(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104250551 A
(43)申请公布日 2014.12.31

(21)申请号 201310269433.2
(22)申请日 2013.06.26
(71)申请人 海洋王照明科技股份有限公司
地址 518100 广东省深圳市南山区南海大道海王大厦A座22层
申请人 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 张振华 王平 冯小明
(74)专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224
代理人 何平
(51)Int.Cl.
C09K 11/06(2006.01)
C07D 471/04(2006.01)
H01L 51/54(2006.01)

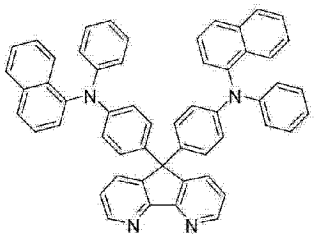
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

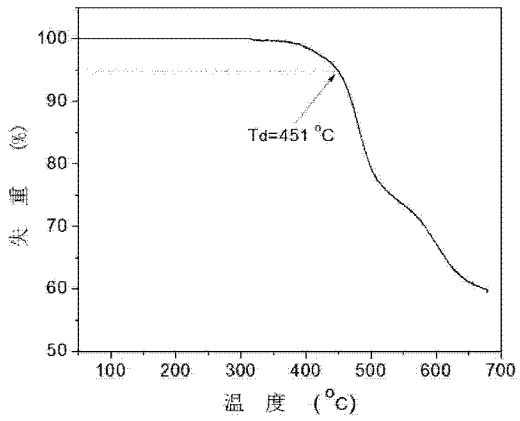
一种双极性蓝光磷光化合物及其制备方法和有机电致发光器件

(57)摘要

本发明属于有机半导体材料领域，其公开了一种双极性蓝光磷光化合物及其制备方法和有机电致发光器件；其中，该主体材料的结构式为

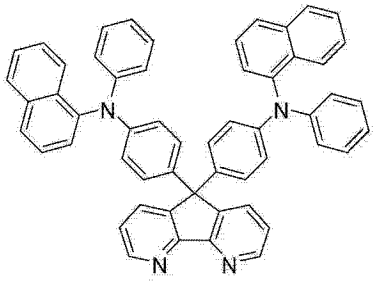


本发明提供的双极性蓝光磷光化合物，同时具有空穴传输性质和电子传输性质，使在发光层中空穴和电子的传输平衡，以及具有较高的三线态能级，有效的防止发光过程中能量回传给主体材料，从而提高了发光效率。



CN 104250551 A

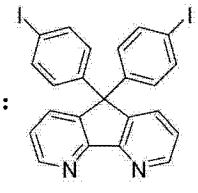
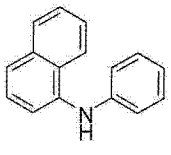
1. 一种双极性蓝光磷光化合物，其特征在于，其结构如式如下：



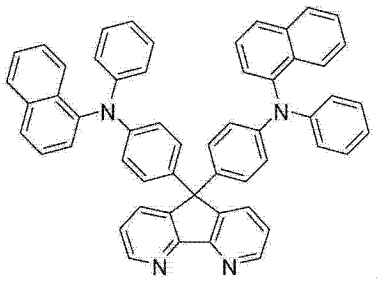
。

2. 一种双极性蓝光磷光化合物的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B，

A：；B：；

在无氧环境下，将化合物 A 溶解于有机溶剂中，然后再往有机溶剂中加入化合物 B、无机碱以及催化剂，得到混合溶液，化合物 A 和 B 摩尔比为 1:2 ～ 1:2.4，混合溶液在 70 ～ 120℃下进行反应 6 ～ 15 小时，停止反应并冷却到室温，分离提纯反应液，得到所述双极性蓝光磷光化合物，其如下结构式如下：



。

3. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光化合物的制备方法，其特征在于，所述催化剂为铜粉、碘化亚铜、氧化亚铜中的一种；所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:10 ～ 1:5。

