



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103275696 A

(43) 申请公布日 2013.09.04

(21) 申请号 201310172387.4

H01L 51/54 (2006.01)

(22) 申请日 2013.05.10

H01L 51/30 (2006.01)

(71) 申请人 南京邮电大学

地址 210003 江苏省南京市鼓楼区新模范马路 66 号

(72) 发明人 赖文勇 赵玲玲 陈垚 张广维  
黄维

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 叶连生

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/46 (2006.01)

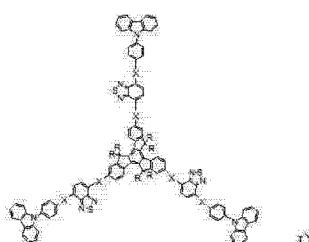
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

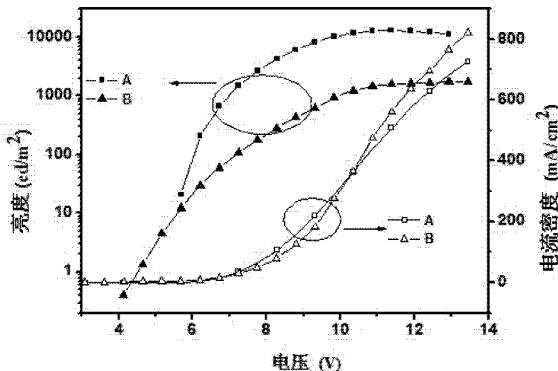
一种窄带隙给受体材料及其应用

(57) 摘要

本发明涉及一种窄带隙给受体材料及其制备方法与应用,该材料以三并茚为核、以噻吩-苯噻唑衍生物为枝臂、咔唑基团封端的星型多取代化合物,其通式结构如下式 I 所示:

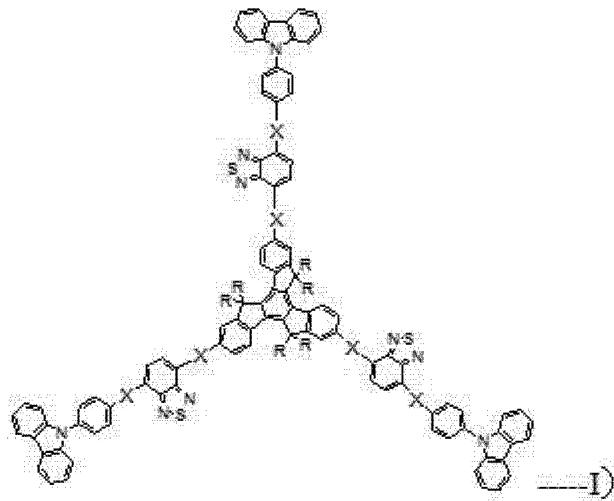


通式 I 中, X 为芳环结

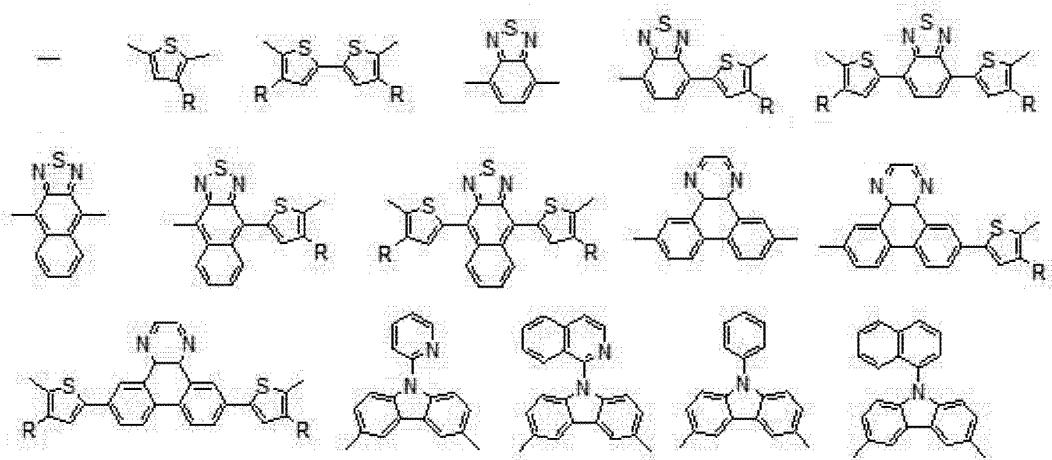


构,该材料具有化学结构明确、纯度高、能级可调、带隙窄、热稳定性能好、玻璃化转变温度高、易于形成均匀的无定形性薄膜等特点,可以采用简易的溶液成膜方式制备薄膜器件,在有机电致发光器件、有机电存储器件、有机场效应晶体管或有机太阳能电池等多个领域有重要的应用潜力,特别地,可以用于制作高效稳定的有机电致发光器件和有机电存储器件。

