



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107603601 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201711047292.4

H01L 51/50(2006.01)

(22)申请日 2017.10.31

(71)申请人 中节能万润股份有限公司

地址 264006 山东省烟台市经济技术开发区
五指山路11号

(72)发明人 张成新 高自良 巨成良 孙晟源
宋伟 刘晓鹏

(74)专利代理机构 烟台上禾知识产权代理事务
所(普通合伙) 37234

代理人 刘志毅

(51)Int.Cl.

C09K 11/06(2006.01)

C07D 487/04(2006.01)

C07D 519/00(2006.01)

H01L 51/54(2006.01)

权利要求书3页 说明书10页 附图1页

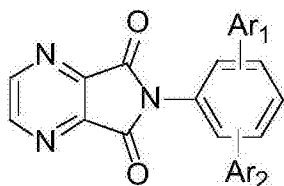
(54)发明名称

一种基于吡咯并[3,4-B]吡嗪-5,7(6H)-二
酮类有机电致发光材料及应用

(57)摘要

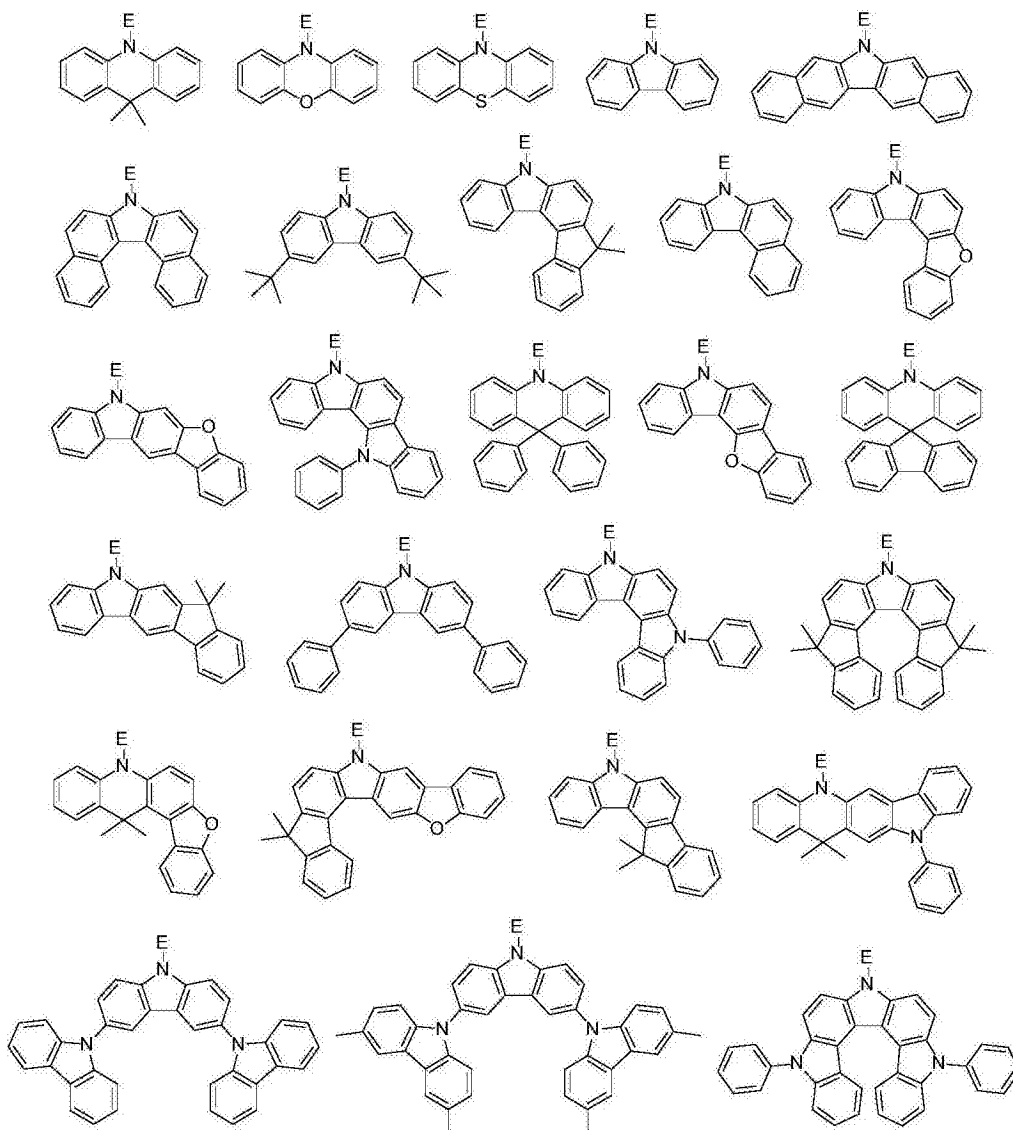
本发明属于有机电致发光领域,涉及一种基于吡咯并[3,4-B]吡嗪-5,7(6H)-二酮类有机电致发光材料及应用。本发明提供的化合物具有分子间不易结晶、不易聚集、成膜性好的特点;分子中多为刚性基团,具有良好的热稳定性;具有合适的HOMO和LUMO能级,电子云有效分离可实现较小的S₁-T₁态能隙,可有效提高高激子利用率和高荧光辐射效率,降低高电流密度下的效率滚降,降低器件电压,具有良好的光电特性。本发明OLED材料可应用于OLED发光器件的制作,并且可以获得良好的器件表现,作为发光层材料使用时,制作的器件具有良好的光电性能,本发明化合物在OLED发光器件中具有良好的应用效果,具有良好的产业化前景。

1. 一种基于吡咯并[3,4-B]吡嗪-5,7(6H)-二酮类有机电致发光材料,其特征在于,其结构式如下:



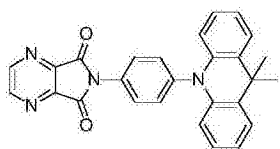
其中,Ar₁和Ar₂为氢或C₆-C₆₀杂芳基基团中的任意一种,且Ar₁和Ar₂不同时为氢。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其特征在于,Ar₁和Ar₂为以下结构中的任意一种:

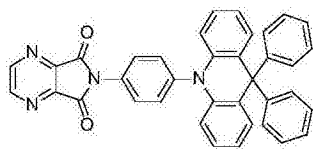


其中E代表化学键连接位点。

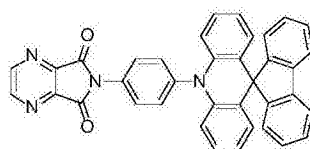
3. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其特征在于,其结构式为:



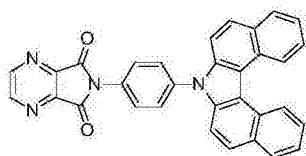
C01



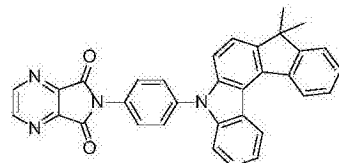
C02



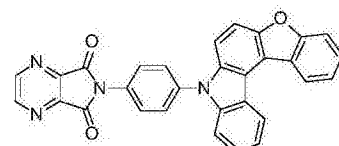
C03



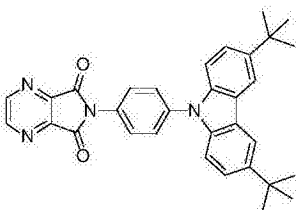
C04



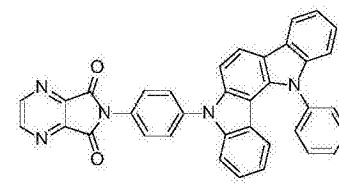
C05



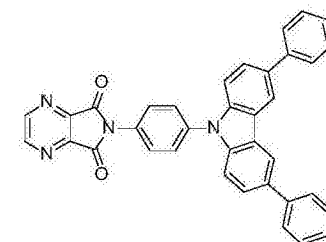
C06



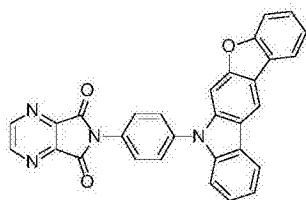
C07



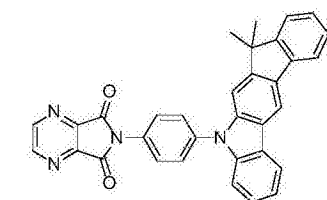
C08



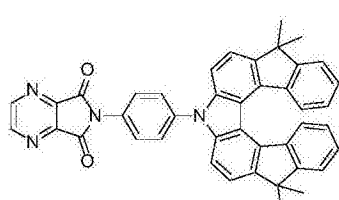
C09



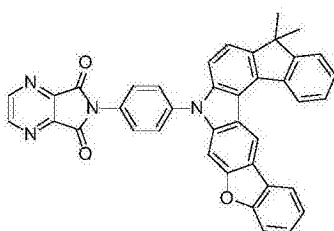
C10



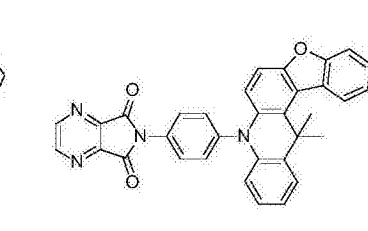
C11



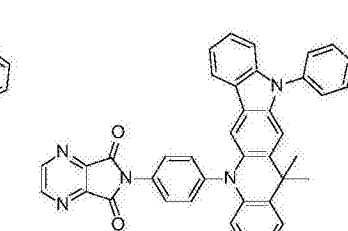
C12



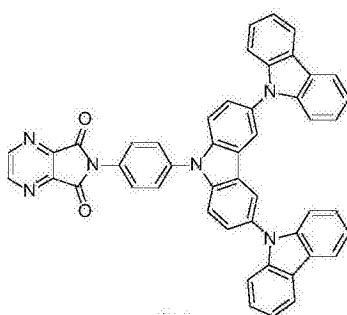
C13



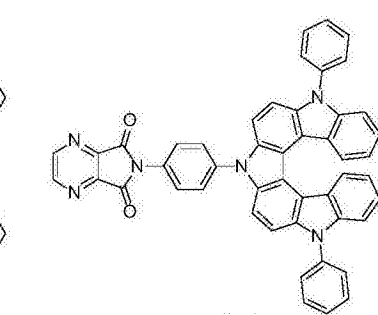
C14



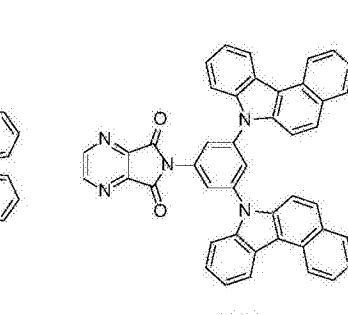
C15



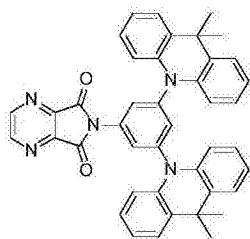
C16



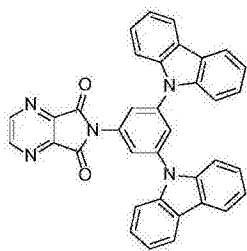
C17



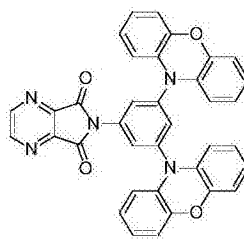
C18



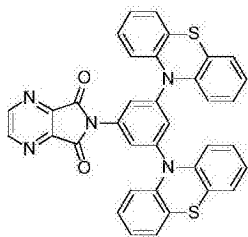
C19



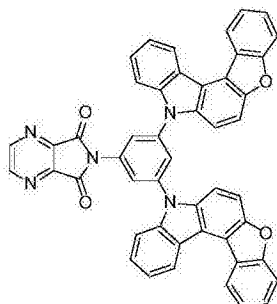
C20



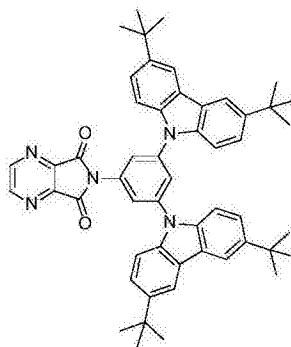
C21



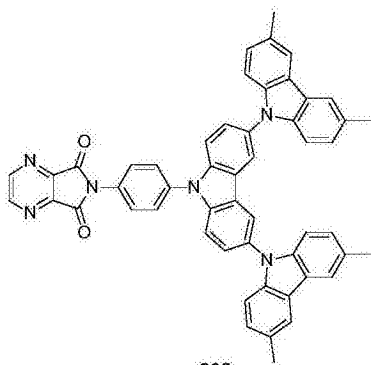
C22



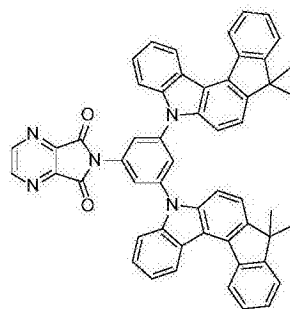
C23



C24



C25



C26

4. 一种权利要求1-3任一项所述基于吡咯并[3,4-B]吡嗪-5,7(6H)-二酮类有机电致发光材料作为发光层材料,在制作有机电致发光器件领域的应用。

一种基于吡咯并[3,4-B]吡嗪-5,7(6H)-二酮类有机电致发光材料及应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机电致发光领域,尤其涉及一种基于吡咯并[3,4-B]吡嗪-5,7(6H)-二酮类有机电致发光材料及应用。

