



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108376748 A

(43)申请公布日 2018.08.07

(21)申请号 201810148748.4

(22)申请日 2018.02.13

(71)申请人 长春海谱润斯科技有限公司

地址 130000 吉林省长春市北湖科技开发
区盛北大街3333号北湖科技园产业一
期A5栋

(72)发明人 蔡辉 董秀芹

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

权利要求书8页 说明书26页

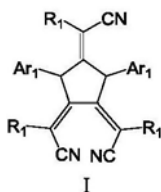
(54)发明名称

一种有机半导电性组合材料及其有机发光
器件

(57)摘要

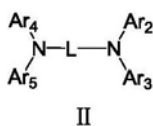
本发明提供一种有机半导电性组合材料及其有机发光器件,涉及有机光电材料技术领域。本发明通过在芳胺类基质材料中掺杂轴烯类化合物得到一种有机半导电性组合材料,其具有较强的导电性和空穴传输能力、热稳定性好,合成简单易操作,其可应用于有机发光器件中作为空穴传输层,可有效解决有机发光器件中载流子传输不平衡、器件稳定性差及寿命短的问题,其有机发光器件具有发光效率高,寿命长的优点。

1. 一种有机半导电性组合材料,其特征在于,该材料含有基质材料和掺杂材料,其中掺杂材料为轴烯化合物,其分子结构式如化学式I所示:



其中,Ar₁选自氢、CR₂R₃、取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种;R₁、R₂、R₃独立地选自由氰基、卤素或三氟甲基取代的C₆~C₆₀的芳基,由氰基、卤素或三氟甲基取代的C₃~C₆₀的杂芳基,氰基中的一种,R₂、R₃中至少一个为氰基;

其中,所述有机半导电性组合材料的基质材料具有化学式II所示结构:

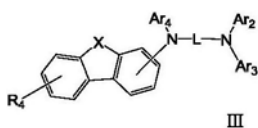


其中,Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅独立地选自取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种;L选自取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种。

2. 根据权利要求1所述的一种有机半导电性组合材料,其特征在于,Ar₁选自氢、CR₂R₃、取代或未取代的C₆~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的一种;R₁、R₂、R₃独立地选自由氰基、卤素或三氟甲基取代的C₆~C₃₀的芳基,由氰基、卤素或三氟甲基取代的C₃~C₃₀的杂芳基,氰基中的一种,R₂、R₃中至少一个为氰基。

3. 根据权利要求1所述的一种有机半导电性组合材料,其特征在于,其中R₁、R₂、R₃独立地选自氰基、取代的苯基、取代的萘基、取代的吡啶基、取代的嘧啶基、取代的三嗪基、取代的二苯并噻唑基、取代的二苯并呋喃基、取代的二苯并噻吩基、取代的喹啉基、取代的吲哚基中的一种,其中取代基选自氰基、卤素或三氟甲基中的任意一种。

4. 根据权利要求1所述的一种有机半导电性组合材料,其中所述基质材料化学式如化学式III所示:



其中,Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种;L选自取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种;X选自CR₅R₆、O、NR₇、S、P(O)R₈、SO₂、SiR₉R₁₀中的一种;R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀独立地选自氢、取代或未取代的C₁~C₃₀的烷基、取代或未取代的C₆~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的一种,或R₄取代基团上相邻两个碳原子成环。

5. 根据权利要求4中所述的一种有机半导电性组合材料,Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自取代或未取代的C₆~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的一种;L选自取代或未取代的C₆~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的一种;X选自CR₅R₆、O、NR₇、S、SiR₉R₁₀中的一种;R₄、R₅、R₆、R₇、R₉、R₁₀独立地选自氢、取代或未取代的C₁~C₃₀的烷基、取代

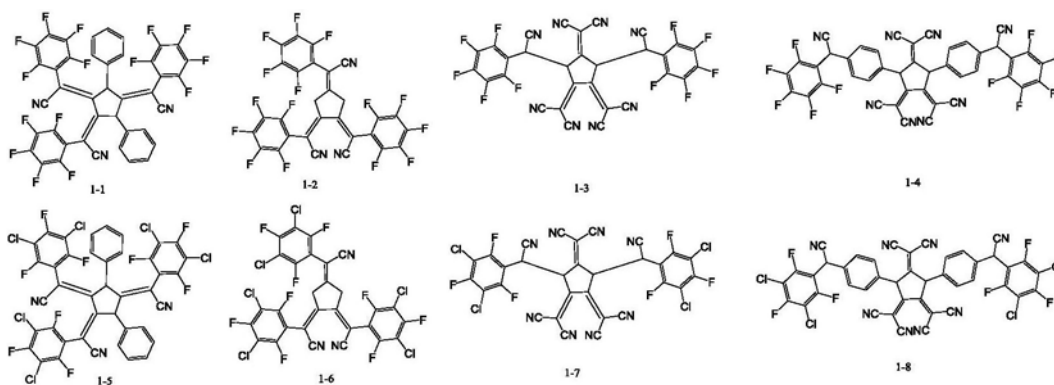
或未取代的C6~C30的芳基、取代或未取代的C3~C30的杂芳基中的一种。

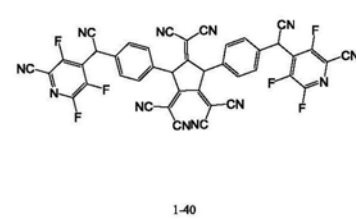
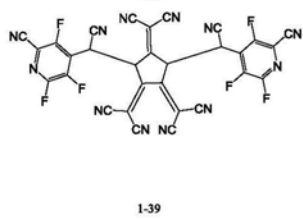
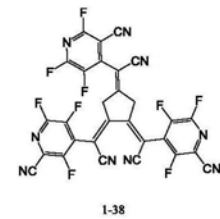
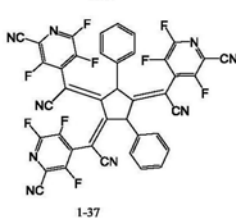
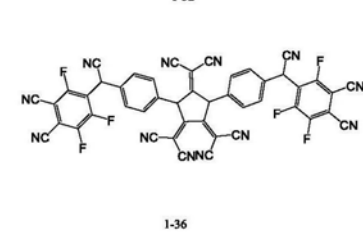
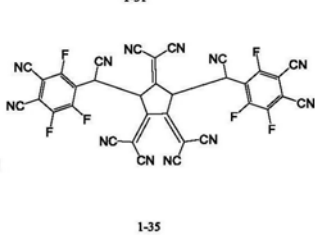
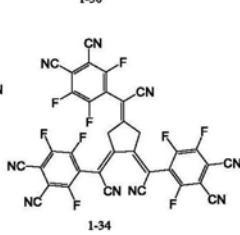
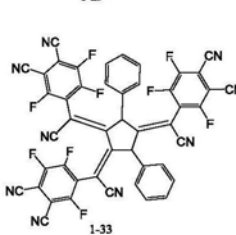
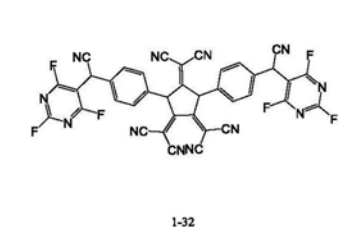
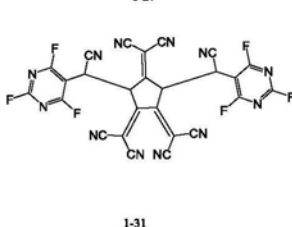
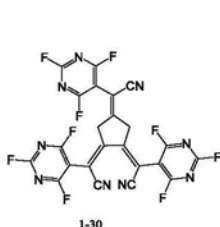
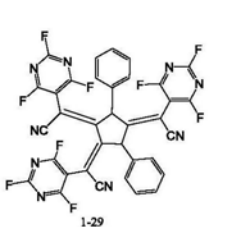
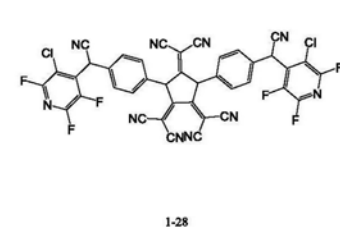
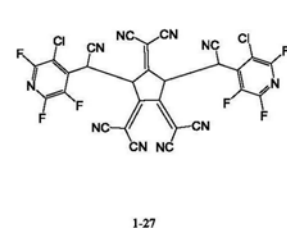
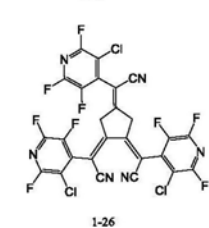
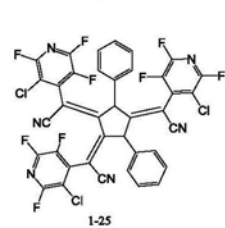
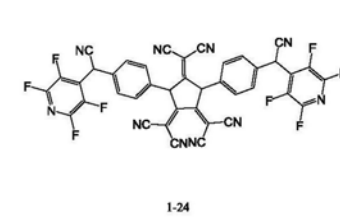
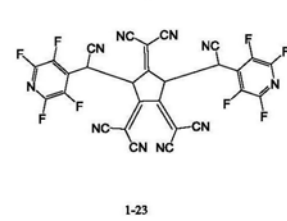
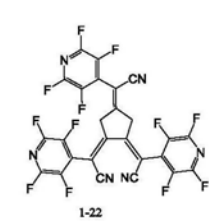
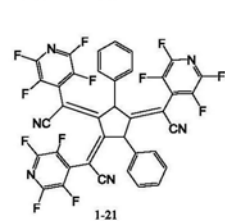
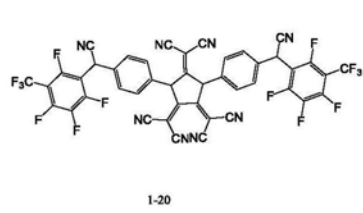
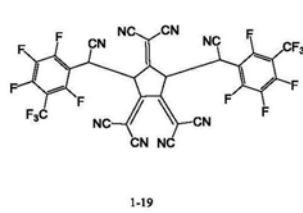
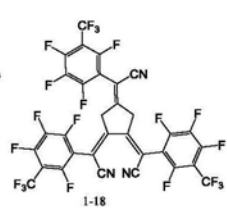
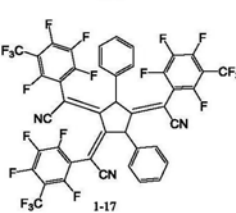
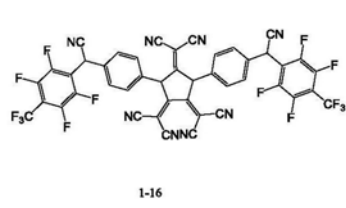
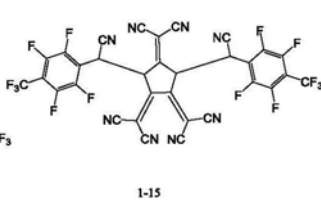
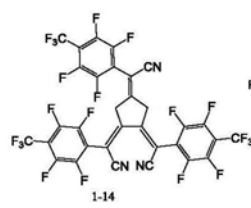
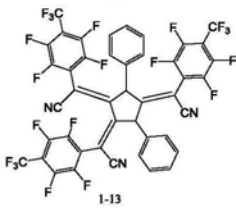
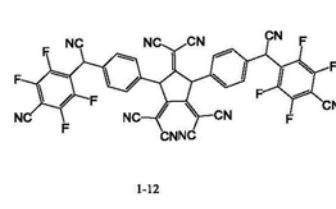
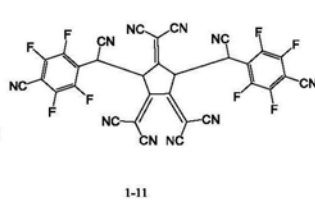
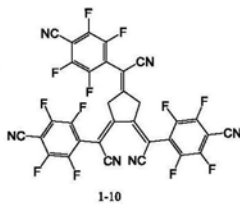
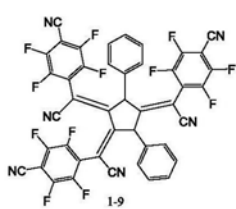
6. 根据权利要求4中所述的一种有机半导体性组合材料, 所述Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的蒎基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的呋喃基、取代或未取代的茋基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的二苯并硅杂环戊二烯基、取代或未取代的二苯并呋喃基、取代或未取代的二苯并噻吩基、取代或未取代的喹啉基、取代或未取代的吲哚基、取代或未取代的吩恶嗪基、取代或未取代的吩噻嗪基、取代或未取代的吩恶噻基中的一种。

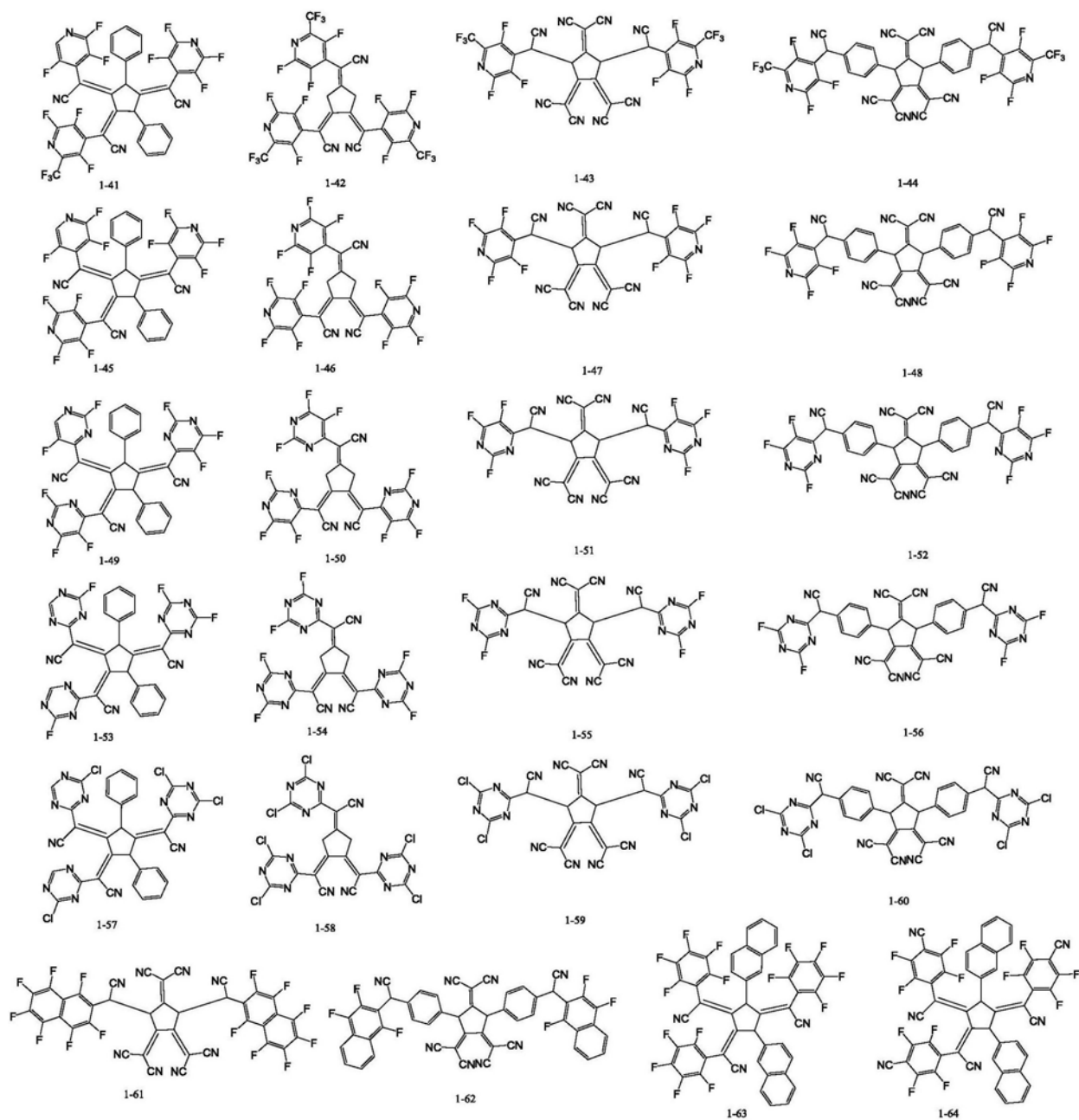
L选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的蒎基、取代或未取代的茋基、取代或未取代的呋喃基、取代或未取代的茋基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的二苯并硅杂环戊二烯基中的一种。

