



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110635053 A

(43)申请公布日 2019.12.31

(21)申请号 201810643992.8

C07C 25/22(2006.01)

(22)申请日 2018.06.21

(71)申请人 上海和辉光电有限公司

地址 201506 上海市金山区九工路1568号

(72)发明人 俞云海 杨红领 鄢亮亮

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 巩克栋

(51)Int.Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

C07C 255/52(2006.01)

C07C 22/08(2006.01)

C07C 69/76(2006.01)

C07C 255/57(2006.01)

权利要求书3页 说明书14页

(54)发明名称

p型掺杂材料、包含其的空穴注入材料、空穴注入层和OLED显示面板

(57)摘要

本发明涉及一种p型掺杂材料,所述掺杂材料为具有取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构;所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构具有如下化学式: $(C_4R^iR^{i+1})_n$, n 为 ≥ 4 的整数之一; i 为 $2n$ 以内的奇数;所述 R^i 、 R^{i+1} 均各自独立地选自氢原子、吸电子基团,或 R^i 、 R^{i+1} 结合成芳环或杂芳环;所述 R^i 、 R^{i+1} 不同时为氢原子;所述 R^i 、 R^{i+1} 结合成芳环或杂芳环时,所述 R^i 、 R^{i+1} 结合成的芳环或杂芳环上连接有吸电子基团。本发明提供了一种p型掺杂材料,其接枝有吸电子基团,配合大 π 键,使得接受电子的区域能够扩展至更大范围,此时,大量电子从空穴传输材料的HOMO跳至掺杂材料的LUMO能级,使得空穴传输材料形成更多的自由空穴,从而提高了器件的电导率。

1. 一种p型掺杂材料,其特征在于,所述掺杂材料为具有取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构;

所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构具有如下化学式:

$(C_4R^iR^{i+1})_n$, n 为 ≥ 4 的整数; i 为 $2n$ 以内的奇数;

所述 R^i 、 R^{i+1} 均各自独立地选自氢原子、吸电子基团,或 R^i 、 R^{i+1} 结合成芳环或杂芳环;所述 R^i 、 R^{i+1} 不同时为氢原子;

所述 R^i 、 R^{i+1} 结合成芳环或杂芳环,所述 R^i 、 R^{i+1} 结合成的芳环或杂芳环上连接有吸电子基团。

2. 如权利要求1所述的p型掺杂材料,其特征在于, n 为4~8。

3. 如权利要求1所述的p型掺杂材料,其特征在于,所述 n 为4,所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构的化学式为 $(C_4R^1R^2)(C_4R^3R^4)(C_4R^5R^6)(C_4R^7R^8)$;

或者,所述 n 为5,所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构的化学式为 $(C_4R^1R^2)(C_4R^3R^4)(C_4R^5R^6)(C_4R^7R^8)(C_4R^9R^{10})$;

或者,所述 n 为6,所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构的化学式为 $(C_4R^1R^2)(C_4R^3R^4)(C_4R^5R^6)(C_4R^7R^8)(C_4R^9R^{10})(C_4R^{11}R^{12})$;

或者,所述 n 为7,所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构的化学式为 $(C_4R^1R^2)(C_4R^3R^4)(C_4R^5R^6)(C_4R^7R^8)(C_4R^9R^{10})(C_4R^{11}R^{12})(C_4R^{13}R^{14})$;

或者,所述 n 为8,所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构的化学式为 $(C_4R^1R^2)(C_4R^3R^4)(C_4R^5R^6)(C_4R^7R^8)(C_4R^9R^{10})(C_4R^{11}R^{12})(C_4R^{13}R^{14})(C_4R^{15}R^{16})$;

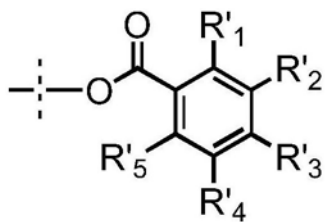
所述 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 均各自独立地选自氢原子、吸电子基团;或 R^1 和 R^2 、 R^3 和 R^4 、 R^5 和 R^6 、 R^7 和 R^8 、 R^9 和 R^{10} 、 R^{11} 和 R^{12} 、 R^{13} 和 R^{14} 、 R^{15} 和 R^{16} 分别结合成芳环或杂芳环;且所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构的取代基不同时为氢原子。

4. 如权利要求1所述的p型掺杂材料,其特征在于,所述吸电子基团包括含有氰基的基团、含有氟原子的基团、含有羰基的基团、含有烷氧基的基团中的任意1种或至少2种的组合。

5. 如权利要求1所述的p型掺杂材料,其特征在于,所述吸电子基团为同时包含羰基和氰基的基团,或者同时包含羰基和氟原子的基团。

6. 如权利要求1所述的p型掺杂材料,其特征在于,所述吸电子基团为同时包含羰基和氰基的基团,或者同时包含羰基和氟原子的基团,所述吸电子基团通过羰基与苯环稠化得到的环状结构连接。

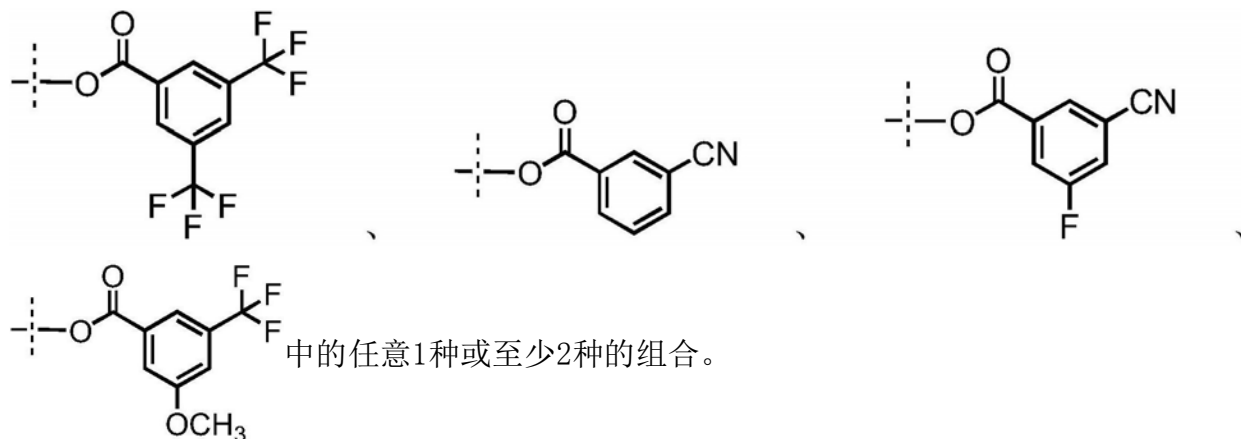
7. 如权利要求1所述的p型掺杂材料,其特征在于,所述吸电子基团具有式(I)的结构:



式 (I) ;

式(I)中, R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 均各自独立地选自氢原子、氰基、氟原子、三氟甲基、二氰基乙烯基中的任意1种,且 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 不同时为氢原子。

