



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104211909 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 17

(21) 申请号 201310206916. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 05. 29

C08G 61/02 (2006. 01)

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

C07C 211/54 (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

C07C 209/68 (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

H01L 51/54 (2006. 01)

(72) 发明人 周明杰 张振华 王平 黄辉

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

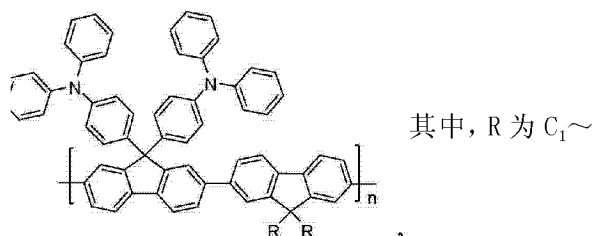
代理人 郝传鑫 熊永强

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

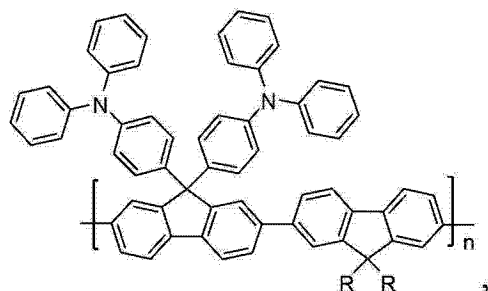
一种有机半导体材料、制备方法和电致发光器件

(57) 摘要

本发明提供了一种有机半导体材料，
所述有机半导体材料的化学式如下所示：

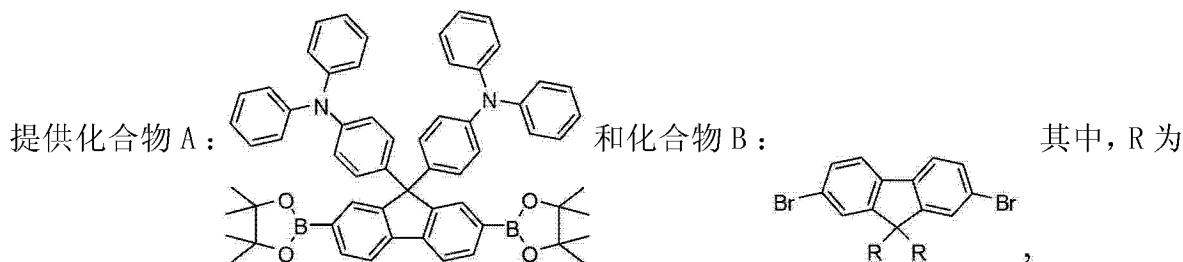
C_{20} 的烷基, n 为 10 ~ 100 的整数, 本发明提供有机半导体材料的空穴迁移率为 $10^{-4} \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 数量级, 还具有较高的三线态能级, 三线态能级大于 2.7eV, 有效的防止发光过程中能量回传给主体材料, 大大提高发光效率, 该有机半导体材料可作为蓝光磷光主体材料。该有机半导体材料采用了较简单的合成路线, 减少了工艺流程, 原材料价廉易得, 制造成本得到降低。

1. 一种有机半导体材料,其特征在于,所述有机半导体材料的化学式如下所示:

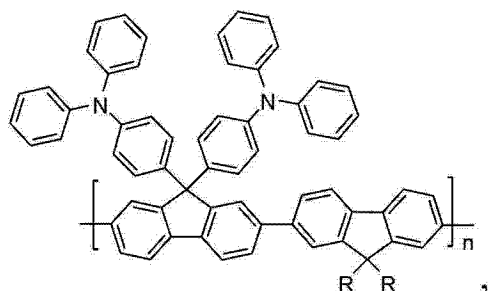


其中,R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基,n 为 10 ~ 100 的整数。

2. 一种有机半导体材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:



$C_1 \sim C_{20}$ 的烷基;在惰性气氛下,将化合物 A 与化合物 B 按照摩尔比为 1:1 ~ 1:1.2 添加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中,在 70 ~ 130℃ 下进行 Suzuki 耦合反应 12 ~ 96 小时,所述催化剂为有机钯或为有机钯与有机磷配体的混合物,得到如下结构式表示的有机半导体材料 P:



其中,n 为 10 ~ 100 的整数。

3. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,还包括将有机半导体材料 P 进行分离纯化的步骤,所述分离纯化步骤如下:向所述化合物 A 和化合物 B 进行 Suzuki 耦合反应后的溶液中加入甲醇沉析并过滤,将过滤得到的固体依次用甲醇和正己烷进行抽提,将经过抽提后的固体用氯仿抽提,收集氯仿溶液后蒸发溶剂得到纯化后的有机半导体材料 P。

4. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂选自甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

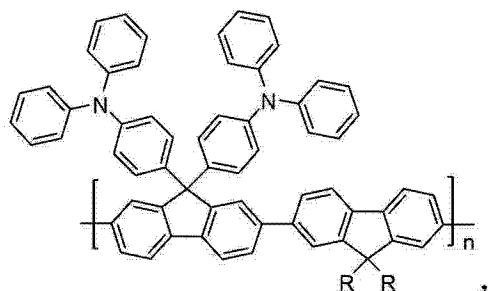
5. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述碱溶液选自碳酸钠溶液、碳酸钾溶液及碳酸氢钠溶液中的至少一种,所述碱溶液中的溶质与化合物 A 的摩尔比为 20:1 ~ 50:1。

6. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述有机钯为双三苯基膦二氯化钯、四三苯基膦钯、醋酸钯或三二亚苄基丙酮二钯,所述有机磷配体为三叔丁基膦、三邻甲苯基膦或 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯,所述有机钯与所述有机磷配体的摩尔比为 1:4 ~ 1:8。

7. 如权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述催化剂中的有机钯与所述化合物 A

的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

8. 一种电致发光器件,其特征在于,包括依次层叠的具有阳极的衬底、发光层以及阴极层,所述发光层为主体材料和客体材料的混合物,其中主体材料如下所示的有机半导体材料:



其中,R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基,n 为 10 ~ 100 的整数,

客体材料为三 [1- 苯基异喹啉 -C2, N] 铱、双 (4, 6- 二氟苯基吡啶 -N, C2) 吡啶甲酰合铱、[二 (2', 4' - 二氟苯基) 吡啶] [四 (1- 吡啶基) 硼] 合铱或者 [二 (2', 4' - 二氟苯基) 吡啶] (四唑吡啶) 合铱。

