



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101265258 B

(45) 授权公告日 2011.03.30

(21) 申请号 200810104835.6

(22) 申请日 2008.04.24

(73) 专利权人 清华大学

地址 100084 北京市清华大学何添楼 111 室

专利权人 北京维信诺科技有限公司

昆山维信诺显示技术有限公司

(72) 发明人 邱勇 李银奎 乔娟 唐凌天
段炼

(51) Int. Cl.

C07D 417/14 (2006.01)

C07D 413/14 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1487937 A, 2004.04.07, 全文.

CN 1671675 A, 2005.09.21, 全文.

CN 101006755 A, 2007.07.25, 全文.

邱勇等. Novel Naphtho[2, 3-c][1, 2, 5]

thiadiazole Derivative for Non-doped Small
Molecular Organic Red-Light-Emitting
Diodes. Advanced Materials 18, 1607 -
1611. 2006, 第 18 卷 (第 12 期), 第 1607-1611
页.Peng Wei 等. A new type of
light-emitting naphtho[2, 3-c][1, 2, 5]
thiadiazole derivatives: synthesis,
photophysical characterization and
transporting properties. Journal of
Materials Chemistry. 2008, 第 18 卷 (第 7 期),
第 806-818 页.

审查员 杜国顺

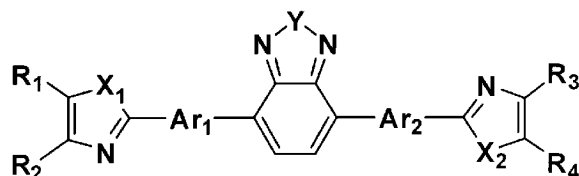
权利要求书 3 页 说明书 31 页 附图 1 页

(54) 发明名称

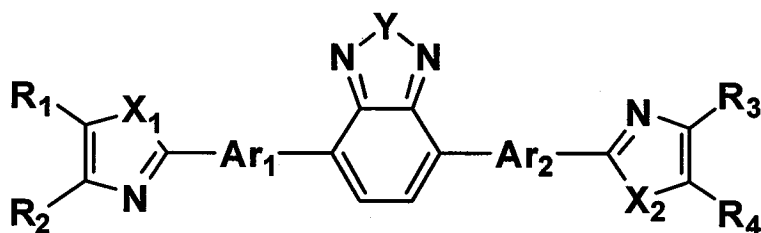
一种有机材料及其在有机电致发光器件中的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种有机材料和包含该材料的有机电致发光器件。该材料的结构通式如下所示, 其中 R_1 - R_4 分别独立地选自 H 原子、烷基、取代或未取代的芳香基团, R_1 和 R_2 可以互相连接成环, R_3 和 R_4 可以互相连接成环; X_1 、 X_2 和 Y 分别独立地选自氧或硫; Ar_1 和 Ar_2 分别独立地选自含 6-30 个碳原子的芳香基团或稠环芳香基团。本发明的有机材料在有机电致发光器件中可用作电子传输层。



1. 一种有机材料,其结构通式如下所示:



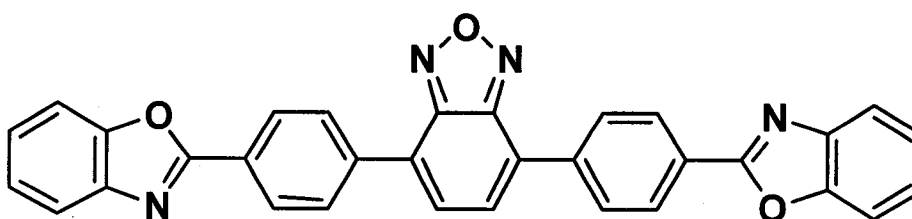
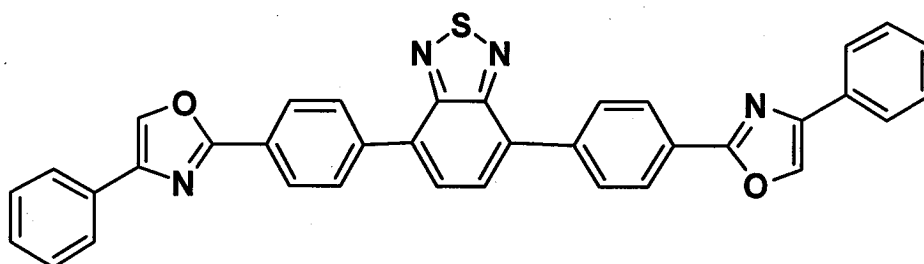
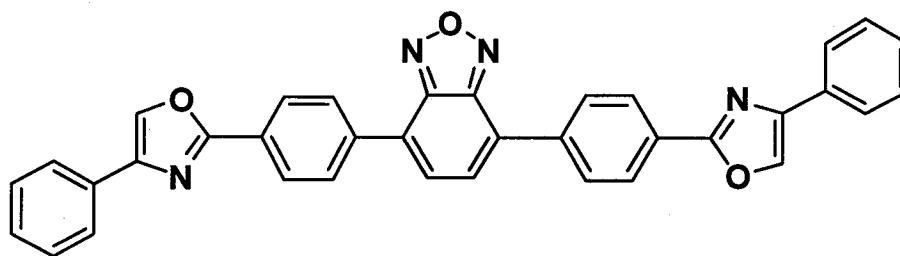
其中:R₁-R₄ 分别独立地选自 H 原子、C₁₋₈ 的烷基、C₆₋₃₀ 的芳香基团, R₁ 和 R₂ 可以互相连接成苯环, R₃ 和 R₄ 可以互相连接成苯环;

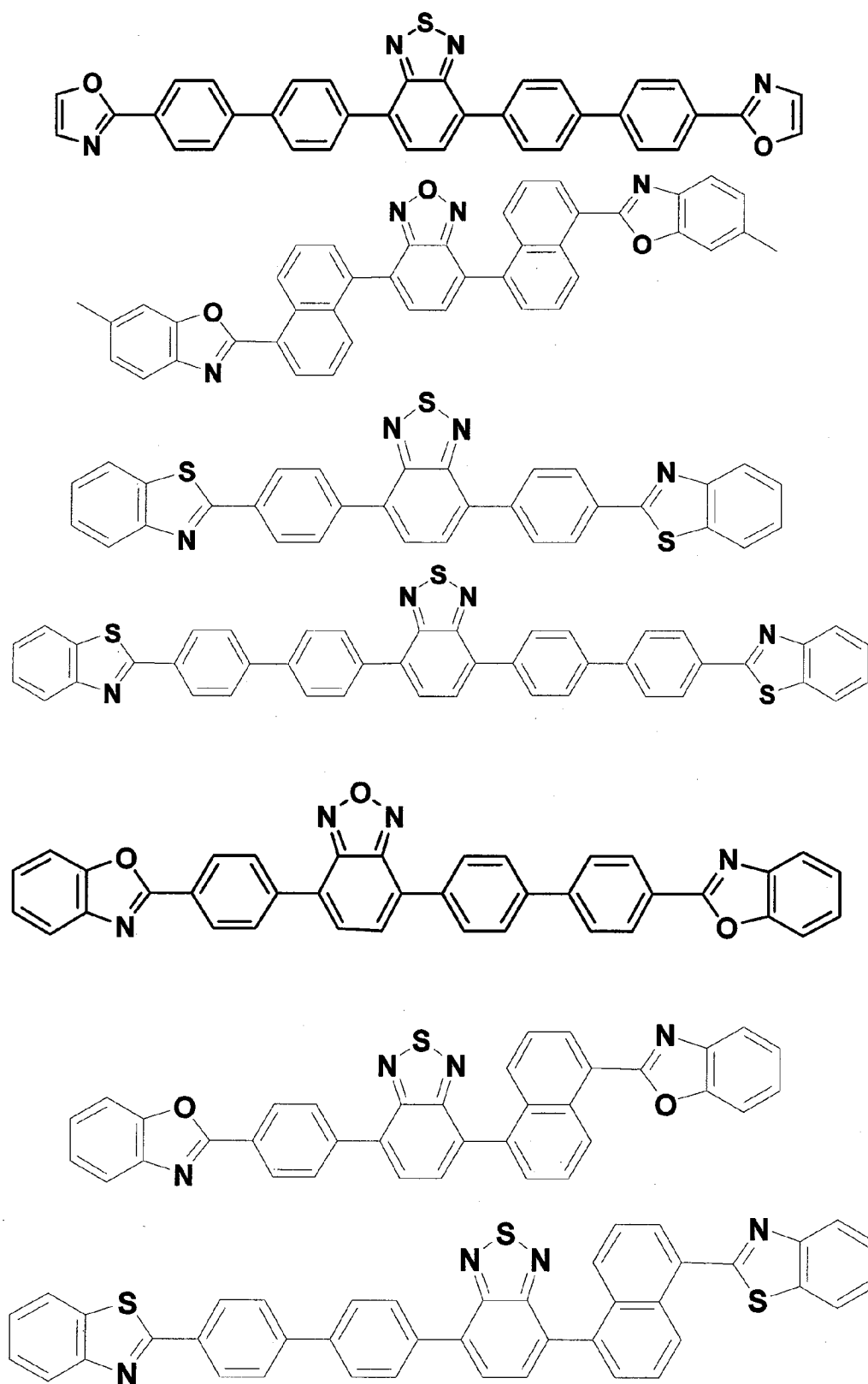
X₁、X₂ 和 Y 分别独立地选自氧或硫;

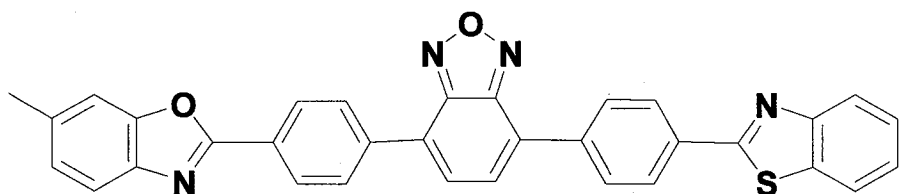
Ar₁ 和 Ar₂ 分别独立地选自含 C₆₋₃₀ 的芳香基团。

2. 根据权利要求 1 的有机材料,其特征在于,Ar₁ 和 Ar₂ 分别独立选自苯基、联苯基或萘基。

3. 根据权利要求 1 的有机材料,其中优选的材料分子结构式如下所示:

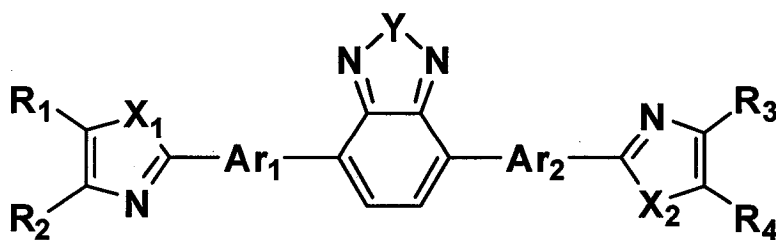






4. 权利要求 1 所述的有机材料的应用,其特征在于在有机电致发光器件中可用作电子传输层。

5. 一种有机电致发光器件,其中包含一对电极和设置在该对电极之间的有机发光介质,该有机发光介质中包含至少一种选自如下结构通式的材料作为电子传输材料:



上面通式中: R_1 - R_4 分别独立地选自 H 原子、 C_{1-8} 的烷基、 C_{6-30} 的芳香基团, R_1 和 R_2 可以互相连接成苯环, R_3 和 R_4 可以互相连接成苯环;

X_1 、 X_2 和 Y 分别独立地选自氧或硫;

Ar_1 和 Ar_2 分别独立地选自 C_{6-30} 的亚芳香基团。

一种有机材料及其在有机电致发光器件中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机材料,及其在有机电致发光器件中的应用,属于有机电致发光显示技术领域。

[0002] 背景技术

[0003] Alq_3 是目前广泛应用的电子传输材料,但是电子迁移率仍然较低。为了提高电子传输性能,研究人员在 Alq_3 基础上通过改变中心金属或者配体,曾开发出 GaQ_3 、 InQ_3 、 ZnQ_2 、 $\text{Al}(\text{OXD})_3$ 、 FAIq_3 等多种金属螯合物,但是尽管其中有些材料的电子传输能力高于 Alq_3 ,在稳定性方面却鲜少能与 Alq_3 相比。柯达公司在美国专利(公开号 US2006/0204784 和 US2007/0048545)中,提到混合电子传输层,采用一种低 LUMO 能级的材料与另一种低起亮电压的电子传输材料和其他材料如金属材料等掺杂而成。基于这种混合电子传输层的器件,效率和寿命等都得以提高,但是增加了器件制造工艺的复杂性,不利于降低 OLED 成本。开发稳定高效的电子传输材料和/或电子注入材料,从而降低起亮电压,提高器件效率,延长器件寿命,具有很重要的实际应用价值。

[0004] 理想的电子传输材料,应该具有以下几方面的特性:具有可逆的电化学还原反应;HOMO 和 LUMO 能级合适;电子迁移率高;成膜性好; T_g 高;最好能够阻挡空穴。从化合物结构方面,要求分子构型接近平面,增加分子堆叠时分子之间的 $\pi-\pi$ 相互作用,同时要求分子结构不能完全平面,防止因为分子结晶影响成膜性能;要求分子含有缺电子结构单元,具有良好的接受电子的能力;分子量足够大,保证具有较高的 T_g ,从而具有良好的热稳定性,同时分子量不能太大,以利于真空蒸镀成膜。

[0005] 含有 O、S 和 N 等杂原子的唑类化合物,是典型的缺电子体系,具有良好的接受电子能力;苯并噻二唑和苯并恶二唑的衍生物分子平面性较好,分子之间的 $\pi-\pi$ 相互作用较大。

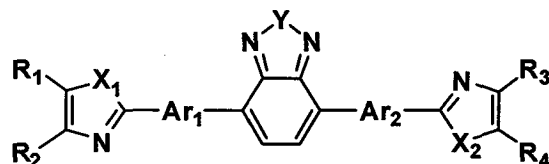
[0006] 基于以上考虑,本专利开发出一种有机材料,该材料具有良好的热稳定性,高电子迁移率,在有机电致发光器件中可用作电子传输层。

[0007] 发明内容

[0008] 本发明的目的是开发出一种有机材料,可适用于在有机电致发光器件中作为电子传输材料。

[0009] 本发明的目的是提出一种的有机材料,其结构通式如下所示:

[0010]

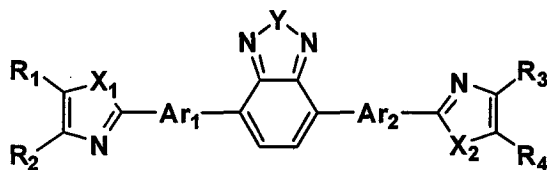


[0011] 其中 R_1 - R_4 分别独立地选自 H 原子、 C_{1-8} 的烷基、 C_{6-30} 的芳香基团或取代的芳香基团, R_1 和 R_2 可以互相连接成环, R_3 和 R_4 可以互相连接成环; X_1 、 X_2 和 Y 分别独立地选自氧或硫; Ar_1 和 Ar_2 分别独立地选自含 6-30 个碳原子的芳香基团或稠环芳香基团。

