



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109694709 A

(43)申请公布日 2019.04.30

(21)申请号 201811390712.3

(22)申请日 2018.11.21

(71)申请人 李现伟

地址 054000 河北省邢台市桥东区沙河城  
镇大赵庄村京广路30号

(72)发明人 李现伟

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 231/54(2006.01)

C07F 7/10(2006.01)

H01L 51/50(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

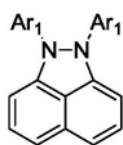
权利要求书3页 说明书12页

(54)发明名称

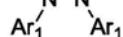
二氢苯并吡唑类机电致发光材料

(57)摘要

本发明涉及显示技术领域,特别是涉及一种二氢苯并吡唑类机电致发光材料、机电致发光器件及显示器。根据本发明的化合物如式(A)



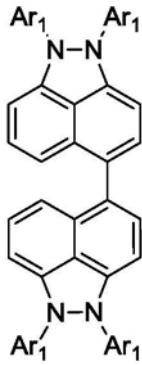
所示: 将本发明提供的化合物用在有



(A)

CN 109694709 A 机电致发光器件的空穴传输层或者空穴注入层,提高了有机电致发光器件的发光效率、降低了有机电致发光器件的驱动电压。

1. 一种二氢苯并吡唑类有机电致发光材料, 如式 (A) 所示:



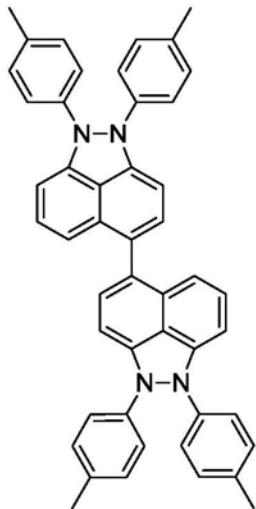
(A)

其中Ar<sub>1</sub>的选自取代的苯基、取代的联苯基; 所述取代基选自碳原子数为1~20的脂肪族烷基、碳原子数为1~20的脂肪族烷氧基、三甲基硅基。

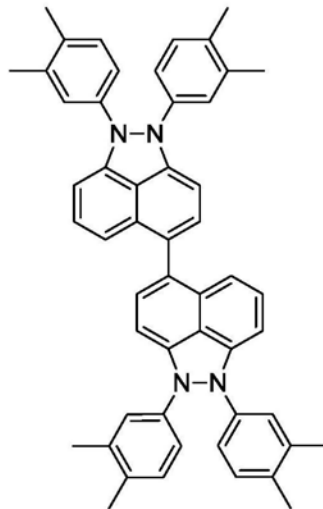
2. 根据权利要求1所述的二氢苯并吡唑类有机电致发光材料, 其特征在于, 所述取代基选自碳原子数为1~12的脂肪族烷基、碳原子数为1~10的脂肪族烷氧基。

3. 根据权利要求1所述的二氢苯并吡唑类有机电致发光材料, 所述取代基选自碳原子数为1~6的脂肪族烷基、碳原子数为1~6的脂肪族烷氧基。

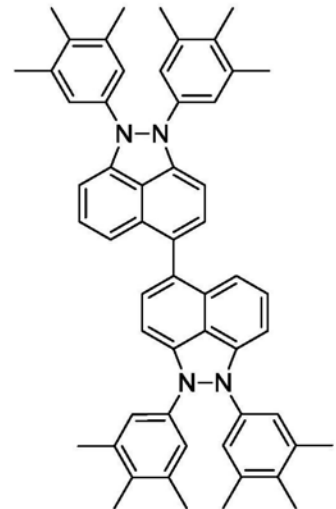
4. 根据权利要求1所述的二氢苯并吡唑类有机电致发光材料, 其特征在于, 所述化合物选自:



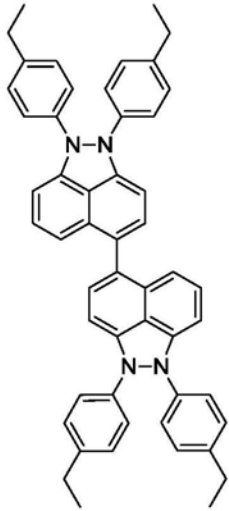
P-1



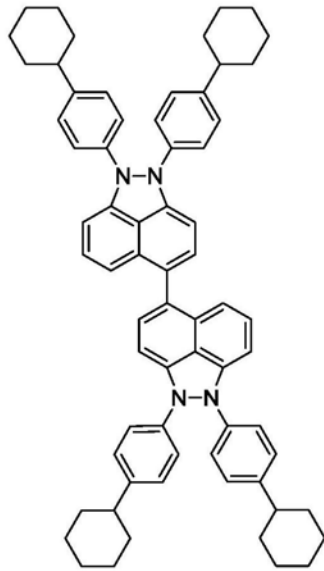
P-2



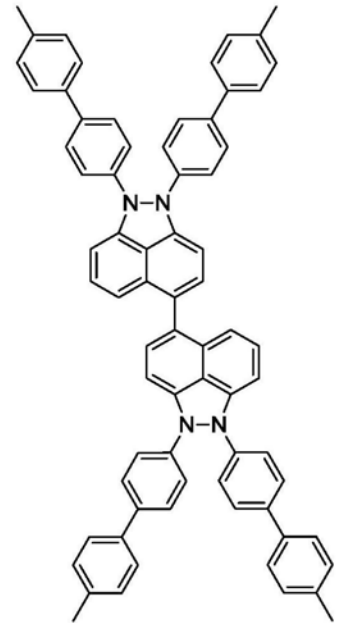
P-3



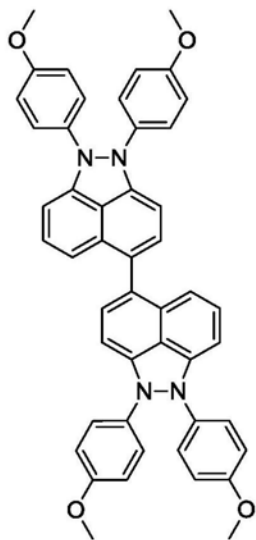
P-4



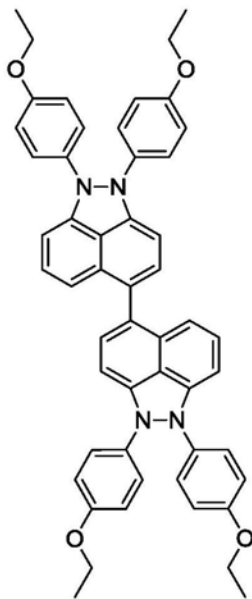
P-5



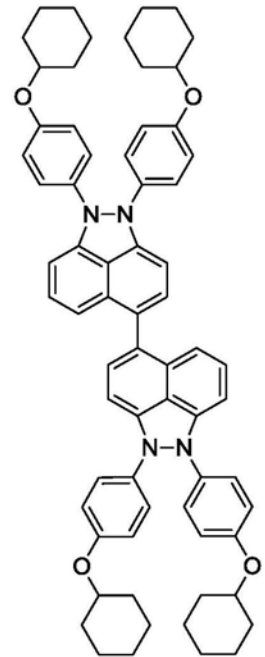
P-6



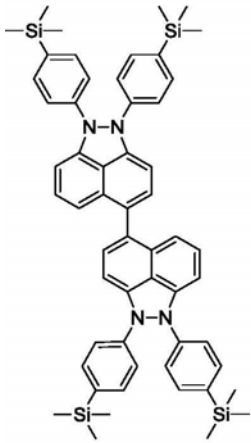
P-7



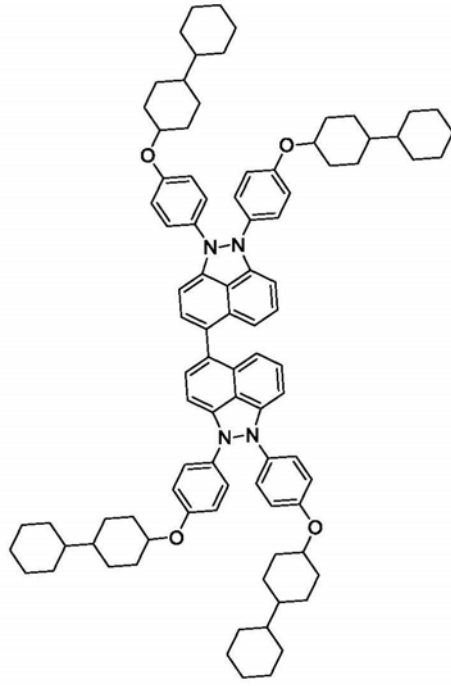
P-8



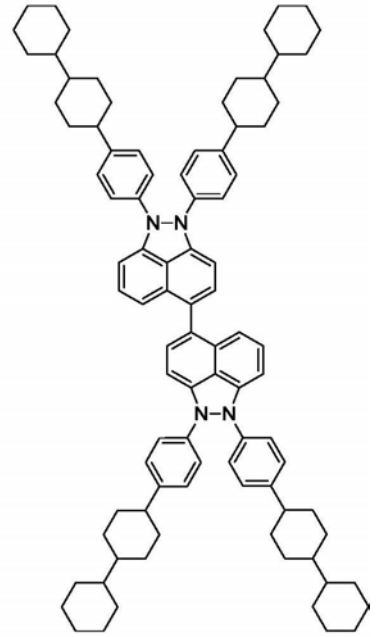
P-9



P-10



P-11



P-12

## 二氢苯并吡啶类有机电致发光材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及显示技术领域,特别是涉及一种二氢苯并吡啶类有机电致发光材料、有机电致发光器件及显示器。

### 背景技术

[0002] 有机电致发光器件(Organic Light Emitting Display,简称OLED)作为新型的平板显示器,与液晶显示器(Liquid Crystal Display,简称LCD)相比,具有薄、轻、宽视角、主动发光、发光颜色连续可调、成本低、响应速度快、能耗小、驱动电压低、工作温度范围宽、生产工艺简单、发光效率高及可柔性显示等优点,得到了产业界和科学界的极大关注。

[0003] 有机电致发光器件的发展促进了人们对有机电致发光材料的研究。相对于无机发光材料,有机电致发光材料具有以下优点:有机材料加工性能好,可通过蒸镀或者旋涂的方法在任何基板上成膜;有机分子结构的多样性使得可以通过分子结构设计及修饰的方法来调节有机材料的热稳定性、机械性能、发光及导电性能,使得材料有很大的改进空间。