9. 如权利要求 8 所述的电致发光器件,其特征在于,所述主体材料与所述客体材料的质量百分比为 5% ~ 15%。

10. 如权利要求 8 所述的电致发光器件,其特征在于,所述阳极材料为氧化铟锌或氧化锌铝,阴极为金属铝、银、金或镍。

一种有机半导体材料、制备方法和电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明属于光电材料领域，具体涉及一种有机半导体材料、制备方法和电致发光器件。

背景技术

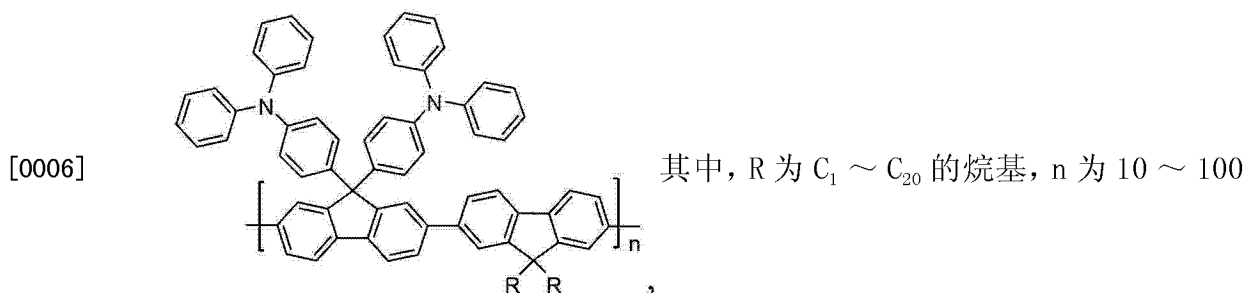
[0002] 有机电致发光器件具有驱动电压低、响应速度快、视角范围宽以及可通过化学结构微调改变发光性能使色彩丰富，容易实现分辨率高、重量轻、大面积平板显示等优点，被誉为“21 世纪平板显示技术”，成为材料、信息、物理等学科和平板显示领域研究的热点。未来高效的商业化有机发光二极管将很可能会含有有机金属磷光体，因为它们可以将单线态和三线态激子均捕获，从而实现 100% 的内量子效率。然而，由于过渡金属配合物的激发态激子寿命相对过长，导致不需要的三线态-三线态(T_1-T_1)在器件实际工作中淬灭。为了克服这个问题，研究者们常将三线态发光物掺杂到有机主体材料中。

[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(ET)的主体材料。

发明内容

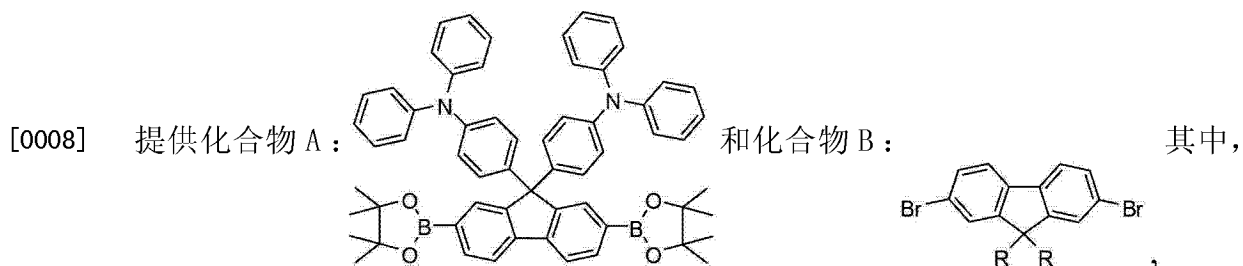
[0004] 为解决上述问题，本发明提供了一种有机半导体材料，该有机半导体材料的空穴迁移率为 $10^{-4} \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 数量级，还具有较高的三线态能级，三线态能级大于 2.7eV，有效的防止发光过程中能量回传给主体材料，大大提高发光效率，本发明有机半导体材料为蓝光磷光主体材料提供了新的可选择的品种。本发明还提供了该有机半导体材料的制备方法，以及包含该有机半导体材料的电致发光器件。

[0005] 一方面，本发明提供了一种有机半导体材料，所述有机半导体材料的化学式如下所示：

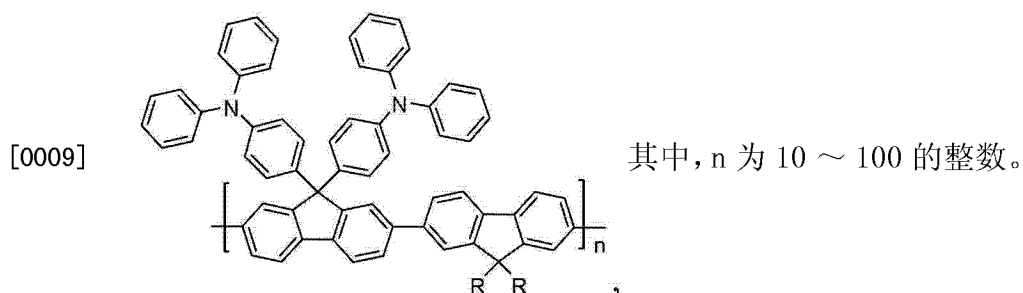


的整数。

[0007] 第二方面，本发明提供了一种有机半导体材料的制备方法，包括如下步骤：



R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基 ; 在惰性气氛下, 将化合物 A 与化合物 B 按照摩尔比为 1:1 ~ 1:1.2 添加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中, 在 70 ~ 130°C 下进行 Suzuki 耦合反应 12 ~ 96 小时, 所述催化剂为有机钯或为有机钯与有机磷配体的混合物, 得到如下结构式表示的有机半导体材料 P :



[0010] 优选地, 所述有机半导体材料的制备方法还包括将有机半导体材料 P 进行分离纯化的步骤, 所述分离纯化步骤如下 : 向所述化合物 A 和化合物 B 进行 Suzuki 耦合反应后的溶液中加入甲醇沉析并过滤, 将过滤得到的固体依次用甲醇和正己烷进行抽提, 将经过抽提后的固体用氯仿抽提, 收集氯仿溶液后蒸发溶剂得到纯化后的有机半导体材料 P。