[0012] 本发明的有机材料可在有机电致发光器件中可用作电子传输层。

[0013] 本发明还提出一种有机电致发光器件,其中包含一对电极和设置在该对电极之间的有机发光介质,该有机发光介质中包含至少一种选自如下结构通式的材料作为电子传输材料:

[0014]

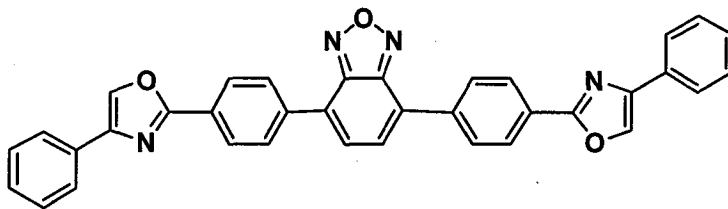


[0015] 上面通式中: R_1 - R_4 分别独立地选自 H 原子、 C_{1-8} 的烷基、 C_{6-30} 的芳香基团或取代的芳香基团, R_1 和 R_2 可以互相连接成环, R_3 和 R_4 可以互相连接成环; X_1 、 X_2 和 Y 分别独立地选自氧或硫; Ar_1 和 Ar_2 分别独立地选自 C_{6-30} 的亚芳香基团或稠环芳香基团。

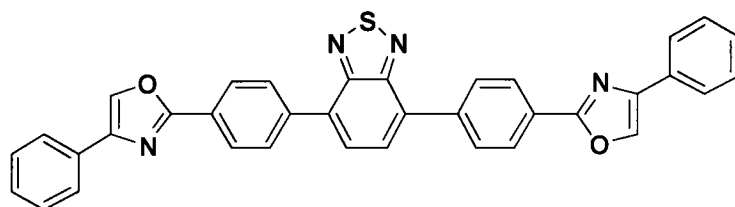
[0016] 为了更清楚说明本发明内容,下面具体叙述本发明涉及到的化合物类型中的优选结构:

[0017] i、 $X_1 = X_2 = \text{氧}$, 分子结构对称:

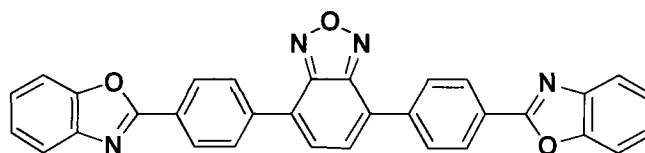
[0018]



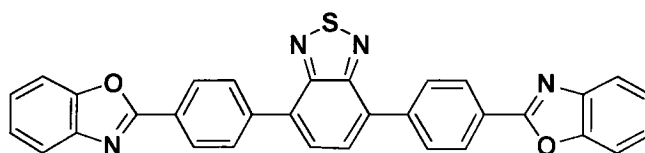
[0019]



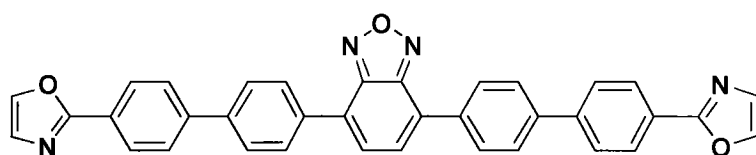
i-2



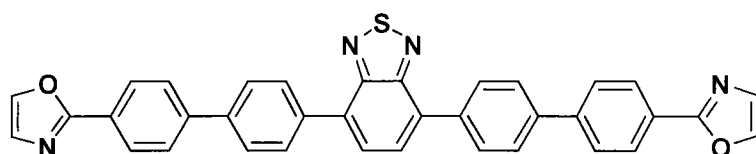
i-3



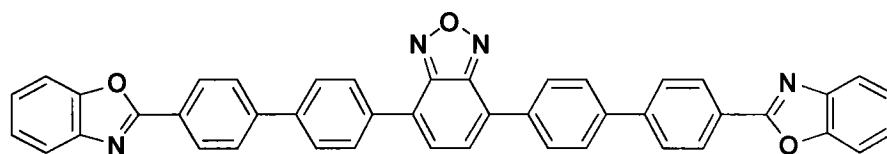
i-4



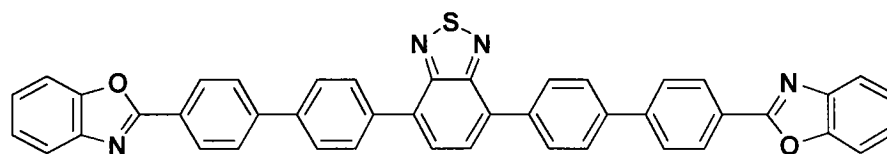
i-5



i-6

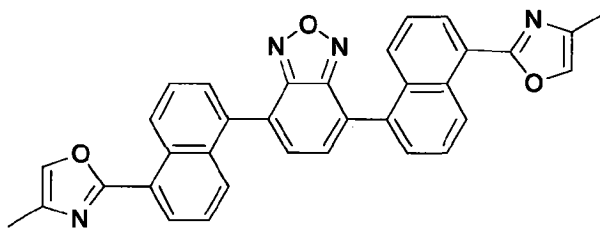


i-7

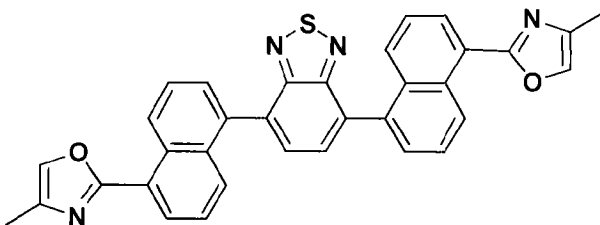


i-8

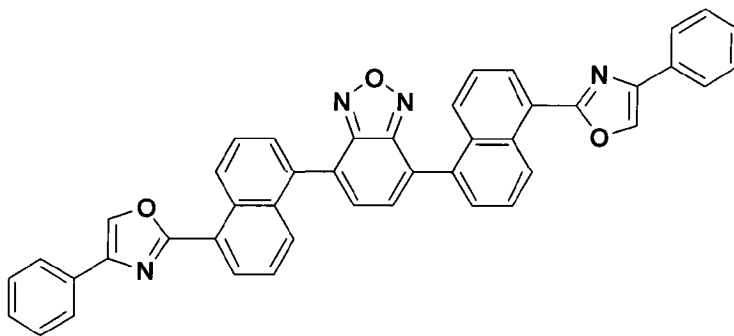
[0020]



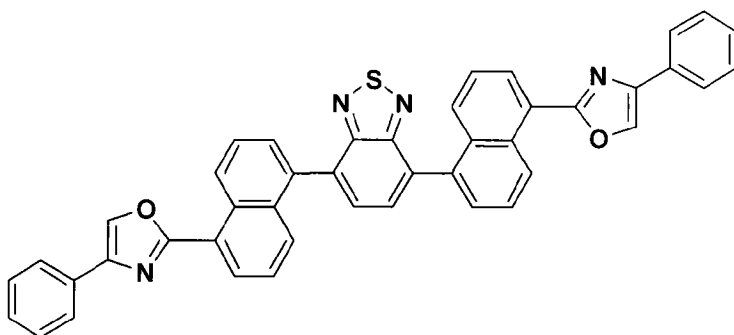
i-9



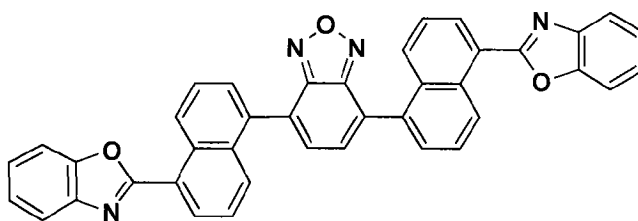
i-10



i-11

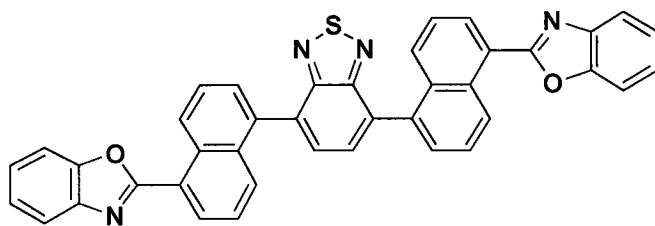


i-12

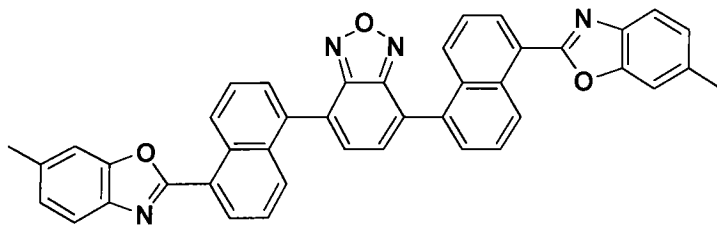


i-13

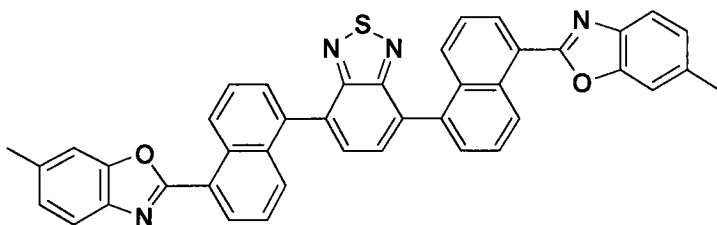
[0021]



i-14



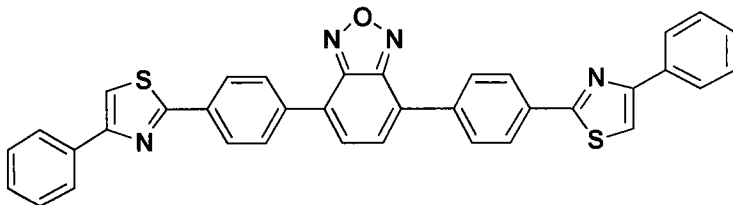
i-15



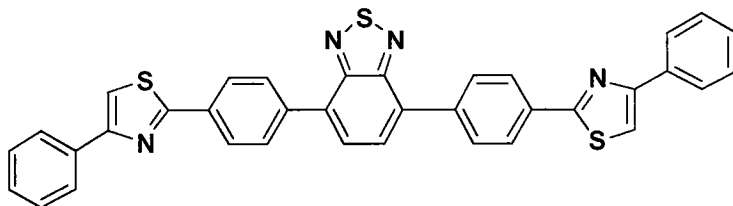
i-16

[0022] ii、 $X_1 = X_2 = \text{硫}$ ，分子结构对称：

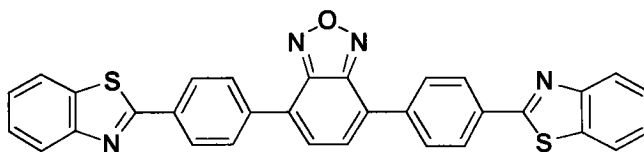
[0023]



ii-1

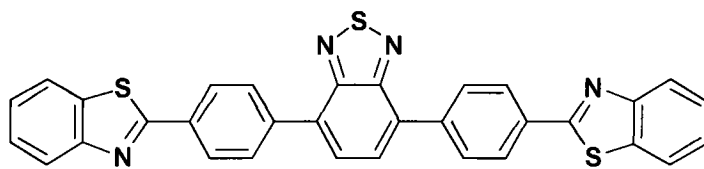


ii-2

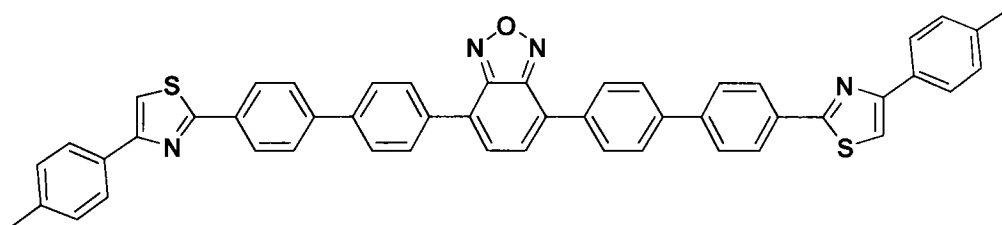


ii-3

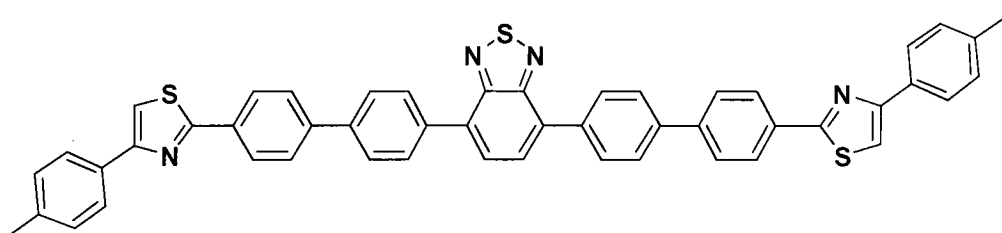
[0024]