R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的三嗪基、取代或未取代的二苯并呋喃基、取代或未取代的二苯并噻吩基中的一种。

7. 根据权利要求1所述的一种有机半导体性组合材料, 其特征在于, 所述掺杂材料选自如下结构中的一种:

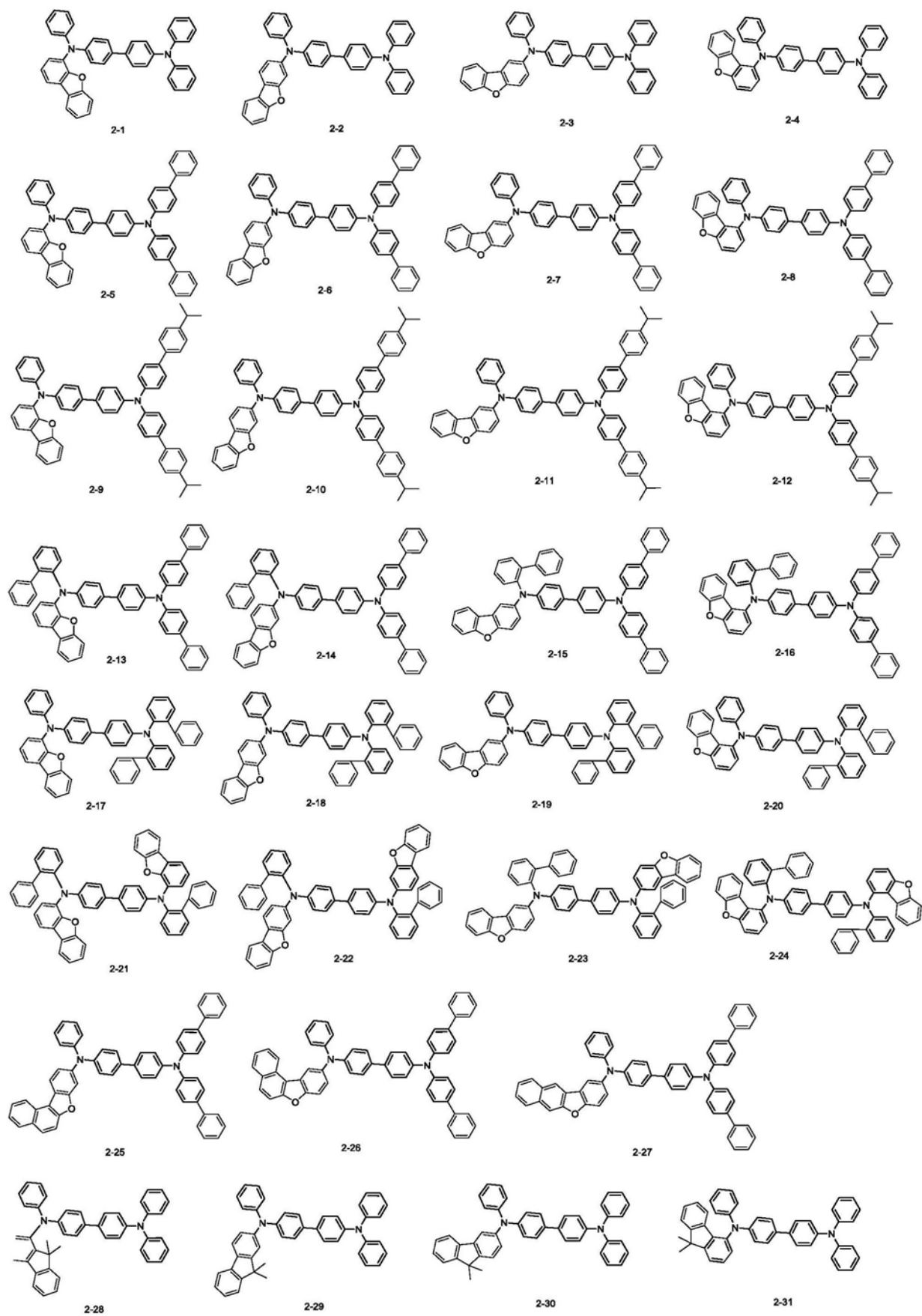


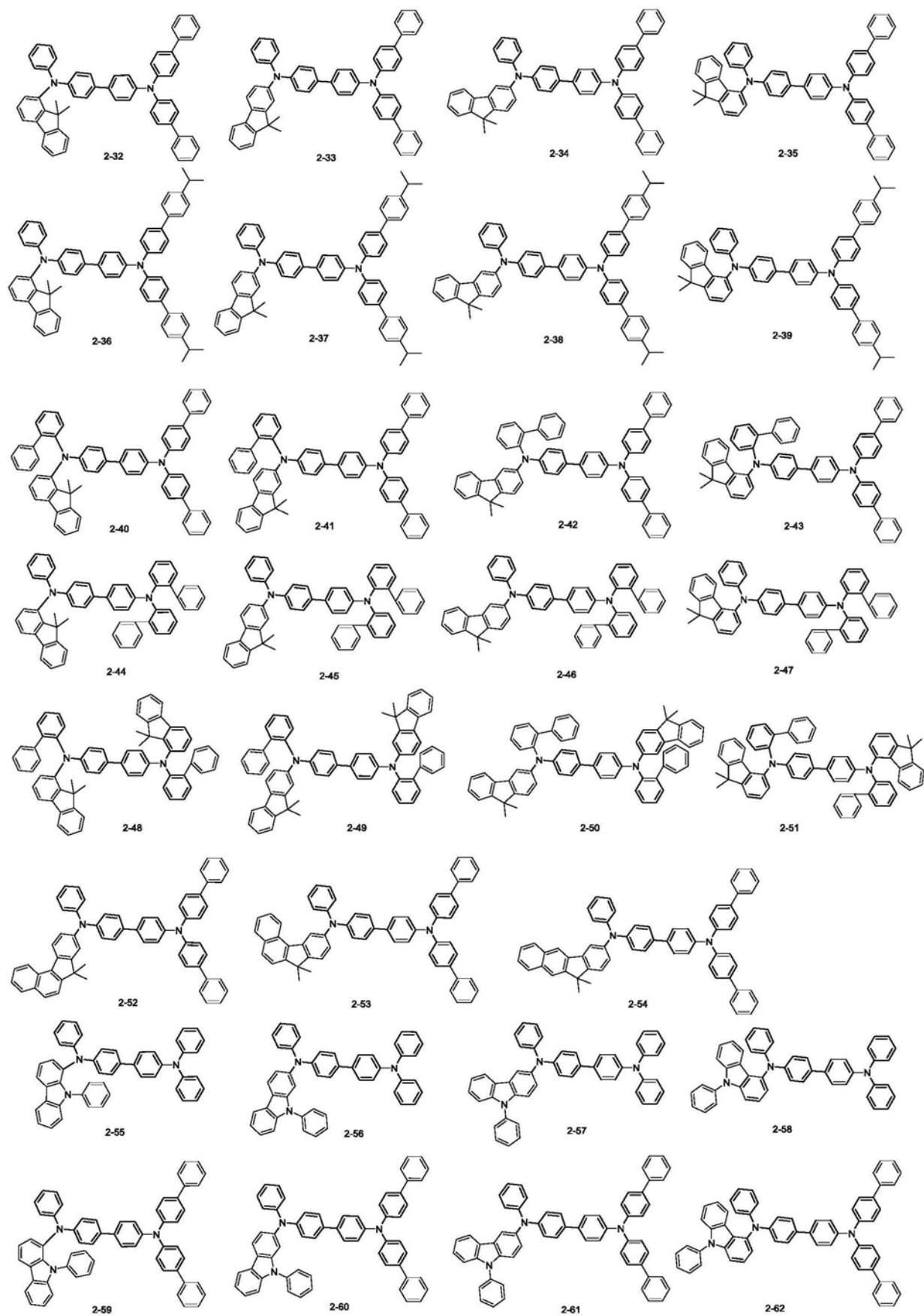


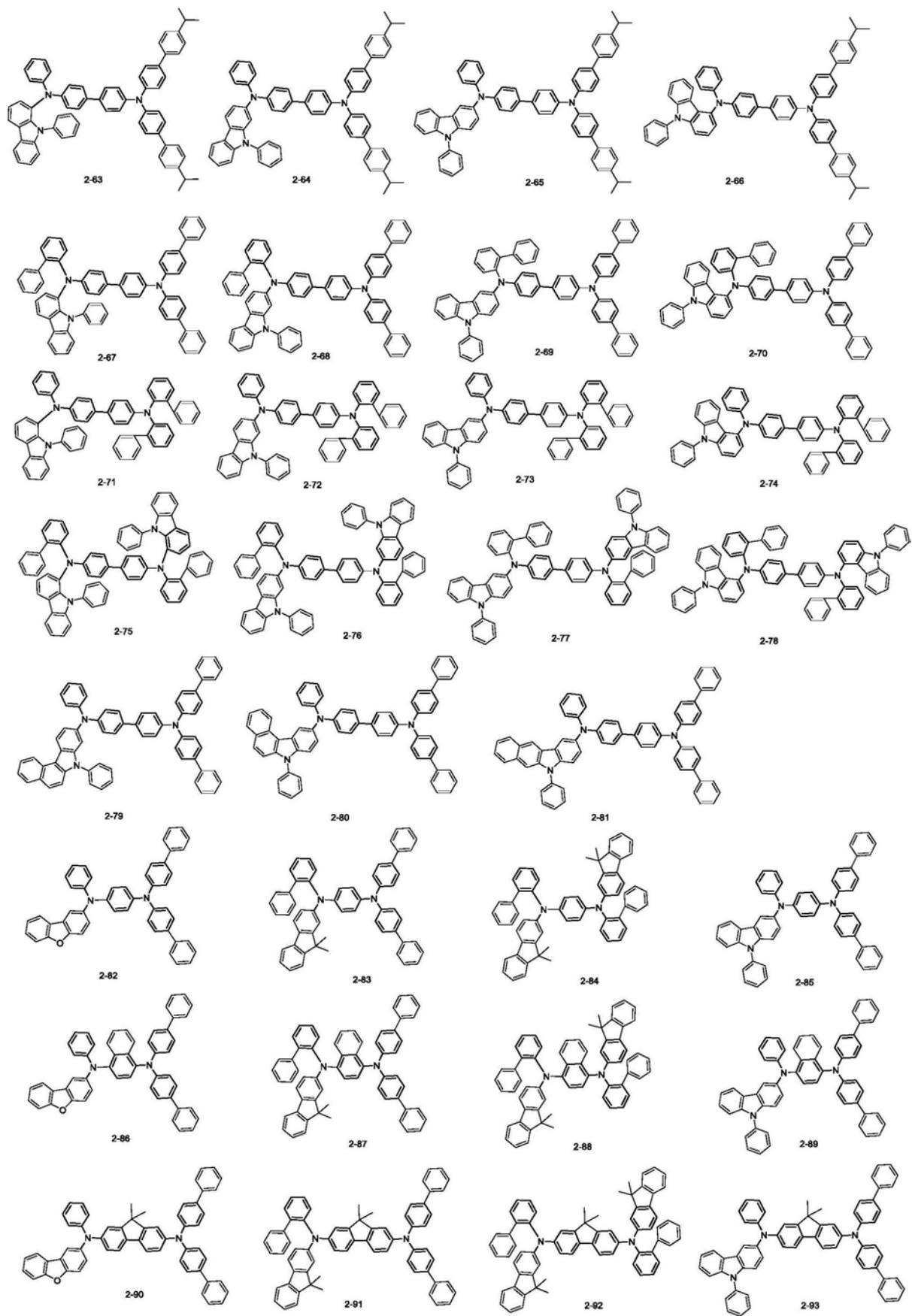


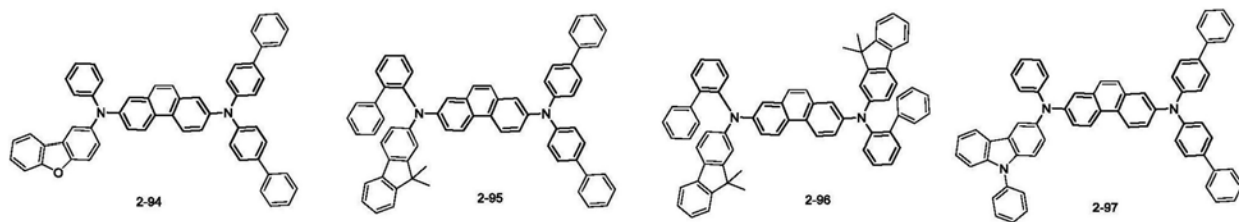
o

8. 根据权利要求1所述的一种有机半导电性组合材料,其特征在于,所述基质材料选自如下结构中的一种:









o

9. 一种有机发光器件,其特征在于,所述有机发光器件依次包括阴极、有机物层、阳极;所述的有机物层中至少一层含有权利要求1~8任一项所述的有机半导体性组合材料。

10. 根据权利要求9所述的一种有机发光器件,其特征在于,所述有机物层包括空穴传输层,所述空穴传输层中含有权利要求1~8任一项所述的有机半导体性组合材料。

一种有机半导电性组合材料及其有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电材料技术领域,尤其涉及一种有机半导电性组合材料及其有机发光器件。

背景技术

[0002] 近年来,有机发光二极管(Organic Light-Emitting Diodes,电致发光)凭借其自发光、视角宽、响应速度快、色彩逼真、清晰度高、高发光效率、操作电压低、面板厚度薄、可制作大尺寸和可弯曲性面板以及制作流程简单等突出优势,成为国内外热门的新兴的平板显示产业。

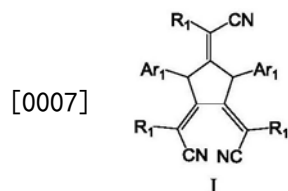
[0003] 通常,OLED采用层状或层压结构,典型的有机发光器件其结构为一般包括阴极、阳极及处于电极之间的有机物层。应用于OLED器件的有机物层所用的有机光电材料从用途上可大致分为两类材料:电荷注入和传输层、发光材料。其中,电荷注入传输材料分为空穴注入材料、空穴传输材料、电子注入材料、电子传输材料,其作用主要是平衡载流子注入,使得电子与空穴在发光层有效结合形成激子,进而发光,提高发光效率。

[0004] 目前,有机电致发光材料的研究已经在学术界和工业界广泛开展,大量性能优良的有机电致发光材料陆续被开发出来,总体来看,未来OLED的方向是发展高效率、高亮度、长寿命、低成本的白光器件和全彩色显示器件,但该技术的产业化进程仍面临许多关键问题,如何提高载流子迁移速率,平衡载流子注入,进而提高发光效率;降低载流子传输过程中的非辐射能量耗散,提高器件稳定性,延长器件使用寿命等成为亟待解决的问题。

