



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106611823 B

(45)授权公告日 2018.07.10

(21)申请号 201710038622.7

审查员 程健

(22)申请日 2017.01.19

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106611823 A

(43)申请公布日 2017.05.03

(73)专利权人 江西冠能光电材料有限公司

地址 337004 江西省萍乡市赤山工业园

(72)发明人 李晓常 殷正凯

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

(56)对比文件

CN 106255687 A,2016.12.21,全文.

CN 104860868 A,2015.08.26,全文.

CN 102077381 A,2011.05.25,全文.

WO 2016046077 A1,2016.03.31,全文.

权利要求书9页 说明书21页 附图1页

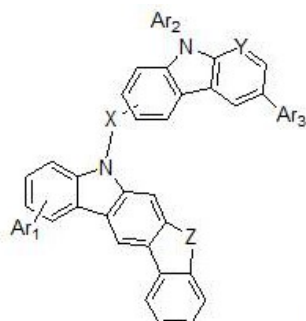
(54)发明名称

一种可交联有机半导体主体材料及其有机发光二极管应用

采用溶液成膜制成,经过交联获得不熔不溶稳定发光层,实现连续低成本溶液旋涂、喷墨打印多层OLED发光显示屏。

(57)摘要

一种有机发光二极管,其特征是所述的有机发光二极管由一个阴极,一个阳极以及阴极与阳极间的有机半导体层构成,其中有机半导体层中包含一有机发光层,含有一种可交联有机半导体主体材料,其通式为:



其特征是在一发光

(I)



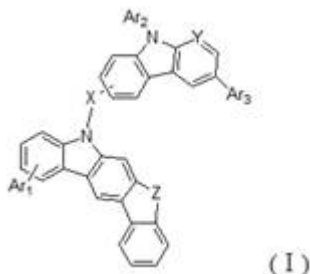
达的五元芳杂环茚并咪唑的氮原子上连接一含可交联反应基团芳杂稠合环,有利于在获得改善电荷平衡注入与发光稳定性基础上,便于进一步

1. 一种有机发光二极管,其特征是所述的有机发光二极管由如下部分组成:

(a) 一个阴极

(b) 一个阳极

(c) 一个夹心于阴极和阳极之间的有机半导体发光层,该发光层包含一主体材料化合物和一发光材料掺杂剂化合物,其中的主体材料化合物具有如下结构通式:



其特征在于所述化合物中 $Z=O, S, S(O)_2, C(R)_2, Si(R)_2$, 其中R 可选为碳原子数小于18的烷基、芳基;

其特征在于化合物中X 可选为一单键,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠和芳杂环;

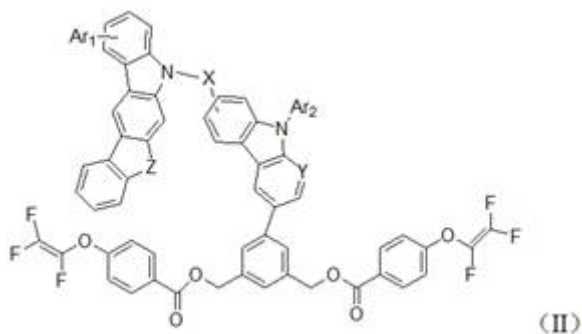
其特征在于化合物中 Ar_1 可选为H, 一碳原子小于8 的烷基,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠合芳杂环;

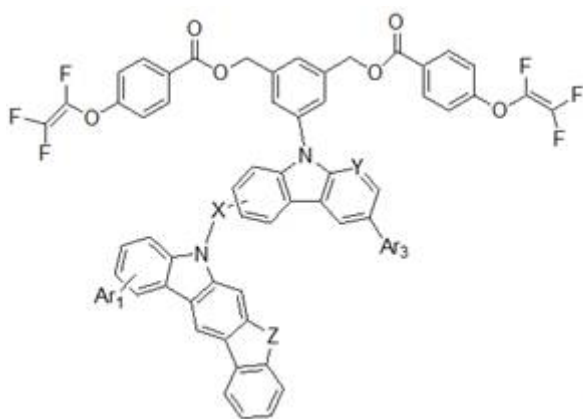
其特征在于化合物中Y 为C 或N;

其特征在于 Ar_2, Ar_3 可选为H,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠合芳杂环, 其中 Ar_2, Ar_3 可以相同也可以不同;

其特征在于 Ar_2, Ar_3 为连接有至少1个交联基团的单元,所述的交联基团选自乙烯基、丙烯酸酯或三氟乙烯基,其中 Ar_2, Ar_3 可以相同也可以不同。

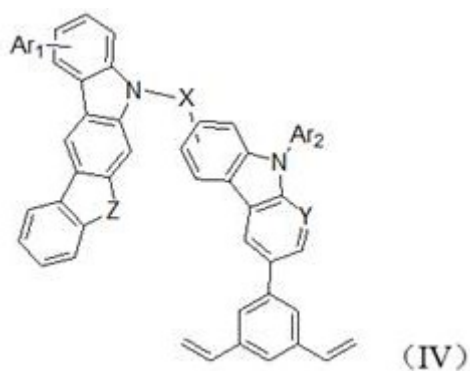
2. 根据权利要求1所述的有机发光二极管,其特征是所述的有机发光二极管中发光层主体材料化合物具有如下结构式:





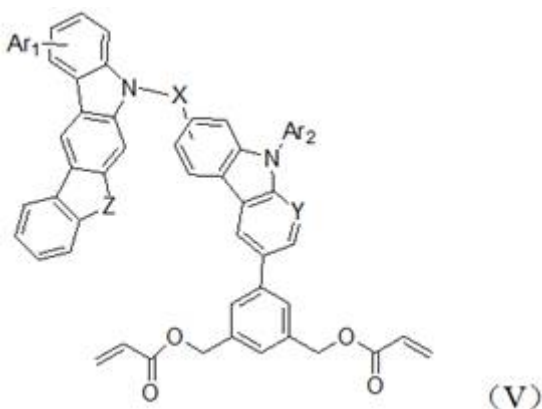
(III)

或



(IV)

或



(V)

其特征在于所述的化合物中Z=O,S,S(O)₂,C(R)₂, Si(R)₂,其中 R 可选为碳原子数小于18的烷基、芳基；

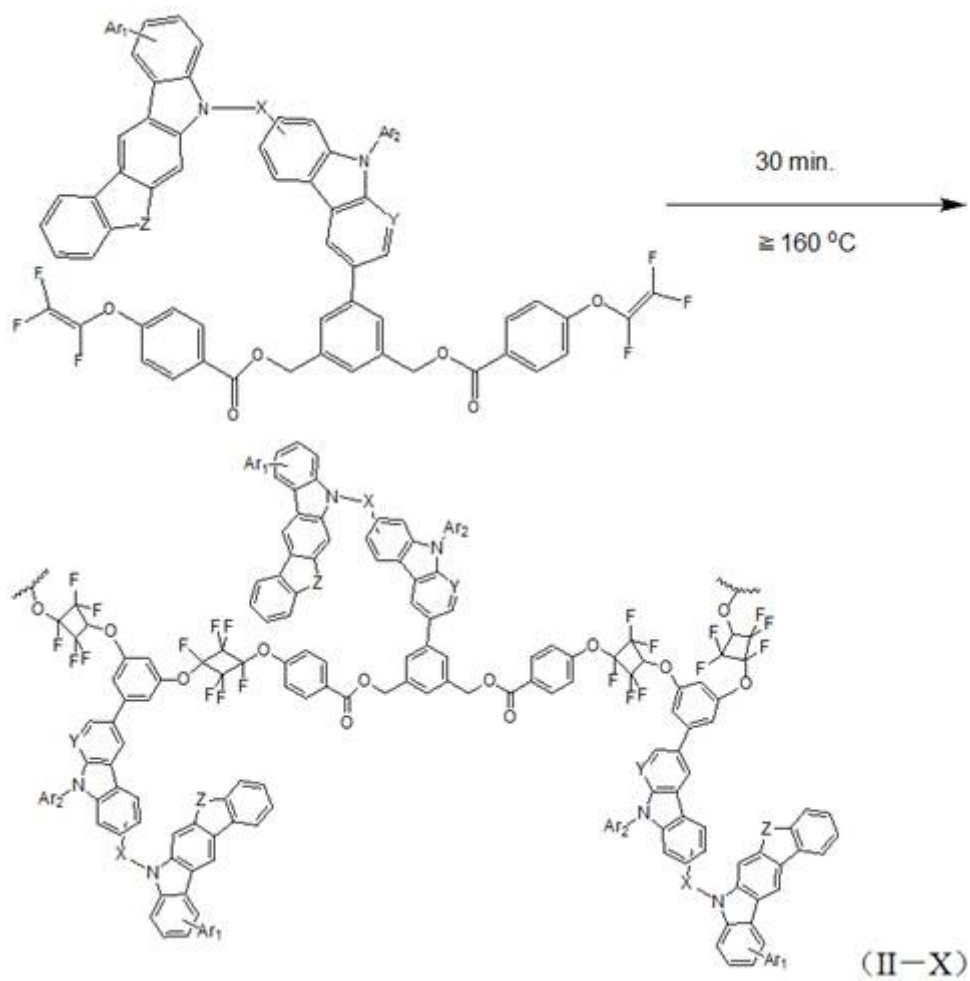
其特征在于所述的化合物中X 可选为一单键,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠和芳杂环；

其特征在于所述的化合物中Ar₁可选为H, 一碳原子小于8 的烷基,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠合芳杂环；

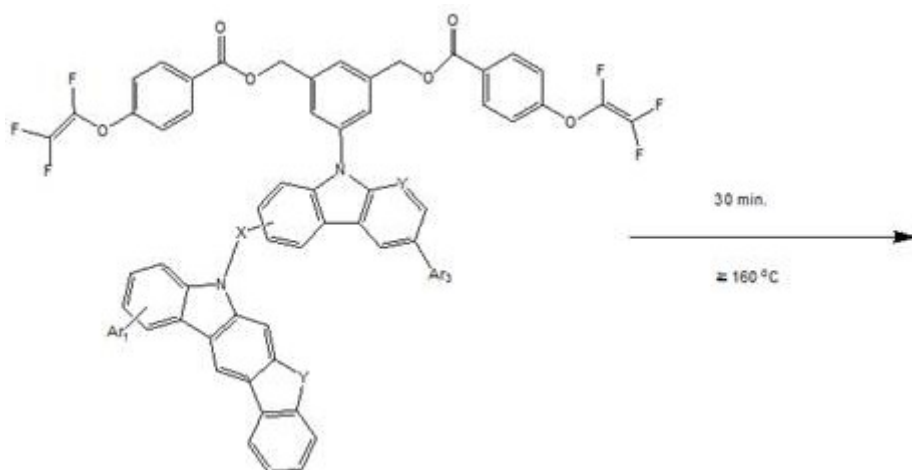
其特征在于所述的化合物中Y 为C 或N；

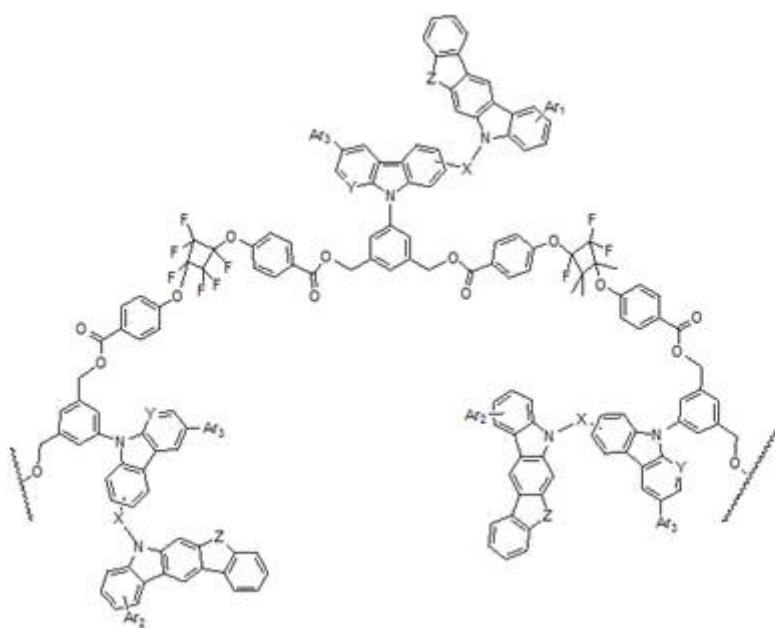
其特征在于Ar₂、Ar₃可选为H,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠合芳杂环,其中Ar₂、Ar₃可以相同也可以不同。

