



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104592974 A

(43) 申请公布日 2015.05.06

(21) 申请号 201310530931.8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013.10.31

C09K 11/06(2006.01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

C07C 317/14(2006.01)

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

C07C 315/02(2006.01)

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

H01L 51/54(2006.01)

(72) 发明人 周明杰 张振华 王平 钟铁涛

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司

44202

代理人 郝传鑫 熊永强

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

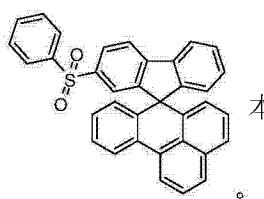
(54) 发明名称

电子传输型红光磷光主体材料及其制备方法
和有机电致发光器件

(57) 摘要

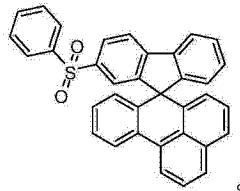
本发明有机光电材料领域，其公开了一种电
子传输型红光磷光主体材料及其制备方法和应

用；该材料的结构式如下：



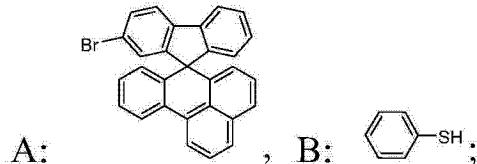
发明提供的电子传输型红光磷光主体材料中，苯
磺酰具有良好的电子传输能力，芴具有空穴传输
能，该材料同时具有空穴传输性质和电子传输性
质，四面体结构的苯磺酰又具有较高的三线态能
级，使其在发光层中空穴和电子得到传输平衡，大
大提高发光效率。

1. 一种电子传输型红光磷光主体材料，其特征在于，其结构式如下：

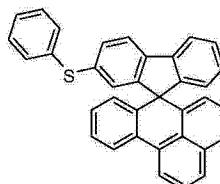


2. 一种如权利要求 1 所述的电子传输型红光磷光主体材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

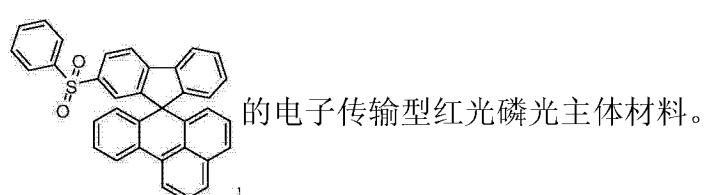
分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B，



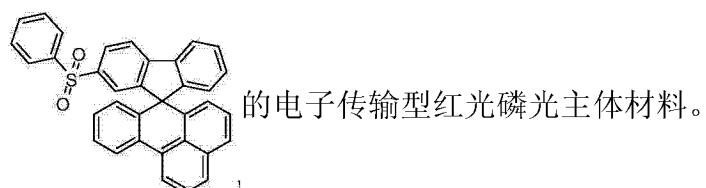
在无氧环境下，将化合物 A 溶解有机溶剂中，再加入化合物 B、无机碱以及催化剂，溶解后得到混合溶液，化合物 A 和 B 摩尔比为 1:2 ~ 1:2.4；该混合溶液在 70 ~ 120℃ 下反应 6 ~ 15 小时，停止反应并冷却到室温，过滤并用水洗得到固体化合物，该固体化合物再采用



正己烷为淋洗液经硅胶层析柱分离得到结构式为



0℃下，将化合物 C 溶解在二氯甲烷中，形成 0.33mol/L 的溶液，再将该溶液滴入 90mL、浓度为 2mol/L 的间 - 氯苯甲酸的二氯甲烷溶液中，滴加完毕后在室温下反应 12 小时，然后加入饱和 NaHCO₃ 溶液并搅拌 30 分钟，分离有机层，然后无水硫酸镁干燥有机层，得到粗产物，该粗产物采用体积比为 5:1 的甲苯与乙醇混合溶剂重结晶得到结构式为



3. 根据权利要求 2 所述的电子传输型红光磷光主体材料的制备方法，其特征在于，所述无机碱选自碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯及磷酸钾中的至少一种；，所述无机碱与所述化合物 A 的摩尔比为 2:1 ~ 2.5:1。

