



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104629732 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201310554984. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 11. 08

C09K 11/06(2006. 01)

C07D 405/14(2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

H01L 51/54(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

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

(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

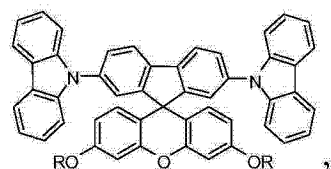
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

咔唑基蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

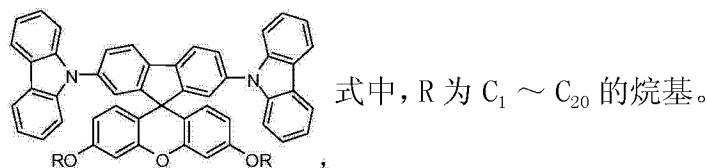
本发明属于有机电致发光材料领域，其公开了一种咔唑基蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用；该材料的结构式如下：



式中，R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的

烷基。本发明提供的咔唑基蓝光磷光主体材料中，咔唑为氮杂芳环结构，是一个优良的空穴传输单元，芴具有良好的电致发光性能，蒽具有较高的荧光量子产率。本发明所述的咔唑基蓝光磷光主体材料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，从而大大提高发光效率。

1. 一种咔唑基蓝光磷光主体材料,其特征在于,其具有如下结构式:

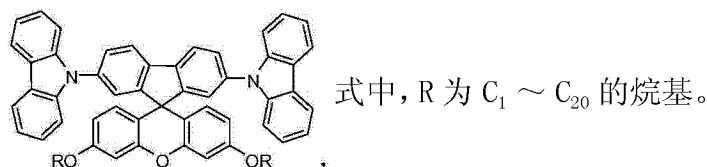


2. 一种如权利要求 1 所述的咔唑基蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

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 加入有机溶剂中,随后再加入化合物 B、无机碱以及催化剂,形成混合溶液,且化合物 A 和 B 的摩尔比为 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,分离提纯反应液,得到如下结构式的所述咔唑基蓝光磷光主体材料:



3. 根据权利要求 2 所述的咔唑基蓝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。

4. 根据权利要求 2 所述的咔唑基蓝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。

5. 根据权利要求 2 所述的咔唑基蓝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、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。

6. 根据权利要求 2 至 5 任一所述的咔唑基蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述分离提纯反应液包括如下步骤:

反应停止并冷却到室温后,过滤并用水洗滤物,得到粗产物;该粗产物采用正己烷为淋洗液经硅胶层析柱分离,再在真空下 50℃ 干燥 24h 后,即得所述咔唑基蓝光磷光主体材料。

7. 根据权利要求 2 所述的咔唑基蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述无氧环境由氮气、氩气中的至少一种气体构成。

8. 一种如权利要求 1 所述的咔唑基蓝光磷光主体材料在有机电致发光器件发光层中的应用。

咔唑基蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电致发光材料领域,尤其涉及一种蒽芴基蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用。

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,导致不需要的三线态-三线态(T_1-T_1)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。

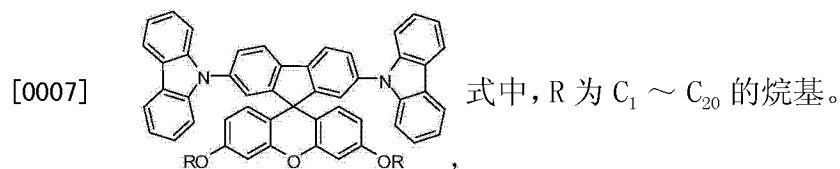
[0003] 近年来,绿色和红色磷光 OLED 器件展示出令人满意的电致发光效率。而高效的蓝色磷光器件却很少,主要原因是缺乏同时具有较好的载流子传输性能和较高的三线态能级(E_T)的主体材料。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题在于提供一种载流子传输性能较好、三线态能级较高的咔唑基蓝光磷光主体材料。