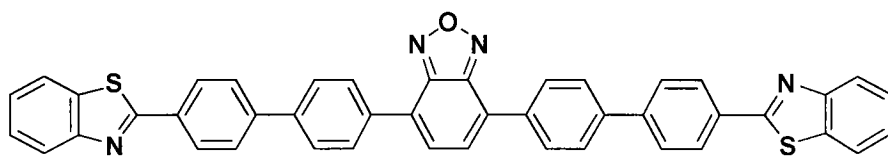
ii-4



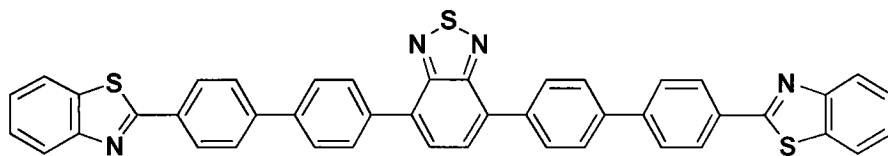
ii-5



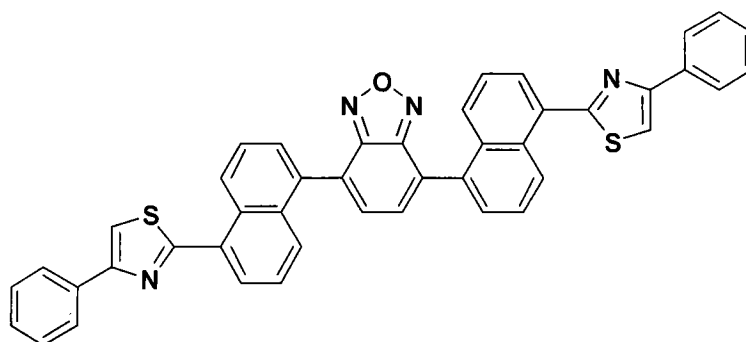
ii-6



ii-7

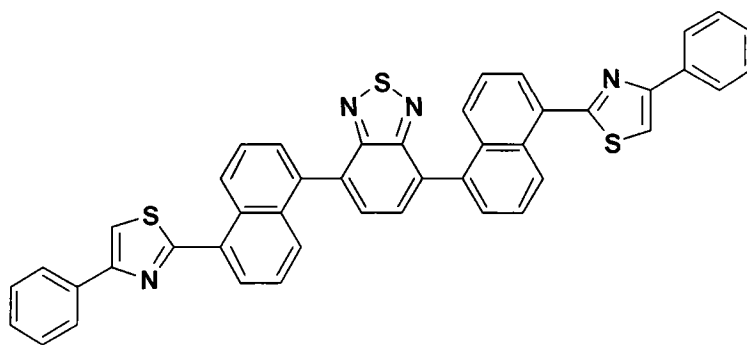


ii-8

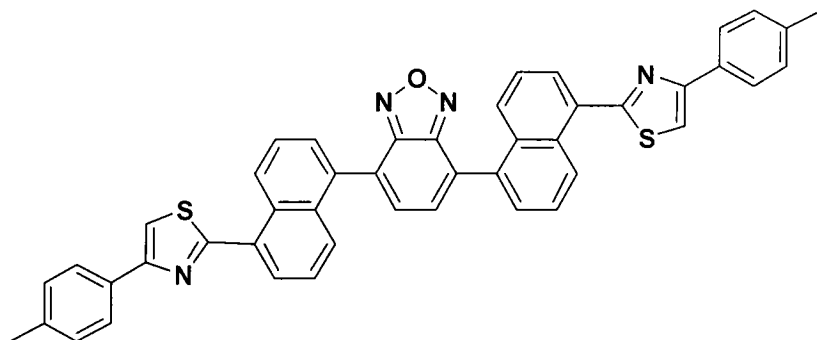


ii-9

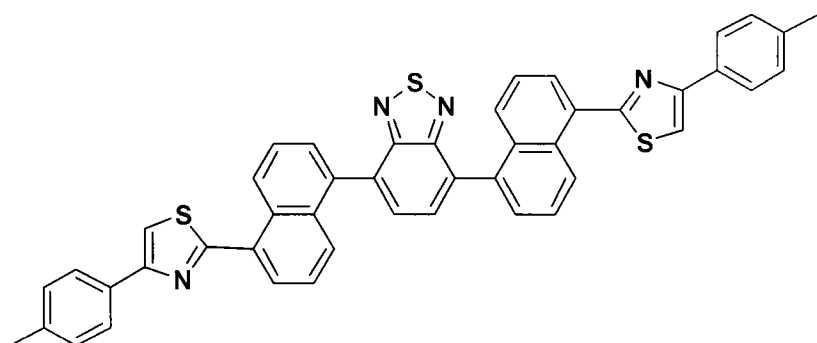
[0025]



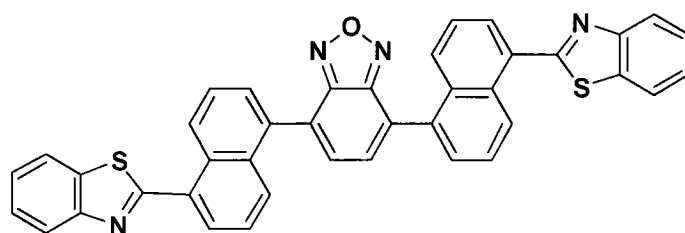
ii-10



ii-11

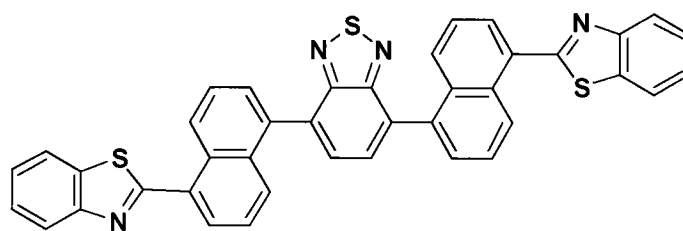


ii-12

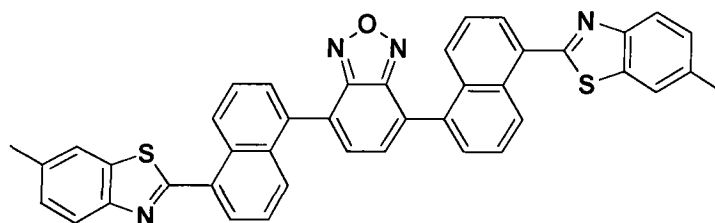


ii-13

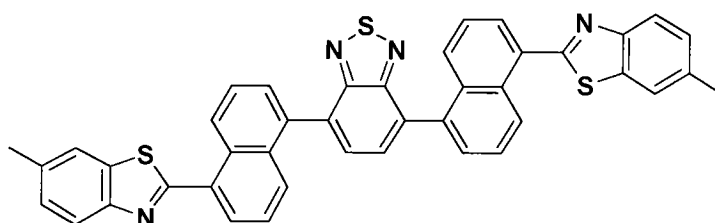
[0026]



ii-14



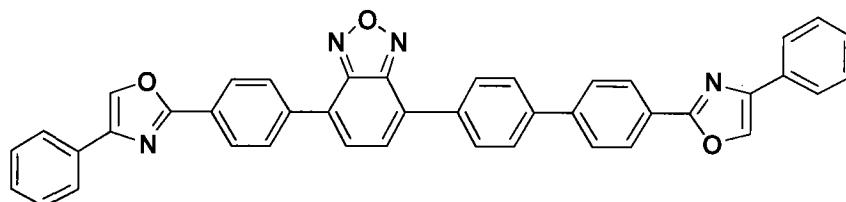
ii-15



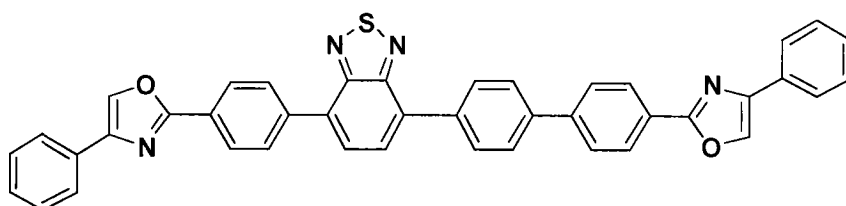
ii-16

[0027] iii、 $X_1 = X_2 = \text{氧}$ ，分子结构不对称：

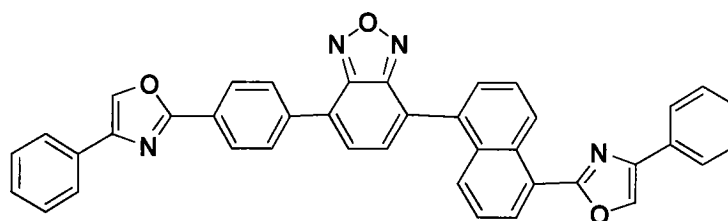
[0028]



iii-1

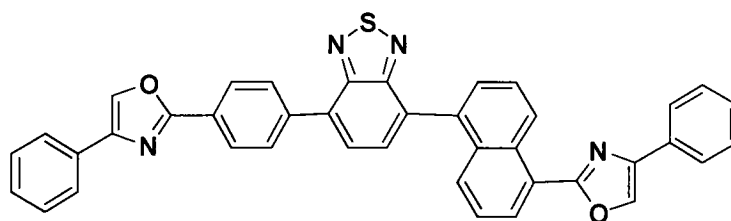


iii-2

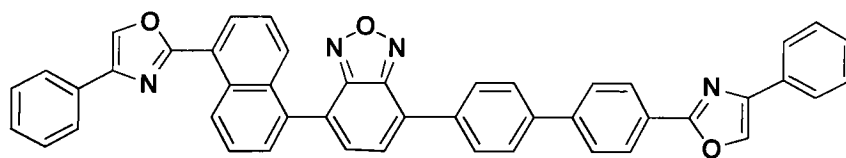


[0029]

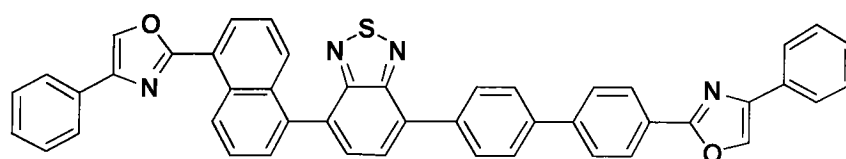
iii-3



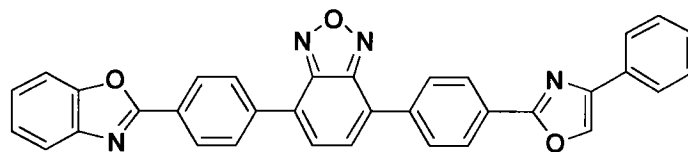
iii-4



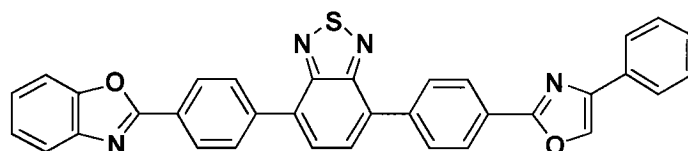
iii-5



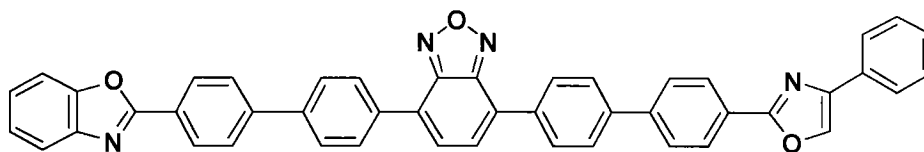
iii-6



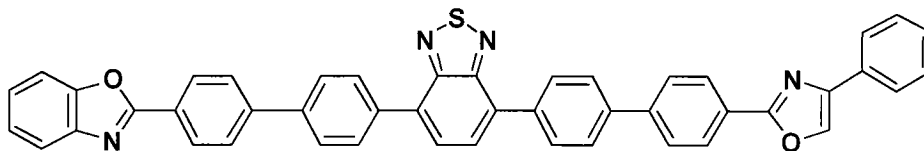
iii-7



iii-8

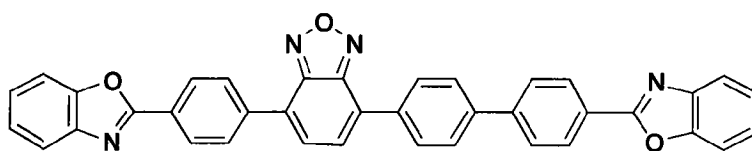


iii-9

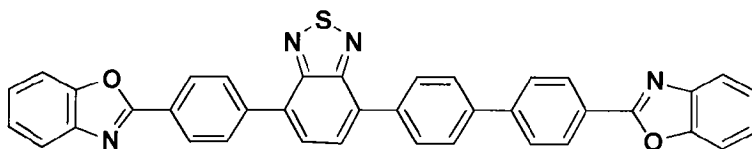


iii-10

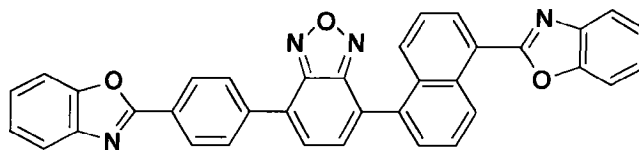
[0030]



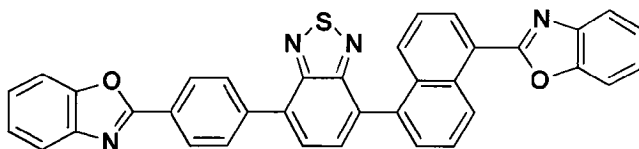
iii-11



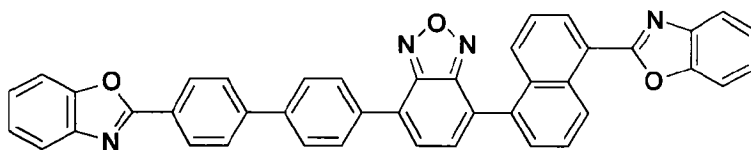
iii-12



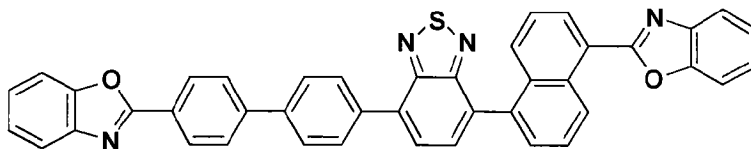
iii-13



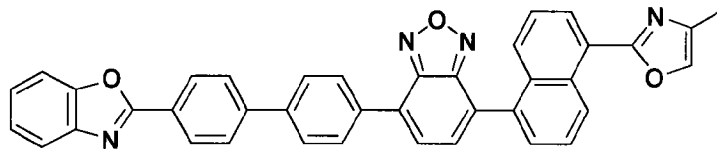
iii-14



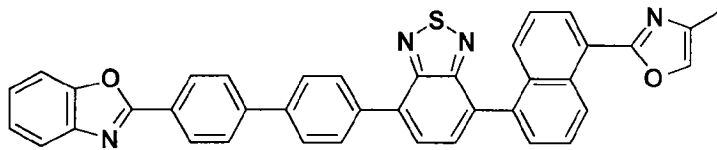
iii-15



iii-16

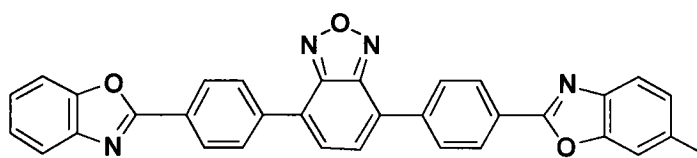


iii-17

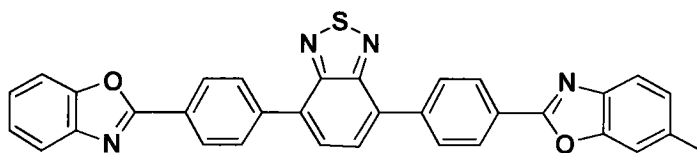


iii-18

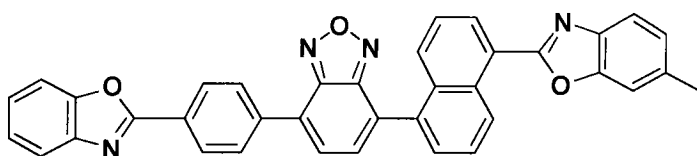
[0031]



