



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101870865 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 27

(21) 申请号 201010173616. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 05. 14

C09K 11/06 (2006. 01)

(71) 申请人 南京邮电大学

C07D 311/96 (2006. 01)

地址 210003 江苏省南京市新模范马路 66 号

H01L 51/54 (2006. 01)

(72) 发明人 黄维 解令海 张龙 谢国华

林宗琼 顾菊芬 赵毅 刘世镛

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 叶连生

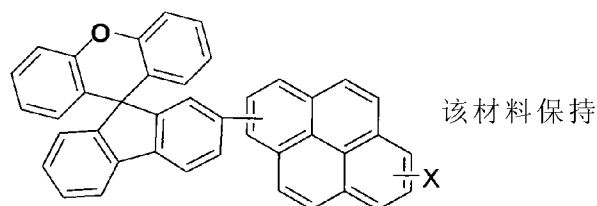
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

(54) 发明名称

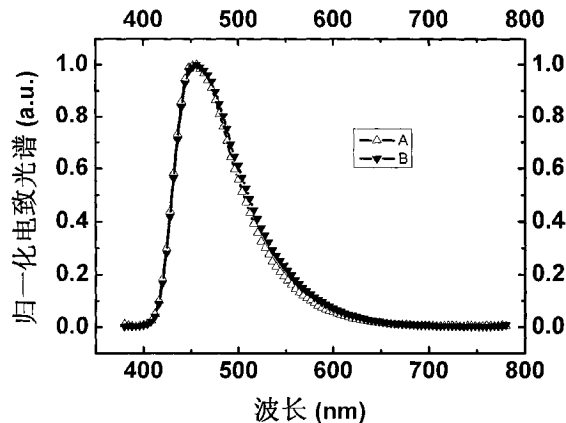
一种螺环取代茚的蓝光半导体材料及其非掺杂电致蓝光器件

(57) 摘要

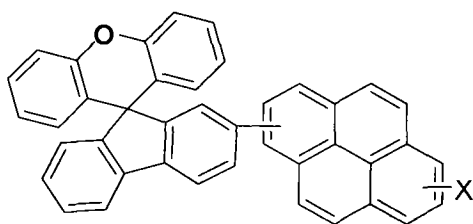
一种螺环取代茚的蓝光半导体材料及其制备和应用方法属于光电材料与有机信息显示科技领域,具体为一种螺环取代茚及其制备方法,并将该类材料应用于有机发光显示等有机电子领域,该材料具有如下结构:



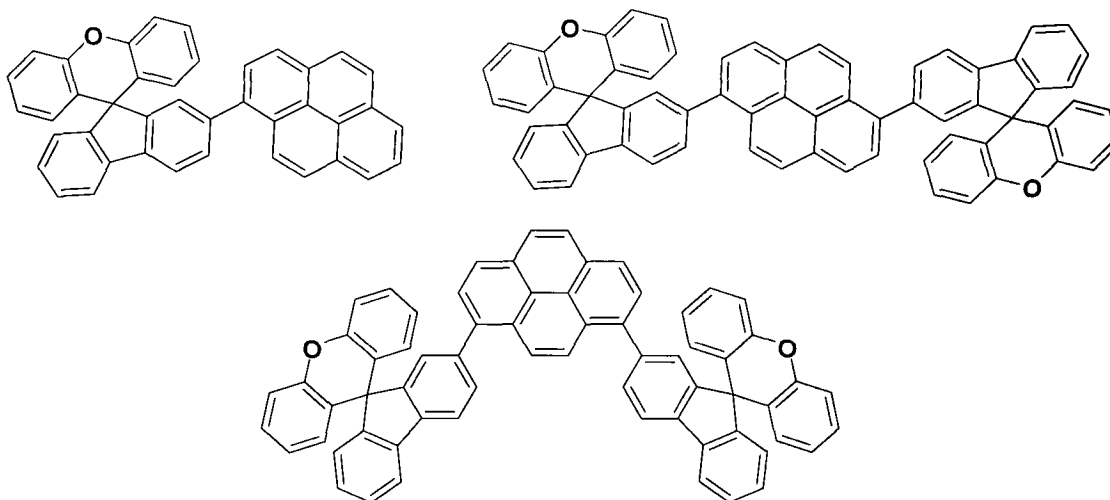
了高热稳定性和玻璃化温度等优点。可以预期,该类材料将成为具有商业化潜力的聚合物蓝光材料。一种非掺杂的蓝光 OLED 器件,包括:阳极、空穴注入缓冲层、空穴注入和传输层、蓝光主体材料、电子传输层和激子阻挡层、电子注入缓冲层和阴极。本发明中通过不断优化器件结构,得到高效的蓝光发射,并通过简化器件结构得到稳定的深蓝光,有望实现商业化。



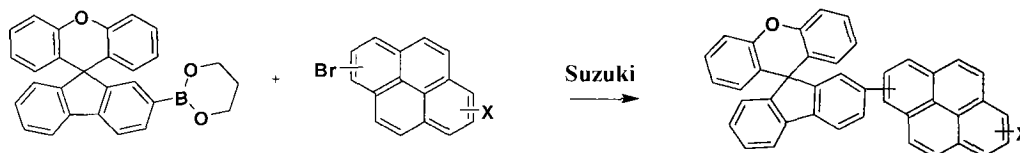
1. 一种螺环取代茈的蓝光半导体材料,其特征在于该材料的中间单元为茈,两边为螺环或氢,该材料具有如下通式结构:



