

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/50 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810246337.5

[43] 公开日 2009年6月24日

[11] 公开号 CN 101463251A

[22] 申请日 2008.12.31

[21] 申请号 200810246337.5

[71] 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌珞珈山

[72] 发明人 杨楚罗 陶友田 秦金贵

[74] 专利代理机构 武汉华旭知识产权事务所

代理人 刘 荣

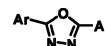
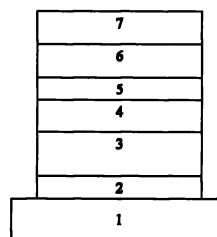
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

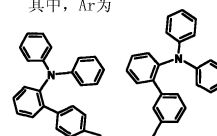
一种具有双极载流子传输性能的电致磷光主体材料及其应用

[57] 摘要

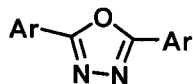
本发明公开了一种具有双极载流子传输性能的电致磷光主体材料，该主体材料为含具有空穴传输性能的二苯胺单元和具有电子传输性能的噁二唑单元的化合物，其结构通式为右式，本发明的化合物合成方法简单，适于广泛应用。本发明将该类化合物作为具有双极载流子传输性能的发光层主体材料制作的电致磷光器件，深红色和绿色磷光器件的电致发光性能都非常好，可广泛应用于有机电致发光领域。



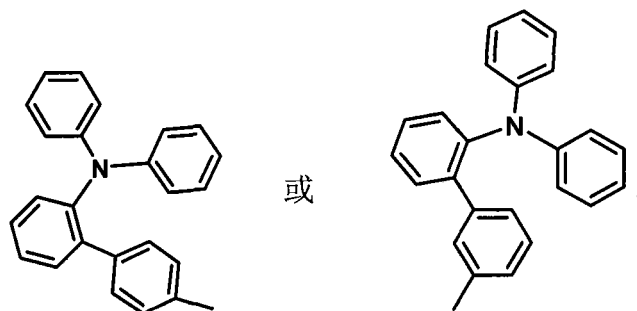
其中，Ar为



1. 一种具有双极载流子传输性能的电致磷光主体材料，其特征在于该主体材料为含具有空穴传输性能的二苯胺单元和具有电子传输性能的噁二唑单元的化合物，其结构通式为：



其中，Ar 为



2. 如权利要求1所述的化合物作为具有双极载流子传输性能的电致磷光主体材料的应用。
3. 一种电致发光器件，包括玻璃、附着在玻璃上的导电玻璃衬底层，与导电玻璃衬底层贴合的空穴注入层，与空穴注入层贴合的空穴传输层，与空穴传输层贴合的发光层，与发光层贴合的空穴阻挡层，与空穴阻挡层贴合的电子传输层，与电子传输层贴合的阴极层，其特征在于：所述发光层含有权利要求1所述的化合物。
4. 根据权利要求3所述的电致发光器件，其特征在于：发光层由主体材料和作为客体的掺杂材料组成，发光层的主体材料为如权利要求1所述的化合物。
5. 根据权利要求4所述的电致发光器件，其特征在于：掺杂材料为 $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ 或 $\text{Ir}(\text{piq})_2(\text{acac})$ 。

一种具有双极载流子传输性能的电致磷光主体材料及其应用

技术领域

本发明涉及有机电致发光材料领域，具体涉及一种具有双极载流子传输性能的材料及其做为电致磷光主体在电致发光领域的应用。

背景技术

自1987年柯达公司 C. W. Tang 等人首次报道通过真空蒸镀方法制备出以 Alq₃ 为发光材料的双层器件结构以来，有机电致发光就得到了人们的极大关注。

有机电致发光可以分为荧光和磷光电致发光。根据自旋量子统计理论，单重态激子和三重态激子的形成概率比例是 1:3，即单重态激子仅占“电子-空穴对”的 25%。因此，来自于单重态激子的辐射跃迁的荧光就只占到总输入能量的 25%，而磷光材料的电致发光就可以利用全部激子的能量，因而具有更大的优越性。

