



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104178126 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201310204489. X

H01L 51/54 (2006. 01)

(22) 申请日 2013. 05. 28

(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 黄辉

(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 215/38 (2006. 01)

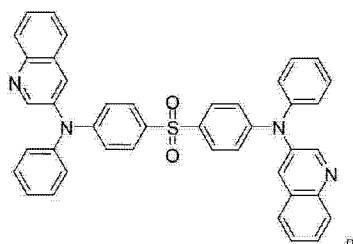
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

双极性红光磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件

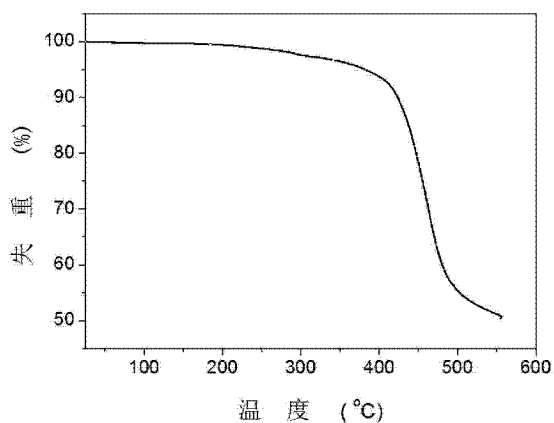
(57) 摘要

本发明属于有机半导体材料领域, 其公开了一种双极性红光磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件; 该材料的结构式为

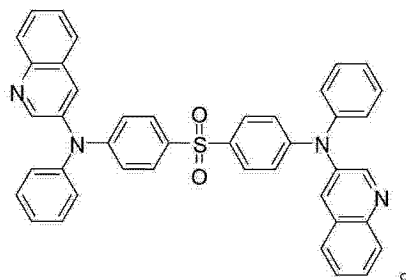


本发明提供的双极

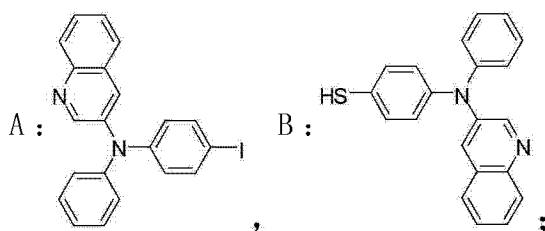
性红光磷光材料, 其电子传输能力强、载流子传输平衡性好, 又由于该材料还具有较高的三线态能级, 能有效的防止发光过程中能量回传给主体材料, 故其发光效率高。



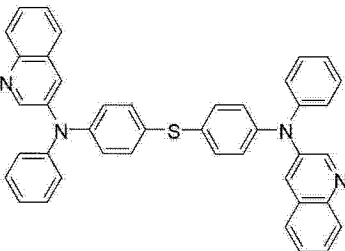
1. 一种双极性红光磷光材料,其特征在于,其结构式为:



2. 一种双极性红光磷光材料的制备方法,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,

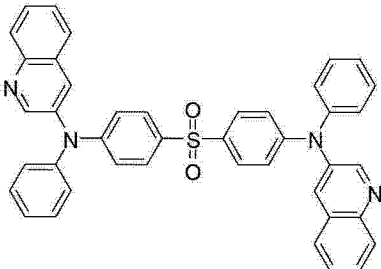


在无氧环境下,将化合物 A 溶解在有机溶剂中,然后再往有机溶剂中加入化合物 B、无机碱以及催化剂,接着在 70 ~ 120℃ 下反应 3 ~ 12 小时后,停止反应并冷却到室温,分离提

纯反应液,得到结构式为  的固体化合物 C;其中,化合物 A 和 B 摩

尔比为 1:1 ~ 1:1.2;

冰水混合浴下,将化合物 C 溶解在二氯甲烷中,得到混合溶液,接着将混合溶液滴入到间-氯苯甲酸的二氯甲烷溶液中,滴加完毕后在室温下反应 12 小时,分离提纯反应液,得到

结构式为  的双极性红光磷光材料。

3. 根据权利要求 2 所述的双极性红光磷光材料的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂为四氢呋喃、乙腈、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

4. 根据权利要求 2 所述的双极性红光磷光材料的制备方法,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;所述无机碱与所述化合物 A 的摩尔比为 2:1 ~ 2.5:1。

