



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104629733 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201310555011. 1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 11. 08

C09K 11/06(2006. 01)

C07F 9/655(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2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料及其制备方法和应用

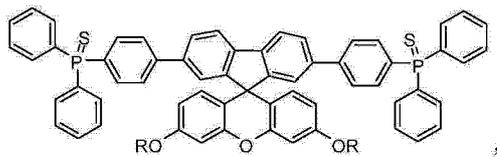
(57) 摘要

本发明属于有机电致发光器件材料领域,其公开了一种螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红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:



为 C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>的烷基。本发明的螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料中,四面体结构的二苯磷硫基团含有吸电子 P=S, 具有较高的三线态能级和良好的电子传输性能,电子传输能力得到加强,有利于载流子传输平衡,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,大大提高发光效率。

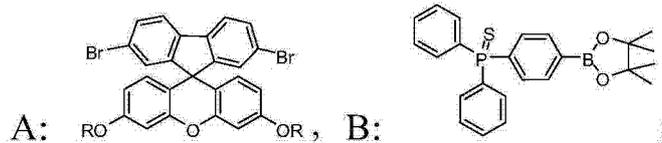
1. 一种螺[芴-氧杂蒽]/膦硫红光磷光主体材料,其特征在于,其结构如式如下:



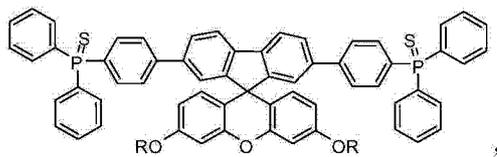
式中, R 为  $C_1 \sim C_{20}$  的烷基。

2. 一种如权利要求 1 所述的螺[芴-氧杂蒽]/膦硫红光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,其步骤如下:

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 1:2 ~ 2.4 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,得到的混合溶液于 70 ~ 130°C 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,得到如下结构式所述的所述螺[芴-氧杂蒽]/膦硫红光磷光主体材料:



式中, R 为  $C_1 \sim C_{20}$  的烷基。

3. 根据权利要求 2 所述的螺[芴-氧杂蒽]/膦硫红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 所述的螺[芴-氧杂蒽]/膦硫红光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述催化剂为有机钯与有机膦配体的混合物,所述有机钯与有机膦配体的摩尔比为 1:4 ~ 8;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 所述的螺[芴-氧杂蒽]/膦硫红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)膦或者 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯。

6. 根据权利要求 5 所述的螺[芴-氧杂蒽]/膦硫红光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述混合物为醋酸钯与三(邻甲基苯基)膦的混合物,或者所述混合物为三二氯苄基丙酮二钯与 2-双环己基膦-2',6'-二甲氧基联苯的混合物。

7. 根据权利要求 2 所述的螺[芴-氧杂蒽]/膦硫红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,碱溶质与所述化合物 A 的摩尔比为 20:1。

8. 根据权利要求 2 所述的螺[芴-氧杂蒽]/膦硫红光磷光主体材料的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂选自为甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、四氢呋喃中的至少一种。

9. 根据权利要求 2 所述的螺[芴-氧杂蒽]/膦硫红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:

Suzuki 耦合反应停止后,用二氯甲烷萃取多次并合并有机相,该有机相经无水硫酸

镁干燥后旋干后,得到粗产物,该粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,该晶体物质在真空下 50℃干燥 24h 后,即得所述螺 [ 芴 - 氧杂蒽 ] / 磷硫红光磷光主体材料。

10. 一种如权利要求 1 所述的螺 [ 芴 - 氧杂蒽 ] / 磷硫红光磷光主体材料在有机电致发光器件发光层中的应用。

## 螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红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,尤其涉及一种螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

