料及其在电致发光器件中的应用。该材料载流子迁移率高，带隙小，HOMO值低，有利于载流子注入。合成的收率较高，且该材料合成路线简单易操作，具有很好的工业化前景。该OLED材料可以适用于有机电致器件中，作为发光层中的掺杂层或者主体，或者单独作为发光层，传输层中的任何一层。使用此OLED材料制备的有机电致器件，可以实现深红光、低电压、高效率的效果。

阴极层
电子注入层
电子传输层
有机发光层
空穴传输层
空穴注入层
阳极层
基片