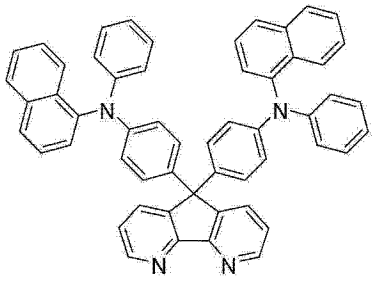
4. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光化合物的制备方法，其特征在于，所述无机碱为碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯及磷酸钾中的至少一种，无机碱与化合物 A 的摩尔比为 2:1 ～ 2.5:1。

5. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光化合物的制备方法，其特征在于，所述有机溶剂选自四氢呋喃、乙腈、甲苯、N,N- 二甲基甲酰胺中的至少一种。

6. 根据权利要求 2 所述的双极性蓝光磷光化合物的制备方法，其特征在于，分离提纯反应液包括步骤：

过滤反应液并用水洗得到固体粗产物，粗产物采用正己烷为淋洗液，经硅胶层析柱分离，再在真空下 50℃干燥 24h 后，得到所述双极性蓝光磷光化合物。

7. 一种有机电致发光器件，其特征在于，其发光层的材质为双 (4,6- 二氟苯基吡啶 -N,C2) 吡啶甲酰合铱按照 10% 的质量百分数掺杂到如下结构式的双极性蓝光磷光化合物中组成的掺杂混合物：



。

一种双极性蓝光磷光化合物及其制备方法和有机电致发光器件

技术领域

[0001] 本发明涉及有机半导体领域，尤其涉及一种双极性蓝光磷光化合物及其制备方法。本发明还涉及一种使用该双极性蓝光磷光化合物作为发光层主体材料的有机电致发光器件。

背景技术

[0002] 有机电致发光器件具有驱动电压低、响应速度快、视角范围宽以及可通过化学结构微调改变发光性能使色彩丰富，容易实现分辨率高、重量轻、大面积平板显示等优点，被誉为“21 世纪平板显示技术”，成为材料、信息、物理等学科和平板显示领域研究的热点。未来高效的商业化有机发光二极管将很可能会含有有机金属磷光体，因为它们可以将单线态和三线态激子均捕获，从而实现 100% 的内量子效率。然而，由于过渡金属配合物的激发态激子寿命相对过长，导致不需要的三线态 - 三线态（T_1-T_1）在器件实际工作中淬灭。为了克服这个问题，研究者们常将三线态发光物掺杂到有机主体材料中。

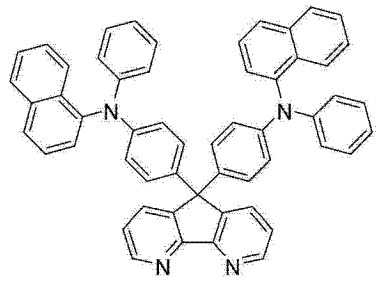
[0003] 近年来，绿色和红色磷光 OLED 器件展示出令人满意的电致发光效率。而高效的蓝色磷光器件却很少，主要原因是缺乏同时具有较好的载流子传输性能和较高的三线态能级（E_T）的主体材料。

发明内容

[0004] 基于上述问题，本发明所要解决的问题在于提供一种具有较好的载流子传输性能和较高的三线态能级的双极性蓝光磷光化合物。

[0005] 本发明的技术方案如下：

[0006] 本发明提供的双极性蓝光磷光化合物化合物，其结构如式如下：

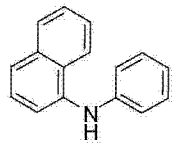
[0007] 

，即 N,N’-(4,4’-(9H-4,5- 二氮芴 -9,9- 二基）二 (4,1- 苯撑））二 (N- 苯基萘 -1- 胺）。

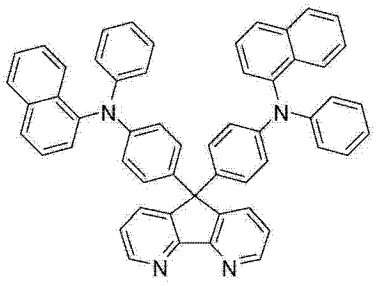
[0008] 本发明实施例的另一目的在于提供一种合成路线简单、材料价廉易得的双极性蓝光磷光化合物的制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