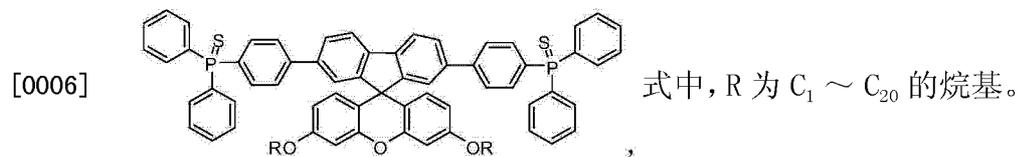
[0002] 有机电致发光器件具有驱动电压低、响应速度快、视角范围宽以及可通过化学结构微调改变发光性能使色彩丰富,容易实现分辨率高、重量轻、大面积平板显示等优点,被誉为“21世纪平板显示技术”,成为材料、信息、物理等学科和平板显示领域研究的热点。未来高效的商业化有机发光二极管将很可能会含有有机金属磷光体,因为它们可以将单线态和三线态激子均捕获,从而实现100%的内量子效率。然而,由于过渡金属配合物的激发态激子寿命相对过长,导致三线态-三线态( $T_1-T_1$ )在器件实际工作中淬灭。为了克服这个问题,研究者们常将三线态发光物掺杂到有机主体材料中。因此,对于高效有机发光二极管来说,开发高性能的主体材料和客体材料至关重要。作为三基色之一,红光对于全色显色和固态照明非常关键。然而高效的红色磷光器件却很少,主要原因是缺乏合适的主体材料。

[0003] 目前,广泛应用于红色磷光器件的主体材料为CBP,但是它要求的驱动电压较高、玻璃化转变温度( $T_g$ )低( $T_g=62^\circ\text{C}$ ),易于结晶。另外,CBP是一种p-型材料,空穴迁移率远高于电子迁移率,不利于载流子注入和传输平衡。

### 发明内容

[0004] 本发明所要解决的问题在于载流子注入和传输平衡较好、且不易结晶的螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料。

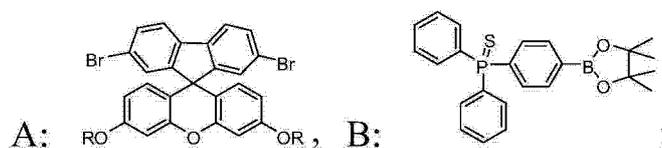
[0005] 为实现上述目的,本发明提供的螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料,其结构如式如下:



[0007] 本发明的另一目的在于提供一种合成路线简单、材料价廉易得的螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:

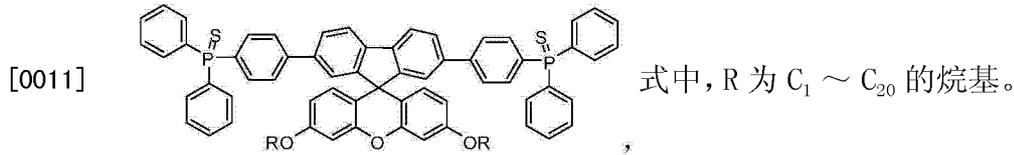
[0008] 分别提供如下结构式表示的化合物A和B,

[0009]



[0010] 在无氧环境下,将摩尔比为1:2~2.4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,溶解后得到的混合溶液于 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,得到如下结构式所述螺 [ 芴 - 氧杂蒽 ] / 磷硫红光磷光主体材料 :



[0012] 其中,所述催化剂为双三苯基膦二氯化钯或四三苯基膦钯 ;或者,

[0013] 所述催化剂为有机钯与有机膦配体的混合物,所述有机钯与有机膦配体的摩尔比为 1:4 ~ 8 ;优选,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 ) 膦或者 2- 双环己基膦 -2', 6' - 二甲氧基联苯 ;更优选,所述混合物为醋酸钯与三 ( 邻甲基苯基 ) 膦的混合物,或者所述混合物为三二氯苄基丙酮二钯与 2- 双环己基膦 -2', 6' - 二甲氧基联苯的混合物。

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

[0015] 所述制备方法中,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,碱溶质与所述化合物 A 的摩尔比为 20:1。

[0016] 在优选的实施例中,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。

[0017] 在优选的实施例中,Suzuki 耦合反应的反应温度为 90 ~ 120℃,反应时间为 24 ~ 36 小时。

[0018] 在优选的实施例中,所述分离提纯反应液包括 :

