



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102102015 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 18

(21) 申请号 200910242984. 3

C07D 405/14 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 12. 21

C07D 405/12 (2006. 01)

H01L 51/54 (2006. 01)

(73) 专利权人 中国科学院理化技术研究所

地址 100190 北京市海淀区中关村北一条 2 号

审查员 张慧慧

(72) 发明人 张晓宏 王静 郑才俊 李述汤

(74) 专利代理机构 上海智信专利代理有限公司
31002

代理人 李柏

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006. 01)

C07D 311/44 (2006. 01)

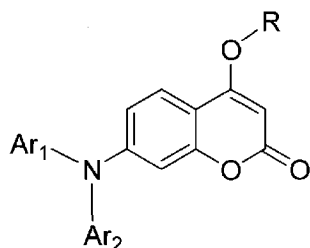
权利要求书5页 说明书18页

(54) 发明名称

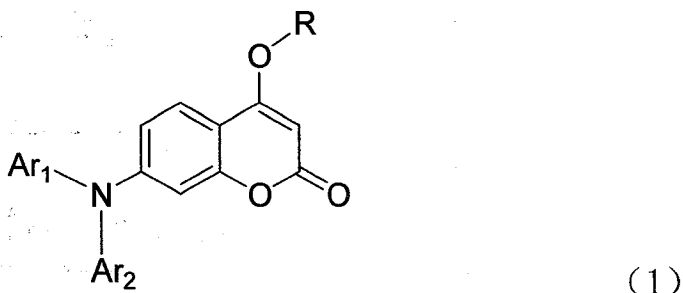
香豆素衍生物类有机电致发光材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于有机电致发光显示技术领域, 特别涉及香豆素衍生物类有机电致发光材料及其制备方法和应用。所述的香豆素衍生物类有机电致发光材料具有下述结构。本发明的材料自身具有高效蓝色荧光发光, 具有较好的色纯度、荧光量子产率和电致发光效率, 有较好的成膜性能, 并且材料合成提纯方法简单适于大规模生产。本发明的材料具有较高的三重态能级 (高于 2. 4eV), 可同时敏化绿色、红色磷光掺杂材料。本发明的香豆素衍生物类有机电致发光材料是一类可作为有机电致发光器件中的发光体材料和 / 或发光层中的主体材料使用, 用于制备有机电致发光器件。



1. 一种香豆素衍生物材料的应用,其特征是:具有下述通式(1)所示结构的香豆素衍生物材料在有机电致发光器件中同时作为蓝色发光体材料和发光层中的主体材料使用,或只作为发光层中的主体材料使用;用于制备有机电致发光器件;



其中, Ar_1 、 Ar_2 分别独立选自具有 6 ~ 28 个环碳原子的取代或未取代的芳基、或具有 5 ~ 21 个环原子的取代或未取代的杂环芳基中的一种; R 选自具有 1 ~ 12 个碳原子的烷基中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的应用,其特征是:所述的 Ar_1 、 Ar_2 中具有 6 ~ 28 个环碳原子的未取代的芳基选自苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、并四苯基、芴基、荧蒽基、苯并荧蒽基、二苯并荧蒽基、醋菲烯基、醋蒽烯基、苯并菲基、醋萘并苯并菲基、芘基、苝基、戊芬基、并五苯基、亚四苯基、联三萘基、苯并菲基、二苯并并四苯基、苯并蒽基、二苯并蒽基、苯并并四苯基、萘并芘基、苯并芘基、二苯并芘基、苯并辛因基、蒽并四苯基、醋蒽并荧蒽基中的一种;

所述的 Ar_1 、 Ar_2 中具有 6 ~ 28 个环碳原子的取代的芳基的取代基是卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基中的一种;

所述的 Ar_1 、 Ar_2 中具有 5 ~ 21 个环原子的未取代的杂环芳基选自噻吩基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、吡啶基、异吡啶基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、噁唑基、苯并噁唑基、噁二唑基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、苯并喹啉基、二苯并喹啉基、异喹啉基、苯并异喹啉基、喹唑啉基、喹喔啉基、吡啶基、菲啶基、吩嗪基、吩噻嗪基、呋唑基中的一种;

所述的 Ar_1 、 Ar_2 中具有 5 ~ 21 个环原子的取代的杂环芳基的取代基是卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基中的一种。

3. 根据权利要求 2 所述的应用,其特征是:所述的卤素原子是氟原子、氯原子、溴原子或碘原子;

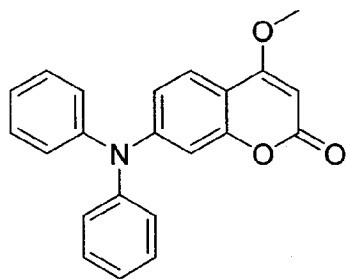
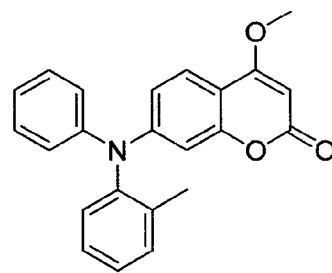
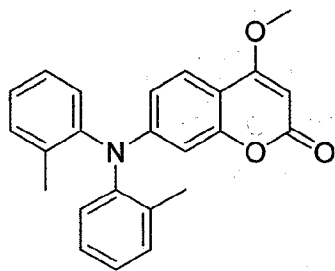
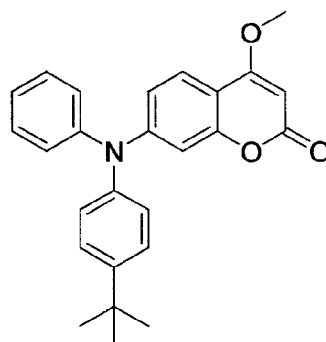
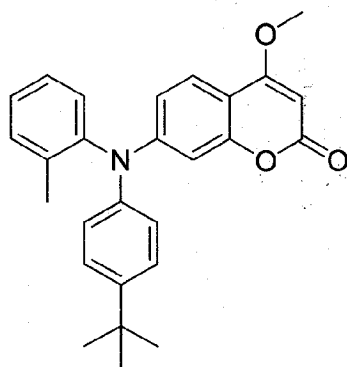
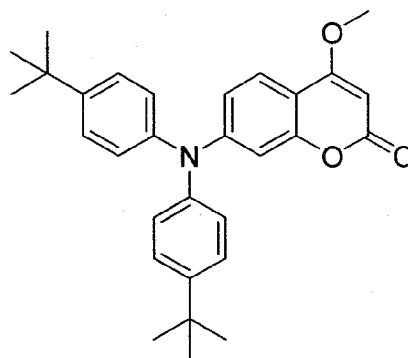
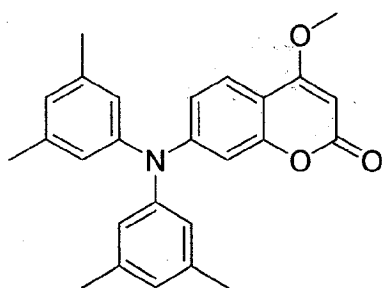
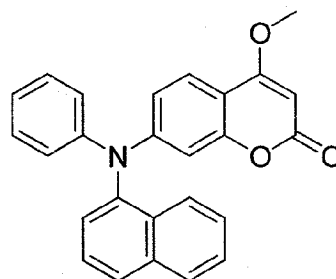
所述的 C_{1-20} 烷基选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、三氟甲基、羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、2-羟异丁基、1,2-二羟基乙基、1,3-二羟基异丙基、2,3-二羟基-叔丁基、1,2,3-三羟基丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1,2-二氯乙基、1,3-二氯异丙基、2,3-二氯-叔丁基、1,2,3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1,2-二溴乙基、1,3-二溴异丙基、2,3-二溴-叔丁基、1,2,3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1,2-二碘乙基、1,3-二碘异丙基、2,3-二碘-叔丁基、1,2,3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1,2-二氨基乙基、1,3-二氨基异丙基、2,3-二氨基-叔丁基、1,2,3-三氨基丙基中的一种;

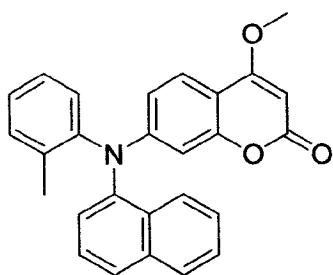
所述的 C_{1-20} 烷氧基,以 $-OX$ 表示, X 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异

丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、三氟甲基、羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、2-羟异丁基、1,2-二羟基乙基、1,3-二羟基异丙基、2,3-二羟基-叔丁基、1,2,3-三羟基丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1,2-二氯乙基、1,3-二氯异丙基、2,3-二氯-叔丁基、1,2,3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1,2-二溴乙基、1,3-二溴异丙基、2,3-二溴-叔丁基、1,2,3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1,2-二碘乙基、1,3-二碘异丙基、2,3-二碘-叔丁基、1,2,3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1,2-二氨基乙基、1,3-二氨基异丙基、2,3-二氨基-叔丁基、1,2,3-三氨基丙基中的一种。

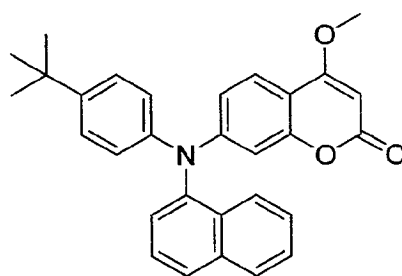
4. 根据权利要求1所述的应用,其特征是:所述的R选自具有1~12个碳原子的烷基,其烷基选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基中的一种。

5. 根据权利要求1所述的应用,其特征是:所述的通式(1)的结构为:

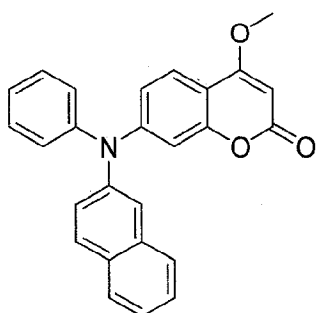
**A1****A2****A3****A4****A5****A6****A7****A8**



