



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104560018 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201310505237. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 10. 23

C09K 11/06(2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

C07D 405/10(2006. 01)

地址 518100 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

H01L 51/54(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

(72) 发明人 周明杰 张振华 王平 钟铁涛

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理
有限公司 44224

代理人 何平

权利要求书2页 说明书7页 附图1页

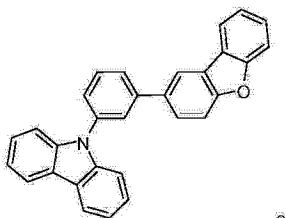
(54) 发明名称

双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

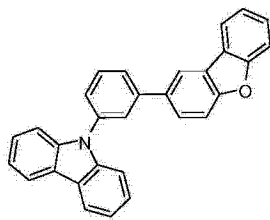
本发明为有机电致发光材料领域,其公开了一种双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用;

用;该材料的结构式为:



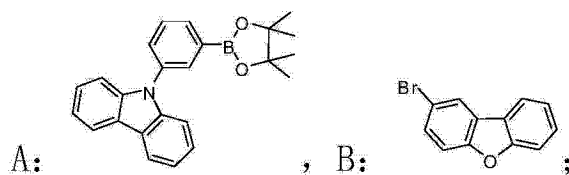
本发明提供的双极性蓝光磷光主体材料中,具有双极性载流子传输能力,咔唑为氮杂芳环结构,是一个优良的空穴传输单元;二苯并呋喃是一个较好的电子传输单元;因此该材料同时具有空穴传输性质和电子传输性质,使在发光层中空穴和电子的传输平衡;还具有较高的三线态能级,有效的防止发光过程中能量回传给主体材料,从而提高了其发光效率。

1. 一种双极性蓝光磷光主体材料,其特征在于,其结构式如下:



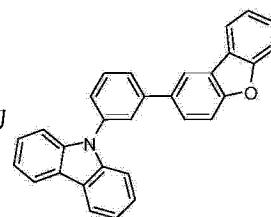
2. 一种如权利要求 1 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,其如下步骤:

分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B,



在无氧环境下,将摩尔比为 1:1 ~ 1.2 的化合物 A 和化合物 B 添加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中溶解,获得混合溶液;该混合溶液于 70 ~ 130℃ 下进行 Suzuki 耦合反应

12 ~ 48 小时后,停止反应并冷却到室温,提纯反应液,得到结构式为



所述双极性蓝光磷光主体材料。

3. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述催化剂为双三苯基膦二氯化钯或四三苯基膦钯,所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

4. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述催化剂为摩尔比为 1:4 ~ 8 的有机钯与有机膦配体的混合物,所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

5. 根据权利要求 4 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述有机钯为醋酸钯或三二氯苄基丙酮二钯,所述有机膦配体为三(邻甲基苯基)膦或 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯。

6. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述碱溶液选自碳酸钠溶液、碳酸钾溶液及碳酸氢钠溶液中的至少一种,所述碱溶液中的碱溶质与化合物 A 的摩尔比为 20:1。

7. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂选自溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

8. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述 Suzuki 耦合反应的反应温度为 90 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 36 小时。

9. 根据权利要求 2 至 8 任一所述的双极性蓝光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,提纯反应液过程还包括步骤:

Suzuki 耦合反应停止冷却至室温后,用二氯甲烷萃取反应液多次并合并萃取得到的有机相,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产物,粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,将该晶体物质置于真空状态 50℃环境中干燥 24h 后,得到所述双极性蓝光磷光主体材料。

10. 一种权利要求 1 所述的双极性蓝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。

双极性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,尤其涉及一种双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用。

