



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109796961 A

(43)申请公布日 2019.05.24

(21)申请号 201910022175.5 C07D 409/12(2006.01)

(22)申请日 2019.01.10 C07D 333/76(2006.01)

(71)申请人 北京燕化集联光电技术有限公司 C07D 209/88(2006.01)

地址 102500 北京市房山区燕山东风街道 H01L 51/50(2006.01)

双泉路2号(地毯厂内)11号楼3幢 H01L 51/54(2006.01)

(72)发明人 班全志 李小赢 程丹丹 曹占广  
黄春雪 郭林林 段陆萌 杭德余  
李继响 李仲庆

(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 王文君 陈征

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07C 209/60(2006.01)

C07C 211/61(2006.01)

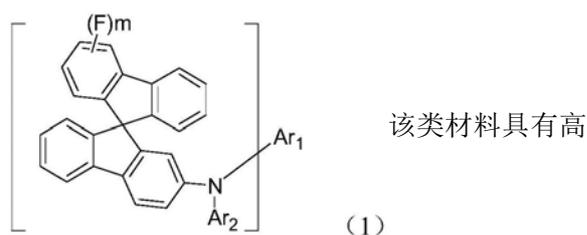
权利要求书6页 说明书14页

(54)发明名称

一种OLED发光材料及其制备和应用

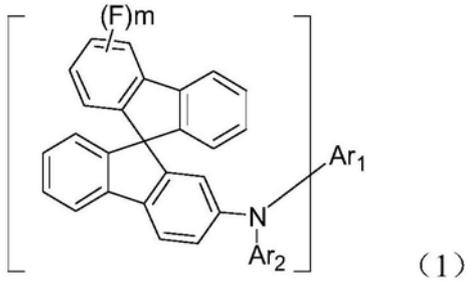
(57)摘要

本发明属于有机电致发光显示技术领域,具体涉及一种OLED发光材料及其制备和应用,具有如通式1所示的结构:

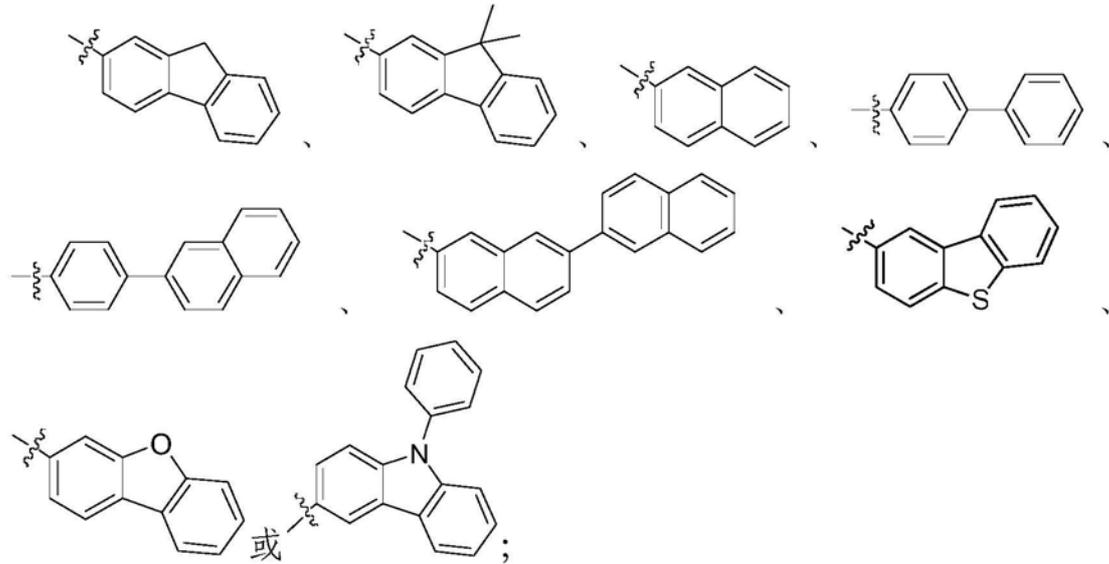


的空穴迁移率,较好的薄膜稳定性和适合的分子能级,高的发光效率,可以被应用在有机电致发光领域,作为空穴传输材料使用。

1. 一种OLED发光材料,其特征在于,具有如通式1所示的结构:



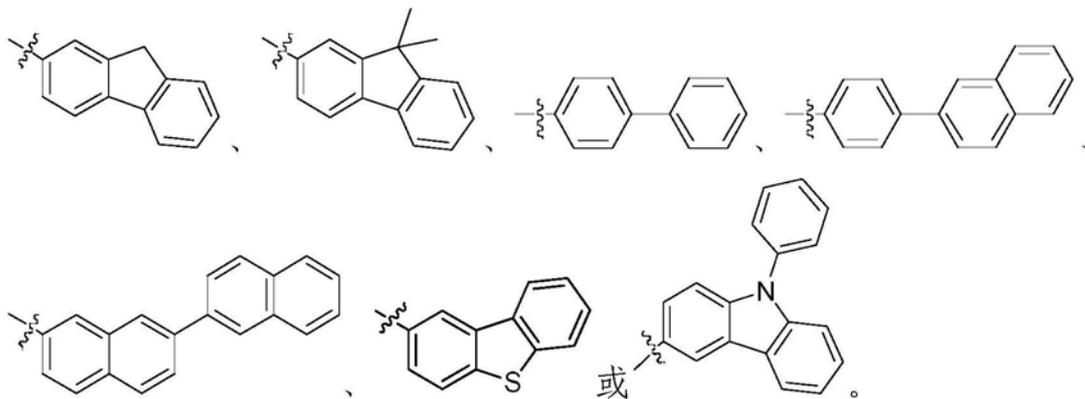
在通式1中,Ar<sub>1</sub>或Ar<sub>2</sub>均选自:



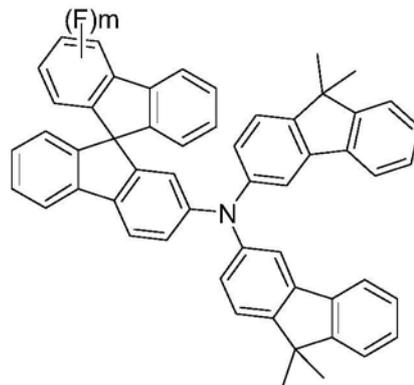
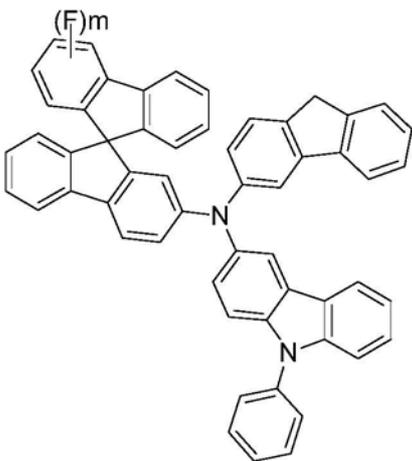
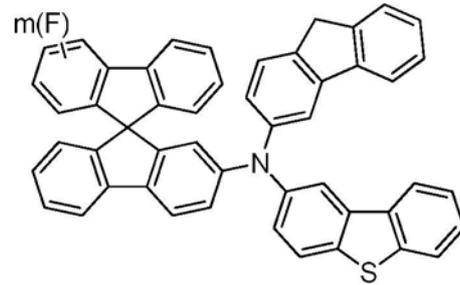
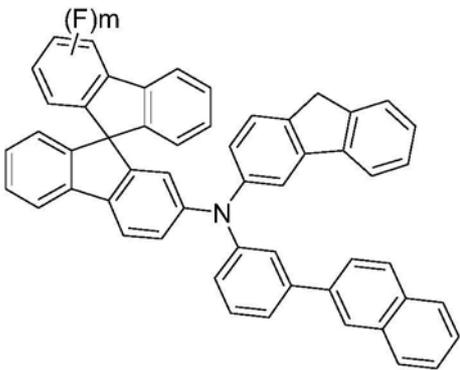
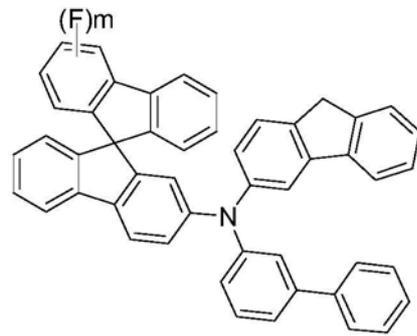
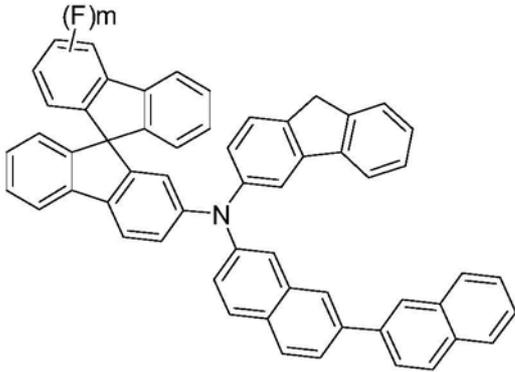
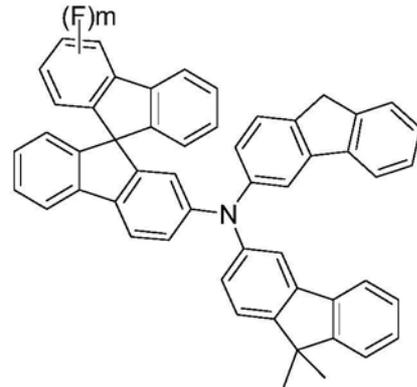
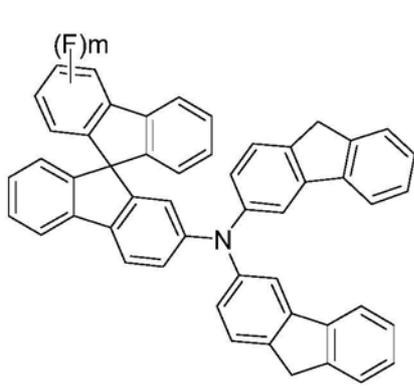
m为1至4的整数;