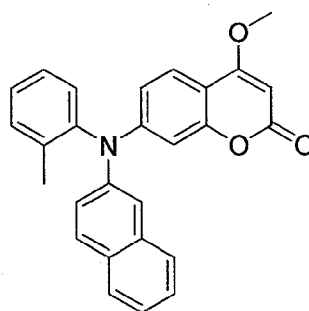
A9



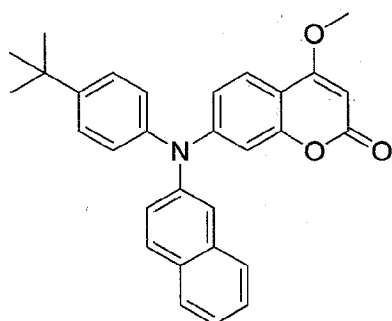
A10



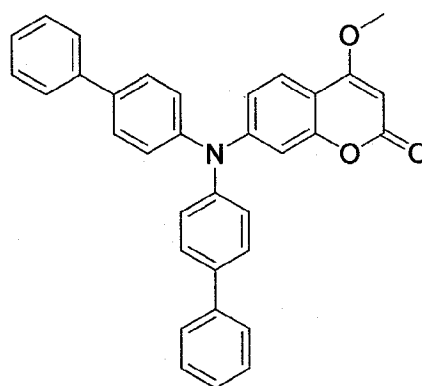
A11



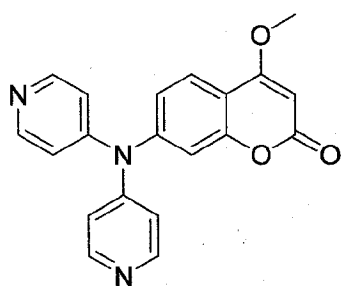
A12



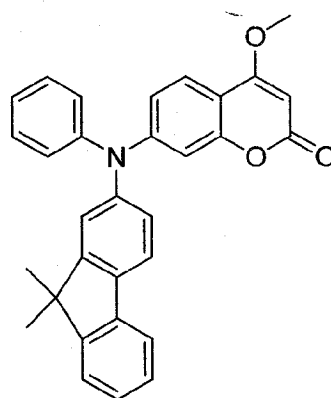
A13



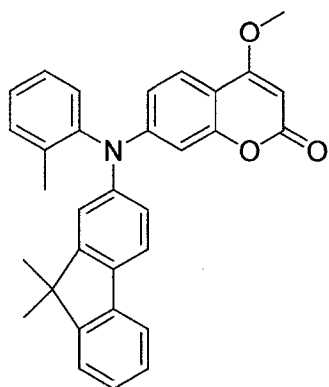
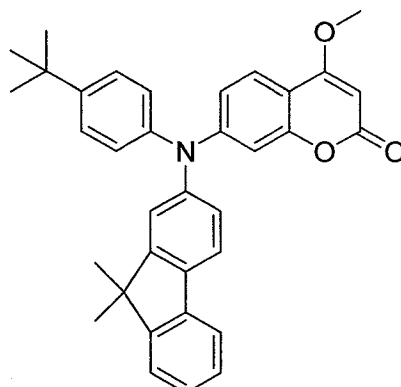
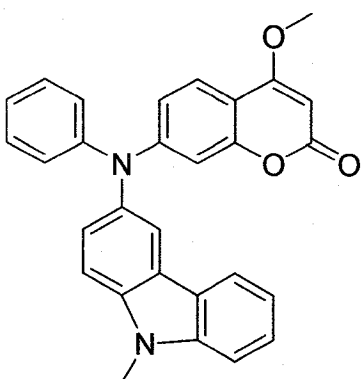
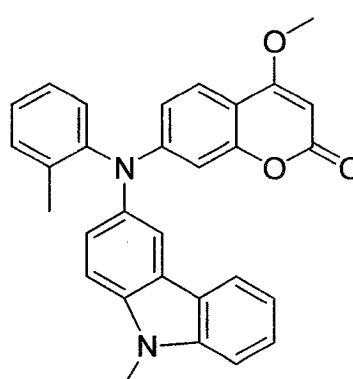
A14



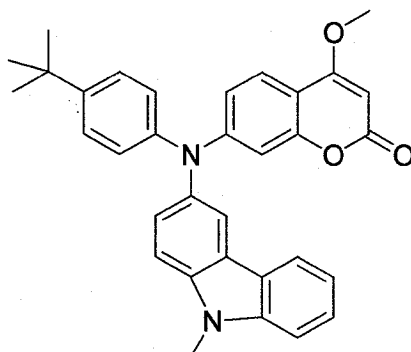
A15



A16

**A17****A18****A19****A20**

或

**A21**

6. 根据权利要求 1 ~ 5 任意一项所述的应用,其特征是:所述的有机电致发光器件为一种白光有机电致发光器件,其结构为:基片 / 阳极 / 空穴传输层 / 主体材料 / 主体材料掺杂绿色磷光材料 / 主体材料掺杂红色磷光材料 / 主体材料 / 电子传输层 / 阴极;

其中,所述的主体材料为权利要求 1 ~ 5 任意一项所述的香豆素衍生物材料;

绿色磷光材料在所述的主体材料中的掺杂浓度为 1-20wt%;红色磷光材料在所述的主体材料中的掺杂浓度为 1-20wt%。

香豆素衍生物类有机电致发光材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光显示技术领域,特别涉及香豆素衍生物类有机电致发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 照明消耗了大量的能源,据统计,全球每年发电量的 20% 被用于照明。白炽灯和荧光灯管是目前最为常用的两种传统白光光源,但是它们对能量的利用效率都不高:白炽灯将 90% 的能量转化为了热能,造成了大量的能源浪费,而荧光灯管也只利用了 70% 的能量用于发光。基于此,白炽灯的发光效率一般为 $13\text{lm/W} \sim 20\text{lm/W}$,而荧光灯管为 90lm/W 。为了节约能源,提高能量利用效率,开发新型白光光源是很有意义和前景的。

[0003] 有机电致发光二极管 (organic light-emitting diodes, OLED) 技术在过去近 20 年间吸引了广泛的研究注意力并取得了长足的进步,成本低、响应时间短、亮度高、视角宽、驱动电压低以及可实现柔性显示等优势使其成为有着广泛发展空间的平板全彩色显示技术。近年来,低信息量的 OLED 显示屏已经逐步商品化,从而标志着 OLED 技术逐步走向成熟并迈入实用领域。

[0004] 随着单色 OLED 的性能逐渐成熟,白光 OLED (white organic light-emitting diodes, WOLED) 作为一种新型的固态光源,在照明和平板显示背光源等方面展现了良好的应用前景,已经吸引了人们越来越多的注意。1994 年,日本的 Kido 等人制备了第一块 WOLED,在器件中同时包含红光、绿光和蓝光发射,混合组成白光。由于器件结构和材料选择的问题,器件的能量效率低于 11lm/W ,驱动电压很高而且稳定性较差。但在随后的研究中,WOLED 的效率和性能得到了飞速的提高。目前,WOLED 在实验室研究中已经取得了 $30\text{lm/W} \sim 60\text{lm/W}$ 的总能量效率,已经大大超过了白炽灯光源。

[0005] 有机电致磷光材料的应用使得 WOLED 的效率实现了一个飞跃。按照随机激子生成统计理论,荧光 OLED 的内量子效率被限制在 25% 以下,因此能量效率被限制在 20lm/W 以内。而有机电致磷光经证明可以利用单线态和三线态的全部激子,理论上最高的内量子效率可达到 100%。因此,WOLED 的研究中心已经逐渐从荧光 WOLED 转向磷光 WOLED。

[0006] 2006 年 nature 期刊上发表的基于荧光 / 磷光组合机制的 WOLED 技术 (简称为 F/P-WOLED, F 表示荧光, P 表示磷光) 被认为是目前最理想和最有希望实现高效率、长寿命 WOLED 的途经,然而这种机制对其发光层主体材料提出了新的更高要求,它也成为整个 F/P-WOLED 材料体系中的“短板”。该机制要求主体材料具有较高三重态能级,可敏化绿色、红色磷光发光材料,同时也能敏化蓝色荧光发光材料。

[0007] 但是目前这种具有较高三重态能级的主体材料体系很少,并且研究范围主要集中在咔唑衍生物上,因此为了提高器件性能,寻找更好的具有较高三重态能级的主体材料体系是非常必要的。

[0008] 而且,2006 年 nature 期刊上提到的 F/P-WOLED 机制要求发光层部分包括【主体材料掺杂蓝色荧光材料 / 主体材料 / 主体材料掺杂绿色磷光材料 / 主体材料掺杂红色磷光材

料 / 主体材料 / 主体材料掺杂蓝色荧光材料】共六层 ; 如果一种材料自身具有高效蓝色荧光发光, 同时具有较高三重态能级 (高于 2.4eV), 可同时敏化绿色、红色磷光掺杂材料, 那么, 由它作为发光层主体材料得到的白光器件, 其发光层部分包括【主体材料 / 主体材料掺杂绿色磷光材料 / 主体材料掺杂红色磷光材料 / 主体材料】共四层, 这比 nature 期刊上提到的 F/P-WOLED 还要简化, 因而也会进一步提高 WOLED 的器件性能。

发明内容

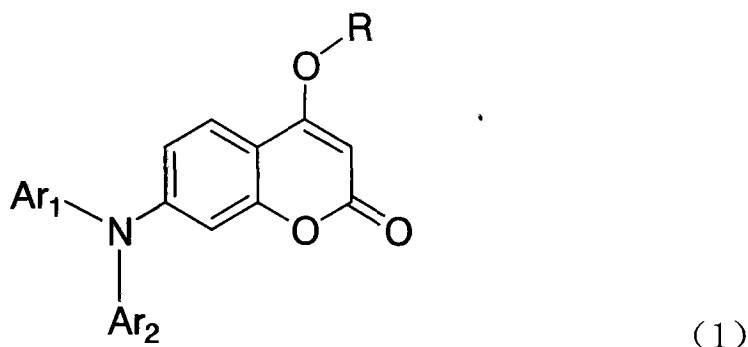
[0009] 本发明的目的之一是提供香豆素衍生物类有机电致发光材料, 此材料自身具有高效蓝色荧光发光, 同时具有较高三重态能级 (高于 2.4eV), 可同时敏化绿色、红色磷光掺杂材料。由于此材料合适的单重态能级和三重态能级, 由它作为发光层主体材料得到的白光器件比 2006 年 nature 期刊上发表的荧光 / 磷光组合机制的 WOLED 还要简化, 也进一步提高了 WOLED 的器件性能。

[0010] 本发明的目的之二是提供香豆素衍生物类有机电致发光材料的制备方法。

[0011] 本发明的目的之三是提供香豆素衍生物类有机电致发光材料在电致发光器件中的应用。

[0012] 本发明的香豆素衍生物类有机电致发光材料是一种 7- 二芳胺基 -4- 烷氧基香豆素, 其具有如下通式 (1) 所示的结构 :

[0013]



[0014] 其中, Ar_1 、 Ar_2 分别独立选自具有 6 ~ 28 个环碳原子的取代或未取代的芳基、或具有 5 ~ 21 个环原子的取代或未取代的杂环芳基中的一种 ; R 选自具有 1 ~ 12 个碳原子的烷基中的一种。

[0015] 所述的 Ar_1 、 Ar_2 中具有 6 ~ 28 个环碳原子的未取代的芳基选自苯基、联苯基、三联苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、并四苯基、芴基、荧蒽基、苯并荧蒽基、二苯并荧蒽基、醋菲烯基、醋蒽烯基、苯并菲基、醋萘并苯并菲基、芘基、苝基、戊芬基、并五苯基、亚四苯基、联三萘基、苯并菲基、二苯并并四苯基、苯并蒽基、二苯并蒽基、苯并并四苯基、萘并芘基、苯并芘基、二苯并芘基、苯并辛因基、蒽并四苯基、醋蒽并荧蒽基等中的一种, 不特别限定未取代的芳基的取代位置。