[0009] 分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B，

[0010] A：，即 9,9- 二 (4- 碘苯)-9H-4,5- 二氮芴 ；

[0011] B：，即 N- 苯基萘 -1- 胺 ；

[0012] 在无氧环境(优选氩气、氮气至少一种气体构成的无氧环境)下，将化合物 A 溶解于有机溶剂中，然后再往有机溶剂中依次加入化合物 B、无机碱以及催化剂，得到混合溶液，化合物 A 和 B 摩尔比为 1:2 ～ 1:2.4，混合溶液于 70 ～ 120℃下进行反应 6 ～ 15 小时，停止反应并冷却到室温，分离提纯反应液，得到所述双极性蓝光磷光化合物 ：

[0013] 。

[0014] 其中，所述催化剂为铜 (Cu) 粉、碘化亚铜 (CuI)、氧化亚铜 (Cu_2O) 其中的一种 ；所述催化剂与所述化合物 A 的摩尔比为 1:10 ～ 1:5。

[0015] 所述无机碱选自碳酸钠 (Na_2CO_3)、碳酸钾 (K_2CO_3)、碳酸铯 (Cs_2CO_3) 及磷酸钾 (K_3PO_4) 中的至少一种，无机碱与化合物 A 的摩尔比为 2:1 ～ 2.5:1。

[0016] 在优选的实施例中，有机溶剂选自四氢呋喃 (THF)、乙腈 (MeCN)、甲苯 (Tol)、N,N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 中的至少一种。

[0017] 在优选的实施例中，分离提纯反应液，包括如下步骤 ：

[0018] 过滤反应液并用水洗得到固体粗产物，粗产物采用正己烷为淋洗液，经硅胶层析柱分离，再在真空下 50℃干燥 24h 后，得到所述双极性蓝光磷光化合物。

[0019] 本发明的又一目的在于提供上述双极性蓝光磷光化合物在有机电致发光器件中的应用。有机电致发光器件包括层叠结构 ：玻璃、阳极层、空穴注入层、空穴传输 / 电子阻挡层、发光层、电子传输 / 空穴阻挡层、电子注入层、阴极层 ；其中 ：

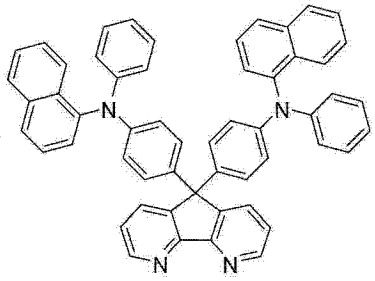
[0020] 衬底的材质优选为玻璃 ；

[0021] 阳极层的材质为铟锡氧化物 (ITO)，其与玻璃结合在一起，简称 ITO 玻璃 ；

[0022] 空穴注入层的材质为酞菁铜 (CuPc) ；

[0023] 空穴传输 / 电子阻挡层的材质为 N,N'- 二苯基 -N,N'- 二 (3- 甲基苯基)-1,1'- 联苯 -4,4' - 二胺 (TPD) ；

[0024] 发光层的材质为双 (4,6- 二氟苯基吡啶 -N,C2) 吡啶甲酰合铱 (III) (FIrpic) 按

照 10% 的质量百分数掺杂到结构式为  (用 P 表示)的双极性蓝光磷光化合物中组成的掺杂混合物 ;表示为 P:FIrpic;

[0025] 电子传输 / 空穴阻挡层的材质为 4,7- 二苯基 -1,10- 菲罗啉(BPhen);

[0026] 电子注入层的材质为 LiF ;

[0027] 阴极层的材质为铝(Al)。

[0028] 该有机电致发光器件的结构可以表示为 :

[0029] 玻璃 /ITO/CuPc/TPD/P:FIrpic/BPhen/LiF/Al ;其中,斜杆“/”表示层状结构。

[0030] 本发明提供的双极性蓝光磷光化合物,三芳胺是一类含有富电子的氮芳香杂环化合物,具有很好的空穴传输能力和较高的三线态能级,二氮芴为联吡啶结构是一个较好的电子传输单元。因此该材料同时具有空穴传输性质和电子传输性质,使在发光层中空穴和电子的传输平衡 ;以及具有较高的三线态能级,有效的防止发光过程中能量回传给主体材料,从而提高了发光效率。另外,该材料还具有较好的的热稳定性。