发明内容

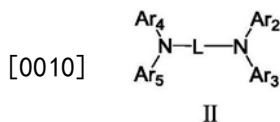
[0005] 本发明的目的是提供一种有机半导电性组合材料及其有机发光器件,本发明提供了一种有机半导电性组合材料具有良好的空穴传输性能,热稳定性好,成膜性好,合成方法简单易操作,使用该有机半导电性组合材料制备的有机发光器件具有良好的发光效率和寿命表现。

[0006] 本发明提供了一种有机半导电性组合材料,所述有机半导电性组合材料含有基质材料和掺杂材料,其中掺杂材料为轴烯化合物,其分子结构式如化学式I所示:



[0008] 其中,Ar₁选自氢、CR₂R₃、取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种;R₁、R₂、R₃独立地选自由氰基、卤素或三氟甲基取代的C₆~C₆₀的芳基,由氰基、卤素或三氟甲基取代的C₃~C₆₀的杂芳基,氰基中的一种,R₂、R₃中至少一个为氰基;

[0009] 其中,所述有机半导电性组合材料的基质材料具有化学式II所示结构:

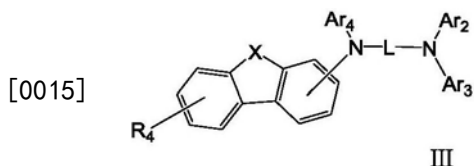


[0011] 其中, Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅独立地选自取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种; L选自取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种。

[0012] 优选的, Ar₁选自氢、CR₂R₃、取代或未取代的C₆~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的一种; R₁、R₂、R₃独立地选自由氰基、卤素或三氟甲基取代的C₆~C₃₀的芳基, 由氰基、卤素或三氟甲基取代的C₃~C₃₀的杂芳基, 氰基中的一种, R₂、R₃中至少一个为氰基。

[0013] 再优选,其中R₁、R₂、R₃独立地选自氰基、取代的苯基、取代的萘基、取代的吡啶基、取代的嘧啶基、取代的三嗪基、取代的二苯并噻唑基、取代的二苯并呋喃基、取代的二苯并噻吩基、取代的喹啉基、取代的吲哚基中的一种,其中取代基选自氰基、卤素或三氟甲基中的任意一种。

[0014] 优选的,本发明所述的一种有机半导电性组合材料,其中所述基质材料化学式如化学式III所示:



[0016] 其中,Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自取代或未取代的C6~C60的芳基、取代或未取代的C3~C60的杂芳基中的一种;L选自取代或未取代的C6~C60的芳基、取代或未取代的C3~C60的杂芳基中的一种;X选自CR₅R₆、O、NR₇、S、P(O)R₈、SO₂、SiR₉R₁₀中的一种;R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀独立地选自氢、取代或未取代的C1~C30的烷基、取代或未取代的C6~C30的芳基、取代或未取代的C3~C30的杂芳基中的一种,或R₄取代基团上相邻两个碳原子成环。

[0017] 优选的, Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自取代或未取代的C₆~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的一种; L选自取代或未取代的C₆~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的一种; X选自CR₅R₆、O、NR₇、S、SiR₉R₁₀中的一种; R₄、R₅、R₆、R₇、R₉、R₁₀独立地选自氢、取代或未取代的C₁~C₃₀的烷基、取代或未取代的C₆~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的一种。

[0018] 再优选, Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的芞基、取代或未取代的蒎基、取代或未取代的花基、取代或未取代的荧蒽基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的呫啉基、取代或未取代的茈基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的二苯并硅杂环戊二烯基、取代或未取代的二苯并咪唑基、取代或未取代的二苯并噻吩基、取代或未取代的喹啉基、取代或未取代的吲哚基、取代或未取代的吩恶嗪基、取代或未取代的吩噻嗪基、取代或未取代的吩恶噻基中的一种;

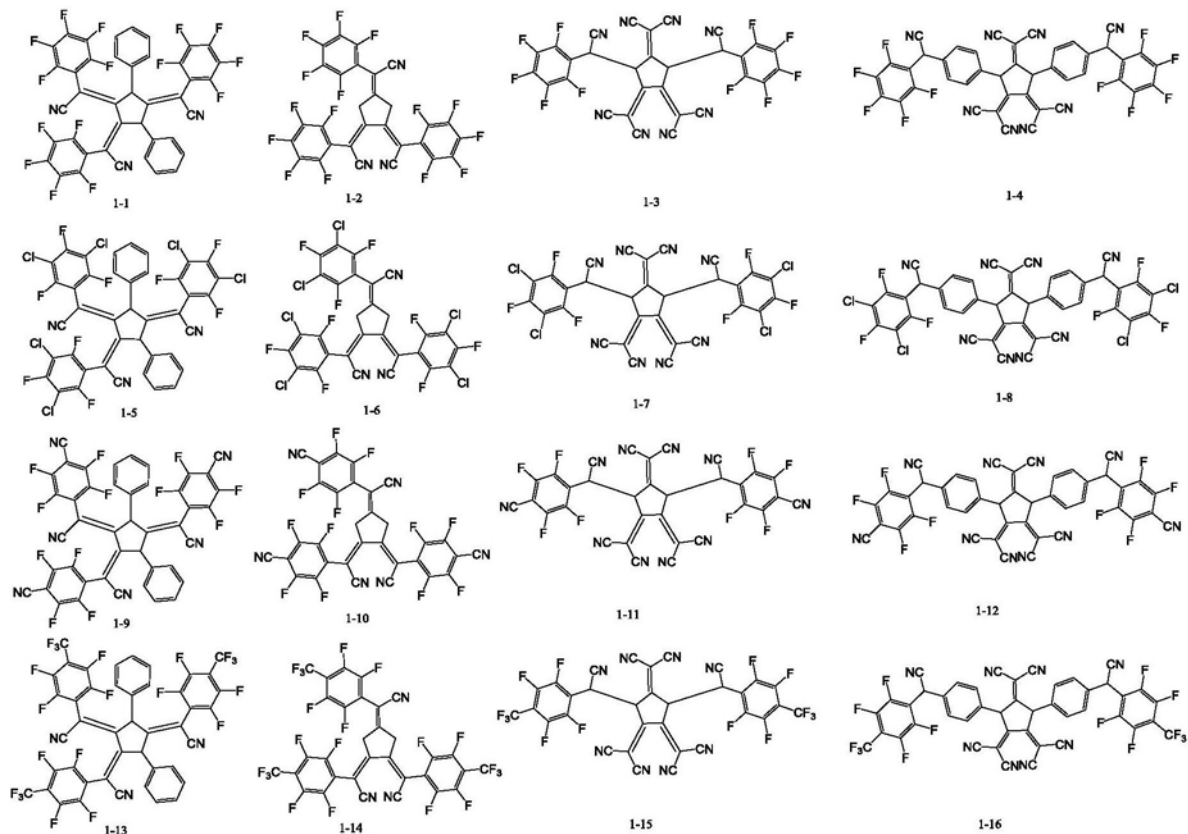
[0019] L选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或

未取代的菲基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的荧蒽基、取代或未取代的茼基、取代或未取代的咔唑基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的二苯并硅杂环戊二烯基中的一种。

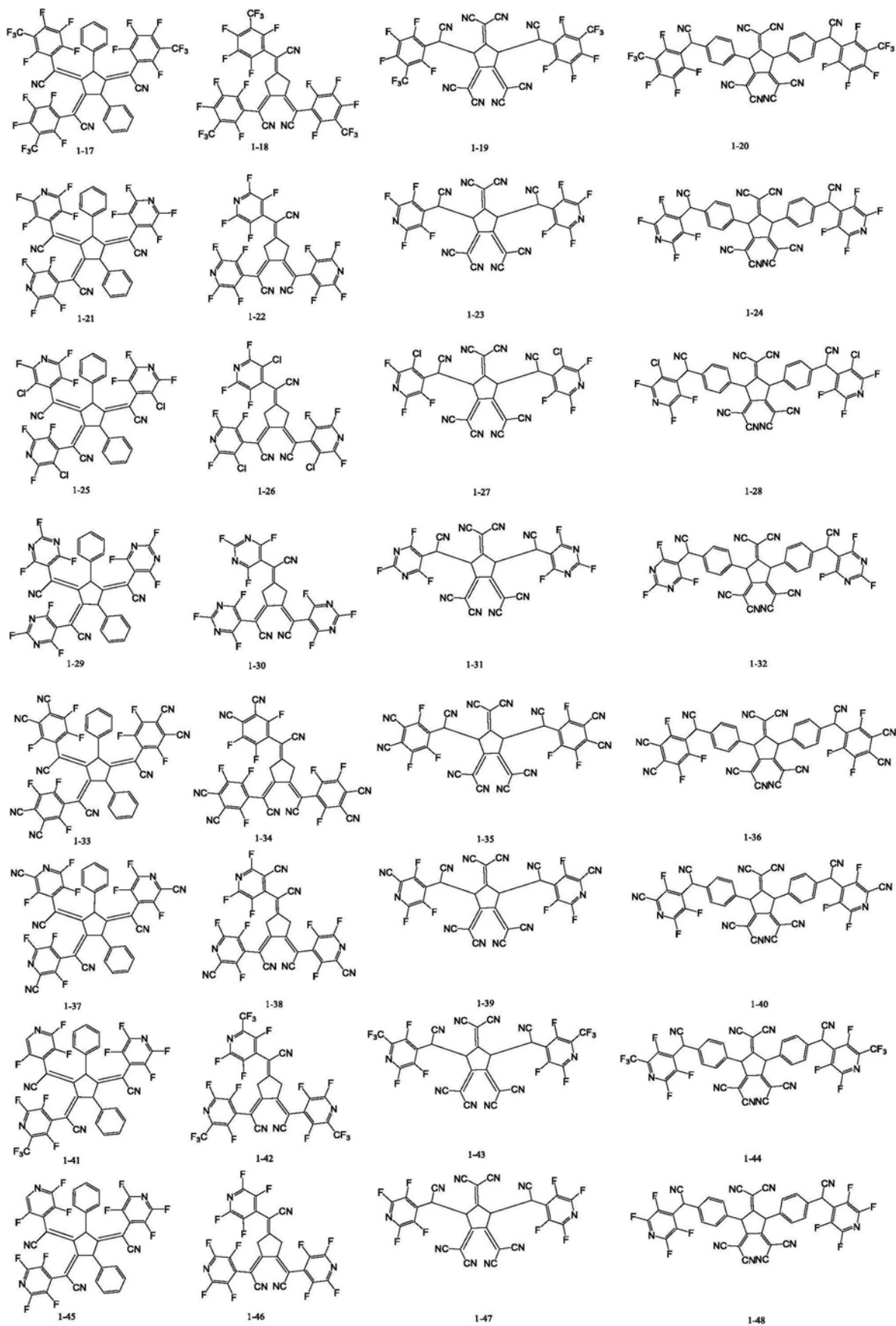
[0020] R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的三嗪基、取代或未取代的二苯并呋喃基、取代或未取代的二苯并噻吩基中的一种。

[0021] 最优选,本发明所述的一种有机半导电性组合材料的掺杂材料选自如下结构中的任意一种:

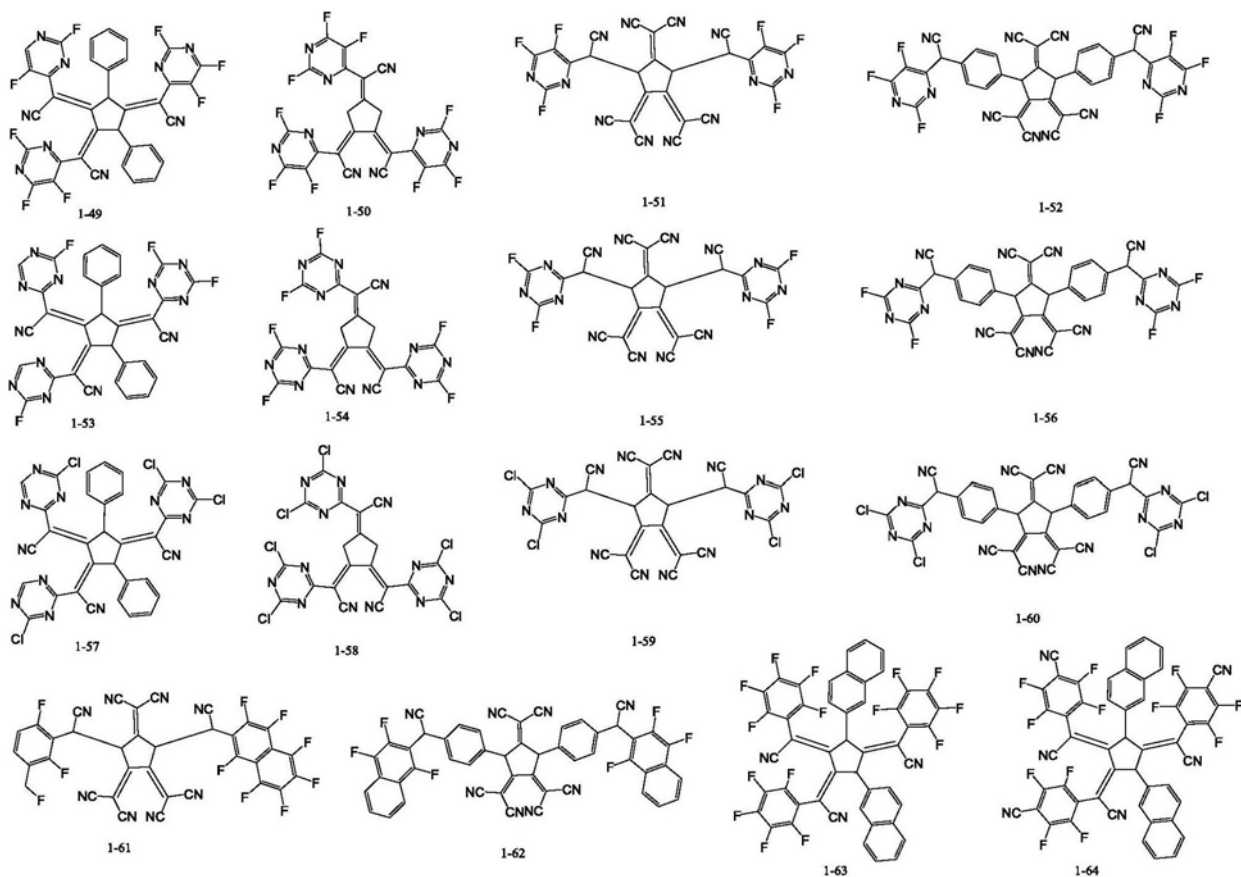
[0022]



[0023]