[0004] 有机电致发光的产生靠的是在有机半导体材料中传输的载流子(电子和空穴)的重组。众所周知,有机材料的导电性很差,有机半导体中没有延续的能带,载流子的传输常用跳跃理论来描述。为了能使有机电致发光器件在应用方面达到突破,必须克服有机材料电荷注入及传输能力差的困难。科学家们通过器件结构的调整,例如增加器件有机材料层的数目,并且使不同的有机层扮演不同的器件层,例如有的功能材料可以促进电子从阴极注入,有的功能材料可以促进空穴从阳极注入,有的材料可以促进电荷的传输,有的材料则能起到阻挡电子或者空穴传输的作用,当然在有机电致发光器件里最重要的各种颜色的发光材料也要达到与相邻功能材料相匹配的目的,因此,效率好寿命长的有机电致发光器件通常是器件结构以及各种有机材料优化搭配的结果,这就为化学家们设计开发各种结构的功能化材料提供了极大的机遇和挑战。

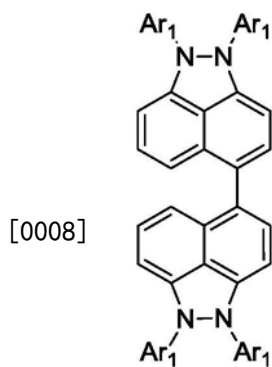
[0005] 现有的有机电致发光器件一般包括从上至下依次排列的阴极、电子注入层、电子传输层(Electron transport Layer,简称ETL)、有机发光层(Emitting Layer,简称EML)、空穴传输层、空穴注入层、阳极和基底。有机电致发光器件效率的提高,主要是在有机发光层内尽量提高激子的形成几率,因此有机电致发光器件的有机发光层和与之相邻的电子传输层的材料对有机电致发光器件的发光效率和亮度起到至关重要的作用。而现有技术中的电子传输层用到的材料或有机发光层的主体材料使有机电致发光器件具有较高的驱动电压和较低的发光效率。

### 发明内容

[0006] 本发明提供了一种二氢苯并吡啶类有机电致发光材料、包含该化合物的有机电致发光器件及具有该有机电致发光器件的显示装置,用以解决现有技术中有机电致发光器件的高驱动电压和低发光效率的问题。

[0007] 根据本发明的一方面,提供了一种二氢苯并吡啶类有机电致发光材料,该化合物

如式(A)所示:



(A)

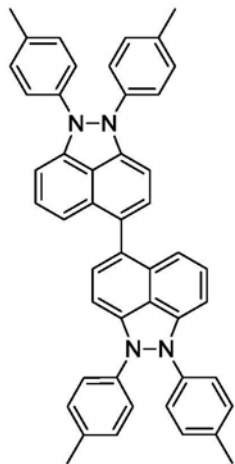
[0009] 其中Ar<sub>1</sub>的选自取代的苯基、取代的联苯基;所述取代基选自碳原子数为1~20的脂肪族烷基、碳原子数为1~20的脂肪族烷氧基、三甲基硅基。

[0010] 进一步的,Ar<sub>1</sub>中的取代基选自碳原子数为1~12的脂肪族烷基、碳原子数为1~10的脂肪族烷氧基。

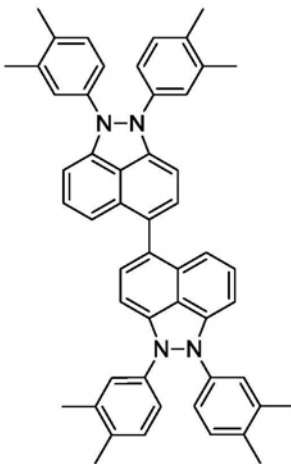
[0011] 更进一步的,Ar<sub>1</sub>的取代基选自碳原子数为1~6的脂肪族烷基、碳原子数为1~6的脂肪族烷氧基。

[0012] 以上所述Ar<sub>1</sub>的取代基,其中所述取代可以是单取代、双取代、多取代。更优选的,本发明化合物选自以下结构:

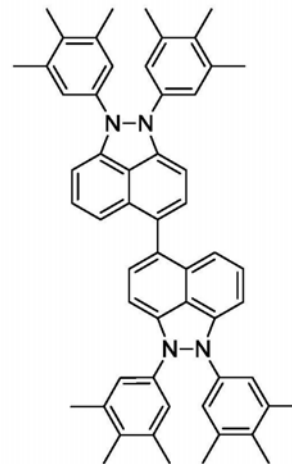
[0013]