现在的磷光电致发光器件中大多采用主客体结构，即将磷光发射物质以一定的浓度掺杂在主体物质中，以避免三重态-三重态的湮灭，提高磷光发射效率。

1999年 Forrest 和 Thompson 等[M A Baldo, S Lamansky, P. E. Burroes, M E Thompson, S. R. Forrest. *Appl Phys Let*, **1999**, **75**, 4.]将绿色磷光材料 Ir(ppy)₃ 以 6wt% 的浓度掺杂在 4,4'-N,N'-二吡啶-联苯(CBP)的主体材料中，并引入了空穴阻挡层材料 2,9-二甲基 4,7-二苯基-1,10-邻菲罗啉 (BCP)，获得的绿光 OLED 最大外量子效率达 8%，功率效率达 31 lm/W，均大大超过电致荧光发光器件，立即引起人们对重金属配合物发光材料的广泛关注。

2000年Forrest(Adachi, Chihaya Baldo, Marc A. Forrest, Stephen R. Thompson, Mark E., *Appl Phys Let*, **2000**, **77**, 904.) 等将Ir(ppy)₃掺杂在电子传输型的主体3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯基-1,2,4-三氮唑 (TAZ)中，获得器件最大功率效率达40±2 lm/W。

2003年Y T Tao 等(Y.-J. Su, H.-L. Huang, C.-L. Li, C.-H. Chien, Y.-T. Tao, P.-T. Chou, S. Datta, R.-S. Liu, *Adv. Mater*, **2003**, **15**, 884.)报导了红光铱配合物 (piq)₂Ir(acac)，将其掺杂在主体CBP中制备的器件最大外量子效率达9.71%，外量子效率为9.21%时的电流效率和功率效率分别为8.22 cd/A和2.34 lm/W。

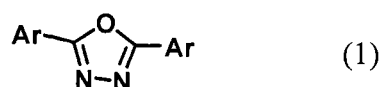
近年来，关于双极载流子传输的主体材料也有报道。Lee等(Lee, Jiun-Haw; Tsai, Hsin-Hun; Leung, Man-Kit; Yang, Chih-Chiang; Chao, Chun-Chieh. *Applied*

Physics Letters, 2007, 90, 243501.), 将Ir(ppy)₃以9wt%的浓度掺杂在具有双极传输的噁二唑类主体材料2,2'-二-[5-苯基-2-(1,3,4)-噁二唑基]-联苯(OXD)中,器件的电流效率在亮度为1000 cd/m²时为24cd/A,略小于以CBP为主体的器件。发明专利[公开号:CN101274916]的几种三苯胺单元中,与噁二唑相连的苯基均处于三苯胺基团其中一个苯环的对位,其空间位阻作用较小,三线态能级不够高,将这几种三苯胺单元与噁二唑单元相连得到的化合物作为主体材料来制备的磷光器件,其深红色磷光电致发光性能不够高。

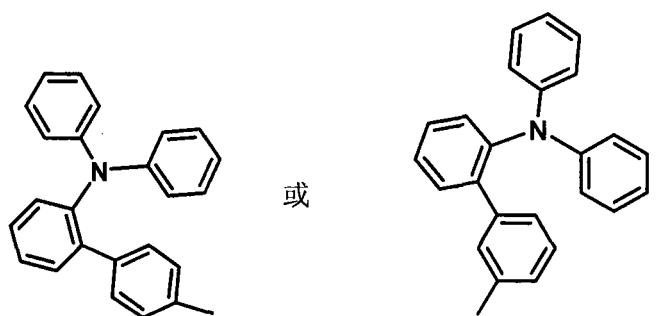
发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的不足,提供一种具有双极载流子传输性能的化合物及其应用,所述化合物作为电致磷光发光层主体材料制备的器件具有非常好的性能和效果。

为实现上述目的,本发明采用的技术方案是:一种具有双极载流子传输性能的电致磷光主体材料,该主体材料为含具有空穴传输性能的二苯胺单元和具有电子传输性能的噁二唑单元的化合物,其结构通式为:



其中, Ar 为



即 Ar 为 4-(2'-三苯胺)-苯基或 3-(2'-三苯胺)-苯基,且通式(1)中两个 Ar 基团相同。

所述化合物可以作为具有双极载流子传输性能的电致磷光主体材料。

本发明的电致发光器件,包括玻璃、附着在玻璃上的导电玻璃衬底层,与导电玻璃衬底层贴合的空穴注入层,与空穴注入层贴合的空穴传输层,与空穴传输层贴合的发光层,与发光层贴合的空穴阻挡层,与空穴阻挡层贴合的电子传输层,与电子传输层贴合的阴极层,其中发光层由主体材料和作为客体的掺杂材料组成,发光层的主体材料为式(1)所述的化合物,掺杂材料为常见的具有环金属配体的铱