背景技术

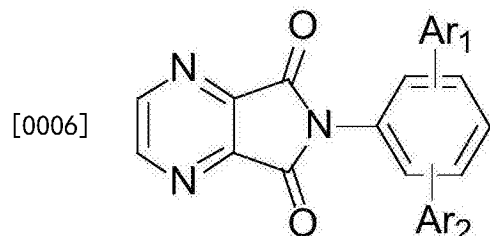
[0002] 自1987年以来,有机电致发光器件(Organic Light-Emitting Diodes,简称OLEDs)逐渐成为业界公认的下一代平板显示技术。传统有机荧光材料只能利用电激发形成的25%单线态激子发光,器件的内量子效率较低(最高为25%)。外量子效率普遍低于5%,与磷光器件的效率还有很大差距。尽管磷光材料由于重原子中心强的自旋-轨道耦合增强了系间窜越,可以有效利用电激发形成的单线态激子和三线态激子发光,使器件的内量子效率达100%。但磷光材料存在价格昂贵、材料稳定性较差、器件效率滚落严重等问题,限制了其在OLEDs的应用。热激活延迟荧光(TADF)材料是继有机荧光材料和有机磷光材料之后发展的第三代有机发光材料。该类材料一般具有小的单线态-三线态能级差(ΔE_{ST}),三线态激子可以通过反系间窜越转变成单线态激子发光。这可以充分利用电激发下形成的单线态激子和三线态激子,器件的内量子效率可以达到100%。同时,材料结构可控,性质稳定,价格便宜无需贵金属,在OLEDs领域的应用前景广阔。

[0003] 在OLEDs器件中,通常要将TADF材料作为客体,掺入主体中作为发光层,以此来克服因为浓度淬灭而导致的器件性能低下,进而实现提高器件效率,改善色纯度,延长器件寿命的目的。由于TADF材料及其主体材料均为纯有机分子,在分子结构和性质上的高度相同性容易导致主客体分子间的淬灭效应,这进一步加大了高效TADF主体材料开发的难度。因此开发高性能的主体材料尤为重要。

发明内容

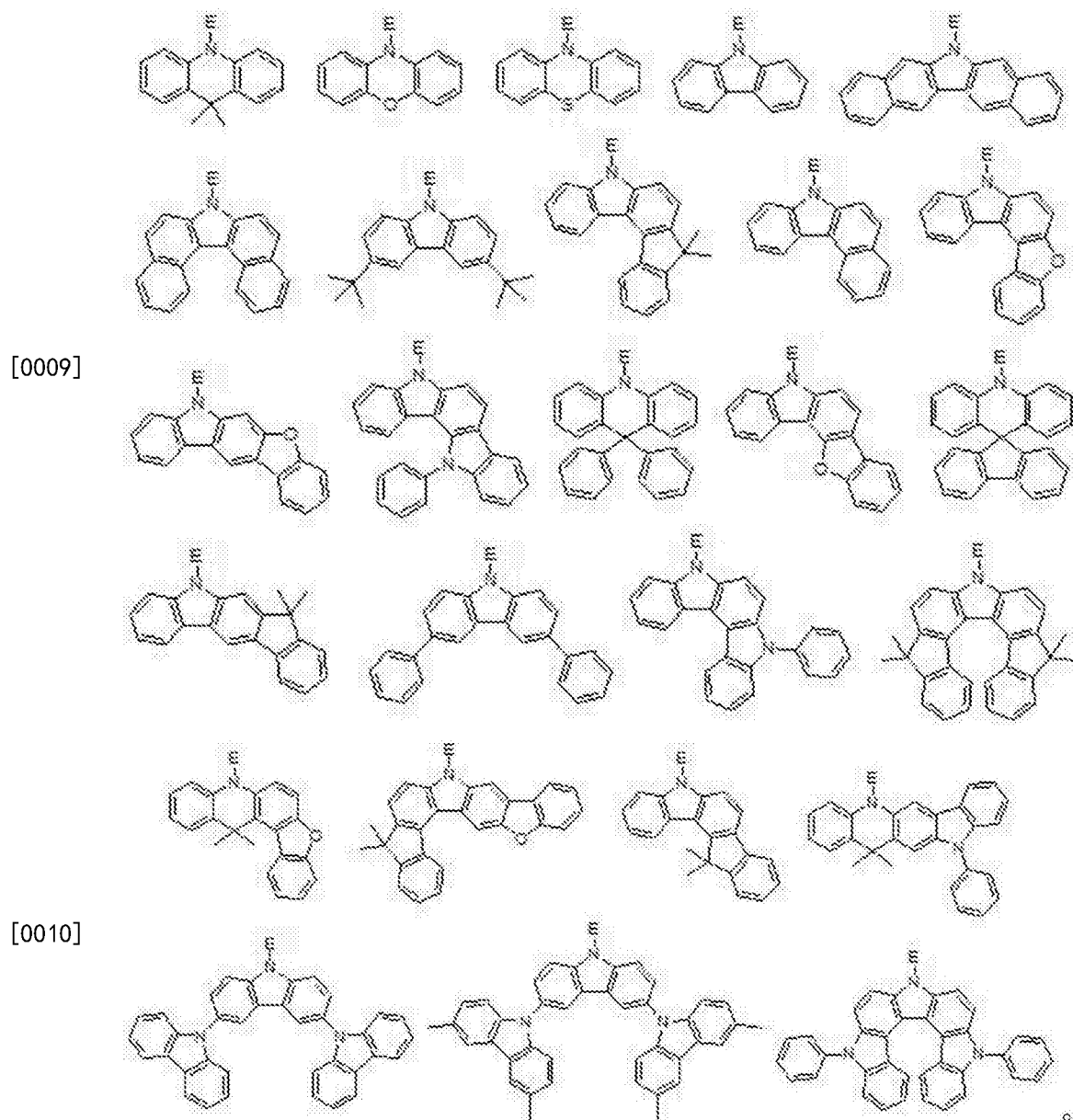
[0004] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种基于吡咯并[3,4-B]吡嗪-5,7(6H)-二酮类有机电致发光材料,该类材料具有良好的光电性能,能够满足面板制造企业的要求。

[0005] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:一种基于吡咯并[3,4-B]吡嗪-5,7(6H)-二酮类有机电致发光材料,其结构式如下:

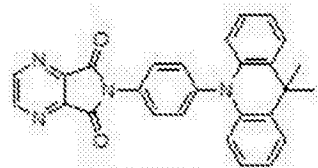


[0007] 其中,Ar₁和Ar₂为氢或C₆-C₆₀杂芳基基团中的任意一种,且Ar₁和Ar₂不同时为氢。

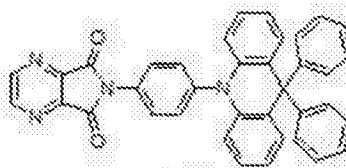
[0008] 优选地,Ar₁和Ar₂为以下结构中的任意一种:



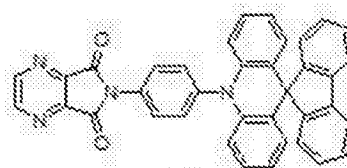
[0013]