背景技术

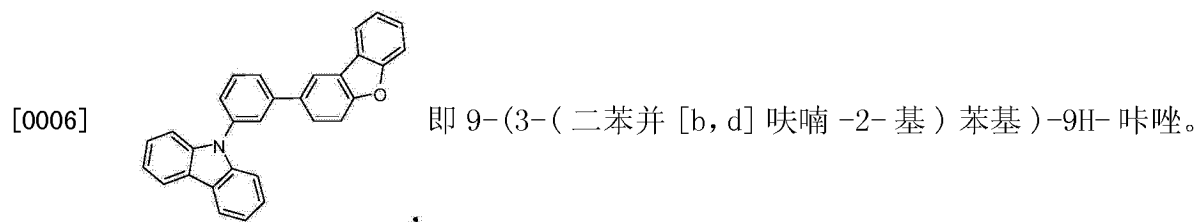
[0002] 有机电致发光器件具有驱动电压低、响应速度快、视角范围宽以及可通过化学结构微调改变发光性能使色彩丰富,容易实现分辨率高、重量轻、大面积平板显示等优点,被誉为“21 世纪平板显示技术”,成为材料、信息、物理等学科和平板显示领域研究的热点。未来高效的商业化有机发光二极管将很可能会含有有机金属磷光体,因为它们可以将单线态和三线态激子均捕获,从而实现 100% 的内量子效率。然而,由于过渡金属配合物的激发态激子寿命相对过长,导致不需要的三线态-三线态(T_1-T_1)在器件实际工作中淬灭。为了克服这个问题,研究者们常将三线态发光物掺杂到有机主体材料中。

[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和三线态能级均较好的双极性蓝光磷光主体材料。

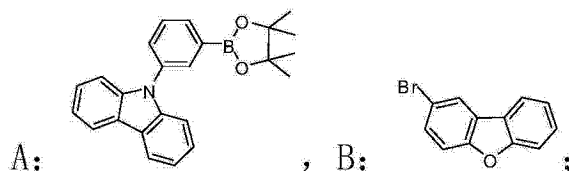
[0005] 为实现上述目的,本发明提供的双极性蓝光磷光主体材料,其结构如式所示:



[0007] 本发明实施例的另一目的在于提供一种合成路线简单、材料价廉易得的双极性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:

[0008] 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B,

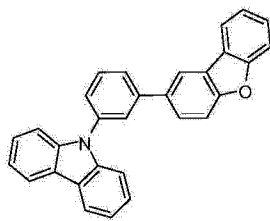
[0009]



[0010] 在无氧环境下,将摩尔比为 1:1 ~ 1.2 的化合物 A 和 B 添加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中溶解,得到混合溶液,混合溶液于 70 ~ 130℃ 下进行 Suzuki 耦合反应 12 ~ 48 小时,停止反应并冷却到室温,分离提纯反应液,即得如下结构式表示的所述双极性蓝光

磷光主体材料：

[0011]



[0012] 其中,所述催化剂为有机钯双三苯基膦二氯化钯或四三苯基膦钯;或者

[0013] 所述催化剂为摩尔比为 1:4 ~ 8 的有机钯与有机膦配体的混合物,且所述有机钯为醋酸钯或三二氯苄基丙酮二钯,所述有机膦配体为三(邻甲基苯基)膦或 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯;混合物可以为醋酸钯与三(邻甲基苯基)膦混合物或者三二氯苄基丙酮二钯与 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯混合物;

[0014] 所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

[0015] 所述碱溶液选自碳酸钠溶液、碳酸钾溶液及碳酸氢钠溶液中的至少一种,

[0016] 所述碱溶液中的碱溶质与化合物 A 的摩尔比为 20:1。

[0017] 在优选的实施例中,有机溶剂选自溶剂为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

[0018] 在优选的实施例中,所述 Suzuki 耦合反应的反应温度为 90 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 36 小时。

[0019] 优选实施例中,提纯反应液过程还包括步骤:

[0020] Suzuki 耦合反应停止冷却至室温后,用二氯甲烷萃取反应液多次并合并萃取得到的有机相,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产物,粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,将该晶体物质置于真空状态 50℃环境中干燥 24h 后,得到所述双极性蓝光磷光主体材料。

[0021] 所述制备方法中,无氧环境是由氮气、氩气中至少一种气体构成的。

[0022] 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。

[0023] 本发明的又一目的在于提供上述双极性蓝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。

[0024] 采用上述双极性蓝光磷光主体材料制得有机电致发光器件,其结构包括依次层叠的基底、阳极层、空穴注入层、空穴传输层、发光层、电子传输层、电子注入层以及阴极层;其中,各功能层的材质如下:

[0025] 基底为玻璃,

[0026] 阳极层的材质为采用氧化铟锡,即 ITO, ITO 与玻璃结合后,又简称为 ITO 玻璃,或直接简称 ITO;

[0027] 空穴注入层的材质为 PEDOT:PSS;

[0028] 空穴传输层的材质为 N, N'-二[(1-萘基)-N, N'-二苯基]-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(NPD);

