



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108359445 A

(43)申请公布日 2018.08.03

(21)申请号 201810422781.1

(22)申请日 2018.05.05

(71)申请人 长春海谱润斯科技有限公司

地址 130000 吉林省长春市北湖科技开发
区盛北大街3333号北湖科技园产业一
期A5栋

(72)发明人 孙可一 蔡辉

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 495/04(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书6页 说明书14页

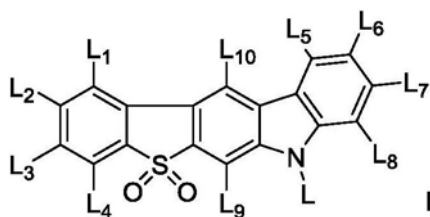
(54)发明名称

一种双极性有机电致发光材料及其有机发
光器件

(57)摘要

本发明提供一种双极性有机电致发光材料及其有机发光器件,属于有机光电材料技术领域。本发明提供的有机电致发光材料结构中含有砷和咔唑的结构,具有双极性传输能力,使得载流子传输平衡,电子与空穴复合发生在发光层,使得器件的发光效率提高。与现有技术相比,将其应用于有机发光器件,特别是作为发光层中的蓝色发光材料使用,具有相对较高的发光效率和较低的驱动电压。

1. 一种双极性有机电致发光材料,其结构通式如I所示:



L_1-L_9 独立的选自氢、 C_1-C_{30} 烷基、取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳胺、取代或未取代的 C_3-C_{30} 杂芳基中的一种;

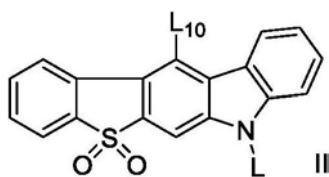
L, L_{10} 独立的选自 C_1-C_{30} 烷基、取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳胺、取代或未取代的 C_3-C_{30} 杂芳基中的一种。

2. 根据权利要求1所述的一种双极性有机电致发光材料的有机电致发光材料,其特征在于,

L_1-L_9 独立的选自氢、取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳基中的一种;

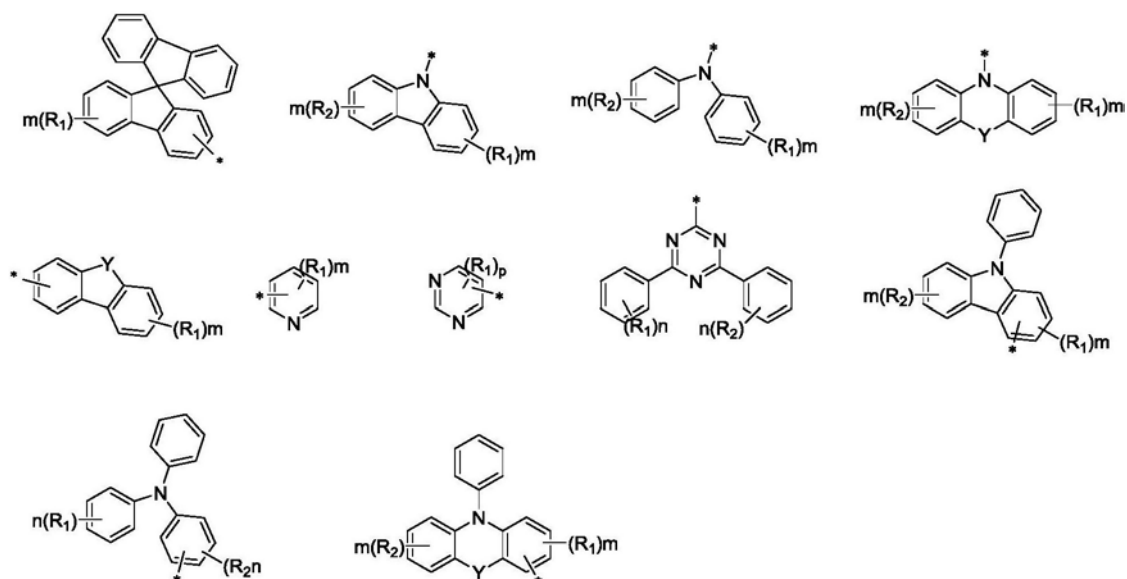
L, L_{10} 独立的选自取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳胺、取代或未取代的 C_3-C_{30} 杂芳基中的一种。

3. 根据权利要求1所述的一种双极性有机电致发光材料的有机电致发光材料,其特征在于,其结构通式如II所示:



L, L_{10} 独立的选自取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳基、取代或未取代的 C_6-C_{30} 芳胺、取代或未取代的 C_3-C_{30} 杂芳基中的一种。

4. 根据权利要求1所述的一种双极性有机电致发光材料的有机电致发光材料,其特征在于, L, L_{10} 独立的选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的苯并菲基、取代或未取代的蒎基、取代或未取代的苊或以下所述基团:



R_1, R_2 独立的选自氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、萘基、蒽基、菲基、芘基、屈基、荧蒽基、茈基、二苯胺基、三苯胺基、咪唑基、联咪唑基、苯并咪唑基、吡啶基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、二甲基吡啶基、二苯基吡啶基、二甲基苄基、二苯基苄基、二苯并噻吩基、二苯并呋喃基、二苯醚基、二苯硫醚基、二苯砜基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基或菲罗啉基；

