



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103897689 B

(45) 授权公告日 2016.06.01

(21) 申请号 201210579236.6

(22) 申请日 2012.12.27

(73) 专利权人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

专利权人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 梁禄生 张振华

(74) 专利代理机构 深圳市隆天联鼎知识产权代
理有限公司 44232

代理人 刘抗美 刘耿

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07F 9/572(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1950480 A, 2007.04.18,

CN 102827203 A, 2012.12.19,

US 20040191191 A1, 2004.09.30,

CN 102653546 A, 2012.09.05,

Donghui Yu 等. Insulated donor -
p - acceptor systems based on
fluorene-phosphine oxide hybrids for
non-doped deep-blue electroluminescent
devices. 《Chem. Commun.》. 2012, (第 48 期),
第 6157 - 6159 页.

审查员 黄轲轲

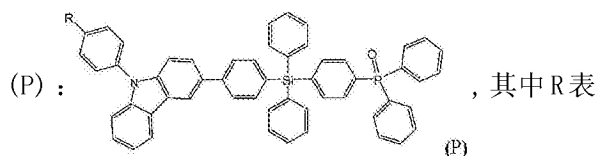
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

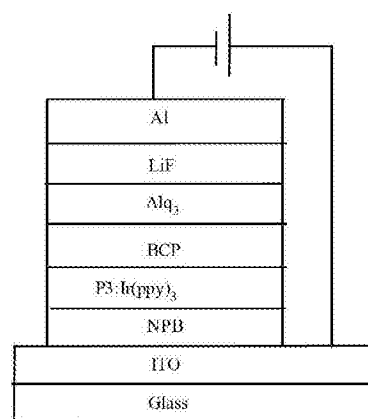
有机电致发光材料及其制备方法与有机电致
发光器件

(57) 摘要

本发明涉及一种有机电致发光材料及其制备
方法与应用, 该有机电致发光材料具有如下通式

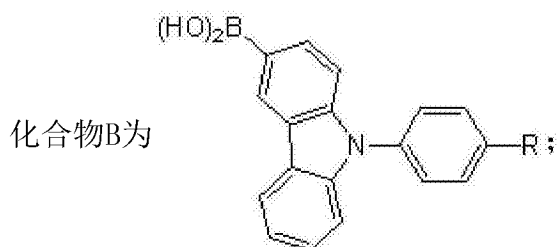
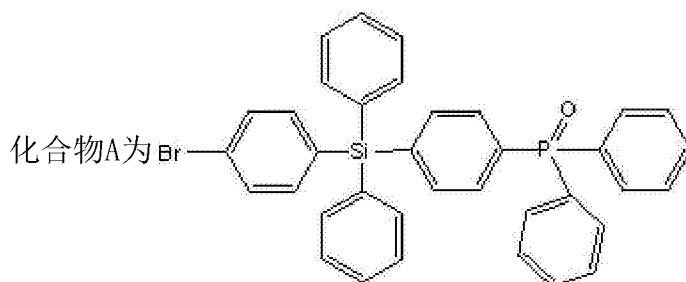


示氢、氟、甲基或苯基中的一种。本发明的有机电
致发光材料具有较高的三线态能级、热稳定性、双
极性传输性能, 以及优异的溶解性能和成膜性能,
能够溶于常见的如四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲
烷、甲苯等常用的有机溶剂中。

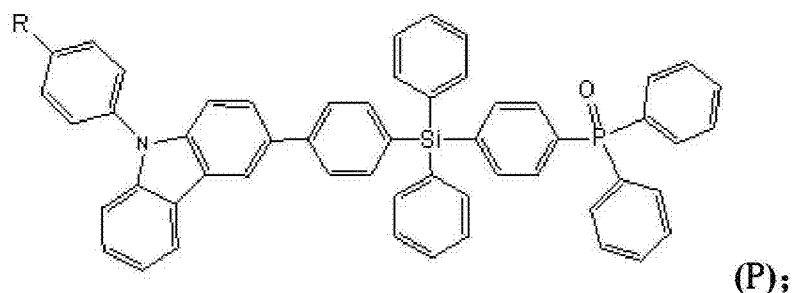


1. 一种有机电致发光材料的制备方法, 该方法包括以下步骤:

a) 提供如下化合物A和B;



b) 在惰性气体氛围下, 将所述化合物A与所述化合物B按照1:1~2的摩尔比加入含有催化剂和碱性溶液的有机溶剂中, 于75~120℃下进行Suzuki耦合反应24~48小时, 分离提纯, 得到下述通式(P)的有机电致发光材料:



其中R表示氢、氟、甲基或苯基中的一种。

2. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述催化剂为有机钯, 所述有机钯与所述化合物A的摩尔比为0.001~0.1:1。