[0029] 发光层的材质为双极性蓝光磷光主体材料,即 9-(3-(二苯并[b,d]呋喃-2-基)苯基)-9H-吡唑(用 P 表示)掺杂 10% 质量百分数的双(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, 表示为 P:FIrpic;

[0030] 电子传输层的材质为 8-羟基喹啉铝(Alq3);

[0031] 电子注入层的材质为 LiF;

[0032] 阴极层的材质为 Al。

[0033] 上述有机电致发光器件的结构也可以表示为:

[0034] ITO/PEDOT:PSS/NPD/P:FIrpic/Alq3/LiF/Al; 其中, 斜杆表示层状结构。

[0035] 本发明提供的双极性蓝光磷光主体材料中, 具有双极性载流子传输能力, 咔唑为氮杂芳环结构, 是一个优良的空穴传输单元; 二苯并呋喃是一个较好的电子传输单元; 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; 还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, 从而提高了其发光效率; 同时, 该材料的热稳定性也较好。

[0036] 另, 上述蓝光有机电致发光材料的制备方法, 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

[0037] 图 1 为实施例 1 制得的双极性蓝光磷光主体材料的热失重分析图;

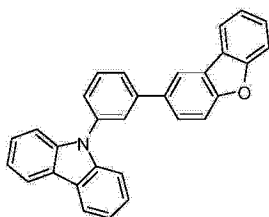
[0038] 图 2 为实施例 5 制得的有机电致发光器件结构示意图。

具体实施方式

[0039] 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 均从百灵威科技购买得到。

[0040] 实施例 1: 本实施例的双极性蓝光磷光主体材料, 为: 9-(3-(二苯并[b, d]呋喃-2-基)苯基)-9H-咔唑, 制备步骤如下:

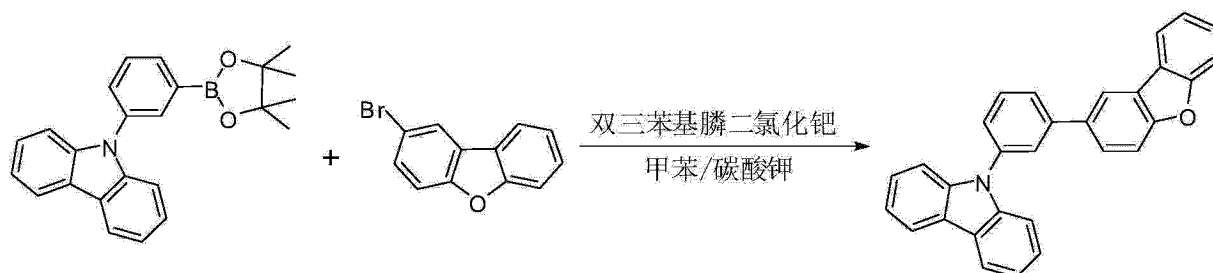
[0041]



[0042] 上述有机小分子的制备步骤如下:

[0043] 反应式如下所示:

[0044]

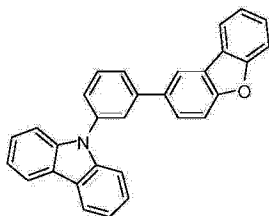


[0045] 在氩气保护下,9-(3-频哪醇硼酸酯苯基)-9H-咔唑(74mg,0.2mmol)、2-溴二苯并[b,d]呋喃(49mg,0.2mmol)加入盛有10ml甲苯溶剂的烧瓶中,充分溶解后将碳酸钾(2mL,2mol/L)溶液加入到烧瓶中,抽真空除氧并充入氩气,然后加入双三苯基膦二氯化钯(5.6mg,0.008mmol);将烧瓶加热到120℃进行Suzuki耦合反应24h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产物,粗产物采用体积比为10:1的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,将该晶体物质置于真空状态50℃环境中干燥24h后,得到所述双极性蓝光磷光主体材料。产率为77%。质谱: m/z 409.5 (M^+);元素分析(%) $C_{30}H_{19}NO$: 理论值 C88.00, H4.68, N3.42, O3.91;实测值:C88.07, H4.52, N3.51, O3.85。

[0046] 图1为实施例1制得的双极性蓝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所示,双极性蓝光磷光主体材料5%的热失重温度(T_d)是384℃。