n 选自 0-5 的整数；

m 选自 0-4 的整数；

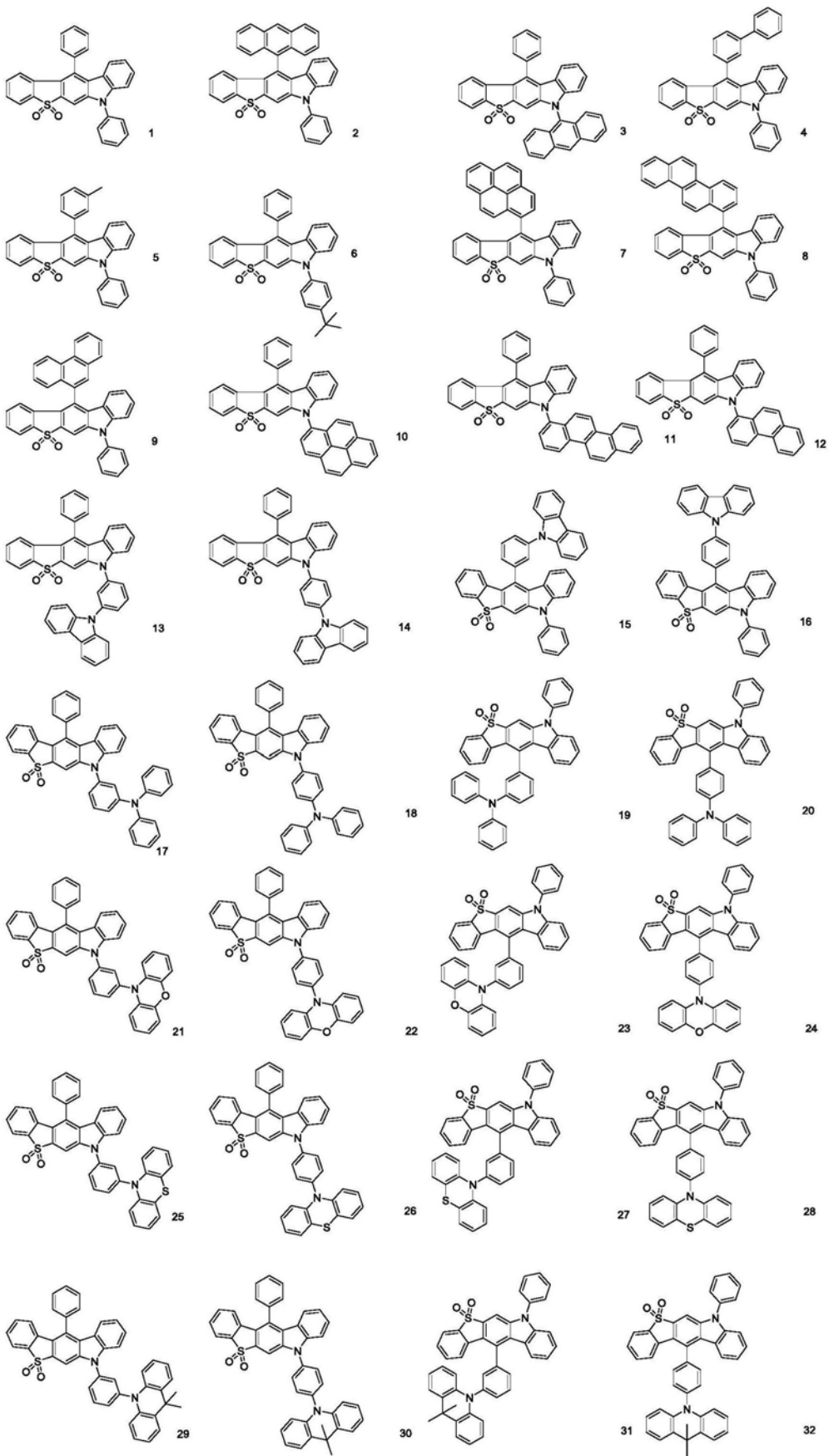
p 选自 0-3 的整数；

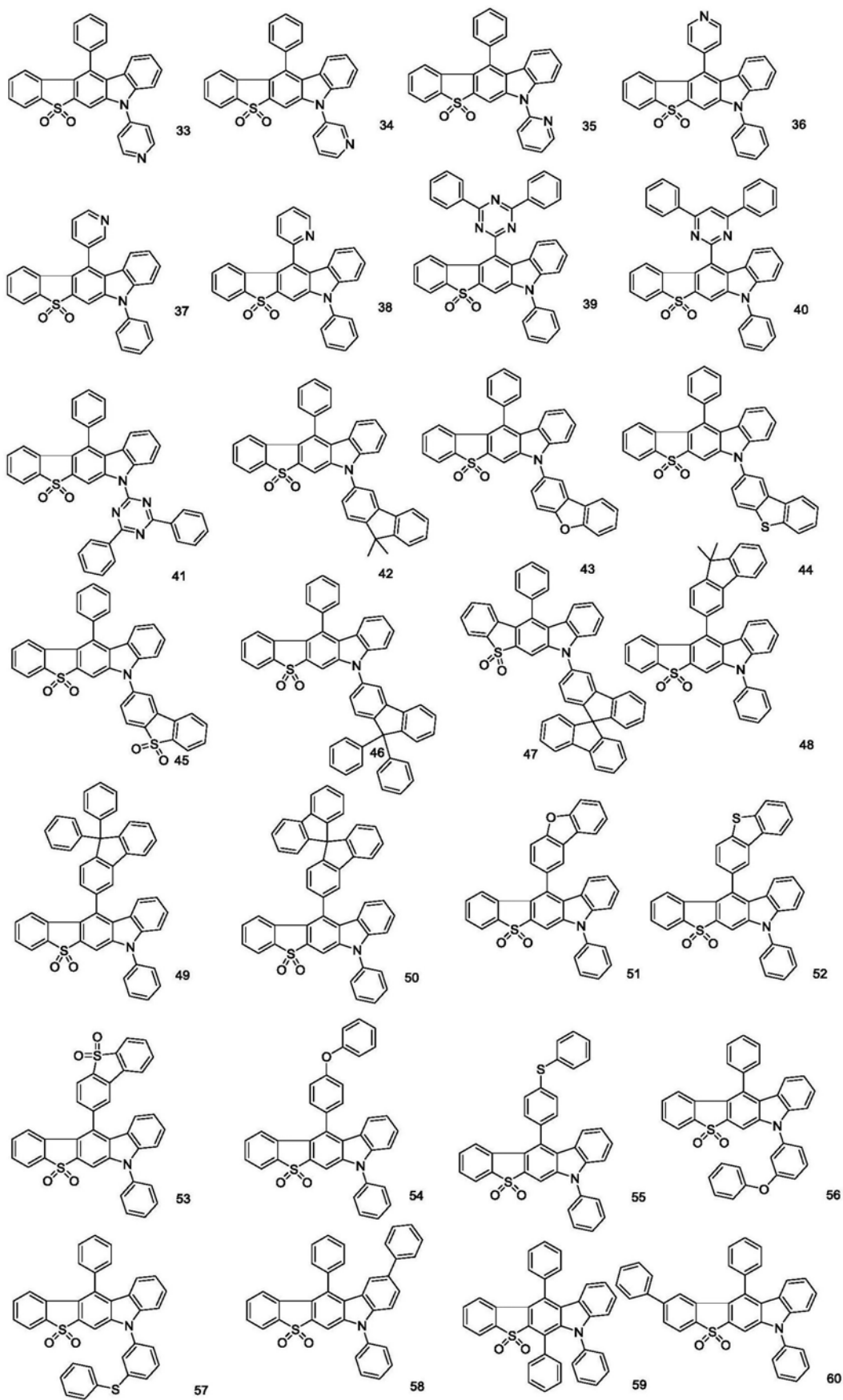
Y 选自 O、S、N (Ph) 或 $C(CH_3)_2$ ；

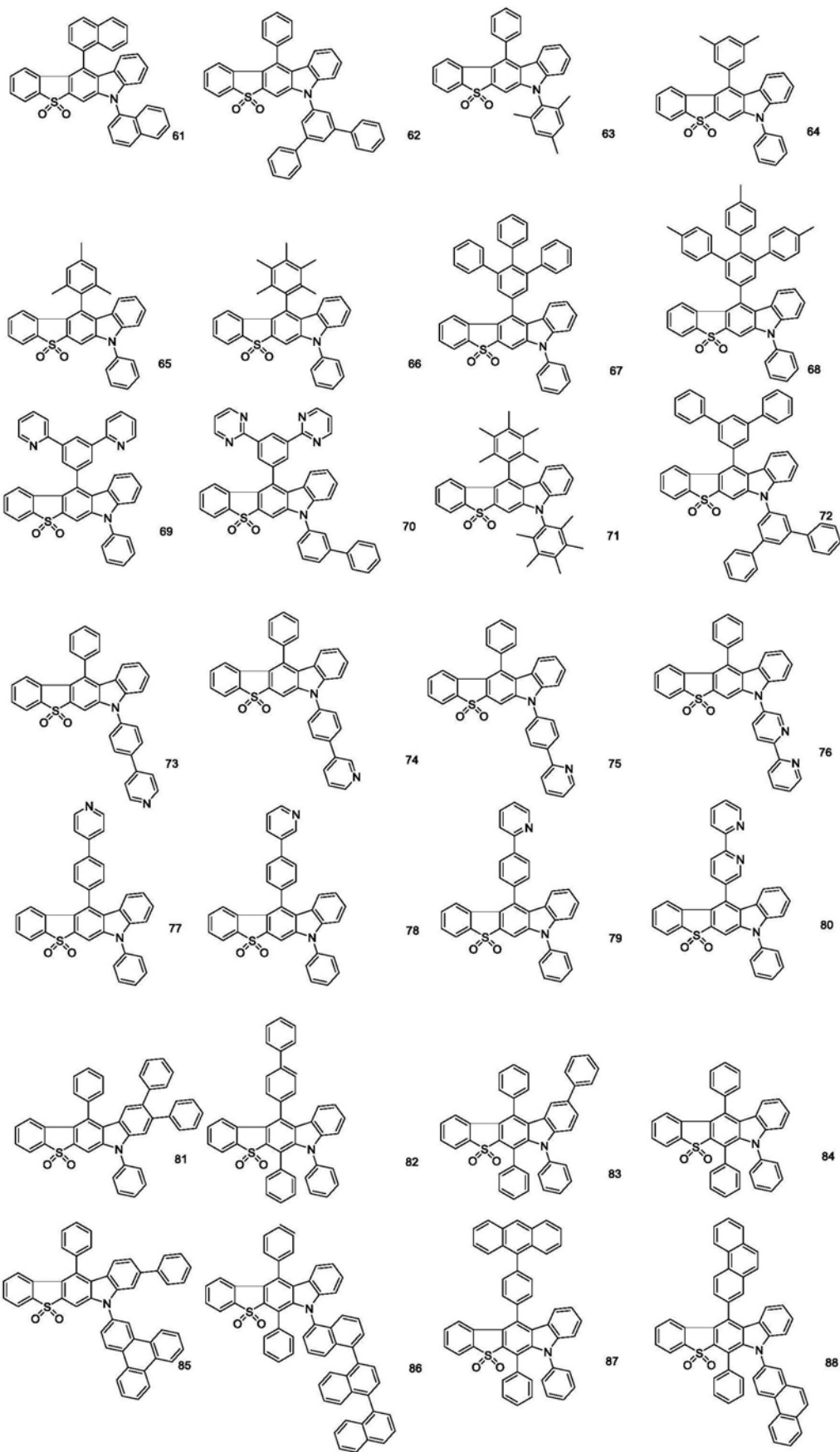
* 表示键合位点。

5. 根据权利要求 1 所述的一种双极性有机电致发光材料的有机电致发光材料，其特征在于， L_1-L_9 独立的选自氢、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的苯并菲基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的茈中的一种。

6. 根据权利要求 1 所述的一种双极性有机电致发光材料，其特征在于，选自如下结构中的一种：







o

7. 一种双极性有机发光器件, 包括第一电极、第二电极和置于所述第一电极与所述第

二电极之间的一个或多个有机化合物层,其特征在于,至少一个有机化合物层含有如权利要求1至6任一项中所述的一种双极性有机电致发光材料。

8.根据权利要求7中所述的一种双极性有机发光器件,其特征在于,所述有机化合物层包括发光层,所述发光层中含有如权利要求1至6任一项中所述的一种双极性有机电致发光材料。