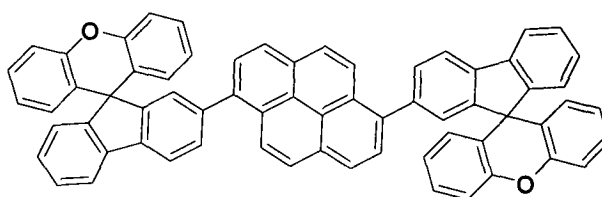
式中:X 为螺茈氧杂蒽或氢,当取代位置不同时,具有如下结构:



2. 一种如权利要求 1 所述螺环取代茈的蓝光半导体材料的制备方法,其特征在于二溴茈单体与螺环芳基单体进行 Suzuki 缩合聚合反应获得,具体反应通式如下:

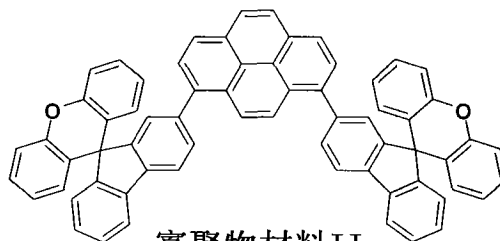


其中,当 1,6-二溴茈与螺环硼酸酯进行 Suzuki 聚合反应获得寡聚物材料 I:



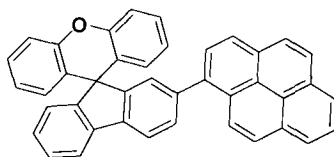
寡聚物材料 I

当 1,8-二溴茈与螺环硼酸酯进行 Suzuki 聚合反应获得寡聚物材料 II:



寡聚物材料II

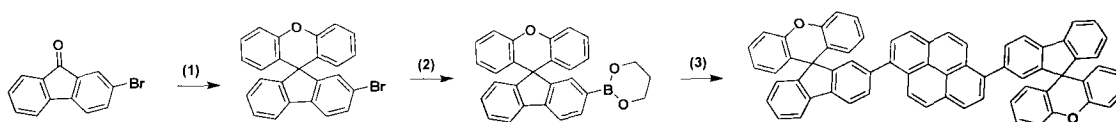
当 1-溴茈与螺环硼酸酯进行 Suzuki 聚合反应获得寡聚物材料 III:



寡聚物材料 III

其中 Suzuki 聚合反应是指钯催化螺环硼酸酯与二溴芘发生碳碳键偶联反应,具体反应条件如下:钯催化剂的用量为 1 至 5mol%;合适的溶剂为弱极性或极性非质子性有机溶剂或其混合溶剂;反应在温度 30 至 150℃;反应时间为 1 至 7 天。

3. 一种如权利要求 2 所述螺环取代芘的蓝光半导体材料的制备方法,其特征在于制备寡聚物材料 I 的单体中,螺环硼酸酯单体通过三步反应制备得到,具体如下:



步骤 1. 2-溴芴酮与苯酚反应生成 2-溴螺环,具体为 2-溴芴酮与苯酚在氮气保护下,在避光的条件下,以甲基磺酸为催化剂,150℃下反应得到;

步骤 2. 2-溴螺环硼酸酯的制备,具体为 2-溴螺环在正丁基锂和正丁基硼酸酯的作用下首先生成硼酸,然后与 1,3-丙二醇在甲苯中回流得到。

步骤 3. 2-溴螺环硼酸酯与 1,6-二溴芘制备寡聚物材料 I 的反应,具体为 2-溴螺环硼酸酯与 1,6-二溴芘在无水无氧避光的条件下,在钯催化剂的催化下,在碱性条件下,反应 3 天得到。

4. 一种如权利要求 1 所述的螺环取代芘的蓝光半导体材料的应用,其特征在于该材料应用于发光二极管器件,其中发光二极管器件的结构为透明阳极/发光层/电子注入层/阴极,其中,螺环取代芘作为发光层。

一种螺环取代芘的蓝光半导体材料及其非掺杂电致蓝光器件

技术领域

[0001] 本发明属于有机光电材料技术领域。具体涉及一种螺环取代芘的蓝光半导体材料及其制备方法,以及这一材料在非掺杂有机电致蓝光器件方面的应用。

技术背景

[0002] 自 1987 年美国柯达公司 Tang 研究小组 [Tang, C. W. ;Van Slyke, S. A. Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913.] 和 1990 年英国剑桥大学 [Burroughes, J. H. ;Bradley, D. D. C. ;Brown, A. B. ;Marks, R. N. ;Mackay, K. ;Friend, R. H. ;Burn, P. L. ;Holmes, A. B. Nature 1990, 347, 539.] 分别发表了以有机和聚合物荧光材料制成薄膜型有机电致发光器件 (Organic Light-emitting Diodes) 和聚合物发光二极管 (Polymeric Light-emitting Diodes) 以来,有机平板显示成为继液晶显示之后的又一代市场化的显示产品。