[0016] 所述的 Ar_1 、 Ar_2 中具有 6 ~ 28 个环碳原子的取代的芳基的取代基是卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基中的一种, 不特别限定取代基的取代位置。

[0017] 所述的 Ar_1 、 Ar_2 中具有 5 ~ 21 个环原子的未取代的杂环芳基选自噻吩基、苯并噻吩基、苯并呋喃基、异苯并呋喃基、吡啶基、异吡啶基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、噻唑基、苯并噻唑基、噻二唑基、吡啶基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、苯并喹啉基、二苯并喹啉基、异喹啉

基、苯并异喹啉基、喹啉基、喹喔啉基、吡啶基、菲啶基、吩嗪基、吩噻嗪基、呋唑基等中的一种,不特别限定未取代的杂环芳基的取代位置。

[0018] 所述的 Ar_1 、 Ar_2 中具有 5 ~ 21 个环原子的取代的杂环芳基的取代基是卤素原子、 C_{1-20} 烷基、 C_{1-20} 烷氧基中的一种,不特别限定取代基的取代位置。

[0019] 所述的卤素原子是氟原子、氯原子、溴原子或碘原子。

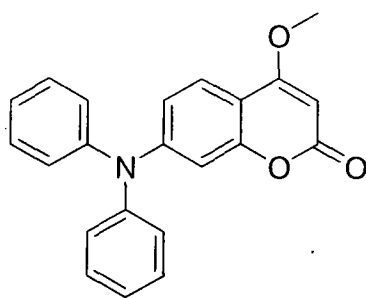
[0020] 所述的 C_{1-20} 烷基选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、三氟甲基、羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、2-羟异丁基、1,2-二羟基乙基、1,3-二羟基异丙基、2,3-二羟基-叔丁基、1,2,3-三羟基丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1,2-二氯乙基、1,3-二氯异丙基、2,3-二氯-叔丁基、1,2,3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1,2-二溴乙基、1,3-二溴异丙基、2,3-二溴-叔丁基、1,2,3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1,2-二碘乙基、1,3-二碘异丙基、2,3-二碘-叔丁基、1,2,3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1,2-二氨基乙基、1,3-二氨基异丙基、2,3-二氨基-叔丁基、1,2,3-三氨基丙基等中的一种。

[0021] 所述的 C_{1-20} 烷氧基(用 $-OX$ 表示), X 选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、三氟甲基、羟甲基、1-羟乙基、2-羟乙基、2-羟异丁基、1,2-二羟基乙基、1,3-二羟基异丙基、2,3-二羟基-叔丁基、1,2,3-三羟基丙基、氯甲基、1-氯乙基、2-氯乙基、2-氯异丁基、1,2-二氯乙基、1,3-二氯异丙基、2,3-二氯-叔丁基、1,2,3-三氯丙基、溴甲基、1-溴乙基、2-溴乙基、2-溴异丁基、1,2-二溴乙基、1,3-二溴异丙基、2,3-二溴-叔丁基、1,2,3-三溴丙基、碘甲基、1-碘乙基、2-碘乙基、2-碘异丁基、1,2-二碘乙基、1,3-二碘异丙基、2,3-二碘-叔丁基、1,2,3-三碘丙基、氨基甲基、1-氨基乙基、2-氨基乙基、2-氨基异丁基、1,2-二氨基乙基、1,3-二氨基异丙基、2,3-二氨基-叔丁基、1,2,3-三氨基丙基等中的一种。

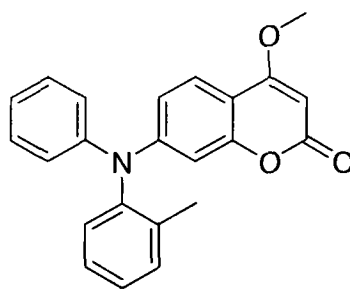
[0022] 所述的 R 选自具有 1 ~ 12 个碳原子的烷基,其烷基选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、正庚基、正辛基、正壬基、正癸基、正十一烷基、正十二烷基中的一种。

[0023] 本发明通式(1)所示的 7-二芳胺基-4-烷氧基香豆素的优选结构如下所示:

[0024]

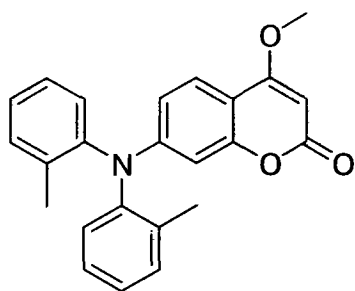
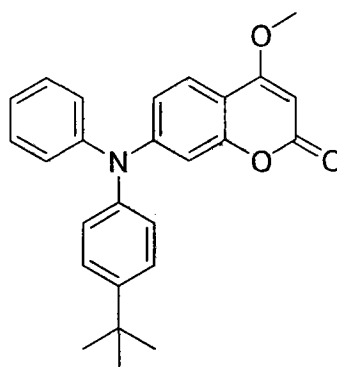
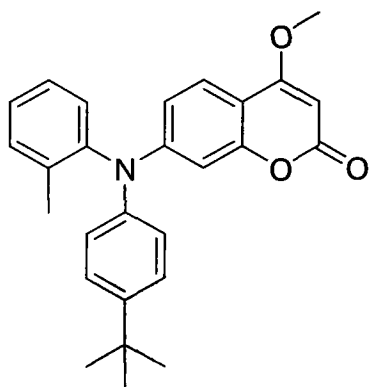
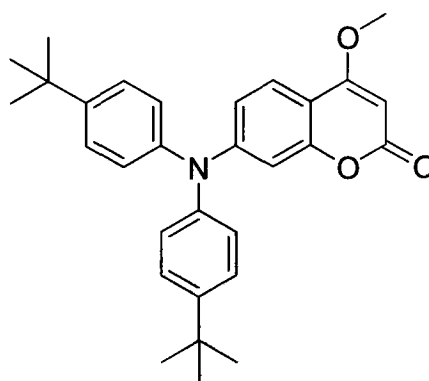
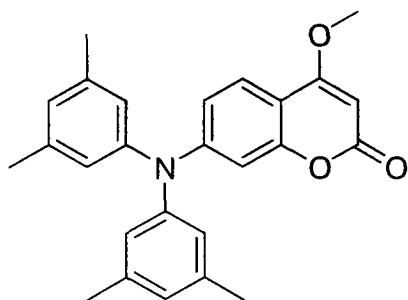
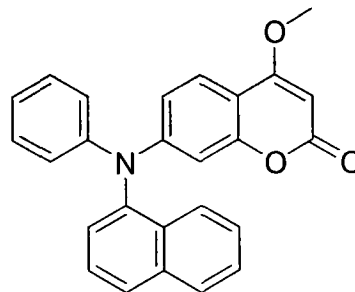
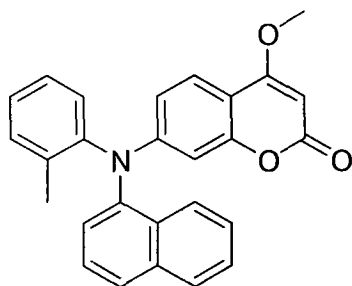
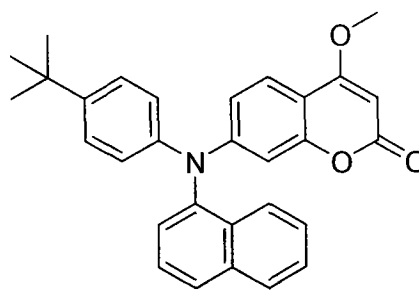


A1

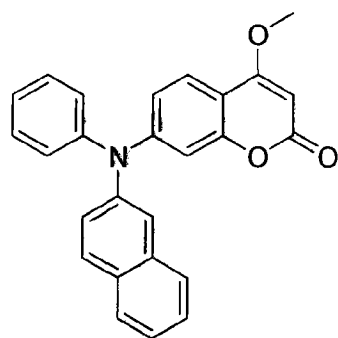


A2

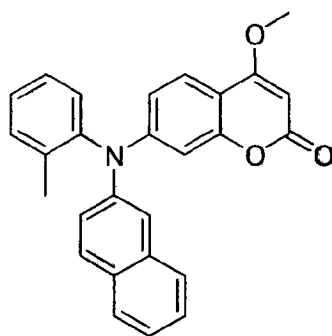
[0025]

**A3****A4****A5****A6****A7****A8****A9****A10**

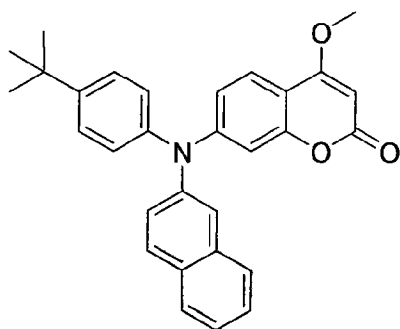
[0026]



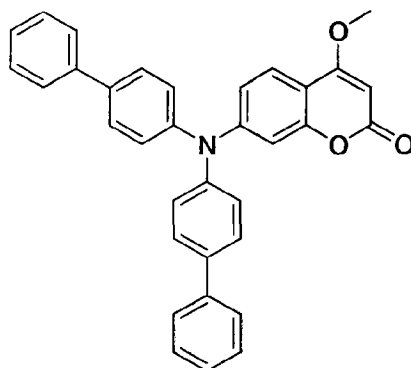
A11



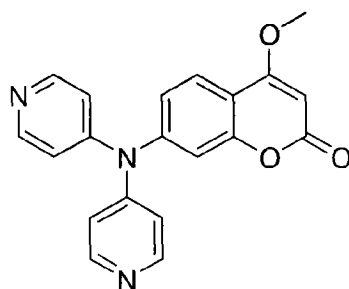
A12



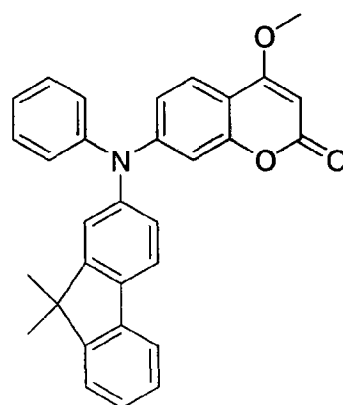
A13



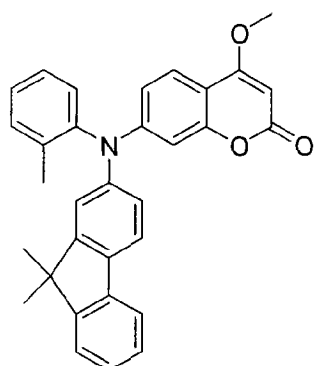
A14



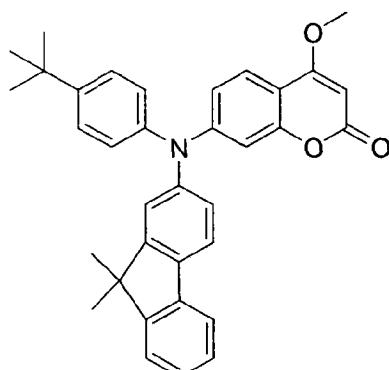
A15



A16

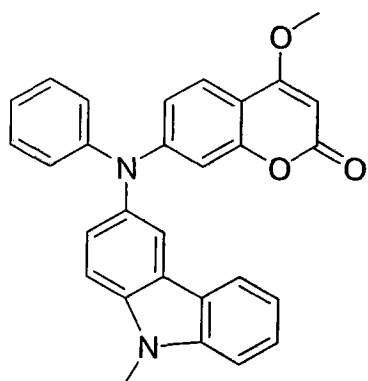
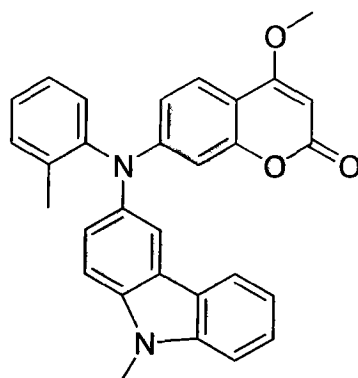