4. 根据权利要求 2 所述的电子传输型红光磷光主体材料的制备方法，其特征在于，所述催化剂为铜粉、碘化亚铜或氧化亚铜中的一种；所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:10 ~ 1:5。

5. 根据权利要求 2 所述的电子传输型红光磷光主体材料的制备方法，其特征在于，所述有机溶剂选自四氢呋喃、乙腈、甲苯、N,N- 二甲基甲酰胺中的至少一种。

6. 一种如权利要求 1 所述的电子传输型红光磷光主体材料在有机电致发光器件发光层领域中的应用。

电子传输型红光磷光主体材料及其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机发光材料领域，尤其涉及一种电子传输型磷光主体材料。本发明还涉及该主体材料的制备和应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件具有驱动电压低、响应速度快、视角范围宽以及可通过化学结构微调改变发光性能使色彩丰富，容易实现分辨率高、重量轻、大面积平板显示等优点，被誉为“21世纪平板显示技术”，成为材料、信息、物理等学科和平板显示领域研究的热点。未来高效的商业化有机发光二极管将很可能会含有有机金属磷光体，因为它们可以将单线态和三线态激子均捕获，从而实现100%的内量子效率。然而，由于过渡金属配合物的激发态激子寿命相对过长，导致三线态-T₁在器件实际工作中淬灭。为了克服这个问题，研究者们常将三线态发光物掺杂到有机主体材料中。因此，对于高效有机发光二极管来说，开发高性能的主体材料和客体材料至关重要。作为三基色之一，红光对于全色显色和固态照明非常关键。然而高效的红色磷光器件却很少，主要原因是缺乏合适的主体材料。

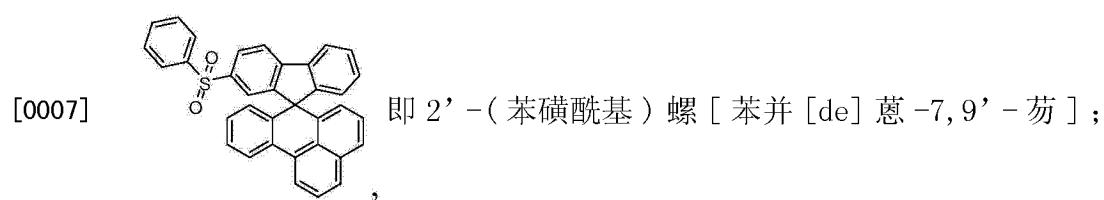
[0003] 目前，广泛应用于红色磷光器件的主体材料为CBP，但是它要求的驱动电压较高、玻璃化转变温度(T_g)低($T_g=62^{\circ}\text{C}$)，易于结晶。另外，CBP是一种p-型材料，空穴迁移率远高于电子迁移率，不利于载流子注入和传输平衡。近年来，研究者发现硫氧基磷光主体材料因硫氧基具有较强的吸电子性质而具有较好的电子传输性能，引起了人们的广泛关注。Hsu等(J. Mater. Chem., 2009, 19, 8002)报道了三苯胺/二苯硫氧取代芴红光磷光主体材料(SAF)，在1000cd/m²亮度下，基于SAF的红光磷光器件的光效为14.41m/W。最近，Kido教授(Chem. Mater., 2012, 24, 1404)等合成了高效间-三联苯基修饰的磺酰衍生物蓝光和绿光磷光主体材料，效率较高(1000cd/m²下，蓝光31.41m/W，绿光821m/W)。因此，本发明合成新型的硫氧基红光磷光主体材料，以克服目前红光磷光主体材料的不足。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题在于提供一种发光效率较高、热稳定性较好的电子传输型红光磷光主体材料。

[0005] 本发明的又一目的在于提供一种制备上述主体材料的方法。

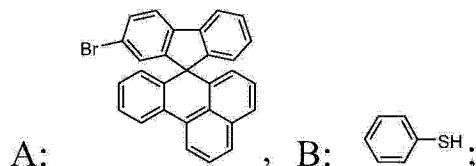
[0006] 为实现上述目的，本发明提供的电子传输型红光磷光主体材料，其结构如式如下：