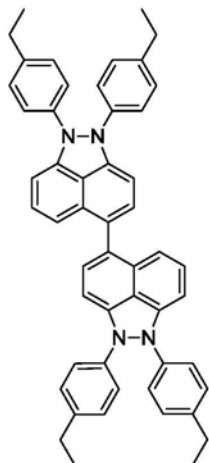
P-1



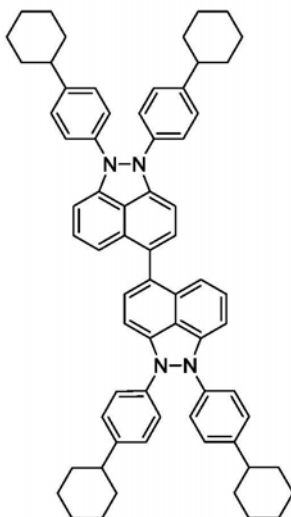
P-2



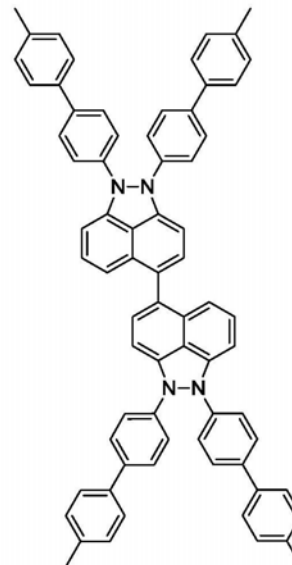
P-3



P-4

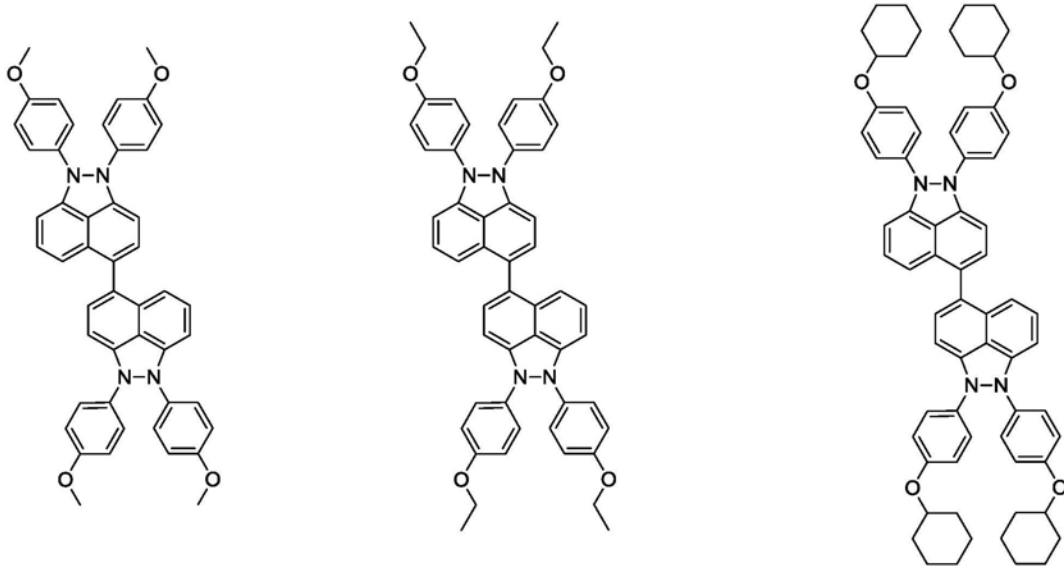


P-5



P-6

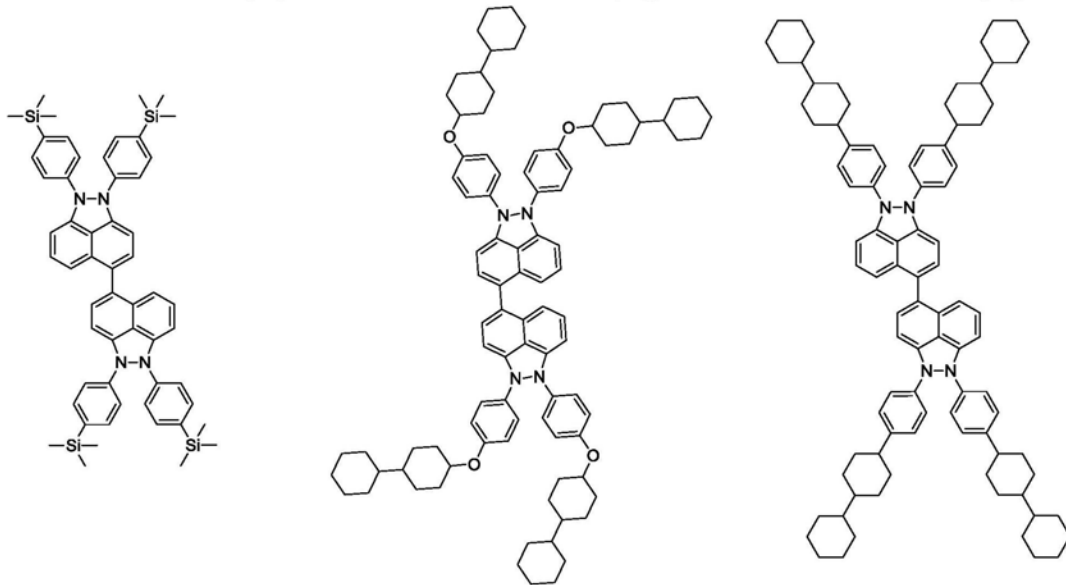
[0014]



P-7

P-8

P-9



P-10

P-11

P-12

[0015] 同时,本发明还提供了一种有机电致发光器件,所述有机电致发光器件含有本发明所述的二氢苯并吡唑类有机电致发光材料。

[0016] 进一步的,有机电致发光器件的空穴传输层材料为本发明所述的二氢苯并吡唑类有机电致发光材料。

[0017] 另外的实施例中,有机电致发光器件的空穴注入层材料为本发明所述的二氢苯并吡唑类有机电致发光材料。

[0018] 同时,本发明还提供了一种显示器,含有本发明的有机电致发光器件。

[0019] 同时,本发明还提供了电子设备,所述电子设备显示器包括本发明的有机电致发光器件;所述电子设备包括电视、手机、手表、电子书、运动手环、平板电脑、带有电子显示功能的电子门票、车载仪表等。