[0019] Suzuki 耦合反应停止后,用二氯甲烷萃取多次并合并有机相,该有机相经无水硫酸镁干燥后旋干后,得到粗产物,该粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,该晶体物质在真空下 50℃ 干燥 24h 后,即得所述螺 [ 芴 - 氧杂蒽 ] / 磷硫红光磷光主体材料。

[0020] 所述制备方法中,无氧环境由氩气、氮气中的至少一种气体构成。

[0021] 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。

[0022] 本发明的又一目的在于提供上述螺 [ 芴 - 氧杂蒽 ] / 磷硫红光磷光主体材料在有机电致发光器件发光层中的应用。

[0023] 该有机电致发光器件的结构包括导电阳极基底、以及依次层叠在导电阳极基底的空穴注入层、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、阴极层 ;其中 :

[0024] 导电阳极基底包括以玻璃基底,以及沉积在玻璃基底表面的导电阳极层,导电阳极层的材质为铟锡氧化物 (ITO),因此,该导电阳极基底又称为 ITO 玻璃,或直接简称 ITO ;

[0025] 作空穴注入层的材质为 PEDOT:PSS ;

[0026] 空穴传输 / 电子阻挡层的材质为 N, N' - 二苯基 -N, N' - 二 (3- 甲基苯基) -1, 1' - 联苯 -4, 4' - 二胺 (TPD) ;

[0027] 发光层的材质为上述所述螺 [ 芴 - 氧杂蒽 ] / 磷硫红光磷光主体材料,即

(4, 4'-(3', 6'-二烷氧基螺[芴-9, 9'-氧杂蒽]-2, 7-二基)二(4, 1-苯撑))二(二苯基膦硫)(用P表示)掺杂 20% 质量百分比的三[1-苯基异喹啉-C2, N]铱(III)(Ir(piq)<sub>3</sub>)组成的掺杂混合材料, 表示为 P:Ir(piq)<sub>3</sub>;

[0028] 电子传输/空穴阻挡层的材质为 3-(联苯-4-基)-5-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-4H-1, 2, 4-三唑(TAZ);

[0029] 电子注入层的材质为 LiF;

[0030] 阴极层的材质为 Al。

[0031] 本发明具有以下优点:

[0032] (1) 本发明提供了一种具有电子传输能力的红光磷光主体材料中, 四面体结构的二苯基膦硫基团含有吸电子 P=S, 具有较高的三线态能级和良好的电子传输性能, 电子传输能力得到加强, 有利于载流子传输平衡, 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, 大大提高发光效率。

[0033] (2) 本发明所述的红光磷光主体材料的热稳定性较好。

[0034] 另, 上述螺[芴-氧杂蒽]/膦硫红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

[0035] 图 1 为实施例 1 制得的螺[芴-氧杂蒽]/膦硫红光磷光主体材料的热失重分析图;

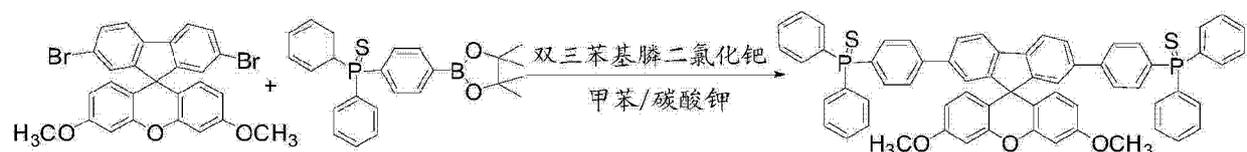
[0036] 图 2 为实施例 5 制得的有机电致发光器件结构示意图。

#### 具体实施方式

[0037] 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。

[0038] 实施例 1: 本实施例的螺[芴-氧杂蒽]/膦硫红光磷光主体材料, 即(4, 4'-(3', 6'-二甲氧基螺[芴-9, 9'-氧杂蒽]-2, 7-二基)二(4, 1-苯撑))二(二苯基膦硫), 制备步骤如下:

[0039]