[0005] 本发明的又一目的在于提供一种制备上述咔唑基蓝光磷光主体材料的制备方法。

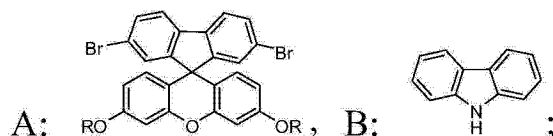
[0006] 为实现上述目的,本发明提供的咔唑基蓝光磷光主体材料,其结构如式所示:



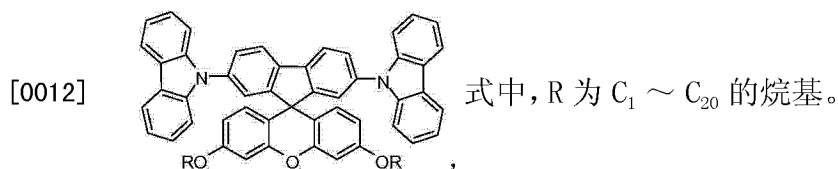
[0008] 本发明实施例的另一目的在于提供一种合成路线简单、材料价廉易得的咔唑基蓝光磷光主体材料的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

[0009] 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B,

[0010]



[0011] 在无氧环境下,将化合物 A 溶解有机溶剂中,然后再加入化合物 B、无机碱以及催化剂,得到混合溶液,且化合物 A 和 B 摩尔比为 $1:2 \sim 1:2.4$,该混合溶液在 $70 \sim 120^\circ\text{C}$ 下反应 $6 \sim 15$ 小时,停止反应并冷却到室温,分离以提纯反应液,得到如下结构式所述咔唑基蓝光磷光主体材料:



[0013] 上述制备方法中,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;所述无机碱与所述化合物 A 的摩尔比为 2:1 ~ 2.5:1。

[0015] 在优选的实施例中,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] 上述制备方法原理简单,操作简便,对设备要求低,可广泛应用。

[0017] 本发明的又一目的在于提供上述咔唑基蓝光磷光主体材料,即 9-(螺[苯并[de]蒽-7,9'-芴]-2'-基)-9H-咔唑在有机电致发光器件发光层中的应用,主要是用作主体材料。

[0018] 所述有机电致发光器件的结构包括依次层叠的衬底、阳极层、空穴注入层、空穴传输层/电子阻挡层、发光层、电子传输/空穴阻挡层、电子注入层以及阴极层;其中:

[0019] 衬底优选玻璃材质,阳极层的材质使用铟锡氧化物(ITO),ITO 与玻璃结合后,简称 ITO 玻璃,行业习惯称为 ITO;

[0020] 空穴注入层的材质优选 CuPc;空穴传输/电子阻挡层的材质优选 N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD);发光层的材质为 9-(螺[苯并[de]蒽-7,9'-芴]-2'-基)-9H-咔唑掺杂 10% 质量百分比的双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(III)(FIrpic)组成的掺杂混合材料;电子传输/空穴阻挡层的材质为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen),电子注入层的材质为 LiF;阴极层的材质为铝(Al)。

[0021] 本发明提供的咔唑基蓝光磷光主体材料中,咔唑为氮杂芳环结构,是一个优良的空穴传输单元,芴具有良好的电致发光性能,蒽具有较高的荧光量子产率。本发明所述的咔唑基蓝光磷光主体材料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,从而大大提高发光效率;同时,该材料的热稳定性也较好。

[0022] 另,上述咔唑基蓝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

[0023] 图 1 为实施例 1 制得的咔唑基蓝光磷光主体材料热失重分析图;