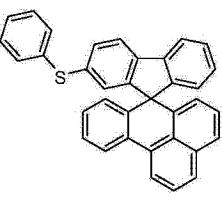
[0008] 本发明另一目的在于提供一种合成路线简单、材料价廉易得的电子传输型红光磷光主体材料的制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

[0009] 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B，

[0010]



[0011] 在无氧环境(优选氮气、氩气至少一种气体组成的无氧环境)下，将化合物 A 溶解有机溶剂中，再加入化合物 B、无机碱以及催化剂，溶解后得到混合溶液，化合物 A 和 B 摩尔比为 1:2 ~ 1:2.4；该混合溶液在 70 ~ 120℃下反应 6 ~ 15 小时，停止反应并冷却到室温，过滤并用水洗得到灰白色固体，该灰白色固体采用正己烷为淋洗液经硅胶层析柱分离得到结

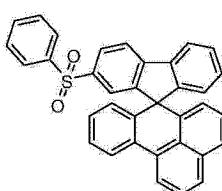
构式为  的化合物 C；

[0012] 该步骤中，优选：

[0013] 所述催化剂为铜(Cu)粉、碘化亚铜(CuI)、氧化亚铜(Cu₂O)其中的一种；所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:10 ~ 1:5；

[0014] 所述无机碱选自碳酸钠(Na₂CO₃)、碳酸钾(K₂CO₃)、碳酸铯(Cs₂CO₃)及磷酸钾(K₃PO₄)中的至少一种；所述碱与所述化合物 A 的摩尔比为 2:1 ~ 2.5:1；

[0015] 有机溶剂选自四氢呋喃(THF)、乙腈(MeCN)、甲苯(Tol)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)中的至少一种；

[0016] 0℃(优选冰浴)下，将化合物 C 溶解在二氯甲烷中，形成浓度为 0.33mol/L 的溶液，再将该溶液滴入 90ml、浓度为 2mol/L 的间-氯苯甲酸的二氯甲烷溶液中，滴加完毕后在室温下反应 12 小时，然后加入饱和 NaHCO₃ 溶液并搅拌 30 分钟，分离有机层，无水硫酸镁干燥有机层，得到粗产物，该粗产物采用体积比为 5:1 的甲苯与乙醇混合溶剂(可以表示为甲苯 / 乙醇(5:1))重结晶得到结构式为  的电子传输型红光磷光主体材料。

[0017] 上述制备方法原理简单，操作简便，对设备要求低，可广泛推广应用。

[0018] 本发明的又一目的在于提供上述电子传输型红光磷光主体材料在有机电致发光器件发光层中的应用。

[0019] 该有机电致发光器件包括衬底，在衬底表面依次层叠阳极层、空穴注入层、空穴传输 / 电子阻挡层、发光层、电子传输 / 空穴阻挡层、电子注入层、阴极层；其中：衬底采用玻璃，阳极层采用铟锡氧化物(ITO)，其与玻璃结合后，简称 ITO 玻璃，行业里习惯又称 ITO；空穴注入层的材质采用 CuPc；空穴传输 / 电子阻挡层的材质采用 N,N'-二苯基-N,N'-二

(3- 甲基苯基)-1, 1' - 联苯 -4, 4' - 二胺 (TPD) : 发光层的材质采用本发明提供的电子传输型红光磷光主体材料, 即 2' -(苯磺酰基) 螺 [苯并 [de] 萘 -7, 9' - 芳] (用 P 表示) 掺杂 10% 质量百分比的三 [1- 苯基异喹啉 -C₂, N] 铒 (III) (Ir(piq)₃) 组成的混合物, 表示为 P:Ir(piq)₃; 电子传输 / 空穴阻挡层的材质采用 3-(联苯 -4- 基)-5-(4- 叔丁基苯基)-4- 苯基 -4H-1, 2, 4- 三唑 (TAZ); 电子注入层的材质采用 (LiF); 阴极层的材质为 (Al); 因此, 该有机电致发光器件的结构又可以表示为 :

[0020] ITO/CuPc/TPD/P:Ir(piq)₃/TAZ/LiF/Al。

[0021] 该有机电致发光器件, ITO 通过磁控溅射镀膜方式制得制备在衬底玻璃表面; 其他功能材料用真空蒸镀的方法成膜。

[0022] 本发明具有以下优点 :