[0020] 本发明的有益效果如下：

[0021] 将本发明提供的化合物用在有机电致发光器件的空穴传输层或/和空穴注入层，提高了有机电致发光器件的发光效率、降低了有机电致发光器件的驱动电压。

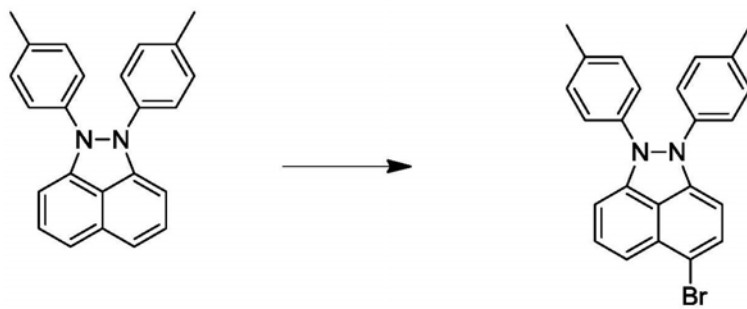
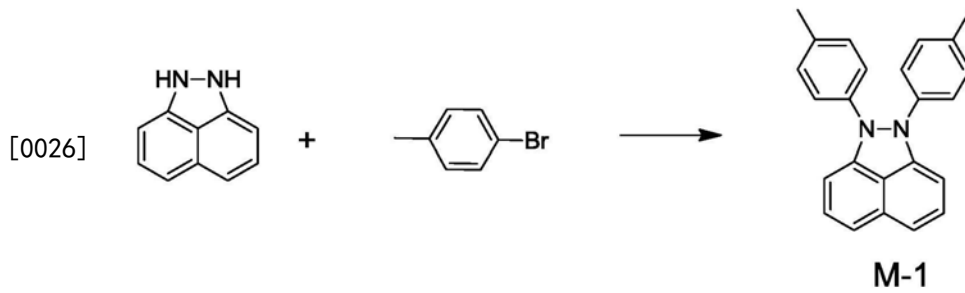
### 具体实施方式

[0022] 具体实施方式仅为对本发明的说明，而不构成对本发明内容的限制，下面将结合具体的实施方式对本发明进行进一步说明和描述。

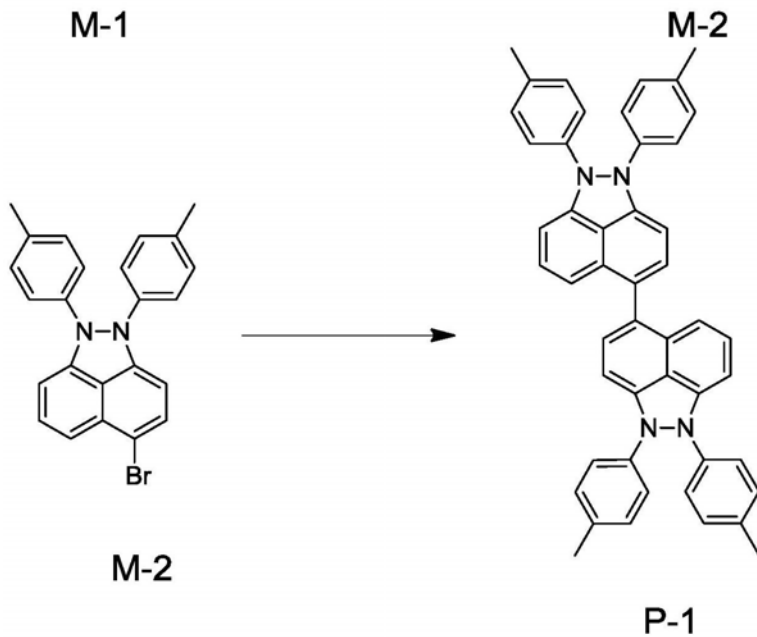
[0023] 为了更加详细地说明本发明的化合物，下面将列举上述具体化合物的合成方法对本发明进行进一步的描述。

[0024] 实施例1化合物P-1的合成

[0025] 合成方程式如下：



[0027]



[0028] (1) 中间体M-1的合成

[0029] 在1000毫升的三口瓶中,在氮气保护下,加入500毫升干燥的甲苯、37.6克(0.22mol) 4-溴甲苯,15.6克(0.1mol) 1,2-二氢苯并[cd]吡啶、28.8克(0.3mol) 叔丁醇钠、1.26克(0.0022mol) 双(二亚苄基丙酮)钼、4.4克(0.0022mol) 10%的三叔丁基磷的甲苯溶液,加热至回流反应8小时后降至室温,加入水,分液,有机层用水洗涤到中性,用无水硫酸镁干燥后,用硅胶柱分离,用石油醚:乙酸乙酯(体积比为5:1)作为洗脱剂进行洗脱,得到式M-1所示的产品18.9克,收率为56.25%。

[0030] 对得到的化合物M-1,进行质谱检测,产品m/e:336。

[0031] 对得到的化合物M-1行了核磁检测,得到的核磁谱图的解析数据如下:

[0032]  $^1\text{H NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 8.35 (m, 2H),  $\delta$ 7.88 (m, 4H),  $\delta$ 7.65 (m, 6H),  $\delta$ 7.28 (d, 2H),  $\delta$ 2.45 (s, 6H)。

