



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103911145 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 09

(21) 申请号 201410073436. 3

(22) 申请日 2014. 02. 28

(71) 申请人 烟台万润精细化工股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市开发区五指山路
11 号

(72) 发明人 张学衡 高自良 盛磊 肖立新
陈志坚 龚旗煌

(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 杨立

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 519/00 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

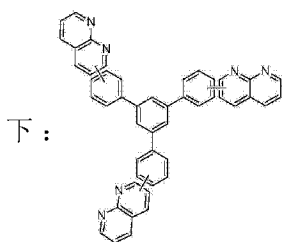
权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称

一种新型 OLED 电子传输材料及其应用

(57) 摘要

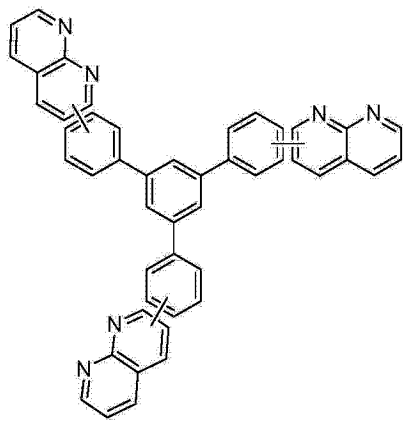
本发明涉及一种新型 OLED 电子传输材料及其在有机电致发光器件中的应用, 结构式如下:



本发明采用扭曲结构

1, 3, 5- 三苯基苯基团连接具有电子传输性能的
萘啶基团, 使整个分子成非平面结构, 避免分子间
聚集和相互作用, 具有较高的能带。

1. 一种新型 OLED 电子传输材料,其特征在于:所述新型 OLED 电子传输材料的结构式如下:

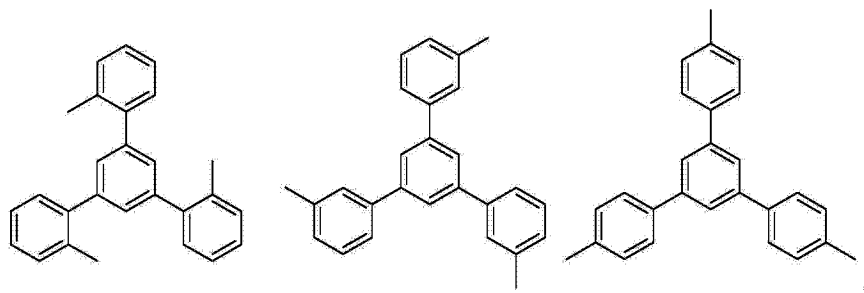


其中,

;

所述萘啶基团中的氮的位置为 1 至 8 位中的任意一位。

2. 根据权利要求 1 所述的新型 OLED 电子传输材料,其特征在于:所述萘啶基团与 1, 3, 5- 三苯基苯的连接位置为邻位、间位或对位中的任意一种,结构式如下:



3. 根据权利要求 1 所述的新型 OLED 电子传输材料,其特征在于:所述萘啶基团中的氮的位置为 1 位或 8 位。

4. 一种根据权利要求 1 至 3 任一项所述的新型 OLED 电子传输材料在有机电致发光器件中的应用。

一种新型 OLED 电子传输材料及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种新型 OLED 电子传输材料及其在有机电致发光器件中的应用,具体涉及萘啶与 1,3,5-三苯基苯结构单元的小分子 OLED 材料以及该材料在有机电致发光器件中的应用。

背景技术

[0002] 近年来,有机发光二极管(organic light emitting diode, OLED)成为国内外非常热门的新兴平面显示器产品。与传统液晶相比,有机发光二极管(OLED)具有自发光、广视角、响应速度快、可实现柔性显示等诸多优点,这使其成为下一代显示技术的最有利竞争者,受到人们极大的关注。经过二十余年的不断发展,现如今,已经有多种基于 OLED 显示技术的商品实现了产业化。尽管如此,有机电致发光器件依旧存在着寿命短,效率低等诸多问题,有待人们作进一步的探索。

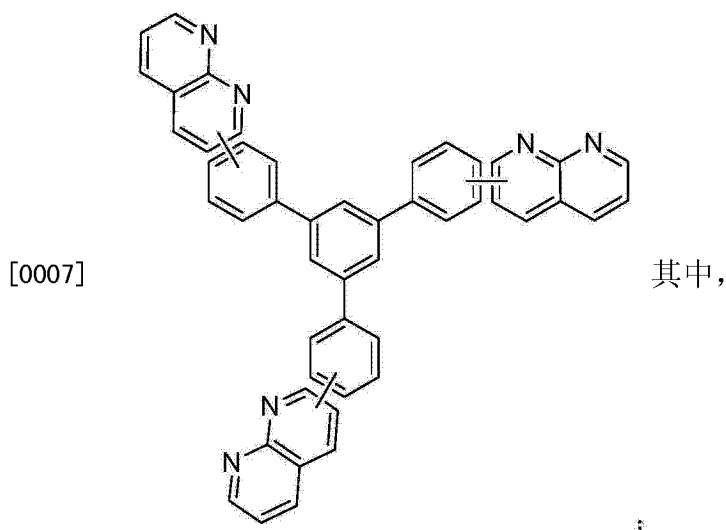
[0003] 目前,绿光和红光材料的性能已经非常出色,可以达到商品化的要求,而蓝光材料的研究则相对比较薄弱,这也制约着基于红绿蓝三原色发光的 OLED 全彩显示的发展。一般来说,由于蓝光材料具有较宽的带隙,很难同时满足蓝光材料对高效率和高色纯度的要求。如何做好这两个方面的平衡,成为开发优秀蓝光材料的关键。