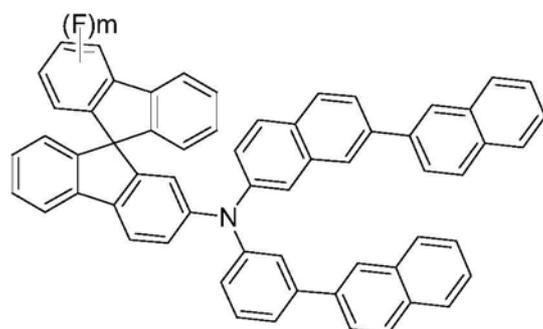
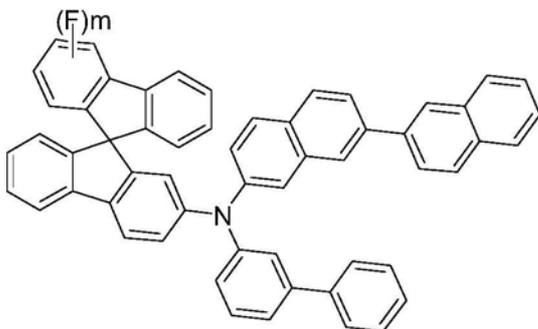
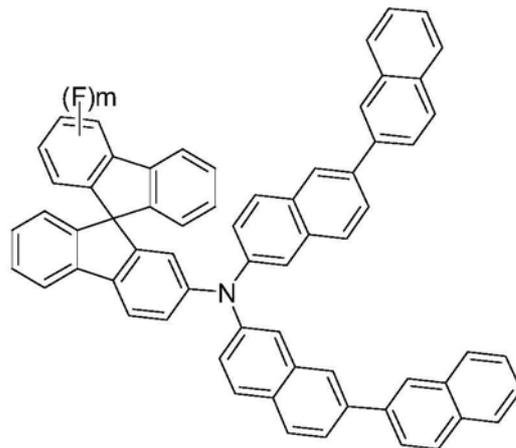
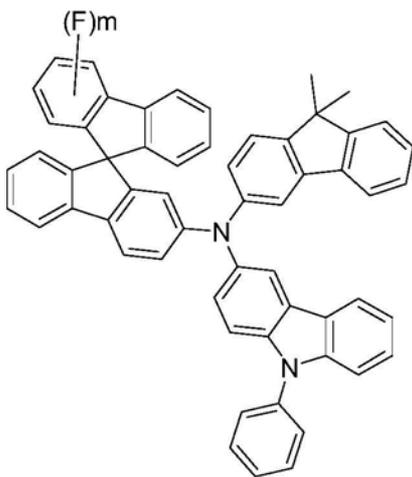
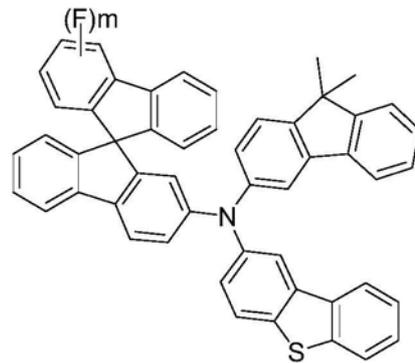
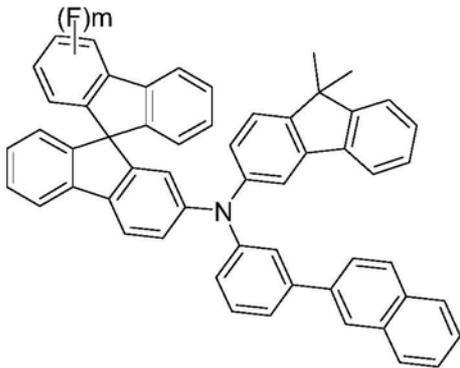
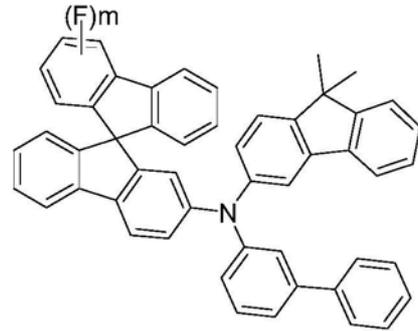
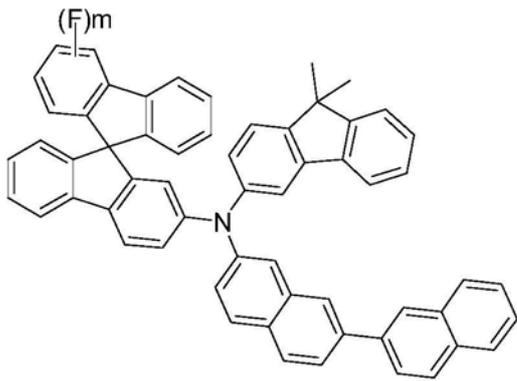
表示取代位。

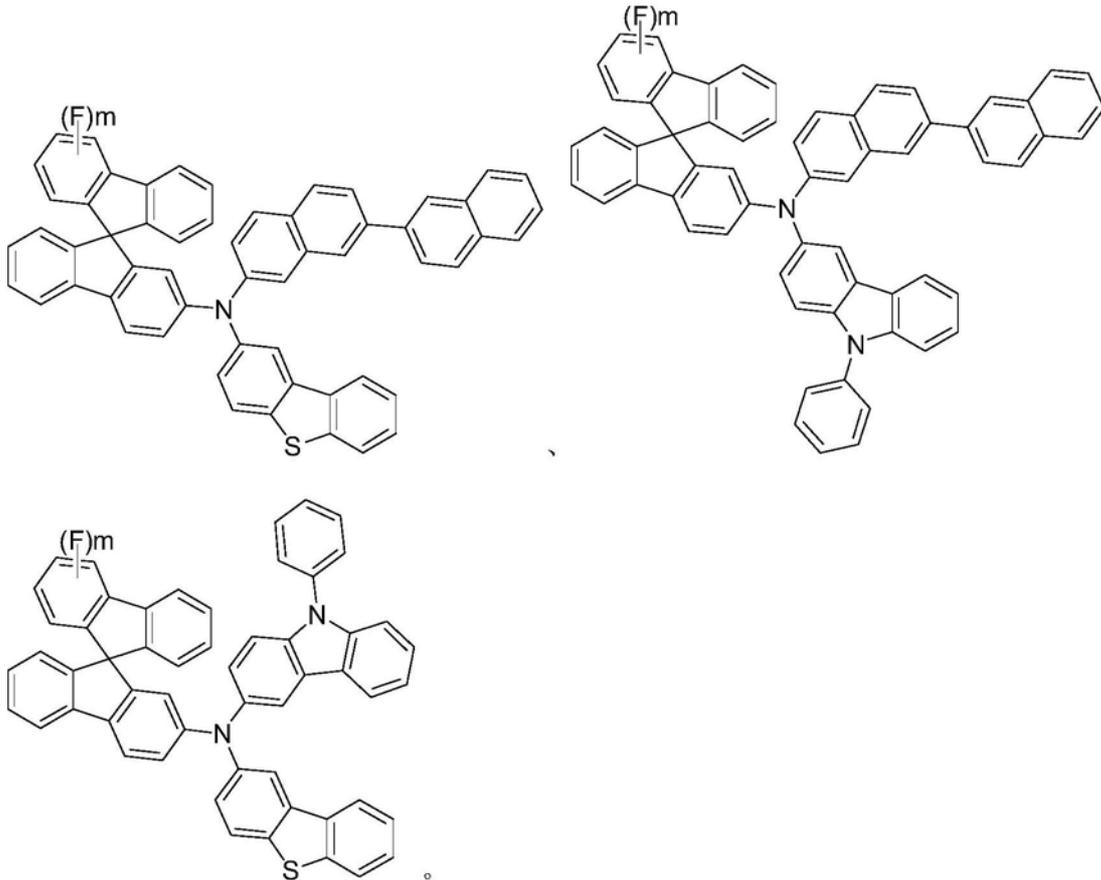
2. 根据权利要求1所述的OLED发光材料,其特征在于,Ar<sub>1</sub>或Ar<sub>2</sub>均选自:



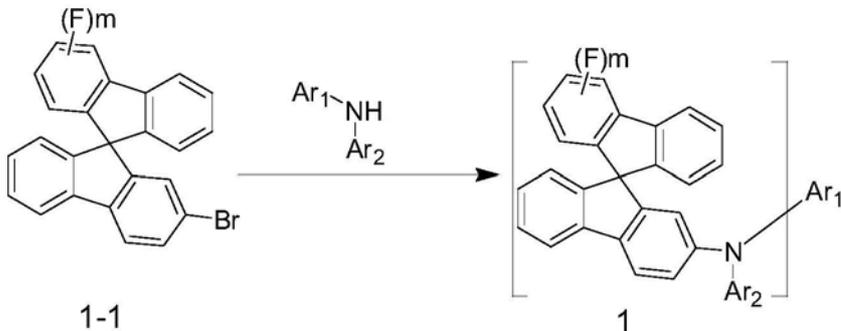
3. 根据权利要求1或2所述的OLED发光材料,其特征在于,所述有机材料选自如下化合物的一种:







4. 权利要求1~3任一项所述OLED发光材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:



以化合物1-1为起始原料,与  $\text{Ar}_1\text{-NH-Ar}_2$  发生偶联反应,得到化合物1;

其中,Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>和m的指代与权利要求1-3任一项所述相同。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,反应的过程中以甲苯为溶剂,以乙酸钡和三叔丁基膦为催化剂,以叔丁醇钾为碱,反应过程中用氮气进行保护,反应在温度80~90℃的条件下进行。