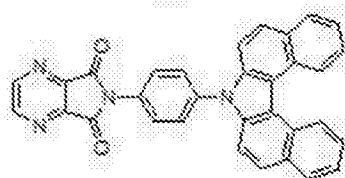
C01



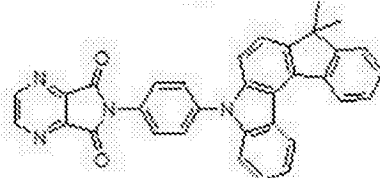
C02



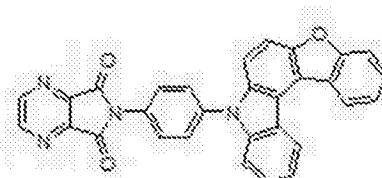
C03



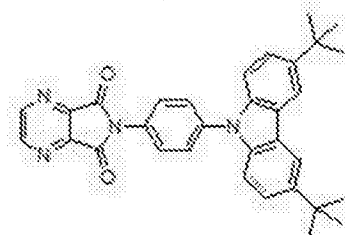
C04



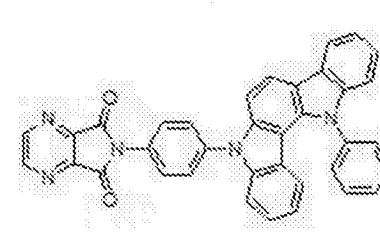
C05



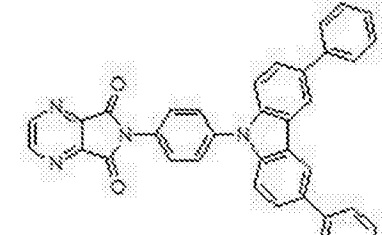
C06



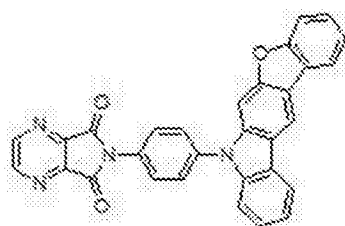
C07



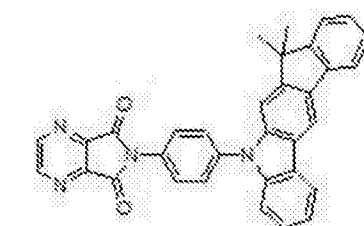
C08



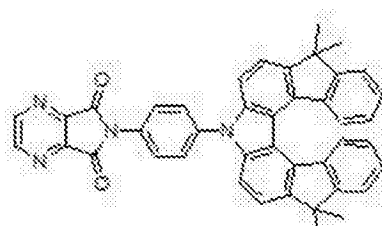
C09



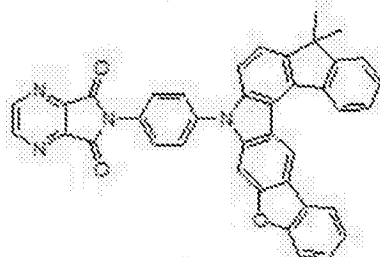
C10



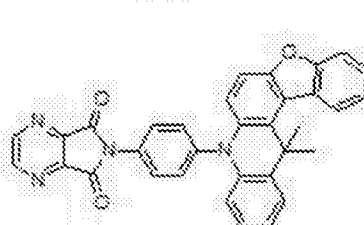
C11



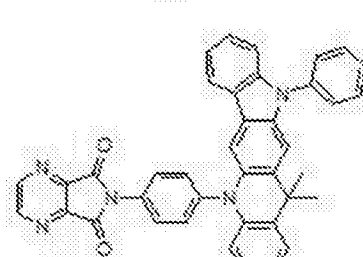
C12



C13

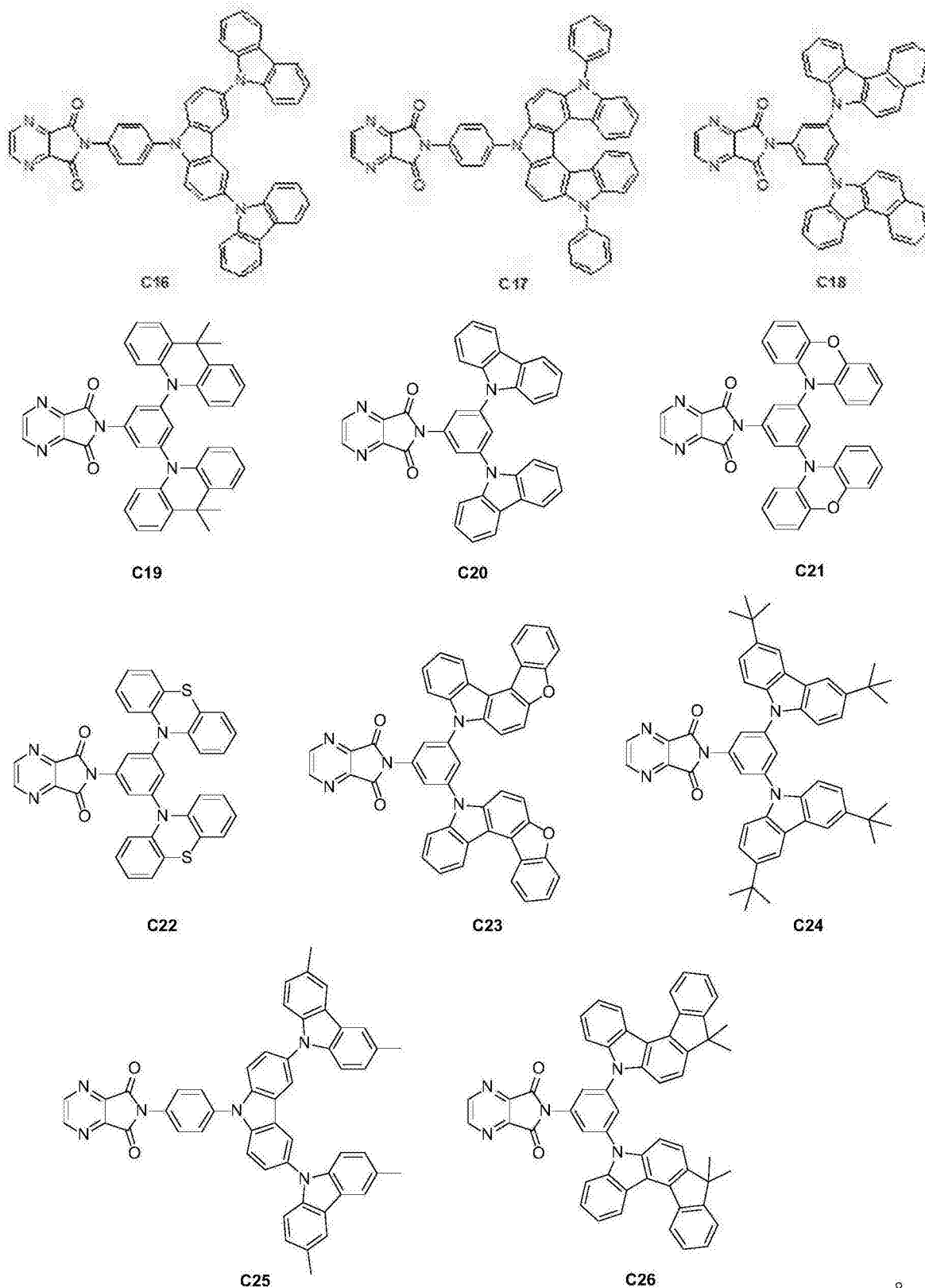


C14

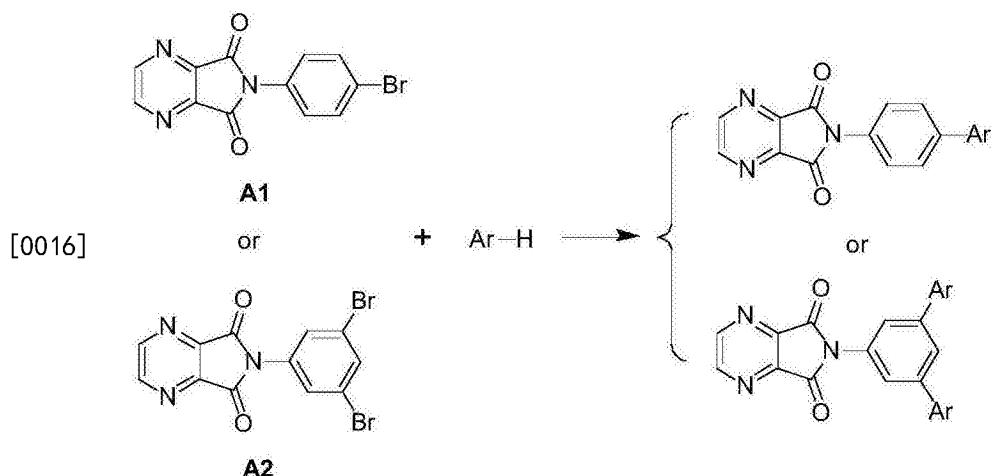


C15

[0014]



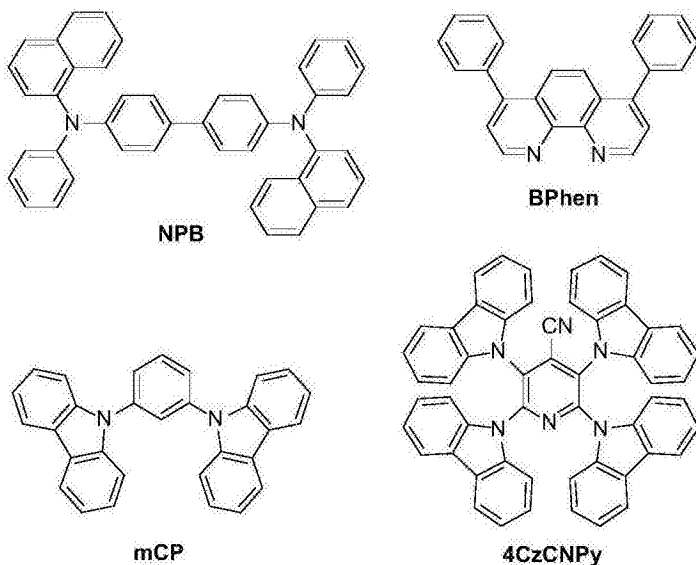
[0015] 本发明的第二个目的在于提供一种上述有机电致发光材料的制备方法,反应式如下:



[0017] 原料A1或原料A2与Ar-H经C-N偶联反应得到相应目标化合物。