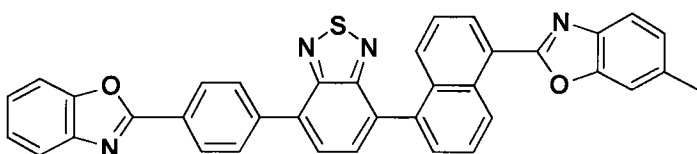
iii-19



iii-20



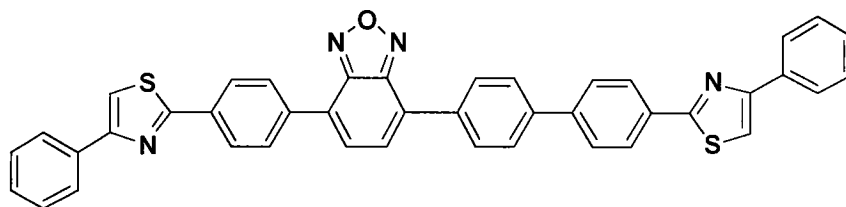
iii-21



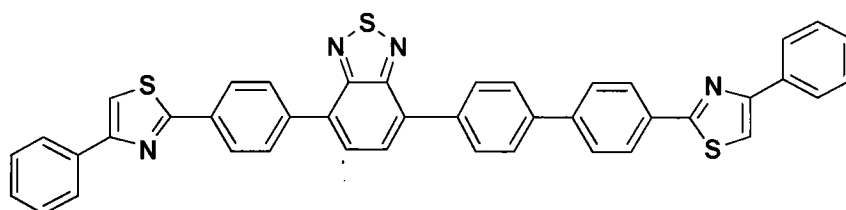
iii-22

[0032] iv、 $X_1 = X_2 = \text{硫}$, 分子结构不对称:

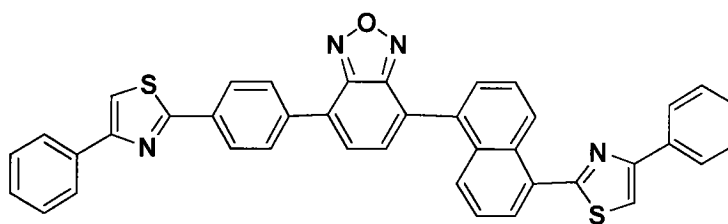
[0033]



iv-1

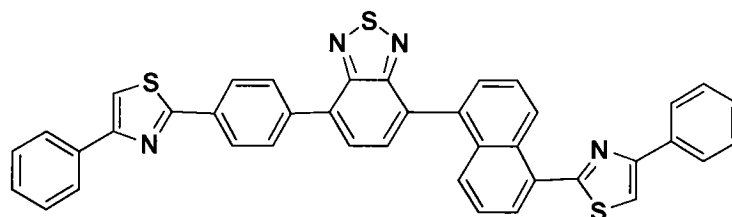


iv-2

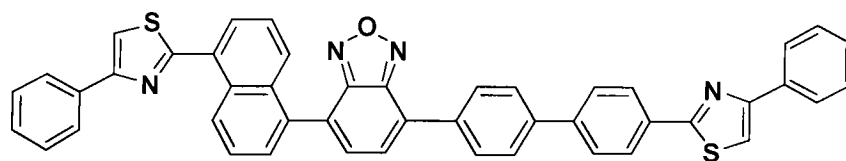


[0034]

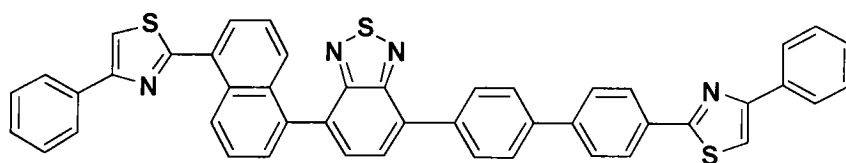
iv-3



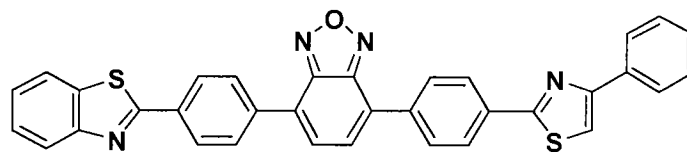
iv-4



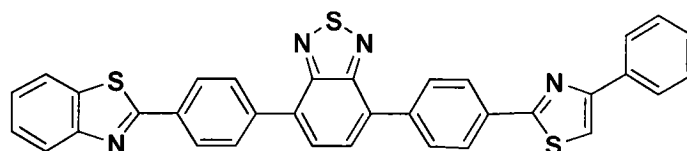
iv-5



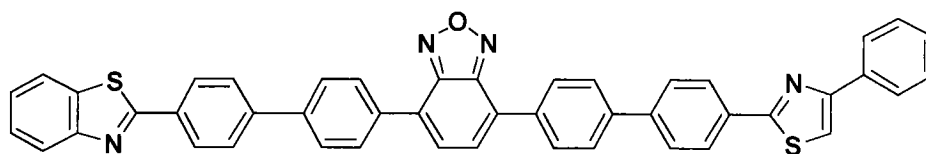
iv-6



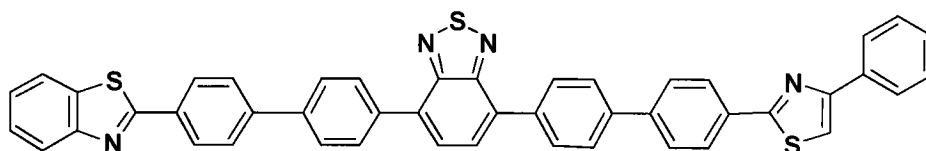
iv-7



iv-8

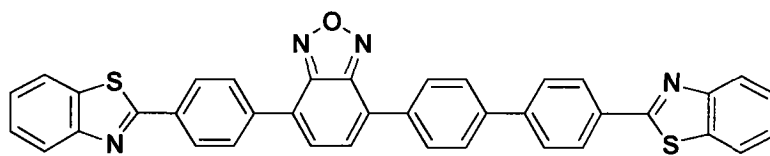


iv-9

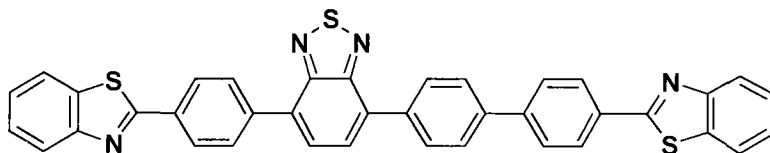


iv-10

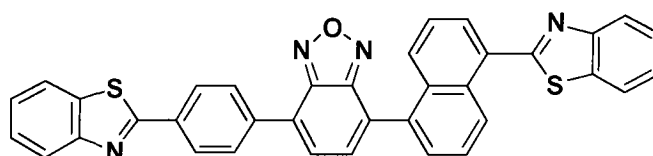
[0035]



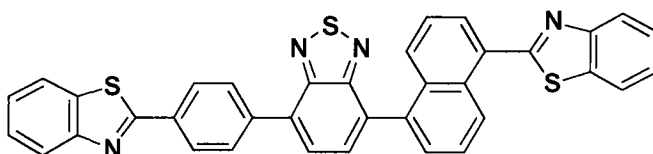
iv-11



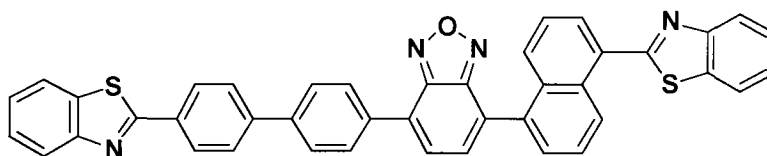
iv-12



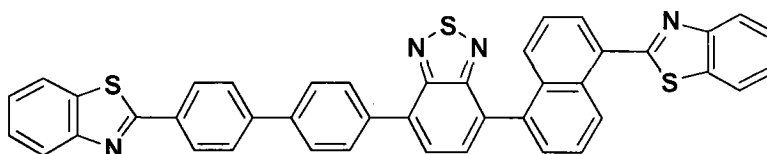
iv-13



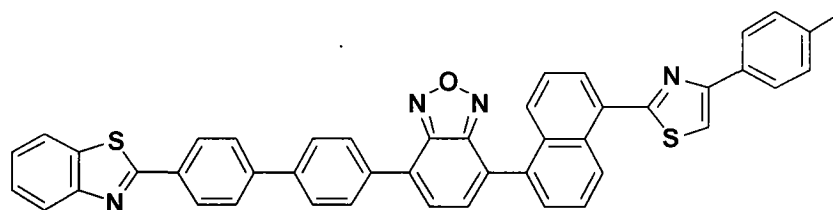
iv-14



iv-15

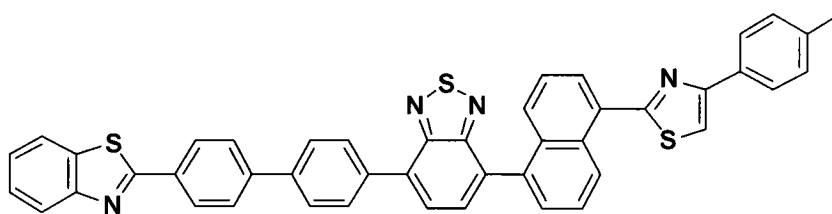


iv-16

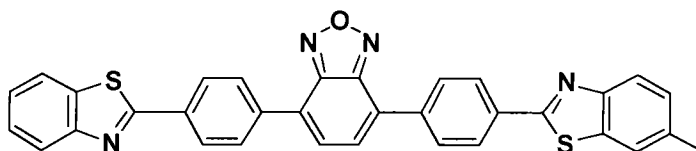


iv-17

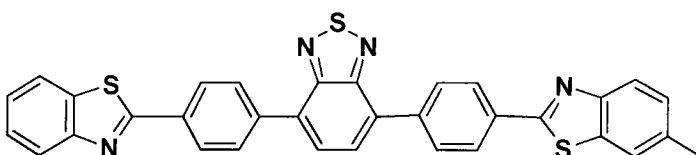
[0036]



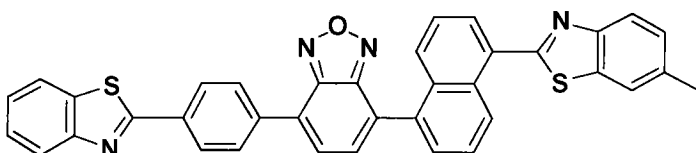
iv-18



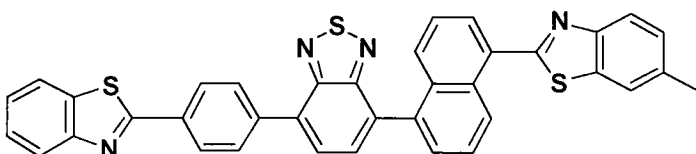
iv-19



iv-20



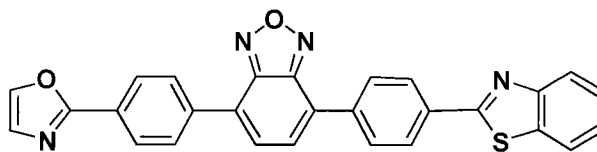
iv-21



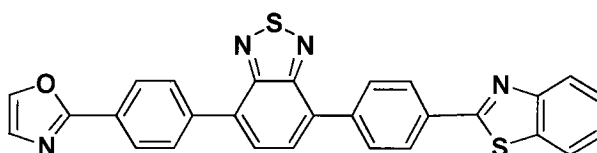
iv-22

[0037] v、 X_1 = 氧, X_2 = 硫 :

[0038]



v-1

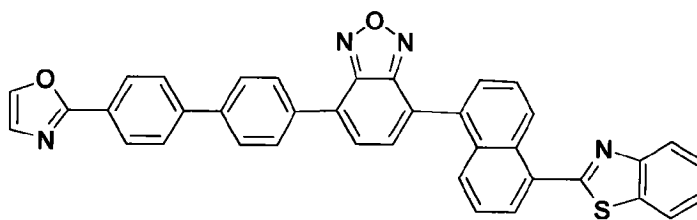


v-2

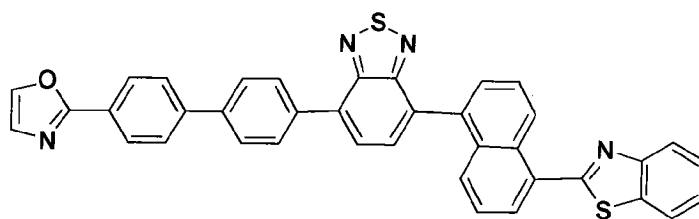
[0039]



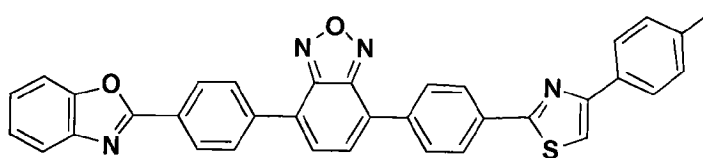
[0040]



