



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105647520 B

(45)授权公告日 2017.10.24

(21)申请号 201610168246.9

H01L 51/54(2006.01)

(22)申请日 2016.03.23

审查员 陈雅清

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105647520 A

(43)申请公布日 2016.06.08

(73)专利权人 中节能万润股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区五指山路11号

(72)发明人 石宇 王兵 张司南 崔明

迟鹏利 杨腾

(74)专利代理机构 北京轻创知识产权代理有限公司

11212

代理人 王澎

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

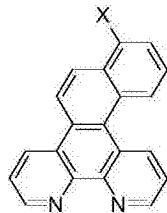
(54)发明名称

一种新型电致发光材料及其应用

(57)摘要

本发明涉及一种新型电致发光材料及其应用,本新型电致发光材料以萘并邻菲啰啉为主体,与不同的芳基、杂芳基或含氮基团相连,本发明提供的萘并邻菲啰啉衍生物具有很好的电子传输性能和空穴阻挡性能,同时还具有高的三线态能级,可以作为优秀的磷光主体材料。

1. 一种新型电致发光材料,其特征在于,具有如式(I)所示的结构:



式 (I)

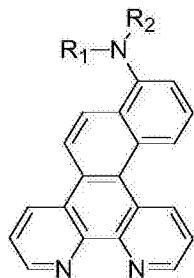
其中,X代表芳基、杂芳基或含氮基团。

2. 根据权利要求1所述的新型电致发光材料,其特征在于,所述芳基为苯基、萘基、蒽基、芘基、三亚苯基中的一种或任意几种组合。

3. 根据权利要求1所述的新型电致发光材料,其特征在于,所述杂芳基为二苯并呋喃基、二苯并噻吩基中的一种或任意几种组合。

4. 根据权利要求1所述的新型电致发光材料,其特征在于,所述含氮基团为吡啶基、嘧啶基、二苯基三嗪基、喹啉基、二苯胺基、咔唑基、苯基咔唑基、苯基萘胺基中的一种或任意几种组合。

5. 根据权利要求1所述的新型电致发光材料,其特征在于,具有如下所示的结构:



其中,R₁、R₂分别为苯基、萘基中的一种或几种组合,R₁和R₂相同或不同。

6. 一种如权利要求1-5任一所述的新型电致发光材料在绿色有机电致发光器件中的应用。

7. 一种有机电致发光器件,其特征在于,权利要求1-5任一所述的新型电致发光材料作为发光层主体材料、发光层掺杂材料和/或电子传输层材料。

一种新型电致发光材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型电致发光材料及其应用,具体涉及萘并邻菲啰啉衍生物及其在有机发光二极管中的应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光材料(OLED)作为新一代显示技术具有以下特点:材料选择范围宽,可实现从红光到蓝光的任何颜色显示;驱动电压低,只需3-12V直流电压;发光亮度和发光效率高;发光视角宽,响应速度快;另外还有超薄,可制作在柔性面板上等优点。

[0003] 关于有机电致发光材料的研究最早始于20世纪60年代,但一直未受到人们的重视。直到1987年Eastern Kodak公司Tang等发明了三明治结构的器件,采用荧光效率很高、有电子传输特性且能用真空镀膜的有机小分子材料—8-羟基喹啉铝(Alq₃),与具有空穴传输特性的芳香族二胺制成均匀致密的高质量薄膜,并制成有机EL器件。这种材料具有高亮度、高量子效率、高发光效率等优良性能,使有机电致发光领域进入了孕育实用化的时代。

[0004] 1990年,英国剑桥大学的Bradley等报道了在低电压下高分子材料的电致发光现象,揭开了高分子平板显示的研究与开发的新纪元。上述发光材料均为荧光材料,该类电致发光器件的内量子效率理论上不可能突破25%,因为电致激发条件下产生单线态和三线态激子的比例为1:3。1998年,Forrest等开创性的将磷光材料应用于电致发光器件,这使得基于磷光材料的有机电致发光内量子效率在理论上可达到100%。

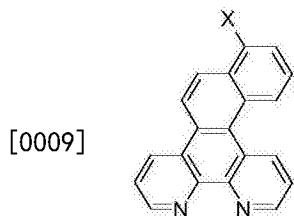
[0005] 在目前的研究现状中,磷光主体材料是一个研究热点。磷光主体材料一般需要具有较高的三重态能级,同时良好的电子迁移性能可以使材料与空穴传输层良好匹配,达到高的发光效率,因此需要新的发光材料的合成。

发明内容

[0006] 本申请发明人研究发现,萘并邻菲啰啉衍生物具有很好的电子传输性能和空穴阻挡性能,当体系中含有三嗪等含氮杂环时,材料具有高的三线态能级,因此该类材料作为磷光主体材料,应用于OLED器件中具有良好的光电性能。

[0007] 本发明所要解决的技术问题是提供一种新型电致发光材料及其应用,该类材料具有一定的载流子传输能力,适当的分子质量,合适的分子能级,该类材料可以作为磷光主体材料,应用在有机电致发光领域中。

[0008] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种新型电致发光材料,具有如式(I)所示的结构:



式 (I)

[0010] 其中, X代表芳基、杂芳基或含氮基团。

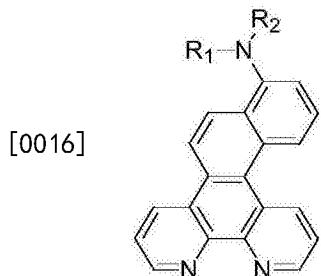
[0011] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

[0012] 进一步,所述芳基为苯基、萘基、蒽基、芘基、三亚苯基中的一种或任意几种组合。

[0013] 进一步,所述杂芳基为二苯并呋喃、二苯并噻吩中的一种或任意几种组合。

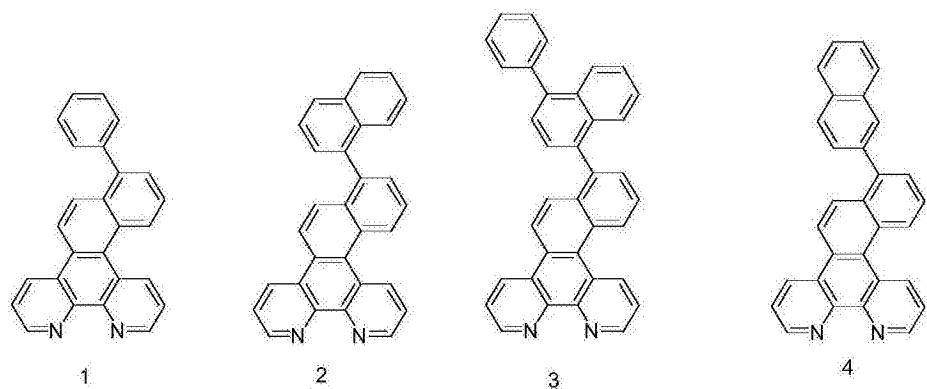
[0014] 进一步,所述含氮基团为吡啶、嘧啶、二苯基三嗪、喹啉、二苯胺、咔唑、苯基咔唑、苯基萘胺中的一种或任意几种组合。

