



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106916585 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(21)申请号 201710031409.3

(22)申请日 2017.01.17

(71)申请人 北京大学深圳研究生院

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区H栋208室

(72)发明人 孟鸿 李珂

(74)专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事务所(普通合伙) 44268

代理人 王永文 刘杰

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

(续)

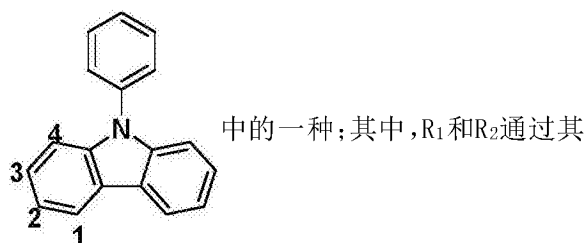
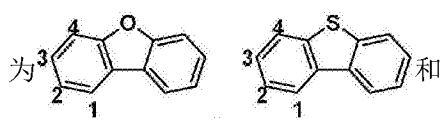
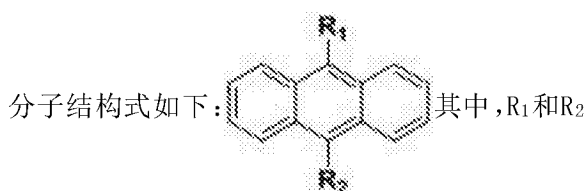
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

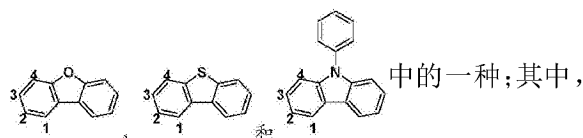
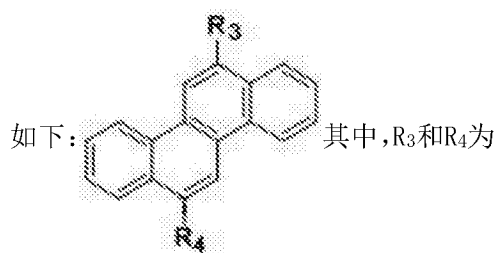
一种掺杂型深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用

(57)摘要

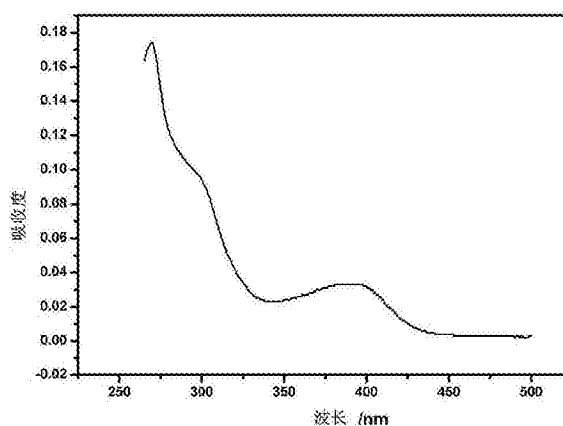
本发明公开一种掺杂型深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用,所述掺杂型深蓝色有机发光材料包括主体材料和客体材料,主体材料其



1、2、3或4号位与蒽相接;客体材料其分子结构式



(续)



[转续页]

[接上页]

(51) Int. Cl.

C07D 409/10(2006.01)

C07D 307/91(2006.01)

C07D 405/10(2006.01)

C07D 333/76(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

C07D 209/86(2006.01)

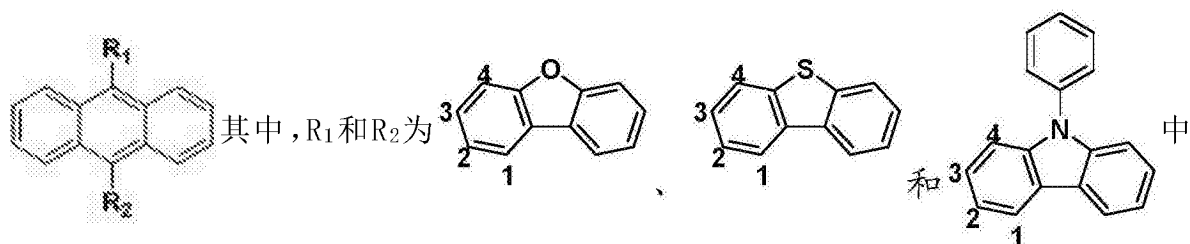
H01L 51/54(2006.01)

(57)摘要

R₃和R₄通过其1、2、3或4号位与C1=CC=C(C=C1)C2=CC=CC=C2相接。本发明的制备方法工艺简单,所制备的掺杂型深蓝色有机

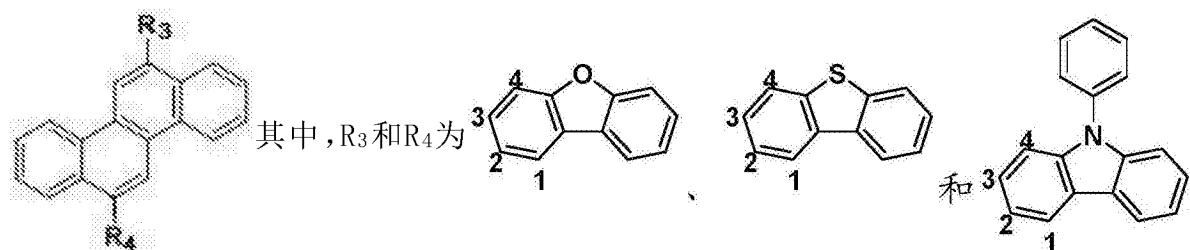
发光材料,其热稳定性好,纯度高,量子效率高、稳定性好,解决了现有蓝光荧光材料所制备的器件性能难以提高的问题。

1. 一种掺杂型深蓝色有机发光材料,其特征在于,包括主体材料和客体材料,主体材料其分子结构式如下:



的一种;其中, R_1 和 R_2 通过其1、2、3或4号位与蒽相接;

客体材料其分子结构式如下:



中的一种;其中, R_3 和 R_4 通过其1、2、3或4号位与蒽相接。

2. 一种如权利要求1所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:

A、将10-二(四甲基苯硼酸酯)代蒽和溴代苯并呋喃溶解在装有无水甲苯的耐压瓶中,加入2mol/L的 K_2CO_3 溶液,然后加入液相转移催化剂,鼓泡一段时间后,继续加入钯催化剂,在氮气气氛下将反应混合物加热,反应一段时间得到主体材料;

B、将6,12-二(四甲基苯硼酸酯)代蒽和溴代苯并呋喃溶解在装有无水甲苯的耐压瓶中,加入2mol/L的 K_2CO_3 溶液,然后加入液相转移催化剂,鼓泡一段时间后,继续加入催化剂,在惰性气氛下将反应混合物加热,反应一段时间得到客体材料;

C、将主体材料与客体材料按不同比例混合,得到掺杂型深蓝色有机发光材料。

3. 根据权利要求2所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤A中,在加热条件下,反应48~96h。

4. 根据权利要求2所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤A中,加热到90~100℃。

5. 根据权利要求2所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤B中,在加热条件下,反应48~96h。