6. 权利要求1~3任一项所述OLED发光材料在制备有机电致发光器件中的应用;优选的,所述OLED发光材料在制备所述有机电致发光器件中的空穴传输层中的应用。

7. 一种有机电致发光器件,其特征在于,所述器件中空穴传输层的材料为权利要求1~3任一项所述的OLED发光材料。

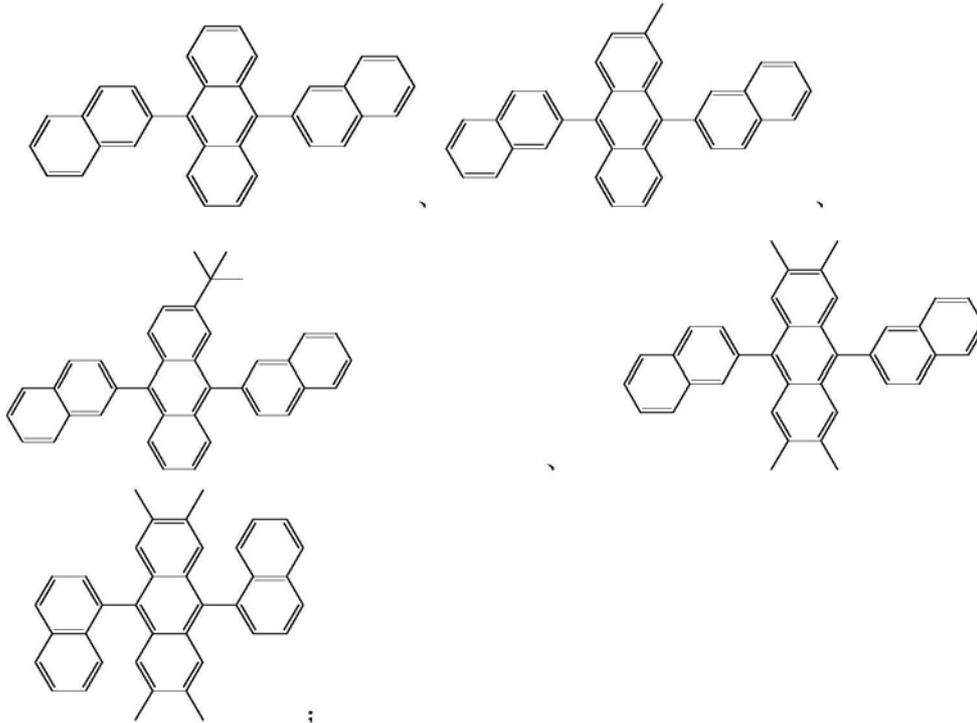
8. 根据权利要求7所述的发光器件,其特征在于,所述发光器件依次包括层叠设置的透

明基片、阳极层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层、电子注入层和阴极层。

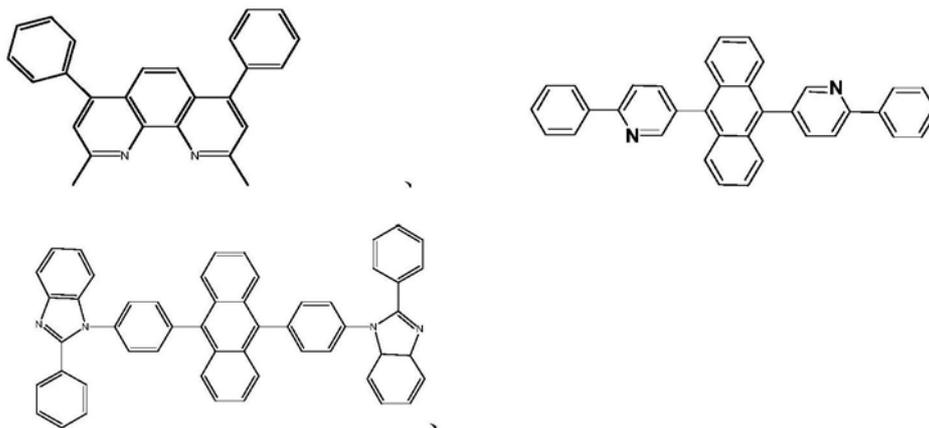
9. 根据权利要求8所述的发光器件,其特征在于,构成所述阳极层的材料为无机材料;优选的,所述无机材料为氧化铟锡、氧化锌、氧化锡锌、金、银或铜中的至少一种,更优选氧化铟锡;

构成所述空穴传输层的材料为式1所示的化合物;

构成所述有机发光层的材料由主体材料组成;优选的,所述主体材料为如下化合物中的任意一种:



构成所述电子传输层的材料选自以下化合物中的任意一种:



构成所述电子注入层的材料选自LiF, Li<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种,优选LiF;

构成所述阴极的材料选自锂、镁、银、钙、锶、铝、铟、铜、金和银中的一种,优选铝。

10. 根据权利要求8所述的发光器件,其特征在于,

所述空穴传输层的厚度为10-50nm,优选为40nm;

所述有机发光层的厚度为10-100nm,优选为50nm;

所述电子传输层的厚度为10-30nm,优选为20nm;

所述电子注入层的厚度为5-30nm,优选为10nm;  
所述阴极的厚度为50-110nm,优选为60nm。

## 一种OLED发光材料及其制备和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型有机材料,及其在有机电致发光器件中的应用,属于有机电致发光显示技术领域。

### 背景技术

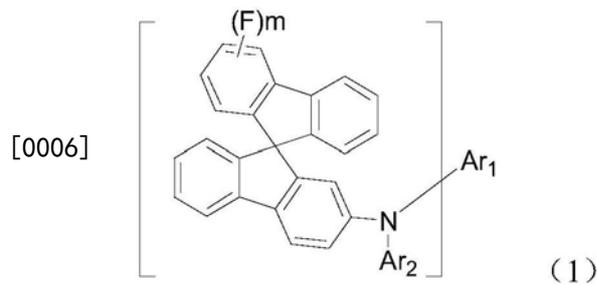
[0002] 有机电致发光(OLED)材料在信息显示材料、有机光电子材料等领域中的应用具有极大的研究价值和美好的应用前景。随着多媒体信息技术的发展,对平板显示器件性能的要求越来越高。目前主要的显示技术有等离子显示器件、场发射显示器件和有机电致发光显示器件(OLED)。其中,OLED具有自身发光、低电压直流驱动、全固化、视角宽、颜色丰富等一系列优点,与液晶显示器件相比,OLED不需要背光源,视角更宽,功耗低,其响应速度是液晶显示器件的1000倍,因此,OLED具有更广阔的应用前景。

[0003] 目前报道的有机空穴传输材料由于分子量普遍较小,材料的玻璃化温度较低,在材料使用过程中,反复充电放电,材料容易结晶,薄膜的均一性被破坏,从而影响材料使用寿命。因此,开发稳定高效的有机空穴传输材料,从而降低驱动电压,提高器件发光效率,延长器件寿命,具有很重要的实际应用价值。

### 发明内容

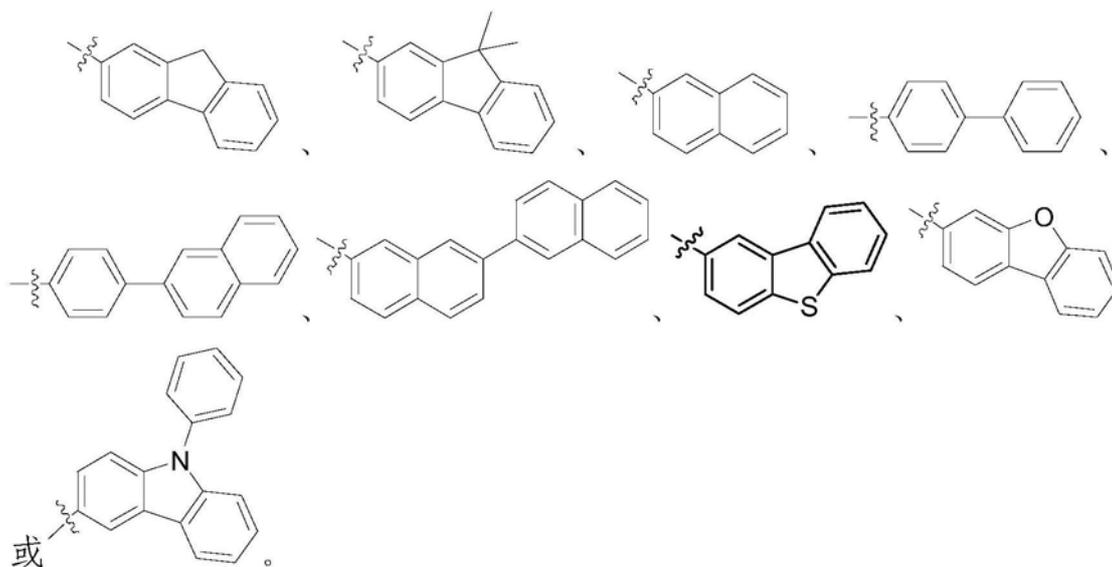
[0004] 本发明的目的在于提供可进行低电压驱动、长寿命并且已高效率化的OLED元件、以及可提供这样的OLED元件的化合物。

[0005] 本发明所述的化合物具有如通式1所示结构:



[0007] 在通式1中,Ar<sub>1</sub>,Ar<sub>2</sub>均选自:

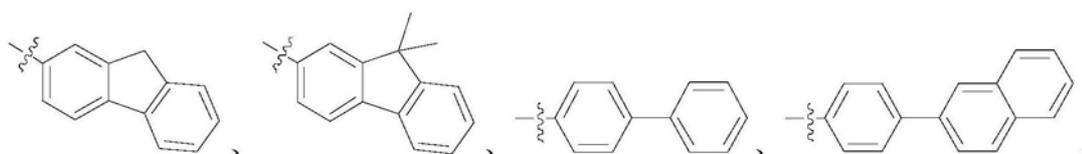
[0008]



