



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110071220 A

(43)申请公布日 2019.07.30

(21)申请号 201910162338.X

(22)申请日 2019.03.04

(71)申请人 天津大学

地址 300350 天津市津南区海河教育园雅
观路135号天津大学北洋园校区

(72)发明人 李祥高 陈福栋 王世荣 肖殷

(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

代理人 曹玉平

(51) Int. Cl.

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

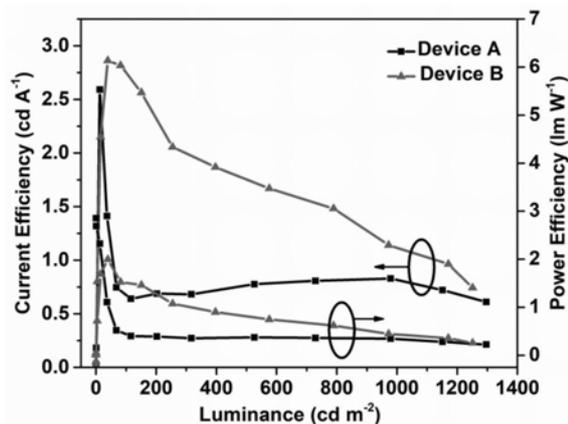
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

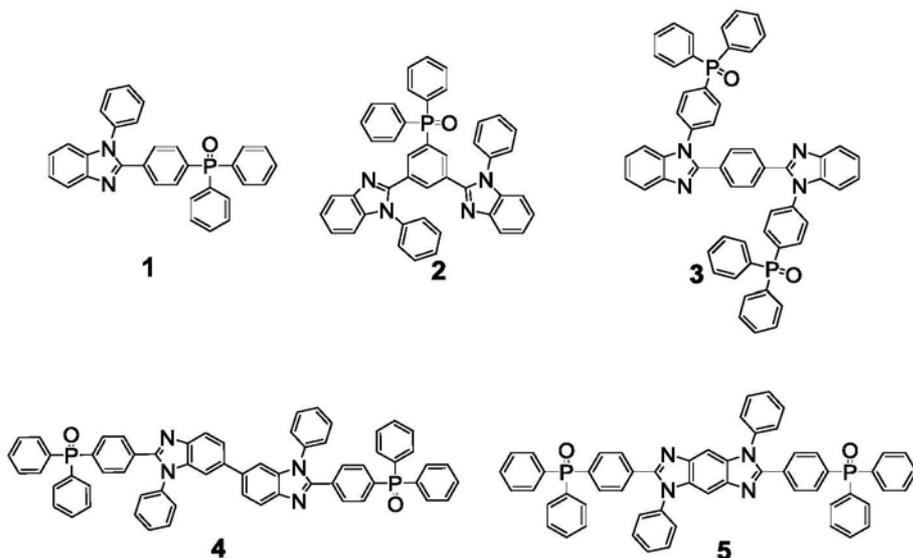
二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料在OLED
中的应用

(57)摘要

本发明涉及二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料在OLED中的应用;开发系列拥有高迁移率、强吸电子能力、醇溶性的电子传输材料并将其应用到OLED器件结构--平面异质结OLED器件结构及全溶液制程的OLED器件。平面异质结型器件A的启亮电压为4.5V,最大亮度为1200cd/m²,电流效率为2.2cd/A,率效率为1.8lm/W,外部量子效率为1.6%,色坐标为(0.15,0.11)。平面全溶液制程的绿色磷光器件B的启亮电压为5.0V,最大亮度为11663cd/m²,电流效率为15.24cd/A,功率效率为5.99lm/W,外部量子效率4.34%,色坐标为(0.33,0.62)。



1. 二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料在OLED中电子传输层的应用。
2. 二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料,为下述分子结构的任意一种:



3. 利用权利要求2的二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料应用制备平面异质结型OLED器件,包括以下步骤:

(1) 首先清洗ITO玻璃片,将ITO玻璃依次在洗洁精、去离子水、乙醇、甲醇、丙酮和甲苯中各超声15-30min。取出后将ITO玻璃片加入乙醇中煮沸。最后,将煮沸过后ITO玻璃用氮气吹干、等离子体处理;

(2) 将ITO转移至真空蒸镀仪中,真空度低于 7×10^{-4} Pa时开始蒸镀;依次蒸镀 MoO_3 、NPB、二苯基氧磷修饰的苯并咪唑电子传输层、LiF和Al。 MoO_3 和LiF蒸镀速度为 $0-1 \text{ \AA s}^{-1}$;NPB和二苯基氧磷修饰的苯并咪唑电子传输材料的蒸镀速度为 $1-2 \text{ \AA s}^{-1}$;Al蒸镀速度为 10 \AA s^{-1} ;所有器件发光面积均为 $0.04-0.06 \text{ cm}^2$ 。

4. 利用权利要求2的二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料应用制备全溶液制程的OLED器件,包括以下步骤:

(1) 将氧化铟锡玻璃片清洗、并在超声波清洗机中放置;取出后将氧化铟锡玻璃片加入乙醇中煮沸;然后,将煮沸过后的氧化铟锡玻璃片用氮气吹干后加入氧等离子清洗机中处理;

(2) 将清洗完毕的ITO玻璃转移至真空蒸镀仪中,真空度低于 7×10^{-4} Pa时开始蒸镀;依次蒸镀 MoO_3 ,NPB,发光层;

(3) 旋转涂布电子传输层:将二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料溶于醇中;再将上一步中已经旋转涂布好空穴注入层和发光层的氧化铟锡玻璃片放置于旋转涂布仪上旋转;

(4) 使用移液枪取上述苯并咪唑类电子传输材料的醇溶液滴加至已旋转涂布好空穴注入层和发光层的氧化铟锡玻璃片上;将旋转涂布完成的氧化铟锡玻璃片放置于通氮气的烘箱中,加热至溶剂沸点以上,得到苯并咪唑类电子传输材料的无定形薄膜;

(5) 再将旋涂完苯并咪唑类电子传输材料的ITO玻璃转移至真空蒸镀仪中,真空度低于 7×10^{-4} Pa时开始蒸镀,依次蒸镀LiF和Al。LiF的蒸镀速度为 $0-1 \text{ \AA s}^{-1}$;阴极Al的蒸镀速度为 10 \AA s^{-1} ;所有器件发光面积均为 $0.04-0.06 \text{ cm}^2$ 。

5.如权利要求3所述的应用,其特征是氧化铟锡玻璃片等离子体处理的时间为5-10min;将氧化铟锡玻璃片平稳放置于旋转涂布仪转速时间为10-30s,转速调节为2000-4000转每分钟。

6.如权利要求3所述的应用,其特征是烘箱中加热温度为80-120℃,保温时间为10-30min。

7.如权利要求3所述的应用,其特征是旋涂二苯基氧磷修饰的苯并咪唑醇溶液的浓度为10-25mg/mL;旋涂二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类电子传输材料醇溶液的体积为60-80uL。

8.如权利要求4所述的应用,其特征是ITO玻璃片在乙醇中煮沸的时间为10-30min。

9.如权利要求4所述的应用,其特征是NPB层的厚度为20-30nm,发光层的厚度为20-40nm,苯并咪唑电子传输层的厚度为15-30nm;空穴注入层MoO₃的厚度为1-5nm;电子注入层LiF的厚度为1-2nm;阴极Al的厚度为80-150nm。

10.如权利要求4所述的应用,其特征是旋转涂布完成的氧化铟锡玻璃片加热温度为80-140℃。

二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料在OLED中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及有机电子传输材料在有机发光器件中的应用,具体涉及二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料在OLED中的应用;以苯并咪唑和二苯基氧磷为基础的一系列电子传输材料的合成,不采用发光层的平面异质结OLEDs和全溶液制程OLED器件的制备。

