



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108321307 A

(43)申请公布日 2018.07.24

(21)申请号 201810425441.4

(22)申请日 2018.05.07

(71)申请人 芜湖博创新能源科技有限公司

地址 241000 安徽省芜湖市鸠江区北京中路芜湖广告产业园内青年创业园四楼C1室

(72)发明人 段玉珍

(74)专利代理机构 北京华仲龙腾专利代理事务所(普通合伙) 11548

代理人 李静

(51)Int.Cl.

H01L 51/54(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/56(2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

(54)发明名称

一种新型显示设备用OLED发光材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种新型显示设备用OLED发光材料,包括以下原料:晕苯、葱醌、N-烯丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺、对氯吡啶啉酮、白藜芦酚、8-羟基卟啉铝、三乙胺、稀盐酸、甲醇、碳酸钾、二氯甲烷、4-碘苯甲酸甲酯、二(三苯基磷)二氯化钨、三苯基磷、碘化铜、氢氧化钠、苯甲胺、二环己基碳二亚胺、4-二甲氨基吡啶、四氢呋喃、掺杂剂,所述掺杂剂包括以下原料:香豆素、红荧烯、无水乙醇、4-二氰基甲基-2-甲基-6-(p-二甲基胺苯乙炔)H-吡喃。本发明还公开了一种新型显示设备用OLED发光材料的制备方法。本发明具备能够同时观察到红色、黄色、绿色、蓝色的荧光光谱与磷光光谱,且显著地提高了量子效率的技术优点。

1. 一种新型显示设备用OLED发光材料,其特征在于,包括以下重量份数配比的原料:晕苯5-10份、葱醌3-5份、N-烯丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺5-8份、对氯吡啶啉酮10-12份、白藜芦酚5-8份、8-羟基卟啉铝8-10份、三乙胺90-120份、质量分数为5%的稀盐酸20-25份、乙酸乙酯150-180份、甲醇10-15份、碳酸钾2-5份、二氯甲烷20-25份、超纯水160-200份、4-碘苯甲酸甲酯0.5-0.8份、二(三苯基磷)二氯化钼0.2-0.5份、三苯基磷1-2份、碘化铜8-10份、氢氧化钠10-15份、无水乙醇5-8份、质量分数为3%的稀盐酸8-10份、苯甲胺5-10份、二环己基碳二亚胺5-8份、4-二甲氨基吡啶10-15份、四氢呋喃20-30份、掺杂剂5-10份;

所述掺杂剂包括以下重量份数配比的原料:香豆素1-3份、红荧烯2-5份、无水乙醇10-15份、4-二氰基甲基-2-甲基-6-(p-二甲基胺苯乙烯)H-吡喃5-8份;

所述OLED发光材料发射红色荧光、黄色荧光、绿色荧光与蓝色荧光,荧光发射峰依次位于681-712nm、579-589nm、508-522nm、434-446nm,且发射红色磷光、黄色磷光、绿色磷光与蓝色磷光,磷光发射峰依次位于633-655nm、585-591nm、512-545nm、437-448nm;

所述OLED发光材料的量子效率为75.5%-79.8%。

2. 根据权利要求1所述的一种新型显示设备用OLED发光材料,其特征在于,所述OLED发光材料在四氢呋喃溶液中发射红色荧光、黄色荧光、绿色荧光与蓝色荧光,荧光发射峰依次位于632-641nm、583-594nm、513-542nm、431-445nm。

3. 根据权利要求1所述的一种新型显示设备用OLED发光材料,其特征在于,所述OLED发光材料的量子效率为79.8%。

4. 根据权利要求1所述的一种新型显示设备用OLED发光材料,其特征在于,所述OLED发光材料包括以下重量份数配比的原料:晕苯8份、葱醌4份、N-烯丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺6份、对氯吡啶啉酮11份、白藜芦酚7份、8-羟基卟啉铝9份、三乙胺120份、质量分数为5%的稀盐酸22份、乙酸乙酯180份、甲醇12份、碳酸钾4份、二氯甲烷22份、超纯水200份、4-碘苯甲酸甲酯0.6份、二(三苯基磷)二氯化钼0.4份、三苯基磷1.5份、碘化铜9份、氢氧化钠12份、无水乙醇7份、质量分数为3%的稀盐酸9份、苯甲胺8份、二环己基碳二亚胺6份、4-二甲氨基吡啶12份、四氢呋喃25份、掺杂剂8份。

5. 根据权利要求1所述的一种新型显示设备用OLED发光材料,其特征在于,所述掺杂剂包括以下重量份数配比的原料:香豆素2份、红荧烯3份、无水乙醇12份、4-二氰基甲基-2-甲基-6-(p-二甲基胺苯乙烯)H-吡喃6份。

6. 一种新型显示设备用OLED发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 中间产物一的制备

(1) 将5-10质量份的晕苯、3-5质量份的葱醌、5-8质量份的N-烯丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺、10-12质量份的对氯吡啶啉酮、5-8质量份的白藜芦酚与8-10质量份的8-羟基卟啉铝溶于60-80质量份的三乙胺中,抽3次真空,在氮气保护下反应,反应温度控制50-60°C,反应8-10h,HPLC点板监测反应完全后,冷却至室温,制得反应物混合物一;