[0031] 上述双极性蓝光磷光化合物的制备方法,采用了较简单的合成路线,从而减少工艺流程,原材料价廉易得,使得制造成本降低。

附图说明

[0032] 图 1 为实施例 1 制得的双极性蓝光磷光化合物的热失重分析图 ;

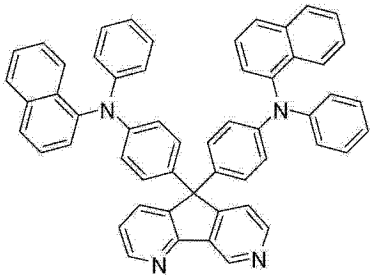
[0033] 图 2 为实施例 6 制得的有机电致发光器件的结构示意图。

具体实施方式

[0034] 为了更好地理解本发明专利的内容,下面通过具体的实例和图例来进一步说明本发明的技术案,具体包括材料制备和器件制备,但这些实施实例并不限制本发明,其中化合物 A、化合物 B 均从市场上购买得到。

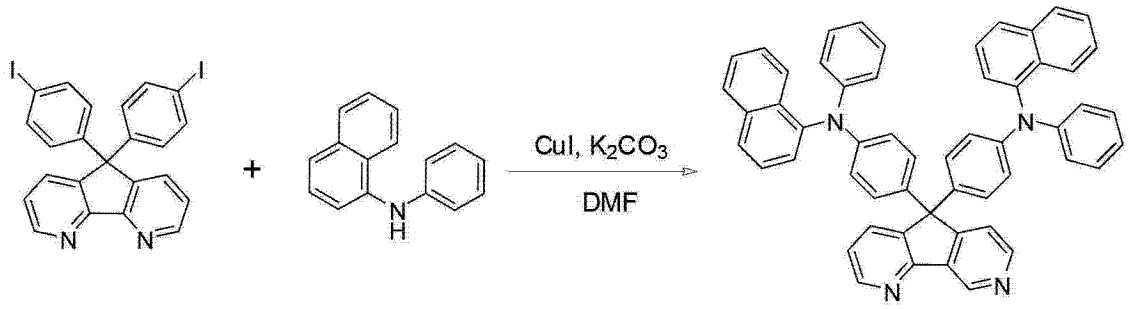
[0035] 实施例 1 :本实施例的双极性蓝光磷光化合物,为 :N,N'-(4,4'-(9H-4,5- 二氮芴 -9,9- 二基) 二 (4,1- 苯撑)) 二 (N- 苯基萘 -1- 胺),结构式如下 :

[0036]



[0037] 该化合物的制备工艺如下 :

[0038]

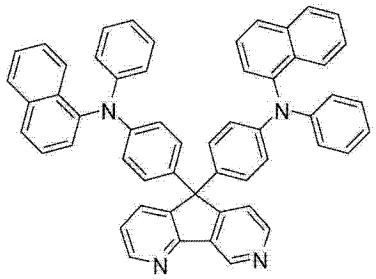


[0039] 在氮气保护下，将 9,9- 二 (4- 碘苯)-9H-4,5- 二氮芴 (45.8g,80mmol) 溶解在 200mLN,N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中，然后加入 N- 苯基萘 -1- 胺 (35.0g,160mmol)，碳酸钾 (22.1g,160mmol)，碘化亚铜 (1.52g,8mmol)。混合物在 120℃下搅拌反应 6 小时。停止反应冷却至室温，过滤，用蒸馏水洗固体三次，粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离，再在真空下 50℃干燥 24h 得到灰白色固体化合物 N,N' -(4,4' -(9H-4,5- 二氮芴 -9,9- 二基) 二 (4,1- 苯撑)) 二 (N- 苯基萘 -1- 胺)。产率为 80%。质谱 :m/z754.9 (M^++1)；元素分析 (%) $C_{55}H_{38}N_4$: 理论值 :C87.50,H5.07,N7.42 ；实测值 :C87.62,H5.08,N7.35.