8. 如权利要求7所述的p型掺杂材料,其特征在于,所述吸电子基团包括



9. 如权利要求1所述的p型掺杂材料,其特征在于,所述n为6,所述吸电子基团为非平面吸电子取代基。

10. 如权利要求1所述的p型掺杂材料,其特征在于,所述 R_i 、 R_{i+1} 结合成芳环或杂芳环中的芳环包括苯环、呋喃环、吡啶环、噻唑环、萘环、茚环、芴环中的任意1种或至少2种的组合。

11. 如权利要求1所述的p型掺杂材料,其特征在于,所述n=4时, R^i 、 R^{i+1} 结合成芳环或杂芳环。

12. 如权利要求1所述的p型掺杂材料,其特征在于,所述n=4时, R^i 、 R^{i+1} 结合成苯环。

13. 如权利要求1所述的p型掺杂材料,其特征在于,所述n=5时, R^i 、 R^{i+1} 至少有1个为吸电子基团。

14. 如权利要求1所述的p型掺杂材料,其特征在于,所述n=6时, R^i 、 R^{i+1} 至少有1个为吸电子基团。

15. 一种空穴注入材料,其特征在于,所述空穴注入材料包括权利要求1~11之一所述的p型掺杂材料。

16. 一种空穴注入层,其特征在于,所述空穴注入层包括空穴传输材料以及掺杂在所述空穴传输材料中的如权利要求1~14之一所述的p型掺杂材料。

17. 如权利要求16所述的空穴注入层,其特征在于,所述空穴注入层中,p型掺杂材料与空穴传输材料的掺杂摩尔比为1:1~1:10000。

18. 如权利要求16所述的空穴注入层,其特征在于,所述空穴注入层中,p型掺杂材料与空穴传输材料的掺杂摩尔比为1:20~1:200。

19. 如权利要求16所述的空穴注入层,其特征在于,所述空穴传输材料的HOMO能级与所述p型掺杂材料的LUMO能级之差 $\leq 0.30\text{eV}$ 。

20. 如权利要求16所述的空穴注入层,其特征在于,所述空穴传输材料包括三芳胺类空穴传输材料、螺芴类空穴传输材料、芴基类空穴传输材料中的任意1种或至少2种的组合。

21. 如权利要求16所述的空穴注入层,其特征在于,所述空穴传输材料包括NPB、TPD、m-MTDATA中的任意1种或至少2种的组合。

22. 一种OLED显示面板,其特征在于,所述OLED显示面板包含第一电极和第二电极,所述第一电极和第二电极之间设置包括发光层和空穴注入层在内的叠层结构;

所述空穴注入层为权利要求16~21之一所述的空穴注入层;

或所述空穴注入层的材料包括权利要求15所述的空穴注入材料；

或所述空穴注入层的材料包括权利要求1~14之一所述的p型掺杂材料。

23. 如权利要求22所述的OLED显示面板,其特征在于,所述叠层还包括电子注入层、空穴阻挡层、电子传输层、电子阻挡层中的任意1种或至少2种的组合。

24. 如权利要求22所述的OLED显示面板,其特征在于,所述OLED显示面板由下至上依次包括第一电极、空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和第二电极；

所述空穴注入层为权利要求16~21之一所述的空穴注入层；

或所述空穴注入层的材料包括权利要求15所述的空穴注入材料；

或所述空穴注入层的材料包括权利要求1~14之一所述的p型掺杂材料。

25. 如权利要求22所述的OLED显示面板,其特征在于,所述第一电极为阳极,所述第二电极为阴极。

26. 一种电子设备,其特征在于,包括权利要求22~25之一所述的OLED显示面板。

p型掺杂材料、包含其的空穴注入材料、空穴注入层和OLED显示面板

技术领域

[0001] 本发明属于有机发光二极管制备领域,具体涉及一种p型掺杂材料、包含其的空穴注入材料、空穴注入层和OLED显示面板和电子设备。

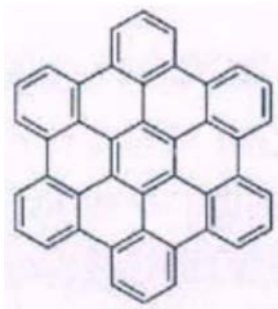
背景技术

[0002] OLED显示屏是利用有机电致发光二极管制成的显示屏。由于同时具备自发光,对比度高、厚度薄、响应速度快、可制成柔性面板,构造简单等优异特性,被认为是下一代的平面显示技术。OLED器件的结构一般为:阴极(Cathode)/电子注入层(EIL)/电子传输层(ETL)/发光层(EML)/空穴传输层(HTL)/空穴注入层(HIL)/阳极(Anode)。能级匹配对于有机电致发光器件至关重要,OLED器件的一般结构,大多使用ITO作为阳极,但是它的功函数较高,与大部分空穴传输材料的能级相差达到0.4eV左右。因此,如果在阳极以及空穴传输层之间加入一层空穴注入层,一方面可以增加电荷的注入,另一方面还可以提高器件的整体效率以及寿命。

[0003] 将某些强氧化剂掺杂到空穴传输层中作为空穴注入层也是另一种提高有机电致发光器件的空穴注入效率的途径。不过该方法对于主体材料以及掺杂材料的能级有要求,一般而言,主体材料的HOMO能级需要与客体材料的LUMO能级接近,这样一来,HOMO能级的电子就能更跳跃至掺杂剂的LUMO能级,从而使得空穴传输层形成自由空穴,实现器件电导率的提升。同时,掺杂还可以使界面能带发生弯曲,空穴就能够以穿隧的方式注入。

[0004] 《基于六苯并晕苯的共轭聚合物的分子设计、合成及其光伏性能表征》(北京化工

大学硕士论文,杲辰)公开了六苯并晕苯(HBC)



的分子之间存在非常强

的 π - π 堆积作用,其具有极高的本征载流子迁移率。但是其作为空穴注入材料,其还原电位差,无法高效实现空穴注入。

[0005] 本领域需要开发一种具有较强还原电位,空穴注入性能优异,且与空穴传输层能级匹配的空穴注入层。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种p型掺杂材料,所述掺杂材料为具有取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构;

[0007] 所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构具有如下化学式:

[0008] $(C_4R^iR^{i+1})_n$, n 为 ≥ 4 的整数之一; i 为 $2n$ 以内的奇数;

[0009] 所述 R^i 、 R^{i+1} 均各自独立地选自氢原子、吸电子基团,或 R^i 、 R^{i+1} 结合成芳环或杂芳环;所述 R^i 、 R^{i+1} 不同时为氢原子;

[0010] 所述 R^i 、 R^{i+1} 结合成芳环或杂芳环,所述 R^i 、 R^{i+1} 结合成的芳环或杂芳环上连接有吸电子基团。

[0011] 本发明提供的p型掺杂材料,具有苯环稠化得到的环状结构,且所述环状结构上必须具有吸电子基团,吸电子基团能够赋予所述p型掺杂材料还原电位,实现辅助空穴传输层进行空穴注入的目的。苯环稠化得到的环状结构其具有很强的 π - π 堆积的性能,为了防止使用时发生结晶,必须以p型掺杂材料的形式与空穴传输材料进行掺杂使用,同时掺杂的形式还能够使界面能带发生弯曲,空穴就能够以穿隧的方式注入。