6. 根据权利要求2所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤B中,加热到90~100℃。

7. 根据权利要求2所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤A和步骤B中的钯催化剂为四(三叔丁基膦)钯催化剂。

8. 根据权利要求2所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其特征在于,所述步骤A和步骤B中使用氮气气流鼓泡。

9. 根据权利要求2所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其特征在于,所述步

骤A和步骤B中鼓泡15min。

10.一种如权利要求1所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的应用,其特征在于,将所述掺杂型深蓝色有机发光材料应用于有机电致发光器件中。

一种掺杂型深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料领域,尤其涉及一种掺杂型深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)具有宽视角、低工作电压、快速响应和柔性的特点。OLED已经发展为第三代显示技术中最具竞争力的显示技术。为了实现OLED中红、绿、蓝发光三原色的平衡发展,研究者致力于研究稳定的高效率的蓝光有机发光材料。目前,主要制约因素是核心材料的生产成本高,稳定性和耐受性差。其中OLED三基色发光材料的发展很不平衡,绿光材料发展最快,目前研发的材料已满足实用化需要;相比之下,红光材料的量子效率较低,色饱和度较差;蓝光材料的问题最大,不仅量子效率偏低,稳定性也很差。

[0003] 目前大多数蓝光有机发光材料器件结构的文献都是非掺杂型。因为非掺杂型器件的制备过程更加简单,蓝光的色纯度更高。但是非掺杂型蓝光有机发光材料的器件性能都比较差,如稳定性差,光电转化效率(EQE)难以突破5%。这样低的效率严重制约了OLED商业化的发展。

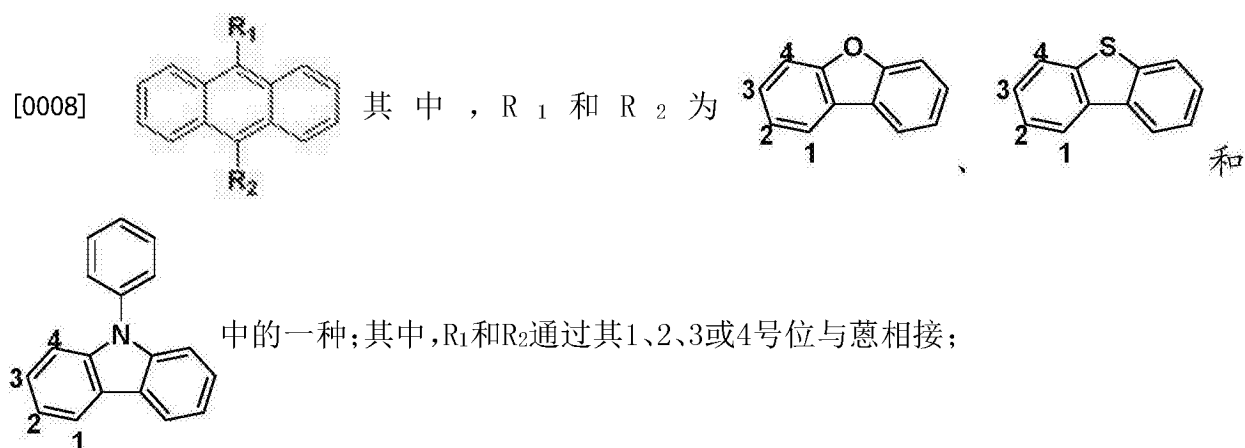
[0004] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

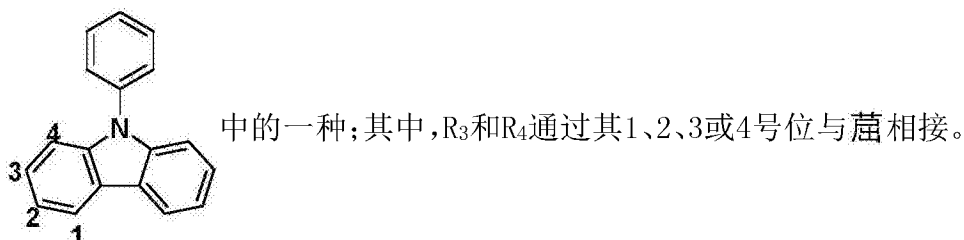
[0005] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种掺杂型深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用,旨在解决现有的蓝光材料量子效率低、稳定性差的问题。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种掺杂型深蓝色有机发光材料,其中,包括主体材料和客体材料,主体材料其分子结构式如下:



[0009] 客体材料其分子结构式如下:



[0011] 一种如上所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其中,包括步骤:

[0012] A、将10-二(四甲基苯硼酸酯)代蒽和溴代苯并呋喃溶解在装有无水甲苯的耐压瓶中,加入2mol/L的K₂CO₃溶液,然后加入液相转移催化剂,鼓泡一段时间后,继续加入钯催化剂,在氮气气氛下将反应混合物加热,反应一段时间得到主体材料;

[0013] B、将6,12-二(四甲基苯硼酸酯)代蒽和溴代苯并呋喃溶解在装有无水甲苯的耐压瓶中,加入2mol/L的K₂CO₃溶液,然后加入液相转移催化剂,鼓泡一段时间后,继续加入催化剂,在惰性气氛下将反应混合物加热,反应一段时间得到客体材料;

[0014] C、将主体材料与客体材料按不同比例混合,得到掺杂型深蓝色有机发光材料。

[0015] 所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其中,所述步骤A中,在加热条件下,反应48~96h。

[0016] 所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其中,所述步骤A中,加热到90~100℃。

[0017] 所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其中,所述步骤B中,在加热条件下,反应48~96h。

[0018] 所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其中,所述步骤B中,加热到90~100℃。

[0019] 所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其中,所述步骤A和步骤B中的钯催化剂为四(三叔丁基膦)钯催化剂。

[0020] 所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其中,所述步骤A和步骤B中使用氮气气流鼓泡。

[0021] 所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其中,所述步骤A和步骤B中鼓泡15min。

[0022] 一种如上所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的应用,其中,将所述掺杂型深蓝色有机发光材料应用于有机电致发光器件中。

[0023] 有益效果:本发明的制备方法工艺简单,所制备的掺杂型深蓝色有机发光材料,其热稳定性好,纯度高,量子效率高、稳定性好,解决了现有蓝光荧光材料所制备的器件性能难以提高的问题。