5. 根据权利要求 2 所述的双极性红光磷光材料的制备方法,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。

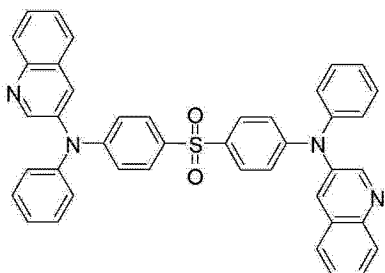
6. 根据权利要求 2 所述的双极性红光磷光材料的制备方法,其特征在于,对所述化合物 C 的分离提纯,包括:反应停止后,过滤反应液,并用水洗得到固体滤物,获得粗产物,所述粗产物采用正己烷为淋洗液经硅胶层析柱分离,得到所述化合物 C。

7. 根据权利要求 2 所述的双极性红光磷光材料的制备方法,其特征在于,化合物 C 溶解在二氯甲烷后得到的混合溶液中,化合物 C 的摩尔浓度为 0.33mol/L。

8. 根据权利要求 2 所述的双极性红光磷光材料的制备方法,其特征在于,间-氯苯甲酸的二氯甲烷溶液中,间-氯苯甲酸的浓度为 2mol/L。

9. 根据权利要求 2 所述的双极性红光磷光材料的制备方法,其特征在于,所述双极性红光磷光材料的分离提纯,包括:往反应液中加入饱和 NaHCO_3 ,并搅拌 30 分钟,分离有机层,然后用无水硫酸镁干燥有机层,得到粗产物,所述粗产物采用体积比为 5:1 的甲苯与乙醇混合溶液为溶剂,进行重结晶,得到双极性红光磷光材料。

10. 一种有机电致发光器件,其特征在于,其发光层的材质为三 [1- 苯基异喹啉 -C2, N]

铱按照 15% 的质量分数加入到结构式为  的双极性红光磷光材料

料中组成的掺杂混合材料。

双极性红光磷光材料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材料,尤其涉及一种双极性红光磷光材料及其制备方法。本发明还涉及一种发光层材质采用该双极性红光磷光材料作为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。因此,对于高效有机发光二极管来说,开发高性能的主体材料和客体材料至关重要。作为三基色之一,红光对于全色显色和固态照明非常关键。然而高效的红色磷光器件却很少,主要原因是缺乏合适的主体材料。

[0003] 目前,广泛应用于红色磷光器件的主体材料为 CBP (4, 4'-二(9-咔唑)联苯),但是它要求的驱动电压较高、玻璃化转变温度(T_g)低($T_g=62^\circ\text{C}$),易于结晶。另外, CBP 是一种 p-型材料,空穴迁移率远高于电子迁移率,不利于载流子注入和传输平衡,且发光效率较低。