[0012] 吸电子基团与苯环稠化得到的环状结构具有 π - π 键形成的共振杂化体,可以使其电子接受性大幅度提高,此时空穴传输材料HOMO能级的电子更容易地跳跃至p型掺杂材料的LUMO能级,使得空穴传输层形成更多的自由空穴,从而提高了空穴传输层的导电性。

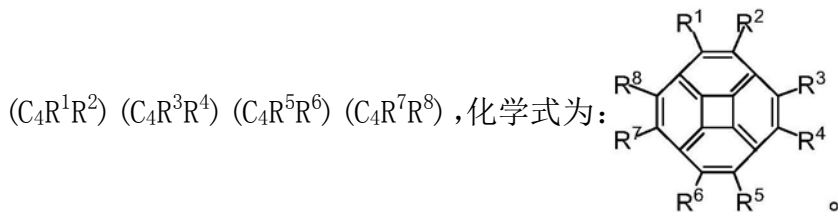
[0013] 需要注意的是,本发明提供的取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构的化学式中, n 代表稠化的苯环的个数, i 代表取代基的标号,而不是代表取代基的个数, C_4 代表1个苯环,由于每个苯环都与相邻的2个苯环发生了稠化,所以虽然一个游离的苯环是6,但是稠化后,每个苯环里理论碳数只有4。

[0014] 对于“ R^i 、 R^{i+1} 结合成芳环或杂芳环”,必须是同一苯环的取代基才可以结合,相邻的苯环上的取代基不能够结合,例如 R^1 和 R^2 可以结合、 R^3 和 R^4 可以结合、 R^5 和 R^6 可以结合、 R^7 和 R^8 可以结合;而 R^2 和 R^3 不可以结合、 R^4 和 R^5 不可以结合、 R^6 和 R^7 不可以结合。同一苯环的取代基结合能够起到扩大共轭体系作用。

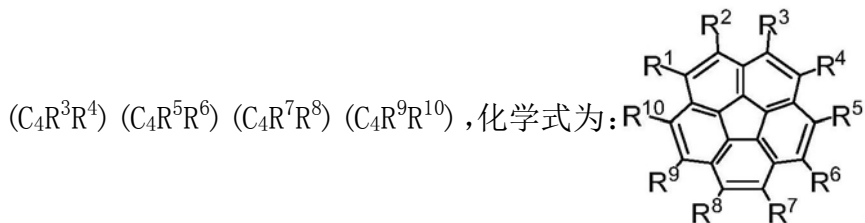
[0015] 优选地, n 为4~8,例如5、6、7等。

[0016] 4~8个取代或未取代的苯环进行稠化具有扩大共轭体系,与吸电子基团在形成共轭杂化体时使得更具电子接收性的优势。

[0017] 优选地,所述 n 为4,所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构的化学式为



[0018] 所述 n 为5,所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构的化学式为 $(C_4R^1R^2)$



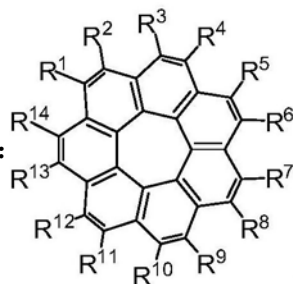
[0019] 所述 n 为6,所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构的化学式为 $(C_4R^1R^2)$

(C₄R³R⁴) (C₄R⁵R⁶) (C₄R⁷R⁸) (C₄R⁹R¹⁰) (C₄R¹¹R¹²), 化学式为:

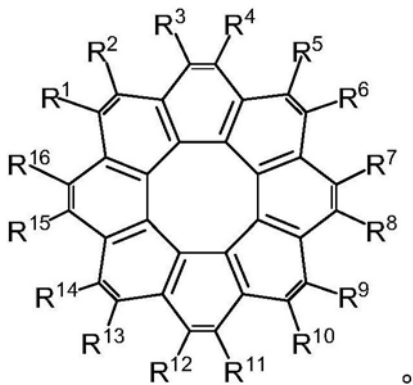


[0020] 所述n为7, 所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构的化学式为 (C₄R₁R₂)

(C₄R₃R₄) (C₄R₅R₆) (C₄R₇R₈) (C₄R₉R₁₀) (C₄R₁₁R₁₂) (C₄R₁₃R₁₄), 化学式为:



[0021] 所述n为8, 所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构的化学式为 (C₄R¹R²) (C₄R³R⁴) (C₄R⁵R⁶) (C₄R⁷R⁸) (C₄R⁹R¹⁰) (C₄R¹¹R¹²) (C₄R¹³R¹⁴) (C₄R¹⁵R¹⁶), 化学式为:



[0022] 所述R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶均各自独立地选自氢原子、吸电子基团;或R¹和R²、R³和R⁴、R⁵和R⁶、R⁷和R⁸、R⁹和R¹⁰、R¹¹和R¹²、R¹³和R¹⁴、R¹⁵和R¹⁶分别结合成芳环或杂芳环;且所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构的取代基不同时为氢原子。

[0023] 优选地,所述吸电子基团包括含有氰基的基团、含有氟原子的基团、含有羰基的基团、含有烷氧基的基团中的任意1种或至少2种的组合。

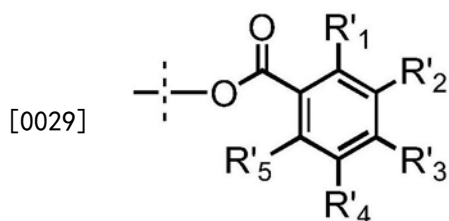
[0024] 氰基、氟原子的吸电子能力较强,与苯环稠化得到的环状结构结合更能够获得较强的还原电位,空穴注入效率更高。

[0025] 优选地,所述吸电子基团为同时包含羰基和氰基的基团,或者同时包含羰基和氟原子的基团。

[0026] 在同一个吸电子基团中,同时包含羰基和氰基的基团,或者同时包含羰基和氟原子的基团能够获得氰基(或氟原子)与羰基的协同增效作用,提高空穴注入能力,提高器件的电导率。

[0027] 优选地,所述吸电子基团为同时包含羰基和氰基的基团,或者同时包含羰基和氟原子的基团,所述吸电子基团通过羰基与苯环稠化得到的环状结构连接。

[0028] 优选地,所述吸电子基团具有式(I)的结构:

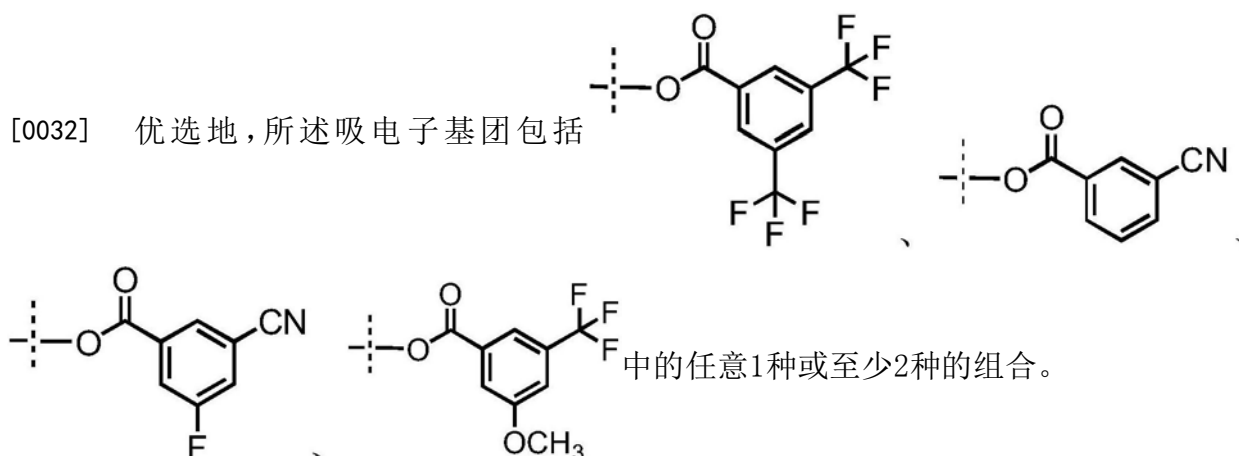


式 (I) ;