A17

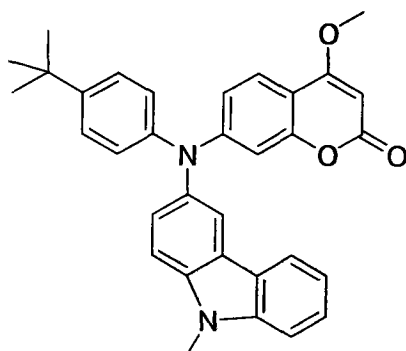


A18

[0027]

**A19****A20**

或

**A21**

[0028] 本发明的香豆素衍生物类有机电致发光材料的制备方法包括以下步骤：

[0029] 当制备通式(1)所示 Ar_1 、 Ar_2 相同结构的香豆素衍生物类有机电致发光材料时，以 Ar 代替 Ar_1 和 Ar_2 (Ar_1 、 Ar_2 都用 Ar 代替)：

[0030] (1) 在惰性气体（如氮气等）保护下，按间甲氧基苯胺：Ar 的碘代物：无水碳酸钾：铜粉的摩尔比为 1：2.3：5：3.3 的比例，将间甲氧基苯胺、Ar 的碘代物、无水碳酸钾和铜粉溶解在容器（如两口瓶）中的邻二氯苯中，在催化量的 18-冠-6 的催化下搅拌回流；反应完成后，冷却，抽滤掉不溶的无机物，收集滤液；不溶的无机物用二氯甲烷洗涤，将抽滤掉不溶的无机物所得的滤液与用二氯甲烷洗涤不溶无机物的滤液合并，然后减压蒸去邻二氯苯和二氯甲烷的混合溶剂；所得液体粗产品用硅胶柱分离，真空干燥，得中间体 N1；

[0031] (2) 将步骤(1)得到的中间体 N1 在干燥的二氯甲烷中配成溶液， -78°C 下，逐滴将三溴化硼的二氯甲烷溶液加入到上述溶液中得到混合物，中间体 N1 与三溴化硼的摩尔比为 1：3；混合物在温度为 -78°C 下再搅拌一段时间（一般为 25～40 分钟左右）；将温度升至室温后搅拌过夜（一般为 10 小时左右）；将反应液倒入水中，分离有机层，得到的酸性水溶液用乙醚萃取，将分离所得的有机层与用乙醚萃取酸性水溶液所得的有机层合并，然后用硫酸钠干燥，减压蒸去二氯甲烷和乙醚的混合溶剂；所得液体粗产品用硅胶柱分离，真空干燥，得中间体 N2；

[0032] (3) 按丙二酸：步骤(2)得到的中间体 N2：三氯氧磷的摩尔比为 1：1：1.5 的比例，将丙二酸与中间体 N2 加入到容器（如广口烧瓶）中的三氯氧磷里，在温度为 105°C 下反应（一般为 6 小时左右，注意防止水汽），反应剧烈冒泡；反应结束后，冷却，向反应得到的混合物中加入冰水（冰与水共存），抽滤，固体用质量浓度为 10% 的碳酸钠水溶液调 pH

值至 9 ~ 10, 滤去不溶物, 用稀盐酸 (一般是由水与浓盐酸 (质量浓度为 36%) 的体积比为 4 : 1 配制而成) 酸化得沉淀, 抽滤, 真空干燥, 得中间体 N3 ;

[0033] (4) 在惰性气体 (如氮气等) 保护下, 按步骤 (3) 所得的中间体 N3 : 无水碳酸钾 : 硫酸二烷基酯或烷基的碘代物的摩尔比为 1 : 3 : 3 的比例, 将中间体 N3、无水碳酸钾和硫酸二烷基酯或烷基的碘代物溶解在容器 (如两口瓶) 中的丙酮中, 在回流温度下进行回流反应 ; 反应完成后降温至室温, Celite pad 过滤, 用乙醚洗涤滤饼 ; 滤液减压蒸干, 所得粗产品用硅胶柱分离, 真空干燥, 得上述通式 (1) 所示 Ar_1 、 Ar_2 相同结构的香豆素衍生物类有机电致发光材料 ;

[0034] 其中, 该方法中涉及的 Ar_1 、 Ar_2 的定义同上述通式 (1) Ar_1 、 Ar_2 的定义 ; 上述的硫酸二烷基酯或烷基的碘代物中的烷基的定义同上述通式 (1) R 的定义。

[0035] 或

[0036] 当制备通式 (1) 所示 Ar_1 、 Ar_2 不相同结构的香豆素衍生物类有机电致发光材料时 :

[0037] (1) 在惰性气体 (如氮气等) 保护下, 按间甲氧基苯胺 : Ar_1 的碘代物 : 无水碳酸钾 : 铜粉的摩尔比为 1 : 1 : 5 : 3.3 的比例, 将间甲氧基苯胺、 Ar_1 的碘代物、无水碳酸钾和铜粉溶解在容器 (如两口瓶) 中的邻二氯苯中, 在催化量的 18-冠-6 的催化下搅拌回流 ; 反应完成后, 冷却, 抽滤掉不溶的无机物, 收集滤液 ; 不溶的无机物用二氯甲烷洗涤, 将抽滤掉不溶的无机物所得的滤液与用二氯甲烷洗涤不溶无机物的滤液合并, 然后减压蒸去邻二氯苯和二氯甲烷的混合溶剂 ; 所得液体粗产品用硅胶柱分离, 真空干燥, 得中间体 K1 ;

[0038] (2) 在惰性气体 (如氮气等) 保护下, 按步骤 (1) 得到的中间体 K1 : Ar_2 的碘代物 : 无水碳酸钾 : 铜粉的摩尔比为 1 : 1.2 : 5 : 3.3 的比例, 将中间体 K1、 Ar_2 的碘代物、无水碳酸钾和铜粉溶解在容器 (如两口瓶) 中的邻二氯苯中, 在催化量的 18-冠-6 的催化下搅拌回流 ; 反应完成后, 冷却, 抽滤掉不溶的无机物, 收集滤液 ; 不溶的无机物用二氯甲烷洗涤, 将抽滤掉不溶的无机物所得的滤液与用二氯甲烷洗涤不溶无机物的滤液合并, 然后减压蒸去邻二氯苯和二氯甲烷的混合溶剂 ; 所得液体粗产品用硅胶柱分离, 真空干燥, 得中间体 K2 ;

[0039] (3) 将步骤 (2) 得到的中间体 K2 在干燥的二氯甲烷中配成溶液, -78°C 下, 逐滴将三溴化硼的二氯甲烷溶液加入到上述溶液中得到混合物, 中间体 K2 与三溴化硼的摩尔比为 1 : 3 ; 混合物在温度为 -78°C 下再搅拌一段时间 (一般为 25 ~ 40 分钟左右) ; 将温度升至室温后搅拌过夜 (一般为 10 小时左右) ; 将反应液倒入水中, 分离有机层 ; 得到的酸性水溶液用乙醚萃取, 将分离所得的有机层与用乙醚萃取酸性水溶液所得的有机层合并, 然后用硫酸钠干燥, 减压蒸去二氯甲烷和乙醚的混合溶剂 ; 所得液体粗产品用硅胶柱分离, 真空干燥, 得中间体 K3 ;

[0040] (4) 按丙二酸 : 步骤 (3) 得到的中间体 K3 : 三氯氧磷的摩尔比为 1 : 1 : 1.5 的比例, 将丙二酸与中间体 K3 加入到容器 (如广口烧瓶) 中的三氯氧磷里, 在温度为 105°C 下反应 (一般为 6 小时左右, 注意防止水汽), 反应剧烈冒泡 ; 反应结束后, 冷却, 向反应得到的混合物中加入冰水 (冰与水共存), 抽滤, 固体用质量浓度为 10% 的碳酸钠水溶液调 pH 值至 9 ~ 10, 滤去不溶物, 用稀盐酸 (一般是由水与浓盐酸 (质量浓度为 36%) 的体积比为 4 : 1 配制而成) 酸化得沉淀, 抽滤, 真空干燥, 得中间体 K4 ;

[0041] (5) 在惰性气体(如氮气等)保护下,按步骤(4)所得的中间体K4:无水碳酸钾:硫酸二烷基酯或烷基的碘代物的摩尔比为1:3:3的比例,将中间体K4、无水碳酸钾和硫酸二烷基酯或烷基的碘代物溶解在容器(如两口瓶)中的丙酮中,在回流温度下进行回流反应;反应完成后降温至室温,Celite pad过滤,用乙醚洗涤滤饼;滤液减压蒸干,所得粗产品用硅胶柱分离,真空干燥,得上述通式(1)所示 Ar_1 、 Ar_2 不相同结构的香豆素衍生物类有机电致发光材料;

[0042] 其中,该方法中涉及的 Ar_1 、 Ar_2 的定义同上述通式(1) Ar_1 、 Ar_2 的定义;上述的硫酸二烷基酯或烷基的碘代物中的烷基的定义同上述通式(1)R的定义。

[0043] 本发明的香豆素衍生物类有机电致发光材料是一类可作为有机电致发光器件中的发光体材料和/或发光层中的主体材料使用,用于制备有机电致发光器件。

[0044] 本发明所述的有机电致发光器件为一种白光有机电致发光器件,它基于荧光/磷光组合机制的WOLED技术(简称为F/P-WOLED,F表示荧光,P表示磷光),该F/P-WOLED器件的典型结构为:基片/阳极/空穴传输层(HTL)/主体材料/(主体材料掺杂绿色磷光材料)/(主体材料掺杂红色磷光材料)/主体材料/电子传输层(ETL)/阴极,其中所述的主体材料采用本发明的香豆素衍生物类有机电致发光材料,而其它材料与现有技术相同,如CN200710176009.8等所公开的。