(2) 向步骤(1)制得的反应物混合物一中加入20-25质量份的质量分数为5%的稀盐酸,搅拌混匀后,进行过滤,取滤液,接着向母液中加入40-50质量份的乙酸乙酯和30-40质量份的水分液,水相用乙酸乙酯清洗两次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,然后浓缩,制得中间产物一;

2) 中间产物二的制备

(1) 将步骤1)制得的中间产物一、10-15质量份的甲醇与2-5质量份的碳酸钾加入单口瓶中,在室温下,搅拌2-4h,反应完全后,过滤,浓缩除去甲醇,制得反应混合物二;

(2) 向步骤(1)中制得的反应混合物二中加入20-25质量份的二氯甲烷和15-20质量份的超纯水进行萃取,水相用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,减压浓缩,制得中间产物二;

3) 中间产物三的制备

(1) 将步骤2)制得的中间产物二、0.5-0.8质量份的4-碘苯甲酸甲酯、0.2-0.5质量份的二(三苯基磷)二氯化钡、1-2质量份的三苯基磷、8-10质量份的碘化铜加入三口瓶中,接着加入30-40质量份的三乙胺,抽3次真空,氮气保护下反应,反应温度控制50-60℃,反应6-12h,HPLC点板监测反应完全后,冷却至室温,制得反应混合物三;

(2) 向步骤(1)制得的反应混合物三中加入50-60质量份的乙酸乙酯和50-60质量份的超纯水,分液,将有机相先用水冲洗,再用稀盐酸洗,最后将有机相用无水硫酸镁干燥,浓缩,制砂,过硅胶柱,制得中间产物三;

4) 掺杂剂的制备

(1) 将1-3质量份的香豆素、2-5质量份的红荧烯加入10-15质量份的无水乙醇中,水浴加热到40-50℃,搅拌20min,然后加入5-8质量份的4-二氰基甲基-2-甲基-6-(p-二甲基胺苯乙炔)H-吡喃,水浴加热到60-70℃,搅拌20min,浓缩除去无水乙醇,制得混合物;

(2) 将步骤(1)制得的混合物置于鼓风干燥箱内,在70℃下干燥30min,冷却至室温,制得掺杂剂;

5) 中间产物四的制备

(1) 将步骤3)制得的中间产物三、步骤4)制得的5-10质量份的掺杂剂与10-15质量份的氢氧化钠与5-8质量份的无水乙醇置于单口烧瓶中,开启搅拌1-3h,反应完全后,制得反应混合物四;

(2) 向步骤(1)制得的反应混合物四中加入40-50质量份的超纯水和20-30质量份的乙酸乙酯,分液,在水相中滴加8-10质量份的质量分数为3%的稀盐酸,固体析出后,过滤,置于烘箱内,在80℃下烘干30min,制得白色固体中间产物四;

6) OLED发光材料的制备

将步骤5)制得的中间产物四、5-10质量份的苯甲胺、5-8质量份的二环己基碳二亚胺、10-15质量份的4-二甲氨基吡啶与20-30质量份的四氢呋喃置于三口瓶中,加冰浴降温至0℃,抽真空,待反应完全后,过滤,向滤液中加入30-40质量份的超纯水和30-40质量份的乙酸乙酯,分液,水相用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,浓缩,过硅胶柱子,纯化后,制得OLED发光材料。

一种新型显示设备用OLED发光材料及其制备方法

[0001]

技术领域

[0002] 本发明涉及新型显示与光电信息技术领域,具体为一种新型显示设备用OLED发光材料及其制备方法。

背景技术

[0003] 全球第三次工业革命的发展,尤其是微电子和计算机产业的重大成就,导致了新型显示与光电信息技术的革新,以应对全球对快速高效信息显示的需求。现有的显示技术主要有阴极射线管(CRT)和平板显示器(FPD),应用最广泛的是平板显示器中的液晶显示器(LCD),但是LCD的温度适用范围狭窄,在低温0℃以下无法工作;另外LCD是被动发光,自身不能发光,有赖于背光源技术,且偏振片在器件中的使用也大大降低了LCD显示器的光量子产率,使得光效率降低,这些限制越来越难满足人们对高科技领域使用高性能、高功效、快速响应、高分辨率技术的要求,这就促使人们对新材料的不断探索和研究。

[0004] 有机电致发光材料(OLED)由于其具有低成本、制作简单、驱动电压低、体积小、响应时间短、重量轻、高导电性、良好的成膜性、视角宽、可大面积使用、柔韧性及可塑性好、自身可发光等显著优点,能够满足照明和显示技术高的需求,已经吸引了科学界和商业界的关注。OLED将成为新型显示设备的“希望之光”,引领着新型显示与光电信息技术领域新的方向。