[0030] 其中, R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 均各自独立地选自氢原子、氰基、氟原子、三氟甲基、二氰基乙烯基中的任意1种,且 R'_1 、 R'_2 、 R'_3 、 R'_4 、 R'_5 不同时为氢原子。

[0031] 所述吸电子基团还可以是乙酰基苯基,但由于乙酰基苯基只含有吸电子基团羰基,且不是通过羰基与苯环稠化得到的环状结构连接,因此空穴注入效果相较于式(I)的吸电子基团效果差。

[0032] 优选地,所述吸电子基团包括



[0033] 优选地,所述n为6,所述吸电子基团为非平面吸电子取代基。

[0034] 当n为6时,苯环稠化得到的环状结构呈平面性,容易结晶,影响器件的使用寿命,当接入非平面取代基后,能够有效克服材料结晶问题,延长器件使用寿命。

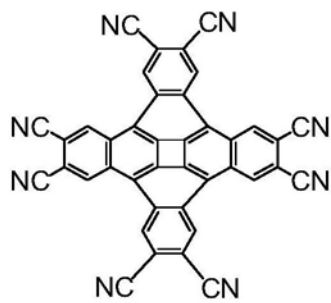
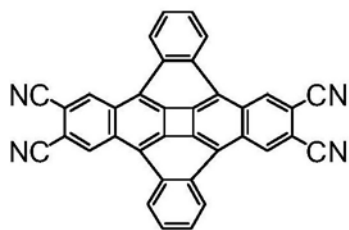
[0035] 所述非平面吸电子取代基示例性的可以是三氟甲基、三氟甲基取代的苯基、



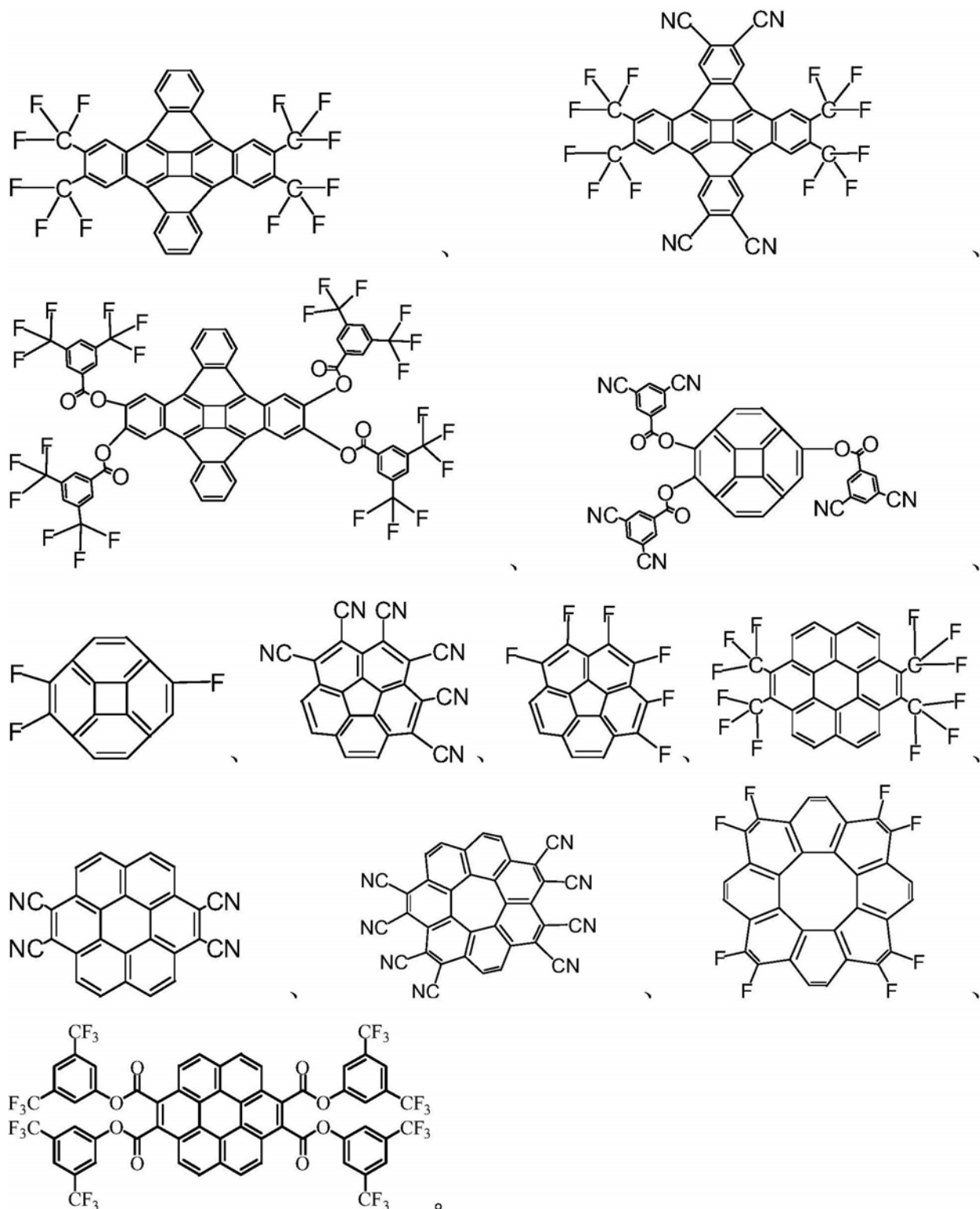
[0036] 优选地,所述 R_i 、 R_{i+1} 结合成芳环或杂芳环中的芳环包括苯环、呋喃环、吡啶环、噻唑环、萘环、茚环、芴环中的任意1种或至少2种的组合。

[0037] 示例性地,本发明所述p型掺杂材料可以是如下结构中的任意1个或至少2个的组合:

[0038]