3. 根据权利要求2所述的制备方法, 其特征在于, 所述有机钯为四(三苯基膦)钯、双(三苯基膦)二氯化钯或三(二亚苄基丙酮)二钯。

4. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述惰性气体为氮气或氩气。

5. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述碱性溶液为Cs₂CO₃、K₂CO₃或Na₂CO₃溶液, 所述碱性溶液的浓度为2mol/L, 所述碱性溶液与所述化合物A的摩尔比为20~25:1。

6. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述有机溶剂为四氢呋喃、乙二醇二甲醚或甲苯。

7. 根据权利要求1所述的制备方法, 其特征在于, 所述分离提纯步骤如下: 将Suzuki耦合反应得到的反应液倒入饱和氯化铵水溶液中, 用二氯甲烷进行萃取, 萃取出的有机相用氯化钠水溶液洗、干燥, 旋蒸除去溶剂后得到粗产物, 再将所述粗产物进行硅胶柱层析分离提纯。

有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料领域,尤其涉及一种有机电致发光材料。本发明还涉及该有机电致发光材料的制备方法与其在有机电致发光器件中的应用。

背景技术

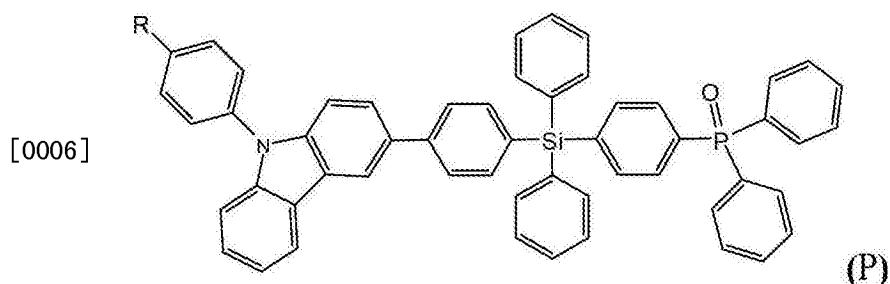
[0002] 随着信息时代的发展,具有高效、节能、轻质的有机电致发光平板显示器(OLEDs)及大面积白光照明越来越受到人们的关注。作为一种新型的LED技术,有机发光二极管(Organic Light Emitting Diode,OLED)技术被全球的科学家关注,相关的企业和实验室都在进行这项技术的研发。因具有主动发光、轻、薄、对比度好、能耗低、可制成柔性器件等特点,所以有机电致发光器件对制备材料提出了较高的要求。

[0003] 1987年,美国Eastman Kodak公司报道了有机电致发光研究中的突破性进展。而要实现全色显示及照明等应用目的,发光器件必须具有一定的效率和寿命。目前电致磷光理论上能够实现100%的电致发光效率,这要比荧光发光(理论上最高效率是25%)高很多,但是目前电致磷光中优质的磷光的主体材料还比较缺乏。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于解决上述现有技术存在的问题和不足,提供一种有机电致发光材料及其制备方法,另外还涉及该有机电致发光材料在有机电致发光器件中的应用。本发明的有机电致发光材料结构中的 sp^3 杂化的芳基硅和二苯基磷氧结构,使有机电致发光材料具有较高的三线态能级;空穴传输性的咔唑和电子传输性的二苯基磷氧结构使材料具有双极性传输性能,有利于载流子在复合区域的电荷平衡,同时刚性的9-苯基取代咔唑和大体积的四苯基硅结构赋予材料高的热稳定性。

[0005] 本发明的有机电致发光材料具有下述通式(P):



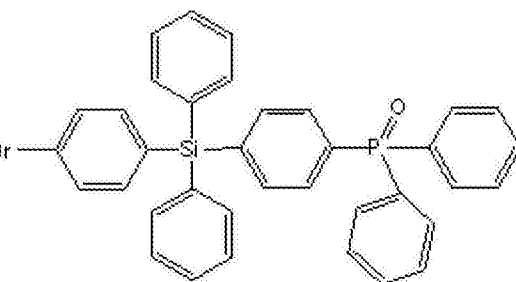
[0007] 其中R表示氢、氟、甲基或苯基中的一种。

[0008] 上述机半导体材料的制备方法,包括以下步骤:

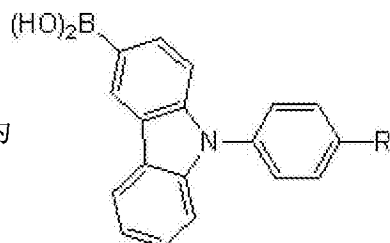
[0009] a)提供如下化合物A和B;

[0010]

化合物A为

 $[0011]$

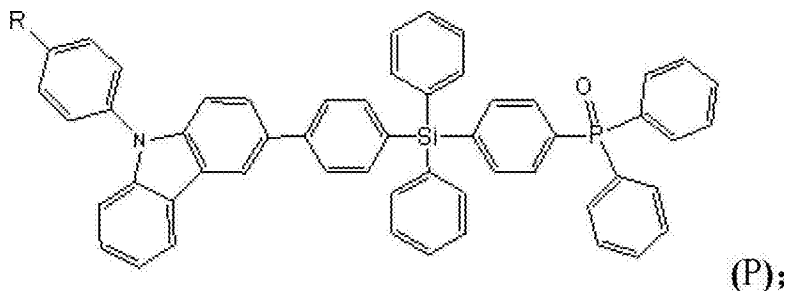
化合物B为



[0012]