[0005] 但是,现有的用于制作新型显示设备的发光材料不能够同时观察到荧光光谱和磷光光谱,同时存在着量子效率低下的技术问题。

发明内容

[0006] (一)解决的技术问题

针对现有技术的不足,本发明提供了一种新型显示设备用OLED发光材料及其制备方法,具备能够同时观察到荧光光谱和磷光光谱与显著地提高量子效率等优点,解决了用于制作新型显示设备的现有的发光材料,存在的量子效率低下的技术问题。

[0007] (二)技术方案

为实现上述能够同时观察到荧光光谱和磷光光谱与显著地提高量子效率的目的,本发明提供如下技术方案:

一种新型显示设备用OLED发光材料,包括以下重量份数配比的原料:晕苯5-10份、蒽醌3-5份、N-烯丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺5-8份、对氯吡唑啉酮10-12份、白藜芦酚5-8份、8-羟基卟啉铝8-10份、三乙胺90-120份、质量分数为5%的稀盐酸20-25份、乙酸乙酯150-180份、甲醇10-15份、碳酸钾2-5份、二氯甲烷20-25份、超纯水160-200份、4-碘苯甲酸甲酯0.5-0.8份、二(三苯基磷)氯化钡0.2-0.5份、三苯基磷1-2份、碘化铜8-10份、氢氧化钠10-15份、无水乙醇5-8份、质量分数为3%的稀盐酸8-10份、苯甲胺5-10份、二环己基碳二亚胺5-8份、

4-二甲氨基吡啶10-15份、四氢呋喃20-30份、掺杂剂5-10份；

所述掺杂剂包括以下重量份数配比的原料：香豆素1-3份、红荧烯2-5份、无水乙醇10-15份、4-二氰基甲基-2-甲基-6-(p-二甲基胺苯乙烯)H-吡喃5-8份；

所述OLED发光材料发射红色荧光、黄色荧光、绿色荧光与蓝色荧光，荧光发射峰依次位于681-712nm、579-589nm、508-522nm、434-446nm，且发射红色磷光、黄色磷光、绿色磷光与蓝色磷光，磷光发射峰依次位于633-655nm、585-591nm、512-545nm、437-448nm；

所述OLED发光材料的量子效率为75.5%-79.8%。

[0008] 优选的，所述OLED发光材料在四氢呋喃溶液中发射红色荧光、黄色荧光、绿色荧光与蓝色荧光，荧光发射峰依次位于632-641nm、583-594nm、513-542nm、431-445nm。

[0009] 优选的，所述OLED发光材料的量子效率为79.8%。

[0010] 优选的，所述OLED发光材料包括以下重量份数配比的原料：晕苯8份、葱醌4份、N-烯丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺6份、对氯吡啶啉酮11份、白藜芦酚7份、8-羟基卟啉铝9份、三乙胺120份、质量分数为5%的稀盐酸22份、乙酸乙酯180份、甲醇12份、碳酸钾4份、二氯甲烷22份、超纯水200份、4-碘苯甲酸甲酯0.6份、二(三苯基磷)氯化钡0.4份、三苯基磷1.5份、碘化铜9份、氢氧化钠12份、无水乙醇7份、质量分数为3%的稀盐酸9份、苯甲胺8份、二环己基碳二亚胺6份、4-二甲氨基吡啶12份、四氢呋喃25份、掺杂剂8份。

[0011] 优选的，所述掺杂剂包括以下重量份数配比的原料：香豆素2份、红荧烯3份、无水乙醇12份、4-二氰基甲基-2-甲基-6-(p-二甲基胺苯乙烯)H-吡喃6份。

[0012] 本发明要解决的另一技术问题是提供一种新型显示设备用OLED发光材料的制备方法，包括以下步骤：

1) 中间产物一的制备

(1) 将5-10质量份的晕苯、3-5质量份的葱醌、5-8质量份的N-烯丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺、10-12质量份的对氯吡啶啉酮、5-8质量份的白藜芦酚与8-10质量份的8-羟基卟啉铝溶于60-80质量份的三乙胺中，抽3次真空，在氮气保护下反应，反应温度控制50-60℃，反应8-10h，HPLC点板监测反应完全后，冷却至室温，制得反应物混合物一；

(2) 向步骤(1)制得的反应混合物一中加入20-25质量份的质量分数为5%的稀盐酸，搅拌混匀后，进行过滤，取滤液，接着向母液中加入40-50质量份的乙酸乙酯和30-40质量份的水分液，水相用乙酸乙酯清洗两次，合并有机相，用无水硫酸镁干燥，然后浓缩，制得中间产物一；

2) 中间产物二的制备

(1) 将步骤1)制得的中间产物一、10-15质量份的甲醇与2-5质量份的碳酸钾加入单口瓶中，在室温下，搅拌2-4h，反应完全后，过滤，浓缩除去甲醇，制得反应混合物二；

(2) 向步骤(1)中制得的反应混合物二中加入20-25质量份的二氯甲烷和15-20质量份的超纯水进行萃取，水相用二氯甲烷萃取三次，合并有机相，用无水硫酸镁干燥，减压浓缩，制得中间产物二；