3.根据权利要求2所述的有机发光二极管,其特征是所述的有机发光二极管中发光层主体材料化合物在加热温度大于160℃,形成不溶性交联网络结构：

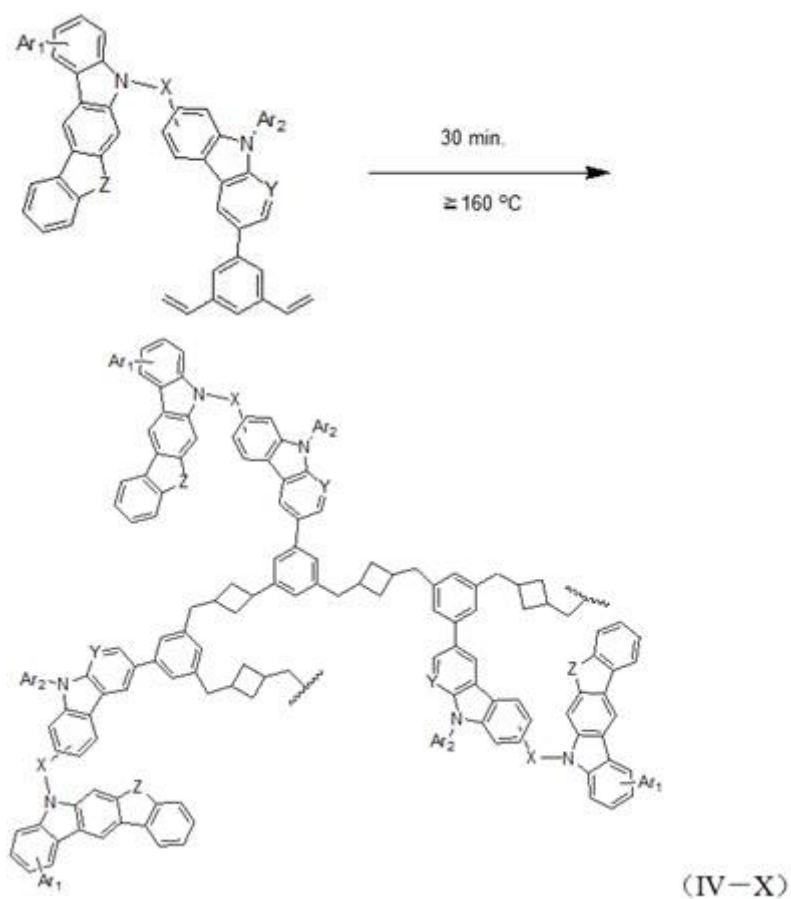


或

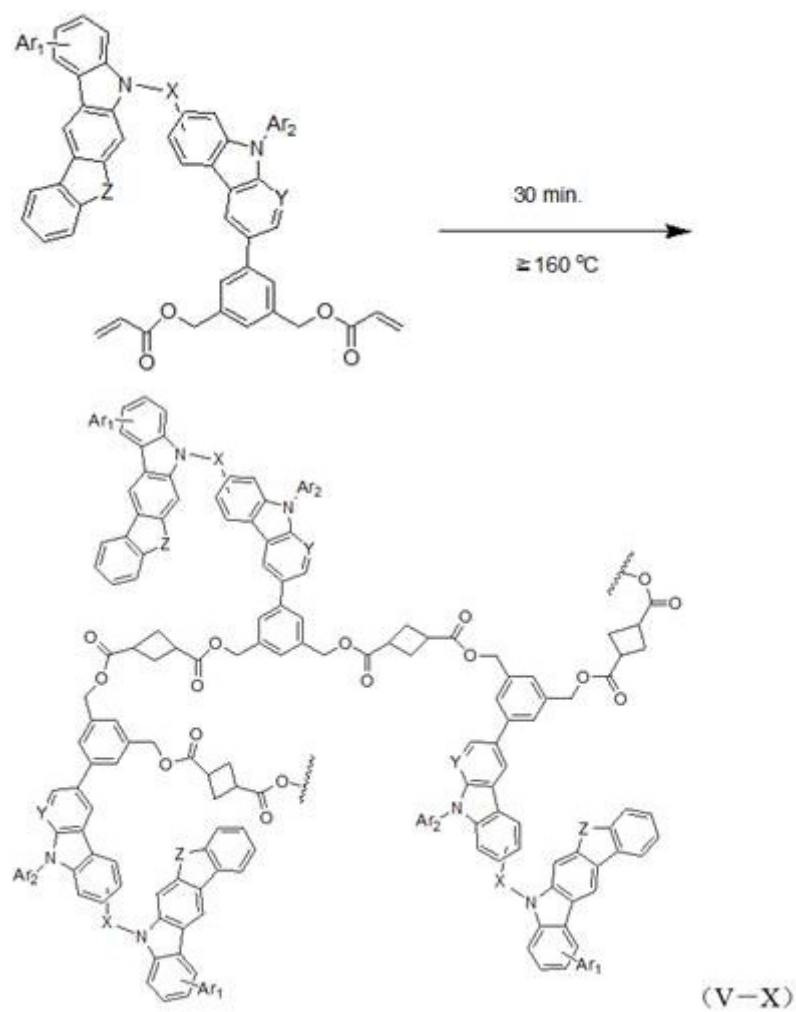




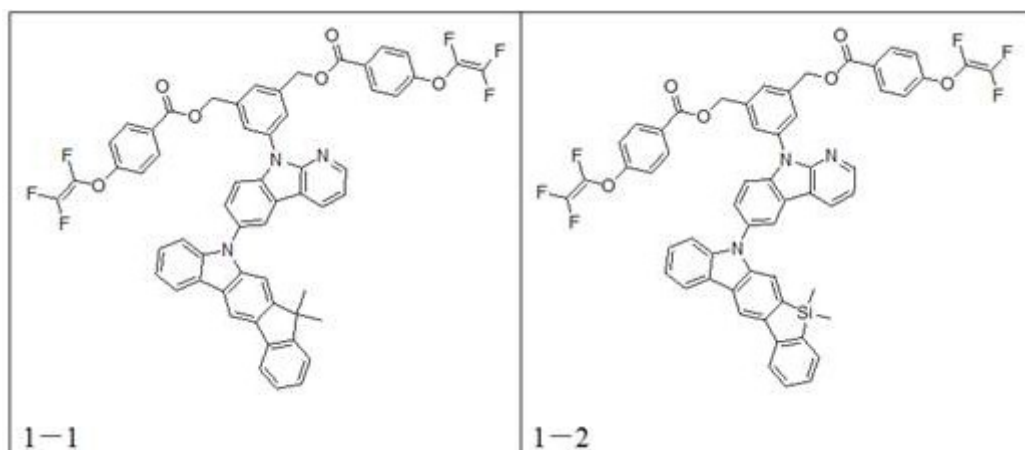
或

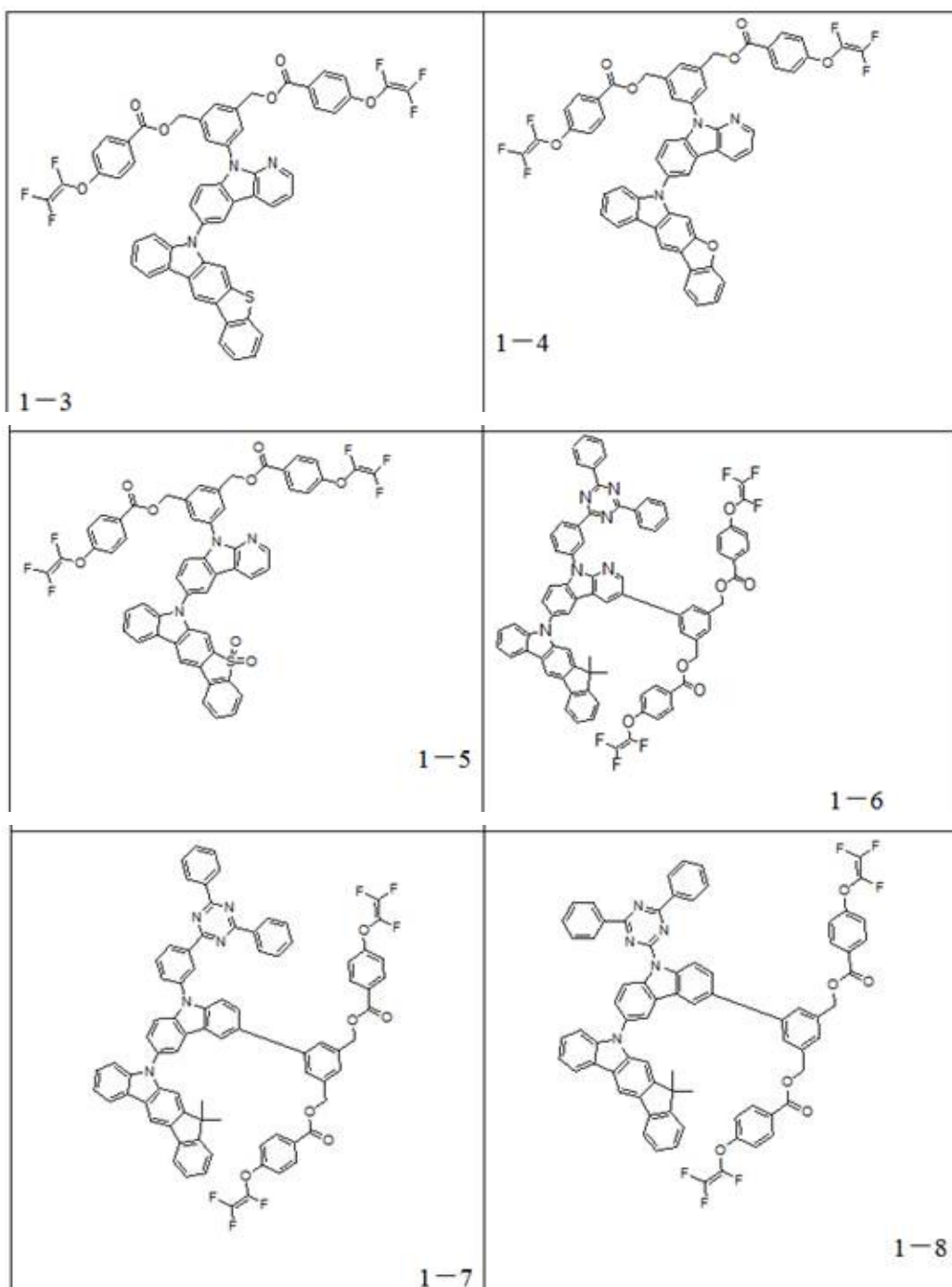


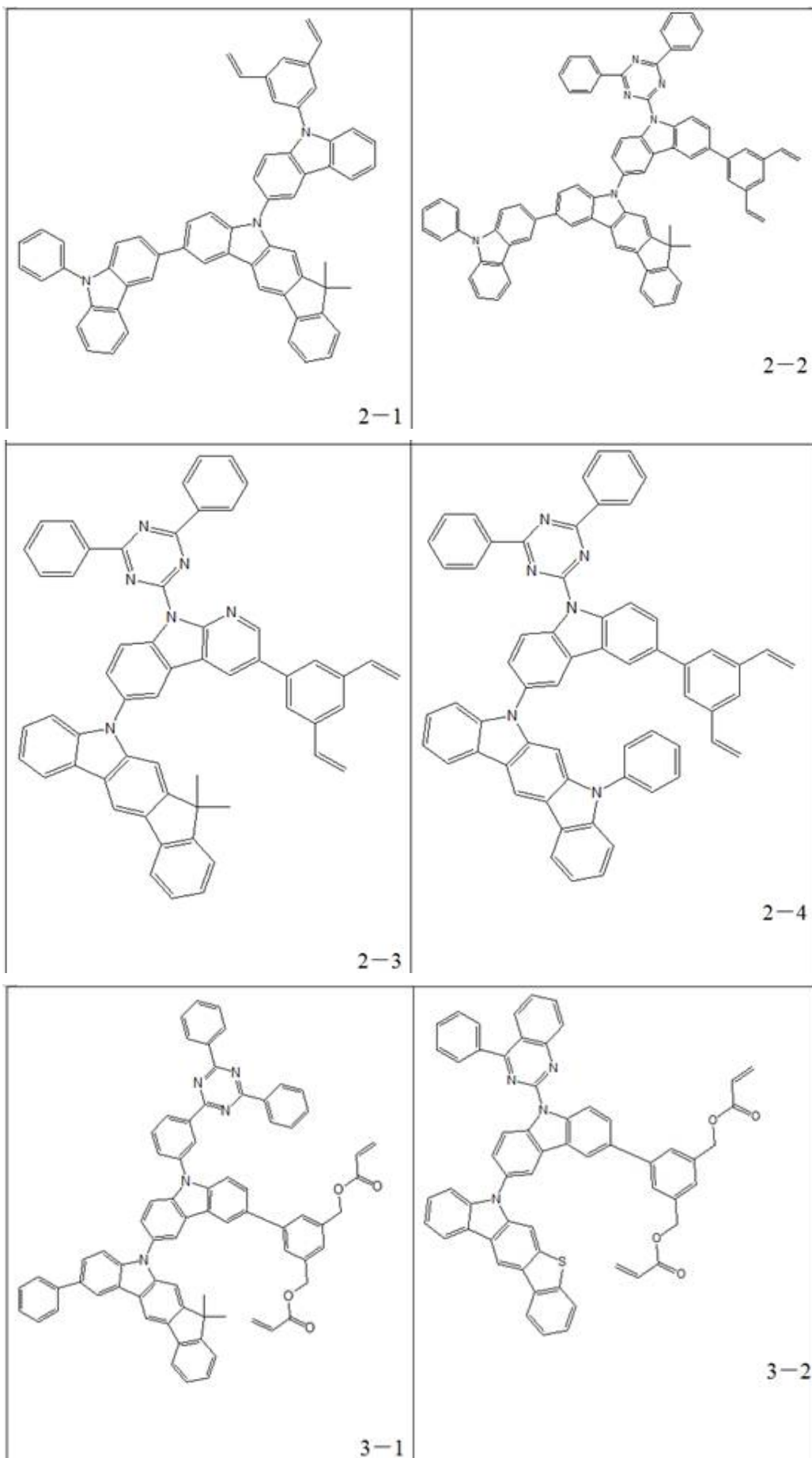
或

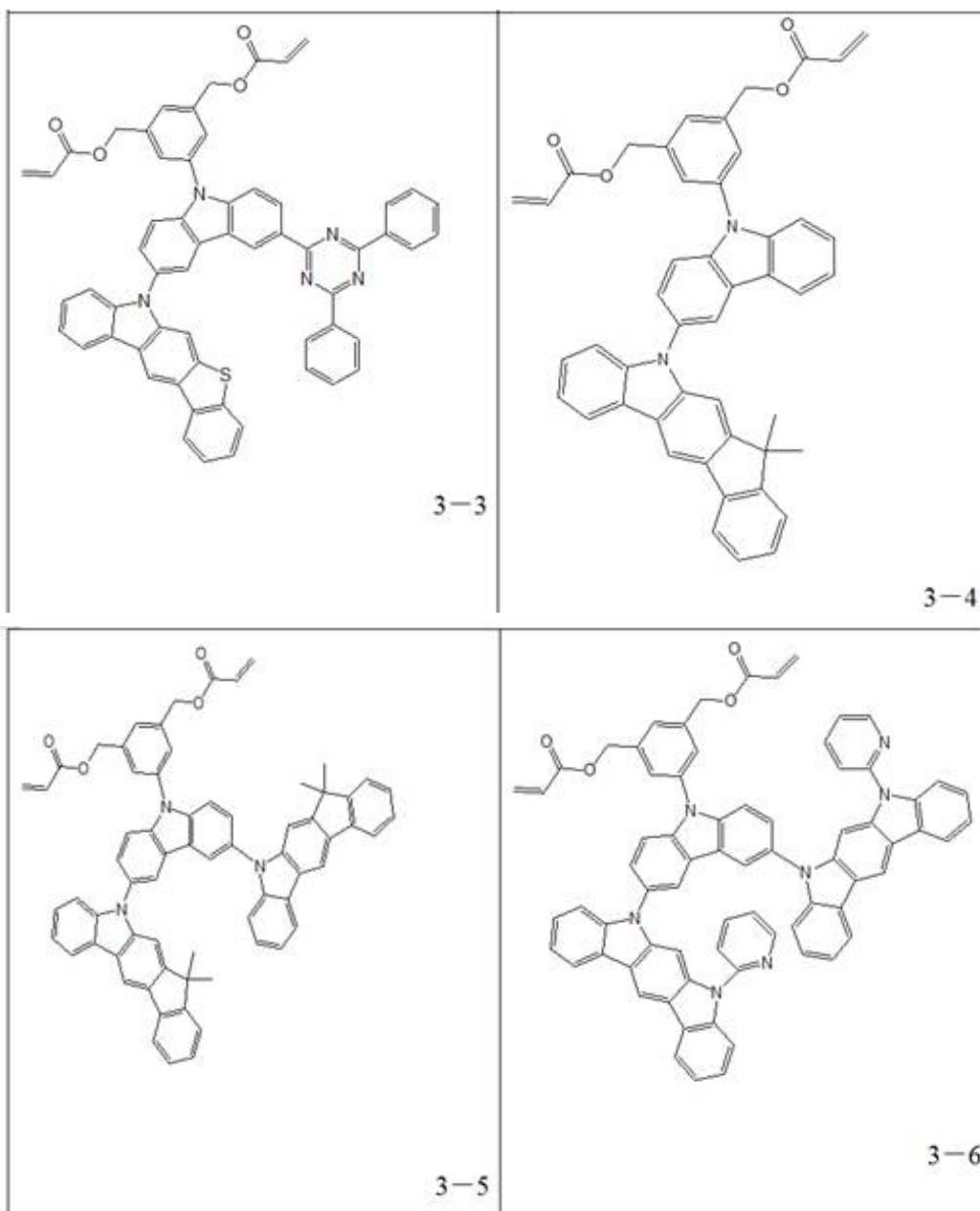


4. 根据权利要求1所述的有机发光二极管,其特征是所述的有机发光二极管中发光层主体材料化合物包含如下结构式:







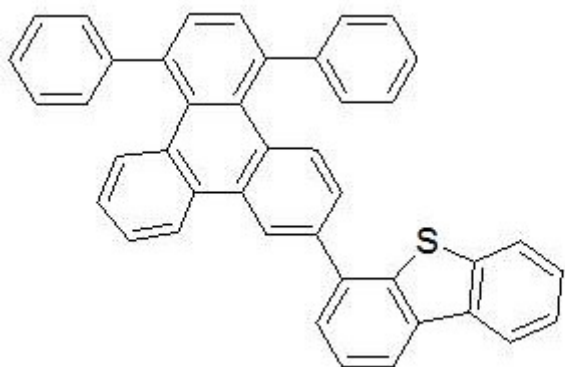


5. 根据权利要求1所述的有机发光二极管,其特征是所述的有机发光二极管中发光层中的发光材料为一发光波长为510-550nm 的绿光材料。

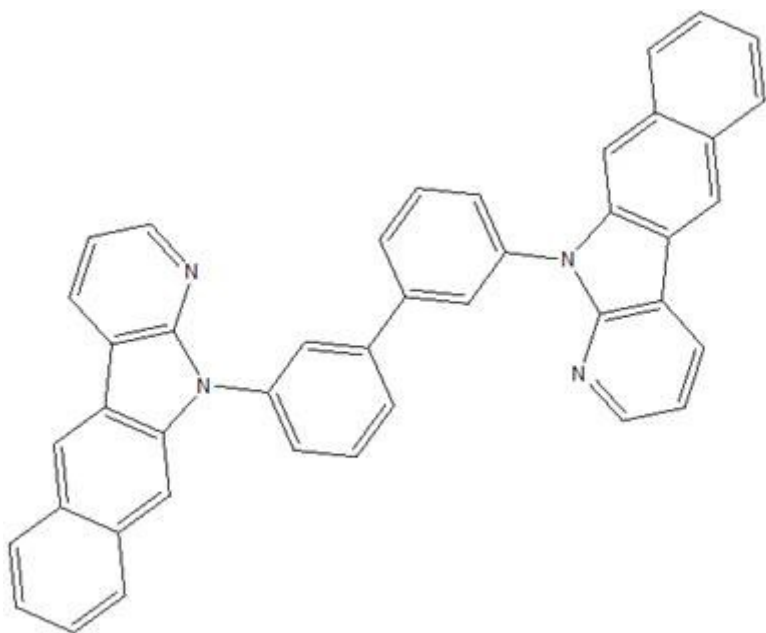
6. 根据权利要求1所述的有机发光二极管,其特征是所述的有机发光二极管中发光层中的发光材料为一发光波长为551-580nm 的黄光材料。

7. 根据权利要求1所述的有机发光二极管,其特征是所述的有机发光二极管中发光层中的发光材料为一发光波长为581-630nm 的红光材料。