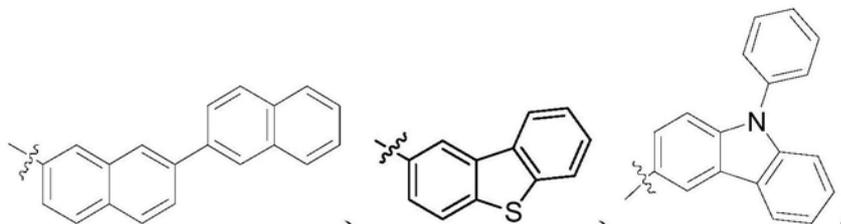
[0009] m选自1至4的整数；

[0010] 表示取代位。

[0011] 优选的,在通式I中:

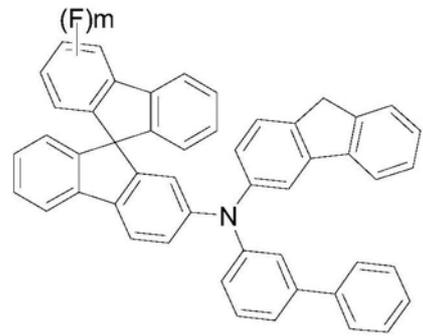
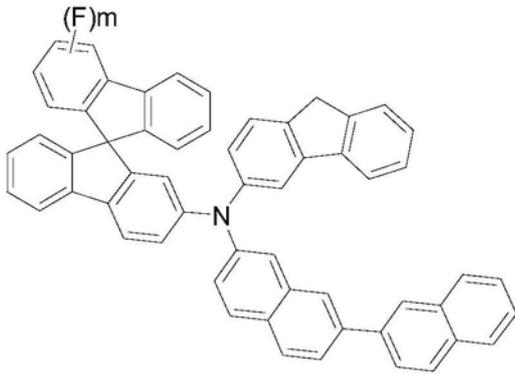
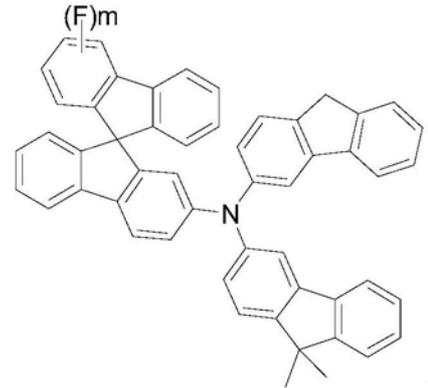
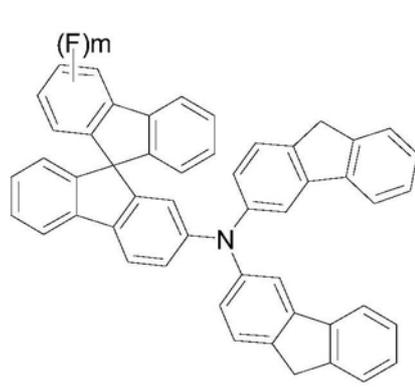
[0012] Ar<sub>1</sub>或Ar<sub>2</sub>均选自:

[0013]

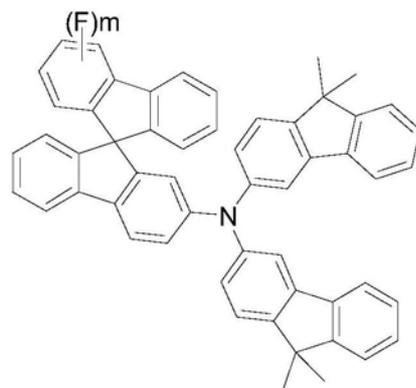
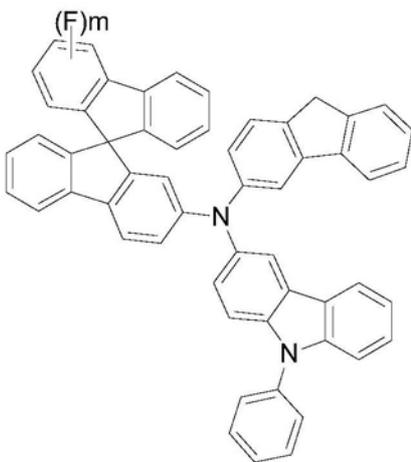
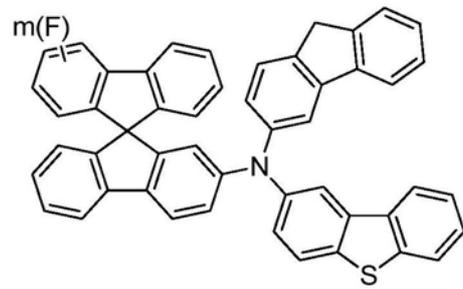
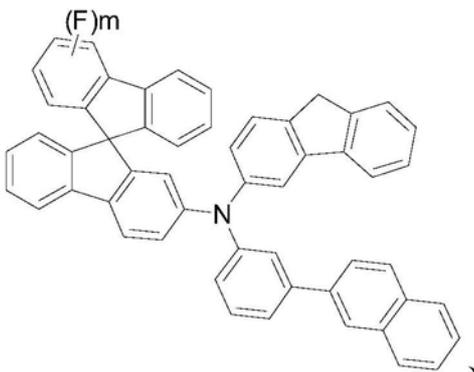


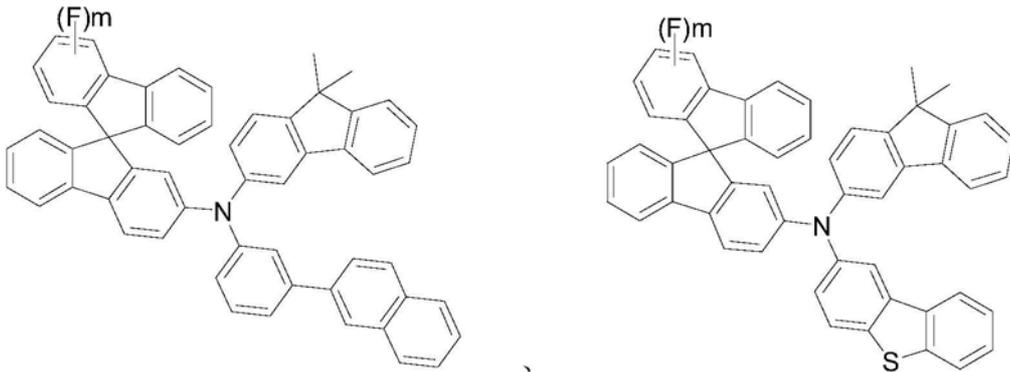
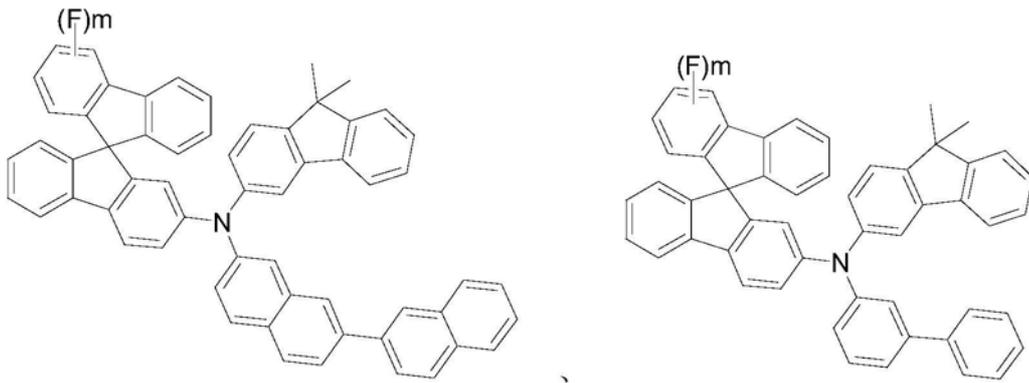
[0014] m为1至4的整数。

[0015] 作为进一步优选的技术方案,所述有机材料选自如下化合物的一种:

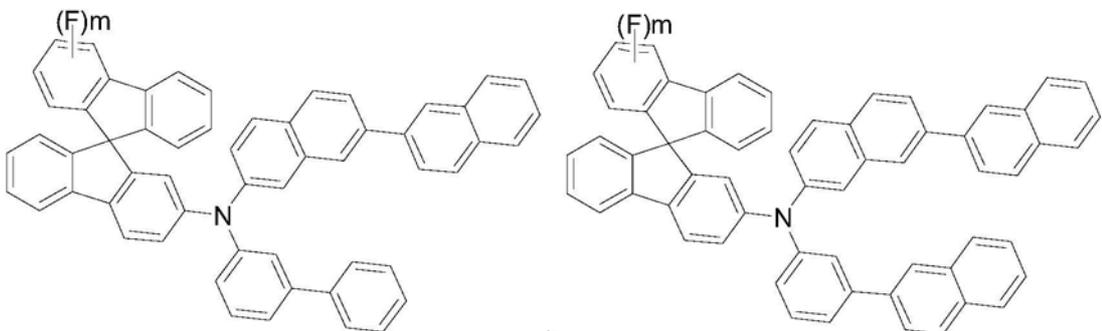
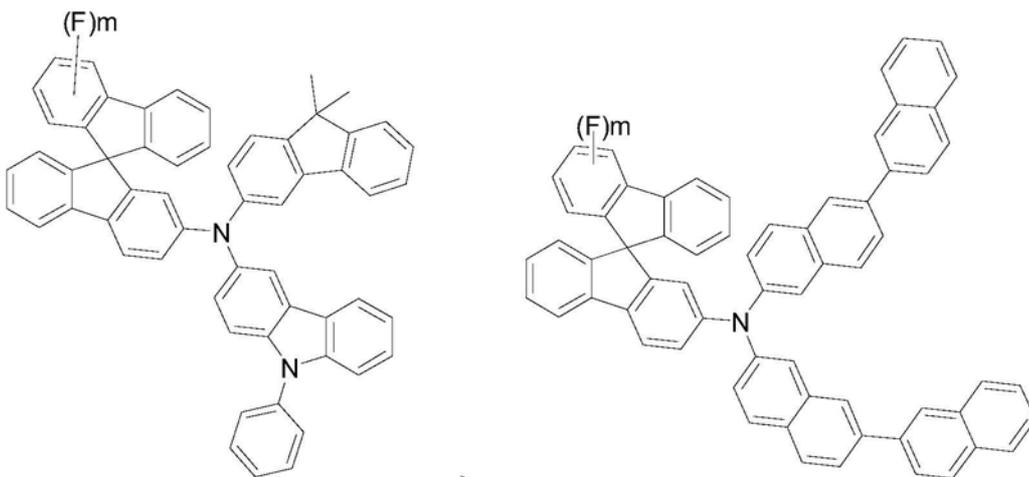