[0040] 图 1 为实施例 1 制得的双极性蓝光磷光化合物的热失重分析图；其中，热失重分析是由 Perkin-Elmer Series7 热分析系统测量完成的。由图 1 可知，双极性蓝光磷光化合物的 5% 的热失重温度 (T_d) 是 451℃。

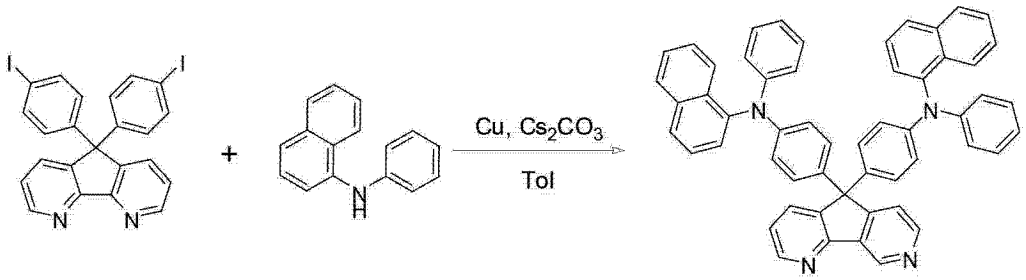
[0041] 实施例 2：本实施例的双极性蓝光磷光化合物，为 :N,N' -(4,4' -(9H-4,5- 二氮芴 -9,9- 二基) 二 (4,1- 苯撑)) 二 (N- 苯基萘 -1- 胺)，结构式如下：

[0042]



[0043] 该化合物的制备工艺如下：

[0044]

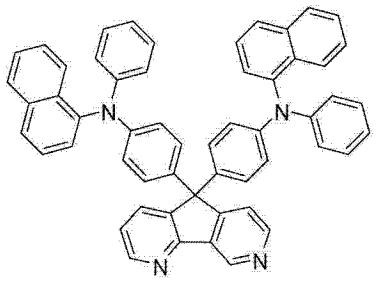


[0045] 在氮气保护下，将 9,9- 二 (4- 碘苯)-9H-4,5- 二氮芴 (45.8g,80mmol) 溶解在 200mL 甲苯 (Tol) 溶液中，然后加入 N- 苯基萘 -1- 胺 (38.5g,176mmol)，碳酸铯 (57.2g,176mmol)，铜粉 (0.768g,12mmol)。混合物在 110℃下搅拌反应 9 小时。停止反应冷却至室温，过滤，用蒸馏水洗固体三次，粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离，再在真空下 50℃干燥 24h 得到灰白色固体化合物 N,N' -(4,4' -(9H-4,5- 二氮芴 -9,9- 二基)

二 (4,1- 苯撑)) 二 (N- 苯基萘 -1- 胺)。产率为 77%。

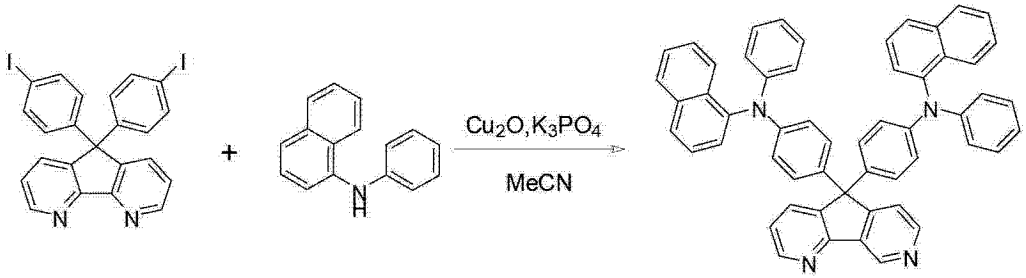
[0046] 实施例 3 :本实施例的双极性蓝光磷光化合物,为 :N,N'-(4,4'-(9H-4,5- 二氮芴 -9,9- 二基) 二 (4,1- 苯撑)) 二 (N- 苯基萘 -1- 胺),结构式如下 :

[0047]



[0048] 该化合物的制备工艺如下 :