[0018] 本发明的第三个目的在于提供一种上述基于吡咯并[3,4-B]吡嗪-5,7(6H)-二酮类有机电致发光材料作为发光层材料,在制作有机电致发光器件领域的应用。

[0019] 所制备的有机电致发光器件一般包括依次叠加的ITO导电玻璃衬底(阳极)、空穴传输层(NPB-mCP)、发光层(本发明涉及的有机电致发光材料)、电子传输层(BPhen)、电子注入层(LiF)和阴极层(AI),如图1所示。所有功能层均采用真空蒸镀工艺制成。该类器件中所用到的一些有机化合物的分子结构式如下所示,其中mCP为对比例1中的主体材料。



[0021] 本发明的有益效果是:

[0022] 1、本发明提供的基于吡咯并[3,4-B]吡嗪-5,7(6H)-二酮类化合物具有分子间不易结晶、不易聚集、成膜性好的特点;分子中多为刚性基团,具有良好的热稳定性;具有合适的HOMO和LUMO能级,电子云有效分离可实现较小的S₁-T₁态能隙,可有效提高高激子利用率和高荧光辐射效率,降低高电流密度下的效率滚降,降低器件电压,具有良好的光电特性。

[0023] 2、本发明OLED材料可应用于OLED发光器件的制作,并且可以获得良好的器件表现,OLED材料作为OLED发光器件的发光层材料使用时,制作的器件具有良好的光电性能,本发明所述化合物在OLED发光器件中具有良好的应用效果,具有良好的产业化前景。

附图说明

[0024] 图1为本发明有机电致发光器件的结构示意图；

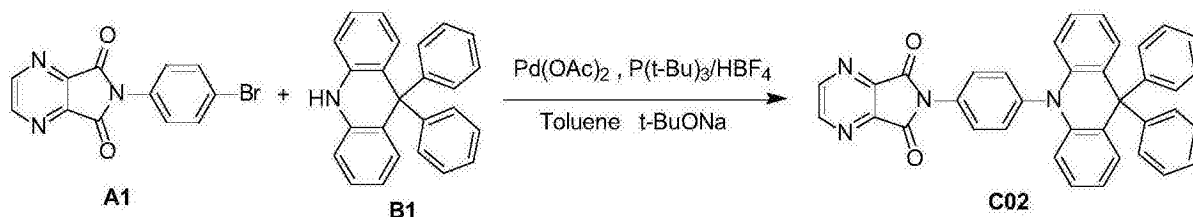
[0025] 图中,1、ITO导电玻璃衬底;2、空穴传输层;3、发光层;4、电子传输层;5、电子注入层;6、阴极层。

具体实施方式

[0026] 以下对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。

[0027] 实施例1化合物C02的制备

[0028]