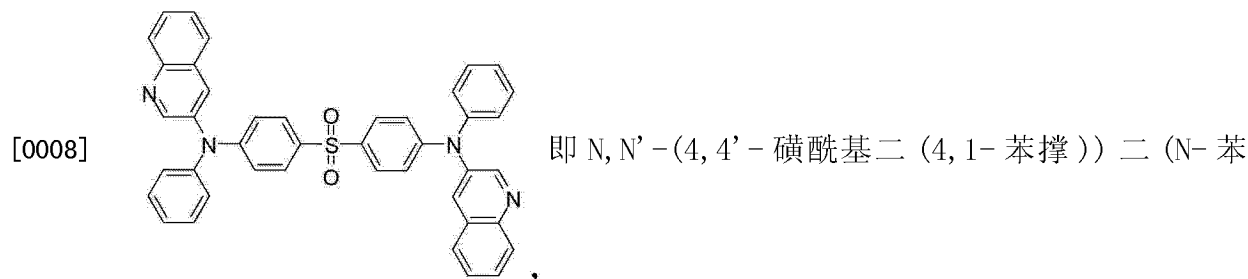
发明内容

[0004] 基于上述问题,本发明所要解决的问题在于提供一种发光效率较高、载流子传输能力强,且传输平衡性好的双极性红光磷光材料。

[0005] 本发明还提供该双极性红光磷光材料的制备方法。

[0006] 本发明进一步提供使用该双极性红光磷光材料作为发光层主体材料的有机电致发光器件。

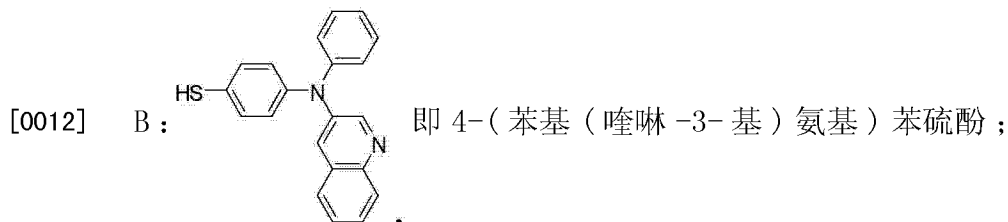
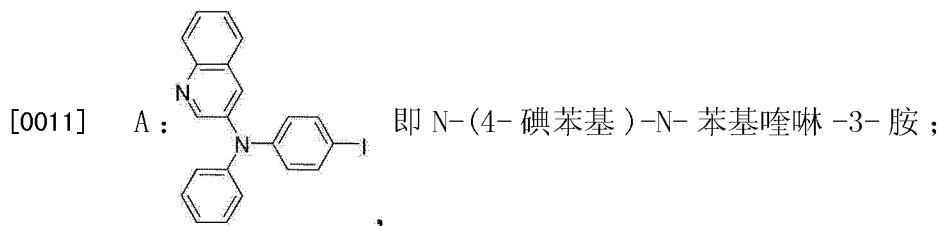
[0007] 为实现上述目的,本发明提供的双极性红光磷光材料,其结构式如下:



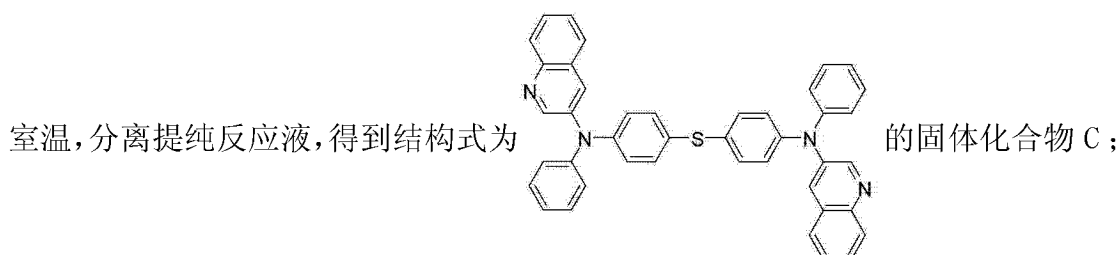
基喹啉-3-胺)。

[0009] 该双极性红光磷光材料的制备方法,包括如下步骤:

[0010] 步骤一:分别提供如下结构式表示的化合物 A 和 B,



[0013] 步骤二：在无氧环境下，将化合物 A 溶解在有机溶剂中，然后再往有机溶剂中加入化合物 B、无机碱以及催化剂，接着在 70 ~ 120℃ 下反应 3 ~ 12 小时后，停止反应并冷却到



[0014] 该步骤中：

[0015] 所述无氧环境，其环境气氛包括氩气、氮气中的至少一种；

[0016] 所述催化剂为铜 (Cu) 粉、碘化亚铜 (CuI)、氧化亚铜 (Cu₂O) 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；

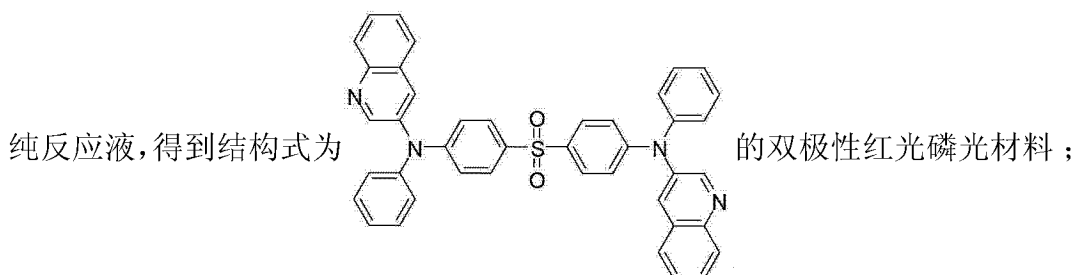
[0017] 所述无机碱选自碳酸钠 (Na₂CO₃)、碳酸钾 (K₂CO₃)、碳酸铯 (Cs₂CO₃) 及磷酸钾 (K₃PO₄) 中的至少一种；所述碱与所述化合物 A 的摩尔比为 2:1 ~ 2.5:1。