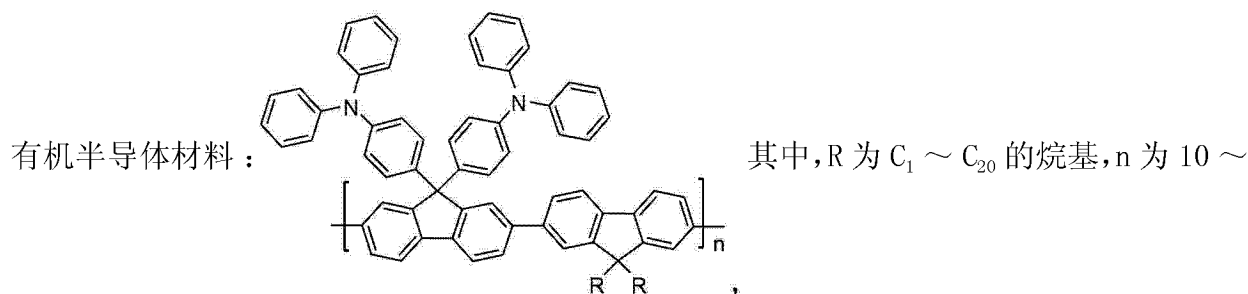
[0011] 优选地, 所述有机溶剂选自甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

[0012] 优选地, 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, 所述碱溶液中的溶质与化合物 A 的摩尔比为 20:1 ~ 50:1。

[0013] 优选地, 所述有机钯为双三苯基膦二氯化钯、四三苯基膦钯、醋酸钯或三二亚苄基丙酮二钯, 所述有机膦配体为三叔丁基膦、三邻甲苯基膦或 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯, 所述有机钯与所述有机膦配体的摩尔比为 1:4 ~ 1:8。

[0014] 优选地, 所述催化剂中的有机钯与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

[0015] 第三方面, 本发明提供了一种电致发光器件, 包括依次层叠的具有阳极的衬底、发光层以及阴极层, 所述发光层为主体材料和客体材料的混合物, 其中主体材料如下所示的



100 的整数, 客体材料为三 [1-苯基异喹啉-C2, N] 铱、双 (4,6-二氟苯基吡啶-N, C2) 吡啶甲酰合铱、[二 (2',4'-二氟苯基) 吡啶] [四 (1-吡啶基) 硼] 合铱或者 [二 (2',4'-二氟苯基) 吡啶] (四唑吡啶) 合铱。

[0016] 优选地,所述主体材料与所述客体材料的质量百分比为 5% ~ 15%。

[0017] 优选地,阳极材料为氧化镉锌或氧化锌铝,阴极为金属铝、银、金或镍。

[0018] 本发明提供了一种有机半导体材料、制备方法和电致发光器件,具有以下有益效果:本发明提供有机半导体材料的空穴迁移率为 $10^{-4} \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 数量级,还具有较高的三线态能级,三线态能级大于 2.7eV,有效的防止发光过程中能量回传给主体材料,大大提高发光效率,该有机半导体材料可作为蓝光磷光主体材料。该材料采用了较简单的合成路线,减少了工艺流程,原材料价廉易得,制造成本得到降低。

附图说明

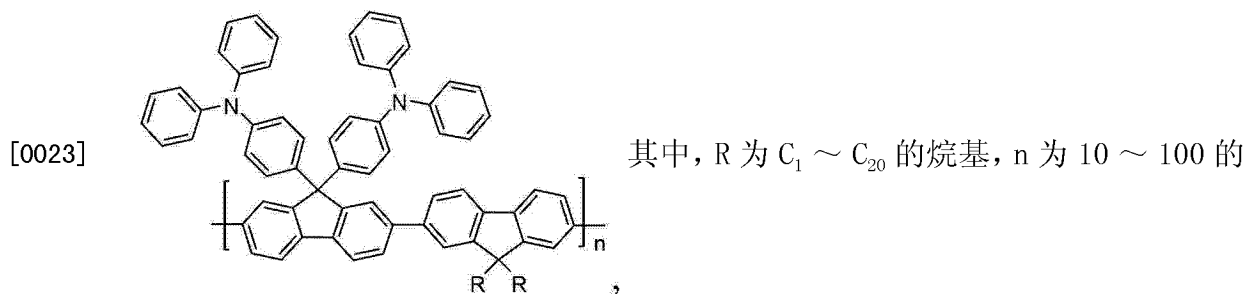
[0019] 图 1 是以实施例 1 中制得的有机半导体材料为主体材料制得的有机电致发光器件的结构示意图;

[0020] 图 2 是实施例 1 中制得的有机半导体材料的热失重分析图。

具体实施方式

[0021] 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,其中单体 A 从市场上购买得到,单体 B 从市场上购买得到。

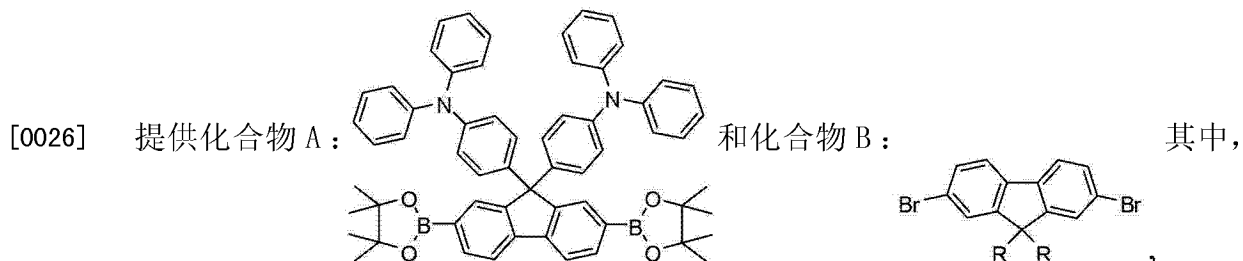
[0022] 本发明提供了一种有机半导体材料,所述有机半导体材料的化学式如下所示:



整数。

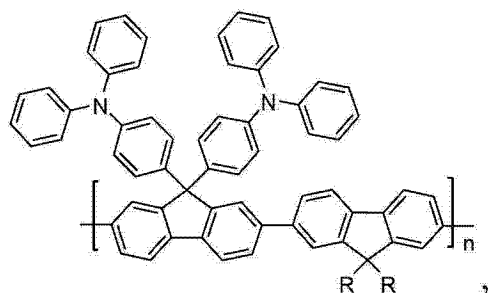
[0024] 该有机半导体材料的空穴迁移率为 $10^{-4} \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ 数量级,还具有较高的三线态能级,三线态能级大于 2.7eV,有效的防止发光过程中能量回传给主体材料,大大提高发光效率,该有机半导体材料可作为蓝光磷光主体材料。

[0025] 本发明提供了一种有机半导体材料的制备方法,包括如下步骤:



R 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 的烷基;在惰性气氛下,将化合物 A 与化合物 B 按照摩尔比为 1:1 ~ 1:1.2 添加入含有催化剂和碱溶液的有机溶剂中,在 70 ~ 130℃ 下进行 Suzuki 耦合反应 12 ~ 96 小时,所述催化剂为有机钯或为有机钯与有机磷配体的混合物,得到如下结构式表示的有机半导体材料 P:

[0027]

其中, n 为 10 ~ 100 的整数。

[0028] 在具体实施例中,所述有机半导体材料的制备方法进一步还包括将有机半导体材料 P 进行分离纯化的步骤,所述分离纯化步骤如下:向所述化合物 A 和化合物 B 进行 Suzuki 耦合反应后的溶液中加入甲醇沉析并过滤,将过滤得到的固体依次用甲醇和正己烷进行抽提,将经过抽提后的固体用氯仿抽提,收集氯仿溶液后蒸发溶剂得到纯化后的有机半导体材料 P。

[0029] 本实施方式中,抽提使用索氏提取器进行。

[0030] 本实施方式中,将收集氯仿溶液后蒸发溶剂得到纯化后的有机半导体材料 P 在真空下 $50^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 干燥 24 小时 ~ 48 小时。

[0031] 在具体实施例中,所述有机溶剂选自甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

[0032] 在具体实施例中,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,所述碱溶液中的溶质与化合物 A 的摩尔比为 20:1 ~ 50:1。

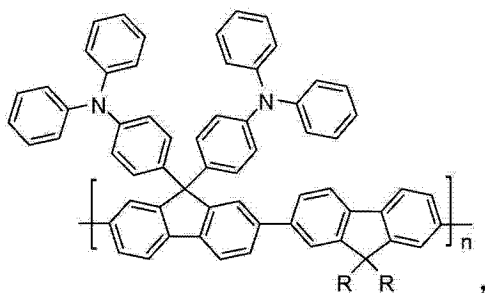
[0033] 在具体实施例中,所述有机钯为双三苯基膦二氯化钯、四三苯基膦钯、醋酸钯或三二亚苺基丙酮二钯,所述有机膦配体为三叔丁基膦、三邻甲苯基膦或 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯,所述有机钯与所述有机膦配体的摩尔比为 1:4 ~ 1:8。

[0034] 在具体实施例中,所述催化剂中的有机钯与所述化合物 A 的摩尔比为 1:20 ~ 1:100。

[0035] 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。

[0036] 本发明提供了一种电致发光器件,包括依次层叠的具有阳极的衬底、发光层以及阴极层,所述发光层为主体材料和客体材料的混合物,其中主体材料如下所示的有机半导

体材料:

其中, R 为 $C_1 \sim C_{20}$ 的烷基, n 为 10 ~ 100 的

整数,客体材料为三[1-苯基异喹啉-C2,N]铱、双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱、[二(2',4'-二氟苯基)吡啶][四(1-吡啶基)硼]合铱或者[二(2',4'-二氟苯基)吡啶](四唑吡啶)合铱。

[0037] 在具体实施例中,所述客体材料与所述主体材料的质量百分比为 5% ~ 15%。

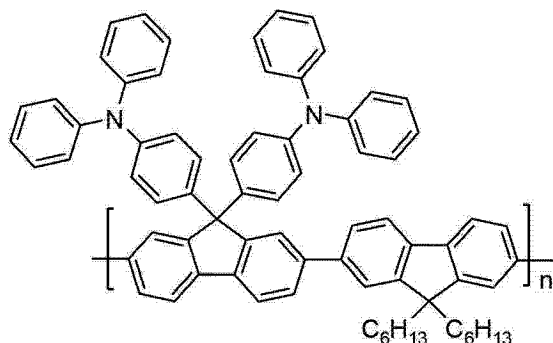
[0038] 在具体实施例中,阳极材料为氧化铟锌或氧化锌铝,阴极为金属铝、银、金或镍。

[0039] 基于该材料的有机发光器件发射蓝光,且发光效率高。

[0040] 实施例 1:

[0041] 本实施例公开了结构式如下的聚 {2,7-二基-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴-co-2,7-二基-9,9-二正己基芴} (有机半导体材料 P1):

[0042]

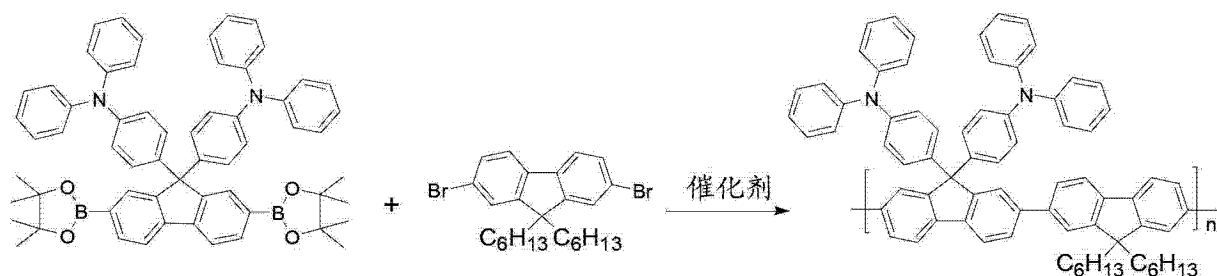


[0043] 上述有机半导体材料 P1 的制备过程如下:

[0044] 在氩气保护下,将 2,7-二频哪醇硼酸酯-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴 (181mg, 0.2mmol)、2,7-二溴-9,9-二正己基芴 (98mg, 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 100℃ 进行 Suzuki 耦合反应 48h。降温后停止聚合反应,向烧瓶中滴加 50ml 甲醇中进行沉降;通过索氏提取器过滤之后依次用甲醇和正己烷抽提 24h。然后以氯仿为溶剂抽提至无色,收集氯仿溶液并旋干得到红色粉末,得到该聚 {2,7-二基-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴-co-2,7-二基-9,9-二正己基芴} 有机半导体材料,最后真空下 50℃ 干燥 24h。产率为 76%。

[0045] 上述制备有机半导体材料 P1 的反应式如下:

[0046]



[0047] 分子量测试结果为:Molecular weight (GPC, THF, RI): $M_n=41.8\text{ kDa}$, $M_w/M_n=2.2$ 。

[0048] 参见附图 2 是本实施例制备的有机半导体材料的热失重分析图,热失重曲线 (TGA) 测试在 TA SDT2960instruments 上进行,在氮气流保护下,升温速度为 10K/min。由图可以看出 5% 的热失重温度是 466℃。

[0049] 实施例 1 中制备的有机半导体材料 P1 的紫外-可见吸收光谱图,紫外-可见吸收光谱在 Jasco-570 紫外分析仪上测量。由图可以看出:本发明聚合物的在 300nm ~ 800nm 之间有较大较宽的吸收,其中最大吸收峰位于 572nm。