配合物，如发绿光的 Ir(ppy)_3 或者发红光的 $\text{Ir(piq)}_2(\text{acac})$ ，掺杂比例通常为 2~15wt%，通过实验数据显示： Ir(ppy)_3 的最优掺杂比例为 9 wt%，通式 (1) 中 Ar 为 4-(2'-三苯胺)-苯基时， $\text{Ir(piq)}_2(\text{acac})$ 的最优掺杂比例为 6 wt%，通式 (1) 中 Ar 为 3-(2'-三苯胺)-苯基时， $\text{Ir(piq)}_2(\text{acac})$ 的最优掺杂比例为 8 wt%。

本发明的化合物作为主体材料应用于电致磷光器件中，可获得高效的电致发光性能。本发明中将它们作为红色磷光材料 $(\text{piq})_2\text{Ir(acac)}$ 的主体，将 $\text{Ir(piq)}_2(\text{acac})$ 作为客体制备的红光电致磷光器件，其发射峰值位于 630 nm，最大电流效率达 15.9 cd/A，最大功率效率 16.1 lm/W，最大外量子效率 21.6%，色坐标 CIE 为 (0.68, 0.32)，最大亮度达 25317 cd/m^2 ，这一性能远远高于现有技术中以 CBP 为主体的器件。与发明专利[公开号:CN101274916] 中的三苯胺单元的苯环通过对位与 2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑相连不同，本发明的三苯胺单元中，苯基通过邻位与 2,5-二苯基-1,3,4-噁二唑相连，因此，其空间位阻作用更大，结构更加扭曲，具有更高的三线态能级，可以更有效地抑制磷光器件中能量从客体到主体的倒流，从而使其电致发光性能也远远高于发明专利[公开号:CN101274916]中制备的红光器件。此外，本发明以该类化合物为主体，以 Ir(ppy)_3 为客体制备的绿光电致磷光器件，最大亮度为 48743 cd/m^2 ，最大发光效率可达 70.8 cd/A，最大功率效率达 66.5 lm/W，最大外量子效率达 19.6%，是同类器件中性能最好之一。

附图说明

图 1 为本发明的电致发光器件结构示意图，其中：1. 玻璃和导电玻璃 (ITO) 衬底层 2. 空穴注入层 3. 空穴传输层 4. 发光层 5. 空穴阻挡层 6. 电子传输层 7. 阴极层；

图 2 为本发明的电致发光器件的发射光谱。

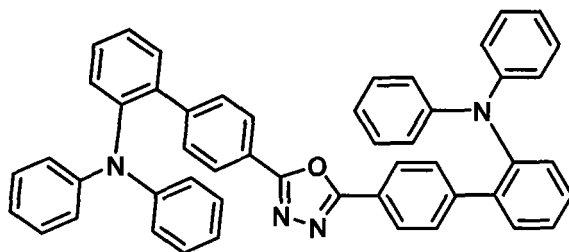
具体实施方式

下面通过具体实施例对本发明作进一步的说明，其目的在于帮助更好的理解本发明的内容，但这些具体实施方案不以任何方式限制本发明的保护范围。

本实施方案所用的原料为已知化合物，可在市场上购得，或可用本领域已知的方法合成。

实施例 1

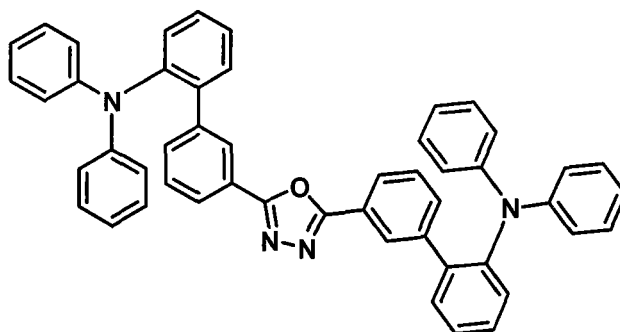
2,5-二(4-2'-三苯胺苯基)-1,3,4-噁二唑(简称为 Host1)的制备