[0003] 为了实现全彩平板显示和固体照明技术,各种高效的红、绿有机电致发光材料不断地被研发出来。相比较而言,蓝光材料在效率,色纯度和寿命等方面还比较滞后。蓝光 OLED 器件可以分为电致磷光和电致荧光两类。虽然前者可以达到接近 100% 的内量子效率,但是很少能达到深蓝发光。高效率的主客体荧光蓝光器件需要很精确的掺杂共蒸发技术,由于色纯度对掺杂的浓度很敏感,掺杂的精度必须控制在 $\pm 0.5\text{wt}\%$ 范围之内。掺杂体系的另一个致命的缺点就是相分离,从而导致器件在长时间或高电压条件下,光谱不稳定。因此,非掺杂蓝光材料和器件相比较而言具有一定的优势,虽然在器件性能上还不如磷光和掺杂荧光体系。

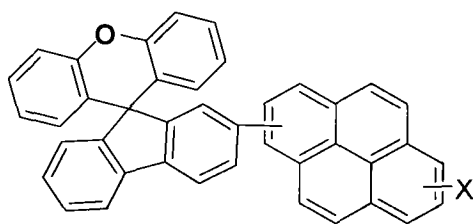
[0004] π 共轭多环芳香烃 (PAHs) 常用来作为非掺杂蓝光材料。基于蒽的主体材料可以得到饱和的深蓝光, CIE (Commission International de l'Éclairage) 坐标接近于 NTSC (National Television System Committee) 标准 (0.14, 0.08), 但是器件效率普遍较低,很少有超过 5cd/A 的。另一类是基于芘及其衍生物的非掺杂蓝光器件,最大电流效率达到了 7.9cd/A , 但由于聚集和激基复合物发射,通常只能发天蓝或蓝绿色的光,很难达到深蓝。

发明内容

[0005] 技术问题:本发明的目的在于提出一种螺环取代芘的蓝光半导体材料及其制备方法,以及这一材料在非掺杂有机电致蓝光器件方面的应用。

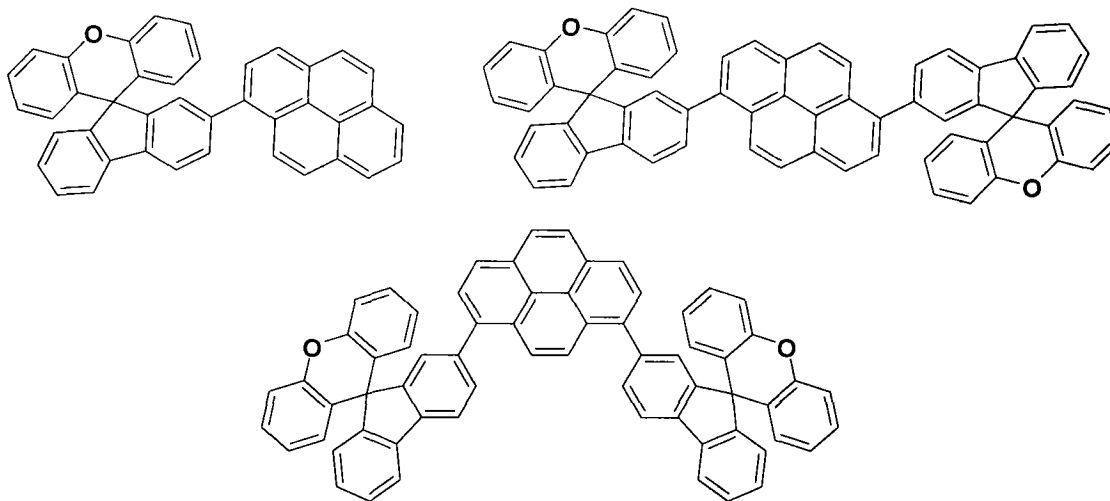
[0006] 技术方案:本发明的螺环取代芘的蓝光半导体材料的中间单元为芘,两边为螺环或氢,该材料具有如下通式结构:

[0007]



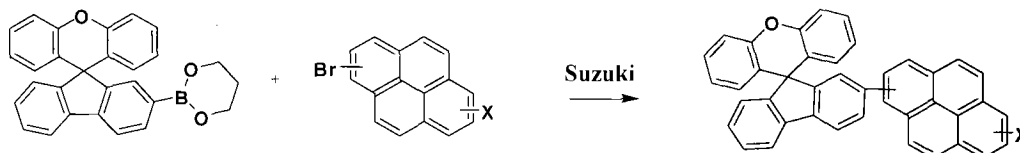
[0008] 式中 :X 为螺茚氧杂蒽或氢,当取代位置不同时,具有如下结构:

[0009]



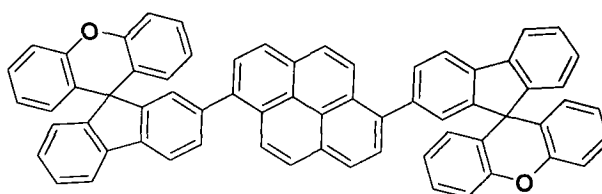
[0010] 本发明的螺环取代茚的蓝光半导体材料的制备方法为:二溴茚单体与螺环芳基单体进行 Suzuki 缩合聚合反应获得,具体反应通式如下:

[0011]



[0012] 其中,当 1,6- 二溴茚与螺环硼酸酯进行 Suzuki 聚合反应获得寡聚物材料 I:

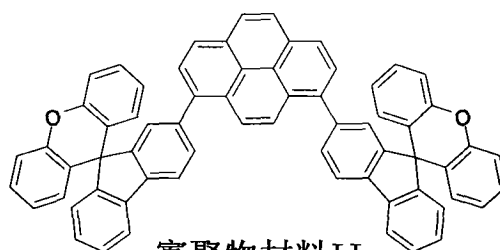
[0013]