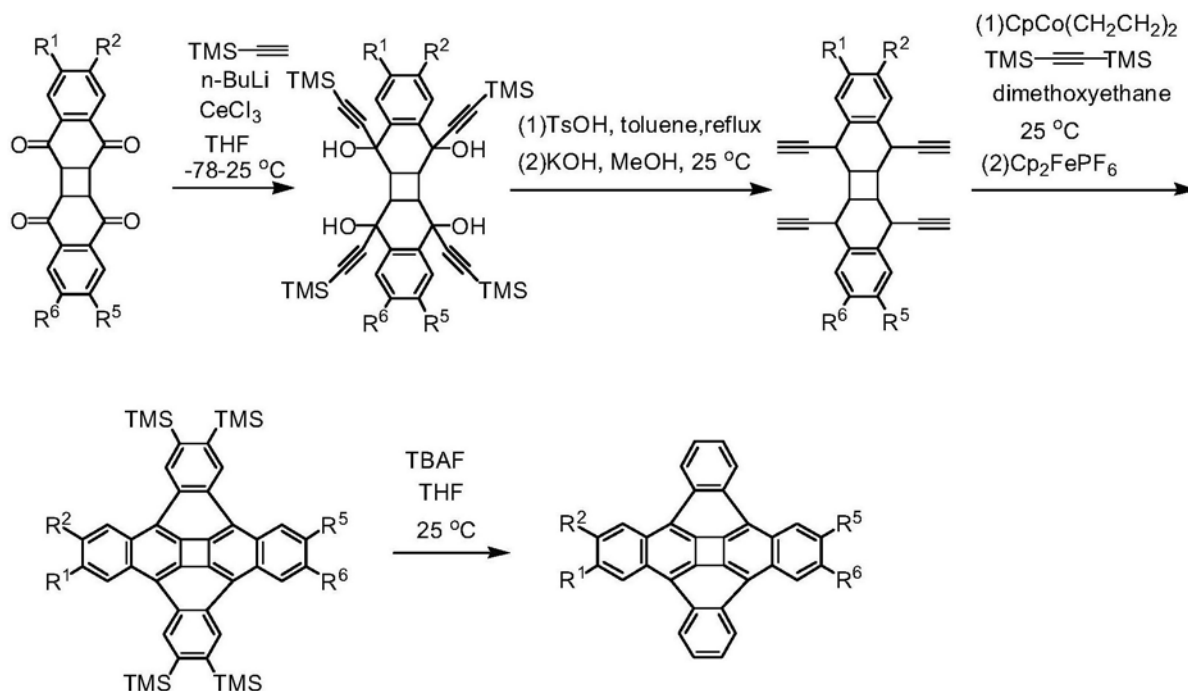
[0039]



[0040] 本发明所述的p型掺杂材料的制备方法可以是本领域已知或新的技术,任何一种制备方法制备得到的满足本发明权利要求范围的材料均可用于本发明。本发明所述p型掺杂材料也可以成为圈烯。示例性地,本发明所述的p型掺杂材料的制备方法如下:

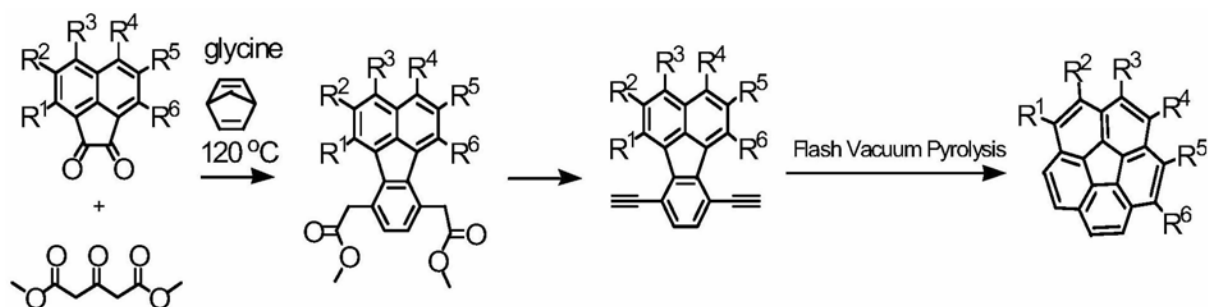
[0041] (1) [4] 圈烯

[0042]

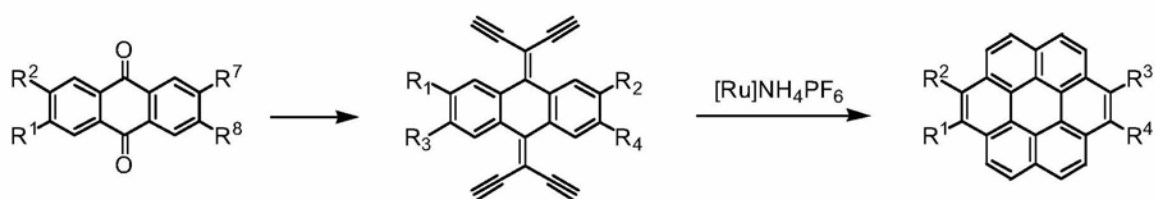


[0043] (2) [5]圈烯

[0044]



(3) [6]圈烯



[0045] 作为优选技术方案,本发明所述p型掺杂材料中,所述n为4,Rⁱ、Rⁱ⁺¹优选结合成芳环或杂芳环,进一步优选结合成苯环。

[0046] 作为优选技术方案,本发明所述p型掺杂材料中,所述n为5,Rⁱ、Rⁱ⁺¹至少有1个为吸电子基团。

[0047] 作为优选技术方案,本发明所述p型掺杂材料中,所述n为6,Rⁱ、Rⁱ⁺¹至少有1个为吸电子基团。

[0048] 本发明目的之二是提供一种空穴注入材料,所述空穴注入材料包目的之一所述的p型掺杂材料。

[0049] 本发明提供的p型掺杂材料具有很强的π-π堆积的性能,容易发生结晶,因此所述p

型掺杂材料需要与空穴传输材料进行掺杂使用,避免结晶的发生。同时掺杂在空穴传输材料中的方式能够使界面能带发生弯曲,空穴就能够以穿隧的方式注入。

[0050] 本发明目的之三是提供一种空穴注入层,所述空穴注入层包括空穴传输材料以及掺杂在所述空穴传输材料中的如目的之一所述的p型掺杂材料。

[0051] 优选地,所述空穴注入层中,p型掺杂材料与空穴传输材料的掺杂摩尔比为1:1~1:10000,例如1:2、1:10、1:100、1:300、1:500、1:800、1:1000、1:1500、1:2000、1:3000、1:4000、1:5000、1:8000、1:9000等。

[0052] 所述空穴注入层中,p型掺杂材料与空穴传输材料的掺杂摩尔比为1:20~1:200。

[0053] p型掺杂材料与空穴传输材料的掺杂摩尔比为1:20~1:200,既能够保证器件具有较高的使用寿命,较低的启动电压,又能够有效防止不同像素间的串扰。

[0054] 优选地,所述空穴传输材料的HOMO能级与所述p型掺杂材料的LUMO能级之差 $\leq 0.30\text{eV}$,例如0.10eV、0.15eV、0.20eV、0.25eV等。

[0055] 优选地,所述空穴传输材料包括三芳胺类空穴传输材料、螺芴类空穴传输材料、芴基类空穴传输材料中的任意1种或至少2种的组合。

[0056] 优选地,所述空穴传输材料包括NPB、TPD、m-MTDATA中的任意1种或至少2种的组合。

[0057] 本发明目的之四是提供一种OLED显示面板,所述OLED显示面板包含第一电极和第二电极,所述第一电极和第二电极之间设置包括发光层和空穴注入层在内的叠层结构;

[0058] 所述空穴注入层为目的之三所述的空穴注入层;