[0047] 实施例2:本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,为:9-(3-(二苯并[b,d]呋喃-2-基)苯基)-9H-咔唑,制备步骤如下:

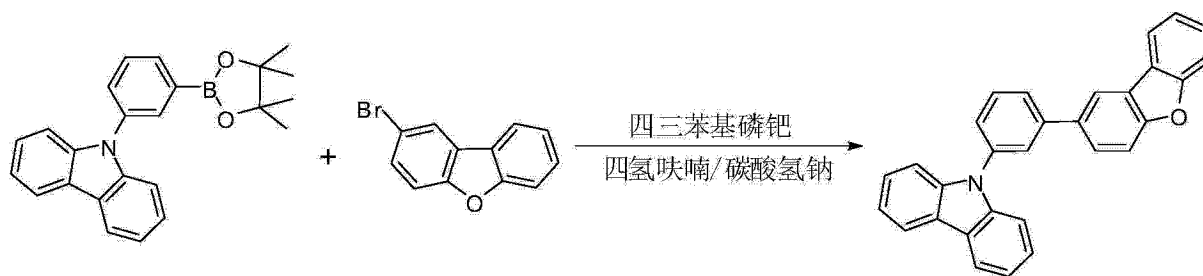
[0048]



[0049] 上述有机小分子的制备步骤如下:

[0050] 反应式如下所示:

[0051]

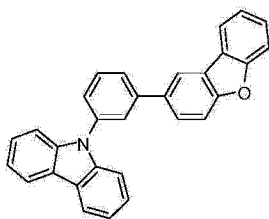


[0052] 氮气和氩气混合气保护下,将9-(3-频哪醇硼酸酯苯基)-9H-咔唑(111mg,0.3mmol)、2-溴二苯并[b,d]呋喃(81.2mg,0.33mmol)和15mL四氢呋喃加入50mL规格的两口瓶中,充分溶解后通入氮气和氩气的混合气排空气约20min后,然后将四三苯基膦钯(4mg,0.003mmol)加入其中,充分溶解后再加入碳酸氢钠(3mL,2mol/L)溶液。再充分通氮气和氩气的混合气排空气约10min后,将两口瓶加入到70℃进行Suzuki耦合反应48h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产物,粗产物采用体积比为10:1的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,将该晶体物质置于真空状态50℃环境中干燥24h后,得到所述双极性蓝光磷光主体材料。产率为84%。

[0053] 实施例3:本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,为:9-(3-(二苯并[b,d]呋喃-2-基)苯基)-9H-咔唑,制备步骤如下:

喃-2-基)苯基)-9H-咔唑,制备步骤如下:

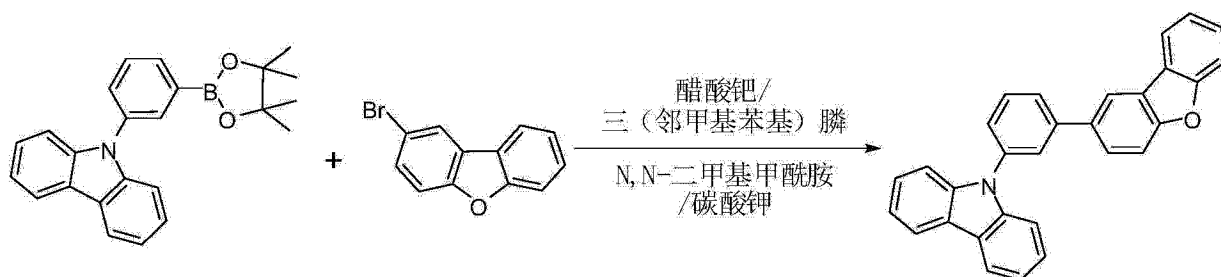
[0054]



[0055] 上述有机小分子的制备步骤如下:

[0056] 反应式如下所示:

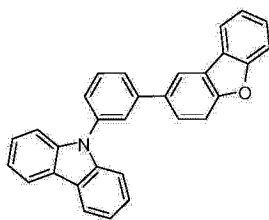
[0057]