一种双极性有机电致发光材料及其有机发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机光电材料技术领域,具体涉及一种双极性有机电致发光材料及其有机发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光是指有机材料在电场作用下,受到电流和电场的激发而发光的现象。有机电致发光二极管(OLED)是利用这种现象实现显示的新一代显示技术。自1987年美国Kodak公司Tang C.W.和Vanslyke S.A.制作了第一个性能优良的有机电致发光器件以来,有机电致发光显示由于其具有的优点引起了人们的极大兴趣。

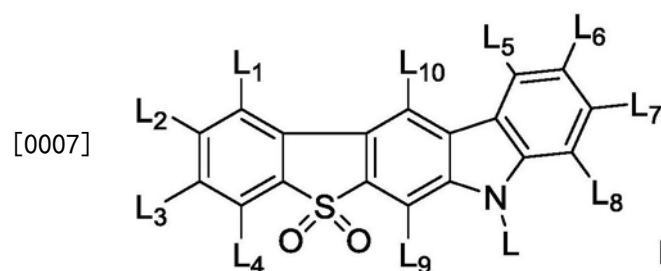
[0003] 目前来看,红光和绿光的发光材料由于其性能优秀,已经在商业上有所应用,而蓝光材料的宽能隙和高热稳定性,是一对矛盾,因此性能优异的蓝光材料较为缺乏。对于常用的蒽类荧光蓝光材料,发光效率较低;而对于Firpic等磷光蓝光材料来说,寿命又较低。

[0004] 另一方面,作为主体材料,除了三线态能级要高于客体材料,防止激子跃迁释放的能量逆传递以外,更重要的是平衡电子与空穴的迁移率,使得载流子传输平衡,电子与空穴复合发生在发光层,这对于提高器件的发光效率十分重要。因此,如何设计新的性能更好的蓝光材料,一直是本领域技术人员亟待解决的问题。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种双极性有机电致发光材料及其有机发光器件,采用本发明所述双极性有机电致发光材料制备的有机发光器件,具有更高的发光效率。

[0006] 本发明首先提供了一种双极性有机电致发光材料,其结构通式如I所示:

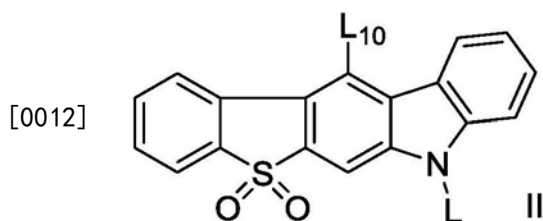


[0008] L_1-L_9 独立的选自氢、C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C6-C30芳胺、取代或未取代的C3-C30杂芳基中的一种。

[0009] L, L_{10} 独立的选自C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C6-C30芳胺、取代或未取代的C3-C30杂芳基中的一种。

[0010] 优选的, L_1-L_9 独立的选自氢、取代或未取代的C6-C30芳基中的一种; L, L_{10} 独立的选自取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C6-C30芳胺、取代或未取代的C3-C30杂芳基中的一种。

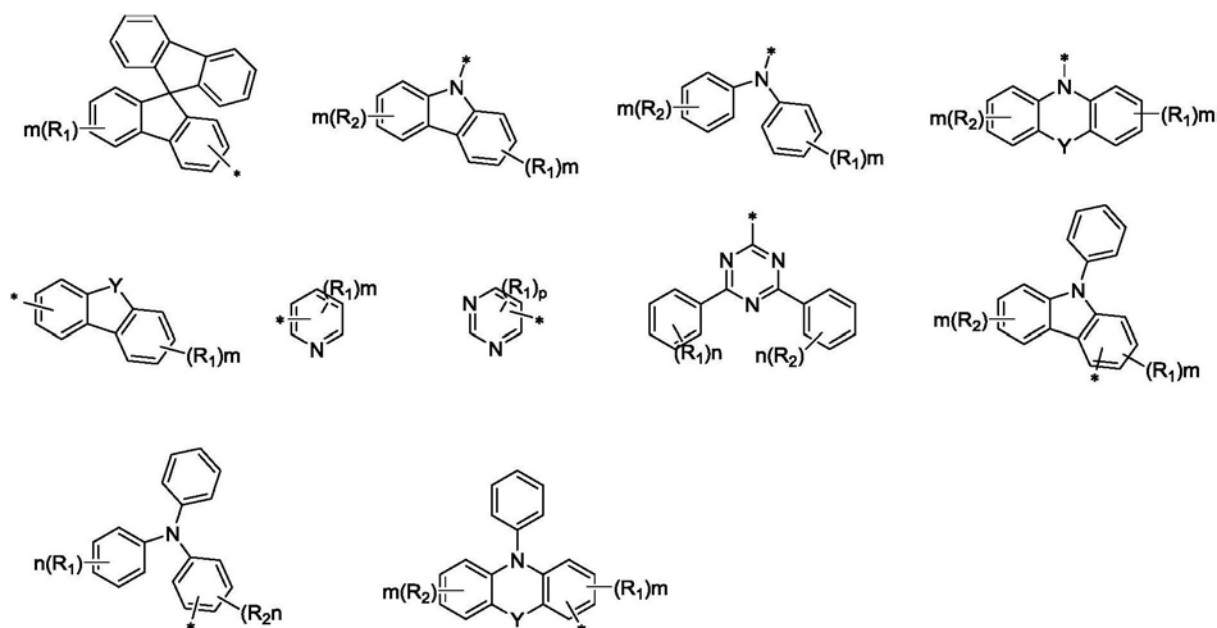
[0011] 优选的,其结构通式如II所示:



[0013] L, L₁₀独立的选自取代或未取代的C₆-C₃₀芳基、取代或未取代的C₆-C₃₀芳胺、取代或未取代的C₃-C₃₀杂芳基中的一种。

[0014] 优选的, L, L₁₀独立的选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的苯并菲基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的苊或以下所述基团中的一种:

[0015]



[0016] R₁, R₂独立的选自氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、萘基、蒽基、菲基、苊基、屈基、荧蒽基、花基、二苯胺基、三苯胺基、咪唑基、联咪唑基、苯并咪唑基、吡啶基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、二甲基吡啶基、二苯基吡啶基、二甲基苊基、二苯基苊基、二苯并噻吩基、二苯并咪唑基、二苯醚基、二苯硫醚基、二苯砜基、吡啶基、嘧啶基、三嗪基或菲罗啉基;

[0017] n选自0-5的整数;

[0018] m选自0-4的整数;

[0019] p选自0-3的整数;

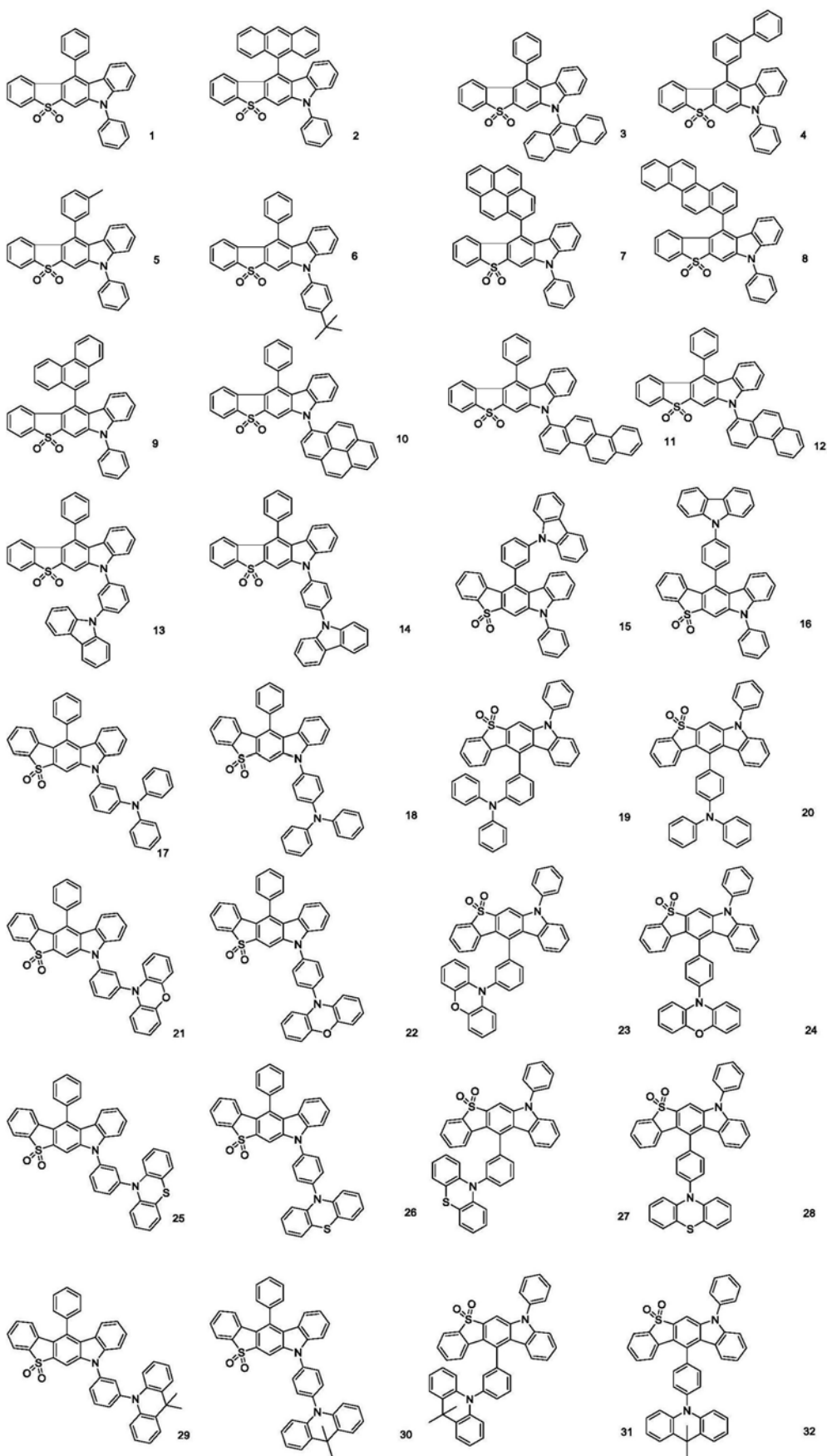
[0020] Y选自O、S、N(Ph)或C(CH₃)₂;