附图说明

[0024] 图1为本发明中实施例1的主体材料的紫外吸收光谱。

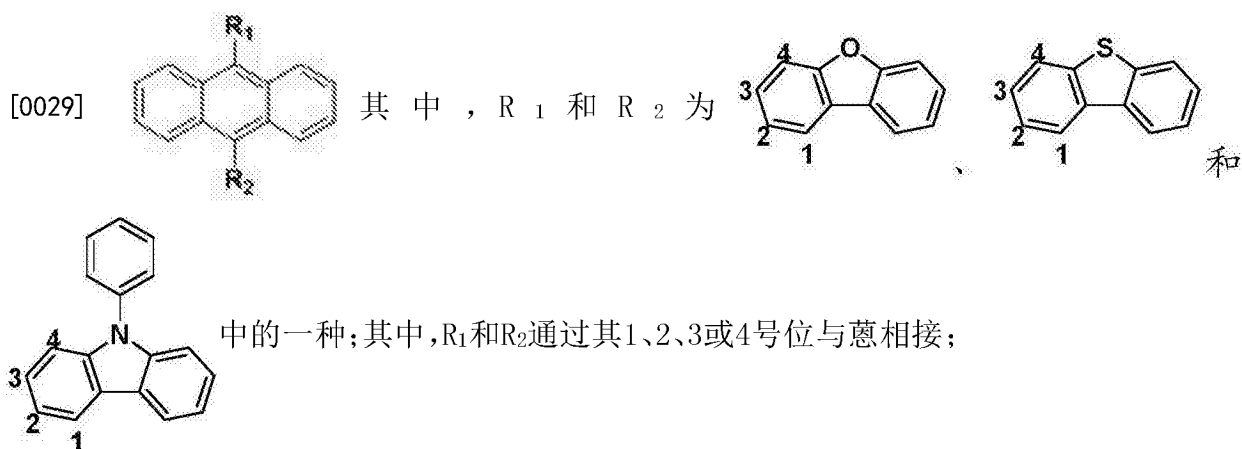
[0025] 图2为本发明中实施例2的客体材料的紫外吸收光谱。

[0026] 图3为本发明中实施例2的客体材料的核磁氢谱。

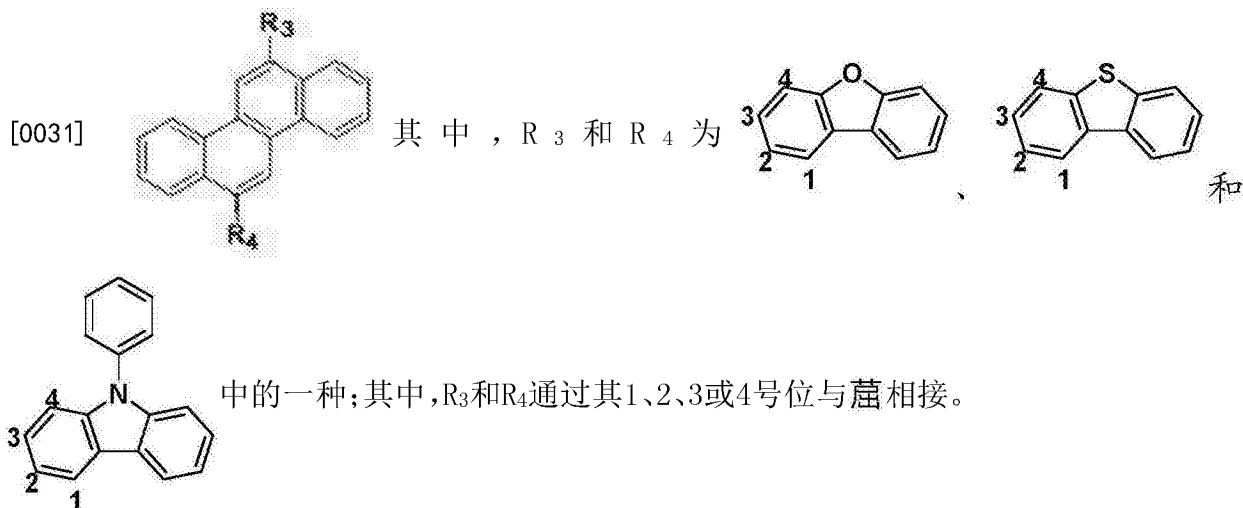
具体实施方式

[0027] 本发明提供一种掺杂型深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0028] 本发明所提供的一种掺杂型深蓝色有机发光材料,其包括主体材料和客体材料,主体材料其分子结构式如下:



[0030] 客体材料其分子结构式如下:



[0032] 主体材料可分为小分子主体和聚合物主体,小分子主体主要通过真空蒸镀的方法制备器件,聚合物主体在室温下即可用旋转涂敷或丝网印刷方法制备。小分子材料制备有机电致发光器件需要精准控制主体材料和掺杂剂(客体材料)的蒸镀速度。而聚合物作为主体时,任何磷光染料都可以作为掺杂剂使用,这一点要优于小分子主体。而无论小分子或聚合物作为磷光电致发光器件的主体材料,本发明的主体材料具有的特点:

[0033] (1) 主体材料的发射光谱和掺杂剂的吸收光谱有较大重叠,即主体材料能量能够有效地转移给掺杂剂;

[0034] (2) 载流子具有良好的传输特性;

[0035] (3) 化合物的氧化还原电位处于多层器件内,能构成适宜的势垒梯度;

[0036] (4) 能和掺杂型化合物有良好的相容性,以保证主体和掺杂型分子间的密切接触以利于能量传递,并防止因主、客材料极性强弱不同而导致发光层不均匀现象出现。

[0037] 小分子主体材料主要有4,4'-N,N'-二咔唑-联苯(CBP)、3-苯基-4-(1'-苯基)-5-苯基-1,2,4-三唑(TAZ)和三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)等。这类材料制备的器件目前在耐久性、亮度和发光颜色等方面表现出了较好的性能,但一般和有机电致磷光材料混合后再用真空蒸镀成膜的方法制备器件,对磷光材料的熔点和热稳定性有较高要求,且加工复杂、成本较高。

[0038] 常见的小分子主体材料还有TAZ,其有很好的电子传输特性,且有很宽的能量带隙,所以亦可作为激子阻挡材料。它的发射光谱常与铱(Ir)配合物的吸收光谱有较大重叠,与其掺杂制成的绿光器件的内量子效率几乎能达100%。CBP及其衍生物CDPB也常被作为主体材料使用。但CDBP有

[0039] 着更高的三重态能量(3.0eV),因而与CBP相比,Firpic掺杂在CDBP中制得的器件的外量子效率更高。这可能是因为能量从CDBP三重态转移到Firpic三重态上更充分,与Firpic有着更好的能量梯度,能更好地把三重态激子限制在发光层内有关。

[0040] 高分子主体材料在室温下即可用溶液的方法(如旋涂法、浸涂法、喷墨打印法)成膜制备器件。制备工艺简单,成本低,且能够制成可弯曲器件。通常用作主体的高分子材料有:聚乙烯基咔唑(PVK)、聚芴(PFO)、聚对苯撑衍生物(如CN-PPP)等。PVK因有良好的成膜性、较高的玻璃化转变温度以及较高的空穴迁移率,是一种用于电致磷光器件的较好高分子主体材料。

[0041] 作为聚合物主体材料首选的是宽禁带的蓝光材料PVK。实验将PVK与钌(Ru)的配合物染料掺杂和聚合物PPHF、LPPP作为主体相比较,发现PVK做主体时能量转移更充分。由于PVK的三重态激子寿命较长或与其掺杂剂磷光染料有着更好的相容性。PVK的电子传输能力较差,为使载流子传输平衡,通常把电子传输材料PBD掺杂到PVK主体材料中。另外,常用的聚合物主体材料还有聚苯(PPP)和聚芴(PF)以及其衍生物PFO、N-PPP、EH0-PPP等。