[0015] 进一步,所述新型电致发光材料具有如式 (I) 所示的结构:



[0017] 其中, R₁、R₂分别为苯基、萘基中的一种或几种组合, R₁和R₂相同或不同。

[0018] 下面所示化合物1-33,是符合本发明精神和原则的代表结构,应当理解,列出以下化合物的具体结构,只是为了更好地解释本发明,并非是对本发明的限制。

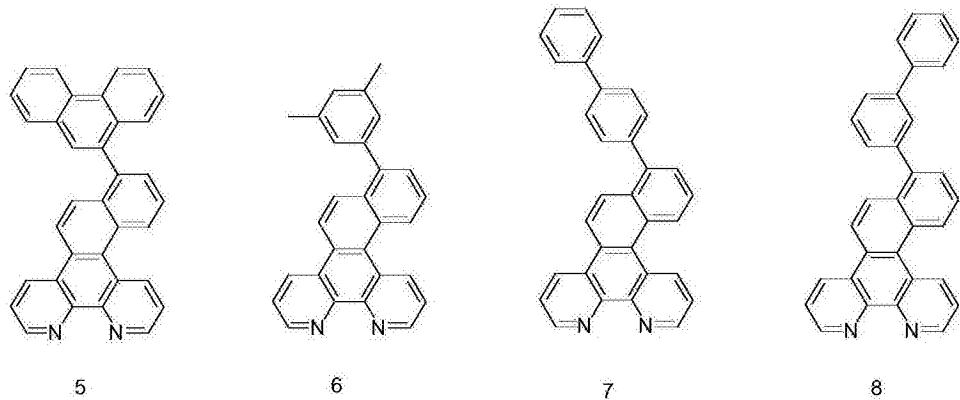


1

2

3

4



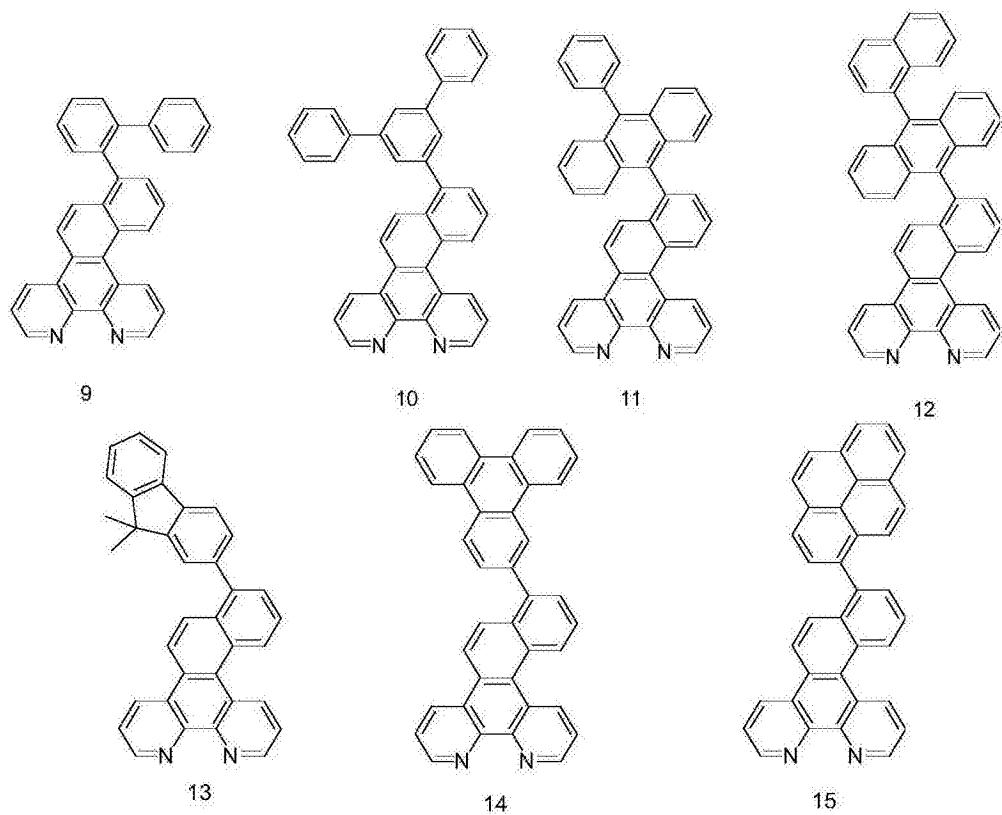
5

6

7

8

[0019]