[0050] 通过测试低温磷光光谱,仪器为 FS 组合式荧光/磷光光谱仪,以考察实施例 1 中制备的有机半导体材料 P1 三线态发射特性。在 77K 的液氮下,有机半导体材料 P1 表现

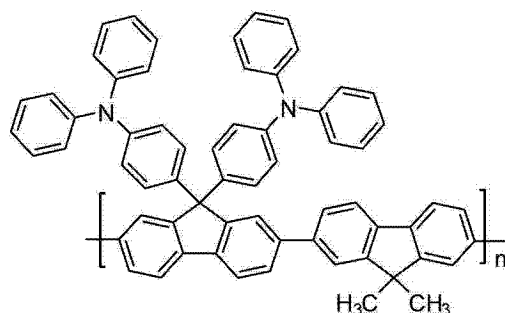
出很强的磷光发射,发射峰在 458nm,相应的三线态能量为 2.70eV,大大高于磷光材料双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(III)FIrpic 的三线态能量(2.62eV),测试数据结果表明我们的材料可作为蓝光磷光主体材料。

[0051] 以 ITO/PEDOT:PSS/ 本实施例 1 有机半导体材料 P1/Au 为器件结构,该器件的结构阳极采用氧化铟锡,空穴缓冲层采用聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS),空穴传输层采用本实施例制备的有机半导体材料 P1,阴极采用金属铝,并采用空间电荷限制电流(SCLC)模型测定了聚合物的空穴迁移率,得到有机半导体材料 P1 的空穴迁移率为 $6.7 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

[0052] 实施例 2:

[0053] 本实施例公开了结构式如下的聚{2,7-二基-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴-co-2,7-二基-9,9-二甲基芴}(有机半导体材料 P2):

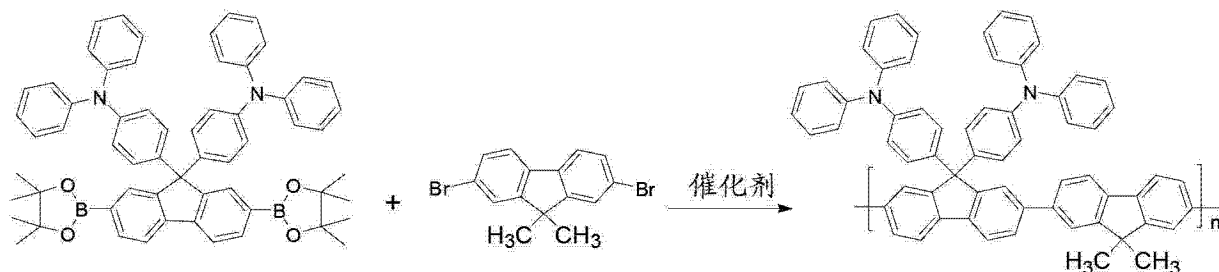
[0054]



[0055] 在氮气和氩气混合气保护下,将 2,7-二频哪醇硼酸酯-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴(271mg, 0.3mmol)、2,7-二溴-9,9-二甲基芴(106mg, 0.3mmol)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,然后将四三苯基磷钯(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 96h。降温后停止聚合反应,向烧瓶中滴加 40mL 甲醇中进行沉降;通过索氏提取器过滤之后依次用甲醇和正己烷抽提 24h。然后以氯仿为溶剂抽提至无色,收集氯仿溶液并旋干得到红色粉末,得到聚{2,7-二基-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴-co-2,7-二基-9,9-二甲基芴}有机半导体材料,最后真空下 50℃干燥 24h。产率为 79%。

[0056] 上述制备有机半导体材料 P2 的反应式如下:

[0057]



[0058] 分子量测试结果为:Molecular weight(GPC, THF, RI): $M_n=29.4\text{kDa}$, $M_w/M_n=2.1$ 。

[0059] 本实施例 2 制备的有机半导体材料 P2 的热失重分析图,热失重曲线(TGA)测试在 TA SDT2960instruments 上进行,在氮气流保护下,升温速度为 10K/min。由图可以看出 5%

的热失重温度是 479℃。

[0060] 实施例 2 中制备的有机半导体材料 P2 的紫外-可见吸收光谱图,紫外-可见吸收光谱在 Jasco-570 紫外分析仪上测量。由图可以看出:本发明聚合物的在 300nm ~ 800nm 之间有较大较宽的吸收,其中最大吸收峰位于 571nm。

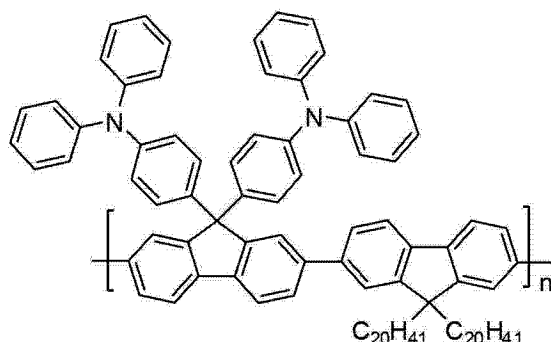
[0061] 通过测试低温磷光光谱,仪器为 FS 组合式荧光/磷光光谱仪,以考察有机半导体材料 P2 三线态发射特性。在 77K 的液氮下,有机半导体材料 P2 表现出很强的磷光发射,发射峰在 460nm,相应的三线态能量为 2.69eV,大大高于磷光材料双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(III)FIrpic 的三线态能量(2.62eV),测试数据结果表明我们的材料可作为蓝光磷光主体材料。

[0062] 以 ITO/PEDOT:PSS/ 本实施例 2 有机半导体材料 P2/Au 为器件结构,该器件的结构阳极采用氧化铟锡,空穴缓冲层采用聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS),空穴传输层采用本实施例制备的有机半导体材料 P2,阴极采用金属铝,并采用空间电荷限制电流(SCLC)模型测定了聚合物的空穴迁移率,得到有机半导体材料 P2/ 的空穴迁移率为 $7.0 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

[0063] 实施例 3:

[0064] 本实施例公开了结构式如下的聚{2,7-二基-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴-co-2,7-二基-9,9-正二十烷基芴}(有机半导体材料 P3):