[0021] *表示键合位点。

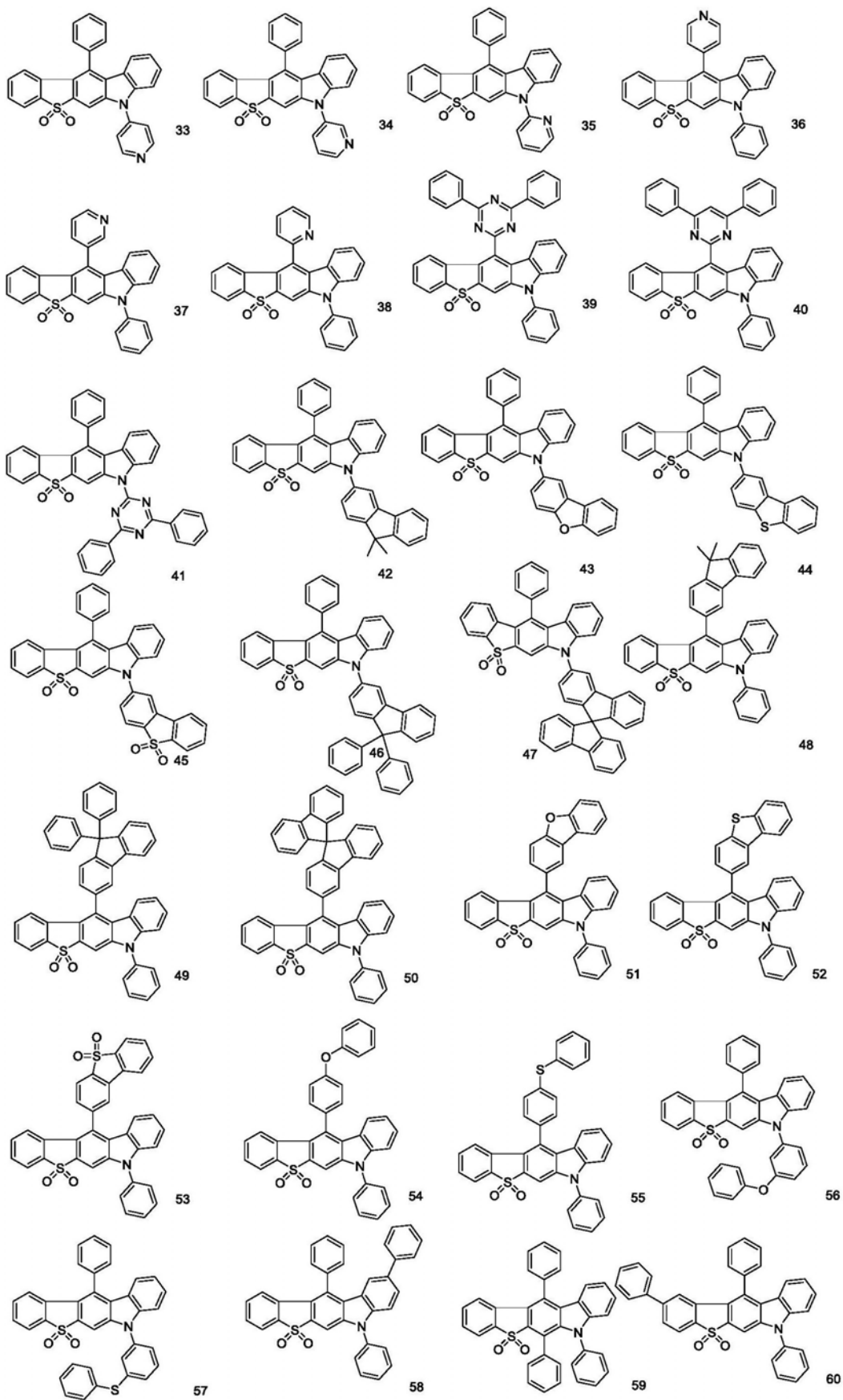
[0022] 优选的, L₁-L₉独立的选自氢、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的苯并菲基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的苊。

[0023] 优选的, 所述的一种双极性有机电致发光材料, 选自如下结构中的任意一种:

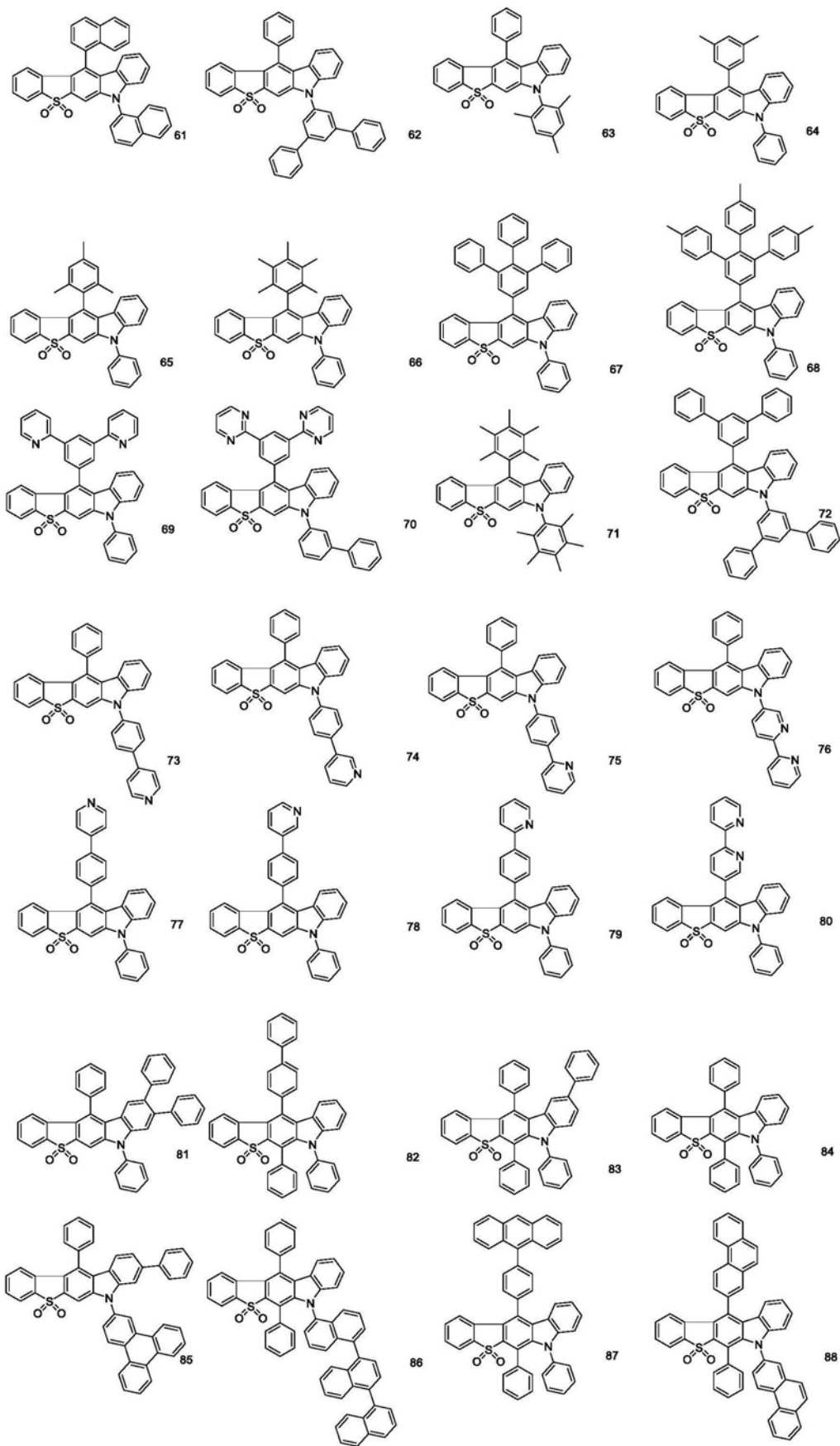
[0024]