9

10

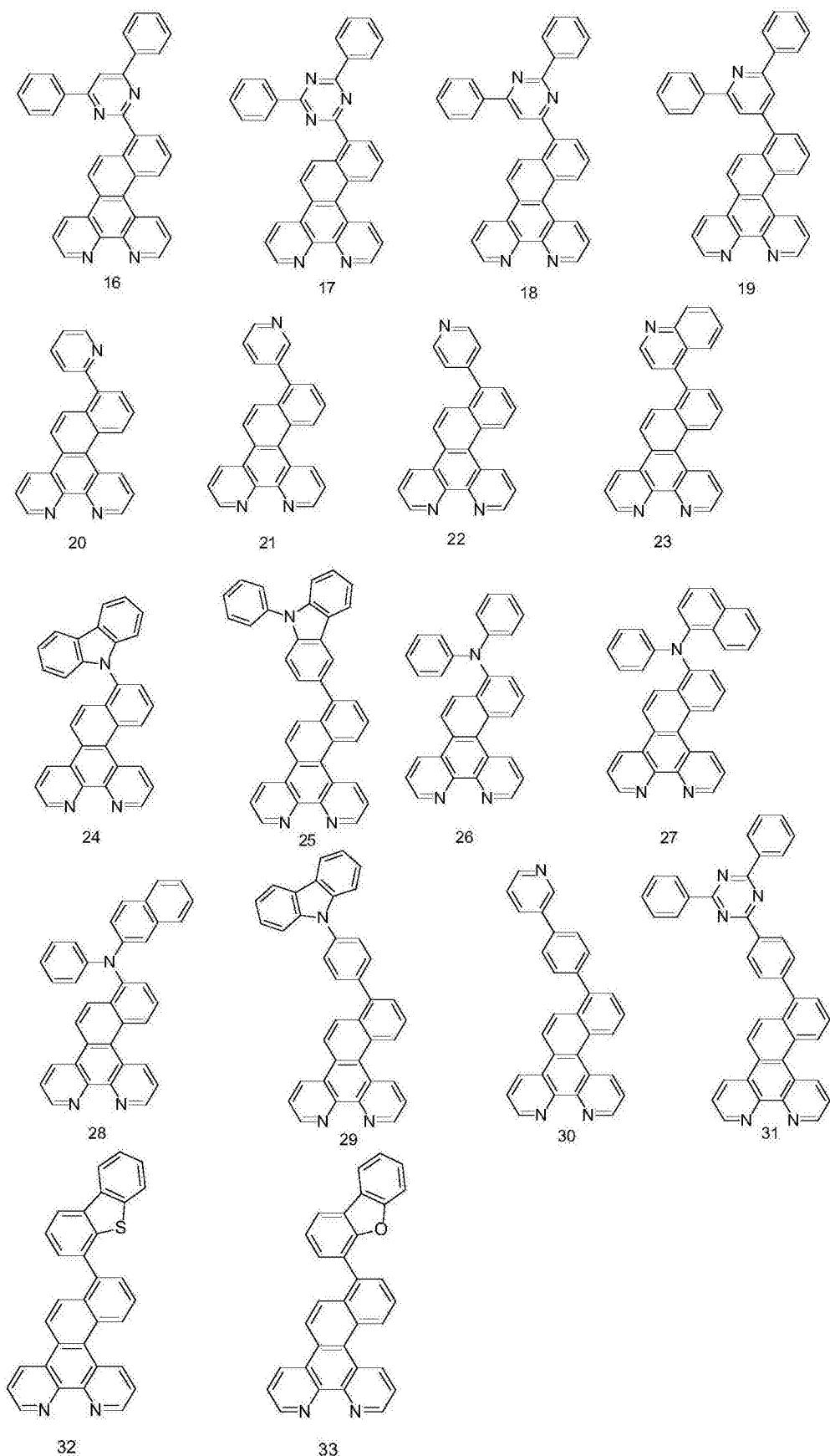
11

12

13

14

15



[0021] 本发明的有益效果是：

[0022] 本发明提供了一类萘并邻菲啰啉衍生物有机小分子材料，并提供了该类材料的制

备方法,该类材料具有一定的载流子传输能力,适当的分子质量,合适的分子能级,该类材料作为磷光主体材料,应用在有机电致发光领域中。以本发明提供的材料作为功能层,制作的有机电致发光器件,展示了较好的效能,其特点在于:

[0023] 1.通过偶联,关环等多步反应,合成了一类萘并邻菲啰啉衍生物有机小分子材料。

[0024] 2.该类材料具有一定的载流子传输能力,适当的分子质量,合适的分子能级,该类材料可以作为磷光主体材料,应用在有机电致发光领域中。

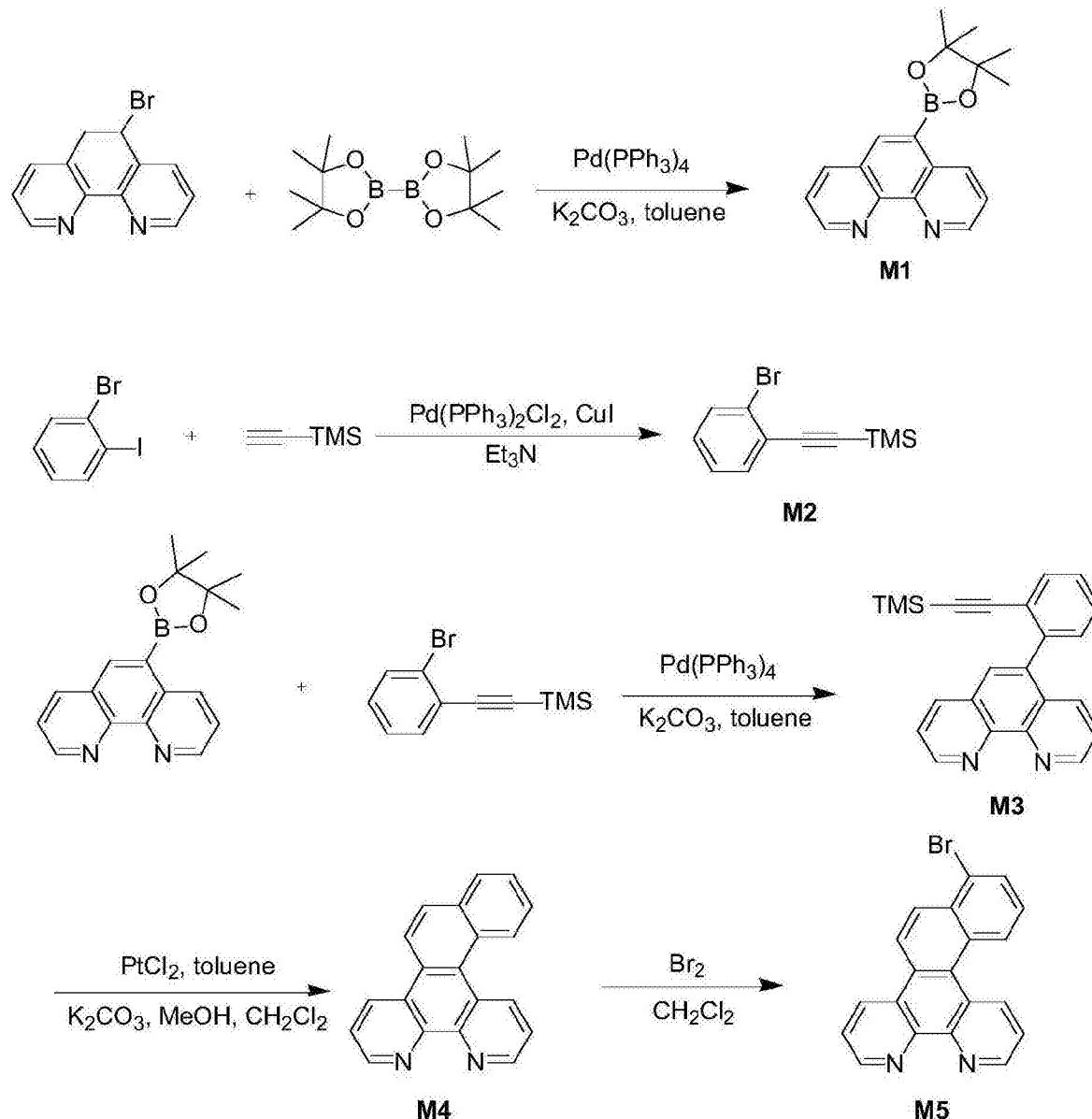
[0025] 3.以该类材料作为主体材料,搭配商品化的掺杂剂 $1r(ppy)_3$ 作为发光层,制备的有机电致发光器件(实施例10-实施例17),展示了较好的效能,器件启亮电压5.1-5.9V,最大电流效率14.8-18.1cd/A。