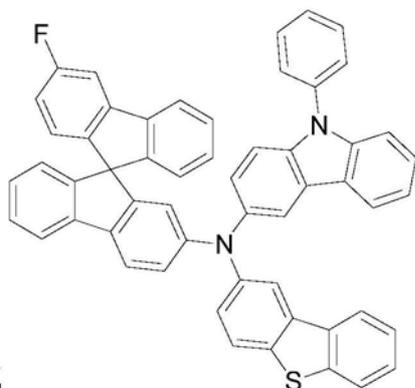
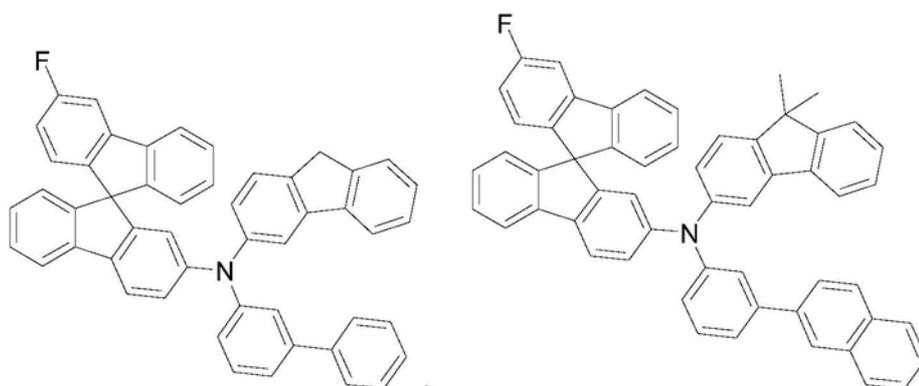
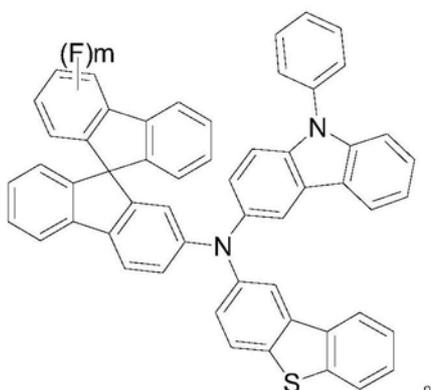
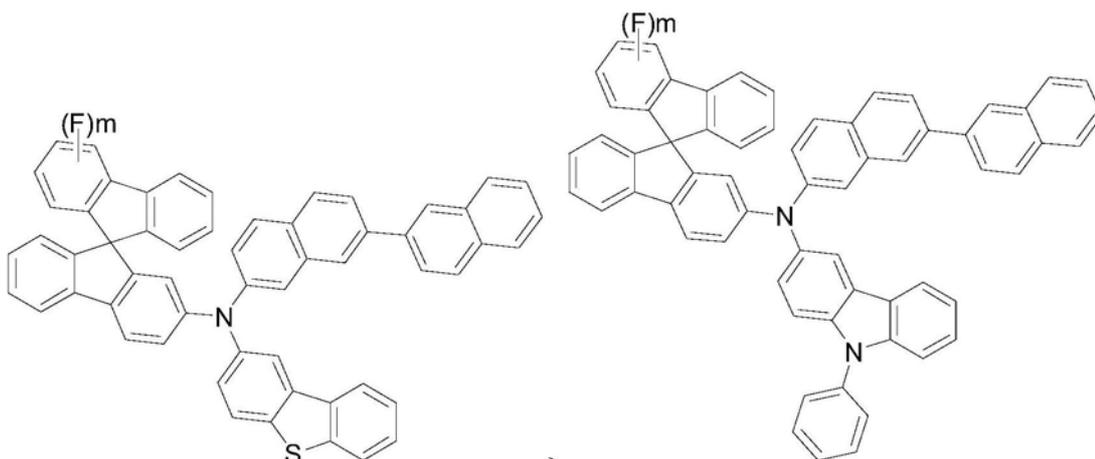
[0016]





[0017]

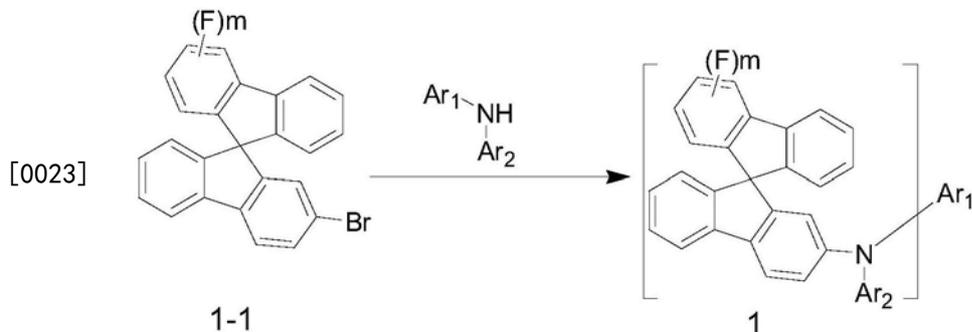




[0021] 上述有机材料以螺二芴为主体,从而提高玻璃化温度,分子热稳定性强,具有合适的HOMO和LUMO能级和较高的 $E_g$ ,可以有效地提升光电性能以及OLED器件寿命。同时引

入芳胺类基团,与单纯的螺二芴相比具有更好的平面结构和共轭体系,合成、提纯比较简单,成本低廉,同时苯环上含有氟原子,从而可以增大分子间的距离,防止化合物之间的缔合,降低了分子的堆砌的几率。蒸镀时不容易发生结晶化,应用到OLED器件中可有效提高OLED成品率,可以有效地提高发光效率,成膜性好。

[0022] 本发明同时提供了上述有机材料的制备方法,包括如下步骤:



[0024] 以化合物1-1为起始原料,与  $\text{Ar}_1\text{-NH-Ar}_2$  发生偶联反应,得到化合物1;

[0025] 其中,Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>和m的指代与说明书前述部分的指代相同。

[0026] 上述的步骤本领域技术人员可采用已知的常见手段来实现,如选择合适的催化剂,溶剂,确定适宜的反应温度,时间等,本发明对此不作特别限定。

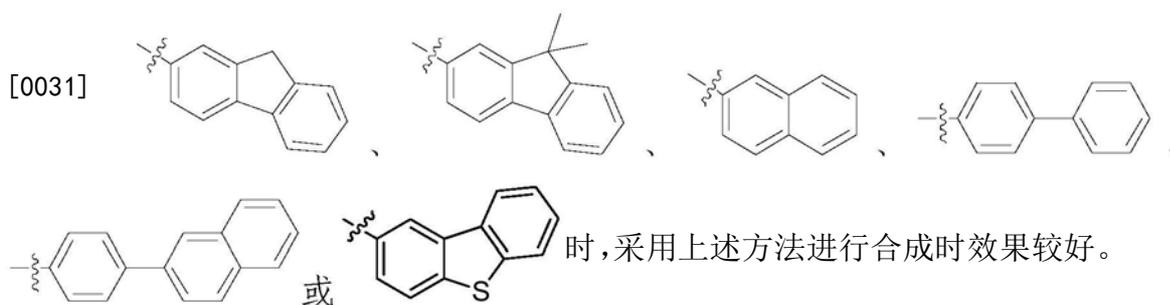
[0027] 作为优选地,上述制备方法包括如下步骤:

[0028] 以化合物1-1为起始原料,以甲苯为溶剂,以乙酸钼和三叔丁基磷为催化剂,叔丁

醇钾为碱,氮气保护,控温80-90℃,化合物1-1与  $\text{Ar}_1\text{-NH-Ar}_2$  发生偶联反应,得到化合物1。

[0029] 其中,Ar<sub>1</sub>、Ar<sub>2</sub>和m的指代与说明书前述部分的指代相同。

[0030] 优选的,当Ar<sub>1</sub>,Ar<sub>2</sub>为:



[0032] 本发明还提供了一种有机电致发光器件,其有机功能层中包括上述通式化合物,该类化合物用作有机功能层中的空穴传输材料。

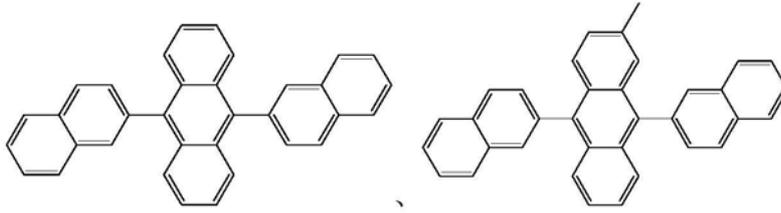
[0033] 优选地,上述有机电致发光器件由下至上依次由透明基片、阳极层、空穴传输层、有机发光层、电子传输层、电子注入层和阴极层组成。

[0034] 优选的,构成所述透明基片的材料为玻璃基板或柔性基片;