[0042] 有机磷光电致发光材料必须符合以下条件才适用于制造器件:

[0043] (1) 化合物应具有合适的最高占有分子轨道(HOMO)和最低未占有分子轨道(LUMO);

[0044] (2) 化合物应有较短的三重态寿命,以防激子以非发光方式跃迁回基态;

[0045] (3) 化合物应具有较高的磷光量子产率;

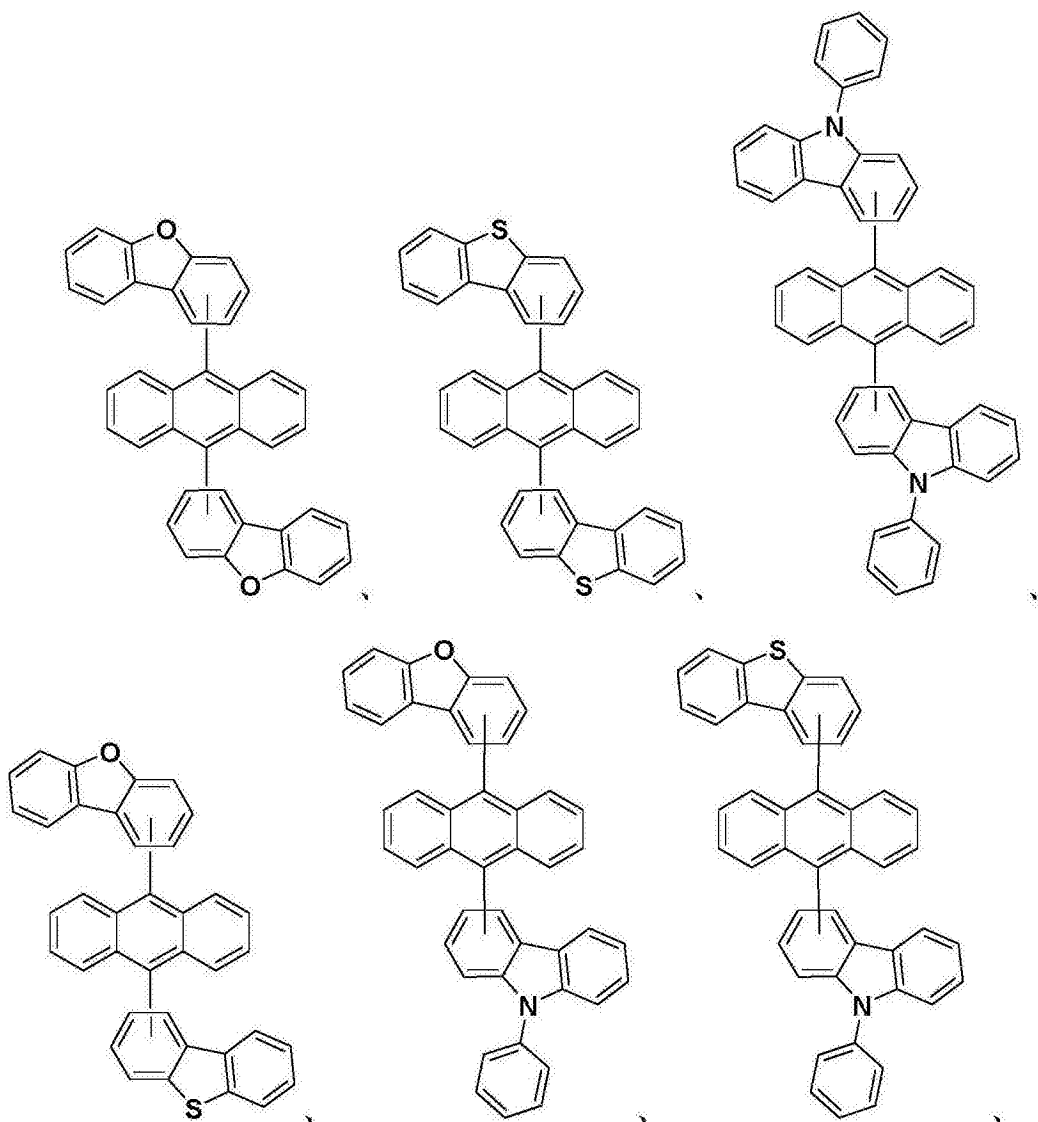
[0046] (4) 化合物应有良好的稳定性,保证发光器件的寿命。

[0047] 磷光材料种类多样,铱(Ir)配合物磷光材料研究最广,采用铱(Ir)的配合物作为磷光发光材料,按发光颜色不同可以分为红光、绿光、蓝光和白光电致磷光材料。

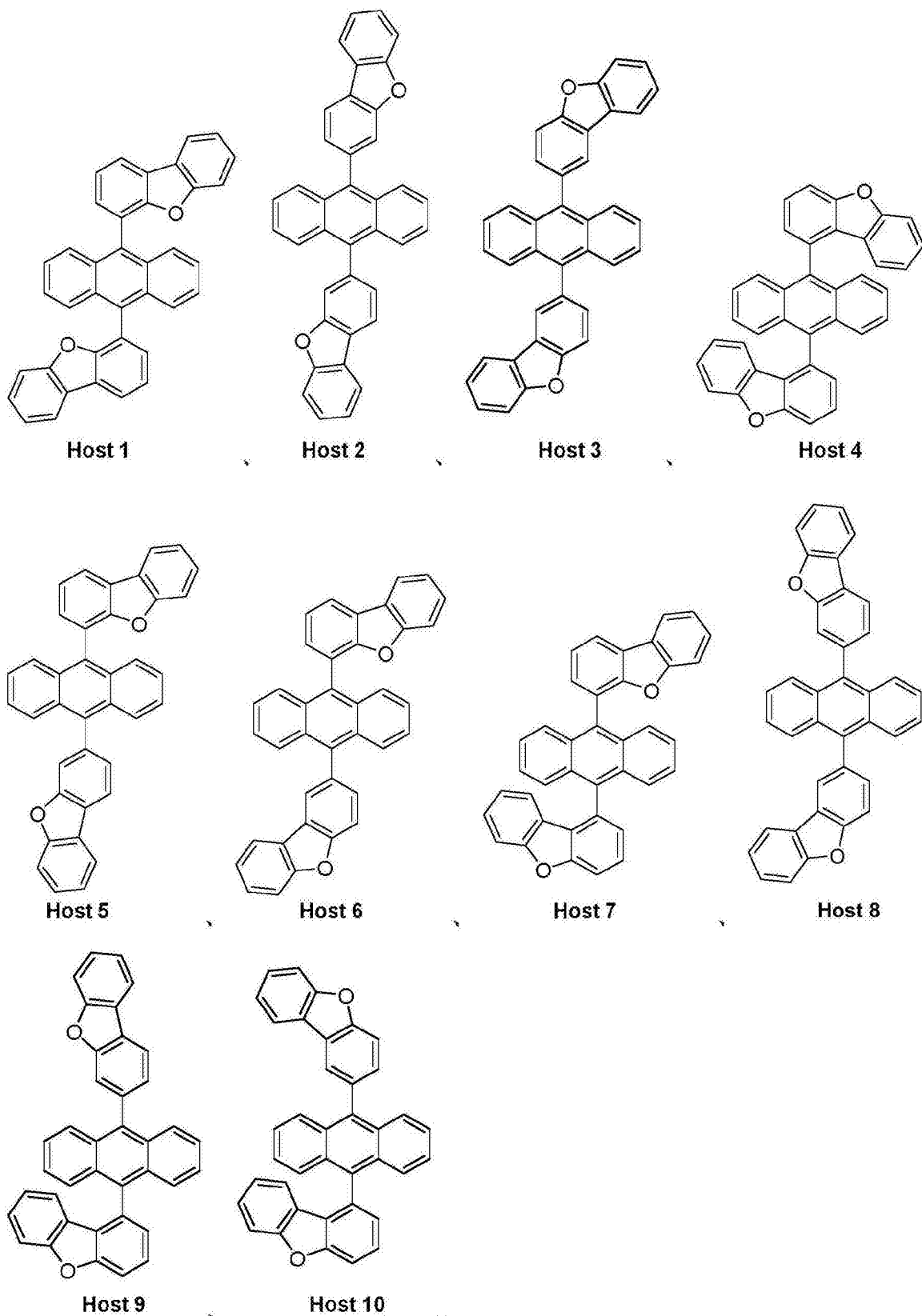
[0048] 而本发明中,综合了主体材料和客体材料的HOMO、LUMO及Bandgap等,通过合理的能级匹配,消除两种蓝光材料之间的能级壁垒,在提高效率的同时,实现深蓝色发光。其具有色纯度高、荧光亮度高、稳定性好、量子效率高的特点。