3) 中间产物三的制备

(1) 将步骤2)制得的中间产物二、0.5-0.8质量份的4-碘苯甲酸甲酯、0.2-0.5质量份的二(三苯基磷)氯化钡、1-2质量份的三苯基磷、8-10质量份的碘化铜加入三口瓶中，接着加入30-40质量份的三乙胺，抽3次真空，氮气保护下反应，反应温度控制50-60℃，反应6-

12h, HPLC点板监测反应完全后, 冷却至室温, 制得反应混合物三;

(2) 向步骤(1)制得的反应混合物三中加入50-60质量份的乙酸乙酯和50-60质量份的超纯水, 分液, 将有机相先用水冲洗, 再用稀盐酸洗, 最后将有机相用无水硫酸镁干燥, 浓缩, 制砂, 过硅胶柱, 制得中间产物三;

4) 掺杂剂的制备

(1) 将1-3质量份的香豆素、2-5质量份的红荧烯加入10-15质量份的无水乙醇中, 水浴加热到40-50℃, 搅拌20min, 然后加入5-8质量份的4-二氰基甲基-2-甲基-6-(p-二甲基胺苯乙烯)H-吡喃, 水浴加热到60-70℃, 搅拌20min, 浓缩除去无水乙醇, 制得混合物;

(2) 将步骤(1)制得的混合物置于鼓风干燥箱内, 在70℃下干燥30min, 冷却至室温, 制得掺杂剂;

5) 中间产物四的制备

(1) 将步骤3)制得的中间产物三、步骤4)制得的5-10质量份的掺杂剂与10-15质量份的氢氧化钠与5-8质量份的无水乙醇置于单口烧瓶中, 开启搅拌1-3h, 反应完全后, 制得反应混合物四;

(2) 向步骤(1)制得的反应混合物四中加入40-50质量份的超纯水和20-30质量份的乙酸乙酯, 分液, 在水相中滴加8-10质量份的质量分数为3%的稀盐酸, 固体析出后, 过滤, 置于烘箱内, 在80℃下烘干30min, 制得白色固体中间产物四;

6) OLED发光材料的制备

将步骤5)制得的中间产物四、5-10质量份的苯甲胺、5-8质量份的二环己基碳二亚胺、10-15质量份的4-二甲氨基吡啶与20-30质量份的四氢呋喃置于三口瓶中, 加冰浴降温至0℃, 抽真空, 待反应完全后, 过滤, 向滤液中加入30-40质量份的超纯水和30-40质量份的乙酸乙酯, 分液, 水相用乙酸乙酯萃取三次, 合并有机相, 用无水硫酸镁干燥, 浓缩, 过硅胶柱子, 纯化后, 制得OLED发光材料。

[0013] (三) 有益效果

与现有技术相比, 本发明提供了一种新型显示设备用OLED发光材料及其制备方法, 具备以下有益效果:

1、该OLED发光材料, 通过将晕苯、葱醌、N-烯丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺、对氯吡啶啉酮、白藜芦酚与8-羟基卟啉铝作为主发光材料, 在主发光材料中添加能够在能量从主发光体转移时被激化并发出各种颜色光的掺杂剂, 得到OLED发光材料, 经测试, 该OLED发光材料能够同时观察到荧光光谱和磷光光谱, 且能够同时观察到红色、黄色、绿色、蓝色的荧光光谱与磷光光谱, 该OLED发光材料的量子效率为75.5%-79.8%, 显著地提高了用于制作新型显示设备的OLED发光材料的量子效率, 解决了用于制作新型显示设备的现有的发光材料, 存在的量子效率低下的技术问题。

[0014] 2、该OLED发光材料的制备方法, 通过首先对主发光材料实施三次分离提纯, 然后加入掺杂剂, 再进行两次分离提纯, 最后过硅胶柱子, 制备出OLED发光材料, 该制备方法采用分离提纯技术, 可操作性强, 采用该制备方法所制备的OLED发光材料能够同时观察到红色、黄色、绿色、蓝色的荧光光谱与磷光光谱, 且显著地提高了其量子效率。

具体实施方式

[0015] 下面将结合本发明的实施例,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0016] 实施例一:

(1)将5质量份的晕苯、3质量份的蒽醌、5质量份的N-烯丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺、10质量份的对氯吡啶啉酮、5质量份的白藜芦酚与8质量份的8-羟基卟啉铝溶于60质量份的三乙胺中,抽3次真空,在氮气保护下反应,反应温度控制50℃,反应8h,HPLC点板监测反应完全后,冷却至室温,制得反应物混合物一;

(2)向步骤(1)制得的反应混合物一中加入20质量份的质量分数为5%的稀盐酸,搅拌混匀后,进行过滤,取滤液,接着向母液中加入40质量份的乙酸乙酯和30质量份的水分液,水相用乙酸乙酯清洗两次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,然后浓缩,制得中间产物一;

(3)将步骤(2)制得的中间产物一、10质量份的甲醇与2质量份的碳酸钾加入单口瓶中,在室温下,搅拌2h,反应完全后,过滤,浓缩除去甲醇,制得反应混合物二;