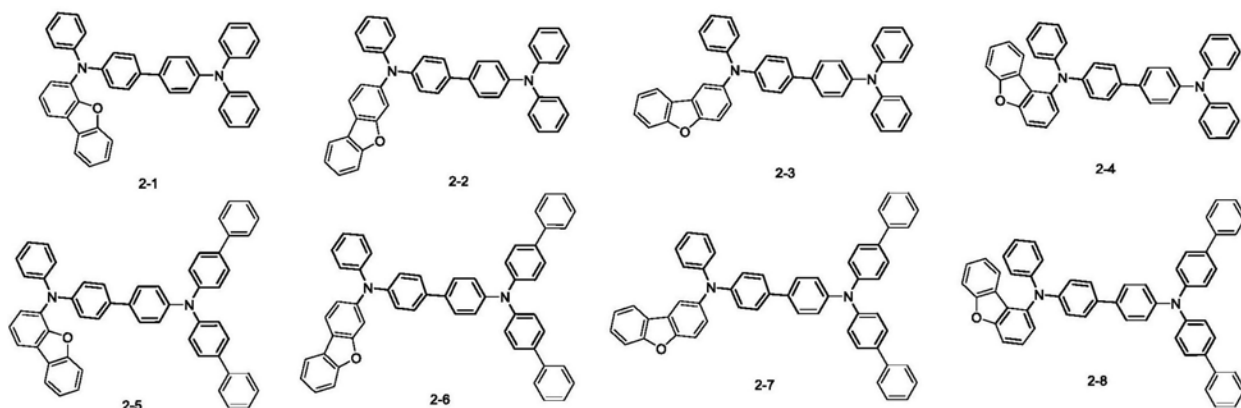


[0024]

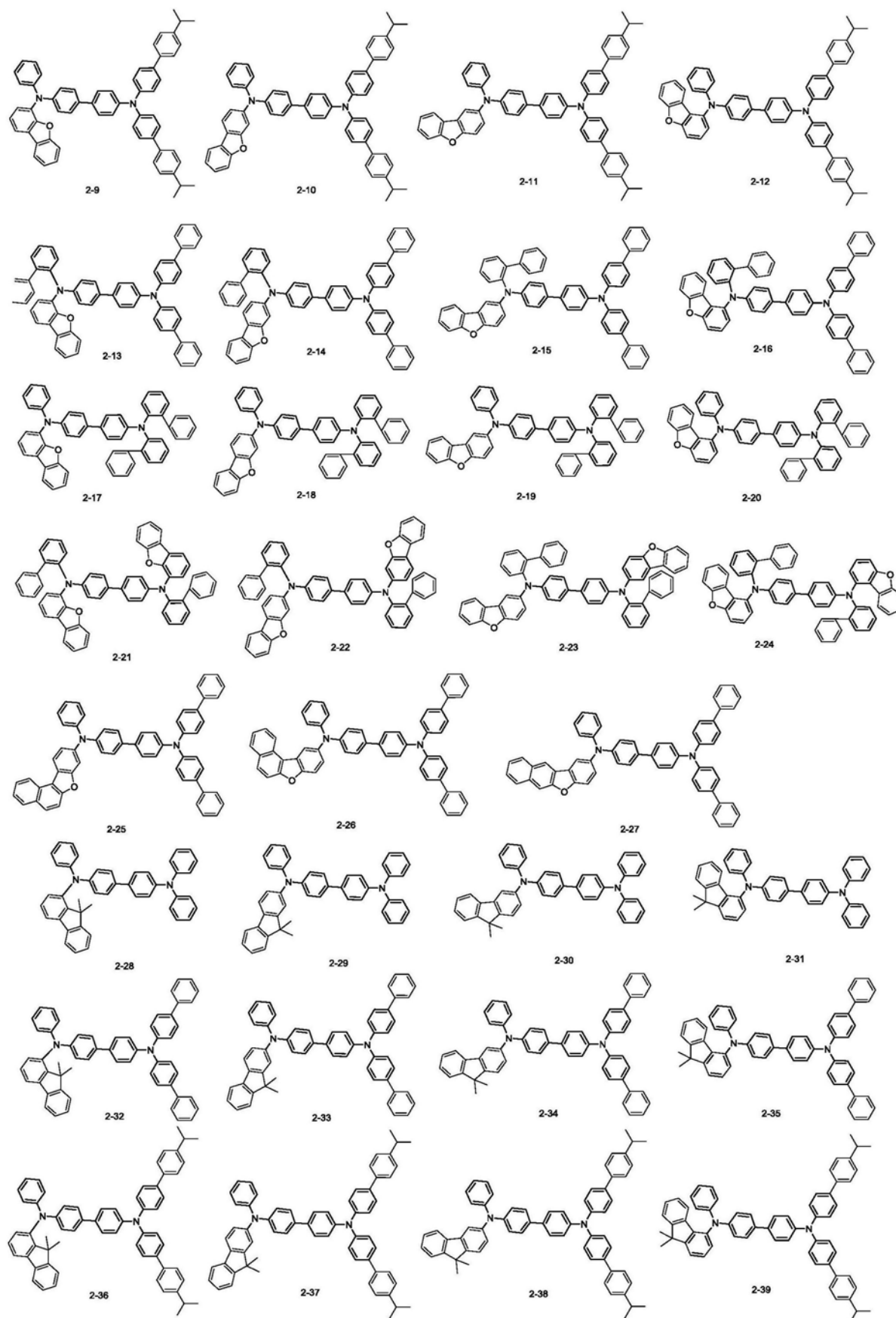


[0025] 最优选, 本发明所述的一种有机半导电性组合材料的基质材料选自如下结构中的任意一种:

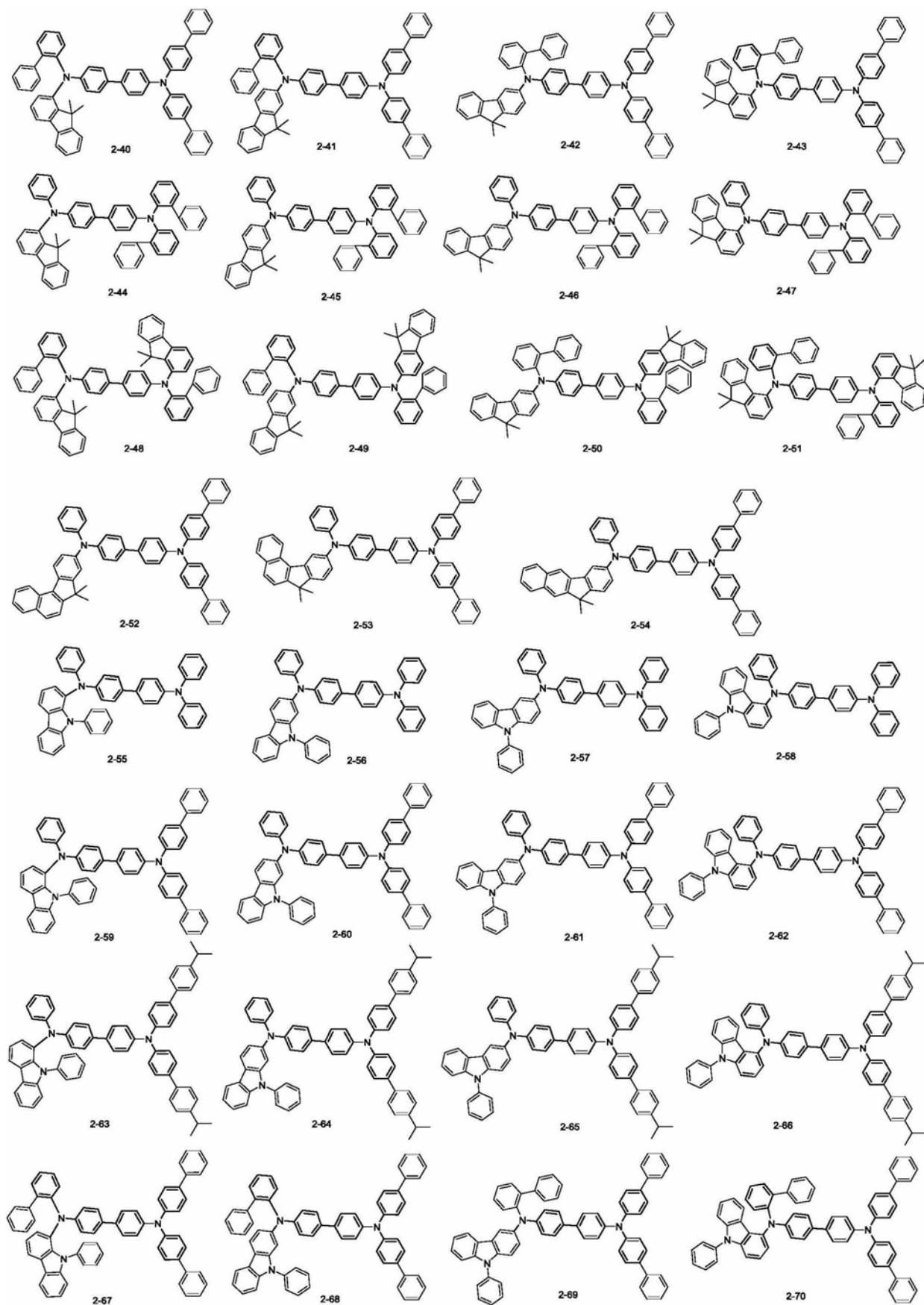
[0026]



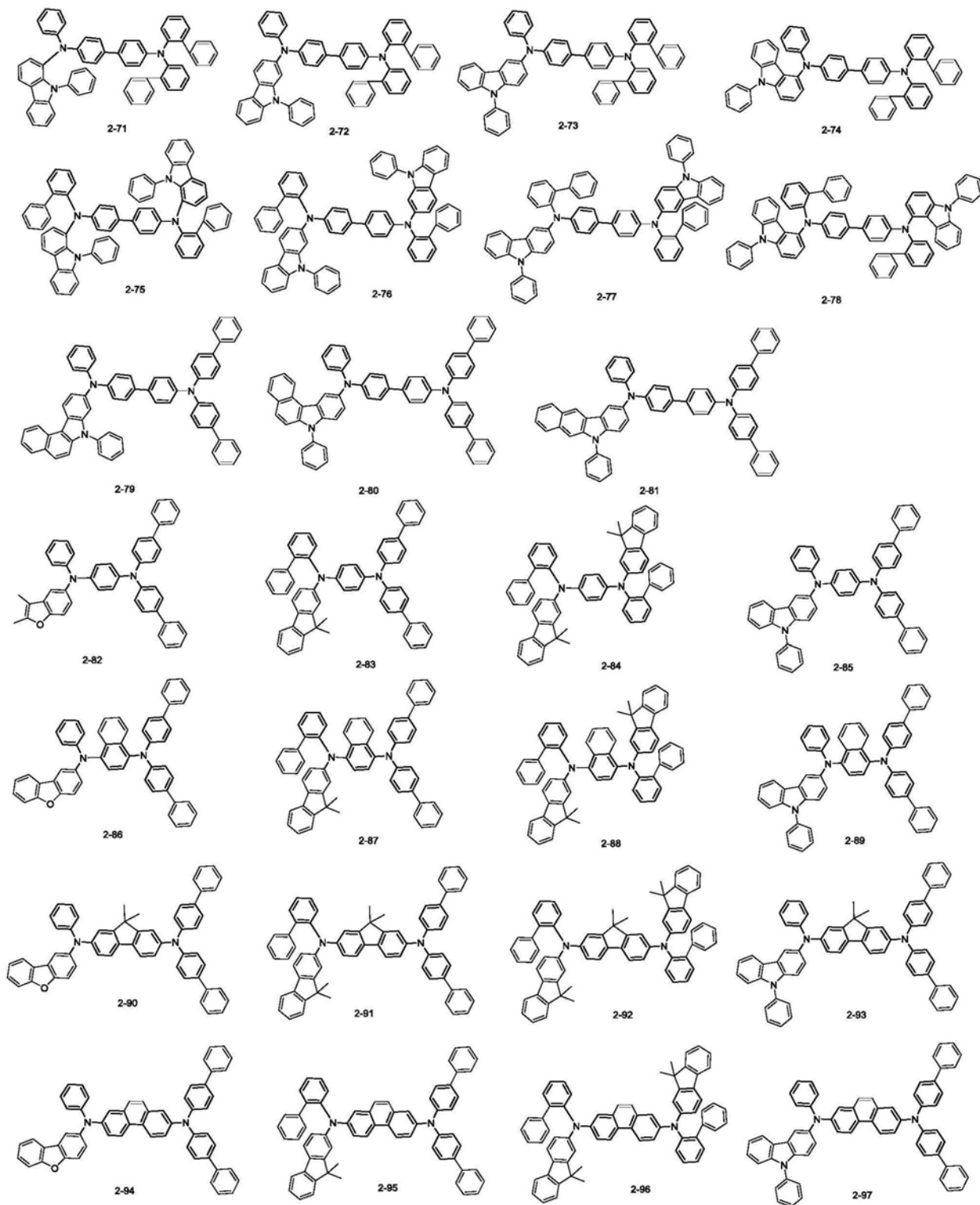
[0027]



[0028]



[0029]



。

[0030] 本发明还提供了一种有机发光器件,所述有机发光器件依次包括阴极、阳极和置于两者之间的有机物层;所述的有机物层中至少一层含有本发明所述的有机半导体性组合材料。

[0031] 优选的,本发明所述有机物层包括空穴传输层,所述空穴传输层中含有本发明所述的任一种的有机半导体性组合材料。

[0032] 本发明的有益效果：

[0033] 本发明提供一种有机半导体性组合材料及其有机发光器件。本发明通过在具有空穴传输性能的芳胺类结构中掺杂轴烯类化合物，本发明所述的轴烯类化合物具有氰基、卤素、三氟甲基取代的芳基及杂环基等电子受体基团，本身具有较强的电子亲和性，这些电子受体分子通过在芳胺类基质材料中的电子传递产生所谓的空穴，实现空穴的产生和传递，提高了空穴在基质材料中的数量和传输速率，从而本发明所述的一种有机半导体性组合材料具有良好的导电性和空穴传输性能。

[0034] 由于本发明所述的有机半导体性组合材料具有良好的空穴传输性能，采用本发明半导体性组合材料制备的有机发光器件，其空穴迁移率高，载流子在发光层的复合数量和复合几率提高，从而具有较高的发光效率。

[0035] 由于本发明所述的有机半导体性组合材料具有良好的导电性，可有效避免其有机发光器件中载流子的减少和损失，及不必要的能量耗散，从而提高器件的稳定性和使用寿命。

[0036] 采用本发明所述的一种有机半导体性组合材料制备的有机发光器件具有良好的发光效率和寿命表现。

具体实施方式：

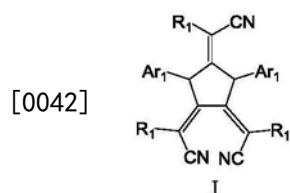
[0037] 下面将结合本发明实施例的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明的保护范围。

[0038] 本发明所述烷基是指烷烃分子中少掉一个氢原子而成的烃基，其可以为直链烷基、支链烷基、环烷基，实例可包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、戊基、异戊基、环戊基、环己基等，但不限于此。

[0039] 本发明所述芳基是指芳烃分子的芳核碳上去掉一个氢原子后，剩下一价基团的总称，其可以为单环芳基或稠环芳基，实例可包括苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基或芘基等，但不限于此。

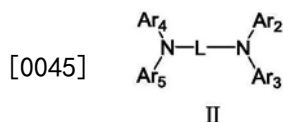
[0040] 本发明所述杂芳基是由碳和杂原子构成的芳杂环的核碳上去掉一个氢原子，剩下一价基团的总称，所述杂原子包括但不限于氧、硫、氮原子，所述杂环基可以为单环杂环基或稠环杂环基，实例可包括吡啶基、嘧啶基、三嗪基、咪唑基、喹啉基、异喹啉基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、二苯并呋喃基、二苯并噻吩基、咔唑基等，但不限于此。