[0025]



[0026]



[0027]

。

[0028]

本发明还提供一种双极性有机发光器件,包括第一电极、第二电极和置于所述第

一电极与所述第二电极之间的一个或多个有机化合物层,至少一个有机化合物层含有所述有机电致发光材料。

[0029] 优选的,所述有机化合物层包括发光层,所述发光层中含有所述有机电致发光材料。

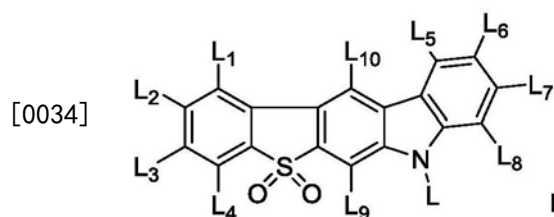
[0030] 本发明的有益效果:

[0031] 本发明提供的有机电致发光材料结构中含有砜和咔唑的结构,具有双极性传输能力,使得载流子传输平衡,电子与空穴复合发生在发光层,使得器件的发光效率提高。与现有技术相比,将其应用于有机发光器件,特别是作为发光层中的蓝色发光材料使用,具有相对较高的发光效率和较低的驱动电压。

具体实施方式

[0032] 下面将结合本发明实施例的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0033] 本发明首先提供一种双极性有机电致发光材料,结构通式如I所示:



[0035] L_1 – L_9 独立的选自氢、C1–C30烷基、取代或未取代的C6–C30芳基、取代或未取代的C6–C30芳胺、取代或未取代的C3–C30杂芳基中的一种。

[0036] L , L_{10} 独立的选自C1–C30烷基、取代或未取代的C6–C30芳基、取代或未取代的C6–C30芳胺、取代或未取代的C3–C30杂芳基中的一种。

[0037] 按照本发明,所述烷基是指烷烃分子中少掉一个氢原子而成的烃基。例如可选自甲基、乙基、异丙基等,但不限于此。

[0038] 所述芳基是指芳烃分子的芳核碳上去掉一个氢原子后,剩下一价基团的总称,其可以为单环芳基或稠环芳基,例如可选自苯基、联苯基、萘基、蒽基、菲基或芘基等,但不限于此。

[0039] 所述芳胺是指具有芳香性取代基的胺,即 $-NH_2$ 、 $-NH-$ 或含氮基团连接到芳香烃上,例如可选自苯胺、萘胺、三苯胺等,但不限于此。

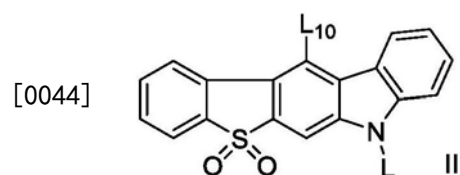
[0040] 所述杂芳基是指芳香族烃基中的一个或多个芳核碳被杂原子替代得到的基团的总称,所述杂原子包括但不限于氧、硫和氮原子,所述芳族杂环可以为单环或稠环,例如可选自咪唑基、咪唑并咪唑基、二苯并咪唑基、二苯并噻吩基、二苯并二氧化噻吩基、吩噻嗪基、二氧化吩噻嗪基、吩噻嗪基、吡啶基、二甲基吡啶基、二苯基吡啶基、二苯并吡啶基、吡啶基、嘧啶基、哒嗪基、吡嗪基、喹啉基、三嗪基、噁二唑基、噻二唑基、三氮唑基、咪唑基、屈罗啉基、异喹啉基等,但不限于此。

[0041] 所述取代基是指有机化合物基团除去一个或几个-H而形成的基团,如甲基、乙基、

异丙基、叔丁基、苯基、萆基、蒽基、屈基、苯并屈基、菲基、苯并菲基、荧蒽基、茈基、甲苯基、甲氧基、甲硫基、苯氧基、苯硫基、苄基、9,9-二甲基苄基、9,9-二苯基苄基、二苯胺基、二甲胺基、咪唑基、咪唑并吡啶基、苯基取代咪唑基、二苯并咪唑基、二苯并噻吩基、二苯并二氧噻吩基、氰基、氟基、氘基、二苯基氧膦基、苯基砷基、苯基亚砷基、三苯基硅基、三甲基硅基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、吡啶基、二甲基吡啶、二苯基吡啶、二苯并吡啶基、吡啶基、噻吩基、吡嗪基、三嗪基、噻唑基、噻唑基、噻二唑基、噻二唑基、三氮唑基、联苯基、三联苯基、吡啶基、茚基、菲罗啉基、喹啉基、异喹啉基、硝基等,但不限于此。

[0042] 优选的, L_1 - L_9 独立的选自氢、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基; L, L_{10} 独立的选自取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳胺、取代或未取代的 C_3 - C_{30} 杂芳基中的一种。

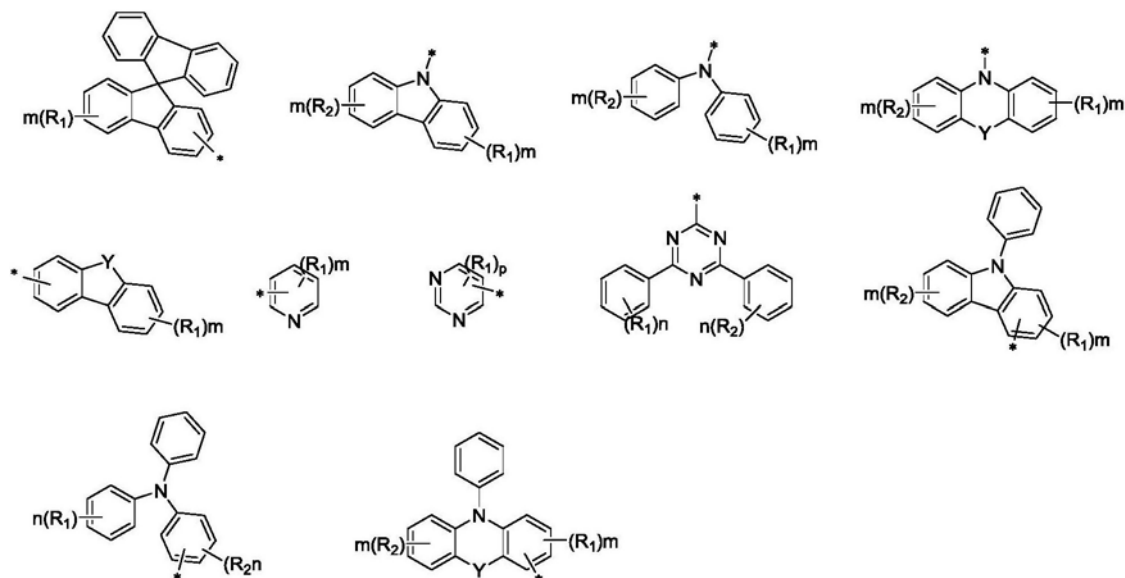
[0043] 优选的, 其特征在于, 其结构通式如II所示:



[0045] L, L_{10} 独立的选自取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳基、取代或未取代的 C_6 - C_{30} 芳胺、取代或未取代的 C_3 - C_{30} 杂芳基中的一种。

[0046] 优选的, L, L_{10} 独立的选自取代或未取代的苯基、取代或未取代的萆基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的苯并菲基、取代或未取代的茈基、取代或未取代的茈或以下所述基团中的一种。

[0047]



[0048] R_1, R_2 独立的选自氢、甲基、乙基、异丙基、叔丁基、苯基、萆基、蒽基、菲基、茈基、屈基、荧蒽基、茈基、二苯胺基、三苯胺基、咪唑基、联咪唑基、苯并咪唑基、吡啶基、吩噻嗪基、吩噻嗪基、二甲基吡啶基、二苯基吡啶基、二甲基苄基、二苯基苄基、二苯并噻吩基、二苯并咪唑基、二苯醚基、二苯硫醚基、二苯砷基、吡啶基、噻吩基、三嗪基或菲罗啉基;

[0049] n 选自 0-5 的整数;

[0050] m 选自 0-4 的整数;