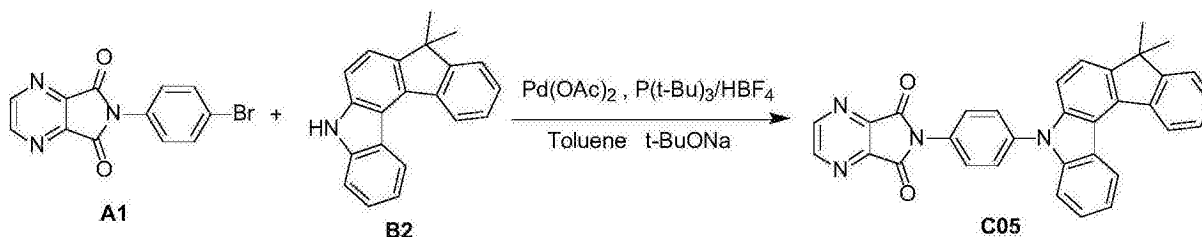


[0029] 在氮气保护下,将原料A1 (1.22g,4.0mmol)、原料B1 (1.37g,4.1mmol) 和120mL甲苯加入250mL三口瓶中,然后投入催化剂醋酸钯 (0.022g,0.1mmol)、催化剂配体三叔丁基膦四氟硼酸盐 (0.052g,0.2mmol) 和缚酸剂叔丁醇钠 (0.77g,8.0mmol);体系升温至回流反应8小时,自然降温至20~25℃后加入50mL水淬灭反应,分液,除去溶剂,将粗品用甲苯结晶,得到1.81g目标物C02,收率81.3%。

[0030] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{37}H_{24}N_4O_2$,理论值556.190,测试值556.188。元素分析($C_{37}H_{24}N_4O_2$),理论值C:79.84,H:4.35,N:10.07,O:5.75;实测值C:79.82,H:4.37,N:10.07,O:5.75。

[0031] 实施例2化合物C05的制备

[0032]

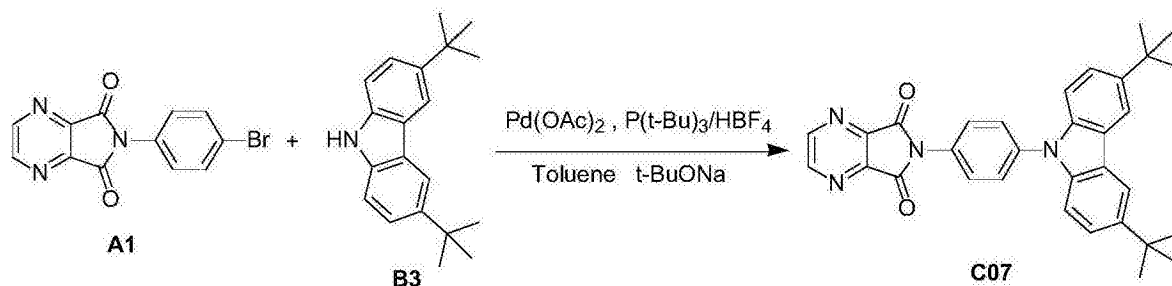


[0033] 合成方法参照实施例1化合物C02的制备方法,总收率72.6%。

[0034] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{33}H_{22}N_4O_2$,理论值506.174,测试值506.176。元素分析($C_{33}H_{22}N_4O_2$),理论值C:78.25,H:4.38,N:11.06,O:6.32;实测值C:78.26,H:4.39,N:11.06,O:6.32。

[0035] 实施例3化合物C07的制备

[0036]

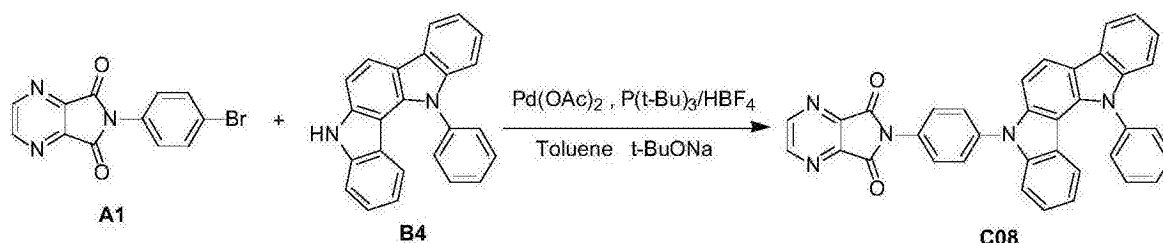


[0037] 合成方法参照实施例1化合物C02的制备方法,总收率76.3%。

[0038] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$,理论值502.237,测试值502.236。元素分析($\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_2$),理论值C:76.47,H:6.02,N:11.15,O:6.37;实测值C:76.46,H:6.03,N:11.15,S:6.37。

[0039] 实施例4化合物C08的制备

[0040]

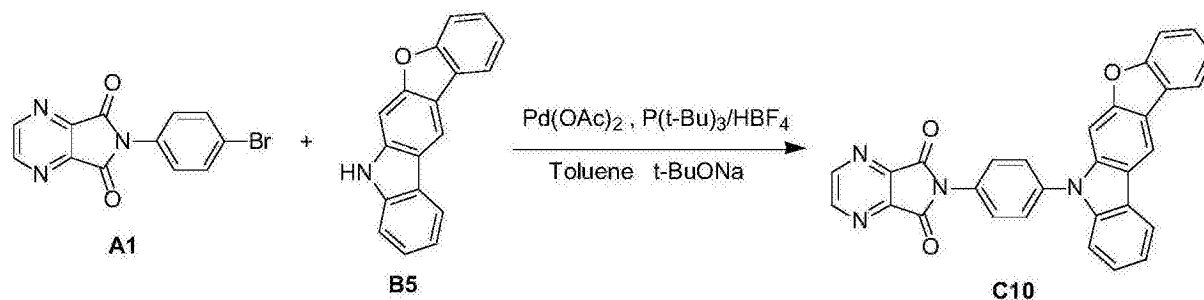


[0041] 合成方法参照实施例1化合物C02的制备方法,总收率78.6%。

[0042] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $\text{C}_{36}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2$,理论值555.170,测试值555.171。元素分析($\text{C}_{36}\text{H}_{21}\text{N}_5\text{O}_2$),理论值C:77.83,H:3.81,N:12.61,O:5.76;实测值C:78.83,H:3.80,N:12.62,O:5.76。

[0043] 实施例5化合物C10的制备

[0044]

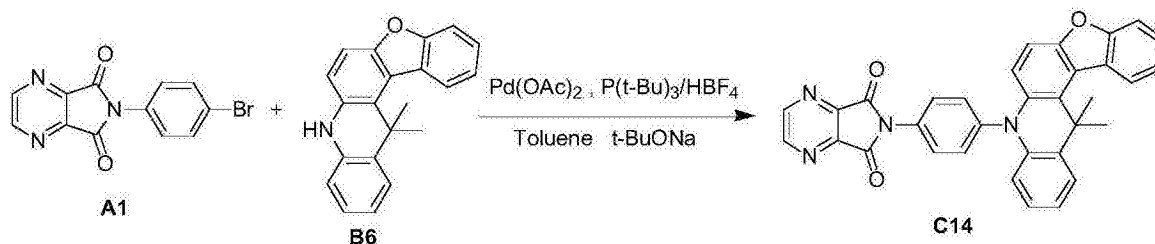


[0045] 合成方法参照实施例1化合物C02的制备方法,总收率79.5%。

[0046] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3$,理论值480.122,测试值480.121。元素分析($\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_3$),理论值C:74.99,H:3.36,N:11.66,O:9.99;实测值C:75.01,H:3.35,N:11.65,O:9.99。