[0033] (2) 中间体M-2的合成

[0034] 500毫升三口瓶中,加入3.36克(0.01mol) 式M-1所示化合物,30毫升二氯甲烷,0.2克铁粉,降温至0~5℃,滴加1.76克(0.011mol) 液溴的3毫升二氯甲烷溶液。滴毕缓慢升温至25℃反应4小时,降温,水洗,亚硫酸氢钠溶液洗涤,有机层硫酸镁干燥后硅胶柱层析分离,石油醚:乙酸乙酯(体积比为50:1)作为洗脱剂进行洗脱,得到式M-2所示的产品1.65克,收率为39.76%。

[0035] 对得到的化合物M-2,进行质谱检测,产品m/e:414,416。

[0036] 对得到的化合物M-2行了核磁检测,得到的核磁谱图的解析数据如下: $^1\text{H NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 8.34 (m, 1H),  $\delta$ 8.07 (d, 1H),  $\delta$ 7.89 (d, 4H),  $\delta$ 7.61 (m, 5H),  $\delta$ 7.55 (d, 1H),  $\delta$ 7.28 (m, 1H),  $\delta$ 2.45 (s, 6H)。

[0037] (3) 产品P-1的合成:

[0038] 在500毫升的三口瓶中,在氮气保护下,加入100毫升干燥的DMF,4.15克(0.01mol) M-2所示化合物,0.2克(0.003mol) 铜粉,加热至回流反应48小时后降至室温,加入100毫升水和30毫升二氯甲烷,过滤,然后分液,有机层用水洗涤到中性,用无水硫酸镁干燥后,用硅胶柱分离,用石油醚:乙酸乙酯(体积比为10:1)作为洗脱剂进行洗脱,得到式P-1所示的产品0.9克,收率为26.9%。

[0039] 对得到的化合物P-1,进行质谱检测,产品m/e:670。

[0040] 对得到的化合物P-1行了核磁检测,得到的核磁谱图的解析数据如下:

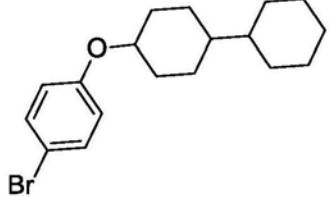
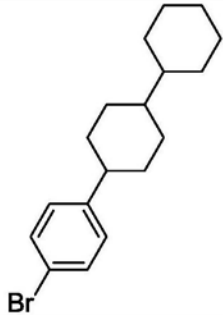
[0041]  $^1\text{H NMR}$  (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$ 8.35 (m, 2H),  $\delta$ 8.31 (d, 2H),  $\delta$ 7.93 (m, 8H),  $\delta$ 7.65 (m, 10H),  $\delta$ 7.33 (d, 2H),  $\delta$ 7.29 (m, 2H),  $\delta$ 2.52 (s, 12H)。

[0042] 实施例2

[0043] 参照化合物P-1的合成,只是根据需要将其中的4-溴甲苯换成相应种类的溴代物,制备以下化合物,对所得到的化合物进行了质谱检测。

[0044] 制备过程中所用溴代物的种类及所得化合物的质谱数据见下表:

化合物	溴代物	产品质谱 (m/e)
P-2	3, 4-二甲基溴苯	726

	P-3	3, 4, 5-三甲基溴苯	782
	P-4	4-乙基溴苯	726
	P-5	4-环己基溴苯	942
	P-6	4-(4-甲基苯基)溴苯	974
	P-7	4-甲氧基溴苯	734
	P-8	4-乙氧基溴苯	790
	P-9	4-环己基氧基溴苯	1007
	P-10	4-三甲基硅基溴苯	902
[0046]	P-11		1336
	P-12		1272

[0047] 根据本发明的另一方面,提供了一种有机电致发光器件,该有机电致发光器件的空穴注入层和/或空穴传输层材料为根据本发明的化合物。

[0048] 有机电致发光器件的典型结构为:基片/阳极/空穴注入层/空穴传输层(HTL)/有机发光层(EL)/电子传输层(ETL)/电子注入层/阴极。有机电致发光器件结构可以为单发光层也可以是多发光层。

[0049] 其中,基片可以使用传统有机电致发光器件中的基板,如:玻璃或塑料。阳极可以采用透明的高导电性材料,如:铟锡氧(ITO)、铟锌氧(IZO)、二氧化锡(SnO<sub>2</sub>)、氧化锌(ZnO)。

[0050] 空穴注入层的空穴注入材料(Hole Injection Material,简称HIM),要求具有高的热稳定性(高的T<sub>g</sub>),与阳极有较小的势垒,能真空蒸镀形成无针孔薄膜。常用的HTM均为芳香多胺类化合物,主要是三芳胺类衍生物。

[0051] 空穴传输层的空穴传输材料(Hole Transport Material,简称HTM),要求具有高的热稳定性(高的T<sub>g</sub>),较高的空穴传输能力,能真空蒸镀形成无针孔薄膜。常用的HTM均为芳香多胺类化合物,主要是三芳胺类衍生物。

[0052] 有机发光层包括主体材料(host)和客体材料,其中客体材料为发光材料,例如染料,主体材料需要具备以下特点:可逆的电化学氧化还原电位,与相邻的空穴传输层及电子传输层相匹配的HOMO能级及LUMO能级,良好且相匹配的空穴及电子传输能力,良好的高的热稳定性及成膜性,以及合适的单线态或者三线态能隙用来控制激子在发光层,还有与相应的荧光染料或者磷光染料间良好的能量转移。有机发光层的发光材料,以染料为例,需要