[0045] 绿色磷光材料在所述的主体材料中的掺杂浓度为1-20wt%;红色磷光材料在所述的主体材料中的掺杂浓度为1-20wt%。

[0046] 本发明的香豆素衍生物类有机电致发光材料具有以下优点:

[0047] 本发明的材料自身具有高效蓝色荧光发光,具有较好的色纯度、荧光量子产率和电致发光效率,有较好的成膜性能,并且材料合成提纯方法简单适于大规模生产。

[0048] 本发明的材料具有较高的三重态能级(高于2.4eV),可同时敏化绿色、红色磷光掺杂材料。由于此材料合适的单重态能级和三重态能级,由它作为发光层主体材料得到的白光器件比2006年nature期刊上发表的荧光/磷光组合机制的WOLED还要简化,也进一步提高了WOLED的器件性能。

具体实施方式

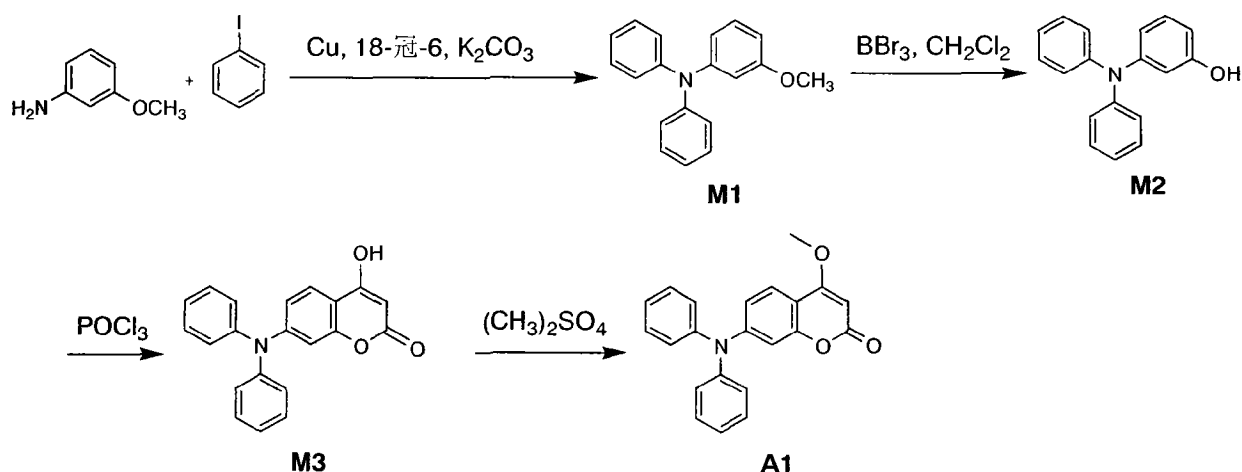
[0049] 下面结合具体实施例来更具体地描述本发明,但本发明并不局限于这些实施例。

[0050] 下面是本发明化合物的合成实施例,除特别说明外,本发明中所用的原料均为市售商品。

[0051] 实施例1 化合物A1的合成:

[0052] 合成路线:

[0053]



[0054] 实验过程：

[0055] 中间体 M1 的合成：氮气保护下，在两口瓶中加入间甲氧基苯胺 (3.69g, 30mmol)、碘代苯 (14.3g, 70mmol)、无水碳酸钾 (20.9g, 151mmol)、铜粉 (6.60g, 100mmol)、18-冠-6 (1.00g, 3.78mmol) 和邻二氯苯 (120mL)，搅拌回流 48h。冷却后，抽滤掉不溶的无机物，收集深褐色滤液。不溶物用二氯甲烷洗涤 (4×50mL)，将抽滤掉不溶的无机物所得的滤液与用二氯甲烷洗涤不溶无机物的滤液合并，然后减压蒸去邻二氯苯和二氯甲烷的混合溶剂；所得液体粗产品用硅胶柱 (石油醚：乙酸乙酯的体积比 = 50 : 1) 分离，真空干燥，得淡黄色粘稠中间体 M1 液体 (7.02g, 25.5mmol, 产率 85%)。

[0056] 中间体 M2 的合成：M1 (5.51g, 20mmol) 在干燥的二氯甲烷 (200mL) 中配成溶液，-78℃下，用 30 分钟逐滴将三溴化硼 (15.1g, 60mmol) 的二氯甲烷 (50mL) 溶液加入到上述溶液中得到混合物。混合物在 -78℃下再搅拌半个小时。将温度升至室温，搅拌过夜 (一般为 10 小时左右)。将墨绿色反应液倒入 270mL 水中，分离有机层。得到的酸性水溶液用乙醚 (3×70mL) 萃取，将分离所得的有机层与用乙醚萃取酸性水溶液所得的有机层合并，然后用硫酸钠干燥，减压蒸去二氯甲烷和乙醚的混合溶剂。粗产品用硅胶柱 (石油醚：乙酸乙酯的体积比 = 10 : 1) 分离，真空干燥，得粘稠中间体 M2 液体 (5.07g, 19.4mmol, 产率 97%)。

[0057] 中间体 M3 的合成：在 100mL 广口烧瓶中，加入丙二酸 (1.56g, 15mmol)、M2 (3.92g, 15mmol) 和三氯氧磷 (2mL)。在温度为 105℃下反应 6 小时 (注意防止水汽)，反应剧烈冒泡。反应结束后，冷却，向反应得到的混合物中加入冰水，抽滤，固体用质量浓度为 10% 碳酸钠水溶液调 pH 值至 9-10，滤去不溶物，用稀盐酸 (由水与浓盐酸 (质量浓度为 36%) 的体积比为 4 : 1 配制而成) 酸化得墨绿色沉淀，抽滤，真空干燥，得墨绿色中间体 M3 固体 (1.84g, 5.6mmol, 产率 37%)。

[0058] 化合物 A1 的合成：氮气保护下，在两口瓶中加入 M3 (0.99g, 3mmol)、无水碳酸钾 (1.26g, 9.1mmol)、硫酸二甲酯 (1.15g, 9.1mmol) 和丙酮 (20mL)，在回流温度下进行回流反应 4 小时。反应完成后降温至室温，Celite pad 过滤，用乙醚洗涤滤饼。滤液减压蒸干。粗产品用硅胶柱 (石油醚：乙酸乙酯的体积比 = 2 : 1) 分离，真空干燥，得浅黄色化合物 A1 固体 (1.03g, 3mmol, 产率 100%)。

[0059] 产物 MS (m/e) : 343, 对应于 : C₂₂H₁₇NO₃ = 343, 证明该化合物是 A1。

[0060] 荧光量子产率 Φ_f = 93% (以香豆素-1 在乙酸乙酯中的荧光量子产率 Φ_f = 99%

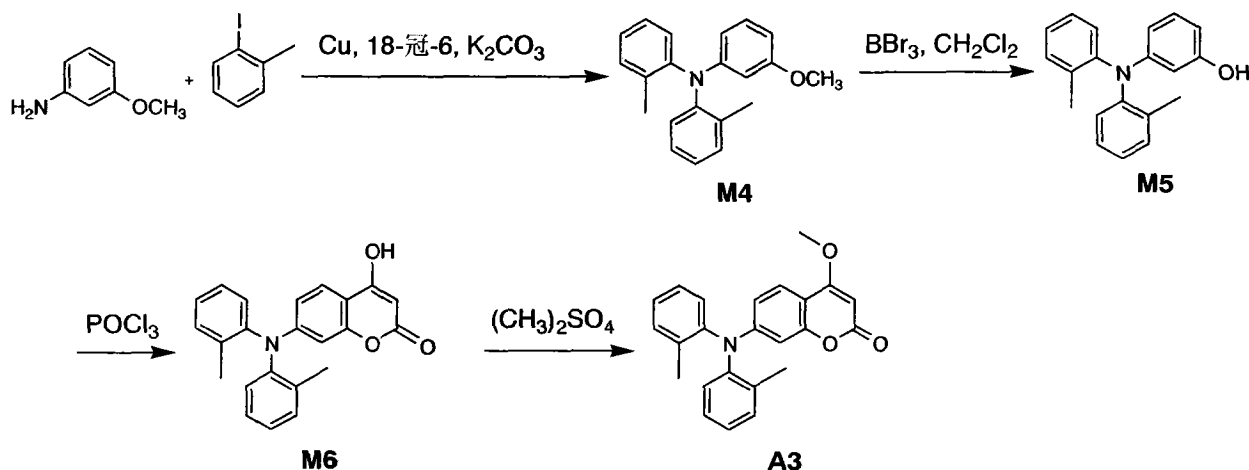
作为标准)。

[0061] 前述的化合物 A3、A6、A7、A14 的合成方法均与本实施例中化合物 A1 的合成方法类似。

[0062] 实施例 2 化合物 A3 的合成：

[0063] 合成路线：

[0064]



[0065] 实验过程：

[0066] 化合物 A3 的合成：方法及反应条件同合成实施例 1 的化合物 A1，仅将反应原料碘代苯换作邻碘代甲苯，最终产物为淡黄色粉末。

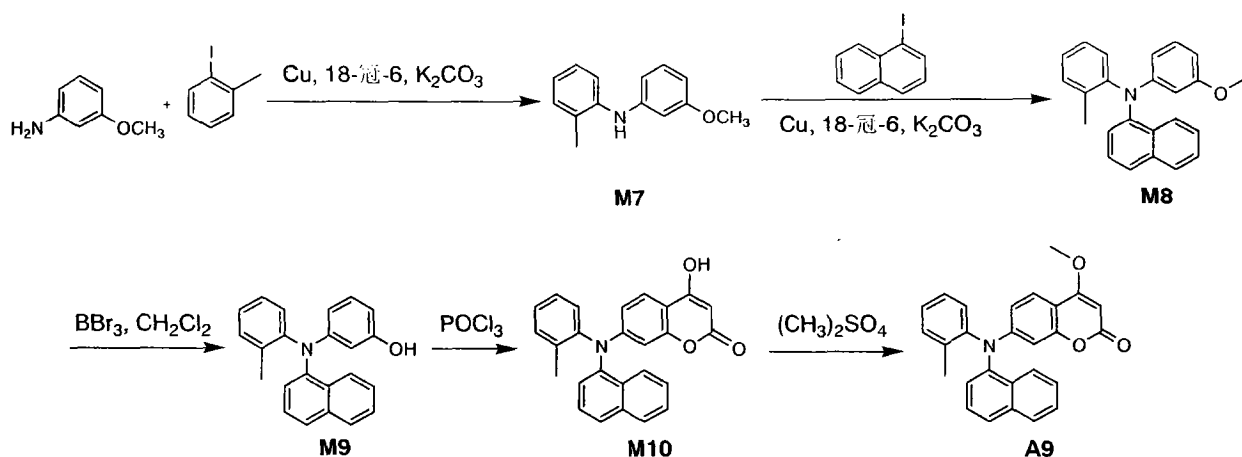
[0067] 产物 MS(m/e) :371, 对应于 $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{NO}_3 = 371$, 证明该化合物是 A3。