寡聚物材料I

[0014] 当 1,8- 二溴茚与螺环硼酸酯进行 Suzuki 聚合反应获得寡聚物材料 II:

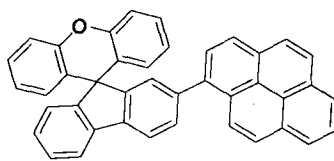
[0015]



寡聚物材料II

[0016] 当 1- 溴芘与螺环硼酸酯进行 Suzuki 聚合反应获得寡聚物材料 III :

[0017]

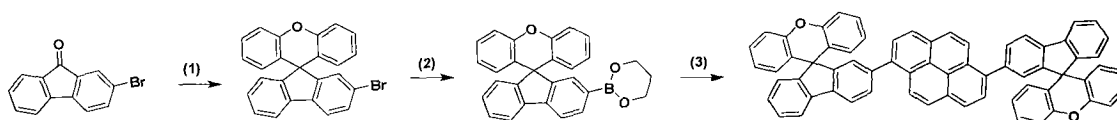


寡聚物材料 III

[0018] 其中 Suzuki 聚合反应是指钯催化螺环硼酸酯与二溴芘发生碳碳键偶联反应, 具体反应条件如下: 钯催化剂的用量为 1 至 5mol%; 合适的溶剂为弱极性或极性非质子性有机溶剂或其混合溶剂; 反应在温度 30 至 150℃; 反应时间为 1 至 7 天。

[0019] 制备寡聚物材料 I 的单体中, 螺环硼酸酯单体通过三步反应制备得到, 具体如下:

[0020]



[0021] 步骤 1. 2- 溴芴酮与苯酚反应生成 2- 溴螺环, 具体为 2- 溴芴酮与苯酚在氮气保护下, 在避光的条件下, 以甲基磺酸为催化剂, 150℃ 下反应得到;

[0022] 步骤 2. 2- 溴螺环硼酸酯的制备, 具体为 2- 溴螺环在正丁基锂和正丁基硼酸酯的作用下首先生成硼酸, 然后与 1,3- 丙二醇在甲苯中回流得到。

[0023] 步骤 3. 2- 溴螺环硼酸酯与 1,6- 二溴芘制备寡聚物材料 I 的反应, 具体为 2- 溴螺环硼酸酯与 1,6- 二溴芘在无水无氧避光的条件下, 在钯催化剂的催化下, 在碱性条件下, 反应 3 天得到。

[0024] 该材料应用于发光二极管器件, 其中发光二极管器件的结构为透明阳极 / 发光层 / 电子注入层 / 阴极, 其中, 螺环取代芘作为发光层。

[0025] 有益效果: 通过元素分析、核磁共振 (NMR)、气质联机 (GCMS)、基质辅助激光解析时间飞行质谱 (MALDI-TOF-MS)、表征了寡聚物材料结构, 通过热重分析和差热分析测试了材料的热稳定性, 通过循环伏安法表征了它们的电化学性质。

[0026] 其中该类材料的热重分析和差热分析测试, 表现出了良好的热稳定性; 循环伏安法表征的电化学性质表明氧化电势没有明显改变, 保持了螺环取代芘的蓝光半导体材料良好的电致发光能力。因此, 该类材料可以作为高效的稳定蓝光主体材料。

[0027] 本发明的主要优点在于:

[0028] 1. 合成步骤简单、条件温和;

[0029] 2. 保持了高热稳定性和玻璃化温度。

[0030] 3. 器件具有很好的发光效率和很好的色坐标。

附图说明

[0031] 有关本发明的详细说明及技术内容, 现配合附图说明如下:

[0032] 图 1 寡聚物材料 I 的核磁谱图,

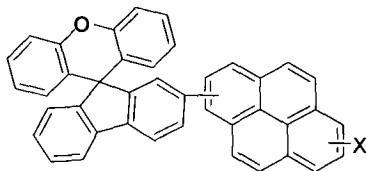
[0033] 图 2 寡聚物材料 I 的热损失图,

[0034] 图 3 寡聚物材料 I 在 5000cd/m² 亮度下归一化的 EL 光谱。

具体实施方式

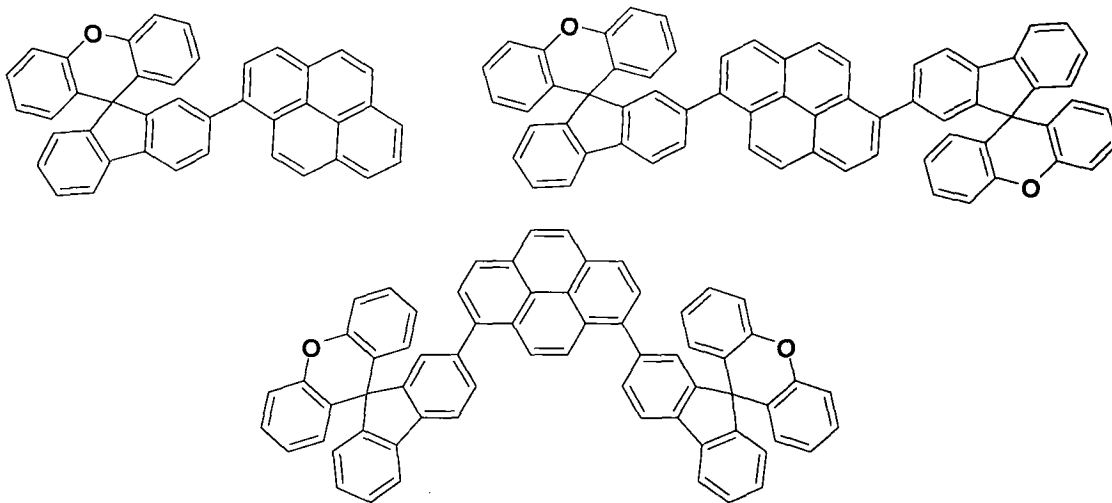
[0035] 一种螺环取代茈, 材料的中间单元为茈两边为螺环或氢, 该材料具有如下通式结构:

[0036]



[0037] 式中: X 为螺二茈氧杂蒽或氢, 当取代位置不同时, 具有如下结构:

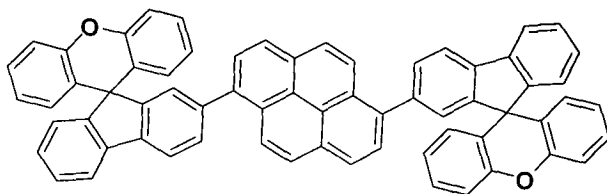
[0038]



[0039] 在螺环取代茈的蓝光半导体材料中, 当基团位置改变时化合物的性质相同或者不同;

[0040] 当螺环取代茈的蓝光半导体材料中 X 为螺二茈氧杂蒽, 取代基位置为 1, 6 位时, 具有如下结构:

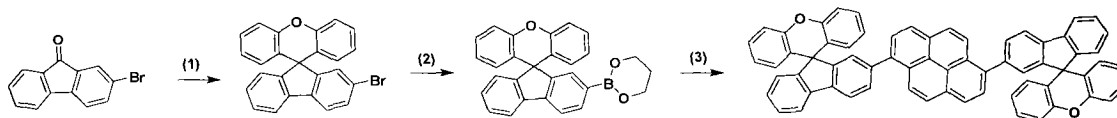
[0041]



寡聚物材料 I

[0042] 在螺环取代茈的蓝光半导体材料的制备方法中, 关键通过 Suzuki 反应进行 C-C 偶联, 以聚合物材料 I 为例, 反应具体如下:

[0043]



[0044] 其反应条件具体是通过:

[0045] 步骤 (1) 2-溴茈酮与苯酚反应制备 2-溴螺二茈氧杂蒽, 具体为 2-二溴茈酮在甲

基磺酸催化下,与苯酚在 150℃ 的温度下反应过夜得到;

[0046] 步骤 (2) 2- 溴螺二茛氧杂蒽制备其硼酸酯,具体为 2- 溴螺二茛氧杂蒽与正丁基锂和正丁基硼酸酯反应制得其硼酸,然后硼酸与 1,3- 丙二醇在甲苯中回流过夜得到其硼酸酯;

[0047] 步骤 (3) Suzuki 偶联反应将 1,6- 二溴茛与 2- 溴螺二茛氧杂蒽的硼酸酯偶联,具体为 1,6- 二溴茛与 2- 溴螺二茛氧杂蒽的硼酸酯比例为 1 : 2.5,钯催化剂 5mol%,溶剂四氢呋喃 / 甲苯,温度 90℃,避光反应 48 小时。

[0048] 为了更好地理解本发明专利的内容,下面通过具体的实例来进一步说明本发明的技术方案。但这些实施实例并不限制本发明。

[0049] 实施实例按以下步骤进行:

[0050] 实施实例 1、2- 溴螺 [茛 -9,9' - 氧杂蒽]

[0051] 取一个 100mL 的单颈瓶,将 2- 溴茛酮 (5g,19.3mmol,1equiv) 和苯酚 (18g,191.4mmol,10equiv) 加入,并将甲烷磺酸 (5.0mL,7.41g,77.2mmol,d = 1.48g/mL,4equiv) 加入,在无水无氧的条件下,加热搅拌,在 140℃ 下反应 24 小时。反应结束后,冷却反应,搅拌下加入水和二氯甲烷,萃取,减压旋蒸,得到粗产物用乙酸乙酯重结晶纯化,干燥得到产物 5.70g,收率为 72%。GC-MS(EI-m/z):410(M⁺)。

[0052] 实施实例 2、2- 螺 [茛 -9,9' - 氧杂蒽] 硼酸酯

[0053] 取干燥过 2- 溴螺 [茛 -9,9' - 氧杂蒽] (16.45g,40mmol) 的直接溶解在无水无氧 THF (200mL) 中,用干冰 / 丙酮冷却后,用注射器将正丁基锂 (1.6M 的正己烷溶液) (25mL,40mmol) 逐滴打入体系中,体系在 -78℃ 下继续搅拌 1.5h。将三硼酸正丁酯 (35.7g,190mmol) 一次性迅速用注射器打入体系中,体系在 -78℃ 下继续搅拌 1.5h 后,体系温度慢慢升至室温继续反应 24 小时。加入 2M 盐酸 (300mL) 酸化 5 小时,分液,水相用二氯甲烷或者乙醚萃取,合并的有机相用无水硫酸镁干燥后,旋蒸除掉溶剂。加入甲苯 (200mL) 和 1,3- 丙二醇 (15.22g,200mmol),120℃ 回流一夜后,用水分液,水相用二氯甲烷洗三次,合并的有机相用无水硫酸镁干燥后,旋蒸除掉溶剂,用石油醚 / 乙酸乙酯 (10 : 1) 为洗脱剂柱层析后得到白色固体 (9.99g,60%)。GC-MS(EI-m/z):416(M⁺)。