具备以下特点:具有高的荧光或者磷光量子效率;染料的吸收光谱与主体的发射光谱有好的重叠,即主体与染料能量适配,从主体到染料能有效地能量传递;红、绿、蓝的发射峰尽可能窄,以获得好的色纯度;稳定性好,能够进行蒸镀等。

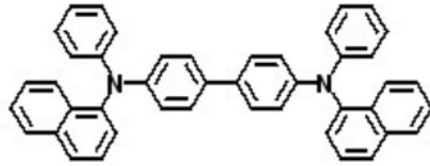
[0053] 电子传输层的电子传输材料 (Electron transport Material, 简称ETM) 要求ETM有可逆而且足够高的电化学还原电位, 合适的HOMO能级和LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, 最低未占分子轨道) 能级值使得电子能够更好地注入, 而且最好具有空穴阻挡能力; 较高的电子传输能力, 有好的成膜性和热稳定性。ETM一般为具有缺电子结构的共轭平面的芳香化合物。电子传输层采用Alq3 (8-羟基喹啉铝) 或者TAZ (3-苯基-4-(1'-萘基)-5-苯-1,2,4-三唑) 或者TPBi (1,3,5-三(N-苯基-2-苯并咪唑) 苯) 或者取自这三种材料的任意两种的搭配。

[0054] 根据本发明的另一方面, 提供了一种显示器, 该显示器包括根据本发明的有机电致发光器件。

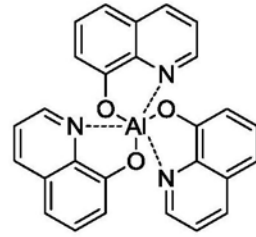
[0055] 根据本发明的另一方面, 提供了一种电子设备, 所述电子设备显示器包括本发明所述的有机电致发光器件; 所述电子设备包括电视、手机、手表、电子书、运动手环、平板电脑、带有电子显示功能的电子门票。

[0056] 由此可见, 根据本发明的化合物、有机电致发光器件、显示器及带有显示装置的电子器件的可选因素较多, 根据本发明的权利要求可以组合出不同的实施例。本发明的实施例仅作为对本发明的具体描述, 并不作为对本发明的限制。下面将结合含有本发明的化合物的有机电致发光器件作为实施例对本发明进行进一步描述。

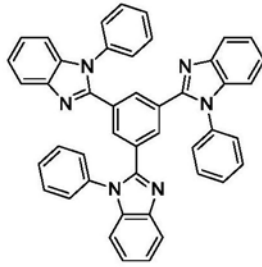
[0057] 本发明中使用的几种材料具体结构见下:



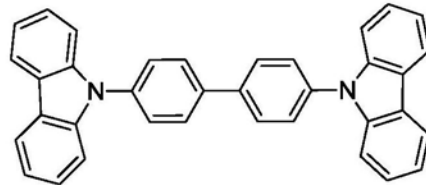
NPB



Alq3

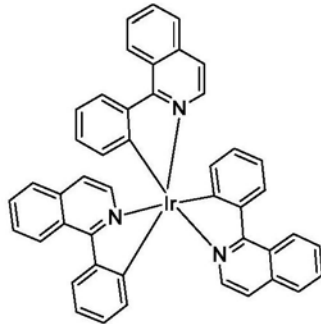


TPBI

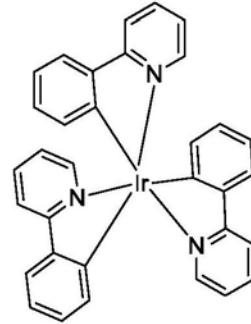


CBP

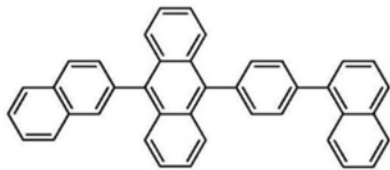
[0058]



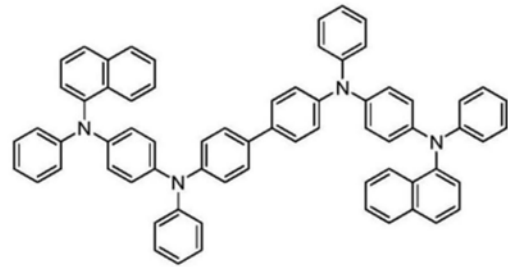
Ir(piq)3



Ir(ppy)3



EM1



HIL02

[0059] 实施例3

[0060] 以本发明的化合物作为有机电致发光器件中的空穴注入材料,作为对比的有机电致发光器件,空穴注入材料选用HIL02。

[0061] 有机电致发光器件结构为:ITO/空穴注入层(100nm)/NPB(40nm)/EM1(30nm)/Alq3(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)。

[0062] 有机电致发光器件制备过程如下:

[0063] 将涂布了ITO透明导电层(作为阳极)的玻璃基板在清洗剂中进行超声处理,然后在去离子水中冲洗,再在丙酮与乙醇混合溶剂中超声除油,再在洁净环境下烘烤至完全除水,用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳离子束轰击表面,以改善表面的性质,提高与空穴注入层的结合能力;

[0064] 将上述玻璃基板置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa,在阳极上真空蒸镀空穴注入层,蒸镀速率0.1nm/s,蒸镀膜厚为100nm;

