



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106299142 B

(45)授权公告日 2018.07.10

(21)申请号 201510243777.5

C07D 487/16(2006.01)

(22)申请日 2015.05.13

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106299142 A

KR 20100097797 A, 2010.09.06,

KR 20100097797 A, 2010.09.06,

KR 20130133732 A, 2013.12.09,

(43)申请公布日 2017.01.04

审查员 赵芳

(73)专利权人 上海和辉光电有限公司

地址 201506 上海市金山区金山工业区大
道100号1幢二楼208室

(72)发明人 鄢亮亮 龚智豪

(74)专利代理机构 上海申新律师事务所 31272

代理人 吴俊

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

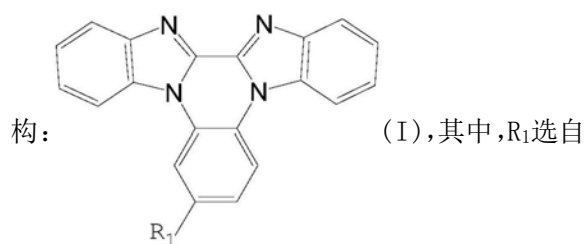
权利要求书3页 说明书11页

(54)发明名称

具有热稳定性和空穴稳定性的化合物及其
制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种具有热稳定性和空穴稳定性的化合物,其特征在于,包括通式(I)所示结

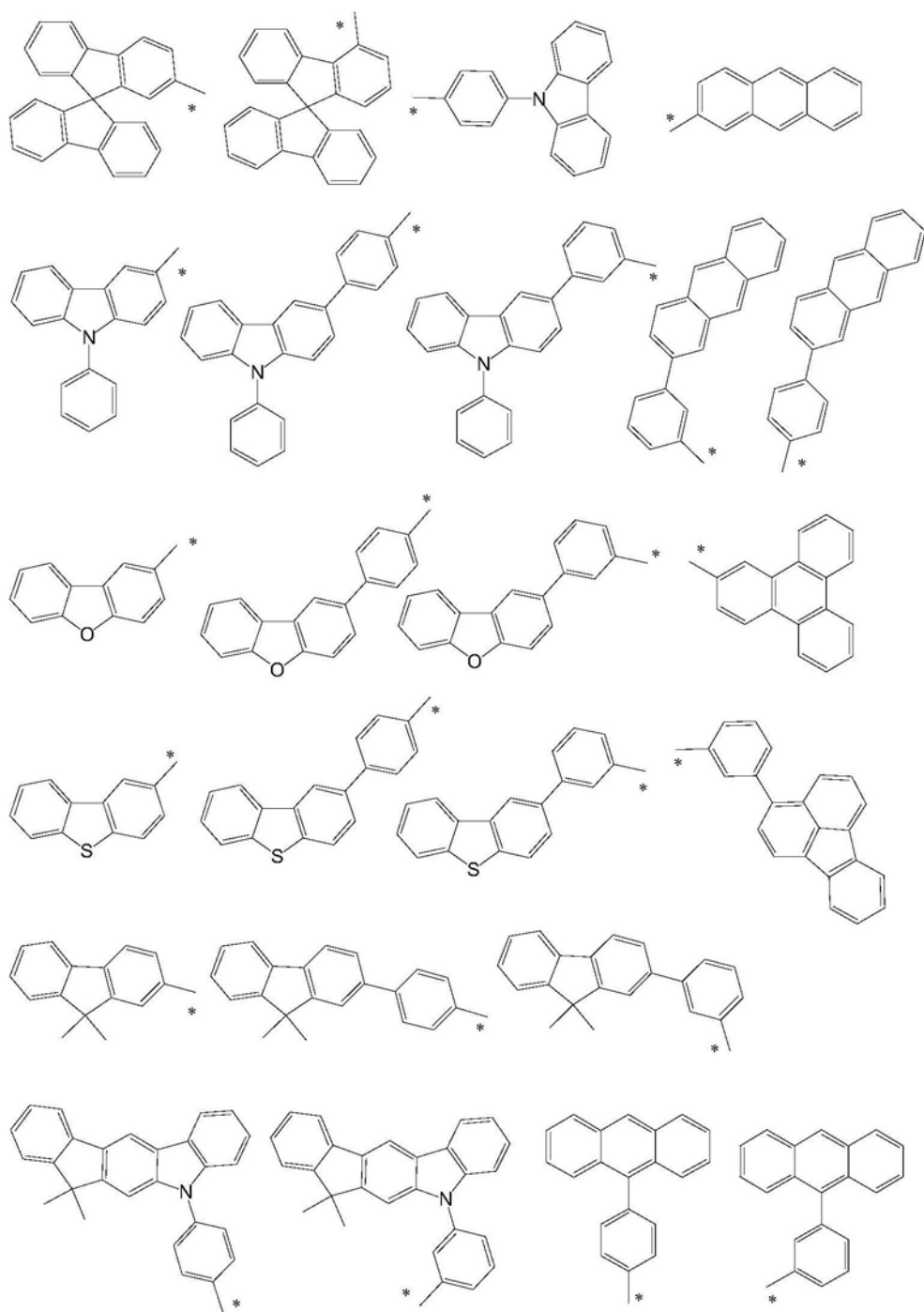


取代或未取代的苯基、稠环芳烃基、杂环基及其相互之间取代或连接的基团。本发明还提供了上述化合物的制备方法及其在用作电子传输材料,并用于电致发光显示器件的电子传输层,以此得到一种OLED器件的应用。本发明所述化合物为四氮杂苯并茛并茛的结构,具有优异的热稳定性、高Tg、深HOMO能级、高三线态能级、空穴稳定性等优势。在具体应用过程中,可以用作电子传输材料,由其制备的器件具有优良的效率和寿命。