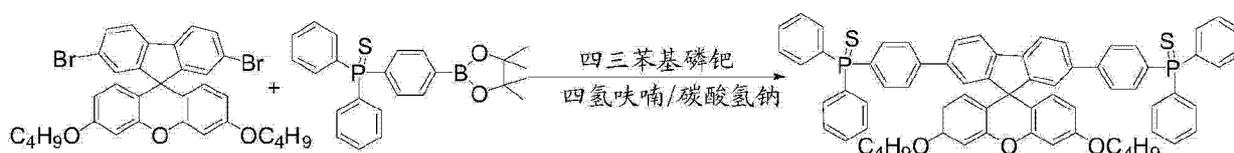
[0040] 在氩气保护下, 2, 7-二溴-3', 6'-二甲氧基螺[芴-9, 9'-氧杂蒽](110mg, 0. 2mmol)、(4-溴苯基)二苯基膦硫(150mg, 0. 4mmol) 加入盛有 10ml 甲苯溶剂的烧瓶中, 充分溶解后将碳酸钾(2mL, 2mol/L) 溶液加入到烧瓶中, 抽真空除氧并充入氩气, 然后加入双三苯基膦二氯化钯(5. 6mg, 0. 008mmol); 将烧瓶加热到 100℃ 进行 Suzuki 耦合反应 24h。停止反应并冷却到室温, 用二氯甲烷萃取多次并合并有机相, 该有机相经无水硫酸镁干燥后旋干后, 得到粗产物, 该粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸

乙酯混合淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,该晶体物质在真空下 50℃干燥 24h 后,即得所述螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料。产率为 78%。质谱: $m/z$ 977.1 ( $M^+1$ );元素分析(%)  $C_{63}H_{46}O_3P_2S_2$ :理论值:C77.44, H4.75, O4.91, P6.34, S6.56;实测值:C77.52, H4.67, O4.98, P6.24, S6.55。

[0041] 图 1 为实施例 1 制得的螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红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 可知,螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料 5% 的热失重温度 ( $T_d$ ) 为 417℃。

[0042] 实施例 2:本实施例的螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料,即(4,4'-(3',6'-二正丁氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2,7-二基)二(4,1-苯撑))二(二苯基磷硫),制备步骤如下:

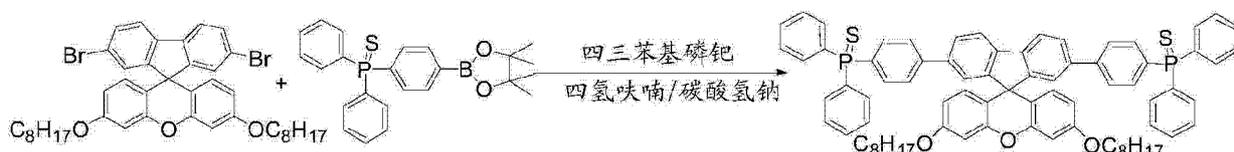
[0043]



[0044] 氮气和氩气混合气保护下,将 2,7-二溴-3',6'-二正丁氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽](190mg, 0.3mmol)、(4-溴苯基)二苯基磷硫(247mg, 0.66mmol)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,然后将四三苯基磷钡(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,用二氯甲烷萃取多次并合并有机相,该有机相经无水硫酸镁干燥后旋干后,得到粗产物,该粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,该晶体物质在真空下 50℃干燥 24h 后,即得所述螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料。产率为 84%。

[0045] 实施例 3:本实施例的螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料,即(4,4'-(3',6'-二正辛氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2,7-二基)二(4,1-苯撑))二(二苯基磷硫),制备步骤如下:

[0046]