[0026] 4.与商品化的主体材料CBP (CAS-RN:58328-31-7)相比,使用本发明所述材料作为主体材料,制作的有机电致发光器件,具有更低的启亮电压和更好的电流效率,其中,启亮电压降低了0.2-1.0V,最大电流效率提高了5%-29%。

[0027] 本发明还提供了一种新型电致发光材料的制备方法如下:

[0028] 首先以5-溴邻菲啰啉为原料,经过偶联反应、关环反应和溴化反应制备化合物M5,反应路线如下所示:

[0029]



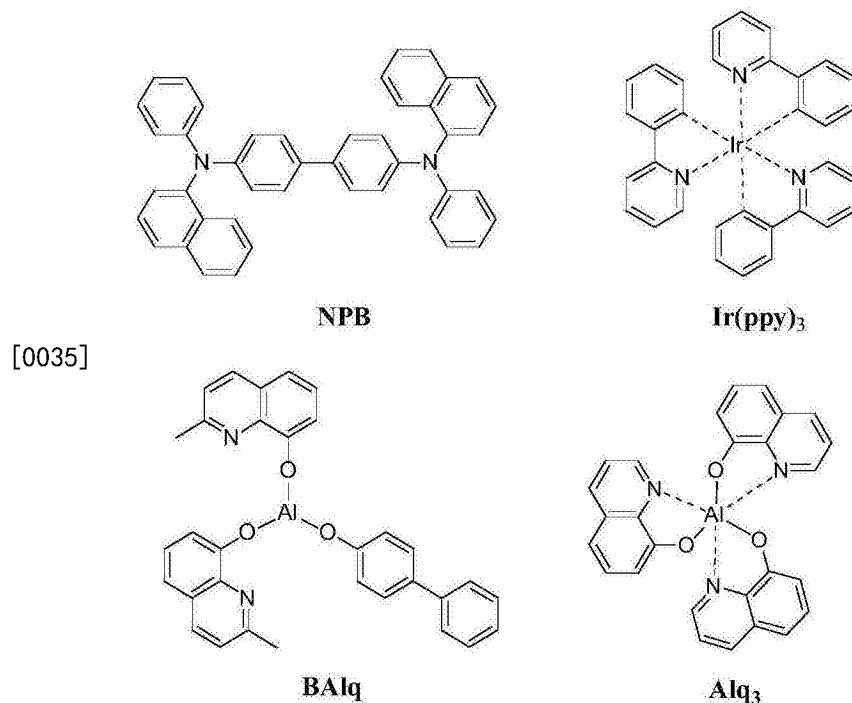
[0030] 备注: toluene为甲苯

[0031] 进一步以化合物M5为原料, 经过偶联反应等, 制备化合物1-33, 该类化合物的具体制备方法, 详见实施例。

[0032] 本发明提供了一类萘并邻菲啰啉衍生物有机小分子材料, 并提供了该类材料的制备方法, 同时, 还将提供以该类材料作为功能层, 应用于绿色有机电致发光器件中的应用实例, 该类材料具有合适的分子能级, 可作为发光层主体材料、发光层掺杂材料和/或电子传输层材料, 应用在有机电致发光器件中。

[0033] 所制备的有机电致发光器件一般包括依次叠加的ITO导电玻璃衬底(阳极)、空穴传输层(NPB)、发光层(本案材料+掺杂剂1r(ppy)₃)、空穴阻挡层(BAlq)、电子传输层(A1q₃)、电子注入层(LiF)和阴极层(A1)。

[0034] 所制备的有机电致发光器件的结构示意图如图1所示。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成, 压力<1.0X 10⁻³Pa, 器件中所用到的一些有机化合物的分子结构式如下所示。



[0036] 对于本领域熟知的技术人员应当理解,所述实施过程与结果,只是为了更好地解释本发明,所述实施过程并非是对本发明的限制。

附图说明

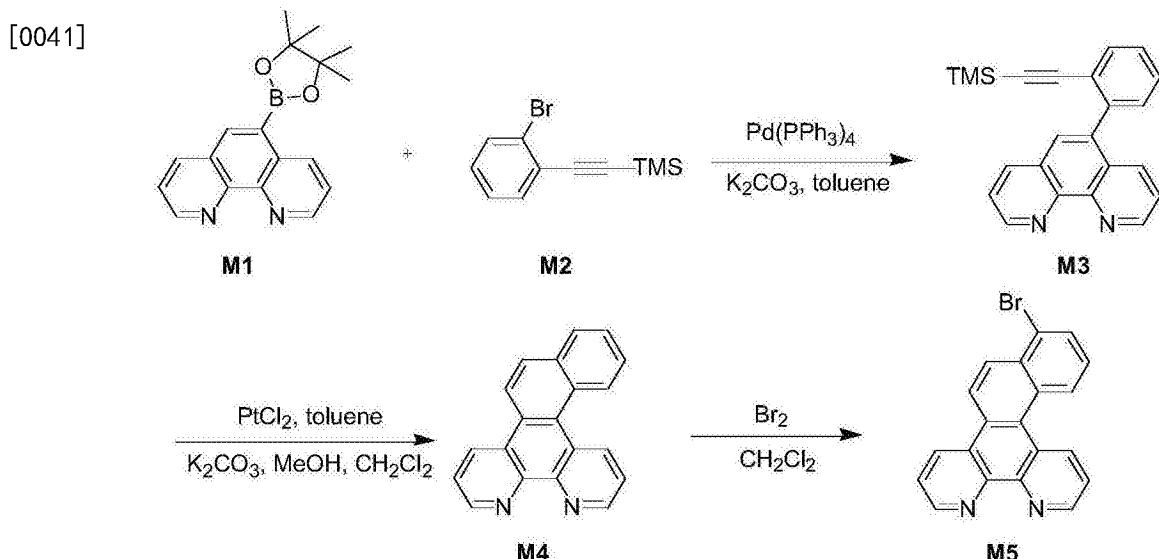
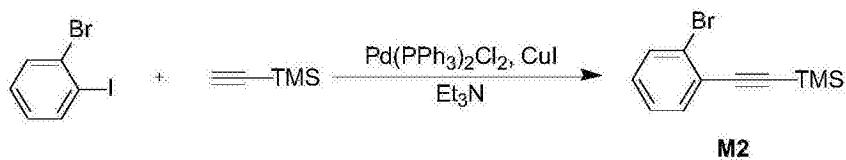
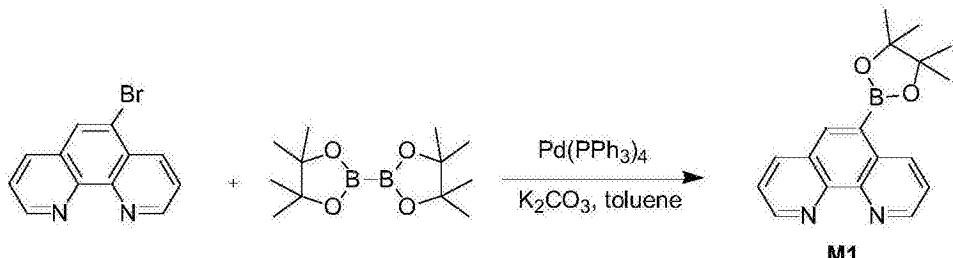
[0037] 图1为所制备的有机电致发光器件的结构示意图,由下层至上层,依次为1TO导电玻璃衬底(101)、空穴传输层(102)、发光层(103)、空穴阻挡层(104)、电子传输层(105)、电子注入层(106)和阴极层(107)。其中发光层(103)涉及到本案材料。