1. 一种窄带隙给受体材料, 其特征在于该材料以三并茚为核、以噻吩-苯噻唑衍生物为枝臂、咔唑基团封端的星型多取代化合物, 其通式结构如下式 I 所示 :



通式 I 中, X 为芳环结构, 其具体如下列结构 :



其中, R 为 C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub> 的烷基, C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub> 的烷氧基; N 是氮原子, S 是硫原子。

2. 一种如权利要求 1 所述的窄带隙给受体材料的应用, 其特征在于该材料应用于有机电致发光器件、有机电存储器件、有机场效应晶体管或有机太阳能电池; 有机电致发光器件结构为阳极 / 空穴注入层 / 发光层 / 电子传输层 / 电子传输层 / 阴极, 其中窄带隙给受体材料作为发光层; 有机电存储器件结构为顶电极 / 功能存储层 / 玻璃基底, 其中窄带隙给受体材料作为功能存储层。

## 一种窄带隙给受体材料及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明属光电材料与应用技术领域,具体涉及一种有机光电功能材料,更具体地涉及一种窄带隙给受体材料及其制备方法与应用;该材料是以三并茚为核、以噻吩-苯噻唑衍生物为枝臂、咔唑基团封端的星型多取代化合物,可应用于有机电致发光器件、有机电存储器件、有机场效应晶体管或有机太阳能电池等多个领域。

### 背景技术

[0002] 结构明确的  $\pi$  共轭有机分子材料由于其单分散性好、化学纯度高、可重现性强以及易于进行化学结构裁剪等突出优势,在有机光电子领域中受到广泛关注和研究。咔唑和噻吩是常见的 p 型给电子单元,苯并噻二唑是典型的 n 型受电子结构基元,常用于精准调控目标材料的 HOMO 或 LOMO 能级,并在有效调节材料能隙、设计开发窄带隙有机光电功能材料方面发挥了重要作用。

[0003] 对于共轭结构光电功能材料而言,将分子设计成星型多臂结构不仅有助于抑制刚性分子链间的聚集,降低结晶倾向,提高材料的玻璃化转变温度。在星型多臂结构中还可以通过引入 p 型和 n 型结构基元有效调节材料的能级和带隙等,并实现载流子注入 / 传输平衡。

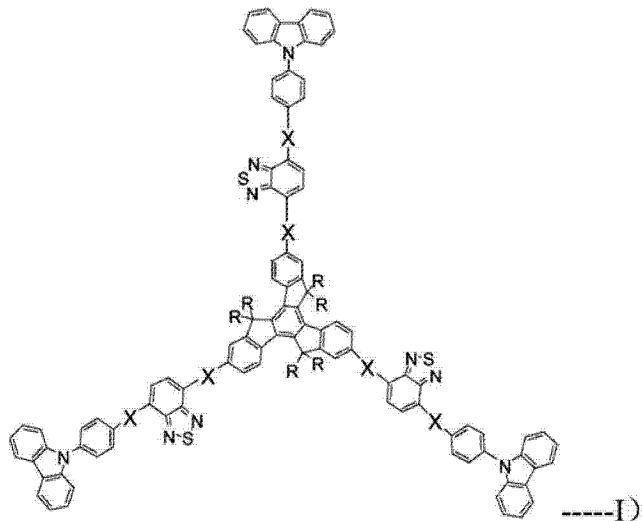
[0004] 在前期工作的基础上,本发明设计合成了一种窄带隙给受体材料,其特征在于该材料以三并茚为核、以噻吩-苯噻唑衍生物为枝臂、咔唑基团封端的星型多取代化合物,其中三并茚单元是刚性平面结构,具有溶解性好,光、热稳定性高,易于化学修饰等优点;咔唑和噻吩是常见的 p 型给电子单元;苯噻唑是典型的 n 型受体单元。这类材料可以通过调节 p、n 基元的数量和含量可以有效调控多臂结构材料的带隙,获得了较窄的能隙结构和较宽的光谱吸收。同时这类材料还可以通过简易的溶液成膜方式制备有机电子薄膜器件,在实现稳定高效的有机薄膜光电器件如有机电致发光器件、有机电存储器件、有机场效应晶体管或有机太阳能电池等方面具有可观的应用前景。特别地,可以用于制作有机电致发光器件和有机电存储器件。