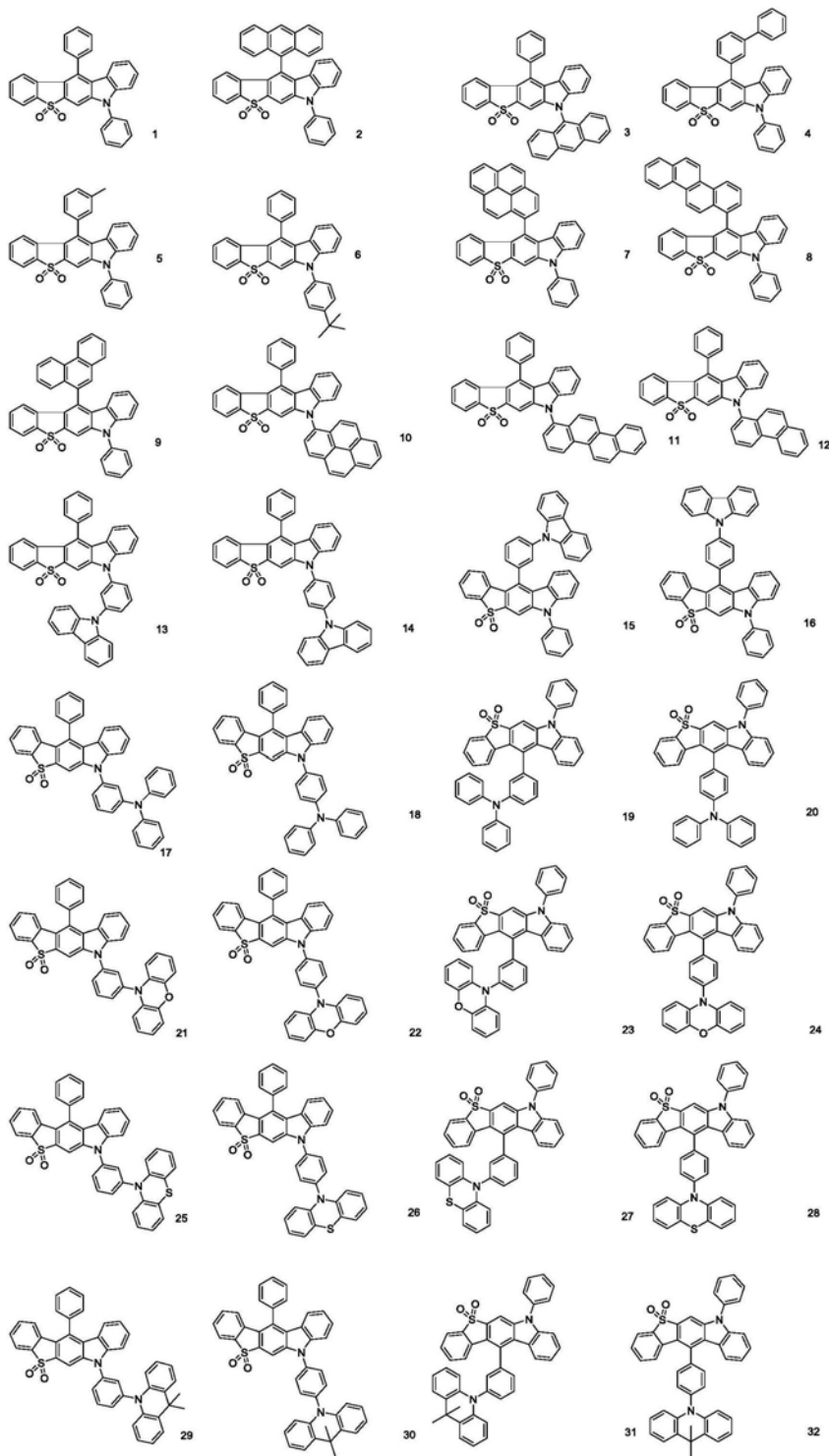
[0051] p选自0-3的整数；

[0052] Y选自O、S、N(Ph)或C(CH₃)₂；

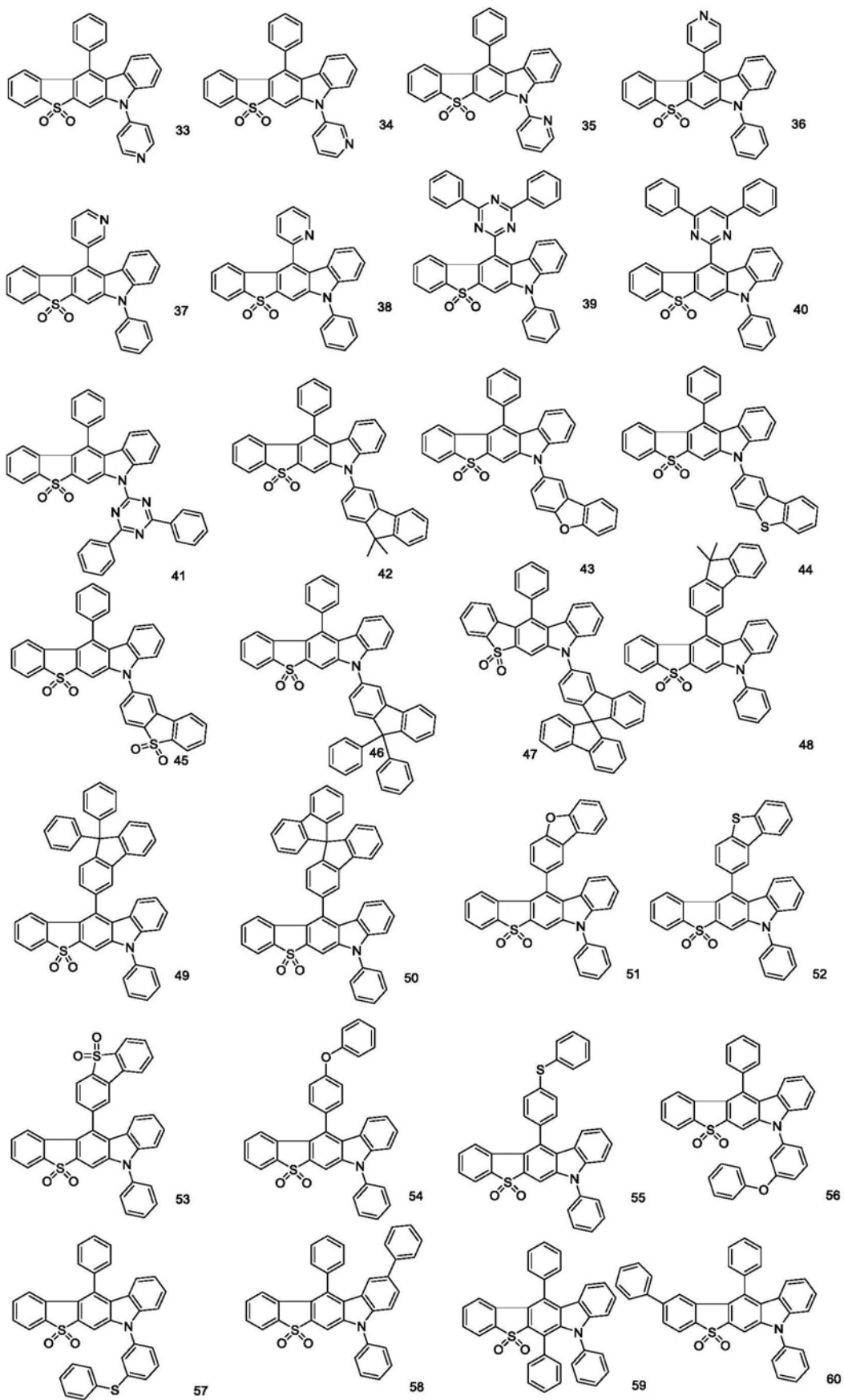
[0053] *表示键合位点。

[0054] 优选的，L₁-L₉独立的选自氢、取代或未取代的苯基、取代或未取代的萘基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的菲基、取代或未取代的苯并菲基、取代或未取代的蒽基、取代或未取代的苊。