[0018] 在优选的实施例中，有机溶剂选自溶剂为四氢呋喃 (THF)、乙腈 (MeCN)、甲苯 (Tol)、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中的至少一种；

[0019] 化合物 A 和 B 摩尔比为 1:1 ~ 1:1.2；

[0020] 对所述化合物 C 的分离提纯，包括：反应停止后，过滤反应液，并用水洗得到固体滤物，获得粗产物，所述粗产物采用正己烷为淋洗液经硅胶层析柱分离，得到所述化合物 C。

[0021] 步骤三：冰水混合浴下，将化合物 C 溶解在二氯甲烷中，得到混合溶液，接着将混合溶液滴入到间-氯苯甲酸的二氯甲烷溶液中，滴加完毕后在室温下反应 12 小时，分离提



[0022] 该步骤中：

[0023] 化合物 C 溶解在二氯甲烷后得到的混合溶液中，化合物 C 的摩尔浓度为 0.33mol/

L;

[0024] 间-氯苯甲酸的二氯甲烷溶液中,间-氯苯甲酸的浓度为 2mol/L;

[0025] 所述双极性红光磷光材料的分离提纯,包括:往反应液中加入饱和 NaHCO_3 ,并搅拌 30 分钟,分离有机层,然后用无水硫酸镁干燥有机层,得到粗产物,所述粗产物采用体积比为 5:1 的甲苯与乙醇混合溶液为溶剂,进行重结晶,得到双极性红光磷光材料。

[0026] 上述制备方法原理简单,操作简便,对设备要求低,可广泛应用。

[0027] 本发明的又一目的在于提供上述 2,2'-氧基二(苯基磺酰基苯)双极性红光磷光材料在有机电致发光器件中的应用。

[0028] 该有机电致发光器件,包括基底,在基底一表面依次层叠设置有阳极层、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:

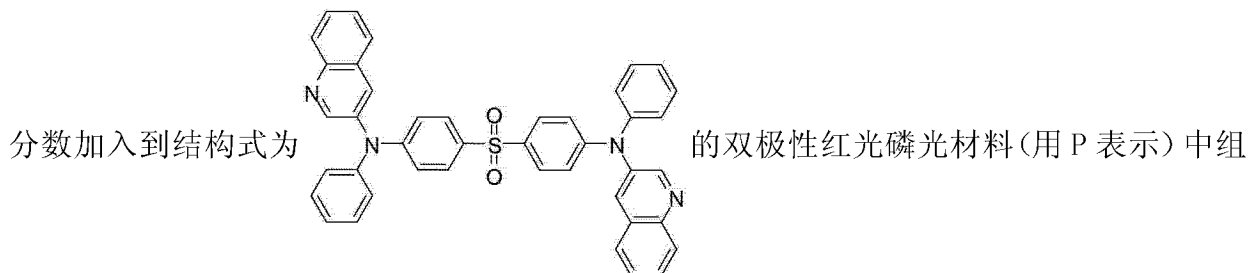
[0029] 基底材质为玻璃;

[0030] 阳极层的材质为铟锡氧化物(ITO),其与玻璃结合后,称为 ITO 玻璃;

[0031] 空穴注入层的材质为 PEDOT:PSS;其中, PEDOT 为聚 3,4-亚乙二氧基噻唑, PSS 为聚苯乙烯-磺酸复合材料,冒号表示 PEDOT 与 PSS 混合;

[0032] 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);

[0033] 发光层的材质为三[1-苯基异喹啉-C2,N]铱(III) ($\text{Ir}(\text{piq})_3$)按照 15% 的质量



成的掺杂混合材料,表示为 $\text{P}:\text{Ir}(\text{piq})_3$;

[0034] 电子传输/空穴阻挡层的材质为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen);

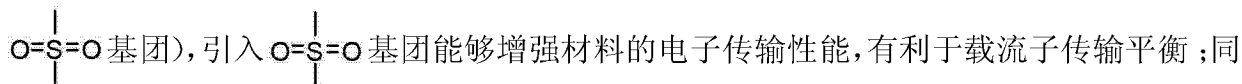
[0035] 电子注入层的材质为 LiF;

[0036] 阴极层的材质为 Al;