[0058] 氮气保护下,9-(3-频哪醇硼酸酯苯基)-9H-咔唑(111mg,0.3mmol)、2-溴二苯并[b,d]呋喃(88.6mg,0.36mmol)、醋酸钯(3.5mg,0.015mmol)和三(邻甲基苯基)膦(21mg,0.06mmol)加入到盛有12mL的N,N-二甲基甲酰胺的烧瓶中,充分溶解后加入碳酸钾(3mL,2mol/L)溶液,随后往烧瓶中通氮气排空气约30min后;将烧瓶加热到130℃进行Suzuki耦合反应12h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产物,粗产物采用体积比为10:1的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,将该晶体物质置于真空状态50℃环境中干燥24h后,得到所述双极性蓝光磷光主体材料。产率为81%。

[0059] 实施例4:本实施例的双极性蓝光磷光主体材料,为:9-(3-(二苯并[b,d]呋喃-2-基)苯基)-9H-咔唑,制备步骤如下:

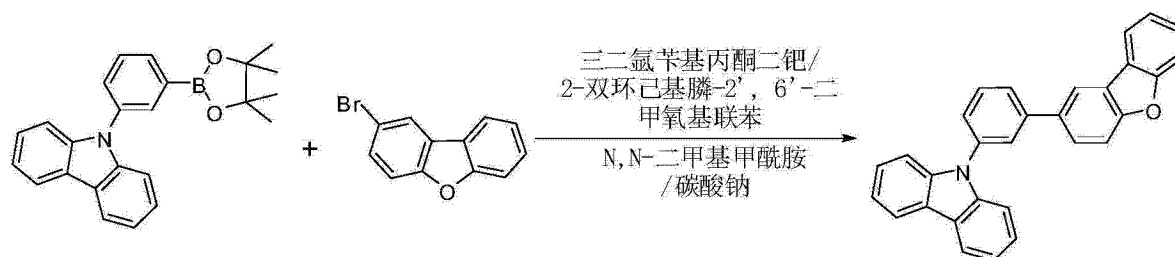
[0060]



[0061] 上述有机小分子的制备步骤如下:

[0062] 反应式如下所示:

[0063]



[0064] 氮气保护下,将 9-(3-频哪醇硼酸酯苯基)-9H-咔唑 (111mg, 0.3mmol)、2-溴二苯并[b,d]呋喃 (88.6mg, 0.36mmol)、三二氯苄基丙酮二钯 (9mg, 0.009mmol) 和 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯 (29mg, 0.072mmol) 加入到盛有 12mL 的 N,N-二甲基甲酰胺的烧瓶中,充分溶解后加入碳酸钠 (3mL, 2mol/L) 溶液。随后往烧瓶中通氮气排空气约 30min 后;将烧瓶加热到 90℃ 进行 Suzuki 耦合反应 36h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取三次,然后用无水硫酸镁干燥有机相后旋干,得到粗产物,粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合液为淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,将该晶体物质置于真空状态 50℃ 环境中干燥 24h 后,得到所述双极性蓝光磷光主体材料。产率为 87%。

[0065] 实施例 5:

[0066] 本实施例为有机电致发光器件,其以本发明制得的双极性蓝光磷光主体材料,即 9-(3-(二苯并[b,d]呋喃-2-基)苯基)-9H-咔唑作为发光层的主体材料。

[0067] 如图 2 所示,该有机电致发光器件包括由玻璃基底以及沉积在玻璃基底一表面的阳极层构成的衬底层 1 (用 ITO 表示)、空穴注入层 2 (材质为 PEDOT:PSS)、空穴传输层 3 (材质为 N,N'-二[(1-萘基)-N,N'-二苯基]-1,1'-联苯基-4,4'-二胺(NPD))、发光层 4 (材质为 9-(3-(二苯并[b,d]呋喃-2-基)苯基)-9H-咔唑(用 P 表示)掺杂 10% 质量百分数的双(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,表示为 P:FIrpic)、电子传输层 5 (材质为 8-羟基喹啉铝(Alq3)),电子注入层 6 (材质为 LiF) 以及阴极层 7 (材质为 Al)。

[0068] 该有机电致发光器件制作的具体方法为:

[0069] 首先,在经过清洗的衬底层的阳极层(ITO)旋涂 PEDOT:PSS,干燥,制得空穴注入层;

[0070] 其次,采用热蒸镀工艺,在空穴注入层表面依次蒸镀空穴传输层(NPD)、发光层、电子传输层(Alq3),电子注入层(LiF)以及阴极层(Al);