[0012] 在惰性气体氛围下,将所述化合物A与所述化合物B按照1:(1~2)的摩尔比加入含有催化剂和碱性溶液的有机溶剂中,于75~120℃下进行Suzuki耦合反应24~48小时,分离提纯,得到下述通式(P)的有机电致发光材料:

[0013]



(P);

[0014]

其中R表示氢、氟、甲基或苯基中的一种。

[0015]

所述催化剂为有机钯,所述有机钯与所述化合物A的摩尔比为0.001~0.1:1。

[0016]

[0016] 所述有机铯为四(三苯基膦)铯、双(三苯基膦)二氯化铯或三(二亚苄基丙酮)二铯。

[0017]

所述惰性气体为氮气或氩气。

[0018]

[0018] 所述碱性溶液为 Cs_2CO_3 、 K_2CO_3 或 Na_2CO_3 溶液,所述碱性溶液的浓度为 2mol/L ,所述碱性溶液与所述化合物A的摩尔比为 $20\sim 25:1$ 。

[0019]

所述有机溶剂为四氢呋喃、乙二醇二甲醚或甲苯。

[0020]

[0020] 所述分离提纯步骤如下:将Suzuki耦合反应得到的反应液倒入饱和氯化铵水溶液中,用二氯甲烷进行萃取,萃取出的有机相用氯化钠水溶液洗、干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,再将所述粗产物进行硅胶柱层析分离提纯。

[0021]

[0021] 本发明还公开了该有机电致发光材料在机电致发光器件中的应用,机电致发光器件包括阳极、功能层、发光层和阴极,所述发光层的材质为本发明的有机电致发光材料。

[0022]

[0022] 与现有技术相比,本发明的有机电致发光材料,其具有的sp³杂化芳基硅和二苯基磷氧结构,使有机电致发光材料具有较高的三线态能级,可作为电致蓝光磷光的主体材料来使用,能够保证电致磷光发光过程中,主客体的能量能够充分转移来发光;而空穴传输性的咪唑和电子传输性的二苯基磷氧结构使有机电致发光材料具有双极性传输性能,有利于载流子在复合区域的电荷平衡,获得高的发光效率;同时刚性的9-苯基取代了咪唑和,再加

上大体积的四苯基硅结构,使有机电致发光材料具备了较高的热稳定性。故本发明的有机电致发光材料同时具有较高的三线态能级、双极性传输和热稳定性。

附图说明

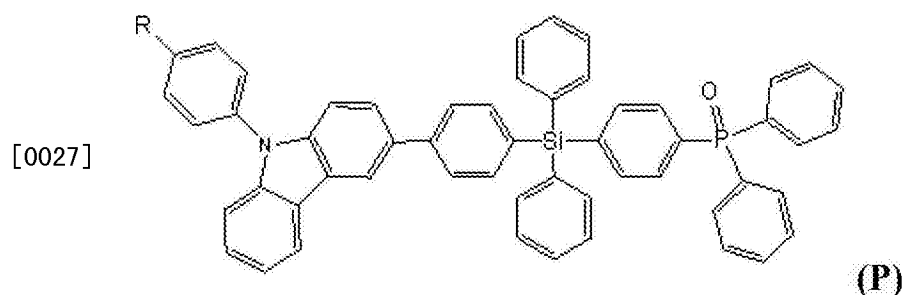
[0023] 图1是实施例5制备的有机电致发光器件的结构图。

[0024] 图2是实施例5制备的有机电致发光器件的光谱图。

具体实施方式

[0025] 以下结合实施例,对本发明予以进一步地详尽阐述。

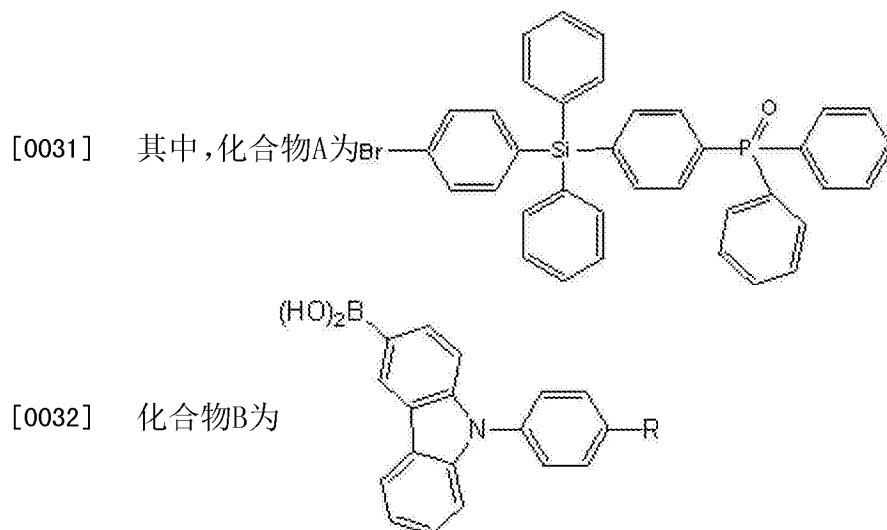
[0026] 本发明的有机电致发光材料具有以下通式(P),简称为RPCSP0:



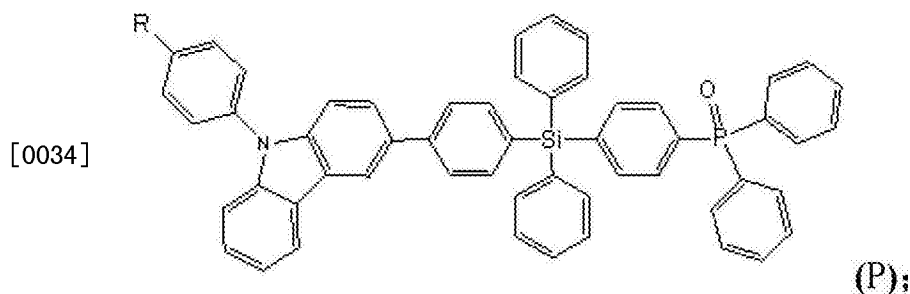
[0028] 式中,R为氢(H)、甲基(-CH₃)、苯基(-Ph)或氟原子(F)中的任意一种。

[0029] 本发明还包括上述有机电致发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0030] a)取如下化合物A和B:

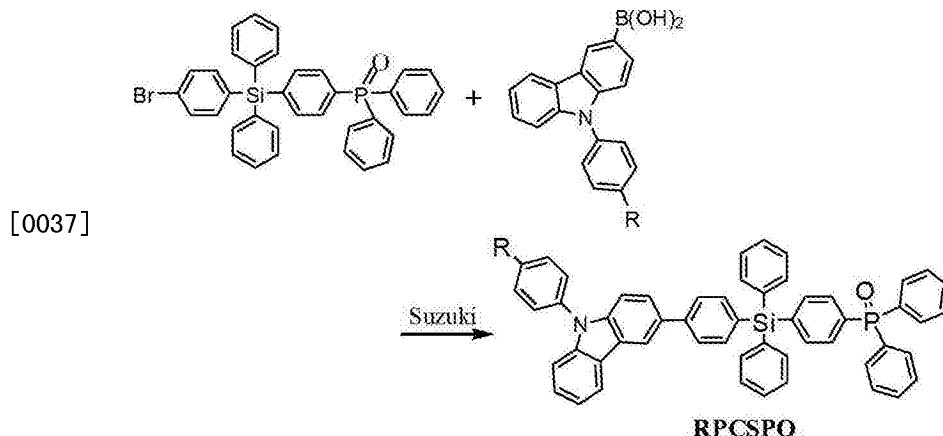


[0033] 在惰性气体氛围下,将所述化合物A与所述化合物B按照1:1~2的摩尔比加入含有催化剂和碱性溶液的有机溶剂中,于75~120℃下进行Suzuki耦合反应24~48小时,分离提纯,得到下述通式(P)的有机电致发光材料:



[0035] 其中R表示氢、氟、甲基或苯基中的一种。

[0036] 所述制备方法中耦合反应的反应式如下：



[0038] 其中,R为氢(H)、甲基(-CH₃)、苯基(-Ph)或氟原子(F)中的任意一种。

[0039] 催化剂为有机钯,有机钯与化合物A的摩尔比为0.001~0.1:1,有机钯可以为四(三苯基膦)钯、双(三苯基膦)二氯化钯或三(二亚苄基丙酮)二钯。

[0040] 惰性气体为氮气或氩气,碱性溶液为Cs₂CO₃、K₂CO₃或Na₂CO₃溶液,碱性溶液的浓度为2mol/L,碱性溶液与化合物A的摩尔比为20~25:1。有机溶剂为四氢呋喃、乙二醇二甲醚或甲苯。

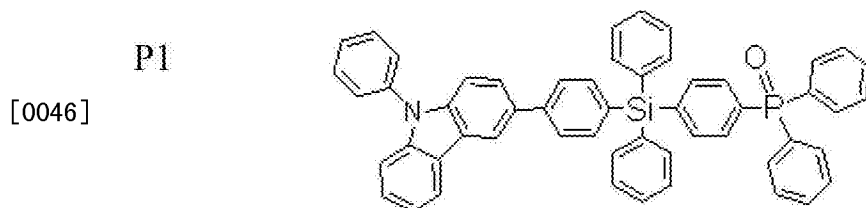
[0041] 此外,上述步骤b)中的萃取提纯的具体步骤如下:将Suzuki耦合反应得到的反应液倒入饱和氯化铵水溶液中,用二氯甲烷进行萃取,萃取出的有机相用氯化钠水溶液洗、干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,再将所述粗产物进行硅胶柱层析分离提纯。