背景技术

[0002] 苯并咪唑类化合物是一种比较传统的电子传输材料,具有良好的电子迁移能力、成膜性及热力学稳定性,成为电子传输材料研究领域的重点。我们常用的TPBI就是以苯并咪唑为核心的星状电子传输材料。然而,其电子迁移率一般比常用的空穴传输材料的空穴迁移率低2-3个数量级,故采用强极性,强吸电子能力的基团--二苯基氧磷基加以修饰,提高电子迁移率的同时,提高其醇溶性。

[0003] 平面异质结型OLED器件结构不需传统的发光层,简化器件结构,没有层间势垒,会有效降低器件的启亮电压,提高器件性能。其发光机理为:电子传输层/空穴传输层界面处形成电荷转移态,以此界面为发光区域,形成发光。本发明为解决平面异质结型OLED器件结构的合适电子传输材料的问题。

[0004] 为简化器件制备工艺,溶液法制备器件工艺简单,成本低等优势,使得溶液法制程成为 OLED器件制备的未来,溶液法制程主要包括旋涂成膜法和喷墨打印法。二苯基氧磷基团能很好地极化分子,提高其在醇溶剂中的溶解性。为解决溶液制程中存在的层间混溶问题,正交溶液法中醇溶性电子传输材料的设计及制备成为一大重点。本发明为解决溶液法OLED器件制备过程中醇溶性电子传输材料的设计及制备问题。

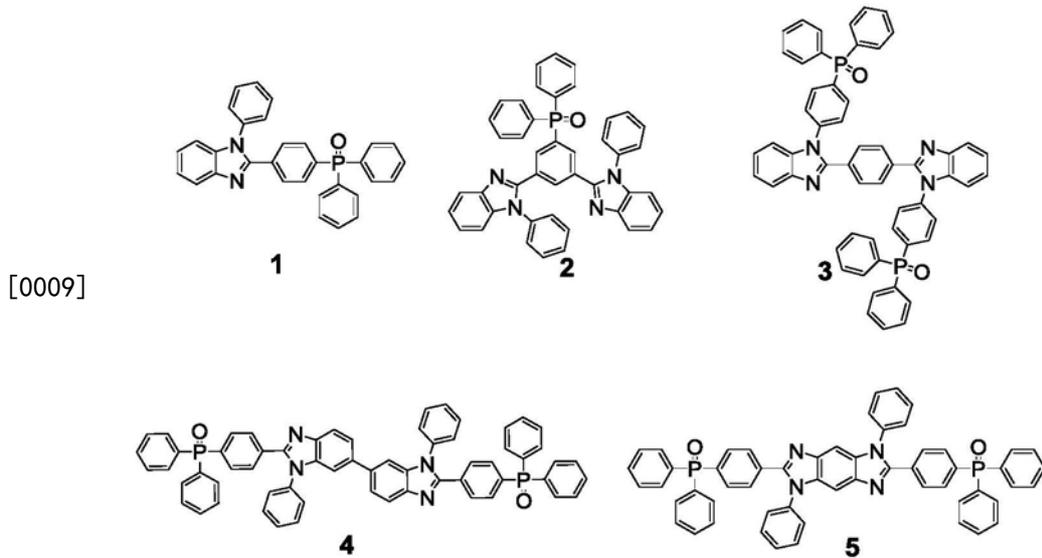
发明内容

[0005] 本发明的目的在于开发系列拥有高迁移率、强吸电子能力、醇溶性的电子传输材料并将其应用到OLED器件结构--平面异质结OLED器件结构及全溶液制程的OLED器件。前者器件结构包括:阳极(ITO),空穴注入层(HIL)、空穴传输层(HTL),电子传输层(ETL),电子注入层(EIL)、阴极(cathode);后者器件结构包括:阳极,空穴传输层(HIL),发光层(EML),电子传输层(ETL),电子注入层(EIL),阴极。其中苯并咪唑类电子传输材料充当两种OLED器件的电子传输层(ETL)。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料在OLED中电子传输层的应用。

[0008] 二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料,为下述分子结构的任意一种:



[0010] 本发明将二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料用于制备平面异质结OLED器件结构或全溶液制程的OLED器件的电子传输层。

[0011] 本发明利用二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料制备平面异质结型OLED器件,包括以下步骤:

[0012] (1) 首先清洗ITO玻璃片,将ITO玻璃依次在洗洁精、去离子水、乙醇、甲醇、丙酮和甲苯中各超声15-30min。取出后将ITO玻璃片加入乙醇中煮沸。最后,将煮沸过后ITO玻璃用氮气吹干、等离子体处理;

[0013] (2) 将ITO转移至真空蒸镀仪中,真空度低于 7×10^{-4} Pa时开始蒸镀。依次蒸镀 MoO_3 、NPB、二苯基氧磷修饰的苯并咪唑电子传输层、LiF和Al。 MoO_3 和LiF蒸镀速度为 $0-1 \text{ \AA s}^{-1}$;NPB和二苯基氧磷修饰的苯并咪唑电子传输材料的蒸镀速度为 $1-2 \text{ \AA s}^{-1}$;Al蒸镀速度为 10 \AA s^{-1} ;所有器件发光面积均为 $0.04-0.06 \text{ cm}^2$ 。

[0014] 本发明利用二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料制备全溶液制程的OLED器件,包括以下步骤:

[0015] (1) 将氧化铟锡玻璃片清洗、并在超声波清洗机中放置;取出后将氧化铟锡玻璃片加入乙醇中煮沸。然后,将煮沸过后的氧化铟锡玻璃片用氮气吹干后加入氧等离子清洗机中处理;

[0016] (2) 将清洗完毕的ITO玻璃转移至真空蒸镀仪中,真空度低于 7×10^{-4} Pa时开始蒸镀;依次蒸镀 MoO_3 ,NPB,发光层;

[0017] (3) 旋转涂布电子传输层:将二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料溶于醇中;再将上一步中已经旋转涂布好空穴注入层和发光层的氧化铟锡玻璃片放置于旋转涂布仪上旋转;

[0018] (4) 使用移液枪取上述苯并咪唑类电子传输材料的醇溶液滴加至已旋转涂布好空穴注入层和发光层的氧化铟锡玻璃片上;将旋转涂布完成的氧化铟锡玻璃片放置于通氮气的烘箱中,加热至溶剂沸点以上,得到苯并咪唑类电子传输材料的无定形薄膜。

[0019] (5) 再将旋涂完苯并咪唑类电子传输材料的ITO玻璃转移至真空蒸镀仪中,真空度低于 7×10^{-4} Pa时开始蒸镀,依次蒸镀LiF和Al。LiF的蒸镀速度为 $0-1 \text{ \AA s}^{-1}$;阴极Al的蒸镀速度为 10 \AA s^{-1} ;所有器件发光面积均为 $0.04-0.06 \text{ cm}^2$ 。

- [0020] 优选将氧化铟锡玻璃片平稳放置于旋转涂布仪转速时间为10-30s,转速调节为2000-4000 转每分钟。
- [0021] 优选烘箱中加热温度为80-120℃,保温时间为10-30min。
- [0022] 优选旋转涂布完成的氧化铟锡玻璃片加热温度为80-140℃
- [0023] 优选氧化铟锡玻璃片等离子体处理的时间为5-10min。
- [0024] 优选ITO玻璃片在乙醇中煮沸的时间为10-30min。
- [0025] 优选旋涂二苯基氧磷修饰的苯并咪唑醇溶液的浓度为10-25mg/mL。
- [0026] 优选旋涂二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类电子传输材料醇溶液的体积为60-80uL/次。
- [0027] 优选NPB层的厚度为20-30nm,发光层的厚度为20-40nm,苯并咪唑电子传输层的厚度为15-30nm;空穴注入层MoO₃的厚度为1-5nm;电子注入层LiF的厚度为1-2nm;阴极Al 的厚度为80-150nm。
- [0028] 平面异质结型OLED器件A的启亮电压为4.5V,最大亮度为1200cd/m²,电流效率为2.2 cd/A,功率效率为1.81m/W,外部量子效率为1.6%,色坐标为(0.15,0.11)。
- [0029] 平面全溶液制程的绿色磷光OLED器件B的启亮电压为5.0V,最大亮度为11663cd/m²,电流效率为15.24cd/A,功率效率为5.991m/W,外部量子效率4.34%,色坐标为(0.33,0.62)。