(4)向步骤(3)中制得的反应混合物二中加入20质量份的二氯甲烷和15质量份的超纯水进行萃取,水相用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,减压浓缩,制得中间产物二;

(5)将步骤(4)制得的中间产物二、0.5质量份的4-碘苯甲酸甲酯、0.2质量份的二(三苯基磷)氯化钨、1质量份的三苯基磷、8质量份的碘化铜加入三口瓶中,接着加入30质量份的三乙胺,抽3次真空,氮气保护下反应,反应温度控制50℃,反应6h,HPLC点板监测反应完全后,冷却至室温,制得反应混合物三;

(6)向步骤(5)制得的反应混合物三中加入50质量份的乙酸乙酯和50质量份的超纯水,分液,将有机相先用水冲洗,再用稀盐酸洗,最后将有机相用无水硫酸镁干燥,浓缩,制砂,过硅胶柱,制得中间产物三;

(7)将1质量份的香豆素、2质量份的红荧烯加入10质量份的无水乙醇中,水浴加热到40℃,搅拌20min,然后加入5质量份的4-二氰基甲基-2-甲基-6-(p-二甲基胺苯乙烯)H-吡喃,水浴加热到60℃,搅拌20min,浓缩除去无水乙醇,制得混合物;

(8)将步骤(7)制得的混合物置于鼓风干燥箱内,在70℃下干燥30min,冷却至室温,制得掺杂剂;

(9)将步骤(6)制得的中间产物三、步骤(8)制得的5质量份的掺杂剂与10质量份的氢氧化钠与5质量份的无水乙醇置于单口烧瓶中,开启搅拌1h,反应完全后,制得反应混合物四;

(10)向步骤(9)制得的反应混合物四中加入40质量份的超纯水和20质量份的乙酸乙酯,分液,在水相中滴加8质量份的质量分数为3%的稀盐酸,固体析出后,过滤,置于烘箱内,在80℃下烘干30min,制得白色固体中间产物四;

(11)将步骤(10)制得的中间产物四、5质量份的苯甲胺、5质量份的二环己基碳二亚胺、10质量份的4-二甲氨基吡啶与20质量份的四氢呋喃置于三口瓶中,加冰浴降温至0℃,抽真空,待反应完全后,过滤,向滤液中加入30质量份的超纯水和30质量份的乙酸乙酯,分液,水相用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,浓缩,过硅胶柱子,纯化后,制得OLED发光材料。

[0017] 实施例二：

(1) 将8质量份的晕苯、4质量份的葱醌、6质量份的N-烯丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺、11质量份的对氯吡啶啉酮、7质量份的白藜芦酚与9质量份的8-羟基卟啉铝溶于70质量份的三乙胺中,抽3次真空,在氮气保护下反应,反应温度控制55℃,反应9h,HPLC点板监测反应完全后,冷却至室温,制得反应物混合物一;

(2) 向步骤(1)制得的反应混合物一中加入22质量份的质量分数为5%的稀盐酸,搅拌混匀后,进行过滤,取滤液,接着向母液中加入50质量份的乙酸乙酯和40质量份的水分液,水相用乙酸乙酯清洗两次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,然后浓缩,制得中间产物一;

(3) 将步骤(2)制得的中间产物一、12质量份的甲醇与4质量份的碳酸钾加入单口瓶中,在室温下,搅拌3h,反应完全后,过滤,浓缩除去甲醇,制得反应混合物二;

(4) 向步骤(3)中制得的反应混合物二中加入22质量份的二氯甲烷和20质量份的超纯水进行萃取,水相用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,减压浓缩,制得中间产物二;

(5) 将步骤(4)制得的中间产物二、0.6质量份的4-碘苯甲酸甲酯、0.4质量份的二(三苯基磷)氯化钨、1.5质量份的三苯基磷、9质量份的碘化铜加入三口瓶中,接着加入40质量份的三乙胺,抽3次真空,氮气保护下反应,反应温度控制55℃,反应10h,HPLC点板监测反应完全后,冷却至室温,制得反应混合物三;

(6) 向步骤(5)制得的反应混合物三中加入60质量份的乙酸乙酯和60质量份的超纯水,分液,将有机相先用水冲洗,再用稀盐酸洗,最后将有机相用无水硫酸镁干燥,浓缩,制砂,过硅胶柱,制得中间产物三;

(7) 将2质量份的香豆素、3质量份的红荧烯加入12质量份的无水乙醇中,水浴加热到40-50℃,搅拌20min,然后加入6质量份的4-二氰基甲基-2-甲基-6-(p-二甲基胺苯乙烯)H-吡喃,水浴加热到65℃,搅拌20min,浓缩除去无水乙醇,制得混合物;

(8) 将步骤(7)制得的混合物置于鼓风干燥箱内,在70℃下干燥30min,冷却至室温,制得掺杂剂;

(9) 将步骤(6)制得的中间产物三、步骤(8)制得的8质量份的掺杂剂与12质量份的氢氧化钠与7质量份的无水乙醇置于单口烧瓶中,开启搅拌1-3h,反应完全后,制得反应混合物四;