[0049] 具体来说,本发明中的主体材料可以是如下结构 (Host代表主体材料) 中的一种:

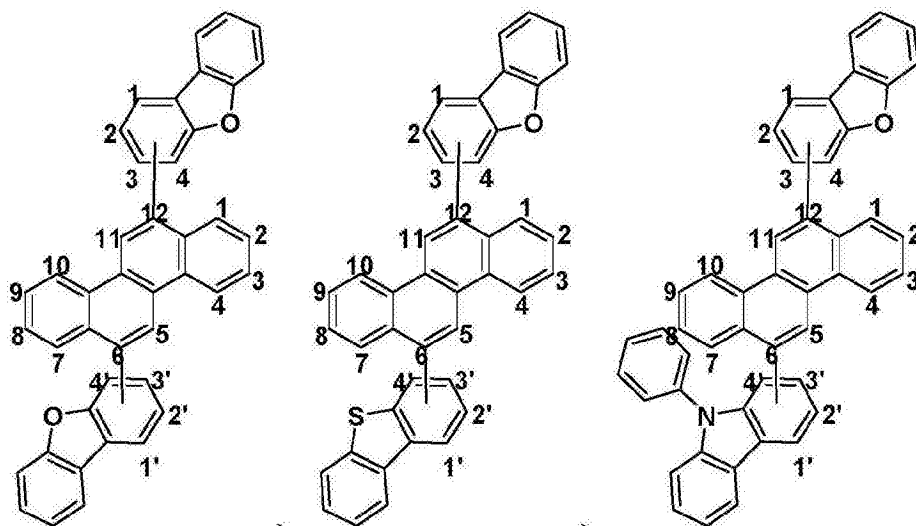
[0050]



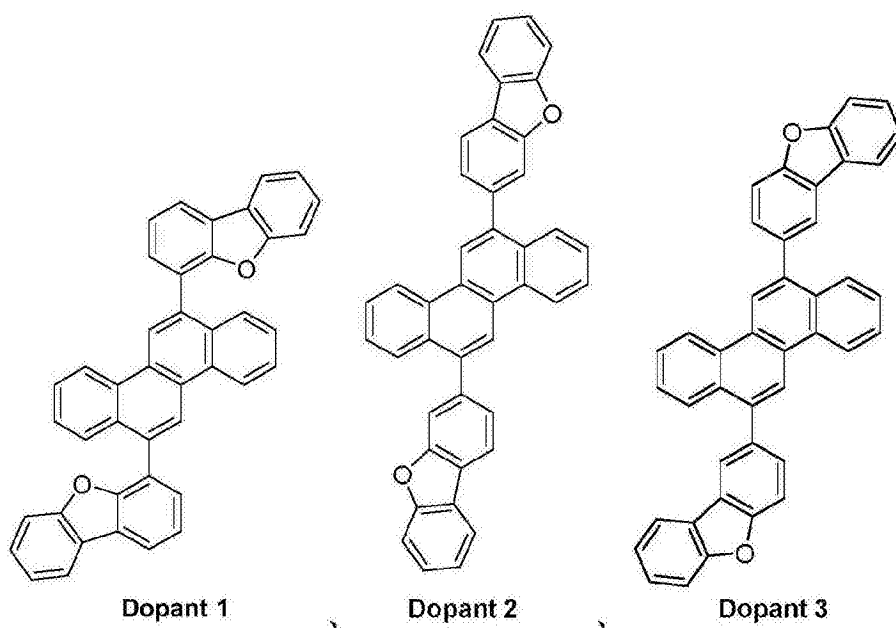
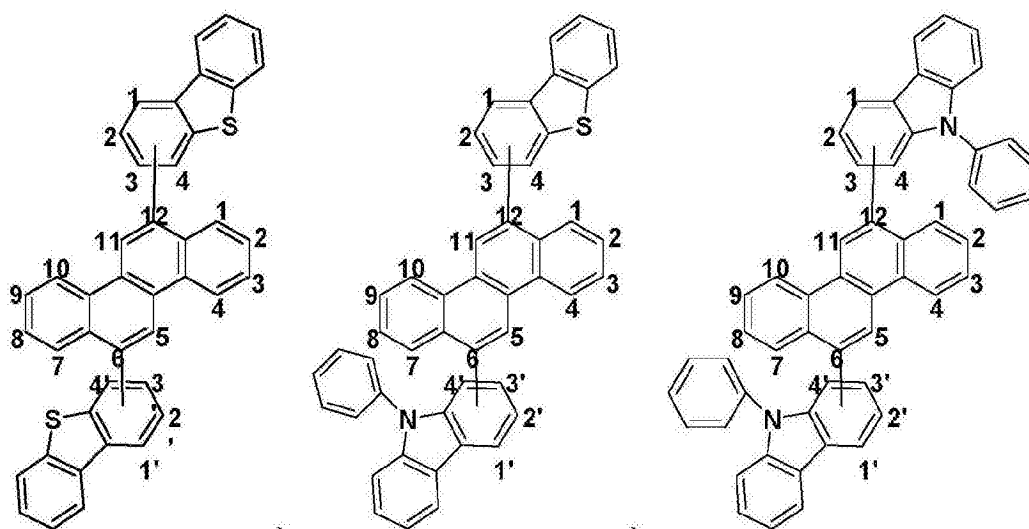
[0051]



[0052] 具体来说,所述的客体材料可以是如下结构 (Dopant代表客体材料) 中的一种:



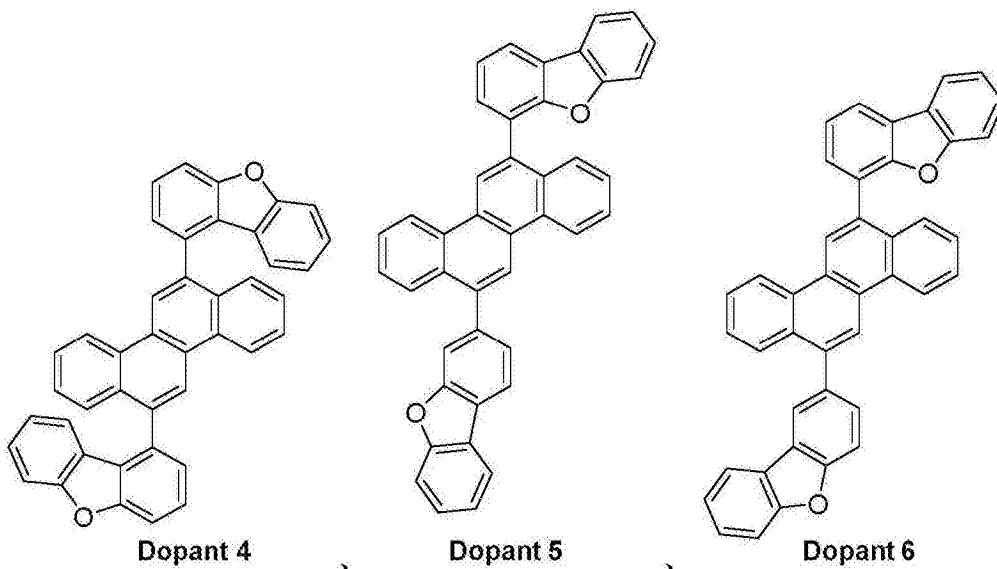
[0053]



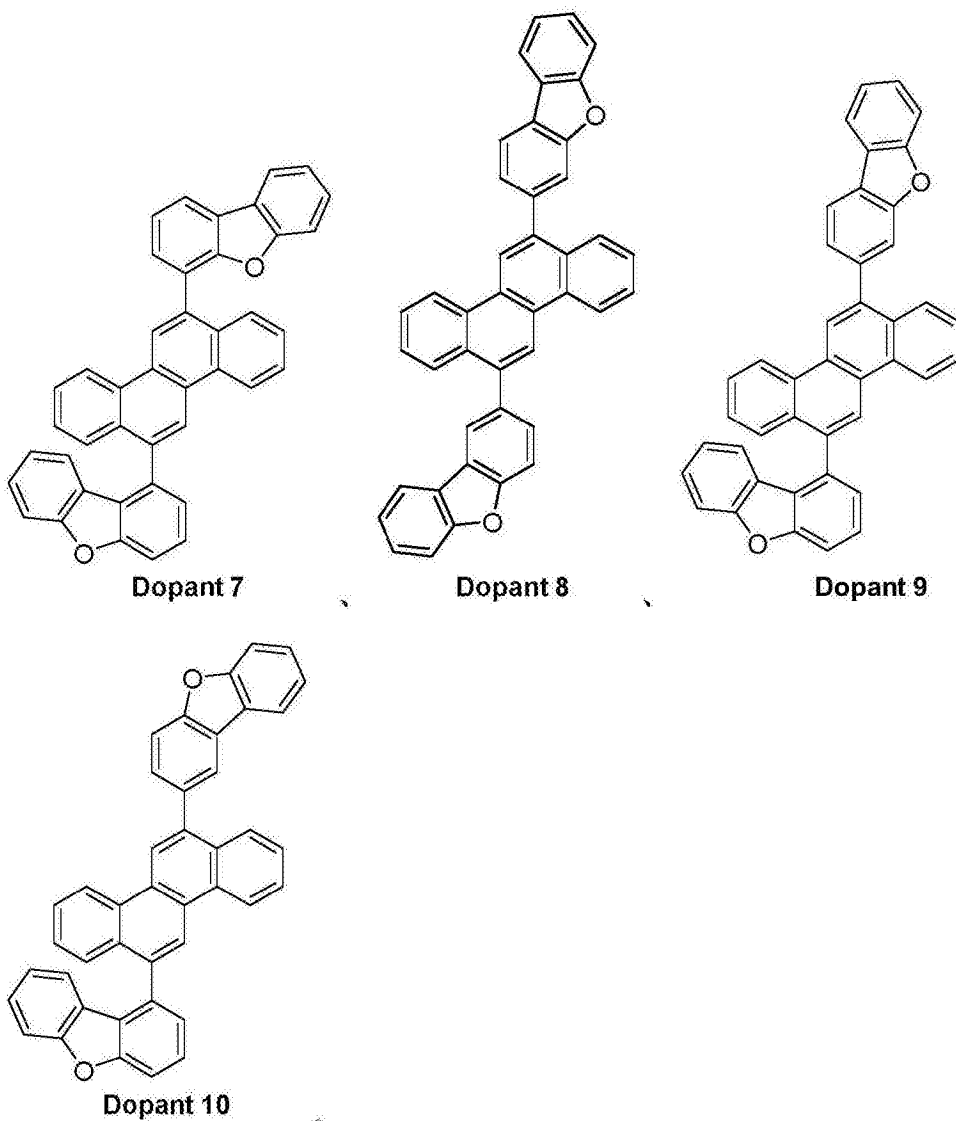
Dopant 1

Dopant 2

Dopant 3



[0054]



[0055] 具体地,本发明的掺杂不同比例的主体材料和客体材料,以实现较高效率的发光,其组合方式如下:

[0056] Host 1+Dopant 1;Host 1+Dopant 2;Host 1+Dopant 3;Host 1+Dopant 4;Host 1+Dopant 5;Host 1+Dopant 6;Host 1+Dopant 7;Host 1+Dopant 8;Host 1+Dopant 9;Host 1+Dopant 10;

[0057] Host 2+Dopant 1;Host 2+Dopant 2;Host 2+Dopant 3;Host 2+Dopant 4;Host 2+Dopant 5;Host 2+Dopant 6;Host 2+Dopant 7;Host 2+Dopant 8;Host 2+Dopant 9;Host 2+Dopant 10;

[0058] Host 3+Dopant 1;Host 3+Dopant 2;Host 3+Dopant 3;Host 3+Dopant 4;Host 3+Dopant 5;Host 3+Dopant 6;Host 3+Dopant 7;Host 3+Dopant 8;Host 3+Dopant 9;Host 3+Dopant 10;

[0059] Host 4+Dopant 1;Host 4+Dopant 2;Host 4+Dopant 3;Host 4+Dopant 4;Host 4+Dopant 5;Host 4+Dopant 6;Host 4+Dopant 7;Host 4+Dopant 8;Host 4+Dopant 9;Host 4+Dopant 10;

[0060] Host 5+Dopant 1;Host 5+Dopant 2;Host 5+Dopant 3;Host 5+Dopant 4;Host 5+Dopant 5;Host 5+Dopant 6;Host 5+Dopant 7;Host 5+Dopant 8;Host 5+Dopant 9;Host 5+Dopant 10;