### 发明内容

[0005] 技术问题:本发明的目的在于提供一种窄带隙给受体材料及其应用,使发光材料的发光强度、发光效率、色纯度等得到大幅提升。可作为活性材料应用于有机电致发光器件、有机电存储、有机场效应晶体管或有机太阳能电池等方面,特别地,可以用于制作有机电致发光器件和有机电存储器件。

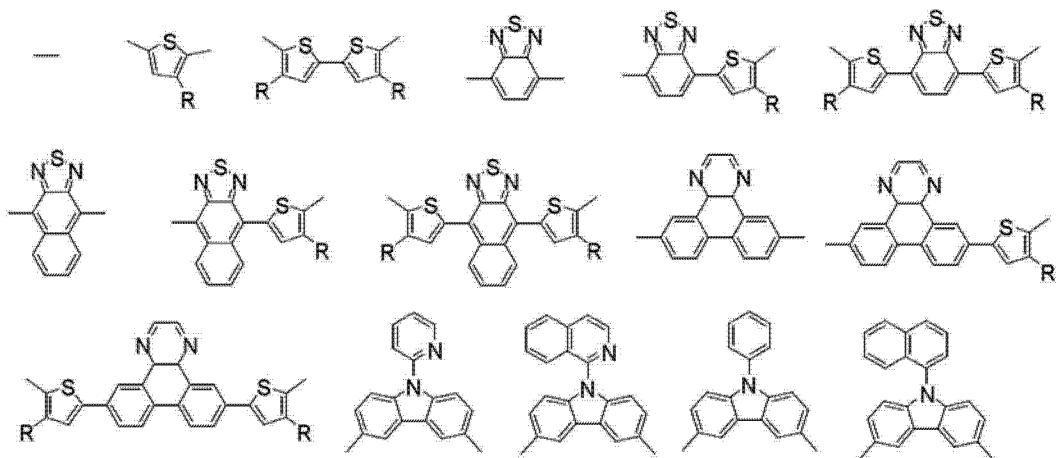
[0006] 技术方案:本发明提出一种窄带隙给受体材料,是以三并茚为核、以噻吩-苯噻唑衍生物为枝臂、咔唑基团封端的星型多取代化合物,其通式结构如下式 I 所示:

[0007]



[0008] 通式 I 中, X 为芳环结构, 其具体如下列结构:

[0009]



[0010] 其中, R 为 C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub> 的烷基, C<sub>1</sub>—C<sub>12</sub> 的烷氧基; N 是氮原子, S 是硫原子。

[0011] 基于窄带隙给受体材料的应用, 该材料应用于有机电致发光器件, 器件结构为阳极/空穴注入层/发光层/电子传输层/电子注入层/阴极, 其中窄带隙给受体材料作为发光层。

[0012] 基于窄带隙给受体材料的应用, 该材料应用于有机电存储器件, 器件结构为顶电极/功能存储层/玻璃基底, 其中窄带隙给受体材料作为功能存储层。

[0013] 有益效果: 本发明提出的一种窄带隙给受体材料具有以下特点:(1)星型的分子结构, 显著增加了目标材料的空间位阻效应, 使得得到的刚性分子链之间的相互作用和堆积受到限制, 同时降低了材料在固态时的淬灭作用, 显著增强了目标材料的固态光发射性能;(2)调节 p、n 基元的数量和含量可以有效调控带隙, 获得较窄的能隙结构和较宽的光谱吸收;(3)玻璃化温度高、能形成热稳定性高、均匀性好的无定型薄膜;(4)可以通过简易的溶液成膜方式制备薄膜器件。因此这类材料可以广泛应用于有机电致发光器件、有机电存储器件、有机场效应晶体管或有机太阳能电池等。

## 附图说明

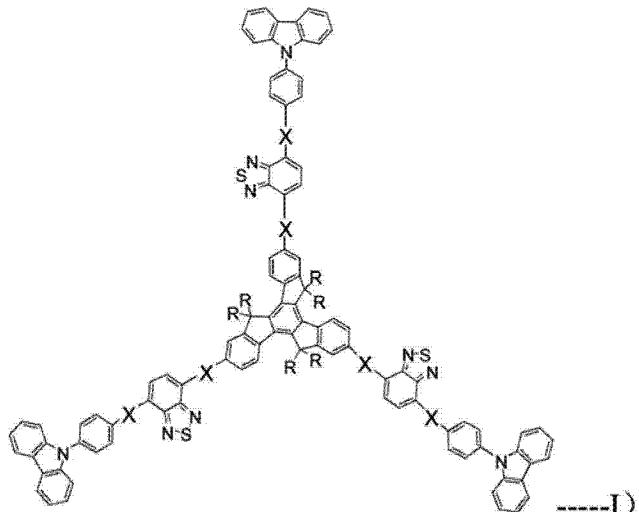
[0014] 图 1 为星型多臂结构材料在固态薄膜下的 UV 和 PL 曲线。

- [0015] 图 2 为器件 A 和 B 亮度 - 电压 - 电流密度曲线。
- [0016] 图 3 为器件 A 和 B 电流效率 - 电压曲线。
- [0017] 图 4 为 Flash 型电存储器件 C 的电流 - 电压曲线。