8. 根据权利要求1所述的有机发光二极管,其特征是所述的有机发光二极管中发光层中含有一增加电子或空穴注入能力的辅助主体材料,辅助主体材料是供电性材料DBPP或是电负性材料MCBP:



DBPP



MCBP。

一种可交联有机半导体主体材料及其有机发光二极管应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机半导体在有机发光器件的应用,尤其是一种可交联反应的平衡电荷注入与传输的有机半导体材料,可作为主体材料通过溶液成膜,应用于低成本、大面积的有机发光器件,改善器件性能。

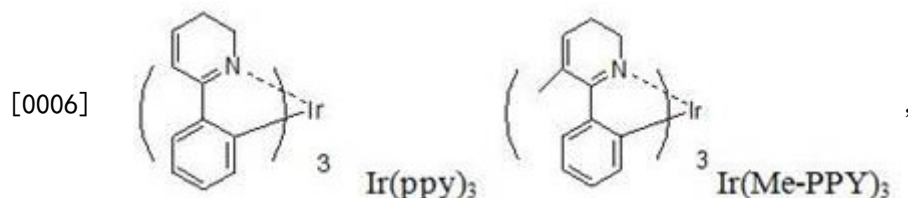
背景技术

[0002] 有机半导体材料属于新型光电材料,其大规模研究起源于1977年由白川英树,A. Heeger及A. McDiarmid共同发现了导电率可达铜水平的掺杂聚乙炔。随后,1987年Kodak公司的C. Tang等发明了有机小分子发光二极管(OLED),和1990年剑桥大学的R. Friend及A. Holmes发明了聚合物发光二极管P-OLED,以及1998年S. Forrest与M. Thomson发明了效率更高的有机磷光发光二极管PHOLED。由于有机半导体材料具有结构易调可获得品种多样,能带可调,甚至如塑料薄膜加工一样的低成本好处,加上有机半导体在导电薄膜,静电复印,光伏太阳能电池应用,有机薄膜晶体管逻辑电路,和有机发光OLED平板显示与照明等众多应用,白川-Heeger-McDiarmid三位科学家于2000年获得诺贝尔化学奖。