[0042] 本发明还包括利用上述制备方法制得的有机电致发光材料,该有机电致发光材料可应用于有机电致发光器件中。有机电致发光器件一般包括阳极、功能层、发光层和阴极,本发明的有机电致发光材料可应用于其中的发光层中。

[0043] 以下结合附图,对本发明的较佳实施例进行进一步说明:

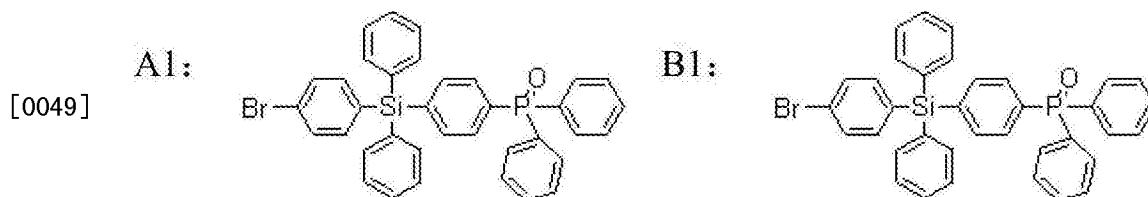
[0044] 实施例1

[0045] 本实施例中公开的有机电致发光材料为化合物P1:3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-苯基-9H-咔唑,R为氢(H),其简称为PCSP0,其结构式如下:



[0047] 为制备该有机电致发光材料,所涉及的方法包括如下步骤:

[0048] (1)分别取如下结构式表示的化合物A1(4-溴-4'-二苯膦氧四苯基硅)和化合物B1(9-苯基-9H-咔唑-3-基硼酸)；



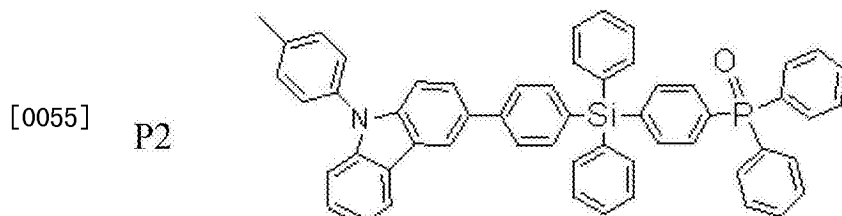
[0050] (2)将4.0mmol的化合物A1(4-溴-4'-二苯膦氧四苯基硅)、4.0mmol的化合物B(9-苯基-9H-咔唑-3-基硼酸)和0.004mmol的催化剂(四(三苯基膦)钯)加入到反应瓶中,抽真空后通氮气循环3次,使反应体系处于无氧状态,在氮气保护下,加入65ml四氢呋喃溶液、2mol/L的 Na_2CO_3 水溶液40ml,将混合液加热进行耦合反应,75°C回流反应48h,制得含有化合物3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-苯基-9H-咔唑的反应液,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,二氯甲烷萃取三次,有机相用氯化钠水溶液洗,干燥,旋蒸除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,最后得到纯化后的固体产物3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-苯基-9H-咔唑。

[0051] 本实施例中,3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-苯基-9H-咔唑的产率为81%。

[0052] 对所得化合物进行质谱分析,得到的测试结果为:MS:m/z778(M^+)。

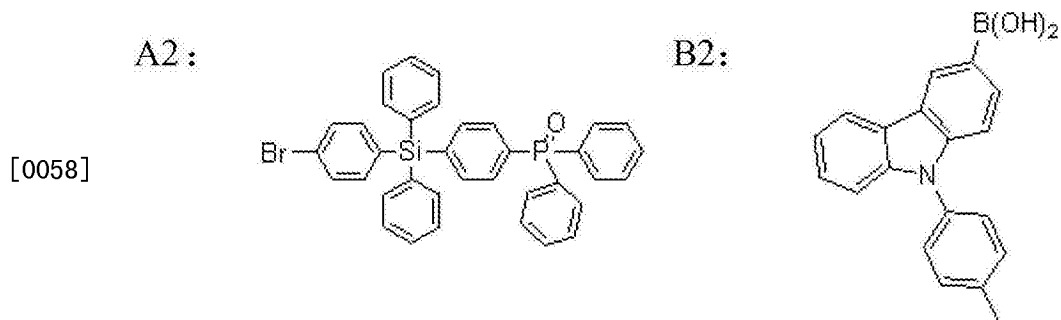
[0053] 实施例2

[0054] 本实施例中公开的有机电致发光材料为化合物P2:3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-对甲苯基-9H-咔唑,R为甲基($-\text{CH}_3$),简写为MPCSP0,其结构式如下:



[0056] 为制备该有机电致发光材料,所涉及的方法包括如下步骤:

[0057] (1)分别取如下结构式表示的化合物A2(4-溴-4'-二苯膦氧四苯基硅)和化合物B2(9-对甲苯基-9H-咔唑-3-基硼酸)；



[0059] (2)将5.0mmol的化合物A(4-溴-4'-二苯膦氧四苯基硅)、6.0mmol的化合物B(9-对甲苯基-9H-咔唑-3-基硼酸)以及0.15mmol的催化剂(三(二亚苄基丙酮)二钯)加入到反应瓶中,抽真空后通氮气循环3次后,使反应体系处于无氧状态,在氮气保护下,加入70ml的乙二醇二甲醚和2mol/L的 K_2CO_3 水溶液55ml,再将混合液加热进行耦合反应,在100°C下回流反

应40h后,制得含有有机电致发光材料3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-对甲基苯基-9H-咔唑的反应液,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,用二氯甲烷萃取三次,萃取出的有机相用氯化钠水溶液洗、干燥、旋蒸除去溶剂后得到粗产物,粗产物经过硅胶柱层析分离提纯,最后得到纯化后的3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-对甲基苯基-9H-咔唑的固体产物。

[0060] 本实施例中3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-对甲基苯基-9H-咔唑的产率为85%。

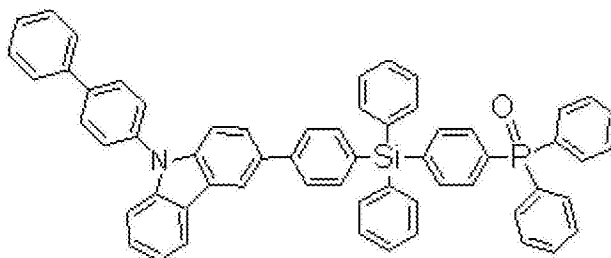
[0061] 对所得化合物进行质谱分析,得到的测试结果为:MS:m/z792(M⁺)。

[0062] 实施例3

[0063] 本实施例中公开的有机电致发光材料为化合物P3:3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-对苯基苯基-9H-咔唑,R为苯基(-Ph),简称为PPCSP0,其结构式如下:

P3

[0064]

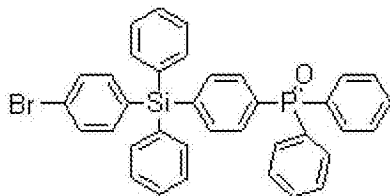


[0065] 为制备该有机电致发光材料,所涉及的方法包括如下步骤:

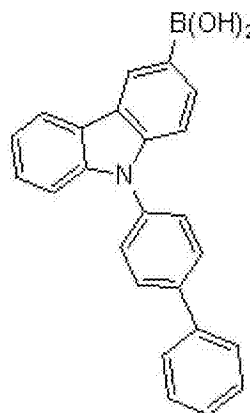
[0066] (1)分别取如下结构式表示的化合物A3(4-溴-4'-二苯基磷氧四苯基硅)和化合物B3(9-对苯基苯基-9H-咔唑-3-基硼酸);

[0067]

A3:



B3:



[0068] (2)将5.0mmol的化合物A(4-溴-4'-二苯基磷氧四苯基硅)、10.0mmol的化合物B(9-对苯基苯基-9H-咔唑-3-基硼酸)和0.5mmol的催化剂(双(三苯基膦)二氯化钯)加入到反应瓶中,抽真空后通氮气循环3次,使反应体系处于无氧状态,在氮气保护下,加入60ml甲苯溶液、2mol/L的Cs₂CO₃水溶液58ml,再将混合液加热进行耦合反应,120℃下回流反应24h,制得含有有机电致发光材料3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-对苯基苯基-9H-咔唑的反应液,将反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,用二氯甲烷萃取三次,对萃取出的有机相用氯化钠水溶液洗、干燥、旋蒸除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,最后得到纯化后的3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-对苯基苯基-9H-咔唑的固体产物。

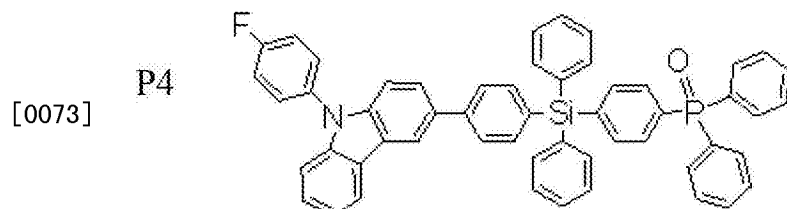
[0069] 本实施例中3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-对苯基苯基-9H-咔