[0041] 本发明提供了一种有机半导体性组合材料，该材料含有基质材料和掺杂材料，其中掺杂材料为轴烯化合物，其分子结构式如化学式I所示：



[0043] 其中，Ar₁选自氢、CR₂R₃、取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种；R₁、R₂、R₃独立地选自由氰基、卤素或三氟甲基取代的C₆~C₆₀的芳基，由氰基、卤素或三氟甲基取代的C₃~C₆₀的杂芳基，氰基中的一种，R₂、R₃中至少一个为氰基；

[0044] 其中,所述有机半导电性组合材料的基质材料具有化学式 II 所示结构:

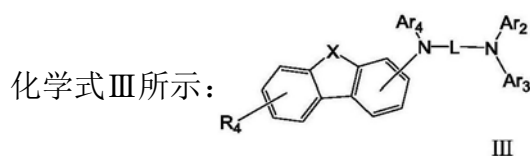


[0046] 其中,Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅独立地选自取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种;L选自取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种。

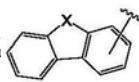
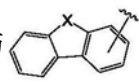
[0047] 优选的,Ar₁选自氢、CR₂R₃、取代或未取代的C₆~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的一种;R₁、R₂、R₃独立地选自氰基、卤素或三氟甲基取代的C₆~C₃₀的芳基,由氰基、卤素或三氟甲基取代的C₃~C₃₀的杂芳基,氰基中的一种,R₂、R₃中至少一个为氰基。

[0048] 优选的,其中R₁、R₂、R₃独立地选自氰基、取代的苯基、取代的萘基、取代的吡啶基、取代的嘧啶基、取代的三嗪基、取代的二苯并噻唑基、取代的二苯并呋喃基、取代的二苯并噻吩基、取代的喹啉基、取代的咪唑基中的一种,其中取代基选自氰基、卤素或三氟甲基中的任意一种。

[0049] 优选的,本发明所述的一种有机半导电性组合材料,其中所述基质材料化学式如



[0050] 其中,Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种;L选自取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种;X选自CR₅R₆、O、NR₇、S、P(O)R₈、SO₂、SiR₉R₁₀中的一种;R₄、R₅、R₆、R₇、R₈、R₉、R₁₀独立地选自氢、取代或未取代的C₁~C₃₀的烷基、取代或未取代的C₆~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的一种。

[0051] 其中,R₄可直接取代  基团碳原子上的氢,也可以与  基团上相邻两个碳原子成环。

[0052] 优选的,Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自取代或未取代的C₆~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的一种;L选自取代或未取代的C₆~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的一种;X选自CR₅R₆、O、NR₇、S、SiR₉R₁₀中的一种;R₄、R₅、R₆、R₇、R₉、R₁₀独立地选自氢、取代或未取代的C₁~C₃₀的烷基、取代或未取代的C₆~C₃₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₃₀的杂芳基中的一种。

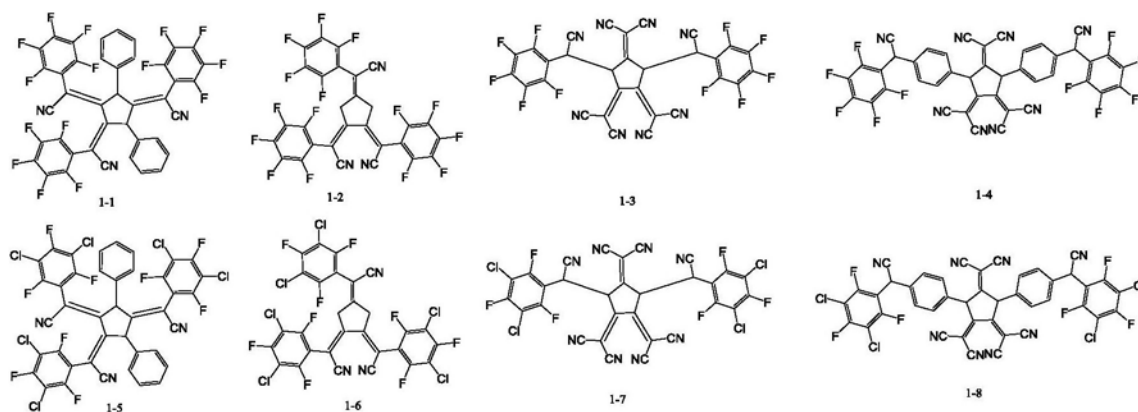
[0053] 再优选,所述Ar₂、Ar₃、Ar₄独立地选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的苝基、取代或未取代的蒎基、取代或未取代的花基、取代或未取代的荧蒽基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的咔唑基、取代或未取代的芴基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的二苯并硅杂环戊二烯基、取代或未取代的二苯并呋喃基、取代或未取代的二苯并噻吩基、取代或未取代的喹啉基、取代或未取代的咪唑基、取代或未取代的吩恶嗪基、取代或未取代的吩噻嗪基、取代或未取代的吩恶噻基中的一种。

[0054] L选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的花基、取代或未取代的三亚苯基、取代或未取代的芘基、取代或未取代的蒎基、取代或未取代的荧蒽基、取代或未取代的茚基、取代或未取代的咔唑基、取代或未取代的茌基、取代或未取代的二苯并硅杂环戊二烯基中的一种。

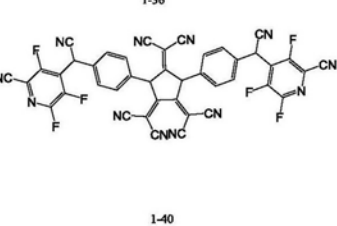
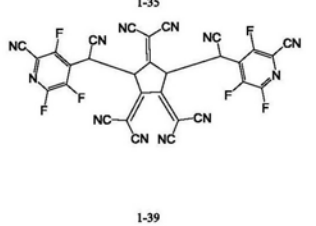
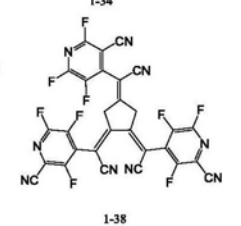
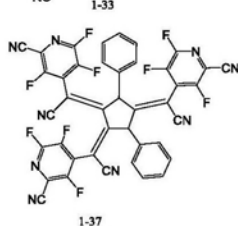
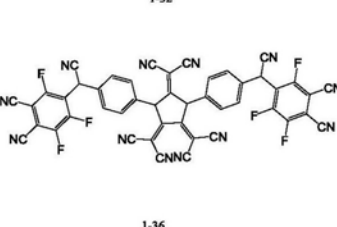
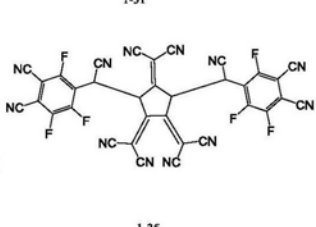
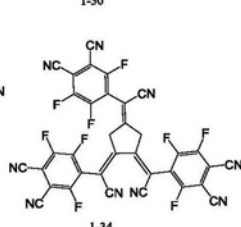
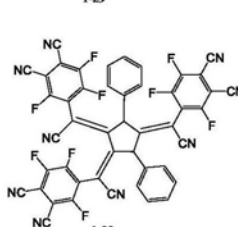
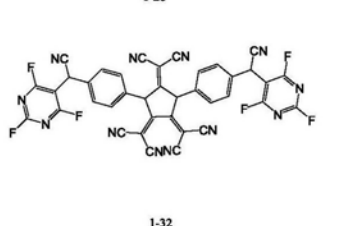
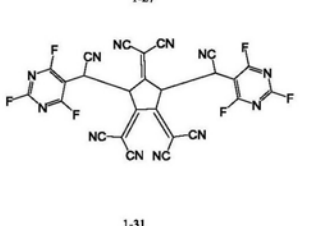
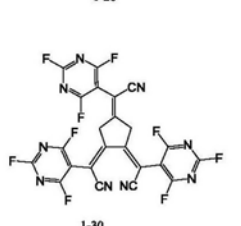
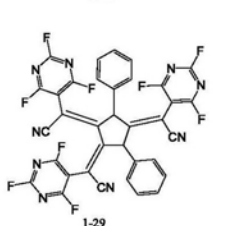
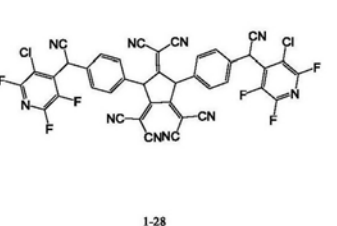
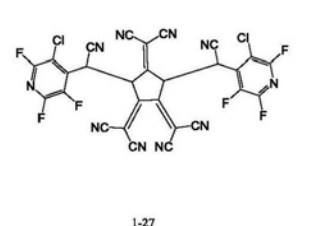
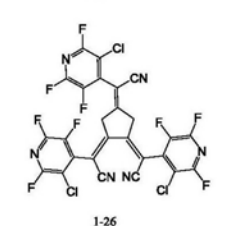
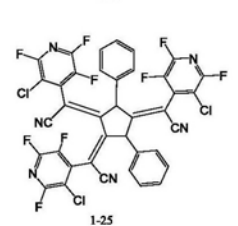
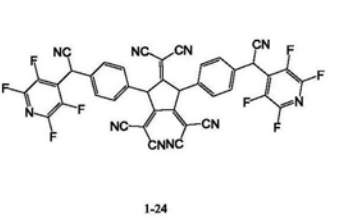
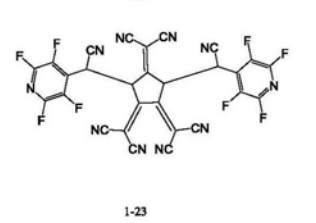
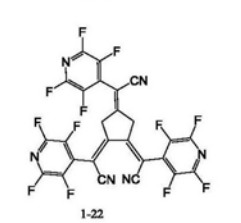
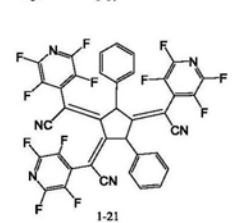
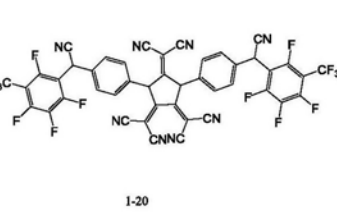
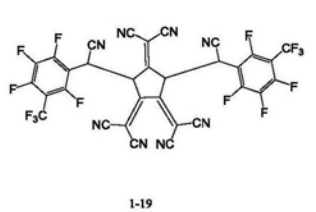
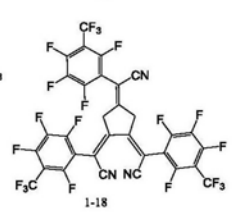
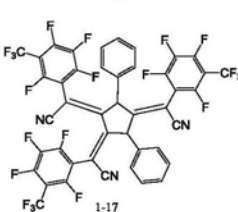
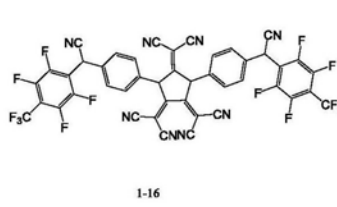
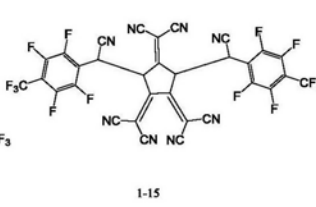
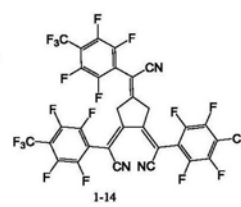
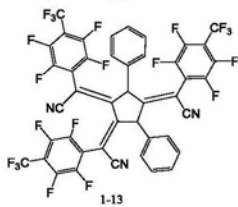
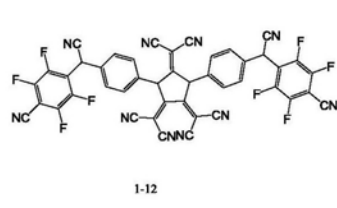
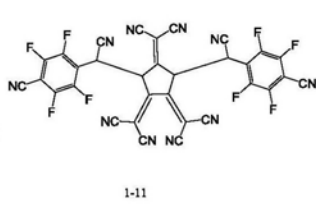
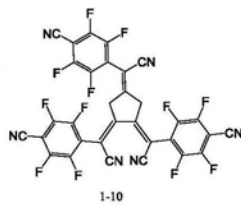
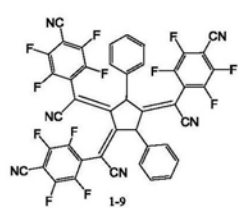
[0055] R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 独立地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、取代或未取代的苯基、取代或未取代的吡啶基、取代或未取代的嘧啶基、取代或未取代的三嗪基、取代或未取代的二苯并呋喃基、取代或未取代的二苯并噻吩基中的一种。

[0056] 最优选,作为举例,没有特别限定,本发明所述的一种有机半导电性组合材料的掺杂材料选自如下结构中的任意一种:

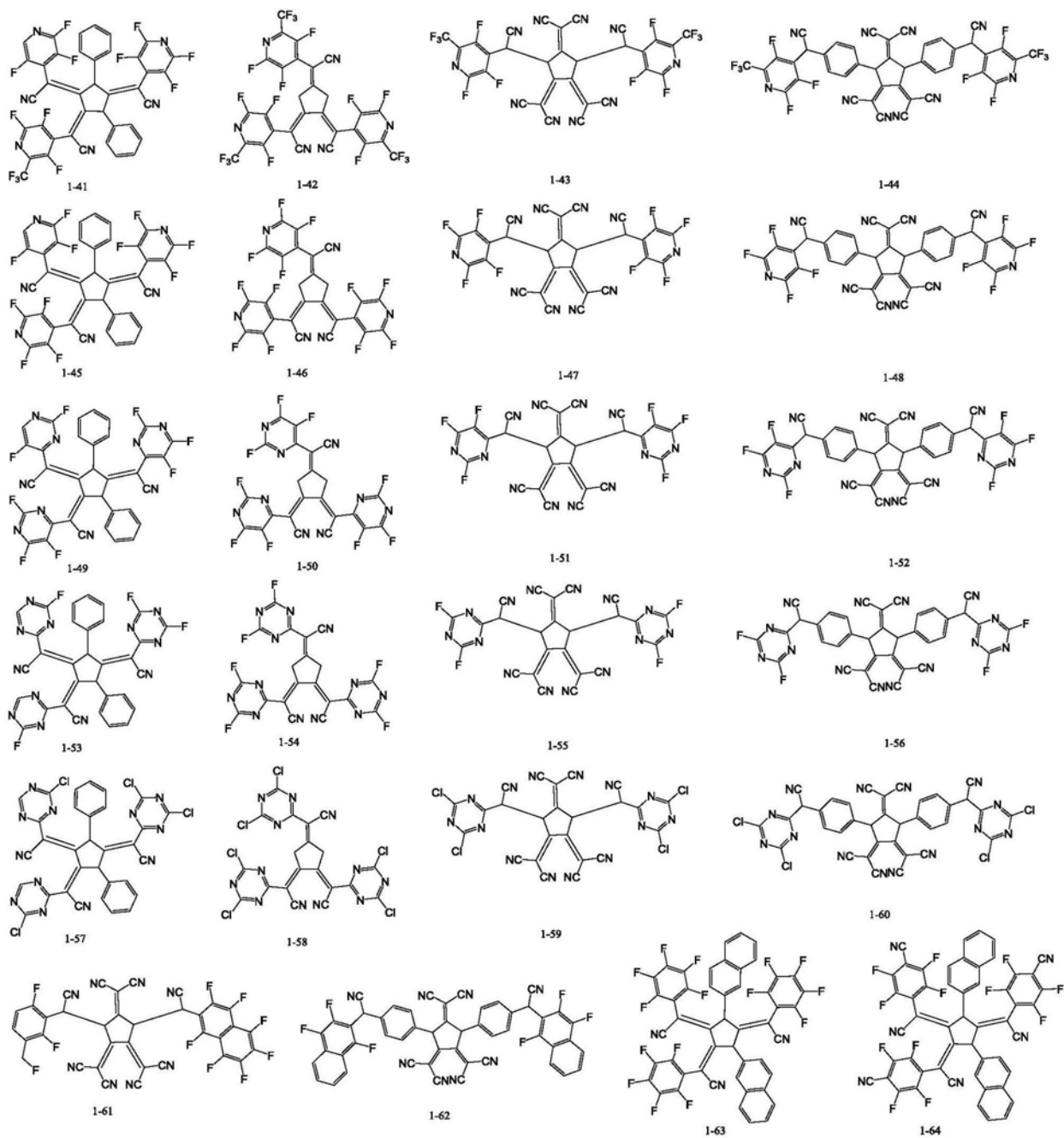
[0057]