[0004] 良好的电子传输材料能够明显提升有机电致发光器件的性能。良好的电子传输材料要具有稳定性、高的电子移动率。其中稳定性包括热稳定性、光稳定性、可逆的氧化还原性。目前, OLED 常采用的电子传输材料(如 Alq_3 、TPBi)的电子迁移率都不是太好(10^{-5} – $10^{-6} \text{cm}^2/\text{Vs}$)。虽然已经开发出许多应用于电致发光器件的电子传输材料,但是能同时兼具稳定性与高电子迁移率的电子传输材料还不多见。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种能够有效改善器件的效率的新型 OLED 电子传输材料及其应用。

[0006] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种新型 OLED 电子传输材料,结构式如下:



[0008] 所述萘啶基团中的氮的位置为 1 至 8 位中的任意一位。

[0009] 本发明的有益效果是：

[0010] 1、本发明采用扭曲结构 1,3,5-三苯基苯基团连接具有电子传输性能的萘啶基团,使整个分子成非平面结构,避免分子间聚集和相互作用,具有较高的能带；

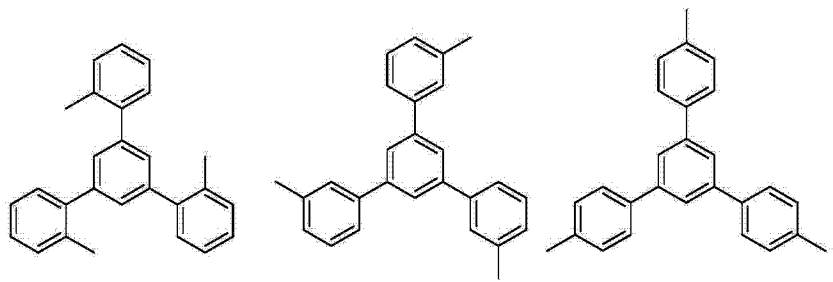
[0011] 2、本发明具有较好的热稳定性,其中 m-DNPP 分解温度大于 350℃；

[0012] 3、以本发明作为 OLED 器件的电子传输层,Alq₃ 作为发光层时,器件的最大亮度 1340cd/m²,最大电流效率 0.57cd/A,CIE 坐标位于 (0.34,0.54)。

[0013] 在上述技术方案的基础上,本发明还可以做如下改进。

[0014] 进一步,所述萘啶基团与 1,3,5-三苯基苯的连接位置为邻位、间位或对位中的任意一种,结构式如下：

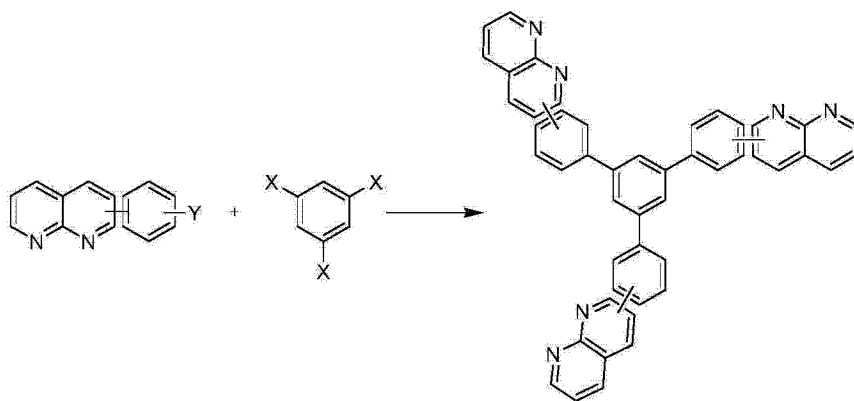
[0015]



[0016] 进一步,所述萘啶基团中的氮的位置为 1 位或 8 位。

[0017] 本发明所述电子传输材料制备依照下述合成路线实现：

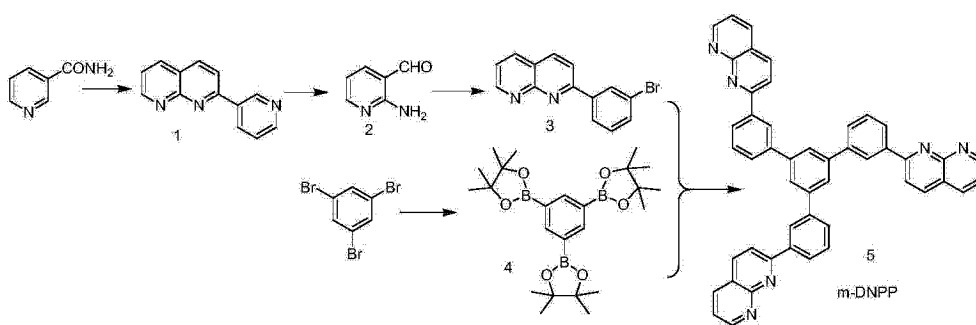
[0018]



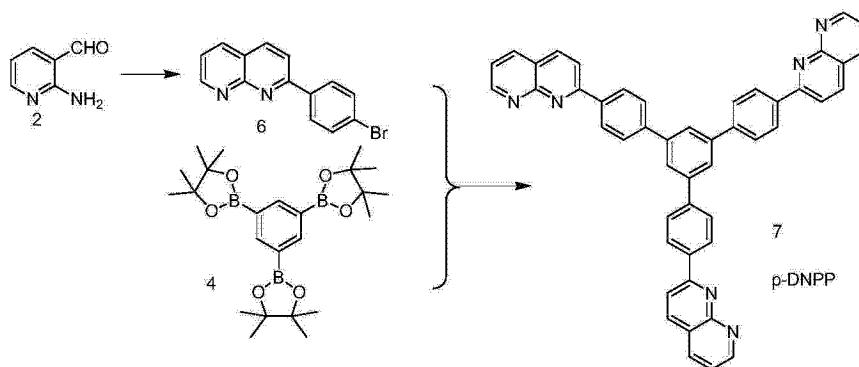
[0019] 其中, X 为卤素或者硼酸酯, Y 为卤素或者硼酸酯。

[0020] 以电子传输材料 m-DNPP、p-DNPP 为例, 制备反应流程如下:

[0021]



式 (a)



式 (b)

[0022] 上述带有编号 1 ~ 7 的结构式分别对应为化合物 1 ~ 化合物 7, 其中, 化合物 5 为 m-DNPP、化合物 7 为 p-DNPP。

[0023] 上述电子传输材料的制备方法, 包括如下步骤:

[0024] 通过 1, 3, 5- 苯三硼酸频哪醇酯和 2-(3- 溴苯)-1, 8- 萘啶或者 2-(4- 溴苯)-1, 8- 萘啶的交叉偶联反应制备 m-DNPP 或者 p-DNPP;

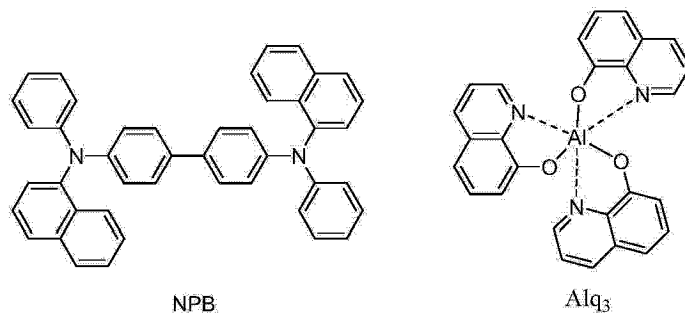
[0025] 其中, 交叉偶联反应一般是在氮气或惰性气体的保护下进行, 以四 (三苯基磷) 钯或醋酸钯为催化剂, 以甲苯和碳酸钾或者碳酸钠的水溶液混合液为溶剂, 80 ~ 90℃ 回流 6 ~ 12 小时。

[0026] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下: 一种根据上述的新型 OLED 电子传输

材料在有机电致发光器件中的应用。

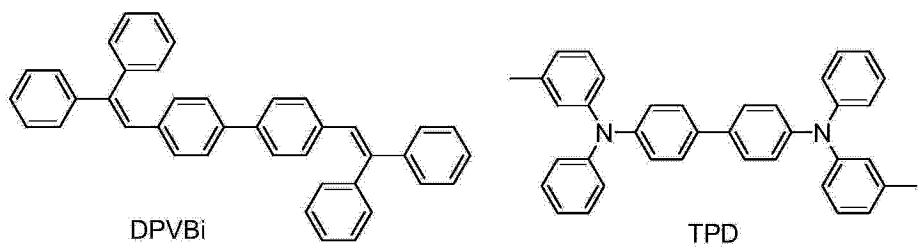
[0027] 所制备的有机电致发光器件一般包括依次叠加的 IT0 (氧化铟锡) 导电玻璃衬底 (阳极)、空穴传输层 (NPB), 发光层 (Alq_3)、电子传输层、电子注入层 (LiF) 和阴极层 (Al)。所有功能层均采用真空蒸镀工艺。该器件中所用到的一些有机化合物的分子结构式如下所示:

[0028]



[0029] 当然, 本发明器件的功能层并不限于使用上述材料, 这些材料可以用其他材料代替, 比如发光层可用 DPVBi 等代替, 空穴传输层可以用 TPD 等代替。这些材料的分子结构式如下所示:

[0030]



附图说明

[0031] 图 1 为根据实施例 1 制备的 m-DNPP 在氯仿溶液中的紫外 - 可见吸收光谱;

[0032] 图 2 为实施例 1 中 m-DNPP 在氯仿溶液中荧光发射光谱;

[0033] 图 3 为实施例 1 中 m-DNPP 作为有机电致发光器件的电子传输层, 器件的电压 - 亮度曲线;

[0034] 图 4 为实施例 1 中 m-DNPP 作为有机电致发光器件的电子传输层, 器件的电压 - 电流密度曲线;

[0035] 图 5 为实施例 1 中 m-DNPP 作为有机电致发光器件的电子传输层, 器件的电流效率 - 电流密度曲线;

[0036] 图 6 为实施例 1 中 m-DNPP 作为有机电致发光器件的电子传输层, 器件的功率效率 - 电流密度曲线;

[0037] 图 7 为实施例 1 中 m-DNPP 作为有机电致发光器件的电子传输层, $100\text{cd}/\text{m}^2$ 时的归一化电致发光光谱图;

[0038] 图 8 为根据实施例 2 制备的 p-DNPP 在氯仿溶液中的紫外 - 可见吸收光谱;

[0039] 图 9 为根据实施例 2 制备的 p-DNPP 在氯仿溶液中的荧光发射光谱。

具体实施方式

[0040] 以下结合附图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。

[0041] 实施例 1

[0042] 电子传输材料 m-DNPP 的制备

[0043] 1) 2-氨基-3-吡啶甲醛(化合物 2)的合成

[0044] 依次向三口烧瓶中加入烟酰胺(73g, 0.6mol)、磺酸铵(103g, 0.9mol), 加热至 150℃ 熔化后, 缓慢升温至 200℃, 随反应进行体系慢慢固化, 保温反应 12 小时; 自然冷却至室温, 加入 1000ml 水除去水溶性杂质, 过滤, 得到的粗品再使用 200ml 的乙醚搅拌除去有机杂质, 过滤得到微黄色固体即为化合物 1, 收率: 20%。

[0045] 将得到的产品加入到 200ml 的 2M 的稀盐酸中, 回流搅拌 6 小时, 降至室温; 用氢氧化钠溶液将体系调节到中性后, 过滤, 得到的滤液使用乙酸乙酯萃取, 有机相水洗至中性后, 无水硫酸钠干燥过滤, 旋蒸除去溶剂得到粗品; 硅胶柱层析, 淋洗剂用 $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{二氯甲烷}}=5:1$ 提纯分离, 得到淡黄色结晶粉末 2-氨基-3-吡啶甲醛, 收率 75%。