附图说明

- [0030] 图1是平面异质结型OLED器件结构示意图。
- [0031] 图2是全溶液型OLED器件结构示意图。
- [0032] 图3是实施例1 (Device A)、实例2 (Device B) 所制备器件J-V-L曲线。
- [0033] 图4是实施例1 (Device A)、实例2 (Device B) 所制备器件CE-L-PE曲线。

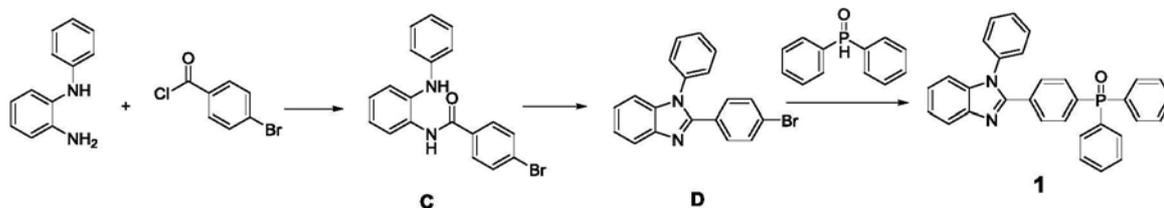
具体实施方式

[0034] 为更好的理解本发明,现将具体实施方式列举如下,实施例可以对本发明做进一步的解释和说明,但本发明并不只局限于以下的实例。

[0035] 实施例1

[0036] 1.1 苯并咪唑电子传输材料(1)的合成,步骤如下:

[0037]



[0038] (1) 中间体4-溴-N-(2-(苯基氨基)苯基)苯胺的合成(中间体C)

[0039] 向含有0.9212g (5mmol) N-甲基-1,2-邻苯二胺、0.75mL三乙胺、15mL干燥THF的100mL 四口瓶中滴加1.0973g (5.5mmol) 4-溴苯甲酰,30min内滴加完毕。Ar保护下反应24小时后,加入25mL水,CH₂Cl₂ (20mL*2) 萃取,旋干得4-溴-N-(2-(苯基氨基)苯基)苯胺粗产品中

(中间体C)。再经 CH_2Cl_2 和甲醇重结晶得中间体4-溴-N-(2-(苯基氨基)苯基)苯胺纯品(1.17g中间体C)。

[0040] (2) 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑的合成(中间体D)

[0041] 取上述中间体4-溴-N-(2-(苯基氨基)苯基)苯胺0.3672g(1mmol, 中间体C), 加1mL甲酸, 回流12h。反应结束后, 加20mL水, CH_2Cl_2 萃取(20mL*2), 有机相无水硫酸镁干燥, 过滤, 旋干, 经硅胶柱色谱分离(CH_2Cl_2 和石油醚), 得2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑纯品(0.1221g中间体D)。

[0042] (3) 目标产物二苯基(4-(1-苯基-1H-苯并[d]咪唑-2-基)苯基)膦氧的合成(苯并咪唑类电子材料1)

[0043] 向100mL四口瓶里加入0.2224g二苯基氧磷, 0.3492g 2-(4-溴苯基)-1-苯基-1H-苯并[d]咪唑(中间体D), 0.1308g锌粉, 0.0312g 2,2'-连吡啶, 0.0238g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2mL DMF, Ar 保护下110℃反应12h。反应结束后冷却至室温, 加 CH_2Cl_2 和水, 收集有机层, 并萃取水相(35 mL×3), 合并有机层并用无水 MgSO_4 干燥, 过滤, 旋干, 采用乙酸乙酯-甲醇作为淋洗剂, 硅胶柱色谱分离纯化得到得苯并咪唑电子传输材料(1)。

[0044] 1.2 苯并咪唑电子传输材料(1)应用于制备平面异质结型OLED器件(如图1所示), 步骤如下:

[0045] (1) ITO玻璃预处理: 将ITO玻璃依次在洗洁精、去离子水、乙醇、甲醇、丙酮和甲苯中各超声30min, 取出后将ITO玻璃片加入乙醇中煮沸10min。最后, 将煮沸过后ITO玻璃用氮气吹干、等离子体处理10min后备用;

[0046] (2) 将ITO玻璃转移至真空蒸镀仪中, 依次蒸镀 MoO_3 (3nm), NPB(30nm), 苯并咪唑电子传输材料(1)(25nm), LiF(1nm), Al(120nm)。其中, MoO_3 和LiF蒸镀速度为 0.1 \AA s^{-1} ; NPB和苯并咪唑电子传输材料的蒸镀速度为 1.2 \AA s^{-1} ; Al蒸镀速度为 10 \AA s^{-1} ; 所有器件发光面积均为 $0.04\text{--}0.06\text{cm}^2$ 。平面异质结型OLED器件A的启亮电压为4.5V, 最大亮度为 1200cd/m^2 , 电流效率为 2.2cd/A , 功率效率为 1.8lm/W , 外部量子效率为1.6%, 色坐标为(0.15, 0.11)(如图3所示)。

[0047] 1.3 苯并咪唑电子传输材料(1)应用于制备全溶液制程型OLED器件(如图2所示), 步骤如下:

[0048] (1) 清洗氧化铟锡玻璃片。将氧化铟锡玻璃片依次用带洗洁精、去离子水、乙醇、甲醇、丙酮和甲苯中各超声15分钟; 取出后将氧化铟锡玻璃片加入乙醇中煮沸8分钟; 将煮沸过后的氧化铟锡玻璃片用氮气吹干后等离子体处理5分钟;

[0049] (2) 旋转涂布各有机层。先将有机材料溶解于溶剂中, 其中, 苯并咪唑电子传输材料(1)用醇作为溶剂, 除此之外的溶剂为氯苯; 将氧化铟锡玻璃片平稳放置于旋转涂布仪上, 调节好转速, 旋转时间, 其中, 苯并咪唑类电子传输材料转速调节为2000转每分钟, 旋转时间为10 s。旋转涂布空穴注入层聚二氧乙基噻吩: 聚对苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)时, 转速调节为4000 转每分钟, 旋转时间为30s。最后, 使用移液枪取上述溶液滴加至氧化铟锡玻璃片上。其中, 旋转涂布有机层的顺序为: 空穴注入层, 使用聚二氧乙基噻吩: 聚对苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS); 发光层, 使用发光层的配比为聚乙炔咪唑(PVK): 1,3-二(4-叔丁基苯基-1,3,4-噁二唑基)苯(oxd-7): 客体材料=100:40:1/2/3, 其中客体材料为二(1-苯基-异喹啉)(乙酰丙酮)合铱(III) ($\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$)、三[2-(对甲苯基)吡啶]合铱(III) ($\text{Ir}(\text{mppy})_3$) 或