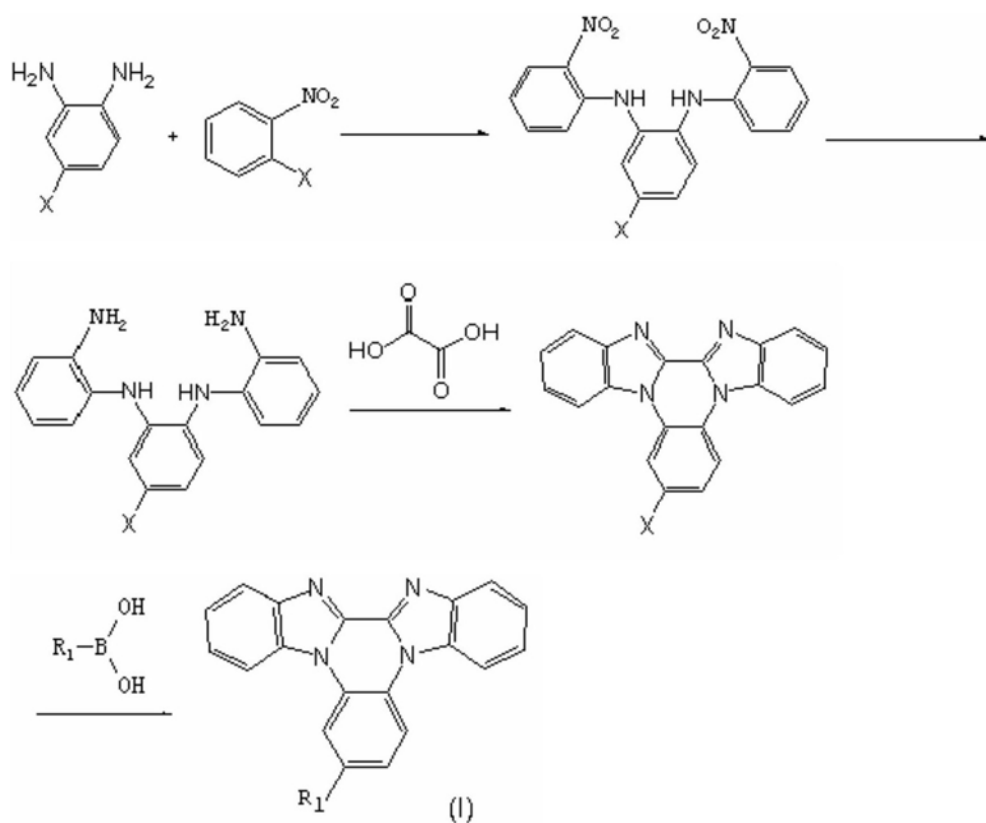
Chemical structure of a porphyrin derivative. The central core consists of four nitrogen atoms (N) arranged in a square, connected by four methine bridges. A central benzene ring is fused to the bottom of this core. A substituent R_1 is attached to the central benzene ring. Four phenyl rings are attached to the four nitrogen atoms of the porphyrin core.

Chemical structures of 18 organic compounds, mostly aromatic, with asterisks indicating specific atoms or groups:

- 1. Benzene ring with an asterisk at the top position.
- 2. Pyridine ring with an asterisk at the top position.
- 3. Pyridine ring with an asterisk at the top position and a nitrogen atom at the bottom position.
- 4. Pyridine ring with an asterisk at the top position and a nitrogen atom at the top-left position.
- 5. Pyrimidine ring with an asterisk at the top position.
- 6. Pyrimidine ring with an asterisk at the top position and a nitrogen atom at the top-left position.
- 7. Pyrimidine ring with an asterisk at the top position and a nitrogen atom at the top-right position.
- 8. Pyrimidine ring with an asterisk at the top position and a nitrogen atom at the bottom position.
- 9. Naphthalene ring with an asterisk at the top position.
- 10. Naphthalene ring with an asterisk at the top position and a phenyl ring attached at the top-left position.
- 11. Naphthalene ring with an asterisk at the top position and a phenyl ring attached at the top-left position.
- 12. Naphthalene ring with an asterisk at the top position and a phenyl ring attached at the top-left position.
- 13. Naphthalene ring with an asterisk at the top position and a phenyl ring attached at the top-left position.
- 14. Naphthalene ring with an asterisk at the top position and a phenyl ring attached at the top-left position.
- 15. Naphthalene ring with an asterisk at the top position and a phenyl ring attached at the top-left position.
- 16. Naphthalene ring with an asterisk at the top position and a phenyl ring attached at the top-left position.
- 17. Naphthalene ring with an asterisk at the top position and a phenyl ring attached at the top-left position.
- 18. Naphthalene ring with an asterisk at the top position and a phenyl ring attached at the top-left position.



2. 一种如权利要求1所述化合物的制备方法, 其特征在于, 包括合成工艺:



其中,X为卤素。

3. 根据权利要求2所述制备方法,其特征在于,所述X为Cl或Br。

4. 根据权利要求2所述制备方法,其特征在于,所述X为Br。

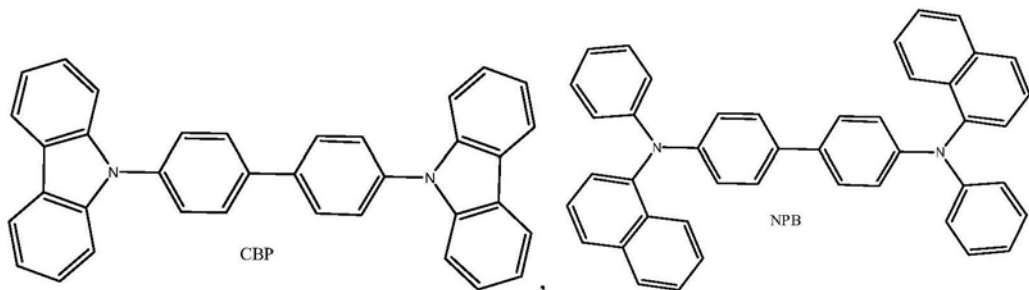
5. 一种含有权利要求1所述化合物的电子传输材料。

6. 一种含有权利要求1所述化合物的OLED器件。

7. 根据权利要求6所述器件,其特征在于,其制备方法包括:

步骤1:将透明阳极电极ITO基板在异丙醇中超声清洗5-10分钟,并暴露在紫外光下20-30分钟,随后用plasma处理5-10分钟;

步骤2:,将处理后的ITO基板放入蒸镀设备,首先蒸镀一层30-50nm的NPB,然后混合蒸镀,CBP,以及5--10%的Ir(ppy)3,随后蒸镀20-40nm的所述化合物(I),随后再蒸镀0.5-2nmLiF,随后蒸镀100-200nm的金属Al,得到所述器件;其中,CBP与NPB为如下结构:



具有热稳定性和空穴稳定性的化合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种化合物,尤其涉及一种应用于有机电致发光显示领域的一种具有热稳定性和空穴稳定性的化合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光二极管(OLEDs),作为一种全新的显示技术,在各个性能上拥有现有显示技术无以伦比的优势,如具有全固态、自主发光、亮度高、高分辨率、视角宽(170度以上)、响应速度快、厚度薄、体积小、重量轻、可使用柔性基板、低电压直流驱动(3-10V)、功耗低、工作温度范围宽等特点,使得它的应用市场十分广泛,如照明系统、通讯系统、车载显示、便携式电子设备、高清晰度显示甚至是军事领域。

[0003] 其中,CN103413893公开了一种OLED器件,该OLED器件包括基板、透明阳极、空穴注入层、发光层、电子注入层和阴极,其中发光层由主体荧光材料和客体磷光材料掺杂而成,主体荧光材料采用兼具空穴和电子传输基团的聚芴类材料。本发明所提供的OLED器件能够有效降低空穴和电子注入的势垒,具有较高的量子效率和载流子传输能力。

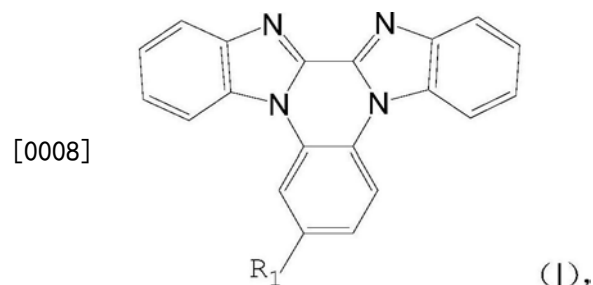
[0004] 其中,CN102185113公开了一种OLED器件,该OLED器件的最大特点是在阳极和阴极中间只选用了一种有机材料和一种过渡金属氧化物。本发明利用了有机材料发光性质,机械性质,热性质;同时只采用一种有机材料是为了减少有机材料的老化问题,其它功能层采用金属氧化物是利用其稳定性和导电性的特点。

[0005] 事实上,虽然OLED应用范围的不断扩大,但仍然存在不足,而决定OLED性能优劣的基本因素之一还是材料问题,因此,设计与合成一种新型OLED材料以克服其在实际应用过程中出现的不足,是OLED研究工作中的重点。

发明内容

[0006] 针对OLED在实际应用过程中出现器件表现的寿命短、效率低等问题,本发明提供了一种具有热稳定性和空穴稳定性的化合物及其制备方法,其具有四氮杂苯并茚并芴的结构,可用作电子传输材料,并用于电致发光显示器件的电子传输层,以此得到一种具有优良的效率和寿命的OLED器件。

[0007] 本发明的第一方面的主题是一种具有热稳定性和空穴稳定性的化合物,其特征在于,包括通式(I)所示结构:



[0009] 其中,R₁选自取代或未取代的苯基、稠环芳烃基、杂环基及其相互之间取代或连接

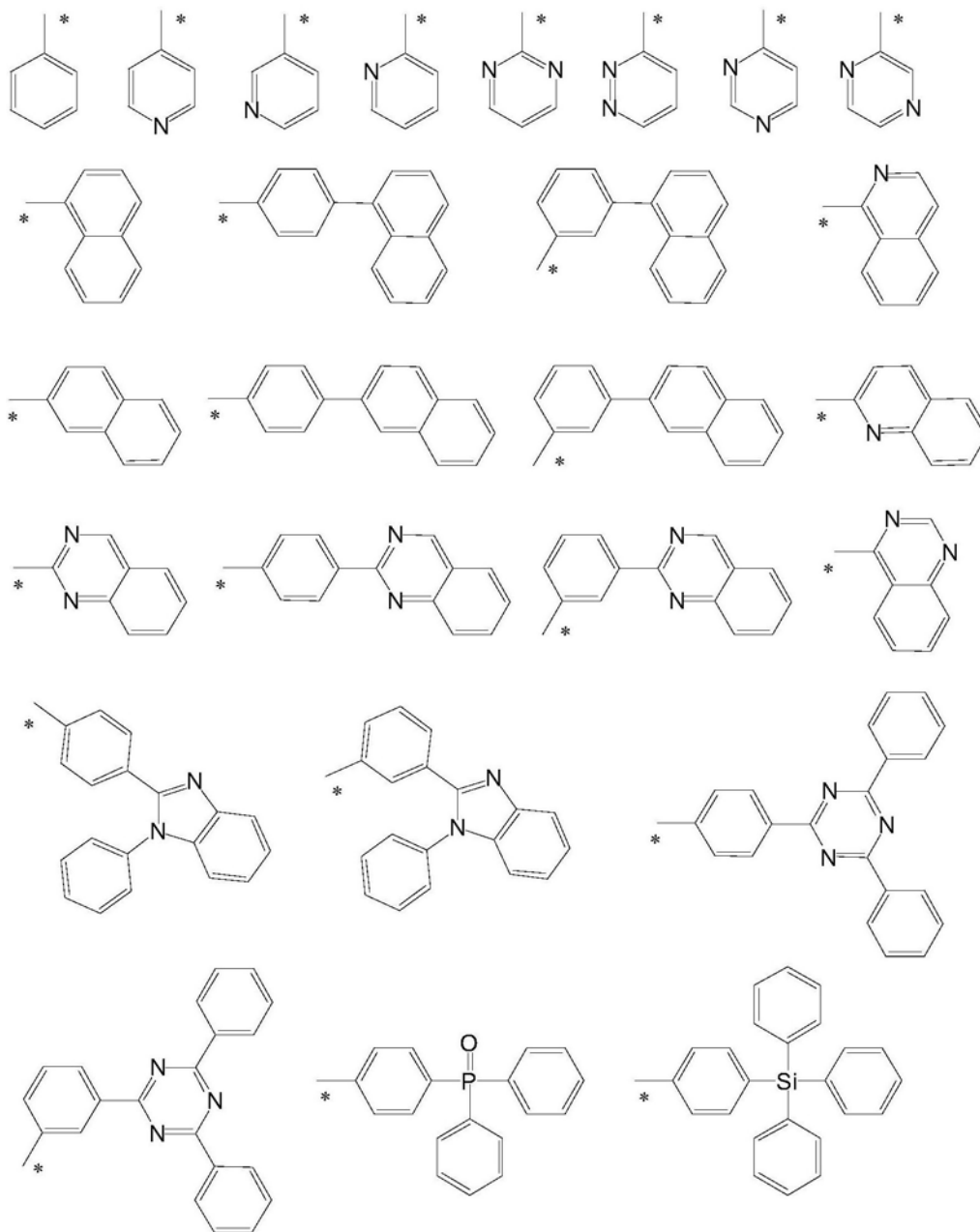
的基团。

[0010] 在本发明的一个优选实施例中, 优选地, 所述化合物直接连在所述R₁的苯基、稠环芳香基、杂环基上。

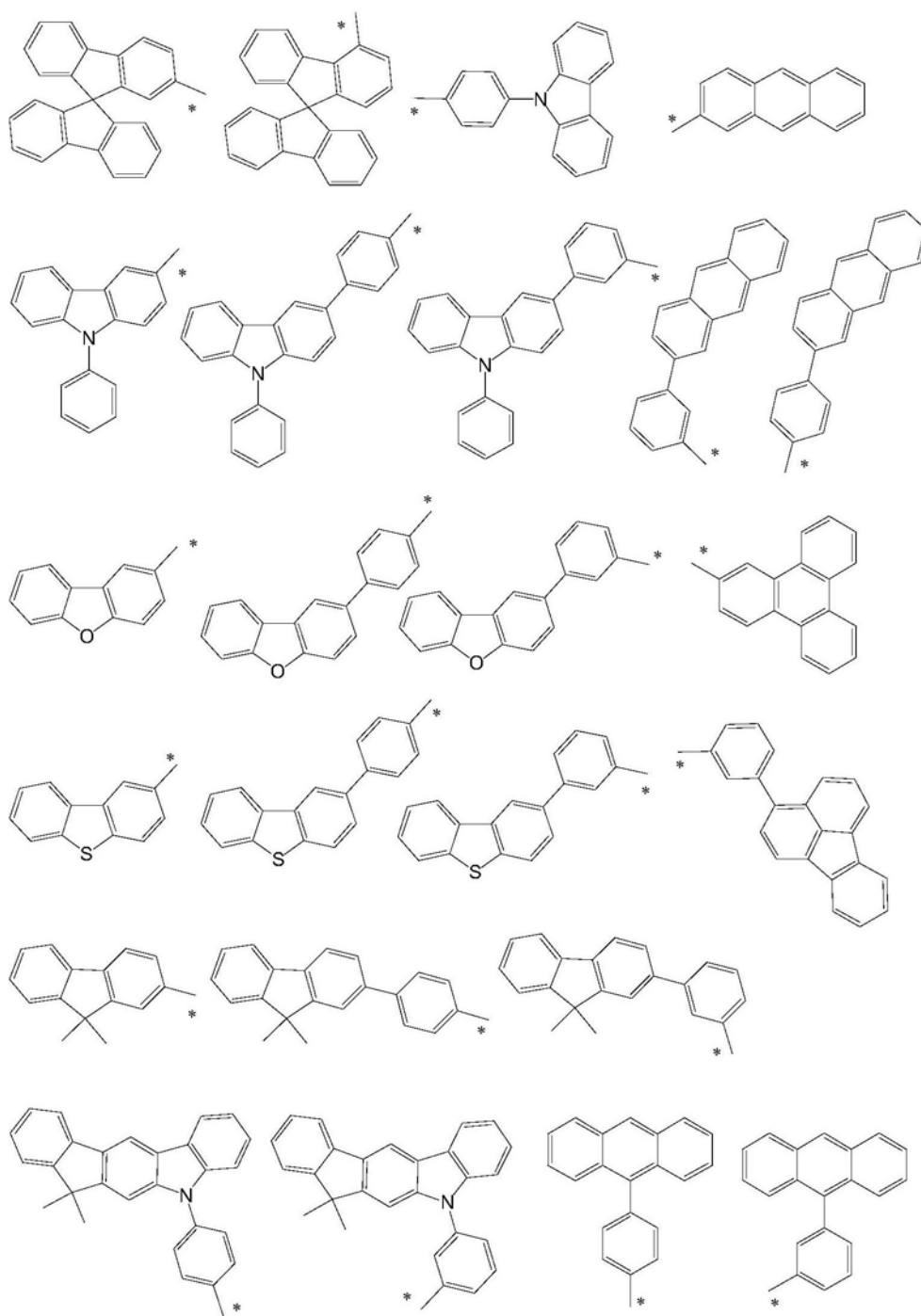
[0011] 更优选地, 所述R₁选自取代或未取代的苯基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、萘基、蒽基、菲基、吲哚基、喹啉基、茆基, 及其相互取代连接的基团。

[0012] 更优选地, 所述R₁优选自如下结构:

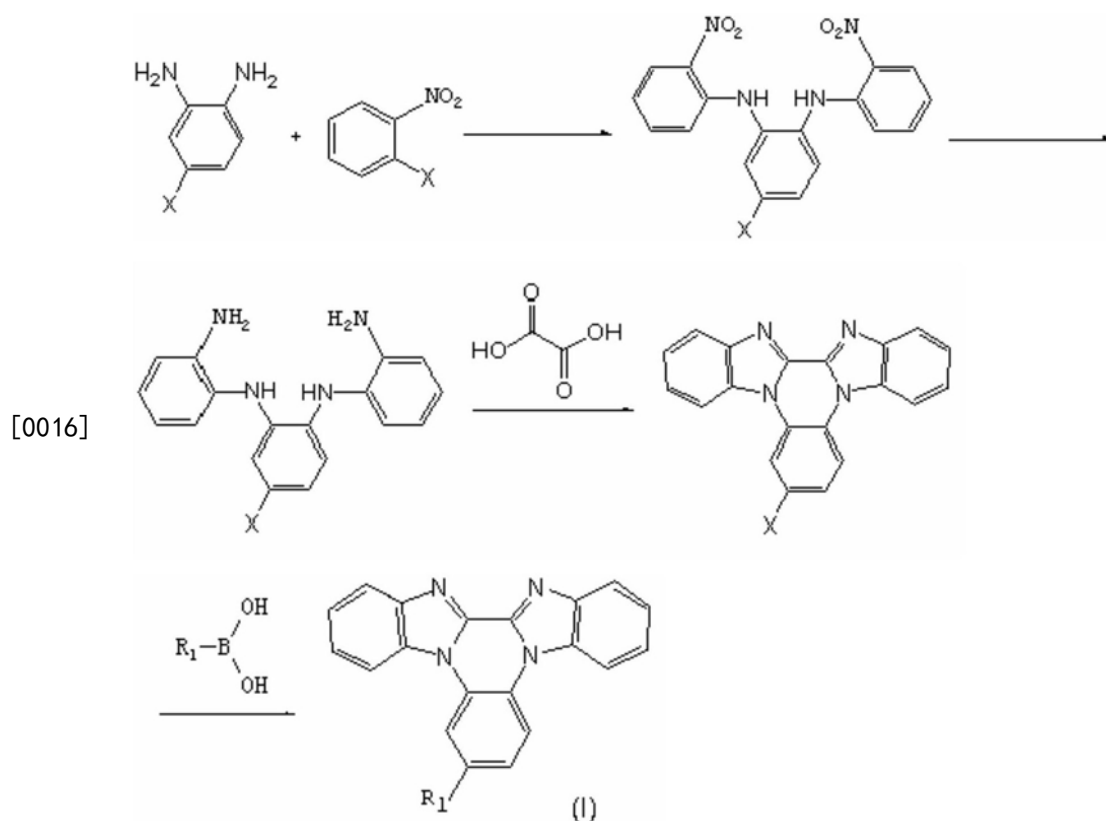
[0013]