[0037] 因此,该有机电致发光器件的结构为:玻璃/ITO/PEDOT:PSS/TPD/ $\text{P}:\text{Ir}(\text{piq})_3$ /BPhen/LiF/Al;其中,斜杆表示为层状结构。

[0038] ITO 是采用磁控溅射工艺制备在玻璃表面,其他各功能层则采用真空蒸镀工艺制备得到。

[0039] 本发明提供的双极性红光磷光材料,含有电子传输性能较好的磺酰基团(即



时,又由于该材料还具有较高的三线态能级,能有效的防止发光过程中能量回传给主体材料,故其发光效率高;另外,该材料还具有较好的热稳定性。

[0040] 上述双极性红光磷光材料的制备方法,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

[0041] 图 1 为实施例 1 制得的双极性红光磷光材料的热失重分析图；

[0042] 图 2 为实施例 6 制得的有机电致发光器件结构示意图。

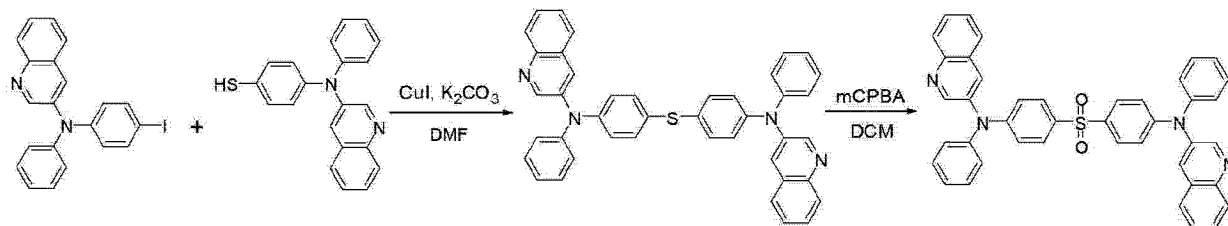
具体实施方式

[0043] 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。

[0044] 实施例 1

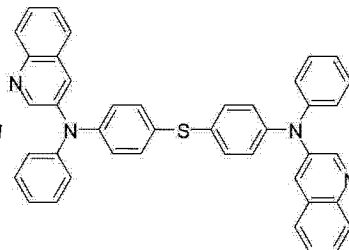
[0045] 本实施例的双极性红光磷光材料,制备步骤如下:

[0046]



[0047] 第一步:在氮气保护下,将 N-(4-碘苯基)-N-苯基喹啉-3-胺 (33.8g, 80mmol) 溶解在 200mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中,然后加入 4-(苯基(喹啉-3-基)氨基)苯磺酰胺 (26.2g, 80mmol),碳酸钾 (22.1g, 160mmol),碘化亚铜 (1.52g, 8mmol)。混合物在 120℃ 下搅拌反应 3 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结构式为



为 90%。

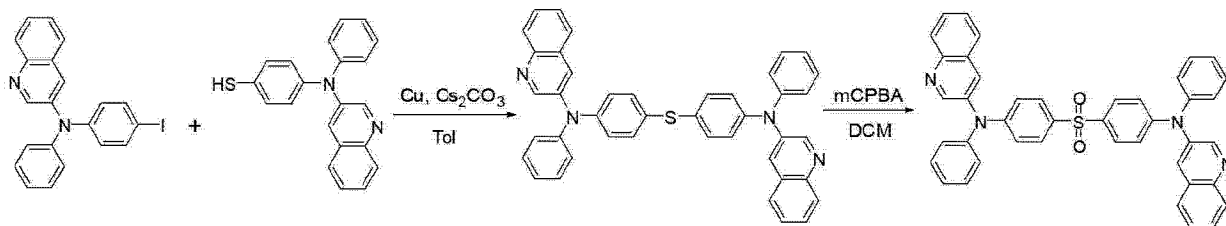
[0048] 第二步:冰浴下,将 C (24.9g, 40mmol) 溶解于 120mL 的二氯甲烷 (DCM) 溶液中,然后将其滴入 90mL 间-氯苯甲酸 (mCPBA) (2mol/L) 的二氯甲烷溶液中。混合物在室温下搅拌反应 12 小时后,再加入 300mL 饱和碳酸氢钠溶液搅拌 30 分钟。分离有机层,无水硫酸镁干燥。粗产物采用体积比为 5:1 的甲苯与乙醇混合溶液为溶剂,进行重结晶,得到白色固体产物 N,N'-(4,4'-磺酰基二(4,1-苯撑))二(N-苯基喹啉-3-胺)。产率 86%。质谱: m/z 654.2 ($M^+ + 1$);元素分析 (%) $C_{42}H_{30}N_4O_2S$: 理论值 C77.04, H4.62, N8.56, O4.86, S4.90;实测值: C77.12, H4.57, N8.70, O4.95, S4.84。