[0046] 2) 2-(3-溴苯)-1, 8-萘啶(化合物 3)的合成

[0047] 依次向三口烧瓶中加入 2-氨基-3-吡啶甲醛(1.83g, 0.015mol)、3-溴乙酰基苯(3.28g, 0.0165mol)、100ml 无水乙醇搅拌溶解; 加入甲醇钠(1.62g, 0.03mol), 氮气保护下回流搅拌反应 8 小时, TLC 监测原料 2-氨基-3-吡啶甲醛反应完全后降温, 加水淬灭; 氯仿萃取, 有机相水洗至中性后, 无水硫酸钠干燥过滤, 旋蒸除去溶剂得到粗品; 硅胶柱层析, 淋洗剂用 $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{二氯甲烷}}=3:1$ 提纯分离, 得到白色固体即为 2-(3-溴苯)-1, 8-萘啶, 收率 63%。

[0048] 3) 1, 3, 5-苯三硼酸频哪醇酯(化合物 4)的合成

[0049] 向三口瓶中加入 1, 3, 5-均三溴苯(6.3g, 0.02mol)、联硼酸频哪醇酯(20.3g, 0.08mol)、乙酸钾(5.88g, 0.06mol)、甲苯 170ml, 搅拌溶解; 置换氮气后加入 $\text{Pd(dppf)}\text{Cl}_2$ (150mg, 0.2mmol), 氮气保护下回流反应 12 小时, TLC 检测原料均三溴苯反应完全; 降温至室温后, 抽滤, 滤液水洗至中性, 无水硫酸钠干燥过滤, 旋蒸除去溶剂得到粗品; 硅胶柱层析, 淋洗剂 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{二氯甲烷}}=3:1$ 提纯分离, 得到白色晶体即为 1, 3, 5-苯三硼酸频哪醇酯, 收率 73%。

[0050] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}, \delta): 8.361(\text{s}, 3\text{H}), 1.332(\text{s}, 36\text{H})$ 。

[0051] 高分辨质谱: 分子式 $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{B}_3\text{O}_6$, 分子量: 456.30; 测试值: $[\text{M}+\text{H}^+]: 457.3110$, $[\text{M}+\text{NH}_4^+]: 474.3376$ 。

[0052] 4) 电子传输材料 m-DNPP 的合成(化合物 5)

[0053] 向三口烧瓶中加入 2-(3-溴苯)-1, 8-萘啶(2.56g, 9mmol)、1, 3, 5-苯三硼酸频哪醇酯(1.28g, 2.8mmol), 随后加入 100ml 甲苯和 100ml 碳酸钠水溶液(2mol/L); 氮气保护下, 搅拌加入 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ (102mg, 0.088mmol), 回流状态下反应 6 小时; 反应完毕后过滤得到黄色固体, 滤液分层有机层水洗至中性; 将滤饼与有机相合并, 过中性氧化铝柱, 淋洗剂 $V_{\text{氯仿}}:V_{\text{乙醇}}=10:1$ 提纯分离, 得到淡黄色固体, 收率 63%, 使用氯仿进行重结晶得到白色固体。

[0054] $^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3, \text{TMS}, \delta): 9.135-9.147(\text{q}, J=2.0\text{Hz}, 3\text{H}), 8.656(\text{s}, 3\text{H}), 8.382-8.398(\text{d}, J=8.0\text{Hz}, 3\text{H}), 8.279-8.296(\text{d}, J=8.5\text{Hz}, 3\text{H}), 8.203-8.222(\text{dd}, J=1.5\text{Hz},$

$J=8.0\text{Hz}$, 3H), $8.138\text{--}8.155$ (d, $J=8.5\text{Hz}$, 3H), 8.034 (s, 3H), $7.895\text{--}7.911$ (d, $J=8.0\text{Hz}$, 3H), $7.670\text{--}7.700$ (t, $J=7.5\text{Hz}$, 3H), $7.465\text{--}7.490$ (m, 3H)。

[0055] 高分辨质谱:分子式 $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{N}_6$, 分子量:690.25; $[\text{M}+\text{H}^+]$:691.2506。

[0056] 实施例 2

[0057] 电子传输材料 p-DNPP 的制备

[0058] 1) 2-(4-溴苯)-1,8-萘啶的合成

[0059] 依次向三口烧瓶中加入 2-氨基-3-吡啶甲醛(2.44g, 0.02mol)、4-溴乙酰基苯(4.18g, 0.021mol)、120ml 无水乙醇, 搅拌溶解; 加入甲醇钠(2.16g, 0.04mol), 氮气保护下回流搅拌反应 8 小时, TLC 监测原料 2-氨基-3-吡啶甲醛反应完全后降温, 加水淬灭; 氯仿萃取, 有机相水洗至中性, 无水硫酸钠干燥过滤, 旋蒸除去溶剂得到粗品; 过中性氧化铝柱, 淋洗剂用 $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{氯仿}}=3:1$ 提纯分离, 得到白色固体即为 2-(3-溴苯)-1,8-萘啶, 收率 77%。

[0060] 2) 电子传输材料 p-DNPP 的合成(化合物 7)

[0061] 依次向三口烧瓶中加入 2-(4-溴苯)-1,8-萘啶(2.56g, 9mmol)、1,3,5-苯三硼酸频哪醇酯(1.28g, 2.8mmol)、100ml 甲苯、100ml 碳酸钾水溶液(2mol/L); 氮气保护下, 搅拌加入 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (102mg, 0.088mmol), 回流状态下反应 8 小时; 反应完毕后过滤得到黄棕色固体, 使用大量氯仿溶解过滤得到滤液, 滤液水洗至中性, 无水硫酸钠干燥过滤, 旋蒸除去溶剂得到微黄色固体, 使用氯仿/乙醇重结晶得到类白色固体, 收率 63%。