具体实施方式

[0038] 以下对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0039] 化合物制备实施例:

[0040] 实施例1 中间体7-溴萘并邻菲啰啉(M5)的制备



[0042] 在500mL三口瓶中,加入5-溴邻菲啰啉(10.24g,0.04mol),双联硼酸频那醇酯(11.18g,0.044mol),碳酸钾(16.60g,0.12mol),甲苯(100g),工业甲醇(100g),H₂O(150g),氮气保护搅拌30min,加入Pd(PPh₃)₄(0.46g,0.4mmol),回流反应8h。降至室温后分离水相,有机相200g水洗一次,有机相过硅胶柱除去残留催化剂以及机械杂质,过柱液减压脱去溶剂,得到中间体M1 10.52g,粗品收率86%,直接进行下步反应。

[0043] 在500mL三口瓶中,加入邻溴碘苯(11.28g,0.04mol),三甲基硅乙炔(3.92g,0.04mol),三乙胺(200g),Pd(PPh₃)₄Cl₂(0.28g,0.4mmol),CuI(0.76g,4mmol),室温(25℃)搅拌12h。向反应体系中加入100g乙酸乙酯,100g水,分液,收集有机相,水洗有机相至中性,有机相旋干得中间体M2 9.27g,收率92%,直接进行下步反应。

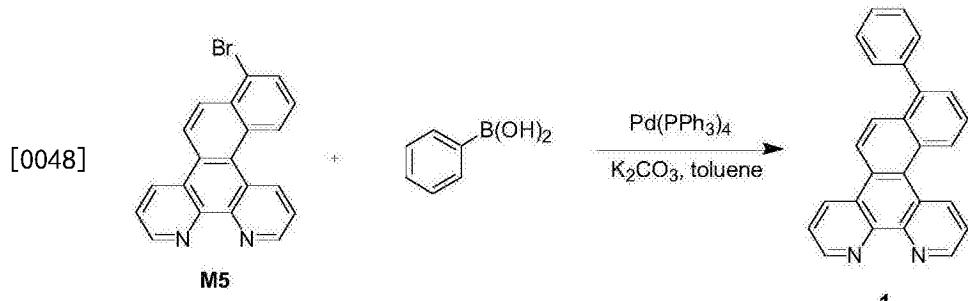
[0044] 在500mL三口瓶中加入M2(7.56g,0.03mol),M1(10.09g,0.33mol),碳酸钾(12.42g,0.09mol),甲苯(80g),工业甲醇(80g),H₂O(120g),氮气保护搅拌30min,加入Pd(PPh₃)₄(0.35g,0.3mmol),回流反应8h。降至室温后分离水相,有机相150g水洗一次,有机相过硅胶柱除去残留催化剂以及机械杂质,过柱液减压脱去溶剂,得到中间体M3 8.03g,粗品收率76%,直接进行下步反应。

[0045] 在500mL三口瓶中加入中间体M3(8.03g,0.023mol),碳酸钾(9.52g,0.069mol),甲苯(80g),甲醇(80g),二氯甲烷(120g),PtCl₂(0.61g,2.3mmol),氮气保护保护下回流反应

8h. 减压脱去溶剂后柱层析, 得到3.99g中间体M4, 收率62%, 直接进行下步反应。

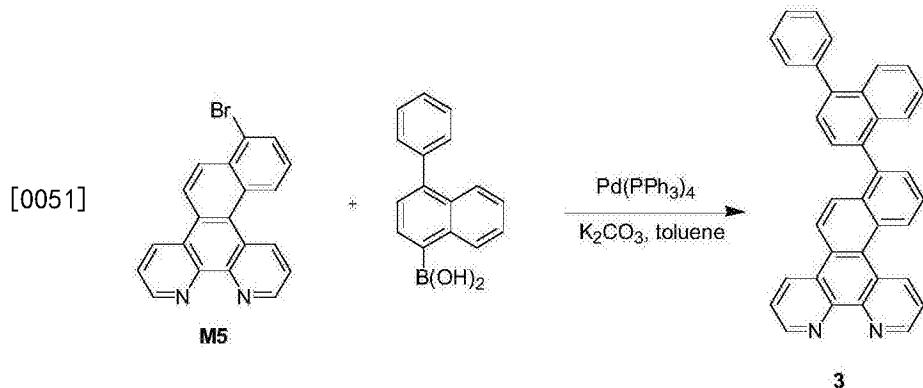
[0046] 向250mL三口瓶中加入中间体M4 (3.99g, 0.014mol), 二氯甲烷 (100g), 溴素 (3.36g, 0.021mol), 室温 (25℃) 反应4h, 缓慢加入饱和亚硫酸钠水溶液淬灭反应, 至反应液澄清。分离水相, 有机相用100g水洗一次, 脱去溶剂, 过层析柱得淡黄色固体3.96g (中间体M5), 收率79%。MS (m/z) : [M⁺] = 358.07, 360.12。¹H NMR: δ = 7.19 (t, 1H), 7.21 (t, 1H), 7.59 (d, 1H), 7.64 (d, 1H), 7.72 (t, 1H), 7.87 (d, 1H), 7.92 (d, 1H), 7.95 (d, 1H), 8.06 (d, 1H), 8.76 (d, 1H), 8.79 (d, 1H)。