[0065] 在空穴注入层上真空蒸镀NPB作为空穴传输层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀膜厚为40nm;

[0066] 在空穴传输层之上真空蒸镀EM1作为器件的有机发光层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为30nm;

[0067] 在有机发光层之上真空蒸镀Alq3作为有机电致发光器件的电子传输层;其蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为20nm;

[0068] 在电子传输层(ETL)上真空蒸镀0.5nm的LiF作为电子注入层;

[0069] 在电子注入层之上真空蒸镀150nm的铝(Al)作为阴极。

[0070] 有机电致发光器件性能见表1:

[0071] 表1

[0072]

空穴注入材料	要求亮度 cd/m <sup>2</sup>	驱动电压 V	电流效率 cd/A
HIL02	1000	4.88	1.71
化合物 P-1	1000	4.19	1.94
化合物 P-2	1000	4.49	1.83
化合物 P-3	1000	4.33	1.87
化合物 P-4	1000	4.46	1.88
化合物 P-5	1000	4.53	1.87
化合物 P-6	1000	4.57	1.79
化合物 P-7	1000	4.09	1.86
化合物 P-8	1000	4.32	1.77
化合物 P-9	1000	4.67	1.74
化合物 P-10	1000	4.57	1.93
化合物 P-11	1000	4.32	1.83
化合物 P-12	1000	4.55	1.81

[0073] 可以看出,在相同的亮度条件下,采用本发明的化合物作为空穴注入材料制得的有机电致发光器件与采用HIL02作为空穴注入材料制得的有机电致发光器件相比,具有较低的驱动电压和较高的电流效率。

[0074] 实施例4

[0075] 以本发明的化合物作为有机电致发光器件中的空穴传输材料,作为对比的有机电致发光器件,空穴传输材料选用NPB。

[0076] 有机电致发光器件结构为:ITO/HIL02(100nm)/空穴传输层(40nm)/EM1(30nm)/Alq3(20nm)/LiF(0.5nm)/Al(150nm)。

[0077] 有机电致发光器件制备过程如下：

[0078] 将涂布了ITO透明导电层(作为阳极)的玻璃基板在清洗剂中进行超声处理,然后在去离子水中冲洗,再在丙酮与乙醇混合溶剂中超声除油,再在洁净环境下烘烤至完全除水,用紫外光和臭氧清洗,并用低能阳离子束轰击表面,以改善表面的性质,提高与空穴注入层的结合能力;

[0079] 将上述玻璃基板置于真空腔内,抽真空至 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3}$ Pa,在阳极上真空蒸镀空穴HIL02作为空穴注入层,蒸镀速率0.1nm/s,蒸镀膜厚为100nm;

[0080] 在空穴注入层上分别真空蒸镀本发明材料和NPB作为空穴传输层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀膜厚为40nm;

[0081] 在空穴传输层之上真空蒸镀EM1作为器件的有机发光层,蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为30nm;

[0082] 在有机发光层之上真空蒸镀Alq3作为有机电致发光器件的电子传输层;其蒸镀速率为0.1nm/s,蒸镀总膜厚为20nm;

[0083] 在电子传输层(ETL)上真空蒸镀0.5nm的LiF作为电子注入层;

[0084] 在电子注入层之上真空蒸镀150nm的铝(Al)作为阴极。

[0085] 有机电致发光器件性能见表2:

[0086] 表2

[0087]

空穴传输材料	要求亮度 cd/m <sup>2</sup>	驱动电压 V	电流效率 cd/A
[0088]			
NPB	1000	4.8	1.71
化合物 P-1	1000	4.21	1.81
化合物 P-2	1000	4.56	1.82
化合物 P-3	1000	4.31	1.91
化合物 P-4	1000	4.51	1.93
化合物 P-5	1000	4.21	1.71
化合物 P-6	1000	4.06	1.83
化合物 P-7	1000	4.54	1.87
化合物 P-8	1000	4.07	1.78
化合物 P-9	1000	4.42	1.92
化合物 P-10	1000	4.69	1.73
化合物 P-11	1000	4.61	1.79
化合物 P-12	1000	4.53	1.82

[0089] 可以看出,在相同的亮度条件下,采用本发明的化合物作为空穴传输材料制得的

有机电致发光器件与采用NPB作为空穴传输材料制得的有机电致发光器件相比,具有较低的驱动电压和较高的电流效率。

[0090] 显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。



专利名称(译)	二氢苯并吡啶类机电致发光材料		
公开(公告)号	<a href="#">CN109694709A</a>	公开(公告)日	2019-04-30
申请号	CN201811390712.3	申请日	2018-11-21
[标]申请(专利权)人(译)	李现伟		
申请(专利权)人(译)	李现伟		
当前申请(专利权)人(译)	李现伟		
[标]发明人	李现伟		
发明人	李现伟		
IPC分类号	C09K11/06 C07D231/54 C07F7/10 H01L51/50 H01L51/54		
CPC分类号	C09K11/06 C07D231/54 C07F7/10 C09K2211/1007 C09K2211/1014 C09K2211/1044 H01L51/0072 H01L51/0094 H01L51/50		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明涉及显示技术领域，特别是涉及一种二氢苯并吡啶类机电致发光材料、机电致发光器件及显示器。根据本发明的化合物如式(A)所示：将本发明提供的化合物用在机电致发光器件的空穴传输层或者空穴注入层，提高了机电致发光器件的发光效率、降低了机电致发光器件的驱动电压。