[0068] 荧光量子产率 $\Phi_f = 92\%$ (以香豆素-1 在乙酸乙酯中的荧光量子产率 $\Phi_f = 99\%$ 作为标准)。

[0069] 实施例 3 化合物 A9 的合成：

[0070] 合成路线：

[0071]



[0072] 实验过程：

[0073] 中间体 M7 的合成：氮气保护下，在两口瓶中加入间甲氧基苯胺 (3.69g, 30mmol)、邻碘代甲苯 (6.54g, 30mmol)、无水碳酸钾 (20.9g, 151mmol)、铜粉 (6.60g, 100mmol)、18-冠-6 (1.00g, 3.78mmol) 和邻二氯苯 (120mL)，搅拌回流 48h。冷却后，抽滤掉不溶的无机物，收集深褐色滤液。不溶物用二氯甲烷洗涤 (4×50mL)，将抽滤掉不溶的无机物所得的

滤液与用二氯甲烷洗涤不溶无机物的滤液合并,然后减压蒸去邻二氯苯和二氯甲烷的混合溶剂;所得液体粗产品用硅胶柱(石油醚:乙酸乙酯的体积比=50:1)分离,真空干燥,得黄色粘稠中间体 M7 液体(4.61g,21.6mmol,产率 72%)。

[0074] 中间体 M8 的合成:氮气保护下,在两口瓶中加入 M7(4.27g,20mmol)、1-碘代萘(6.35g,25mmol)、无水碳酸钾(13.9g,100.7mmol)、铜粉(4.40g,66.7mmol)、18-冠-6(0.67g,2.52mmol)和邻二氯苯(80mL),搅拌回流 4 天。冷却后,抽滤掉不溶的无机物,收集深褐色滤液。不溶物用二氯甲烷洗涤(4×40mL),将抽滤掉不溶的无机物所得的滤液与用二氯甲烷洗涤不溶无机物的滤液合并,然后减压蒸去邻二氯苯和二氯甲烷的混合溶剂;所得粗产品用硅胶柱(石油醚:乙酸乙酯的体积比=50:1)分离,真空干燥,得淡黄色粘稠中间体 M8 液体(3.80g,11.2mmol,产率 56%)。

[0075] 中间体 M9 的合成:M8(5.51g,20mmol)在干燥的二氯甲烷(200mL)中配成溶液,-78℃下,用 30 分钟逐滴将三溴化硼(15.1g,60mmol)的二氯甲烷(50mL)溶液加入到上述溶液中得到混合物。混合物在-78℃下再搅拌半个小时。将温度升至室温,搅拌过夜(一般为 10 小时左右)。将墨绿色反应液倒入 270mL 水中,分离有机层。得到的酸性水溶液用乙醚(3×70mL)萃取,将分离所得的有机层与用乙醚萃取酸性水溶液所得的有机层合并,然后用硫酸钠干燥,减压蒸去二氯甲烷和乙醚的混合溶剂。粗产品用硅胶柱(石油醚:乙酸乙酯的体积比=10:1)分离,真空干燥,得粘稠中间体 M9 液体(5.07g,19.4mmol,产率 97%)。

[0076] 中间体 M10 的合成:在 100mL 广口烧瓶中,加入丙二酸(1.56g,15mmol)、M9(3.92g,15mmol)和三氯氧磷(2mL)。在温度为 105℃下反应 6 小时(注意防止水汽),反应剧烈冒泡。反应结束后,冷却,向反应得到的混合物中加入冰水,抽滤,固体用质量浓度为 10%碳酸钠水溶液调 pH 值至 9-10,滤去不溶物,用稀盐酸(由水与浓盐酸(质量浓度为 36%)的体积比为 4:1 配制而成)酸化得墨绿色沉淀,抽滤,真空干燥,得墨绿色中间体 M10 固体(1.84g,5.6mmol,产率 37%)。

[0077] 化合物 A9 的合成:氮气保护下,在两口瓶中加入 M10(0.99g,3mmol)、无水碳酸钾(1.26g,9.1mmol)、硫酸二甲酯(1.15g,9.1mmol)和丙酮(20mL),在回流温度下进行回流反应 4 小时。反应完成后降温至室温,Celite pad 过滤,用乙醚洗涤滤饼。滤液减压蒸干。粗产品用硅胶柱(石油醚:乙酸乙酯的体积比=2:1)分离,真空干燥,得浅黄色化合物 A9 粉末(1.03g,3mmol,产率 100%)。

[0078] 产物 MS(m/e):407,对应于: $C_{27}H_{21}NO_3 = 407$,证明该化合物是 A9。

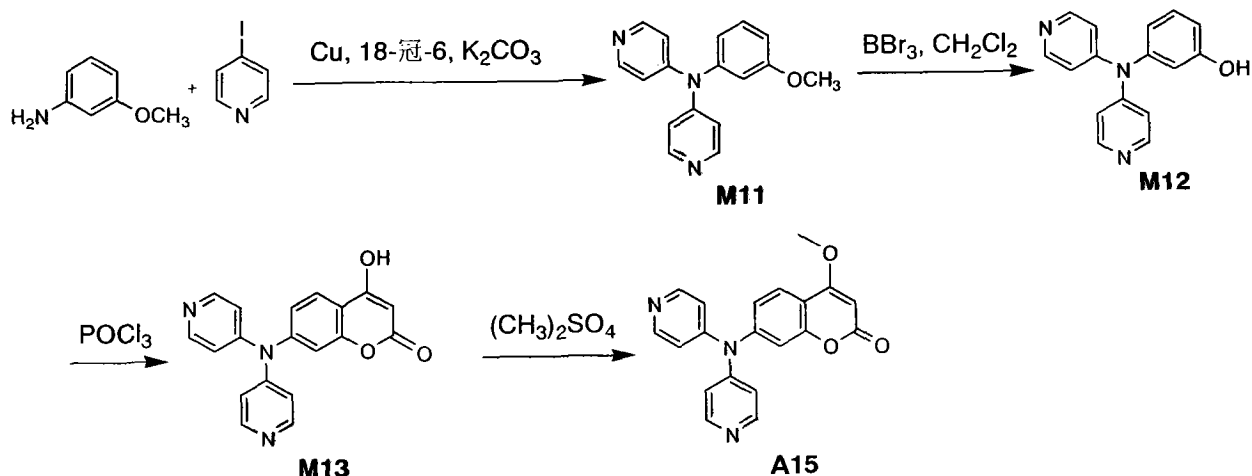
[0079] 荧光量子产率 $\Phi_f = 93\%$ (以香豆素-1 在乙酸乙酯中的荧光量子产率 $\Phi_f = 99\%$ 作为标准)。

[0080] 化合物 A2、A4、A5、A8、A10、A11、A12、A13 的合成方法均与本实施例中化合物 A9 的合成方法类似。

[0081] 实施例 4 化合物 A15 的合成:

[0082] 合成路线:

[0083]



[0084] 实验过程：

[0085] 化合物 A15 的合成：方法及反应条件同合成实施例 1 的化合物 A1，仅将反应原料碘代苯换作 4-碘吡啶，最终产物为黄色粉末。

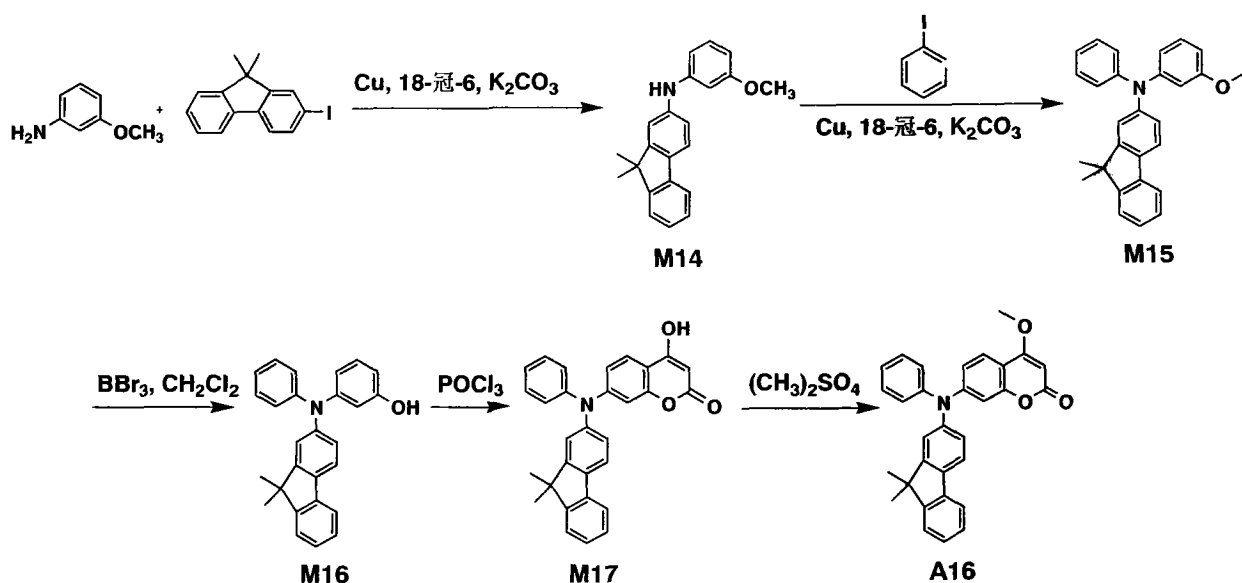
[0086] 产物 MS(m/e) : 345, 对应于 $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_3 = 345$, 证明该化合物是 A15。

[0087] 荧光量子产率 $\Phi_f = 82\%$ (以香豆素-1 在乙酸乙酯中的荧光量子产率 $\Phi_f = 99\%$ 作为标准)。

[0088] 实施例 5 化合物 A16 的合成：

[0089] 合成路线：

[0090]



[0091] 实验过程：

[0092] 中间体 M14 的合成：方法及反应条件同合成实施例 3 的中间体 M7，仅将邻碘代甲苯换作 2-碘-9,9-二甲基芴。

[0093] 中间体 M15 的合成：方法及反应条件同合成实施例 3 的中间体 M8，仅将 1-碘代萘换作碘代苯。

[0094] 中间体 M16 的合成：方法及反应条件同合成实施例 3 的中间体 M9，仅将 M8 换作 M15。

[0095] 中间体 M17 的合成：方法及反应条件同合成实施例 3 的中间体 M10，仅将 M9 换作

M16。

[0096] 化合物 A16 的合成：方法及反应条件同合成实施例 3 的化合物 A9，仅将 M10 换作 M17。

[0097] 产物 MS(m/e) :459, 对应于 : $C_{31}H_{25}NO_3 = 459$, 证明该化合物是 A16。

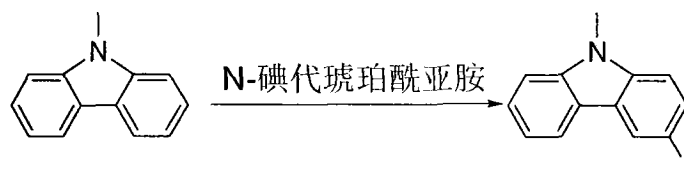
[0098] 荧光量子产率 $\Phi_f = 86\%$ (以香豆素-1 在乙酸乙酯中的荧光量子产率 $\Phi_f = 99\%$ 作为标准)。