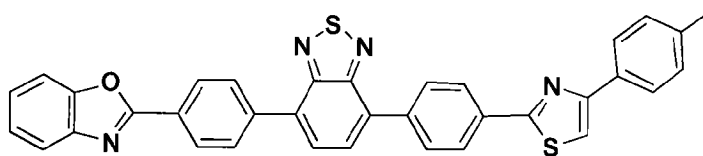
v-9



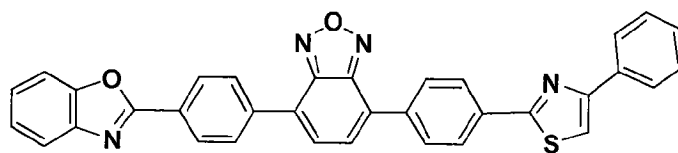
v-10



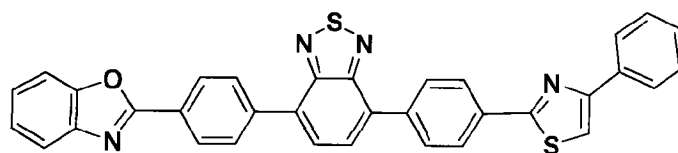
v-11



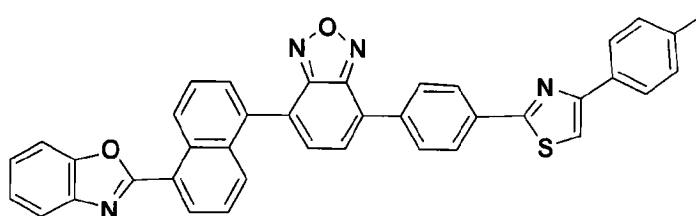
v-12



v-13

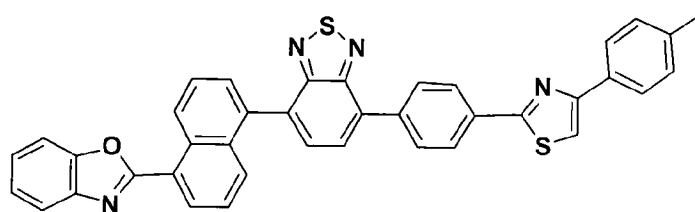


v-14

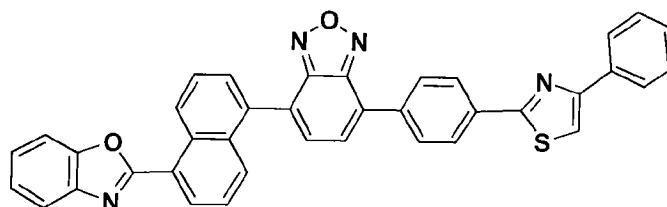


v-15

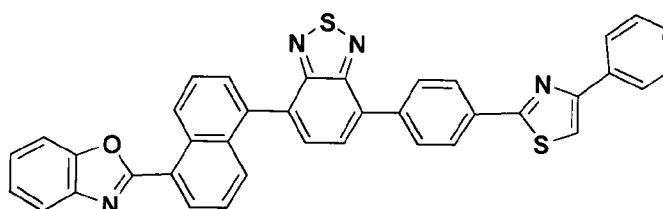
[0041]



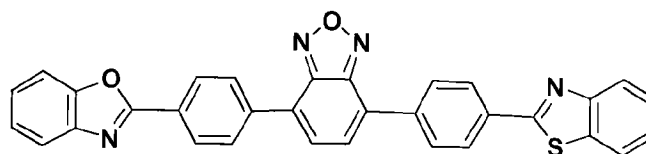
v-16



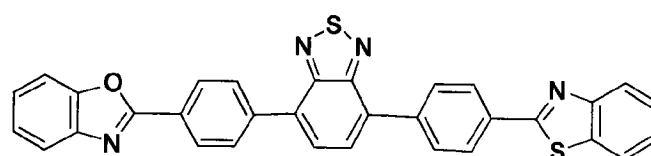
v-17



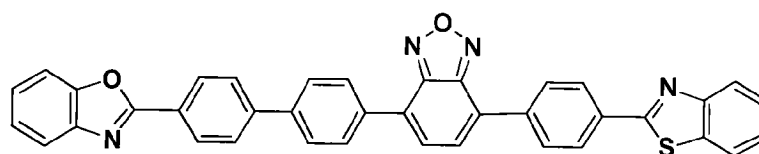
v-18



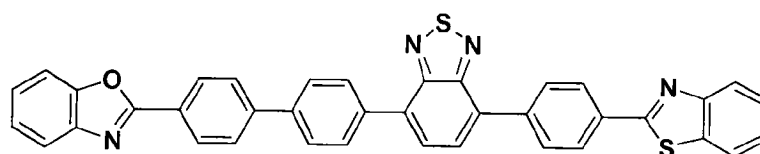
v-19



v-20

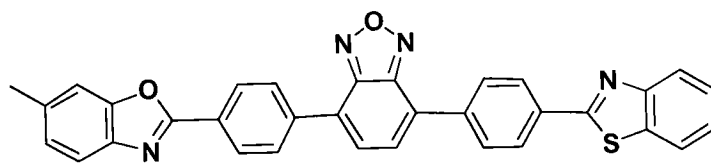


v-21

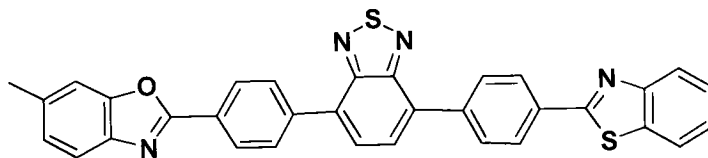


v-22

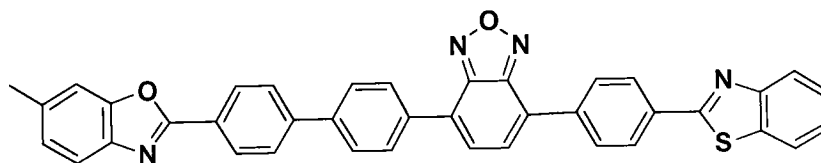
[0042]



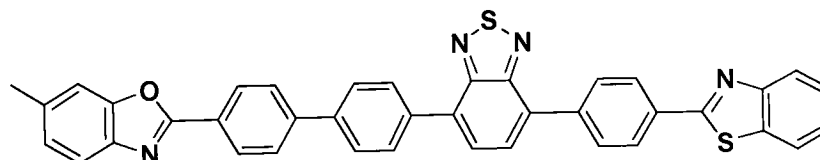
v-23



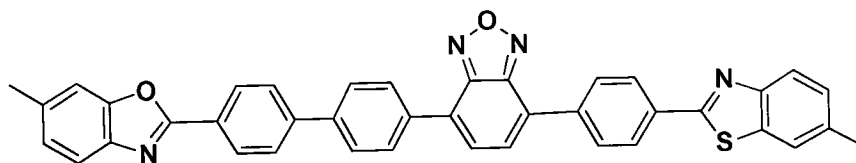
v-24



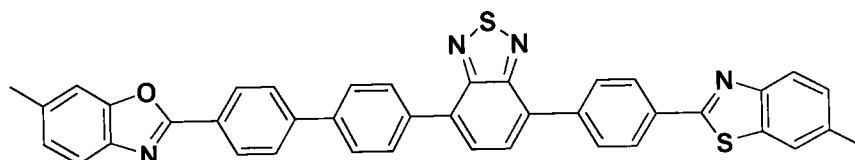
v-25



v-26



v-27



v-28

[0043] 本发明的有机材料具有较高的电子迁移率,在有机电致发光显示器中可用作电子传输层。

附图说明

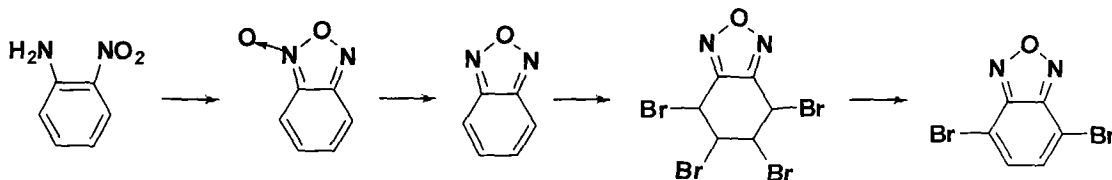
[0044] 图 1 是本发明的器件 OLED-1、OLED-2 及 OLED-3 的电流密度 - 电压曲线图。

具体实施方式

[0045] 本发明的有机材料都是采用二溴代苯并恶(噻)二唑类化合物与中间体芳基硼酸通过 Suzuki 反应制备的。

[0046] 中间体二溴代苯并恶二唑的制备：

[0047]



[0048] 将 18.0 克氢氧化钾, 255mL 95% 乙醇加入到配有机机械搅拌的 1000mL 三口瓶中, 搅拌加热溶解。加入 40 克邻硝基苯胺, 搅拌溶解。快速搅拌下, 将此溶液冰盐浴冷却到 0℃ 以下, 将 375mL 次氯酸钠溶液滴加到反应体系中, 控温在 5℃ 以下。加完后再搅拌 10 分钟。停止反应, 抽滤, 水洗滤饼, 晾干, 得黄色固体苯并恶二唑氧化物 36.1 克, 产率 91.6%。

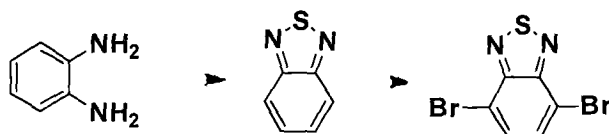
[0049] 在装配有氮气保护装置、磁力搅拌器、回流冷凝管的 100mL 三口瓶中, 加入 8.64 克苯并恶二唑氧化物和 40mL 四氢呋喃, 搅拌溶解。氮气保护及磁力搅拌下, 从恒压滴液漏斗慢慢滴加 20.8 克三苯基膦溶于 25mL 四氢呋喃的溶液。反应放热使温度自行上升。滴加完毕, 室温下继续搅拌反应 18 小时。停止反应, 进行水蒸汽蒸馏, 直至无固体馏出为止。收集固体, 将其溶于 25mL 热的乙醇中, 搅拌下, 将此热的乙醇溶液慢慢加入到装有 120mL 蒸馏水的烧杯中, 析出大量白色沉淀。减压过滤, 水洗, 晾干, 得白色固体苯并恶二唑 4.3 克, 产率 55.2%。

[0050] 将 4.0 克苯并恶二唑、35mL 氢溴酸 (47%) 和 9.2mL 溴加入到配有机机械搅拌的 100mL 三口瓶中, 35℃ 下搅拌反应 24 小时。停止反应。将反应混合物倒入 700mL 5% 亚硫酸钠冰冷溶液中, 棕色褪去。抽滤, 水洗固体, 晾干得灰白固体。以 95% 乙醇重结晶, 真空 70℃ 干燥, 得白色针状晶体四溴代四氢苯并恶二唑 10 克, 产率 67.5%。

[0051] 将 5.3 克四溴代四氢苯并恶二唑、0.009 克四丁基溴化铵及 30mL 二甲基亚砜加入到配有机机械搅拌的 100mL 三口瓶中, 搅拌微热溶解。保持良好搅拌下, 慢慢滴加 30mL 50% 的氢氧化钾水溶液, 加完后再搅拌反应 10 分钟。停止反应, 分液。上层有机相加入 100mL 乙酸乙酯, 再水洗至中性。水层以 30mL 乙酸乙酯萃取 2 次, 水洗, 合并有机相, 无水硫酸钠干燥。将干燥好的溶液以硅胶为固定相过快速柱, 乙酸乙酯淋洗, 旋转蒸干溶剂, 得棕黄色晶体, 以 85% 甲醇重结晶, 得无色针状晶体二溴代苯并恶二唑 1.5 克, 产率 45.4%。

[0052] 中间体二溴代苯并噻二唑的制备:

[0053]

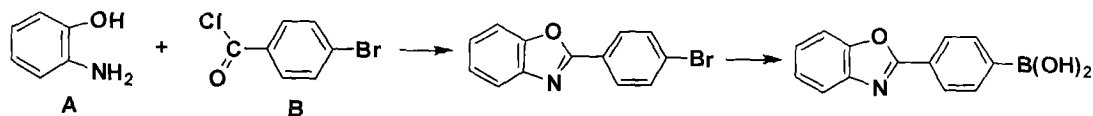


[0054] 250mL 三口瓶中, 将 40mL 二氯亚砷和 25mL 氯仿的混合液在室温下慢慢滴入 17.77g 邻苯二胺和 88mL 吡啶的 90mL 氯仿溶液中。搅拌回流 10min。浓缩蒸干吡啶后倾入碎冰中, 搅拌, 过滤。滤饼用丙酮洗涤脱色, 得到 13.6g 无色针状结晶, 产率 68%, mp: 43-44℃。

[0055] 在 100mL 三口瓶中加入 13.6g 苯并噻二唑 (0.1mol), 20mL 47% 的 HBr, 加热至回流, 慢慢滴加 16.5mL Br₂ (48g, 0.32mol), 3 分钟内滴完, 继续回流, 大约 2.5 小时左右结束。反应冷至室温, 过滤得到 30.8g 黄绿色絮状固体。用丙酮重结晶, 活性炭脱色, 得到 26g 白色针状结晶, mp: 175-176℃, 产率 89%。

[0056] 中间体硼酸合成方法一:

[0057]

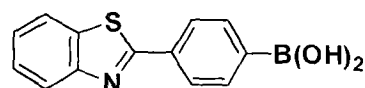
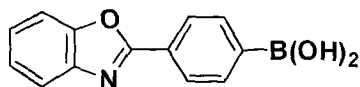


[0058] 惰性气体保护下,向三口瓶中加入 40mmol 原料 A 和 40ml N-甲基吡咯烷酮,搅拌,在室温下慢慢的加入 40mmol 原料 B 与 40ml N-甲基吡咯烷酮形成的溶液,加热到 120℃ 反应 2 小时,放置过夜。将混合溶液倾入冷水中,用 7N 氨水调节溶液 PH 值到 8~9。过滤得到粗产品,用无水乙醇重结晶得到溴代物,产率 70-80%。直接投入下一步反应。

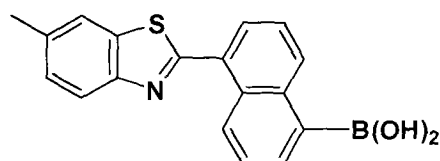
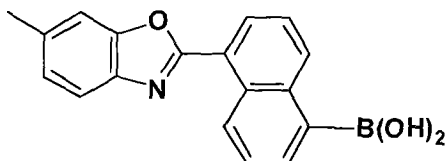
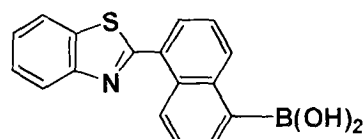
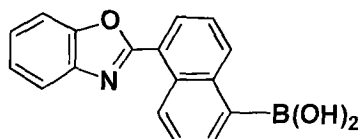
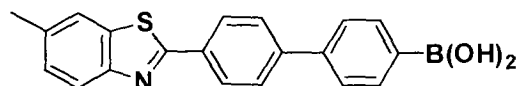
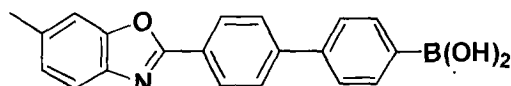
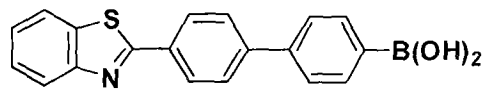
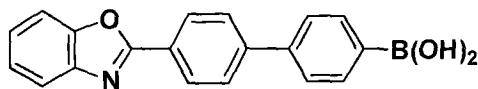
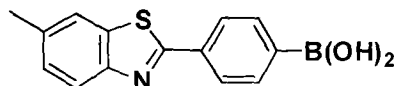
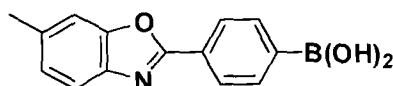
[0059] 向三口瓶中加入 6ml 无水乙醚,0.5g 镁,氮气保护下滴加 17mmol 溴代物和 40ml THF 形成的溶液,中途可以加入一小粒碘和几滴溴乙烷引发反应。回流一小时后自然冷至室温,再用液氮冷至 -78℃,缓慢滴加 5mL 硼酸三甲酯,在约十分钟内滴加完毕,将反应缓慢恢复至室温,继续搅拌过夜(10 个小时以上),析出粘稠物,过滤。用石油醚反复热洗后,用二氯甲烷溶解产物,加入 50mL 2M 的盐酸水溶液煮沸 5 小时,过滤得到产物硼酸,产率约 70-80%。