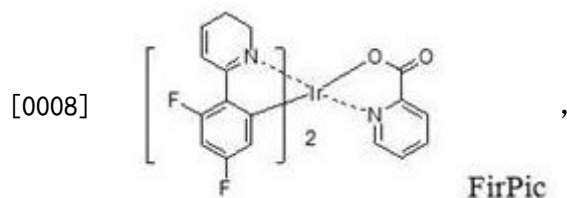
[0003] 作为下一代平板显示应用的有机发光二极管,有机光电半导体要求有:1. 高发光效率;2. 优良电子与空穴稳定性;3. 合适的发光颜色;4. 优良的成膜加工性。原则上,大部分共轭性有机分子(包含星射体),共轭性聚合物,和含有共轭性发色团配体的有机重金属络合物都有具备电激发光性能,应用在各种发光二极管,如有机小分子发光二极管(OLED),聚合物有机发光二极管(POLED),有机磷光发光二极管(PHOLED)。磷光PHOLED兼用了单线激发态(荧光)和三线激发态(磷光)的发光机理,显然比小分子OLED及高分子POLED高得多的发光效率。PHOLED制造技术和出色的PHOLED材料都是实现低功耗OLED显示和照明所必不可少的。PHOLED的量子效率和发光效率是荧光OLED材料的3~4倍,因此也减少了产生的热量,增多了OLED显示板的竞争力。这一点提供了使得总体上OLED显示或照明超越LCD显示以及传统光源的可能。因而,现有高端OLED器件中或多或少地掺用了磷光OLED材料。

[0004] 磷光OLED材料是由含有一定共轭性的有机发光团作为二齿螯合,与金属元素形成环金属-配合体络合物,在高能光照下(如紫外光激发)或电荷注入(电激发)条件下,由于环金属-配体电荷转移(MLCT)成为激子,然后回复到基态而导致发光。在OLED器件中电荷的注入是通过在阳极施加正电压后,从阳极注入空穴,阴极注入电子,分别经过电子传输层与空穴传输层,同时进入发射层的主体材料中,电子最终进入发光掺杂剂中的最低未占分子轨道(LUMO),空穴进入发光掺杂剂中的最高占有分子轨道(HOMO)而形成激发态发光掺杂剂分子(激子态)。激子态回复到基态后伴随着发射光能,其发射光能波长正对应着发光分子掺杂剂的能隙(HOMO-LUMO能级差)。

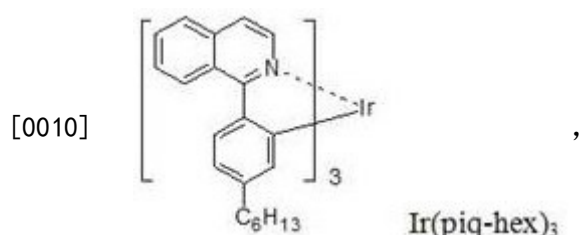
[0005] 已有不少报道的重金属有机配合体络合物,受重金属的影响而增强了自旋轨道作用,使得本应较弱的磷光变得很强而呈现优良磷光发射。例如发绿光的三(苯基吡啶)铱(III)配合络合物,简称为Ir(PPY)₃,和其衍生物Ir(MePPY)₃具有结构式为:



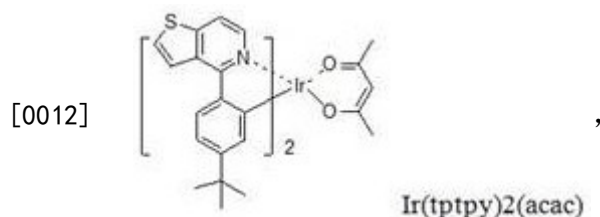
[0007] 发射蓝光的FirPic具有如下结构式:



[0009] 其中的主配体4,6-二氟代苯基吡啶主宰着发光颜色。发射红光的三(辛烷基喹啉)铱(III)配合络合物,具有优异的高效发射性能(Adv. Mater. 2007,19,739)其结构式为:



[0011] 发黄光的化合物如:

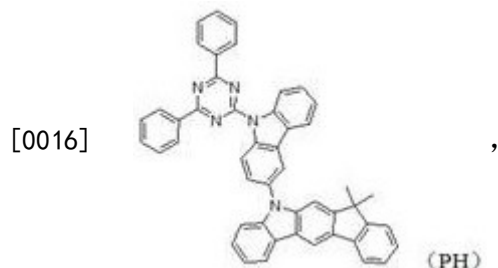


[0013] 具有PL=560 nm (Chem. Mater. 2004, 16, 2480-2488)。

[0014] 为获得高效的有机OLED, 通常需在发光层与阳极之间添加电子注入及电子传输层, 在发光层与阴极之间添加空穴注及空穴传输层, 从而达到在发光层中平衡的电子与空穴。值得注意的是, 有机半导体中, 电子传输迁移率通常低于空穴传输迁移率。作为电子传输层材料通常是具有较低的LUMO--最低未占据轨道能级, 如金属喹啉化合物, 如三-(8-羟基)铝(Alq_3), 噻二唑或三唑类。最近, 文献(Appl. Phys. Lett., 2007, 90, 183503 等报)报道了由联苯与芳胺构成的空穴传输材料, 但溶解性差及成膜困难。

[0015] 发光层一般是由少量的发光材料作为客体掺杂剂掺入一具有更高能级的半导体主体材料(或本体材料Host material)中组成。近年来研究表明, 对于同一种发光材料或一种颜色发光器件, 主体材料的不同会导致不同的器件发光效率与工作寿命。因此, 开发新型主体材料一直是影响有机发光二极管实际应用的重要课题。为便于空穴、电子的注入, 理想的主体材料应具备不仅强而且平衡的空穴与电子注入和传输能力。为达到此目的, 有不少改进的主体材料见报。V. Adamocich (US 2006/0280965) 披露了唑啉与三亚苯连接的本体材料。C. Adachi (WO 2012/114745) 披露了采用吡啶与三亚苯连接的双极性主体材料。A. Dyatkin (US 2012/0256169) 披露了由苯并噻吩、苯基和吡啶所构成的双极性主

体材料。A.M.Parham 发表了双极性主体材料(WO2013041176A)：



[0017] 但并未披露良好性能的OLED器件应用,尤其是该类化合物只适合采用传统真空蒸镀成膜,不适合采用溶液成膜制备大面积、低成本OLED发光器件。

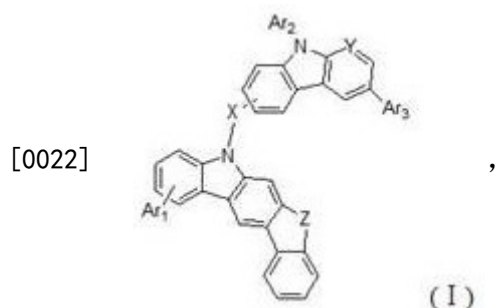
发明内容

[0018] 本发明提供一种有机化合物半导体,在一发达的五员芳杂环茚并咔唑的氮原子上连接一含可交联反应基团芳杂稠合环,构筑一系列双极性主体材料化合物,兼具良好的溶解性能和加热后又能转换成不溶、不熔的性能。有利于获得可溶液成膜然后通过化学交联,增加薄膜的热稳定性和抗溶剂能力,便于在交联过功能层表面再次使用溶液成膜,实现低成本旋涂、喷墨打印得到多层溶液成膜所带来的低成本、与大面积的OLED器件。具体应用于一种有机发光二极管,其特征是所述的有机发光二极管由如下部分组成:

[0019] (a)、一个阴极

[0020] (b)、一个阳极

[0021] (c)、一个夹心于阴极和阳极之间的有机半导体发光层,该发光层包含一主体材料和一发光材料掺杂剂,其中的主体材料具有如下结构通式:



[0023] 其特征在于所述的化合物中Z=O,S,S(O)₂,C(R)₂, Si(R)₂, R 为碳原子数小于18的烷基、芳基;

[0024] 其特征在于所述的化合物中X 为一单键,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠和芳杂环;

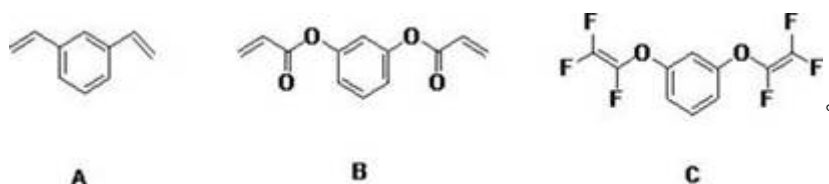
[0025] 其特征在于所述的化合物中Ar₁为H, 一碳原子小于8 的烷基,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠合芳杂环;

[0026] 其特征在于所述的化合物中Y 为C 或N;

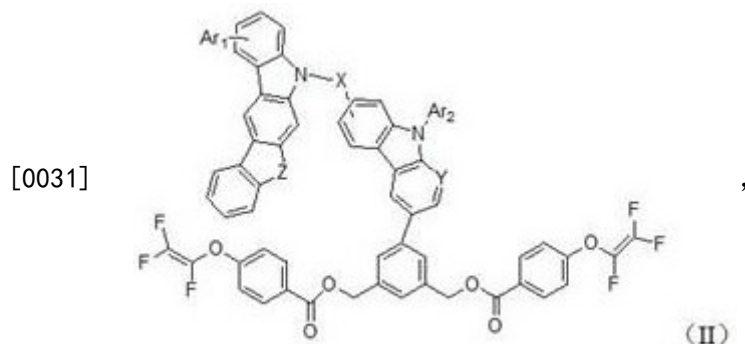
[0027] 其特征在于Ar₂₋₃为H,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠合芳杂环;

[0028] 其特征在于Ar₂₋₃连接有至少1个交联基团的单元,所述的交联基团选自乙烯基、丙烯酸酯或三氟乙烯基。

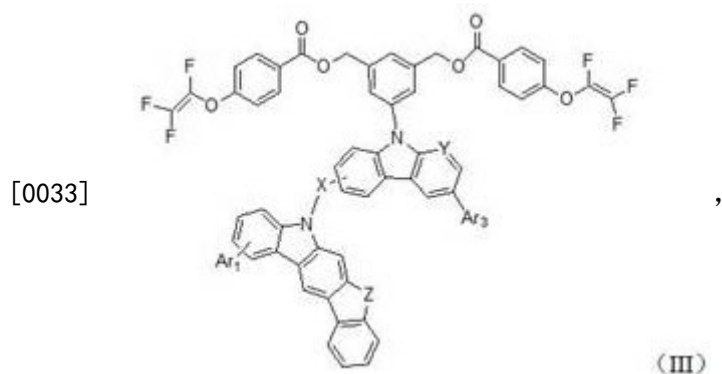
[0029] 有许多化学基团都具备交联功能,其中典型的包含在加热或紫外光照耀下的交联基团,例如连接在苯环上的如下包含乙烯基(A)、丙烯基(B)、及三氟乙烯基(C):



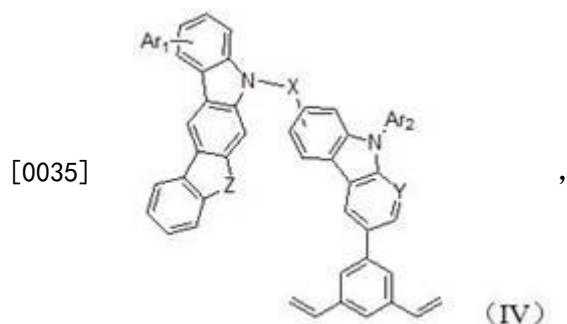
[0030] 原则上以上基团都可以通过化学键接在本专利发明的主体化合物,达到所属的效果。一种情况下,所述的有机发光二极管中发光层主体材料含有可交联基团三氟乙烯基,具有如下结构式(II):



[0032] 另一种情况下,所述的有机发光二极管中发光层主体材料具有如下结构式(III):