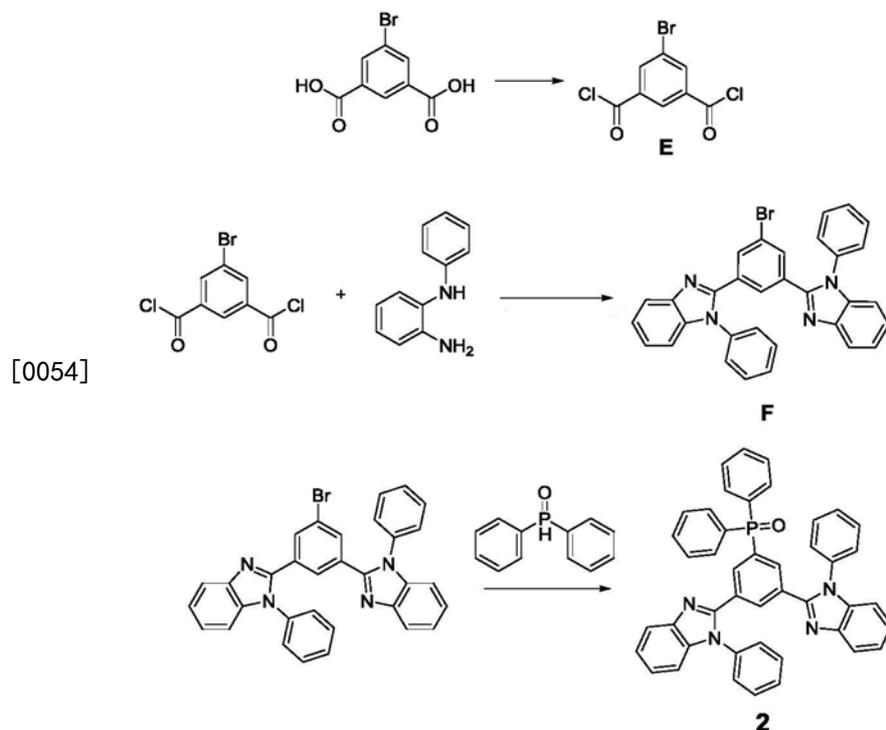
双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铟(Firpic);电子传输层,使用苯并咪唑电子传输材料1的醇溶液(溶剂包括但不限于正丁醇、异丙醇等醇类)。

[0050] (3) 退火;将旋转涂布完成的氧化铟锡玻璃片放置于通氮气的烘箱中,加热至溶剂沸点以上,保温一段时间;其中,醇溶性苯并咪唑类电子传输材料加热温度为100℃,保温时间为20min。

[0051] (4) 旋转涂布完成后,将氧化铟锡玻璃片放入真空蒸镀仪中,蒸镀上电子注入层和阴极铝。平面全溶液制程的绿色磷光OLED器件B的启亮电压为5.0V,最大亮度为11663cd/m²,电流效率为15.24cd/A,功率效率为5.99lm/W,外部量子效率4.34%,色坐标为(0.33, 0.62)(如图4所示)。

[0052] 实施例2

[0053] 2.1 苯并咪唑电子传输材料(2)的合成,步骤如下:



[0055] (1) 5-溴-间苯二甲酰氯的合成(中间体E)

[0056] N₂保护下,将5mmol(1.225g)5-溴-间苯二甲酸、20mL CH₂Cl₂和2滴DMF加入到250mL三口瓶中。然后向反应瓶中滴加2.5mL草酰氯,30min内滴加完毕,继续回流12h,减压蒸馏得黄色油状产品中间体E;

[0057] (2) 2,2'-(5-溴-1,3-亚苯基)双(1-苯基-1-氢苯并咪唑)的合成(中间体F)

[0058] 转移上述获得的黄色油状产品中间体E至恒压滴液漏斗并用20mL二氯甲烷(CH₂Cl₂)稀释,滴加至含有2.0286g(11mmol)N-苯基邻苯二胺、20mL N-甲基吡咯烷酮(NMP)和2.5mL 三乙胺的100mL四口烧瓶中,20min内滴加完毕。然后加热至160℃,持续反应24h。待反应完全后,冷却至室温,加10mL水,CH₂Cl₂萃取水相,无水MgSO₄干燥有机相,过滤,旋干,得到2,2'-(5-溴-1,3-亚苯基)双(1-苯基-1-氢苯并咪唑)粗产品(中间体F);再经过CH₂Cl₂和甲醇混合溶液重结晶,得2,2'-(5-溴-1,3-亚苯基)双(1-苯基-1-氢苯并咪唑)纯品(中间体F)。

[0059] (3) 二苯基-(3,5-二(1-苯基-苯并咪唑基)-苯基)磷氧的合成(苯并咪唑类电子传输材料2)

[0060] 向100mL四口瓶里加入1mmol (0.5410g) 中间体F, 1mmol (0.202g) 二苯基磷氧, 2mmol (0.1308g) 锌粉, 0.2mmol (0.0310g) 2,2'-联吡啶, 0.1mmol (0.0238g) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 20mL N,N-二甲基乙酰胺(DMAC), N_2 保护下, 加热至150℃, 持续反应24h。反应结束后冷却至室温, 加水, CH_2Cl_2 萃取水相, 无水 MgSO_4 干燥有机相, 过滤, 旋干, 得二苯基-(3,5-二(1-苯基-苯并咪唑基)-苯基)磷氧粗产品。以 CH_2Cl_2 -甲醇作为流动相, 硅胶柱色谱分离纯化粗产品, 得二苯基-(3,5-二(1-苯基-苯并咪唑基)-苯基)磷氧纯品(苯并咪唑类电子传输材料2)。

[0061] 2.2 1.2 苯并咪唑电子传输材料(2) 应用于制备平面异质结型OLED器件, 步骤如下:

[0062] (1) ITO玻璃预处理: 将ITO玻璃依次在洗洁精、去离子水、乙醇、甲醇、丙酮和甲苯中各超声半小时, 取出后将ITO玻璃片加入乙醇中煮沸20min。最后, 将煮沸过后ITO玻璃用氮气吹干、等离子体处理10min后备用;

[0063] (2) 将ITO玻璃转移至真空蒸镀仪中, 依次蒸镀 MoO_3 (2nm), NPB (20nm), 苯并咪唑电子传输材料(2) (30nm), LiF (1nm), Al (120nm)。其中, MoO_3 、LiF蒸镀速度为 $0-1 \text{ \AA s}^{-1}$; NPB和苯并咪唑电子传输材料(2)的蒸镀速度为 $1-2 \text{ \AA s}^{-1}$; Al蒸镀速度为 10 \AA s^{-1} ; 所有器件发光面积均为 $0.04-0.06 \text{ cm}^2$ 。苯并咪唑电子传输材料(2)建立的平面异质结型OLED器件的启亮电压为4V, 最大亮度为 1250 cd/m^2 , 电流效率为 1.8 cd/A , 功率效率为 2.31 lm/W , 外部量子效率为1.1%, 色坐标为(0.16, 0.12)。

[0064] 2.3 苯并咪唑电子传输材料(2) 应用于制备全溶液型OLED器件, 步骤如下:

[0065] (1) 清洗氧化铟锡玻璃片。将氧化铟锡玻璃片依次用带洗洁精、去离子水、乙醇、甲醇、丙酮和甲苯中各超声15分钟; 取出后将氧化铟锡玻璃片加入乙醇中煮沸30分钟; 将煮沸过后的氧化铟锡玻璃片用氮气吹干后等离子体处理5分钟;

[0066] (2) 旋转涂布各有机层。先将有机材料溶解于溶剂中, 其中, 苯并咪唑电子传输材料(2) 用醇作为溶剂, 除此之外的溶剂为氯苯; 将氧化铟锡玻璃片平稳放置于旋转涂布仪上, 调节好转速, 旋转时间, 其中, 苯并咪唑类电子传输材料转速调节为2000转每分钟, 旋转时间为10 s。旋转涂布空穴注入层聚二氧乙基噻吩: 聚对苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)时, 转速调节为4000 转每分钟, 旋转时间为20s。最后, 使用移液枪取上述溶液滴加至氧化铟锡玻璃片上。其中, 旋转涂布有机层的顺序为: 空穴注入层, 使用聚二氧乙基噻吩: 聚对苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS); 发光层, 使用发光层的配比为聚乙炔吡唑(PVK): 1,3-二(4-叔丁基苯基-1,3,4-噁二唑基)苯(oxd-7): 客体材料=100:40:1/2/3, 其中客体材料为二(1-苯基-异噻啉)(乙酰丙酮)合铱(III) ($\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$)、三[2-(对甲苯基)吡啶]合铱(III) ($\text{Ir}(\text{mppy})_3$) 或双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(Firpic); 电子传输层, 使用2的醇溶液(溶剂包括但不限于正丁醇、异丙醇等醇类)。