### 具体实施方式

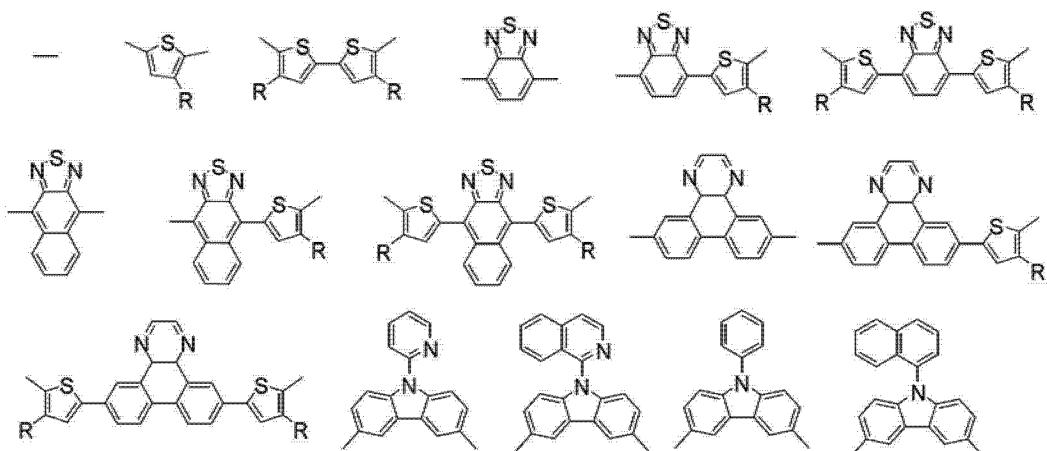
[0018] 本发明的窄带隙给受体材料,是以三并茚为核、以噻吩 - 苯噻唑衍生物为枝臂、咔唑基团封端的星型多取代化合物,其通式结构如下式 I 所示:

[0019]



[0020] 通式 I 中, X 为芳环结构,其具体如下列结构:

[0021]

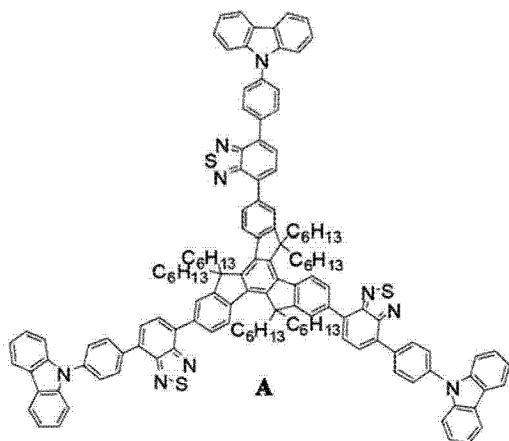


[0022] 其中, R 为 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的烷基, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> 的烷氧基; N 是氮原子, S 是硫原子。

[0023] 以下通过若干实施例对本发明做进一步说明,但实施例不限制本发明的涵盖范围:

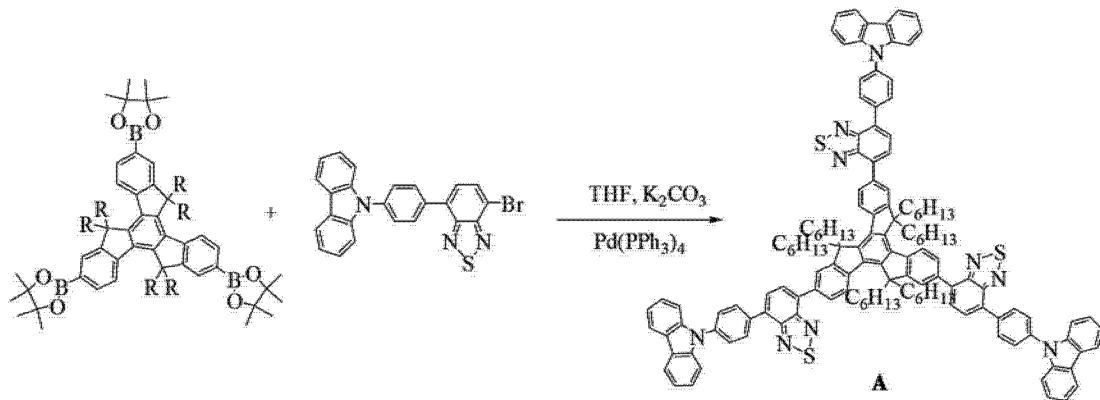
[0024] 实施例 1:

[0025]



[0026] 【反应路线图】

[0027]

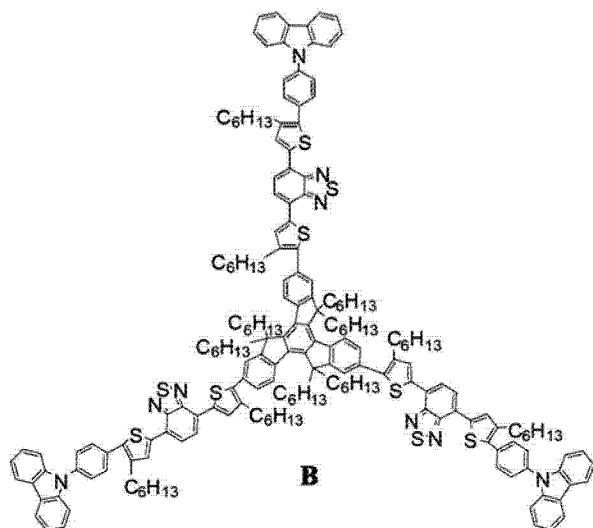


[0028] 根据反应路线图,在  $N_2$  保护及避光下,将三硼酸酯 - (2, 2, 5, 5, 8, 8- 六己基) 三并茚(0.1254g, 0.1mmol), 4-(4-(9H- 咪唑-9- 基) 苯基-7- 溴苯并 [c] [1, 2, 5] 嘧二唑(0.2088g, 0.45mmol), 催化剂  $Pd(pph_3)_4$  (0.041mg), 置于 100mL 三口烧瓶中。注入经鼓泡除氧的甲苯(20mL) 溶剂和  $K_2CO_3$  水溶液(10mL, 2M), 95℃ 搅拌 48h。冰水淬灭反应, 用二氯甲烷萃取有机相, 去离子水洗两三次后, 无水硫酸镁干燥, 抽滤。真空减压浓缩粗产物, 柱层析(淋洗液为 DCM/PE=1:5) 纯化, 得到黄色固体 0.102g, 产率 51%。

[0029]  $^1H$ NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz),  $\delta$  (ppm): 8.64-8.66 (d, 3H,  $J=8.9$ Hz), 8.30-8.32 (d, 6H,  $J=8.4$ Hz), 8.23-8.25 (d, 6H,  $J=5.6$ Hz), 8.19-8.21 (d, 6H,  $J=7.8$ Hz), 8.07-8.09 (d, 3H,  $J=7.4$ Hz), 8.01-8.03 (d, 3H,  $J=7.3$ Hz), 7.81-7.83 (d, 6H,  $J=8.4$ Hz), 7.60-7.63 (d, 6H,  $J=8.2$ Hz), 7.46-7.50 (t, 6H,  $J=7.2$ Hz), 7.33-7.37 (t, 6H,  $J=7.4$ Hz), 3.12-3.20 (m, 6H), 2.31-2.39 (m, 6H), 1.27 (s, 36H), 0.99-1.01 (m, 18H), 0.84-0.91 (m, 36H), 0.66-0.70 (d, 12H,  $J=6.5$ Hz).  $^{13}C$ NMR ( $CDCl_3$ , 400MHz),  $\delta$  (ppm): 154.37, 154.27, 154.20, 146.19, 140.81, 138.23, 137.84, 136.51, 135.32, 133.91, 132.04, 130.70, 128.47, 127.98, 127.14, 126.05, 123.58, 120.39, 120.15, 109.99, 56.08, 31.95, 31.64, 29.75, 29.72, 29.68, 29.38, 24.21, 22.71, 22.42, 14.13, 14.00.

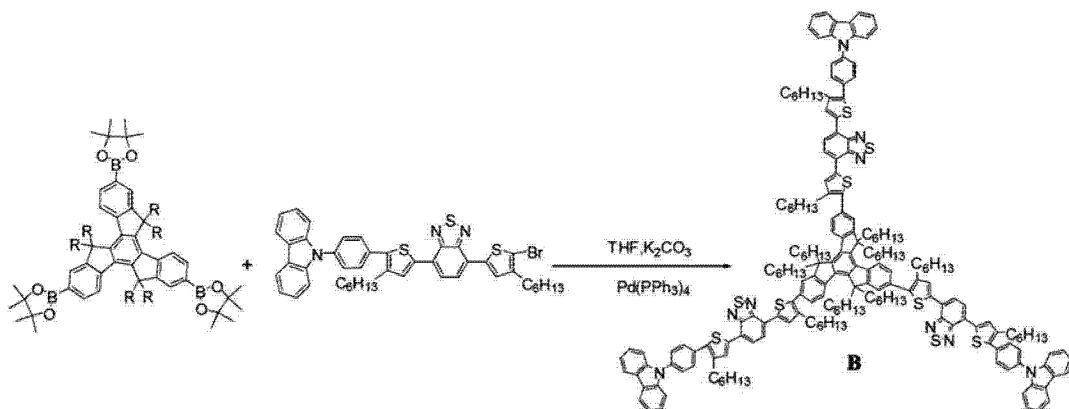
[0030] 实施例 2 :