[0023] (1) 本发明提供了一种电子传输型红光磷光主体材料中, 苯磺酰具有良好的电子传输能力, 芳具有空穴传输能力, 因此该材料同时具有空穴传输性质和电子传输性质, 使在发光层中空穴和电子的传输平衡, 大大提高发光效率;

[0024] (2) 本发明所述的具有电子传输型载流子传输能力的磷光主体材料中, 四面体结构的苯磺酰具有较高的三线态能级, 有效的防止发光过程中能量回传给主体材料;

[0025] (3) 本发明所述的具有电子传输型载流子传输能力的磷光主体材料的热稳定性较好;

[0026] 另, 上述电子传输型红光磷光主体材料的制备方法, 采用了较简单的合成路线, 从而减少工艺流程, 原材料价廉易得, 使得制造成本降低。

附图说明

[0027] 图 1 是实施例 1 制得的电子传输型红光磷光主体材料的热失重分析图;

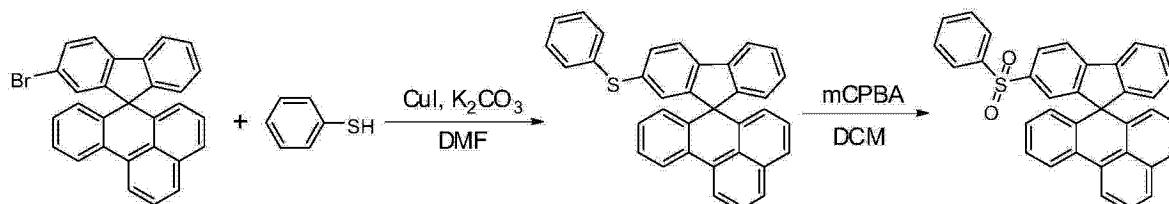
[0028] 图 2 为实施例 6 制得有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0029] 为了更好地理解本发明专利的内容, 下面通过具体的实例和图例来进一步说明本发明的技术案, 具体包括材料制备和器件制备, 但这些实施实例并不限制本发明, 其中化合物 A、化合物 B 均购自于百灵威科技有限公司。

[0030] 实施例 1 : 本实施例的电子传输型红光磷光主体材料, 其结构为 2' -(苯磺酰基) 螺 [苯并 [de] 萘 -7, 9' - 芳], 制备步骤如下 :

[0031]



[0032] 第一步: 在氮气保护下, 将 2' - 溴螺 [苯并 [de] 萘 -7, 9' - 芳] (35.5g, 80mmol) 溶解在 200mLN,N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中, 然后加入苯硫酚 (8.8g, 80mmol), 碳酸钾 (22.1g, 160mmol), 碘化亚铜 (1.52g, 8mmol) 。混合物在 120°C 下搅拌反应 3 小时。停止反

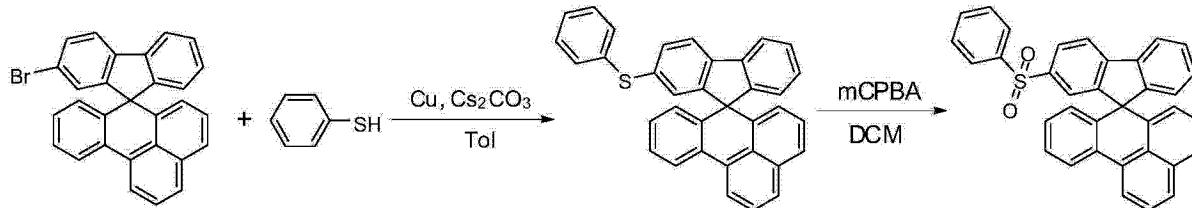
应冷却至室温，过滤，用蒸馏水洗固体三次，粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离得到灰白色固体产物 C。产率为 90%。