[0058]

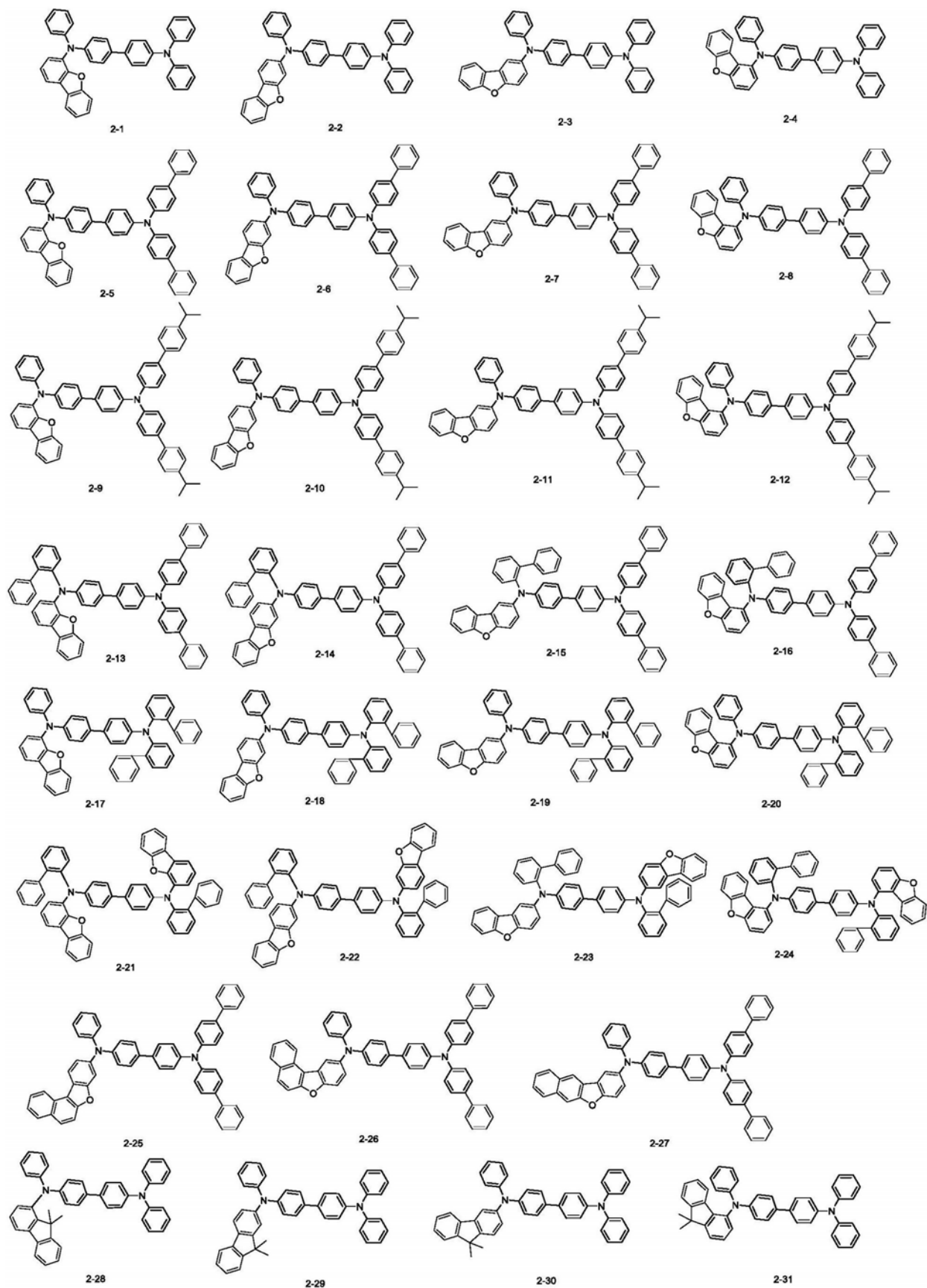


[0059]

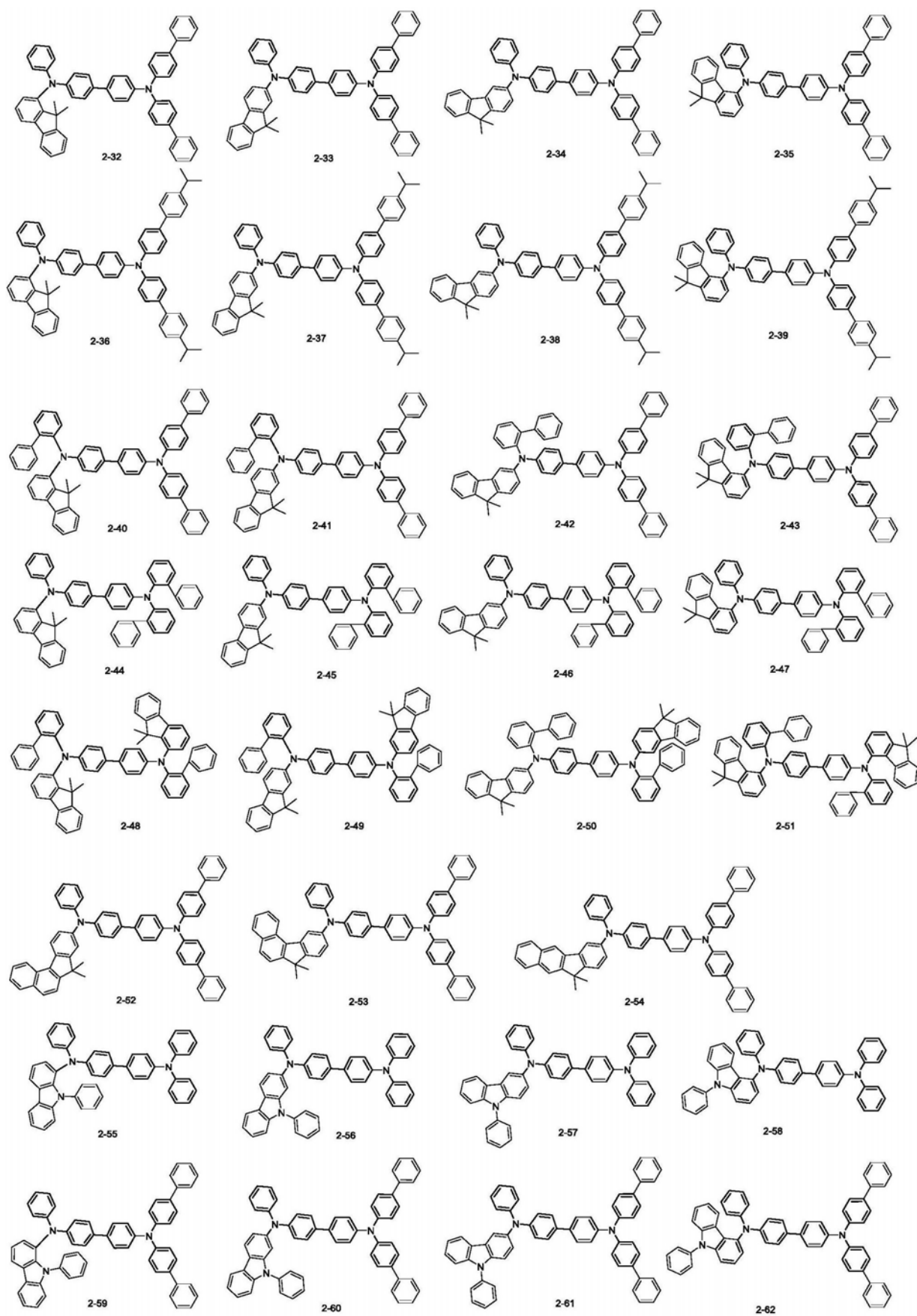


[0060] 最优选,作为举例,没有特别限定,本发明所述的一种有机半导电性组合材料的基质材料选自如下结构中的任意一种:

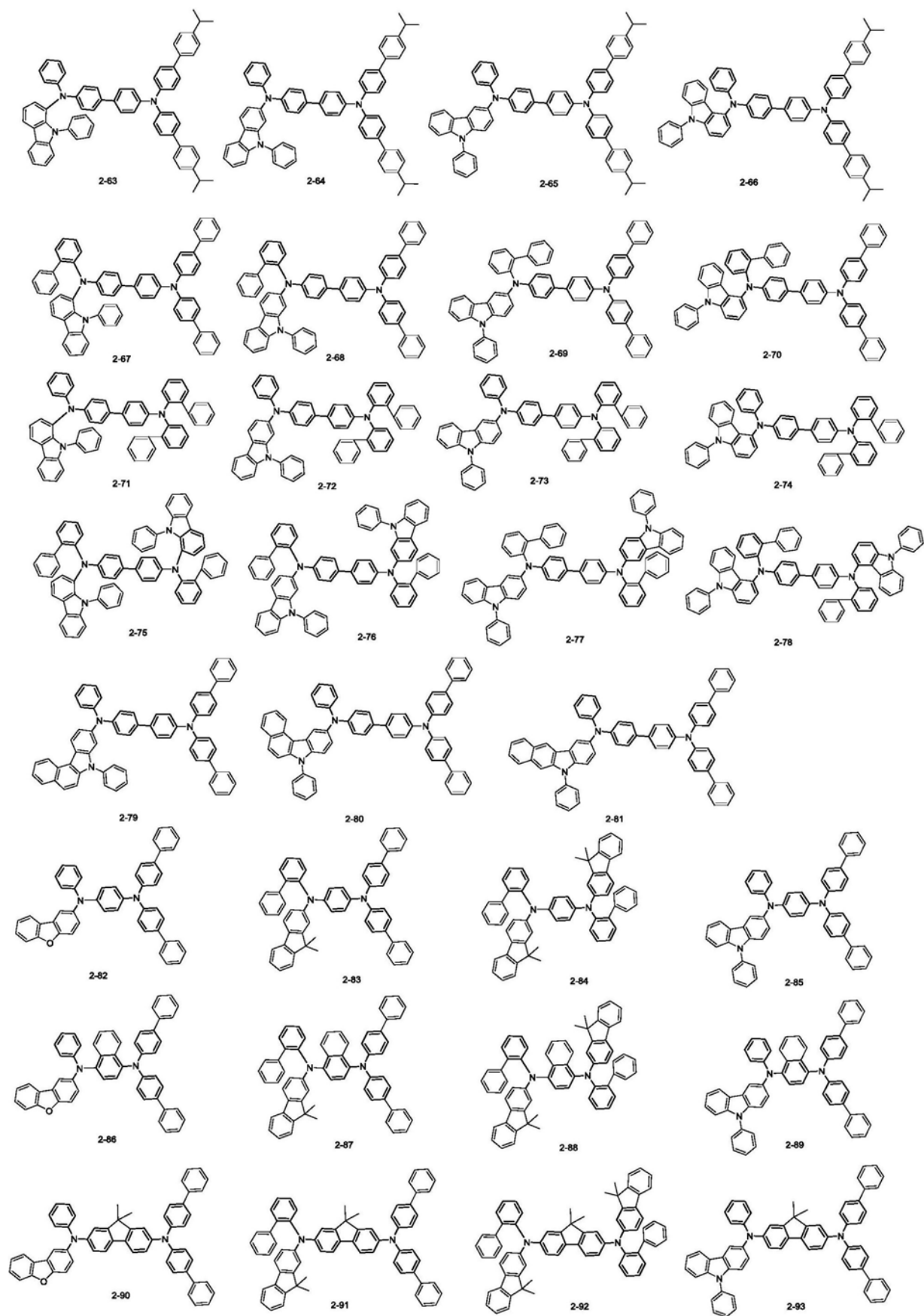
[0061]



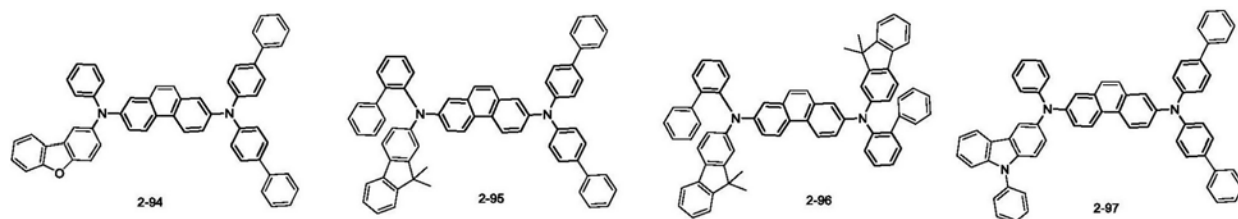
[0062]



[0063]

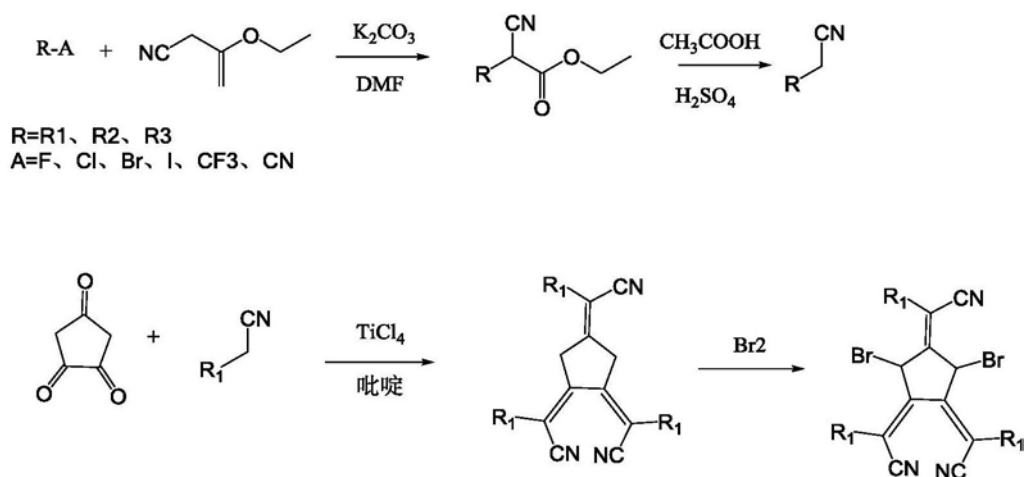


[0064]