[0067] (3) 退火: 将旋转涂布完成的氧化铟锡玻璃片放置于通氮气的烘箱中, 加热至溶剂沸点以上, 保温一段时间; 其中, 具体实施方式7中所述醇溶性电子传输材料加热温度为100℃, 保温时间为20min。

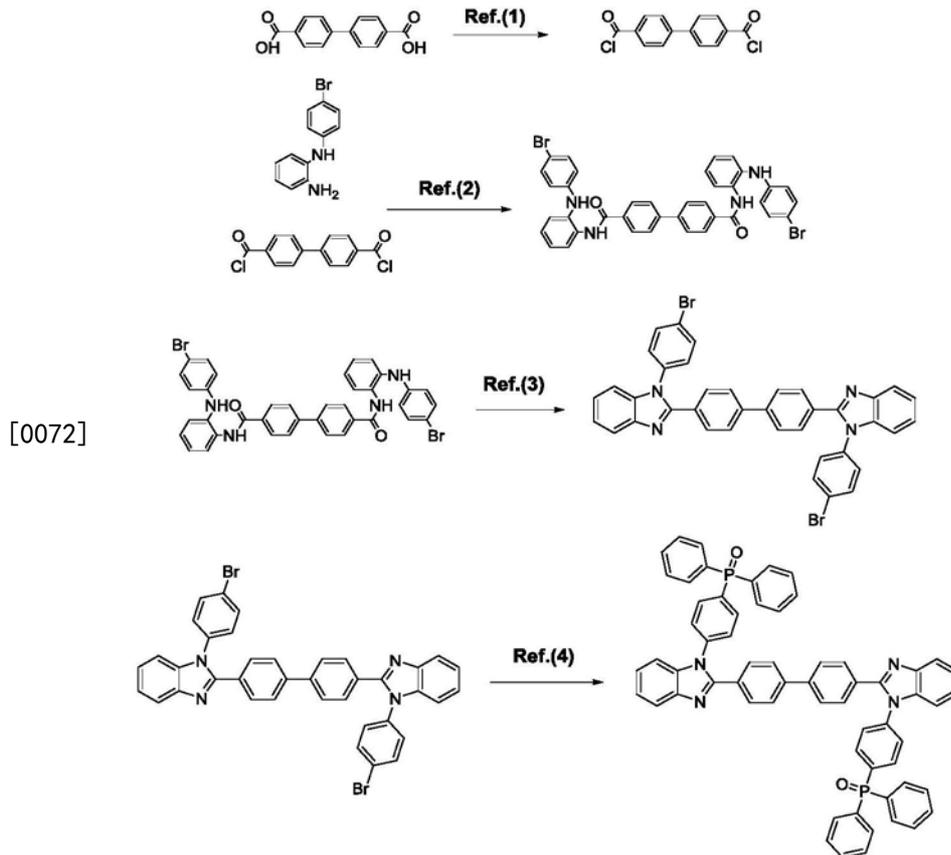
[0068] (4) 旋转涂布完成后, 将氧化铟锡玻璃片放入真空蒸镀仪中, 蒸镀上电子注入层

(1nm) 和阴极铝(100nm)。苯并咪唑电子传输材料(2)建立的平面全溶液制程的绿色磷光 OLED 器件的启亮电压为3.4V,最大亮度为12003cd/m²,电流效率为16.88cd/A,功率效率为6.21 lm/W,外部量子效率4.68%,色坐标为(0.32,0.63)。

[0069] 实施例3

[0070] 3.1苯并咪唑电子传输材料(3)的合成,具体步骤如下:

[0071] 苯并咪唑电子传输材料(3)的合成方法与电子传输材料(1)从反应机理和条件上基本相同,只是原料不同。



[0073] 参考文献如下:

[0074] Ref.1.Ken S.Feldman,Sarah L.Wilson,Michael D.Lawlor,Charles H.Lang,William J. Scheuchenzuber,Bioorganic&Medicinal Chemistry.2002,10,47-55.

[0075] Ref.2和Ref.3:Z.Ge,T.Hayakawa,S.Ando,M.Ueda,T.Akiike,H.Miyamoto,T.Kajita,M.A. Kakimoto,Adv.Funct.Mater.2008,18,584-590.

[0076] Ref.4.F.A.Alasmay,A.M.Snelling,M.E.Zain,A.M.Alafeefy,A.S.Awaad,N.Karodia, Molecules 2015,20,15206-15223.

[0077] 3.2苯并咪唑电子传输材料(3)用于平面异质结型OLED器件制备,具体方法如下:

[0078] (1)ITO玻璃预处理:将ITO玻璃依次在洗洁精、去离子水、乙醇、甲醇、丙酮和甲苯中各超声25min,取出后将ITO玻璃片加入乙醇中煮沸25min。最后,将煮沸过后ITO玻璃用氮气吹干、等离子体处理8min后备用;

[0079] (2)将ITO玻璃转移至真空蒸镀仪中,依次蒸镀MoO₃(3nm),NPB(25nm),苯并咪唑电子传输材料(3)(40nm),LiF(1nm),Al(120nm)。MoO₃和LiF的蒸镀速度为0-1 Å s⁻¹;NPB、苯并咪

唑电子传输材料(3)蒸镀速度为 $1-2 \text{ \AA s}^{-1}$;Al蒸镀速度为 10 \AA s^{-1} 。苯并咪唑电子传输材料(3)建立的平面异质结型OLED器件的启亮电压为4.6V,最大亮度为 1032 cd/m^2 、电流效率为 1.01 cd/A ,功率效率为 1.69 lm/W ,外部量子效率为0.7%,色坐标为(0.15,0.11)。

[0080] 3.3苯并咪唑电子传输材料(3)用于全溶液型OLED器件制备,具体方法如下:

[0081] (1)清洗氧化铟锡玻璃片。将氧化铟锡玻璃片依次用带洗洁精、去离子水、乙醇、甲醇、丙酮和甲苯中各超声15分钟;取出后将氧化铟锡玻璃片加入乙醇中煮沸30分钟;将煮沸过后的氧化铟锡玻璃片用氮气吹干后等离子体处理5分钟;

[0082] (2)旋转涂布各有机层。先将有机材料溶解于溶剂中,其中,苯并咪唑电子传输材料(3)用醇作为溶剂,除此之外的溶剂为氯苯;将氧化铟锡玻璃片平稳放置于旋转涂布仪上,调节好转速,旋转时间,其中,苯并咪唑类电子传输材料转速调节为3500转每分钟,旋转时间为20 s。旋转涂布空穴注入层聚二氧乙基噻吩:聚对苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)时,转速调节为4000 转每分钟,旋转时间为25s。最后,使用移液枪取上述溶液滴加至氧化铟锡玻璃片上。其中,旋转涂布有机层的顺序为:空穴注入层,使用聚二氧乙基噻吩:聚对苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS);发光层,使用发光层的配比为聚乙炔咪唑(pvk):1,3-二(4-叔丁基苯基-1,3,4-噁二唑基)苯(oxd-7):客体材料=100:40:1/2/3,其中客体材料为二(1-苯基-异喹啉)(乙酰丙酮)合铱(III)(Ir(piq)₂(acac))、三[2-(对甲苯基)吡啶]合铱(III)(Ir(mppy)₃)或双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(Firpic);电子传输层,使用3的醇溶液(溶剂包括但不限于正丁醇、异丙醇等醇类)。