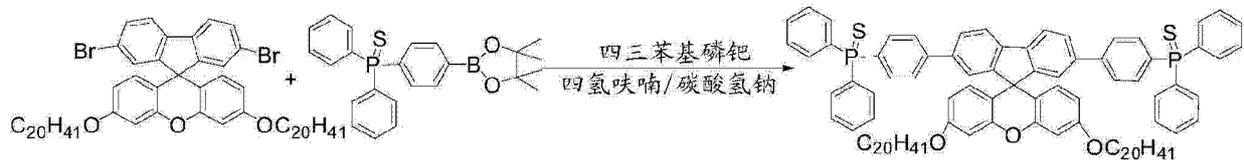


[0047] 氮气保护下,将 2,7-二溴-3',6'-二正辛氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽](224mg, 0.3mmol)、(4-溴苯基)二苯基磷硫(269mg, 0.72mmol)、醋酸钡(3.5mg, 0.015mmol)和三(邻甲基苯基)膦(21mg, 0.06mmol)加入到盛有 12mL 的 N,N-二甲基甲酰胺的烧瓶中,充分溶解后加入碳酸钾(3mL, 2mol/L)溶液,随后往烧瓶中通氮气排空气约 30min 后;将烧瓶加热到 130℃进行 Suzuki 耦合反应 12h。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取多次并合并有机相,该有机相经无水硫酸镁干燥后旋干后,得到粗产物,该粗产物采用体积比为

10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,该晶体物质在真空下 50℃干燥 24h 后,即得所述螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料。产率为 80%。

[0048] 实施例 4:本实施例的螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料,即(4,4'-(3',6'-二正二十烷氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2,7-二基)二(4,1-苯撑))二(二苯基磷硫),制备步骤如下:

[0049]



[0050] 氮气保护下,将,将 2,7-二溴-3',6'-二正二十烷氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽](325mg, 0.3mmol)、(4-溴苯基)二苯基磷硫(269mg, 0.72mmol)、三二亚苄基丙酮二钯(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。停止反应并冷却到室温,用二氯甲烷萃取多次并合并有机相,该有机相经无水硫酸镁干燥后旋干后,得到粗产物,该粗产物采用体积比为 10:1 的石油醚与乙酸乙酯混合淋洗液经硅胶层析柱分离得到晶体物质,该晶体物质在真空下 50℃干燥 24h 后,即得所述螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料。产率为 77%。

[0051] 实施例 5:

[0052] 本实施例为有机电致发光器件,其发光层的材质为本发明制得的螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料,优选实施例 1 制得的即(4,4'-(3',6'-二甲氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2,7-二基)二(4,1-苯撑))二(二苯基磷硫)(用 P1 表示)。

[0053] 如图 2 所示,该有机电致发光器件的结构包括导电阳极基底 1、以及依次层叠在导电阳极基底的空穴注入层 2、空穴传输/电子阻挡层 3、发光层 4、电子传输/空穴阻挡层 5、电子注入层 6、阴极层 7;其中:

[0054] 导电阳极基底包括以玻璃基底,以及沉积在玻璃基底表面的导电阳极层,改导电阳极层的材质为铟锡氧化物(ITO),因此,该导电阳极基底又称为 ITO 玻璃,或直接简称 ITO;

[0055] 作空穴注入层的材质为 PEDOT:PSS;

[0056] 空穴传输/电子阻挡层的材质为 N,N'-二苯基-N,N'-二(3-甲基苯基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD);

[0057] 发光层的材质为上述所述螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料,即(4,4'-(3',6'-二甲氧基螺[芴-9,9'-氧杂蒽]-2,7-二基)二(4,1-苯撑))二(二苯基磷硫)(用 P1 表示)掺杂 20% 质量百分比的三[1-苯基异喹啉-C2,N]铱(III)(Ir(piq)<sub>3</sub>)组成的掺杂混合材料,表示为 P1:Ir(piq)<sub>3</sub>;

[0058] 电子传输/空穴阻挡层的材质为 3-(联苯-4-基)-5-(4-叔丁基苯基)-4-苯基-4H-1,2,4-三唑(TAZ);

[0059] 电子注入层的材质为 LiF;

[0060] 阴极层的材质为 Al。

[0061] 该有机电致发光器件制作的具体方法为：

[0062] 在经过清洗的导电阳极基底的导电阳极层(ITO)表面上旋涂 PEDOT:PSS, 制得空穴注入层；

[0063] 然后, 在空穴注入层表面依次层次蒸镀空穴传输 / 电子阻挡层(TPD)、发光层(P:Ir(piq)<sub>3</sub>)、电子传输 / 空穴阻挡层(TAZ)、电子注入层(LiF) 阴极层(Al)。