[0099] 化合物 A17、A18 的合成方法均与本实施例中化合物 A16 的合成方法类似。

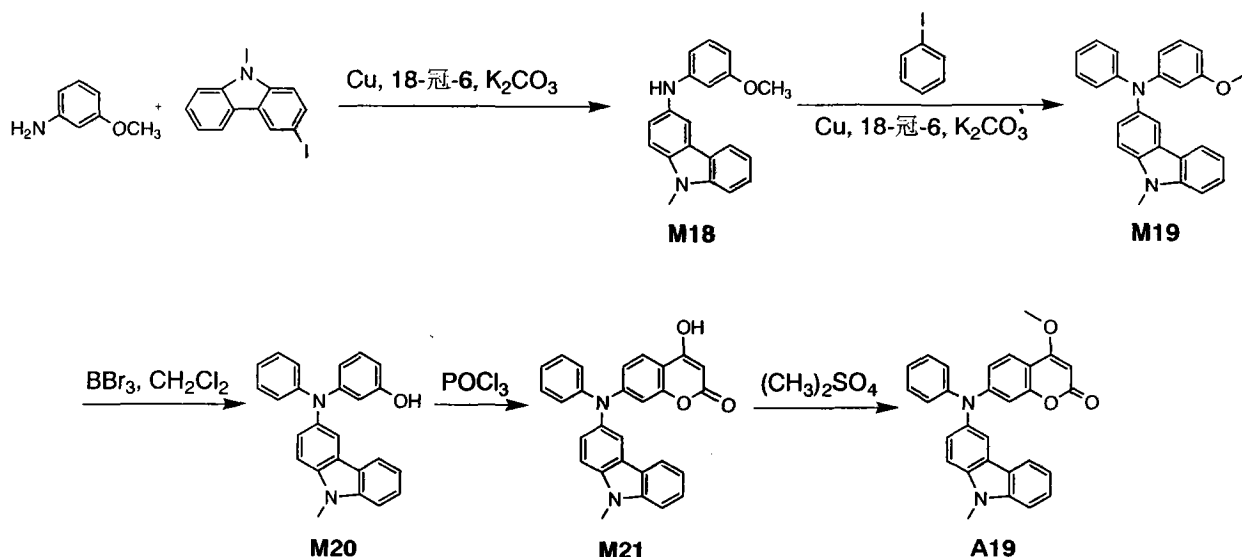
[0100] 实施例 6 化合物 A19 的合成：

[0101] 合成路线：

[0102]



[0103]



[0104] 实验过程：

[0105] 3-碘-N-甲基咔唑的合成：氮气保护下，在两口瓶中加入 N-甲基咔唑 (0.04mol)、N-碘代琥珀酰亚胺 (0.04mol)、三氯甲烷 (280ml) 和醋酸 (100ml)，室温反应 13 小时左右 (注意避光)。减压旋去反应产物中的三氯甲烷和醋酸，向减压旋去三氯甲烷和醋酸的反应产物中加水 (600mL) 洗涤，抽滤，将滤饼溶于三氯甲烷中，将上述滤饼的三氯甲烷溶液用饱和 $Na_2S_2O_3$ (3×70mL) 洗涤，再用水 (2×100mL) 洗涤；用无水硫酸钠干燥，抽滤，减压旋干三氯甲烷溶剂，粗产品用硅胶柱 (石油醚：乙酸乙酯的体积比 = 50 : 1) 分离，真空干燥，得白色 3-碘-N-甲基咔唑固体 (0.029mol, 产率 73.7%)。

[0106] 中间体 M18 的合成：方法及反应条件同合成实施例 5 的中间体 M14，仅将 2-碘-9,9-二甲基芴换作 3-碘-N-甲基咔唑。

[0107] 中间体 M19 的合成：方法及反应条件同合成实施例 5 的中间体 M15，仅将 M14 换作 M18。

[0108] 中间体 M20 的合成：方法及反应条件同合成实施例 5 的中间体 M16，仅将 M15 换作

M19。

[0109] 中间体 M21 的合成：方法及反应条件同合成实施例 5 的中间体 M17，仅将 M16 换作 M20。

[0110] 化合物 A19 的合成：方法及反应条件同合成实施例 5 的化合物 A16，仅将 M17 换作 M21。

[0111] 产物 MS(m/e) :446, 对应于 $C_{29}H_{22}N_2O_3 = 446$, 证明该化合物是 A19。

[0112] 荧光量子产率 $\Phi_f = 88\%$ (以香豆素-1 在乙酸乙酯中的荧光量子产率 $\Phi_f = 99\%$ 作为标准)。

[0113] 化合物 A20、A21 的合成方法均与本实施例中化合物 A19 的合成方法类似。

[0114] 实施例 7

[0115] 采用现有制备白光器件的技术方案制备白光器件，只是所述的主体材料为实施例 1 ~ 6 得到的任意一种香豆素化合物。

[0116] WOLED 器件的典型结构为：基片 / 阳极 / 空穴传输层 (HTL) / 主体材料 / (主体材料掺杂绿色磷光材料) / (主体材料掺杂红色磷光材料) / 主体材料 / 电子传输层 (ETL) / 阴极。

[0117] 基片为透明的，可以是玻璃或是柔性基片，柔性基片采用聚酯类、聚酞亚胺类化合物中的一种材料。

[0118] 阳极层可以采用无机材料或有机导电聚合物，无机材料一般为氧化铟锡（以下简称 ITO）、氧化锌或氧化锡锌等金属氧化物，或者是金、铜或银等功函数较高的金属，最优化的选择为 ITO，有机导电聚合物优选为聚噻吩 / 聚乙烯基苯磺酸钠（以下简称 PEDOT : PSS）、聚苯胺（以下简称 PANI）中的一种材料。

[0119] 阴极层一般采用锂、镁、钙、锶、铝或铟等功函数较低的金属，或者采用锂、镁、钙、锶、铝或铟中的一种与铜、金或银的合金（如体积比为 10 : 1 的镁银合金），或者是上述金属或合金与金属氟化物（如氟化锂或氟化铯）交替形成的电极层，本发明优选为 Mg:Ag 合金层。

[0120] 空穴传输层一般采用三芳胺类材料，本发明优选为 N,N'-二-(1-萘基)-N,N'-二苯基-1,1'-联苯基-4,4'-二胺 (NPB) 或 4,4',4''-三(咔唑-9-基)三苯胺 (TCTA)。

[0121] 电子传输层一般为金属有机配合物，如三(8-羟基喹啉)铝、三(8-羟基喹啉)镓或(水杨醛缩邻胺苯酚)-(8-羟基喹啉)合镓(III)（以下分别简称 Alq₃, Gaq₃, Ga(Saph-q)），也可为邻菲咯琳类，如 4,7-二苯基-1,10-邻菲咯琳（以下简称 Bphen）等，本发明中电子传输材料优选 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯 (TPBI)。

[0122] 红色磷光材料、绿色磷光材料是基于 Ir、Pt、Ru、Os、Eu、Re、Au 和 Cu 的金属配合物发光材料。

[0123] 所述红色磷光材料包括 PtOEP、(btp)₂Ir(acac)、(DPQ)Pt(acac)、(nazo)₂Ir(Fppz)、(nazo)₂Ir(Bppz)、(naza)₂Ir(Fptz)、PhqIr、6CPT、Pt(thpy-SiMe₃)、Ir(dpq)₂(acac)、Ir(piq)₃、H-Etpbip(Eu)dbm、Os(fptz)₂(PPh₂Me)₂、(tbt)₂Ir(acac)、(BT)₂Ir(acac)、Ir(3-piq)₂(acac)、Ir(3-cf₃piq)₂(acac)、Ir(3-mf₂piq)₂(acac)、Ir(3-f₂Piq)₂(acac)、Ir(MDPP)₂(acac)、Ir(DPP)₂(acac)、Ir(BPP)₂(acac)、(CF₃-bo)₂Ir(acac)、Ir(DPA-Flpy)₃、Ir(DPA-Flpy)₂(acac)、[Cu(phen)(POP)]PF₆ 系列材料

中的一种。

[0124] 所述绿色磷光材料包括 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{Bu-ppy})_3$ 、 $\text{Ir}(\text{FPP})_2(\text{acac})$ 、 $\text{Ir}(\text{dmoppy})_3$ 、 $(\text{Bu}^{\text{L}}\text{bpy})\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ 、 $\text{phen-Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ 、 $\text{dmphenRe}(\text{CO})_3\text{Cl}$ 、 $(\text{pbi})_2\text{Ir}(\text{acac})$ 、 Cu_4 系列材料中的一种。

[0125] 主体材料选自本发明的香豆素衍生物。

[0126] 按照通常的方法可制备本发明的一系列有机电致发光器件：

[0127] (1) 用清洗剂、去离子水和有机溶液分几步清洗带有阳极的玻璃基片；

[0128] (2) 在清洗好的 ITO 上旋涂一层空穴注入层；

[0129] (3) 通过真空蒸发的方法蒸镀出器件的空穴传输层；

[0130] (4) 再继续蒸镀本发明实施例 1～6 得到的任意一种香豆素化合物主体材料形成蓝色发光层；

[0131] (5) 再继续蒸镀包含本发明实施例 1～6 得到的任意一种香豆素化合物主体材料和绿色磷光材料形成绿色发光层；绿色磷光材料在所述的主体材料中的掺杂浓度为 1-20wt%；

[0132] (6) 再继续蒸镀包含本发明实施例 1～6 得到的任意一种香豆素化合物主体材料和红色磷光材料形成红色发光层；红色磷光材料在所述的主体材料中的掺杂浓度为 1-20wt%；

[0133] (7) 再继续蒸镀本发明实施例 1～6 得到的任意一种香豆素化合物主体材料形成蓝色发光层；

[0134] (8) 继续蒸镀器件的电子传输层；

[0135] (9) 再通过蒸镀或溅射的方法制备金属阴极。

[0136] OLED 制备实施：

[0137] 对 ITO 玻璃基片进行严格的清洗，方法如下：先用商用清洗剂和中等硬度的刷子刷洗，并用清水冲洗干净；将 ITO 基片置于丙酮中超声清洗，再反复两次换用清洁的丙酮进行超声清洗，再把丙酮换成乙醇，也反复超声清洗三次，再用去离子水反复超声清洗三次；然后用高速喷出的氮气吹干基片上的去离子水，或者用甩胶机把水甩干，或者在真空干燥箱中烘干；再对清洁而且干燥的 ITO 玻璃基片进行臭氧处理和氧等离子体处理；

[0138] 在上述清洗好的带有阳极的玻璃基片上旋涂一层空穴注入层，然后将玻璃基片置于真空腔内，抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$ ，在上述空穴注入层膜上蒸镀 NPB 作为空穴传输层，蒸镀速率为 0.1nm/s，蒸镀膜厚为 10-40nm；