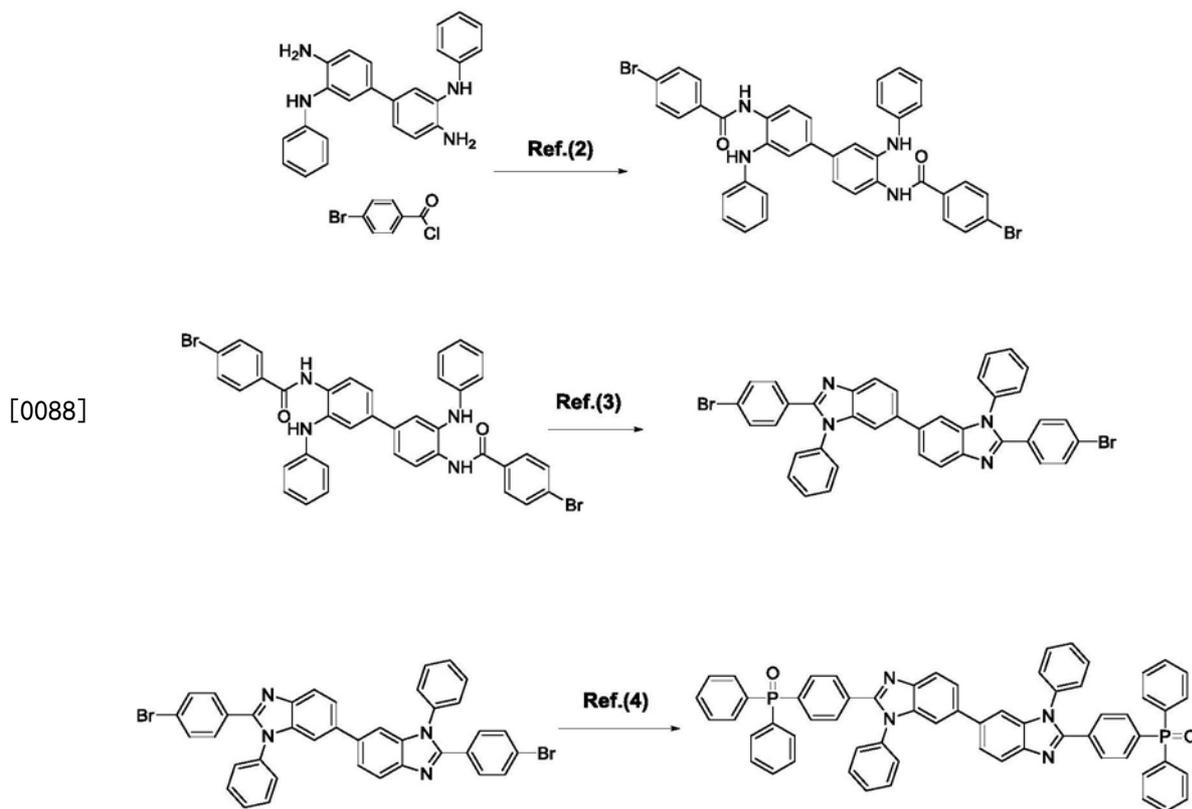
[0083] (3)退火。将旋转涂布完成的氧化铟锡玻璃片放置于通氮气的烘箱中,加热至溶剂沸点以上,保温一段时间;其中,醇溶性苯并咪唑类电子传输材料加热温度为 100°C ,保温时间为30min。

[0084] (4)旋转涂布完成后,将氧化铟锡玻璃片放入真空蒸镀仪中,蒸镀上电子注入层LiF(1nm)和阴极铝(100nm)。苯并咪唑电子传输材料(3)建立的平面全溶液制程的绿色磷光OLED器件的启亮电压为4.8V,最大亮度为 10703 cd/m^2 ,电流效率为 14.19 cd/A ,功率效率为 4.38 lm/W ,外部量子效率3.21%,色坐标为(0.31,0.62)。

[0085] 实施例4

[0086] 4.1苯并咪唑电子传输材料(4)的合成,具体步骤如下:

[0087] 苯并咪唑电子传输材料(4)的合成方法与电子传输材料(1)从反应机理和条件上基本相同,只是原料不同。



[0089] 参考文献如下:

[0090] Ref.2和Ref.3:Z.Ge,T.Hayakawa,S.Ando,M.Ueda,T.Akiike,H.Miyamoto,T.Kajita,M.A.Kakimoto,Advanced Funcional Materials 2008,18,584-590.

[0091] Ref.4.F.A.Alasmary,A.M.Snelling,M.E.Zain,A.M.Alafeefy,A.S.Awaad,N.Karodia, Molecules 2015,20,15206-15223.

[0092] 4.2苯并咪唑电子传输材料(4)用于平面异质结型OLED器件制备,具体方法如下:

[0093] (1)ITO玻璃预处理:将ITO玻璃依次在洗洁精、去离子水、乙醇、甲醇、丙酮和甲苯中各超声25min,取出后将ITO玻璃片加入乙醇中煮沸10min。最后,将煮沸过后ITO玻璃用氮气吹干、等离子体处理7min后备用;

[0094] (2)将ITO玻璃转移至真空蒸镀仪中,依次蒸镀MoO₃(1nm),NPB(20nm),苯并咪唑电子传输材料(4)(30nm),LiF(1nm),Al(100nm)。MoO₃和LiF蒸镀速度为0-1 Å s⁻¹;NPB和苯并咪唑电子传输材料(4)蒸镀速度为1-2 Å s⁻¹;Al蒸镀速度为10 Å s⁻¹。苯并咪唑电子传输材料(4)建立的平面异质结型OLED器件的启亮电压为4.6V,最大亮度为934cd/m²,电流效率为0.6cd/A,功率效率为1.3lm/W,外部量子效率为0.9%,色坐标为(0.16,0.12)。

[0095] 4.3苯并咪唑电子传输材料(4)用于全溶液型OLED器件制备,具体方法如下:

[0096] (1)清洗氧化铟锡玻璃片。将氧化铟锡玻璃片依次用带洗洁精、去离子水、乙醇、甲醇、丙酮、甲苯中各超声20分钟;取出后将氧化铟锡玻璃片加入乙醇中煮沸15分钟;将煮沸过后的氧化铟锡玻璃片用氮气吹干后等离子体处理6分钟;

[0097] (2)旋转涂布各有机层。先将有机材料溶解于溶剂中,其中,苯并咪唑电子传输材料(4)用醇作为溶剂,除此之外的溶剂为氯苯;将氧化铟锡玻璃片平稳放置于旋转涂布仪上,调节好转速,旋转时间,其中,苯并咪唑类电子传输材料转速调节为4000转每分钟,旋转

时间为15 s。旋转涂布空穴注入层聚二氧乙基噻吩:聚对苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS) 时,转速调节为4000 转每分钟,旋转时间为20s。最后,使用移液枪取上述溶液滴加至氧化铟锡玻璃片上。其中,旋转涂布有机层的顺序为:空穴注入层,使用聚二氧乙基噻吩:聚对苯乙烯磺酸 (PEDOT:PSS);发光层,使用发光层的配比为聚乙烯咔唑 (PVK):1,3-二(4-叔丁基苯基-1,3,4-噁二唑基)苯 (oxd-7):客体材料=100:40:1/2/3,其中客体材料为二(1-苯基-异喹啉)(乙酰丙酮)合铱(III) ($\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$)、三[2-(对甲苯基)吡啶]合铱(III) ($\text{Ir}(\text{mppy})_3$) 或双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱 (Firpic);电子传输层,使用4的醇溶液(溶剂包括但不限于正丁醇、异丙醇等醇类)。