[0047] 实施例2 化合物1的制备



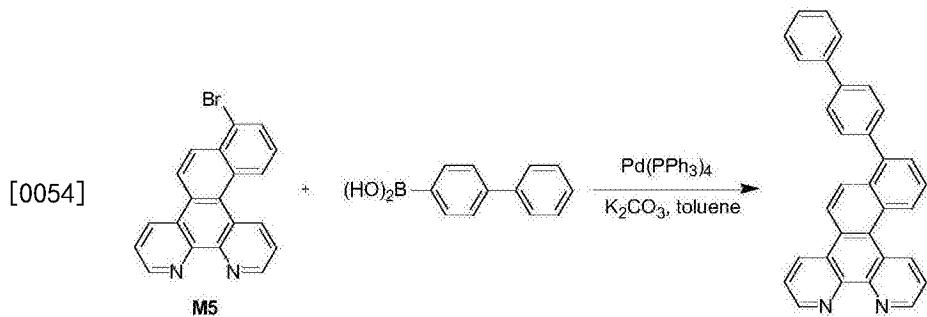
[0049] 向100mL三口瓶中加入实施例1制备的中间体M5 (1.8g, 5mmol), 苯硼酸 (0.67g, 5.5mmol), 碳酸钾 (1.38g, 10mmol), 四 (三苯基膦) 钯 (0.28g, 0.25mmol), 甲苯 (15mL), 无水乙醇 (15mL), H₂O (10mL), 氮气保护下回流反应8h。降至室温, 反应液旋干后柱层析得到白色固体1.28g, 收率72%。MS (m/z) : [M⁺] = 355.21, 分子式C₂₆H₁₆N₂, 理论值356.13。

[0050] 实施例3 化合物3的制备



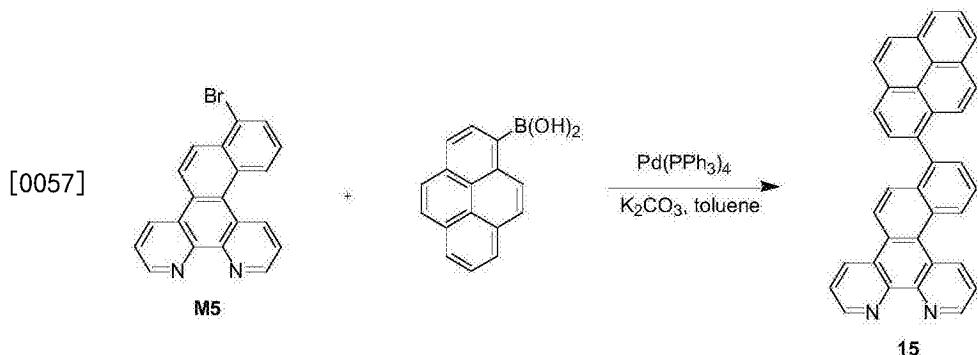
[0052] 向100mL三口瓶中加入实施例1制备的中间体M5 (1.8g, 5mmol), 4-苯基-1-萘硼酸 (1.36g, 5.5mmol), 碳酸钾 (1.38g, 10mmol), 四 (三苯基膦) 钯 (0.28g, 0.25mmol), 甲苯 (15mL), 无水乙醇 (15mL), H₂O (10mL), 氮气保护下回流反应8h。降至室温, 反应液旋干后柱层析得到白色固体1.22g, 收率51%。MS (m/z) : [M⁺] = 481.29, 分子式C₃₆H₂₂N₂, 理论值482.18。

[0053] 实施例4 化合物7的制备



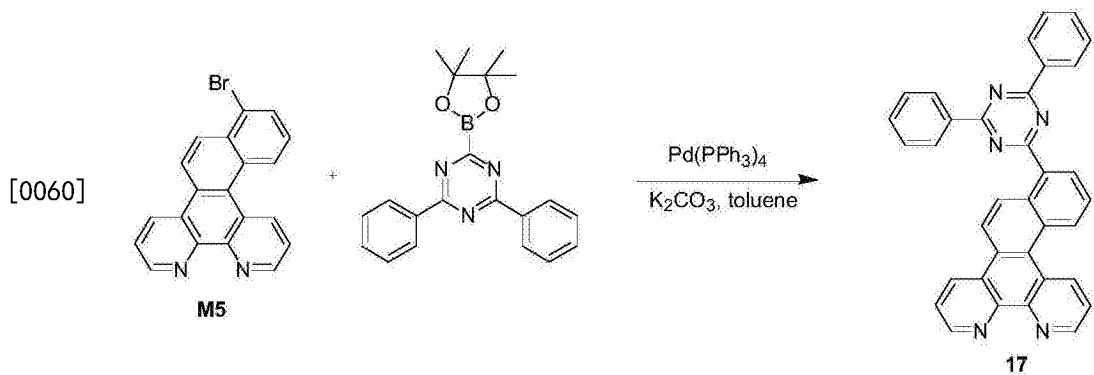
[0055] 向100mL三口瓶中加入实施例1制备的中间体M5 (1.8g, 5mmol), 4-联苯硼酸 (1.08g, 5.5mmol), 碳酸钾 (1.38g, 10mmol), 四(三苯基膦)钯 (0.28g, 0.25mmol), 甲苯 (15mL), 无水乙醇 (15mL), H₂O (10mL), 氮气保护下回流反应8h。降至室温, 反应液旋干后柱层析得到淡黄色固体1.62g, 收率75%。MS (m/z) : [M⁺] = 431.25, 分子式C₃₂H₂₀N₂, 理论值432.16。

[0056] 实施例5 化合物15的制备



[0058] 向100mL三口瓶中加入实施例1制备的中间体M5 (1.8g, 5mmol), 1-联苯硼酸 (1.35g, 5.5mmol), 碳酸钾 (1.38g, 10mmol), 四(三苯基膦)钯 (0.28g, 0.25mmol), 甲苯 (15mL), 无水乙醇 (15mL), H₂O (10mL), 氮气保护下回流反应8h。降至室温, 反应液旋干后柱层析得到白色固体1.63g, 收率68%。MS (m/z) : [M⁺] = 479.25, 分子式C₃₆H₂₀N₂, 理论值480.16。