[0031]



[0032] 【反应路线图】

[0033]



[0034] 根据反应路线图,在N<sub>2</sub>保护及避光下,将三硼酸酯-(2,2,5,5,8,8-六己基)三并茚(0.1254g,0.1mmol),4-(5-(4-(9H-咔唑-9-基)苯基)-4-己基噻吩-2-基)-7-(5-溴-4-己基噻吩-2-基)苯并[c][1,2,5]噻二唑(0.3430g,0.45mmol),置于100mL二口烧瓶中。注入经鼓泡除氧的甲苯(20mL)溶剂和K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液(10mL,2M),95℃搅拌48h。冰水淬灭反应,用二氯甲烷萃取有机相,去离子水洗两三次后,无水硫酸镁干燥,抽滤。真空减压浓缩粗产物,柱层析(淋洗液为DCM/PE=1:8)纯化,得到暗红色固体0.1417g,产率48%。

[0035] <sup>1</sup>HNMR(CDC1<sub>3</sub>,400MHz),<sup>1</sup>δ(ppm):8.49-8.51(d,3H,J=6.8Hz),8.13-8.20(m,12H),7.95(s,6H),7.80-7.82(d,6H,J=7.8Hz),7.68-7.70(d,12H,J=7.9Hz),7.54-7.56(d,6H,J=8.0Hz),7.46-7.49(t,6H,J=7.4Hz),7.32-7.36(t,6H,J=7.2Hz),3.10(s,6H),2.88-2.94(m,12H),2.22(s,6H),1.84-1.85(d,12H,J=5.8Hz),1.49(s,12H),1.39(s,36H),0.95-1.04(m,46H),0.68-0.71(t,32H,J=6.2Hz).<sup>13</sup>CNMR(CDC1<sub>3</sub>,400MHz),<sup>13</sup>δ(ppm):154.00,152.76,152.74,145.51,140.79,140.36,140.33,139.99,139.78,138.52,138.20,137.80,137.14,137.03,133.67,132.63,130.58,127.09,126.05,123.55,120.40,120.14,109.87,55.89,37.16,37.14,31.97,31.83,31.74,31.62,31.25,31.08,29.74,29.70,29.60,29.50,29.41,29.32,29.11,24.10,22.75,22.71,22.38,14.18,14.16,14.00.

[0036] 实施例3:

[0037] 作为发光层的有机电致发光器件的器件结构：

[0038] 一种黄光器件 A, 器件结构为 : ITO/PEDOT :PSS (50nm) /A (82nm) /TPBi (30nm) /LiF (1.3nm) /Al (80nm) ; 其中 A 材料为窄带隙给受体材料作为发光层, 且为旋涂法制备。在氮气保护下, 测得开启电压为 5.69V, 最大亮度为 12921cd/m<sup>2</sup>。

[0039] 实施例 4 :

[0040] 作为发光层的有机电致发光器件的器件结构：

[0041] 一种红光器件 B, 器件结构为 : ITO/PEDOT :PSS (50nm) /B (74nm) /TPBi (30nm) /LiF (1.3nm) /Al (80nm) ; 其中 B 材料为窄带隙给受体材料作为发光层, 且为旋涂法制备。在氮气保护下, 测得开启电压为 4.14V, 最大亮度为 1722cd/m<sup>2</sup>。

[0042] 实施例 5 :

[0043] 作为功能存储层的有机电存储器件的器件结构：

[0044] 一种电存储器件 C, 器件结构为 : Al (100nm) /A (86nm) /ITO (10 Ω / □) ; 其中以 ITO 玻璃为基底, 铝为顶电极, A 材料为窄带隙给受体材料作为功能存储层, 且为旋涂法制备。器件表现出比较良好的 Flash 功能。

[0045] 尽管我们结合示例性的实施方式, 具体地描述了本发明, 但是本领域技术人员应当理解, 在不脱离上述权利要求所限定的本发明的精神和范围的情况下, 可以在形式和细节上做出各种修饰和改变。