唑的产率为80%。

[0070] 对所得化合物进行质谱分析,得到的测试结果为:MS:m/z854(M⁺)。

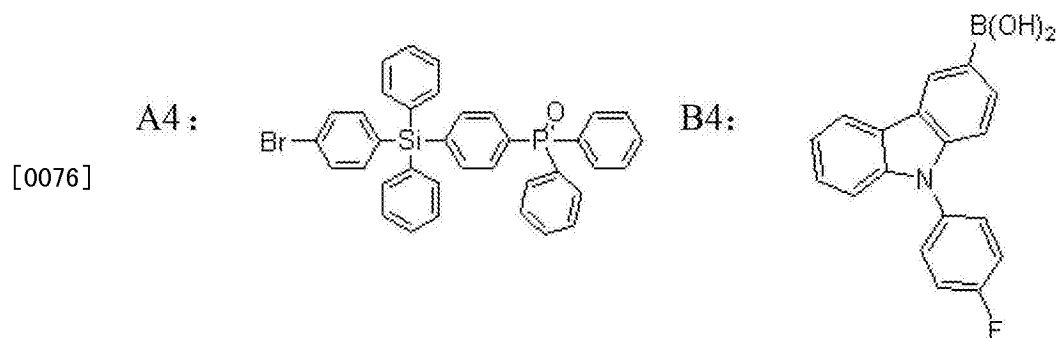
[0071] 实施例4

[0072] 本实施例中公开的有机电致发光材料为化合物P4:3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-(4-氟基)苯基-9H-咔唑,R为氟(F)简写为本发明中命名为FPCSP0,其结构式如下:



[0074] 为制备该有机电致发光材料,所涉及的方法包括如下步骤:

[0075] (1)分别取如下结构式表示的化合物A4(4-溴-4'-二苯基磷氧四苯基硅)和化合物B4(9-对氟苯基-9H-咔唑-3-基硼酸);



[0077] (2)将4.0mmol的化合物A4(4-溴-4'-二苯基磷氧四苯基硅)、4.2mmol的化合物B4(9-对氟苯基-9H-咔唑-3-基硼酸)和0.03mmol催化剂(四(三苯基磷)钯)加入到反应瓶中,抽真空后通氮气循环3次,使反应体系处于无氧状态,在氮气保护下,加入60ml四氢呋喃溶液、2mol/L的Na₂CO₃水溶液50ml,将混合液加热进行耦合反应,80℃下回流反应48h,制得有机电致发光材料3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-(4-氟基)苯基-9H-咔唑的反应液,将所述反应液倒入饱和氯化铵的水溶液中,二氯甲烷萃取三次,有机相用氯化钠水溶液洗、干燥、旋蒸除去溶剂后得到粗产物,经过硅胶柱层析分离提纯,最后得到纯化后的3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-(4-氟基)苯基-9H-咔唑的固体产物。

[0078] 本实施例中3-(4-((4-(二苯基磷氧)苯基)二苯基硅)苯基)-9-(4-氟基)苯基-9H-咔唑的产率为77%。

[0079] 对所得化合物进行质谱分析,得到的测试结果为:MS:m/z796(M⁺)。

[0080] 有机电致发光材料热稳定性测试

[0081] 以下对上述实施例1至4制得的有机电致发光材料利用热重分析仪(TGA)进行检测,分析是在氮气气氛条件下进行的,扫描速度为10℃/min。

[0082] 实施例1至4中的有机电致发光材料的热分解温度如表1中所示:

[0083] 表1

[0084]

有机电致发光材料	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
热分解温度/℃ (5%热失重)	430	433	439	431

[0085] 从表1中可以看出,实施例1至4中的有机电致发光材料的热分解温度可高达430℃(5%热失重下)以上,这说明本发明制备的有机电致发光材料具有极高的热稳定性。原因主要在于,在此类有机电致发光材料的结构中,刚性的9-苯基取代了咔唑,再加上结构中的大体积的四苯基硅结构,这些结构特征均使材料具有了较高的热稳定性。

[0086] 本发明提供的有机电致发光材料,其具有的sp³杂化芳基硅和二苯基磷氧结构,使有机电致发光材料具有较高的三线态能级,可作为电致蓝光磷光的主体材料来使用,能够保证电致磷光发光过程中,主客体的能量能够充分转移来发光;而空穴传输性的咔唑和电子传输性的二苯基磷氧结构使有机电致发光材料具有双极性传输性能,有利于载流子在复合区域的电荷平衡,获得高的发光效率;同时刚性的9-苯基取代了咔唑和,再加上大体积的四苯基硅结构,使有机电致发光材料具备了较高的热稳定性。故本发明的有机电致发光材料同时具有较高的三线态能级、双极性传输和热稳定性。

[0087] 实施例5

[0088] 本实施例为有机电致发光器件,其发光层的主体材料采用实施例3制得的有机电致发光材料(P3)。

[0089] 该有机电致发光器件包括依次层叠的基底、阳极层、空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、阴极缓冲层以及阴极层。其中:

[0090] 基底采用玻璃(Glass),阳极层的材质为ITO,ITO制备在玻璃表面,与玻璃一起简称ITO玻璃。当然,阳极层的材质也可以是FTO、AZO、IZO。

[0091] 空穴传输层的材质为N,N'-二(α-萘基)-N,N'-二苯基-4,4'-二胺(NPB),厚度40nm;