[0047] 实施例6化合物C14的制备

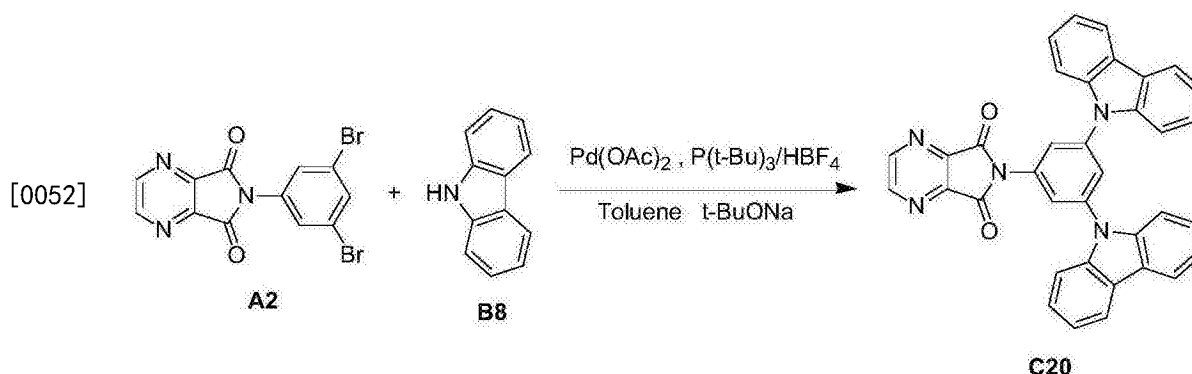
[0048]



[0049] 合成方法参照实施例1化合物C02的制备方法,总收率83.6%。

[0050] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式C₃₃H₂₂N₄O₃,理论值522.169,测试值522.170。元素分析(C₃₃H₂₂N₄O₃),理论值C:75.85,H:4.24,N:10.72,O:9.19;实测值C:75.85,H:4.23,N:10.72,O:9.20。

[0051] 实施例7化合物C20的制备

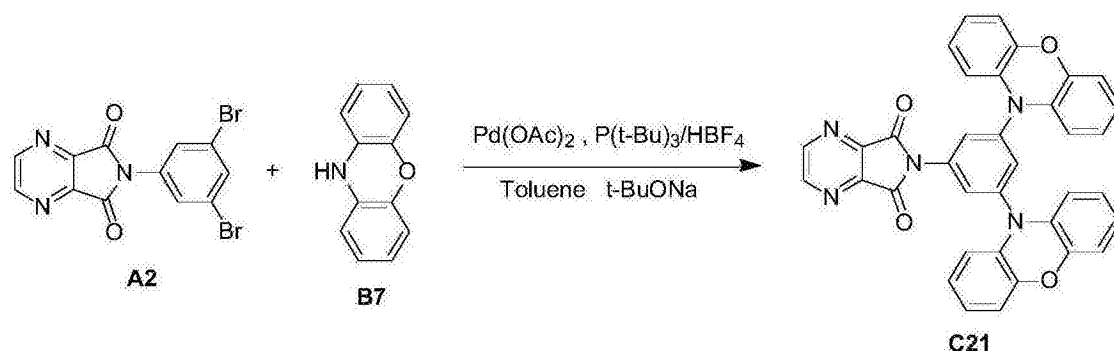


[0053] 合成方法参照实施例1化合物C02的制备方法,总收率81.6%。

[0054] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式C₃₆H₂₁N₅O₂,理论值555.170,测试值779.420。元素分析(C₃₆H₂₁N₅O₂),理论值C:77.83,H:3.81,N:12.61,O:5.76;实测值C:77.83,H:3.81,N:12.61,O:5.76。

[0055] 实施例8化合物C21的制备

[0056]

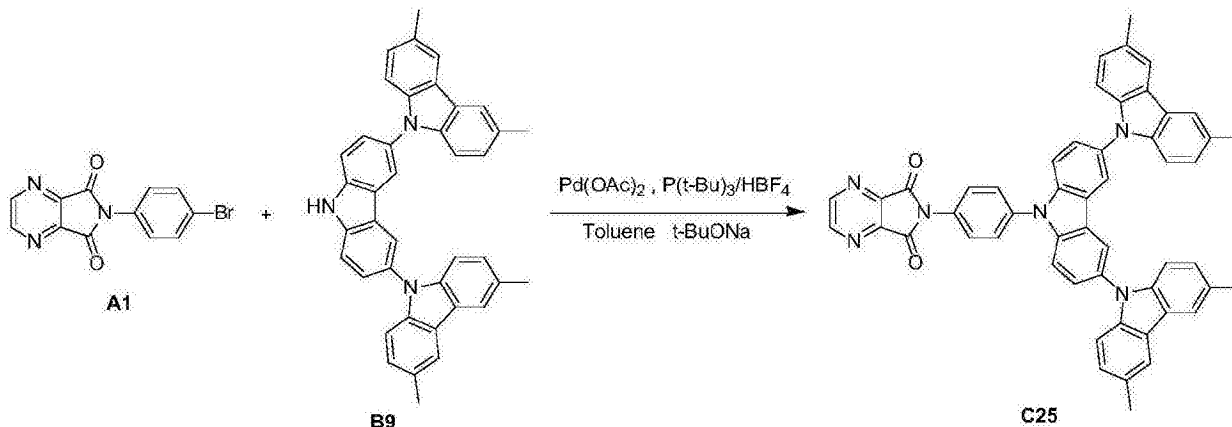


[0057] 合成方法参照实施例1化合物C02的制备方法,总收率77.1%。

[0058] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式C₃₆H₂₁N₅O₄,理论值587.159,测试值587.160。元素分析(C₃₆H₂₁N₅O₄),理论值C:73.59,H:3.60,N:11.92,O:10.89;实测值C:73.60,H:3.59,N:11.93,O:10.90。

[0059] 实施例9化合物C25的制备

[0060]



[0061] 合成方法参照实施例1化合物C02的制备方法,总收率77.1%。

[0062] 高分辨质谱,ESI源,正离子模式,分子式 $C_{52}H_{36}N_6O_2$,理论值776.290,测试值776.289。元素分析($C_{52}H_{36}N_6O_2$),理论值C:80.39,H:4.67,N:10.82,O:4.12;实测值C:80.39,H:4.68,N:10.82,O:4.13。

[0063] 有机电致发光器件应用例:

[0064] 本发明选取化合物C02、C05、C07、C08、C10、C14、C20、C21和C25制作有机电致发光器件,作为应用例1-9,制得器件一至九,并选择商业化的主体材料mCP作为对比例1。结合图1叙述,有机电致发光器件从下至上依次为为ITO导电玻璃衬底(101)、空穴传输层(102)、发光层(103)、电子传输层(104)、电子注入层(105)和阴极层(106)。应当理解,器件实施过程与结果,只是为了更好地解释本发明,并非对本发明的限制。