[0014]



[0015] 本发明的第二方面的主题是一种上述所述化合物的制备方法,其特征在于,包括合成工艺:



[0017] 其中,X为卤素。

[0018] 优选地,所述X为Cl或Br,更优选地,所述X为Br。

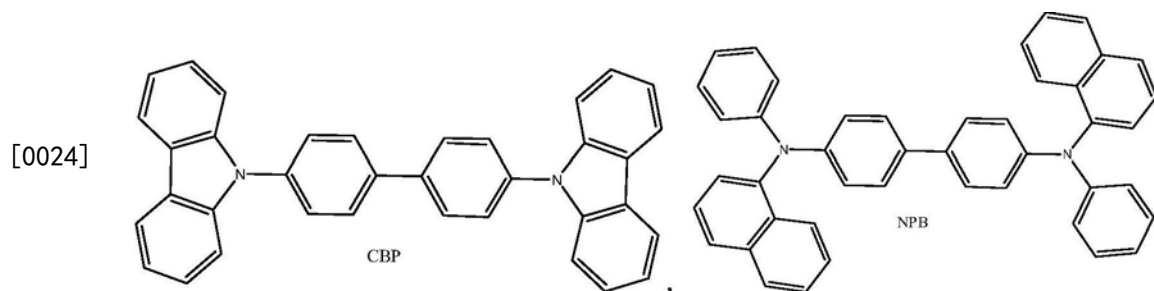
[0019] 本发明的第三方面的主题是一种含有上述所述化合物的电子传输材料。

[0020] 本发明的第四方面的主题是一种含有上述所述化合物的OLED器件。

[0021] 本发明的第五方面的主题是上述器件的制备方法:

[0022] 步骤1:将透明阳极电极ITO基板在异丙醇中超声清洗5-10分钟,并暴露在紫外光下20-30分钟,随后用plasma处理5-10分钟;

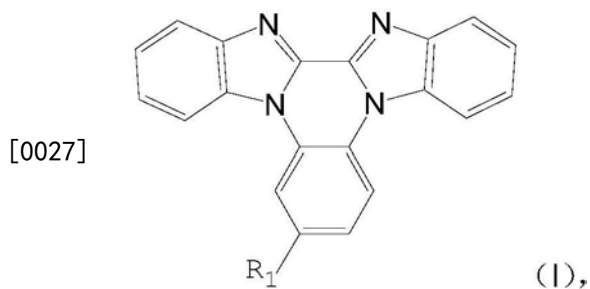
[0023] 步骤2:,将处理后的ITO基板放入蒸镀设备,首先蒸镀一层30-50nm的NPB,然后混合蒸镀,CBP,以及5-10%的Ir (ppy) 3,随后蒸镀20-40nm的所述化合物(I),随后再蒸镀0.5-2nmLiF,随后蒸镀100-200nm的金属Al,得到所述器件;其中,CBP与NPB为如下结构:



[0025] 本发明所述化合物为四氮杂苯并茚并茚的结构,具有优异的热稳定性、高Tg、深HOMO能级、高三线态能级、空穴稳定性等优势。在具体应用过程中,可以用作电子传输材料,由其制备的器件具有优良的效率和寿命。

具体实施方式

[0026] 本发明提供了一种具有热稳定性和空穴稳定性的化合物,其特征在于,包括通式(I)所示结构:



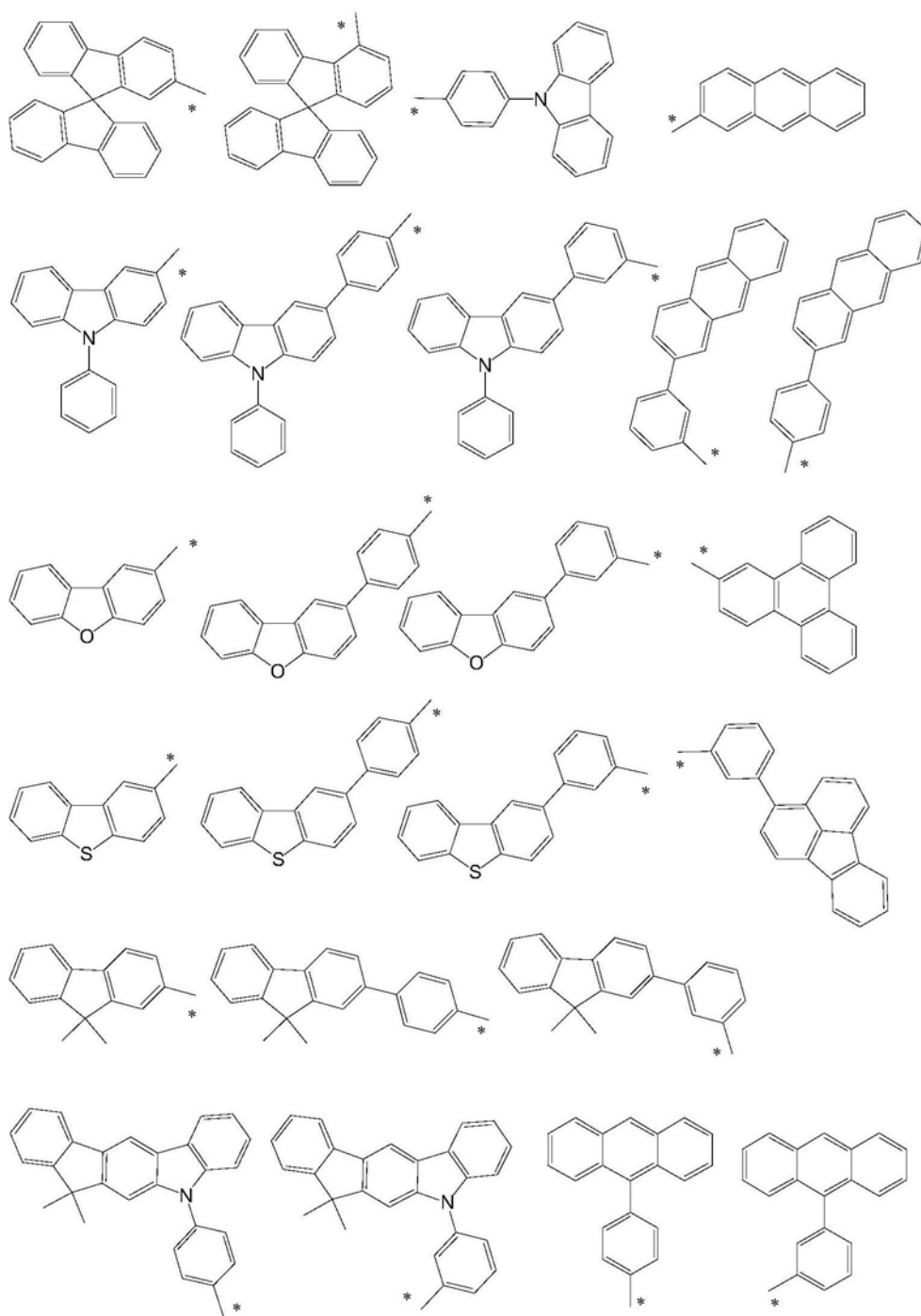
[0028] 其中,R₁选自取代或未取代的苯基、稠环芳烃基、杂环基及其相互之间取代或连接的基团。

[0029] 在本发明的一个优选实施例中,优选地,所述化合物直接连在所述R₁的苯基、稠环芳香基、杂环基上。

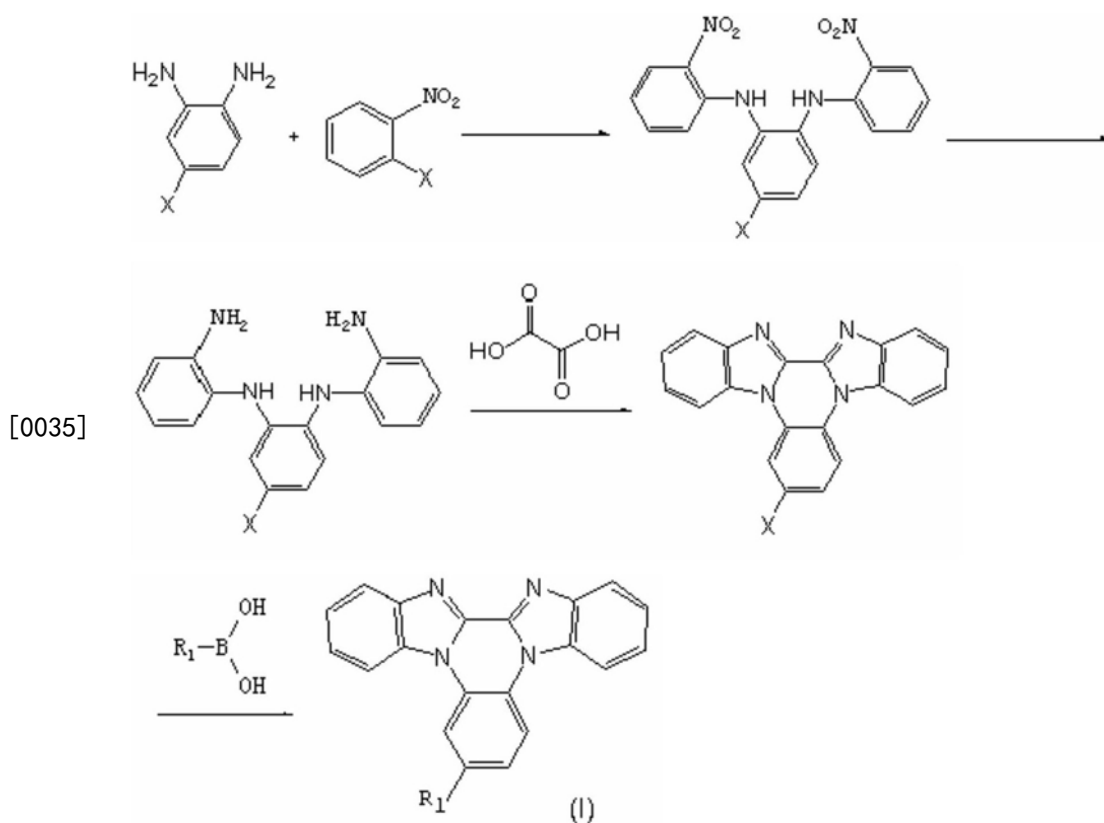
[0030] 更优选地,所述R₁选自取代或未取代的苯基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、萘基、蒽基、菲基、吲哚基、喹啉基、茚基,及其相互取代连接的基团。

[0031] 更优选地,所述R₁优选自如下结构:

[0033]



[0034] 本发明还提供了一种上述所述化合物的制备方法,其特征在于,包括合成工艺:



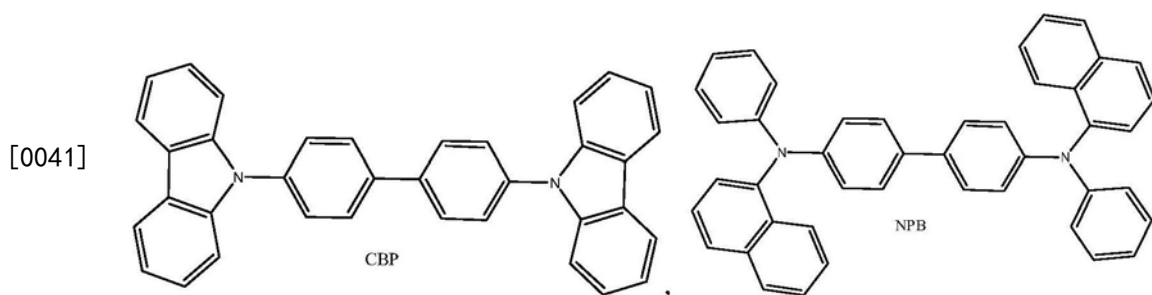
[0036] 本发明还提供了一种含有上述所述化合物的电子传输材料。

[0037] 本发明还提供了一种含有上述所述化合物的OLED器件。

[0038] 本发明还提供了上述器件的制备方法：

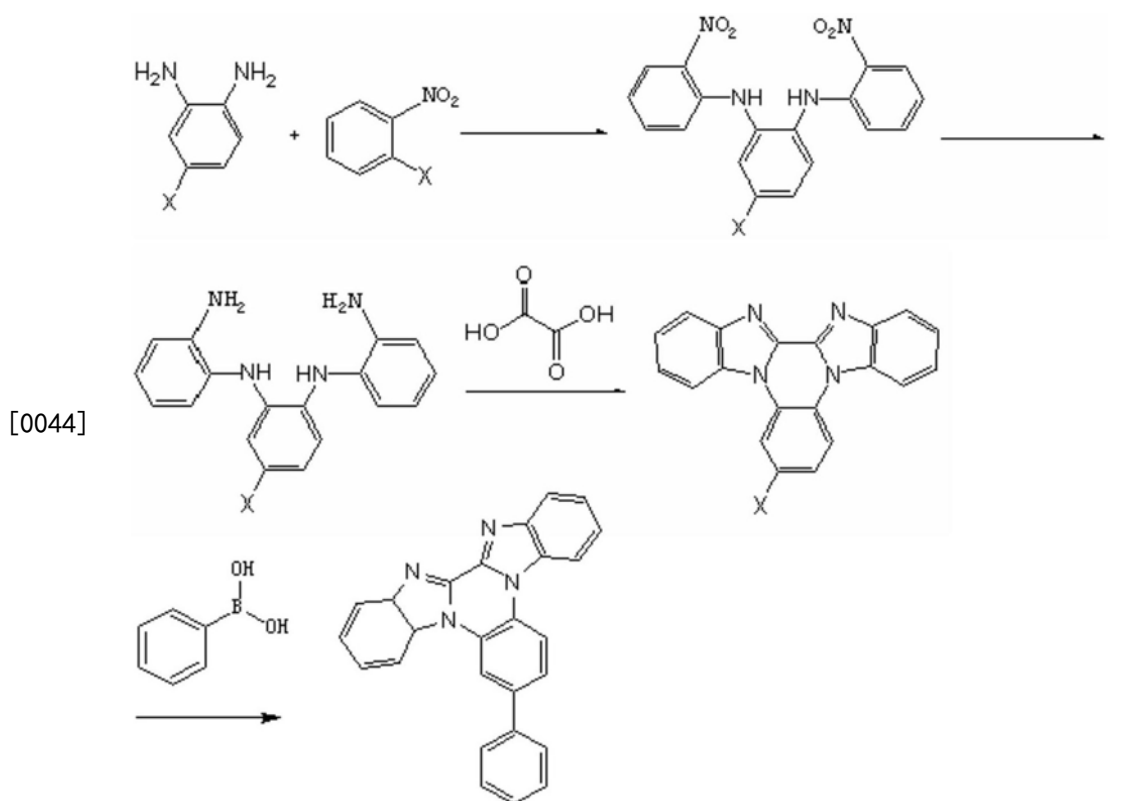
[0039] 步骤1：将透明阳极电极ITO基板在异丙醇中超声清洗5-10分钟，并暴露在紫外光下20-30分钟，随后用plasma处理5-10分钟；

[0040] 步骤2：，将处理后的ITO基板放入蒸镀设备，首先蒸镀一层30-50nm的NPB，然后混合蒸镀，CBP，以及5--10%的Ir (ppy) 3，随后蒸镀20-40nm的所述化合物(I)，随后再蒸镀0.5-2nmLiF，随后蒸镀100-200nm的金属Al，得到所述器件；其中，CBP与NPB为如下结构：



[0042] 实施例1

[0043] 1、化合物(I-1)的合成工艺：



[0045] 2、结构表征：

[0046] MS: $m/z=385.14$ ($M+H^+$) ; 1H NMR (400M, $d-CDCl_3$) : 8.02-8.33 (m, 3H) , 7.76-7.68 (m, 4H) , 7.50-7.46 (m, 2H) , 7.22-7.35 (m, 7H) ;