[0054] 实施实例 3、1,6- 二 (螺 [茛 -9,9' - 氧杂蒽]-2- 基) 茛

[0055] 取 1,6- 二 溴 茛 (1.08g,3mmol) 和 螺 [茛 -9,9' - 氧 杂 蒽] 硼 酸 酯 (3.00g,7.2mmol) 混合溶解于 100ml 甲苯和四氢呋喃的混合溶剂中,加入催化剂 Pd(PPh₃)₄ (5mol%)。避光通氮气,用注射器注入 K₂CO₃ (6mL,2mol/L) 溶液,在 90℃ 的条件下反应 48 小时,加入水淬灭反应,使用 CHCl₃ 萃取有机层,用无水硫酸镁干燥,旋蒸浓缩除去溶剂,用 THF 重结晶后得到白色固体 (1.63g,63%)。MALDI-TOF-MS(m/z):863.44(M⁺)。

[0056] 实施实例 4、1,8- 二 (螺 [茛 -9,9' - 氧杂蒽]-2- 基) 茛

[0057] 取 1,8- 二 溴 茛 (1.08g,3mmol) 和 螺 [茛 -9,9' - 氧 杂 蒽] 硼 酸 酯 (3.00g,7.2mmol) 混合溶解于 100ml 甲苯和四氢呋喃的混合溶剂中,加入催化剂 Pd(PPh₃)₄ (5mol%)。避光通氮气,用注射器注入 K₂CO₃ (6mL,2mol/L) 溶液,在 90℃ 的条件下反应 48 小时,加入水淬灭反应,使用 CHCl₃ 萃取有机层,用无水硫酸镁干燥,旋蒸浓缩除去溶剂,用 THF 重结晶后得到白色固体 (1.68g,65%)。MALDI-TOF-MS(m/z):863.41(M⁺)。

[0058] 实施实例 5、1- 螺 [茛 -9,9' - 氧杂蒽]-2- 基茛

[0059] 取 1- 溴芘 (0.843g, 3mmol) 和螺 [芴 -9,9' - 氧杂蒽] 硼酸酯 (3.00g, 7.2mmol) 混合溶解于 100ml 甲苯和四氢呋喃的混合溶剂中, 加入催化剂 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (5mol%)。避光通氮气, 用注射器注入 K_2CO_3 (6mL, 2mol/L) 溶液, 在 90℃ 的条件下反应 48 小时, 加入水淬灭反应, 使用 CHCl_3 萃取有机层, 用无水硫酸镁干燥, 旋蒸浓缩除去溶剂, 用石油醚 : 二氯甲烷 = 3 : 1 柱层析, 得到白色固体 (1.20g, 75%)。GC-MS (EI-m/z) : 532 (M^+)。

[0060] 实施实例 6

[0061] 本发明提供了一种蓝光 OLED 器件 A, 器件结构为 ITO/MoO_x (2nm) / m-MTDATA (40nm) / NPB (10nm) / SFX-Py-SFX (30nm) / TPBi (40nm) / LiF (1nm) / Al。该器件包括 : 阳极、空穴注入缓冲层、空穴注入和传输层、发射层、电子传输层和激子阻挡层、电子注入缓冲层和阴极。其中阳极选用 ITO, 空穴注入缓冲层为 2nm 的 MoO_x, 空穴注入层为 40nm 的 m-MTDATA, 发射层 SFX-Py-SFX 的厚度为 30nm, 电子传输层 TPBi 40nm, 电子注入缓冲层 LiF 为 1nm, 阴极选用 Al。在 6V 和亮度 ~ 260cd m⁻² 下得到最大电流效率 7.4cd/A。亮度 5000cd/m² 下 (8.5V) 的 CIE 坐标是 (0.17, 0.18), 半峰宽为 75nm, 发射峰在 456nm 处, 电流效率达 5.1cd/A。这对于非掺杂深蓝光 OLED 器件来说已经是很高的性能了。

[0062] 实施实例 7

[0063] 本发明简化了器件的结构, 将 m-MTDATA 层去掉, 得到器件 B : ITO/MoO_x (2nm) / NPB (30nm) / DSFXPy (30nm) / TPBi (40nm) / LiF (1nm) / Al。器件 B 在一定的亮度范围内具有稳定的色坐标, 亮度从 200cd/m² 到 5000cd/m² 变化, CIE 坐标基本保持在 (0.17, 0.17 ± 0.01), 这对于全彩显示上具有重要的意义, 并且其光谱很稳定, 有利于实现商业化。

[0064] 以下是器件 A 和器件 B 的 EL 性能,

器件	V _{on} [a] (V)	发射峰 [b]/ FWHM M (nm)	最大亮度(cdm ⁻²)	CIE _{x,y} 坐标 (x, y) [b]	电流效率 (cd A ⁻¹)		功率效率 (lm W ⁻¹)	
					最大	5000 (cd cm ⁻²)	最大	5000 (cd cm ⁻²)
A (实施实例6)	4.06	456/75	25100	(0.17, 0.18)	7.4	5.2	4.1	1.9
B (实施实例7)	3.46	452/75	22500	(0.17, 0.18)	5.5	4.1	3.6	1.6