[0049] 图 1 为实施例 1 制得的双极性红光磷光材料的热失重分析图;热失重分析是由 Perkin-Elmer Series7 热分析系统测量完成的,所有测量均在室温大气中完成,5% 的热失重温度 (T_d) 是 344℃。

[0050] 实施例 2

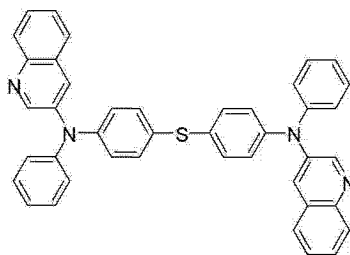
[0051] 本实施例的双极性红光磷光材料,其制备步骤如下:

[0052]



[0053] 第一步:在氮气保护下,将 N-(4-碘苯基)-N-苯基喹啉-3-胺 (33.8g, 80mmol) 溶解在 200mL 甲苯 (Tol) 溶液中,然后加入 4-(苯基(喹啉-3-基)氨基)苯硫酚 (28.9g, 88mmol), 碳酸铯 (57.2g, 176mmol), 铜粉 (0.768g, 12mmol)。混合物在 110℃ 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得到灰白色结构式为



的固体产物。产率为

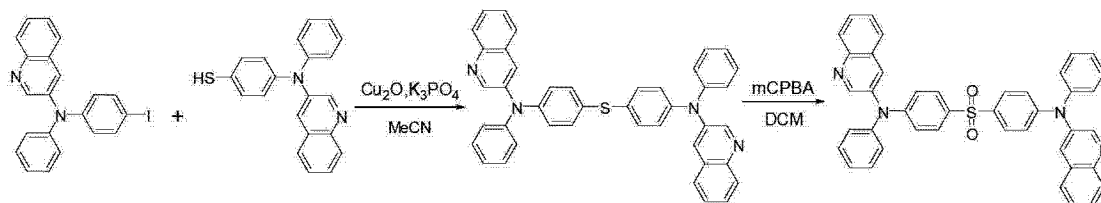
87%。

[0054] 第二步:步骤同实施例 1 中的第二步。

[0055] 实施例 3

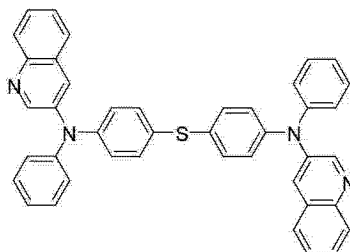
[0056] 本实施例的双极性红光磷光材料,其制备步骤如下:

[0057]



[0058] 第一步:在氮气保护下,将 N-(4-碘苯基)-N-苯基喹啉-3-胺 (33.8g, 80mmol) 溶解在 200mL 乙腈 (MeCN) 溶液中,然后加入 4-(苯基(喹啉-3-基)氨基)苯硫酚 (31.5g, 96mmol), 磷酸钾 (39g, 184mmol), 氧化亚铜 (2.3g, 16mmol)。混合物在 90℃ 下搅拌反应 8 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结构式为