[0060] 按照方法一合成的硼酸结构如下:

[0061]

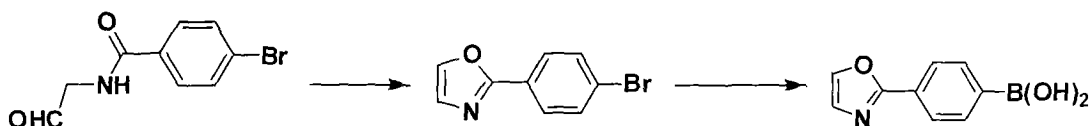


[0062]



[0063] 中间体硼酸合成方法二:

[0064]



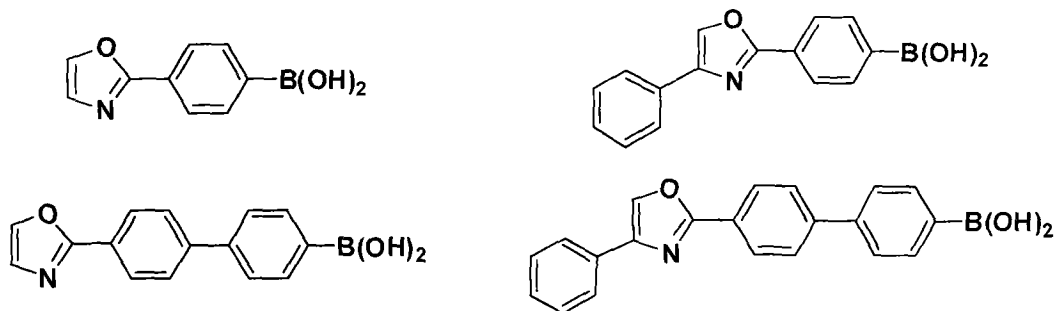
[0065] 参考文献 (Organic Letters, 2002, 4(16):2665-2668) 方法,在反应瓶中加入六

氯乙烷 (6mmol)、三苯基膦 (6mmol) 和 30mL 无水乙腈, 全部溶解后加入溶于 10mL 无水乙腈中的原料 (一种含溴的醛) (3mmol)。搅拌 10 分钟, 加入吡啶 (12mmol)。室温搅拌 2 小时, 加热到 600℃ 继续搅拌 2.5 小时, 倒入 100mL 盐水中, 用乙酸乙酯萃取, 收集有机层, 去溶剂后得到粗品, 经过柱分离得到油状溴代产物, 收率 55-60%。

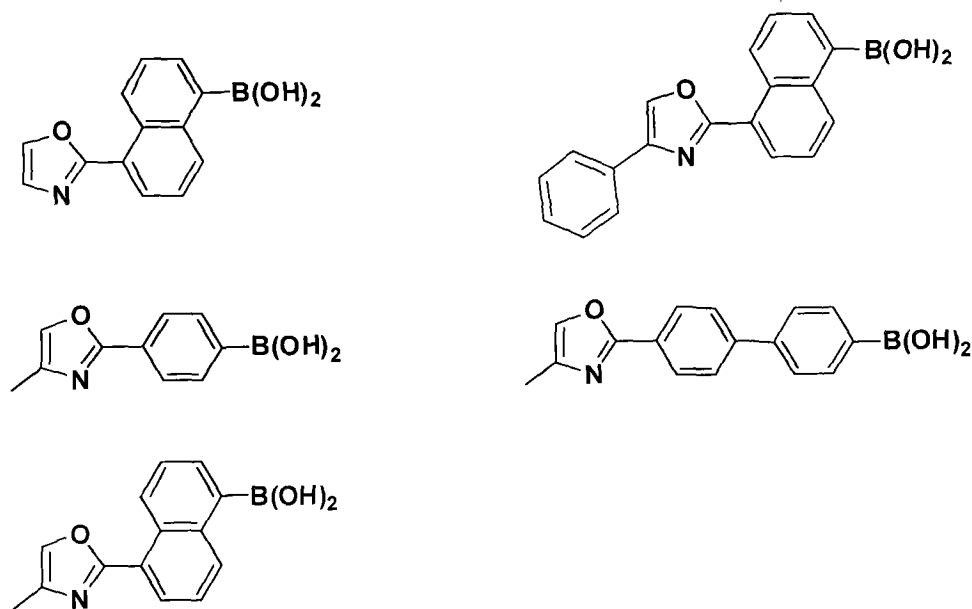
[0066] 然后按照中间体硼酸合成方法一从溴代物合成硼酸。

[0067] 按照方法二合成的硼酸结构如下:

[0068]

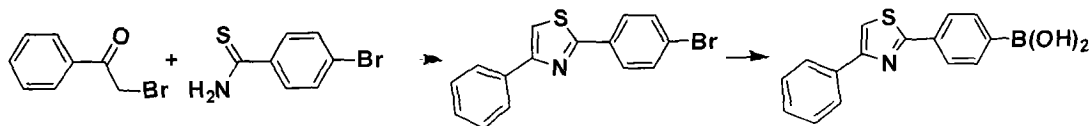


[0069]



[0070] 中间体硼酸合成方法三:

[0071]

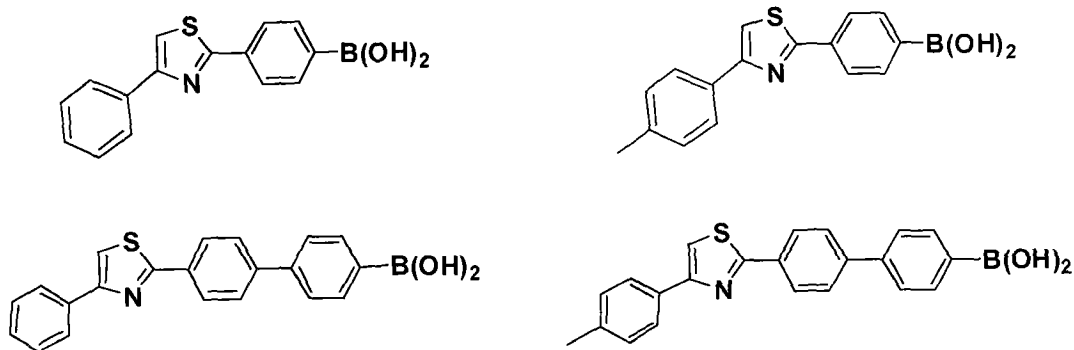


[0072] 参考文献 (Tetrahedron Letters, 2005, 46 :5953-5955) 方法, 将 β -环糊精 (1.0mmol) 溶解在 15mL 60℃ 的水中, 慢慢加入溶于 1.0mL 丙酮中的溴乙酰基苯 (1.0mmol), 搅拌下冷却到 50℃, 加入硫代对溴苯酰胺 (1.2mmol), 50℃ 下反应 1.5 小时后, 用乙酸乙酯萃取, 收集有机层, 去溶剂后得到粗品, 柱分离得到产物 2-对溴苯基-4-苯基噻唑 0.28 克, 收率 90%。

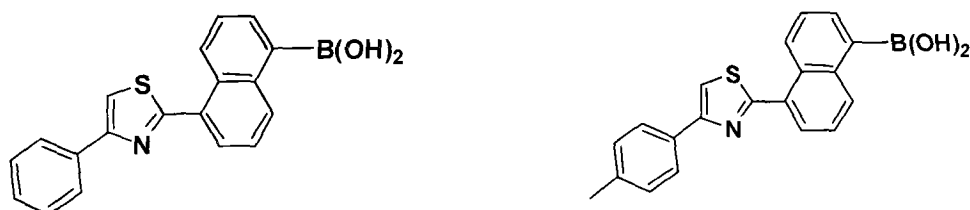
[0073] 然后按照中间体硼酸合成方法一从溴代物合成硼酸。

[0074] 按照方法三合成的硼酸结构如下:

[0075]



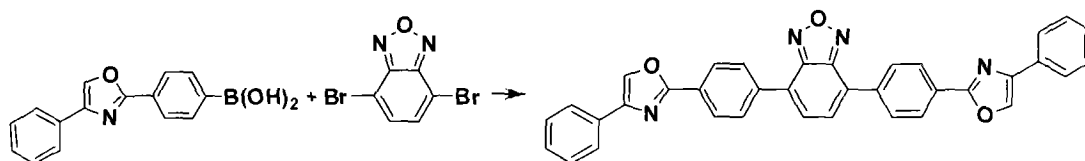
[0076]



[0077] 下面是本发明的化合物的合成实施例：

[0078] 实施例一：化合物 i-1 的合成：

[0079]

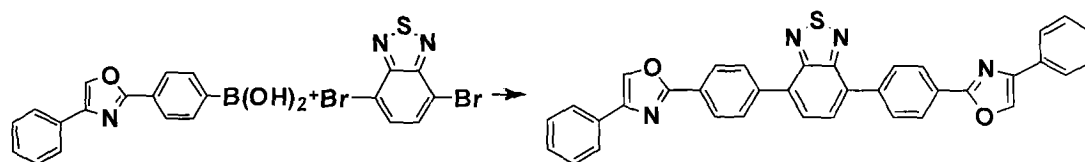


[0080] 氮气保护下在 250ml 三口瓶中加入 10mmol 硼酸、3mmol 二溴代物、0.3mmol PdCl₂、0.6mmol PPh₃ 和 18mmol K₂CO₃，加入 22.5ml 水、20ml 无水乙醇和 24ml 甲苯。用水泵抽气换气五次后，在氮气保护下回流反应 4 小时。放置过夜，过滤，得到固体产物，甲苯溶解，过滤，除去固体无机杂质，蒸干甲苯，固体用石油醚反复热洗，得到淡黄色固体产物，称重 0.95g，产率 56.7%。

[0081] 产物 MS(m/e) : 558 ; 元素分析 (C₃₆H₂₂N₄O₃) : 理论值 C : 77.41 % , H : 3.97 % , N : 10.03 % ; 实测值 C : 78.02 % , H : 4.36 % , N : 9.15 % 。

[0082] 实施例二：化合物 i-2 的合成：

[0083]

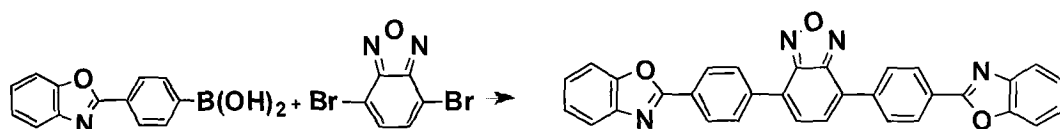


[0084] 方法同实施例一，只是改变相应的二溴代物。

[0085] 产物 MS(m/e) : 574 ; 元素分析 (C₃₆H₂₂N₄O₂S) : 理论值 C : 75.24 % , H : 3.86 % , N : 9.75 % ; 实测值 C : 76.34 % , H : 4.21 % , N : 8.56 % 。

[0086] 实施例三：化合物 i-3 的合成：

[0087]

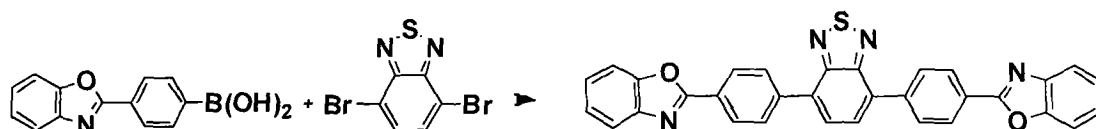


[0088] 方法同实施例一,只是改变相应的硼酸。

[0089] 产物 MS(m/e) :506 ;元素分析 ($C_{32}H_{18}N_4O_3$) :理论值 C :75.88 % , H :3.58 % , N :11.06 % ;实测值 C :76.06 % , H :3.84 % , N :10.78 % 。

[0090] 实施例四 :化合物 i-4 的合成 :

[0091]

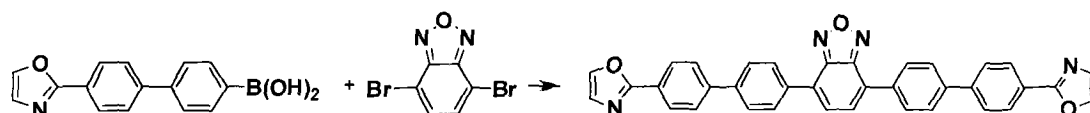


[0092] 方法同实施例三,只是改变相应的二溴代物。

[0093] 产物 MS(m/e) :522 ;元素分析 ($C_{32}H_{18}N_4O_2S$) :理论值 C :73.55 % , H :3.47 % , N :10.72 % ;实测值 C :74.35 % , H :3.58 % , N :9.96 % 。

[0094] 实施例五 :化合物 i-5 的合成 :

[0095]

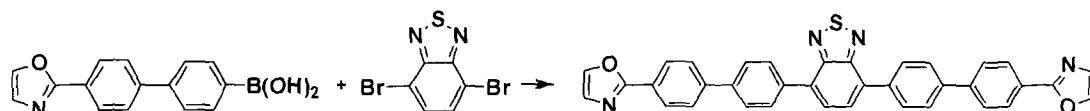


[0096] 方法同实施例一,只是改变相应的硼酸。

[0097] 产物 MS(m/e) :558 ;元素分析 ($C_{36}H_{22}N_4O_3$) :理论值 C :77.41 % , H :3.97 % , N :10.03 % ;实测值 C :78.03 % , H :4.24 % , N :9.85 % 。

[0098] 实施例六 :化合物 i-6 的合成 :

[0099]

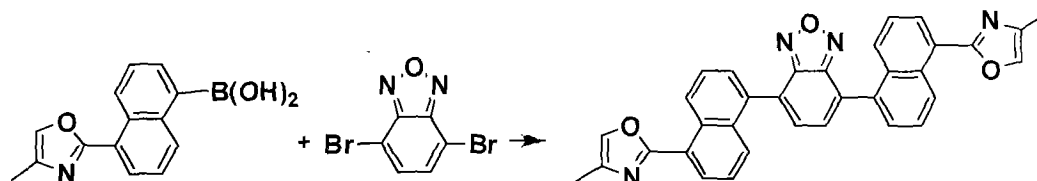


[0100] 方法同实施例五,只是改变相应的二溴代物。

[0101] 产物 MS(m/e) :574 ;元素分析 ($C_{36}H_{22}N_4O_2S$) :理论值 C :75.24 % , H :3.86 % , N :9.75 % ;实测值 C :75.57 % , H :4.33 % , N :9.26 % 。