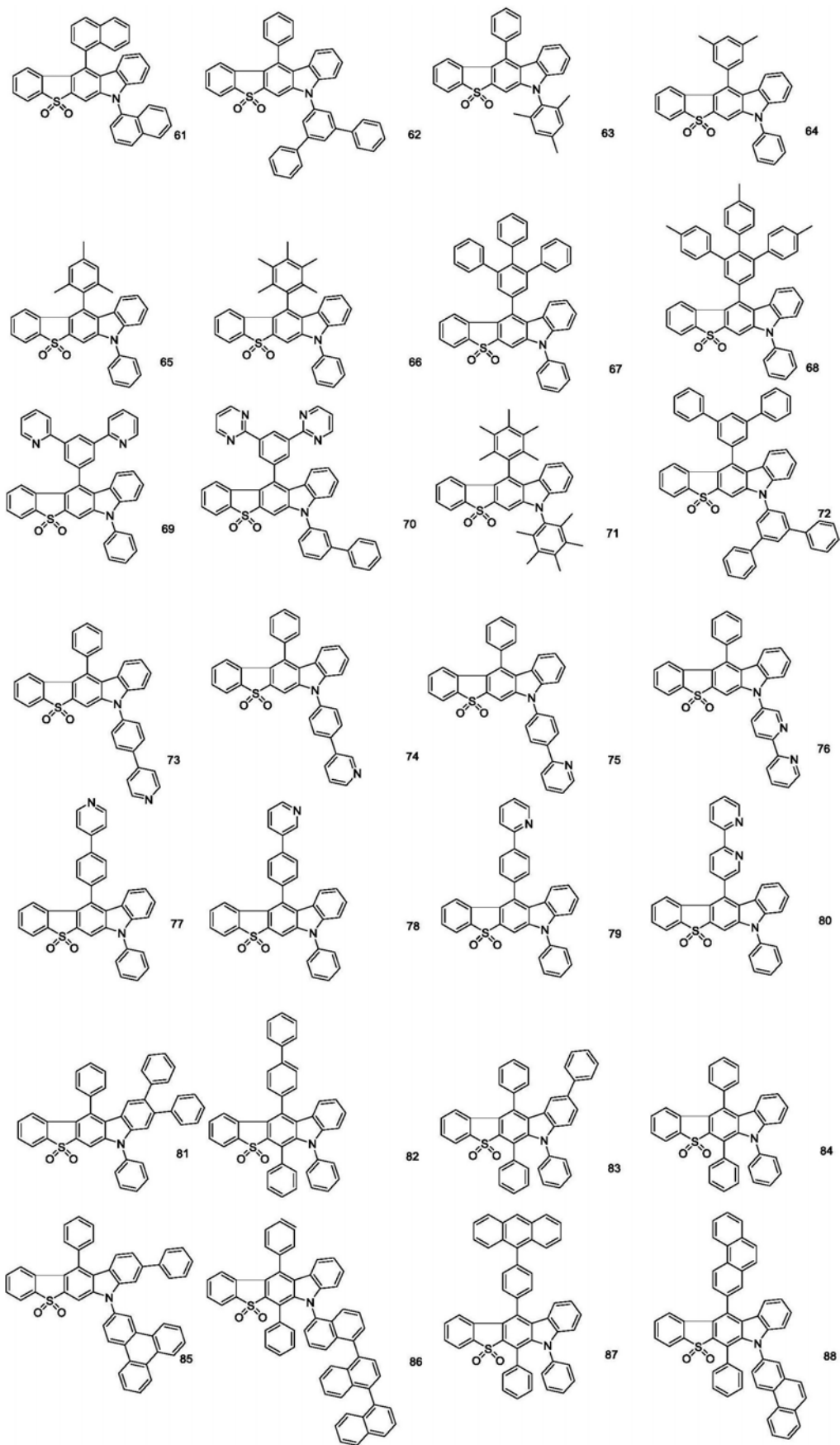
[0055] 优选的，所述一种双极性有机电致发光材料，选自如下结构中的任意一种：



[0056]



[0058]



[0059]

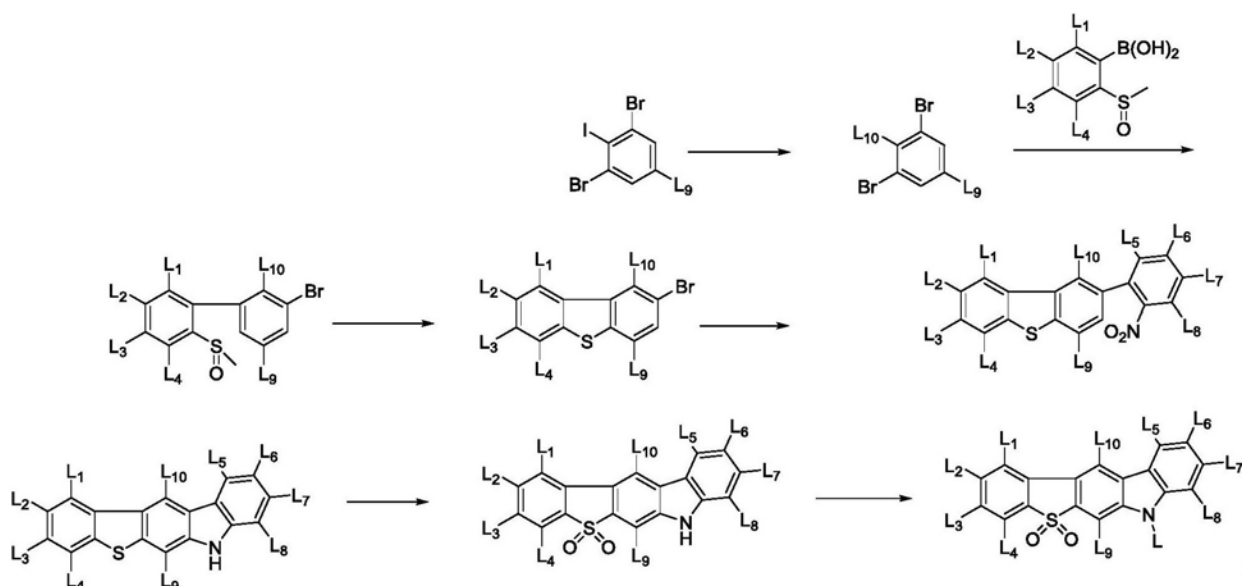
。

[0060]

本发明所述一种双极性有机电致发光材料的制备方法,包括所示的原料通过如下

路线反应生成式I所示的一种有机电致发光材料：

[0061]



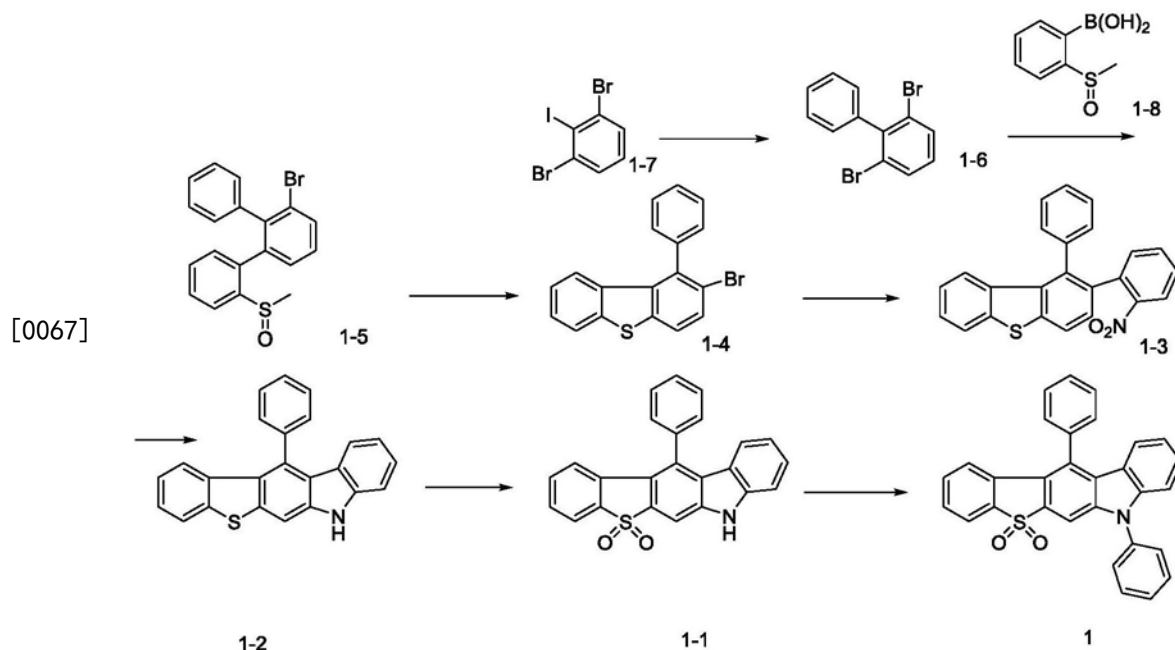
[0062] L_1-L_9 独立的选自氢、C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C6-C30芳胺、取代或未取代的C3-C30杂芳基中的一种。

[0063] L, L_{10} 独立的选自C1-C30烷基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C6-C30芳胺、取代或未取代的C3-C30杂芳基中的一种。

[0064] 1,3-二溴-2-碘苯依次经过suzuki反应,卡多根环合、氧化反应、buchward氨化生成目标产品。

[0065] 本发明还提供一种有机发光器件,所述有机发光器件为本领域技术人员所熟知的有机发光器件即可。本发明所述有机发光器件包括第一电极、第二电极和置于两电极之间的一个或多个有机化合物层,至少一个有机化合物层包含至少一种本发明所述的有机电致发光材料。所述有机化合物层优选包括空穴注入层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层与电子注入层中的至少一层,优选所述的发光层或电子传输层中含有本发明所述的有机电致发光材料。

[0066] 实施例1:化合物1的制备



[0068] Step1.取1-7 100mmol,加入1当量的苯硼酸,碳酸钠300mmol,四三苯基磷钯1mmol,甲苯,乙醇,水的混合溶剂,氩气置换三次,回流温度下反应5h,反应结束后,加入去离子水,分出有机相,水洗三次,浓缩,得到的粗产品过硅胶柱,得到产品1-6 80mmol。

[0069] Step2.取1-6 80mmol,加入1当量的1-8,碳酸钠240mmol,四三苯基磷钯0.8mmol,甲苯,乙醇,水的混合溶剂,氩气置换三次,回流温度下反应5h,反应结束后,加入去离子水,分出有机相,水洗三次,浓缩,得到的粗产品过硅胶柱,得到产品1-5 70mmol。