[0064] 该有机电致发光器件的结构也可以表示如下：

[0065] 玻璃 / ITO (150nm) / PEDOT:PSS (30nm) / TPD (20nm) / P1:Ir(piq)<sub>3</sub> (20nm) / TAZ (30nm) / LiF (1.5nm) / Al (150nm) ; 其中, 斜杆表示层状结构, 括号中数值, 为各功能层的厚度值。

[0066] 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, 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/m<sup>2</sup> 的亮度下, 流明效率为 6.4lm/W。

[0067] 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。

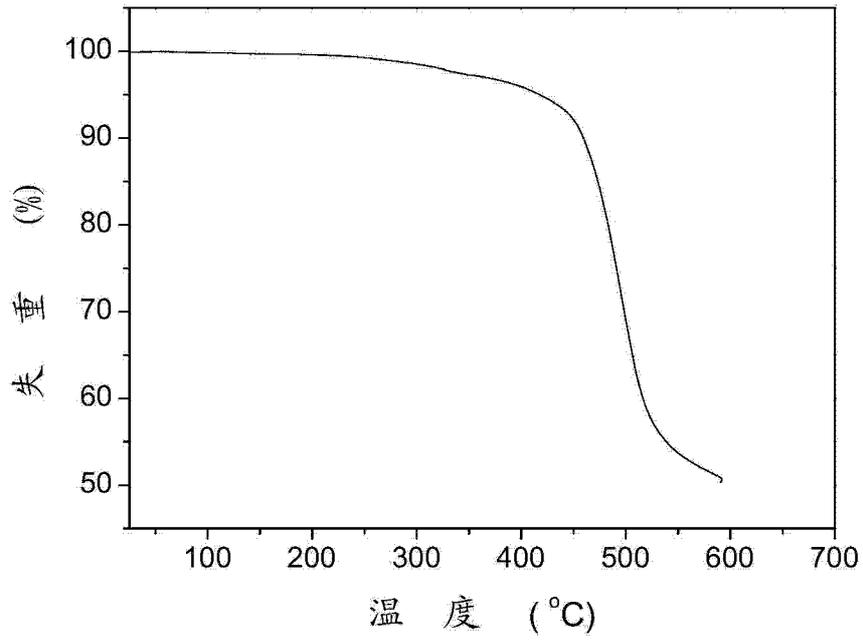


图 1

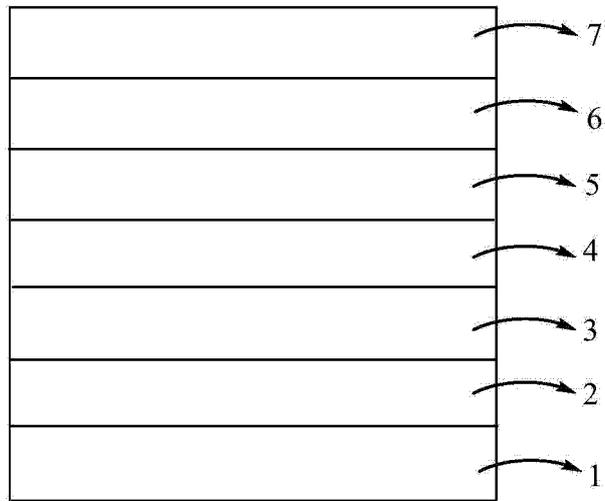


图 2

专利名称(译)	螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	<a href="#">CN104629733A</a>	公开(公告)日	2015-05-20
申请号	CN201310555011.1	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 C07F9/655 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光器件材料领域，其公开了一种螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红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。本发明的螺[芴-氧杂蒽]/磷硫红光磷光主体材料中，四面体结构的二苯磷硫基团含有吸电子P=S，具有较高的三线态能级和良好的电子传输性能，电子传输能力得到加强，有利于载流子传输平衡，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，大大提高发光效率。