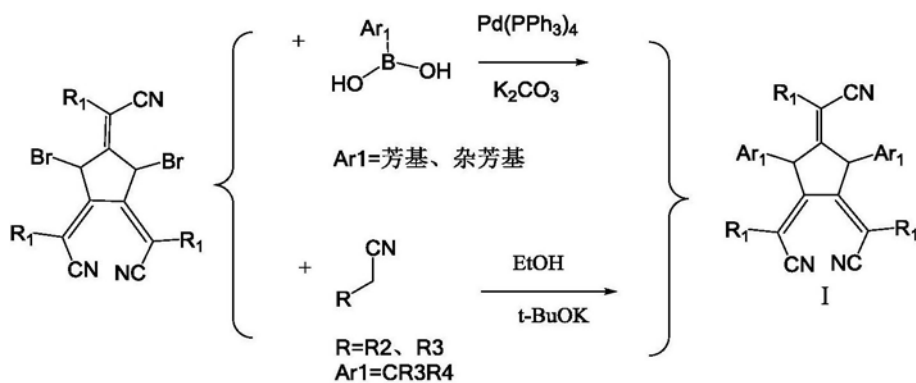


。

[0065] 本发明的一种有机半导电性组合材料的掺杂材料,其合成路线如下:

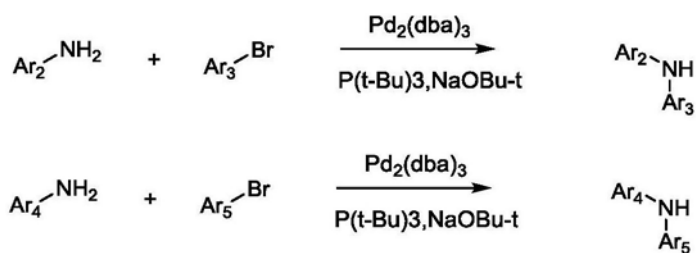


[0066]

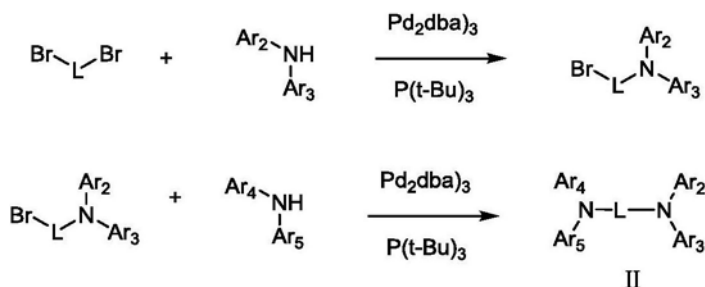


[0067] 其中,Ar₁选自氢、CR₂R₃、取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种;R₁、R₂、R₃独立地选自由氰基、卤素或三氟甲基取代的C₆~C₆₀的芳基,由氰基、卤素或三氟甲基取代的C₃~C₆₀的杂芳基,氰基中的一种,R₂、R₃中至少一个为氰基。

[0068] 本发明的一种有机半导电性组合材料的基质材料,其合成路线如下:



[0069]



[0070] 其中, Ar₂、Ar₃、Ar₄、Ar₅独立地选自取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种; L选自取代或未取代的C₆~C₆₀的芳基、取代或未取代的C₃~C₆₀的杂芳基中的一种。

[0071] 本发明对上述反应没有特殊的限制, 采用本领域技术人员所熟知的常规反应即可, 该制备方法简单, 易于操作。

[0072] 本发明还提供了一种有机发光器件, 所述有机发光器件依次包括阴极、阳极和置于两者之间的有机物层; 所述的有机物层中至少一层含有本发明所述有机半导体性组合材料。

[0073] 优选的, 本发明所述有机物层包括空穴传输层, 所述空穴传输层中含有本发明所述的任一种掺杂的有机半导体性组合材料。

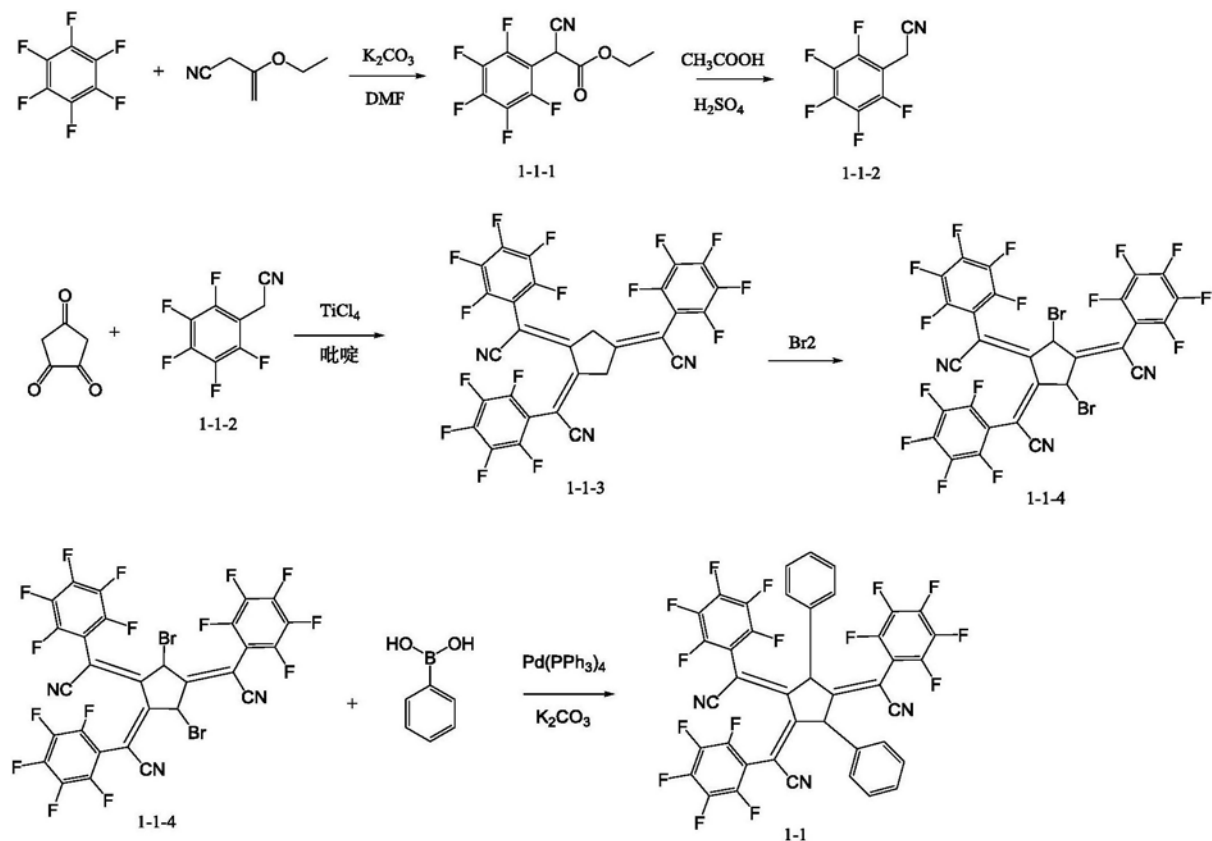
[0074] 本发明所述的有机发光器件结构为: ITO作为透明阳极; 本发明所述的有机半导体性组合材料化合物做为空穴传输层; BND/Firpic用作发光层物质; Alq₃用作电子传输层; Al用作阴极。

[0075] 本发明所述的有机半导体性组合材料用做空穴传输材料, 用以制造有以下相同构造的有机发光器件: ITO/本发明所述的有机半导体性组合材料(70nm)/BND:Firpic(30nm)/Alq₃(50nm)/Al(200nm)。

[0076] 本发明所述有机发光器件可广泛应用于面板显示、照明光源、柔性OLED、电子纸、有机感光体或有机薄膜晶体管、指示牌、信号灯等领域。

[0077] [实施例1] 化合物1-1的合成

[0078]



[0079] Step1:反应器中加入六氟苯(1.86g,10mmol)、氰乙酸乙酯(1.11g,10mmol)、碳酸钾(1.67g,12.1mmol)、30mL的DMF,室温下搅拌反应48h,后加入蒸馏水及乙酸终止反应,用二氯甲烷萃取并浓缩得到中间体1-1-1(2.76g,99%)。

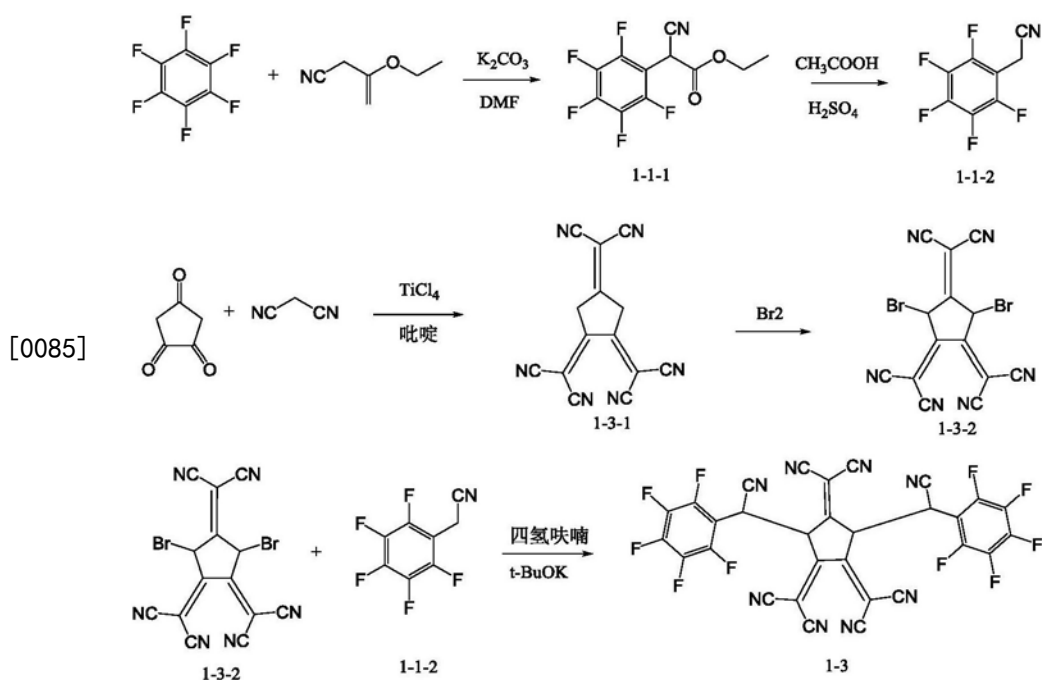
[0080] Step2:反应器中加入中间体1-1-1(2.79g,10mmol)、50%乙酸(4.10mL)和硫酸(0.2mL),回流16h后搅拌,在混合物冷却至室温,滴加10mL冷蒸馏水终止反应,后搅拌0.5h,将反应混合物用蒸馏水和氯仿萃取,然后浓缩得到中间体1-1-2(1.99g,96%)。

[0081] Step3:反应器中加入1,2,4-环戊三酮(1.12g,10mmol)、中间体1-1-2(9.36g,45.2mmol)、二氯甲烷400mL,在 $-78^{\circ}C$ 下缓慢滴加 $TiCl_4$ (8.57g,45.2mmol)、吡啶(90.8mmol)。然后在室温下搅拌12h,冰浴条件下滴加蒸馏水终止反应,然后用蒸馏水和二氯甲烷进行处理,然后用二氯甲烷和己烷进行柱层析,得到化合物1-1-3(2.99g,44%)。

[0082] Step4:反应器中放入1-1-3(20.38g,30mmol),氮气保护下,反应器中加入乙酸45ml、氯仿75ml,将30mmol的 Br_2 缓慢滴入反应器中反应,后搅拌1h,再逐步加入30mmol的 Br_2 ,搅拌1h,回流一夜,冷却至室温,得到固体沉淀,先后用去离子水和甲醇洗涤,干燥,得到的粗产品过硅胶柱,得到化合物1-1-4(21.35g,85%)。

[0083] Step5:氮气保护下,反应容器里加入1-1-4(7.03g,8.4mmol)、苯硼酸(2.24g,18.4mmol)、四三苯基膦钯(0.18g,0.16mmol)、碳酸钾(6.96g,50.4mmol),甲苯60mL,乙醇20mL及蒸馏水20mL,在 $120^{\circ}C$ 条件下搅拌3h。反应结束以后蒸馏水停止反应,乙酸乙酯萃取,有机层用 $MgSO_4$ 干燥,减压蒸馏去掉溶剂,之后用硅胶柱层析提纯得到中间体1-1(4.54g,65%)。

[0084] [实施例2]化合物1-3的合成



[0086] Step1:反应器中加入六氟苯(1.86g,10mmol)、氰乙酸乙酯(1.11g,10mmol)、碳酸钾(1.67g,12.1mmol)、30mL的DMF,室温下搅拌反应48h,后加入蒸馏水及乙酸终止反应,用二氯甲烷萃取并浓缩得到中间体1-1-1(2.76g,99%)。

[0087] Step2:反应器中加入中间体1-1-1(2.79g,10mmol)、50%乙酸(4.10mL)和硫酸(0.2mL),回流16h后搅拌,在混合物冷却至室温,滴加10mL冷蒸馏水终止反应,后搅拌0.5h,将反应混合物用蒸馏水和氯仿萃取,然后浓缩得到中间体1-1-2(1.99g,96%)。

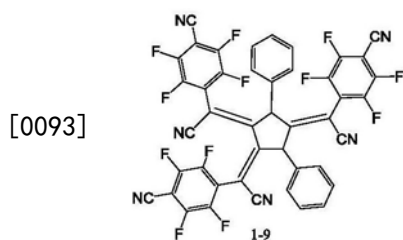
[0088] Step3:反应器中加入1,2,4-环戊三酮(1.12g,10mmol)、丙二腈(2.99g,45.2mmol)、二氯甲烷400mL,在-78℃下缓慢滴加TiCl₄(8.57g,45.2mmol)、吡啶(90.8mmol)。然后在室温下搅拌12h,冰浴条件下滴加蒸馏水终止反应,然后用蒸馏水和二氯甲烷进行处理,然后用二氯甲烷和己烷进行柱层析,得到化合物1-3-1(1.23g,48%)。

[0089] Step4:反应器中放入1-3-1(7.69g,30mmol),氮气保护下,反应器中加入乙酸45mL、氯仿75mL,将30mmol的Br₂缓慢滴入反应器中反应,后搅拌1h,再逐步加入30mmol的Br₂,搅拌1h,回流一夜,冷却至室温,得到固体沉淀,先后用去离子水和甲醇洗涤,干燥,得到的粗产品过硅胶柱,得到化合物1-3-2(10.93g,88%)。

[0090] Step5:在0℃条件下在反应器中加入1-3-2(2.07g,5mmol)、中间体1-1-2(2.07g,10mmol)、30mL四氢呋喃、叔丁醇钾(1.82g,16.2mmol),反应6h,温度升至室温,用蒸馏水及二氯甲烷进行处理,后用二氯甲烷和己烷进行柱层析,得到中间体1-3(1.67g,50%)。