[0102] 实施例七 :化合物 i-9 的合成 :

[0103]

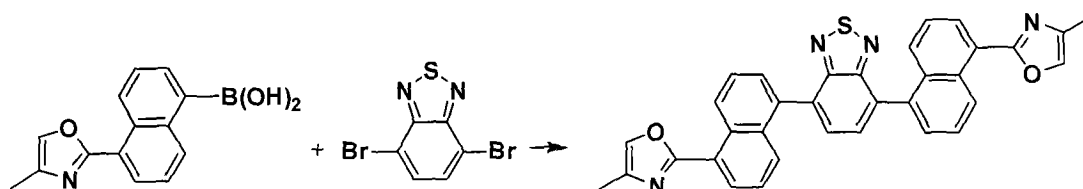


[0104] 方法同实施例一,只是改变相应的硼酸。

[0105] 产物 MS(m/e) :534 ;元素分析 ($C_{34}H_{22}N_4O_3$) :理论值 C :76.39 % , H :4.15 % , N :10.48 % ;实测值 C :77.34 % , H :4.44 % , N :10.05 % 。

[0106] 实施例八 :化合物 i-10 的合成 :

[0107]

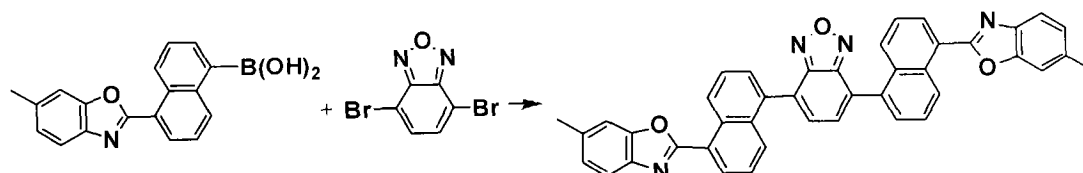


[0108] 方法同实施例七,只是改变相应的二溴代物。

[0109] 产物 MS(m/e) :550 ;元素分析 ($C_{34}H_{22}N_4O_2S$) :理论值 C :74.16 % , H :4.03 % , N :10.18 % ;实测值 C :73.91 % , H :4.28 % , N :9.23 % 。

[0110] 实施例九 :化合物 i-15 的合成 :

[0111]

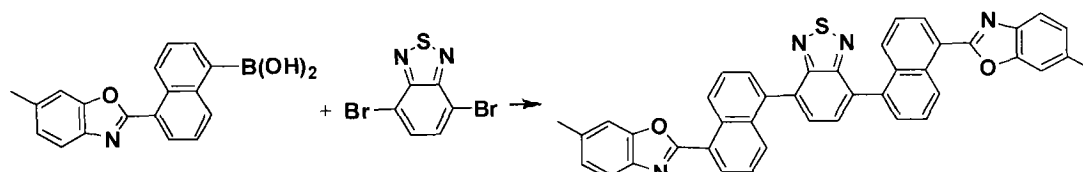


[0112] 方法同实施例一,只是改变相应的硼酸。

[0113] 产物 MS(m/e) :634 ;元素分析 ($C_{42}H_{26}N_4O_3$) :理论值 C :79.48 % , H :4.13 % , N :8.83 % ;实测值 C :80.07 % , H :4.41 % , N :8.62 % 。

[0114] 实施例十 :化合物 i-16 的合成 :

[0115]

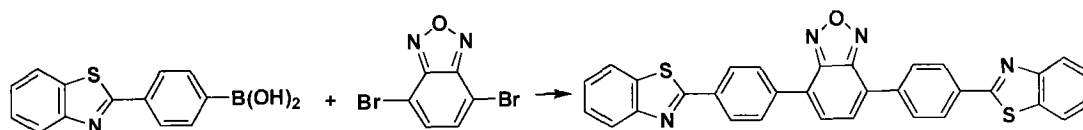


[0116] 方法同实施例九,只是改变相应的二溴代物。

[0117] 产物 MS(m/e) :650 ;元素分析 ($C_{42}H_{26}N_4O_2S$) :理论值 C :77.52 % , H :4.03 % , N :8.61 % ;实测值 C :78.06 % , H :4.50 % , N :8.26 % 。

[0118] 实施例十一 :化合物 ii-3 的合成 :

[0119]

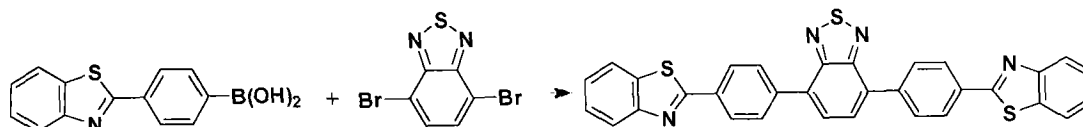


[0120] 方法同实施例一,只是改变相应的硼酸。

[0121] 产物 MS(m/e) :538 ;元素分析 ($C_{32}H_{18}N_4O_2S_2$) :理论值 C :71.35 % , H :3.37 % , N :10.40 % ;实测值 C :71.99 % , H :3.57 % , N :9.71 % 。

[0122] 实施例十二 :化合物 ii-4 的合成 :

[0123]



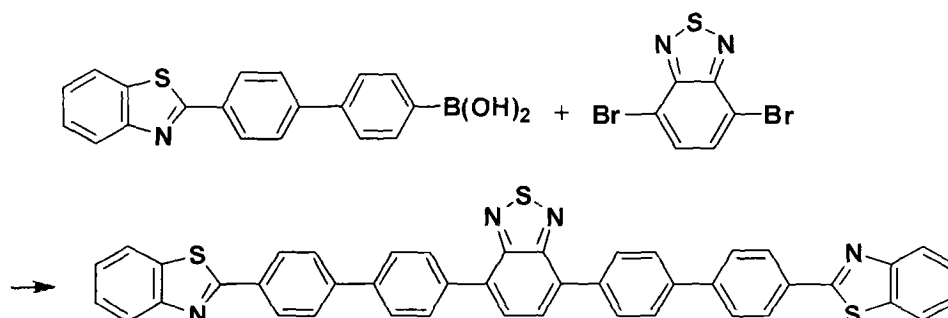
[0124] 方法同实施例十一,只是改变相应的二溴代物。

[0125] 产物 MS(m/e) :554 ;元素分析 ($C_{32}H_{18}N_4S_3$) :理论值 C :69.29 % , H :3.27 % , N :

10.10% ;实测值 C :70.08%, H :3.56%, N :9.50%。

[0126] 实施例十三 :化合物 ii-8 的合成 :

[0127]

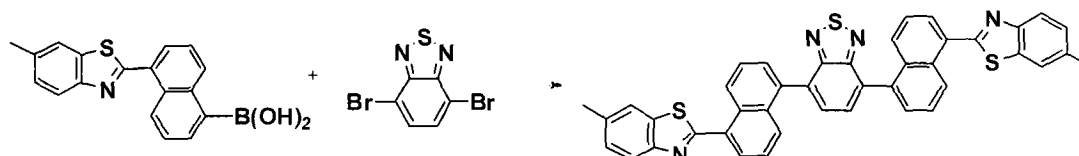


[0128] 方法同实施例十二,只是改变相应的硼酸。

[0129] 产物 MS(m/e) :706 ;元素分析 ($C_{44}H_{26}N_4S_3$) :理论值 C :74.76 %, H :3.71 %, N :7.93% ;实测值 C :75.18%, H :4.00%, N :7.52%。

[0130] 实施例十四 :化合物 ii-16 的合成 :

[0131]

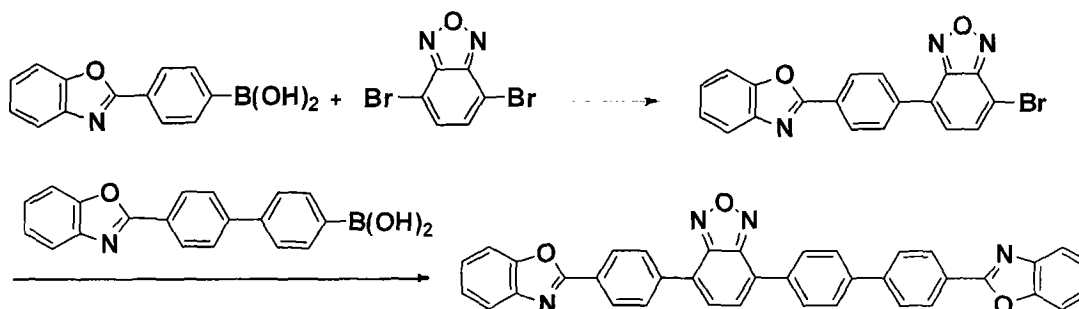


[0132] 方法同实施例十二,只是改变相应的硼酸。

[0133] 产物 MS(m/e) :682 ;元素分析 ($C_{42}H_{26}N_4S_3$) :理论值 C :73.87 %, H :3.84 %, N :8.20% ;实测值 C :74.36%, H :3.91%, N :8.05%。

[0134] 实施例十五 :化合物 iii-11 的合成 :

[0135]



[0136] 氮气保护下在 250ml 三口瓶中加入 10mmol 苯并恶唑基苯硼酸、10mmol 二溴代物、1mmol $PdCl_2$ 、2mmol PPh_3 和 60mmol K_2CO_3 ,加入 45ml 水、30ml 无水乙醇和 50ml 甲苯。用水泵抽气换气五次后,在氮气保护下回流反应 24 小时。过滤,固体产物用柱色谱分离,得到 1.1g 中间体产物。

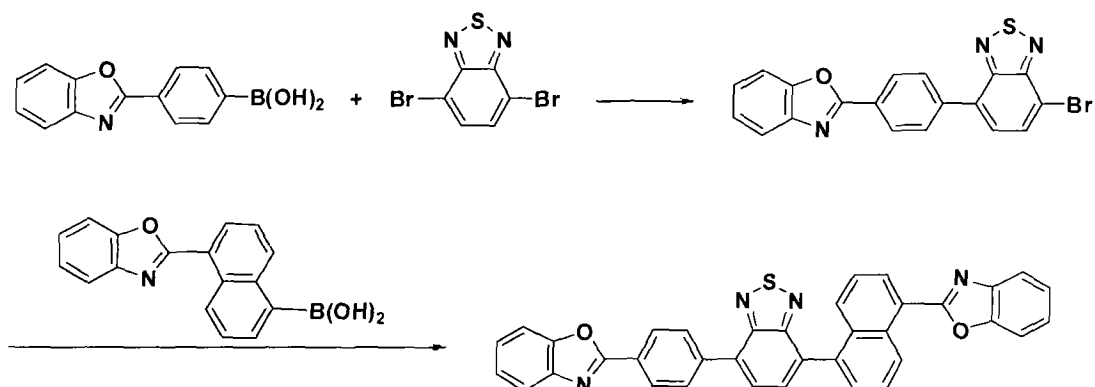
[0137] 氮气保护下在 100ml 三口瓶中加入 2mmol 苯并恶唑基联苯硼酸、2mmol 上述中间体产物、0.2mmol $PdCl_2$ 、0.4mmol PPh_3 和 12mmol K_2CO_3 ,加入 10ml 水、7ml 无水乙醇和 10ml 甲苯。用水泵抽气换气五次后,在氮气保护下回流反应 24 小时。过滤,固体产物用柱色谱分离,得到 0.64g 产物。产率 55.0%。

[0138] 产物 MS(m/e) :582 ;元素分析 ($C_{38}H_{22}N_4O_3$) :理论值 C :78.34 %, H :3.81 %, N :

9.62% ;实测值 C :79.08%, H :4.26%, N :9.11%。

[0139] 实施例十六 :化合物 iii-14 的合成 :

[0140]

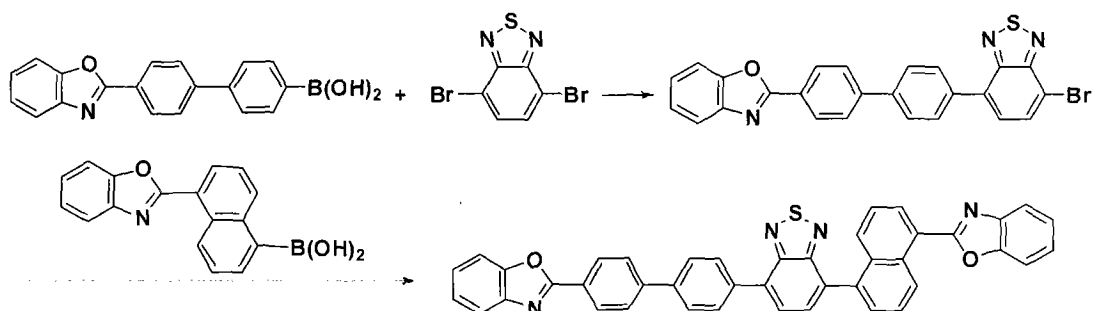


[0141] 方法同实施例十五,只是改变相应的硼酸和二溴代物。

[0142] 产物 MS(m/e) :572 ;元素分析 ($C_{36}H_{20}N_4O_2S$) :理论值 C :75.51%, H :3.52%, N :9.78% ;实测值 C :75.84%, H :3.79%, N :9.46%。

[0143] 实施例十七 :化合物 iii-16 的合成 :

[0144]

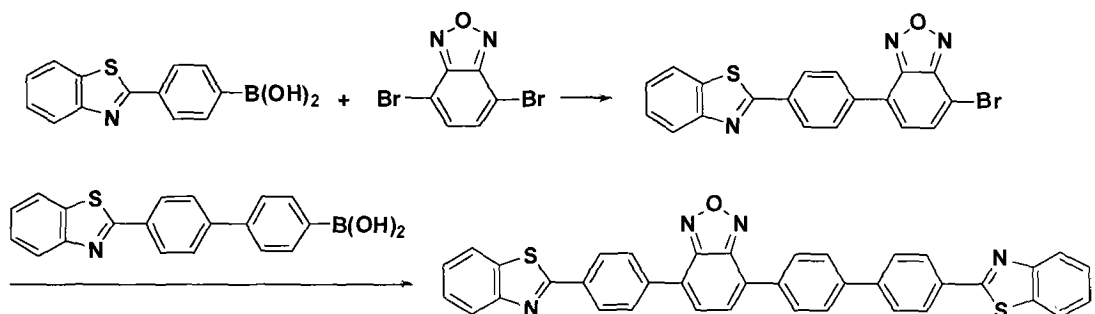


[0145] 方法同实施例十五,只是改变相应的硼酸和二溴代物。

[0146] 产物 MS(m/e) :648 ;元素分析 ($C_{42}H_{24}N_4O_2S$) :理论值 C :77.76%, H :3.73%, N :8.64% ;实测值 C :78.08%, H :3.96%, N :8.22%。

[0147] 实施例十八 :化合物 iv-11 的合成 :

[0148]