[0065] 应用例1

[0066] 按照下述方法制备有机电致发光器件一：

[0067] a) 清洗ITO(氧化铟锡)玻璃:分别用去离子水、丙酮、乙醇超声清洗ITO玻璃各30分钟,然后在等离子体清洗器中处理5分钟:

[0068] b) 在阳极ITO玻璃上依次真空蒸镀空穴传输层NPB(70nm)、mCP(20nm),蒸镀速率0.1nm/s;

[0069] c) 在空穴传输层之上真空蒸镀发光层, 4CzCNPY (10%wt): 化合物C02 (实施例1制备), 蒸镀速率0.1nm/s, 蒸镀总膜厚为20nm;

[0070] d) 在发光层之上,真空蒸镀作为电子传输层的BPhen,厚度为30nm;;

[0071] e) 在电子传输层之上,真空蒸镀电子注入层LiF,厚度为1nm;

[0072] f) 在电子注入层之上,真空蒸镀阴极Al,厚度为100nm。

[0073] 器件一的结构为ITO/NPB (70nm)、mCP (20nm)/4CzCNPY (10%wt):化合物C02 (20nm)/BPhen (30nm)/LiF (1nm)/Al (100nm),真空蒸镀过程中,压力 $<4.0 \times 10^{-4}$ Pa,以化合物C02作为器件一的发光层材料,所得器件的测试结果见表1所示。

[0074] 对比例1

[0075] 根据应用例1的方法制作有机电致发光器件,区别在于使用mCP作为发光层的主体材料代替作为发光层主体材料的实施例1中合成的C02。所得器件的测试结果见表1所示。

[0076] 表1

[0077]

器件编号	材料	亮度 (cd/m^2)	电压 (V)	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	色度坐标(x, y)
对比例 1	mCP	1000	4.4	15.6	11.13	(0.33, 0.60)
应用例 1	C02	1000	4.0	17.3	13.58	(0.34, 0.60)

[0078] 为了比较,本发明制造使用常规主体材料mCP的参考器件。如表1所示,基于mCP的器件,具有4.4V的高启亮电压,最大电流效率15.6cd/A;基于本发明主体材料制备的有机电致发光器件,展示了较好的性能,器件启亮电压4.0V,最大电流效率17.3cd/A。与常规主体材料mCP比较,本发明的器件在效率、驱动电压和稳定性方面表现出出色的特性。

[0079] 应用例2-9制得的器件二-九的性能测试结果如表2所示。

[0080] 表2

[0081]

器件编号	材料	亮度 (cd/m^2)	电压 (V)	电流效率 (cd/A)	功率效率 (lm/W)	色度坐标(x, y)
器件二	C05	1000	4.3	17.3	12.63	(0.32, 0.59)
器件三	C07	1000	4.2	16.8	12.56	(0.35, 0.58)
器件四	C08	1000	3.9	16.4	13.20	(0.34, 0.60)
器件五	C10	1000	4.1	16.5	12.63	(0.32, 0.57)

[0082]

器件六	C14	1000	3.8	16.3	13.46	(0.33, 0.60)
器件七	C20	1000	4.2	17.6	13.15	(0.35, 0.59)
器件八	C21	1000	4.0	16.2	12.71	(0.34, 0.61)
器件九	C25	1000	4.1	17.1	13.09	(0.33, 0.58)

[0083] 从表2可知,在1000cd/m²亮度下,使用本发明材料制作的器件性能稳定,具有较高的电流效率和功率效率。

[0084] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

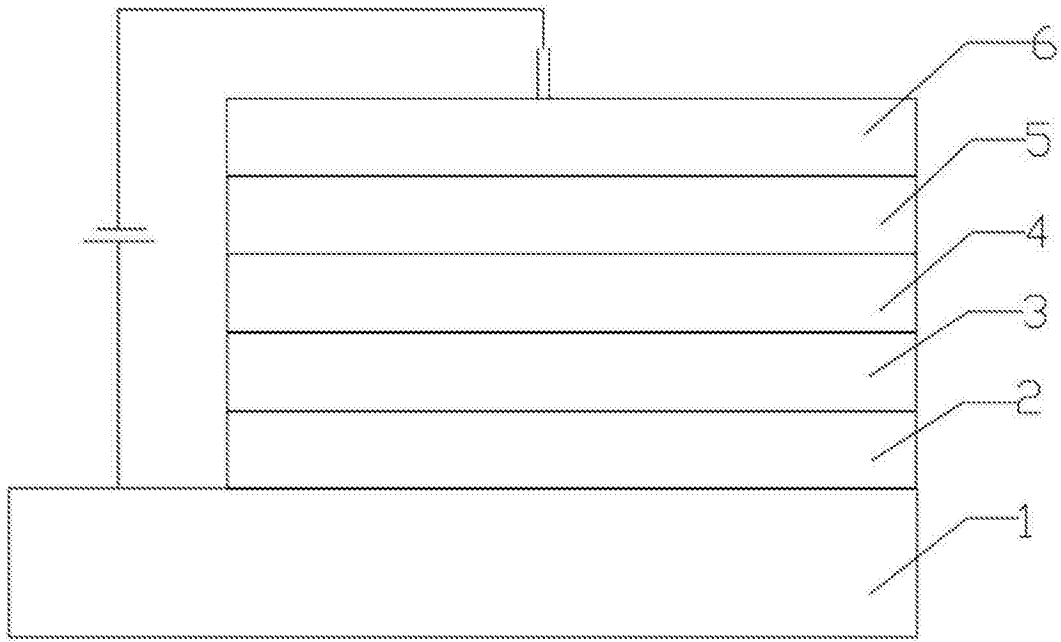


图1

专利名称(译)	一种基于吡咯并[3,4-B]吡嗪-5,7(6H)-二酮类有机电致发光材料及应用		
公开(公告)号	CN107603601A	公开(公告)日	2018-01-19
申请号	CN2017111047292.4	申请日	2017-10-31
[标]申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	中节能万润股份有限公司		
[标]发明人	张成新 高自良 巨成良 孙晟源 宋伟 刘晓鹏		
发明人	张成新 高自良 巨成良 孙晟源 宋伟 刘晓鹏		
IPC分类号	C09K11/06 C07D487/04 C07D519/00 H01L51/54 H01L51/50		
代理人(译)	刘志毅		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机电致发光领域，涉及一种基于吡咯并[3,4-B]吡嗪-5,7(6H)-二酮类有机电致发光材料及应用。本发明提供的化合物具有分子间不易结晶、不易聚集、成膜性好的特点；分子中多为刚性基团，具有良好的热稳定性；具有合适的HOMO和LUMO能级，电子云有效分离可实现较小的S1-T1态能隙，可有效提高高激子利用率和高荧光辐射效率，降低高电流密度下的效率滚降，降低器件电压，具有良好的光电特性。本发明OLED材料可应用于OLED发光器件的制作，并且可以获得良好的器件表现，作为发光层材料使用时，制作的器件具有良好的光电性能，本发明化合物在OLED发光器件中具有有良好的应用效果，具有良好的产业化前景。