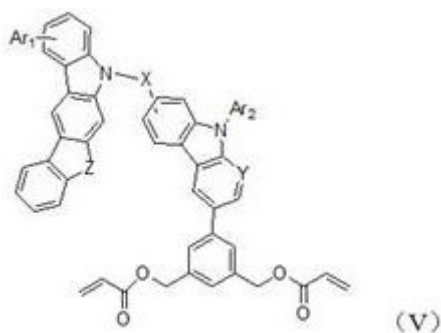


[0034] 在另一种情况下,所述的有机发光二极管中发光层主体材料含有可交联基团苯乙烯基,具有如下结构式:



[0036] 在本发明范畴下,所述的有机发光二极管中发光层主体材料含有可交联基团丙烯酸酯基,具有如下结构式:

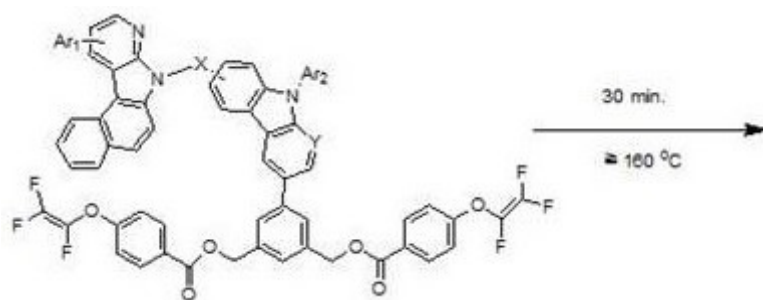
[0037]



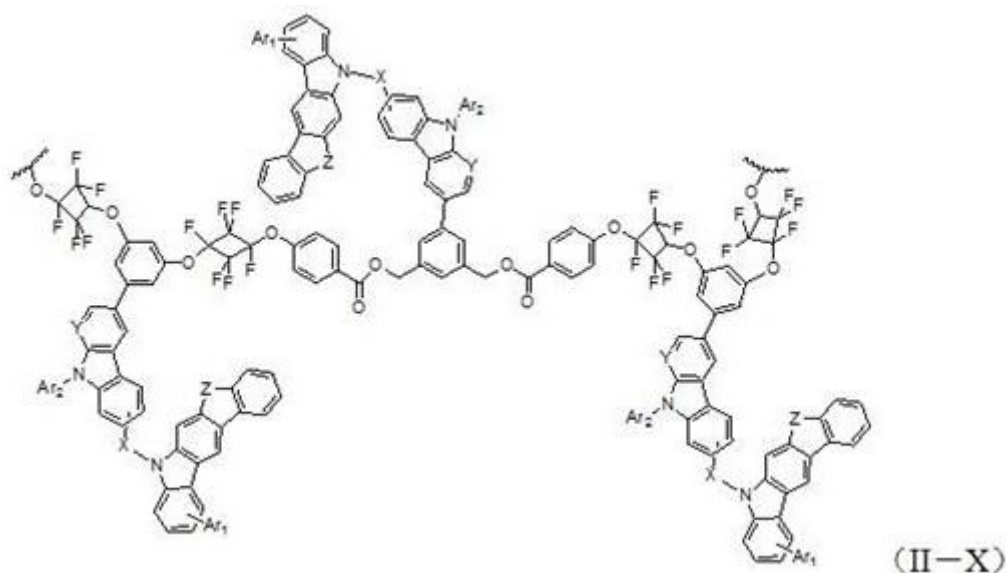
[0038] 上述的化合物(II)-(V)化合物中Z=O, S, S(O)₂, C(R)₂, Si(R)₂, R 为碳原子数小于18的烷基、芳基;X 为一单键,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠和芳杂环;Ar₁为H, 一碳原子小于8 的烷基,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠合芳杂环;Y 为C 或N;Ar₂₋₃为H,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠合芳杂环。

[0039] 上述的有机发光二极管中发光层主体材料易溶于通常溶剂,如二甲苯,1,2-二氯乙烷,苯甲醚等,便于通过旋涂、溶液喷墨打印或是印刷等形成薄膜。在紫外光照耀下或加热温度大于160°C, 又形成不溶性交联网络结薄膜。例如结构(II) 可通过如下反应形成交联结构II-X :

[0040]

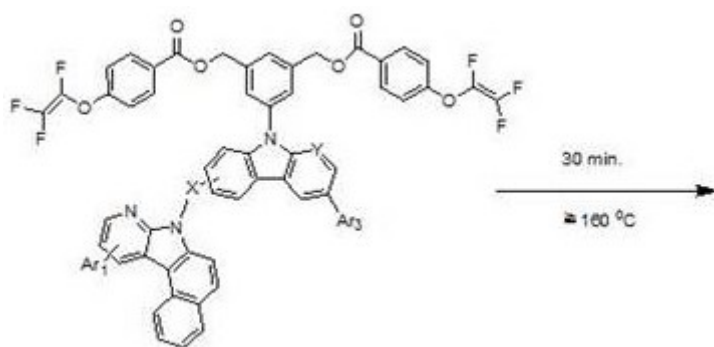


[0041]

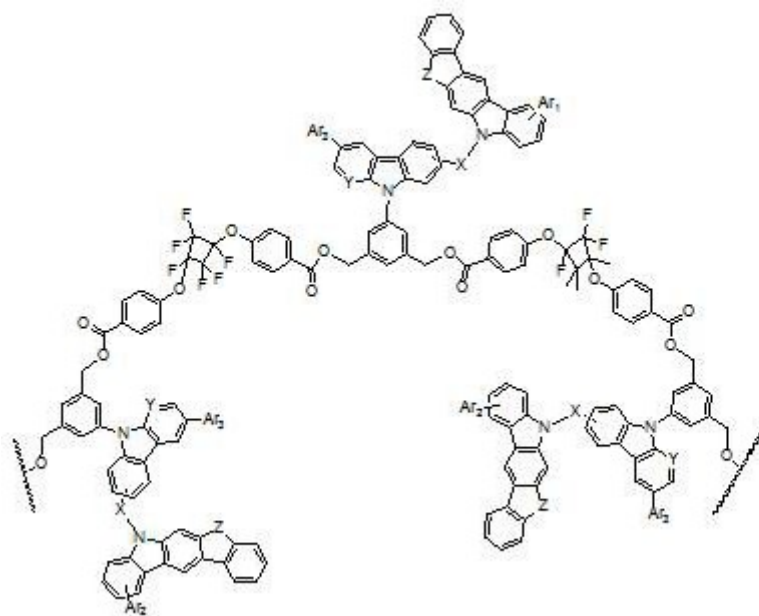


[0042] 结构(III) 可通过如下反应形成交联结构III-X :

[0043]



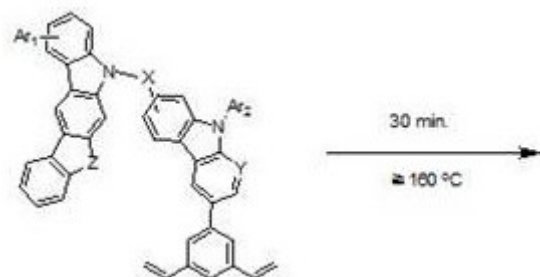
[0044]



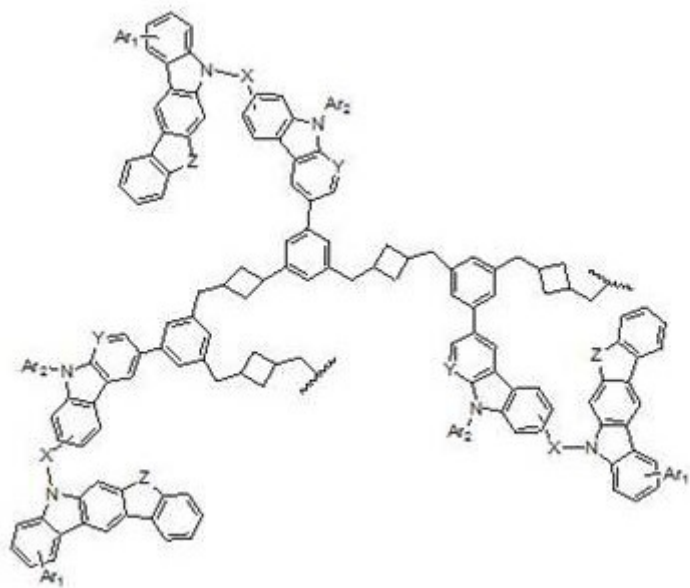
(III-X)

[0045] 结构(IV) 可通过如下反应形成交联结构IV-X :

[0046]



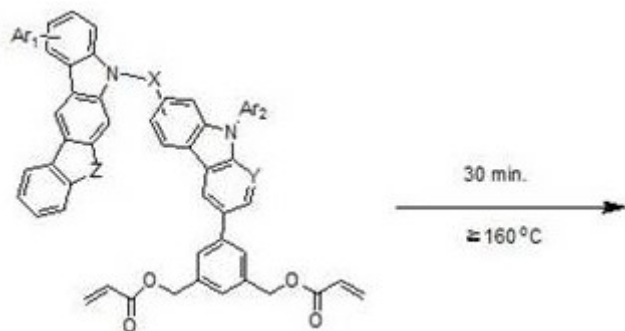
[0047]



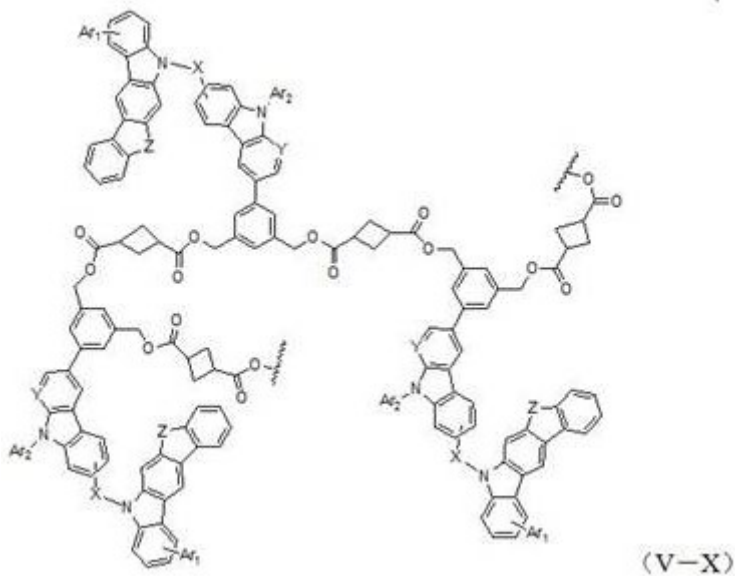
(IV-X)

[0048] 结构(V) 可通过如下反应形成交联结构V-X :

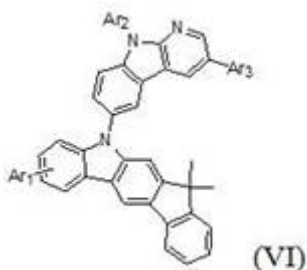
[0049]



[0050]

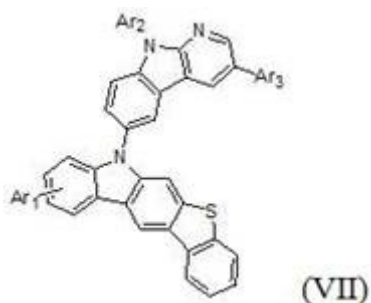
[0051] 在不偏离本发明范围内,化学式(I)中X为单键,Y为N,Z为C₃H₆时具有如下通式:

[0052]



[0053] 其中化合物中的Ar₁为碳原子小于18的芳环,碳原子小于18的芳杂环,碳原子小于18的稠合芳杂环;化合物中的Ar₂₋₃为H,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠合环;其中Ar₂₋₃连接有至少1个交联基团的单元,所述的交联基团选自乙烯基、丙烯酸酯或三氟乙烯基。在另一种情况下X为单键,Y为N,Z为S时具有如下通式:

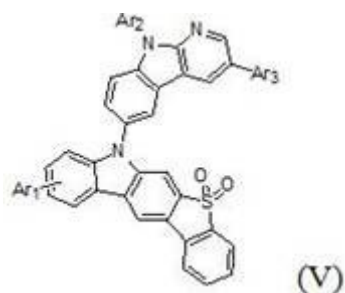
[0054]



[0055] 其中化合物中的Ar₁为碳原子小于18的芳环,碳原子小于18的芳杂环,碳原子小于18的稠合芳杂环;化合物中的Ar₂₋₃为H,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠合环;其中Ar₂₋₃连接有至少1个交联基团的单元,所述的交联基团选自乙烯基、丙烯酸酯或三氟乙烯基。

[0056] 在另一种情况下X为单键,Y为N,Z为SO₂时具有如下通式:

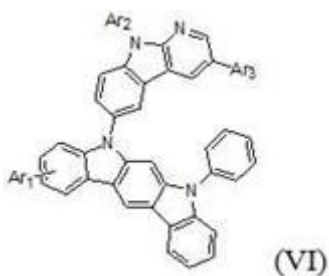
[0057]



[0058] 其中化合物中的Ar₁为碳原子小于18的芳环,碳原子小于18的芳杂环,碳原子小于18的稠合芳杂环;化合物中的Ar₂₋₃为H,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠合环;其中Ar₂₋₃连接有至少1个交联基团的单元,所述的交联基团选自乙烯基、丙烯酸酯或三氟乙烯基。

[0059] 在另一种情况下X为单键,Y为N,Z为NC₆H₅时具有如下通式:

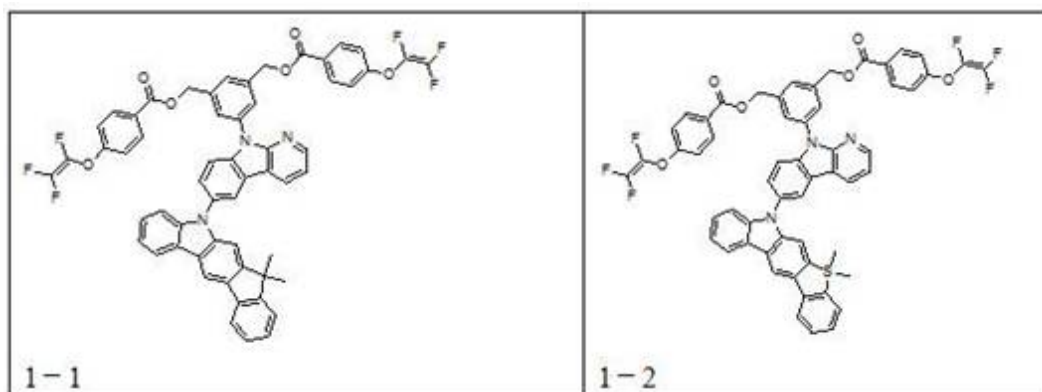
[0060]



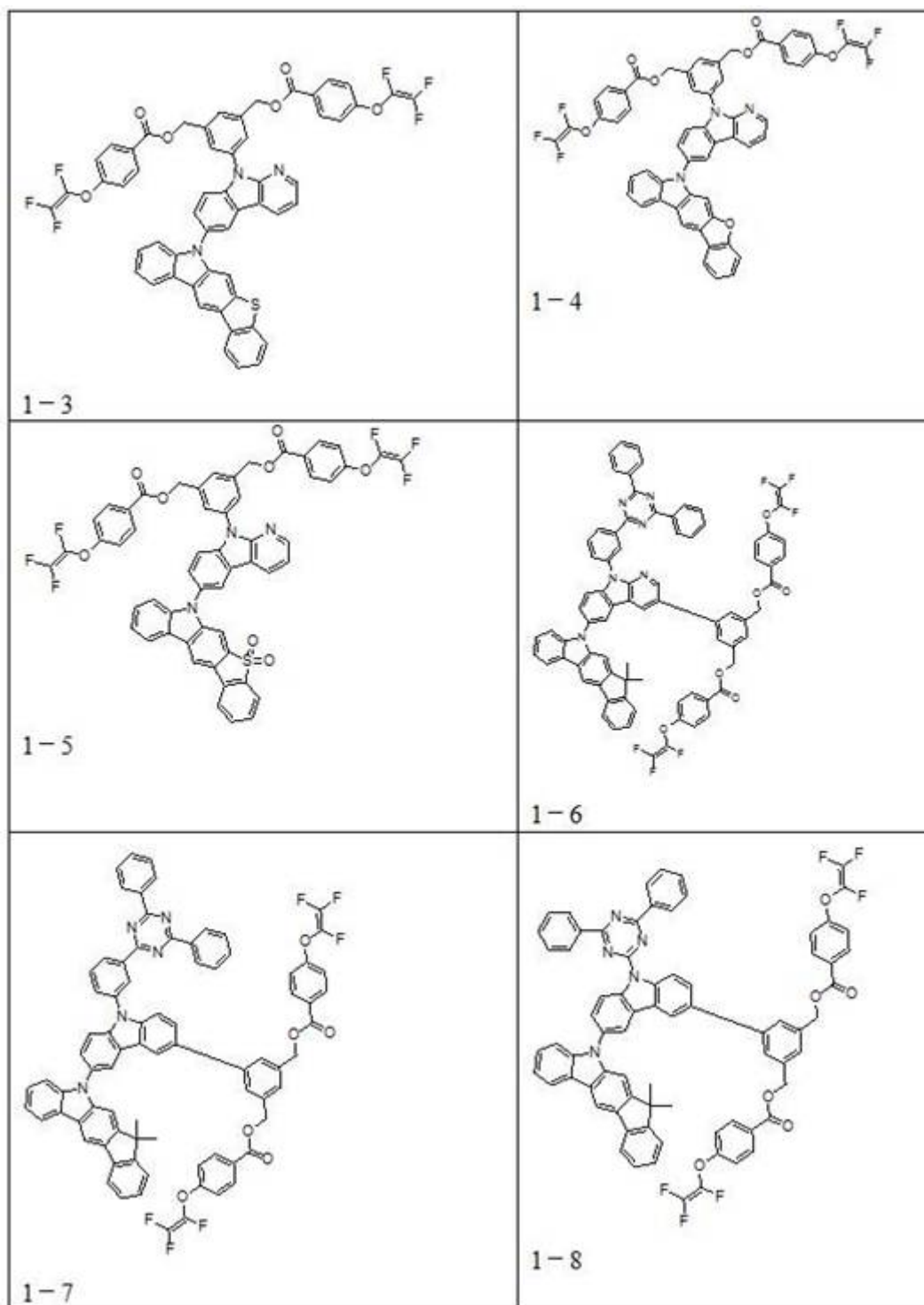
[0061] 其中化合物中的Ar₁为碳原子小于18的芳环,碳原子小于18的芳杂环,碳原子小于18的稠合芳杂环;化合物中的Ar₂₋₃为H,一碳原子小于18的芳环,一碳原子小于18的芳杂环,一碳原子小于18的稠合环;其中Ar₂₋₃连接至少有1个交联基团的单元,所述的交联基团选自乙烯基、丙烯酸酯或三氟乙烯基。

[0062] 在各种不同的结构组合中,所述的有机半导体化合物原理上有许许多多的不同组合,其中优选结构包含如下化合物:

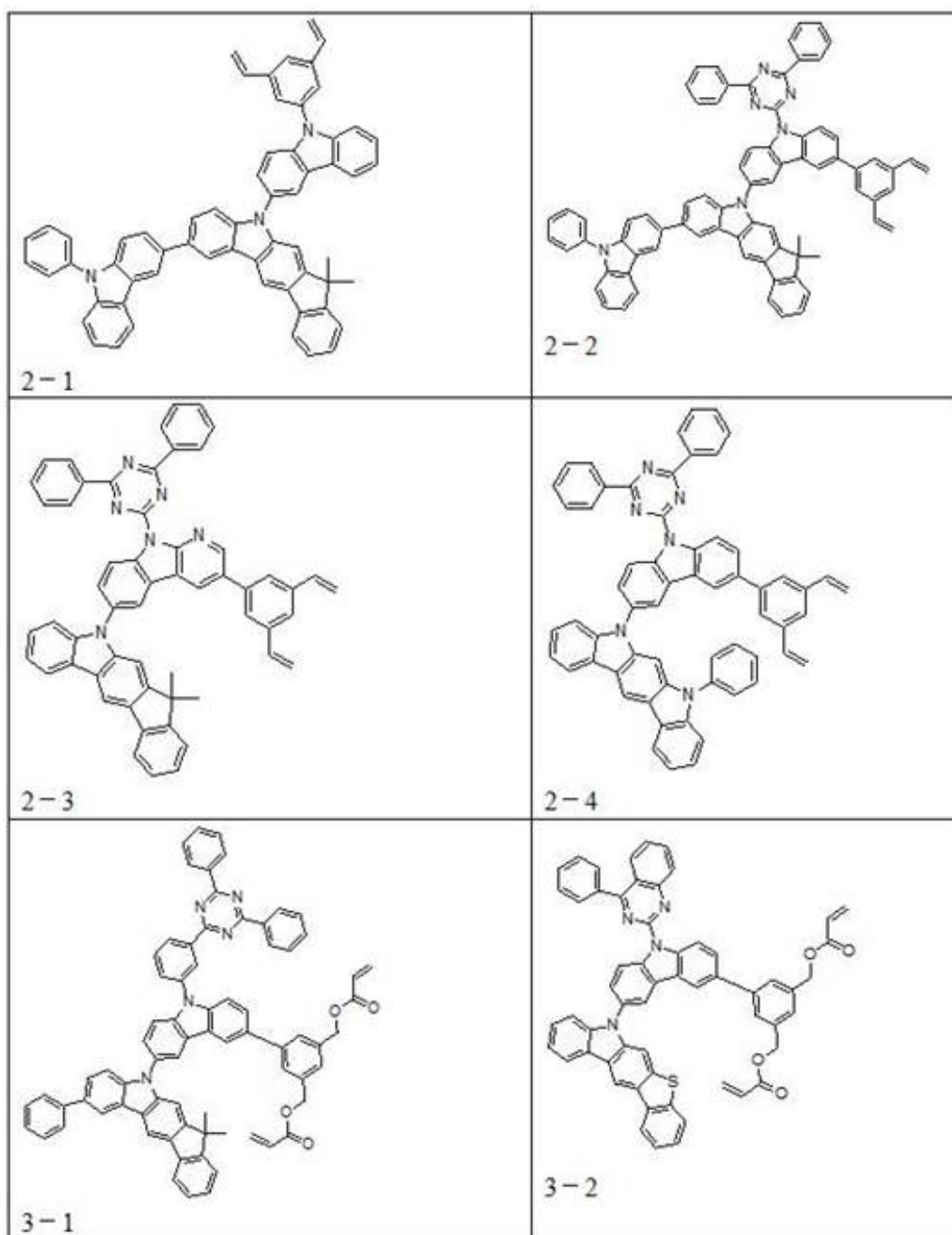
[0063]