[0033] 第二步：冰浴下，将 C(19.0g, 40mmol) 溶解于 120mL 的二氯甲烷(DCM) 溶液中，然后将其滴入 90mL 间 - 氯苯甲酸(mCPBA) 的二氯甲烷溶液(2mol/L) 中。混合物在室温下搅拌反应 12 小时后，再加入 300mL 饱和碳酸氢钠溶液搅拌 30 分钟。分离有机层，无水硫酸镁干燥。粗产物采用溶剂甲苯 / 乙醇(5:1) 重结晶得到白色固体产物 C。产率 93%。质谱： m/z 506.6 ($M^+ + 1$)；元素分析(%) C₃₅H₂₂O₂S：理论值 C 82.98, H 4.38, O 6.32, S 6.33；实测值：C 82.87, H 4.44, O 6.21, S 6.38。

[0034] 图 1 是实施例 1 制得的电子传输型红光磷光主体材料的热失重分析图；热失重分析是由 Perkin-Elmer Series7 热分析系统测量完成的，所有测量均在室温大气中完成；由图 1 可知，电子传输型红光磷光主体材料 5% 的热失重温度(T_d) 是 382℃。

[0035] 实施例 2：本实施例的电子传输型红光磷光主体材料，其结构为：2'-(苯磺酰基)螺[苯并[de]蒽-7,9'-芴]，制备步骤如下：

[0036]

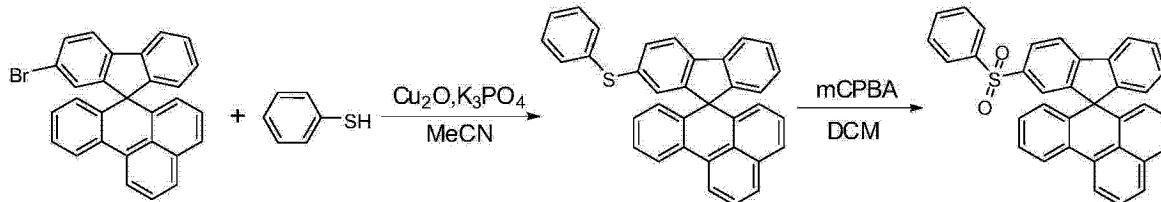


[0037] 第一步：在氮气保护下，将 2' - 溴螺 [苯并 [de] 蒽 -7,9' - 芬] (35.5g, 80mmol) 溶解在 200mL 甲苯 (Tol) 溶液中，然后加入苯硫酚(9.68g, 88mmol)，碳酸铯(57.2g, 176mmol)，铜粉(0.768g, 12mmol)。混合物在 110℃ 下搅拌反应 6 小时。停止反应冷却至室温，过滤，用蒸馏水洗固体三次，粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离得到灰白色固体产物 C。产率为 91%。

[0038] 第二步：步骤同实施例 1 中的第二步。

[0039] 实施例 3：本实施例的电子传输型红光磷光主体材料，其结构为：2'-(苯磺酰基)螺[苯并[de]蒽-7,9'-芴]，制备步骤如下：

[0040]

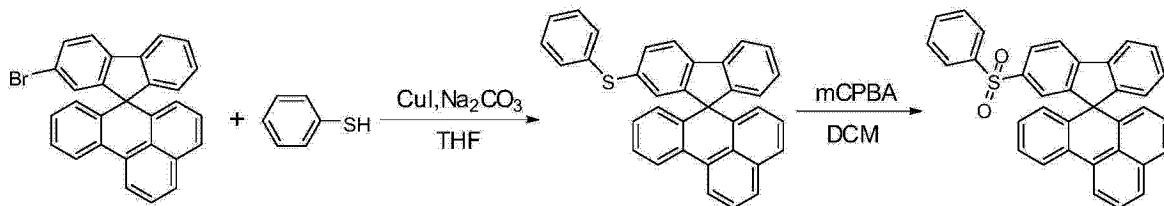


[0041] 第一步：在氮气保护下，将 2' - 溴螺 [苯并 [de] 蒽 -7,9' - 芬] (35.5g, 80mmol) 溶解在 200mL 乙腈 (MeCN) 溶液中，然后加入苯硫酚(10.6g, 96mmol)，磷酸钾(39g, 184mmol)，氧化亚铜(2.3g, 16mmol)。混合物在 90℃ 下搅拌反应 8 小时。停止反应冷却至室温，过滤，用蒸馏水洗固体三次，粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离得到灰白色固体产物 C。产率为 94%。