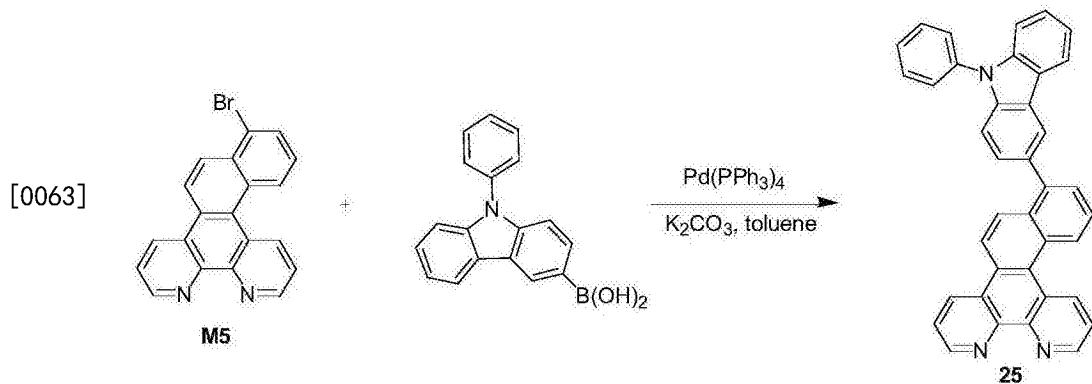
[0059] 实施例6 化合物17的制备



[0061] 向100mL三口瓶中加入实施例1制备的中间体M5 (1.8g, 5mmol), 4,6-二苯基-2-硼酸频哪醇酯 (1.97g, 5.5mmol), 碳酸钾 (1.38g, 10mmol), 四(三苯基膦)钯 (0.28g, 0.25mmol), 甲苯 (15mL), 无水乙醇 (15mL), H₂O (10mL), 氮气保护下回流反应8h。降至室温, 反应液旋干后柱层析得到白色固体1.91g, 收率75%。MS (m/z) : [M⁺] = 510.27, 分子式

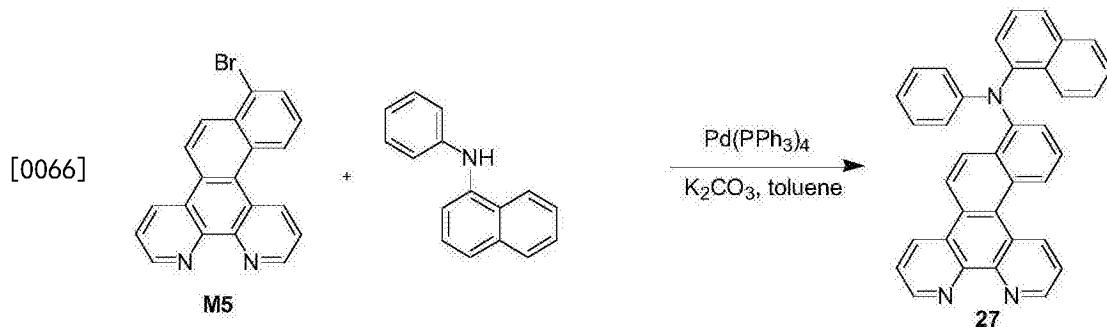
C₃₅H₂₁N₅,理论值511.18。

[0062] 实施例7 化合物25的制备



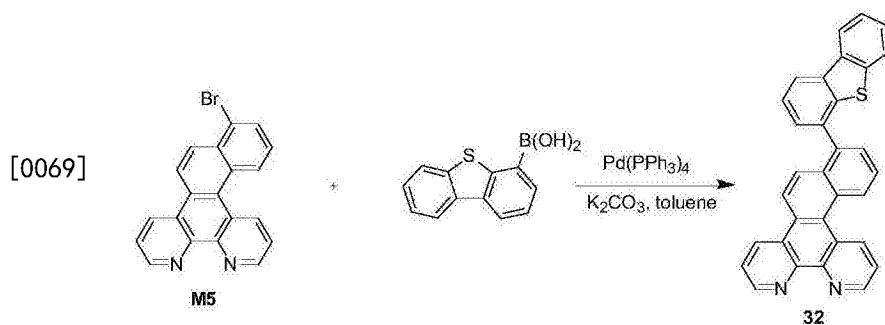
[0064] 向100ml三口瓶中加入实施例1制备的中间体M5 (1.8g, 5mmol), 4-联苯硼酸 (1.57g, 5.5mmol), 碳酸钾 (1.38g, 10mmol), 四 (三苯基膦) 钯 (0.28g, 0.25mmol), 甲苯 (15mL), 无水乙醇 (15mL), H₂O (10mL), 氮气保护下回流反应8h。降至室温, 反应液旋干后柱层析得到类白色固体1.58g, 收率61%。MS (m/z) : [M⁺] = 521.26, 分子式C₃₈H₂₃N₃, 理论值521.19。

[0065] 实施例8 化合物27的制备



[0067] 向100ml三口瓶中加入实施例1制备的中间体M5 (1.8g, 5mmol), N-苯基-1-萘胺 (1.20g, 5.5mmol), 碳酸钾 (1.38g, 10mmol), 四 (三苯基膦) 钯 (0.28g, 0.25mmol), 甲苯 (15mL), 无水乙醇 (15mL), H₂O (10mL), 氮气保护下回流反应8h。降至室温, 反应液旋干后柱层析得到类白色固体1.61g, 收率65%。MS (m/z) : [M⁺] = 496.28, 分子式C₃₆H₂₃N₃, 理论值497.19。

[0068] 实施例9 化合物32的制备



[0070] 向100ml三口瓶中加入实施例1制备的中间体M5 (1.8g, 5mmol), 4-二苯并呋喃硼酸 (1.25g, 5.5mmol), 碳酸钾 (1.38g, 10mmol), 四 (三苯基膦) 钯 (0.28g, 0.25mmol), 甲苯

(15mL), 无水乙醇(15mL), H₂O(10mL), 氮气保护下回流反应8h。降至室温, 反应液旋干后柱层析得到白色固体1.80g, 收率78%。MS (m/z) : [M⁺] = 461.22, 分子式C₃₂H₁₈N₂S, 理论值462.12。

[0071] 实施例10 化合物1在有机电致发光器件中的应用

[0072] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件一：

[0073] a) 清洗ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗ITO玻璃各30分钟,然后在等离子体清洗器中处理5分钟;

[0074] b) 在阳极ITO玻璃之上, 真空蒸镀空穴传输层NPB, 厚度为40nm;

[0075] c) 在空穴传输层NPB之上, 真空混合蒸镀发光层化合物1(实施例2制备):1r(ppy)₃=9:1(W/W), 厚度为30nm;

[0076] d) 在发光层之上, 真空蒸镀空穴阻挡层BA1q, 厚度为5nm;

[0077] e) 在空穴阻挡层 Ba_1Al_9 之上, 真空蒸镀电子传输层 Al_0q_3 , 厚度为20nm;