[0062] ^1H NMR(CDCl_3 , TMS, δ): 9.168–9.176 (t, $J=2.0\text{Hz}$, 3H), 8.498–8.514 (d, $J=8.0\text{Hz}$, 6H), 8.294–8.311 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 3H), 8.236–8.239 (d, $J=1.5\text{Hz}$, 3H), 8.114–8.131 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 3H), 8.006 (s, 3H), 7.939–7.956 (d, $J=8.5\text{Hz}$, 6H), 7.485–7.501 (q, $J=4\text{Hz}$, 3H)。

[0063] 高分辨质谱:分子式 $\text{C}_{48}\text{H}_{30}\text{N}_6$, 分子量:690.25; 测试值: $[\text{M}+\text{H}^+]$:691.2506。

[0064] 实施例 3

[0065] 电子传输材料 m-DNPP 在有机电致发光器件中的应用

[0066] 本实施例按照下述方法制备有机电致发光器件:

[0067] a) 清洗 ITO (氧化铟锡) 玻璃: 分别用去离子水、丙酮、无水乙醇超声清洗 ITO 玻璃各 2 小时, 然后在等离子体清洗器中处理 5 分钟;

[0068] b) 在阳极 ITO 玻璃上真空蒸镀或者溶液成膜空穴传输层 NPB, 厚度为 50nm;

[0069] c) 在空穴传输层 NPB 之上, 真空蒸镀发光层 Alq_3 , 厚度为 30nm;

[0070] d) 在发光层 Alq_3 之上, 真空蒸镀电子传输层 m-DNPP, 厚度为 30nm;

[0071] e) 在电子传输层 m-DNPP 之上, 真空蒸镀电子注入层 LiF, 厚度 1nm;

[0072] f) 在电子注入层 LiF 之上, 真空蒸镀阴极 Al, 厚度为 100nm。

[0073] 器件的结构为 ITO/NPB(50nm)/ Alq_3 (30nm)/m-DNPP(30nm)/LiF(1nm)/Al(100nm)。以实施例 1 制备的 m-DNPP 在氯仿溶液中的紫外-可见吸收光谱如图 1 所示; m-DNPP 在氯仿溶液中荧光发射光谱如图 2 所示; 以实施例 1 制备的 m-DNPP 作为该器件的电子传输层, 该器件的电压-亮度曲线如图 3 所示, 电压-电流密度曲线如图 4 所示, 电流效率-电流密度曲线如图 5 所示, 功率效率-电流密度如图 6 所示。器件的启亮电压为 8.5V, 最大亮度 $1340\text{cd}/\text{m}^2$, 最大电流效率 $0.57\text{cd}/\text{A}$ 。图 7 为该器件在 $100\text{cd}/\text{m}^2$ 时的电致发光光谱图, CIE 坐标位于 (0.34, 0.54)。

[0074] 根据实施例 2 制备的 p-DNPP 在氯仿溶液中的紫外-可见吸收光谱如图 8 所示;