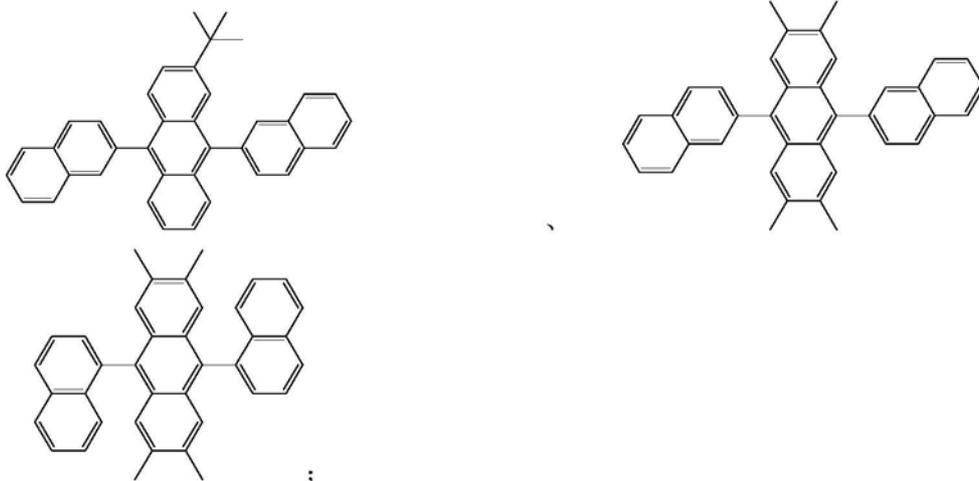
[0035] 基片可以使用传统有机发光器件中的基板,例如:玻璃或塑料。

[0036] 优选的,构成所述阳极层的材料为无机材料;其中,所述无机材料具体为氧化铟锡(ITO)、氧化锌、氧化锡锌、金、银或铜中的至少一种,优选氧化铟锡(ITO);

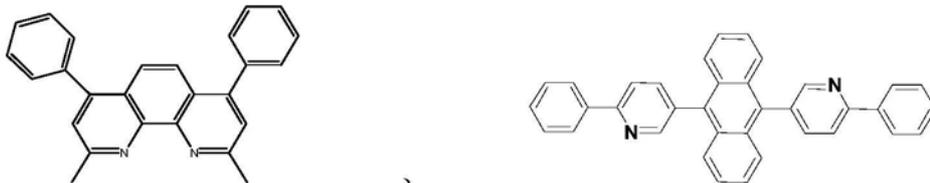
- [0037] 在本发明的器件制作中优选选用玻璃基板,ITO作阳极材料。  
 [0038] 构成所述空穴传输层的材料为式I所示的化合物;  
 [0039] 构成所述有机发光层的材料由主体材料组成;  
 [0040] 其中,所述主体材料为如下化合物中的任意一种:



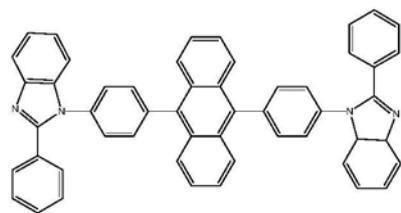
[0041]



- [0042] 构成所述电子传输层的材料选自以下化合物中的任意一种:



[0043]



- [0044] 构成所述电子注入层的材料选自LiF, Li<sub>2</sub>O, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的一种, 优选LiF。  
 [0045] 构成所述阴极的材料选自锂、镁、银、钙、锶、铝、铟、铜、金和银中的一种, 优选铝。  
 [0046] 具体的,  
 [0047] 所述空穴传输层的厚度为10-50nm, 优选为40nm;  
 [0048] 所述有机发光层的厚度为10-100nm, 优选为50nm;  
 [0049] 所述电子传输层的厚度为10-30nm, 优选为20nm;  
 [0050] 所述电子注入层的厚度为5-30nm, 优选为10nm;  
 [0051] 所述阴极的厚度为50-110nm, 优选为60nm。  
 [0052] 本发明提供的新型OLED材料以9,9'螺二芴为主体, 以胺类化合物为端基, 通过在

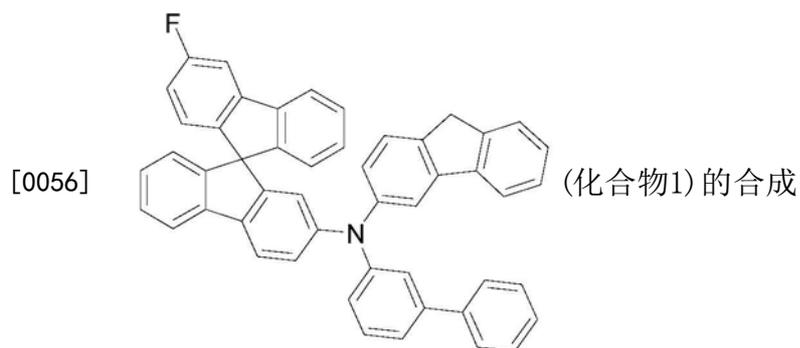
多环芳香族化合物的活泼位置,引入具有空穴传输性能的取代基芳胺基类基团,获得了一类具有空穴传输性能的新型OLED材料。该类材料具有高的空穴迁移率,较好的薄膜稳定性和适合的分子能级,高的发光效率,可以被应用在有机电致发光领域,作为空穴传输材料使用。

### 具体实施方式

[0053] 本发明中所用的三叔丁基膦、叔丁醇钾、乙酸钡、芳胺类化合物等化工原料均可在国内化工产品市场方便买到。

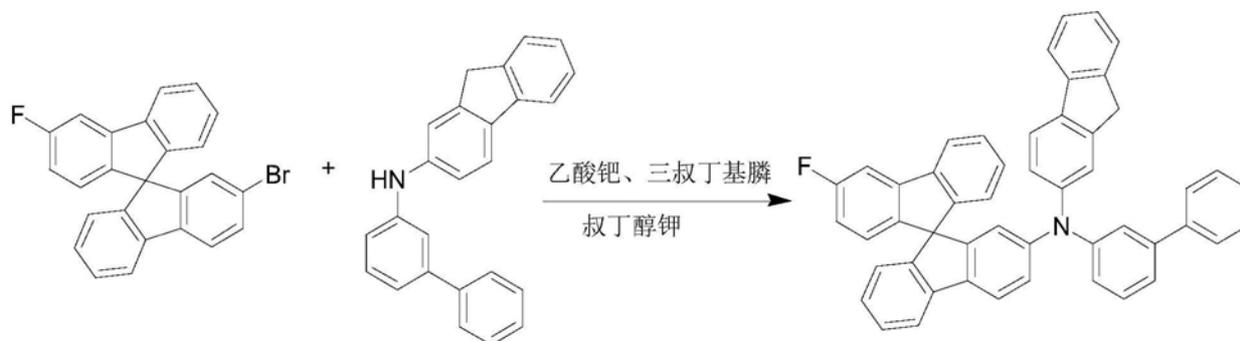
[0054] 在本发明中的化合物合成都可参照实施例1方法进行。下面阐述本发明中部分主要化合物的合成方法。

[0055] 实施例1



[0057] 合成路线如下:

[0058]



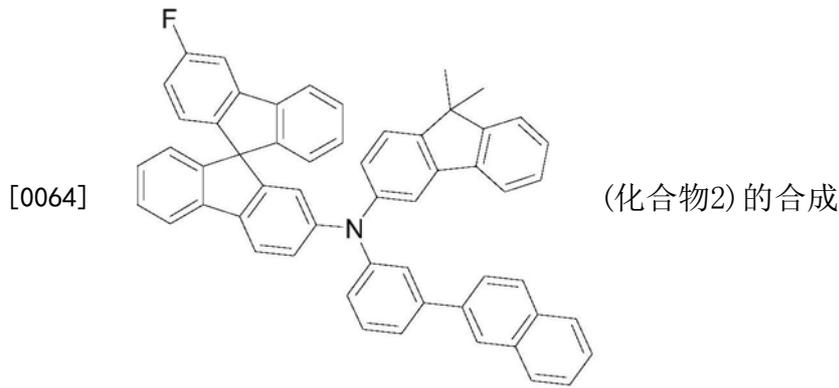
[0059] 化合物1

[0060] 化合物1的合成

[0061] 500毫升三口瓶,配磁力搅拌,氩气置换后依次加入叔丁醇钾18.1g (0.188mol)、联苯-3-基-(9H-芴-2-基)-胺50.01g (纯度99%,0.15mol)和甲苯100ml。再次氩气置换后依次加入1.6ml三叔丁基膦和0.23g乙酸钡。加完后,加热升温至85℃。开始滴加在由41.33g含氟螺二芴溴取代基类化合物(纯度99%,0.1mol)和100ml甲苯组成的溶液,控温80-90℃。降温至50℃,加入100ml去离子水水解,搅拌10分钟,过滤,滤饼用DMF反复煮沸几次,得到59.92g黄色产物,纯度99%,产率90%。

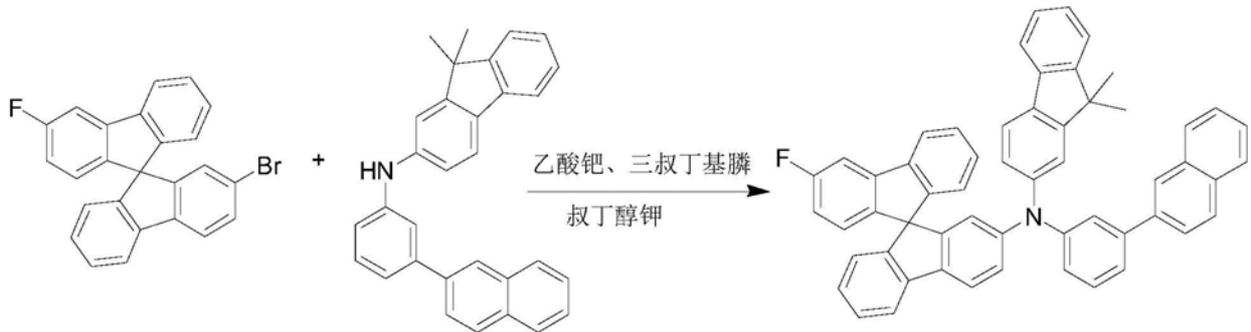
[0062] 产物MS (m/e): 665.79;元素分析 (C<sub>50</sub>H<sub>32</sub>FN): 理论值C: 90.20%, H: 4.84%, F: 2.85%, N: 2.10%;实测值C: 90.19%, H: 4.85%, F: 2.85%, N: 2.10%。

[0063] 实施例2



[0065] 合成路线如下:

[0066]