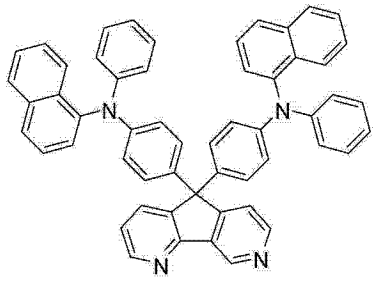
[0049]



[0050] 在氮气保护下,将 9,9- 二 (4- 碘苯)-9H-4,5- 二氮芴 (45.8g,80mmol) 溶解在 200mL 乙腈 (MeCN) 溶液中,然后加入 N- 苯基萘 -1- 胺 (42.0g,192mmol),磷酸钾 (39g,184mmol),氧化亚铜 (2.3g,16mmol)。混合物在 90℃下搅拌反应 12 小时。停止反应冷却至室温,过滤,用蒸馏水洗固体三次,粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离,再在真空下 50℃干燥 24h 得到灰白色固体化合物 N,N'-(4,4'-(9H-4,5- 二氮芴 -9,9- 二基) 二 (4,1- 苯撑)) 二 (N- 苯基萘 -1- 胺)。产率为 75%。

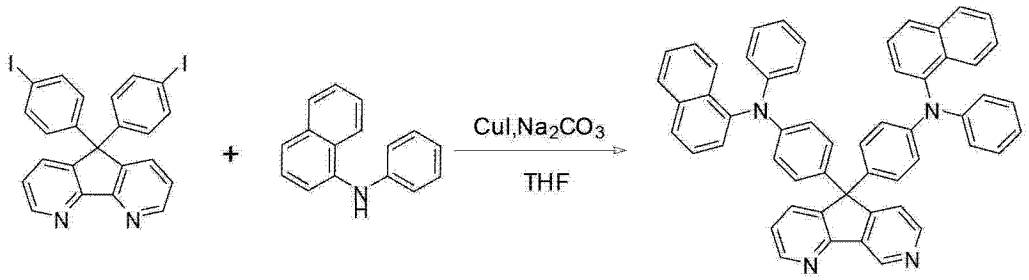
[0051] 实施例 4 :本实施例的双极性蓝光磷光化合物,为 :N,N'-(4,4'-(9H-4,5- 二氮芴 -9,9- 二基) 二 (4,1- 苯撑)) 二 (N- 苯基萘 -1- 胺),结构式如下 :

[0052]



[0053] 该化合物的制备工艺如下 :

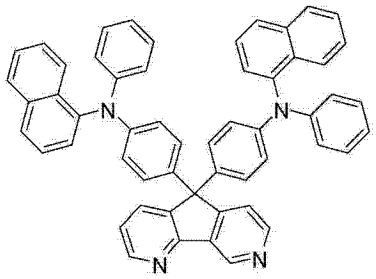
[0054]



[0055] 在氮气保护下，将 9,9- 二 (4- 碘苯)-9H-4,5- 二氮芴 (45.8g,80mmol) 溶解在 200mL 四氢呋喃 (THF) 溶液中，然后加入 N- 苯基萘 -1- 胺（40.3g,184mmol），碳酸钠（20.4g,192mmol），碘化亚铜（2.6g,13.6mmol）。混合物在 70℃下搅拌反应 15 小时。停止反应冷却至室温，过滤，用蒸馏水洗固体三次，粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离，再在真空下 50℃干燥 24h 得到灰白色固体化合物 N,N'-(4,4'-(9H-4,5- 二氮芴 -9,9- 二基) 二 (4,1- 苯撑)) 二 (N- 苯基萘 -1- 胺)。产率为 84%。