[0071] 待上述工艺完后,制得有机电致发光器件。

[0072] 该有机电致发光器件的结构可以表示为:ITO (150nm)/PEDOT:PSS(30nm)/NPD(40nm)/P:FIrpic (30nm)/Alq3(35nm)/LiF(1.5nm)/Al(150nm);其中,括号内数值表示各功能层的厚度。

[0073] 对该有机电致发光器件的电流-亮度-电压特性进行测试,测试是由带有校正过得硅光电二极管的 Keithley 源测量系统(Keithley2400SourceMeter、Keithley2000Currentmeter)完成的;测试结果为:有机电致发光器件的启动电压为 4.0V,在 1000cd/m² 的亮度下,流明效率为 7.5lm/W。

[0074] 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,但不能因此而理解为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。

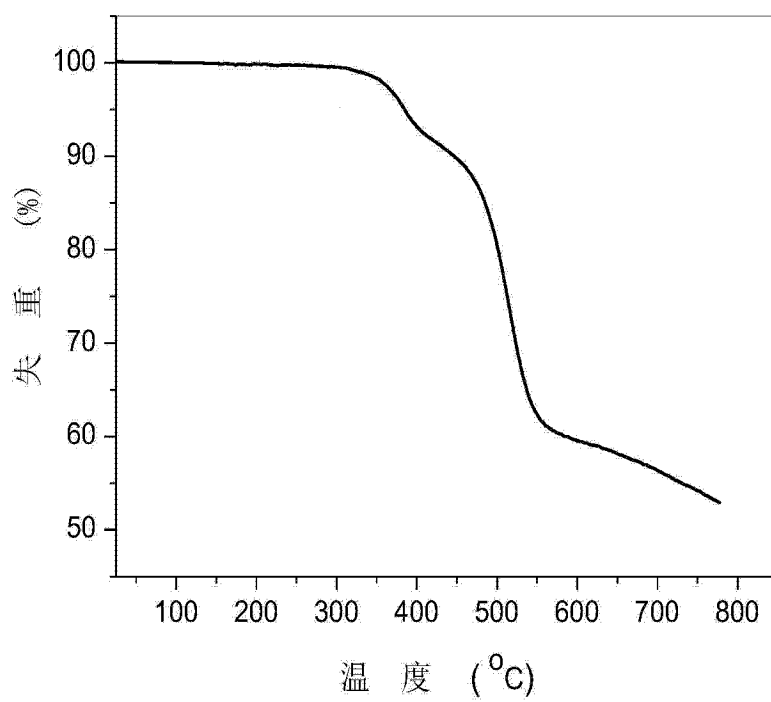


图 1

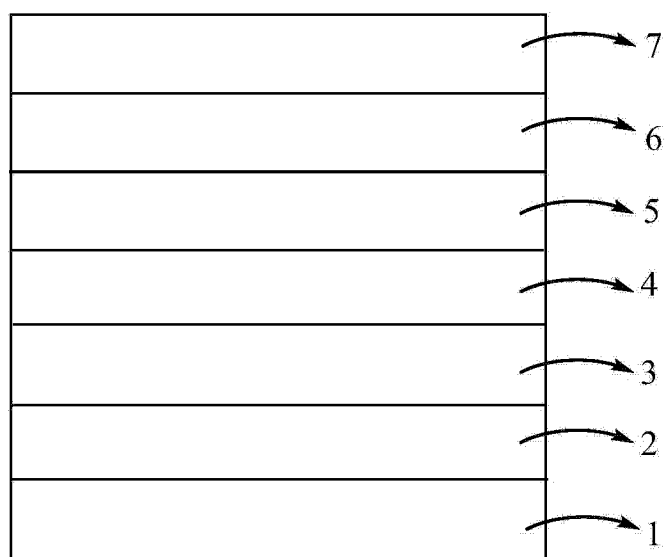


图 2

专利名称(译)	双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN104560018A	公开(公告)日	2015-04-29
申请号	CN201310505237.0	申请日	2013-10-23
[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 C07D405/10 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明为有机电致发光材料领域，其公开了一种双极性蓝光磷光主体材料及其制备方法和应用；该材料的结构式为：本发明提供的双极性蓝光磷光主体材料中，具有双极性载流子传输能力，咔唑为氮杂芳环结构，是一个优良的空穴传输单元；二苯并呋喃是一个较好的电子传输单元；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；还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，从而提高了其发光效率。