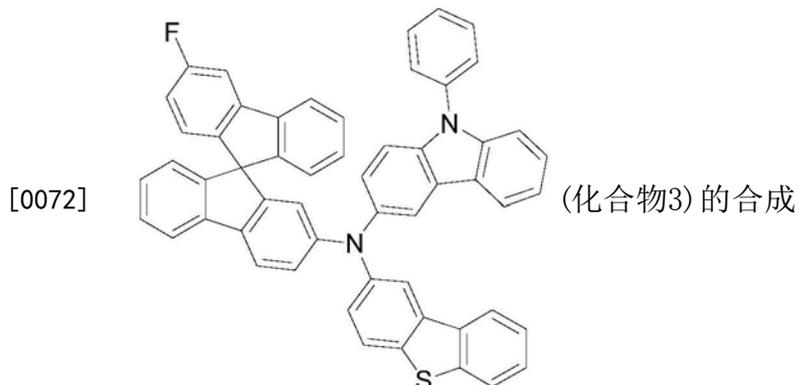
[0067] 化合物2

[0068] 化合物2的合成

[0069] 500毫升三口瓶,配磁力搅拌,氩气置换后依次加入叔丁醇钾18.1g (0.188mol)、(9,9-二甲基-9H-芴-2-基)-(3-萘基-2-基-苯基)-胺61.73g (纯度99%,0.15mol) 和甲苯100ml。再次氩气置换后依次加入1.6ml三叔丁基磷和0.23g乙酸钾。加完后,加热升温至85℃。开始滴加在由41.33g含氟螺二芴溴取代基类化合物(纯度99%,0.1mol) 和100ml甲苯组成的溶液,控温80-90℃。降温至50℃,加入100ml去离子水水解,搅拌10分钟,过滤,滤饼用DMF反复煮沸几次,得到67.70g黄色产物,纯度99%,产率91%。

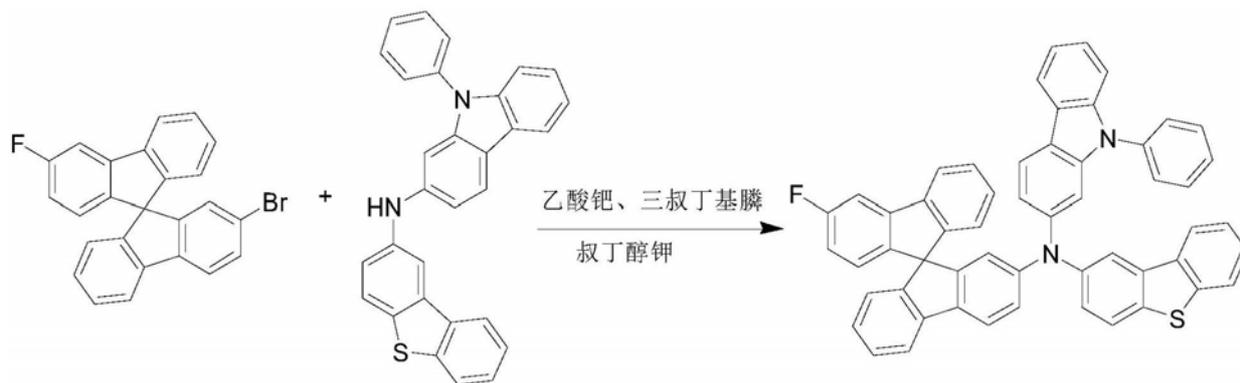
[0070] 产物MS (m/e) : 743.91;元素分析 (C<sub>56</sub>H<sub>38</sub>FN) : 理论值C: 90.41%, H: 5.15%, F: 2.55%, N: 1.88%; 实测值C: 90.40%, H: 5.15%, F: 2.55%, N: 1.88%。

[0071] 实施例3



[0073] 合成路线如下:

[0074]



[0075] 化合物3

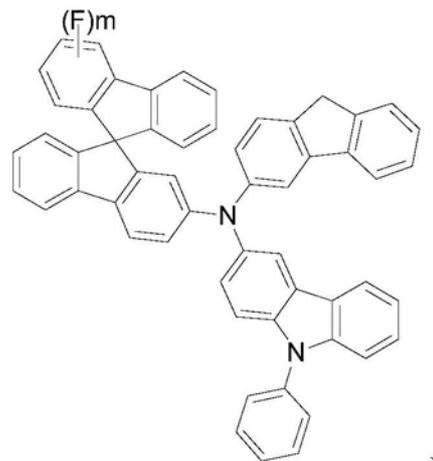
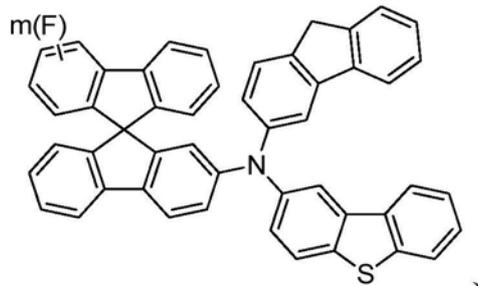
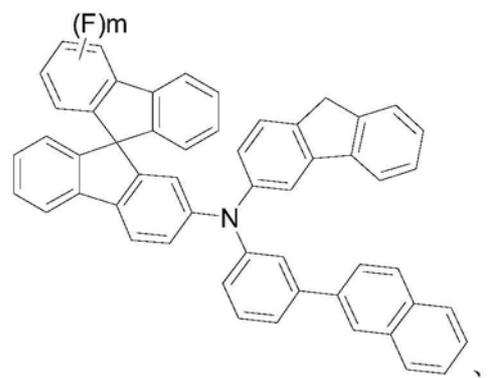
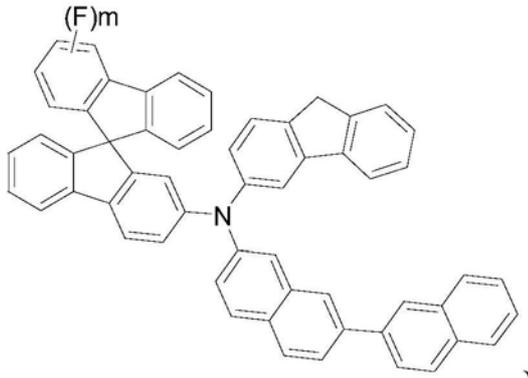
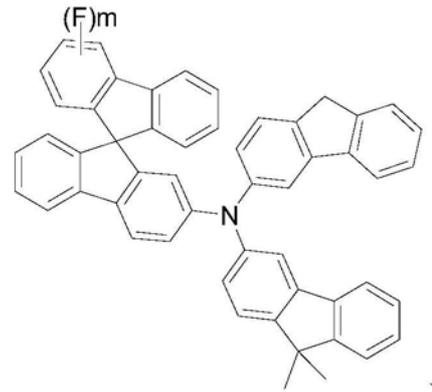
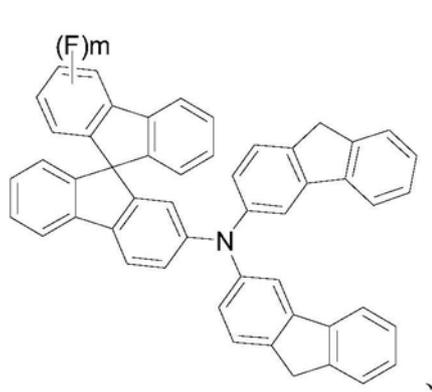
[0076] 化合物3的合成

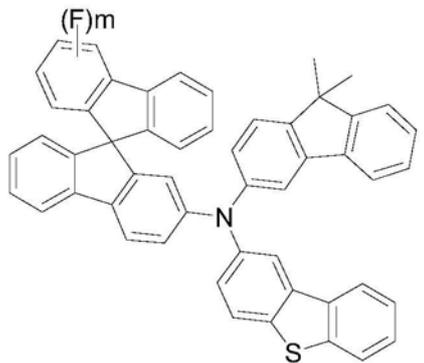
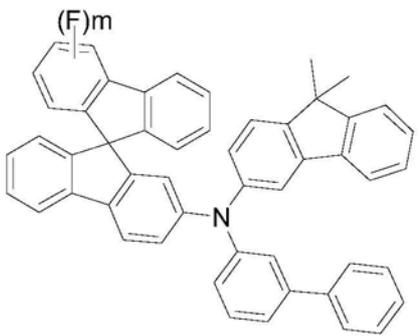
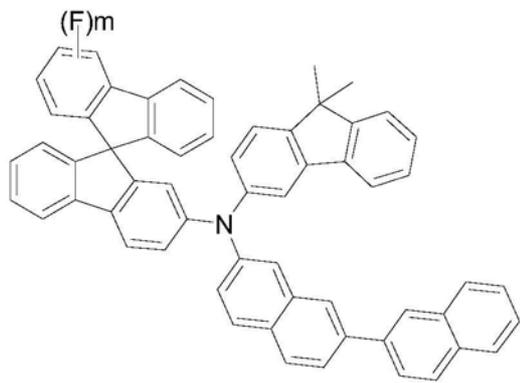
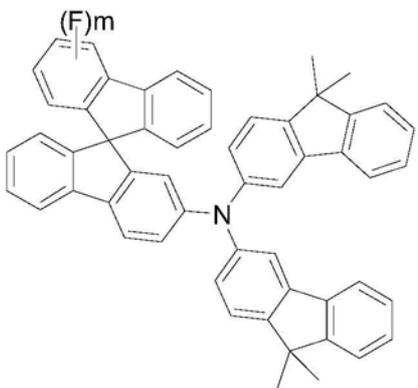
[0077] 500毫升三口瓶,配磁力搅拌,氩气置换后依次加入叔丁醇钾18.1g (0.188mol)、二苯并噻吩-2-基-(9-苯基-9H-咔唑-2-基)-胺66.08g (纯度99%,0.15mol) 和甲苯100ml。再次氮气置换后依次加入1.6ml三叔丁基膦和0.23g乙酸铯。加完后,加热升温至85℃。开始滴加在由41.33g含氟螺二苈溴取代基类化合物 (纯度99%,0.1mol) 和100ml甲苯组成的溶液,控温80-90℃。降温至50℃,加入100m去离子水水解,搅拌10分钟,过滤,滤饼用DMF反复煮沸几次,得到67.70g黄色产物,纯度99%,产率90%。