[0059] 或所述空穴注入层的材料包括目的之二所述的空穴注入材料;

[0060] 或所述空穴注入层的材料包括目的之一所述的p型掺杂材料。

[0061] 优选地,所述叠层还包括电子注入层、空穴阻挡层、电子传输层、电子阻挡层中的任意1种或至少2种的组合。

[0062] 示例性地,所示电子注入层包括Al、Mg等;所述空穴阻挡层包括CBP、DPVBi等;所述电子传输层包括Alq₃、Bphen等;所述电子阻挡层包括TCTA等。

[0063] 优选地,所述OLED显示面板由下至上依次包括第一电极、空穴注入层、空穴传输层、电子阻挡层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、电子注入层和第二电极;

[0064] 所述空穴注入层为目的之三所述的空穴注入层;

[0065] 或所述空穴注入层的材料包括目的之二所述的空穴注入材料;

[0066] 或所述空穴注入层的材料包括目的之一所述的p型掺杂材料。

[0067] 优选地,所述第一电极为阳极,所述第二电极为阴极。

[0068] 本发明目的之五是提供一种电子设备,包括目的之四所述的OLED显示面板。

[0069] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

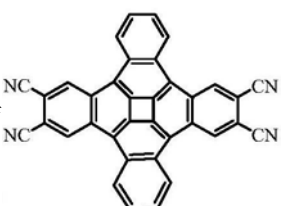
[0070] (1) 本发明提供了一种p型掺杂材料,其接枝有吸电子基团,配合大 π 键,使得接受电子的区域能够扩展至更大范围,此时,大量电子从空穴传输材料的HOMO跳至掺杂材料的LUMO能级,使得空穴传输材料形成更多的自由空穴,从而提高了器件的电导率。

具体实施方式

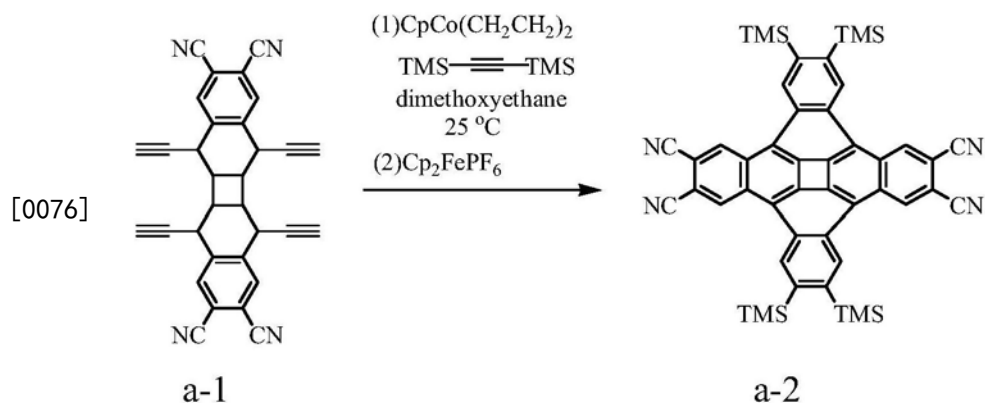
[0071] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0072] 本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0073] 制备例1

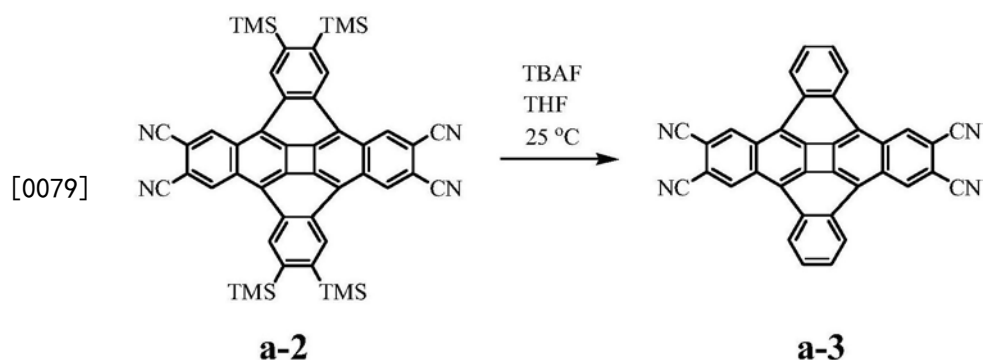
[0074] 一种[4]圈烯的制备方法,包括如下步骤:

[0075] (1) 步骤1



[0077] 向反应瓶中加入a-1 (52mg, 0.115mmol), 50mL乙二醇二甲醚以及5mL二(三甲基硅基)乙炔;随后加入Jonas催化剂(40mg, 0.222mmol)。反应混合物在室温下搅拌24h。反应最终用Cp₂FePF₆ (72mg, 0.218mmol) 终止并用旋转蒸发仪浓缩,粗产品用己烷过柱,真空干燥后得到a-2。

[0078] (2) 步骤2



[0080] 向反应瓶中加入a-2 (78.9mg, 0.1mmol) 以及四甲基氟化铵 (104.6mg, 0.4mmol) 以及50mL THF;随后反应混合物在常温下搅拌24h;粗产品过柱,真空干燥后得到a-3

[0081] 表征:

[0082] 核磁:¹H-NMR: 7.85 (4H), 8.52 (4H), 8.95 (4H);

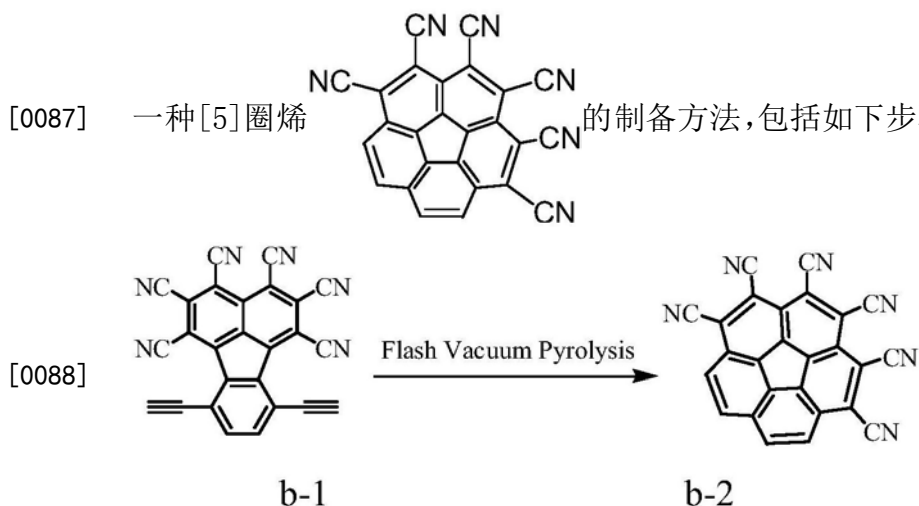
[0083] 质谱: 500.1 (分子量)

[0084] 元素分析: C: 86.39; H: 2.42; N: 11.19。

[0085] 制备例1得到的[4]圈烯的LUMO能级为-5.32eV。

[0086] 制备例2

[0087] 一种[5]圈烯的制备方法,包括如下步骤:



[0089] 将b-1置于550℃以及133.3Pa下经石英管裂解即可得到b-2。

[0090] 表征:

[0091] 核磁: $^1\text{H-NMR}$:7.95 (4H);

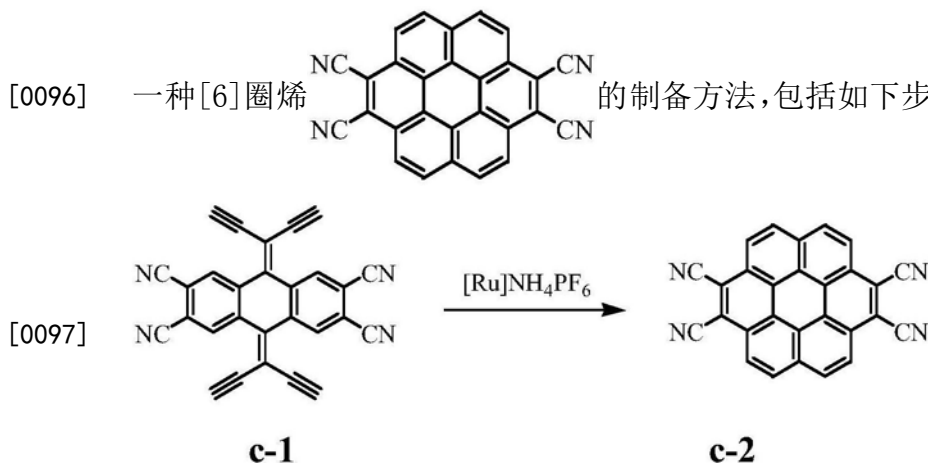
[0092] 质谱:400.5 (分子量);

[0093] 元素分析:C:78.00;H:1.01;N:20.99。

[0094] 制备例2得到的[5]圈烯的LUMO能级为-5.35eV。

[0095] 制备例3

[0096] 一种[6]圈烯的制备方法,包括如下步骤:



[0098] 向反应瓶中加入 $\text{TpRuPPh}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PF}_6$ (41.1mg, 0.05mmol), c-1 (216mg, 0.54mmol) 以及20mL二氯甲烷。随后将反应混合物加热至80℃反应24h,随后冷却至常温。反应溶液浓缩并过柱得到c-2。

[0099] 表征:

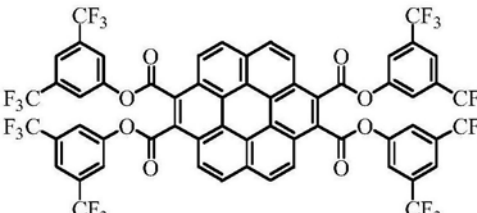
[0100] 核磁: $^1\text{H-NMR}$:7.39 (4H);

[0101] 质谱:400.1 (分子量);

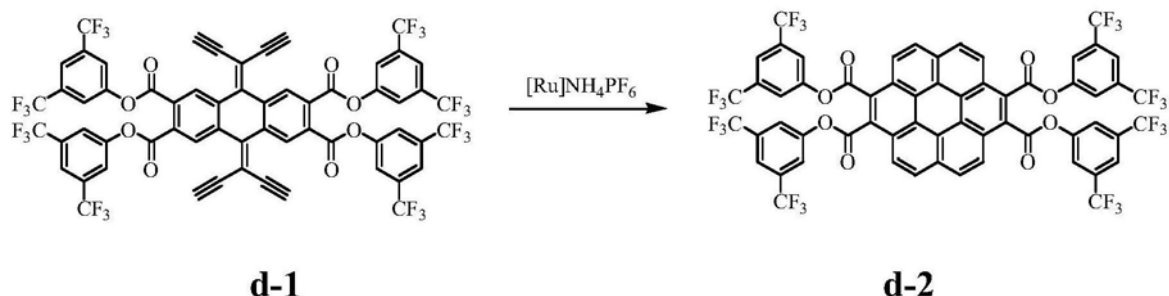
[0102] 元素分析:C:83.99;H:2.01;N,13.99。

[0103] 制备例3得到的[6]圈烯的LUMO能级为-5.30eV。

[0104] 制备例4

[0105] 一种[6]圈烯  的制备方法,包括如下步骤:

[0106]



[0107] 向反应瓶中加入 $\text{TpRuPPh}_3(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{PF}_6$ (41.1mg, 0.05mmol), d-1 (715mg, 0.54mmol) 以及50mL二氯甲烷。随后将反应混合物加热至80℃反应24h,随后冷却至常温;反应溶液浓缩并过柱得到d-2。

[0108] 表征:

[0109] 核磁: $^1\text{H-NMR}$: 7.34 (8H), 7.39 (8H), 7.54 (4H);

[0110] 质谱: 1324.1 (分子量);

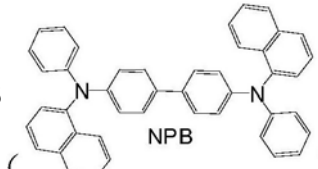
[0111] 元素分析: C: 54.40; H: 1.52; O: 9.66。

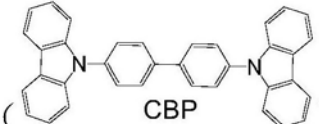
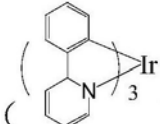
[0112] 制备例4得到的[6]圈烯的LUMO能级为-5.47eV。

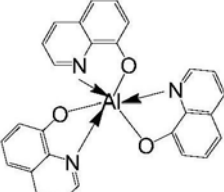
[0113] 实施例1~4

[0114] 一种OLED器件,制备方法为:

[0115] 将透明阳极电极ITO基板在异丙醇中超声清洗10min,并暴露在紫外光下30min,随后用等离子体处理10min。随后将处理后的ITO基板放入蒸镀设备。首先混合蒸镀一层50nm的NPB以及圈烯化合物(制备例1~5提供的圈烯,圈烯化合物与NPB摩尔比为1:40),接着在

该混合膜层上蒸镀膜厚为50nm的NPB , 然后混合蒸镀CBP

, 以及5%的 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ , 膜厚为30nm,随后蒸镀30nm的

Alq_3 (8-羟基喹啉铝 ) , 然后再蒸镀2nm LiF,最后蒸镀150nm的金属Al,形成

金属阴极,制作有机发光元件。

[0116] 所述NPB的HOMO能级为-5.50eV。

[0117] 实施例制备的有机发光元件的结构为：

[0118] ITO/NPB:p型掺杂材料/NPB/CBP:Ir(ppy)₃/Alq₃/LiF/Al。

[0119] 对比例1

[0120] 与实施例1的区别在于：混合蒸镀一层50nm的NPB以及化合物时不进行圈烯化合物的蒸镀，只蒸镀NPB。

[0121] 对比例1制备的有机发光元件的结构为：

[0122] ITO/NPB/CBP:Ir(ppy)₃/Alq₃/LiF/Al。

[0123] 对比例2

[0124] 与实施例1的区别在于：混合蒸镀一层50nm的NPB以及圈烯化合物时不进行圈烯化合物的蒸镀，而是同时蒸镀NPB和等摩尔比例的氰基取代的六苯并晕苯。

[0125] 对比例1制备的有机发光元件的结构为：

[0126] ITO/NPB:氰基取代的六苯并晕苯/CBP:Ir(ppy)₃/Alq₃/LiF/Al。

[0127] 对比例3

[0128] 与实施例1的区别在于：混合蒸镀一层40~60nm的NPB以及2.5mol%化合物时不进行圈烯化合物的蒸镀，而是同时蒸镀NPB和等摩尔比例的F₄TCNQ。