(10) 向步骤(9)制得的反应混合物四中加入50质量份的超纯水和30质量份的乙酸乙酯,分液,在水相中滴加9质量份的质量分数为3%的稀盐酸,固体析出后,过滤,置于烘箱内,在80℃下烘干30min,制得白色固体中间产物四;

(11) 将步骤(10)制得的中间产物四、8质量份的苯甲胺、6质量份的二环己基碳二亚胺、12质量份的4-二甲氨基吡啶与25质量份的四氢呋喃置于三口瓶中,加冰浴降温至0℃,抽真空,待反应完全后,过滤,向滤液中加入40质量份的超纯水和40质量份的乙酸乙酯,分液,水相用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,浓缩,过硅胶柱子,纯化后,制得OLED发光材料。

[0018] 实施例三：

(1) 将10质量份的晕苯、5质量份的葱醌、8质量份的N-烯丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺、12质量份的对氯吡啶啉酮、8质量份的白藜芦酚与10质量份的8-羟基卟啉铝溶于80质量份的

三乙胺中,抽3次真空,在氮气保护下反应,反应温度控制60℃,反应10h,HPLC点板监测反应完全后,冷却至室温,制得反应物混合物一;

(2) 向步骤(1)制得的反应混合物一中加入25质量份的质量分数为5%的稀盐酸,搅拌均匀后,进行过滤,取滤液,接着向母液中加入50质量份的乙酸乙酯和40质量份的水分液,水相用乙酸乙酯清洗两次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,然后浓缩,制得中间产物一;

(3) 将步骤(2)制得的中间产物一、15质量份的甲醇与5质量份的碳酸钾加入单口瓶中,在室温下,搅拌4h,反应完全后,过滤,浓缩除去甲醇,制得反应混合物二;

(4) 向步骤(3)中制得的反应混合物二中加入25质量份的二氯甲烷和20质量份的超纯水进行萃取,水相用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,减压浓缩,制得中间产物二;

(5) 将步骤(4)制得的中间产物二、0.8质量份的4-碘苯甲酸甲酯、0.5质量份的二(三苯基磷)氯化钼、2质量份的三苯基磷、10质量份的碘化铜加入三口瓶中,接着加入40质量份的三乙胺,抽3次真空,氮气保护下反应,反应温度控制60℃,反应12h,HPLC点板监测反应完全后,冷却至室温,制得反应混合物三;

(6) 向步骤(5)制得的反应混合物三中加入60质量份的乙酸乙酯和60质量份的超纯水,分液,将有机相先用水冲洗,再用稀盐酸洗,最后将有机相用无水硫酸镁干燥,浓缩,制砂,过硅胶柱,制得中间产物三;

(7) 将3质量份的香豆素、5质量份的红荧烯加入15质量份的无水乙醇中,水浴加热到50℃,搅拌20min,然后加入8质量份的4-二氰基甲基-2-甲基-6-(p-二甲基胺苯乙烯)H-吡喃,水浴加热到70℃,搅拌20min,浓缩除去无水乙醇,制得混合物;

(8) 将步骤(7)制得的混合物置于鼓风干燥箱内,在70℃下干燥30min,冷却至室温,制得掺杂剂;

(9) 将步骤(6)制得的中间产物三、步骤(8)制得的10质量份的掺杂剂与15质量份的氢氧化钠与8质量份的无水乙醇置于单口烧瓶中,开启搅拌3h,反应完全后,制得反应混合物四;

(10) 向步骤(9)制得的反应混合物四中加入50质量份的超纯水和30质量份的乙酸乙酯,分液,在水相中滴加10质量份的质量分数为3%的稀盐酸,固体析出后,过滤,置于烘箱内,在80℃下烘干30min,制得白色固体中间产物四;

(11) 将步骤(10)制得的中间产物四、10质量份的苯甲胺、8质量份的二环己基碳二亚胺、15质量份的4-二甲氨基吡啶与30质量份的四氢呋喃置于三口瓶中,加冰浴降温至0℃,抽真空,待反应完全后,过滤,向滤液中加入40质量份的超纯水和40质量份的乙酸乙酯,分液,水相用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,浓缩,过硅胶柱子,纯化后,制得OLED发光材料。

[0019] 实验例:光谱分析与量子效率测定

一、荧光光谱分析

在室温下,采用荧光分析仪,以三氯甲烷作为溶液,测量实施例一、实施例二与实施例三所制备的OLED发光材料的荧光光谱的光致发光激发光谱和发射光谱,测量结果见表1;

二、磷光光谱分析

在室温下,采用磷光分析法,以环己烷作为溶液,测量实施例一、实施例二与实施例三

所制备的OLED发光材料的磷光光谱的光致发光激发光谱和发射光谱,测量结果见表2;

三、紫外-可见光谱分析

在室温下,采用紫外-可见光谱仪,以四氢呋喃作为溶液,测量实施例一、实施例二与实施例三所制备的OLED发光材料的紫外-可见吸收光谱的光致发光激发光谱和发射光谱,测量结果见表3;