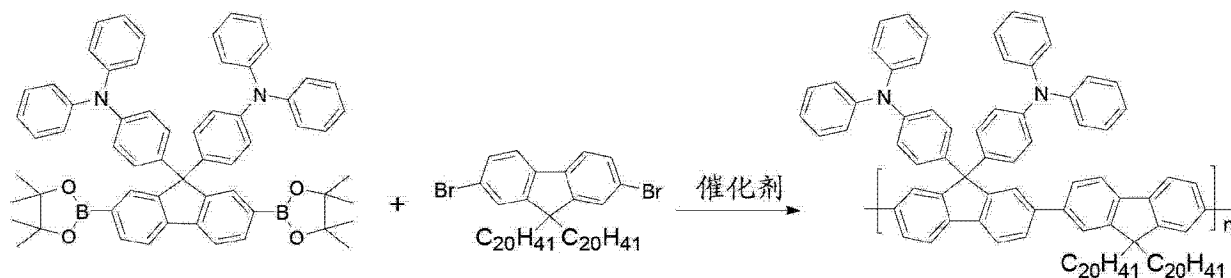
[0065]



[0066] 在氮气保护下,将 2,7-二频哪醇硼酸酯-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴(271mg, 0.3mmol)、2,7-二溴-9,9-二正二十烷基芴(292mg, 0.33mmol)、醋酸钯(3.5mg, 0.015mmol)和三(邻甲氧基苯基)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,向烧瓶中滴加 40ml 甲醇中进行沉降;通过索氏提取器过滤之后依次用甲醇和正己烷抽提 24h。然后以氯仿为溶剂抽提至无色,收集氯仿溶液并旋干得到红色粉末,得到聚{2,7-二基-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴-co-2,7-二基-9,9-正二十烷基芴}有机半导体材料,最后真空下 50℃干燥 24h。产率为 72%。

[0067] 上述制备有机半导体材料 P3 的反应式如下:

[0068]



[0069] 分子量测试结果为:Molecular weight (GPC, THF, R. I): $M_n=35.8\text{kDa}$, $M_w/M_n=2.2$ 。

[0070] 本实施例3制备的有机半导体材料P3的热失重分析图,热失重曲线(TGA)测试在TA SDT2960instruments上进行,在氮气流保护下,升温速度为10K/min。由图可以看出5%的热失重温度是454℃。

[0071] 实施例3中制备的有机半导体材料P3的紫外-可见吸收光谱图,紫外-可见吸收光谱在Jasco-570紫外分析仪上测量。由图可以看出:本发明聚合物的在300nm~800nm之间有较大较宽的吸收,其中最大吸收峰位于573nm,宽的吸收光谱表明P3是一种光伏材料。

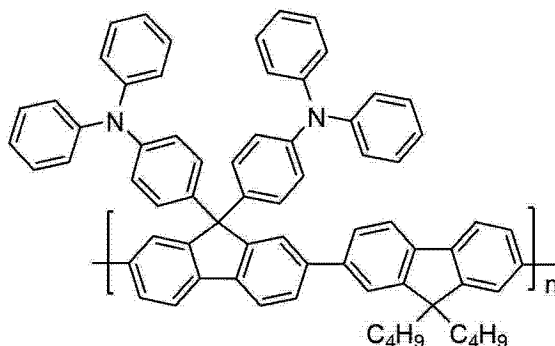
[0072] 通过测试低温磷光光谱,仪器为FS组合式荧光/磷光光谱仪,以考察有机半导体材料P3三线态发射特性。在77K的液氮下,有机半导体材料P3表现出很强的磷光发射,发射峰在457nm,相应的三线态能量为2.71eV,大大高于磷光材料双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(III)Irpic的三线态能量(2.62eV),测试数据结果表明我们的材料可作为蓝光磷光主体材料。

[0073] 以ITO/PEDOT:PSS/本实施例3有机半导体材料P3/Au为器件结构,该器件的结构阳极采用氧化铟锡,空穴缓冲层采用聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙磺酸(PEDOT:PSS),空穴传输层采用本实施例制备的有机半导体材料P3,阴极采用金属铝,并采用空间电荷限制电流(SCLC)模型测定了聚合物的空穴迁移率,得到有机半导体材料P3的空穴迁移率为 $6.2 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

[0074] 实施例4:

[0075] 本实施例公开了结构式如下的聚{2,7-二基-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴-co-2,7-二基-9,9-正丁烷基芴}(有机半导体材料P4):

[0076]

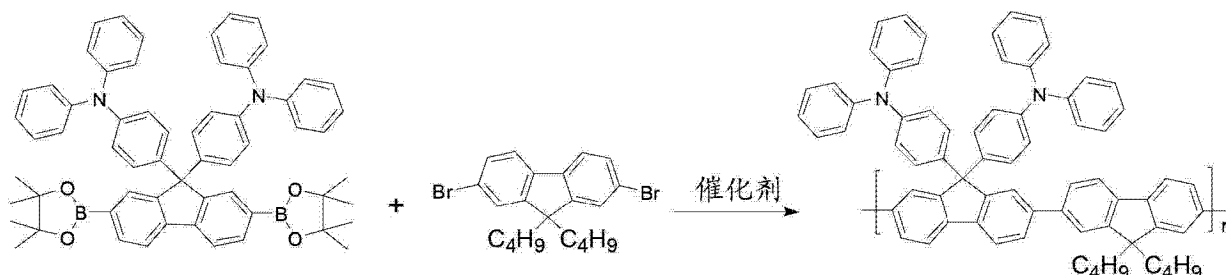


[0077] 在氮气保护下,将2,7-二频哪醇硼酸酯-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴(271mg,0.3mmol)、2,7-二溴-9,9-二正丁基芴(157mg,0.36mmol)、三二氯苄基丙酮二钯(9mg,0.009mmol)和2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯(29mg,0.072mmol)加入到盛有

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 120℃ 进行 Suzuki 耦合反应 36h。降温后停止聚合反应,向烧瓶中滴加 40ml 甲醇中进行沉降;通过索氏提取器过滤之后依次用甲醇和正己烷抽提 24h。然后以氯仿为溶剂抽提至无色,收集氯仿溶液并旋干得到红色粉末,得到聚 {2,7-二基-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴-co-2,7-二基-9,9-正丁烷基芴} 有机半导体材料,最后真空下 50℃ 干燥 24h。产率为 70%。

[0078] 上述制备有机半导体材料 P4 的反应式如下:

[0079]



[0080] 分子量测试结果为:Molecular weight (GPC, THF, RI): $M_n=15.8\text{ kDa}$, $M_w/M_n=2.4$ 。

[0081] 本实施例 4 制备的有机半导体材料的热失重分析图,热失重曲线 (TGA) 测试在 TA SDT2960 instruments 上进行,在氮气流保护下,升温速度为 10K/min。由图可以看出 5% 的热失重温度是 473℃。