[0061] Host 6+Dopant 1;Host 6+Dopant 2;Host 6+Dopant 3;Host 6+Dopant 4;Host 6+Dopant 5;Host 6+Dopant 6;Host 6+Dopant 7;Host 6+Dopant 8;Host 6+Dopant 9;Host 6+Dopant 10;

[0062] Host 7+Dopant 1;Host 7+Dopant 2;Host 7+Dopant 3;Host 7+Dopant 4;Host 7+Dopant 5;Host 7+Dopant 6;Host 7+Dopant 7;Host 7+Dopant 8;Host 7+Dopant 9;Host 7+Dopant 10;

[0063] Host 8+Dopant 1;Host 8+Dopant 2;Host 8+Dopant 3;Host 8+Dopant 4;Host 8+Dopant 5;Host 8+Dopant 6;Host 8+Dopant 7;Host 8+Dopant 8;Host 8+Dopant 9;Host 8+Dopant 10;

[0064] Host 9+Dopant 1;Host 9+Dopant 2;Host 9+Dopant 3;Host 9+Dopant 4;Host 9+Dopant 5;Host 9+Dopant 6;Host 9+Dopant 7;Host 9+Dopant 8;Host 9+Dopant 9;Host 9+Dopant 10;

[0065] Host 10+Dopant 1;Host 10+Dopant 2;Host 10+□%Dopant 3;Host 10+Dopant 4;Host 10+Dopant 5;Host 10+Dopant 6;Host 10+Dopant 7;Host 10+Dopant 8;Host 10+Dopant 9;Host 10+Dopant 10。

[0066] 本发明还提供一种如上所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的制备方法,其包括步骤:

[0067] S1、将10-二(四甲基苯硼酸酯)代蒽和溴代苯并呋喃溶解在装有无水甲苯的耐压瓶中,加入2mol/L的K₂CO₃溶液,然后加入液相转移催化剂,鼓泡一段时间后,继续加入催化剂,在氮气气氛下将反应混合物加热,反应一段时间得到主体材料;

[0068] S2、将6,12-二(四甲基苯硼酸酯)代蒽和溴代苯并呋喃溶解在装有无水甲苯的耐压瓶中,加入2mol/L的K₂CO₃溶液,然后加入液相转移催化剂,鼓泡一段时间后,继续加入钯催化剂,在惰性气氛下将反应混合物加热,反应一段时间得到客体材料;

[0069] S3、将主体材料与客体材料按不同比例混合,得到掺杂型深蓝色有机发光材料。

[0070] 进一步,所述步骤S1中,在加热条件下,反应48~96h。更优选的,所述步骤S1中,加热到90~100℃。在上述加热温度和加热时间条件下,反应更充分,且产率更高。

[0071] 进一步,所述步骤S2中,在加热条件下,反应48~96h。更优选的,所述步骤S2中,加热到90~100℃。在上述加热温度和加热时间条件下,反应更充分,且产率更高。

[0072] 进一步,所述步骤S1和步骤S2中的钨催化剂为四(三叔丁基膦)钨

[0073] 催化剂。该催化剂可提高反应效率,促进反应朝着产物的方向进行。

[0074] 进一步,所述步骤S1和步骤S2中使用氮气气流鼓泡,氮气鼓泡不会产生副产物,同时也能使反应更充分。优选的,所述步骤S1和步骤S2中鼓泡15min,以便反应物更充分混合。

[0075] 本发明还提供一种如上所述的掺杂型深蓝色有机发光材料的应用,将所述掺杂型深蓝色有机发光材料应用于有机电致发光器件中。

[0076] 实施例1(主体材料的制备)

[0077] 在350ml高压反应瓶中依次加入9,10-二(四甲基苯硼酸酯)代蒽(4.3g,10mmol)和4-溴代苯并呋喃(5g,20mmol),并溶解在无水甲苯中。然后加入2mol/L的K₂CO₃溶液,紧接着加入5ml液相转移催化剂Aliquat®336。使用氮气气流鼓泡15分钟后,继续加入四(三叔丁基膦)钨催化剂。在氮气气氛下将反应混合物加热到95℃,反应72h。反应停止后,待反应液其冷却到室温,将下层水溶液用分液漏斗除去。有机溶剂层旋除部分甲苯溶剂后,加入几滴甲醇,析出大量固体,过滤除去母液,得到淡黄色固体粉末3.3g,重结晶三次得到纯净的目标产物。产率为33%。其紫外吸收光谱如图1所示。(MALDI)m/z:calcd for C₃₈H₂₂O₂ [M⁺H]⁺ 510.16,found 510.16104. Anal. Calcd for C₃₈H₂₂O₂;C,89.39;H,4.34;O,6.27. Found C, 89.29;H,4.50。

[0078] 实施例2(客体材料的制备)

[0079] 在350ml高压反应瓶中依次加入6,12-二(四甲基苯硼酸酯)代蒽(5.6g,10mmol)和溴代苯并呋喃(5g,20mmol),并溶解在无水甲苯中。然后加入2mol/L的K₂CO₃溶液,紧接着加入5ml液相转移催化剂Aliquat®336。使用氮气气流鼓泡15分钟后,继续加入四(三叔丁基膦)钨催化剂。在氮气气氛下将反应混合物加热到95℃,反应72h。反应停止后,待反应液冷却到室温,将下层水溶液用分液漏斗除去。有机溶剂层旋除部分甲苯溶剂后,加入几滴溶剂甲醇,析出大量固体,过滤除去母液,得到淡黄色固体粉末3.3g,重结晶三次得到纯净的目标产物。产率为33%。其紫外吸收光谱如图2所示,¹H-NMR(如图3所示)(500MHz,Chloroform-d) δ8.89(d,J=8.5Hz,1H),8.83(d,J=7.2Hz,2H),8.20(s,1H),8.17-8.11(m,1H),8.11-8.05(m,2H),7.82(d,J=9.0Hz,1H),7.76(d,J=9.0Hz,1H),7.75-7.66(m,3H),7.59(s,2H),7.52(ddd,J=8.1,6.8,1.1Hz,1H),7.44(d,J=4.0Hz,4H),7.18(s,1H),4.00(s,2H)。(MALDI)m/z:calcd for C₄₂H₂₄O₂ [M⁺H]⁺ 561.16,found 561.16104. Anal. Calcd for C₄₂H₂₄O₂;C,89.39;H,4.34;O,6.27. Found C,89.29;H,4.50。

[0080] 综上所述,本发明的制备方法工艺简单,所制备的掺杂型深蓝色有机发光材料,其热稳定性好,纯度高,量子效率高、稳定性好,解决了现有蓝光荧光材料所制备的器件性能难以提高的问题。