[0078] 产物MS (m/e) :772.93;元素分析 (C<sub>55</sub>H<sub>33</sub>FN<sub>2</sub>S) :理论值C:85.47%,H:4.30%,F:2.46%,N:3.62%,S:4.15%;实测值C:85.45%,H:4.32%,F:2.46%,N:3.62%,S:4.15%。

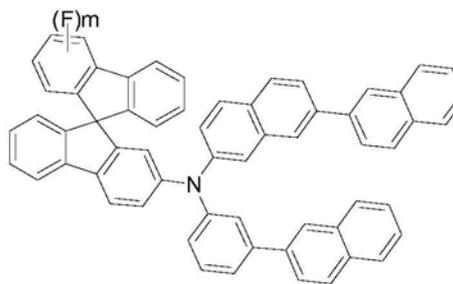
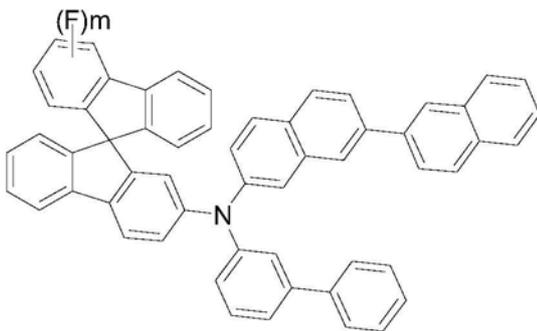
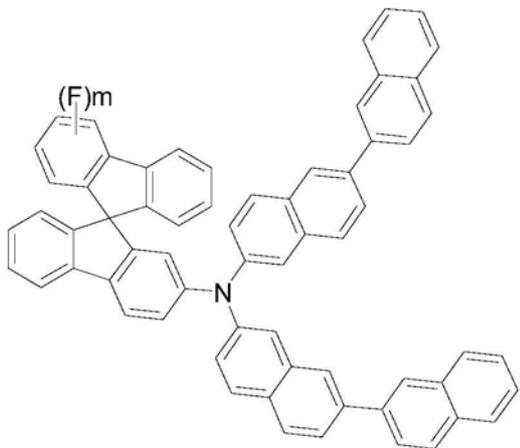
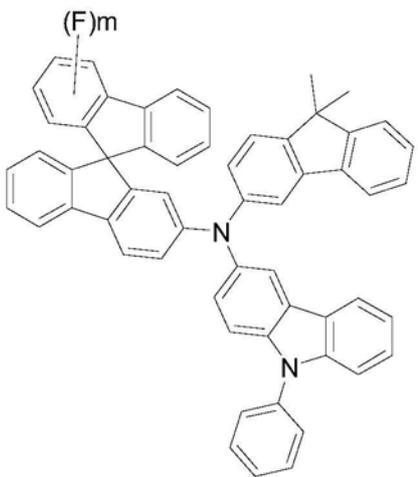
[0079] 依据实施例1、实施例2和实施例3的技术方案,只需要简单替换对应的原料,不改变任何实质性操作,可以合成以下化合物。

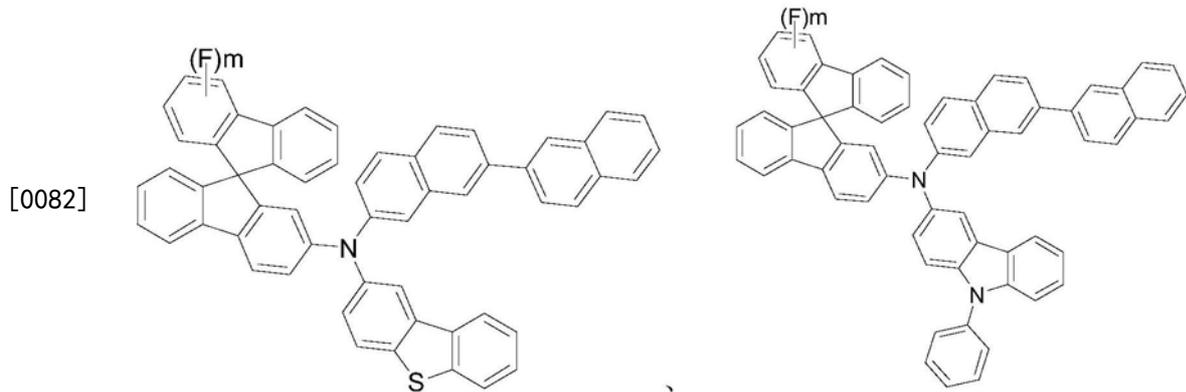
[0080]





[0081]



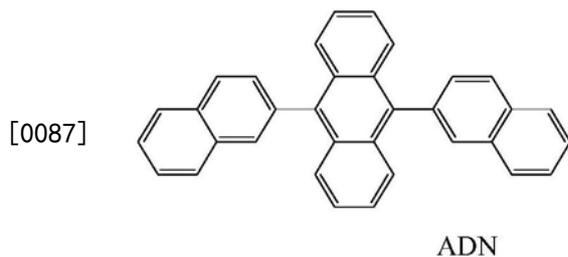


[0083] 实施例4制备器件OLED-1~OLED-4

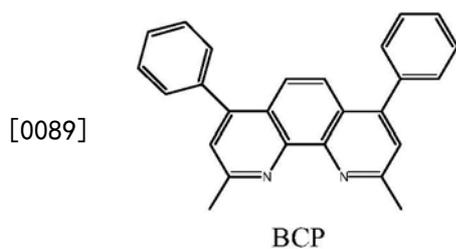
[0084] 1) 将涂布了ITO导电层的玻璃基片在清洗剂中超声处理30分钟,在去离子水中冲洗,在丙酮/乙醇混合溶剂中超声30分钟,在洁净的环境下烘烤至完全干燥,用紫外光清洗机照射10分钟,并用低能阳离子束轰击表面。

[0085] 2) 把上述处理好的ITO玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-4}$ Pa,在上述阳极层膜上蒸镀一层实施例1制备所得归属式I的化合物1为空穴传输层,蒸镀速率为0.2nm/s,蒸镀膜厚为40nm;

[0086] 3) 在空穴传输层上继续蒸镀ADN作为主体材料,作为器件的有机发光层,蒸镀速率为0.2nm/s,蒸镀所得有机发光层的膜厚为50nm;



[0088] 4) 在有机发光层上继续蒸镀一层化合物BCP作为器件的电子传输层,蒸镀速率为0.2nm/s,蒸镀膜厚为20nm;



[0090] 5) 在电子传输层之上继续蒸镀一层LiF作为器件的电子注入层,蒸镀速率为0.2nm/s,蒸镀膜厚为10nm;

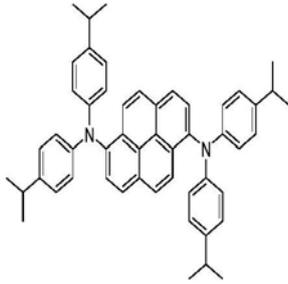
[0091] 6) 在电子注入层之上继续蒸镀一层Al作为器件的阴极,蒸镀速率为0.2nm/s,蒸镀膜厚为60nm;得到本发明提供的OLED器件,记为OLED-1;

[0092] 按照与上相同的步骤,将步骤2)中的化合物1替换为实施例2制备所得化合物2,得到本发明提供的OLED-2;

[0093] 按照与上相同的步骤,将步骤2)中的化合物1替换为实施例3制备所得化合物3,得到本发明提供的OLED-3;

[0094] 按照与上相同的步骤,将步骤2)中的化合物1替换为NPB,得到对比器件OLED-4;

[0095]



[0096] NPB(对比化合物1)

[0097] 所得器件OLED-1至OLED-4的性能检测结果如表1所示。

[0098] 表1、OLED-1至OLED-4的性能检测结果

[0099]

器件编号	电子传输材料	评价结果			
		要求亮度 cd/m <sup>2</sup>	启亮电压 (V)	电流效率 cd/A	寿命 (LT 90) (小时)
OLED-1	化合物1	1000.00	3.0	61.5	9000
OLED-2	化合物2	1000.00	3.5	62.2	9000
OLED-3	化合物3	1000.00	3.2	63.0	9000
OLED-4	NPB	1000.00	6.3	37.5	5000

[0100] 由上可知,利用本发明提供的式I所示有机材料制备成的器件OLED-1至OLED-4的起亮电压更低,在亮度相同的条件下,电流效率明显比NPB作为空穴传输材料的器件OLED-4高很多,而且器件的寿命明显延长很多。

[0101] 尽管结合实施例对本发明进行了说明,但本发明并不局限于上述实施例,应当理解,在本发明构思的引导下,本领域技术人员可进行各种修改和改进,所附权利要求概括了本发明的范围。

专利名称(译)	一种OLED发光材料及其制备和应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN109796961A</a>	公开(公告)日	2019-05-24
申请号	CN201910022175.5	申请日	2019-01-10
[标]申请(专利权)人(译)	北京燕化集联光电技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	北京燕化集联光电技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	北京燕化集联光电技术有限公司		
[标]发明人	班全志 李小赢 程丹丹 曹占广 黄春雪 郭林林 段陆萌 杭德余 李继响 李仲庆		
发明人	班全志 李小赢 程丹丹 曹占广 黄春雪 郭林林 段陆萌 杭德余 李继响 李仲庆		
IPC分类号	C09K11/06 C07C209/60 C07C211/61 C07D409/12 C07D333/76 C07D209/88 H01L51/50 H01L51/54		
代理人(译)	王文君 陈征		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

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OLED发光材料及其制备和应用，具有如通式1所示的结构：该类材料具有高的空穴迁移率，较好的薄膜稳定性和适合的分子能级，高的发光效率，可以被应用在有机电致发光领域，作为空穴传输材料使用。