四、量子效率测定

以硫酸喹啉为参照标准,在25℃时,以三氯甲烷作为溶液,分别测定实施例一、实施例二与实施例三所制备的OLED发光材料的量子效率,测量结果见表4;

表1

实施例	激发峰波长 (nm)	发射峰波长 (nm)			
实施例一	448	681	581	519	446
实施例二	471	699	589	508	439
实施例三	478	712	579	522	434

表2

实施例	激发峰波长 (nm)	发射峰波长 (nm)			
实施例一	365	655	588	512	437
实施例二	369	633	591	536	439
实施例三	355	647	585	545	448

表3

实施例	激发峰波长 (nm)	发射峰波长 (nm)			
实施例一	306	641	583	513	431
实施例二	315	639	594	538	440
实施例三	301	632	587	542	445

表4

实施例	量子效率 (%)
实施例一	78.1
实施例二	79.8
实施例三	75.5

判断标准:现有技术已公开,LED发光材料的量子效率为57%。

[0020] 本发明的有益效果是：实施例一所制备的OLED发光材料在三氯甲烷溶液中的激发峰位置为448nm,以最大激发波长光激发,实施例一所制备的OLED发光材料发射强烈的红色荧光、黄色荧光、绿色荧光与蓝色荧光,荧光发射峰依次位于681nm、581nm、519nm、446nm;

实施例一所制备的OLED发光材料在环己烷溶液中的激发峰位置为365nm,以最大激发波长光激发,实施例一所制备的OLED发光材料发射强烈的红色磷光、黄色磷光、绿色磷光与蓝色磷光,磷光发射峰依次位于655nm、588nm、512nm、437nm;

实施例一所制备的OLED发光材料在四氢呋喃溶液中的激发峰位置为306nm,以最大激发波长光激发,实施例一所制备的OLED发光材料发射强烈的红色荧光、黄色荧光、绿色荧光与蓝色荧光,发射峰依次位于641nm、583nm、513nm、431nm;

实施例二所制备的OLED发光材料在三氯甲烷溶液中的激发峰位置为471nm,以最大激发波长光激发,实施例二所制备的OLED发光材料发射强烈的红色荧光、黄色荧光、绿色荧光与蓝色荧光,荧光发射峰依次位于699nm、589nm、508nm、439nm;

实施例二所制备的OLED发光材料在环己烷溶液中的激发峰位置为369nm,以最大激发波长光激发,实施例二所制备的OLED发光材料发射强烈的红色磷光、黄色磷光、绿色磷光与蓝色磷光,磷光发射峰依次位于633nm、591nm、536nm、439nm;

实施例二所制备的OLED发光材料在四氢呋喃溶液中的激发峰位置为315nm,以最大激发波长光激发,实施例二所制备的OLED发光材料发射强烈的红色荧光、黄色荧光、绿色荧光与蓝色荧光,发射峰依次位于639nm、594nm、538nm、440nm;

实施例三所制备的OLED发光材料在三氯甲烷溶液中的激发峰位置为478nm,以最大激发波长光激发,实施例三所制备的OLED发光材料发射强烈的红色荧光、黄色荧光、绿色荧光与蓝色荧光,荧光发射峰依次位于712nm、579nm、522nm、434nm;

实施例三所制备的OLED发光材料在环己烷溶液中的激发峰位置为355nm,以最大激发波长光激发,实施例三所制备的OLED发光材料发射强烈的红色磷光、黄色磷光、绿色磷光与蓝色磷光,磷光发射峰依次位于647nm、585nm、545nm、448nm;

实施例三所制备的OLED发光材料在四氢呋喃溶液中的激发峰位置为301nm,以最大激发波长光激发,实施例三所制备的OLED发光材料发射强烈的红色荧光、黄色荧光、绿色荧光与蓝色荧光,发射峰依次位于632nm、587nm、542nm、445nm;

实施例一、实施例二与实施例三中所制备的OLED发光材料均能够同时观察到荧光光谱和磷光光谱,且均能够同时观察到红色、黄色、绿色、蓝色的荧光光谱与磷光光谱;

实施例一、实施例二与实施例三所制备的OLED发光材料的量子效率依次为78.1%、79.8%与75.5%,均大于现已公开的LED发光材料的最高量子效率57%,因此,本发明显著地提高了用于制作新型显示设备的OLED发光材料的量子效率。

[0021] 典型案例:(1)将8质量份的晕苯、4质量份的葱醌、6质量份的N-烯丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺、11质量份的对氯吡唑啉酮、7质量份的白藜芦酚与9质量份的8-羟基卟啉铝溶于70质量份的三乙胺中,抽3次真空,在氮气保护下反应,反应温度控制55℃,反应9h,HPLC点板监测反应完全后,冷却至室温,制得反应物混合物一;

(2)向步骤(1)制得的反应混合物一中加入22质量份的质量分数为5%的稀盐酸,搅拌均匀后,进行过滤,取滤液,接着向母液中加入50质量份的乙酸乙酯和40质量份的水分液,水相用乙酸乙酯清洗两次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,然后浓缩,制得中间产物一;