[0129] 对比例1制备的有机发光元件的结构为：

[0130] ITO/NPB:F₄TCNQ/CBP:Ir(ppy)₃/Alq₃/LiF/Al。

[0131] 实施例5~8

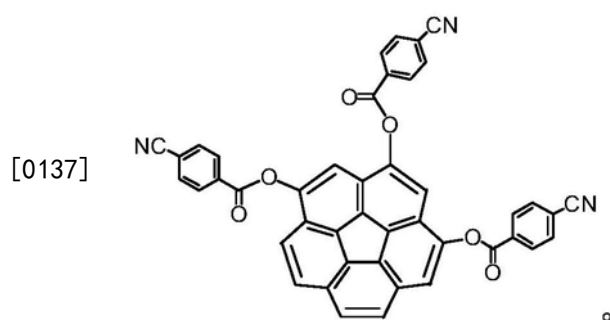
[0132] 与实施例1的区别在于：混合蒸镀一层50nm的NPB及圈烯化合物时，圈烯化合物与NPB的摩尔比为1:0.8(实施例5)、1:1(实施例6)、1:10000(实施例7)、1:10050(实施例8)、1:20(实施例9)、1:200(实施例10)。

[0133] 实施例10

[0134] 与实施例1的区别在于将NPB按照与p型掺杂材料等摩尔比替换为TPD。

[0135] 实施例11

[0136] 将实施例2的圈烯化合物按照与NPB的等摩尔比替换为



[0138] 性能测试：

[0139] 将实施例和对比例进行如下性能测试：

[0140] (1) 驱动电压：测试方法为测定电流密度10mA/cm²下的驱动电压；

[0141] (2) 寿命：测试方法为在25℃下初始亮度1000nit和DC恒定电流驱动下的发光的半衰寿命。

[0142] 测试结果如表1所示：

[0143] 表1

[0144]

样品	驱动电压 (V)	半衰期寿命 (h)
实施例 1	4.1	7480
实施例 2	4.1	7610
实施例 3	4.1	7200
实施例 4	4.0	7750
实施例 5	4.3	5800
实施例 6	4.3	5920
实施例 7	4.5	6050
实施例 8	4.5	6030
实施例 9	4.1	7250

[0145]

实施例 10	4.1	7300
实施例 11	4.1	7350
实施例 12	4.0	7800
对比例 1	4.6	6000
对比例 2	4.2	3200
对比例 3	4.2	7100

[0146] 从表1结果可以看出,相较于对比例1,掺杂了本发明提供的p型掺杂材料的空穴注入层,驱动电压更低(大概低0.6eV),推测是因为本申请提供的p型掺杂材料接枝有吸电子基团,配合大 π 键,使得接受电子的区域能够扩展至更大范围,此时,大量电子从空穴传输材料的HOMO跳至掺杂材料的LUMO能级,使得空穴传输材料形成更多的自由空穴,从而提高了器件的电导率。相较于对比例2,本发明提供的p型掺杂材料器件使用寿命更长,推测是因为本发明提供的p型掺杂材料有更好的空间性,不易晶化,延长了器件的使用寿命。相较于对比例3,在相同的掺杂比例下,本发明提供的p型掺杂材料获得了更低的启动电压,同时使用寿命较长,主要可能是因为本发明的材料结构扩大了接受电子的区域,使得空穴传输材料

能够形成更多的自由空穴,提高了器件的电导率。

[0147] 从本发明的实施例可以看出,对于[6]圈烯,当吸电子基团只有氰基时,制备得到的器件的寿命较短,而当吸电子基团为三氟甲基取代的苯氧基羰基时,制备得到的器件的寿命更长,考虑是因为对于[6]圈烯,空间位阻影响了p型材料的结晶性,空间位阻越大,越难结晶,器件寿命越长。

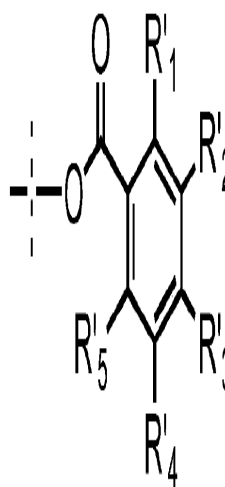
[0148] 此外,对于圈烯与空穴传输材料的掺杂比例,当p型掺杂材料与空穴传输材料的掺杂摩尔比为1:1~1:10000时,驱动电压为<4.5V,器件寿命为>5800h;当p型掺杂材料与空穴传输材料的掺杂摩尔比为1:20~1:200时,驱动电压为<4.1V,器件寿命为>7200h;而当p型掺杂材料与空穴传输材料的掺杂摩尔比不在1:20~1:200时,驱动电压虽然比对比例1~3低,但是明显高于p型掺杂材料与空穴传输材料的掺杂摩尔比在1:20~1:200时驱动电压,合适的p型掺杂材料的添加比例能够更快的形成自由空穴,提高器件的效率。从实施例10和实施例2的效果可以看出,当取代基同时具有羰基和氰基时,两者具有协同作用,促使空穴注入更加顺畅,从而能够降低器件的驱动电压。

[0149] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的工艺方法,但本发明并不局限于上述工艺步骤,即不意味着本发明必须依赖上述工艺步骤才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明所选用原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

专利名称(译)	p型掺杂材料、包含其的空穴注入材料、空穴注入层和OLED显示面板		
公开(公告)号	CN110635053A	公开(公告)日	2019-12-31
申请号	CN201810643992.8	申请日	2018-06-21
[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	俞云海 杨红领 鄢亮亮		
发明人	俞云海 杨红领 鄢亮亮		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54 C07C255/52 C07C22/08 C07C69/76 C07C255/57 C07C25/22		
CPC分类号	C07C22/08 C07C25/22 C07C69/76 C07C255/52 C07C255/57 C07C2603/54 H01L51/0056 H01L51/0062 H01L51/5088		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种p型掺杂材料，所述掺杂材料为具有取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构；所述取代或未取代的苯环稠化得到的环状结构具有如下化学式： $(C_4R_iR_{i+1})_n$ ， n 为 ≥ 4 的整数之一； i 为 $2n$ 以内的奇数；所述 R_i 、 R_{i+1} 均各自独立地选自氢原子、吸电子基团，或 R_i 、 R_{i+1} 结合成芳环或杂芳环；所述 R_i 、 R_{i+1} 不同时为氢原子；所述 R_i 、 R_{i+1} 结合成芳环或杂芳环时，所述 R_i 、 R_{i+1} 结合成的芳环或杂芳环上连接有吸电子基团。本发明提供了一种p型掺杂材料，其接枝有吸电子基团，配合大 π 键，使得接受电子的区域能够扩展至更大范围，此时，大量电子从空穴传输材料的HOMO跳至掺杂材料的LUMO能级，使得空穴传输材料形成更多的自由空穴，从而提高了器件的电导率。



式(I)；