将 0.38 克 2,5-二-(4-溴苯基)-1,3,4-噁二唑和 0.7 克三苯胺-2-硼酸，少许四三苯基磷钼，0.56 克氢氧化钾，10 毫升四氢呋喃，2 毫升水加入 50 毫升烧瓶中，氩气保护回流 24 小时，冷却后二氯甲烷萃取，无水碳酸钠干燥有机相，过滤，旋干。以二氯甲烷：石油醚体积比为 1:1 过柱得产物 0.63 克。产物为浅黄色固体，产率 89%。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ [ppm]:8.06 (d,4H), 7.55 (m, 12H), 7.25~7.27 (m, 8H), 7.07~7.02 (m,12H), MS (EA): *m/e* 708.5 (M⁺)。

实施例 2

2,5-二(3-2'-三苯胺苯基)-1,3,4-噁二唑(简称为 Host2)的制备



采用与实施例 1 相同的步骤可制得 2,5-二(3-2'-三苯胺苯基)-1,3,4-噁二唑，不同之处在于本实施例中是以 2,5-二-(3-溴苯基)-1,3,4-噁二唑为原料。产物为白色粉末，产率 85%。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ [ppm] 7.82 (s, 2H), 7.78 (d, 2H), 7.41~7.37 (m, 10H), 7.29(t, 2H), 7.03(t, 8H), 6.86, (d, 8H), 6.77, (t, 4H). MS (EA): *m/e* 708.1 (M⁺)。

实施例 3

电致磷光器件的制备

如图 1 所示，本发明的双极载流子传输材料作为发光层的电致发光器件，可包括玻璃和导电玻璃 (ITO) 衬底层 1，空穴注入层 2 (三氧化钼 MoO₃)，空穴传输层 3 (4,4'-二(N-苯基-N-萘基)-联苯 NPB)，发光层 4 (本发明具有双极载流子传输性能的主体材料掺杂磷光配合物)，空穴阻挡层 5 (2,9-二甲基-4,7-二苯

基-1,10-邻菲罗啉 BCP), 电子传输层 6 (三-8-羟基喹啉铝 Alq3), 阴极层 7 (氟化锂/铝)。

电致发光器件可按本领域已知方法制作, 如按参考文献 (*Adv. Mater.* 2003, 15, 277.) 公开的方法制作。具体方法为: 在高真空条件下, 在经过清洗的导电玻璃 (ITO) 衬底上依次蒸镀 MoO₃, NPB, 发光层, 10nm 的 BCP, 30nm 的 Alq3, 1nm 的 LiF 和 120nm 的 Al。用该方法制得如图 1 所示的器件, 各种具体的器件结构如下:

器件 1 (D1):

ITO/MoO₃(10nm)/NPB(80nm)/Host1:Ir(ppy)₃(9wt%,20nm)/BCP(10nm)/Alq3(30nm)/LiF(1nm)/Al(120nm)

器件 2 (D2):

ITO/MoO₃(10nm)/NPB(80nm)/Host1: Ir(piq)₂(acac)(6wt%,20nm)/BCP(10nm)/Alq3(30nm)/LiF(1nm)/Al(120nm)

器件 3 (D3):

ITO/MoO₃(10nm)/NPB(80nm)/Host2:Ir(ppy)₃(9wt%,20nm)/BCP(10nm)/Alq3(30nm)/LiF(1nm)/Al(120nm)

器件 4 (D4):

ITO/MoO₃(10nm)/NPB(80nm)/Host2: Ir(piq)₂(acac)(8wt%,20nm)/BCP(10nm)/Alq3(30nm)/LiF(1nm)/Al(120nm)

器件的电流-亮度-电压特性是由带有校正过的硅光电二极管的 Keithley 源测量系统 (Keithley 2400 Sourcemeeter、Keithley 2000 Currentmeter) 完成的, 电致发光光谱是由法国 JY 公司 SPEX CCD3000 光谱仪测量的, 所有测量均在室温大气中完成。

器件的性能数据见下表:

器件	最高亮度 cd/m ²	最高电流效率 cd/A	最高功率效率 lm/W	发光光谱
器件 1	48549	66.8	66.2	见图 2
器件 2	23423	11.5	11.7	见图 2