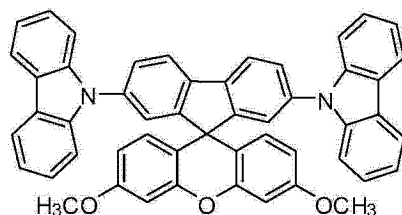
[0024] 图 2 为实施例 6 制得的有机电致发光器件结构示意图。

具体实施方式

[0025] 为了更好地理解本发明的内容,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。

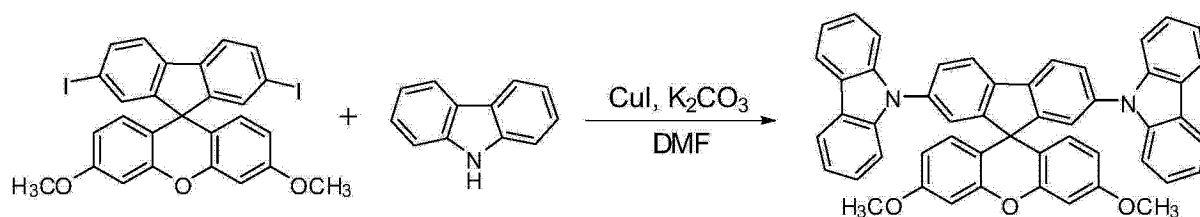
[0026] 实施例 1: 本实施例的咔唑基蓝光磷光主体材料, 为 9,9'-(3',6'-二甲氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2,7-二基)二(9H-咔唑), 结构式如下:

[0027]



[0028] 该化合物的制备工艺如下:

[0029]

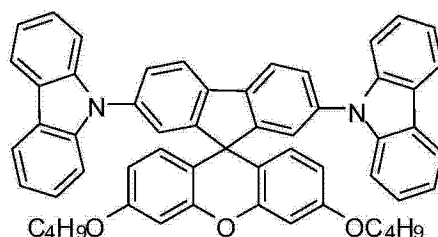


[0030] 在氮气保护下, 将 2,7-二碘-3',6'-二甲氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽] (51.5g, 80mmol) 溶解在 200mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中, 然后加入 9H-咔唑 (26.7g, 160mmol), 碳酸钾 (22.1g, 160mmol), 碘化亚铜 (1.52g, 8mmol)。混合物在 120℃ 下搅拌反应 6 小时。停止反应冷却至室温, 过滤, 用蒸馏水洗固体三次, 粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离, 再在真空下 50℃ 干燥 24h 得到灰白色固体化合物咔唑基蓝光磷光主体材料。产率为 85%。质谱: m/z 722.8 (M^+); 元素分析 (%) $C_{51}H_{34}N_2O_3$: 理论值: C84.74, H4.74, N3.88, O6.64; 实测值: C84.87, H4.63, N3.91, O6.58。

[0031] 图 1 为实施例 1 制得的咔唑基蓝光磷光主体材料热失重分析图; 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, 咔唑基蓝光磷光主体材料 5% 的热失重温度 (T_d) 是 405℃。

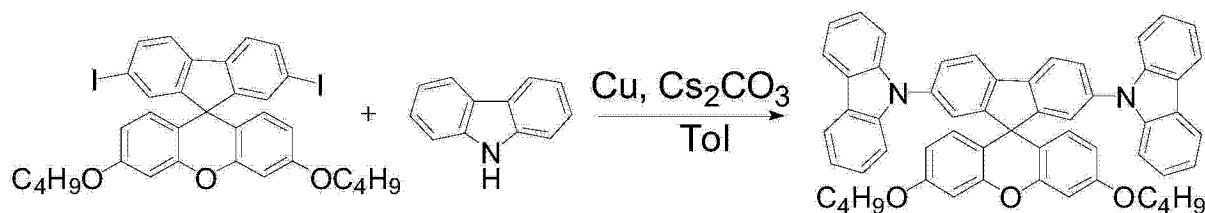
[0032] 实施例 2: 本实施例的咔唑基蓝光磷光主体材料, 为 9,9'-(3',6'-二正丁氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2,7-二基)二(9H-咔唑), 结构式如下:

[0033]



[0034] 该化合物的制备工艺如下:

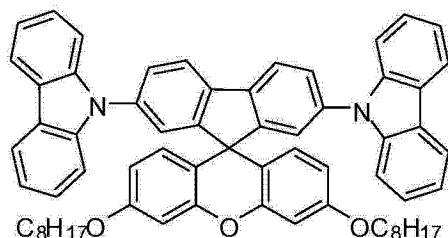
[0035]