(3) 将步骤(2)制得的中间产物一、12质量份的甲醇与4质量份的碳酸钾加入单口瓶中,在室温下,搅拌3h,反应完全后,过滤,浓缩除去甲醇,制得反应混合物二;

(4) 向步骤(3)中制得的反应混合物二中加入22质量份的二氯甲烷和20质量份的超纯水进行萃取,水相用二氯甲烷萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,减压浓缩,制得中间产物二;

(5) 将步骤(4)制得的中间产物二、0.6质量份的4-碘苯甲酸甲酯、0.4质量份的二(三苯基磷)二氯化钨、1.5质量份的三苯基磷、9质量份的碘化铜加入三口瓶中,接着加入40质量份的三乙胺,抽3次真空,氮气保护下反应,反应温度控制55℃,反应10h,HPLC点板监测反应完全后,冷却至室温,制得反应混合物三;

(6) 向步骤(5)制得的反应混合物三中加入60质量份的乙酸乙酯和60质量份的超纯水,分液,将有机相先用水冲洗,再用稀盐酸洗,最后将有机相用无水硫酸镁干燥,浓缩,制砂,过硅胶柱,制得中间产物三;

(7) 将2质量份的香豆素、3质量份的红荧烯加入12质量份的无水乙醇中,水浴加热到40-50℃,搅拌20min,然后加入6质量份的4-二氰基甲基-2-甲基-6-(p-二甲基胺苯乙烯)H-吡喃,水浴加热到65℃,搅拌20min,浓缩除去无水乙醇,制得混合物;

(8) 将步骤(7)制得的混合物置于鼓风干燥箱内,在70℃下干燥30min,冷却至室温,制得掺杂剂;

(9) 将步骤(6)制得的中间产物三、步骤(8)制得的8质量份的掺杂剂与12质量份的氢氧化钠与7质量份的无水乙醇置于单口烧瓶中,开启搅拌1-3h,反应完全后,制得反应混合物四;

(10) 向步骤(9)制得的反应混合物四中加入50质量份的超纯水和30质量份的乙酸乙酯,分液,在水相中滴加9质量份的质量分数为3%的稀盐酸,固体析出后,过滤,置于烘箱内,在80℃下烘干30min,制得白色固体中间产物四;

(11) 将步骤(10)制得的中间产物四、8质量份的苯甲胺、6质量份的二环己基碳二亚胺、12质量份的4-二甲氨基吡啶与25质量份的四氢呋喃置于三口瓶中,加冰浴降温至0℃,抽真空,待反应完全后,过滤,向滤液中加入40质量份的超纯水和40质量份的乙酸乙酯,分液,水相用乙酸乙酯萃取三次,合并有机相,用无水硫酸镁干燥,浓缩,过硅胶柱子,纯化后,制得OLED发光材料,该OLED发光材料在三氯甲烷溶液中的激发峰位置为471nm,以最大激发波长光激发,发射强烈的红色荧光、黄色荧光、绿色荧光与蓝色荧光,荧光发射峰依次位于699nm、589nm、508nm、439nm,在环己烷溶液中的激发峰位置为369nm,以最大激发波长光激发,发射强烈的红色磷光、黄色磷光、绿色磷光与蓝色磷光,磷光发射峰依次位于633nm、591nm、536nm、439nm,在四氢呋喃溶液中的激发峰位置为315nm,以最大激发波长光激发,发射强烈的红色荧光、黄色荧光、绿色荧光与蓝色荧光,发射峰依次位于639nm、594nm、538nm、440nm,其量子效率为79.8%。

[0022] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,对于本领域的普通技术人员而言,可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。

专利名称(译)	一种新型显示设备用OLED发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN108321307A	公开(公告)日	2018-07-24
申请号	CN201810425441.4	申请日	2018-05-07
[标]发明人	段玉珍		
发明人	段玉珍		
IPC分类号	H01L51/54 H01L51/50 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/005 H01L51/5012 H01L51/56		
代理人(译)	李静		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种新型显示设备用OLED发光材料，包括以下原料：晕苯、葱醌、N-烯丙基-4-溴-1,8-萘酰亚胺、对氯吡唑啉酮、白藜芦酚、8-羟基卟啉铝、三乙胺、稀盐酸、甲醇、碳酸钾、二氯甲烷、4-碘苯甲酸甲酯、二(三苯基磷)二氧化钨、三苯基磷、碘化铜、氢氧化钠、苯胺、二环己基碳二亚胺、4-二甲氨基吡啶、四氢呋喃、掺杂剂，所述掺杂剂包括以下原料：香豆素、红荧烯、无水乙醇、4-二氰基甲基-2-甲基-6-(p-二甲氨基苯乙烯)H-吡喃。本发明还公开了一种新型显示设备用OLED发光材料的制备方法。本发明具备能够同时观察到红色、黄色、绿色、蓝色的荧光光谱与磷光光谱，且显著地提高了量子效率的技术优点。

实施例	激发峰波长 (nm)	发射峰波长 (nm)			
		681	581	519	446
实施例一	448	681	581	519	446
实施例二	471	699	589	508	439
实施例三	478	712	579	522	434