的固体产物。产率为

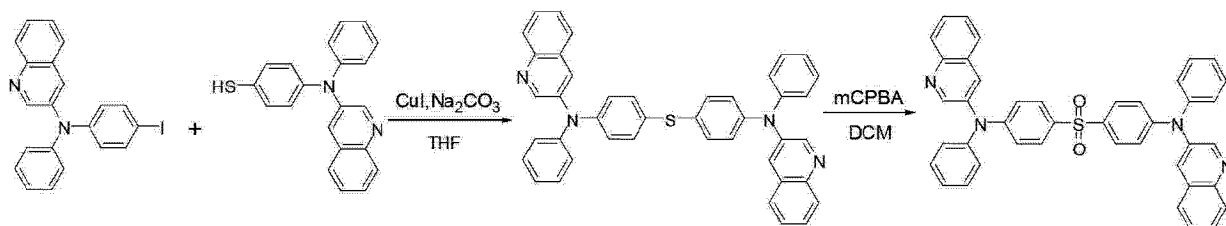
89%。

[0059] 第二步:步骤同实施例 1 中的第二步。

[0060] 实施例 4

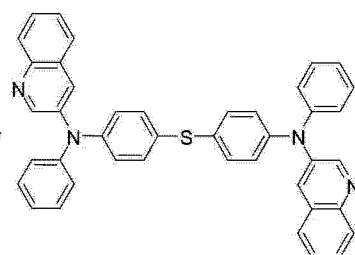
[0061] 本实施例的双极性红光磷光材料,其制备步骤如下:

[0062]



[0063] 第一步:在氮气保护下,将 N-(4-碘苯基)-N-苯基喹啉-3-胺 (33.8g, 80mmol) 溶解在 200mL 四氢呋喃 (THF) 溶液中,然后加入 4-(苯基(喹啉-3-基)氨基)苯硫酚 (30.2g, 92mmol),碳酸钠 (20.4g, 192mmol),碘化亚铜 (2.6g, 13.6mmol)。混合物在 70℃ 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得到灰白色结构式为



的固体产物。产率

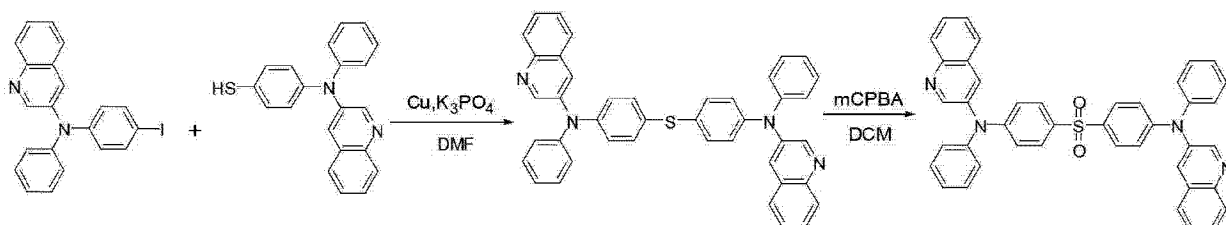
为 91%。

[0064] 第二步:步骤同实施例 1 中的第二步。

[0065] 实施例 5

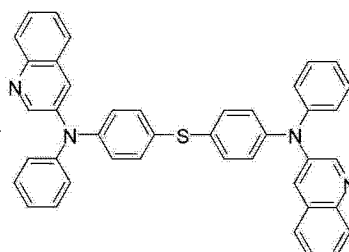
[0066] 本实施例的双极性红光磷光材料,其制备步骤如下:

[0067]



[0068] 第一步:在氮气保护下,将 N-(4-碘苯基)-N-苯基喹啉-3-胺 (33.8g, 80mmol) 溶解在 200mL N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 溶液中,然后加入 4-(苯基(喹啉-3-基)氨基)苯硫酚 (27.6g, 84mmol),磷酸钾 (42.4g, 200mmol),铜粉 (1g, 16mmol)。混合物在 100℃ 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得到灰白色结构式为



的固体产物。产率为

85%。

[0069] 第二步:步骤同实施例 1 中的第二步。

[0070] 实施例 6:

[0071] 本实施例为有机电致发光器件,其采用上述实施例 1 至 5 任一制得的 N,N'-(4,4'-磺酰基二(4,1-苯撑))二(N-苯基喹啉-3-胺)(用 P 表示)作为发光层的主体材料。

[0072] 该有机电致发光器件,如图 2 所示,包括基底 1/ 导电电极层 2/ 空穴注入层 3/(空穴传输 / 电子阻挡层)4/ 发光层 5/ (电子传输 / 空穴阻挡层)6/ 电子注入层 7/ 阴极层 8。

[0073] 上述有机电致发光器件的功能层材质及厚度如下:

[0074] 基底 1 采用玻璃;

[0075] 导电电极层 2 采用 ITO(氧化铟锡化合物),厚度 150nm;ITO 制备在玻璃表面后,简称 ITO 玻璃;

[0076] 空穴注入层 3 的材质为 PEDOT:PSS;其中, PEDOT 为聚 3,4-亚乙二氧基噻唑, PSS 为聚苯乙烯-磺酸复合材料,冒号表示 PEDOT 与 PSS 混合,厚度为 30nm;