[0036] 在氮气保护下,将 2,7-二碘-3',6'-二正丁氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽] (58.2g, 80mmol) 溶解在 200mL 甲苯 (Tol) 溶液中,然后加入 9H-咔唑 (29.4g, 176mmol),碳酸铯 (57.2g, 176mmol),铜粉 (0.768g, 12mmol)。混合物在 110℃下搅拌反应 9 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,再在真空下 50℃干燥 24h 得到灰白色固体化合物咔唑基蓝光磷光主体材料。产率为 81%。

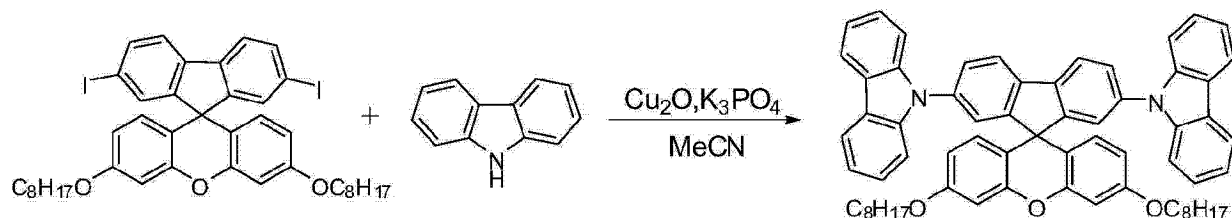
[0037] 实施例 3:本实施例的咔唑基蓝光磷光主体材料,为 9,9'-(3',6'-二正辛氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2,7-二基)二(9H-咔唑),结构式如下:

[0038]



[0039] 该化合物的制备工艺如下:

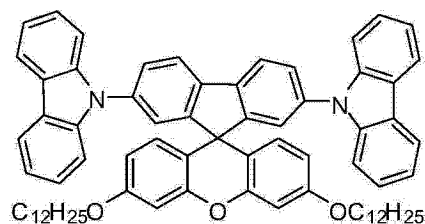
[0040]



[0041] 在氮气保护下,将 2,7-二碘-3',6'-二正辛氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽] (67.2g, 80mmol) 溶解在 200mL 乙腈 (MeCN) 溶液中,然后加入 9H-咔唑 (32.1g, 192mmol),磷酸钾 (39g, 184mmol),氧化亚铜 (2.3g, 16mmol)。混合物在 90℃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,再在真空下 50℃干燥 24h 得到灰白色固体化合物咔唑基蓝光磷光主体材料。产率为 80%。

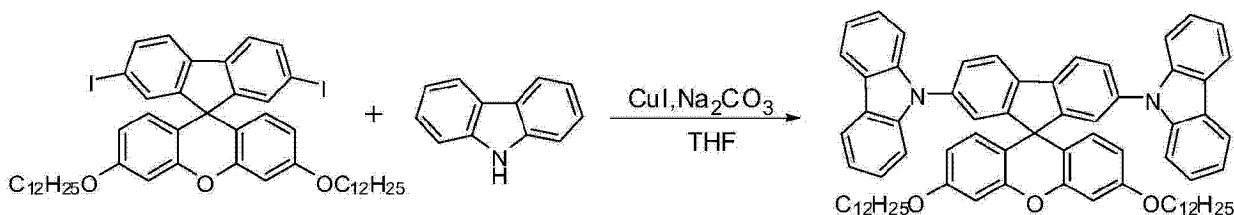
[0042] 实施例 4:本实施例的咔唑基蓝光磷光主体材料,为 9,9'-(3',6'-二正十二烷氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2,7-二基)二(9H-咔唑),结构式如下:

[0043]



[0044] 该化合物的制备工艺如下:

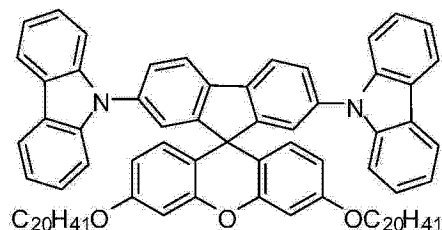
[0045]



[0046] 在氮气保护下,将 2,7-二碘-3',6'-二正十二烷氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽](76.1g, 80mmol)溶解在 200mL 四氢呋喃(THF)溶液中,然后加入 9H-咔唑(30.7g, 184mmol),碳酸钠(20.4g, 192mmol),碘化亚铜(2.6g, 13.6mmol)。混合物在 70℃下搅拌反应 15 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,再在真空下 50℃干燥 24h 得到灰白色固体化合物咔唑基蓝光磷光主体材料。产率为 87%。

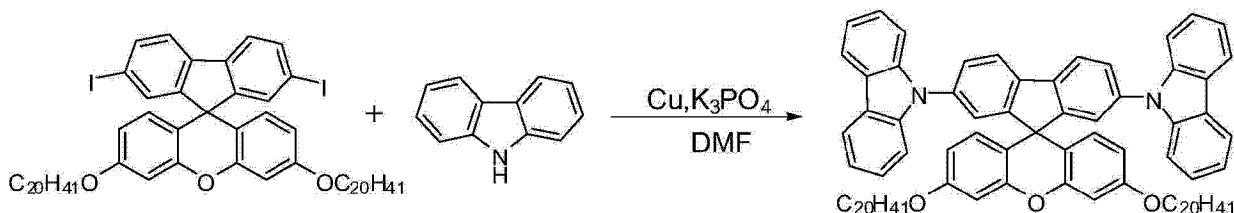
[0047] 实施例 5:本实施例的咔唑基蓝光磷光主体材料,为 9,9'-(3',6'-二正二十烷氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2,7-二基)二(9H-咔唑),结构式如下:

[0048]



[0049] 该化合物的制备工艺如下:

[0050]



[0051] 在氮气保护下,将 2,7-二碘-3',6'-二正二十烷氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽](94.2g, 80mmol)溶解在 200mL N,N-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,然后加入 9H-咔唑(28.1g, 168mmol),磷酸钾(42.4g, 200mmol),铜粉(1g, 16mmol)。混合物在 100℃下搅拌反应 14 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咔唑基蓝光磷光主体材料。产率为 79%。

[0052] 实施例 6:

[0053] 本实施例为有机电致发光器件,其发光层的材质采用本发明制得的咔唑基蓝光磷光主体材料,优选实施例 1 制得的 9,9'-(3',6'-二甲氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2,7-二基)二(9H-咔唑)(用 P1 表示)作为发光层主体材料。

[0054] 如图 2 所示,该有机电致发光器件的结构由玻璃基底以及制备在暴力衬底一表面的阳极层(材质为 ITO)组成的衬底 1,简称 ITO 玻璃,行业内常写成 ITO;依次层叠在阳极层表面的空穴注入层 2 (材质为 CuPc),空穴传输/电子阻挡层 3 (材质为 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(材质为9,9'-(3',6'-二甲氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2,7-二基)二(9H-咔唑)掺杂10%质量百分比的双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(III)(FIrpic)组成的混合材料,表示为P1:FIrpic)、电子传输/空穴阻挡层5(材质为4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen))、电子注入层6(材质为LiF)以及阴极层7(材质为Al)。

[0055] 上述有机电致发光器件的结构也可以表示为:

[0056] ITO(150nm)/CuPc(30nm)/TPD(20nm)/P1:FIrpic(20nm)/BPhen(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm);斜杆表示层状结构,括号中的数值为各功能层的厚度值

[0057] 该有机电致发光器件制作的具体方法为:

[0058] 在经过清洗的衬底的阳极层(ITO)上依次蒸镀空穴注入层、空穴传输/电子阻挡层、发光层、电子传输/空穴阻挡层、电子注入层以及阴极层。

[0059] 对该有机电致发光器件的电流-亮度-电压特性测试,测试是由带有校正过得硅光电二极管的Keithley源测量系统(Keithley2400Sourcemeeter、Keithley2000Cuirrentmeter)完成的,所有测量均在室温大气中完成。测试结果显示:器件的启动电压为4.1V,在1000cd/m²的亮度下,流明效率为6.7lm/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,本发明的保护范围应以所附权利要求为准。

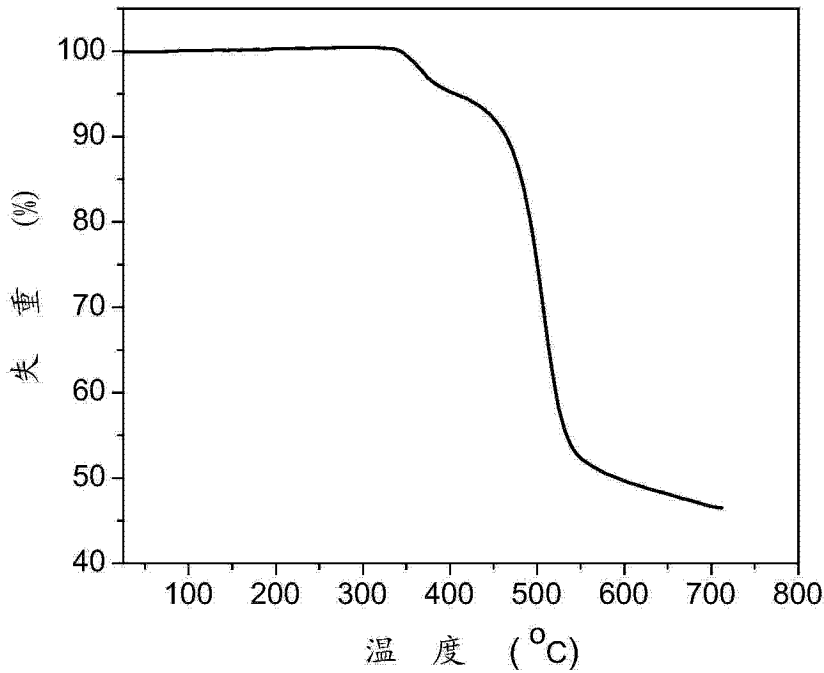


图 1

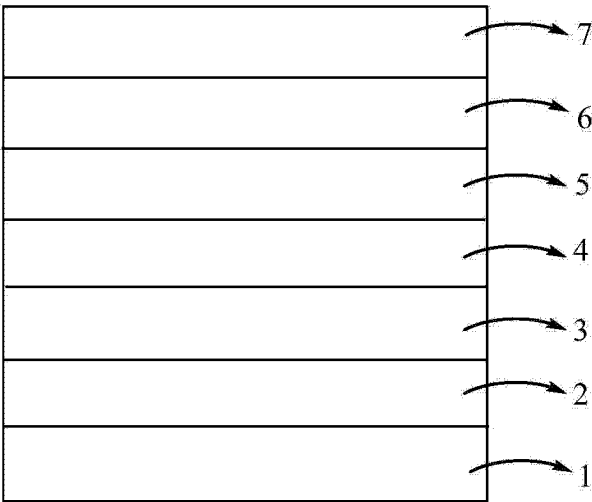


图 2

专利名称(译)	咔唑基蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN104629732A	公开(公告)日	2015-05-20
申请号	CN201310554984.3	申请日	2013-11-08
[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 C07D405/14 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光材料领域，其公开了一种咔唑基蓝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：式中，R为C1~C20的烷基。本发明提供的咔唑基蓝光磷光主体材料中，咔唑为氮杂芳环结构，是一个优良的空穴传输单元，芴具有良好的电致发光性能，蒽具有较高的荧光量子产率。本发明所述的咔唑基蓝光磷光主体材料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，从而大大提高发光效率。