器件 3	48743	70.8	66.5	-
器件 4	25317	15.9	16.1	-

器件 1 和 3 均发射绿光，所获得的最大电流效率分别为 66.8 和 70.8 cd/A，是目前为止所报导的同类型电致磷光器件中性能比较突出的。器件 2 和 4 均发射饱和红光，其中器件 4 最大外量子效率高达 21.6%，远远高于对比文献的结果(*Adv. Mater.*, **2003**, **15**, 884.)，是目前为止具有相同色纯度时电致磷光性能最好的。因此，与其他材料相比，本发明的材料由于既含具空穴传输性能的二苯胺单元，又含具电子传输性能的噁二唑单元，有利于器件中载流子的平衡，从而降低了器件的起亮电压，获得了高效的电致发光性能，有利于开发高效率、器件结构简单的全彩显示器。

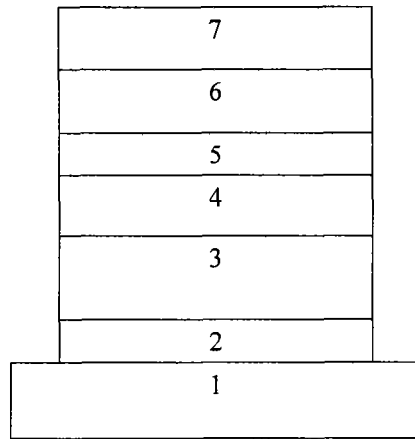


图 1

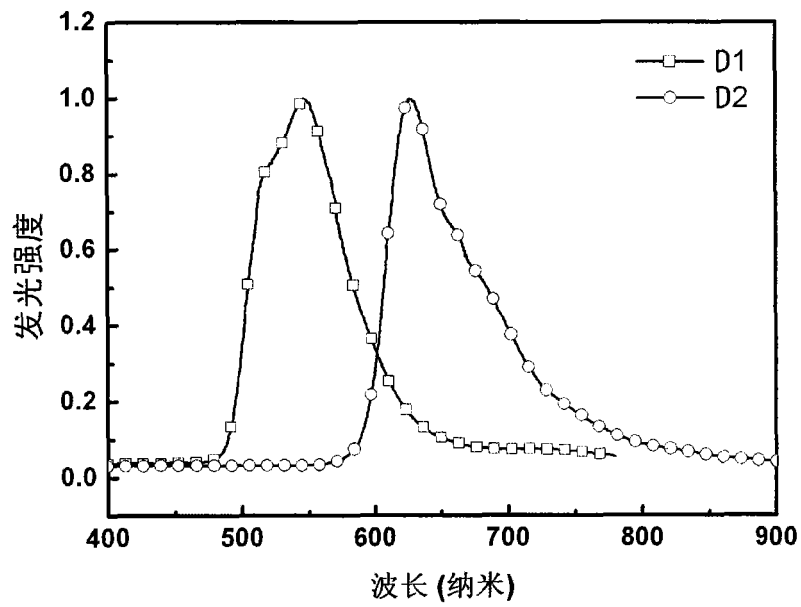


图 2

专利名称(译)	一种具有双极载流子传输性能的电致磷光主体材料及其应用		
公开(公告)号	CN101463251A	公开(公告)日	2009-06-24
申请号	CN200810246337.5	申请日	2008-12-31
[标]申请(专利权)人(译)	武汉大学		
申请(专利权)人(译)	武汉大学		
当前申请(专利权)人(译)	武汉大学		
[标]发明人	杨楚罗 陶友田 秦金贵		
发明人	杨楚罗 陶友田 秦金贵		
IPC分类号	C09K11/06 H01L51/50 H01L51/54		
代理人(译)	刘荣		
其他公开文献	CN101463251B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明公开了一种具有双极载流子传输性能的电致磷光主体材料，该主体材料为含具有空穴传输性能的二苯胺单元和具有电子传输性能的噁二唑单元的化合物，其结构通式为右式，本发明的化合物合成方法简单，适于广泛应用。本发明将该类化合物作为具有双极载流子传输性能的发光层主体材料制作的电致磷光器件，深红色和绿色磷光器件的电致发光性能都非常好，可广泛应用于有机电致发光领域。