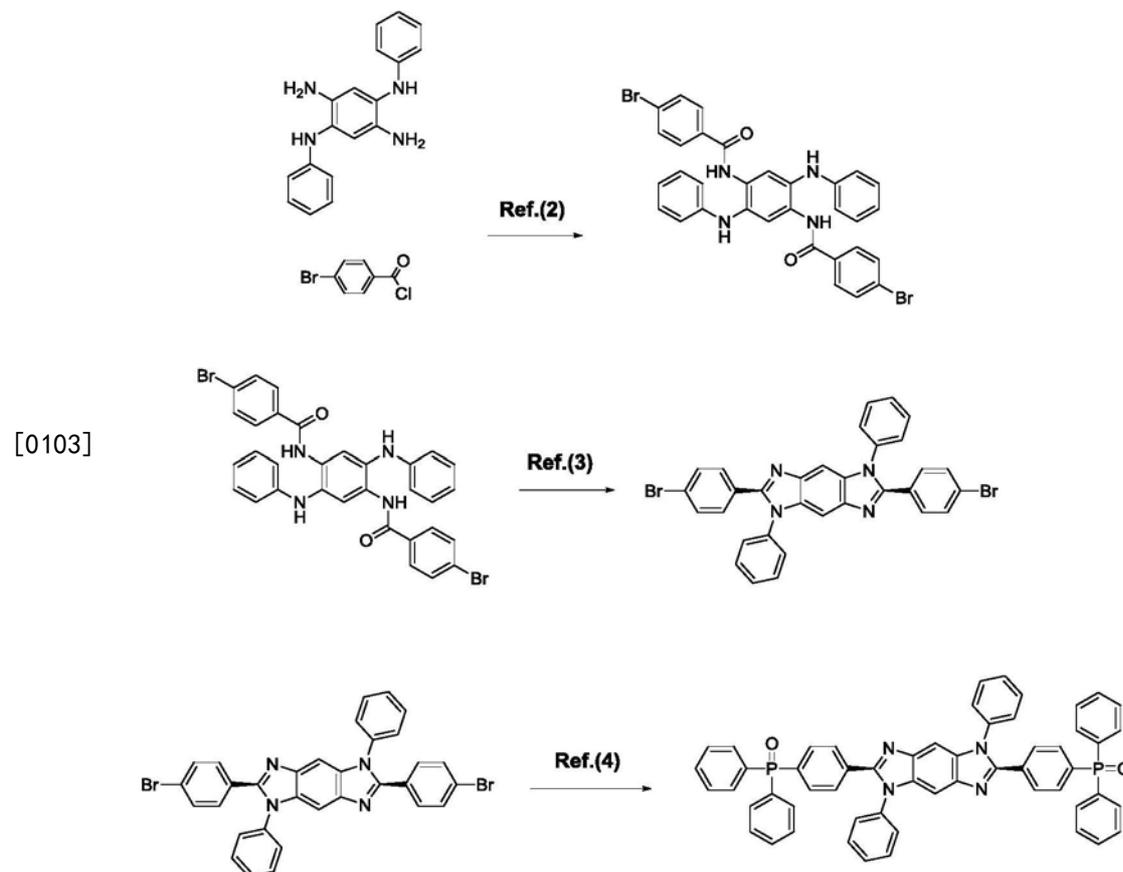
[0098] (3) 退火。将旋转涂布完成的氧化铟锡玻璃片放置于通氮气的烘箱中,加热至溶剂沸点以上,保温一段时间;其中,醇溶性苯并咪唑类电子传输材料加热温度为80℃,保温时间为 30min。

[0099] (4) 旋转涂布完成后,将氧化铟锡玻璃片放入真空蒸镀仪中,蒸镀上电子注入层 LiF(1nm) 和阴极铝(100nm)。苯并咪唑电子传输材料(4)建立的平面全溶液制程的绿色磷光OLED 器件的启亮电压为3.2V,最大亮度为13871cd/m²,电流效率为15.63cd/A,功率效率为5.20 lm/W,外部量子效率4.71%,色坐标为(0.32,0.64)。

[0100] 实施例5

[0101] 5.1 苯并咪唑电子传输材料(5)的合成,具体步骤如下:

[0102] 苯并咪唑电子传输材料(5)的合成方法与电子传输材料(1)从反应机理和条件上基本相同,只是原料不同。



[0104] 参考文献如下:

[0105] Ref.2和Ref.3:Z.Ge,T.Hayakawa,S.Ando,M.Ueda,T.Akiike,H.Miyamoto,T.Kajita,M.A.Kakimoto,Advanced Funcional Materials 2008,18,584-590.

[0106] Ref.4.F.A.Alasmary,A.M.Snelling,M.E.Zain,A.M.Alafeefy,A.S.Awaad,N.Karodia, Molecules 2015,20,15206-15223.

[0107] 5.2苯并咪唑电子传输材料(5)应用于平面异质结型OLED器件制备,具体方法如下:

[0108] (1)ITO玻璃预处理:将ITO玻璃依次在洗洁精、去离子水、乙醇、甲醇、丙酮和甲苯中各超声25min,取出后将ITO玻璃片加入乙醇中煮沸20min。最后,将煮沸过后ITO玻璃用氮气吹干、等离子体处理5min后备用;

[0109] (2)将ITO玻璃转移至真空蒸镀仪中,依次蒸镀 MoO_3 (3nm),NPB (30nm), (5) (25nm), LiF (1nm), Al (120nm)。 MoO_3 和LiF蒸镀速度为 $0-1 \text{ \AA s}^{-1}$;NPB和苯并咪唑电子传输材料(5)蒸镀速度为 $1-2 \text{ \AA s}^{-1}$;Al蒸镀速度为 10 \AA s^{-1} 。苯并咪唑电子传输材料(5)建立的平面异质结型OLED器件的启亮电压为3V,最大亮度为 1853 cd/m^2 ,电流效率为 2.9 cd/A ,功率效率为 3.2 lm/W ,外部量子效率为2.1%,色坐标为(0.15,0.12)。

[0110] 5.3苯并咪唑电子传输材料(5)应用于全溶液型OLED器件制备,具体方法如下:

[0111] (1)清洗氧化铟锡玻璃片。将氧化铟锡玻璃片依次用带洗洁精、去离子水、乙醇、甲醇、丙酮,甲苯超声清洗15分钟;取出后将氧化铟锡玻璃片加入乙醇中煮沸30分钟;将煮沸过后的氧化铟锡玻璃片用氮气吹干后等离子体处理5分钟;

[0112] (2)旋转涂布各有机层。先将有机材料溶解于溶剂中,其中,ETL(5)用醇作为溶剂,除此之外的溶剂为氯苯;将氧化铟锡玻璃片平稳放置于旋转涂布仪上,调节好转速,旋转时间,其中,苯并咪唑类电子传输材料转速调节为2000转每分钟,旋转时间为10s。旋转涂布空穴注入层聚二氧乙基噻吩:聚对苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)时,转速调节为4000转每分钟,旋转时间为30s。最后,使用移液枪取上述溶液滴加至氧化铟锡玻璃片上。其中,旋转涂布有机层的顺序为:空穴注入层,使用聚二氧乙基噻吩:聚对苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS);发光层,使用发光层的配比为聚乙烯咔唑(PVK):1,3-二(4-叔丁基苯基-1,3,4-噁二唑基)苯(oxd-7):客体材料=100:40:1/2/3,其中客体材料为二(1-苯基-异喹啉)(乙酰丙酮)合铱(III)(Ir(piq)₂(acac))、三[2-(对甲苯基)吡啶]合铱(III)(Ir(mppy)₃)或双(4,6-二氟苯基吡啶-N,C2)吡啶甲酰合铱(Firpic);电子传输层,使用5的醇溶液(溶剂包括但不限于正丁醇、异丙醇等醇类)。