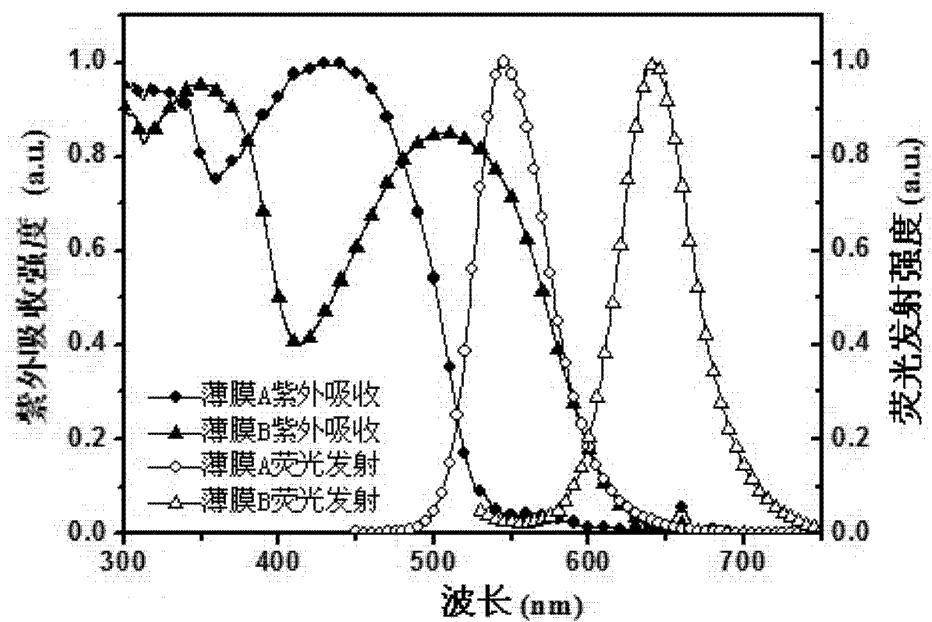


图 1

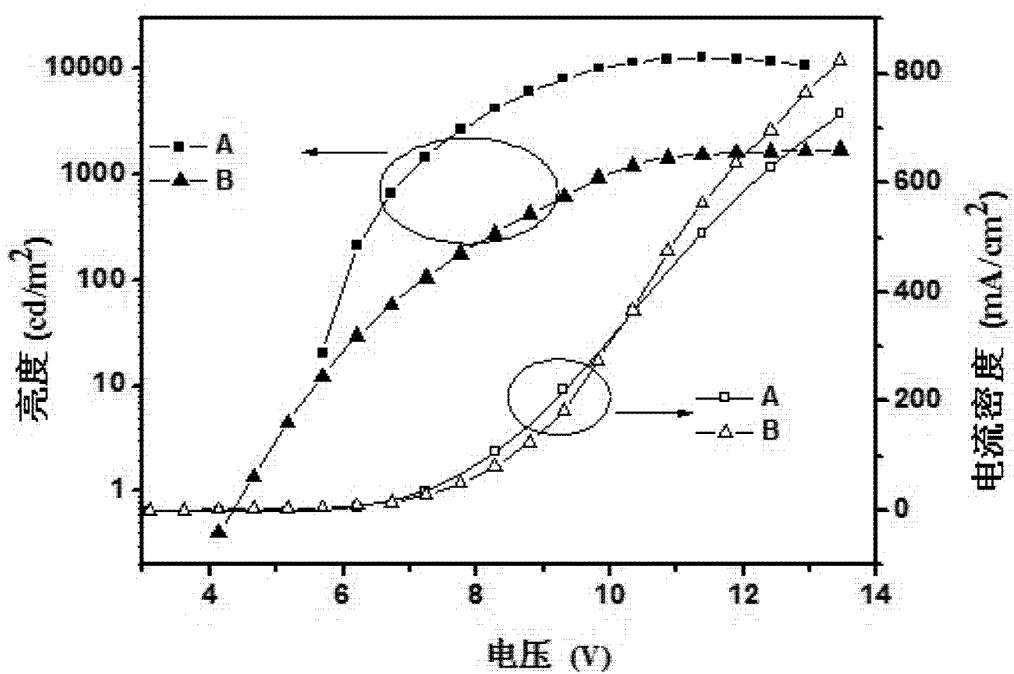


图 2

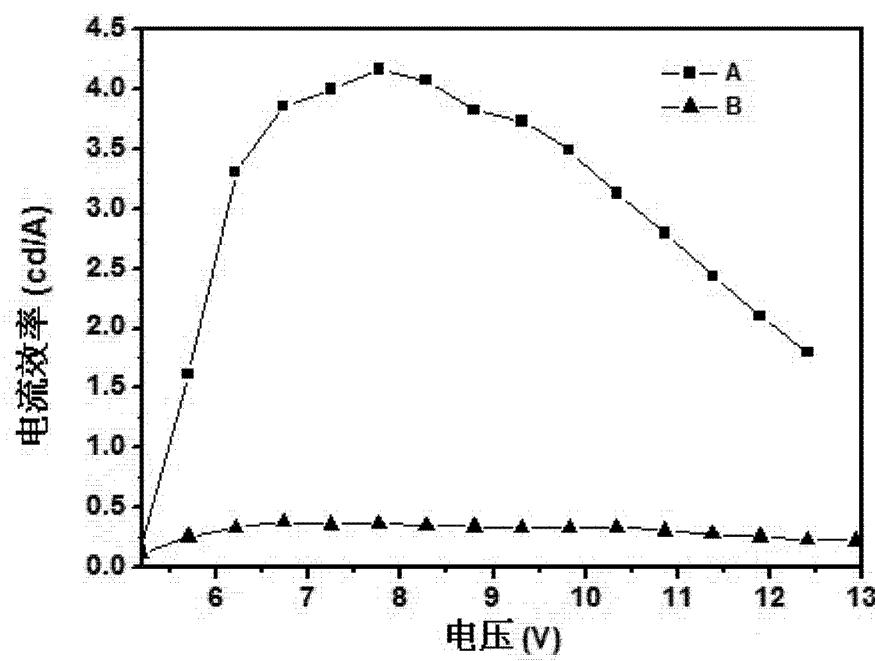


图 3

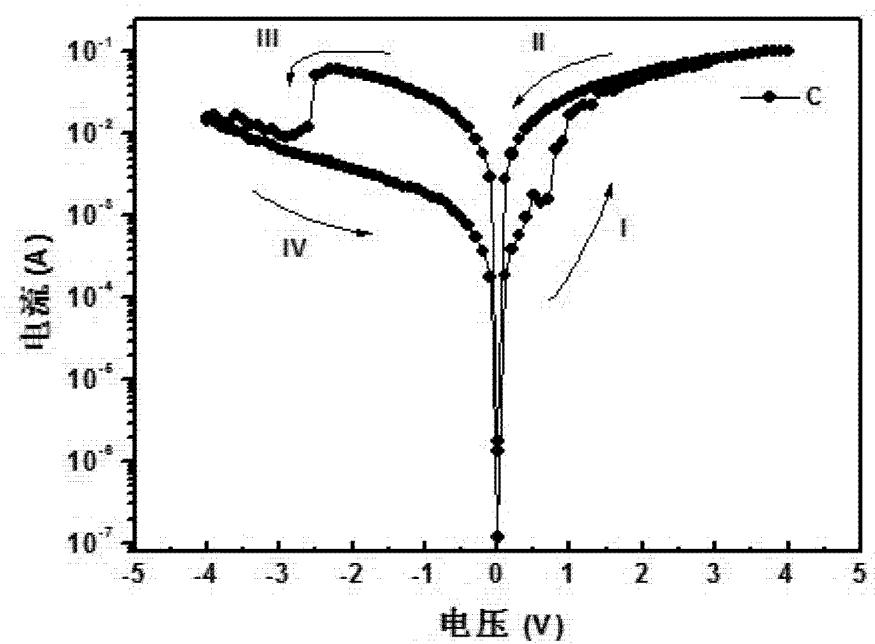


图 4

专利名称(译)	一种窄带隙给受体材料及其应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN103275696A</a>	公开(公告)日	2013-09-04
申请号	CN201310172387.4	申请日	2013-05-10
[标]申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
当前申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
[标]发明人	赖文勇 赵玲玲 陈垚 张广维 黄维		
发明人	赖文勇 赵玲玲 陈垚 张广维 黄维		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/46 H01L51/54 H01L51/30		
CPC分类号	Y02E10/549 Y02P70/521		
代理人(译)	叶连生		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">Sipo</a>		

### 摘要(译)

本发明涉及一种窄带隙给受体材料及其制备方法与应用，该材料以三并茚为核、以噻吩-苯噻唑衍生物为枝臂、咔唑基团封端的星型多取代化合物，其通式结构如下式I所示：通式I中，X为芳环结构，该材料具有化学结构明确、纯度高、能级可调、带隙窄、热稳定性能好、玻璃化转变温度高、易于形成均匀的无定形性薄膜等特点，可以采用简易的溶液成膜方式制备薄膜器件，在有机电致发光器件、有机电存储器件、有机场效应晶体管或有机太阳能电池等多个领域有重要的应用潜力，特别地，可以用于制作高效稳定的有机电致发光器件和有机电存储器件。