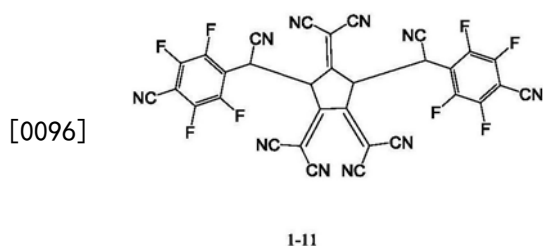
[0091] [实施例3]化合物1-9的合成

[0092] 按照化合物1-1的合成方法得到化合物1-9(4.87g,68%)。

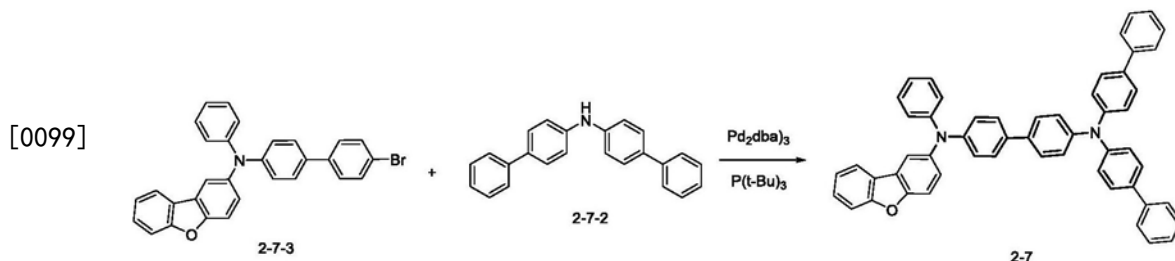
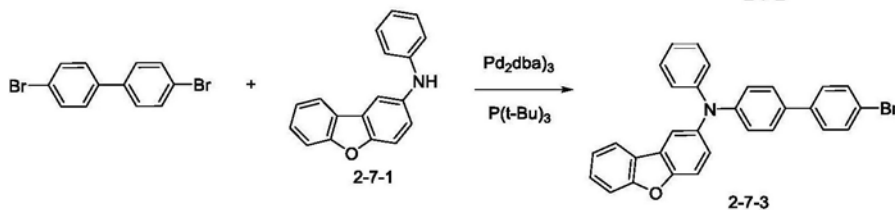
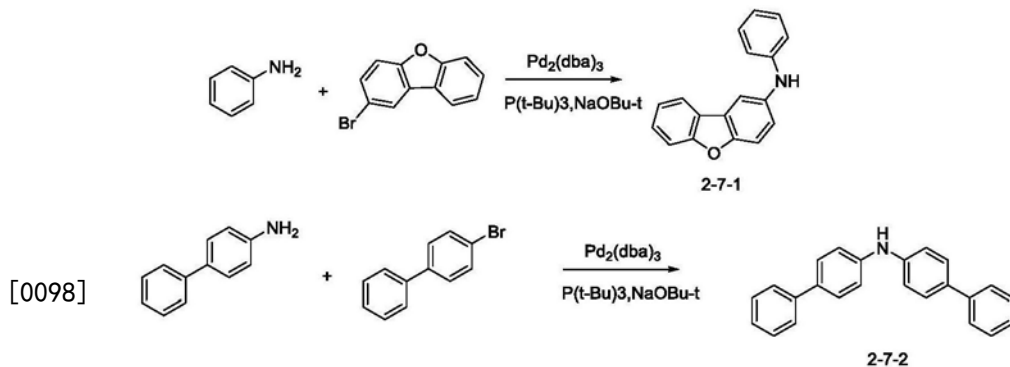


[0094] [实施例4]化合物1-11的合成

[0095] 按照化合物1-3的合成方法得到化合物1-11 (1.74g, 51%)。



[0097] [实施例5]化合物2-7的合成



[0100] Step1:反应器中加入苯胺 (0.75g, 8mmol)、2-溴-二苯并呋喃 (1.65g, 6.67mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.17g, 0.2mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.14, 0.67mmol)、 NaOt-Bu (2.24g, 20mmol)、甲苯溶液100mL, 100℃条件下反应8h, 反应结束后用乙醚和水萃取有机相, 有机层用 MgSO_4 干燥, 浓缩有机物, 过柱层析、重结晶得到中间体2-7-1 (1.56g, 90%)。

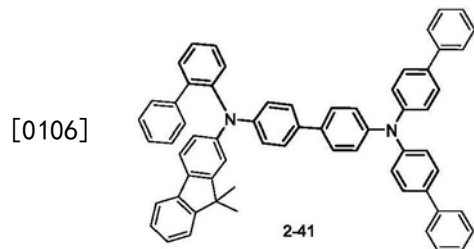
[0101] Step2:反应器中加入4-氨基联苯 (1.35g, 8mmol)、4-溴代联苯 (1.55g, 6.67mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.17g, 0.2mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.14, 0.67mmol)、 NaOt-Bu (2.24g, 20mmol)、甲苯溶液100mL, 80℃条件下反应5h, 反应结束后用乙醚和水萃取有机相, 有机层用 MgSO_4 干燥, 浓缩有机物, 过柱层析、重结晶得到中间体2-7-2 (2.08g, 97%)。

[0102] Step3:反应器中加入4,4'-二溴-1,1'-联苯 (2.5g, 8mmol)、中间体2-7-1 (1.73g, 6.67mmol)、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0.17g, 0.2mmol)、 $\text{P}(\text{t-Bu})_3$ (0.14, 0.67mmol)、 NaOt-Bu (2.24g, 20mmol)、甲苯溶液100mL, 100℃条件下反应8h, 反应结束后用乙醚和水萃取有机相, 有机层用 MgSO_4 干燥, 浓缩有机物, 过柱层析、重结晶得到中间体2-7-3 (2.36g, 72%)。

[0103] Step4:反应器中加入中间体2-7-2 (2.57g, 8mmol)、2-7-3 (3.27g, 6.67mmol)、Pd₂(dba)₃ (0.17g, 0.2mmol)、P(t-Bu)₃ (0.14, 0.67mmol)、NaOt-Bu (2.24g, 20mmol)、甲苯溶液 100mL, 100℃条件下反应8h, 反应结束后用乙醚和水萃取有机相, 有机层用MgSO₄干燥, 浓缩有机物, 过柱层析、重结晶得到化合物2-7 (3.17g, 65%)。

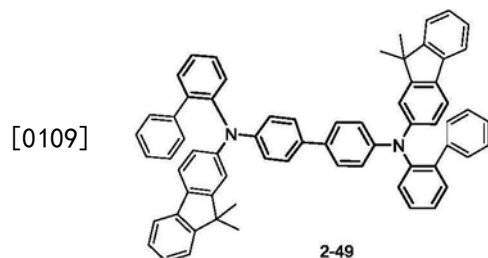
[0104] [实施例6] 化合物2-41的合成

[0105] 按照化合物2-7的合成方法得到化合物2-41 (3.56g, 64%)。



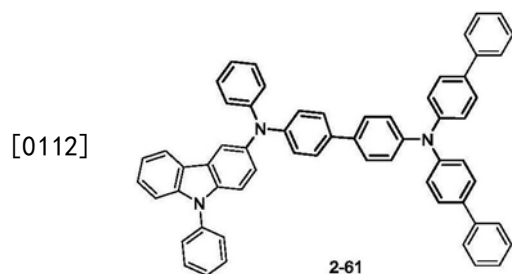
[0107] [实施例7] 化合物2-49的合成

[0108] 按照化合物2-7的合成方法得到化合物2-49 (3.38g, 58%)。



[0110] [实施例8] 化合物2-61的合成

[0111] 按照化合物2-7的合成方法得到化合物2-61 (3.6g, 67%)。



[0113] 本发明实施例合成的有机半导体性材料的FD-MS值如表1所示：

[0114] 【表1】

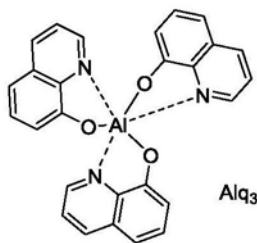
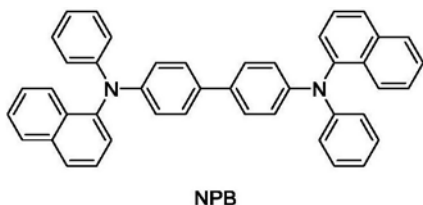
[0115]

实施例	FD-MS
实施例1	m/z = 831.25 (C ₄₁ H ₁₂ F ₁₅ N ₃ = 831.08)
实施例2	m/z = 666.07 (C ₃₀ H ₄ F ₁₀ N ₈ = 666.04)
实施例3	m/z = 852.18 (C ₄₄ H ₁₂ F ₁₂ N ₆ = 852.09)
实施例4	m/z = 680.2 (C ₃₂ H ₄ F ₈ N ₁₀ = 680.05)
实施例5	m/z = 730.19 (C ₅₄ H ₃₈ N ₂ O = 730.30)
实施例6	m/z = 832.35 (C ₆₃ H ₄₈ N ₂ = 832.38)
实施例7	m/z = 873.22 (C ₆₆ H ₅₂ N ₂ = 873.16)
实施例8	m/z = 805.29 (C ₆₀ H ₄₃ N ₃ = 805.35)

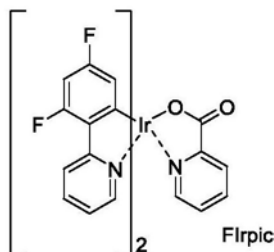
[0116] [对比实施例1]器件制备实施例:

[0117] 将ITO玻璃基板放在蒸馏水中清洗2次,超声波洗涤30分钟,蒸馏水清洗结束后,异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂按顺序超声波洗涤以后干燥,转移到等离子体清洗机里,将上述基板洗涤5分钟,送到蒸镀机里。

[0118] 在已经准备好的ITO透明电极上逐层空穴传输层NPB/70nm、蒸镀主体BND:掺杂Firpic10%混合/30nm、然后蒸镀电子传输层Alq₃/30nm、阴极Al/200nm。



[0119]



[0120] [实施例9]器件制备实施例:

[0121] 将ITO玻璃基板放在蒸馏水中清洗2次,超声波洗涤30分钟,蒸馏水清洗结束后,异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂按顺序超声波洗涤以后干燥,转移到等离子体清洗机里,将上述基板洗涤5分钟,送到蒸镀机里。

[0122] 在已经准备好的ITO透明电极上逐层蒸镀如下各有机物层:空穴传输层化合物1-1:2-7 (5mol%:95mol%)/30nm、蒸镀主体BND:掺杂Firpic 10%混合/30nm、电子传输层Alq₃/30nm、阴极Al/200nm。

[0123] [实施例10]器件制备实施例:

[0124] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-1:2-41 (5mol%:95mol%)。

[0125] [实施例11]器件制备实施例:

[0126] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-1:2-49 (5mol%:95mol%)。

[0127] [实施例12]器件制备实施例:

[0128] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-1:2-61 (5mol%:95mol%)。

[0129] [实施例13]器件制备实施例:

[0130] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-3:2-7 (5mol%:95mol%)。

[0131] [实施例14]器件制备实施例:

[0132] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-3:2-41 (5mol%:95mol%)。

95mol%)。

[0133] [实施例15]器件制备实施例：

[0134] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-3:2-49 (5mol%:95mol%)。

[0135] [实施例16]器件制备实施例：

[0136] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-3:2-61 (5mol%:95mol%)。

[0137] [实施例17]器件制备实施例：

[0138] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-9:2-7 (5mol%:95mol%)。

[0139] [实施例18]器件制备实施例：

[0140] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-9:2-41 (5mol%:95mol%)。

[0141] [实施例19]器件制备实施例：

[0142] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-9:2-49 (5mol%:95mol%)。

[0143] [实施例20]器件制备实施例：

[0144] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-9:2-61 (5mol%:95mol%)。

[0145] [实施例21]器件制备实施例：

[0146] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-11:2-7 (5mol%:95mol%)。

[0147] [实施例22]器件制备实施例：

[0148] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-11:2-41 (5mol%:95mol%)。

[0149] [实施例23]器件制备实施例：

[0150] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-11:2-49 (5mol%:95mol%)。

[0151] [实施例24]器件制备实施例：

[0152] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为1-11:2-61 (5mol%:95mol%)。

[0153] [实施例25]器件制备实施例：

[0154] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为2-7。

[0155] [实施例26]器件制备实施例：

[0156] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为2-41。

[0157] [实施例27]器件制备实施例：

[0158] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为2-49。

[0159] [实施例28]器件制备实施例：

[0160] 将实施例9的空穴传输层1-1:2-7 (5mol%:95mol%) 更换为2-61。

[0161] 本发明实施例9-28以及对比实施例1制备的发光器件的发光特性测试结果如表2所示。

[0162] [表2]

[0163]

实验编号	空穴传输层	电流密度 (mA/cm ²)	效率 (cd/A)	寿命 (%)
对比实施例 1	NPB	20	12.3	100
实施例 9	1-1:2-7 (5mol%: 95mol%)	20	15.1	124
实施例 10	1-1:2-41 (5mol%: 95mol%)	20	14.8	125

[0164]

实施例 11	1-1:2-49 (5mol%: 95mol%)	20	13.8	121
实施例 12	1-1:2-61 (5mol%: 95mol%)	20	14.3	126
实施例 13	1-3:2-7 (5mol%: 95mol%)	20	15.6	125
实施例 14	1-3:2-41 (5mol%: 95mol%)	20	15.2	128
实施例 15	1-3:2-49 (5mol%: 95mol%)	20	14.5	126
实施例 16	1-3:2-61 (5mol%: 95mol%)	20	14.7	129
实施例 17	1-9:2-7 (5mol%: 95mol%)	20	15.2	134
实施例 18	1-9:2-41 (5mol%: 95mol%)	20	14.6	132
实施例 19	1-9:2-49 (5mol%: 95mol%)	20	13.8	130
实施例 20	1-9:2-61 (5mol%: 95mol%)	20	14.3	135
实施例 21	1-11:2-7 (5mol%: 95mol%)	20	15.8	136
实施例 22	1-11:2-41 (5mol%95mol%)	20	15.4	137
实施例 23	1-11:2-49 (5mol%95mol%)	20	15.1	134
实施例 24	1-11:2-61 (5mol%95mol%)	20	15.5	138
实施例 25	2-7	20	12.9	110
实施例 26	2-41	20	13.1	115
实施例 27	2-49	20	13.2	112
实施例 28	2-61	20	13.4	117

[0165] 以上结果表明,本发明的一种有机半导电性组合材料应用于有机发光器件中,尤其是作为空穴传输层,其有机电光器件的发光效率和使用寿命有显著提高,本发明的有机半导电性组合材料是性能良好的有机发光材料,并且本发明的有机半导电性组合材料的基

质材料单独作为空穴传输材料,也可以在一定程度上提高器件的发光效率和使用寿命。

[0166] 应当指出,本发明用个别实施方案进行了特别描述,但在不脱离本发明原理的前提下,本领域普通技术人可对本发明进行各种形式或细节上的改进,这些改进也落入本发明的保护范围内。

专利名称(译)	一种有机半导体性组合材料及其有机发光器件		
公开(公告)号	CN108376748A	公开(公告)日	2018-08-07
申请号	CN201810148748.4	申请日	2018-02-13
[标]申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
[标]发明人	蔡辉 董秀芹		
发明人	蔡辉 董秀芹		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50		
CPC分类号	H01L51/005 H01L51/0052 H01L51/0059 H01L51/006 H01L51/0061 H01L51/0067 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/5056 H01L51/506		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种有机半导体性组合材料及其有机发光器件，涉及有机光电材料技术领域。本发明通过在芳胺类基质材料中掺杂轴烯类化合物得到一种有机半导体性组合材料，其具有较强的导电性和空穴传输能力、热稳定性好，合成简单易操作，其可应用于有机发光器件中作为空穴传输层，可有效解决有机发光器件中载流子传输不平衡、器件稳定性差及寿命短的问题，其有机发光器件具有发光效率高，寿命长的优点。