[0042] 第二步：步骤同实施例 1 中的第二步。

[0043] 实施例 4 :本实施例的电子传输型红光磷光主体材料,其结构为 :2' - (苯磺酰基) 螺 [苯并 [de] 萘 -7,9' - 芳],制备步骤如下 :

[0044]

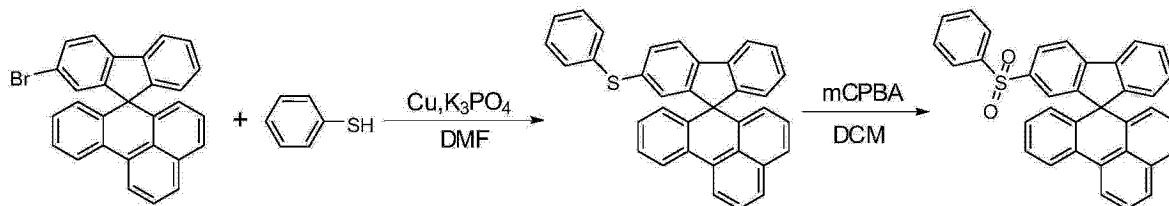


[0045] 第一步 :在氮气保护下,将 2' - 溴螺 [苯并 [de] 萘 -7,9' - 芳] (35.5g, 80mmol) 溶解在 200mL 四氢呋喃 (THF) 溶液中,然后加入苯硫酚 (10.1g, 92mmol), 碳酸钠 (20.4g, 192mmol), 碘化亚铜 (2.6g, 13.6mmol)。混合物在 70℃下搅拌反应 12 小时。停止反应冷却至室温,过滤,用蒸馏水洗固体三次,粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离得到灰白色固体产物 C。产率为 89%。

[0046] 第二步 :步骤同实施例 1 中的第二步。

[0047] 实施例 5 :本实施例的电子传输型红光磷光主体材料,其结构为 :2' - (苯磺酰基) 螺 [苯并 [de] 萘 -7,9' - 芳],制备步骤如下 :

[0048]



[0049] 第一步 :在氮气保护下,将 2' - 溴螺 [苯并 [de] 萘 -7,9' - 芳] (35.5g, 80mmol) 溶解在 200mL N,N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中,然后加入苯硫酚 (9.2g, 84mmol), 磷酸钾 (42.4g, 200mmol), 铜粉 (1g, 16mmol)。混合物在 100℃下搅拌反应 12 小时。停止反应冷却至室温,过滤,用蒸馏水洗固体三次,粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离得到灰白色固体产物 C。产率为 96%。

[0050] 第二步 :步骤同实施例 1 中的第二步。

[0051] 实施例 6 :

[0052] 本实施例为有机电致发光器件,其发光层的主体材料为本发明制得的电子传输型红光磷光主体材料,即 2' - (苯磺酰基) 螺 [苯并 [de] 萘 -7,9' - 芳] (用 P 表示)。

[0053] 如图 2 所示,该有机电致发光器件的结构包括由玻璃衬底及沉积在玻璃衬底表面的阳极层 (ITO) 构成的衬底层 1(简称 ITO 玻璃,或 ITO),以及依次层叠在阳极层表面的空穴注入层 2(CuPc)、空穴传输 / 电子阻挡层 3(N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD))、发光层 4 (2'-(苯磺酰基)螺 [苯并 [de] 萘 -7,9' - 芳])掺杂 10% 质量百分比的三 [1-苯基异喹啉 -C2,N] 铒 (III) Ir (piq)₃,表示为 P:Ir (piq)₃)、电子传输 / 空穴阻挡层 5(3-(联苯 -4- 基)-5-(4-叔丁基苯基)-4-苯基 -4H-1,2,4- 三唑(TAZ))、电子转注入层 (LiF) 以及阴极层 (Al)。

[0054] 该有机电致发光器件制作的具体方法为 :

[0055] 在经过清洗的衬底层的阳极层(ITO)表面依次层叠蒸镀空穴传输层(CuPc)、空穴传输 / 电子阻挡层(TPD)、发光层(P:Ir(piq)₃)、电子传输 / 空穴阻挡层(TAZ)、电子转注入层(LiF)以及阴极层(A1)；