[0070] Step3.将70mmol产品1-5溶解在三氟甲磺酸中,室温搅拌24h。反应完成后加入水和吡啶体积比为8:1的混合溶剂中。加热混合溶剂至回流,反应过夜。粗品过硅胶柱,得到产品1-4,50mmol。

[0071] Step4.取1-4 50mmol,加入1当量的邻硝基苯硼酸,碳酸钠150mmol,四三苯基磷钯0.5mmol,甲苯,乙醇,水的混合溶剂,氩气置换三次,回流温度下反应5h,反应结束后,加入去离子水,分出有机相,水洗三次,浓缩,得到的粗产品过硅胶柱,得到产品1-3 40mmol。

[0072] Step5.在250ml三口瓶中加入1-3 40mmol,溶剂邻二氯苯,亚磷酸三乙酯120mmol,溶液加热到150℃保持15h。减压蒸馏除掉溶剂和多余的亚磷酸三乙酯,粗品经过柱层析。得到白色固体。得到产品1-2 40mmol。

[0073] Step6.取产品1-2 40mmol,溶解于DCM中,冷却到0摄氏度,加入2当量的m-CPBA,逐渐升温到室温,搅拌反应6小时,反应完成后,用饱和无水亚硫酸氢钠洗涤,有机相干燥,旋干,得到的产品过硅胶柱,得到目标产品1-1,30mmol。

[0074] Step6.在反应容器中加入产品产品1-1,30mmol;碘苯30mmol,叔丁醇钾90mmol, Pd2 (dba) 3 0.3mol,超声除氧的二甲苯,搅拌溶解,置换空气三次,加入配体三叔丁基磷4%,1.2mmol,再次置换空气三次,回流反应6h。冷却至室温,加入足量二氯甲烷使得产品完全溶解,过少量硅胶漏斗,除掉催化剂和盐。滤液浓缩至粘稠状,过柱层析,得到产品1, 20mmol。

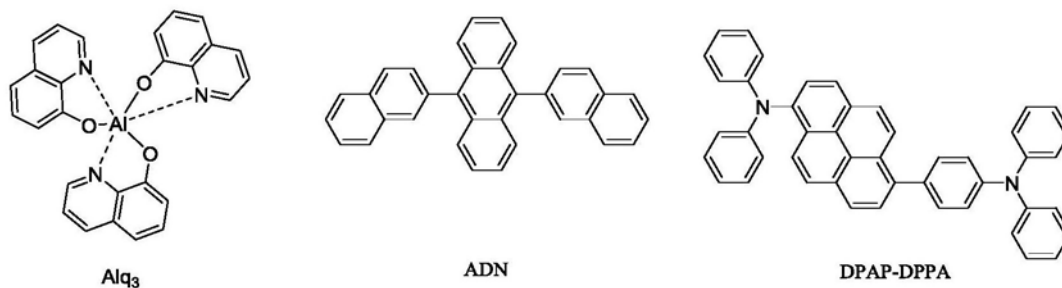
[0075] 实施例2:化合物2的制备

[0076] 同实施例1。将step1.中的苯硼酸更换为蒽硼酸。

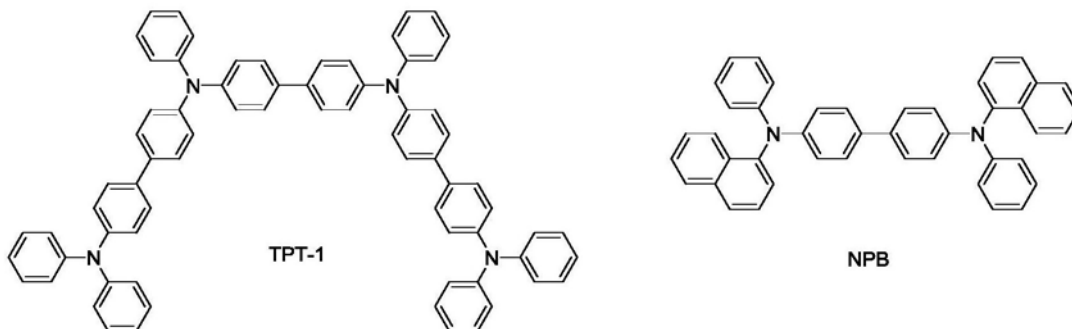
- [0077] 实施例3:化合物14的制备
 [0078] 同实施例1,Step6的碘苯更换为3-溴-9-苯基咔唑。
 [0079] 实施例4:化合物33的制备
 [0080] 同实施例1,Step1中的苯硼酸更换为4-吡啶硼酸。
 [0081] 实施例5:化合物42的制备
 [0082] 同实施例1,Step6中的碘苯更换为3-溴-9,9-二甲基芴。
 [0083] 表1 本发明实施例制备的化合物FD-MS值
 [0084]

化合物	FD-MS
1	M/z:457.12,C30H19N02S (457.11)
2	M/z:557.34,C38H23N02S (557.14)
14	M/z:622.09,C42H26N2O2S (622.17)
33	M/z:458.18,C29H18N2O2S (458.11)
42	M/z:573.08,C39H27N02S (573.18)

[0085] 对比应用实施例1:



[0086]



[0087] 将ITO玻璃基板放在蒸馏水中清洗2次,超声波洗涤30分钟,蒸馏水清洗结束后,异丙醇、丙酮、甲醇等溶剂按顺序超声波洗涤以后干燥,转移到等离子体清洗机里,将上述基板洗涤5分钟,送到蒸镀机里。

[0088] 在已经准备好的ITO透明电极上依次蒸镀空穴注入层TPT-1(600Å),蒸镀空穴传输层NPB(200Å),蒸镀发光层材料ADN:5%DPAP-DPPA(400Å),然后蒸镀电子传输层Alq3(200Å)、阴极LiF5Å、Al2000Å;上述过程有机物蒸镀速度是保持1Å/sec、LiF是0.2Å/sec,Al是3~7Å/sec。

[0089] 应用实例1:

[0090] 在已经准备好的ITO透明电极上依次蒸镀空穴注入层TPT-1(600Å),蒸镀空穴传输层NPB(200Å),蒸镀化合物1:5%DPAP-DPPA(400Å),然后蒸镀电子传输层Alq₃(200Å)、阴极LiF5Å、Al2000Å;上述过程有机物蒸镀速度是保持1Å/sec、LiF是0.2Å/sec,Al是3~7Å/sec。

[0091] 应用实例2:

[0092] 将实施例1中的化合物5更改为化合物2。

[0093] 应用实例3:

[0094] 将实施例1中的化合物5更改为化合物14。

[0095] 应用实例4:

[0096] 将实施例1中的化合物5更改为化合物33。

[0097] 应用实例5:

[0098] 将实施例1中的化合物5更改为化合物42。

[0099] 测量实施例1:对比样品以及样品的发光性能

[0100] 对比样品以及样品是采用Keithley SMU235,PR650评价发光效率结果列于表2中:

[0101] 表2 本发明实施例制备的发光器件的发光特性

[0102]

	主体发光材料	电流密度 (mA/cm ²)	发光效率 cd/A	颜色
对比实施例 1	AND	20	4.3	蓝光
应用实例 1	1	20	6.1	蓝光
应用实例 2	2	20	5.9	蓝光
应用实例 3	14	20	57	蓝光
应用实例 4	33	20	6.0	蓝光

[0103]

应用实例 5	42	20	5.5	蓝光
--------	----	----	-----	----

[0104] 虽然本发明用示范性实施方案进行了特别的描述,但应该理解在不偏离权利要求所限定的本发明的精神与范围的情况下,本领域普通技术人员可对其进行各种形式和细节上的改变。

专利名称(译)	一种双极性有机电致发光材料及其有机发光器件		
公开(公告)号	CN108359445A	公开(公告)日	2018-08-03
申请号	CN201810422781.1	申请日	2018-05-05
[标]申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	长春海谱润斯科技有限公司		
[标]发明人	蔡辉		
发明人	孙可一 蔡辉		
IPC分类号	C09K11/06 C07D495/04 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C07D495/04 C09K2211/1007 C09K2211/1011 C09K2211/1029 C09K2211/1033 C09K2211/1037 C09K2211/1044 C09K2211/1059 C09K2211/1088 C09K2211/1092 H01L51/0052 H01L51/0054 H01L51/0058 H01L51/0067 H01L51/0071 H01L51/0072 H01L51/0073 H01L51/0074 H01L51/5012		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种双极性有机电致发光材料及其有机发光器件，属于有机光电材料技术领域。本发明提供的有机电致发光材料结构中含有砷和咔唑的结构，具有双极性传输能力，使得载流子传输平衡，电子与空穴复合发生在发光层，使得器件的发光效率提高。与现有技术相比，将其应用于有机发光器件，特别是作为发光层中的蓝色发光材料使用，具有相对较高的发光效率和较低的驱动电压。