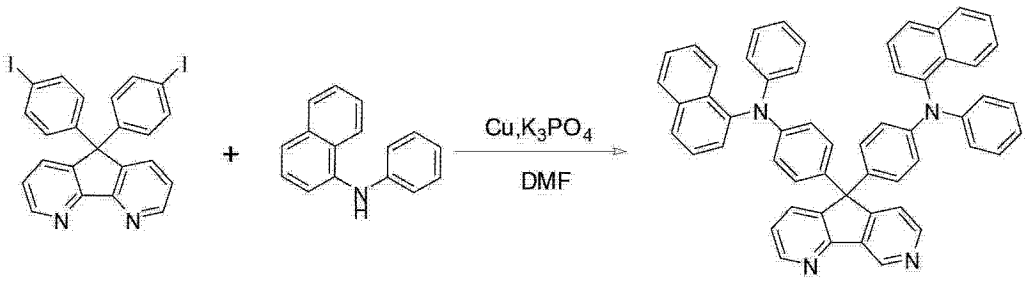
[0056] 实施例 5：本实施例的双极性蓝光磷光化合物，为：N,N'-(4,4'-(9H-4,5- 二氮芴 -9,9- 二基) 二 (4,1- 苯撑)) 二 (N- 苯基萘 -1- 胺)，结构式如下：

[0057]



[0058] 该化合物的制备工艺如下：

[0059]



[0060] 在氮气保护下，将 9,9- 二 (4- 碘苯)-9H-4,5- 二氮芴 (45.8g,80mmol) 溶解在 200mLN,N- 二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中，然后加入 N- 苯基萘 -1- 胺（36.8g,168mmol），磷酸钾（42.4g,200mmol），铜粉（1g,16mmol）。混合物在 100℃下搅拌反应 15 小时。停止反应冷却至室温，过滤，用蒸馏水洗固体三次，粗产物采用淋洗液正己烷经硅胶层析柱分离得到灰白色固体产物 N,N'-(4,4'-(9H-4,5- 二氮芴 -9,9- 二基) 二 (4,1- 苯撑)) 二 (N- 苯基萘 -1- 胺)。产率为 85%。

[0061] 实施例 6：

[0062] 本实施例为有机电致发光器件，其发光层采用实施例 1 至 5 任一制得的双极性蓝光磷光化合物，即 N,N'-(4,4'-(9H-4,5- 二氮芴 -9,9- 二基) 二 (4,1- 苯撑)) 二 (N- 苯基

萘 -1- 胺）作为发光层的主体材料。

[0063] 如图 2 所示，该有机电致发光器件包括依次层叠的结构：导电衬底层 1，空穴注入层 2，空穴传输 / 电子阻挡层 3，发光层 4，电子传输 / 空穴阻挡层 5，电子注入层 6，阴极层 7；其中，各功能层的材质和厚度如下：

[0064] 导电衬底层 1 包括衬底，以及沉积在衬底表面的阳极层；本实施例中，衬底的材质优选为玻璃，阳极层的材质为铟锡氧化物（ITO），其与玻璃结合在一起，简称 ITO 玻璃；ITO 的厚度为 150nm；

[0065] 空穴注入层 2 的材质为 CuPc；空穴注入层 2 的厚度为 30nm；

[0066] 空穴传输 / 电子阻挡层 3 的材质为 N,N'- 二苯基 -N,N'- 二 (3- 甲基苯基)-1,1'- 联苯 -4,4'- 二胺（TPD）；空穴传输 / 电子阻挡层 3 的厚度为 20nm；

[0067] 发光层 4 的材质为双 (4,6- 二氟苯基吡啶 -N,C2) 吡啶甲酰合铱（III）（FIrpic）按照 10% 的质量百分数掺杂到的双极性蓝光磷光化合物，即 N,N'-(4,4'-(9H-4,5- 二氮芴 -9,9- 二基）二 (4,1- 苯撑））二 (N- 苯基萘 -1- 胺）（用 P 表示）中组成的掺杂混合物；表示为 P:FIrpic；发光层 4 的厚度为 20nm；

[0068] 电子传输 / 空穴阻挡层 5 的材质为 4,7- 二苯基 -1,10- 菲罗啉（BPhen）；电子传输 / 空穴阻挡层 5 的厚度为 30nm；

[0069] 电子注入层 6 的材质为 LiF；电子注入层 3 的厚度为 1.5nm；

[0070] 阴极层 7 的材质为铝，阴极层 7 的厚度为 150nm。

[0071] 该有机电致发光器件的结构可以表示为：

[0072] ITO 玻璃 /CuPc/TPD/P:FIrpic/BPhen/LiF/Al。

[0073] 该有机电致发光器件制作的具体方法为：

[0074] 在经过清洗的导电玻璃（ITO）衬底上依次旋涂 CuPc，待干燥后再在其表面依次蒸镀 TPD、P:FIrpic、BPhen、LiF、Al，制得有机电致发光器件。