[0077] 空穴传输 / 电子阻挡层 4 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),厚度为 20nm;

[0078] 发光层 5 的材质为三[1-苯基异喹啉-C2,N]铱(III)(Ir(piq)₃)用作客体发光材料,按照 15%的质量比掺杂到 N,N'-(4,4'-磺酰基二(4,1-苯撑))二(N-苯基喹啉-3-胺)(用 P 表示)主体材料中得到的掺杂混合材料,表示为 P:Ir(piq)₃,厚度为 20nm;

[0079] 电子传输 / 空穴阻挡层 6 的材质为 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉(BPhen),厚度为 30nm;

[0080] 电子注入层 7 的材质为氟化锂(LiF),厚度为 1nm;

[0081] 阴极层 8 的材质为铝(Al),厚度为 100nm。

[0082] 上述有机电致发光器件可以表示为:

[0083] 玻璃 / ITO / PEDOT:PSS / TPD / P:Ir(piq)₃ / BPhen / LiF / Al

[0084] 该有机电致发光器件,其制备工艺如下:

[0085] 首先,在清洗干净的玻璃表面通过磁控溅射制备一层 ITO 层,得到 ITO 玻璃;

[0086] 其次,将 ITO 玻璃移至真空蒸镀设备中,在 ITO 层表面依次层叠 PEDOT:PSS、TPD、P:Ir(piq)₃、BPhen、LiF、Al;

[0087] 待上述工艺步骤完成后,得到有机电致发光器件。

[0088] 有机电致发光器件的电流-亮度-电压特性是由带有校正过得硅光电二极管的 Keithley 源测量系统(Keithley2400 Sourcemeter、Keithley2000 Currentmeter)完成的。

[0089] 测试结果为,有机电致发光器件的启动电压为 3.4V,在 1000cd/m² 的亮度下,流明效率为 9.7lm/W。

[0090] 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。

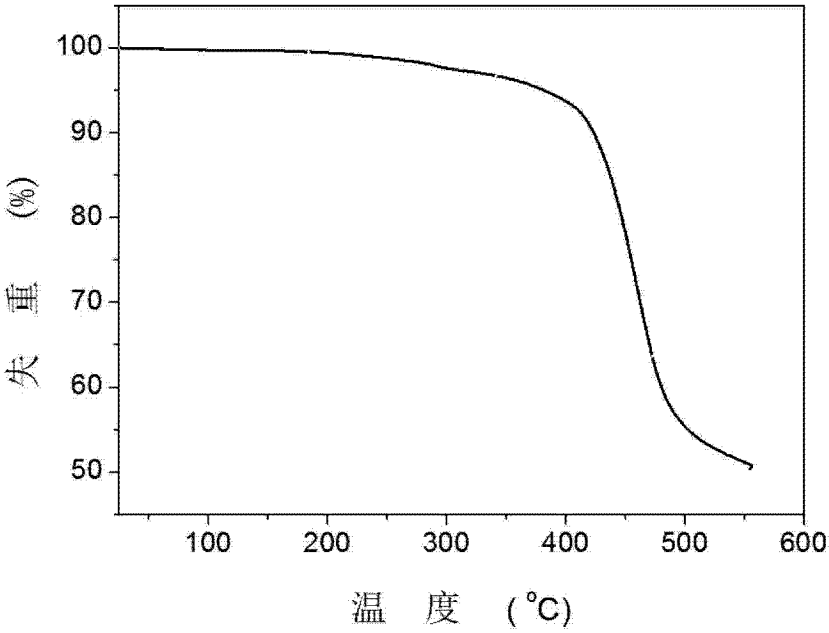


图 1

1
2
3
4
5
6
7
8

图 2

专利名称(译)	双极性红光磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件		
公开(公告)号	CN104178126A	公开(公告)日	2014-12-03
申请号	CN201310204489.X	申请日	2013-05-28
[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 黄辉		
发明人	周明杰 张振华 王平 黄辉		
IPC分类号	C09K11/06 C07D215/38 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红光磷光材料及其制备方法和有机电致发光器件；该材料的结构式为本发明提供的双极性红光磷光材料，其电子传输能力强、载流子传输平衡性好，又由于该材料还具有较高的三线态能级，能有效的防止发光过程中能量回传给主体材料，故其发光效率高。