[0078] f) 在由子传输层Al₂O₃之上，真空蒸镀由子注入层LiF，厚度为1nm；

[0079] g) 在由予注入层之上，真空蒸镀阳极Al，厚度为100nm。

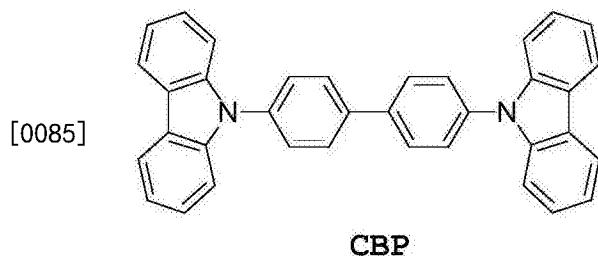
[0080] 器件一的结构为1TO/NPB (40nm)/化合物1:1r (ppy) $\beta = 9:1$ (W/W) (30nm)/BA1q (5nm)/Alq3 (20nm)/LiF (1nm)/Al (100nm), 真空蒸镀过程中, 压力 $<1.0 \times 10^{-3}$ Pa, 器件一的启亮电压, 最大电流效率, 色纯度等光电数据见后文表1(后文对比例1中)。

[0081] 实施例11至实施例17 化合物3、化合物7、化合物15、化合物17、化合物25、化合物27、化合物32在有机电致发光器件中的应用

[0082] 分别以化合物制备实施例制备的化合物3、化合物7、化合物15、化合物17、化合物25、化合物27、化合物32代替化合物1,按照实施例1所述方法,制作有机电致发光器件二至器件七,器件结构为1TO/NPB (40nm) /化合物3~化合物32:1r (ppy) ₃=9:1 (W/W) (30nm) /BA1q (5nm) /Alq₃ (20nm) /LiF (1nm) /Al (100nm),器件二至器件七的启亮电压,最大电流效率,色纯度等光电数据,详见后文表1。

[0083] 对比例1

[0084] 本发明选取商品化的主体材料CBP (CAS-RN:58328-31-7,结构式如下)作为对比材料,按照实施例11所述方法,制作有机电致发光器件九,主体材料CBP的结构式如下:



[0086] 器件九的结构为1TO/NPB (40nm) /CBP:1r (ppy)₃=9:1 (W/W) (30nm) /BA1q (5nm) /Alq₃ (20nm) /LiF (1nm) /Al (100nm) ,器件一至器件八的启亮电压,最大电流效率,色纯度等光电数据,列于下表1中。

[0087] 表1 器件一至器件九光电数据表

[0088]

器件编 号	主体材 料	启亮电 压 (V)	亮度 (cd/A)	最大电流效 率 (cd/A)	色度坐标 (x, y)
器件一	化合物 1	5. 5	110	14. 8	(0. 28, 0. 62)
器件二	化合物 3	5. 7	101	15. 6	(0. 29, 0. 60)
器件三	化合物 7	5. 2	99	16. 9	(0. 26, 0. 63)
器件四	化合物 15	5. 6	106	15. 5	(0. 29, 0. 61)
器件五	化合物 17	5. 3	109	17. 8	(0. 30, 0. 59)
器件六	化合物 25	5. 5	103	16. 6	(0. 27, 0. 61)
器件七	化合物 27	5. 9	97	15. 9	(0. 27, 0. 62)
器件八	化合物 32	5. 1	198	18. 1	(0. 26, 0. 60)
器件九	CBP	6. 1	100	14. 0	(0. 30, 0. 59)

[0089] 由表1数据可知,与商品化的主体材料CBP相比,使用本发明所述材料作为主体材料,制作的有机电致发光器件,具有更低的启亮电压和更好的最大电流效率,其中,启亮电压降低了0.2-1.0V,最大电流效率提高了5%-29%。

[0090] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

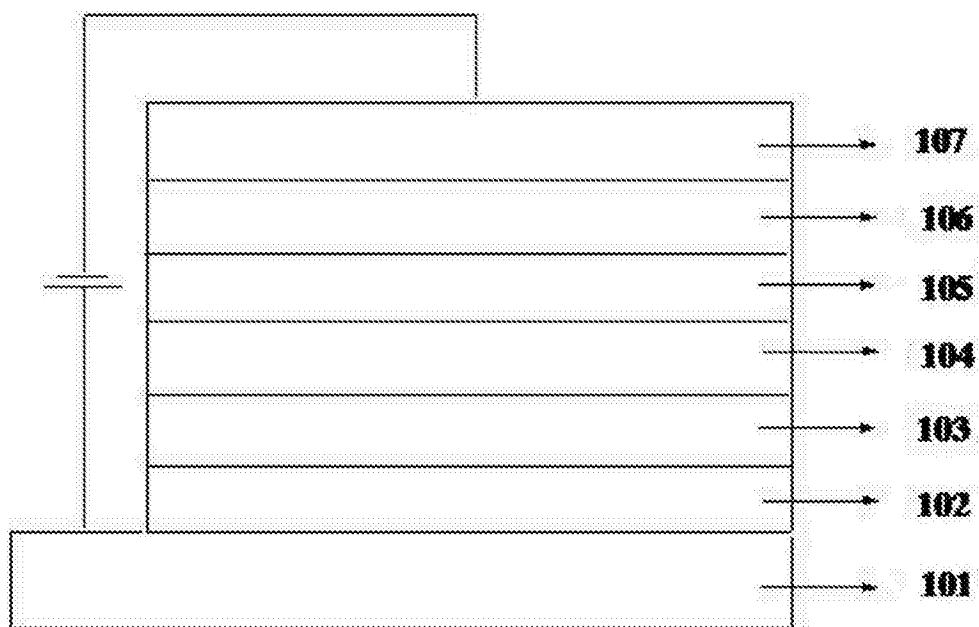


图1

专利名称(译) 一种新型电致发光材料及其应用

公开(公告)号 [CN105647520B](#) 公开(公告)日 2017-10-24

申请号 CN201610168246.9 申请日 2016-03-23

[标]申请(专利权)人(译) 中节能万润股份有限公司

申请(专利权)人(译) 中节能万润股份有限公司

当前申请(专利权)人(译) 中节能万润股份有限公司

[标]发明人 石宇
王兵
张司南
崔明
迟鹏利
杨腾

发明人 石宇
王兵
张司南
崔明
迟鹏利
杨腾

IPC分类号 C09K11/06 H01L51/54

CPC分类号 C09K11/06 C09K2211/1018 H01L51/0032 H01L51/5012

代理人(译) 王澎

其他公开文献 CN105647520A

外部链接 [Espacenet](#) [Sipo](#)

摘要(译)

本发明涉及一种新型电致发光材料及其应用,本新型电致发光材料以萘并邻菲啰啉为主体,与不同的芳基、杂芳基或含氮基团相连,本发明提供的萘并邻菲啰啉衍生物具有很好的电子传输性能和空穴阻挡性能,同时还具有高的三线态能级,可以作为优秀的磷光主体材料。