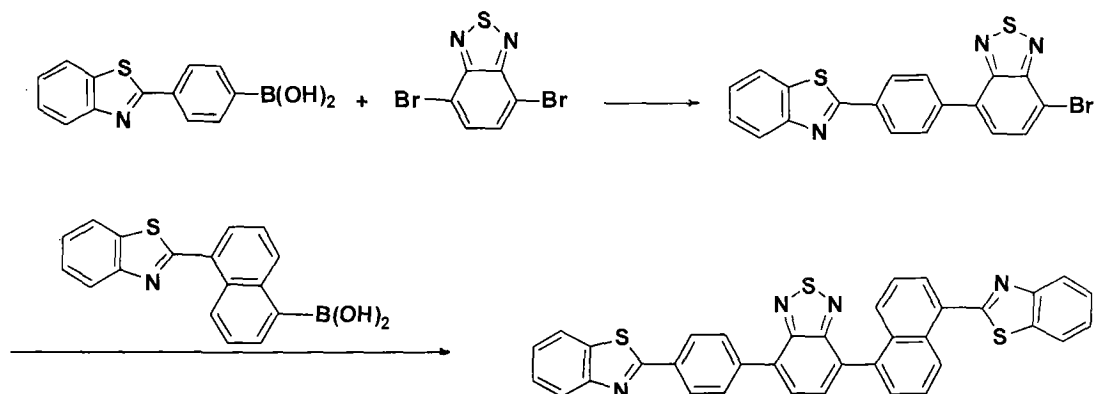


[0149] 方法同实施例十五,只是改变相应的硼酸。

[0150] 产物 MS(m/e) :614 ;元素分析 ($C_{38}H_{22}N_4OS_2$) :理论值 C :74.24%, H :3.61%, N :9.11% ;实测值 C :74.74%, H :4.07%, N :8.54%。

[0151] 实施例十九 :化合物 iv-14 的合成 :

[0152]

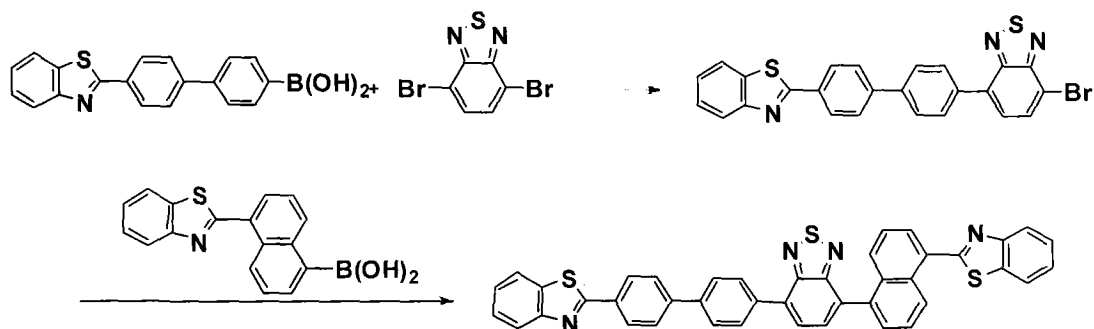


[0153] 方法同实施例十五,只是改变相应的硼酸和二溴代物。

[0154] 产物 MS(m/e):604;元素分析($C_{36}H_{20}N_4S_3$):理论值 C:71.50%,H:3.33%,N:9.26%;实测值 C:72.45%,H:3.46%,N:8.96%。

[0155] 实施例二十:化合物 iv-16 的合成:

[0156]

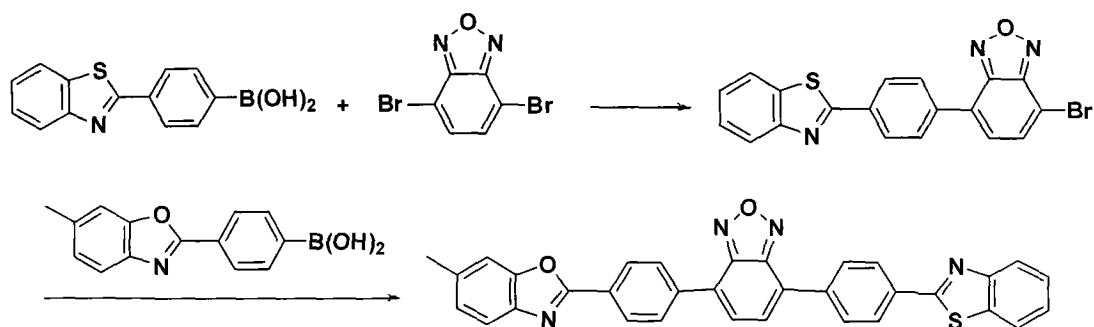


[0157] 方法同实施例十五,只是改变相应的硼酸和二溴代物。

[0158] 产物 MS(m/e):680;元素分析($C_{42}H_{24}N_4S_3$):理论值 C:74.09%,H:3.55%,N:8.23%;实测值 C:74.68%,H:3.73%,N:8.04%。

[0159] 实施例二十一:化合物 v-23 的合成:

[0160]



[0161] 方法同实施例十五,只是改变相应的硼酸。

[0162] 产物 MS(m/e):536;元素分析($C_{33}H_{20}N_4O_2S$):理论值 C:73.86%,H:3.76%,N:10.44%;实测值 C:74.27%,H:3.92%,N:9.95%。

[0163] 下面是本发明化合物的应用实施例:

[0164] 制备器件的优选实施方式:

[0165] OLED 器件的典型结构为:基片/阳极/空穴传输层(HTL)/有机发光层(EL)/电子传输层(ETL)/阴极。

[0166] 基片可以使用传统有机发光器件中的基板,例如:玻璃或塑料。阳极材料可以采用透明的高导电性材料,例如铟锡氧(ITO),铟锌氧(IZO),二氧化锡(SnO_2),氧化锌(ZnO)等。空穴传输层可以采用N,N'-二(3-甲基苯基)-N,N'-二苯基-[1,1'-联苯基]-4,4'-二胺(TPD)或N,N'-二苯基-N,N'-二(1-萘基)-(1,1'-联苯基)-4,4'-二胺(NPB)等三芳胺类材料。器件结构可以为单发光层也可以是多发光层结构;每层发光层可以为单发光体结构也可以是掺杂结构;发光染料可以选用荧光材料也可以选用磷光材料;发光颜色不限,可以为如红、黄、蓝、绿等。阴极可以采用金属及其混合物结构,如Mg:Ag、Ca:Ag等,也可以是电子注入层/金属层结构,如LiF/Al、 Li_2O 等常见阴极结构,其中电子注入层可以为碱金属、碱土金属、过渡金属的单质、化合物或混合物,也可以是多层材料构成的复合阴极结构。电子传输层采用本发明的有机材料。

[0167] 实施例二十二 制备器件 OLED-1

[0168] 制备 OLED-1:将涂布了 ITO 透明导电层的玻璃板在商用清洗剂中超声处理,在去离子水中冲洗,在丙酮:乙醇混合溶剂中超声除油,在洁净环境下烘烤至完全除去水份,用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳离子束轰击表面。

[0169] 把上述带有阳极的玻璃基片置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{Pa}$,在上述阳极层膜上真空蒸镀 NPB 作为空穴传输层,蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀膜厚为 50nm ;

[0170] 在空穴传输层之上真空蒸镀一层 ii-4 材料作为器件的发光层和电子传输层,其蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀总膜厚为 50nm ;

[0171] 在电子传输层上依次真空蒸镀 Mg:Ag 合金层和 Ag 层作为器件的阴极,其中 Mg:Ag 合金层的掺杂比为 10:1,厚度为 100nm ,Ag 层的蒸镀速率为 0.3nm/s ,厚度为 50nm 。

[0172] 实施例二十三 制备器件 OLED-2

[0173] 按照实施例二十二中方法制备 OLED-2,其中,在空穴传输层上先真空蒸镀一层 Alq_3 作为器件的发光层,其蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀总膜厚为 30nm ;在有机发光层 Alq_3 上真空蒸镀一层 ii-4 材料作为电子传输层,其蒸镀速率为 0.1nm/s ,蒸镀总膜厚为 20nm 。

[0174] 对比实施例 制备器件 OLED-3

[0175] 按照实施例二十二中方法制备 OLED-3,将材料 ii-4 改为 Alq_3 。

[0176] 器件 1-3 的性能详见表 1:

[0177]

器件编号	器件结构	发光波长 (nm)	色坐标		起亮电压(V)
			X	y	
OLED-1	ITO/NPB(50nm)/ii-4 (50nm)/Mg:Ag/Ag	556	0.46	0.51	2.0
OLED-2	ITO/NPB(50nm)/Alq ₃ (30nm)/ii-4(20nm)/Mg:Ag/Ag	532	0.33	0.54	2.6
OLED-3	ITO/NPB(50nm)/Alq ₃ (50nm)/Mg:Ag/Ag	520	0.34	0.53	3.0

[0178] 由表 1 可以看出,器件 OLED-1 的起亮电压为 2.0V,对比比例器件 OLED-3 的起亮电压 3.0V 降低了 33%,且从图 1,各器件的电流密度-电压曲线可以看出,相同电压下:器件 OLED-1、OLED-2 及 OLED-3 对应的电流密度依次降低,这说明新的电子传输材料的引入使得电子更加容易传输到发光层中。同时我们对该材料的电子迁移率进行了测量,通过飞行时间法 (TOF) 测得 ii-4 的电子迁移率为 $2.45 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,比 Alq₃ 的电子迁移率 ($1.4 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) 高两个数量级。

[0179] 实施例二十四 制备器件 OLED-4

[0180] 按照实施例二十二中方法制备 OLED-4,将材料 ii-4 改为 iii-11。

[0181] 实施例二十五 制备器件 OLED-5

[0182] 按照实施例二十三中方法制备 OLED-5,将材料 ii-4 改为 iii-11。

[0183] 器件 4-5 的性能详见表 2:

[0184]

器件编号	器件结构	发光波长 (nm)	色坐标		起亮电压(V)
			X	y	

[0185]

OLED-4	ITO/NPB (50nm) / iii-11 (50nm) /Mg:Ag/ Ag	496	0.23	0.48	2.5
OLED-5	ITO/NPB (50nm) /Alq ₃ (30nm) /iii-11 (20nm) / Mg:Ag/Ag	510	0.31	0.51	2.9
OLED-3	ITO/MPB (50nm) /Alq ₃ (50nm) /Mg:Ag/Ag	520	0.34	0.53	3.0

[0186] 由表 2 可以看出,器件 OLED-4 的起亮电压为 2.5V,比比例器件 OLED-3 的起亮电压 3.0V 降低了 17%。通过飞行时间法 (TOF) 测量了该材料的电子迁移率,结果表明,iii-11 的电子迁移率为 $5.84 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$,比 Alq₃ 的电子迁移率 ($1.4 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) 高约两个数量

级。

[0187] 以上结果表明,本发明的新型有机材料在有机电致发光器件中可以优选用作电子传输层。

[0188] 尽管结合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和附图,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。

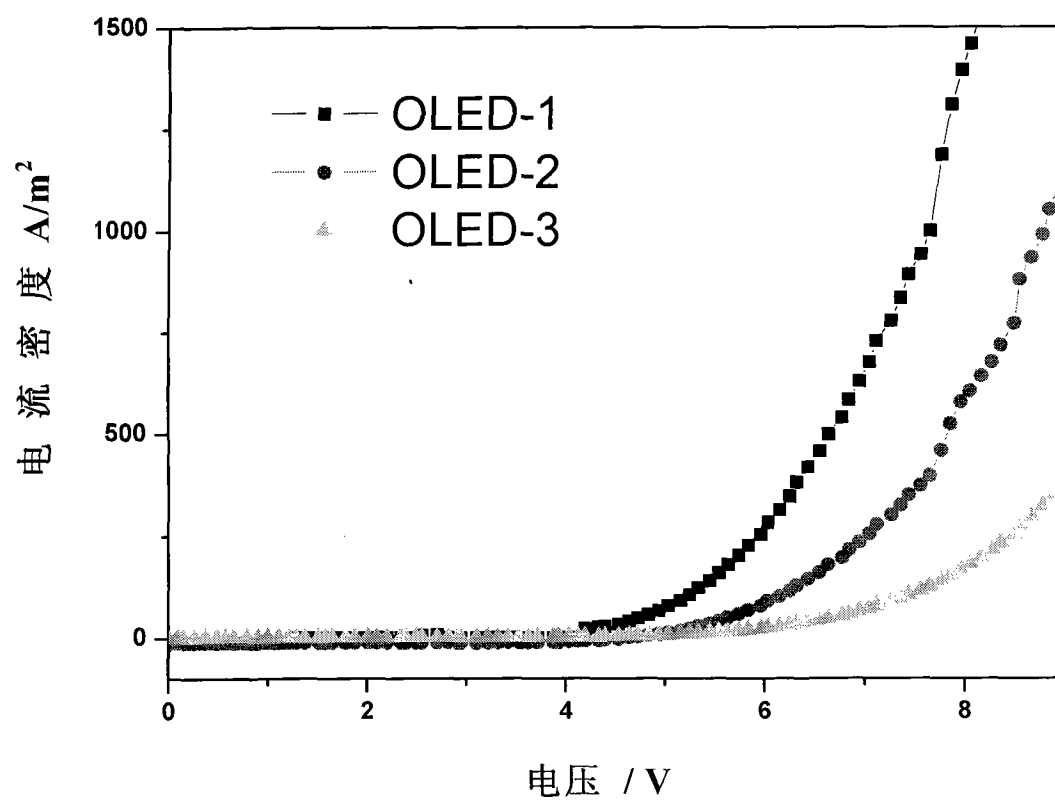


图 1

专利名称(译)	一种有机材料及其在有机电致发光器件中的应用		
公开(公告)号	CN101265258B	公开(公告)日	2011-03-30
申请号	CN200810104835.6	申请日	2008-04-24
[标]申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司 昆山维信诺显示技术有限公司		
申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司 昆山维信诺显示技术有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	清华大学 北京维信诺科技有限公司 昆山维信诺显示技术有限公司		
[标]发明人	邱勇 李银奎 乔娟 唐凌天 段炼		
发明人	邱勇 李银奎 乔娟 唐凌天 段炼		
IPC分类号	H01L51/54 C07D417/14 H01L51/50 C07D413/14 C09K11/06		
其他公开文献	CN101265258A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机材料和包含该材料的有机电致发光器件。该材料的结构通式如下所示，其中R1-R4分别独立地选自H原子、烷基、取代或未取代的芳香基团，R1和R2可以互相连接成环，R3和R4可以互相连接成环；X1、X2和Y分别独立地选自氧或硫；Ar1和Ar2分别独立地选自含6-30个碳原子的芳香基团或稠环芳香基团。本发明的有机材料在有机电致发光器件中可用作电子传输层。