[0047] 元素分析: $C_{26}H_{16}N_4$

[0048] 计算值: C, 81.23; H, 4.20; N, 14.57; 实测值: C, 81.22; H, 4.22; N, 14.56。

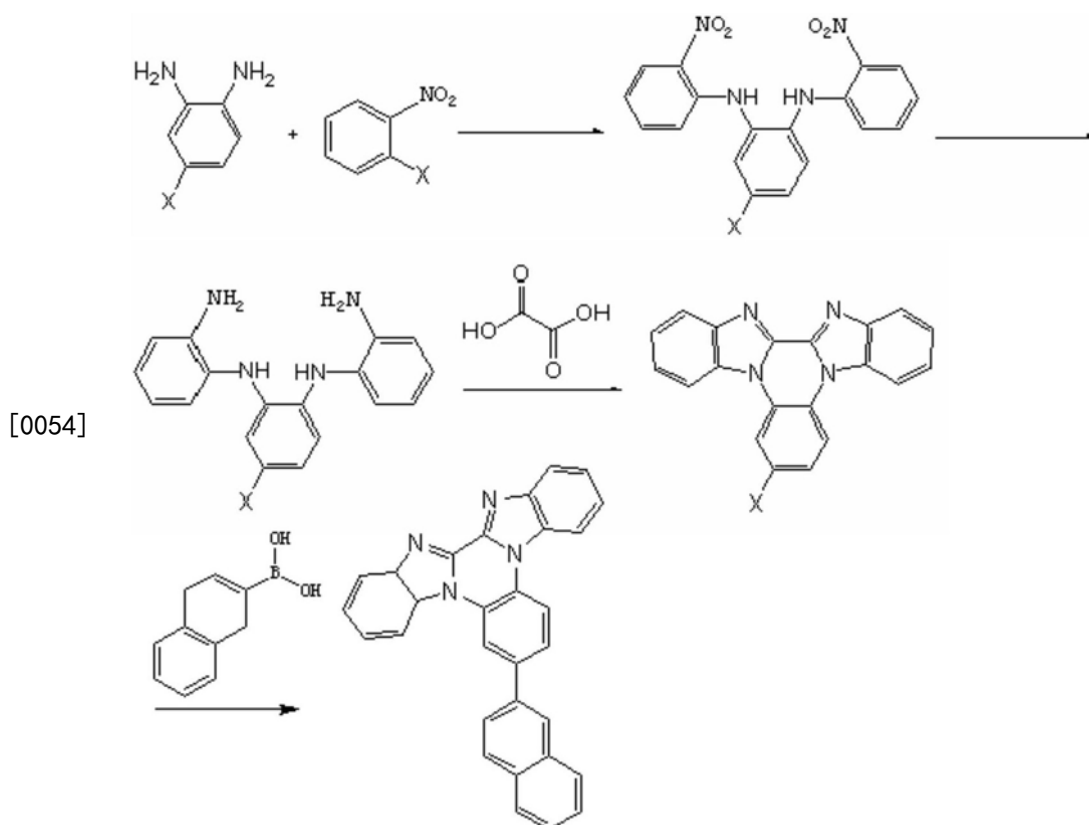
[0049] 3、器件的制备：

[0050] 步骤1: 将透明阳极电极ITO基板在异丙醇中超声清洗5-10分钟, 并暴露在紫外光下20-30分钟, 随后用plasma处理5-10分钟;

[0051] 步骤2: , 将处理后的ITO基板放入蒸镀设备, 首先蒸镀一层30-50nm的NPB, 然后混合蒸镀, CBP, 以及5--10%的Ir (ppy) ₃, 随后蒸镀20-40nm的所述化合物 (I-1) , 随后再蒸镀0.5-2nm LiF, 随后蒸镀100-200nm的金属Al, 得到所述器件。

[0052] 实施例2

[0053] 1、化合物 (I-2) 合成工艺：



[0055] 2、结构表征：

[0056] MS： $m/z = 385.14$ ($M+H^+$)； 1H NMR (400M, $d-CDCl_3$)：8.02–8.33 (m, 3H)，7.76–7.68 (m, 5H)，7.50–7.46 (m, 3H)，7.22–7.35 (m, 7H)；

[0057] 元素分析： $C_{30}H_{18}N_4$

[0058] 计算值：C, 82.93；H, 4.18；N, 12.89；实测值：C, 82.92；H, 4.19；N, 12.89。

[0059] 3、器件的制备：

[0060] 步骤1：将透明阳极电极ITO基板在异丙醇中超声清洗5–10分钟，并暴露在紫外光下20–30分钟，随后用plasma处理5–10分钟；

[0061] 步骤2：，将处理后的ITO基板放入蒸镀设备，首先蒸镀一层30–50nm的NPB，然后混合蒸镀，CBP，以及5–10%的Ir (ppy) 3，随后蒸镀20–40nm的所述化合物 (I-2)，随后再蒸镀0.5–2nmLiF，随后蒸镀100–200nm的金属Al，得到所述器件。

[0062] 对比例

[0063] 含有Alq3的器件

[0064] 步骤1：将透明阳极电极ITO基板在异丙醇中超声清洗5–10分钟，并暴露在紫外光下20–30分钟，随后用plasma处理5–10分钟；

[0065] 步骤2：，将处理后的ITO基板放入蒸镀设备，首先蒸镀一层30–50nm的NPB，然后混合蒸镀，CBP，以及5–10%的Ir (ppy) 3，随后蒸镀20–40nm的Alq3，随后再蒸镀0.5–2nmLiF，随后蒸镀100–200nm的金属Al，得到所述器件。器件对比检测结果

[0066] 实施例1：ITO/NPB/CBP：Ir (ppy) 3/化合物 (I-1) /LiF/Al；

[0067] 实施例2：ITO/NPB/CBP：Ir (ppy) 3/化合物 (I-2) /LiF/Al；

[0068] 对比例：ITO/NPB/CBP：Ir (ppy) 3/Alq3/LiF/Al。

[0069] 在1000nits下,OLED器件结果如下:
[0070] Lifetime测试在3000nits下,在50-80摄氏度下高温测试
[0071]

器件	Cd/A	Driver Voltage	CIE _x	CIE _y	T90 (hours)
对比例	10cd/A	4.6V	0.33	0.64	50
1	25cd/A	4.2V	0.33	0.64	140
2	30cd/A	4.0V	0.33	0.64	162

[0072] 以上对本发明的具体实施例进行了详细描述,但其只是作为范例,本发明并不限制于以上描述的具体实施例。对于本领域技术人员而言,任何对本发明进行的等同修改和替代也都在本发明的范畴之中。因此,在不脱离本发明的精神和范围下所作的均等变换和修改,都应涵盖在本发明的范围内。

专利名称(译)	具有热稳定性和空穴稳定性的化合物及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN106299142B	公开(公告)日	2018-07-10
申请号	CN201510243777.5	申请日	2015-05-13
[标]申请(专利权)人(译)	上海和辉光电有限公司		
申请(专利权)人(译)	上海和辉光电有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	上海和辉光电有限公司		
[标]发明人	鄢亮亮 龚智豪		
发明人	鄢亮亮 龚智豪		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 H01L51/56 C07D487/16		
CPC分类号	C07D487/16 H01L51/50 H01L51/5072 H01L51/56		
代理人(译)	吴俊		
审查员(译)	赵芳		
其他公开文献	CN106299142A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供了一种具有热稳定性和空穴稳定性的化合物，其特征在于，包括通式(I)所示结构：(I)，其中，R₁选自取代或未取代的苯基、稠环芳烃基、杂环基及其相互之间取代或连接的基团。本发明还提供了上述化合物的制备方法及其在用作电子传输材料，并用于电致发光显示器件的电子传输层，以此得到一种OLED器件的应用。本发明所述化合物为四氮杂苯并茛并茛的结构，具有优异的热稳定性、高T_g、深HOMO能级、高三线态能级、空穴稳定性等优势。在具体应用过程中，可以用作电子传输材料，由其制备的器件具有优良的效率和寿命。