[0092] 发光层的材质为三(2-苯基吡啶)合铱有机电致发光材料(P3)按照8wt%的质量百分比掺杂到有机电致发光材料(P3)中组成掺杂混合材料,表示为P3:1r(ppy)₃,厚度20nm;

[0093] 空穴阻挡层的材质为2,9-二甲基-4,7-二苯基-9,10-菲咯啉(BCP),厚度5nm;

[0094] 电子传输层的材质为8-羟基喹啉铝(Alq₃),厚度15nm;

[0095] 阴极缓冲层的材质为LiF为缓冲层,厚度1nm;

[0096] 阴极层的材质为Al层,厚度120nm。

[0097] 因此,如图1所示,该有机电致发光器件的结构为:玻璃/ITO/NPB/P3:1r(ppy)₃/BCP/Alq₃/LiF/Al。

[0098] 该有机电致发光器件的制备工艺如下:

[0099] 在ITO玻璃的ITO层依次层叠真空蒸镀空穴传输层、发光层、空穴阻挡层、电子传输层、阴极缓冲层以及阴极层;完后,制得有机电致发光器件。

[0100] 该有机电致发光器件经过在室温下、大气环境中测试,取得了28.5lm/W的最大光效。

[0101] 图2是实施例5制备的有机电致发光器件的光谱图。从图2中可以看到,其最大发光波长在520nm处,与1r(ppy)₃的本征发射峰一致。

[0102] 上述内容,仅为本发明的较佳实施例,并非用于限制本发明的实施方案,本领域普通技术人员根据本发明的主要构思和精神,可以十分方便地进行相应的变通或修改,故本发明的保护范围应以权利要求书所要求的保护范围为准。

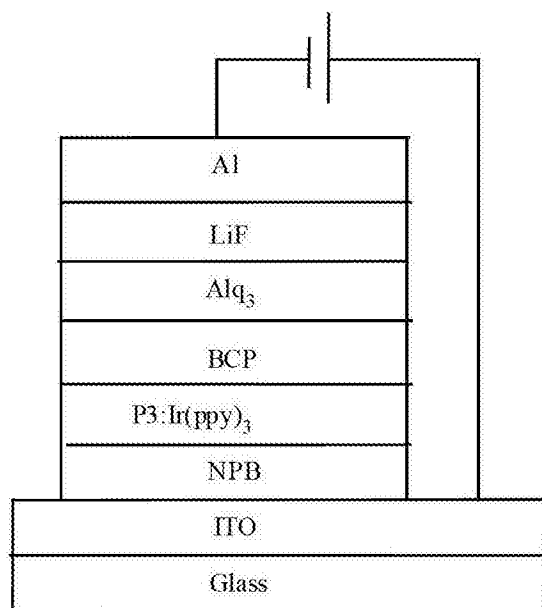


图1

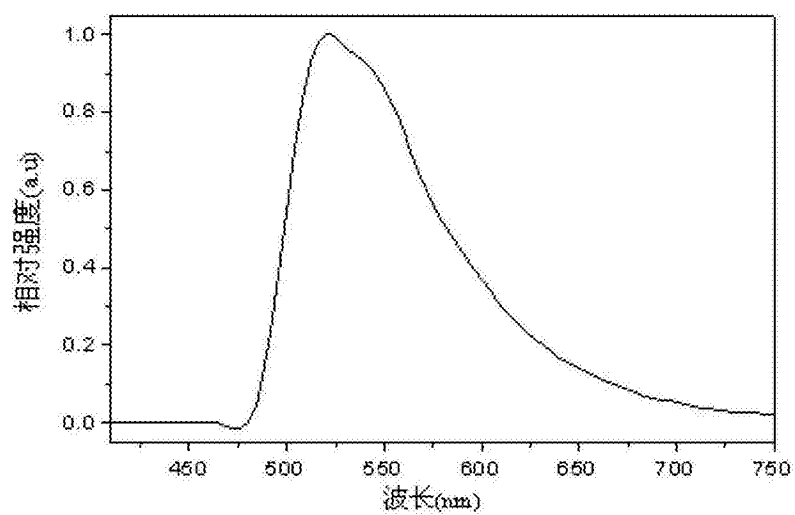


图2

专利名称(译)	有机电致发光材料及其制备方法与有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN103897689B	公开(公告)日	2016-06-01
申请号	CN201210579236.6	申请日	2012-12-27
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 梁禄生 张振华		
发明人	周明杰 王平 梁禄生 张振华		
IPC分类号	C09K11/06 C07F9/572 H01L51/54		
代理人(译)	刘耿		
其他公开文献	CN103897689A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及一种有机电致发光材料及其制备方法与应用，该有机电致发光材料具有如下通式(P)：，其中R表示氢、氟、甲基或苯基中的一种。本发明的有机电致发光材料具有较高的三线态能级、热稳定性、双极性传输性能，以及优异的溶解性能和成膜性能，能够溶于常见的如四氢呋喃、二氯甲烷、三氯甲烷、甲苯等常用的有机溶剂中。