[0113] (3)退火。将旋转涂布完成的氧化铟锡玻璃片放置于通氮气的烘箱中,加热至溶剂沸点以上,保温一段时间;其中,苯并咪唑类醇溶性电子传输材料加热温度为 100°C ,保温时间为20min。

[0114] (4)旋转涂布完成后,将氧化铟锡玻璃片放入真空蒸镀仪中,蒸镀上电子注入层和阴极铝。苯并咪唑电子传输材料(5)建立的平面全溶液制程的绿色磷光OLED器件的启亮电压为4.3V,最大亮度为 12709 cd/m^2 ,电流效率为 13.64 cd/A ,功率效率为 4.42 lm/W ,外部量子效率3.60%,色坐标为(0.32,0.63)。

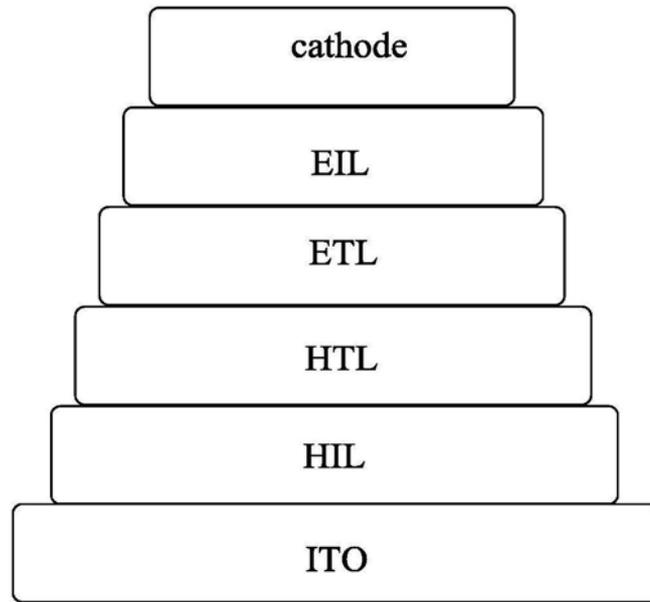


图1

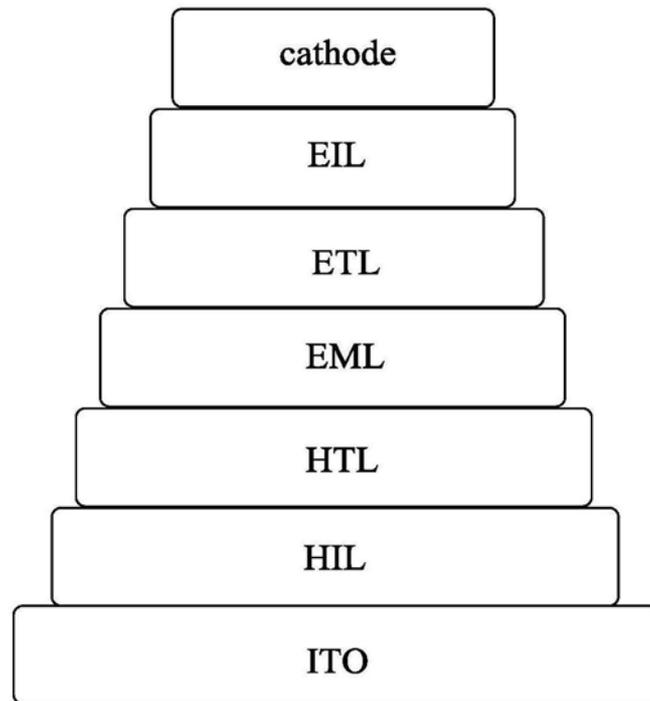


图2

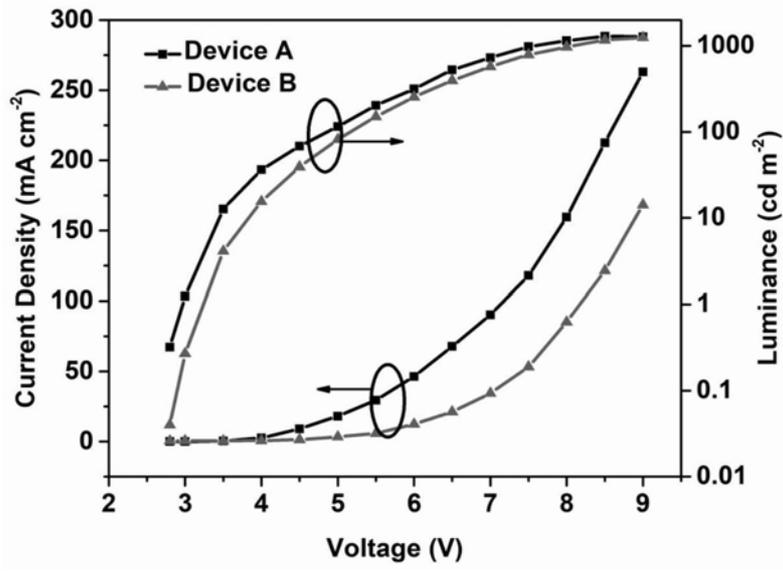


图3

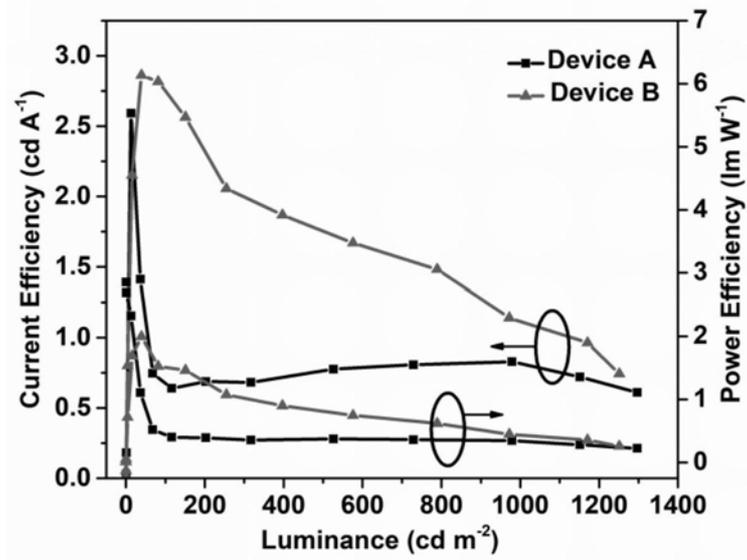


图4

专利名称(译)	二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料在OLED中的应用		
公开(公告)号	CN110071220A	公开(公告)日	2019-07-30
申请号	CN201910162338.X	申请日	2019-03-04
[标]申请(专利权)人(译)	天津大学		
申请(专利权)人(译)	天津大学		
当前申请(专利权)人(译)	天津大学		
[标]发明人	李祥高 陈福栋 王世荣 肖殷		
发明人	李祥高 陈福栋 王世荣 肖殷		
IPC分类号	H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	H01L51/0072 H01L51/5072		
代理人(译)	曹玉平		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及二苯基氧磷修饰的苯并咪唑类材料在OLED中的应用；开发系列拥有高迁移率、强吸电子能力、醇溶性的电子传输材料并将其应用到OLED器件结构--平面异质结OLED器件结构及全溶液制程的OLED器件。平面异质结型器件A的启亮电压为4.5V，最大亮度为1200cd/m²，电流效率为2.2cd/A，率效率为1.8lm/W，外部量子效率为1.6%，色坐标为(0.15,0.11)。平面全溶液制程的绿色磷光器件B的启亮电压为5.0V，最大亮度为11663cd/m²，电流效率为15.24cd/A，功率效率为5.99lm/W，外部量子效率4.34%，色坐标为(0.33,0.62)。