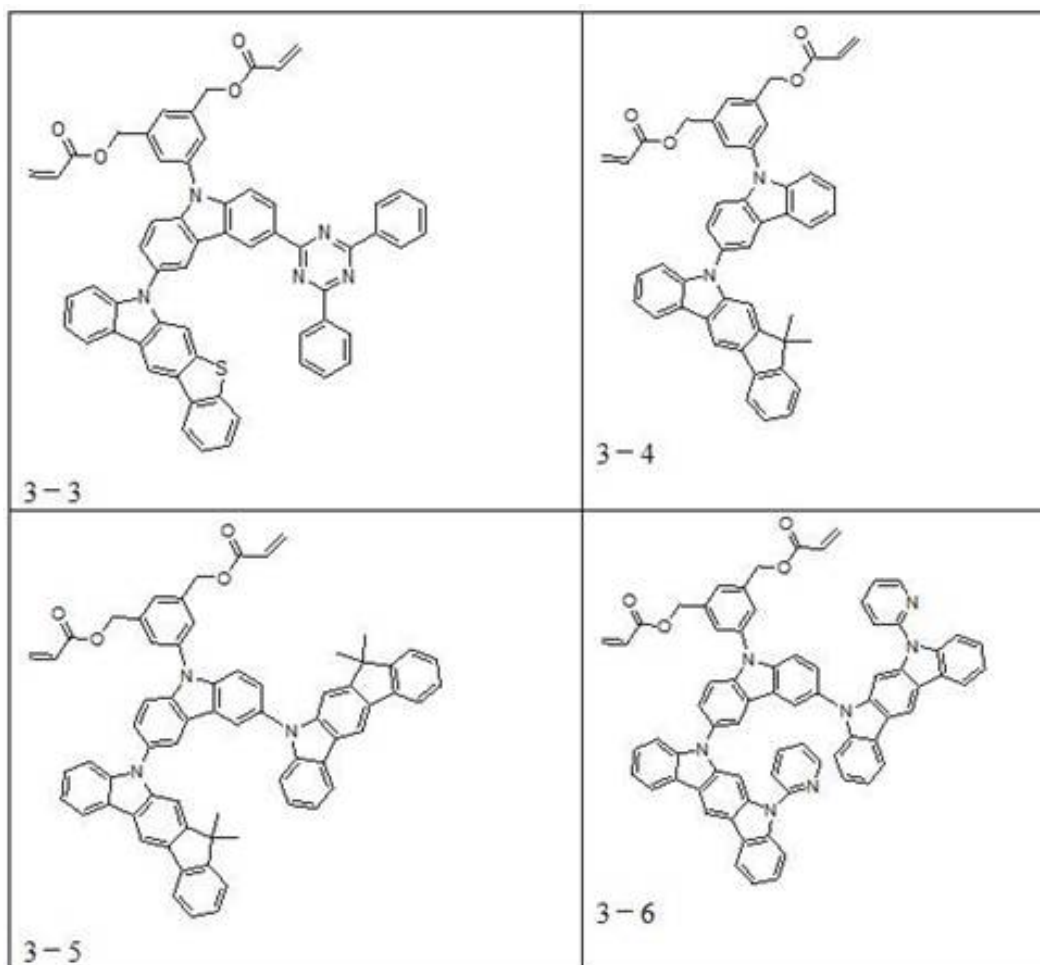
[0064]



[0065]



[0066]

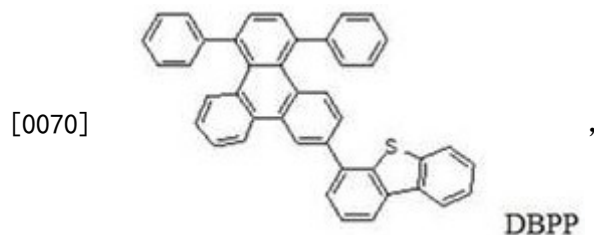


[0067] 以上各种化合物原理上可通过多种化学反应制备,其中最常用的是仲胺与卤代芳杂环,在钯催化剂下通过Ullmann反应或Buchwald-Hartwig反应而得。出于分子设计目的,有意识地选用亲电性芳杂环(acceptor)和空穴传输性芳杂环(donor)结合成分子,使得所述的化合物具有D-A结构。

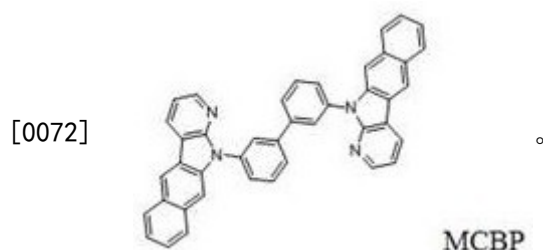
[0068] 根据本专利范围所述的有机发光二极管,其中所述的有机发光二极管中发光层中的发光材料可以为一发光波长为510-550nm 的绿光材料;发光材料也可以为一发光波长为551-580nm 的黄光材料;或为一发光波长为581-630nm 的红光材料。为获得高效的绿光 and 红光OLED,通常是使用三线态磷光OLED. 其中的发射层含有磷光发光材料,如Ir(MePPY)₃ 为绿光,或 Ir(Piq-Hex)₃ 作为红光掺杂剂,用2至15%的浓度发光(重量)材料,掺杂到一个主体材料中。使用主体材料与掺杂发光材料混合溶液,可使用旋涂、印刷或喷墨打印可获得一定厚度的薄膜。所获得的薄膜在紫外光照耀下,或在加热情况下,如大于或等于160°C下,可交联功能团则经过化学反应成为不溶不熔的网络结构,一方面有利于固定掺杂剂、增加薄膜在温度变化时的尺寸稳定性,另一方面在进一步采用溶液旋涂、印刷或喷墨打印时仍可免受影响,为实现多功能层溶液制造OLED 器件提供可能。

[0069] 根据本专利范围所述的有机发光二极管,其特征是所述的有机有时为了获得更高性能发光二极管,发光层中还可以含有一增加电子或空穴注入能力的辅助主体材料,也即使用混合主体材料,其中辅助主体材料与主要主体材料的配比为5-45%。作为绿色及红色磷光OLED,任何三线态能级大于2.4 eV的主体材料都可作为本发明的发光材料OLED 的应

用。优选的辅助主体材料有供电性材料DBPP：

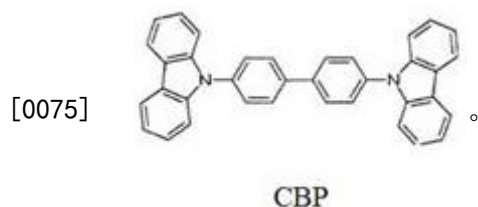


[0071] 辅助主体材料也可以是下列电负性材料MCBP：

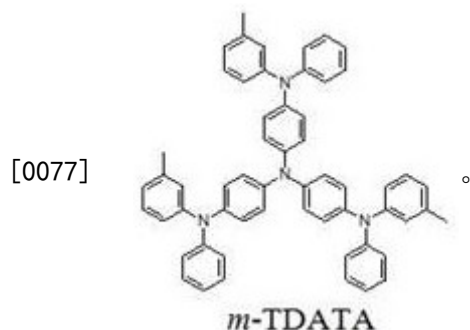


[0073] 在传统的有机发光二极管芯片中,通常是采用透明导电玻璃,或镀有铟-锡氧化物ITO 上蒸镀一层空穴注入层HIL,然后依次一层空穴传输层HTL、发光层EML、电子传输层ETL、电子注入层EIL,最后加一层金属,如铝金属层,作为阳极导电及密封层。(图1)当ITO接正电,铝连接负电到一定电场后,空穴从ITO 经HIL注入和HTL传输至EML,而电子从铝连接的EIL注入后、经过ETL传输至EML。电子与空穴在EML 中相遇、复合成激发子(Exciton),然后部分激发子以光辐射形式释放出能量回到基态。光辐射的波长由EML层中的发光掺杂剂的能隙决定。

[0074] 主体材料常用的是含咔唑或芳胺结构类材料。一种常用的主体材料是4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)：

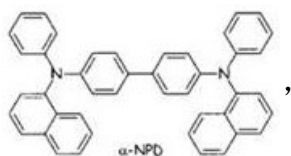


[0076] 为达到优良的磷光器件性能,在阳极上,可任选一空穴注入层,如酞菁蓝(CuPc)或其他含芳氨的化合物(Appl.Phys.Lett., 69, 2160(1996),如m-TDATA,



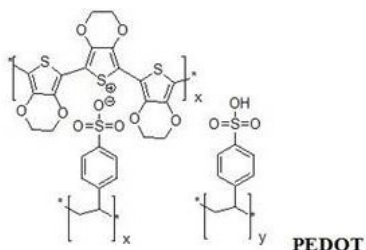
[0078] 同样地,在空穴注入层与发射层EML之间,还可选择一空穴传输层,如使用4,4'-双[N-(1-萘基)-N-苯氨基]联苯(α -NPD)

[0079]



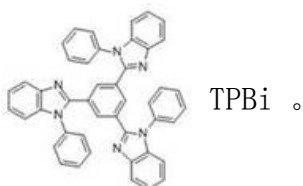
[0080] 或是聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT)(CAS:155090-83-8):

[0081]



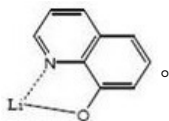
[0082] 为平衡电子与空穴的注入,提高发光效率,可任选一电子传输空穴阻挡(ETHB)材料,例子是1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯TPBi,其结构为:

[0083]



[0084] 在ETHL与阴极之间,还通常使用电子注入层。电子注入层通常是功函较低的金属锂,或其化合物如8-羟基锂(Liq):

[0085]



[0086] 因此,OLED发光器件是一复杂的多层结构,图1为一典型的构造,但不是唯一的应用结构。其中有机半导体层的总体厚度是50-250纳米,优选总厚度为80-180纳米。

[0087] 使用OLED发光器件,可用于平板屏显示,如手机屏,i-Pack 屏,电视屏,电脑屏等。

附图说明

[0088] 图1为有机发光二极管结构示意图。

具体实施方式

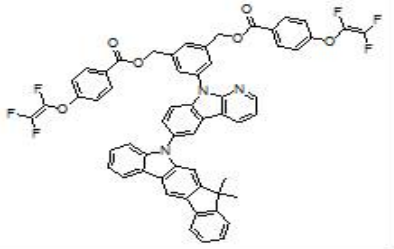
[0089] 为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合实施例子对本发明的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明。但是本发明能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施,本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广。因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。

[0090] 实施例1:化合物的合成制备:

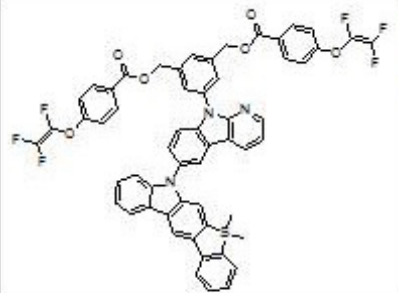
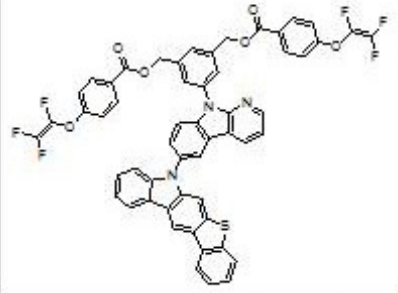
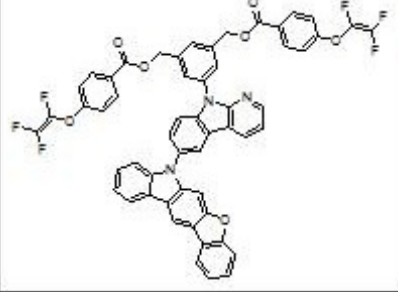
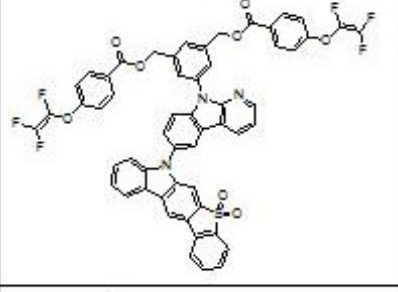
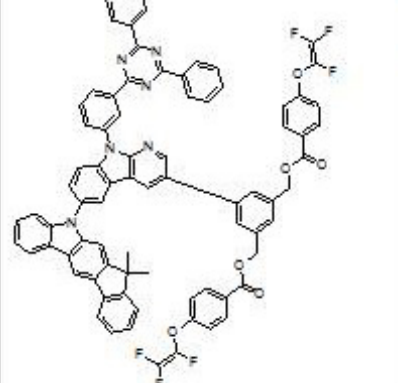
[0091] 根据化学反应通式原理分别制备如下各可交联主体材料化合物,所列出的化合物通过质谱验证了分子量及分子所具有的碎片,具体见下表1。