p-DNPP 在氯仿溶液中的荧光发射光谱如图 9 所示。

[0075] 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。

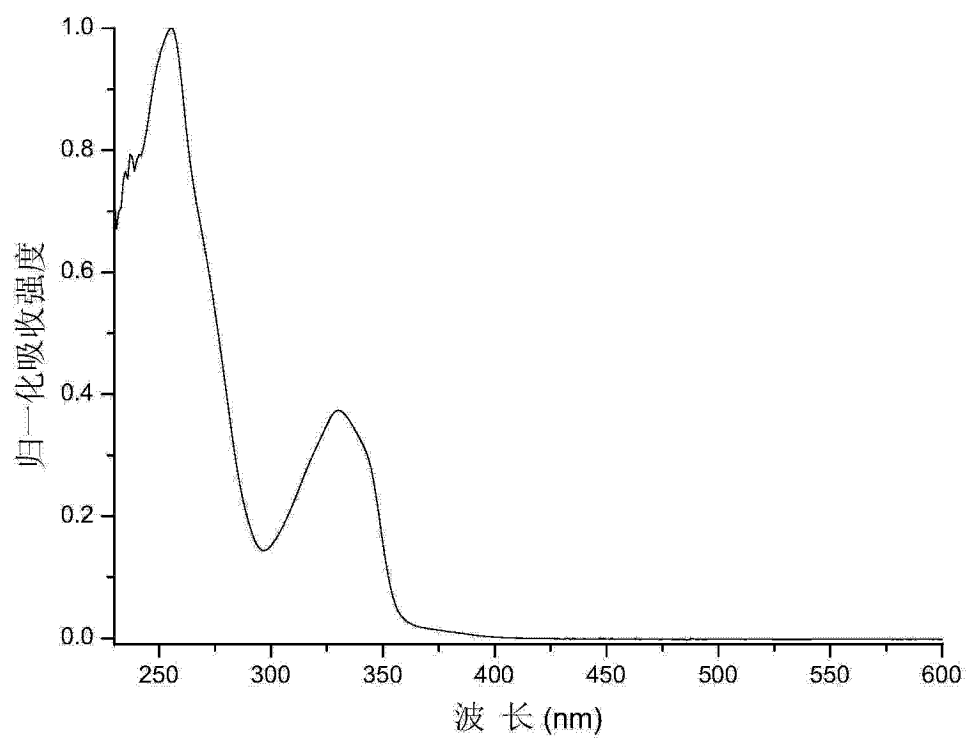


图 1

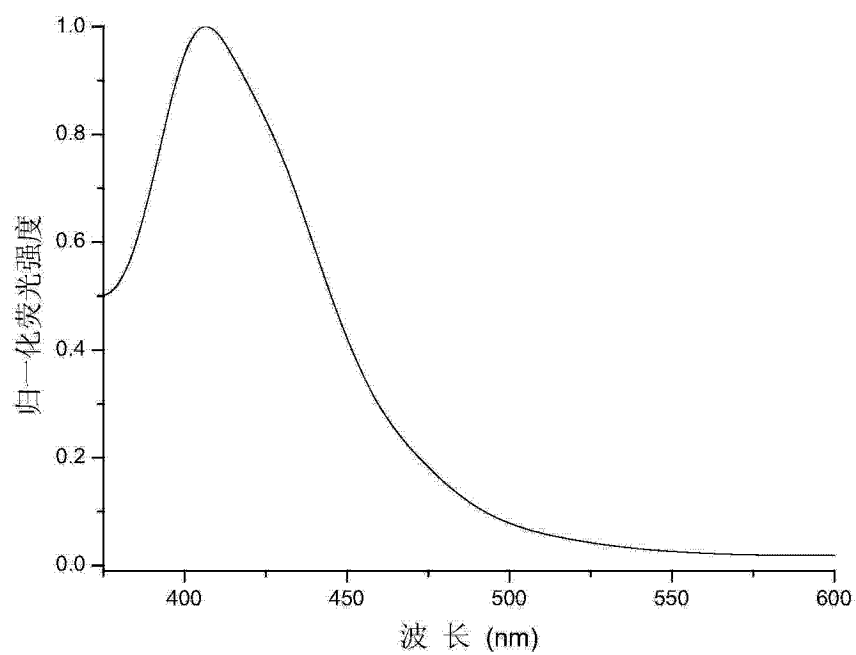


图 2

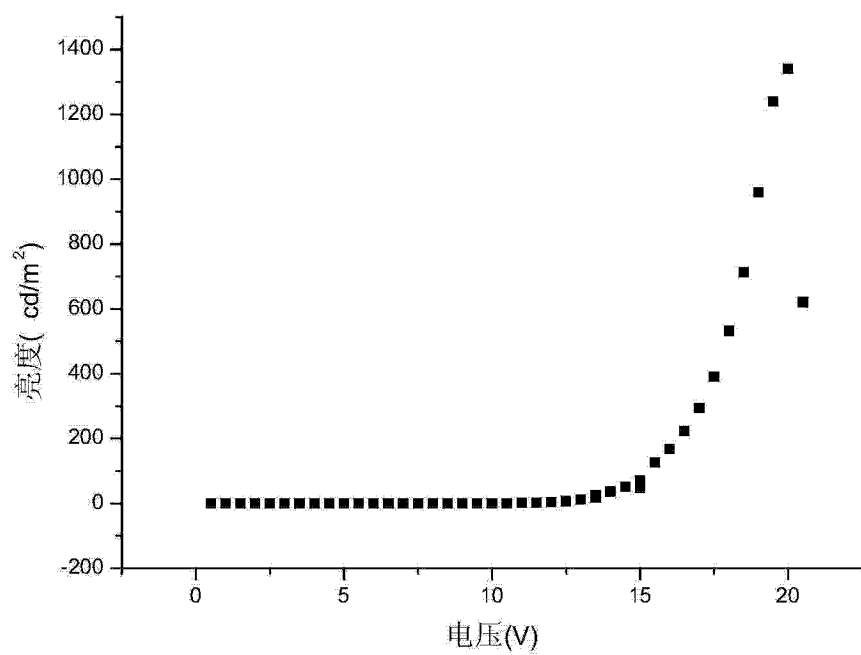


图 3

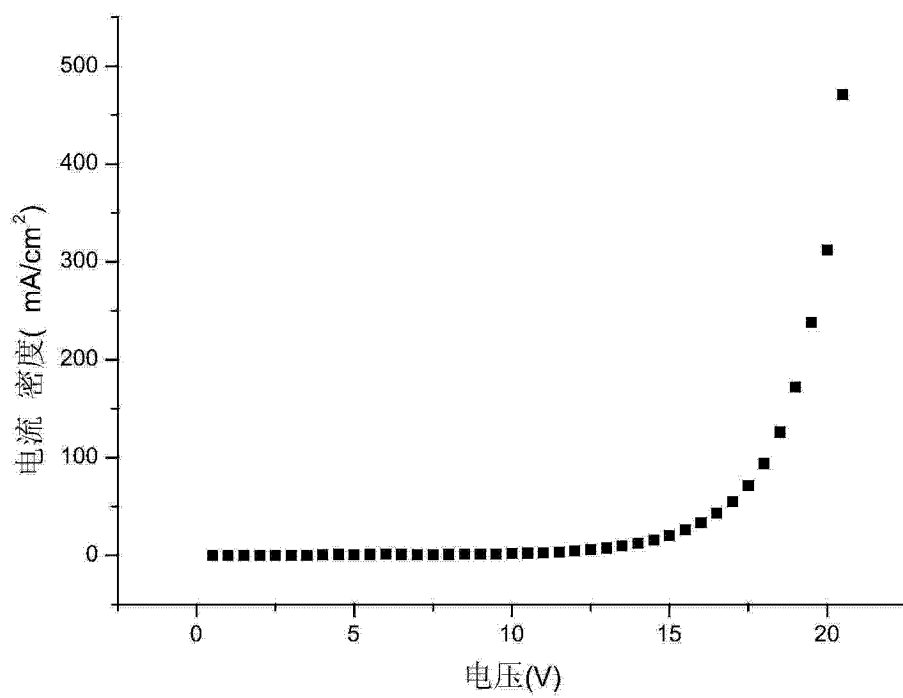


图 4

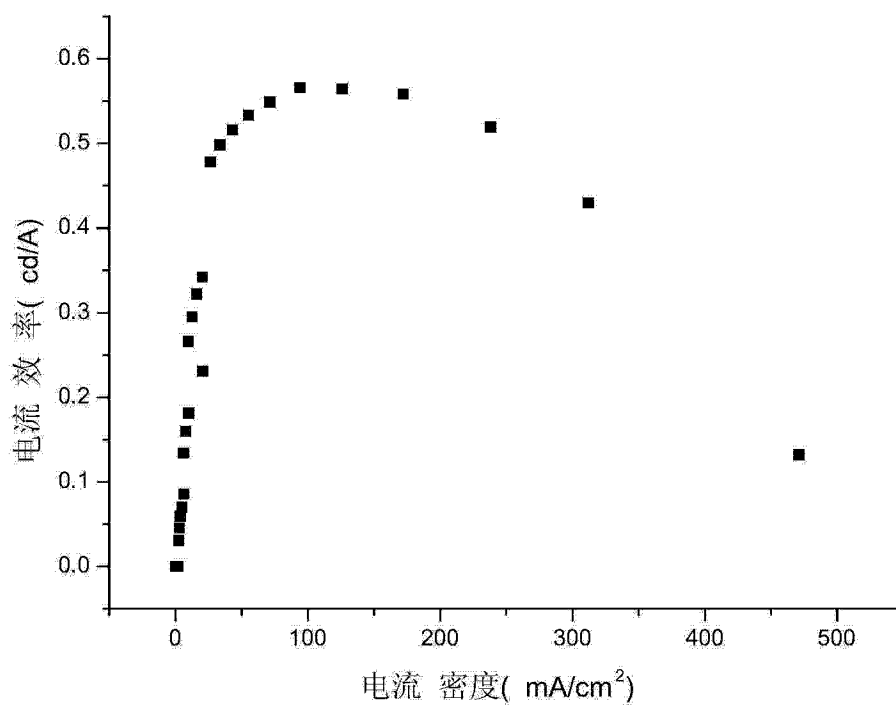


图 5