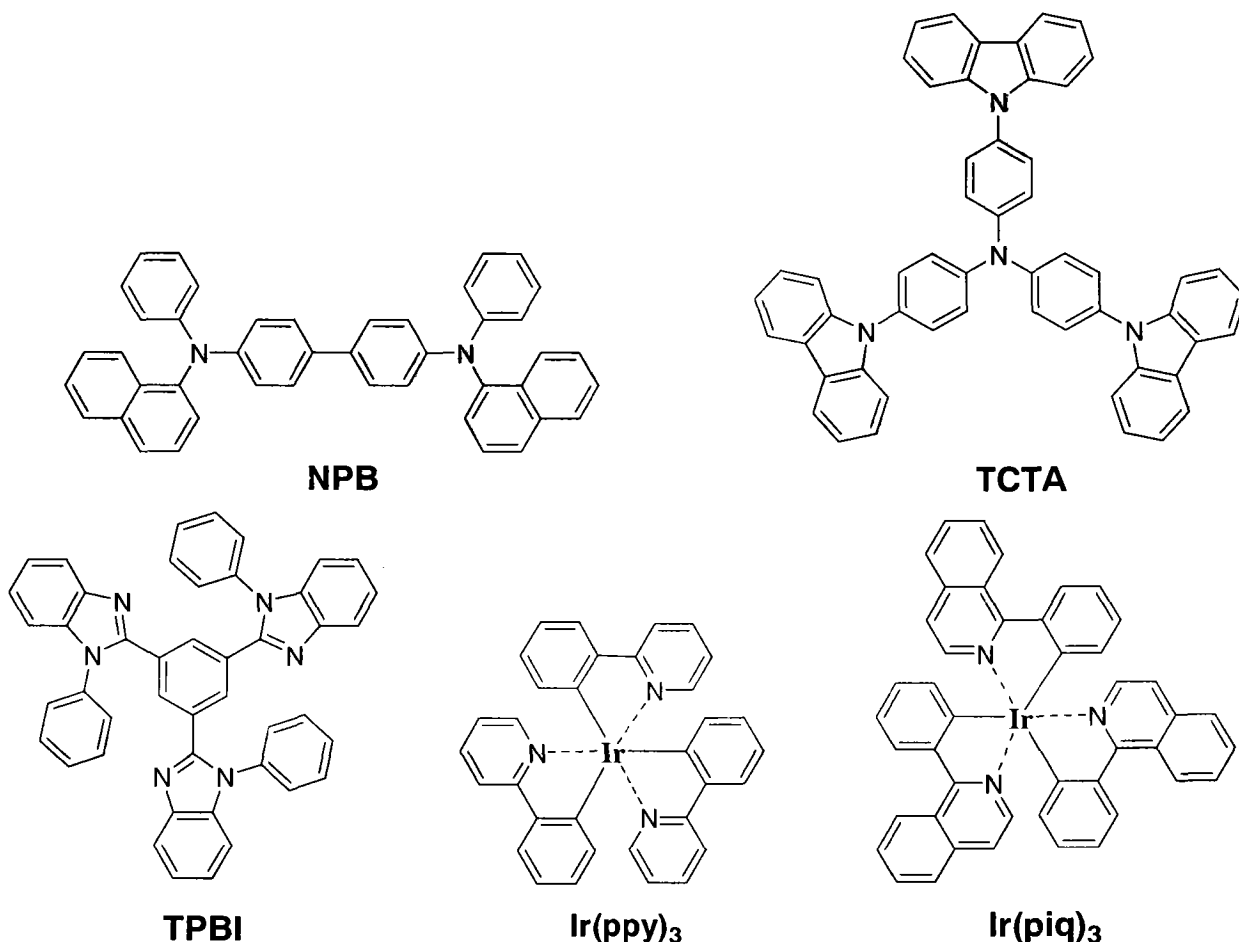
[0139] 在空穴传输层之上，继续蒸镀一层本发明实施例 1～6 得到的任意一种香豆素化合物作为器件的蓝色发光层，蒸镀速率为 0.1nm/s，蒸镀膜厚为 10-30nm；继续蒸镀一层掺杂有绿色磷光材料如 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 的实施例 1～6 得到的任意一种香豆素化合物作为器件的绿色发光层，绿色磷光材料在香豆素化合物中的掺杂浓度为 1-20wt%，蒸镀速率为 0.1nm/s，蒸镀膜厚为 10-30nm；继续蒸镀一层掺杂有红色磷光材料如 $\text{Ir}(\text{piq})_3$ 的实施例 1～6 得到的任意一种香豆素化合物作为器件的红色发光层，红色磷光材料在香豆素化合物中的掺杂浓度为 1-20wt%，蒸镀速率为 0.1nm/s，蒸镀膜厚为 10-30nm；继续蒸镀一层实施例 1～6 得到的任意一种香豆素化合物作为器件的蓝色发光层，蒸镀速率为 0.1nm/s，蒸镀膜厚为 10-30nm；

[0140] 再继续蒸镀一层 TPBI 作为器件的电子传输层,其蒸镀速率为 0.1nm/s,蒸镀总膜厚为 10-40nm;

[0141] 最后,在上述电子传输层之上蒸镀体积比为 10 : 1 的镁银合金层作为器件的阴极层,镁银合金层的蒸镀速率为 2.0 ~ 3.0nm/s,厚度为 50-200nm。

[0142] 其中所用的几种材料的结构式如下:

[0143]



[0144] 下面应用实施例中,所述的色度坐标(CIE 值)和亮度(可得到最大亮度)通过美国 Photo Research 公司的 PR650 光谱光度计测定;电流密度-电压曲线和亮度-电压曲线(可得到开启电压)通过美国 Keithley Instruments 公司的 Keithley 2400 数字源表测定,开启电压是 1cd/m² 时的电压;电流效率经由亮度/电流密度换算得到。

[0145] (1). F/P-WOLED 器件结构:

[0146] ITO/PEDOT/NPB(30nm)/A3(15nm)/A3:Ir(ppy)₃(10nm)/A3:Ir(piq)₃(10nm)/A3(15nm)/TPBI(30nm)/Mg:Ag

[0147] 器件性能指标如下:

[0148] CIE 值:5V(0.28,0.35);7V(0.29,0.39);9V(0.30,0.40);11V(0.29,0.40)。

[0149] 开启电压:4V

[0150] 最大亮度:3900cd/m²

[0151] 最大电流效率:8.1cd/A

[0152] (2)F/P-WOLED 器件结构:

[0153] ITO/PEDOT/NPB(15nm)/TCTA(15nm)/A3(15nm)/A3:5 % Ir(ppy)₃(10nm)/A3:5 % Ir(piq)₃(10nm)/A3(15nm)/TPBI(30nm)/Mg:Ag

[0154] 器件性能指标如下：

[0155] CIE 值：(0.29, 0.43)，器件色纯度在很大范围内不受工作电压影响。

[0156] 开启电压：4V

[0157] 最大亮度：6000cd/m²

[0158] 最大电流效率：19.2cd/A

[0159] (3). F/P-WOLED 器件结构：

[0160] ITO/PEDOT/NPB(15nm)/TCTA(15nm)/A9(15nm)/A9:5 % Ir(ppy)₃(10nm)/A9:5 % Ir(piq)₃(10nm)/A9(15nm)/TPBI(30nm)/Mg:Ag

[0161] 器件性能指标如下：

[0162] CIE 值：(0.30, 0.43)，器件色纯度在很大范围内不受工作电压影响。

[0163] 开启电压：4.5V

[0164] 最大亮度：6300cd/m²

[0165] 最大电流效率：20.5cd/A

[0166] (4). F/P-WOLED 器件结构：

[0167] ITO/PEDOT/NPB(15nm)/TCTA(15nm)/A15(15nm)/A15:5 % Ir(ppy)₃(10nm)/A15:5 % Ir(piq)₃(10nm)/A15(15nm)/TPBI(30nm)/Mg:Ag

[0168] 器件性能指标如下：

[0169] CIE 值：(0.30, 0.41)，器件色纯度在很大范围内不受工作电压影响。

[0170] 开启电压：4.5V

[0171] 最大亮度：6000cd/m²

[0172] 最大电流效率：19.3cd/A

[0173] (5). F/P-WOLED 器件结构：

[0174] ITO/PEDOT/NPB(15nm)/TCTA(15nm)/A16(15nm)/A16:5 % Ir(ppy)₃(10nm)/A16:5 % Ir(piq)₃(10nm)/A16(15nm)/TPBI(30nm)/Mg:Ag

[0175] 器件性能指标如下：

[0176] CIE 值：(0.31, 0.40)，器件色纯度在很大范围内不受工作电压影响。

[0177] 开启电压：4.5V

[0178] 最大亮度：6500cd/m²

[0179] 最大电流效率：21.2cd/A

[0180] (6). F/P-WOLED 器件结构：

[0181] ITO/PEDOT/NPB(15nm)/TCTA(15nm)/A19(15nm)/A19:5 % Ir(ppy)₃(10nm)/A19:5 % Ir(piq)₃(10nm)/A19(15nm)/TPBI(30nm)/Mg:Ag

[0182] 器件性能指标如下：

[0183] CIE 值：(0.31, 0.38)，器件色纯度在很大范围内不受工作电压影响。

[0184] 开启电压：4V

[0185] 最大亮度：6400cd/m²

[0186] 最大电流效率：20.7cd/A

[0187] 尽管结合优选实施例对本发明进行了说明,但本发明并不局限于上述实施例,应当理解,在本发明构思的引导下,本领域技术人员可进行各种修改和改进,所附权利要求概括了本发明的范围。

专利名称(译)	香豆素衍生物类有机电致发光材料及其制备方法和应用		
公开(公告)号	CN102102015B	公开(公告)日	2013-12-18
申请号	CN200910242984.3	申请日	2009-12-21
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院理化技术研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院理化技术研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院理化技术研究所		
[标]发明人	张晓宏 王静 郑才俊 李述汤		
发明人	张晓宏 王静 郑才俊 李述汤		
IPC分类号	C09K11/06 C07D311/44 C07D405/14 C07D405/12 H01L51/54		
CPC分类号	Y02B20/181		
代理人(译)	李柏		
审查员(译)	张慧慧		
其他公开文献	CN102102015A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光显示技术领域，特别涉及香豆素衍生物类有机电致发光材料及其制备方法和应用。所述的香豆素衍生物类有机电致发光材料具有下述结构。本发明的材料自身具有高效蓝色荧光发光，具有较好的色纯度、荧光量子产率和电致发光效率，有较好的成膜性能，并且材料合成提纯方法简单适于大规模生产。本发明的材料具有较高的三重态能级(高于2.4eV)，可同时敏化绿色、红色磷光掺杂材料。本发明的香豆素衍生物类有机电致发光材料是一类可作为有机电致发光器件中的发光体材料和/或发光层中的主体材料使用，用于制备有机电致发光器件。