[0081] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

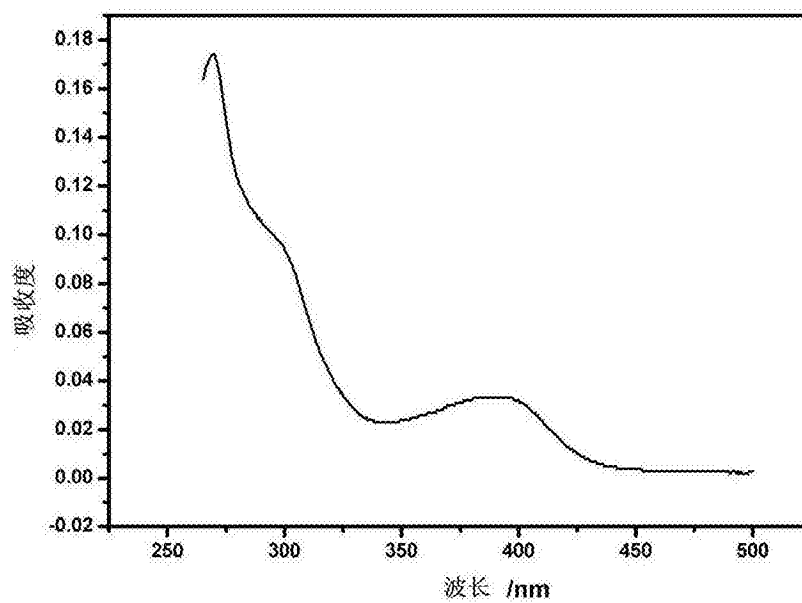


图1

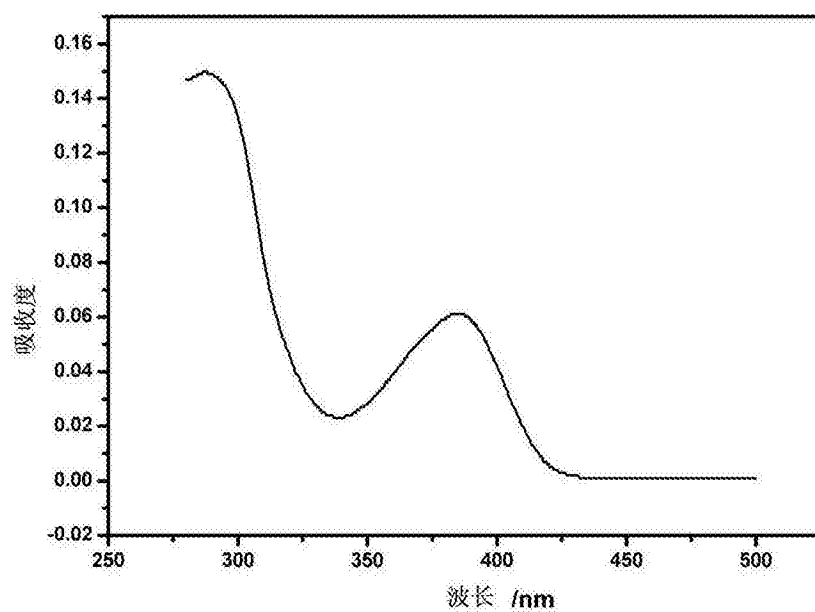


图2

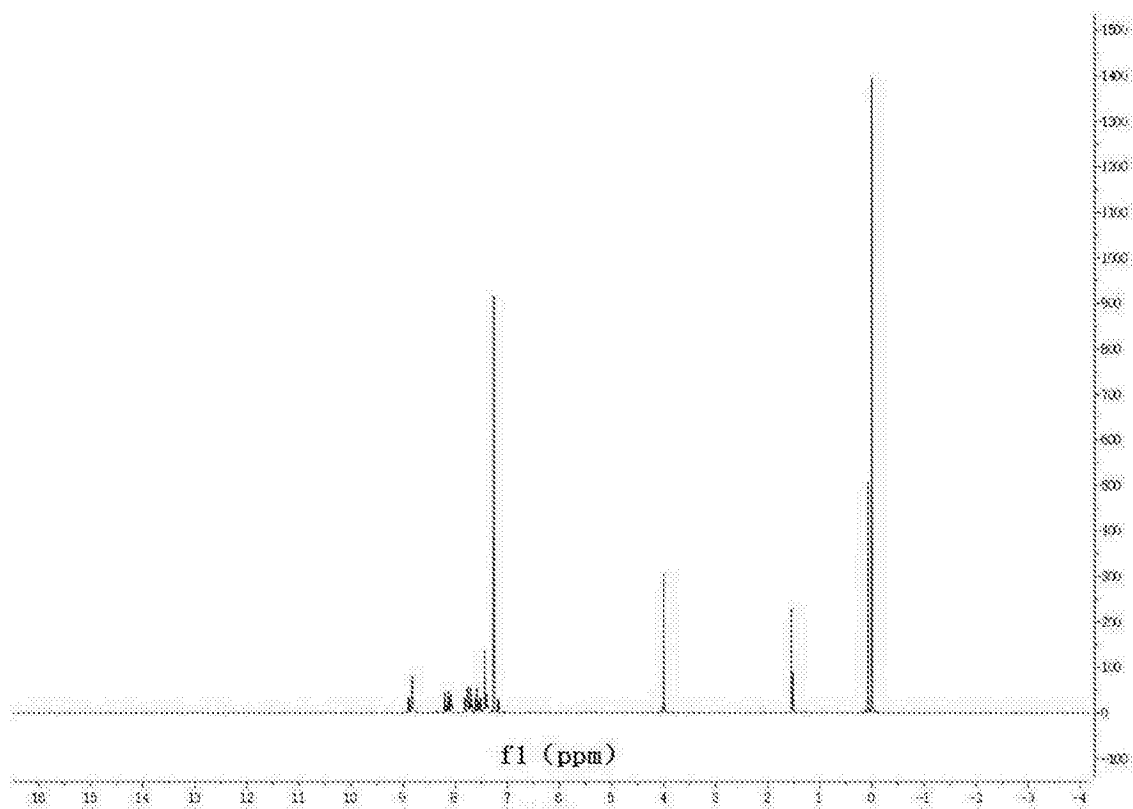


图3

专利名称(译)	一种掺杂型深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN106916585A	公开(公告)日	2017-07-04
申请号	CN201710031409.3	申请日	2017-01-17
[标]申请(专利权)人(译)	北京大学深圳研究生院		
申请(专利权)人(译)	北京大学深圳研究生院		
当前申请(专利权)人(译)	北京大学深圳研究生院		
[标]发明人	孟鸿 李珂		
发明人	孟鸿 李珂		
IPC分类号	C09K11/06 C07D307/91 C07D333/76 C07D209/86 C07D409/10 C07D405/10 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C07D209/86 C07D307/91 C07D333/76 C07D405/10 C07D409/10 C09K2211/1029 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5012		
代理人(译)	王永文 刘杰		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开一种掺杂型深蓝色有机发光材料及其制备方法和应用，所述掺杂型深蓝色有机发光材料包括主体材料和客体材料，主体材料其分子结构式如下：其中，R1和R2为和中的一种；其中，R1和R2通过其1、2、3或4号位与蒽相接；客体材料其分子结构式如下：其中，R3和R4为和中的一种；其中，R3和R4通过其1、2、3或4号位与相接。本发明的制备方法工艺简单，所制备的掺杂型深蓝色有机发光材料，其热稳定性好，纯度高，量子效率高、稳定性好，解决了现有蓝光荧光材料所制备的器件性能难以提高的问题。