[0056] 待上述步骤完成后，制得有机电致发光器件。

[0057] 该有机电致发光器件的结构还可以表示为：

[0058] 玻璃 / ITO (150nm) / CuPc (30nm) / TPD (20nm) / P:Ir(piq)₃ (20nm) / TAZ (30nm) / LiF (1nm) / Al (100nm) ; 其中，斜杆表示层状结构，括号内数值为各功能层的厚度值。

[0059] 对该有机电致发光器件的电流 - 亮度 - 电压测试，由带有校正过得硅光电二极管的 Keithley 源测量系统(Keithley2400Sourcemeter、Keithley2000Cuirrentmeter)完成的；测试结构表面：器件的启动电压为 3.5V，在 1000cd/m² 的亮度下，流明效率为 9.7lm/W。

[0060] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

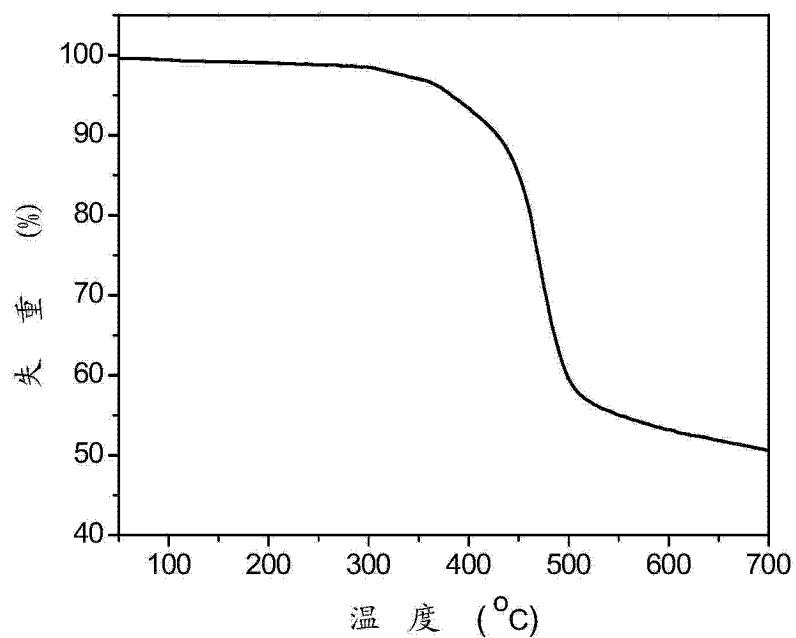


图 1

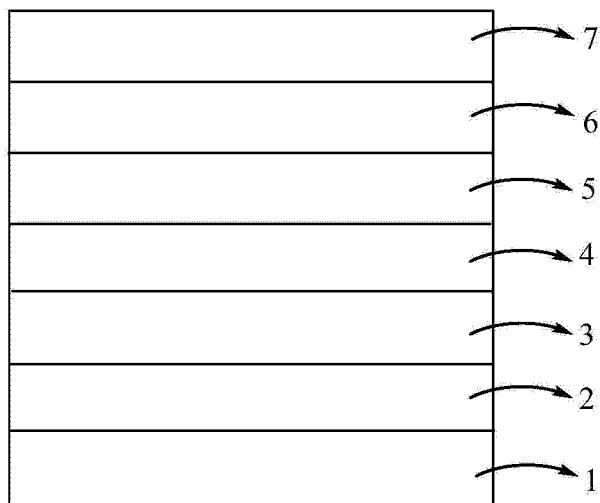


图 2

专利名称(译)	电子传输型红光磷光主体材料及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104592974A	公开(公告)日	2015-05-06
申请号	CN201310530931.8	申请日	2013-10-31
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 张振华 王平 钟铁涛		
发明人	周明杰 张振华 王平 钟铁涛		
IPC分类号	C09K11/06 C07C317/14 C07C315/02 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明有机光电材料领域，其公开了一种电子传输型红光磷光主体材料及其制备方法和应用；该材料的结构式如下：本发明提供的电子传输型红光磷光主体材料中，苯磺酰具有良好的电子传输能力，芴具有空穴传输能，该材料同时具有空穴传输性质和电子传输性质，四面体结构的苯磺酰又具有较高的三线态能级，使其在发光层中空穴和电子得到传输平衡，大大提高发光效率。