[0066] [a] 开启电压定义为 log(J) - V 曲线的拐点。[b] 在亮度为 5000cd m⁻² 下测量。

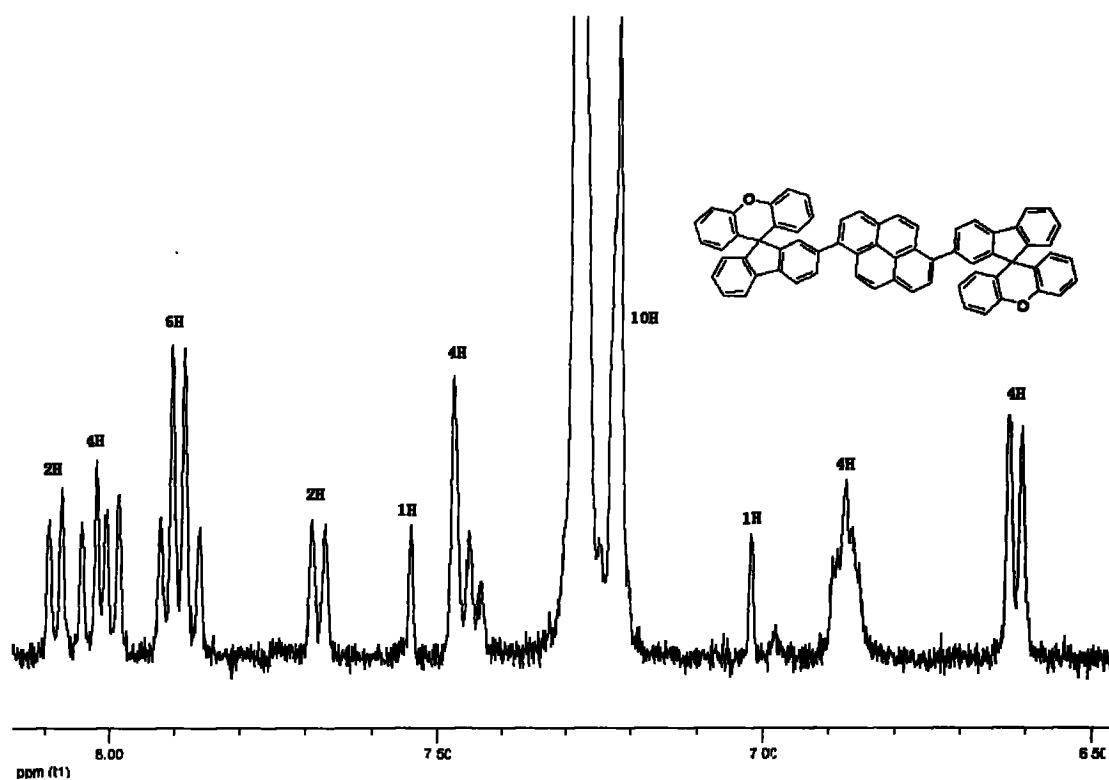


图 1

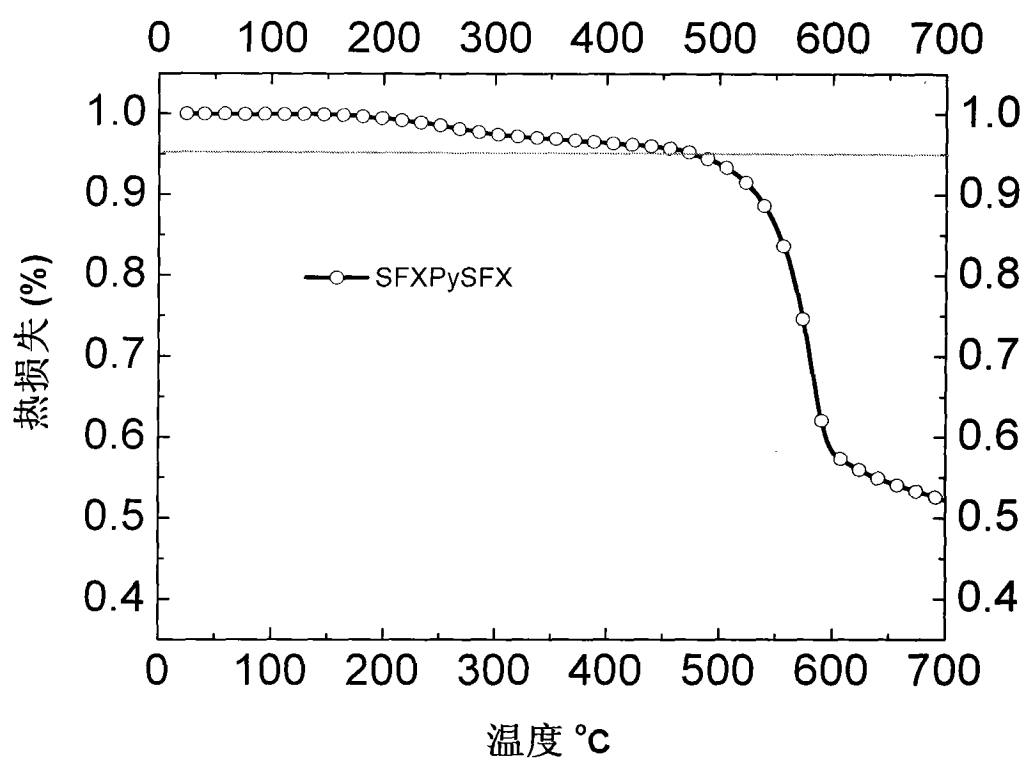


图 2

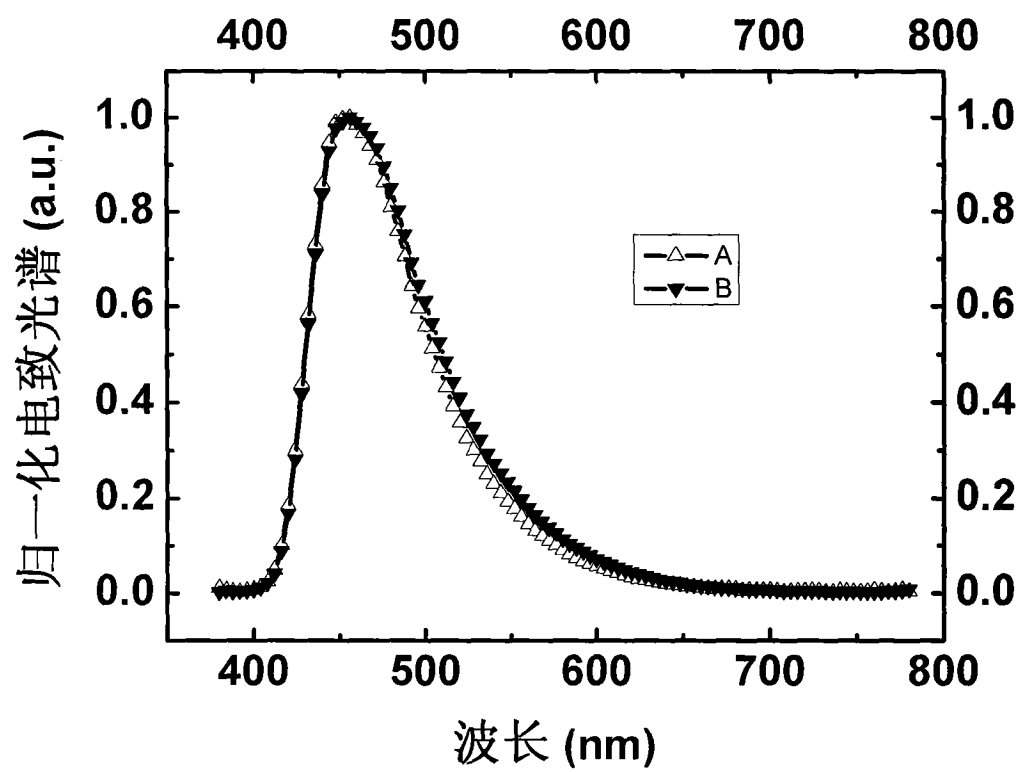
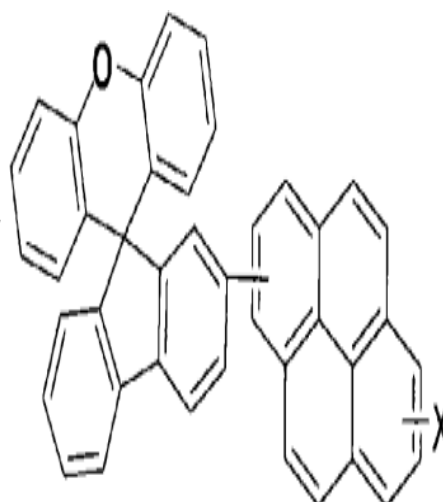


图 3

专利名称(译)	一种螺环取代茚的蓝光半导体材料及其非掺杂电致蓝光器件		
公开(公告)号	CN101870865A	公开(公告)日	2010-10-27
申请号	CN201010173616.0	申请日	2010-05-14
[标]申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
申请(专利权)人(译)	南京邮电大学		
[标]发明人	黄维 解令海 张龙 谢国华 林宗琼 顾菊芬 赵毅 刘世镛		
发明人	黄维 解令海 张龙 谢国华 林宗琼 顾菊芬 赵毅 刘世镛		
IPC分类号	C09K11/06 C07D311/96 H01L51/54		
代理人(译)	叶连生		
其他公开文献	CN101870865B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种螺环取代茚的蓝光半导体材料及其制备和应用方法属于光电材料与有机信息显示科技领域，具体为一种螺环取代茚及其制备方法，并将该类材料应用于有机发光显示等有机电子领域，该材料具有如下结构：该材料保持了高热稳定性和玻璃化温度等优点。可以预期，该类材料将成为具有商业化潜力的聚合物蓝光材料。一种非掺杂的蓝光OLED器件，包括：阳极、空穴注入缓冲层、空穴注入和传输层、蓝光主体材料、电子传输层和激子阻挡层、电子注入缓冲层和阴极。本发明中通过不断优化器件结构，得到高效的蓝光发射，并通过简化器件结构得到稳定的深蓝光，有望实现商业化。



该材料保持