[0082] 实施例 4 中制备的有机半导体材料 P4 的紫外-可见吸收光谱图,紫外-可见吸收光谱在 Jasco-570 紫外分析仪上测量。由图可以看出:本发明聚合物的在 300nm~800nm 之间有较大较宽的吸收,其中最大吸收峰位于 56nm,宽的吸收光谱表明 P4 是一种光伏材料。

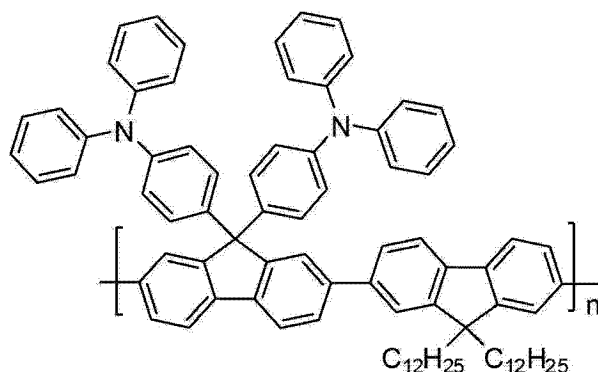
[0083] 通过测试低温磷光光谱,仪器为 FS 组合式荧光/磷光光谱仪,以考察有机半导体材料 P4 三线态发射特性。在 77K 的液氮下,有机半导体材料 P4 表现出很强的磷光发射,发射峰在 458nm,相应的三线态能量为 2.70eV,大大高于磷光材料双(4,6-二氟苯基)吡啶-N,C2) 吡啶甲酰合铱(III) Irpic 的三线态能量(2.62eV),测试数据结果表明我们的材料可作为蓝光磷光主体材料。

[0084] 以 ITO/PEDOT:PSS/ 本实施例 4 有机半导体材料 P4/Au 为器件结构,该器件的结构阳极采用氧化铟锡,空穴缓冲层采用聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS),空穴传输层采用本实施例制备的有机半导体材料 P4,阴极采用金属铝,并采用空间电荷限制电流(SCLC)模型测定了聚合物的空穴迁移率,得到有机半导体材料 P4 的空穴迁移率为 $5.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 。

[0085] 实施例 5:

[0086] 本实施例公开了结构式如下的聚 {2,7-二基-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴-co-2,7-二基-9,9-正十二烷基芴} (有机半导体材料 P5):

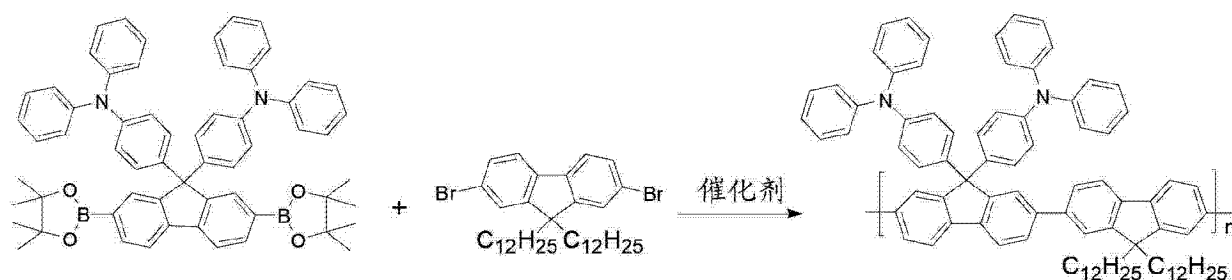
[0087]



[0088] 在氮气保护下,将 2,7-二频哪醇硼酸酯-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴 (271mg, 0.3mmol)、2,7-二溴-9,9-二正十二烷基芴 (238mg, 0.36mmol)、四三苯基膦钯 (8mg, 0.006mmol) 加入到盛有 15mL 甲苯加入 50mL 的双口烧瓶中,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 10min 后;将烧瓶加热到 90℃ 进行 Suzuki 耦合反应 60h。降温后停止聚合反应,向烧瓶中滴加 40ml 甲醇中进行沉降;通过索氏提取器过滤之后依次用甲醇和正己烷抽提 24h。然后以氯仿为溶剂抽提至无色,收集氯仿溶液并旋干得到红色粉末,得到聚{2,7-二基-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴-co-2,7-二基-9,9-正十二烷基芴}有机半导体材料,最后真空下 50℃ 干燥 24h。产率为 83%。

[0089] 上述制备有机半导体材料 P5 的反应式如下:

[0090]



[0091] 分子量测试结果为:Molecular weight (GPC, THF, RI): $M_n=79.5\text{kDa}$, $M_w/M_n=2.0$ 。

[0092] 本实施例 5 制备的有机半导体材料 P5 的热失重分析图,热失重曲线 (TGA) 测试在 TA SDT2960instruments 上进行,在氮气流保护下,升温速度为 10K/min。由图可以看出 5% 的热失重温度是 460℃。

[0093] 实施例 5 中制备的有机半导体材料 P5 的紫外-可见吸收光谱图,紫外-可见吸收光谱在 Jasco-570 紫外分析仪上测量。由图可以看出:本发明聚合物的在 300nm ~ 800nm 之间有较大较宽的吸收,其中最大吸收峰位于 572nm,宽的吸收光谱表明 P5 是一种光伏材料。

[0094] 通过测试低温磷光光谱,仪器为 FS 组合式荧光/磷光光谱仪,以考察有机半导体材料 P5 三线态发射特性。在 77K 的液氮下,有机半导体材料 P5 表现出很强的磷光发射,发射峰在 460nm,相应的三线态能量为 2.69eV,大大高于磷光材料双(4,6-二氟苯基吡啶-N, C2)吡啶甲酰合铱(III)FIrpic 的三线态能量(2.62eV),测试数据结果表明我们的材料可作为蓝光磷光主体材料。

[0095] 以 ITO/PEDOT:PSS/ 本实施例 5 有机半导体材料 P5/Au 为器件结构,该器件的结构

阳极采用氧化铟锡,空穴缓冲层采用聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS),空穴传输层采用本实施例制备的有机半导体材料 P5,阴极采用金属铝,并采用空间电荷限制电流(SCLC)模型测定了聚合物的空穴迁移率,得到有机半导体材料 P5 的空穴迁移率为 $8.5 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{Vs}$ 。

[0096] 应用实施例

[0097] 有机电致发光器件 300,其结构如图 1 其包括基底 301,阳极 302,空穴注入层 303,空穴传输层 304,发光层 305,电子传输层 306,电子注入缓冲层 307,阴极 308。