[0075] 在室温、大气中，采用带有校正过得硅光电二极管的 Keithley 源测量系统（Keithley2400Sourcemeter、Keithley2000Cuirrentmeter），对制备的有机电致发光器件进行电流 - 亮度 - 电压特性测量；测试结果显示，该有机电致发光器件的启动电压为 3.0V，在 1000cd/m^2 的亮度下，流明效率为 7.21m/W。

[0076] 应当理解的是，上述针对本发明较佳实施例的表述较为详细，并不能因此而认为是对本发明专利保护范围的限制，本发明的专利保护范围应以所附权利要求为准。

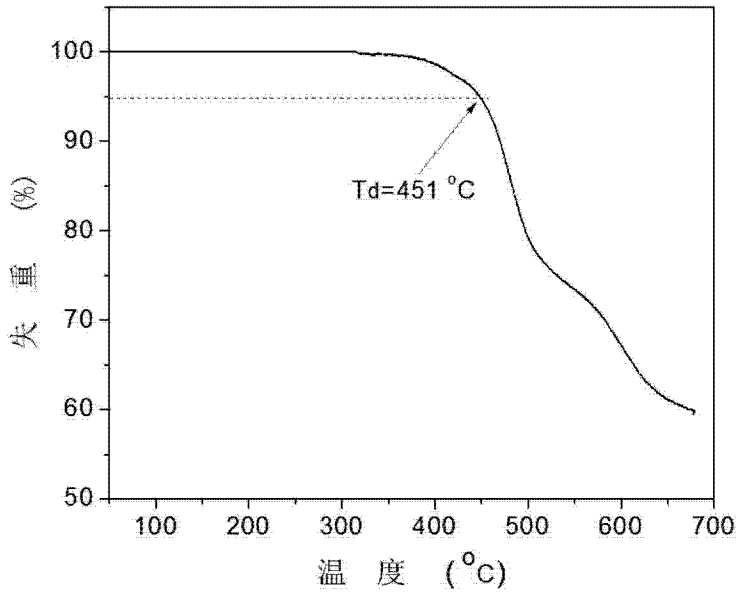

100
90
80
70
60
50
失 重 (%)
Td=451 °C
100
200
300
400
500
600
700
温 度 (°C)

图 1

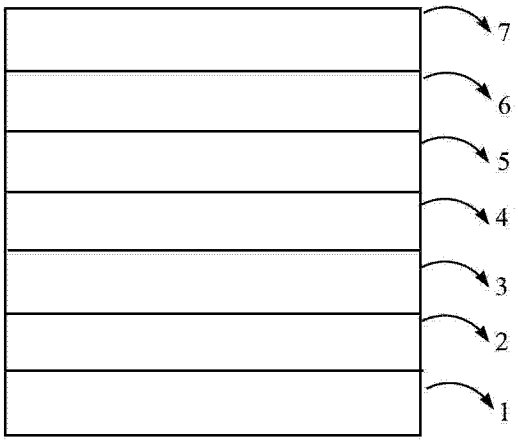

7
6
5
4
3
2
1

图 2

专利名称(译)	一种双极性蓝光磷光化合物及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104250551A	公开(公告)日	2014-12-31
申请号	CN201310269433.2	申请日	2013-06-26
[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 张振华 王平 冯小明		
发明人	周明杰 张振华 王平 冯小明		
IPC分类号	C09K11/06 C07D471/04 H01L51/54		
代理人(译)	何平		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明属于有机半导体材料领域，其公开了一种双极性蓝光磷光化合物及其制备方法和有机电致发光器件；其中，该主体材料的结构式为本发明提供的双极性蓝光磷光化合物，同时具有空穴传输性质和电子传输性质，使在发光层中空穴和电子的传输平衡，以及具有较高的三线态能级，有效的防止发光过程中能量回传给主体材料，从而提高了发光效率。