[0092] 表1: 化合物的合成与表征

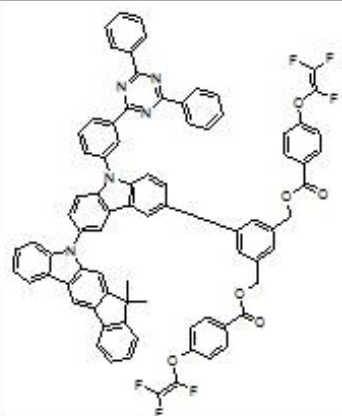
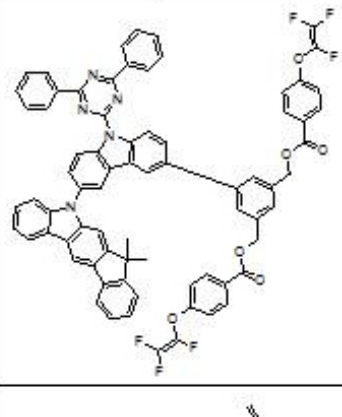
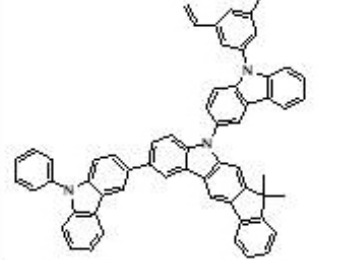
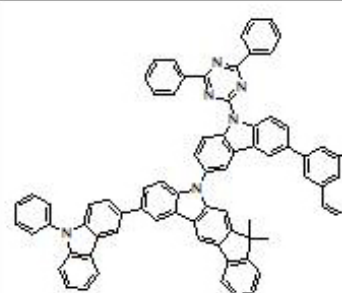
[0093]

序号	化学结构	理论化学式及分子量	质谱检测结果 验证 M/e	三线态 能级 T1
1-1		C₅₈H₃₇F₆N₃O₆ MW=985.92	985.3	>2.5 eV

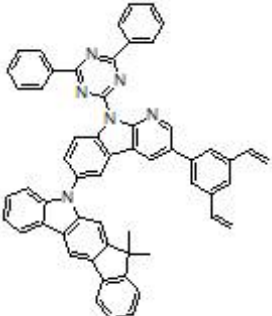
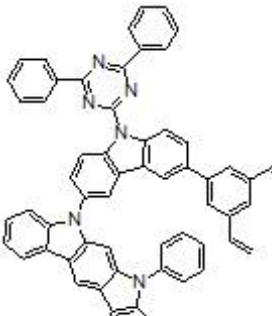
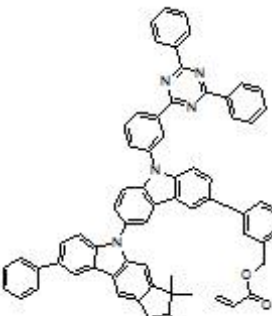
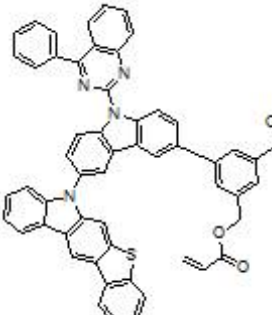
[0094]

1-2		C₅₇H₃₇F₆N₃O₆S MW=1005.98	1005.2	>2.5 eV
1-3		C₅₅H₃₁F₆N₃O₆S MW=975.91	975.2	>2.5 eV
1-4		C₅₅H₃₁F₆N₃O₇ MW=959.84	959.2	>2.5 eV
1-5		C₅₅H₃₁F₆N₃O₈S MW=1007.91	1007.1	>2.5 eV
1-6		C₇₉H₅₉F₆N₆O₆ MW=1293.27	1293.3	>2.5 eV

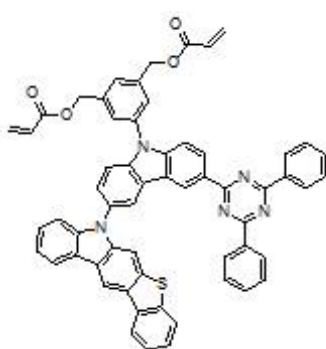
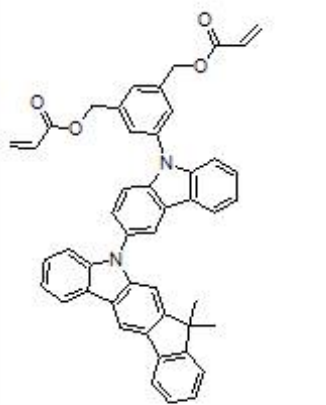
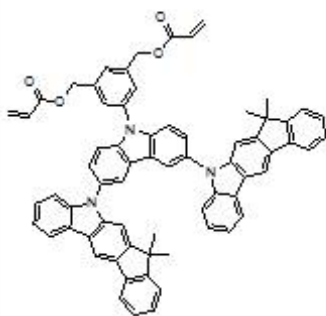
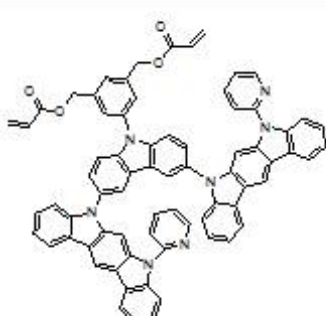
[0095]

1-7		$C_{80}H_{51}F_6N_5O_6$ MW=1292.28	1292.3	>2.5 eV
1-8		$C_{74}H_{47}F_6N_5O_6$ MW=1216.19	1216.3	>2.5 eV
2-1		$C_{61}H_{43}N_3$ MW=818.01	817.4	>2.5 eV
2-2		$C_{76}H_{52}N_6$ MW=1049.27	1048.4	>2.5 eV

[0096]

2-3		C₅₇H₄₀N₆ MW=808.97	808.3	>2.5 eV
2-4		C₆₁H₄₀N₆ MW=857.01	856.3	>2.5 eV
3-1		C₇₄H₅₃N₅O₄ MW=1076.24	1075.4	>2.5 eV
3-2		C₅₈H₃₈N₄O₄S MW=887.01	886.3	>2.5 eV

[0097]

3-3		C₅₉H₃₉N₅O₄S MW=914.04	913.3	>2.5 eV
3-4		C₄₇H₃₆N₂O₄ MW=692.80	692.3	>2.5 eV
3-5		C₆₈H₅₁N₃O₄ MW=974.15	973.4	>2.5 eV
3-6		C₇₂H₄₇N₇O₄ MW=1073.37	11073.4	>2.5 eV

[0098] 实施例2. 器件应用实例:

[0099] 在一导电玻璃ITO表面, 经过溶剂、等离子清洗后, 溶液旋涂PEDOT 导电聚合物作为空穴注入层, 使用聚(三苯胺-9.9-二庚烷芴)溶液旋涂膜作为空穴传输层, 然后使用2%的主体材料/发光掺杂剂绿光Ir(Me-PPY)₃或红光Ir(piq-hex)₃(掺杂浓度8%重量)混合溶液旋涂后, 经过氮气下加热到160℃处理30分钟, 使其薄膜成为不熔不溶; 其次使用溶液旋涂一层TPBi(300 Å), 最后在一个本底真空达10⁻⁵ 帕的多源蒸发OLED 制备设备中, 蒸镀 电子注入层LiF(10 Å)/Al100 Å, 制备OLED 器件。使用不同的Host OLED 发光器件以便做比

较。对比主体材料：

[0100]

已知材料 PH	旋涂薄膜表面粗糙

[0101] 所有制成的OLED 器件经过封装后进行测试I-V-L和加速老化试验,结果总结如表2。

[0102] 表2:OLED 器件性能 (@1000 nits)

[0103]

器件	Dopant	Host	V _{on} (v)	LE Cd/A	λ _{max} (nm)	LT _{90%} (hrs) (6000nits)
A	Ir(MePpy) ₃	PH	5.9	33.9	520	180
B	Ir(piq-hex) ₃	PH	5.2	9.2	620	190
1	Ir(MePpy) ₃	1-1	4.6	38.3	520	231
2	Ir(MePpy) ₃	1-2	4.2	38.9	520	265
3	Ir(MePpy) ₃	1-3	4.3	42.9	520	225
4	Ir(MePpy) ₃	1-4	4.3	37.6	520	296
5	Ir(MePpy) ₃	1-5	4.0	48.0	520	215
6	Ir(MePpy) ₃	1-6	4.4	46.6	520	320
7	Ir(MePpy) ₃	1-7	4.6	45.0	520	315
8	Ir(piq-hex) ₃	1-8	3.7	12.6	620	320
9	Ir(MePpy) ₃	2-1	4.6	39.9	520	326
10	Ir(MePpy) ₃	2-2	3.9	37.4	520	361
11	Ir(piq-hex) ₃	2-2	3.6	13.6	620	273
12	Ir(MePpy) ₃	2-3	4.3	46.1	520	290
13	Ir(MePpy) ₃	2-4	4.6	50.6	520	273
14	Ir(MePpy) ₃	3-1	4.3	46.1	520	390
15	Ir(piq-hex) ₃	3-2	3.8	13.6	620	482
16	Ir(piq-hex) ₃	3-3	3.9	13.9	620	332
17	Ir(MePpy) ₃	3-4	4.3	46.1	520	290
18	Ir(MePpy) ₃	3-5	4.6	40.6	520	260
19	Ir(MePpy) ₃	3-6	4.1	50.6	520	273
20	Ir(MePpy) ₃	3-5:MCBP 1:1	3.8	55.6	520	412
21	Ir(MePpy) ₃	3-5:DBPP 1:1	3.8	56.9	520	430

[0104] 表2说明本发明化合物为例的主体材料应用于已知绿光(发光波长520 nm)、红光(发光波长620 nm) 掺杂发光OLED具有明显的提升发光性能,比现有的主体材料PH所对应的溶液制成的对比器件A、B,具有更高的发光效率LE(提升幅度在30%以上),且驱动电压更低,加速老化寿命LT_{90%}延长了50%以上时间;同时,本发明的化合物,如3-5与DBPP,MCBP辅

助主体材料混合所制备的器件20、21比较器件18,具有提升的电流效率和更长的老化寿命。

[0105] 以上表明,在一发达的五员芳杂环茚并咔唑的氮原子上连接一含芳杂稠合环可交联反应基团,有利于改善电荷平衡注入与发光稳定性,尤其是可获得可溶液成膜后通过化学交联发光层,然后可连续再次使用溶液成膜电子传输层ET,有利于获得低成本、大面积溶液制造的OLED器件。

[0106] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制。任何熟悉本领域的技术人员,在不脱离本发明技术方案范围情况下,都可利用上述揭示的技术内容对本发明技术方案做出许多可能的变动和修饰,或修改为等同变化的等效实施例。因此,凡是未脱离本发明技术方案的内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所做的任何简单修改、等同变化及修饰,均仍属于本发明技术方案的保护范围内。



图1

专利名称(译)	一种可交联有机半导体主体材料及其有机发光二极管应用		
公开(公告)号	CN106611823B	公开(公告)日	2018-07-10
申请号	CN201710038622.7	申请日	2017-01-19
[标]申请(专利权)人(译)	江西冠能光电材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	江西冠能光电材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	江西冠能光电材料有限公司		
[标]发明人	李晓常 殷正凯		
发明人	李晓常 殷正凯		
IPC分类号	H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0056		
审查员(译)	程健		
其他公开文献	CN106611823A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种有机发光二极管，其特征是所述的有机发光二极管由一个阴极，一个阳极以及阴极与阳极间的有机半导体层构成，其中有机半导体层中包含一有机发光层，含有一种可交联有机半导体主体材料，其通式为：其特征是在一发达的五员芳杂环茚并咔唑的氮原子上连接一含可交联反应基团芳杂稠合环，有利于在获得改善电荷平衡注入与发光稳定性基础上，便于进一步采用溶液成膜制成，经过交联获得不熔不溶稳定发光层，实现连续低成本溶液旋涂、喷墨打印多层OLED发光显示屏。