[0098] 本实施例中基底 301 的材质为玻璃,在基底 301 上依次真空镀膜阳极 302,空穴注入层 303,空穴传输层 304,发光层 305,电子传输层 306,电子注入缓冲层 307,阴极 308,阳极 302 采用方块电阻为 $10 \sim 20 \Omega/\square$ 的氧化铟锡,厚度为 150nm,空穴注入层 303 采用聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸,厚度为 30nm,空穴传输层 304 采用 N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺,厚度为 20nm,发光层 305 主体发光材料采用本发明实施 1 制备的聚{2,7-二基-9,9-二[4-(N,N-二苯基)苯基]芴-co-2,7-二基-9,9-二正己基芴},并以主体材料为基准掺杂质量百分数为 5% 的客体发光材料双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(III),发光层 305 厚度为 20nm,电子传输层 306 采用 5(4,7-二苯基-1,10-菲罗啉),厚度为 30nm,电子注入缓冲层 307 采用氟化锂,厚度为 1.5nm,阴极 308 采用金属铝,厚度为 150nm。

[0099] 有机层和金属层均采用热蒸发工艺沉积完成,真空度为 $10^{-3} \text{pa} \sim 10^{-5} \text{pa}$,薄膜的厚度采用膜厚监控仪器监视,除客体材料外所有有机材料的蒸发速率为 $3\text{\AA}/\text{秒}$,氟化锂的蒸发速率为 $1\text{\AA}/\text{秒}$,金属铝的蒸发速率为 $10\text{\AA}/\text{秒}$ 。

[0100] 该电致发光器件具有较高的发光效率,可广泛应用于蓝色或白色等发光领域。器件的电流-亮度-电压特性是由带有校正过得硅光电二极管的 Keithley 源测量系统(Keithley2400Sourcemeter、Keithley2000Cuirrentmeter)完成的所有测量均在室温大气中完成。结果表明:器件的最大电效率为 $15.2 \text{cd}/\text{A}$,最大亮度为 $26120 \text{cd}/\text{m}^2$ 。

[0101] 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。

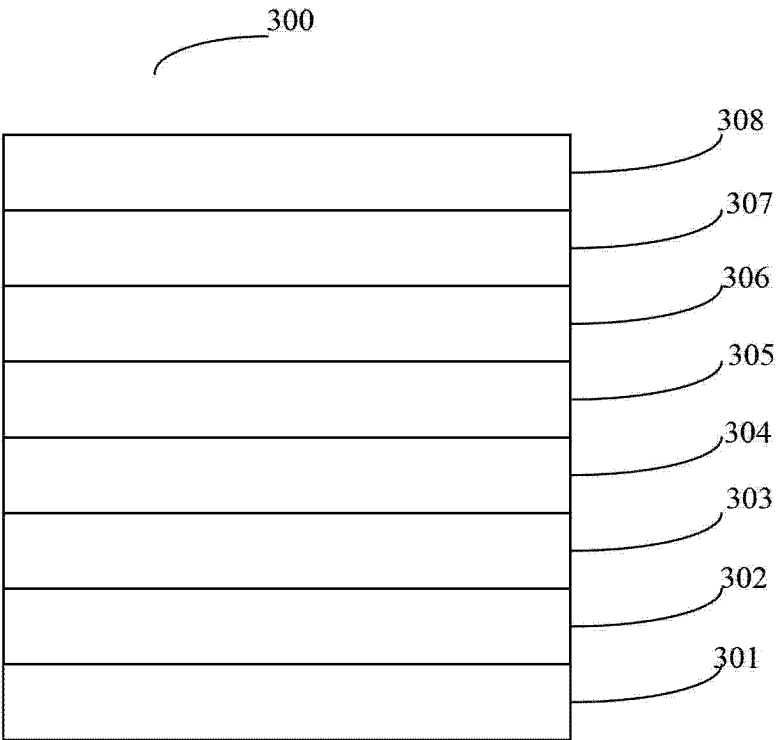


图 1

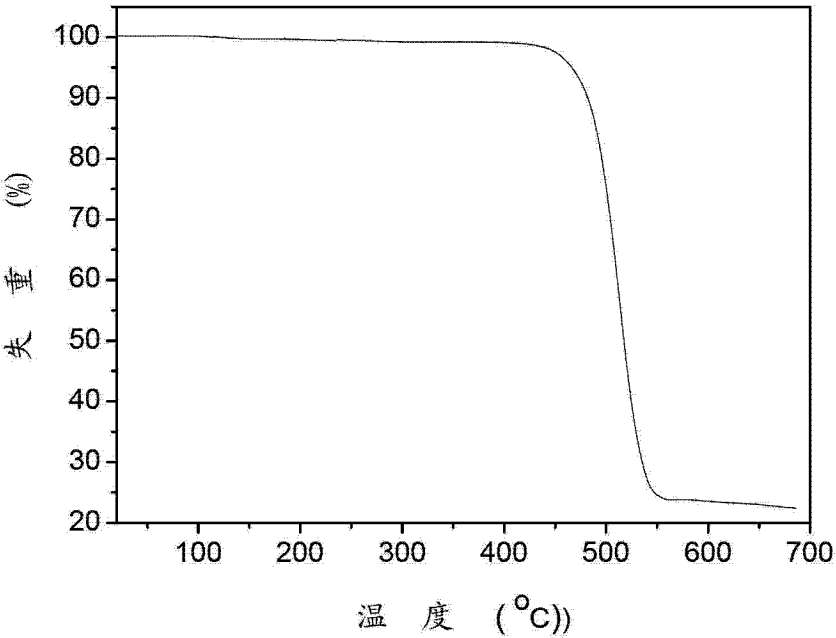


图 2

专利名称(译)	一种有机半导体材料、制备方法和电致发光器件		
公开(公告)号	CN104211909A	公开(公告)日	2014-12-17
申请号	CN201310206916.8	申请日	2013-05-29
[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 黄辉		
发明人	周明杰 张振华 王平 黄辉		
IPC分类号	H01L51/54 C07C209/68 C07C211/54 C08G61/02		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种有机半导体材料，所述有机半导体材料的化学式如下所示：其中，R为C1～C20的烷基，n为10～100的整数，本发明提供有机半导体材料的空穴迁移率为 $10^{-4}\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 数量级，还具有较高的三线态能级，三线态能级大于2.7eV，有效的防止发光过程中能量回传给主体材料，大大提高发光效率，该有机半导体材料可作为蓝光磷光主体材料。该有机半导体材料采用了较简单的合成路线，减少了工艺流程，原材料价廉易得，制造成本得到降低。