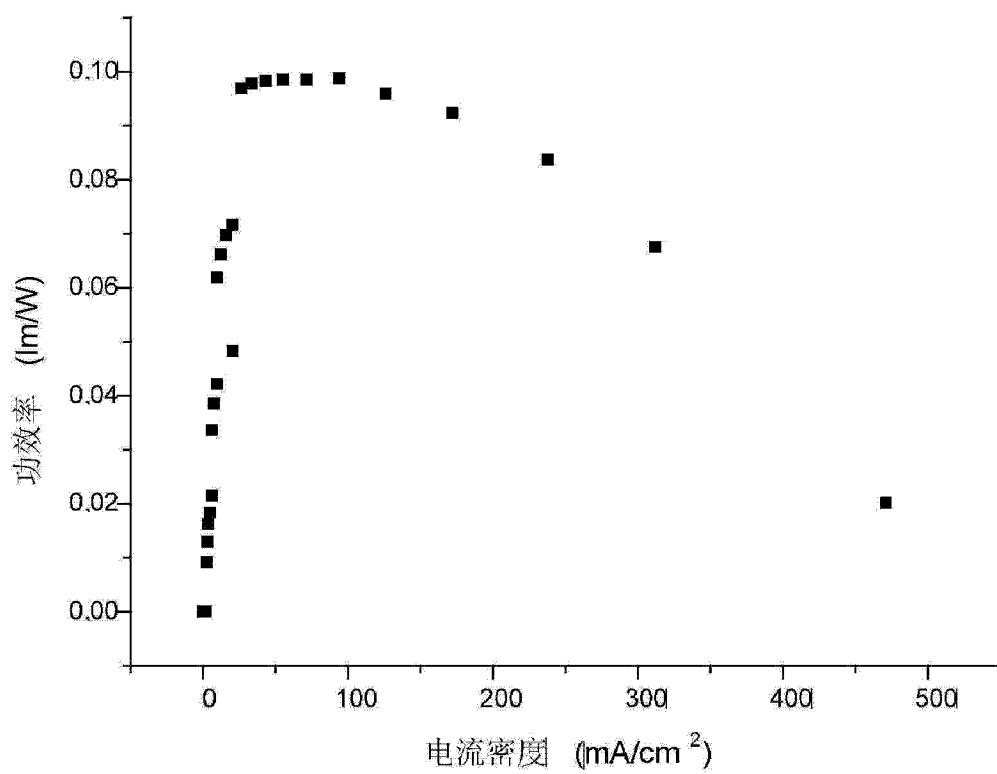


图 6

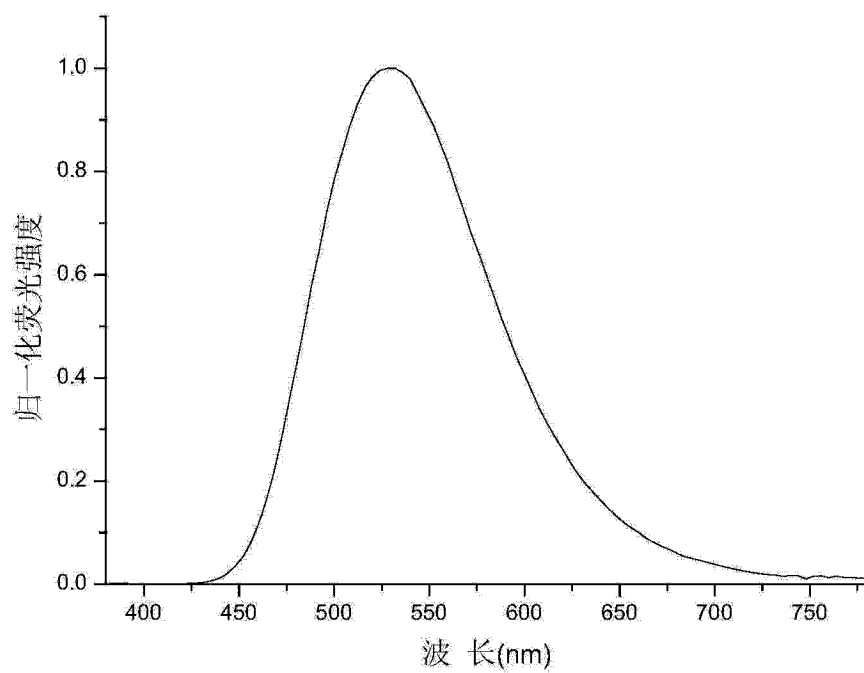


图 7

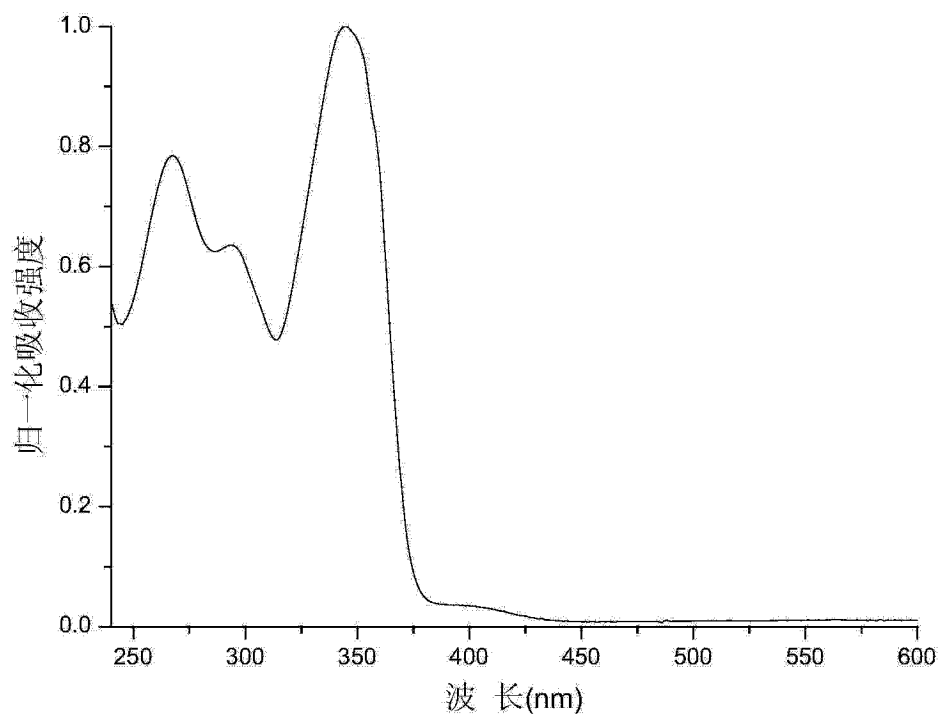


图 8

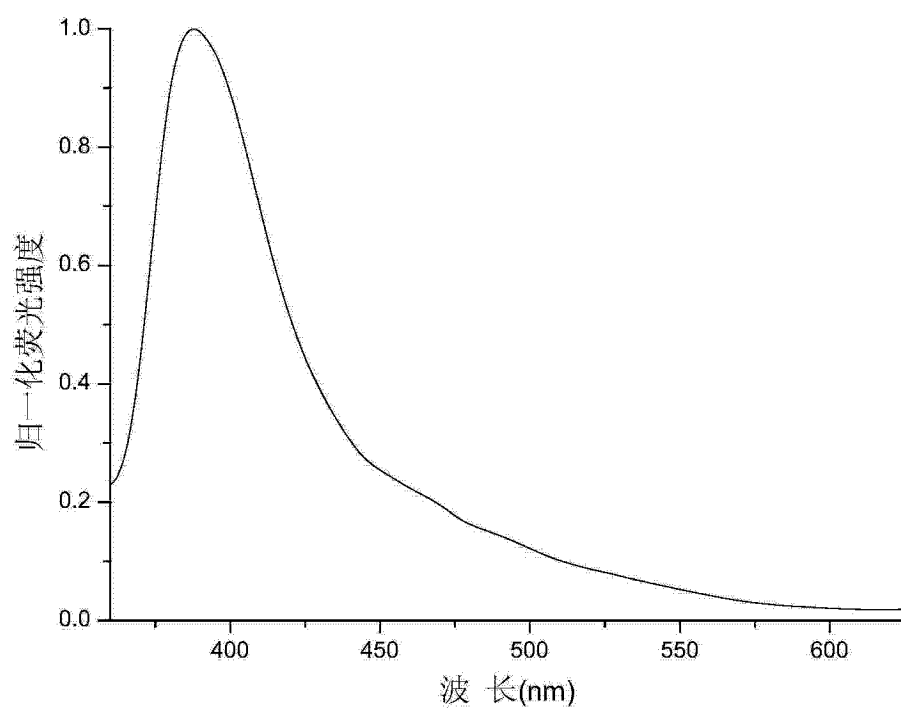


图 9

专利名称(译)	一种新型OLED电子传输材料及其应用		
公开(公告)号	CN103911145A	公开(公告)日	2014-07-09
申请号	CN201410073436.3	申请日	2014-02-28
申请(专利权)人(译)	烟台万润精细化工股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	烟台万润精细化工股份有限公司		
[标]发明人	张学衡 高自良 盛磊 肖立新 陈志坚 龚旗煌		
发明人	张学衡 高自良 盛磊 肖立新 陈志坚 龚旗煌		
IPC分类号	C09K11/06 C07D519/00 H01L51/54		
代理人(译)	杨立		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种新型OLED电子传输材料及其在有机电致发光器件中的应用，结构式如下：本发明采用扭曲结构1,3,5-三苯基苯基团连接具有电子传输性能的苯胺基团，使整个分子成非平面结构，避免分子间聚集和相互作用，具有较高的能带。

